

(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
2018年11月1日(01.11.2018)



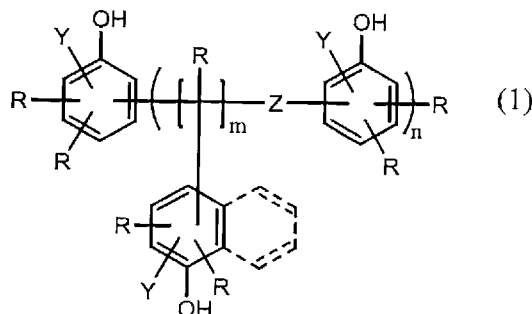
(10) 国際公開番号

WO 2018/199156 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 12/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/016783
- (22) 国際出願日: 2018年4月25日(25.04.2018)
- (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 2017-087999 2017年4月27日(27.04.2017) JP
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 窪木 健一(KUBOKI Kenichi); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1 2 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 信栄特許事務所(SHIN-EI PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング8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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: METHALLYL GROUP-CONTAINING RESIN, CURABLE RESIN COMPOSITION AND CURED PRODUCT OF SAME

(54) 発明の名称: メタリル基含有樹脂、硬化性樹脂組成物およびその硬化物



(57) Abstract: Provided are: a methallyl group-containing resin which enables a curable resin composition to provide a cured product having excellently low moisture absorbency, excellent heat resistance and excellent dielectric characteristics, if used in the curable resin composition; a curable resin composition; and a cured product of the curable resin composition. A methallyl group-containing resin according to the present invention is represented by formula (1). (In the formula, Z represents a single bond, a hydrocarbon group, a carbon atom to which a heterocyclic ring is bonded, or the like; each Y represents a hydrogen atom or a methallyl group, and 20% or more of all Y moieties are methallyl groups; each R represents a hydrogen atom or the like; n represents an average that is a real number of 1-20; m represents an average that is a real number of 0-10, provided that in cases where m is 0, Z is not a single bond or a fluorene group; and the dotted line indicates the possible presence of a phenyl group.)

(57) 要約: 硬化性樹脂組成物に用いた場合、その硬化物において優れた低吸湿性、耐熱性、誘電特性を示すメタリル基含有樹脂、硬化性樹脂組成物及びその硬化物を提供する。メタリル基含有樹脂は、下記式(1)で表される。(式中、Zは単結合、炭化水素基、複素環が結合した炭素原子等を、Yは水素原子またはメタリル基を表し、Yの総数に対して20%以上がメタリル基であり、Rは水素原子等を表す。nは平均値であり1~20の実数を表す。mは平均値であり0~10の実数を表す。ただし、mが0のときにZは単結合またはフルオレン基ではない。点線はフェニル基が存在してもよいことを表す。)

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
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,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, 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:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

メタリル基含有樹脂、硬化性樹脂組成物およびその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、メタリル基含有樹脂、硬化性樹脂組成物およびその硬化物に関するものであり、半導体素子用封止材、液晶表示素子用封止材、電界発光素子（以下、「E L」と表す）用封止材、プリント配線板、ビルドアップ積層板などの電気・電子部品や、炭素繊維強化複合材料（以下、「C F R P」と表す）、ガラス繊維強化複合材料などの軽量高強度材料に好適に使用される。

背景技術

[0002] 近年、電気・電子部品を搭載する積層板はその利用分野の拡大により、要求特性が広範かつ高度化している。例えば従来、半導体チップは金属製のリードフレームに搭載することが主流であったが、中央処理装置（以下、「C P U」と表す）などの高度な処理能力のある半導体チップは高分子材料で作られる積層板に搭載されることが多くなっている。C P U等の素子の高速化が進みクロック周波数が高くなるにつれ、信号伝搬遅延や伝送損失が問題となり、配線板に低誘電率化、低誘電正接化が求められるようになってきている。同時に素子の高速化に伴い、チップの発熱が大きくなっているため耐熱性を高める必要も生じている。

また、近年スマートフォンなどのモバイル電子機器が普及してきており、精密電子機器が屋外環境や人体の極近傍で使用・携帯されるようになってきているため、外的環境（特に耐湿及び耐熱）に対する耐性が必要とされる。

更に自動車分野においては電子化が進み、エンジンの近くに精密電子機器が配置されることもあるため、耐熱・耐湿性がより高いレベルで要求されるようになっており、また、電車やエアコンなどにはS i C半導体が使用され始めており、半導体素子の封止に高耐熱性が必要となり、従来のエポキシ樹

脂封止では対応できなくなっている。

また、近年省エネルギーの観点から飛行機、自動車、列車、船舶等の軽量化が進んでいる。従来は金属材料を用いていたものを、軽量で高強度な炭素繊維複合材料に置き換える検討が輸送機器分野で特に行われている。例を挙げれば、ボーイング787においてはCFRPの比率を上げることで軽量化を行い、燃費効率を大幅に改善している。自動車分野では一部ではあるがCFRP製のシャフトを搭載しており、また高級車向けに車体をCFRPで作る動きもある。これらの要求に対して、主としてエポキシ樹脂及びこれを含む樹脂組成物について多くの提案がなされている。さらに、エンジン周りの部材にもCFRPの適用要求が始まってきていることから、耐熱性に優れたマレイミド樹脂などの使用が検討され始めている（特許文献3、特許文献4）。特許文献1にはマレイミド樹脂とプロペニル基含有フェノール樹脂との樹脂組成物が開示されている。特許文献2にはマレイミド樹脂とアリル基含有フェノール樹脂との樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特開平04-359911号公報

特許文献2：国際公開2016/002704号パンフレット

特許文献3：日本国特開2009-001783号公報

特許文献4：日本国特開平01-294662号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1では全てプロペニル基で置換されたフェノール樹脂を用いているため、誘電特性が不十分である。また特許文献2では全てアリル基で置換されたフェノール樹脂を用いているため反応性が悪く、誘電特性も未だ十分とはいえず、更なる改良が求められている。

そこで、本発明は、その硬化物において優れた低吸湿性（低吸水性）、誘

電特性、耐熱性を示すメタリル基含有樹脂、硬化性樹脂組成物及びその硬化物を提供する。

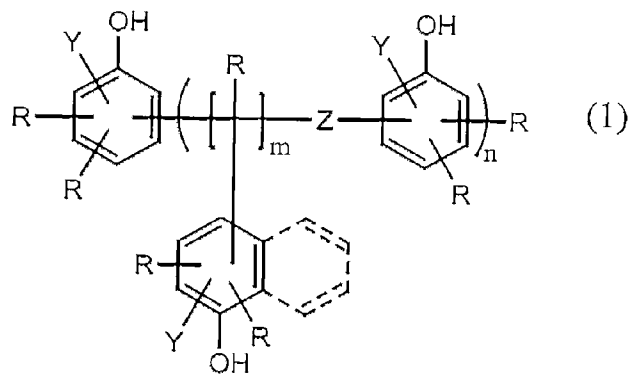
課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究した結果、本発明を完成させるに至った。

[0006] すなわち本発明は、

[1] 下記式(1)で表されるメタリル基含有樹脂、

[0007] [化1]



[0008] (式中、複数存在するZはそれぞれ独立して単結合、芳香環を含む炭素数6～18の炭化水素基、複素環が結合した炭素原子、イソベンゾフラン基類縁体、イソインドール基類縁体を表す。式中、複数存在するYはそれぞれ独立して水素原子またはメタリル基を表し、Yの総数に対して20%以上がメタリル基である。複数存在するRはそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～6の炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基を表す。nは平均値であり1～20の実数を表す。mは平均値であり0～10の実数を表す。ただし、mが0のときにZは単結合またはフルオレン基ではない。点線はフェニル基が存在してもよいことを表す。)

[2] 前項[1]に記載のメタリル基含有樹脂を含有する硬化性樹脂組成物、

[3] ラジカル重合開始剤を含有する前項[2]に記載の硬化性樹脂組成物、

〔４〕マレイミド化合物を含有する前項〔２〕又は〔３〕に記載の硬化性樹脂組成物、

〔５〕前項〔２〕～〔４〕のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化した硬化物、

を、提供するものである。

発明の効果

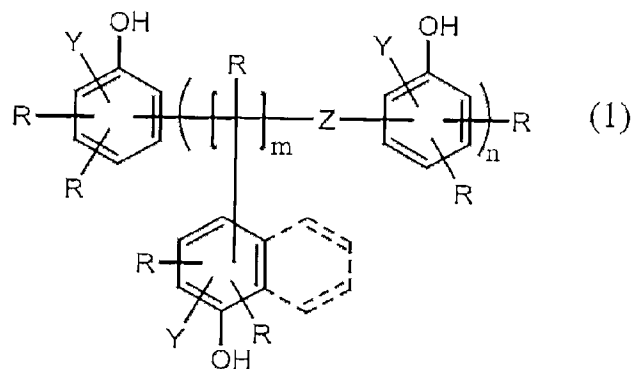
〔０００９〕 本発明のメタリル基含有樹脂を用いた樹脂組成物の硬化物は、優れた低吸湿性（低吸水性）、耐熱性（耐半田リフロー性）、誘電特性を示す。そのため、電気電子部品用絶縁材料（高信頼性半導体封止材料など）及び積層板（プリント配線板、ＢＧＡ用基板、ビルドアップ基板など）、液晶封止材、ＥＬ封止材、接着剤（導電性接着剤など）やＣＦＲＰを始めとする各種複合材料用、塗料等の用途に用いることができる。

発明を実施するための最良の形態

〔００１０〕 以下、本発明につき詳細に説明する。

本発明のメタリル基含有樹脂は、下記式（１）で表される。

〔００１１〕〔化２〕



〔００１２〕（式中、複数存在するＺはそれぞれ独立して単結合、芳香環を含む炭素数６～１８の炭化水素基、複素環が結合した炭素原子、イソベンゾフラン基類縁体、イソインドール基類縁体を表す。式中、複数存在するＹはそれぞれ独立して水素原子またはメタリル基を表し、Ｙの総数に対して２０％以上がメタリル基である。複数存在するＲはそれぞれ独立して水素原子、炭素数１～６

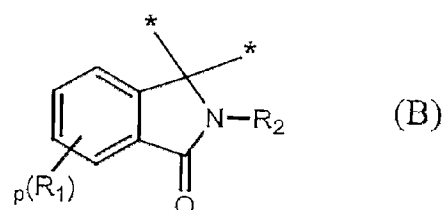
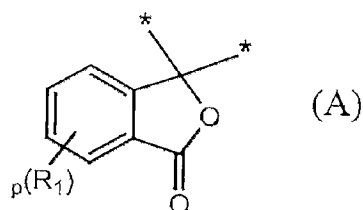
の炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基を表す。nは平均値であり1～20の実数を表す。mは平均値であり0～10の実数を表す。ただし、mが0のときにZは単結合またはフルオレン基ではない。点線はフェニル基が存在してもよいことを表す。)

[0013] 本発明のメタリル基含有樹脂は、マレイミド基やアクリレート基などを含有する反応性オレフィン樹脂と混合した場合、同じ骨格のアリル基含有樹脂やプロペニル基含有樹脂よりも、吸湿性が低く、誘電特性の良い硬化物を得ることができる。また、エポキシ基の反応と異なり極性基が発生しないため、耐熱性の向上に伴う吸水（湿）率の増加を抑えることができる。

[0014] 前記式（1）中、複数存在するZはそれぞれ独立して単結合、芳香環を含む炭素数6～18の炭化水素基、複素環が結合した炭素原子、イソベンゾフラン基類縁体、イソインドール基類縁体を表す。芳香環を含む炭化水素基の炭素数は6～12がより好ましい。炭素原子に結合している複素環としてはチオフェン環、フラン環、ピリジン環がより好ましい。イソベンゾフラン基類縁体とは下記式（A）で表される構造を意味し、式中R₁は水素原子が好ましい。イソインドール基類縁体とは、下記式（B）で表される構造を意味し、式中R₂は水素原子、芳香族基が好ましく、芳香族基がより好ましい。

前記式（1）中、複数存在するYはそれぞれ独立して水素原子またはメタリル基を表し、Yの総数の内の20%以上の個数がメタリル基であるが、より好ましくは30%以上、特に好ましくは40%以上である。Yの総数に対して20%以上がメタリル基であることにより、耐熱性が向上する。また、この場合、該当する化合物の1分子単位の規定ではなく、該当する化合物の複数の分子における平均を意味するものである。

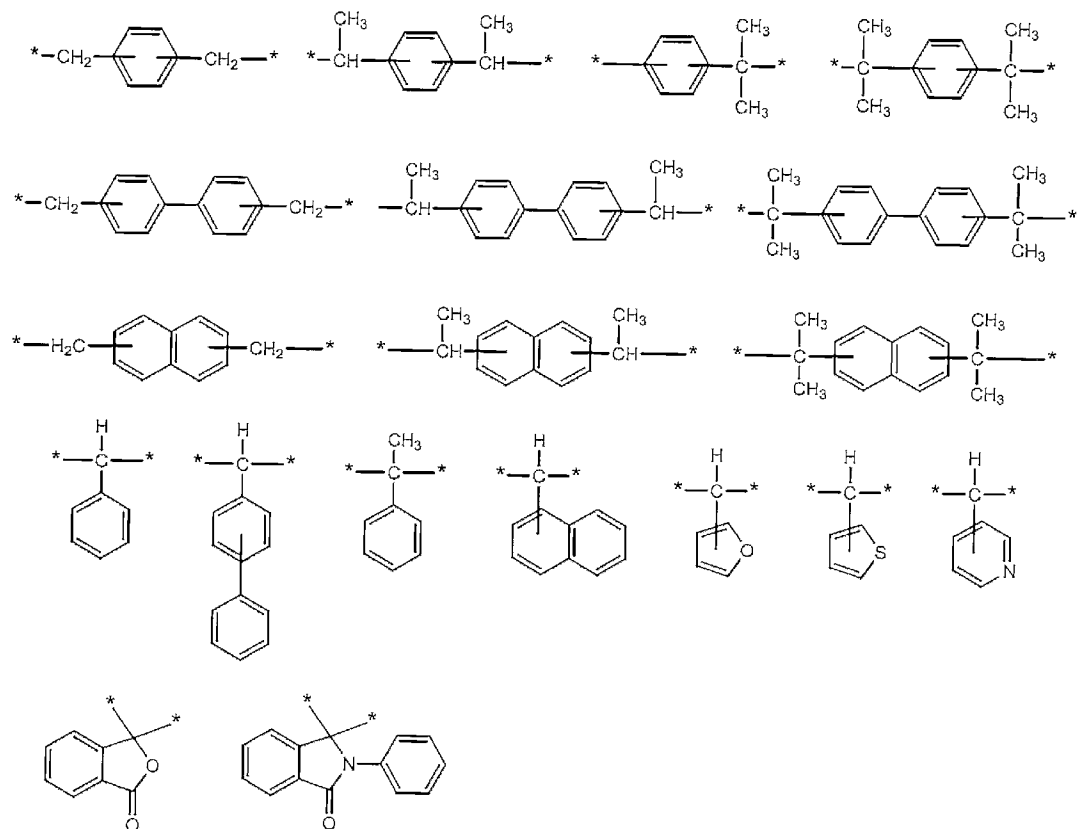
[0015] [化3]



[0016] (式中 R_1 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、芳香族基を表す。 R_2 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、芳香族基を表す。 p は1～4の整数を表す。 $*$ は結合位置を表す。)

[0017] 前記式(1)中の Z は具体的に下記の構造が例示されるが、これらに限定されない。なお、 $*$ は結合位置を表す。

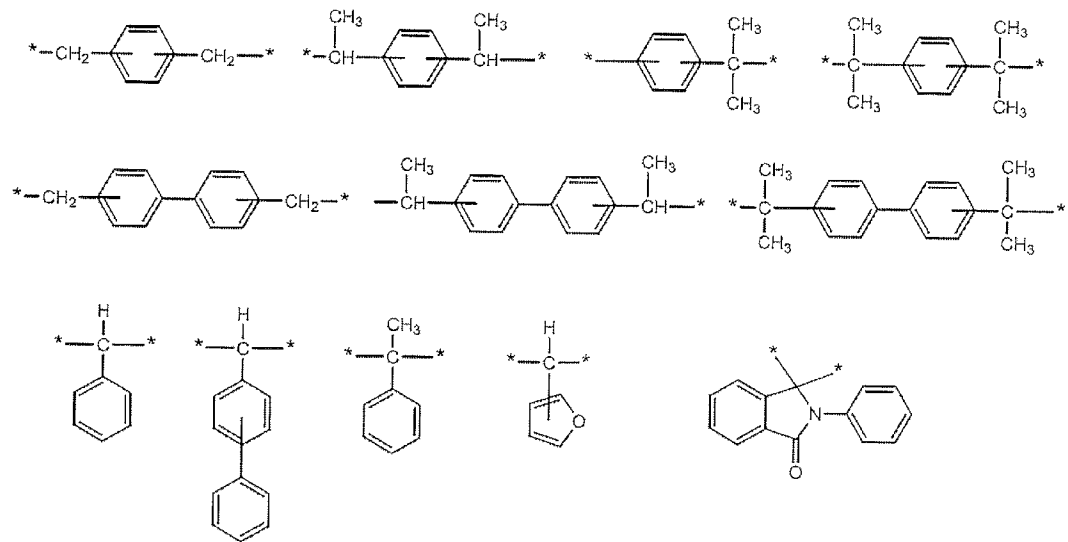
[0018] [化4]



[0019] 上記例示した Z の中で下記構造であることが特に好ましい。

[0020]

[化5]

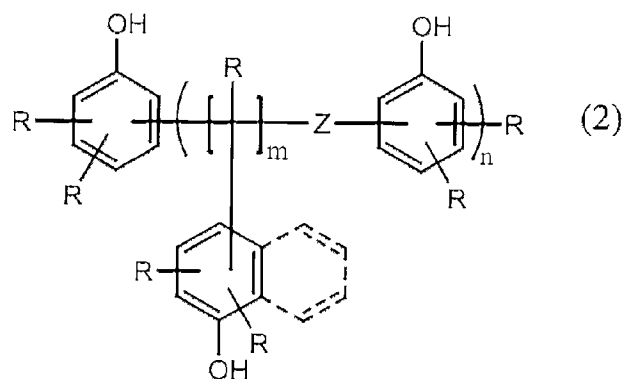


[0021] また前式（１）中、 n の平均値は１～２０の実数であり、１～１０が好ましく、特に１～６が好ましい。

[0022] 次に、本発明のメタリル基含有樹脂の製造方法について説明する。

まず上記（１）記載の本発明のメタリル基含有樹脂は、下記式（２）のフェノール樹脂を原料として使用し、メタリルエーテル体を合成後、クライゼン転位によりメタリル基を転位させることで得られる。

[0023] [化6]



[0024] （式中、複数存在する Z はそれぞれ独立して単結合、芳香環を含む炭素数６～１８の炭化水素基、複素環が結合した炭素原子、イソベンゾフラン基類縁体、イソインドール基類縁体を表す。複数存在する R はそれぞれ独立して水素原子、炭素数１～６の炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基を表す。 n は

平均値であり 1～20 の実数を表す。m は平均値であり 0～10 の実数を表す。ただし、m が 0 のときに Z は単結合またはフルオレン基ではない。点線はフェニル基が存在してもよいことを表す。)

[0025] 前記式 (2) で表されるフェノール樹脂の水酸基をメタリルエーテル化する反応は公知の方法であり、一般的にアルカリ金属水酸化物等の塩基を用いて塩化メタリルや臭化メタリル、ヨウ化メタリルなどのハロゲン化メタリルを反応させてメタリルエーテル化する。

この際、メタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチル-2-ピロリドン等の極性の高い溶剤を使用することが好ましい。極性溶剤の使用量は、通常原料 100 重量部に対して 50～400 重量部、好ましくは 70～300 重量部である。またこれらは単独で用いても併用しても良く、またトルエン、キシレンなどの極性の低い溶剤を併用しても良い。

ハロゲン化メタリル及び塩基の使用量はフェノール樹脂の水酸基 1 当量に対し通常 0.1～2.0 モル、好ましくは 0.2～1.5 モルであり、使用量の調整により、メタリル基の付加率を調整することができる。

例えばフェノール樹脂を前記のイソプロパノールやジメチルスルホキシドなどに溶解後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物を添加し、50～100℃でアルカリ金属水酸化物を溶解後、30～50℃で塩化メタリルや臭化メタリルを 2～5 時間で添加し、その後 30～70℃で 1～10 時間反応させる。反応終了後、トルエン、メチルイソブチルケトンなどを加え、副生した塩をろ過、水洗などにより除去し、さらに加熱減圧下トルエン、メチルイソブチルケトン等の溶媒を留去することによりメタリルエーテル体を得ることができる。

[0026] 得られたメタリルエーテル体のクライゼン転位反応は常法に従って行えばよく、例えばメタリルエーテル基を有する化合物をカルビトール、パラフィンオイル、N, N'-ジメチルアニリン等の高沸点溶媒の存在下または無溶

剤下において、150～230℃で0.5～100時間加熱する。溶媒は、メタリルエーテル100重量部に対して、10～200重量部必要に応じて使用する。反応終了後、必要により使用した溶媒を除去し、メタリル化フェノール樹脂を得ることができる。

クライゼン転位反応においては、真空中あるいは窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中で反応を行うことが好ましく、生成物の着色も防ぐことが出来る。しかしながら、完全な真空や不活性ガス雰囲気を保つことは難しく、微量の酸素の系中への混入は避けられないため、酸化防止剤を添加してクライゼン転位を行っても良い。酸化防止剤はメタリルエーテル100重量部に対して10重量部程度使用するのが好ましい。

フェノール系酸化防止剤としてはメチルヒドロキノン、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノン、tert-ブチル化ビスフェノールA、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-エチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、これらは単独でも2種以上併用しても良いが、1分子あたりフェノール性水酸基を2個以上有する化合物を用いることが好ましい。反応温度、反応時間の調整により、メタリル基への変換率を調節することもできる。

[0027] 次に、本発明の硬化性樹脂組成物について説明する。本発明の硬化性樹脂

組成物は、本発明のメタリル基含有樹脂を含有し、加熱により反応する官能基を有する化合物を含有することができる。

[0028] 本発明の硬化性樹脂組成物においてはマレイミド化合物を含有させても良い。

本発明の硬化性樹脂組成物に配合し得るマレイミド化合物としては従来公知のマレイミド化合物を使用することができる。マレイミド化合物の具体例としては、4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、ポリフェニルメタンマレイミド、m-フェニレンビスマレイミド、2, 2'-ビス〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕プロパン、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、4, 4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、4, 4'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、1, 3-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-マレイミドフェノキシ)ベンゼンなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。マレイミド化合物の配合量は、重量比で、本発明のメタリル基含有樹脂の5倍以下が好ましく、より好ましくは2倍以下の範囲である。

また、日本国特開2009-001783号公報（特許文献3）や、日本国特開平01-294662号公報（特許文献4）に記載されているマレイミド化合物は、低吸湿性、難燃性、誘電特性に優れているためマレイミド化合物として特に好ましい。

[0029] 本発明の硬化性樹脂組成物において、本発明のメタリル基含有樹脂のメタリル基同士や、メタリル基とマレイミド基を反応させるためにラジカル重合開始剤を使用することが好ましい。用い得るラジカル重合開始剤の具体例としては、メチルエチルケトンパーオキサイド、過酸化ベンゾイル、ジクミルパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、t-ブチルパーオキシオクトエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ラウロイルパーオキサイド等の有機過酸化物やアゾビスイソブ

チロニトリル、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物の公知の硬化促進剤が挙げられるが、これらに特に限定されるものではない。硬化性樹脂組成物100重量部に対して0.01~5重量部が好ましく、0.01~3重量部が特に好ましい。

[0030] 本発明の硬化性樹脂組成物においてはエポキシ樹脂を含有させても良い。本発明の硬化性樹脂組成物に配合し得るエポキシ樹脂としては、従来公知のエポキシ樹脂のいずれも使用することができる。エポキシ樹脂の具体例としては、フェノール類と各種アルデヒドとの重縮合物、フェノール類と各種ジエン化合物との重合物、フェノール類とケトン類との重縮合物、ビスフェノール類と各種アルデヒドとの重縮合物及びアルコール類等をグリシジル化したグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、4-ビニル-1-シクロヘキセンジエポキシドや3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシラートなどを代表とする脂環式エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン(TGDDM)やトリグリシジル-p-アミノフェノールなどを代表とするグリシジルアミン系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく2種以上を併用して用いてもよい。

また、フェノール類と前記のビスハロゲノメチルアラルキル誘導体またはアラルキルアルコール誘導体とを縮合反応させることにより得られるフェノールアラルキル樹脂を原料とし、エピクロルヒドリンと脱塩酸反応させることにより得られるエポキシ樹脂は、低吸湿性、難燃性、誘電特性に優れているためエポキシ樹脂として特に好ましい。

[0031] 本発明の硬化性樹脂組成物にエポキシ樹脂を含む場合、必要に応じてエポキシ樹脂硬化用の触媒(硬化促進剤)を配合することができる。例えば2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1

ーシアノエチルー２－エチルー４－メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、２－（ジメチルアミノメチル）フェノール、１，８－ジアザ－ビシクロ（５，４，０）ウンデセン－７、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、ベンジルジメチルアミン等のアミン類、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィンなどのホスフィン類などが挙げられる。硬化用の触媒の配合量は、硬化性樹脂組成物の合計１００重量部に対して好ましくは１０重量部以下、より好ましくは５重量部以下の範囲である。

[0032] 本発明の硬化性樹脂組成物は、前述のエポキシ樹脂を含有する場合その好ましい実施態様において様々なエポキシ樹脂硬化剤を含有する。

エポキシ樹脂硬化剤としてはアミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノール系化合物などが使用できる。用いる硬化剤の具体例としては、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、ジシアンジアミド、リノレン酸の２量体とエチレンジアミンとより合成されるポリアミド樹脂、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ビスフェノール類、フェノール類（フェノール、アルキル置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等）と各種アルデヒドとの重縮合物、フェノール類と各種ジエン化合物との重合物、フェノール類と芳香族ジメチロールとの重縮合物、ビフェノール類及びこれらの変性物、イミダゾール、 BF_3 －アミン錯体、グアニジン誘導体などが挙げられる。エポキシ樹脂硬化剤の使用量は、エポキシ基（またはグリシジル基）１当量に対して０．５～１．５当量が好ましく、０．６～１．２当量が特に好ましい。エポキシ基１当量に対して、０．５当量に満たない場合、あるいは１．５当量を超える場合、いずれも硬化が不完全となり良好な硬化物性が得られないことがある。

[0033] 本発明の硬化性樹脂組成物においてはシアネートエステル樹脂を含有させても良い。本発明の硬化性樹脂組成物に配合し得るシアネートエステル化合物としては従来公知のシアネートエステル化合物を使用することができる。シアネートエステル化合物の具体例としては、フェノール類と各種アルデヒドとの重縮合物、フェノール類と各種ジエン化合物との重合物、フェノール類とケトン類との重縮合物及びビスフェノール類と各種アルデヒドとの重縮合物などをハロゲン化シアンと反応させることにより得られるシアネートエステル化合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく2種以上を用いてもよい。

上記フェノール類としては、フェノール、アルキル置換フェノール、芳香族置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、アルキル置換ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等が挙げられる。

上記各種アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アルキルアルデヒド、ベンズアルデヒド、アルキル置換ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、クロトンアルデヒド、シンナムアルデヒド等が挙げられる。

上記各種ジエン化合物としては、ジシクロペンタジエン、テルペン類、ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、ビニルノルボルネン、テトラヒドロインデン、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジイソプロペニルビフェニル、ブタジエン、イソプレン等が挙げられる。

上記ケトン類としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等が挙げられる。

シアネートエステル樹脂の具体例としては、ジシアナートベンゼン、トリシアナートベンゼン、ジシアナートナフタレン、ジシアナートビフェニル、2, 2'-ビス(4-シアナートフェニル)プロパン、ビス(4-シアナートフェニル)メタン、ビス(3, 5-ジメチル-4-シアナートフェニル)メタン、2, 2'-ビス(3, 5-ジメチル-4-シアナートフェニル)プロ

ロパン、2, 2'-ビス(4-シアナートフェニル)エタン、2, 2'-ビス(4-シアナートフェニル)ヘキサフロロプロパン、ビス(4-シアナートフェニル)スルホン、ビス(4-シアナートフェニル)チオエーテル、フェノールノボラックシアナート、フェノール・ジシクロペンタジエン共縮合物の水酸基をシアネート基に変換したもの等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

また、日本国特許第4407823号公報に合成方法が記載されているシアネートエステル化合物は、低吸湿性、難燃性、誘電特性に優れているためシアネートエステル化合物として特に好ましい。

[0034] 本発明の硬化性樹脂組成物には、シアネートエステル樹脂を含む場合、必要に応じてシアネート基を三量化させてsym-トリアジン環を形成するために、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、ナフテン酸鉛、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、鉛アセチルアセトナート、ジブチル錫マレエート等の触媒を含有させることもできる。触媒は、硬化性樹脂組成物100重量部に対して通常0.0001~0.10重量部、好ましくは0.00015~0.0015重量部使用する。

[0035] さらに、本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて溶融シリカ、結晶シリカ、多孔質シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化珪素、窒化珪素、窒化ホウ素、ジルコニア、窒化アルミニウム、フォスフェライト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニア、タルク等の粉体、またはこれらを球形状あるいは破砕状にした無機充填材やシランカップリング剤、離型剤、顔料等種々の配合剤、各種熱硬化性樹脂などを添加することができる。また、特に半導体封止用の硬化性樹脂組成物を得る場合、上記の無機充填材の使用量は硬化性樹脂組成物中、通常80~92重量%、好ましくは83~90重量%の範囲である。

[0036] 更に本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて公知の添加剤を配合することが出来る。用いる添加剤の具体例としては、ポリブタジエン及びこの変性物、アクリロニトリル共重合体の変性物、ポリフェニレンエーテル、

ポリスチレン、ポリエチレン、ポリイミド、フッ素樹脂、シリコーンゲル、シリコーンオイル、並びにシリカ、アルミナ、石英粉、アルミニウム粉末、グラファイト、タルク、クレイ、酸化鉄、酸化チタン、窒化アルミニウム、アスベスト、マイカ、ガラス粉末等の無機充填材、シランカップリング剤のような充填材の表面処理剤、離型剤、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の着色剤が挙げられる。これら添加剤の配合量は、硬化性樹脂組成物 100 重量部に対して好ましくは 1, 000 重量部以下、より好ましくは 700 重量部以下の範囲である。

[0037] 本発明の硬化性樹脂組成物の調製方法は特に限定されないが、各成分を均一に混合するだけでも、あるいはプレポリマー化してもよい。例えばメタリル基含有樹脂とマレイミド化合物を触媒の存在下または不存在下、溶剤の存在下または不存在下において加熱することによりプレポリマー化する。同様に、メタリル基含有樹脂とマレイミド樹脂と、必要によりエポキシ樹脂、アミン化合物、シアネートエステル樹脂、フェノール樹脂、酸無水物化合物及びその他添加剤を追加してプレポリマー化してもよい。各成分の混合またはプレポリマー化は溶剤の不存在下では例えば押出機、ニーダ、ロールなどを用い、溶剤の存在下では攪拌装置付きの反応槽などを使用する。

[0038] 本発明の硬化性樹脂組成物は、上記各成分を所定の割合で均一に混合することにより得られ、通常 130～180℃で 30～500 秒の範囲で予備硬化し、更に、150～200℃で 2～15 時間、後硬化することにより充分な硬化反応が進行し、本発明の硬化物が得られる。又、硬化性樹脂組成物の成分を溶剤等に均一に分散または溶解させ、溶媒を除去した後硬化させることもできる。

[0039] こうして得られる本発明の硬化物は、低吸湿性、高耐熱性、誘電特性を有する。従って、本発明の硬化性樹脂組成物は、低吸湿性、高耐熱性、誘電特性の要求される広範な分野で用いることが出来る。具体的には、絶縁材料、積層板（プリント配線板、BGA用基板、ビルドアップ基板など）、封止材料、レジスト等あらゆる電気・電子部品用材料として有用である。又、成形

材料、複合材料の他、塗料材料、接着剤等の分野にも用いることが出来る。
特に半導体素子用封止においては、耐ハンダリフロー性が有益なものとなる。

[0040] 本発明の硬化性樹脂組成物は、その硬化物を封止に使用して半導体装置に適用することができる。半導体装置としては、例えばDIP（デュアルインラインパッケージ）、QFP（クワッドフラットパッケージ）、BGA（ボールグリッドアレイ）、CSP（チップサイズパッケージ）、SOP（スモールアウトラインパッケージ）、TSOP（シンスモールアウトラインパッケージ）、TQFP（シンクワッドフラットパッケージ）等が挙げられる。

[0041] 本発明の硬化性樹脂組成物に有機溶剤を添加してワニス状の組成物（以下、単に「ワニス」という）とすることができる。用いられる有機溶剤としては、例えばγ-ブチロラクトン類、N-メチルピロリドン、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,N-ジメチルイミダゾリジノン等のアミド系溶剤、テトラメチレンスルホン等のスルホン類、ジ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エチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤が挙げられる。溶剤は、得られたワニス中の溶剤を除く固形分濃度が通常10～80重量%、好ましくは20～70重量%となる範囲で使用する。

[0042] 本発明の硬化性樹脂組成物を加熱溶融し、低粘度化してガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維などの強化繊維に含浸させることによりプリプレグを得ることができる。

また、前記ワニスを、強化繊維に含浸させて加熱乾燥させることによりプリプレグを得ることもできる。

上記のプリプレグを所望の形に裁断、必要により銅箔などと積層後、積層

物にプレス成形法やオートクレーブ成形法、シートワインディング成形法などで圧力をかけながら硬化性樹脂組成物を加熱硬化させることにより電気電子用積層板（プリント配線板）や、炭素繊維強化複合材を得ることができる。

実施例

[0043] 以下、本発明を実施例により詳細に説明する。尚、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また実施例において、溶融粘度、軟化点は以下の条件で測定した。

溶融粘度：コーンプレート法における溶融粘度。

軟化点：JIS K-7234に準じた方法で測定。

[0044] 前記式（1）のYの総数に対するメタリル基の割合は、 $^1\text{H-NMR}$ （JNM-EC400 日本電子株式会社製）で確認した。

[0045] 実施例 1

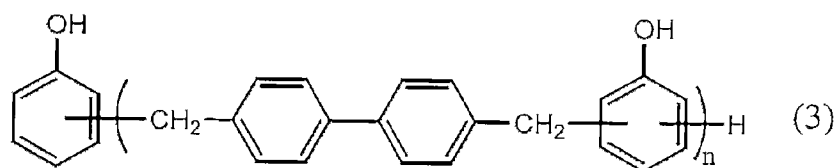
攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら水25重量部、ジメチルスルホキシド600重量部、下記式（3）で表されるフェノール樹脂（以下、「BPN」と表す。軟化点74℃、溶融粘度0.16 Pa·s、水酸基当量210 g/eq）525重量部を加え、45℃に昇温し溶解させた。次いで38～40℃に冷却、そのままフレーク状の苛性ソーダ（純度 99% 東ソー製）110.0重量部（BPNの水酸基1モル当量に対し、1.1モル当量）を60分かけて添加した。その後、さらにメタリルクロライド（純度99% 東京化成工業製）250重量部（BPNの水酸基1モル当量に対し、1.1モル当量）を60分かけて滴下し、そのまま38～40℃で5時間、60～65℃で1時間反応を行った。

反応終了後、ロータリーエバポレータにて125℃以下で加熱減圧下、ジメチルスルホキシドと水を留去した。そして、メチルイソブチルケトン800重量部を加え、水洗を繰り返し、水層が中性になったことを確認した。その後油層からロータリーエバポレータを用いて、減圧下、窒素バブリングしながら溶剤類を留去することで、BPNのメタリルエーテル体（以下、「B

PN-ME」と表す) 662重量部を得た。

得られたBPN-ME 200重量部を反応容器に仕込み、攪拌しながら加熱し、200℃で6時間反応させクライゼン転位させることにより、メタリル化されたBPN (以下、「BMPN」と表す) 198重量部を得た。得られたBMPNの軟化点は50.4℃、150℃における溶融粘度は0.125 Pa・s、前記式(1)のYの総数に対してメタリル基は96%であった。

[0046] [化7]



[0047] (式中nは平均値であり1～10の数を示す。)

[0048] 実施例2

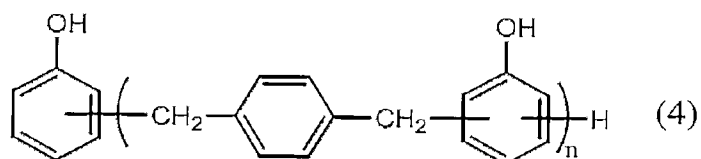
攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、ジメチルスルホキシド720重量部、下記式(4)で表されるフェノール樹脂(以下、「PXL C」と表す。水酸基当量170 g/eq、軟化点65℃。明和化成株式会社製 MEH(C)-7800-SS) 510重量部、メタリルクロライド(純度99% 東京化成工業製) 272重量部(フェノール樹脂の水酸基1モル当量に対し、1.1モル当量)を加え、27℃に昇温し溶解させた。次いで46.3%水酸化ナトリウム水溶液134重量部を、内温35℃を超えないようにゆっくり加え、その後にフレーク状の苛性ソーダ(純度99% 東ソー製) 70.0重量部(フェノール樹脂の水酸基1モル当量に対し、1.1モル当量)を60分かけて添加した。そのまま30～35℃で4時間、40～45℃で1時間、55～60℃で1時間反応を行った。

反応終了後、ロータリーエバポレータにて水やジメチルスルホキシド等を留去した。そして、酢酸30重量部を加えて中和し、メチルイソブチルケトン700重量部を加え、水洗を繰り返し、水層が中性になったことを確認した。その後油層からロータリーエバポレータを用いて、減圧下、窒素バブリ

ングしながら溶剤類を留去することで、P X L Cのメタリルエーテル樹脂（以下、「P X L C-ME」と表す）670重量部を得た。

得られたP X L C-ME 200重量部を反応容器に仕込み、攪拌しながら加熱し、200℃で6時間反応させクライゼン転位させることにより、メタリル化されたP X L C（以下、「MP X L C」と表す）199重量部を得た。得られたMP X L Cの軟化点は64℃、150℃における溶融粘度は0.218 Pa・s、前記式（1）のYの総数に対してメタリル基は95%であった。

[0049] [化8]



[0050] （式中nは平均値であり1～10の数を示す。）

[0051] 実施例3

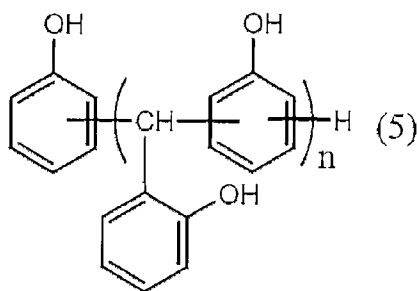
攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら、ジメチルスルホキシド700重量部、下記式（5）で表されるトリスフェノールメタン型フェノール樹脂（以下、「TPM」と表す。フェノール-ヒドロキシベンズアルデヒド型 水酸基当量97.3 g/eq. 軟化点114℃、明和化成工業製）341重量部、メタリルクロライド（純度99% 東京化成工業製）349重量部（フェノール樹脂の水酸基1モル当量に対し、1.1モル当量）を加え、27℃に昇温し溶解させた。次いで苛性ソーダ（純度99% 東ソー製）154.0重量部（フェノール樹脂の水酸基1モル当量に対し、1.1モル当量）及び水70重量部を60分かけて添加した。そのまま30～35℃で4時間、40～45℃で1時間、60～65℃で1時間反応を行った。

反応終了後、ロータリーエバポレータにて120℃以下で加熱減圧下、水やジメチルスルホキシド等を留去した。そして、メチルイソブチルケトン600重量部を加え、水洗を繰り返し、水層が中性になったことを確認した。

その後油層からロータリーエバポレータを用いて、減圧下、窒素バブリングしながら溶剤類を留去することで、メタリルエーテル樹脂（以下、「TPM-ME」と表す）523重量部を得た。

得られたTPM-ME 200重量部を反応容器に仕込み、系内の真空度を-730 mmHgにし、攪拌しながら加熱し、200℃で4時間反応させクライズン転位させることにより、メタリル化されたTPM（以下、「TMPM」と表す）198重量部を得た。得られたTMPMの軟化点は49℃、150℃における溶融粘度は0.033 Pa・s、前記式（1）のYの総数に対してメタリル基は95%であった。

[0052] [化9]



[0053] （式中nは平均値であり1～10の数を示す。）

[0054] 実施例4

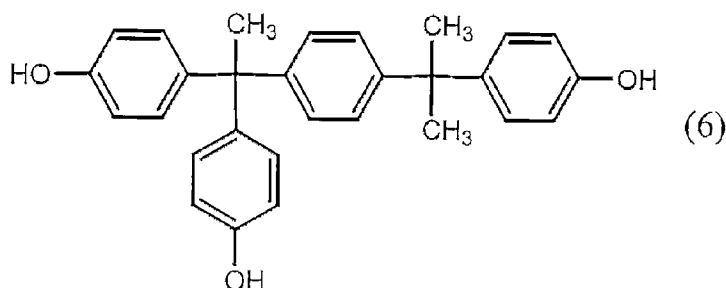
攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら、ジメチルスルホキシド900重量部、下記式（6）で表される α , α -ビス（4-ヒドロキシフェニル）-4-（4-ヒドロキシ- α , α -ジメチルベンジル）-エチルベンゼン（以下、「TPPA」と表す。本州化学工業製 Tri s P-P A）494重量部、メタリルクロライド（純度99%

東京化成工業製）349重量部（フェノール樹脂の水酸基1モル当量に対し、1.1モル当量）を加え、27℃に昇温し溶解させた。次いで苛性ソーダ（純度99% 東ソー製）154.0重量部（フェノール樹脂の水酸基1モル当量に対し、1.1モル当量）及び水70重量部を60分かけて添加した。そのまま30～35℃で4時間、40～45℃で1時間、60～65℃で1時間反応を行った。

反応終了後、ロータリーエバポレータにて120℃以下で加熱減圧下、水やジメチルスルホキシド等を留去した。そして、メチルイソブチルケトン950重量部を加え、水洗を繰り返し、水層が中性になったことを確認した。その後油層からロータリーエバポレータを用いて、減圧下、窒素バブリングしながら溶剤類を留去することで、メタリルエーテル樹脂（以下、「TPPA-ME」と表す）665重量部を得た。

得られたTPPA-ME200重量部を反応容器に仕込み、系内の真空度を-730mmHgにし、攪拌しながら加熱し、200℃で5時間反応させクライゼン転位させることにより、メタリル化されたTPPA（以下、「TMPPA」と表す）199重量部を得た。得られたTMPPAの軟化点は60℃、150℃における溶融粘度は0.075Pa・s、前記式(1)のYの総数に対してメタリル基は97%であった。

[0055] [化10]



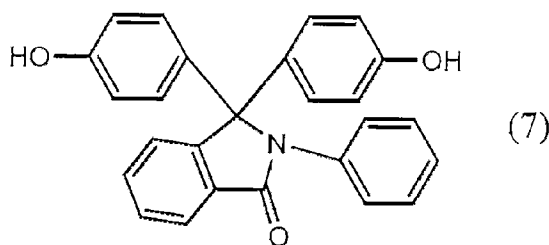
[0056] 実施例5

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら、ジメチルスルホキシド900重量部、下記式(7)で表されるフェノール化合物（以下、「PPPBP」と表す。）492重量部、メタリルクロライド（純度99% 東京化成工業製）249重量部（フェノール樹脂の水酸基1モル当量に対し、1.1モル当量）を加え、27℃に昇温し溶解させた。次いで苛性ソーダ（純度99% 東ソー製）111.1重量部（フェノール化合物の水酸基1モル当量に対し、1.1モル当量）及び水70重量部を60分かけて添加した。そのまま30～35℃で4時間、40～45℃で1時間、60～65℃で1時間反応を行った。

反応終了後、ロータリーエバポレータにて120℃以下で加熱減圧下、水やジメチルスルホキシド等を留去した。そして、メチルイソブチルケトン1500重量部を加え、冷却して結晶を析出させた。結晶をろ過し乾燥することでメタリルエーテル化合物（以下、「PPPBP-ME」と表す）353重量部を得た。

得られたPPPBP-ME200重量部を反応容器に仕込み、系内の真空度を-730mmHgにし、攪拌しながら加熱し、200℃で5時間反応させクライゼン転位させることにより、メタリル化されたPPPBP（以下、「PPPBMP」と表す）197重量部を得た。得られたPPPBMPの軟化点は120℃、前記式（1）のYの総数に対してメタリル基は98%であった。

[0057] [化11]



[0058] 比較合成例 1

実施例 1 において、メタリルクロライド250重量部をアリルクロライド211重量部に変えた以外は同様の操作を行い、アリル化されたBPN（以下、「BAPN」と表す）を得た。

[0059] 比較合成例 2

実施例 2 において、メタリルクロライド272重量部をアリルクロライド230重量部に変えた以外は同様の操作を行い、アリル化されたPXL C（以下、「APXL C」と表す）を得た。

[0060] 比較合成例 3

実施例 3 において、メタリルクロライド349重量部をアリルクロライド295重量部に変えた以外は同様の操作を行い、アリル化されたTPM（以

下、「TAPM」と表す）を得た。

[0061] 比較合成例 4

実施例 4 において、メタリクロライド 349 重量部をアリルクロライド 295 重量部に変えた以外は同様の操作を行い、アリル化された TPPA（以下、「TAPPA」と表す）を得た。

[0062] 比較合成例 5

実施例 5 において、メタリクロライド 249 重量部をアリルクロライド 210 重量部に変えた以外は同様の操作を行い、アリル化された PPPBP（以下、「PPBPAP」と表す）を得た。

[0063] 実施例 6～10、比較例 6～10

実施例及び比較合成例で得られたメタリル基含有樹脂、アリル基含有樹脂、マレイミド（MIR-3000 日本化薬社製）を表 1 の割合（重量部）で配合し、加熱・溶融混合後、注型し 200℃で 1 時間、230℃で 1 時間かけて硬化させた。このようにして得られた硬化物の物性を以下の項目について測定した結果を表 1 に示す。

[0064] ・ 耐熱性評価

ガラス転移温度：動的粘弾性試験機により測定し、 $\tan \delta$ が最大値のときの温度。

・ 吸湿性評価

吸湿率：121℃／100％での 24 時間後の重量増加率。試験片は直径 50 mm×厚み 4 mm の円盤。

・ 誘電率及び誘電正接：（空洞共振機 Agilent Technologies 社製）K6991 に準拠して 1 GHz において測定。

[0065]

[表1]

表1												
成分	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10		
BMPN	47											
MPXLC		45										
TPM			36									
TMPPA				41								
PPBMP					47							
BAPN						48						
APXLC							43					
TAPM								33				
TAPPA									40			
PPBAP											46	
マレイン化合物	53	55	64	59	53	52	57	67	60	54		
評価試験結果												
ガラス転移温度	°C	262	269	243	246	248	260	237	242	251		
吸湿性 (121°C/100%)	%	1.6	1.7	1.9	1.8	1.7	1.8	2.1	2.0	1.9		
誘電率		2.9	3.0	3.0	3.0	3.1	3.2	3.3	3.2	3.1		
誘電正接		0.006	0.007	0.008	0.008	0.010	0.010	0.011	0.011	0.011		

[0066] 表1から、本件発明のメタリル基含有樹脂を用いた組成物の硬化物は、比較例のアリル基含有樹脂に比べて、優れた耐熱性（耐半田リフロー性）、優れた低吸湿性（低吸水性）、誘電特性を示すことが確認できる。

[0067] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2017年4月27日付で出願された日本国特許出願（特願2017-087999）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

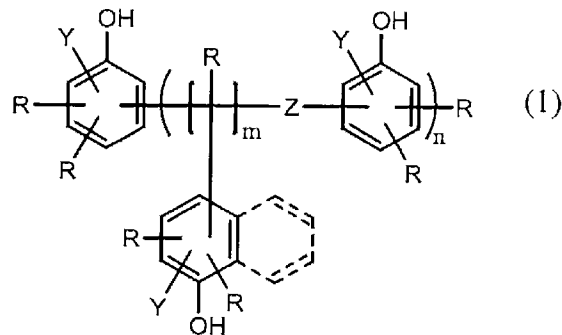
産業上の利用可能性

[0068] 本発明のメタリル基含有樹脂は、電気電子部品用絶縁材料（高信頼性半導体封止材料など）及び積層板（プリント配線板、BGA用基板、ビルドアップ基板など）、接着剤（導電性接着剤など）やCFRPを始めとする各種複合材料用、塗料等の用途に有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表されるメタリル基含有樹脂。

[化1]



（式中、複数存在するZはそれぞれ独立して単結合、芳香環を含む炭素数6～18の炭化水素基、複素環が結合した炭素原子、イソベンゾフラン基類縁体、イソインドール基類縁体を表す。式中、複数存在するYはそれぞれ独立して水素原子またはメタリル基を表し、Yの総数に対して20%以上がメタリル基である。複数存在するRはそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～6の炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基を表す。nは平均値であり1～20の実数を表す。mは平均値であり0～10の実数を表す。ただし、mが0のときにZは単結合またはフルオレン基ではない。点線はフェニル基が存在してもよいことを表す。）

[請求項2] 請求項1に記載のメタリル基含有樹脂を含有する硬化性樹脂組成物

。

[請求項3] ラジカル重合開始剤を含有する請求項2に記載の硬化性樹脂組成物

。

[請求項4] マレイミド化合物を含有する請求項2又は請求項3に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項5] 請求項2～請求項4のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化した硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/016783

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F12/34 (2006.01) i

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. C08F12/34, C08G59/62, C08G8/10

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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	JP 5-186382 A (TOA-GOSEI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 27 July 1993, claims, examples (Family: none)	1-5
X	JP 5-230368 A (TOA-GOSEI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 27 September 1993, claims, paragraph [0013], examples (Family: none)	1-5
X	JP 5-239155 A (TOA-GOSEI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 17 September 1993, claims, examples (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.	☐ See patent family annex.
--	---

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 04 July 2018 (04.07.2018)	Date of mailing of the international search report 17 July 2018 (17.07.2018)
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/JP2018/016783

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-268068 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 17 October 1995, claims, paragraph [0011], examples (Family: none)	1-5
X	JP 7-268074 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 17 October 1995, claims, paragraph [0010], examples (Family: none)	1-5
X	JP 7-268078 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 17 October 1995, claims, paragraph [0010], examples (Family: none)	1-5
X	JP 7-330831 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 19 December 1995, claims, paragraph [0021], examples (Family: none)	1-5
A	JP 9-188666 A (CIBA GEIGY AG.) 22 July 1997, entire text & US 5955060 A, entire text & EP 775698 A1	1-5
A	JP 2002-356668 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 13 December 2002, entire text & US 2003/0082464 A1, entire text	1-5
A	JP 2014-40358 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 06 March 2014, entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F12/34(2006.01)i

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))

Int.Cl. C08F12/34, C08G59/62, C08G8/10

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
X	JP 5-186382 A (東亜合成化学工業株式会社) 1993. 07. 27, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 5-230368 A (東亜合成化学工業株式会社) 1993. 09. 07, 特許請求の範囲, [0013], 実施例 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 5-239155 A (東亜合成化学工業株式会社) 1993. 09. 17, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-5

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矛盾するものではなく、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

04. 07. 2018

国際調査報告の発送日

17. 07. 2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤井 勲

4 J

9121

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 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	JP 7-268068 A (東亜合成株式会社) 1995. 10. 17, 特許請求の範囲, [0011], 実施例 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 7-268074 A (東亜合成株式会社) 1995. 10. 17, 特許請求の範囲, [0010], 実施例 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 7-268078 A (東亜合成株式会社) 1995. 10. 17, 特許請求の範囲, [0010], 実施例 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 7-330831 A (東亜合成株式会社) 1995. 12. 19, 特許請求の範囲, [0021], 実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 9-188666 A (チバーガイギー アクチエンゲゼルシャフト) 1997. 07. 22, 全文 & US 5955060 A, 全文 & EP 775698 A1	1-5
A	JP 2002-356668 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 12. 13, 全文 & US 2003/0082464 A1, 全文	1-5
A	JP 2014-40358 A (日本製紙株式会社) 2014. 03. 06, 全文 (ファミリ ーなし)	1-5