

(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
2025年4月24日(24.04.2025)



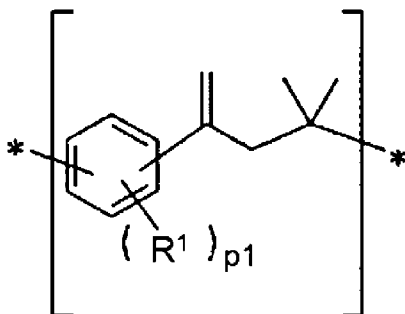
(10) 国際公開番号

WO 2025/084301 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 61/02 (2006.01) C08F 4/00 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) C08F 12/34 (2006.01)
B32B 15/085 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C08K 5/04 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01) C08L 65/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/036761
- (22) 国際出願日: 2024年10月16日(16.10.2024)
- (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 2023-178264 2023年10月16日(16.10.2023) JP
特願 2024-063403 2024年4月10日(10.04.2024) JP
- (71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 (JP).
- (72) 発明者: 八木下 将史 (YAGISHITA Masahito); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 (JP). 平田 拓真 (HIRATA Takuma); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 (JP). 岩本 匡志 (IWAMOTO Tadashi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 (JP). 竹内 優 (TAKEUCHI Yu); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 (JP). リーミンミン (Lee Ming Min); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 (JP). 前田 尚生 (MAEDA

(54) Title: CURABLE RESIN AND METHOD FOR PRODUCING SAME, CURABLE RESIN COMPOSITION, PREPREG, AND METAL-CLAD LAMINATE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂およびその製造方法、硬化性樹脂組成物、プリプレグ、ならびに金属張積層板およびその製造方法



(1)

(57) Abstract: The present invention provides: a curable resin which exhibits excellent adhesion to a metal foil and has good electrical characteristics and heat resistance, and a method for producing the same; a curable resin composition, a prepreg, and a metal-clad laminate, which contains the curable resin, and a method for producing the same. Provided is a curable resin which has at least an α -olefin structure represented by formula (1), has an iodine value of 70 or more, and has a weight average molecular weight Mw of 2,500 or more. In formula (1), each R¹ independently represents a hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms, or a halogenated alkyl group, p₁ represents a real number of 0 to 4, and * denotes a bonding position.

(57) 要約: 金属箔との接着性に優れ、電気特性及び耐熱性が良好な硬化性樹脂及びその製造方法、該硬化性樹脂を含む、硬化性樹脂組成物、プリプレグ、金属張積層板及びその製造方法を提供すること。少なくとも下記式(1)に示す α オレフィン構造を有し、ヨウ素価は70以上かつ重量平均分子量Mwは2,500以上である、硬化性樹脂。式(1)中、R¹はそれぞれ独立して、炭素数1~10の炭化水素基、又はハロゲン化アルキル基を表し、p₁は、0~4の実数を表し、*はそれぞれ結合位置を表す。

Naoki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C株式会社内 (JP).

(74) 代理人: 家入 健 (IEIRI Takeshi); 〒2210835 神奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目33番8 アーバンセンター横浜ウエスト5階 響国際特許事務所 (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, 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：

硬化性樹脂およびその製造方法、硬化性樹脂組成物、プリプレグ、ならびに金属張積層板およびその製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、硬化性樹脂およびその製造方法、硬化性樹脂組成物、プリプレグ、ならびに金属張積層板およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 高速通信に使われるプリント基板に用いる積層板は、更なる高性能化が求められている。積層板に用いられる硬化性樹脂は、電気絶縁性だけでなく、耐熱性に加えて、金属箔との接着性等の実用性能も兼備することが求められる。

[0003] 特許文献1には、十分な熱的特性および電子特性を有する、特定のジソアルケニルアレンをベースとした、インダン構造を含むポリマーが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2022-100270号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

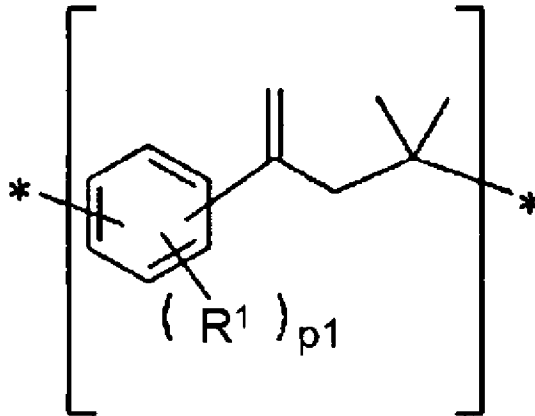
[0005] 特許文献1に記載のインダン構造を多く含むポリマーを、金属張積層板に用いた場合には、金属箔との接着性に劣ることがあった。

[0006] 本開示は、上記課題を鑑みてなされたものであり、金属箔との接着性に優れ、電気特性及び耐熱性が良好な硬化性樹脂及びその製造方法、該硬化性樹脂を含む、硬化性樹脂組成物、プリプレグ、金属張積層板及びその製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示に係る硬化性樹脂は、少なくとも下記式（１）に示す α オレフィン構造を有し、ヨウ素価は70以上、かつ重量平均分子量Mwは2,500以上である。

[化1]



(1)

(式（１）中、R¹はそれぞれ独立して、炭素数1～10の炭化水素基、又はハロゲン化アルキル基を表し、p₁は、0～4の実数を表し、*はそれぞれ結合位置を表す。)

上記硬化性樹脂は、ヨウ素価が、70以上、200以下であってもよい。

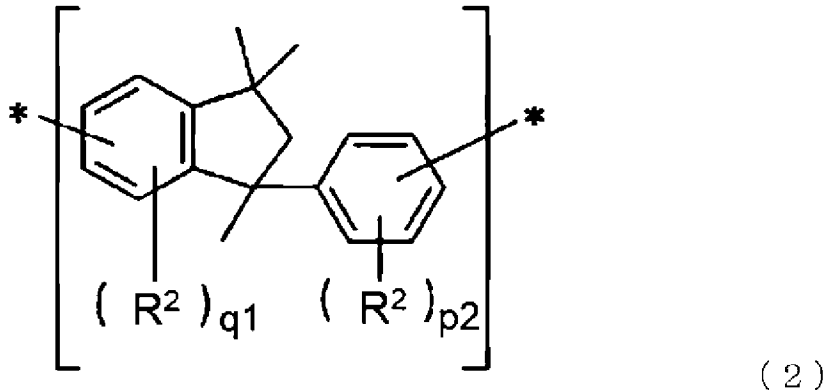
上記いずれかの硬化性樹脂において、前記式（１）に示す α オレフィン構造の含有量は、1.0mmol/g以上であってもよい。

上記いずれかの硬化性樹脂において、前記式（１）に示す α オレフィン構造の含有量は、1.0mmol/g以上、6.3mmol/g以下であってもよい。

上記いずれかの硬化性樹脂において、前記硬化性樹脂中の前記式（１）に示す α オレフィン構造の含有量、下記式（２）に示すインダン構造の含有量、および下記式（３）に示すインナーオレフィン構造の含有量で表される下記パラメータFAが、0.39以上であってもよい。

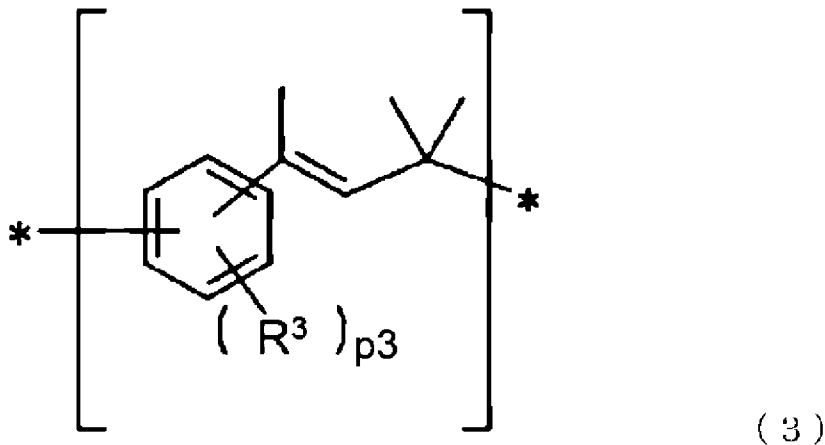
FA = [α オレフィン構造の含有量] / ([インナーオレフィン構造の含有量] + [インダン構造の含有量] + [α オレフィン構造の含有量])

[化2]



(式(2)中、 R^2 はそれぞれ独立して、炭素数1~10の炭化水素基、又はハロゲン化アルキル基を表し、 p_2 は、0~4の実数を表し、 q_1 は、0~3の実数を表し、*はそれぞれ結合位置を表す。)

[化3]



(式(3)中、 R^3 はそれぞれ独立して、炭素数1~10の炭化水素基、又はハロゲン化アルキル基を表し、 p_3 は、0~4の実数を表し、*はそれぞれ結合位置を表す。)

上記いずれかの硬化性樹脂において、前記硬化性樹脂中の前記式(1)に示す α オレフィン構造の含有量、前記式(2)に示すインダン構造の含有量、および前記式(3)に示すインナーオレフィン構造の含有量で表される下記パラメータF1が、0.58未満であってもよい。

$$F1 = \frac{[\text{インダン構造の含有量}]}{([\text{インナーオレフィン構造の含有量}] + [\text{インダン構造の含有量}] + [\alpha\text{オレフィン構造の含有量}]/2)}$$

上記いずれかの硬化性樹脂は、炭素原子及び水素原子以外のヘテロ原子の含有量は、3質量%以下であってもよい。

上記いずれかの硬化性樹脂は、前記ヘテロ原子を含まなくてもよい。

上記いずれかの硬化性樹脂は、分子構造の末端にオレフィン構造を有してもよい。

上記いずれかの硬化性樹脂は、さらに、側鎖部分にオレフィン構造を有する側鎖オレフィン構造を有してもよい。

上記いずれかの硬化性樹脂において、前記 α オレフィン構造と、分子構造の末端におけるオレフィン構造と、側鎖部分にオレフィン構造を有する側鎖オレフィン構造との合計の含有量は、 1.8 mmol/g 以上であってもよい。

上記いずれかの硬化性樹脂において、前記式(2)に示すインダン構造の含有量は、 3.0 mmol/g 以下であってもよい。

上記いずれかの硬化性樹脂は、重量平均分子量 M_w が、5,000以上、500,000以下であってもよい。

[0008] 本開示に係る硬化性樹脂の製造方法は、酸触媒下、 $10\sim 75^\circ\text{C}$ の反応温度で、複数のイソプロペニル基を有する化合物を重合して、少なくとも上記式(1)に示す α オレフィン構造を有しかつヨウ素価が70以上であり重量平均分子量 M_w が2,500以上である硬化性樹脂を得る。

上記硬化性樹脂の製造方法において、前記酸触媒は、エステル系化合物、ケトン系化合物およびエーテル系化合物のうちの1種以上と、ブレンステッド酸、ルイス酸、有機スルホン酸および無機酸のうちの1種以上との混合物、ならびに、メタンスルホン酸、 BF_3 錯体、塩化スズおよびトルエンスルホン酸からなる群から選択されてもよい。

上記いずれかの硬化性樹脂の製造方法において、前記複数のイソプロペニル基を有する化合物の重合反応における熟成温度は $10\sim 75^\circ\text{C}$ であり、熟成時間は5分～72時間であってもよい。

[0009] 本開示に係る硬化性樹脂組成物は、上記いずれかの硬化性樹脂を含む。

- [0010] 本開示に係るプリプレグは、上記硬化性樹脂組成物を含む。
- [0011] 本開示に係る金属張積層板は、上記硬化性樹脂組成物の硬化物と、金属箔とを含む。
- [0012] 上記金属張積層板は、前記金属箔のピール強度が、 2.0 N/cm 以上であってよい。
- [0013] 本開示に係る金属張積層板の製造方法は、上記硬化性樹脂組成物を含むプリプレグと、金属箔とを張り合わせる。

発明の効果

- [0014] 本開示によれば、金属箔との接着性に優れ、電気特性及び耐熱性が良好な硬化性樹脂及びその製造方法、該硬化性樹脂を含む、硬化性樹脂組成物、プリプレグ、金属張積層板及びその製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

- [0015] 本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

なお一つの化学式中に同一の符号が存在する場合、当該同一の符号は、互いに同一の構造であってもよく、規定される範囲内で互いに異なる構造であってもよい。

- [0016] 上述したように、電気及び電子部品に搭載される積層板に用いられる硬化性樹脂は、電気特性だけでなく、耐熱性に加えて、金属箔との接着性（密着性）や溶剤への可溶性等の実用性能も兼備することが求められる。

特に高速通信に用いる積層板には、周波数 10 GHz における誘電正接が 0.004 以下（より好ましくは 0.0015 以下）の極めて低損失な樹脂を使用することが望まれる。このような樹脂として、これまで、炭素原子及

び水素原子で構成される炭化水素系樹脂やフッ素樹脂が用いられていた。より具体的には、前記炭化水素系樹脂としては、多官能ビニル芳香族重合体、環状ポリオレフィン樹脂、ビニル芳香族化合物-共役ジエン系化合物共重合体等が挙げられる。また、前記フッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン等が挙げられる。

しかしながら、これらの樹脂は、金属箔との化学的相互作用が乏しい傾向にあり、金属箔との接着性に劣る場合があり、さらに、熱可塑性樹脂であるフッ素樹脂は、耐熱性に劣る場合があった。

なお、金属箔との接着性を高める方法として、樹脂構造中にヘテロ原子を含有することや、エラストマー樹脂やヘテロ原子を有する化合物等の添加剤を添加することも考えられるが、電気特性や耐熱性が低下する場合があった。

[0017] 特許文献1では、十分な熱的特性および電子特性を有する樹脂として、特定のジイソアルケニルアレンをベースとした、上述したインダン構造を多く含むと解されるポリマーが開示されている。

[0018] しかしながら、特許文献1に記載のポリマーを積層板に用いた場合であっても、金属箔の接着性が不十分な場合があった。本発明者らは、鋭意検討の結果、特許文献1に記載のポリマーのように、構造中にインダン構造を多く含む場合、金属箔との接着性が低下することを見出した。また、本発明者らは、下記式(1)に示す α オレフィン構造を有し、さらにヨウ素価が特定の値以上であり、重量平均分子量 M_w が特定の値以上である硬化性樹脂を金属張積層板に用いることで、他の添加剤等を別途添加しなくても、金属箔との接着性に優れ、電気特性及び耐熱性を良好にできることを見出した。

[0019] 以下に、本開示に係る硬化性樹脂(以下、「本硬化性樹脂」とも記す)の実施形態について、詳しく説明するが、本開示はこの実施形態に限定されるものではない。また、本開示の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施できる。

[0020] <硬化性樹脂>

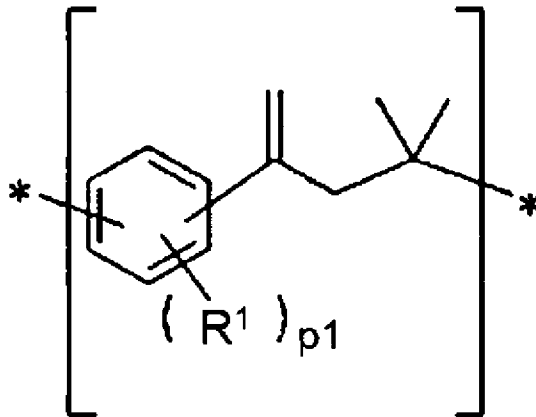
本硬化性樹脂は、単位構造として、少なくとも下記式（１）に示す α オレフィン構造を有し、ヨウ素価は70以上であり、重量平均分子量Mwが2,500以上である。本硬化性樹脂は、当該 α オレフィン構造をヨウ素価が70以上を満たす範囲で有することで、樹脂に可撓性を付与でき、金属箔との張り合わせ時にアンカー効果によって金属箔との接着性を高め、硬化性も向上できる。さらに、本硬化性樹脂は、そのMwが2,500以上であることで、優れた硬化性を付与できる。なお、硬化性樹脂中の分子構造は、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{13}\text{C-NMR}$ 等を用いて特定できる。詳細に関しては後述する。

[0021] 本硬化性樹脂は、詳細は後述するが、酸触媒下、特定の反応温度にて、複数のイソプロペニル基を有する化合物（例えば、ジイソプロペニル化合物）を重合することで得られる樹脂であることができる。複数のイソプロペニル基を有する化合物としては、例えば、1,3-ジイソプロペニルベンゼン、1,4-ジイソプロペニルベンゼンを用いることができる。これらのジイソプロペニル化合物は公知の方法で製造されたものを用いることができる。例えば、ジイソプロペニル化合物は、クミル基を酸化し、水素還元して得られるジオール化合物等から分子内脱水させることで合成できる。さらに、ジイソプロペニル化合物は、芳香族にプロピレンを付加し、脱水素反応によっても製造できる。

なお、本硬化性樹脂を作製するための原料モノマーは、複数のイソプロペニル基を有する化合物の前駆体（例えば、ジイソプロペニル化合物前駆体）であってもよい。

[0022]

[化4]



ここで、式(1)中、 R^1 はそれぞれ独立して、炭素数1~10の炭化水素基、又はハロゲン化アルキル基を表し、 p_1 は、0~4の実数を表し、*はそれぞれ結合位置を表す。

[0023] 式(1)中、 R^1 は、炭素数1~10の炭化水素基、又はハロゲン化アルキル基であり、電気特性の観点から、好ましくは、炭素数1~5の炭化水素基であり、より好ましくは、炭素数1~3の炭化水素基である。上記炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、イソプロペニル基、*t*-ブチル基、*n*-ブチル基が挙げられる。上記ハロゲン化アルキル基は、アルキル基が有する水素原子が、ハロゲン原子に置換されたものであり、ハロゲン原子としては、F、Cl、Br及びI等が挙げられる。なお、アルキル基の炭素数は、例えば、1~10である。

[0024] 式(1)中、 p_1 は、0~4の実数であり、好ましくは0~3、より好ましくは0である。

[0025] ここで、ヨウ素価とは、対象となる試料(ここでは、硬化性樹脂)100グラムに付加できる(反応する)ヨウ素(I_2)のグラム数を意味するものである。したがって、この値が大きい程、試料中の不飽和度が高い、すなわち、構造中の不飽和結合(二重結合)の数が多いことを示す。上記 α オレフィン構造は、構造中に二重結合を有することから、当該ヨウ素価の値は、硬化性樹脂中の α オレフィン構造の含有割合を知る1つの目安となり得る。ヨウ素価は、ウィイス法により特定できる。

[0026] ヨウ素価が70以上であれば、硬化性に優れ、金属箔との接着性にも優れる。同様の観点から、本硬化性樹脂のヨウ素価は、例えば、以下の値であることが好ましい。すなわち、本硬化性樹脂のヨウ素価は、例えば、71以上、72以上、73以上、74以上、75以上、76以上、77以上、78以上、79以上、80以上、81以上、82以上、83以上、84以上、85以上、86以上、87以上、88以上、89以上、90以上、91以上、92以上、93以上、93超、94以上、95以上である。

また、ヨウ素価は、好ましくは200以下である。ヨウ素価が200以下であれば、重合度を調節しやすく、優れた耐熱性及び硬化性を付与しやすい。同様の観点から、ヨウ素価は、例えば、以下の値であることが好ましい。すなわち、当該ヨウ素価は、例えば、195以下、190以下、185以下、180以下、175以下、170以下、165以下、160以下、155以下、150以下である。

[0027] 本硬化性樹脂の重量平均分子量 M_w は、硬化性及び耐熱性の観点から、2,500以上であり、例えば、以下の値であることが好ましい。すなわち、本硬化性樹脂の重量平均分子量 M_w は、例えば、2,550以上、2,600以上、2,650以上、2,700以上、2,750以上、2,800以上、2,850以上、2,900以上、2,950以上、3,000以上、3,100以上、3,200以上、3,300以上、3,400以上、3,500以上、3,600以上、3,700以上、3,800以上、3,900以上、4,000以上、4,100以上、4,200以上、4,300以上、4,400以上、4,500以上、4,600以上、4,700以上、4,800以上、4,900以上、5,000以上、5,100以上、5,200以上、5,300以上、5,400以上、5,500以上、5,600以上、5,700以上、5,800以上、5,900以上、6,000以上、6,000超、6,100以上、6,200以上、6,300以上、6,400以上、6,500以上、6,600以上、6,700以上、6,800以上、6,900以上、7,000以上、7,500以上、8,000

以上、8,500以上、9,000以上、9,500以上、10,000以上である。また、本硬化性樹脂の重量平均分子量 M_w は、溶剤可溶性の観点から、例えば、以下の値であることが好ましい。すなわち、本硬化性樹脂の重量平均分子量 M_w は、例えば、500,000以下、450,000以下、400,000以下、350,000以下、300,000以下、250,000以下、200,000以下、190,000以下、180,000以下、170,000以下、160,000以下、150,000以下、140,000以下、130,000以下、120,000以下、110,000以下、100,000以下である。重量平均分子量の測定方法に関しては後述する。

[0028] 本硬化性樹脂の数平均分子量 M_n は、好ましくは700以上、より好ましくは1,000以上である。また、本硬化性樹脂の数平均分子量 M_n は、好ましくは5,000以下である。数平均分子量の測定方法に関しては後述する。

[0029] 本硬化性樹脂中の上記式(1)に示す α オレフィン構造の含有量(以降、 α オレフィン含有量とも記す)は、電気特性、耐熱性及び金属箔接着性の観点から、例えば、以下の値であることが好ましい。すなわち、当該 α オレフィン含有量(含有割合)は、例えば、1.0mmol/g以上、1.1mmol/g以上、1.2mmol/g以上、1.3mmol/g以上、1.4mmol/g以上、1.5mmol/g以上、1.6mmol/g以上、1.7mmol/g以上、1.8mmol/g以上、1.9mmol/g以上、2.0mmol/g以上である。

また、本硬化性樹脂中の上記 α オレフィン構造の含有量は、耐熱性及び硬化性の観点から、例えば、以下の値であることが好ましい。すなわち、当該 α オレフィン含有量は、例えば、6.3mmol/g以下、6.2mmol/g以下、6.1mmol/g以下、6.0mmol/g以下、5.9mmol/g以下、5.8mmol/g以下、5.7mmol/g以下、5.6mmol/g以下、5.5mmol/g以下、5.4mmol/g以下、5

、 3 mmol/g 以下、 5.2 mmol/g 以下、 5.1 mmol/g 以下、 5.0 mmol/g 以下である。

[0030] 本硬化性樹脂は、電気特性の観点から、炭素原子及び水素原子以外のヘテロ原子の含有量が3質量%以下であることが好ましく、さらに、3質量%より少ないことがより好ましく、当該ヘテロ原子を含まないことが特に好ましい。なお、本硬化性樹脂中のヘテロ原子の含有量は、燃焼法による元素分析などにより特定できる。

[0031] 上述したように、本硬化性樹脂は、詳細は後述するが、ジイソプロペニル化合物の重合物であることができる。本硬化性樹脂は、単位構造として、上述した式(1)に示す α オレフィン構造の他に、分子構造の末端に位置するオレフィン構造(末端オレフィン構造)、側鎖部分にオレフィン構造を有する側鎖オレフィン構造、後述する式(2)に示すインダン構造、後述する式(3)に示すインナーオレフィン構造及びその他の構造を含み得る。

[0032] なお、本硬化性樹脂は、上記 α オレフィン構造の他に、上記末端オレフィン構造及び側鎖オレフィン構造のいずれか一方または両方を有することが好ましい。本硬化性樹脂が、これらの末端オレフィン構造及び側鎖オレフィン構造を有することで、金属箔との接着性がより向上し、より高い金属引きはがし強さ(ピール強度)を付与できる。より具体的には、本硬化性樹脂中の上記 α オレフィン構造、分子構造の末端におけるオレフィン構造(末端オレフィン構造)及び側鎖部分にオレフィン構造を有する側鎖オレフィン構造との合計含有割合は、以下であることが好ましい。すなわち、ピール強度の観点から、これら3つの構造の合計含有量(以降、3構造含有量とも記す)は、例えば、以下の値であることが好ましく、すなわち、当該3構造含有量は、例えば、 1.8 mmol/g 以上、 1.9 mmol/g 以上、 2.0 mmol/g 以上、 2.1 mmol/g 以上、 2.2 mmol/g 以上、 2.3 mmol/g 以上である。また、本硬化性樹脂中のこれら3つの構造の合計の含有量は、耐熱性及び硬化性の観点から、例えば、以下の値であることが好ましい。すなわち、当該3構造含有量は、例えば、 6.5 mmol/g 以

下、6.4 mmol/g以下、6.3 mmol/g以下、6.2 mmol/g以下、6.1 mmol/g以下、6.0 mmol/g以下、5.9 mmol/g以下、5.8 mmol/g以下、5.7 mmol/g以下、5.6 mmol/g以下、5.5 mmol/g以下、5.4 mmol/g以下、5.3 mmol/g以下、5.2 mmol/g以下、5.1 mmol/g以下、5.0 mmol/g以下である。

[0033] さらに、本硬化性樹脂中の末端オレフィン構造及び側鎖オレフィン構造の合計の含有量（以降、2構造含有量とも記す）は、ピール強度の観点から、例えば、以下の値であることが好ましい。すなわち、当該2構造含有量は、例えば、0.1 mmol/g以上、0.11 mmol/g以上、0.12 mmol/g以上、0.13 mmol/g以上、0.14 mmol/g以上、0.15 mmol/g以上、0.16 mmol/g以上、0.17 mmol/g以上、0.18 mmol/g以上、0.19 mmol/g以上、0.2 mmol/g以上、0.25 mmol/g以上、0.3 mmol/g以上である。また、本硬化性樹脂中の末端オレフィン構造及び側鎖オレフィン構造の合計の含有量は、耐熱性及び硬化性の観点から、例えば、以下の値であることが好ましい。すなわち、当該2構造含有量は、例えば、6.0 mmol/g以下、5.9 mmol/g以下、5.8 mmol/g以下、5.7 mmol/g以下、5.6 mmol/g以下、5.5 mmol/g以下、5.4 mmol/g以下、5.3 mmol/g以下、5.2 mmol/g以下、5.1 mmol/g以下、5.0 mmol/g以下、4.9 mmol/g以下、4.8 mmol/g以下、4.7 mmol/g以下、4.6 mmol/g以下、4.5 mmol/g以下、4.4 mmol/g以下、4.3 mmol/g以下、4.2 mmol/g以下、4.1 mmol/g以下、4.0 mmol/g以下である。

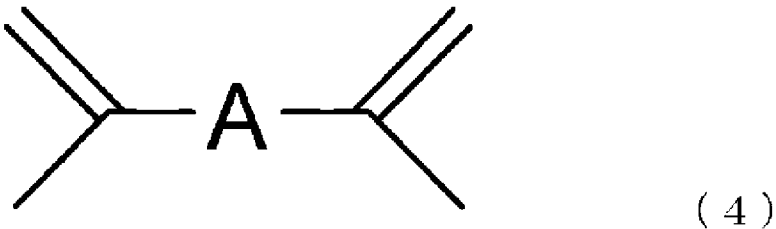
[0034] なお、本硬化性樹脂中のこれら3つの構造の合計含有量は、3つの構造のうち2つから構成されていてもよいし、1つ（例えば、 α オレフィン構造）から構成されていてもよい。すなわち、本硬化性樹脂は、上記3つの構造

のうち、1つの構造（例えば、 α オレフィン構造）のみを有していてもよいし、2つの構造のみを有していてもよいし、3つの構造全てを有していてもよい。

[0035] 以上より、本硬化性樹脂は、 α オレフィン構造、末端オレフィン構造、側鎖オレフィン構造、並びに、必要に応じて、インダン構造、インナーオレフィン構造及びその他の構造を繰り返し単位として有する重合体で有り得る。

[0036] 上述した末端オレフィン構造は、分子構造の末端に位置するオレフィン構造のことであり、特に構造は限定されないが、例えば、下記式（4）で表すことができる。

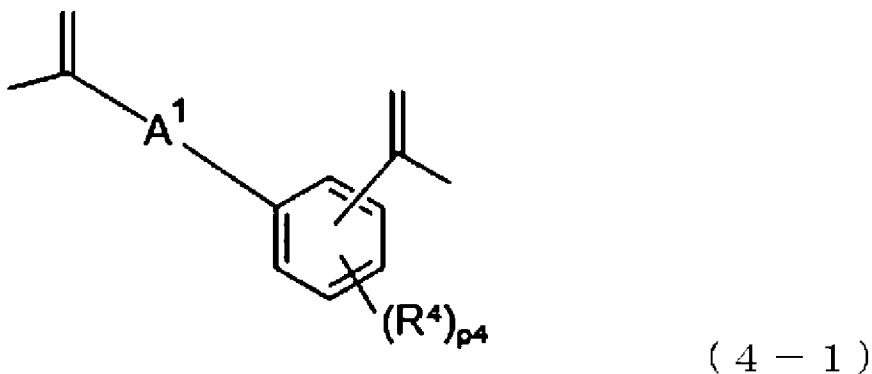
[化5]



ここで、式（4）中、Aは、ポリマー鎖を表し、上記式（1）に示す α オレフィン構造、下記式（5）に示す側鎖オレフィン構造、下記式（2）に示すインダン構造及び下記式（3）に示すインナーオレフィン構造のうちの少なくとも1つの構造を含んでいてもよい。なお、本実施形態では、Aは、少なくとも上記式（1）に示す α オレフィン構造を含む。

[0037] また、上記末端オレフィン構造は、以下の式（4-1）に示す構造であってもよい。

[化6]



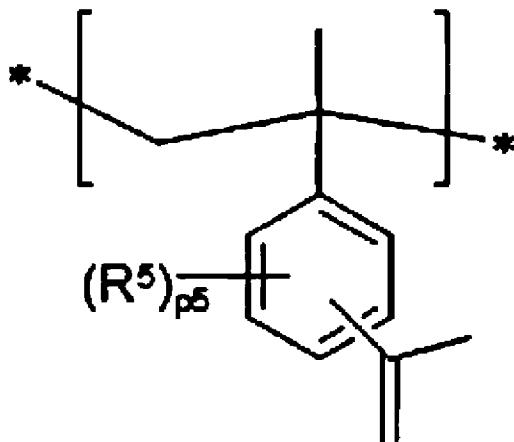
ここで、式(4-1)中、A¹は、ポリマー鎖を表し、上記式(1)に示す α オレフィン構造、下記式(5)に示す側鎖オレフィン構造、下記式(2)に示すインダン構造及び下記式(3)に示すインナーオレフィン構造のうちの少なくとも1つの構造を含んでいてもよい。なお、本実施形態では、Aは、少なくとも上記式(1)に示す α オレフィン構造を含む。また、式(4-1)中、R⁴はそれぞれ独立して、炭素数1~10の炭化水素基、又はハロゲン化アルキル基を表し、p₄は、0~4の実数を表す。

[0038] 式(4-1)中、R⁴は、炭素数1~10の炭化水素基、又はハロゲン化アルキル基であり、電気特性の観点から、好ましくは、炭素数1~5の炭化水素基であり、より好ましくは、炭素数1~3の炭化水素基である。上記炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソプロペニル基、t-ブチル基、n-ブチル基が挙げられる。上記ハロゲン化アルキル基は、アルキル基が有する水素原子が、ハロゲン原子に置換されたものであり、ハロゲン原子としては、F、Cl、Br及びI等が挙げられる。なお、アルキル基の炭素数は、例えば、1~10である。

また、式(4-1)中、p₄は、0~4の実数であり、好ましくは0~3、より好ましくは0である。

[0039] 上述した側鎖オレフィン構造は、側鎖部分にオレフィン構造を有していればよく、特に構造は限定されないが、例えば、下記式(5)に示す構造であることができる。

[化7]



(5)

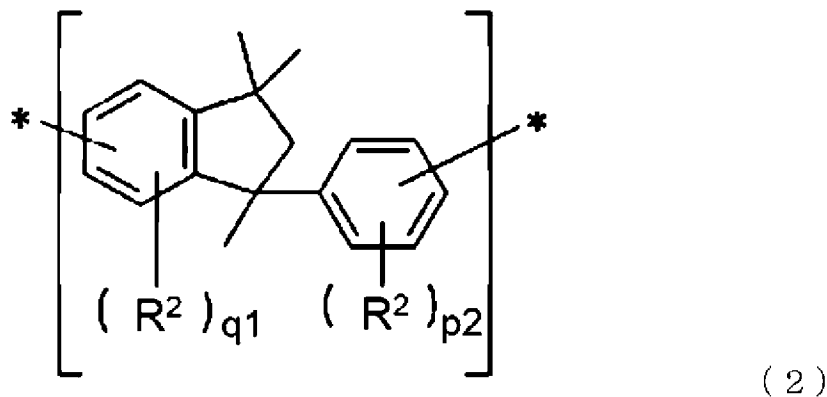
ここで、式（５）中、 R^5 はそれぞれ独立して、炭素数１～１０の炭化水素基、又はハロゲン化アルキル基を表し、 p_5 は、０～４の実数を表し、*はそれぞれ結合位置を表す。

[0040] 式（５）中、 R^5 は、炭素数１～１０の炭化水素基、又はハロゲン化アルキル基であり、電気特性の観点から、好ましくは、炭素数１～５の炭化水素基であり、より好ましくは、炭素数１～３の炭化水素基である。上記炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、イソプロペニル基、*t*-ブチル基、*n*-ブチル基が挙げられる。上記ハロゲン化アルキル基は、アルキル基が有する水素原子が、ハロゲン原子に置換されたものであり、ハロゲン原子としては、F、Cl、Br及びI等が挙げられる。なお、アルキル基の炭素数は、例えば、１～１０である。

また、式（５）中、 p_5 は、０～４の実数であり、好ましくは０～３、より好ましくは０である。

[0041] 上述したインダン構造は、以下の式（２）で表される。

[化8]



ここで、式（２）中、 R^2 はそれぞれ独立して、炭素数１～１０の炭化水素基、又はハロゲン化アルキル基を表し、 p_2 は、０～４の実数を表し、 q_1 は、０～３の実数を表し、*はそれぞれ結合位置を表す。

[0042] 式（２）中、 R^2 は、炭素数１～１０の炭化水素基、又はハロゲン化アルキル基であり、電気特性の観点から、好ましくは、炭素数１～５の炭化水素基であり、より好ましくは、炭素数１～３の炭化水素基である。上記炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル

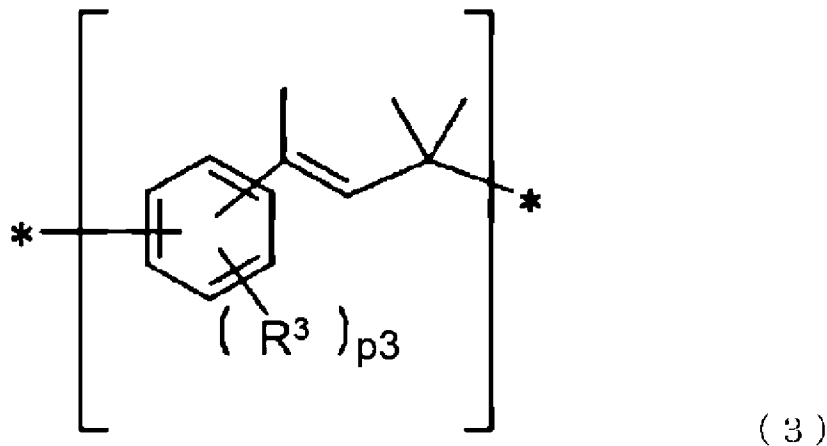
基、イソプロペニル基、*t*-ブチル基、*n*-ブチル基が挙げられる。上記ハロゲン化アルキル基は、アルキル基が有する水素原子が、ハロゲン原子に置換されたものであり、ハロゲン原子としては、F、Cl、Br及びI等が挙げられる。なお、アルキル基の炭素数は、例えば、1～10である。

また、式(2)中、 p_2 は、0～4の実数であり、好ましくは0～3、より好ましくは0である。

さらに、 q_1 は、0～3の実数であり、好ましくは0～2、より好ましくは0である。

[0043] 上述したインナーオレフィン構造は、以下の式(3)で表される。

[化9]



ここで、式(3)中、 R^3 はそれぞれ独立して、炭素数1～10の炭化水素基、又はハロゲン化アルキル基を表し、 p_3 は、0～4の実数を表し、*はそれぞれ結合位置を表す。

[0044] 式(3)中、 R^3 は、炭素数1～10の炭化水素基、又はハロゲン化アルキル基であり、電気特性の観点から、好ましくは、炭素数1～5の炭化水素基であり、より好ましくは、炭素数1～3の炭化水素基である。上記炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、イソプロペニル基、*t*-ブチル基、*n*-ブチル基が挙げられる。上記ハロゲン化アルキル基は、アルキル基が有する水素原子が、ハロゲン原子に置換されたものであり、ハロゲン原子としては、F、Cl、Br及びI等が挙げられる。なお、アルキル基の炭素数は、例えば、1～10である。

また、式(3)中、 p_3 は、0~4の実数であり、好ましくは0~3、より好ましくは0である。

[0045] ここで、インダン構造は、芳香族性と脂肪族性のバランスがよいため、溶剤可溶性や他のポリマーとの相溶性を向上させ、優れた耐熱性を付与する。しかしながら、硬化性樹脂中のインダン構造の含有割合が多い場合、金属箔との接着性が低下する傾向があることから、本硬化性樹脂中のインダン構造の含有量（以降、インダン含有量とも記す）は、 α オレフィン構造よりも少ないことが好ましく、例えば、以下の値であることが好ましい。すなわち、本硬化性樹脂中の当該インダン含有量は、例えば、 4.0 mmol/g 以下、 3.9 mmol/g 以下、 3.8 mmol/g 以下、 3.7 mmol/g 以下、 3.6 mmol/g 以下、 3.5 mmol/g 以下、 3.4 mmol/g 以下、 3.3 mmol/g 以下、 3.2 mmol/g 以下、 3.1 mmol/g 以下、 3.0 mmol/g 以下、 2.9 mmol/g 以下、 2.8 mmol/g 以下、 2.7 mmol/g 以下、 2.6 mmol/g 以下、 2.5 mmol/g 以下、 2.4 mmol/g 以下、 2.3 mmol/g 以下、 2.2 mmol/g 以下、 2.1 mmol/g 以下、 2.0 mmol/g 以下、 1.9 mmol/g 以下、 1.8 mmol/g 以下、 1.7 mmol/g 以下、 1.6 mmol/g 以下、 1.5 mmol/g 以下である。また、製造容易性の観点から、本硬化性樹脂中のインダン構造の含有量は、 0.05 mmol/g 以上であることが好ましい。

[0046] 例えば、原料モノマーとして、ジイソプロペニル化合物を用いて本硬化性樹脂（ジイソプロペニル化合物ホモポリマー）を作製した場合、上述したヨウ素価が小さい値を示すときには、上記インダン構造の含有割合が多いと考えられる。

[0047] インナーオレフィン構造は、電気特性及び耐熱性を向上させ、良好な硬化性を付与するが、硬化性への寄与は、 α オレフィン構造がより優れる。したがって、本硬化性樹脂中の α オレフィン構造の含有量（ α オレフィン含有量）は、インナーオレフィン構造の含有量（以降、インナーオレフィン含有量

とも記す) よりも多いことが好ましい。

[0048] また、本硬化性樹脂では、上述した α オレフィン含有量、インナーオレフィン含有量、インダン含有量で表される下記パラメータFAが0.39以上であることが好ましい。

$$\cdot FA = [\alpha\text{オレフィン構造の含有量}] / ([\text{インナーオレフィン構造の含有量}] + [\text{インダン構造の含有量}] + [\alpha\text{オレフィン構造の含有量}])$$

ここで、上記FAが0.39以上であれば、金属箔との接着性に優れ、電気特性及び耐熱性が良好な硬化性樹脂を容易に作製できる。また、同様の観点から、上記FAは、例えば、0.40以上、0.41以上、0.42以上、0.43以上、0.44以上、0.45以上、0.46以上、0.47以上、0.48以上、0.49以上、0.50以上、0.51以上、0.52以上、0.53以上、0.54以上、0.55以上、0.56以上、0.57以上、0.58以上、0.59以上、0.60以上、0.61以上、0.62以上、0.63以上、0.64以上、0.65以上、0.66以上、0.67以上、0.68以上、0.69以上、0.70以上、0.71以上、0.72以上、0.73以上、0.74以上、0.75以上であることが好ましい。また、同様の観点から、上記FAは、例えば、0.95以下であることが好ましい。

[0049] さらに、本硬化性樹脂では、上述した α オレフィン含有量、インナーオレフィン含有量、インダン含有量で表される下記パラメータFIが0.58未満であることが好ましい。

$$\cdot FI = [\text{インダン構造の含有量}] / ([\text{インナーオレフィン構造の含有量}] + [\text{インダン構造の含有量}] + [\alpha\text{オレフィン構造の含有量}] / 2)$$

ここで、上記FIが0.58未満であれば、金属箔との接着性に優れた硬化性樹脂を容易に作製できる。また、同様の観点から、上記FIは、例えば、0.579以下、0.575以下、0.57以下、0.56以下、0.55以下、0.54以下、0.53以下、0.52以下、0.51以下、0.50以下、0.49以下、0.48以下、0.47以下、0.46以下、0

、 4 5 以下、 0. 4 4 以下、 0. 4 3 以下、 0. 4 2 以下、 0. 4 1 以下、 0. 4 0 以下、 0. 3 9 以下、 0. 3 8 以下、 0. 3 7 以下、 0. 3 6 以下、 0. 3 5 以下、 0. 3 4 以下、 0. 3 3 以下、 0. 3 2 以下、 0. 3 1 以下、 0. 3 0 以下、 0. 2 9 以下、 0. 2 8 以下、 0. 2 7 以下、 0. 2 6 以下、 0. 2 5 以下である。また、同様の観点から、上記 F 1 は、例えば、 0. 1 5 以上であることが好ましい。

[0050] ここで、樹脂ワニスとして好ましい様態を維持できることの観点から、本硬化性樹脂を溶剤に 6 0 質量%の濃度で溶解した時に、不溶性成分の配合割合が 5 質量%以下であることが好ましく、 4 質量%以下であることがより好ましく、 3 質量%以下であることがさらに好ましい。溶剤としてはメチルエチルケトン、トルエンなどが挙げられる。

[0051] 本硬化性樹脂の周波数 1 0 G H z における誘電正接は、実用化の観点から、好ましくは 0. 0 0 4 以下、より好ましくは 0. 0 0 1 5 以下、さらに好ましくは 0. 0 0 1 以下、特に好ましくは 0. 0 0 0 8 以下である。誘電正接の測定方法に関しては後述する。

[0052] 本明細書において、(硬化物の) ガラス転移温度 (T g) とは、本開示に係る硬化性樹脂または本開示に係る硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物のガラス転移温度を意味する。前記硬化物は、良好なガラス転移温度を示し、好ましい耐熱性を示す。前記硬化物のガラス転移温度は、好ましくは 1 1 0 ° C 以上、より好ましくは 1 2 5 ° C 以上、さらに好ましくは 1 4 0 ° C 以上、特に好ましくは 1 6 0 ° C 以上である。ガラス転移温度の測定方法に関しては後述する。

本硬化性樹脂は、プリプレグなどの基板材料を製造する際の熱硬化温度で熱硬化した場合でも、上述したガラス転移温度を示す。当該熱硬化温度は少なくとも 2 5 0 ° C 以下であり、例えば 1 5 0 ~ 2 3 0 ° C である。

また、上記耐熱性を示す硬化物は、上述したように、本硬化性樹脂を含有する組成物 (本開示に係る硬化性樹脂組成物) を硬化したものであってもよい。当該組成物に関しては、後述する。

なお、本硬化性樹脂は、本実施形態を満たす、1種類の重合体（ポリマー）から構成されてもよいし、複数の重合体から構成されていてもよい。本硬化性樹脂が、本実施形態を満たす複数の重合体で構成されている場合、上述した、溶剤に対する不溶性成分の含有割合、ガラス転移温度、誘電正接等の各種物性は、これらの複数の重合体の混合物（硬化性樹脂）に対する値である。

[0053] <硬化性樹脂の製造方法>

本開示に係る硬化性樹脂の製造方法（以下、本製造方法とも記す）は、酸触媒下、10～75℃の反応温度で、複数のイソプロペニル基を有する化合物（例えば、ジイソプロペニル化合物）を重合して、少なくとも上述した式（1）に示す α オレフィン構造を有しかつヨウ素価は70以上であり重量平均分子量Mwは2,500以上である硬化性樹脂を得る。

[0054] なお、上述したように、本硬化性樹脂は、当該 α オレフィン構造の他に、上述した末端オレフィン構造、側鎖オレフィン構造、式（2）に示すインダン構造及び式（3）に示すインナーオレフィン構造等を有し得る。ここで、これらの各構造は、原料中のイソプロペニル基を有する分子間同士の反応によって生成し、インダン構造は、平衡論的（熱力学的）に優位であり、 α オレフィン構造は、速度論的に優位である。したがって、触媒の種類や温度条件等の反応条件によって、本硬化性樹脂中に含まれる各構造の配合割合を制御できる。すなわち、本硬化性樹脂において、所定の構造を得るための方法として、例えば、所定温度でルイス酸とルイス塩基の触媒混合物を使用する方法が挙げられる。

[0055] ここで、上記複数のイソプロペニル基を有する化合物は、1分子中にイソプロペニル基を2つ以上有する化合物である。当該化合物としては、上述したように、従来公知の方法で製造されたものを使用でき、例えば、1,3-ジイソプロペニルベンゼン、1,4-ジイソプロペニルベンゼン等のジイソプロペニルベンゼン類を用いることができる。また、当該化合物としては、その前駆体（例えば、 α , α , α' , α' -テトラメチル-1,3-ベンゼ

ンジメタノール)を用いることもできる。

[0056] なお、本製造方法では、上記複数のイソプロペニル基を有する化合物とともに、他の化合物を共重合させてもよい。すなわち、本硬化性樹脂は、複数のイソプロペニル基を有する化合物のホモポリマー（単独重合体）であってもよいし、当該化合物を含む複数の化合物を用いたコポリマー（共重合体）であってもよい。

上記他の化合物としては、例えば、モノビニル化合物、ジビニル化合物が挙げられる。より具体的には、他の化合物として、 α メチルスチレン、 α メチルスチレンダイマー、ジフェニルエチレン等の α オレフィン化合物、モノイソプロペニル化合物、環状ジエン等を用いることができる。例えば、前記モノイソプロペニル化合物は、成長反応を停止させるターミネーターとして用いることができる。

[0057] また、官能基導入による物性調整、分子量調整等の観点から、本硬化性樹脂中に、フェノール構造、芳香族アミン構造、芳香族エーテル構造、マレイミド構造などの構造を導入してもよい。このような構造を導入する場合には、好ましくは重合反応中に、原料のイソプロペニル基から生成されるカチオンによる求電子置換反応を利用して、構造中に導入する。

しかしながら、本硬化性樹脂では、上述したように、炭素原子及び水素原子以外のヘテロ原子を含まなくてもよい。

[0058] モノマーなど本硬化性樹脂を得るための原料中の水分量は、反応性の観点から、500ppm以下が好ましい。必要に応じて、モレキュラーシーブやアルミナ等を使用して、原料の脱水処理を行うことができる。

[0059] 重合反応に用いる前記酸触媒としては、例えば、以下に示す無機酸、固体酸、有機スルホン酸、ルイス酸、ブレンステッド酸が挙げられる。なお、1つの酸が、無機酸、固体酸、有機スルホン酸、ルイス酸、ブレンステッド酸の複数の種類に該当していてもよい。

無機酸：例えば、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸、

固体酸：例えば、活性白土、酸性白土、シリカアルミナ、ゼオライト、ス

ルホン化カーボン、強酸性イオン交換樹脂、ヘテロポリ塩酸、タングステン酸、

有機スルホン酸：例えば、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、メタンスルホン酸、フルオロメタンスルホン酸、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3\text{H}$ 及び $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3\text{H}$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸、

ルイス酸：例えば、 AlCl_3 、 TiCl_4 、 SnCl_4 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 、 BF_3 及びルイス塩基とそれらの複合体、メチルアルモキサン、メタロセンハライド及びメチルアルモキサンとその組み合わせ、並びにそれらの組み合わせ、

ブレンステッド酸：例えば、ホウ酸、酢酸、安息香酸。

[0060] 助触媒成分として作用する、上記ルイス塩基としては、例えば、以下に示すエステル系化合物、チオエステル系化合物、ケトン系化合物、アミン系化合物、エーテル系化合物、チオエーテル系化合物及びホスフィン系化合物からなる群から選ばれる1種以上を用いることができる。

エステル系化合物：例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸フェニル、プロピオン酸メチル、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、

チオエステル系化合物：例えば、メチルメルカプトプロピオン酸、エチルメルカプトプロピオン酸、

ケトン系化合物：例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ベンゾフェノン、

アミン系化合物：例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、メチルエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、

エーテル系化合物：例えば、ジエチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロラン、シクロペンチルメチルエーテル、

チオエーテル系化合物：例えば、ジエチルスルフィド、ジフェニルスルフ

イド、

ホスフィン系化合物：例えば、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン、ビニルホスフィン、プロペニルホスフィン、シクロヘキサニルホスフィン、ジアルケニルホスフィン、トリアルケニルホスフィン。

[0061] 本製造方法では、 α オレフィン構造（及び末端オレフィン構造、側鎖オレフィン構造）を生成し易く、分子量を制御し易い観点から、上記エステル系化合物、上記ケトン系化合物及び上記エーテル系化合物のうちの1種以上と、上述した酸触媒のうちの1種以上との組み合わせ（混合物）を用いることが好ましい。ここで、酸触媒としては、例えば、上述したブレンステッド酸、ルイス酸、有機スルホン酸および無機酸が挙げられる。また、同様の観点から、酸触媒として、メタンスルホン酸、 BF_3 錯体、塩化スズおよびトルエンスルホン酸からなる群から選択される1種を用いることも好ましい。

酸触媒に対する前記助触媒の量は反応条件に応じて変わりうるため特に限定されないが酸触媒1モルに対して、助触媒は1モル以上であることが好ましい。

例えば、酸触媒として、ルイス酸（例えば、 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ）とルイス塩基（例えば、酢酸イソプロピル）との触媒混合物を用いることができる。例えば、当該触媒混合物を用いて上述した反応を所定温度で行うことで、特定の構造、特定のヨウ素価及び特定のMwを有する本硬化性樹脂を容易に製造できる。

[0062] 上記重合反応は、溶媒中で行うことができる。当該溶媒としては、例えば、以下のものを挙げることができる。ヘキサン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼンなどの非極性有機溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエタン、パークロロエタンなどの塩素系有機溶媒。ハロゲン化ベンゼン、ニトロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼンなど芳香族化合物。また、前記溶

媒以外にも、上記エステル系化合物、上記ケトン系化合物及び上記エーテル系化合物を溶媒として用いることもできる。

[0063] 本製造方法において、重合反応における反応温度は、10～75℃とすることが好ましい。反応温度が10℃以上であると、適切な時間内にて容易に反応が終了する。また、反応温度が75℃以下であると、インダン構造やインナーオレフィン構造の生成を抑制し易く、 α オレフィン構造、末端オレフィン構造及び側鎖オレフィン構造が生成し易い。

[0064] ここで、本製造方法では、酸触媒を含む反応溶液中に原料（例えば、ジイソプロピルニル化合物）を添加した後、熟成反応を行うことが好ましい。ここで、重合反応における反応温度及び反応時間とは、それぞれ反応系中に原料の添加が開始され、添加された原料の重合反応が開始されてから重合反応が終了するまでの温度及び時間を意味する。すなわち、全ての原料のうち、その一部の原料の重合反応が開始した段階で、反応時間は開始される。一方、重合反応における熟成温度及び熟成時間とは、それぞれ反応系中に全ての原料を添加し終わった後（原料を滴下により反応系中に添加する場合は全量滴下後）から反応が終了するまでの、（熟成反応における）温度及び時間を意味する。すなわち、上記反応時間と上記熟成時間の終了時点は同じとなる。なお、本製造方法における重合反応は、反応系中にアルカリ原料を加えてクエンチしたり、反応系中の温度を下げたり、触媒を水洗等により除去したりすることによって停止できる。その際、各構造の所望の配合割合が得られた時点で、原料が残存していたとしても反応を停止できる。このような方法により、重合反応が停止した場合は、その停止時点、上記反応時間及び上記熟成時間の終了時点とする。

[0065] 上記熟成時間は、 α オレフィン構造（及び末端オレフィン構造、側鎖オレフィン構造）の配合割合及び分子量の制御、不溶成分の生成制御の観点から、好ましくは72時間以下、より好ましくは32時間以下、さらに好ましくは24時間以下、特に好ましくは12時間以下である。

また、上記熟成時間は、分子量制御の観点から、好ましくは5分以上、よ

り好ましくは10分以上、さらに好ましくは15分以上である。

[0066] また、上記熟成温度は、分子量制御及び構造制御の観点から、10～75℃であることが好ましい。

[0067] 本製造方法において、重合反応停止後のポリマー（重合体）を含む溶液は公知の方法によって精製し、目的物（硬化性樹脂）を得ることができる。精製方法としては、例えば、水溶性化合物を水洗し、分液により除去する方法や、溶媒等の低沸点化合物を減圧留去する方法、貧溶媒と混合することによって再沈殿する方法等が挙げられる。

得られたポリマーはさらに公知の方法で精製し、高純度化できる。精製方法としては、例えば、再溶解と再沈を繰り返す方法、貧溶媒による洗浄、減圧乾燥、陽イオン交換吸着材、陰イオン交換吸着材による吸着処理等である。

[0068] 以上の操作を経て、本硬化性樹脂を得ることができる。なお、本硬化性樹脂に水酸基、アミノ基等の異なる硬化性官能基を導入し、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などとの硬化物を作製したり、本硬化性樹脂を変性し、マレイミド樹脂、ベンゾオキサジン樹脂として用いたりすることができる。

[0069] <硬化性樹脂組成物>

本開示に係る硬化性樹脂組成物（以下、本組成物とも記す）は、上述した本硬化性樹脂を含む。なお、本組成物は、物性の調整等を目的として、 α オレフィン構造の配合割合及びヨウ素価が異なる、本硬化性樹脂を2種以上混合してもよい。本組成物中の本硬化性樹脂の含有割合は特に限定されず、当該組成物の使用用途に応じて、適宜設定できる。例えば、本硬化性樹脂は、組成物（例えば固形分）中の主成分（最も多く含まれる成分）として含まれていてもよいし、含まれていなくてもよく、本開示の効果が得られる範囲で、含有量を設定できる。

[0070] 本組成物は、さらに、他の硬化性樹脂や架橋剤、難燃剤、フィラー、エラストマー等の添加剤を含むこともできる。また、本組成物は、ジクミルペル

オキシド、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン (CCDFB) やアゾ開始剤等の重合開始剤を含んでもよい。

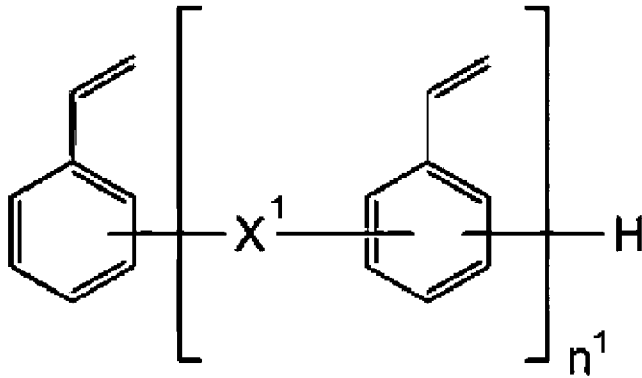
[0071] 本組成物は、含有する本硬化性樹脂が相溶性に優れることから、必要に応じて、他の硬化性樹脂を併用できる。他の硬化性樹脂としては、公知のものを適宜使用できるが、例えば、変性ポリフェニレンエーテル (PPE) 樹脂、可溶性のジビニルベンゼン重合体、ビニルベンジルエーテル樹脂、マレイミド樹脂、トリアジンエーテル等の複素環エーテル結合を主鎖に有する硬化性樹脂を用いることができる。変性PPE樹脂としては、例えば、商品名：Noryl (登録商標) SA-9000、SABICイノベティブプラスチック社製を用いることができる。

[0072] 本硬化性樹脂に前記架橋剤を加えて硬化することで良好な特性の硬化組成物を得られる。

前記架橋剤としては、例えば、分子中に、スチリル基 (St基)、マレイミド基、アリル基、(メタ)アクリル基などの反応性官能基を有する化合物が挙げられる。本硬化性樹脂との反応性の観点から、前記反応性官能基としては、スチリル基が好ましい。前記架橋剤としては、より具体的には、電気特性の観点から、1,2-ビス(ビニルフェニル)エタン (BVPE)、特許第3681170号に記載されている、ビニルベンジル基を有するフルオレン化合物、ビニルベンジル基を有するインデン化合物、ジビニルベンゼン等のビニル化合物が好ましく、BVPEがより好ましい。架橋剤としては、2種以上の混合物や、繰り返し単位を有する化合物(高分子)であってもよく、例えば、下記式(6)に示すビニル化合物や、下記式(7)に示すビニル化合物や、ビニルベンジルエーテル基を有する化合物を用いることができる。

[0073]

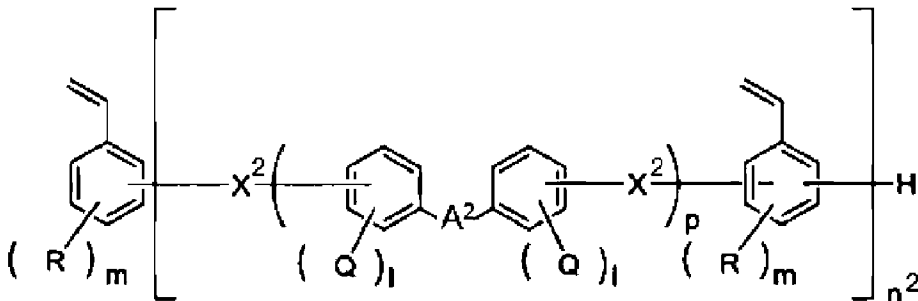
[化10]



(6)

式(6)中、 X^1 は、芳香族環状基及び脂肪族環状基から選択される少なくとも1種を含む、炭素数6以上の炭化水素基を表し、 n^1 は1~10の整数を表す。

[0074] [化11]

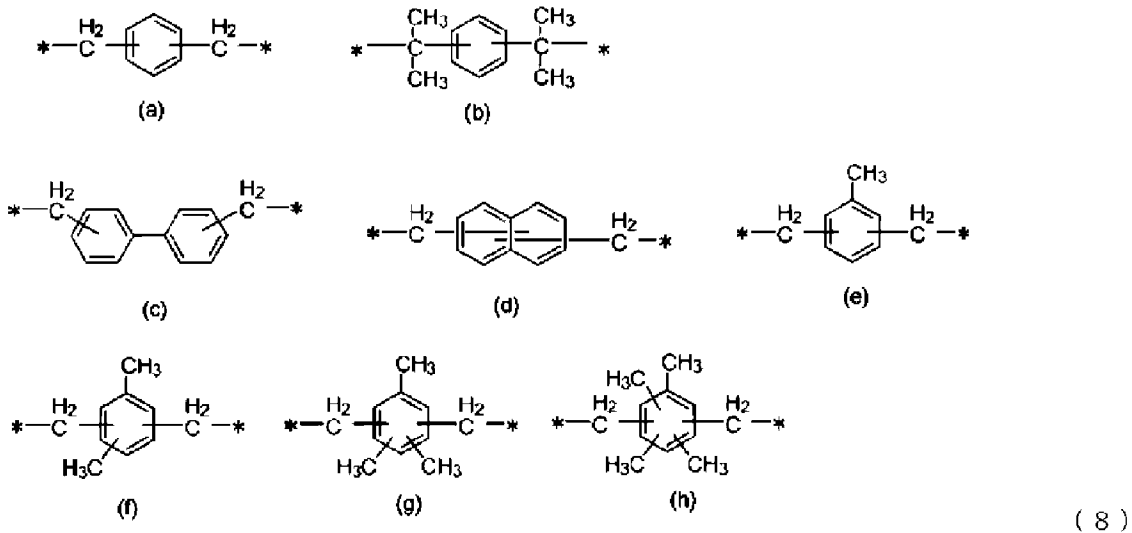


(7)

式(7)中、 X^2 は、下記式(8)に記載の(a)~(h)のいずれか1種以上を表す。ここで、 X^2 が複数ある場合、複数の X^2 は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。 A^2 はメチレン基又は酸素原子を示し、 Q は炭素数1~10の炭化水素基、又はハロゲン化アルキル基を表す。複数の Q は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。 R は炭素数1~10の炭化水素基、又はハロゲン化アルキル基を表す。 R が複数ある場合、複数の R は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。 l 、 m はそれぞれ0~3の整数を表し、 n^2 は繰り返し単位であり、 $1 \leq n^2 \leq 20$ であり、 p は繰り返し単位であり、 $1 \leq p \leq 20$ である。

[0075]

[化12]

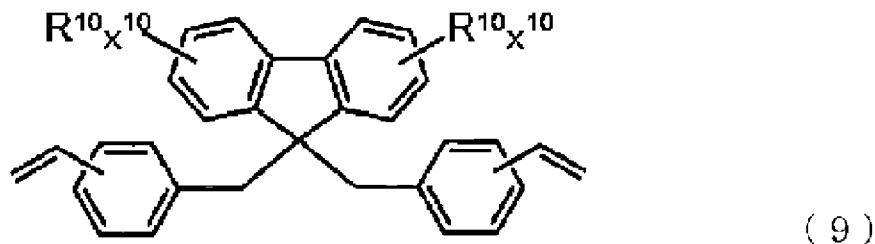


式 (8) 中、*はそれぞれ結合位置を示す。

[0076] ビニルベンジルエーテル基を有する化合物は、例えば、ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂、アラルキルフェノール樹脂、ナフトールアラルキル樹脂などのフェノール樹脂とクロロメチルスチレンとアルカリ性触媒下反応することで合成できる。

[0077] 前記架橋剤としては、例えば、フルオレンまたはインデンを部分骨格に有する化合物と、クロロメチルスチレン等のSt基を有するハロゲン化化合物とを、アルカリ触媒存在下で反応することによって得られる化合物が挙げられる。上記反応の際、相関移動触媒を使ってよく、溶媒は好ましくは非プロトン性有機溶媒、非プロトン性有機触媒を含む溶媒である。前記架橋剤としてより具体的には、フルオレンを部分骨格に有する化合物とクロロメチルスチレンとの反応によって得られる下記式 (9) に示す化合物が挙げられる。

[化13]



式 (9) 中、R¹⁰は炭素数1～10の炭化水素基、又はハロゲン化アルキ

ル基を表し、 X^{10} は0～4の整数を表す。

[0078] また、前記架橋剤として、トリアリルイソシアヌレート（T A I C）等のトリアルケニルイソシアヌレート化合物、分子中にメタクリル基を2個以上有する多官能メタクリレート化合物、分子中にアクリル基を2個以上有する多官能アクリレート化合物、ポリブタジエンやスチレンブタジエン共重合体等の分子中にビニル基を2個以上有するビニル化合物（多官能ビニル化合物）、ジビニルベンゼンとスチレン誘導体とを共重合して得られる多官能芳香族共重合体及び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を用いてもよい。この中でも、炭素-炭素二重結合を分子中に2個以上有するものが好ましい。具体的には、トリアルケニルイソシアヌレート化合物、多官能アクリレート化合物、多官能メタクリレート化合物、多官能芳香族共重合体、及びジビニルベンゼン化合物等が挙げられる。これらを用いると、硬化反応により架橋がより好適に形成されると考えられ、本組成物の硬化物の耐熱性をより高めることができる。また、例示した架橋剤を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、架橋剤としては、炭素-炭素不飽和二重結合を分子中に2個以上有する化合物と、炭素-炭素不飽和二重結合を分子中に1個有する化合物とを併用してもよい。炭素-炭素不飽和二重結合を分子中に1個有する化合物としては、具体的には、分子中にビニル基を1個有する化合物（モノビニル化合物）等が挙げられる。

[0079] なお、前記架橋剤は、架橋剤1分子当たりの、炭素-炭素不飽和二重結合の平均個数（末端二重結合数）は、架橋剤の重量平均分子量によって異なるが、硬化物の耐熱性の観点から、好ましくは1個以上、より好ましくは2個以上である。また、架橋剤1分子当たりの末端二重結合数は、反応性、組成物の保存性、流動性の観点から、好ましくは20個以下、より好ましくは18個以下である。

[0080] 上記架橋剤の末端二重結合数は、架橋剤の重量平均分子量を考慮すると、架橋剤の重量平均分子量が500未満（例えば、100以上500未満）の

場合、1～4個であることが好ましい。また、架橋剤の末端二重結合数は、架橋剤の重量平均分子量が500以上（例えば、500以上5000以下）の場合、3～20個であることが好ましい。それぞれの場合で、末端二重結合数が、上記範囲の下限値以上であれば、架橋剤が良好な反応性を有し易く、樹脂組成物の硬化物に適度な架橋密度を付与し易く、耐熱性やT_gを向上させやすい。一方、末端二重結合数が、上記範囲の上限値以下であれば、組成物がゲル化することを容易に防ぐことができる。

[0081] 架橋剤の末端二重結合数は、使用する架橋剤の商品の規格値からわかる。ここでの末端二重結合数としては、架橋剤1モル中に存在する全ての架橋剤の1分子あたりの二重結合数の平均値を表した数値を意味する。

[0082] また、本硬化性樹脂の好ましい様態の一つとして、本硬化性樹脂とスチリル基あるいはマレイミド基を有する化合物とを含む硬化性樹脂組成物の硬化物は耐熱性を示す。具体的には、当該硬化物のガラス転移温度（T_g）は、上述したように、好ましくは110℃以上、より好ましくは125℃以上、さらに好ましくは140℃以上、特に好ましくは160℃以上である。

[0083] 前記難燃剤としては、例えば、臭素系難燃剤等のハロゲン系難燃剤やリン系難燃剤等が挙げられる。難燃剤としては、各難燃剤を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0084] 前記フィラーとしては、シリカ、中空シリカ等を用いることができる。誘電特性の観点から、フィラー中のシラノール基は少ないものが好ましい。また、シリカは中空になっていることで誘電率が低い組成物が得られる。シリカ表面は修飾処理がなされたものも用いることができる。具体的には炭素-炭素不飽和二重結合を含む官能基または／およびトリメチルシリル化処理がなされたものを用いることができる。

[0085] 前記エラストマーとしては、例えば、スチレン系エラストマーが挙げられ、スチレンブタジエンスチレン共重合体、水添スチレンブタジエンスチレン共重合体、スチレンイソプレンスチレン共重合体、水添スチレンイソプレンスチレン共重合体、及び水添スチレン（ブタジエン／イソペン）スチレン

共重合体等を用いることができる。

[0086] 本組成物には、これ以外にも、必要に応じて、アセナフチレンおよびインデン、それらの誘導体、公知のマレイミド化合物を配合できる。これらの配合割合は、本硬化性樹脂に対して、75質量%以下とすることができる。

さらに、本組成物には、フッ素樹脂が含まれていてもよい。当該フッ素樹脂は、接着性を向上させる観点から、官能基を有していてもよい。

[0087] <プリプレグ>

本開示に係るプリプレグ（以下、本プリプレグとも記す）は、上述した本硬化性樹脂を含む。本プリプレグは、例えば、以下の方法により製造できる。具体的には、まず、上述した本硬化性樹脂及び必要に応じて上述した他の添加剤（エラストマー、架橋剤等の硬化剤等）を含む硬化性樹脂組成物を混合及び攪拌し、樹脂ワニスを作製する。次いで、当該樹脂ワニスを繊維状物へ浸漬させ、乾燥することにより、プリプレグを得る。

[0088] ここで、樹脂ワニスを浸漬させる繊維状物としては、加工性や電気特性などの観点から、任意の組成のガラスクロスを用いることが好ましく、電気特性の観点から、石英クロスを用いることがより好ましい。

[0089] <金属張積層板及びその製造方法>

本開示に係る金属張積層板（以下、本積層板）は、上述した本硬化性樹脂の硬化物と、金属箔とを含む。本積層板は、上述した本硬化性樹脂を含むプリプレグと、金属箔とを張り合わせるることによって得られる。より具体的には、上述した本硬化性樹脂を含浸させたプリプレグの両面に金属箔（例えば、銅箔）をラミネート等により、例えば加熱及び加圧状態にて、張り合わせるることにより、本積層板を製造できる。

[0090] 本硬化性樹脂を用いて得られるプリプレグと、金属箔とを加圧加熱し張り合わせることで得られる金属張積層板の金属箔引きはがし強さ（ピール強度）は、実用化の観点から、好ましくは2.0N/cm以上であり、より好ましくは2.5N/cm以上である。

[0091] <他の実施形態>

本開示に係る課題は、以下の実施形態によっても解決できる。なお、上述した実施形態及び以下の実施形態は、その内容が重複していてもよい。すなわち、これらの実施形態に係る硬化性樹脂、硬化性樹脂組成物、プリプレグ及び金属張積層板の組成、構成及び物性等がいずれも同一であってもよい（他の実施形態と重複していてもよい）。また、これらの実施形態に係る硬化性樹脂の製造方法及び金属張積層板の製造方法の手順や内容が（結果的に）同一であってもよい（他の実施形態と重複していてもよい）。また、以下の実施形態における、硬化性樹脂、硬化性樹脂組成物、プリプレグ及び金属張積層板、硬化性樹脂の製造方法及び金属張積層板の製造方法の好ましい形態も上述した実施形態と同様であるため、ここでは説明を省略する。また、後述する実施例に記載された例 1～例 11、例 19～例 29 は、以下の実施形態の実施例ともなり得、また、例 12～例 18、例 30～例 37 は以下の実施形態の比較例ともなり得る。

[0092] (A-1) 上述した式(1)に示す α オレフィン構造、上述した末端オレフィン構造および上述した側鎖オレフィン構造のうちの少なくとも1つの構造を有し、ヨウ素価は70以上、かつ重量平均分子量Mwは2,500以上である、硬化性樹脂。

(A-2) ヨウ素価が、70以上、200以下である、上記(A-1)に記載の硬化性樹脂。

(A-3) 前記 α オレフィン構造と、前記末端オレフィン構造と、前記側鎖オレフィン構造との合計の含有量が、1.8mmol/g以上である、上記(A-1)又は上記(A-2)に記載の硬化性樹脂。

(A-4) 前記 α オレフィン構造を有し、前記 α オレフィン構造の含有量が、1.0mmol/g以上である、上記(A-1)～(A-3)のいずれかに記載の硬化性樹脂。

(A-5) 前記 α オレフィン構造の含有量が、1.0mmol/g以上、6.3mmol/g以下である、上記(A-4)に記載の硬化性樹脂。

(A-6) 前記硬化性樹脂中の前記 α オレフィン構造の含有量、上述した

式(2)に示すインダン構造の含有量、および上述した式(3)に示すインナーオレフィン構造の含有量で表される下記パラメータFAが、0.39以上である、上記(A-1)～(A-5)のいずれかに記載の硬化性樹脂。

$$FA = [\alpha\text{オレフィン構造の含有量}] / ([\text{インナーオレフィン構造の含有量}] + [\text{インダン構造の含有量}] + [\alpha\text{オレフィン構造の含有量}])$$

(A-7) 前記硬化性樹脂中の前記 α オレフィン構造の含有量、前記インダン構造の含有量、および前記インナーオレフィン構造の含有量で表される下記パラメータFIが、0.58未満である、上記(A-1)～(A-6)のいずれかに記載の硬化性樹脂。

$$FI = [\text{インダン構造の含有量}] / ([\text{インナーオレフィン構造の含有量}] + [\text{インダン構造の含有量}] + [\alpha\text{オレフィン構造の含有量}] / 2)$$

(A-8) 炭素原子及び水素原子以外のヘテロ原子の含有量が、3質量%以下である、上記(A-1)～(A-7)のいずれかに記載の硬化性樹脂。

(A-9) 前記ヘテロ原子を含まない、(A-8)に記載の硬化性樹脂。

(A-10) 前記インダン構造の含有量が、3.0mmol/g以下である、上記(A-1)～(A-9)のいずれかに記載の硬化性樹脂。

(A-11) 重量平均分子量Mwが、5,000以上、500,000以下である、上記(A-1)～(A-10)のいずれかに記載の硬化性樹脂。

(A-12) 酸触媒下、10～75℃の反応温度で、複数のイソプロペニル基を有する化合物を重合して、前記 α オレフィン構造、前記末端オレフィン構造及び前記側鎖オレフィン構造のうちの少なくとも1つの構造を有しかつヨウ素価は70以上であり重量平均分子量Mwは2,500以上である硬化性樹脂を得る、硬化性樹脂の製造方法。

(A-13) 前記酸触媒が、エステル系化合物、ケトン系化合物およびエーテル系化合物のうちの1種以上と、ブレンステッド酸、ルイス酸、有機スルホン酸および無機酸のうちの1種以上との混合物、ならびに、メタンスルホン酸、BF₃錯体、塩化スズおよびトルエンスルホン酸からなる群から選択される、上記(A-12)に記載の硬化性樹脂の製造方法。

(A-14) 前記複数のイソプロペニル基を有する化合物の重合反応における熟成温度が、10～75℃であり、熟成時間が、5分～72時間である、上記(A-12)又は(A-13)に記載の硬化性樹脂の製造方法。

(A-15) 上記(A-1)～(A-11)のいずれかに記載の硬化性樹脂を含む、硬化性樹脂組成物。

(A-16) 上記(A-15)に記載の硬化性樹脂組成物を含む、プリプレグ。

(A-17) 上記(A-15)に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物と、金属箔とを含む、金属張積層板。

(A-18) 前記金属箔のピール強度が、2.0N/cm以上である、(A-17)に記載の金属張積層板。

(A-19) 上記(A-15)に記載の硬化性樹脂組成物を含むプリプレグと、金属箔とを張り合わせる、金属張積層板の製造方法。

[0093] (B-1) 上述した式(1)に示す α オレフィン構造、末端オレフィン構造および側鎖オレフィン構造のうち少なくとも1つの構造を有し、これらの構造の合計の含有量は、1.8mmol/g以上である、硬化性樹脂。

(B-2) ヨウ素価が、70以上である、上記(B-1)に記載の硬化性樹脂。

(B-3) ヨウ素価が、70以上、200以下である、上記(B-2)に記載の硬化性樹脂。

(B-4) 重量平均分子量 M_w が、2,500以上である、上記(B-1)～(B-3)のいずれかに記載の硬化性樹脂。

(B-5) 重量平均分子量 M_w が、5,000以上、500,000以下である、上記(B-4)に記載の硬化性樹脂。

(B-6) 前記 α オレフィン構造を有し、前記 α オレフィン構造の含有量が、1.0mmol/g以上である、上記(B-1)～(B-5)のいずれかに記載の硬化性樹脂。

(B-7) 前記 α オレフィン構造の含有量が、1.0mmol/g以上、

6. 3 mmol/g以下である、上記(B-6)に記載の硬化性樹脂。

(B-8) 前記硬化性樹脂中の前記 α オレフィン構造の含有量、上述した式(2)に示すインダン構造の含有量、および上述した式(3)に示すインナーオレフィン構造の含有量で表される下記パラメータFAが、0.39以上である、上記(B-1)～(B-7)のいずれかに記載の硬化性樹脂。

$$FA = [\alpha\text{オレフィン構造の含有量}] / ([\text{インナーオレフィン構造の含有量}] + [\text{インダン構造の含有量}] + [\alpha\text{オレフィン構造の含有量}])$$

(B-9) 前記硬化性樹脂中の前記 α オレフィン構造の含有量、前記インダン構造の含有量、および前記インナーオレフィン構造の含有量で表される下記パラメータFIが、0.58未満である、上記(B-1)～(B-8)のいずれかに記載の硬化性樹脂。

$$FI = [\text{インダン構造の含有量}] / ([\text{インナーオレフィン構造の含有量}] + [\text{インダン構造の含有量}] + [\alpha\text{オレフィン構造の含有量}] / 2)$$

(B-10) 炭素原子及び水素原子以外のヘテロ原子の含有量が、3質量%以下である、(B-1)～(B-9)のいずれかに記載の硬化性樹脂。

(B-11) 前記ヘテロ原子を含まない、上記(B-10)に記載の硬化性樹脂。

(B-12) 上述したインダン構造の含有量が、3.0 mmol/g以下である、上記(B-1)～(B-11)のいずれかに記載の硬化性樹脂。

(B-13) 酸触媒下、10～75℃の反応温度で、複数のイソプロペニル基を有する化合物を重合して、上述した式(1)に示す α オレフィン構造、末端オレフィン構造および側鎖オレフィン構造のうちの少なくとも1つの構造を有し、これらの構造の合計の含有量は、1.8 mmol/g以上である硬化性樹脂を得る、硬化性樹脂の製造方法。

(B-14) 前記酸触媒が、エステル系化合物、ケトン系化合物およびエーテル系化合物のうちの1種以上と、ブレンステッド酸、ルイス酸、有機スルホン酸および無機酸のうちの1種以上との混合物、ならびに、メタンスルホン酸、BF₃錯体、塩化スズおよびトルエンスルホン酸からなる群から選

択される、上記（B-13）に記載の硬化性樹脂の製造方法。

（B-15）前記複数のイソプロペニル基を有する化合物の重合反応における熟成温度が、10～75℃であり、熟成時間が、5分～72時間である、上記（B-13）又は（B-14）に記載の硬化性樹脂の製造方法。

（B-16）上記（B-1）～（B-12）のいずれかに記載の硬化性樹脂を含む、硬化性樹脂組成物。

（B-17）上記（B-16）に記載の硬化性樹脂組成物を含む、プリプレグ。

（B-18）上記（B-16）に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物と、金属箔とを含む、金属張積層板。

（B-19）前記金属箔のピール強度が、2.0N/cm以上である、上記（B-18）に記載の金属張積層板。

（B-20）上記（B-16）に記載の硬化性樹脂組成物を含むプリプレグと、金属箔とを張り合わせる、金属張積層板の製造方法。

実施例

[0094] 以下に複数の例を用いて本開示をさらに詳しく説明するが、本開示はこれらの例に限定されるものではない。なお、例1～例11、例19～例29は、本開示に係る実施例であり、例12～例18、例30～例37は比較例である。

[0095] <構造解析方法>

得られた硬化性樹脂中の各構造の配合割合を、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{13}\text{C-NMR}$ を用いて特定した。

[0096] ($^1\text{H-NMR}$)

測定対象物（硬化性樹脂）を、クロロホルム- d_1 に溶解し、 $^1\text{H-NMR}$ （Bruker社製、商品名：Advance NEO400）により測定を行った。その際、テトラメチルシランを内部標準物質として用いた。4.70～5.40ppmに本発明における α オレフィン構造、インナーオレフィン構造、末端オレフィンおよび側鎖オレフィンに由来する水素原子のピーク

を確認することができる。

[0097] (^{13}C -NMR)

測定対象物（硬化性樹脂）を、クロロホルム- d_1 に濃度が20質量%になるように溶解し、 ^{13}C -NMR（JEOL社製、商品名：ECZ600）により測定を行った。その際、ヘキサメチルジシロキサンを内部標準物質として用いた。スペクトル解析はDelta v 6.0（日本電子株式会社製解析ソフト）で行った。

[0098]（各構造の含有量の算出）

2次元NMR及びDEPT法でピークを帰属した。具体的には、 ^{13}C -NMRで各ピークのベースラインを引き、インナーオレフィン構造の炭素に帰属される面積a（16.8～18.2 ppm部分の面積）、インダン構造の炭素に帰属される面積b（59.1～60.2 ppm部分の面積）、 α オレフィン構造及び末端オレフィン構造及び側鎖オレフィン構造の炭素に帰属される面積c（114.3～118.1 ppm部分の面積）、末端オレフィン構造及び側鎖オレフィン構造の炭素に帰属される面積d（21.6 ppm～22.3 ppm部分の面積）、内部標準物質の面積e（1.4～2.5 ppm部分の面積）と、ヘキサメチルジシロキサンの添加量f（グラム）、から、測定対象物（硬化性樹脂）量g（グラム）より、下記に示す計算式により対象物質（硬化性樹脂）1g中の各構造の含有量（mmol/g）を算出した。

$$\text{インナーオレフィン含有量} : a / (e / 6) \times f / 162.38 / g \times 1000$$

$$\text{インダン含有量} : b / (e / 6) \times f / 162.38 / g \times 1000$$

$$\alpha\text{オレフィン含有量} : (c - d) / (e / 6) \times f / 162.38 / g \times 1000$$

$$\text{末端オレフィンおよび側鎖オレフィン含有量} : d / (e / 6) \times f / 162.38 / g \times 1000。$$

$$FA = [\alpha\text{オレフィン構造の含有量}] / ([\text{インナーオレフィン構造の含}$$

有量] + [インダン構造の含有量] + [α オレフィン構造の含有量])

$$F I = [インダン構造の含有量] / ([インナーオレフィン構造の含有量] + [インダン構造の含有量] + [\alphaオレフィン構造の含有量] / 2)$$

[0099] <ヨウ素価測定方法>

J I S K 0070に準拠した方法により、測定対象物（硬化性樹脂）のヨウ素価を測定した。具体的には、測定対象物にウィイス試薬（一塩化ヨウ素・酢酸溶液）を反応させ、暗所に放置し、その後、過剰の一塩化ヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで滴定してヨウ素価を算出した。

[0100] <分子量測定方法>

重量平均分子量Mw、数平均分子量Mn及び分子量分布（Mw/Mn）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）（東ソー株式会社製、商品名：HLC-8420 GPC）を使用して測定した。カラムは、東ソー株式会社製、ガードカラム「HXL-L」（商品名）、東ソー株式会社製「SuperH-RC」（商品名）、東ソー株式会社製「TSK gel SuperHZ2000」（商品名）、東ソー株式会社製「TSK gel SuperHZ2500」（商品名）、東ソー株式会社製「TSK gel SuperHZ3000」（商品名）、東ソー株式会社製「TSK gel SuperHZ4000」（商品名）を連結したものをを用いた。また、測定には、展開溶媒：テトラヒドロフラン、流量：1.0ml/分、カラム温度：40℃、検出器：RI（示差屈折計）を使用し、単分散ポリスチレンによる検量線を用いて行った。データ処理には、東ソー株式会社製「GPCワークステーション EcoSEC-WorkStation」（商品名）を使用した。

[0101] <比誘電率（Dk）および誘電正接（Df）の測定>

後述するフィルム状硬化物、および後述する評価用銅張積層板から銅箔をエッチングにより除去した基板を試験片とし、周波数10GHzにおける比誘電率（Dk）および誘電正接（Df）を、室温（25℃）で、ベクトルネットワークアナライザ（アジレントテクノロジー社製「E8361C」（商品名））を用い、SPDR法により測定した。なお、ガラスクロスのない状

態での測定は、後述するフィルム状硬化物を使用し、ガラスクロスがある状態での測定は、後述する評価用銅張積層板から銅箔をエッチングにより除去した基板を使用した。

[0102] <フィルム状硬化物の作製>

上記フィルム状硬化物は、以下のように作製した。

すなわち、後述する例1～例18より得られる各樹脂10質量部、BVP E 2質量部を、トルエン12質量部に溶解した。次いで、得られたトルエン溶液を、PTFEのスペーサーの間に流し、ポリイミドフィルムで挟み込み、SUSプレートで保持し、真空プレスで圧力2MPa、200℃で2時間保持し、硬化することで、フィルム状硬化物を得た。

[0103] [例1]

N₂流通下、攪拌翼、フッ素樹脂被覆熱電対を備えた1Lのガラス製反応容器に、パラキシレン480g、酸触媒として三フッ化ホウ素／ジエチルエーテル錯体（東京化成製）4.80g（33.8mmol）を加え、助触媒として酢酸プロピル6.91g（67.6mmol）を加え、25℃で2時間保持した。その後、反応温度を50℃に保ったまま、1,3-ジイソプロペニルベンゼン（東京化成製）120.0gをシリンジポンプで2時間かけて反応容器中に滴下した。さらに、滴下後、熟成工程として、温度を50℃（熟成温度）に保ったまま、15分（熟成時間）反応させた。その後、5質量%の炭酸水素ナトリウム水溶液100gを反応容器中に加えて反応を終了させた。続いて、反応容器中の水相を廃棄し、イオン交換水300mlで3回分液洗浄し、樹脂溶液を得た。

続いて、別の6Lフラスコにメタノール2200gを加え、前記樹脂溶液を徐々に加えて、樹脂を再沈殿させた。その後、ろ過により樹脂ケーキを得た。樹脂ケーキをメタノール2200gに再分散して洗浄、ろ過する操作を2回行った後、得られた樹脂を60℃で真空乾燥し、硬化性樹脂107.9gを得た。

得られた硬化性樹脂の構造解析、ヨウ素価測定、分子量測定を上述した方

法に従って行った。その結果、得られた硬化性樹脂の分子量は、 M_n : 1, 770、 M_w : 7, 090であった。また、当該硬化性樹脂のヨウ素価は、131であった。なお、当該硬化性樹脂をトルエンに60質量%となるように溶解したところ、不溶物は発生しなかった。得られた硬化性樹脂中に α オレフィン構造が含まれていることが ^{13}C -NMRにより確認できた。例1の硬化性樹脂に対する測定結果等を表1に示す。

[0104] [例2]

三フッ化ホウ素/ジエチルエーテル錯体を0.96g (6.76mmol)、酢酸プロピルを1.38g (13.5mmol)、反応温度と熟成温度を37.5℃にし、熟成時間を25分にしたこと以外は例1と同様に行い、硬化性樹脂112.7gを得た。得られた硬化性樹脂の構造解析、ヨウ素価測定、分子量測定を上述した方法に従って行った。その結果、得られた硬化性樹脂の分子量は、 M_n : 2, 260、 M_w : 19, 130であった。また、当該硬化性樹脂のヨウ素価は、124であった。また、得られた硬化性樹脂中の各構造の含有量は以下の通りである。

なお、当該硬化性樹脂をトルエンに60質量%となるように溶解したところ、不溶物は発生しなかった。

各構造の含有量： α オレフィン構造：1.97mmol/g、インダン構造：0.53mmol/g、インナーオレフィン構造：0.16mmol/g、末端および側鎖オレフィン構造：0.96mmol/g。

[0105] [例3]

三フッ化ホウ素/ジエチルエーテル錯体を0.96g (6.76mmol)、酢酸プロピルを1.38g (13.5mmol)、反応温度と熟成温度を37.5℃にし、熟成時間を45分にしたこと以外は例1と同様に行い、硬化性樹脂110.3gを得た。得られた硬化性樹脂の構造解析、ヨウ素価測定、分子量測定を上述した方法に従って行った。結果は以下の通りである。なお、当該硬化性樹脂をトルエンに60質量%となるように溶解したところ、不溶物は発生しなかった。

分子量：Mn：2,680、Mw：40,683、

ヨウ素価：119、

各構造の含有量： α オレフィン構造：2.18 mmol/g、インダン構造：0.53 mmol/g、インナーオレフィン構造：0.14 mmol/g、末端および側鎖オレフィン構造：0.62 mmol/g。

[0106] [例4]

三フッ化ホウ素/ジエチルエーテル錯体を2.0 g (14.1 mmol)、酢酸プロピルを2.87 g (28.1 mmol)、熟成時間を60分にしたこと以外は例1と同様に行い、硬化性樹脂98.1 gを得た。得られた硬化性樹脂の構造解析、ヨウ素価測定、分子量測定を上述した方法に従い行った。結果は以下の通りである。なお、当該硬化性樹脂をトルエンに60質量%となるように溶解したところ、不溶物は発生しなかった。

分子量：Mn：2,460、Mw：23,800、

ヨウ素価：114、

各構造の含有量： α オレフィン構造：3.55 mmol/g、インダン構造：1.37 mmol/g、インナーオレフィン構造：0.14 mmol/g、末端および側鎖オレフィン構造：0.27 mmol/g。

[0107] [例5]

熟成時間を120分にしたこと以外は例1と同様に行い、硬化性樹脂99.1 gを得た。得られた硬化性樹脂の構造解析、ヨウ素価測定、分子量測定を上述した方法に従い行った。結果は以下の通りである。なお、当該硬化性樹脂をトルエンに60質量%となるように溶解したところ、不溶物は発生しなかった。

分子量：Mn：3,040、Mw：35,720、

ヨウ素価：96、

各構造の含有量： α オレフィン構造：2.25 mmol/g、インダン構造：1.03 mmol/g、インナーオレフィン構造：0.47 mmol/g、末端および側鎖オレフィン構造：0.07 mmol/g。

[0108] [例6]

反応温度と熟成温度を55℃、熟成時間を90分にしたこと以外は例1と同様に行い、硬化性樹脂111.0gを得た。得られた硬化性樹脂の構造解析、ヨウ素価測定、分子量測定を上述した方法に従って行った。結果は以下の通りである。なお、当該硬化性樹脂をトルエンに60質量%となるように溶解したところ、不溶物は発生しなかった。

分子量：Mn：2,640、Mw：20,900、

ヨウ素価：110、

各構造の含有量：αオレフィン構造：2.50mmol/g、インダン構造：0.89mmol/g、インナーオレフィン構造：0.73mmol/g、末端および側鎖オレフィン構造：0.15mmol/g。

[0109] [例7]

三フッ化ホウ素/ジエチルエーテル錯体を0.96g(0.67mmol)、酢酸プロピルを3.45g(33.8mmol)、反応温度と熟成温度を45℃、熟成時間を270分にしたこと以外は例1と同様に行い、硬化性樹脂103.2gを得た。得られた硬化性樹脂の構造解析、ヨウ素価測定、分子量測定を上述した方法に従って行った。結果は以下の通りである。なお、当該硬化性樹脂をトルエンに60質量%となるように溶解したところ、不溶物は発生しなかった。

分子量：Mn：2,848、Mw：73,612、

ヨウ素価：115、

各構造の含有量：αオレフィン構造：2.69mmol/g、インダン構造：0.72mmol/g、インナーオレフィン構造：0.36mmol/g、末端および側鎖オレフィン構造：0.27mmol/g。

[0110] [例8]

三フッ化ホウ素/ジエチルエーテル錯体を0.96g(6.76mmol)、酢酸プロピルを1.38g(13.5mmol)、反応温度と熟成温度を45℃、熟成時間を210分にしたこと以外は例1と同様に行い、硬化性

樹脂 102.8 g を得た。得られた硬化性樹脂の構造解析、ヨウ素価測定、分子量測定を上述した方法に従って行った。結果は以下の通りである。なお、当該硬化性樹脂をトルエンに 60 質量% となるように溶解したところ、不溶物は発生しなかった。

分子量：Mn：3,428、Mw：90,333、

ヨウ素価：91、

各構造の含有量： α オレフィン構造：2.03 mmol/g、インダン構造：1.12 mmol/g、インナーオレフィン構造：0.35 mmol/g、末端および側鎖オレフィン構造：0.13 mmol/g。

[0111] [例9]

三フッ化ホウ素/ジエチルエーテル錯体を 2.0 g (14.1 mmol)、酢酸プロピルを 2.87 g (28.1 mmol)、反応温度と熟成温度を 45°C、熟成時間を 210 分にしたこと以外は例 1 と同様に行い、硬化性樹脂 111.6 g を得た。得られた硬化性樹脂の構造解析、ヨウ素価測定、分子量測定を上述した方法に従って行った。結果は以下の通りである。なお、当該硬化性樹脂をトルエンに 60 質量% となるように溶解したところ、不溶物は発生しなかった。

分子量：Mn：3,467、Mw：141,860、

ヨウ素価：96、

各構造の含有量： α オレフィン構造：2.34 mmol/g、インダン構造：0.94 mmol/g、インナーオレフィン構造：0.35 mmol/g、末端および側鎖オレフィン構造：0.12 mmol/g。

[0112] [例10]

酢酸プロピルの使用量を 17.1 g (167.4 mmol) にし、熟成時間を 180 分にしたこと以外は例 1 と同様に行い、硬化性樹脂 99.6 g を得た。得られた硬化性樹脂の構造解析、ヨウ素価測定、分子量測定を上述した方法に従って行った。結果は以下の通りである。なお、当該硬化性樹脂をトルエンに 60 質量% となるように溶解したところ、不溶物は発生しなかった

。

分子量：Mn：1,315、Mw：4,610、

ヨウ素価：158、

各構造の含有量： α オレフィン構造：3.56 mmol/g、インダン構造：0.75 mmol/g、インナーオレフィン構造：0.42 mmol/g、末端および側鎖オレフィン構造：0.78 mmol/g。

[0113] [例11]

酢酸プロピルの使用量を17.1g(167.4 mmol)、熟成時間を240分にしたこと以外は例1と同様に行い、硬化性樹脂99.8gを得た。得られた硬化性樹脂の構造解析、ヨウ素価測定、分子量測定を上述した方法に従って行った。結果は以下の通りである。なお、当該硬化性樹脂をトルエンに60質量%となるように溶解したところ、不溶物は発生しなかった。

分子量：Mn：1,420、Mw：5,250、

ヨウ素価：145、

各構造の含有量： α オレフィン構造：3.14 mmol/g、インダン構造：0.86 mmol/g、インナーオレフィン構造：0.40 mmol/g、末端および側鎖オレフィン構造：0.64 mmol/g。

[0114] [例12]

反応温度と熟成温度を75℃、熟成時間を60分にしたこと以外は例1と同様に行い、硬化性樹脂109.1gを得た。得られた樹脂の構造解析、ヨウ素価測定、分子量測定を上述した方法に従って行った。結果は以下の通りである。

分子量：Mn：2,700、Mw：15,530、

ヨウ素価：65、

各構造の含有量： α オレフィン構造：1.61 mmol/g、インダン構造：2.00 mmol/g、インナーオレフィン構造：0.65 mmol/g、末端および側鎖オレフィン構造0.07 mmol/g。

[0115] [例13]

N₂流通下、温度計、攪拌機をとりつけた1 Lのガラスフラスコに、パラキシレン500 g、パラトルエンスルホン酸1水和物17.5 gを加えて、温度を60℃にした。反応温度を60℃に保ったまま、1,3-ジイソプロペニルベンゼン(TCI製)250 gを2時間かけて滴下した。滴下完了後、熟成温度60℃で1時間熟成反応させた。放冷後、水160 gを加えて触媒を溶解し、取り除いた。水160 gで中性になるまで繰り返し洗浄した。その後、減圧下、溶媒とモノマーを留去し、樹脂136 gを得た。得られた樹脂の構造解析、ヨウ素価測定、分子量測定を上述した方法に従って行った。得られた樹脂の分子量は、M_n:390、M_w:570であり、ヨウ素価は210であった。得られた樹脂をNMRにより分析したところ、¹H-NMRチャートにおいて、4.70-5.40 ppm部分に、イソプロペニル基のピークを確認した。

[0116] [例14]

N₂流通下、温度計、攪拌機を取り付けたガラスフラスコに、トルエン520 g、活性白土3 gを入れ、攪拌しながら内温70℃まで加熱した。その後、1,3-ジイソプロペニルベンゼン(TCI製)150 gを内温が80℃を超えないように滴下速度を制御して滴下した。滴下後内温が70℃に下がるまで攪拌した。その後、1,3-ジイソプロペニルベンゼン(TCI製)150 gを同様に滴下し、滴下終了後さらに2時間反応させた。反応終了後、トルエンを加えて希釈し、濾過により活性白土を取り除いた。濾液を加熱減圧下にて溶剤を留去することにより、硬化性樹脂242.3 gを得た。

得られた硬化性樹脂の構造解析、ヨウ素価測定、分子量測定を上述した方法に従って行った。結果は以下の通りである。

分子量：M_n:850、M_w:1,930、

ヨウ素価：93、

各構造の含有量：αオレフィン構造：2.32 mmol/g、インダン構造：4.26 mmol/g、インナーオレフィン構造：0.11 mmol/g、末端および側鎖オレフィン構造：0.58 mmol/g。

[0117] [例15]

N₂流通下、温度計、攪拌機を取り付けたガラスフラスコに、1, 3-ジイソプロペニルベンゼン（TCI製）125g、トルエン125g、活性白土12.5gを仕込み、内温を30℃に昇温し、2時間反応させた後、45℃で1時間、60℃で1時間、70℃で1.5時間反応させた。放冷後、ろ過により活性白土を取り除き、加熱減圧下にて溶剤を留去することにより、硬化性樹脂104.0gを得た。

得られた硬化性樹脂の構造解析、ヨウ素価測定、分子量測定を上述した方法に従って行った。結果は以下の通りである。

分子量：M_n：780、M_w：2,370、

ヨウ素価：179、

各構造の含有量：αオレフィン構造：3.51mmol/g、インダン構造：0.86mmol/g、インナーオレフィン構造：0.29mmol/g、末端および側鎖オレフィン構造：0.88mmol/g。

[0118] [例16]

三フッ化ホウ素/ジエチルエーテル錯体を0.24g（1.7mmol）、酢酸プロピルを0.34g（3.33mmol）、反応温度と熟成温度を45℃、熟成時間を240分にしたこと以外は例1と同様に行い、硬化性樹脂88.4gを得た。得られた硬化性樹脂の構造解析、ヨウ素価測定、分子量測定を上述した方法に従って行った。結果は以下の通りである。

分子量：M_n：1,030、M_w：2,490、

ヨウ素価：184、

各構造の含有量：αオレフィン構造：3.55mmol/g、インダン構造：0.76mmol/g、インナーオレフィン構造：0.21mmol/g、末端および側鎖オレフィン構造：0.84mmol/g。

[0119] [例17]

酢酸プロピルを使用せず、反応温度と熟成温度を45℃にし、熟成時間を120分にしたこと以外は例1と同様に行い、硬化性樹脂97.5gを得た

。得られた硬化性樹脂の構造解析、ヨウ素価測定、分子量測定を上述した方法に従って行った。結果は以下の通りである。

分子量：Mn：3,220、Mw：52,640、

ヨウ素価：68、

各構造の含有量： α オレフィン構造：1.65 mmol/g、インダン構造：2.45 mmol/g、インナーオレフィン構造：0.35 mmol/g、末端および側鎖オレフィン構造：0.05 mmol/g。

[0120] [例18]

N₂流通下、温度計、攪拌機をとりつけた1Lのガラスフラスコに、シクロヘキサン194.6g、トリフルオロメタンスルホン酸0.35gを加えて温度を45℃にし、45℃に保ちながら、1,3-ジイソプロピルベンゼン(TCI製)30.7gを、30分以上かけて加えた。その後、40℃で1時間保った。5質量%の炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を終了させ、硬化性樹脂28.7gを得た。得られた硬化性樹脂の構造解析、ヨウ素価測定、分子量測定を上述した方法に従って行った。結果は以下の通りである。

分子量：Mn：3,940、Mw：64,590、

ヨウ素価：12、

各構造の含有量： α オレフィン構造：1.94 mmol/g、インダン構造：4.45 mmol/g、インナーオレフィン構造：0.12 mmol/g、末端および側鎖オレフィン構造：0.01 mmol/g。

[0121] 上記例1～例18で得られる各樹脂の反応条件、分子量、各構造の含有量等を以下の表1及び表2に示す。また、上述した方法に従い、各樹脂を用いたフィルム状硬化物のDfを測定し、表1に示す。なお、例17及び例18では、硬化不良のため、上記Dfは評価できなかった。

[0122]

[表1]

表 1

	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8	例 9	例 1 0	例 1 1
反応条件	熱成温度 (°C)	37.5	37.5	50	50	55	45	45	45	50	50
	熱成時間 (分)	15	25	45	60	90	270	210	210	180	240
分子量	数平均分子量 (Mn)	1770	2260	2,680	2460	2640	2848	3428	3467	1315	1420
	重量平均分子量 (Mw)	7090	19130	40,583	23800	20900	73612	90333	141860	4610	5250
	Mw/Mn	4.01	8.46	15.18	9.67	11.75	7.92	25.85	40.92	3.51	3.70
ヨウ素価											
各構造含有量 [mmol/g]	α オレフィン構造	131	124	119	114	96	115	91	96	158	145
	インタン構造	2.97	1.97	2.18	3.55	2.25	2.69	2.03	2.34	3.56	3.14
	インナーオレフィン構造	0.84	0.53	0.53	1.37	1.03	0.89	0.72	1.12	0.94	0.86
	末端および側鎖オレフィン構造	0.4	0.16	0.14	0.14	0.47	0.73	0.36	0.35	0.35	0.42
パラメータ	末端および側鎖オレフィン構造	0.58	0.96	0.62	0.27	0.07	0.15	0.27	0.13	0.78	0.64
	α オレフィン構造+末端および側鎖オレフィン構造	3.55	2.93	2.8	3.82	2.32	2.65	2.96	2.45	3.78	3.78
	FI	0.31	0.32	0.30	0.42	0.39	0.31	0.30	0.45	0.25	0.30
	FA	0.71	0.74	0.76	0.70	0.60	0.61	0.71	0.64	0.75	0.71
フィルム状硬化物のDf											
	0.00062	0.00052	0.00052	0.00048	0.00044	0.00045	0.00058	0.00055	0.00055	0.00067	0.00068

[表2]

表2

		例12	例13	例14	例15	例16	例17	例18
反応条件	熟成温度(°C)	75	60	-	-	45	45	-
	熟成時間(分)	60	60	-	-	240	120	-
分子量	数平均分子量(Mn)	2700	390	850	780	1030	3,220	3940
	重量平均分子量(Mw)	15530	570	1930	2,370	2490	52,640	64,590
	Mw/Mn	5.75	1.46	2.27	3.04	2.42	16.35	16.39
ヨウ素価		65	210	93	179	184	68	12
各構造含有量 [mmol/g]	α オレフィン構造	1.61	0.9	2.32	3.51	3.55	1.65	1.94
	インダン構造	2.00	0.07	4.26	0.86	0.76	2.45	4.45
	インナーオレフィン構造	0.65	0.05	0.11	0.29	0.21	0.35	0.12
	末端および側鎖オレフィン構造	0.07	2.1	0.58	0.88	0.84	0.05	0.01
	α オレフィン構造+ 末端および側鎖オレフィン構造	1.68	2.9	2.89	4.38	4.39	1.7	1.95
パラメータ	FI	0.58	0.12	0.77	0.30	0.28	0.68	0.80
	FA	0.38	0.88	0.35	0.75	0.79	0.37	0.30
フィルム状硬化物のDf		0.00051	0.00079	0.00081	0.00086	0.00079	評価不可	評価不可

[0123] 次に、これらの例1～例18で得られる各樹脂を含む組成物を用いて、以下の手順で、金属張積層板を作製し、当該積層板の評価を行った。

[0124] <樹脂ワニスの作製>

後述する樹脂、エラストマー、架橋剤及び開始剤を、固形分50質量%になるようにトルエンに溶解した。さらに、得られたトルエン溶液中に、難燃剤及び無機充填剤を加えて、ローター/ステーター式ミキサーで混合、分散し、樹脂ワニスを得た。

樹脂：例1～18で得られた各樹脂（例19～例36に対応）、変性ポリフェニレンエーテル（PPE、SA-9000、SABICイノベティブプラスチック社製）（例37に対応）、

エラストマー：タフテックH1043（商品名、旭化成製）、

架橋剤：1-エテニル-4-[2-(4-エテニルフェニル)エチル]ベンゼン（BVPE、Linchuan Chemical製）

開始剤：2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン、

無機充填剤：球状シリカEQ2410-SCM（商品名、Zhejiang

g Third Age Material Technology Co.
. Ltd. 製)、

難燃剤：エチレンビス（ペンタブロモフェニル）、商品名：SAYTEX
8010（アルベマール製）。

[0125] <評価用基板の作製>

得られた樹脂ワニスに、ガラスクロス（Eガラス、#2116）を浸漬させて、金属製バーにはさんで引き抜き、余分なワニスを落とした後、室温（25℃）で10分乾燥した。次いで、130℃のエアオーブン中で4分間乾燥させて、プリプレグを作製した。その際、樹脂組成物のプリプレグに対する量レジンコンテンツ（R.C）が55質量%となるように調整した。このプリプレグの両面に銅箔：HS1-M2-VSP（商品名、三井金属鉱業製）を置いて、真空プレス成形機により成形硬化させて、例19～例37となる評価用基板（評価用銅張積層板）を得た。硬化条件は、圧力3MPa、温度：200℃で90分間保持した。なお、例35及び例36では硬化不良のため、Dk、Df、後述するTg及ピール強度は測定できなかった。

[0126] <ガラス転移温度Tgの測定>

作製した例19～例37に示す評価用銅張積層板から銅箔をエッチングにより除去した基板を試験片とし、動的粘弾性測定装置（アイティー計測制御株式会社製「DVA-200」（商品名））を用いて、動的粘弾性測定（DMA）を行い、ガラス転移温度（Tg）（℃）を測定した。測定は、周波数10Hz、昇温速度2℃/min、温度範囲25～300℃の条件で行った。測定結果を以下の表3及び表4に示す。

[0127] <銅箔引きはがし強さ：ピール強度の測定>

作製した例19～例37に示す評価用銅張積層板から、幅：20mm、長さ：100mmの試験片を切り出し、銅箔面に幅：10mmの平行な切り込みを入れた。その後、銅箔面に対して90°の方向に50mm/分の速さで連続的に銅箔を引き剥し、その時の応力を引張り試験機にて測定し、その応力の最低値を銅箔引き剥し強さとして記録した（JIS C 6481に準

抛)。測定結果を以下の表3及び表4に示す。

[0128] [表3]

表3

	例19	例20	例21	例22	例23	例24	例25	例26	例27	例28	例29
硬化性樹脂 (種類、質量部)	例1、 100	例2、 100	例3、 100	例4、 100	例5、 100	例6、 100	例7、 100	例8、 100	例9、 100	例10、 100	例11、 100
架橋剤(BVPE)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
エラストマー (タフテックH1043)	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
開始剤 (2,3-Dimethyl-2,3- diphenylbutane)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
無機充填剤 (球状シリカ) (EQ2410-SMC)	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
難燃剤 (SAYTEX 8010)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Dk	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
Df	0.0015	0.0015	0.0015	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0015	0.0015
Tg [°C]	163	200	199	195	212	198	192	202	211	150	155
ピール強度 [N/cm]	5.1	4.7	4.5	4.3	2.45	2.85	4.7	3.2	2.77	5.1	4.9

[0129] [表4]

表4

	例30	例31	例32	例33	例34	例35	例36	例37
硬化性樹脂 (種類、質量部)	例12、 100	例13、 100	例14、 100	例15、 100	例16、 100	例17、 100	例18、 100	PPE、 100
架橋剤(BVPE)	20	20	20	20	20	20	20	20
エラストマー (タフテックH1043)	22	22	22	22	22	22	22	22
開始剤 (2,3-Dimethyl-2,3- diphenylbutane)	1	1	1	1	1	1	1	1
無機充填剤 (球状シリカ)(EQ2410- SMC)	75	75	75	75	75	75	75	75
難燃剤 (SAYTEX 8010)	50	50	50	50	50	50	50	50
Dk	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	-	-	3.3
Df	0.0014	0.0017	0.0016	0.0017	0.0016	-	-	0.0022
Tg [°C]	223	91	138	125	128	測定不可	測定不可	211
ピール強度 [N/cm]	1.35	5.2	1.9	4.3	4.3	-	-	3.8

[0130] 上記表1～表4に示すように、例1～11に記載の硬化性樹脂の硬化物はTgが高く、当該樹脂を用いて作製した評価用銅張積層板における銅箔引きはがし強さ(ピール強度)も2.0N/cm以上となり、金属箔との接着性に優れていた。例12の樹脂を用いて作製した評価用銅張積層板(例30)はピール強度が低かった。さらに、例13に記載の樹脂を用いた例31ではTgが低く、実用特性を満たしていなかった。また、樹脂として変性PPEを用いた場合(例37)には、ヘテロ原子の影響で誘電正接(Df)が高くなり、好ましい結果が得られなかった。さらに、例14～例18の樹脂を用いた例32～例36に関しても、例1～例11に記載の樹脂を用いた例19～例29の結果と比較すると、良好な結果は得られなかった。

[0131] 以上より、本組成物は、各種材料と相溶して分離せずワニスを作製でき、金属箔との接着性も良く、誘電正接も低く、耐熱性もあり、実用特性をバランスよく満たし、基板材料として優れていることが分かった。

[0132] 以上より、 α オレフィン構造を有し、特定のヨウ素価及び特定のMwを有する本硬化性樹脂は、金属箔との接着性に優れ、電気特性及び耐熱性が良好

なことが分かる。また、本開示は、本硬化性樹脂を用いた硬化性樹脂組成物、硬化物、プリプレグ、金属張積層板などの電気特性や耐熱性等に優れた電子材料を提供できる。

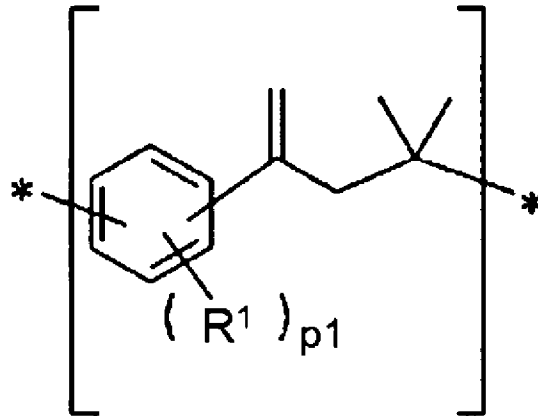
[0133] なお、本開示は上記実施の形態に限られたものではなく、趣旨を逸脱しない範囲で適宜変更することが可能である。また、本開示は、上記実施の形態やその一例を適宜組み合わせ実施してもよい。

[0134] この出願は、2023年10月16日に出願された日本出願特願2023-178264並びに2024年4月10日に提出された日本出願特願2024-063403を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも下記式（１）に示す α オレフィン構造を有し、ヨウ素価は70以上、かつ重量平均分子量Mwは2,500以上である、硬化性樹脂。

[化1]



(1)

式（１）中、R¹はそれぞれ独立して、炭素数1～10の炭化水素基、又はハロゲン化アルキル基を表し、p₁は、0～4の実数を表し、*はそれぞれ結合位置を表す。

[請求項2] ヨウ素価が、70以上、200以下である、請求項1に記載の硬化性樹脂。

[請求項3] 前記式（１）に示す α オレフィン構造の含有量が、1.0mmol/g以上である、請求項1に記載の硬化性樹脂。

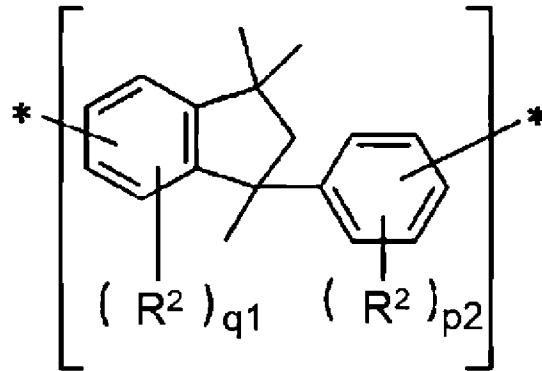
[請求項4] 前記式（１）に示す α オレフィン構造の含有量が、1.0mmol/g以上、6.3mmol/g以下である、請求項3に記載の硬化性樹脂。

[請求項5] 前記硬化性樹脂中の前記式（１）に示す α オレフィン構造の含有量、下記式（２）に示すインダン構造の含有量、および下記式（３）に示すインナーオレフィン構造の含有量で表される下記パラメータFAが、0.39以上である、請求項1に記載の硬化性樹脂。

FA = [α オレフィン構造の含有量] / ([インナーオレフィン構

造の含有量] + [インダン構造の含有量] + [α オレフィン構造の含有量])

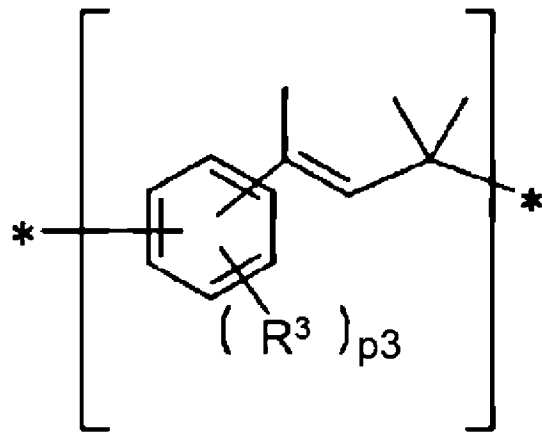
[化2]



(2)

式(2)中、 R^2 はそれぞれ独立して、炭素数1~10の炭化水素基、又はハロゲン化アルキル基を表し、 p_2 は、0~4の実数を表し、 q_1 は、0~3の実数を表し、*はそれぞれ結合位置を表す。

[化3]



(3)

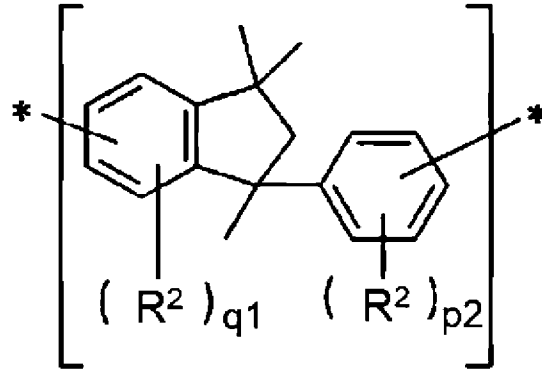
式(3)中、 R^3 はそれぞれ独立して、炭素数1~10の炭化水素基、又はハロゲン化アルキル基を表し、 p_3 は、0~4の実数を表し、*はそれぞれ結合位置を表す。

[請求項6]

前記硬化性樹脂中の前記式(1)に示す α オレフィン構造の含有量、下記式(2)に示すインダン構造の含有量、および下記式(3)に示すインナーオレフィン構造の含有量で表される下記パラメータF1が、0.58未満である、請求項1に記載の硬化性樹脂。

$F1 = [インダン構造の含有量] / ([インナーオレフィン構造の含有量] + [インダン構造の含有量] + [\alphaオレフィン構造の含有量] / 2)$

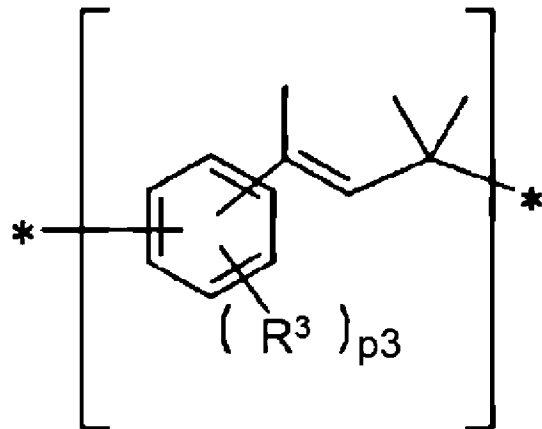
[化4]



(2)

式(2)中、 R^2 はそれぞれ独立して、炭素数1~10の炭化水素基、又はハロゲン化アルキル基を表し、 p_2 は、0~4の実数を表し、 q_1 は、0~3の実数を表し、*はそれぞれ結合位置を表す。

[化5]



(3)

式(3)中、 R^3 はそれぞれ独立して、炭素数1~10の炭化水素基、又はハロゲン化アルキル基を表し、 p_3 は、0~4の実数を表し、*はそれぞれ結合位置を表す。

[請求項7] 炭素原子及び水素原子以外のヘテロ原子の含有量が、3質量%以下である、請求項1に記載の硬化性樹脂。

[請求項8] 前記ヘテロ原子を含まない、請求項7に記載の硬化性樹脂。

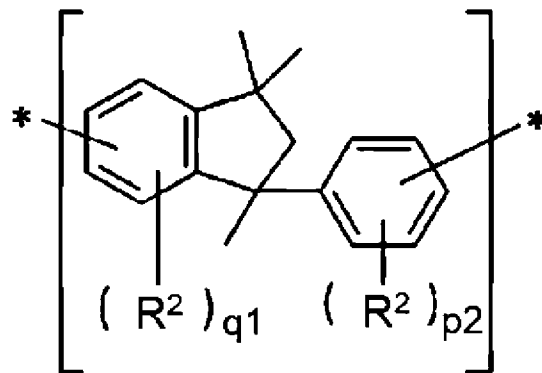
[請求項9] 分子構造の末端にオレフィン構造を有する、請求項1に記載の硬化性樹脂。

[請求項10] さらに、側鎖部分にオレフィン構造を有する側鎖オレフィン構造を有する、請求項1に記載の硬化性樹脂。

[請求項11] 前記 α オレフィン構造と、分子構造の末端におけるオレフィン構造と、側鎖部分にオレフィン構造を有する側鎖オレフィン構造との合計の含有量が、 1.8 mmol/g 以上である、請求項1に記載の硬化性樹脂。

[請求項12] 下記式(2)に示すインダン構造の含有量が、 3.0 mmol/g 以下である、請求項1に記載の硬化性樹脂。

[化6]

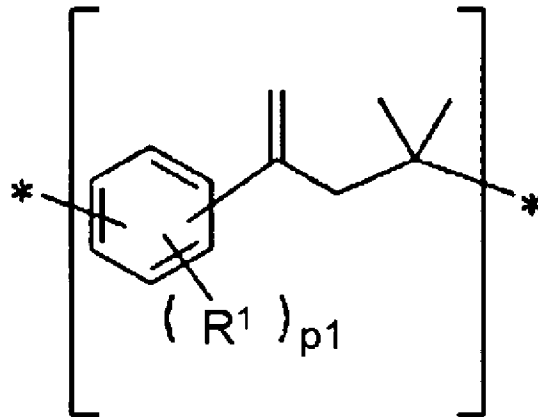


式(2)中、 R^2 はそれぞれ独立して、炭素数1~10の炭化水素基、又はハロゲン化アルキル基を表し、 p_2 は、0~4の実数を表し、 q_1 は、0~3の実数を表し、*はそれぞれ結合位置を表す。

[請求項13] 重量平均分子量 M_w が、5,000以上、500,000以下である、請求項1に記載の硬化性樹脂。

[請求項14] 酸触媒下、 $10 \sim 75^\circ\text{C}$ の反応温度で、複数のイソプロペニル基を有する化合物を重合して、少なくとも下記式(1)に示す α オレフィン構造を有しかつヨウ素価は70以上であり重量平均分子量 M_w は2,500以上である硬化性樹脂を得る、硬化性樹脂の製造方法。

[化7]



(1)

式(1)中、 R^1 はそれぞれ独立して、炭素数1~10の炭化水素基、又はハロゲン化アルキル基を表し、 p_1 は、0~4の実数を表し、*はそれぞれ結合位置を表す。

[請求項15] 前記酸触媒が、エステル系化合物、ケトン系化合物およびエーテル系化合物のうち1種以上と、ブレンステッド酸、ルイス酸、有機スルホン酸および無機酸のうち1種以上との混合物、ならびに、メタンスルホン酸、 BF_3 錯体、塩化スズおよびトルエンスルホン酸からなる群から選択される、請求項14に記載の硬化性樹脂の製造方法。

[請求項16] 前記複数のイソプロペニル基を有する化合物の重合反応における熟成温度が、 $10\sim 75^\circ C$ であり、熟成時間が、5分~72時間である、請求項14又は15に記載の硬化性樹脂の製造方法。

[請求項17] 請求項1~13のいずれか一項に記載の硬化性樹脂を含む、硬化性樹脂組成物。

[請求項18] 請求項17に記載の硬化性樹脂組成物を含む、プリプレグ。

[請求項19] 請求項17に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物と、金属箔とを含む、金属張積層板。

[請求項20] 前記金属箔のピール強度が、 $2.0 N/cm$ 以上である、請求項19に記載の金属張積層板。

[請求項21] 請求項17に記載の硬化性樹脂組成物を含むプリプレグと、金属箔とを張り合わせる、金属張積層板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/036761

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p>C08G 61/02(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; B32B 15/085(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/32(2006.01)i; C08F 4/00(2006.01)i; C08F 12/34(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; C08K 5/04(2006.01)i; C08L 65/00(2006.01)i FI: C08G61/02; C08L65/00; C08K5/04; B32B15/08 U; B32B15/085 Z; B32B27/32 Z; C08F4/00; B32B27/00 A; C08J5/24 CER; C08F12/34</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G61/02; B32B15/08; B32B15/085; B32B27/00; B32B27/32; C08F4/00; C08F12/34; C08J5/24; C08K5/04; C08L65/00		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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	WO 2023/176766 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 21 September 2023 (2023-09-21) claims 1, 6, 20-24, paragraphs [0005], [0023], [0024], [0029], synthetic example 1-1, synthetic comparative example 1-2	1-14, 16-21
Y		15-16
Y	WO 2023/189949 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 05 October 2023 (2023-10-05) claims 1, 18-20, paragraphs [0007], [0028], [0031], examples	15-16
A		1-14, 16-21
A	JP 2-219809 A (AKZO NV) 03 September 1990 (1990-09-03)	1-21
A	JP 61-145223 A (HITACHI CHEM CO., LTD.) 02 July 1986 (1986-07-02)	1-21
<input checked="" 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 09 December 2024		Date of mailing of the international search report 24 December 2024
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

International application No.

PCT/JP2024/036761

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2021-143333 A (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) 24 September 2021 (2021-09-24)	1-21
A	JP 2007-311732 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 29 November 2007 (2007-11-29)	1-21
A	JP 2022-100270 A (KRATON POLYMERS RESEARCH BV) 05 July 2022 (2022-07-05)	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/036761

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2023/176766	A1	21 September 2023	TW 202346398	A
WO	2023/189949	A1	05 October 2023	TW 202348647	A
JP	2-219809	A	03 September 1990	US 5091479	A
				EP 374999	A2
JP	61-145223	A	02 July 1986	(Family: none)	
JP	2021-143333	A	24 September 2021	(Family: none)	
JP	2007-311732	A	29 November 2007	(Family: none)	
JP	2022-100270	A	05 July 2022	US 2022/0195109	A1
				EP 4019557	A1
				CN 114656620	A
				KR 10-2022-0091414	A
				TW 202233702	A

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08G 61/02(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; B32B 15/085(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/32(2006.01)i; C08F 4/00(2006.01)i; C08F 12/34(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; C08K 5/04(2006.01)i; C08L 65/00(2006.01)i FI: C08G61/02; C08L65/00; C08K5/04; B32B15/08 U; B32B15/085 Z; B32B27/32 Z; C08F4/00; B32B27/00 A; C08J5/24 CER; C08F12/34</p>																										
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08G61/02; B32B15/08; B32B15/085; B32B27/00; B32B27/32; C08F4/00; C08F12/34; C08J5/24; C08K5/04; C08L65/00</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年																									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年																									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																									
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2023/176766 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 21.09.2023 (2023 - 09 - 21) 請求項 1、6、20 - 24、[0005]、[0023]、[0024]、[0029]、合成実 施例 1 - 1、合成比較例 1 - 2</td> <td>1-14, 16-21</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>15-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2023/189949 A1 (旭化成株式会社) 05.10.2023 (2023 - 10 - 05) 請求項 1、18 - 20、[0007]、[0028]、[0031]、実施例</td> <td>15-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>1-14, 16-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2-219809 A (アクゾ ナームローゼ フェンノートシヤツプ) 03.09.1990 (1990 - 09 - 03)</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 61-145223 A (日立化成工業株式会社) 02.07.1986 (1986 - 07 - 02)</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2021-143333 A (日本化薬株式会社) 24.09.2021 (2021 - 09 - 24)</td> <td>1-21</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" 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。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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</p> <p>“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</p>			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 2023/176766 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 21.09.2023 (2023 - 09 - 21) 請求項 1、6、20 - 24、[0005]、[0023]、[0024]、[0029]、合成実 施例 1 - 1、合成比較例 1 - 2	1-14, 16-21	Y		15-16	Y	WO 2023/189949 A1 (旭化成株式会社) 05.10.2023 (2023 - 10 - 05) 請求項 1、18 - 20、[0007]、[0028]、[0031]、実施例	15-16	A		1-14, 16-21	A	JP 2-219809 A (アクゾ ナームローゼ フェンノートシヤツプ) 03.09.1990 (1990 - 09 - 03)	1-21	A	JP 61-145223 A (日立化成工業株式会社) 02.07.1986 (1986 - 07 - 02)	1-21	A	JP 2021-143333 A (日本化薬株式会社) 24.09.2021 (2021 - 09 - 24)	1-21
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 2023/176766 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 21.09.2023 (2023 - 09 - 21) 請求項 1、6、20 - 24、[0005]、[0023]、[0024]、[0029]、合成実 施例 1 - 1、合成比較例 1 - 2	1-14, 16-21																								
Y		15-16																								
Y	WO 2023/189949 A1 (旭化成株式会社) 05.10.2023 (2023 - 10 - 05) 請求項 1、18 - 20、[0007]、[0028]、[0031]、実施例	15-16																								
A		1-14, 16-21																								
A	JP 2-219809 A (アクゾ ナームローゼ フェンノートシヤツプ) 03.09.1990 (1990 - 09 - 03)	1-21																								
A	JP 61-145223 A (日立化成工業株式会社) 02.07.1986 (1986 - 07 - 02)	1-21																								
A	JP 2021-143333 A (日本化薬株式会社) 24.09.2021 (2021 - 09 - 24)	1-21																								
<p>国際調査を完了した日</p> <p>09. 12. 2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>24. 12. 2024</p>																									
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>三宅 澄也 4J 1201</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																									

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
A	JP 2007-311732 A (出光興産株式会社) 29.11.2007 (2007 - 11 - 29)	1-21
A	JP 2022-100270 A (クレイトン・ポリマーズ・リサーチ・ペー・フェー) 05.07.2022 (2022 - 07 - 05)	1-21

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/JP2024/036761

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2023/176766 A1	21.09.2023	TW 202346398 A	
WO 2023/189949 A1	05.10.2023	TW 202348647 A	
JP 2-219809 A	03.09.1990	US 5091479 A	
		EP 374999 A2	
JP 61-145223 A	02.07.1986	(ファミリーなし)	
JP 2021-143333 A	24.09.2021	(ファミリーなし)	
JP 2007-311732 A	29.11.2007	(ファミリーなし)	
JP 2022-100270 A	05.07.2022	US 2022/0195109 A1	
		EP 4019557 A1	
		CN 114656620 A	
		KR 10-2022-0091414 A	
		TW 202233702 A	