明　細　書

発明の名称 ：

多官能ビニル芳香族共重合体、その製造方法並びに硬化性樹脂組成物及びその硬化物

技術分野

[0001]　本発明は、新規な多官能ビニル芳香族共重合体とその製造方法、この共重合体を含有する硬化性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002]　近年の情報通信量の増加にともない高周波数帯域での情報通信が盛んに行われるようになり、より優れた電気特性、なかでも高周波数帯域での伝送損失を低減させるため、低誘電率と低誘電正接を有する電気絶縁材料が求められている。

[0003]　従来、プリント配線板用には、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等の熱硬化性樹脂が用いられている。これらの樹脂は、各種の性能をバランスよく有しているものの、高周波領域での誘電特性が不十分である。この問題を解決する新しい材料として、ラジカル重合性化合物とエポキシ樹脂とを含む樹脂組成物が開示されている。（特許文献１、２）

しかしながら、特許文献１、２に開示されているエポキシ樹脂とラジカル重合性化合物とを含む樹脂組成物は、それぞれ独立に架橋反応を起こすため、硬化物中に２種類の３次元ネットワークが形成される。そのため、硬化物中で相分離を生じさせ、架橋密度も十分に得られず、高い機械特性を発現しにくい。よって、優れた誘電特性を有するビニル樹脂の配合量を増やせない課題があった。

[0004]　特許文献３には、ラジカル重合性化合物として、ジビニル芳香族化合物に由来する構造単位を有する多官能ビニル芳香族共重合体が開示されている。この多官能ビニル芳香族共重合体は、それ自体が重合性の２重結合を有するため、これを硬化させることにより高いガラス転移温度を持つ硬化物を与え

る。そのため、この硬化物又は多官能ビニル芳香族共重合体は、耐熱性に優れた重合体又はその前駆体であると言うことができる。そして、この多官能ビニル芳香族共重合体は他のラジカル重合性モノマーと共重合して硬化物を与えるが、この硬化物も耐熱性に優れた重合体となる。しかしながらこの共重合体はラジカル重合性のみを持つ化合物であり、エポキシ樹脂とは反応しないものであった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許７２６３０６９号公報

特許文献2：特開２０１５－４８４５８号公報

特許文献3：国際公開第２０１８／１８１８４２号

発明の概要

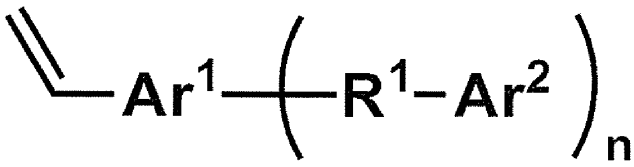
[0006] 本発明は、ビニル樹脂、特にエポキシ樹脂などとビニル樹脂との組成物について検討し、反応性を改善でき、硬化物の均一性と機械特性を向上させた硬化物又は成形体を与えることができる新規な多官能ビニル芳香族共重合体とその製造方法を提供することを目的とする。

[0007] 本発明者らは、上述の課題を解決するために、鋭意検討した結果、特定の活性エステル基を有する新規な多官能ビニル芳香族共重合体がエポキシ樹脂などとの樹脂組成物において、反応性が改善でき、硬化物の均一性が向上し、加えて優れた機械特性を実現できることを見出し、本発明を完成した。

[0008] すなわち、本発明は、ジビニル芳香族化合物（ａ）を２モル％以上９５モル％未満、下記式（１）で表されるエステル基含有ビニル芳香族化合物（ｂ）を２モル％以上９３モル％未満、及びモノビニル芳香族化合物（ｃ）に由来する構造単位を５モル％以上９６モル％未満使用して得られる多官能ビニル芳香族共重合体であって、共重合体が、ジビニル芳香族化合物（ａ）に由来する下記式（ａ１）で表される構造単位と、エステル基含有ビニル芳香族化合物（ｂ）に由来する下記式（ｂ１）で表される構造単位を含有し、数平均分子量が３００～１００，０００であり、重量平均分子量と数平均分子量

の比で表される分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が１００以下であり、溶剤に可溶であることを特徴とする多官能ビニル芳香族共重合体である。

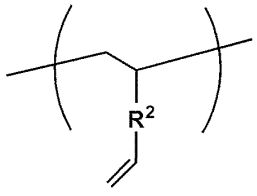
[化1]



（１）

式中、Ａｒ１、Ａｒ２はそれぞれ独立に、ベンゼン環又はナフタレン環のいずれかの芳香族環基であり、これらの芳香族環は、Ａｒ１とＡｒ２の両方又はいずれかに炭素数１～１５のエステル基を置換基として含み、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、炭素数６～１１のアリール基、炭素数７～１２のアラルキル基、炭素数６～１１のアリールオキシ基、又は炭素数７～１２のアラルキルオキシ基を置換基として有してもよい。Ｒ１は、直接結合又は炭素数１～２０の炭化水素基、－ＣＯ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ２－、及び－Ｃ（ＣＦ３）２－からなる群から選ばれる２価の基である。ｎは０～１である。

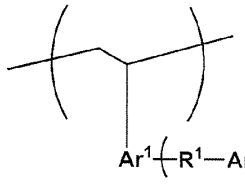
[化2]



（ａ１）

式中、Ｒ２は炭素数６～３０の芳香族炭化水素基を示す。

[化3]



（ｂ１）

式中、Ａｒ１、Ａｒ２、Ｒ１、ｎは、式（１）におけるものと同義である。

[0009] 本発明は、ジビニル芳香族化合物（ａ）、式（１）で表されるエステル基含有ビニル芳香族化合物（ｂ）、モノビニル芳香族化合物（ｃ）をルイス酸触媒の存在下に重合させて多官能ビニル芳香族共重合体を製造する方法であって、（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）の総和に対し、ジビニル芳香族化合物（ａ）を２モル％以上９５モル％未満、下記式（１）で表されるエステル基含有ビニル芳香族化合物（ｂ）を２モル％以上９３モル％未満、及びモノビニル芳香族化合物（ｃ）を５モル％以上９６モル％未満使用し、－２０～１２０℃の温度で重合することを特徴とする多官能ビニル芳香族共重合体の製造方法である。

製造方法において、ルイス酸触媒（ｆ）が金属フッ化物又はその錯体であることが望ましい。

[0010] 更に、本発明は、多官能ビニル芳香族共重合体と、ラジカル重合開始剤とを含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物である。

多官能ビニル芳香族共重合体と、エポキシ樹脂を含有することを特徴とした硬化性樹脂組成物でもある。エポキシ樹脂は、１分子中に２以上のエポキシ基を有することが好ましい。

[0011] 本発明の多官能ビニル芳香族共重合体は、式（１）で表されるエステル基含有ビニル芳香族化合物（ｂ）に由来する上記式（ｂ１）で表される構造単位に含まれる活性エステル基と、エポキシ基とが架橋反応することができ、さらにビニル基とのラジカル重合反応による架橋反応もすることができる。

よって、本発明の多官能ビニル芳香族共重合体は、硬化物中の均一性が向上し、機械特性が向上する。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例１の多官能ビニル芳香族共重合体のＩＲチャートである。

[図2]実施例１の多官能ビニル芳香族共重合体のＧＰＣチャートである。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の多官能ビニル芳香族共重合体は、ジビニル芳香族化合物（ａ）に由来する構造単位を含有し、かつ、式（１）で表されるエステル基含有ビニル芳香族化合物（ｂ）に由来する構造体を含有し、かつモノビニル芳香族化合物（ｃ）に由来する構造単位を含有する。

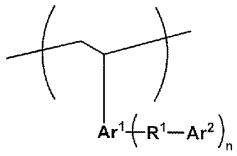
数平均分子量Ｍｎが３００～１００，０００であり、重量平均分子量Ｍｗと数平均分子量Ｍｎの比で表される分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が１００以下であり、溶剤に可溶である。

本明細書でいう構造単位は、共重合体の主鎖中に存在する繰り返し単位と末端又は側鎖に存在する単位又は末端基を含む。

[0014] ジビニル芳香族化合物（ａ）に由来する式（ａ１）を構成するビニル基は、架橋成分として作用し、多官能ビニル芳香族共重合体の耐熱性を発現させるのに寄与する。一方、式（１）で表されるエステル基含有ビニル芳香族化合物（ｂ）及びモノビニル芳香族化合物（ｃ）に由来する構造単位は、通常はビニル基の１，２付加反応により重合が進行すると考えられるので、ビニル基が残存しないことから、ビニル基との架橋成分として作用しない。

[0015] 式（１）で表されるエステル基含有ビニル芳香族化合物（ｂ）に由来する構造単位（ｂ１）は、活性エステル基が、エポキシ基との反応により架橋成分として作用することから、エポキシ樹脂との樹脂組成物において、反応性が改善し、硬化物中の均一性と機械特性を向上させることに寄与する。

[化4]



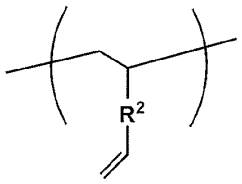
（ｂ１）

[0016] モノビニル芳香族化合物（ｃ）に由来する構造単位は、ビニル基及びエポキシ基との架橋成分として作用しない一方、任意の活性エステル当量及びビニル当量に調整するために使用し、成形加工性を発現させるのに寄与する。

[0017] ジビニル芳香族化合物（ａ）に由来する構造単位は、（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）に由来する構造単位の総和に対し、２モル％以上９５モル％未満含有する。ジビニル芳香族化合物（ａ）に由来する構造単位は、二つのビニル基が、１つだけ反応したもの、２つ反応したものなど複数の構造になり得る。

このうち式（ａ１）で表されるビニル基が１つだけ反応した繰り返し単位を２～８０モル％含むことが好ましい。より好ましくは５～７０モル％であり、さらに好ましくは１０～６０％であり、特に好ましくは１５～５０％である。２～８０モル％とすることで、低誘電正接であり、靭性が高く、耐熱性に優れ、他の樹脂との相溶性に優れる。また、樹脂組成物とした際に、耐湿熱性、耐熱酸化劣化性、成型加工性に優れる。２モル％未満では、耐熱性が低下する傾向にあり、８０モル％超では、積層体としたときの層間ピール強度が低下する傾向にある。

[化5]



（ａ１）

[0018] 式（１）で表されるエステル基含有ビニル芳香族化合物（ｂ）に由来する構造単位は、（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）に由来する構造単位の総和に対し、

２モル％以上９３モル％未満含有する。より好ましくは５～８０モル％であり、さらに好ましくは５～７０モル％、特に好ましくは５～６０モル％である。２モル％未満では、エポキシ樹脂との樹脂組成物において、十分な架橋密度が得られず機械特性が向上しない傾向にある。９３モル％を超えでは、積層体としたときの層間ピール強度が低下する傾向にある。式（１）で表されるエステル基含有ビニル芳香族化合物（ｂ）に由来する構造単位は、ほぼ全量が式（ｂ１）で表される構造単位になっている。

[0019] モノビニル芳香族化合物（ｃ）に由来する構造単位は、（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）に由来する構造単位の総和に対し、５モル％以上９６モル％未満含有する。好ましくは１０％～８０％であり、さらに好ましくは１５％～７０％である。（ｂ）及び（ｃ）に由来する構造単位のモル分率が０．０５に満たないと成形加工性が不足し、（ｃ）が９８％を超えると硬化物の耐熱性が不十分である。

[0020] 多官能ビニル芳香族共重合体の活性エステル当量（ｇ／ｅｑ）は、好ましくは１５０～６０００、より好ましくは２００～５０００、さらに好ましくは２５０～４０００、特に好ましくは２５０～３０００である。

多官能ビニル芳香族共重合体のビニル当量（ｇ／ｅｑ）は、好ましくは２００～５０００、より好ましくは２５０～４０００、さらに好ましくは３００～３０００、特に好ましくは３５０～１５００である。

[0021] 多官能ビニル芳香族共重合体の数平均分子量（Ｍｎ：ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて測定される標準ポリスチレン換算の数平均分子量）は、好ましくは３００～１００，０００、より好ましくは４００～５０，０００、更に好ましくは５００～１０，０００である。Ｍｎが３００未満であると多官能ビニル芳香族共重合体中に含まれる単官能の共重合体成分の量が増えるため、硬化物の耐熱性が低下する傾向にあり、また、Ｍｎが１００，０００を超えると、ゲルが生成しやすくなり、また、粘度が高くなるため、成形加工性が低下する傾向にある。

重量平均分子量（Ｍｗ：ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて測定される

標準ポリスチレン換算の重量平均分子量）とＭｎの比で表される分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）の値は、１００．０以下であり、好ましくは５０．０以下、より好ましくは１．５～３０．０、最も好ましくは２．０～２０．０である。Ｍｗ／Ｍｎが１００．０を超えると、多官能ビニル芳香族共重合体の加工特性が悪化する傾向にあり、ゲルが発生する傾向にある。

[0022] 多官能ビニル芳香族共重合体は、溶剤に可溶である。特に有機溶剤、例えば、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、ジクロロエタン又はクロロホルムに可溶であるが、好ましくはこれらの溶剤のいずれにも可溶である。溶剤に可溶で多官能な共重合体であるためには、ジビニルベンゼンのビニル基の一部は架橋せずに残存し適度な架橋度であることが必要である。ここで、溶剤に可溶とは、溶剤１００ｇに対し、多官能ビニル芳香族共重合体が５ｇ以上溶解するものであることをいい、より好ましくは３０ｇ以上溶解、特に好ましくは５０ｇ以上溶解することである。

[0023] 次に、本発明の多官能ビニル芳香族共重合体の製造方法について説明する。

本発明の多官能ビニル芳香族共重合体の製造方法は、ビニル芳香族化合物（ａ）、式（１）で表されるビニル芳香族化合物（ｂ）、モノビニル芳香族化合物（ｃ）をルイス酸触媒の存在下に重合させて多官能ビニル芳香族共重合体を製造する方法であって、

（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）の総和に対し、ジビニル芳香族化合物（ａ）を２モル％以上９５モル％未満使用し、式（１）で表されるビニル芳香族化合物（ｂ）を２モル％以上９３モル％未満含有し、モノビニル芳香族化合物（ｃ）を５モル％以上９６モル％未満使用し、－２０～１２０℃の温度で重合する。

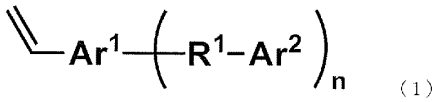
[0024] ジビニル芳香族化合物（ａ）は、分岐構造を形成し多官能とする役割を果たすと共に、得られた多官能ビニル芳香族共重合体を熱硬化する際に、耐熱性を発現させるための架橋成分としての役割を果たす。

ジビニル芳香族化合物（ａ）の例としては、ビニル基を二つ有する芳香族

であれば限定されないが、ジビニルベンゼン（各位置異性体又はこれらの混合物を含む）、ジビニルナフタレン（各位置異性体又はこれらの混合物を含む）、ジビニルビフェニル（各位置異性体又はこれらの混合物を含む）が好ましく使用される。また、これらは単独又は２種以上を組み合わせて用いることができる。成形加工性の観点から、より好ましくはジビニルベンゼン（ｍ－体、ｐ－体又はこれらの位置異性体混合物）である。

[0025] 式（１）で表されるエステル基含有ビニル芳香族化合物（ｂ）は、得られた多官能ビニル芳香族共重合体をエポキシ樹脂と供に熱硬化する際に、活性エステル基がエポキシ基と反応し、架橋密度を向上させることで機械特性を向上させる役割を果たす。

[化6]



（１）

式（１）で表されるエステル基含有ビニル芳香族化合物（ｂ）は、それぞれ独立に、ベンゼン環又はナフタレン環のいずれかの芳香族環基であり、これらの芳香族環は、Ａｒ１とＡｒ２の両方又はいずれかにＡｒ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ６又はＡｒ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｒ７からなるエステル基を置換基として含む。Ｒ６は炭素数１～１５の炭化水素基を示し、エポキシ樹脂との硬化反応に優れる樹脂組成物を実現する観点から、該炭化水素基の炭素原子数は１～１５の範囲であり、好ましくは炭素数１～６のアルキル基又は炭素数６～１４のアリール基であり、より好ましくは炭素数１～３のアルキル基又は炭素数６～１０のアリール基である。Ｒ７は、炭素数６～１４のアリール基であり、好ましくは炭素数６～１０のアリール基である。

Ａｒ１又はＡｒ２には、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、炭素数６～１１のアリール基、炭素数７～１２のアラルキル基、炭素数６～１１のアリールオキシ基、又は炭素数７～１２のアラルキルオキシ基を置換基として有してもよい。

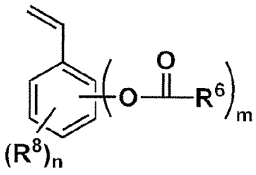
Ｒ１は、直接結合又は炭素数１～２０の炭化水素基、－ＣＯ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ２－、及び－Ｃ（ＣＦ３）２－からなる群から選ばれる２価の基である。

ｎは０又は１である。

[0026] 式（１）で表されるビニル芳香族化合物（ｂ）の例としては、４－アセトキシスチレン、３－アセトキシスチレン、３，４－ジアセトキシスチレン、モノアセトキシモノビニルナフタレン、ジアセトキシモノビニルナフタレン、４－ビニルフェニルベンゾエート、４－アセトキシ－４’－ビニルビフェニル、ナフタレンカルボン酸４-ビニルフェニル、ナフタレンカルボン酸３-ビニルフェニル、アントラセンカルボン酸４-ビニルフェニル、アントラセンカルボン酸３-ビニルフェニル、４－ビニル安息香酸フェニル、４－ビニルナフタレンカルボン酸フェニル等が挙げられる。

[0027] 特に、下記式（１ａ）で表されるエステル基含有スチレンが好ましい。

[化7]



（１ａ）

式（１ａ）において、Ｒ６は炭素数１～１５の炭化水素基を示し、Ｒ４は炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、炭素数６～１１のアリール基、炭素数７～１２のアラルキル基、炭素数６～１１のアリールオキシ基、又は炭素数７～１２のアラルキルオキシ基を示す。ｍは１～３、ｎは０～３を示す。

[0028] モノビニル芳香族化合物は、式（１）で表されるエステル基含有ビニル芳香族化合物以外のモノビニル芳香族化合物（ｃ）である。多官能ビニル芳香族共重合体に低誘電特性及び耐熱酸化劣化性を付与する役割を果たすとともに、多官能ビニル芳香族共重合体の末端にビニル基を導入する役割を果たす

。

[0029] モノビニル芳香族化合物（ｃ）の例としては、ビニル基を一つ有する芳香族であれば限定されないが、スチレン、ビニルナフタレン、ビニルビフェニルなどのビニル芳香族化合物；ｏ－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ｏ，ｐ－ジメチルスチレン、ｏ－エチルビニルベンゼン、ｍ－エチルビニルベンゼン、ｐ－エチルビニルベンゼンなどの核アルキル置換ビニル芳香族化合物などが挙げられる。これらは単独で又は２種以上を組合せて用いることができる。

好ましくは、多官能ビニル芳香族共重合体のゲル化を防ぎ、溶剤可溶性、加工性の向上効果が高く、コストが低く、入手が容易であることからスチレンが好ましい。さらに、溶剤可溶性、加工性、誘電特性の効果を向上させる観点から、エチルビニルベンゼン（各位置異性体又はこれらの混合物を含む）、エチルビニルビフェニル（各位置異性体又はこれらの混合物を含む）、及び、エチルビニルナフタレン（各位置異性体又はこれらの混合物を含む）である。より好ましくは、誘電特性とコストの観点から、スチレン、エチルビニルベンゼン（ｍ－体、ｐ－体又はこれらの位置異性体混合物）である。

[0030] 本発明の効果を損なわない範囲で、ジビニル芳香族化合物（ａ）、上記式（１）で表されるエステル基含有ビニル芳香族化合物（ｂ）、モノビニル芳香族化合物（ｃ）の他に、トリビニル芳香族化合物、トリビニル脂肪族化合物、ジビニル脂肪族化合物、モノビニル脂肪族化合物等の他のモノマー成分（ｄ）を使用し、他のモノマー成分（ｄ）に由来する構造単位を多官能ビニル芳香族共重合体中に導入することができる。

[0031] 他のモノマー成分（ｄ）としては、例えば、１，３，５－トリビニルベンゼン、１，３，５－トリビニルナフタレン、１，２，４－トリビニルシクロヘキサン、エチレングリコールジアクリレート、ブタジエン、１，４－ブタンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられる。これらは単独で又は２種以上を組合せて用いることができ

る。

他のモノマー成分（ｄ）は、全モノマー成分（ａ）、（ｂ）、（ｃ）及び（ｄ）の総和に対するモル分率が３０モル％未満であることが好ましい。つまり、他のモノマー成分（ｄ）に由来する繰り返し単位は、共重合体を構成する全モノマー成分（ａ）、（ｂ）（ｃ）及び（ｄ）に由来する構造単位の総和に対するモル分率が３０モル％未満であることが好ましい。

[0032] 必要に応じて、他のモノマーとして、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートなどの水酸基を含有するビニル系化合物（ｅ）を使用し、（ｅ）に由来する構造単位を多官能ビニル芳香族共重合体中に導入することもできる。

水酸基を含有するビニル系化合物（ｅ）は、全モノマー成分（ａ）、（ｂ）、（ｃ）、（ｄ）及び（ｅ）の総和に対するモル分率が好ましく１０モル％未満、より好ましくは５モル％未満で含有する。つまり、水酸基を含有するビニル系化合物（ｅ）に由来する構造単位（ｅ）は、多官能ビニル芳香族共重合体中の構造単位の総和に対するモル分率が１０モル％未満であることが好ましい。

[0033] 必須モノマー成分（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）の使用割合は、（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）の総和に対し、ジビニル芳香族化合物（ａ）を２モル％以上９５モル％未満使用し、式（１）で表されるエステル基含有ビニル芳香族化合物（ｂ）を２モル％以上９３モル％未満使用し、モノビニル芳香族化合物（ｃ）を、合わせて５モル％以上９６モル％未満使用し、これらのモノマー成分（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）を、－２０～１２０℃の温度で重合する。

[0034] ジビニル芳香族化合物（ａ）の配合量は、好ましくは５～８０モル％、より好ましくは７～７０モル％、更に好ましくは１０～６０モル％である。

式（１）で表されるエステル基含有ビニル芳香族化合物（ｂ）の配合量は、好ましくは２～８０モル％、より好ましくは５～７０モル％、更に好ましくは５～６０モル％である。

モノビニル芳香族化合物（ｃ）の合計の配合量は、好ましくは５～９０モ

ル％、より好ましくは１０～８０モル％、特に好ましくは１５～７０モル％である。

[0035] ルイス酸触媒（ｆ）は、金属イオン（酸）と配位子（塩基）からなる化合物であって、電子対を受け取ることのできるものであれば特に制限なく使用できる。中でも、得られる多官能ビニル芳香族共重合体の耐熱分解性の観点から、金属フッ化物又はその錯体が好ましく、特にＢ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｔｉ、Ｗ、Ｚｎ、Ｆｅ及びＶ等の２～６価の金属フッ化物又はその錯体が好ましい。これらの触媒は、単独又は２種以上を組み合わせて用いることができる。得られる多官能ビニル芳香族共重合体の分子量及び分子量分布の制御及び重合活性の観点から、三フッ化ホウ素のエーテル錯体が最も好ましく使用される。ここで、エーテル錯体のエーテルとしては、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル等がある。

ルイス酸触媒（ｆ）は、全モノマー成分の合計１００モルに対し、０．００１～１００モルの範囲内で使用することがよく、より好ましくは０．０１～５０モルである。最も好ましくは０．１～２０モルである。１００モルを越えると、重合速度が大きくなりすぎるため、分子量分布の制御が困難となる。また、０．００１モルに満たないと、重合速度が小さくなりすぎるため、コストの増大を招き、工業的実施には適さなくなる。

[0036] 本発明の多官能ビニル芳香族共重合体の製造方法では、助触媒（ｇ）として、１種以上のルイス塩基化合物を使用しても良い。ルイス塩基化合物の具体例としては、酢酸プロピル等のエステル系化合物、メチルメルカプトプロピオン酸等のチオエステル系化合物、メチルエチルケトン等のケトン系化合物、メチルアミン等のアミン系化合物、ジエチルエーテル等のエーテル系化合物、ジエチルスルフィド等のチオエーテル系化合物、又はトリプロピルホスフィン等のホスフィン系化合物が挙げられる。

これらの中でも、ルイス酸触媒（ｆ）と相乗的に作用して、重合速度及び重合体の分子量分布を容易に制御できる点から、エステル系化合物、ケトン系化合物、エーテル系化合物からなる群から選ばれる１種以上の化合物であ

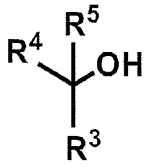
ることが好ましい。これらのルイス塩基化合物は、１種又は２種以上を使用することができる。

[0037] ルイス塩基化合物は、重合反応時に、対アニオンであるルイス酸触媒（ｆ）に配位することによって、活性種であるカルボカチオンと対アニオンの相互作用を制御することによって、連鎖移動剤としても機能するモノマー（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）との間の相対的な反応頻度を調節する。通常、ルイス塩基化合物を添加することによって、活性種であるカルボカチオンと対アニオンの相互作用が強まるため、モノマー（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）が過度に挿入反応を起こすのを抑え、モノマーａ）、（ｂ）及び（ｃ）の挿入反応後の連鎖移動反応を生じ易くして、分子量の制御が容易となる。

[0038] ルイス塩基化合物以外に、水酸基を含む化合物も助触媒として挙げられる。水酸基を含む助触媒は、重合反応時に、ルイス酸触媒（ｆ）と反応することによって、活性種であるカルボカチオンが生成し、モノマー（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）のビニル基と反応して重合反応が進行すると考えられる。水酸基を含む助触媒は、単独で使用しても良く、ルイス塩基化合物と併用しても良い。

水酸基を含む助触媒として、具体的には下記式（２）で表されるアルコール系化合物が助触媒として挙げられ、１－フェニルエタノール、２－フェニル２プロパノール、２－プロパノール等の芳香族系化合物、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール等の炭化水素化合物が挙げられる。

[化8]



（２）

式中、Ｒ３、Ｒ４それぞれ独立して、炭素数１～６のアルキル基、または炭素数６～３０の芳香族炭化水素基を示す。Ｒ５は、水素、炭素数１～６の

アルキル基、または炭素数６～３０の芳香族炭化水素基を示す。

これらの中でも、ルイス酸触媒（ｆ）と相乗的に作用して、重合速度及び重合体の分子量分布を容易に制御できる点から、芳香族系化合物からなる群から選ばれる１種以上の化合物であることが好ましく使用される。これらの水酸基を含む助触媒は、１種又は２種以上を使用することができる。

[0039] 助触媒（ｇ）は、ルイス塩基化合物を使用する場合は、全モノマー成分の合計１００モルに対し、好ましくは０．１～１０００モル、より好ましくは１．０～５００モル、特に好ましくは１０～２００モルである。水酸基を含む助触媒を使用する場合は、全モノマー成分の合計１００モルに対し、好ましくは０．１～１０００モル、より好ましくは０．５～５００モル、特に好ましくは１～２００モルである。

上記範囲内であれば、重合速度が適切に保持されると同時に、モノマー間の反応の選択性が向上して、生産性に優れると共に、分子量の過度な増大や低下が抑えられ、成型加工性に優れる多官能ビニル芳香族共重合体が得られる。

[0040] 重合反応は、例えば、モノマーの混合物を含む重合原料を、－２０～１２０℃の温度でカチオン共重合させて共重合体を得る。

[0041] 所望により、溶媒を添加することができる。溶媒としては、カチオン重合を本質的に阻害しない化合物であり、かつ、ルイス酸触媒（ｆ）、助触媒（ｇ）、モノマー成分及び生成する多官能ビニル芳香族共重合体を溶解して、均一溶液を形成するもので、誘電率が２～１５の範囲内である有機溶媒がよく、単独又は２種以上を組み合わせて用いることができる。溶媒の誘電率が２未満であると、分子量分布が広くなるため好ましくなく、１５を超えると重合速度が低下する。

有機溶媒としては、重合活性、溶解性のバランスの観点から、トルエン、キシレン、ｎ－ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン又はエチルシクロヘキサンが特に好ましい。溶媒の使用量は、得られる重合溶液の粘度や除熱の容易さを考慮して、重合終了時において重合溶液中の共重合体の

濃度が１～９０ｗｔ％、好ましくは１０～８０ｗｔ％、特に好ましくは２０～７０ｗｔ％となるように決定される。この濃度が１ｗｔ％に満たない場合は、重合効率が低いことに起因して、コストの増大を招き、９０ｗｔ％を越えると、生成する多官能ビニル芳香族共重合体の分子量及び分子量分布が増大し、成形加工性の低下を招く。

[0042] 多官能ビニル芳香族共重合体を製造する際、モノマー（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）を、－２０～１２０℃の温度で重合させることが必要である。好ましくは、０～１１０℃である。特に好ましくは、３０～９０℃である。重合温度が１２０℃を超えると、反応の選択性が低下するため、分子量分布の増大やゲルの発生といった問題点が生じ、－２０℃未満で重合を行うと、触媒活性が著しく低下するので、多量の触媒を添加する必要が生じる。

重合反応停止後、多官能ビニル芳香族共重合体を回収する方法は特に限定されず、例えば、加熱濃縮法、スチームストリッピング法、貧溶媒での析出などの通常用いられる方法を用いればよい。

[0043] 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、本発明の多官能ビニル芳香族共重合体（本発明の製造方法で得られる多官能ビニル芳香族共重合体を含む。）と、ラジカル重合開始剤（ｈ）（ラジカル重合触媒ともいう。）を、含有する。ラジカル重合開始剤は、不飽和基の架橋反応を促進することができ、硬化時間及び硬化温度を効率的に調整することができる。

[0044] ラジカル重合開始剤（ｈ）としては、公知の物質が用いられる。代表的な例を挙げると、ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、２，５－ジメチルヘキサン－２，５－ジハイドロパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシン－３、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ｔ－ブチルクミルパーオキサイド、α，α’－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ－ｍ－イソプロピル）ベンゼン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、ジクミルパーオキサイド、ジ－ｔ－ブチルパーオキシイソフタレート、ｔ－ブチルパーオキシベンゾ

エート、２，２－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ブタン、２，２－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）オクタン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、ジ（トリメチルシリル）パーオキサイド、トリメチルシリルトリフェニルシリルパーオキサイド等の過酸化物があるがこれらに限定されない。また過酸化物ではないが、２，３－ジメチル－２，３－ジフェニルブタンも、ラジカル重合開始剤（ｈ）として使用できる。しかし、これらの例に限定されない。これらの中でも、α，α’－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ－ｍ－イソプロピル）ベンゼンが好ましく用いられる。α，α’－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ－ｍ－イソプロピル）ベンゼンは、反応開始温度が比較的に高い。そのため、プリプレグ乾燥時等の硬化する必要がない時点での硬化反応の促進を抑制することができ、本発明の硬化性樹脂組成物の保存性の低下を抑制することができる。さらに、α，α’－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ－ｍ－イソプロピル）ベンゼンは、揮発性が低いため、プリプレグ乾燥時や保存時に揮発せず、安定性が良好である。また、ラジカル重合開始剤（ｈ）は、単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

ラジカル重合開始剤（ｈ）の配合量は、多官能ビニル芳香族共重合体１００重量部に対し、好ましくは０．０１～１０重量部の範囲、より好ましくは０．１～８重量部の範囲である。この範囲であれば、硬化反応を阻害することなく良好に反応が進行する。

[0045] 加えて、本発明の硬化性樹脂組成物は、本発明の多官能ビニル芳香族共重合体と、エポキシ樹脂とを含む樹脂組成物でもある。

[0046] エポキシ樹脂は、分子内に２個以上のエポキシ基を有するものであることが好ましく、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＺ型エポキシ樹脂、ビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂、ジフェニルスルフィド型エポキシ樹脂、ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ヒドロキノン型エポキシ

樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、アルキルノボラック型エポキシ樹脂、スチレン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、β－ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフタレンジオールアラルキル型エポキシ樹脂、α－ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキルフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、アルキレングリコール型エポキシ樹脂、脂肪族環状エポキシ樹脂等の各種エポキシ樹脂が挙げられる。

[0047] 本発明の多官能ビニル芳香族共重合体と、エポキシ樹脂とを含む樹脂組成物は、不飽和基の架橋反応を促進することを目的に、さらにラジカル重合開始剤を含んでも良い。ラジカル重合開始剤の例としては、上述した物質が挙げられる。

[0048] 本発明の多官能ビニル芳香族共重合体と、エポキシ樹脂とを含む樹脂組成物は、有機塩基をさらに含んでも良い。有機塩基を含むことにより、エポキシ基との硬化反応を促進することができ、硬化時間及び硬化温度を効率的に調整することができる。有機塩基としては、エポキシ樹脂の硬化促進剤として従来公知のアミン系硬化促進剤、有機リン系硬化促進剤、及び、イミダゾール系硬化促進剤から選択される１種以上を用いることが好ましい。

[0049] 本発明の多官能ビニル芳香族共重合体と、エポキシ樹脂とを含む樹脂組成物が、ラジカル重合開始剤を含む場合、該ラジカル重合開始剤の配合量は、樹脂組成物中の樹脂成分量１００重量部に対し、好ましくは０．０１～１０重量部の範囲、より好ましくは０．０５～８重量部の範囲である。

本発明の多官能ビニル芳香族共重合体と、エポキシ樹脂とを含む樹脂組成物が、有機塩基を含む場合、該有機塩基の配合量は、樹脂組成物中の樹脂成分量１００重量部に対し、好ましくは０．０１～１０重量部の範囲、より好ましくは０．１～８重量部の範囲である。

[0050] 本発明の多官能ビニル芳香族共重合体と、エポキシ樹脂とを含む樹脂組成物には、本発明の多官能ビニル芳香族共重合体の他に、エポキシ樹脂の硬化剤を配合することができる。エポキシ樹脂の硬化剤としては、特に制限はなく一般的にエポキシ樹脂硬化剤として知られているものはすべて使用できる。耐熱性を高める観点から好ましいものとして、フェノール系硬化剤、アミド系硬化剤、イミダゾール類、及び活性エステル系硬化剤等が挙げられる。これらの硬化性剤は単独で使用してもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0051] 低誘電率と低誘電正接を高める観点から好ましいものとして、活性エステル系硬化剤が挙げられ、例えば、フェノールエステル類、チオフェノールエステル類、Ｎ－ヒドロキシアミンエステル類、複素環ヒドロキシ化合物のエステル類等の反応活性の高いエステル基を１分子中に２個以上有する化合物が好ましく、中でも、カルボン酸化合物とフェノール性水酸基を有する芳香族化合物とを反応させたフェノールエステル類がより好ましい。カルボン酸化合物としては、具体的には、安息香酸、酢酸、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

フェノール性水酸基を有する芳香族化合物としては、カテコール、１，５－ジヒドロキシナフタレン、１，６－ジヒドロキシナフタレン、２，６－ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼントリオール、ジシクロペンタジエニルジフェノール、フェノールノボラック等が挙げられる。

[0052] 硬化性樹脂組成物には、さらに公知の硬化性反応型樹脂又は熱可塑性樹脂を配合することができる。硬化性反応型樹脂としては、熱硬化性樹脂の他、多官能ビニル芳香族共重合体と共重合して硬化樹脂を与える樹脂又は化合物がある。例えば、ビニルエステル樹脂、ポリビニルベンジル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、硬化型ビニル樹脂、硬化型ポリフェニレンエーテル系樹脂、マレイミド樹脂、ポリシアナート樹脂、フェノール樹脂、分子中に１個以

上の重合性不飽和炭化水素基を有する１種以上のビニル化合物類等を挙げることができる。

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ＰＰＳ樹脂、ポリシクロペンタジエン樹脂、ポリシクロオレフィン樹脂、フェノキシ樹脂等や、既知の熱可塑性エラストマー、例えば、スチレン－エチレン－プロピレン共重合体、スチレン－エチレン－ブチレン共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体、スチレン－イソプレン共重合体、水添スチレン－ブタジエン共重合体、水添スチレン－イソプレン共重合体等や、あるいはゴム類、例えばポリブタジエン、ポリイソプレンを挙げることができる。

[0053] 硬化性反応型樹脂としては、硬化性樹脂組成物としての誘電特性、耐熱性、密着性、及び、多官能ビニル芳香族共重合体との相溶性の観点から、好ましくは、ポリビニルベンジル樹脂、硬化型ビニル樹脂、硬化型ポリフェニレンエーテル系樹脂、分子中に１個以上の重合性不飽和炭化水素基を有する１種以上のビニル化合物類が挙げられ、熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル樹脂、スチレン－エチレン－プロピレン共重合体、スチレン－エチレン－ブチレン共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体、スチレン－イソプレン共重合体、水添スチレン－ブタジエン共重合体、水添スチレン－イソプレン共重合体を挙げることができる。さらに好ましくは、硬化性反応型樹脂としては、ポリビニルベンジル樹脂、硬化型ポリフェニレンエーテル系樹脂、エポキシ樹脂、分子中に１個以上の重合性不飽和炭化水素基を有する１種以上のビニル化合物類が挙げられ、熱可塑性樹脂（ｊ）としては、ポリフェニレンエーテル樹脂、水添スチレン－ブタジエン共重合体を挙げることができる。

[0054] 硬化性反応型樹脂が硬化型ポリフェニレンエーテル系樹脂である場合、硬化性末端官能基を有する変性ポリフェニレンエーテル化合物であることがより好ましい。さらに好ましくは、不飽和炭化水素基を含有する変性ポリフェニレンエーテル化合物である。炭素－炭素不飽和二重結合を有する置換基に

より末端変性された変性ポリフェニレンエーテル化合物である。最も好ましくは、前記炭素－炭素不飽和二重結合を有する置換基が、ビニルベンジル基、ビニル基、アクリレート基、及びメタアクリレート基からなる群から選ばれる置換基である、硬化性末端官能基を有する変性ポリフェニレンエーテル化合物である。

末端に不飽和炭化水素基を含有する変性ポリフェニレンエーテル化合物の１分子が有する不飽和炭化水素基の平均個数（末端官能基数）は、特に限定されない。好ましくは、硬化物の耐熱性並びに硬化性樹脂組成物の保存安定性及び流動性のバランスの観点から、１～５個であることが好ましく、１～３個であることがより好ましく、１．５～３個であることがさらに好ましい。

[0055] 硬化型ポリフェニレンエーテル系樹脂のＭｎは、特に限定されないが、好ましくは５００～７０００、より好ましくは８００～５０００、最も好ましくは１０００～３０００である。なお、ここで、Ｍｎは、一般的な分子量測定方法で測定したものであればよく、具体的には、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用いて測定した値等が挙げられる。

硬化型ポリフェニレンエーテル系樹脂のＭｎがこのような範囲内であると、得られた硬化性樹脂組成物の硬化物の靭性と成形性がより高いものとなる。このことは、硬化型ポリフェニレンエーテル系樹脂の数平均分子量がこのような範囲内であると、比較的低分子量のものであるので、靭性を維持しながら、流動性が改良されることによる。通常のポリフェニレンエーテルでは、このような低い分子量のものを使用した場合、硬化物の耐熱性と靭性が低下する傾向がある。しかし、硬化型ポリフェニレンエーテル系樹脂は、末端に重合性の不飽和二重結合を有するので、本発明の共重合体のようなビニル系の硬化性樹脂とともに共重合又は硬化させることによって、両者の架橋が好適に進行し、耐熱性と靭性が充分に高い硬化物が得られる。よって、得られた硬化性樹脂組成物の硬化物は、耐熱性及び靭性のともに優れたものが得られることとなる。

[0056] 硬化性反応型樹脂が、分子中に１個以上の重合性不飽和炭化水素基を有する１種以上のビニル化合物類（ｉｄ）である場合、特に限定されない。すなわち、（ｉｄ）は、本発明の多官能ビニル芳香族共重合体と反応させることによって、架橋を形成させて、硬化させることができるものであればよい。重合性不飽和炭化水素基が炭素－炭素不飽和二重結合であるものがより好ましく、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が、より好ましい。

[0057] 硬化性反応型樹脂としてのビニル化合物類は、重量平均分子量（Ｍｗ）が１００～５，０００であることが好ましく、１００～４，０００であることがより好ましく、１００～３，０００であることがさらに好ましい。Ｍｗが１００未満であると、（ｉｄ）が硬化性樹脂組成物の配合成分系から揮発しやすくなるおそれがある。また、Ｍｗが５，０００を超えると、硬化性樹脂組成物のワニスの粘度や、加熱成形時の溶融粘度が高くなりすぎるおそれがある。よって、（ｉｄ）のＭｗがこのような範囲内であると、硬化物の耐熱性に優れた硬化性樹脂組成物が得られる。このことは、多官能ビニル芳香族共重合体と（ｉｄ）との反応により、架橋を好適に形成することができるためと考えられる。ここで、Ｍｗは、一般的な分子量測定方法で測定したものであればよく、具体的には、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）を用いて測定した値等が挙げられる。

[0058] 硬化性反応型樹脂としてのビニル化合物類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、のＭｗによって異なるが、例えば、１～２０個であることが好ましく、２～１８個であることがより好ましい。この末端二重結合数が少なすぎると、硬化物の耐熱性としては充分なものが得られにくい傾向がある。また、末端二重結合数が多すぎると、反応性が高くなりすぎ、例えば、硬化性樹脂組成物の保存性が低下したり、硬化性樹脂組成物の流動性が低下したりする等の不具合が発生するおそれがある。

[0059] 硬化性反応型樹脂としてのビニル化合物類（ｉｄ）は、トリアリルイソシ

アヌレート（ＴＡＩＣ）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、ポリブタジエン等のように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）、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が挙げられる。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、多官能ビニル化合物、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、硬化性樹脂組成物の硬化物の耐熱性をより高めることができる。これら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。炭素－炭素不飽和二重結合を分子中に１個有する化合物を併用してもよい。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、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。

[0060] 多官能ビニル芳香族共重合体の含有量が、多官能ビニル芳香族共重合体と硬化性反応型樹脂としてのビニル化合物類（ｉｄ）との合計１００質量部に対して、３０～９０質量部であることが好ましく、５０～９０質量部であることがより好ましい。硬化性反応型樹脂としてのビニル化合物類（ｉｄ）の含有量が、多官能ビニル芳香族共重合体と（ｉｄ）との合計１００質量部に対して、１０～７０質量部であることが好ましく、１０～５０質量部であることがより好ましい。すなわち、多官能ビニル芳香族共重合体と硬化性反応型樹脂としてのビニル化合物類（ｉｄ）との含有比が、質量比で９０：１０～３０：７０であることが好ましく、９０：１０～５０：５０であることがより好ましい。上記比を満たすような含有量であれば、硬化物の耐熱性及び難燃性により優れた硬化性樹脂組成物になる。このことは、多官能ビニル芳香族共重合体と硬化性反応型樹脂としてのビニル化合物類（ｉｄ）との硬化反応が好適に進行するためと考えられる。

[0061] 本発明の硬化性樹脂組成物には、既知の難燃剤（ｋ）を配合することができる。難燃剤（ｋ）によって、硬化性樹脂組成物の硬化物の難燃性をさらに高めることができる。難燃剤（ｋ）は特に限定されない。具体的には、臭素系難燃剤等のハロゲン系難燃剤を使用する分野では、例えば、融点が３００℃以上のエチレンジペンタブロモベンゼン、エチレンビステトラブロモイミド、デカブロモジフェニルオキサイド、及びテトラデカブロモジフェノキシベンゼンが好ましい。ハロゲン系難燃剤を使用することにより、高温時におけるハロゲンの脱離が抑制でき、耐熱性の低下を抑制できると考えられる。

ハロゲンフリーが要求される分野では、リン酸エステル系難燃剤、ホスファゼン系難燃剤、及びホスフィン酸塩系難燃剤が挙げられる。リン酸エステル系難燃剤の具体例としては、ジキシレニルホスフェートの縮合リン酸エステルが挙げられる。ホスファゼン系難燃剤の具体例としては、フェノキシホスファゼンが挙げられる。ホスフィン酸塩系難燃剤の具体例としては、例えば、ジアルキルホスフィン酸アルミニウム塩のホスフィン酸金属塩が挙げられる。例示した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。

[0062] 本発明の硬化性樹脂組成物には、既知の充填剤（ｌ）を配合することができる。充填剤（ｌ）としては、硬化性樹脂組成物の硬化物の、耐熱性や難燃性を高めるために添加するもの等が挙げられ、特に限定されない。充填剤（ｌ）を含有させることによって、耐熱性や難燃性等をさらに高めることができる。具体的には、球状シリカ等のシリカ、アルミナ、酸化チタン、及びマイカ等の金属酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、タルク、ホウ酸アルミニウム、硫酸バリウム、及び炭酸カルシウム等が挙げられる。この中でも、シリカ、マイカ、及びタルクが好ましく、球状シリカがより好ましい。これらの１種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。そのまま用いてもよいが、エポキシシランタイプ、又はアミノシランタイプ等のシランカップリング剤で表面処理したものを用いてもよい。このシランカップリング剤としては、ラジカル重合開始

剤（ｈ）との反応性との観点から、ビニルシランタイプ、メタクリロキシシランタイプ、アクリロキシシランタイプ、及びスチリルシランタイプのシランカップリング剤が好ましい。これにより、金属箔との接着強度や樹脂同士の層間接着強度が高まる。充填剤（ｉ）に予め表面処理する方法でなく、シランカップリング剤をインテグラルブレンド法で添加して用いてもよい。

充填剤（ｉ）の含有量は、モノマー等の有機成分と難燃剤との合計１００質量部に対して、１０～２００質量部であることが好ましく、３０～１５０質量部であることが好ましい。

[0063] 本発明の硬化性樹脂組成物には、難燃剤及び充填剤以外の添加剤をさらに含有してもよい。添加剤としては、例えば、シリコーン系消泡剤及びアクリル酸エステル系消泡剤等の消泡剤、熱安定剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、染料や顔料、滑剤、湿潤分散剤等の分散剤等が挙げられる。

[0064] 本発明の硬化性樹脂組成物は、プリプレグを製造する際には、プリプレグを形成するための基材（繊維質基材）に含浸する目的、あるいは回路基板を形成する回路基板材料とする目的でワニス状に調製して、樹脂ワニスとすることができる。

樹脂ワニスは、多官能ビニル芳香族共重合体、ラジカル重合開始剤（ｈ）及び溶媒を含有する。所望により、硬化性反応型樹脂、熱可塑性樹脂、難燃剤、充填剤、その他の添加剤を含んでいてもよい。この樹脂ワニスは、回路基板用に適し、回路基板材料用ワニスとして使用できる。回路基板材料の用途は、具体的には、プリント配線基板、プリント回路板、フレキシブルプリント配線板、ビルドアップ配線板等が挙げられる。

[0065] 樹脂ワニスは、例えば、以下のようにして調製される。

まず、多官能ビニル芳香族共重合体及び硬化性反応型樹脂（ｉ）等の有機溶媒に溶解できる各成分を、有機溶媒に投入して溶解させる。この際、必要に応じて、加熱してもよい。その後、必要に応じて、無機充填材等の有機溶媒に溶解しない成分を添加して、ボールミル、ビーズミル、プラネタリーミキサー、ロールミル等を用いて、分散させることにより、ワニス状の硬化性

樹脂組成物が調製される。ここで用いられる有機溶媒としては、多官能ビニル芳香族共重合体、（ｉ）等を溶解させ、硬化反応を阻害しないものであれば、特に限定されない。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類；ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等の極性溶剤類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶剤類等が挙げられ、これらを１種または２種以上を混合して使用することも可能である。誘電特性の観点から、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類が好ましい。

樹脂ワニスを作成する際に、使用する有機溶剤の量は、本発明の硬化性樹脂組成物１００重量％に対して、好ましくは５～９００重量％、より好ましくは１０～７００重量％、特に好ましくは２０～５００重量％である。なお、本発明の硬化性樹脂組成物が樹脂ワニス等の有機溶剤溶液である場合、その有機溶剤の量は組成物の計算には含めない。

[0066] 本発明の硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物は、成型物、積層物、注型物、接着剤、塗膜、フィルムとして使用できる。例えば、半導体封止材料の硬化物は注型物又は成型物であり、かかる用途の硬化物を得る方法としては、硬化性樹脂組成物を注型、或いはトランスファー成形機、射出成形機などを用いて成形し、さらに８０～２３０℃で０．５～１０時間に加熱することにより硬化物を得ることができる。回路基板用ワニスの硬化物は積層物であり、この硬化物を得る方法としては、回路基板用ワニスをガラス繊維、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、紙などの基材に含浸させ加熱乾燥してプリプレグを得て、それを単独同士で、あるいは銅箔等の金属箔と積層し熱プレス成形して得ることができる。

[0067] チタン酸バリウム等の無機の高誘電体粉末、あるいはフェライト等の無機磁性体を硬化性樹脂組成物又は樹脂ワニス中に配合することにより、電子部品用材料、特に高周波電子部品材料としてより優れたものとなる。

[0068] 本発明の硬化性樹脂組成物は、後述する硬化複合材料と同様、金属箔（金属板を含む意味である。以下同じ。）と張り合わせて用いることができる。

[0069] 次に、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化性複合材料とその硬化体について説明する。本発明の硬化性樹脂組成物による硬化性複合材料には、機械的強度を高め、寸法安定性を増大させるために基材を加える。

このような基材としては、公知の材料が用いられるが、例えば、ロービングクロス、クロス、チョップドマット、サーフェシングマットなどの各種ガラス布、アスベスト布、金属繊維布及びその他合成若しくは天然の無機繊維布、全芳香族ポリアミド繊維、全芳香族ポリエステル繊維、ポリベンゾザール繊維等の液晶繊維から得られる織布又は不織布、ポリビニルアルコール繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維などの合成繊維から得られる織布又は不織布、綿布、麻布、フェルトなどの天然繊維布、カーボン繊維布、クラフト紙、コットン紙、紙－ガラス混繊紙などの天然セルロース系布などの布類、紙類等がそれぞれ単独で、あるいは２種以上併せて用いられる。

基材の占める割合は、硬化性複合材料中において、好ましくは５～９０ｗｔ％、より好ましくは１０～８０ｗｔ％、更に好ましくは２０～７０ｗｔ％である。基材が５ｗｔ％より少なくなると複合材料の硬化後の寸法安定性や強度が不十分であり、基材が９０ｗｔ％より多くなると複合材料の誘電特性が劣り好ましくない。

本発明の硬化性複合材料には、必要に応じて樹脂と基材の界面における接着性を改善する目的でカップリング剤を用いることができる。カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤など一般のものが使用できる。

[0070] 本発明の硬化性複合材料を製造する方法としては、例えば、本発明の硬化性樹脂組成物と必要に応じて他の成分を前述の芳香族系、ケトン系等の溶媒若しくはその混合溶媒中に均一に溶解又は分散させ、基材に含浸させた後、乾燥する方法が挙げられる。含浸は浸漬（ディッピング）、塗布等によって行われる。含浸は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、この際、組成や濃度の異なる複数の溶液を用いて含浸を繰り返し、最終的に希望とす

る樹脂組成及び樹脂量に調整することも可能である。

[0071] 本発明の硬化性複合材料を加熱等の方法により硬化することによって、硬化複合材料が得られる。その製造方法は特に限定されるものではなく、例えば硬化性複合材料を複数枚重ね合わせ、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化を行い、所望の厚みの硬化複合材料を得ることができる。一度接着硬化させた硬化複合材料と硬化性複合材料を組み合わせて新たな層構成の硬化複合材料を得ることも可能である。積層成形と硬化は、通常熱プレス等を用い同時に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよい。すなわち、あらかじめ積層成形して得た未硬化あるいは半硬化の複合材料を、熱処理又は別の方法で処理することによって硬化させることができる。

本発明の硬化性樹脂組成物又は硬化性複合材料の硬化、又は成形及び硬化は、好ましくは温度８０～３００℃、圧力０．１～１０００ｋｇ／ｃｍ^2、時間１分～１０時間の範囲、より好ましくは温度１５０～２５０℃、圧力１～５００ｋｇ／ｃｍ^2、時間１分～５時間の範囲で行うことができる。

[0072] 本発明の積層体は、本発明の硬化複合材料の層と金属箔の層より構成されるものである。金属箔としては、例えば銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、３～２００μｍ、より好ましくは３～１０５μｍの範囲である。

本発明の積層体を製造する方法としては、例えば上で説明した本発明の硬化性樹脂組成物と基材から得た硬化性複合材料と、金属箔を目的に応じた層構成で積層し、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化させる方法を挙げることができる。本発明の硬化性樹脂組成物の積層体においては、硬化複合材料と金属箔が任意の層構成で積層される。金属箔は表層としても中間層としても用いることができる。積層と硬化を複数回繰り返して多層化することも可能である。

金属箔との接着には接着剤を用いることもできる。接着剤としては、エポキシ系、アクリル系、フェノール系、シアノアクリレート系等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

積層成形と硬化は、本発明の硬化複合材料の製造と同様の条件で行うことができる。

[0073] 本発明の硬化性樹脂組成物をフィルム状に成形することにより、本発明の硬化性樹脂組成物の一形態であるフィルムとすることができる。その厚みは特に限定されないが、好ましくは３～２００μｍ、より好ましくは５～１０５μｍの範囲である。

本発明のフィルムを製造する方法としては、特に限定されることはなく、例えば硬化性樹脂組成物を芳香族系、ケトン系等の溶媒若しくはその混合溶媒中に均一に溶解又は分散させ、ＰＥＴフィルムなどの樹脂フィルムに塗布した後乾燥する方法などが挙げられる。塗布は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、この際組成や濃度の異なる複数の溶液を用いて塗布を繰り返し、最終的に希望とする樹脂組成及び樹脂量に調整することも可能である。

[0074] 本発明の樹脂付き金属箔は、本発明の硬化性樹脂組成物と金属箔より構成されるものである。金属箔としては、例えば銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。

その厚みは特に限定されないが、好ましくは３～２００μｍ、より好ましくは５～１０５μｍの範囲である。

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

[0075] 本発明の多官能ビニル芳香族共重合体は、成形材、シート又はフィルムに加工することができ、電気産業、宇宙・航空機産業、自動車等の分野において低誘電率、低吸水率、高耐熱性等の特性を満足できる低誘電材料、絶縁材料、耐熱材料、構造材料等に用いることができる。特に片面、両面、多層プ

リント基板、フレキシブルプリント基板、ビルドアップ基板等として用いることができる。

半導体関連材料又は光学用材料、更には、塗料、感光性材料、接着剤、汚水処理剤、重金属捕集剤、イオン交換樹脂、帯電防止剤、酸化防止剤、防曇剤、防錆剤、防染剤、殺菌剤、防虫剤、医用材料、凝集剤、界面活性剤、潤滑剤、固体燃料用バインダー、導電処理剤、樹脂改質材、アスファルト改質材可塑剤、焼結バインダー等への適用が可能である。

[0076] 本発明の硬化性樹脂組成物は、厳しい熱履歴後も高度の誘電特性（低誘電率・低誘電正接）を有し、かつ、厳しい環境下に於いても、高い密着信頼性を有する硬化物を与え、かつ、樹脂流動性に優れ、低線膨張で、配線埋め込み平坦性に優れている。そのため、電気・電子産業、宇宙・航空機産業等の分野において、誘電材料、絶縁材料、耐熱材料、構造材料等として、近年、強く求められている小型・薄型化に対応して反り等の成形不良現象のない硬化成形品を提供することができる。更に、配線埋め込み平坦性と異種材料との密着性に優れることに由来して、信頼性に優れる硬化性樹脂組成物、硬化物又はこれを含む材料を実現できる。

実施例

[0077] 次に、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。各例中の部はいずれも重量部である。

なお、実施例中の物性測定は、以下に示す方法により行った。

[0078] １）重量平均分子量

ＧＰＣ測定により求めた。具体的には、本体ＨＬＣ８３２０ＧＰＣ（東ソー株式会社製）にカラム（ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨ－Ｈ、ＳｕｐｅｒＨ２０００、ＳｕｐｅｒＨＭ－Ｈ、ＳｕｐｅｒＨＭ－Ｈ、以上東ソー株式会社製）を直列に備えたものを使用し、カラム温度は４０℃にした。また、溶離液はテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）を使用し、１ｍＬ／分の流速とし、検出器は示差屈折率検出器を使用した。測定試料は固形分で０．１ｇを１０ｍＬのＴＨＦに溶解し、０．４５μｍのマイクロフィルターでろ過したものを

２０μＬ使用した。標準ポリエチレンオキシド（東ソー株式会社製、ＳＥ－２、ＳＥ－５、ＳＥ－８、ＳＥ－１５、ＳＥ－３０、ＳＥ－７０、ＳＥ－１５０）より求めた検量線より換算して、Ｍｗを求めた。

２）ポリマーの構造

日本電子製ＪＮＭ－ＬＡ６００型核磁気共鳴分光装置を用い、１３Ｃ－ＮＭＲ及び１Ｈ－ＮＭＲ分析により、式（ｂ１）の構造体の有無を決定した。溶媒としてクロロホルム－ｄ１を使用し、テトラメチルシランの共鳴線を内部標準として使用した。

３）活性エステル当量

ＪＩＳ　Ｋ００７０規格に参考にして測定した。具体的には、試料をＴＨＦに溶解させ、０．５ｍｏｌ／Ｌ水酸化カリウムエタノール溶液と反応させた後、フェノールフタレインを指示薬に用いて０．５ｍｏｌ／Ｌ塩酸で中和滴定を行い、エステル価を試験した。

４）ビニル当量

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

５）動的粘弾性測定におけるＴａｎδ

厚さ２ｍｍで成形した硬化樹脂を、試験片（長さ６０ｍｍ×幅１０ｍｍ）に加工し、動的粘弾性測定装置（日立ハイテク社製ＤＭＡ７１００）を用いて周波数１０Ｈｚ、昇温速度５℃／ｍｉｎ、２０℃～２５０℃の範囲にて動的粘弾性を測定し、得られるＴａｎδのピーク温度を読み取った。ピークが複数見られる場合は、それぞれの温度を読み取った。

６）硬化物の曲げ特性

厚さ２ｍｍで成形した硬化樹脂を、試験片（長さ１００ｍｍ×幅１０ｍｍ）に加工し、１０００Ｎロードセルを備えた万能試験機（島津製作所社製ＡＧＳ－Ｘ）を用いて樹脂試験片の曲げ特性を測定した。温度２３℃、湿度５

０％ＲＨの環境下、３点曲げ治具を用いて、試験片の曲げ弾性率、破壊点における応力を測定した。

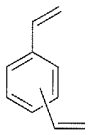
７）硬化物のヘイズ測定

厚さ０．７ｍｍで成形した硬化樹脂を５０ｍｍ×５０ｍｍに加工し、分光測色計（コニカミノルタ社製ＣＭ－５）を用いてヘイズ値を測定した。

[0079] 実施例１

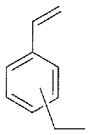
ジビニルベンゼン　０．６０モル（７８ｇ）、

[化9]



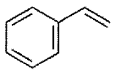
エチルビニルベンゼン　０．３５モル（４６ｇ）、

[化10]



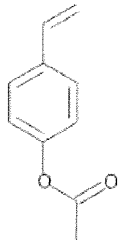
スチレン　１．７５モル（１８２ｇ）、

[化11]



４-アセトキシスチレン　０．３０モル（４９ｇ）、

[化12]



助触媒としての１-フェニルエタノール０．１２モル（１５ｇ）、トルエン２５０ｇ、触媒としての三フッ化ホウ素のジエチルエーテル錯体　７．９ｇを１．０Ｌの反応器内に加え、４０℃で６時間反応させた。重合溶液をメタノール及び炭酸水素ナトリウム水溶液で停止させた後、純水で３回油層を洗浄し、４０℃で減圧脱揮し、共重合体１を得た。

実施例１で得られた共重合体１について、ＮＭＲ測定により、式（ｂ１）で示す構造単位を有していることを確認した。また、活性エステル当量とビニル当量を測定した結果、実施例１で得られた共重合体１の活性エステル当量は１０１５ｇ／ｅｑ．、ビニル当量は６２３ｇ／ｅｑ．であった。共重合体のＩＲチャートを図１に、ＧＰＣチャートを図２に示す。

[0080] 実施例２

ジビニルベンゼン　０．６０モル（７８．１ｇ）、エチルビニルベンゼン　０．３５モル（４６．３ｇ）、スチレン　１．７５モル（１８２．３ｇ）、４-アセトキシスチレン　０．３０モル（４８．７ｇ）、酢酸プロピル３０７ｇ、水０．１７ｇ、三フッ化ホウ素のジエチルエーテル錯体　８．５ｇを１．０Ｌの反応器内に加え、７０℃で８時間反応させた。重合溶液をメタノール及び炭酸水素ナトリウム水溶液で停止させた後、純水で３回油層を洗浄し、４０℃で減圧脱揮し、共重合体２を得た。

[0081] 実施例３～５

表１に示す各原料の仕込み量（部）に従い、実施例１と同様操作を行い、共重合体３、共重合体４、及び共重合体５を得た。

[0082] 比較例１

表１に示す各原料の仕込み量（部）に従い、４－アセトキシスチレンを使用しないこと以外、実施例１と同様操作を行い、共重合体６を得た。

実施例１～５及び比較例１で得られた共重合体について、各種物性を測定し、その結果を表１に示す。

[0083]

[表1]

	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５	比較例１
	共重合体１	共重合体２	共重合体３	共重合体４	共重合体５	共重合体６
ジビニルベンゼン（ｇ）	78	78	64	40	81.9	78
エチルビニルベンゼン（ｇ）	46	46	38	23	48.3	46
スチレン（ｇ）	182	182	-	242	200	220
４－アセトキシスチレン（ｇ）	49	49	252	53	26	-
ミフッ化ホウ素 ジエチルエーテル錯体（ｇ）	7.9	8.5	7.9	7.9	7.9	7.9
１－フェニルエタノール（ｇ）	15	-	15	15	15	15
トルエン（ｇ）	250	-	250	250	250	250
酢酸プロピル（ｇ）	-	307	-	-	-	-
反応温度	40	70	40	40	40	40
反応時間	6	8	6	6	4	5
Ｍｎ	2200	5000	2200	2700	2100	3700
Ｍｗ	12900	30800	13500	6900	11200	12900
Ｍｗ／Ｍｎ	5.9	6.2	6.1	2.6	5.3	3.5
（ｂ１）構造単位の有無	○	○	○	○	○	×
活性エステル当量（ｇ／ｅｑ．）	1015	1030	240	1080	2100	－
ビニル当量（ｇ／ｅｑ．）	480	500	650	980	540	－

[0084] 次に、エポキシ樹脂との硬化物について実施例を説明するが、使用した成分は以下の通りである。

［エポキシ樹脂］

エポキシ樹脂：ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂とビスフェノールＦ型エポキシ樹脂の混合品（ＺＸ－１０５９、日鉄ケミカル＆マテリアル株式会社製、エポキシ当量１６６ｇ／ｅｑ．）

[0085] ［合成例１：活性エステル硬化剤］

撹拌機、温度計、窒素吹き込み環、滴下ロート、及び冷却管を備えた反応装置に、フェノール化ジシクロペンタジエン(Ｊ－ＤＰＰ－８５、ＪＦＥケミカル株式会社製、水酸基当量１６５)を１６５部、１－ナフトールを１４４部、イソフタル酸クロライドを２０３部、テトラｎ－ブチルアンモニウムブロマイドを１０部、及びトルエンを１２８０部仕込み、５０℃に昇温して溶解させた。系内を６０℃以下に制御しながら、２０％水酸化ナトリウム水溶液４００部を３時間で滴下し、その後更に同温度で４時間攪拌を続けた。反応混合物を静置分液し、水槽を取り除いた。水槽のｐＨが７になるまでこの操作を繰り返した。その後、還流脱水により水分を除去し、不揮発分６５％のトルエン溶液状態にある活性エステル樹脂を得た。原料の仕込み量から計算される活性エステル当量は２２０ｇ／ｅｑ．であった。

[0086] ［過酸化物］

α，α’－ビス（２－ｔ－ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン（日油株式会社製、
パーブチルＰ）

［触媒］

Ｎ，Ｎ’－ジメチルアミノピリジン（東京化成工業株式会社製、ＤＭＡＰ）

[0087] 実施例６

実施例１で得られた共重合体１を２３．３部、エポキシ樹脂ＺＸ－１０５９を１０部、合成例１で得た活性エステル硬化剤を１３．３部、過酸化物パーブチルＰを０．１部、触媒ＤＭＡＰを０．１部混合し、さらにトルエンで不揮発分５０％になるように希釈して、樹脂組成物を得た。更に、これらを膜厚１５０μｍとなるようにＰＥＴフィルムに塗布し、乾燥機を用いて１３

０℃で１５分乾燥した。得られた乾燥粉末を真空度０．５ｋＰａ、加熱温度２２０℃、プレス圧力２ＭＰａの条件で９０分間プレスして、厚さ２ｍｍの硬化物を得た。なお、厚み調整のために、２ｍｍのスペーサーを使用した。得られた硬化物の動的粘弾性（Ｔａｎδ）、ヘイズ値、及び機械強度（曲げ破壊点応力）を測定し、その結果を表２に示す。

[0088] 実施例７～１２、比較例２～４

表２に示す配合にて、実施例６と同様な操作を行うことで、硬化物を得た。得られた硬化物の動的粘弾性（Ｔａｎδ）、ヘイズ値、及び機械強度（曲げ破壊点応力）を測定し、その結果を表２に示す。

[0089]

[表2]

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例2	比較例3	比較例4
共重合体1	23.3	19.2	18.4							
共重合体2				19.2						
共重合体3					21.7					
共重合体4						19.2				
共重合体5							28.0			
共重合体6								23.3	19.5	16.2
エポキシ樹脂 ZX-1059	10.0	10.0	3.0	21.5	15	10	10	10.0	10.0	10.0
活性エステル硬化剤	13.3	9.2		28.5		8.9	10.3	13.3	13.3	9.2
4-アセトキシスチレン									3.7	3.1
パープチルP	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
DMAP	0.1	0.1	0.03		3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Ｔａｎδ（℃）	122	129	150	134	165	115	125	138/186	135/179	118/175
ヘーズ値（%）	37	39	42	45	35	40	43	90	87	85
曲げ破壊点応力(MPa)	84	114	90	100	125	101	110	70	77	80

[0090] 実施例によれば、本発明の多官能ビニル芳香族共重合体は、エポキシ樹脂との樹脂組成物から成る硬化物において、Ｔａｎδのピークが１つで見られ、ヘイズ値も低下したことから、エポキシ樹脂との架橋反応により硬化物中

の均一性や反応性が改善し、さらに機械強度も向上したことが分かる。

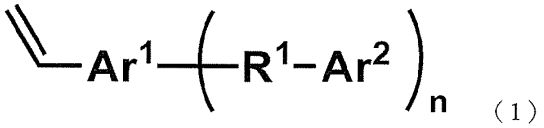
産業上の利用可能性

[0091] 本発明の多官能ビニル芳香族共重合体は、高速通信機器の電気絶縁材料、特にプリント配線板用途に有用である。

請求の範囲

[請求項1] ジビニル芳香族化合物（ａ）を２モル％以上９５モル％未満、下記式（１）で表されるエステル基含有ビニル芳香族化合物（ｂ）を２モル％以上９３モル％未満、及びモノビニル芳香族化合物（ｃ）を５モル％以上９６モル％未満使用して得られる多官能ビニル芳香族共重合体であって、共重合体が、ジビニル芳香族化合物（ａ）に由来する下記式（ａ１）で表される構造単位と、エステル基含有ビニル芳香族化合物（ｂ）に由来する下記式（ｂ１）で表される構造単位を含有し、数平均分子量が３００～１００，０００であり、重量平均分子量と数平均分子量の比で表される分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が１００以下であり、溶剤に可溶であることを特徴とする多官能ビニル芳香族共重合体。

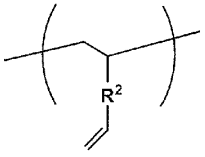
[化1]



（１）

式中、Ａｒ１、Ａｒ２はそれぞれ独立に、ベンゼン環又はナフタレン環のいずれかの芳香族環基であり、これらの芳香族環は、Ａｒ１とＡｒ２の両方又はいずれかに炭素数１～１５のエステル基を置換基として含み、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、炭素数６～１１のアリール基、炭素数７～１２のアラルキル基、炭素数６～１１のアリールオキシ基、又は炭素数７～１２のアラルキルオキシ基を置換基として有してもよい。Ｒ１は、直接結合又は炭素数１～２０の炭化水素基、－ＣＯ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ２－、及び－Ｃ（ＣＦ３）２－からなる群から選ばれる２価の基である。ｎは０又は１である。

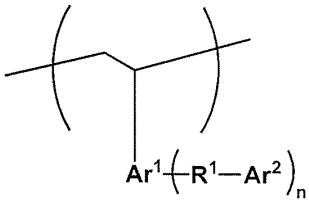
[化2]



（ａ１）

式中、Ｒ２は炭素数６～３０の芳香族炭化水素基を表す。

[化3]



（ｂ１）

式中、Ａｒ１、Ａｒ２、Ｒ１、ｎは、式（１）におけるものと同義である。

[請求項2] 活性エステル当量が１５０～６０００ｇ／ｅｑ．であり、ビニル当量が２００～５０００ｇ／ｅｑ．である請求項１に記載の多官能ビニル芳香族共重合体。

[請求項3] 請求項１に記載の多官能ビニル芳香族共重合体と、ラジカル重合開始剤とを含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

[請求項4] 請求項１に記載の多官能ビニル芳香族共重合体とエポキシ樹脂とを含む樹脂組成物。

[請求項5] 請求項１に記載の多官能ビニル芳香族共重合体と、硬化性反応型樹脂又は熱可塑性樹脂、又は難燃性又は充填剤を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

[請求項6] 請求項３～５のいずれか一に記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

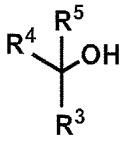
[請求項7] ジビニル芳香族化合物（ａ）、式（１）で表されるエステル基含有

ビニル芳香族化合物（ｂ）、モノビニル芳香族化合物（ｃ）をルイス酸触媒（ｆ）及び助触媒（ｇ）の存在下に重合させて多官能ビニル芳香族共重合体を製造する方法であって、（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）の総和に対し、ジビニル芳香族化合物（ａ）を２モル％以上９５モル％未満、式（１）で表されるエステル基含有ビニル芳香族化合物（ｂ）を２モル％以上９３モル％未満、及びモノビニル芳香族化合物（ｃ）を５モル％以上９６モル％未満使用し、－２０～１２０℃の温度で重合することを特徴とする請求項１に記載の多官能ビニル芳香族共重合体の製造方法。

[請求項8] ルイス酸触媒（ｆ）が、金属フッ化物又はその錯体である請求項７に記載の多官能ビニル芳香族共重合体の製造方法。

[請求項9] 助触媒が、エステル系化合物、ケトン系化合物、及びエーテル系化合物、下記式（２）で表される化合物の群から選ばれる１種以上の化合物である請求項７に記載の多官能ビニル芳香族共重合体の製造方法。

[化4]



（２）

式中、Ｒ３、Ｒ４それぞれ独立して、炭素数１～６のアルキル基、または炭素数６～３０の芳香族炭化水素基を表す。Ｒ５は、水素、炭素数１～６のアルキル基、または炭素数６～３０の芳香族炭化水素基を表す。