明　細　書

発明の名称 ：

シンジオタクチック構造を有する多官能ビニル芳香族共重合体、硬化性樹脂組成物、硬化物

技術分野

[0001]　本発明は、多官能ビニル芳香族共重合体に関する。

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し、特に吸水後の誘電特性変化の小さい電気絶縁材料が求められている。さらにそれら電気絶縁材料が使われているプリント基板あるいは電子部品は実装時に高温のハンダリフローに曝されるために耐熱性の高い、すなわち高いガラス転移温度を示す材料が望まれている。特に最近は、環境問題から融点の高い鉛フリーのハンダが使われるために、より耐熱性の高い電気絶縁材料の要求が高まってきている。これらの要求に対し、種々の化学構造を持つビニル系化合物を使用した硬化樹脂が提案されている。

[0003]　このような硬化樹脂として、例えば、特許文献１は、ジビニル芳香族化合物、スチレン及びスチレン以外のモノビニル芳香族化合物に由来する構造単位を含有し、特定の末端基を含有する多官能ビニル芳香族共重合体を開示する。

[0004]　この文献１に開示された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。

[0005]　しかし、先端技術領域で必要とされる高度の誘電特性や、高温での連続使用に対する耐熱変色性や耐熱性は十分とは言えない。

[0006]　特許文献２は、シンジオタクチック構造のスチレン系共重合体を開示する

。しかし、スチレン系モノマーとして専らスチレンを使用しているため、得られた共重合体は、溶剤可溶性に乏しく、先端電気・電子分野の絶縁材料に求められる要求特性を満足するものではない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：ＷＯ２０１８／１８１８４２

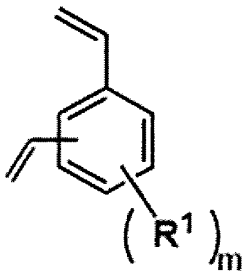
特許文献2：特開平１－９５１１２号公報

発明の概要

[0008] 本発明は、高度の誘電特性と耐熱性、良好な溶剤可溶性、成形加工性を有する新規なシンジオタクチック構造を有する多官能ビニル芳香族共重合体を提供することを目的とする。

[0009] 本発明は、下記一般式（１）

[化1]

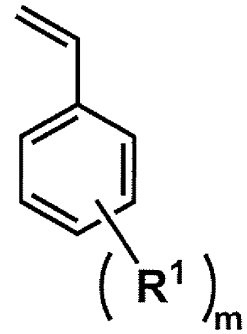


（１）

で表されるジビニル芳香族化合物（Ａ）に由来する繰り返し単位（ａ）を、２モル％以上、９５モル％未満含有し、

下記一般式（２）

[化2]



（2）

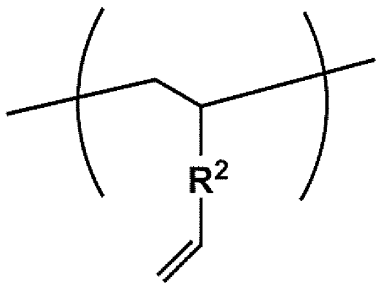
式中、Ｒ１は炭素数１～３０の炭化水素基、ハロゲン原子、または、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子及び錫原子のいずれか１種以上を含む置換基を示し、ｍは０～５の整数を示す。但し、ｍが複数のときは、各Ｒ１は同一でも異なるものであってもよい。

で表されるモノビニル芳香族化合物（Ｂ）に由来する繰り返し単位（ｂ）を、５モル％以上、９８モル％未満含有する多官能ビニル芳香族共重合体であって、

（Ａ）及び（Ｂ）を構成するフェニル基のＣ^{1}炭素のタクティシティが^{13}Ｃ－ＮＭＲによるラセミペンタッドで３０％以上であり、

下記式（ａ１）で表される不飽和炭化水素基を、（ａ）及び（ｂ）の総和に対し、２モル％以上、９５モル％未満含有し、

[化3]



（a1）

式中、Ｒ２は炭素数６～３０の芳香族炭化水素基を表す。

数平均分子量（Ｍｎ）が５００～３０，０００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２０．０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。

[0010]　本発明は、触媒成分（Ｃ）として、下記一般式（３）又は（４）で表される化合物の内から選ばれた少なくとも一種の遷移金属化合物と、

$$MR^3_aR^4_bR^5_cX^1_{4-(a+b+c)} \quad (3)$$

$$MR^3_dR^4_eX^1_{3-(d+e)} \quad (4)$$

式中、Ｒ３、Ｒ４、及びＲ５はそれぞれ水素原子，炭素数１～２０のアルキル基，炭素数６～２０のアリール基，アルキルアリール基，アリールアルキル基，炭素数１～２０のアシルオキシ基，炭素数１～２０のアルコキシ基，炭素数１～２０のチオアルコキシ基，炭素数６～２０のチオアリーロキシ基，シクロペンタジエニル基，置換シクロペンタジエニル基，インデニル基、置換インデニル基、フルオレニル基、あるいは置換フルオレニル基を示す。Ｍはチタン（Ｔｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）又はハフニウム（Ｈｆ）からなる群から選ばれる遷移金属、X^1はハロゲン原子を示す。これらＲ３、Ｒ４、及びＲ５は同一のものであっても、異なるものであってもよい。さらにａ，ｂ，ｃはそれぞれ０～４の整数を示し、またｄ，ｅはそれぞれ０～３の整数を示す。

助触媒成分（Ｄ）として、下記（ｄ）～（ｇ）

（ｄ）有機アルミニウムオキシ化合物、

（ｅ）前記遷移金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物、

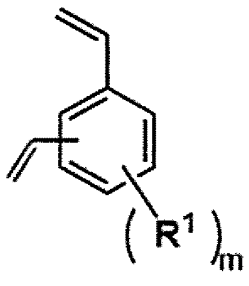
（ｆ）前記遷移金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるルイス酸化合物、

（ｇ）周期律表第１、２及び１３族元素金属の有機金属化合物、

で表される化合物の内から選ばれた少なくとも一種の化合物との反応生成物の存在下で、

一般式（１）で表わされるジビニル芳香族化合物（Ａ）と、

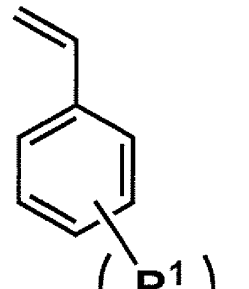
[化4]



（1）

一般式（２）で表わされるモノビニル芳香族化合物（Ｂ）とを、

[化5]



（2）

１００℃以下の温度で重合し、（Ａ）及び（Ｂ）を構成するフェニル基のＣ^{1}炭素のタクティシティが^{13}Ｃ－ＮＭＲによるラセミペンタッドで３０％以上である多官能ビニル芳香族共重合体を得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。

[0011] 本発明は、多官能ビニル芳香族共重合体を含有する硬化性樹脂組成物、又はその硬化物である。本発明は、硬化性樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料、硬化複合材料の層と金属箔層とを有する積層体、硬化性樹脂組成物から形成された膜を金属箔の片面に有する樹脂付き金属箔、又は硬化性樹脂組成物を有機溶剤に溶解させてなる回路基板材料用ワニスである。

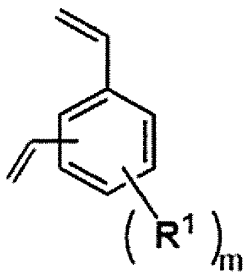
[0012] 本発明のシンジオタクチック構造を有する多官能ビニル芳香族共重合体を含む材料から得られる硬化物は、耐熱性、相溶性、誘電特性、湿熱信頼性及び耐熱性が改善される。本発明の製造方法によれば、上記シンジオタクチッ

ク構造を有する多官能ビニル芳香族共重合体を高効率で製造することができる。

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、一般式（１）

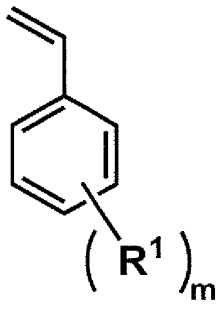
[化6]



（1）

で表されるジビニル芳香族化合物（Ａ）に由来する繰り返し単位（ａ）を、２モル％以上、９５モル％未満含有し、一般式（２）

[化7]



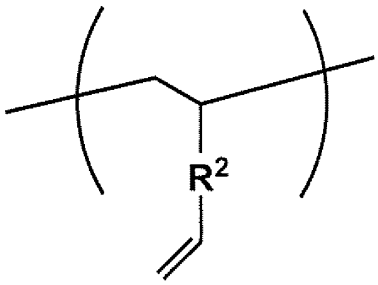
（2）

で表されるモノビニル芳香族化合物（Ｂ）に由来する繰り返し単位（ｂ）を、５モル％以上、９８モル％未満含有する。

式（１）、式（２）において、Ｒ１は炭素数１～３０の炭化水素基、ハロゲン原子、または、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子及び錫原子のいずれか１種以上を含む置換基を示し、ｍは０～５の整数を示す。但し、ｍが複数のときは、各Ｒ１は同一でも異なるものであってもよい。式（２）において、ｍは１以上であることが好ましい。

[0014] 本発明の多官能ビニル芳香族共重合体は、フェニル基のＣ[1]炭素のタクティシティが[13]Ｃ－ＮＭＲによるラセミペンタッドで３０％以上であり、下記式（ａ１）で表される不飽和炭化水素基を含有し、

[化8]



（a1）

式中、Ｒ２は炭素数６～３０の芳香族炭化水素基を表す。

数平均分子量Ｍｎが５００～３０，０００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２０．０以下であり、トルエン、キシレン、または、テトラヒドロフラン等の溶剤に可溶である。

[0015] 本発明の多官能ビニル芳香族共重合体は、トルエンやキシレンといった銅張積層板の製造プロセスでも使用される汎用的な炭化水素系溶剤に対しても、溶媒可溶性である。

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。

[0016] 一般式（１）で表されるジビニル芳香族化合物（Ａ）に由来する繰り返し単位（ａ）は、（ａ）及び（ｂ）の総和に対し、２モル％以上、９５モル％未満含有する。（ａ）は、（Ａ）に由来するビニル基が、１つだけ反応したもの、２つ反応したもの等、複数の構造になり得るが、このうち、上記式（ａ１）で表される、ビニル基が１つだけ反応した構造を、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、さらに好ましくは、１５～５０％である。２モル％以上、９５モル％未満とすることで、低誘電正接であり、靭性が高く、

耐熱性に優れる。

また、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、耐熱性、成型加工性に優れる。一方、２モル％未満では、耐熱性が低下する傾向にあり、９５モル％以上では、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。

[0017] 一般式（１）で表されるジビニル芳香族化合物（Ａ）に由来する式（ａ１）で表される不飽和炭化水素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。

[0018] 一方、モノビニル芳香族化合物（Ｂ）に由来する繰り返し単位（ｂ）は、通常は（Ｂ）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、ビニル基を有さない。つまり、（ｂ）は、架橋成分として作用しない。一方で、高度のシンジオタクチック構造にも関わらず、良好な溶剤可溶性を発現させるのに寄与する。

[0019] （Ａ）及び（Ｂ）を構成するそのフェニル基のＣ１炭素のタクティシティは、^{13}Ｃ－ＮＭＲによるラセミペンタッドで３０％以上である。これにより、本発明の多官能ビニル芳香族共重合体は、高度のシンジオタクチック構造となっている。好ましくは６０％以上であり、より好ましくは７０％以上であり、さらに好ましくは８５％以上である。

[0020] 多官能ビニル芳香族共重合体の数平均分子量（Ｍｎ）は、好ましくは５００～３０，０００であり、より好ましくは７００～２５，０００、更に好ましくは１，０００～２０，０００である。Ｍｎが５００未満であると多官能ビニル芳香族共重合体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る一方、Ｍｎが３０，０００を超えると、ゲルが生成しやすり、粘度も高くなることから、成形加工性が低下する傾向にある。

[0021] 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）の値は、２０．０以下であり、好ましくは１５．０以下、より好ましくは１．５～１０．０、さらに好ましくは２．０～７．０である

。Ｍｗ／Ｍｎが２０．０を超えると、シンジオタクチック構造を有する溶剤可溶性硬化型芳香族ビニル系共重合体の加工特性が悪化し、ゲルが発生する傾向にある。

[0022] 本発明の多官能ビニル芳香族重合体は、トルエンやキシレンといった銅張積層板の製造プロセスでも使用される汎用的な炭化水素系溶剤に対しても可溶である。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させ、適度な分岐度を維持していることが必要である。溶剤に可溶とは、溶剤１００ｇに対し、可溶性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う。

[0023] 次に、本発明のシンジオタクチック構造を有する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。

[0024] 本発明の製造方法において、触媒成分として、（Ｃ）一般式（３）と（４）

$$MR^3_aR^4_bR^5_cX^1_{4-(a+b+c)} \quad (3)$$

$$MR^3_dR^4_eX^1_{3-(d+e)} \quad (4)$$

で表される化合物の内から選ばれた少なくとも一種の遷移金属化合物と、

（Ｄ）下記（ｄ）～（ｇ）

（ｄ）有機アルミニウムオキシ化合物、

（ｅ）前記遷移金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物、

（ｆ）前記遷移金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるルイス酸化合物、

（ｇ）周期律表第１、２及び１３族元素金属の有機金属化合物、

から選択される少なくとも一種の化合物との反応生成物を、主たる触媒成分として使用し、こうした触媒成分の存在下、ジビニル芳香族化合物（Ａ）及びモノビニル芳香族化合物（Ｂ）を、１００℃の温度以下の温度で重合させる。

遷移金属化合物（Ｃ）は触媒として、（ｄ）～（ｇ）の化合物（Ｄ）は助

触媒として作用する。

一般式（３）、（４）で表される遷移金属化合物（Ｃ）において、Ｒ３、Ｒ４、及びＲ５はそれぞれ水素原子，炭素数１～２０のアルキル基，炭素数６～２０のアリール基，アルキルアリール基，アリールアルキル基，炭素数１～２０のアシルオキシ基，炭素数１～２０のアルコキシ基，炭素数１～２０のチオアルコキシ基，炭素数６～２０のチオアリーロキシ基，シクロペンタジエニル基，置換シクロペンタジエニル基，インデニル基、置換インデニル基、フルオレニル基、あるいは置換フルオレニル基を示す。Ｍはチタン（Ｔｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）又はハフニウム（Ｈｆ）からなる群から選ばれる遷移金属、X^1はハロゲン原子を示す。これらR^3、R^4、及びR^5は同一のものであっても、異なるものであってもよい。さらにａ，ｂ，ｃはそれぞれ０～４の整数を示し、またｄ，ｅはそれぞれ０～３の整数を示す。

[0025] 一般式（１）で表される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。

[0026] 一般式（１）で表される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。これらの化合物は、各位置異性体又はこれらの混合物であってもよい。

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。

[0027] 一般式（２）で表されるモノビニル芳香族化合物（Ｂ）は、モノマー成分として、多官能ビニル芳香族共重合体に、低誘電特性、溶剤可溶性及び耐熱性を付与する役割を果たす。

[0028] モノビニル芳香族化合物（Ｂ）の例としては、一般式（２）で表されるモノビニル芳香族化合物であれば限定されないが、スチレン、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、あるいは、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子及び錫原子のいずれか１種以上を含む置換基を有するものが挙げられる。

好ましくは、スチレン、メチルスチレン、エチルビニルベンゼン、エチルビニルビフェニル、エチルビニルナフタレンである。これらの各位置異性体又はこれらの混合物であってもよい。より好ましくは、誘電特性とコストの観点から、スチレン、メチルスチレンまたは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。

[0029] 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）及びモノビニル芳香族化合物（Ｂ）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（Ｅ）を使用し、（Ｅ）に由来する構造単位（ｅ）を可溶性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。

[0030] 他のモノマー成分（Ｅ）は限定されないが、好ましくは、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（Ｅ）は、全モノマー成分の総和、つまり（Ａ）、（Ｂ）、（Ｅ）の総和に占めるモル分率が、３０モル％未満であることが好ましい。つまり（Ｅ）に由来する繰り返し単位（ｅ）は、多官能ビニル芳香族共重合体中の繰り返し単位の総和、つまり、（ａ）、（ｂ）、（ｅ）の総和に

占めるモル分率が、３０モル％未満であることが好ましい。

[0031] 必要に応じて、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）アクリレート等の（Ａ）、（Ｂ）、（Ｅ）以外の他の水酸基を含有するビニル系化合物（Ｆ）を使用し、（Ｆ）に由来する構造単位（ｆ）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。

水酸基を含有するビニル系化合物（Ｆ）は、全モノマー成分の総和、つまり（Ａ）、（Ｂ）、（Ｅ）、（Ｆ）の総和に占めるモル分率が、１０モル％未満であることが好ましい。５モル％未満であることが特に好ましい。つまり、（Ｅ）に由来する繰り返し単位（ｅ）は、多官能ビニル芳香族共重合体中の繰り返し単位の総和、つまり（ａ）、（ｂ）、（ｅ）、（ｆ）の総和に占めるモル分率が、１０モル％未満であることが好ましい。

[0032] 主モノマー成分の使用割合は、（Ａ）及び（Ｂ）の総和に対し、（Ａ）を２モル％以上、９５モル％未満使用し、（Ｂ）を５モル％以上、９８モル％未満使用し、（Ａ）及び（Ｂ）を、１００℃以下の温度で重合する。

（Ａ）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％であり、

（Ｂ）は、好ましくは９５～２０モル％、より好ましくは９３～３０モル％、特に好ましくは９０～４０モル％である。

[0033] 触媒成分として用いられる（Ｃ）は、下記一般式（３）と（４）

$$MR^3_aR^4_bR^5_cX^1_{4-(a+b+c)} \quad (3)$$

$$MR^3_dR^4_eX^1_{3-(d+e)} \quad (4)$$

で表される化合物の内から選ばれた少なくとも一種の遷移金属化合物が使用される。

これらの遷移金属化合物の内で、重合活性の点で最も好適に使用されるのはチタン化合物である。更に好適なチタン化合物としては一般式（５）で表されるモノ（シクロペンタジエル）チタン化合物，モノ（インデニル）チタン化合物，モノ（フルオレニル）チタン化合物がある。

$$TiR^4XYZ \quad (5)$$

式中、Ｒ４はシクロペンタジエニル基，置換シクロペンタジエニル基，インデニル基，置換インデニル基，フルオレニル基などを示し、Ｘ，Ｙ及びＺはそれぞれ独立に水素原子，炭素数１～１２のアルキル基，炭素数１～１２のアルコキシ基，炭素数１～２０のチオアルコキシ基，炭素数６～２０のアリール基，炭素数６～２０のアリールオキシ基，炭素数６～２０のチオアリーロキシ基，炭素数６～２０のアリールアルキル基又はハロゲン原子を示す。

[0034] Ｒ４で示される置換シクロペンタジエニル基は、例えば炭素数１～６のアルキル基で１個以上置換されたシクロペンタジエニル基、具体的にはメチルシクロペンタジエニル基；１，３-ジメチルシクロペンタジエニル基；１，２，４-トリメチルシクロペンタジエニル基；１，２，３，４-テトラメチルシクロペンタジエニル基；トリメチルシリルシクロペンタジエニル基；１，３-ジ（トリメチルシリル）シクロペンタジエニル基；ターシャリーブチルシクロペンタジエニル基；１，３-ジ（ターシャリーブチル）シクロペンタジエニル基；ペンタメチルシクロペンタジエニル基などである。

[0035] Ｘ，Ｙ及びＺはそれぞれ独立に水素原子，炭素数１～１２のアルキル基（具体的にはメチル基，エチル基，プロピル基，ｎ-ブチル基，イソブチル基，アミル基，イソアミル基，オクチル基，２-エチルヘキシル基など），炭素数１～１２のアルコキシ基（具体的にはメトキシ基，エトキシ基，プロポキシ基，ブトキシ基，アミルオキシ基，ヘキシルオキシ基，オクチルオキシ基，２-エチルヘキシルオキシ基など），炭素数１～２０のチオアルコキシ基（具体的にはチオメトキシ基など），炭素数６～２０のアリール基（具体的にはフェニル基，ナフチル基など）、炭素数６～２０のアリーロキシ基（具体的にはフェノキシ基など），炭素数６～２０のチオアリーロキシ基（具体的にはチオフェノール基など），炭素数６～２０のアリールアルキル基（具体的にはベンジル基）又はハロゲン原子（具体的には塩素，臭素，沃素あるいは弗素）を示す。

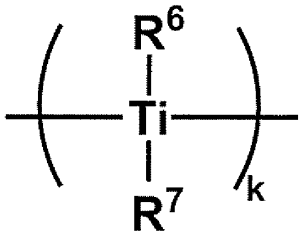
[0036] 一般式（５）で表されるチタン化合物の具体例としては、シクロペンタジ

エニルトリメチルチタン；シクロペンタジエニルトリエチルチタン；シクロペンタジエニルトリプロピルチタン；シクロペンタジエニルトリブチルチタン；メチルシクロペンタジエニルトリメチルチタン；１，２-ジメチルシクロペンタジエニルトリメチルチタン；１，２，４-トリメチルシクロペンタジエニルトリメチルチタン；１，２，３，４-テトラメチルシクロペンタジエニルトリメチルチタン；ペンタメチルシクロペンタジエニルトリメチルチタン；ペンタメチルシクロペンタジエニルトリエチルチタン；ペンタメチルシクロペンタジエニルトリプロピルチタン；ペンタメチルシクロペンタジエニルトリブチルチタン；シクロペンタジエニルメチルチタンジクロリド；シクロペンタジエニルエチルチタンジクロリド；ペンタメチルシクロペンタジエニルメチルチタンジクロリド；ペンタメチルシクロペンタジエニルエチルチタンジクロリド；シクロペンタジエニルジメチルチタンモノクロリド；シクロペンタジエニルジエチルチタンモノクロリド；シクロペンタジエニルチタントリメトキシド；シクロペンタジエニルチタントリエトキシド；シクロペンタジエニルチタントリプロポキシド；シクロペンタジエニルチタントリフェノキシド；ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド；ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリエトキシド；ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリプロポキシド；ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリブトキシド；ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリフェノキシド；　シクロペンタジエニルチタントリクロリド；ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロリド；シクロペンタジエニルメトキシチタンジクロリド；シクロペンタジエニルジメトキシチタンクロリド；ペンタメチルシクロペンタジエニルメトキシチタンジクロリド；シクロペンタジエニルトリベンジルチタン；ペンタメチルシクロペンタジエニルメチルジエトキシチタン；インデニルチタントリクロリド；インデニルチタントリメトキシド；インデニルチタントリエトキシド；インデニルトリメチルチタン；インデニルトリベンジルチタン；ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリチオメトキシド；ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリチオフェノ

キシドなどが挙げられる。

[0037] チタン化合物としては、一般式（６）で表される縮合チタン化合物を用いてもよい。

[化9]



(6)

式中、Ｒ６及びＲ７はそれぞれハロゲン原子、炭素数１～２０のアルコキシ基又はアシロキシ基を示し、ｋは２～２０の整数を示す。

一般式（６）で表される三価チタン化合物は、典型的には三塩化チタンなどの三ハロゲン化チタン，シクロペンタジエニルチタンジクロリドなどのシクロペンタジエニルチタン化合物が挙げられ、このほか四価チタン化合物を還元して得られるものが挙げられる。これら三価チタン化合物はエステル，エーテルなどと錯体を形成したものを用いてもよい。

[0038] 遷移金属化合物としてのジルコニウム化合物は、テトラベンジルジルコニウム，ジルコニウムテトラエトキシド，ジルコニウムテトラブトキシド，ビスインデニルジルコニウムジクロリド，トリイソプロポキシジルコニウムクロリド，ジルコニウムベンジルジクロリド，トリブトキシジルコニウムクロリドなどがあり、ハフニウム化合物は、テトラベンジルハフニウム，ハフニウムテトラエトキシド，ハフニウムテトラブトキシドなどがあり、さらにバナジウム化合物は、バナジルビスアセチルアセトナート，バナジルトリアセチルアセトナート，トリエトキシバナジル，トリプロポキシバナジルなどがある。これら遷移金属化合物のなかでは、チタン化合物が特に好適である。

チタン化合物は、エステルやエーテルなどと錯体を形成させたものを用いてもよい。

[0039] （Ａ）成分である遷移金属化合物については、共役π電子を有する配位子

を２個有する遷移金属化合物、例えば、一般式（７）で表される遷移金属化合物よりなる群から選ばれた少なくとも１種の化合物がある。

$M^1R^8R^9R^{10}R^{11}$ （７）

式中、Ｍ１はチタン，ジルコニウムあるいはハフニウムを示し，Ｒ８及びＲ９はそれぞれシクロペンタジエニル基，置換シクロペンタジエニル基，インデニル基あるいはフルオレニル基を示し，Ｒ１０及びＲ１１はそれぞれ水素原子，ハロゲン原子，炭素数１～２０の炭化水素基，炭素数１～２０のアルコキシ基，アミノ基あるいは炭素数１～２０のチオアルコキシ基を示す。ただし、Ｒ８及びＲ９は炭素数１～５の炭化水素基，炭素数１～２０及び珪素数１～５のアルキルシリル基あるいは炭素数１～２０及びゲルマニウム数１～５のゲルマニウム含有炭化水素基によって架橋されていてもよい。

[0040] 一般式（７）において、Ｒ８，Ｒ９は、シクロペンタジエニル基，置換シクロペンタジエニル基（具体的にはメチルシクロペンタジエニル基；１，３-ジメチルシクロペンタジエニル基；１，２，４-トリメチルシクロペンタジエニル基；１，２，３，４-テトラメチルシクロペンタジエニル基；ペンタメチルシクロペンタジエニル基；トリメチルシリルシクロペンタジエニル基；１，３-ジ（トリメチルシリル）シクロペンタジエニル基；１，２，４-トリ（トリメチルシリル）シクロペンタジエニル基；ターシャリーブチルシクロペンタジエニル基；１，３-ジ（ターシャリーブチル）シクロペンタジエニル基；１，２，４-トリ（ターシャリーブチル）シクロペンタジエニル基など）、インデニル基，置換インデニル基（具体的にはメチルインデニル基；ジメチルインデニル基；トリメチルインデニル基など），フルオレニル基あるいは置換フルオレニル基（例えばメチルフルオレニル基）を示す。

Ｒ８とＲ９が炭素数１～５のアルキリデン基（具体的には、メチン基，エチリデン基，プロピリデン基，ジメチルカルビル基など）又は炭素数１～２０及び珪素数１～５のアルキルシリル基（具体的には、ジメチルシリル基，ジエチルシリル基，ジベンジルシリル基など）により架橋された構造のものでもよい。

[0041] Ｒ１０，Ｒ１１は、より詳しくは、それぞれ独立に、水素原子，炭素数１～２０のアルキル基（メチル基，エチル基，プロピル基，ｎ-ブチル基，イソブチル基，アミル基，イソアミル基，オクチル基，２-エチルヘキシル基など），炭素数６～２０のアリール基（具体的には、フェニル基，ナフチル基など）、炭素数７～２０のアリールアルキル基（具体的には、ベンジル基など）、炭素数１～２０のアルコキシ基（具体的には、メトキシ基，エトキシ基，プロポキシ基，ブトキシ基，アミルオキシ基，ヘキシルオキシ基，オクチルオキシ基，２-エチルヘキシルオキシ基など）、炭素数６～２０のアリールオキシ基（具体的には、フェノキシ基など）、さらにはアミノ基や炭素数１～２０のチオアルコキシ基を示す。

[0042] 一般式（７）で表される遷移金属化合物の具体例としては、ビスシクロペンタジエニルチタンジメチル；ビスシクロペンタジエニルチタンジエチル；ビスシクロペンタジエニルチタンジプロピル；ビスシクロペンタジエニルチタンジブチル；ビス（メチルシクロペンタジエニル）チタンジメチル；ビス（ターシャリーブチルシクロペンタジエニル）チタンジメチル；ビス（１，３-ジメチルシクロペンタジエニル）チタンジメチル；ビス（１，３-ジターシャリーブチルシクロペンタジエニル）チタンジメチル；ビス（１，２，４-トリメチルシクロペンタジエニル）チタンジメチル；ビス（１，２，３，４-テトラメチルシクロペンタジエニル）チタンジメチル；ビスシクロペンタジエニルチタンジメチル；ビス（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）チタンジメチル；ビス（１，３-ジ（トリメチルシリル）シクロペンタジエニル）チタンジメチル；ビス（１，２，４-トリ（（トリメチルシリル）シクロペンタジエニル）チタンジメチル；ビスインデニルチタンジメチル；ビスフルオレニルチタンジメチル；メチレンビスシクロペンタジエニルチタンジメチル；エチリデンビスシクロペンタジエニルチタンジメチル；メチレンビス（２，３，４，５-テトラメチルシクロペンタジエニル）チタンジメチル；エチリデンビス（２，３，４，５-テトラメチルシクロペンタジエニル）チタンジメチル；ジメチルシリルビス（２，３，４，５-テトラメチルシクロペンタジ

エニル）チタンジメチル；メチレンビスインデニルチタンジメチル；エチリデンビスインデニルチタンジメチル；ジメチルシリルビスインデニルチタンジメチル；メチレンビスフルオレニルチタンジメチル；エチリデンビスフルオレニルチタンジメチル；ジメチルシリルビスフルオレニルチタンジメチル；メチレン（ターシャリーブチルシクロペンタジエニル）（シクロペンタジエニル）チタンジメチル；メチレン（シクロペンタジエニル）（インデニル）チタンジメチル；エチリデン（シクロペンタジエニル）（インデニル）チタンジメチル；ジメチルシリル（シクロペンタジエニル）（インデニル）チタンジメチル；メチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタンジメチル；エチリデン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタンジメチル；ジメチルシリル（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタンジメチル；メチレン（インデニル）（フルオレニル）チタンジメチル；エチリデン（インデニル）（フルオレニル）チタンジメチル；ジメチルシリル（インデニル）（フルオレニル）チタンジメチル；ビスシクロペンタジエニルチタンジベンジル；ビス（ターシャリーブチルシクロペンタジエニル）チタンジベンジル；ビス（メチルシクロペンタジエニル）チタンジベンジル；ビス（１，３-ジメチルシクロペンタジエニル）チタンジベンジル；ビス（１，２，４-トリメチルシクロペンタジエニル）チタンジベンジル；ビス（１，２，３，４-テトラメチルシクロペンタジエニル）チタンジベンジル；ビスペンタメチルシクロペンタジエニルチタンジベンジル；ビス（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）チタンジベンジル；ビス（１，３-ジ-（トリメチルシリル）シクロペンタジエニル）チタンジベンジル；ビス（１，２，４-トリ（トリメチルシリル）シクロペンタジエニル）チタンジベンジル；ビスインデニルチタンジベンジル；ビスフルオレニルチタンジベンジル；メチレンビスシクロペンタジエニルチタンジベンジル；エチリデンビスシクロペンタジエニルチタンジベンジル；メチレンビス（２，３，４，５-テトラメチルシクロペンタジエニル）チタンジベンジル；エチリデンビス（２，３，４，５-テトラメチルシクロペンタジエニル）チタンジベンジル；ジメチルシリルビス

（２，３，４，５-テトラメチルシクロペンタジエニル）チタンジベンジル；メチレンビスインデニルチタンジベンジル；エチリデンビスインデニルチタンジベンジル；ジメチルシリルビスインデニルチタンジベンジル；メチレンビスフルオレニルチタンジベンジル；エチリデンビスフルオレニルチタンジベンジル；ジメチルシリルビスフルオレニルチタンジベンジル；メチレン（シクロペンタジエニル）（インデニル）チタンジベンジル；エチリデン（シクロペンタジエニル）（インデニル）チタンジベンジル；ジメチルシリル（シクロペンタジエニル）（インデニル）チタンジベンジル；メチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタンジベンジル；エチリデン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタンジベンジル；ジメチルシリル（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタンジベンジル；メチレン（インデニル）（フルオレニル）チタンジベンジル；エチリデン（インデニル）（フルオレニル）チタンジベンジル；ジメチルシリル（インデニル）（フルオレニル）チタンジベンジル；ビスシクロペンタジエニルチタンジメトキシド；ビスシクロペンタジエニルチタンジエトキシド；ビスシクロペンタジエニルチタンジプロポキシド；ビスシクロペンタジエニルチタンジブトキシド；ビスシクロペンタジエニルチタンジフェノキシド；ビス（メチルシクロペンタジエニル）チタンジメトキシド；ビス（１，３-ジメチルシクロペンタジエニル）チタンジメトキシド；ビス（１，２，４-トリメチルシクロペンタジエニル）チタンジメトキシド；ビス（１，２，３，４-テイラメチルシクロペンタジエニル）チタンジメトキシド；ビスペンタメチルシクロペンタジエニルチタンジメトキシド；ビス（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）チタンジメトキシド；ビス（１，３-ジ（トリメチルシリル）シクロペンタジエニル）チタンジメトキシド；ビス（１，２，４-トリ（トリメチルシリル）シクロペンタジエニル）チタンジメトキシド；ビスインデニルチタンジメトキシド；ビスフルオレニルチタンジメトキシド；メチレンビスシクロペンタジエニルチタンジメトキシド；エチリデンビスシクロペンタジエニルチタンジメトキシド；メチレンビス（２，３，４，５-テトラメチルシクロペンタジエ

ニル）チタンジメトキシド；エチリデンビス（２，３，４，５-テトラメチルシクロペンタジエニル）チタンジメトキシド；ジメチルシリルビス（２，３，４，５-テトラメチルシクロペンタジエニル）チタンジメトキシド；メチレンビスインデニルチタンジメトキシド；メチレンビス（メチルインデニル）チタンジメトキシド；エチリデンビスインデニルチタンジメトキシド；ジメチルシリルビスインデニルチタンジメトキシド；メチレンビスフルオレニルチタンジメトキシド；メチレンビス（メチルフルオレニル）チタンジメトキシド；エチリデンビスフルオレニルチタンジメトキシド；ジメチルシリルビスフルオレニルチタンジメトキシド；メチレン（シクロペンタジエニル）（インデニル）チタンジメトキシド；エチリデン（シクロペンタジエニル）（インデニル）チタンジメトキシド；ジメチルシリル（シクロペンタジエニル）（インデニル）チタンジメトキシド；メチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタンジメトキシド；エチリデン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタンジメトキシド；ジメチルシリル（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタンジメトキシド；メチレン（インデニル）（フルオレニル）チタンジメトキシド；エチリデン（インデニル）（フルオレニル）チタンジメトキシド；ジメチルシリル（インデニル）（フルオレニル）チタンジメトキシドなどが挙げられる。

[0043] ジルコニウム化合物としては、エチリデンビスシクロペンタジエニルジルコニウムジメトキシド，ジメチルシリルビスシクロペンタジエニルジルコニウムジメトキシドなどがあり、更にハフニウム化合物としては、エチリデンビスシクロペンタジエニルハフニウムジメトキシド，ジメチルシリルビスシクロペンタジエニルハフニウムジメトキシドなどがある。これらのなかでも特にチタン化合物が好ましい。更にこれらの組合せの他、２，２’-チオビス（４-メチル-６-ｔ-ブチルフェニル）チタンジイソプロポキシド；２，２’-チオビス（４-メチル-６-ｔ-ブチルフェニル）チタンジメトキシド等の２座配位型錯体であってもよい。これらの遷移金属化合物の中で、特に一般式（７）で示されるようなπ配位子を１個もつ遷移金属化合物が好適に用いられ

る。

[0044] 本発明で用いられる重合用触媒においては、（Ｃ）成分の遷移金属化合物は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

（Ｄ）成分としては次の（ａ）～（ｄ）から選択される少なくとも１種の助触媒より得られるものを含有する。

（ａ）有機アルミニウムオキシ化合物

（ｂ）前記遷移金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物

（ｃ）前記遷移金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるルイス酸化合物

（ｄ）周期律表１、２及び１３族元素金属の有機金属化合物

[0045] （ａ）の有機アルミニウムオキシ化合物は、好ましくは下記一般式（８）で表される直鎖状または環状重合体であり、いわゆるアルミノキサンである。

（－Ａｌ（Ｒ^{12}）Ｏ－）ｎ （８）

式中、Ｒ１２は炭素数１～１０の炭化水素基であり、Ｒ１２はハロゲン原子および／またはＲ^{13}Ｏ基で置換されたものでもよい。ここでＲ１２またはＲ１３の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、イソブチルなどのアルキル基が挙げられ、中でもメチル基が好ましい。ｎは重合度を示し、好ましくは５以上、さらに好ましくは１０～１００、最も好ましくは１０～５０の範囲である。重合度ｎが５に満たないと、重合活性が低下するので好ましくなく、１００より大きくなると、重合活性の低下及び脱灰処理が困難になる等の問題を生ずるので好ましくない。

[0046] 一般式（３）、一般式（４）で示される遷移金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物を形成できるイオン性化合物（ｂ）としては、非配位性アニオンとカチオンとが挙げられる。

非配位性アニオンとしては、例えば、テトラ（フェニル）ボレート、テトラ（フルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ジフルオロフェニル）ボレ

ート、テトラキス（トリフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（テトラフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（テトラフルオロメチルフェニル）ボレート、テトラ（トリイル）ボレート、テトラ（キシイル）ボレート、トリフェニルペンタフルオロフェニルボレート、トリス（ペンタフルオロフェニル）フェニルボレートなどが挙げられる。

[0047] 非配位性アニオンの中ではテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートであるものが特に好ましい。具体例としては、例えばトリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；４，４’，４”－トリ（メトキシフェニル）カルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；トリ（トルイル）カルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；４，４’，４”－トリ（クロロフエニル）カルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；トリフェニルシリルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；トリメトキシシリルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；トリ（チオイソプロピル）シリルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；トリメチルシリルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；４，４’，４”－トリ（メトキシフエニル）シリルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；トリ（トルイル）シリルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；４，４’，４”－トリ（クロロフエニル）シリルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどが挙げられる。

[0048] カチオンとしては、ａ）カルボニウムカチオン、ｂ）オキソニウムカチオン、ｃ）アンモニウムカチオン、ｄ）ホスホニウムカチオン、ｅ）遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

ａ）カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ置換フェニルカルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンを挙げることができる。トリ置換フェニルカルボニウムカチオンの具体例としては、トリ（メチルフェニル）カルボニウムカチオン、トリ（

ジメチルフェニル）カルボニウムカチオンが挙げられる。

ｂ）オキソニウムカチオンの具体例としては、ヒドロキソニウムカチオンOH_3^+、メチルオキソニウムカチオン$CH_3OH_2^+$などのアルキルオキソニウムカチオン、ジメチルオキソニウムカチオン$(CH_3)_2OH^+$などのジアルキルオキソニウムカチオン、トリメチルオキソニウムカチオン$(CH_3)_3O^+$、トリエチルオキソニウムカチオン$(C_2H_5)_3O^+$などのトリアルキルオキソニウムカチオンなどが挙げられる。

ｃ）アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン、ジ(ｉ-プロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンが挙げられる。

ｄ）ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンが挙げられる。

[0049] イオン性化合物（ｂ）は、上記で例示した非配位性アニオンおよびカチオンの中から、それぞれ任意に選択して組み合わせたものを用いることができる。上記のうち、特にトリフェニルカルボニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、1,1'-ジメチルフェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどのイオン性化合物がより好ましく用いることができる。

[0050] 一般式（３）、一般式（４）で示される遷移金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるルイス酸化合物（ｃ）の具体例としては、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン、トリス（モノフルオロフェニル）ボロン、トリス（ジフルオロフェニル）ボロン、トリフェニルボロンが挙げ

られる。

[0051] 周期律表１、２及び１３族元素金属の有機金属化合物（ｄ）には、狭義の有機金属化合物のみならず、周期律表１、２及び１３族元素金属の有機金属ハロゲン化合物、水素化有機金属化合物も含まれる。

ここで、周期律表１、２及び１３族元素金属としては、以下が挙げられる。

周期律表１の元素金属には：Ｌｉ，Ｎａ

周期律表２の元素金属には：Ｍｇ，Ｂｅ

周期律表１３の元素金属には：Ａｌ，Ｂ

これらの内、好ましい元素金属としては、Ｌｉ，Ｍｇ，Ａｌであり、特に好ましくはＡｌである。

[0052] 有機金属化合物（ｄ）としては、例えばメチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、ジブチルマグネシウム、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどが挙げられ、トリアルキルアルミニウムが好ましい。

有機金属ハロゲン化合物（ｄ）としては、例えば、エチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどが挙げられる。

水素化有機金属化合物（ｄ）としては、例えば、ジエチルアルミニウムハイドライド、セスキエチルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。

[0053] 本発明では、助触媒として上記の（ａ）～（ｄ）を単独で用いても、組み合わせて用いてもよい。好ましい助触媒は（ａ）単独、（ｃ）単独、（ａ）と（ｄ）、（ｂ）と（ｄ）、（ｃ）と（ｄ）の組合せである。特に好ましくは（ｃ）と（ｄ）の組合せである。

[0054] 本発明の製造方法において、触媒成分としては、触媒成分（Ｃ）と助触媒成分（Ｄ）の反応生成物を使用するが、本発明の効果を損なわない範囲内で

、他の触媒成分を加えてもよい。

本発明の触媒中の（Ｃ）と（Ｄ）成分の配合割合は、モノマー成分及び重合条件などにより異なり、適宜調整されるが、通常、触媒成分（Ｃ）と助触媒成分（Ｄ）のモル比が、下記の範囲内にあることが望ましい。

[0055] （ｄ）有機アルミニウムオキシ化合物中のアルミニウム／（Ａ）遷移金属化合物のモル比は通常１～1,000,000、好ましくは 10～50,000、より好ましくは 100～5,000である。

（ｅ）イオン性化合物／（Ａ）遷移金属化合物のモル比は、通常 0.01～100、好ましくは０．１～１０である。

（ｆ）ルイス酸性化合物／（Ａ）遷移金属化合物のモル比は、通常 0.01～100、好ましくは 0.1～10 である。ここで助触媒成分としてルイス酸化合物を用いる場合には、周期律表１、２及び１３族元素金属の有機金属化合物を併用することが好ましい。

（ｇ）有機金属化合物を使用する場合には、（ｇ）有機金属化合物／（Ａ）遷移金属化合物のモル比は通常0.1～10,000、好ましくは1～1,000である。上記の範囲を外れると重合活性が低下するので好ましくない。

[0056] 本発明においては、水素化金属化合物を、周期律表１、２及び１３族元素金属の有機金属化合物、有機金属ハロゲン化合物、水素化有機金属化合物などと併用してモノマー成分を重合してもよい。

水素化金属化合物としては、例えば、ＮａＨ，ＬｉＨ，ＣａＨ2、ＬｉＡｌＨ4，ＮａＢＨ4などが挙げられる。周期律表１、２及び１３族元素金属の主元素金属の有機金属化合物、有機金属ハロゲン化合物及び水素化有機金属化合物などは、前記したものが挙げられる。

[0057] 本発明においては、一般式（３）、一般式（４）で示される遷移金属化合物の触媒成分（Ｃ）単独、または触媒成分と少なくとも一種の助触媒成分（Ｄ）を担体に担持して用いることができる。

担体としては、無機化合物または有機高分子化合物が挙げられる。無機化合物としては、無機酸化物、無機塩化物、無機水酸化物などが好ましく、少

量の炭酸塩、硫酸塩を含有したものでもよい。好ましいものはシリカ、アルミナ、マグネシア、チタニア、ジルコニア、カルシアなどの無機酸化物、および、塩化マグネシウムなどの無機塩化物である。無機化合物は、平均粒子径が 5～150μm、比表面積が 2～800 m^2/g の多孔性微粒子が好ましく、例えば 100～800 ℃で熱処理して用いることができる。

[0058] 助触媒の有機高分子化合物（ｇ）としては、側鎖に芳香族環、置換芳香族環、またはヒドロキシ基、カルボキシル基、エステル基、ハロゲン原子などの官能基を有するものが好ましい。有機高分子化合物の具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテンなどの単位を有する重合体を化学変成することによって得られる官能基を有するα-オレフイン単独重合体、α-オレフイン共重合体、アクリル酸、メタクリル酸、塩化ビニル、ビニルアルコール、スチレン、ジビニルベンゼンなどの単位を有する重合体、およびそれらの化学変成物を挙げることができる。

有機高分子化合物は、平均粒子径が 5～250μｍの球状微粒子が用いられる。触媒としての遷移金属化合物、助触媒を単体に担持することによって、触媒の重合反応器への付着による汚染を防止することができる。

[0059] 本発明の多官能ビニル芳香族共重合体は、モノマー成分、触媒及び助触媒等を用いて、例えば、以下のように重合させて、得ることができる。

[0060] （Ｉ）助触媒成分（Ｄ）とモノマー成分とを予め接触した後、さらに触媒成分（Ｃ）と接触させて重合を行う。

（II）触媒成分（Ｃ）、助触媒成分（Ｄ）及び少量のモノマー成分を予め接触させた後、さらにモノマー成分と接触させて重合を行う。

（III）触媒成分（Ｃ）と助触媒成分（Ｄ）を予め接触させた後、さらにモノマー成分と接触させて重合を行う。

（IV）触媒成分（Ｃ）と、モノマー成分とを予め接触した後、さらに助触媒成分（Ｄ）と接触させて重合を行う。

（Ｖ）触媒成分（Ｃ）と助触媒成分（Ｄ）を混合し、担体と接触させ、生成した担持触媒と、モノマー成分とを接触させて重合を行う。

（VI）触媒成分（Ｃ）と担体を接触させた後、さらに助触媒成分（Ｄ）と接触させ、生成した担持触媒と、モノマー成分とを接触させて重合を行う。

（VII）助触媒成分（Ｄ）と担体を接触させた後、さらに触媒成分（Ｃ）と接触させ、生成した担持触媒と、モノマー成分とを接触させて重合を行う。

[0061] （Ｉ）～（VII）の方法の中では、開始剤効率と重合活性を向上させる点と、得られる重合体の分子量分布をさらに狭くさせうる点から、（Ｉ）、（II）、（III）及び（IV）の方法が好ましい。さらに好ましくは（II）及び（III）の方法である。

特に好ましくは（II）及び（III）の方法において、モノマー成分と接触させて重合を行う前に、触媒成分（Ｃ）と助触媒成分（Ｄ）を 0.001～300 分間予備接触させる方法である。この方法によれば重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）の比である分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が 狭いシンジオタクチック構造を有する多官能ビニル芳香族共重合体を高効率で得られる。

[0062] 触媒成分（Ｃ）および助触媒成分（Ｄ）は、それぞれ、溶液、スラリーのいずれの状態のものでも使用可能であるが、より高い重合活性を得るためには溶液状態のものが好ましい。溶液またはスラリーとして調製するために用いる溶媒は、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ミネラルオイル、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素溶媒、または、クロロホルム、メチレンクロライド、ジクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素溶媒である。好ましい溶媒はトルエン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素である。２種以上の溶媒を混合して用いてもよい。

[0063] 重合温度は、通常１００℃以下、好ましくは ８０℃以下、さらに好ましくは０～６０℃である。

重合温度が１００℃より高くなると、不溶性のゲルが生じやすくなる。典型的な重合時間は１０秒～３６時間、好ましくは１分～２０時間、さらに好ましくは５分～１０時間である。所望のポリマーを生成させるのに必要な最適時間は用いられる温度、溶剤及び重合条件によって変化する。

[0064] 重合は大気圧よりも低い圧力、或いは大気圧よりも高い圧力において行うことができる。重合混合物の最も低い成分が気化する減圧においても行われる。大気圧付近の圧力を用いるのが好ましい。

重合方法としては、通常、不活性溶媒中での溶液重合法、スラリー重合法、モノマーを希釈剤とするバルク重合法によって行われる。好ましくは溶液重合法又はバルク重合法である。

[0065] 重合に使用される不活性溶媒としては、脂肪族、環式脂肪族、芳香族及びハロゲン化芳香族炭化水素、並びにそれらの混合物が挙げられる。好ましい不活性溶媒は、Ｃ4～Ｃ26アルカン、特に分岐アルカン、トルエン、エチルベンゼン、及びそれらの混合物である。２～１００重量％のモノマー濃度を与えるのに適当な溶媒が使用される。

アニソール、ジフェニルエーテル、エチルエーテル、ジグライム、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類などの極性化合物を、本発明の効果を損なわない範囲で少量添加して重合反応を行ってもよい。

[0066] 重合体の分子量を調節するために、本発明の効果を損なわない範囲内で連鎖移動剤を添加することもできる。連鎖移動剤としては、１，２-ブタジエンなどのアレン類、シクロオクタジエンなどの環状ジエン類、又は、水素が好ましく使用される。重合反応の停止は、通常、所定の転化率に達した時点で、重合系に重合停止剤を添加することによって行われる。重合停止剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブタノールなどのアルコール類が用いられる。それらは塩酸などの酸を含有したものであってもよい。重合反応停止後、重合体を回収する方法は特に限定されず、例えば、スチームストリッピング法、貧溶媒での析出などを用いればよい。

[0067] こうした製造方法で得られる多官能ビニル芳香族共重合体は、（Ａ）に由来する繰り返し単位（ａ）を、２モル％以上、９５モル％未満含有し、かつ、モノビニル芳香族化合物（Ｂ）に由来する繰り返し単位（ｂ）を、５モル

％以上、９８モル％未満含有し、前記一般式（ａ１）で表される不飽和炭化水素基を含有する。そして、Ｍｎが５００～３０，０００であり、分子量分布が２０．０以下であり、かつ、トルエン、キシレン、テトラヒドロフランに可溶である。ジビニル芳香族化合物（Ａ）及びモノビニル芳香族化合物（Ｂ）を構成するフェニル基のＣ１炭素のタクティシティが１３Ｃ－ＮＭＲによるラセミペンタッドで３０％以上であるシンジオタクチック構造を備えている。

より好ましくはタクティシティが６０％以上、より好ましくは７０％以上、さらに好ましくは８５％以上、特に好ましくは９５％以上のシンジオタクチック構造である。

[0068] 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、多官能ビニル芳香族共重合体と、ラジカル重合開始剤（ラジカル重合触媒）を含有する。ラジカル重合開始剤としては、例えば、本発明の硬化性樹脂組成物は後述するように加熱等の手段により架橋反応を起こして硬化するが、その際の反応温度を下げたり、不飽和基の架橋反応を促進したりする目的でラジカル重合開始剤を含有させる。

[0069] ラジカル重合開始剤（ｈ）としては、既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、及び、２－フ

ェニルアゾ－４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル、１－［（１－シアノ－１－メチルエチル）アゾ］ホルムアミド、１，１’－アゾビス（シクロヘキサン－１－カルボニトリル）、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチル－４－メトキシバレロニトリル）、２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオンアミジン）ジヒドロクロリド、２，２’－アゾビス（２－メチル－Ｎ－フェニルプロピオンアミジン）ジヒドロクロリド、２，２’－アゾビス［Ｎ－（４－クロロフェニル）－２－メチルプロピオンアミジン］ジヒドロクロリド、２，２’－アゾビス［Ｎ－（４－ヒドロフェニル）－２－メチルプロピオンアミジン］ジヒドロクロリド、２，２’－アゾビス［２－メチル－Ｎ－（フェニルメチル）プロピオンアミジン］ジヒドロクロリド、２，２’－アゾビス［２－メチル－Ｎ－（２－プロペニル）プロピオンアミジン］ジヒドロクロリド、２，２’－アゾビス［Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）－２－メチルプロピオンアミジン］ジヒドロクロリド、２，２’－アゾビス［２－（５－メチル－２－イミダゾリン－２－イル）プロパン］ジヒドロクロリド、２，２’－アゾビス［２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン］ジヒドロクロリド、２，２’－アゾビス［２－（４，５，６，７－テトラヒドロ－１Ｈ－１，３－ジアゼピン－２－イル）プロパン］ジヒドロクロリド、２，２’－アゾビス［２－（３，４，５，６－テトラヒドロピリミジン－２－イル）プロパン］ジヒドロクロリド、２，２’－アゾビス［２－（５－ヒドロキシ－３，４，５，６－テトラヒドロピリミジン－２－イル）プロパン］ジヒドロクロリド、２，２’－アゾビス｛２－［１－（２－ヒドロキシエチル）－２－イミダゾリン－２－イル］プロパン｝ジヒドロクロリド、２，２’－アゾビス［２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン］、２，２’－アゾビス｛２－メチル－Ｎ－［１，１－ビス（ヒドロキシメチル）－２－ヒドロキシエチル］プロピオンアミド｝、２，２’－アゾビス｛２－メチル－Ｎ－［１，１－ビス（ヒドロキシメチル）エチル］プロピオ

ンアミド}、２，２’－アゾビス［２－メチル－Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）プロピオンアミド］、２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオンアミド）、２，２’－アゾビス（２，４，４－トリメチルペンタン）、２，２’－アゾビス（２－メチルプロパン）、ジメチル－２，２－アゾビス（２－メチルプロピオネート）、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタン酸）、２，２’－アゾビス［２－（ヒドロキシメチル）プロピオニトリル］、２，２’－アゾビス（ｔｅｒｔ－ブタン)等のアゾ化合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（ｈ）として使用できる。これらは、単独で用いても、２種以上を組合せて用いてもよい。

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、及び、２，２’－アゾビス（２，４，４－トリメチルペンタン）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、及び、２，２’－アゾビス（２，４，４－トリメチルペンタン）は、反応開始温度が比較的に高く、保存安定性に優れる。

[0070] 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、０．０１～１０重量部の範囲、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。

[0071] 硬化性樹脂組成物には、既知の硬化性反応型樹脂又は熱可塑性樹脂（ｊ）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、可溶性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、ポリフェニレンエーテル樹脂系樹脂、マレイミド樹脂、エポキシ樹脂、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。

硬化性反応型樹脂又は熱可塑性樹脂の配合量は、多官能ビニル芳香族共重合体との合計１００重量部に対して、１０～９０重量部の範囲で使用可能であるが、好ましくは５０重量部未満、より好ましくは３０重量部未満、さらに好ましくは１０重量部未満である。

[0072] 本発明の硬化性樹脂組成物には、既知の難燃剤を配合することもできる。臭素系難燃剤等のハロゲン系難燃剤や、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などのハロゲンフリーの難燃剤の中から、広く選択できる。

[0073] 本発明の硬化性樹脂組成物には、既知の充填剤を配合することができる。

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。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。

充填剤の含有量は、有機成分１００質量部に対して、例えば１０～２００質量部である。

[0074] 本発明の硬化性樹脂組成物には、さらに他の添加剤を含有してもよい。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。

[0075] 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。

[0076] 樹脂ワニスは、多官能ビニル芳香族共重合体を有機溶媒に溶解して調製される。有機溶媒としては、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、５～９００重量％であることが好ましい。

[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] 本発明の硬化性複合材料は、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。

基材としては、公知の物が用いられるが、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。

[0080] 基材の占める割合は、硬化性複合材料中に５～９０重量%、好ましくは１０～８０重量%、更に好ましくは２０～７０重量%であることがよい。

[0081] 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、例えば、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。

[0082] 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。金属箔としては、例えば銅箔、ステンレス箔、チタン箔、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３～１００μｍの範囲である。

[0083] 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もできる。その厚みも同様に、例えば、３～２００μｍ、より好ましくは５～１００μｍの範囲である。

[0084] 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。さらに、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。

[0085] 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、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、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。

実施例

[0086] 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制限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。実施例中の軟化温度等の測定は以下に示す方法により試料調製及び測定を行った。

[0087] １）ポリマーの分子量及び分子量分布

可溶性多官能芳香族共重合体の分子量及び分子量分布測定はＧＰＣ（東ソー製、ＨＬＣ－８１２０ＧＰＣ）を使用し、溶媒にテトラヒドロフラン、流量１．０ｍｌ／ｍｉｎ、カラム温度３８℃、単分散ポリスチレンによる検量線を用いて行った。

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、^{13}Ｃ－ＮＭＲ及び^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析により決定した。溶媒としてクロロホルム－ｄ$_{1}$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）末端基の解析

末端基の算出は、^{13}Ｃ－ＮＭＲ及び^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定結果に加えて、ＧＣ分析より得られる共重合体中に導入された各構造単位の総量に関するデータより、末端に導入された特定の構造単位の導入量を算出し、この末端に導入された特定の構造単位の導入量と上記のＧＰＣ測定より得られる数平均分子量

とから、多官能ビニル芳香族共重合体１分子中に含まれる特定の構造単位の末端基数を算出した。

[0088] ４）硬化物のガラス転移温度（Ｔｇ）

乾燥後の厚さが２０μｍになるように、ガラス基板に多官能ビニル芳香族共重合体をトルエンに溶解させた溶液を均一に塗布し、ホットプレートを用いて９０分で３０分間加熱し、乾燥させた。ガラス基板とともに得られた樹脂膜はＴＭＡ（熱機械分析装置）にセットし、窒素気流下、昇温速度１０℃／分で２２０℃まで昇温し、更に２２０℃で２０分間加熱処理することにより残存する溶媒を除去するとともに多官能ビニル芳香族共重合体を硬化させた。ガラス基板を室温まで放冷した後、ＴＭＡ測定装置中の試料に分析用プローブを接触させ、窒素気流下、昇温速度１０℃／分で３０℃から３６０℃までスキャン測定を行い、接線法で軟化温度を求めた。

５）耐熱性評価及び耐熱変色性の測定

可溶性多官能ビニル芳香族共重合体の耐熱性評価は、試料をＴＧＡ（熱天秤）測定装置にセットし、窒素気流下、昇温速度１０℃／分で３０℃から４００℃までスキャンさせることにより測定を行い、３５０℃における重量減少量の大きさを耐熱性の指標として求めた。

耐熱変色性の測定は、可溶性多官能ビニル芳香族共重合体６．０ｇ、ベンジルメタクリレート４．０ｇ、及びｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート（日本油脂（株）製、パーブチルＯ）０．０２ｇを混合し、窒素気流下で２００℃、１時間加熱し、硬化物を得た。得られた硬化物の変色量を目視にて確認し、〇：熱変色なし、△：淡黄色、×：黄色に分類することにより耐熱変色性の評価を行った。

６）相溶性の測定

可溶性多官能ビニル芳香族共重合体のエポキシ樹脂との相溶性の測定は、試料５．０ｇをエポキシ樹脂（液状ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂：ジャパンエポキシレジン社製、エピコート８２８）３．０ｇ、及びフェノール樹脂（メラミン骨格系フェノール樹脂：群栄化学工業社製、ＰＳ－６４９２）

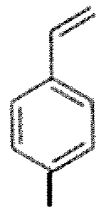
２．０ｇをメチルエチルケトン（ＭＥＫ）１０ｇに溶解させ、溶解後の試料の透明性を目視にて確認し、〇：透明、△：半透明、×：不透明もしくは溶解せず、に分類することにより相溶性の評価を行った。

[0089] 実施例１

乾燥し、窒素置換した内容積５００ｍｌのガラス製三ツ口フラスコを用い、窒素雰囲気下で重合反応を行った。トルエン ２９８．６ｍｌとトリオクチルアルミニウム ２．０ｍｍｏｌを内容積５００ｍｌのガラス製三ツ口フラスコに仕込み、１０分間室温でエージングを行った。ここに、（トリメチル）ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウム １．０ｍｍｏｌ、続いてトリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン １．０ｍｍｏｌを仕込み、室温で １０分間エージングを行った。次に、２０℃の恒温とした。

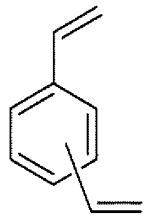
ここに、ｐ-メチルスチレン０．０３０３ｍｏｌ（３．５８ｇ）、

[化10]



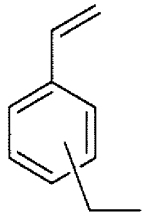
ジビニルベンゼン ０．０１２１ｍｏｌ（１．５８ｇ）、

[化11]



エチルビニルベンゼン ０．０００５ｍｏｌ（０．０４ｇ）

[化12]



を含むトルエン溶液を仕込んで、２０℃にて、６０分間重合反応を行った。少量のメタノールを添加して重合反応を停止し、重合溶液を大量の酸性メタノールに注ぎ込み重合体を析出させた。得られた重合体を洗浄、濾別、乾燥、秤量して、共重合体Ａ　６．３５ｇ（収率：８２．３ｗｔ％）を得た。

[0090]　得られた共重合体Ａの重量平均分子量（Ｍｗ）は１２９００、数平均分子量（Ｍｎ）は　５４６０、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は２．３６であった。^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定により求められるシンジオタクティシティーは、ラセミペンタッドで９５％以上であった。^{13}Ｃ－ＮＭＲ及び^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析を行うことにより、共重合体Ａには、ジビニルベンゼン由来の構造単位を２８．２モル％（３０．２ｗｔ％）、エチルビニルベンゼン由来の構造単位を合計１．２５モル％(１．３４ｗｔ％)、及び、４－メチルスチレンに由来する構造単位を５７．４モル％（５２．７ｗｔ％）含有していた（末端構造単位を含む）。共重合体Ａ中に含まれる残存ビニル基を持つジビニルベンゼン由来の構造単位の含有量は、７０．５モル％（６８．５ｗｔ％）であった。

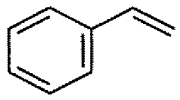
硬化物のＴＭＡ測定の結果、明確なＴｇは観察されなかった、軟化温度は３００℃以上であった。ＴＧＡ測定の結果、３５０℃における重量減少は１．０７ｗｔ％、耐熱変色性は〇であり、エポキシ樹脂との相溶性は〇であった。

共重合体Ａはトルエン、キシレン、ＴＨＦに可溶（前記各溶媒１００ｇに対し、共重合体Ａが１００ｇ以上溶解）であり、ゲルの生成は認められなかった。

[0091] 比較例１

ジビニルベンゼン　３．０モル（３９０．６ｇ）、エチルビニルベンゼン　１．８モル（２２９．４ｇ）、スチレン　１０．２モル（１０６６．３ｇ）、

[化13]



酢酸ｎ－プロピル　１５．０モル（１５３２．０ｇ）を５．０Ｌの反応器内に投入し、７０℃で６００ミリモルの三フッ化ホウ素のジエチルエーテル錯体を添加し、４時間反応させた。重合溶液を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、６０℃で減圧脱揮し、共重合体を回収した。得られた共重合体を秤量して、共重合体Ｂ　８９６．７ｇが得られたことを確認した。

[0092] 得られた共重合体ＢのＭｎは２９８０、Ｍｗは４１３００、Ｍｗ／Ｍｎは１３．９であった。^{13}Ｃ－ＮＭＲ及び^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析を行うことにより、共重合体Ｂには、ジビニルベンゼン由来の構造単位を３０．４モル％（３３．１ｗｔ％）、エチルビニルベンゼン由来の構造単位を合計１２．２モル％(１４．２ｗｔ％)、及び、スチレンに由来する構造単位を５７．４モル％（５２．７ｗｔ％）含有していた（末端構造単位を含む）。共重合体Ｂ中に含まれる残存ビニル基を持つジビニルベンゼン由来の構造単位の含有量は、２３．９モル％（２５．９ｗｔ％）であった（末端構造単位を含む）。

硬化物のＴＭＡ測定の結果、明確なＴｇは観察されなかった、軟化温度は３００℃以上であった。ＴＧＡ測定の結果、３５０℃における重量減少は１．８３ｗｔ％、耐熱変色性は〇であり、エポキシ樹脂との相溶性は〇であった。

共重合体Ｂはトルエン、キシレン、ＴＨＦに可溶（前記各溶媒１００ｇに対し、共重合体Ｂが１００ｇ以上溶解）であり、ゲルの生成は認められなかった。

[0093] 比較例２

内容積１．４Ｌの撹拌機付き反応容器に、 トルエン１８０ｍｌとメチルアルミノキサンをアルミニウム原子として、１．５ミリモル加え、次いでテトラエトキシチタニウム０．１５ミリモルを加えた.得られた溶液を加熱し、５０℃でスチレン１４２．５ｍｌとジビニルベンゼン含有モノマー(ジビニルベンゼン(ｍ－,ｐ－体）混合物)６６．１重量%、エチルステレン(ｍ－,ｐ－体）混合物３３．９重量%)７．５ｍｌとの混合物を加え、２時間反応を行った。その後、メタノールを注入して反応を停止した。次に、塩酸とメタノールの混合液を加えて触媒成分を分解した。

得られたスチレン系共重合体Ｃの収量は、４２．８ｇであった。さらに、このスチレン系共重合体をメチルエチルケトン(ｐ－ｔ－ブチルカテコール２重量%含有)で５０℃にて２時間洗浄したところ、９９%が不溶分であった。このメチルエチルケトンに不溶なスチレン系共重合体Ｃをクロロホルムに溶解させたところ、部分的に溶解し、クロロホルムに可溶な成分について、スチレン系共重合体Ｃのクロロホルム溶液を得た。このクロロホルムに可溶なスチレン系共重合体の重量平均分子量は３６０，０００、数平均分子量は１１０，０００であり、融点は２４０℃であった。

スチレン系共重合体Ｃは、シンジオタクチック構造を有する熱反応性スチレン系共重合体Ｃであり、^{13}Ｃ－ＮＭＲ及び^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析を行うことにより、共重合体Ｃには、ジビニルベンゼン由来の構造単位を３．９５モル%（４．８９ｗｔ%）、エチルビニルベンゼン由来の構造単位を合計０．１８モル%(０．２２ｗｔ%)、及び、スチレンに由来する構造単位を９５．９モル%（９４．９ｗｔ%）含有していた（末端構造単位を含む）。共重合体Ｃ中に含まれる残存ビニル基を持つジビニルベンゼン由来の構造単位の含有量は、１．３８モル%（１．７１ｗｔ%）であった。

硬化物のＴＭＡ測定の結果、明確なＴｇは観察されなかった、軟化温度は３００℃以上であった。ＴＧＡ測定の結果、３５０℃における重量減少は２．８３ｗｔ%、耐熱変色性は〇であった。一方、エポキシ樹脂との相溶性は

×であった。

共重合体Ｃはトルエン、キシレン、ＴＨＦに不溶（前記各溶媒１００ｇに対し、共重合体Ｃが１００ｇ以上溶解）であり、溶剤不溶分が多いため、ゲルの生成は確認できなかった。

[0094] 実施例１、及び、比較例１～２で得られた共重合体Ａ～Ｃを使用して、これらの樹脂を用いた硬化性樹脂組成物のワニス、並びに、硬化物の特性の評価を下記の試験方法に従って行った。

[0095] ７）溶液粘度

硬化性樹脂組成物のワニス溶液粘度は、Ｅ型粘度計を使用して、測定温度：２５℃で測定を行った。

８）曲げ強度及び曲げ破断伸び

曲げ試験に使用する試験片は、真空プレス成形機の下の金型上に硬化性樹脂組成物のワニスを乗せ、加熱真空下、溶剤を脱揮させた。その後、上型を乗せ、真空下、加熱プレスを行い、２００℃で１時間保持することによって、厚さ：１．０ｍｍの平板を成形した。

成形して得られた平板より、幅：５．０ｍｍ、厚さ：１．０ｍｍ、長さ、１２０ｍｍの試験片を作成し、曲げ試験を行った。作成した曲げ試験片の曲げ強度及び曲げ破断伸びは万能試験装置を用いて測定を行った。そして、曲げ強度及び曲げ破断伸びは、基準となる配合の測定値に対して±１０％未満の値となるものを〇、１０％以上の値となるものを◎、－１０～－２０％の範囲の値となるものを△、－２０％以下の値となるものを×として評価を行った。

９）線膨張係数及びガラス転移温度

線膨張係数及びガラス転移温度の試験に使用する試験片は、真空プレス成形機の下の平板形状の金型上に硬化性樹脂組成物のワニスを乗せ、加熱真空下、溶剤を脱揮させた。その後、０．２ｍｍのスペーサーを挟んで、上型を乗せ、真空下、加熱プレスを行い、２００℃で１時間保持することによって、厚さ：０．２ｍｍの平板を成形した。成形して得られた平板より、幅：３

．０ｍｍ、厚さ：０．２ｍｍ、長さ、４０ｍｍの試験片を作成し、ＴＭＡ（熱機械分析装置）の上方のチャックのみにセットし、窒素気流下、昇温速度１０℃／分で２２０℃まで昇温し、更に２２０℃で２０分間加熱処理することにより残存する溶媒を除去するとともに、試験片中の成形歪みの除去を行った。ＴＭＡを室温まで放冷した後、ＴＭＡ測定装置中の試験片の下側についても、分析用プローブにセットさせ、窒素気流下、昇温速度１０℃／分で３０℃から３６０℃までスキャン測定を行い、０～４０℃に於ける寸法変化より、線膨張係数を算出した。

ガラス転移温度については、上記の試験片を、ＤＭＡ（動的粘弾性装置）測定装置にセットし、窒素気流下、昇温速度３℃／分で３０℃から３２０℃までスキャンさせることにより測定を行い、ｔａｎδ曲線のピークトップによりＴｇを求めた。

[0096] １０）誘電率及び誘電正接

ＪＩＳ　Ｃ２５６５規格に準拠し、株式会社エーイーティー製、空洞共振器法誘電率測定装置により、絶乾後２３℃、湿度５０％の室内に２４時間保管した後の硬化物平板試験片を使用して、１８ＧＨｚでの誘電率及び誘電正接を測定した。

硬化物平板試験片を８５℃、相対湿度８５％で２週間放置した後、誘電率及び誘電正接の測定を行い、耐湿熱試験後の誘電率及び誘電正接を測定した。

材料の高温耐熱性を確認する為、硬化物平板試験片を１４０℃、空気雰囲気下で１６８時間放置した後、誘電率及び誘電正接の測定を行い、高温耐熱性試験後の誘電率及び誘電正接を測定した。

[0097] １１）銅箔引き剥し強さ

熱硬化性樹脂組成物のワニスにガラスクロス（Ｅガラス、目付７１ｇ／m^2）を浸漬して含浸を行い、８０℃のエアーオーブン中で１０分間乾燥させた。その際、得られるプリプレグのレジンコンテンツ（Ｒ．Ｃ）が５０ｗｔ％となるように調整した。

このプリプレグを使用して、成形後の厚みが約０．６ｍｍ～１．０ｍｍになるように、上記の硬化性複合材料を必要に応じて複数枚重ね合わせ、その両面に厚さ１８μｍの銅箔（商品名Ｆ２－ＷＳ銅箔、Ｒｚ：２．０μｍ、Ｒａ：０．３μｍ）を置いて真空プレス成形機により成形硬化させて評価用積層体を得た。硬化条件は、３℃／分で昇温し、圧力３ＭＰａで、２００℃で６０分間保持し、評価用銅張積層板としての積層体硬化物を得た。

得られた積層体硬化物から幅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後、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に準拠）。

耐湿熱性試験後の銅箔引き剥がし強さの試験は、上記の試験片を８５℃、相対湿度８５％で２週間放置した後、上記と同様にして測定した。

[0098] １２）成形性

前項で成形を行った評価用銅張積層板を用いて、格子状に線幅（Ｌ）が０．５ｍｍ、線間隔（Ｓ）が１．０ｍｍ（Ｌ／Ｓ＝０．５／１．０ｍｍ）にパターニングしたコア材を作成した。このコア材を黒化処理し、次いで、その上に、さらにプリプレグを積層し、２次成形することで、内層が格子状パターンの評価用積層基板を作成した。その作成した評価用積層基板について、例えば、樹脂ワニスの流動性不足によるボイド等の欠陥が生じていないかを確認した。その後、この評価用積層基板を沸騰水に４時間浸漬した後、２８０℃のはんだ槽に浸漬させた。その際、ボイドの存在が確認できず、はんだ槽に浸漬した後も膨れ、層間剥離、ミーズリング（白斑）などの不良現象の発生が見られないものを「〇」、前記不良現象の発生は見られないが、反りが発生したものを「△」、前記不良現象が発生したものを「×」と評価した。

[0099] 実施例２

実施例１で得られた共重合体－Ａ　２０ｇと、重合開始剤として2,2’-アゾ

ビス(2,4,4-トリメチルペンタン）　０．１ｇ、硬化促進剤として、酸化防止剤としてＡＯ－６０　０．０４ｇをトルエン８．６ｇに溶解し硬化性樹脂組成物（ワニスＡ）を得た。

調製したワニスＡを下金型の上に滴下し、１３０℃で溶媒を減圧下、脱揮した後、金型を組上げ、２００℃、３ＭＰａの条件で１時間真空加圧プレスを行い、熱硬化させた。得られた厚さ：０．２ｍｍの硬化物平板試験片について、１８ＧＨｚの誘電率と誘電正接を始めとする諸特性を測定した。硬化物平板試験片を８５℃、相対湿度８５％で２週間放置した後、誘電率及び誘電正接の測定を行い、耐湿熱試験後の誘電率及び誘電正接を測定した。これら測定により得られた結果を表１に示した。

[0100] 比較例３～４

表１に示した配合処方としたこと以外は、実施例２と同じ方法で硬化性樹脂組成物（ワニス）を得た。実施例２と同様にして硬化物平板試験片を作成し、実施例２と同じ項目について、試験・評価を行った。これらの試験により得られた結果を表１に示した。

[0101] 表中、溶液粘度における固形分は、表１においては２５％である。ガラス転移温度において、ＮＤはＴｇレスを意味する。誘電率85誘電正接85は、それぞれ85℃×85RH×2week放置後の誘電率及び誘電正接であり、誘電率140及び誘電正接140は、それぞれ140℃×空気下×168hr放置後の誘電率及び誘電正接である。誘電正接変化率1は耐湿熱性を意味し、誘電正接変化率2は耐熱性を意味する。表２～表５において、銅箔引剥がし強さ85は、85℃×85RH×２週間放置後の測定値である。

[0102]

[表1]

	実施例４	比較例３	比較例４
共重合体-A (wt%)	100		
共重合体-B (wt%)		100	
共重合体-C (wt%)			100
2,2'-ｱｿﾞﾋﾞｽ(2,4,4-ﾄﾘﾒﾁﾙﾍﾟﾝﾀﾝ) (phr)	0.5	0.5	0.5
ｱﾃﾞｶｽﾀﾌﾞ AO-60(phr)	0.2	0.2	0.2
溶液粘度(mPa·s)	48.6	164.3	13,200
曲げ強度(MPa)	○	△	○
曲げ破断伸び(%)	○	○	○
線膨張係数(ppm/℃)	71.3	86.4	91.2
ｶﾞﾗｽ転移温度(℃)	212	187	134
誘電率	2.357	2.463	2.471
誘電正接(x 10^{-4})	3.12	6.38	4.52
誘電率 85	2.365	2.531	2.581
誘電正接 85(x 10^{-4})	3.18	6.58	4.91
誘電正接変化率 1(%)	1.9	3.2	8.7
誘電率 140	2.378	2.511	2.498
誘電正接 140(x 10^{-4})	3.27	6.92	5.26
誘電正接変化率 2(%)	4.81	8.46	7.74
成形性	○	△	×

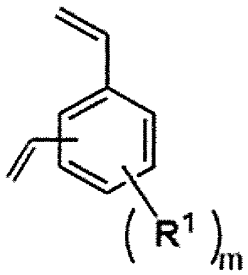
産業上の利用可能性

[0103] 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、構造材料等として有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）

[化1]

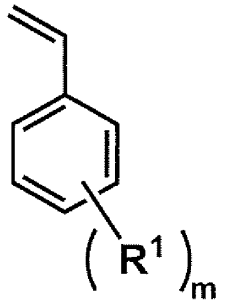


（１）

で表されるジビニル芳香族化合物（Ａ）に由来する繰り返し単位（ａ）を、２モル％以上、９５モル％未満含有し、

下記一般式（２）

[化2]



（２）

式中、Ｒ１は炭素数１～３０の炭化水素基、ハロゲン原子、または、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子及び錫原子のいずれか１種以上を含む置換基を示し、ｍは０～５の整数を示す。但し、ｍが複数のときは、各Ｒ１は同一でも異なるものであってもよい。

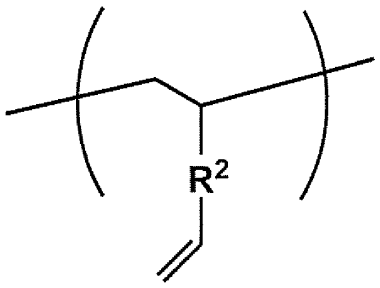
で表されるモノビニル芳香族化合物（Ｂ）に由来する繰り返し単位（ｂ）を、５モル％以上、９８モル％未満含有する、多官能ビニル芳香族共重合体であって、

（Ａ）及び（Ｂ）を構成するフェニル基のＣ[1]炭素のタクティシテ

ィが^{13}Ｃ－ＮＭＲによるラセミペンタッドで３０％以上であり、

下記式（ａ１）で表される不飽和炭化水素基を、（ａ）及び（ｂ）の総和に対し、２モル％以上、９５モル％未満含有し、

[化3]



（a1）

式中、Ｒ２は炭素数６～３０の芳香族炭化水素基を表す。

数平均分子量（Ｍｎ）が５００～３０，０００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２０．０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。

[請求項2] 触媒成分（Ｃ）として、下記一般式（３）又は（４）で表される化合物の内から選ばれた少なくとも一種の遷移金属化合物と、

$$MR^3_aR^4_bR^5_cX^1_{4-(a+b+c)} \quad (3)$$

$$MR^3_dR^4_eX^1_{3-(d+e)} \quad (4)$$

式中、Ｒ３、Ｒ４、及びＲ５はそれぞれ水素原子，炭素数１～２０のアルキル基，炭素数６～２０のアリール基，アルキルアリール基，アリールアルキル基，炭素数１～２０のアシルオキシ基，炭素数１～２０のアルコキシ基，炭素数１～２０のチオアルコキシ基，炭素数６～２０のチオアリーロキシ基，シクロペンタジエニル基，置換シクロペンタジエニル基，インデニル基、置換インデニル基、フルオレニル基、あるいは置換フルオレニル基を示す。Ｍはチタン（Ｔｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）又はハフニウム（Ｈｆ）からなる群から選ばれる遷移金属、Ｘ１はハロゲン原子を示す。これらＲ３、Ｒ４、及びＲ５は

同一のものであっても、異なるものであってもよい。さらにａ，ｂ，ｃはそれぞれ０～４の整数を示し、またｄ，ｅはそれぞれ０～３の整数を示す。

助触媒成分（Ｄ）として、下記（ｄ）～（ｇ）

（ｄ）有機アルミニウムオキシ化合物、

（ｅ）前記遷移金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物、

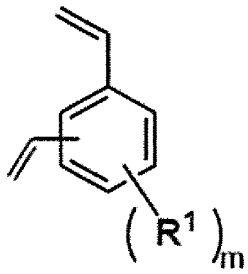
（ｆ）前記遷移金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるルイス酸化合物、

（ｇ）周期律表第１、２及び１３族元素金属の有機金属化合物、

で表される化合物の内から選ばれた少なくとも一種の化合物との反応生成物の存在下で、

下記一般式（１）で表されるジビニル芳香族化合物（Ａ）と、

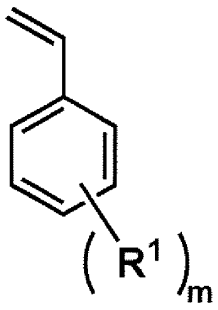
[化4]



（1）

下記一般式（２）で表わされるモノビニル芳香族化合物（Ｂ）とを、

[化5]



（2）

（式中、Ｒ１は炭素数１～３０の炭化水素基、ハロゲン原子、または、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子及び錫原子のいずれか１種以上を含む置換基を示し、ｍは０～５の整数を示す。但し、ｍが複数のときは、各Ｒ[1]は同一でも異なるものであってもよい。）

１００℃以下の温度で重合し、（Ａ）及び（Ｂ）を構成するフェニル基のＣ[1]炭素のタクティシティが[13]Ｃ－ＮＭＲによるラセミペンタッドで３０％以上である多官能ビニル芳香族共重合体を得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。

[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（ｈ）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、硬化性反応型樹脂（ｉ）又は熱可塑性樹脂（ｊ）を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

[請求項5] 硬化性反応型樹脂（ｉ）が、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（ｉａ）、１分子中に２以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂からなる群から選ばれる１種以上のエポキシ樹脂（ｉｂ）、又は、分子中に１個以上の不飽和炭化水素基を有する１種以上のビニル化合物（ｉｄ）である請求項４に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項6] 請求項３に記載の硬化性樹脂組成物に、さらに難燃剤（ｋ）及び／又は、充填剤（ｌ）を含有する硬化性樹脂組成物。

[請求項7] 請求項３～６のいずれか一項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8] 請求項３～６のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料であって、基材を５～９０重量％の割合で含有することを特徴とする硬化性複合材料。

[請求項9] 請求項８に記載の硬化性複合材料を硬化してなる硬化複合材料。

[請求項10] 請求項９に記載の硬化複合材料の層と金属箔層とを有することを特徴とする積層体。

[請求項11] 請求項３～６のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物から形成された膜を金属箔の片面に有することを特徴とする樹脂付き金属箔。

[請求項12] 請求項３～６のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を有機溶剤に溶解させてなる回路基板材料用ワニス。