

明 細 書

発明の名称：プリント配線板の絶縁層用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、プリント配線板の絶縁層に用いるための組成物に関する。

本願は、2023年12月1日出願された日本国特許出願第2023-203637号及び2024年3月7日出願された日本国特許出願第2024-035351号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 携帯電話及びスマートフォン等のモバイル型通信機器やその基地局装置、サーバー・ルーター等のネットワーク関連電子機器、大型コンピュータ等に含まれるプリント配線板等を製造するために各種公知の樹脂が使用されている。

近年、上記ネットワーク関連電子機器では、大容量の情報を低損失かつ高速で伝送・処理する必要があり、それら製品のプリント配線板で扱う電気信号も高周波化が進んでいる。高周波の電気信号は減衰しやすいため、プリント配線板における伝送損失を一層低くする必要がある。そのため、プリント配線板を製造する際に用いられる樹脂には、低誘電率且つ低誘電正接であることが求められる。

また、近年、各種工業製品における難燃化の規制が厳しく、プリント配線板に使用される材料についても難燃化を有するものが求められている。

[0003] 特許文献1には、炭素原子に直接結合するリン原子を含むリン置換基と二重結合とを有する、リン酸変性ポリマーは高い熱安定性を有する旨が開示されている。

同特許文献には、ポリマーとしてジエン系ゴムなどが例示され、リン置換基がポリマーの有する二重結合の一部と反応し、二重結合に、水素原子とリン原子が付加される（ヒドロフォスフォネーション反応）ことが記載されている。原料ポリマーとリン酸、亜リン酸、及びこれらのエステル又は塩から

選ばれる少なくとも 1 種のリン化合物とを、触媒の存在下で反応させることにより得られる。

したがって、リン置換基はポリマー内のあらゆる二重結合に結合し得るから、ポリマー末端にのみ結合することはない。

当該ポリマーをゴム組成物に配合することによって、フィラー分散向上に伴う低発熱化、親水性向上に伴うウェットグリップ向上、3次元ネットワーク構築性に伴う強靱性の向上、ゲル化率の上昇から耐摩耗性等の向上が期待できることが記載されている。

当該リン酸変性ポリマーは、ゴムとして使用することが記載されているだけで、電気特性についての記載がなく、プリント配線板の絶縁層に用いられることについて記載がない。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：WO 2016/063975号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の課題は、低誘電率且つ低誘電正接であり、かつ、難燃性を有する、プリント配線板の絶縁層に用いるための組成物を提供することである。

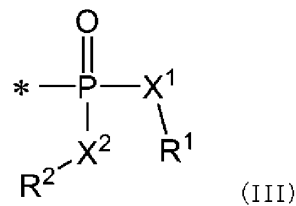
課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は鋭意検討した結果、リン含有基により変性されたポリブタジエンを含有する組成物によって、上記課題が解決されることを見出した。

[0007] 本件発明は、以下の発明に関する。

(1) ポリブタジエンを含有し、前記ポリブタジエン中の 1, 2 結合構造と 1, 4 結合構造のモル比が、60 : 40 ~ 100 : 0 であり、前記ポリブタジエン中の一つ以上の炭素原子に、式 (I I I)

[化1]



(式 (III) 中、*は結合位置を示し、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立して、単結合又は酸素原子を示し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、有機基を示す。) で表されるリン含有基が結合している、プリント配線板の絶縁層に用いるための樹脂組成物。

(2) 更に重合開始剤を含有する、(1)に記載の樹脂組成物。

(3) 前記ポリブタジエン中の末端の炭素原子のみに、前記リン含有基が結合している、(1)又は(2)に記載の樹脂組成物。

(4) 前記ポリブタジエンの重量平均分子量が、1,000～8,000である、(1)～(3)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(5) 前記ポリブタジエンの分子量分布が、1.00～3.00である、(1)～(4)のいずれかに記載の樹脂組成物。

[0008] (6) (1)～(5)のいずれかに記載の樹脂組成物が含浸されたプリプレグ。

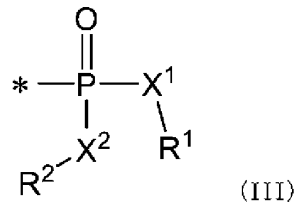
(7) (1)～(5)のいずれかに記載の樹脂組成物を含有する樹脂組成物層を支持フィルム上に有する、接着フィルム。

(8) (1)～(5)のいずれかに記載の樹脂組成物を含有する樹脂組成物層を金属箔上に有する、樹脂組成物付き金属箔。

(9) (1)～(5)のいずれかに記載の樹脂組成物の硬化物の層と、金属箔と、を備える積層物。

[0009] (10) ポリブタジエン中の1,2結合構造と1,4結合構造のモル比が、60:40～100:0であり、前記ポリブタジエン中の末端の炭素原子のみに、式 (III)

[化2]

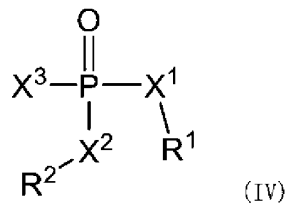


(式(III)中、*は結合位置を示し、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立して、単結合又は酸素原子を示し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、有機基を示す。)で表されるリン含有基が結合している、ポリブタジエン。

(11) 溶媒及びアニオン性開始剤存在下で1,3-ブタジエンをアニオン重合する工程、

前記工程後に式(IV)

[化3]



(式(IV)中、 X^1 、 X^2 、 R^1 及び R^2 は、式(III)における定義と同じであり、 X^3 は、ハロゲノ基又は式「 $-\text{OR}^3$ 」で表される基を示し、 R^3 は、有機基を示す)で表される化合物を反応させる工程を含む、

(10)に記載のポリブタジエンの製造方法。

発明の効果

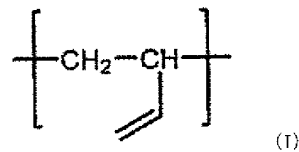
[0010] 本発明におけるポリブタジエンはリン含有基を有していることにより、本発明におけるポリブタジエンの硬化物は難燃性を有する。また、本発明におけるポリブタジエンはリン酸基を有しているにもかかわらず、本発明におけるポリブタジエンの硬化物は変性されていないポリブタジエンの硬化物と同等の電気特性を有しており、更に変性されていないポリブタジエンの硬化物

よりも耐湿性に優れる。

発明を実施するための形態

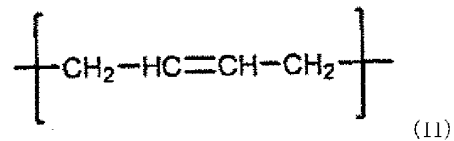
[0011] 本明細書における「1, 2 結合構造」とは、式 (I) で表される繰り返し単位である。

[0012] [化4]



[0013] 本明細書における「1, 4 結合構造」とは、式 (II) で表される繰り返し単位である。

[0014] [化5]



[0015] 本明細書における「末端」とは、ポリブタジエンの片方の末端であってもいいし、両方の末端であってもよい。

[0016] 本明細書における「末端の炭素原子」とは、ポリブタジエンの末端にある繰り返し単位の炭素原子のことである。

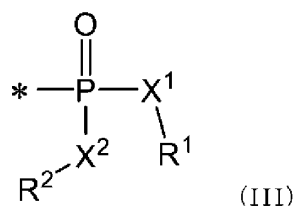
[0017] <ポリブタジエン（以下、「リン含有基が結合したポリブタジエン」と表記する場合がある。）>

本発明におけるポリブタジエンは、1, 2 結合構造のみ、又は、1, 2 結合構造及び1, 4 結合構造を有する。本発明におけるポリブタジエンの全繰り返し単位中、1, 2 結合構造と1, 4 結合構造のモル比は、60 : 40 ~ 100 : 0 であり、好ましくは70 : 30 ~ 100 : 0 であり、より好ましくは70 : 30 ~ 95 : 5 である。本発明におけるポリブタジエンは、1, 2 結合構造及び1, 4 結合構造以外の繰り返し単位を有していても良い。1

， 2 結合構造及び 1， 4 結合構造以外の繰り返し単位としては、 1， 2 結合構造を水素添加した繰り返し単位、 1， 4 結合構造を水素添加した繰り返し単位等を挙げることができる。

[0018] 本発明におけるポリブタジエンは、ポリブタジエン中の一つ以上の炭素原子に、式 (I I I) で表されるリン含有基を有する。

[0019] [化6]



[0020] 式 (III) 中、*は結合位置を示し、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立して、単結合又は酸素原子を示し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、有機基を示す。

[0021] 式 (III) 中の R^1 及び R^2 における「有機基」としては、 $\text{C}1 \sim \text{C}10$ アルキル基、 $\text{C}2 \sim \text{C}10$ アルケニル基、 $\text{C}2 \sim \text{C}10$ アルキニル基又は $\text{C}6 \sim \text{C}10$ アリール基等を挙げることができる。

[0022] $\text{C}1 \sim \text{C}10$ アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、1-エチルプロピル基、*tert*-ペンチル基、イソヘキシル基、3-メチルペンチル基、2，2-ジメチルブチル基、2，3-ジメチルブチル基、1，1，2，2-テトラメチルプロピル基、1，1，3-トリメチルブチル基、1-エチルペンチル基、1，1，3，3-テトラメチルブチル基、2，2，3，3-テトラメチルブチル基、1，2，4-トリメチルペンチル基、2，4，4-トリメチルペンチル基、2，2，4-トリメチルペンチル基、1-エチル-4-メチルペンチル基、3-エチル-

3-メチルペンチル基、3-エチル-4-メチルペンチル基、1-エチル-1-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルヘキシル基、3, 3-ジメチルヘキシル基、4, 4-ジメチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、6-メチルヘプチル基、1, 3, 5-トリメチルヘキシル基、1, 1, 3-トリメチルヘキシル基、1-メチルヘプチル基等を挙げることができる。

[0023] C₂～C₁₀アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基（アリル基）、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基等を挙げることができる。

[0024] C₂～C₁₀アルキニル基としては、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-メチル-2-プロピニル基、2-メチル-3-ブチニル基、1-ペンチニル基、2-ペンチニル基、3-ペンチニル基、4-ペンチニル基、1-メチル-2-ブチニル基、2-メチル-3-ペンチニル基、1-ヘキシニル基、1, 1-ジメチル-2-ブチニル基等を挙げることができる。

[0025] C₆～C₁₀アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。

[0026] R¹及びR²は、C₁～C₁₀アルキル基又はC₆～C₁₀アリール基であることが好ましい。

[0027] 本発明におけるリン含有基が結合したポリブタジエンは、ポリブタジエン中の一つ以上の炭素原子に、前記した式（III）で表されるリン含有基が結合していればよい。本発明のプリント配線板の絶縁層としての効果を奏する限り、リン含有基が結合した炭素原子の数に特に制限はないが、例えば、5個以下、3個以下、2個以下を挙げることができる。

ポリブタジエン中の末端の炭素原子にのみ、前記した式（III）で表されるリン含有基を有していても良い。

[0028] 本発明におけるポリブタジエンの重量平均分子量（M_w）は、特に限定さ

れないが、例えば、500～8,000、500～6,000、500～5,000、500～4,000、500～3,000、1,000～8,000、1,000～6,000、1,000～5,000、1,000～4,000、1,000～3,000等を挙げることができる。

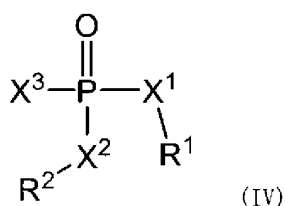
本発明におけるポリブタジエンの分子量分布（重量平均分子量（M_w）／数平均分子量（M_n））は、特に限定されないが、例えば、1.00～3.00、1.00～2.00等を挙げることができる。

前記重量平均分子量や分子量分布は、ポリスチレンを標準物質として、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）で測定したものである。その測定条件は、移動相THF（テトラヒドロフラン）、移動相流量1 mL／分、カラム温度40℃、試料注入量40 μL、試料濃度2重量％である。

[0029] 本発明における、リン含有基が結合したポリブタジエンの製造方法は、特に限定されないが、例えば、WO2016/063975号パンフレットに記載された方法を挙げることができる。当該方法で製造する場合は、リン含有基はポリブタジエン中の何れかの炭素原子に結合している。

[0030] また、末端の炭素原子のみに前記リン含有基が結合しているポリブタジエンの製造方法は、特に限定されないが、例えば、溶媒及びアニオン性開始剤存在下で1,3-ブタジエンをアニオン重合する工程1、前記工程後に式（Ⅳ）で表される化合物を反応させる工程2を含む製造方法を挙げることができる。

[0031] [化7]



式（Ⅳ）中、X¹、X²、R¹及びR²は、式（ⅠⅠⅠ）における定義と同じであり、X³は、ハロゲノ基又は式「-OR³」で表される基を示し、R³は、

有機基を示す。

X^3 におけるハロゲノ基としては、クロロ基、ブロモ基、イオド基等を挙げることができる。

R^3 における有機基としては、 R^1 及び R^2 において例示したそれと同じものを挙げることができる。

[0032] 式(IV)で表される化合物として、具体的には、以下の化合物を挙げることができる。

トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリイソプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ-sec-ブチルホスフェート、トリ-tert-ブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリス(2-ブトキシエチル)ホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリシクロペンチルホスフェート、トリス(2,2,2-トリフルオロエチル)ホスフェート、トリス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)ホスフェート、トリベンジルホスフェート、トリアリルホスフェート、トリス(トリメチルシリル)ホスフェート、トリス(トリエチルシリル)ホスフェート、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(クロロプロピル)ホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジ2,6-キシレニルホスフェート、4-ヒドロキシメチル-2,6,7-トリオキサ-1-ホスファビシクロ[2.2.2]オクタン-1-オキシド、2-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)-1,3,2-ジオキサホスホラン 2-オキシド、ジメチルクロロホスフェート、ジエチルクロロホスフェート、ジプロピルクロロホスフェート、ジイソプロピルクロロホスフェート、ジブチルクロロホスフェート、ジ-sec-ブチルクロロホスフェート、ジ-tert-ブチルクロロホスフェート、ジペンチルクロロホスフェート、ジヘキシルクロロホスフェート、ビス(2-エチルヘキシル)クロロホスフェート、ビス(2-ブトキシエチル)クロロホスフェート、ジシクロヘキシルクロロホスフェート、ジシクロ

ペンチルクロロホスフェート、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)クロロホスフェート、ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)クロロホスフェート、ジベンジルクロロホスフェート、ジアリルクロロホスフェート、ビス(トリメチルシリル)クロロホスフェート、ビス(トリエチルシリル)クロロホスフェート、ビス(2-クロロエチル)クロロホスフェート、ビス(クロロプロピル)クロロホスフェート、ジフェニルクロロホスフェート、ジクレジルクロロホスフェート、ジキシレニルクロロホスフェート、2-クロロ-2-オキソ-1, 3, 2-ジオキサホスホラン、ビス(ジメチルアミノ)ホスホリルクロリド、クロロジフェニルホスフィンオキシド、ジシクロヘキシルホスフィニルクロリド、クロロジメチルホスフィンオキシド、クロロジエチルホスフィンオキシド、クロロジプロピルホスフィンオキシド、クロロジイソプロピルホスフィンオキシド、クロロジ-sec-ブチルホスフィンオキシド、クロロジ-tert-ブチルホスフィンオキシド等。

[0033] 溶媒としては、特に限定されないが、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メトキシメチルテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル等のエーテル系溶媒を挙げることができる。ポリブタジエン中の1, 2結合構造の割合を大きくするという観点から、溶媒としてエーテル系溶媒又はエーテル系溶媒と炭化水素系溶媒の混合溶媒を用いることが好ましい。

[0034] アニオン性重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、イソブチルリチウム、ヘキシルリチウム、オクチルリチウム、テトラメチレンジリチウム、ペンタメチレンジリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、フェニルリチウム、トリルリチウム、リチウムナフチリド等の有機リチウム化合物；金属ナトリウム等を挙げるこ

とができる。

ポリブタジエンの片末端にリン含有基を結合させる場合は、有機リチウム化合物を使用し、ポリブタジエンの両末端にリン含有基を結合させる場合は、金属ナトリウムを使用する。

[0035] 工程1における重合温度は、特に限定されないが、例えば、 $-78^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ 、 $-78^{\circ}\text{C}\sim 35^{\circ}\text{C}$ 、 $-78^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ 、 $-78^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$ 、 $-10^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ 、 $-10^{\circ}\text{C}\sim 35^{\circ}\text{C}$ 、 $-10^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ 、 $-10^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$ 、 $-5^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ 、 $-5^{\circ}\text{C}\sim 35^{\circ}\text{C}$ 、 $-5^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ 、 $-5^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$ 、 $-5^{\circ}\text{C}\sim 5^{\circ}\text{C}$ 等を挙げることができる。

[0036] <樹脂組成物>

本発明の樹脂組成物は、プリント配線板の絶縁層に用いるための樹脂組成物である。プリント配線板とは、片面プリント基板、両面プリント基板、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が挙げられる。前記プリント配線板は、後述するシート材料を用いて、既知の方法により製造することができる。

[0037] (リン含有基が結合したポリブタジエン)

本発明の樹脂組成物は、前記リン含有基が結合したポリブタジエンを含有する。

本発明の樹脂組成物中のリン含有基が結合したポリブタジエンの含有量は、特に制限されないが、樹脂組成物の全重量に対して、 $10\sim 95$ 重量%、 $10\sim 90$ 重量%、 $20\sim 90$ 重量%、 $30\sim 90$ 重量%、 $10\sim 75$ 重量%、 $20\sim 75$ 重量%、 $30\sim 75$ 重量%となる量を挙げることができる。

[0038] (重合開始剤)

本件発明の樹脂組成物は、更に重合開始剤を含有しても良い。本発明の樹脂組成物に用いられる重合開始剤としては、アゾ系の開始剤及び過酸化物系の開始剤等のラジカル性重合開始剤を挙げることができる。

[0039] アゾ系の開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、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-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-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]、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(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、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}等が挙げられる。

[0040] 過酸化物系の開始剤としては、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、 α , α' -ジ(t-ブチルパーオキシ)ジ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、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド等が挙げられる。

[0041] 本発明の樹脂組成物に用いられる重合開始剤は、過酸化物系の開始剤であることが好ましい。

[0042] 本発明の樹脂組成物中の重合開始剤の含有量は、特に制限されないが、樹脂組成物の全重量に対して、0.1～20重量%、0.1～10重量%、0.1～5重量%となる量を挙げることができる。

[0043] (その他の成分)

本発明の樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて、その他の成分を含有しても良い。その他の成分としては、熱硬化性樹脂、有機溶媒、架橋剤、熱可塑性樹脂、無機充填剤、有機充填剤、難燃剤、その他添加剤等を挙げることができる。

[0044] (熱硬化性樹脂)

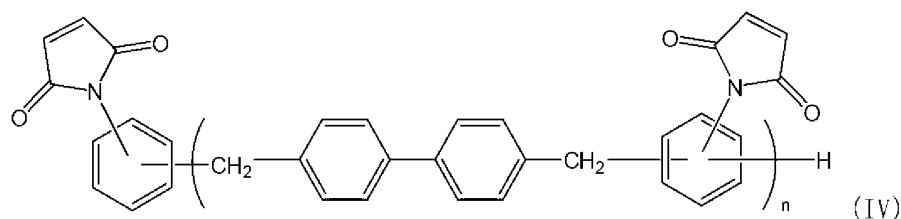
熱硬化性樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、又はオキセタニル基、マレイミド基を有するモノマー、プレポリマー、オリゴマー、ポリマーなどを用いることができる。なかでも多官能樹脂を用いることが好ましい。熱硬化性樹脂の具体例としては、例えば、下記の成分A-1～A-5を挙げることができる。

[0045] [成分A-1]

成分A-1は、マレイミド化合物である。前記マレイミド化合物は、分子中に一個以上のマレイミド基を有する化合物であれば、特に限定されるものではない。その具体例としては、例えば、N-フェニルマレイミド、N-ヒドロキシフェニルマレイミド、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン、2, 2-ビス{4-(4-マレイミドフェノキシ)-フェニル}プロパン、ビス(3, 5-ジメチル-4-マレイミドフェニル)メタン、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン、ビス(3, 5-ジエチル-4-マレイミドフェニル)メタン、ポリテトラメチレンオキシド-ビス(4-マレイミドベンゾエート)、2, 2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4'-ジフェニルメタン ビスマレイミド、ビス-(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン、2, 2-ビス-[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、下記式(IV)で表されるマレイミド化合物、これらマレイミド化合物のプレポリマー、及びマレイミド化合物とアミン化合物とのプレポリマーを挙げることができる。また、前記マレイミド化合物は、市販品を用いることができる。市販品としては、例えば、MIR-3000(日本化薬社製)、MIR-3000-70MT(日本化薬社製)、BMI(ケイ・アイ化成社製)

、BMI-70（ケイ・アイ化成社製）、BMI-80（ケイ・アイ化成社製）等を挙げることができる。これらは一種又は二種以上を適宜混合して使用することも可能である。

[0046] [化8]

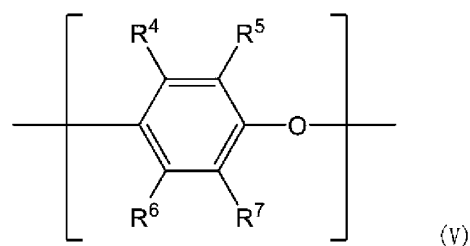


式（IV）中、 n は、1～100のいずれかの整数である。 n は、1～50であることが好ましく、1～20であることがより好ましく、1～5であることが更に好ましい。

[0047] [成分A-2]

成分A-2は、ポリフェニレンエーテル化合物である。成分A-2におけるポリフェニレンエーテル化合物は、下記式（V）で表される繰り返し単位を有するポリマーである限り特に限定されない。

[0048] [化9]



式（V）中、 $R^4 \sim R^7$ は、それぞれ独立に、水素原子、C1～C6アルキル基、C2～C6アルケニル基、C2～C6アルキニル基、C1～C6アルキルカルボニル基、又はC2～C6アルケニルカルボニル基を示す。

$R^4 \sim R^7$ におけるC1～C6アルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基等を挙げることができる。

$R^4 \sim R^7$ におけるC2～C6アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基（アリル基）、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基等を挙げることができる。

$R^4 \sim R^7$ におけるC2～C6アルキニル基としては、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-メチル-2-プロピニル基、2-メチル-3-ブチニル基、1-ペンチニル基、2-ペンチニル基、3-ペンチニル基、4-ペンチニル基、1-メチル-2-ブチニル基、2-メチル-3-ペンチニル基、1-ヘキシニル基、1, 1-ジメチル-2-ブチニル基等を挙げることができる。

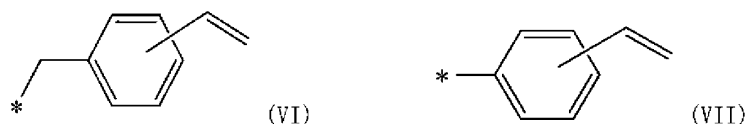
$R^4 \sim R^7$ におけるC1～C6アルキルカルボニル基としては、アセチル基等を挙げることができる。

$R^4 \sim R^7$ におけるC2～C6アルケニルカルボニル基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基等を挙げることができる。

[0049] 成分A-2におけるポリフェニレンエーテル化合物は、その末端が変性されていてもよい。末端が変性されたポリフェニレンエーテル化合物としては、末端が水酸基で変性されたポリフェニレンエーテル化合物や、炭素-炭素不飽和二重結合を有する置換基で変性されたポリフェニレンエーテル化合物を挙げることができる。

[0050] 前記炭素-炭素不飽和二重結合を有する置換基としては、式(VI)で表される基、式(VII)で表される基、アクリロイル基またはメタクリロイル基を挙げることができる。

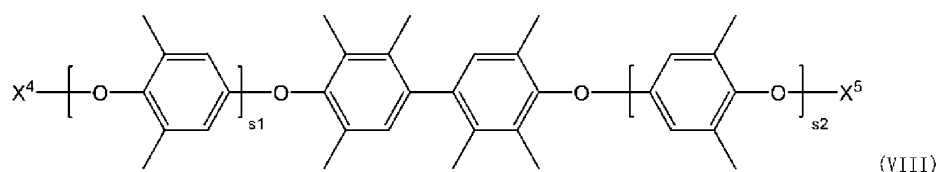
[0051] [化10]



式(VI)及び式(VII)中の*は、結合位置を示す。

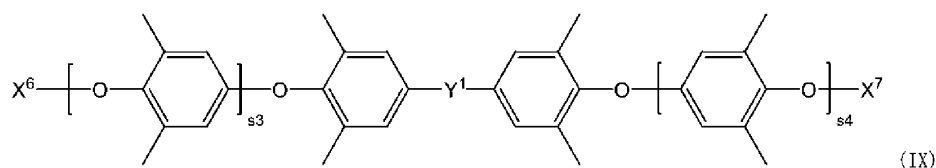
[0052] 炭素－炭素不飽和二重結合を有する置換基で変性されたポリフェニレンエーテル化合物としては、具体的には、式（V I I I）または式（I X）で表される化合物が挙げられる。

[0053] [化11]



式（V I I I）中、 X^4 及び X^5 は、それぞれ独立して、式（V I）で表される基、式（V I I）で表される基、アクリロイル基またはメタクリロイル基を示し、 $S1$ 及び $S2$ は、それぞれ独立して、0～20の整数を示す。 X^4 及び X^5 における式（V I）で表される基及び式（V I I）で表される基は、前記した通りである。

[0054] [化12]



式（I X）中、 X^6 及び X^7 は、それぞれ独立して、式（V I）で表される基、式（V I I）で表される基、アクリロイル基またはメタクリロイル基を示し、 $S3$ 及び $S4$ は、それぞれ独立して、0～20の整数を示し、 Y^1 は、 $C1\sim C6$ アルキレン基を示す。 X^6 及び X^7 における式（V I）で表される基及び式（V I I）で表される基は、前記した通りである。 Y^1 における $C1\sim C6$ アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基等を挙げることができる。

[0055] 成分A－2におけるポリフェニレンエーテル化合物の数平均分子量（ M_n ）は、特に限定されないが、1,000～7,000、1,000～5,000、1,000～3,000等を挙げることができる。なお、数平均分子

量 (M_n) は、テトラヒドロフランを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) にて測定したデータを標準ポリスチレンの分子量に基づいて換算した値である。

[0056] 成分 A-2 におけるポリフェニレンエーテル化合物は、公知のものや、市販品を用いることができる。市販品としては、例えば、SA90 (SABIC 社製)、SA9000 (SABIC 社製)、OPE-2st (三菱ガス化学社製) 等を挙げることができる。ポリフェニレンエーテル化合物を合成する場合は、WO2014/203511 号などに記載された方法およびそれに準ずる方法により合成することができる。

[0057] 本発明の樹脂組成物が、成分 A-2 であるポリフェニレンエーテル化合物を含有する場合、前記ポリブタジエンとポリフェニレンエーテル化合物の重量比は、10:90~90:10、20:80~90:10、20:80~85:15、30:70~90:10、30:70~85:15、40:60~90:10、40:60~85:15 等を挙げることができる。

[0058] [成分 A-3]

成分 A-3 は、1, 2 結合構造と 1, 4 結合構造のモル比が 80:20~100:0 であるポリブタジエンである。成分 A-3 におけるポリブタジエンは、主鎖および末端が変性されていないポリブタジエンであってもよいし、主鎖および末端が変性されたポリブタジエン (ただし、前記リン含有基で変性されたポリブタジエンは除く。) であってもよい。

成分 A-3 におけるポリブタジエンの重量平均分子量 (M_w) は、特に制限されないが、500~10,000、500~8,000、500~6,000、500~5,000 等を挙げることができる。重量平均分子量 (M_w) は、テトラヒドロフランを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) にて測定したデータを標準ポリスチレンの分子量に基づいて換算した値である。

成分 A-3 におけるポリブタジエンとしては、市販品を用いることができる。市販品のポリブタジエンとしては、NISSO-PB B-1000 (

日本曹達（株）製）、N I S S O－P B B－2 0 0 0（日本曹達（株）製）、N I S S O－P B B－3 0 0 0（日本曹達（株）製）などを挙げることができる。これらのポリブタジエンは、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0059] [成分A－4]

成分A－4は、ブタジエンブロック中の1，2結合構造と1，4結合構造のモル比が80：20～100：0であるスチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体（以下、SBSと表記する場合がある。）である。

成分A－4におけるSBS中のスチレンブロックとブタジエンブロックとの重量比は、特に限定されないが、10：90～80：20、10：90～70：30、10：90～60：40、20：80～80：20、30：70～80：20、40：60～80：20を挙げることができる。

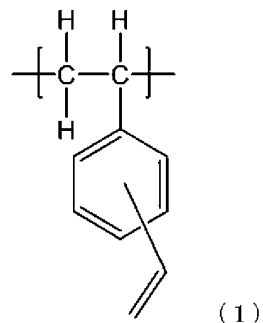
成分A－4におけるSBSの重量平均分子量（Mw）は、特に限定されないが、2,000～100,000、2,000～80,000、2,000～60,000などを挙げることができる。SBSの分子量分布（Mw/Mn）は特に限定されないが、1.00～3.00、1.00～2.00などを挙げることができる。前記重量平均分子量（Mw）や分子量分布（Mw/Mn）は、ポリスチレンを標準物質として、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）で測定したものである。その測定条件は、移動相THF（テトラヒドロフラン）、移動相流量1 mL／分、カラム温度40℃、試料注入量40 μL、試料濃度2重量％である。

成分A－4におけるSBSの製造方法は特に限定されない。例えば、特開平6－192502号公報、特表2000－514122号公報、特開2007－302901号公報、WO2021／024679などに記載された方法およびそれに準ずる方法により製造することができる。

[0060] [成分A－5]

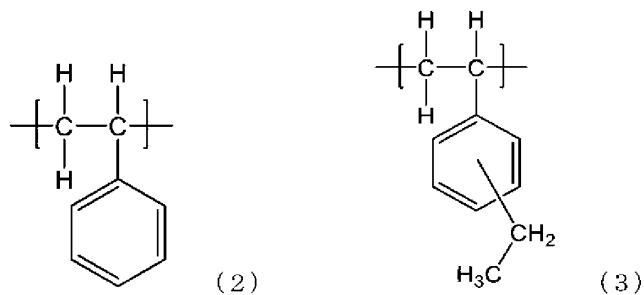
成分A－5は、分子中に式（1）で表される繰り返し単位を有する重合体である。

[0061] [化13]



[0062] 成分A-5における分子中に式(1)で表される繰り返し単位を有する重合体は、式(2)で表される繰り返し単位及び／又は式(3)で表される繰り返し単位を有していてもよい。成分A-5における分子中に式(1)で表される繰り返し単位を有する重合体が、式(2)で表される繰り返し単位及び／又は式(3)で表される繰り返し単位を有する場合、分子中に式(1)で表される繰り返し単位を有する重合体は、ブロック共重合体であってもよいし、ランダム共重合体であってもよい。

[0063] [化14]



[0064] 成分A-5における分子中に式(1)で表される繰り返し単位を有する重合体の重量平均分子量は、1,200~40,000であることが好ましく、1,200~35,000であることがより好ましい。重量平均分子量(Mw)は、テトラヒドロフランを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)にて測定したデータを標準ポリスチレンの分子量に基

づいて換算した値である。

[0065] 成分A-5における分子中に式(1)で表される構造単位を有する重合体としては、市販品を用いることができる。市販品としては、ODV-XET-XO3(日鉄ケミカル&マテリアル社製)、ODV-XET-XO4(日鉄ケミカル&マテリアル社製)、ODV-XET-XO5(日鉄ケミカル&マテリアル社製)などを挙げるることができる。

[0066] (有機溶媒)

有機溶媒としては、特に限定されないが、アミド系、エーテル系、エステル系、脂肪族炭化水素系、芳香族炭化水素系、ケトン系、有機ハロゲン化合物系等を挙げるることができる。

アミド系の有機溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド;エーテル系の有機溶媒としてはジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジアミルエーテル、テトラヒドロフラン;エステル系の有機溶媒としてはエチルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、アミルアセテート、ヘプチルアセテート、エチルブチレート、イソアミルイソバリレート、プロピレングリコールメチルエーテルアセタート;脂肪族系炭化水素系の有機溶媒としては、ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタン、シクロヘキサン;芳香族炭化水素系の有機溶媒としては、トルエン、キシレン;ケトン系の有機溶媒としてはメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン;有機ハロゲン化合物系の有機溶媒としては、トリクロロエタン、トリクロロエチレン;等を挙げるることができる。さらには、プロピレングリコールモノメチルエーテルやプロピレングリコールモノエチルエーテルなどの比較的無活性な有機溶媒も使用可能である。

[0067] (架橋剤)

架橋剤としては、特に限定されないが、例えば、ジビニルベンゼンやジビニルナフタレンやジビニルビフェニルなどの多官能ビニル化合物;フェノールとビニルベンジルクロライドの反応から合成されるビニルベンジルエーテ

ル系化合物；スチレンモノマー；フェノールとアリルクロライドの反応から合成されるアリルエーテル系化合物；トリアリルイソシアヌレート（T A I C（登録商標））、トリアリルシアヌレート（T A C）等のトリアルケニルイソシアヌレート； トリメチロールプロパン等の（メタ）アクリレート化合物（メタクリレート化合物およびアクリレート化合物）； アセナフチレン骨格を有する化合物等を挙げることができる。これらの架橋剤を用いると耐熱性を高めることができる。架橋剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0068] 前記アセナフチレン骨格を有する化合物としては、アセナフチレン； 3－ヒドロキシアセナフチレン、4－ヒドロキシアセナフチレン、5－ヒドロキシアセナフチレン、5, 6－ジヒドロキシアセナフチレン等のヒドロキシアセナフチレン化合物； 3－メチルアセナフチレン、3－エチルアセナフチレン、3－プロピルアセナフチレン、4－メチルアセナフチレン、4－エチルアセナフチレン、4－プロピルアセナフチレン、5－メチルアセナフチレン、5－エチルアセナフチレン、5－プロピルアセナフチレン、3, 8－ジメチルアセナフチレン、5, 6－ジメチルアセナフチレン等のアルキルアセナフチレン化合物、3－メトキシアセナフチレン、3－エトキシアセナフチレン、3－ブトキシアセナフチレン、4－メトキシアセナフチレン、4－エトキシアセナフチレン、4－ブトキシアセナフチレン、5－メトキシアセナフチレン、5－エトキシアセナフチレン、5－ブトキシアセナフチレン等のアルコキシアセナフチレン化合物； 3－クロロアセナフチレン、3－ブromoアセナフチレン、4－クロロアセナフチレン、4－ブromoアセナフチレン、5－クロロアセナフチレン、5－ブromoアセナフチレン等のハロゲン化アセナフチレン化合物等を挙げることができる。

[0069] （熱可塑性樹脂）

熱可塑性樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ポリアクリレート樹脂、ポリメタクリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、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、ポリフェニ

レンサルファイド樹脂、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、ポリシクロオレフィンコポリマー樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエステル樹脂、液晶ポリエステル樹脂、フッ素樹脂等や、既知の熱可塑性エラストマー、例えば、スチレンーエチレンープロピレン共重合体、スチレンーエチレンーブチレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、水添スチレンーブタジエン共重合体、水添スチレンーイソプレン共重合体、（メタ）アクリロニトリルーブタジエンー（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリロニトリルーブタジエンーメチル（メタ）アクリレート共重合体、メチル（メタ）アクリレートーブタジエンースチレン共重合体（MBS）、並びに、（メタ）アクリロニトリルーブタジエンゴム（NBR）、線状ポリウレタン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、フッ素系ゴム、エチレンープロピレンージエンゴム等を挙げることができる。

[0070]（無機充填材）

無機充填材の材料としては、特に限定されないが、例えば、シリカ、アルミナ、ガラス、コーディエライト、シリコン酸化物、硫酸バリウム、炭酸バリウム、タルク、クレー、雲母粉、酸化亜鉛、ハイドロタルサイト、ベーマイト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化マンガ、ン、ホウ酸アルミニウム、炭酸ストロンチウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ビスマス、酸化チタン、酸化ジルコニウム、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸バリウム、ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム、リン酸ジルコニウム、及びリン酸タングステン酸ジルコニウム等を挙げることができる。これらの中でもシリカが特に好適である。またシリカとしては球形シリカが好ましい。無

機充填材は1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0071] 無機充填材は、アミノシラン系カップリング剤、エポキシシラン系カップリング剤、メルカプトシラン系カップリング剤、シラン系カップリング剤、オルガノシラザン化合物、チタネート系カップリング剤、ビニルシラン系カップリング剤、メタクリロキシシラン系カップリング剤、アクリロキシシラン系カップリング剤、及びスチリルシラン系カップリング剤等の1種以上の表面処理剤で処理されていることが好ましい。

[0072] (有機充填材)

有機充填材としては、特に限定されないが、例えば、ゴム粒子、フッ素樹脂粒子（フッ素系ポリマー粒子）、ポリアミド微粒子、シリコーン粒子等を挙げることができる。

[0073] ゴム粒子としては、市販品を用いてもよく、例えば、ダウ・ケミカル日本（株）製の「EXL-2655」、アイカ工業（株）製の「AC3816N」等を挙げることができる。

[0074] フッ素樹脂粒子（フッ素系ポリマー粒子）としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、パーフルオロアルコキシアリカン（PFA）、パーフルオロエチレンプロペンコポリマー（FEP）、エチレン・テトラフルオロエチレンコポリマー（ETFE）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロジオキソールコポリマー（TFE/PDD）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、エチレン-クロロトリフルオロエチレンコポリマー（ECTFE）、ポリフッ化ビニル（PVF）等を挙げることができる。これらの樹脂は1種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。

フッ素樹脂粒子（フッ素系ポリマー粒子）としては、市販品を用いてもよく、例えば、ダイキン工業（株）製「ルブロン（登録商標）L-2」、ダイキン工業（株）製「ルブロンL-5」、ダイキン工業（株）製「ルブロンL-5F」、旭硝子（株）製「Fluon（登録商標）PTFE L-170

JE」、旭硝子（株）製「Fluon PTFE L-172 JE」、旭硝子（株）製「Fluon PTFE L-173 JE」、（株）喜多村製「KTL-500F」、（株）喜多村製「KTL-2N」、（株）喜多村製「KTL-1N」、三井・デュポン フロロケミカル（株）製「TLP10F-1」を挙げることができる。

- [0075] 無機充填剤及び有機充填材は、表面処理された粒子を含んでいてもよい。表面処理としては例えば、表面処理剤での表面処理が挙げられる。表面処理剤は、特に限定されない。表面処理剤には、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤等の界面活性剤の他、無機微粒子等も含まれる。親和性の観点から、表面処理剤としては、フッ素系の界面活性剤を用いることが好ましい。フッ素系の界面活性剤の具体例としては、AGCセイミケミカル（株）製「サーフロン（登録商標）S-243」（パーフルオロアルキル エチレンオキシド付加物）、DIC（株）製「メガファック（登録商標）F-251」、DIC（株）製「メガファックF-477」、DIC（株）製「メガファックF-553」、DIC（株）製「メガファックR-40」、DIC（株）製「メガファックR-43」、DIC（株）製「メガファックR-94」、ネオス（株）製「FTX-218」、ネオス（株）製「フタージェント（登録商標）610FM」、ネオス（株）製「フタージェント730LM」が挙げられる。

[0076] （難燃剤）

難燃剤としては、特に制限されないが、例えば、ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤等を挙げることができる。

ハロゲン系難燃剤としては、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、テトラデカブロモジフェノキシベンゼン等を挙げることができる。

リン系難燃剤としては、ジキシレニルホスフェートの縮合リン酸エステル等のリン酸エステル系難燃剤、フェノキシホスファゼン等のホスファゼン系

難燃剤、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等のホスフィン酸塩系難燃剤等を挙げることができる。

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用いてもよい。

[0077] (その他添加剤)

その他添加剤としては、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、有機銅化合物、有機亜鉛化合物及び有機コバルト化合物等の有機金属化合物、レベリング剤、シランカップリング剤等の接着助剤、タッキファイヤー等の粘着付与剤、熱安定剤、帯電防止剤、BHT等の保存安定剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、染料や顔料、滑剤、湿潤分散剤、重金属不活性剤、イオントラップ剤、乳化剤、水分散安定剤、離型剤、ワックス、レオロジーコントロール剤、界面活性剤等が挙げられる。

[0078] (ワニス)

後述するシート状積層材料を製造する際に、本発明の樹脂組成物をワニス上に調整して、樹脂ワニスとすることができる。

樹脂ワニスは、例えば、以下のようにして調製される。

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、樹脂ワニスは調製される。

[0079] <シート状積層材料>

本発明の樹脂組成物は、シート状積層材料に用いることができる。シート状積層材料としては、後述するプリプレグ、接着フィルム、熱硬化性樹脂組成物付き金属箔等が挙げられる。

[0080] <プリプレグ>

本発明のプリプレグは、本発明の樹脂組成物が基材に含浸されていることを特徴としている。

基材としては、ガラスクロス、アラミドクロス、ポリエステルクロス、ガラス不織布、アラミド不織布、ポリエステル不織布、パルプ紙、及びリントー紙等の繊維質基材が挙げられる。基材の厚さは、特に限定されないが、 $20 \sim 800 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $20 \sim 300 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

本発明のプリプレグは、公知の方法で製造することができる。例えば、本発明の樹脂組成物を基材に含浸させた後、乾燥する方法が挙げられる。

樹脂組成物が含浸された基材を、所望の加熱条件、例えば、 $80 \sim 170^\circ\text{C}$ で $1 \sim 10$ 分間加熱して溶媒を除去することにより半硬化状態（Ｂステージ）のプリプレグを得ることができる。

[0081] <接着フィルム>

本発明の接着フィルムは、本発明の樹脂組成物を含有する樹脂組成物層を支持フィルム上に有することを特徴としている。本発明の接着フィルムは、公知の方法により製造することができる。例えば、本発明の樹脂組成物を、ダイコーダーなどを用いて、支持フィルムに塗布し、さらに加熱、あるいは熱風吹きつけ等により有機溶剤を乾燥させて樹脂組成物層を形成させることにより製造することができる。

[0082] 乾燥条件は特に限定されないが、樹脂組成物層への有機溶剤の含有量が 10 重量％以下、好ましくは 5 重量％以下となるように乾燥させる。樹脂組成物中の有機溶剤量、有機溶剤の沸点によっても異なるが、例えば $30 \sim 60$ 重量％の有機溶剤を含む樹脂組成物を $50 \sim 150^\circ\text{C}$ で $3 \sim 10$ 分程度乾燥させることにより、本発明の樹脂組成物を含有する樹脂組成物層を形成することができる。

[0083] 接着フィルムにおいて形成される樹脂組成物層の厚さは、特に限定されないが、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましい。薄膜化の観点から、 $15 \sim 80 \mu\text{m}$ がより好ましい。

[0084] 支持フィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィンのフィルム；ポリエチレンテレフタレート（以下「PE

「T」と略称することがある。）、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルム；ポリカーボネートフィルム；ポリイミドフィルムなどの各種プラスチックフィルムが挙げられる。また離型紙や銅箔、アルミニウム箔等の金属箔などを使用してもよい。中でも、汎用性の点から、プラスチックフィルムが好ましく、ポリエチレンテレフタレートフィルムがより好ましい。支持体及び後述する保護フィルムには、マッド処理、コロナ処理等の表面処理が施してあってもよい。また、シリコーン樹脂系離型剤、アルキッド樹脂系離型剤、フッ素樹脂系離型剤等の離型剤で離型処理が施してあってもよい。

[0085] 支持フィルムの厚さは特に限定されないが、 $10 \sim 150 \mu\text{m}$ が好ましく、 $25 \sim 50 \mu\text{m}$ がより好ましい。

[0086] 樹脂組成物層の支持体が密着していない面には、支持体に準じた保護フィルムをさらに積層することができる。保護フィルムの厚みは、特に限定されるものではないが、例えば、 $1 \sim 40 \mu\text{m}$ である。保護フィルムを積層することにより、樹脂組成物層の表面へのゴミ等の付着やキズを防止することができる。接着フィルムは、ロール状に巻きとって貯蔵することもできる。

[0087] <樹脂組成物付き金属箔>

本発明の樹脂組成物付き金属箔は、本発明の樹脂組成物を含有する樹脂組成物層を金属箔上に有することを特徴とする。ここで用いられる金属箔としては、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 $3 \sim 200 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 105 \mu\text{m}$ の範囲である。

[0088] 本発明の樹脂組成物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、またこの際、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。

本発明の樹脂組成物付き金属箔において形成される樹脂組成物層の厚さは、特に限定されないが、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0089] 本発明の樹脂組成物付き金属箔は、樹脂組成物の層の金属箔が密着していない面に離型フィルムを備えていても良い。離型フィルムとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル；ポリイミド；ポリカーボネート等を主成分とする樹脂フィルムを用いることができる。これらの表面にシリコーン樹脂離型剤等を塗布して剥離強度を調整してもよい。

離型フィルムの厚さは、 $1 \sim 300 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $10 \sim 150 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $20 \sim 120 \mu\text{m}$ がよりさらに好ましい。

離型フィルムは、樹脂シートと接触する面にマット処理、コロナ処理、帯電防止処理を施してあってもよい。

[0090] <積層物>

本発明の金属箔付き積層物は、本発明の樹脂組成物の層と金属箔を備えるものである。ここで用いられる金属箔としては、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、 $3 \sim 200 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 105 \mu\text{m}$ の範囲である。

[0091] 本発明の積層物を製造する方法としては、特に限定はされないが、例えば上で説明した本発明のシート状積層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。本発明の金属箔付き積層物においては、本発明の熱硬化性樹脂の層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。上記の他、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。

[0092] 以下、本発明の実施例を示すが、本発明の技術的範囲はこれらの実施例に限定されない。

実施例

[0093] <重量平均分子量 (Mw) 及び分散度 (Mw/Mn) >

実施例において得られたポリマーの重量平均分子量の測定は、以下の装置及び条件で行った。

[装置]

サンプル注入装置 : Waters 2695 アライアンス

分離カラム : Shodex KF-G、803、802、801

検出器 : Waters 2414 示差屈折 (RI) 検出器

2998 フォトダイオードアレイ (PDA) 検出器

カラムオーブン : Waters社製カラムオーブン

[条件]

カラムオーブン温度 : 40℃

RI 検出器温度 : 40℃

移動相 : テトラヒドロフラン

流量 : 1.0 mL/min

標準注入量 : 40 µL

PDA 検出器抽出波 : 254.0 nm

定量計算 : 標準ポリスチレン換算

[0094] (実施例1) ポリブタジエンAの製造方法

反応容器に、シクロペンチルメチルエーテル607gとn-ブチルリチウム44g (14.7重量%濃度ヘキサン溶液)を加えた。反応容器の内温を0℃にし、1,3-ブタジエン100gを滴下し、30分間攪拌し、重合液を得た。室温にて、重合液をトリフェニルホスフェートのシクロペンチルメチルエーテル溶液 (溶液中のトリフェニルホスフェートの量は、67gである。)に滴下し、20分間攪拌し、反応液を得た。反応液に3%酢酸水400gを加え、分液した。得られた有機層を水で2回洗浄後、有機層の固形分濃度が50%となるまで、エバポレーターで溶媒を留去した。有機層を4Lのメタノール滴下し、ポリマーを沈殿させ、上澄みをデカンテーションし、オーブンをういて乾燥させることで、ポリブタジエンAを得た。

得られたポリブタジエンAをゲルパーミエーションクロマトグラフィー（移動相THF、ポリスチレンスタンダード）により分析したところ、重量平均分子量（Mw）は1,700、分子量分布（Mw/Mn）は1.13であることを確認した。¹H-NMRにて算出したポリブタジエンA中の1,2結合構造は、78モル%であった。ICP-OES（誘導結合プラズマ発光分光分析法）を用いて、ポリブタジエンにトリフェニルホスフェート由来のリン含有基が結合していることを確認した。製法から、リン含有基はポリブタジエンの片末端に結合していると推定した。

[0095]（実施例2）ポリブタジエンBの製造方法

トリフェニルホスフェートをトリブチルホスフェートに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、ポリブタジエンBを製造した。

ポリブタジエンBをゲルパーミエーションクロマトグラフィー（移動相THF、ポリスチレンスタンダード）により分析したところ、重量平均分子量（Mw）は1,700、分子量分布（Mw/Mn）は1.13であることを確認した。¹H-NMRにて算出したポリブタジエン中の1,2結合構造は、78モル%であった。ICP-OESを用いて、ポリブタジエンにトリブチルホスフェート由来のリン含有基が結合していることを確認した。製法から、リン含有基はポリブタジエンの片末端に結合していると推定した。

[0096]（実施例3）ポリブタジエンCの製造方法

トリフェニルホスフェートをクロロジフェニルホスフィンオキシドに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、ポリブタジエンCを製造した。

ポリブタジエンCをゲルパーミエーションクロマトグラフィー（移動相THF、ポリスチレンスタンダード）により分析したところ、重量平均分子量（Mw）は1,100、分子量分布（Mw/Mn）は1.26であることを確認した。¹H-NMRにて算出したポリブタジエン中の1,2結合構造は、78モル%であった。ICP-OESを用いて、ポリブタジエンにクロロジフェニルホスフィンオキシド由来のリン含有基が結合していることを確認した。製法から、リン含有基はポリブタジエンの片末端に結合していると推定

した。

[0097] (実施例4) ポリブタジエンDの製造方法

トリフェニルホスフェートをトリス (2-エチルヘキシル) ホスフェートに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、ポリブタジエンDを製造した。

ポリブタジエンDをゲルパーミエーションクロマトグラフィー (移動相THF、ポリスチレンスタンダード) により分析したところ、重量平均分子量 (M_w) は2,000、分子量分布 (M_w/M_n) は1.09であることを確認した。1H-NMRにて算出したポリブタジエン中の1,2結合構造は、76モル%であった。ICP-OESを用いて、ポリブタジエンにトリス (2-エチルヘキシル) ホスフェート由来のリン含有基が結合していることを確認した。製法から、リン含有基はポリブタジエンの片末端に結合していると推定した。

[0098] (実施例5) ポリブタジエンEの製造方法

トリフェニルホスフェートをトリクレジルホスフェートに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、ポリブタジエンEを製造した。

ポリブタジエンEをゲルパーミエーションクロマトグラフィー (移動相THF、ポリスチレンスタンダード) により分析したところ、重量平均分子量 (M_w) は2,300、分子量分布 (M_w/M_n) は1.21であることを確認した。1H-NMRにて算出したポリブタジエン中の1,2結合構造は、77モル%であった。ICP-OESを用いて、ポリブタジエンにトリクレジルホスフェート由来のリン含有基が結合していることを確認した。製法から、リン含有基はポリブタジエンの片末端に結合していると推定した。

[0099] (実施例6) 硬化物の製造方法

各試薬を表1~3の組成 (重量部) で混合させた。樹脂組成物を200℃で120分間、熱プレスすることで、硬化させることにより、硬化物を得た。

[0100]

[表1]

	硬化物 1	硬化物 2	硬化物 3	参考硬化物 1
ポリブタジエンA	100			
ポリブタジエンB		100		
ポリブタジエンC			100	
B-3000				100
パークミルD	16	16	16	2

- ・ B-3000 : 日本曹達社製 液状ポリブタジエン
- ・ パークミルD : 日油株式会社製 ジクミルパーオキサイド

[0101] [表2]

	硬化物 4	硬化物 5	参考硬化物 2	参考硬化物 3
SA9000	60	15	92	100
ポリブタジエンA	40	85		
DOPD			8	
パークミルD	2	16	2	2

- ・ SA9000 : SABICイノベティブプラスチックス社製 メタクリル変性ポリフェニレンエーテル化合物
- ・ DOPD : 東京化成工業社製 9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン 10-オキシド
- ・ パークミルD : 日油株式会社製 ジクミルパーオキサイド

[0102] [表3]

	硬化物 6	硬化物 7	硬化物 8
SA9000	60	60	60
ポリブタジエンC	40		
ポリブタジエンD		40	
ポリブタジエンE			40
パークミルD	2	2	2

- ・ SA9000 : SABICイノベティブプラスチックス社製 メタクリ

ル変性ポリフェニレンエーテル化合物

・パークミルD：日油株式会社製 ジクミルパーオキサイド

[0103]（実施例7）ワニスの製造方法

各試薬を表4の組成（重量部）で配合し、これをメチルエチルケトン及びシクロヘキサノンの混合溶媒と共に攪拌及び混合して均一化することにより、樹脂組成物のワニスを調製した。

[表4]

	硬化物 9	参考硬化物 4	参考硬化物 5	参考硬化物 6
SA9000	60	60	60	60
B-1000		40	40	40
ポリブタジエンC	40			
DOPO	10.5	15	11.7	
パークミルD	2	16	2	2
SC2300-SVJ	60	60	60	60
P含有量	2.0	2.0	1.5	0

・SA9000：SABICイノベティブプラスチックス社製 メタクリル変性ポリフェニレンエーテル化合物

・B-1000：日本曹達社製 液状ポリブタジエン

・DOPO：東京化成工業社製 9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン 10-オキシド

・パークミルD：日油株式会社製 ジクミルパーオキサイド

・SC2300-SVJ：株式会社アドマテックス社製 シリカフィラー

[0104]（実施例8）プリプレグの製造方法

上記ワニスをガラスクロス（日東紡績株式会社製、#2116タイプ、WEA116、Eガラス、厚さ0.1mm）に含浸させた後、100℃で15分間熱乾燥することにより、プリプレグを製造した。

[0105]（実施例9）難燃性試験片の製造方法

上記プリプレグを10枚重ね合わせ、200℃で120分間、熱プレスす

ることで、硬化させることにより、硬化物を得た。硬化物から、長さ125 mm、幅13 mmのテストピースを切り出すことで、難燃性試験片を製造した。

[0106] (試験例1～6、参考例1及び参考例2)

実施例6で得られた硬化物を下記項目について測定し、その結果を表5及び6に示す。＜比誘電率(Dk)及び誘電正接(Df)＞

株式会社エーイーティー社製の円筒型空洞共振器(TEモード共振器)を用いて10GHzで測定を行った。

＜吸湿後の誘電正接(Df)＞

前記の誘電正接の測定で用いた硬化物を、温度85℃、相対湿度85%の条件下で72時間処理した。吸湿処理した後、硬化物上の水分を、乾燥した清浄な布で十分にふき取った。この吸湿処理させた硬化物の誘電正接(吸水後の誘電正接)を、前記吸水処理前の誘電正接の測定と同様の方法で測定した。

[0107] [表5]

	試験例1	試験例2	試験例3	参考例1	参考例2
硬化物	硬化物1	硬化物4	硬化物5	参考硬化物1	参考硬化物3
比誘電率(Dk)	2.43	2.27	2.23	2.21	2.61
誘電正接(Df)	0.0021	0.0033	0.0042	0.0022	0.0054
吸湿後の誘電正接(Df)	0.0029	0.0038	0.0057	0.0062	0.0072

[0108] [表6]

	試験例4	試験例5	試験例6
硬化物	硬化物6	硬化物7	硬化物8
比誘電率(Dk)	2.62	2.53	2.37
誘電正接(Df)	0.0036	0.0036	0.0028
吸湿後の誘電正接(Df)	0.0051	0.0059	0.0028

[0109] 試験例1によると、ポリブタジエンAの硬化物(硬化物1)は、電気特性が優れると知られていたB-3000の硬化物(参考硬化物1)と同等の電

気特性を有していることがわかる。また、吸湿後の誘電正接について、硬化物 1 は参考硬化物 1 よりも優れていたことから、硬化物 1 は耐吸湿性に優れていることがわかる。

また、試験例 2 ～ 6 によると、ポリブタジエン A と S A 9 0 0 0 の硬化物（硬化物 4 ～ 硬化物 8 ）は、S A 9 0 0 0 の硬化物（参考硬化物 3 ）より、電気特性及び耐吸湿性に優れていることがわかる。

[0110] （試験例 7、参考例 3 ～ 5）難燃性試験

難燃性 U L 9 4 規格に従い、試験片を作製し、難燃性試験を行った。判定基準：U L 9 4 規格に準拠した。その結果を表 7 に示す。

[表7]

	試験例 7	参考例 3	参考例 4	参考例 5
硬化物	硬化物 9	参考硬化物 4	参考硬化物 5	参考硬化物 6
判定	V-0	V-1	V 不適合	V 不適合

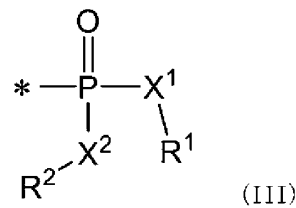
判定基準は以下のとおりである。

[表8]

判定基準	燃焼性分類			
	V-0	V-1	V-2	V 不適合
各試験片の燃焼時間	10 秒以下	30 秒以下	30 秒以下	V-0～V-2 の基準に 該当しない
5 本の合計燃焼時間	50 秒以下	250 秒以下	250 秒以下	
各試験片の燃焼+ブローイング時間	30 秒以下	60 秒以下	60 秒以下	
クランプまでの燃焼	なし	なし	なし	
滴下物による綿着火	なし	なし	あり	

請求の範囲

- [請求項1] ポリブタジエンを含有し、
 前記ポリブタジエン中の1，2結合構造と1，4結合構造のモル比
 が、60：40～100：0であり、
 前記ポリブタジエン中の一つ以上の炭素原子に、式（III）
 [化1]

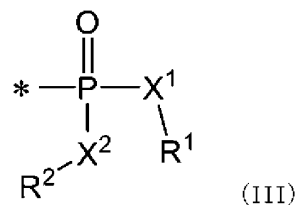


- （式（III）中、*は結合位置を示し、X¹及びX²は、それぞれ独立して、単結合又は、酸素原子を示し、R¹及びR²は、それぞれ独立して、有機基を示す。）で表されるリン含有基が結合している、
 プリント配線板の絶縁層に用いるための樹脂組成物。
- [請求項2] 更に重合開始剤を含有する、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ポリブタジエン中の末端の炭素原子のみに、前記リン含有基が結合している、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記ポリブタジエンの重量平均分子量が、1，000～8，000である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記ポリブタジエンの分子量分布が、1.00～3.00である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 請求項1又は2に記載の樹脂組成物が含浸されたプリプレグ。
- [請求項7] 請求項1又は2に記載の樹脂組成物を含有する樹脂組成物層を支持フィルム上に有する、接着フィルム。
- [請求項8] 請求項1又は2に記載の樹脂組成物を含有する樹脂組成物層を金属箔上に有する、樹脂組成物付き金属箔。
- [請求項9] 請求項1又は2に記載の樹脂組成物の硬化物の層と、

金属箔と、
を備える積層物。

[請求項10] ポリブタジエン中の1, 2結合構造と1, 4結合構造のモル比が、
60 : 40 ~ 100 : 0であり、
前記ポリブタジエン中の末端の炭素原子のみに、式 (III)

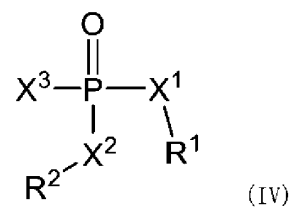
[化2]



(式 (III) 中、*は結合位置を示し、X¹及びX²は、それぞれ独立して、単結合又は酸素原子を示し、R¹及びR²は、それぞれ独立して、有機基を示す。) で表されるリン含有基が結合している、
ポリブタジエン。

[請求項11] 溶媒及びアニオン性開始剤存在下で1, 3-ブタジエンをアニオン重合する工程、
前記工程後に式 (IV)

[化3]



(式 (IV) 中、X¹、X²、R¹及びR²は、式 (III) における定義と同じであり、X³は、ハロゲン基又は式「-OR³」で表される基を示し、R³は、有機基を示す) で表される化合物を反応させる工程を含む、

請求項 10 に記載のポリブタジエンの製造方法。