

明 細 書

発明の名称：

末端変性ポリブタジエン、金属張積層板用樹脂組成物、プリプレグ、及び金属張積層板

技術分野

[0001] 本発明は、末端変性ポリブタジエンに関する。また、該末端変性ポリブタジエンを含む金属張積層板用樹脂組成物や、該金属張積層板樹脂組成物を基材に含浸させたプリプレグや、該プリプレグを用いた金属張積層板に関する。本願は2019年11月29日に出願された日本国特許出願第2019-216308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] パソコンや携帯端末などの電子機器には、銅張積層板と呼ばれる材料が用いられている。銅張積層板は、ガラス繊維から作ったガラスクロスに、エポキシなどの樹脂を主成分とするワニスを含浸させた後にその両側に銅箔を貼り付けて製造され、積層構造を有する材料である。近年、電気機器は信号の大容量化が進展しているため、銅張積層板に用いられる樹脂材料には、高速通信に必要とされる低誘電率や低誘電正接といった誘電特性が要求されている。また、銅箔に対する高い接着性やはんだ耐熱性も必要とされている。

[0003] 銅張積層板に用いることができる樹脂組成物として、様々な樹脂組成物が提案されている。例えば、特許文献1では、(A)芳香族ビニル化合物に由来する構造単位と無水マレイン酸に由来する構造単位とを有する共重合樹脂と、(B)分子両末端に水酸基を有するエポキシ変性ポリブタジエンと、(C)活性エステル化合物と、(D)マレイミド化合物及びその変性物からなる群から選ばれる1種以上と、を含有してなる熱硬化性樹脂組成物が提案されている。

[0004] 特許文献2では、(A)芳香族ビニル化合物に由来する構造単位と無水マレイン酸に由来する構造単位とを有する共重合樹脂、(B)水酸基を有する

エポキシ変性ポリブタジエン、及び（Ｃ）マレイミド化合物、を含有してなる熱硬化性樹脂組成物が提案されている。

[0005] 特許文献３では、（Ａ）エポキシ化ポリブタジエン化合物を必須成分とし、例えば、多官能のクレゾールノボラックエポキシ樹脂や多官能の臭素化エポキシ樹脂、それにトリアジン変性クレゾールノボラック樹脂、さらには多量の難燃性無機質充填剤などを配合したことを特徴とする難燃性エポキシ樹脂組成物が提案されている。

[0006] 特許文献４では、シアネート樹脂とエポキシ変性ポリブタジエン樹脂を併用することで耐熱性、誘電特性、吸水率に優れた樹脂組成物が提案されている。

[0007] 特許文献５では、（Ａ）特定のベンゾシクロブテン樹脂又はそのプレポリマー、（Ｂ）エポキシ変性ポリブタジエン樹脂、（Ｃ）ハロゲン化エポキシ樹脂、及び（Ｄ）エポキシ基と反応する反応基を有する硬化剤を必須成分としてなることを特徴とする耐熱性樹脂組成物が提案されている。

[0008] 特許文献６では、（Ａ）特定のベンゾシクロブテン樹脂又はそのプレポリマー、（Ｂ）エポキシ変性ポリブタジエン樹脂、及び（Ｃ）分子内に１原子以上のハロゲンを含む芳香族アミン化合物を必須成分として含有してなることを特徴とする耐熱性樹脂組成物が提案されている。

[0009] 特許文献７では、共役ジエン系重合体ブロックとＮ－置換マレイミド重合体ブロックとから構成される共重合体、熱硬化性樹脂およびシリコン変性ポリブタジエンを含有する熱膨張係数の小さい硬化性樹脂組成物が提案されている。

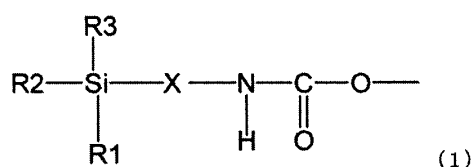
[0010] 特許文献８では、ポリビニルブチラル樹脂、エポキシ樹脂及びその硬化剤並びにアミノ樹脂を含む樹脂組成物に、これらを架橋反応させる酸性硬化剤を配合した銅張積層板用銅箔接着剤が提案されている。

[0011] 一方、Ｓｉ原子を含む構造で変性したポリマーが知られている。

例えば、特許文献９には、一方の末端のみに下記式（１）で示される官能基を有し、１分子当たりの平均官能基数が０．８～１である直鎖状変性ジエ

ン系重合体が記載されている。該変性ジエン系重合体をゴム組成物に含ませることにより、その組成物から得られる架橋物中のフィラーの分散状態を物性向上のために理想的な状態にできるようである。

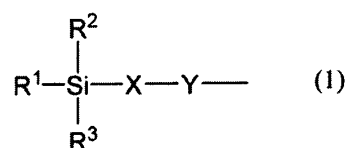
[化1]



[0012] 特許文献10には、フリーラジカル重合によって製造されたヒドロキシル末端ポリブタジエンを1種または複数種の有機シラン化合物と反応させることによって得ることができるシラン変性ポリブタジエンが記載されている。該シラン変性ポリブタジエンは、ジエンゴムタイヤの転がり抵抗を改良できるようである。

[0013] 特許文献11には、一般式(1)で表される基を分子中に少なくとも1つ有し且つ主鎖が数平均分子量4000～50000のジエン系ポリマー鎖からなる変性液状ジエン系ポリマーが記載されている。該変性液状ジエン系ポリマーを用いると、湿潤路制動性能と転がり抵抗性能を両立することができるゴム組成物を提供することができるようである。

[化2]



[0014] 特許文献12には、ブタジエン系重合体にメルカプトシランが付加した高分子シランカップリング剤が記載されている。また、該高分子シランカップリング剤とシリカ及びカーボンブラックからなる充填剤を共役エラストマーに配合した自動車タイヤトレッド用ゴム組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0015] 特許文献1：特開2018-165340号公報
特許文献2：特開2017-115020号公報
特許文献3：特開2005-2226号公報
特許文献4：特開2002-265782号公報
特許文献5：特開2002-226680号公報
特許文献6：特開2002-226681号公報
特許文献7：特開平6-145380号公報
特許文献8：特開平6-128547号公報
特許文献9：特許第6581746号明細書
特許文献10：特表2018-515658号公報
特許文献11：特開2015-83649号公報
特許文献12：特開2000-344949号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

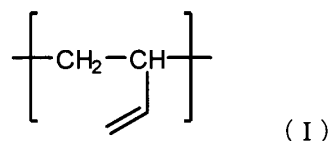
- [0016] 従来から知られている金属張積層板用樹脂組成物から製造された金属張積層板は、金属箔との接着性や、はんだ耐熱性や、絶縁性が十分ではない場合があった。本発明の課題は、金属箔との接着性や、はんだ耐熱性や、絶縁性などに優れる金属張積層板を製造することができる新規の金属張積層板用樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0017] 本発明者は上記課題を解決するために鋭意検討した結果、全繰返し単位中、1，2結合構造の割合が70～99モル%であるポリブタジエンの両末端に、特定のトリアルコキシシリル基を含む構造を有する末端変性ポリブタジエンを見出した。また、該末端変性ポリブタジエンを含有する金属張積層板用樹脂組成物を見出した。さらに、該金属張積層板用樹脂組成物を用いたプリプレグおよび金属張積層板を見出した。
- [0018] すなわち、本発明は、以下の態様を包含する。

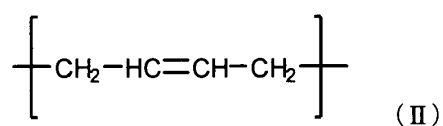
(1) 式(1)

[化3]



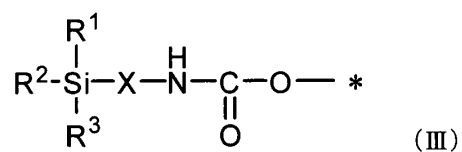
で表される繰り返し単位と、式 (II)

[化4]



で表される繰り返し単位を含み、全繰り返し単位中、式 (I) で表される繰り返し単位の割合が70～99モル%であるポリブタジエンの両末端に式 (I II)

[化5]



(式 (III) 中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立に、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキル基、またはアリール基を示し、 X は、連結基を示し、 $*$ は結合部位を示す。ただし、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも1つは、アルコキシ基、またはアリールオキシ基である。) で表される構造を有する末端変性ポリブタジエン。

(2) 重量平均分子量 (Mw) が、1,000～100,000である (1) に記載の末端変性ポリブタジエン。

(3) 分子量分布 (Mw/Mn) が、1.00～3.00である (1) または (2) に記載の末端変性ポリブタジエン。

(4) (1)～(3) いずれかに記載の末端変性ポリブタジエンを含有する金属張積層板用樹脂組成物。

(5) さらに、有機過酸化物を含有する (4) に記載の金属張積層板用樹脂

組成物。

(6) 末端変性ポリブタジエン 100 重量部に対して、有機過酸化物を 1 ～ 5 重量部含有する (5) に記載の金属張積層板用樹脂組成物。

(7) (4) ～ (6) いずれかに記載の金属張積層板用樹脂組成物が基材に含浸されたプリプレグ。

(8) (7) に記載のプリプレグと金属箔とを積層して成形することにより製造される金属張積層板。

発明の効果

[0019] 本発明の金属張積層板用樹脂組成物を用いると金属箔との接着性や、はんだ耐熱性や、絶縁性に優れる金属張積層板を製造することができる。

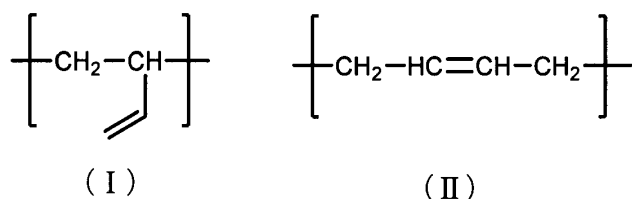
発明を実施するための形態

[0020] (末端変性ポリブタジエン)

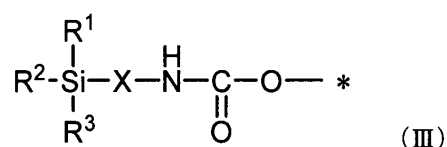
本発明の末端変性ポリブタジエンは、ポリブタジエンの両末端に下記式 (I) で表される構造を有する。本発明において「ポリブタジエン」とは、ブタジエンを重合した高分子化合物である。本発明において「ポリブタジエン」は、下記式 (I) で表される繰り返し単位 (以下、「1, 2-結合」と記載する場合がある) と、下記式 (II) (以下、「1, 4-結合」と記載する場合がある) で表される繰り返し単位を有する。本発明の末端変性ポリブタジエンを構成する「ポリブタジエン」は、全繰り返し単位中、式 (I) で表される繰り返し単位の割合が 70 ～ 99 モル%であるのが好ましく、75 ～ 99 モル%であるのがより好ましく、80 ～ 99 モル%であるのがさらに好ましい。「ポリブタジエン」は、式 (I) で表される繰り返し単位および式 (II) で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位として、式 (I) で表される繰り返し単位を水素添加した繰り返し単位や、式 (II) で表される繰り返し単位を水素添加した繰り返し単位を含んでいてもよい。

[0021]

[化6]



[0022] [化7]



式 (III) 中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立に、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキル基、またはアリール基を示す。ただし、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも1つは、アルコキシ基、またはアリールオキシ基である。 R^1 、 R^2 及び R^3 に少なくとも1つのアルコキシ基、またはアリールオキシ基が存在することにより、金属表面の水酸基と縮合反応により共有結合を形成する。これにより本発明の末端変性ポリブタジエンは金属と高い接着性を示す。

[0023] R^1 、 R^2 、及び R^3 におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基などを挙げることができる。これらのうち、 $\text{C}1 \sim 6$ アルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基がより好ましい。

[0024] R^1 、 R^2 、及び R^3 におけるアリールオキシ基としては、フェノキシ基、ナフトキシ基などを挙げることができる。これらのうち、 $\text{C}6 \sim 10$ アリールオキシ基が好ましく、フェノキシ基がより好ましい。

[0025] R^1 、 R^2 、及び R^3 における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、*s*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基などを挙げることがで

きる。これらのうち、C 1～6 アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましい。

[0026] R¹、R²、及びR³におけるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などを挙げることができる。これらのうち、C 6～10 アリール基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

[0027] 式 (III) 中、X は、連結基を示す。連結基としては、アルキレン基、アルキレンーOーアルキレン基などを挙げることができる。

アルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロパンー1, 3ージイル、プロパンー1, 2ージイル、ブタンー1, 4ージイル、ブタンー2, 3ージイル、ペンタンー1, 5ージイル、ペンタンー1, 4ージイル、2ーメチルブタンー1, 4ージイル、ヘキサンー1, 6ージイル、オクタンー1, 8ージイル、デカンー1, 10ージイルなどを挙げることができる。これらのうち、C 1～10 のアルキレン基が好ましい。

アルキレンーOーアルキレン基とは、アルキレン基とアルキレン基がーOー結合を介して結合している基を意味する。アルキレンーOーアルキレン基としては、エチレンーOーエチレン基、エチレンーOープロパンー1, 3ージイル基などを挙げることができる。

[0028] 式 (III) 中、* は結合部位を示す。

[0029] 本発明の末端変性ポリブタジエンの分子量は特に限定されないが、数平均分子量 (M_n) が、1, 000～100, 000、1, 000～80, 000、1, 000～70, 000、1, 000～60, 000、1, 000～50, 000、1, 000～40, 000、1, 000～30, 000、1, 000～20, 000、1, 000～10, 000 の範囲を選択することができる。

[0030] 本発明の末端変性ポリブタジエンの分子量分布 (M_w/M_n) は特に限定されないが、1.00～5.00、1.00～4.00、1.00～3.00、1.00～2.00 の範囲を選択することができる。なお、重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) は、テトラヒドロフランを溶媒と

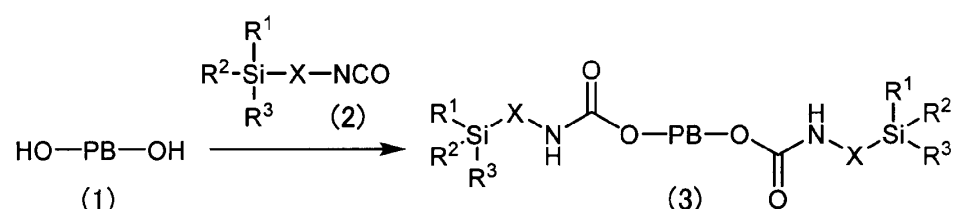
するゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）にて測定したデータを標準ポリスチレンの分子量に基づいて換算した値である。

[0031]（末端変性ポリブタジエンの製造方法）

次に、本発明の末端変性ポリブタジエンの製造方法について説明する。

両末端水酸基変性ポリブタジエン（1）と、イソシアネート化合物（2）を溶媒中で、あるいは無溶媒条件下で、反応させることにより本発明の末端変性ポリブタジエンを製造することができる。

[化8]



上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 X は、式（III）で説明したものと同様である。

[0032] 両末端水酸基変性ポリブタジエンとしては、市販品を用いることができる。市販品の両末端水酸基変性ポリブタジエンとしては、NISSO-PB G-1000（日本曹達（株）製）、NISSO-PB G-2000（日本曹達（株）製）、NISSO-PB G-3000（日本曹達（株）製）などを挙げることができる。これらは、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。

[0033] 末端変性ポリブタジエン中に、金属原子が不純物として含まれると、本発明の金属張積層板用樹脂組成物の絶縁性に悪影響を与えることがある。そのため、反応は金属触媒を用いないで行うのが好ましい。

[0034] 反応を溶媒中で行う場合、反応に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル等のエステル系溶媒；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1，2-ジメトキシエタン、1，4-ジオキ

サン等のエーテル系溶媒；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；ジメチルスルホキシド；ヘキサメチルフォスホラストリアミド（HMPT）、ヘキサメチルフォスホロアミド（HMPA）等のリン酸アミド系溶媒等が挙げられる。

反応温度は、通常0℃～100℃、好ましくは室温～80℃の範囲であり、反応は通常数分～数時間で完結する。

[0035] （金属張積層板用樹脂組成物）

本発明の金属張積層板用樹脂組成物は、本発明の末端変性ポリブタジエンを含有する。

本発明の金属張積層板用樹脂組成物中の末端変性ポリブタジエンの含有量は、特に限定されないが、金属張積層板用樹脂組成物の全重量に対して、10～90重量%などを挙げることができる。

[0036] また、本発明の金属張積層板用樹脂組成物は、有機過酸化物を含有していてもよい。有機過酸化物の含有量は、特に限定されないが、末端変性ポリブタジエン100重量部に対して、有機過酸化物が1～5重量部であるのが好ましい。有機過酸化物としては、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、 α , α' -ジ-*t*-ブチルパーオキシジ-*p*-ジイソピロピルベンゼン、*n*-ブチル-4,4-ビス-*t*-ブチルパーオキシバレレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボナート、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサンなどを挙げることができる。これらのうち、ジクミルパーオキシドが好ましい。

[0037] （その他の添加剤）

本発明の金属張積層板用樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で適宜その他の添加剤を加えることができる。その他の添加剤としては、例えば、架橋剤、難燃剤、無機充填材、溶剤などを挙げることができる。

[0038] 架橋剤としては、特に限定されないが、ジベニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレートなどを挙げることができる。

架橋剤を添加する場合、その添加量は特に限定されないが、本発明の末端変性ポリブタジエンに対して1～50重量%となる量を挙げることができる。

[0039] 難燃剤としては、特に限定されないが、臭素系難燃剤等のハロゲン系難燃剤やリン系難燃剤などを挙げることができる。

ハロゲン系難燃剤としては、ペンタブロモジフェニルエーテル、オクタブロモジフェニルエーテル、デカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、ヘキサブロモシクロデカンなどの臭素系難燃剤や、塩素化パラフィンなどの塩素系難燃剤などを挙げることができる。

リン系難燃剤としては、縮合リン酸エステル、環状リン酸エステル等のリン酸エステル、環状ホスファゼン化合物などのホスファゼン化合物、ジアルキルホスフィン酸アルミニウム塩などのホスフィン酸塩系難燃剤、リン酸メラミン、及びポリリン酸メラミンなどのメラミン系難燃剤などを挙げることができる。

難燃剤を添加する場合、その添加量は特に限定されないが、本発明の末端変性ポリブタジエンに対して1～20重量%となる量を挙げることができる。

[0040] 無機充填材としては、シリカ、アルミナ、タルク、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化チタン、マイカ、ホウ酸アルミニウム、硫酸バリウム、及び炭酸カルシウムなどを挙げることができる。

無機充填材を添加する場合、その添加量は特に限定されないが、本発明の末端変性ポリブタジエンに対して、10～150重量%となる量を挙げることができる。

[0041] 本発明の金属張積層板用樹脂組成物を製造する方法としては特に限定されない。例えば、本発明の末端変性ポリブタジエンに、その他の成分を添加した後、混練機で混練する方法を挙げることができる。

[0042] (プリプレグ)

本発明の金属張積層板用樹脂組成物は、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）に含浸する目的でワニス状に調製して用いられることが多い。このような樹脂ワニスは、例えば、以下のようにして調製される。

[0043] まず、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、必要に応じて用いられ、有機溶媒に溶解しない成分、例えば、無機充填材等を添加して、ボールミル、ビーズミル、プラネタリーミキサー、ロールミルなどを用いて、所定の分散状態になるまで分散させることにより、樹脂ワニス調製される。

[0044] 得られた樹脂ワニスをを用いてプリプレグを製造する方法としては、例えば、得られた樹脂ワニスを繊維質基材に含浸させた後、乾燥する方法が挙げられる。

[0045] プリプレグを製造する際に用いられる繊維質基材としては、具体的には、例えば、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、及びリントー紙等が挙げられる。

[0046] 樹脂ワニスに含浸された繊維質基材を、所望の加熱条件、例えば、80～170℃で1～10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。

[0047] （金属張積層板）

得られたプリプレグを一枚または複数枚重ね、さらにその上下の両面又は片面に銅箔等の金属箔を重ね、これを加熱加圧成形して積層一体化することによって、両面金属箔張り又は片面金属箔張りの積層体を作製することができる。

加熱加圧条件は、製造する積層板の厚みやプリプレグの樹脂組成物の種類等により適宜設定することができる。例えば、温度を170～210℃、圧力を1.5～4.0 MPa、時間を60～150分間とすることができる。

実施例

[0048] 以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明は、実施例の範

囲に限定されない。

[0049] (末端変性ポリブタジエンの合成)

製造例 1

200 mL フラスコに NISSO-PB G-1000 (水酸基価 73.0 mg KOH/g) を 100 g 入れた。そこに G-1000 の水酸基価のモル数に対して 0.9 倍モルとなるように 3-イソシアナトプロピルトリメトキシシランを 24.04 g 加えた。これを十分に攪拌しながら 60℃ まで加温し、12 時間反応させることで末端変性ポリブタジエン A を得た。得られた末端変性ポリブタジエン A は数平均分子量 (M_n) が 3200 で且つ分子量分布 (M_w/M_n) が 2.24 であった。なお、重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (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。

[0050] 製造例 2

200 mL フラスコに NISSO-PB G-3000 (水酸基価 31.0 mg KOH/g) を 100 g 入れた。そこに G-3000 の水酸基価のモル数に対して 0.9 倍モルとなるように 3-イソシアナトプロピルトリメトキシシランを 10.21 g 加えた。これを十分に攪拌しながら 60℃ まで加温し、12 時間反応させることで末端変性ポリブタジエン B を得た。得られた末端変性ポリブタジエン B は数平均分子量 (M_n) が 6700 で且つ分子量分布 (M_w/M_n) が 1.57 であった。なお、重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (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。

[0051] 製造例 3

遠藤剛編、高分子の合成 (上)、第 1 版、講談社、2010 を参考にラジカル開始剤を用いて両末端水酸基変性 1,4-ポリブタジエンを合成した。合成した 1,4-ポリブタジエンは M_n が約 5000、1,2-ビニル率が

約20%、水酸基価が約48mg KOH/gであった。

200mLフラスコに上記で合成した1,4-ポリブタジエン（水酸基価48.0mg KOH/g）を100g入れた。そこに1,4-ポリブタジエンの水酸基価のモル数に対して0.9倍モルとなるように3-イソシアナトプロピルトリメトキシシランを15.81g加えた。これを十分に攪拌しながら60℃まで加温し、12時間反応させることで末端変性ポリブタジエンCを得た。得られた末端変性ポリブタジエンCは数平均分子量（ M_n ）が6000で且つ分子量分布（ M_w/M_n ）が2.10であった。なお、重量平均分子量（ M_w ）および数平均分子量（ 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。

[0052]（金属張積層板の作成）

実施例1

表1に示す割合になるように末端変性ポリブタジエンA、溶剤、有機過酸化物を混合し、ワニスを得た。このワニスにガラスクロスを浸漬してガラスクロスに樹脂を含浸させた。その後ワニス含浸ガラスクロスを150℃で10分間乾燥させプリプレグを得た。このプリプレグの片面に厚さ18μmの銅箔の粗面を張り付けた。その後3MPaの加圧下で195℃、120分間加熱を行うことで金属張積層板を得た。

[0053]

[表1]

表1

	実施例		比較例			
	1	2	1	2	3	4
末端変性ポリブタジエンA	100	-	-	-	-	-
末端変性ポリブタジエンB	-	100	-	-	-	-
末端変性ポリブタジエンC	-	-	100	-	-	-
B-1000	-	-	-	100	-	-
B-3000	-	-	-	-	100	-
1, 4-ポリブタジエン	-	-	-	-	-	100
トルエン	100	100	100	100	100	100
ジクミルパーオキサイド	3	3	3	3	3	3

[0054] (誘電率、誘電正接)

誘電率・誘電正接は樹脂単独で測定した。測定周波数 5 G H z における誘電率および誘電正接をプローブ法で測定した。結果を表 2 に示した。

[0055] (ピール強度)

J I S C 6 4 8 1 にしたがって測定した。金属張積層板について銅箔の 9 0 ° C 剥離試験を行うことにより、ピール強度を測定した。結果を表 2 に示した。

[0056] (はんだ耐熱性)

J I S C 6 4 8 1 にしたがって測定した。2 6 0 ° C のはんだ中に銅張積層板を 2 分間浸漬し、銅箔の剥がれを観察することによりはんだ耐熱性を評価した。剥がれがなかったものを「○」、剥がれが生じたものを「×」とした。結果を表 2 に示した。

[0057] 実施例 2

樹脂成分を末端変性ポリブタジエン B とすることを除いて、実施例 1 と同様に金属張積層板の作製、および、誘電率・誘電正接の測定、ピール強度、はんだ耐熱性の試験を行った。結果を表 2 に示した。

[0058] 比較例 1

樹脂成分を末端変性ポリブタジエン C とすることを除いて、実施例 1 と同

様に、金属張積層板の作製および誘電率・誘電正接の測定、ピール強度、はんだ耐熱性の試験を行った。結果を表2に示した。

[0059] 比較例2

樹脂成分を末端に官能基を持たないN I S S O - P B B - 1 0 0 0とすることを除いて、実施例1と同様に、金属張積層板の作製、および、誘電率・誘電正接の測定、ピール強度、はんだ耐熱性の試験を行った。結果を表2に示した。

[0060] 比較例3

樹脂成分を末端に官能基を持たないN I S S O - P B B - 3 0 0 0とすることを除いて、実施例1と同様に、金属張積層板の作製、および、誘電率・誘電正接の測定、ピール強度、はんだ耐熱性の試験を行った。結果を表2に示した。

[0061] 比較例4

樹脂成分を製造例3で合成した1, 4-ポリブタジエンとすることを除いて、実施例1と同様に、金属張積層板の作製、および、誘電率・誘電正接の測定、ピール強度、はんだ耐熱性の試験を行った。結果を表2に示した。

[0062] [表2]

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
銅箔ピール強度 (N/mm ²)	0.70	0.70	0.28	0.08	0.52	0.02
半田耐熱性	○	○	○	○	○	×
誘電率	2.56	2.41	2.53	2.32	2.25	2.42
誘電正接	0.030	0.015	0.029	0.027	0.014	0.026