明　細　書

発明の名称 ： ブロック共重合体

技術分野

[0001] 本発明は、プリント配線板の絶縁層に使用することができる、熱硬化性を有するブロック共重合体に関する。

本願は、２０２４年３月２１日に出願された日本国特許出願第２０２４－０４４８９４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熱硬化性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、プリント配線板の絶縁層に用いられる材料として、低誘電正接の熱硬化性樹脂が求められている。耐熱性の観点から、プリント配線板の絶縁層に用いられる熱硬化性樹脂には、硬化物のガラス転移点が高いことが求められている。

[0003] 特許文献１には、Ｎ，Ｎ－ビス（４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）フェニル）アクリルアミド由来の繰り返し単位と、Ｎ，Ｎ－［４，４’－ビス（α，α－ジメチルベンジル）ジフェニル］アクリルアミド由来の繰り返し単位を有するポリマーを含有する樹脂組成物が、優れた電気特性を有する旨が開示されている。

[0004] 特許文献２には、Ｎ，Ｎ－ビス（４－（ｔｅｒｔ－ブチル）フェニル）アクリルアミド由来の繰り返し単位からなるポリマーを含有する樹脂組成物が、優れた電気特性を有する旨が開示されている。

[0005] 特許文献３には、Ｎ，Ｎ－ビス（４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）フェニル）アクリルアミド由来の繰り返し単位からなるポリマーを含有する樹脂組成物が、優れた電気特性を有する旨が開示されている。

[0006] 非特許文献１には、１，２－ビニル基を有するポリブタジエン等が、優れた電気特性を有する旨が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：ＷＯ２０２３／２８６７１４号パンフレット

特許文献2：ＷＯ２０２３／２８６７１３号パンフレット

特許文献3：特開２０２４－００１５１３号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：ネットワークポリマー論文集、４３巻（２０２２）、２号、７４－８４頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献１～３で開示されているポリマーは、ビニル基等の架橋する部位を有していないため、熱硬化性を有さない。また、非特許文献１で開示されているポリブタジエンは、電気特性が優れる熱硬化性樹脂であるが、硬化物のガラス転移点が低く、耐湿性が十分ではない。

[0010] 本発明の課題は、優れた電気特性、耐湿性及び耐熱性を有し、熱硬化性を有するブロック共重合体を提供することである。

課題を解決するための手段

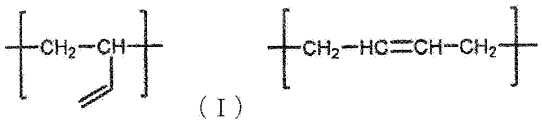
[0011] 本発明者は鋭意検討した結果、所定のポリマーによって上記課題が解決されることを見出した。

[0012] すなわち、本発明は以下の発明に関する。

（１）（ａ１）式（Ｉ）で表される繰り返し単位、又は(ａ２)式（Ｉ）で表される繰り返し単位及び式（ＩＩ）で表される繰り返し単位を有するブロッ

ク鎖（Ａ）と、

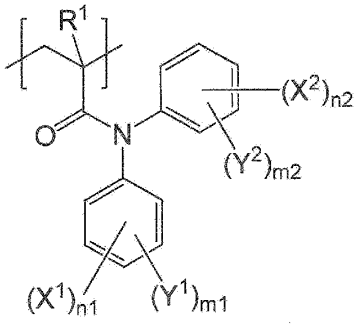
[化1]



（Ｉ）　（ＩＩ）

式（ＩＩＩ）

[化2]



（ＩＩＩ）

（式（ＩＩＩ）中、Ｒ[1]は、水素原子又はメチル基であり、Ｘ[1]及びＸ[2]は、それぞれ独立して、Ｃ１～Ｃ２０アルキル基、Ｃ１～Ｃ２０アルコキシ基、Ｃ３～Ｃ６環状アルキル基、Ｃ３～Ｃ６環状アルコキシ基、ベンジル基、１－フェニルエチル基または２－フェニルプロパン－２－イル基であり、ｎ１及びｎ２は、それぞれ独立して、０又は１であり、Ｙ[1]及びＹ[2]は、それぞれ独立して、有機基又はハロゲノ基であり、ｍ１及びｍ２は、それぞれ独立して、０～４いずれかの整数である。）で表される繰り返し単位を有するブロック鎖（Ｂ）とを、

含有する、ブロック共重合体。

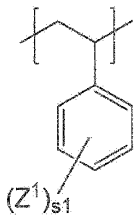
（２）ブロック鎖（Ａ）中、式（Ｉ）で表される繰り返し単位と式（ＩＩ）で表される繰り返し単位のモル比が、７０：３０～１００：０である、（１）に記載のブロック共重合体。

（３）ブロック鎖（Ａ）とブロック鎖（Ｂ）の重量比が、１０：９０～９０

：１０である、（１）又は（２）に記載のブロック共重合体。

（４）更に、式（ＩＶ）

[化3]



（ＩＶ）

（式（ＩＶ）中、Z^1は、Ｃ１～Ｃ１０アルキル基、Ｃ１～１０アルコキシ基、Ｃ３～Ｃ６環状アルキル基、Ｃ３～Ｃ６環状アルコキシ基、フェニル基、ハロゲノ基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、Ｃ１～６アルキルカルボニル基、Ｃ１～６アルキルカルボニルオキシ基、トリアルキルシリル基、トリアルコキシシリル基、シアノ基又はニトロ基であり、ｓ１は、０～５のいずれかの整数である。）で表される繰り返し単位を有するブロック鎖（Ｃ）を含有する、（１）～（３）のいずれかに記載のブロック共重合体。

（５）重量平均分子量が１，０００～１００，０００である、（１）～（４）のいずれかに記載のブロック共重合体。

（６）（１）～（５）のいずれかに記載のブロック共重合体を含有する、樹脂組成物。

（７）更に、ラジカル性重合開始剤を含有する、（６）に記載の樹脂組成物。

（８）プリント配線板の絶縁層に用いるための、（６）又は（７）に記載の樹脂組成物。

（９）（６）～（８）のいずれかに記載の樹脂組成物の硬化物を備える成形体。

発明の効果

[0013] 本発明のポリマーは、熱硬化性を有し、優れた電気特性及び耐湿性を有し、当該ポリマーの硬化物のガラス転移点が高い。

発明を実施するための形態

[0014] 本明細書における「熱硬化性」とは、加熱することで重合反応が進み、三次元の網目構造を形成して硬化する特性のことである。

[0015] 本明細書における「優れた電気特性」とは、ブロック共重合体の硬化物の誘電正接が低いことを意味する。誘電正接は、プリント配線板の絶縁層に用いることができる程度に低ければよい。

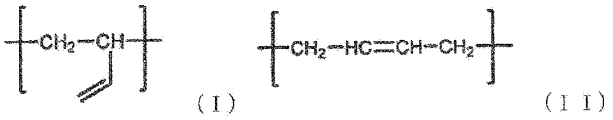
[0016] 本明細書における「耐湿性」とは、ブロック共重合体を所定の吸湿操作にかけ、吸湿操作の前後における硬化物の誘電正接の変化量が少ないことを意味する。

[0017] 本明細書における「耐熱性」とは、ブロック共重合体の硬化物のガラス転移点が高いことを意味する。硬化物のガラス転移点は、プリント配線板の絶縁層に用いることができる程度に高ければよい。

[0018] 本発明のブロック共重合体は、ブロック鎖（Ａ）と、ブロック鎖（Ｂ）と、を含有する。

[0019] 本発明のブロック共重合体におけるブロック鎖（Ａ）は、(ａ１)式（Ｉ）で表される繰り返し単位、又は(ａ２)式（Ｉ）で表される繰り返し単位及び式（ＩＩ）で表される繰り返し単位を有する（以下、式（Ｉ）で表される繰り返し単位を１，２結合構造と表記する場合がある。式（ＩＩ）で表される繰り返し単位を１，４結合構造と表記する場合がある。）。

[0020] [化4]



（Ｉ） （ＩＩ）

[0021] 本発明のブロック共重合体におけるブロック鎖（Ａ）中、式（Ｉ）で表される繰り返し単位と式（ＩＩ）で表される繰り返し単位のモル比は、７０：３０～１００：０であることが好ましく、８０：２０～１００：０であることがより好ましい。ブロック鎖（Ａ）中において、式（Ｉ）で表される繰り

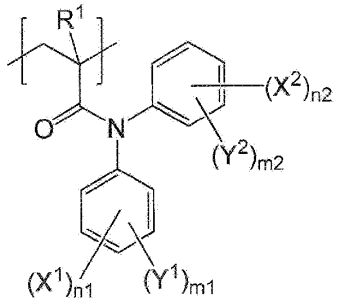
返し単位の比率が高いほど、架橋するビニル結合量が増えるため、ブロック共重合体の熱硬化性が強くなる。本発明のブロック共重合体におけるブロック鎖（Ａ）中、式（Ｉ）で表される繰り返し単位と式（ＩＩ）で表される繰り返し単位のモル比は、^{1}Ｈ－ＮＭＲにて算出したものである。

[0022] 本発明のブロック共重合体におけるブロック鎖（Ａ）は、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて、式（Ｉ）で表される繰り返し単位及び式（ＩＩ）で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位（以下、その他の繰り返し単位（ａ３）と表記する。）を有していても良い。その他の繰り返し単位（ａ３）としては、（メタ）アクリル酸エステル系モノマー由来の繰り返し単位、（メタ）アクリルアミド由来の繰り返し単位、芳香族ビニル系モノマー由来の繰り返し単位、イソプレン由来の繰り返し単位等が挙げられる。

[0023] 本発明のブロック共重合体におけるブロック鎖（Ａ）の全重量に対する式（Ｉ）で表される繰り返し単位及び式（ＩＩ）で表される繰り返し単位の重量は、特に制限されないが、例えば、７０重量％以上、８０重量％以上、９０重量％以上、９５重量％以上、９９重量％以上、９９．５重量％以上、１００重量％等が挙げられる。

[0024] 本発明のブロック共重合体におけるブロック鎖（Ｂ）は、式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位を有する。

[0025] [化5]



（ＩＩＩ）

[0026] 式（ＩＩＩ）中、Ｒ^{1}は、水素原子又はメチル基である。

[0027] 式（ＩＩＩ）中、Ｘ^{1}及びＸ^{2}は、それぞれ独立して、Ｃ１～Ｃ２０アルキ

ル基、Ｃ１～Ｃ２０アルコキシ基、Ｃ３～Ｃ６環状アルキル基、Ｃ３～Ｃ６環状アルコキシ基、ベンジル基、１－フェニルエチル基または２－フェニルプロパン－２－イル基である。

[0028] X^1およびX^2における「Ｃ１～Ｃ２０アルキル基」としては、「Ｃ１～２０直鎖アルキル基」、または「Ｃ３～２０分岐アルキル基」が挙げられる。

「Ｃ１～２０直鎖アルキル基」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、ｎ－ドデシル基、ｎ－トリデシル基、ｎ－テトラデシル基、ｎ－ヘキサデシル基、ｎ－オクタデシル基、ｎ－エイコシル基等が挙げられる。

「Ｃ３～２０分岐アルキル基」としては、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－ブチル－１－メチルヘプチル基、１－メチルヘプチル基、１－メチル－１－オクチルウンデシル基等が挙げられる。

[0029] X^1およびX^2における「Ｃ１～Ｃ２０アルコキシ基」としては、「Ｃ１～２０直鎖アルコキシ基」、または「Ｃ３～２０分岐アルコキシ基」が挙げら

れる。

「Ｃ１～２０直鎖アルコキシ基」としては、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロピルオキシ基、ｎ－ブチルオキシ基、ｎ－ペンチルオキシ基、ｎ－ヘプチルオキシ基、ｎ－オクチルオキシ基、ｎ－ノニルオキシ基、ｎ－デシルオキシ基、ｎ－ドデシルオキシ基、ｎ－トリデシルオキシ基、ｎ－テトラデシルオキシ基、ｎ－ヘキサデシル基オキシ、ｎ－オクタデシルオキシ基、ｎ－エイコシルオキシ基等が挙げられる。

「Ｃ３～２０分岐アルコキシ基」としては、イソプロピルオキシ基、ｓｅｃ－ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、ｔｅｒｔ－ブチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ｓｅｃ－ペンチルオキシ基、１－エチルプロピル基オキシ基、ｔｅｒｔ－ペンチルオキシ基、イソヘキシルオキシ基、３－メチルペンチルオキシ基、２，２－ジメチルブチルオキシ基、２，３－ジメチルブチルオキシ基、１，１，２，２－テトラメチルプロピルオキシ基、１，１，３－トリメチルブチルオキシ基、１－エチルペンチルオキシ基、１，１，３，３－テトラメチルブチルオキシ基、２，２，３，３－テトラメチルブチル基オキシ、１，２，４－トリメチルペンチルオキシ基、２，４，４－トリメチルペンチルオキシ基、２，２，４－トリメチルペンチルオキシ基、１－エチル－４－メチルペンチルオキシ基、３－エチル－３－メチルペンチルオキシ基、３－エチル－４－メチルペンチルオキシ基、１－エチル－１－メチルペンチルオキシ基、１，１－ジメチルヘキシルオキシ基、３，３－ジメチルヘキシルオキシ基、４，４－ジメチルヘキシルオキシ基、２－エチルヘキシルオキシ基、３－エチルヘキシルオキシ基、６－メチルヘプチルオキシ基、１，３，５－トリメチルヘキシルオキシ基、１，１，３－トリメチルヘキシルオキシ基、１－ブチル－１－メチルヘプチルオキシ基、１－メチルヘプチルオキシ基、１－メチル－１－オクチルウンデシルオキシ基等が挙げられる。

[0030] Ｘ[1]およびＸ[2]における「Ｃ３～Ｃ６環状アルキル基」としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げ

られる。

[0031] X^1およびX^2における「Ｃ３～Ｃ６環状アルコキシ基」としては、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。

[0032] X^1およびX^2は、Ｃ１～Ｃ２０アルキル基であることが好ましく、Ｃ３～２０分岐アルキル基であることがより好ましく、Ｃ７～２０分岐アルキル基であることが特に好ましい。

[0033] 式（ＩＩＩ）中、ｎ１及びｎ２は、それぞれ独立して、０又は１である。

[0034] 式（ＩＩＩ）中、Y^1及びY^2は、それぞれ独立して、有機基又はハロゲノ基である。

[0035] Y^1及びY^2における「有機基」としては、化学的に許容され、本発明の効果を有する限りにおいて特に制限されない。有機基としては、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－ヘキシル基などのＣ１～６アルキル基や、フェニル基、ナフチル基などのＣ６～１０アリール基や、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－ブトキシ基などのＣ１～６アルコキシ基や、クロロメチル基、クロロエチル基、トリフルオロメチル基、１，２－ジクロロ－ｎ－プロピル基、１－フルオロ－ｎ－ブチル基、パーフルオロ－ｎ－ペンチル基などのＣ１～６ハロアルキル基等が挙げられる。

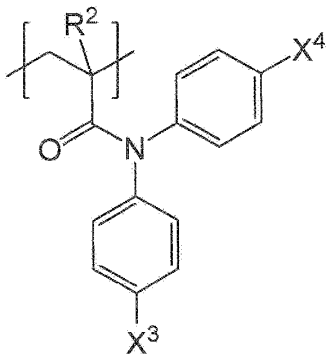
[0036] Y^1及びY^2における「ハロゲノ基」としては、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、イオド基が挙げられる。

[0037] 式（ＩＩＩ）中、ｍ１及びｍ２は、それぞれ独立して、０～４いずれかの整数である。ｍ１及びｍ２は、０であることが好ましい。

[0038] 式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位は、式（Ｖ）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0039]

[化6]



(V)

[0040] 式（Ｖ）中、Ｒ^{2}は、水素原子又はメチル基である。

[0041] 式（Ｖ）中、Ｘ^{3}及びＸ^{4}は、それぞれ独立して、水素原子、Ｃ１～Ｃ２０アルキル基、Ｃ１～Ｃ２０アルコキシ基、Ｃ３～Ｃ６環状アルキル基、Ｃ３～Ｃ６環状アルコキシ基、ベンジル基、１－フェニルエチル基または２－フェニルプロパン－２－イル基である。

Ｘ^{3}及びＸ^{4}における「Ｃ１～Ｃ２０アルキル基」、「Ｃ１～Ｃ２０アルコキシ基」、「Ｃ３～Ｃ６環状アルキル基」及び「Ｃ３～Ｃ６環状アルコキシ基」としては、Ｘ^{1}およびＸ^{2}において例示したものと同じものが挙げられる。

[0042] Ｘ^{3}は、水素原子又はＣ１～Ｃ２０アルキル基であることが好ましく、水素原子又はＣ３～２０分岐アルキル基であることがより好ましく、水素原子又はＣ７～２０分岐アルキル基であることが更に好ましい。

Ｘ^{4}は、水素原子又はＣ１～Ｃ２０アルキル基であることが好ましく、水素原子又はＣ３～２０分岐アルキル基であることがより好ましく、水素原子又はＣ７～２０分岐アルキル基であることが更に好ましく、Ｃ７～２０分岐アルキル基であることが特に好ましい。

[0043] 本発明のブロック共重合体におけるブロック鎖（Ｂ）は、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて、式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位（以下、その他の繰り返し単位（ｂ１）と表記する。）を有していても良い。その他の繰り返し単位（ｂ１）としては、（メタ）アクリ

ル酸エステル系モノマー由来の繰り返し単位、（メタ）アクリルアミド由来の繰り返し単位、芳香族ビニル系モノマー由来の繰り返し単位、オレフィン系モノマー由来の繰り返し単位等が挙げられる。

[0044] 本発明のブロック共重合体におけるブロック鎖（Ｂ）の全重量に対する式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位の重量は、特に制限されないが、例えば、７０重量％以上、８０重量％以上、９０重量％以上、９５重量％以上、９９重量％以上、９９．５重量％以上、１００重量％等が挙げられる。

[0045] 本発明のブロック共重合体におけるブロック鎖（Ｂ）は、具体的には、以下のブロック鎖を包含する。

Ｉ）式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位の１種からなるブロック鎖、

II）式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位の２種以上からなるブロック鎖、

III）式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位の１種と、その他の繰り返し単位（ｂ１）の少なくとも１種とからなるブロック鎖、

IV）式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位の２種以上と、その他の繰り返し単位（ｂ１）の少なくとも１種とからなるブロック鎖。

[0046] 本発明のブロック共重合体におけるブロック鎖（Ｂ）は、Ｉ）又はIII）のブロック鎖であることが好ましく、Ｉ）のブロック鎖であることがより好ましい。

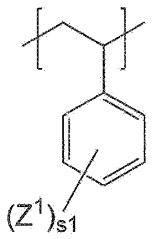
[0047] 上記ブロック鎖のうち、II）～IV）のブロック鎖は、各繰り返し単位が、ランダム配列されているもの、交互配列されているもの、ブロック配列されているもののいずれでもよい。

[0048] 本発明のブロック共重合体中、ブロック鎖（Ａ）とブロック鎖（Ｂ）の重量比は、１０：９０～９０：１０であることが好ましく、２０：８０～７０：３０であることがより好ましい。

[0049] 本発明のブロック共重合体は、１つ以上のブロック鎖（Ａ）及び１つ以上のブロック鎖（Ｂ）を有していればよい。また、本発明のブロック共重合体は、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて、ブロック鎖（Ａ）及びブロック鎖（Ｂ）以外のブロック鎖を含有していても良い。ブロック鎖（Ａ

）及びブロック鎖（Ｂ）以外のブロック鎖としては、特に制限されないが、例えば、式（ＩＶ）で表される繰り返し単位を有するブロック鎖（Ｃ）が挙げられる。

[化7]



（ＩＶ）

式（ＩＶ）中、Z^1は、Ｃ１～Ｃ１０アルキル基、Ｃ１～１０アルコキシ基、Ｃ３～Ｃ６環状アルキル基、Ｃ３～Ｃ６環状アルコキシ基、フェニル基、ハロゲノ基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、Ｃ１～６アルキルカルボニル基、Ｃ１～６アルキルカルボニルオキシ基、トリアルキルシリル基、トリアルコキシシリル基、シアノ基又はニトロ基であり、ｓ１は、０～５のいずれかの整数である。

[0050] Z^1における「Ｃ１～Ｃ１０アルキル基」、「Ｃ１～１０アルコキシ基」、「Ｃ３～Ｃ６環状アルキル基」及び「Ｃ３～Ｃ６環状アルコキシ基」は、X^1およびX^2において例示したものと同じものが挙げられる。

Z^1における「ハロゲノ基」は、Y^1及びY^2において例示したものと同じものが挙げられる。

[0051] Z^1における「ジアルキルアミノ基」としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジノルマルプロピルアミノ基、メチルエチルアミノ基等が挙げられる。

[0052] Z^1における「Ｃ１～６アルキルカルボニル基」としては、アセチル基、プロピオニル基等が挙げられる。

[0053] Z^1における「Ｃ１～６アルキルカルボニルオキシ基」としては、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等が挙げられる。

[0054] Z[1]における「トリアルキルシリル基」としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基等が挙げられる。

[0055] Z[1]における「トリアルコキシシリル基」としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基等が挙げられる。

[0056] ｓ１は、０又は１であることが好ましく、０であることがより好ましい。

[0057] 本発明のブロック共重合体におけるブロック鎖（Ｃ）は、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて、式（ＩＶ）で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位（以下、その他の繰り返し単位（ｃ１）と表記する。）を有していても良い。その他の繰り返し単位（ｃ１）としては、（メタ）アクリル酸エステル系モノマー由来の繰り返し単位、（メタ）アクリルアミド由来の繰り返し単位、芳香族ビニル系モノマー由来の繰り返し単位、オレフィン系モノマー由来の繰り返し単位等が挙げられる。

[0058] 本発明のブロック共重合体におけるブロック鎖（Ｃ）の全重量に対する式（ＩＶ）で表される繰り返し単位の重量は、特に制限されないが、例えば、７０重量％以上、８０重量％以上、９０重量％以上、９５重量％以上、９９重量％以上、９９．５重量％以上、１００重量％等が挙げられる。

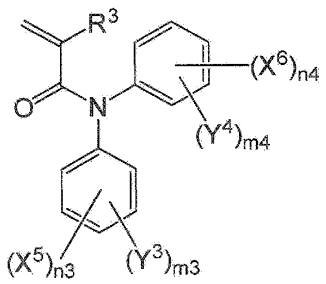
[0059] 本発明のブロック共重合体の好ましい実施形態としては、ブロック鎖（Ａ）及びブロック鎖（Ｂ）からなるジブロック共重合体；ブロック鎖（Ａ）、ブロック鎖（Ｂ）及びブロック鎖（Ｃ）からなるトリブロック共重合体が挙げられる。

[0060] 本発明のブロック共重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）は、特に限定されないが、例えば、１，０００～１００，０００、４，０００～１００，０００、１，０００～３０，０００、４，０００～３０，０００、６，０００～２０，０００、６，０００～１８，０００、６，５００～２０，０００、６，５００～１８，０００、１０，０００～２０，０００、１０，０００～１８，０００等が挙げられる。本発明のブロック共重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）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。

[0061] 本発明のブロック共重合体の製造方法は、特に制限されないが、例えば、以下の製造方法が挙げられる。

重合溶媒及びアニオン性重合開始剤存在下、１，３－ブタジエンを混合し、１，３－ブタジエンを重合し（工程１）、 工程１後、安定化剤を加え、更に式（ＶＩ）で表される化合物を混合し、式（ＶＩ）で表される化合物を重合する（工程２）。

[0062] [化8]



（ＶＩ）

式（ＶＩ）中、R^3は、水素原子又はメチル基であり、X^5及びX^6は、それぞれ独立して、Ｃ１～Ｃ２０アルキル基、Ｃ１～Ｃ２０アルコキシ基、Ｃ３～Ｃ６環状アルキル基、Ｃ３～Ｃ６環状アルコキシ基、ベンジル基、１－フェニルエチル基または２－フェニルプロパン－２－イル基であり、ｎ３及びｎ４は、それぞれ独立して、０又は１であり、Y^3及びY^4は、それぞれ独立して、有機基又はハロゲノ基であり、ｍ３及びｍ４は、それぞれ独立して、０～４いずれかの整数である。

[0063] X^5及びX^6における「Ｃ１～Ｃ２０アルキル基」、「Ｃ１～Ｃ２０アルコキシ基」、「Ｃ３～Ｃ６環状アルキル基」及び「Ｃ３～Ｃ６環状アルコキシ基」としては、X^1およびX^2において例示したものと同じものが挙げられる。

[0064] Y^3及びY^4における「有機基」及び「ハロゲノ基」としては、Y^1およびY^2において例示したものと同じものが挙げられる。

[0065] 本発明のブロック共重合体の製造方法における重合溶媒としては、特に制限されないが、例えば、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン

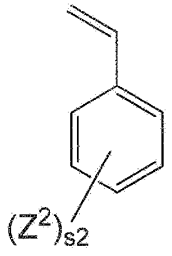
、イソオクタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、２－メトキシメチルテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル等のエーテル系溶媒が挙げられる。これらの溶媒は、１種単独で、又は２種以上の混合溶媒として用いることができる。ブロック鎖（Ａ）中の式（Ｉ）で表される繰り返し単位の割合を大きくするという観点から、溶媒としてエーテル系溶媒又はエーテル系溶媒と炭化水素系溶媒の混合溶媒を用いることが好ましい。

[0066] 本発明のブロック共重合体の製造方法における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；金属ナトリウム等が挙げられる。

[0067] 本発明のブロック共重合体の製造方法における安定化剤は、アニオン重合時の成長末端を安定化させることにより、重合速度を制御すること及び／又は副反応を抑制することができる試薬である。本発明のブロック共重合体の製造方法における安定化剤としては、特に限定されないが、例えば、塩化リチウム、メトキシエトキシド型のアルコキシリチウム、ｔ-ブトキシドカリウム、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミンの誘導体、ジブチルマグネシウム等の有機マグネシウム化合物、ジエチル亜鉛等の有機亜鉛化合物、トリエチルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物等が挙げられる。

[0068] 本発明のブロック共重合体の製造方法は、工程１の前後のいずれかに、式（ＶＩＩ）で表される化合物を混合し、式（ＶＩＩ）で表される化合物を重合する工程３を含んでいても良い。

[0069] [化9]



（ＶＩＩ）

Ｚ[2]は、Ｃ１～Ｃ１０アルキル基、Ｃ１～１０アルコキシ基、Ｃ３～Ｃ６環状アルキル基、Ｃ３～Ｃ６環状アルコキシ基、フェニル基、ハロゲノ基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、Ｃ１～６アルキルカルボニル基、Ｃ１～６アルキルカルボニルオキシ基、トリアルキルシリル基、トリエトキシシリル基、シアノ基又はニトロ基であり、ｓ２は、０～５のいずれかの整数である。

Ｚ[2]における「Ｃ１～Ｃ１０アルキル基」、「Ｃ１～１０アルコキシ基」、「Ｃ３～Ｃ６環状アルキル基」及び「Ｃ３～Ｃ６環状アルコキシ基」は、Ｘ[1]およびＸ[2]において例示したものと同じものが挙げられる。

Ｚ[2]における「ハロゲノ基」は、Ｙ[1]及びＹ[2]において例示したものと同じものが挙げられる。

Ｚ[2]における「ジアルキルアミノ基」、「Ｃ１～Ｃ６アルキルカルボニル基」、「Ｃ１～６アルキルカルボニルオキシ基」、「トリアルキルシリル基」及び「トリアルコキシシリル基」は、Ｚ[1]において例示したものと同じものが挙げられる。

ｓ２は、０又は１であることが好ましく、０であることがより好ましい。

[0070] 工程１、工程２及び工程３における重合温度は、特に制限されないが、例えば、－７８℃～７０℃、－７８℃～３５℃、－７８℃～２５℃、－７８℃～１０℃、－１０℃～７０℃、－１０℃～３５℃、－１０℃～２５℃、－１０℃～１０℃、－５℃～７０℃、－５℃～３５℃、－５℃～２５℃、－５℃～１０℃、－５℃～５℃等が挙げられる。

[0071] 式（ＶＩ）で表される化合物の製造方法は、特に制限されないが、例えば

、ＷＯ２０１８／０７００７９号パンフレット、ＷＯ２０２０／０７１４５６号パンフレット、ＷＯ２０２１／２０１２０７号パンフレット、ＷＯ２０２１／２０１２０８号パンフレット等に記載された製造方法が挙げられる。

[0072] 本発明の樹脂組成物は、本発明のブロック共重合体を含有する。

本発明の樹脂組成物中の本発明のブロック共重合体の含有量は、特に制限されないが、例えば、樹脂組成物の全重量に対して、１０～９５重量%、１０～９０重量%、２０～９０重量%、３０～９０重量%、１０～７５重量%、２０～７５重量%、３０～７５重量%となる量が挙げられる。

[0073] 本件発明の樹脂組成物は、更にラジカル性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ラジカル性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が挙げられる。

[0074] 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。

[0075] 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。

[0076] 本発明の樹脂組成物に用いられるラジカル性重合開始剤は、過酸化物系の開始剤であることが好ましい。

[0077] 本発明の樹脂組成物中のラジカル性重合開始剤の含有量は、特に制限されないが、例えば、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。

[0078] 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。

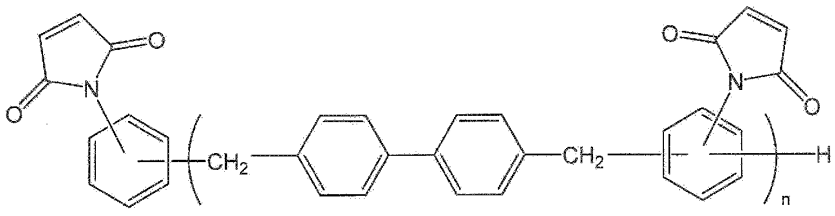
[0079] 熱硬化性樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、又はオキセタニル基、マレイミド基を有するモノマー、プレポリマー、オリゴマー、ポリマーなどを用いることができる。なかでも多官能樹脂を用いることが好ましい。熱硬化性樹脂の具体例としては、例えば、下記の成分Ａ－１～Ａ－５を挙げることができる。

[0080] ［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。

[0081] [化10]



（1）

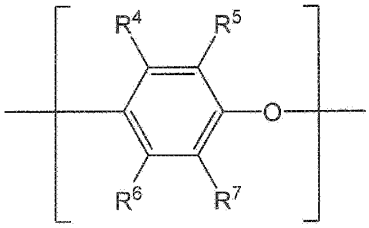
式（１）中、ｎは、１～１００のいずれかの整数である。ｎは、１～５０であることが好ましく、１～２０であることがより好ましく、１～５であることが更に好ましい。

[0082] ［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（２）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。

[0083]

[化11]



（２）

式（２）中、Ｒ[4]～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]～Ｒ[7]における「Ｃ１～Ｃ６アルキル基」は、Ｘ[1]およびＸ[2]において例示したものと同じものが挙げられる。

Ｒ[4]～Ｒ[7]における「Ｃ２～Ｃ６アルケニル基」としては、ビニル基、アリル基等が挙げられる。

Ｒ[4]～Ｒ[7]における「Ｃ２～Ｃ６アルキニル基」としては、エチニル、２－プロピニル等を挙げることができる。

Ｒ[4]～Ｒ[7]における「Ｃ１～Ｃ６アルキルカルボニル基」は、Ｚ[1]において例示したものと同じものが挙げられる。

Ｒ[4]～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が挙げられる。

[0084] 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。

[0085] 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（３）で表される基、式（４）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。

[0086] [化12]

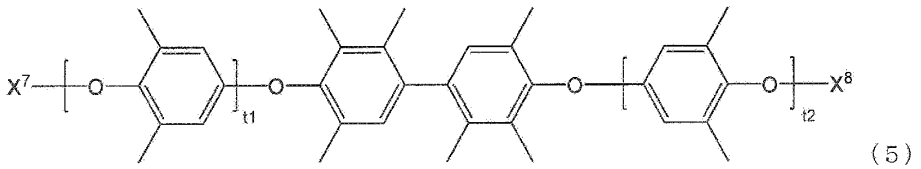


（３）　（４）

式（３）及び式（４）中の＊は、結合位置を示す。

[0087] 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（５）または式（６）で表される化合物が挙げられる。

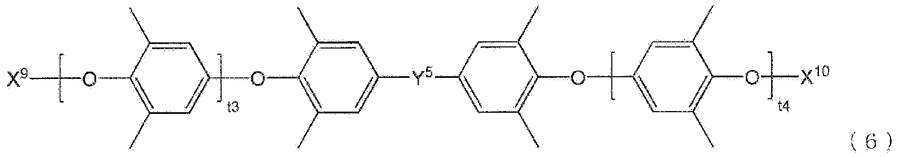
[0088] [化13]



（５）

式（５）中、X^7及びX^8は、それぞれ独立して、式（３）で表される基、式（４）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、ｔ１及びｔ２は、それぞれ独立して、０～２０の整数を示す。X^7及びX^8における式（３）で表される基及び式（４）で表される基は、前記した通りである。

[0089] [化14]



（６）

式（６）中、X^9及びX^{10}は、それぞれ独立して、式（３）で表される基、式（４）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、ｔ３及びｔ４は、それぞれ独立して、０～２０の整数を示し、Y^5は、Ｃ１～Ｃ６アルキレン基を示す。X^9及びX^{10}における式（３）で表される基及び式（

４）で表される基は、前記した通りである。Y^5におけるＣ１～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。

[0090] 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（Ｍｎ）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（Ｍｎ）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。

[0091] 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パンフレット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。

[0092] ［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７０：３０～１００：０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（Ｍｗ）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（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。

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）、ＮＩＳＳＯ－ＰＢ　Ｂ－２０００（日本曹達（株）製）、ＮＩＳＳＯ－ＰＢ　Ｂ－３０００（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て使用することができる。

[0093] ［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。

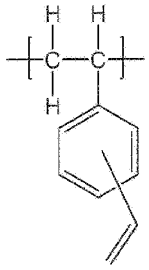
成分Ａ－４におけるＳＢＳ中の重量平均分子量（Ｍｗ）は、特に限定されないが、２，０００～１００,０００、２,０００～８０,０００、２，０００～６０，０００などを挙げることができる。スチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は特に限定されないが、１．００～３．００、１．００～２．００などを挙げることができる。前記重量平均分子量（Ｍｗ）や分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、ポリスチレンを標準物質として、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（ＧＰＣ）で測定したものである。

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号パンフレット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。

[0094] ［成分Ａ－５］

成分Ａ－５は、分子中に式（７）で表される繰り返し単位を有する重合体である。

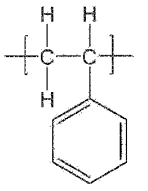
[0095] [化15]



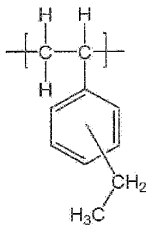
（7）

[0096] 成分Ａ－５における分子中に式（７）で表される繰り返し単位を有する重合体は、式（８）で表される繰り返し単位及び／又は式（９）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（７）で表される繰り返し単位を有する重合体が、式（８）で表される繰り返し単位及び／又は式（９）で表される繰り返し単位を有する場合、分子中に式（７）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。

[0097] [化16]



（8）



（9）

[0098] 成分Ａ－５における分子中に式（７）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（Ｍｗ）は、１２００～４００００であることが好ましく、１２００～３５０００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。

[0099] 成分Ａ－５における分子中に式（７）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）などを挙げることができる。

[0100] 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非活性な有機溶媒も使用可能である。

[0101] 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（ＴＡＩＣ（登録商標））、トリアリルシアヌレート（ＴＡＣ）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。

[0102] 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－ブロモアセナフチレン、４－クロロアセナフチレン、４－ブロモアセナフチレン、５－クロロアセナフチレン、５－ブロモ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。

[0103] 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－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、（メタ）アクリロニトリル－ブタジエン－（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリロニトリル－ブタジエン－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－ブタジエン－スチレン共重合体（ＭＢＳ）、並びに、（メタ）アクリロニトリル－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。

[0104] 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て用いてもよい。

[0105] 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。

[0106] 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。

[0107] 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。

[0108] 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ルカン（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て用いてもよい。

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－１７０ＪＥ」、旭硝子（株）製「ＦｌｕｏｎＰＴＦＥ　Ｌ－１７２ＪＥ」、旭硝子（株）製「ＦｌｕｏｎＰＴＦＥ　Ｌ－１７３ＪＥ」、（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。

[0109] 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。

[0110] 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て用いてもよい。

[0111] 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。

[0112] 本発明の樹脂組成物は、上記した各成分を有機溶媒に混合し、必要に応じてボールミル、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、製造することができる。また、必要に応じて、有機溶媒を留去してもよい。

[0113] 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。本発明の樹脂組成物は、電気特性及び耐湿性に優れ、硬化物のガラス転移点が高いため、プリント配線板の絶縁層に用いるための樹脂組成物として、好適である。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。

[0114] 本発明の成形体は、本発明の樹脂組成物の硬化物を備える成形体である。本発明の樹脂組成物の硬化物は、本発明の樹脂組成物を熱硬化させることによって、得ることができる。本発明の成形体としては、特に制限されないが、例えば、シート状積層材料と、銅箔、アルミニウム箔等の金属箔とを、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工程を含む製造方法によって得られるプリント配線板等が挙げられる。

シート状積層材料としては、例えば、本発明の樹脂組成物が基材に含侵されたプリプレグ、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接着フィルム、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等が挙げられる。基材としては、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、及びリンター紙等の繊維質基材が挙げられる。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「ＰＥＴ」と略称することがある。）、 ポリエチレンナフタレート等

のポリエステルのフィルム；

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。金属箔としては、銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。

[0115] 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

[0116] ＜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：ShodexＫＦ－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：１．０ｍＬ／ｍｉｎ

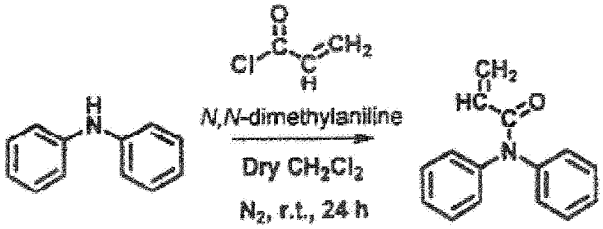
標準注入量：４０μＬ

ＰＤＡ検出器抽出波：２５４．０ｎｍ

定量計算：標準ポリスチレン換算

[0117] （合成実施例１）Ｎ，Ｎ－ジフェニルアクリルアミド（ＤＰＡｍ）の合成

[化17]

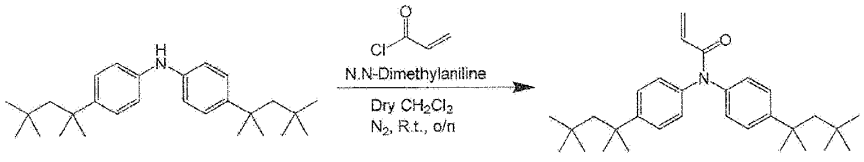


窒素置換した１Ｌの四ツ口フラスコに、ジフェニルアミン（５０．００ｇ，０．２９５ｍｏｌ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン（４２．９７ｇ，０．３５５ｍｏｌ），及び超脱水ジクロロメタン３２２ｍＬを仕込み、均一に溶解するまで撹拌した。次に、反応溶液を氷浴で０℃以下に冷却し、アクリル酸クロライド（２９．４２ｇ，０．３２５ｍｏｌ）をゆっくり滴下し、２４時間反応を行った。反応終了後、エバポレーターで溶媒を留去し、粗生成物を酢酸エチル２５０ｍＬに溶解した。その後、１Ｎ塩酸水溶液、飽和重曹水、食塩水で水洗した。有機層を硫酸マグネシウムで脱水し、その後濾液をエバポレーターで留去した。得られた粗生成物をヘキサンで再結晶精製することでＤＰＡｍ（５２．７３ｇ，収率８０％）を得た。質量分析の結果を以下に示す。

Ｈｉｇｈ Ｒｅｓｏｌｕｔｉｏｎ ＥＳＩ－ＴＯＦ－ＭＳ ｍ／ｚ Ｃａｌｃｄ． ｆｏｒ ［$C_{15}H_{13}N_1O_1$（［Ｍ＋Ｎａ］$^+$）］： ２４６．０８８９ ｆｏｕｎｄ ２４６．０８８０．

[0118] （合成実施例２）Ｎ，Ｎ－ビス（４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）フェニル）アクリルアミド（ＤＯＤＰＡｍ）の合成

[化18]

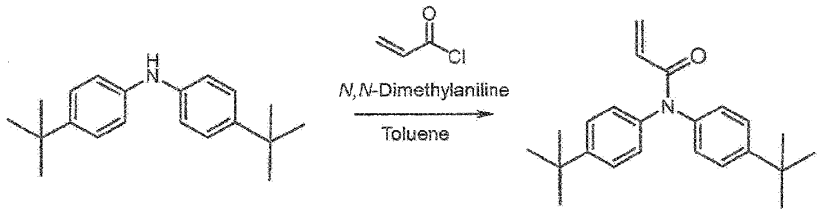


窒素置換した１Ｌの四ツ口フラスコに、ビス［４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）フェニル］アミン（５０．００ｇ，０．１２７ｍｏｌ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン（４６．１７ｇ，０．３８１ｍｏｌ），及び超脱水ジクロロメタン４７７ｍＬを仕込み、均一に溶解するまで撹拌した。次に、反応溶液を氷／エタノールバスで０℃以下に冷却し、アクリル酸クロライド（２２．９９ｇ，０．２５４ｍｏｌ）をゆっくり滴下し、２４時間反応を行った。反応終了後、エバポレーターで溶媒を留去し、粗生成物を酢酸エチル２５０ｍＬに溶解した。その後、１Ｎ塩酸水溶液、飽和重曹水、食塩水で水洗した。有機層を硫酸マグネシウムで脱水し、その後濾液をエバポレーターで留去した。得られた粗生成物をヘキサンで再結晶精製することで、ＤＯＤＰＡｍ（３８．６７ｇ，収率６８％）を得た。質量分析の結果を以下に示す。

Ｈｉｇｈ Ｒｅｓｏｌｕｔｉｏｎ ＥＳＩ－ＴＯＦ－ＭＳ ｍ／ｚ Ｃａｌｃｄ． ｆｏｒ ［$C_{31}H_{45}NO$（［Ｍ＋Ｎａ］$^{+}$）］： ４７０．３３９３ ｆｏｕｎｄ ４７０．３３１７．

[0119] （合成実施例３）Ｎ，Ｎ－ビス（４－（ｔｅｒｔ－ブチル）フェニル）アクリルアミド（ＤｔＢＰＡｍ）の合成

[化19]



窒素置換した１Ｌの四ツ口フラスコに、ビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）アミン（１００ｇ，０．３５５ｍｏｌ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン（６４．５９ｇ，０．５３３ｍｏｌ），及び超脱水トルエン４００ｍＬを仕込み、均一に溶解するまで撹拌した。次に、反応溶液を氷／エタノールバスで０℃以下に冷却し、アクリル酸クロライド（３８．５９ｇ，０．４２６ｍ

ｏｌ）をゆっくり滴下し、２４時間反応を行った。反応終了後、１Ｎ塩酸水溶液、飽和重曹水、食塩水で水洗した。有機層を硫酸マグネシウムで脱水し、その後濾液をエバポレーターで留去した。得られた粗生成物をヘキサンで再結晶精製することで、ＤｔＢＰＡｍ（９２．９０ｇ，収率７９％）を得た。

[0120] （合成実施例４）共重合体Ａ（ブタジエン／ＤＰＡｍ＝７０／３０ｗｔ比）の製造

事前にＤＰＡｍ２０．７ｇをテトラヒドロフラン５８ｇに溶解させ、ＤＰＡｍ溶液を作製した。反応容器に、メチルシクロヘキサン３５５ｇ、テトラヒドロフラン３７ｇ及びｎ－ブチルリチウム（１４．７重量％濃度ヘキサン溶液）８．２７ｇを加えた。反応容器を０℃に冷却後、１，３－ブタジエン５０ｇを滴下し、３０分間攪拌した。反応液にジエチル亜鉛（１６．７重量％濃度ヘキサン溶液）１６．９ｇを加え、１０分間攪拌した。反応液にＤＰＡｍ溶液を滴下し、３０分間攪拌した。反応液に酢酸１．４１ｇを加えた。その後、反応容器に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、溶媒を留去することで共重合体Ａを得た。ゲル浸透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１０，４００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．８０であることを確認した。^{1}Ｈ－ＮＭＲにて算出した共重合体Ａのブタジエンブロック中の１，２結合構造は、９４モル％であった。

[0121] （合成実施例５）共重合体Ｂ（ブタジエン／ＤｔＢＰＡｍ＝６０／４０ｗｔ比）の製造

事前にＤｔＢＰＡｍ３２．３ｇをテトラヒドロフラン１０９ｇに溶解させ、ＤｔＢＰＡｍ溶液を作製した。反応容器に、メチルシクロヘキサン３７２ｇ、テトラヒドロフラン４３ｇ及びｎ－ブチルリチウム（１４．７重量％濃度ヘキサン溶液）８．００ｇを加えた。反応容器を０℃に冷却後、１，３－ブタジエン４９ｇを滴下し、３０分間攪拌した。反応液にジエチル亜鉛（１６．７重量％濃度ヘキサン溶液）１６．６ｇを加え、１０分間攪拌した。反応

液にＤｔＢＰＡｍ溶液を滴下し、３０分間攪拌した。反応液に酢酸１．８８ｇを加えた。その後、反応容器に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、溶媒を留去することで共重合体Ｂを得た。ゲル浸透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７，６００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．１３であることを確認した。^{1}Ｈ－ＮＭＲにて算出した共重合体Ｂのブタジエンブロック中の１，２結合構造は、９３モル％であった。

[0122] （合成実施例６）共重合体Ｃ（ブタジエン／ＤＯＤＰＡｍ＝６８／３２ｗｔ比）の製造

事前にＤＯＤＰＡｍ２１．５ｇをテトラヒドロフラン７２ｇに溶解させ、ＤＯＤＰＡｍ溶液を作製した。反応容器に、メチルシクロヘキサン３０２ｇ、テトラヒドロフラン３０ｇ及びｎ－ブチルリチウム（１４．７重量％濃度ヘキサン溶液）７．３７ｇを加えた。反応容器を０℃に冷却後、１，３－ブタジエン４３ｇを滴下し、３０分間攪拌した。反応液にジエチル亜鉛（１６．７重量％濃度ヘキサン溶液）１１．６ｇを加え、１０分間攪拌した。反応液にＤＯＤＰＡｍ溶液を滴下し、３０分間攪拌した。反応液に酢酸１．７０ｇを加えた。その後、反応容器に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、溶媒を留去することで共重合体Ｃを得た。ゲル浸透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６，５００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．２０であることを確認した。^{1}Ｈ－ＮＭＲにて算出した共重合体Ｃのブタジエンブロック中の１，２結合構造は、９４モル％であった。

[0123] （合成実施例７）共重合体Ｄ（ブタジエン／ＤＯＤＰＡｍ＝５４／４６ｗｔ比）の製造

ＤＯＤＰＡｍを４３．８ｇに、ＤＯＤＰＡｍを溶解するテトラヒドロフランを１０７ｇに、メチルシクロヘキサンを３５５ｇに、テトラヒドロフランを

３７ｇに、ｎ－ブチルリチウム（１４．７重量％濃度ヘキサン溶液）を８．１０ｇに、１，３－ブタジエンを４９ｇに、ジエチル亜鉛（１６．７重量％濃度ヘキサン溶液）を１６．８ｇに、酢酸を１．７７ｇに変更した以外は、合成実施例６と同様の方法で行った。共重合体Ｄの重量平均分子量（Ｍｗ）は７，３００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．１１であることを確認した。共重合体Ｄのブタジエンブロック中の１，２結合構造は、９４モル％であった。

[0124] （合成実施例８）共重合体Ｅ（ブタジエン／ＤＯＤＰＡｍ＝４７／５３ｗｔ比）の製造

ＤＯＤＰＡｍを６１．３ｇに、ＤＯＤＰＡｍを溶解するテトラヒドロフランを２０８ｇに、メチルシクロヘキサンを３８２ｇに、テトラヒドロフランを４０ｇに、ｎ－ブチルリチウム（１４．７重量％濃度ヘキサン溶液）を９．８８ｇに、１，３－ブタジエンを５５ｇに、ジエチル亜鉛（１６．７重量％濃度ヘキサン溶液）を２０．５ｇに、酢酸を２．２１ｇに変更した以外は、合成実施例６と同様の方法で行った。共重合体Ｅの重量平均分子量（Ｍｗ）は７，２００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．１７であることを確認した。共重合体Ｅのブタジエンブロック中の１，２結合構造は、９４モル％であった。

[0125] （合成実施例９）共重合体Ｆ（ブタジエン／ＤＯＤＰＡｍ＝３７／６３ｗｔ比）の製造

ＤＯＤＰＡｍを８８．３ｇに、ＤＯＤＰＡｍを溶解するテトラヒドロフランを２９４ｇに、メチルシクロヘキサンを５０３ｇに、テトラヒドロフランを４８ｇに、ｎ－ブチルリチウム（１４．７重量％濃度ヘキサン溶液）を８．６０ｇに、１，３－ブタジエンを５４ｇに、ジエチル亜鉛（１６．７重量％濃度ヘキサン溶液）を１８．９ｇに、酢酸を２．２５ｇに変更した以外は、合成実施例６と同様の方法で行った。共重合体Ｆの重量平均分子量（Ｍｗ）は９，７００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．１２であることを確認した。共重合体Ｆのブタジエンブロック中の１，２結合構造は、９４モル％であ

った。

[0126] （合成実施例１０）共重合体Ｇ（ブタジエン／ＤＯＤＰＡｍ＝２８／７２ｗｔ比）の製造ＤＯＤＰＡｍを８７．５ｇに、ＤＯＤＰＡｍを溶解するテトラヒドロフランを２９２ｇに、メチルシクロヘキサンを２１６ｇに、テトラヒドロフランを２１ｇに、ｎ－ブチルリチウム（１４．７重量％濃度ヘキサン溶液）を５．７３ｇに、１，３－ブタジエンを３４ｇに、ジエチル亜鉛（１６．７重量％濃度ヘキサン溶液）を１０．５ｇに、酢酸を１．２１ｇに変更した以外は、合成実施例６と同様の方法で行った。共重合体Ｇの重量平均分子量（Ｍｗ）は９，５００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．１７であることを確認した。共重合体Ｇのブタジエンブロック中の１，２結合構造は、９５モル％であった。

[0127] （合成実施例１１）共重合体Ｈ（ブタジエン／ＤＯＤＰＡｍ＝５４／４６ｗｔ比）の製造

ＤＯＤＰＡｍを４２．７ｇに、ＤＯＤＰＡｍを溶解するテトラヒドロフランを１４７ｇに、メチルシクロヘキサンを３５０ｇに、テトラヒドロフランを３６ｇに、ｎ－ブチルリチウム（１４．７重量％濃度ヘキサン溶液）を１３．８ｇに、１，３－ブタジエンを５０ｇに、ジエチル亜鉛（１６．７重量％濃度ヘキサン溶液）を２７．５ｇに、酢酸を５．０３ｇに変更した以外は、合成実施例６と同様の方法で行った。共重合体Ｈの重量平均分子量（Ｍｗ）は４，５００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．１６であることを確認した。共重合体Ｈのブタジエンブロック中の１，２結合構造は、９４モル％であった。

[0128] （合成実施例１２）共重合体Ｉ（ブタジエン／ＤＯＤＰＡｍ＝５４／４６ｗｔ比）の製造ＤＯＤＰＡｍを４８．５ｇに、ＤＯＤＰＡｍを溶解するテトラヒドロフランを１１５ｇに、メチルシクロヘキサンを３９７ｇに、テトラヒドロフランを４０ｇに、ｎ－ブチルリチウム（１４．７重量％濃度ヘキサン溶液）を５．６６ｇに、１，３－ブタジエンを５６ｇに、ジエチル亜鉛（１６．７重量％濃度ヘキサン溶液）を１０．６ｇに、酢酸を２．０５ｇに変更

した以外は、合成実施例６と同様の方法で行った。共重合体Ｉの重量平均分子量（Ｍｗ）は１３，９００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．１７であることを確認した。共重合体Ｉのブタジエンブロック中の１，２結合構造は、９４モル％であった。

[0129] （合成実施例１３）共重合体Ｊ（ブタジエン／ＤＯＤＰＡｍ＝５４／４６ｗｔ比）の製造ＤＯＤＰＡｍを４６．８ｇに、ＤＯＤＰＡｍを溶解するテトラヒドロフランを１６１ｇに、メチルシクロヘキサンを３８６ｇに、テトラヒドロフランを４０ｇに、ｎ－ブチルリチウム（１４．７重量％濃度ヘキサン溶液）を４．３４ｇに、１，３－ブタジエンを５４ｇに、ジエチル亜鉛（１６．７重量％濃度ヘキサン溶液）を８．９１ｇに、酢酸を２．０９ｇに変更した以外は、合成実施例６と同様の方法で行った。共重合体Ｊの重量平均分子量（Ｍｗ）は１７，７００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．１９であることを確認した。共重合体Ｊのブタジエンブロック中の１，２結合構造は、９４モル％であった。

[0130] （合成実施例１４）共重合体Ｋ（ブタジエン／ＤＯＤＰＡｍ＝６５／３５ｗｔ比）の製造ＤＯＤＰＡｍを３３．６ｇに、ＤＯＤＰＡｍを溶解するテトラヒドロフランを１１２ｇに、メチルシクロヘキサンを３７９ｇに、テトラヒドロフランを４３ｇに、ｎ－ブチルリチウム（１４．７重量％濃度ヘキサン溶液）を４．２８ｇに、１，３－ブタジエンを６１ｇに、ジエチル亜鉛（１６．７重量％濃度ヘキサン溶液）を７．９６ｇに、酢酸を２．１２ｇに変更した以外は、合成実施例６と同様の方法で行った。共重合体Ｋの重量平均分子量（Ｍｗ）は１７，４００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．１８であることを確認した。共重合体Ｋのブタジエンブロック中の１，２結合構造は、９４モル％であった。

[0131] （合成実施例１５）共重合体Ｌ（ブタジエン／ＤＯＤＰＡｍ＝６０／４０ｗｔ比）の製造ＤＯＤＰＡｍを４２．２ｇに、ＤＯＤＰＡｍを溶解するテトラヒドロフランを１３８ｇに、メチルシクロヘキサンを４０２ｇに、テトラヒドロフランを４３ｇに、ｎ－ブチルリチウム（１４．７重量％濃度ヘキサン

溶液）を４．５７ｇに、１，３－ブタジエンを６３ｇに、ジエチル亜鉛（１６．７重量％濃度ヘキサン溶液）を９．８６ｇに、酢酸を２．０４ｇに変更した以外は、合成実施例６と同様の方法で行った。共重合体Ｌの重量平均分子量（Ｍｗ）は１７，６００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．１６であることを確認した。共重合体Ｌのブタジエンブロック中の１，２結合構造は、９５モル％であった。

[0132]（合成実施例１６）共重合体Ｍ（スチレン／ブタジエン／ＤＯＤＰＡｍ＝１６／４６／３７ｗｔ比）の製造

事前にＤＯＤＰＡｍ４７．７ｇをテトラヒドロフラン１６０ｇに溶解させ、ＤＯＤＰＡｍ溶液を作製した。反応容器に、メチルシクロヘキサン４７８ｇ、テトラヒドロフラン４６ｇ及びｎ－ブチルリチウム（１４．７重量％濃度ヘキサン溶液）９．６８ｇを加えた。反応容器を０℃に冷却後、スチレン１９ｇを滴下し、３０分間攪拌した。１，３－ブタジエン５７ｇを滴下し、３０分間攪拌した。反応液にジエチル亜鉛（１６．７重量％濃度ヘキサン溶液）２１．８ｇを加え、１０分間攪拌した。反応液にＤＯＤＰＡｍ溶液を滴下し、３０分間攪拌した。反応液に酢酸２．０９ｇを加えた。その後、反応容器に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、溶媒を留去することで共重合体Ｍを得た。ゲル浸透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８，３００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．１７であることを確認した。^{1}Ｈ－ＮＭＲにて算出した共重合体Ｍのブタジエンブロック中の１，２結合構造は、９４モル％であった。

[0133]（合成実施例１７）共重合体Ｎ（スチレン／ブタジエン／ＤＯＤＰＡｍ＝１６／４６／３７ｗｔ比）の製造

ＤＯＤＰＡｍを４６．０ｇに、ＤＯＤＰＡｍを溶解するテトラヒドロフランを１５８ｇに、メチルシクロヘキサンを４４０ｇに、テトラヒドロフランを４３ｇに、ｎ－ブチルリチウム（１４．７重量％濃度ヘキサン溶液）を７．２７ｇに、１，３－ブタジエンを５５ｇに、ジエチル亜鉛（１６．７重量％

濃度ヘキサン溶液）を１３．８ｇに、酢酸を１．２１ｇに変更した以外は、合成実施例１６と同様の方法で行った。共重合体Nの重量平均分子量（Ｍｗ）は１１，６００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．１４であることを確認した。共重合体Nのブタジエンブロック中の１，２結合構造は、９６モル％であった。

[0134] （合成実施例１８）共重合体Ｏ（スチレン／ブタジエン／ＤＯＤＰＡｍ＝１６／４６／３７ｗｔ比）の製造

ＤＯＤＰＡｍを４６．２ｇに、ＤＯＤＰＡｍを溶解するテトラヒドロフランを１６２ｇに、メチルシクロヘキサンを４５０ｇに、テトラヒドロフランを４５ｇに、ｎ－ブチルリチウム（１４．７重量％濃度ヘキサン溶液）を５．７０ｇに、１，３－ブタジエンを５５ｇに、ジエチル亜鉛（１６．７重量％濃度ヘキサン溶液）を１３．９ｇに、酢酸を２．３０ｇに変更した以外は、合成実施例１６と同様の方法で行った。共重合体Oの重量平均分子量（Ｍｗ）は１５，１００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．２２であることを確認した。共重合体Oのブタジエンブロック中の１，２結合構造は、９４モル％であった。

[0135] （合成実施例１９）共重合体Ｐ（スチレン／ブタジエン／ＤＯＤＰＡｍ＝１６／４６／３７ｗｔ比）の製造

ＤＯＤＰＡｍを４６．５ｇに、ＤＯＤＰＡｍを溶解するテトラヒドロフランを１６１ｇに、メチルシクロヘキサンを４４８ｇに、テトラヒドロフランを４４ｇに、ｎ－ブチルリチウム（１４．７重量％濃度ヘキサン溶液）を４．２０ｇに、ブタジエンを５５ｇに、ジエチル亜鉛（１６．７重量％濃度ヘキサン溶液）を１３．８ｇに、酢酸を１．２１ｇに変更した以外は、合成実施例１６と同様の方法で行った。共重合体Pの重量平均分子量（Ｍｗ）は１８，６００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．２５であることを確認した。共重合体Pのブタジエンブロック中の１，２結合構造は、９５モル％であった。

[0136] （合成実施例２０）共重合体Ｑ（スチレン／ブタジエン／ＤＯＤＰＡｍ＝２４／４１／３５ｗｔ比）の製造

ＤＯＤＰＡｍを４６．５ｇに、ＤＯＤＰＡｍを溶解するテトラヒドロフランを１６１ｇに、メチルシクロヘキサンを４４８ｇに、テトラヒドロフランを４４ｇに、ｎ－ブチルリチウム（１４．７重量％濃度ヘキサン溶液）を４．２０ｇに、ブタジエンを５５ｇに、ジエチル亜鉛（１６．７重量％濃度ヘキサン溶液）を１３．８ｇに、酢酸を１．２１ｇに変更した以外は、合成実施例１６と同様の方法で行った。共重合体Ｑの重量平均分子量（Ｍｗ）は１８，６００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．２５であることを確認した。共重合体Ｑ中の１，２結合構造は、９４モル％であった。

[0137]（組成物実施例１～１６、参考例１～３）

各試薬を、表の組成（重量部）で、固形分濃度が５０重量％となるように、トルエンに添加し、混合した。その後、得られた液体のトルエンをエバポレーターで除去することで樹脂組成物を得た。樹脂組成物を２００℃で１２０分間、熱プレスすることで、硬化させた。得られた硬化物の物性を下記項目について測定し、結果を表１～表４に示す。

＜ガラス転移温度(Ｔｇ)/ＴＭＡ＞

ＩＰＣ　ＴＭ６５０に準拠して、ＴＭＡ法によるガラス転移温度（Ｔｇ）を評価した。測定には、熱機械分析（ＴＭＡ）装置（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製のDiscovery TMA450 EM）を用い、０～２５０℃の範囲で測定した。

＜ガラス転移温度(Ｔｇ)/ＤＭＡ＞

動的粘弾性測定（ＤＭＡ）を行い、昇温速度５℃／分の条件で室温から２７０℃まで昇温した際のｔａｎδが最大値のときの温度をＴｇとした。装置は、ＴＡインスツルメント株式会社製のＲＡＳ－Ｇ２を用いた。

＜吸湿処理前の誘電正接＞

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。

＜吸湿処理後の誘電正接＞

前記吸水処理前の誘電正接の測定で用いた硬化物を、ＪＩＳ　Ｋ７２０９

に準拠して、硬化物を８５℃、８５％ＲＨの環境に７２時間暴露させた。この吸湿処理させた硬化物の誘電正接（吸湿後の誘電正接）を、前記吸湿処理前の誘電正接の測定と同様の方法で測定した。

＜誘電正接の変化量（吸湿処理後－吸湿処理前）＞

吸湿処理前の誘電正接と吸湿処理後の誘電正接の差（吸湿処理後の誘電正接－吸湿処理前の誘電正接）を算出した。

[0138] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
組成(重量部)	共重合体A	100					
	共重合体B		100				
	共重合体C			100			
	共重合体D				100		
	共重合体E					100	
	共重合体F						100
	パークミルD	2	2	2	2	2	2
評価	Tg(℃)(DMA)	136	147	138	150	166	189
	Tg(°C)(TMA)	114	152	116	139	149	160
	吸湿前の誘電正接	0.0035	0.0033	0.0013	0.0013	0.0013	0.0011
	吸湿後の誘電正接	0.0052	0.0033	0.0013	0.0013	0.0013	0.0011
	誘電正接の変化量(吸湿処理後-吸湿処理前)	0.0017	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

パークミルＤ：日油株式会社製　ジタミルパーオキサイド

[0139]

[表2]

		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
組成(重量部)	共重合体G	100					
	共重合体H		100				
	共重合体I			100			
	共重合体J				100		
	共重合体K					100	
	共重合体L						100
	パークミルD	2	2	2	2	2	2
評価	Tg(℃)(DMA)	201	91	180	195	177	188
	Tg(°C)(TMA)	169	108	150	160	137	155
	吸湿前の誘電正接	0.0011	0.0033	0.0013	0.0013	0.0018	0.0015
	吸湿後の誘電正接	0.0011	0.0033	0.0013	0.0013	0.0020	0.0016
	誘電正接の変化量(吸湿処理後-吸湿処理前)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0001

パークミルD：日油株式会社製　ジクミルパーオキサイド

[0140] [表3]

		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
組成(重量部)	共重合体M	100			
	共重合体N		100		
	共重合体O			100	
	共重合体P				100
	パークミルD	2	2	2	2
評価	Tg(℃)(DMA)	144	149	175	178
	Tg(°C)(TMA)	134	143	159	161
	吸湿前の誘電正接	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010
	吸湿後の誘電正接	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010
	誘電正接の変化量(吸湿処理後-吸湿処理前)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

パークミルD：日油株式会社製　ジクミルパーオキサイド

[0141]

[表4]

		参考例1	参考例2	参考例3
組成（重量部）	SA9000	100		
	OPE-2St		100	
	NISSO-PB B-3000			100
	パークミルD	2	2	2
評価	Tg(℃)(DMA)	173	211	38
	Tg(℃)(TMA)	173	189	6
	吸湿前の誘電正接	0.0054	0.0048	0.0022
	吸湿後の誘電正接	0.0072	0.0068	0.0043
	誘電正接の変化量(吸湿処理後-吸湿処理前)	0.0018	0.0020	0.0021

SA9000：SABIC イノベー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
OPE-2St：三菱ガス化学社製　オリゴフェニレンエーテル樹脂
NISSO-PB B-3000：日本曹達社製　液状ポリブタジエン樹脂
パークミルD：日油株式会社製　ジクミルパーオキサイド

[0142]（実施例１７～２９、比較例１～９）

各試薬を、表の組成（重量部）で、固形分濃度が５０重量％となるように、トルエンに添加し、混合した。その後、得られた液体のトルエンをエバポレーターで除去することで粉末状の樹脂組成物を得た。樹脂組成物を２００℃で１２０分間、熱プレスすることで、硬化させた。得られた硬化物の物性を下記項目について測定し、結果を表５～８に示す。

＜ガラス転移温度(Ｔｇ)/ＴＭＡ＞

ＩＰＣ　ＴＭ６５０に準拠して、ＴＭＡ法によるガラス転移温度（Ｔｇ）を評価した。測定には、熱機械分析（ＴＭＡ）装置（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製のDiscovery TMA450 EM）を用い、０～２５０℃の範囲で測定した。

＜ガラス転移温度(Ｔｇ)/ＤＭＡ＞

動的粘弾性測定（ＤＭＡ）を行い、昇温速度５℃／分の条件で室温から２７０℃まで昇温した際のｔａｎδが最大値のときの温度をＴｇとした。装置は、ＴＡインスツルメント株式会社製のＲＡＳ－Ｇ２を用いた。

＜誘電正接＞

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。

[0143] [表5]

		実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
組成(重量部)	共重合体Q	70	70	70	58	58	58	58	58
	SA9000	30			25	25	25	25	25
	OPE-2St		30						
	MIR-3000			30					
	TAIC				17				
	DVB					17			
	BVPE						17		
	BMI-70							17	
	B-1000								17
	パーブチルP	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
評価	Tg(℃)(DMA)	200	200	230	170	200	200	208	170
	Tg(℃)(TMA)	170	168	210	162	171	175	177	151
	誘電正接	0.0015	0.0014	0.0017	0.0017	0.0016	0.0014	0.0023	0.0013

SA9000：SABIC イノベー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
OPE-2St：三菱ガス化学社製　オリゴフェニレンエーテル樹脂
MIR-3000：日本化薬社製　マレイミド樹脂
TAIC：東京化成工業社製　イソシアヌル酸トリアリル
DVB：富士フイルム和光純薬社製　ジビニルベンゼン
BVPE：HONOUR 社製 1,2-ビス(ビニルフェニル)エタン
BMI-70：ケイ・アイ化成社製　ビス（3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル）メタン
B-1000：日本曹達社製　液状ポリブタジエン樹脂
パーブチルP：日油株式会社製　ビス（1-tert-ブチルペルオキシ-1-メチルエチル）ベンゼン

[0144]

[表6]

		比較例1	比較例2	比較例3
組成（重量部）	SA9000	100		
	OPE-2St		100	
	MIR-3000			100
	パーブチルP	0.5	0.5	0.5
評価	Tg(℃)(DMA)	190	200	>300
	Tg(℃)(TMA)	177	171	245
	誘電正接	0.0035	0.0030	0.0038

SA9000：SABIC イノベー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
OPE-2St：三菱ガス化学社製　オリゴフェニレンエーテル樹脂
MIR-3000：日本化薬社製　マレイミド樹脂
パーブチルP：日油株式会社製　ビス（1-tert-ブチルペルオキシ-1-メチルエチル）ベンゼン

[0145] [表7]

		実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
組成（重量部）	共重合体L	70	70	70	70	70
	TAIC	30				
	DVB		30			
	BVPE			30		
	B-1000				30	
	1,2-SBS					30
	パーブチルP	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
評価	Tg(℃)(DMA)	170	190	200	170	176
	Tg(℃)(TMA)	160	168	181	153	158
	誘電正接	0.0016	0.0013	0.0012	0.0010	0.0010

TAIC：東京化成工業社製　イソシアヌル酸トリアリル
DVB：富士フイルム和光純薬社製　ジビニルベンゼン
BVPE：HONOUR 社製 1,2-ビス(ビニルフェニル)エタン
B-1000：日本曹達社製　液状ポリブタジエン樹脂
1,2-SBS：日本曹達社製　スチレン-ブタジエン-スチレン樹脂
パーブチルP：日油株式会社製　ビス（1-tert-ブチルペルオキシ-1-メチルエチル）ベンゼン

[0146]

[表8]

		比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
組成(重量部)	SA9000	70	70	70			
	OPE-2St				70	70	70
	TAIC	30			30		
	DVB		30			30	
	BVPE			30			30
	パーブチルP	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
評価	Tg(℃)(DMA)	173	190	190	188	200	200
	Tg(℃)(TMA)	157	180	179	162	168	170
	誘電正接	0.0037	0.0033	0.0031	0.0033	0.0028	0.0027

SA9000：SABIC イノベー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

OPE-2St：三菱ガス化学社製　オリゴフェニレンエーテル樹脂

TAIC：東京化成工業社製　イソシアヌル酸トリアリル

DVB：富士フイルム和光純薬社製　ジビニルベンゼン

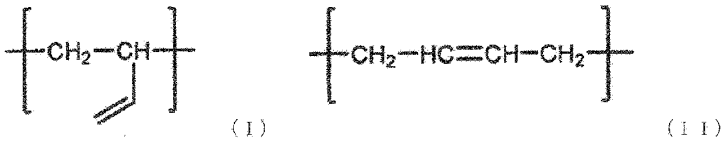
BVPE：HONOUR 社製 1,2-ビス(ビニルフェニル)エタン

パーブチルP：日油株式会社製　ビス（1-tert-ブチルペルオキシ-1-メチルエチル）ベンゼン

請求の範囲

[請求項1] （ａ１)式（Ｉ）で表される繰り返し単位、又は(ａ２)式（Ｉ）で表される繰り返し単位及び式（ＩＩ）で表される繰り返し単位を有するブロック鎖（Ａ）と、

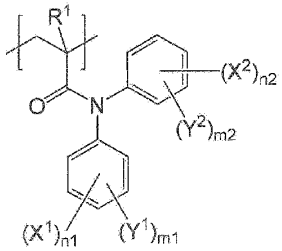
[化1]



（Ｉ） （ＩＩ）

式（ＩＩＩ）

[化2]



（ＩＩＩ）

（式（ＩＩＩ）中、Ｒ[1]は、水素原子又はメチル基であり、Ｘ[1]及びＸ[2]は、それぞれ独立して、Ｃ１～Ｃ２０アルキル基、Ｃ１～Ｃ２０アルコキシ基、Ｃ３～Ｃ６環状アルキル基、Ｃ３～Ｃ６環状アルコキシ基、ベンジル基、１－フェニルエチル基または２－フェニルプロパン－２－イル基であり、ｎ１及びｎ２は、それぞれ独立して、０又は１であり、Ｙ[1]及びＹ[2]は、それぞれ独立して、有機基又はハロゲノ基であり、ｍ１及びｍ２は、それぞれ独立して、０～４いずれかの整数である。）で表される繰り返し単位を有するブロック鎖（Ｂ）とを、

含有する、ブロック共重合体。

[請求項2] ブロック鎖（Ａ）中、式（Ｉ）で表される繰り返し単位と式（ＩＩ

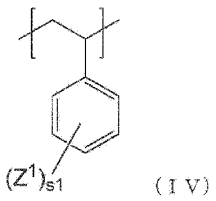
）で表される繰り返し単位のモル比が、７０：３０～１００：０である、

請求項１に記載のブロック共重合体。

[請求項3] ブロック鎖（Ａ）とブロック鎖（Ｂ）の重量比が、１０：９０～９０：１０である、請求項１又は２に記載のブロック共重合体。

[請求項4] 更に、式（ＩＶ）

[化3]



（ＩＶ）

（式（ＩＶ）中、Ｚ[1]は、Ｃ１～Ｃ１０アルキル基、Ｃ１～１０アルコキシ基、Ｃ３～Ｃ６環状アルキル基、Ｃ３～Ｃ６環状アルコキシ基、フェニル基、ハロゲノ基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、Ｃ１～６アルキルカルボニル基、Ｃ１～６アルキルカルボニルオキシ基、トリアルキルシリル基、トリアルコキシシリル基、シアノ基又はニトロ基であり、ｓ１は、０～５のいずれかの整数である。）で表される繰り返し単位を有するブロック鎖（Ｃ）を含有する、請求項１又は２に記載のブロック共重合体。

[請求項5] 重量平均分子量が１，０００～１００，０００である、請求項１又は２に記載のブロック共重合体。

[請求項6] 請求項１又は２に記載のブロック共重合体を含有する、樹脂組成物。

[請求項7] 更に、ラジカル性重合開始剤を含有する、請求項６に記載の樹脂組成物。

[請求項8] プリント配線板の絶縁層に用いるための、請求項６に記載の樹脂組成物。

[請求項9] 請求項６に記載の樹脂組成物の硬化物を備える成形体。