

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2025年1月9日(09.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/009620 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 101/00 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)  
C08F 2/44 (2006.01) C08L 23/00 (2006.01)  
C08F 8/00 (2006.01) C08L 51/00 (2006.01)  
C08F 279/02 (2006.01) C08L 51/04 (2006.01)  
C08J 5/04 (2006.01) C08L 53/02 (2006.01)  
C08J 5/10 (2006.01) C08L 71/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/024503

(22) 国際出願日: 2024年7月5日(05.07.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2023-111543 2023年7月6日(06.07.2023) JP  
特願 2023-181831 2023年10月23日(23.10.2023) JP  
特願 2024-041561 2024年3月15日(15.03.2024) JP

(71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 菊澤明(KIKUZAWA Akira); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 小木曾 哲哉(KOGISO

Tetsuya); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 新山 雄一, 外(NIIYAMA Yuichi et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

(54) Title: RESIN MODIFIER AND RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 樹脂用改質剤、及び樹脂組成物

(57) Abstract: Provided are: a resin modifier which, by being blended with a base material, can improve adhesion of a base material or a cured product of a base material to a copper foil without causing a significant deterioration in the dielectric properties of the base material or the cured product of a base material; a resin composition containing said resin modifier and a base material resin; a cured product of said resin composition; a sheet comprising the resin composition; and a prepreg containing the cured product. The resin modifier contains a modified resin (A) and core-shell type polymer particles (B). A modified styrene-based elastomer (A1) or a modified polyolefin-based resin (A2) is used as the modified resin. The modified resin (A) and the core-shell type polymer particles (B) are modified by a monomer having a specific polar group and an ethylenically unsaturated bond. The modified resin (A) and the core-shell type polymer particles (B) contain a common polar group.

(57) 要約: 基材に配合することによって、基材、又は基材の硬化物の誘電特性を著しく悪化させることなく、基材、又は基材の硬化物の銅箔に対する密着性を向上させることができる樹脂用改質剤と、当該樹脂用改質剤と基材樹脂とを含む樹脂組成物と、当該樹脂組成物の硬化物と、前述の樹脂組成物からなるシートと、前述の硬化物を含むプリプレグとを提供すること。変性樹脂(A)と、コアシェルポリマー粒子(B)とを含む樹脂用改質剤において、変性樹脂(A)として、変性スチレン系エラストマー(A1)、又は変性ポリオレフィン系樹脂(A2)を用い、変性樹脂(A)、及びコアシェルポリマー粒子(B)を、特定の極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体で変性し、変性樹脂(A)とコアシェルポリマー粒子(B)とに、共通する極性基を含ませる。

RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称：樹脂用改質剤、及び樹脂組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、種々の樹脂に好適に配合され得る樹脂用改質剤と、当該樹脂用改質剤と基材樹脂とを含む樹脂組成物と、当該樹脂組成物の硬化物と、前述の樹脂組成物からなるシートと、前述の硬化物を含むプリプレグとに関する。

### 背景技術

[0002] 近年、スマートフォン等の通信機器や、次世代テレビ等の電子機器において、大容量のデータを高速に送受信することが要求されている。これに伴い、電気信号の高周波数化が進んでいる。具体的には、無線通信分野では、第5世代移動通信システムの導入に際して、10GHz以上の高周波数帯域の使用が検討されている。

[0003] しかしながら、使用される信号の周波数が高くなるに伴い、情報の誤認識を招きうる出力信号の品質低下、すなわち、伝送損失が大きくなる。この伝送損失を低減するために、基板等の電子部品を構成する絶縁用の樹脂に起因する誘電損失に係る因子である比誘電率と、誘電正接とが低い低誘電材料が求められている。このような事情から、高周波数帯域で使用され得る低誘電材料を得るために、誘電特性を向上する目的でスチレン系熱可塑性エラストマーを、樹脂用の改質剤として用いることが提案されている。具体的には、特定のラジカル重合性の官能基で末端が変性された変性ポリフェニレンエーテルをベースレジンとして含み、誘電特性を向上する目的で特定のスチレン系熱可塑性エラストマーが配合された、樹脂組成物が提案されている（特許文献1を参照）。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2023-001134号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] 低誘電特性に優れる材料の好ましい用途としては、配線板が挙げられる。配線板は、通常、銅張積層板（CCL）であることが多い。しかしながら、特許文献1に記載されるような樹脂組成物からなるフィルムやシートを備える配線板や、特許文献1に記載されるような樹脂組成物が含浸された配線板は、必ずしも、銅箔の密着性が良好ではない。

[0006] 本発明は、上記の課題に鑑みなされたものであって、基材に配合することによって、基材、又は基材の硬化物の誘電特性を著しく悪化させることなく、基材、又は基材の硬化物の銅箔に対する密着性を向上させることができる樹脂用改質剤と、当該樹脂用改質剤と基材樹脂とを含む樹脂組成物と、当該樹脂組成物の硬化物と、前述の樹脂組成物からなるシートと、前述の硬化物を含むプリプレグとを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は、以下の（1）～（15）を提供する。

（1） 変性樹脂（A）と、コアシェルポリマー粒子（B）とを含み、  
変性樹脂（A）が、変性スチレン系エラストマー（A1）、又は変性ポリオレフィン系樹脂（A2）を含み、

変性樹脂（A）、及びコアシェルポリマー粒子（B）が、エポキシ基、アミノ基、酸無水物基、ヒドロキシ基、及びカルボキシ基よりなる群から選択される1種以上の極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体で変性されており、

変性樹脂（A）が有する1種以上の極性基のうち、最も量が多い基の種類と、コアシェルポリマー粒子（B）が有する1種以上の極性基のうち、最も量が多い基の種類とが、同じである、樹脂用改質剤。

（2） 変性樹脂（A）が有する1種以上の極性基のうち、最も量が多い基、

及びコアシェルポリマー粒子（B）が有する1種以上の極性基のうち、最も量が多い基が、エポキシ基である、（1）に記載の樹脂用改質剤。

（3）変性樹脂（A）における極性基の含有量が、変性樹脂（A）の質量に対して0.1質量%以上8質量%以下である、（1）、又は（2）に記載の樹脂用改質剤。

（4）コアシェルポリマー粒子（B）における極性基の含有量が、コアシェルポリマー粒子（B）の質量に対して、0.5質量%以上10質量%以下である、（1）～（3）のいずれか1つに記載の樹脂用改質剤。

（5）変性樹脂（A）が、変性スチレン系エラストマー（A1）を含み、樹脂用改質剤100質量部に対して、25質量部以上98質量部以下の変性樹脂（A）と、2質量部以上75質量部以下のコアシェルポリマー粒子（B）とを含む、（1）～（4）のいずれか1つに記載の樹脂用改質剤。

（6）変性樹脂（A）が、前記変性ポリオレフィン系樹脂（A2）を含み、変性樹脂（A）の質量と、コアシェルポリマー粒子（B）の質量との合計に対する、変性樹脂（A）の質量の比率が、25質量%以上90質量%以下であり、

変性樹脂（A）の質量と、前記コアシェルポリマー粒子（B）の質量との合計に対する、前記コアシェルポリマー粒子（B）の質量の比率が、10質量%以上75質量%以下である、（1）～（4）のいずれか1つに記載の樹脂用改質剤。

（7）変性樹脂（A）が、変性ポリオレフィン系樹脂（A2）を含み、さらに、スチレン系エラストマー（C）を含む、（1）～（4）、及び（6）のいずれか1つに記載の樹脂用改質剤。

（8）変性樹脂（A）の質量と、コアシェルポリマー粒子（B）の質量との合計に対する、スチレン系エラストマー（C）の質量の比率が、20質量%以上70質量%以下である、請求項（7）に記載の樹脂用改質剤。

（9）スチレン系エラストマー（C）が、スチレン／イソプレン／スチレンエラストマー、スチレン／イソブチレン／スチレンエラストマー、スチレン

／エチレンブチレン／スチレンエラストマー、水添スチレン／イソプレン／スチレンエラストマー、及び水添スチレン／（ブタジエン／イソプレン）／スチレンエラストマーよりなる群から選択される少なくとも1種を含む、（7）、又は（8）に記載の樹脂用改質剤。

（10）樹脂、及び硬化性化合物から選択される1種以上の基材、及び（1）～（9）のいずれか1つに記載の樹脂用改質剤を含み、

変性樹脂（A）が、変性スチレン系エラストマー（A1）を含む場合に、変性樹脂（A）の質量と、コアシェルポリマー粒子（B）の質量との合計が、基材100質量部に対して、0.1質量部以上80質量部以下であり、

変性樹脂（A）が、変性ポリオレフィン系樹脂（A2）を含む場合に、変性樹脂（A）の質量と、コアシェルポリマー粒子（B）の質量との合計が、基材100質量部に対して、5質量部以上80質量部以下である、樹脂組成物。

（11）基材が、ポリフェニレンエーテルである、（10）に記載の樹脂組成物。

（12）さらに、ラジカル重合開始剤を含み、

基材として、硬化性化合物としてのラジカル重合性化合物を含み、

ラジカル重合性化合物の含有量が、基材の質量に対して20質量%以上100質量%以下である、（10）、又は（11）に記載の樹脂組成物。

（13）（8）に記載の樹脂組成物の硬化物。

（14）（6）、又は（7）に記載の樹脂組成物からなるシート。

（15）繊維シートと、繊維シートと複合化されている（13）に記載の硬化物とからなるプリプレグ。

## 発明の効果

[0009] 本発明によれば、基材に配合することによって、基材、又は基材の硬化物の誘電特性を著しく悪化させることなく、基材、又は基材の硬化物の銅箔に対する密着性を向上させることができる樹脂用改質剤と、当該樹脂用改質剤と基材とを含む樹脂組成物と、当該樹脂組成物の硬化物と、前述の樹脂組成

物からなるシートと、前述の硬化物を含むプリプレグとを提供することができる。

### 発明を実施するための形態

#### [0010] <<樹脂用改質剤>>

樹脂用改質剤は、変性樹脂（A）と、コアシェルポリマー粒子（B）とを含む。

変性樹脂（A）は、変性スチレン系エラストマー（A1）、又は変性ポリオレフィン系樹脂（A2）を含む。

変性樹脂（A）、及びコアシェルポリマー粒子（B）は、エポキシ基、アミノ基、酸無水物基、ヒドロキシ基、及びカルボキシ基よりなる群から選択される1種以上の極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体で変性されている。

変性樹脂（A）が有する1種以上の極性基のうち、最も量が多い基の種類と、コアシェルポリマー粒子（B）が有する1種以上の極性基のうち、最も量が多い基の種類とが、同じである。

[0011] 上記の樹脂用改質剤は、基材に配合される。上記の樹脂用改質剤を基材に配合する場合、基材、又は基材の硬化物の誘電特性を著しく悪化させることなく、基材、又は基材の硬化物の銅箔に対する密着性を向上させることができる。

[0012] 以下、樹脂用改質剤が、変性樹脂（A）として、変性スチレン系エラストマー（A1）を含む場合と、変性ポリオレフィン系樹脂（A2）を含む場合とについて、それぞれ説明する。以下、変性スチレン系エラストマー（A1）を含む樹脂用改質剤について「第1の改質剤」とも記す。以下、変性ポリオレフィン系樹脂（A2）を含む樹脂用改質剤について「第2の改質剤」とも記す。

#### [0013] <第1の改質剤>

第1の改質剤は、第1の改質剤100質量部に対して、25質量部以上98質量部以下の変性樹脂（A）と、2質量部以上75質量部以下のコアシェ

ルポリマー粒子（B）とを含むのが好ましい。

第1の改質剤における、変性樹脂（A）の含有量の下限は、第1の改質剤100質量部に対して、30質量部以上であってよく、40質量部以上であってよく、50質量部以上であってよい。

第1の改質剤における、変性樹脂（A）の含有量の上限は、第1の改質剤100質量部に対して、80質量部以下であってよく、70質量部以下であってよく、60質量部以下であってよい。

第1の改質剤における、コアシェルポリマー粒子（B）の含有量の下限は、第1の改質剤100質量部に対して、5質量部以上であってよく、10質量部以上であってよく、20質量部以上であってよく、30質量部以上であってよく、40質量部以上であってよい。

第1の改質剤における、コアシェルポリマー粒子（B）の含有量の上限は、第1の改質剤100質量部に対して、70質量部以下であってよく、60質量部以下であってよく、50質量部以下であってよい。

[0014] 以下、第1の改質剤に含まれる、必須、又は任意の成分について説明する。

[0015] [変性樹脂（A）]

変性樹脂（A）は、エポキシ基、アミノ基、酸無水物基、ヒドロキシ基、及びカルボキシ基よりなる群から選択される1種以上の極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体で変性された樹脂である。

極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体に由来する構成単位は、典型的には、グラフト重合により樹脂の側鎖として結合する。極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体に由来する構成単位は、極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体を、樹脂を構成する主たる単量体とともに共重合することにより、樹脂の主鎖中に結合していてもよい。

[0016] 変性樹脂（A）における極性基の含有量は、所望する効果が損なわれな限り特に限定されない。変性樹脂（A）における極性基の含有量は、変性樹脂（A）の質量に対して0.1質量%以上8質量%以下が好ましく、0.1

質量%以上5質量%以下がより好ましく、0.1質量%以上3質量%以下がさらに好ましい。

変性樹脂(A)における極性基の含有量は、極性基の種類に応じた種々の方法により測定し得る。極性基がエポキシ基である場合、例えば、JIS K 7236に準拠し、電位差滴定装置を用いて、変性樹脂(A)におけるエポキシ基の含有量を測定できる。

[0017] なお、変性樹脂(A)が有する1種以上の極性基のうち、最も量が多い基の種類と、後述するコアシェルポリマー粒子(B)が有する1種以上の極性基のうち、最も量が多い基の種類とが、同じである。

変性樹脂(A)が有する極性基の質量の総量に対する、最も量が多い極性基の質量の比率は、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、100質量%が特に好ましい。

コアシェルポリマー粒子(B)が有する極性基の質量の総量に対する、最も量が多い極性基の質量の比率は、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、100質量%が特に好ましい。

[0018] 変性樹脂(A)は、変性スチレン系エラストマー(A1)を含む。

変性樹脂(A)は、所望する効果が損なわれない範囲で、変性スチレン系エラストマー(A1)以外の変性樹脂を含んでいてもよい。

変性スチレン系エラストマー(A1)以外の変性樹脂としては、後述する変性ポリオレフィン系樹脂(A2)、変性(メタ)アクリル樹脂、変性ポリスチレン樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、変性シリコーン樹脂、変性ポリエステル樹脂、変性フッ素樹脂等が挙げられる。

これらの中では、変性ポリオレフィン系樹脂(A2)が好ましい。

これらの、変性スチレン系エラストマー(A1)以外の変性樹脂は、変性樹脂を製造する際に、前述の特定の極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体を用いるか、前述の特定の極性基と、エチレン性不飽和結合とを

有する単量体を、樹脂の主鎖に反応させて、主鎖に極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する枝を導入することにより得られる。

[0019] 変性樹脂（A）における、変性スチレン系エラストマー（A1）の含有量は、変性樹脂（A）の質量に対して、70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、95質量%以上がさらに好ましく、100質量%が特に好ましい。

[0020] （変性スチレン系エラストマー（A1））

スチレン系エラストマーは、スチレン、及びスチレン誘導体からなるスチレン系単量体に由来するポリスチレン系ブロックを含むブロック共重合体である。

変性スチレン系エラストマー（A1）は、上記のスチレン系エラストマーが、エポキシ基、アミノ基、酸無水物基、ヒドロキシ基、及びカルボキシ基よりなる群から選択される1種以上の極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体で変性された変性樹脂である。

[0021] スチレン系エラストマーの原料として使用されるスチレン系単量体は、特に限定されない。スチレン系単量体の好適な例としては、スチレン、4-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2,6-ジメチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-4-メチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-2,4-ジメチルスチレン、4-クロロスチレン、 $\alpha$ -クロロ-4-クロロスチレン、2,4,6-トリクロロスチレン、 $\alpha$ -クロロ-2,4-ジクロロスチレン、4-tert-ブチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-クロロメチルスチレン、及びシリル基で置換されたスチレン誘導体等が挙げられる。

上記のスチレン系単量体の中では、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、及び4-メチルスチレンが好ましく、コストの面からスチレン、及び $\alpha$ -メチルスチレンがより好ましい。

[0022] スチレン系エラストマーにおけるポリスチレン系ブロック以外の他のブロックは、従来よりスチレン系エラストマーに適用されている公知の種々のブ

ロックでよい。

スチレン系エラストマーとしては、スチレン／イソプレン／スチレンエラストマー、スチレン／イソブチレン／スチレンエラストマー、スチレン／エチレンブチレン／スチレンエラストマー、水添スチレン／イソプレン／スチレンエラストマー、及び水添スチレン／（ブタジエン／イソプレン）／スチレンエラストマーが好ましい。

上記のスチレン系エラストマー中のポリスチレン系ブロックは、ポリスチレンからなるブロックであってもよく、スチレン誘導体の単独重合体からなるブロックであってもよく、2種以上のスチレン系単量体の共重合体からなるブロックであってもよい。上記のスチレン系エラストマー中のポリスチレン系ブロックは、ポリスチレンからなるブロックであるのが好ましい。

[0023] 変性に用いられる単量体が有する極性基の中では、第1の改質剤が配合された基材、又は基材の硬化物の銅箔との密着性改良効果が優れる点で、エポキシ基が好ましい。

極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体は、2以上の極性基を有していてもよい。極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体としては、1つ、又は2つの極性基を有する化合物が好ましく、1つの極性基を有する化合物がより好ましい。

[0024] 極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体としては、（メタ）アクリル酸グリシジル、マレイン酸モノグリシジル、マレイン酸ジグリシジル、イタコン酸モノグリシジル、アリルコハク酸モノグリシジル、4-カルボキシスチレン、スチレングリシジルエステル、アリルグリシジルエーテル、メタクリルグリシジルエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、及びビニルシクロヘキセンモノオキシド等の不飽和基含有エポキシ化合物；アリルアミン、メタリルアミン、1-アミノ-4-ペンテン、及び4-ビニルアニリン等の不飽和アミン；マレイン酸無水物、ビニルコハク酸、及びアリルコハク酸等の不飽和基含有酸無水物；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、アリルアルコール、メタ

リルアルコール、1-ブテニルアルコール、及び4-ヒドロキシスチレン等の水酸基含有不飽和化合物；（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、及びクロトン酸等の不飽和カルボン酸が挙げられる。

変性スチレン系エラストマー（A1）を製造する際に、極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体は、2種以上を組み合わせて使用されてもよい。

[0025] 極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体による変性は、グラフト変性であってもよく、極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体を共重合によりスチレン系エラストマーを構成するブロック中に組み込む変性であってもよい。

[0026] 変性スチレン系エラストマー（A1）がグラフト変性されている場合、ラジカル重合開始剤の存在下に、極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体によりスチレン系エラストマーをグラフト変性することにより変性スチレン系エラストマー（A1）が得られる。

[0027] グラフト変性型の変性スチレン系エラストマー（A1）は、極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体、及び極性基を持たない芳香族ビニル単量体によりグラフト変性されているのが好ましく、グリシジル（メタ）アクリレートと、スチレンとによってグラフト変性されているのがより好ましい。

[0028] スチレン系エラストマーをグラフト変性する際に使用し得るラジカル重合開始剤としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシド、1,1-ビス（tert-ブチルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス（tert-ブチルパーオキシ）ブタン、パーメタンヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 $\alpha, \alpha'$ -ビス（tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル）ベンゼン、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジ（3-メチル-3-メトキ

シブチル) パーオキシジカーボネート、ジ-2-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシオクテート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、及びジ-tert-ブチルパーオキシイソフタレート等が挙げられる。上記のラジカル重合開始剤は、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

[0029] ラジカル重合開始剤の使用量は、グラフト変性反応が良好に進行する限り特に限定されない。ラジカル重合開始剤の使用量は、スチレン系エラストマー100質量部に対して、0.01質量部以上10質量部以下が好ましく、0.2質量部以上5質量部以下がより好ましい。

[0030] スチレン系エラストマーのグラフト変性に使用される極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体の添加量は、スチレン系エラストマー100質量部に対して、0.1質量部以上12質量部以下が好ましく、0.5質量部以上10質量部以下がより好ましく、1質量部以上8質量部以下が特に好ましい。

[0031] かかる範囲内の量の極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体を用いて変性された変性スチレン系エラストマー(A1)を用いることで、第1の改質剤が配合された基材、又は基材の硬化物の銅箔との密着性改良効果が優れる。

[0032] 前述の通りグラフト変性された変性スチレン系エラストマー(A1)は、極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体、及び極性基を持たない芳香族ビニル単量体によりグラフト変性されているのが好ましい。

[0033] 極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体と、極性基を持たない芳香族ビニル単量体とを併用することにより、グラフト反応が安定化することによって、極性基を有するビニル単量体を所望する量グラフトさせやすい。

[0034] 極性基を持たない芳香族ビニル単量体の具体例としては、スチレン、4-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、4-クロロスチレン、 $\alpha$ -クロロスチレン、ジクロロスチレン、4-ブロモスチレン、ジブロモスチレン、4-

フルオロスチレン、ジフルオロスチレン、4-ニトロスチレン、及びジニトロスチレン等が挙げられる。

[0035] これら芳香族ビニル単量体の中でも、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、4-メチルスチレン、1,2-ジビニルベンゼン、1,3-ジビニルベンゼン、1,4-ジビニルベンゼン、又はジビニルベンゼン異性体混合物が、安価な点で好ましく、特にスチレンが好ましい。

[0036] 芳香族ビニル単量体は、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

[0037] スチレン系エラストマーのグラフト変性に使用される極性基を持たない芳香族ビニル単量体の量は、スチレン系エラストマー100質量部に対して、0.1質量部以上12質量部以下が好ましく、0.5質量部以上10質量部以下がより好ましく、1質量部以上8質量部以下が特に好ましい。

[0038] 変性スチレン系エラストマー(A1)が、極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体由来する構成単位を主鎖中に含む場合、周知の方法に従って、スチレン系エラストマーを構成するブロックを与える単量体と、極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体とを共重合することにより、変性スチレン系エラストマー(A1)が得られる。

この場合、好ましいスチレン系エラストマーは、グラフト変性により変性スチレン系エラストマー(A1)を製造する場合と同様である。

[0039] [コアシェルポリマー粒子(B)]

コアシェルポリマー粒子(B)は、コアシェル構造を有し、エポキシ基、アミノ基、酸無水物基、ヒドロキシ基、及びカルボキシ基よりなる群から選択される1種以上の極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体で変性されたポリマー粒子である。

極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体については、変性樹脂(A)について前述した通りである。

コア、及びシェルは、それぞれ2層以上の複数の層から構成されていてもよい。

コアシェルポリマー粒子（B）において、通常、シェル層の最外層が、上記の極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体により変性されている。

[0040] コアシェルポリマー粒子（B）における極性基の含有量は、所望する効果が損なわれない限り特に限定されない。コアシェルポリマー粒子（B）における極性基の含有量は、コアシェルポリマー粒子（B）の質量に対して0.5質量%以上10質量%以下が好ましく、0.7質量%以上8質量%以下がより好ましく、1質量%以上6質量%以下がさらに好ましい。

コアシェルポリマー粒子（B）における極性基の含有量は、極性基の種類に応じた種々の方法により測定し得る。極性基がエポキシ基である場合、例えば、JIS K7236に準拠し、電位差滴定装置を用いて、コアシェルポリマー粒子（B）におけるエポキシ基の含有量を測定できる。

[0041] コアシェルポリマー粒子（B）は、架橋重合体からなるコアを有するのが好ましい。

[0042] コアシェルポリマー粒子におけるコアの質量とシェルの質量との比率は、コア/シェルとして、50/50～99/1が好ましく、60/40～95/5がより好ましく、70/30～90/10がさらに好ましい。

[0043] コアは、架橋された重合体からなるのが好ましい。架橋された重合体は、実質的に溶剤に溶解しない。コアのゲル分は、60質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、95質量%以上が特に好ましい。

[0044] コアは、ジエン系単量体、及び（メタ）アクリル酸エステル系単量体からなる群より選ばれる1種以上の単量体50質量%以上100質量%以下と、他の共重合可能なビニル単量体0質量%以上50質量%以下とからなる単量体の重合体であるゴム弾性体であるのが好ましい。

他の共重合可能なビニル単量体は、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、不飽和カルボン酸誘導体、（メタ）アクリルアミド誘導体、及びマレイミド誘導体からなる群より選ばれる1種以上であるのが好ましい。

[0045] コアは、ジエン系単量体、及び（メタ）アクリル酸エステル系単量体からなる群より選ばれる1種以上の単量体60質量%以上100質量%以下と、他の共重合可能なビニル単量体0質量%以上40質量%以下とからなる単量体の重合体であるゴム弾性体からなるのがより好ましく、ジエン系単量体、及び（メタ）アクリル酸エステル系単量体からなる群より選ばれる1種以上の単量体70質量%以上100質量%以下と、他の共重合可能なビニル単量体0質量%以上30質量%以下とからなる単量体の重合であるゴム弾性体からなるのがさらに好ましい。

[0046] 以下、「ジエン系単量体、及び（メタ）アクリル酸エステル系単量体からなる群より選ばれる単量体」を、「単量体A」と称する。他の共重合可能なビニル単量体は、単量体Aと共重合可能なビニル単量体である。また、「（メタ）アクリル」は、アクリル、及びメタクリルの双方を意味する。

[0047] ジエン系単量体としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、及びクロロプレン等が挙げられ、ブタジエンが好ましい。

（メタ）アクリル酸エステル系単量体としては、例えば、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、及びメタクリル酸ラウリル等が挙げられ、アクリル酸ブチル、及びアクリル酸2-エチルヘキシルが好ましい。これらの単量体は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。

[0048] 単量体Aの使用量は、コアの質量に対して50質量%以上であるのが好ましく、60質量%以上であるのがより好ましく、70質量%以上であるのがさらに好ましい。

[0049] コアは、1種の単量体Aが重合してなる単独重合体であってもよく、又は2種以上の単量体Aの共重合体であってもよい。

また、コアは、1種以上の単量体Aと、単量体Aと共重合可能なビニル単量体1種以上との共重合体であってもよい。

[0050] 単量体Aと共重合可能なビニル単量体としては、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、不飽和カルボン酸誘導体、（メタ）アクリルアミド誘

導体、及びマレイミド誘導体からなる群より選ばれる1種以上の単量体が挙げられる。

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、及びビニルナフタレン等が挙げられる。

シアン化ビニル化合物としては、(メタ)アクリロニトリル、及び置換アクリロニトリル等が挙げられる。

不飽和カルボン酸誘導体としては、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、及び無水マレイン酸等が挙げられる。

(メタ)アクリルアミド誘導体としては、(メタ)アクリルアミド、及びN-置換(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

マレイミド誘導体としては、マレイン酸イミド、及びN-置換マレイン酸イミド等が挙げられる。

これらの単量体は、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。

[0051] これらの共重合可能なビニル単量体の使用量は、コアの質量に対して、好ましくは50重量%以下、より好ましくは40重量%以下である。

[0052] コアを構成する重合体を調製する際には、溶剤によるコアの膨潤を抑制する目的等から、架橋性単量体を使用してもよい。

架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、(イソ)シアヌル酸トリアリル、(メタ)アクリル酸アリル、イタコン酸ジアリル、及びフタル酸ジアリル等が挙げられる。架橋性単量体の使用量は、コアシェルポリマー粒子(B)の質量に対して、0.2質量%以上7質量%以下が好ましく、0.5質量%以上5質量%以下がより好ましく、1質量%以上3重量%以下がさらに好ましい。

[0053] また、架橋性単量体でコアを被覆し、コアとシェルとの間に中間層を形成することは、コアシェルポリマー粒子(B)同士の融着の抑制に効果がある。中間層を形成するために用いる架橋性単量体としては、特に限定はないが、イソシアヌル酸トリアリル(TAIC)等のトリアルケニルイソシアヌレ

ート化合物が好ましい。

[0054] また、コア層を構成する重合体の分子量、及び／又は架橋度を調節するために、コアの重合において連鎖移動剤を使用してもよい。使用可能な連鎖移動剤としては、例えば、炭素原子数5以上20以下のアルキルメルカプタンが挙げられる。連鎖移動剤の使用量はコアの質量に対して、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましい。

[0055] コアは芳香族ビニル架橋体を含んでいてもよい。芳香族ビニル架橋体としては、芳香族ビニル化合物と上述した架橋性単量体との共重合体を挙げるることができる。

芳香族ビニル化合物としては例えば、スチレン、2-ビニルナフタレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、4-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-エトキシスチレン、及び2-クロロスチレン等が挙げられる。

[0056] コアは、ポリシロキサンゴム系弾性体を含んでいてもよい。ポリシロキサンゴム系弾性体としては、例えばジメチルシリルオキシ、メチルフェニルシリルオキシ、ジフェニルシリルオキシ等の、2置換シリルオキシ単位から構成されるポリシロキサンゴムが好ましい。

ポリシロキサンゴム系弾性体は、必要に応じて、3官能以上の多官能アルコキシシランや、不飽和基を有するシラン化合物の使用により、架橋されているのが好ましい。

[0057] シェルは、コアに対し、グラフト共重合可能な単量体（シェル形成用単量体）をグラフト重合して形成される層である。

[0058] 「シェル」は、少なくとも一部がコアシェルポリマー粒子（B）の最も外側に存在している層である。シェルの全てがコアシェルポリマー粒子（B）の最も外側に存在していなくてもよい。シェルの一部が、コアの中に入り込んでいてもよい。

[0059] シェルを構成する重合体の種類は、特に限定されない。シェルを構成する

重合体は、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、不飽和カルボン酸誘導体、(メタ)アクリルアミド誘導体、及びマレイミド誘導体から選ばれる1種以上の単量体の重合体が好ましい。

[0060] (メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、及び(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが挙げられる。

芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、4-ブromosチレン、2-クロロスチレン、及び4-クロロスチレン等が挙げられる。

シアン化ビニル系単量体としては、(メタ)アクリロニトリル、置換(メタ)アクリロニトリル等が挙げられる。

不飽和カルボン酸誘導体としては、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、及び無水マレイン酸等が挙げられる。

(メタ)アクリルアミド誘導体としては、(メタ)アクリルアミド、及びN-置換(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

マレイミド誘導体としては、マレイン酸イミド、及びN-置換マレイン酸イミド等が挙げられる。

[0061] コアシェルポリマー粒子(B)の質量に対して、30質量%以上がスチレン単位であることが好ましく、40質量%以上がスチレン単位であることがより好ましく、50重量%以上がスチレン単位であることがさらに好ましい。

[0062] なお、コアシェルポリマー粒子(B)は、エポキシ基、アミノ基、酸無水物基、ヒドロキシ基、及びカルボキシ基よりなる群から選択される1種以上の極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体で変性されている。

従って、コアシェルポリマー粒子(B)において、シェルを構成する樹脂が、前述の極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体由来する構

成単位を含むか、シェルを構成する樹脂に、前述の極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体がグラフト重合されているのが好ましい。

[0063] コアシェルポリマー粒子の変性する際には、コアシェルポリマー粒子（B）の質量に対する極性基の質量の比率が、前述の好ましい範囲内であるように、極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体を使用される。

[0064] シェルは単層構造であってもよく、多層構造であってもよい。シェルが多層構造の場合は、各層のポリマー組成が相違していてもよい。

[0065] コアシェルポリマー粒子（B）の体積平均粒子径は、10 nm以上400 nm以下であるのが好ましく、30 nm以上350 nmであるのがより好ましく、50 nm以上300 nmであるのがさらに好ましく、80 nm以上250 nm以下であるのがさらに好ましく、100 nm以上200 nm以下であるのが特に好ましい。

コアシェルポリマー粒子（B）の体積平均粒子径は、例えば、マイクロトラック（日機装社製、Microtrac UPA）等のレーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置を用いて測定することができる。

[0066] コアシェルポリマー粒子（B）の体積平均粒子径は、10 nm以上400 nm以下であるのが好ましく、30 nm以上350 nmであるのがより好ましく、50 nm以上300 nmであるのがさらに好ましく、80 nm以上250 nm以下であるのがさらに好ましく、100 nm以上200 nm以下であるのが特に好ましい。

コアシェルポリマー粒子（B）の体積平均粒子径は、例えば、マイクロトラック（日機装社製、Microtrac UPA）等のレーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置を用いて測定できる。

コアシェルポリマー粒子（B）は、レーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置による粒子径の測定時に、通常、一次粒子として測定試料中に分散する。このため、レーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置により測定された、体積平均粒子径を、平均一次粒子径として採用することができる。

[0067] コアシェルポリマー粒子（B）の製造方法は特に制限されない。コアシェ

ルポリマー粒子（B）は、周知の方法により製造できる。周知の方法としては、例えば、乳化重合、懸濁重合、マイクロサスペンション重合等が挙げられる。

これらの方法の中でも特に、多段乳化重合による製造方法が好適である。

[0068] [その他の成分]

第1の改質剤は、第1の改質剤を樹脂に配合して得られる樹脂組成物の用途に応じて、変性樹脂（A）、及びコアシェルポリマー粒子（B）以外のその他成分を含んでいてもよい。

[0069] その他の成分としては、相溶化剤、充填剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、着色剤、防錆剤、架橋剤、発泡剤、蛍光剤、表面平滑剤、表面光沢改良剤、及び離型改良剤等の各種の添加剤が挙げられる。

[0070] また、第1の改質剤は、必要に応じて有機溶媒を含んでいてもよい。

有機溶剤の好ましい例としては、メチルエチルケトン、及びメチルイソブチルケトン等のケトン類；ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、デカン、及びドデカン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、及びキシレン等の芳香族炭化水素；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；塩化メチレン、メチルクロロホルム、四塩化炭素、ジクロロジフルオロメタン、及びパークロロエチレン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。

これらの有機溶剤は、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0071] 第1の改質剤が有機溶媒を含む場合、第1の改質剤の固形分濃度は特に限定されない。第1の改質剤の固形分濃度は、5質量%以上50質量%以下が好ましく、10質量%以上40質量%以下がより好ましい。

[0072] 以上説明した、変性樹脂（A）、及びコアシェルポリマー粒子（B）を、必要に応じてその他の添加剤とともに均一に混合することにより第1の改質剤が得られる。

好ましくは、変性樹脂（A）の有機溶媒溶液と、コアシェルポリマー粒子

(B) が有機溶媒中に分散した分散液とを混合することにより第1の改質剤が調製される。

[0073] <第2の改質剤>

第2の改質剤は、変性樹脂(A)の質量と、コアシェルポリマー粒子(B)の質量との合計に対して、25質量%以上90質量%以下の変性樹脂(A)を含むのが好ましい。

また、第2の改質剤は、変性樹脂(A)の質量と、コアシェルポリマー粒子(B)の質量との合計に対して、10質量%以上75質量%以下のコアシェルポリマー粒子(B)とを含むのが好ましい。

第2の改質剤における、変性樹脂(A)の質量と、コアシェルポリマー粒子(B)の質量との合計に対する、変性樹脂(A)の質量の比率の下限は、30質量%以上であってよく、40質量%以上であってよく、50質量%以上であってよい。

第2の改質剤における、変性樹脂(A)の質量と、コアシェルポリマー粒子(B)の質量との合計に対する、変性樹脂(A)の質量の比率の上限は、80質量%以下であってよく、70質量%以下であってよく、60質量%以下であってよい。

第2の改質剤における、コアシェルポリマー粒子(B)の含有量の下限は、第2の改質剤100質量部に対して、20質量部以上であってよく、30質量部以上であってよく、40質量部以上であってよい。

第2の改質剤における、コアシェルポリマー粒子(B)の含有量の上限は、第2の改質剤100質量部に対して、70質量部以下であってよく、60質量部以下であってよく、50質量部以下であってよい。

[0074] 以下、第2の改質剤に含まれる、必須、又は任意の成分について説明する。

[0075] [変性樹脂(A)]

変性樹脂(A)は、変性樹脂(A)が変性ポリオレフィン系樹脂(A2)を必須に含むことを除いて、第1の改質剤における変性樹脂(A)と同様で

ある。

[0076] 変性樹脂 (A) は、変性ポリオレフィン系樹脂 (A 2) を含む。

変性樹脂 (A) は、所望する効果が損なわれない範囲で、変性ポリオレフィン系樹脂 (A 1) 以外の変性樹脂を含んでいてもよい。

変性ポリオレフィン系樹脂 (A 2) 以外の変性樹脂としては、前述の変性スチレン系エラストマー (A 1)、変性 (メタ) アクリル樹脂、変性ポリスチレン樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、変性シリコーン樹脂、変性ポリエステル樹脂、変性フッ素樹脂等が挙げられる。

これらの中では、変性スチレン系エラストマー (A 1) が好ましい。

これらの、変性ポリオレフィン系樹脂 (A 2) 以外の変性樹脂は、変性樹脂を製造する際に、前述の特定の極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体を用いるか、前述の特定の極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体を、樹脂の主鎖に反応させて、主鎖に極性基を有する枝を導入することにより得られる。

[0077] 変性樹脂 (A) における、変性ポリオレフィン系樹脂 (A 2) の含有量は、変性樹脂 (A) の質量に対して、70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、95質量%以上がさらにより好ましく、100質量%が特に好ましい。

[0078] (変性ポリオレフィン系樹脂 (A 2))

変性ポリオレフィン系樹脂 (A 2) は、エポキシ基、アミノ基、酸無水物基、ヒドロキシ基、及びカルボキシ基よりなる群から選択される1種以上の極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体で変性されたポリオレフィン系樹脂である。

これらの単量体が有する極性基の中では、樹脂用改質剤が配合された樹脂組成物の銅箔との密着性改良効果が優れる点で、エポキシ基が好ましい。

極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体は、2以上の極性基を有していてもよい。極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体としては、1つ、又は2つの極性基を有する化合物が好ましく、1つの極性基を

有する化合物がより好ましい。

[0079] 極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体としては、変性スチレン系エラストマー（A1）について前述した単量体を用いることが出来る。

変性ポリオレフィン系樹脂（A2）を製造する際に、極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体は、2種以上を組み合わせ使用されてもよい。

[0080] 変性ポリオレフィン系樹脂（A2）がグラフト変性されている場合、ラジカル重合開始剤の存在下に、極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体によりポリオレフィン系樹脂をグラフト変性することにより変性ポリオレフィン系樹脂（A2）が得られる。

[0081] グラフト変性型の変性ポリオレフィン系樹脂（A2）は、極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体、及び極性基を持たない芳香族ビニル単量体によりグラフト変性されているのが好ましい。極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体と、極性基を持たない芳香族ビニル単量体とを併用することにより、グラフト反応が安定化することによって、極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体を所望する量グラフトさせやすい。中でも、グリシジル（メタ）アクリレートと、スチレンとによってグラフト変性されているのがより好ましい。

[0082] ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリイソブチレン、ポリメチルペンテン、プロピレン-エチレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、エチレン/ブテン-1共重合体、及びエチレン/オクテン共重合体等の鎖状ポリオレフィン；シクロペンタジエンとエチレン及び/又はプロピレンとの共重合体等の環状ポリオレフィンが挙げられる。

[0083] これらのポリオレフィン系樹脂の中でも、変性反応が容易であることから、ポリメチルペンテン、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びプロピレン-エチレン共重合体が好ましい。耐熱性及び低誘電特性の点からは、ポリメチルペンテンが好ましい。

- [0084] ポリオレフィン系樹脂をグラフト変性する際に使用し得るラジカル重合開始剤としては、  
グラフト変性型の変性スチレン系エラストマー（A 1）を製造する際に使用し得る、前述のラジカル重合開始剤が挙げられる。
- [0085] ラジカル重合開始剤の使用量は、グラフト変性反応が良好に進行する限り特に限定されない。ラジカル重合開始剤の使用量は、ポリオレフィン系樹脂 100 質量部に対して、0.01 質量部以上 10 質量部以下が好ましく、0.2 質量部以上 5 質量部以下がより好ましい。
- [0086] ポリオレフィン系樹脂のグラフト変性に使用される極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体の添加量は、ポリオレフィン系樹脂 100 質量部に対して、0.1 質量部以上 12 質量部以下が好ましく、0.5 質量部以上 10 質量部以下がより好ましく、1 質量部以上 8 質量部以下が特に好ましい。
- [0087] かかる範囲内の量の極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体を用いて変性された変性ポリオレフィン系樹脂（A 2）を用いることで、樹脂用改質剤が配合された樹脂組成物の銅箔との密着性改良効果が優れる。
- [0088] 極性基を持たない芳香族ビニル単量体の種類、及び使用量は、変性スチレン系エラストマー（A 1）について説明した芳香族ビニル単量体の種類、及び使用量と同様である。
- [0089] 変性ポリオレフィン系樹脂（A 2）が、極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体に由来する構成単位を主鎖中に含む場合、周知の方法に従って、ポリオレフィン系樹脂を与えるオレフィンと、極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体とを共重合することにより、変性ポリオレフィン系樹脂が得られる。  
この場合、好ましいポリオレフィン系樹脂は、グラフト変性により変性ポリオレフィン系樹脂（A 2）を製造する場合と同様である。
- [0090] [コアシェルポリマー粒子（B）]  
コアシェルポリマー粒子（B）について、第 1 の改質剤について説明した

コアシェルポリマー粒子（B）と同様である。

[0091]〔スチレン系エラストマー（C）〕

第2の改質剤は、基材に含まれるラジカル重合性化合物等との相溶性を改善させるため、相溶化剤としてスチレン系エラストマー（C）を含むのも好ましい。スチレン系エラストマー（C）としては、従来知られるスチレン系エラストマーを特に制限なく用いることができる。

[0092] スチレン系エラストマー（C）の使用量は、所望する効果が損なわれない限り特に限定されない。スチレン系エラストマー（C）の使用量は、変性樹脂（A）の質量と、コアシェルポリマー粒子（B）の質量との合計に対して、20質量%以上70質量%以下が好ましく、20質量%以上60質量%以下がより好ましい。

[0093] スチレン系エラストマー（C）の好適な例としては、スチレン／イソプレン／スチレンエラストマー、スチレン／イソブチレン／スチレンエラストマー、スチレン／エチレンブチレン／スチレンエラストマー、水添スチレン／イソプレン／スチレンエラストマー、及び水添スチレン／（ブタジエン／イソプレン）／スチレンエラストマーよりなる群から選択される少なくとも1種が挙げられる。

[0094] 第2の改質剤は、第2の改質剤を樹脂に配合して得られる樹脂組成物の用途に応じて、変性樹脂（A）、コアシェルポリマー粒子（B）、及びスチレン系エラストマー（C）以外のその他成分を含んでいてもよい。

[0095] 第2の改質剤が含み得るその他の成分は、第1の改質剤が含み得るその他の成分と同様である。

また、第2の改質剤は、必要に応じて有機溶媒を含んでいてもよい。第2の改質剤が含み得る有機溶媒は、第1の改質剤が含み得る有機溶媒と同様である。

[0096]《樹脂組成物》

樹脂組成物は、基材と、前述の樹脂用改質剤とを含む。基材は、樹脂、及び硬化性化合物から選択される1種以上である。

樹脂組成物における第1の改質剤に由来する変性樹脂（A）質量とコアシェルポリマー粒子（B）の質量との合計は、基材100質量部に対して、0.1質量部以上80質量部以下であり、1質量部以上77質量部以下が好ましく、5質量部以上75質量部以下がより好ましく、10質量部以上70質量部以下がさらに好ましい。

樹脂組成物における第2の改質剤に由来する変性樹脂（A）質量とコアシェルポリマー粒子（B）の質量との合計は、基材100質量部に対して、5質量部以上80質量部以下であり、10質量部以上70質量部以下がより好ましい。

[0097] 基材としての樹脂は、コアシェルポリマー粒子（B）を粒子形態のまま分散させ得る樹脂であれば特に限定されない。

樹脂組成物の形態としては、特に限定されない。樹脂組成物は、有機溶媒中に溶解した状態で基材、及び変性樹脂（A）を含み、有機溶媒中に分散した状態でコアシェルポリマー粒子（B）を含むワニス状の組成物であるのが好ましい。

[0098] 樹脂組成物が含み得る有機溶媒は、樹脂用改質剤が含んでいてもよい有機溶媒と同様である。

[0099] 樹脂組成物が、有機溶媒を含むワニス状の組成物である場合、樹脂組成物の固形分濃度は、20質量%以上80質量%以下が好ましく、30質量%以上70質量%以下がより好ましい。

[0100] 基材は、樹脂、及び硬化性化合物から選択される1種以上である。樹脂組成物が、硬化性化合物である場合、樹脂組成物は、硬化性組成物の種類に応じて硬化剤を含んでいてもよい。硬化性化合物の典型的な例としては、ラジカル重合性化合物と、カチオン重合性化合物が挙げられる。ラジカル重合性化合物については後述する。カチオン重合性化合物としては、エポキシ化合物、オキセタン化合物、及びビニルエーテル化合物等が挙げられる。

なお、典型的には、数平均分子量が10,000以上である重合体が樹脂であり、数平均分子量が10,000未満であり、重合性基を有する化合物

が重合性化合物である。

また、樹脂が、ラジカル重合性基、又はカチオン重合性基を重合性基として有してもよい。ラジカル重合性基については、後述する。カチオン重合性基としては、例えば、エポキシ基、オキセタニル基、及びビニルオキシ基が挙げられる。本出願の明細書において、重合性基を有し、数平均分子量が10,000以上である重合体は、便宜的に「樹脂」であるとする。

基材としての樹脂としては、例えば、高周波帯域における誘電特性が良好であることから、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオレフィン樹脂、及びスチレン系エラストマーが好ましい。基材としての硬化性化合物としては、エポキシ化合物、マレイミド化合物、及び後述するラジカル重合性化合物が好ましい。

樹脂用改質剤とともに、基材として、重合性基を有する樹脂、及び／又は重合性化合物を含む樹脂組成物は硬化性組成物である。かかる硬化性組成物は、良好に硬化させやすい点で、ラジカル重合開始剤やカチオン重合開始剤等の硬化剤を含むのが好ましい。

[0101] 基材としては、高周波帯域における誘電特性が良好であることから、ポリフェニレンエーテルが好ましい。ポリフェニレンエーテルは、数平均分子量が10,000以上であるポリフェニレンエーテル樹脂であってもよく、数平均分子量が10,000未満である変性ポリフェニレンエーテルオリゴマーであってもよい。

ポリフェニレンエーテルとしては、炭素-炭素不飽和二重結合含有基を有する変性ポリフェニレンエーテルが好ましい。かかる変性ポリフェニレンエーテルは、数平均分子量が10,000以上である変性ポリフェニレンエーテル樹脂であってもよく、数平均分子量が10,000未満である変性ポリフェニレンエーテルオリゴマーであってもよい。

数平均分子量が10,000未満である変性ポリフェニレンエーテルオリゴマーは、炭素-炭素不飽和二重結合含有基を有する点で、硬化性化合物に該当する。

[0102] 変性ポリフェニレンエーテルは、分子鎖末端の酸素原子に結合する炭素－炭素不飽和二重結合含有基を有するのが好ましい。ポリフェニレンエーテルは、通常、分子鎖末端の芳香環に結合する水酸基を有する。この末端水酸基中の水素原子を、炭素－炭素不飽和二重結合含有基で置換することにより、変性ポリフェニレンエーテルが得られる。

[0103] 炭素－炭素不飽和二重結合含有基としては、ビニルベンジル基、ビニル基、アリル基、及び（メタ）アクリロイル基から選択される1種以上が好ましい。

炭素－炭素不飽和二重結合含有基がビニルベンジル基、アリル基、又は（メタ）アクリロイル基である場合、対応するハロゲン化物を用いて、常法に従って、ポリフェニレンエーテルの末端水酸基を、ビニルベンジルオキシ基、アリルオキシ基、又は（メタ）アクリロイルオキシ基に変換できる。

炭素－炭素不飽和二重結合含有基がビニル基である場合、メチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル等のビニルエーテル化合物と、末端水酸基との間のエーテル交換反応；酢酸ビニル等のビニルエステル化合物とを用いるビニル化反応；末端水酸基へのアセチレンの付加等の方法により、ポリフェニレンエーテルの末端水酸基を、ビニルオキシ基に変換できる。

[0104] また、分子鎖末端の酸素原子に結合する炭素－炭素不飽和二重結合含有基を有する変性ポリフェニレンエーテルとしては、市販品を用いることもできる。市販品の具体例としては、OPE-2St-2200、及びOPE-2st-1200（いずれも三菱ガス化学社製）等のビニルベンジル末端のポリフェニレンエーテル；Noryl（登録商標）SA9000（SABIC社製）等のメタクリロイル末端のポリフェニレンエーテルが挙げられる。

[0105] 変性ポリフェニレンエーテルの分子量は、所望する効果が損なわれない限り特に限定されない。変性ポリフェニレンエーテルの分子量は、数平均分子量（M<sub>n</sub>）として1000以上が好ましく、2000以上がより好ましい。

[0106] 樹脂組成物は、ラジカル重合性組成物であるのも好ましい。つまり、樹脂組成物は、樹脂用改質剤に加えて、基材としてのラジカル重合性化合物と、

ラジカル重合開始剤とを含んでいてもよい。ラジカル重合性組成物は、基材として、樹脂と、ラジカル重合性化合物とを組み合わせ含んでいてもよい。

ラジカル重合性化合物は、1つのラジカル重合性基を有する単官能化合物であっても、2以上のラジカル重合性基を有する多官能化合物であってもよく、多官能化合物が好ましい。

ラジカル重合性基としては特に限定されないが、典型的には、炭素-炭素二重結合含有基である。炭素-炭素二重結合含有基の好適な例としては、ビニル基、アリル基、及びメタリル基等のアルケニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等の不飽和アシル基、マレイミド基等が挙げられる。

[0107] ラジカル重合性化合物の好適な具体例としては、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメタリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、トリアリルトリメリテート、1, 3-フェニレンジアミンビスマレイミド、p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、ジプロパルギルテレフタレート、ジアリルフタレート、及びN, N', N'', N'''-テトラアリルテレフタルアミド等が挙げられる。なお、「（メタ）アクリレート」は、アクリレートと、メタクリレートとの双方を意味する。

[0108] これらの中では、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメタリルイソシアヌレート、及びトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートからなる群より選ばれる1種以上がより好ましい。

[0109] 樹脂組成物が、基材として、ラジカル重合性化合物を含む場合、樹脂組成物におけるラジカル重合性化合物の含有量は、基材の質量に対して、20質量%以上100質量%以下が好ましく、30質量%以上100質量%以下がより好ましい。

[0110] ラジカル重合開始剤としては、従来知られるラジカル重合開始剤を特に制限なく用いることができる。

ラジカル重合開始剤の好適な具体例は、スチレン系エラストマー、又はポリオレフィン系樹脂をグラフト変性する際に使用し得るラジカル重合開始剤の具体例と同様である。上記のラジカル重合開始剤は、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

[0111] ラジカル重合開始剤の使用量は、樹脂組成物が加熱、又は露光によりラジカル重合可能であれば得に限定されない。ラジカル重合開始剤の使用量は、例えば、ラジカル重合性化合物100質量部に対して、0.5質量部以上20質量部以下が好ましく、1質量部以上10質量部以下がより好ましく、2質量部以上8質量部以下がさらに好ましい。

[0112] 樹脂組成物が、ラジカル重合性組成物であって、基材としての樹脂、及びラジカル重合性化合物を含む場合、基材としての樹脂が、主鎖にラジカル重合性基を導入する変性を受けているのが好ましい。

この場合、樹脂が、ラジカル重合性化合物により架橋されるため、樹脂組成物を用いて、誘電特性、及び機械的強度に優れる硬化物を形成できる。

[0113] 樹脂組成物には、必要に応じて、無機充填剤を配合できる。無機充填剤としては、炭酸カルシウム、タルク、クレー、シリカ、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナ、モンモリロナイト、石膏、ガラスフレーク、ガラス繊維、ミルドガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、シリカアルミナ繊維、ホウ酸アルミニウムウイスカ、及びチタン酸カリウム繊維等が挙げられる。無機充填剤は、単独で使用されてもよく、2種以上を組み合わせ使用されてもよい。

[0114] これらの無機充填剤の使用量は、所望する効果が損なわれない範囲で特に限定されない。無機充填剤の使用量は、基材100質量部に対して、10質量部以上200質量部以下が好ましく、20質量部以上100質量部以下がより好ましい。

[0115] 樹脂組成物には、必要に応じて、さらに、有機充填剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、着色剤、防錆剤、架橋剤、発泡剤、蛍光剤、表面平滑剤、表面光沢改良剤、及び離型改良剤等の各種の添

加剤を配合できる。

[0116] これらの添加剤は、単独で使用されてもよく、2種以上を組み合わせで使用されてもよい。

[0117] 以上説明した樹脂組成物について、樹脂組成物がラジカル重合性組成物である場合、樹脂組成物に加熱、又は露光等の方法でエネルギーを印加することにより樹脂組成物が硬化し、硬化物が形成される。

[0118] 前述の通り、樹脂組成物、又は樹脂組成物の硬化物は、配線基板の材料として好適に使用される。配線基板の材料としては、樹脂組成物からなるシートや、繊維シートと、繊維シートと複合化されている樹脂組成物の硬化物とからなるプリプレグが好ましい。

樹脂組成物からなるシートを形成する方法は特に限定されない。樹脂組成物が、ワニス状の組成物である場合、溶液キャスト法により樹脂組成物からなるシートを形成できる。

また、上記のプリプレグは、ガラス繊維シート等の繊維シートに、ラジカル重合性の樹脂組成物を含浸させた後に、繊維シートに含浸された樹脂組成物を、加熱、又は露光等の方法により硬化させることにより形成できる。

## 実施例

[0119] 以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0120] [製造例 A 1 - 1]

(変性スチレン系エラストマー A 1 - 1 の製造)

スチレン／エチレンブチレン／スチレンエラストマー（クラレ製、SEP TON 8007L）100質量部と、1,3-ジ（tert-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン（日油製：パーブチルP）0.15質量部を、ホッパー口より、シリンダー温度230℃、スクリー回転数150rpmに設定した二軸押出機（46mmφ、L/D=63、神戸製鋼社製、KTX46）に供給して溶融混練を行う際に、シリンダー途中よりスチレン1質量部、グリシジルメタクリレート1質量部を加えた。その後、ベント口から

真空脱揮することにより変性スチレン系エラストマーA1-1のペレットを得た。

[0121] 得られた樹脂ペレットを130℃でキシレンに溶解させた後、再び常温に冷却した際に析出した再結晶樹脂を用いて、JIS K7236に準拠し電位差自動滴定装置（京都電子工業製AT700）でエポキシ基含有量を測定した。変性スチレン系エラストマーA1-1のエポキシ基含有量は0.21質量%だった。

[0122] [製造例A1-2]

（変性スチレン系エラストマーA1-2の製造）

SEPTON 8007Lを、スチレン/イソブチレン/スチレンエラストマー（カネカ製、SIBSTAR 103T）に変更したこと以外は、製造例A1-1と同様にして、変性スチレン系エラストマーA1-2を得た。変性スチレン系エラストマーA1-2のエポキシ基含有は0.34質量%だった。

[0123] [製造例B1]

容量100Lの耐圧重合容器中に、水200質量部、リン酸三カリウム0.03質量部、リン酸二水素カリウム0.25質量部、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）0.002重量部、硫酸第一鉄・7水和塩0.001質量部、及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（SDBS）1.5質量部を加えた。

耐圧重合容器内の混合物を攪拌しながら、窒素置換により耐圧重合容器内の酸素を十分に除いた。その後、ブタジエン（Bd）75質量部、及びスチレン25質量部を、耐圧重合容器内に加えた。次いで、耐圧重合容器内の温度を45℃に上げた。

その後、パラメンタンヒドロパーオキシド（PHP）0.015質量部を、耐圧重合容器内に加えた。次いで、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート（SFS）0.04質量部を、耐圧重合容器内に加えて、重合を開始した。

重合開始から4時間経過した時点で、P H P O . 0 1 質量部、E D T A O . 0 0 1 5 質量部、及び硫酸第一鉄・7水和塩0.001質量部を、耐圧重合容器内に加えた。重合開始から10時間経過した時点で、耐圧重合容器内の反応液から、減圧により、残存する単量体等の揮発分を除去して、重合を終了した。このようにして、スチレン-ブタジエンゴムラテックスを得た。

得られたスチレン-ブタジエンゴムラテックスに含まれるスチレン-ブタジエンゴム粒子の体積平均粒径は100nmであった。

[0124] 温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素流入口、及びモノマーの添加装置を備えるガラス製反応容器に、得られたスチレン-ブタジエンゴムラテックス241質量部（スチレン-ブタジエンゴム粒子80質量部）、及び水65質量部を加えた。

ガラス製反応容器中の気体を窒素で置換した。次いで、ガラス製反応容器の内容物を、60℃にて攪拌した。その後、E D T A O . 0 0 4 質量部、硫酸第一鉄・7水和塩0.001質量部、及びS F S O . 2 質量部をガラス製反応容器内に加えた。次いで、イソシアヌル酸トリアリル（T A I C）2質量部、及びクメンヒドロパーオキシド（C H P）0.07質量部をガラス製反応容器内に加えた。その後、ガラス製反応容器の内容物を、60分間攪拌した。その後、スチレン12質量部、アクリロニトリル4質量部、グリシジルメタクリレート4質量部、及びt e r t -ブチルヒドロパーオキシド（T B P）0.08質量部の混合物を、110分間かけて連続的にガラス製反応容器内に添加した。

その後、T B P 0.04質量部を、ガラス製反応容器内に添加し、さらに1時間攪拌を続けて重合を完結させた。このようにして、コアシェルポリマー粒子B1を含む水性ラテックスを得た。

水性ラテックスに含まれるコアシェルポリマー粒子B1の体積平均粒子径は110nmであった。また、コアシェルポリマー粒子B1の質量に対する、エポキシ基の質量の比率は、1.2質量%であった。

得られた水性ラテックスを用いて、国際公開2020/027189号の

製造例 1 に記載の方法に従って、コアシェルポリマー粒子 B 1 が固形分濃度 25 質量%でメチルエチルケトン (MEK) 中に分散した、コアシェルポリマー B 1 の分散液を得た。

[0125] [実施例 1-1]

7.2 g の製造例 A 1-1 で得られた変性スチレン系エラストマー A 1-1 を、トルエン 28.8 g に溶解させた。次いで、コアシェルポリマー粒子 B 1 のメチルエチルケトン (MEK) 分散液 (固形分濃度 25 質量%) 11.2 g を、変性スチレン系エラストマー A 1-1 のトルエン溶液に加えて、47.2 g の改質剤 1-1 を得た。

得られた 47.2 g の改質剤 1-1 は、コアシェルポリマー粒子 B 1 を 2.8 g 含む。

[0126] [実施例 1-2]

変性スチレン系エラストマー A 1-1 の使用量を 7.2 g から 4.0 g に変えることと、トルエンの使用量を 28.8 g から 18.0 g に変えること、及びコアシェルポリマー粒子 B 1 の MEK 分散液の使用量を 11.2 g から 24.0 g に変えることの他は、実施例 1-1 と同様にして、46.0 g の改質剤 1-2 を得た。

得られた 46.0 g の改質剤 1-2 は、コアシェルポリマー粒子 B 1 を 6.0 g 含む。

[0127] [実施例 1-3]

変性スチレン系エラストマー粒子 A 1-1 の使用量を 7.2 g から 7.0 g に変えること、トルエンの使用量を 28.8 g から 28.0 g に変えること、及びコアシェルポリマー粒子 B 1 の分散液の使用量を 11.2 g から 21.6 g に変えることの他は、実施例 1-1 と同様にして、56.6 g の改質剤 1-3 を得た。

得られた 56.6 g の改質剤 1-3 は、コアシェルポリマー粒子 B 1 を 5.4 g 含む。

[0128] [実施例 1-4]

7. 2 gの変性スチレン系エラストマーA 1-1を、7. 2 gの変性スチレン系エラストマーA 1-2に変えることの他は、実施例1-1と同様にして、47. 2 gの改質剤1-4を得た。

得られた47. 2 gの改質剤1-4は、コアシェルポリマー粒子B 1を2. 8 g含む。

[0129] [実施例1-5]

7. 0 gの変性スチレン系エラストマーA 1-1を、7. 0 gの変性スチレン系エラストマーA 1-2に変えることの他は、実施例1-3と同様にして、56. 6 gの改質剤1-5を得た。

得られた56. 6 gの改質剤1-5は、コアシェルポリマー粒子B 1を5. 4 g含む。

[0130] [実施例1-6]

変性スチレン系エラストマーA 1-1の使用量を7. 2 gから9. 9 gに変えることと、トルエンの使用量を28. 8 gから39. 6 gに変えること、及びコアシェルポリマー粒子B 1のMEK分散液の使用量を11. 2 gから5. 6 gに変えることの他は、実施例1-1と同様にして、55. 1 gの改質剤1-6を得た。

得られた55. 1 gの改質剤1-6は、コアシェルポリマー粒子B 1を1. 4 g含む。

[0131] [実施例1-7]

変性スチレン系エラストマーA 1-1の使用量を7. 2 gから13. 8 gに変えることと、トルエンの使用量を28. 8 gから55. 2 gに変えること、及びコアシェルポリマー粒子B 1のMEK分散液の使用量を11. 2 gから5. 2 gに変えることの他は、実施例1-1と同様にして、74. 2 gの改質剤1-7を得た。

得られた74. 2 gの改質剤1-7は、コアシェルポリマー粒子B 1を1. 3 g含む。

[0132] [実施例1-8]

9. 9 gの変性スチレン系エラストマーA 1-1を、9. 9 gの変性スチレン系エラストマーA 1-2に変えることの他は、実施例1-6と同様にして、55. 1 gの改質剤1-8を得た。

得られた55. 1 gの改質剤1-8は、コアシェルポリマー粒子B 1を1. 4 g含む。

[0133] [実施例1-9]

13. 8 gの変性スチレン系エラストマーA 1-1を、13. 8 gの変性スチレン系エラストマーA 1-2に変えることの他は、実施例1-7と同様にして、74. 2 gの改質剤1-9を得た。

得られた74. 2 gの改質剤1-9は、コアシェルポリマー粒子B 1を1. 3 g含む。

[0134] [実施例1-10]

変性スチレン系エラストマーA 1-2の使用量を13. 8 gから13. 7 gに変えることと、トルエンの使用量を55. 2 gから54. 8 gに変えること、及びコアシェルポリマー粒子B 1のMEK分散液の使用量を11. 2 gから10. 4 gに変えることの他は、実施例1-9と同様にして、78. 9 gの改質剤1-10を得た。

得られた78. 9 gの改質剤1-10は、コアシェルポリマー粒子B 1を2. 6 g含む。

[0135] [実施例1-11]

変性スチレン系エラストマーA 1-1の使用量を7. 2 gから0. 18 gに変えることと、トルエンの使用量を28. 8 gから0. 72 gに変えること、及びコアシェルポリマー粒子B 1のMEK分散液の使用量を11. 2 gから0. 32 gに変えることの他は、実施例1-1と同様にして、1. 22 gの改質剤1-11を得た。

得られた1. 22 gの改質剤1-11は、コアシェルポリマー粒子B 1を0. 08 g含む。

[0136] [実施例12]

変性スチレン系エラストマーA 1-1の使用量を7.2gから1.9gに変えることと、トルエンの使用量を28.8gから7.6gに変えること、及びコアシェルポリマー粒子B 1のMEK分散液の使用量を11.2gから0.4gに変えることの他は、実施例1-1と同様にして、9.9gの改質剤1-12を得た。

得られた9.9gの改質剤1-12は、コアシェルポリマー粒子B 1を0.1g含む。

[0137] 実施例1-1～1-12で得られた改質剤と、両末端をメタクリレート変性されたポリフェニレンエーテルとを混合して樹脂組成物を調製した。

具体的には、表1に記載の量のポリフェニレンエーテル(PPE)(SABIC社製、商品名:Norly(登録商標)SA9000樹脂、数平均分子量:1700)と、表1に記載の量のラジカル重合性化合物(三菱ケミカル社製、トリアリルイソシアヌレート(TAIC))と、表1に記載の量のシリカ(アドマテックス社製、商品名:SC2300-SVJ、平均粒子径0.5 $\mu$ m)と、1.1gの開始剤(日油社製、商品名:パーブチルP(PBP))を、表1に記載の量のトルエンに溶解、分散させて、トルエン分散液を得た。トルエン分散液に、各実施例の改質剤を加えて、均一に攪拌し、各実施例の改質剤を含む樹脂組成物を得た。

[0138] 得られた樹脂組成物を用いて、以下の方法に従い、プリプレグを得た。

具体的には、ガラスクロス(日東紡社製、商品名:NE-1078、サイズ:100mm $\times$ 200mm)に、各実施例の樹脂組成物を含浸させた。樹脂組成物を含浸されたガラスクロスを、0.4mm間隔で離れた状態で平行に配置された2本のテフロン棒の間を通して、余分な樹脂組成物を除去した。

樹脂組成物を含浸されたガラスクロスに対して、60 $^{\circ}$ C100分の加熱、100 $^{\circ}$ C10分の加熱、及び120 $^{\circ}$ C50分の加熱をこの順で行い、プリプレグを得た。

[0139] [比較例1-1]

トルエン100.0gに、表1に記載の各成分を、それぞれ表1に記載の量加えた。表1に記載の各成分を、トルエン中に溶解、分散させて、樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物を用いて、実施例1-1と同様にしてプリプレグを得た。

[0140] [比較例1-2]

トルエン85.8gに、製造例B1で得たコアシェルポリマー粒子B1がメチルエチルケトン(MEK)中に分散した分散液(固形分濃度25質量%)12.0gと、表1に記載の各成分とを、それぞれ表1に記載の量加えた。コアシェルポリマー粒子B1と、表1に記載の各成分とを、トルエン中に溶解、分散させて、樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物を用いて、実施例1-1と同様にしてプリプレグを得た。

[0141] [比較例1-3]

トルエン85.8gに、7.4gの変性スチレン系エラストマーA1-1と、表1に記載の各成分を、それぞれ表1に記載の量加えた。変性スチレン系エラストマーA1-1、及び表1に記載の各成分を、トルエン中に溶解、分散させて、樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物を用いて、実施例1-1と同様にしてプリプレグを得た。

[0142] [誘電正接(Df)の測定]

各実施例、各比較例で得られたプリプレグを用いて硬化シートを形成し、硬化シートから切り出された試験片を用いて、誘電正接を測定した。具体的な方法を、以下に記す。誘電正接の測定結果を、表1に記す。

[0143] <硬化シートの作製>

各実施例、各比較例で得られたプリプレグを用いて、以下の方法に従って、硬化シートを作製した。

まず、プリプレグを、2枚のテフロンシート(日東電工社製、商品名:ニ

トフロン（登録商標）、厚さ50 $\mu$ m）の間に挟んだ。2枚のテフロンシートで挟まれたプリプレグを、プレス温度100 $^{\circ}$ C、プレス圧力0.5MPa（G）でプレス機にセットした後、3 $^{\circ}$ C/分の速度でプレス温度を上げた。プレス温度が140 $^{\circ}$ Cに達した時に、プレス圧力を3.0MPa（G）に上げた。次いで、3 $^{\circ}$ C/分の速度でプレス温度を200 $^{\circ}$ Cまで上げた。プレス温度が200 $^{\circ}$ Cに達してから、75分間プレスを継続して、樹脂組成物の硬化物と、ガラスシートとが複合化された硬化シートを得た。

[0144] <誘電正接の測定>

測定装置として、ネットワークアナライザ（KEYSIGHT社製）を用いて、誘電性津を測定した。誘電正接の測定には、硬化シートから切り出された30mm $\times$ 40mmの試験片を用いた。試験片は、誘電正接の測定前に、23 $^{\circ}$ C、50%R.H.の条件下に24時間静置された。測定条件は以下の通りである。

測定周波数：40GHz

温度：23 $^{\circ}$ C

湿度：50%R.H.

[0145] [電解銅箔の密着性評価]

各実施例、各比較例で得られたプリプレグを用いて、プリプレグが硬化した硬化シートの両面に電解銅箔が積層された金属積層体を形成した。得られた金属積層体を用いて、金属箔のピール強度を測定した。

具体的な方法を、以下に記す。ピール強度の測定結果を、表1に記す。

[0146] <金属積層体の作製>

各実施例、各比較例で得られたプリプレグを用いて、以下の方法に従って、金属積層体を作製した。

まず、プリプレグを、2枚の電解銅箔（福田金属箔粉工業社製、商品名：CF-T49A-DS-HD2-18、厚さ18 $\mu$ m、表面粗さ0.5 $\mu$ m）の間に挟んだ。2枚の電解銅箔で挟まれたプリプレグを、プレス温度100 $^{\circ}$ C、プレス圧力0.5MPa（G）でプレス機にセットした後、3 $^{\circ}$ C/分

の速度でプレス温度を上げた。プレス温度が140℃に達した時に、プレス圧力を3.0MPa (G) に上げた。次いで、3℃/分の速度でプレス温度を200℃まで上げた。プレス温度が200℃に達してから、75分間プレスを継続して、金属積層体を得た。金属積層体では、樹脂組成物の硬化物と、ガラスシートとが複合化された硬化シートの両主面に、電解銅箔が積層されている。

[0147] 得られた金属積層体を用いて、JIS C6471の「6.5引きはがし強さ」に従って、電解銅箔のピール強度を測定した。具体的には、1mm幅の金属箔部分を、90°の剥離角度、100mm/分の剥離速度の条件で剥離した。剥離時の荷重を測定し、荷重の測定値をピール強度とした。ピール強度の測定値を、表1に記す。

[0148] 以下、表1において、(A1)成分は、変性スチレン系エラストマー(A1)である。

[表1]

	樹脂組成物							銅箔 ピール 強度	電気 特性 (DI) 40GHz
	改質剤		トルエン (g)	PPE SA9000 (g)	ラジカル 重合性 化合物 TAIC (g)	シリカ SC2300-SVJ (g)	開始剤 PBP (g)		
	変性 樹脂 (A) 種類/ (g)	コアシェル ポリマー 粒子 (B) 種類/ (g)						(A1) 成分	N/cm
実施例 1-1	A1-1/ 7.2	B1/2.8	90.0	43.0	18.4	27.5	1.1	4.23	$4.12 \times 10^{-3}$
実施例 1-2	A1-1/ 4.0	B1/6.0	90.0	43.0	18.4	27.5	1.1	5.36	$3.91 \times 10^{-3}$
実施例 1-3	A1-1/ 7.0	B1/5.4	87.6	41.9	17.9	26.8	1.1	4.97	$4.11 \times 10^{-3}$
実施例 1-4	A1-2/ 7.2	B1/2.8	90.0	43.0	18.4	27.5	1.1	4.39	$4.09 \times 10^{-3}$
実施例 1-5	A1-2/ 7.0	B1/5.4	87.6	41.9	17.9	26.8	1.1	4.23	$3.91 \times 10^{-3}$
実施例 1-6	A1-1/ 9.9	B1/1.1	88.7	42.1	18.1	27.1	1.1	4.91	$3.71 \times 10^{-3}$
実施例 1-7	A1-1/ 13.8	B1/1.3	84.9	40.5	17.3	26.0	1.1	5.31	$3.50 \times 10^{-3}$
実施例 1-8	A1-2/ 9.9	B1/1.4	88.7	42.1	18.1	27.1	1.1	4.90	$3.65 \times 10^{-3}$
実施例 1-9	A1-2/ 13.8	B1/1.3	84.9	40.5	17.3	26.0	1.1	4.64	$3.49 \times 10^{-3}$
実施例 1-10	A1-2/ 13.7	B1/2.6	83.7	40.0	17.1	25.5	1.1	4.19	$3.67 \times 10^{-3}$
実施例 1-11	A1-1/ 0.18	B1/0.08	99.8	47.8	20.3	30.5	1.1	3.75	$4.30 \times 10^{-3}$
実施例 1-12	A1-1/ 1.9	B1/0.1	98.0	47.0	20.0	30.0	1.1	4.32	$4.17 \times 10^{-3}$
比較例 1-1	—	—	100.0	55.2	17.6	26.2	1.1	2.33	$4.43 \times 10^{-3}$
比較例 1-2	—	B1/3.0	85.8	46.3	19.9	29.6	1.1	3.54	$4.44 \times 10^{-3}$
比較例 1-3	A1-1/ 7.4	—	85.8	44.2	19.0	28.3	1.1	3.48	$4.60 \times 10^{-3}$

[0149] 表1によれば、前述の所定の条件を満たす変性スチレン系エラストマー（A1）を含む変性樹脂（A）と、前述の所定の条件を満たすコアシェルポリマー粒子（B）とを含む実施例1-1～1-12の改質剤を用いる場合、変性ポリフェニレンエーテルや樹脂等の樹脂に対して改質剤を配合することにより、銅箔に対する密着性に優れた硬化物を形成できることが分かる。

他方、比較例1-1～1-3によれば、変性樹脂（A）、及びコアシェルポリマー粒子（B）の双方を用いて樹脂の改質を行わない場合、樹脂組成物を用いて形成された硬化物の銅箔に対する密着性が劣ることが分かる。

また、比較例 1-1 と、実施例 1-1 ~ 1-12 との比較によれば、前述の所定の条件を満たす改質剤により樹脂の改質を行っても、電気特性（誘電正接）が著しく損なわれないことが分かる。

[0150] 〔製造例 A 2-1〕

（変性ポリオレフィン系樹脂 A 2-1 の製造）

ポリメチルペンテン構造を有する  $\alpha$ -オレフィンコポリマー（三井化学製アブソートマー EP 1013）100 質量部と、1, 3-ジ（tert-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン（日油製：パーブチル P）0.15 質量部を、ホッパー口より、シリンダー温度 200℃、スクリュウ回転数 150 rpm に設定した二軸押出機（46 mm  $\phi$ 、L/D = 63、神戸製鋼社製、KTX 46）に供給して熔融混練を行う際に、シリンダー途中よりスチレン 1 質量部、グリシジルメタクリレート 1 質量部を加えた。その後、ベント口から真空脱揮することにより変性ポリオレフィン系樹脂 A 2-1 のペレットを得た。

[0151] 得られた樹脂ペレットを 130℃ でキシレンに溶解させた後、再び常温に冷却した際に析出した再結晶樹脂を用いて、JIS K 7236 に準拠し電位差自動滴定装置（京都電子工業製 AT 700）でエポキシ基含有量を測定した。変性ポリオレフィン系樹脂 A 2-1 のエポキシ基含有量は 0.23 質量% だった。

[0152] 〔製造例 A 2-2〕

（変性ポリオレフィン系樹脂 A 2-2 の製造）

1, 3-ジ（tert-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン（日油製：パーブチル P）の使用量を 0.5 質量部に変更したこと、スチレンの使用量を 2 質量部に変更したこと、及びグリシジルメタクリレートの使用量を 2 質量部に変更したこと以外は、製造例 A 2-1 と同様にして変性ポリオレフィン系樹脂 A 2-2 を得た。変性ポリオレフィン系樹脂 A 2-2 のエポキシ基含有量は 0.73 質量% だった。

[0153] 〔製造例 A 2-3〕

(変性ポリオレフィン系樹脂A 2-3の製造)

1, 3-ジ ( t e r t -ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン (日油製: パーブチルP) の使用量を1. 5質量部に変更したこと、スチレンの使用量を8質量部に変更したこと、及びグリシジルメタクリレートの使用量を8質量部に変更したこと以外は、製造例A 2-1と同様にして変性ポリオレフィン系樹脂A 2-3を得た。変性ポリオレフィン系樹脂A 2-3のエポキシ基含有は2. 95質量%だった。

[0154] [実施例2-1]

6. 8gの製造例A 2-1で得られた変性ポリオレフィン系樹脂A 2-1と、4. 8gの相溶化剤 (商品名: 8903P、スチレン/エチレンブチレン/スチレンエラストマー (SEBS)、ENEOSマテリアル社製) とを、トルエン34. 8gに溶解させた。次いで、製造例B 1で得られたコアシェルポリマー粒子B 1のメチルエチルケトン (MEK) 分散液 (固形分濃度25質量%) 10. 4gを、変性ポリオレフィン系樹脂A 2-1のトルエン溶液に加えて、56. 8gの改質剤2-1を得た。

得られた56. 8gの改質剤2-1は、コアシェルポリマー粒子B 1を2. 6g含む。

[0155] [実施例2-2]

変性ポリオレフィン系樹脂A 2-1の使用量を6. 8gから13. 7gに変えること、トルエンの使用量を34. 8gから55. 5gに変えること、及びコアシェルポリマーB 1のMEK分散液の使用量を10. 4gから20. 8gに変えることの他は、実施例2-1と同様にして、94. 8gの改質剤2-2を得た。

得られた94. 8gの改質剤2-2は、コアシェルポリマー粒子B 1を5. 2g含む。

[0156] [実施例2-3]

6. 8gの変性ポリオレフィン系樹脂A 2-1を、7. 6gの変性ポリオレフィン系樹脂A 2-2に変えること、トルエンの使用量を34. 8gから

37. 2gに換えること、及びコアシェルポリマーB1のMEK分散液の使用量を10.4gから7.2gに換えることの他は、実施例2-1と同様にして、56.8gの改質剤2-3を得た。

得られた56.8gの改質剤2-3は、コアシェルポリマー粒子B1を1.8g含む。

[0157] [実施例2-4]

変性ポリオレフィン系樹脂A2-1を変性ポリオレフィン系樹脂A2-3に換えることの他は、実施例2-1と同様にして、56.8gの改質剤2-4を得た。

得られた56.8gの改質剤2-4は、コアシェルポリマー粒子B1を2.6g含む。

[0158] 実施例2-1～2-4で得られた改質剤と、両末端をメタクリレート変性されたポリフェニレンエーテルとを混合して樹脂組成物を調製した。

具体的には、表2に記載の量のポリフェニレンエーテル(PPE)(SABIC社製、商品名：Noryl(登録商標) SA9000樹脂、数平均分子量：1700)と、表2に記載の量のラジカル重合性化合物(三菱ケミカル社製、トリアリルイソシアヌレート(TAIC))と、表1に記載の量のシリカ(アドマテックス社製、商品名：SC2300-SVJ、平均粒子径0.5 $\mu$ m)と、1.1gの開始剤(日油社製、商品名：パーブチルP(PBP))を、表2に記載の量のトルエンに溶解、分散させて、トルエン分散液を得た。トルエン分散液に、各実施例の改質剤を加えて、均一に攪拌し、各実施例の改質剤を含む樹脂組成物を得た。

[0159] 得られた樹脂組成物を用いて、以下の方法に従い、プリプレグを得た。

具体的には、ガラスクロス(日東紡社製、商品名：NE-1078、サイズ：100mm $\times$ 200mm)に、各実施例の樹脂組成物を含浸させた。樹脂組成物が含浸されたガラスクロスを、0.4mm間隔で離れた状態で平行に配置された2本のテフロン棒の間を通して、余分な樹脂組成物を除去した。

樹脂組成物が含浸されたガラスクロスに対して、60℃100分の加熱、100℃10分の加熱、及び120℃50分の加熱をこの順で行い、プリプレグを得た。

[0160] [比較例2-1]

トルエン100.0gに、表2に記載の各成分を、それぞれ表2に記載の量加えた。表2に記載の各成分を、トルエン中に溶解、分散させて、樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物を用いて、実施例2-1と同様にしてプリプレグを得た。

[0161] [比較例2-2]

トルエン85.8gに、製造例B1で得たコアシェルポリマー粒子B1がメチルエチルケトン（MEK）中に分散した分散液（固形分濃度25質量%）12.0gと、表2に記載の各成分とを、それぞれ表2に記載の量加えた。コアシェルポリマー粒子B1と、表2に記載の各成分とを、トルエン中に溶解、分散させて、樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物を用いて、実施例2-1と同様にしてプリプレグを得た。

[0162] [比較例2-3]

7.0gの製造例A2-1で得られた変性ポリオレフィン系樹脂A2-1と、4.9gの相溶化剤（商品名：8903P、スチレン／エチレンブチレン／スチレンエラストマー（SEBS）、ENEOSマテリアル社製）とを、トルエン27.2gに溶解させて、改質剤2-5を得た。

トルエン85.8gに、得られた改質剤2-5と、表2に記載の各成分を、それぞれ表2に記載の量加えた。変性ポリオレフィン系樹脂A2-1、相溶化剤、及び表2に記載の各成分を、トルエン中に溶解、分散させて、樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物を用いて、実施例2-1と同様にしてプリプレグを得た。

[0163] [比較例 2-4]

6. 8 g の製造例 A 2-1 で得られた変性ポリオレフィン系樹脂 A 2-1 と、4. 8 g の相溶化剤（商品名：8903P、スチレン／エチレンブチレン／スチレンエラストマー（SEBS）、ENEOSマテリアル社製）とを、トルエン 42. 6 g に溶解させた。次いで、極性基を持たないコアシェルポリマー粒子 B 2（ブタジエン系ゴムタイプ、カネカ社製、カネエース（登録商標）M-732）2. 6 g を、変性ポリオレフィン系樹脂のトルエン溶液に加えて、改質剤 2-6 を得た。

トルエン 85. 8 g に、得られた改質剤 2-6 と、表 2 に記載の各成分を、それぞれ表 2 に記載の量加えた。変性ポリオレフィン系樹脂 A 2-1、相溶化剤、及び表 2 に記載の各成分を、トルエン中に溶解、分散させて、樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物を用いて、実施例 2-1 と同様にしてプリプレグを得た。

[0164] 実施例 2-1～実施例 2-4、及び比較例 2-1～比較例 2-4 で得られたプリプレグを用いて、実施例 1-1～実施例 1-1、及び比較例 1-1～比較例 1-3 と同様の方法により、誘電正接（Df）の測定、及び電解銅箔の密着性評価を行った。これらの測定結果、及び評価結果を表 2 に記す。

[0165]

[表2]

	樹脂組成物								銅箔 ピール 強度 N/cm	電気 特性 (Df) 40GHz
	改質剤		相溶化 剤 (g)	トルエン (g)	変性 PPE SA9000 (g)	ラジカル 重合性 化合物 TATC (g)	シリカ SC2300-SVJ (g)	開始剤 PBP (g)		
	変性樹脂 (A) 種類/ (g)	コアシェル ポリマー 粒子 (B) 種類/ (g)								
実施例 2-1	A2-1/ 6.8	B1/2.6	4.8	85.8	41.0	17.6	26.2	1.1	5.05	$4.57 \times 10^{-3}$
実施例 2-2	A2-1/ 13.6	B1/5.2	4.8	76.3	31.5	17.6	26.2	1.1	4.51	$3.72 \times 10^{-3}$
実施例 2-3	A2-2/ 7.6	B1/1.8	4.8	85.8	41.0	17.6	26.2	1.1	5.15	$4.68 \times 10^{-3}$
実施例 2-4	A2-3 /6.8	B1/2.6	4.8	85.8	41.0	17.6	26.2	1.1	5.15	$3.83 \times 10^{-3}$
比較例 2-1	—	—	—	100.0	55.2	17.6	26.2	1.1	2.33	$4.43 \times 10^{-3}$
比較例 2-2	—	B1/3.0	—	85.8	46.3	19.9	29.6	1.1	3.54	$4.44 \times 10^{-3}$
比較例 2-3	A2-1/ 7.0	—	4.9	85.8	42.1	18.0	19.0	1.1	2.49	$3.88 \times 10^{-3}$
比較例 2-4	A2-1/ 6.8	B2/2.6	4.8	85.8	41.0	17.6	26.2	1.1	2.95	$3.72 \times 10^{-3}$

[0166] 表2によれば、前述の所定の条件を満たす変性ポリオレフィン系樹脂（A2）を含む変性樹脂（A）と、前述の所定の条件を満たすコアシェルポリマー粒子（B）とを含む実施例2-1～2-4の改質剤を用いる場合、ポリフェニレンエーテル樹脂等の樹脂に対して改質剤を配合することにより、銅箔に対する密着性に優れた硬化物を形成できることが分かる。

他方、比較例2-1～2-4によれば、変性ポリオレフィン系樹脂（A2）を含む変性樹脂（A）、及びコアシェルポリマー粒子（B）の双方を用いて樹脂の改質を行わなかったり、変性樹脂（A）、又はコアシェルポリマー粒子（B）が極性基を有していなかったりする場合、樹脂組成物を用いて形成された硬化物の銅箔に対する密着性が劣ることが分かる。

また、比較例2-1と、実施例2-1～2-4との比較によれば、前述の所定の条件を満たす改質剤により樹脂の改質を行っても、電気特性（誘電正接）が著しく損なわれないことが分かる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 変性樹脂（A）と、コアシェルポリマー粒子（B）とを含み、  
前記変性樹脂（A）が、変性スチレン系エラストマー（A1）、又は変性ポリオレフィン系樹脂（A2）を含み、  
前記変性樹脂（A）、及び前記コアシェルポリマー粒子（B）が、エポキシ基、アミノ基、酸無水物基、ヒドロキシ基、及びカルボキシ基よりなる群から選択される1種以上の極性基と、エチレン性不飽和結合とを有する単量体で変性されており、  
前記変性樹脂（A）が有する1種以上の前記極性基のうち、最も量が多い基の種類と、前記コアシェルポリマー粒子（B）が有する1種以上の前記極性基のうち、最も量が多い基の種類とが、同じである、樹脂用改質剤。
- [請求項2] 前記変性樹脂（A）が有する1種以上の前記極性基のうち、最も量が多い基、及び前記コアシェルポリマー粒子（B）が有する1種以上の前記極性基のうち、最も量が多い基が、エポキシ基である、請求項1に記載の樹脂用改質剤。
- [請求項3] 前記変性樹脂（A）における前記極性基の含有量が、前記変性樹脂（A）の質量に対して0.1質量%以上8質量%以下である、請求項1に記載の樹脂用改質剤。
- [請求項4] 前記コアシェルポリマー粒子（B）における前記極性基の含有量が、前記コアシェルポリマー粒子（B）の質量に対して、0.5質量%以上10質量%以下である、請求項1に記載の樹脂用改質剤。
- [請求項5] 前記変性樹脂（A）が、前記変性スチレン系エラストマー（A1）を含み、  
前記樹脂用改質剤100質量部に対して、25質量部以上98質量部以下の前記変性樹脂（A）と、2質量部以上75質量部以下の前記コアシェルポリマー粒子（B）とを含む、請求項1に記載の樹脂用改質剤。

- [請求項6] 前記変性樹脂（A）が、前記変性ポリオレフィン系樹脂（A2）を含み、
- 前記変性樹脂（A）の質量と、前記コアシェルポリマー粒子（B）の質量との合計に対する、前記変性樹脂（A）の質量の比率が、25質量%以上90質量%以下であり、
- 前記変性樹脂（A）の質量と、前記コアシェルポリマー粒子（B）の質量との合計に対する、前記コアシェルポリマー粒子（B）の質量の比率が、10質量%以上75質量%以下である、請求項1に記載の樹脂用改質剤。
- [請求項7] 前記変性樹脂（A）が、前記変性ポリオレフィン系樹脂（A2）を含み、
- さらに、スチレン系エラストマー（C）を含む、請求項1に記載の樹脂用改質剤。
- [請求項8] 前記変性樹脂（A）の質量と、前記コアシェルポリマー粒子（B）の質量との合計に対する、前記スチレン系エラストマー（C）の質量の比率が、20質量%以上70質量%以下である、請求項7に記載の樹脂用改質剤。
- [請求項9] 前記スチレン系エラストマー（C）が、スチレン／イソプレン／スチレンエラストマー、スチレン／イソブチレン／スチレンエラストマー、スチレン／エチレンブチレン／スチレンエラストマー、水添スチレン／イソプレン／スチレンエラストマー、及び水添スチレン／（ブタジエン／イソプレン）／スチレンエラストマーよりなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項7に記載の樹脂用改質剤。
- [請求項10] 樹脂、及び硬化性化合物から選択される1種以上の基材、及び請求項1～9のいずれか1項に記載の樹脂用改質剤を含み、
- 前記変性樹脂（A）が、前記変性スチレン系エラストマー（A1）を含む場合に、前記変性樹脂（A）の質量と、前記コアシェルポリマー粒子（B）の質量との合計が、前記基材100質量部に対して、0

． 1 質量部以上 80 質量部以下であり、

前記変性樹脂（A）が、前記変性ポリオレフィン系樹脂（A2）を含む場合に、前記変性樹脂（A）の質量と、前記コアシェルポリマー粒子（B）の質量との合計が、前記基材 100 質量部に対して、5 質量部以上 80 質量部以下である、樹脂組成物。

[請求項11] 前記基材が、ポリフェニレンエーテルである、請求項 10 に記載の樹脂組成物。

[請求項12] さらに、ラジカル重合開始剤を含み、  
前記基材として、前記硬化性化合物としてのラジカル重合性化合物を含み、  
前記ラジカル重合性化合物の含有量が、前記基材の質量に対して 20 質量%以上 100 質量%以下である、請求項 10 に記載の樹脂組成物。

[請求項13] 請求項 12 に記載の樹脂組成物の硬化物。

[請求項14] 請求項 10 に記載の樹脂組成物からなるシート。

[請求項15] 繊維シートと、前記繊維シートと複合化されている請求項 13 に記載の硬化物とからなるプリプレグ。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/024503

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

*C08L 101/00*(2006.01)i; *C08F 2/44*(2006.01)i; *C08F 8/00*(2006.01)i; *C08F 279/02*(2006.01)i; *C08J 5/04*(2006.01)i; *C08J 5/10*(2006.01)i; *C08J 5/24*(2006.01)i; *C08L 23/00*(2006.01)i; *C08L 51/00*(2006.01)i; *C08L 51/04*(2006.01)i; *C08L 53/02*(2006.01)i; *C08L 71/12*(2006.01)i

FI: C08L101/00; C08F2/44 C; C08F8/00; C08F279/02; C08J5/04 CEZ; C08J5/10 CEZ; C08J5/24 CEQ; C08J5/24 CES; C08L23/00; C08L51/00; C08L51/04; C08L53/02; C08L71/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L101/00; C08F2/44; C08F8/00; C08F279/02; C08J5/04; C08J5/10; C08J5/24; C08L23/00; C08L51/00; C08L51/04; C08L53/02; C08L71/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996  
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024  
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024  
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-311011 A (KANEKAFUCHI CHEM IND CO., LTD.) 22 November 1993 (1993-11-22) claims, paragraphs [0015], [0023], examples	1-4, 6
A		5, 7-15
A	JP 2003-113277 A (MITSUBISHI RAYON CO.) 18 April 2003 (2003-04-18) whole document	1-15
A	JP 2003-113275 A (MITSUBISHI RAYON CO.) 18 April 2003 (2003-04-18) whole document	1-15
A	WO 2022/138269 A1 (KANEKA CORP.) 30 June 2022 (2022-06-30) whole document	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
“D” document cited by the applicant in the international application  
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date  
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

**29 August 2024**

Date of mailing of the international search report

**10 September 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)  
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915  
Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2024/024503**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-208123 A (KANEKA CORP.) 20 October 2011 (2011-10-20) whole document	1-15
A	JP 2014-111730 A (KANEKA CORP.) 19 June 2014 (2014-06-19) whole document	1-15

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2024/024503**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 5-311011 A	22 November 1993	(Family: none)	
JP 2003-113277 A	18 April 2003	(Family: none)	
JP 2003-113275 A	18 April 2003	(Family: none)	
WO 2022/138269 A1	30 June 2022	(Family: none)	
JP 2011-208123 A	20 October 2011	(Family: none)	
JP 2014-111730 A	19 June 2014	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08L 101/00(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08F 8/00(2006.01)i; C08F 279/02(2006.01)i;                  C08J 5/04(2006.01)i; C08J 5/10(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; C08L 23/00(2006.01)i;                  C08L 51/00(2006.01)i; C08L 51/04(2006.01)i; C08L 53/02(2006.01)i; C08L 71/12(2006.01)i                  FI: C08L101/00; C08F2/44 C; C08F8/00; C08F279/02; C08J5/04 CEZ; C08J5/10 CEZ; C08J5/24 CEQ; C08J5/24 CES; C08L23/00; C08L51/00; C08L51/04; C08L53/02; C08L71/12</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08L101/00; C08F2/44; C08F8/00; C08F279/02; C08J5/04; C08J5/10; C08J5/24; C08L23/00; C08L51/00; C08L51/04; C08L53/02; C08L71/12</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年													
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年																						
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年																						
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 5-311011 A (鐘淵化学工業株式会社) 22.11.1993 (1993 - 11 - 22) [特許請求の範囲]、[0015]、[0023]、実施例</td> <td>1-4, 6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>5, 7-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2003-113277 A (三菱レイヨン株式会社) 18.04.2003 (2003 - 04 - 18) 文献全体</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2003-113275 A (三菱レイヨン株式会社) 18.04.2003 (2003 - 04 - 18) 文献全体</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2022/138269 A1 (株式会社カネカ) 30.06.2022 (2022 - 06 - 30) 文献全体</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2011-208123 A (株式会社カネカ) 20.10.2011 (2011 - 10 - 20) 文献全体</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー                  “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの                  “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献                  “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの                  “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）                  “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                  “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献                  “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの                  “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                  “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの                  “&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 5-311011 A (鐘淵化学工業株式会社) 22.11.1993 (1993 - 11 - 22) [特許請求の範囲]、[0015]、[0023]、実施例	1-4, 6	A		5, 7-15	A	JP 2003-113277 A (三菱レイヨン株式会社) 18.04.2003 (2003 - 04 - 18) 文献全体	1-15	A	JP 2003-113275 A (三菱レイヨン株式会社) 18.04.2003 (2003 - 04 - 18) 文献全体	1-15	A	WO 2022/138269 A1 (株式会社カネカ) 30.06.2022 (2022 - 06 - 30) 文献全体	1-15	A	JP 2011-208123 A (株式会社カネカ) 20.10.2011 (2011 - 10 - 20) 文献全体	1-15
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																					
X	JP 5-311011 A (鐘淵化学工業株式会社) 22.11.1993 (1993 - 11 - 22) [特許請求の範囲]、[0015]、[0023]、実施例	1-4, 6																					
A		5, 7-15																					
A	JP 2003-113277 A (三菱レイヨン株式会社) 18.04.2003 (2003 - 04 - 18) 文献全体	1-15																					
A	JP 2003-113275 A (三菱レイヨン株式会社) 18.04.2003 (2003 - 04 - 18) 文献全体	1-15																					
A	WO 2022/138269 A1 (株式会社カネカ) 30.06.2022 (2022 - 06 - 30) 文献全体	1-15																					
A	JP 2011-208123 A (株式会社カネカ) 20.10.2011 (2011 - 10 - 20) 文献全体	1-15																					
<p>国際調査を完了した日</p> <p>29.08.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>10.09.2024</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>石塚 寛和 4W 1203</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3495</p>																						

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-111730 A (株式会社カネカ) 19.06.2014 (2014 - 06 - 19) 文献全体	1-15
-----		

国際調査報告  
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/024503

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 5-311011 A	22.11.1993	(ファミリーなし)	
JP 2003-113277 A	18.04.2003	(ファミリーなし)	
JP 2003-113275 A	18.04.2003	(ファミリーなし)	
WO 2022/138269 A1	30.06.2022	(ファミリーなし)	
JP 2011-208123 A	20.10.2011	(ファミリーなし)	
JP 2014-111730 A	19.06.2014	(ファミリーなし)	