



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202509103 A

(43) 公開日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 01 日

(21) 申請案號：113125265

(22) 申請日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 05 日

(51) Int. Cl.：

*C08F287/00 (2006.01)**C08L51/00 (2006.01)**C08J5/24 (2006.01)**B32B27/18 (2006.01)**B32B15/08 (2006.01)**H05K3/38 (2006.01)**H05K1/03 (2006.01)*

(30) 優先權：2023/07/06 日本

2023-111543

2023/10/23 日本

2023-181831

2024/03/15 日本

2024-041561

(71) 申請人：日商鐘化股份有限公司 (日本) KANEKA CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：菊澤明 KIKUZAWA, AKIRA (JP)；小木曾哲哉 KOGISO, TETSUYA (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 56 頁

(54) 名稱

樹脂用改質劑、及樹脂組合物

(57) 摘要

本發明提供一種樹脂用改質劑、包含該樹脂用改質劑及基材樹脂之樹脂組合物、該樹脂組合物之硬化物、包含上述樹脂組合物之片材、及包含上述硬化物之預浸體，上述樹脂用改質劑藉由調配於基材中，可在不使基材或基材之硬化物之介電特性顯著變差下，提昇基材或基材之硬化物對於銅箔之密接性。

於包含改性樹脂(A)及核殼聚合物粒子(B)之樹脂用改質劑中，改性樹脂(A)使用改性苯乙烯系彈性體(A1)或改性聚烯烴系樹脂(A2)，利用具有特定極性基及乙烯性不飽和鍵之單體對改性樹脂(A)及核殼聚合物粒子(B)進行改性，使改性樹脂(A)及核殼聚合物粒子(B)包含共通之極性基。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

樹脂用改質劑、及樹脂組合物

【中文】

本發明提供一種樹脂用改質劑、包含該樹脂用改質劑及基材樹脂之樹脂組合物、該樹脂組合物之硬化物、包含上述樹脂組合物之片材、及包含上述硬化物之預浸體，上述樹脂用改質劑藉由調配於基材中，可在不使基材或基材之硬化物之介電特性顯著變差下，提昇基材或基材之硬化物對於銅箔之密接性。

於包含改性樹脂(A)及核殼聚合物粒子(B)之樹脂用改質劑中，改性樹脂(A)使用改性苯乙烯系彈性體(A1)或改性聚烯烴系樹脂(A2)，利用具有特定極性基及乙烯性不飽和鍵之單體對改性樹脂(A)及核殼聚合物粒子(B)進行改性，使改性樹脂(A)及核殼聚合物粒子(B)包含共通之極性基。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

樹脂用改質劑、及樹脂組合物

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種可適宜地調配於各種樹脂中之樹脂用改質劑、包含該樹脂用改質劑及基材樹脂之樹脂組合物、該樹脂組合物之硬化物、包含上述樹脂組合物之片材、及包含上述硬化物之預浸體。

【先前技術】

【0002】

近年來，對於智慧型手機等通訊設備或下一代電視等電子機器，要求高速收發大容量資料。隨之，電信號之高頻化不斷發展。具體而言，於無線通訊領域中，導入第5代移動通訊系統時，研究10 GHz以上之高頻帶之用途。

【0003】

然而，隨著所使用之信號之頻率變高，有可能導致資訊錯誤識別之輸出信號之品質降低即傳輸損失變大。為了降低該傳輸損失，尋求一種由構成基板等電子零件之絕緣用樹脂所引起之介電損失之因素即相對介電常數及介電損耗正切較低之低介電材料。根據此種情況，揭示了為了獲得可以高頻帶使用之低介電材料，出於提昇介電特性之目的而使用苯乙烯系熱塑性彈性體作為樹脂用改質劑。具體而言，揭示了一種樹脂組合物，其包含末端經特定之自由基聚合性官能基改性之改性聚苯醚作為基礎樹脂，且出於提昇介電特性之目的而調配有特定之苯乙烯系熱塑性彈性體(參考專

利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本專利特開2023-001134號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0005】

作為低介電特性優異之材料之較佳之用途，可例舉佈線板。佈線板通常大多為銅箔積層板(CCL)。然而，具備包含如專利文獻1中所記載之樹脂組合物之膜或片材之佈線板、或者含浸有如專利文獻1中所記載之樹脂組合物之佈線板對於銅箔之密接性未必良好。

【0006】

本發明係鑒於上述課題而成者，且其目的在於提供一種樹脂用改質劑、包含該樹脂用改質劑及基材樹脂之樹脂組合物、該樹脂組合物之硬化物、包含上述樹脂組合物之片材、及包含上述硬化物之預浸體，上述樹脂用改質劑藉由調配於基材中，可在不使基材或基材之硬化物之介電特性顯著變差下，提昇基材或基材之硬化物對於銅箔之密接性。

[解決問題之技術手段]

【0007】

本發明人等為了解決上述問題而進行了銳意研究，結果完成本發明。

【0008】

即，本發明提供以下(1)~(15)。

(1)一種樹脂用改質劑，其包含改性樹脂(A)及核殼聚合物粒子(B)，
改性樹脂(A)包含改性苯乙烯系彈性體(A1)或改性聚烯烴系樹脂
(A2)，

改性樹脂(A)及核殼聚合物粒子(B)經具有選自由環氧基、胺基、酸
酐基、羥基及羧基所組成之群中之一種以上之極性基、及乙烯性不飽和鍵
之單體改性，且

改性樹脂(A)所具有之一種以上之極性基中的量最多之基之種類與核
殼聚合物粒子(B)所具有之一種以上之極性基中的量最多之基之種類相
同。

(2)如(1)中所記載之樹脂用改質劑，其中改性樹脂(A)所具有之一種
以上之極性基中的量最多之基、及核殼聚合物粒子(B)所具有之一種以上
之極性基中的量最多之基為環氧基。

(3)如(1)或(2)中所記載之樹脂用改質劑，其中改性樹脂(A)中之極性
基之含量相對於改性樹脂(A)之質量為0.1質量%以上8質量%以下。

(4)如(1)至(3)中任一項所記載之樹脂用改質劑，其中核殼聚合物粒
子(B)中之極性基之含量相對於核殼聚合物粒子(B)之質量為0.5質量%以上
10質量%以下。

(5)如(1)至(4)中任一項所記載之樹脂用改質劑，其中改性樹脂(A)包
含改性苯乙烯系彈性體(A1)，且

樹脂用改質劑100質量份中包含25質量份以上98質量份以下之改性樹
脂(A)及2質量份以上75質量份以下之核殼聚合物粒子(B)。

(6)如(1)至(4)中任一項所記載之樹脂用改質劑，其中改性樹脂(A)包

含上述改性聚烯烴系樹脂(A2)，

改性樹脂(A)之質量相對於改性樹脂(A)之質量與核殼聚合物粒子(B)之質量之合計的比率為25質量%以上90質量%以下，且

上述核殼聚合物粒子(B)之質量相對於改性樹脂(A)之質量與上述核殼聚合物粒子(B)之質量之合計的比率為10質量%以上75質量%以下。

(7)如(1)至(4)及(6)中任一項所記載之樹脂用改質劑，其中改性樹脂(A)包含改性聚烯烴系樹脂(A2)，且

上述樹脂用改質劑進而包含苯乙烯系彈性體(C)。

(8)如請求項(7)中所記載之樹脂用改質劑，其中苯乙烯系彈性體(C)之質量相對於改性樹脂(A)之質量與核殼聚合物粒子(B)之質量之合計的比率為20質量%以上70質量%以下。

(9)如(7)或(8)中所記載之樹脂用改質劑，其中苯乙烯系彈性體(C)包含選自由苯乙烯/異戊二烯/苯乙烯彈性體、苯乙烯/異丁烯/苯乙烯彈性體、苯乙烯/乙炔丁烯/苯乙烯彈性體、氫化苯乙烯/異戊二烯/苯乙烯彈性體及氫化苯乙烯/(丁二烯/異戊二烯)/苯乙烯彈性體所組成之群中之至少一種。

(10)一種樹脂組合物，其包含選自樹脂及硬化性化合物中之一種以上之基材、及如(1)至(9)中任一項所記載之樹脂用改質劑，

於改性樹脂(A)包含改性苯乙烯系彈性體(A1)之情形時，改性樹脂(A)之質量與核殼聚合物粒子(B)之質量之合計相對於基材100質量份為0.1質量份以上80質量份以下，且

於改性樹脂(A)包含改性聚烯烴系樹脂(A2)之情形時，改性樹脂(A)之質量與核殼聚合物粒子(B)之質量之合計相對於基材100質量份為5質量

份以上80質量份以下。

(11)如(10)中所記載之樹脂組合物，其中基材為聚苯醚。

(12)如(10)或(11)中所記載之樹脂組合物，其進而包含自由基聚合起始劑，

基材包含作為硬化性化合物之自由基聚合性化合物，且

自由基聚合性化合物之含量相對於基材之質量為20質量%以上100質量%以下。

(13)一種硬化物，其係如(8)中所記載之樹脂組合物之硬化物。

(14)一種片材，其包含如(6)或(7)中所記載之樹脂組合物。

(15)一種預浸體，其包含纖維片材、及與纖維片材複合化之如(13)中所記載之硬化物。

[發明之效果]

【0009】

根據本發明，可提供一種樹脂用改質劑、包含該樹脂用改質劑及基材之樹脂組合物、該樹脂組合物之硬化物、包含上述樹脂組合物之片材、及包含上述硬化物之預浸體，上述樹脂用改質劑藉由調配於基材中，可在不使基材或基材之硬化物之介電特性顯著變差下，提昇基材或基材之硬化物對於銅箔之密接性。

【實施方式】

【0010】

《樹脂用改質劑》

樹脂用改質劑包含改性樹脂(A)及核殼聚合物粒子(B)。

改性樹脂(A)包含改性苯乙烯系彈性體(A1)或改性聚烯烴系樹脂

(A2)。

改性樹脂(A)及核殼聚合物粒子(B)經具有選自由環氧基、胺基、酸酐基、羥基及羧基所組成之群中之一種以上之極性基、及乙烯性不飽和鍵之單體改性。

改性樹脂(A)所具有之一種以上之極性基中的量最多之基之種類與核殼聚合物粒子(B)所具有之一種以上之極性基中的量最多之基之種類相同。

【0011】

上述樹脂用改質劑調配於基材中。於將上述樹脂用改質劑調配於基材中之情形時，可在不使基材或基材之硬化物之介電特性顯著變差下，提昇基材或基材之硬化物對於銅箔之密接性。

【0012】

以下，分別對樹脂用改質劑包含改性苯乙烯系彈性體(A1)作為改性樹脂(A)之情形、及樹脂用改質劑包含改性聚烯烴系樹脂(A2)作為改性樹脂(A)之情形進行說明。以下，亦將包含改性苯乙烯系彈性體(A1)之樹脂用改質劑記為「第1改質劑」。以下，亦將包含改性聚烯烴系樹脂(A2)之樹脂用改質劑記為「第2改質劑」。

【0013】

<第1改質劑>

第1改質劑較佳為包含相對於第1改質劑100質量份為25質量份以上98質量份以下之改性樹脂(A)及為2質量份以上75質量份以下之核殼聚合物粒子(B)。

相對於第1改質劑100質量份，第1改質劑中之改性樹脂(A)之含量之

下限可為30質量份以上，亦可為40質量份以上，還可為50質量份以上。

相對於第1改質劑100質量份，第1改質劑中之改性樹脂(A)之含量之上限可為80質量份以下，亦可為70質量份以下，還可為60質量份以下。

相對於第1改質劑100質量份，第1改質劑中之核殼聚合物粒子(B)之含量之下限可為5質量份以上，亦可為10質量份以上，還可為20質量份以上，還可為30質量份以上，還可為40質量份以上。

相對於第1改質劑100質量份，第1改質劑中之核殼聚合物粒子(B)之含量之上限可為70質量份以下，亦可為60質量份以下，還可為50質量份以下。

【0014】

以下，對第1改質劑中所包含之必須或任意成分進行說明。

【0015】

[改性樹脂(A)]

改性樹脂(A)為經具有選自由環氧基、胺基、酸酐基、羥基及羧基所組成之群中之一種以上之極性基、及乙烯性不飽和鍵之單體改性之樹脂。

源自具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體之結構單元典型地藉由接枝聚合而與樹脂之側鏈鍵結。源自具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體之結構單元可藉由使具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體與構成樹脂之主要單體共聚而鍵結於樹脂之主鏈中。

【0016】

改性樹脂(A)中之極性基之含量並無特別限定，只要不損害所需之效果即可。相對於改性樹脂(A)之質量，改性樹脂(A)中之極性基之含量較佳為0.1質量%以上8質量%以下，更佳為0.1質量%以上5質量%以下，進而

較佳為0.1質量%以上3質量%以下。

改性樹脂(A)中之極性基之含量可藉由與極性基之種類對應之各種方法進行測定。於極性基為環氧基之情形時，例如可依據JIS K7236，使用電位差滴定裝置，測定改性樹脂(A)中之環氧基之含量。

【0017】

再者，改性樹脂(A)所具有之一種以上之極性基中的量最多之基之種類與下述核殼聚合物粒子(B)所具有之一種以上之極性基中的量最多之基之種類相同。

量最多之極性基之質量相對於改性樹脂(A)所具有之極性基之質量之總量的比率較佳為50質量%以上，更佳為70質量%以上，進而較佳為80質量%以上，進而更佳為90質量%以上，尤佳為100質量%。

量最多之極性基之質量相對於核殼聚合物粒子(B)所具有之極性基之質量之總量的比率較佳為50質量%以上，更佳為70質量%以上，進而較佳為80質量%以上，進而更佳為90質量%以上，尤佳為100質量%。

【0018】

改性樹脂(A)包含改性苯乙烯系彈性體(A1)。

改性樹脂(A)亦可於不損害所需之效果之範圍內包含除改性苯乙烯系彈性體(A1)以外之改性樹脂。

作為除改性苯乙烯系彈性體(A1)以外之改性樹脂，可例舉：下述改性聚烯烴系樹脂(A2)、改性(甲基)丙烯酸樹脂、改性聚苯乙烯樹脂、改性聚苯醚樹脂、改性聚矽氧樹脂、改性聚酯樹脂、改性氟樹脂等。

該等中，較佳為改性聚烯烴系樹脂(A2)。

該等除改性苯乙烯系彈性體(A1)以外之改性樹脂可藉由如下方式獲

得：製造改性樹脂時，使用上述具有特定之極性基及乙烯性不飽和鍵之單體，或使上述具有特定之極性基及乙烯性不飽和鍵之單體與樹脂之主鏈進行反應，向主鏈中導入具有極性基及乙烯性不飽和鍵之分枝。

【0019】

相對於改性樹脂(A)之質量，改性樹脂(A)中之改性苯乙烯系彈性體(A1)之含量較佳為70質量%以上，更佳為80質量%以上，進而較佳為90質量%以上，進而更佳為95質量%以上，尤佳為100質量%。

【0020】

(改性苯乙烯系彈性體(A1))

苯乙烯系彈性體為包含聚苯乙烯系嵌段之嵌段共聚物，上述聚苯乙烯系嵌段源自包含苯乙烯及苯乙烯衍生物之苯乙烯系單體。

改性苯乙烯系彈性體(A1)之上述苯乙烯系彈性體為經具有選自由環氧基、胺基、酸酐基、羥基及羧基所組成之群中之一種以上之極性基、及乙烯性不飽和鍵之單體改性之改性樹脂。

【0021】

用作苯乙烯系彈性體之原料之苯乙烯系單體並無特別限定。作為苯乙烯系單體之較佳例，可例舉：苯乙烯、4-甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2,6-二甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、 α -甲基-4-甲基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、 α -甲基-2,4-二甲基苯乙烯、4-氯苯乙烯、 α -氯-4-氯苯乙烯、2,4,6-三氯苯乙烯、 α -氯-2,4-二氯苯乙烯、4-第三丁基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、4-氯甲基苯乙烯、及經矽烷基取代之苯乙烯衍生物等。

上述苯乙烯系單體中，較佳為苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及4-甲基苯乙烯，就成本之方面而言，更佳為苯乙烯及 α -甲基苯乙烯。

【0022】

苯乙烯系彈性體中之除聚苯乙烯系嵌段以外之其他嵌段可為先前用於苯乙烯系彈性體之公知之各種嵌段。

苯乙烯系彈性體較佳為苯乙烯/異戊二烯/苯乙烯彈性體、苯乙烯/異丁烯/苯乙烯彈性體、苯乙烯/乙炔丁烯/苯乙烯彈性體、氫化苯乙烯/異戊二烯/苯乙烯彈性體及氫化苯乙烯/(丁二烯/異戊二烯)/苯乙烯彈性體。

上述苯乙烯系彈性體中之聚苯乙烯系嵌段可為包含聚苯乙烯之嵌段，亦可為包含苯乙烯衍生物之均聚物之嵌段，還可為包含兩種以上之苯乙烯系單體之共聚物之嵌段。上述苯乙烯系彈性體中之聚苯乙烯系嵌段較佳為包含聚苯乙烯之嵌段。

【0023】

用於改性之單體所具有之極性基中，就調配有第1改質劑之基材、或基材之硬化物對於銅箔之密接性改良效果優異之方面而言，較佳為環氧基。

具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體可具有兩種以上之極性基。具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體較佳為具有一種或兩種極性基之化合物，更佳為具有一種極性基之化合物。

【0024】

作為具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體，可例舉：(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、馬來酸單縮水甘油酯、馬來酸二縮水甘油酯、伊康酸單縮水甘油酯、烯丙基琥珀酸單縮水甘油酯、4-羧基苯乙烯、苯乙烯縮水甘油酯、烯丙基縮水甘油醚、甲基丙烯基縮水甘油醚、3,4-環氧基-1-丁烯、3,4-環氧基-3-甲基-1-丁烯及一氧化乙炔基環己烯等含有不飽和基之環氧化合

物；烯丙基胺、甲基烯丙基胺、1-胺基-4-戊烯及4-乙基苯胺等不飽和胺；馬來酸酐、乙基琥珀酸及烯丙基琥珀酸等含有不飽和基之酸酐；(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、烯丙醇、甲基烯丙醇、1-丁烯醇及4-羥基苯乙炔等含有羥基之不飽和化合物；(甲基)丙烯酸、馬來酸、富馬酸、四氫鄰苯二甲酸、伊康酸及丁烯酸等不飽和羧酸。

製造改性苯乙烯系彈性體(A1)時，具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體可組合兩種以上使用。

【0025】

藉由具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體所進行之改性可為接枝改性，亦可為藉由共聚將具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體導入至構成苯乙烯系彈性體之嵌段中之改性。

【0026】

於改性苯乙烯系彈性體(A1)經接枝改性之情形時，在自由基聚合起始劑之存在下，藉由具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體對苯乙烯系彈性體進行接枝改性，藉此可獲得改性苯乙烯系彈性體(A1)。

【0027】

接枝改性型之改性苯乙烯系彈性體(A1)較佳為藉由具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體、及不具有極性基之芳香族乙烯基單體進行接枝改性，更佳為藉由(甲基)丙烯酸縮水甘油酯及苯乙烯進行接枝改性。

【0028】

作為在對苯乙烯系彈性體進行接枝改性時可使用之自由基聚合起始劑，例如可例舉：過氧化甲基乙基酮、過氧化乙醯乙酸甲酯、1,1-雙(第三丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、2,2-雙(第三丁基過氧基)丁烷、過甲烷

過氧化氫(permethane hydroperoxide)、異丙苯過氧化氫、二異丙苯基過氧化物、 α,α' -雙(第三丁基過氧基間異丙基)苯、二第三丁基過氧化物、過氧化苯甲醯、過氧化二碳酸二(3-甲基-3-甲氧基丁基)酯、過氧化二碳酸二-2-甲氧基丁酯、過氧化辛酸第三丁酯、過氧化異丁酸第三丁酯及過氧化間苯二甲酸二第三丁酯等。上述自由基聚合起始劑可單獨使用或混合兩種以上使用。

【0029】

自由基聚合起始劑之使用量並無特別限定，只要使接枝改性反應良好地進行即可。相對於苯乙烯系彈性體100質量份，自由基聚合起始劑之使用量較佳為0.01質量份以上10質量份以下，更佳為0.2質量份以上5質量份以下。

【0030】

相對於苯乙烯系彈性體100質量份，用於苯乙烯系彈性體之接枝改性之具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體之添加量較佳為0.1質量份以上12質量份以下，更佳為0.5質量份以上10質量份以下，尤佳為1質量份以上8質量份以下。

【0031】

利用使用該範圍內之量之具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體改性而成之改性苯乙烯系彈性體(A1)，藉此調配有第1改質劑之基材、或基材之硬化物對於銅箔之密接性改良效果優異。

【0032】

如上所述經接枝改性之改性苯乙烯系彈性體(A1)較佳為藉由具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體、及不具有極性基之芳香族乙烯基單體進行

接枝改性。

【0033】

藉由併用具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體、及不具有極性基之芳香族乙烯基單體，而使接枝反應穩定，藉此容易使具有極性基之乙烯基單體以所需之量進行接枝。

【0034】

作為不具有極性基之芳香族乙烯基單體之具體例，可例舉：苯乙烯、4-甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、4-氯苯乙烯、 α -氯苯乙烯、二氯苯乙烯、4-溴苯乙烯、二溴苯乙烯、4-氟苯乙烯、二氟苯乙烯、4-硝基苯乙烯及二硝基苯乙烯等。

【0035】

該等芳香族乙烯基單體中，就廉價之方面而言，較佳為苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、1,2-二乙烯苯、1,3-二乙烯苯、1,4-二乙烯苯或二乙烯苯異構物混合物，尤佳為苯乙烯。

【0036】

芳香族乙烯基單體可單獨使用或混合兩種以上使用。

【0037】

相對於苯乙烯系彈性體100質量份，用於苯乙烯系彈性體之接枝改性之不具有極性基之芳香族乙烯基單體之量較佳為0.1質量份以上12質量份以下，更佳為0.5質量份以上10質量份以下，尤佳為1質量份以上8質量份以下。

【0038】

於改性苯乙烯系彈性體(A1)在主鏈中包含源自具有極性基及乙烯性

不飽和鍵之單體之結構單元之情形時，按照周知之方法，使提供構成苯乙烯系彈性體之嵌段之單體與具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體共聚，藉此可獲得改性苯乙烯系彈性體(A1)。

於該情形時，較佳之苯乙烯系彈性體與藉由接枝改性製造改性苯乙烯系彈性體(A1)之情形相同。

【0039】

[核殼聚合物粒子(B)]

核殼聚合物粒子(B)為具有核-殼結構，且經具有選自由環氧基、胺基、酸酐基、羥基及羧基所組成之群中之一種以上之極性基、及乙烯性不飽和鍵之單體改性之聚合物粒子。

具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體如上文中關於改性樹脂(A)所述。

核及殼可分別包含2層以上之複數層。

於核殼聚合物粒子(B)中，通常殼層之最外層藉由上述具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體進行改性。

【0040】

核殼聚合物粒子(B)中之極性基之含量並無特別限定，只要不損害所需之效果即可。相對於核殼聚合物粒子(B)之質量，核殼聚合物粒子(B)中之極性基之含量較佳為0.5質量%以上10質量%以下，更佳為0.7質量%以上8質量%以下，進而較佳為1質量%以上6質量%以下。

核殼聚合物粒子(B)中之極性基之含量可藉由與極性基之種類對應之各種方法進行測定。於極性基為環氧基之情形時，例如可依據JIS K7236，使用電位差滴定裝置，測定核殼聚合物粒子(B)中之環氧基之含

量。

【0041】

核殼聚合物粒子(B)較佳為具有包含交聯聚合物之核。

【0042】

核殼聚合物粒子中之核之質量與殼之質量之比率以核/殼計較佳為50/50~99/1，更佳為60/40~95/5，進而較佳為70/30~90/10。

【0043】

核較佳為包含經交聯之聚合物。經交聯之聚合物實質上不溶解於溶劑中。核之凝膠分較佳為60質量%以上，更佳為80質量%以上，進而較佳為90質量%以上，尤佳為95質量%以上。

【0044】

核較佳為包含50質量%以上100質量%以下之選自由二烯系單體及(甲基)丙烯酸酯系單體所組成之群中之一種以上之單體、及0質量%以上50質量%以下之其他可共聚之乙烯基單體的單體之聚合物即橡膠彈性體。

其他可共聚之乙烯基單體較佳為選自由芳香族乙烯基化合物、丙烯腈化合物、不飽和羧酸衍生物、(甲基)丙烯醯胺衍生物及馬來醯亞胺衍生物所組成之群中之一種以上。

【0045】

核更佳為包含單體之聚合物即橡膠彈性體，上述單體包含60質量%以上100質量%以下之選自由二烯系單體及(甲基)丙烯酸酯系單體所組成之群中之一種以上之單體、及0質量%以上40質量%以下之其他可共聚之乙烯基單體，進而較佳為包含單體之聚合即橡膠彈性體，上述聚合包含70質量%以上100質量%以下之選自由二烯系單體及(甲基)丙烯酸酯系單體所

組成之群中之一種以上之單體、及0質量%以上30質量%以下之其他可共聚之乙烯基單體。

【0046】

以下，將「選自由二烯系單體及(甲基)丙烯酸酯系單體所組成之群中之單體」稱為「單體A」。其他可共聚之乙烯基單體為可與單體A共聚之乙烯基單體。又，「(甲基)丙烯酸」意指丙烯酸及甲基丙烯酸這兩者。

【0047】

作為二烯系單體，例如可例舉丁二烯、異戊二烯及氯丁二烯等，較佳為丁二烯。

作為(甲基)丙烯酸酯系單體，例如可例舉丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯及甲基丙烯酸月桂酯等，較佳為丙烯酸丁酯及丙烯酸2-乙基己酯。該等單體可單獨使用，亦可組合兩種以上使用。

【0048】

相對於核之質量，單體A之使用量較佳為50質量%以上，更佳為60質量%以上，進而較佳為70質量%以上。

【0049】

核可為一種單體A聚合而成之均聚物，或者亦可為兩種以上之單體A之共聚物。

又，核還可為一種以上之單體A與一種以上之可與單體A共聚之乙烯基單體之共聚物。

【0050】

作為可與單體A共聚之乙烯基單體，可例舉選自由芳香族乙烯基化合物、丙烯腈化合物、不飽和羧酸衍生物、(甲基)丙烯醯胺衍生物及馬來醯

亞胺衍生物所組成之群中之一種以上之單體。

作為芳香族乙烯基化合物，可例舉：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及乙烯基萘等。

作為丙烯腈化合物，可例舉：(甲基)丙烯腈及取代丙烯腈等。

作為不飽和羧酸衍生物，可例舉：(甲基)丙烯酸、伊康酸、丁烯酸及馬來酸酐等。

作為(甲基)丙烯醯胺衍生物，可例舉：(甲基)丙烯醯胺及N-取代(甲基)丙烯醯胺等。

作為馬來醯亞胺衍生物，可例舉：馬來醯亞胺及N-取代馬來醯亞胺等。

該等單體可單獨使用，亦可組合兩種以上使用。

【0051】

相對於核之質量，該等可共聚之乙烯基單體之使用量較佳為50重量%以下，更佳為40重量%以下。

【0052】

製備構成核之聚合物時，出於抑制由溶劑所導致之核之膨潤等目的，可使用交聯性單體。

作為交聯性單體，例如可例舉：二乙烯苯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、(異)三聚氰酸三烯丙酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、伊康酸二烯丙酯及鄰苯二甲酸二烯丙酯等。相對於核殼聚合物粒子(B)之質量，交聯性單體之使用量較佳為0.2質量%以上7質量%以下，更佳為0.5質量%以上5質量%以下，進而較佳為1質量%以上3重量%以下。

【0053】

又，利用交聯性單體被覆核，於核與殼之間形成中間層對抑制核殼聚合物粒子(B)彼此融合有效。用於形成中間層之交聯性單體並無特別限定，較佳為異三聚氰酸三烯丙酯(TAIC)等異氰尿酸三烯酯化合物。

【0054】

又，為了調節構成核層之聚合物之分子量及/或交聯度，可於核之聚合中使用鏈轉移劑。作為可使用之鏈轉移劑，例如可例舉碳原子數5以上20以下之烷基硫醇。相對於核之質量，鏈轉移劑之使用量較佳為5質量%以下，更佳為3質量%以下。

【0055】

核亦可包含芳香族乙烯基交聯體。作為芳香族乙烯基交聯體，可例舉芳香族乙烯基化合物與上述交聯性單體之共聚物。

作為芳香族乙烯基化合物，例如可例舉：苯乙烯、2-乙烯基萘、 α -甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,5-二甲基苯乙烯、3,5-二甲基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、4-乙氧基苯乙烯及2-氯苯乙烯等。

【0056】

核亦可包含聚矽氧烷橡膠系彈性體。聚矽氧烷橡膠系彈性體例如較佳為包含二甲基矽烷氧基、甲基苯基矽烷氧基、二苯基矽烷氧基等雙取代矽烷氧基單元之聚矽氧烷橡膠。

聚矽氧烷橡膠系彈性體較佳為視需要藉由使用三官能以上之多官能矽烷氧基矽烷或具有不飽和基之矽烷化合物來進行交聯。

【0057】

殼為使可接枝共聚之單體(殼形成用單體)與核接枝聚合而形成之層。

【0058】

「殼」係至少一部分存在於核殼聚合物粒子(B)之最外側之層。殼可均不存在於核殼聚合物粒子(B)之最外側。殼之一部分可進入核中。

【0059】

構成殼之聚合物之種類並無特別限定。構成殼之聚合物較佳為選自(甲基)丙烯酸酯系單體、芳香族乙烯基系單體、丙烯腈系單體、不飽和羧酸衍生物、(甲基)丙烯醯胺衍生物及馬來醯亞胺衍生物中之一種以上之單體之聚合物。

【0060】

作為(甲基)丙烯酸酯系單體，可例舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯及(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等(甲基)丙烯酸烷基酯。

作為芳香族乙烯基系單體，可例舉：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、4-溴苯乙烯、2-氯苯乙烯及4-氯苯乙烯等。

作為丙烯腈系單體，可例舉：(甲基)丙烯腈、取代(甲基)丙烯腈等。

作為不飽和羧酸衍生物，可例舉：(甲基)丙烯酸、伊康酸、丁烯酸及馬來酸酐等。

作為(甲基)丙烯醯胺衍生物，可例舉：(甲基)丙烯醯胺及N-取代(甲基)丙烯醯胺等。

作為馬來醯亞胺衍生物，可例舉：馬來醯亞胺及N-取代馬來醯亞胺等。

【0061】

相對於核殼聚合物粒子(B)之質量，較佳為30質量%以上為苯乙烯單

元，更佳為40質量%以上為苯乙烯單元，進而較佳為50重量%以上為苯乙烯單元。

【0062】

再者，核殼聚合物粒子(B)經具有選自由環氧基、胺基、酸酐基、羥基及羧基所組成之群中之一種以上之極性基、及乙烯性不飽和鍵之單體改性。

因此，於核殼聚合物粒子(B)中，較佳為構成殼之樹脂包含源自上述具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體之結構單元，或上述具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體與構成殼之樹脂接枝聚合。

【0063】

對核殼聚合物粒子進行改性時，以使極性基之質量相對於核殼聚合物粒子(B)之質量之比率處於上述較佳之範圍內之方式使用具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體。

【0064】

殼可為單層構造，亦可為多層構造。於殼為多層構造之情形時，各層之聚合物組成可不同。

【0065】

核殼聚合物粒子(B)之體積平均粒徑較佳為10 nm以上400 nm以下，更佳為30 nm以上350 nm，進而較佳為50 nm以上300 nm，進而更佳為80 nm以上250 nm以下，尤佳為100 nm以上200 nm以下。

核殼聚合物粒子(B)之體積平均粒徑例如可使用Microtrac(日機裝公司製造，Microtrac UPA)等雷射繞射、散射式粒徑分佈測定裝置進行測定。

【0066】

核殼聚合物粒子(B)之體積平均粒徑較佳為10 nm以上400 nm以下，更佳為30 nm以上350 nm，進而較佳為50 nm以上300 nm，進而更佳為80 nm以上250 nm以下，尤佳為100 nm以上200 nm以下。

核殼聚合物粒子(B)之體積平均粒徑例如可使用Microtrac(日機裝公司製造，Microtrac UPA)等雷射繞射、散射式粒徑分佈測定裝置進行測定。

在藉由雷射繞射、散射式粒徑分佈測定裝置測定粒徑時，核殼聚合物粒子(B)通常以一次粒子之形式分散於測定試樣中。因此，可採用藉由雷射繞射、散射式粒徑分佈測定裝置所測得之體積平均粒徑作為平均一次粒徑。

【0067】

核殼聚合物粒子(B)之製造方法並無特別限制。核殼聚合物粒子(B)可藉由周知之方法來製造。作為周知之方法，例如可例舉：乳化聚合、懸浮聚合、微懸浮聚合等。

該等方法中，尤佳為基於多段乳化聚合之製造方法。

【0068】

[其他成分]

第1改質劑亦可根據將第1改質劑調配於樹脂中而獲得之樹脂組合物之用途而包含除改性樹脂(A)及核殼聚合物粒子(B)以外之其他成分。

【0069】

作為其他成分，可例舉：相容劑、填充劑、抗氧化劑、熱穩定劑、光穩定劑、阻燃劑、潤滑劑、抗靜電劑、著色劑、防銹劑、交聯劑、發泡

劑、螢光劑、表面平滑劑、表面光澤改良劑及離型改良劑等各種添加劑。

【0070】

又，第1改質劑視需要亦可包含有機溶劑。

作為有機溶劑之較佳例，可例舉：甲基乙基酮及甲基異丁基酮等酮類；戊烷、環戊烷、己烷、環己烷、辛烷、癸烷及十二烷等脂肪族烴；苯、甲苯及二甲苯等芳香族烴；二乙醚、二異丙醚、四氫呋喃等醚類；二氯甲烷、甲基氯仿、四氯化碳、二氯二氟甲烷及全氯乙烯等鹵化烴等。

該等有機溶劑可組合兩種以上使用。

【0071】

於第1改質劑包含有機溶劑之情形時，第1改質劑之固形物成分濃度並無特別限定。第1改質劑之固形物成分濃度較佳為5質量%以上50質量%以下，更佳為10質量%以上40質量%以下。

【0072】

視需要將以上所說明之改性樹脂(A)及核殼聚合物粒子(B)與其他添加劑混合均勻，藉此可獲得第1改質劑。

較佳為藉由將改性樹脂(A)之有機溶劑溶液及使核殼聚合物粒子(B)分散於有機溶劑中而成之分散液加以混合而製備第1改質劑。

【0073】

<第2改質劑>

第2改質劑較佳為包含相對於改性樹脂(A)之質量與核殼聚合物粒子(B)之質量之合計為25質量%以上90質量%以下之改性樹脂(A)。

又，第2改質劑較佳為包含相對於改性樹脂(A)之質量與核殼聚合物粒子(B)之質量之合計為10質量%以上75質量%以下之核殼聚合物粒子

(B)。

第2改質劑中之改性樹脂(A)之質量相對於改性樹脂(A)之質量與核殼聚合物粒子(B)之質量之合計之比率的下限可為30質量%以上，亦可為40質量%以上，還可為50質量%以上。

第2改質劑中之改性樹脂(A)之質量相對於改性樹脂(A)之質量與核殼聚合物粒子(B)之質量之合計之比率的上限可為80質量%以下，亦可為70質量%以下，還可為60質量%以下。

相對於第2改質劑100質量份，第2改質劑中之核殼聚合物粒子(B)之含量之下限可為20質量份以上，亦可為30質量份以上，還可為40質量份以上。

相對於第2改質劑100質量份，第2改質劑中之核殼聚合物粒子(B)之含量之上限可為70質量份以下，亦可為60質量份以下，還可為50質量份以下。

【0074】

以下，對第2改質劑中所包含之必須或任意成分進行說明。

【0075】

[改性樹脂(A)]

改性樹脂(A)除改性樹脂(A)必須包含改性聚烯烴系樹脂(A2)以外與第1改質劑中之改性樹脂(A)相同。

【0076】

改性樹脂(A)包含改性聚烯烴系樹脂(A2)。

改性樹脂(A)亦可於不損害所需之效果之範圍內包含除改性聚烯烴系樹脂(A1)以外之改性樹脂。

作為除改性聚烯烴系樹脂(A2)以外之改性樹脂，可例舉：上述改性苯乙炔系彈性體(A1)、改性(甲基)丙烯酸樹脂、改性聚苯乙炔樹脂、改性聚苯醚樹脂、改性聚矽氧樹脂、改性聚酯樹脂、改性氟樹脂等。

該等中，較佳為改性苯乙炔系彈性體(A1)。

該等除改性聚烯烴系樹脂(A2)以外之改性樹脂可藉由如下方式獲得：製造改性樹脂時，使用上述具有特定之極性基及乙炔性不飽和鍵之單體，或使上述具有特定之極性基及乙炔性不飽和鍵之單體與樹脂之主鏈進行反應，向主鏈中導入具有極性基之分枝。

【0077】

相對於改性樹脂(A)之質量，改性樹脂(A)中之改性聚烯烴系樹脂(A2)之含量較佳為70質量%以上，更佳為80質量%以上，進而較佳為90質量%以上，進而更佳為95質量%以上，尤佳為100質量%。

【0078】

(改性聚烯烴系樹脂(A2))

改性聚烯烴系樹脂(A2)為經具有選自由環氧基、胺基、酸酐基、羥基及羧基所組成之群中之一種以上之極性基、及乙炔性不飽和鍵之單體改性之聚烯烴系樹脂。

該等單體所具有之極性基中，就調配有樹脂用改質劑之樹脂組合物對於銅箔之密接性改良效果優異之方面而言，較佳為環氧基。

具有極性基及乙炔性不飽和鍵之單體可具有兩種以上之極性基。具有極性基及乙炔性不飽和鍵之單體較佳為具有一種或兩種極性基之化合物，更佳為具有一種極性基之化合物。

【0079】

具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體可使用上文中關於改性苯乙烯系彈性體(A1)所述之單體。

製造改性聚烯烴系樹脂(A2)時，具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體可組合兩種以上使用。

【0080】

於改性聚烯烴系樹脂(A2)經接枝改性之情形時，在自由基聚合起始劑之存在下，藉由具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體對聚烯烴系樹脂進行接枝改性，藉此可獲得改性聚烯烴系樹脂(A2)。

【0081】

接枝改性型之改性聚烯烴系樹脂(A2)較佳為藉由具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體、及不具有極性基之芳香族乙烯基單體進行接枝改性。藉由併用具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體、及不具有極性基之芳香族乙烯基單體，而使接枝反應穩定，藉此容易使具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體以所需之量進行接枝。其中，更佳為藉由(甲基)丙烯酸縮水甘油酯及苯乙烯進行接枝改性。

【0082】

作為聚烯烴系樹脂，例如可例舉：聚乙烯、聚丙烯、聚-1-丁烯、聚異丁烯、聚甲基戊烯、丙烯-乙烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯共聚物、乙烯/丁烯-1共聚物及乙烯/辛烯共聚物等鏈狀聚烯烴；環戊二烯與乙烯及/或丙烯之共聚物等環狀聚烯烴。

【0083】

該等聚烯烴系樹脂中，就容易進行改性反應之方面而言，較佳為聚甲基戊烯、聚乙烯、聚丙烯及丙烯-乙烯共聚物。就耐熱性及低介電特性

之方面而言，較佳為聚甲基戊烯。

【0084】

作為在對聚烯烴系樹脂進行接枝改性時可使用之自由基聚合起始劑，可例舉在製造接枝改性型之改性苯乙烯系彈性體(A1)時可使用之上述自由基聚合起始劑。

【0085】

自由基聚合起始劑之使用量並無特別限定，只要使接枝改性反應良好地進行即可。相對於聚烯烴系樹脂100質量份，自由基聚合起始劑之使用量較佳為0.01質量份以上10質量份以下，更佳為0.2質量份以上5質量份以下。

【0086】

相對於聚烯烴系樹脂100質量份，用於聚烯烴系樹脂之接枝改性之具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體之添加量較佳為0.1質量份以上12質量份以下，更佳為0.5質量份以上10質量份以下，尤佳為1質量份以上8質量份以下。

【0087】

利用使用該範圍內之量之具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體改性而成之改性聚烯烴系樹脂(A2)，藉此調配有樹脂用改質劑之樹脂組合物對於銅箔之密接性改良效果優異。

【0088】

不具有極性基之芳香族乙烯基單體之種類及使用量與關於改性苯乙烯系彈性體(A1)所說明之芳香族乙烯基單體之種類及使用量相同。

【0089】

於改性聚烯烴系樹脂(A2)在主鏈中包含源自具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體之結構單元之情形時，按照周知之方法，使提供聚烯烴系樹脂之烯烴與具有極性基及乙烯性不飽和鍵之單體共聚，藉此可獲得改性聚烯烴系樹脂。

於該情形時，較佳之聚烯烴系樹脂與藉由接枝改性製造改性聚烯烴系樹脂(A2)之情形相同。

【0090】

[核殼聚合物粒子(B)]

核殼聚合物粒子(B)與關於第1改質劑所說明之核殼聚合物粒子(B)相同。

【0091】

[苯乙烯系彈性體(C)]

為了改善與基材中所包含之自由基聚合性化合物等之相容性，第2改質劑亦較佳為包含苯乙烯系彈性體(C)作為相容劑。苯乙烯系彈性體(C)可無特別限制地使用先前已知之苯乙烯系彈性體。

【0092】

苯乙烯系彈性體(C)之使用量並無特別限定，只要不損害所需之效果即可。相對於改性樹脂(A)之質量與核殼聚合物粒子(B)之質量之合計，苯乙烯系彈性體(C)之使用量較佳為20質量%以上70質量%以下，更佳為20質量%以上60質量%以下。

【0093】

作為苯乙烯系彈性體(C)之較佳例，可例舉選自由苯乙烯/異戊二烯/苯乙烯彈性體、苯乙烯/異丁烯/苯乙烯彈性體、苯乙烯/乙炔丁烯/苯乙烯

彈性體、氫化苯乙烯/異戊二烯/苯乙烯彈性體及氫化苯乙烯/(丁二烯/異戊二烯)/苯乙烯彈性體所組成之群中之至少一種。

【0094】

第2改質劑亦可根據將第2改質劑調配於樹脂中而獲得之樹脂組合物之用途而包含除改性樹脂(A)、核殼聚合物粒子(B)及苯乙烯系彈性體(C)以外之其他成分。

【0095】

第2改質劑可包含之其他成分與第1改質劑可包含之其他成分相同。

又，第2改質劑視需要亦可包含有機溶劑。第2改質劑可包含之有機溶劑與第1改質劑可包含之有機溶劑相同。

【0096】

《樹脂組合物》

樹脂組合物包含基材及上述樹脂用改質劑。基材為選自樹脂及硬化性化合物中之一種以上。

相對於基材100質量份，樹脂組合物中之源自第1改質劑之改性樹脂(A)之質量與核殼聚合物粒子(B)之質量之合計為0.1質量份以上80質量份以下，較佳為1質量份以上77質量份以下，更佳為5質量份以上75質量份以下，進而較佳為10質量份以上70質量份以下。

相對於基材100質量份，樹脂組合物中之源自第2改質劑之改性樹脂(A)之質量與核殼聚合物粒子(B)之質量之合計為5質量份以上80質量份以下，更佳為10質量份以上70質量份以下。

【0097】

作為基材之樹脂只要為可使核殼聚合物粒子(B)以粒子形態分散之樹

脂即可，並無特別限定。

樹脂組合物之形態並無特別限定。樹脂組合物較佳為於溶解於有機溶劑中之狀態下包含基材及改性樹脂(A)，且分散於有機溶劑中之狀態下包含核殼聚合物粒子(B)之清漆狀組合物。

【0098】

樹脂組合物可包含之有機溶劑與樹脂用改質劑可包含之有機溶劑相同。

【0099】

於樹脂組合物為包含有機溶劑之清漆狀組合物之情形時，樹脂組合物之固形物成分濃度較佳為20質量%以上80質量%以下，更佳為30質量%以上70質量%以下。

【0100】

基材為選自樹脂及硬化性化合物中之一種以上。於樹脂組合物為硬化性化合物之情形時，樹脂組合物可根據硬化性組合物之種類而包含硬化劑。作為硬化性化合物之典型例，可例舉自由基聚合性化合物及陽離子聚合性化合物。關於自由基聚合性化合物，將在下文進行敘述。作為陽離子聚合性化合物，可例舉：環氧化合物、氧雜環丁烷化合物及乙烯基醚化合物等。

再者，典型地，數量平均分子量為10,000以上之聚合物為樹脂，數量平均分子量未達10,000且具有聚合性基之化合物為聚合性化合物。

又，樹脂可具有自由基聚合性基或陽離子聚合性基作為聚合性基。關於自由基聚合性基，將在下文進行敘述。作為陽離子聚合性基，例如可例舉：環氧基、氧雜環丁基及乙烯氧基。於本案之說明書中，為了方便，

將具有聚合性基且數量平均分子量為10,000以上之聚合物稱為「樹脂」。

作為基材之樹脂，例如就高頻帶中之介電特性良好之方面而言，較佳為聚苯醚樹脂、聚烯烴樹脂及苯乙烯系彈性體。作為基材之硬化性化合物，較佳為環氧化合物、馬來醯亞胺化合物及下述自由基聚合性化合物。

包含樹脂用改質劑、以及作為基材之具有聚合性基之樹脂及/或聚合性化合物的樹脂組合物為硬化性組合物。就容易良好地硬化之方面而言，該硬化性組合物較佳為包含自由基聚合起始劑或陽離子聚合起始劑等硬化劑。

【0101】

作為基材，就高頻帶中之介電特性良好之方面而言，較佳為聚苯醚。聚苯醚可為數量平均分子量為10,000以上之聚苯醚樹脂，亦可為數量平均分子量未達10,000之改性聚苯醚低聚物。

聚苯醚較佳為具有含有碳-碳不飽和雙鍵之基之改性聚苯醚。該改性聚苯醚可為數量平均分子量為10,000以上之改性聚苯醚樹脂，亦可為數量平均分子量未達10,000之改性聚苯醚低聚物。

至於數量平均分子量未達10,000之改性聚苯醚低聚物，就具有含有碳-碳不飽和雙鍵之基之方面而言，屬於硬化性化合物。

【0102】

改性聚苯醚較佳為具有鍵結於分子鏈末端之氧原子的含有碳-碳不飽和雙鍵之基。聚苯醚通常具有鍵結於分子鏈末端之芳香環之羥基。藉由利用含有碳-碳不飽和雙鍵之基取代該末端羥基中之氫原子，而獲得改性聚苯醚。

【0103】

含有碳-碳不飽和雙聚合鍵之基較佳為選自乙烯基苄基、乙烯基、烯丙基及(甲基)丙烯酸基中之一種以上。

於含有碳-碳不飽和雙鍵之基為乙烯基苄基、烯丙基或(甲基)丙烯酸基之情形時，可使用對應之鹵化物，按照慣例，將聚苯醚之末端羥基轉化為乙烯基苄氧基、烯丙氧基或(甲基)丙烯酸氧基。

於含有碳-碳不飽和雙鍵之基為乙烯基之情形時，可藉由甲基乙烯基醚等烷基乙烯基醚等乙烯基醚化合物與末端羥基之間之醚交換反應、使用乙酸乙烯酯等乙烯酯化合物之乙烯化反應、將乙炔加成於末端羥基等方法，而將聚苯醚之末端羥基轉化為乙烯氧基。

【0104】

又，具有鍵結於分子鏈末端之氧原子之含有碳-碳不飽和雙鍵之基的改性聚苯醚亦可使用市售品。作為市售品之具體例，可例舉：OPE-2St-2200及OPE-2st-1200(均為三菱瓦斯化學公司製造)等乙烯基苄基封端之聚苯醚；Noryl(註冊商標)SA9000(SABIC公司製造)等甲基丙烯酸基封端之聚苯醚。

【0105】

改性聚苯醚之分子量並無特別限定，只要不損害所需之效果即可。改性聚苯醚之分子量以數量平均分子量(Mn)計較佳為1000以上，更佳為2000以上。

【0106】

樹脂組合物較佳為自由基聚合性組合物。即，樹脂組合物除包含樹脂用改質劑以外，還可包含作為基材之自由基聚合性化合物及自由基聚合起始劑。自由基聚合性組合物可組合包含樹脂及自由基聚合性化合物作為

基材。

自由基聚合性化合物可為具有一種自由基聚合性基之單官能化合物，亦可為具有兩種自由基聚合性基之多官能化合物，較佳為多官能化合物。

自由基聚合性基並無特別限定，典型地為含有碳-碳雙鍵之基。作為含有碳-碳雙鍵之基之較佳例，可例舉：乙烯基、烯丙基及甲基烯丙基等烯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基等不飽和醯基、馬來醯亞胺基等。

【0107】

作為自由基聚合性化合物之較佳之具體例，可例舉：氰尿酸三烯丙酯、異氰尿酸三烯丙酯、異氰尿酸三甲基烯丙酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,3,5-三丙烯醯基六氫-1,3,5-三吡、偏苯三酸三烯丙酯、1,3-苯二胺雙馬來醯亞胺、對醌二肟、p,p'-二苯甲醯基醌二肟、對苯二甲酸二炔丙基酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯及N,N',N'',N'''-四烯丙基對苯二甲醯胺等。再者，「(甲基)丙烯酸酯」意指丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯這兩者。

【0108】

該等中，更佳為選自由氰尿酸三烯丙酯、異氰尿酸三烯丙酯、異氰尿酸三甲基烯丙酯及三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯所組成之群中之一種以上。

【0109】

於樹脂組合物包含自由基聚合性化合物作為基材之情形時，相對於基材之質量，樹脂組合物中之自由基聚合性化合物之含量較佳為20質量%以上100質量%以下，更佳為30質量%以上100質量%以下。

【0110】

自由基聚合起始劑可無特別限制地使用先前已知之自由基聚合起始劑。

自由基聚合起始劑之較佳之具體例與對苯乙烯系彈性體或聚烯烴系樹脂進行接枝改性時可使用之自由基聚合起始劑之具體例相同。上述自由基聚合起始劑可單獨使用或混合兩種以上使用。

【0111】

自由基聚合起始劑之使用量並無特別限定，只要樹脂組合物可藉由加熱或曝光來進行自由基聚合即可。相對於自由基聚合性化合物100質量份，自由基聚合起始劑之使用量例如較佳為0.5質量份以上20質量份以下，更佳為1質量份以上10質量份以下，進而較佳為2質量份以上8質量份以下。

【0112】

於樹脂組合物為自由基聚合性組合物，且包含作為基材之樹脂、及自由基聚合性化合物之情形時，作為基材之樹脂較佳為接受向主鏈中導入自由基聚合性基之改性。

於該情形時，樹脂藉由自由基聚合性化合物進行交聯，因此可使用樹脂組合物，形成介電特性及機械強度優異之硬化物。

【0113】

視需要可向樹脂組合物中調配無機填充劑。作為無機填充劑，可例舉：碳酸鈣、滑石、黏土、二氧化矽、碳酸鎂、硫酸鋇、氧化鈦、氧化鋁、蒙脫石、石膏、玻璃鱗片、玻璃纖維、磨碎玻璃纖維、碳纖維、氧化鋁纖維、矽鋁纖維、硼酸鋁晶鬚及鈦酸鉀纖維等。無機填充劑可單獨使用，亦可組合兩種以上使用。

【0114】

該等無機填充劑之使用量只要處於不損害所需之效果之範圍內即可，並無特別限定。相對於基材100質量份，無基填充劑之使用量較佳為10質量份以上200質量份以下，更佳為20質量份以上100質量份以下。

【0115】

視需要可進而向樹脂組合物中調配有機填充劑、抗氧化劑、熱穩定劑、光穩定劑、阻燃劑、潤滑劑、抗靜電劑、著色劑、防銹劑、交聯劑、發泡劑、螢光劑、表面平滑劑、表面光澤改良劑及離型改良劑等各種添加劑。

【0116】

該等添加劑可單獨使用，亦可組合兩種以上使用。

【0117】

關於以上所說明之樹脂組合物，於樹脂組合物為自由基聚合性組合物之情形時，藉由加熱或曝光等方法對樹脂組合物施加能量，藉此使樹脂組合物硬化，形成硬化物。

【0118】

如上所述，樹脂組合物或樹脂組合物之硬化物適宜用作佈線基板之材料。佈線基板之材料較佳為包含樹脂組合物之片材、或包含纖維片材及與纖維片材複合化之樹脂組合物之硬化物之預浸體。

形成包含樹脂組合物之片材之方法並無特別限定。於樹脂組合物為清漆狀組合物之情形時，可藉由溶液澆鑄法來形成包含樹脂組合物之片材。

又，上述預浸體可藉由如下方式形成：在使玻璃纖維片材等纖維片

材中含浸有自由基聚合性之樹脂組合物之後，藉由加熱或曝光等方法使含浸於纖維片材中之樹脂組合物硬化。

[實施例]

【0119】

以下，例舉實施例更加詳細地對本發明進行說明，但本發明並不限定於該等實施例。

【0120】

[製造例A1-1]

(改性苯乙烯系彈性體A1-1之製造)

在將100質量份之苯乙烯/乙烯丁烯/苯乙烯彈性體(可樂麗製造，SEPTON 8007L)及0.15質量份之1,3-二(第三丁基過氧基異丙基)苯(日油製造：Perbutyl P)自料斗口供給至設定為圓筒溫度230℃、螺桿轉速150 rpm之雙軸擠出機(46 mmφ，L/D = 63，神戶製鋼公司製造，KTX46)中進行熔融混練時，自圓筒中部加入1質量份之苯乙烯、1質量份之甲基丙烯酸縮水甘油酯。其後，自排氣口進行真空去揮發，藉此獲得改性苯乙烯系彈性體A1-1之顆粒。

【0121】

使用所獲得之樹脂顆粒於130℃下溶解於二甲苯後，再冷卻至常溫時所析出之再結晶樹脂，依據JIS K7236，利用電位差自動滴定裝置(京都電子工業製造之AT700)測定環氧基含量。改性苯乙烯系彈性體A1-1之環氧基含量為0.21質量%。

【0122】

[製造例A1-2]

(改性苯乙烯系彈性體A1-2之製造)

除將SEPTON 8007L變更為苯乙烯/異丁烯/苯乙烯彈性體(Kaneka製造，SIBSTAR 103T)以外，以與製造例A1-1相同之方式，獲得改性苯乙烯系彈性體A1-2。改性苯乙烯系彈性體A1-2之環氧基含有為0.34質量%。

【0123】

[製造例B1]

向容量為100 L之耐壓聚合容器中加入200質量份之水、0.03質量份之磷酸三鉀、0.25質量份之磷酸二氫鉀、0.002重量份之乙二胺四乙酸(EDTA)、0.001質量份之硫酸亞鐵七水合物及1.5質量份之十二烷基苯磺酸鈉(SDBS)。

一面對耐壓聚合容器內之混合物進行攪拌，一面藉由氮氣置換將耐壓聚合容器內之氧氣充分去除。其後，將75質量份之丁二烯(Bd)及25質量份之苯乙烯添加於耐壓聚合容器內。繼而，將耐壓聚合容器內之溫度提昇至45°C。

其後，將0.015質量份之對薄荷烷過氧化氫(PHP)添加於耐壓聚合容器內。繼而，將0.04質量份之甲醛次硫酸氫鈉(SFS)添加於耐壓聚合容器內，開始聚合。

在自聚合開始起經過4小時之時間點，將0.01質量份之PHP、0.0015質量份之EDTA及0.001質量份之硫酸亞鐵七水合物添加於耐壓聚合容器內。在自聚合開始起經過10小時之時間點，藉由減壓自耐壓聚合容器內之反應液中去殘存之單體等揮發分，結束聚合。以此方式，獲得苯乙烯-丁二烯橡膠乳膠。

所獲得之苯乙烯-丁二烯橡膠乳膠中所包含之苯乙烯-丁二烯橡膠粒子

之體積平均粒徑為100 nm。

【0124】

向具備溫度計、攪拌機、回流冷凝器、氮氣流入口及單體之添加裝置之玻璃製反應容器中加入241質量份之所獲得之苯乙烯-丁二烯橡膠乳膠(苯乙烯-丁二烯橡膠粒子為80質量份)及65質量份之水。

利用氮氣置換玻璃製反應容器中之氣體。繼而，於60°C下對玻璃製反應容器之內容物進行攪拌。其後，將0.004質量份之EDTA、0.001質量份之硫酸亞鐵七水合物及0.2質量份之SFS添加於玻璃製反應容器中。繼而，將2質量份之異三聚氰酸三烯丙酯(TAIC)及0.07質量份之異丙苯過氧化氫(CHP)添加於玻璃製反應容器中。其後，將玻璃製反應容器之內容物攪拌60分鐘。其後，將12質量份之苯乙烯、4重量份之丙烯腈、4質量份之甲基丙烯酸縮水甘油酯及0.08質量份之第三丁基過氧化氫(TBP)之混合物歷時110分鐘連續地添加於玻璃製反應容器中。

其後，將0.04質量份之TBP添加於玻璃製反應容器中，進而繼續攪拌1小時而完成聚合。以此方式，獲得包含核殼聚合物粒子B1之水性乳膠。

水性乳膠中所包含之核殼聚合物粒子B1之體積平均粒徑為110 nm。又，環氧基之質量相對於核殼聚合物粒子B1之質量之比率為1.2質量%。

使用所獲得之水性乳膠，按照國際公開2020/027189號之製造例1中所記載之方法，獲得使核殼聚合物粒子B1以固形物成分濃度25質量%分散於甲基乙基酮(MEK)中而成之核殼聚合物B1之分散液。

【0125】

[實施例1-1]

使7.2 g之製造例A1-1中所獲得之改性苯乙烯系彈性體A1-1溶解於

28.8 g之甲苯中。繼而，將11.2 g之核殼聚合物粒子B1之甲基乙基酮(MEK)分散液(固形物成分濃度為25質量%)添加於改性苯乙烯系彈性體A1-1之甲苯溶液中，獲得47.2 g之改質劑1-1。

所獲得之47.2 g之改質劑1-1包含2.8 g之核殼聚合物粒子B1。

【0126】

[實施例1-2]

將改性苯乙烯系彈性體A1-1之使用量由7.2 g變為4.0 g，將甲苯之使用量由28.8 g變為18.0 g，且將核殼聚合物粒子B1之MEK分散液之使用量由11.2 g變為24.0 g，除此以外，以與實施例1-1相同之方式，獲得46.0 g之改質劑1-2。

所獲得之46.0 g之改質劑1-2包含6.0 g之核殼聚合物粒子B1。

【0127】

[實施例1-3]

將改性苯乙烯系彈性體A1-1之使用量由7.2 g變為7.0 g，將甲苯之使用量由28.8 g變為28.0 g，且將核殼聚合物粒子B1之分散液之使用量由11.2 g變為21.6 g，除此以外，以與實施例1-1相同之方式，獲得56.6 g之改質劑1-3。

所獲得之56.6 g之改質劑1-3包含5.4 g之核殼聚合物粒子B1。

【0128】

[實施例1-4]

將7.2 g之改性苯乙烯系彈性體A1-1變為7.2 g之改性苯乙烯系彈性體A1-2，除此以外，以與實施例1-1相同之方式，獲得47.2 g之改質劑1-4。

所獲得之47.2 g之改質劑1-4包含2.8 g之核殼聚合物粒子B1。

【0129】**[實施例1-5]**

將7.0 g之改性苯乙烯系彈性體A1-1變為7.0 g之改性苯乙烯系彈性體A1-2，除此以外，以與實施例1-3相同之方式，獲得56.6 g之改質劑1-5。

所獲得之56.6 g之改質劑1-5包含5.4 g之核殼聚合物粒子B1。

【0130】**[實施例1-6]**

將改性苯乙烯系彈性體A1-1之使用量由7.2 g變為9.9 g，將甲苯之使用量由28.8 g變為39.6 g，且將核殼聚合物粒子B1之MEK分散液之使用量由11.2 g變為5.6 g，除此以外，以與實施例1-1相同之方式，獲得55.1 g之改質劑1-6。

所獲得之55.1 g之改質劑1-6包含1.4 g之核殼聚合物粒子B1。

【0131】**[實施例1-7]**

將改性苯乙烯系彈性體A1-1之使用量由7.2 g變為13.8 g，將甲苯之使用量由28.8 g變為55.2 g，且將核殼聚合物粒子B1之MEK分散液之使用量由11.2 g變為5.2 g，除此以外，以與實施例1-1相同之方式，獲得74.2 g之改質劑1-7。

所獲得之74.2 g之改質劑1-7包含1.3 g之核殼聚合物粒子B1。

【0132】**[實施例1-8]**

將9.9 g之改性苯乙烯系彈性體A1-1變為9.9 g之改性苯乙烯系彈性體A1-2，除此以外，以與實施例1-6相同之方式，獲得55.1 g之改質劑1-8。

所獲得之55.1 g之改質劑1-8包含1.4 g之核殼聚合物粒子B1。

【0133】

[實施例1-9]

將13.8 g之改性苯乙烯系彈性體A1-1變為13.8 g之改性苯乙烯系彈性體A1-2，除此以外，以與實施例1-7相同之方式，獲得74.2 g之改質劑1-9。

所獲得之74.2 g之改質劑1-9包含1.3 g之核殼聚合物粒子B1。

【0134】

[實施例1-10]

將改性苯乙烯系彈性體A1-2之使用量由13.8 g變為13.7 g，將甲苯之使用量由55.2 g變為54.8 g，且將核殼聚合物粒子B1之MEK分散液之使用量由11.2 g變為10.4 g，除此以外，以與實施例1-9相同之方式，獲得78.9 g之改質劑1-10。

所獲得之78.9 g之改質劑1-10包含2.6 g之核殼聚合物粒子B1。

【0135】

[實施例1-11]

將改性苯乙烯系彈性體A1-1之使用量由7.2 g變為0.18 g，將甲苯之使用量由28.8 g變為0.72 g，且將核殼聚合物粒子B1之MEK分散液之使用量由11.2 g變為0.32 g，除此以外，以與實施例1-1相同之方式，獲得1.22 g之改質劑1-11。

所獲得之1.22 g之改質劑1-11包含0.08 g之核殼聚合物粒子B1。

【0136】

[實施例12]

將改性苯乙烯系彈性體A1-1之使用量由7.2 g變為1.9 g，將甲苯之使用量由28.8 g變為7.6 g，且將核殼聚合物粒子B1之MEK分散液之使用量由11.2 g變為0.4 g，除此以外，以與實施例1-1相同之方式，獲得9.9 g之改質劑1-12。

所獲得之9.9 g之改質劑1-12包含0.1 g之核殼聚合物粒子B1。

【0137】

將實施例1-1～1-12中所獲得之改質劑及兩末端經甲基丙烯酸酯改性之聚苯醚加以混合，製備樹脂組合物。

具體而言，使表1中所記載之量之聚苯醚(PPE)(SABIC公司製造，商品名為Noryl(註冊商標)SA9000樹脂，數量平均分子量為1700)、表1中所記載之量之自由基聚合性化合物(三菱化學公司製造，異氰尿酸三烯丙酯(TAIC))、表1中所記載之量之二氧化矽(Admatechs公司製造，商品名為SC2300-SVJ，平均粒徑為0.5 μm)、及1.1 g之起始劑(日油公司製造，商品名為Perbutyl P(PBP))溶解、分散於表1中所記載之量之甲苯中，獲得甲苯分散液。向甲苯分散液中添加各實施例之改質劑並攪拌均勻，獲得包含各實施例之改質劑之樹脂組合物。

【0138】

使用所獲得之樹脂組合物，按照以下方法，獲得預浸體。

具體而言，使玻璃布(日東紡公司製造，商品名為NE-1078，尺寸為100 mm×200 mm)中含浸有各實施例之樹脂組合物。使含浸有樹脂組合物之玻璃布通過於以0.4 mm之間隔分開之狀態下平行配置之2根鐵氟龍棒之間，去除多餘之樹脂組合物。

對於含浸有樹脂組合物之玻璃布，依序進行60°C 100分鐘之加熱、

100°C 10分鐘之加熱及120°C 50分鐘之加熱，獲得預浸體。

【0139】

[比較例1-1]

向100.0 g之甲苯中添加分別為表1中所記載之量之表1中所記載之各成分。使表1中所記載之各成分溶解、分散於甲苯中，獲得樹脂組合物。

使用所獲得之樹脂組合物，以與實施例1-1相同之方式獲得預浸體。

【0140】

[比較例1-2]

向85.8 g之甲苯中添加12.0 g之使製造例B1中所獲得之核殼聚合物粒子B1分散於甲基乙基酮(MEK)中而成之分散液(固形物成分濃度為25質量%)、及分別為表1中所記載之量之表1中所記載之各成分。使核殼聚合物粒子B1及表1中所記載之各成分溶解、分散於甲苯中，獲得樹脂組合物。

使用所獲得之樹脂組合物，以與實施例1-1相同之方式獲得預浸體。

【0141】

[比較例1-3]

向85.8 g之甲苯中添加7.4 g之改性苯乙烯系彈性體A1-1、及分別為表1中所記載之量之表1中所記載之各成分。使改性苯乙烯系彈性體A1-1及表1中所記載之各成分溶解、分散於甲苯中，獲得樹脂組合物。

使用所獲得之樹脂組合物，以與實施例1-1相同之方式獲得預浸體。

【0142】

[介電損耗正切(Df)之測定]

使用各實施例、各比較例中所獲得之預浸體形成硬化片材，使用自硬化片材切割出之試驗片，測定介電損耗正切。以下，示出具體方法。將

介電損耗正切之測定結果示於表1。

【0143】

<硬化片材之製作>

使用各實施例、各比較例中所獲得之預浸體，按照以下方法，製作硬化片材。

首先，將預浸體夾於2片鐵氟龍片材(日東電工公司製造，商品名為Nitoflon(註冊商標)，厚度為50 μm)之間。將被2片鐵氟龍片材夾住之預浸體於壓製溫度100°C、壓製壓力0.5 MPa(G)下安放於壓製機後，以3°C/分鐘之速度提昇壓製溫度。在壓製溫度達到140°C時，將壓製壓力提昇至3.0 MPa(G)。繼而，以3°C/分鐘之速度將壓製溫度提昇至200°C。在壓製溫度達到200°C後，繼續壓製75分鐘，獲得使樹脂組合物之硬化物與玻璃片材複合化而成之硬化片材。

【0144】

<介電損耗正切之測定>

使用網路分析儀(KEYSIGHT公司製造)作為測定裝置，測定介電損耗正切。介電損耗正切之測定使用自硬化片材切割出之30 mm×40 mm之試驗片。試驗片在測定介電損耗正切之前於23°C、50%R.H.之條件下靜置24小時。測定條件如下所示。

測定頻率：40 GHz

溫度：23°C

濕度：50%R.H.

【0145】

[電解銅箔之密接性評價]

使用各實施例、各比較例中所獲得之預浸體，形成在預浸體硬化而成之硬化片材之雙面積層有電解銅箔之金屬積層體。使用所獲得之金屬積層體，測定金屬箔之剝離強度。

以下，示出具體方法。將剝離強度之測定結果示於表1。

【0146】

<金屬積層體之製作>

使用各實施例、各比較例中所獲得之預浸體，按照以下方法，製作金屬積層體。

首先，將預浸體夾於2片電解銅箔(福田金屬箔粉工業公司製造，商品名為CF-T49A-DS-HD2-18，厚度為18 μm ，表面粗糙度為0.5 μm)之間。將被2片電解銅箔夾住之預浸體於壓製溫度100 $^{\circ}\text{C}$ 、壓製壓力0.5 MPa(G)下安放於壓製機後，以3 $^{\circ}\text{C}$ /分鐘之速度提昇壓製溫度。在壓製溫度達到140 $^{\circ}\text{C}$ 時，將壓製壓力提昇至3.0 MPa(G)。繼而，以3 $^{\circ}\text{C}$ /分鐘之速度將壓製溫度提昇至200 $^{\circ}\text{C}$ 。在壓製溫度達到200 $^{\circ}\text{C}$ 後，繼續壓製75分鐘，獲得金屬積層體。於金屬積層體中，在使樹脂組合物之硬化物與玻璃片材複合化而成之硬化片材之兩主面積層有電解銅箔。

【0147】

使用所獲得之金屬積層體，依據JIS C6471之「6.5剝離強度」，測定電解銅箔之剝離強度。具體而言，於90 $^{\circ}$ 之剝離角度、100 mm/分鐘之剝離速度之條件下剝離1 mm寬度之金屬箔部分。測定剝離時之負載，將負載之測定值作為剝離強度。將剝離強度之測定值示於表1。

【0148】

以下，於表1中，(A1)成分為改性苯乙烯系彈性體(A1)。

[表1]

	樹脂組合物							銅箔剝離強度	電特性 (Df) 40 GHz
	改質劑		甲苯 (g)	PPE SA9000 (g)	自由基聚合性化合物 TAIC (g)	二氧化矽 SC2300-SVJ (g)	起始劑 PBP (g)		
	改性樹脂 (A) 種類/ (g)	核殼聚合物粒子 (B) 種類/ (g)						(A1)成分	N/cm
實施例1-1	A1-1/7.2	B1/2.8	90.0	43.0	18.4	27.5	1.1	4.23	4.12×10 ⁻³
實施例1-2	A1-1/4.0	B1/6.0	90.0	43.0	18.4	27.5	1.1	5.36	3.91×10 ⁻³
實施例1-3	A1-1/7.0	B1/5.4	87.6	41.9	17.9	26.8	1.1	4.97	4.11×10 ⁻³
實施例1-4	A1-2/7.2	B1/2.8	90.0	43.0	18.4	27.5	1.1	4.39	4.09×10 ⁻³
實施例1-5	A1-2/7.0	B1/5.4	87.6	41.9	17.9	26.8	1.1	4.23	3.91×10 ⁻³
實施例1-6	A1-1/9.9	B1/1.4	88.7	42.4	18.1	27.1	1.1	4.94	3.71×10 ⁻³
實施例1-7	A1-1/13.8	B1/1.3	84.9	40.5	17.3	26.0	1.1	5.31	3.50×10 ⁻³
實施例1-8	A1-2/9.9	B1/1.4	88.7	42.4	18.1	27.1	1.1	4.90	3.65×10 ⁻³
實施例1-9	A1-2/13.8	B1/1.3	84.9	40.5	17.3	26.0	1.1	4.64	3.49×10 ⁻³
實施例1-10	A1-2/13.7	B1/2.6	83.7	40.0	17.1	25.5	1.1	4.19	3.67×10 ⁻³
實施例1-11	A1-1/0.18	B1/0.08	99.8	47.8	20.3	30.5	1.1	3.75	4.30×10 ⁻³
實施例1-12	A1-1/1.9	B1/0.1	98.0	47.0	20.0	30.0	1.1	4.32	4.17×10 ⁻³
比較例1-1	-	-	100.0	55.2	17.6	26.2	1.1	2.33	4.43×10 ⁻³
比較例1-2	-	B1/3.0	85.8	46.3	19.9	29.6	1.1	3.54	4.44×10 ⁻³
比較例1-3	A1-1/7.4	-	85.8	44.2	19.0	28.3	1.1	3.48	4.60×10 ⁻³

【0149】

根據表1可知，於使用含有包含上述滿足規定條件之改性苯乙烯系彈性體(A1)之改性樹脂(A)、及上述滿足規定條件之核殼聚合物粒子(B)之實施例1-1~1-12之改質劑之情形時，藉由向改性聚苯醚或樹脂等樹脂中調配改質劑，可形成對於銅箔之密接性優異之硬化物。

另一方面，根據比較例1-1~1-3可知，於不使用改性樹脂(A)及核殼聚合物粒子(B)這兩者進行樹脂之改質之情形時，使用樹脂組合物所形成之硬化物對於銅箔之密接性變差。

又，根據比較例1-1與實施例1-1~1-12之比較可知，即便藉由上述滿足規定條件之改質劑進行樹脂之改質，亦不會顯著損害電特性(介電損耗正切)。

【0150】

[製造例A2-1]

(改性聚烯烴系樹脂A2-1之製造)

在將100質量份之具有聚甲基戊烯結構之 α -烯烴共聚物(三井化學製造之Absortomer EP1013)及0.15質量份之1,3-二(第三丁基過氧基異丙基)苯(日油製造：Perbutyl P)自料斗口供給至設定為圓筒溫度200°C、螺桿轉速150 rpm之雙軸擠出機(46 mm ϕ ，L/D = 63，神戶製鋼公司製造，KTX46)中進行熔融混練時，自圓筒中部添加1質量份之苯乙烯、1質量份之甲基丙烯酸縮水甘油酯。其後，自排氣口進行真空去揮發，獲得改性聚烯烴系樹脂A2-1之顆粒。

【0151】

使用使所獲得之樹脂顆粒於130°C下溶解於二甲苯後，再冷卻至常溫時所析出之再結晶樹脂，依據JIS K7236，利用電位差自動滴定裝置(京都電子工業製造之AT700)測定環氧基含量。改性聚烯烴系樹脂A2-1之環氧基含量為0.23質量%。

【0152】

[製造例A2-2]

(改性聚烯烴系樹脂A2-2之製造)

將1,3-二(第三丁基過氧基異丙基)苯(日油製造：Perbutyl P)之使用量變更為0.5質量份，將苯乙烯之使用量變更為2質量份，且將甲基丙烯酸縮水甘油酯之使用量變更為2質量份，除此以外，以與製造例A2-1相同之方式，獲得改性聚烯烴系樹脂A2-2。改性聚烯烴系樹脂A2-2之環氧基含有為0.73質量%。

【0153】

[製造例A2-3]

(改性聚烯烴系樹脂A2-3之製造)

將1,3-二(第三丁基過氧基異丙基)苯(日油製造：Perbutyl P)之使用量變更為1.5質量份，將苯乙烯之使用量變更為8質量份，且將甲基丙烯酸縮水甘油酯之使用量變更為8質量份，除此以外，以與製造例A2-1相同之方式，獲得改性聚烯烴系樹脂A2-3。改性聚烯烴系樹脂A2-3之環氧基含有為2.95質量%。

【0154】

[實施例2-1]

使6.8 g之製造例A2-1中所獲得之改性聚烯烴系樹脂A2-1及4.8 g之相容劑(商品名為8903P，苯乙烯/乙烯丁烯/苯乙烯彈性體(SEBS)，ENEOS Materials公司製造)溶解於34.8 g之甲苯中。繼而，將10.4 g之製造例B1中所獲得之核殼聚合物粒子B1之甲基乙基酮(MEK)分散液(固形物成分濃度為25質量%)添加於改性聚烯烴系樹脂A2-1之甲苯溶液中，獲得56.8 g之改質劑2-1。

所獲得之56.8 g之改質劑2-1包含2.6 g之核殼聚合物粒子B1。

【0155】

[實施例2-2]

將改性聚烯烴系樹脂A2-1之使用量由6.8 g變為13.7 g，將甲苯之使用量由34.8 g變為55.5 g，且將核殼聚合物B1之MEK分散液之使用量由10.4 g變為20.8 g，除此以外，以與實施例2-1相同之方式，獲得94.8 g之改質劑2-2。

所獲得之94.8 g之改質劑2-2包含5.2 g之核殼聚合物粒子B1。

【0156】

[實施例2-3]

將6.8 g之改性聚烯烴系樹脂A2-1變為7.6 g之改性聚烯烴系樹脂A2-2，將甲苯之使用量由34.8 g變為37.2 g，且將核殼聚合物B1之MEK分散液之使用量由10.4 g變為7.2 g，除此以外，以與實施例2-1相同之方式，獲得56.8 g之改質劑2-3。

所獲得之56.8 g之改質劑2-3包含1.8 g之核殼聚合物粒子B1。

【0157】

[實施例2-4]

將改性聚烯烴系樹脂A2-1變為改性聚烯烴系樹脂A2-3，除此以外，以與實施例2-1相同之方式，獲得56.8 g之改質劑2-4。

所獲得之56.8 g之改質劑2-4包含2.6 g之核殼聚合物粒子B1。

【0158】

將實施例2-1～2-4中所獲得之改質劑及兩末端經甲基丙烯酸酯改性之聚苯醚加以混合，製備樹脂組合物。

具體而言，使表2中所記載之量之聚苯醚(PPE)(SABIC公司製造，商品名為Noryl(註冊商標)SA9000樹脂，數量平均分子量為1700)、表2中所記載之量之自由基聚合性化合物(三菱化學公司製造，異氰尿酸三烯丙酯(TAIC))、表1中所記載之量之二氧化矽(Admatechs公司製造，商品名為SC2300-SVJ，平均粒徑為0.5 μm)、及1.1 g之起始劑(日油公司製造，商品名為Perbutyl P(PBP))溶解、分散於表2中所記載之量之甲苯中，獲得甲苯分散液。向甲苯分散液中添加各實施例之改質劑並攪拌均勻，獲得包含

各實施例之改質劑之樹脂組合物。

【0159】

使用所獲得之樹脂組合物，按照以下方法，獲得預浸體。

具體而言，使玻璃布(日東紡公司製造，商品名為NE-1078，尺寸為100 mm×200 mm)中含浸有各實施例之樹脂組合物。使含浸有樹脂組合物之玻璃布通過於以0.4 mm之間隔分開之狀態下平行配置之2根鐵氟龍棒之間，去除多餘之樹脂組合物。

對於含浸有樹脂組合物之玻璃布，依序進行60°C 100分鐘之加熱、100°C 10分鐘之加熱及120°C 50分鐘之加熱，獲得預浸體。

【0160】

[比較例2-1]

向100.0 g之甲苯中添加分別為表2中所記載之量之表2中所記載之各成分。使表2中所記載之各成分溶解、分散於甲苯中，獲得樹脂組合物。

使用所獲得之樹脂組合物，以與實施例2-1相同之方式獲得預浸體。

【0161】

[比較例2-2]

向85.8 g之甲苯中添加12.0 g之使製造例B1中所獲得之核殼聚合物粒子B1分散於甲基乙基酮(MEK)中而成之分散液(固形物成分濃度為25質量%)、及分別為表2中所記載之量之表2中所記載之各成分。使核殼聚合物粒子B1及表2中所記載之各成分溶解、分散於甲苯中，獲得樹脂組合物。

使用所獲得之樹脂組合物，以與實施例2-1相同之方式獲得預浸體。

【0162】

[比較例2-3]

使7.0 g之製造例A2-1中所獲得之改性聚烯烴系樹脂A2-1及4.9 g之相容劑(商品名為8903P，苯乙烯/乙烯丁烯/苯乙烯彈性體(SEBS)，ENEOS Materials公司製造)溶解於27.2 g之甲苯中，獲得改質劑2-5。

向85.8 g之甲苯中添加所獲得之改質劑2-5、及分別為表2中所記載之量之表2中所記載之各成分。使改性聚烯烴系樹脂A2-1、相容劑及表2中所記載之各成分溶解、分散於甲苯中，獲得樹脂組合物。

使用所獲得之樹脂組合物，以與實施例2-1相同之方式獲得預浸體。

【0163】

[比較例2-4]

使6.8 g之製造例A2-1中所獲得之改性聚烯烴系樹脂A2-1及4.8 g之相容劑(商品名為8903P，苯乙烯/乙烯丁烯/苯乙烯彈性體(SEBS)，ENEOS Materials公司製造)溶解於42.6 g之甲苯中。繼而，將2.6 g之不具有極性基之核殼聚合物粒子B2(丁二烯系橡膠型，Kaneka公司製造，Kanes(註冊商標)M-732)添加於改性聚烯烴系樹脂之甲苯溶液中，獲得改質劑2-6。

向85.8 g之甲苯中添加所獲得之改質劑2-6、及分別為表2中所記載之量之表2中所記載之各成分。使改性聚烯烴系樹脂A2-1、相容劑及表2中所記載之各成分溶解、分散於甲苯中，獲得樹脂組合物。

使用所獲得之樹脂組合物，以與實施例2-1相同之方式獲得預浸體。

【0164】

使用實施例2-1～實施例2-4及比較例2-1～比較例2-4中所獲得之預浸體，藉由與實施例1-1～實施例11及比較例1-1～比較例1-3相同之方法，進行介電損耗正切(Df)之測定及電解銅箔之密接性評價。將其等之測定結果及評價結果示於表2。

【0165】

[表2]

	樹脂組合物								銅箔剝離強度	電特性 (Df) 40 GHz
	改質劑		相容劑 (g)	甲苯 (g)	改性PPE SA9000 (g)	自由基聚合性化合物 TAIC (g)	二氧化矽 SC2300-SVJ (g)	起始劑 PBP (g)		
	改性樹脂 (A) 種類/ (g)	核殼聚合物粒子(B) 種類/ (g)							(A1) 成分	
實施例2-1	A2-1/6.8	B1/2.6	4.8	85.8	41.0	17.6	26.2	1.1	5.05	4.57×10^{-3}
實施例2-2	A2-1/13.6	B1/5.2	4.8	76.3	31.5	17.6	26.2	1.1	4.51	3.72×10^{-3}
實施例2-3	A2-2/7.6	B1/1.8	4.8	85.8	41.0	17.6	26.2	1.1	5.15	4.68×10^{-3}
實施例2-4	A2-3/6.8	B1/2.6	4.8	85.8	41.0	17.6	26.2	1.1	5.15	3.83×10^{-3}
比較例2-1	-	-	-	100.0	55.2	17.6	26.2	1.1	2.33	4.43×10^{-3}
比較例2-2	-	B1/3.0	-	85.8	46.3	19.9	29.6	1.1	3.54	4.44×10^{-3}
比較例2-3	A2-1/7.0	-	4.9	85.8	42.1	18.0	19.0	1.1	2.49	3.88×10^{-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	3.72×10^{-3}

【0166】

根據表2可知，於使用含有包含上述滿足規定條件之改性聚烯烴系樹脂(A2)之改性樹脂(A)、及上述滿足規定條件之核殼聚合物粒子(B)之實施例2-1~2-4之改質劑之情形時，藉由向聚苯醚樹脂等樹脂中調配改質劑，可形成對於銅箔之密接性優異之硬化物。

另一方面，根據比較例2-1~2-4可知，於不使用包含改性聚烯烴系樹脂(A2)之改性樹脂(A)、及核殼聚合物粒子(B)這兩者進行樹脂之改質，或者改性樹脂(A)或核殼聚合物粒子(B)不具有極性基之情形時，使用樹脂組合物所形成之硬化物對於銅箔之密接性變差。

又，根據比較例2-1與實施例2-1~2-4之比較可知，即便藉由上述滿足規定條件之改質劑進行樹脂之改質，亦不會顯著損害電特性(介電損耗正切)。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種樹脂用改質劑，其包含改性樹脂(A)及核殼聚合物粒子(B)，

上述改性樹脂(A)包含改性苯乙烯系彈性體(A1)或改性聚烯烴系樹脂(A2)，

上述改性樹脂(A)及上述核殼聚合物粒子(B)經具有選自由環氧基、胺基、酸酐基、羥基及羧基所組成之群中之一種以上之極性基、及乙烯性不飽和鍵之單體改性，且

上述改性樹脂(A)所具有之一種以上之上述極性基中的量最多之基之種類與上述核殼聚合物粒子(B)所具有之一種以上之上述極性基中的量最多之基之種類相同。

【請求項2】

如請求項1之樹脂用改質劑，其中上述改性樹脂(A)所具有之一種以上之上述極性基中的量最多之基、及上述核殼聚合物粒子(B)所具有之一種以上之上述極性基中的量最多之基為環氧基。

【請求項3】

如請求項1之樹脂用改質劑，其中上述改性樹脂(A)中之上述極性基之含量相對於上述改性樹脂(A)之質量為0.1質量%以上8質量%以下。

【請求項4】

如請求項1之樹脂用改質劑，其中上述核殼聚合物粒子(B)中之上述極性基之含量相對於上述核殼聚合物粒子(B)之質量為0.5質量%以上10質量%以下。

【請求項5】

如請求項1之樹脂用改質劑，其中上述改性樹脂(A)包含上述改性苯乙烯系彈性體(A1)，且

上述樹脂用改質劑100質量份中包含25質量份以上98質量份以下之上述改性樹脂(A)及2質量份以上75質量份以下之上述核殼聚合物粒子(B)。

【請求項6】

如請求項1之樹脂用改質劑，其中上述改性樹脂(A)包含上述改性聚烯烴系樹脂(A2)，

上述改性樹脂(A)之質量相對於上述改性樹脂(A)之質量與上述核殼聚合物粒子(B)之質量之合計的比率為25質量%以上90質量%以下，且

上述核殼聚合物粒子(B)之質量相對於上述改性樹脂(A)之質量與上述核殼聚合物粒子(B)之質量之合計的比率為10質量%以上75質量%以下。

【請求項7】

如請求項1之樹脂用改質劑，其中上述改性樹脂(A)包含上述改性聚烯烴系樹脂(A2)，且

上述樹脂用改質劑進而包含苯乙烯系彈性體(C)。

【請求項8】

如請求項7之樹脂用改質劑，其中上述苯乙烯系彈性體(C)之質量相對於上述改性樹脂(A)之質量與上述核殼聚合物粒子(B)之質量之合計的比率為20質量%以上70質量%以下。

【請求項9】

如請求項7之樹脂用改質劑，其中上述苯乙烯系彈性體(C)包含選自由苯乙烯/異戊二烯/苯乙烯彈性體、苯乙烯/異丁烯/苯乙烯彈性體、苯乙

烯/乙炔丁烯/苯乙烯彈性體、氫化苯乙烯/異戊二烯/苯乙烯彈性體及氫化苯乙烯/(丁二烯/異戊二烯)/苯乙烯彈性體所組成之群中之至少一種。

【請求項10】

一種樹脂組合物，其包含選自樹脂及硬化性化合物中之一種以上之基材、及如請求項1至9中任一項之樹脂用改質劑，

於上述改性樹脂(A)包含上述改性苯乙烯系彈性體(A1)之情形時，上述改性樹脂(A)之質量與上述核殼聚合物粒子(B)之質量之合計相對於上述基材100質量份為0.1質量份以上80質量份以下，且

於上述改性樹脂(A)包含上述改性聚烯烴系樹脂(A2)之情形時，上述改性樹脂(A)之質量與上述核殼聚合物粒子(B)之質量之合計相對於上述基材100質量份為5質量份以上80質量份以下。

【請求項11】

如請求項10之樹脂組合物，其中上述基材為聚苯醚。

【請求項12】

如請求項10之樹脂組合物，其進而包含自由基聚合起始劑，

上述基材包含作為上述硬化性化合物之自由基聚合性化合物，且

上述自由基聚合性化合物之含量相對於上述基材之質量為20質量%以上100質量%以下。

【請求項13】

一種硬化物，其係如請求項12之樹脂組合物之硬化物。

【請求項14】

一種片材，其包含如請求項10之樹脂組合物。

【請求項15】

一種預浸體，其包含纖維片材、及與上述纖維片材複合化之如請求項13之硬化物。