



(10) 申请公布号 CN 117242108 A

(43) 申请公布日 2023.12.15

(21) 申请号 202280029049.2

(22) 申请日 2022.09.12

(30) 优先权数据

2021-149023 2021.09.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.10.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/034019 2022.09.12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/042780 JA 2023.03.23

(71) 申请人 日油株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 诹摩佳奈子 林昌树

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

专利代理师 李琴 谢顺星

(51) Int.Cl.

C08F 290/06 (2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

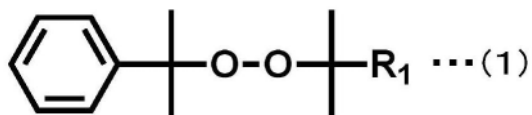
热固性组合物、树脂膜、预浸料、覆金属箔层压板及印刷线路板

(57) 摘要

本发明提供一种热固性组合物,其为含有聚苯醚及有机过氧化物的热固性组合物,其中,所述聚苯醚在分子末端具有烯属不饱和双键,所述有机过氧化物为通式(1)所表示的二烷基过氧化物、及叔烷基过氧化氢,相对于100质量份的所述二烷基过氧化物,所述叔烷基过氧化氢为0.02质量份以上且10质量份以下。该热固性组合物能够得到介电特性及耐热性优异的聚苯醚固化物,且即使在如所含溶剂的干燥工序这种高温下也不易凝胶化,流动性优异。

1. 一种热固性组合物,其为含有聚苯醚及有机过氧化物的热固性组合物,其特征在于,所述聚苯醚在分子末端具有烯属不饱和双键,所述有机过氧化物为通式(1)所表示的二烷基过氧化物、及叔烷基过氧化氢,相对于100质量份的所述二烷基过氧化物,所述叔烷基过氧化氢为0.02质量份以上且10质量份以下,

[化学式1]



式(1)中, $\text{R}_1$ 为碳原子数为2~8的烷基。

2. 根据权利要求1所述的热固性组合物,其特征在于,其含有多官能度单体。
3. 根据权利要求1或2所述的热固性组合物,其特征在于,所述烯属不饱和双键为选自(甲基)丙烯酰基及乙烯基苄基组成的组中的一种以上。
4. 一种树脂膜,其特征在于,其由权利要求1~3中任一项所述的热固性组合物形成。
5. 一种预浸料,其特征在于,其通过将权利要求1~3中任一项所述的热固性组合物浸渗或涂布于纤维质基材而成。
6. 一种覆金属箔层压板,其特征在于,其由权利要求4所述的树脂膜或权利要求5所述的预浸料与金属箔层叠而成。
7. 一种印刷线路板,其特征在于,其通过从权利要求6所述的覆金属箔层压板中去除部分所述金属箔而成。

## 热固性组合物、树脂膜、预浸料、覆金属箔层压板及印刷线路板

### 技术领域

[0001] 本发明涉及热固性组合物、树脂膜、预浸料、覆金属箔层压板及印刷线路板。

### 背景技术

[0002] 近年来,随着信息网络技术的显著进步及充分利用了信息网络的服务的扩大,要求能够进行信息量的大容量化及处理速度的高速化的电子设备。信息量的大容量化及处理速度的高速化由于5G的普及等而进一步加速,对于用于电子设备的印刷线路板等电子电路基板材料而言,要求必须具备低介电常数及低介电损耗角正切的性能。

[0003] 作为热固性组合物的树脂,具有优异介电特性(低介电常数及低介电损耗角正切)的聚苯醚适合作为能够应对上述要求的电子电路基板材料,从而受到关注(专利文献1、2)。

现有技术文献

专利文献

[0004] 专利文献1:国际公开第2008/033612号

专利文献2:日本特开2019-172725号公报

### 发明内容

本发明要解决的技术问题

[0005] 电子电路基板材料用的含有聚苯醚的热固性组合物(以下,称为聚苯醚组合物)的固化及加工在190℃以上的高温下进行。若对聚苯醚组合物进行固化而得到的固化物(以下,称为聚苯醚固化物)的耐热性低,则在加工时等,聚苯醚固化物的强度下降,无法得到在更严苛且更长期的使用中的可靠性。因此,聚苯醚固化物具备耐热性,而专利文献1中记载的以往的聚苯醚固化物的耐热性并不充足。

[0006] 由于聚苯醚的粘度高,因此会在加工聚苯醚组合物时使用溶剂进行稀释。因此,在这之后需要溶剂的干燥工序(在高于室温的温度下对经溶剂稀释的组合物进行处理的工序)。在进行该溶剂的干燥时,有时会产生有机过氧化物分解,引起凝胶化,导致丧失组合物的流动性这一问题。若丧失组合物的流动性,则会导致在聚苯醚固化物中产生空隙等丧失固化物的均匀性、使得品质下降。专利文献2中记载的聚苯醚组合物在加工时的流动性方面存在技术问题,需要进一步的改善。

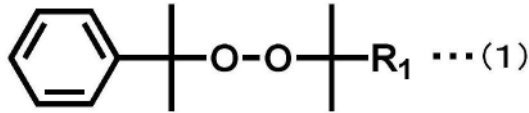
[0007] 因此,本发明所要解决的技术问题在于提供一种热固性组合物,其能够得到介电特性及耐热性优异的聚苯醚固化物,即使在如所含溶剂的干燥工序这种高温下也不易凝胶化,加工时的流动性优异。

解决技术问题的技术手段

[0008] 即,本发明涉及一种热固性组合物,其为含有聚苯醚及有机过氧化物的热固性组合物,所述聚苯醚在分子末端具有烯属不饱和双键,

所述有机过氧化物为通式(1)所表示的二烷基过氧化物、及叔烷基过氧化氢,

[化学式1]



式(1)中,  $R_1$ 为碳原子数为2~8的烷基,相对于100质量份的所述二烷基过氧化物,所述叔烷基过氧化氢为0.02质量份以上且10质量份以下。

[0009] 此外,本发明涉及一种由所述热固性组合物形成的树脂膜、将所述热固性组合物浸渗或涂布于纤维质基材而成的预浸料、由所述树脂膜或所述预浸料与金属箔层叠而成的覆金属箔层压板、及从所述覆金属箔层压板中去除部分所述金属箔而成的印刷线路板。

发明效果

[0010] 推测:所述二烷基过氧化物因热分解而产生的自由基引发加成反应,使得在分子末端具有烯属不饱和双键的聚苯醚进行三维固化,并且,叔烷基过氧化氢在聚苯醚固化反应时会少量分解并贡献于固化,并且发挥作为自由基捕获剂的功能,因此,本发明的热固性组合物进行固化而成的聚苯醚固化物的介电特性及耐热性优异,本发明的热固性组合物即使在如所含溶剂的干燥工序这种高温下仍能够保持组合物的流动性。

## 具体实施方式

[0011] <热固性组合物>

本发明的热固性组合物含有聚苯醚及有机过氧化物。

[0012] <聚苯醚>

所述聚苯醚含有苯醚单元作为重复结构单元,并在分子末端具有烯属不饱和双键。所述聚苯醚能够单独使用或组合使用两种以上。

[0013] 作为所述聚苯醚的结构单元的具体实例,例如可列举出聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)、聚(2-甲基-6-乙基-1,4-苯醚)、聚(2-甲基-6-苯基-1,4-苯醚)、聚(2,6-二氯-1,4-苯醚)等,从介电特性及耐热性优异的角度出发,优选为聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)。进一步,作为所述聚苯醚的结构单元的具体实例,例如可列举出2,6-二甲基苯酚与其他酚类(例如,2,3,6-三甲基苯酚、2-甲基-6-丁基苯酚、2-烯丙基苯酚等)的共聚物;2,6-二甲基苯酚与联苯酚(biphenol)类或双酚(bisphenol)类进行偶联而得到的聚苯醚共聚物;及在甲苯溶剂中并在有机过氧化物的存在下,将聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)等与如双酚类或三酚类这种酚类化合物(phenol compound)进行加热,进行再分配反应而得到的具有直链结构或支链结构的聚苯醚。所述苯醚单元中的苯基可以具有取代基,并且所述聚苯醚可以在不阻碍本发明的技术效果的范围内,含有除苯醚单元以外的其他结构单元。

[0014] 作为所述聚合物末端的烯属不饱和双键,例如可列举出(甲基)丙烯酰基、苯乙烯基、乙烯基苄基、乙烯基、烯丙基、1,3-丁二烯基等。其中,从热固化时的反应性高、固化物的介电常数或介电损耗角正切优异的角度出发,优选为(甲基)丙烯酰基、乙烯基苄基。

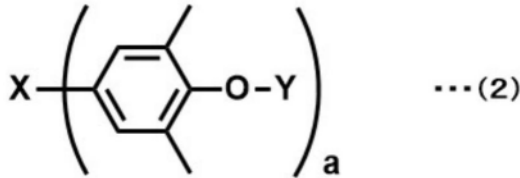
[0015] 所述聚苯醚中的一分子中的烯属不饱和双键的数量优选平均为1.5~6个,更优选平均为1.6~4个,进一步优选平均为1.7~3个。

[0016] 所述聚苯醚中的一分子中的烯属不饱和双键的数量例如能够通过以下方式进行测定:测定聚苯醚中残留的羟基数,计算从具有烯属不饱和双键的化合物进行改性之前的

聚苯醚的羟基数中减少的部分。然后,聚苯醚中残留的羟基数的测定方法能够通过下述方式求出:以高分子论文集,第51卷,第7,480页(1994)(高分子论文集,vol.51, No.7, 480页(1994))中记载的方法为基准,在聚苯醚的二氯甲烷溶液中添加四乙基氢氧化铵,测定该混合溶液在波长318nm下的吸光度。

[0017] 此外,所述聚苯醚优选具有下述通式(2)的结构。

[化学式2]



式(2)中,X为a价的任意的连接基团,Y为聚合物末端的烯属不饱和双键,a为1~6。

[0018] 在所述式(2)中,作为X的具体实例,可列举出双酚A、双酚F、双酚S、茱双酚、4,4'-二羟基联苯、2,2'-二羟基联苯、4,4'-二羟基-3,3',5,5'-四甲基联苯、4,4'-二羟基-2,2',3,3',5,5'-六甲基联苯、氢醌、间苯二酚等二价酚类、以三-(4-羟基苯基)甲烷、1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷、苯酚酚醛清漆、邻甲酚酚醛清漆、萘酚酚醛清漆等为代表的三价以上的酚类。

[0019] 从介电特性和对纤维质基材的浸渗性的角度出发,所述聚苯醚的数均分子量优选为800以上且5000以下,更优选为900以上且4500以下,进一步优选为1000以上且3000以下。

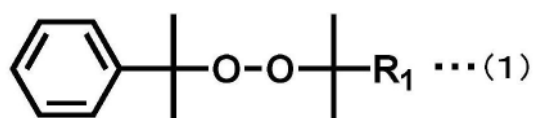
[0020] 数均分子量只要为通过通常的分子量测定方法进行测定而得到的值即可,可列举出使用凝胶渗透色谱法(GPC)进行测定而得到的聚苯乙烯换算值等。具体而言,能够在制备试样浓度为0.2w/vol% (溶剂:氯仿)的测定试样后,作为测定装置使用HLC-8220GPC(TOSOH CORPORATION制造),在以下的条件下进行测定,即,色谱柱:Shodex GPC KF-405LHQ×3 (Showa Denko K.K.制造);洗脱液:氯仿;注入量:20μL;流量:0.3mL/分钟;色谱柱温度:40℃;检测器:RI。

[0021] 所述聚苯醚的合成方法只要能够合成使用烯属不饱和双键进行了改性的改性聚苯醚即可,没有特别限定。具体而言,可列举出使具有烯属不饱和双键和氯原子的化合物与改性前的聚苯醚进行反应的方法等。作为具有烯属不饱和双键和氯原子的化合物,例如可列举出(甲基)丙烯酰氯或乙烯基苄基氯等。此外,所述聚苯醚可以使用市售品,例如可列举出产品名称“OPE-2St”(Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.制造)、“Noryl SA9000”(SABIC Innovative Plastic公司制造)等。

[0022] <有机过氧化物>

所述有机过氧化物为通式(1)所表示的二烷基过氧化物、及叔烷基过氧化氢。

[化学式3]



式(1)中,R<sub>1</sub>为碳原子数为2~8的烷基。

[0023] <二烷基过氧化物>

所述式(1)中,作为R<sub>1</sub>,例如可列举出乙基、正丙基、正丁基、正戊基、新戊基、1-环

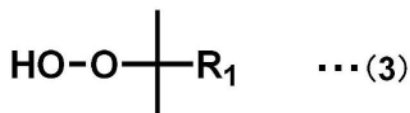
己基-1-甲基乙基、正辛基等,优选为乙基、正丙基、新戊基。当 $R_1$ 为2以上时,所述二烷基过氧化物在热分解后生成的氧自由基会快速地进行 $\beta$ 开裂,由此转换为碳自由基,能够引发固化反应,且导入至聚苯醚固化物中的自由基的极性越低越能够改善介电特性。另一方面,当 $R_1$ 为5以下时,由于分子量变小,相同添加量下的自由基产生量增多,因此能够提高耐热性。因此, $R_1$ 优选为2~5。

[0024] 作为所述二烷基过氧化物的具体实例,例如可列举出叔戊基异丙苯基过氧化物、叔己基异丙苯基过氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基异丙苯基过氧化物、1-环己基-1-甲基乙基异丙苯基过氧化物等,优选叔戊基异丙苯基过氧化物、叔己基异丙苯基过氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基异丙苯基过氧化物。此外,特别优选为1,1,3,3-四甲基丁基异丙苯基过氧化物。

[0025] 相对于100质量份的所述聚苯醚,所述二烷基过氧化物优选为0.1质量份~5质量份,更优选为0.2质量份~3质量份,进一步优选为0.5质量份~2质量份。

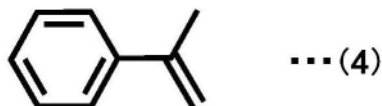
[0026] 所述二烷基过氧化物化合物的制备方法没有任何限定,例如可列举出以下方法:包含使通式(3)所表示的叔烷基过氧化氢与通式(4)所表示的 $\alpha$ -甲基苯乙烯进行反应的工序(以下,称为工序(A))的方法;或者包含通式(3)所表示的叔烷基过氧化氢与通式(5)所表示的2-苯基-2-丙醇进行反应的工序(以下,称为工序(B))的方法。

[化学式4]

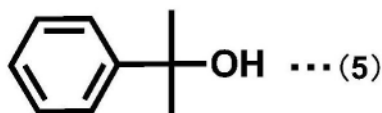


式(3)中, $R_1$ 为碳原子数为2~8的烷基。

[化学式5]



[化学式6]



[0027] 在所述工序(A)中,所述通式(3)所表示的叔烷基过氧化氢、所述通式(4)所表示的 $\alpha$ -甲基苯乙烯、所述通式(5)所表示的2-苯基-2-丙醇可以使用市售品。

[0028] 在所述工序(A)及所述工序(B)中,从提高目标产物的收率性的角度出发,优选使所述通式(3)所表示的叔烷基过氧化氢相对于1摩尔的所述通式(4)所表示的 $\alpha$ -甲基苯乙烯或者1摩尔的所述通式(5)所表示的2-苯基-2-丙醇,以1摩尔以上进行反应,并且从提高目标产物的纯度的角度出发,优选以5摩尔以下进行反应。

[0029] 从提高目标产物的收率性的角度出发,所述工序(A)及所述工序(B)的反应温度优选为0℃以上,更优选为10℃以上,并且从安全性的角度出发,优选为60℃以下,更优选为50℃以下。

[0030] 所述工序(A)及所述工序(B)的反应时间因原料或反应温度等而异,不能一概而论,但通常从提高目标产物的收率性的角度出发,优选为0.5小时以上,更优选为1小时以上,并且从安全性的角度出发,优选为5小时以下。

[0031] 在前期工序(A)及所述工序(B)中,优选使用酸催化剂。所述酸催化剂没有特别限制,例如可列举出乙酸、盐酸、硫酸、高氯酸等。所述酸催化剂可以单独使用一种,也可以同时使用两种以上。

[0032] 在所述工序(A)及所述工序(B)中,所述酸催化剂的用量没有特别限制,从提高目标产物的收率性的角度出发,通常优选相对于1摩尔的原料的所述通式(4)所表示的 $\alpha$ -甲基苯乙烯或者1摩尔的原料的所述通式(5)所表示的2-苯基-2-丙醇,使用0.02摩尔以上,并且从安全性的角度出发,优选使用5摩尔以下。

[0033] 所述工序(A)及所述工序(B)能够使用有机溶剂。所述有机溶剂没有特别限制,优选在反应体系内为惰性的有机溶剂。作为所述有机溶剂,例如可列举出戊烷、己烷、甲苯等非极性化合物;异丙醇、丙酮、乙腈等极性化合物等。所述有机溶剂可以单独使用一种,也可以同时使用两种以上。

[0034] 在所述工序(A)及所述工序(B)中,所述有机溶剂的用量没有特别限制,通常相对于100质量份的 $\alpha$ -甲基苯乙烯或2-苯基-2-丙醇,为3~300质量份左右。

[0035] 所获得的目标产物的鉴定能够使用液相色谱法(LC)、气相色谱法(GC)、核磁共振分光法(NMR)、红外线分光法(IR)、质谱分析法(MS)等进行。

[0036] <叔烷基过氧化氢>

所述叔烷基过氧化氢没有特别限定。当叔烷基过氧化氢作为固化剂发挥作用时,所生成的氧自由基会快速地进行 $\beta$ 开裂,由此转换为碳自由基,引发固化反应。由于导入至聚苯醚固化物中的自由基的极性越低越能够改善介电特性,因此优选过氧化氢的叔烷基的碳原子数为5以上。另一方面,由于分子量变小,相同添加量下的自由基产生量增多,故而耐热性升高,因此优选过氧化氢的叔烷基的碳原子数为8以下。例如可列举出叔丁基过氧化氢、叔戊基过氧化氢、叔己基过氧化氢、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、叔异丙苯基过氧化氢等,优选叔戊基过氧化氢、叔己基过氧化氢、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢。此外,特别优选1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢。

[0037] 相对于100质量份的所述二烷基过氧化物,所述叔烷基过氧化氢为0.02质量份以上且10质量份以下。从抑制热固性组合物的凝胶化的角度出发,相对于100质量份的所述二烷基过氧化物,所述叔烷基过氧化氢优选为0.05质量份以上,更优选为0.1质量份以上,并且从聚苯醚固化物的耐热性的角度出发,所述叔烷基过氧化氢优选为8质量份以下,更优选为5质量份以下,进一步优选为3质量份以下。

[0038] 为了提高生产率、提高固化度,本发明的热固性组合物可以在不损害本发明的效果的范围内,同时使用除本发明的二烷基过氧化物及叔烷基过氧化氢以外的聚合引发剂。所述聚合引发剂没有特别限定,能够使用本领域中通常所使用的聚合引发剂,但优选能够溶于热固性组合物的油溶性聚合引发剂。所述聚合引发剂能够单独使用或组合使用两种以上。

[0039] 作为所述聚合引发剂的具体实例,例如可列举出双-(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯等过氧化二碳酸酯、二过氧化苯甲酰等二酰基过氧化物、过氧化2-乙基己酸叔丁酯、苯甲酸叔丁酯等过氧化酯、过氧化2-乙基己基单碳酸叔丁酯等过氧化单碳酸酯、1,1-双(叔丁基过氧)环己烷等过氧化缩酮、 $\alpha, \alpha'$ -双(叔丁基过氧)二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧)己炔-3等二烷基过氧化物、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)等偶氮化合物、1-羟基环

己基苯基酮、二苯基-2,4,6-三甲基苯甲酰氧化膦、1-[(1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰)-9H-咪唑-3-基]亚乙基)氨基]氧基]乙酮等光聚合引发剂等。

[0040] <交联剂>

从提高耐热性的角度出发,本发明的热固性组合物可以含有多官能度单体。作为所述多官能度单体,例如可列举出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等多官能度(甲基)丙烯酸酯、1,4-二乙烯苯、4-乙烯基苯甲酸-2-丙烯酰基乙基酯等乙烯苯衍生物、三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)等烯基异氰脲酸酯衍生物、三烯丙基氰脲酸酯(TAC)等烯基氰脲酸酯衍生物、4,4-双马来酰亚胺二苯甲烷、N,N-1,3-亚苯基双马来酰亚胺等马来酰亚胺衍生物、聚丁二烯等在分子中具有2个以上乙烯基的多官能度乙烯基化合物等。其中,由于耐热性优异,优选三烯丙基异氰脲酸酯、三烯丙基氰脲酸酯、聚丁二烯。所述多官能度单体能够单独使用或组合使用两种以上。

[0041] 相对于100质量份的所述聚苯醚,所述多官能度单体优选为5质量份~50质量份,更优选为7质量份~40质量份,进一步优选为10质量份~30质量份。

[0042] 为了改良粘度或对玻璃布(glass cloth)的浸渗性、固化膜的平滑性,本发明的热固性组合物中能够进一步加入溶剂。溶剂只要为能够溶解或分散上述的成分且在干燥时挥发的溶剂,则没有特别限制。

[0043] 从溶解性的角度出发,作为所述溶剂,优选甲苯、二甲苯等芳香族类溶剂;丙酮、甲基乙基酮、环戊酮、环己酮等酮类溶剂;二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺类溶剂。这些溶剂能够单独使用一种或组合使用两种以上。从热固性组合物在溶剂中的可溶性和挥发工序的容易度的方面出发,相对于100质量份的热固性组合物的固体成分,所述溶剂的用量优选为10~1000质量份,更优选20~500质量份。

[0044] 本发明的热固性组合物能够进一步适当组合含有其他成分。作为其他成分,可列举出聚异戊二烯、聚丁二烯、苯乙烯丁二烯、丁基橡胶、乙丙橡胶、氟橡胶、硅橡胶等弹性体、天然二氧化硅、熔融二氧化硅、合成二氧化硅、非晶态二氧化硅、中空二氧化硅、氧化铝、粘土、滑石及玻璃短纤维等无机填充剂、 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等硅烷偶联剂、阻燃剂、阻聚剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、表面活性剂、润滑剂、增稠剂、消泡剂、抗静电剂、颜料、染料等。

[0045] <树脂膜>

本发明的树脂膜由所述热固性组合物形成。所述树脂膜含有固化前的热固性组合物,热固性组合物的一部分可以进行固化。所述树脂膜例如能够通过单独对作为所述热固性组合物与所述溶剂的混合物的树脂清漆进行干燥而得到,或者通过在支撑膜等支撑体上涂布所述树脂清漆之后使其干燥而得到。溶剂的干燥去除例如可使用热风干燥机等以20℃~180℃进行。干燥温度优选为20~150℃,更优选为50~130℃。

[0046] 作为所述树脂膜的支撑体,例如可列举出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等聚烯烃、聚碳酸酯、聚酰亚胺、乙烯四氟乙烯共聚物、铜箔、铝箔等金属箔、脱模纸等。将所述热固性组合物涂布在金属箔上之后,使用热风干燥机等干燥去除溶剂而得到的材料也称为带树脂的金属箔。另外,所述支撑体可以实施哑光处理、电晕处理、脱模处理等化学或物理处理。

[0047] 所述树脂膜适用作多层印刷线路板等层叠体的层间绝缘片、粘合膜等。

[0048] <预浸料>

本发明的预浸料为纤维质基材与所述热固性组合物的复合体。所述预浸料含有固化前的热固性组合物,热固性组合物的一部分可以固化。所述预浸料优选为纤维质基材与浸渗或涂布于该纤维质基材的热固性组合物的复合体。在将热固性组合物涂布在纤维质基材表面上并形成层的情况下,也能够通过用于使预浸料进行固化的模压成型(press molding),得到在基材中浸渗有热固性组合物的固化物的结构。所述预浸料例如能够通过以下方式得到:使作为本发明的热固性组合物与溶剂的混合物的树脂清漆浸渗或涂布于玻璃布等基材后,干燥去除溶剂。此外,浸渗或涂布能够重复数次。进一步,还能够通过使用浓度或组成不同的多种热固性组合物重复浸渗或涂布,调整至最终所需的浸渗量。溶剂的干燥去除使用热风干燥机等,例如以20℃~180℃进行。干燥温度优选为20~150℃,更优选为50~130℃。

[0049] 作为所述纤维质基材,例如可列举出玻璃布、芳纶布(aramid cloth)、聚酯布、玻璃无纺布、芳纶无纺布、纸浆纸及棉绒纸等。其中,为了使印刷线路板的机械强度优异,优选玻璃布,进一步优选经扁平处理加工的玻璃布。这些纤维质基材能够单独使用一种或组合使用两种以上。另外,作为纤维质基材的厚度,例如能够使用1~300μm的纤维质基材。

[0050] 在所述预浸料的固体成分中,所述热固性组合物的固体成分的比例优选为30~80质量%,更优选为40~70质量%。当上述的比例小于30质量%时,在将预浸料用于电子基板用等的情况下,存在绝缘可靠性差的倾向。此外,当上述的比例大于80质量%时,在用于电子基板用等的情况下,存在弯曲弹性模量等机械特性差的倾向。

[0051] <覆金属箔层压板>

本发明的覆金属箔层压板为层叠有所述树脂膜或所述预浸料、与金属箔的层叠体。所述层叠体能够通过以下方式进行制备:将一片或多片所述树脂膜和/或预浸料与金属箔等基板重叠之后,通过模压成型使所述热固性组合物进行固化,形成绝缘层。也能够使用所述带树脂的金属箔代替金属箔。加热成型例如能够以180℃~240℃的温度、30分钟~300分钟的加热时间、20kgf/cm<sup>2</sup>~40kgf/cm<sup>2</sup>的表面压力而进行。

[0052] 所述金属箔没有特别限定,例如可列举出铝或铜箔等,其中,铜箔的电阻低,因而优选。作为金属箔的厚度,例如能够使用1~50μm的金属箔。

[0053] 与所述金属箔进行组合的树脂膜及预浸料可以为一片,也可以为多片,根据用途,在单面或两面上重叠金属箔而加工成层叠板。覆金属箔层压板特别适合作为印刷线路板。

[0054] <印刷线路板>

本发明的印刷线路板能够通过以下方式得到:通过蚀刻加工等,去除所述覆金属箔层压板的表面的部分金属箔,形成线路,由此在树脂膜或预浸料的表面上形成电路。通过含有所述热固性组合物,所述印刷线路板的介电常数、介电损耗角正切等介电特性、成型性、耐热性优异。

[0055] 除此以外,所述热固性组合物可用于成型、层叠、粘合剂、覆铜箔层叠板等复合材料等的用途中。特别是在单独或组合使用异氰酸酯体或者环氧体时,可代表性地列举出使树脂进行半固化而成的预浸料、使该预浸料进行固化而成的层叠板的应用例。此外,在使用了环氧体时,可代表性地列举出在半导体密封材料中的应用例。

## 实施例

[0056] 以下,通过实施例对本发明进行具体说明,但本发明不受以下的实施例的任何限定。

[0057] <二烷基过氧化物的合成>

<制备例1>

向500mL圆底烧瓶中添加 $\alpha$ -甲基苯乙烯(纯度99.2%,42.54g,0.36mol)、异丙醇(17.02g)、HCl(纯度35.0%,24.94g,0.68mol)并搅拌。将上述溶液升温至35℃,滴加1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢(纯度90.0%,32.17g,0.40mol)。滴加结束后搅拌1.5小时,使用3% NaOH水溶液洗涤所得到的溶液之后,使用水进行洗涤。然后,使用硫酸钠与硫酸镁进行脱水,得到含有上述通式(1)中 $R_1$ 表示新戊基的1,1,3,3-四甲基丁基异丙苯基过氧化物的混合物。然后使用真空泵,以50℃/1小时进行脱溶剂,得到1,1,3,3-四甲基丁基异丙苯基过氧化物(79.3g,纯度90.3%,收率92.3%)。

[0058] 另外,通过使用了AVANCEN NMR光谱仪(BRUCKER Scientific Technology Co.Ltd.制造)的 $^1\text{H-NMR}$ 测定、 $^{13}\text{C-NMR}$ 测定及TOFMS(JEOL LTD.制造),鉴定上述的二烷基过氧化物的结构。此外,在GC(SHIMADZU CORPORATION制造的GC-2014系列)中通过单纯面积法计算出纯度。

[0059]  $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ,内部标准TMS); $\delta$ (ppm):0.91(9H,m,-O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)、1.30(6H,s,-O-O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)、1.50(2H,m,-O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)、1.57(6H,s,C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-)、7.20-7.29(1H,m,arom.H)、7.29-7.32(2H,m,arom.H)、7.44-7.47(2H,m,arom.H)

分子量:264

[0060] <制备例2>

除了将制备例1的1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢变更为叔己基过氧化氢以外,其他相同。得到叔己基异丙苯基过氧化物(63.1g,纯度94.3%,收率69.9%)。

[0061]  $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ,内部标准TMS); $\delta$ (ppm):0.84-0.94(3H,t,-O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、1.18(6H,s,-O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、1.26-1.36(2H,m,-O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、1.46-1.59(8H,m,-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、7.20-7.25(1H,m,arom.H)、7.29-7.37(2H,m,arom.H)、7.42-7.47(2H,m,arom.H)

分子量:236

[0062] <制备例3>

除了将制备例1的1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢变更为叔戊基过氧化氢以外,其他相同。得到叔戊基异丙苯基过氧化物(64.2g,纯度89.0%,收率89.4%)。

[0063]  $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ,内部标准TMS); $\delta$ (ppm):0.85-0.95(3H,t,-O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、1.50(6H,s,-O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、1.46-1.55(6H,m,-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、7.20-7.26(1H,m,arom.H)、7.30-7.36(2H,m,arom.H)、7.41-7.47(2H,m,arom.H)

分子量:224

[0064] <实施例1~10、比较例1~6>

<流动性的评价>

将表1或表2所示的各成分(质量份)用甲苯进行稀释而以浓度为50质量%的方式

进行掺合,将3.5g由此获得的组合物的甲苯溶解物加入至6ml的螺纹管瓶中,并静置于60℃的恒温槽中。将在将其倒置时组合物完全不动的时间作为凝胶化时间,并按照以下的基准进行评价。

◎:300小时以上后未凝胶化。

○:190小时以上后且300小时以内发生了凝胶化。

×:190小时以内发生了凝胶化。

[0065] <固化物的制备及介电特性的评价>

将表1或表2所示的各成分(质量份)用甲苯进行稀释而以浓度为50质量%的方式进行掺合,将6g由此获得的组合物的甲苯溶解物加入至铝盘中,使用真空干燥机(EYELAVACUUM OVEN VOS-3LSD),以400Pa、60℃干燥2小时之后,进一步以80℃进行2小时的溶剂干燥。使用手动压力机(Hand Press)(TOYOSEIKI Co.,Ltd.制造)于130℃对所得到的粉体进行成型,并于200℃下固化,得到固化物(膜,16cm的圆形,厚度为60μm)。通过以IPC-TM-650-2.5.5.9为基准的方法,测定所得到的固化物在1GHz下的介电常数及介电损耗角正切,并按照以下的基准进行评价。

◎:介电常数(Dk)小于2.85,且介电损耗角正切(Df)小于0.0039。

○:介电常数(Dk)为2.85以上且3.06以下,且介电损耗角正切(Df)为0.0039以上且0.005以下。

×:介电常数(Dk)及介电损耗角正切(Df)为除上述◎或○以外的情况。

[0066] <耐热性的评价>

使用DSC测定方法,根据IPC-TM-650-2.4.25,以升温速度为10℃/分钟的条件,测定上述固化物的玻璃化转变温度,并按照以下的基准进行评价。

◎:玻璃化转变温度(℃)为175以上。

○:玻璃化转变温度(℃)为165以上。

×:玻璃化转变温度(℃)小于165。

[0067] [表1]

|                     |   |                               | 实施例 1          | 实施例 2          | 实施例 3          | 实施例 4          | 实施例 5            | 实施例 6       | 实施例 7          | 实施例 8          | 实施例 9   | 实施例 10         |                |
|---------------------|---|-------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|-------------|----------------|----------------|---------|----------------|----------------|
| 热固性<br>组合物<br>[质量份] | 聚苯醚   | OPE-2S <sub>2</sub> 2200      | 100            | 100            | 100            | 100            | 100              | 100         | 100            | 100            |         |                |                |
|                     |   | OPE-2S <sub>2</sub> 1200      |                |                |                |                |                  |             |                |                |         | 100            |                |
|                     |   | SA9000                        |                |                |                |                |                  |             |                |                |         |                | 100            |
|                     | 通式(1)所<br>表示的二<br>烷基过氧<br>化物                            | 1,1,3,3-四甲基丁<br>基异丙苯基过氧<br>化物 | 1              | 5              | 5              | 5              | 1                | 1           |                |                |         |                |                |
|                     |   | 叔己基异丙苯基<br>过氧化物               |                |                |                |                |                  |             |                | 1              |         | 1              | 1              |
|                     |   | 叔戊基异丙苯基<br>过氧化物               |                |                |                |                |                  |             |                |                | 1       |                |                |
|                     | 二-(2-叔丁基过氧异丙基)苯   |                               |                |                |                |                |                  |             |                |                |         |                |                |
|                     | 叔丁基异丙苯基过氧化物   |                               |                |                |                |                |                  |             |                |                |         |                |                |
|                     | 叔烷基过<br>氧化氢<br>(相对于<br>100 质量份<br>的二烷基<br>过氧化<br>物的质量份) | 1,1,3,3-四甲基丁<br>基过氧化氢         | 0.003<br>(0.3) | 0.015<br>(0.3) | 0.015<br>(0.3) | 0.015<br>(0.3) | 0.0002<br>(0.02) | 0.04<br>(4) |                |                |         |                |                |
|                     |   | 叔己基过氧化氢                       |                |                |                |                |                  |             | 0.003<br>(0.3) |                |         | 0.003<br>(0.3) | 0.003<br>(0.3) |
|                     |   | 叔戊基过氧化氢                       |                |                |                |                |                  |             |                | 0.003<br>(0.3) |         |                |                |
|                     |   | 叔丁基过氧化氢                       |                |                |                |                |                  |             |                |                |         |                |                |
|                     | (相对于<br>100 质量份<br>的二烷基<br>过氧化<br>物的质量份)                | 1,4-氧混                        |                |                |                |                |                  |             |                |                |         |                |                |
|                     |   | TAIC                          |                |                | 10             |                |                  |             |                |                |         |                |                |
| 多官能度<br>单体          | 1,4-二乙烯苯  |                               |                |                | 10             |                |                  |             |                |                |         |                |                |
|                     | 介电特性  | 介电常数(Dk)                      | 2.84           | 2.95           | 2.98           | 3.05           | 2.90             | 3.02        | 2.98           | 2.99           | 2.91    | 2.85           |                |
| 介电损耗角正<br>(Df)      |   | 0.00389                       | 0.00398        | 0.00485        | 0.00491        | 0.00391        | 0.00432          | 0.00471     | 0.00399        | 0.00483        | 0.00477 |                |                |
| 评价                  |   | ◎                             | ○              | ○              | ○              | ○              | ○                | ○           | ○              | ○              | ○       |                |                |
| 耐热性                 | 玻璃化转变温<br>(C)   | 169                           | 173            | 176            | 175            | 171            | 171              | 173         | 174            | 174            | 168     |                |                |
|                     | 评价  | ○                             | ○              | ◎              | ◎              | ○              | ○                | ○           | ○              | ○              | ○       |                |                |
| 流动性                 | 凝胶化时间(h)  | 210                           | 200            | 190            | 195            | 195            | 250              | 200         | 200            | 230            | 200     |                |                |
|                     | 评价  | ○                             | ○              | ○              | ○              | ○              | ○                | ○           | ○              | ○              | ○       |                |                |

[0068] [表2]

|                     |  |                               | 比较例 1    | 比较例 2          | 比较例 3           | 比较例 4   | 比较例 5       | 比较例 6            |
|---------------------|--|-------------------------------|----------|----------------|-----------------|---------|-------------|------------------|
| 热固性<br>组合物<br>[质量份] | 聚苯醚  | OPE-2St 2200                  | 100      | 100            | 100             | 100     | 100         | 100              |
|                     |  | OPE-2St 1200                  |          |                |                 |         |             |                  |
|                     |  | SA9000                        |          |                |                 |         |             |                  |
|                     | 通式(1)所<br>表示的二<br>烷基过氧<br>化物                           | 1,1,3,3-四甲基丁<br>基异丙苯基过氧<br>化物 |          |                |                 | 1       |             | 1                |
|                     |  | 叔己基异丙苯基<br>过氧化物               |          |                |                 |         | 1           |                  |
|                     |  | 叔戊基异丙苯基<br>过氧化物               |          |                |                 |         |             |                  |
|                     | 二-(2-叔丁基过氧异丙基)苯<br>叔丁基异丙苯基过氧化物                         |                               |          | 1              |                 |         |             |                  |
|                     | 叔烷基过<br>氧化氢<br>(相对于100<br>质量份的<br>二烷基过<br>氧化物的<br>质量份) | 1,1,3,3-四甲基丁<br>基过氧化氢         |          |                |                 |         | 0.2<br>(20) |                  |
|                     |  | 叔己基过氧化氢                       |          |                |                 |         |             | 0.0002<br>(0.01) |
|                     |  | 叔戊基过氧化氢                       |          |                |                 |         |             |                  |
|                     |  | 叔丁基过氧化氢                       |          | 0.003<br>(0.3) | 0.0045<br>(0.3) |         |             |                  |
|                     | (相对于100<br>质量份的<br>二烷基过<br>氧化物的<br>质量份)                | 1,4-氢醌                        |          |                |                 |         |             | 0.003<br>(0.3)   |
|                     | 多官能度<br>单体   | TAIC                          |          |                |                 |         |             |                  |
| 1,4-二乙烯苯            |  |                               |          |                |                 |         |             |                  |
| 物性                  | 介电特性   | 介电常数(Dk)                      | 2.40     | 3.10           | 3.01            | 3.08    | 2.82        | 3.14             |
|                     |  | 介电损耗角正切<br>(Df)               | 0.00388  | 0.00535        | 0.00515         | 0.00512 | 0.00473     | 0.00522          |
|                     |  | 评价                            | ◎        | ×              | ×               | ×       | ○           | ×                |
|                     | 耐热性  | 玻璃化转变温度<br>(°C)               | 157      | 174            | 173             | 160     | 170         | 159              |
|                     |  | 评价                            | ×        | ○              | ○               | ×       | ○           | ×                |
|                     | 流动性  | 凝胶化时间(h)                      | 未凝胶<br>化 | 170            | 160             | 205     | 135         | 230              |
| 评价                  |  | ◎                             | ×        | ×              | ○               | ×       | ○           |                  |

[0069] 在表1及2中,OPE-2St 2200为在分子末端具有平均2个烯属不饱和双键的聚苯醚(数均分子量为2200),MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.制造);

OPE-2St 1200为在分子末端具有平均2个烯属不饱和双键的聚苯醚(数均分子量为1200),MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.制造);

SA9000为在分子末端具有平均2个烯属不饱和双键的聚苯醚(数均分子量为2756),SABIC Innovative Plastics制造);

1,1,3,3-四甲基丁基异丙苯基过氧化物为制备例1(纯度90.8%);

叔己基异丙苯基过氧化物为制备例2(纯度94.3%);

叔戊基异丙苯基过氧化物为制备例3(纯度89.0%);

二-(2-叔丁基过氧异丙基)苯为NOF Corporation制造(纯度99.9%)

叔丁基异丙苯基过氧化物为NOF Corporation制造(纯度90.2%);

1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢为NOF Corporation制造(纯度90.3%);

叔己基过氧化氢为NOF Corporation制造(纯度85.2%);

叔戊基过氧化氢为United Initiators制造(纯度84.8%);

叔丁基过氧化氢为NOF Corporation制造(纯度68.9%);

1,4-氢醌为Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造(纯度99.9%);

TAIC(Triallyl Isocyanurate,三烯丙基异氰尿酸酯)为Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造(纯度96.0%);

1,4-二乙烯苯为Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造(纯度98.0%)

[0070] 对于实施例1~10,得到了能够保持热固性组合物的流动性且表现出优异物性的聚苯醚固化物。

[0071] 对于比较例1,未添加二烷基过氧化物进行了试验,结果未表现出聚苯醚固化物的耐热性。

[0072] 对于比较例2、3,分别使用了二-(2-叔丁基过氧异丙基)苯、叔丁基异丙苯基过氧化物,结果虽然聚苯醚固化物的耐热性高但介电特性低,并且在短时间内丧失了热固性组合物的流动性。

[0073] 对于比较例4,相对于二烷基过氧化物添加了多于10质量份的叔烷基过氧化氢,结果虽然能够抑制热固性组合物的凝胶化,但在聚苯醚固化物的耐热性及介电特性方面并不优异。

[0074] 对于比较例5,相对于二烷基过氧化物添加了少于0.02质量份的叔烷基过氧化氢,结果虽然在聚苯醚固化物的耐热性及介电特性方面为优异,但丧失了热固性组合物的流动性。

[0075] 对于比较例6,在热固性组合物中添加了发挥作为自由基捕获剂的功能的1,4-苯醌以代替叔烷基过氧化氢,结果虽然能够抑制凝胶化,但物性并未升高。