(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118475624 A
(43)申请公布日 2024.08.09

(21)申请号 202380015862.9
(22)申请日 2023.01.17
(30)优先权数据
2022-006424 2022.01.19 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.06.28
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/001239 2023.01.17
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/140262 JA 2023.07.27
(71)申请人 电化株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 荒井亨
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
专利代理师 田川婷
(51)Int.Cl.
C08F 212/34(2006.01)
C08F 257/02(2006.01)
C08K 5/00(2006.01)
C08L 9/00(2006.01)
C08L 25/08(2006.01)
C08L 71/12(2006.01)
H01B 3/44(2006.01)
H01B 5/14(2006.01)

权利要求书2页 说明书19页

(54)发明名称

共聚物、组合物、清漆、及它们的固化体

(57)摘要

芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物，其满足所有下述条件(1)～(4)。(1)共聚物的数均分子量为500以上且小于10万。(2)芳香族乙烯基化合物单体为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物，芳香族乙烯基化合物单体单元的含量超过70质量%。(3)芳香族多烯为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯中的一种以上，并且来自芳香族多烯单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计为2个以上且小于30个，优选为3个以上且小于30个。(4)可以包含选自碳原子数2以上20以下的烯烃单体单元中的一种或多种，在存在芳香族乙烯基化合物单体单元和芳香族多烯单体单元的情况下，与烯烃单体单元的合计为100质量%。

CN 118475624 A

1.芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物,其满足所有下述条件(1)～(4),

(1)共聚物的数均分子量为500以上且小于10万;

(2)芳香族乙烯基化合物单体为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物,芳香族乙烯基化合物单体单元的含量超过70质量%;

(3)芳香族多烯为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯中的一种以上,并且来自芳香族多烯单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计为2个以上且小于30个;

(4)可以包含选自碳原子数2以上20以下的烯烃单体单元中的一种或多种,在存在芳香族乙烯基化合物单体单元和芳香族多烯单体单元的情况下,与所述烯烃单体单元的合计为100质量%。

2.如权利要求1所述的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物,其中,在存在芳香族乙烯基化合物单体单元和芳香族多烯单体单元的情况下,相对于与烯烃单体单元的合计100质量%,烯烃单体单元的含量为0质量%以上且小于30质量%。

3.如权利要求2所述的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物,其不包含烯烃单体单元。

4.组合物,其包含:

权利要求1～3中任一项所述的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物;和

选自以下的(a)～(d)中的一种或多种,

(a)固化剂

(b)选自烃系弹性体、聚苯醚系树脂、芳香族多烯系树脂中的一种或多种树脂

(c)单体

(d)其它的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物,其满足所有下述条件(i)～(iv),

(i)共聚物的数均分子量为500以上且小于10万;

(ii)芳香族乙烯基化合物单体为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物,芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为70质量%以下;

(iii)芳香族多烯为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯中的一种以上,并且来自芳香族多烯单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计为1.5个以上且小于20个;

(iv)烯烃为选自碳原子数2以上20以下的烯烃中的一种或多种,烯烃单体单元的含量为30质量%以上,所述烯烃单体单元、芳香族乙烯基化合物单体单元与芳香族多烯单体单元的合计为100质量%。

5.清漆,其包含:

权利要求1～3中任一项所述的共聚物、或权利要求4所述的组合物;和

(h)溶剂。

6.如权利要求5所述的清漆,其中,溶剂为MEK(甲基乙基酮)。

7.固化体,其为权利要求1～3中任一项所述的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物的固化体。

8.固化体,其为权利要求4所述的组合物的固化体。

9.固化体,其为权利要求5或6所述的清漆的固化体。

10.如权利要求7～9中任一项所述的固化体,其为电绝缘材料。

11.CCL基板、FCCL基板、层间绝缘材料、接合片、或覆盖层,其包含权利要求7～9中任一项所述的固化体。

共聚物、组合物、清漆、及它们的固化体

技术领域

[0001] 本发明涉及共聚物、组合物、清漆、及作为它们的固化体的绝缘材料。

背景技术

[0002] 随着通信频率向千兆赫频带及千兆赫频带以上的高频带发展,对于由包含具有低介电特性的绝缘材料的CCL、FCCL形成的多层基板的需求增高。全氟乙烯等氟系树脂具有优异的低介电常数、低介电损耗和耐热性优异的特征,但在成型加工性、膜成型性方面是困难的,另外,在与布线的铜箔的粘接性方面也存在课题,因此难以应用于多层基板。另一方面,使用了环氧树脂、不饱和聚酯树脂、聚酰亚胺树脂、酚醛树脂等后固化树脂的基板、绝缘材料因其耐热性、易操作性而被广泛使用,但介电常数、介电损耗较高,作为高频用的绝缘材料,期望得到改善(专利文献1)。

[0003] 因此,本质上具有低介电特性的烃系树脂备受瞩目。原来,为了将作为热塑性树脂的烃系树脂制成固化性树脂,需要引入官能团,但一般而言,与自由基进行反应或进行热反应的官能团具有极性,因此低介电特性会恶化。想要引入仅由烃构成的官能团、例如芳香族乙烯基时,利用昂贵的烃系单体间的分子间反应的情况较多(专利文献2),在很多情况下并不经济。专利文献3中示出一种固化体,其是由特定的配位聚合催化剂得到的,并且包含具有特定的组成和配合的乙烯-烯烃(芳香族乙烯基化合物)-芳香族多烯共聚物、非极性乙烯基化合物共聚物。在该技术的情况下,芳香族多烯(二乙烯基苯)的2个乙烯基之中仅一个被选择性地共聚而剩余的乙烯基被保存,因此能够容易地得到具有芳香族乙烯基的官能团的、交联性烃系共聚物大分子单体。由同样的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物、及副原料等的组合物得到的固化体具有低介电常数、低介质损耗角正切这样的特征(专利文献4、5),但具体记载的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物为较软质,为了硬质化,需要大量配合其它硬质副原料、无机填料。

[0004] 就已知的硬质的交联性原料而言,其低介电特性不充分,若大量配合,则存在固化体的低介电特性变差的课题。若较多地配合无机填料,则由于无机填料的介电常数通常高,因此得到的固化体的介电常数变高。另外,通过阳离子聚合得到的低介电且固化性的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物是已知的(专利文献6),但该现有技术涉及的共聚物由于其树枝状(dendric)的结构,聚合物末端结构较多,由于其所包含的阳离子聚合特有的末端结构,用于提高耐热性、耐久性的分子设计复杂。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平6-192392号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2004-087639号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2007-217706号公报

[0010] 专利文献4:国际公开第2021/112087号

[0011] 专利文献5:国际公开第2021/112088号

[0012] 专利文献6:国际公开第2018/181842号

发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 上述的公开专利文献中记载的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物为较软质,并且在甲苯、乙苯、柠檬烯等溶剂中显示良好的溶解性,但在其它副原料大多使用的甲基乙基酮(MEK)等溶剂中的溶解性不充分,具有难以制作包含这些副原料的清漆的课题。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 针对上述的现有技术所无法解决的课题,本发明中,提供一种芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物,其所得到的固化体能够提供更硬质的固化体,并且所述共聚物在溶剂中的溶解性高。另外,提供包含芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物的、更硬质的固化体。

[0017] 即,本发明能够提供以下的方式。

[0018] 方式1.

[0019] 芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物,其满足所有下述条件(1)~(4)。

[0020] (1)共聚物的数均分子量为500以上且小于10万。

[0021] (2)芳香族乙烯基化合物单体为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物,芳香族乙烯基化合物单体单元的含量超过70质量%。

[0022] (3)芳香族多烯为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯中的一种以上,并且来自芳香族多烯单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计为2个以上且小于30个。

[0023] (4)可以包含选自碳原子数2以上20以下的烯烃单体单元中的一种或多种,在存在芳香族乙烯基化合物单体单元和芳香族多烯单体单元的情况下,与前述烯烃单体单元的合计为100质量%。

[0024] 方式2.

[0025] 如方式1所述的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物,其中,在存在芳香族乙烯基化合物单体单元和芳香族多烯单体单元的情况下,相对于与烯烃单体单元的合计100质量%,烯烃单体单元的含量为0质量%以上且小于30质量%。

[0026] 方式3.

[0027] 如方式2所述的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物,其不包含烯烃单体单元。

[0028] 方式4.

[0029] 组合物,其包含:方式1~3中任一项所述的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物;和选自以下的(a)~(d)中的一种或多种。

[0030] (a)固化剂

[0031] (b)选自烃系弹性体、聚苯醚系树脂、芳香族多烯系树脂中的一种或多种树脂

[0032] (c)单体

[0033] (d)其它的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物,其满足所有下述条件

(i)～(iv)

[0034] (i)共聚物的数均分子量为500以上且小于10万。

[0035] (ii)芳香族乙烯基化合物单体为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物,芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为70质量%以下。

[0036] (iii)芳香族多烯为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯中的一种以上,并且来自芳香族多烯单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计为1.5个以上且小于20个。

[0037] (iv)烯烃为选自碳原子数2以上20以下的烯烃中的一种或多种,烯烃单体单元的含量为30质量%以上,前述烯烃单体单元、芳香族乙烯基化合物单体单元与芳香族多烯单体单元的合计为100质量%。

[0038] 方式5.

[0039] 清漆,其包含:方式1～3中任一项所述的共聚物、或方式4所述的组合物;和(h)溶剂。

[0040] 方式6.

[0041] 如方式5所述的清漆,其中,溶剂为MEK(甲基乙基酮)。

[0042] 方式7.

[0043] 固化体,其为方式1～3中任一项所述的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物的固化体。

[0044] 方式8.

[0045] 固化体,其为方式4所述的组合物的固化体。

[0046] 方式9.

[0047] 固化体,其为方式5或6所述的清漆的固化体。

[0048] 方式10.

[0049] 如方式7～9中任一项所述的固化体,其为电绝缘材料。

[0050] 方式11.

[0051] CCL基板、FCCL基板、层间绝缘材料、接合片、或覆盖层,其包含方式7～9中任一项所述的固化体。

[0052] 发明效果

[0053] 通过本发明的实施方式涉及的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物、或包含其的组合物、或者由其形成的固化体或清漆,得到固化体为硬质、并且在溶剂中的溶解性高的低介电材料。

具体实施方式

[0054] 以下,更详细地说明本发明涉及的组合物。本说明书中,所谓片材,也包括膜的概念。另外,本说明书中,即使记载为膜,也包括片材的概念。本说明书中,所谓组合物,是包括清漆的概念。即,将组合物中的尤其呈液态的组合物记载为清漆。本说明书中,层间绝缘材料包括接合片或层间粘接剂的概念。

[0055] 本说明书中,只要没有特别说明,则数值范围包括其下限值及上限值。

[0056] <芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物>

[0057] 本发明的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物为满足所有下述条件(1)～(4)的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物。

[0058] (1)共聚物的数均分子量为500以上且小于10万。

[0059] (2)芳香族乙烯基化合物单体为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物,芳香族乙烯基化合物单体单元的含量超过70质量%。优选为71质量%以上,更优选为80质量%以上。

[0060] (3)芳香族多烯为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯中的一种以上,并且来自芳香族多烯单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计为2个以上且小于30个,优选为3个以上且小于30个。

[0061] (4)可以包含选自碳原子数2以上20以下的烯烃单体单元中的一种或多种,在存在芳香族乙烯基化合物单体单元和芳香族多烯单体单元的情况下,与烯烃单体单元的合计为100质量%。

[0062] 此处,所谓可被包含的烯烃单体,是选自碳原子数2以上20以下的α烯烃及碳原子数5以上20以下的环状烯烃中的一种以上,是实质上不含氧、氮、卤素而由碳和氢构成的化合物。作为碳原子数2以上20以下的α-烯烃,例如可示例乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烷、1-十二烷、4-甲基-1-戊烯、3,5,5-三甲基-1-己烯等。作为碳原子数5以上20以下的环状烯烃,可示例降冰片烯、环戊烯等。可优选用作烯烃的是乙烯与除乙烯以外的α-烯烃、环状烯烃的组合、或者单独的乙烯。

[0063] 芳香族乙烯基化合物单体为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物,例如可示例苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙基苯乙烯(乙基乙烯基苯)、对异丁基苯乙烯、各种乙烯基萘、各种乙烯基蒽等。

[0064] 作为芳香族多烯单体,是在其分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯,优选为在其分子内具有多个乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯,进一步优选为邻位、间位、对位的各种二乙烯基苯或它们的混合物、二乙烯基萘、二乙烯基蒽、对2-丙烯基苯乙烯、对3-丁烯基苯乙烯等具有芳香族乙烯基结构、且实质上不含氧、氮、卤素而由碳和氢构成的化合物。另外,也可以使用日本特开2004-087639号公报中记载的双官能性芳香族乙烯基化合物、例如1,2-双(乙烯基苯基)乙烷(简称:BVPE)。其中,优选使用邻位、间位、对位的各种二乙烯基苯、或它们的混合物,最优选使用间二乙烯基苯及对二乙烯基苯的混合物。本说明书中,将这些二乙烯基苯记载为二乙烯基苯类。使用二乙烯基苯类作为芳香族多烯的情况下,进行固化处理时固化效率高,容易固化,因此优选。

[0065] 作为以上的烯烃、芳香族乙烯基化合物、芳香族多烯中的各单体,也可以含有其他极性基团、例如包含氧原子、氮原子等的烯烃、包含氧原子、氮原子等的芳香族乙烯基化合物、或者包含氧原子、氮原子等的芳香族多烯,这些包含极性基团的单体的总质量优选为本树脂组合物的总质量的10质量%以下,更优选为3质量%以下,最优选不含有包含极性基团的单体。通过使其为10质量%以下,能够提高将本树脂组合物固化而得到的固化体的介电特性(低介电常数/低介电损耗)。

[0066] 本芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物优选可以还满足下述条件(5)。

[0067] (5)烯烃单体单元的含量为1质量%以上,烯烃单体单元、芳香族乙烯基化合物单体单元与芳香族多烯单体单元的合计为100质量%。

[0068] 共聚物的数均分子量(Mn)为500以上且小于10万。本发明中,所谓数均分子量为500以上且小于10万,是指通过GPC(凝胶渗透色谱;凝胶渗透层析)法得到的按标准聚苯乙烯换算的分子量为落入该范围内的值。

[0069] 该共聚物的数均分子量可以优选为1000以上80000以下,可以进一步优选为1000以上50000以下,更优选为1000以上40000以下。

[0070] 将芳香族乙烯基化合物单体单元、芳香族多烯单体单元、与根据需要存在的烯烃单体单元的合计设为100质量%时,本共聚物中包含的芳香族乙烯基化合物单体单元的含量超过70质量%,优选为71质量%以上,进一步优选为80质量%以上。通过使芳香族乙烯基化合物单体单元的含量超过70质量%,最终得到的本芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物单独的固化体的25℃时的拉伸弹性模量能够为1000MPa以上,以本芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物为主体的组合物的固化体的25℃时的拉伸弹性模量容易成为100MPa以上。此外,本芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物在甲基乙基酮(MEK)等溶剂中的溶解性变高,例如容易制造以甲基乙基酮为溶剂的清漆。

[0071] 另外,本共聚物中包含的芳香族乙烯基化合物单体单元的含量相对于上述基准,可以为98质量%以下、95质量%以下、92质量%以下、或90质量%以下。芳香族乙烯基化合物单体单元为98质量%以下时,容易将固化体的硬度调节至适当的程度。

[0072] 本共聚物中,来自芳香族多烯单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量(优选为乙烯基的含量)按单位数均分子量计为2个以上且小于30个,优选为3个以上且小于30个。该乙烯基及/或亚乙烯基的含量小于2个时,交联效率低,难以得到充分的交联密度的固化体。共聚物中的按单位数均分子量计的来自芳香族多烯单元(二乙烯基苯单元)的乙烯基含量可以通过对利用本领域技术人员已知的GPC(凝胶渗透色谱)法求出的按标准聚苯乙烯换算的数均分子量(Mn)、和利用^{1}H-NMR测定得到的来自芳香族多烯单元的乙烯基含量进行比较而得到。作为例子,通过利用^{1}H-NMR测定得到的各峰面积的强度比较,共聚物中的来自芳香族多烯单元(二乙烯基苯单元)的乙烯基含量为0.88质量%、基于GPC测定的按标准聚苯乙烯换算的数均分子量(Mn)为38300的情况下,本数均分子量中的来自芳香族多烯单元的乙烯基的分子量为它们的乘积即336,将其除以乙烯基的式量27,由此得到12.5。即,可求出本共聚物中的按单位数均分子量计的来自芳香族多烯单元的乙烯基含量为12.5个。共聚物的利用^{1}H-NMR测定得到的峰的归属从文献中获知。另外,根据利用^{1}H-NMR测定得到的峰面积的比较而求出共聚物的组成的方法也是已知的。也可以进一步在该基于^{1}H-NMR测定的方法中加入由已知的定量模式测得的^{13}C-NMR谱图的峰面积、其比率的数据,从而提高组成的精度。另外,也可以根据由已知的定量模式测得的^{13}C-NMR谱图的峰面积、其比率的数据,求出组成。另外,本说明书中,共聚物中的二乙烯基苯单元的含量是根据来自二乙烯基苯单元的乙烯基的峰强度(基于^{1}H-NMR测定)而求出的。即,根据来自二乙烯基苯单元的乙烯基含量,1个该乙烯基视为来自共聚物中的1个二乙烯基苯单元的乙烯基,求出二乙烯基苯单元的含量。

[0073] 本共聚物中,优选的烯烃单体单元的含量可以为0质量%以上或1质量%以上,更优选为0质量%以上且小于30质量%或者为1质量%以上且小于30质量%,进一步优选为1质量%以上20质量%以下。前述烯烃单体单元、芳香族乙烯基化合物单体单元与芳香族多烯单体单元的合计为100质量%。烯烃单体单元的含量为1质量%以上时,最终得到的固化体的韧性(伸长率)、耐冲击性提高,不易发生固化中途的破裂、固化体在热循环试验中的破

裂。尤其从进一步提高固化体的韧性(伸长率)、耐冲击性的观点考虑,烯烃单体单元的含量优选多于5质量%且小于30质量%。另一实施方式中,本共聚物可以不包含烯烃单体单元。

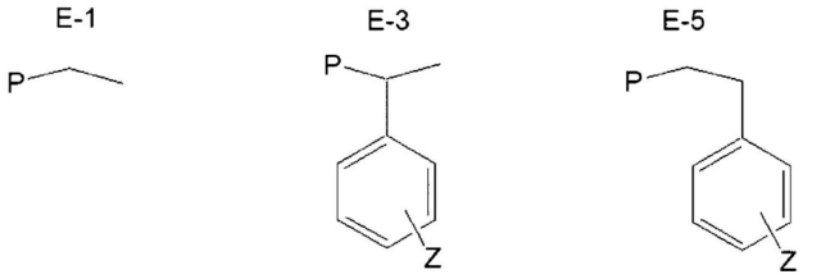
[0074] <芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物的制造方法>

[0075] 本发明的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物可以通过利用配位聚合将芳香族乙烯基化合物、芳香族多烯、根据需要使用的烯烃的各单体进行共聚而制造。例如若使用日本特开2009-161743号公报、日本特开2010-280771号公报、国际公开第00/037517号中记载的由过渡金属化合物和助催化剂构成的单位点配位聚合催化剂,则能够高效地制造芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物,故优选。

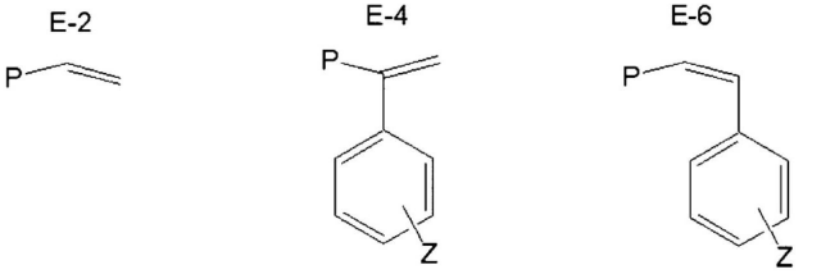
[0076] 使用由过渡金属化合物与助催化剂的组合构成的配位聚合催化剂得到的本共聚物的化学结构具有不包含特定结构这样的特征。即,现有技术涉及的利用阳离子聚合法得到的共聚物具有例如上文中国际公开第2018/181842号所记载这样的包含脂环的聚合物末端结构,但本发明的实施方式涉及的共聚物不具有这样的结构,具有显著的差异。通过该差异,本发明中,获得分子设计容易这样的效果。

[0077] 本发明的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物所包含的聚合物末端结构可通过使用了^{1}H-NMR、^{13}C-NMR的已知的方法而定性地、或定量地解明。本发明的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物中,由作为通常的芳香族乙烯基化合物的苯乙烯、作为芳香族多烯的二乙烯基苯构成的苯乙烯-二乙烯基苯共聚物所含的聚合物末端结构为由以下的E-1～E-6表示的结构中的一种、或它们的任意组合。另外,在本发明的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物中,由作为通常的芳香族乙烯基化合物的苯乙烯、作为芳香族多烯的二乙烯基苯、作为其它成分的烯烃即乙烯构成的乙烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物所含的聚合物末端结构为由以下的化学式E-1～E-6表示的结构中的一种、或它们的任意组合。

[0078] [化学式1]



[0079]



[0080] 上述式中,P表示芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物的聚合物结构残基,Z表示氢或者乙烯基或亚乙烯基。

[0081] 占聚合物末端结构的约一半的聚合开始末端通常大多为上述的E-1及E-3,实质上基本为E-1及E-3。另外,有时也还包含E-5。这些结构为具有饱和结构的末端,由此,本发明

的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物本质上具有耐热性等耐久性高的优点。聚合开始末端的结构中,它们的结构的比例因下述原因等而变化:是否对金属-氢键插入最初的单体;是否对金属-烷基结构插入最初的单体;最初的单体插入是否由乙烯、苯乙烯、二乙烯基苯中的任一者引起;最初的单体为苯乙烯、二乙烯基苯的情况下,是2,1插入还是1,2插入。

[0082] 聚合物末端结构的聚合物生长链的链转移末端(聚合结束末端)的结构通常大多为E-2、E-6,也包含剩下的E-5、E-4、E-1、E-3。就链转移末端的结构而言,其比例因下述情况而变化:链转移是否因β位的夺氢而引起;是否因向其它配位单体的链转移而发生;是否因向作为助催化剂成分的烷基铝的链转移而发生;是否因向氢等链转移剂的链转移而发生。即,本发明涉及的、可包含烯烃的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物的聚合物末端结构大多为饱和型的E-1、E-3、E-5,不饱和型的E-4、E-6的比例少。在使用乙烯以外的烯烃、苯乙烯以外的芳香族乙烯基化合物、二乙烯基苯以外的芳香族多烯的情况下,也成为上述E-1~E-6的各末端结构的乙烯、苯乙烯、二乙烯基苯各单元被替换为除此以外的单体的结构。

[0083] 本发明的、可包含烯烃的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物的聚合物末端结构均由上述E-1~E-6的结构中的一种以上构成,实质上不包含其它结构。本发明涉及的可包含烯烃的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物通过特定的配位聚合而得到,因此是聚合物链分支度较少的直链性高的共聚物,并且聚合物末端结构的含有比例原本也较少,基于前述理由,不饱和型的末端结构的含有比例更少。

[0084] 另一方面,作为由阳离子聚合得到的聚合物的例子,现有技术的国际公开第2018/181842号中记载了通过聚合物生长末端的碳阳离子对芳香族系单体的芳香族环进行亲电取代反应等链转移而形成含有脂环的末端结构,但本发明涉及的共聚物不包含该末端结构。另一方面,国际公开第2018/181842号记载的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物中,因其树枝状的、多分支结构,每一分子聚合物包含非常多的末端结构,所记载的该末端结构基本为由阳离子聚合产生的多种结构的乙烯基、亚乙烯基的不饱和结构,耐热稳定性存在问题,尤其是被较多地包含的亚乙烯基在固化反应后也较多地残留在固化体中,因此具有使固化后的耐热稳定性变差的问题。若固化体中存在大量亚乙烯基等不饱和基团,则与空气中的氧键合、发生反应,结果,使固化体的介电常数、介质损耗角正切的值增加,故不优选。

[0085] 本共聚物中,作为芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物(可包含烯烃),可示例苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、乙烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、乙烯-丙烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、乙烯-1-己烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、乙烯-1-辛烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物。

[0086] 本发明的组合物除了包含前述本共聚物以外,可以还包含选自下述物质中的一种或多种,即:(a)固化剂;(b)选自烃系弹性体、聚苯醚系树脂、芳香族多烯系树脂中的一种或多种树脂;(c)单体;(d)满足所有下述条件(i)~(iv)的、其它的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物。

[0087] (i)共聚物的数均分子量为500以上且小于10万。

[0088] (ii)芳香族乙烯基化合物单体为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物,芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为70质量%以下。

[0089] (iii)芳香族多烯为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以

上20以下的多烯中的一种以上,并且来自芳香族多烯单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计为1.5个以上且小于20个。

[0090] (iv)烯烃为选自碳原子数2以上20以下的烯烃中的一种或多种,烯烃单体单元的含量为30质量%以上,前述烯烃单体单元、芳香族乙烯基化合物单体单元与芳香族多烯单体单元的合计为100质量%。

[0091] 关于上述的作为任选附加成分的其它的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物,除了与该芳香族乙烯基化合物单体单元的含量有关的条件以外,可以具有与本共聚物同样的特征。

[0092] <固化剂>

[0093] 作为本发明的组合物中可使用的固化剂,可以使用以往的芳香族多烯、芳香族乙烯基化合物的聚合或固化中可使用的已知的固化剂。作为这样的固化剂,可以示例自由基聚合引发剂(自由基产生剂)、阳离子聚合引发剂、阴离子聚合引发剂,可以优选使用自由基聚合引发剂。进一步优选为有机过氧化物系(过氧化物)、偶氮系聚合引发剂等,可以根据用途、条件而自由地选择。刊登有机过氧化物的商品目录可从日油公司主页、例如https://www.nof.co.jp/business/chemical/chemical-product01下载。另外,有机过氧化物也被记载于FUJI FILM Wako Pure Chemical Corporation、东京化成工业公司的商品目录等中。本发明中使用的固化剂可以从这些公司获得。另外,也可以将已知的利用光、紫外线、放射线的光聚合引发剂用作固化剂。作为光聚合引发剂,可举出光自由基聚合引发剂、光阳离子聚合引发剂、或光阴离子聚合引发剂。这样的光聚合引发剂可以从例如东京化成工业公司获得。此外,也可以利用放射线或电子束本身进行固化。另外,也可以不包含固化剂,而利用所包含的原料的热聚合进行交联、固化。

[0094] 固化剂的使用量没有特别限制,通常,相对于树脂组合物100质量份而言,优选为0.01~10质量份。树脂组合物优选将固化剂、溶剂除去。使用过氧化物系(peroxide)、偶氮系聚合引发剂等固化剂的情况下,考虑到其半衰期,以适当的温度、时间进行固化处理。该情况下的条件依据固化剂,是任意的,一般而言,50℃至200℃左右的温度范围是适当的。

[0095] 本发明的实施方式涉及的组合物或清漆可以在优选相对于共聚物100质量份而言为1~200质量份的范围内包含(b)成分即“选自烃系弹性体、聚苯醚系树脂、芳香族多烯系树脂中的一种或多种树脂”及(d)成分即“其它的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物”的合计。通过这些(b)成分或(d)成分的添加,可获得提高由本清漆得到的固化体的、各种使用目的所需的力学物性的效果。

[0096] <烃系弹性体>

[0097] 本发明的实施方式涉及的组合物可包含的烃系弹性体的使用量相对于本共聚物100质量份(即,作为任选附加成分的其它的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物被排除在外)而言,优选为1~200质量份,更优选为1~100质量份,最优选为1~50质量份。本发明的组合物中可优选使用的烃系弹性体的数均分子量优选为100以上100000以下,更优选为500以上100000以下,进一步优选为1000以上4500以下。作为本发明的组合物中可优选使用的烃系弹性体,优选为选自乙烯系、丙烯系的弹性体、共轭二烯系聚合物、芳香族乙烯基化合物-共轭二烯系的嵌段共聚物或无规共聚物、及它们的氢化物(加氢物)中的一种或多种弹性体。作为乙烯系弹性体,可举出乙烯-辛烯共聚物、乙烯-1-己烯共聚物等乙烯-α

烯烃共聚物、EPR、EPDM,作为丙烯系弹性体,可举出无规立构聚丙烯、低立构规整性的聚丙烯、丙烯-1-丁烯共聚物等丙烯-α烯烃共聚物。可以对这些烃系弹性体实施通过马来酸酐及其他化合物来引入官能团等的改性。

[0098] 作为共轭二烯系聚合物,可举出聚丁二烯、1,2-聚丁二烯。作为芳香族乙烯基化合物-共轭二烯系的嵌段聚合物或无规共聚物、及它们的氢化物(加氢物),可示例SBS、SIS、SEBS、SEPS、SEEPS、SEEBS等。可优选使用的1,2-聚丁二烯例如可以从日本曹达公司以液态聚丁二烯:制品名B-1000、2000、3000的制品名获得。另外,作为包含可优选使用的1,2-聚丁二烯结构的共聚物,可示例TOTAL CRAY VALLEY公司的“Ricon100”。可以对这些共轭二烯系聚合物、其氢化物实施利用马来酸酐、其它化合物引入官能团等的改性。共轭二烯系聚合物中,优选主链中不包含亚乙烯基、或亚乙烯基较少的聚合物。其原因在于,有下述倾向:主链中的亚乙烯基在固化后也容易残留在固化体中,亚乙烯基与空气中的氧反应而生成包含氧的极性基团,介电常数、介电损耗的值容易上升,与此相对,乙烯基在固化体的高温耐久性试验(例如空气中125℃)后,容易将介电常数、介质损耗角正切的值维持得较低。从本观点考虑,作为共轭二烯系聚合物,1,4-聚丁二烯系的共聚物不合适,可优选使用包含1,2-聚丁二烯结构的、1,2-聚丁二烯系的聚合物或共聚物。此外,从本观点考虑,可优选亚乙烯基被氢化而其含量大幅减少的各种氢化聚合物。作为共轭二烯系聚合物的氢化聚合物,可举出氢化SBR、SEBS、SEPS、SEEPS、SEEBS,可优选为具有甲基取代苯乙烯的共轭二烯系聚合物的氢化聚合物。对于选自这些烃系弹性体的一种或多种树脂而言,尤其在室温(25℃)呈液态(约300000mPa·s以下)的情况下,从本发明的组合物的未固化状态下的操作性、成型加工性(作为热塑性树脂的操作性)的观点考虑,相对于共聚物100质量份而言,其使用量优选为150质量份以下的范围,更优选为1～30质量份的范围,最优选为1～20质量份的范围。

[0099] <聚苯醚>

[0100] 作为聚苯醚(也称为“聚苯醚系树脂”),可以使用市售的已知的聚苯醚。聚苯醚的数均分子量是任意的,考虑到组合物的成型加工性时,数均分子量优选为1万以下,最优选为5000以下。数均分子量优选为500以上。

[0101] 另外,在以本发明的组合物的固化为目的的添加的情况下,优选分子末端被官能团改性。另外,在以本发明的组合物的固化为目的的添加的情况下,优选在一分子内具有多个官能团。例如,优选为改性聚苯醚。作为官能团,可举出自由基聚合性的官能团、环氧基等官能团,优选为自由基聚合性的官能团。作为自由基聚合性的官能团,优选为乙烯基。作为乙烯基,优选为由烯丙基、(甲基)丙烯酰基、芳香族乙烯基组成的组中的一种以上,更优选为由(甲基)丙烯酰基、芳香族乙烯基组成的组中的一种以上,最优选为芳香族乙烯基。即,在本发明的组合物中,特别优选为分子链的两末端利用自由基聚合性的官能团进行了改性的双官能性聚苯醚。作为这样的优选的聚苯醚,可举出SABIC公司的Noryl(商标)SA9000(在两末端具有甲基丙烯酰基的改性聚苯醚,数均分子量为2200)、Mitsubishi Gas Chemical Company制双官能聚苯醚低聚物(OPE-2St,在两末端具有乙烯基苄基的改性聚苯醚,数均分子量为1200)等。另外,也可以使用旭化成公司的烯丙基化PPE、JSR公司的芳香族聚醚(ELPAC HC-F系列)等。这些之中,可以优选使用Mitsubishi Gas Chemical Company制双官能聚苯醚低聚物(OPE-2St)。本发明的组合物中使用的聚苯醚的使用量相对于共聚物100质量份而言优选为1～200质量份,更优选为1～100质量份。

[0102] 〈芳香族多烯系树脂〉

[0103] 所谓芳香族多烯系树脂,包含NIPPON STEEL Chemical&Material Co.,Ltd.制的二乙烯基苯系反应性多分支共聚物(PDV)。这样的PDV例如被记载于文献“多官能芳香族乙烯基共聚物的合成和使用其的新型IPN型低介电损耗材料的开发”(川边正直,Journal of Japan Institute of Electronics Packaging p125,Vol.12No.2(2009))中。本发明的组合物中使用的芳香族多烯系树脂的使用量相对于共聚物100质量份而言,优选为1～200质量份,更优选为1～100质量份,最优选为1～50质量份。芳香族多烯系树脂的这些范围内的量的使用防止与其它构件的粘接性的降低、韧性的降低,故而优选。

[0104] 〈单体〉

[0105] 本发明的组合物可包含的单体优选相对于共聚物100质量份而言为100质量份以下。需要说明的是,本树脂组合物可以实质上不包含单体。所谓单体,是指能够通过自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合中的任一者进行聚合的单体,优选为能够自由基聚合的单体。其分子量优选为5000以下,优选小于5000,更优选为1000以下,更优选小于1000,进一步优选为500以下,进一步优选小于500,也可以包含前述“芳香族乙烯基化合物”、“芳香族多烯”,还适当包含“芳香族亚乙烯基化合物”。芳香族亚乙烯基化合物是碳原子数9～30的同时具有单个芳香族环或多个稠合的芳香族环、和亚乙烯基的化合物。作为这样的芳香族亚乙烯基化合物的例子,可举出茚类、β取代苯乙烯类、苊烯类。作为前述茚类,可举出茚、各种烷基取代茚、苯基取代茚类。β取代苯乙烯类中,可举出β-甲基苯乙烯等β-烷基取代苯乙烯、或苯基取代苯乙烯。作为苊烯类,可举出苊烯、各种烷基取代苊烯、各种苯基取代苊烯类。前述芳香族亚乙烯基类可以将前述示例的化合物单独使用,也可以组合使用两种以上。前述芳香族亚乙烯基类优选在常压下具有175℃以上的沸点。从工业获得性、自由基聚合性的观点考虑,最优选为苊烯。作为单体,可优选选自“芳香族乙烯基化合物”、“芳香族多烯”、或“芳香族亚乙烯基”。优选为前述“芳香族乙烯基化合物”、“芳香族多烯”。另外,单体可更优选为下述“极性单体”。

[0106] 〈极性单体〉

[0107] 本发明的组合物可包含的极性单体优选相对于共聚物100质量份而言为100质量份以下。需要说明的是,本树脂组合物可以实质上不包含极性单体。所谓极性单体,是在分子内具有选自氧、氮、磷、硫中的一种或多种原子的单体,可优选使用的极性单体的分子量优选小于5000,更优选小于1000,进一步优选小于500。本发明的树脂组合物中可优选使用的极性单体优选为能利用自由基聚合引发剂进行聚合的极性单体。作为极性单体,可举出各种马来酰亚胺类、双马来酰亚胺类、马来酸酐、异氰脲酸三烯丙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、异氰脲酸三(甲基)丙烯酰基酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等。本发明中可使用的马来酰亚胺类、双马来酰亚胺类例如被记载于国际公开第2016/114287号、日本特开2008-291227号公报中,例如可以从大和化成工业株式会社、日本化药株式会社、Designer molecules inc公司购入。另外,也可以使用信越化学工业公司制双马来酰亚胺系树脂“SLK”。从在有机溶剂中的溶解性、高频特性、与导体的高粘接性、预浸料坯的成型性等的观点考虑,这些含有马来酰亚胺基的化合物优选为双马来酰亚胺类。从在有机溶剂中的溶解性、高频特性、与导体的高粘接性、预浸料坯的成型性等的观点考虑,这些含有马来酰亚胺基的化合物也可以作为多氨基双马来酰亚胺化合物使用。多氨基双马来酰亚胺化合物例如

可通过下述方式得到:使在末端具有2个马来酰亚胺基的化合物与在分子中具有2个伯氨基的芳香族二胺化合物进行迈克尔加成反应。在想要通过少量的添加获得高交联效率的情况下,优选使用具有双官能团以上的多官能团的极性单体,可以例示双马来酰亚胺类、异氰脲酸三烯丙酯(TAIC)、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。本发明的树脂组合物中使用的极性单体的量相对于共聚物100质量份而言优选为0.1～20质量份,更优选为0.1～10质量份。通过该范围的量的使用,可获得所得到的固化体的介电常数、介质损耗角正切不会变得过高的效果,例如介电常数可抑制在4.0以下、优选3.0以下,介质损耗角正切可抑制在0.005以下、优选0.002以下。

[0108] <其它的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物>

[0109] 本发明的组合物可以包含选自(d)满足所有下述条件(i)～(iv)的、不同于上述的本共聚物的其它的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物中的一种或多种。

[0110] (i)共聚物的数均分子量为500以上且小于10万。

[0111] (ii)芳香族乙烯基化合物单体为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物,芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为70质量%以下。

[0112] (iii)芳香族多烯为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯中的一种以上,并且来自芳香族多烯单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计为1.5个以上且小于20个。

[0113] (iv)烯烃为选自碳原子数2以上20以下的烯烃中的一种或多种,烯烃单体单元的含量为30质量%以上,前述烯烃单体单元、芳香族乙烯基化合物单体单元与芳香族多烯单体单元的合计为100质量%。

[0114] 这样的、满足全部特定条件的其它的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物记载于例如国际公开第2021/112087号、国际公开第2021/112088号、及国际公开第2022/014599号中。这样的满足全部特定条件的其它的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物为软质并且表现出低介电常数、低介质损耗角正切,因此通过与本发明的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物组合而制成组合物,能够提供涵盖广泛物性的低介电常数、低介质损耗角正切的固化体,因此是合适的。

[0115] 例如具体而言,相对于本发明的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物100质量份、以优选1～200质量份、特别优选50～200质量份的范围包含前述其它的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物的组合物能够进一步表现出在未固化的状态下粘性(自粘性)少这样的效果。本说明书中,未固化包括半固化的概念。本说明书中,所谓未固化的组合物,是指其自身显示热塑性(即,能够在不引起固化的成型条件下进行片材化等成型加工的性质)的状态,表示通过实施成型加工后的适当固化条件(加热、加压等)而能够固化的状态。因此,尤其作为需要以未固化的状态保管、运输的层间绝缘材料片材、接合片是有用的。利用已知的测定方法确认到本发明的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物的玻璃化转变温度存在于30℃～100℃的范围内。上述的其它的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物利用同样的测定方法确认到玻璃化转变温度存在于-100～30℃的范围内。因此,上述这样的组合物在未固化的状态下在30℃～100℃的范围及-100～30℃的范围内共具有多个玻璃化转变温度。此处,作为已知的测定方法,可举出差示扫描量热测定法(DSC)、动态粘弹性测定法(DMA)等。

[0116] 此外,本发明的组合物可以包含选自以下的(e)～(g)中的一种或多种。

[0117] (e)填充剂

[0118] (f)阻燃剂

[0119] (g)表面改性剂

[0120] <填充剂>

[0121] 根据需要,可以添加已知的无机或有机填充剂。这些填充剂以热膨胀系数的控制、导热性的控制、低价格化为目的而添加,其使用量根据目的的不同而为任意的。尤其是在添加无机填充剂时,优选使用已知的表面改性剂、例如硅烷偶联剂等。尤其是在作为本发明的目的之一的、以低介电常数、低介电损耗性优异的树脂组合物为目的的情况下,作为无机填充剂,优选为由氮化硼(BN)或二氧化硅组成的一种以上,更优选为二氧化硅。作为二氧化硅,优选为熔融二氧化硅。从低介电特性这样的观点考虑,相对于共聚物100质量份而言,优选使用500质量份以下、小于500质量份的填充剂,进一步优选使用400质量份以下、小于400质量份的填充剂。此外,为了改善、提高低介电特性(低介电常数、低介电损耗角正切),可以添加中空的填充剂、空隙多的形状的填充剂。

[0122] 另外,也可以使用高分子量聚乙烯或超高分子量聚乙烯等有机填充剂来代替无机填充剂。对于有机填充剂而言,从耐热性的观点考虑,优选其自身进行了交联,优选以微粒或粉末的状态配合。这些有机填充剂能够抑制介电常数、介质损耗角正切的上升。

[0123] 另一方面,通过在本发明的树脂组合物中混合并分散1GHz时的介电常数优选为4～10000、更优选为5～10000的高介电常数绝缘体填充剂,能够制作抑制介质损耗角正切(介电损耗)的增大、并且具有介电常数优选为4～20的高介电常数绝缘层的绝缘固化体。通过提高由绝缘固化体形成的膜的介电常数,能实现电路的小型化、电容器的高容量化,能够有助于高频用电气部件的小型化等。高介电常数、低介质损耗角正切的绝缘层适合于电容器、共振电路用电感器、滤波器、天线等的用途。作为本发明中使用的高介电常数绝缘体填充剂,可举出无机填充剂、或实施了绝缘处理的金属粒子。具体的例子为钛酸钡、钛酸锶等已知的高介电常数无机填充剂,其他例子具体记载于例如日本特开2004-087639号公报中。

[0124] <阻燃剂>

[0125] 在本发明的组合物中,可以使用阻燃剂。从保持低介电常数、低介质损耗角正切的观点考虑,优选的阻燃剂为磷酸酯或它们的缩合体等已知的有机磷系、已知的溴系阻燃剂、红磷。尤其是磷酸酯中,在分子内具有多个二甲苯基的化合物从阻燃性和低介质损耗角正切性的观点考虑是优选的。

[0126] 此外,除了阻燃剂以外,也可以添加三氧化锑、四氧化锑、五氧化锑、锑酸钠等锑系化合物或三聚氰胺、三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,3,4-(1H,3H,5H)-三酮、2,4,6-三烯丙基氧基-1,3,5-三嗪等含氮化合物作为阻燃助剂。相对于树脂组合物100质量份而言,这些阻燃剂、阻燃助剂的合计通常优选为1～100质量份。另外,相对于阻燃剂100质量份而言,可以使用30～200质量份的前述聚苯醚(PPE)系的低介电常数且阻燃性优异的树脂。

[0127] <表面改性剂>

[0128] 本发明的组合物以提高与布线用铜箔的粘接性为目的而包含表面改性剂。目的尤其是提高与铜箔的平滑面的粘接强度(剥离强度)。相对于烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物100质量份而言,表面改性剂的使用量在0.001～10质量份的范围内,更优选

在0.01～5质量份的范围内,最优选在0.01～1质量份的范围内。若表面改性剂的使用量为10质量份以下,则由组合物得到的固化体的介电常数、介质损耗角正切变低。本发明中,可以使用已知的表面改性剂。作为这样的表面改性剂,可举出硅烷系表面改性剂(别名硅烷偶联剂)、碳酸酯系表面改性剂、异氰酸酯系表面改性剂,优选使用硅烷系表面改性剂。这些表面改性剂可以使用一种或多种。这样的硅烷系表面改性剂可以从信越化学工业株式会社、Dow Corning公司、Evonik公司获得。

[0129] 本发明的组合物可以还包含(h)溶剂。另外,本发明的组合物之中,将通过包含溶剂而呈尤其是液态的组合物称为清漆。

[0130] <溶剂>

[0131] 针对本发明的组合物,可以根据需要添加适当的溶剂(溶媒)。另外,其使用量没有特别限定。溶剂用于调节组合物的粘度、流动性。尤其是在本发明的树脂组合物为清漆状的情况下,优选使用溶剂。作为溶剂,大气压下的沸点高时、即挥发性低时,所涂布的膜的厚度变得均匀,因此具有一定程度以上的沸点的溶剂是优选的。优选的沸点在大气压下为约75℃以上,进一步优选为130℃以上300℃以下。作为溶剂,例如,可使用环己烷、环己酮、甲基乙基酮(MEK)、甲苯、乙基苯、二甲苯、均三甲苯、四氢化萘、丙酮、柠檬烯、混合烷烃、混合芳香族系溶剂等。本发明的组合物中使用的溶剂的使用量为任意,相对于共聚物100质量份而言,优选为5～500质量份,更优选为10～300质量份,最优选为50～150质量份。

[0132] 在使用在甲苯、其它芳香族系溶剂中溶解性低的原料、例如特定的双马来酰亚胺作为本发明的组合物的构成成分的情况下,作为溶剂,可以使用甲基乙基酮(MEK)。该情况下,本发明的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物在甲基乙基酮中的溶解性高,故而优选。

[0133] 本发明的组合物、清漆可以在不阻碍本发明的效果、目的的范围内包含通常用于树脂的添加剂、例如抗氧化剂、耐气候剂、光稳定剂、润滑剂、相容剂、抗静电材料等。本发明的组合物、清漆可通过将前述的各种添加物混合·溶解或熔融而得到,混合、溶解、熔融的方法可以采用任意的已知方法。

[0134] 本发明的组合物可利用已知的混炼法、例如二螺杆混炼机、各种辊、各种捏合机等进行混合。组合物为清漆的情况下,可以通过添加于清漆中并搅拌从而混合。

[0135] <清漆>

[0136] 对于本发明的清漆,通过调整所使用的共聚物的组成、分子量、添加一定量以上的本发明的范围内的液态单体、溶剂、或者添加液态的阻燃剂,从而能够在室温或100℃以下的加热的条件下呈现粘稠的液态,例如于室温为数十万mPa·s以下,优选为10000mPa·s以下或2000mPa·s以下,更优选为1000mPa·s以下,最优选为500mPa·s以下。具体而言,可以利用适当的方法涂布、含浸、填充、或滴加至其它原材料,除去溶剂,由此制成成型体。进一步利用热、光使其固化,从而能够得到目标固化体。对于这样的性状而言,可以进行各种传递成型(压入成型)、或者涂布于基板、半导体器件材料之上或之间,或者通过挤出层压、或旋涂而成型为片材、膜,然后进行固化,由此形成绝缘被膜、绝缘层。另外,将本发明的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物共聚时得到的聚合液(通常,除了包含本共聚物以外,还包含甲苯、乙苯、环己烷、甲基环己烷等聚合中使用的溶剂、苯乙烯、二乙烯基苯等残留单体、烯烃单体等残留单体、催化剂、助催化剂成分)可以直接作为清漆使用。或者,也可以通

过减压将溶剂、残留单体的一部分或全部从本聚合液中蒸馏除去,根据需要用前述溶剂进行稀释,由此得到清漆。即,本发明的清漆可以包含聚合时的残留单体、聚合中使用的溶剂。

[0137] <成型体>

[0138] 由本发明的组合物得到的成型体的形状为任意的。这些组合物能够显示出热塑性树脂的性状。因此,能够在不引起交联的条件下,通过作为热塑性树脂的已知的成型加工方法、例如挤出成型、注射成型、压制成型、吹胀成型等,以实质上未固化的状态成型为片材、管、长条、粒料等形状。在某一实施方式中,能够获得成型体的自粘性(粘性)少这样的效果。并且,成型体可以之后进行交联(固化)。例如组合物为清漆的情况下,通过在涂布于基材上之后利用加热、减压、风干等将溶剂除去,从而成为通常片材、膜状的成型体。利用这些方法能够得到未固化的片材、膜。也可以使本发明的清漆含浸于多孔性的基材、织布、无纺布,并除去溶剂,从而得到复合体。也可以滴加在基材上并除去溶剂,由此制成例如半球状的形状。

[0139] 片材可以以能够维持片材形状的程度未固化(半固化),或者也可以是完全固化后的片材。组合物的固化的程度可利用已知的动态粘弹性测定法(DMA,Dynamic Mechanical Analysis)来定量地测定。

[0140] <固化>

[0141] 本发明的组合物、清漆、由它们得到的成型体的固化可以参考所包含的原料、固化剂的固化条件(温度、时间、压力),利用已知的方法进行固化。所使用的固化剂为过氧化物的情况下,可以参考针对各个过氧化物公开的半衰期温度等来确定固化条件。

[0142] <由组合物得到的固化体、成型体的固化体>

[0143] 由本发明的组合物得到的成型体的固化体充分地固化,按照ASTM测得的凝胶分数优选为90质量%以上,更优选超过90质量%。另外,在固化体的10~50GHz的测定范围内,特别优选在10GHz时,介电常数优选为3.0以下2.0以上,更优选为2.8以下2.0以上,最优选为2.5以下2.0以上。介质损耗角正切优选为0.003以下0.0005以上,更优选为0.002以下0.0005以上。另外,得到的固化体的体积电阻率优选为$1\times10^{15}\Omega\cdot cm$以上,吸水率优选为0.1质量%以下,更优选小于0.1质量%,这作为电绝缘材料是优选的。这些值例如是作为3GHz以上的高频用电绝缘材料特别优选的值。

[0144] 由本发明的共聚物、组合物得到的固化体尤其适合作为高频信号的电绝缘材料,这些固化体能够合适地用于CCL基板、FCCL基板、层间绝缘材料(接合片)或覆盖层。另外,本发明为由本共聚物、包含其的组合物形成的、CCL基板、FCCL基板、层间绝缘材料(接合片)或覆盖层。

[0145] 实施例

[0146] 以下,通过实施例来说明本发明,但本发明并不解释为限定于以下的实施例。

[0147] 合成例、比较合成例中得到的共聚物的分析利用以下的手段实施。

[0148] 共聚物中的来自乙烯、苯乙烯、二乙烯基苯的乙烯基单元的含量的确定是通过^{1}H-NMR、根据归属于各自的峰面积强度进行的。样品溶解于氘代1,1,2,2-四氯乙烷中,测定于80~130℃进行。

[0149] 对于分子量而言,使用GPC(凝胶渗透色谱),求出按照标准聚苯乙烯换算的数均分子量(Mn)。测定按以下的条件进行。

[0150] 色谱柱:将两根TSK-GEL MultiporeHXL-M$\varphi 7.8 \times 300mm$(东曹公司制)串联地连接而使用。

[0151] 柱温:40℃

[0152] 溶剂:THF

[0153] 送液流量:1.0ml/min.

[0154] 检测器:RI检测器

[0155] <凝胶分数>

[0156] 按照ASTM D2765-84,求出作为沸腾甲苯不溶成分的凝胶分数。

[0157] <吸水率>

[0158] 依照ASTM D570-98,测定了在纯水中于23℃浸渍24小时后的吸水率。

[0159] <介电常数及介电损耗(介质损耗角正切)>

[0160] 对于介电常数、介质损耗角正切而言,使用谐振腔微扰法(Agilent Technologies Inc.制8722ES型网络分析仪,关东电子应用开发公司制空腔谐振器),使用从片材切出的1mm×1.5mm×80mm的样品,测定23℃、10GHz条件下的值。

[0161] <拉伸弹性模量>

[0162] 按照JIS K-6251:2017,将各实施例·比较例涉及的组合物的固化体成型为厚度约1mm的膜片材,切割成2号哑铃1/2号型测试片形状,使用ORIENTEC公司制Tensilon UCT-1T型,在25℃、拉伸速度500mm/min的条件下测定,求出拉伸弹性模量。

[0163] <储能模量>

[0164] 使用动态粘弹性测定装置(TA Instruments公司,原Rheometrics公司RSA-G2),在频率1Hz的条件下,一边从室温进行升温一边测定,测定280℃的储能模量。从厚度约0.1~0.3mm的膜切出测定用样品(3mm×40mm),进行测定,求出储能模量。与测定有关的主要测定参数如下所述。

[0165] 测定频率1Hz

[0166] 升温速度3℃/分钟

[0167] 样品测定长度10mm

[0168] 应变0.1%

[0169] <CTE(线性膨胀率)>

[0170] 就CTE而言,参考JPCA标准"电子电路基板标准第3版"第16项印刷布线板用材料标准,使用热机械分析装置(TMA:Thermomechanical Analyzer,BRUKERAXS公司制,现NETZSCH Japan公司制),在宽度3~5mm、厚度0.5~0.6mm、夹头间距离15~20mm、拉伸负荷10g、升温速度:10℃/分钟的条件下进行测定,求出-30℃~150℃之间的平均值。

[0171] <共聚物的制造>

[0172] 参考日本特开2009-161743号公报、日本特开2010-280771号公报记载的制造方法,作为催化剂,使用外消旋-二甲基亚甲基双(4,5-苯并-1-茚基)二氯化锆(结构参见下述式(1)),作为助催化剂,使用改性甲基铝氧烷(Tosoh Finechem公司制,MMAO-3A甲苯溶液),作为溶剂使用环己烷,作为原料使用苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯,根据需要使用1-己烯。二乙烯基苯使用NIPPON STEEL Chemical&Material Co.,Ltd.制的商品名"二乙烯基苯(96%)"(在间位体与对位体的混合物中,包含96质量%的二乙烯基苯)。使用容量10L、带有搅拌机

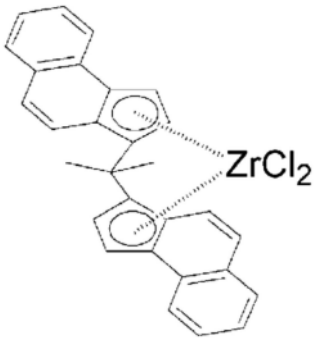
及加热冷却用夹套的聚合罐进行聚合。

[0173] 合成例P-1

[0174] 在聚合罐中投入甲苯870g、苯乙烯4530g、二乙烯基苯(间位对位混合品,NIPPON STEEL Chemical&Material Co.,Ltd.制,纯度80%)130g,于40℃的液温,向液体中鼓入露点为-50℃以下的氮气,同时将内部用氮气充分地置换。进一步将气体切换为乙烯,加压至约0.5MPa,然后释放至常压,将此操作重复5次,用乙烯气体将内部置换。使内部的液温稳定在80℃,加入50mmol的改性甲基铝氧烷(Tosoh Finechem公司制,MMAO-3A甲苯溶液)作为铝分,导入乙烯气体,使压力稳定在以表压计为0.02MPa(以表压计为0.2个大气压),然后从催化剂罐加入包含50μmol的外消旋-二甲基亚甲基双(4,5-苯并-1-茚基)二氯化锆(结构参见下述式(1))、1mmol三异丁基铝的甲苯溶液30ml,由此开始聚合。聚合期间,以使内温维持在80℃、使内压维持在0.02MPa的方式供给乙烯。约3小时后,达到规定的乙烯消耗量,然后将乙烯气体释放,向聚合液中投入少量的异丙醇来使聚合停止。然后,向得到的聚合液中充分投入大量的甲醇,将共聚物回收。将该共聚物风干,进一步于30℃真空干燥1昼夜,得到约930g的共聚物P-1。表1示出共聚物的组成、数均分子量。

[0175] 式(1)

[0176] [化学式2]

[0177] 

[0178] 合成例P-2

[0179] 与前述P-1同样地操作,但将聚合罐内压以表压计维持在0.00MPa(以表压计为0.0个气压),将聚合期间的内部温度维持在100℃,实施聚合。得到约600g的共聚物P-2。表1中示出共聚物的组成、数均分子量。

[0180] 合成例P-3

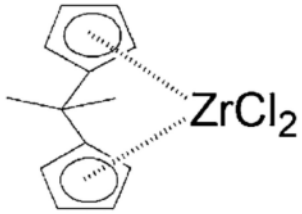
[0181] 参考日本特开平9-309925号公报、日本特开2009-161743号公报、及日本特开2010-280771号公报记载的制造方法,作为催化剂,使用外消旋-二甲基亚甲基双(4,5-苯并-1-茚基)二氯化锆(结构参见前述式(1)),同样地进行聚合。表1中示出共聚物P-3的组成、数均分子量。

[0182] 合成例P-4

[0183] 参考日本特开平9-40709号公报、日本特开平9-309925号公报、日本特开2009-161743号公报、及日本特开2010-280771号公报记载的制造方法,作为催化剂,使用二甲基亚甲基双环戊二烯基二氯化锆(结构参见下述式(2)),同样地进行聚合。表1中示出共聚物P-4的组成、数均分子量。

[0184] 式(2)

[0185] [化学式3]

[0186] 

[0187] 以下述方式,对得到的共聚物P-1至P-4在甲基乙基酮中的溶解性进行调查。于25℃,在设置于电子天平上的具备搅拌机的容器中精确称量3g共聚物的细粒,加入3g甲基乙基酮并搅拌15分钟,若未溶解,则之后一边以3g为单位加入甲基乙基酮,一边实施同样的操作,测定直至完全溶解为止的甲基乙基酮的质量,使用溶解度。就25℃时的溶解度而言,按100g甲基乙基酮进行换算为40g以上时,记为优异(excellent),为20g以上且小于40g时,记为及格(fair),小于20g时记为NG,记载于表1中。

[0188] 另外,其它原料如下所述。

[0189] 关于双官能聚苯醚低聚物(OPE-2St,在两末端具有乙烯基苄基的改性聚苯醚,数均分子量为1200),将Mitsubishi Gas Chemical Company制的甲苯溶液制品进一步用甲苯稀释,进一步添加大量的甲醇来进行甲醇析出,风干后进行减压干燥,由此得到粉末状的聚苯醚低聚物并使用。

[0190] 1,2-聚丁二烯(PBd):液态聚丁二烯,日本曹达公司制“B-3000”,数均分子量为3200,粘度为210Poise(45℃)

[0191] SEBS:氢化苯乙烯系热塑性弹性体,旭化成公司制“TuftecH1041”,数均分子量为58000

[0192] 固化剂使用日油公司制PERBUTYL P(α,α’-二(叔丁基过氧化)二异丙苯)。

[0193] [表1]

[0194]

	乙烯含量	1-己烯含量	苯乙烯含量	二乙烯基苯乙烯基	数均分子量	在MEK中的溶解性
共聚低聚物、或聚合物	质量%	质量%	质量%	(个/数均分子量)	Mn	
P-1	15	0	81	12.5	38300	优异
P-2	9	0	86	8.8	21000	优异
P-3	46	0	52	6.0	33000	NG
P-4	44	0	46	3.8	4800	NG

[0195] [表2]

[0196]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	比较例1	比较例2	比较例3
P-1	100	-	100	100	100	100	-	-	-
P-2	-	100	-	-	-	-	-	-	-
P-3	-	-	-	-	-	100	100	-	100
P-4	-	-	100	-	-	-	-	100	100
1,2-聚丁二烯	-	-	-	50	-	-	-	-	-
SEBS	-	-	-	30	-	-	-	-	-
OPE-2St	-	-	-	-	100	-	-	-	-
溶剂(甲苯)	200	200	200	200	200	300	200	200	200

固化剂PERBUTYL-P	1	1	1	1	1	1	1	1	1
清漆的状态	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
凝胶分数	>90%	>90%	>90%	>90%	>90%	>90%	>90%	>90%	>90%
拉伸弹性模量(25℃)/MPa	3580	3700	248	350	2870	210	8	10	10
储能模量(280℃)/MPa	2.1	2.3	2.4	2.7	2.5	2.0	1.3	3.2	3.3
介电常数(10GHz)	2.4	2.4	2.3	2.5	2.5	2.4	2.3	2.3	2.3
介质损耗角正切(10GHz)	0.0008	0.0009	0.0010	0.0017	0.0015	0.0009	0.0009	0.0010	0.0009
CTE(-30～150℃)	75	83	114	190	190	160	未测定	未测定	未测定
吸水率(质量%)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

[0197] ※相对于除溶剂和固化剂以外的原料的合计100质量份,添加了1质量份的固化剂

[0198] 实施例1

[0199] 使用带有加热、冷却夹套、搅拌叶片的容器,将合成例中得到的P-1(乙烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物)和溶剂(甲苯)加热至约60℃并搅拌,使共聚物溶解。进一步添加相对于除固化剂、溶剂以外的树脂成分100质量份而言为1质量份的固化剂,溶解并搅拌混合,得到清漆状的组合物。使所得到的组合物流入设置于玻璃板上的PET片材上的Teflon(注册商标)制模框(框部分长度7cm、宽度7cm、厚度0.2mm、0.5mm、或1.0mm)中,风干后,进一步在真空干燥机中于60℃干燥3小时以上,得到未固化的片材。进一步,利用加压机在5MPa的载荷下设置Teflon片材和Teflon模框,以120℃30分钟、150℃30分钟、其后200℃120分钟的条件进行加热处理,将Teflon片材和Teflon模框除去,得到固化片。

[0200] 实施例2～6

[0201] 利用与实施例1同样的步骤,以表2的配比(表中的单位为质量份)制备固化性树脂组合物,利用同样的步骤,得到实施例的组合物的未固化片及固化片。

[0202] 比较例1～3

[0203] 利用与实施例1同样的步骤,以表2的配比(表中的单位为质量份)制备固化性树脂组合物,利用同样的步骤,得到比较例的组合物的未固化片及固化片。

[0204] 将各实施例及比较例中得到的固化片的凝胶分数、25℃时的拉伸弹性模量、280℃时的储能模量、介电常数、介质损耗角正切、线性膨胀率(CTE)、吸水率示于表2。

[0205] 另外,表2中也记载了通过目视对作为清漆的状态的良好(Good)、不良(NG)进行确认的结果。

[0206] 通过将P-1、P-2树脂单独的固化体(实施例1、2)与P-3、P-4树脂单独的固化体(比较例1、2)进行比较可知,本发明的共聚物的固化体均显示出满足本发明的条件的高的拉伸弹性模量(25℃,即室温)。此外,提供硬质的单独固化体的OPE-2St与P-1的组合物(实施例5)的固化体、提供软质的单独固化体的P-4与P-1的组合物的固化体(实施例3)、或者1,2-聚丁二烯、SEBS与P-1的组合物的固化体(实施例4)也同样地显示出高的拉伸弹性模量。本发明的组合物的固化体能够容易地于室温显示出100MPa以上的高的拉伸弹性模量。此外确认了,由本发明的共聚物、及包含本发明的共聚物的组合物构成的固化片显示出低的介电常数和介质损耗角正切。

[0207] 作为进一步的试验,通过基于手的触感来评价各实施例、比较例中得到的未固化片的粘性。首先,实施例1、2、及5的未固化片为硬质,完全没有感觉到粘性(自粘性)。实施例3、4、及6的未固化片稍微有粘性,但能够以自支撑片材的形式操作。比较例1、2、及3的未固化片的粘性与其它各实施例(尤其是实施例3及6)的未固化片相比,较高。尤其是比较例2、3

的未固化片的粘性显著高,若使各比较例的片材彼此密合,则难以剥离。根据该结果能够确认,由本发明的共聚物、以及包含本发明的共聚物的组合物构成的未固化的片材显示出能够相对地降低粘性的效果。