(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118900889 A
(43)申请公布日 2024.11.05

(21)申请号 202380028528.7
(22)申请日 2023.03.28
(30)优先权数据
2022-052522 2022.03.28 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.19
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/012676 2023.03.28
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/190602 JA 2023.10.05
(71)申请人 电化株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 大贯俊 菅藤谅介 石垣雄平 吉田准
(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.
C08L 57/00(2006.01)
B32B 15/08(2006.01)
B32B 27/20(2006.01)
C08F 2/44(2006.01)

权利要求书1页 说明书16页

(54)发明名称

组合物

(57)摘要

本发明涉及组合物,其特征在于,包含:(A)固化性烃系树脂;(C)助催化剂,其为金属化合物或半金属化合物;和(D)在一分子中具有一个或两个氧原子的螯合剂,相对于组合物中包含的(C)成分1mol而言的(D)成分的量为2mol以上。

CN 118900889 A

1.组合物,其特征在于,包含:

(A)固化性烃系树脂;

(C)助催化剂,其为金属化合物或半金属化合物;和

(D)在一分子中具有一个或两个氧原子的螯合剂,

相对于组合物中包含的(C)成分1mol而言的(D)成分的量为2mol以上。

2.如权利要求1所述的组合物,其中,(A)成分包含烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物。

3.如权利要求2所述的组合物,其中,(A)成分满足下述条件(1)~(4),

(1)共聚物的数均分子量为500以上10万以下;

(2)芳香族乙烯基化合物单体单元为碳原子数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0质量%以上70质量%以下;

(3)芳香族多烯单体单元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,并且来源于芳香族多烯单体单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量以数均分子量计为1.5个以上且小于20个;

(4)烯烃单体单元为选自碳原子数2以上20以下的烯烃中的一种或多种,烯烃单体单元、芳香族乙烯基化合物单体单元和芳香族多烯单体单元的合计为100质量%。

4.如权利要求1~3中任一项所述的组合物,其还包含(B)含有选自由热塑性烃系弹性体及热塑性共轭二烯系聚合物组成的组中的一种以上的树脂成分。

5.如权利要求1~4中任一项所述的组合物,其中,将(A)成分设为100质量份时的(D)成分的量为0.5质量份以上10质量份以下。

6.如权利要求1~5中任一项所述的组合物,其还包含(E)催化剂,该催化剂为金属化合物或半金属化合物。

7.如权利要求6所述的组合物,其中,相对于组合物中包含的(E)成分1mol而言的(D)成分的量为100mol以上。

8.如权利要求1~7中任一项所述的组合物,其中,(D)成分在分子中不含氮原子。

9.如权利要求1~8中任一项所述的组合物,其中,(D)成分包含选自由4-叔丁基邻苯二酚及乙酰丙酮组成的组中的一种以上。

10.固化体,其为权利要求1~9中任一项所述的组合物的固化体。

11.层叠体,其包含金属箔和含有权利要求1~9中任一项所述的组合物的层。

12.单层CCL、多层CCL、单层FCCL或多层FCCL基板,其包含权利要求10所述的固化体。

13.溶液,其包含权利要求1~9中任一项所述的组合物和用于溶解所述组合物的溶剂。

组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及组合物及其制造方法。

背景技术

[0002] 由于通信频率向千兆赫频带及千兆赫频带以上的高频带发展,对具有低介电特性的绝缘材料的需求也随之增高。这是因为已知传输损耗大致等于导体损耗和与介电损耗角正切成比例的介电损耗之和。但是,环氧树脂等现有材料难以实现充分低的介电常数及介电损耗。因此,探索出一种被称为LDM(Low Dielectric Macromonomers)的新单体作为原料。

[0003] 例如专利文献1中,作为LDM的一种,公开了能够进一步降低介电常数及介电损耗的包含规定的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物及规定的添加树脂的固化性组合物。

[0004] 如专利文献1所记载的,在合成LDM制品时,将包含锆、铪、铝、硼等金属或半金属的化合物作为催化剂或助催化剂使用。这样的催化剂及助催化剂通常不被除去而残留在最终制品中。

[0005] 另一方面,已知下述问题:若烯烃的聚合溶液中存在铝残渣,则得到的膜中会产生鱼眼(fish eye)。因此,通过包含铝捕获剂,从而抑制鱼眼的产生(专利文献2)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2021/112088号

[0009] 专利文献2:日本特开2000-001577号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 在制造LDM制品时,若使用以往的金属化合物作为催化剂或助催化剂,则存在下述问题:在将以包含该催化剂残渣的状态得到的组合物暴露于大气时,产生凝胶。然而,即使针对该问题而使用以往的金属捕获剂,也存在下一个问题:对介电常数·介电损耗产生不良影响。

[0012] 另外,还存在下述问题:将催化剂·助催化剂残渣除去的工序繁杂,而且难以完全且可靠地除去。

[0013] 因此,现有技术产生下述新的课题:在要求介电特性的LDM制品的制造中,难以抑制凝胶产生。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 为了解决上述课题,本发明中,可提供以下的方式。

[0016] 方式1.

[0017] 组合物,其特征在于,包含:

[0018] (A)固化性烃系树脂;

[0019] (C)助催化剂,其为金属化合物或半金属化合物;和

[0020] (D)在一分子中具有一个或两个氧原子的螯合剂,

[0021] 相对于组合物中包含的(C)成分1mol而言的(D)成分的量为2mol以上。

[0022] 方式2.

[0023] 如方式1所述的组合物,其中,(A)成分包含烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物。

[0024] 方式3.

[0025] 如方式2所述的组合物,其中,(A)成分满足下述条件(1)~(4)。

[0026] (1)共聚物的数均分子量为500以上10万以下。

[0027] (2)芳香族乙烯基化合物单体单元为碳原子数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0质量%以上70质量%以下。

[0028] (3)芳香族多烯单体单元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,并且来源于芳香族多烯单体单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量以数均分子量计为1.5个以上且小于20个。

[0029] (4)烯烃单体单元为选自碳原子数2以上20以下的烯烃中的一种或多种,烯烃单体单元、芳香族乙烯基化合物单体单元和芳香族多烯单体单元的合计为100质量%。

[0030] 方式4.

[0031] 如方式1~3中任一项所述的组合物,其还包含(B)含有选自由热塑性烃系弹性体及热塑性共轭二烯系聚合物组成的组中的一种以上的树脂成分。

[0032] 方式5.

[0033] 如方式1~4中任一项所述的组合物,其中,将(A)成分设为100质量份时的(D)成分的量为0.5质量份以上10质量份以下。

[0034] 方式6.

[0035] 如方式1~5中任一项所述的组合物,其还包含(E)催化剂,该催化剂为金属化合物或半金属化合物。

[0036] 方式7.

[0037] 如方式6所述的组合物,其中,相对于组合物中包含的(E)成分1mol而言的(D)成分的量为100mol以上。

[0038] 方式8.

[0039] 如方式1~7中任一项所述的组合物,其中,(D)成分在分子中不含氮原子。

[0040] 方式9.

[0041] 如方式1~8中任一项所述的组合物,其中,(D)成分包含选自由4-叔丁基邻苯二酚及乙酰丙酮组成的组中的一种以上。

[0042] 方式10.

[0043] 固化体,其为方式1~9中任一项所述的组合物的固化体。

[0044] 方式11.

[0045] 层叠体,其包含金属箔和含有方式1~9中任一项所述的组合物的层。

[0046] 方式12.

[0047] 单层CCL、多层CCL、单层FCCL或多层FCCL基板,其包含方式10所述的固化体。

[0048] 方式13.

[0049] 溶液,其包含方式1～9中任一项所述的组合物和用于溶解前述组合物的溶剂。

[0050] 发明效果

[0051] 本发明涉及的组合物发挥能够抑制在要求介电特性的LDM制品的制造工序中产生凝胶的效果。

具体实施方式

[0052] 本说明书中,片也包括膜的概念。另外,本说明书中,即使记载为膜,也包括片的概念。本说明书中,所谓组合物,是包括清漆的概念。即,将组合物中尤其为液态的组合物记载为清漆。本说明书公开的方法所包括的各工序的顺序只要能够发挥其效果,也可以在时间序列上自由地变更。只要没有特别说明,本说明书中的数值范围包括其下限值及上限值。

[0053] 首先,本发明涉及的组合物的特征在于,以规定比率包含:作为(C)成分即助催化剂的金属化合物或半金属化合物;和(D)成分即在一分子中具有一个或两个氧原子的螯合剂。相对于组合物中包含的(C)成分1mol而言的(D)成分的量为2mol以上,优选可以为2mol以上10mol以下,进一步优选可以为2mol以上7mol以下。若相对于组合物中包含的(C)成分1mol而言的(D)成分的量小于2mol,则会产生下述问题:将组合物暴露于大气时产生凝胶;或者添加水时粘度上升。

[0054] (C)成分是在(A)成分即固化性烃系树脂(以下,有时简称为“树脂”)的聚合中能够以催化量使用的助催化剂。(C)成分例如可以包含任意的铝化合物或硼化合物中的一种以上。

[0055] 作为铝化合物的例子,可举出有机铝化合物。作为有机铝化合物,例如,可举出甲基铝氧烷(也称为methylalumoxane或MAO)、改性甲基铝氧烷(也称为修饰MAO、MMAO)、固体聚甲基铝氧烷(也称为SMAO)等。这些由东曹公司作为商品名TMAO-312、TMAO-211、TMAO-212、MMAO-3A、TMAO-341、固体MAO进行市售。此外,还可举出三异丁基铝、三乙基铝等烷基铝化合物。

[0056] 作为硼化合物的例子,可举出有机硼化合物。作为有机硼化合物,例如,可举出硼酸、硼酸酯、三氟化硼烷基醚、三氟化硼苯酚等。

[0057] 作为(C)成分(及后述的(E)成分)的例子,此外也可包含欧州专利申请公开第0872492A2号说明书、日本特开平11-130808号公报、日本特开平9-309925号公报、国际公开第00/20426号、欧州专利申请公开第0985689A2号说明书、日本特开平6-184179号公报中记载的物质。

[0058] 相对于(A)成分100质量份,(C)成分的量优选在0.01～10质量份的范围内,更优选在0.1～1质量份的范围内。需要说明的是,本说明书中,包含(A)成分的情况下,有时将(A)成分与(B)成分一并称为“聚合体系”。

[0059] (D)成分是在一分子中具有一个或两个氧原子的螯合剂,优选在分子中不含氮原子。若每一分子中有三个以上的氧原子,则会产生在组合物的固化体中介电特性变差的问题。(D)成分与发挥作为催化剂或助催化剂的功能后成为催化剂残渣的(C)成分配位,起到无害化的作用。另外,对于后述的(E)成分,(D)成分也同样地能够与之配位而发挥无害化效

果。

[0060] 虽不期望受到特定理论束缚,但推测螯合剂通过含有多个具有氧原子的基团(优选为不具有氮原子的羟基、羰基等),从而有效地与溶入至聚合体系中的(C)成分配位,能够充分地无害化。另外,(D)成分优选在分子中不具有酯结构。

[0061] 相对于(A)成分100质量份,(D)成分的量优选为0.5质量份以上,更优选为0.6质量份以上,更优选为0.5质量份以上或0.6质量份以上并且10质量份以下,进一步优选为0.6质量份以上7质量份以下。(D)成分的量在优选范围内时,可获得下述效果:能够使催化剂残渣充分地无害化,并且不易对组合物的介电特性造成不良影响。(D)成分的量在优选范围内时,可获得下述效果:螯合剂在树脂成分中充分地扩散,容易抑制暴露于大气时产生凝胶,此外容易抑制添加水分时的增粘。

[0062] (A)成分可以为任意的固化性烃系树脂,具有能够在热或自由基聚合引发剂的存在下使其(热)固化的官能团。通过(A)成分的存在,本组合物的固化体能够满足作为电绝缘材料所要求的耐热性。作为官能团,若为能够通过热或自由基而固化的官能团,则没有限定,优选为乙烯基、亚乙烯基、烯丙基组成的组中的1种以上。例如作为这样的(A)成分,可以为通过国际公开第2018/181842号、第2017/115813号中记载的阳离子聚合反应而得到的多官能乙烯基芳香族共聚物,也可以为具有官能团的聚苯醚系树脂、例如SABIC公司的SA-9000、三菱燃气化学公司的OPE-2St、或具有官能团的聚醚(酮),也可以为具有1,2-聚丁二烯结构的聚合物、共聚物、例如CrayValley公司的商品名“Ricon”。此外,可举出通过单位点配位聚合反应而得到的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物这样的物质。它们可以为一种,也可以为包含多种的组合物。作为(A)成分,最优选可以包含其构成成分实质上为碳原子和氢原子的、多官能乙烯基芳香族共聚物或者烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物。

[0063] 本发明的优选实施方式涉及的组合物中,作为(A)成分,包含烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物(以下,有时简记为“共聚物”)。该共聚物的特征在于,通过(C)成分推动的单位点配位聚合反应将烯烃、芳香族乙烯基化合物及芳香族多烯的各单体进行共聚而得到。

[0064] 所谓烯烃单体,为选自碳原子数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,是指实质上不含氧、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-癸烯、1-十二烯、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。作为烯烃可优选使用的是乙烯与乙烯以外的α烯烃、环状烯烃的组合、或者单独的乙烯。单独的乙烯、或者所包含的乙烯以外的α烯烃成分/乙烯成分的质量比优选为1/7以下、进一步优选为1/10以下的情况下,能够提高得到的固化体与铜箔、铜布线的剥离强度,是优选的。共聚物所包含的乙烯以外的α烯烃单体成分的含量更优选为6质量%以下,进一步最优选为4质量%以下、或者烯烃为单独的乙烯。后述的共聚物的固化体的玻璃化转变温度可通过烯烃的种类、含量来调节。

[0065] 将烯烃单体单元、芳香族乙烯基化合物单体单元和芳香族多烯单体单元的合计设为100质量%时,本共聚物中的烯烃单体单元的含量优选可以为20质量%以上,更优选可以为25质量%以上,最优选可以为30质量%以上。烯烃单体单元的含量为20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。本共聚物中,烯烃单体单元的含量优选为90质量%以下。

[0066] 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、对异丁基苯乙烯、各种乙烯基萘、各种乙烯基蒽等。

[0067] 本共聚物所包含的芳香族乙烯基化合物单体单元的含量可以为0质量%以上70质量%以下,优选可以为10质量%以上60质量%以下。芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为70质量%以下时,最终得到的树脂组合物的固化体的玻璃化转变温度低于室温附近,能够改善低温下的韧性、伸长率,故优选。芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为10质量%以上时,可获得下述效果:本共聚物的芳香性提高,与阻燃剂、填料的亲和性变得良好,能够避免阻燃剂的渗出,能够提高填料的填充性。另外,芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为10质量%以上时,也能够得到自铜箔、铜布线的剥离强度高的固化体。

[0068] 作为芳香族多烯单体,可以为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、或者它们的混合物,最优选可使用间位及对位二乙烯基苯的混合物。本说明书中,有时将这些二乙烯基苯一并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,固化容易,故优选。

[0069] 作为以上的烯烃、芳香族乙烯基化合物、芳香族多烯的各单体,也可以另外包含:含有极性基团例如氧原子、氮原子等的烯烃;含有氧原子、氮原子等的芳香族乙烯基化合物;或者含有氧原子、氮原子等的芳香族多烯。这些含有极性基团的单体的总质量优选为本组合物的总质量的10质量%以下,更优选为3质量%以下,最优选不含含有极性基团的单体。通过使含有极性基团的单体的总质量的比例为10质量%以下,能够提高使本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)。

[0070] 作为本共聚物中不含芳香族乙烯基化合物单体单元的方式(烯烃-芳香族多烯共聚物),可示例乙烯-二乙烯基苯共聚物、乙烯-丙烯-二乙烯基苯共聚物、乙烯-1-丁烯-二乙烯基苯共聚物、乙烯-1-己烯-二乙烯基苯共聚物、乙烯-1-辛烯-二乙烯基苯共聚物等。

[0071] 作为本共聚物中包含芳香族乙烯基化合物单体单元的方式(烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物),可示例乙烯-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-二乙烯基苯共聚物等。

[0072] 本共聚物的数均分子量(Mn)可以为500以上10万以下,优选可以为500以上5万以下,进一步优选可以为500以上2万以下,更优选可以为500以上1万以下。Mn为10万以下时,能够获得作为清漆而言适当的粘度,获得使用组合物时的操作性提高的效果。

[0073] 本共聚物的重均分子量(Mw)优选可以为1万以上20万以下,进一步优选可以为2万以上20万以下,更优选可以为2万以上15万以下。优选地,重均分子量除以数均分子量而得到的值Mw/Mn可以在2.0≤Mw/Mn≤13.0的范围内,进一步优选可以在2.0≤Mw/Mn≤12.0的

范围内,更优选可以在2.0≤Mw/Mn≤10.0的范围内。

[0074] 本说明书中的数均分子量及重均分子量是指通过高温凝胶渗透色谱(HT-GPC)法得到的以标准聚苯乙烯换算的分子量的形式测得的值。本说明书中的HT-GPC法的测定条件如下所述。

[0075] 测定装置:东曹公司制HLC-8321GPC/HT

[0076] 色谱柱:TSKgel GMHHR-H(20)HT、φ7.8 x 300mm 3根

[0077] 柱温:140℃

[0078] 检测器:RI

[0079] 溶剂:邻二氯苯

[0080] 送液流量:1.0ml/min

[0081] 样品浓度:0.2wt/Vol%

[0082] 样品注入量:100μL

[0083] 本共聚物中,来源于芳香族多烯单元的乙烯基及/或亚乙烯基(优选为乙烯基)的含量以数均分子量计为1.5个以上且小于20个,优选可以为2个以上且小于7个。该乙烯基及/或亚乙烯基的含量为1.5个以上时,交联效率高,能够得到具有充分的交联密度的固化体。就共聚物中的以数均分子量计的来源于芳香族多烯单元(二乙烯基苯单元)的乙烯基含量而言,可以通过将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)、与由^{1}H-NMR测定得到的来源于芳香族多烯单元的乙烯基含量进行比较而得到。作为例子,在通过由^{1}H-NMR测定得到的各峰面积的强度比较,共聚物中的来源于芳香族多烯单元(二乙烯基苯单元)的乙烯基含量为3.2质量%、基于GPC测定的按标准聚苯乙烯换算的数均分子量为2100的情况下,该数均分子量中的来源于芳香族多烯单元的乙烯基的分子量为它们的乘积即67.5,将其除以乙烯基的式量27,得到2.5。即,求得本共聚物中的以数均分子量计的来源于芳香族多烯单元的乙烯基含量为2.5个。共聚物的由^{1}H-NMR测定得到的峰的归属从文献中获知。另外,根据由^{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。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源于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,根据来源于二乙烯基苯单元的乙烯基含量,1个该乙烯基视为来源于共聚物中的1个二乙烯基苯单元,求出二乙烯基苯单元的含量。

[0084] <固化性聚醚系树脂>

[0085] (A)成分可以包含固化性聚苯醚、聚醚等固化性聚醚系树脂。作为这样的聚苯醚,可以使用市售的已知的聚苯醚。聚苯醚的数均分子量为任意,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,最优选为1000以上。另外,以本组合物的固化为目的而添加的情况下,分子末端优选被改性,及/或优选在一分子内具有多个官能团。作为官能团,可举出烯丙基、乙烯基、环氧基等官能团,最优选为自由基聚合性的官能团,特别优选为乙烯基,进一步优选为由(甲基)丙烯酸系基团、芳香族乙烯基组成的组中的1种以上。即,本组合物中,分子链的两末端被自由基聚合性的官能团改性的双官能性聚苯醚是特别优选的。作为这样的聚苯醚,可举出SABIC公司的Noryl(商标)SA9000等,特别优选可以使用三菱燃气化学公司制双官能聚苯醚低聚物(OPE-2St)。

本组合物中使用的聚苯醚的使用量相对于共聚物100质量份,优选为1～200质量份,更优选为10～100质量份。另外,作为聚醚系树脂,也可使用JSR公司的芳香族聚醚(ELPAC HC-F系列)等。本组合物中的聚苯醚等聚醚系树脂的使用量相对于(A)成分100质量份,优选为1～200质量份,更优选为1～100质量份。

[0086] ＜固化性芳香族多烯系树脂＞

[0087] (A)成分可包含的固化性芳香族多烯系树脂包含NIPPON STEEL Chemical& Material Co.,Ltd.制二乙烯基苯系反应性多分支共聚物(PDV)。这样的PDV记载于例如文献“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”(川边正直等人,Journal of Japan Institute of Electronics Packaging p125,Vol.12No.2(2009))中。另外,作为芳香族多烯系树脂,也可举出以上述的芳香族多烯单体为主构成单元的芳香族多烯聚合物树脂。

[0088] 本组合物可以还包含含有选自由热塑性烃系弹性体及热塑性共轭二烯系聚合物组成的组中的一种以上的树脂成分作为(B)成分。(B)成分在定义上与(A)成分有所区别,在其定义内不包括(A)成分。

[0089] ＜热塑性烃系弹性体＞

[0090] (B)成分可包含的热塑性烃系弹性体的量相对于共聚物100质量份,优选为1～500质量份,更优选为1～200质量份。作为合适的烃系弹性体,可举出选自乙烯系、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。烃系弹性体的数均分子量为1000以上,更优选为2000以上,进一步优选为2万以上,最优选为3万以上。烃系弹性体的数均分子量优选为8万以下,更优选为6万以下。

[0091] 作为(B)成分可包含的乙烯系弹性体,可举出乙烯-辛烯共聚物、乙烯-1-已烯共聚物等乙烯-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、低立构规整度的聚丙烯、丙烯-1-丁烯共聚物等丙烯-α烯烃共聚物。

[0092] 作为(B)成分可包含的热塑性共轭二烯系聚合物,可举出聚丁二烯、1,2-聚丁二烯。作为芳香族乙烯基化合物-共轭二烯系的嵌段共聚物或无规共聚物、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-聚丁二烯在以JSR公司的制品获得之外,例如也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,作为可优选使用的包含1,2-聚丁二烯结构的共聚物,可示例TOTAL CRAY VALLEY公司的“Ricon100”。从这些烃系弹性体中选择的一种或多种树脂尤其于室温(25℃)呈液态(大概为300000mPa·S以下的粘度)的情况下,从本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,其使用量相对于共聚物100质量份,优选在1～30质量份的范围内,特别优选在1～20质量份的范围内。

[0093] 只要不损害其效果,本组合物可以还包含下述示例的任意附加成分。

[0094] ＜固化剂＞

[0095] 作为本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能够使用的已知的固化剂。这样的固化剂可示例自由基聚合引发剂、阳离子聚合引发剂、阴离子聚合引发剂,优选可使用自由基聚合引发剂。优选为有机过氧化物系(过氧化物)、偶氮系聚合引发剂等,可根据用途、条件而自由地选择。记载了有机过氧

化物的商品目录可以从日油公司主页例如https://ww w.nof.co.jp/business/chemical/chemical-product01下载。另外,有机过氧化物也记载于富士胶片和光纯药公司、东京化成工业公司的商品目录等中。固化剂可以从这些公司获得。另外,也可以将已知的使用光、紫外线、放射线的光聚合引发剂作为固化剂使用。作为使用光聚合引发剂的固化剂,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例如能够从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,也可以不含固化剂而通过所包含的原料的热聚合来进行交联、固化。

[0096] 固化剂的使用量没有特别限制,通常,优选相对于组合物100质量份而言为0.01~10质量份。组合物优选不包括固化剂、溶剂。使用过氧化物系(过氧化物)、偶氮系聚合引发剂等固化剂的情况下,考虑其半衰期,以适当的温度、时间进行固化处理。该情况下的条件根据固化剂而任选,通常,50℃至200℃左右的温度范围是合适的。

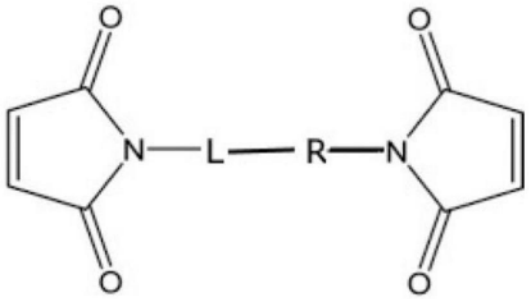
[0097] <单体>

[0098] 本组合物可包含的单体的量为任意,优选相对于共聚物100质量份而言为10质量份以下。需要说明的是,本组合物可以实质上不含单体。单体为10质量份以下时,未固化的组合物不会带有粘稠的性质,作为热塑性树脂的成型加工变得容易。另外,容易挥发的单体量的含量为一定以下时,在未固化阶段气味不会成为问题。在向组合物中添加溶剂而使制品形态为清漆状的情况下,存在下述课题:在使用时单体会随溶剂(溶媒)的蒸发一同消失,单体的实质含量容易降低。另外,制品形态为未固化片的情况下,若包含一定量以下的单体,则不易引起保管时的单体含量的变化。本组合物中可优选使用的单体的分子量优选小于1000,更优选小于500。本发明的组合物中可优选使用的单体为芳香族乙烯基化合物单体、芳香族多烯单体、及/或极性单体。作为该单体,优选为能够通过自由基聚合引发剂而聚合的单体,更优选为由前述芳香族乙烯基化合物、芳香族多烯组成的组中的1种以上。另外,也可优选使用日本特开2003-212941号公报记载的BVPE(1,2-双(乙烯基苯基)乙烷)。从提高固化体在高温下的力学强度(弹性模量)的观点考虑,相对于共聚物100质量份,芳香族多烯优选为1质量份以上30质量份以下。另外,为了赋予作为绝缘材料所需的与其它材料的粘接性、或者提高交联密度,可以使用较少量的极性单体。作为上述的极性单体,可举出各种马来酰亚胺类、双马来酰亚胺类、马来酸酐、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、三烯丙基异氰脲酸酯、三(甲基)丙烯酸异氰脲酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等。可使用的马来酰亚胺类、双马来酰亚胺类例如记载于国际公开第2016/114287号、日本特开2008-291227号公报中,例如可以从大和化成工业公司、Designer molecules inc公司购入。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,这些含马来酰亚胺基的化合物优选为双马来酰亚胺类。

[0099] 作为双马来酰亚胺类,优选下述式(B-1)表示的双马来酰亚胺类。

[0100] 式(B-1)

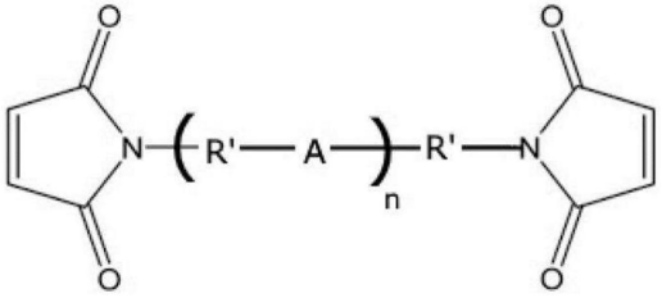
[0101] [化学式1]

[0102] 

[0103] 式(B-1)中,R表示碳原子数为5以上的亚烷基,L表示单键或2价的连接基团。R及L可以各自独立地具有取代基。另外,式(B-1)表示的马来酰亚胺类优选由下述式(B-2)表示。

[0104] 式(B-2)

[0105] [化学式2]

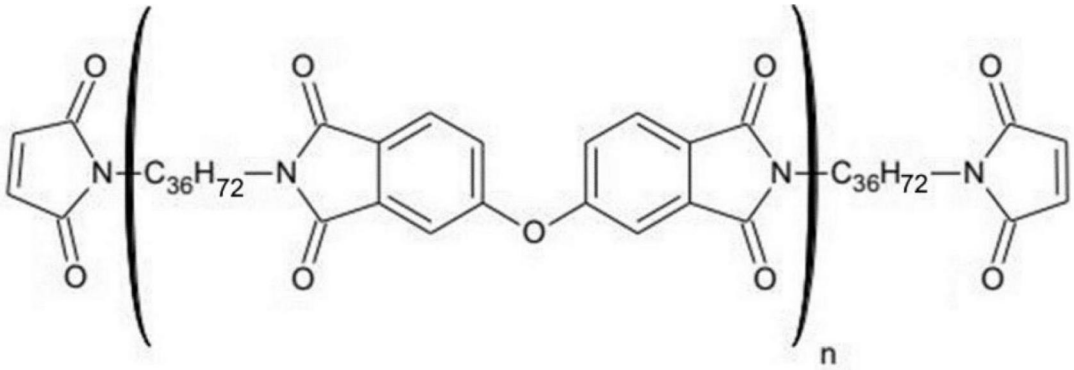
[0106] 

[0107] 式(B-2)中,R'各自独立地表示可具有取代基的碳原子数为5以上的亚烷基,A各自独立地表示可具有取代基的碳原子数为5以上的亚烷基或者可具有取代基的具有芳香环的二价基团。n表示1～10的整数。

[0108] 作为式(B-2)表示的马来酰亚胺类,可举出下述式(B-3)表示的化合物。式中,n表示1～10的整数。作为式(B-3)表示的化合物,可举出Designer Molecules Inc公司制的BMI-1500(n平均值＝1.3)。

[0109] 式(B-3)

[0110] [化学式3]

[0111] 

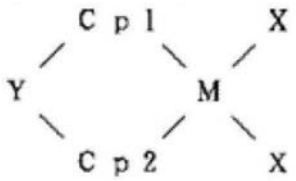
[0112] 双马来酰亚胺类可以作为多氨基双马来酰亚胺化合物使用。多氨基双马来酰亚胺化合物例如通过使在末端具有2个马来酰亚胺基的化合物与在分子中具有2个伯氨基的芳香族二胺化合物进行迈克尔加成反应而得到。想要以少量的添加获得高的交联效率的情况下,优选使用具有双官能团以上的多官能团的极性单体,可示例双马来酰亚胺类、三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。组合物可包含的极性单体的量相对于共聚物100质量份而言在0.1～10质量份的范围内,优选在0.1～5质量份的范围内。通过

使用10质量份以下,得到的固化体的介电常数、介电损耗角正切能够降低。

[0113] 本组合物可以还包含能够在(A)成分的聚合中以催化量使用的、为任意金属化合物或半金属化合物的催化剂作为(E)成分。(E)成分在定义上不包括(C)成分而与之区别。(E)成分优选可包含锆化合物或铪化合物中的一种以上。

[0114] 作为锆化合物或铪化合物,可举出下述的通式(I)表示的化合物。

[0115] [化学式4]

[0116] 

(I)

[0117] 上式中的M为选自锆或铪的元素。

[0118] Cp1、Cp2为不具有取代基的环戊二烯基、或者具有1个或2个不具有环状结构的烷基取代基(优选碳原子数为1～3个)的环戊二烯基。Cp1与Cp2可以彼此相同也可以不同。另外,Cp1、Cp2基中的一个可以为不具有取代基的茚基、或者具有1个或2个不具有环状结构的烷基取代基(优选碳原子数为1～3个)的茚基。

[0119] Y是与Cp1、Cp2具有键、且选自具有氢原子或取代基的碳、硅、锗或硼中的元素,取代基(优选为烷基或苯基等)彼此可以不同也可以相同,也可以具有环状结构(环己基结构等)。

[0120] X各自独立地选自由氢、卤素、烷基及芳基组成的组、或者2个X键合而构成二烯基。

[0121] 作为这样的锆化合物或铪化合物,例如,可举出二甲基亚甲基双环戊二烯基二氯化锆、二苯基亚甲基双环戊二烯基二氯化锆、二甲基亚甲基(环戊二烯基)(1-茚基)二氯化锆、二苯基亚甲基(环戊二烯基)(1-茚基)二氯化锆这样的物质。

[0122] 相对于组合物中包含的(E)成分1mol而言的(D)成分的量可以为100mol以上,优选可以为100mol以上500mol以下。另外,相对于(A)成分100质量份而言的(E)成分的量可以在0.001～10质量份的范围内,更优选可以在0.01～5质量份的范围内。

[0123] ＜溶剂(溶媒)＞

[0124] 针对本组合物,可以根据需要添加适当的溶剂。溶剂用于调节组合物的粘度、流动性。作为溶剂,优选挥发性的溶剂,例如可使用环己烷、甲苯、乙基苯、丙酮、异丙醇等。另外,就其使用量而言,从固化前的组合物的作为热塑性树脂的成型加工性、操作的观点考虑,相对于共聚物100质量份,优选为10质量份以下,另外,从固化期间、固化后的除去的方面考虑,更优选实质上不使用溶剂。实质上不使用是指优选为5质量份以下,更优选为1质量份以下,最优选为0质量份。另外,作为清漆使用的情况下,优选对本组合物添加适当的溶剂。溶剂用于调节组合物的作为清漆的粘度、流动性。作为溶剂,大气压下的沸点高时、即挥发性低时,涂布而得的膜的厚度变得均匀,因此优选一定程度以上的沸点的溶剂。优选的沸点在大气压下为大约100℃以上,优选为130℃以上300℃以下。作为适于这样的清漆的溶剂,可使用甲苯、二甲苯、均三甲苯、乙基苯、柠檬烯、乙二醇甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单丁基醚等。另外,其使用量相对于本组合物100质量份,优选在10～2000质量份的范围内。

[0125] 本组合物可以还包含选自填充剂、阻燃剂、表面改性剂中的一种或多种。本组合物

可成为固化体的基体。在固化时,为了使其它材料的填充性优良,本组合物可以包含选自这些填充剂、阻燃剂、表面改性剂中的一种或多种,通过这样的方式,即使在固化后,其固化体也容易显示出耐冲击性、韧性。

[0126] ＜填充剂＞

[0127] 作为本组合物可包含的填充剂,可举出无机或有机填充剂。这些填充剂是为了控制热膨胀率、控制导热性、实现低价格化而添加的,其使用量根据目的而为任意。本组合物尤其能够包含大量无机填充剂,相对于共聚物100质量份,其可使用的量最大可达到2000质量份。尤其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。尤其在本发明的目的之一、即以低介电常数、低介电损耗性优异的组合物为目的的情况下,作为无机填充剂,优选氮化硼(BN)及/或二氧化硅,更优选为二氧化硅。二氧化硅中,优选熔融二氧化硅。从低介电特性这样的观点考虑,若大量地添加配合,则有介电常数尤其变高的可能,因此优选使用相对于共聚物100质量份而言小于500质量份、进一步优选小于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。

[0128] 另外,也可以使用高分子量或超高分子量聚乙烯等有机填充剂来代替无机填充剂。从耐热性的观点考虑,有机填充剂优选其自交联,优选以微粒或粉末的状态使用。这些有机填充剂能够抑制介电常数、介电损耗角正切的增大。相对于共聚物100质量份,填充剂的使用量最优选为1质量份以上且小于400质量份。

[0129] 另一方面,通过在本组合物中混合1GHz时的介电常数优选为3～10000、更优选为5～10000的高介电常数绝缘体填充剂并分散,从而能够制作具有介电损耗角正切(介电损耗)的增大得到抑制并且介电常数优选为3.1～20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,从而能够实现电路的小型化、电容器的高电容化,能够有助于高频用电气部件的小型化等。高介电常数、低介电损耗角正切绝缘层适合于电容、谐振电路用电感器、滤波器、天线等用途。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。具体例为钛酸钡、钛酸锶等已知的高介电常数无机填充剂,其它例具体记载于例如日本特开2004-087639号公报中。

[0130] ＜阻燃剂＞

[0131] 作为本组合物可包含的阻燃剂,从保持低介电常数、低介电损耗角正切的观点考虑,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。尤其在磷酸酯中,从阻燃性和低介电损耗角正切性的观点考虑,优选在分子内具有多个二甲苯基的化合物。

[0132] 此外,除了阻燃剂以外,也可添加三氧化锑、四氧化锑、五氧化锑、锑酸钠等锑系化合物或者三聚氰胺、三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,3,4-(1H,3H,5H)-三酮、2,4,6-三烯丙氧基1,3,5-三嗪等含氮化合物作为阻燃助剂。相对于组合物100质量份,这些阻燃剂、阻燃助剂的合计通常优选为1～100质量份。另外,也可相对于100质量份阻燃剂而配合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。

[0133] ＜表面改性剂＞

[0134] 为了提高与填充剂、铜板、布线的密合性,本组合物可以还包含各种表面改性剂。相对于表面改性剂以外的本组合物100质量份,表面改性剂的使用量优选为0.01～10质量

份,更优选为0.1～5质量份。作为表面改性剂,可举出各种硅烷偶联剂、钛酸酯系偶联剂等。各种硅烷偶联剂、钛酸酯系偶联剂可以使用一种或多种。

[0135] 本组合物根据其组成、配合比也能够制成粘稠液体状的清漆状。例如通过使用充分量的溶剂、及/或通过适量地使用液态的单体,能够制成清漆状。作为清漆使用的情况下,优选对本组合物添加适当的溶剂。溶剂用于调节组合物的作为清漆的粘度、流动性。作为溶剂,大气压下的沸点高时、即挥发性小时,具有涂布而得的膜的厚度变得均匀的优点,因此优选一定程度以上的沸点的溶剂。优选的沸点在大气压下为大约100℃以上,优选为110℃以上300℃以下。作为适于这样的清漆的溶剂,可使用二甲苯、均三甲苯、乙基苯、柠檬烯、乙二醇甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单丁基醚等。另外,其使用量相对于本组合物100质量份,优选在10～2000质量份的范围内。清漆状的组合物也可以利用包含通过聚合得到的本共聚物的聚合液来制作。例如,可以进行将聚合液浓缩的处理或将残留单体除去的处理,也可以根据需要添加溶剂、其他树脂成分、各种添加剂等并调整成分浓度、溶液粘度等来制造。

[0136] 该清漆例如可涂布或含浸在基材上,通过干燥等将溶剂等除去,由此能够制成未固化或半固化的成型体。通常,本成型体具有片、膜、带状的形态。

[0137] ＜固化＞

[0138] 本组合物的固化可参考所包含的固化剂的固化条件(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,可以参考针对各过氧化物公开的半衰期温度等来确定固化条件。

[0139] 本组合物可以作为布线用(优选为高频信号的布线用)的各种绝缘材料,例如覆盖层、阻焊剂、增层(buildup)材、层间绝缘剂、接合片、层间粘接剂、倒装芯片贴合机用的凸块片使用。此外,也能够作为单层或多层的印刷基板、柔性印刷基板、CCL(覆铜层压板)、FCCL(柔性覆铜板)基材这样的基材・基板的电绝缘层、粘接层使用。

[0140] ＜粘度＞

[0141] 本说明书中,组合物的粘度是制备成50质量%甲苯溶液时按照JIS Z 8803:2011求出的。就本组合物的25℃时的粘度而言,在剪切速率为$1s^{-1}$的条件下,可以为100000cP以下,优选可以为10000cP以下或9000cP以下,进一步优选可以为8000cP以下,更优选可以为5000cP以下。该粘度的下限没有特别限定,例如可以为500cP以上,优选可以为1000cP以上。通过使粘度在这样的范围内,可获得作为清漆的操作性提高的效果。

[0142] ＜制造方法＞

[0143] 包含上述共聚物的组合物可通过下述方式得到:将上述的烯烃单体、芳香族乙烯基化合物单体和芳香族多烯单体在适当的溶剂中混合而制备了原料溶液,使该原料溶液进行单位点配位聚合反应。在另一实施方式中,也可以取而代之地采用不使用溶剂而在液态单体中进行聚合的工序。

[0144] 作为可使用的溶剂,可举出戊烷、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、乙基苯、二甲苯、均三甲苯、柠檬烯、氯取代苯、氯取代甲苯、二氯甲烷、氯仿等饱和脂肪族、或者芳香族烃、或者单独的卤代烃、或者混合溶剂。优选可使用混合烷烃系溶剂、环己烷、甲苯、乙基苯等作为溶剂。

[0145] 需要说明的是,本共聚物即使不使用链转移剂也能够制造,但也可以为了降低分

子量而使用链转移剂。作为这样的链转移剂,可以使用与所谓的单位点配位聚合催化剂一起使用的已知的链转移剂,例如可举出氢、三异丁基铝等烷基铝类、Chung T.C.:Macromolecules,26,3467(1993)中记载的9-BBN等。

[0146] 能够制造本组合物的设备例如可以为单个、多个连结的槽式聚合罐、线型或环型的单个、多个连结的管道聚合设备等。管道状的聚合罐可以具有动态、或静态混合机、兼具除热的静态混合机等已知的各种混合机、具备除热用细管的冷却器等已知的各种冷却器。另外,也可以具有分批式预聚合罐。此外,也可以采用气相聚合工序。

[0147] 聚合温度优选为0~200℃。为0℃以上时,聚合速度快,在工业上有利,为200℃以下时,可获得不会发生过渡金属化合物的分解这样的效果。此外,工业上优选为30~160℃,特别优选为50~160℃。聚合时的压力通常优选为1~100个大气压,更优选为1~30个大气压,工业上最优选为1~10个大气压。

[0148] 在聚合结束后从反应体系中回收共聚物时,可以使用任意的工序,优选可使用作为所谓的生橡胶的回收方法的蒸汽汽提法、成粒(crumb forming)法。实验室中,通常使共聚物在大量的甲醇中析出的方法、所谓的甲醇析出法是便利的。另外,也可以不回收共聚物,而利用基于旋转蒸发仪、薄膜蒸发器等的蒸发法将溶剂、残留单体的全部或一部分从聚合液中除去,利用溶剂将其稀释,也可以将其用作清漆。

[0149] 实施例

[0150] [表1]

[0151]

	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	重均分子量	分子量分布
共聚低聚物、或聚合物	质量%	质量%	质量%	(个/数均分子量)	Mn	Mw	Mw/Mn
P-1	52	0	42	3.4	6400	28800	4.5
P-2	39	0	59	6.0	36000	133200	3.7
P-3	48	3	46	4.7	18000	113400	6.3

[0152] [表2]

[0153]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
聚合液	质量份	100	100	100	100	100	100
共聚物成分的种类		P-1	P-1	P-1	P-1	P-2	P-3
聚合液中的共聚物成分	质量份	18	18	18	1 8	16	17
共聚物中的二乙烯基苯的乙烯基	个/数均分子量	3.4	3.4	3.4	3.4	6.0	4.7
催化剂	质量份	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.004
助催化剂	质量份	0.081	0.081	0.081	0.081	0.082	0.079
螯合剂1(TBC)	质量份	0.216					
螯合剂2(Acac)	质量份		0.432	0.216	0.108	0.192	0.204
螯合剂3(AcacOEt)	质量份						
螯合剂4(TMEDA)	质量份						
螯合剂5(EDTA·4Na)	质量份						
相对于共聚物而言的螯合剂添加量	ppm	12000	24000	12000	6000	12000	12000
(螯合剂的摩尔数)/(催化剂的摩尔数)		129.41	427.05	213.53	106.76	284.70	151.25
(螯合剂的摩尔数)/(助催化剂的摩尔数)		2.552	8.423	4.211	2.106	3.698	4.078
暴露于大气时凝胶物的产生		无	无	无	无	无	无
因添加水而增粘		无	无	无	无	无	无

[0154] [表3]

		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8
聚合液	质量份	100	100	100	100	100	100	100	100
共聚物成分的种类		P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-2	P-3
聚合液中的共聚物成分	质量份	18	18	18	18	18	18	16	17
共聚物中的二乙烯基苯的乙烯基	个/数均分子量	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	6.0	4.7
催化剂	质量份	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.004
助催化剂	质量份	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.082	0.079
螯合剂1（TBC）	质量份	-	0.144	-	-	-	-	-	-
螯合剂2（Acac）	质量份	-	-	-	-	-	0.054	-	-
螯合剂3（AcacOEt）	质量份	-	-	0.216	-	-	-	-	-
螯合剂4（TMEDA）	质量份	-	-	-	0.216	-	-	-	-
螯合剂5（EDTA·4Na）	质量份	-	-	-	-	0.540	-	-	-
相对于共聚物而言的螯合剂添加量	ppm	-	8000	12000	12000	12000	3000	-	-
（螯合剂的摩尔数）/（催化剂的摩尔数）		-	86.27	164.27	183.91	140.58	53.38	-	-
（螯合剂的摩尔数）/（助催化剂的摩尔数）		-	1.702	3.240	3.627	2.773	1.053	-	-
暴露于大气时凝胶物的产生		有	有	无	有	有	有	有	有
因添加水而增粘		有	有	无	有	有	有	有	有

[0155]

[0156] [表4]

[0157]

		实施例1	实施例3	实施例5	实施例6	比较例1	比较例3	比较例7	比较例8
LDM聚合液中的共聚物成分	质量份	100	100	100	100	100	100	100	100
催化剂	质量份	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02
助催化剂	质量份	0.45	0.45	0.455556	0.438889	0.45	0.45	0.455556	0.438889
甲苯	质量份	60	60	60	60	60	60	60	60
Perhexyne 25B	质量份	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
螯合剂1(TBC)	质量份	1.2							
螯合剂2(Acac)	质量份		1.2	1.2	1.2				
螯合剂3(AcacOEt)	质量份						1.2		
螯合剂4(TMEDA)	质量份								
螯合剂5(EDTA·4Na)	质量份								
相对于共聚物而言的螯合剂添加量	ppm	12000	12000	12000	12000		12000		
25℃储能模量	MPa	3.63	5.98	3.12	4.02	2.76	3.36	2.73	2.28
介电常数		2.43	2.43	2.29	2.31	2.39	2.42	2.27	2.33
介电损耗角正切		0.0010	0.0010	0.0007	0.0007	0.0010	0.0014	0.0007	0.0007

[0158] 为了验证有无凝胶物的产生,按下述步骤制备LDM聚合液。以日本特开平9-40709号公报、国际公开第00/37517号、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为参考,作为催化剂,使用二甲基亚甲基双环戊二烯基二氯化锆,作为助催化剂,使用甲基铝氧烷(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(间位及对位二乙烯基苯的混合物)、乙烯,使用容量10L、带有搅拌器及加热冷却用夹套的高压釜,适当变更单体量、比、聚合压力、聚合温度,分别得到表1所示的组成的共聚物。向得到的聚合液中投入1-异丙醇,得到LDM聚合液。进一步向LDM聚合液中导入表2、3所示的螯合剂并搅拌,供于后述的评价。

[0159] 需要说明的是,表2、3中,将LDM聚合液设为100质量份,以外加比例的量表示催化剂、助催化剂和螯合剂。另外,表2、3中,计算MMAO的摩尔数时,在取平均的意义上,对于分子量$(58.02)_m(100.10)_n$,设m=n=1,计算出为158.12。

[0160] 使用的螯合剂如下所述。

[0161] 螯合剂1:TBC(4-叔丁基邻苯二酚,分子量165.2)

[0162] 螯合剂2:Acac(乙酰丙酮,分子量100.12)

[0163] 螯合剂3:AcacOEt(乙酰乙酸乙酯,分子量130.14)

[0164] 螯合剂4:TMEDA(四甲基乙二胺,分子量116.24)

[0165] 螯合剂5:EDTA·4Na(乙二胺四乙酸四钠,分子量380.17)

[0166] 将得到的聚合物(组合物)暴露于大气,在5小时后通过目视来确认是否产生凝胶物。

[0167] 以下述方式测定各实施例、比较例中得到的包含聚合物的树脂液的粘度。用旋转蒸发仪将树脂液浓缩,以浓度成为50质量%的方式加入甲苯进行稀释,制备测定用溶液。粘度测定使用旋转式流变仪(Anton Paar公司制"MCR302")在25℃、剪切速率为1sec^{-1}的条件下进行测定。进一步,向该聚合物中以相对于树脂而言为5000ppm的量加入水,在1小时后再次同样地测定粘度,确认粘度是否增加50%以上,作为表中的"因添加水而增粘"进行评价。

[0168] 此外,对于一部分实施例和比较例的组成,按照表4所示的配合,将LDM聚合液中的成分设为100质量份,进一步添加甲苯溶剂和固化剂(日油公司制"Perhexyne 25B",2,5-二甲基-2,5-双(过氧化叔丁基)-3-己炔),除此以外,与上述同样地进行配位聚合,得到聚合物。对得到的聚合物进行下述的评价。将结果示于表4。

[0169] <储能模量的测定>

[0170] 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、温度区域-60℃~+300℃的范围内进行测定。从厚度约0.1~0.3mm的膜中切出测定用样品(3mm×40mm)进行测定,求出25℃气氛下的储能模量。与测定有关的主要测定参数如下所述。

[0171] 测定频率1Hz

[0172] 升温速度3℃/分钟

[0173] 样品测定长度10mm

[0174] 应变0.1%

[0175] <介电常数及介电损耗(介电损耗角正切)的测定>

[0176] 介电常数、介电损耗角正切使用平衡型圆盘谐振器(是德科技公司制),同样地实施介电特性的评价。就利用平衡型圆盘谐振器进行的介电特性评价方法而言,准备两张从片中切出的试样(直径3cm、厚度0.2~0.6mm),在其之间夹入铜箔,设置于谐振器内,测定27~42GHz处出现的峰的共振频率(f0)、无负荷Q值(Qu)。通过该谐振器附带的分析软件(Balanced type circular disk resonator(method)calculator,平衡型圆盘谐振器法分析软件),根据f0算出介电常数,根据Qu算出介电损耗角正切(tanδc)。测定温度为23℃,湿度为50%RH。

[0177] 如表2、3所示,使用分子中具有两个氧原子的螯合剂1的实施例1及使用螯合剂2的实施例2~6均未产生凝胶物,添加水时也未显示增粘。

[0178] 另一方面,在没有添加螯合剂的比较例1及比较例7~8中,产生凝胶物,并且添加水时增粘。

[0179] 比较例2虽使用与实施例1相同的螯合剂1,但其量少,因此产生凝胶物,并且添加水时增粘,不适合。

[0180] 就使用了分子内氧原子较多且具有酯结构的螯合剂3的比较例3而言,介电损耗角正切比实施例高,不适合。介电损耗角正切即使为微小的值的差异(0.0001级别的差异),其影响也大,因此即使只略微降低也可说是显著的效果。

[0181] 就使用了分子内不具有氧原子而具有氮原子的螯合剂4的比较例4而言,产生凝胶

物,并且添加水时增粘,不适合。

[0182] 就使用了分子内具有较多氧原子并且也具有氮原子的螯合剂5的比较例5而言,螯合剂的溶解性差,结果产生凝胶物,并且添加水时增粘,不适合。

[0183] 比较例6虽使用与实施例2～4相同的螯合剂2,但其量少,因此产生凝胶物,并且添加水时增粘,不适合。