



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118599040 A

(43) 申请公布日 2024.09.06

---

(21) 申请号 202410631078.7	C08F 210/14 (2006.01)
(22) 申请日 2021.07.13	C08F 212/08 (2006.01)
(30) 优先权数据	C08F 212/36 (2006.01)
2020-121683 2020.07.15 JP	C08F 4/659 (2006.01)
2021-085708 2021.05.20 JP	C09D 123/08 (2006.01)
(62) 分案原申请数据	C09D 109/00 (2006.01)
202180039735.3 2021.07.13	C09D 171/12 (2006.01)
(71) 申请人 电化株式会社	C09D 7/63 (2018.01)
地址 日本东京都	C09D 7/65 (2018.01)
(72) 发明人 荒井亨	H01B 3/44 (2006.01)
(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所	
11256	
专利代理师 杨宏军	
(51) Int. Cl.	
C08F 210/02 (2006.01)	

---

权利要求书1页 说明书25页

(54) 发明名称

组合物及固化体

(57) 摘要

本申请涉及组合物及固化体。本发明提供粘度低的清漆和由其得到的固化体,所述固化体的交联度高且显示出优异的低介电特性和高温力学物性、低线性膨胀率。本发明涉及清漆及由其得到的固化体,所述清漆包含满足特定条件的烯炔-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚低聚物、选自以下的(a)~(c)中的一种或多种、以及(d)溶剂。(a)固化剂;(b)选自炔系弹性体、聚苯醚系树脂、烯炔-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物、芳香族多烯系树脂中的一种或多种树脂;(c)极性单体。

1. 烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚低聚物,其满足下述(1)~(4)的全部条件,并且,其固化体的于10GHz测得的介电常数为3.0以下2.0以上、介电损耗角正切为0.003以下0.0005以上,

(1) 共聚低聚物的数均分子量为500以上且小于12000;

(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为0质量%以上90质量%以下;

(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/或亚乙烯基的含量以数均分子量计为1.5个以上且小于10个;

(4) 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,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%。

2. 如权利要求1所述的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚低聚物,其固化体的于10GHz测得的介电常数为2.3以下2.0以上、介电损耗角正切为0.0015以下0.0005以上。

3. 如权利要求1或2所述的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚低聚物,其固化体的300°C时的储能弹性模量为 $2.5 \times 10^6$ Pa以上。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚低聚物,其是使用由下述通式(1)表示的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得到的,



其中,式中的M为锆或钪;

Cp1、Cp2为不具有取代基的环戊二烯基、或者具备1个或2个不具有环状结构的烷基取代基的环戊二烯基;Cp1与Cp2彼此可以相同也可以不同;另外,Cp1、Cp2基中的一个可以为不具有取代基的茚基、或者具备1个或2个不具有环状结构的烷基取代基的茚基;

另外,Y为与Cp1、Cp2具有键、且具有氢原子或取代基的碳、硅、锆、或硼,取代基可以彼此不同也可以相同,也可以具有环状结构;

X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。

5. 固化体,其包含权利要求1~4中任一项所述的共聚低聚物。

6. 电绝缘材料,其包含权利要求5所述的固化体。

7. CCL基板、FCCL基板、层间绝缘层或层间粘接层,其包含权利要求5所述的固化体。

## 组合物及固化体

[0001] 本申请是申请日为2021年7月13日、发明名称为“组合物及固化体”的中国发明专利申请No.202180039735.3(PCT申请号为PCT/JP2021/026324)的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及组合物及其固化体。

### 背景技术

[0003] 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,对具有低介电特性的绝缘材料的需求也增高。就聚乙烯等聚烯烃、聚苯乙烯等芳香族乙烯基化合物聚合物而言,由于分子结构中不具有极性基团,因此作为显示出优异的低介电常数、低介电损耗角正切的材料而为人所知。但是,这些聚合物的耐热性取决于晶体熔点、或玻璃化转变温度,因此在作为电绝缘体的耐热性方面存在课题,此外,由于为热塑性树脂,因此在制膜工艺方面存在课题(专利文献1)。

[0004] 全氟乙烯等氟系树脂具有优异的低介电常数、低介电损耗以及耐热性优异的特征,但难以进行成型加工、膜成型,器件适性低。另外,在布线与铜箔的粘接性方面也存在课题。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2)。

[0005] 提出了由包含烯烃系聚合物链段及苯乙烯系聚合物链段的接枝或嵌段共聚物形成的电绝缘材料(专利文献3)。该材料着眼于烯烃、苯乙烯系的烃系聚合物的本质上的低介电常数、低介电损耗性。其制造方法是使市售的聚乙烯、聚丙烯与苯乙烯单体、二乙烯基苯单体在自由基聚合引发剂的存在下进行常规的接枝聚合。这样的方法存在接枝效率无法提高、聚合物的均匀性不充分这样的课题。此外,得到的聚合物含有凝胶,存在加工性、填充性差这样的课题。另外,该材料为热塑性树脂,耐热性不充分,需要加入4-甲基-1-戊烯系等耐热性树脂。此外,该材料难以应用于在涂布或填充于规定场所后进行固化的成型方法中。

[0006] 专利文献4中记载了由交联结构体形成的绝缘层,所述交联结构体包含具有多个芳香族乙烯基的烃化合物作为交联成分。实施例中具体记载的该交联成分的固化体呈刚性,认为难以填充大量的填充剂。

[0007] 专利文献5中揭示了由利用特定的聚合催化剂得到的、特定的组成、配合的乙烯-烯烃(芳香族乙烯基化合物)-多烯共聚物、非极性乙烯基化合物共聚物形成的固化体。专利文献5的实施例中具体记载的固化体具有低介电常数、低介电损耗角正切这样的特征,但由于为极软质,因此需要提高常温及高温时的弹性模量等力学强度。在薄膜的绝缘材料、例如FPC(柔性印刷电路板)、FCCL(柔性覆铜板、柔性覆铜层叠板)的层间绝缘材料、覆盖层用途中,优选提高安装工序期间或安装后使用期间的厚度等这样的、尺寸稳定性。专利文献6中揭示了由同样的利用特定聚合催化剂得到的、特定的组成、配合的乙烯-烯烃(芳香族乙烯基化合物)-多烯共聚物、非极性乙烯基化合物共聚物形成的固化体。专利文献7中也记载了

包含同样的共聚物的组合物的固化体。但是,专利文献5~7中具体记载的乙烯-烯炔(芳香族乙烯基化合物)-多烯共聚物的分子量高,因此在溶解于溶剂、单体的情况下,粘度变高,作为清漆使用时,存在要求提高涂布性、含浸性的情况。此外,专利文献5~7中,也没有关于仅含有乙烯-烯炔(芳香族乙烯基化合物)-多烯共聚物、或实质上以其作为主要成分的情况下的固化体的记载。另外,专利文献8中,公开了低分子量的乙烯-苯乙烯共聚物低聚物的制造方法,但没有关于乙烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚低聚物的制造、其用途的记载。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特公昭52-31272号公报

[0011] 专利文献2:日本特开平6-192392号公报

[0012] 专利文献3:日本特开平11-60645号公报

[0013] 专利文献4:日本特开2004-087639号公报

[0014] 专利文献5:日本特开2010-280771号公报

[0015] 专利文献6:日本特开2009-161743号公报

[0016] 专利文献7:日本特开2010-280860号公报

[0017] 专利文献8:日本特开平9-040709号公报

## 发明内容

[0018] 发明所要解决的课题

[0019] 针对上述的现有技术,期望提供适合用作清漆、并且其固化体的交联度高、显示出优异的低介电特性和低吸水性固化性物质。

[0020] 用于解决课题的手段

[0021] 本发明即可提供以下的方案。

[0022] 首先,提供下述清漆,其包含满足下述(1)~(4)的全部条件的烯炔-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚低聚物、选自以下的(a)~(c)中的一种或多种、以及(d)溶剂。

[0023] (1) 共聚低聚物的数均分子量为500以上且小于12000、优选小于10000、尤其优选小于5000。

[0024] (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为0质量%以上90质量%以下、优选70质量%以下。

[0025] (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/或亚乙烯基的含量以数均分子量计为1.5个以上且小于10个。

[0026] (4) 烯炔为选自碳原子数2以上20以下的烯炔中的一种或多种,前述烯炔单体单元、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%。

[0027] (a) 固化剂

[0028] (b) 选自由炔系弹性体、聚苯醚系树脂、烯炔-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物、及芳香族多烯系树脂组成的组中的一种或多种树脂

[0029] (c) 极性单体

[0030] 另外,还能够提供固化体,其包含满足下述(1)~(4)的全部条件的、烯炔-芳香族

乙烯基化合物-芳香族多烯共聚低聚物。

[0031] (1) 共聚低聚物的数均分子量为500以上且小于12000、优选小于10000、尤其优选小于5000。

[0032] (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为0质量%以上90质量%以下。优选为10质量%以上70质量%以下或者为10质量%以上且小于70质量%。

[0033] (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/或亚乙烯基的含量以数均分子量计为1.5个以上且小于10个。

[0034] (4) 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,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%。

[0035] 本申请涉及下述项:

[0036] 项1

[0037] 清漆,其包含满足下述(1)~(4)的全部条件的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚低聚物、选自以下的(a)~(c)中的一种或多种、以及(d)溶剂,

[0038] (1) 共聚低聚物的数均分子量为500以上且小于12000;

[0039] (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为0质量%以上90质量%以下;

[0040] (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/或亚乙烯基的含量以数均分子量计为1.5个以上且小于10个;

[0041] (4) 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,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%;

[0042] (a) 固化剂

[0043] (b) 选自烃系弹性体、聚苯醚系树脂、烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物、芳香族多烯系树脂中的一种或多种树脂

[0044] (c) 极性单体。

[0045] 项2

[0046] 如项1所述的清漆,其中,至少树脂成分的浓度为33质量%以上,且所述清漆在25°C、1sec<sup>-1</sup>的条件下测得的粘度为2000mPa·s以下。

[0047] 项3

[0048] 固化体,其是由项1或2所述的清漆得到的。

[0049] 项4

[0050] 固化体,其包含满足下述(1)~(4)的全部条件的、烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚低聚物,

[0051] (1) 共聚低聚物的数均分子量为500以上且小于12000;

[0052] (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为0质量%以上90质量%以下;

[0053] (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/或亚乙烯基的含量以数均分子量计为1.5个以上且小于10个;

[0054] (4) 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,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%。

[0055] 项5

[0056] 如项4所述的固化体,其还包含选自以下的(a)~(c)中的一种或多种,

[0057] (a) 固化剂

[0058] (b) 选自烃系弹性体、聚苯醚系树脂、烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物、芳香族多烯系树脂中的一种或多种树脂

[0059] (c) 极性单体。

[0060] 项6

[0061] 如项3~5中任一项所述的固化体,其还包含选自以下的(e)~(g)中的一种或多种,

[0062] (e) 填充剂

[0063] (f) 阻燃剂

[0064] (g) 表面改性剂。

[0065] 项7

[0066] 如项3~6中任一项所述的固化体,其为电绝缘材料。

[0067] 项8

[0068] 电绝缘材料,其包含项7所述的固化体。

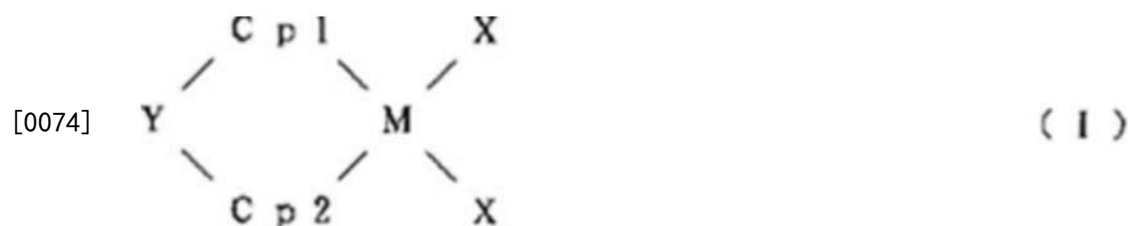
[0069] 项9

[0070] CCL基板、FCCL基板、层间绝缘层或层间粘接层,其包含项7所述的固化体。

[0071] 项10

[0072] 固化体,其包含烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚低聚物,所述烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚低聚物是使用由下述通式(1)表示的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得到的,

[0073] [化学式1]



[0075] 其中,式中的M为锆或钪;

[0076] Cp1、Cp2为不具有取代基的环戊二烯基、或者具备1个或2个不具有环状结构的烷基取代基的环戊二烯基;Cp1与Cp2彼此可以相同也可以不同;另外,Cp1、Cp2基中的一个可以为不具有取代基的茚基、或者具备1个或2个不具有环状结构的烷基取代基的茚基;

[0077] 另外,Y为与Cp1、Cp2具有键、且具有氢原子或取代基的碳、硅、锆、或硼,取代基可以彼此不同也可以相同,也可以具有环状结构;

[0078] X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。

[0079] 发明的效果

[0080] 本发明的包含烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚低聚物的清漆具有低的粘度,能够提供具有优异的低介电特性、室温及尤其高温下的力学强度(弹性模量等)高的固化体。另外,本发明的固化体具有优异的低介电特性,室温及尤其高温下的力学强度(弹性模量等)高。

### 具体实施方式

[0081] 本说明书中,片也包括膜的概念。另外,本说明书中,记载为膜时,也包括片的概念。以下进一步详细地说明本发明涉及的组合物。本说明书中,组合物是指包括清漆的概念。即,将组合物中尤其是液态的物质记载为清漆。

[0082] <清漆>

[0083] 本发明的清漆包含满足以下的(1)~(4)的全部条件的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚低聚物,

[0084] (1) 共聚低聚物的数均分子量为500以上且小于12000、优选小于10000、尤其优选小于5000。

[0085] (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为0质量%以上90质量%以下。优选为10质量%以上70质量%以下,进一步优选为10质量%以上60质量%以下。

[0086] (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/或亚乙烯基的含量以数均分子量计为1.5个以上且小于10个。

[0087] (4) 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,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%。

[0088] 此外,至少还包含选自(a)~(c)中的一种以上、和(d)溶剂,

[0089] (a) “固化剂”、

[0090] (b) “选自烃系弹性体、聚苯醚系树脂、烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物、芳香族多烯系树脂中的一种或多种树脂”、

[0091] (c) “极性单体”。

[0092] 本烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚低聚物(以下,有时简记为“低聚物”)可以通过将烯烃、芳香族乙烯基化合物、及芳香族多烯各单体共聚而得到。作为与该“低聚物”区分开的概念,本说明书中,数均分子量为12000以上时,定义为烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物、或简单定义为“共聚物”。从作为清漆得到适当的粘度的观点考虑,本发明涉及清漆及其固化体优选包含相对于上述低聚物100质量份而言为100质量份以下的该烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物,更优选包含50质量份以下,进一步优选包含20质量份以下,更进一步优选不包含。

[0093] 所谓烯烃单体,为选自碳原子数2以上20以下的 $\alpha$ 烯烃以及碳原子数5以上20以下的环状烯烃中的一种以上,是指实质上不包含氧、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 $\alpha$ 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。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 $\alpha$ 烯烃、环状烯烃的组合、或者单独的乙烯。在单独的乙烯、或者所含的乙烯以外的 $\alpha$ 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。更优选地,共聚物中包含的乙烯以外的 $\alpha$ 烯烃单体成分的含量为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。另外,在优选的、乙烯与乙烯以外的 $\alpha$ 烯烃的组合中,最终得到的固化体的乙烯- $\alpha$ 烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚低聚物的玻璃化转变温度可通过 $\alpha$ 烯烃的种类、含量而在约 $-60^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$ 的范围内自由地调整。

[0094] 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。

[0095] 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号公报中记载的二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。

[0096] 作为以上的烯烃、芳香族乙烯基化合物、芳香族多烯各单体,也可包含其他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该树脂组合物的总质量的10质量%以下,更优选为3质量%以下,最优选不包含含有极性基团的单体。通过使其为10质量%以下,能够提高将该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)。

[0097] 共聚低聚物的数均分子量( $M_n$ )为500以上且小于12000,优选小于10000,最优选小于5000。本发明中,数均分子量为500以上且小于12000、优选小于10000、最优选小于5000是指:利用GPC(凝胶渗透色谱)法得到的、按标准聚苯乙烯换算的分子量处于该范围的值。

[0098] 该共聚低聚物中,来自芳香族多烯单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量、优选乙烯基的含量以数均分子量计为1.5个以上且小于10个,优选为2个以上且小于7个。该乙烯基及/或亚乙烯基的含量小于1.5个时,交联效率低,难以得到充分的交联密度的固化体。就共聚低聚物中的以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( $M_n$ )、与利用 $^1\text{H-NMR}$ 测定而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,在通过由 $^1\text{H-NMR}$ 测定得到的各峰面积的强度比较,共聚低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自芳香族多烯单元的乙烯基的分子量为它们的乘积即67.5,将该分子量除以乙烯基的式量27,成为2.5。即,该共聚低聚物中的以数均分子量计的来自芳香族多烯单元的乙烯基含量被求出为2.5个。共聚低聚物的由 $^1\text{H-NMR}$ 测定得到的峰的归属根据文献是已知的。另外,根据由 $^1\text{H-NMR}$ 测定得到的

峰面积的比较而求出共聚低聚物的组成的方法也是已知的。另外,本说明书中,根据来自二乙烯基苯单元的乙烯基的峰强度(基于 $^1\text{H-NMR}$ 测定)求出共聚低聚物中的二乙烯基苯单元的含量。即,根据来自二乙烯基苯单元的乙烯基含量,假设1个该乙烯基来自共聚物中的1个二乙烯基苯单元,求出二乙烯基苯单元的含量。

[0099] 通过使共聚低聚物满足前述其他条件、并且数均分子量小于12000、优选小于10000、最优选小于5000,与使用分子量比低聚物高的共聚物(copolymer)的情况相比,能够得到交联度(交联密度)高的固化体。交联度可以通过将例如片等固化体投入至二甲苯中,加热至沸点,回流1小时后回收,根据固化体片(有时也称为固化片)有无溶解、溶胀来判定。固化体的溶解、溶胀越少,则判定交联度为越高。此外,能够改善该共聚低聚物的固化体的高温的力学物性。具体而言,与使用更高分子量的共聚物的情况相比,该固化体在高温时能够显示出更高的储能弹性模量。即使是除了包含共聚低聚物以外还包含其他树脂、单体的组合物的固化体,以类似的配合进行比较时,也能够显示出与使用更高分子量的共聚物的情况相比更高的储能弹性模量。由此,能够提高包含该固化体的单层或多层的CCL、FCCL、层间绝缘层、或层间粘接层在例如回流焊工序中的耐久性、尺寸稳定性。具体而言,从实用的方面进行规定时,本发明的固化体的 $300^\circ\text{C}$ 时的储能弹性模量能够显示出 $1 \times 10^6\text{Pa}$ 以上、优选 $2 \times 10^6\text{Pa}$ 以上、最优选 $2.5 \times 10^6\text{Pa}$ 以上的值。

[0100] 此外,与使用更高分子量的共聚物的情况相比,该固化体能够显示出更低的线性膨胀率(CTE)。即使是除了包含共聚低聚物以外还包含其他树脂、单体的组合物的固化体,以类似的配合进行比较时,也能够显示出更低的线性膨胀率(CTE)。考虑到该固化体的用途时,作为单层或多层的CCL、FCCL、层间绝缘层、或层间粘接层的优选的CTE值在 $25 \sim 150^\circ\text{C}$ 的范围内为200ppm以下,优选为100ppm以下,最优选为75ppm以下。因此,即使是对包含该固化体的电子设备、基板等进行从回流焊炉中通过等热处理的情况下,也能够抑制翘曲、变形、绝缘层的渗出,故优选。

[0101] 此外,通过使共聚低聚物的数均分子量( $M_n$ )为500以上且小于12000、优选小于10000、最优选小于5000,容易使包含该共聚低聚物的清漆的粘度下降。具体而言,即使是包含以实用浓度计为33质量%以上的该共聚低聚物的清漆,也容易将其粘度调整为例如优选 $2000\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下、进一步优选 $1000\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下、更优选 $500\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下、最优选 $100\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下。共聚低聚物的分子量越低,则最终得到的清漆越容易实现低粘度化,越具有下述效果:能够扩大可得到 $100\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下这样尤其优选的粘度的配合的调整范围。通过使该低聚物的数均分子量小于12000、优选小于10000、最优选小于5000,制成清漆时能够使其粘度相对地降低,容易操作,尤其是在加入有填充剂的情况下,能够抑制组合物的粘度的上升,具有与更高分子量的共聚物不同的优选性质。另外,通过该低聚物的低的数均分子量,也可获得容易含浸于玻璃及无纺布的效果。

[0102] 该共聚低聚物中包含的芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为0质量%以上90质量%以下,更优选为0质量%以上70质量%以下或者为0质量%以上且小于70质量%,进一步优选为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小于70质量%的情况下,最终得到的树脂组合物的固化体的玻璃化转变温度变得低于室温附近,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,该共聚低聚物的芳香族性提高,与阻燃剂、填料的亲和性变得良好,能够避免阻燃剂的

渗出,可获得能够提高填料的填充性这样的效果。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树脂组合物的固化体。

[0103] 该共聚低聚物中,优选的烯炔单体单元的含量为20质量%以上,更优选为25质量%以上,最优选为30质量%以上。前述烯炔单体单元、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%。烯炔单体单元的含量为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,不易在固化途中发生断裂、在固化体的热循环试验中发生断裂。在该共聚低聚物中,优选的烯炔单体单元含量为90质量%以下。

[0104] 在该共聚低聚物中,作为不包含芳香族乙烯基化合物单体单元的烯炔-芳香族多烯共聚低聚物,具体而言,乙烯-二乙烯基苯共聚低聚物、乙烯-丙烯-二乙烯基苯共聚低聚物、乙烯-1-丁烯-二乙烯基苯共聚低聚物、乙烯-1-己烯-二乙烯基苯共聚低聚物、乙烯-1-辛烯-二乙烯基苯共聚低聚物可作为合适的物质而示例。

[0105] 在该共聚低聚物中,作为包含芳香族乙烯基化合物单体单元的、烯炔-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚低聚物,可示例乙烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚低聚物、乙烯-丙烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚低聚物、乙烯-1-己烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚低聚物、乙烯-1-辛烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚低聚物。

[0106] 本发明的清漆除了包含前述该共聚低聚物以外,还包含选自下述物质中的一种或多种:(a)固化剂;(b)选自烃系弹性体、聚苯醚系树脂、烯炔-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物、芳香族多烯系树脂中的一种或多种树脂;(c)极性单体。

[0107] <固化剂>

[0108] 作为本发明的组合物中可使用的固化剂,可使用以往芳香族多烯、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,可以根据用途、条件而自由选择。记载了有机过氧化物的目录可以从日油公司主页下载,例如

[0109] <https://www.nof.co.jp/business/chemical/product01a.html>

[0110] <https://www.nof.co.jp/business/chemical/product01b.html>

[0111] <https://www.nof.co.jp/business/chemical/product01c.html>。

[0112] 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目录等。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可以从东京化成工业株式会社获得。此外,也可以为基于放射线或电子束本身的固化。另外,也可以不含固化剂而通过所含的原料的热聚合来进行交联、固化。

[0113] 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。树脂组合物优选不包含固化剂、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。此时的条件可根据固化剂而任选,通常,50°C至200°C左右的温度范围是适当的。

[0114] 本发明的清漆可优选以相对于共聚低聚物100质量份而言为1~200质量份的范围包含(b)成分“选自烃系弹性体、聚苯醚系树脂、烯炔-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共

聚物、芳香族多烯系树脂中的一种或多种树脂”的合计。通过添加这些 (b) 成分,可获得由该清漆得到的固化体的力学物性提高的效果。

[0115] <烃系弹性体>

[0116] 相对于共聚低聚物100质量份而言,本发明的组合物中使用的烃系弹性体的使用量优选为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,优选为选自乙烯系或丙烯系的弹性体、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- $\alpha$ 烯烃共聚物、EPR、EPDM,作为丙烯系弹性体,可举出无规聚丙烯、低立体规则性的聚丙烯、丙烯-1-丁烯共聚物等丙烯- $\alpha$ 烯烃共聚物。

[0117] 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-聚丁二烯例如可以从日本曹达株式会社以液态聚丁二烯: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”。在选自上述烃系弹性体的一种或多种树脂尤其于室温(25°C)为液态(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,其使用量相对于共聚低聚物100质量份而言优选为150质量份以下,更优选为1~30质量份,最优选为1~20质量份的范围。

[0118] <聚苯醚>

[0119] 作为聚苯醚(也称为“聚苯醚系树脂”),可以使用市售的已知聚苯醚。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。

[0120] 另外,在以本发明的组合物的固化为目的而添加的情况下,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而添加的情况下,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,乙烯基是优选的。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,本发明的组合物中,分子链的两末端被自由基聚合性的官能团改性的二官能性聚苯醚是尤其优选的。作为这样的聚苯醚,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2200)、三菱气体化学公司制二官能聚苯醚低聚物(OPE-2St,在两末端具有乙烯基苄基的改性聚苯醚,数均分子量1200)等。另外,也可以使用旭化成株式会社的烯丙基化PPE。这些之中,优选可使用三菱气体化学公司制二官能聚苯醚低聚物(OPE-2St)。相对于共聚低聚物100质量份而言,本发明的组合物中使用的聚苯醚的使用量优选为1~200质量份,更优选为1~100质量份。

[0121] <烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物>

[0122] 本说明书中的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物(共聚物)是数均分

子量为12000以上的共聚物。本发明的组合物中使用的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物的使用量相对于共聚低聚物100质量份而言,优选为0~100质量份,更优选为0~50质量份,最优选为0~20质量份。通过使用该范围的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物,能够提供相容性良好的组合物的清漆,由本清漆得到的固化体能够显示出良好的力学物性、良好的部件粘接性(例如与铜箔的粘接性)。以超出上述范围的量使用烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物时,甲苯溶液(清漆)的粘度上升,故不优选。以超出上述范围的量使用烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物时,会使高温时的前述力学物性(300°C的储能弹性模量)下降、或者使线性膨胀率(CTE)增大,故不优选。

[0123] <芳香族多烯系树脂>

[0124] 芳香族多烯系树脂包含NIPPON STEEL Chemical&Material Co.制二乙烯基苯系反应性多分枝共聚物(PDV)。这样的PDV例如记载于文献“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))。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低聚物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。以上述范围内的量使用芳香族多烯系树脂时,防止与其他部件的粘接性的下降、韧性的下降,故优选。

[0125] <极性单体>

[0126] 本发明的树脂组合物中可使用的极性单体相对于共聚低聚物100质量份而言优选为100质量份以下。需要说明的是,该树脂组合物可以实质上不包含单体。所谓极性单体,是指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够通过自由基聚合引发剂而聚合的极性单体。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、三烯丙基异氰脲酸酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、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。本发明中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株式会社、日本化药株式会社、Designer molecules inc公司中购入。另外,也可以使用信越化学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通过下述方式得到:使末端具有2个马来酰亚胺基的化合物与分子中具有2个伯氨基的芳香族二胺化合物进行迈克尔加成反应。想要以少量的添加获得高的交联效率的情况下,优选使用具有二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。本发明的树脂组合物中使用的极性单体的量相对于共聚低聚物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。通过以该范围的量使用,可获得所得的固化体的介电常数、介电损耗角正切不会变得过高的效果,例如能够将介电常数抑制为4.0以下、优选3.0以下,将介电损耗角正切抑制为0.005以下、优选0.002以下。

[0127] 本发明的清漆尤其优选除了包含前述该共聚低聚物以外,还包含选自下述物质中的一种或多种:(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) 极性单体。

[0128] 本发明的清漆还包含 (d) 溶剂。

[0129] <(d) 溶剂>

[0130] 可以根据需要对本发明的树脂组合物添加适当的溶剂。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。尤其在本发明的树脂组合物为清漆状的情况下,可优选使用溶剂。作为溶剂,大气压下的沸点过低时,即挥发性过高时,涂布的膜的厚度可能变得不均匀,因此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100°C以上,进一步优选为130°C以上300°C以下。作为溶剂,例如,可使用环己烷、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,相对于共聚低聚物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。

[0131] 从另一观点考虑,本发明能够提供下述固化体,其包含满足下述(1)~(4)的全部条件的、烯炔-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚低聚物。优选地,该固化体为包含满足下述(1)~(4)的全部条件的、烯炔-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚低聚物的组合物的固化体。

[0132] (1) 共聚低聚物的数均分子量为500以上且小于12000、优选小于10000、尤其优选小于5000。

[0133] (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为0质量%以上90质量%以下。优选为10质量%以上且小于70质量%。

[0134] (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/或亚乙烯基的含量以数均分子量计为1.5个以上且小于10个。

[0135] (4) 烯炔为选自碳原子数2以上20以下的烯炔中的一种或多种,前述烯炔单体单元、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%。

[0136] 前述的固化体,其还包含选自以下的(a)~(c)中的一种或多种。

[0137] (a) 固化剂

[0138] (b) 选自烃系弹性体、聚苯醚系树脂、烯炔-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物、芳香族多烯系树脂中的一种或多种树脂

[0139] (c) 极性单体

[0140] 此处,(a)~(c)为与前述记载相同的含义。需要说明的是,上述的(d)溶剂优选在固化体中挥发而除去,但只要实用上没有问题,则也可以残留一部分。

[0141] 本发明的固化体尤其优选可通过下述组合物的固化而得到,所述组合物除了包含前述该共聚低聚物以外,还包含选自下述物质中的一种或多种:(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) 极性单体。

[0142] 本发明的前述清漆或前述固化体可以还包含选自(e) 填充剂、(f) 阻燃剂、(g) 表面改性剂中的一种或多种。

**[0143]** <填充剂>

**[0144]** 另外,也可以根据需要添加已知的无机或有机填充剂。这些填充剂出于控制热膨胀率、控制导热性、降低价格的目的而添加,其使用量根据目的的不同而是任意的。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。尤其是在作为本发明的目的之一、即以低介电常数、低介电损耗性优异的树脂组合物为目的时,作为无机填充剂,优选为包含氮化硼(BN)或二氧化硅中的一种以上,更优选二氧化硅。作为二氧化硅,优选熔融二氧化硅。从低介电特性这样的观点考虑,若大量地进行添加配合,则介电常数变得尤其高,因此,优选相对于共聚低聚物100质量份而言使用小于500质量份的填充剂,进一步优选使用小于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。

**[0145]** 另外,也可以代替无机填充剂而使用高分子量聚乙烯或超高分子量聚乙烯等有机填充剂。从耐热性的观点考虑,有机填充剂优选其自身发生交联,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、介电损耗角正切的上升。

**[0146]** 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,从而能够制作在抑制了介电损耗角正切(介电损耗)的增大的同时、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,从而能够实现电路的小型化、电容的高容量化,能够有助于高频用电气部件的小型化等。高介电常数、低介电损耗角正切绝缘层适合于电容器、共振电路用电感器、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。

**[0147]** <阻燃剂>

**[0148]** 本发明的树脂组合物中可以使用的阻燃剂。从保持低介电常数、低介电损耗角正切的观点考虑,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,分子内具有多个二甲苯基的化合物从阻燃性和低介电损耗角正切性的观点考虑是优选的。

**[0149]** 进而,除了阻燃剂以外,也可以添加作为阻燃助剂的三氧化铋、四氧化铋、五氧化铋、铋酸钠等铋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、2,4,6-三烯丙氧基-1,3,5-三嗪等含氮化合物。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,也可以相对于阻燃剂100质量份使用30~200质量份的上述聚苯醚(PPE)系的低介电常数且阻燃性优异的树脂。

**[0150]** <表面改性剂>

**[0151]** 本发明的树脂组合物可以出于提高与填充剂、铜板、布线的密合性的目的而含有各种表面改性剂。相对于表面改性剂以外的本发明的树脂组合物100质量份而言,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。

**[0152]** 本发明的组合物、清漆可以在不损害本发明的效果、目的的范围内容纳树脂中通常使用的添加剂、例如抗氧化剂、耐候剂、光稳定剂、润滑剂、增溶剂、防静电材料等。本发明

的组合物、清漆是将前述的各种添加物混合·溶解或熔融而得到的,混合、溶解、熔融的方法可以采用任意的已知方法。

[0153] <清漆>

[0154] 本发明的清漆可通过调整所使用的共聚低聚物的组成、分子量、在本发明的范围内添加一定量以上的液态单体、溶剂、或添加液态的阻燃剂,通过于室温、或100°C以下的加热显示出粘稠的液态,例如于室温为数十万mPa·s以下,优选为2000mPa·s以下,更优选为1000mPa·s以下,最优选为500mPa·s以下。具体而言,可利用适当的方法涂布、含浸、填充、或滴加于其他原材料中,利用热、光而固化,得到目标固化体。这样的性状可以通过进行各种转移成型(压入成型)、或者涂布于基板、半导体设备材料之上或之间、或者在挤出层压、或旋涂后进行固化,从而形成绝缘被膜、绝缘层。

[0155] 将本发明的组合物用于该清漆用途的情况下,无论前述的记载如何,相对于本发明的共聚低聚物100质量份,可以使用10质量份以上、1000质量份以下、优选200质量份以下的单体,相对于共聚低聚物100质量份而言,可以使用10质量份以上、2000质量份以下的溶剂。清漆用的优选溶剂如前文所述。清漆可在涂布、含浸之后通过加热、风干等将溶剂(溶媒)等除去,然后进行固化,也可以与溶剂的除去同时地进行固化。

[0156] <成型体>

[0157] 由本发明的组合物得到的成型体的形状任意。例如组合物为包含溶剂的清漆的情况下,在涂布于基材上之后通过加热、减压、风干等将溶剂除去时,通常成为片、膜状的成型体。另外,根据组合物的配合,其自身可成为热塑性的组合物,因此该情况下,可利用已知的树脂加工方法、例如挤出法而成型为片的形状。利用上述方法能够得到未固化的片、膜。使本发明的组合物含浸于多孔性的基材、织布、无纺布中,同样地将溶剂除去,也可得到复合体。也可通过滴加至基材上、并将溶剂除去,从而制成例如半球状的形状。另外,在不包含溶剂的情况下,将组合物在固化剂不发挥作用的温度条件下加热,使其熔融成型,并进行冷却,由此也能够制成同样的成型体。片可以以能够维持片状的程度未固化(半固化)、或者为完全固化后的片。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)而定量地测定。

[0158] <固化>

[0159] 本发明的包含清漆的组合物的固化可以以所包含的固化剂的固化条件(温度、时间、压力)为参考,利用已知的方法进行固化。使用的固化剂为过氧化物的情况下,可以以每个过氧化物所公开的半衰期温度等为参考来确定固化条件。

[0160] <由组合物得到的固化体>

[0161] 在10~30GHz或25~40GHz的测定范围内、尤其优选为10GHz时,由本发明的、包含清漆的组合物得到的固化体的介电常数优选为4.0以下2.0以上,更优选为3.0以下2.0以上,最优选为2.5以下2.0以上。介电损耗角正切优选小于0.005且为0.0003以上,更优选为0.003以下0.0005以上。另外,得到的固化体的体积电阻率优选为 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。上述值是例如作为3GHz以上的高频用电绝缘材料优选的值。本发明的组合物中使用的共聚低聚物较软质且具有充分的拉伸伸长率,因此由使用其的组合物得到的固化体能够具有下述特征:显示出充分的力学物性,并且较软质且耐冲击性高,能够追随基材的热膨胀。即,本发明的固化体以于室温(23°C)测得的拉伸弹性模量计,优选小于3GPa且为5MPa以上,更优选为

10MPa以上,进而在CCL等基板用途中,更优选为50MPa以上。另外,拉伸断裂强度优选小于50MPa且为5MPa以上,更优选为15MPa以上,并且拉伸断点伸长率优选为10%以上,进一步优选为30%以上。拉伸断点伸长率优选小于300%。本发明的组合物的固化体能够具有实用上充分的耐热性。

[0162] <本发明的树脂组合物或组合物的一般用途>

[0163] 本发明的树脂组合物或组合物可以作为覆盖层、阻焊剂、增层 (buildup) 材、层间绝缘剂、层间粘接剂使用。此外,也可以作为印刷基板、柔性印刷基板、CCL (覆铜层叠板) 基板、FCCL (柔性覆铜板) 基板使用。还可以作为增层膜、接合片、覆盖层片、倒装芯片贴合机用的凸块片、或基板用的电绝缘层使用。

[0164] <组合物的作为未固化片或部分固化片的用途>

[0165] 本发明的组合物的未固化片或部分固化片可以合适地作为高频用电绝缘材料使用。例如可以合适地作为增层膜、接合片、覆盖层片、倒装芯片贴合机用的凸块片材或基板用的绝缘层使用。也可以作为以往使用的环氧树脂、有机硅树脂的代替品,将该组合物作为它们的膜或片使用,进行固化处理,形成低介电常数、低介电损耗的固化基质相。片的厚度通常为1~300微米。该片可以含有玻璃布、陶瓷纤维等织布、无纺布,也可以含浸,或者也可以与它们形成多层。另外,作为移动电话等的天线电缆,可以代替以往的同轴电缆而使用一部分或全部经该片绝缘的柔软的可弯折的布线。例如,可以用LCP (液晶聚合物)、PPE片、和本发明的片或B阶段片 (覆盖层片) 将布线被覆,使其绝缘后使用。

[0166] 就使用本发明的组合物得到的固化体为绝缘层的多层布线基板而言,能够成为介电损耗少、高频特性优异的布线基板。该情况下,除了低介电损耗性以外,能够耐受焊料的耐热性、能够耐受由热循环或热膨胀差所致的应力的一定程度的软质性和伸长率、耐冲击性成为优势。例如,可以通过将由玻璃、石英形成的布、无纺布、膜材、陶瓷基板、玻璃基板、环氧树脂等通用树脂板、通用层叠板等的芯材与带有由该固化体形成的绝缘层的导体箔进行层压、加压,从而制作。另外,也可以将含有固化性树脂组合物的浆料或溶液涂布于芯材,并进行干燥、固化而形成绝缘层。绝缘层的厚度通常为1~300微米。这样的多层布线基板也可以进行多层化、集成化后使用。

[0167] 对于将本发明的固化性树脂或固化性树脂组合物固化而得到的固化体而言,如前文所述,能够合适地用作电绝缘材料,尤其地,能够用作灌封材料、表面涂剂、覆盖层、阻焊剂、增层材料、底部填充剂、填充绝缘剂、层间绝缘剂、层间粘接剂的固化体,或者可以以固化体的形式用作印刷基板、柔性印刷基板、CCL (覆铜层叠板) 基板、FCCL (柔性覆铜板) 基板,或者可以以增层膜、接合片、覆盖层片、倒装芯片贴合机用的凸块片的固化体的形式用作电绝缘材料、尤其是高频用电绝缘材料。

[0168] 另外,本发明的另一实施方式中,还能够提供下述电绝缘材料,其包含上述的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚低聚物,300°C时的储能弹性模量为 $5 \times 10^5$ Pa以上,并且在23°C、10~30GHz的测定范围内,介电常数为2.5以下2.0以上、介电损耗角正切为0.003以下0.0005以上。

[0169] 就本发明的未固化或半固化的热塑性的树脂组合物而言,即使不特别进行粘接剂涂布、粘接处理,也能够通过加热加压处理与布线用的铜箔粘接。此处,铜箔为包括铜的布线的概念。尤其在作为原料的前述烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚低聚物中、

优选使用芳香族乙烯基化合物含量为10质量%以上的共聚低聚物的情况下、及/或烯烃为单独的乙烯的情况下、或者所含的 $\alpha$ 烯烃相对于乙烯而言的含量为6质量%以下、优选4质量%以下的情况下,在遵照日本工业标准(JIS)C6481:1996的测定中,能够提供1.0N/mm以上的剥离强度。通常已知,粘接剂或进行粘接处理会导致覆铜层叠片等层叠体的介电特性变差,优选即使不进行这样的处理,也可在遵照日本工业标准(JIS)C6481:1996的测定中提供1.0N/mm以上的剥离强度。如此,就本发明的未固化或半固化的热塑性的树脂组合物而言,即使不特别进行粘接剂涂布、粘接处理,也能够利用加热加压处理等固化处理与布线用的铜箔粘接。但是,本发明中,关于赋予与铜箔、其他部件的粘接性,丝毫不妨碍实施包括进一步添加前述“表面改性剂”在内的其他赋予粘接性的对策(粘接剂涂布、粘接处理等)。

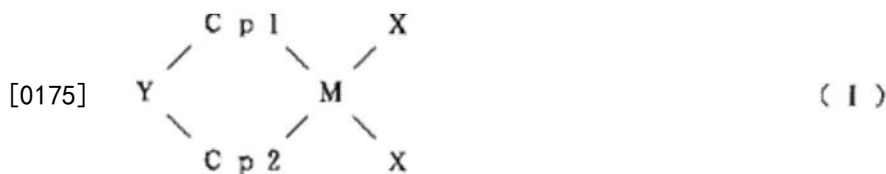
[0170] <共聚低聚物的制造方法>

[0171] 合成该共聚低聚物时,可以通过利用任意方法使烯烃、芳香族乙烯基化合物、芳香族多烯的各单体共聚而制造。另外,由以下的制造方法得到的聚合液也可以直接作为清漆使用或者作为其原料使用。

[0172] 使用由以下的通式(1)表示的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时,能够在更低的聚合温度、即更低的聚合压力下,在不使用氢等链转移剂的情况下,制造满足本发明的数均分子量的、烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚低聚物,因此是优选的。

[0173] 式(1)

[0174] [化学式1]



[0176] 此处,式中的M为锆或钪。

[0177] Cp1、Cp2为不具有取代基的环戊二烯基、或者具备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。另外,Cp1、Cp2基中的一个可以为不具有取代基的茚基、或者具备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。Cp1与Cp2彼此可以相同也可以不同。为了制造更低分子量的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚低聚物,优选Cp1、Cp2均为不具有取代基的环戊二烯基、或者具备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。

[0178] 另外,Y为与Cp1、Cp2具有键、且具有氢原子或取代基的碳、硅、锆或硼,取代基可以彼此不同也可以相同,也可以具有环己基等环状结构。取代基优选是指烷基或苯基等取代基。

[0179] X彼此可以相同也可以不同,优选选自由氢、氯、溴等卤素、甲基、乙基等烷基、及苯基等芳基组成的组。芳基可以包含苄基等烷基芳基。

[0180] 另外,2个X可以彼此键合而构成丁二烯基、异戊二烯基等二烯基。

[0181] 作为这样的过渡金属化合物,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。

[0182] 本发明的单位点配位聚合催化剂中,作为助催化剂,可以使用以往与过渡金属化合物组合使用的已知的助催化剂。作为这样的助催化剂,可优选使用甲基铝氧烷(或者记载为甲基铝氧烷或MAO)等铝氧烷、或硼化合物。可以根据需要与这些铝氧烷、硼化合物一起使用三异丁基铝、三乙基铝等烷基铝。作为该助催化剂的例子,可举出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号公报中记载的助催化剂、烷基铝化合物。

[0183] 就铝氧烷等助催化剂而言,相对于过渡金属化合物的金属,以铝原子/过渡金属原子比计,优选为0.1~100000,更优选为10~10000。为0.1以上时,能够将过渡金属化合物有效地活化,为100000以下时,经济上有利。使用硼化合物作为助催化剂时,以硼原子/过渡金属原子比计,优选为0.01~100,更优选为0.1~10,最优选为1。为0.01以上时,能够将过渡金属化合物有效地活化,为100以下时经济上有利。过渡金属化合物与助催化剂可以在聚合设备外混合、制备,也可以在聚合时在设备内混合。

[0184] <共聚低聚物的制造>

[0185] 就本发明的共聚低聚物而言,使烯烃、芳香族乙烯基化合物、芳香族多烯各原料单体与包含上述过渡金属化合物及助催化剂的单位点配位聚合催化剂接触。关于其顺序、方法,可使用已知的任意方法。例如,可以沿用国际公开第00/37517号、日本特开2009-161743号公报、日本特开2010-280771号公报中记载的共聚物的制造方法来制造共聚低聚物。

[0186] 使用上述包含过渡金属化合物及助催化剂的单位点配位聚合催化剂时,即使不使用例如链转移剂,也能够制造本发明的低分子量的共聚低聚物,但例如为了制造分子量更低的共聚低聚物,使用链转移剂也没有任何问题。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。

[0187] 作为制造方法,有下述方法:不使用溶剂而在液态单体中聚合的方法;或者,使用戊烷、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芳香族烃、或卤代烃单独、或混合溶剂的方法。优选使用混合烷烃系溶剂、环己烷、甲苯、乙基苯等。聚合方式可以为溶液聚合、浆料聚合中的任意。另外,可以根据需要使用间歇聚合、连续聚合、预聚合、多段式聚合等已知的方法。

[0188] 也可使用单个、连结的多个槽式聚合罐、线型或环型的单个、连结的多个管路聚合设备。管路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。进而,也能够使用气相聚合等方法。

[0189] 聚合温度优选为0°C~200°C。为0°C以上时,聚合速度快,在工业上有利,为200°C以下时,不会发生过渡金属化合物的分解。进而,工业上优选为30°C~160°C,尤其优选为50°C~160°C。聚合时的压力通常优选为1个大气压~100个大气压,更优选为1个大气压~30个大气压,工业上最优选为1个大气压~10个大气压。

[0190] 利用已知的方法从聚合结束后得到的聚合液中回收低聚物。工业上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,使低

聚物在大量的甲醇中析出的方法、即所谓的甲醇析出法是便利的。另外,也可以不回收低聚物,而利用基于旋转蒸发仪、膜蒸发器等蒸发法将溶剂、残留单体的全部或一部分从聚合液中除去,再利用溶剂将其稀释,可将其用作清漆。

[0191] 从其他观点考虑,本发明能够提供包含下述烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚低聚物的固化体,所述共聚低聚物使用由前述通式(1)表示的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而得到。该固化体中包含的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚低聚物优选满足前述(1)~(4)的条件。

[0192] 另外,该固化体优选还包含选自以下的(a)~(c)中的一种或多种。

[0193] (a) 固化剂

[0194] (b) 选自烃系弹性体、聚苯醚系树脂、烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物、芳香族多烯系树脂中的一种或多种树脂

[0195] (c) 极性单体

[0196] (b)中,优选选自烃系弹性体、聚苯醚系树脂、芳香族多烯系树脂中的一种或多种树脂。

[0197] 实施例

[0198] 以下,利用实施例来说明本发明,但本发明不解释为限定于以下的实施例。

[0199] 合成例、比较合成例中得到的共聚物的分析通过以下的手段实施。

[0200] 就共聚物中的来自乙烯、己烯、苯乙烯、二乙烯基苯的乙烯基单元的含量的确定而言,利用<sup>1</sup>H-NMR,根据归属于各自的峰面积强度进行。样品溶解于氘代1,1,2,2-四氯乙烷中,测定于80~130°C进行。

[0201] 就分子量而言,使用GPC(凝胶渗透色谱)求出按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。

[0202] (数均分子量为1000以上的情况)

[0203] 柱:将2根TSK-GEL MultiporeHXL-M $\phi$ 7.8 $\times$ 300mm(东曹公司制)串联地连接而使用。

[0204] 柱温:40°C

[0205] 溶剂:THF

[0206] 送液流量:1.0ml/min.

[0207] 检测器:RI检测器

[0208] (数均分子量小于1000的情况)

[0209] 柱:将1根TSKgelG3000HXL  $\phi$ 7.8 $\times$ 300mm、1根TSKgelG2000HXL  $\phi$ 7.8 $\times$ 300mm、4根TSKgelG1000HXL  $\phi$ 7.8 $\times$ 300mm(东曹公司制)串联地连接而使用。

[0210] 柱温:40°C

[0211] 溶剂:THF

[0212] 送液流量:0.5ml/min.

[0213] 检测器:RI检测器

[0214] <交联度的判定>

[0215] 将片状的固化体投入二甲苯中,加热至沸点,使其回流1小时后回收,将未发现片

的溶解的样品判定为“已交联”(表述为○)。将观测到溶解或部分地溶解的样品判定为“交联不充分”(表述为×)。

[0216] <储能弹性模量的测定>

[0217] 使用动态粘弹性测定装置(TA Instruments公司,旧Rheometrics公司RSA-G2),在1Hz频率下,一边从室温起进行升温一边进行测定,测定300°C的储能弹性模量。从厚度约0.1~0.3mm的范围的、对测定没有影响的均匀厚度的膜中切出测定用样品(3mm×40mm),准确地求出厚度,进行测定,求出储能弹性模量。与测定有关的主要测定参数如下。

[0218] 测定频率1Hz

[0219] 升温速度3°C/分钟

[0220] 样品测定长度10mm

[0221] 应变0.1%

[0222] <吸水率>

[0223] 按照ASTM D570-98进行测定。

[0224] <介电常数及介电损耗(介电损耗角正切)>

[0225] 就介电常数、介电损耗角正切而言,利用谐振腔微扰法(Agilent Technology公司制8722ES型网络分析仪,关东电子应用开发公司制空腔谐振器),使用从片中切出的1mm×1.5mm×80mm的样品,测定23°C、10GHz时的值。

[0226] 另外,使用平衡型圆板谐振器(Keysight Technologie公司制),同样地实施介电特性的评价。利用平衡型圆板谐振器进行的介电特性评价方法是准备2张相同试样(直径3cm、厚度0.3mm),在它们之间夹入铜箔并放置于谐振器内,对25~40GHz中出现的峰的共振频率( $f_0$ )、无负荷Q值( $Q_u$ )进行测定。利用附属的分析软件(Balanced type circular disk resonator(method)calculator,平衡型圆板谐振器法分析软件),根据 $f_0$ 算出介电常数,根据 $Q_u$ 算出介电损耗角正切( $\tan\delta_c$ )。测定温度为23°C,湿度为50%RH。

[0227] <体积电阻率>

[0228] 使用厚度为约0.5mm的膜,按照JIS K6911:2006,于室温进行测定。

[0229] <拉伸试验>

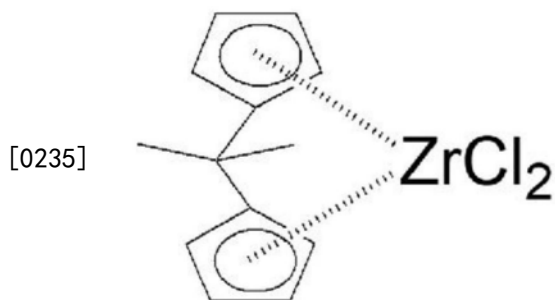
[0230] 按照JIS K-6251:2017,将厚度为约1mm膜片切成2号哑铃1/2号型测试片形状,使用Orientic公司制Tensilon UCT-1T型,在23°C、拉伸速度500mm/min的条件下测定,求出拉伸弹性模量、拉伸断裂强度、拉伸断点伸长率。

[0231] <催化剂(过渡金属化合物)>

[0232] 以下的实施例,作为催化剂(过渡金属化合物),使用具有满足上述通式(1)的结构的双甲基亚甲基双环戊二烯基二氯化锆(亚异丙基双环戊二烯基二氯化锆,结构参见下述式(2))。

[0233] 式(2)

[0234] [化学式2]



[0236] <共聚低聚物的制造>

[0237] 合成例0-1、0-2、0-3

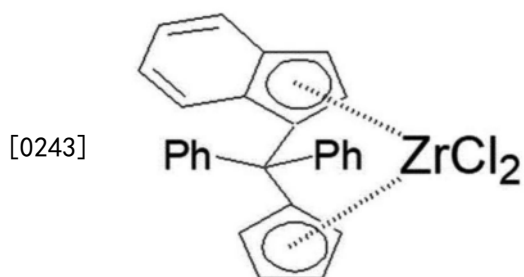
[0238] <乙烯-己烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚低聚物、及乙烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚低聚物的合成>

[0239] 以日本特开平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号公报中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,使用修饰甲基铝氧烷(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、根据需要加入的1-己烯,使用容量10L、带有搅拌机及加热冷却用套管的高压釜进行聚合。向得到的聚合液中投入1-异丙醇,然后,投入大量的甲醇,将共聚低聚物回收。将该共聚低聚物薄薄地铺展在大的容器中,于30°C真空干燥2昼夜。变更原料组成、聚合温度,得到表1所示的0-1~2的共聚低聚物。在不使用1-己烯的情况下合成0-2、0-3。将烯烃单体单元、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设为100质量%。表1中示出共聚低聚物的组成、数均分子量。

[0240] 合成例0-4

[0241] 以日本特开平9-309925号公报、日本特开2009-161743号公报、日本特开2010-280771号公报中记载的制造方法为参考,作为催化剂,使用rac-二苯基亚甲基(环戊二烯基)(1-茚基)二氯化锆,作为助催化剂使用修饰甲基铝氧烷(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,使用容量10L、带有搅拌机及加热冷却用套管的高压釜,进行聚合。向得到的聚合液中投入1-异丙醇,然后,投入大量的甲醇,将共聚低聚物回收。将该共聚低聚物与上述同样地于30°C真空干燥2昼夜。

[0242] [化学式3]



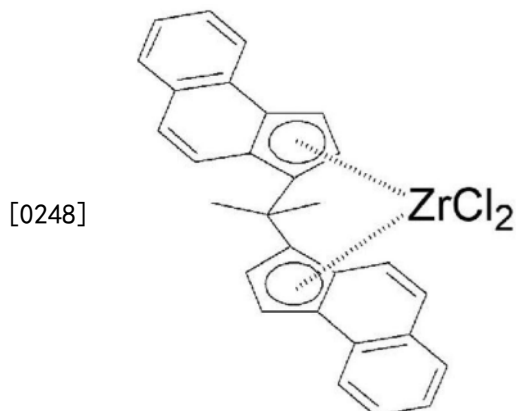
[0244] 合成例P-1

[0245] 另外,作为比较例,以日本特开2009-161743号公报、日本特开2010-280771号公报中记载的制造方法为参考,作为催化剂,使用作为不满足上述通式(1)的结构的Rac-二甲基

亚甲基双(4,5-苯并-1-茛基)二氯化锆(结构参照下述式(3)),作为助催化剂,使用修饰甲基铝氧烷(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,与上述合成例0-1~4的低聚物同样地进行合成,得到共聚物(共聚物)P-1。在表1中示出共聚物的组成、数均分子量。Rac-二甲基亚甲基双(4,5-苯并-1-茛基)二氯化锆不具有环戊二烯基,因此不满足上述通式(1)。

[0246] 式(3)

[0247] [化学式4]

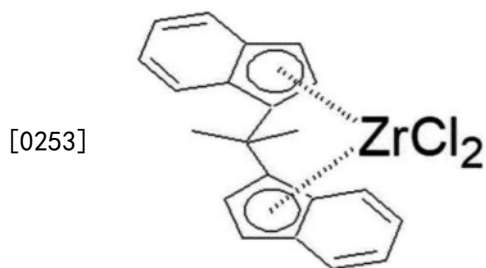


[0249] 合成例P-2

[0250] 以日本特开平9-309925号公报、日本特开2009-161743号公报、及日本特开2010-280771号公报中记载的制造方法为参考,作为催化剂使用Rac-二甲基亚甲基双(1-茛基)二氯化锆(结构参见下述式(4)),作为助催化剂使用修饰甲基铝氧烷(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,使用容量10L、带有搅拌机及加热冷却用套管的高压釜进行聚合。向得到的聚合液中投入1-异丙醇,然后,投入大量的甲醇,将共聚物回收。将该共聚低聚物与上述同样地于30°C真空干燥2昼夜。Rac-二甲基亚甲基双(1-茛基)二氯化锆不具有环戊二烯基,因此不满足上述通式(1)。

[0251] 式(4)

[0252] [化学式5]



[0254] 另外,原料如下所述。

[0255] 1,2-PBd使用日本曹达株式会社品B3000(数均分子量3200)。使用二官能聚苯醚低聚物(OPE-2St,数均分子量1200)。进一步用甲苯将三菱气体化学公司制的甲苯溶液制品稀释,进而加入大量的甲醇,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。SEBS使用旭化成化学公司制H-1041。固化剂使用日油株式会社制Percumyl D(过氧化二异丙苯)。

[0256] [表1]

	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
共聚低聚物、或 聚合物	质量%	质量%	质量%	(个/数均分 子量)	Mn
[0257] O-1	62	3	20	2.5	2100
O-2	56	0	34	2.2	3000
O-3	50	0	42	3.8	6400
O-4	43	0	53	3.1	10400
P-1	51	0	48	2.7	36000
P-2	53	0	45	3.3	18000

[0258] [表2-1]

	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
O-1	100	-	100	-	-	-	-	-	-
O-2	-	100	-	100	-	-	-	-	-
O-3	-	-	-	-	100	100	-	-	100
O-4	-	-	-	-	-	-	100	100	-
P-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P-2	-	-	-	-	-	-	-	-	50
烃系弹性体 1,2-PBd B3000	-	-	100	-	-	-	-	-	-
二官能聚苯醚低 聚物 (OPE-2St)	-	-	-	100	-	50	-	50	-
SEBS H-1041	-	-	30	-	-	-	-	-	-
溶剂 (甲苯)	100	100	200	200	100	200	200	200	250
固化剂过氧化二 异丙苯	1 质量份 ※	1 质量份 ※	1 质量份 ※	1 质量份 ※	1 质量份 ※	1 质量份 ※	1 质量份 ※	1 质量份 ※	1 质量份 ※
固化体的状态	半硬质 树脂状	半硬质 树脂状	软质树 脂状	半硬质 树脂状	软质树 脂状	半硬质 树脂状	软质树 脂状	半硬质 树脂状	半硬质 树脂状
交联度	○	○	○	○	○	○	○	○	○
储能弹性模量 (300°C) /Pa	$3.7 \times 10^6$	$4.3 \times 10^6$	$3.0 \times 10^6$	$3.9 \times 10^6$	$3.5 \times 10^6$	$2.9 \times 10^6$	$2.5 \times 10^6$	$2.9 \times 10^6$	$3.0 \times 10^6$
体积电阻率 / $\Omega \cdot \text{cm}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$
介电常数 (10GHz)	2.3	2.1	2.8	2.5	2.2	2.3	2.3	2.4	2.2
介电损耗角正切 (10GHz)	0.0015	0.0011	0.0023	0.0016	0.0009	0.0018	0.0010	0.0016	0.0010
介电常数 (25 ~ 40GHz)	2.37	2.23	2.84	2.60	未测定	未测定	未测定	未测定	未测定
介电损耗角正切 (25 ~ 40GHz)	0.0014	0.0013	0.0025	0.0012	未测定	未测定	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
清漆中树脂浓度 /Wt%	50	50	53	50	50	43	33	43	48
清漆粘度	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○

[0259] [0260] ※相对于除了固化剂、溶剂以外的原料的合计100质量份而言添加1质量份

[0261] [表2-2]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
O-1	-	-	-	-	-	-
O-2	-	-	-	-	-	-
O-3	-	-	-	-	-	-
O-4	-	-	-	-	-	-
P-1	100	-	-	-	100	-
P-2	-	-	-	100	-	100
烃系弹性体 1,2-PBd B3000	-	-	100	-	-	-
二官能聚苯醚低聚物 (OPE-2St)	-	100	-	-	100	50
SEBS H-1041	-	-	-	-	-	-
溶剂(甲苯)	200	100	100	200	200	200
固化剂过氧化二异丙苯	1 质量份※	1 质量份※	1 质量份 ※	1 质量份 ※	1 质量份※	1 质量份※
[0262] 固化体的状态	软质树脂状	硬质树脂状 (裂纹)	软质树脂状	软质树脂状	半硬质树脂状	半硬质树脂状
交联度	×	○	○	○	○	○
储能弹性模量(300°C) /Pa	试验片断裂,无法测定	未测定	未测定	1.0×10 <sup>6</sup>	2.0×10 <sup>6</sup>	1.7×10 <sup>6</sup>
体积电阻率 /Ω·cm	>10 <sup>15</sup>	>10 <sup>15</sup>	>10 <sup>15</sup>	>10 <sup>15</sup>	>10 <sup>15</sup>	>10 <sup>15</sup>
介电常数(10GHz)	未测定	未测定	2.6	2.2	2.4	2.5
介电损耗角正切 (10GHz)	未测定	未测定	0.005	0.0010	0.0018	0.0016
介电常数(25~40GHz)	未测定	未测定	未测定	未测定	未测定	未测定
介电损耗角正切(25~40GHz)	未测定	未测定	未测定	未测定	未测定	未测定
吸水率/质量%	未测定	未测定	未测定	未测定	未测定	未测定
清漆中树脂浓度/Wt%	33	50	50	33	50	50
清漆粘度	×	未测定	未测定	△	×	△

[0263] ※相对于除了固化剂、溶剂以外的原料的合计100质量份而言添加1质量份

[0264] 实施例1

[0265] 使用带有加热、冷却套管、搅拌叶片的容器,将合成例中得到的O-1(乙烯-己烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚低聚物)和溶剂(甲苯)加热至约60°C,进行搅拌,将共聚低聚物溶解。进而,将固化剂Percumyl D(过氧化二异丙苯,日油株式会社制)以相对于除了固化剂、溶剂以外的树脂组合物(实施例1为共聚低聚物)100质量份而言为1质量份的量加入,进行溶解,搅拌混合,得到清漆状的组合物。将得到的组合物注入至设置于玻璃板上的PET片上的Teflon(注册商标)制模具框(框部分长度7cm、宽度7cm、厚度0.2mm、0.5mm、或1.0mm),在加热板上于50°C风干,进而在真空干燥机中于70°C干燥1小时,得到未固化的片。进而,在其上设置PET片,用玻璃板夹持,在干燥机中于120°C加热处理30分钟,于150°C加热处理30分钟,然后

于200°C加热处理120分钟。结束后,卸除玻璃板及模具框,以柔软的半硬质树脂状的膜的形式得到固化体。

[0266] 实施例2~9、比较例1~6

[0267] 利用与实施例1同样的步骤,以表2的配合(表中的单位为质量份)制备固化性树脂组合物,利用同样的步骤进行加热处理,得到实施例、比较例的组合物的膜状固化体。针对膜状固化体,观察固化体的状况。

[0268] <使用材料>

[0269] 1,2-PBd B3000:液态聚丁二烯,日本曹达公司制“B-3000”,数均分子量3200,粘度210Poise(45°C)

[0270] 二官能聚苯醚低聚物(OPE-2St):在两末端具有乙烯基苄基的改性聚苯醚,三菱气体化学公司制,数均分子量1200

[0271] SEBS H-1041:氢化苯乙烯系热塑性弹性体(SEBS),旭化成公司制“Tuftec H1041”,数均分子量58000

[0272] 实施例1~9中得到的未固化的组合物为粘稠的液体(清漆状)。因此,室温下、或通过略微加热,即能够容易地使其流动,能够实现涂布、向多孔质原材料的含浸。

[0273] 对实施例1~9中得到的固化性树脂组合物的固化体进行评价。固化片均不溶解于沸腾二甲苯中,维持其形状,因此充分地进行了交联。储能弹性模量(300°C)也为作为优选的值的 $2 \times 10^6$ Pa以上。

[0274] 另外,共聚低聚物单独的固化体(实施例1、2、5、7)与共聚物单独(比较例4)的固化体相比,显示出高的储能弹性模量(300°C)。作为另一共聚物单独的固化体的比较例1无法测定储能弹性模量。包含共聚低聚物的组合物的固化体与包含相同比例的共聚物的组合物的固化体相比,显示出高的储能弹性模量(300°C)(实施例4与比较例5,实施例6、8与比较例6)。

[0275] 另外,对添加了(b)成分的实施例进行拉伸试验,结果均显示出小于3GPa且为3MPa以上的拉伸弹性模量。片的拉伸断裂强度均在5MPa以上且小于50MPa的范围内,拉伸断点伸长率均在10%以上且小于300%的范围内。由此证明了,通过(b)成分的添加,力学特性提高。本发明的固化体的介电常数均显示为3.0以下2.0以上,介电损耗角正切均显示为0.003以下0.0005以上。固化体膜的吸水率均小于0.1质量%,体积电阻率均为 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

[0276] 比较例1中得到的组合物的固化体片部分地溶解于沸腾二甲苯中,判定为交联度不足。比较例1的固化体片在高温下储能弹性模量变得过低,因此,在储能弹性模量的测定中,于250°C附近发生断裂,无法于300°C进行测定。

[0277] 比较例2中得到的组合物的固化体片较硬,产生裂纹,未进行之后的各种测定。

[0278] 比较例3中得到的片的介电损耗角正切不满足本发明的范围。因此,省略比较例3的固化体片的储能弹性模量的测定。

[0279] 比较例4、5、6中得到的片的储能弹性模量(300°C)不满足本发明的优选范围。

[0280] <清漆的粘度>

[0281] 将各实施例、比较例中得到的清漆中的树脂浓度、及清漆的粘度记载于表中。测定使用旋转式流变仪(MCR302:Anton Paar公司制),在25°C、剪切速度 $1 \text{sec}^{-1}$ 的条件下测定。表

中◎ (excellent) 小于 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ , ○ (good) 为100以上且小于 $500\text{mPa}\cdot\text{s}$ , △ (fair) 为500以上且小于 $2000\text{mPa}\cdot\text{s}$ , × (NG) 为 $2000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上。就实施例1~4中得到的清漆而言, 在树脂浓度33质量%以上的浓度下, 为◎, 判断为具有非常优异的涂布性、含浸性, 就实施例5~9中得到的清漆而言, 在树脂浓度33质量%以上的浓度下, 为○, 判断为具有优异的涂布性、含浸性。另一方面, 比较例中得到的包含共聚物的清漆的粘度相对较高, 判断为涂布性、含浸性不足。

[0282] 测定固化体片的线性膨胀率(CTE)。

[0283] <CTE(线性膨胀率)>

[0284] CTE以JPCA标准“电子电路板标准第3版”第16项印刷布线板用材料标准为参考, 使用热机械分析装置(TMA: Thermomechanical Analyzer, BRUKER AXS公司制, 现在的NETZSCH Japan公司制), 在宽度3~5mm、厚度0.5~0.6mm、卡盘间15~20mm、拉伸负荷10g、升温速度:  $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的条件下进行测定, 求出 $25^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 之间的平均值。

[0285] 作为低聚物的单独固化体的实施例2、5、7中得到的固化体片的CTE值分别为60ppm、85ppm、100ppm。另一方面, 就作为共聚物的单独固化体的比较例1中得到的固化体片而言, 为 $>500\text{ppm}$ 以上, 就比较例4中得到的片而言, 为约350ppm。

[0286] 由以上的结果可知, 将本发明的固化性树脂组合物固化而得的固化体充分地交联, 高温的力学物性也高。在室温下显示出优异的伸长率(韧性)和强度、特定范围的弹性模量, 同时显示出优异的低介电常数及低介电损耗角正切值、低的吸水性和高的绝缘性。未固化的组合物为具有流动性的清漆状, 粘度低, 容易涂布、含浸, 通过成型为各种形状并固化, 容易制成包括片在内的各种形状, 尤其能够合适地作为高频用的电绝缘材料使用。本发明的组合物的制膜性等成型性、成型加工性优异, 能够提供下述固化体: 其为低介电常数、低介电损耗, 体积电阻高, 室温及高温时力学强度高, 韧性(伸长率)、强度、耐热性、低吸水性优异。

[0287] 本发明的组合物能够以清漆的形式与其他部件进行层叠、涂布、含浸等、并加以固化而使用, 因此能够合适地用作层间粘接剂(层间粘接层)、层间绝缘剂(层间绝缘层)。就本发明的组合物而言, 通过将清漆干燥、除去溶剂, 从而能够以未固化的状态成型为各种形状, 例如也能够制成未固化的片。使本发明的组合物固化, 能够用作印刷基板、柔性印刷基板、FCCL(柔性覆铜板)基板、层间粘接层、层间绝缘层。此外, 能够用作CCL(覆铜层叠板)基板、PCB基板用的绝缘层。本发明的固化体能够合适地用作薄膜的电绝缘材料、高频用的电绝缘材料。另外, 本发明的固化体能够合适地用作毫米波雷达用的基板、天线部件、布线材料。