(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119677816 A
(43)申请公布日 2025.03.21

(21)申请号 202380059099.X
(22)申请日 2023.08.14
(30)优先权数据
2022-129611 2022.08.16 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.02.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/029443 2023.08.14
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/038845 JA 2024.02.22
(71)申请人 株式会社力森诺科
地址 日本
(72)发明人 栗本茂 森和彦 佐竹丽
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 薛海蛟
(51)Int.Cl.
C08L 101/00(2006.01)
C08C 19/22(2006.01)
C08L 53/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称

树脂组合物

(57)摘要

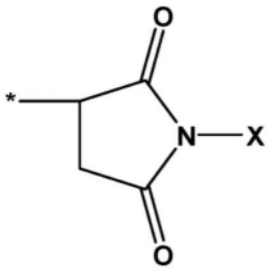
本发明涉及一种树脂组合物,其含有在侧链具有N-取代丁二酰亚胺基的改性苯乙烯类弹性体及热固性树脂。

CN 119677816 A

1.一种树脂组合物,其含有在侧链具有N-取代丁二酰亚胺基的改性苯乙烯类弹性体及热固性树脂。

2.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,

所述N-取代丁二酰亚胺基具有由下述式(1)表示的结构,



(1)

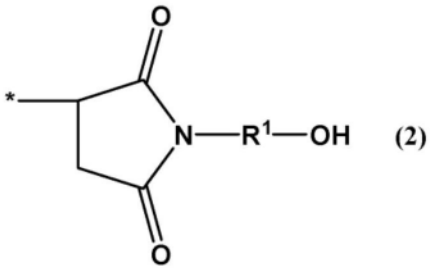
式(1)中,X表示1价的有机基团,*表示键合部。

3.根据权利要求2所述的树脂组合物,其中,

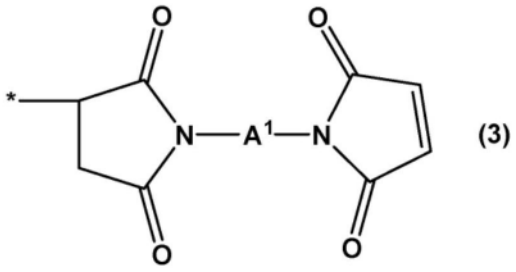
所述X为具有选自由异氰酸酯基、羟基、羧基、硅烷醇基、硫醇基、磺基、磷酸基、环状醚基、碳酸酯基、腈基、(甲基)丙烯酰基、乙烯基、马来酰亚胺基、咪唑基、噁唑啉基、苯并三唑基及苯并噁嗪基组成的组中的至少一种的1价的有机基团。

4.根据权利要求2所述的树脂组合物,其中,

所述N-取代丁二酰亚胺基具有由下述式(2)或下述式(3)表示的结构,



(2)



(3)

式(2)中,R^1表示具有羟基的胺化合物的残基,*表示键合部,式(3)中,A^1表示二胺化合物的残基,*表示键合部。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的树脂组合物,其中,

所述热固性树脂包含选自由环氧树脂、氰酸酯树脂、丙烯酸树脂、硅酮树脂、酚醛树脂、马来酰亚胺树脂、热固化型聚酰亚胺树脂、聚氨酯树脂、三聚氰胺树脂及尿素树脂组成的组中的至少一种。

6.根据权利要求1至4中任一项所述的树脂组合物,其中,

所述改性苯乙烯类弹性体的含量以所述树脂组合物的固体成分的总量为基准为1～50质量%。

树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种树脂组合物。

背景技术

[0002] 以移动电话为代表的移动通信设备、其基站设备、服务器、路由器等网络基础设施设备、大型计算机等电子设备中所使用的信号的高速化及大容量化逐年发展。伴随于此,对于它们电子设备中所搭载的印刷线路板,需要应对高频化,要求可降低传输损耗的低相对介电常数及低介电损耗正切的基板材料。近年来,作为处理此种高频信号的应用,除了上述电子设备以外,在ITS领域(汽车、交通系统相关)及室内的近距离通信领域中,也在进行处理高频无线信号的新型系统的实用化及实用计划,预想在今后,对于它们设备上所搭载的印刷线路板,也进一步要求低传输损耗基板材料。

[0003] 作为印刷线路板用的树脂材料,已知使用苯乙烯类弹性体、具有N-取代马来酰亚胺基的马来酰亚胺化合物等(例如,参考专利文献1、2等)。

[0004] 以往技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2014/148155号

[0007] 专利文献2:国际公开第2016/175326号

发明内容

[0008] 发明要解决的技术课题

[0009] 由于苯乙烯类弹性体不具有极性基团,因此有容易与热固性树脂等其他成分相溶的倾向。另一方面,用马来酸酐等进行了改性的具有酸酐基的改性苯乙烯类弹性体与其他成分的相溶性优异,但是由于酸酐因大气中的水分等而开环,因此存在稳定性差的倾向。因此,本发明的目的在于提供一种稳定性优异的含有改性苯乙烯类弹性体的树脂组合物。

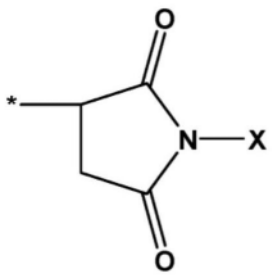
[0010] 用于解决技术课题的手段

[0011] 为了实现上述目的,本发明的一个方式涉及一种以下树脂组合物。

[0012] [1]一种树脂组合物,其含有在侧链具有N-取代丁二酰亚胺基的改性苯乙烯类弹性体及热固性树脂。

[0013] [2]根据上述[1]所述的树脂组合物,其中,

[0014] 所述N-取代丁二酰亚胺基具有由下述式(1)表示的结构。

[0015] 

(1)

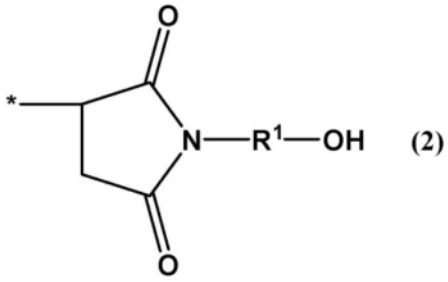
[0016] [式(1)中,X表示1价的有机基团,*表示键合部。]

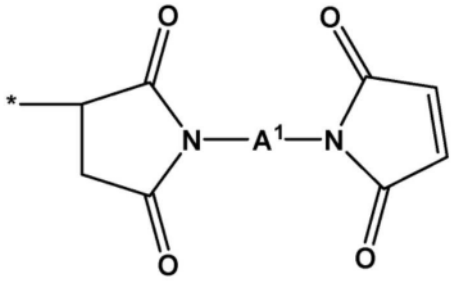
[0017] [3]根据上述[2]所述的树脂组合物,其中,

[0018] 所述X为具有选自由异氰酸酯基、羟基、羧基、硅烷醇基、硫醇基、磺基、磷酸基、环状醚基、碳酸酯基、腈基、(甲基)丙烯酰基、乙烯基、马来酰亚胺基、咪唑基、噁唑啉基、苯并三唑基及苯并噁嗪基组成的组中的至少一种的1价的有机基团。

[0019] [4]根据上述[2]所述的树脂组合物,其中,

[0020] 所述N-取代丁二酰亚胺基具有由下述式(2)或下述式(3)表示的结构。

[0021] 

(2)


(3)

[0022] [式(2)中,R^1表示具有羟基的胺化合物的残基,*表示键合部,式(3)中,A^1表示二胺化合物的残基,*表示键合部。]

[0023] [5]根据上述[1]至[4]中任一项所述的树脂组合物,其中,

[0024] 所述热固性树脂包含选自由环氧树脂、氰酸酯树脂、丙烯酸树脂、硅酮树脂、酚醛树脂、马来酰亚胺树脂、热固化型聚酰亚胺树脂、聚氨酯树脂、三聚氰胺树脂及尿素树脂组成的组中的至少一种。

[0025] [6]根据上述[1]至[5]中任一项所述的树脂组合物,其中,

[0026] 所述改性苯乙烯类弹性体的含量以所述树脂组合物的固体成分的总量为基准为1~50质量%。

[0027] 发明效果

[0028] 根据本发明,能够提供一种含有稳定性优异的改性苯乙烯类弹性体的树脂组合物。

具体实施方式

[0029] 以下,对本发明的优选实施方式进行详细说明。但是,本发明并不限定于以下实施方式。在本说明书中,“工序”一词不仅包含独立的工序,即便在无法与其他工序明确区分的情况下,只要达到该工序的预期作用,则也包含于本用语中。在本说明书中,关于“层”一词,当以平面图观察时,除形成于整个面上的形状的结构以外,也包含形成于一部分的形状的结构。

[0030] 在本说明书中,使用“~”所表示的数值范围表示将“~”前后记载的数值分别作为最小值和最大值而包含在内的范围。在本说明书中阶段性记载的数值范围内,任意阶段的数值范围的上限值或下限值也可以替换成其他阶段的数值范围的上限值或下限值。并且,在本说明书中所记载的数值范围中,其数值范围的上限值或下限值可以替换为实施例所示的值。在本说明书中,提及组合物中的各成分的量的情况、组合物中存在多个相当于各成分的物质的情况下,只要没有特别说明,则是指存在于组合物中的该多个物质的合计量。“A或B”包含A及B中的任一个即可,也可以包含两者。“固体成分”是指树脂组合物中除挥发的物

质(水、溶剂等)以外的不挥发成分。即,“固体成分”是指在后述的树脂组合物的干燥中并不挥发而残留的溶剂以外的成分,也包含在室温(25℃)下为液状、糖浆状或蜡状成分。

[0031] [树脂组合物]

[0032] 本实施方式所涉及的树脂组合物含有在侧链具有N-取代丁二酰亚胺基的改性苯乙烯类弹性体(以下也称为“(A)成分”。)及热固性树脂(以下也称为“(B)成分”。)。

[0033] (改性苯乙烯类弹性体)

[0034] N-取代丁二酰亚胺基难以被空气中的水分等水解,并且,由于与作为(B)成分的热固性树脂的相溶性优异,因此作为(A)成分使用具有N-取代丁二酰亚胺基的改性苯乙烯类弹性体,从而能够提高树脂组合物的稳定性。

[0035] (A)成分能够通过使具有氨基的化合物与用马来酸酐进行了改性的苯乙烯类弹性体的酸酐基反应来制作。苯乙烯类弹性体可以为具有源自苯乙烯类化合物的结构单元及源自共轭二烯化合物的结构单元的共聚物。

[0036] 作为苯乙烯类化合物,例如可以举出苯乙烯、α-甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯及对叔丁基苯乙烯。其中,从获得性及生产率的观点考虑,优选为苯乙烯、α-甲基苯乙烯及4-甲基苯乙烯,更优选为苯乙烯。

[0037] 作为共轭二烯化合物,例如可以举出1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(异戊二烯)、1,3-戊二烯(间戊二烯)、1-苯基-1,3-丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、3,4-二甲基-1,3-已二烯及4,5-二乙基-1,3-辛二烯。其中,从获得性及生产率的观点考虑,优选为1,3-丁二烯及异戊二烯。

[0038] 苯乙烯类弹性体也可以为源自共轭二烯化合物的结构单元的至少一部分被氢化的氢化苯乙烯类弹性体。作为氢化苯乙烯类弹性体,例如可以举出苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的氢化物(SEBS)及苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的氢化物。作为SEBS的市售品,例如可以举出Asahi Kasei Corporation制的Tuftec(注册商标)H系列、M系列、KURARAY CO.,LTD.制的SEPTON(注册商标)系列、Kraton Polymers Japan Ltd.制的Kraton(注册商标)G聚合物系列等。

[0039] 用马来酸酐进行了改性的苯乙烯类弹性体可以通过使马来酸酐与苯乙烯类弹性体或氢化苯乙烯类弹性体反应来制作,也可以使用市售品。

[0040] 用马来酸酐进行了改性的苯乙烯类弹性体例如能够通过向在溶剂中溶解了苯乙烯类弹性体及马来酸酐而得到的混合液中,在氮氛围气下添加自由基引发剂,使马来酸酐与苯乙烯类弹性体反应来制作。反应温度可以为20~150℃。反应后,从抑制副反应的观点考虑,优选为通过提取来去除未反应的马来酸酐。

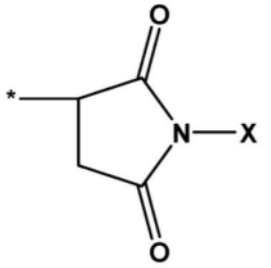
[0041] 作为自由基引发剂,例如能够使用有机过氧化物、偶氮化合物等。作为有机过氧化物,例如可以举出二枯基过氧化物、过气化苯甲酰、2-丁酮过氧化物、过氧化苯甲酸叔丁酯、二-叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)已烷、双(叔丁基过氧异丙基)苯及叔丁基过氧化氢。作为偶氮化合物,例如可以举出2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)及1,1'-偶氮双(环已烷甲腈)。

[0042] 作为溶剂,例如可以举出丁基溶纤剂、乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环已酮、甲苯、二甲苯、均三甲苯、甲氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、丁氧基乙酸乙酯及乙酸乙酯。它们可以单独使用1种,也可以混合2种以上来使用。其中,从溶解性

的观点考虑,优选为甲苯、二甲苯及丙二醇单甲醚。

[0043] 具有氨基的化合物只要具有1个以上氨基,则并无特别限定。作为具有氨基的化合物,例如可以举出具有羟基的胺化合物、具有异氰酸酯基的胺化合物、具有羧基的胺化合物、具有硅烷醇基的胺化合物、具有硫醇基的胺化合物、具有磺基的胺化合物、具有磷酸基的胺化合物、具有乙烯基的胺化合物、具有(甲基)丙烯酰基的胺化合物、具有腈基的胺化合物、具有环状醚基的胺化合物及具有2个氨基的二胺化合物。

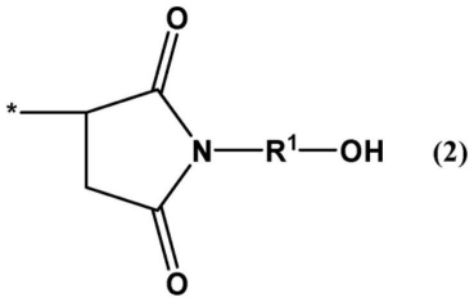
[0044] N-取代丁二酰亚胺基可以为具有由下述式(1)表示的结构的基团。

[0045] 

(1)

[0046] 式(1)中,X表示1价的有机基团,*表示键合部。作为X,例如可以举出具有选自由异氰酸酯基、羟基、羧基、硅烷醇基、硫醇基、磺基、磷酸基、环状醚基、碳酸酯基、腈基、(甲基)丙烯酰基、乙烯基、马来酰亚胺基、咪唑基、噁唑啉基、苯并三唑基及苯并噁嗪基组成的组中的至少一种的1价的有机基团。从反应性、固化性、耐热性及相溶性的观点考虑,X可以为具有异氰酸酯基、羟基、羧基、马来酰亚胺基或苯并噁嗪基的1价的有机基团。

[0047] X为具有羟基的1价的有机基团的情况下,N-取代丁二酰亚胺基可以为具有由下述式(2)表示的结构的基团。式(2)中,R^1表示具有羟基的胺化合物的残基,*表示键合部。另外,残基是指从原料成分中去除用于键合的官能团的部分的结构。

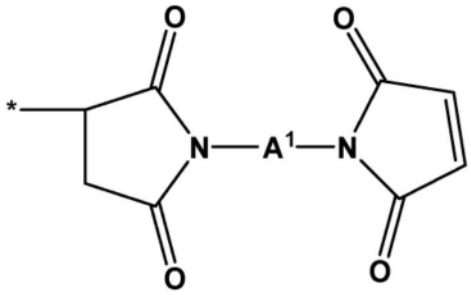
[0048] 

(2)

[0049] 含有具有由式(2)表示的结构的基团的改性苯乙烯类弹性体可以为用马来酸酐进行了改性的苯乙烯类弹性体和具有羟基的胺化合物的反应物。

[0050] 作为具有羟基的胺化合物,例如可以举出羟乙胺等具有醇性羟基的胺;及酪胺、多巴胺等具有酚性羟基的胺。

[0051] X为具有马来酰亚胺基的1价的有机基团的情况下,N-取代丁二酰亚胺基可以为具有由下述式(3)表示的结构的基团。式(3)中,A^1表示二胺化合物的残基,*表示键合部。

[0052] 

(3)

[0053] 含有具有由式(3)表示的结构的基团的改性苯乙烯类弹性体可以为用马来酸酐进行了改性的苯乙烯类弹性体、二胺化合物和马来酸酐的反应物。

[0054] 作为二胺化合物,例如可以举出聚氧丙烯二胺等脂肪族二胺;及4,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯砜、3,3'-二氨基二苯砜、4,4'-二氨基二苯酮、4,4'-二氨基联苯、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二苯甲烷、4,4'-二氨基-3,3'-二乙基二苯甲烷、2,2-双(4-氨基苯基)丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、9,9-双(4-氨基苯基)芴等芳香族二胺。

[0055] 从介电常数、弹性模量、密合性、涂膜的处理性及相溶性的观点考虑,树脂组合物中的(A)成分的含量以树脂组合物的固体成分的总量为基准,可以为1～50质量%、5～45质量%、10～40质量%、15～38质量%或20～35质量%。

[0056] (热固性树脂)

[0057] 作为(B)成分即热固性树脂,只要是通过热而固化的树脂,则能够并无特别限制地使用。作为热固性树脂,例如可以举出环氧树脂、氰酸酯树脂、丙烯酸树脂、硅酮树脂、酚醛树脂、马来酰亚胺树脂、热固化型聚酰亚胺树脂、聚氨酯树脂、三聚氰胺树脂及尿素树脂。它们能够单独使用1种或组合2种以上来使用。

[0058] 作为环氧树脂,例如、双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、脂环式环氧树脂、脂肪族链状环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚A酚醛清漆型环氧树脂、苯酚芳烷基型环氧树脂、萘酚醛清漆型环氧树脂、萘酚芳烷基型环氧树脂等萘骨架含有型环氧树脂、2官能联苯型环氧树脂、联苯芳烷基型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂及二氢蒽型环氧树脂。

[0059] 树脂组合物中的(B)成分的含量以树脂组合物的固体成分的总量为基准可以为10～60质量%、20～50质量%、25～48质量%或30～45质量%。

[0060] (填料)

[0061] 本实施方式的树脂组合物作为(C)成分还可以含有填料。通过含有作为(C)成分的填料,能够提高由树脂组合物形成的固化物的低热膨胀特性、高弹性模量特性、耐热性、阻燃性等。

[0062] 作为填料,例如可举出二氧化硅、氧化铝、氧化钛、云母、氧化铍、钛酸钡、钛酸钾、钛酸锶、钛酸钙、碳酸铝、氢氧化镁、氢氧化铝、硅酸铝、碳酸钙、硅酸钙、硅酸镁、氮化硅、氮化硼、煅烧粘土、滑石、硼酸铝及碳化硅。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0063] 对于填料的形状及粒径并无特别限制。填料的粒径例如可以为0.01～20μm,也可以为0.1～10μm。在此,粒径是指平均粒径,是在以粒子的总体积为100%求出基于粒径的累积频数分布曲线时相当于体积50%的点的粒径。平均粒径能够通过使用激光衍射散射法的

粒度分布测定装置等测定。

[0064] 为了提高填料的分散性、与有机成分的密合性等,根据需要能够并用偶联剂。作为偶联剂,并无特别限定,例如,能够使用各种硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。并且,偶联剂的使用量也无特别限定,例如,相对于所使用的填料100质量份可以设为0.1～5质量份,也可以设为0.5～3质量份。若为该范围,则各种特性的降低少,变得容易有效地发挥基于使用填料的特长。

[0065] 在使用偶联剂的情况下,可以为在树脂组合物中调配填料后添加偶联剂的所谓整体混合处理方式,优选为使用预先在填料中通过干式或湿式对偶联剂进行表面处理的填料的方式。通过使用该方法,能够更有效地表现上述填料的特长。

[0066] 树脂组合物中的(C)成分的含量相对于(A)成分、(B)成分及(C)成分的总量100质量份,可以为10～50质量份、15～45质量份、20～40质量份或25～35质量份。

[0067] (固化促进剂)

[0068] 本实施方式的树脂组合物还可以含有固化促进剂作为(D)成分。作为(D)成分,例如可以举出作为潜在性热固化剂的各种咪唑化合物、BF_3胺络合物、磷类固化促进剂等。在调配固化促进剂的情况下,从树脂组合物的保存稳定性、半固化的树脂组合物的处理性及固化物的焊剂耐热性的观点考虑,优选为咪唑化合物及磷类固化促进剂。

[0069] (阻燃剂)

[0070] 本实施方式的树脂组合物中也可以进一步调配阻燃剂。作为阻燃剂,并无特别限定,优选使用溴类阻燃剂、磷类阻燃剂、金属氢氧化物等。

[0071] 作为溴类阻燃剂,例如可以举出溴化环氧树脂、溴化添加型阻燃剂、含有不饱和双键基团的溴化反应型阻燃剂等。作为磷类阻燃剂,例如可以举出芳香族类磷酸酯、膦酸酯、次膦酸酯、磷腈化合物等。作为金属氢氧化物阻燃剂,例如可以举出氢氧化镁、氢氧化铝等。

[0072] 树脂组合物根据需要可以使用溶剂来稀释。溶剂并无特别限定,能够从沸点考虑来决定制膜时的挥发性等。作为溶剂,例如可以举出甲醇、乙醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、甲乙酮、丙酮、甲基异丁基酮、甲苯、二甲苯等沸点较低的溶剂。溶剂能够单独使用1种或组合2种以上来使用。

[0073] 本实施方式的树脂组合物能够通过将上述各成分均匀地分散及混合而获得,其制备手段、条件等并无特别限定。例如,可以举出通过混合机等将规定调配量的各种成分充分均匀地搅拌及混合后,使用混合辊、挤出机、捏合机、辊、挤压机等而进行混炼,进而将所获得的混炼物冷却及粉碎的方法。另外,关于混炼形式,并无特别限定。

[0074] [树脂膜]

[0075] 能够使用本实施方式所涉及的树脂组合物来制作树脂膜。另外,树脂膜是指未固化或半固化的膜状树脂组合物。

[0076] 树脂膜的制作方法没有限定,例如,能够通过对将树脂组合物涂布于支撑基材上而形成的树脂层进行干燥来获得。具体而言,使用吻合式涂布机、辊涂机、缺角轮涂布机等将上述树脂组合物涂布于支撑基材上之后,在加热干燥炉中等,在例如70～250℃、优选为70～200℃的温度下,进行1～30分钟、优选为3～15分钟的干燥。由此,能够获得树脂组合物为半固化状态的树脂膜。

[0077] 能够通过将半固化状态的树脂膜,在加热炉中进一步在例如170～250℃、优选为

185～230℃的温度下进行60～150分钟加热而使树脂膜热固化。

[0078] 本实施方式所涉及的树脂膜的厚度并无特别限定,优选为1～200μm,更优选为2～180μm,进一步优选为3～150μm。通过将树脂膜的厚度设为上述范围内,容易兼顾使用本实施方式所涉及的树脂膜而获得的印刷线路板的薄型化和良好的高频特性。

[0079] 支撑基材并无特别限定,优选为选自由玻璃、金属箔及PET膜组成的组中的至少一种。由于树脂膜具备支撑基材,因此具有保管性及用于制造印刷线路板时的处理性变得良好的倾向。即,本实施方式所涉及的树脂膜可以采用具备包含本实施方式所涉及的树脂组合物的树脂层及支撑基材的、带树脂层的支撑体的方式,使用时也可以从支撑基材剥离。

[0080] [预浸料]

[0081] 能够使用本实施方式所涉及的树脂组合物来制作预浸料。能够将本实施方式所涉及的树脂组合物涂布于作为加强基材的纤维基材,将涂布的树脂组合物干燥而获得预浸料。并且,预浸料可以通过将纤维基材浸渍于本实施方式所涉及的树脂组合物之后,干燥浸渍的树脂组合物而获得。具体而言,将附着有树脂组合物的纤维基材在干燥炉中通常以80～200℃的温度加热干燥1～30分钟,从而获得树脂组合物半固化而成的预浸料。从良好的成形性的观点考虑,相对于纤维基材的树脂组合物的附着量优选为以干燥后的预浸料中的树脂含有率成为30～90质量%的方式进行涂布或浸渍。

[0082] 作为预浸料的加强基材没有限定,优选为片状纤维基材。作为片状纤维基材,例如可以举出E玻璃、NE玻璃、S玻璃、Q玻璃等无机纤维;聚酰亚胺、聚酯、四氟乙烯等有机纤维。作为片状纤维基材,能够使用具有织布、无纺布、短切毡(chopped strand mat)等形状的基材。

[0083] [层叠板]

[0084] 根据本实施方式,能够提供具有包含上述树脂组合物的固化物的树脂层及导体层的层叠板。例如,能够使用上述树脂膜或上述预浸料来制造覆金属层叠板。

[0085] 覆金属层叠板的制造方法没有限定,例如可将1层或多层本实施方式所涉及的树脂膜或预浸料重叠,在至少一个面配置成为导体层的金属箔,例如在170～250℃、优选为185～230℃的温度及0.5～5.0MPa的压力下进行60～150分钟加热及加压,由此获得在成为绝缘层的树脂层或预浸料的至少一个面具备金属箔的覆金属层叠板。加热及加压例如可在真空度为10kPa以下、优选为5kPa以下的条件下实施,从提高效率的观点考虑,优选为在真空中进行。加热及加压优选为在自开始起30分钟～成形结束时间实施。

[0086] [多层印刷线路板]

[0087] 根据本实施方式,能够提供具备包含上述树脂组合物的固化物的树脂层及电路层的多层印刷线路板。电路层数的上限值并无特别限定,可以为3层～20层。多层印刷线路板例如也能够使用上述树脂膜、预浸料或覆金属层叠板来制造。

[0088] 作为多层印刷线路板的制造方法并无特别限定,例如可通过如下方式而制造多层印刷线路板:首先,在进行了电路形成加工的芯基板的单面或两个面上配置树脂膜,或者在多层芯基板之间配置树脂膜,进行加压及加热层压成形或加压及加热挤压成形而将各层黏合后,进行利用激光开孔加工、钻孔开孔加工、金属镀敷加工、金属蚀刻等的电路形成加工。在树脂膜具有支撑基材的情况下,支撑基材能够在芯基板上或芯基板之间配置树脂膜之前预先剥离,或者能够在将树脂层贴附于芯基板上后剥离。

[0089] 以上,对本发明的优选实施方式进行了说明,但是这些是用于说明本发明的例示,并非将本发明的范围仅限定于这些实施方式的主旨。本发明能够在不脱离其主旨的范围内,以与上述实施方式不同的各种方式实施。

[0090] 实施例

[0091] 以下,根据实施例及比较例更详细说明本发明。但是,本发明并不限定于以下实施例。

[0092] (合成例1)

[0093] 将马来酸酐改性氢化苯乙烯类热塑性弹性体(Asahi Kasei Corporation制、产品名称“Tuftec M1913”)150g、甲苯678.6g放入1L的烧瓶中,在进行搅拌并用约0.5小时上升至80℃之后,保温1小时,溶解了M1913。接着,降温至40℃,且在丙二醇单甲醚(PGME)38g中滴加溶解有乙醇胺(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)2.0g的溶液。然后,在进行搅拌并用约0.5小时升温至60℃之后,保温了1小时。进而,用约1小时升温至110℃之后,使氮气循环并保温2小时,获得了具有乙醇性羟基的丁二酰亚胺改性苯乙烯类弹性体(A-1)的甲苯溶液。

[0094] 使用傅立叶变换红外光谱仪(SHIMADZU CORPORATION制、产品名称“IRSpirit”,测定(A-1)的FT-IR光谱,确认到在1780cm^{-1}附近的源自酸酐基的峰消失,在1700cm^{-1}附近具有源自酰亚胺基的峰。

[0095] (合成例2)

[0096] 将“Tuftec M1913”150g、甲苯655.7g放入1L的烧瓶中,在进行搅拌并用约0.5小时将温度上升至80℃之后,保温1小时,溶解M1913。接着,降温至40℃,且在PGME85.5g中滴加溶解有酪胺(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)4.5g的溶液。然后,在进行搅拌并用约0.5小时升温至60℃之后,保温了1小时。进而,用约1小时升温至110℃之后,使氮气循环并保温2小时,获得了具有酚性羟基的丁二酰亚胺改性苯乙烯类弹性体(A-2)的甲苯溶液。

[0097] 测定(A-2)的FT-IR光谱,确认到在1780cm^{-1}附近的源自酸酐基的峰消失,在1700cm^{-1}附近具有源自酰亚胺基的峰。

[0098] (合成例3)

[0099] 在具备冷却管、氮气导入管、热电偶及搅拌机的1L的烧瓶中,投入722g的甲苯、150g的“Tuftec M1913”,在进行搅拌并升温至80℃之后,保温1.0小时,溶解了M1913。接着,将烧瓶内降温至30℃,且在甲苯6.6g中滴加溶解有6.6g聚氧丙烯二胺(Huntsman International LLC.制、产品名称“Jeffermine D230”)的溶液,搅拌了1.0小时。然后,添加2.8g马来酸酐(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制),进一步保温1.0小时。添加0.53g对甲苯磺酸后,将烧瓶内的温度升温至回流温度(约110℃),使氮气循环并进行3.0小时脱水环化反应,获得了具有马来酰亚胺基的丁二酰亚胺改性苯乙烯类弹性体(A-3)的甲苯溶液。

[0100] 测定(A-3)的FT-IR光谱,确认到在1780cm^{-1}附近的源自酸酐基的峰消失,在1700cm^{-1}附近具有源自酰亚胺基的峰。对(A-3)的^{13}C-NMR光谱(Bruker制)进行测定,由此确认到在170～180ppm的区域中,产生了2～3个源自丁二酰亚胺基的羰基碳及马来酰亚胺基的羰基碳的峰。

[0101] [树脂组合物的制备]

[0102] 为了制备实施例及比较例的树脂组合物,准备了以下材料。

[0103] (A)成分

[0104] SEBS-g-HSI:具有乙醇性羟基的丁二酰亚胺改性苯乙烯类弹性体(A-1)

[0105] SEBS-g-PhSI:具有酚性羟基的丁二酰亚胺改性苯乙烯类热塑性弹性体(A-2)

[0106] SEBS-g-MISI:具有马来酰亚胺基的丁二酰亚胺改性苯乙烯类弹性体(A-3)

[0107] (A')成分

[0108] SEBS-g-MA:马来酸酐改性氢化苯乙烯类热塑性弹性体(Asahi Kasei Corporation制、产品名称“Tuftec M1913”)

[0109] SEBS:氢化苯乙烯类热塑性弹性体(Asahi Kasei Corporation制、产品名称“TuftecH1041”)

[0110] (B)成分

[0111] 环氧树脂:二环戊二烯型环氧树脂(DIC Corporation制、产品名称“EPICLON HP7200H”)

[0112] 酚醛树脂:甲酚酚醛清漆型酚醛树脂:(DIC Corporation制、产品名称“KA1165”)

[0113] 马来酰亚胺树脂:联苯芳烷基型马来酰亚胺树脂(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制、产品名称“MIR-3000”)

[0114] (C)成分

[0115] 填料:表面处理二氧化硅粒子(ADMATECHS COMPANY LIMITED制、产品名称“SC-2050KNK”)

[0116] (D)成分

[0117] 固化促进剂:1-乙基-4-甲基咪唑(SHIKOKU KASEI HOLDINGS CORPORATION制、产品名称“Curesol 2E4MZ”)

[0118] (实施例1)

[0119] 在具备温度计、回流冷却器及搅拌装置的1L可分离烧瓶中投入30质量份的作为溶剂的甲苯及甲基异丁基酮(MIBK)及作为(A)成分的SEBS-g-HSI,在80℃下进行搅拌。接着,以表1所示的调配量(质量份)添加作为(B)成分的环氧树脂、酚醛树脂、作为(C)成分的二氧化硅填料、作为(D)成分的2E4MZ并进行混合后,进一步添加MIBK,制备了固体成分浓度约33质量%的树脂组合物。

[0120] (实施例2)

[0121] 除了将(A)成分变更为SEBS-g-PhSI以外,以与实施例1相同的方式制备了树脂组合物。

[0122] (实施例3)

[0123] 除了将(A)成分变更为SEBS-g-MISI且将(B)成分变更为马来酰亚胺树脂以外,以与实施例1相同的方式制备了树脂组合物。

[0124] (实施例4)

[0125] 除了将(A)成分变更为SEBS-g-MISI(27质量份)及SEBS-g-MA(3质量份)以外,以与实施例1相同的方式制备了树脂组合物。

[0126] (实施例5)

[0127] 除了将(A)成分变更为SEBS-g-MISI(27质量份)及H1041(3质量份)以外,以与实施例1相同的方式制备了树脂组合物。

[0128] (比较例1)

[0129] 除了将(A)成分变更为SEBS-g-MA以外,以与实施例1相同的方式制备了树脂组合物。

[0130] (比较例2)

[0131] 除了将(A)成分变更为H1041以外,以与实施例1相同的方式制备了树脂组合物。

[0132] [树脂组合物的评价]

[0133] (粘度)

[0134] 使用粘度测定装置(Rheometric公司制、产品名称:DSR-200),在25℃、频率10弧度/秒、平行板条件下测定了刚制备树脂组合物之后的粘度(η1)。接着,将树脂组合物在25℃恒温器中放置1周后,测定了粘度(η2)。另外,比较例2的树脂组合物的相溶性差且不均匀,因此无法测定粘度。

[0135] (稳定性)

[0136] 通过由η1/η2求出粘度上升倍率,评价了树脂组合物在室温下的稳定性。

[0137] [表1]

[0138]

		实施例					比较例	
		1	2	3	4	5	1	2
(A)	SEBS-g-HSI	30	-	-	-	-	-	-
	SEBE-g-PhSI	-	30	-	-	-	-	-
	SEBS-g-MISI	-	-	30	27	27	-	-
(A')	SEBS-g-MA	-	-	-	3	-	30	-
	H1041	-	-	-	-	3	-	30
(B)	环氧树脂	30	30	-	30	30	30	30
	酚醛树脂	10	10	-	10	10	10	10
	马来酰亚胺树脂	-	-	40	-	-	-	-
(C)	填料	30	30	30	30	30	30	30
(D)	固化促进剂	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
溶剂	甲苯	160	160	160	160	160	160	160
	MIBK	40	40	40	40	40	40	40
粘度(mPa·s)	η1	1210	1290	1380	1330	1320	1220	-
	η2	1490	1550	1520	1680	1670	凝胶化	-
稳定性	η1/η2	1.2	1.2	1.1	1.3	1.3	-	-