



(10) 申请公布号 CN 120092030 A

(43) 申请公布日 2025.06.03

(21) 申请号 202380074698.9

(22) 申请日 2023.10.24

(30) 优先权数据

2022-171864 2022.10.26 JP

2022-207666 2022.12.23 JP

2023-004511 2023.01.16 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.04.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/038272 2023.10.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/090410 JA 2024.05.02

(71) 申请人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本

申请人 MGC电子科技有限公司

(72) 发明人 德永直也 山本克哉 长谷部惠一

小林宇志 镰田悠仁 古贺将太

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 石腾飞

(51) Int.Cl.

C08F 222/40 (2006.01)

B32B 5/28 (2006.01)

B32B 15/08 (2006.01)

B32B 15/088 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

C08F 299/02 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

C08K 3/013 (2006.01)

C08K 3/016 (2006.01)

C08K 5/49 (2006.01)

C08L 65/00 (2006.01)

C08L 71/00 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

H05K 1/03 (2006.01)

权利要求书4页 说明书79页

(54) 发明名称

树脂组合物、固化物、预浸料、覆金属箔层叠板、树脂复合片、以及印刷电路板

(57) 摘要

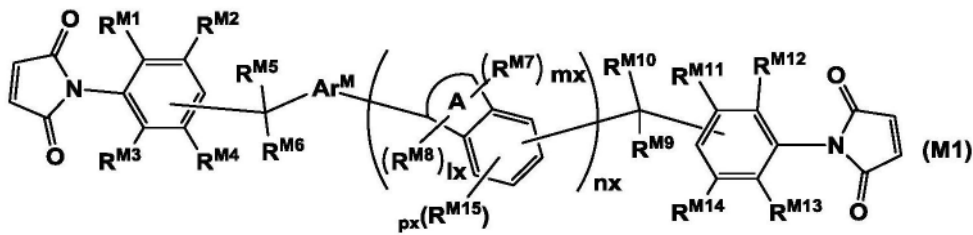
提供能够提供新型固化物的树脂组合物、以及固化物、预浸料、覆金属箔层叠板、树脂复合片和印刷电路板。一种树脂组合物，其包含聚马来酰亚胺化合物(A)和除聚马来酰亚胺化合物(A)以外的马来酰亚胺化合物(B)，聚马来酰亚胺化合物(A)以在芳香环中具有1个以上且3个以下烷基的芳香族胺化合物(a1)、具有2个乙烯基的芳香族二乙烯基化合物(a2)和马来酸酐作为反应原料(1)。

1. 一种树脂组合物,其包含聚马来酰亚胺化合物A和除所述聚马来酰亚胺化合物A以外的马来酰亚胺化合物B,

所述聚马来酰亚胺化合物A以在芳香环中具有1个以上且3个以下烷基的芳香族胺化合物a1、具有2个乙烯基的芳香族二乙烯基化合物a2和马来酸酐作为反应原料1。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,除所述聚马来酰亚胺化合物A以外的马来酰亚胺化合物B的固化物的按照空腔谐振器扰动法测得的频率10GHz下的介电损耗角正切Df为0.003以下,且相对介电常数Dk为2.5以下。

3. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,除所述聚马来酰亚胺化合物A以外的马来酰亚胺化合物B包含式(M1)所示的化合物,



式(M1)中, R^{M1} 、 R^{M2} 、 R^{M3} 和 R^{M4} 各自独立地表示氢原子或有机基团, R^{M5} 和 R^{M6} 各自独立地表示氢原子或烷基, Ar^M 表示2价芳香族基团,A为4~6元环的脂环基, R^{M7} 和 R^{M8} 各自独立地为烷基, mx 为1或2, lx 为0或1, R^{M9} 和 R^{M10} 各自独立地表示氢原子或烷基, R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 和 R^{M14} 各自独立地表示氢原子或有机基团, R^{M15} 各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数3~10的环烷基、碳数6~10的芳基、碳数6~10的芳氧基、碳数6~10的芳硫基、卤素原子、羟基或巯基, px 表示0~3的整数, nx 表示1~20的整数。

4. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,将所述树脂组合物中的树脂固体成分设为100质量份时,所述聚马来酰亚胺化合物A的含量为1~90质量份。

5. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,将所述树脂组合物中的树脂固体成分设为100质量份时,除所述聚马来酰亚胺化合物A以外的马来酰亚胺化合物B的含量为1~90质量份。

6. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其还含有包含2个以上能聚合的碳-碳不饱和双键的化合物C。

7. 根据权利要求6所述的树脂组合物,其中,所述包含2个以上能聚合的碳-碳不饱和双键的化合物C含有选自自由包含乙烯基芳基的化合物、包含(甲基)丙烯酰基的化合物和包含(甲基)烯丙基的化合物组成的组中的至少1种。

8. 根据权利要求6所述的树脂组合物,其中,所述包含2个以上能聚合的碳-碳不饱和双键的化合物C含有包含(甲基)烯丙基的化合物。

9. 根据权利要求8所述的树脂组合物,其中,所述包含(甲基)烯丙基的化合物含有选自自由烯丙基异氰脲酸酯化合物、烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物、具有甘脲结构的烯丙基化合物、以及邻苯二甲酸二烯丙基酯组成的组中的至少1种。

10. 根据权利要求8所述的树脂组合物,其中,将所述树脂组合物中的树脂固体成分设为100质量份时,除所述聚马来酰亚胺化合物A以外的马来酰亚胺化合物B与所述包含(甲基)烯丙基的化合物的合计含量为1~90质量份。

11. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其还包含填充材料E。

12. 根据权利要求11所述的树脂组合物,其中,所述填充材料E包含选自由二氧化硅、氢氧化铝、氮化铝、氮化硼、镁橄榄石、氧化钛、钛酸钡、钛酸锶和钛酸钙组成的组中的1种以上。

13. 根据权利要求11所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物中的所述填充材料E的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份为1~1600质量份。

14. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,还包含0.5~30质量份的具有烯属不饱和基团的单体或低聚物。

15. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其还包含阻燃剂,所述阻燃剂包含磷系阻燃剂。

16. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,除所述聚马来酰亚胺化合物A以外的马来酰亚胺化合物B包含式(M1)所示的化合物,

所述树脂组合物还含有包含2个以上能聚合的碳-碳不饱和双键的化合物C,

所述包含2个以上能聚合的碳-碳不饱和双键的化合物C含有选自由包含乙烯基芳基的化合物、包含(甲基)丙烯酰基的化合物和包含(甲基)烯丙基的化合物组成的组中的至少1种,

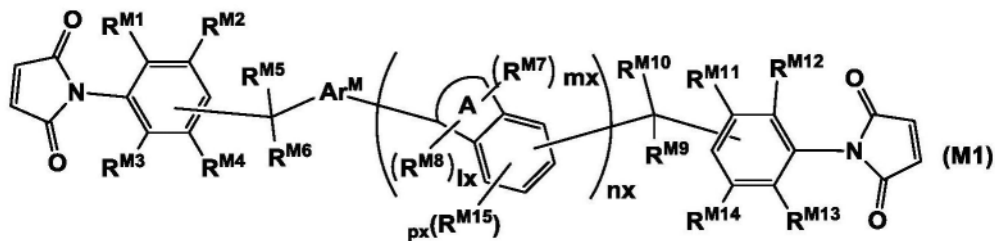
将所述树脂组合物中的树脂固体成分设为100质量份时,所述聚马来酰亚胺化合物A的含量为1~90质量份,

将所述树脂组合物中的树脂固体成分设为100质量份时,除所述聚马来酰亚胺化合物A以外的马来酰亚胺化合物B的含量为1~90质量份,

所述树脂组合物还包含填充材料E,

所述填充材料E包含选自由二氧化硅、氢氧化铝、氮化铝、氮化硼、镁橄榄石、氧化钛、钛酸钡、钛酸锶和钛酸钙组成的组中的1种以上,

所述树脂组合物中的所述填充材料E的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份为1~1600质量份,



式(M1)中, R^{M1} 、 R^{M2} 、 R^{M3} 和 R^{M4} 各自独立地表示氢原子或有机基团, R^{M5} 和 R^{M6} 各自独立地表示氢原子或烷基, Ar^M 表示2价芳香族基团,A为4~6元环的脂环基, R^{M7} 和 R^{M8} 各自独立地为烷基,mx为1或2,1x为0或1, R^{M9} 和 R^{M10} 各自独立地表示氢原子或烷基, R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 和 R^{M14} 各自独立地表示氢原子或有机基团, R^{M15} 各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数3~10的环烷基、碳数6~10的芳基、碳数6~10的芳氧基、碳数6~10的芳硫基、卤素原子、羟基或巯基,px表示0~3的整数,nx表示1~20的整数。

17. 根据权利要求16所述的树脂组合物,其中,所述包含2个以上能聚合的碳-碳不饱和双键的化合物C含有包含(甲基)烯丙基的化合物,

所述包含(甲基)烯丙基的化合物含有选自由烯丙基异氰脲酸酯化合物、烯丙基取代纳

迪克酰亚胺化合物、具有甘脲结构的烯丙基化合物、以及邻苯二甲酸二烯丙基酯组成的组中的至少1种,

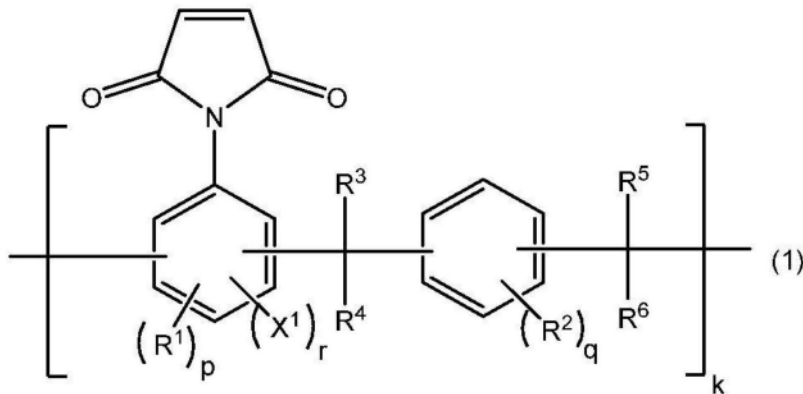
将所述树脂组合物中的树脂固体成分设为100质量份时,除所述聚马来酰亚胺化合物A以外的马来酰亚胺化合物B与所述包含(甲基)烯丙基的化合物的合计含量为1~90质量份。

18. 根据权利要求1、2、16或17所述的树脂组合物,其中,所述聚马来酰亚胺化合物A以所述芳香族胺化合物a1彼此借助所述芳香族二乙烯基化合物a2连接而成的中间体胺化合物C和所述马来酸酐为反应原料3。

19. 根据权利要求18所述的树脂组合物,其中,所述中间体胺化合物C的胺当量为172~400g/当量的范围。

20. 根据权利要求1、2、16或17所述的树脂组合物,其中,所述反应原料1还包含具有1个乙烯基的芳香族单乙烯基化合物a3。

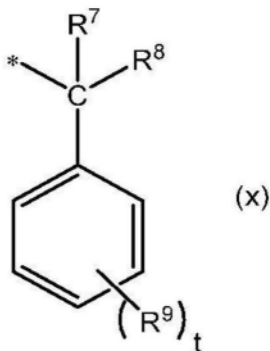
21. 根据权利要求1、2、16或17所述的树脂组合物,其中,所述聚马来酰亚胺化合物A具有以下式(1)所示的结构单元,



所述式(1)中, R^1 各自独立地表示碳数1~10的烷基, R^2 各自独立地表示:碳数1~10的烷基、烷氧基或烷硫基;碳数6~10的芳基、芳氧基或芳硫基;碳数3~10的环烷基;卤素原子;羟基;或巯基,

R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地表示氢原子或甲基,且 R^3 和 R^4 中的一者为氢原子,另一者为甲基, R^5 和 R^6 中的一者为氢原子,另一者为甲基,

X^1 表示以下的式(x)所示的取代基, r 为每1个键合有 X^1 的苯环中的 X^1 的取代数的平均值,表示0~4的数, p 表示1~3的整数, q 表示0~4的整数, k 表示1~100的整数,



式(x)中, R^7 和 R^8 各自独立地表示氢原子或甲基,且 R^7 和 R^8 中的一者为氢原子,另一者为甲基, R^9 各自独立地表示:碳数1~10的烷基、烷氧基或烷硫基;碳数6~10的芳基、芳氧基或

芳硫基;碳数3~10的环烷基;卤素原子;羟基;或巯基,t表示0~4的整数。

22. 根据权利要求1、2、16或17所述的树脂组合物,其用于印刷电路板。

23. 权利要求1、2、16或17所述的树脂组合物的固化物。

24. 一种预浸料,其由基材和权利要求1、2、16或17所述的树脂组合物形成。

25. 一种覆金属箔层叠板,其包含:至少1张权利要求24所述的预浸料、以及配置在所述预浸料的单面或双面的金属箔。

26. 一种树脂复合片,其包含:支承体,以及配置在所述支承体表面的、由权利要求1、2、16或17所述的树脂组合物形成的层。

27. 一种印刷电路板,其包含绝缘层和配置在所述绝缘层表面的导体层,所述绝缘层包含由权利要求1、2、16或17所述的树脂组合物形成的层。

树脂组合物、固化物、预浸料、覆金属箔层叠板、树脂复合片、 以及印刷电路板

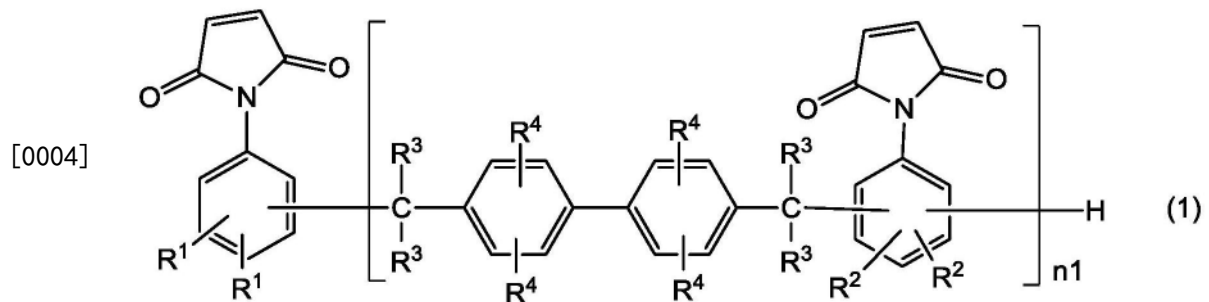
技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物、固化物、预浸料、覆金属箔层叠板、树脂复合片、以及印刷电路板。

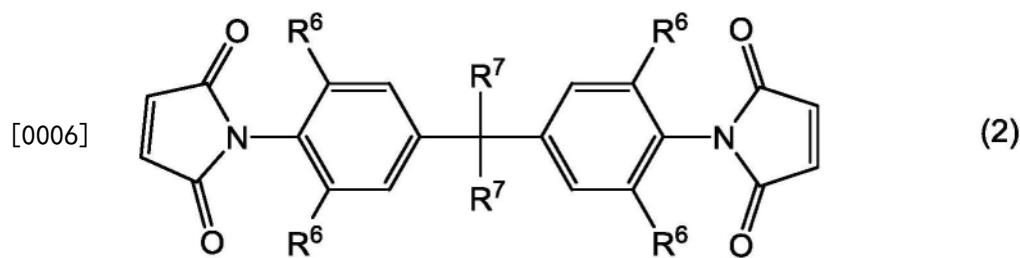
背景技术

[0002] 近年来,用于通信设备、通信机、个人计算机等的半导体的高集成化、微细化正在推进,与此相伴,对于在它们中使用的印刷电路板所采用的半导体封装用层叠板(例如覆金属箔层叠板等)所要求的各特性也日趋严格。作为所要求的主要性能,例如可列举出:剥离强度、低吸水性、耐化学药品性、耐除胶渣性、耐燃性、低介电性(低介电常数和/或低介电损耗角正切)、低热膨胀性、耐热性等。

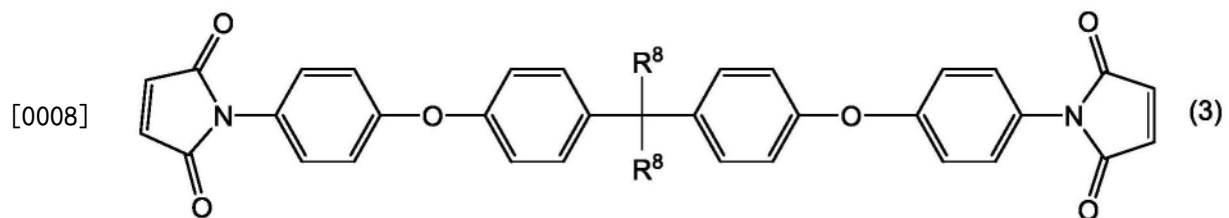
[0003] 为了得到这些各特性提高的印刷电路板,对用作印刷电路板的材料的树脂组合物进行了研究。例如,专利文献1中公开了一种树脂组合物,其包含多官能乙烯基芳香族聚合物(A)和马来酰亚胺化合物(B),作为前述马来酰亚胺化合物(B),含有至少1种下述式(1)~(4)中的任一者所示的化合物。



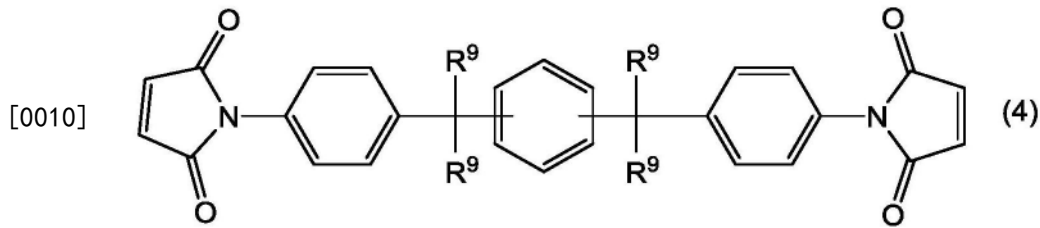
[0005] (式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基, n_1 表示1以上且10以下的数。)



[0007] (式(2)中, R^6 各自独立地表示甲基或乙基, R^7 各自独立地表示氢原子或甲基。)

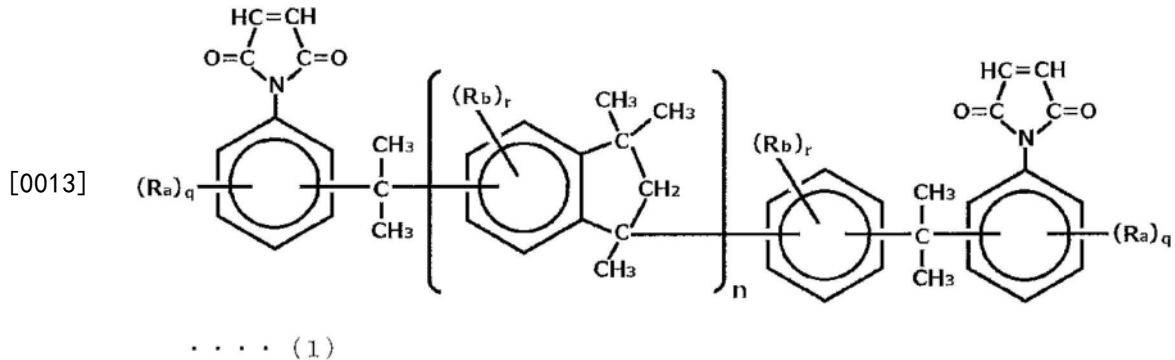


[0009] (式(3)中, R^8 各自独立表示氢原子、甲基或乙基。)



[0011] (式(4)中, R^9 は各自独立表示氢原子、甲基或乙基。)

[0012] 另外, 专利文献2公开了一种马来酰亚胺, 其特征在于, 具有下述通式(1)所示的茚满骨架。



[0014] (式(1)中, R_a 各自独立地表示碳数1~10的烷基、烷氧基或烷硫基、碳数6~10的芳基、芳氧基或芳硫基、碳数3~10的环烷基、卤素原子、硝基、羟基或巯基, q 表示0~4的整数。 q 为2~4时, R_a 在同一环内可以相同也可以不同。 R_b 各自独立地表示碳数1~10的烷基、烷氧基或烷硫基、碳数6~10的芳基、芳氧基或芳硫基、碳数3~10的环烷基、卤素原子、羟基或巯基, r 表示0~3的整数。 r 为2~3时, R_b 在同一环内可以相同也可以不同。 n 为平均重复单元数, 表示0.95~10.0的数值。)

[0015] 现有技术文献

[0016] 专利文献

[0017] 专利文献1: 国际公开第2020/175538号

[0018] 专利文献2: 国际公开第2020/217679号

发明内容

[0019] 发明要解决的问题

[0020] 如上所述, 对各种印刷电路板用的树脂组合物进行了研究。并且, 随着近年的技术革新和需求扩展, 要求能够提供低介电性的固化物的新型树脂组合物。

[0021] 本发明的目的在于解决该课题, 且目的在于提供: 能够提供低介电性的固化物的新型树脂组合物、以及固化物、预浸料、覆金属箔层叠板、树脂复合片和印刷电路板。

[0022] 用于解决问题的方案

[0023] 本发明人基于上述课题进行了研究, 结果发现, 通过组合使用规定的马来酰亚胺化合物和除此以外的马来酰亚胺化合物, 可得到能够提供低介电性的固化物的新型树脂组合物。

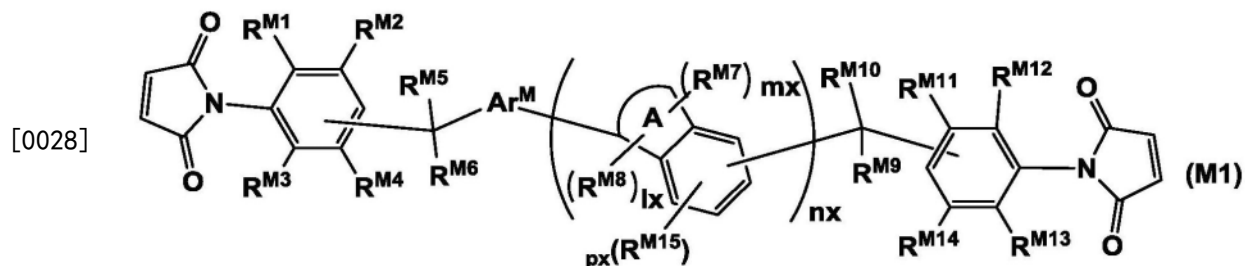
[0024] 具体而言, 通过下述手段解决了上述课题。

[0025] <1>一种树脂组合物, 其包含聚马来酰亚胺化合物(A)和除前述聚马来酰亚胺化合

物(A)以外的马来酰亚胺化合物(B),前述聚马来酰亚胺化合物(A)以在芳香环中具有1个以上且3个以下烷基的芳香族胺化合物(a1)、具有2个乙烯基的芳香族二乙烯基化合物(a2)和马来酸酐作为反应原料(1)。

[0026] <2>根据<1>所述的树脂组合物,其中,除前述聚马来酰亚胺化合物(A)以外的马来酰亚胺化合物(B)的固化物的按照空腔谐振器扰动法测得的频率10GHz下的介电损耗角正切(Df)为0.003以下,且相对介电常数(Dk)为2.5以下。

[0027] <3>根据<1>或<2>所述的树脂组合物,其中,除前述聚马来酰亚胺化合物(A)以外的马来酰亚胺化合物(B)包含式(M1)所示的化合物。



[0029] (式(M1)中, R^{M1} 、 R^{M2} 、 R^{M3} 和 R^{M4} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M5} 和 R^{M6} 各自独立地表示氢原子或烷基。 Ar^M 为2价的芳香族基团。 A 为4~6元环的脂环基。 R^{M7} 和 R^{M8} 各自独立地为烷基。 mx 为1或2, lx 为0或1。 R^{M9} 和 R^{M10} 各自独立地表示氢原子或烷基。 R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 和 R^{M14} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M15} 各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数3~10的环烷基、碳数6~10的芳基、碳数6~10的芳氧基、碳数6~10的芳硫基、卤素原子、羟基或巯基。 px 表示0~3的整数。 nx 表示1~20的整数。)

[0030] <4>根据<1>~<3>中任一项所述的树脂组合物,其中,将前述树脂组合物中的树脂固体成分设为100质量份时,前述聚马来酰亚胺化合物(A)的含量为1~90质量份。

[0031] <5>根据<1>~<4>中任一项所述的树脂组合物,其中,将前述树脂组合物中的树脂固体成分设为100质量份时,除前述聚马来酰亚胺化合物(A)以外的马来酰亚胺化合物(B)的含量为1~90质量份。

[0032] <6>根据<1>~<5>中任一项所述的树脂组合物,其还含有包含2个以上能聚合的碳-碳不饱和双键的化合物(C)。

[0033] <7>根据<6>所述的树脂组合物,其中,前述包含2个以上能聚合的碳-碳不饱和双键的化合物(C)含有选自自由包含乙烯基芳基的化合物、包含(甲基)丙烯酰基的化合物和包含(甲基)烯丙基的化合物组成的组中的至少1种。

[0034] <8>根据<6>或<7>所述的树脂组合物,其中,前述包含2个以上能聚合的碳-碳不饱和双键的化合物(C)含有包含(甲基)烯丙基的化合物。

[0035] <9>根据<8>所述的树脂组合物,其中,前述包含(甲基)烯丙基的化合物含有选自自由烯丙基异氰脲酸酯化合物、烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物、具有甘脲结构的烯丙基化合物、以及邻苯二甲酸二烯丙基酯组成的组中的至少1种。

[0036] <10>根据<8>或<9>所述的树脂组合物,其中,将前述树脂组合物中的树脂固体成分设为100质量份时,除前述聚马来酰亚胺化合物(A)以外的马来酰亚胺化合物(B)与前述包含(甲基)烯丙基的化合物的合计含量为1~90质量份。

[0037] <11>根据<1>~<10>中任一项所述的树脂组合物,其还包含填充材料(E)。

[0038] <12>根据<11>所述的树脂组合物,其中,前述填充材料(E)包含选自由二氧化硅、氢氧化铝、氮化铝、氮化硼、镁橄榄石、氧化钛、钛酸钡、钛酸锶和钛酸钙组成的组中的1种以上。

[0039] <13>根据<11>或<12>所述的树脂组合物,其中,前述树脂组合物中的前述填充材料(E)的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份为1~1600质量份。

[0040] <14>根据<1>~<13>中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,还包含0.5~30质量份的具有烯属不饱和基团的单体或低聚物。

[0041] <15>根据<1>~<14>中任一项所述的树脂组合物,其还包含阻燃剂,前述阻燃剂包含磷系阻燃剂。

[0042] <16>根据<1>~<15>中任一项所述的树脂组合物,其中,除前述聚马来酰亚胺化合物(A)以外的马来酰亚胺化合物(B)包含式(M1)所示的化合物,

[0043] 所述树脂组合物还含有包含2个以上能聚合的碳-碳不饱和双键的化合物(C),

[0044] 前述包含2个以上能聚合的碳-碳不饱和双键的化合物(C)含有选自由包含乙烯基芳基的化合物、包含(甲基)丙烯酰基的化合物和包含(甲基)烯丙基的化合物组成的组中的至少1种,

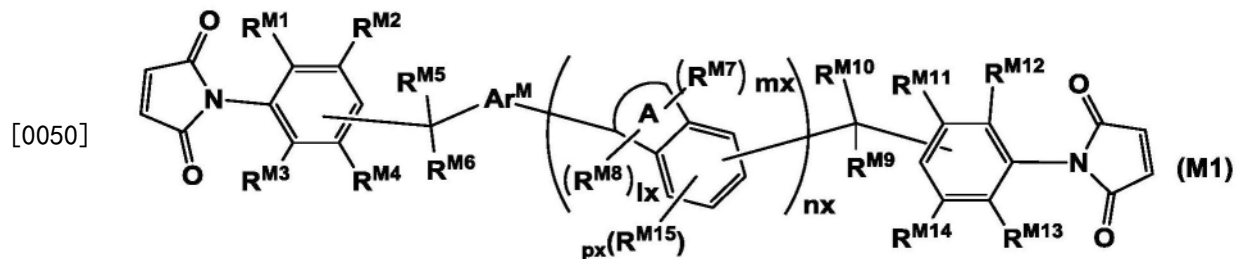
[0045] 将前述树脂组合物中的树脂固体成分设为100质量份时,前述聚马来酰亚胺化合物(A)的含量为1~90质量份,

[0046] 将前述树脂组合物中的树脂固体成分设为100质量份时,除前述聚马来酰亚胺化合物(A)以外的马来酰亚胺化合物(B)的含量为1~90质量份,

[0047] 所述树脂组合物还包含填充材料(E),

[0048] 前述填充材料(E)包含选自由二氧化硅、氢氧化铝、氮化铝、氮化硼、镁橄榄石、氧化钛、钛酸钡、钛酸锶和钛酸钙组成的组中的1种以上,

[0049] 前述树脂组合物中的前述填充材料(E)的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份为1~1600质量份。



[0051] (式(M1)中, R^{M1} 、 R^{M2} 、 R^{M3} 和 R^{M4} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M5} 和 R^{M6} 各自独立地表示氢原子或烷基。 Ar^M 表示2价的芳香族基团。A为4~6元环的脂环基。 R^{M7} 和 R^{M8} 各自独立地为烷基。 mx 为1或2, lx 为0或1。 R^{M9} 和 R^{M10} 各自独立地表示氢原子或烷基。 R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 和 R^{M14} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M15} 各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数3~10的环烷基、碳数6~10的芳基、碳数6~10的芳氧基、碳数6~10的芳硫基、卤素原子、羟基或巯基。 px 表示0~3的整数。 nx 表示1~20的整数。)

[0052] <17>根据<16>所述的树脂组合物,其中,前述包含2个以上能聚合的碳-碳不饱和双键的化合物(C)含有包含(甲基)烯丙基的化合物,

[0053] 前述包含(甲基)烯丙基的化合物含有选自由烯丙基异氰脲酸酯化合物、烯丙基取

代纳迪克酰亚胺化合物、具有甘脲结构的烯丙基化合物、以及邻苯二甲酸二烯丙基酯组成的组中的至少1种，

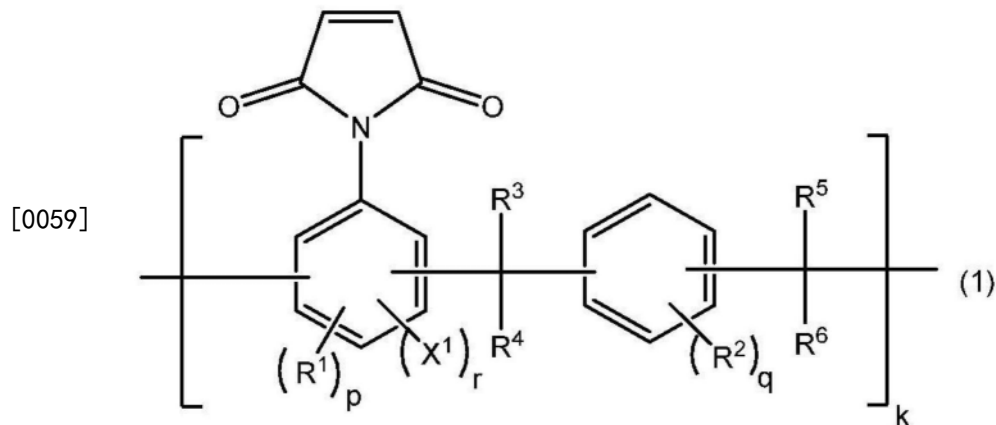
[0054] 将前述树脂组合物中的树脂固体成分设为100质量份时，除前述聚马来酰亚胺化合物(A)以外的马来酰亚胺化合物(B)与前述包含(甲基)烯丙基的化合物的合计含量为1~90质量份。

[0055] <18>根据<1>~<17>中任一项所述的树脂组合物，其中，前述聚马来酰亚胺化合物(A)以前述芳香族胺化合物(a1)彼此借助前述芳香族二乙烯基化合物(a2)连接而成的中间体胺化合物(C)和前述马来酸酐为反应原料(3)。

[0056] <19>根据<18>所述的树脂组合物，其中，前述中间体胺化合物(C)的胺当量为172~400g/当量的范围。

[0057] <20>根据<1>~<19>中任一项所述的树脂组合物，其中，前述反应原料(1)还包含具有1个乙烯基的芳香族单乙烯基化合物(a3)。

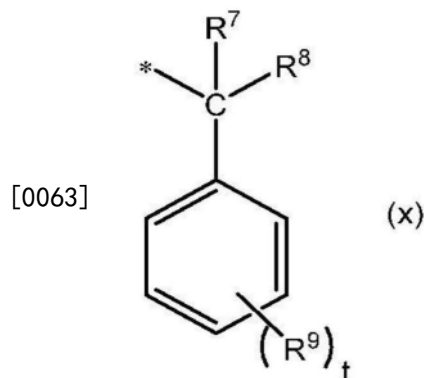
[0058] <21>根据<1>~<20>中任一项所述的树脂组合物，其中，前述聚马来酰亚胺化合物(A)具有以下式(1)所示的结构单元。



[0060] (上述式(1)中， R^1 各自独立地表示碳数1~10的烷基， R^2 各自独立地表示：碳数1~10的烷基、烷氧基或烷硫基；碳数6~10的芳基、芳氧基或芳硫基；碳数3~10的环烷基；卤素原子；羟基；或巯基，

[0061] R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地表示氢原子或甲基，且 R^3 和 R^4 中的一者为氢原子，另一者为甲基， R^5 和 R^6 中的一者为氢原子，另一者为甲基，

[0062] X^1 表示以下的式(x)所示的取代基，



[0064] (式(x)中， R^7 和 R^8 各自独立地表示氢原子或甲基，且 R^7 和 R^8 中的一者为氢原子，另

一者为甲基, R^9 各自独立地表示:碳数1~10的烷基、烷氧基或烷硫基;碳数6~10的芳基、芳氧基或芳硫基;碳数3~10的环烷基;卤素原子;羟基;或巯基, t 表示0~4的整数。)

[0065] r 为每1个键合有 X^1 的苯环中的 X^1 的取代数的平均值,表示0~4的数, p 表示1~3的整数, q 表示0~4的整数, k 表示1~100的整数。)

[0066] <22>根据<1>~<21>中任一项所述的树脂组合物,其用于印刷电路板。

[0067] <23><1>~<22>中任一项所述的树脂组合物的固化物。

[0068] <24>一种预浸料,其由基材和<1>~<21>中任一项所述的树脂组合物形成。

[0069] <25>一种覆金属箔层叠板,其包含:至少1张<24>所述的预浸料、以及配置在前述预浸料的单面或双面的金属箔。

[0070] <26>一种树脂复合片,其包含:支承体,以及配置在前述支承体表面的、由<1>~<21>所述的树脂组合物形成的层。

[0071] <27>一种印刷电路板,其包含绝缘层和配置在前述绝缘层表面的导体层,前述绝缘层包含由<1>~<21>所述的树脂组合物形成的层。

[0072] 发明的效果

[0073] 根据本发明,可提供能够提供新型的低介电性的固化物的树脂组合物、以及固化物、预浸料、覆金属箔层叠板、树脂复合片和印刷电路板。

具体实施方式

[0074] 以下,对用于实施本发明的方式(以下简称为“本实施方式”)详细地进行说明。需要说明的是,以下本实施方式是用于说明本发明的例示,本发明不仅限于本实施方式。

[0075] 需要说明的是,在本说明书中,“~”以包含其前后记载的数值作为下限值和上限值的含义使用。

[0076] 在本说明书中,除非另有说明,各种物性值和特性值均为在23°C下的数值。

[0077] 在本说明书中的基团(原子团)的表述中,未标明取代和非取代的表述包括不具有取代基的基团(原子团),也包括具有取代基的基团(原子团)。例如,“烷基”不仅包括不具有取代基的烷基(非取代烷基),也包括具有取代基的烷基(取代烷基)。对于“乙烯基”也同样,不仅包括不具有取代基的乙烯基(非取代乙烯基),也包括具有取代基的乙烯基(取代乙烯基)。本说明书中,未标明取代和非取代的表述优选为非取代。

[0078] 本说明书中,(甲基)烯丙基表示烯丙基和甲基烯丙基这两者或任一者,优选为烯丙基。(甲基)丙烯酰基表示丙烯酰基和甲基丙烯酰基这两者或任一者,优选为甲基丙烯酰基。

[0079] 本说明书中,相对介电常数表示介电常数与物质的真空介电常数之比。此外,本说明书中,有时将相对介电常数简称为“介电常数”。

[0080] 需要说明的是,本说明书中的“质量份”表示成分的相对量,“质量%”表示成分的绝对量。

[0081] 本说明书中,树脂固体成分是指除填充材料(E)和溶剂以外的成分,是包含聚马来酰亚胺化合物(A)和除聚马来酰亚胺化合物(A)以外的马来酰亚胺化合物(B)、以及根据需要而配混的包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C)、其它树脂成分(D)、具有烯属不饱和基团的单体或低聚物、硅烷偶联剂和其它成分(分散剂、阻燃剂等添加剂等)的含义。

[0082] 在本说明书所示的标准中说明的测定方法等根据年度而不同的情况下,只要没有特别说明,则采用基于2022年1月1日时刻的标准。

[0083] 聚马来酰亚胺化合物(A)包含具有1个以上马来酰亚胺基的化合物,优选为包含2个以上马来酰亚胺基的化合物。

[0084] 本实施方式的树脂组合物的特征在于,其包含:聚马来酰亚胺化合物(A)和除前述聚马来酰亚胺化合物(A)以外的马来酰亚胺化合物(B),前述聚马来酰亚胺化合物(A)以在芳香环中具有1个以上且3个以下烷基的芳香族胺化合物(a1)、具有2个乙烯基的芳香族二乙烯基化合物(a2)和马来酸酐作为反应原料(1)。通过设为这样的构成,与单独使用聚马来酰亚胺化合物(A)、除前述聚马来酰亚胺化合物(A)以外的马来酰亚胺化合物(B)相比,可得到能够提供低介电性(低介电常数和/或低介电损耗角正切)优异的固化物的新型树脂组合物。进而,可得到能够提供低热膨胀性优异的固化物的树脂组合物。

[0085] <聚马来酰亚胺化合物(A)>

[0086] 本实施方式的树脂组合物包含以在芳香环上具有1个以上且3个以下烷基的芳香族胺化合物(a1)、具有2个乙烯基的芳香族二乙烯基化合物(a2)和马来酸酐作为反应原料(1)的聚马来酰亚胺化合物(A)。通过包含聚马来酰亚胺化合物(A),能够提供低介电性优异的固化物。

[0087] 本实施方式的聚马来酰亚胺化合物(A)是以具有1个以上且3个以下烷基的芳香族胺化合物(a1)(以下也称为“芳香族胺化合物(a1)”)、具有2个乙烯基的芳香族二乙烯基化合物(a2)(以下也称为芳香族二乙烯基化合物(a2))和马来酸酐作为反应原料(1)的化合物。由此,在固化时尺寸变化率小(或显示优异的尺寸稳定性),且能够高水平地兼顾固化物的低吸湿率和低介电损耗角正切性。

[0088] 本实施方式中,也可以进一步使前述反应原料(1)含有具有1个乙烯基的芳香族单乙烯基化合物(a3)(以下也称为芳香族单乙烯基化合物(a3))。另外,本实施方式的聚马来酰亚胺化合物(A)优选为以具有1个以上且3个以下烷基的芳香族胺化合物(a1)彼此借助具有2个乙烯基的芳香族二乙烯基化合物(a2)交联而成的中间体胺化合物(C)和马来酸酐作为反应原料(3)的聚马来酰亚胺化合物。进而,前述中间体胺化合物(C)优选为以具有1个以上且3个以下烷基的芳香族胺化合物(a1)、具有2个乙烯基的芳香族二乙烯基化合物(a2)、以及根据需要添加的具有1个乙烯基的芳香族单乙烯基化合物(a3)为反应原料(2)的化合物。

[0089] 换言之,本实施方式中的中间体胺化合物(C)优选具有如下结构:具有键合有氨基(也包括氨基的氢原子进一步被碳数1~6的烷基取代的取代氨基)的芳香环和在前述芳香环上具有1个以上且3个以下烷基的芳香族胺化合物(a1)的结构单元与具有2个乙烯基的芳香族二乙烯基化合物(a2)的结构单元通过化学键合而连接,且根据需要在前述芳香族胺化合物(a1)的结构单元中的前述芳香环上化学键合有芳香族单乙烯基化合物(a3)的结构单元。并且,本实施方式中的聚马来酰亚胺化合物(A)具有前述中间体胺化合物(C)的芳香环所键合的氨基(包括-NH₂和取代氨基)被N-取代马来酰亚胺环取代而成的结构。

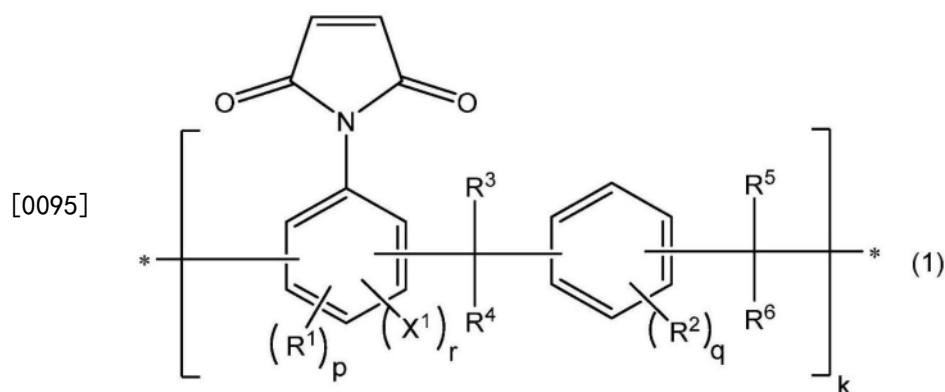
[0090] 因此,本实施方式中的“聚马来酰亚胺化合物(A)”与作为该“聚马来酰亚胺化合物(A)”的前体的“中间体胺化合物(C)”是在芳香环所键合的氨基(包括-NH₂和取代氨基)被替换为N-取代马来酰亚胺环的方面不同的聚合物化合物。

[0091] 需要说明的是,上述芳香族胺化合物(a1)的结构单元是指从芳香族胺化合物(a1)的芳香环中去除2个氢原子而成的基团。例如,芳香族胺化合物(a1)用后述式(a)表示时,将从式(a)的苯环中去除2个氢原子而成的基团称为芳香族胺化合物(a1)的结构单元。另外,上述芳香族二乙烯基化合物(a2)的结构单元是指芳香族二乙烯基化合物(a2)的2个乙烯基的不饱和键断裂而成的基团。

[0092] 本实施方式中,由于以具有特定的芳香环结构的芳香族胺化合物(a1)作为反应原料,因而容易控制与后述芳香族二乙烯基化合物(a2)的反应部位,因此容易得到均匀的化学结构或链长的聚马来酰亚胺化合物(A),其结果,可提供显示固化时的低吸湿率和低介电损耗角正切性的聚马来酰亚胺化合物(A)。

[0093] <<聚马来酰亚胺化合物(A)的优选方式>>

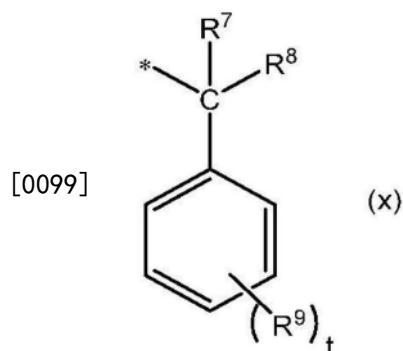
[0094] 本实施方式中的聚马来酰亚胺化合物(A)优选具有以下式(1)所示的结构单元。



[0096] (上述式(1)中, R^1 各自独立地表示烷基, R^2 各自独立地表示碳数1~10的烷基、烷氧基或烷硫基;碳数6~10的芳基、芳氧基或芳硫基;碳数3~10的环烷基;卤素原子;羟基;或巯基,

[0097] R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地表示氢原子或甲基,且 R^3 和 R^4 中的一者为氢原子,另一者为甲基, R^5 和 R^6 中的一者为氢原子,另一者为甲基,

[0098] X^1 表示以下的式(x)所示的取代基,



[0100] (式(x)中, R^7 和 R^8 各自独立地表示氢原子或甲基,且 R^7 和 R^8 中的一者为氢原子,另一者为甲基, R^9 各自独立地表示:碳数1~10的烷基、烷氧基或烷硫基;碳数6~10的芳基、芳氧基或芳硫基;碳数3~10的环烷基;卤素原子;羟基;或巯基,t表示0~4的整数。需要说明的是,式(1)中的*表示与其它原子的键合。)

[0101] r为每1个键合有 X^1 的苯环的 X^1 的取代数的平均值,表示0~4的数,p表示1~3的整数,q表示0~4的整数,k表示1~100的整数。)

[0102] 另外,上述式(1)中, p 为2以上的整数时,多个存在的 R^1 任选彼此相同或不同。 q 为2以上的整数时,多个存在的 R^2 任选彼此相同或不同。 t 为2以上的整数时,多个存在的 R^9 任选彼此相同或不同。

[0103] 上述式(1)中, R^1 优选各自独立地表示碳数1~10的烷基,更优选表示碳数1~6的烷基,进一步优选表示碳数1~3的烷基,也可以为碳数1~2的烷基。另外, p 为2以上的整数时,多个存在的 R^1 任选彼此相同或不同。作为式(1)中的优选的 R^1 ,为甲基、乙基或正丙基,也可以为甲基和/或乙基。需要说明的是,式(1)中的 R^1 所键合的苯环可以是芳香族胺化合物(a1)的苯环。

[0104] 上述式(1)中, p 优选表示1或2,更优选为1。通过使 p 为1,有能够使得到的聚马来酰亚胺化合物(A)的分子量分布增大、能够使得到的固化物的吸湿率和尺寸变化率减小的倾向。

[0105] 需要说明的是,在式(1)中的键合有 R^1 的苯环中,优选在相对于马来酰亚胺基的2位、3位、4位、5位或6位中的至少1者处键合有 R^1 ,更优选在2位、3位、4位或6位中的至少1者处键合有 R^1 ,进一步优选在2位或6位中的至少1者处键合有 R^1 。通过在相对于马来酰亚胺基的2位或6位中的至少1者处键合有 R^1 ,有低介电特性(低介电常数和/或低介电损耗角正切)优异的倾向。 p 为2时,优选在相对于马来酰亚胺基的2位和6位、或2位和3位键合有 R^1 。作为具体例,例如可列举出在相对于马来酰亚胺基的2位和6位键合有甲基的方式。另外, p 为1时,优选在相对于马来酰亚胺基的2位键合有 R^1 。作为具体例,例如可列举出在相对于马来酰亚胺基的2位键合有乙基的方式。

[0106] 上述式(1)中, R^2 优选各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基;碳数6~10的芳基;碳数3~10的环烷基;卤素原子;或羟基,更优选表示碳数1~10的烷基,进一步优选表示碳数1~6的烷基。另外, q 为2以上的整数时,多个存在的 R^2 任选彼此相同或不同。作为式(1)中的优选的 R^2 ,为甲基、乙基或正丙基。需要说明的是,式(1)中的 R^2 所键合的苯环可以是芳香族二乙烯基化合物(a2)的苯环。另外,上述式(1)中, q 优选表示0、1或2。

[0107] 上述式(1)中, R^3 和 R^4 中的一者为氢原子,另一者为甲基, R^5 和 R^6 中的一者为氢原子,另一者为甲基。由此,能够将聚马来酰亚胺化合物(A)自身所具有的不饱和键的反应性维持在高水平。上述式(1)中的 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中,若烷基所占的比例变多,则因其空间位阻,观察到聚马来酰亚胺化合物(A)自身所具有的不饱和键的反应性可能降低的倾向。因此,若 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 全部为烷基,则聚马来酰亚胺化合物(A)自身所具有的不饱和键的反应性降低,无法高效地形成固化物,结果可能成为尺寸变化率恶化等的原因。

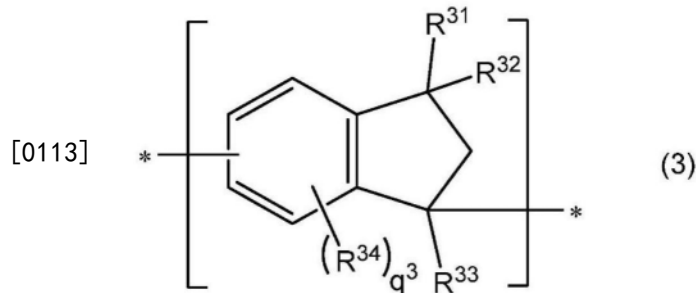
[0108] 上述式(1)中, X^1 用上述式(x)表示,且该式(x)中,优选 R^7 表示氢原子、 R^8 表示甲基。另外,上述式(x)中, R^9 优选各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基;碳数6~10的芳基;碳数3~10的环烷基;卤素原子;或羟基,更优选表示碳数1~10的烷基或碳数6~10的芳基,进一步优选表示碳数1~6的烷基或碳数6~10的芳基,更进一步优选表示碳数1~10的烷基,再进一步优选表示碳数1~6的烷基。另外,上述式(x)中, t 优选表示0~4的整数,更优选表示0~3的整数。需要说明的是, t 为2以上的整数时,多个存在的 R^9 任选彼此相同或不同。

[0109] 上述式(1)中, r 是指每1个键合有 X^1 的苯环中的 X^1 的取代数的平均值,为0~4的范围的数,进一步优选为0~3的范围的数,也可以为0~2的范围的数。

[0110] 上述式(1)中,k表示重复单元数,为1~100的整数,优选为1~90的整数,更优选为1~80的整数,也可以为1~50的整数、1~20的整数。

[0111] 本实施方式中的聚马来酰亚胺化合物(A)相对于聚马来酰亚胺化合物(A)的总量(100质量%),优选含有10质量%以下的茚满骨架(或具有茚满骨架的结构单元),优选含有5质量%以下,进一步优选含有3质量%以下,更进一步优选含有2质量%以下,特别优选含有0.9质量%以下。

[0112] 上述具有茚满骨架的结构单元优选以下的式(3)表示。



[0114] (上述式(3)中, R^{31} 、 R^{32} 和 R^{33} 各自独立地表示氢原子或碳数1~3的烷基, R^{34} 各自独立地表示碳数1~10的烷基、烷氧基或烷硫基;碳数6~10的芳基、芳氧基或芳硫基;碳数3~10的环烷基;卤素原子;羟基;或巯基, q^3 表示0~3的整数, q^3 为2以上的整数时,多个存在的 R^{34} 任选彼此相同或者不同。另外,*表示与其它原子的键合。)

[0115] 上述式(3)中, R^{34} 优选各自独立地表示碳数1~6的烷基,更优选表示碳数1~3的烷基。另外,上述式(3)中, R^{31} 、 R^{32} 和 R^{33} 优选为氢原子或甲基。

[0116] 以下对作为聚马来酰亚胺化合物(A)的反应原料(1)的构成成分的、具有1个以上且3个以下烷基的芳香族胺化合物(a1)、具有2个乙烯基的芳香族二乙烯基化合物(a2)、可以是任选成分的具有1个乙烯基的芳香族单乙烯基化合物(a3)和马来酸酐进行说明,然后对聚马来酰亚胺化合物(A)的其它优选方式和聚马来酰亚胺化合物(A)的制造方法进行说明。

[0117] <<芳香族胺化合物(a1)>>

[0118] 本实施方式中的芳香族胺化合物(a1)具有键合有氨基(-NH₂或取代氨基)的芳香环,且前述芳香环上键合有1个以上且3个以下烷基。因此,芳香族胺化合物(a1)可以是胺系化合物。另外,形成芳香族胺化合物(a1)的中心结构的芳香环优选为单环式,包含芳香族烃环和芳香族杂环。作为芳香族烃环,优选为苯环。作为芳香族杂环,例如可列举出吡喃环或吡啶环等杂六元环。另外,本实施方式中的芳香族胺化合物(a1)更优选具有键合有不取代氨基的-NH₂的芳香环,且前述芳香环上键合有1个以上且3个以下烷基。

[0119] 本实施方式的芳香族胺化合物(a1)中,作为取代芳香族胺化合物(a1)的芳香环的1个以上且3个以下氢原子的烷基,可列举出碳数1~10的烷基,优选为碳数1~6的烷基,更优选为碳数1~3的烷基,也可以为碳数1~2的烷基。前述烷基可以为直链型、支链型或环状型中的任一者。例如可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等。前述烷基的分子量越小,本发明所发挥的效果(低尺寸变化率)越显著。另外,前述烷基的分子量越高,本发明所发挥的效果(低吸湿)越显著。

[0120] 关于芳香族胺化合物(a1)中的具有氨基(包括-NH₂和取代氨基)的芳香环上键合

的烷基数的上限,从前述芳香环具有氨基(包括-NH₂和取代氨基)且2根连接键用于聚合的观点出发,为从非取代状态的前述芳香环的可取代的成环原子数中减去3而得的数即可。例如,前述芳香环为苯环时,前述烷基数为3以下。

[0121] 另外,通过将芳香族胺化合物(a1)的芳香环上取代的烷基数设为2以上,从而变得容易控制与后述芳香族二乙烯基化合物(a2)的反应部位,因此容易得到均匀的化学结构或链长的聚马来酰亚胺化合物(A)。其结果,在聚马来酰亚胺化合物(A)的固化物中,容易发挥低吸湿性和优异的高频电特性。

[0122] 以本实施方式中的芳香族胺化合物(a1)的芳香环为苯环的情况为一例,对芳香族胺化合物(a1)的优选方式进行说明。

[0123] 本实施方式中,构成芳香族胺化合物(a1)的苯环中的碳原子中,具有最大HOMO的电子密度(休克尔系数)的碳原子优选1个以上为非取代(或被氢原子取代)。

[0124] 由此,容易控制由基于后述芳香族二乙烯基化合物(a2)形成的类阳离子试剂的ArS_p反应和分子设计。若更详细地进行说明,则构成芳香族胺化合物(a1)的苯环中的碳原子之中具有最大的HOMO的电子密度(休克尔系数)的碳原子为非取代时,对于该具有最大的HOMO的电子密度的碳原子,作为类阳离子试剂的芳香族二乙烯基化合物(a2)的碳阳离子容易发生反应。因此,通过控制与苯环的碳原子键合的烷基的数量和位置等,能够调整与芳香族二乙烯基化合物(a2)的键合部位或键合数量等。因此,推测容易设计所得的聚马来酰亚胺化合物(A)的化学结构或分子链长。

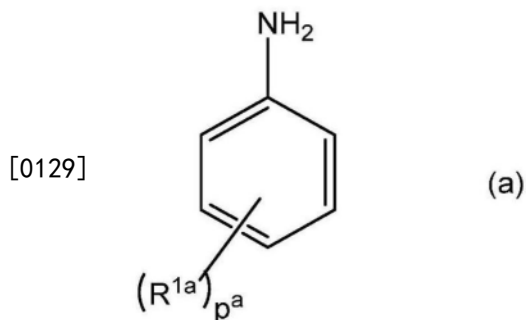
[0125] 例如,在芳香族胺化合物(a1)具有包含1个苯环和1个氨基的苯胺骨架的情况下,优选该苯胺核的2位、4位和6位中的至少1个碳原子被氢原子取代。由此,由后述的芳香族二乙烯基化合物(a2)形成的类阳离子试剂容易对苯胺核的电子密度高的邻位和对位即2位、4位和6位中的至少1个碳原子进行攻击。特别是,若使用具有在特定的位置取代有烷基的苯胺核的芳香族胺化合物(a1),则能够大致控制与芳香族二乙烯基化合物(a2)的键合部位,因此容易得到均匀的化学结构或链长的聚马来酰亚胺化合物(A)。例如,认为若使用2,6-二烷基胺作为芳香族胺化合物(a1),则可大量得到在4位与芳香族二乙烯基化合物(a2)键合的聚马来酰亚胺化合物(A)。

[0126] 作为本实施方式的芳香族胺化合物(a1)的具体例,例如可以使用二甲基苯胺(2,3-二甲苯胺、2,4-二甲苯胺、2,6-二甲苯胺、3,4-二甲苯胺或3,5-二甲苯胺)、二乙基苯胺(2,3-二乙基苯胺、2,4-二乙基苯胺、2,6-二乙基苯胺、3,4-二乙基苯胺或3,5-二乙基苯胺)、二异丙基苯胺(2,3-二异丙基苯胺、2,4-二异丙基苯胺、2,6-二异丙基苯胺、3,4-二异丙基苯胺或3,5-二异丙基苯胺)、乙基甲基苯胺(例如2,3位、2,4位、2,6位、3,4位或3,5位中的任一者为甲基,另一者为乙基的乙基甲基苯胺)、环丁基苯胺、环戊基苯胺、环己基苯胺、邻、间或对甲苯胺、邻、间或对乙基苯胺、邻、间或对异丙基苯胺、邻、间或对丙基苯胺、邻、间或对丁基苯胺、甲基异丙基苯胺(例如2,3位、2,4位、2,6位、3,4位或3,5位中的任一者为甲基,另一者为异丙基的甲基异丙基苯胺)、或者乙基丁基苯胺(例如2,3位、2,4位、2,6位、3,4位或3,5位中的任一者为乙基,另一者为丁基的乙基丁基苯胺)等。另外,前述丁基包含正丁基、叔丁基和仲丁基。需要说明的是,本实施方式中的芳香族胺化合物(a1)可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0127] 例如,在为N-苯基马来酰亚胺那样的马来酰亚胺基与非取代的苯环直接键合的化

学结构的情况下,苯环与马来酰亚胺的5元环排列在同一平面上的状态稳定,因此容易堆叠,表现出高结晶性。因此,成为溶剂溶解性差的原因。与此相对,在本实施方式的情况下,例如,在如2,6-二甲基苯胺那样具有烷基(例如甲基)作为对苯环的取代基的情况下,由于甲基的空间位阻,苯环与马来酰亚胺的五元环采取扭转的构象,变得难以堆叠,因此结晶性降低,溶剂溶解性提高,成为优选的方式。但是,若空间位阻过大,则担心有时也会抑制马来酰亚胺的合成时的反应性,因此例如优选使用具有碳数1~6的烷基的芳香族胺化合物(a1)。

[0128] 本实施方式中的反应原料(1)所必需的芳香族胺化合物(a1)例如可以用下述式(a)表示。



[0130] (上述式(a)中, R^{1a} 各自独立地表示烷基, p^a 表示1~3的整数。多个存在的 R^{1a} 任选相同或不同)

[0131] 上述式(a)中,烷基优选表示碳数1~10的烷基,更优选为碳数1~6的烷基,进一步优选为碳数1~3的烷基,也可以为碳数1~2的烷基。该碳数1~6的烷基、碳数1~3的烷基和碳数1~2的烷基的例示与上述相同。

[0132] 上述式(a)中, p^a 优选为1或2。需要说明的是, R^{1a} 存在多个时,可以是彼此相同的烷基,或者也可以是不同的烷基。

[0133] 需要说明的是,本实施方式中,上述式(a)所示的芳香族胺化合物(a1)可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

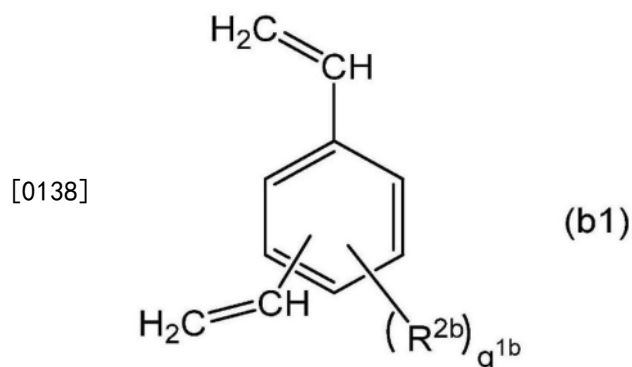
[0134] <<芳香族二乙烯基化合物(a2)>>

[0135] 本实施方式中的芳香族二乙烯基化合物(a2)具有2个乙烯基($\text{CH}_2=\text{CH}-$) (也称为Vinyl)作为芳香环上的取代基,只要能与前述芳香族胺化合物(a1)反应就可以没有特别限制地使用。另外,本实施方式中,反应原料(1)优选包含芳香族二乙烯基化合物(a2)与芳香族单乙烯基化合物(a3)的混合物。

[0136] 作为芳香族二乙烯基化合物(a2),例如可列举出:二乙烯基苯、二乙烯基联苯、二乙烯基萘、以及在它们的芳香环上取代有1个以上的碳数1~10的烷基、烷氧基或烷硫基;碳数6~10的芳基、芳氧基或芳硫基;碳数3~10的环烷基;卤素原子;羟基;或巯基等取代基的各种化合物等。作为该取代基的优选方式,与上述式(1)中的 R^2 相同。另外,前述烷基可以为直链型和支链型中的任一者。其中,从显示高耐热性的效果的观点出发,前述烷基或烷氧基的碳数优选为1~4。作为前述烷基,具体而言,可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、异丁基等。前述烷氧基例如可列举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等。前述卤素原子可列举出氟原子、氯原子、溴原子等。

[0137] 作为本实施方式中的聚马来酰亚胺化合物(A)的反应原料(1)的芳香族二乙烯基

化合物 (a2) 优选用下述式 (b1) 表示。



[0139] (上述式 (b1) 中, R^{2b} 各自独立地表示碳数 1 ~ 10 的烷基、烷氧基或烷硫基; 碳数 6 ~ 10 的芳基、芳氧基或芳硫基; 碳数 3 ~ 10 的环烷基; 卤素原子; 羟基; 或巯基, q^{1b} 表示 0 ~ 4 的整数。需要说明的是, q^{1b} 为 2 以上的整数时, 多个存在的 R^{2b} 任选彼此相同或不同。)

[0140] 上述式 (b1) 中的 R^{2b} 可对应于式 (1) 中的 R^2 。因此, 上述式 (b1) 中的 R^{2b} 与式 (1) 中的 R^2 同样, 优选各自独立地表示碳数 1 ~ 10 的烷基、碳数 1 ~ 10 的烷氧基; 碳数 6 ~ 10 的芳基; 碳数 3 ~ 10 的环烷基; 卤素原子; 或羟基, 更优选表示碳数 1 ~ 10 的烷基, 进一步优选表示碳数 1 ~ 6 的烷基。

[0141] 上述式 (b1) 中, q^{1b} 优选为 0 ~ 2 的整数。需要说明的是, q^{1b} 为 2 以上的整数时, 多个存在的 R^{1b} 可以是彼此相同的基团, 或者也可以是不同的基团。

[0142] 作为本实施方式的芳香族二乙烯基化合物 (a2) 的具体例, 例如可列举出包含 1,2-二乙烯基苯、1,3-二乙烯基苯、1,4-二乙烯基苯、2,5-二甲基-1,4-二乙烯基苯、2,5-二乙基-1,4-二乙烯基苯、cis,cis, β,β' -二乙氧基-m-m-二乙烯基苯、1,4-二乙烯基-2,5-二丁基苯、1,4-二乙烯基-2,5-二己基苯、1,4-二乙烯基-2,5-二甲氧基苯和它们的衍生物的化合物等二乙烯基苯类、以及包含 1,3-二乙烯基萘、1,4-二乙烯基萘、1,5-二乙烯基萘、1,6-二乙烯基萘、1,7-二乙烯基萘、2,3-二乙烯基萘、2,6-二乙烯基萘、2,7-二乙烯基萘、3,4-二乙烯基萘、1,8-二乙烯基萘、1,5-二甲氧基-4,8-二乙烯基萘和它们的衍生物的化合物等二乙烯基萘类, 但不限于这些。

[0143] 需要说明的是, 本实施方式中的芳香族二乙烯基化合物 (a2) 可以单独使用, 也可以组合使用 2 种以上。

[0144] 特别是从流动性的观点出发, 作为芳香族二乙烯基化合物 (a2), 优选二乙烯基苯及其芳香环上具有取代基的化合物, 更优选二乙烯基苯。另外, 本实施方式中, 二乙烯基苯的乙烯基的取代位置没有特别限定, 优选以间位体为主要成分。二乙烯基苯中的间位体的含量相对于二乙烯基苯的总量优选为 40 质量% 以上, 更优选为 50 质量% 以上。

[0145] 本实施方式中, 相对于聚马来酰亚胺化合物 (A) 的总量 (100 质量%), 优选含有 10 ~ 90 质量% 芳香族二乙烯基化合物 (a2) 的结构单元, 更优选含有 20 ~ 90 质量%。上述芳香族二乙烯基化合物 (a2) 的结构单元是指从芳香族二乙烯基化合物 (a2) 的 2 个乙烯基中分别去除 2 个氢原子 (合计 4 个氢原子) 而得到的基团。

[0146] <<芳香族单乙烯基化合物 (a3)>>

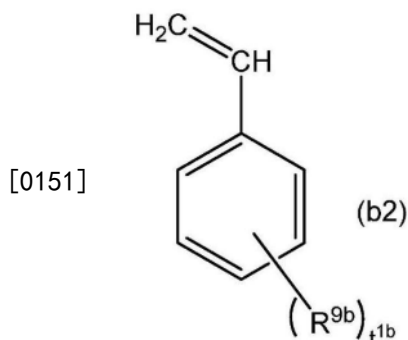
[0147] 本实施方式中的聚马来酰亚胺化合物 (A) 除了使用芳香族胺化合物 (a1)、芳香族二乙烯基化合物 (a2) 和马来酸酐以外, 还可以进一步使用其它化合物作为反应原料。作为

该其它化合物,例如可列举出具有一个乙烯基的芳香族单乙烯基化合物(a3)等。即,本实施方式中,优选以芳香族胺化合物(a1)、芳香族二乙烯基化合物(a2)、芳香族单乙烯基化合物(a3)和马来酸酐作为反应原料(1)。本实施方式中的聚马来酰亚胺化合物(A)除了使用芳香族胺化合物(a1)、芳香族二乙烯基化合物(a2)和马来酸酐作为其反应原料以外,还使用芳香族单乙烯基化合物(a3),由此最终得到的聚马来酰亚胺化合物(A)的固化物在低介电损耗角正切的方面优异,因此优选。

[0148] 另外,芳香族单乙烯基化合物(a3)也与芳香族二乙烯基化合物(a2)同样地生成碳阳离子,因此容易与构成芳香族胺化合物(a1)的芳香族烃环中的碳原子之中具有最大的HOMO的电子密度(休克尔系数)的碳原子反应。

[0149] 本实施方式中的芳香族单乙烯基化合物(a3)例如可列举出:乙烯基苯(苯乙烯)、乙烯基联苯、乙烯基萘、以及在它们的芳香环上取代有1个以上的碳数1~10的烷基、烷氧基或烷硫基;碳数6~10的芳基、芳氧基或芳硫基;碳数3~10的环烷基;卤素原子;羟基;或巯基等取代基的各种化合物等。上述烷基可以为直链型和支链型中的任一者,也可以在结构中具有不饱和键。其中,在重视低吸湿性的情况下,前述烷基或前述烷氧基优选为碳数1~4。作为前述烷基,具体而言,可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、异丁基等。前述烷氧基例如可列举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等。前述卤素原子可列举出氟原子、氯原子、溴原子等。

[0150] 本实施方式中,可成为聚马来酰亚胺化合物(A)的反应原料(1)的芳香族单乙烯基化合物(a3)可以用下述式(b2)表示。



[0152] (上述式(b2)中, R^{9b} 各自独立地表示碳数1~10的烷基、烷氧基或烷硫基;碳数6~10的芳基、芳氧基或芳硫基;碳数3~10的环烷基;卤素原子;羟基;或巯基, t^{1b} 表示0~5的整数。需要说明的是, t^{1b} 为2以上的整数时,多个存在的 R^{9b} 任选彼此相同或不同)

[0153] 上述式(b2)中的 R^{9b} 可对应于式(x)中的 R^9 。因此,上述式(b1)中的 R^{9b} 与式(x)中的 R^9 同样,优选各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基;碳数6~10的芳基;碳数3~10的环烷基;卤素原子;或羟基,更优选表示碳数1~10的烷基或碳数6~10的芳基,进一步优选表示碳数1~6的烷基或碳数6~10的芳基,更进一步优选表示碳数1~10的烷基,再进一步优选表示碳数1~6的烷基。

[0154] 上述式(b1)中, t^{1b} 优选为1~4。需要说明的是, t^{1b} 为2以上时,多个存在的 R^{9b} 可以是彼此相同的基团,或者也可以是不同的基团。

[0155] 作为本实施方式的芳香族单乙烯基化合物(a3)的具体例,例如可列举出包含苯乙烯、氟苯乙烯、乙烯基苄基氯、烷基乙烯基苯(邻-、间-、对-甲基苯乙烯,邻-、间-、对-乙基乙

烯基苯)、邻-、间-、对-(氯甲基)苯乙烯和它们的衍生物的化合物等乙烯基苯类;包含4-乙烯基联苯、4-乙烯基对三联苯和它们的衍生物的化合物等联苯化合物;以及包含1-乙烯基萘、2-乙烯基萘和它们的衍生物的化合物等乙烯基萘类,但不限于这些。

[0156] 特别是从原料获取的观点出发,优选烷基乙烯基苯及其芳香环上具有取代基的化合物,更优选乙基乙烯基苯。

[0157] 另外,乙基乙烯基苯的乙烯基和乙基的取代位置没有特别限定,优选以间位体为主要成分,乙基乙烯基苯中的间位体的含量相对于乙基乙烯基苯的总量更优选为40质量%以上,进一步优选为50质量%以上。

[0158] 使用芳香族单乙烯基化合物(a3)作为本实施方式中的聚马来酰亚胺化合物(A)的反应原料(1)时,前述反应原料(1)中的芳香族单乙烯基化合物(a3)相对于芳香族二乙烯基化合物(a2)的摩尔比((a2)/(a3))优选为99/1~50/50,更优选为98/2~70/30。

[0159] 本实施方式中,相对于聚马来酰亚胺化合物(A)的总量(100质量%),优选含有0~40质量%芳香族单乙烯基化合物(a3)的结构单元,更优选含有0~30质量%。上述芳香族单乙烯基化合物(a3)的结构单元是指从芳香族单乙烯基化合物(a3)的1个乙烯基中去除2个氢原子而得到的基团。

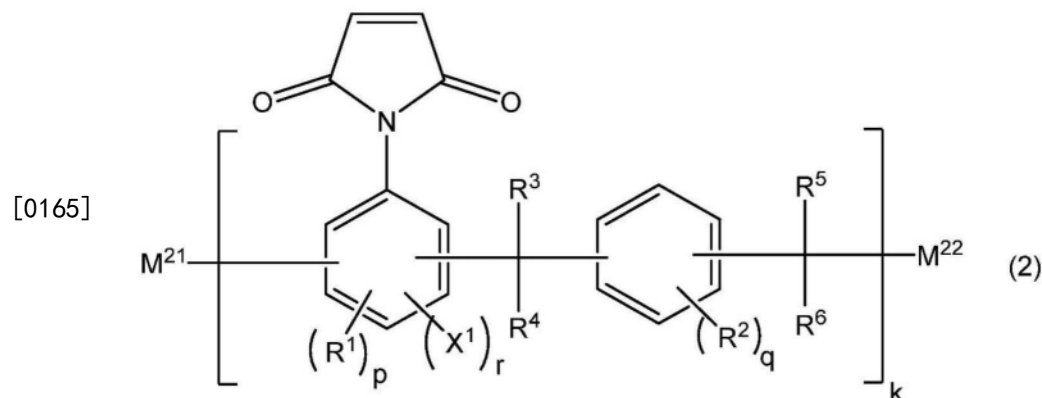
[0160] 作为包含芳香族二乙烯基化合物(a2)和芳香族单乙烯基化合物(a3)的反应原料,可以使用市售品,例如可列举出日铁化学&材料公司制“DVB-810(二乙烯基苯/乙基苯乙烯的混合物(二乙烯基苯/乙基苯乙烯=81/19(mol%))、“DVB-570(二乙烯基苯/乙基苯乙烯的混合物(二乙烯基苯/乙基苯乙烯=57/43(mol%))”。

[0161] <<马来酸酐>>

[0162] 本实施方式中,马来酸酐是聚马来酰亚胺化合物(A)的反应原料(1)的必需成分,如后述的聚马来酰亚胺化合物(A)的制造方法的项目中说明的那样,用于将源自芳香族胺化合物(a1)的氨基(包括-NH₂和取代氨基)马来酰亚胺化的反应。

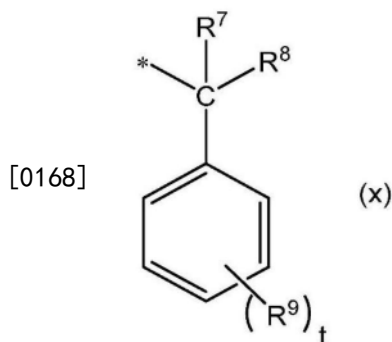
[0163] <<聚马来酰亚胺化合物(A)的优选方式>>

[0164] 本实施方式中,聚马来酰亚胺化合物(A)优选以下的式(2)表示。



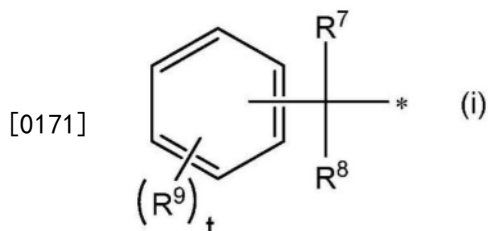
[0166] (上述式(2)中, R^1 各自独立地表示烷基, R^2 各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基;碳数6~10的芳基;碳数3~10的环烷基;卤素原子;或羟基, R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地表示氢原子或甲基,且 R^3 和 R^4 中的一者为氢原子,另一者为甲基, R^5 和 R^6 中的一者为氢原子,另一者为甲基,

[0167] X^1 表示以下的式(x)所示的取代基,

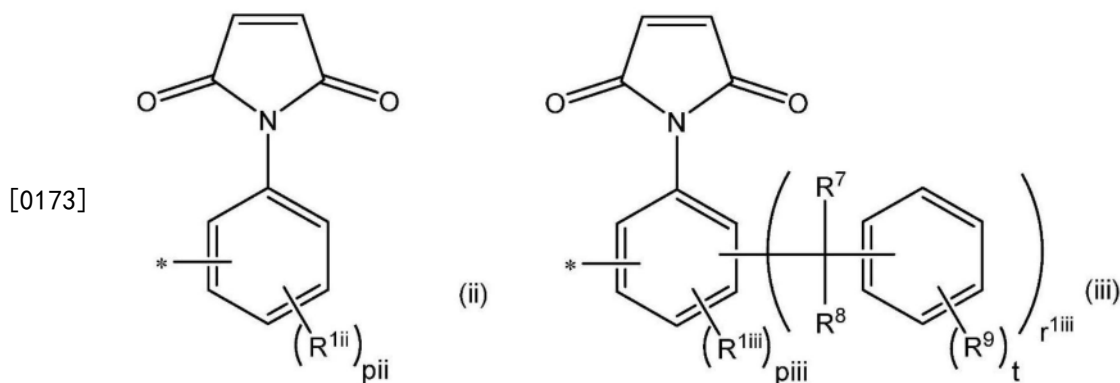


[0169] (式(x)中, R^7 和 R^8 各自独立地表示氢原子或甲基,且 R^7 和 R^8 中的一者为氢原子,另一者为甲基, R^9 各自独立地表示:碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基;碳数6~10的芳基;碳数3~10的环烷基;卤素原子;或羟基,t表示0~4的整数。)

[0170] M^{21} 表示氢原子或下述式(i)所示的基团, M^{22} 表示氢原子、下述式(ii)所示的基团或下述式(iii)所示的基团,



[0172] (上述式(i)中, R^9 各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基;碳数6~10的芳基;碳数3~10的环烷基;卤素原子;或羟基, R^7 和 R^8 各自独立地表示氢原子或甲基,且 R^7 和 R^8 中的一者为氢原子,另一者为甲基,t表示0~4的整数,*表示与其它原子的键合。需要说明的是,t为2以上的整数时,多个存在的 R^9 任选彼此相同或不同。)



[0174] (上述式(ii)中, R^{1ii} 表示烷基, p^{ii} 表示0~4的整数。需要说明的是, p^{ii} 为2以上的整数时,多个存在的 R^{1ii} 任选彼此相同或不同。上述式(iii)中, R^{1iii} 表示烷基, R^9 各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基;碳数6~10的芳基;碳数3~10的环烷基;卤素原子;或羟基, R^7 和 R^8 各自独立地表示氢原子或甲基,且 R^7 和 R^8 中的一者为氢原子,另一者为甲基, p^{iii} 表示0~3的整数,t表示0~4的整数, r^{1iii} 表示每1个键合有 X^1 的苯环中的取代数的平均值,表示1~4的数,*表示与其它原子的键合。需要说明的是, p^{iii} 为2以上的整数时,多个存在的 R^{1iii} 任选彼此相同或不同,t为2以上的整数时,多个存在的 R^9 任选彼此相同或不同。r为每1个键合有 X^1 的苯环的 X^1 的取代数的平均值,表示0~4的数,p表示1~3的整数,q表

示0~4的整数,k表示1~100的整数。)

[0175] 上述式(2)中,p为2以上的整数时,多个存在的 R^1 任选彼此相同或不同,q为2以上的整数时,多个存在的 R^2 任选彼此相同或不同,t为2以上的整数时,多个存在的 R^9 任选彼此相同或不同。)

[0176] 需要说明的是,上述式(2)中的 $R^1 \sim R^9$ 、 X^1 、p、q、r、t和k的优选方式与上述式(1)相同。进而,上述式(i)对应于上述式(x),上述式(ii)中的 R^{1ii} 对应于上述式(1)中的 R^1 ,上述式(iii)中的 R^{1iii} 对应于上述式(1)中的 R^1 。

[0177] 以下,对本实施方式的优选的聚马来酰亚胺化合物(A)的方式进行说明。作为本实施方式的聚马来酰亚胺化合物(A),例如可列举出以下的第一~第三实施方式。下述实施方式中,芳香族二乙烯基化合物(a2)的优选例为二乙烯基苯,芳香族乙烯基化合物(a3)的优选例为乙基乙烯基苯。芳基马来酰亚胺结构单元的优选例为源自2-乙基苯胺和马来酸酐的结构单元。

[0178] 聚马来酰亚胺化合物(A)的第一实施方式包含:源自芳香族二乙烯基化合物(a2)和/或芳香族乙烯基化合物(a3)的结构单元的合计与芳基马来酰亚胺结构单元的摩尔比率为n:n+1的化合物。

[0179] 作为源自芳香族二乙烯基化合物(a2)和/或芳香族乙烯基化合物(a3)的结构单元的合计与芳基马来酰亚胺结构单元的摩尔比率为n:n+1的化合物,可例示如下的化合物:

[0180] 芳基马来酰亚胺结构单元-源自芳香族二乙烯基化合物(a2)的结构单元-芳基马来酰亚胺结构单元;

[0181] 芳基马来酰亚胺结构单元-源自芳香族二乙烯基化合物(a2)的结构单元-芳基马来酰亚胺结构单元-源自芳香族二乙烯基化合物(a2)的结构单元-芳基马来酰亚胺结构单元。

[0182] 聚马来酰亚胺化合物(A)的第二实施方式包含:源自芳香族二乙烯基化合物(a2)和/或芳香族单乙烯基化合物(a3)的结构单元的合计与芳基马来酰亚胺结构单元的摩尔比率为n:n的化合物。

[0183] 作为源自芳香族二乙烯基化合物(a2)和/或芳香族单乙烯基化合物(a3)的结构单元的合计与芳基马来酰亚胺结构单元的摩尔比率为n:n的化合物,可例示如下的化合物:

[0184] 芳基马来酰亚胺结构单元-源自芳香族单乙烯基化合物(a3)的结构单元;

[0185] 芳基马来酰亚胺结构单元-源自芳香族二乙烯基化合物(a2)的结构单元-芳基马来酰亚胺结构单元-源自芳香族单乙烯基化合物(a3)的结构单元。

[0186] 聚马来酰亚胺化合物(A)的第三实施方式包含:源自芳香族二乙烯基化合物(a2)的结构单元和源自芳香族单乙烯基化合物(a3)的结构单元的合计与芳基马来酰亚胺结构单元的摩尔比率为n+1:n的化合物。

[0187] 作为源自芳香族二乙烯基化合物(a2)的结构单元和源自芳香族单乙烯基化合物(a3)的结构单元的合计与芳基马来酰亚胺结构单元的摩尔比率为n+1:n的化合物,可例示如下的化合物:

[0188] 源自芳香族单乙烯基化合物(a3)的结构单元-芳基马来酰亚胺结构单元-源自芳香族单乙烯基化合物(a3)的结构单元;

[0189] 芳香族单乙烯基化合物(a3)-芳基马来酰亚胺结构单元-源自芳香族二乙烯基化

合物(a2)的结构单元-芳基马来酰亚胺结构单元-芳香族单乙烯基化合物(a3)单元。

[0190] 本实施方式的聚马来酰亚胺化合物(A)优选包含相当于上述第一~第三实施方式的化合物中的至少2种实施方式的化合物,更优选至少包含相当于第一实施方式的化合物、且包含相当于第二实施方式的化合物和/或相当于第三实施方式的化合物,进一步优选包含相当于第一~第三实施方式的化合物的全部。

[0191] 需要说明的是,推测芳香族单乙烯基化合物(a3)容易发挥作为芳基马来酰亚胺结构单元的封端剂的作用。

[0192] 在以下的实施方式中,以各芳香环为苯环的情况为例进行说明。以下的化学结构式用于例示性地对本公开进行说明,本公开的范围不限于以下的化学结构式。

[0193] 本实施方式中,聚马来酰亚胺化合物(A)的数均分子量(M_n)优选为350以上,更优选为400以上,另外,优选为2,000以下,更优选为1,500以下。另外,聚马来酰亚胺化合物(A)的重均分子量(M_w)优选为400以上,更优选为450以上,也可以为1000以上,另外,优选为500,000以下,更优选为400,000以下,也可以为100,000以下、10,000以下。通过设为前述下限值以上,能够减小得到的固化物的吸湿率、尺寸变化率。进而,有耐热性和耐化学药品性也提高的倾向。

[0194] 本实施方式中,从低介电常数和低介电损耗角正切优异的方面出发,聚马来酰亚胺化合物(A)的由凝胶渗透色谱(GPC)测定算出的分子量分布(重均分子量(M_w)/数均分子量(M_n))优选为1.001以上,更优选为1.01以上,另外,优选为500以下,更优选为400以下。需要说明的是,根据由GPC测定得到的GPC谱图,在分子量分布遍及宽范围、高分子量成分多的情况下,有助于挠性的高分子量成分的比例变多,因此与使用以往的马来酰亚胺的固化物相比,能够得到脆性被抑制、挠性、柔软性优异的固化物,成为优选的方式。进而,通过设为前述分子量分布的下限值以上,能够减小得到的固化物的吸湿率、尺寸变化率。进而,有耐热性和耐化学药品性也提高的倾向。

[0195] 需要说明的是,本实施方式中的聚马来酰亚胺化合物(A)的数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)和分子量分布(重均分子量(M_w)/数均分子量(M_n))按照日本专利第7160151号公报的第0072段的记载进行测定,将该记载并入本说明书中。

[0196] <<聚马来酰亚胺化合物(A)的制造方法>>

[0197] 以下,对本实施方式的聚马来酰亚胺化合物(A)的制造方法进行说明。

[0198] 本实施方式中的聚马来酰亚胺化合物(A)的制法没有特别限定,只要使用芳香族胺化合物(a1)、芳香族二乙烯基化合物(a2)和马来酸酐作为反应原料(1),或者具有上述式(1)所示的结构单元,则如何制造均可。作为本公开的聚马来酰亚胺化合物(A)的制造方法的一例,例如可列举出包括以下工序(1)和(2)的制造方法。

[0199] 工序(1):作为反应原料(2),使芳香族胺化合物(a1)与芳香族二乙烯基化合物(a2)反应,从而得到本实施方式中的中间体胺化合物(C)的工序;

[0200] 工序(2):作为反应原料(3),使上述工序(1)中得到的中间体胺化合物(C)与马来酸酐反应,从而得到本公开的聚马来酰亚胺化合物(A)的工序。

[0201] 具体而言,本实施方式中的聚马来酰亚胺化合物(A)的制造方法优选具有:使芳香族胺化合物(a1)与芳香族二乙烯基化合物(a2)在固体酸催化剂下反应的工序(1)(也称为交联工序);以及,使通过上述工序(1)生成的中间体胺化合物(C)与马来酸酐缩合的工序

(2) (也称为缩合工序)。

[0202] 以下依次对制造本公开的聚马来酰亚胺化合物(A)的方法的各工序进行说明。

[0203] <<<工序(1):中间体胺化合物(C)的制造工序>>>

[0204] 以下,对本实施方式中的中间体胺化合物(C)的制造工序进行说明。

[0205] 本实施方式中的工序(1)没有特别限制,例如是使上述芳香族胺化合物(a1)、上述芳香族二乙烯基化合物(a2)(例如二乙烯基苯)、以及根据需要的芳香族单乙烯基化合物(a3)(例如乙基乙烯基苯)等其它化合物在酸催化剂的存在下反应的工序。由此,可以生成中间体胺化合物(C)。

[0206] 作为前述芳香族胺化合物(a1)与前述芳香族二乙烯基化合物(a2)的配混比例,若考虑得到的固化物的制造时的成形性、固化性的物性平衡,则相对于前述芳香族胺化合物(a1)1摩尔,以前述芳香族二乙烯基化合物(a2)的摩尔比例计优选为0.1~10摩尔,更优选为0.2~3摩尔。另外,在组合使用前述芳香族单乙烯基化合物(a3)的情况下,相对于前述芳香族胺化合物(a1)1摩尔,以前述芳香族二乙烯基化合物(a2)与前述芳香族单乙烯基化合物(a3)的合计的摩尔比例计优选为0.1~10摩尔,更优选为0.2~3摩尔。

[0207] 另外,作为实施上述反应的具体方法,通常为如下方法:将全部原料一并装入,直接在规定的温度下反应,或者装入芳香族胺化合物(a1)和酸催化剂,在保持为规定的温度的同时,一边滴加芳香族二乙烯基化合物(a2)、其它化合物(例如芳香族单乙烯基化合物(a3))等一边使其反应。此时,滴加时间通常为0.1~12小时,优选为6小时以下。反应后,在使用溶剂时,根据需要,可以将溶剂和未反应物蒸馏去除而得到前述中间体胺化合物(C),在不使用溶剂的情况下,可以通过蒸馏去除未反应物而得到作为目标物的前述中间体胺化合物(C)。

[0208] 本实施方式的工序(1)中使用的酸催化剂中,例如可列举出磷酸、盐酸、硫酸之类的无机酸、草酸、苯磺酸、甲苯磺酸、甲磺酸、氟甲磺酸等有机酸、活性白土、酸性白土、二氧化硅氧化铝、沸石、强酸性离子交换树脂之类的固体酸、杂多盐酸等,从操作性的观点出发,也优选在反应后能够通过过滤来简便地去除催化剂的固体酸,在使用其它酸时,优选在反应后进行基于碱的中和和基于水的清洗。

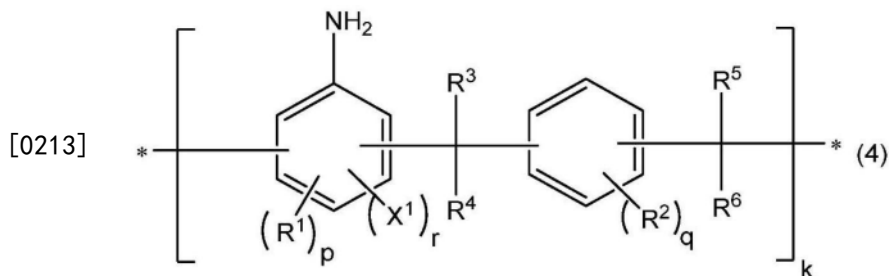
[0209] 关于前述酸催化剂的配混量,相对于投入的原料(芳香族二乙烯基化合物(a2)或芳香族二乙烯基化合物(a2)与芳香族单乙烯基化合物(a3)的混合物、以及芳香族胺化合物(a1))的总量100质量份,以1~100质量份的范围配混酸催化剂,从操作性和经济性的方面出发,优选为1~60质量份。反应温度通常为100~270°C的范围即可,为了抑制异构体结构的生成、避免热分解等副反应,优选为100~220°C。

[0210] 本实施方式的工序(1)中,作为芳香族二乙烯基化合物(a2)或芳香族二乙烯基化合物(a2)及芳香族单乙烯基化合物(a3)的混合物与芳香族胺化合物(a1)的混合物反应时间、即交联反应的时间,由于在短时间内反应未完全进行,另外若为长时间则会发生产物的热分解反应等副反应,因此在前述反应温度条件下,通常为总计1~48小时的范围,优选为总计1~30小时的范围。

[0211] 本实施方式的中间体胺化合物(C)的制造方法中,苯胺或其衍生物兼用作溶剂,因此也可以不必使用其它溶剂,但也可以使用溶剂。例如,在以二乙烯基苯作为原料进行反应的情况下,可以采用如下方法:使用甲苯、二甲苯或氯苯等能够共沸脱水的溶剂,根据需要

使催化剂等中含有的水分共沸脱水,然后蒸馏去除溶剂后,在上述反应温度的范围内进行反应。

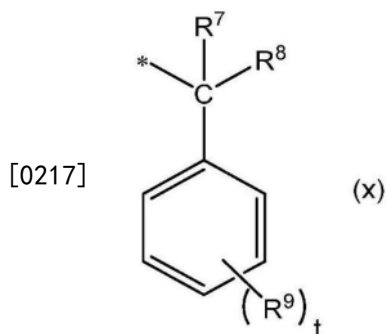
[0212] 通过上述工序(1)得到的中间体胺化合物(C)例如优选以下的式(4)表示。



[0214] (上述式(4)中, R^1 各自独立地表示烷基, R^2 各自独立地表示碳数1~10的烷基、烷氧基或烷硫基;碳数6~10的芳基、芳氧基或芳硫基;碳数3~10的环烷基;卤素原子;羟基或巯基,

[0215] R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地表示氢原子或甲基,且 R^3 和 R^4 中的一者为氢原子,另一者为甲基, R^5 和 R^6 中的一者为氢原子,另一者为甲基,

[0216] X^1 表示以下的式(x)所示的取代基,



[0218] (式(x)中, R^7 和 R^8 各自独立地表示氢原子或甲基,且 R^7 和 R^8 中的一者为氢原子,另一者为甲基, R^9 各自独立地表示:碳数1~10的烷基、烷氧基或烷硫基;碳数6~10的芳基、芳氧基或芳硫基;碳数3~10的环烷基;卤素原子;羟基;或巯基,t表示0~4的整数。)

[0219] r为每1个键合有 X^1 的苯环的 X^1 的取代数的平均值,表示0~4的数,p表示1~3的整数,q表示0~4的整数,k表示1~100的整数。)

[0220] 另外,上述式(4)中,p为2以上的整数时,多个存在的 R^1 任选彼此相同或不同。q为2以上的整数时,多个存在的 R^2 任选彼此相同或不同。t为2以上的整数时,多个存在的 R^9 任选彼此相同或不同。

[0221] 需要说明的是,上述式(4)中的 R^1 ~ R^9 、 X^1 、p、q、r、t和k的优选方式与上述式(1)相同。另外,作为由上述工序(1)得到的中间体胺化合物(C)的其它优选方式,可列举出将也为聚马来酰亚胺化合物(A)的优选方式的上述式(2)中的N-取代马来酰亚胺基取代为氨基(包括 $-NH_2$ 和取代氨基)而成的结构。

[0222] 本实施方式中,作为中间体胺化合物(C)的胺当量,优选为172~400g/当量、更优选为172~350g/当量。

[0223] 需要说明的是,本说明书中的中间体胺化合物(C)的胺当量的测定采用通过按照JIS K 0070(1992)所规定的中和滴定法的方法测得的值。

[0224] <<<工序(2):马来酰亚胺化>>>

[0225] 本实施方式中的工序(2)是使工序(1)中得到的中间体胺化合物(C)与马来酸酐反应的工序。中间体胺化合物(C)的氨基(包括 -NH_2 和取代氨基)能够通过马来酰亚胺化反应而形成前述氨基被N-取代马来酰亚胺环取代的化学结构,因此可得到本公开的聚马来酰亚胺化合物(A)。

[0226] 本实施方式中,将通过工序(1)得到的上述式(4)所示的中间体胺化合物(C)投入反应器并溶解于适当的溶剂后,在催化剂的存在下与马来酸酐反应。然后,反应后,通过水洗等去除未反应的马来酸酐或其它杂质,通过减压而去除溶剂,由此能够得到作为目标物的聚马来酰亚胺化合物(A)。另外,根据需要,也可以在反应时使用脱水剂。

[0227] 作为本实施方式的工序(2)中使用的有机溶剂,可列举出丙酮、甲乙酮(MEK)、甲基异丁基酮、环己酮、苯乙酮等酮类;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、N-甲基-2-吡咯烷酮、乙腈、环丁砜等非质子性溶剂;二噁烷、四氢呋喃等环状醚类;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类;苯、甲苯、二甲苯等芳香族系溶剂等,另外,它们可以单独使用也可以混合使用。

[0228] 本实施方式的工序(2)中,优选的方式如下:作为中间体胺化合物(C)与马来酸酐的混合比率,优选将马来酸酐相对于中间体胺化合物(C)的氨基当量的当量比配混在1~5的范围内,更优选以当量比1~3投入,相对于中间体胺化合物(C)与马来酸酐的合计量,在0.1~10的质量比、优选0.2~5的质量比的有机溶剂中进行反应。

[0229] 作为本实施方式的工序(2)中可使用的催化剂,可列举出镍、钴、钠、钙、铁、锂、锰等的乙酸盐、氯化物、溴化物、硫酸盐、硝酸盐等无机盐;磷酸、盐酸、硫酸之类的无机酸;草酸、苯磺酸、甲苯磺酸、甲磺酸、氟甲磺酸等有机酸;活性白土、酸性白土、二氧化硅氧化铝、沸石、强酸性离子交换树脂之类的固体酸;杂多盐酸等,特别优选使用甲苯磺酸。

[0230] 作为本实施方式的工序(2)中使用的脱水剂,可列举出乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐之类的低级脂肪族羧酸酐、五氧化磷、氧化钙、氧化钡等氧化物、硫酸等无机酸、分子筛等多孔性陶瓷等,可以优选使用乙酸酐。

[0231] 本实施方式的工序(2)中使用的催化剂、脱水剂的使用量没有特别限制,通常相对于中间体胺化合物(C)的氨基(-NH_2)1当量,催化剂可以以0.0001~1.0摩尔、优选以0.01~0.3摩尔使用,脱水剂可以以1~3摩尔、优选以1~1.5摩尔使用。

[0232] 本实施方式的工序(2)中,作为马来酰亚胺化的反应条件,可以加入上述中间体胺化合物(C)和马来酸酐并在10~100°C、优选为0~60°C的温度范围内反应0.5~12小时、优选1~4小时后,加入前述催化剂并在90~130°C、优选105~120°C的温度范围内反应1~24小时、优选1~10小时。

[0233] 本实施方式的聚马来酰亚胺化合物(A)(优选为具有式(1)所示的结构单元的马来酰亚胺化合物、更优选为具有式(2)所示的结构单元的马来酰亚胺化合物)也可以使用市售品,例如可以举出DIC株式会社制“NE-X-9500”。

[0234] 另外,本实施方式中使用的聚马来酰亚胺化合物(A)优选其固化物的低介电性优异。

[0235] 例如,本实施方式中使用的聚马来酰亚胺化合物(A)的固化物的按照空腔谐振器扰动法测得的频率10GHz下的介电常数(Dk)优选为3.0以下,更优选为2.8以下,进一步优选

为2.6以下。另外,前述介电常数的下限值例如为2.0以上是实际的。另外,本实施方式中使用的聚马来酰亚胺化合物(A)的固化物的按照空腔谐振器扰动法测得的频率10GHz下的介电损耗角正切(Df)优选为0.010以下,更优选为0.007以下。另外,前述介电损耗角正切的下限值例如为0.0001以上是实际的。相对介电常数、介电损耗角正切例如可以按照实施例记载的方法(固化条件、测定条件)进行测定。

[0236] 另外,本实施方式中使用的聚马来酰亚胺化合物(A)优选其固化物的耐热性高。本实施方式中使用的聚马来酰亚胺化合物(A)的固化物优选按照JIS C6481动态粘弹性测定而测得的玻璃化转变温度为180°C以上,更优选为200°C以上,进一步优选为230°C以上。通过将玻璃化转变温度设为前述下限值以上,可得到耐热性更优异的固化物。另外,前述玻璃化转变温度的上限值例如为400°C以下是实际的。

[0237] 此外,本实施方式中使用的聚马来酰亚胺化合物(A)的详情可参照日本特许7160151号的记载,其内容并入本说明书中。

[0238] 另外,在聚马来酰亚胺化合物(A)的说明中,“烷基”可以为直链状、支链状或环状中的任一种,例如可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、正己基、异己基、(正)庚基、(正)辛基、(正)壬基、(正)癸基、(正)十一烷基、(正)十二烷基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基或环壬基。

[0239] 进而,在聚马来酰亚胺化合物(A)的说明中,“环烷基”可列举出环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、降冰片基或金刚烷基等。

[0240] 在聚马来酰亚胺化合物(A)的说明中,“烷硫基”可列举出甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、辛硫基或2-乙基己硫基。

[0241] 在聚马来酰亚胺化合物(A)的说明中,“烯基”可列举出乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、2-丁炔基、戊炔基、己炔基、乙烯基、烯丙基或异丙烯基等。

[0242] 在聚马来酰亚胺化合物(A)的说明中,“烷氧基”例如可列举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、2-乙基己氧基、辛氧基或壬氧基等。

[0243] 在聚马来酰亚胺化合物(A)的说明中,“芳基”可列举出苯基、1-萘基或2-萘基等。

[0244] 另外,本实施方式的树脂组合物中,聚马来酰亚胺化合物(A)的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,优选为1质量份以上、更优选为3质量份以上、进一步优选为4质量份以上、更进一步优选为5质量份以上、更进一步优选为6质量份以上、更进一步优选为8质量份以上、更进一步优选为10质量份以上,根据用途等,也可以为15质量份以上、20质量份以上、30质量份以上、35质量份以上。通过使聚马来酰亚胺化合物(A)的含量为前述下限值以上,有低介电性(低介电常数和/或低介电损耗角正切)、低热膨胀性进一步提高的倾向。另外,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,聚马来酰亚胺化合物(A)的含量的上限值优选为90质量份以下,更优选为70质量份以下,进一步优选为60质量份以下,更进一步优选为50质量份以下,更进一步优选为45质量份以下,更进一步优选为40质量份以下,更进一步优选为35质量份以下,特别进一步优选为30质量份以下,根据用途等,也可以为25质量份以下、20质量份以下、15质量份以下。通过使聚马来酰亚胺化合物(A)的含量为前述上限值以下,有低介电性(低介电常数和/或低介电损耗角正切)、低热膨胀性进一步提高的倾向。

[0245] 本实施方式的树脂组合物可以仅包含1种聚马来酰亚胺化合物(A),也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0246] <除聚马来酰亚胺化合物(A)以外的马来酰亚胺化合物(B)>

[0247] 本实施方式的树脂组合物包含除聚马来酰亚胺化合物(A)以外的马来酰亚胺化合物(B)(以下有时简称为“其它马来酰亚胺化合物(B)”)。本实施方式的树脂组合物通过包含其它马来酰亚胺化合物(B),得到的固化物的低介电性、低热膨胀性优异,并且也能够提高其它物性。

[0248] 其它马来酰亚胺化合物(B)可以广泛使用分子中包含1个以上(优选为2~12个,更优选为2~6个,进一步优选为2~4个,更进一步优选为2或3个,更进一步优选为2个)的马来酰亚胺基的化合物,根据用途,可在印刷电路板的领域中通常使用的化合物中广泛选择。

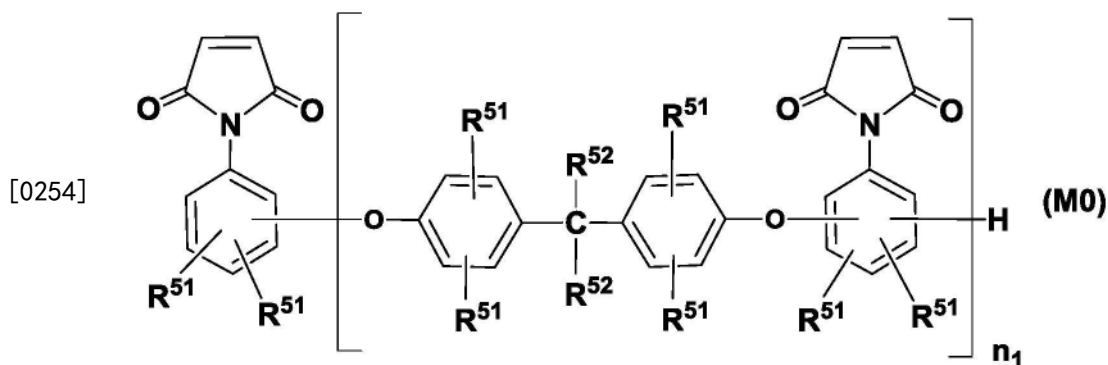
[0249] 另外,本实施方式中使用的其它马来酰亚胺化合物(B)优选其固化物的低介电性优异。

[0250] 例如,本实施方式中使用的其它马来酰亚胺化合物(B)的固化物的按照空腔谐振器扰动法测得的频率10GHz下的介电损耗角正切(Df)优选为0.003以下,更优选为0.0028以下。另外,前述介电损耗角正切的下限值例如为0.0001以上是实际的。

[0251] 另外,本实施方式中使用的其它马来酰亚胺化合物(B)的固化物的按照空腔谐振器扰动法测得的频率10GHz下的介电常数(Dk)优选为2.5以下,更优选为2.3以下。另外,前述介电常数的下限值例如为1.8以上是实际的。介电常数、介电损耗角正切例如可以按照实施例中记载的方法(固化条件、测定条件)进行测定。

[0252] 另外,本实施方式中使用的包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(B)优选其固化物的低介电性优异。例如,本实施方式中使用的包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(B)的固化物的按照空腔谐振器扰动法测得的频率10GHz下的介电常数(Dk)优选为3.0以下,更优选为2.6以下。另外,前述介电常数的下限值例如为2.0以上是实际的。另外,本实施方式中使用的包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(B)的固化物的按照空腔谐振器扰动法测得的频率10GHz下的介电损耗角正切(Df)优选为0.010以下,更优选为0.007以下。另外,前述介电损耗角正切的下限值例如为0.0001以上是实际的。介电常数、介电损耗角正切例如可以按照实施例中记载的方法(固化条件、测定条件)进行测定。

[0253] 本实施方式中,其它马来酰亚胺化合物(B)优选包含选自由式(M0)所示的化合物、式(M1)所示的化合物、式(M2)所示的化合物、式(M3)所示的化合物、式(M4)所示的化合物、式(M5)所示的化合物和马来酰亚胺化合物(M6)组成的组中的1种以上,更优选包含选自由式(M0)所示的化合物、式(M1)所示的化合物、式(M3)所示的化合物、式(M4)所示的化合物、式(M5)所示的化合物和马来酰亚胺化合物(M6)组成的组中的1种以上,进一步优选包含选自由式(M1)所示的化合物、式(M3)所示的化合物、式(M4)所示的化合物和式(M5)所示的化合物组成的组中的1种以上,更进一步优选包含选自由式(M1)所示的化合物、式(M3)所示的化合物和式(M5)所示的化合物组成的组中的1种以上,更进一步优选包含式(M1)所示的化合物和/或式(M3)所示的化合物,更进一步优选包含式(M1)所示的化合物。若将这些其它马来酰亚胺化合物(B)用于印刷电路板用材料(例如覆金属箔层叠板)等,则能够赋予优异的耐热性。特别是式(M1)所示的化合物,从低介电性优异的方面出发是优选的,进而,从在低介电性的基础上耐热性也优异的方面出发是进一步优选的。



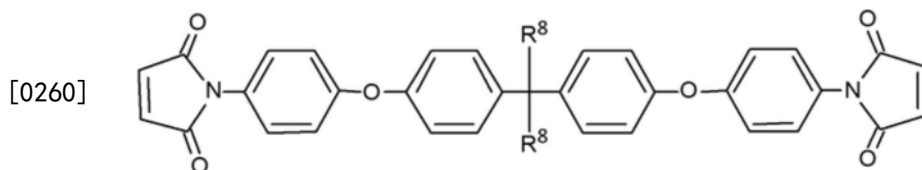
[0255] (式(M0)中, R^{51} 各自独立地表示氢原子、碳数1~8烷基或苯基, R^{52} 各自独立地表示氢原子或甲基, n_1 表示1以上的整数。)

[0256] R^{51} 各自独立地优选为选自氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基和苯基组成的组中的1种,更优选为氢原子和/或甲基,进一步优选为氢原子。

[0257] R^{52} 优选为甲基。

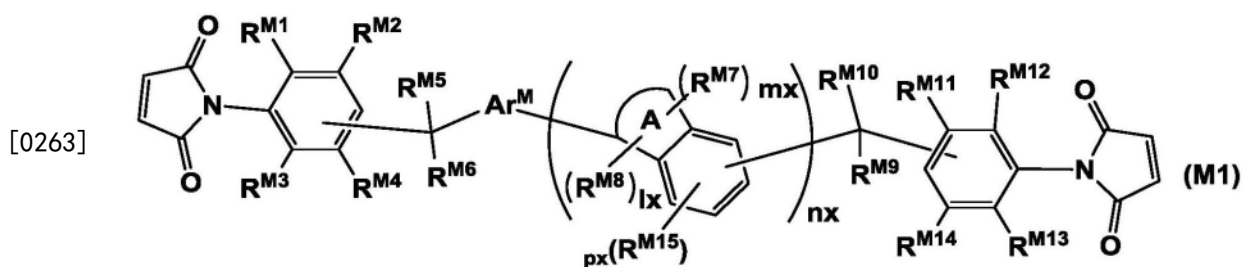
[0258] n_1 优选为1~10的整数,更优选为1~5的整数,进一步优选为1~3的整数,更进一步优选为1或2,更进一步优选为1。

[0259] 具体而言,可列举出以下化合物作为式(M0)的优选例。



[0261] 上述式中, R^8 各自独立地表示氢原子、甲基或乙基,优选为甲基。

[0262] 式(M0)所示的化合物除了仅为1种以外,也可以为2种以上的混合物。作为混合物的例子,可列举出 n_1 不同的化合物的混合物、 R^{51} 和/或 R^{52} 的取代基的种类不同的化合物的混合物、马来酰亚胺基和氧原子相对于苯环的键合位置(间位、对位、邻位)不同的化合物的混合物、以及组合了前述的2个以上不同点的化合物的混合物等。以下,对于式(M1)~(M6)所示的化合物也同样。



[0264] (式(M1)中, R^{M1} 、 R^{M2} 、 R^{M3} 和 R^{M4} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M5} 和 R^{M6} 各自独立地表示氢原子或烷基。 Ar^M 为2价的芳香族基团。 A 为4~6元环的脂环基。 R^{M7} 和 R^{M8} 各自独立地为烷基。 m_x 为1或2, l_x 为0或1。 R^{M9} 和 R^{M10} 各自独立地表示氢原子或烷基。 R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 和 R^{M14} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M15} 各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数3~10的环烷基、碳数6~10的芳基、碳数6~10的芳氧基、碳数6~10的芳硫基、卤素原子、羟基或巯基。 p_x 表示0~3的整数。 n_x 表示1~20的整数。)

[0265] 式中的 R^{M1} 、 R^{M2} 、 R^{M3} 和 R^{M4} 各自独立地表示氢原子或有机基团。此处的有机基团优选烷基,更优选碳数1~12的烷基,进一步优选碳数1~6的烷基,更进一步优选甲基、乙基、丙基、丁基,其中,特别优选甲基。 R^{M1} 和 R^{M3} 各自独立地优选为烷基, R^{M2} 和 R^{M4} 优选为氢原子。

[0266] R^{M5} 和 R^{M6} 各自独立地表示氢原子或烷基,优选为烷基。此处的烷基优选碳数1~12的烷基,更优选碳数1~6的烷基,进一步优选甲基、乙基、丙基、丁基,其中,特别优选甲基。

[0267] Ar^M 表示2价的芳香族基团,优选亚苯基、萘二基、菲二基、蒽二基,更优选亚苯基,进一步优选间亚苯基。 Ar^M 任选具有取代基,作为取代基,优选烷基,更优选碳数1~12的烷基,进一步优选碳数1~6的烷基,更进一步优选甲基、乙基、丙基、丁基,特别优选甲基。然而, Ar^M 优选为非取代。

[0268] A为4~6元环的脂环基,更优选为5元环的脂环基(优选为与苯环一起形成茚满环的基团)。 R^{M7} 和 R^{M8} 各自独立地为烷基,优选碳数1~6的烷基,更优选碳数1~3的烷基,特别优选甲基。

[0269] m_x 为1或2,优选为2。

[0270] l_x 为0或1,优选为1。

[0271] R^{M9} 和 R^{M10} 各自独立地表示氢原子或烷基,优选为烷基。此处的烷基优选碳数1~12的烷基,更优选碳数1~6的烷基,进一步优选甲基、乙基、丙基、丁基,其中,特别优选甲基。

[0272] R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 和 R^{M14} 各自独立地表示氢原子或有机基团。此处的有机基团优选烷基,更优选碳数1~12的烷基,进一步优选碳数1~6的烷基,更进一步优选甲基、乙基、丙基、丁基,其中,特别优选甲基。 R^{M12} 和 R^{M13} 各自独立地优选为烷基, R^{M11} 和 R^{M14} 优选为氢原子。

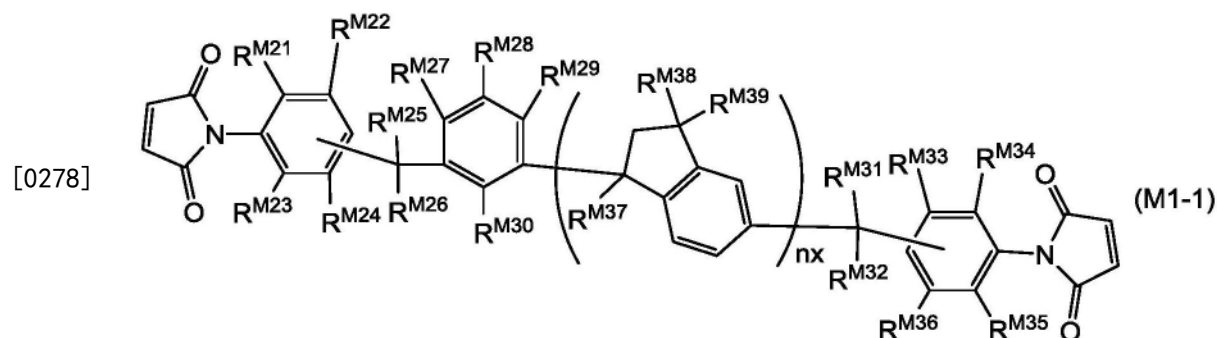
[0273] R^{M15} 各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数3~10的环烷基、碳数6~10的芳基、碳数6~10的芳氧基、碳数6~10的芳硫基、卤素原子、羟基或巯基,优选为碳数1~4的烷基、碳数3~6的环烷基、或碳数6~10的芳基。

[0274] p_x 表示0~3的整数,优选为0~2的整数,更优选为0或1,进一步优选为0。

[0275] n_x 表示1~20的整数。 n_x 可以为10以下的整数。

[0276] 需要说明的是,本实施方式的树脂组合物可以仅包含1种为式(M1)所示的化合物、且至少 n_x 的值不同的化合物,也可以包含2种以上。包含2种以上时,为了实现低熔点(低软化点)、且熔融粘度低、操作性优异,树脂组合物中的式(M1)所示的化合物中的 n_x 的平均值(平均重复单元数) n 优选为0.92以上,更优选为0.95以上,进一步优选为1.0以上,更进一步优选为1.1以上。另外, n 优选为10.0以下,更优选为8.0以下,进一步优选为7.0以下,更进一步优选为6.0以下,也可以为5.0以下。关于后述的式(M1-1)等也同様。

[0277] 式(M1)所示的化合物优选为下述式(M1-1)所示的化合物。



[0279] (式(M1-1)中, R^{M21} 、 R^{M22} 、 R^{M23} 和 R^{M24} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M25} 和 R^{M26} 各

自独立地表示氢原子或烷基。 R^{M27} 、 R^{M28} 、 R^{M29} 和 R^{M30} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M31} 和 R^{M32} 各自独立地表示氢原子或烷基。 R^{M33} 、 R^{M34} 、 R^{M35} 和 R^{M36} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M37} 、 R^{M38} 和 R^{M39} 各自独立地表示氢原子或烷基。 n_x 表示1以上且20以下的整数。)

[0280] 式中的 R^{M21} 、 R^{M22} 、 R^{M23} 和 R^{M24} 各自独立地表示氢原子或有机基团。此处的有机基团优选烷基,更优选碳数1~12的烷基,进一步优选碳数1~6的烷基,更进一步优选甲基、乙基、丙基、丁基,特别优选甲基。 R^{M21} 和 R^{M23} 优选为烷基, R^{M22} 和 R^{M24} 优选为氢原子。

[0281] R^{M25} 和 R^{M26} 各自独立地表示氢原子或烷基,优选为烷基。此处的烷基优选碳数1~12的烷基,更优选碳数1~6的烷基,进一步优选甲基、乙基、丙基、丁基,其中,特别优选甲基。

[0282] R^{M27} 、 R^{M28} 、 R^{M29} 和 R^{M30} 各自独立地表示氢原子或有机基团,优选为氢原子。此处的有机基团优选烷基,更优选碳数1~12的烷基,进一步优选碳数1~6的烷基,更进一步优选甲基、乙基、丙基、丁基,特别优选甲基。

[0283] R^{M31} 和 R^{M32} 各自独立地表示氢原子或烷基,优选为烷基。此处的烷基优选碳数1~12的烷基,更优选碳数1~6的烷基,进一步优选甲基、乙基、丙基、丁基,其中,特别优选甲基。

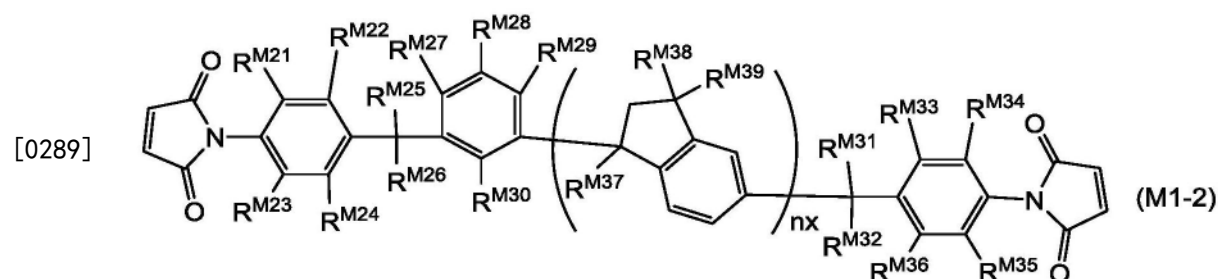
[0284] R^{M33} 、 R^{M34} 、 R^{M35} 和 R^{M36} 各自独立地表示氢原子或有机基团。此处的有机基团优选烷基,更优选碳数1~12的烷基,进一步优选碳数1~6的烷基,更进一步优选甲基、乙基、丙基、丁基,特别优选甲基。

[0285] R^{M33} 和 R^{M36} 优选为氢原子, R^{M34} 和 R^{M35} 优选为烷基。

[0286] R^{M37} 、 R^{M38} 和 R^{M39} 各自独立地表示氢原子或烷基,优选为烷基。此处的烷基优选碳数1~12的烷基,更优选碳数1~6的烷基,进一步优选甲基、乙基、丙基、丁基,其中,特别优选甲基。

[0287] n_x 表示1以上且20以下的整数。 n_x 可以为10以下的整数。

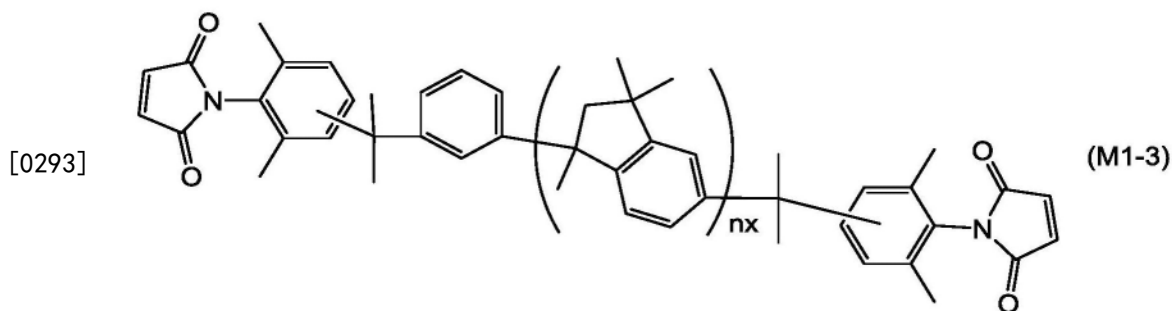
[0288] 式(M1-1)所示的化合物优选为下述式(M1-2)所示的化合物。



[0290] (式(M1-2)中, R^{M21} 、 R^{M22} 、 R^{M23} 和 R^{M24} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M25} 和 R^{M26} 各自独立地表示氢原子或烷基。 R^{M27} 、 R^{M28} 、 R^{M29} 和 R^{M30} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M31} 和 R^{M32} 各自独立地表示氢原子或烷基。 R^{M33} 、 R^{M34} 、 R^{M35} 和 R^{M36} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M37} 、 R^{M38} 和 R^{M39} 各自独立地表示氢原子或烷基。 n_x 表示1以上且20以下的整数。)

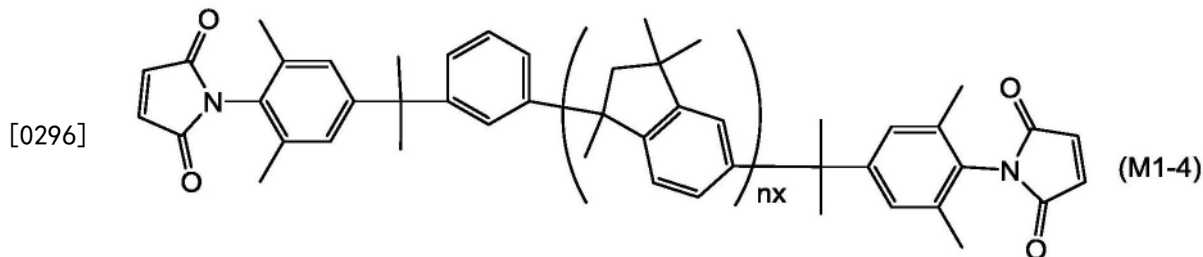
[0291] 式(M1-2)中, R^{M21} 、 R^{M22} 、 R^{M23} 、 R^{M24} 、 R^{M25} 、 R^{M26} 、 R^{M27} 、 R^{M28} 、 R^{M29} 、 R^{M30} 、 R^{M31} 、 R^{M32} 、 R^{M33} 、 R^{M34} 、 R^{M35} 、 R^{M36} 、 R^{M37} 、 R^{M38} 、 R^{M39} 和 n_x 分别与式(M1-1)中的 R^{M21} 、 R^{M22} 、 R^{M23} 、 R^{M24} 、 R^{M25} 、 R^{M26} 、 R^{M27} 、 R^{M28} 、 R^{M29} 、 R^{M30} 、 R^{M31} 、 R^{M32} 、 R^{M33} 、 R^{M34} 、 R^{M35} 、 R^{M36} 、 R^{M37} 、 R^{M38} 、 R^{M39} 和 n_x 的含义相同,优选的范围也相同。

[0292] 式(M1-1)所示的化合物优选为下述式(M1-3)所示的化合物,更优选为下述式(M1-4)所示的化合物。



[0294] (式 (M1-3) 中, n_x 表示 1 以上且 20 以下的整数。)

[0295] n_x 可以为 10 以下的整数。



[0297] (式 (M1-4) 中, n_x 表示 1 以上且 20 以下的整数。)

[0298] n_x 可以为 10 以下的整数。

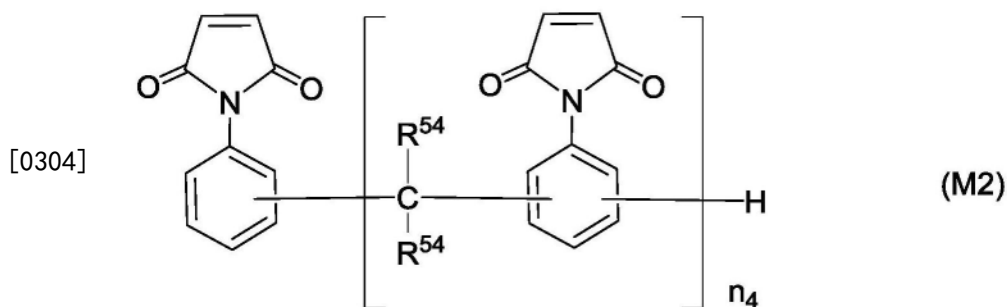
[0299] 本实施方式中使用的包含 2 个以上碳-碳不饱和双键的化合物 (B) 也可以是具有在末端具备碳-碳不饱和双键的茚满骨架的化合物。作为这样的化合物,可参照国际公开第 2023/176766 号第 0011 ~ 0025 段的记载、国际公开第 2023/176764 号第 0012 ~ 0033 段的记载、国际公开第 2023/176763 号第 0012 ~ 0033 的记载、国际公开第 2023/176765 号第 0026 ~ 0043 段,其内容并入本说明书中。

[0300] 式 (M1) 所示的化合物的分子量优选为 500 以上,更优选为 600 以上,进一步优选为 700 以上。通过设为前述下限值以上,有得到的固化物的低介电性和低吸水性进一步提高的倾向。另外,式 (M1) 所示的化合物的分子量优选为 10000 以下,更优选为 9000 以下,进一步优选为 7000 以下,更进一步优选为 5000 以下,更进一步优选为 4000 以下。通过设为前述上限值以下,从而有得到的固化物的耐热性和处理性进一步提高的倾向。

[0301] 式 (M1) 所示的化合物的马来酰亚胺基当量优选为 50g/eq. 以上、更优选为 100g/eq. 以上、进一步优选为 200g/eq. 以上。前述马来酰亚胺基当量的上限值优选为 2000g/eq. 以下、更优选为 1000g/eq. 以下、进一步优选为 800g/eq. 以下。此处,马来酰亚胺基当量表示每 1 当量马来酰亚胺基的马来酰亚胺化合物的质量。式 (M1) 所示的化合物的马来酰亚胺基当量处于上述范围时,有得到的固化物的低介电性、低吸水性、耐热性和处理性进一步提高的倾向。

[0302] 式 (M1) 所示的化合物的由凝胶渗透色谱 (GPC) 测定算出的分子量分布 M_w/M_n 优选为 1.0 ~ 4.0、更优选为 1.1 ~ 3.8、进一步优选为 1.2 ~ 3.6、更进一步优选为 1.3 ~ 3.4。式 (M1) 所示的化合物的 M_w/M_n 处于上述范围时,有得到的固化物的低介电性、低吸水性、耐热性和处理性进一步提高的倾向。

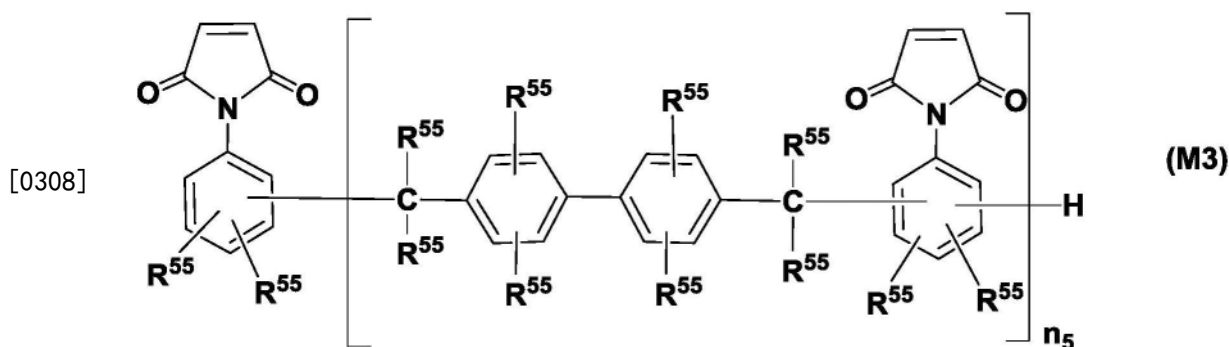
[0303] 另外,式 (M1) 所示的化合物的详情可以参照国际公开第 2020-217679 号的记载,其内容并入本说明书中。



[0305] (式(M2)中, R^{54} 各自独立地表示氢原子或甲基, n_4 表示1以上的整数。)

[0306] n_4 优选为1~10的整数,更优选为1~5的整数,进一步优选为1~3的整数,更进一步优选为1或2,也可以为1。

[0307] 式(M2)所示的化合物也可以为 n_4 不同的化合物的混合物,优选为混合物。另外,也可以如式(M0)所示的化合物的部分所述那样,为其它部分不同的化合物的混合物。

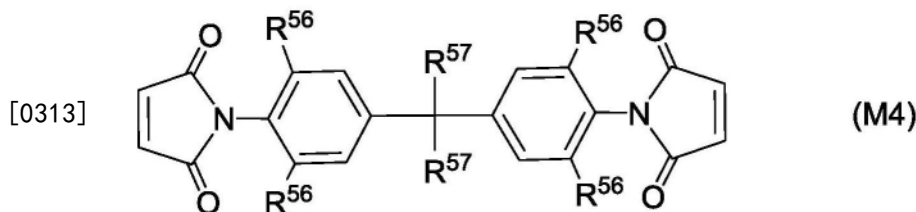


[0309] (式(M3)中, R^{55} 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基, n_5 表示1以上且10以下的整数。)

[0310] R^{55} 各自独立地优选为选自氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基和苯基组成的组中的1种,更优选为氢原子和/或甲基,进一步优选为氢原子。

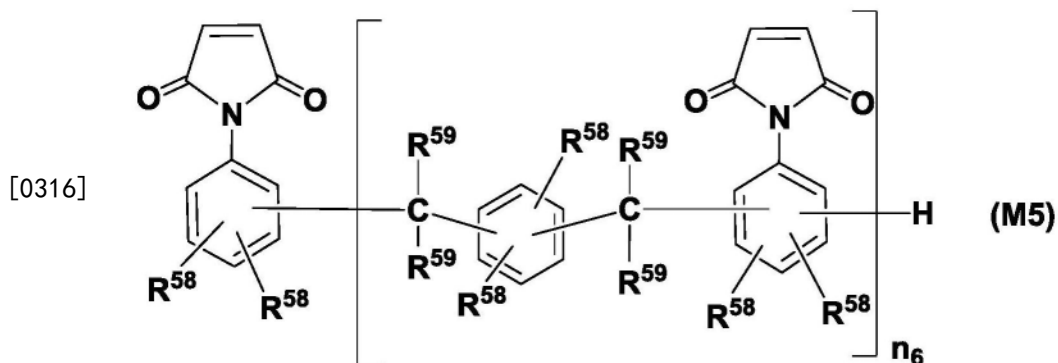
[0311] n_5 优选为1以上且5以下的整数、进一步优选为1~3的整数、更进一步优选为1或2。

[0312] 式(M3)所示的化合物也可以为 n_5 不同的化合物的混合物,优选为混合物。另外,也可以如式(M0)所示的化合物的部分所述那样,为其它部分不同的化合物的混合物。



[0314] (式(M4)中, R^{56} 各自独立地表示氢原子、甲基或乙基, R^{57} 各自独立地表示氢原子或甲基。)

[0315] R^{56} 各自独立地优选为甲基或乙基,更优选在存在的2个苯环各自中为甲基和乙基, R^{57} 优选为甲基。



[0317] (式(M5)中, R^{58} 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基, R^{59} 各自独立地表示氢原子或甲基, n_6 表示1以上的整数。)

[0318] R^{58} 各自独立地优选为选自氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基和苯基组成的组中的1种,更优选为氢原子和/或甲基,进一步优选为氢原子。

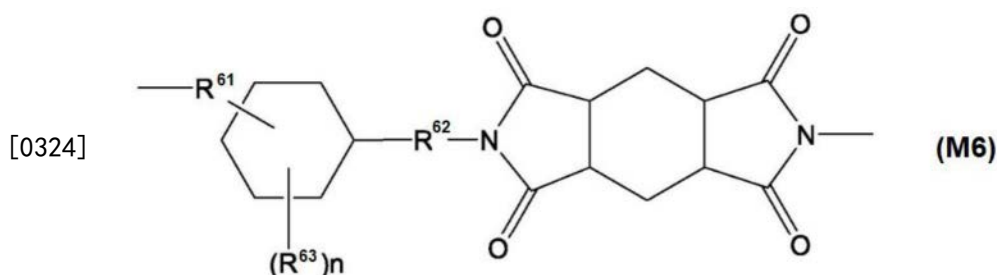
[0319] R^{59} 优选为甲基。

[0320] n_6 优选为1~10的整数,更优选为1~5的整数,进一步优选为1~3的整数,更进一步优选为1或2,也可以为1。

[0321] 式(M5)所示的化合物也可以为 n_6 不同的化合物的混合物,优选为混合物。另外,也可以如式(M0)所示的化合物的部分所述那样,为其它部分不同的化合物的混合物。

[0322] 马来酰亚胺化合物可以通过公知的方法制造,也可以使用市售品。作为市售品,例如,作为式(M0)所示的化合物,可列举出KI化成公司制“BMI-80”;作为式(M1)所示的化合物,可列举出DIC公司制“NE-X-9470S”、“NE-X-9480S”;作为式(M2)所示的化合物,可列举出大和化成工业公司制“BMI-2300”;作为式(M3)所示的化合物,可列举出日本化药株式会社制“MIR-3000-70MT”;作为式(M4)所示的化合物,可列举出KI化成公司制“BMI-70”;作为式(M5)所示的化合物,可列举出日本化药公司制“MIR-5000”。

[0323] 马来酰亚胺化合物(M6)为具有式(M6)所示的结构单元且在分子链的两末端具有马来酰亚胺基的化合物。



[0325] (式(M6)中, R^{61} 表示碳数1~16的直链状或支链状的亚烷基、或者碳数2~16的直链状或支链状的亚烯基。 R^{62} 表示碳数1~16的直链状或支链状的亚烷基、或者碳数2~16的直链状或支链状的亚烯基。 R^{63} 各自独立地表示碳数1~16的直链状或支链状的烷基、或者碳数2~16的直链状或支链状的烯基。 n 各自独立地表示0~10的整数。)

[0326] 马来酰亚胺化合物(M6)的重均分子量优选为100以上,更优选为300以上,另外,优选为5000以下,更优选为4500以下。通过设为上述范围,可得到适宜的粘度,能够抑制清漆的粘度上升。需要说明的是,马来酰亚胺化合物(M6)的重均分子量是指基于凝胶渗透色谱

(GPC)法的、聚苯乙烯标准换算的质均分子量。

[0327] 接着,对马来酰亚胺化合物(M6)的详细情况进行说明。

[0328] 马来酰亚胺化合物(M6)的式(M6)中, R^{61} 表示碳数1~16的直链状或支链状的亚烷基、或者碳数2~16的直链状或支链状的亚烯基。作为 R^{61} ,从得到适宜的粘度、能够控制清漆的粘度上升的方面出发,优选为直链状或支链状的亚烷基,更优选为直链状的亚烷基。

[0329] 作为亚烷基的碳数,从得到更适宜的粘度、能够进一步控制清漆的粘度上升的方面出发,优选为2~14、更优选为4~12。

[0330] 作为直链状或支链状的亚烷基,可列举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十二烷基、亚十一烷基、亚十三烷基、亚十四烷基、亚十五烷基和亚十六烷基、亚新戊基、二甲基亚丁基、甲基亚己基、乙基亚己基、二甲基亚己基、三甲基亚己基、甲基亚庚基、二甲基亚庚基、三甲基亚庚基、四甲基亚庚基、乙基亚庚基、甲基亚辛基、甲基亚壬基、甲基亚癸基、甲基亚十二烷基、甲基亚十一烷基、甲基亚十三烷基、甲基亚十四烷基、甲基亚十五烷基、甲基亚十六烷基。

[0331] 作为亚烯基的碳数,从得到更适宜的粘度、能够进一步控制清漆的粘度上升的方面出发,优选为2~14、更优选为4~12。

[0332] 作为直链状或支链状的亚烯基,例如可列举出亚乙烯基、1-甲基亚乙烯基、亚烯丙基、亚丙烯基、亚异丙烯基、1-亚丁烯基、2-亚丁烯基、1-亚戊烯基、2-亚戊烯基、亚异戊烯基、亚环戊烯基、亚环己烯基和亚二环戊二烯基等。

[0333] 式(M6)中, R^{62} 表示碳数1~16的直链状或支链状的亚烷基、或者碳数2~16的直链状或支链状的亚烯基。作为 R^{62} ,从得到适宜的粘度、能够控制清漆的粘度上升的方面出发,优选为直链状或支链状的亚烷基,更优选为直链状的亚烷基。

[0334] 作为亚烷基的碳数,从得到更适宜的粘度、能够进一步控制清漆的粘度上升的方面出发,优选为2~14、更优选为4~12。

[0335] 作为直链状或支链状的亚烷基,可列举出与前述的 R^{61} 所述相同的基团。

[0336] 作为亚烯基的碳数,从得到更适宜的粘度、能够进一步控制清漆的粘度上升的方面出发,优选为2~14、更优选为4~12。

[0337] 作为直链状或支链状的亚烯基,可列举出与前述的 R^{61} 所述相同的基团。

[0338] 式(M6)中, R^{61} 和 R^{62} 可以相同也可以不同,从能够更容易地合成马来酰亚胺化合物(M6)的方面出发,优选相同。

[0339] 式(M6)中, R^{63} 各自独立地表示碳数1~16的直链状或支链状的烷基、或者碳数2~16的直链状或支链状的烯基。从得到适宜的粘度、能够控制清漆的粘度上升的方面出发, R^{63} 各自独立地优选为碳数1~16的直链状或支链状的烷基,优选 R^{63} 中的1个~5个为碳数1~16的直链状或支链状的烷基,更优选1个~3个为碳数1~16的直链状或支链状的烷基。需要说明的是,本实施方式中,碳数1~16的直链状或支链状的烷基以外的部分优选为氢原子。

[0340] 作为烷基的碳数,从得到更适宜的粘度、能够进一步控制清漆的粘度上升的方面出发,优选为2~14、更优选为4~12。

[0341] 作为直链状或支链状的烷基,例如可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、叔戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲甲基丙基、正己基、2-己基、3-己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、和2-甲基戊烷-3-基。

[0342] 作为烯基的碳数,从得到更适宜的粘度、能够进一步控制清漆的粘度上升的方面出发,优选为2~14、更优选为4~12。

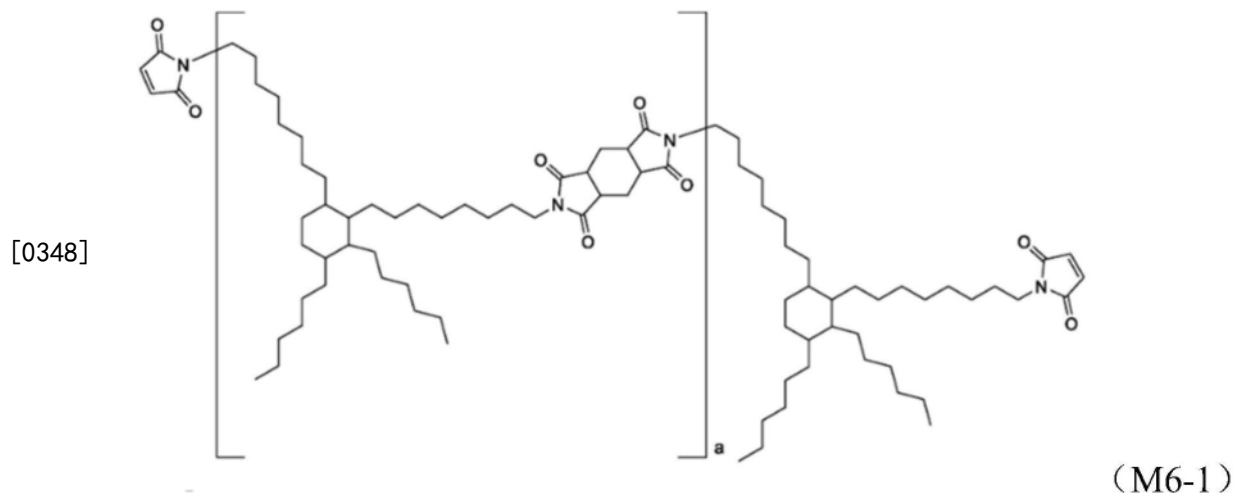
[0343] 作为直链状或支链状的烯基,例如可列举出乙烯基、烯丙基、4-戊烯基、异丙烯基和异戊基。

[0344] 式(M6)中,n各自独立地表示0~10的整数,优选为1以上、更优选为5以上,另外,优选为9以下、更优选为7以下。

[0345] 马来酰亚胺化合物(M6)在分子链的两末端具有马来酰亚胺基。本实施方式中,两末端是指马来酰亚胺化合物(M6)的分子链中的两个末端,例如,在式(M6)所示的结构单元位于马来酰亚胺化合物(M6)的分子链的末端的情况下,表示在 R^{61} 的分子链的末端具有马来酰亚胺基、或在马来酰亚胺环的N原子上的分子链的末端具有马来酰亚胺基、或在两者的末端具有马来酰亚胺基。马来酰亚胺化合物(M6)也可以在除分子链的两末端以外处具有马来酰亚胺基。

[0346] 本实施方式中,马来酰亚胺化合物(M6)所键合的马来酰亚胺基可以相同也可以不同,优选分子链的两末端的马来酰亚胺基相同。

[0347] 作为这样的马来酰亚胺化合物(M6),例如可列举出下述式(M6-1)所示的马来酰亚胺化合物。它们也可以单独使用1种或将2种以上适当混合使用。



[0349] (式(M6-1)中,a表示1~10的整数。)

[0350] 从得到更适宜的粘度、能够进一步控制清漆的粘度上升的方面出发,a优选为1~6的整数。

[0351] 马来酰亚胺化合物(M6)也可以利用市售品。作为市售品,例如可列举出日本化药株式会社制MIZ-001。

[0352] 马来酰亚胺化合物(M6)的制造方法可参照国际公开第2020/262577号第0061~0066段的记载。其内容并入本说明书中。

[0353] 另外,作为上述以外的其它马来酰亚胺化合物(B),例如可列举出N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、苯基甲烷马来酰亚胺的低聚物、间亚苯基双马来酰亚胺、4-甲基-1,3-亚苯基双马来酰亚胺、1,6-双马来酰亚胺-(2,2,4-三甲基)己烷、4,4'-二苯醚双马来酰亚胺、4,4'-二苯基砜双马来酰亚胺、1,3-双(3-马来酰亚胺苯氧基)苯、1,3-双(4-马来酰亚胺苯氧基)苯、以及它们的预聚物、这些马来酰亚胺与胺的预聚物等。

[0354] 其中,N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺等单官能的马来酰亚胺化合物通过与具有上述式(V)所示的结构单元的聚合物组合使用,有可得到能够提供低介电性更优异的固化物的树脂组合物的倾向。

[0355] 本实施方式的树脂组合物中的其它马来酰亚胺化合物(B)(优选为式(M1)所示的化合物)的含量的下限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,优选为1质量份以上,更优选为5质量份以上,进一步优选为10质量份以上,更进一步优选为20质量份以上,再进一步优选为25质量份以上,根据用途等,也可以为30质量份以上、35质量份以上、45质量份以上。通过使其它马来酰亚胺化合物的含量为上述下限值以上,有得到的固化物的低介电性(低介电常数和/或低介电损耗角正切)、低热膨胀性、低吸水性、耐化学药品性、耐热性提高的倾向。另外,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,其它马来酰亚胺化合物(B)的含量的上限值优选为90质量份以下,更优选为80质量份以下,进一步优选为75质量份以下,更进一步优选为70质量份以下,更进一步优选为60质量份以下,根据用途等,也可以为50质量份以下、40质量份以下、35质量份以下。通过使其它马来酰亚胺化合物(B)的含量为前述上限值以下,有低介电性(低介电常数和/或低介电损耗角正切)、低热膨胀性提高的倾向。

[0356] 本实施方式的树脂组合物可以仅包含1种其它马来酰亚胺化合物(B),也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0357] 本实施方式的树脂组合物中,聚马来酰亚胺化合物(A)与其它马来酰亚胺化合物(B)的合计量优选为树脂组合物中的树脂固体成分的20质量%以上、更优选为30质量%以上、进一步优选为40质量%以上、更进一步优选为45质量%以上,进而,根据用途,也可以为50质量%以上、60质量%以上、70质量%以上、80质量%以上、90质量%以上、95质量%以上。通过将聚马来酰亚胺化合物(A)与其它马来酰亚胺化合物(B)的合计量设为上述下限值以上,有低介电性(低介电常数和/或低介电损耗角正切)、低热膨胀性、耐化学药品性、耐除胶渣性进一步提高的倾向。另外,前述合计量的上限值优选为树脂组合物中的树脂固体成分的99.9质量%以下,进而,根据用途等,也可以为95质量%以下、90质量%以下、80质量%以下、70质量%以下、65质量%以下、60质量%以下。通过将聚马来酰亚胺化合物(A)与其它马来酰亚胺化合物(B)的合计量设为上述上限值以下,有低介电性(低介电常数和/或低介电损耗角正切)、低热膨胀性进一步提高的倾向。

[0358] 本实施方式的树脂组合物中,聚马来酰亚胺化合物(A)与其它马来酰亚胺化合物(B)的质量比率优选为1:9~6:4,更优选为2:8~5:5,进一步优选为3:7~4:6。通过设为这样的共混比,能够维持低介电性并且改善低热膨胀性。

[0359] <包含2个以上能聚合的碳-碳不饱和双键的化合物(C)>

[0360] 本实施方式的树脂组合物优选含有包含2个以上能聚合的碳-碳不饱和双键的化合物(C)(以下,本说明书中有时简称为“包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C)”)。包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C)通常为热固性化合物。

[0361] 作为本实施方式中使用的包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C),可以广泛使用在印刷电路板中通常使用的包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物。

[0362] 具体而言,本实施方式中使用的包含2个以上的碳-碳不饱和双键的化合物(C)所具有的碳-碳不饱和双键的数量的上限优选为2000以下,可以为10以下,进一步可以为5以

下,特别可以为2。通过设为前述上限以下,有吸湿耐热性进一步提高的倾向。

[0363] 另外,本实施方式中使用的包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C)优选其固化物的低介电性优异。例如,本实施方式中使用的包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C)的固化物的按照空腔谐振器扰动法测得的频率10GHz下的介电常数(Dk)优选为3.0以下,更优选为2.6以下。另外,前述介电常数的下限值例如为2.0以上是实际的。另外,本实施方式中使用的包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C)的固化物的按照空腔谐振器扰动法测得的频率10GHz下的介电损耗角正切(Df)优选为0.010以下,更优选为0.007以下。另外,前述介电损耗角正切的下限值例如为0.0001以上是实际的。介电常数、介电损耗角正切例如可以按照实施例中记载的方法(固化条件、测定条件)进行测定。

[0364] 另外,本实施方式中使用的包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C)优选其固化物的耐热性高。本实施方式中使用的包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C)的固化物优选按照JIS C6481动态粘弹性测定而测得的玻璃化转变温度为100°C以上,更优选为130°C以上,进一步优选为150°C以上,更进一步优选为180°C以上,更进一步优选为200°C以上。通过将玻璃化转变温度设为前述下限值以上,可得到耐热性优异的固化物。另外,前述玻璃化转变温度的上限值例如为400°C以下是实际的。

[0365] 包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C)的基于GPC法的聚苯乙烯换算的数均分子量Mn优选为195以上,更优选为400以上,进一步优选为500以上,更进一步优选为800以上,也可以为1000以上、1200以上、1500以上、1800以上。通过将前述数均分子量设为上述下限值以上,有低介电性进一步提高的倾向。另外,包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C)的数均分子量Mn优选为130,000以下,更优选为120,000以下,进一步优选为100,000以下,也可以为50,000以下、10,000以下、7000以下、5000以下、3500以下、3000以下、2500以下。通过将前述数均分子量设为上述上限值以下,可得到成形性良好的树脂组合物。

[0366] 包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C)的基于GPC法的聚苯乙烯换算的重均分子量Mw优选为195以上,更优选为400以上,进一步优选为500以上,更进一步优选为800以上,也可以为1,000以上、1200以上、1500以上、1800以上。通过设为前述下限值以上,有低介电性进一步提高的倾向。另外,包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C)的重均分子量优选为160,000以下,更优选为150,000以下,进一步优选为140,000以下,更进一步优选为130,000以下,更进一步优选为100,000以下,也可以为80,000以下、50,000以下、10,000以下。通过设为前述上限值以下,有耐热性进一步提高的倾向。

[0367] 本实施方式中使用的包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C)中所含的碳-碳不饱和双键是能聚合的不饱和基团,通常为与某种反应性官能团发生反应的碳-碳不饱和双键。

[0368] 另外,包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C)优选在末端包含碳-碳不饱和双键,更优选在末端包含2个以上碳-碳不饱和双键。

[0369] 本实施方式中使用的包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C)具体而言,优选含有选自自由包含乙烯基芳基的化合物、包含(甲基)丙烯酰基的化合物和包含(甲基)烯丙基的化合物组成的组中的至少1种,更优选含有选自自由包含乙烯基芳基的化合物和包含(甲基)烯丙基的化合物组成的组中的至少1种,进一步优选含有包含(甲基)烯丙基的化合物。

[0370] 包含乙烯基芳基的化合物更进一步优选为包含乙烯基苯基的化合物,更进一步优

选为包含乙烯基苄基的化合物。

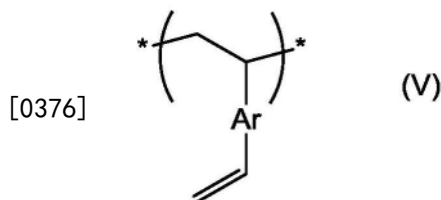
[0371] 另外,包含(甲基)丙烯酰基的化合物优选为包含甲基丙烯酸酯基的化合物,包含(甲基)烯丙基的化合物优选为包含烯丙基的化合物。

[0372] 本实施方式的树脂组合物也可以为实质上不包含含有烯丙基的化合物的构成。实质上不包含是指,相对于其它树脂成分(D)的合计100质量份,含有烯丙基的化合物的含量低于1质量份,优选低于0.1质量份。

[0373] 特别是本实施方式的树脂组合物也可以为实质上不包含二烯丙基双酚及其衍生物的构成。实质上不包含是指,相对于其它树脂成分(D)的合计100质量份,二烯丙基双酚及其衍生物的含量低于1质量份,优选低于0.1质量份。

[0374] 更具体而言,本实施方式中使用的包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C)的一个实施方式为包含2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物,特别是优选具有乙烯基苄基的聚苯醚化合物和/或具有(甲基)丙烯酰基的聚苯醚化合物,更优选具有乙烯基苄基的聚苯醚化合物。

[0375] 另外,本实施方式中使用的包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C)的另一实施方式是具有式(V)所示的结构单元的聚合物。



[0377] (式(V)中,Ar表示芳香族烃连接基团。*表示键合位置。)

[0378] 另外,本实施方式中使用的包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C)的另一实施方式为包含(甲基)烯丙基的化合物,优选为烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物。

[0379] 这些优选实施方式的详情如后所述。

[0380] 本实施方式中使用的包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C)也可以包含源自马来酸酐的结构单元。这样的树脂的详情可以参照国际公开第2017/209108号的记载,其内容并入本说明书中。

[0381] 进而,前述包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C)也可以包含源自具有酸基和酸酐基的化合物的结构单元。

[0382] 本实施方式的树脂组合物含有包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C)的情况下,包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C)的含量(总量)相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,优选为1质量份以上,更优选为5质量份以上,进一步优选为10质量份以上,更进一步优选为20质量份以上,再进一步优选为30质量份以上,再进一步优选为35质量份以上。通过将前述化合物(C)的含量设为上述下限值以上,有低吸水性、低介电性(低介电常数和/或低介电损耗角正切)、耐化学药品性、耐除胶渣性进一步提高的倾向。另外,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C)的含量(总量)的上限值优选为90质量份以下、更优选为85质量份以下,根据用途等,也可以为80质量份以下、70质量份以下、65质量份以下、60质量份以下、55质量份以下。通过将前述化合物(C)的含量设为上述上限值以下,有耐热性进一步提高的倾向。

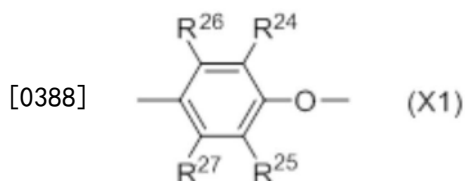
[0383] 本实施方式的树脂组合物可以仅含有1种包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C),也可以含有2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0384] <<包含2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物>>

[0385] 本实施方式的树脂组合物中,包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C)优选含有包含2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物。包含2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物优选为包含2个以上乙烯基苄基的聚苯醚化合物。

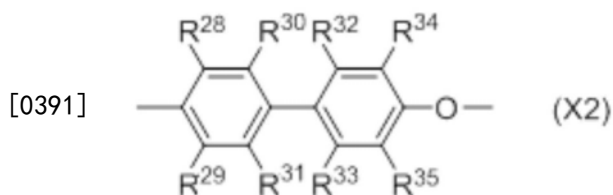
[0386] 另外,包含2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物优选在末端包含碳-碳不饱和双键,优选为在末端包含2个以上乙烯基苄基的聚苯醚化合物。

[0387] 包含2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物可例示包含下述式(X1)所示的亚苯基醚骨架的化合物。

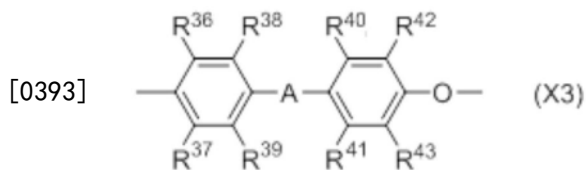


[0389] (式(X1)中,R²⁴、R²⁵、R²⁶和R²⁷可以相同或不同,表示碳数6以下的烷基、芳基、卤素或氢原子。)

[0390] 包含2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物可以还包含式(X2)所示的重复单元和/或式(X3)所示的重复单元:



[0392] (式(X2)中,R²⁸、R²⁹、R³⁰、R³⁴和R³⁵可以相同或不同,表示碳数6以下的烷基或苯基。R³¹、R³²和R³³可以相同或不同,为氢原子、碳数6以下的烷基或苯基。)



[0394] (式(X3)中,R³⁶、R³⁷、R³⁸、R³⁹、R⁴⁰、R⁴¹、R⁴²和R⁴³可以相同或不同,为氢原子、碳数6以下的烷基或苯基。-A-为碳数20以下的直链、分支或环状的2价烃。)

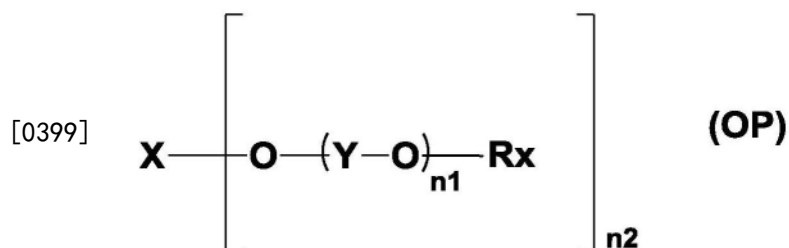
[0395] 包含2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物优选为将末端的一部分或全部用烯属不饱和基团进行官能团化而成的改性聚苯醚化合物(以下,有时称作“改性聚苯醚化合物(g)”),更优选为在末端具有2个以上选自自由(甲基)丙烯酰基、马来酰亚胺基、(甲基)烯丙基、乙烯基苄基组成的组中的基团的改性聚苯醚化合物,进一步优选为具有2个以上选自自由(甲基)丙烯酰基和乙烯基苄基组成的组中的基团的改性聚苯醚化合物,从耐化学药品性、耐除胶渣性优异的方面出发,更进一步优选为具有2个以上乙烯基苄基的改性聚苯醚化合物。通过采用这样的改性聚苯醚化合物(g),能使树脂组合物的固化物的介电损耗角正切(Df)更小。这些可以使用1种或将2种以上组合使用。通过采用这样的改性聚苯醚化合物

(g), 能够使Df更小、且提高剥离强度。这些可以使用1种或将2种以上组合使用。

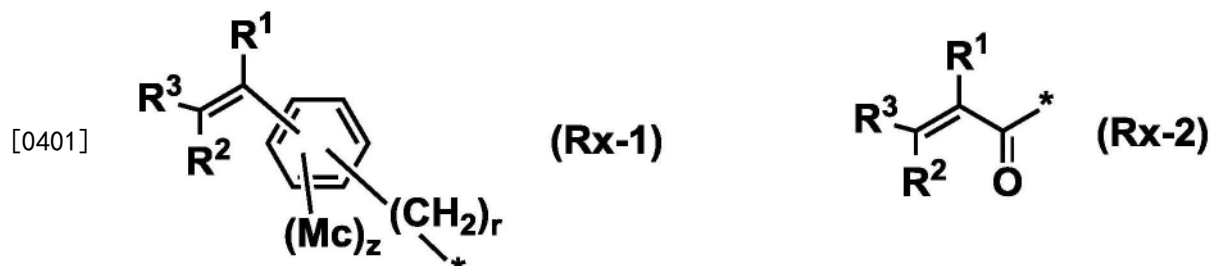
[0396] 关于改性聚苯醚化合物(g)的制造方法, 只要可得到本发明的效果就没有特别限定。例如, 用烯属不饱和基团(具体而言, 乙烯基苄基等)进行了官能团化的物质可以通过使2官能亚苯基醚低聚物和乙烯基苄基氯溶解于溶剂中, 在加热搅拌下添加碱使其反应后, 将树脂固体化来制造。用羧基进行了官能团化的物质例如可通过在自由基引发剂的存在下或非存在下, 在聚苯醚化合物中熔融混炼不饱和羧酸、其经官能团化的衍生物并使其反应, 从而制造。或者, 可通过使聚苯醚化合物与不饱和羧酸、其官能性衍生物在自由基引发剂的存在下或非存在下溶解于有机溶剂并在溶液中反应而制造。

[0397] 改性聚苯醚化合物(g)中所含的烯属不饱和基团可列举出: 乙烯基、烯丙基、甲基烯丙基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙稀基、丁烯基、己烯基和辛烯基等烯基、环戊烯基和环己烯基等环状烯基、乙烯基苄基和乙烯基萘基等乙烯基芳基, 优选为甲基丙烯酰基和/或乙烯基苄基, 从耐化学药品性、耐除胶渣性优异的方面出发, 更优选为乙烯基苄基。作为乙烯基苄基, 可列举出4-乙烯基苄基、3-乙烯基苄基等。改性聚苯醚化合物(g)中, 2个以上存在的烯属不饱和基团可以为相同的官能团, 也可以为不同的官能团。通过采用这样的改性聚苯醚化合物, 能够使Df更小、且提高剥离强度。

[0398] 作为改性聚苯醚化合物(g), 可列举出式(OP)所示的聚苯醚化合物。



[0400] (式(OP)中, X表示芳香族基团, $-(\text{Y}-\text{O})_{n_1}-$ 表示聚苯醚结构, n_1 表示1~100的整数, n_2 表示1~4的整数。 R_x 为式(Rx-1)或式(Rx-2)所示的基团。)



[0402] (式(Rx-1)和式(Rx-2)中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、或炔基。*为与氧原子的键合部位。 Mc 各自独立地表示碳数1~12的烃基。 z 表示0~4的整数。 r 表示1~6的整数。)

[0403] 前述X所示的芳香族基团可以在苯环上具有取代基也可以不具有, 优选具有取代基。具有取代基时, 可以例示上述取代基Z, 优选为选自自由碳数6以下的烷基、芳基和卤素原子组成的组中的至少1种, 更优选为碳数3以下的烷基, 进一步优选为甲基。

[0404] 另外, 前述 $-(\text{Y}-\text{O})_{n_1}-$ 所示的聚苯醚结构可以在苯环上具有取代基也可以不具有, 优选具有取代基。具有取代基时, 可以例示上述取代基Z, 优选为碳数6以下的烷基或苯基, 更优选为碳数3以下的烷基, 进一步优选为甲基。

[0405] n_1 和/或 n_2 为2以上的整数时, n_1 个结构单元(Y-O)和/或 n_2 个结构单元各自可以相同也可以不同。 n_2 优选为2以上、更优选为2。

[0406] 式(Rx-1)和式(Rx-2)中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、或炔基。

[0407] R^1 优选为氢原子或烷基,更优选为氢原子或甲基,进一步优选为氢原子。

[0408] R^2 和 R^3 各自独立地优选为氢原子或烷基,更优选为氢原子或甲基,进一步优选为氢原子。

[0409] 作为 R^1 、 R^2 和 R^3 的烷基、烯基、或炔基的碳数各自优选为5以下、更优选为3以下。

[0410] 式(Rx-1)中的r表示0~6的整数,可以为1以上的整数,另外,优选为5以下的整数,更优选为4以下的整数,进一步优选为3以下的整数,更进一步优选为1或2,更进一步优选为1。

[0411] 式(Rx-1)中的Mc各自独立地表示碳原子数1~12的烃基,优选为碳原子数1~10的烃基,更优选为碳原子数1~10的直链或支链的烷基,进一步优选为甲基、乙基、异丙基、异丁基、叔丁基、戊基、辛基或壬基,更进一步优选为甲基、乙基、异丙基、异丁基或叔丁基。

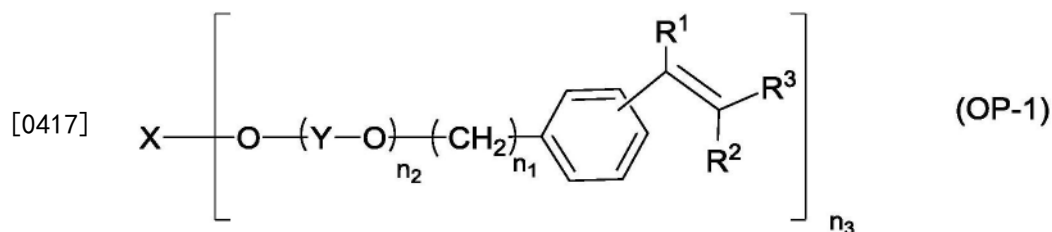
[0412] 式(Rx-1)中的z表示0~4的整数,优选为0~3的整数,更优选为0~2的整数,进一步优选为0或1,更进一步优选为0。

[0413] 式(Rx-1)所示的基团的具体例为乙烯基苄基,式(Rx-2)所示的基团的具体例为(甲基)丙烯酰基。

[0414] Rx优选为式(Rx-2)所示的基团。

[0415] 本实施方式的树脂组合物中,作为末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物,也优选为式(OP)所示的化合物,且其包含具有式(Rx-1)所示的基团的聚苯醚化合物和具有含有式(Rx-2)所示的基团的聚苯醚基的化合物这两者。

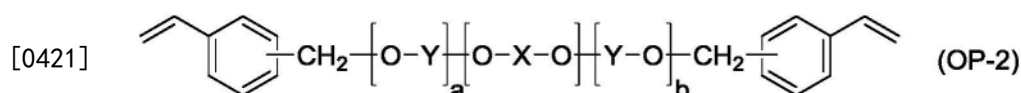
[0416] 作为改性聚苯醚化合物(g),可列举出式(OP-1)所示的化合物。



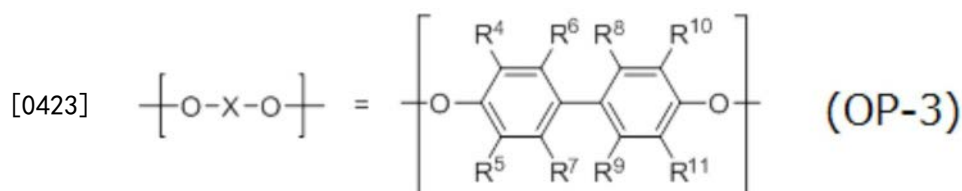
[0418] (式(OP-1)中,X表示芳香族基团,-(Y-O) n_2 -表示聚苯醚结构, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地表示氢原子、烷基、烯基或炔基, n_1 表示1~6的整数, n_2 表示1~100的整数, n_3 表示2~4的整数。)

[0419] n_2 和/或 n_3 为2以上的整数时, n_2 个结构单元(Y-O)和/或 n_3 个结构单元各自可以相同也可以不同。 n_3 优选为2以上、更优选为2。

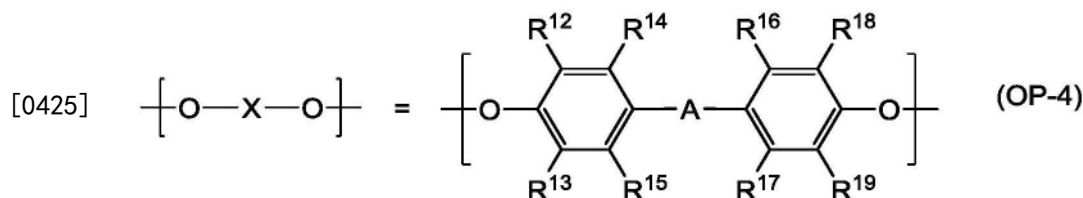
[0420] 本实施方式的改性聚苯醚化合物(g)优选为式(OP-2)表示。



[0422] 此处,-(O-X-O)-优选为如式(OP-3)和/或式(OP-4)所示。

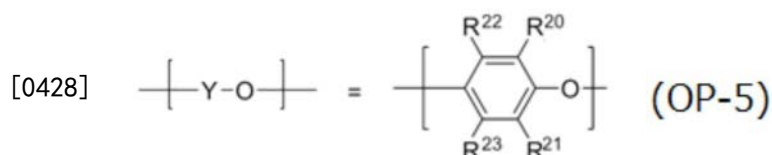


[0424] (式(OP-3)中, R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{10} 和 R^{11} 可以相同或不同,为碳数6以下的烷基或苯基。 R^7 、 R^8 和 R^9 可以相同或不同,为氢原子、碳数6以下的烷基或苯基。)



[0426] (式(OP-4)中, R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{19} 可以相同或不同,为氢原子、碳数6以下的烷基或苯基。-A-为碳数20以下的直链、分支或环状的2价烃基。)

[0427] 另外, - (Y-O) - 优选如式(OP-5)所示。

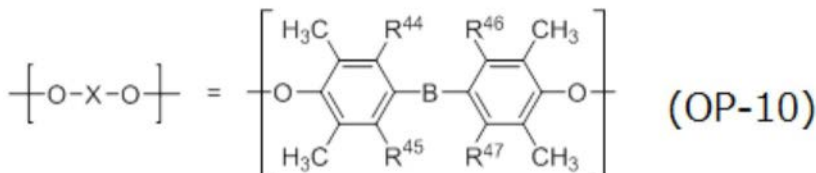
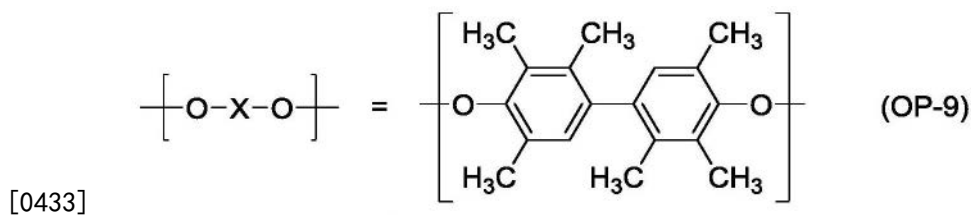


[0429] (式(OP-5)中, R^{20} 、 R^{21} 可以相同或不同,为碳数6以下的烷基或苯基。 R^{22} 、 R^{23} 可以相同或不同,为氢原子、碳数6以下的烷基或苯基。)

[0430] 式(OP-2)中, a、b中的至少任一者不为0,表示0~100的整数,优选为0~50的整数,更优选为1~30的整数。a和/或b为2以上的整数时,2个以上的-(Y-O)-各自独立地可以为1种结构排列而成,也可以为2种以上的结构嵌段或无规地排列而成。

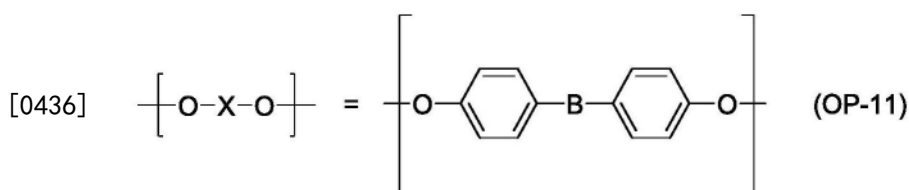
[0431] 作为式(OP-4)中的-A-,例如可列举出亚甲基、乙叉基、1-甲基乙叉基、1,1-丙叉基、1,4-亚苯基双(1-甲基乙叉基)、1,3-亚苯基双(1-甲基乙叉基)、环己叉基、苯基亚甲基、萘基亚甲基、1-苯基乙叉基等2价有机基团,但并不限于这些。

[0432] 上述改性聚苯醚化合物(g)中,优选 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{20} 和 R^{21} 为碳数3以下的烷基且 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{22} 和 R^{23} 为氢原子或碳数3以下的烷基的聚苯醚化合物,特别是更优选式(OP-3)或式(OP-4)所示的-(O-X-O)-为式(OP-9)、式(OP-10)和/或式(OP-11),式(OP-5)所示的-(Y-O)-为式(OP-12)或式(OP-13),进一步优选前述(O-X-O)-为式(OP-9),-(Y-O)-为式(OP-12)。a和/或b为2以上的整数时,2个以上的-(Y-O)-各自独立地可以为2个以上的式(OP-12)和/或式(OP-13)排列而成的结构,或者为式(OP-12)与式(OP-13)嵌段或无规地排列而成的结构。



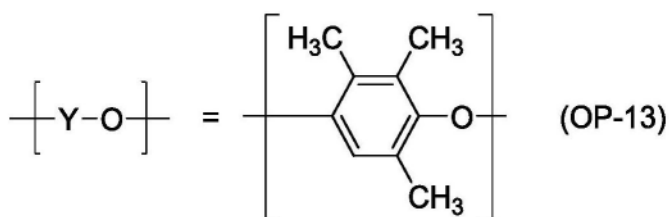
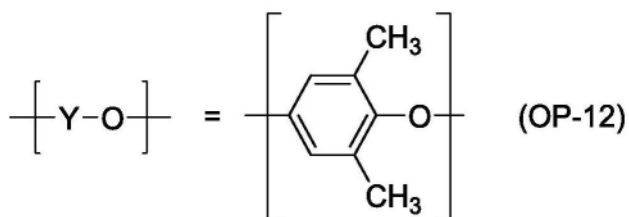
[0434] (式(OP-10)中, R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 和 R^{47} 可以相同或不同,为氢原子或甲基。-B-为碳数20以下的直链、分支或环状的2价烃基。)

[0435] -B-可列举出与式(OP-4)中的-A-的具体例相同者作为具体例。

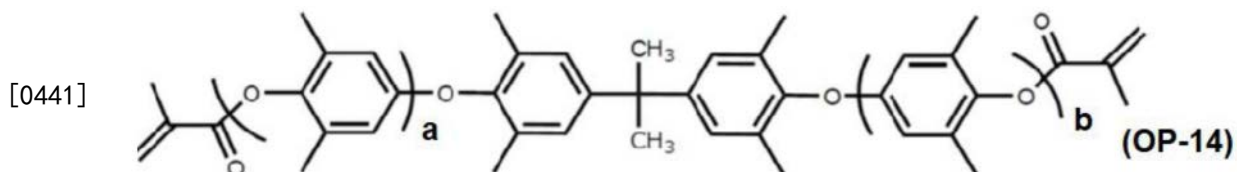


[0437] (式(OP-11)中, -B-为碳数20以下的直链、分支或环状的2价烃基。)

[0438] -B-可列举出与式(OP-4)中的-A-的具体例相同者作为具体例。

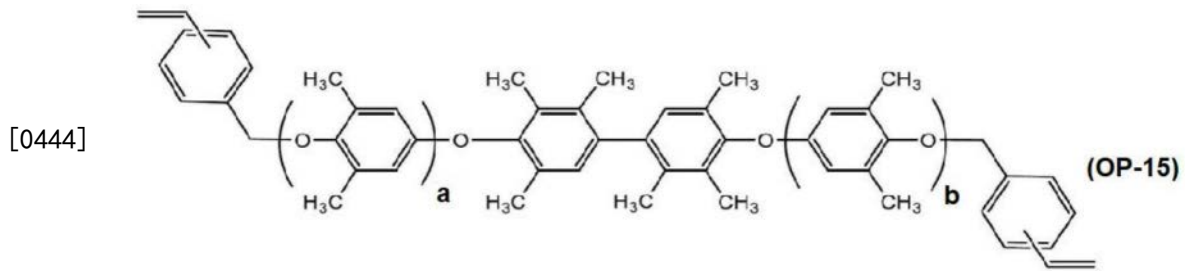


[0440] 改性聚苯醚化合物(g)进一步优选为式(OP-14)所示的化合物和/或式(OP-15)所示的化合物,更进一步优选为式(OP-15)所示的化合物。



[0442] (式(OP-14)中, a和b各自独立地表示0~100的整数, a和b的至少一者为1~100的整数。)

[0443] 式(OP-14)中的a和b各自独立地与式(OP-2)中的a和b含义相同, 优选的范围也相同。



[0445] (式(OP-15)中,a和b各自独立地表示0~100的整数,a和b的至少一者为1~100的整数。)

[0446] 式(OP-15)中的a和b各自独立地与式(OP-2)中的a和b含义相同,优选的范围也相同。

[0447] 包含2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物可通过公知方法制造,也可以使用市售品。作为市售品,例如作为末端为甲基丙烯酰基的改性聚苯醚化合物,可列举出SABIC Innovative Plastics公司制“SA9000”。另外,作为末端为乙烯基苄基的改性聚苯醚化合物,可列举出三菱瓦斯化学制“OPE-2St1200”、“OPE-2st2200”。另外,作为末端为乙烯基苄基的改性聚苯醚化合物,也可以使用将SABIC Innovative Plastics公司制“SA90”那样的末端为羟基的聚苯醚化合物使用乙烯基苄基氯等改性为乙烯基苄基而成的化合物。

[0448] 此外,包含2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物的详细情况可以参照日本特开2006-028111号公报、日本特开2018-131519号公报、国际公开第2019-138992号、国际公开第2022-054303号的记载,这些内容并入本说明书中。

[0449] 包含2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(优选为改性聚苯醚化合物(g))的利用GPC(凝胶渗透色谱)法所得的聚苯乙烯换算的数均分子量(详情按照后述实施例中记载的方法)优选为500以上且3,000以下。通过使数均分子量为500以上,从而在将本实施方式的树脂组合物制成涂膜状时有进一步抑制发粘的倾向。另外,通过使数均分子量为3000以下,有在溶剂中的溶解性进一步提高的倾向。

[0450] 另外,包含2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(优选为改性聚苯醚化合物(g))的利用GPC所得的聚苯乙烯换算的重均分子量(详情按照后述实施例中记载的方法)优选为800以上且10,000以下,更优选为800以上且5,000以下。通过设为前述下限值以上,从而有树脂组合物的固化物的相对介电常数(Dk)和介电损耗角正切(Df)变得更低的倾向,通过设为上述上限值以下,从而有制作后述清漆等时的树脂组合物在溶剂中的溶解性、低粘度性和成形性进一步提高的倾向。

[0451] 进而,为改性聚苯醚化合物(g)时的末端的碳-碳不饱和双键当量优选为每1个碳-碳不饱和双键为400~5000g,更优选为400~2500g。通过设为前述下限值以上,从而有树脂组合物的固化物的相对介电常数(Dk)和介电损耗角正切(Df)变得更低的倾向。通过设为上述上限值以下,从而有树脂组合物在溶剂中的溶解性、低粘度性和成形性进一步提高的倾向。

[0452] 末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物中的官能团当量(碳-碳不饱和双键的当量)根据基于红外分光测定装置的测定结果求出双键量,并由其倒数算出。

[0453] 双键当量[g/eq.]如下所述地求出。

[0454] 称量聚苯醚化合物的粉体并记录重量。将该粉体放入容量瓶中后,用二硫化碳稀

释至规定量,由此制备测定样品。将该样品液放入测定用单元,设置于红外分光光度计 (FT/IR-4600、日本分光株式会社制)。接着进行样品液的红外分光测定。聚苯醚化合物中的乙烯基的情况下,记录 905cm^{-1} 附近的光谱的峰面积。碳-碳不饱和双键为甲基丙烯酰基的情况下,记录 1640cm^{-1} 附近的光谱的峰面积。根据该面积值和标准曲线,求出双键浓度 $[\text{mol/L}]$ 作为测定值。

[0455] 接着,通过下式算出双键当量。

[0456] 双键当量 $[\text{g/eq.}] = \text{测定样品中的粉体重量}[\text{g}] / \text{双键浓度}[\text{mol/L}] \times \text{测定样品液量}[\text{L}]$

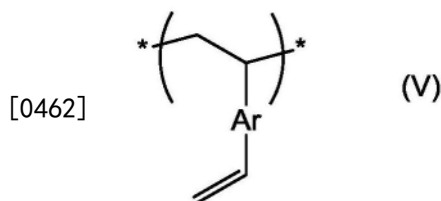
[0457] 其它化合物的官能团当量也可以仿照上述方法进行测定。其中,对于能够以单一的分子量表示的化合物(单体),优先采用通过(理论分子量 \div 官能团数)求出官能团当量的值。

[0458] 本实施方式的树脂组合物包含含有2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物的情况下,含有2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物的含量的下限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,优选为1质量份以上,更优选为5质量份以上,进一步优选为10质量份以上,也可以为15质量份以上。通过将前述含量设为上述下限值以上,有得到的固化物的耐热性、低吸水性、低介电性(低介电常数和/或低介电损耗角正切)进一步提高的倾向。另外,包含2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,优选为70质量份以下,更优选为60质量份以下,进一步优选为50质量份以下,更进一步优选为40质量份以下,更进一步优选为30质量份以下,也可以为20质量份以下。通过将前述含量设为上述上限值以下,有得到的固化物的吸湿耐热性、金属箔剥离强度(优选为铜箔剥离强度)进一步提高的倾向。

[0459] 本实施方式中的树脂组合物可以仅含有1种包含2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物,也可以含有2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0460] <<具有式(V)所示的结构单元的聚合物>>

[0461] 本实施方式的树脂组合物优选包含具有式(V)所示的结构单元的聚合物。具有式(V)所示的结构单元的聚合物为包含2个以上碳-碳不饱和双键的聚合物,优选为具有2个以上式(V)所示的结构单元的聚合物。通过包含具有式(V)所示的结构单元的聚合物,可得到低介电性(低介电常数、低介电损耗角正切)更优异的树脂组合物。



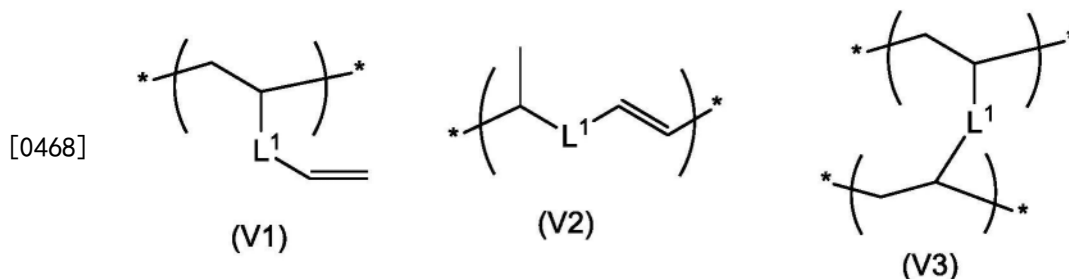
[0463] (式(V)中,Ar表示芳香族烃连接基团。*表示键合位置。)

[0464] 芳香族烃连接基团可以为仅由任选具有取代基的芳香族烃形成的基团,也可以为由任选具有取代基的芳香族烃与其它连接基团的组合形成的基团,优选为仅由任选具有取代基的芳香族烃形成的基团。需要说明的是,芳香族烃任选具有的取代基可列举出取代基Z(例如碳数1~6的烷基、碳数2~6的烯基、碳数2~6的炔基、碳数1~6的烷氧基、羟基、氨基、羧基、卤素原子等)。另外,上述芳香族烃优选不具有取代基。

[0465] 芳香族烃连接基团通常为2价连接基团。

[0466] 芳香族烃连接基团具体而言,可列举出任选具有取代基的、亚苯基、萘二基、蒽二基、菲二基、联苯二基、茚二基,其中,优选为任选具有取代基的亚苯基。取代基可例示上述的取代基Z,但上述亚苯基等基团优选不具有取代基。

[0467] 式(V)所示的结构单元更优选包含下述式(V1)所示的结构单元、下述式(V2)所示的结构单元和下述式(V3)所示的结构单元中的至少1者。需要说明的是,下述式中的*表示键合位置。另外,以下有时将式(V1)~(V3)所示的结构单元统称为“结构单元(a)”。



[0469] 式(V1)~(V3)中, L^1 为芳香族烃连接基团(碳数优选为6~22,更优选为6~18,进一步优选为6~10)。具体而言,可列举出任选具有取代基的、亚苯基、萘二基、蒽二基、菲二基、联苯二基、茚二基,其中,优选为任选具有取代基的亚苯基。取代基可例示上述的取代基Z,但上述亚苯基等基团优选不具有取代基。

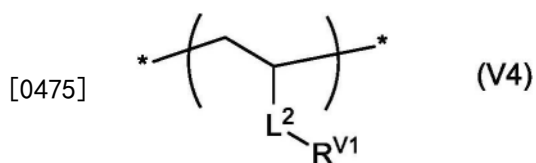
[0470] 作为形成结构单元(a)的化合物,优选为二乙烯基芳香族化合物,例如可列举出二乙烯基苯、双(1-甲基乙烯基)苯、二乙烯基萘、二乙烯基蒽、二乙烯基联苯、二乙烯基菲等。其中,特别优选为二乙烯基苯。这些二乙烯基芳香族化合物可以使用1种,也可以根据需要可以使用2种以上。

[0471] 具有式(V)所示的结构单元的聚合物如上所述,可以为结构单元(a)的均聚物,也可以为与源自其它单体的结构单元的共聚物。

[0472] 具有式(V)所示的结构单元的聚合物为共聚物时,其共聚比优选结构单元(a)为5摩尔%以上,更优选为10摩尔%以上,进一步优选为15摩尔%以上。作为上限值,优选为90摩尔%以下,更优选为85摩尔%以下,进一步优选为80摩尔%以下,更进一步优选为70摩尔%以下,更进一步优选为60摩尔%以下,更进一步优选为50摩尔%以下,更进一步优选为40摩尔%以下,特别优选为30摩尔%以下,也可以为25摩尔%以下。

[0473] 作为源自其它单体的结构单元,可例示源自具有1个乙烯基的芳香族化合物(单乙烯基芳香族化合物)的结构单元(b)。

[0474] 源自单乙烯基芳香族化合物的结构单元(b)优选为下述式(V4)所示的结构单元。



[0476] 式(V4)中, L^2 为芳香族烃连接基团,作为优选的基团的具体例,可列举出上述 L^1 的例子。

[0477] R^{V1} 为氢原子或碳数1~12的烃基(优选为烷基)。 R^{V1} 为烃基时,其碳数优选为1~6,更优选为1~3。 R^{V1} 和 L^2 可以具有上述取代基Z。

[0478] 具有式(V)所示的结构单元的聚合物为包含源自单乙烯基芳香族化合物的结构单元(b)的共聚物时,作为单乙烯基芳香族化合物的例子,可列举出苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基联苯等乙烯基芳香族化合物;邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、邻二甲基苯乙烯、对二甲基苯乙烯、邻乙基乙烯基苯、间乙基乙烯基苯、对乙基乙烯基苯、甲基乙烯基联苯、乙基乙烯基联苯等核烷基取代的乙烯基芳香族化合物等。此处例示的单乙烯基芳香族化合物可以适当地具有上述取代基Z。另外,这些单乙烯基芳香族化合物可以使用1种,也可以使用2种以上。

[0479] 具有式(V)所示的结构单元的聚合物为包含结构单元(b)的共聚物时,结构单元(b)的共聚比优选为10摩尔%以上,进一步优选为15摩尔%以上,进而也可以为20摩尔%以上、30摩尔%以上、40摩尔%以上、50摩尔%以上、60摩尔%以上、70摩尔%以上、75摩尔%以上。作为上限值,优选为98摩尔%以下,更优选为90摩尔%以下,进一步优选为85摩尔%以下。

[0480] 具有式(V)所示的结构单元的聚合物也可以具有除结构单元(a)和结构单元(b)以外的其它结构单元。作为其它结构单元,例如可列举出源自环烯烃化合物的结构单元(c)等。作为环烯烃化合物,可列举出在环结构内具有双键的烃类。具体而言,可列举出环丁烯、环戊烯、环己烯、环辛烯等单环的环状烯烃、以及降冰片烯、二环戊二烯等包含降冰片烯环结构的化合物、茛、茛烯等芳香族环稠合而成的环烯烃化合物等。作为降冰片烯化合物的例子,可列举出日本特开2018-39995号公报第0037~0043段中记载的化合物,其内容并入本说明书中。需要说明的是,此处例示的环烯烃化合物也可以进一步具有上述取代基Z。

[0481] 具有式(V)所示的结构单元的聚合物为包含结构单元(c)的共聚物时,结构单元(c)的共聚比优选为10摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上,进一步优选为30摩尔%以上。作为上限值,优选为90摩尔%以下,更优选为80摩尔%以下,进一步优选为70摩尔%以下,可以为50摩尔%以下,也可以为30摩尔%以下。

[0482] 具有式(V)所示的结构单元的聚合物中,也可进一步组入源自不同的聚合性化合物(以下,也称为其它聚合性化合物)的结构单元(d)。作为其它聚合性化合物(单体),例如可列举出包含3个乙烯基的化合物。具体而言,可列举出1,3,5-三乙烯基苯、1,3,5-三乙烯基萘、1,2,4-三乙烯基环己烷。或者,可列举出乙二醇二丙烯酸酯、丁二烯(例如1,3-丁二烯)、异戊二烯等。源自其它聚合性化合物的结构单元(d)的共聚比优选为30摩尔%以下,更优选为20摩尔%以下,进一步优选为10摩尔%以下。

[0483] 作为具有式(V)所示的结构单元的聚合物的一个实施方式,可例示:必须包含结构单元(a),且包含结构单元(b)~(d)中的至少1种的聚合物。进一步可例示:结构单元(a)~(d)的合计占全部结构单元的95摩尔%以上、进而占98摩尔%以上的方式。

[0484] 作为具有式(V)所示的结构单元的聚合物的另一个实施方式,优选为必须具有结构单元(a)、且在除末端以外的全部结构单元中的包含芳香族环的结构单元为90摩尔%以上的聚合物,更优选为95摩尔%以上,也可以为100摩尔%。

[0485] 需要说明的是,在计算相对于全部结构单元的摩尔%时,1个结构单元是指源自1分子在具有式(V)所示的结构单元的聚合物的制造中使用的单体(例如二乙烯基芳香族化合物、单乙烯基芳香族化合物等)的结构单元。

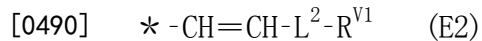
[0486] 具有式(V)所示的结构单元的聚合物的制造方法没有特别限定,利用常规方法即

可,例如可列举出:使包含二乙烯基芳香族化合物的原料(根据需要而共存有单乙烯基芳香族化合物、环烯烃化合物等)在路易斯酸催化剂的存在下进行聚合。作为路易斯酸催化剂,可以使用三氟化硼等金属氟化物或其络合物。

[0487] 具有式(V)所示的结构单元的聚合物的链末端的结构没有特别限定,就源自上述二乙烯基芳香族化合物的基团而言,可列举出采用以下式(E1)的结构。需要说明的是,式(E1)中的 L^1 与上述式(V1)中规定的相同。*表示键合位置。



[0489] 源自单乙烯基芳香族化合物的基团为链末端时,可列举出采用下述式(E2)的结构。式中的 L^2 及 R^{V1} 分别与前述式(V4)所定义的含义相同。*表示键合位置。



[0491] 具有式(V)所示的结构单元的聚合物的分子量以数均分子量 M_n 计,优选为300以上,更优选为500以上,进一步优选为1,000以上,更进一步优选为1,500以上。作为数均分子量 M_n 的上限,优选为130,000以下,更优选为120,000以下,进一步优选为110,000以下,更进一步优选为100,000以下,也可以为30,000以下、10,000以下、5,000以下。

[0492] 具有式(V)所示的结构单元的聚合物的分子量以重均分子量 M_w 计,优选为1,000以上,更优选为2,000以上,进一步优选为3,000以上。通过将重均分子量设为前述下限值以上,能够使树脂组合物的固化物有效地发挥具有式(V)所示的结构单元的聚合物所具备的优异的低介电性,特别是 D_f 、吸湿后的低介电性。作为重均分子量 M_w 的上限,优选为160,000以下,更优选为150,000以下,进一步优选为140,000以下,更进一步优选为130,000以下,也可以为80,000以下、50,000以下。通过将重均分子量设为上述上限值以下,有将预浸料或树脂复合片层叠于电路形成基板时不易发生填埋不良的倾向。

[0493] 以重均分子量 M_w 与数均分子量 M_n 之比表示的单分散度(M_w/M_n)优选为100以下,更优选为50以下,进一步优选为20以下,可以为15以下,也可以为12以下。作为下限值,为1.1以上是实际的,优选为2.0以上、更优选为4以上、进一步优选为5以上、更进一步优选为7以上、更进一步优选为8以上。上述 M_w 和 M_n 按照后述实施例的记载进行测定。

[0494] 本实施方式的树脂组合物包含2种以上具有式(V)所示的结构单元的聚合物时,优选混合物的 M_w 、 M_n 以及 M_w/M_n 满足上述范围。

[0495] 具有式(V)所示的结构单元的聚合物的乙烯基的当量优选为200g/eq.以上,更优选为230g/eq.以上,进一步优选为250g/eq.以上,也可以为300g/eq.以上、350g/eq.以上。另外,前述乙烯基的当量优选为1200g/eq.以下,更优选为1000g/eq.以下,进而也可以为800g/eq.以下、600g/eq.以下、400g/eq.以下、300g/eq.以下。通过将前述乙烯基的当量设为上述下限值以上,有树脂组合物的保存稳定性提高、树脂组合物的流动性提高的倾向。因此,有成形性提高、形成预浸料时不易产生空孔、可得到可靠性更高的印刷电路板的倾向。另一方面,通过将前述乙烯基的当量设为上述上限值以下,有得到的固化物的吸湿耐热性提高的倾向。

[0496] 另外,本实施方式中使用的具有式(V)所示的结构单元的聚合物优选其固化物的低介电性优异。例如,本实施方式中使用的具有式(V)所示的结构单元的聚合物的固化物按照空腔谐振器扰动法测定的频率10GHz下的相对介电常数(D_k)优选为2.80以下,更优选为2.60以下,进一步优选为2.50以下,更进一步优选为2.40以下。另外,前述相对介电常数的

下限值例如为1.80以上是实际的。另外,本实施方式中使用的具有式(V)所示的结构单元的聚合物的固化物按照空腔谐振器扰动法测定的频率10GHz下的介电损耗角正切(Df)优选为0.0030以下,更优选为0.0020以下,进一步优选为0.0019以下,更进一步优选为0.0018以下、更进一步优选为0.0010以下。另外,前述介电损耗角正切的下限值例如为0.0001以上是实际的。

[0497] 介电损耗角正切(Df)按照后述实施例记载的方法进行测定。相对介电常数(Dk)也以实施例中的Df的测定方法为标准进行测定。

[0498] 本说明书中,关于具有式(V)所示的结构单元的聚合物,可以参照国际公开第2017/115813号的第0029~0058段中记载的化合物及其合成反应条件等、日本特开2018-039995号公报的第0013~0058段中记载的化合物及其合成反应条件等、日本特开2018-168347号公报的第0008~0043段中记载的化合物及其合成反应条件等、日本特开2006-070136号公报的第0014~0042段落中记载的化合物及其合成反应条件等、日本特开2006-089683号公报的第0014~0061段中记载的化合物及其合成反应条件等、日本特开2008-248001号公报的第0008~0036段中记载的化合物及其合成反应条件等,并将其内容并入本说明书中。

[0499] 本实施方式的树脂组合物包含具有式(V)所示的结构单元的聚合物的情况下,将树脂组合物中的树脂固体成分设为100质量份时,具有式(V)所示的结构单元的聚合物的含量的下限值优选为5质量份以上、更优选为10质量份以上、进一步优选为15质量份以上、更进一步优选为20质量份以上、更进一步优选为25质量份以上,也可以为35质量份以上、40质量份以上。通过将具有式(V)所示的结构单元的聚合物的含量设为上述下限值以上,能够有效地实现低介电性,特别是低介电损耗角正切。另一方面,将树脂组合物中的树脂固体成分设为100质量份时,具有式(V)所示的结构单元的聚合物的含量的上限值优选为70质量份以下,更优选为60质量份以下,进一步优选为55质量份以下、更进一步优选为50质量份以下,也可以为45质量份以下。通过将具有式(V)所示的结构单元的聚合物的含量设为上述上限值以下,能够有效地提高得到的固化物的金属箔剥离强度。

[0500] 具有式(V)所示的结构单元的聚合物在树脂组合物中可以仅包含1种,也可以包含2种以上。含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0501] <<包含(甲基)烯丙基的化合物>>

[0502] 本实施方式的树脂组合物优选含有包含(甲基)烯丙基的化合物,更优选含有包含烯丙基的化合物。通过含有包含(甲基)烯丙基的化合物,有得到的固化物的热膨胀系数能够进一步降低的倾向。

[0503] 另外,包含(甲基)烯丙基的化合物优选为包含2个以上(甲基)烯丙基的化合物,更优选为包含2个以上烯丙基的化合物。

[0504] 作为包含(甲基)烯丙基的化合物,优选包含选自由烯丙基异氰脲酸酯化合物、烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物、具有甘脲结构的烯丙基化合物和邻苯二甲酸二烯丙酯组成的组中的至少1种,更优选包含选自由烯丙基异氰脲酸酯化合物、烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物和具有甘脲结构的烯丙基化合物组成的组中的至少1种,进一步优选包含烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物。

[0505] 本实施方式的树脂组合物含有包含(甲基)烯丙基的化合物时,其分子量优选为

195以上、更优选为300以上、进一步优选为400以上、更进一步优选为500以上。通过设为上述下限值以上,从而有低介电特性、耐热性进一步提高的倾向。另外,包含(甲基)烯丙基的化合物的分子量优选为3000以下、更优选为2000以下、进一步优选为1000以下、更进一步优选为800以下。通过设为上述上限值以下,从而有低热膨胀性进一步提高的倾向。

[0506] 本实施方式的树脂组合物含有包含(甲基)烯丙基的化合物时,其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为1质量份以上,更优选为3质量份以上,进一步优选为5质量份以上,更进一步优选为8质量份以上,也可以为10质量份以上。通过将包含(甲基)烯丙基的化合物的含量设为上述下限值以上,从而有成形性优异、耐热性进一步提高的倾向。另外,包含(甲基)烯丙基的化合物的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,优选为40质量份以下,更优选为30质量份以下,进一步优选为20质量份以下,也可以为15质量份以下、12质量份以下。通过将包含(甲基)烯丙基的化合物的含量设为上述上限值以下,从而有低热膨胀性进一步提高的倾向。

[0507] 本实施方式的树脂组合物可以仅含有1种包含(甲基)烯丙基的化合物,也可以含有2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

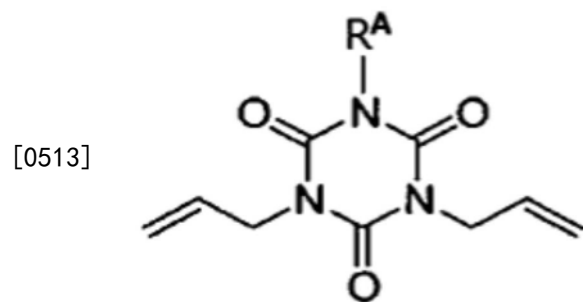
[0508] 另外,本实施方式的树脂组合物中,将树脂组合物中的树脂固体成分设为100质量份时,其它马来酰亚胺化合物(B)与包含(甲基)烯丙基的化合物的合计含量优选为1质量份以上、更优选为3质量份以上、进一步优选为10质量份以上、更进一步优选为20质量份以上、更进一步优选为30质量份以上、更进一步优选为45质量份以上,根据用途等,也可以为50质量份以上。通过将前述合计含量设为上述下限值以上,有成形性优异、耐热性进一步提高的倾向。另外,将树脂组合物中的树脂固体成分设为100质量份时,其它马来酰亚胺化合物(B)与包含(甲基)烯丙基的化合物的合计含量优选为90质量份以下、更优选为80质量份以下、进一步优选为70质量份以下,也可以为60质量份以下、55质量份以下。通过将前述合计含量设为上述上限值以下,有低热膨胀性进一步提高的倾向。

[0509] 本实施方式的树脂组合物中,其它马来酰亚胺化合物(B)与包含(甲基)烯丙基的化合物的质量比率优选为6:4~9:1,更优选为7:3~9:1,进一步优选为8:2~9:1。通过设为这样的共混比,有得到的固化物的热膨胀系数能够进一步降低的倾向。

[0510] <<<烯丙基异氰脲酸酯化合物>>>

[0511] 作为烯丙基异氰脲酸酯化合物,只要是具有2个以上的烯丙基、且具有异氰脲酸酯环(脲酸酯骨架)的化合物,就没有特别限定,优选为式(TA)所示的化合物。

[0512] 式(TA)



[0514] (式(TA)中, R^A 表示取代基。)

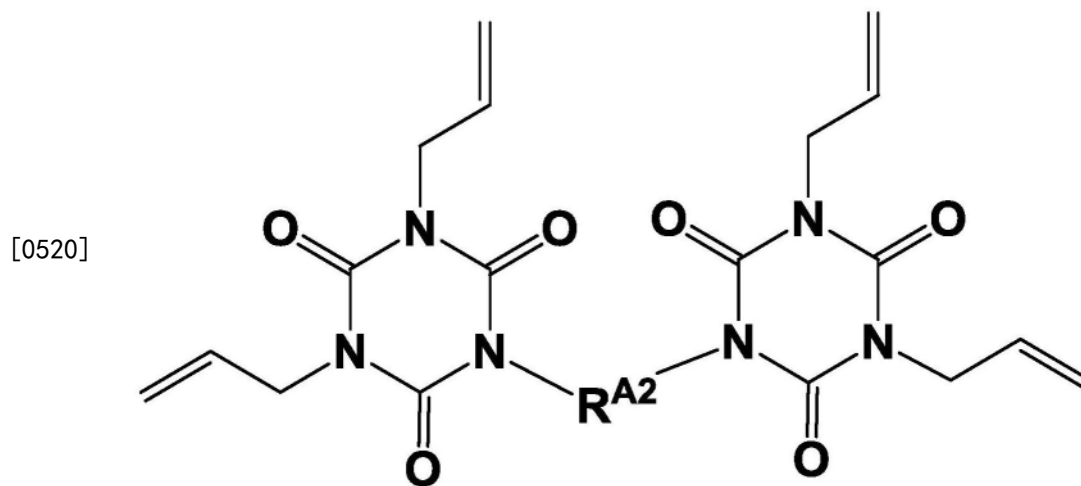
[0515] 式(TA)中, R^A 表示取代基,更优选为式量15~500的取代基。

[0516] R^A 的第一例为碳数1~22的烷基、或碳数2~22的烯基。通过使用具有碳数1~22的烷基、或碳数2~22的烯基的烯丙基化合物,能够提供可得到交联性优异、且具有高韧性的固化物的树脂组合物。由此,即使在树脂组合物中不包含玻璃布等基材的情况下,也能够抑制蚀刻处理等时发生破裂等。

[0517] 从操作性提高的观点出发,前述烷基和/或烯基的碳数优选为3以上,更优选为8以上,可以为12以上,优选为18以下。由此,可认为树脂组合物的树脂流动性变得良好,使用本实施方式的树脂组合物制作多层电路板等时的电路填充性等更优异。

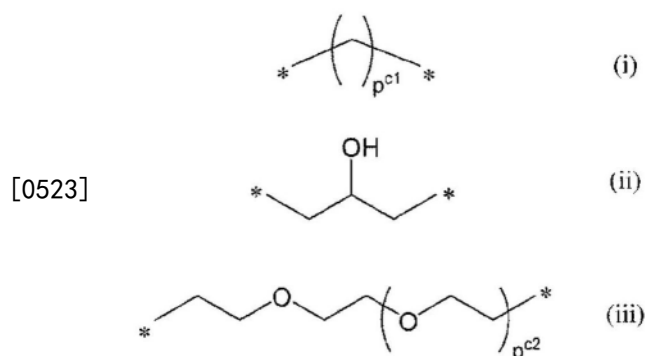
[0518] R^A 的第二例为包含烯丙基异氰脲酸酯基的基团。 R^A 包含烯丙基异氰脲酸酯基时,式(TA)所示的化合物优选为式(TA-1)所示的化合物。

[0519] 式(TA-1)



[0521] (式(TA-1)中, R^{A2} 为2价连接基团。)

[0522] 式(TA-1)中, R^{A2} 优选式量为54~250的2价连接基团,更优选式量为54~250且两末端为碳原子的2价连接基团,进一步优选碳数为2~20的脂肪族烃基(其中,脂肪族烃基中可以含有醚基,另外,也可以具有羟基)。更具体而言, R^{A2} 优选为下述式(i)~(iii)中任一者所示的基团。



[0524] (式(i)~(iii)中, p^{c1} 表示亚甲基的重复单元数,为2~18的整数。 p^{c2} 表示氧亚乙基的重复单元数,为0或1。*为键合部位。)

[0525] 前述 p^{c1} 优选为2~10的整数、更优选为3~8的整数、进一步优选为3~5的整数。

[0526] 前述 p^{c2} 可以为0也可以为1,优选为1。

[0527] R^{A2} 优选为第一例。

[0528] 本实施方式中,式(TA)所示的化合物的反应基(烯丙基)当量理想的是1000以下。

前述当量为1000以下时,认为能够更确实地得到高Tg。

[0529] 作为前述碳数1~22的烷基,可列举出直链状或支链状的烷基,例如可列举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、二十烷基、二十二烷基等。另外,作为前述碳数2~22的烯基,例如可列举出烯丙基、癸烯基等。

[0530] 作为式(TA)所示的化合物的具体例,例如可列举出三烯丙基异氰脲酸酯、5-辛基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯、5-十二烷基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯、5-十四烷基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯、5-十六烷基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯、5-十八烷基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯、5-二十烷基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯、5-二十二烷基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯、5-癸烯基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯等。这些可以使用1种或组合使用2种以上,也可以以预聚物的形式使用。

[0531] 式(TA)所示的化合物的制造方法没有特别限定,例如可以通过如下方法得到:在N,N'-二甲基甲酰胺等非质子性极性溶剂中,在氢氧化钠、碳酸钾、三乙胺等碱性物质的存在下,在60°C~150°C左右的温度下使二烯丙基异氰脲酸酯和烷基卤化物反应。

[0532] 另外,式(TA)所示的化合物也可以使用市售品。作为市售品,没有特别限定,例如可列举出四国化成工业株式会社制L-DAIC、具有磷系取代基的四国化成工业株式会社制P-DAIC。作为三烯丙基异氰脲酸酯,例如可列举出株式会社新菱制TAIC。作为式(TA-1)所示的化合物,例如可列举出四国化成工业株式会社制DD-1。

[0533] 烯丙基异氰脲酸酯化合物(优选为式(TA)所示的化合物)的分子量优选为200以上、更优选为300以上、进一步优选为400以上、更进一步优选为500以上。通过将前述分子量设为上述下限值以上,从而有低介电性、耐热性进一步提高的倾向。另外,烯丙基异氰脲酸酯化合物(优选为式(TA)所示的化合物)的分子量优选为3000以下、更优选为2000以下、进一步优选为1000以下、更进一步优选为800以下。通过将前述分子量设为上述上限值以下,从而有得到的固化物的低热膨胀性进一步提高的倾向。

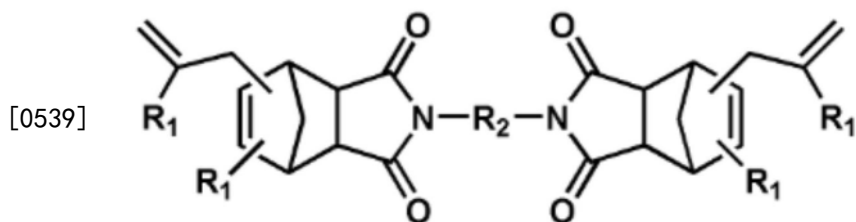
[0534] 本实施方式的树脂组合物包含烯丙基异氰脲酸酯化合物时,其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为1质量份以上,更优选为3质量份以上,进一步优选为5质量份以上,也可以为10质量份以上。通过将烯丙基异氰脲酸酯化合物的含量设为上述下限值以上,从而有树脂组合物的成形性优异、得到的固化物的耐热性和低吸水性进一步提高的倾向。另外,烯丙基异氰脲酸酯化合物的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,优选为40质量份以下,更优选为30质量份以下,进一步优选为20质量份以下。通过将烯丙基异氰脲酸酯化合物的含量设为上述上限值以下,有得到的固化物的低热膨胀性进一步提高的倾向。

[0535] 本实施方式的树脂组合物可以仅包含1种烯丙基异氰脲酸酯,也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0536] <<<烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物>>>

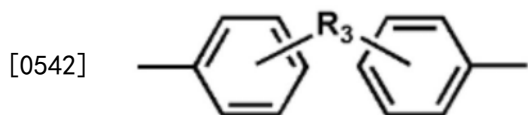
[0537] 作为烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物,只要是分子中具有2个以上烯丙基取代纳迪克酰亚胺基的化合物,就没有特别限定。作为其具体例,可列举出下述式(AN)所示的化合物。

[0538] 式(AN)



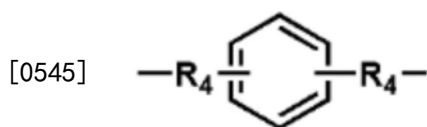
[0540] (式(AN)中, R_1 各自独立地表示氢原子、或碳数1~6的烷基, R_2 表示碳数1~6的亚烷基、亚苯基、亚联苯基、亚萘基、或者式(AN-2)或(AN-3)所示的基团。

[0541] 式(AN-2)



[0543] (式(AN-2)中, R_3 表示亚甲基、异丙叉基、-C(=O)-、-O-、-S-、或-S(=O)₂-所示的基团。)

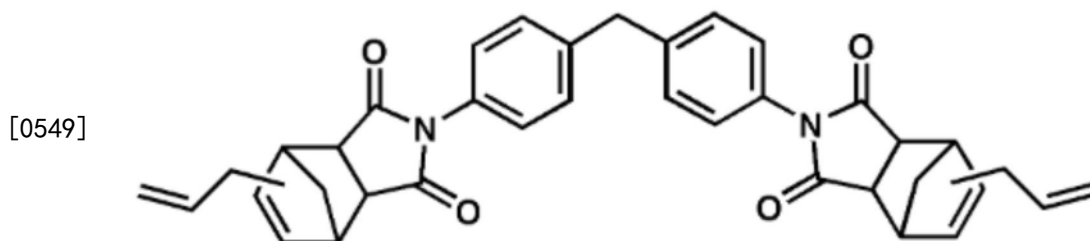
[0544] 式(AN-3)



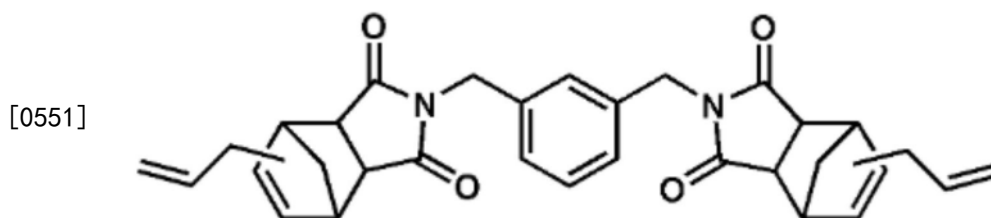
[0546] (式(AN-3)中, R_4 各自独立地表示碳数1~4的亚烷基、或碳数5~8的亚环烷基。)

[0547] 另外,式(AN)所示的化合物也可以使用市售品。作为市售品,没有特别限定,例如可列举出式(AN-4)所示的化合物(BANI-M(丸善石油化学株式会社制))、式(AN-5)所示的化合物(BANI-X(丸善石油化学株式会社制))等。这些可以使用1种或组合使用2种以上。

[0548] 式(AN-4)



[0550] 式(AN-5)



[0552] 烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物(优选为式(AN)所示的化合物)的分子量优选为400以上、更优选为500以上,也可以为550以上。通过将烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物的分子量设为上述下限值以上,从而有低介电性、低热膨胀性、耐热性进一步提高的倾向。另外,烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物(优选为式(AN)所示的化合物)的分子量优选为1500以下、更优选为1000以下、进一步优选为800以下,也可以为700以下、600以下。通过将烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物的分子量设为上述上限值以下,从而有成形性、剥离强度进一步

提高的倾向。

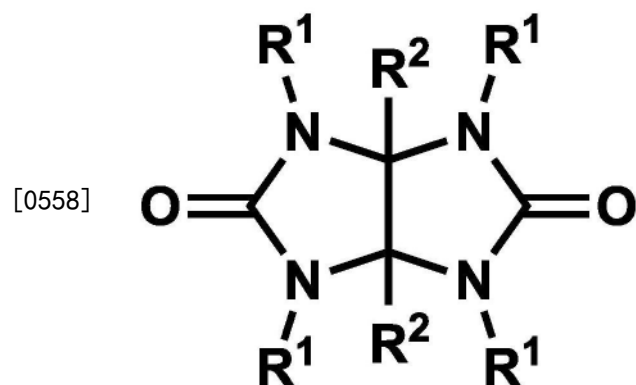
[0553] 本实施方式的树脂组合物包含烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物(优选为式(AN)所示的化合物)时,其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为1质量份以上,更优选为3质量份以上,进一步优选为5质量份以上,再进一步优选为8质量份以上,也可以为10质量份以上。通过将烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物的含量设为上述下限值以上,有成形性优异、低介电性、低热膨胀性、耐热性进一步提高的倾向。另外,烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物(优选为式(AN)所示的化合物)的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,优选为40质量份以下,更优选为30质量份以下,进一步优选为25质量份以下,进而,也可以为20质量份以下、15质量份以下。通过将烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物的含量设为上述上限值以下,从而有成形性、剥离强度进一步提高的倾向。

[0554] 本实施方式的树脂组合物可仅包含1种烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物,也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0555] <<<具有甘脲结构的烯丙基化合物>>>

[0556] 作为具有甘脲结构的烯丙基化合物,只要是包含甘脲结构和2个以上烯丙基的化合物,就没有特别限定,优选为式(GU-0)所示的化合物,更优选为式(GU)所示的化合物。

[0557] 式(GU-0)



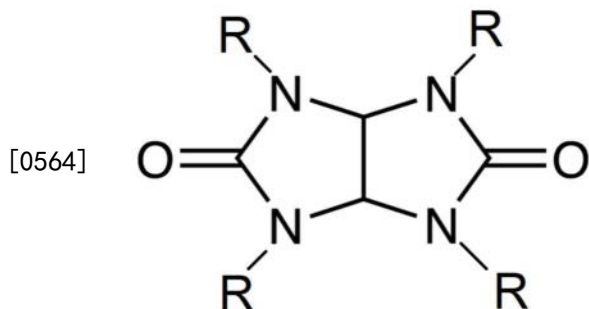
[0559] (式(GU-0)中,R¹各自独立地为氢原子或取代基,至少2个R¹为包含(甲基)烯丙基的基团。)

[0560] 式(GU-0)中,R¹各自独立地优选为氢原子、碳数1~5的烷基、或碳数2~5的烯基,优选为碳数2~5的烯基、更优选为(甲基)烯丙基、进一步优选为烯丙基。

[0561] 式(GU-0)中,R¹优选3个或4个为包含(甲基)烯丙基的基团,更优选4个为包含(甲基)烯丙基的基团。

[0562] 式(GU-0)中,R²优选各自独立地为氢原子、碳数1~4的烷基、或苯基,更优选为氢原子或甲基。

[0563] 式(GU)



[0565] (式(GU)中,R各自独立地为氢原子或取代基,至少2个R为包含烯丙基的基团。)

[0566] 式(GU)中,R各自独立地优选为氢原子、碳数1~5的烷基、或碳数2~5的烯基,优选为碳数2~5的烯基、更优选为烯丙基。

[0567] 式(GU)中,R优选3个或4个为包含烯丙基的基团,更优选4个为包含烯丙基的基团。

[0568] 作为式(GU)所示的化合物的具体例,可列举出1,3,4,6-四烯丙基甘脲(式(GU)中的R全部为烯丙基的化合物。)

[0569] 另外,式(GU)所示的化合物也可以使用市售品。作为市售品,没有特别限定,例如可列举出四国化成工业株式会社制TA-G。

[0570] 具有甘脲结构的烯丙基化合物(优选为式(GU-0)所示的化合物、更优选为式(GU)所示的化合物)的分子量优选为195以上、更优选为220以上、进一步优选为250以上,也可以为300以上、400以上。通过将具有甘脲结构的烯丙基化合物的分子量设为上述下限值以上,从而有低介电性、耐热性进一步提高的倾向。另外,具有甘脲结构的烯丙基化合物(优选为式(GU-0)所示的化合物、更优选为式(GU)所示的化合物)的分子量优选为1500以下、更优选为1000以下、进一步优选为800以下,也可以为700以下、600以下。通过将具有甘脲结构的烯丙基化合物的分子量设为上述上限值以下,有低热膨胀性进一步提高的倾向。

[0571] 本实施方式的树脂组合物包含具有甘脲结构的烯丙基化合物(优选为式(GU-0)所示的化合物、更优选为式(GU)所示的化合物)时,其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为1质量份以上,更优选为3质量份以上,进一步优选为5质量份以上,也可以为10质量份以上。通过将具有甘脲结构的烯丙基化合物的含量设为上述下限值以上,有低介电性、耐热性进一步提高的倾向。另外,具有甘脲结构的烯丙基化合物(优选为式(GU-0)所示的化合物、更优选为式(GU)所示的化合物)的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,优选为40质量份以下,更优选为30质量份以下,进一步优选为25质量份以下,也可以为20质量份以下。通过将具有甘脲结构的烯丙基化合物的含量设为上述上限值以下,有低热膨胀性进一步提高的倾向。

[0572] 本实施方式的树脂组合物可以仅包含1种具有甘脲结构的烯丙基化合物,也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0573] <<多官能(甲基)丙烯酸酯化合物>>

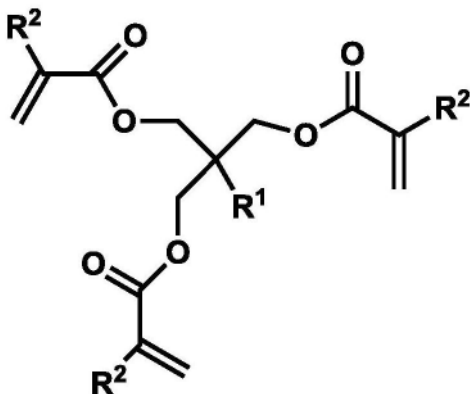
[0574] 本实施方式的树脂组合物可以包含多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。其中,对于为多官能(甲基)丙烯酸酯化合物、且也属于末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物的化合物,应划分为末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物。

[0575] 多官能(甲基)丙烯酸酯化合物是指一分子内包含2个以上(甲基)丙烯酰氧基的化合物,优选一分子内包含3个以上(甲基)丙烯酰氧基。

[0576] 多官能(甲基)丙烯酸酯化合物优选为具有3个~5个(甲基)丙烯酰氧基的化合物,更优选为具有3个或4个(甲基)丙烯酰氧基的化合物,进一步优选为具有3个(甲基)丙烯酰氧基的化合物。多官能(甲基)丙烯酸酯化合物优选为具有甲基丙烯酰氧基的化合物。

[0577] 多官能(甲基)丙烯酸酯化合物中,成为交联点的(甲基)丙烯酸酯基的数量多,因此与马来酰亚胺化合物(A)等牢固地固化,有得到低介电特性(Dk和/或Df)和耐热性优异的固化物的倾向。作为多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,优选为式(MA)所示的化合物。

[0578] 式(MA)



[0579]

[0580] (式(MA)中,R¹表示氢原子或取代基,R²各自独立地表示氢原子或甲基。)

[0581] 式(MA)中,R¹表示氢原子或取代基、更优选为式量15~500的取代基、更优选为式量15~300的取代基、进一步优选为式量15~100的取代基、更进一步优选为式量15~50的取代基。

[0582] R¹优选为烷基或(甲基)丙烯酰氧基,更优选为碳数22以下的烷基,进一步优选为碳数1~22的烷基、或碳数2~22的烯基。通过使用具有碳数1~22的烷基、或碳数2~22的烯基的化合物,能够提供可得到交联性优异、且具有高韧性的固化物的树脂组合物。由此,即使在树脂组合物中不包含玻璃布等基材的情况下,也能够抑制蚀刻处理等时发生破裂等。

[0583] 从操作性提高的观点出发,前述烷基和/或烯基的碳数优选为2以上,可以为8以上,进而可以为12以上,也可以为18以下。由此,可认为树脂组合物的树脂流动性变得良好,使用本实施方式的树脂组合物制作多层电路板等时的电路填充性等更优异。

[0584] 本实施方式中,式(MA)所示的化合物的(甲基)丙烯酸基当量优选为1000g/eq.以下。前述当量为1000g/eq.以下时,有能够更确实地得到高T_g的倾向。(甲基)丙烯酸基当量的下限值例如为99g/eq.以上。

[0585] 作为前述碳数1~22的烷基,优选为碳数1~22的直链状或碳数3~22的支链状的烷基,例如可列举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、二十烷基、二十二烷基等。另外,作为前述碳数2~22的烯基,优选为碳数2~15的烯基,例如可列举出烯丙基、癸烯基等。

[0586] 作为式(MA)所示的化合物的具体例,例如可列举出三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等。这些可以使用1种或组合使用2种以上,也可以以预聚物的形式使用。

[0587] 另外,式(MA)所示的化合物也可以使用市售品。作为市售品,没有特别限定,例如,作为三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,可列举出新中村化学工业株式会社制的“NK ESTER

TMPT”。

[0588] 多官能(甲基)丙烯酸酯化合物的分子量优选为200以上,更优选为300以上,可以为330以上、400以上、500以上。通过将前述分子量设为上述下限值以上,从而有得到的固化物的低介电特性(Dk和/或Df)、耐热性进一步提高的倾向。另外,多官能(甲基)丙烯酸酯化合物(优选为式(MA)所示的化合物)的分子量优选为3000以下、更优选为2000以下、进一步优选为1000以下、更进一步优选为800以下。通过将前述分子量设为上述上限值以下,从而有得到的固化物的低热膨胀性进一步提高的倾向。

[0589] 多官能(甲基)丙烯酸酯化合物除上述以外,可参考国际公开第2022/210095号记载的具有(甲基)丙烯酸基的树脂(例如该公报的合成例5、21中记载的化合物)和日本特许第6962507号的具有(甲基)丙烯酸基的树脂(例如实施例1~9中记载的化合物)、日本特开2019-194312号公报第0049段记载的化合物,其内容并入本说明书中。

[0590] 本实施方式的树脂组合物包含多官能(甲基)丙烯酸酯化合物时,其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为1质量份以上,更优选为3质量份以上,进一步优选为5质量份以上,也可以为10质量份以上。通过将多官能(甲基)丙烯酸酯化合物的含量设为上述下限值以上,从而有树脂组合物的成形性优异、得到的固化物的耐热性、低热膨胀性进一步提高的倾向。另外,多官能(甲基)丙烯酸酯化合物的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,优选为40质量份以下,更优选为30质量份以下,也可以为20质量份以下。通过将多官能(甲基)丙烯酸酯化合物的含量设为上述上限值以下,从而有得到的固化物的耐热性、低介电特性(Dk和/或Df)进一步提高的倾向。

[0591] 本实施方式的树脂组合物可以仅包含1种多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0592] <其它树脂成分(D)>

[0593] 本实施方式的树脂组合物可以包含除了聚马来酰亚胺化合物(A)、除化合物(A)以外的马来酰亚胺化合物(B)和包含2个以上能聚合的碳-碳不饱和双键的化合物(C)以外的其它树脂成分(D)。其它树脂成分(D)通常为热固性化合物。

[0594] 作为前述其它树脂成分(D),优选从选自环氧化合物、酚化合物、氧杂环丁烷树脂、苯并噁嗪化合物、氰酸酯化合物、热塑性弹性体、芳基环丁烯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、全氟乙基醚树脂和石油树脂组成的组中的1种以上中选择,更优选从选自环氧化合物、酚化合物、氧杂环丁烷树脂、苯并噁嗪化合物、氰酸酯化合物和热塑性弹性体组成的组中的1种以上中选择。通过包含这样的成分,能够更有效地发挥印刷电路板要求的其它期望的性能。

[0595] 上述其它树脂成分(D)各自优选其固化物的低介电性优异。例如,其它树脂成分(D)各自的固化物的按照空腔谐振器扰动法测得的频率10GHz下的介电常数(Dk)优选为4.0以下,更优选为3.5以下。另外,前述介电常数(Dk)的下限值例如为2.0以上是实际的。另外,其它树脂成分(D)各自的固化物的按照空腔谐振器扰动法测得的频率10GHz下的介电损耗角正切(Df)优选为0.03以下,更优选为0.002以下。另外,前述介电损耗角正切(Df)的下限值例如为0.0001以上是实际的。介电常数、介电损耗角正切例如可以按照实施例中记载的方法(固化条件、测定条件)进行测定。

[0596] 另外,其它树脂成分(D)优选其固化物的耐热性高。例如,其它树脂成分(D)各自的

固化物的按照JIS C6481动态粘弹性测定而测得的玻璃化转变温度优选为150°C以上,更优选为180°C以上,进一步优选为200°C以上。通过将玻璃化转变温度设为前述下限值以上,可得到耐热性更优异的固化物。另外,前述玻璃化转变温度的上限值例如为400°C以下是实际的。

[0597] 本实施方式的树脂组合物包含其它树脂成分(D)时,其合计含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,优选为1质量份以上,更优选为5质量份以上,进一步优选为10质量份以上,更进一步优选为20质量份以上,也可以为30质量份以上。通过将其它树脂成分(D)的含量设为上述下限值以上,有耐热性进一步提高的倾向。另外,其它树脂成分(D)的合计含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,优选为70质量份以下,更优选为60质量份以下,进一步优选为50质量份以下,也可以为40质量份以下。通过将其它树脂成分(D)的含量设为上述上限值以下,有低介电性进一步提高的倾向。

[0598] <<环氧化合物>>

[0599] 本实施方式的树脂组合物可以包含环氧化合物。

[0600] 环氧化合物只要为在1分子中具有1个以上(优选2~12个、更优选2~6个、进一步优选2~4个、更进一步优选2或3个、更进一步优选2个)的环氧基的化合物或树脂就没有特别限定,可以广泛使用在印刷电路板的领域中通常使用的化合物。

[0601] 环氧化合物例如可列举出双酚A型环氧树脂、双酚E型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚A酚醛清漆型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、芳烷基酚醛清漆型环氧树脂、联苯芳烷基型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、多官能苯酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、蒽型环氧树脂、萘骨架改性酚醛清漆型环氧树脂、苯酚芳烷基型环氧树脂、萘酚芳烷基型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、联苯型环氧树脂、脂环式环氧树脂、多元醇型环氧树脂、含磷环氧树脂、缩水甘油胺、缩水甘油酯、将丁二烯等的双键环氧化而得的化合物、通过含羟基有机硅树脂类与环氧氯丙烷的反应而得到的化合物等。这些之中,从进一步提高阻燃性和耐热性的观点出发,优选为联苯芳烷基型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂、多官能苯酚型环氧树脂、萘型环氧树脂,更优选为联苯芳烷基型环氧树脂。

[0602] 本实施方式的树脂组合物优选在不损害本发明的效果的范围内包含环氧化合物。从成形性、密合性的观点出发,本实施方式的树脂组合物包含环氧化合物时,其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为0.1质量份以上,更优选为1质量份以上,进一步优选为2质量份以上。通过使环氧化合物的含量为0.1质量份以上,从而有金属箔剥离强度、韧性提高的倾向。本实施方式的树脂组合物包含环氧化合物的情况下,环氧化合物的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为50质量份以下,更优选为30质量份以下,进一步优选为20质量份以下,更进一步优选为10质量份以下,再进一步优选为8质量份以下,又再进一步优选为5质量份以下。通过使环氧化合物的含量为50质量份以下,有电特性提高的倾向。

[0603] 本实施方式中的树脂组合物可以仅包含1种环氧化合物,也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0604] 另外,本实施方式中的树脂组合物也可以设为实质上不含环氧化合物的构成。实质上不含是指,环氧化合物的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份低于0.1

质量份。

[0605] <<酚化合物>>

[0606] 本实施方式的树脂组合物可以包含酚化合物。

[0607] 酚化合物只要为在1分子中具有1个以上(优选2~12个、更优选2~6个、进一步优选2~4个、更进一步优选2或3个、更进一步优选2个)酚性羟基的酚化合物就没有特别限定,可以广泛使用在印刷电路板的领域中通常使用的化合物。

[0608] 酚化合物例如可列举出:双酚A型酚醛树脂、双酚E型酚醛树脂、双酚F型酚醛树脂、双酚S型酚醛树脂、苯酚酚醛清漆树脂、双酚A酚醛清漆型酚醛树脂、缩水甘油酯型酚醛树脂、芳烷基酚醛清漆酚醛树脂、联苯基芳烷基型酚醛树脂、甲酚酚醛清漆型酚醛树脂、多官能酚醛树脂、萘酚树脂、萘酚酚醛清漆树脂、多官能萘酚树脂、蒽型酚醛树脂、萘骨架改性酚醛清漆型酚醛树脂、苯酚芳烷基型酚醛树脂、萘酚芳烷基型酚醛树脂、二环戊二烯型酚醛树脂、联苯型酚醛树脂、脂环式酚醛树脂、多元醇型酚醛树脂、含磷酚醛树脂、含羟基的有机硅树脂类等。其中,从更进一步提高耐燃性的观点出发,优选为选自自由联苯基芳烷基型酚醛树脂、萘酚芳烷基型酚醛树脂、含磷酚醛树脂和含羟基的有机硅树脂组成的组中的至少1种。

[0609] 另外,作为酚化合物,也可参照国际公开第2023/176765号第0012~0025段的记载,其内容并入本说明书中。

[0610] 本实施方式的树脂组合物优选在不损害本发明的效果的范围内包含酚化合物。本实施方式的树脂组合物包含酚化合物的情况下,其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为0.1质量份以上,另外,优选为50质量份以下。

[0611] 本实施方式中的树脂组合物可以仅包含1种酚化合物,也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0612] 另外,本实施方式中的树脂组合物也可以为实质上不含酚化合物的构成。实质上不含是指,酚化合物的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份低于0.1质量份。

[0613] <<氧杂环丁烷树脂>>

[0614] 本实施方式的树脂组合物可以包含氧杂环丁烷树脂。

[0615] 氧杂环丁烷树脂只要是具有1个以上(优选为2~12个,更优选为2~6个,进一步优选为2~4个,更进一步优选为2或3个,更进一步优选为2个)的氧杂环丁烷基的化合物,就没有特别限定,可广泛使用在印刷电路板的领域中通常使用的化合物。

[0616] 作为氧杂环丁烷树脂,例如可列举出氧杂环丁烷、烷基氧杂环丁烷(例如2-甲基氧杂环丁烷、2,2-二甲基氧杂环丁烷、3-甲基氧杂环丁烷、3,3-二甲基氧杂环丁烷等)、3-甲基-3-甲氧基甲基氧杂环丁烷、3,3-二(三氟甲基)全氟氧杂环丁烷、2-氯甲基氧杂环丁烷、3,3-双(氯甲基)氧杂环丁烷、联苯型氧杂环丁烷、OXT-101(东亚合成公司制)、OXT-121(东亚合成公司制)等。

[0617] 本实施方式的树脂组合物优选在不损害本发明的效果的范围内包含氧杂环丁烷树脂。本实施方式的树脂组合物包含氧杂环丁烷树脂的情况下,其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选0.1质量份以上、更优选1质量份以上、进一步优选2质量份以上。通过使氧杂环丁烷树脂的含量为0.1质量份以上,有金属箔剥离强度和韧性提高的倾向。本实施方式的树脂组合物包含氧杂环丁烷树脂的情况下,氧杂环丁烷树脂的含量的

上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选50质量份以下、更优选30质量份以下、进一步优选20质量份以下、更进一步优选10质量份以下、更进一步优选8质量份以下。通过使氧杂环丁烷树脂的含量为50质量份以下,有电特性提高的倾向。

[0618] 本实施方式中的树脂组合物可以仅包含1种氧杂环丁烷树脂,也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0619] 另外,本实施方式中的树脂组合物也可以设为实质上不含氧杂环丁烷树脂的构成。实质上不含是指,氧杂环丁烷树脂的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份低于0.1质量份。

[0620] <<苯并噁嗪化合物>>

[0621] 本实施方式的树脂组合物可以包含苯并噁嗪化合物。

[0622] 作为苯并噁嗪化合物,只要为在1分子中具有2个以上(优选2~12个、更优选2~6个、进一步优选2~4个、更进一步优选2或3个、更进一步优选2个)的二氢苯并噁嗪环的化合物就没有特别限定,可以广泛使用在印刷电路板的领域中通常使用的化合物。

[0623] 作为苯并噁嗪化合物,例如可列举出双酚A型苯并噁嗪BA-BXZ(小西化学公司制)、双酚F型苯并噁嗪BF-BXZ(小西化学公司制)、双酚S型苯并噁嗪BS-BXZ(小西化学公司制)等。

[0624] 本实施方式的树脂组合物优选在不损害本发明的效果的范围内包含苯并噁嗪化合物。本实施方式的树脂组合物包含苯并噁嗪化合物的情况下,其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选0.1质量份以上、优选50质量份以下。

[0625] 本实施方式中的树脂组合物可以仅包含1种苯并噁嗪化合物,也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0626] 另外,本实施方式中的树脂组合物也可以设为实质上不含苯并噁嗪化合物的构成。实质上不含是指,苯并噁嗪化合物的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份低于0.1质量份。

[0627] <<氰酸酯化合物>>

[0628] 本实施方式的树脂组合物可以包含氰酸酯化合物。

[0629] 氰酸酯化合物只要为在分子内包含1个以上(优选2~12个、更优选2~6个、进一步优选2~4个、更进一步优选2或3个、更进一步优选2个)的氰酸酯基(氰酰基)的化合物就没有特别限定,可以广泛使用印刷电路板的领域中通常使用的化合物。

[0630] 氰酸酯化合物优选为通常用于印刷电路板的、在分子内具有2个以上的被至少1个氰酰基取代的芳香族部分的氰酸酯化合物。

[0631] 具体而言,氰酸酯化合物所具有的氰酰基的数量的下限优选为2个以上,更优选为3个以上。通过设为上述上限值以下,从而有耐热性进一步提高的倾向。另外,氰酰基的数量的上限优选为100以下、更优选为50以下。

[0632] 另外,氰酸酯化合物优选其固化物的低介电性优异。例如,氰酸酯化合物的固化物优选按照空腔谐振器扰动法测得的频率10GHz下的介电常数(Dk)为4.0以下,更优选为3.5以下。另外,前述介电常数的下限值例如为2.0以上是实际的。另外,氰酸酯化合物的固化物优选按照空腔谐振器扰动法测得的频率10GHz下的介电损耗角正切(Df)为0.02以下,更优选为0.015以下。另外,前述介电损耗角正切的下限值例如为0.0001以上是实际的。介电常

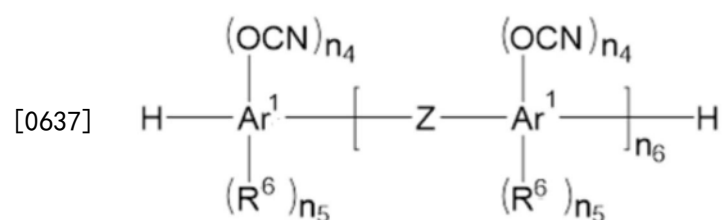
数、介电损耗角正切例如可以按照实施例记载的方法(固化条件、测定条件)进行测定。

[0633] 另外,氰酸酯化合物优选其固化物的耐热性高。氰酸酯化合物的固化物优选按照 JIS C6481 动态粘弹性测定而测得的玻璃化转变温度为 150°C 以上,更优选为 180°C 以上,进一步优选为 200°C 以上。通过将玻璃化转变温度设为前述下限值以上,可得到耐热性优异的固化物。

[0634] 氰酸酯化合物的基于 GPC 法的聚苯乙烯换算的重均分子量优选 200 以上、更优选 300 以上、进一步优选 400 以上。通过将重均分子量设为前述下限值以上,从而有耐热性进一步提高的倾向。另外,氰酸酯化合物的重均分子量优选 1000 以下、更优选 900 以下、进一步优选 800 以下。通过将重均分子量设为前述上限值以下,从而有成形性和处理性进一步提高的倾向。

[0635] 作为氰酸酯化合物,例如可列举出式 (B1) 所示的化合物。

[0636] 式 (B1)



[0638] (式 (B1) 中, Ar¹ 各自独立地表示任选具有取代基的亚苯基、任选具有取代基的亚萘基或任选具有取代基的亚联苯基。R⁶ 各自独立地选自氢原子、任选具有取代基的碳数 1 ~ 6 的烷基、任选具有取代基的碳数 6 ~ 12 的芳基、任选具有取代基的碳数 1 ~ 4 的烷氧基、碳数 1 ~ 6 的烷基与碳数 6 ~ 12 的芳基键合而成的任选具有取代基的芳烷基、或碳数 1 ~ 6 的烷基与碳数 6 ~ 12 的芳基键合而成的任选具有取代基的烷基芳基中的任 1 种。n₄ 表示 Ar¹ 所键合的氰酰基的数量, 为 1 ~ 3 的整数。n₅ 表示 Ar¹ 所键合的 R⁶ 的数量, Ar¹ 为亚苯基时是 4-n₄、为亚萘基时是 6-n₄、为亚联苯基时是 8-n₄。n₆ 表示平均重复数, 为 0 ~ 50 的整数。式 (B1) 所示的化合物也可以是 n₅ 和/或 n₆ 不同的化合物的混合物。Z 各自独立地选自单键、碳数 1 ~ 50 的 2 价有机基团(氢原子任选被杂原子取代) 和氮数 1 ~ 10 的 2 价有机基团 (-N-R-N- 等) 中的任 1 种。)

[0639] 上述式 (B1) 中的取代基优选为非极性基团。

[0640] 式 (B1) 的 R⁶ 中的烷基可以具有直链结构、支链结构和环状结构(环烷基等) 中的至少 1 种。另外, 式 (B1) 中的烷基和 R⁶ 中的芳基中的氢原子可以被氟原子、氯原子等卤素原子、甲氧基、苯氧基等烷氧基、氰基等取代。

[0641] 作为烷基的具体例, 可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、1-乙基丙基、2,2-二甲基丙基、环戊基、己基、环己基、三氟甲基等。

[0642] 作为芳基的具体例, 可列举出苯基、二甲苯基、均三甲苯基、萘基、苯氧基苯基、乙基苯基、邻-、间-或对氟苯基、二氯苯基、二氰基苯基、三氟苯基、甲氧基苯基、邻-、间-或对甲苯基等。

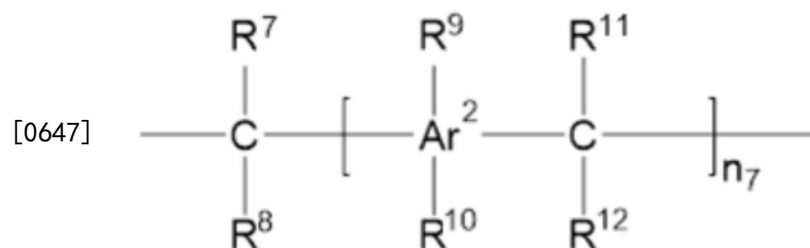
[0643] 作为烷氧基的具体例, 可列举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基等。

[0644] 作为式 (B1) 的 Z 中的 2 价有机基团的具体例, 可列举出亚甲基、亚乙基、三亚甲基、亚环戊基、亚环己基、三甲基亚环己基、联苯基亚甲基、二甲基亚甲基-亚苯基-二甲基亚甲

基、茱二基、苯酐二基等。前述2价有机基团中的氢原子可以被氟原子、氯原子等卤素原子、甲氧基、苯氧基等烷氧基、氰基等取代。作为式(B1)的Z中的氮数为1~10的2价有机基团,可列举出亚氨基、聚酰亚胺基等。

[0645] 另外,作为式(B1)中的Z,可列举出下述式(B2)所示的结构或下述式(B3)所示的结构。

[0646] 式(B2)



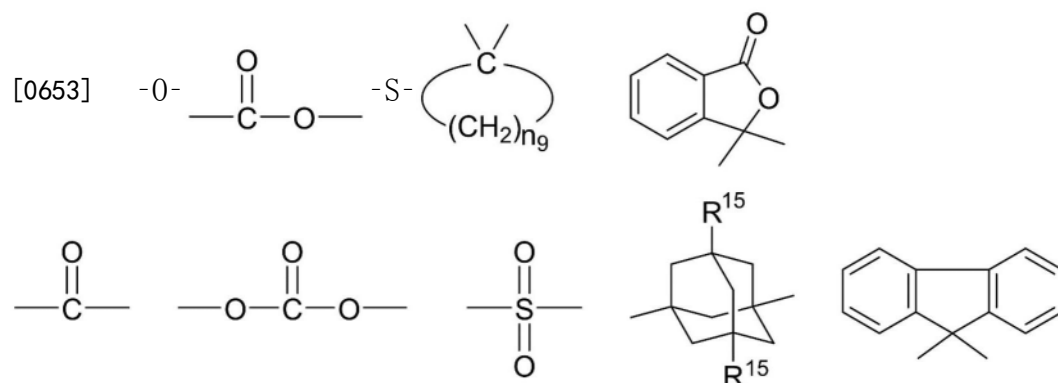
[0648] (式(B2)中,Ar²选自亚苯基、亚萘基和亚联苯基中的任1种。R⁷、R⁸、R¹¹和R¹²各自独立地选自氢原子、碳数1~6的烷基、碳数6~12的芳基、以及被三氟甲基和酚性羟基中的至少一者取代的芳基中的任1种。R⁹和R¹⁰各自独立地选自氢原子、碳数1~6的烷基、碳数6~12的芳基、碳数1~4的烷氧基和羟基中的任1种。n₇表示0~5的整数,式(B1)所示的化合物可以是n₇不同的化合物的混合物。)

[0649] 式(B3)



[0651] (式(B3)中,Ar³选自亚苯基、亚萘基和亚联苯基中的任1种。R¹³和R¹⁴各自独立地选自氢原子、碳数1~6的烷基、碳数6~12的芳基、苄基、碳数1~4的烷氧基、以及被羟基、三氟甲基和氰基中的至少一者取代的芳基中的任1种。n₈表示0~5的整数,式(B1)所示的化合物可以是n₈不同的化合物的混合物。)

[0652] 进而,作为式(B1)中的Z,可列举出下述式所示的2价基团。



[0654] (式中,n₉表示4~7的整数。R¹⁵各自独立地表示氢原子或碳数1~6的烷基。)

[0655] 作为式(B2)的Ar²和式(B3)的Ar³的具体例,可列举出1,4-亚苯基、1,3-亚苯基、4,4'-亚联苯基、2,4'-亚联苯基、2,2'-亚联苯基、2,3'-亚联苯基、3,3'-亚联苯基、3,4'-亚联

苯基、2,6-亚萘基、1,5-亚萘基、1,6-亚萘基、1,8-亚萘基、1,3-亚萘基、1,4-亚萘基等。式(B2)的 $R^7 \sim R^{12}$ 、以及式(B3)的 R^{13} 和 R^{14} 中的烷基和芳基与式(B1)中记载的基团相同。

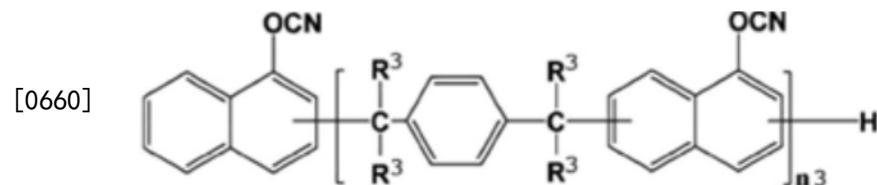
[0656] 作为氰酸酯化合物的具体例,可列举出1,2-二氰酰基苯、1,3-二氰酰基苯、1,4-二氰酰基苯、1,4-二氰酰基-2-叔丁基苯、1,4-二氰酰基-2,4-二甲基苯、1,4-二氰酰基-2,3,4-三甲基苯、1,3-二氰酰基-2,4,6-三甲基苯、1,3-二氰酰基-5-甲基苯、2,2'-二氰酰基-1,1'-联萘、1,3-,1,4-,1,5-,1,6-,1,7-,2,3-,2,6-或2,7-二氰酰基萘、2,2'-或4,4'-二氰酰基联苯、4,4'-二氰酰基八氟联苯、2,4'-或4,4'-二氰酰基二苯基甲烷、双(4-氰酰基-3,5-二甲基苯基)甲烷、1,1-双(4-氰酰基苯基)乙烷、1,1-双(4-氰酰基苯基)丙烷、2,2-双(4-氰酰基苯基)丙烷、2,2-双(3-烯丙基-4-氰酰基苯基)丙烷、2,2-双(4-氰酰基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-双(2-氰酰基-5-联苯基)丙烷、2,2-双(4-氰酰基苯基)六氟丙烷、2,2-双(4-氰酰基-3,5-二甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-氰酰基苯基)丁烷、1,1-双(4-氰酰基苯基)异丁烷、1,1-双(4-氰酰基苯基)戊烷、1,1-双(4-氰酰基苯基)-3-甲基丁烷、1,1-双(4-氰酰基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-双(4-氰酰基苯基)-2,2-二甲基丙烷、2,2-双(4-氰酰基苯基)丁烷、2,2-双(4-氰酰基苯基)戊烷、2,2-双(4-氰酰基苯基)己烷、2,2-双(4-氰酰基苯基)-3-甲基丁烷、2,2-双(4-氰酰基苯基)-4-甲基戊烷、2,2-双(4-氰酰基苯基)-3,3-二甲基丁烷、3,3-双(4-氰酰基苯基)己烷、3,3-双(4-氰酰基苯基)庚烷、3,3-双(4-氰酰基苯基)辛烷、3,3-双(4-氰酰基苯基)-2-甲基戊烷、3,3-双(4-氰酰基苯基)-2-甲基己烷、3,3-双(4-氰酰基苯基)-2,2-二甲基戊烷、4,4-双(4-氰酰基苯基)-3-甲基庚烷、3,3-双(4-氰酰基苯基)-2-甲基庚烷、3,3-双(4-氰酰基苯基)-2,2-二甲基己烷、3,3-双(4-氰酰基苯基)-2,4-二甲基己烷、3,3-双(4-氰酰基苯基)-2,2,4-三甲基戊烷、2,2-双(4-氰酰基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、双(4-氰酰基苯基)苯基甲烷、1,1-双(4-氰酰基苯基)-1-苯基乙烷、双(4-氰酰基苯基)联苯甲烷、1,1-双(4-氰酰基苯基)环戊烷、1,1-双(4-氰酰基苯基)环己烷、2,2-双(4-氰酰基-3-异丙基苯基)丙烷、1,1-双(3-环己基-4-氰酰基苯基)环己烷、双(4-氰酰基苯基)二苯基甲烷、双(4-氰酰基苯基)-2,2-二氯乙烷、1,3-双[2-(4-氰酰基苯基)-2-丙基]苯、1,4-双[2-(4-氰酰基苯基)-2-丙基]苯、1,1-双(4-氰酰基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、4-[双(4-氰酰基苯基)甲基]联苯、4,4-二氰酰基二苯甲酮、1,3-双(4-氰酰基苯基)-2-丙烯-1-酮、双(4-氰酰基苯基)醚、双(4-氰酰基苯基)硫醚、双(4-氰酰基苯基)砜、4-氰酰基苯甲酸-4-氰酰基苯基酯、(4-氰酰基苯基-4-氰酰基苯甲酸酯)、双(4-氰酰基苯基)碳酸酯、1,3-双(4-氰酰基苯基)金刚烷、1,3-双(4-氰酰基苯基)-5,7-二甲基金刚烷、3,3-双(4-氰酰基苯基)异苯并呋喃-1(3H)-酮(酞酐的氰酸酯)、3,3-双(4-氰酰基-3-甲基苯基)异苯并呋喃-1(3H)-酮(邻甲酞酐的氰酸酯)、9,9-双(4-氰酰基苯基)芴、9,9-双(4-氰酰基-3-甲基苯基)芴、9,9-双(2-氰酰基-5-联苯基)芴、三(4-氰酰基苯基)甲烷、1,1,1-三(4-氰酰基苯基)乙烷、1,1,3-三(4-氰酰基苯基)丙烷、 α, α, α' -三(4-氰酰基苯基)-1-乙基-4-异丙基苯、1,1,2,2-四(4-氰酰基苯基)乙烷、四(4-氰酰基苯基)甲烷、2,4,6-三(N-甲基-4-氰酰基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(N-甲基-4-氰酰基苯胺基)-6-(N-甲基苯胺基)-1,3,5-三嗪、双(N-4-氰酰基-2-甲基苯基)-4,4'-氧双邻苯二甲酰亚胺、双(N-3-氰酰基-4-甲基苯基)-4,4'-氧双邻苯二甲酰亚胺、双(N-4-氰酰基苯基)-4,4'-氧双邻苯二甲酰亚胺、双(N-4-氰酰基-2-甲基苯基)-4,4'-(六氟异丙叉基)双邻苯二甲酰亚胺、三(3,5-二甲基-4-氰酰基苯基)异氰尿酸酯、2-苯基-3,3-双(4-氰酰基苯基)苕甲内酰胺(phthalimidine)、2-(4-甲基

苯基)-3,3-双(4-氰酰基苯基)苾甲内酰胺、2-苯基-3,3-双(4-氰酰基-3-甲基苯基)苾甲内酰胺、1-甲基-3,3-双(4-氰酰基苯基)吡啶啉-2-酮、2-苯基-3,3-双(4-氰酰基苯基)吡啶啉-2-酮、使苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂(通过公知的方法使苯酚、烷基取代苯酚或卤素取代苯酚与福尔马林、多聚甲醛等甲醛化合物在酸性溶液中反应而得到的物质)、三苯酚酚醛清漆树脂(使羟基苯甲醛与苯酚在酸性催化剂的存在下反应而得到的物质)、茛酚醛清漆树脂(使戊酮化合物与9,9-双(羟基芳基)茛类在酸性催化剂的存在下反应而得到的物质)、苯酚芳烷基树脂、甲酚芳烷基树脂、萘酚芳烷基树脂、联苯芳烷基树脂(通过公知的方法使 $\text{Ar}^4-(\text{CH}_2\text{Z}')_2$ 所示的双卤代甲基化合物与苯酚化合物在酸性催化剂或无催化剂存在下反应而得到的物质、使 $\text{Ar}^4-(\text{CH}_2\text{OR})_2$ 所示的双(烷氧基甲基)化合物、 $\text{Ar}^4-(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 所示的双(羟基甲基)化合物与苯酚化合物在酸性催化剂的存在下反应而得到的物质、或使芳香族醛化合物、芳烷基化合物、苯酚化合物缩聚而得到的物质)、苯酚改性二甲苯甲醛树脂(通过公知的方法使二甲苯甲醛树脂与苯酚化合物在酸性催化剂的存在下反应而得到的物质)、改性萘甲醛树脂(通过公知的方法使萘甲醛树脂与羟基取代芳香族化合物在酸性催化剂的存在下反应而得到的物质)、苯酚改性二环戊二烯树脂、具有聚萘醚结构的苯酚树脂(通过公知的方法使1分子中具有2个以上酚性羟基的多羟基萘化合物在碱性催化剂的存在下脱水缩合而得到的物质)等苯酚树脂进行氰酸酯化而得到的物质等,没有特别限制。这些氰酸酯化合物可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0657] 作为优选的氰酸酯化合物,可列举出选自由苯酚酚醛清漆型氰酸酯化合物、萘酚芳烷基型氰酸酯化合物(萘酚芳烷基型氰酸酯)、亚萘基醚型氰酸酯化合物、联苯芳烷基型氰酸酯化合物、二甲苯树脂型氰酸酯化合物、三苯酚甲烷型氰酸酯化合物、金刚烷骨架型氰酸酯化合物、双酚M型氰酸酯化合物和双酚A型氰酸酯化合物组成的组中的至少1种。这些之中,从进一步提高低吸水性观点出发,优选为选自由苯酚酚醛清漆型氰酸酯化合物、萘酚芳烷基型氰酸酯化合物、亚萘基醚型氰酸酯化合物、二甲苯树脂型氰酸酯化合物和双酚M型氰酸酯化合物、双酚A型氰酸酯化合物组成的组中的至少1种,更优选为选自由苯酚酚醛清漆型氰酸酯化合物、萘酚芳烷基型氰酸酯化合物、亚萘基醚型氰酸酯化合物、双酚A型氰酸酯化合物和双酚M型氰酸酯化合物组成的组中的至少1种,进一步优选为选自由苯酚酚醛清漆型氰酸酯化合物、萘酚芳烷基型氰酸酯化合物和双酚A型氰酸酯化合物组成的组中的至少1种,更进一步优选为萘酚芳烷基型氰酸酯化合物和/或双酚A型氰酸酯化合物,更进一步优选为萘酚芳烷基型氰酸酯化合物。

[0658] 作为萘酚芳烷基型氰酸酯化合物,更优选为式(N1)所示的化合物。

[0659] 式(N1)

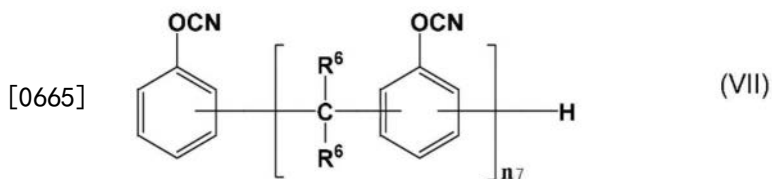


[0661] (式(N1)中, R^3 各自独立地表示氢原子或甲基, n_3 表示1以上的整数。)

[0662] 式(N1)中, R^3 各自独立地表示氢原子或甲基,其中优选氢原子。

[0663] 式(N1)中, n_3 为1以上的整数,优选为1~50的整数,更优选为1~20的整数,进一步优选为1~10的整数,更进一步优选为1~6的整数。

[0664] 另外,作为苯酚酚醛清漆型氰酸酯化合物,没有特别限定,例如优选为下述式(VII)所示的化合物。



[0666] (式(VII)中, R^6 各自独立地表示氢原子或甲基, n_7 表示1以上的整数。)

[0667] 式(VII)中, R^6 各自独立地表示氢原子或甲基,其中优选氢原子。

[0668] 式(VII)中, n_7 为1以上的整数,优选为1~20的整数,更优选为1~10的整数,进一步优选为1~6的整数。

[0669] 作为双酚A型氰酸酯化合物,可以使用选自2,2-双(4-氰酰苯基)丙烷和2,2-双(4-氰酰苯基)丙烷的预聚物组成的组中的1种以上。

[0670] 这些氰酸酯化合物能通过公知的方法制备,也可以使用市售品。需要说明的是,具有萘酚芳烷基骨架、亚萘基醚骨架、二甲苯骨架、三苯酚甲烷骨架、或金刚烷骨架的氰酸酯化合物的官能团当量数相对较大,未反应的氰酸酯基会变少,因此,使用了它们的树脂组合物有低吸水性更优异的倾向。另外,主要由于具有芳香族骨架或金刚烷骨架,有镀层密合性进一步提高的倾向。

[0671] 本实施方式的树脂组合物包含氰酸酯化合物时,其含量的下限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为1质量份以上,更优选为5质量份以上,进一步优选为10质量份以上,也可以为20质量份以上。通过使氰酸酯化合物的含量为上述下限值以上,从而有耐热性、耐燃烧性、耐化学药品性、低介电常数、低介电损耗角正切、绝缘性提高的倾向。本实施方式的树脂组合物包含氰酸酯化合物时,氰酸酯化合物的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为70质量份以下,更优选为60质量份以下,进一步优选为50质量份以下,也可以为40质量份以下、30质量份以下。

[0672] 本实施方式中的树脂组合物可以仅包含1种氰酸酯化合物,也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0673] <<热塑性弹性体>>

[0674] 本实施方式的树脂组合物可以包含热塑性弹性体。

[0675] 本实施方式中的热塑性弹性体没有特别限定,例如可列举出选自自由聚异戊二烯、聚丁二烯、苯乙烯丁二烯、丁基橡胶、乙丙橡胶、苯乙烯丁二烯乙烯、苯乙烯丁二烯苯乙烯、苯乙烯异戊二烯苯乙烯、苯乙烯乙烯丁烯苯乙烯、苯乙烯丙烯苯乙烯、苯乙烯乙烯丙烯苯乙烯、氟橡胶、有机硅橡胶、它们的氢化化合物、它们的烷基化合物、以及它们的共聚物组成的组中的至少1种。

[0676] 本实施方式中使用的热塑性弹性体的数均分子量优选为5万以上。通过将数均分子量设为5万以上,有得到的固化物的介电特性(低介电损耗角正切性)更优异的倾向。数均分子量优选为6万以上,更优选为7万以上,进一步优选为8万以上。热塑性弹性体的数均分子量的上限优选为40万以下,更优选为35万以下,进一步优选为30万以下。通过设为前述上限值以下,有热塑性弹性体成分在树脂组合物中的溶解性提高的倾向。

[0677] 本实施方式的树脂组合物包含2种以上的热塑性弹性体时,优选它们的混合物的

数均分子量满足上述范围。

[0678] 本实施方式中,热塑性弹性体优选为包含苯乙烯单体单元和共轭二烯单体单元的热塑性弹性体(以下称作“热塑性弹性体(e)”)。通过使用这样的热塑性弹性体(e),得到的固化物的介电特性(低介电损耗角正切性)更优异。

[0679] 上述热塑性弹性体(e)包含苯乙烯单体单元。通过包含苯乙烯单体单元,热塑性弹性体(e)在树脂组合物中的溶解性提高。作为苯乙烯单体,可例示苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、二乙烯基苯(乙烯基苯乙烯)、N,N-二甲基-对氨基乙基苯乙烯、N,N-二乙基-对氨基乙基苯乙烯等,这些之中,从获取性和生产率的观点出发,优选为苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯。这些之中,特别优选为苯乙烯。

[0680] 上述热塑性弹性体(e)中的苯乙烯单体单元的含量优选为全部单体单元的10~50质量%的范围,更优选为13~45质量%的范围,进一步优选为15~40质量%的范围。若苯乙烯单体单元的含量为50质量%以下,则与基材等的密合性、粘合性会变得更良好。另外,若为10质量%以上,则有能够抑制粘合过强,不易产生残胶、停留痕,粘合面之间的易剥离性变良好的倾向,因此优选。

[0681] 热塑性弹性体(e)可仅包含1种苯乙烯单体单元,也可以包含2种以上。包含2种以上时,优选合计量为上述范围。

[0682] 本实施方式的热塑性弹性体(e)中的苯乙烯单体单元的含量的测定方法可以参照国际公开第2017/126469号的记载,其内容并入本说明书中。关于后述的共轭二烯单体单元等也同样。

[0683] 上述热塑性弹性体(e)包含共轭二烯单体单元。通过包含共轭二烯单体单元,热塑性弹性体(e)在树脂组合物中的溶解性提高。作为共轭二烯单体,只要是具有1对共轭双键的二烯烃就没有特别限定。共轭二烯单体例如可列举出1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(异戊二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯和金合欢烯,优选为1,3-丁二烯和异戊二烯,更优选为1,3-丁二烯。

[0684] 热塑性弹性体(e)可仅包含1种共轭二烯单体单元,也可以包含2种以上。

[0685] 上述热塑性弹性体(e)中,苯乙烯单体单元与共轭二烯单体单元的质量比率优选为苯乙烯单体单元/共轭二烯单体单元=5/95~80/20的范围,更优选为7/93~77/23的范围,进一步优选为10/90~70/30的范围。若苯乙烯单体单元与共轭二烯单体单元的质量比率为5/95~80/20的范围,则能够抑制粘合过强并维持粘合力高,粘合面之间的易剥离性变良好。

[0686] 上述热塑性弹性体(e)中,热塑性弹性体的共轭二烯键可以全部被氢化,也可以一部分被氢化,也可以未被氢化。

[0687] 上述热塑性弹性体(e)除了包含苯乙烯单体单元和共轭二烯单体单元以外,还可以包含其它单体单元,也可以不包含。作为其它单体单元,可例示除苯乙烯单体单元以外的芳香族乙烯基化合物单元等。

[0688] 上述热塑性弹性体(e)中,优选苯乙烯单体单元和共轭二烯单体单元的合计为全部单体单元的90质量%以上,更优选为95质量%以上,进一步优选为97质量%以上,更进一步优选为99质量%以上。

[0689] 如上所述,热塑性弹性体(e)可分别仅包含1种苯乙烯单体单元和共轭二烯单体单

元,也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0690] 本实施方式中使用的热塑性弹性体(e)可以为嵌段聚合物,也可以为无规聚合物。另外,可以是共轭二烯单体单元被氢化的氢化弹性体,可以是未被氢化的未氢化弹性体,也可以是部分被氢化的部分氢化弹性体,优选为未氢化弹性体或部分氢化弹性体。

[0691] 本实施方式的一个实施方式中,热塑性弹性体(e)为氢化弹性体。此处,氢化弹性体是指例如热塑性弹性体中的基于共轭二烯单体单元的双键被氢化的弹性体,除了氢化率(Hydrogenation rate)为100%的弹性体以外,也包含80%以上的弹性体。氢化弹性体中的氢化率优选为85%以上,更优选为90%以上,进一步优选为95%以上。本实施方式中,氢化率由¹H-NMR波谱测定的测定结果算出。

[0692] 本实施方式的一个实施方式中,热塑性弹性体(e)为未氢化弹性体。此处,未氢化弹性体是指弹性体中的基于共轭二烯单体单元的双键中被氢化的比例、即氢化率(Hydrogenation rate)为20%以下的弹性体。氢化率优选为15%以下,更优选为10%以下,进一步优选为5%以下。

[0693] 另一方面,部分氢化弹性体是指热塑性弹性体中的基于共轭二烯单体单元的双键的一部分被氢化的弹性体,通常是指氢化率(Hydrogenation rate)小于80%且大于20%。

[0694] 作为本实施方式中使用的热塑性弹性体(e)的市售品,可例示株式会社可乐丽制的SEPTON(注册商标)2104、V9461、S8104、旭化成株式会社制的S.O.E.(注册商标)S1606、S1613、S1609、S1605、旭化成株式会社制的TUFTEC(注册商标)的H1041、H1043、P2000、MP10、JSR株式会社制的DYNARON(注册商标)9901P、TR2250等。

[0695] 另外,本实施方式中使用的弹性体也可以是液态二烯。液态二烯是指包含共轭二烯单体单元的液态的弹性体。作为共轭二烯单体,可列举出1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(异戊二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯和金合欢烯,优选为1,3-丁二烯和异戊二烯,更优选为1,3-丁二烯。

[0696] 作为本实施方式中使用的液态二烯,可列举出液态聚丁二烯、液态聚异戊二烯、液态聚丁二烯的改性物、液态聚异戊二烯的改性物、液态丙烯腈-丁二烯的共聚物、液态苯乙烯-丁二烯共聚物。

[0697] 另外,关于液态二烯的数均分子量,只要在20°C下为液态就没有特别限定,优选为500以上且10000以下。

[0698] 本实施方式的树脂组合物包含热塑性弹性体(优选为热塑性弹性体(e))时,其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为1质量份以上,更优选为5质量份以上,进一步优选为10质量份以上,更进一步优选为12质量份以上。通过设为前述下限值以上,从而有介电特性(低介电损耗角正切性)进一步提高的倾向。另外,热塑性弹性体的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,优选为45质量份以下,更优选为40质量份以下,进一步优选为35质量份以下,更进一步优选为32质量份以下,更进一步优选为28质量份以下。通过设为前述上限值以下,有耐热性进一步提高的倾向。

[0699] 本实施方式的树脂组合物可仅含有1种热塑性弹性体,也可以含有2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0700] 另外,芳基环丁烯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、全氟乙烯基醚树脂和石油树脂的详情可参照国际公开第2023/176765号第0198~0200、0232~0242段的记载,其内容并

入本说明书中。

[0701] <填充材料(E)>

[0702] 本实施方式的树脂组合物优选包含填充材料(E)。通过包含填充材料(E),能够进一步提高树脂组合物及其固化物的低介电性(低介电常数性、低介电损耗角正切性等)、可燃性和低热膨胀性等物性。

[0703] 另外,本实施方式中使用的填充材料(E)优选低介电性优异。例如,本实施方式中使用的填充材料(E)的按照空腔谐振器扰动法测得的频率10GHz下的相对介电常数(Dk)优选为8.0以下,更优选为6.0以下,进一步优选为4.0以下。另外,前述相对介电常数的下限值例如为2.0以上是实际的。另外,本实施方式中使用的填充材料(E)的按照空腔谐振器扰动法测得的频率10GHz下的介电损耗角正切(Df)优选为0.05以下,更优选为0.01以下。另外,前述介电损耗角正切的下限值例如为0.0001以上是实际的。

[0704] 作为本实施方式中使用的填充材料(E),其种类没有特别限定,可适宜地使用在该技术领域通常使用的填充材料。具体而言,可列举出天然二氧化硅、熔融二氧化硅、合成二氧化硅、无定形二氧化硅、AEROSIL、中空二氧化硅等二氧化硅;氧化铝、白碳、钛白、氧化钛、氧化锌、氧化镁、氧化锆等金属氧化物;硼酸锌、锡酸锌、镁橄榄石、钛酸钡、钛酸锶、钛酸钙等复合氧化物;氮化硼、聚集氮化硼、氮化硅、氮化铝等氮化物;氢氧化铝、氢氧化铝加热处理品(将氢氧化铝进行加热处理并减少一部分结晶水而得的物质)、勃姆石、氢氧化镁等金属氢氧化物(包括水合物);氧化钼、钼酸锌等钼化合物;硫酸钡、粘土、高岭土、滑石、煅烧粘土、煅烧高岭土、煅烧滑石、云母、E-玻璃、A-玻璃、NE-玻璃、C-玻璃、L-玻璃、D-玻璃、S-玻璃、M-玻璃G20、玻璃短纤维(包括E玻璃、T玻璃、D玻璃、S玻璃、Q玻璃等的玻璃微粉末类)、中空玻璃、球状玻璃等无机系填充材料;以及苯乙烯型、丁二烯型、丙烯酸系型等的橡胶粉末、核壳型橡胶粉末、有机硅树脂粉末、有机硅橡胶粉末、有机硅复合粉末等有机系填充材料等。

[0705] 本实施方式中,填充材料(E)优选包含无机填充材料,更优选包含选自自由二氧化硅、氢氧化铝、氮化铝、氮化硼、镁橄榄石、氧化钛、钛酸钡、钛酸锶和钛酸钙组成的组中的1种以上,从低介电性的观点出发,更优选包含选自自由二氧化硅和氢氧化铝组成的组中的1种以上,进一步优选包含二氧化硅。通过使用这些填充材料,树脂组合物的固化物的耐热性、低介电性、热膨胀特性、尺寸稳定性、阻燃性等特性进一步提高。

[0706] 本实施方式的树脂组合物中的填充材料(E)的含量可根据期望的特性而适当设定,没有特别限定,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,优选为1质量份以上,更优选为5质量份以上,进一步优选为10质量份以上,更进一步优选为15质量份以上,进而,根据用途等,也可以为30质量份以上、50质量份以上、80质量份以上、100质量份以上、120质量份以上。通过将填充材料(E)的含量设为上述下限值以上,有低热膨胀性、低介电损耗角正切性进一步提高的倾向。另外,相对于树脂固体成分100质量份,前述填充材料(E)的含量的上限值优选为1600质量份以下,更优选为1200质量份以下,进一步优选为800质量份以下,更进一步优选为500质量份以下,更进一步优选为300质量份以下,更进一步优选为200质量份以下。通过将填充材料(E)的含量设为上述上限值以下,有成形性进一步提高的倾向。

[0707] 本实施方式的树脂组合物中,作为优选的实施方式的一例,可例示填充材料(E)的

含量为除溶剂以外的成分的1~95质量%的方式,优选为5质量%~30质量%。

[0708] 本实施方式的树脂组合物可仅包含1种填充材料(E),也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0709] 本实施方式的树脂组合物中,在使用填充材料(E)、尤其是使用无机填充材料的情况下,可以进一步包含硅烷偶联剂。通过包含硅烷偶联剂,从而有填充材料(E)的分散性、树脂成分与填充材料(E)及后述基材的粘接强度进一步提高的倾向。

[0710] 作为硅烷偶联剂,没有特别限定,可列举出通常在无机物的表面处理中使用的硅烷偶联剂,可列举出氨基硅烷系化合物(例如 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷等)、环氧硅烷系化合物(例如 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷等)、乙烯基硅烷系化合物(例如乙烯基三甲氧基硅烷等)、苯乙烯基硅烷系化合物(例如对苯乙基三甲氧基硅烷等)、丙烯酸系硅烷系化合物(例如 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等)、阳离子硅烷系化合物(例如N- β -(N-乙基苄基氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷盐酸盐等)、苯基硅烷系化合物等。硅烷偶联剂可单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0711] 特别是作为硅烷偶联剂,使用选自乙烯基硅烷系化合物、丙烯酸系硅烷系化合物和苯乙烯基硅烷系化合物组成的组中的至少1种,且使用包含乙烯基芳基的化合物(特别是具有式(V)所示的结构单元的聚合物),由此有能够进一步提高低介电性的倾向。进而,通过使用选自乙烯基硅烷系化合物、丙烯酸系硅烷系化合物和苯乙烯基硅烷系化合物组成的组中的至少1种,且组合使用包含乙烯基芳基的化合物(特别是具有式(V)所示的结构单元的聚合物)和热塑性弹性体,有能够进一步提高低介电性的倾向。

[0712] 硅烷偶联剂的含量没有特别限定,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,可以为0.1~5.0质量份。

[0713] <具有烯属不饱和基团的单体或低聚物>

[0714] 本实施方式的树脂组合物中,为了提高热固性和基于活性能量射线的固化性(例如基于紫外线的光固化性等),也可以组合使用具有烯属不饱和基团的单体或低聚物。本实施方式中使用的具有烯属不饱和基团的低聚物或单体只要是1分子中具有1个以上烯属不饱和基团的低聚物或单体就没有特别限定,例如可列举出具有乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酰基等的单体或低聚物,优选为具有乙烯基的单体或低聚物。

[0715] 需要说明的是,本说明书中,将属于具有烯属不饱和基团的单体或低聚物的化合物、且也属于包含2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物的化合物视为包含2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物。

[0716] 更具体而言,作为具有烯属不饱和基团的单体,可列举出分子量低于1000且在分子内包含1个含有烯属不饱和键的有机基团的化合物(F1)(化合物(F1))。

[0717] 构成前述含有烯属不饱和键的有机基团的烯属不饱和键不包括作为芳香环的一部分而含有的烯属不饱和键。另一方面,包括作为非芳香环的一部分而含有的烯属不饱和键。对于作为非芳香环的一部分而含有的烯属不饱和键的例子,可列举出分子中的环己烯基等。另外,也包含直链或支链的有机基团的末端以外的部分、即直链或支链中所含的烯属不饱和键。

[0718] 前述含有烯属不饱和键的有机基团更优选为选自乙烯基、异丙烯基、烯丙基、丙烯酰基、甲基丙烯酸基和亚乙烯基组成的组中的1种,更优选为选自乙烯基、异丙烯基、烯

丙基、丙烯酰基和甲基丙烯酸基组成的组中的1种,进一步优选为乙烯基。

[0719] 另外,本说明书中,将属于具有烯属不饱和基团的单体或低聚物的化合物且也属于硅烷偶联剂的该化合物视为硅烷偶联剂。

[0720] 本实施方式中使用的化合物(F1)优选仅由选自碳原子、氢原子、氧原子和硅原子中的原子构成,更优选仅由选自碳原子、氢原子和氧原子中的原子构成。

[0721] 另外,本实施方式中使用的化合物(F1)可以具有极性基团,也可以不具有。本实施方式中使用的化合物(F1)优选不具有极性基团。作为极性基团,可例示氨基、羧基、羟基、硝基。

[0722] 本实施方式中,化合物(F1)的分子量优选为70以上,更优选为80以上,进一步优选为90以上。通过设为前述下限值以上,从而有能够抑制化合物(F1)从本实施方式的树脂组合物、其固化物等中挥发的倾向。前述化合物(F1)的分子量的上限优选为500以下,更优选为400以下,进一步优选为300以下,更进一步优选为200以下,也可以为150以下。通过设为前述上限值以下,从而有提高与其它热塑性树脂成分的反应性的效果进一步提高的倾向。

[0723] 在本实施方式的树脂组合物含有2种以上的化合物(F1)的情况下,优选化合物(F1)的平均分子量值包含在上述范围内,更优选各化合物的分子量包含在上述优选的范围内。

[0724] 本实施方式中,化合物(F1)优选沸点为110°C以上,更优选为115°C以上,进一步优选为120°C以上。通过设为前述下限值以上,能够抑制使树脂组合物热固化时的化合物(F1)的挥发,使热固性树脂(C)与化合物(F1)反应。前述化合物(F1)的沸点优选为300°C以下,更优选为250°C以下,进一步优选为200°C以下。通过设为前述上限值以下,能够使其不易以残留溶剂的形式残留在固化物中。

[0725] 在本实施方式的树脂组合物含有2种以上的化合物(F1)的情况下,沸点的平均值落入上述范围内即可,优选各化合物的沸点包含在上述优选的范围内。

[0726] 作为化合物(F1),可例示(甲基)丙烯酸酯化合物、芳香族乙烯基化合物(优选为苯乙烯系化合物)、饱和脂肪酸乙烯基化合物、氰化乙烯基化合物、烯属不饱和羧酸、烯属不饱和羧酸酐、烯属不饱和二羧酸单烷基酯、烯属不饱和羧酸酰胺等,优选为选自自由(甲基)丙烯酸酯化合物、芳香族乙烯基化合物、及饱和脂肪酸乙烯基化合物组成的组中的至少1种,更优选为芳香族乙烯基化合物。

[0727] 作为化合物(F1)为芳香族乙烯基化合物时的具体例,可列举出甲基苯乙烯(例如4-甲基苯乙烯)、乙基乙烯基苯、二乙基4-乙烯基苄基磷酸酯、4-乙烯基苄基缩水甘油醚、 α -甲基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、二乙烯基苯、1,2-双(4-乙烯基苄基)乙烷(BVPE)和乙烯基苄基醚,可例示甲基苯乙烯(例如4-甲基苯乙烯)、乙基乙烯基苯、二乙基4-乙烯基苄基磷酸酯、4-乙烯基苄基缩水甘油醚、 α -甲基苯乙烯等。

[0728] 另外,作为化合物(F1)的具体例,可以参照日本特开2019-194312号公报第0046段和第0049段的记载,其内容并入本说明书中。

[0729] 作为化合物(F1)具有亚乙烯基时的具体例,优选茛烯、亚吡嗪(pyrazylene),更优选茛烯。

[0730] 本说明书中,如后述的咪唑化合物那样,为也相当于具有亚乙烯基的化合物、且作为除具有亚乙烯基的化合物以外的成分(例如固化促进剂)而明示的化合物视为不属于具

有亚乙烯基的化合物。

[0731] 另一方面,为了提高低介电常数性和低介电损耗角正切性,本实施方式的树脂组合物还优选含有苯乙烯低聚物(F2)。本实施方式的苯乙烯低聚物(F2)优选将选自苯乙烯和上述苯乙烯衍生物、乙烯基甲苯组成的组中的至少1种聚合而成。苯乙烯低聚物(F2)的数均分子量优选为178以上,另外,优选为1600以下。另外,苯乙烯低聚物(F2)优选平均芳香环数为2~14、芳香环数2~14的总量为50质量%以上、沸点为300°C以上且没有支链结构的化合物。

[0732] 作为本实施方式中使用的苯乙烯低聚物(F2),例如可列举出苯乙烯聚合物、乙烯基甲苯聚合物、 α -甲基苯乙烯聚合物、乙烯基甲苯- α -甲基苯乙烯聚合物、苯乙烯- α -苯乙烯聚合物等。作为苯乙烯聚合物,可以使用市售品,例如可列举出Piccolastic A5(Eastman Chemical公司制)、Piccolastic A-75(Eastman Chemical公司制)、Piccotex 75(Eastman Chemical公司制)、FTR-8100(三井化学株式会社制)、FTR-8120(三井化学株式会社制)。另外,作为乙烯基甲苯- α -甲基苯乙烯聚合物,可列举出Piccotex LC(Eastman Chemical公司制)。另外,作为 α -甲基苯乙烯聚合物,可列举出Kristalex 3070(Eastman Chemical公司制)、Kristalex 3085(Eastman Chemical公司制)、Kristalex (3100)、Kristalex 5140(Eastman Chemical公司制)、FMR-0100(三井化学株式会社制)、FMR-0150(三井化学株式会社制)。另外,作为苯乙烯- α -苯乙烯聚合物,可列举出FTR-2120(三井化学株式会社制)。这些苯乙烯低聚物可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0733] 本实施方式的树脂组合物中, α -甲基苯乙烯低聚物良好地热固化、微细布线的填埋性良好并且焊料耐热性、低相对介电系数、低介电损耗角正切优异,因此优选。

[0734] 另外,为了提高低介电常数性和低介电损耗角正切性,本实施方式的树脂组合物还优选包含二乙烯基化合物(F3)作为具有烯属不饱和基团的单体。

[0735] 二乙烯基化合物为具有2个乙烯基的低分子化合物。通过使乙烯基为2个,从而成为不会过于升高的程度的良好的交联密度,其结果,分子的自由体积变大,因此能够将得到的固化物的介电损耗角正切(Df)抑制为较小。进而可认为,二乙烯基化合物(F3)是作为聚马来酰亚胺化合物(A)、其它马来酰亚胺化合物(B)和包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C)、以及其它树脂成分(D)的一部分的替代而使用的,因此具有极性基团的成分的含量降低本身也有助于介电损耗正切(Df)的降低。另外,可认为通过使二乙烯基化合物所具有的2个官能团均为乙烯基,从而与聚马来酰亚胺化合物(A)、其它马来酰亚胺化合物(B)和包含2个以上碳-碳不饱和双键的化合物(C)的反应性变得良好,其结果,有耐热性容易提高的倾向。

[0736] 需要说明的是,此处的二乙烯基化合物(F3)是指分子量低于195的化合物,分子量的下限值为54是实际的。作为二乙烯基化合物(F3),可列举出二乙烯基苯、1,3-乙烯基四甲基硅氧烷。

[0737] 此外,具有烯属不饱和基团的单体或低聚物的详情可以参照国际公开第2017/135168号第0069~0087段的记载、以及国际公开第2019/230945第0065~0067段,其内容并入本说明书中。

[0738] 特别是通过使用具有烯属不饱和基团的单体或低聚物,且使用弹性体作为其它树脂成分(D),可得到维持优异的低介电性且吸湿耐热性优异的树脂组合物。

[0739] 另外,特别是通过使用具有烯属不饱和基团的单体或低聚物,且使用包含乙烯基芳基的化合物(特别是具有式(V)所示的结构单元的聚合物),可得到维持优异的低介电性且吸湿耐热性优异的树脂组合物。

[0740] 在本实施方式的树脂组合物包含具有烯属不饱和基团的单体或低聚物的情况下,其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为0.5质量份以上,更优选为1质量份以上,进一步优选为2质量份以上,更进一步优选为3质量份以上,进而也可以为5质量份以上。通过设为前述下限值以上,有低介电性进一步提高的倾向。另外,具有烯属不饱和基团的单体或低聚物的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为30质量份以下,更优选为25质量份以下,进一步优选为20质量份以下,更进一步优选为15质量份以下,更进一步优选为10质量份以下。通过设为前述上限值以下,有耐热性进一步提高的倾向。另外,有低介电常数性、低介电损耗角正切性和耐化学药品性进一步提高的倾向。

[0741] 本实施方式的树脂组合物可仅含有1种具有烯属不饱和基团的单体或低聚物,也可以含有2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0742] <活性酯化合物>

[0743] 本实施方式的树脂组合物可以包含活性酯化合物。

[0744] 作为活性酯化合物,没有特别限定,例如可列举出1分子中具有2个以上(优选为2~12个,更优选为2~6个,进一步优选为2~4个,更进一步优选为2个或3个,再进一步优选为2个)活性酯基的化合物。

[0745] 活性酯化合物可以为直链或分支或环状的化合物。其中,从使得到的固化物的耐热性进一步提高的观点出发,优选通过使羧酸化合物和/或硫代羧酸化合物、与羟基化合物和/或硫醇化合物进行反应而得的活性酯化合物,更优选通过使羧酸化合物与选自由苯酚化合物、萘酚化合物、及硫醇化合物组成的组中的1种以上化合物进行反应而得的活性酯化合物,进一步优选通过使羧酸化合物与具有酚性羟基的芳香族化合物进行反应而得的1分子中具有2个以上的活性酯基的芳香族化合物,特别优选通过使1分子中具有2个以上的羧酸的化合物、与具有酚性羟基的芳香族化合物进行反应而得的1分子中具有2个以上的活性酯基的芳香族化合物。

[0746] 作为上述羧酸化合物,可列举出选自由苯甲酸、乙酸、琥珀酸、马来酸、衣康酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸和均苯四甲酸组成的组中的1种以上,其中,从使得到的固化物的耐热性进一步提高的观点出发,优选为选自由琥珀酸、马来酸、衣康酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸组成的组中的1种以上,更优选为选自由间苯二甲酸和对苯二甲酸组成的组中的1种以上。

[0747] 作为上述硫代羧酸化合物,可列举出选自硫代乙酸和硫代苯甲酸的1种以上。

[0748] 作为上述苯酚化合物或萘酚化合物,可列举出选自由对苯二酚、间苯二酚、双酚A、双酚F、双酚S、酚酞、甲基化双酚A、甲基化双酚F、甲基化双酚S、苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、邻苯二酚、 α -萘酚、 β -萘酚、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、二羟基二苯甲酮、三羟基二苯甲酮、四羟基二苯甲酮、间苯三酚、苯三酚、二环戊二烯基二苯酚和苯酚酚醛清漆组成的组中的1种以上,从使得到的固化物的耐热性及溶剂溶解性进一步提高的观点出发,优选为双酚A、双酚F、双酚S、甲基化双酚A、甲基化双酚F、甲基化双酚S、邻苯二酚、 α -

萘酚、 β -萘酚、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、二羟基二苯甲酮、三羟基二苯甲酮、四羟基二苯甲酮、间苯三酚、苯三酚、二环戊二烯基二苯酚、苯酚酚醛清漆,更优选为选自由邻苯二酚、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、二羟基二苯甲酮、三羟基二苯甲酮、四羟基二苯甲酮、间苯三酚、苯三酚、二环戊二烯基二苯酚和苯酚酚醛清漆组成的组中的1种以上,进一步优选为选自由1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、二羟基二苯甲酮、三羟基二苯甲酮、四羟基二苯甲酮、二环戊二烯基二苯酚和苯酚酚醛清漆组成的组中的1种以上,特别优选为选自由二羟基二苯甲酮、三羟基二苯甲酮、四羟基二苯甲酮、二环戊二烯基二苯酚和苯酚酚醛清漆组成的组中的1种以上(优选为选自由二环戊二烯基二苯酚和苯酚酚醛清漆组成的组中的1种以上,更优选为二环戊二烯基二苯酚)。

[0749] 作为上述硫醇化合物,可列举出选自由苯二硫醇和三噻二硫醇组成的组中的1种以上。

[0750] 另外,从使与环氧化合物的相容性进一步提高的观点出发,活性酯化合物优选为1分子中具有2个以上的羧酸且包含脂肪族链的化合物,从使耐热性进一步提高的观点出发,优选为具有芳香环的化合物。作为更具体的活性酯化合物,可列举出日本特开2004-277460号公报中记载的活性酯化合物。

[0751] 活性酯化合物可以使用市售品,也可以通过公知的方法进行制备。作为市售品,可列举出包含二环戊二烯基二苯酚结构的化合物(例如EXB9451、EXB9460、EXB9460S、HPC-8000-65T(均为DIC公司制)等)、苯酚酚醛清漆的乙酰基化物(例如DC808(三菱化学公司制))和苯酚酚醛清漆的苯甲酰基化物(例如YLH1026、YLH1030、YLH1048(均为三菱化学公司制)),从使清漆的保存稳定性、以及将树脂组合物固化时(固化物)的低热膨胀性进一步提高的观点出发,优选为EXB9460S。

[0752] 活性酯化合物可通过公知的方法制备,例如可通过羧酸化合物与羟基化合物的缩合反应来得到。作为具体例,可列举出:使(a)羧酸化合物或其卤化物、(b)羟基化合物、(c)芳香族单羟基化合物以相对于(a)的羧基或酰卤基1摩尔、(b)的酚性羟基为0.05~0.75摩尔、(c)0.25~0.95摩尔的比例进行反应的方法。

[0753] 在不损害本发明的效果的范围内优选包含活性酯化合物。本实施方式的树脂组合物包含活性酯化合物的情况下,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为1质量份以上,另外,优选为50质量份以下。

[0754] 本实施方式中的树脂组合物可以仅包含1种活性酯化合物,也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0755] 另外,本实施方式中的树脂组合物也可以设为实质上不包含活性酯化合物的构成。实质上不包含是指活性酯化合物的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份低于1质量份,优选低于0.1质量份,进一步优选低于0.01质量份。

[0756] <分散剂>

[0757] 本实施方式的树脂组合物也可以包含分散剂。作为分散剂,可适宜地使用通常用于涂料用的分散剂,其种类没有特别限定。分散剂优选使用共聚物基体的湿润分散剂,作为具体例,可列举出BYK Japan株式会社制的DISPERBYK(注册商标)-110、111、161、180、2009、2152、2155, BYK(注册商标)-W996、W9010、W903、W940等。

[0758] 本实施方式的树脂组合物包含分散剂的情况下,其含量的下限值相对于树脂组合

物中的树脂固体成分100质量份优选为0.01质量份以上、更优选为0.05质量份以上,也可以为0.1质量份以上。另外,分散剂的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为10质量份以下,更优选为5质量份以下,进一步优选为3质量份以下,更进一步优选为2质量份以下,也可以为1质量份以下。

[0759] 分散剂可以单独使用1种,或将2种以上组合使用。使用2种以上的情况下,总量成为上述范围。

[0760] <固化促进剂>

[0761] 本实施方式的树脂组合物可以进一步包含固化促进剂。作为固化促进剂,没有特别限定,例如可列举出2-乙基-4-甲基咪唑、三苯基咪唑等咪唑类;过氧化苯甲酰、双(1-甲基-1-苯基乙基)过氧化物、二叔丁基过氧化物、过氧化月桂酰、过氧化乙酰、过氧化对氯苯甲酰、二-过氧化邻苯二甲酸二叔丁酯、 α, α' -二(叔丁基过氧化)二异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)己炔-3等有机过氧化物;偶氮二腈(例如偶氮二异丁腈)等偶氮化合物;N,N-二甲基苄胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基甲苯胺、2-N-乙基苯氨基乙醇、三正丁胺、吡啶、喹啉、N-甲基吗啉、三乙醇胺、三乙二胺、四甲基丁烷二胺、N-甲基哌啶等叔胺类;苯酚、二甲苯酚、甲酚、间苯二酚、邻苯二酚等苯酚类;2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷等高温分解型自由基产生剂;环烷酸铅、硬脂酸铅、环烷酸锌、辛酸锌、辛酸锰、油酸锡、马来酸二丁基锡、环烷酸锰、环烷酸钴、乙酰丙酮铁等有机金属盐;将这些有机金属盐溶解于苯酚、双酚等含羟基的化合物中而得到的物质;氯化锡、氯化锌、氯化铝等无机金属盐;二辛基氧化锡、其它烷基锡、烷基氧化锡等有机锡化合物等。

[0762] 固化促进剂优选为选自由咪唑类、有机过氧化物和有机金属盐组成的组中的至少1种,更优选为选自由有机过氧化物和有机金属盐组成的组中的至少1种,也可以组合使用有机过氧化物和有机金属盐这两者。

[0763] 另外,本实施方式中,也可以设为实质上不包含有机过氧化物、偶氮化合物等聚合引发剂的构成。实质上不包含是指聚合引发剂的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份低于0.1质量份。

[0764] 本实施方式的树脂组合物包含固化促进剂时,其含量的下限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为0.005质量份以上,更优选为0.01质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上。另外,固化促进剂的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为10质量份以下,更优选为5质量份以下,进一步优选为2质量份以下。

[0765] 固化促进剂可以单独使用1种,或将2种以上组合使用。使用2种以上的情况下,总量成为上述范围。

[0766] <阻燃剂>

[0767] 本实施方式的树脂组合物可以包含阻燃剂。作为阻燃剂,可例示磷系阻燃剂、卤素系阻燃剂、无机系阻燃剂和有机硅系阻燃剂,优选为磷系阻燃剂。

[0768] 作为阻燃剂,可以使用公知的阻燃剂,例如可列举出溴化环氧树脂、溴化聚碳酸酯、溴化聚苯乙烯、溴化苯乙烯、溴化邻苯二甲酰亚胺、四溴双酚A、(甲基)丙烯酸五溴苄酯、五溴甲苯、三溴苯酚、六溴苯、十溴二苯基醚、双-1,2-五溴苯基乙烷、氯化聚苯乙烯、氯化石蜡等卤素系阻燃剂;红磷、磷酸三甲苯酯、磷酸三苯酯、磷酸甲苯二苯酯、磷酸三(二甲苯酯)、磷酸三烷基酯、磷酸二烷基酯、磷酸三(氯乙酯)、磷腈、1,3-亚苯基双(2,6-双(二甲苯

基)磷酸酯)、10-(2,5-二羟基苯基)-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物等磷系阻燃剂;氢氧化铝、氢氧化镁、部分勃姆石、勃姆石、硼酸锌、三氧化铋等无机系阻燃剂;有机硅橡胶、有机硅树脂等有机硅系阻燃剂。

[0769] 本实施方式中,这些化合物中,1,3-亚苯基磷酸双(2,6-二(二甲苯基))酯不会损害低介电性,因此优选。

[0770] 本实施方式的树脂组合物包含阻燃剂时,其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为1质量份以上,更优选为3质量份以上。另外,阻燃剂的含量的下限值优选为25质量份以下,更优选为20质量份以下,进一步优选为15质量份以下,更进一步优选为10质量份以下。

[0771] 阻燃剂可以单独使用1种,或将2种以上组合使用。使用2种以上的情况下,总量成为上述范围。

[0772] <溶剂>

[0773] 本实施方式的树脂组合物可以含有溶剂,优选包含有机溶剂。含有溶剂的情况下,本实施方式的树脂组合物为上述各种树脂固体成分的至少一部分、优选全部溶解或相容于溶剂的形态(溶液或清漆)。作为溶剂,只要是能够使上述各种树脂固体成分的至少一部分、优选全部溶解或相容的极性有机溶剂或无极性有机溶剂就没有特别限定,作为极性有机溶剂,例如可列举出酮类(例如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等)、溶纤剂类(例如丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯等)、酯类(例如乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异戊酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、羟基异丁酸甲酯等)、酰胺类(例如二甲氧基乙酰胺、二甲基甲酰胺类等),作为无极性有机溶剂,可列举出芳香族烃(例如甲苯、二甲苯等)。

[0774] 溶剂可以单独使用1种,或将2种以上组合使用。使用2种以上的情况下,总量成为上述范围。

[0775] <其它成分>

[0776] 本实施方式的树脂组合物除了上述成分以外,也可以含有热塑性树脂及其低聚物等各种高分子化合物、各种添加剂。作为添加剂,可列举出紫外线吸收剂、抗氧化剂、光聚合引发剂、荧光增白剂、光敏剂、染料、颜料、增稠剂、流动调节剂、润滑剂、消泡剂、流平剂、光亮剂、阻聚剂等。这些添加剂可以单独使用1种,或将2种以上组合使用。

[0777] <用途>

[0778] 本实施方式的树脂组合物可以以固化物的形式使用。具体而言,本实施方式的树脂组合物可以作为低相对介电常数材料和/或低介电损耗角正切材料而适宜地用作印刷电路板的绝缘层、半导体封装体用材料等电子材料用树脂组合物。本实施方式的树脂组合物可以适宜地用作预浸料、使用了预浸料的覆金属箔层叠板、树脂复合片和印刷电路板用的材料。

[0779] 本实施方式的树脂组合物可以用作成为印刷电路板的绝缘层的预浸料、树脂复合片等层状(包含薄膜状、片状等)的材料,在制作该层状的材料时,其厚度优选为5 μm 以上,更优选为10 μm 以上。作为厚度的上限值,优选为200 μm 以下,更优选为180 μm 以下。需要说明的是,上述层状的材料厚度例如在使本实施方式的树脂组合物浸渗于玻璃布等中的情况下是指包括玻璃布在内的厚度。

[0780] 由本实施方式的树脂组合物形成的材料可以用于进行曝光显影而形成图案的用

途,也可以用于不进行曝光显影的用途。特别适合于不进行曝光显影的用途。

[0781] <<预浸料>>

[0782] 本实施方式的预浸料由基材(预浸料基材)和本实施方式的树脂组合物形成。本实施方式的预浸料例如可以通过如下方式得到:将本实施方式的树脂组合物应用(例如浸渗和/或涂布)于基材后,通过加热(例如以120~220°C进行2~15分钟干燥的方法等)而使其半固化。此时,树脂组合物相对于基材的附着量、即相对于半固化后的预浸料的总量的树脂组合物的量(包含填充材料(E))优选为20~99质量%的范围,更优选为20~80质量%的范围。

[0783] 作为基材,只要是用于各种印刷电路板材料的基材就没有特别限定。作为基材的材质,例如可列举出玻璃纤维(例如E-玻璃、D-玻璃、L-玻璃、S-玻璃、T-玻璃、Q-玻璃、UN-玻璃、NE-玻璃、球状玻璃等)、除玻璃以外的无机纤维(例如石英等)、有机纤维(例如聚酰亚胺、聚酰胺、聚酯、液晶聚酯、聚四氟乙烯等)。基材的形态没有特别限定,可列举出织布、无纺布、粗纱、短玻璃丝毡、表面毡等。这些基材可以单独使用,也可以组合使用2种以上。这些基材中,从尺寸稳定性的观点出发,优选为实施了超开纤处理、填缝处理的织布,从强度和低吸水性观点出发,基材优选为厚度200 μm 以下、质量250g/m²以下的玻璃织布,从吸湿耐热性的观点出发,优选为利用环氧硅烷、氨基硅烷等硅烷偶联剂等实施了表面处理的玻璃织布。从电特性的观点出发,更优选为由L-玻璃、NE-玻璃、Q-玻璃等表现出低相对介电常数、低介电损耗角正切的玻璃纤维形成的低介电玻璃布。

[0784] 低相对介电常数性的基材例如可例示相对介电常数为5.0以下(优选为3.0~4.9)的基材。低介电损耗角正切性的基材例如可例示介电损耗角正切为0.006以下(优选为0.001~0.005)的基材。相对介电常数和介电损耗角正切为利用扰动法空腔共振器在频率10GHz下测得的值。

[0785] <<覆金属箔层叠板>>

[0786] 本实施方式的覆金属箔层叠板包含:由本实施方式的预浸料形成的至少1个层、以及配置在由前述预浸料形成的层的单面或双面的金属箔。作为本实施方式的覆金属箔层叠板的制作方法,例如可以举出如下方法:配置至少1张(优选重叠2张以上)本实施方式的预浸料,在其单面或双面配置金属箔并进行层叠成形。更详细而言,可以通过在预浸料的单面或双面配置铜、铝等的金属箔并进行层叠成形而制作。作为预浸料的张数,优选为1~10张,更优选为2~10张,进一步优选为2~9张。金属箔只要是用于印刷电路板用材料的金属箔就没有特别限定,例如可列举出压延铜箔、电解铜箔等铜箔。金属箔(优选为铜箔)的厚度没有特别限定,可以为1.5~70 μm 左右。使用铜箔作为金属箔时,作为铜箔,优选按照JIS B0601:2013测得的铜箔表面的粗糙度Rz被调整为0.2~4.0 μm 。通过将铜箔表面的粗糙度Rz设为0.2 μm 以上,从而有铜箔表面的粗糙度成为适度的大小、铜箔剥离强度进一步提高的倾向。另一方面,通过将铜箔表面的粗糙度Rz设为4.0 μm 以下,有铜箔表面的粗糙度成为适度的大小、得到的固化物的介电损耗角正切特性进一步提高的倾向。从铜箔剥离强度和介电损耗角正切降低的观点出发,铜箔表面的粗糙度Rz更优选为0.5 μm 以上、进一步优选为0.6 μm 以上、特别优选为0.7 μm 以上,另外,更优选为3.5 μm 以下、进一步优选为3.0 μm 以下、特别优选为2.0 μm 以下。

[0787] 作为层叠成形的方法,可列举出将印刷电路板用层叠板和多层板成形时通常使用

的方法,更详细而言,可列举出使用多段压制机、多段真空压制机、连续成形机、高压釜成形机等以温度180~350℃左右、加热时间100~300分钟左右、表面压力20~100kg/cm²左右或1~10MPa左右进行层叠成形的方法。另外,也可通过将本实施方式的预浸料与另行制作的内层用电路板组合并进行层叠成形,从而制成多层板。作为多层板的制造方法,例如可以在本实施方式的1张预浸料的双面配置35μm左右的铜箔,利用上述成形方法进行层叠形成后形成内层电路,对该电路实施黑化处理而形成内层电路板,之后,将该内层电路板与本实施方式的预浸料交替地各配置1张,进一步在最外层配置铜箔,在上述条件下、优选在真空中进行层叠成形,由此制作多层板。本实施方式的覆金属箔层叠板可以适宜地用作印刷电路板。

[0788] 此外,本实施方式的覆金属箔层叠板优选使用通过蚀刻去除了金属箔的层叠板所测得的相对介电常数(Dk)低。具体而言,使用通过蚀刻将金属箔从覆金属箔层叠板去除后的样品,依据JIS C2138:2007,按照空腔谐振器扰动法测得的频率10GHz下的相对介电常数(Dk)优选低于3.00,更优选为2.90以下,进一步优选低于2.80。关于前述相对介电常数(Dk)的下限值,没有特别限定,例如为0.1以上是实际的。

[0789] 介电常数的测定按照后述的实施例的记载。

[0790] 另外,本实施方式的覆金属箔层叠板优选使用通过蚀刻而去除了金属箔的层叠板所测得的介电损耗角正切(Df)低。具体而言,使用通过蚀刻将金属箔从覆金属箔层叠板去除后的样品,依据JIS C2138:2007,按照空腔谐振器扰动法测得的频率10GHz下的介电损耗角正切(Df)优选为0.0025以下,更优选为0.0022以下,进一步优选为0.0020以下。关于前述介电损耗角正切(Df)的下限值,没有特别限定,例如为0.0001以上是实际的。

[0791] 介电损耗角正切的测定按照后述的实施例的记载。

[0792] 本实施方式的树脂组合物优选使用通过蚀刻而去除了金属箔的层叠板所测得的热膨胀系数(CTE)小。具体而言,纵向的热膨胀系数(CTE)优选为165(ppm/℃)以下、更优选为150(ppm/℃)以下、进一步优选为140(ppm/℃)以下、更进一步优选为130(ppm/℃)以下、更进一步优选为100(ppm/℃)以下。前述热膨胀系数(CTE)的下限值没有特别限定,例如为1(ppm/℃)以上是实际的。

[0793] 热膨胀系数(CTE)的测定按照后述的实施例的记载。

[0794] 另外,本实施方式的覆金属箔层叠板优选金属箔剥离强度(优选为铜箔剥离强度)大。具体而言,按照JIS C6481:1996求出的测定值优选为0.4kN/m以上,更优选为0.5kN/m以上。关于金属箔剥离强度的上限值,没有特别限定,例如为1.4kN/m以下是实际的。

[0795] 如上所述,使用本实施方式的树脂组合物(包含特定成分的组合的树脂组合物)所得的电子材料用树脂组合物的固化物具有低介电性(低介电损耗角正切)、吸湿耐热性、以及耐裂纹性、固化物的外观、低热膨胀性优异的特性。

[0796] <<印刷电路板>>

[0797] 本实施方式的印刷电路板包含绝缘层和配置在前述绝缘层表面的导体层,前述绝缘层包含由本实施方式的树脂组合物形成的层和由本实施方式的预浸料形成的层中的至少一者。这样的印刷电路板可以按照常规方法制造,其制造方法没有特别限定。以下,示出印刷电路板的制造方法的一例。首先,准备上述覆铜箔层叠板等覆金属箔层叠板。接着,对覆金属箔层叠板的表面实施蚀刻处理,进行内层电路的形成,制作内层基板。在该内层基板

的内层电路表面,根据需要进行用于提高粘接强度的表面处理,然后在该内层电路表面重叠所需张数的上述预浸料,进一步在其外侧层叠外层电路用的金属箔,进行加热加压并使其一体成形。如此操作,制造在内层电路与外层电路用的金属箔之间形成有由基材和树脂组合物的固化物形成的绝缘层的多层层叠板。然后,对该多层层叠板实施通孔、导通孔用的开孔加工后,在该孔的壁面形成使内层电路与外层电路用的金属箔导通的镀金属覆膜,进而对外层电路用的金属箔实施蚀刻处理,形成外层电路,由此制造印刷电路板。

[0798] 上述制造例中得到的印刷电路板为以下构成:具有绝缘层和在该绝缘层表面形成的导体层,且绝缘层含有上述本实施方式的树脂组合物和/或其固化物。即,由上述本实施方式的预浸料(例如,由基材和浸渗或涂布于该基材的本实施方式的树脂组合物形成的预浸料)、上述本实施方式的覆金属箔层叠板的树脂组合物形成的层成为本实施方式的绝缘层。

[0799] 此外,本实施方式还涉及包含前述印刷电路板的半导体装置。半导体装置的详情可以参考日本特开2021-021027号公报第0200~0202段的记载,这些内容并入本说明书中。

[0800] 另外,由本实施方式的树脂组合物的固化物形成的绝缘层优选减小该绝缘层的粗糙化处理后的表面粗糙度。具体而言,粗糙化处理后的绝缘层表面的算术平均粗糙度Ra优选为200nm以下、更优选为150nm以下、特别优选为100nm以下。算术平均粗糙度Ra的下限值没有特别限定,例如可以为10nm以上。绝缘层表面的算术平均粗糙度Ra的测定使用非接触型表面粗糙度计,利用VSI模式、50倍透镜进行测定而求出。

[0801] 非接触型表面粗糙度计使用Veeco Instruments Inc.制WYKONT3300。

[0802] <<树脂复合片>>

[0803] 本实施方式的树脂复合片包含:支承体,以及配置在前述支承体表面的、由本实施方式的树脂组合物形成的层。树脂复合片可以作为积层用薄膜或干膜阻焊剂使用。作为树脂复合片的制造方法,没有特别限定,例如可列举出通过将使上述本实施方式的树脂组合物溶解于溶剂而得到的溶液涂布(涂覆)于支承体并进行干燥,从而得到树脂复合片的方法。

[0804] 作为此处使用的支承体,例如可列举出聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、聚碳酸酯薄膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜、乙烯四氟乙烯共聚物薄膜、以及在这些薄膜的表面涂布脱膜剂而得到的脱模薄膜、聚酰亚胺薄膜等有机系薄膜基材、铜箔、铝箔等导体箔、玻璃板、SUS(Steel Use Stainless,不锈钢)板、FRP(Fiber-Reinforced Plastics,纤维强化塑料)等板状的支承体,没有特别限定。

[0805] 作为涂布方法(涂覆方法),例如可列举出如下方法:使用棒涂机、模涂机、刮刀、Baker涂膜器等,将使本实施方式的树脂组合物溶解于溶剂而得到的溶液涂布在支承体上。另外,也可以在干燥后从由支承体和树脂组合物层叠而成的树脂复合片上将支承体剥离或对其进行蚀刻,由此制成单层片。需要说明的是,也可以通过将使上述本实施方式的树脂组合物溶解于溶剂而得到的溶液供给至具有片状模腔的模具内并进行干燥等而成形为片状,由此不使用支承体地得到单层片。

[0806] 需要说明的是,在本实施方式的单层片或树脂复合片的制作中,去除溶剂时的干燥条件没有特别限定,从低温时溶剂容易残留在树脂组合物中、高温时树脂组合物的固化推进的方面来看,优选20°C~200°C的温度下、1~90分钟。另外,单层片或树脂复合片可以

在仅将溶剂干燥后的未固化的状态下使用,也可以根据需要使其成为半固化(B阶化)的状态来使用。进而,本实施方式的单层片或树脂复合片中的树脂层的厚度可以通过用于涂布(涂覆)的本实施方式的树脂组合物的溶液的浓度和涂布厚度来调整,没有特别限定,通常,若涂布厚度变厚,则干燥时溶剂变得容易残留,因此优选为 $0.1 \sim 500\mu\text{m}$ 。

[0807] 实施例

[0808] 以下列举实施例对本发明进一步进行具体说明。以下实施例中所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理步骤等只要不脱离本发明的主旨,则可适当地进行变更。因此,本发明的范围并不限定于以下所示的具体例。

[0809] 在实施例中使用的测定设备等因停止生产等而难以得到时,可以使用其它具有同等性能的设备来进行测定。

[0810] <合成例1改性聚苯醚化合物的合成>

[0811] <<2官能亚苯基醚低聚物的合成>>

[0812] 在带有搅拌装置、温度计、空气导入管和挡板的12L的纵长反应器中,加入 CuBr_2 9.36g (42.1mmol)、N,N'-二叔丁基乙二胺1.81g (10.5mmol)、正丁基二甲基胺67.77g (671.0mmol)、甲苯2600g,在反应温度 40°C 下进行搅拌,一边以5.2L/分钟的流速将混合氮气和空气并调整为氧浓度8体积%的混合气体进行鼓泡,一边用230分钟滴加预先溶解于2300g甲醇中的2,2',3,3',5,5'-六甲基-(1,1'-联苯酚)-4,4'-二醇129.32g (0.48mol)、2,6-二甲基苯酚878.4g (7.2mol)、N,N'-二叔丁基乙二胺1.22g (7.2mmol)、正丁基二甲基胺26.35g (260.9mmol)的混合溶液,并进行搅拌。滴加结束后,添加溶解有乙二胺四乙酸四钠48.06g (126.4mmol)的水1500g,使反应停止。对水层和有机层进行分液,用1N的盐酸水溶液清洗有机层,接着用纯水进行清洗。将得到的溶液用蒸发器浓缩至50质量%,得到2官能性亚苯基醚低聚物(树脂“A”)的甲苯溶液1981g。树脂“A”的基于GPC法的聚苯乙烯换算的数均分子量为1975,基于GPC法的聚苯乙烯换算的重均分子量为3514,羟基当量为990。

[0813] <<改性聚苯醚化合物的合成>>

[0814] 在具备搅拌装置、温度计和回流管的反应器中投入树脂“A”的甲苯溶液833.4g、乙烯基苄基氯(AGC SEIMI CHEMICAL公司制,“CMS-P”)76.7g、二氯甲烷1,600g、苄基二甲胺6.2g、纯水199.5g、30.5质量%的NaOH水溶液83.6g,在反应温度 40°C 下进行搅拌。搅拌24小时后,将有机层用1N的盐酸水溶液清洗,再以纯水清洗。将得到的溶液用蒸发器浓缩,并滴加至甲醇中进行固体化,通过过滤将固体回收并真空干燥,得到改性聚苯醚化合物450.1g。改性聚苯醚化合物的基于GPC法所得的聚苯乙烯换算的数均分子量为2250,基于GPC法所得的聚苯乙烯换算的重均分子量为3920,乙烯基当量为1189g/乙烯基。

[0815] <合成例2具有式(V)所示的结构单元的聚合物(va)的合成>

[0816] 将二乙烯基苯2.25摩尔(292.9g)、乙基乙烯基苯1.32摩尔(172.0g)、苯乙烯11.43摩尔(1190.3g)、乙酸正丙酯15.0摩尔(1532.0g)投入反应器内,在 70°C 下添加600毫摩尔的三氟化硼的二乙醚络合物,使其反应4小时。用碳酸氢钠水溶液使聚合反应停止后,用纯水将油层清洗3次,并在 60°C 下进行减压脱挥,回收具有式(V)所示的结构单元的聚合物(va)。称量得到的具有式(V)所示的结构单元的聚合物(va),确认得到了860.8g具有式(V)所示的结构单元的聚合物(va)。

[0817] 得到的具有式(V)所示的结构单元的聚合物(va)的数均分子量 M_n 为2,060、重均分

子量Mw为30,700、单分散度Mw/Mn为14.9。通过进行¹³C-NMR和¹H-NMR分析,在具有式(V)所示的结构单元的聚合物(va)中观察到源自作为原料使用的各单体单元的共振线。基于NMR测定结果和GC分析结果,如下地算出具有式(V)所示的结构单元的聚合物(va)中的各单体单元(源自各原料的结构单元)的比例。

[0818] 源自二乙烯基苯的结构单元:20.9摩尔%(24.3质量%)

[0819] 源自乙基乙烯基苯的结构单元:9.1摩尔%(10.7质量%)

[0820] 源自苯乙烯的结构单元:70.0摩尔%(65.0质量%)

[0821] 另外,具有源自二乙烯基苯的残留乙烯基的结构单元为16.7摩尔%(18.5质量%)。乙烯基当量为241g/eq.。

[0822] <重均分子量和数均分子量的测定>

[0823] 重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)通过凝胶渗透色谱(GPC)法测定。使用送液泵(岛津制作所株式会社制,LC-20AD)、差示折射率检测器(岛津制作所株式会社制,RID-10A)、GPC柱(昭和电工株式会社制,GPC KF-801、802、803、804),溶剂使用四氢呋喃,以流量1.0mL/min、柱温度40°C,使用基于单分散聚苯乙烯的标准曲线来进行。

[0824] 实施例1

[0825] 将上述合成例1中得到的改性聚苯醚化合物5质量份、马来酰亚胺化合物(DIC公司制、NE-X-9500、相当于具有式(1)所示的结构单元的聚马来酰亚胺化合物)12质量份、马来酰亚胺化合物(DIC公司制、NE-X-9470S、相当于式(M1)所示的化合物、固化物的频率10GHz下的介电损耗角正切(Df)为0.003以下、且相对介电常数(Dk)为2.5以下)40质量份、马来酰亚胺化合物(大和化成工业公司制、BMI-2300、相当于式(M2)所示的化合物)3质量份、上述合成例2中得到的具有式(V)所示的结构单元的聚合物(va)35质量份、磷酸酯系阻燃剂(大八化学工业公司制、PX-200、相当于磷系阻燃剂)5质量份、作为分散剂的DISPERBYK(注册商标)-161(BYK-Chemie Japan公司制)0.2质量份、熔融二氧化硅(Admatechs公司制、SC2050-MNU、平均粒径0.5μm)20质量份、作为固化促进剂的DCP(过氧化二异丙苯、日油公司制、PERCUMYL D)0.5质量份混合,用甲乙酮将固体成分稀释至65质量%,得到清漆。需要说明的是,各成分的配混量表示固体分量。

[0826] 将该清漆浸渗涂覆于厚度0.1mm的NE玻璃织布(日东纺织株式会社制、2013S101S),在165°C下进行5分钟加热干燥,得到树脂组合物含量60质量%的预浸料(厚度0.1mm)。需要说明的是,使用的NE玻璃织布的特性如同下述。

[0827] IPC对应种类:2013

[0828] 纵向密度(根/25mm):46

[0829] 横向密度(根/25mm):44.1

[0830] 厚度(mm):0.070

[0831] 质量(g/m²):80.7

[0832] 将8张得到的预浸料重叠,在两面配置12μm厚的电解铜箔(3EC-M3-VLP、三井金属矿业株式会社制),以压力30kgf/cm²、温度220°C进行120分钟真空压制,得到绝缘层厚度0.8mm的覆铜箔层叠板作为覆金属箔层叠板。

[0833] 对于所得到的覆铜箔层叠板,进行介电常数(Dk)、介电损耗角正切(Df)和热膨胀系数(CTE-Z)的评价。

[0834] (1) 介电常数 (Dk) 和介电损耗角正切 (Df) :

[0835] 通过蚀刻去除上述得到的覆铜箔层叠板的铜箔, 得到层叠板A。

[0836] 将前述层叠板A在120°C下干燥60分钟后, 使用扰动法空腔共振器测定频率10GHz下的干燥后的介电常数 (Dk) 和介电损耗角正切 (Df)。测定温度设为23°C。

[0837] 扰动法空腔共振器使用Agilent Technologies公司制的Agilent8722ES。

[0838] 如下所述地进行评价。

[0839] <Dk>

[0840] A: 低于2.80

[0841] B: 2.80以上且低于3.00

[0842] C: 超过3.00

[0843] <Df>

[0844] S: 0.0018以下

[0845] A: 超过0.0018且为0.0019以下

[0846] B: 超过0.0019且为0.0020以下

[0847] C: 超过0.0020

[0848] (2) 热膨胀系数 (CTE-Z)

[0849] 按照JIS C 6481中规定的TMA法 (Thermo-mechanical analysis), 对于将前述层叠板A切成30mm×30mm而成的样品, 测定与玻璃布垂直的方向 (Z方向) 的线热膨胀系数。具体而言, 对于将前述层叠板A切成30mm×30mm而成的样品, 在220°C的恒温槽中加热2小时, 去除由成形产生的应力。然后, 使用热机械分析装置 (TA Instruments制) 以每分钟10°C从40°C升温至320°C, 测定50°C~280°C下的线热膨胀系数 (CTE-Z) (ppm/°C)。

[0850] 如下所述地进行评价。

[0851] S: 100 (ppm/°C) 以下

[0852] A: 超过100 (ppm/°C) 且为130 (ppm/°C) 以下

[0853] B: 超过130 (ppm/°C) 且为165 (ppm/°C) 以下

[0854] C: 超过165 (ppm/°C)

[0855] 实施例2

[0856] 在实施例1中, 不配混上述合成例1中得到的改性聚苯醚化合物、马来酰亚胺化合物 (大和化成工业株式会社制、BMI-2300、相当于式 (M2) 所示的化合物) 和DCP (过氧化二异丙苯、固化促进剂), 将上述合成例2中得到的具有式 (V) 所示的结构单元的聚合物 (va) 的配混量变更为30质量份, 进而, 配混包含 (甲基) 烯丙基的化合物 (丸善石油化学株式会社、BANI-M、式 (AN-4) 所示的化合物) 8质量份, 进而, 配混辛酸锰 (日本化学产业株式会社制) 0.1质量份, 除此以外, 与实施例1同样地进行。

[0857] 实施例3

[0858] 在实施例1中, 将马来酰亚胺化合物 (DIC公司制、NE-X-9500、相当于具有式 (1) 所示的结构单元的聚马来酰亚胺化合物) 的配混量从12质量份变更为40质量份, 将马来酰亚胺化合物 (DIC公司制、NE-X-9470S、相当于式 (M1) 所示的化合物) 的配混量从40质量份变更为12质量份, 除此以外, 与实施例1同样地进行。

[0859] 实施例4

[0860] 在实施例1中,将马来酰亚胺化合物(DIC公司制、NE-X-9500、相当于具有式(1)所示的结构单元的聚马来酰亚胺化合物)的配混量从12质量份变更为5质量份,将马来酰亚胺化合物(DIC公司制、NE-X-9470S、相当于式(M1)所示的化合物)的配混量从40质量份变更为47质量份,除此以外,与实施例1同样地进行。

[0861] 实施例5

[0862] 在实施例1中,将马来酰亚胺化合物(DIC公司制、NE-X-9500、相当于具有式(1)所示的结构单元的聚马来酰亚胺化合物)的配混量从12质量份变更为40质量份,不配混马来酰亚胺化合物(DIC公司制、NE-X-9470S、相当于式(M1)所示的化合物),进而,配混脂肪族马来酰亚胺化合物(日本化药株式会社制、MIZ-001、相当于马来酰亚胺化合物(M6))12质量份,除此以外,与实施例1同样地进行。

[0863] 实施例6

[0864] 在实施例1中,不配混上述合成例1中得到的改性聚苯醚化合物,配混末端为甲基丙烯酰基的改性聚苯醚化合物(SABIC Innovative Plastics公司制、SA9000)5质量份,除此以外,与实施例1同样地进行。

[0865] 实施例7

[0866] 在实施例1中,不配混上述合成例1中得到的改性聚苯醚化合物,配混三烯丙基异氰脲酸酯(三菱化学公司制、TAIC)5质量份,除此以外,与实施例1同样地进行。

[0867] 实施例8

[0868] 在实施例1中,将上述合成例1中得到的改性聚苯醚化合物的配混量从5质量份变更为40质量份,不配混上述合成例2中得到的具有式(V)所示的结构单元的聚合物(va),除此以外,与实施例1同样地进行。

[0869] 实施例9

[0870] 在实施例1中,将马来酰亚胺化合物(DIC公司制、NE-X-9500、相当于具有式(1)所示的结构单元的聚马来酰亚胺化合物)的配混量从12质量份变更为22质量份,将马来酰亚胺化合物(DIC公司制、NE-X-9470S、相当于式(M1)所示的化合物)的配混量从40质量份变更为70质量份,不配混上述合成例1中得到的改性聚苯醚化合物和上述合成例2中得到的具有式(V)所示的结构单元的聚合物(va),除此以外,与实施例1同样地进行。

[0871] 实施例10

[0872] 在实施例1中,将马来酰亚胺化合物(DIC公司制、NE-X-9500、相当于具有式(1)所示的结构单元的聚马来酰亚胺化合物)的配混量从12质量份变更为11质量份,将马来酰亚胺化合物(DIC公司制、NE-X-9470S、相当于式(M1)所示的化合物)的配混量从40质量份变更为36质量份,进而配混热塑性弹性体(JSR公司制、TR2250)5质量份,除此以外,与实施例1同样地进行。

[0873] 比较例1

[0874] 在实施例1中,代替马来酰亚胺化合物(DIC公司制、NE-X-9500、相当于具有式(1)所示的结构单元的聚马来酰亚胺化合物),使用等量的马来酰亚胺化合物(日本化药株式会社制、MIR-3000-70MT、式(M3)所示的化合物),且配混辛酸锰0.1质量份,不配混DCP(过氧化二异丙苯、日油公司制、PERCUMYL D、固化促进剂),其它同样地进行。

[0875] 比较例2

[0876] 在实施例1中,不使用马来酰亚胺化合物(DIC公司制、NE-X-9470S、相当于式(M1)所示的化合物)和马来酰亚胺化合物(大和化成工业株式会社制、BMI-2300、相当于式(M2)所示的化合物),将马来酰亚胺化合物(DIC公司制、NE-X-9500、相当于具有式(1)所示的结构单元的聚马来酰亚胺化合物)的配混量设为55质量份,将DCP(过氧化二异丙苯、日油公司制、PERCUMYL D、固化促进剂)的配混量设为1.0质量份,其它同样地进行。

[0877] [表1]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
[0878]	Dk [-]	@10GHz(空腔谐振)	A	A	A	A	A
	Df [-]	@10GHz(空腔谐振)	B	S	S	A	S
	CTE (Z-方向) [-]	50-280degC	B	S	A	B	A

[0879] [表2]

		实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	比较例1	比较例2
[0880]	Dk [-]	@10GHz(空腔谐振)	A	A	A	A	B
	Df [-]	@10GHz(空腔谐振)	B	A	B	A	C
	CTE (Z-方向) [-]	50-280degC	B	B	B	B	C