



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118871485 A

(43) 申请公布日 2024. 10. 29

(21) 申请号 202380027369.9

(22) 申请日 2023.03.27

(30) 优先权数据

2022-054351 2022.03.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/012268 2023.03.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/190374 JA 2023.10.05

(71) 申请人 日本曹达株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 山手太轨 河西拓也 柴田靖久

高桥荣治

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 焦成美

(51) Int. Cl.

C08F 290/06 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C08F 20/56 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

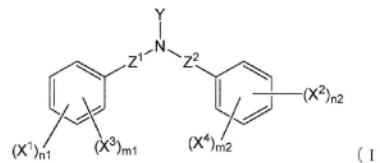
权利要求书2页 说明书27页

(54) 发明名称

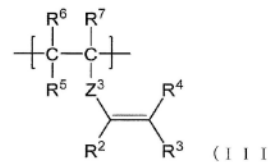
含有二苯基(甲基)丙烯酰胺的热固性树脂组合物及其固化物

(57) 摘要

本发明的目的是提供介电常数低且介质损耗角正切低、并且玻璃化转变温度高、具有优异的耐水性的热固性树脂组合物及其固化物。本发明的热固性树脂组合物含有以下的成分(A)及(B)。(A)式(I)(X¹及X²各自独立地为C1~C20烷基等,n₁及n₂各自独立地为0或1,Z¹及Z²各自独立地为单键等,X³及X⁴各自独立地为有机基团等,m₁及m₂各自独立地为0~4中的任意整数,Y为能聚合的官能团。)表示的化合物。(B)具有一个以上马来酰亚胺基的马来酰亚胺化合物、聚苯醚化合物、聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物或具有式(III)(Z³为C6~C12亚芳基,R²~R⁷各自独立地为氢原子等。)表示的重复单元

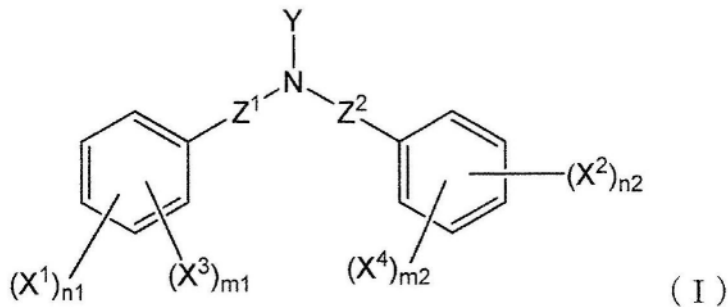


的聚合物。



1. 热固性树脂组合物, 其含有 (A) 式 (I) 表示的化合物中的至少 1 种、和 (B) 下述 (B-1) ~ (B-5) 中的至少 1 种以上,

[化学式 1]



式 (I) 中,

X^1 及 X^2 各自独立地为 C1 ~ C20 烷基、C1 ~ C20 烷氧基、C3 ~ C6 环状烷基、C3 ~ C6 环状烷氧基、苄基、或 α, α -二甲基苄基,

n_1 及 n_2 各自独立地为 0 或 1,

Z^1 及 Z^2 各自独立地为单键或 C1 ~ C3 亚烷基,

X^3 及 X^4 各自独立地为有机基团或卤代基,

m_1 及 m_2 各自独立地为 0 ~ 4 中的任意整数,

Y 为能聚合的官能团;

(B-1) 具有一个以上马来酰亚胺基的马来酰亚胺化合物,

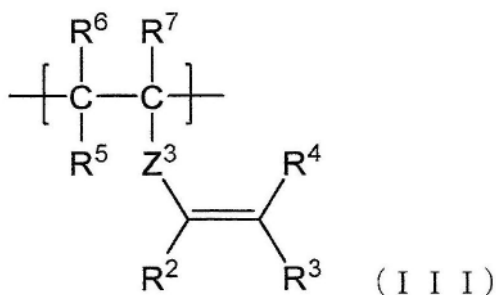
(B-2) 聚苯醚化合物,

(B-3) 1,2 键合结构与 1,4 键合结构的摩尔比为 80:20 ~ 100:0 的聚丁二烯,

(B-4) 丁二烯嵌段中的 1,2 键合结构与 1,4 键合结构的摩尔比为 80:20 ~ 100:0 的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SBS),

(B-5) 在分子中具有式 (III) 表示的重复单元的聚合物,

[化学式 2]

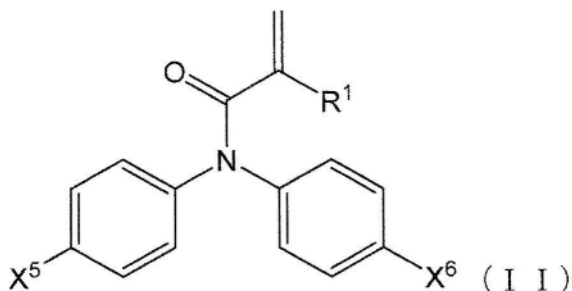


式 (III) 中, Z^3 为 C6 ~ C12 亚芳基, $R^2 \sim R^4$ 各自独立地为氢原子、或 C1 ~ C6 烷基, $R^5 \sim R^7$ 各自独立地为氢原子、或 C1 ~ C6 烷基。

2. 如权利要求 1 所述的热固性树脂组合物, 其还含有 (C) 自由基聚合引发剂。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的热固性树脂组合物, 其中, 式 (I) 表示的化合物为式 (II) 表示的化合物,

[化学式 3]



式 (II) 中,

X^5 及 X^6 各自独立地为 C1 ~ C20 烷基、C1 ~ C20 烷氧基、C3 ~ C6 环状烷基、C3 ~ C6 环状烷氧基、苄基、或 α, α -二甲基苄基,

R^1 为氢原子、或甲基。

4. 固化物, 其是使权利要求 1 或 2 所述的热固性树脂组合物固化而形成的。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的热固性树脂组合物, 其中, 热固性树脂组合物为印刷布线板的绝缘层用树脂组合物。

6. 树脂清漆, 其含有权利要求 1 或 2 所述的热固性树脂组合物。

7. 预浸料坯, 其是权利要求 1 或 2 所述的热固性树脂组合物含浸于基材而得到的。

8. 粘接膜, 其特征在于, 在支撑膜上具有含有权利要求 1 或 2 所述的热固性树脂组合物的树脂组合物层。

9. 带有热固性树脂组合物的金属箔, 其特征在于, 在金属箔上具有含有权利要求 1 或 2 所述的热固性树脂组合物的树脂组合物层。

10. 带有金属箔的层叠物, 其具备:

权利要求 1 或 2 所述的热固性树脂组合物的固化物的层; 和
金属箔。

含有二苯基(甲基)丙烯酰胺的热固性树脂组合物及其固化物

技术领域

[0001] 本发明涉及具有优异的耐热性、耐水性、介电特性的热固性树脂组合物及其固化物。

[0002] 本申请对2022年3月29日提出申请的日本专利申请第2022-54351号主张优先权,将其内容并入本文中。

背景技术

[0003] 为了制造移动电话及智能手机等移动型通信设备、其基站装置、服务器·路由器等网络相关电子设备、大型计算机等中包含的印刷布线板等,使用了各种已知的树脂。

[0004] 近年来,在上述网络相关电子设备中,需要以低损耗并且高速地对大容量的信息进行传输·处理,利用这些制品的印刷布线板来处置的电信号也逐渐高频化。高频的电信号容易衰减,因此需要使印刷布线板中的传输损耗更低。因此,对于在制造印刷布线板时使用的树脂,要求介电常数低并且介质损耗角正切低。另外,对于在制造印刷布线板时使用的树脂,要求耐热性高(玻璃化转变温度高)。

[0005] 在专利文献1中,记载了使用N,N-[4,4'-双(α,α -二甲基苄基)二苯基]丙烯酰胺的聚合物的粘接性组合物成为粘接性及密合性优异的涂层剂。

[0006] 在专利文献2中,记载了N,N-双(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)丙烯酰胺的聚合物是粘接性及密合性优异的粘接性组合物。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:W02018/070079号小册子

[0010] 专利文献2:W02020/071456号小册子

发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 本发明的目的是提供介电常数低且介质损耗角正切低、并且玻璃化转变温度高、具有优异的耐水性的热固性树脂组合物及其固化物。

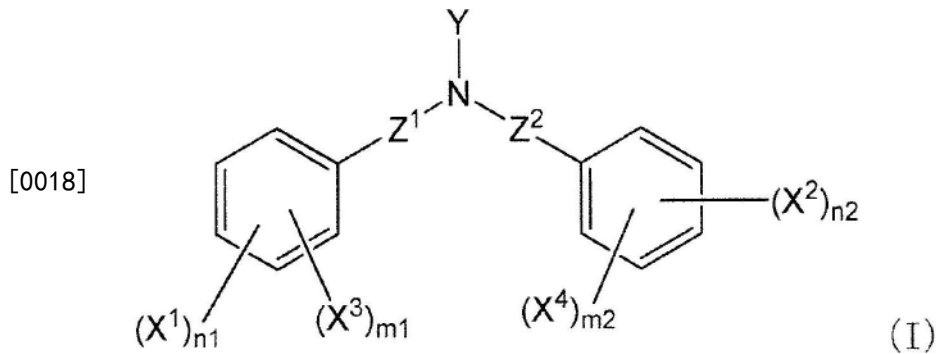
[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本申请的发明人进行深入研究的结果发现,通过将二苯基(甲基)丙烯酰胺或其衍生物等聚合性化合物与聚苯醚化合物等特定的化合物并用,可解决上述课题。

[0015] 即,本发明涉及以下的发明。

[0016] (1) 热固性树脂组合物,其含有(A)式(I)表示的化合物中的至少1种、和(B)下述(B-1)~(B-5)中的至少1种以上,

[0017] [化学式1]



[0019] (式(I)中,

[0020] X^1 及 X^2 各自独立地为C1~C20烷基、C1~C20烷氧基、C3~C6环状烷基、C3~C6环状烷氧基、苄基、或 α,α -二甲基苄基,

[0021] n_1 及 n_2 各自独立地为0或1,

[0022] Z^1 及 Z^2 各自独立地为单键或C1~C3亚烷基,

[0023] X^3 及 X^4 各自独立地为有机基团或卤代基,

[0024] m_1 及 m_2 各自独立地为0~4中的任意整数,

[0025] Y为能聚合的官能团。)

[0026] (B-1) 具有一个以上马来酰亚胺基的马来酰亚胺化合物

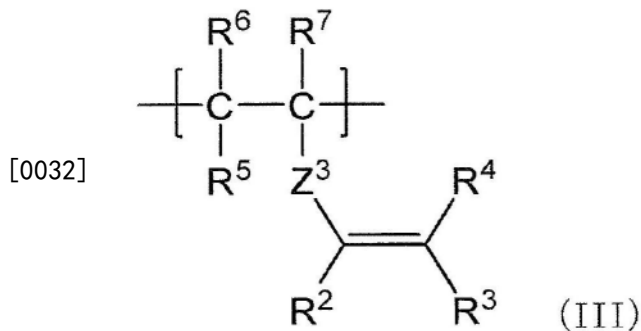
[0027] (B-2) 聚苯醚化合物

[0028] (B-3) 1,2键合结构与1,4键合结构的摩尔比为80:20~100:0的聚丁二烯,

[0029] (B-4) 丁二烯嵌段中的1,2键合结构与1,4键合结构的摩尔比为80:20~100:0的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)

[0030] (B-5) 在分子中具有式(III)表示的重复单元的聚合物。

[0031] [化学式2]



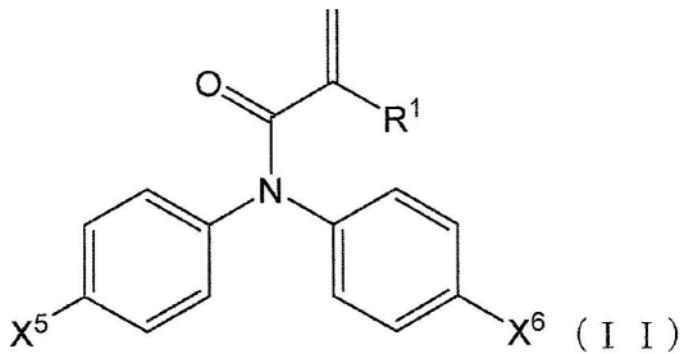
[0033] (式(III)中, Z^3 为C6~C12亚芳基, R^2 ~ R^4 各自独立地为氢原子、或C1~C6烷基, R^5 ~ R^7 各自独立地为氢原子、或C1~C6烷基。)

[0034] (2) 如权利要求1所述的热固性树脂组合物,其还含有(C)自由基聚合引发剂。

[0035] (3) 如(1)或(2)所述的热固性树脂组合物,其中,式(I)表示的化合物为式(II)表示的化合物。

[0036] [化学式3]

[0037]



[0038] (式(II)中,

[0039] X^5 及 X^6 各自独立地为C1~C20烷基、C1~C20烷氧基、C3~C6环状烷基、C3~C6环状烷氧基、苄基、或 α,α -二甲基苄基,[0040] R^1 为氢原子、或甲基。)

[0041] (4) 固化物,其是使(1)~(3)中任一项所述的热固性树脂组合物固化而形成的。

[0042] (5) 如(1)~(3)中任一项所述的热固性树脂组合物,其中,热固性树脂组合物为印刷布线板的绝缘层用树脂组合物。

[0043] (6) 树脂清漆,其含有(1)~(3)中任一项所述的热固性树脂组合物。

[0044] (7) 预浸料坯,其是(1)~(3)中任一项所述的热固性树脂组合物含浸于基材而得到的。

[0045] (8) 粘接膜,其特征在于,在支撑膜上具有含有(1)~(3)中任一项所述的热固性树脂组合物的树脂组合物层。

[0046] (9) 带有热固性树脂组合物的金属箔,其特征在于,在金属箔上具有含有(1)~(3)中任一项所述的热固性树脂组合物的树脂组合物层。

[0047] (10) 带有金属箔的层叠物,其具备(1)~(3)中任一项所述的热固性树脂组合物的固化物的层、和金属箔。

[0048] 发明效果

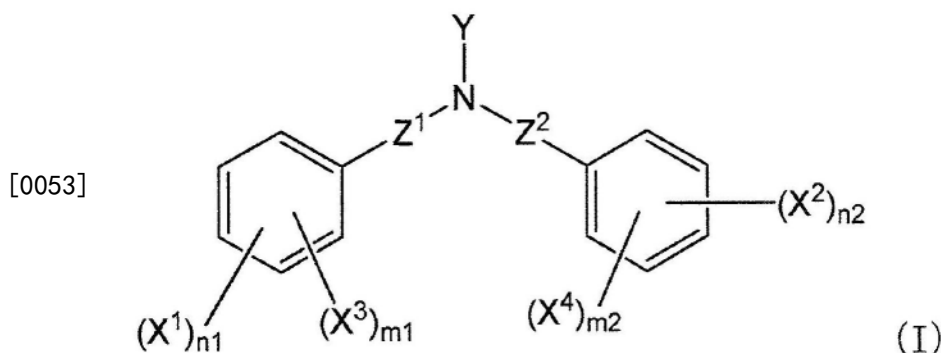
[0049] 本发明的热固性树脂组合物的玻璃化转变温度高,介电常数低并且介质损耗角正切低,并且显示出优异的耐水性。

具体实施方式

[0050] <(A)成分>

[0051] 本发明的热固性树脂组合物含有(A)式(I)表示的化合物中的至少1种。

[0052] [化学式4]



[0054] 式(I)中, X^1 及 X^2 各自独立地为C1~C20烷基、C1~C20烷氧基、C3~C6环状烷基、C3~C6环状烷氧基、苄基、或 α,α -二甲基苄基。

[0055] 作为 X^1 及 X^2 中的C1~C20烷基,可举出C1~20直链烷基、或C3~20支链烷基。

[0056] 作为C1~20直链烷基,可举出甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十六烷基、正十八烷基、正二十烷基等。

[0057] 作为C3~20支链烷基,可举出异丙基、仲丁基、异丁基、叔丁基、新戊基、异戊基、仲戊基、1-乙基丙基、叔戊基、异己基、3-甲基戊基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、1,1,2,2-四甲基丙基、1,1,3-三甲基丁基、1-乙基戊基、1,1,3,3-四甲基丁基、2,2,3,3-四甲基丁基、1,2,4-三甲基戊基、2,4,4-三甲基戊基、2,2,4-三甲基戊基、1-乙基-4-甲基戊基、3-乙基-3-甲基戊基、3-乙基-4-甲基戊基、1-乙基-1-甲基戊基、1,1-二甲基己基、3,3-二甲基己基、4,4-二甲基己基、2-乙基己基、3-乙基己基、6-甲基庚基、1,3,5-三甲基己基、1,1,3-三甲基己基、1-丁基-1-甲基庚基、1-甲基庚基、1-甲基-1-辛基十一烷基等。

[0058] 作为 X^1 及 X^2 中的C1~C20烷氧基,可举出C1~20直链烷氧基、或C3~20支链烷氧基。

[0059] 作为C1~20的直链烷氧基,可举出甲氧基、乙氧基、正丙基氧基、正丁基氧基、正戊基氧基、正庚基氧基、正辛基氧基、正壬基氧基、正癸基氧基、正十二烷基氧基、正十三烷基氧基、正十四烷基氧基、正十六烷基氧基、正十八烷基氧基、正二十烷基氧基等。

[0060] 作为C3~20支链烷氧基,可举出异丙基氧基、仲丁基氧基、异丁基氧基、叔丁基氧基、新戊基氧基、异戊基氧基、仲戊基氧基、1-乙基丙基氧基、叔戊基氧基、异己基氧基、3-甲基戊基氧基、2,2-二甲基丁基氧基、2,3-二甲基丁基氧基、1,1,2,2-四甲基丙基氧基、1,1,3-三甲基丁基氧基、1-乙基戊基氧基、1,1,3,3-四甲基丁基氧基、2,2,3,3-四甲基丁基氧基、1,2,4-三甲基戊基氧基、2,4,4-三甲基戊基氧基、2,2,4-三甲基戊基氧基、1-乙基-4-甲基戊基氧基、3-乙基-3-甲基戊基氧基、3-乙基-4-甲基戊基氧基、1-乙基-1-甲基戊基氧基、1,1-二甲基己基氧基、3,3-二甲基己基氧基、4,4-二甲基己基氧基、2-乙基己基氧基、3-乙基己基氧基、6-甲基庚基氧基、1,3,5-三甲基己基氧基、1,1,3-三甲基己基氧基、1-丁基-1-甲基庚基氧基、1-甲基庚基氧基、1-甲基-1-辛基十一烷基氧基等。

[0061] 作为 X^1 及 X^2 中的C3~C6环状烷基,可举出环丙基、环丁基、环戊基、环己基等。

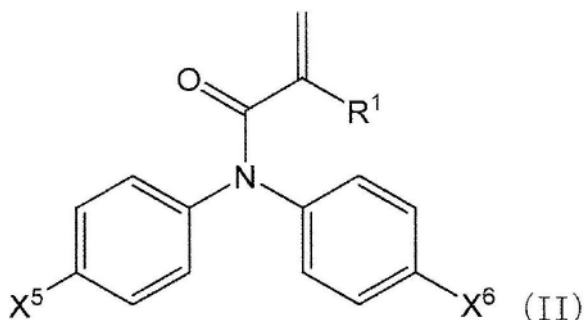
[0062] 作为 X^1 及 X^2 中的C3~C6环状烷氧基,可举出环丙基氧基、环丁基氧基、环戊基氧基、环己基氧基等。

[0063] 式(I)中, n_1 及 n_2 各自独立地为0或1。

[0064] n_1 及 n_2 优选为1。

- [0065] 式(I)中, Z^1 及 Z^2 各自独立地为单键或C1~C3亚烷基。
- [0066] 作为 Z^1 及 Z^2 中的C1~C3亚烷基,可举出亚甲基、亚乙基、丙烷-1,3-二基等。
- [0067] Z^1 及 Z^2 优选为单键。
- [0068] 式(I)中, X^3 及 X^4 各自独立地为有机基团或卤代基。
- [0069] X^3 及 X^4 中的有机基团只要在化学上允许、并且具有本发明的效果即可,没有特别限制。作为有机基团,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基等C1~6烷基、苯基、萘基等C6~10芳基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基等C1~6烷氧基、氯甲基、氯乙基、三氟甲基、1,2-二氯正丙基、1-氟正丁基、全氟正戊基等C1~6卤代烷基等。
- [0070] 作为 X^3 及 X^4 中的卤代基,可举出氟基、氯基、溴基、碘基。
- [0071] 式(I)中, m_1 及 m_2 各自独立地表示0~4中的任意整数。
- [0072] m_1 及 m_2 优选为0。
- [0073] 式(I)中,Y表示能聚合的官能团。作为能聚合的官能团,可举出乙烯基、烯丙基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基氧基羰基、丙-1-烯-2-基氧基羰基、烯丙基氧基羰基等具有能聚合的碳-碳双键的基团等。
- [0074] 本发明中,作为Y,优选为丙烯酰基、甲基丙烯酰基。
- [0075] 式(I)表示的化合物优选为式(II)表示的化合物。
- [0076] [化学式5]

[0077]



- [0078] 式(II)中, X^5 及 X^6 各自独立地为C1~C20烷基、C1~C20烷氧基、C3~C6环状烷基、C3~C6环状烷氧基、苄基、或 α,α -二甲基苄基。
- [0079] X^5 及 X^6 中的C1~C20烷基、C1~C20烷氧基、C3~C6环状烷基、C3~C6环状烷氧基可以举出与在 X^1 及 X^2 中例示的基团相同的基团。
- [0080] 式(II)中, R^1 为氢原子、或甲基。
- [0081] X^5 及 X^6 优选为C1~C20烷基、苄基、或 α,α -二甲基苄基,更优选为C3~20支链烷基、或 α,α -二甲基苄基,进一步优选为叔丁基、1,1,3,3-四甲基丁基、或 α,α -二甲基苄基。
- [0082] 关于本发明中使用的式(I)表示的化合物的制造方法,没有特别限定,可以利用已知的化学反应得到。例如,可以通过W02018/070079号小册子、W02020/071456号小册子、W02021/201207号小册子、W02021/201208号小册子中记载的方法来制造式(I)表示的化合物。
- [0083] <(B)成分>
- [0084] 本发明的热固性树脂组合物含有下述(B-1)~(B-5)中的至少1种以上。
- [0085] (B-1)具有一个以上马来酰亚胺基的马来酰亚胺化合物

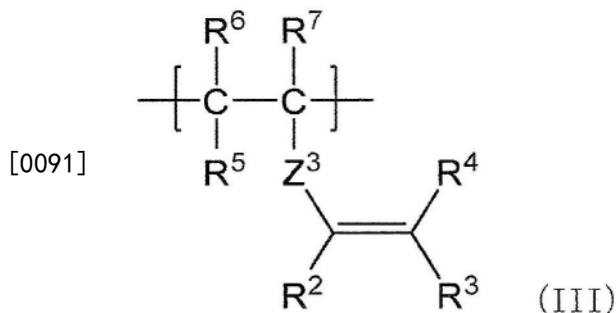
[0086] (B-2) 聚苯醚化合物

[0087] (B-3) 1,2键合结构与1,4键合结构的摩尔比为80:20~100:0的聚丁二烯,

[0088] (B-4) 丁二烯嵌段中的1,2键合结构与1,4键合结构的摩尔比为80:20~100:0的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)

[0089] (B-5) 在分子中具有式(III)表示的重复单元的聚合物

[0090] [化学式6]

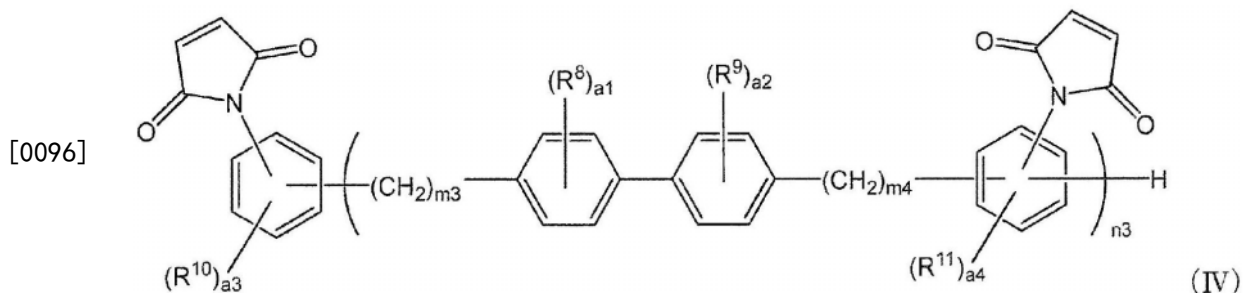


[0092] (式(III)中, Z^3 表示C6~C12亚芳基, $R^2 \sim R^4$ 各自独立地表示氢原子、或C1~C6烷基, $R^5 \sim R^7$ 各自独立地表示氢原子、或C1~C6烷基。)

[0093] <(B-1)成分>

[0094] 作为本发明中使用的具有一个以上马来酰亚胺基的马来酰亚胺化合物,可举出N-苯基马来酰亚胺、N-羟基苯基马来酰亚胺、双(4-马来酰亚胺基苯基)甲烷、2,2-双{4-(4-马来酰亚胺基苯氧基)-苯基}丙烷、双(3,5-二甲基-4-马来酰亚胺基苯基)甲烷、双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺基苯基)甲烷、双(3,5-二乙基-4-马来酰亚胺基苯基)甲烷、聚四亚甲基氧基-双(4-马来酰亚胺基苯甲酸酯)、2,2-双[4-(4-马来酰亚胺基苯氧基)苯基]丙烷、下述式(IV)表示的化合物、下述式(VI)表示的化合物、这些马来酰亚胺化合物的预聚物、以及马来酰亚胺化合物与胺化合物的预聚物。它们也可以使用一种或者适当地将两种以上混合而使用。

[0095] [化学式7]



[0097] 式(IV)中,

[0098] R^8 及 R^9 各自独立地表示卤代基、C1~C6烷基、羟基、C1~C6烷氧基、甲酰基、羧基、C1~C6烷氧基羰基、C6~C10芳基、氨基、C1~C6烷基取代氨基、氰基、或硝基,

[0099] a_1 及 a_2 各自独立地表示0~4的整数, a_1 为2以上时, R^8 彼此可以相同也可以不同, a_2 为2以上时, R^9 彼此可以相同也可以不同,

[0100] m_3 及 m_4 各自独立地表示1~10的整数,

[0101] R^{10} 及 R^{11} 各自独立地为C1~C6烷基、或C6~C10芳基,

[0102] a₃表示0~3的整数,a₃为2以上时,R¹⁰彼此可以相同也可以不同,

[0103] a₄表示0~2的整数,a₄为2以上时,R¹¹彼此可以相同也可以不同,

[0104] n₃表示1~100的整数。

[0105] 作为R⁸及R⁹中的卤代基,可举出氟基、氯基、溴基、碘基等。

[0106] 作为R⁸及R⁹中的C₁~C₆烷基,可以为直链,也可以为支链。作为C₁~C₆烷基,可以举出甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、2-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、异己基等。

[0107] 作为R⁸及R⁹中的C₁~C₆烷氧基,可以举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基等。

[0108] 作为R⁸及R⁹中的C₁~C₆烷氧基羰基,可以举出甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、异丙氧基羰基、正丁氧基羰基、叔丁氧基羰基等。

[0109] 作为R⁸及R⁹中的C₆~C₁₀芳基,可以举出苯基、萘基等。

[0110] R⁸及R⁹中的C₁~C₆烷基取代氨基可以为单取代物、二取代物中的任一者。作为C₁~C₆烷基取代氨基,可以举出甲基氨基、二甲基氨基、乙基氨基、二乙基氨基、甲基乙基氨基等。

[0111] a₁及a₂优选为0。

[0112] m₃及m₄优选为1~6,更优选为1~3,进一步优选为1~2,特别优选为1。

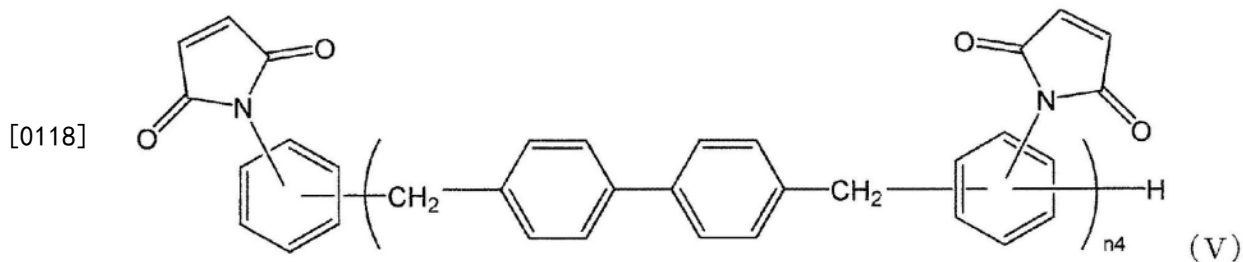
[0113] 作为R¹⁰及R¹¹中的C₁~C₆烷基、C₆~C₁₀芳基,可以举出与在R⁸及R⁹中例示的基团相同的基团。

[0114] a₃及a₄优选为0。

[0115] n₃优选为1~50,更优选为1~20,进一步优选为1~5。

[0116] 作为式(IV)表示的化合物,具体而言,可以举出式(V)表示的化合物。

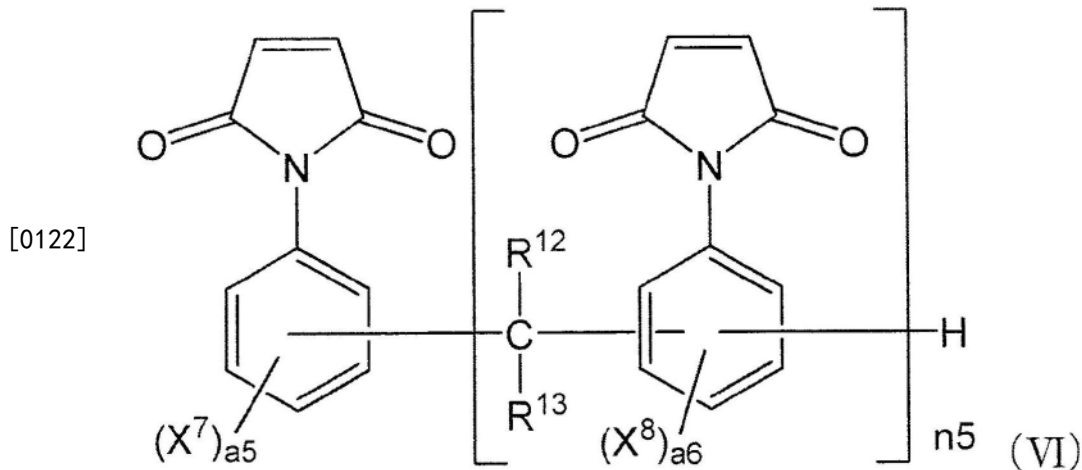
[0117] [化学式8]



[0119] 式(V)中,n₄表示1~100中的任意整数。

[0120] n₄优选为1~50,更优选为1~20,进一步优选为1~5。

[0121] [化学式9]



[0123] 式(VI)中, R^{12} 及 R^{13} 各自独立地表示氢原子、或C1~C6烷基, n_5 表示1~10的整数, X^7 及 X^8 各自独立地表示C1~C6烷基, a_5 及 a_6 各自独立地表示0~2中的任意整数, a_5 为2以上时, X^7 彼此可以相同也可以不同, a_6 为2以上时, X^8 彼此可以相同也可以不同。

[0124] 作为 R^{12} 及 R^{13} 中的C1~C6烷基,可以举出与在 R^8 及 R^9 中例示的基团相同的基团。

[0125] R^{12} 及 R^{13} 优选为氢原子或甲基,更优选为氢原子。

[0126] n_5 优选为1~7的整数,更优选为1~3的整数,进一步优选为1。

[0127] 作为 X^7 及 X^8 中的C1~C6烷基,可以举出与在 R^8 及 R^9 中例示的基团相同的基团。

[0128] X^7 及 X^8 优选为甲基或乙基。

[0129] 式(VI)表示的化合物优选为4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、或双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺基苯基)甲烷。

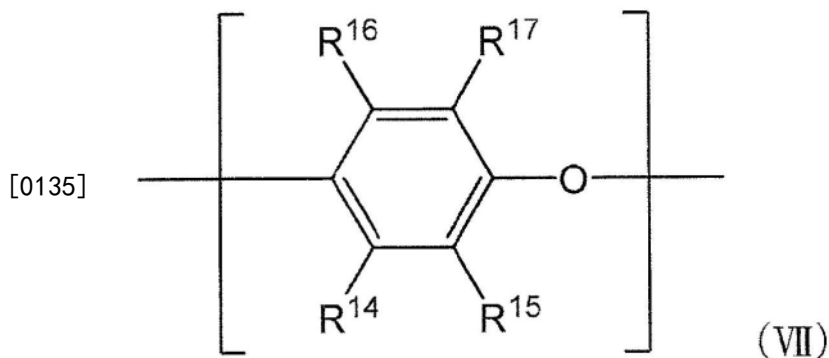
[0130] 本发明中使用的马来酰亚胺化合物优选为式(IV)表示的化合物、或式(VI)表示的化合物,更优选为式(V)表示的化合物、或式(VI)表示的化合物。

[0131] 马来酰亚胺化合物可以使用市售品。作为市售品,例如,可以举出MIR-3000(日本化药公司制)、MIR-3000-70MT(日本化药公司制)、BMI(K·I Chemical Industry Co.,LTD.制)、BMI-70(K·I Chemical Industry Co.,LTD.制)、BMI-80(K·I Chemical Industry Co.,LTD.制)等。

[0132] <(B-2)成分>

[0133] 本发明中使用的聚苯醚化合物只要是具有下述式(VII)表示的重复单元的聚合物即可,没有特别限定。

[0134] [化学式10]



[0136] 式(VII)中, R^{14} ~ R^{17} 各自独立地表示氢原子、C1~C6烷基、C2~C6烯基、C2~C6炔

基、C1 ~ C6烷基羰基、或C2 ~ C6烯基羰基。

[0137] 作为R¹⁴ ~ R¹⁷中的C1 ~ C6烷基,可以举出与在R⁸及R⁹中例示的基团相同的基团。

[0138] 作为R¹⁴ ~ R¹⁷中的C2 ~ C6烯基,可以举出乙烯基、烯丙基等。

[0139] 作为R¹⁴ ~ R¹⁷中的C2 ~ C6炔基,可以举出乙炔基、2-丙炔基等。

[0140] 作为R¹⁴ ~ R¹⁷中的C1 ~ C6烷基羰基,可以举出乙酰基等。

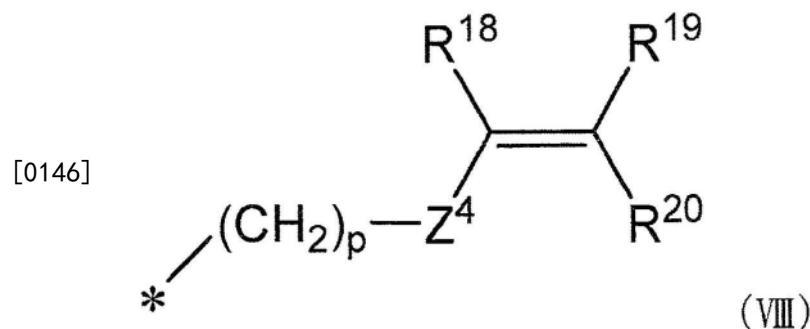
[0141] 作为R¹⁴ ~ R¹⁷中的C2 ~ C6烯基羰基,可以举出丙烯酰基、甲基丙烯酰基等。

[0142] R¹⁴ ~ R¹⁷优选为氢原子、C1 ~ C6烷基、或C2 ~ C6烯基,更优选为氢原子、甲基、或烯丙基,进一步优选为氢原子、或甲基。

[0143] 本发明中使用的聚苯醚化合物的末端可以被改性。作为末端被改性而得到的聚苯醚化合物,可以举出末端被羟基改性而得到的聚苯醚化合物、被具有碳-碳不饱和双键的取代基改性而得到的聚苯醚化合物。本发明中使用的聚苯醚化合物优选为末端被具有碳-碳不饱和双键的取代基改性而得到的聚苯醚化合物。

[0144] 作为前述具有碳-碳不饱和双键的取代基,可以举出式(VIII)表示的基团、丙烯酰基或甲基丙烯酰基。

[0145] [化学式11]



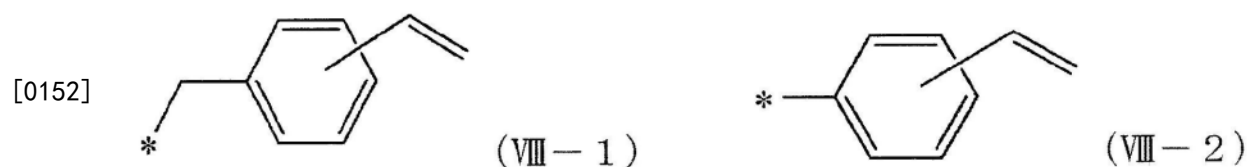
[0147] 式(VIII)中,*表示键合位置,p表示0 ~ 10的整数,Z⁴表示C6 ~ C12亚芳基,R¹⁸ ~ R²⁰各自独立地表示氢原子、或C1 ~ C6烷基。

[0148] 作为Z⁴中的C6 ~ C12亚芳基,可以举出亚苯基等。

[0149] 作为R¹⁸ ~ R²⁰中的C1 ~ C6烷基,可以举出与在R⁸及R⁹中例示的基团相同的基团。

[0150] 作为式(VIII)表示的基团,具体而言,可以举出式(VIII-1)、式(VIII-2)表示的基团。

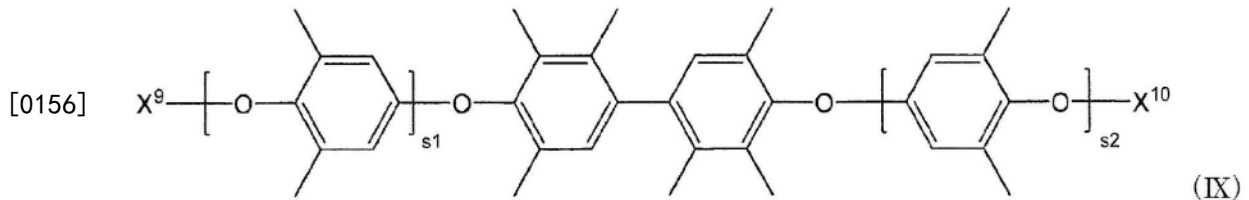
[0151] [化学式12]



[0153] 式(VIII-1)及式(VIII-2)中,*表示键合位置。

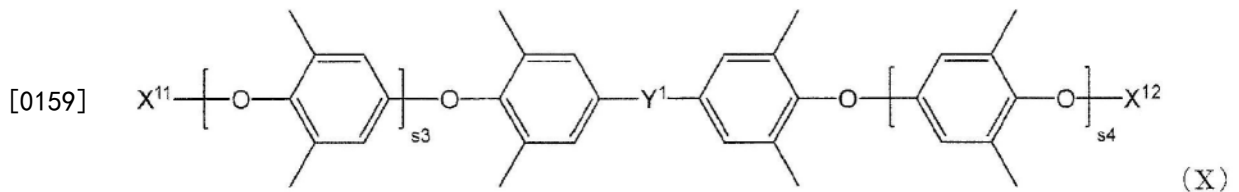
[0154] 作为末端被具有碳-碳不饱和双键的取代基改性而得到的聚苯醚化合物,具体而言,可举出式(IX)或式(X)表示的化合物。

[0155] [化学式13]



[0157] 式(IX)中, X^9 及 X^{10} 各自独立地表示式(VIII)表示的基团、丙烯酰基或甲基丙烯酰基, S_1 及 S_2 各自独立地表示0~20的整数。 X^9 及 X^{10} 中的式(VIII)表示的基团如上所述。

[0158] [化学式14]



[0160] 式(X)中, X^{11} 及 X^{12} 各自独立地表示式(VIII)表示的基团、丙烯酰基或甲基丙烯酰基, S_3 及 S_4 各自独立地表示0~20的整数, Y^1 表示C1~C6亚烷基或单键。 X^{11} 及 X^{12} 中的式(VIII)表示的基团如上所述。作为 Y^1 中的C1~C6亚烷基, 可以举出亚甲基、亚乙基、甲基亚甲基、二甲基亚甲基等。

[0161] 所使用的聚苯醚化合物的数均分子量(Mn)没有特别限定, 可以举出1,000~7,000、1,000~5,000、1,000~3,000等。需要说明的是, 数均分子量(Mn)是基于标准聚苯乙烯的分子量对通过以四氢呋喃为溶剂的凝胶渗透色谱(GPC)测定的数据进行换算而得到的值。

[0162] 另外, 本发明中使用的聚苯醚化合物的特性粘度可以举出0.03~0.12dl/g、0.04~0.11dl/g、0.06~0.095dl/g等。特性粘度是在25°C的二氯甲烷中测定的特性粘度。更具体而言, 是利用粘度计对0.18g/45ml的二氯甲烷溶液(液温为25°C)进行测定而得到的值。

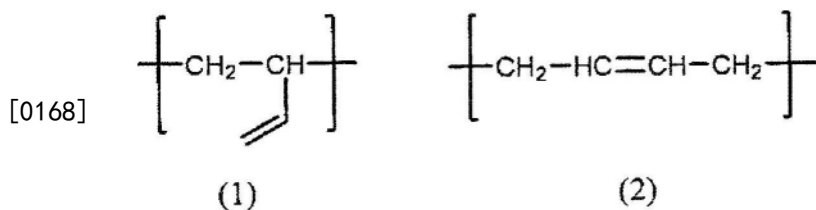
[0163] 本发明中使用的聚苯醚化合物可以使用已知的聚苯醚化合物、市售品。作为市售品, 例如, 可以举出SA90(SABIC公司制)、SA9000(SABIC公司制)、OPE-2st(Mitsubishi Gas Chemical Company制)等。

[0164] 在合成的情况下, 可以利用W02014/203511号等中记载的方法及以其为基准的方法来合成。

[0165] <(B-3成分)>

[0166] 本发明中使用的聚丁二烯仅由式(1)表示的1,2键合结构形成, 或者由式(1)表示的1,2键合结构和式(2)表示的1,4键合结构形成。

[0167] [化学式15]



[0169] 聚丁二烯中包含的式(1)表示的1,2键合结构和式(2)表示的1,4键合结构的比例没有特别限定, 在聚丁二烯的全部重复单元中, 式(I)表示的1,2键合结构与1,4键合结构的

摩尔比优选为80:20~100:0。

[0170] 所使用的聚丁二烯的分子量没有特别限定,重均分子量(Mw)可以选择500~10,000、500~8,000、500~6,000、500~5,000的范围。需要说明的是,重均分子量(Mw)是基于标准聚苯乙烯的分子量对通过以四氢呋喃为溶剂的凝胶渗透色谱(GPC)测定的数据进行换算而得到的值。

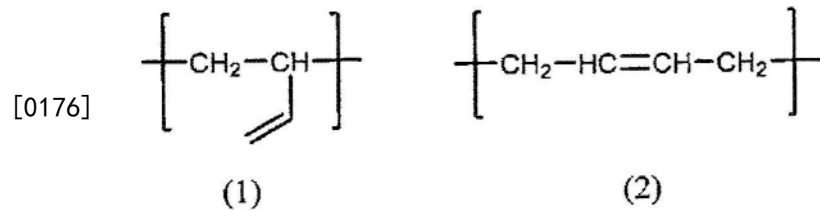
[0171] 聚丁二烯可以为主链及末端被改性而得到的聚丁二烯,也可以为主链及末端未被改性的聚丁二烯。它们之中,从得到具有高绝缘性的固化物这样的观点考虑,优选使用主链及末端未被改性的聚丁二烯。

[0172] 作为聚丁二烯,可以使用市售品。作为市售品的聚丁二烯,可以举出NISSO-PB B-1000(日本曹达株式会社制)、NISSO-PB B-2000(日本曹达株式会社制)、NISSO-PB B-3000(日本曹达株式会社制)等。这些聚丁二烯可以单独使用1种或者组合使用2种以上。

[0173] <(B-4)成分>

[0174] 本发明的热固性树脂组合中使用的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)中的苯乙烯嵌段是使苯乙烯聚合而成的嵌段,丁二烯嵌段是使丁二烯聚合而成的嵌段。丁二烯嵌段仅由式(1)表示的1,2键合结构形成,或者由式(1)表示的1,2键合结构和式(2)表示的1,4键合结构形成。

[0175] [化学式16]



[0177] 本发明的热固性树脂中使用的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物中包含的、式(1)表示的1,2键合结构与式(2)表示的1,4键合结构的摩尔比为80:20~100:0。

[0178] 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物中的苯乙烯嵌段与丁二烯嵌段的重量比没有特别限定,可以举出10:90~80:20、10:90~70:30、10:90~60:40、20:80~80:20、30:70~80:20、40:60~80:20。

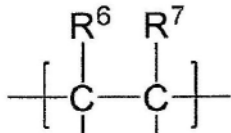
[0179] 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的重均分子量(Mw)没有特别限定,可以举出2,000~100,000、2,000~80,000、2,000~60,000等。苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的分子量分布(Mw/Mn)没有特别限定,可以举出1.00~3.00、1.00~2.00等。前述重均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)是将聚苯乙烯作为标准物质而利用凝胶渗透色谱(GPC)测定的。其测定条件为:流动相为THF(四氢呋喃),流动相流量为1mL/分钟,柱温为40°C,试样注入量为40μL,试样浓度为2重量%。

[0180] 所使用的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的制造方法没有特别限定。例如,可以利用日本特开平6-192502号公报、日本特表2000-514122号公报、日本特开2007-302901号公报、W02021/024679等中记载的方法及以其为基准的方法来制造。

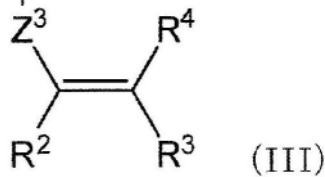
[0181] <(B-5)成分>

[0182] 本发明的热固性树脂组合可含有在分子中具有式(III)表示的重复单元的聚合物作为(B)成分。

[0183] [化学式17]



[0184]



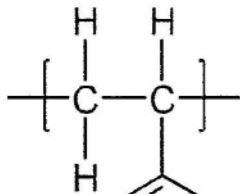
[0185] 式(III)中, Z^3 为C6~C12亚芳基, $R^2 \sim R^7$ 各自独立地为氢原子、或C1~C6烷基。

[0186] 作为 Z^3 中的C6~C12亚芳基,可以举出与在 Z^4 中例示的基团相同的基团。

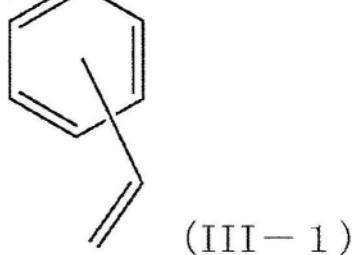
[0187] 作为 $R^2 \sim R^7$ 中的C1~C6烷基,可以举出与在 R^8 及 R^9 中例示的基团相同的基团。

[0188] 作为式(III),具体而言,可以举出式(III-1)。

[0189] [化学式18]



[0190]



[0191] 在分子中具有式(III)表示的重复单元的聚合物也可以为在分子中还具有下述式(3)表示的重复单元的聚合物。

[0192] 另外,还可以具有除式(III)表示的重复单元和式(3)表示的重复单元以外的重复单元。

[0193] 即,(B-5)成分的在分子中具有式(III)表示的重复单元的聚合物包含以下的聚合物。

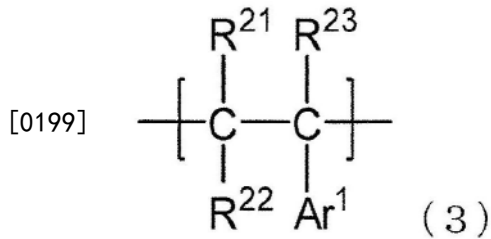
[0194] i) 由式(III)表示的重复单元中的1种或2种以上形成的聚合物

[0195] ii) 由式(III)表示的重复单元中的1种或2种以上、和式(3)表示的重复单元中的1种或2种以上形成的聚合物

[0196] iii) 由式(III)表示的重复单元中的1种或2种以上、式(3)表示的重复单元中的1种或2种以上、和除此以外的重复单元形成的聚合物

[0197] 这些聚合物之中,共聚物可以为无规共聚物,也可以为嵌段共聚物。

[0198] [化学式19]



[0200] 式(3)中, $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$ 各自独立地表示氢原子、或C1~C6烷基, Ar^1 表示C1~C6烷基取代或未取代的C6~C12芳基。

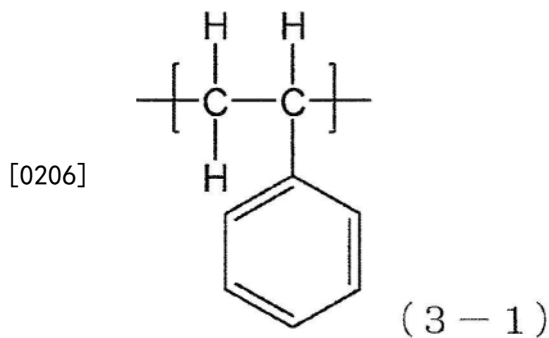
[0201] 作为 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$ 中的C1~C6烷基,可以举出与在 R^8 及 R^9 中例示的基团相同的基团。

[0202] 作为 Ar^1 中的C6~C12芳基,可以举出苯基、萘基、或联苯基等。

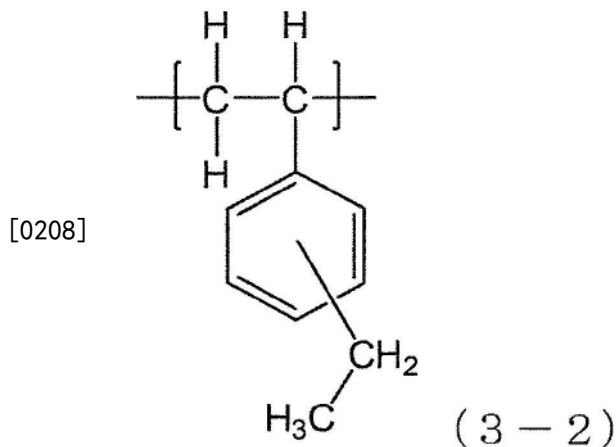
[0203] 关于作为 Ar^1 上的取代基的C1~C6烷基,可以举出与在 R^8 及 R^9 中例示的基团相同的基团。

[0204] 作为式(3),具体而言,可以举出式(3-1)、式(3-2)等。

[0205] [化学式20]



[0207] [化学式21]



[0209] 作为在分子中具有式(III)表示的重复单元的聚合物的具体例,可举出在分子中包含式(III-1)表示的重复单元、并且还包含式(3-1)表示的重复单元及式(3-2)表示的重复单元中的至少一者的聚合物。该聚合物可以为嵌段共聚物,也可以为无规共聚物。

[0210] 在分子中具有式(III)表示的重复单元的聚合物的重均分子量优选为1,200~40,000,更优选为1,200~35,000。另外,若前述重均分子量过高,则存在成型性等降低的倾向。因此,若前述树脂组合物的重均分子量在上述范围内,则成为耐热性及成型性优异的树脂组合物。需要说明的是,此处,重均分子量为通过通常的分子量测定来进行测定而得到的重

均分子量即可,具体而言,可举出利用凝胶渗透色谱(GPC)进行测定而得到的值等。

[0211] 在分子中具有式(III)表示的重复单元的聚合物中,将在分子中具有式(III)表示的重复单元的聚合物中的重复单元的合计设为100摩尔%时,前述式(III)表示的重复单元的摩尔含有率优选为2~95摩尔%,更优选为8~81摩尔%。

[0212] 另外,在分子中具有式(III)表示的重复单元的聚合物为在分子中具有前述式(III)表示的重复单元和下述式(3)表示的重复单元的聚合物的情况下,前述式(III)表示的重复单元的摩尔含有率优选为2~95摩尔%,更优选为8~81摩尔%,前述式(3)表示的重复单元的摩尔含有率优选为5~98摩尔%,更优选为19~92摩尔%。

[0213] <(C)成分>

[0214] 本发明的热固性树脂组合物可以还包含(C)自由基聚合引发剂。

[0215] 在本发明的热固性树脂组合物中使用的自由基聚合引发剂中,有偶氮系的引发剂及过氧化物系的引发剂等。

[0216] 作为偶氮系的引发剂,例如,可以例示偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮双{2-甲基-N-[1,1-双(羟基甲基)乙基]丙酰胺}、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺]、2,2'-偶氮双[2-(羟基甲基)丙腈]、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双异丁酸二甲酯、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、2,2'-偶氮双{2-甲基-N-[1,1-双(羟基甲基)-2-羟基乙基]丙酰胺}等。

[0217] 作为过氧化物系的引发剂,有过氧化苯甲酰、氢过氧化枯烯、2,5-二甲基-2,5-过氧化二氢己烷、 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-3-炔、二叔丁基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、 α, α' -双(叔丁基过氧化-间异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、过氧化二异丙苯、过氧化间苯二甲酸二叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、2,2-双(叔丁基过氧化)丁烷、2,2-双(叔丁基过氧化)辛烷、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧化)己烷、二(三甲基甲硅烷基)过氧化物、三甲基甲硅烷基三苯基甲硅烷基过氧化物、过氧化氢二异丙苯等过氧化物,但不限于此。另外,虽然不是过氧化物,但2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷也可以用作自由基聚合引发剂(或聚合催化剂)。但是,本发明的树脂组合物的固化中使用的自由基聚合引发剂不限于这些例子。

[0218] 本发明的热固性树脂组合物中使用的自由基聚合引发剂优选为过氧化物系的聚合引发剂。

[0219] <其他成分>

[0220] 本发明的热固性树脂组合物可以在不损害本发明的效果的范围内根据需要含有其他成分。作为其他成分,可以举出有机溶剂、交联剂、热塑性树脂、无机填充剂、有机填充剂、阻燃剂、其他添加剂等。

[0221] 作为有机溶剂,可举出酰胺系、醚系、酯系、脂肪族烃系、芳香族烃系、酮系、有机卤化物系等。

[0222] 作为酰胺系的有机溶剂,可举出N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺;作为醚系的有机溶剂,可举出乙醚、二丙基醚、二丁基醚、二戊基醚、四氢呋喃;作为酯系的有机溶剂,可举出乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙酸庚酯、丁酸乙酯、异戊酸异戊酯、丙二醇甲基醚乙酸酯;作为脂肪族系烃系的有机溶剂,可举出正己烷、正庚烷、环己烷;

作为芳香族烃系的有机溶剂,可举出甲苯、二甲苯;作为酮系的有机溶剂,可举出甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮;作为有机卤化物系的有机溶剂,可举出三氯乙烷、三氯乙烯;等等。此外,也可使用丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚等比较不活性的有机溶剂。

[0223] 作为交联剂,可举出二乙烯基苯、二乙烯基萘、二乙烯基联苯等多官能乙烯基化合物;由苯酚与乙烯基苄基氯的反应合成的乙烯基苄基醚系化合物;苯乙烯单体;由苯酚与烯丙基氯的反应合成的烯丙基醚系化合物;三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC(注册商标))、三烯丙基氰脲酸酯(TAC)等三烯基异氰脲酸酯;三羟甲基丙烷等的(甲基)丙烯酸酯化合物(甲基丙烯酸酯化合物及丙烯酸酯化合物);具有萘烯骨架的化合物等。若使用这些交联剂,则能够提高耐热性。交联剂可以仅使用1种,也可以使用2种以上。

[0224] 作为前述具有萘烯骨架的化合物,可举出萘烯;3-羟基萘烯、4-羟基萘烯、5-羟基萘烯、5,6-二羟基萘烯等羟基萘烯化合物;3-甲基萘烯、3-乙基萘烯、3-丙基萘烯、4-甲基萘烯、4-乙基萘烯、4-丙基萘烯、5-甲基萘烯、5-乙基萘烯、5-丙基萘烯、3,8-二甲基萘烯、5,6-二甲基萘烯等烷基萘烯化合物、3-甲氧基萘烯、3-乙氧基萘烯、3-丁氧基萘烯、4-甲氧基萘烯、4-乙氧基萘烯、4-丁氧基萘烯、5-甲氧基萘烯、5-乙氧基萘烯、5-丁氧基萘烯等烷氧基萘烯化合物;3-氯萘烯、3-溴萘烯、4-氯萘烯、4-溴萘烯、5-氯萘烯、5-溴萘烯等卤代萘烯化合物等。

[0225] 作为热塑性树脂,可以举出例如聚丙烯酸酯树脂、聚甲基丙烯酸酯树脂、聚苯乙烯树脂、聚苯醚树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚醚砜树脂、聚苯硫醚树脂、聚环戊二烯树脂、聚环烯炔树脂、聚环烯炔共聚物树脂、聚芳酯树脂、聚醚树脂、苯氧基树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、聚烯炔树脂、聚丁二烯树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚碳酸酯树脂、聚醚醚酮树脂、聚酯树脂、液晶聚酯树脂、氟树脂等、已知的热塑性弹性体、例如苯乙烯-乙烯-丙烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丁烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、氢化苯乙烯-丁二烯共聚物、氢化苯乙烯-异戊二烯共聚物、(甲基)丙烯腈-丁二烯-(甲基)丙烯酸共聚物、(甲基)丙烯腈-丁二烯-(甲基)丙烯酸甲酯共聚物、(甲基)丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS)、以及(甲基)丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)、线状聚氨酯、聚丁二烯、聚异戊二烯、氟系橡胶、乙烯-丙烯-二烯橡胶等。

[0226] 无机填充材料没有特别限定,例如,可举出二氧化硅、氧化铝、玻璃、堇青石、硅氧化物、硫酸钡、碳酸钡、滑石、粘土、云母粉、氧化锌、水滑石、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、氧化镁、氮化硼、氮化铝、氮化锰、硼酸铝、碳酸锶、钛酸锶、钛酸钙、钛酸镁、钛酸铋、氧化钛、氧化锆、钛酸钡、钛酸锆酸钡、锆酸钡、锆酸钙、磷酸锆及磷酸钨酸锆等。它们之中,特别优选二氧化硅。另外,作为二氧化硅,优选为球形二氧化硅。无机填充材料可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0227] 无机填充材料优选利用氨基硅烷系偶联剂、环氧基硅烷系偶联剂、巯基硅烷系偶联剂、硅烷系偶联剂、有机硅氮烷化合物、钛酸酯系偶联剂、乙烯基硅烷系偶联剂、甲基丙烯酰氧基硅烷系偶联剂、丙烯酰氧基硅烷系偶联剂及苯乙烯基硅烷系偶联剂等中的1种以上的表面处理剂进行了处理。

[0228] 作为有机填充材料,可举出橡胶粒子、氟树脂粒子(氟系聚合物粒子)、聚酰胺微粒、有机硅粒子等。

[0229] 作为橡胶粒子,也可以使用市售品,例如,可举出Dow Chemical Japan Co.,Ltd.

制的“EXL-2655”、Aica Kogyo Co.,Ltd.制的“AC3816N”等。

[0230] 作为氟树脂粒子(氟系聚合物粒子),例如,可举出聚四氟乙烯(PTFE)、全氟烷氧基烷烃(PFA)、全氟乙烯丙烯共聚物(FE P)、乙烯·四氟乙烯共聚物(ETFE)、四氟乙烯-全氟二氧杂环戊烯共聚物(TFE/PDD)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚三氟氯乙烯(PCTFE)、乙烯-三氟氯乙烯共聚物(ECTFE)、聚氟乙烯(PVF)。这些树脂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0231] 氟树脂粒子(氟系聚合物粒子)也可以使用市售品。关于作为市售的氟系聚合物粒子的PTFE粒子的具体例,可举出Daikin Industries,Ltd.制“LUBRON(注册商标)L-2”、Daikin Industries,Ltd.制“LUBRON L-5”、Daikin Industries,Ltd.制“LUBRON L-5F”、旭硝子株式会社制“Fluon(注册商标)PTFE L-170JE”、旭硝子株式会社制“FluonPTFE L-172JE”、旭硝子株式会社制“FluonPTFE L-173JE”、株式会社喜多村制“KTL-500F”、株式会社喜多村制“KTL-2N”、株式会社喜多村制“KTL-1N”、Dupont-Mitsui Fluorochemicals Co.,Ltd.制“TLP10F-1”。

[0232] 也可以包含经表面处理的粒子。作为表面处理,例如,可举出利用表面处理剂的表面处理。表面处理剂没有特别限定。表面处理剂中,除了非离子性表面活性剂、两性表面活性剂、阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂等表面活性剂以外,还包括无机微粒等。从亲和性的观点考虑,优选使用氟系的表面活性剂作为表面处理剂。作为氟系的表面活性剂的具体例,可举出AGC Seimi Chemical Co.,Ltd.制“Surflon(注册商标)S-243”(全氟烷基环氧乙烷加成物)、DIC株式会社制“MEGAFACE(注册商标)F-251”、DIC株式会社制“MEGAFACE F-477”、DIC株式会社制“MEGAFACE F-553”、DIC株式会社制“MEGAFACE R-40”、DIC株式会社制“MEGAFACE R-43”、DIC株式会社制“MEGAFACE R-94”、NEOS株式会社制“FTX-218”、NEOS株式会社制“Ftergent(注册商标)610FM”、NEOS株式会社制“Ftergent 730LM”。

[0233] 阻燃剂没有特别限定,可以使用已知的阻燃剂。

[0234] 具体而言,在使用溴系阻燃剂等卤素系阻燃剂的领域中,例如,优选熔点为300℃以上的亚乙基双五溴苯(ethylene dipentabromobenzene)、亚乙基双四溴酰亚胺、十溴二苯醚及十四溴二苯氧基苯。认为通过使用卤素系阻燃剂,能够抑制高温时的卤素的脱离,能够抑制耐热性的降低。另外,在要求无卤素的领域中,可举出磷酸酯系阻燃剂、磷腈系阻燃剂及膦酸盐系阻燃剂等磷系的阻燃剂。作为磷酸酯系阻燃剂的具体例,可举出双二甲苯基磷酸酯的缩合磷酸酯。作为磷腈系阻燃剂的具体例,可举出苯氧基磷腈。作为膦酸盐系阻燃剂的具体例,例如,可举出二烷基膦酸铝盐的膦酸金属盐。可以单独使用所例示的各阻燃剂,也可以组合使用2种以上。

[0235] 作为其他添加剂,例如,可举出有机硅系消泡剂及丙烯酸酯系消泡剂等消泡剂、有机铜化合物、有机锌化合物及有机钴化合物等有机金属化合物、流平剂、硅烷偶联剂等粘接助剂、增粘剂等赋粘剂、热稳定剂、抗静电剂、BHT等保存稳定剂、抗氧化剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、染料、颜料、润滑剂、润湿分散剂、重金属钝化剂、离子捕获剂、乳化剂、水分散稳定剂、脱模剂、蜡、流变调节剂、表面活性剂等。

[0236] <热固性树脂组合物的组成比>

[0237] 本发明的热固性树脂组合物中的(A)成分与(B)成分的含有比没有特别限制,以质量比计,可以举出(A)成分:(B)成分=99:1~1:99、90:10~10:90、80:20~20:80等。

[0238] 另外,本发明的热固性树脂组合物中的(C)成分的含量没有特别限制,可以举出相

对于(A)成分与(B)成分合计量而言为0.1~10质量%的量。

[0239] <热固性树脂组合物的使用方式>

[0240] 本发明的热固性树脂组合物可以在阻焊剂、底部填充材料、芯片接合材料、半导体密封材料、埋孔树脂、部件包埋树脂、印刷布线板的绝缘材料等需要树脂组合物的用途的大范围内使用。本发明的热固性树脂组合物优选为印刷布线板的绝缘层用树脂组合物。所谓印刷布线板,可举出单面印刷基板、双面印刷基板、多层印刷基板、柔性印刷基板、增层基板等。另外,本发明的树脂组合物也可以应用于后述的片状层叠材料。本发明的树脂组合物也可以在清漆状态下涂布于印刷布线板从而形成绝缘层,但在工业上,通常以片状层叠材料的形态用于形成绝缘层。

[0241] <固化物(成型体)>

[0242] 使本发明的热固性树脂组合物固化而得到的固化物可以以成型物、层叠物、浇铸物、粘接剂、涂膜、膜的形式使用。例如,半导体密封材料的固化物为浇铸物或成型物,作为得到该用途的固化物的方法,可以利用浇铸、或者传递成型机、注射成型机等将固化性树脂组合物成型,进一步于80~300°C加热0.5~10小时,由此得到固化物。

[0243] <树脂清漆>

[0244] 在制造预浸料坯时,本发明的热固性树脂组合物可以出于在用于形成预浸料坯的基材(纤维质基材)中含浸的目的、或者作为形成电路基板的电路板材料的目的而以清漆状制备,从而制成树脂清漆。

[0245] 该树脂清漆适合用于电路板,可以用作电路板材料用清漆。需要说明的是,具体而言,此处所谓的电路板材料的用途可举出印刷布线基板、印刷电路板、柔性印刷布线板、增层布线板等。

[0246] 树脂清漆例如可如下所述地制备。

[0247] 将各成分投入有机溶剂中并使其溶解。此时,根据需要,可以进行加热。然后,根据需要,添加无机填充材料等不溶于有机溶剂的成分,使用球磨机、珠磨机、行星式混合机、辊式研磨机等,使其分散,由此可制备清漆状的固化性树脂组合物。

[0248] <片状层叠材料>

[0249] 本发明的热固性树脂组合物可以用于片状层叠材料。作为片状层叠材料,可举出后述的预浸料坯、粘接膜、带有热固性树脂组合物的金属箔等。

[0250] <预浸料坯>

[0251] 本发明的预浸料坯的特征在于,本发明的热固性树脂组合物含浸于基材中。

[0252] 作为基材,可举出玻璃布、芳族聚酰胺布、聚酯布、玻璃无纺布、芳族聚酰胺无纺布、聚酯无纺布、纸浆纸、及棉绒纸等纤维质基材。基材的厚度没有特别限定,但优选为20~800 μm ,更优选为20~300 μm 。

[0253] 本发明的预浸料坯可以利用已知的方法来制造。例如,可举出使本发明的树脂清漆含浸于基材之后进行干燥的方法。

[0254] 通过采用所期望的加热条件(例如,80~170°C、1~10分钟)对含浸有树脂清漆的基材进行加热而将溶剂除去,能够得到半固化状态(B阶段)的预浸料坯。

[0255] <粘接膜>

[0256] 本发明的粘接膜的特征在于,在支撑膜上具有含有本发明的树脂组合物的树脂组

合物层。本发明的粘接膜可以利用已知的方法来制造。例如,可以通过下述方式来制造:使用模涂机等,将本发明的树脂清漆涂布于支撑膜,进一步通过加热、或者热风吹喷等而使有机溶剂干燥,形成树脂组合物层。

[0257] 干燥条件没有特别限定,以使树脂组合物层中的有机溶剂的含量成为10质量%以下、优选为5质量%以下的方式进行干燥。虽然也根据清漆中的有机溶剂量、有机溶剂的沸点的不同而有所不同,但例如可以于50~150°C对包含30~60质量%的有机溶剂的清漆进行3~10分钟左右的干燥,由此形成含有热固性树脂组合物的树脂组合物层。

[0258] 在粘接膜中形成的树脂组合物层的厚度没有特别限定,但优选为5~200 μm 。从薄膜化的观点考虑,更优选为15~80 μm 。

[0259] 作为支撑膜,可举出聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等聚烯烃的膜;聚对苯二甲酸乙二醇酯(以下有时简称为“PET”)、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯的膜;聚碳酸酯膜;聚酰亚胺膜等各种塑料膜。另外,也可以使用脱模纸、铜箔、铝箔等金属箔等。其中,从通用性的方面考虑,优选塑料膜,更优选聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。对于支撑体及后述的保护膜,也可以实施MAD处理、电晕处理等表面处理。另外,也可以利用有机硅树脂系脱模剂、醇酸树脂系脱模剂、氟树脂系脱模剂等脱模剂实施脱模处理。

[0260] 支撑膜的厚度没有特别限定,但优选为10~150 μm ,更优选为25~50 μm 。

[0261] 在热固性树脂组合物层的未密合有支撑体的面上,可以进一步层叠以支撑体为基准的保护膜。保护膜的厚度没有特别限定,例如为1~40 μm 。通过层叠保护膜,能够防止在树脂组合物层的表面上发生的污垢等的附着、损伤。粘接膜也可以卷绕成卷状来进行储藏。

[0262] <带有热固性树脂组合物的金属箔>

[0263] 本发明的带有热固性树脂组合物的金属箔的特征在于,在金属箔上具有含有本发明的热固性树脂组合物的树脂组合物层。作为此处所使用的金属箔,例如可举出铜箔、铝箔等。其厚度没有特别限定,但优选为3~200 μm 的范围,更优选为5~105 μm 的范围。

[0264] 作为制造本发明的带有热固性树脂组合物的金属箔的方法,没有特别限定,例如可举出下述方法:使热固性树脂组合物在芳香族系、酮系等的溶剂或其混合溶剂中均匀地溶解或分散,涂布于金属箔之后进行干燥。涂布也可以根据需要反复实施多次,另外,此时,也可以使用组成、浓度不同的多个溶液反复实施涂布,最终调整为所希望的树脂组成及树脂量。

[0265] 在本发明的带有热固性树脂组合物的金属箔中形成的树脂组合物层的厚度没有特别限定,但优选为5~200 μm 。

[0266] 本发明的带有热固性树脂组合物的金属箔也可以在热固性树脂组合物层的未密合有金属箔的面具备脱模膜。作为脱模膜,例如,可以使用以聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃;聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯;聚酰亚胺;聚碳酸酯等为主成分的树脂膜。也可以在它们的表面涂布有机硅树脂脱模剂等从而调整剥离强度。

[0267] 脱模膜的厚度优选为1~300 μm ,更优选为5~200 μm ,进一步优选为10~150 μm ,更进一步优选为20~120 μm 。

[0268] 就脱模膜而言,也可以对与树脂片材接触的面实施亚光处理、电晕处理、抗静电处理。

[0269] <带有金属箔的层叠物>

[0270] 本发明的带有金属箔的层叠物具备本发明的热固性树脂的层和金属箔。作为此处所使用的金属箔,例如可举出铜箔、铝箔等。其厚度没有特别限定,为3~200 μm 的范围,更优选为5~105 μm 的范围。

[0271] 作为制造本发明的带有金属箔的层叠物的方法,没有特别限定,例如可以举出下述方法:将上文中说明的本发明的片状层叠材料和金属箔按与目的相应的层构成进行层叠,在加热加压下使各层之间粘接,同时进行热固化。本发明的带有金属箔的层叠物中,本发明的热固性树脂的层和金属箔按任意的层构成层叠。金属箔可以用作表层,也可以用作中间层。除上述方法以外,也可以将层叠和固化反复实施多次而实现多层化。

[0272] 在与金属箔的粘接中,也可以使用粘接剂。作为粘接剂,可举出环氧系、丙烯酸系、酚系、氰基丙烯酸酯系等,但并不特别限定于此。另外,也可以将本发明的树脂组合物用作粘接剂。上述的层叠成型和固化可以在与本发明的印刷布线板用绝缘体的制造同样的条件下进行。

[0273] 本发明的热固性树脂组合物可以加工成成型材料、片材或膜,可以在电气产业、航天·航空器产业、汽车等领域中用于能够满足低介电常数、低吸水率、高耐热性等特性的低介电材料、绝缘材料、耐热材料、结构材料等。尤其可以用作单面、双面、多层印刷基板、柔性印刷基板、增层基板等。此外,可应用于半导体相关材料或光学用材料、以及涂料、感光性材料、粘接剂、污水处理剂、重金属捕集剂、离子交换树脂、抗静电剂、抗氧化剂、防晕剂、防锈剂、防染剂、杀菌剂、防虫剂、医用材料、凝集剂、表面活性剂、润滑剂、固体燃料用粘结剂、导电处理剂、树脂改性材料、沥青改性材料增塑剂、烧结粘结剂等。

[0274] 本发明的热固性树脂组合物是介电常数低且介质损耗角正切低、并且玻璃化转变温度高、显示出优异的耐水性的热固性树脂组合物。因此,在电气·电子产业、航天·航空器产业等领域中,作为介电材料、绝缘材料、耐热材料、结构材料等,能够应对近年来强烈要求的小型·薄型化而提供不存在翘曲等成型不良现象的固化成型品。

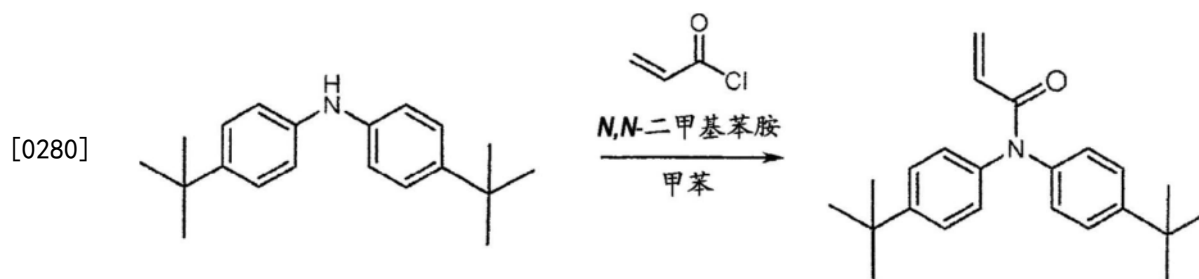
[0275] 以下,示出本发明的实施例,但本发明的技术范围并不限于这些实施例。

[0276] 实施例

[0277] (合成实施例1)

[0278] N,N-双(4-(叔丁基)苯基)丙烯酰胺(DtBPAm)的合成

[0279] [化学式22]



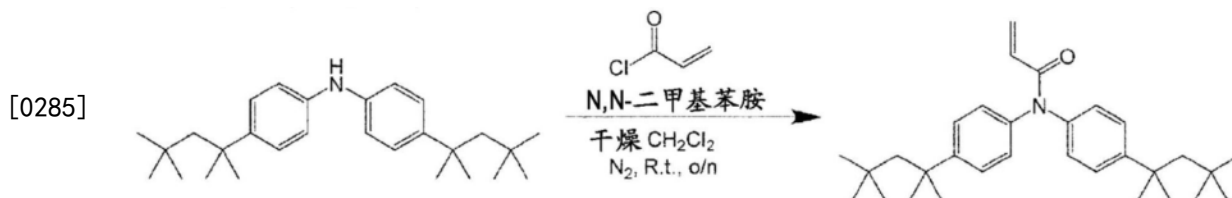
[0281] 向经氮置换的1L的四颈瓶中投入双(4-叔丁基苯基)胺(100g,0.355mol)、N,N-二甲基苯胺(64.59g,0.533mol)、及超脱水甲苯400mL,进行搅拌直至均匀地溶解。接下来,利用冰/乙醇浴将反应溶液冷却至0 $^{\circ}\text{C}$ 以下,缓慢地滴加丙烯酰氯(38.59g,0.426mol),搅拌30分钟。然后,将反应液升温至室温,进行24小时反应。反应结束后,利用1N盐酸水溶液、饱和碳酸氢钠水溶液、食盐水进行水洗。利用硫酸镁对有机层进行脱水,然后利用蒸发器将滤液

蒸馏除去。利用己烷对所得到的粗产物进行重结晶纯化,由此得到N,N-双(4-(叔丁基)苯基)丙烯酰胺(92.90g,收率为79%)。

[0282] (合成实施例2)

[0283] N,N-双(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)丙烯酰胺(DODPAm)的合成

[0284] [化学式23]



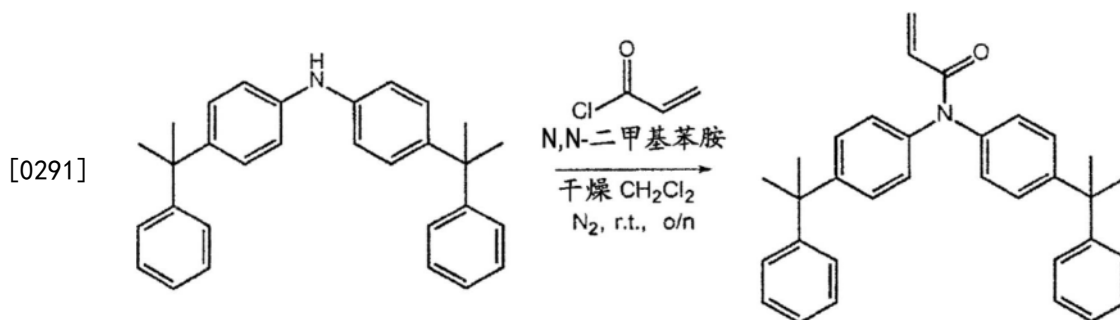
[0286] 向经氮置换的1L的四颈瓶中投入双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]胺(50.00g, 0.127mol)、N,N-二甲基苯胺(46.17g,0.381mol)、及超脱水二氯甲烷477mL,进行搅拌直至均匀地溶解。接下来,利用冰/乙醇浴将反应溶液冷却至0℃以下,缓慢地滴加丙烯酰氯(22.99g,0.254mol),搅拌30分钟。然后,将反应液升温至室温,进行24小时反应。反应结束后,利用蒸发器将溶剂蒸馏除去,将粗产物溶解于乙酸乙酯250mL中。然后,利用1N盐酸水溶液、饱和碳酸氢钠水溶液、食盐水进行水洗。利用硫酸镁对有机层进行脱水,然后利用蒸发器将滤液蒸馏除去。利用己烷对所得到的粗产物进行重结晶纯化,由此得到DODPA(38.67g,收率为68%)。以下示出质谱分析的结果。

[0287] 高分辨率ESI-TOF-MS m/z [$C_{31}H_{45}NO$ ($[M+Na]^+$)] 计算值:470.3393实际值470.3317。

[0288] (合成实施例3)

[0289] N,N-[4,4'-双(α,α -二甲基苄基)二苯基]丙烯酰胺(DBnDPAm)的合成

[0290] [化学式24]



[0292] 向经氮置换的500mL的四颈瓶中投入4,4'-双(α,α -二甲基苄基)二苯基胺(25.00g,0.061mol)、N,N-二甲基苯胺(14.90g,0.123mol)、及超脱水二氯甲烷200mL,进行搅拌直至均匀地溶解。接下来,利用冰/乙醇浴将反应溶液冷却至0℃以下,缓慢地滴加丙烯酰氯(6.69g,0.074mol),搅拌30分钟。然后,将反应液升温至室温,进行24小时反应。反应结束后,利用蒸发器将溶剂蒸馏除去,将粗产物溶解于乙酸乙酯250mL中。然后,利用1N盐酸水溶液、饱和碳酸氢钠水溶液、食盐水进行水洗。利用硫酸镁对有机层进行脱水,然后利用蒸发器将滤液蒸馏除去。利用己烷对所得到的粗产物进行重结晶纯化,由此得到N,N-[4,4'-双(α,α -二甲基苄基)二苯基]丙烯酰胺(22.95g,收率为81%)。以下示出质谱分析的结果。

[0293] 高分辨率ESI-TOF-MS m/z [$C_{31}H_{45}NO$ ($[M+Na]^+$)] 计算值:482.2454实际值482.2411。

[0294] (合成实施例4)

[0295] 苯乙烯-异戊二烯-二乙烯基苯(St-IP-DVB)共聚物(B-5成分)的制作

[0296] 向经充分氮置换的500mL四颈瓶中装入甲基环己烷(180.53g)和THF(20.36g),于2.6°C的内温加入n-BuLi(4.50g,10.33mmol),进行搅拌。接下来,滴加苯乙烯(10.91g,104.75mmol),滴加结束后,搅拌10分钟。接着,滴加异戊二烯(28.08g,412.21mmol),滴加结束后,搅拌30分钟。然后,滴加苯乙烯(10.99g,105.52mmol),滴加结束后,搅拌10分钟。接着,加入二乙基锌(7.49g,10.31mmol),进行搅拌,滴加二乙烯基苯(26.36g,161.98mmol),滴加结束后,搅拌5分钟,加入甲醇,使其停止。将聚合液用3%乙酸水溶液进行1次分液洗涤,用纯水进行2次分液洗涤,边搅拌边滴加至甲醇中,滴加后,搅拌2小时。对溶液进行倾析,在氮气流下将聚合物风干后,于室温进行减压干燥。收量:58.53g, $M_w=7,386$, $M_w/M_n=1.06$

[0297] (实施例1~38、比较例1~11)

[0298] 以固态成分浓度成为50质量%的方式将各试剂按表1~12的组成(质量份)添加至甲苯中,进行混合。然后,利用蒸发器将所得到的液体中的甲苯除去,由此得到粉末状的树脂组合物。于200°C对树脂组合物进行90分钟热压,由此使其固化。就下述项目对所得到的固化物的物性进行测定,将结果示于表1中。

[0299] <玻璃化转变温度(Tg)/TMA>

[0300] 依照IPC TM650,对基于TMA法的玻璃化转变温度(Tg)进行评价。在测定中,使用热机械分析(TMA)装置(TA Instruments Japan,Inc.制的Discovery TMA450 EM),在0~200°C的范围内测定。

[0301] <玻璃化转变温度(Tg)/DMA>

[0302] 进行动态粘弹性测定(DMA),将在升温速度为5°C/分钟条件下从室温升温至270°C时的 $\tan\delta$ 为最大值时的温度作为Tg。装置使用了TA Instruments株式会社制的RAS-G2。

[0303] <吸水试验前的介质损耗角正切试验>

[0304] 使用AET Inc.制的圆筒型空腔谐振器(TE模式谐振器),以10GHz进行测定。

[0305] <吸水处理后的介质损耗角正切>

[0306] 针对前述吸水处理前的介质损耗角正切的测定中所使用的固化物,依照JIS K7209,于室温将固化物浸水24小时。进行吸水处理后,利用经干燥的干净布将固化物上的水分充分地拭去。利用与前述吸水处理前的介质损耗角正切的测定同样的方法,测定了该经吸水处理的固化物的介质损耗角正切(吸水后的介质损耗角正切)。

[0307] <介质损耗角正切的变化量(吸水处理后-吸水处理前)>

[0308] 算出吸水处理前的介质损耗角正切与吸水处理后的介质损耗角正切之差(吸水处理后的介质损耗角正切-吸水处理前的介质损耗角正切)。

[0309] [表1]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3
[0310] 组成 (质量份)	合成实施例1 (DtBPAm)	30	-	-
	合成实施例2 (DOPAm)	-	30	-
	合成实施例3 (DBnDPAm)	-	-	30
	SA9000	70	70	70
	PERBUTYL P	0.5	0.5	0.5
评价	Tg(°C) (DMA)	212	191	190
	Tg(°C) (TMA)	-	186	-
	吸水前的介质损耗角正切	0.0027	0.0021	0.0025
	吸水后的介质损耗角正切	0.0043	0.0030	0.0038
	介质损耗角正切的变化量 (吸水处理后-吸水处理前)	0.0016	0.0009	0.0013

[0311] -;未测定

[0312] SA9000:SABIC Innovative Plastics Co.,Ltd.制甲基丙烯酰基改性聚苯醚化合物

[0313] PERBUTYL P:日油株式会社制 α,α' -二(叔丁基过氧化)二异丙基苯

[0314] [表2]

		实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
[0315] 组成 (质量份)	合成实施例2 (DOPAm)	21	18	40	50	60	70
	合成实施例3 (DBnDPAm)	9	12	-	-	-	-
	SA9000	70	70	60	50	40	30
	PERBUTYL P	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
评价	Tg(°C) (DMA)	-	-	-	189	186	178
	Tg(°C) (TMA)	-	-	182	178	172	166
	吸水前的介质损耗角正切	0.0022	0.0023	0.0019	0.0017	0.0016	0.0014
	吸水后的介质损耗角正切	-	-	0.0027	0.0025	0.0024	0.0022
	介质损耗角正切的变化量 (吸水处理后-吸水处理前)	-	-	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008

[0316] -;未测定

[0317] SA9000:SABIC Innovative Plastics Co.,Ltd.制甲基丙烯酰基改性聚苯醚化合物

[0318] PERBUTYL P:日油株式会社制 α,α' -二(叔丁基过氧化)二异丙基苯

[0319] [表3]

		实施例 10	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
[0320] 组成(质量份)	茈烯	-	-	35	-	30
	TAIC	-	-	-	35	-
	合成实施例2 (DOPAm)	80	-	-	-	-
	SA9000	20	100	65	65	70
	PERBUTYL P	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
评价	Tg(°C)(DMA)	-	-	214	157	210
	Tg(°C)(TMA)	164	152	-	-	200
	吸水前的介质损耗角正切	0.0012	0.0031	0.0030	0.0029	0.0029
	吸水后的介质损耗角正切	0.0018	0.0041	0.0041	0.0059	0.0039
	介质损耗角正切的变化量 (吸水处理后-吸水处理前)	0.0006	0.0010	0.0011	0.0030	0.0010

[0321] -;未测定

[0322] SA9000:SABIC Innovative Plastics Co.,Ltd.制甲基丙烯酸酯基改性聚苯醚化合物

[0323] 茈烯:东京化成工业株式会社制品交联剂

[0324] TAIC:三烯丙基异氰脲酸酯,东京化成工业株式会社制品交联剂

[0325] PERBUTYL P:日油株式会社制 α,α' -二(叔丁基过氧化)二异丙基苯

[0326] [表4]

		实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	比较例 5
[0327] 组成(质量份)	合成实施例2 (DOPAm)	60	50	40	30	20	0
	NISSO-PB B-3000	40	50	60	70	80	100
	PERCUMYL D	2	2	2	2	2	2
评价	Tg(°C)(DMA)	-	-	-	181	-	-
	Tg(°C)(TMA)	155	140	139	127	63	6
	吸水前的介质损耗角正切	0.0009	0.0009	0.0010	0.0011	0.0014	0.0017
	吸水后的介质损耗角正切	0.0012	0.0013	0.0014	0.0015	0.0019	0.0039
	介质损耗角正切的变化量 (吸水处理后-吸水处理前)	0.0003	0.0004	0.0004	0.0004	0.0005	0.0022

[0328] •;未测定

[0329] NISSO-PB B-3000:日本曹达公司制液态聚丁二烯

[0330] PERCUMYL D:日油株式会社制过氧化二异丙苯

[0331] [表5]

		实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
[0332] 组成 (质量份)	合成实施例1 (D t B P A m)	50	40	30	20	10
	NISSO-PB B-3000	50	60	70	80	90
	PERCUMYL D	2	2	2	2	2
评价	Tg(°C)(DMA)	-	-	-	-	-
	Tg(°C)(TMA)	203	173	143	96	40
	吸水前的介质损耗角正切	-	0.0019	0.0016	0.0014	0.0013
	吸水后的介质损耗角正切	-	0.0025	0.0023	0.0021	0.0031
	介质损耗角正切的变化量 (吸水处理后-吸水处理前)	-	0.0006	0.0007	0.0007	0.0018

[0333] -;未测定

[0334] NISSO-PB B-3000:日本曹达公司制液态聚丁二烯PERCUMYL D:日油株式会社制过氧化二异丙苯

[0335] [表6]

		实施例 21
[0336] 组成 (质量份)	合成实施例3 (D B n D P A m)	50
	NISSO-PB B-3000	50
	PERCUMYL D	2
评价	Tg(°C)(DMA)	-
	Tg(°C)(TMA)	25
	吸水前的介质损耗角正切	0.0014
	吸水后的介质损耗角正切	0.0016
	介质损耗角正切的变化量 (吸水处理后-吸水处理前)	0.0002

[0337] -;未测定

[0338] NISSO-PB B-3000:日本曹达公司制液态聚丁二烯PERCUMYLD:日油株式会社制过氧化二异丙苯

[0339] [表7]

		实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	比较例 6
[0340] 组成 (质量份)	合成实施例2 (DOPAm)	60	50	40	30	0
	液态1,2-SBS	40	50	60	70	100
	PERCUMYL D	2	2	2	2	2
评价	Tg(°C)(DMA)	-	-	-	-	-
	Tg(°C)(TMA)	136	114	93	77	56
	吸水前的介质损耗角正切	-	0.0010	0.0011	0.0011	0.0014
	吸水后的介质损耗角正切	-	0.0014	0.0015	0.0015	0.0030
	介质损耗角正切的变化量 (吸水处理后-吸水处理前)	-	0.0004	0.0004	0.0004	0.0016

[0341] -;未测定液态1,2-SBS:日本曹达公司制苯乙烯-丁二烯-苯乙烯树脂,分子量为4500,苯乙烯含量为20%,丁二烯嵌段中的1,2键合结构的比率为80%以上

[0342] PERCUMYL D:日油株式会社制过氧化二异丙苯

[0343] [表8]

		实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	比较例 7
[0344] 组成 (质量份)	合成实施例2 (DOPAm)	60	50	40	30	0
	固态1,2-SBS	40	50	60	70	100
	PERCUMYL D	2	2	2	2	2
评价	Tg(°C)(DMA)	-	-	-	-	-
	Tg(°C)(TMA)	140	134	121	107	87
	吸水前的介质损耗角正切	-	0.0009	0.0010	0.0011	0.0017
	吸水后的介质损耗角正切	-	0.0012	0.0013	0.0014	0.0022
	介质损耗角正切的变化量 (吸水处理后-吸水处理前)	-	0.0003	0.0003	0.0003	0.0005

[0345] -;未测定

[0346] 固态1,2-SBS:日本曹达公司制苯乙烯-丁二烯-苯乙烯树脂,分子量为35000,苯乙烯含量为50%,丁二烯嵌段中的1,2键合结构的比率为80%以上

[0347] PERCUMYL D:日油株式会社制过氧化二异丙苯

[0348] [表9]

		实施例 30	实施例 31	实施例 32	比较例 8
[0349] 组成 (质量份)	合成实施例2 (DOPAm)	50	40	30	0
	SA9000	50	60	70	100
	PERBUTYL P	2	2	2	2
评价	Tg(°C)(DMA)	195	198	201	205
	Tg(°C)(TMA)	177	182	186	186
	吸水前的介质损耗角正切	0.0028	0.0032	0.0034	0.0051
	吸水后的介质损耗角正切	0.0040	0.0047	0.0051	0.0078
	介质损耗角正切的变化量 (吸水处理后-吸水处理前)	0.0012	0.0015	0.0017	0.0027

[0350] SA9000:SABIC Innovative Plastics Co.,Ltd.制甲基丙烯酸酯基改性聚苯醚化合物

[0351] PERBUTYL P:日油株式会社制 α,α' -二(叔丁基过氧化)二异丙基苯

[0352] [表10]

		实施例 33	实施例 34	实施例 35	比较例 9
[0353] (质量份) 组成	合成实施例2 (DOPAm)	50	40	30	0
	OPE-2St	50	60	70	100
评价	Tg(°C)(DMA)	204	202	202	204
	Tg(°C)(TMA)	175	179	183	190
	吸水前的介质损耗角正切	0.0014	0.0015	0.0016	0.0020
	吸水后的介质损耗角正切	0.0024	0.0028	0.0032	0.0047
	介质损耗角正切的变化量 (吸水处理后-吸水处理前)	0.0010	0.0013	0.0016	0.0027

[0354] OPE-2St:Mitsubishi Gas Chemical Company制低聚苯醚树脂

[0355] [表11]

[0356]

		实施例 36	实施例 37	比较例 10
组成 (质量份)	合成实施例2 (DOPAm)	40	30	0
	MIR-3000	60	70	100
	PERCUMYL D	2	2	2
评价	Tg(°C)(DMA)	>300	>300	>300
	Tg(°C)(TMA)	240	248	245
	吸水前的介质损耗角正切	0.0025	0.0029	0.0036
	吸水后的介质损耗角正切	0.0077	0.0091	0.0229
	介质损耗角正切的变化量 (吸水处理后-吸水处理前)	0.0051	0.0062	0.0193

[0357] MIR-3000:日本化药公司制马来酰亚胺树脂

[0358] PERCUMYL D:日油株式会社制过氧化二异丙苯

[0359] [表12]

[0360]

		实施例 38	比较例 11
组成 (质量份)	合成实施例2 (DOPAm)	30	0
	合成实施例4 (St-IP-DVB)	70	100
	PERCUMYL D	2	2
评价	Tg(°C)(DMA)	-	32
	Tg(°C)(TMA)	81	30
	吸水前的介质损耗角正切	0.0016	0.0021
	吸水后的介质损耗角正切	0.0019	0.0028
	介质损耗角正切的变化量 (吸水处理后-吸水处理前)	0.0003	0.0007

[0361] -;未测定

[0362] PERCUMYL D:日油株式会社制过氧化二异丙苯