



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120225576 A

(43) 申请公布日 2025.06.27

(21) 申请号 202380078520.1

(22) 申请日 2023.12.27

(30) 优先权数据

2022-210778 2022.12.27 JP

2023-125660 2023.08.01 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.05.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/047110 2023.12.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/143509 JA 2024.07.04

(71) 申请人 电化株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 荒井亨 前田雄大 菅藤谅介

中野辰哉 石垣雄平

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256

专利代理师 杨宏军 焦成美

(51) Int.Cl.

C08F 212/00 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 232/00 (2006.01)

权利要求书3页 说明书29页

(54) 发明名称

共聚物、其制造方法及包含共聚物的固化体

(57) 摘要

本发明提供一种新型共聚物,其在未固化状态下显示优异的低介电特性,并且于室温显示高的弹性模量。 $\alpha$  烯烃-环状烯烃-芳香族多烯共聚物,其中,未固化状态的共聚物在40GHz的测定频率下的介电常数小于2.4,介质损耗角正切小于0.0008,于25°C测定的储能弹性模量为1000MPa以上。

1.  $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族多烯共聚物,其中,未固化状态的共聚物在40GHz的测定频率下的介电常数小于2.4,介质损耗角正切小于0.0008,于25°C测定的储能弹性模量为1000MPa以上。

2.  $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物,其中,未固化状态的共聚物在40GHz的测定频率下的介电常数小于2.4,介质损耗角正切小于0.0008,于25°C测定的储能弹性模量为1000MPa以上。

3. 如权利要求1或2所述的共聚物,其中,未固化状态的共聚物在40GHz的测定频率下的介电常数小于2.3,介质损耗角正切小于0.0004。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的共聚物,其中,所述共聚物中包含的、来自催化剂及助催化剂的金属含量的合计为1000ppm以下。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的共聚物,其中,单独固化时,其固化体在40GHz的测定频率下的介电常数显示小于3.5,并且介质损耗角正切显示小于0.001。

6. 如权利要求5所述的共聚物,其中,单独固化时,其固化体在40GHz的测定频率下的介电常数小于2.3,并且介质损耗角正切小于0.0004。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的共聚物,其中,单独固化时,其固化体于280°C测定的储能弹性模量为1MPa以上。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的共聚物,其中,单独固化时,其固化体于280°C测定的储能弹性模量为5MPa以上。

9. 如权利要求1所述的共聚物,其满足以下的(1)~(2)、(4)~(6)的全部,

(1) 共聚物的数均分子量为500以上10万以下;

(2)  $\alpha$ 烯烃单元为碳原子数2~20的 $\alpha$ 烯烃;

(4) 环状烯烃单元为碳原子数10以上30以下的环状烯烃单体单元,其含量为30质量%以上99质量%以下;

(5) 芳香族多烯单元为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯中的一种以上,并且来自芳香族多烯单体单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计为2个以上30个以下;

(6)  $\alpha$ 烯烃单元、环状烯烃单元、芳香族多烯单元的合计为100质量%。

10. 如权利要求2所述的共聚物,其满足以下的(1)~(6)的全部,

(1) 共聚物的数均分子量为500以上10万以下;

(2)  $\alpha$ 烯烃单元为碳原子数2~20的 $\alpha$ 烯烃;

(3) 芳香族乙烯基化合物单元为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物;

(4) 环状烯烃单元为碳原子数10以上30以下的环状烯烃单体单元,其含量为30质量%以上99质量%以下;

(5) 芳香族多烯单元为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯中的一种以上,并且来自芳香族多烯单体单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计为2个以上30个以下;

(6)  $\alpha$ 烯烃单元、环状烯烃单元、芳香族乙烯基化合物单元、芳香族多烯单元的合计为100质量%。

11. 如权利要求1~10中任一项所述的共聚物,其中,所述环状烯烃单元包含选自由降

冰片烯、甲基苯基降冰片烯、除了甲基苯基降冰片烯以外的取代降冰片烯、及二甲桥八氢萘组成的组中的一种以上。

12. 如权利要求1~11中任一项所述的共聚物,其玻璃化转变温度在100°C以上350°C以下的范围内。

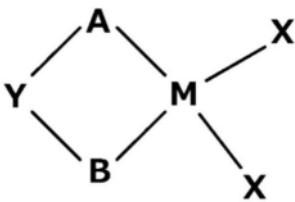
13. 如权利要求1~12中任一项所述的共聚物,其数均分子量为500以上且小于30000。

14. 如权利要求1~13中任一项所述的共聚物的制造方法,其通过使用了配位聚合催化剂的配位聚合,使 $\alpha$ 烯烃、环状烯烃、及芳香族多烯、以及根据需要的芳香族乙烯基化合物的各单体进行共聚。

15. 如权利要求14所述的共聚物的制造方法,其中,所述配位聚合催化剂为包含下述通式(1)所示的过渡金属化合物和助催化剂的聚合催化剂,

通式(1)

[化学式1]



式中,A、B各自独立地为选自未取代或取代环戊并菲基、未取代或取代苯并茛基、未取代或取代环戊二烯基、或者未取代或取代茛基中的基团;

Y为与A、B具有键、并且具有氢或碳原子数1~15的烃基(可以包含1~3个氮、氧、硫、磷、硅原子)作为取代基的亚甲基、亚甲硅烷基、亚乙基、亚甲锆烷基、或硼残基;取代基彼此可以不同也可以相同;另外,Y可以具有环状结构;

X为氢、卤素、碳原子数1~15的烷基、碳原子数6~10的芳基、碳原子数8~12的烷基芳基、具有碳原子数1~4的烃取代基的甲硅烷基、碳原子数1~10的烷氧基、或具有碳原子数1~6的烷基取代基的二烷基酰胺基;

M为锆、钪、或钛。

16. 如权利要求15所述的共聚物的制造方法,其中,通式(1)中的A、B各自独立地为选自未取代或取代环戊二烯基、或者未取代或取代茛基中的基团。

17. 如权利要求15或16所述的制造方法,其中,使用包含硼化合物的助催化剂。

18. 如权利要求17所述的制造方法,其中,所述助催化剂还包含铝化合物。

19. 固化体,其包含权利要求1~13中任一项所述的共聚物。

20. 固化体,其是下述组合物的固化体,所述组合物包含:满足以下的(1)~(2)、(4)~(6)的全部的 $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族多烯共聚物;和选自由树脂成分、固化剂、单体、溶剂、及填充剂组成的组中的一种以上的添加成分,

(1) 共聚物的数均分子量为500以上10万以下;

(2)  $\alpha$ 烯烃单元为碳原子数2~20的 $\alpha$ 烯烃;

(4) 环状烯烃单元为碳原子数10以上30以下的环状烯烃单体单元,其含量为30质量%以上99质量%以下;

(5) 芳香族多烯单元为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上

20以下的多烯中的一种以上,并且来自芳香族多烯单体单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计为2个以上30个以下;

(6)  $\alpha$ 烯炔单元、环状烯炔单元、芳香族多烯单元的合计为100质量%;

该固化体在40GHz的测定频率下的介电常数显示3.5以下,介质损耗角正切显示0.0015以下。

21. 固化体,其是下述组合物的固化体,所述组合物包含:满足以下的(1)~(6)的全部的 $\alpha$ 烯炔-环状烯炔-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物;和选自树脂成分、固化剂、单体、溶剂、及填充剂组成的组中的一种以上的添加成分,

(1) 共聚物的数均分子量为500以上10万以下;

(2)  $\alpha$ 烯炔单元为碳原子数2~20的 $\alpha$ 烯炔;

(3) 芳香族乙烯基化合物单元为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物;

(4) 环状烯炔单元为碳原子数10以上30以下的环状烯炔单体单元,其含量为30质量%以上99质量%以下;

(5) 芳香族多烯单元为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯中的一种以上,并且来自芳香族多烯单体单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计为2个以上30个以下;

(6)  $\alpha$ 烯炔单元、环状烯炔单元、芳香族乙烯基化合物单元、芳香族多烯单元的合计为100质量%,

该固化体在40GHz的测定频率下的介电常数显示3.5以下,介质损耗角正切显示0.0015以下。

22. 如权利要求19~21中任一项所述的固化体,并且,其于25°C测定的储能弹性模量为1000MPa以上,于280°C测定的储能弹性模量为1MPa以上。

23. 如权利要求19~22中任一项所述的固化体,其为电绝缘材料。

24. CCL基板、FCCL基板、层间绝缘材料、覆盖层、高频传输电路或天线,其包含权利要求23所述的固化体。

25. 固化体的制造方法,其至少包括下述步骤:利用结构中不含氧原子、氮原子而仅由碳原子和氢原子构成的自由基聚合引发剂,使权利要求1~13中任一项所述的共聚物进行聚合。

## 共聚物、其制造方法及包含共聚物的固化体

### 技术领域

[0001] 本发明涉及共聚物、及其制造方法、以及包含该共聚物的固化体。

### 背景技术

[0002] 随着通信频率向千兆赫频带及更高的频带发展,对于在由包含具有低介电特性的绝缘材料的CCL、FCCL形成的多层基板的需求变高。全氟乙烯等氟系树脂具有优异的低介电常数、低介电损耗和耐热性优异的特征,但在成型加工性、膜成型性方面是困难的,另外,在与布线的铜箔的粘接性方面也存在课题,因此难以应用于多层基板。另一方面,使用环氧树脂、不饱和聚酯树脂、聚酰亚胺树脂、酚醛树脂等后固化树脂的基板、绝缘材料因其耐热性、易操作性而被广泛使用,但介电常数、介电损耗较高,作为高频用的绝缘材料,期望得到改善(专利文献1)。

[0003] 因此,本质上具有低介电特性的烃系树脂备受瞩目。特别是具有高的玻璃化转变温度(Tg)的环状烯烃系(共)聚合物作为热塑性树脂形式的该绝缘材料被提出(专利文献2、3)。但是,其玻璃化转变温度与回流焊温度接近,因此若考虑到工艺相容性、工艺窗,优选为交联性(固化性)树脂。原来,为了将作为热塑性树脂的烃系树脂制成固化性树脂,需要导入交联性的官能团,但通常而言,与自由基进行反应或进行热反应的官能团具有极性,因此低介电特性会恶化。想要导入仅由烃构成的官能团、例如芳香族乙烯基时,利用昂贵的烃系原料间的分子间反应的情况较多(专利文献4),在很多情况下不经济。专利文献5中示出一种固化体,其是由特定的配位聚合催化剂得到的,并且包含具有特定的组成和配合的乙烯-烯烃(芳香族乙烯基化合物)-芳香族多烯共聚物。在专利文献5的技术的情况下,芳香族多烯(二乙烯基苯)的2个乙烯基中仅一个被选择性地共聚而剩余的乙烯基被保留,因此能够容易地得到具有芳香族乙烯基的官能团的、交联性的烃系共聚物大分子单体。由同样的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物、及其与副原料等的组合物得到的固化体具有低介电常数、低介质损耗角正切这样的特征,通过组成、适当的副原料的选择,能够提供软质~硬质的广泛物性(专利文献6、7),但具体记载的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物较为软质,为了使其硬质化,需要配合较多的其他交联性硬质树脂、无机填料。此处,已知的交联性硬质树脂存在下述问题:其低介电特性不充分,若配合较多,则固化体的低介电特性降低。若配合较多的无机填料,则由于无机填料的介电常数通常高,因此所得到的固化体的尤其是介电常数变高。固化体中,除了为硬质以外,同时显示出高的玻璃化转变温度(Tg)是重要的,由此,在包括回流焊工序的电子电路构件的制造工序的处理温度范围内,能够显示出低的线膨胀率(CTE),因此要求玻璃化转变温度更高的硬质树脂。进而,基板等中使用的绝缘材料是与各种树脂、填料、阻燃剂等原料混合并固化而制作的,也要求与这些原料的高的相容性。尤其是树脂、阻燃剂为了获得高温下的稳定性、阻燃性而包含许多芳香族基团,因此要求与它们的相容性高的交联性硬质材料。综上所述,要求具有交联性、其固化物的低介电性优异、具有高的玻璃化转变温度、并且在室温及高温时具有高的弹性模量的材料。

- [0004] 现有技术文献  
[0005] 专利文献  
[0006] 专利文献1:日本特开平6-192392号公报  
[0007] 专利文献2:国际公开第1998/56011号  
[0008] 专利文献3:日本特开2016-037045号公报  
[0009] 专利文献4:日本特开2004-087639号公报  
[0010] 专利文献5:日本特开2007-217706号公报  
[0011] 专利文献6:国际公开第2021/112087号  
[0012] 专利文献7:国际公开第2021/112088号

## 发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 但是,关于 $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物在未固化状态下以充分的水准兼具低介电特性、高玻璃化转变温度及高弹性模量,上述的现有技术没有记载。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 鉴于上述的课题,本发明的目的在于提供 $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物即使在未固化状态下也具有低介电性、高的玻璃化转变温度、并且于室温及高温具有高的弹性模量这样的新型交联性共聚物(高分子化合物)及其固化体。

[0017] 即,本发明能够提供以下的方式。

[0018] 方式1.

[0019]  $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族多烯共聚物,其中,未固化状态的共聚物在40GHz的测定频率下的介电常数小于2.4,介质损耗角正切小于0.0008,于25°C测定的储能弹性模量为1000MPa以上。

[0020] 方式2.

[0021]  $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物,其中,未固化状态的共聚物在40GHz的测定频率下的介电常数小于2.4,介质损耗角正切小于0.0008,于25°C测定的储能弹性模量为1000MPa以上。

[0022] 方式3.

[0023] 如方式1或2所述的共聚物,其中,未固化状态的共聚物在40GHz的测定频率下的介电常数小于2.3,介质损耗角正切小于0.0004。

[0024] 方式4.

[0025] 如方式1~3中任一项所述的共聚物,其中,前述共聚物中包含的、来自催化剂及助催化剂的金属含量的合计为1000ppm以下。

[0026] 方式5.

[0027] 如方式1~4中任一项所述的共聚物,其中,单独固化时,其固化体在40GHz的测定频率下的介电常数显示小于3.5,并且介质损耗角正切显示小于0.001。

[0028] 方式6.

[0029] 如方式1~5中任一项所述的共聚物,其中,单独固化时,其固化体在40GHz的测定

频率下的介电常数小于2.3,并且介质损耗角正切小于0.0004。

[0030] 方式7.

[0031] 如方式1~6中任一项所述的共聚物,其中,单独固化时,其固化体于280°C测定的储能弹性模量为1MPa以上。

[0032] 方式8.

[0033] 如方式1~7中任一项所述的共聚物,其中,单独固化时,其固化体于280°C测定的储能弹性模量为5MPa以上。

[0034] 方式9.

[0035] 如方式1~8中任一项所述的共聚物,其满足以下的(1)~(2)、(4)~(6)的全部。

[0036] (1) 共聚物的数均分子量为500以上10万以下。

[0037] (2)  $\alpha$ 烯烃单元为碳原子数2~20的 $\alpha$ 烯烃。

[0038] (4) 环状烯烃单元为碳原子数10以上30以下的环状烯烃单体单元,其含量为30质量%以上99质量%以下。

[0039] (5) 芳香族多烯单元为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基(vinylene group)的碳原子数5以上20以下的多烯中的一种以上,并且来自芳香族多烯单体单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计为2个以上30个以下。

[0040] (6)  $\alpha$ 烯烃单元、环状烯烃单元、芳香族多烯单元的合计为100质量%。

[0041] 方式10.

[0042] 如方式2所述的共聚物,其满足以下的(1)~(6)的全部。

[0043] (1) 共聚物的数均分子量为500以上10万以下。

[0044] (2)  $\alpha$ 烯烃单元为碳原子数2~20的 $\alpha$ 烯烃。

[0045] (3) 芳香族乙烯基化合物单元为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物。

[0046] (4) 环状烯烃单元为碳原子数10以上30以下的环状烯烃单体单元,其含量为30质量%以上99质量%以下。

[0047] (5) 芳香族多烯单元为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯中的一种以上,并且来自芳香族多烯单体单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计为2个以上30个以下。

[0048] (6)  $\alpha$ 烯烃单元、环状烯烃单元、芳香族乙烯基化合物单元、芳香族多烯单元的合计为100质量%。

[0049] 方式11.

[0050] 如方式1~10中任一项所述的共聚物,其中,前述环状烯烃单元包含选自由降冰片烯、甲基苯基降冰片烯、除了甲基苯基降冰片烯以外的取代降冰片烯、及二甲桥八氢萘组成的组中的一种以上。

[0051] 方式12.

[0052] 如方式1~11中任一项所述的共聚物,其玻璃化转变温度在100°C以上350°C以下的范围内。

[0053] 方式13.

[0054] 如方式1~12中任一项所述的共聚物,其数均分子量为500以上且小于30000。

[0055] 方式14.

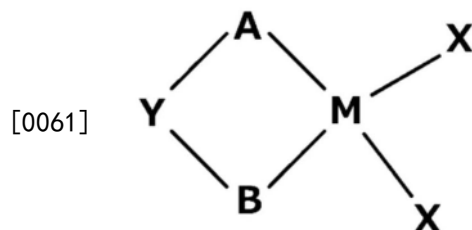
[0056] 如方式1~13中任一项所述的共聚物的制造方法,其通过使用配位聚合催化剂的配位聚合,使 $\alpha$ 烯烃、环状烯烃、及芳香族多烯、以及根据需要的芳香族乙烯基化合物的各单体进行共聚。

[0057] 方式15.

[0058] 如方式14所述的共聚物的制造方法,其中,前述配位聚合催化剂为包含下述通式(1)所示的过渡金属化合物和助催化剂的聚合催化剂。

[0059] 通式(1)

[0060] [化学式1]



[0062] 式中,A、B各自独立地为选自未取代或取代环戊并菲基、未取代或取代苯并茛基、未取代或取代环戊二烯基、或者未取代或取代茛基中的基团。

[0063] Y为与A、B具有键、并且具有氢或碳原子数1~15的烃基(可以包含1~3个氮、氧、硫、磷、硅原子)作为取代基的亚甲基、亚甲硅烷基、亚乙基、亚甲锆烷基、或硼残基。取代基彼此可以不同也可以相同。另外,Y可以具有环状结构。

[0064] X为氢、卤素、碳原子数1~15的烷基、碳原子数6~10的芳基、碳原子数8~12的烷基芳基、具有碳原子数1~4的烃取代基的甲硅烷基、碳原子数1~10的烷氧基、或具有碳原子数1~6的烷基取代基的二烷基酰胺基。

[0065] M为锆、钪、或钛。

[0066] 方式16.

[0067] 如方式15所述的共聚物的制造方法,其中,通式(1)中的A、B各自独立地为选自未取代或取代环戊二烯基、或者未取代或取代茛基中的基团。

[0068] 方式17.

[0069] 如方式15或16所述的制造方法,其中,使用包含硼化合物的助催化剂。

[0070] 方式18.

[0071] 如方式17所述的制造方法,其中,前述助催化剂还包含铝化合物。

[0072] 方式19.

[0073] 固化体,其包含方式1~13中任一项所述的共聚物。

[0074] 方式20.

[0075] 固化体,其是下述组合物的固化体,所述组合物包含:满足以下的(1)~(2)、(4)~(6)的全部的 $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族多烯共聚物;和选自由树脂成分、固化剂、单体、溶剂、及填充剂组成的组中的一种以上的添加成分,

[0076] (1) 共聚物的数均分子量为500以上10万以下。

[0077] (2)  $\alpha$ 烯烃单元为碳原子数2~20的 $\alpha$ 烯烃。

[0078] (4) 环状烯烃单元为碳原子数10以上30以下的环状烯烃单体单元,其含量为30质量%以上99质量%以下。

[0079] (5) 芳香族多烯单元为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯中的一种以上,并且来自芳香族多烯单体单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计为2个以上30个以下。

[0080] (6)  $\alpha$ 烯烴单元、环状烯烴单元、芳香族多烯单元的合计为100质量%。

[0081] 该固化体在40GHz的测定频率下的介电常数显示3.5以下,介质损耗角正切显示0.0015以下。

[0082] 方式21.

[0083] 固化体,其是下述组合物的固化体,所述组合物包含:满足以下的(1)~(6)的全部的 $\alpha$ 烯烴-环状烯烴-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物;和选自由树脂成分、固化剂、单体、溶剂、及填充剂组成的组中的一种以上的添加成分,

[0084] (1) 共聚物的数均分子量为500以上10万以下。

[0085] (2)  $\alpha$ 烯烴单元为碳原子数2~20的 $\alpha$ 烯烴。

[0086] (3) 芳香族乙烯基化合物单元为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物。

[0087] (4) 环状烯烴单元为碳原子数10以上30以下的环状烯烴单体单元,其含量为30质量%以上99质量%以下。

[0088] (5) 芳香族多烯单元为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯中的一种以上,并且来自芳香族多烯单体单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计为2个以上30个以下。

[0089] (6)  $\alpha$ 烯烴单元、环状烯烴单元、芳香族乙烯基化合物单元、芳香族多烯单元的合计为100质量%。

[0090] 该固化体在40GHz的测定频率下的介电常数显示3.5以下,介质损耗角正切显示0.0015以下。

[0091] 方式22.

[0092] 如方式19~21中任一项所述的固化体,并且,其于25°C测定的储能弹性模量为1000MPa以上,于280°C测定的储能弹性模量为1MPa以上。

[0093] 方式23.

[0094] 如方式19~22中任一项所述的固化体,其为电绝缘材料。

[0095] 方式24.

[0096] CCL基板、FCCL基板、层间绝缘材料、覆盖层、高频传输电路、或天线,其包含方式23所述的固化体。

[0097] 方式25.

[0098] 固化体的制造方法,其至少包括下述步骤:利用结构中不含氧原子、氮原子而仅由碳原子和氢原子构成的自由基聚合引发剂,使方式1~13中任一项所述的共聚物进行聚合。

[0099] 发明的效果

[0100] 本发明涉及的共聚物即使在未固化状态下低介电特性也优异,并且于室温显示高的弹性模量,具有固化性。此外,该共聚物的固化体也发挥下述效果:具有优异的低介电特性、高的玻璃化转变温度;并且于室温及高温具有高的弹性模量。若共聚物在未固化状态下满足上述的特性,则包含本共聚物的固化物也能够满足这些特性。

## 具体实施方式

[0101] 以下,进一步详细地说明。本说明书中,有时将 $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族多烯共聚物包含在 $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物中而以后者的名称进行总称。本说明书中,有时将 $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物简记为本发明的共聚物、或简记为共聚物。只要没有特别说明,本说明书中的数值范围包括其上限值及下限值。本说明书中,片材也包括膜的概念。另外,本说明书中,记载为膜时,也表示与片材相同的含义。另外,本说明书中,记载为膜时,也包括片材的概念。本说明书中,未固化状态定义为: $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物的凝胶分率(凝胶含量)的比例为20质量%以下,更严格来说为10质量%以下,最严格来说为5质量%以下。需要说明的是,该凝胶分率是指通过遵照JIS K6796:1998的测定、或遵照与该JIS对应的ISO10147:1994所对应的ASTM D2765-84的测定而得到的值。

[0102] 本发明的一种实施方式中,能够提供 $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物。该共聚物可以为下述物质:在未固化状态下,40GHz的测定频率下的介电常数显示2.0以上且小于2.4、优选小于2.3,并且介质损耗角正切显示0.0001以上且小于0.0008、优选小于0.0004、进一步优选小于0.0003。此外,于25°C测定的储能弹性模量为1000MPa以上。使该共聚物单独固化的情况下,固化体在40GHz的测定频率下的介电常数可显示小于3.5,介质损耗角正切可显示小于0.0010,优选介电常数显示2.0以上且小于3.5、并且介质损耗角正切显示0.0001以上且小于0.0010,更优选介电常数显示2.0以上且小于2.4、并且介质损耗角正切显示小于0.0004,最优选介电常数显示小于2.3、并且介质损耗角正切显示0.0001以上且小于0.0003。此外,于25°C测定的储能弹性模量可以为1000MPa以上。另外,该固化体于280°C测定的储能弹性模量优选为1MPa以上,更优选可以为5MPa以上。

[0103] 另外,另一实施方式中,还能够提供下述方式:虽然未固化状态下介电常数或介质损耗角正切不满足上述的条件,但固化体的介电常数、介质损耗角正切、及储能弹性模量满足上述的条件。

[0104] < $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族多烯共聚物>

[0105] 此外,本发明的 $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族多烯共聚物为具有 $\alpha$ 烯烃、环状烯烃、芳香族多烯的各单体单元的共聚物,其制造方法任意。优选地, $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族多烯共聚物为满足以下的(1)~(2)、(4)~(6)的全部的共聚物。

[0106] (1) 共聚物的数均分子量为500以上10万以下。

[0107] (2)  $\alpha$ 烯烃单元为碳原子数2~20的 $\alpha$ 烯烃。

[0108] (4) 环状烯烃单元为可具有芳香族环的碳原子数10以上30以下的环状烯烃单体,其含量为30质量%以上99质量%以下。

[0109] (5) 芳香族多烯单元为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯中的一种以上,并且来自芳香族多烯单体单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计为2个以上30个以下、或者2个以上且小于30个。

[0110] (6)  $\alpha$ 烯烃、环状烯烃、芳香族多烯的各单体单元的合计为100质量%。

[0111] 本 $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族多烯共聚物通过将 $\alpha$ 烯烃、环状烯烃、芳香族多烯的各单体进行共聚而得到。

[0112] < $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物>

[0113] 本发明的一种实施方式中,优选使用芳香族乙烯基化合物来得到 $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物。

[0114] 本说明书中,有时将 $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族多烯共聚物涵盖在 $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物中而以后者的名称进行总称。

[0115] 此外,本发明的 $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物为具有 $\alpha$ 烯烃、环状烯烃、芳香族乙烯基化合物、芳香族多烯的各单体单元的共聚物,其制造方法为任意。优选地, $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物为满足以下的(1)~(6)的全部的共聚物。

[0116] (1) 共聚物的数均分子量为500以上10万以下。

[0117] (2)  $\alpha$ 烯烃单元为碳原子数2~20的 $\alpha$ 烯烃。

[0118] (3) 芳香族乙烯基化合物单元为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物。

[0119] (4) 环状烯烃单元为可具有芳香族环的碳原子数10以上30以下的环状烯烃单体,其含量为30质量%以上99质量%以下。

[0120] (5) 芳香族多烯单元为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯中的一种以上,并且来自芳香族多烯单体单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计为2个以上30个以下、或者2个以上且小于30个。

[0121] (6)  $\alpha$ 烯烃、环状烯烃、芳香族乙烯基化合物、芳香族多烯的各单体单元的合计为100质量%。

[0122] 本 $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物通过将 $\alpha$ 烯烃、环状烯烃、芳香族乙烯基化合物、芳香族多烯的各单体进行共聚而得到。

[0123] 作为 $\alpha$ 烯烃单体,为碳原子数2以上20以下的 $\alpha$ 烯烃,例如可示例乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、4-甲基-1-戊烯、3,5,5-三甲基-1-己烯,最优选为乙烯。本共聚物中, $\alpha$ 烯烃含量任意,优选为0质量%以上40质量%以下,更优选多于0质量%且为30质量%以下,进一步优选为1质量%以上30质量%以下,最优选为5质量%以上30质量%以下。 $\alpha$ 烯烃单体单元含量为40质量%以下的情况下,环状烯烃单元的含量相对地变多,能够使共聚物的玻璃化转变温度在优选范围内。 $\alpha$ 烯烃单体单元含量越多(例如为5质量%以上时),则共聚物、其固化体越不会变脆。

[0124] 本说明书中,环状烯烃单体是指碳原子数7以上30以下(优选为碳原子数10以上30以下)的环状烯烃。作为碳原子数7以上30以下的环状烯烃,是在分子内具有一个或多个脂环式结构、并且具有可聚合的乙烯基、亚乙烯基、或乙烯叉基(vinylidene group)的环状烯烃。作为优选的环状烯烃,优选为具备不具有杂原子的烃环结构的环状烯烃,更优选为具备不饱和烃环的环状烯烃。这样的环状烯烃具备具有低介电性及高的玻璃化转变温度的特征,并且具有与现有技术的工程塑料相比容易以廉价的原料和简单的工序进行制备这样的显著特征。作为这样的环状烯烃,例如可示例降冰片烯类。降冰片烯类是指选自降冰片烯及取代降冰片烯的单体。降冰片烯例如可通过乙烯与环戊二烯的狄尔斯-阿尔德反应来合成。另外,取代降冰片烯是指在分子内具有可聚合的乙烯基、亚乙烯基、或乙烯叉基的取代降冰片烯,可示例二甲桥八氢萘(DMON)、三甲桥十二氢蒽(TMDA)等。它们也为降冰片烯类与环戊二烯的狄尔斯-阿尔德反应产物。这些取代降冰片烯例如也具体记载于国际公开第2006/118261号。本发明中,更优选的环状烯烃为具有更多环结构、分子量高的环状烯烃,例如可

以为二甲桥八氢萘 (DMON)、三甲桥十二氢蒽 (TMDA)。使这样的环状烯烃共聚时,能够以更少摩尔%含量的单体单元得到玻璃化转变温度 (Tg) 更高的共聚物。因此,能够在维持共聚物的高的玻璃化转变温度的情况下增加其他单体单元的摩尔%含量。通过增加作为其他单体单元的芳香族乙烯基化合物单体单元的摩尔%含量,共聚物整体的芳香属性提高,能够提高与共聚物的其他原料、树脂的相容性,是优选的。这些高分子量环状烯烃可以单独使用,另外,可以以与降冰片烯等的混合物的形式使用而共聚。特别是上述DMON、TMDA在利用狄尔斯-阿尔德反应制造时有时以与降冰片烯的混合物的形式得到,通过直接以混合物的形式用于聚合,能够实现制造成本的降低。另外,本发明中,更优选的环状烯烃为具有芳香族取代基的降冰片烯,例如可示例作为环戊二烯与苯乙烯的狄尔斯-阿尔德反应产物的苯基降冰片烯(5-苯基双环[2.2.1]庚-2-烯)、作为环戊二烯与茚的狄尔斯-阿尔德反应产物的茚满基降冰片烯(1,4-甲桥-1,9a,4,4a-四氢化茚)、作为环戊二烯与 $\alpha$ 甲基苯乙烯的狄尔斯-阿尔德反应产物的甲基苯基降冰片烯(MPNB,5-甲基-5-苯基双环[2.2.1]庚-2-烯)等。这样的具有芳香族取代基的降冰片烯进行共聚的情况下,能够对共聚物赋予更高的玻璃化转变温度(Tg),进而,由于显示芳香族性,因此能够显示出与其他芳香族系原料(交联性软质树脂、阻燃剂)的高相容性。此外,若使用甲基苯基降冰片烯(5-甲基-5-苯基双环[2.2.1]庚-2-烯),则如日本特开2005-239975号公报中所记载的,能够提高所得到的本共聚物的耐热氧化性,故优选。这些具有芳香族取代基的降冰片烯例如也具体记载于日本特表平11-504669号公报、日本特开2005-239975号公报中。本共聚物中包含的环状烯烃单元的最佳含量根据环状烯烃的种类而不同,例如为50质量%以上99质量%以下,优选为50质量%以上95质量%以下,更优选为70质量%以上95质量%以下,最优选为80质量%以上95质量%以下。从对共聚物赋予一定程度的韧性的观点考虑,本共聚物中包含的环状烯烃单元的最佳含量可以小于90质量%。通过为这些范围的含量,容易实现共聚物的优选的高玻璃化转变温度。共聚物的优选玻璃化转变温度为100°C以上350°C以下,更优选为130°C以上300°C以下,最优选为180°C以上300°C以下。本领域技术人员为了实现本优选的玻璃化转变温度,可以适当调整所使用的环状烯烃的种类、含量。

[0125] 优选实施方式中,共聚物所包含的环状烯烃单元可以包含选自降冰片烯、甲基苯基降冰片烯、除了甲基苯基降冰片烯以外的取代降冰片烯、及二甲桥八氢萘组成的组中的一种以上,进一步优选可以包含选自降冰片烯、甲基苯基降冰片烯、及二甲桥八氢萘组成的组中的一种以上。

[0126] 芳香族乙烯基化合物单体为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物。例如可示例苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙基乙烯基苯、对异丁基苯乙烯、各种乙烯基萘、各种乙烯基蒽。本芳香族乙烯基化合物也存在下述情况:以用于聚合的芳香族多烯的杂质的形式所包含的成分被共聚,结果被包含在共聚物中。本共聚物中包含的芳香族乙烯基化合物单体单元的含量任意,优选为0质量%以上40质量%以下,较优选为0质量%以上30质量%以下,更优选为0质量%以上20质量%以下,进一步优选为0质量%以上10质量%以下,进一步更优选为0质量%。本共聚物中包含的芳香族乙烯基化合物单体单元的含量可以大于0质量%。本共聚物中包含的芳香族乙烯基化合物单体单元的含量可以为30质量%以下,可以小于30质量%,可以为10质量%以下,可以小于10%,可以为1质量%以下,可以小于1质量%,可以小于0.5质量%。

[0127] 芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为40质量%以下的情况下,环状烯烃单元的含量相对地变多,能够提高共聚物的玻璃化转变温度。另一方面,若芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为10质量%以上、优选为30质量%以上,则尤其在本发明的共聚物的环状烯烃不具有芳香族取代基的情况等下,能够提高本共聚物的芳香族性,与其他树脂材料、阻燃剂、填料的亲和性变好,容易抑制阻燃剂渗出,并高度填充填料,故优选。如上所述,本共聚物的玻璃化转变温度和芳香族性能够通过共聚物的芳香族乙烯基化合物含量来调节。

[0128] 作为芳香族多烯单体,是在其分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯,优选为碳原子数8以上20以下的多烯。作为芳香族多烯单体,优选为在分子内具有多个乙烯基的碳原子数8以上20以下的多烯,进一步优选为邻位、间位、对位的各种二乙烯基苯或它们的混合物、二乙烯基萘、二乙烯基蒽、对2-丙烯基苯乙烯、对3-丁基苯乙烯等具有芳香族乙烯基结构并且实质上不含氧、氮、卤素而由碳和氢构成的化合物。另外,也可以使用日本特开2004-087639号公报中记载的二官能性芳香族乙烯基化合物,例如1,2-双(乙烯基苯基)乙烷(简称:BVPE)。其中,优选使用邻位、间位、对位的各种二乙烯基苯、或它们的混合物,最优选使用间位二乙烯基苯及对位二乙烯基苯的混合物。本说明书中,将这些二乙烯基苯记为二乙烯基苯类。使用二乙烯基苯类作为芳香族多烯的情况下,二乙烯基苯单元中包含的乙烯基在进行固化处理时交联效率高,固化变得容易,故优选。

[0129] 本共聚物的数均分子量优选为500以上10万以下,较优选为500以上30000以下或500以上且小于30000,更优选可以为500以上15000以下或500以上且小于15000,进一步更优选可以为500以上12000以下或500以上且小于12000。数均分子量为500以上时,未固化阶段的组合物的力学物性变高,另外,粘合性变得适度,因此获得作为热塑性树脂的成型加工变得容易的效果。数均分子量为30000以下时,成型加工性提高。另外,尤其是数均分子量为3万以下或12000以下时,在制成包含本共聚物的清漆的情况下,能够使其粘度在一定值以下,因此优选。通过使清漆的粘度低于一定值,从而作业性提高,另外,容易使清漆含浸于玻璃纤维等中,对于在表面具有凹凸的半导体设备的嵌入性提高。

[0130] 本共聚物中,来自芳香族多烯单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计为2个以上30个以下,优选为3个以上20个以下。来自芳香族多烯单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计可以小于30个,优选可以小于20个。以下,有时也将乙烯基及/或亚乙烯基的含量总称为“乙烯基含量”。从交联效率的方面考虑,乙烯基比亚乙烯基更优异,因此本发明中,优选地,来自芳香族多烯单元的乙烯基(该情况下,不包含亚乙烯基)的含量按单位数均分子量计为2个以上30个以下,优选为3个以上20个以下。乙烯基含量为2个以上时,交联效率高,能得到充分交联密度的固化体。乙烯基含量增加时,容易提高最终得到的固化体在常温下及高温下的力学物性。共聚物中的按单位数均分子量计的来自芳香族多烯单元(二乙烯基苯单元)的乙烯基含量可通过下述方式得到:将由本领域技术人员已知的GPC(凝胶渗透色谱)法求出的按标准聚苯乙烯换算的数均分子量(Mn)、与通过<sup>1</sup>H-NMR测定及/或定量模式的<sup>13</sup>C-NMR测定得到的组成和来自芳香族多烯单元的乙烯基含量进行比较。这样的方法对于本领域技术人员而言是显而易见且已知的。另外,也可以为本说明书的现有技术文献的专利文献中记载的某方法。本共聚物中的芳香族多烯单体单元的含量为任意,优选小于40质量%、更优选可以小于30质量%,为这样的含量时,交联基的数目被适当抑制,获得提高共聚物制造时的稳定性、固化时的稳定性的效果。

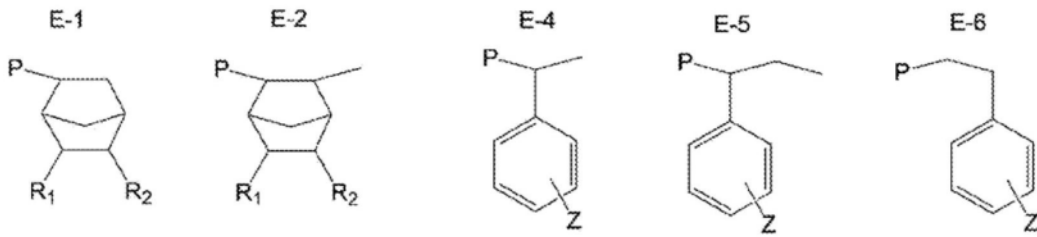
[0131] 本共聚物中,作为 $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物,具体而言,可示例由丙烯-降冰片烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、1-己烯-降冰片烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、1-辛烯-降冰片烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、乙烯-降冰片烯-乙基乙烯基苯-二乙烯基苯共聚物、丙烯-苯乙烯-降冰片烯-二乙烯基苯共聚物、1-己烯-苯乙烯-苯乙烯-降冰片烯-二乙烯基苯共聚物、1-辛烯-降冰片烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物组成的组中的1种以上作为合适的共聚物。另外,将上述的降冰片烯替换为二甲桥八氢萘(DMON)、三甲桥十二氢蒽(TMDA)、苯基降冰片烯(5-苯基双环[2.2.1]庚-2-烯)或甲基苯基降冰片烯(5-甲基-5-苯基双环[2.2.1]庚-2-烯)而成的共聚物也为本发明的合适共聚物的例子。

[0132] 一种实施方式涉及的 $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族多烯共聚物或 $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物中,也可提供 $\alpha$ 烯烃单体单元的含量为0质量%(即,不包含 $\alpha$ 烯烃单体单元)的方式。本说明书中,将这样的共聚物也称为“环状烯烃-芳香族多烯共聚物”或“环状烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物”。以下对该方式涉及的共聚物进行说明。此处,关于环状烯烃、芳香族乙烯基化合物、及芳香族多烯的各单体的种类、共聚物中的各单体单元的含量,如上所述。

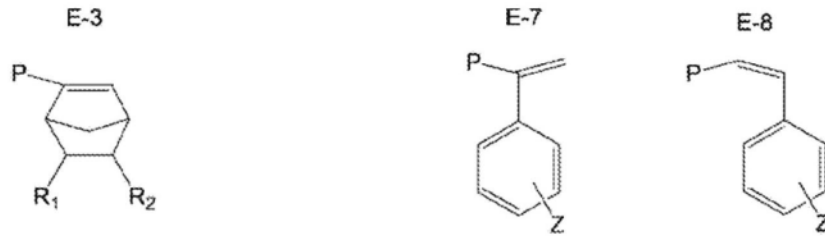
[0133] 上述的环状烯烃-芳香族多烯共聚物或环状烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物可利用本说明书记载的制造方法制造。具体而言,可以使用包含过渡金属化合物和助催化剂的配位聚合催化剂,由环状烯烃、芳香族乙烯基化合物、及芳香族多烯的各单体制造。使用包含过渡金属化合物与助催化剂的组的配位聚合催化剂而得到的本共聚物的化学结构具有不包含特定结构这样的特征。即,就利用现有技术涉及的阳离子聚合法得到的以往共聚物而言,具有例如国际公开第2018/181842号中记载这样的特征性聚合物末端结构,而本发明的实施方式涉及的共聚物不具有这样的结构,两者存在显著差异。由于该差异,本发明可获得容易进行分子设计这样的效果。

[0134] 环状烯烃-芳香族多烯共聚物或环状烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物中包含的聚合物末端结构可通过使用了 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 的已知方法而定性地、或定量地明确。作为该共聚物的典型例,由作为环状烯烃的降冰片烯、DMON、MPNB、作为芳香族乙烯基化合物的苯乙烯或乙基乙烯基苯、及作为芳香族多烯的二乙烯基苯构成的环状烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物中包含的聚合物末端结构实质上为以下的E-1~E-8表示的结构中的一种、或它们的任意组合。就这些结构式而言,在所述以外的环状烯烃、所述以外的芳香族乙烯基化合物、二乙烯基苯以外的芳香族多烯的情况下,可替换成与它们对应的结构来理解。所谓实质上,表示共聚物的全部末端结构的90摩尔%以上、优选95摩尔%以上、最优选99摩尔%以上为以下的E-1~E-8表示的结构中的一种、或它们的任意组合。

[0135] [化学式2]



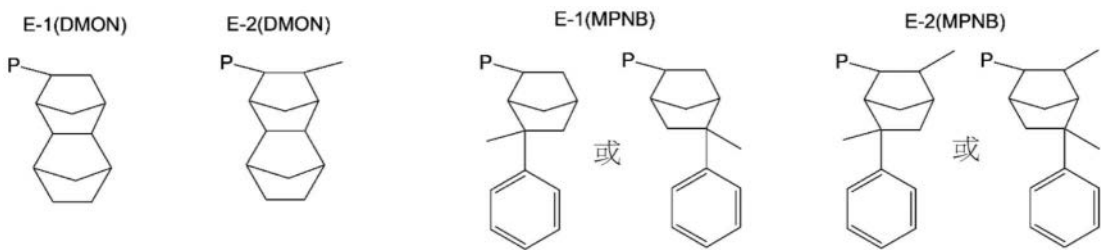
[0136]



[0137] 上述式中, P表示降冰片烯(或DMNO、或MPNB)-苯乙烯(或乙基乙烯基苯)-二乙烯基苯共聚物的聚合物结构残基。Z表示氢、乙基、或乙烯基。

[0138] 另外, 环状烯烃为DMON或MPNB的情况下, 上文中包含取代基 $R_1$ 、 $R_2$ 的结构如下所示。

[0139] [化学式3]



[0140]



[0141] 关于聚合物末端结构中的占约半数的聚合起始末端, 通常, 上述的E-1、E-2、E-4、E-5较多。这些结构为具有饱和结构的末端, 因此, 芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物本质上具有耐热性等耐久性高这样的特长。聚合起始末端的结构比例根据各种因素而变化, 例如可举出下述因素: 最初的单体插入是否是针对金属-氢键发生的; 最初的单体插入是否是针对金属-烷基结构发生的; 最初的单体插入是否是由环状烯烃、苯乙烯、或二乙烯基苯中的任一者引起的; 最初的单体为苯乙烯或二乙烯基苯的情况下, 是2,1插入还是1,2插入; 等等。

[0142] 另外, 关于聚合物末端结构中的聚合物增长链的链转移末端(也称为聚合终止末端)结构, 通常E-1、E-6、E-8较多, 也包含E-3、E-4、E-7。链转移末端结构的比例会因下述情况而变化: 链转移因 $\beta$ 位的夺氢而发生; 或链转移因向其他配位单体的链转移而发生; 或链转移因向作为助催化剂成分的烷基铝的链转移而发生; 或链转移因向氢等链转移剂的链转移而发生。通常, 环状烯烃由于其结构为刚性, 因此由 $\beta$ 位的夺氢而产生的E-3结构较少。

[0143] 无论如何,上述的环状烯烃-芳香族多烯共聚物或环状烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物的聚合物末端结构由上述E-1~E-8的结构中的一种以上构成,实质上不包含其他结构。本发明涉及的可包含烯烃的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物通过特定的配位聚合得到,因此是聚合物链分支度较少的、直链性高的共聚物,包含聚合物末端结构的比例自身也较少。

[0144] 对现有技术涉及的通过阳离子聚合得到的聚合物的例子与本发明的比较进行说明。现有技术国际公开第2018/181842号中记载的、通过聚合物增长末端的碳阳离子对芳香族系单体或聚合物自身所包含的芳香族环的亲电取代反应等链转移而形成的特征性末端结构(国际公开第2018/181842号中,表述为t1、t2的结构)不包含在本发明涉及的共聚物中。另一方面,国际公开第2018/181842号中记载的现有技术的芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物中,由于具有树枝状的、多分支的结构,因此每一分子聚合物中包含非常多的末端结构,其中记载的这些末端结构几乎均为源自阳离子聚合的多种结构的乙烯基、亚乙烯基的不饱和结构,因此在耐热稳定性方面存在问题,特别是较多含有的亚乙烯基在固化反应后也大量残留在固化体中,因此无法解决使固化后的耐热稳定性变差这样的问题。即,若在固化体中大量存在亚乙烯基等不饱和基团,则会与空气中的氧结合、反应,结果,会使固化体的介电常数、介质损耗角正切的值增加,因此不优选。

[0145] 此外,日本特开2018-39995号公报中也记载了通过同样的阳离子聚合得到的、现有技术的环状烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物。虽然该专利文献中没有关于末端结构的记载,但由于采用与国际公开第2018/181842号同样的制造方法,所得到的聚合物的半数以上由芳香族多烯和芳香族乙烯基化合物单元形成,包含高含量的芳香族多烯(二乙烯基苯)单元,分子量分布(Mw/Mn)同样大,因此认为具有与国际公开第2018/181842号所记载的末端结构同样的末端结构,具有树枝状的多分支结构。认为其末端结构的一部分中具有环状烯烃结构,因此能够减少前述末端的不饱和基团的比例,耐热试验后的介电常数、介质损耗角正切的上升比例与不含环状烯烃的情况相比也减少,但仍不充分。相对于这样的现有技术涉及的末端基团多的树枝状结构,本发明的共聚物具有较线性的结构,1分子共聚物中的末端结构的数目也少,也没有环状烯烃偏聚在共聚物的末端的情况,因此1分子共聚物所包含的环状烯烃末端的数目通常会少于1.5个。

[0146] 若使本发明的 $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物单独固化,则能够充分地固化。此处,所谓单独固化,是指相对于本共聚物100质量份而言以1质量份以下的量添加固化剂(过氧化物或其他自由基聚合引发剂),以对于所使用的过氧化物而言适当的固化条件进行固化处理。固化的程度能够以凝胶分率进行评价,凝胶分率高于50%,优选为90%以上,特别优选为95%以上。其固化物能够得到显示优异的低介电性、并且具有高的玻璃化转变温度、于室温及高温具有高的弹性模量的固化体。具体而言,其固化体的介电常数为3.5以下,优选可以为2.0以上3.5以下,更优选可以为2.0以上且小于3.5,进一步优选可以为2.0以上且小于2.5。另外,其固化体的介质损耗角正切小于0.001,优选可以为0.0002以上且小于0.001,实质上可以为0.0005以上且小于0.001。玻璃化转变温度为任意,可以显示100°C以上350°C以下、优选130°C以上300°C以下。于25°C测定的储能弹性模量可以显示1000MPa以上,于280°C测定的储能弹性模量可以显示1MPa以上、更优选5MPa以上。此处,凝胶分率为遵照上述的JIS K6796:1998(或与该JIS对应的ISO10147:1994所对

应的ASTM D2765-84)而得到的值,介电常数、介质损耗角正切是在25°C、40GHz的条件下得到的值。玻璃化转变温度、各温度的储能弹性模量通过在1Hz的测定频率下进行测定的动态粘弹性测定法(DMA)得到。因此,对于将包含本共聚物的组合物固化而得到的固化体,也能够得到凝胶分率充分高的固化物,并且其固化体能够显示出优异的低介电性、高的玻璃化转变温度、室温、高温下的高的储能弹性模量。

[0147] <包含本发明的共聚物的组合物>

[0148] 本发明的共聚物可以单独固化,可以将本发明的共聚物与其他材料组合而制成组合物,也可以将该组合物固化。此处,所谓其他材料,可以包含下述“树脂成分”、“固化剂”、“单体”、“不含环状烯烃的其他烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物”、“溶剂”、“填充剂”、“其他添加物”等。

[0149] <树脂成分>

[0150] 作为树脂成分,只要不损害本发明所带来的效果则可以使用任意的树脂,优选可使用选自烃系弹性体、聚醚系树脂、芳香族多烯系树脂、不含环状烯烃的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物中的一种以上。其中,进一步优选为烃系弹性体、不含环状烯烃的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物。烃系弹性体中,优选共轭二烯系聚合物。共轭二烯系聚合物中,优选1,2-聚丁二烯。相对于本发明的共聚物100质量份而言,树脂成分的量优选可以在合计1~500质量份的范围内,进一步优选可以在合计1~300质量份的范围内。

[0151] <烃系弹性体>

[0152] 本发明的组合物中可优选使用的烃系弹性体的数均分子量可以为2万以上、优选3万以上。作为烃系弹性体的例子,可举出从乙烯系或丙烯系的弹性体、共轭二烯系聚合物、芳香族乙烯基化合物-共轭二烯系的嵌段共聚物或无规共聚物、及它们的氢化物(加氢物)中选择的一种或多种弹性体。作为乙烯系弹性体,可举出乙烯-辛烯共聚物、乙烯-1-己烯共聚物等乙烯- $\alpha$ 烯烃共聚物、EPR、EPDM。作为丙烯系弹性体,可举出无规聚丙烯、低立构规整性的聚丙烯、丙烯-1-丁烯共聚物等丙烯- $\alpha$ 烯烃共聚物。上述这些烃系弹性体可以实施通过马来酸酐、其他化合物来导入官能团等改性。

[0153] <共轭二烯系聚合物>

[0154] 作为共轭二烯系聚合物,可举出聚丁二烯(polybutadiene)、1,2-聚丁二烯。作为芳香族乙烯基化合物-共轭二烯系的嵌段共聚物或无规共聚物、及它们的氢化物(加氢物),可示例SBS、SIS、SEBS、SEPS、SEEPS、SEEBS等。可优选使用的1,2-聚丁二烯例如可作为JSR公司的制品获得,此外,也可以从日本曹达公司以液态聚丁二烯:制品名B-1000、2000、3000的制品名获得。另外,作为包含可优选使用的1,2-聚丁二烯结构的共聚物,可示例TOTAL CRAY VALLEY公司的“Ricon100”。上述这些共轭二烯系聚合物、其氢化物可以实施通过马来酸酐、其他化合物来导入官能团等改性。共轭二烯系聚合物中,优选共轭二烯系共聚物。这些共轭二烯系共聚物中,SEBS、SEPS、SEEPS、SEEBS等嵌段共聚物的氢化物作为本发明的共聚物与其他<树脂成分>的增溶剂是有用的。这些可以从旭化成作为商品名Tuftec、或SOE-SS获得,从Kuraray公司作为商品名SEPTON获得,从KRATON公司作为商品名KRATON获得。

[0155] <聚醚系树脂>

[0156] 作为聚醚系树脂,可举出聚苯醚、聚醚。作为具有官能团的聚苯醚,优选分子末端

被官能团改性。另外,在出于使本发明的组合物固化的目的而添加的情况下,优选在一分子内具有多个官能团。例如,优选为改性聚苯醚。作为官能团,可举出自由基聚合性的官能团、环氧基等官能团,优选为自由基聚合性的官能团。作为自由基聚合性的官能团,优选乙烯基。作为乙烯基,优选为由烯丙基、(甲基)丙烯酰基、芳香族乙烯基组成的组中的一种以上,更优选为由(甲基)丙烯酰基、芳香族乙烯基组成的组中的一种以上,最优选为芳香族乙烯基。即,本发明的组合物中,特别优选为分子链的两末端利用自由基聚合性的官能团进行了改性的双官能性聚苯醚。作为这样的聚苯醚,可举出SABIC公司的Noryl(商标)SA9000(在两末端具有甲基丙烯酰基的改性聚苯醚,数均分子量为2200)、三菱燃气化学公司制二官能聚苯醚低聚物(OPE-2St,在两末端具有乙烯基苄基的改性聚苯醚,数均分子量为1200)等。另外,也可以使用旭化成公司的烯丙基化PPE、JSR公司的芳香族聚醚(ELPAC HC-F系列)。这些之中,优选可以使用三菱燃气化学公司制二官能聚苯醚低聚物(OPE-2St)、JSR公司的芳香族聚醚(ELPAC HC-F系列)。

[0157] <芳香族多烯系树脂>

[0158] 所谓芳香族多烯系树脂,包含NIPPON STEEL Chemical&Material Co.,Ltd.制的二乙烯基苯系反应性多分支共聚物(PDV或ODV)。这样的共聚物例如记载于文献“多官能芳香族乙烯基共聚物的合成和使用其的新型IPN型低介电损耗材料的开发”(川边正直等,电子封装学会志p125、Vol.12No.2(2009))中。

[0159] <不含环状烯烃的其他烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物>

[0160] 本发明中可使用的、不含环状烯烃的其他烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物是满足以下的(A)至(E)中的全部的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物。

[0161] (A) 共聚物的数均分子量为500以上10万以下。

[0162] (B) 烯烃单体单元为选自碳原子数2以上20以下的 $\alpha$ 烯烃中的一种或多种,本烯烃不含环状烯烃。

[0163] (C) 芳香族乙烯基化合物单体单元为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物,芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为0以上90质量%以下。

[0164] (D) 芳香族多烯单体单元为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯中的一种以上,并且来自芳香族多烯单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计为2个以上30个以下。来自芳香族多烯单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计可以为2个以上且小于30个。

[0165] (E) 烯烃单体单元、芳香族乙烯基化合物单体单元、及芳香族多烯单体单元的合计为100质量%。

[0166]  $\alpha$ 烯烃、芳香族乙烯基化合物、芳香族多烯的各单体的详细内容如前文所述。这样的共聚物具体地记载于日本特开2009-161743号公报、国际公开第2021/112087号、国际公开第2021/112088号、国际公开第2022/014599号中。但是,如前文所述,这样的其他共聚物不包含环状烯烃。不含环状烯烃的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物中,特别是芳香族乙烯基化合物单体的含量为0以上60质量%以下的共聚物为软质,因此通过配合用于本发明的共聚物中,能够提高所得到的固化体的韧性并抑制断裂,故优选。

[0167] <固化剂>

[0168] 作为本组合物可包含的固化剂,可以使用以往在芳香族多烯、芳香族乙烯基化合

物的聚合或固化中能使用的已知固化剂。这样的固化剂可示例自由基聚合引发剂、阳离子聚合引发剂、阴离子聚合引发剂,优选可使用自由基聚合引发剂。优选为有机过氧化物系(过氧化物)、偶氮系聚合引发剂等,可以根据用途、条件而自由地选择。刊登有机过氧化物的商品目录可以从日油公司主页、例如<https://www.nof.co.jp/product-search/family/1020001>下载。另外,有机过氧化物也记载于富士胶片和光纯药公司、东京化成工业公司的商品目录等中。本发明中使用的固化剂可以从这些公司获得。另外,也可优选使用在结构中不含氧原子或氮原子的、烃系的即仅由碳原子和氢原子构成的自由基聚合引发剂、例如2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷。使用这样的烃系的自由基聚合引发剂来制造固化体时,能够得到不含氧原子或氮原子的、较低的介电常数及介质损耗角正切的固化体,获得能够进一步提高固化体的低介电特性的效果。另外,也可以将已知的利用光、紫外线、放射线的光聚合引发剂用作固化剂。作为使用光聚合引发剂的固化剂,可举出光自由基聚合引发剂、光阳离子聚合引发剂、或光阴离子聚合引发剂。这样的光聚合引发剂例如可以从东京化成工业公司获得。此外,也可以利用放射线或电子束本身进行固化。另外,也可以不含固化剂而利用所包含的原料的热聚合来进行交联、固化。

[0169] 固化剂的使用量没有特别限制,通常,相对于组合物100质量份(优选将固化剂及溶剂除外)而言,按外比例计优选为0.01~10质量份。在使用过氧化物系(过氧化物)、偶氮系聚合引发剂等固化剂的情况下,考虑到其半衰期,以适当的温度、时间进行固化处理。该情况下的条件可根据固化剂而任意认定,通常,50°C至180°C左右的温度范围是适当的。

[0170] <单体>

[0171] 本发明的组合物可包含的单体的量是任意的,优选相对于共聚物100质量份而言为300质量份以下。需要说明的是,本组合物实质上可以不包含单体。包含单体的情况下,优选为1质量份以上,更优选为5质量份以上。尤其是单体为30质量份以下时,未固化的组合物不易呈现粘稠的性质,作为热塑性树脂的成型加工变得容易。另外,若易挥发的单体的含量在一定值以下,则在未固化阶段气味不会成为问题。在向组合物中添加溶剂而使制品形态为清漆状的情况下,使用时,随着溶剂的蒸发,单体会损失,存在单体的实质含量容易降低这样的问题。另外,在制品形态为未固化片材的情况下,若包含一定量以下的单体,则保管时不易发生单体的含量变化。本发明的组合物中可优选使用的单体的分子量优选小于1000,更优选小于500。本发明的组合物中可优选使用的单体为前述芳香族乙烯基化合物单体、前述芳香族多烯单体、下述芳香族亚乙烯基单体、及/或下述极性单体。作为该单体,优选为能够通过自由基聚合引发剂进行聚合的单体,更优选为由芳香族乙烯基化合物、芳香族多烯组成的组中的一种以上。另外,也可优选使用日本特开2003-212941号公报记载的BVPE(1,2-双(乙烯基苯基)乙烷)。

[0172] <芳香族亚乙烯基单体>

[0173] 本发明中可包含的芳香族亚乙烯基单体是指同时具有碳原子数9~30的单个芳香族环或多个经稠合的芳香族环、和亚乙烯基的化合物。作为这样的芳香族亚乙烯基化合物,可举出茛类、 $\beta$ 取代苯乙烯类、萘烯类等。作为茛类,可举出茛、各种烷基取代茛、苯基取代茛类等。作为 $\beta$ 取代苯乙烯类,可举出 $\beta$ 甲基苯乙烯等 $\beta$ 烷基取代苯乙烯、或苯基取代苯乙烯等。作为萘烯类,可举出萘烯、各种烷基取代萘烯、各种苯基取代萘烯类等。作为芳香族亚乙烯基化合物,可以单独使用前述示例的化合物,也可以组合使用二种以上。从工业上的获得

性、自由基聚合性的观点考虑,作为芳香族亚乙烯基化合物,最优选为茚烯。

[0174] <极性单体>

[0175] 出于赋予与作为绝缘材料所需的其他材料的粘接性的目的,可以使用少量的极性单体。作为上述的极性单体,可举出各种马来酰亚胺类、双马来酰亚胺类、马来酸酐、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、异氰脲酸三烯丙酯、三(甲基)丙烯酸异氰脲酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等。本发明中可使用的马来酰亚胺类、双马来酰亚胺类例如记载于国际公开第2016/114287号中,例如可以从大和化成公司购入。从在有机溶剂中的溶解性、高频特性、与导体的高粘接性、预浸料坯的成型性等观点考虑,这些含有马来酰亚胺基的化合物可以作为多氨基双马来酰亚胺化合物使用。多氨基双马来酰亚胺化合物例如可通过使在末端具有2个马来酰亚胺基的化合物与分子中具有2个伯氨基的芳香族二胺化合物进行迈克尔加成反应而得到。在想要以少量添加获得高的交联效率的情况下,优选使用具有二官能团以上的多官能团的极性单体,可示例双马来酰亚胺类、三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。组合物可包含的极性单体的量相对于共聚物100质量份而言,可以在0.1~30质量份的范围内、优选在0.1~10质量份的范围内。通过使用30质量份以下,所得到的固化体的介电常数、介质损耗角正切降低。例如优选实施方式中,共聚物的固化体的介电常数能够抑制在3.5以下,介质损耗角正切能够抑制在 $1.2 \times 10^{-3}$ 以下。

[0176] <溶剂>

[0177] 对于本发明的组合物,根据需要可以添加适当的溶剂。溶剂用于调节组合物的粘度、流动性。作为溶剂,优选挥发性的溶剂,例如可使用环己烷、甲苯、乙苯、丙酮、异丙醇等。溶剂用于调节组合物在制成清漆时的粘度、流动性。作为溶剂,大气压下的沸点高时、即挥发性低时,涂布的膜的厚度变得均匀,因此优选具有一定程度以上的沸点的溶剂。优选的沸点在大气压下为100°C以上,更优选为130°C以上300°C以下。作为适于这样的清漆的溶剂,可使用环己烷、甲苯、二甲苯、均三甲苯、四氢化萘、丙酮、乙苯、柠檬烯、混合烷烃、混合芳香族系溶剂、乙二醇甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单丁基醚等。另外,溶剂的情况下,尤其是其使用量相对于本发明的组合物100质量份而言优选在10~2000质量份的范围内,更优选为5~500质量份,进一步优选为10~300质量份。优选在将本组合物固化之前,预先通过干燥处理等将溶剂除去。

[0178] <填充剂>

[0179] 根据需要可以添加无机或有机填充剂。这些填充剂出于热膨胀率的控制、导热性的控制、低价格化等的目的而添加,其添加量根据目的的不同而为任意量。本发明的组合物尤其能够包含大量无机填充剂,其可添加的量相对于共聚物100质量份而言最大能够达到2000质量份。尤其是在添加无机填充剂时,优选使用已知的表面改性剂、例如硅烷偶联剂等。尤其是在将本发明的目的之一、即低介电常数、低介电损耗性优异的组合物作为目的的情况下,作为无机填充剂,优选为氮化硼(BN)。从低介电特性的观点考虑,若大量添加配合,则介电常数尤其变高,因此优选相对于共聚物100质量份而言使用小于500质量份的填充剂,进一步优选使用小于400质量份的填充剂。进而,为了改善、提高低介电特性(低介电常数、低介电损耗正接),可以添加中空的填充剂、空隙多的形状的填充剂。

[0180] 另外,也可以代替无机填充剂而使用高分子量聚乙烯、超高分子量聚乙烯、聚苯乙烯、苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、或氟系树脂等有机填充剂。作为氟系树脂,只要是PTFE(聚

四氟乙烯)、PFA(全氟烷氧基烷烃)等含氟的已知树脂即可,作为这样的树脂,可示例AGC公司的Fluon+(注册商标)EA-2000。就有机填充剂而言,其熔点、玻璃化转变温度低于作为回流焊温度的290°C的情况下,从耐热性的观点考虑,有机填充剂自身交联是优选的,优选以微粒或粉末的状态配合。通过这些有机填充剂,也能够抑制介电常数、介质损耗角正切的上升。

[0181] 另一方面,通过在本发明的组合物中混合并分散1GHz时的介电常数优选为3~10000、更优选为5~10000的高介电常数绝缘体填充剂,从而能够制作具有介质损耗角正切(介电损耗)的增大得以抑制、并且介电常数优选为2.5~20、进一步优选为2.8~10的高介电常数绝缘层的绝缘固化体。通过提高由绝缘固化体形成的膜的介电常数,从而能够实现电路的小型化、电容器的高容量化,能够有助于高频用电气部件的小型化等。高介电常数、低介质损耗角正切绝缘层适合于电容、共振电路用感器、滤波器、天线等用途。作为本发明中使用的高介电常数绝缘体填充剂,可举出无机填充剂、或实施了绝缘处理的金属粒子。具体例为钛酸钡、钛酸锶等已知的高介电常数无机填充剂,其他例具体记载于例如日本特开2004-087639号公报中。

[0182] <其他添加物>

[0183] 本组合物可以还包含选自阻燃剂、表面改性剂中的一种或多种。为了能够成为固化体的基质并且固化时其他材料的填充性优异,本发明的组合物包含选自这些填充剂、阻燃剂、表面改性剂中的一种或多种,即使在固化后,其固化体也容易显示出耐冲击性、韧性。

[0184] <阻燃剂>

[0185] 本发明的组合物中可使用已知的阻燃剂。从保持低介电常数、低介质损耗角正切的观点考虑,优选的阻燃剂为磷酸酯或它们的缩合体等已知的有机磷系、已知的溴系阻燃剂、红磷。尤其是磷酸酯中,在分子内具有多个二甲苯基的化合物从阻燃性和低介质损耗角正切性的观点考虑是优选的。

[0186] 进而,除了阻燃剂以外,作为阻燃助剂,也可以添加三氧化铋、四氧化铋、五氧化铋、铋酸钠等铋系化合物或三聚氰胺、三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,3,4-(1H,3H,5H)-三酮、2,4,6-三烯丙基氧基-1,3,5-三嗪等含氮化合物。相对于组合物100质量份而言,这些阻燃剂、阻燃助剂的合计通常优选为1~100质量份。另外,相对于阻燃剂100质量份而言,可以使用30~200质量份的聚苯醚(PPE)系的低介电常数且阻燃性优异的树脂。

[0187] <表面改性剂>

[0188] 本发明的组合物中,出于提高与填充剂、铜板、布线的密合性的目的,可以包含各种表面改性剂。相对于表面改性剂以外的本发明的组合物100质量份而言,表面改性剂的使用量优选为0.01~10质量份,更优选为0.1~5质量份。作为表面改性剂,可举出各种硅烷偶联剂、钛酸酯系偶联剂等。各种硅烷偶联剂、钛酸酯系偶联剂可以使用一种或多种。

[0189] 本发明中,可通过变更“树脂成分”、“固化剂”、“单体”、“溶剂”、“填充剂”、或“其他添加物”的配合比来根据其目的、成型方法调节本固化性树脂或组合物的流动化温度。具体而言,本发明的组合物可采取“热塑性组合物”、“半固化状态(B阶段片材等)”、“清漆”这样的制品形态。

[0190] 本发明的组合物是使选自“树脂成分”、“固化剂”、“单体”、“溶剂”、“填充剂”、“其他添加物”中的一种或多种混合·溶解或熔融而得到的,进而,可以在不损害本发明目的的

范围内使用通常的树脂中添加的通常的添加剂、例如润滑剂、稳定剂、防老化剂、耐气候剂、紫外线吸收剂等。这些混合、溶解、熔融的方法可采用任意的已知方法。

[0191] <热塑性的组合物及其成型体>

[0192] 本发明的组合物使用具有一定以上、通常以重均分子量计约5万以上范围的分子量的共聚物,并且包含规定的前述树脂成分的情况下,能够显示出热塑性树脂的性状。因此,可在不引起交联的条件下,通过作为热塑性树脂的已知的成型加工方法,以实质上未固化状态成型为片材、管、长条、颗粒等形状。成型体可以在之后或成型期间进行交联(固化)。

[0193] 另外,本组合物的优选实施方式如下所述。在包含一定比例以上的选自前述烃系弹性体、聚醚系树脂、不含环状烯烃的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物、或芳香族多烯系树脂中的一种或多种树脂(除了室温为液态的树脂以外)作为树脂成分的情况下,同样地,在未固化状态下作为热塑性树脂的成型加工变得容易。以上的热塑性的组合物可以在固化剂的作用温度以下利用其热塑性,预先成型为片材等各种形状,根据需要与半导体元件、布线、或基板层叠而组合后,进行加热固化,使其粘接。

[0194] 本发明的组合物可以以片材的形式提供,所述片材是利用已知的方法,将在固化剂的作用温度或分解温度以下的温度或者低于固化剂的作用温度或分解温度的温度进行加热熔融的组合物成型而得到的。向片材的成型可以为基于T模的挤出成型、双辊加工、向基材膜上的挤出层压。该情况下,以在固化剂的作用温度或分解温度以下的温度或低于固化剂的作用温度或分解温度的温度熔融、并在室温附近成为固体的方式,进行组合物的组成、共聚物/单体的质量比、或溶剂、树脂成分、阻燃剂的选择、调整。此时的片材实质上为未固化状态。然后,经历各种加工、组装工序,最终以固化剂的作用温度或分解温度以上的温度、时间进行处理,使其完全固化。这样的方法是用于太阳能电池(太阳光发电装置)的乙烯-乙酸乙烯酯树脂系交联密封剂片材的通常技术。

[0195] <半固化状态(B阶段片材等)的成型体>

[0196] 另外,本发明的组合物也能够制成部分交联的状态,例如使其中包含的一部分固化剂反应而半固化的状态(所谓的B阶段状态)的成型体、例如片材、管等。此处,所谓半固化状态,与前述未固化状态的定义相独立,定义为:本发明的组合物中的作为树脂成分的凝胶分率的比例大于20质量%且为80质量%以下。需要说明的是,该凝胶分率是指通过遵照JIS K6796:1998的测定而得到的值。例如,通过采用固化温度不同的多种固化剂及/或固化条件,能够使其半固化,控制熔融粘度、流动性,成为B阶段状态。即,也可以通过第一阶段的固化(部分固化),使本固化性树脂、组合物成型为容易处理的B阶段片材,将其与电子设备、基板层叠并压接后,进行第二阶段的固化(完全固化),制成最终形状。该情况下,可以选择组合物的组成、即共聚物/单体的质量比,根据需要添加溶剂、树脂成分、阻燃剂,进而使包含过氧化物等固化剂的组合物部分固化,调整为片材形状(B阶段状态),在对设备进行成型、组装后,在加压下加热,使其完全固化。作为使组合物部分固化的方法,可以采用已知的方法。例如有下述方法:并用分解温度不同的过氧化物,在仅一方实质上发挥作用的温度处理规定时间,得到半固化体片材,最终在所有固化剂发挥作用的温度,以充分的时间进行处理,使其完全固化。

[0197] 此外,成型体可以为片材。片材可以是以能够维持片材形状的程度未固化(半固化)、或者是完全固化后的片材。组合物的固化程度可利用已知的动态粘弹性测定法(DMA,

Dynamic Mechanical Analysis) 定量地进行测定。

[0198] <清漆状的组合物及其成型体>

[0199] 本发明的组合物通过其组成、配合比也能够制成粘稠液体状的清漆状。例如,通过使用充分量的溶剂、及/或通过使用适量的液态的单体,从而能够制成清漆状。尤其在作为清漆使用的情况下,优选对本发明的组合物添加适当的溶剂。溶剂用于调节组合物制成清漆时的粘度、流动性。作为溶剂,大气压下的沸点高时、即挥发性低时,涂布的膜的厚度变得均匀,因此优选具有一定程度以上的沸点的溶剂。优选的沸点在大气压下大致为110°C以上300°C以下。作为这样的适于清漆的溶剂,可使用甲苯、二甲苯、均三甲苯、乙苯、柠檬烯、乙二醇甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单丁基醚等。另外,其使用量相对于本发明的组合物100质量份而言优选在10~2000质量份的范围内。

[0200] 该清漆例如涂布或含浸于基材上,通过干燥等将溶剂等除去,能够制成未固化或半固化的成型体。通常,本成型体具有片材、膜、带状的形态。本实施方式中,将所得到的未固化或半固化的成型体固化。

[0201] <固化>

[0202] 组合物的固化可以以所包含的固化剂的固化条件(温度、时间、压力)为参考,利用已知的方法进行固化。所使用的固化剂为过氧化物的情况下,可以以针对每种过氧化物所公开的半衰期温度等为参考来确定固化条件。

[0203] <组合物的固化体>

[0204] 由本发明的组合物得到的固化体的介电常数及介质损耗角正切利用已知的共振器法测定。本说明书中,在40GHz的测定频率下进行共振器法。本固化体的介电常数为3.5以下,优选可以为3.5以下2.0以上,特别优选可以为3.0以下2.0以上。本固化体的介质损耗角正切为0.0015以下,可以为0.0002以上0.0015以下,优选可以为0.0005以上0.0010以下。另外,本固化体的体积电阻率优选为 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。这些值是作为例如3GHz以上的高频用电绝缘材料优选的值。本发明的组合物中使用的共聚物相对软质,并且拉伸伸长率优异,因此由使用其的组合物得到的固化体能够具有下述特征:显示出充分的力学物性,并且耐冲击性较高,能够追随基材的热膨胀。即,就本发明的固化体而言,关于于室温(25°C)测定的储能弹性模量,优选为0.1GPa以上30GPa以下,更优选为0.1GPa以上且小于30GPa,进一步优选为1GPa以上20GPa以下。另外,关于于高温(280°C)测定的储能弹性模量,优选为1MPa以上1GPa以下,更优选为5MPa以上1GPa以下,进一步优选为10MPa以上1GPa以下。本领域技术人员可以以本说明书及已知资料中记载的信息为参考,确定具有上述物性参数的组合物的配合,制作固化体。由本发明的组合物得到的固化体即使在将组合物中的单体、作为单体成分的芳香族多烯抑制在一定比例以下的条件下,也能够显示出实用上充分的耐热性、高温下的力学物性。

[0205] <组合物的一般用途>

[0206] 本发明的组合物可以用作作为单层或多层的印刷基板、柔性印刷基板、所谓的单层或多层CCL(覆铜层压)基板、单层或多层FCCL(柔性覆铜层压)基板这样的基材·基板。另外,还能够用作布线用(优选高频信号布线用)的各种电绝缘材料,例如覆盖层、高频传输电路、天线、阻焊剂、增层材、层间绝缘材料、接合片材、层间粘接剂、倒装芯片贴合机用的凸块片材。

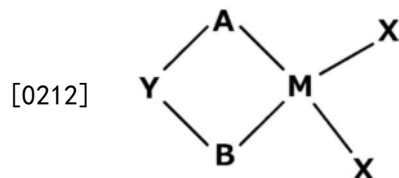
[0207] 从另一观点考虑,本发明能够提供电绝缘材料,其包含烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物(可以为 $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物),作为固化体,250°C时的储能弹性模量为10MPa以上10GPa以下,并且在23°C、40GHz的条件下测定的介电常数为2.0以上3.5以下,介质损耗角正切为0.0015以下,更优选为 $1.2 \times 10^{-3}$ 以下。

[0208] 本发明的一种实施方式中,也能够提供上述共聚物的制造方法。作为该制造方法,可举出通过配位聚合将 $\alpha$ 烯烃、环状烯烃、及芳香族多烯的各单体进行共聚的、上述本共聚物的制造方法。另外,另一实施方式中,还能够提供固化体的制造方法,其包括利用结构中不含氧原子、氮原子而仅由碳原子和氢原子构成的自由基聚合引发剂使上述共聚物聚合的步骤。

[0209] 配位聚合是指使用包含过渡金属化合物和助催化剂的配位聚合催化剂的聚合方法。作为过渡金属化合物,优选包含锆、钪、钛、铁、镍、钴、钨的过渡金属化合物。尤其为了使环状烯烃单体进行共聚,优选包含锆、钛、镍、铁、钨的过渡金属化合物。最优选使用的配位聚合催化剂可以使用包含下述通式(1)所示的过渡金属化合物和助催化剂的配位聚合催化剂。作为该制造方法,进一步优选可包括下述工序:使用包含下述通式(1)所示的过渡金属化合物和助催化剂的聚合催化剂,将 $\alpha$ 烯烃、环状烯烃、(包含的情况下)芳香族乙烯基化合物、及芳香族多烯的各单体进行共聚。

[0210] 通式(1)

[0211] [化学式4]



[0213] 上式中,A、B各自独立地为选自未取代或取代环戊并菲基、未取代或取代苯并茛基、未取代或取代环戊二烯基、或者未取代或取代茛基中的基团。

[0214] Y是与A、B具有键、并且具有氢或碳原子数1~15的烃基(可以包含1~3个氮、氧、硫、磷、硅原子)作为取代基的亚甲基、亚甲硅烷基、亚乙基、亚甲锆烷基、或硼残基。取代基彼此可以不同也可以相同。另外,Y可以具有环状结构。作为Y,最优选可以为与A、B具有键、并且具有氢或碳原子数1~15的烃基(可以包含1~3个氮、氧、硫、磷、硅原子)作为取代基的亚甲基。

[0215] X为氢、卤素、碳原子数1~15的烷基、碳原子数6~10的芳基、碳原子数8~12的烷基芳基、具有碳原子数1~4的烃取代基的甲硅烷基、碳原子数1~10的烷氧基、或具有碳原子数1~6的烷基取代基的二烷基酰胺基。

[0216] M为过渡金属,优选可以为锆、钪、或钛。

[0217] 为了提供分子量较低且制成清漆时的粘度低的共聚物,优选地,上述通式(1)中的A、B可以各自独立地为选自未取代或取代环戊二烯基、或者未取代或取代茛基中的基团,特别优选使用同时具有未取代或取代环戊二烯基和未取代或取代茛基的过渡金属化合物。为了提供芳香族多烯含量高的共聚物,即按单位数均分子量计的来自芳香族多烯单体单元的乙烯基及/或亚乙烯基的数目高的共聚物,优选使用具有至少一个选自未取代或取代茛基、

未取代或取代苯并茛基中的基团的过渡金属化合物。在芳香族多烯含量高的共聚物的情况下,能够提高进行固化而得到的固化物的交联密度,例如,能够得到于280°C测定的储能弹性模量为5MPa以上的固化体。

[0218] 作为本发明的聚合催化剂中的助催化剂,可以使用与过渡金属化合物组合使用的已知的助催化剂。作为这样的助催化剂,优选可举出铝化合物、硼化合物。作为铝化合物,可优选使用甲基铝氧烷(或记为methyl alumoxane或MAO)等铝氧烷。另外,可以使用三异丁基铝、三乙基铝等烷基铝。作为该助催化剂的例子,可举出欧州专利申请公开第0872492A2号说明书、日本特开平11-130808号公报、日本特开平9-309925号公报、国际公开第00/20426号、欧州专利申请公开第0985689A1号说明书、日本特开平6-184179号公报中记载的助催化剂、烷基铝化合物。

[0219] 作为硼化合物的例子,为三(五氟苯基)硼烷、三苯碳鎗四(五氟苯基)硼酸盐{三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐}、四(五氟苯基)硼酸锂、三甲基铵四苯基硼酸盐、三乙基铵四苯基硼酸盐、三丙基铵四苯基硼酸盐、三(正丁基)铵四苯基硼酸盐、三(正丁基)铵四(对甲苯基)苯基硼酸盐、三(正丁基)铵四(对乙基苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐、三甲基铵四(对甲苯基)硼酸盐、三甲基铵四-3,5-二甲基苯基硼酸盐、三乙基铵四-3,5-二甲基苯基硼酸盐、三丁基铵四-3,5-二甲基苯基硼酸盐、三丁基铵四-2,4-二甲基苯基硼酸盐、苯铵四(五氟苯基)硼酸盐、N,N'-二甲基苯铵四苯基硼酸盐、N,N'-二甲基苯铵四(对甲苯基)硼酸盐、N,N'-二甲基苯铵四(间甲苯基)硼酸盐、N,N'-二甲基苯铵四(2,4-二甲基苯基)硼酸盐、N,N'-二甲基苯铵四(3,5-二甲基苯基)硼酸盐、N,N'-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐、N,N'-二乙基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐、N,N'-2,4,5-五甲基苯铵四苯基硼酸盐、N,N'-2,4,5-五乙基苯铵四苯基硼酸盐、二(异丙基)铵四(五氟苯基)硼酸盐、二环己基铵四苯基硼酸盐、三苯基磷四苯基硼酸盐、三(甲基苯基)磷四苯基硼酸盐、三(二甲基苯基)磷四苯基硼酸盐、三苯碳鎗四(对甲苯基)硼酸盐、三苯碳鎗四(间甲苯基)硼酸盐、三苯碳鎗四(2,4-二甲基苯基)硼酸盐、三苯碳鎗四(3,5-二甲基苯基)硼酸盐、卓鎗四(五氟苯基)硼酸盐、卓鎗四(对甲苯基)硼酸盐、卓鎗四(间甲苯基)硼酸盐、卓鎗四(2,4-二甲基苯基)硼酸盐、卓鎗四(3,5-二甲基苯基)硼酸盐等。这些之中,最优选的硼助催化剂为具有硼和与其键合的氟取代芳香族基团的硼助催化剂。作为这样的例子,可举出三(五氟苯基)硼烷、三苯碳鎗四(五氟苯基)硼酸盐{三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐}、四(五氟苯基)硼酸锂、三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐、卓鎗四(五氟苯基)硼酸盐、N,N'-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐等。此处,作为氟取代芳香族基的例子,示例了苯基的情况,但同样地也可以优选使用经氟取代的萘基等稠合芳香族基团。

[0220] 助催化剂相对于过渡金属化合物的金属而言以铝原子/过渡金属原子比计按照0.1~100000、优选10~10000的比使用。为0.1以上时,能够将过渡金属化合物有效地活化,为100000以下时,在经济上是有利的。过渡金属化合物和助催化剂可以在聚合设备外混合、制备,也可以在聚合时在设备内混合。

[0221] 特别是铝氧烷等助催化剂相对于过渡金属化合物的金属而言以铝原子/过渡金属原子比计优选为0.1~100000,更优选为10~10000。为0.1以上时,能够将过渡金属化合物有效地活化,为100000以下时,在经济上是有利的。在使用硼化合物作为助催化剂的情况下,以硼原子/过渡金属原子比计优选为0.1~100,更优选为0.1~10,最优选为0.8~1.2的

范围。为0.1以上时,能够将过渡金属化合物有效地活化,为100以下时,在经济上是有利的。

[0222] 优选实施方式中,可以使用以硼化合物为必需成分、根据需要使用铝化合物的助催化剂。通过使用硼化合物作为助催化剂,能够减少最终得到的共聚物中包含的来自铝化合物的铝等的金属分量,能够使最终得到的未固化的共聚物的介电常数及介质损耗角正切的值、或者单独的固化体或组合物的介电常数及介质损耗角正切的值降低至特别优选的范围内,例如能够使未固化的共聚物的介电常数小于2.3、使介质损耗角正切小于0.0004。另外,在使用硼化合物作为助催化剂的情况下,也能够使最终得到的共聚物单独的固化体的介电常数小于2.3,并且使介质损耗角正切小于0.0004。

[0223] 一种实施方式中,能够提供来自催化剂及助催化剂的金属含量合计为1000ppm以下、优选为750ppm以下、最优选为500ppm以下的未固化的 $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族多烯共聚物或者 $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物。此处,所谓来自催化剂及助催化剂的金属含量,定义为催化剂中使用的过渡金属元素(上述的元素)、以及来自助催化剂中使用的硼化合物及/或铝化合物的硼及/或铝各自的含量的合计,能够定义为锆、钪、钛、铁、镍、钨、钴、硼、及铝的各元素含量的合计。特别优选地,来自催化剂的金属可以为锆,来自助催化剂的金属可以为铝和硼,来自催化剂及助催化剂的金属含量可以是这些锆、铝、硼各自的含量的合计。需要说明的是,本说明书中,将硼包括在金属的范畴内。该金属含量合计为1000ppm以下、优选750ppm以下、最优选500ppm以下的未固化的 $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族多烯共聚物或者 $\alpha$ 烯烃-环状烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物可以显示下述特性中的一种以上:40GHz的测定频率下的介电常数小于2.3;40GHz的测定频率下的介质损耗角正切小于0.0004;及于25°C测定的储能弹性模量为1000MPa以上。更优选地,对于未固化的该共聚物而言,可以是在40GHz的测定频率下的介电常数小于2.3,并且介质损耗角正切小于0.0004,并且于25°C测定的储能弹性模量为1000MPa以上。

[0224] 实施例

[0225] 以下,通过实施例来说明本发明,但本发明并不限定性地解释为以下的实施例。

[0226] 合成例中得到的共聚物的分析通过以下的手段实施。

[0227] 就共聚物中的来自乙烯、环状烯烃、二乙烯基苯的乙烯基单元的含量的确定而言,进行 $^1\text{H}$ -NMR测定及定量模式的 $^{13}\text{C}$ -NMR测定,根据所得到的峰的面积强度,利用已知的方法进行。样品溶解于氘代1,1,2,2-四氯乙烷中,测定于80~130°C进行。

[0228] 就分子量而言,使用GPC(凝胶渗透色谱)求出按标准聚苯乙烯换算的数均分子量( $M_n$ )。测定在以下的条件下进行。

[0229] 柱:将2根TSK-GEL MultiporeHXL-M $\phi$ 7.8 $\times$ 300mm(东曹公司制)串联地连接而使用。

[0230] 柱温:40°C

[0231] 溶剂:THF

[0232] 送液流量:1.0ml/min.

[0233] 检测器:RI检测器

[0234] <粘度>

[0235] 各实施例得到的共聚物的粘度以下述方式求出。

[0236] 制作各共聚物的25质量%甲苯溶液,使用旋转式流变仪(MCR302:Anton Paar公司

制),于25°C进行测定,使用剪切速度 $1\text{sec}^{-1}$ 的值。

[0237] <凝胶分率>

[0238] 按照ASTM D2765-84,求出作为沸腾甲苯不溶成分的凝胶分率。

[0239] <吸水率>

[0240] 按照ASTM D570-98,测定在纯水中于23°C浸渍24小时后的吸水率。

[0241] <介电常数及介电损耗(介质损耗角正切)>

[0242] 就介质损耗角正切而言,利用空腔谐振器微扰法(Agilent Technologies公司制8722ES型网络分析仪,Keysight Technologie公司制分裂圆柱谐振器40GHz),使用从片材切出的 $0.1\text{mm}\times 25\text{mm}\times 30\text{mm}$ 的样品,测定23°C、40GHz条件下的值。针对未固化状态和固化体的状态,分别进行测定。

[0243] <储能弹性模量的测定>

[0244] 使用动态粘弹性测定装置(TA Instruments公司,原Rheometrics公司RSA-G2),以频率1Hz,一边从室温(23°C)进行升温一边测定,测定25°C的储能弹性模量和280°C的储能弹性模量。从厚度约0.1mm的膜切出测定用样品( $3\text{mm}\times 40\text{mm}$ )并进行测定,对未固化状态和固化体的状态分别测定储能弹性模量。另外,也一并在未固化状态下根据介质损耗角正切( $\tan\delta$ )的峰顶温度求出玻璃化转变温度。

[0245] 与测定有关的主要测定参数如下所述。

[0246] 测定频率:1Hz

[0247] 升温速度:3°C/分钟

[0248] 样品测定长度:10mm

[0249] 应变:0.1%

[0250] <共聚物中的金属含量的定量>

[0251] 金属含量(下述的例子中,金属催化剂中使用的过渡金属元素、助催化剂中使用的硼及铝各自的含量)如下进行。进而,也对铅、钛、铁、镍、钴、钡的含量进行定量。

[0252] 在遵照JIS K 0116:2014的下述条件下,利用ICP发光光谱分析法进行测定。

[0253] 称取0.5g测定对象组合物至铂坩锅中,利用加热板、电热炉及电气炉(逐渐升温,加热至600°C)使其灰化。对残余物添加HCl(1+1)(即,盐酸与水的体积比为1:1的混合液)0.5ml及超纯水,加热溶解后定容至5ml,作为试验液,利用ICP发光分析法(使用Agilent公司制5110VDV)进行定量分析。

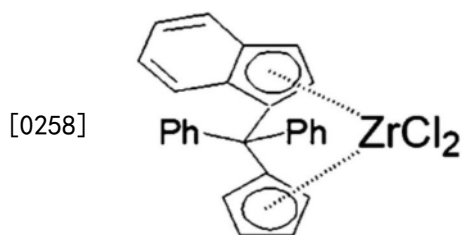
[0254] <实施例1:共聚物的制造P-1>

[0255] 原料的二乙烯基苯(DVB)使用NIPPON STEEL CHEMICAL&MATERIAL CO.,LTD.制的制品名“二乙烯基苯(96%)”(室温为液态,以间位体与对位体的混合物的形式包含96质量%的二乙烯基苯,余量为乙基乙烯基苯)。作为原料,使用丸善石油化学公司制降冰片烯(浓度75%,甲苯溶液),预先添加少量的三异丁基铝(TIBA),于室温进行搅拌后,在氮气下进行蒸馏纯化而使用。使用具备加热、冷却用夹套和搅拌机的10L的聚合罐。首先,对经充分干燥的聚合罐内进行氮置换,投入3kg甲苯、以纯量为1kg的降冰片烯、及以纯量为180g的二乙烯基苯,于50°C的内温鼓入约20L的干燥氮气。然后,用乙烯气体对聚合罐内进行置换,加入以铝的摩尔数计为5mmol的TIBA(关东化学公司制)并搅拌,进而加入以铝计为50mmol的Tosoh Finechem Corporation制MMAO(改性MAO)并搅拌。使内温稳定在60°C,通过

供给乙烯使聚合罐内压升高至0.4MPaG(表压)并使其稳定,然后从设置于聚合罐上的催化剂槽,向聚合罐内加入包含外消旋二苯基亚甲基(1-茛基)(环戊二烯基)二氯化锆(结构参见下式(2))100 $\mu$ mol、TIBA 2mmol的甲苯溶液100g作为催化剂,开始聚合。对聚合中被消耗的乙烯逐渐进行补充,一边将内温维持于60 $^{\circ}$ C、内压维持于0.4MPaG,一边继续聚合,聚合时间约2小时后,在乙烯消耗量达到200g的时间点将聚合罐内的乙烯气体排出,恢复至常压,将作为聚合终止剂的异丙醇50g加入聚合罐内,停止聚合。将所得到的聚合液逐次少量地投入至充分大量的甲醇/丙酮混合溶液中,对沉淀的聚合物进行搅拌并过滤,由此将聚合物回收,在室温下充分地进行真空干燥,由此得到作为乙烯-降冰片烯-二乙烯基苯共聚物的P-1。

[0256] 式(2)

[0257] [化学式5]



[0259] <实施例2:共聚物的制造P-2>

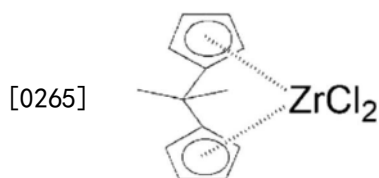
[0260] 与前述P-1的合成同样地操作,其中,将降冰片烯的使用量变更为以纯量为1.4kg来进行聚合,在乙烯消耗量达到100g时停止聚合,得到作为乙烯-降冰片烯-二乙烯基苯共聚物的P-2。

[0261] <实施例3:共聚物的制造P-3>

[0262] 与前述P-1的合成同样地操作,其中,关于原料的使用量,将甲苯变更为2kg,将降冰片烯变更为以纯量为2kg,将二乙烯基苯变更为以纯量为300g,将Tosoh Finechem Corporation制MMAO(改性MAO)变更为以铝计为100 $\mu$ mol,进而,将所使用的催化剂变更为包含二甲基亚甲基双(环戊二烯基)二氯化锆(结构参见下式(3))200 $\mu$ mol、TIBA 4mmol的甲苯溶液100g来实施聚合,在乙烯消耗量达到150g的时间点停止聚合,得到作为乙烯-降冰片烯-二乙烯基苯共聚物的P-3。

[0263] 式(3)

[0264] [化学式6]



[0266] <实施例4:共聚物的制造P-4>

[0267] 与前述P-3的合成同样地,作为催化剂使用二甲基亚甲基双(环戊二烯基)二氯化锆,但是,作为助催化剂不使用MMAO,代替其而变更为四(五氟苯基)硼酸锂(Tosoh Finechem Corporation制)。即,添加使四(五氟苯基)硼酸锂125微摩尔搅拌溶解于包含二甲基亚甲基双(环戊二烯基)二氯化锆110微摩尔、三异丁基铝2毫摩尔的甲苯溶液200毫升而成的催化剂溶液,于聚合温度内温90 $^{\circ}$ C实施聚合。在乙烯消耗量达到150g的时间点停止

聚合,得到作为乙烯-降冰片烯-二乙烯基苯共聚物的P-4。

[0268] 各实施例中得到的P-1~P-4包含少量的残留单体、溶剂,因此将其再溶解于甲苯中,将溶液逐次少量地投入至充分大量的甲醇/丙酮混合溶液中,对沉淀的聚合物进行搅拌并过滤,在室温、真空下干燥24小时,得到纯化聚合物。将所得到的P-1~P-4的组成、分子量示于表1。将纯化后的聚合物再次溶解于甲苯中,制成50质量%的甲苯溶液(清漆)。用涂敷器将清漆涂布于平滑的Teflon(注册商标)板上,于25°C风干3小时以上,进而于120°C在真空下干燥12小时,然后于200°C在真空下干燥60分钟,得到厚度0.1mm的透明片材。将该片材细细地裁断,实施凝胶分率的测定。根据该凝胶分率的测定结果,确认了该片材处于未固化状态。使用该片材,测定粘弹性光谱(DMA),测定25°C的储能弹性模量和玻璃化转变温度。使用该片材,测定介电特性。它们的结果示于表1。可知本发明的共聚物在未固化状态下显示出高的玻璃化转变温度,并且显示出高的储能弹性模量(25°C)、低的介电常数及介质损耗角正切值。可知,尤其是使用硼化合物作为助催化剂而得到的P-4显示出低的介电常数和显著低的介质损耗角正切。

[0269] [表1a]

	乙烯含量	降冰片烯含量	DMON含量	MPNB含量	苯乙烯含量	乙基乙烯基苯含量	二乙烯基苯乙烯基的个数	数均分子量(Mn)	凝胶分率	玻璃化转变温度(Tg)
共聚物	质量%	质量%	质量%	质量%	质量%	质量%	(个/数均分子量)		质量%	°C
P-1	23	65	-	-	0	<0.5	17.9	18600	<1	106
P-2	17	70	-	-	0	<0.5	13.0	13000	<1	145
P-3	13	83	-	-	0	<0.5	8.0	29000	<1	180
P-4	8	88	-	-	0	<0.5	7.1	27000	<1	182
P-5	8	84	-	-	0	<0.5	11.0	29000	<1	190
P-6	10	-	78	-	0	<0.5	3.5	9300	<1	203
P-7	12	-	-	79	0	<0.5	7.7	11000	<1	186
P-8	0	75	-	-	0	4.8	9.1	10600	<1	210
P-9	7	-	71	-	11	<0.5	3.7	7900	<1	200

[0271] [表1b]

共聚物	储能弹性模量 (25°C)	共聚物的介电常数 (40GHz)	共聚物的介质损耗角正切 (40GHz)	共聚物中的金属含量 (ppm)				
				硼	铝	锆	锆与铝的合计	铪、钛、铁、镍、钴、钨的含量
P-1	1890	2.3	0.0007	少于10ppm	1600	10	1610	所有样品中,铪、钛、铁、镍、钴、钨的含量少于作为定量下限的1.5ppm。
P-2	2000	2.3	0.0007	少于10ppm	2500	15	2515	
P-3	2260	2.2	0.0007	少于10ppm	2400	16	2416	
P-4	2250	2.2	0.0002	少于10ppm	180	6	186	
P-5	2300	2.1	0.0002	少于10ppm	330	30	360	
P-6	2100	2.1	0.0002	少于10ppm	430	40	470	
P-7	2000	2.2	0.0003	少于10ppm	530	43	573	
P-8	2230	2.2	0.0003	少于10ppm	650	33	683	
P-9	2400	2.2	0.0003	少于10ppm	480	33	513	

[0273] <实施例5:固化片材的制作>

[0274] 使用带有加热、冷却用夹套、搅拌叶片的容器,将P-1(乙烯-降冰片烯-二乙烯基苯共聚物)100质量份在溶剂甲苯100质量份中加热至约50°C,进行搅拌使共聚物溶解,制作了50质量%的甲苯溶液(清漆)。进而,添加相对于共聚物质量份而言按外比例计为1质量份的固化剂(PERBUTYL P),使其溶解并进行搅拌混合,得到清漆状的组合物(表2)。使所得到的组合物流入设置于玻璃板上的PET片材上的Teflon(注册商标)制模框(框部分长度7cm,宽度7cm,厚度0.2mm、0.5mm、或1.0mm)中,于25°C充分地风干后,进而在真空干燥机中于60°C干燥3小时以上,得到未固化的片材。进而,利用压制机,在5MPa的载荷下设置Teflon片材和Teflon模框,于120°C加热处理30分钟,于150°C加热处理30分钟,然后于200°C加热处理120分钟,除去Teflon片材和Teflon模框,得到固化片材。求出所得到的固化片材的凝胶分率、储能弹性模量(25°C和280°C)、介电常数、介质损耗角正切(均在23°C、40GHz的条件下测定)、吸水率。

[0275] <实施例6:固化片材的制作>

[0276] 与实施例5同样地操作,得到固化片材,同样地求出物性值。

[0277] <实施例7~8:固化片材的制作>

[0278] 玻璃化转变温度为150°C以上的P-3、P-4与P-1、P-2相比,更难以除去聚合物中的残留甲苯,以下述方式得到固化片材,同样地求出物性值。使用与实施例5、6同样的容器,将P-3或P-4(乙烯-降冰片烯-二乙烯基苯共聚物)100质量份在溶剂甲苯100质量份中加热至约50°C,进行搅拌,使共聚物溶解,制作了50质量%的甲苯溶液(清漆)。进而,添加相对于共聚物质量份而言按外比例计为1质量份的固化剂(2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷,关东化学株式会社制),使其溶解,进行搅拌混合,得到清漆状的组合物(表2)。使所得到的组合物流入设置于玻璃板上的PET片材上的Teflon(注册商标)制模框(框部分长度7cm,宽度7cm,厚度0.1mm)中,于25°C充分地风干后,进一步在真空干燥机中于100°C干燥3小时,得到实质上

不含溶剂的未固化的片材。将该未固化的片材以成为各测定所需的厚度的方式重叠多张，利用真空压制机，在5MPa的载荷下设置Teflon片材和Teflon模框，于250°C加热处理60分钟，除去Teflon片材和Teflon模框，得到固化片材。求出所得到的固化片材的凝胶分率、储能弹性模量（25°C和280°C）、介电常数、介质损耗角正切（均在23°C、40GHz的条件下测定）、吸水率。

[0279] 表2中示出配合（表中的单位为质量份）和物性值（凝胶分率、25°C及280°C时的储能弹性模量、介电常数、介质损耗角正切、吸水率）。此外，表2中示出各实施例的25质量%的甲苯溶液（清漆）的粘度。实施例5~8中得到的固化片材显示出高的凝胶分率，充分地固化，就室温（25°C）的储能弹性模量而言，具有作为基板、特别是刚性基板足够的硬度。此外，显示出作为高频绝缘材料所需的低介电常数和低介质损耗角正切值。实施例5、6中得到的固化片材在高温（280°C）显示出高的储能弹性模量，在高温下具有高的力学物性。此外，实施例5、6中得到的包含共聚物的25质量%的甲苯溶液（清漆）的粘度均为10000mPa·s以下。实施例8中得到的固化片材显示出尤其低的介电常数（2.1）和介质损耗角正切值（0.0002）。

[0280] [表2]

	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
P-1	100	-	-	-
P-2	-	100	-	-
P-3	-	-	100	-
P-4	-	-	-	100
溶剂（甲苯）	100	100	100	100
固化剂	1质量 份※	1质量 份※	1质量 份※	1质量 份※
25质量%的甲苯溶液（清漆）的粘 度/mPa·s	2745	1446	未测定	未测定
凝胶分率/质量%	>95	>95	>95	>95
储能弹性模量（25°C）/MPa	1800	1950	2200	2150
储能弹性模量（280°C）/MPa	9.2	12	2.2	2.1
介电常数（40GHz）	2.3	2.30	2.2	2.1
介质损耗角正切（40GHz）	0.0009	0.0008	0.0006	0.0002
吸水率/质量%	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05

[0282] ※相对于除了固化剂、溶剂以外的原料的合计100质量份而言添加1质量份

[0283] <实施例9:共聚物的制造P-5>

[0284] 与前述P-4的制造方法同样地进行聚合、聚合物回收和后处理。其中，投入以纯量计为1.5kg的降冰片烯、2.5kg的甲苯、以纯量计为200g的二乙烯基苯。作为催化剂，添加在包含二甲基亚甲基双（环戊二烯基）二氯化锆200微摩尔、三异丁基铝5毫摩尔的甲苯溶液300毫升中加入四（五氟苯基）硼酸锂210微摩尔并进行搅拌溶解而成的催化剂溶液，在聚合温度内温60°C，一边通过供给乙烯将聚合罐内压维持在0.15MPaG（表压）一边实施聚合。中途进一步追加等量的与前述催化剂溶液相同的催化剂溶液。在乙烯消耗量达到100g的时间

点停止聚合,得到作为乙烯-降冰片烯-二乙烯基苯共聚物的P-5。

[0285] <实施例10:共聚物的制造P-6>

[0286] 与前述P-5的制造方法同样地进行聚合、聚合物回收和后处理。其中,代替降冰片烯而使用DMON(1,4,5,8-二甲桥-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢萘,丸善石油化学公司制,纯度98%)1.5kg。在乙烯消耗量达到100g的时间点停止聚合,得到作为乙烯-MPNB-二乙烯基苯共聚物的P-6。

[0287] <实施例11:共聚物的制造P-7>

[0288] 与前述P-5的制造方法同样地进行聚合、聚合物回收和后处理。其中,代替降冰片烯而使用MPNB(甲基苯基降冰片烯,丸善石油化学公司制,纯度98%)1.5kg。在乙烯消耗量达到100g的时间点停止聚合,得到作为乙烯-MPNB-二乙烯基苯共聚物的P-7。

[0289] <实施例12:共聚物的制造P-8>

[0290] 原料二乙烯基苯(DVB)使用NIPPON STEEL CHEMICAL&MATERIAL CO.,LTD.制的制品名“二乙烯基苯(81%)”(室温为液态,以间位体和对位体的混合物的形式包含81质量%的二乙烯基苯,余量为乙基乙烯基苯)。作为原料,使用丸善石油化学公司制降冰片烯(浓度75%,甲苯溶液),预先加入少量的三异丁基铝(TIBA),于室温搅拌后,在氮气下进行蒸馏纯化而使用。使用具备加热、冷却用夹套和搅拌机的10L的聚合罐。首先,对经充分干燥的聚合罐内进行氮置换,投入2kg甲苯、以纯量为1kg的降冰片烯、以作为二乙烯基苯81%品的纯量为2kg的二乙烯基苯,于50°C的内温鼓入约20L的干燥氮气。然后,用氮气对聚合罐内进行置换,加入以铝的摩尔数为6mmol的TIBA(关东化学公司制)并搅拌。使内温稳定在60°C,利用氮气使聚合罐内压升高至0.1MPaG(表压),使其稳定后,从设置于聚合罐上的催化剂槽,向聚合罐内添加下述催化剂溶液作为催化剂,开始聚合,所述催化剂溶液是在包含二甲基亚甲基双(环戊二烯基)二氯化锆200 $\mu$ mol、TIBA 2mmol的甲苯溶液100g中加入210 $\mu$ mol的四(五氟苯基)硼酸锂并使其溶解、搅拌而成的。在60°C的内温下,一边将内压维持在0.1MPaG一边持续聚合,在聚合时间4小时后将作为聚合终止剂的异丙醇50g加入聚合罐内,停止聚合。将所得到的聚合液逐次少量地投入充分大量的甲醇/丙酮混合溶液中,对沉淀的聚合物进行搅拌并过滤,由此将聚合物回收,在室温下充分地进行真空干燥,由此得到作为降冰片烯-乙基乙烯基苯-二乙烯基苯共聚物的P-8。

[0291] <实施例13:共聚物的制造P-9>

[0292] 向聚合罐中,投入2.2kg的甲苯、以纯量为1.5kg的DMON、300g的苯乙烯及以纯量为200g的二乙烯基苯,与前述P-6的制造方法同样地实施乙烯、DMON、苯乙烯、二乙烯基苯的共聚。在乙烯消耗量达到100g的时间点停止聚合,同样地进行后处理,得到作为乙烯-MPNB-乙基乙烯基苯-二乙烯基苯共聚物的P-9。

[0293] 表1中示出P-5~P-9的组成、分子量、凝胶分率、玻璃化转变温度、25°C的储能弹性模量、介电特性、共聚物的金属含量。可知使用硼化合物作为助催化剂而得到的共聚物P-5~P-9在未固化状态下显示出高的玻璃化转变温度,并显示出高的储能弹性模量(25°C)和显著低的介电常数及介质损耗角正切值。

[0294] 就使用DMON、MPNB作为环状烯烃而得到的共聚物而言,即使DMON、MPNB的摩尔含量较少,也能够赋予高的玻璃化转变温度。即,P-6的DMON含量以摩尔含量表示时,为52摩尔%,P-7的MPNB含量为46摩尔%,摩尔含量低于P-5的降冰片烯含量74摩尔%,但就玻璃化

转变温度而言,P-6为198°C,P-7为186°C,与P-5的190°C大致同等。环状烯烃成分的摩尔含量较低的情况下,容易以芳香族乙烯基化合物单元将剩余的单体成分进行替换,能够提供芳香族乙烯基化合物单元含量更高的共聚物。即,能够在维持高的玻璃化转变温度的同时提高共聚物的芳香族性,能够提高与其他树脂、原料的相容性,故优选。P-9中示出其一例。尤其是就MPNB而言,环状烯烃自身具有芳香族基团,因此在这一点上是进一步优选的。此外,使用DMON、MPNB作为环状烯烃而得到的共聚物显示出下述特征:具有同等程度的高的玻璃化转变温度,并且共聚物的分子量低。具体而言,通过使用DMON、MPNB作为环状烯烃,作为数均分子量,能够容易地实现最优的12000以下或小于12000。分子量的降低容易时,容易制造较低粘度的清漆,故优选。

[0295] 各实施例中得到的P-5~P-9包含少量的残留单体、溶剂,因此将其再溶解于甲苯中,将溶液逐次少量地投入充分大量的甲醇/丙酮混合溶液中,对沉淀的聚合物进行搅拌并过滤,于室温在真空下干燥24小时,得到纯化聚合物。将所得到的P-5~P-9的组成、分子量示于表1。将纯化后的聚合物再次溶解于甲苯中,制成50质量%的甲苯溶液(清漆)。利用涂敷器将清漆涂布于平滑的Teflon(注册商标)板上,于25°C风干3小时以上,进而于120°C在真空下干燥12小时,然后于200°C在真空下干燥60分钟,得到厚度0.1mm的透明片材。将该片材细细地裁断,实施凝胶分率的测定。根据该凝胶分率的测定结果,确认了该片材处于未固化状态。使用该片材,测定粘弹性光谱(DMA),测定25°C的储能弹性模量和玻璃化转变温度。使用该片材,测定介电特性。它们的结果示于表1。可知本发明的共聚物在未固化状态下显示出高的玻璃化转变温度,并显示出高的储能弹性模量(25°C)、低的介电常数及介质损耗角正切值。可知使用硼化合物作为助催化剂而得到的P-5~P-9显示出低的介电常数和低的介质损耗角正切。

[0296] 进行P-8的降冰片烯-乙基乙烯基苯-二乙烯基苯共聚物的<sup>13</sup>C-NMR测定,调查所包含的末端结构,结果,未检测出除了前述E-1~E-8以外的末端结构。另外,P-8中未检测出国际公开第2018/181842号中记载的、对阳离子聚合而言为特征性的末端结构(国际公开第2018/181842号中表述为t1、t2的结构)。