



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119343387 A

(43) 申请公布日 2025.01.21

(21) 申请号 202380046249.3

(22) 申请日 2023.07.10

(30) 优先权数据

2022-111290 2022.07.11 JP

2022-194995 2022.12.06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/025492 2023.07.10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/014436 JA 2024.01.18

(71) 申请人 电化株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 荒井亨

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

专利代理师 田川婷

(51) Int.Cl.

C08F 255/00 (2006.01)

C08F 290/12 (2006.01)

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

清漆及其固化体

(57) 摘要

本发明提供低介电特性优异、在常温及高温下呈现出高弹性模量、高交联密度的固化体。清漆,其特征在于,包含:高分子化合物,其在分子内具有多个自由基反应性官能团,数均分子量(Mn)为500以上12000以下;和单体成分,其在分子内具有自由基反应性官能团,分子量为300以下并且室温时为液态,单体成分包含多官能单体,多官能单体的含量为清漆的总质量中的31质量%以上70质量%以下,并且前述清漆实质上不含溶剂成分。

1. 清漆,其特征在於,包含:

高分子化合物,其在分子内具有多个自由基反应性官能团,数均分子量(Mn)为500以上12000以下;和

单体成分,其在分子内具有自由基反应性官能团,分子量为300以下并且室温时为液态,

单体成分包含多官能单体,多官能单体的含量为清漆的总质量中的31质量%以上70质量%以下,并且

所述清漆实质上不含溶剂成分。

2. 如权利要求1所述的清漆,其中,所述高分子化合物为满足所有以下的条件(1)~(4)的烯炔-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物,

(1) 共聚物的数均分子量为500以上12000以下,

(2) 芳香族乙烯基化合物单体为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物,芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为0~98质量%,

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

(4) 可以包含选自碳原子数2以上20以下的烯炔单体单元中的一种或多种,在存在芳香族乙烯基化合物单体单元和芳香族多烯单体单元的情况下,与所述烯炔单体单元的合计为100质量%。

3. 如权利要求2所述的清漆,其中,烯炔-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物的含量为清漆的总质量中的30质量%以上69质量%以下的范围。

4. 如权利要求1或2所述的清漆,其中,多官能单体包含二乙烯基苯。

5. 如权利要求4所述的清漆,其中,二乙烯基苯的含量为清漆的总质量中的30质量%以上。

6. 如权利要求1或2所述的清漆,其中,所述单体成分还包含单官能单体。

7. 如权利要求6所述的清漆,其中,所述单官能单体的含量为清漆的总质量中的40质量%以下。

8. 如权利要求6所述的清漆,其中,所述单官能单体包含选自苯乙烯、乙基乙烯基苯或茚烯中的一种或多种。

9. 权利要求1或2所述的清漆的固化体。

10. 如权利要求9所述的固化体,其为电绝缘材料。

11. CCL基板、FCCL基板、层间绝缘材料或覆盖层,其包含权利要求9所述的固化体。

12. 交联树脂基质,其是包含烯炔-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物和多官能单体成分的清漆的固化体,其中,

所述交联树脂基质在280°C时的储能模量为30MPa以上。

13. 如权利要求12所述的交联树脂基质,其中,所述交联树脂基质在25°C时的储能模量为80MPa以上。

14. 如权利要求12或13所述的交联树脂基质,其使用平衡型圆盘谐振器于23°C以频率20~42GHz测定的介电常数的平均值为2.5以下2.0以上,并且介电损耗角正切的平均值为

0.0012以下0.0003以上。

15. 如权利要求12或13所述的交联树脂基质,其包含99质量%以上的碳及氢。

16. 如权利要求12或13所述的交联树脂基质,其中,所述清漆实质上不含溶剂成分。

17. 如权利要求12或13所述的交联树脂基质,其中,所述清漆包含溶剂成分。

18. 如权利要求12或13所述的交联树脂基质,其中,所述烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物满足所有以下的条件(1)~(4),

(1) 共聚物的数均分子量为500以上12000以下,

(2) 芳香族乙烯基化合物单体为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物,芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为0~98质量%,

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

(4) 可以包含选自碳原子数2以上20以下的烯烃单体单元中的一种或多种,在存在芳香族乙烯基化合物单体单元和芳香族多烯单体单元的情况下,与所述烯烃单体单元的合计为100质量%。

19. 固化体的制造方法,所述制造方法包括:

准备包含烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物和多官能单体成分的清漆的工序;和

通过使所述清漆固化,从而得到280°C时的储能模量为30MPa以上的固化体的工序。

20. 如权利要求19所述的制造方法,其中,所述固化体在25°C时的储能模量为80MPa以上。

21. 如权利要求19或20所述的制造方法,其中,所述烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物满足所有以下的条件(1)~(4),

(1) 共聚物的数均分子量为500以上12000以下,

(2) 芳香族乙烯基化合物单体为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物,芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为0~98质量%,

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

(4) 可以包含选自碳原子数2以上20以下的烯烃单体单元中的一种或多种,在存在芳香族乙烯基化合物单体单元和芳香族多烯单体单元的情况下,与所述烯烃单体单元的合计为100质量%。

清漆及其固化体

技术领域

[0001] 本发明涉及包含共聚物和液态单体成分的清漆、以及作为其固化体的绝缘材料。

背景技术

[0002] 随着通信频率向千兆赫频带、以及特别是30千兆赫以上的毫米波频带发展,对于在由CCL、FCCL形成的多层基板中使用的绝缘体所要求的低介电特性,高要求变得更严格。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。原来,为了将作为热塑性树脂的烃系树脂制成固化性树脂,需要引入官能团,但一般而言,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。想要引入仅由烃构成的官能团、例如芳香族乙烯基时,利用昂贵的烃系单体间的分子间反应的情况较多(专利文献2),在很多情况下并不经济。专利文献3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-烯炔(芳香族乙烯基化合物)-芳香族多烯共聚物、非极性乙烯基化合物共聚物。在专利文献3公开的技术的情况下,芳香族多烯(二乙烯基苯)的2个乙烯基之中仅一个被选择性地共聚而剩余的乙烯基被保存,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。由同样的烯炔-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物、及副原料等的组合物得到的固化体具有低介电常数、低介电损耗角正切这样的特征(专利文献4、5)。包含分子量较低的烯炔-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物和添加树脂、单体及溶剂的粘度较低的清漆也是已知的(专利文献6)。包含烯炔-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物和非极性乙烯基化合物的液态的固化性树脂组合物也是已知的(专利文献7)。

[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:日本特开2004-087639号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2007-217706号公报

[0009] 专利文献4:国际公开第2021/112087号

[0010] 专利文献5:国际公开第2021/112088号

[0011] 专利文献6:国际公开第2022/014599号

[0012] 专利文献7:日本特开2009-161743号公报

发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 上述的公开专利文献中记载的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物、由包含其的组合物得到的固化物均呈现出良好的低介电特性、例如低介电损耗角正切值。但是,所示出的清漆包含溶剂,因此需要用于除去溶剂的干燥工序(专利文献4、5、6)。此外,这些专利文献4、5、6中记载的组合物所使用的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物本身是软质的,因此包含大量的具有固化性官能团的硬质成分(例如,聚苯醚、双马来酰亚胺类等)。但是,这些硬质成分在提高低介电性能上存在改善的余地。此外,为了进一步提高高温时的弹性模量,需要增加这些硬质成分的使用量,尚未得到减少硬质成分或者即使添加硬质成分也可维持优异的低介电性能的见解。另外,专利文献7中记载了不含溶剂的清漆,但所使用的共聚物的分子量高,因此清漆的粘度高,在CCL等用途中,对玻璃布等的含浸性存在进一步提高的余地。此外,专利文献7中示例的配合中,交联密度均较低,例如高温时的弹性模量存在改善的余地。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 对于上述的现有技术所无法解决的课题,即,本发明能够提供以下的方式。

[0017] 方式1.

[0018] 清漆,其特征在于,包含:

[0019] 高分子化合物,其在分子内具有多个自由基反应性官能团,数均分子量(Mn)为500以上12000以下;和

[0020] 单体成分,其在分子内具有自由基反应性官能团,分子量为300以下并且室温时为液态,

[0021] 单体成分包含多官能单体,多官能单体的含量为清漆的总质量中的31质量%以上70质量%以下,并且

[0022] 前述清漆实质上不含溶剂成分。

[0023] 方式2.

[0024] 如方式1所述的清漆,其中,前述高分子化合物为满足所有以下的条件(1)~(4)的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物,

[0025] (1)共聚物的数均分子量为500以上12000以下,

[0026] (2)芳香族乙烯基化合物单体为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物,芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为0~98质量%,

[0027] (3)芳香族多烯为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯中的一种以上,并且来自芳香族多烯单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计为2个以上30个以下,

[0028] (4)可以包含选自碳原子数2以上20以下的烯烃单体单元中的一种或多种,在存在芳香族乙烯基化合物单体单元和芳香族多烯单体单元的情况下,与前述烯烃单体单元的合计为100质量%。

[0029] 方式3.

[0030] 如方式2所述的清漆,其中,烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物的含量为清漆的总质量中的30质量%以上69质量%以下的范围。

- [0031] 方式4.
- [0032] 如方式1~3中任一项所述的清漆,其中,多官能单体包含二乙烯基苯。
- [0033] 方式5.
- [0034] 如方式4所述的清漆,其中,二乙烯基苯的含量为清漆的总质量中的30质量%以上。
- [0035] 方式6.
- [0036] 如方式1~5中任一项所述的清漆,其中,前述单体成分还包含单官能单体。
- [0037] 方式7.
- [0038] 如方式6所述的清漆,其中,前述单官能单体的含量为清漆的总质量中的40质量%以下。
- [0039] 方式8.
- [0040] 如方式6或7所述的清漆,其中,前述单官能单体包含选自苯乙烯、乙基乙烯基苯或茚烯中的一种或多种。
- [0041] 方式9.
- [0042] 方式1~8中任一项所述的清漆的固化体。
- [0043] 方式10.
- [0044] 如方式9所述的固化体,其为电绝缘材料。
- [0045] 方式11.
- [0046] CCL基板、FCCL基板、层间绝缘材料或覆盖层,其包含方式9或10所述的固化体。
- [0047] 方式12.
- [0048] 交联树脂基质,其特征在于,前述交联树脂基质是包含烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物和多官能单体成分的清漆的固化体,
- [0049] 前述交联树脂基质在280℃时的储能模量为30MPa以上。
- [0050] 方式13.
- [0051] 如方式12所述的交联树脂基质,其中,前述交联树脂基质在25℃时的储能模量为80MPa以上。
- [0052] 方式14.
- [0053] 如方式12或13所述的交联树脂基质,其使用平衡型圆盘谐振器于23℃以频率20~42GHz测定的介电常数的平均值为2.5以下2.0以上,并且介电损耗角正切的平均值为0.0012以下0.0003以上。
- [0054] 方式15.
- [0055] 如方式12~14中任一项所述的交联树脂基质,其包含99质量%以上的碳及氢。
- [0056] 方式16.
- [0057] 如方式12~15中任一项所述的交联树脂基质,其中,前述清漆实质上不含溶剂成分。
- [0058] 方式17.
- [0059] 如方式12~15中任一项所述的交联树脂基质,其中,前述清漆包含溶剂成分。
- [0060] 方式18.
- [0061] 如方式12~17中任一项所述的交联树脂基质,其中,前述烯烃-芳香族乙烯基化合

物-芳香族多烯共聚物满足所有以下的条件(1)~(4),

[0062] (1) 共聚物的数均分子量为500以上12000以下,

[0063] (2) 芳香族乙烯基化合物单体为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物,芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为0~98质量%,

[0064] (3) 芳香族多烯为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯中的一种以上,并且来自芳香族多烯单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计为2个以上30个以下,

[0065] (4) 可以包含选自碳原子数2以上20以下的烯烃单体单元中的一种或多种,在存在芳香族乙烯基化合物单体单元和芳香族多烯单体单元的情况下,与前述烯烃单体单元的合计为100质量%。

[0066] 方式19.

[0067] 固化体的制造方法,前述制造方法包括:

[0068] 准备包含烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物和多官能单体成分的清漆的工序;和

[0069] 通过使前述清漆固化,从而得到280℃时的储能模量为30MPa以上的固化体的工序。

[0070] 方式20.

[0071] 如方式19所述的制造方法,其中,前述固化体在25℃时的储能模量为80MPa以上。

[0072] 方式21.

[0073] 如方式19或20所述的制造方法,其中,前述烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物满足所有以下的条件(1)~(4),

[0074] (1) 共聚物的数均分子量为500以上12000以下,

[0075] (2) 芳香族乙烯基化合物单体为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物,芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为0~98质量%,

[0076] (3) 芳香族多烯为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯中的一种以上,并且来自芳香族多烯单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计为2个以上30个以下,

[0077] (4) 可以包含选自碳原子数2以上20以下的烯烃单体单元中的一种或多种,在存在芳香族乙烯基化合物单体单元和芳香族多烯单体单元的情况下,与前述烯烃单体单元的合计为100质量%。

[0078] 发明效果

[0079] 根据本发明,能够提供低介电特性优异、在常温及高温下呈现出高弹性模量、高交联密度的固化体。本固化体特别是作为刚性基板的绝缘成分是有用的。本发明的清漆可以省略使溶剂干燥的工序,粘度低,对包括含浸的工序的适应性高,所得到的固化物可以呈现出低的介电损耗角正切值和高的弹性模量,因此特别是作为高频绝缘用基板材料是有用的。

具体实施方式

[0080] 以下更详细地说明本发明涉及的组合物。本说明书中,所谓片材,也包括膜的概

念。另外,本说明书中,即使记载为膜,也包括片材的概念。

[0081] 本说明书中,只要没有特别说明,则数值范围包含其下限值及上限值。

[0082] 本发明涉及的清漆包含满足特定条件的高分子化合物及单体成分,更详细而言,优选实质上不含除了该高分子化合物及单体成分以外的成分(溶剂成分等)(即,由该高分子化合物及单体成分形成的清漆)。因此,本说明书中,在记载本清漆可包含该高分子化合物及单体成分的方式时,其它成分的含量以外比例(日文:外割り)(例如,相对于清漆100质量份而言,以外部追加的方式添加一些量)来考虑。换言之,在成分细目上仅考虑该高分子化合物和单体成分(或者,该单体成分作为必须成分包含的多官能单体、和可任意包含的单官能单体)的配合比。本清漆中,多官能单体的含量可以为清漆的总质量中的31质量%以上70质量%以下,优选为35质量%以上60质量%以下。另外,本清漆实质上不含溶剂成分(关于其详细的定义,于下文叙述)。

[0083] <具有自由基反应性官能团的高分子化合物>

[0084] 本清漆所包含的高分子化合物在分子内具有多个自由基反应性官能团(即,能通过自由基进行交联的官能团)。作为自由基反应性官能团,优选可示例出由乙烯基、亚乙烯基、烯丙基组成的组中的一种以上,特别优选为乙烯基。从使清漆的粘度达到适于含浸、涂布等操作的低粘度的观点考虑,具有自由基反应性官能团的高分子化合物的分子量以数均分子量(M_n)计可以为500以上12000以下或500以上且小于12000,优选为500以上5000以下或500以上且小于5000。本说明书中,数均分子量定义为利用GPC(凝胶渗透色谱;凝胶渗透层析)法得到的、按标准聚苯乙烯换算的分子量。

[0085] 作为具有自由基反应性官能团的高分子化合物,可举出下述烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物,但作为其它的例子,可举出具有苯乙烯基、(甲基)丙烯酸系基、烯丙基的聚醚系树脂(包含聚苯醚、聚醚(酮))。这样的高分子可以从SABIC公司以商品名“SA9000”、从三菱燃气化学公司以商品名“OPE-2St”获得,另外,也可以从旭化成公司、JSR公司获得。此外,也可以使用在分子内具有1,2-丁二烯结构的高分子化合物作为具有自由基反应性官能团的高分子化合物。作为这样的高分子化合物,可示例出日本曹达公司的1,2-聚丁二烯、克雷威利(Cray valley)公司的商品名“Ricon”。另外,作为该高分子化合物,也可以优选使用具有无规或嵌段共聚结构的苯乙烯-1,2-聚丁二烯共聚物。本清漆中的高分子化合物的含量可以为清漆的总质量中的30质量%以上69质量%以下,优选为40质量%以上65质量%以下。

[0086] <单体成分>

[0087] 对于本清漆所包含的单体成分而言,作为其构成要素的单体种类可以为一种也可以为多种,室温(25℃)时为液态。即,在单体成分的构成要素有多种的情况下,作为总体的单体成分,在室温时为液体即可。即,在单体成分的构成要素全部是单一成分的情况下,不需要在室温时为液态,也可以包含一部分在室温时为固体的单体成分。本单体成分所包含的单体种类的分子量(在多种的情况下,均为)300以下,优选为200以下。本单体成分可以包含多官能单体作为必须成分,并且包含单官能单体作为任意添加成分。作为单体成分中的配合比,多官能单体可以大于50质量%且为100质量%以下,(在包含余量的情况下)其余量为单官能单体。构成的各单体成分在大气压下的沸点均可以优选为130℃以上,更优选为150℃以上,最优选为180℃以上。

[0088] 另外,上述的单体成分在分子内具有自由基反应性官能团。因此,需要注意的是,甲苯、均三甲苯等溶剂(有机溶剂)不包括在单体成分中。

[0089] <多官能单体>

[0090] 上述单体成分所包含的多官能单体是分子量为300以下且在分子内具有多个自由基反应性官能团的单体。多官能单体优选各自在室温(25℃)时为液态,但在包含多种多官能单体的情况下,只要作为其整体在室温(25℃)时为液态即可。作为多官能单体,优选可举出邻位、间位、或对位的二乙烯基苯或它们的混合物(其中,不包括仅对二乙烯基苯单体的情况)。例如,可以使用间位体:对位体(质量比)=60~80:20~40的混合物的市售的二乙烯基苯试剂。这些二乙烯基苯在大气压下的沸点为180℃以上。另外,作为多官能单体,也可举出可包含各种异构体的BVPE(双乙烯基苯基乙烷)(例如,参见日本特开2003-012710号公报)。BVPE实质上沸点为200℃以上。特别是室温时为液态的BVPE的制造方法记载于日本特开2003-105036号公报。如上所述,多官能单体可以为清漆的总质量中的31质量%以上70质量%以下,优选为35质量%以上60质量%以下,更优选为35质量%以上50质量%以下。

[0091] 需要说明的是,作为多官能单体,通常不含双马来酰亚胺化合物。这是因为双马来酰亚胺化合物虽然具有作为自由基反应性官能团中的一种的羰基,但是在室温时为固体。

[0092] <单官能单体>

[0093] 上述单体成分可包含的单官能单体是分子量300以下且在分子内具有1个自由基反应性官能团的单体,室温(25℃)时可以为液态也可以为固态(即,作为单体成分的整体在室温(25℃)时为液态即可)。作为单官能单体,优选可举出选自苯乙烯、乙基乙烯基苯、茚烯中的一种或多种。苯乙烯在大气压下的沸点为145℃、乙基乙烯基苯为189℃、茚烯为280℃。作为单体成分中的配合比,单官能单体可以为50质量%以下、小于50质量%。另外,作为清漆中的配合比,例如单官能单体可以为0质量%以上40质量%以下、0质量%以上且小于40质量%,优选为0质量%以上35质量%以下、0质量%以上且小于35质量%,更优选为0质量%以上20质量%以下、0质量%以上且小于20质量%。若单官能单体的量为40质量%以下,则所得到的固化物在高温下的弹性模量容易提高。

[0094] <烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物>

[0095] 可以用作高分子化合物的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物可以优选为满足所有以下的条件(1)~(4)的共聚物。

[0096] (1) 共聚物的数均分子量为500以上12000以下,优选为500以上且小于12000。

[0097] (2) 芳香族乙烯基化合物单体为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物,芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为0~98质量%。

[0098] (3) 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2个以上且小于30个,优选为20个以下或小于20个。

[0099] (4) 可以包含选自碳原子数2以上20以下的烯烃单体单元中的一种或多种,在存在芳香族乙烯基化合物单体单元和芳香族多烯单体单元的情况下,与前述烯烃单体单元的合计为100质量%。

[0100] 上述共聚物的数均分子量(M_n)为500以上12000以下或500以上且小于12000,优选

为500以上5000以下或500以上且小于5000。

[0101] 本共聚物中,芳香族乙烯基化合物单体可以为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物,例如可示例出苯乙烯、对甲基苯乙烯、对异丁基苯乙烯、各种乙烯基萘、各种乙烯基蒽。

[0102] 本共聚物中,所谓烯烃单体,是选自碳原子数2以上20以下的 α 烯烃及碳原子数5以上20以下的环状烯烃中的一种以上。烯烃单体优选为实质上不含氧、氮、卤素而由碳和氢构成的化合物(即,99质量%以上由碳和氢形成,优选为仅由碳和氢形成的化合物)。作为碳原子数2以上20以下的 α 烯烃,例如可示例出乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、4-甲基-1-戊烯、3,5,5-三甲基-1-己烯。作为碳原子数5以上20以下的环状烯烃,可示例出降冰片烯、环戊烯。可优选用作烯烃的是乙烯与除乙烯以外的 α 烯烃、环状烯烃的组合、或者单独的乙烯。

[0103] 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,可以优选为邻位、间位、对位的各种二乙烯基苯或它们的混合物、二乙烯基萘、二乙烯基蒽、对2-丙烯基苯乙烯、对3-丁烯基苯乙烯等具有芳香族乙烯基结构的化合物。芳香族多烯单体优选为实质上不含氧、氮、卤素而由碳和氢构成的化合物(即,99质量%以上由碳和氢形成,优选为仅由碳和氢形成的化合物)。另外,也可以使用日本特开2004-087639号公报中记载的双官能性芳香族乙烯基化合物、例如1,2-双(乙烯基苯基)乙烷(简称:BVPE)。其中,优选使用邻位、间位、对位的各种二乙烯基苯、或它们的混合物,最优选使用间二乙烯基苯及对二乙烯基苯的混合物。本说明书中,将这些二乙烯基苯记载为二乙烯基苯类。在使用二乙烯基苯类作为芳香族多烯的情况下,进行固化处理时固化效率高,容易固化。

[0104] 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0质量%以上98质量%以下,进一步优选为10质量%以上70质量%以下。在芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为98质量%以下的情况下,最终得到的组合物的固化物的玻璃化转变温度低于室温附近,可以改善在低温时的韧性、伸长率,故而优选。若芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为0质量%以上,则可得到下述效果:本共聚物的芳香性提高,与阻燃剂、填料的亲和性变好,可避免阻燃剂的渗出,可以提高填料的填充性。另外,若芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为0质量%以上,则也可以得到与铜箔、铜布线的粘接强度高的组合物的固化物。

[0105] 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(优选乙烯基的含量)按单位数均分子量计可以为2个以上30个以下或2个以上且小于30个,更优选为20个以下或小于20个,进一步优选为3个以上20个以下或3个以上且小于20个。若该乙烯基及/或亚乙烯基的含量为2个以上,则交联效率高,容易得到充分的交联密度的固化体。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)的乙烯基含量可以通过下述方法得到:对利用本领域技术人员已知的GPC(凝胶渗透色谱)法求出的按标准聚苯乙烯换算的数均分子量(M_n)、与通过利用 $^1\text{H-NMR}$ 测定及/或以定量模式进行测定的 $^{13}\text{C-NMR}$ 测定而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,也可以利用本说明书的现有技术文献的专利文献中记载的方法。

[0106] 本共聚物中,优选的烯烃单体单元的含量为10质量%以上,更优选为20质量%以

上。前述烯烃单体单元与芳香族乙烯基化合物单体单元与芳香族多烯单体单元的合计为100质量%。若烯烃单体单元的含量为10质量%以上,则最终得到的固化体的韧性(伸长率)、耐冲击性提高,不易发生固化中途的破裂、固化体在热循环试验中的破裂。

[0107] 作为本烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物,可示例出乙烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、乙烯-1-辛烯-二乙烯基苯共聚物、乙烯-降冰片烯-二乙烯基苯共聚物、乙烯-丙烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、乙烯-1-己烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、乙烯-1-辛烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、降冰片烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物。

[0108] 本清漆中,上述烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物的含量可以为30质量%以上69质量%以下的范围,可以更优选为40质量%以上65质量%以下的范围。若烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物为30质量%以上,则可得到在所得到的固化体中不易表现出脆性的效果,若为69质量%以下,则可得到高温下的弹性模量容易提高、容易满足刚性基板等的要求特性的效果。

[0109] 优选的实施方式中,本清漆所包含的单体成分可以为二乙烯基苯,其含量可以为清漆的总质量中的30质量%以上或大于30质量%且69质量%以下。若二乙烯基苯为30质量%以上,则具有适当地抑制清漆的粘度、或者所得到的固化物的交联密度、高温区域内的弹性模量变得适当的效果。另外,若二乙烯基苯为69质量%以下,则可得到在所得到的固化体中变得不易表现出脆性的效果。根据这样的优选实施方式,容易得到特别适合作为刚性基板的绝缘层的、交联密度充分高且线膨胀率低、高温区域内的弹性模量高的固化物。具体而言,容易得到线膨胀率为100ppm/°C以下,利用DMA(动态粘弹性测定法)测定得到的280°C时的储能模量(E')为20MPa以上、优选为30MPa以上的固化物。

[0110] 一个实施方式中,本清漆可以包含(以外比例计)选自以下的(a)或(b)中的一种或多种。

[0111] (a) 固化剂

[0112] (b) 选自烃系弹性体、聚醚系树脂、芳香族多烯系树脂中的一种或多种树脂

[0113] <固化剂>

[0114] 作为本发明的清漆中可使用的固化剂,可以使用以往的芳香族多烯、芳香族乙烯基化合物的聚合或固化中可使用的已知的固化剂。作为这样的固化剂,可示例出自由基聚合引发剂(自由基产生剂)、阳离子聚合引发剂、阴离子聚合引发剂,可以优选使用自由基聚合引发剂。进一步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,有机过氧化物也被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,也可以将已知的使用光、紫外线、放射线的光聚合引发剂用作固化剂。作为光聚合引发剂,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可以从例如东京化成工业株式会社获得。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进行交联、固化。

[0115] 固化剂的使用量没有特别限制,通常,相对于本发明的清漆100质量份而言以外比例计优选为0.01~10质量份。就树脂组合物而言,优选将固化剂、溶剂除去。在使用过氧化

物系(peroxide)、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。在该情况下的条件依据固化剂,是任意的,通常,50℃至200℃左右的温度范围是适当的。

[0116] 另外,在配合于本发明的清漆的情况下,上述(b)成分的使用量优选为在室温下可以维持液态的范围,优选为相对于本发明的清漆100质量份而言以外比例计为20质量份以下,进一步优选为10质量份以下。通过添加这些(b)成分,可得到由本清漆得到的固化体在室温下的力学物性提高的效果。

[0117] <烃系弹性体>

[0118] 本发明的组合物中可以优选使用的烃系弹性体的数均分子量优选为100以上100000以下,更优选为1000以上4500以下。作为本发明的组合物中可以优选使用的烃系弹性体,优选为选自乙烯系、丙烯系的弹性体、共轭二烯系聚合物、芳香族乙烯基化合物-共轭二烯系的嵌段共聚物或无规共聚物、及它们的氢化物(加氢物)中的一种或多种弹性体。作为乙烯系弹性体,可举出乙烯-辛烯共聚物、乙烯-1-己烯共聚物等乙烯- α 烯烃共聚物、EPR、EPDM等。作为丙烯系弹性体,可举出无规立构聚丙烯、低立构规整性的聚丙烯、丙烯-1-丁烯共聚物等丙烯- α 烯烃共聚物等。针对这些烃系弹性体,可以进行通过马来酸酐、其它化合物来引入官能团等的改性。另一个实施方式涉及的组合物中,也优选实质上不含包含氧原子等其它元素的烃系弹性体及/或其它的下述任意添加成分(碳和氢为99质量%以上)。

[0119] 作为共轭二烯系聚合物,可举出聚丁二烯、1,2-聚丁二烯等。作为芳香族乙烯基化合物-共轭二烯系的嵌段聚合物或无规共聚物、及它们的氢化物(加氢物),可示例出SBS、SIS、SEBS、SEPS、SEEPS、SEEBS等。可以优选使用的1,2-聚丁二烯例如可以从日本曹达株式会社以液态聚丁二烯:制品名B-1000、2000、3000的制品名获得。另外,作为可以优选使用的包含1,2-聚丁二烯结构的共聚物,可示例出TOTAL CRAY VALLEY公司的“Ricon100”。可以对这些共轭二烯系聚合物、其氢化物实施利用马来酸酐、其它化合物来引入官能团等的改性。选自这些烃系弹性体中的一种或多种树脂特别是在室温(25℃)时为液态(约300000mPa·s以下),从本发明的组合物的未固化状态下的操作性、成型加工性(作为热塑性树脂的操作性的观点考虑,是优选的。

[0120] <聚醚系树脂>

[0121] 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。作为聚苯醚(也称为“聚苯醚系树脂”),可以使用市售的已知的聚苯醚。聚苯醚的数均分子量是任意的,若考虑到组合物的成型加工性,则数均分子量优选为1万以下,最优选为5000以下。数均分子量优选为500以上。

[0122] 另外,在以本发明的组合物的固化为目的的添加的情况下,聚醚系树脂优选分子末端被官能团改性。另外,在以本发明的组合物的固化为目的的添加的情况下,优选在一分子内具有多个官能团。作为聚醚系树脂,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,优选为乙烯基。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双官能聚苯醚低聚物(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,也可以使用旭化成株式会社的烯丙基化PPE、JSR公司的芳香族聚醚(ELPAC HC-F系列)。这些之中,可以优选使用三菱燃气化学公司制双官能聚苯醚低聚物(OPE-2St)。

[0123] <芳香族多烯系树脂>

[0124] 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PDV例如记载于文献“多官能芳香族乙烯基共聚物的合成和使用其的新型IPN型低介电损耗材料的开发”(川边正直,Journal of Japan Institute of Electronics Packaging p125,Vol.12No.2(2009))。为了防止与其它部件的粘接性下降、韧性下降,芳香族多烯系树脂的使用是优选的。芳香族多烯系树脂的数均分子量是任意的,若考虑到组合物的成型加工性,则数均分子量优选为1万以下,最优选为5000以下。数均分子量为500以上。

[0125] 本清漆可以另外还包含选自以下的(c)~(f)中的一种或多种(以外比例计)。

[0126] (c) 极性单体

[0127] (d) 填充剂

[0128] (e) 阻燃剂

[0129] (f) 表面改性剂

[0130] <极性单体>

[0131] 本发明的清漆组合物可包含的极性单体的使用量相对于清漆100质量份而言以外比例计可以为10质量份以下。通过使用该范围的量,可得到所得到的固化体的介电常数、介电损耗角正切不会变得过高的效果,例如可以将介电常数抑制在4.0以下、优选3.0以下,将介电损耗角正切抑制在0.003以下、优选0.002以下。需要说明的是,本树脂组合物可以实质上不含极性单体。所谓极性单体,是分子内具有选自氧、氮、磷、硫中的一种或多种原子的单体,可以优选使用的极性单体的分子量优选为5000以下或小于5000,更优选为1000以下或小于1000,进一步优选为500以下或小于500。本发明的树脂组合物中可以优选使用的极性单体优选为可以利用自由基聚合引发剂进行聚合的极性单体。作为极性单体,可举出各种马来酰亚胺类、双马来酰亚胺类、马来酸酐、异氰脲酸三烯丙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、三(甲基)丙烯酸异氰脲酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等。本发明中可以使用的马来酰亚胺类、双马来酰亚胺类例如被记载于国际公开第2016/114287号、日本特开2008-291227号公报中,例如可以从大和化成工业公司、日本化药公司、Designer molecules inc公司购入。另外,也可以使用信越化学工业公司制双马来酰亚胺系树脂“SLK”。从在有机溶剂中的溶解性、高频特性、与导体的高粘接性、预浸料坯的成型性等的观点考虑,这些含有马来酰亚胺基的化合物优选为双马来酰亚胺类。从在有机溶剂中的溶解性、高频特性、与导体的高粘接性、预浸料坯的成型性等的观点考虑,这些含有马来酰亚胺基的化合物也可以作为多氨基双马来酰亚胺化合物使用。多氨基双马来酰亚胺化合物例如可通过使在末端具有2个马来酰亚胺基的化合物与在分子中具有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。在想要通过少量的添加来获得高交联效率的情况下,优选使用具有双官能团以上的多官能团的极性单体。作为具有双官能团以上的多官能团的极性单体,可例示

出双马来酰亚胺类、异氰脲酸三烯丙酯 (TAIC)、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等。

[0132] <填充剂>

[0133] 根据需要,可以添加已知的无机或有机填充剂。这些填充剂以热膨胀率的控制、导热性的控制、低价格化为目的而添加,其使用量根据目的的不同而为任意的。特别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。特别是在作为本发明的目的之一的、以低介电常数、低介电损耗性优异的树脂组合物为目的的情况下,作为无机填充剂,优选为由氮化硼(BN)或二氧化硅组成的一种以上,更优选为二氧化硅。作为二氧化硅,优选为熔融二氧化硅。从清漆的粘度这样的观点考虑,若大量地添加配合,则粘度变高,因此可以使用相对于本发明的清漆100质量份而言以外比例计优选为200质量份以下或小于200质量份、进一步优选为100质量份以下或小于100质量份的填充剂。此外,为了改善、提高低介电特性(低介电常数、低介电损耗角正切),可以添加中空的填充剂、空隙多的形状的填充剂。

[0134] <阻燃剂>

[0135] 在本发明的组合物中可以使用阻燃剂。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。特别是在磷酸酯中,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。

[0136] 此外,除了阻燃剂以外,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作为阻燃助剂。相对于本发明的清漆100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质量份的前述聚苯醚(PPE)系的低介电常数且阻燃性优异的树脂。

[0137] <表面改性剂>

[0138] 以提高与布线用铜箔的粘接性为目的,本发明的清漆可以包含表面改性剂。目的特别是提高与铜箔的平滑面的粘接强度(剥离强度)。相对于烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物100质量份而言,表面改性剂的使用量以外比例计可以在0.001~10质量份的范围,更优选在0.01~5质量份的范围,最优选在0.01~1质量份的范围。若表面改性剂的使用量为10质量份以下,则由组合物得到的固化体的介电常数、介电损耗角正切值变低。本发明中,可以使用已知的表面改性剂。作为这样的表面改性剂,可举出硅烷系表面改性剂(别名硅烷偶联剂)、碳酸酯系表面改性剂、异氰酸酯系表面改性剂,优选使用硅烷系表面改性剂。这些表面改性剂可以使用一种或多种。这样的硅烷系表面改性剂可以从信越化学工业株式会社、Dow Corning公司、Evonik公司获得。

[0139] 需要说明的是,如上所述,虽然记载了本清漆中可以包含(a)~(f)成分,但特别优选本清漆实质上不含(a)~(f)成分中的任意成分。这些(a)~(f)成分可以根据需要由本领域技术人员相对于清漆而言在前述范围内使用。换言之,可以认为本发明的一个实施方式中,可以提供包含实质上不含(a)~(f)成分中的任意成分的上述清漆、和相对于该清漆而言以外比例计的(a)~(f)成分中的任意成分的组合物。

[0140] <溶剂>

[0141] 一个实施方式中,本清漆优选实质上不含溶剂成分(溶剂)。在此,所谓实质上不含

溶剂成分,是溶剂成分的含量相对于清漆100质量份而言以外比例计为2质量%以下、小于2质量%,优选为1质量%以下、小于1质量%,进一步优选为0.5质量%以下、小于0.5质量%,更优选为实质上为零。若清漆中实质上不含溶剂成分,则在固化时不会发泡,不会发生电路基板的胀起、膨出等。对于本发明的清漆而言,利用液态的单体成分、特别是多官能单体成分来代替实质上不含溶剂,由此可以呈现出作为清漆的流动性。另一个实施方式中,如后述那样,也可以提供包含溶剂成分的清漆。

[0142] 另外,本发明的清漆可以在不阻碍本发明的效果、目的的范围内容包含通常用于树脂的添加剂、例如抗氧化剂、耐气候剂、光稳定剂、润滑剂、相容剂、抗静电材料等。本发明的组合物、清漆可通过将前述的各种原料、添加物混合·溶解而得到,混合、溶解的方法可以采用任意的已知方法。

[0143] <清漆>

[0144] 本发明的清漆通过上述的构成可以在室温时呈现液态。本清漆的粘度例如在25℃时为数万mPa·s以下,优选在不含填充剂的状态下为5000mPa·s以下,更优选为2000mPa·s以下。具体而言,本清漆可以利用适当的方法涂布、含浸、填充或滴加至其它原材料,进行加热加压固化,由此制成固化物的成型体。对于这样的性状而言,可以进行各种传递成型(压入成型),或者涂布于基板、半导体器件材料之上或之间,或者通过挤出层压、或旋涂而涂布于片材、膜之后进行固化,由此形成绝缘被膜、绝缘层。另外,从将上述的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物共聚时得到的聚合液(通常,除了包含该共聚物以外,还包含甲苯、乙苯、环己烷、甲基环己烷等聚合中使用的溶剂、苯乙烯、二乙烯基苯等残留单体、烯烃单体等残留单体(monomer)、催化剂、助催化剂成分)中通过减压将该溶剂、残留单体的大部分蒸馏除去,利用为液态的单体成分进行稀释,由此可以得到实质上不含溶剂成分的清漆。即,本发明的清漆可以包含一部分聚合时的残留单体作为单体成分。

[0145] 另一个实施方式中,也可以通过以下的方法得到本发明的清漆。即,制备下述清漆:包含烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物(例如,满足上述的条件(1)~(4)的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物)和室温时为液态的包含多官能单体的单体成分,并且包含比较少量的相对容易挥发的溶剂成分。在此,所谓“比较少量的溶剂成分”,是指优选为比室温时为液态的包含多官能单体的单体成分少的量的溶剂成分。另外,所谓“相对容易挥发的溶剂成分”,是大气压下的沸点比所包含的多官能单体成分低30℃以上、优选低50℃以上的溶剂成分。作为优选的组合例,例如以二乙烯基苯为多官能单体成分、以甲苯为溶剂成分。通过使本清漆经历溶剂的选择性除去工序,可得到实质上不含溶剂成分的组成的清漆,还可通过使其固化而得到本发明的固化体。在此,所谓“溶剂的选择性除去工序”,是通过适当调整温度、压力、风干气体的流量等条件来选择性地除去溶剂成分的工序。虽然存在包含多官能单体的单体成分也多少与溶剂成分一起损失的情况,但通过适当地控制条件,根据本发明可得到实质上不含溶剂成分的清漆。即,即使最初包含溶剂,在进行溶剂的选择性除去工序后,也可得到实质上不含溶剂的清漆的组成,通过将其固化,也可以得到本发明的固化体。

[0146] 上述的清漆的固化体可以用作交联树脂基质。对于交联树脂基质,可以优选为实质上由碳及氢形成的物质(包含99质量%以上的碳及氢),可以更优选仅由碳及氢形成。

[0147] 该固化体或交联树脂基质在25℃时的储能模量可以为80MPa以上,可以更优选为

80MPa以上2000MPa以下。另外,该固化体或交联树脂基质在280℃时的储能模量可以为30MPa以上,可以更优选为30MPa以上1000MPa以下。

[0148] 一个实施方式中,也可以提供固化体(或交联树脂基质)的制造方法。该制造方法中包括:

[0149] 准备包含烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物和多官能单体成分的清漆的工序;和

[0150] 通过使前述清漆固化,从而得到25℃时的储能模量为80MPa以上并且280℃时的储能模量为30MPa以上的固化体的工序。

[0151] 在清漆包含溶剂成分的情况下,该制造方法可以还包括将该溶剂成分选择性地除去的工序。

[0152] <成型和固化>

[0153] 由本发明的清漆得到的成型体、固化体的形状是任意的。例如,通过在基材上涂布,或者通过在含浸于玻璃纤维等布、无纺布等、多孔性的基材后,与铜箔、基板层叠、被覆,在加压下进行加热、固化,由此可制成单层、多层的基板。本发明的清漆、由它们得到的成型体可以参考所包含的原料、固化剂的固化条件(温度、时间、压力),利用已知的方法进行固化。在所使用的固化剂为过氧化物的情况下,可以参考针对各个过氧化物公开的半衰期温度等来确定固化条件。固化可以是一个阶段也可以是多个阶段。特别是通过多个阶段地进行固化,也可以在中间经过半固化状态的成型体(预浸料坯)。特别是片材可以是维持片材形状的程度的半固化的状态,也可以在与其它基板、铜箔层叠后进行完全固化。为了成为半固化状态,可示例出针对半衰期温度不同的多种前述固化剂调整其使用量而并用的方法、适当调整固化时间及/或固化温度的方法、或者变更固化模式(例如,利用光固化进行半固化,利用过氧化物进行正式固化等)的方法。也可以将以往的溶剂干燥工序应用于这样的半固化的工序。或者,在使用压机等加热加压来进行固化时,通过使加热条件多阶段化,也可以在本工序的中间引入半固化状态,抑制清漆的渗出、厚度不均的产生。成型体、特别是片材固化的程度可以利用已知的动态粘弹性测定法(DMA、Dynamic Mechanical Analysis)定量地测定。

[0154] <含浸用的基材>

[0155] 作为含浸本发明的清漆的基材,可举出玻璃纤维、聚酰胺纤维、氧化铝纤维等已知的基板用的纤维基材。用于改良与这些纤维的亲亲和性的各种偶联剂的使用也是已知的。另外,也可以使用多孔质的PTFE等氟树脂。

[0156] <由本发明的清漆得到的固化体、成型体的固化体>

[0157] 由本发明的清漆得到的固化体充分地固化,依照ASTM测定的凝胶分率优选为90质量%以上。另外,固化体在10~50GHz的测定范围内、特别优选20~42GHz的测定范围内的平均的介电常数优选为3.0以下2.0以上,更优选为2.8以下2.0以上,最优选为2.5以下2.0以上。平均的介电损耗角正切优选为0.0020以下0.0003以上,更优选为0.0015以下0.0003以上,此外,最优选为0.0012以下0.0003以上。进一步优选在20~42GHz的测定范围内,平均的介电常数可以为3.0以下2.0以上、并且平均的介电损耗角正切可以为0.0012以下0.0003以上。由此,特别是由本发明的清漆得到的固化体因其低介电损耗角正切值而特别优选作为例如10GHz以上的高频用电绝缘材料。

[0158] 此外,由本发明的清漆得到的固化体能够在不含填充材料(填充剂)的状态下室温(25℃)的储能模量呈现为50MPa以上、优选呈现为80MPa以上,具有充分的强度。作为基板,能通过进一步加入填充材料来实现进一步的高储能模量,但通过使用由本发明的清漆得到的固化体,可以减少用于实现作为基板所需的弹性模量的填充材料的使用量。更大量地加入填充材料会造成作为清漆的流动性下降而成型加工性恶化,或者提高特别是固化物的介电常数Dk,因此有时对于本领域技术人员而言并不理想。此外,由本发明的清漆得到的固化体能够在不含填充材料的状态下高温(280℃)的储能模量呈现为20MPa以上、优选呈现为30MPa以上,具有充分的强度和交联密度。高温时的储能模量的大小与交联密度的高度相对应,交联密度高表示固化体的线膨胀率低,认为在确保280℃这样的回流焊温度下的基板的稳定性方面是优选的。

[0159] 由本发明的清漆得到的固化体特别适合作为高频信号的电绝缘材料,这些固化体可以合适地用于CCL基板、FCCL基板、层间绝缘材料或覆盖层。另外,本发明也可以提供由本共聚物、包含其的组合物形成的、CCL基板、FCCL基板、层间绝缘材料或覆盖层。由本发明的清漆得到的固化体由于交联密度高,因此认为特别是作为封装基板用的绝缘材料是有用的。

[0160] 另外,由于本发明的清漆实质上不含溶剂成分,因此可优选用作各种涂布用油墨,例如打印机油墨,特别是喷墨打印机、3D打印机油墨。作为在该情况下的固化方式,优选为光固化(UV光固化等)。

[0161] 实施例

[0162] 以下,通过实施例来说明本发明,但本发明并不解释为限定于以下的实施例。

[0163] 合成例、比较合成例中得到的共聚物的分析利用以下的手段实施。

[0164] 共聚物中的来自乙烯、苯乙烯、二乙烯基苯的乙烯基单元的含量的确定是通过¹H-NMR、根据归属于各自的峰面积强度进行的。样品溶解于氘代1,1,2,2-四氯乙烷中,于80~130℃进行测定。在共聚物中包含 α 烯烃单元的情况下,也并用定量模式的¹³C-NMR测定,利用已知的方法实施。

[0165] 对于分子量而言,使用GPC(凝胶渗透色谱),求出按标准聚苯乙烯换算的数均分子量(Mn)。测定按以下的条件进行。

[0166] 色谱柱:将2根TSK-GEL MultiporeHXL-M ϕ 7.8 \times 300mm(东曹公司制)串联地连接而使用。

[0167] 柱温:40℃

[0168] 溶剂:THF

[0169] 送液流量:1.0ml/分钟

[0170] 检测器:RI检测器

[0171] <粘度>

[0172] 各实施例、比较例中得到的共聚物的粘度如下所述地求出。

[0173] 制作各共聚物的50质量%甲苯溶液,使用旋转式流变仪(MCR302:Anton Paar公司制),于25℃进行测定,使用剪切速度1秒⁻¹的值。

[0174] <凝胶分率>

[0175] 按照ASTM D2765-84,求出作为沸腾甲苯不溶成分的凝胶分率。

[0176] <吸水率>

[0177] 依照ASTM D570-98,测定在纯水中于23℃浸渍24小时后的吸水率。

[0178] <介电常数及介电损耗(介电损耗角正切)>

[0179] 就介电常数、介电损耗角正切而言,使用平衡型圆盘谐振器(Keysight Technologie公司制)实施介电特性的评价。利用平衡型圆盘谐振器的介电特性评价方法如下:准备2片相同的试样(直径3cm、厚度0.2~0.6mm的范围),在其间夹持铜箔并设置于谐振器内,测定在20~42GHz出现的峰的谐振频率 f_0 、空载 Q 、 Q_u 。利用该谐振器附带的分析软件(Balanced type circular disk resonator(method)calculator、平衡型圆盘谐振器法分析软件),由 f_0 算出介电常数、由 Q_u 算出介电损耗角正切($\tan\delta$),算出20~42GHz的平均值。测定温度为23℃,湿度为50%RH。

[0180] <储能模量的测定>

[0181] 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,一边从室温进行升温一边测定,测定280℃的储能模量。从厚度约0.1~0.3mm的膜切出测定用样品(3mm×40mm),进行测定,求出储能模量。与测定有关的主要测定参数如下所述。

[0182] 测定频率1Hz

[0183] 升温速度3℃/分钟

[0184] 样品测定长度10mm

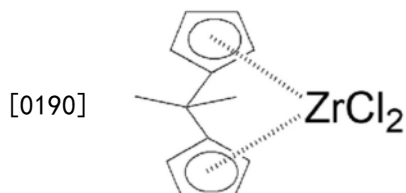
[0185] 应变0.1%

[0186] <合成例;共聚物的制造P-1>

[0187] 参考日本特开2009-161743号公报、日本特开2010-280771号公报、国际公开第2022/014599号记载的制造方法,使用二甲基亚甲基双环戊二烯基二氯化锆(结构参见下述式(1))和MMAO(修饰甲基铝氧烷、Tosoh Finechem公司制)作为催化剂,使用甲苯作为溶剂,使用苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯作为原料,使用容量10L、带有搅拌机及加热冷却用夹套的聚合罐进行聚合,得到聚合液。将所得到的聚合液少量多次地充分投入至大量的甲醇中,进行搅拌并倾析,由此得到共聚物,将所得到的共聚物在方平底盘(vat)中薄薄地铺开,在室温下充分进行真空干燥,由此得到半固态的乙烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物P-1。

[0188] 式(1)

[0189] [化学式1]

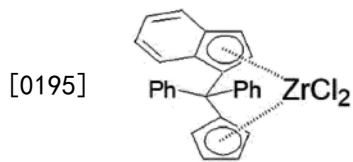


[0191] <合成例;共聚物的制造P-2、P-3>

[0192] 与P-1的制造同样地操作,其中,使用rac-二苯基亚甲基(1-茛基)(环戊二烯基)二氯化锆(结构参见下述式(2))作为催化剂,适当变更各原料单体浓度、聚合温度、聚合时间,得到共聚物P-2、P-3。

[0193] 式(2)

[0194] [化学式2]



[0196] <合成例;共聚物的制造P-4>

[0197] 对于合成例1的聚合条件,进一步参考国际公开第2017/122295号,将助催化剂由MMAO变更为三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐{三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐},将所使用的苯乙烯单体变更为苯乙炔含量17ppm的低苯乙炔(LPA)等级(Denka公司制),进行乙烯、苯乙烯和二乙烯基苯的共聚,得到乙烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物P-4。

[0198] 将各合成例中得到的P-1~P-4的组成、分子量示于表1。

[0199] 另外,其它原料如下所述。

[0200] 二乙烯基苯(DVB)使用NIPPON STEEL Chemical&Material Co., Ltd.制的商品名“二乙烯基苯(96%)”(室温时为液态,以间位体和对位体的混合物计包含96质量%的二乙烯基苯,余量为乙基乙烯基苯)。在下述实施例中使用本商品35质量份的情况下,作为化合物使用的二乙烯基苯为33.6质量份。乙基乙烯基苯相当于本发明的单官能单体。

[0201] BVPE(双乙烯基苯基乙烷)使用Changzhou Xingsheng Technology Co., Ltd.制纯度92%的产品。茚烯使用JFE Chemical公司制的产品。

[0202] 固化剂使用日油株式会社制PERBUTYL P(α, α' -二(叔丁基过氧化)二异丙基苯)。

[0203] [表1]

[0204]

	乙烯含量	1-己烯含量	苯乙烯含量	二乙烯基苯乙烯基	数均分子量
共聚低聚物、或聚合物	质量%	质量%	质量%	(个/数均分子量)	Mn
P-1	52	0	38	3.8	4800
P-2	44	0	45	6.6	7600
P-3	49	4	40	6.0	10500
P-4	37	0	53	4.7	6200

[0205] [表2]

[0206]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	比较例1	比较例2	比较例3
P-1	65	-	-	55	-	55	-	65	50	-
P-2	-	50	-	-	-	-	-	-	-	50
P-3	-	-	60	-	40	-	-	-	-	-
P-4	-	-	-	-	-	-	60	-	-	-
DVB	35	50	40	35	40	35	40	35	25	-
BVPE	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-
茚烯	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-
苯乙烯	-	-	-	-	20	-	-	-	25	-
OPE-2St	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50
溶剂(甲苯)	实质上不含	实质上不含	实质上不含	实质上不含	实质上不含	实质上不含	实质上不含	3	实质上不含	100
清漆的粘度	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o

固化剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
固化物的状态	o	o	o	o	o	o	o	×存在 发泡	o	o
凝胶分数	>95%	>95%	>95%	>95%	>95%	>95%	>95%	未测定	>95%	>95%
储能模量(25℃)/ MPa	98	330	180	310	780	220	250	未测定	280	320
储能模量(280℃)/ MPa	36	180	60	50	145	68	180	未测定	15	10
介电常数(20~ 42GHz)	2.4	2.4	2.4	2.5	2.5	2.4	2.3	未测定	2.5	2.5
介电损耗角正切 (20~42GHz)	0.0009	0.0011	0.0010	0.0012	0.0012	0.0012	0.0007	未测定	0.0013	0.001 7
吸水率(wt96)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	未测定	<0.1	<0.1

[0207] 实施例1

[0208] 使用带有加热、冷却夹套、搅拌叶片的容器,将合成例中得到的P-1(乙烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物)65质量份加入作为二乙烯基苯的NIPPON STEEL Chemical&Material Co.,Ltd.制商品名“二乙烯基苯(96%)”35质量份中加热至约50℃并进行搅拌,将共聚物溶解,制作清漆100质量份。然后,加入相对于清漆100质量份而言以外比例计为1质量份的固化剂(PERBUTYL P、1,4-双[(叔丁基过氧化)异丙基]苯),进行溶解、搅拌混合,得到清漆状的组合物(表2)。将所得到的组合物流入通过在厚度2mm的Teflon(注册商标)制的板上进行切削加工而得到的Teflon制的模框(框部分长度7cm、宽度7cm、厚度0.2mm、0.5mm或1.0mm),然后,在模框上放置Teflon制的板,放置数kg的重物进行密封,于120℃加热处理30分钟、于150℃加热处理30分钟、然后于200℃加热处理120分钟,除去Teflon制的板和Teflon制的模框,得到固化片材。求出所得到的固化片材的凝胶分率、储能模量(25℃和280℃)、介电常数、介电损耗角正切(均为23℃、20~42GHz的平均值)、吸水率。

[0209] 实施例2~7

[0210] 按照表2的配合(表中的单位为质量份)与实施例1同样地操作,得到固化片材,同样地求出物性值。其中,使用苯乙烯的实施例5和比较例2中,为了防止苯乙烯的蒸发,需要设为低温的固化条件,使用PERBUTYL O(过氧化-2-乙基己酸叔丁酯)作为固化剂。固化条件设为85℃、10小时。

[0211] 比较例1

[0212] 与实施例1同样地操作,其中,向清漆中加入3质量份的甲苯而制成清漆状的组合物,按照与实施例1同样的步骤,按照表2的配合(表中的单位为质量份)得到固化片材,但是所得到的片材发泡剧烈,未进行进一步的物性测定。

[0213] 比较例2

[0214] 按照表2的配合(表中的单位为质量份)制作清漆、组合物,与实施例1同样地操作,得到固化片材。

[0215] 比较例3

[0216] 使用P-2,按照表2的配合(表中的单位为质量份),使用0PE-2St作为副原料,使用甲苯作为溶剂,制作清漆状的组合物。将组合物注入实施例1的Teflon模框,在减压干燥机中于60℃干燥一昼夜,除去溶剂甲苯,得到未固化的片材。将本片材重叠多张放入同一Teflon模框,进行减压脱气,进一步叠置Teflon板,与实施例1同样地进行加压固化,得到固

化片材。

[0217] 表2示出各实施例、比较例的清漆的粘度。将清漆的粘度为5000mPa·s以下的情况记为○,将清漆的粘度大于5000mPa·s的情况记载为×。各实施例的清漆的粘度均为5000mPa·s以下。

[0218] 将各实施例及比较例中得到的固化物(固化片材、固化体)的外观(目视)、凝胶分率、25℃时的储能模量、280℃时的储能模量、介电常数、介电损耗角正切、吸水率示于表2。将在固化物的外观(固化物的状态)中未观察到发泡的情况记为○,将在固化物的外观中观察到发泡的情况记为×。

[0219] 实施例中得到的固化片材呈现出高凝胶分率,充分地固化,另外,呈现出作为高频绝缘材料所需的低介电常数和低介电损耗角正切值。另外,储能模量呈现出作为基板、特别是刚性基板的充分的硬度(室温时的储能模量)和高温时的力学强度(280℃时的高储能模量)。

[0220] 另一方面,如比较例1所示,若想要利用本实施例这样的没有溶剂的除去、干燥工序的工艺对包含溶剂的清漆进行固化,则固化片材会发泡,得不到适于基板的固化片材。如比较例2所示,在多官能单体的含量少的情况下,高温时的弹性模量不满足本发明的基准。比较例3中,使用OPE-2St代替二乙烯基苯,使用甲苯溶剂制作清漆,将溶剂干燥后,进行加热固化,得到固化片材,但固化片材的280℃的储能模量低、高温时的力学强度不足。另外,介电常数、介电损耗角正切值与实施例的固化片材相比均为高值。这些结果在与同样使用了50质量份P-2的实施例2的比较下更明确。