



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118946597 A

(43) 申请公布日 2024.11.12

(21) 申请号 202380028494.1

(22) 申请日 2023.03.22

(30) 优先权数据

2022-052000 2022.03.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/011253 2023.03.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/189949 JA 2023.10.05

(71) 申请人 旭化成株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 未满千丰

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 李洋 褚瑶杨

(51) Int.Cl.

C08F 212/00 (2006.01)

B32B 15/08 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C08K 3/013 (2006.01)

C08K 5/3492 (2006.01)

C08L 25/08 (2006.01)

C08L 71/12 (2006.01)

权利要求书2页 说明书22页

(54) 发明名称

多官能乙烯基芳香族共聚物

(57) 摘要

本公开的目的之一在于提供多官能乙烯基芳香族共聚物以及包含该共聚物的固化性树脂组合物等,其能够提供介电特性和耐热性优异并且孔隙少的预浸料、以及具有良好的外观且层间剥离强度高的层积板等。根据本公开,提供一种多官能乙烯基芳香族共聚物,其具有来自二乙烯基芳香族化合物的结构单元和来自单乙烯基芳香族化合物的结构单元。上述二乙烯基芳香族化合物的间位体比例为60mol%以上,上述多官能乙烯基芳香族共聚物的由重均分子量与数均分子量之比所表示的分子量分布的分散度 (M_w/M_n) 为1以上2.5以下。

1. 一种多官能乙烯基芳香族共聚物,其具有来自二乙烯基芳香族化合物的结构单元和来自单乙烯基芳香族化合物的结构单元,其中,所述二乙烯基芳香族化合物的间位体比例为60mol%以上,所述多官能乙烯基芳香族共聚物的由重均分子量与数均分子量之比所表示的分子量分布的分散度(Mw/Mn)为1以上2.5以下。

2. 如权利要求1所述的多官能乙烯基芳香族共聚物,其中,所述二乙烯基芳香族化合物的间位体比例小于100mol%。

3. 如权利要求2所述的多官能乙烯基芳香族共聚物,其中,所述二乙烯基芳香族化合物的间位体比例为96mol%以下。

4. 如权利要求1所述的多官能乙烯基芳香族共聚物,其中,数均分子量为300~7,000。

5. 如权利要求1所述的多官能乙烯基芳香族共聚物,其中,在分子量分布中,分子量1万以上的成分所占的面积值为整体的60%以下。

6. 如权利要求1所述的多官能乙烯基芳香族共聚物,其中,分子量分布为单峰性。

7. 如权利要求1所述的多官能乙烯基芳香族共聚物,其中,相对于全部结构单元的合计100mol%,包含1mol%~99mol%的来自具有碳原子数3~20的烷基的烷基苯乙烯的结构单元。

8. 如权利要求7所述的多官能乙烯基芳香族共聚物,其中,所述烷基苯乙烯是具有碳原子数6~10的烷基的烷基苯乙烯。

9. 如权利要求8所述的多官能乙烯基芳香族共聚物,其中,所述烷基苯乙烯为4-正辛基苯乙烯。

10. 一种固化性树脂组合物,其含有:

权利要求1~9中任一项所述的多官能乙烯基芳香族共聚物;以及

选自自由固化性反应型化合物、固化性反应型树脂、热塑性树脂和自由基聚合引发剂组成的组中的一者以上。

11. 如权利要求10所述的固化性树脂组合物,其包含固化性反应型化合物,所述固化性反应型化合物为异氰脲酸三烯酯和/或氰脲酸三烯酯。

12. 如权利要求10所述的固化性树脂组合物,其包含固化性反应型树脂,所述固化性反应型树脂为聚苯醚。

13. 如权利要求10所述的固化性树脂组合物,其进一步含有阻燃剂和/或填充剂。

14. 一种固化物,其使权利要求10所述的固化性树脂组合物固化而成。

15. 一种固化性复合材料,其包含权利要求10所述的固化性树脂组合物和基材,其中,以所述固化性复合材料的总质量为基准,所述基材构成1质量%~99质量%。

16. 一种固化复合材料,其使权利要求15所述的固化性复合材料固化而成。

17. 一种层积体,其具有复数片权利要求16所述的固化复合材料的层。

18. 一种覆金属层积板,其具有权利要求15所述的固化性复合材料的层和金属箔层。

19. 一种带有树脂的金属箔,其具有:

金属箔、以及

在所述金属箔的单面使权利要求10所述的固化性树脂组合物固化而成的膜。

20. 一种树脂组合物清漆,其含有:

有机溶剂、以及

溶解于所述有机溶剂中的权利要求10所述的固化性树脂组合物。

多官能乙烯基芳香族共聚物

技术领域

[0001] 本公开涉及多官能乙烯基芳香族共聚物等。

背景技术

[0002] 近年来,随着信息网络技术的显著进步或利用信息网络的服务的扩张,要求电子设备实现信息量的大容量化和处理速度的高速化。为了应对这些要求,对于搭载于电子设备中的印刷布线板,在一直以来所要求的绝缘可靠性、耐热性、刚性、阻燃性等特性的基础上,还强烈要求低介电常数·低介质损耗角正切。因此,对于作为构成印刷布线板的主要绝缘材料的树脂组合物,特别研究了介质损耗角正切的进一步改良,提出了使用具有各种化学结构的乙烯基系化合物的固化树脂的方案。

[0003] 作为这样的固化树脂,例如专利文献1中公开了通过使二乙烯基芳香族化合物和单乙烯基芳香族化合物在路易斯酸催化剂的存在下进行聚合而得到的可溶性多官能乙烯基芳香族共聚物。

[0004] 专利文献2中提出了一种通过使二乙烯基芳香族化合物与不止乙烯基芳香族化合物还有环烯烃化合物进行聚合而得到的多官能乙烯基芳香族共聚物。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2017/115813号

[0008] 专利文献2:国际公开第2018/181842号

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献1:Akifumi Nougima, et al., "Gold Nanoparticle-Catalyzed Environmentally Benign Deoxygenation of Epoxides to Alkenes", *Molecules*, (2011), 16(10), pp.8209-8227

[0011] 非专利文献2:Gerrit Wienhoefer, et al., "Selective Iron-catalyzed Transfer Hydrogenation of Terminal Alkynes", *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)*, (2012), 48(40), pp.4827-4829

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 但是,专利文献1和2中所记载的现有的多官能乙烯基芳香族共聚物尽管介电特性和耐热性优异,但是具有在预浸料制作时产生大量孔隙、层积板的外观差、并且层间剥离强度差的问题。因此,本公开的目的之一在于提供多官能乙烯基芳香族共聚物以及包含该多官能乙烯基芳香族共聚物的固化性树脂组合物等,其能够提供出介电特性和耐热性优异并且孔隙少的预浸料、以及具有良好的外观且层间剥离强度高的层积板等。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 将本公开的实施方式的示例列于下述项目[1]~[20]。

[0016] [1]

[0017] 一种多官能乙烯基芳香族共聚物,其具有来自二乙烯基芳香族化合物的结构单元和来自单乙烯基芳香族化合物的结构单元,其中,上述二乙烯基芳香族化合物的间位体比例为60mol%以上,上述多官能乙烯基芳香族共聚物的由重均分子量与数均分子量之比所表示的分子量分布的分散度(M_w/M_n)为1以上2.5以下。

[0018] [2]

[0019] 如项目1所述的多官能乙烯基芳香族共聚物,其中,上述二乙烯基芳香族化合物的间位体比例小于100mol%。

[0020] [3]

[0021] 如项目2所述的多官能乙烯基芳香族共聚物,其中,上述二乙烯基芳香族化合物的间位体比例为96mol%以下。

[0022] [4]

[0023] 如项目1~3中任一项所述的多官能乙烯基芳香族共聚物,其中,数均分子量为300~7,000。

[0024] [5]

[0025] 如项目1~4中任一项所述的多官能乙烯基芳香族共聚物,其中,在分子量分布中,分子量1万以上的成分所占的面积值为整体的60%以下。

[0026] [6]

[0027] 如项目1~5中任一项所述的多官能乙烯基芳香族共聚物,其中,分子量分布为单峰性。

[0028] [7]

[0029] 如项目1~6中任一项所述的多官能乙烯基芳香族共聚物,其中,相对于全部结构单元的合计100mol%,包含1mol%~99mol%的来自具有碳原子数3~20的烷基的烷基苯乙烯的结构单元。

[0030] [8]

[0031] 如项目7所述的多官能乙烯基芳香族共聚物,其中,上述烷基苯乙烯是具有碳原子数6~10的烷基的烷基苯乙烯。

[0032] [9]

[0033] 如项目8所述的多官能乙烯基芳香族共聚物,其中,上述烷基苯乙烯为4-正辛基苯乙烯。

[0034] [10]

[0035] 一种固化性树脂组合物,其含有:

[0036] 项目1~9中任一项所述的多官能乙烯基芳香族共聚物;以及

[0037] 选自自由固化性反应型化合物、固化性反应型树脂、热塑性树脂和自由基聚合引发剂组成的组中的一者以上。

[0038] [11]

[0039] 如项目10所述的固化性树脂组合物,其包含固化性反应型化合物,上述固化性反应型化合物为异氰脲酸三烯酯和/或氰脲酸三烯酯。

[0040] [12]

- [0041] 如项目10或11所述的固化性树脂组合物,其包含固化性反应型树脂,上述固化性反应型树脂为聚苯醚。
- [0042] [13]
- [0043] 如项目10~12中任一项所述的固化性树脂组合物,其进一步含有阻燃剂和/或填充剂。
- [0044] [14]
- [0045] 一种固化物,其使项目10~13中任一项所述的固化性树脂组合物固化而成。
- [0046] [15]
- [0047] 一种固化性复合材料,其包含项目10~13中任一项所述的固化性树脂组合物和基材,其中,以上述固化性复合材料的总质量为基准,上述基材构成1质量%~99质量%。
- [0048] [16]
- [0049] 一种固化复合材料,其使项目15所述的固化性复合材料固化而成。
- [0050] [17]
- [0051] 一种层积体,其具有复数片项目16所述的固化复合材料的层。
- [0052] [18]
- [0053] 一种覆金属层积板,其具有项目15所述的固化性复合材料的层和金属箔层。
- [0054] [19]
- [0055] 一种带有树脂的金属箔,其具有:
- [0056] 金属箔、以及
- [0057] 在上述金属箔的单面使项目10~13中任一项所述的固化性树脂组合物固化而成的膜。
- [0058] [20]
- [0059] 一种树脂组合物清漆,其含有:
- [0060] 有机溶剂、以及
- [0061] 溶解于上述有机溶剂中的项目10~13中任一项所述的固化性树脂组合物。
- [0062] 发明的效果
- [0063] 根据本公开,能够提供多官能乙烯基芳香族共聚物以及包含该多官能乙烯基芳香族共聚物的固化性树脂组合物等,其能够提供出介电特性和耐热性优异并且孔隙少的预浸料、以及具有良好的外观且层间剥离强度高的层积板等。

具体实施方式

[0064] 以下对本发明的具体实施方式(以下简称为“本实施方式”)进行说明。以下的实施方式为本发明的一个方式,因此本发明并不仅限于以下的实施方式。因此,以下的实施方式可以在本发明的要点的范围内适宜地变形来实施。另外,在没有特别声明的情况下,本公开中的“~”是指包括其两端的数值作为上限值和下限值。本公开中,数值范围的上限值和下限值可以任意地组合。

[0065] [多官能乙烯基芳香族共聚物]

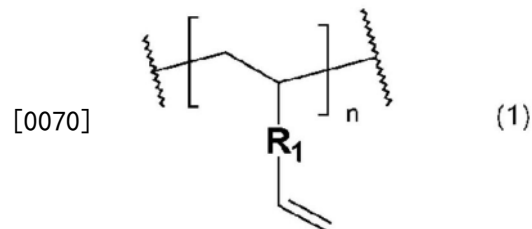
[0066] 本公开的多官能乙烯基芳香族共聚物具有来自二乙烯基芳香族化合物的结构单元(a)和来自单乙烯基芳香族化合物的结构单元(b)。来自二乙烯基芳香族化合物的结构单

元(a)中,60mol%以上为间位体。“间位体”是指来自2个乙烯基彼此配位于间位(meta位)的二乙烯基芳香族化合物的结构单元。多官能乙烯基芳香族共聚物中,由重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比所表示的分子量分布的分散度(Mw/Mn)为2.5以下。

[0067] 尽管不受理论限定,但认为,现有的多官能乙烯基芳香族共聚物的分子量分布在高分子量区域的分布宽且为多峰性,即包含大量的在聚合时经交联而成的高分子量成分,该在聚合时经交联而成的高分子量成分难溶于清漆溶剂中,因此未溶解的高分子量成分会成为孔隙发生的主要原因。与之相对,本公开的可溶性多官能乙烯基芳香族共聚物中,通过使来自上述二乙烯基芳香族化合物的结构单元(a)的间位体比例为60mol%以上,在聚合中生长末端与来自二乙烯基芳香族化合物的结构单元(a)的乙烯基发生反应而形成交联结构的副反应受到抑制,可得到无交联结构的分子量分布狭窄的多官能乙烯基共聚物。由于所得到的多官能乙烯基共聚物几乎不包含交联结构,因此在预浸料制作时孔隙的产生量减少,在制作层积体的情况下,外观和层间剥离强度提高。另外,通过使来自二乙烯基芳香族化合物的结构单元(a)中的间位体比例为60mol%以上,可使二乙烯基芳香族化合物的一个乙烯基在聚合中不会被用于交联而能够残留至固化时。其结果,在自由基聚合引发剂的添加量相同的情况下,在固化时会进行三维交联,因此玻璃化转变温度提高、焊料耐热性提高。此外,由于乙烯基残留至固化时,因此能够降低自由基聚合引发剂的添加量,由此能够降低介质损耗角正切。因此可认为,本公开的多官能乙烯基芳香族共聚物能够提供出介电特性和耐热性优异并且孔隙少的预浸料、以及具有良好的外观且层间剥离强度高的层积板等。

[0068] 上述结构单元(a)的结构只要是来自二乙烯基芳香族化合物的结构就没有特别限定,优选包含下述化学式(1)所表示的结构。

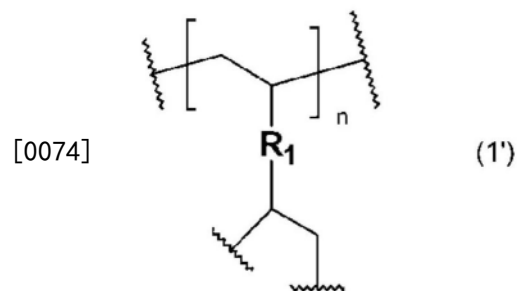
[0069] [化1]



[0071] (式中,R₁表示碳原子数6~30的芳香族烃基,n表示1以上的整数。)

[0072] 上述结构单元(a)的结构可以包含与来自二乙烯基芳香族化合物的2个乙烯基均发生反应而成的、例如下述化学式(1')所表示的结构。

[0073] [化2]



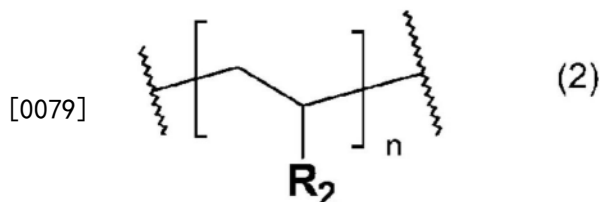
[0075] (式中,R₁表示碳原子数6~30的芳香族烃基,n表示1以上的整数。)

[0076] 通式(1)和(1')中,R₁各自独立地优选可以举出碳原子数6~30的二价芳香族烃

基、例如亚苯基、亚萘基、二价联苯基、它们的结构异构体以及它们的组合等,从溶解性的方面出发,优选亚苯基。 n 各自独立地为1以上的整数, n 的上限没有限定,例如可以为100以下。

[0077] 上述结构单元 (b) 的结构只要来自单乙烯基芳香族化合物 (但是不包括与结构单元 (c) 的“具有碳原子数3~20的烷基的烷基苯乙烯”相当的物质) 即可,没有特别限定,优选包含下述化学式 (2) 所表示的结构。

[0078] [化3]



[0080] (式中, R_2 表示碳原子数6~30的芳香族烃基, n 表示1以上的整数。)

[0081] 通式 (2) 中, R_2 优选可以举出碳原子数6~30的一价芳香族烃基、例如苯基、萘基、一价联苯基、它们的结构异构体以及它们的组合等,从溶解性的方面出发,优选苯基。 n 为1以上的整数, n 的上限没有限定,例如可以为100以下。多官能乙烯基芳香族共聚物中,结构单元 (a) 与结构单元 (b) 可以以交替、无规、嵌段或接枝状、或者以它们的组合进行排列。

[0082] 本公开的多官能乙烯基芳香族共聚物中,相对于全部结构单元的合计100mol%,优选包含1mol%~99mol%的来自具有碳原子数3~20的烷基的烷基苯乙烯的结构单元 (c)。碳原子数3~20的烷基可以为直链或支链烷基,优选为直链烷基。从兼顾耐热性和强度的提高与处理容易性的方面出发,碳原子数优选为6~10、进一步优选为6~8。作为烷基,更具体地说,可以举出丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基以及它们的结构异构体等。从获得容易性的方面出发,特别优选碳原子数8的4-正辛基苯乙烯。多官能乙烯基芳香族共聚物通过具有来自这些烷基苯乙烯的结构单元,能够提供具有更高的耐热性和强度的层积板等。

[0083] 相对于全部结构单元的合计100mol%,来自烷基苯乙烯的结构单元的含量优选为1mol%~99mol%、更优选为5mol%~99mol%、进一步优选为10mol%~99mol%。多官能乙烯基芳香族共聚物通过以这些含量范围具有来自烷基苯乙烯的结构单元,能够提供具有更高的耐热性和强度的层积板等。

[0084] 来自二乙烯基芳香族化合物的结构单元 (a) 的乙烯基作为交联成分发挥作用,有助于提高多官能乙烯基芳香族共聚物的耐热性。另一方面,来自单乙烯基芳香族化合物 (b) 的结构单元由于不具有乙烯基,因而不作为交联成分发挥作用,而有助于提高与改性PPE等固化性树脂的相容性、提高在清漆溶剂中的溶解性、提高预浸料和层积体等的成型性。

[0085] 来自二乙烯基芳香族化合物的结构单元 (a) 中,“间位体”是指2个乙烯基彼此为间位 (meta位) 的来自二乙烯基芳香族化合物的结构单元。即,在通式 (1) 中是指 R_1 基对主链的键合与乙烯基彼此为间位 (meta位) 的结构异构体,在通式 (1') 中是指 R_1 基对主链的键合与来自乙烯基的亚乙基彼此为间位的结构异构体。结构单元 (a) 中,间位体的结构异构体所占的比例 (以下记载为间位体比例) 为60mol%以上即为60mol%以上100mol%以下、优选为65mol%以上100mol%以下、更优选为70mol%以上100mol%以下。由此可更加提高介电特性、耐热性、外观和层间剥离强度。需要说明的是,来自二乙烯基芳香族的结构单元的附近

处于被芳香环包围的环境,但在间位体比例为100mol%的情况下,仅主链的附近会存在双键,与来自对位体的双键相比,固化时的反应性趋于降低。因此,通过包含少量的来自对位体的双键作为反应起始点,具有反应性良好的倾向,可兼顾介电特性、外观和层间剥离强度、以及焊料耐热性,因此间位体比例优选小于100mol%、更优选为99mol%以下、进一步优选为96mol%以下。这种情况下,间位体比例例如为60mol%以上且小于100mol%、优选为65mol%以上99%以下、更优选为70mol%以上96mol%以下。来自二乙烯基芳香族化合物的结构单元(a)中的间位体比例起因于在聚合时作为单体使用的二乙烯基芳香族化合物中包含的间位体的比例。即,为了合成具有来自上述间位体比例的二乙烯基芳香族化合物的结构单元(a)的多官能乙烯基共聚物,使用间位体比例优选为60mol%以上100mol%以下、更优选为65mol%以上100mol%以下、进一步优选为70mol%以上100mol%以下、或者优选为60mol%以上且小于100mol%、更优选为65mol%以上99mol%以下、进一步优选为70mol%以上96mol%以下的二乙烯基芳香族化合物的单体。

[0086] 来自二乙烯基芳香族化合物的结构单元(a)可以成为通式(1)所表示的仅1个乙烯基发生了反应而成的结构、通式(1')所表示的2个乙烯基发生了反应而成的结构等多种结构。这些之中,相对于结构单元(a)、(b)和(c)的总和,通式(1)所表示的仅1个乙烯基发生反应而成的重复单元的量优选为1mol%~95mol%、更优选为5mol%~50mol%、进一步优选为5mol%~40mol%、更进一步优选为5mol%~35mol%。通过使该重复单元的量处于该范围,在聚合中生长末端与来自二乙烯基芳香族化合物的结构单元(a)的乙烯基发生反应而形成交联结构的副反应受到抑制,能够得到交联结构少、分子量分布狭窄的多官能乙烯基共聚物。另外,能够降低在固化时未用于交联而残留的乙烯基,因此能够更加降低介质损耗角正切。

[0087] 相对于结构单元(a)、(b)和(c)的总和,来自单乙烯基芳香族化合物的结构单元(b)的量优选为5mol%~99mol%、更优选为50mol%~95mol%、进一步优选为60mol%~95mol%、更进一步优选为65mol%~95mol%。通过使该单元的量处于该范围,可构成与改性PPE等固化性树脂的相容性、在清漆溶剂中的溶解性、预浸料或层积体的成型性优异的多官能乙烯基芳香族共聚物。

[0088] 来自二乙烯基芳香族化合物的结构单元(a)、来自单乙烯基芳香族化合物的结构单元(b)分别可以包含各一种,或者也可以包含2种以上的组合。作为二乙烯基芳香族化合物的示例,只要是具有两个乙烯基的芳香族就没有限定,优选使用二乙烯基苯、二乙烯基萘、二乙烯基联苯、它们的结构异构体、以及它们的混合物,从溶解性的方面出发,更优选二乙烯基苯。作为单乙烯基芳香族化合物的示例,只要是具有一个乙烯基的芳香族就没有限定,例如可以举出苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基联苯等乙烯基芳香族化合物;邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、邻,对-二甲基苯乙烯、邻乙基乙烯基苯、间乙基乙烯基苯、对乙基乙烯基苯等烷基取代乙烯基芳香族化合物等。出于防止多官能乙烯基芳香族共聚物的凝胶化;溶剂可溶性、加工性的提高效果增高;成本低;获得容易的原因,优选苯乙烯、乙基乙烯基苯(包括各位置异构体或它们的混合物)。单乙烯基芳香族化合物也可以不包含苯乙烯。

[0089] 在无损于本公开的效果的范围内,多官能乙烯基芳香族共聚物除了具有来自二乙烯基芳香族化合物、单乙烯基芳香族化合物的结构单元以外,还可以具有来自三乙烯基芳

香族化合物、三乙烯基脂肪族化合物、二乙烯基脂肪族化合物、单乙烯基脂肪族化合物等其他单体成分的结构单元。

[0090] 多官能乙烯基芳香族共聚物的数均分子量 (M_n : 使用凝胶渗透色谱法进行测定的标准聚苯乙烯换算的数均分子量) 优选为300~7,000、更优选为350~6,000、进一步优选为400~4,000。通过使 M_n 为300以上, 具有分子量足够高、可提高固化物的强度的倾向, 通过使 M_n 为7,000以下, 具有能够使成型加工性良好的倾向。另外, 由重均分子量 (M_w : 使用凝胶渗透色谱法进行测定的标准聚苯乙烯换算的重均分子量) 与 M_n 之比所表示的分子量分布的分散度 (M_w/M_n) 的值为3.0以下、优选为2.5以下、更优选为1~2.3。若 M_w/M_n 大于2.5, 则具有分子量分布显示出二峰以上的多峰性的倾向, 在高分子量侧成为宽的分子量分布。这提示了聚合中的交联和不溶成分的生成, 因此具有产生预浸料的孔隙、层积体的剥离强度显著降低的倾向。另外, 由于在聚合中使用二乙烯基芳香族化合物的两个乙烯基, 因此固化时应被使用的乙烯基的含量降低, 固化后的玻璃化转变温度趋于降低。这些优选的分子量和分子量分布中, 具有几乎不包含2个乙烯基均发生了反应的通式(1')的间位体的倾向, 这种情况下, 在间位体比例的测定中, 与通式(1)的间位体的量相比, 通式(1')的间位体的量作为数值可以被忽略掉。通过使多官能乙烯基芳香族共聚物的间位体比例和分散度的值为上述特定的范围内, 特别是从耐热性和层间剥离强度的方面出发, 具有发挥出协同效应的倾向。作为其理由, 本公开中, 尽管不限于理论, 但由于间位体的双键的固化反应性温和, 因此通过使间位体比例为60%以上, 在制造覆金属层积板或带有树脂的金属箔时, 在固化时具有适当的反应性, 能够减缓树脂层的粘度的增加速度, 并且通过使 M_w/M_n 为1以上2.5以下, 能够进一步减缓树脂层的粘度的增加速度。通过两者的协同作用, 直至固化反应的中期, 在具有适度的流动性的同时树脂渗透至铜箔的粗化面的内部, 具有均匀固化的倾向。另外可认为, 由于固化在渗透后结束, 因而锚定效应提高, 结果耐热性良好, 可提高层间剥离强度。

[0091] 分子量分布更优选显示出单峰性的微分分子量分布。另外, 在积分分子量分布中, 分子量1万以上的聚合物优选为整体的60%以下。分子量分布为单峰性以及分子量1万以上的聚合物为上述范围内意味着几乎不包含在聚合时交联而成的高分子量成分, 在清漆溶剂中的溶解性提高, 能够提供孔隙少的预浸料、以及具有良好的外观且层间剥离强度高的层积板等。

[0092] [多官能乙烯基芳香族共聚物的制造方法]

[0093] 本公开的可溶性多官能乙烯基芳香族共聚物的制造方法可以举出将二乙烯基芳香族化合物和单乙烯基芳香族化合物等单体在催化剂和催化助剂的存在下进行聚合来制造多官能乙烯基芳香族共聚物的方法。更详细地说, 优选下述方法: 相对于单体的物质量总和, 使用1mol%以上且小于95mol%的二乙烯基芳香族化合物、使用5mol%以上且小于99mol%的单乙烯基芳香族化合物, 在-78℃~120℃的温度下进行聚合。此处, 作为催化剂优选可以使用路易斯酸催化剂, 作为催化助剂的添加碱优选可以使用路易斯碱化合物。另外, 关于聚合中使用的器具, 优选使用在即将使用前在200℃干燥2小时以上, 从干燥机等中取出后立即在氮气气氛下冷却, 除去表面的水分后的器具。

[0094] 作为催化剂, 选择通常在阳离子聚合、活性阳离子聚合中使用的引发剂, 从聚合控制的容易性的方面出发, 优选选择路易斯酸催化剂。路易斯酸催化剂是由金属离子(酸)和配位体(碱)构成的化合物, 只要能够接收电子对, 就能够没有特别限制地使用。其中, 从所

得到的多官能乙烯基芳香族共聚物的耐热分解性的方面出发,优选金属氟化物或其络合物,特别优选B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Ti、W、Zn、Fe和V等的2~6价的金属氟化物或其络合物。这些催化剂可以单独使用或者将2种以上组合使用。从所得到的多官能乙烯基芳香族共聚物的分子量和分子量分布的控制以及聚合活性的方面出发,最优选使用三氟化硼的醚络合物。此处,作为醚络合物的醚,有二乙醚、二甲醚、二丁醚等。出于容易获得且成本低的原因,特别优选三氟化硼二乙醚络合物。

[0095] 催化剂可以在相对于单体的物质质量总和处于摩尔比0.0001~10的范围内进行使用,更优选摩尔比为0.001~1、进一步优选摩尔比为0.001~0.1。若摩尔比为10以下,则聚合速度不会变得过大,分子量分布等聚合控制变得容易。另外,该摩尔比为0.0001以上时,可确保充分的聚合速度、降低聚合所花费的时间,带来成本削减,有利于工业实施。

[0096] 本公开的多官能乙烯基芳香族共聚物的制造方法中,可以添加各种试剂作为催化助剂。例如,作为添加碱,使用1种以上的路易斯碱化合物。作为路易斯碱化合物,可以举出单酯系化合物、二酯系化合物、硫酸酯系化合物、硫酸醚系化合物、酮系化合物、醚系化合物、膦系化合物。路易斯碱化合物根据聚合中使用的引发剂(催化剂)来选择适当的化合物,例如在催化剂使用三氟化硼二乙醚络合物的情况下,优选使用单酯系化合物、二酯化合物。作为具体例,为乙酸丁酯等乙酸酯、己二酸二甲酯、丙二酸二乙酯等二酯。路易斯碱化合物可以使用1种或者将2种以上合用来使用。

[0097] 路易斯碱化合物通过在聚合反应时配位至作为抗衡阴离子的路易斯酸催化剂而对于作为活性种的碳阳离子与抗衡阴离子的相互作用进行控制,由此调节与作为链转移剂也发挥作用的单体之间的相对反应频率。通常通过添加路易斯碱化合物,作为活性种的碳阳离子末端与路易斯碱化合物发生相互作用,因此可抑制碳阳离子末端作用于其他分子链等副反应,能够进行分子量分布的控制。

[0098] 相对于催化剂的物质质量,路易斯碱化合物以优选为0.1~100、更优选为1~100、特别优选为5~50的摩尔比进行添加。若为上述范围内,则可恰当地保持聚合速度,同时可抑制上述副反应,可得到单峰性分子量分布的多官能乙烯基芳香族共聚物。

[0099] 聚合中可根据需要添加溶剂。作为溶剂,为不妨碍聚合的化合物,并且为使催化剂、催化助剂、单体成分溶解而形成均匀溶液的物质,具体地说,从聚合活性、溶解性的平衡的方面出发,特别优选甲苯、二甲苯、正己烷、环己烷、甲基环己烷或乙基环己烷、乙腈。另外,关于溶剂的用量,考虑到所得到的聚合溶液的粘度或除热的容易性,优选按照聚合溶液中的单体成分为1vol%~90vol%、优选为1vol%~80vol%、特别优选为1vol%~60vol%的方式来确定。若该浓度为1vol%以上,则可确保充分的聚合效率,带来成本削减,若为90vol%以下,则可降低所生成的多官能乙烯基芳香族共聚物的分子量和分子量分布,可抑制预浸料的孔隙、提高层积体的层间剥离强度和成型加工性。

[0100] 在制造多官能乙烯基芳香族共聚物时,需要使聚合溶液在-78℃~120℃的温度进行聚合。聚合温度根据所使用的催化剂或溶剂进行选择,出于工业实现的可能性的原因,优选为-20℃~120℃、更优选为30℃~120℃、特别优选为40℃~120℃。若聚合温度为120℃以下,则反应的选择性提高,因而可得到更狭窄的分子量分布,可抑制凝胶的产生。若为-78℃以上,则可确保充分的催化剂活性,可提高聚合效率。

[0101] 在聚合反应停止后对多官能乙烯基芳香族共聚物进行回收的方法没有特别限定,

例如使用加热浓缩法、汽提法、利用不良溶剂的析出等通常使用的方法即可。从可将催化剂、催化助剂、溶剂等被用于聚合或回收的化合物从共聚物中除去、降低残留量的方面出发,优选重复进行2次以上的利用不良溶剂的析出的方法。

[0102] [固化性树脂组合物]

[0103] 本公开的固化性树脂组合物含有多官能乙烯基芳香族共聚物,并且含有选自自由固化性反应型化合物、固化性反应型树脂、热塑性树脂以及自由基聚合引发剂组成的组中的至少一者。可以根据需要进一步包含自由基聚合引发剂等引发剂、阻燃剂、氧化硅填料以及溶剂等。以下对可构成固化性树脂组合物的要素进行说明。

[0104] 本公开中,“固化性反应型化合物”是指使固化性树脂组合物固化时作为交联剂发挥功能的低分子量化合物,具体地说,是指分子量小于300的化合物。作为固化性反应型化合物,异氰脲酸三烯酯和/或氰脲酸三烯酯(下文中简称为“异氰脲酸/氰脲酸三烯酯”)由于在室温下为液态,因此从处理容易性的方面出发是优选的。出于使多官能乙烯基芳香族共聚物与固化性反应树脂、热塑性树脂中的任一者的相容性进一步提高、使层积体的耐热性、层间剥离强度进一步提高的原因,作为异氰脲酸三烯酯化合物更优选异氰基尿酸三烯丙酯(TAIC)等,作为氰脲酸三烯酯化合物更优选氰脲酸三烯丙酯(TAC)等。

[0105] 固化性树脂组合物中的异氰脲酸/氰脲酸三烯酯的混配量相对于除溶剂以外的成分的总重量优选为2质量%~20质量%。从与其他成分的相容性的方面、或者树脂组合物的成型体、包含树脂组合物的预浸料、复数个预浸料的层积板、预浸料与基板的层积体等的介质损耗角正切的降低、耐热性的提高、以及外观良好的方面出发,异氰脲酸/氰脲酸三烯酯的混配量更优选为2质量%~15质量%、进一步优选为3质量%~10质量%。

[0106] 在固化性反应型化合物中,除了异氰脲酸三烯酯/氰脲酸酯以外,还可以在无损于特性的范围内添加常见的交联剂,例如可以举出在分子中具有2个以上的甲基丙烯酰基的多官能甲基丙烯酸酯化合物、在分子中具有2个以上的丙烯酰基的多官能丙烯酸酯化合物、聚丁二烯等在分子中具有2个以上的乙烯基的多官能乙烯基化合物、在分子中具有乙烯基苄基的二乙烯基苯(其中不包括在上述(b)成分中作为可共聚单体的添加)等乙烯基苄基化合物、4,4'-双马来酰亚胺二苯基甲烷等在分子中具有2个以上的马来酰亚胺基的多官能马来酰亚胺化合物等。

[0107] 本公开中,“固化性反应型树脂”是指在使固化性树脂组合物固化时可作为交联剂发挥功能的、除多官能乙烯基芳香族共聚物以外的高分子材料,具体地说,是指分子量300以上的化合物。作为固化性反应型树脂,从低介电特性和耐热性的方面出发,优选聚苯醚(以下简称为“PPE”)。PPE包含亚苯基醚单元作为重复结构单元。亚苯基醚单元中的亚苯基可以具有取代基、也可以不具有取代基。本公开中,作为固化性反应型树脂的PPE包含二聚物、三聚物、低聚物以及聚合物。固化性反应型树脂可作为固化性树脂组合物的主材进行混配,由此能够得到强度优异的固化物。“作为主材进行混配”是指在固化性树脂组合物所包含的成分中占有最多的质量%。

[0108] PPE也可以包含除亚苯基醚单元以外的其他结构单元。其他结构单元的量相对于全部单元结构的数量代表性地为30mol%以下、25mol%以下、20mol%以下、15mol%以下、10mol%以下或5mol%以下。但是,只要不妨碍本公开的作用效果的范围内,其他结构单元的量相对于全部单元结构的数量也可以超过30mol%。

[0109] 作为PPE的具体例,例如可以举出聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)、聚(2-甲基-6-乙基-1,4-亚苯基醚)、聚(2-甲基-6-苯基-1,4-亚苯基醚)、聚(2,6-二氯-1,4-亚苯基醚)、2,6-二甲基苯酚与其他酚类(例如2,3,6-三甲基苯酚、2-甲基-6-丁基苯酚等)的共聚物、以及使2,6-二甲基苯酚与联苯酚类或双酚类进行偶联而得到的PPE共聚物、以及将聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)等在双酚类或三酚类之类的酚化合物和自由基聚合引发剂的存在下在甲苯溶剂中进行加热使其进行再分配反应而得到的具有直链结构或支链结构的PPE。进而还可以举出这些PPE的末端羟基被含有碳-碳双键的官能团取代而成的PPE。作为具有碳-碳双键的官能团的具体例,可以举出乙烯基、烯丙基、异丙烯基、1-丁烯基、1-戊烯基、对乙烯基苄基、对异丙烯基苄基、间乙烯基苄基、间异丙烯基苄基、邻乙烯基苄基、邻异丙烯基苄基、对乙烯基苄基、对异丙烯基苄基、间乙烯基苄基、间异丙烯基苄基、邻乙烯基苄基、邻异丙烯基苄基、对乙烯基苄基乙烯基、对乙烯基苄基丙烯基、对乙烯基苄基丁烯基、间乙烯基苄基乙烯基、间乙烯基苄基丙烯基、间乙烯基苄基丁烯基、邻乙烯基苄基乙烯基、邻乙烯基苄基丙烯基、邻乙烯基苄基丁烯基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、2-乙基丙烯酰基、2-羟甲基丙烯酰基等。

[0110] PPE的数均分子量优选为1,000~5,000。通过使树脂组合物包含这样的低分子量的PPE,可抑制树脂组合物清漆的粘度增大,因此能够实现树脂组合物清漆对于基材的涂布性的提高。通过实现该涂布性的提高,还能够实现树脂组合物或其固化物所要求的各种特性的提高。低分子量PPE的数均分子量优选为1,000~4,000、或者1,500~3,000。

[0111] 需要说明的是,固化性反应型树脂中包含的PPE可以为1种,也可以为数均分子量为1,000~5,000的2种以上的PPE的组合。

[0112] 固化性树脂组合物中的PPE的混配量相对于除溶剂以外的成分的总重量为50质量%~90质量%。从与其他成分的相容性的方面、或者固化性树脂组合物的固化物、预浸料、复数个预浸料的层积板、预浸料与基板的层积体等的介质损耗角正切的降低、耐热性的提高、以及外观良好的方面出发,PPE的混配量优选为50质量%~80质量%、更优选为50质量%~70质量%。

[0113] 作为自由基聚合引发剂,例如可以举出:过氧化苯甲酰、枯烯过氧化氢、2,5-二甲基己烷-2,5-二过氧化氢、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷-3、二叔丁基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、二(2-叔丁基过氧基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、二枯基过氧化物、过氧化间苯二甲酸二叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、2,2-双(叔丁基过氧基)丁烷、2,2-双(叔丁基过氧基)辛烷、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧基)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等过氧化物。需要说明的是,2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷等自由基引发剂也可作为用于树脂组合物的反应引发剂使用。其中,从能够提供耐热性和机械特性优异、进而具有低介电常数以及低介质损耗角正切的固化物的方面出发,优选2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷-3、二(2-叔丁基过氧基)苯以及2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷。

[0114] 自由基聚合引发剂的1分钟半衰期温度优选为155℃~185℃、或者160℃~180℃、或者165℃~175℃。本公开中,1分钟半衰期温度是自由基聚合引发剂发生分解、其活性氧量成为一半的时间为1分钟的温度。1分钟半衰期温度是利用下述方法确认到的值,即使自由基聚合引发剂按照成为0.05mol/L~0.1mol/L的浓度的方式溶解在相对于自由基为惰性

的溶剂、例如苯等中,使自由基聚合引发剂溶液在氮气气氛下进行热分解。

[0115] 通过使自由基聚合引发剂的1分钟半衰期温度为155℃以上,将树脂组合物供于加热加压成型时,可在使PPE充分熔融后开始与交联剂发生反应,因此具有成型性优异的倾向。另一方面,通过使自由基聚合引发剂的1分钟半衰期温度为185℃以下,可使通常的加热加压成型条件(例如最高到达温度200℃)下的自由基聚合引发剂的分解速度充分,因此可有效地且缓慢地进行与交联剂的交联反应,因而能够形成具有良好的电学特性(特别是介质损耗角正切)的固化物。

[0116] 作为1分钟半衰期温度处于155℃~185℃的范围内的自由基聚合引发剂,例如可以举出过氧化异丙基单碳酸叔己酯(155.0℃)(括号内为1分钟半衰期温度,以下相同)、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯(166.0℃)、过氧化月桂酸叔丁酯(159.4℃)、过氧化异丙基单碳酸叔丁酯(158.8℃)、过氧化2-乙基己基单碳酸叔丁酯(161.4℃)、过氧化苯甲酸叔己酯(160.3℃)、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧化)己烷(158.2℃)、过氧化乙酸叔丁酯(159.9℃)、2,2-二(叔丁基过氧化)丁烷(159.9℃)、过氧化苯甲酸叔丁酯(166.8℃)、正丁基4,4-二(叔丁基过氧化)戊酸酯(172.5℃)、二(2-叔丁基过氧化异丙基)苯(175.4℃)、二枯基过氧化物(175.2℃)、二叔己基过氧化物(176.7℃)、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷(179.8℃)以及叔丁基枯基过氧化物(173.3℃)等。

[0117] 关于自由基聚合引发剂的含量,以固化性树脂组合物的总质量100质量%作为基准,从能够提高反应率的方面出发,优选为0.05质量%以上、更优选为0.1质量%以上、进一步优选为0.3质量%以上、进一步优选为0.5质量%以上,从能够将所得到的固化物的介电常数以及介质损耗角正切抑制得较低的方面出发,优选为3质量%以下、更优选为2质量%以下、进一步优选为1质量%以下。

[0118] 固化性树脂组合物中优选包含阻燃剂。作为阻燃剂,例如可以举出:三氧化锑、氢氧化铝、氢氧化镁、硼酸锌等无机阻燃剂;六溴苯、十溴二苯基乙烷、4,4-二溴联苯、乙撑双四溴邻苯二甲酰亚胺等芳香族溴化合物;间苯二酚双-二苯基磷酸酯、间苯二酚双(二甲基苯基)磷酸酯等磷系阻燃剂等。这些阻燃剂可以单独使用1种或将2种以上组合使用。这些之中,从在固化性树脂组合物发生了固化时成为低介电常数和低介质损耗角正切的方面出发,阻燃剂优选为十溴二苯基乙烷。

[0119] 阻燃剂的含量没有特别限定,从维持UL标准94V-0等级的阻燃性的方面出发,相对于固化性树脂组合物的合计100质量份,优选为5质量份以上、更优选为10质量份以上、进一步优选为15质量份以上。另外,从能够将所得到的固化物的介电常数以及介质损耗角正切维持得较低的方面出发,阻燃剂的含量优选为50质量份以下、更优选为45质量份以下、进一步优选为40质量份以下。

[0120] 固化性树脂组合物可以含有填充剂。作为填充剂,可以含有氧化硅填料。作为氧化硅填料,天然氧化硅、合成氧化硅均可使用,例如可以举出熔融氧化硅、无定形氧化硅、AEROSIL以及中空氧化硅。相对于PPE以及能够作为交联剂使用的全部成分的合计100质量份,氧化硅填料的含量可以为10~100质量份。另外,氧化硅填料可以为使用硅烷偶联剂等对其表面进行了表面处理而成的物质。

[0121] 固化性树脂组合物除了包含上述成分以外,还可以进一步包含热稳定剂、抗氧化剂、UV吸收剂、表面活性剂、润滑剂等添加剂。

[0122] [树脂组合物清漆]

[0123] 本公开的树脂组合物清漆含有有机溶剂、以及溶解于该有机溶剂中的本公开的固化性树脂组合物。树脂组合物清漆在含浸于玻璃布中时可具有合适的流动性。在预浸料的制造工序中,优选在使树脂组合物清漆含浸于玻璃布中之后利用热风干燥机等干燥去除溶剂。树脂组合物清漆中的固体成分可以溶解或分散在清漆中。关于溶剂的量,只要按照树脂组合物清漆的流动性成为合适的范围的方式适宜地调整即可,例如,树脂组合物清漆中的溶剂的量可以为20质量%~80质量%、或者30质量%~70质量%、或者40质量%~60质量%。

[0124] 作为溶剂,从树脂组合物中的成分的溶解性的方面出发,优选甲苯、二甲苯等芳香族系化合物、甲基乙基酮、环戊酮、环己酮以及氯仿。这些溶剂可以单独使用一种或将两种以上组合使用。

[0125] 从即使在室温程度下树脂组合物清漆也容易确保合适的流动性的方面出发,作为溶剂也优选甲苯等芳香族系化合物,例如优选甲苯·甲基乙基酮混合溶剂、甲苯·环己酮混合溶剂以及甲苯·环戊酮混合溶剂等。另外,若为本公开的树脂组合物,则即使为单独甲苯的溶剂,也可适当地溶解在该溶剂中,进而,为了使其对基板的含浸性优异,作为溶剂也优选单独甲苯的溶剂。

[0126] [未固化物]

[0127] (固化性复合材料)

[0128] 本公开的固化性复合材料(也称为“预浸料”)包含固化性树脂组合物和基材,以固化性复合材料的总质量为基准,基材构成1质量%~99质量%。作为基材,可以举出由E玻璃纤维、L玻璃纤维和S玻璃纤维等形成的玻璃布、以及由芳族聚酰胺树脂纤维等形成的有机纤维布等。作为制造固化性复合材料的方法,例如可以举出使基材浸渗至上述本公开的树脂组合物清漆中,干燥去除溶剂的方法。

[0129] (覆金属层积板)

[0130] 本公开的覆金属层积板具有本公开的固化性复合材料的层(未固化)和金属箔层。通过使本公开的固化性复合材料的层与金属箔层进行层积,能够制造本公开的覆金属层积板。与金属箔组合的固化性复合材料可以为1片、也可以为复数片,可以根据用途在固化性复合材料的单面或双面叠置金属箔并加工成覆金属层积板。

[0131] [固化物]

[0132] 根据本公开,还提供了使本公开的固化性树脂组合物固化而成的固化物。本公开的固化物的介电特性和耐热性优异,并且孔隙少,具有良好的外观。

[0133] (固化复合材料)

[0134] 作为固化物,可以举出使上述本公开的固化性复合材料(预浸料)固化而成的固化复合材料。固化可以通过在树脂组合物的固化温度下加热规定时间来进行。

[0135] (层积体)

[0136] 对于固化性复合材料(预浸料),可通过将复数片层积并使其固化而提供层积板(层积体)。更具体地说,可以将固化性复合材料(预浸料)复数片层积并使其固化,由此提供具有复数片本公开的固化复合材料的层的层积体。

[0137] (固化覆金属层积板)

[0138] 固化性复合材料(预浸料)可以根据需要与其他层进行层积并使其固化。更具体地说,使本公开的固化性复合材料的层与金属箔层进行层积并使所得到的覆金属层积板固化,由此可以提供具有本公开的固化复合材料的层和金属箔层的固化覆金属层积板。关于固化覆金属层积板的介质损耗角正切,在通过实施例记载的方法以10GHz进行测定时,优选其小于0.0033、更优选为0.0031以下。固化覆金属层积板优选具有固化性复合材料(预浸料)的固化物(固化复合材料)的层与金属箔层进行层积并密合的形态,可适当地用作电子电路基板用材料。作为金属箔,例如可以举出铝箔以及铜箔,这些之中,铜箔由于电阻低而优选。固化覆金属层积板的特别优选的用途之一为印刷布线板。印刷布线板中,优选从固化覆金属层积板中除去金属箔的至少一部分。

[0139] (印刷布线板)

[0140] 印刷布线板是从覆金属层积板中除去金属箔的一部分而成的。印刷布线板代表性可以通过使用上述本公开的固化性复合材料(预浸料)进行加压加热成型的方法来形成。印刷布线板由本公开的固化性复合材料(预浸料)制造,由此可具有优异的耐热性以及电学特性(低介电常数和低介质损耗角正切),进而能够抑制与环境变动相伴的电学特性的变动,进而具有优异的绝缘可靠性以及机械特性。

[0141] (带有树脂的金属箔)

[0142] 作为固化物的其他示例为带有树脂的金属箔。带有树脂的金属箔具有金属箔、以及在金属箔的至少单面或者双面使本公开的固化性树脂组合物固化而成的膜。作为金属箔,例如可以举出铝箔以及铜箔,它们之中,铜箔由于电阻低而优选。可以将固化前的膜与金属箔重叠并进行真空压制来制作。

[0143] 实施例

[0144] 以下举出本公开的实施例。但是,本公开并不限定于实施例。

[0145] [二乙烯基苯的合成方法]

[0146] 间位体的二乙烯基苯参考非专利文献1进行合成,对位体的二乙烯基苯参考非专利文献2进行合成。

[0147] [多官能乙烯基芳香族共聚物的合成]

[0148] (实施例1)

[0149] 将结构异构体的间位体比例为60%的二乙烯基苯0.9摩尔(111g)、苯乙烯7.7摩尔(东京化成工业株式会社制造,797g)、乙酸正丙酯7.8摩尔(东京化成工业株式会社制造,799g)投入到3L的烧瓶内,在70℃添加0.3摩尔的三氟化硼的二乙醚络合物(东京化成工业株式会社制),反应3小时。利用碳酸氢钠水溶液将聚合溶液的反应停止后,利用纯水将油层清洗5次,利用甲醇(关东化学株式会社制)和乙酸丙酯进行两次再沉淀处理,之后通过减压过滤回收固体,在通风室内风干一夜,利用减压干燥机在80℃真空干燥3小时。称量所得到的固体,确认得到了223g的共聚物A。

[0150] 对于所得到的共聚物A进行GPC分析,结果为 M_n 3,800、 M_w 8200、 M_w/M_n 为2.2。通过进行 ^{13}C -NMR和 1H -NMR分析,如下计算出共聚物A的结构单元。

[0151] 来自二乙烯基芳香族化合物的结构单元(a):24摩尔%

[0152] 来自单乙烯基芳香族化合物的结构单元(b):76摩尔%

[0153] 来自二乙烯基芳香族化合物的结构单元(a)中的间位体比例:67mol%

[0154] (实施例2~8)

[0155] 除了使用间位体比例不同的二乙烯基苯作为单体以外,与实施例1同样地合成出共聚物。

[0156] (实施例9)

[0157] 将乙酸正丙酯8.3摩尔(东京化成工业株式会社制造,850g)、苯乙烯7.2摩尔(东京化成工业株式会社制造,750g)、4-正辛基苯乙烯0.9摩尔(东京化成工业株式会社制造,195g)、结构异构体的间位体比例为60mol%的二乙烯基苯0.9摩尔(111g)投入到3L的烧瓶内。在70℃添加0.3摩尔的三氟化硼的二乙醚络合物(东京化成工业株式会社制),使其反应3小时。在聚合溶液的制备时,依序混合催化助剂(乙酸正丙酯)、单乙烯基芳香族化合物、烷基苯乙烯、二乙烯基芳香族化合物、催化剂(三氟化硼的二乙醚络合物)。利用碳酸氢钠水溶液使聚合溶液的反应停止后,将油层用纯水清洗5次,利用甲醇(关东化学株式会社制)和乙酸丙酯进行两次再沉淀处理,之后通过减压过滤回收固体,在通风室内风干一夜,利用减压干燥机在80℃真空干燥3小时。称量所得到的固体,确认得到了317g的共聚物。

[0158] 对所得到的共聚物进行GPC分析,结果为 M_n 3,800、 M_w 8400、 M_w/M_n 为2.2。通过反应溶液的GC分析如下计算出共聚物的结构单元。

[0159] 来自二乙烯基芳香族化合物的结构单元(a):19摩尔%

[0160] 来自单乙烯基芳香族化合物的结构单元(b):72摩尔%

[0161] 来自烷基苯乙烯的结构单元(c):9摩尔%

[0162] (实施例10~14)

[0163] 除了苯乙烯、4-正辛基苯乙烯、二乙烯基苯的单体比不同以外,与实施例1同样地合成出共聚物。

[0164] (实施例15~21)

[0165] 除了共聚单体中使用的4-正烷基苯乙烯的种类不同以外,与实施例1同样地合成出共聚物。需要说明的是,4-正烷基苯乙烯使用本公司合成成品。

[0166] (实施例22)

[0167] 除了共聚单体中使用的烷基苯乙烯为叔丁基苯乙烯(东京化成工业株式会社制)以外,与实施例9同样地合成出共聚物。

[0168] 将实施例的合成结果和下述评价方法的评价结果示于表1~3中。

[0169]

[表 1]
表 1.

合成条件	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	实施例 8
二烯烃苯中的间位体比例	60	64	68	72	77	81	90	100
烷基苯乙烯的种类	无							
烷基苯乙烯的烷基部位的碳原子数	无							
单体的投入物质量比	10/90/0	10/90/0	10/90/0	10/90/0	10/90/0	10/90/0	10/90/0	10/90/0
二烯烃苯/苯乙烯/烷基苯乙烯	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.0037
催化剂与单体之比 (Cat./M)	25	25	25	25	25	25	25	25
添加碱与催化剂之比 (加入的碱/Cat.)	70	70	70	70	70	70	70	70
聚合温度	3	3	3	3	3	3	3	3
聚合时间	3,800	3,400	3,600	3,800	3,500	3,600	3,600	3,300
Mn	8,200	7,800	7,200	8,400	7,000	7,600	7,900	7,000
Mw	2.1	2.3	2.0	2.2	2.0	2.1	2.2	2.1
Mw/Mn	24	24	26	25	22	20	25	24
结构单元(a)	76	76	74	75	78	80	75	76
结构单元(b)	67	70	74	80	86	91	96	100
结构单元(a)中的间位体比例	0	0	0	0	0	0	0	0
来自烷基苯乙烯的结构单元(c)的比例	A	A	A	A	A	A	A	A
预浸料的孔隙产生程度	1.8	1.7	1.8	1.8	1.9	1.9	1.9	1.9
层间剥离强度	无	无	无	无	无	无	无	无
层积体有无薄斑	0.0028	0.0028	0.0027	0.0027	0.0027	0.0026	0.0026	0.0026
层积体的介质损耗角正切 (10GHz)	202	202	200	203	205	200	203	204
层积体的玻璃化转变温度	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
焊料耐热								

注) Mn, Mw, Mw/Mn以有效位数2位来表示。

[0170]

[表 2]
表 2.

	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14
	60					
	4-正辛基苯乙烯					
	8					
合成条件	10/80/10	10/70/20	5/55/40	5/15/80	5/90/5	9/90/1
二乙烯基苯中的间位体比例	mol%					
烷基苯乙烯的种类						
烷基苯乙烯的烷基部位的碳原子数						
单体的投入物质量比						
二乙烯基苯/苯乙烯/烷基苯乙烯						
催化剂与单体之比 (Cat./M)	mol/mol					
添加碱与催化剂之比(加入的碱/Cat.)	mol/mol					
聚合温度	°C					
聚合时间	hr					
Mn	3,800					
Mw	8,400					
Mw/Mn	2.2					
来自二乙烯基苯的结构单元(a)的比例	mol%					
结构单元(a)中的间位体比例	mol%					
来自苯乙烯的结构单元(b)的比例	mol%					
来自烷基苯乙烯的结构单元(c)的比例	mol%					
预浸料的孔隙产生程度	A					
层积体的冲击强度	A					
层间剥离强度	N/mm					
层积体有无薄斑	无					
层积体的介电损耗角正切(10GHz)	0.0026					
层积体的玻璃化转变温度	°C					
焊料耐热	AA					

注) Mn, Mw, Mw/Mn以有效位数2位来表示。

[0171]

[表 3]
表 3.

	二乙烯基苯中的间位体比例	mol%	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	
			3	4	5	6	7	15	20	叔丁基苯乙烯	
合成条件	烷基苯乙烯的种类		60								
	烷基苯乙烯的烷基部位的碳原子数		不同的4-正烷基苯乙烯								
	单体的投入物质量比		10/80/10	10/80/10	10/80/10	10/80/10	10/80/10	10/80/10	10/80/10	10/80/10	10/80/10
	二乙烯基苯/苯乙烯/烷基苯乙烯		0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037
	催化剂与单体之比 (Cat./M)	mol/mol	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	添加碱与催化剂之比 (加入的碱/Cat.)	mol/mol	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	聚合温度	°C									
	聚合时间	hr	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	Mn		3,500	3,600	3,500	3,800	3,400	3,000	2,800	3,200	
	Mw		7,700	8,100	7,400	8,000	7,500	6,300	6,400	7,000	
分析结果	Mw/Mn		2.2	2.3	2.1	2.1	2.2	2.1	2.3	2.2	
	来自二乙烯基苯的结构单元(a)的比例	mol%	17	17	18	17	18	22	24	22	
	结构单元(a)中的间位体比例	mol%	67	66	67	67	67	64	67	67	
	来自苯乙烯的结构单元(b)的比例	mol%	73	70	68	71	70	69	71	68	
	来自烷基苯乙烯的结构单元(c)的比例	mol%	10	13	14	12	12	9	5	10	
评价结果	预浸料的孔隙产生程度		A	A	A	A	A	A	A	A	
	层积体的冲击强度		B	A	A	A	A	A	B	A	
	层间剥离强度	N/mm	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.8	1.8	1.7	
	层积体有无薄斑		无	无	无	无	无	无	无	无	
	层积体的介质损耗角正切 (10GHz)		0.0026	0.0027	0.0026	0.0026	0.0026	0.0025	0.0025	0.0026	
	层积体的玻璃化转变温度	°C	200	200	199	199	200	205	205	200	
	焊料耐热		AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	

注) Mn, Mw, Mw/Mn以有效位数2位来表示。

[0172] (比较例1~7)

[0173] 除了使用间位体比例不同的二乙烯基苯作为单体以外,与实施例1同样地合成出

共聚物。

[0174] (比较例8)

[0175] 增加所添加的碳酸氢钠水溶液的量,使碱与催化剂之比如表4中所记载,使聚合反应时间为1小时,除此以外与比较例2同样地合成出共聚物。

[0176] 将比较例的合成结果和下述评价方法的评价结果示于表4。

[0177]

[表 4]
表4.

	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8
合成条件	二烯烃基苯中的间位体比例	50	44	39	30	23	16	44
	烷基苯乙烯的种类	无						
分析结果	单体的投入物质质量比	10/90/0	10/90/0	10/90/0	10/90/0	10/90/0	10/90/0	10/90/0
	二烯烃基苯/苯乙烯/烷基苯乙烯	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037
	催化剂与单体之比 (Cat./M)	25	25	25	25	25	25	25
	碱与催化剂之比(加入的碱/Cat.)	70	70	70	70	70	70	70
	聚合温度	3	3	3	3	3	3	3
	聚合时间	3,500	3,700	3,900	3,600	3,800	3,800	4,200
	Mn	10,000	24,000	29,000	58,000	59,000	62,000	100,000
评价结果	Mw/Mn	2.9	6.5	7.4	16	16	16	24
	结构单元(a)	24	25	24	27	26	28	28
	结构单元(b)	76	76	76	73	74	72	72
	结构单元(a)中的间位体比例	50	47	41	36	24	22	14
	来自烷基苯乙烯的结构单元(c)的比例	0	0	0	0	0	0	0
	预浸料的孔隙产生程度	B	B	C	C	C	C	C
	层间剥离强度	1.6	1.4	1.3	1.4	0.9	1.1	1.0
层积体有无薄斑	无	无	有	有	有	有	有	
层积体的介质损耗角正切 (10GHz)	0.0028	0.00284	0.00272	0.00305	0.00309	0.0034	0.00333	
层积体的玻璃化转变温度	198	200	199	202	200	198	201	
焊料耐热	B	B	B	B	B	B	B	

注) Mn, Mw, Mw/Mn以有效位数2位来表示。

[0178] [固化性树脂组合物的制造]

[0179] 将下述材料进行混合,制造固化性树脂组合物。

- [0180] (固化性反应型化合物)
- [0181] • TAIC(三菱化学公司制造、分子量:249.7、每一分子的不饱和双键数:3个)
- [0182] (固化性反应型树脂)
- [0183] • 末端甲基丙烯酰基改性PPE(产品名“SA9000”、Sabic Innovative Plastics公司制造、Mn:2756、每一分子的末端官能团数:2个)
- [0184] (自由基聚合引发剂)
- [0185] • 双(1-叔丁基过氧化-1-甲基乙基)苯(产品名“Perbutyl P”、日油公司制造)
- [0186] [树脂组合物清漆的制备]
- [0187] 以50:40:10的重量比计量固化性反应型树脂、多官能乙烯基芳香族共聚物和固化性反应型化合物,计量出相对于该固体成分为1质量%的量的自由基聚合引发剂,投入至容器中。使甲苯/甲基乙基酮混合溶剂为50:50的比例并按照固体成分50质量%的方式进行添加,搅拌5小时以上,制备树脂组合物清漆。
- [0188] [预浸料的制作]
- [0189] 在约100N/m的固定张力下使低介电常数玻璃布L2116(重量94g/m²、厚度91μm、宽度50mm)中浸渗树脂组合物清漆,利用狭缝刮落,在120℃干燥60分钟,制作预浸料。
- [0190] [层积体的制作]
- [0191] 将8片预浸料重叠,从室温以3℃/分钟的升温速度进行加热,同时在压力5kg/cm²的条件下进行真空压制。达到130℃后以3℃/分钟的升温速度进行加热,同时以压力40kg/cm²的条件进行真空压制。之后,在达到200℃后,在将温度维持在200℃的状态下在压力40kg/cm²且60分钟的条件下进行真空压制,由此制作层积体。
- [0192] [评价方法]
- [0193] (多官能乙烯基芳香族共聚物的来自二乙烯基芳香族化合物的结构单元中的间位体比例的分析方法)
- [0194] 使用日本电子制造的核磁共振分光装置(机型名称:JNM-ECZ500R/S1型),通过¹³C-NMR分析进行测定。作为溶剂使用氯仿-d₁,将四甲基硅烷的共振线用作内标。将125ppm的峰的面积值相对于113ppm、135ppm、137ppm的峰的面积值的比例作为来自二乙烯基芳香族化合物的结构单元中的间位体的比例。
- [0195] (多官能乙烯基芳香族共聚物的各结构单元的比例的解析方法)
- [0196] 使用日本电子制造的核磁共振分光装置(机型名称:JNM-ECZ500R/S1型),通过¹³C-NMR和¹H-NMR分析进行测定。作为溶剂使用氯仿-d₁,将四甲基硅烷的共振线用作内标。将5.2ppm和5.7ppm的峰的面积值相对于5.8ppm~7.7ppm的峰的面积值的比例作为来自二乙烯基芳香族化合物的结构单元(a)的比例,将从1减去来自二乙烯基芳香族化合物的结构单元(a)的比例而得到的值作为来自单乙烯基芳香族化合物的结构单元(b)的比例。
- [0197] (分子量分布的测定方法)
- [0198] 使用凝胶渗透色谱(GPC),通过与分子量已知的标准聚苯乙烯的洗脱时间进行比较而求出苯乙烯系弹性体的数均分子量(Mn)。具体地说,制备试样浓度1.0质量%(溶剂:氯仿)的测定试样后,测定装置使用HLC-8320GPC(东曹株式会社制造),在下述条件下进行测定。
- [0199] 柱:将3根Shodex制K-806L串联连接

[0200] 洗脱液:氯仿

[0201] 注入量:100 μ L

[0202] 流量:1.0mL/min

[0203] 柱温度:40 $^{\circ}$ C

[0204] 检测器:RI

[0205] (预浸料的孔隙的评价方法)

[0206] 从预浸料切出3片长10mm \times 宽10mm的样品片,将其截面研磨后,按照上下面落入视野内的方式使用50倍的透镜利用光学显微镜观察孔隙的有无。对于各样品在3处实施同样的作业,合计实施9处,按照下述评价基准对孔隙的发生程度进行评价。

[0207] A:孔隙0个

[0208] B:孔隙1个以上且小于5个

[0209] C:孔隙5个以上

[0210] (层间剥离强度的测定方法)

[0211] 将预浸料2片叠置,在其上下重叠铜箔(厚度12 μ m、表面粗糙度Rz2.0 μ m、FV-WS箔、古川电气工业株式会社制造),从室温起以3 $^{\circ}$ C/分钟的升温速度进行加热,同时在压力5kg/cm²的条件下进行真空压制。达到130 $^{\circ}$ C后,以3 $^{\circ}$ C/分钟的升温速度进行加热,同时在压力30kg/cm²的条件下进行真空压制。之后,在达到200 $^{\circ}$ C后,在将温度保持在200 $^{\circ}$ C的状态下在压力30kg/cm²的条件下进行60分钟真空压制,由此制作两面覆铜层积板,作为测定试样。将测定试样切成宽度15mm \times 长度150mm的尺寸。使用Autograph (AG-5000D、株式会社岛津制作所制),将铜箔相对于层积板面以90 $^{\circ}$ C的角度且以50mm/分钟的速度进行剥离,对此时的负荷的平均值进行测定,求出5次测定的平均值。

[0212] (层积板有无薄斑(飞白)的判定方法)

[0213] 在50mm \times 80mm的层积板中,通过目视对于表示玻璃布线束中的树脂未含浸部的层积板的外观有无薄斑进行评价。具体地说,对于层积板从30 $^{\circ}$ 的角度照射笔灯,从45 $^{\circ}$ 的角度目视,确认有无薄斑。

[0214] (介质损耗角正切的测定方法)

[0215] 利用空腔谐振法对层积板在10GHz的介质损耗角正切进行测定。作为测定装置,使用网络分析仪(N5230A、Agilent Technologies公司制造)和关东电子应用开发公司制造的空腔谐振器(Cavity Resonator CP系列)进行测定。

[0216] (玻璃化转变点的测定方法)

[0217] 将层积体切割成宽度:3.0mm、长度25mm而制作出玻璃化转变温度(Tg)测定中使用的试验片。将所得到的试验片置于TMA(热机械分析装置)中,在氮气流下以10 $^{\circ}$ C/分钟的升温速度升温至220 $^{\circ}$ C,进一步在220 $^{\circ}$ C进行20分钟加热处理,由此除去残留的成型应变。将试验片自然冷却至室温后,固定于TMA测定装置的夹头处,在氮气流下以10 $^{\circ}$ C/分钟的升温速度从30 $^{\circ}$ C起进行扫描测定直至320 $^{\circ}$ C为止,通过切线法求出Tg。

[0218] (焊料耐热的评价方法)

[0219] 将层积体切割成50mm \times 50mm,放入121 $^{\circ}$ C饱和蒸气压的高压锅中10小时。将层积体取出,擦掉表面的水分后,在288 $^{\circ}$ C的焊料浴中浸渍20秒。按照下述评价基准对浸渍后的层积板的膨胀度进行评价。

- [0220] AA:完全未产生直径2mm以上的膨胀
- [0221] A:完全未产生直径3mm以上的膨胀
- [0222] B:产生1个~3个直径3mm以上的膨胀、并且未产生直径5mm以上的膨胀
- [0223] C:产生4个以上直径3mm以上的膨胀、或者产生1个以上直径5mm以上的膨胀。