



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118103421 A

(43) 申请公布日 2024. 05. 28

(21) 申请号 202280069540.8

(22) 申请日 2022.11.09

(30) 优先权数据

2021-188798 2021.11.19 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.04.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/041663 2022.11.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/090215 JA 2023.05.25

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 奥野纮介 小山雅也

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

专利代理师 李新红

(51) Int. Cl.

C08F 290/06 (2006.01)

B32B 27/26 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

C08K 5/3477 (2006.01)

C08K 5/544 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

C08L 63/08 (2006.01)

C08L 71/12 (2006.01)

H05K 1/03 (2006.01)

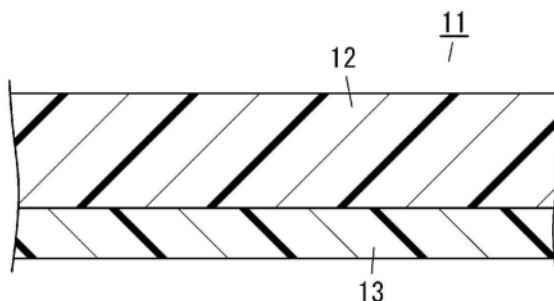
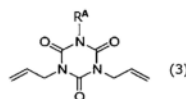
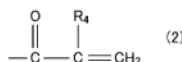
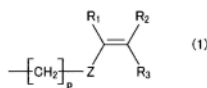
权利要求书2页 说明书29页 附图2页

(54) 发明名称

树脂组合物、具有树脂的膜、具有树脂的金属箔、覆金属层压体和印刷线路板

(57) 摘要

本公开的树脂组合物含有聚苯醚化合物(A)、苯乙烯嵌段共聚物(B)、聚丁二烯化合物(C)和固化剂(D)。聚苯醚化合物(A)在分子中具有由式(1)表示的基团或由式(2)表示的基团中的至少一种。聚丁二烯化合物(C)在分子中具有环氧基。固化剂(D)含有由式(3)表示的烯丙基化合物(d1)。(在式(1)中,p表示0-10的整数,Z表示亚芳基,并且R₁-R₃各自独立地表示氢原子或烷基。)(在式(2)中,R₄表示氢原子或烷基。)(在式(3)中,R^A表示C8-22的烷基或烯基。)



1. 一种树脂组合物,所述树脂组合物含有:

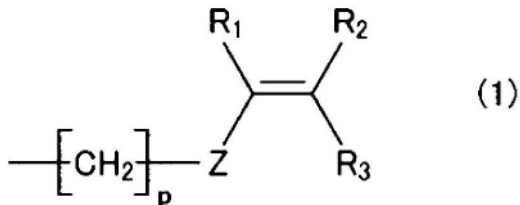
聚苯醚化合物 (A),

苯乙烯嵌段共聚物 (B),

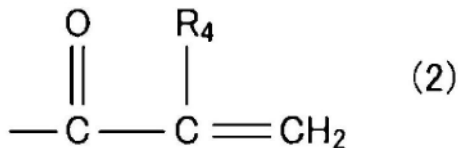
聚丁二烯化合物 (C), 和

固化剂 (D),

所述聚苯醚化合物 (A) 在其分子中具有由以下式 (1) 表示的基团或由以下式 (2) 表示的基团中的至少一种:



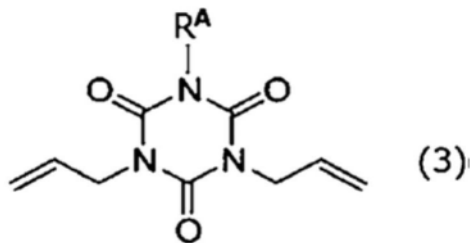
其中 p 表示在 0 至 10 范围内的整数, Z 表示亚芳基, 并且 R_1 至 R_3 各自独立地表示氢原子或烷基,



其中 R_4 表示氢原子或烷基,

所述聚丁二烯化合物 (C) 在其分子中具有环氧基, 并且

所述固化剂 (D) 含有由以下式 (3) 表示的烯丙基化合物 (d1):



其中 R^A 表示各自具有 8 至 22 个碳原子的烷基或烯基。

2. 根据权利要求 1 所述的树脂组合物, 其中

所述树脂组合物的半固化产物的最小弯曲半径等于或小于 2mm。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的树脂组合物, 其中

所述树脂组合物的固化产物的最小弯曲半径等于或小于 2mm。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的树脂组合物, 所述树脂组合物还含有具有三嗪环的硅烷偶联剂 (E)。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的树脂组合物, 其中

所述苯乙烯嵌段共聚物 (B) 与所述聚苯醚化合物 (A) 和所述烯丙基化合物 (d1) 的总量的质量比为等于或大于 50:50 且等于或小于 95:5。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的树脂组合物, 其中

相对于总量为 100 质量份的所述聚苯醚化合物 (A) 和所述烯丙基化合物 (d1), 所述聚丁二烯化合物 (C) 的含量为等于或大于 5 质量份且等于或小于 40 质量份。

7. 一种具有树脂的膜,所述具有树脂的膜包括:

树脂层,所述树脂层含有根据权利要求1或2所述的树脂组合物的未固化产物或根据权利要求1或2所述的树脂组合物的半固化产物中的至少一种;以及
与所述树脂层重叠放置的支撑膜。

8. 一种具有树脂的金属箔片材,所述具有树脂的金属箔片材包括:

树脂层,所述树脂层含有根据权利要求1或2所述的树脂组合物的未固化产物或根据权利要求1或2所述的树脂组合物的半固化产物中的至少一种;以及
与所述树脂层重叠放置的金属箔片材。

9. 一种覆金属层压体,所述覆金属层压体包括:

绝缘层,所述绝缘层含有根据权利要求1或2所述的树脂组合物的固化产物;以及
与所述绝缘层重叠放置的金属箔片材。

10. 一种印刷线路板,所述印刷线路板包括:

绝缘层,所述绝缘层含有根据权利要求1或2所述的树脂组合物的固化产物;以及
被所述绝缘层覆盖的线路。

树脂组合物、具有树脂的膜、具有树脂的金属箔、覆金属层压体和印刷线路板

技术领域

[0001] 本公开总体上涉及树脂组合物、具有树脂的膜、具有树脂的金属箔片材、覆金属层压体和印刷线路板。更具体地，本公开涉及树脂组合物，以及涉及全都由该树脂组合物制成的具有树脂的膜、具有树脂的金属箔片材、覆金属层压体和印刷线路板。

背景技术

[0002] 专利文献1公开了一种树脂组合物，该树脂组合物含有改性聚苯醚化合物和作为具有碳-碳不饱和双键的交联固化剂的三烯丙基异氰脲酸酯(在下文中被称为“TAIC”)。专利文献1描述了该树脂组合物可以提供具有优异的低介电性质的固化产物。

[0003] 引用清单

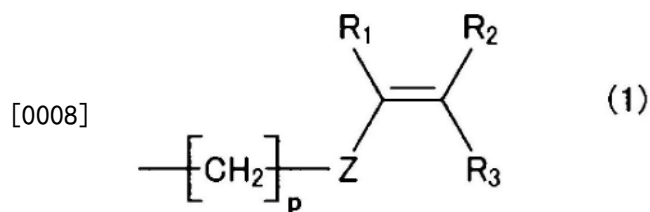
[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:JP 2015-086330 A

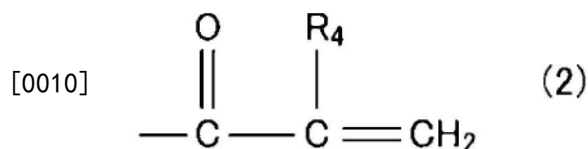
发明内容

[0006] 本公开的一个目的是提供一种树脂组合物，所述树脂组合物使得能够提供具有低介电性质并且还具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物，以及还提供包括由该树脂组合物制成的树脂层在内的具有树脂的膜、包括由该树脂组合物制成的树脂层在内的具有树脂的金属箔片材、包括由该树脂组合物制成的绝缘层的覆金属层压体和包括由该树脂组合物制成的绝缘层的印刷线路板。

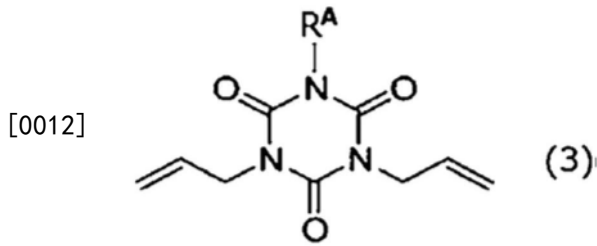
[0007] 根据本公开的一个方面的树脂组合物含有聚苯醚化合物(A)、苯乙烯嵌段共聚物(B)、聚丁二烯化合物(C)和固化剂(D)。所述聚苯醚化合物(A)在其分子中具有由以下式(1)表示的基团或由以下式(2)表示的基团中的至少一种：



[0009] 在式(1)中，p表示在0至10范围内的整数，Z表示亚芳基，并且R₁至R₃各自独立地表示氢原子或烷基。



[0011] 在式(2)中，R₄表示氢原子或烷基。所述聚丁二烯化合物(C)在其分子中具有环氧基。所述固化剂(D)含有由以下式(3)表示的烯丙基化合物(d1)：



[0013] 在式(3)中, R^A 表示各自具有8至22个碳原子的烷基或烯基。

[0014] 根据本公开的另一个方面的具有树脂的膜包括:含有上述树脂组合物的未固化产物或上述树脂组合物的半固化产物中的至少一种的树脂层;以及与所述树脂层重叠放置的支撑膜。

[0015] 根据本公开的再一个方面的具有树脂的金属箔片材包括:含有上述树脂组合物的未固化产物或上述树脂组合物的半固化产物中的至少一种的树脂层;以及与所述树脂层重叠放置的金属箔片材。

[0016] 根据本公开的又一个方面的覆金属层压体包括:含有上述树脂组合物的固化产物的绝缘层;以及与所述绝缘层重叠放置的金属箔片材。

[0017] 根据本公开又一个方面的印刷电路板包括:含有上述树脂组合物的固化产物的绝缘层;以及被所述绝缘层覆盖的线路。

附图说明

[0018] 图1是示出根据本公开的一个示例性实施方案的一种示例性的具有树脂的膜的示意横截面图;

[0019] 图2是示出根据本公开的示例性实施方案的一种示例性的具有树脂的金属箔片材的示意横截面图;

[0020] 图3是示出根据本公开的示例性实施方案的一种示例性的覆金属层压体的示意横截面图;以及

[0021] 图4的A-D是示出根据本公开的示例性实施方案的一种用于制造印刷电路板的示例性方法的示意横截面图。

具体实施方式

[0022] 首先,将会说明本发明人如何想到了本公开的构思。

[0023] 近来,由于各种类型电子设备要处理的信息量一直增加,所以为了在那些设备上越来越密集地集成半导体器件和形成线路,并且为了进一步增加在那些设备中彼此层叠的互连层的数量,安装技术日益显著地发展。另一方面,如在车载应用的毫米波雷达板中那样,用于那些各种类型电子设备的电路板需要与射频应用兼容。为了提高信号的传输速率并且降低信号的传输损耗,用于形成待应用于那些各种类型电子设备的电路板的绝缘层的基板材料需要使其介电常数和介电损耗角正切尽可能地降低。

[0024] 已知聚苯醚在从MHz频带到GHz频带范围内的射频频带方面表现出优异的低介电性质。这就是聚苯醚例如可以用作射频成型材料的原因。更具体地,聚苯醚适合用作形成印刷电路板的绝缘层的基板材料,该印刷电路板是为使用射频频带的电子设备而提供的。

[0025] 以上引用的专利文献1公开了一种树脂组合物,该树脂组合物含有改性聚苯醚化合物和作为具有碳-碳不饱和双键的交联固化剂的三烯丙基异氰脲酸酯(在下文中被称为“TAIC”)。专利文献1描述了该树脂组合物可以提供具有优异的低介电性质的固化产物。

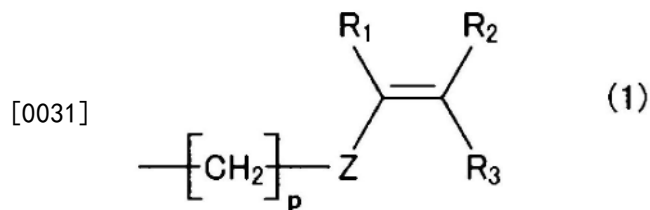
[0026] 近年来,树脂组合物的固化产物日益需要不仅具有低介电性质,而且具有充足的柔性和改善的对金属箔片材的粘合性。

[0027] 鉴于上述背景,本发明人进行了深入细致的研究开发。结果,本发明人想到了树脂组合物的构思,所述树脂组合物的固化产物会具有低介电性质并且还具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性。

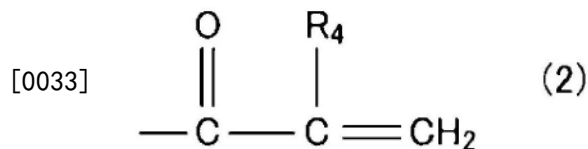
[0028] 现在将描述本公开的示例性实施方案。注意,以下描述的示例性实施方案仅是本公开的各种实施方案中的一种示例性实施方案,而不应被解释为限制性的。而是,在不背离本公开的范围的情况下,可以根据设计选择或任何其他因素,以各种方式容易地改变示例性实施方案。

[0029] <树脂组合物>

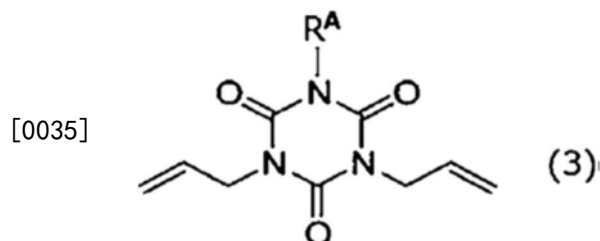
[0030] 根据本实施方案的树脂组合物(在下文中简称为“树脂组合物”)含有聚苯醚化合物(A)、苯乙烯嵌段共聚物(B)、聚丁二烯化合物(C)和固化剂(D)。聚苯醚化合物(A)在其分子中具有由以下式(1)表示的基团或由以下式(2)表示的基团中的至少一种:



[0032] 在式(1)中,p表示在0至10范围内的整数,Z表示亚芳基,并且R₁至R₃各自独立地表示氢原子或烷基。



[0034] 在式(2)中,R₄表示氢原子或烷基。聚丁二烯化合物(C)在其分子中具有环氧基。固化剂(D)含有由以下式(3)表示的烯丙基化合物(d1):



[0036] 在式(3)中,R^A表示各自具有8至22个碳原子的烷基或烯基。

[0037] 根据本实施方案的树脂组合物含有聚苯醚化合物(A),由此使得能够提供具有低介电性质的固化产物。另外,树脂组合物还含有苯乙烯嵌段共聚物(B)和在其分子中具有环氧基的聚丁二烯化合物(C),由此使得能够提供具有优异的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。此外,树脂组合物还含有具有烯丙基化合物(d1)的固化剂(D),由此使得能够在

保持低介电性质和优异的对例如金属箔片材的粘合性的同时提供具有充足的柔性的固化产物。

[0038] 因此,根据本实施方案的树脂组合物可以提供具有低介电性质并且还具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。

[0039] 使用该树脂组合物来制造具有树脂的膜将会提供包括树脂层在内的具有树脂的膜,该树脂层具有低介电性质并且还具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性。另外,使用该树脂组合物来制造具有树脂的金属箔片材将会提供包括树脂层在内的具有树脂的金属箔片材,该树脂层具有低介电性质并且还具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性。此外,使用该树脂组合物来制造覆金属层压体将会提供包括绝缘层的覆金属层压体,该绝缘层具有低介电性质并且还具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性。此外,使用该树脂组合物来制造印刷线路板将会提供包括绝缘层的印刷线路板,该绝缘层具有低介电性质并且还具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性。

[0040] 接下来,将详细描述根据本实施方案的树脂组合物的化学组成。

[0041] (聚苯醚)

[0042] 如上所述,根据本实施方案的树脂组合物含有聚苯醚化合物(A)。聚苯醚化合物(A)在其分子中具有由式(1)表示的基团或由式(2)表示的基团中的至少一种。另外,聚苯醚化合物(A)优选地在其分子的任一个末端或两个末端处具有由式(1)表示的基团或由式(2)表示的基团中的至少一种。也就是说,根据本实施方案的树脂组合物优选地含有其一个末端用由式(1)表示的基团或由式(2)表示的基团中的至少一种进行改性的聚苯醚化合物(A)。

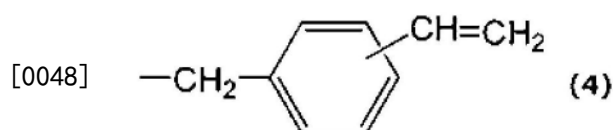
[0043] 如上所述,在式(1)中,p表示在0至10范围内的整数,Z表示亚芳基,并且 R_1 至 R_3 彼此独立。也就是说, R_1 至 R_3 可以是相同的基团或者彼此不同,无论哪种都是合适的。另外, R_1 至 R_3 表示氢原子或烷基。

[0044] 注意,如果在式(1)中的p为零,则这意味着Z直接与聚苯醚的末端键合。

[0045] 如果式(1)中的 R_1 至 R_3 均为烷基,则 R_1 至 R_3 分别优选为例如具有1至18个碳原子的烷基,并且更优选具有1至10个碳原子的烷基。这样的烷基的具体实例包括甲基、乙基、丙基、己基和癸基。

[0046] 亚芳基可以是例如单环芳族基团比如亚苯基,或多环芳族基团比如作为多环芳族化合物的亚萘基环。另外,在亚芳基中包含的芳族环中,直接与芳族环键合的氢原子可以被除氢原子以外的取代基取代。这样的取代基的具体实例包括烯基、炔基、甲酰基、烷基羰基、烯基羰基和炔基羰基。例如,与芳族环键合的烷基优选为具有1至18个碳原子的烷基,并且更优选为具有1至10个碳原子的烷基。更具体地,烷基可以是例如甲基、乙基、丙基、己基或癸基。

[0047] 由式(1)表示的基团的具体实例包括由以下式(4)表示的乙烯基苄基和乙烯基苯基。乙烯基苄基的更具体的实例包括邻乙烯基苄基、间乙烯基苄基和对乙烯基苄基。

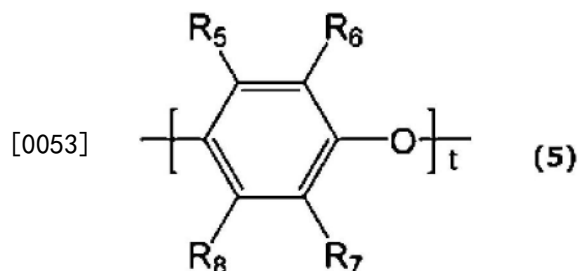


[0049] 在式(2)中, R_4 为氢原子或烷基。如果 R_4 为烷基,则 R_4 例如优选为具有1至18个碳原子的烷基,并且更优选具有1至10个碳原子的烷基。这样的烷基的具体实例包括甲基、乙基、丙基、己基和癸基。

[0050] 另外,由式(2)表示的基团的具体实例包括丙烯酰基和甲基丙烯酰基。

[0051] 如上所述,聚苯醚化合物(A)在其分子中具有由式(1)表示的基团或由式(2)表示的基团中的至少一种。也就是说,聚苯醚化合物(A)可以具有选自由以下各项组成的组中的仅一种类型的基团或两种类型以上的基团:由式(1)表示的基团和由式(2)表示的基团。更具体地,聚苯醚化合物(A)可以具有例如选自由以下各项组成的组中的任何一项或两项以上:邻乙烯基苄基、间乙烯基苄基和对乙烯基苄基。

[0052] 聚苯醚化合物(A)是在其分子中具有聚苯醚链的化合物。聚苯醚化合物(A)优选地在其分子中具有例如由以下式(5)表示的结构重复单元:



[0054] 在式(5)中, t 在1至50的范围内,并且 R_5 至 R_8 彼此独立。也就是说, R_5 至 R_8 可以是相同的基团或者彼此不同,无论哪种都是合适的。

[0055] 另外,式(5)中的 R_5 至 R_8 的实例包括氢原子、烷基、烯基、炔基、甲酰基、烷基羰基、烯基羰基和炔基羰基。特别地, R_5 至 R_8 分别优选为氢原子或烷基。

[0056] 将更详细地描述 R_5 至 R_8 中包含的基团。

[0057] 烷基优选为具有1至18个碳原子的烷基,并且更优选为具有1至10个碳原子的烷基。这样的烷基的具体实例包括甲基、乙基、丙基、己基和癸基。

[0058] 烯基优选为具有2至18个碳原子的烯基,并且更优选为具有2至10个碳原子的烯基。这样的烯基的具体实例包括乙烯基、烯丙基和3-丁烯基。

[0059] 例如,炔基优选为具有2至18个碳原子的炔基,并且更优选为具有2至10个碳原子的炔基。这样的炔基的具体实例包括乙炔基和炔丙基(丙-2-炔-1-基)。

[0060] 烷基羰基可以是被烷基取代的羰基,并且优选为具有2至18个碳原子的烷基羰基,并且更优选为具有2至10个碳原子的烷基羰基。这样的烷基羰基的具体实例包括乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、新戊酰基、己酰基、辛酰基和环己基羰基。

[0061] 烯基羰基可以是被烯基取代的羰基,并且例如优选为具有3至18个碳原子的烯基羰基,并且更优选为具有3至10个碳原子的烯基羰基。这样的烯基羰基的具体实例包括丙烯酰基、甲基丙烯酰基和巴豆酰基。

[0062] 炔基羰基可以是被炔基取代的羰基,并且例如优选为具有3至18个碳原子的炔基羰基,并且更优选为具有3至10个碳原子的炔基羰基。这样的炔基羰基的具体实例包括丙炔酰基。

[0063] 聚苯醚化合物(A)的重均分子量(M_w)优选地等于或大于500,更优选地等于或大于800,并且甚至更优选地等于或大于1000。另外,聚苯醚化合物(A)的重均分子量(M_w)优选地

等于或小于5000,更优选地等于或小于4000,并且甚至更优选地等于或小于3000。如果聚苯醚化合物(A)的重均分子量(Mw)在500至5000的该数值范围内,则树脂组合物可以提供具有低介电性质并且还具具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。

[0064] 在此情况下,重均分子量可以无限制地通过任何一般分子量测量方法来测量。具体地,优选地使用例如凝胶渗透色谱法(GPC)来测量重均分子量。另外,如果聚苯醚化合物(A)在其分子中具有由式(5)表示的结构重复单元,则式(5)中的t优选为使得聚苯醚化合物(A)的重均分子量在以上限定的范围内的数值。具体地,在该情况下,t的值例如优选地在1至50的范围内。

[0065] 如上所述,根据本实施方案的聚苯醚化合物(A)在其分子中具有由式(1)表示的基团或由式(2)表示的基团中的至少一种。因此,即使聚苯醚化合物(A)的重均分子量在作为相对较低的分子量的500至5000的数值范围内,根据本实施方案的树脂组合物也可以提供具有低介电性质并且还具具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。

[0066] 例如,在聚苯醚化合物(A)中,每分子聚苯醚化合物(A)中的由式(1)表示的基团或由式(2)表示的基团中的至少一种的基团平均数优选地在1至5的范围内,更优选地在1至3的范围内,并且甚至更优选地在1.5至3的范围内。如果每分子聚苯醚化合物(A)的基团数在1至5的数值范围内,则根据本实施方案的树脂组合物可以提供具有低介电性质并且还具具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。

[0067] 注意,在聚苯醚化合物(A)中,每分子聚苯醚化合物(A)中的由式(1)表示的基团或由式(2)表示的基团中的至少一种的基团平均数可以是:例如,表示1摩尔聚苯醚化合物(A)中存在的每一种聚苯醚化合物(A)的每分子中,由式(1)表示的基团或由式(2)表示的基团中的至少一种所表示的平均值的数值。该基团的平均值可以例如通过以下方式来获得:测量所产生的聚苯醚化合物(A)中残留的羟基数量,并且根据尚没有由式(1)或式(2)表示的基团的聚苯醚(即其末端尚未用由式(1)表示的基团或由式(2)表示的基团进行改性的聚苯醚)中的羟基数量来计算羟基数量的减少量。

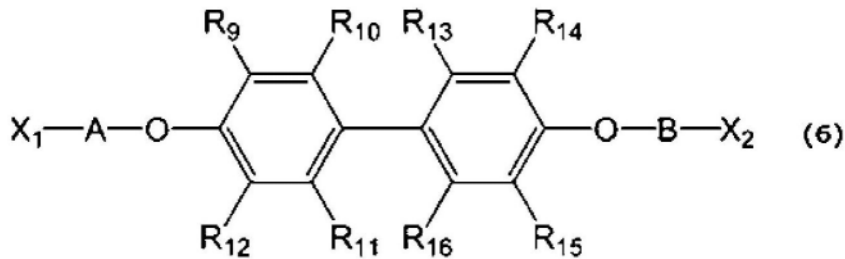
[0068] 另外,聚苯醚化合物(A)中残留的羟基数量可以例如通过将与羟基缔合的季铵盐(四乙基氢氧化铵)加入到聚苯醚化合物(A)的溶液中并测量混合溶液的UV吸光度来测定。

[0069] 根据本实施方案的聚苯醚化合物(A)的特性粘度优选地等于或大于0.03d1/g,更优选地等于或大于0.04d1/g,并且甚至更优选地等于或大于0.06d1/g。根据本实施方案的聚苯醚化合物(A)的特性粘度优选地等于或小于0.12d1/g,更优选地等于或小于0.11d1/g,并且甚至更优选地等于或小于0.095d1/g。如果聚苯醚化合物(A)的特性粘度在0.03d1/g至0.12d1/g的该数值范围内,则树脂组合物可以提供具有低介电性质并且还具具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。

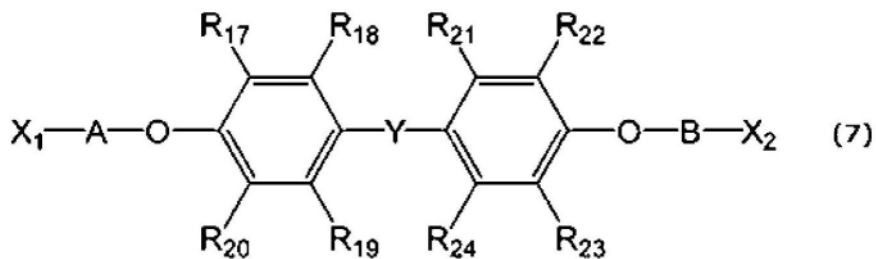
[0070] 注意,在此情况下,聚苯醚化合物(A)特性粘度在25°C的二氯甲烷中测量。更具体地,聚苯醚化合物(A)的特性粘度可以是例如使用粘度计通过以下方式测量的值:将聚苯醚化合物(A)溶解在二氯甲烷中以制备浓度为0.18g/45mL的二氯甲烷溶液,并且将二氯甲烷溶液的温度调整到25°C。可以用于测量特性粘度的粘度计可以是例如由Schott Instruments GmbH生产的AVS500Visco System。

[0071] 聚苯醚化合物(A)优选地包括选自以下各项组成的组中的至少一种化合物:具有由以下式(6)表示的结构的聚苯醚化合物(a1)、具有由以下式(7)表示的结构的聚苯醚化

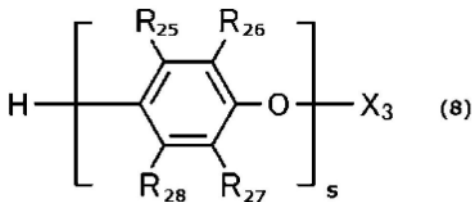
合物 (a2) 和具有由以下式 (8) 表示的结构的聚苯醚化合物 (a3)。也就是说,聚苯醚化合物 (A) 可以包括选自由以下各项组成的组中的任何一项或两项以上:具有由以下式 (6) 表示的结构的聚苯醚化合物 (a1)、具有由以下式 (7) 表示的结构的聚苯醚化合物 (a2) 和具有由以下式 (8) 表示的结构的聚苯醚化合物 (a3)。



[0072]



[0073]



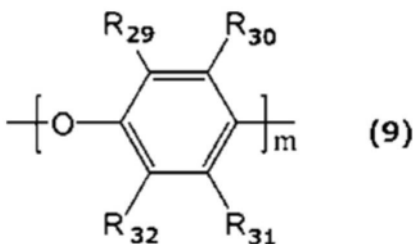
[0074] 在这些式 (6)、(7) 和 (8) 中, $\text{R}_9\text{-R}_{16}$ 、 $\text{R}_{17}\text{-R}_{24}$ 和 $\text{R}_{25}\text{-R}_{28}$ 彼此独立。也就是说, $\text{R}_9\text{-R}_{16}$ 、 $\text{R}_{17}\text{-R}_{24}$ 和 $\text{R}_{25}\text{-R}_{28}$ 可以是相同的基团或者彼此不同, 无论哪种都是合适的。

[0075] 另外, 在这些式 (6)、(7) 和 (8) 中, $\text{R}_9\text{-R}_{16}$ 、 $\text{R}_{17}\text{-R}_{24}$ 和 $\text{R}_{25}\text{-R}_{28}$ 的实例包括氢原子、烷基、烯基、炔基、甲酰基、烷基羰基、烯基羰基和炔基羰基。特别地, $\text{R}_9\text{-R}_{16}$ 、 $\text{R}_{17}\text{-R}_{24}$ 和 $\text{R}_{25}\text{-R}_{28}$ 优选为氢原子或烷基。

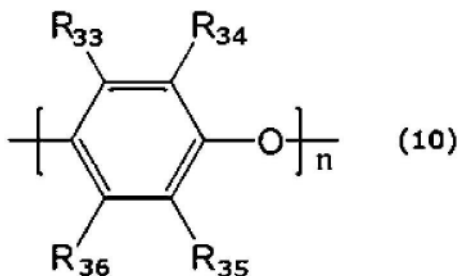
[0076] 此外, 在这些式 (6)、(7) 和 (8) 中, $\text{X}_1\text{-X}_3$ 彼此独立。也就是说, $\text{X}_1\text{-X}_3$ 可以是相同的基团或者彼此不同, 无论哪种都是合适的。 $\text{X}_1\text{-X}_3$ 优选为由式 (1) 表示的基团或由式 (2) 表示的基团。

[0077] 在式 (8), s 例如是在 1 至 100 范围内的整数。

[0078] 另外, 式 (6) 和 (7) 中的 A 和 B 分别具有由以下式 (9) 和 (10) 中的至少一个表示的结构重复单元:



[0079]



[0080] 在式(9)和(10)中,m和n例如分别在0至20的范围内。

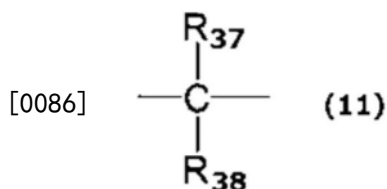
[0081] 在这些式(9)和(10)中, R_{29} - R_{32} 和 R_{33} - R_{36} 彼此独立。也就是说, R_{29} - R_{32} 和 R_{33} - R_{36} 可以是相同的基团或者彼此不同,无论哪种都是合适的。

[0082] 另外,在这些式(9)和(10)中, R_{29} - R_{32} 和 R_{33} - R_{36} 的实例包括氢原子、烷基、烯基、炔基、甲酰基、烷基羰基、烯基羰基和炔基羰基。特别地, R_{29} - R_{32} 和 R_{33} - R_{36} 优选为氢原子或烷基。

[0083] 在这些式(9)和(10)中,m和n优选为其总和在1至30范围内的数值。也就是说,m优选地在0至20的范围内,n优选地在0至20的范围内,并且m和n的总和优选地在1至30的范围内。

[0084] 另外, R_{29} - R_{32} 可以与式(5)中的 R_5 - R_8 相同。

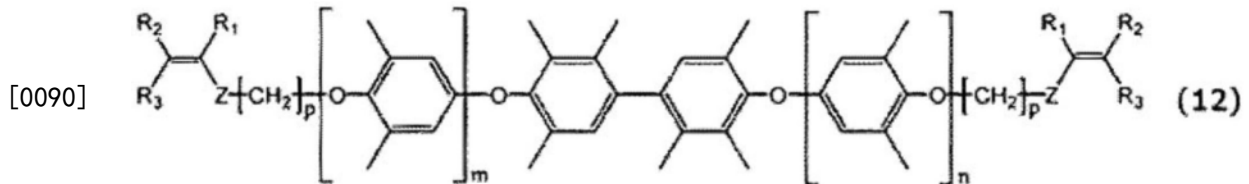
[0085] 在式(7)中,Y优选为具有至多20个碳原子的直链、支链或环状的烃。此烃Y的一个具体示例性结构可以例如由以下式(11)表示:



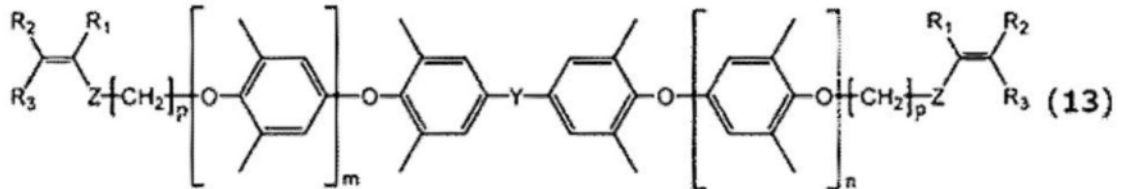
[0087] 在此式(11)中, R_{37} 和 R_{38} 彼此独立。也就是说, R_{37} 和 R_{38} 可以是相同的基团或者彼此不同,无论哪种都是合适的。

[0088] 另外,在此式(11)中, R_{37} 和 R_{38} 可以是例如氢原子或烷基。具体地,此烷基例如可以是甲基。由此式(11)表示的基团的具体实例包括亚甲基、甲基亚甲基和二甲基亚甲基。特别地,由式(11)表示的基团优选为二甲基亚甲基。

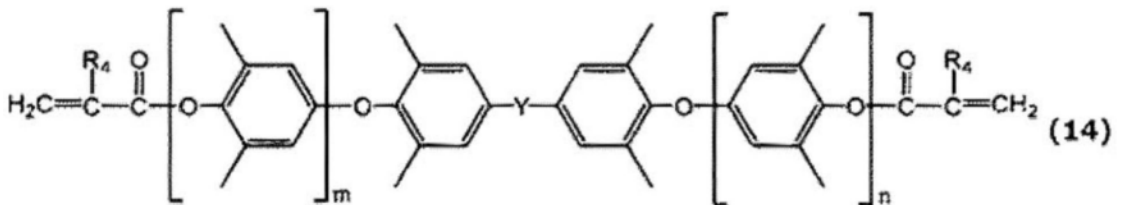
[0089] 由式(6)表示的聚苯醚化合物(a1)可以由以下式(12)表示的聚苯醚化合物(a11):



[0091] 由式(7)表示的聚苯醚化合物(a2)的更具体的实例包括由以下式(13)表示的聚苯醚化合物(a21)和由以下式(14)表示的聚苯醚化合物(a22):



[0092]



[0093] 在这些式(12)、(13)和(14)中,m和n例如可以与式(9)和(10)中的m和n相同。另外,在式(12)和(13)中,R₁-R₃、p和Z例如可以与式(1)中的R₁-R₃、p和Z相同。此外,在式(13)和(14)中,Y例如可以与式(7)中的Y相同。在式(14)中,R₄例如可以与式(2)中的R₄相同。

[0094] 接下来,将描述一种用于合成根据本实施方案的聚苯醚化合物(A)的方法。在以下描述中,将描述一种用于合成其一个末端用由式(1)表示的基团或由式(2)表示的基团中的至少一种进行改性的改性聚苯醚化合物(A)的方法。然而,以下描述的用于合成根据本实施方案的聚苯醚化合物(A)的方法仅是一个示例,而不应被解释为限制性的。而是,也可以使用任何其他合适的方法,只要该方法使得能够合成在其分子中包含由式(1)表示的基团或由式(2)表示的基团中的至少一种的聚苯醚化合物(A)即可。

[0095] 用于合成其一个末端用由式(1)表示的基团或由式(2)表示的基团中的至少一种进行改性的改性聚苯醚化合物(A)的方法可以包括:例如,使作为原料的聚苯醚化合物与包含由式(1)表示的基团或由式(2)表示的基团中的至少一种和卤素原子的化合物反应。

[0096] 卤素原子的实例包括氯原子、溴原子、碘原子和氟原子。特别地,卤素原子优选为氯原子。所述包含由式(1)表示的基团或由式(2)表示的基团中的至少一种和卤素原子的化合物的具体实例包括邻氯甲基苯乙烯、对氯甲基苯乙烯和间氯甲基苯乙烯。

[0097] 例如,可以单独使用仅一种类型的这种包含由式(1)表示的基团或由式(2)表示的基团中的至少一种和卤素原子的化合物。备选地,也可以组合使用两种以上类型的这种化合物。更具体地,可以单独使用选自自由邻氯甲基苯乙烯、对氯甲基苯乙烯和间氯甲基苯乙烯组成的组中的任一种化合物。备选地,也可以组合使用选自自由邻氯甲基苯乙烯、对氯甲基苯乙烯和间氯甲基苯乙烯组成的组中的两种以上的化合物。

[0098] 在用于合成根据本实施方案的聚苯醚化合物(A)的方法中,可以无限制地使用任何聚苯醚作为其原料,只要可以最终合成出所需的聚苯醚化合物(A)即可。原料聚苯醚的具

体实例包括:包含2,6-二甲基苯酚、双官能酚或三官能酚中的至少一种的聚苯醚,和诸如聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)之类的聚苯醚。

[0099] 如本文中所使用的,双官能酚是指在其分子中具有两个酚羟基的酚类化合物。双官能酚的具体实例包括四甲基双酚A。如本文中所使用的,三官能酚是指在其分子中具有三个酚羟基的酚类化合物。

[0100] 如上所述,用于合成根据本实施方案的聚苯醚化合物(A)的方法优选地包括使原料聚苯醚化合物与包含由式(1)表示的基团或由式(2)表示的基团中的至少一种和卤素原子的化合物反应。更具体地,用于合成聚苯醚化合物(A)的方法优选地包括这样的反应过程步骤:通过将原料聚苯醚以及所述包含由式(1)表示的基团或由式(2)表示的基团中的至少一种和卤素原子的化合物溶解在溶剂中,并且在加热混合物的同时搅拌混合物,从而使这些组分相互反应。

[0101] 在用于合成根据本实施方案的聚苯醚化合物(A)的方法中,反应过程步骤优选地在碱金属氢氧化物的存在下进行。这使得聚苯醚与所述包含由式(1)表示的基团或由式(2)表示的基团中的至少一种和卤素原子的化合物能够顺利地相互反应。碱金属氢氧化物的具体实例包括氢氧化钠。另外,碱金属氢氧化物优选地以水溶液的形式使用。也就是说,在用于合成根据本实施方案的聚苯醚化合物(A)的方法中,反应过程步骤优选地包括使用氢氧化钠的水溶液。

[0102] 在用于合成根据本实施方案的聚苯醚化合物(A)的方法的反应过程步骤中,优选地设定这样的反应条件:该反应条件使得原料聚苯醚与所述包含由式(1)表示的基团或由式(2)表示的基团中的至少一种和卤素原子的化合物能够顺利地相互反应。

[0103] 在反应过程步骤中,例如,反应温度优选地等于或高于20°C且等于或低于100°C,并且更优选地等于或高于30°C且等于或低于100°C。另外,在反应过程步骤中,例如,反应时间优选地等于或大于0.5小时且等于或小于20小时,并且更优选地等于或大于0.5小时且等于或小于10小时。

[0104] 在用于合成根据本实施方案的聚苯醚化合物(A)的方法中,反应过程步骤中使用的溶剂优选地能够例如溶解原料聚苯醚以及所述包含由式(1)表示的基团或由式(2)表示的基团中的至少一种和卤素原子的化合物,而不阻碍它们的反应。这样的溶剂的具体实例包括甲苯。

[0105] 在用于合成根据本实施方案的聚苯醚化合物(A)的方法中,如果在反应过程步骤中使用碱金属氢氧化物,则优选地组合使用碱金属氢氧化物和相转移催化剂。也就是说,优选地使原料聚苯醚与所述包含由式(1)表示的基团或由式(2)表示的基团中的至少一种和卤素原子的化合物在碱金属氢氧化物和相转移催化剂的存在下相互反应。这使得原料聚苯醚与所述包含由式(1)表示的基团或由式(2)表示的基团中的至少一种和卤素原子的化合物能够更顺利地相互反应。相转移催化剂的具体实例包括季铵盐,比如四正丁基溴化铵。

[0106] (苯乙烯嵌段共聚物)

[0107] 如上所述,根据本实施方案的树脂组合物含有苯乙烯嵌段共聚物(B)。

[0108] 苯乙烯嵌段共聚物(B)优选为树脂组合物所包含的树脂,例如以用于制作例如覆金属层压体或印刷线路板中所包括的绝缘层。这样的苯乙烯嵌段共聚物(B)包括选自由以下各项组成的组中的至少一项:例如,甲基苯乙烯(乙烯/丁烯)-甲基苯乙烯共聚物、甲基苯

乙烯(乙烯-乙烯/丙烯)-甲基苯乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯(乙烯/丁烯)-苯乙烯共聚物、苯乙烯(乙烯-乙烯/丙烯)-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯(丁二烯/丁烯)-苯乙烯共聚物、苯乙烯-异丁烯-苯乙烯共聚物以及它们的氢化产物。另外,根据本实施方案的苯乙烯嵌段共聚物(B)优选地包括选自以下各项组成的组中的至少一项:例如,苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯(乙烯/丁烯)-苯乙烯共聚物、甲基苯乙烯(乙烯/丁烯)-甲基苯乙烯共聚物以及它们的氢化产物。

[0109] 可以单独使用仅一种类型的根据本实施方案的苯乙烯嵌段共聚物(B)。备选地,也可以组合使用两种以上类型的根据本实施方案的苯乙烯嵌段共聚物(B)。

[0110] 根据本实施方案的苯乙烯嵌段共聚物(B)的重均分子量优选地等于或大于10,000,更优选地等于或大于50,000,并且甚至更优选地等于或大于60,000。另一方面,根据本实施方案的苯乙烯嵌段共聚物(B)的重均分子量优选地等于或小于300,000,更优选地等于或小于250,000,并且甚至更优选地等于或小于200,000。将苯乙烯嵌段共聚物(B)的重均分子量设定为在10,000至300,000的数值范围内的值使得根据本实施方案的树脂组合物能够提供具有低介电性质并且还具具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。

[0111] (聚丁二烯化合物)

[0112] 如上所述,根据本实施方案的树脂组合物含有聚丁二烯化合物(C)。聚丁二烯化合物(C)在其分子中具有环氧基。这样的聚丁二烯化合物(C)的具体实例包括:其中通过将聚丁二烯中的碳-碳双键的至少一部分环氧化而将环氧基引入到分子中的化合物,和其中聚丁二烯的两个末端被缩水甘油基醚化的化合物。其中通过将聚丁二烯中的碳-碳双键的至少一部分环氧化而将环氧基引入到分子中的这种化合物可以通过以下方式来制备:通过使用环氧化剂将一个氧原子添加到未环氧化的聚丁二烯中的碳碳双键而引入三元环环氧基。其中聚丁二烯的两个末端被缩水甘油基醚化的化合物可以例如通过以下方式获得:将表氯醇添加到在两个末端处均具有羟基的聚丁二烯。

[0113] 另外,未环氧化的聚丁二烯可以具有例如以下各项中的任一项:顺式-1,4、反式-1,4、顺式-1,2或反式-1,2的碳-碳双键的立体结构。另外,这些立体结构的比率优选地被设定为这样的比率,该比率使得根据本实施方案的树脂组合物能够提供具有低介电性质并且还具具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。

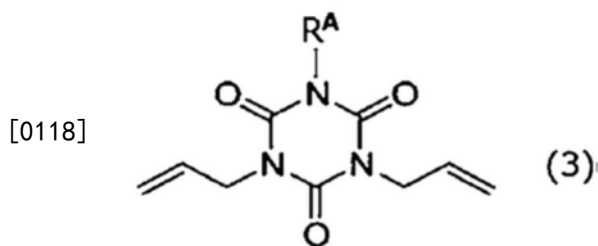
[0114] 环氧化剂优选地能够将聚丁二烯中的碳-碳双键环氧化。用作这样的环氧化剂的具体示例性化合物包括:过羧酸,比如过乙酸、过甲酸、过苯甲酸、三氟过乙酸和过丙酸;有机氢过氧化物,比如氢过氧化叔丁基和氢过氧化枯烯以及过氧化氢。

[0115] 聚丁二烯化合物(C)中的环氧乙烷氧的百分比优选地等于或大于1质量%,并且更优选地等于或大于5质量%。另外,聚丁二烯化合物(C)环氧乙烷氧的百分比优选地等于或小于10质量%,并且更优选地等于或小于9质量%。将环氧乙烷氧的百分比设定为在1质量%至10质量%的数值范围内的值使得根据本实施方案的树脂组合物能够提供具有低介电性质并且还具具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。

[0116] (固化剂)

[0117] 如上所述,根据本实施方案的树脂组合物含有固化剂(D)。根据本实施方案的树脂

组合物所含有的固化剂(D)包含由以下式(3)表示的烯丙基化合物(d1)。使固化剂(D)与聚苯醚化合物(A)反应例如造成含有聚苯醚化合物(A)的树脂组合物固化。



[0119] 在此式(3)中, R^A 表示各自具有8至22个碳原子的烷基或烯基。根据本实施方案的树脂组合物含有具有烷基或烯基(它们具有该碳原子数)的烯丙基化合物(d1),因此可以提供具有低介电性质并且还具具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。

[0120] 另外,在此式(3)中,从改善处理性的角度来看, R^A 的碳原子数更优选地等于或大于12且等于或小于18。这改善了树脂组合物的流动性,并且使得更容易将该树脂组合物成型。这使得根据本实施方案的树脂组合物能够具有低介电性质,并且还具具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性。

[0121] 根据本实施方案的烯丙基化合物(d1)的双键当量(反应性基团当量)优选地等于或小于1,000。将烯丙基化合物(d1)的双键当量(反应性基团当量)设定为等于或小于1,000的值使得根据本实施方案的树脂组合物能够实现高Tg并且提供具有低介电性质并且还具具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。

[0122] 在式(3)中,由 R^A 表示且具有8至22个碳原子的烷基可以是例如直链或支链的烷基。这样的烷基的更具体的实例包括:辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、二十烷基和二十二烷基。具有8至22个碳原子的烯基的实例包括癸烯基。

[0123] 根据本实施方案的烯丙基化合物(d1)的实例包括选自由以下各项组成的组中的至少一项:5-辛基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯、5-十二烷基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯、5-十四烷基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯、5-十六烷基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯、5-十八烷基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯、5-二十烷基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯、5-二十二烷基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯和5-癸烯基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯。根据本实施方案的烯丙基化合物(d1)可以例如通过以下方式来合成:在碱性物质的存在下,在加热处于非质子极性溶剂比如N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)中的二烯丙基异氰脲酸酯和烷基卤的同时,搅拌二烯丙基异氰脲酸酯和烷基卤,由此使二烯丙基异氰脲酸酯和烷基卤相互反应。碱性物质的实例包括氢氧化钠、碳酸钾和三乙胺。例如,反应温度优选地等于或高于60°C且等于或低于150°C。

[0124] 除了烯丙基化合物(d1)以外,根据本实施方案的固化剂(D)还可以包含选自由以下各项组成的组中的至少一项:例如,苯乙烯、苯乙烯衍生物、在其分子中具有丙烯酰基的化合物、在其分子中具有甲基丙烯酰基的化合物、在其分子中具有乙烯基的化合物、在其分子中具有苄结构的化合物和在其分子中具有马来酰亚胺基的化合物。

[0125] 在其分子中具有马来酰亚胺基的化合物的实例包括:在其分子中具有单个马来酰亚胺基的单官能马来酰亚胺化合物,在其分子中具有两个以上马来酰亚胺基的多官能马来酰亚胺化合物,和改性马来酰亚胺化合物。改性马来酰亚胺化合物的实例包括:其中分子的

一部分用胺化合物进行改性的改性马来酰亚胺化合物,其中分子的一部分用有机硅化合物进行改性的改性马来酰亚胺化合物,和其中分子的一部分用胺化合物或有机硅化合物进行改性的改性马来酰亚胺化合物。

[0126] (具有三嗪环的硅烷偶联剂)

[0127] 根据本实施方案的树脂组合物可以含有例如具有三嗪环的硅烷偶联剂(E)。将具有三嗪环的硅烷偶联剂(E)加入到根据本实施方案的树脂组合物中使得根据本实施方案的树脂组合物能够提供具有低介电性质并且还具有良好的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。

[0128] 具有三嗪环的硅烷偶联剂(E)的实例包括在其一个末端处分别具有三甲氧基硅烷基或三乙氧基硅烷基的三嗪衍生物。

[0129] <其他组分>

[0130] 根据本实施方案的树脂组合物还可以根据需要含有例如除聚苯醚化合物(A)、苯乙烯嵌段共聚物(B)、聚丁二烯化合物(C)、固化剂(D)和具有三嗪环的硅烷偶联剂(E)以外的其他组分,只要不损害本公开的优点即可。根据本实施方案的树脂组合物中可以含有的其他组分的实例包括但不限于:添加剂,比如阻燃剂、引发剂、固化促进剂、消泡剂、抗氧化剂、聚合抑制剂、聚合延迟剂、分散剂、流平剂、热稳定剂、抗静电剂、紫外线吸收剂、染料、颜料、润滑剂和填充剂。

[0131] 任选地,根据本实施方案的树脂组合物可以不仅含有聚苯醚化合物(A),而且含有除聚苯醚化合物(A)以外的热固性树脂。这样的热固性树脂包括选自以下各项组成的组中的至少一项:例如,环氧树脂、不饱和聚酯树脂和热固性聚酰亚胺树脂。

[0132] 如上所述,根据本实施方案的树脂组合物可以含有阻燃剂。将阻燃剂加入到根据本实施方案的树脂组合物中使得树脂组合物的固化产物能够具有良好的阻燃性。在使用卤素系阻燃剂(比如溴化阻燃剂)的领域中使用的阻燃剂的具体实例包括:例如,亚乙基二(五溴苯)、亚乙基双(四溴酰亚胺)、十溴二苯醚和十四溴二苯氧基苯,它们的熔点都等于或高于300°C。在要求无卤素的领域中的阻燃剂的具体实例包括:磷酸酯阻燃剂、磷腈阻燃剂、双二苯基氧化膦阻燃剂和次膦酸盐阻燃剂。

[0133] 如上所述,根据本实施方案的树脂组合物可以含有引发剂(反应引发剂)。反应引发剂优选地能够加速聚苯醚化合物(A)与固化剂(D)之间的固化反应。反应引发剂的具体实例包括:氧化剂,比如 α, α' -双(叔丁基过氧基-间-异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-3-己炔、过氧化苯甲酰、3,3',5,5'-四甲基-1,4-联苯醌、氯醌(Chloranil)、2,4,6-三叔丁基苯氧基、叔丁基过氧基异丙基甲酸酯(*t*-butylperoxy isopropyl monocarbonate)和偶氮二异丁腈。特别地,优选地使用 α, α' -双(叔丁基过氧基-间-异丙基)苯作为反应引发剂。如果需要的话,除了氧化剂以外,反应引发剂还可以含有例如羧酸金属盐。也就是说,优选地组合使用反应引发剂和羧酸金属盐。这使得更容易加速根据本实施方案的树脂组合物的固化反应。注意,可以单独使用反应引发剂。备选地,可以组合使用两种以上类型的反应引发剂。

[0134] 如上所述,根据本实施方案的树脂组合物可以含有固化促进剂。固化促进剂优选地加速根据本实施方案的树脂组合物的固化反应。固化促进剂的具体实例包括:咪唑及其衍生物、有机磷化合物、胺比如仲胺和叔胺、季铵盐、有机硼化合物和金属皂。

[0135] 咪唑及其衍生物包括例如选自由以下各项组成的组中的至少一种:例如,2-乙基-4-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑和1-苄基-2-甲基咪唑。

[0136] 有机磷化合物包括选自由以下各项组成的组中的至少一项:例如,三苯基膦、二苯基膦、苯基膦、三丁基膦和三甲基膦。

[0137] 胺包括选自由以下各项组成的组中的至少一项:例如,二甲基苄胺、三亚乙基二胺、三乙醇胺和1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一烯(DBU)。

[0138] 季铵盐可以是例如四丁基溴化铵。

[0139] 有机硼化合物包括选自由以下各项组成的组中的至少一项:例如,四苯基硼盐,比如2-乙基-4-甲基咪唑四苯基硼酸盐;和四取代磷四取代硼酸盐,比如四苯基磷乙基三苯基硼酸盐。

[0140] 金属皂是指例如脂肪酸金属盐,并且可以是直链脂肪酸金属盐或环状脂肪酸金属盐,无论哪种都是合适的。金属皂的具体实例包括具有6至10个碳原子的直链脂族金属盐和环状脂族金属盐。更具体地,金属皂包括选自由以下各项组成的组中的至少一项:例如,直链脂肪酸,比如硬脂酸、月桂酸、蓖麻油酸和辛酸;环状脂肪酸,比如环烷酸;以及脂族金属盐,该脂族金属盐包含金属,比如锂、镁、钙、钡、铜和锌。可以单独使用固化促进剂。备选地,可以组合使用两种以上类型的固化促进剂。

[0141] 如上所述,根据本实施方案的树脂组合物可以含有填充剂,比如无机填充剂。填充剂优选地能够改善树脂组合物的固化产物的耐热性和阻燃性。填充剂包括选自由以下各项组成的组中的至少一项:例如,二氧化硅,比如球形二氧化硅;金属氧化物,比如氧化铝、氧化钛和云母;金属氢氧化物,比如氢氧化铝和氢氧化镁;滑石;硼酸铝;硫酸钡;以及碳酸钙。特别地,填充剂优选为二氧化硅比如球形二氧化硅、云母或滑石,或者更优选为球形二氧化硅。

[0142] 可以单独使用仅一种类型的填充剂。备选地,可以组合使用两种以上类型的填充剂。任选地,例如,要使用的填充剂可以使用硅烷偶联剂对其表面进行表面处理。

[0143] (含量)

[0144] 在根据本实施方案的树脂组合物中,聚苯醚化合物(A)相对于树脂组分(有机组分)的百分比优选地等于或大于10质量%,并且更优选地等于或大于20质量%。另外,在树脂组合物中,聚苯醚化合物(A)相对于树脂组分(有机组分)的百分比优选地等于或小于95质量%,并且更优选地等于或小于90质量%。

[0145] 如本文中所使用的,根据本实施方案的树脂组合物的“树脂组分”是指例如包括聚苯醚化合物(A)、苯乙烯嵌段共聚物(B)、聚丁二烯化合物(C)和固化剂(D)的有机组分。

[0146] 苯乙烯嵌段共聚物(B)相对于聚苯醚化合物(A)、苯乙烯嵌段共聚物(B)和烯丙基化合物(d1)的总量的百分比优选地等于或大于5质量%,并且更优选地等于或大于10质量%。另外,苯乙烯嵌段共聚物(B)相对于聚苯醚化合物(A)、苯乙烯嵌段共聚物(B)和烯丙基化合物(d1)的总量的百分比优选地等于或小于50质量%,并且更优选地等于或小于40质量%。

[0147] 聚丁二烯化合物(C)相对于聚苯醚化合物(A)、聚丁二烯化合物(C)和烯丙基化合物(d1)的总量的百分比优选地等于或大于5质量%,并且更优选地等于或大于6质量%。另外,聚丁二烯化合物(C)相对于聚苯醚化合物(A)、聚丁二烯化合物(C)和烯丙基化合物(d1)

的总量的百分比优选地等于或小于40质量%，并且更优选地等于或小于25质量%。

[0148] 固化剂(D)相对于根据本实施方案的树脂组合物的树脂组分的百分比优选地等于或大于5质量%，并且更优选地等于或大于10质量%。另外，固化剂(D)相对于树脂组合物的树脂组分的百分比优选地等于或小于60质量%，并且更优选地等于或小于50质量%。

[0149] 具有三嗪环的硅烷偶联剂(E)相对于填充剂的百分比优选地等于或大于0.1质量%，并且更优选地等于或大于1质量%。另外，具有三嗪环的硅烷偶联剂(E)相对于填充剂的百分比优选地等于或小于7质量%，并且更优选地等于或小于5质量%。

[0150] 苯乙烯嵌段共聚物(B)与聚苯醚化合物(A)和烯丙基化合物(d1)的总量的质量比优选地在50:50至95:5的范围内。将苯乙烯嵌段共聚物(B)与聚苯醚化合物(A)和烯丙基化合物(d1)的总量的质量比设定为在此数值范围内的值使得根据本实施方案的树脂组合合物能够提供具有低介电性质并且还具具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。苯乙烯嵌段共聚物(B)与聚苯醚化合物(A)和烯丙基化合物(d1)的总量的质量比更优选地在50:50至90:10的范围内，并且甚至更优选地在50:50至85:15的范围内。

[0151] 相对于总量为100质量份的聚苯醚化合物(A)和烯丙基化合物(d1)，聚丁二烯化合物(C)的含量优选地等于或大于5质量份且等于或小于40质量份。这使得根据本实施方案的树脂组合合物能够提供具有低介电性质并且还具具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。另一方面，相对于聚苯醚化合物(A)和烯丙基化合物(d1)的总量，聚丁二烯化合物(C)的含量更优选地等于或大于6质量份。相对于聚苯醚化合物(A)和烯丙基化合物(d1)的总量，聚丁二烯化合物(C)的含量更优选地等于或小于35质量份。

[0152] 如果根据本实施方案的固化剂(D)含有在其分子中具有马来酰亚胺基的化合物，则这样的在其分子中具有马来酰亚胺基的化合物相对于根据本实施方案的树脂组合物的百分比优选地小于10质量%。将这样的在其分子中具有马来酰亚胺基的化合物相对于根据本实施方案的树脂组合物的百分比设定为小于10质量%的值使得根据本实施方案的树脂组合合物能够提供具有低介电性质并且还具具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。

[0153] 如果根据本实施方案的树脂组合合物含有填充剂，则填充剂相对于树脂组合物的百分比优选地等于或大于50质量%且等于或小于300质量%，更优选地等于或大于70质量%且等于或小于300质量%，并且甚至更优选地等于或大于100质量%且等于或小于300质量%。

[0154] <用于制造树脂组合物的方法>

[0155] 接下来，现在将描述一种用于制造根据本实施方案的树脂组合物的方法。

[0156] 一种用于制造根据本实施方案的树脂组合物的示例性方法可以包括：例如，将聚苯醚化合物(A)、苯乙烯嵌段共聚物(B)、聚丁二烯化合物(C)和固化剂(D)混合，以使得这些组分(A)-(D)分别具有预定的含量。

[0157] 任选地，根据本实施方案的树脂组合合物可以含有有机溶剂。也就是说，根据本实施方案的树脂组合合物优选地作为含有有机溶剂的清漆形式的树脂组合合物使用。注意，含有有机溶剂的清漆形式的树脂组合合物不仅具有根据本实施方案的树脂组合物的各个组分，而且还具有作为附加组分的有机溶剂。

[0158] 这样的清漆形式的树脂组合合物可以用以下方式制造。首先，在搅拌的同时将可以

溶解在有机溶剂中的各个组分引入到有机溶剂中并且溶解,由此制备混合物。任选地,也可以在加热的同时进行搅拌来制备混合物。随后,将不能溶解在有机溶剂中的其他组分引入到混合物中,并且使用例如球磨机、珠磨机、行星式混合机或辊磨机进行连续分散,直到混合物具有预定的分散状态,由此制造出清漆形式的树脂组合物。注意,在此情况下使用的有机溶剂优选为可以溶解聚苯醚化合物(A)、苯乙烯嵌段共聚物(B)、聚丁二烯化合物(C)、固化剂(D)和其他组分并且不阻碍树脂组合物的固化反应的溶剂。有机溶剂的具体实例包括甲苯和甲乙酮(MEK)。

[0159] <树脂组合物的示例性应用>

[0160] 接下来,现在将描述根据本实施方案的树脂组合物的示例性应用。

[0161] 根据本实施方案的树脂组合物可以用于制作具有树脂的膜中所包括的树脂层、具有树脂的金属箔片材中所包括的树脂层、覆金属层压体中所包括的绝缘层和印刷线路板中所包括的绝缘层。更具体地,具有树脂的膜中所包括的树脂层包含根据本实施方案的树脂组合物的未固化产物或所述树脂组合物的半固化产物中的至少一种。具有树脂的金属箔片材中所包括的树脂层包含根据本实施方案的树脂组合物的未固化产物或所述树脂组合物的半固化产物中的至少一种。覆金属层压体中所包括的绝缘层包含根据本实施方案的树脂组合物的固化产物。印刷线路板中所包括的绝缘层包含根据本实施方案的树脂组合物的固化产物。

[0162] 注意,如本文中所使用的“半固化产物”是指已经不完全固化至使得树脂组合物能够进一步固化的这种程度的树脂组合物。也就是说,半固化产物在本文中是指处于半固化状态的树脂组合物,即已经过渡到所谓的“阶段B”的树脂组合物。例如,当加热根据本实施方案的树脂组合物时,从加热开始起,其粘度在一段时间内逐渐降低。然而,之后,树脂组合物中所包含的溶剂挥发,并且树脂开始固化而造成粘度逐渐增大。可以看出,“半固化状态”在本文中是指在粘度开始增大的时间点和树脂组合物完全固化的时间点之间的中间状态。另外,在本实施方案中,即使是根据本实施方案的树脂组合物中所包含的聚苯醚化合物(A)和固化剂(D)中的不饱和键不反应并且固化反应尚未开始、但是溶剂从树脂组合物中的挥发简单地造成树脂组合物的流动性降低的情形也被认为是半固化状态。在这样的情形下,如果清漆形式的树脂组合物用于制作具有树脂的膜11(之后描述)的树脂层12或具有树脂的金属箔片材21(之后描述)的树脂层22,则树脂层12、22中所包含的溶剂的含量优选地等于或小于1.5质量%,并且更优选地等于或小于1质量%。

[0163] 根据本实施方案的树脂组合物的半固化产物的最小弯曲半径优选地等于或小于2mm。这使得根据本实施方案的树脂组合物能够提供具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。注意,如本文中所使用的半固化产物的“最小弯曲半径”是指:例如,通过按照JIS P8115标准对由根据本实施方案的树脂组合物制成的半固化产物进行MIT测试而获得的弯折夹具的R值,其中半固化产物在包括0.5kgf的负荷、135度的弯曲角度和175cpm的测试速度的测量条件下弯折一次以上。另外,用于测量的测试件可以通过将其上已经形成了电路图案的测试件切割至15mm的宽度和130mm的长度来获得。此外,MIT测试装置(型号:MIT-DA,由Toyo Seiki Seisaku-Sho,Ltd.生产)可以例如用于进行最小弯曲测试。

[0164] 另外,根据本实施方案的树脂组合物的半固化产物的最小弯曲半径更优选地等于

或小于1mm,并且甚至更优选地等于或小于0.5mm。

[0165] 根据本实施方案的树脂组合物的固化产物的最小弯曲半径优选地等于或小于2mm。这也使得根据本实施方案的树脂组合物能够提供具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。树脂组合物的固化产物的最小弯曲半径可以通过例如与根据本实施方案的半固化产物的最小弯曲半径相同的方法来测量。

[0166] 另外,根据本实施方案的树脂组合物的固化产物的最小弯曲半径更优选地等于或小于1mm,并且甚至更优选地等于或小于0.5mm。

[0167] (具有树脂的膜)

[0168] 接下来,将描述根据本实施方案的具有树脂的膜。

[0169] 图1是示出根据本实施方案的一种示例性的具有树脂的膜11的示意横截面图。

[0170] 如图1所示,根据本实施方案的具有树脂的膜11包括:含有根据本实施方案的树脂组合物或所述树脂组合物的半固化产物中的至少一种的树脂层12;以及支撑膜13。也就是说,具有树脂的膜11包括:含有根据本实施方案的树脂组合物的未固化产物或所述树脂组合物的半固化产物中的至少一种的树脂层12;以及与树脂层12重叠放置的支撑膜13。

[0171] 任选地,例如,具有树脂的膜11可以包括介于树脂层12和支撑膜13之间的其他层。

[0172] 此外,如上所述,树脂层12可以含有根据本实施方案的树脂组合物的半固化产物或尚未固化的树脂组合物,无论哪种都是合适的。也就是说,具有树脂的膜11可以包括含有树脂组合物的半固化产物(即阶段B树脂组合物)的树脂层12和支撑膜13。备选地,具有树脂的膜11也可以包括含有尚未固化的树脂组合物的树脂层12和支撑膜13。

[0173] 树脂层12还可以包含纤维基材(fibrous base member)。也就是说,可以使用包含根据本实施方案的树脂组合物和纤维基材的预浸料作为根据本实施方案的具有树脂的膜11的树脂层12。如果在树脂层12中使用纤维基材,则纤维基材包括选自以下各项组成的组中的至少一项:例如,玻璃布、芳纶布、聚酯布、玻璃无纺布、芳纶无纺布、聚酯无纺布、浆纸和绒纸(linter paper)。其中,优选地使用玻璃布作为纤维基材。注意,使用玻璃布使得树脂层12能够具有优异的机械强度。更优选地对玻璃布进行扁平化处理。也就是说,纤维基材更优选为进行过扁平化处理的玻璃布。根据整平化处理的一个具体实例,可以例如通过用压辊以适当压力连续按压玻璃布以将纱线压缩为扁平形状。注意,例如,通常使用的纤维基材的厚度可以等于或大于0.01mm且等于或小于0.3mm。

[0174] 另一方面,支撑膜13包括选自以下各项组成的组中的至少一种类型的具有电绝缘性的膜:例如,聚酯膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜、聚酰亚胺膜、聚对羟基苯甲酸膜、聚醚醚酮膜、聚苯硫醚膜、聚酰胺膜、聚碳酸酯膜和聚丙烯酸酯膜。

[0175] 任选地,例如,具有树脂的膜11还可以包括覆盖膜。设置覆盖膜可以防止外来粒子进入具有树脂的膜11。覆盖膜的具体实例包括聚烯烃膜、聚酯膜和聚甲基戊烯膜。

[0176] 可以对支撑膜13和覆盖膜进行表面处理,比如消光处理、电晕处理、离型处理(release treatment)和粗糙化处理。

[0177] 接下来,将描述一种用于制造具有树脂的膜11的方法。

[0178] 一种用于制造具有树脂的膜11的示例性方法可以包括:例如,通过上述方法将根据本实施方案的树脂组合物和溶剂混合到一起以制备清漆形式的树脂组合物,并且将清漆形式的树脂组合物涂布到支撑膜13上并且加热树脂组合物以形成与支撑膜13重叠放置的

树脂层12。

[0179] 用于将清漆形式的树脂组合物涂布到支撑膜13上的技术的实例包括使用棒涂机的技术。

[0180] 随后,在已经将清漆形式的树脂组合物涂布到支撑膜13上后,加热由此涂布的清漆形式的树脂组合物以使有机溶剂从清漆形式的树脂组合物中挥发。在此情况下,例如,优选地将由此涂布的清漆形式的树脂组合物加热到等于或高于80°C且等于或低于180°C的温度。另外,优选地将由此涂布的清漆形式的树脂组合物加热等于或大于1分钟且等于或小于10分钟的时间。根据本实施方案的具有树脂的膜11可以通过以此方式在支撑膜13上将根据本实施方案的树脂组合物形成成为未固化或半固化树脂层12来制造。

[0181] 如上所述,根据本实施方案的树脂组合物可以提供具有低介电性质并且还具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。因此,具有树脂的膜11包括树脂层12,该树脂层12用作具有低介电性质并且还具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的绝缘层。该具有树脂的膜11适合用于制造印刷线路板,该印刷线路板包括具有低介电性质并且还具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的绝缘层。多层印刷线路板可以例如通过以下方式来制造:将具有树脂的膜11堆叠在印刷线路板上,然后剥离支撑膜13,或者在已经剥离支撑膜13后将具有树脂的膜11堆叠在印刷线路板上。

[0182] 注意,这仅是一种用于制造具有树脂的膜11(其包括由根据本实施方案的树脂组合物制成的树脂层12和与树脂层12重叠放置的支撑膜13)的示例性方法,而不应被解释为限制性的。也就是说,具有树脂的膜11可以使用根据本实施方案的树脂组合物通过任何其他合适的方法来制造。此外,根据本实施方案的具有树脂的膜11不一定仅用于制造印刷线路板的目的。换言之,根据本实施方案的具有树脂的膜11也可以用于各种其他目的。

[0183] (具有树脂的金属箔片材)

[0184] 接下来,将描述根据本实施方案的具有树脂的金属箔片材。

[0185] 图2是示出根据本实施方案的一种示例性的具有树脂的金属箔片材21的示意横截面图。

[0186] 如图2所示,根据本实施方案的具有树脂的金属箔片材21包括:含有根据本实施方案的树脂组合物或所述树脂组合物的半固化产物中的至少一种的树脂层22;以及与树脂层22重叠放置的金属箔片材23。也就是说,根据本实施方案的具有树脂的金属箔片材21包括:含有根据本实施方案的树脂组合物的未固化产物或所述树脂组合物的半固化产物中的至少一种的树脂层22;以及与树脂层22重叠放置的金属箔片材23。任选地,具有树脂的金属箔片材21可以包括介于树脂层22和金属箔片材23之间的其他层。

[0187] 如上所述,树脂层22可以含有根据本实施方案的树脂组合物的半固化产物或尚未固化的树脂组合物,无论哪种都是合适的。也就是说,具有树脂的金属箔片材21可以包括含有树脂组合物的半固化产物(即阶段B树脂组合物)的树脂层22和金属箔片材23。备选地,具有树脂的金属箔片材21也可以包括含有尚未固化的树脂组合物的树脂层22和金属箔片材23。

[0188] 例如,树脂层22可以包含纤维基材。纤维基材可以例如与用于制造上述具有树脂的膜11的纤维基材相同。

[0189] 此外,可以使用任何合适的金属箔片材作为金属箔片材23。金属箔片材23的具体

实例包括铜箔片材和铝箔片材。

[0190] 任选地,例如,具有树脂的金属箔片材21还可以包括覆盖膜。覆盖膜可以例如与用于制造上述具有树脂的膜11的覆盖膜相同。

[0191] 接下来,将描述一种用于制造根据本实施方案的具有树脂的金属箔片材21的方法。

[0192] 一种用于制造具有树脂的金属箔片材21的示例性方法可以包括:例如,通过上述方法将根据本实施方案的树脂组合物和溶剂混合到一起以制备清漆形式的树脂组合物,并且将清漆形式的树脂组合物涂布到金属箔片材23上并且加热树脂组合物以形成与金属箔片材23重叠放置的树脂层22。

[0193] 用于将清漆形式的树脂组合物涂布到金属箔片材23上的技术的实例包括使用棒涂机的技术。

[0194] 随后,在已经将清漆形式的树脂组合物涂布到金属箔片材23上后,加热由此涂布的清漆形式的树脂组合物以使有机溶剂从清漆形式的树脂组合物中挥发。在此情况下,例如,优选地将由此涂布的清漆形式的树脂组合物加热到等于或高于80°C且等于或低于180°C的温度。另外,优选地将由此涂布的清漆形式的树脂组合物加热等于或大于1分钟且等于或小于10分钟的时间。根据本实施方案的具有树脂的金属箔片材21可以以此方式通过该在金属箔片材23上形成包含未固化或半固化树脂组合物的树脂层22来制造。

[0195] 根据本实施方案的树脂组合物可以提供具有低介电性质并且还具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。因此,具有树脂的金属箔片材21包括树脂层12,该树脂层12用作具有低介电性质并且还具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的绝缘层。该具有树脂的金属箔片材21适合用于制造印刷线路板,该印刷线路板包括具有低介电性质并且还具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的绝缘层。

[0196] 注意,这仅是一种用于制造具有树脂的金属箔片材21(其包括由根据本实施方案的树脂组合物制成的树脂层22和与树脂层22重叠放置的金属箔片材23)的示例性方法,而不应被解释为限制性的。也就是说,具有树脂的金属箔片材21可以使用根据本实施方案的树脂组合物通过任何其他合适的方法来制造。此外,根据本实施方案的具有树脂的金属箔片材21不一定仅用于制造印刷线路板的目的。换言之,根据本实施方案的具有树脂的金属箔片材21也可以用于各种其他目的。

[0197] (覆金属层压体)

[0198] 接下来,将描述一种使用根据本实施方案的树脂组合物的覆金属层压体。

[0199] 图3是示出根据本实施方案的一种示例性覆金属层压体31的示意横截面图。

[0200] 如图3所示,覆金属层压体31包括:由根据本实施方案的树脂组合物制成的绝缘层32;以及与绝缘层32重叠放置的至少一个金属箔片材33。也就是说,覆金属层压体31包括含有根据本实施方案的树脂组合物的固化产物的绝缘层32和与绝缘层32重叠放置的金属箔片材33。

[0201] 如上所述,该绝缘层32优选为根据本实施方案的树脂组合物的固化产物。备选地,例如,绝缘层32也可以是包含根据本实施方案的树脂组合物和纤维基材的预浸料的固化产物。在后一种情况下,纤维基材可以与用于制作具有树脂的膜11和具有树脂的金属箔片材

21的纤维基材相同。

[0202] 金属箔片材33的厚度可以根据预期用途设定为任何合适的值。金属箔片材33的具体实例包括铜箔片材和铝箔片材。

[0203] 接下来,将描述一种用于制造根据本实施方案的覆金属层压体31的方法。

[0204] 一种用于制造覆金属层压体31的示例性方法可以包括:例如,由根据本实施方案的树脂组合物的固化产物制作绝缘层32,然后将金属箔片材33堆叠在绝缘层32上并且在压力下加热组件。更具体地,用于制造覆金属层压体31的示例性方法包括:将金属箔片材33比如铜箔片材堆叠在含有根据本实施方案的树脂组合物的固化产物的绝缘层32的上表面或下表面或上表面和下表面两者上,并且在加热和压力下对一个或多个金属箔片材33和绝缘层32进行成型工艺以将这些构件叠置和一体化到一起。以此方式,可以制造出其中金属箔片材33附着至绝缘层32的任一表面或两个表面的覆金属层压体31。

[0205] 备选地,绝缘层32也可以由上述具有树脂的膜11形成。更具体地,根据本实施方案的覆金属层压体31的绝缘层32可以通过将具有树脂的膜11的树脂层12加热并且固化来形成。

[0206] 还备选地,绝缘层32也可以使用上述具有树脂的金属箔片材21来形成。更具体地,根据本实施方案的覆金属层压体31的绝缘层32也可以通过将具有树脂的金属箔片材21的树脂层22加热并且固化来形成。在该情况下,具有树脂的金属箔片材21的金属箔片材23用作覆金属层压体31的金属箔片材33。

[0207] 在制造覆金属层压体31时,加热和加压条件优选地根据例如要制造的覆金属层压体31的厚度和绝缘层32的组合物的类型来适当设定。

[0208] 具体地,制造覆金属层压体31时的加热温度优选地等于或高于170°C且等于或低于230°C。另外,制造覆金属层压体31时的压力优选地等于或高于1.5MPa且等于或低于5.0MPa。此外,制造覆金属层压体31时的加热和加压时间优选地等于或大于60分钟且等于或小于150分钟。

[0209] 在制造覆金属层压体31时,金属箔片材33的厚度可以根据预期用途设定为合适的值。例如,可以使用厚度等于或大于0.2 μm 且等于或小于70 μm 的金属箔片材作为金属箔片材33。例如,如果金属箔片材的厚度等于或小于10 μm ,则金属箔片材可以是具有载体的铜箔片材(其包括可剥离层和载体)以改善处理性。金属箔片材33的厚度优选地等于或大于0.2 μm 且等于或小于35 μm ,并且更优选地等于或大于1 μm 且等于或小于18 μm 。即使金属箔片材33具有如此小的厚度,使用根据本实施方案的树脂组合物来制造覆金属层压体31也使得绝缘层32和金属箔片材33能够在覆金属层压体31中充分紧密地彼此粘附。在根据本实施方案的覆金属层压体31中,作为树脂组合物的固化产物的绝缘层32与金属箔片材33之间的剥离强度优选地等于或大于0.50N/mm,更优选地等于或大于0.55N/mm,并且甚至更优选地等于或大于0.60N/mm。

[0210] 根据本实施方案的树脂组合物可以提供具有低介电性质并且还具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。因此,包括含有该树脂组合物的固化产物的绝缘层32的覆金属层压体31包括具有低介电性质并且还具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的绝缘层32。这样的覆金属层压体31适合用作例如柔性覆铜层压体(FCCL)。使用该覆金属层压体31来制造印刷电路板使得所制造的印刷电路板能够包括具

有低介电性质并且还具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的绝缘层。

[0211] 注意,根据本实施方案的覆金属层压体31不一定实施为柔性覆铜层压体。也就是说,根据本实施方案的覆金属层压体31也可以用于各种其他目的。另外,这仅是一种用于制造覆金属层压体31(其包括由根据本实施方案的树脂组合物制成的绝缘层32和与绝缘层32重叠放置的金属箔片材33)的示例性方法,而不应被解释为限制性的。也就是说,覆金属层压体31可以使用根据本实施方案的树脂组合物通过任何其他合适的方法来制造。

[0212] (印刷线路板)

[0213] 接下来,将描述根据本实施方案的印刷线路板。

[0214] 图4的C和D是示出如何制造根据本实施方案的印刷线路板41的示意横截面图。

[0215] 如图4的C所示,根据本实施方案的印刷线路板41包括由根据本实施方案的树脂组合物制成的绝缘层42和被绝缘层42覆盖的线路43。也就是说,在根据本实施方案的印刷线路板41中,含有根据本实施方案的树脂组合物的固化产物的绝缘层42叠置在线路43上,而线路43是已经通过部分地除去被叠置在基材层44上的金属箔片材45而形成的。任选地,在根据本实施方案的印刷线路板41中,如图4的D所示,可以进一步将另一个金属箔片材46堆叠在绝缘层42上。

[0216] 具体的示例性基材层44可以例如由聚酰亚胺或液晶聚合物(在下文中缩写为“LCP”)制成。特别地,基材层44优选地由LCP制成。另外,在根据本实施方案的印刷线路板中,作为树脂组合物的固化产物的绝缘层42与LCP之间的剥离强度优选地等于或大于0.25N/mm,更优选地等于或大于0.30N/mm,并且甚至更优选地等于或大于0.40N/mm。

[0217] 任选地,根据本实施方案的树脂组合物也可以用于印刷线路板41的基材层44。在该情况下,印刷线路板41的基材层44优选为包含根据本实施方案的树脂组合物和纤维基材的预浸料的固化产物。

[0218] 另外,金属箔片材45可以与用于制造覆金属层压体31的金属箔片材相同。

[0219] 接下来,将描述一种用于制造根据本实施方案的印刷线路板41的方法。

[0220] 例如,根据本实施方案的印刷线路板41可以按以下方式制造。首先,如图4的A所示,将金属箔片材45堆叠在基材层44上。

[0221] 接下来,如图4的B所示,部分地除去金属箔片材45,由此在基材层44的表面上形成将要成为印刷线路板的电路的线路43。用于形成电路的方法的实例包括通过半增材法(SAP)或改进的半增材法(MSAP)的电路形成方法。

[0222] 随后,如图4的C所示,在由此形成的线路43上形成由根据本实施方案的树脂组合物制成的绝缘层42。一种用于形成绝缘层42的示例性方法可以包括:例如,将根据本实施方案的树脂组合物和溶剂混合到一起以制备清漆形式的树脂组合物,将清漆形式的树脂组合物涂布到线路43上,并且将由此涂布的清漆形式的树脂组合物固化。

[0223] 以此方式,可以制造出根据本实施方案的印刷线路板41。任选地,如上所述,如图4的D所示,可以进一步将另一个金属箔片材46堆叠在由此形成的绝缘层42上。可以通过重复进行这一系列过程步骤来形成多层结构,所述过程步骤包括部分地除去金属箔片材46以形成另一个线路,然后将另一个绝缘层堆叠在由此形成的线路上。

[0224] 根据本实施方案的印刷线路板41包括绝缘层42,该绝缘层42含有具有低介电性质并且还具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。也就是说,根据

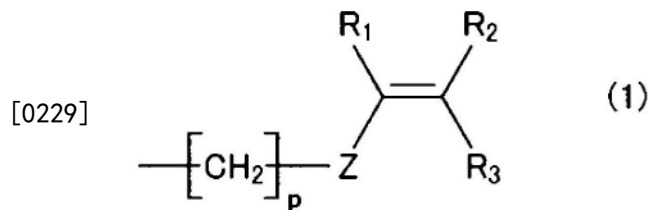
本实施方案的印刷线路板41包括具有低介电性质并且还具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的绝缘层42。例如,这样的印刷线路板41适合用于柔性印刷电路(FPC)。

[0225] 注意,这仅是一种用于制造根据本实施方案的印刷线路板41的示例性方法,而不应被解释为限制性的。也就是说,印刷线路板41也可以使用根据本实施方案的树脂组合物通过任何其他合适的方法来制造。

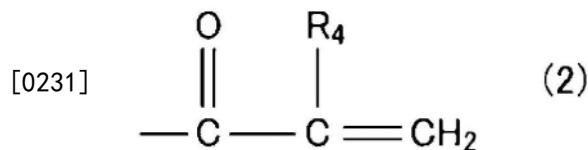
[0226] 还应注意,根据本实施方案的印刷线路板41不一定用于柔性印刷电路。也就是说,根据本实施方案的印刷线路板41也可以用于各种其他应用。

[0227] <概括>

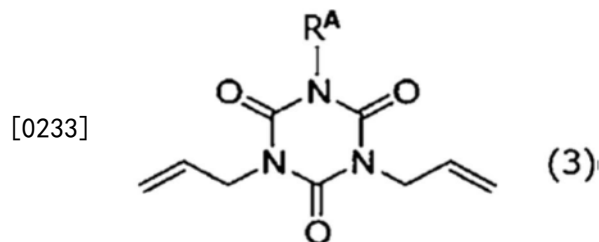
[0228] 由以上对实施方案的描述可以看出,根据本公开的第一方面的树脂组合物含有聚苯醚化合物(A)、苯乙烯嵌段共聚物(B)、聚丁二烯化合物(C)和固化剂(D)。聚苯醚化合物(A)在其分子中具有由以下式(1)表示的基团或由以下式(2)表示的基团中的至少一种:



[0230] 在式(1)中,p表示在0至10范围内的整数,Z表示亚芳基,并且R₁至R₃各自独立地表示氢原子或烷基。



[0232] 在式(2)中,R₄表示氢原子或烷基。聚丁二烯化合物(C)在其分子中具有环氧基。固化剂(D)含有由以下式(3)表示的烯丙基化合物(d1):



[0234] 在式(3)中,R^A表示各自具有8至22个碳原子的烷基或烯基。

[0235] 根据第一方面的树脂组合物可以提供具有低介电性质并且还具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。

[0236] 在根据本公开的第二方面(其可以与第一方面结合实施)的树脂组合物中,树脂组合物的半固化产物的最小弯曲半径等于或小于2mm。

[0237] 根据第二方面的树脂组合物可以提供具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。

[0238] 在根据本公开的第三方面(其可以与第一方面或第二方面结合实施)的树脂组合物中,树脂组合物的固化产物的最小弯曲半径等于或小于2mm。

[0239] 根据第三方面的树脂组合物可以提供具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。

[0240] 根据本公开的第四方面(其可以与第一方面至第三方面中任一方面结合实施)的树脂组合物还含有具有三嗪环的硅烷偶联剂(E)。

[0241] 根据第四方面的树脂组合物可以提供具有低介电性质并且还具有良好的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。

[0242] 在根据本公开的第五方面(其可以与第一方面至第四方面中任一方面结合实施)的树脂组合物中,苯乙烯嵌段共聚物(B)与聚苯醚化合物(A)和烯丙基化合物(d1)的总量的质量比等于或大于50:50且等于或小于95:5。

[0243] 根据第五方面的树脂组合物可以提供具有低介电性质并且还具有良好的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。

[0244] 在根据本公开的第六方面(其可以与第一方面至第五方面中任一方面结合实施)的树脂组合物中,相对于总量为100质量份的聚苯醚化合物(A)和烯丙基化合物(d1),聚丁二烯化合物(C)的含量等于或大于5质量份且等于或小于40质量份。

[0245] 根据第六方面的树脂组合物可以提供具有低介电性质并且还具有良好的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。

[0246] 根据本公开的第七方面的具有树脂的膜包括:含有根据第一方面至第六方面中任一方面的树脂组合物的未固化产物或根据第一方面至第六方面中任一方面的树脂组合物的半固化产物中的至少一种的树脂层;以及与树脂层重叠放置的支撑膜。

[0247] 第七方面可以提供具有树脂的膜,所述具有树脂的膜包括含有树脂组合物的未固化产物或半固化产物中的至少一种的树脂层,所述树脂组合物的未固化产物或半固化产物均具有低介电性质并且还具有良好的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性。

[0248] 根据本公开的第八方面的具有树脂的金属箔片材包括:含有根据第一方面至第六方面中任一方面的树脂组合物的未固化产物或根据第一方面至第六方面中任一方面的树脂组合物的半固化产物中的至少一种的树脂层;以及与树脂层重叠放置的金属箔片材。

[0249] 第八方面可以提供具有树脂的金属箔片材,所述具有树脂的金属箔片材包括含有树脂组合物的未固化产物或半固化产物中的至少一种的树脂层,所述树脂组合物的未固化产物或半固化产物均具有低介电性质并且还具有良好的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性。

[0250] 根据本公开的第九方面的覆金属层压体包括:含有根据第一方面至第六方面中任一方面的树脂组合物的固化产物的绝缘层;以及与绝缘层重叠放置的金属箔片材。

[0251] 第九方面可以提供包括含有树脂组合物的固化产物的绝缘层的覆金属层压体,所述树脂组合物的固化产物具有低介电性质并且还具有良好的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性。

[0252] 根据本公开的第十方面的印刷线路板包括:含有根据第一方面至第六方面中任一方面的树脂组合物的固化产物的绝缘层;以及被绝缘层覆盖的线路。

[0253] 第十方面可以提供包括含有树脂组合物的固化产物的绝缘层的印刷线路板,所述树脂组合物的固化产物具有低介电性质并且还具有良好的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性。

[0254] 实施例

[0255] 接下来,将描述本实施方案的具体实施例。注意,以下描述的实施例仅是本实施方案的说明性示例,而不应被解释为限制性的。

[0256] <实施例1-9以及比较例1和2>

[0257] 将描述用于制备那些实施例中的树脂组合物的各个组分。

[0258] (聚苯醚化合物)

[0259] 改性PPE1:在一个末端处具有甲基丙烯酰基的聚苯醚化合物(通过用甲基丙烯酰基对聚苯醚的末端羟基进行改性而制备的改性聚苯醚;由式(14)表示的改性聚苯醚化合物,其中Y为二甲基亚甲基(即由式(11)表示的基团,其中R₃₇和R₃₈为甲基);SA9000,由SABIC Innovative Plastics生产,重均分子量M_w为2000,并且具有两个末端官能团);以及

[0260] 改性PPE2:在末端处具有乙烯基苄基(乙烯基苯甲基)的聚苯醚化合物(通过使聚苯醚与氯甲基苯乙烯反应而制备的改性聚苯醚)。

[0261] 具体地,其是通过以下反应制备的改性聚苯醚:

[0262] 首先,将200g的聚苯醚(SA90,由SABIC Innovative Plastics生产,具有两个末端羟基,并且重均分子量M_w为1700)、30g的以50:50的质量比混合的对氯甲基苯乙烯和间氯甲基苯乙烯的混合物(氯甲基苯乙烯(CMS),由Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.生产)和1.227g的作为相转移催化剂的四叔丁基溴化铵以及400g的甲苯引入到配备有温度控制器、搅拌器、冷却装置和滴液漏斗的1升三颈烧瓶中,并且进行搅拌。然后,搅拌聚苯醚、氯甲基苯乙烯和四叔丁基溴化铵,直到它们溶解在甲苯中。此时,逐渐加热混合物,直到液体温度最终达到75°C。然后,在20分钟内将氢氧化钠水溶液(20g的氢氧化钠/20g的水)作为碱金属氢氧化物逐滴加入到溶液中。之后,将混合物在75°C再搅拌4小时。接下来,在将烧瓶的内容物用10质量%的盐酸中和后,向其中加入大量甲醇。以此方式,造成烧瓶中的液体产生沉淀。也就是说,使烧瓶中的反应液体中含有的产物再沉淀。然后,将此沉淀物通过过滤来进行提取,用以80:20的质量比混合的甲醇和水的混合物洗涤三次,然后在80°C减压干燥3小时。

[0263] 用¹H-NMR(400MHz, CDC13, TMS)分析由此获得的固体。作为NMR测量的结果,在5ppm和7ppm之间的点处观察到来源于乙烯基苄基(乙烯基苯甲基)的峰。结果,确认由此获得的固体是在分子的末端处具有作为取代基的乙烯基苄基(乙烯基苯甲基)的改性聚苯醚。具体地,由此获得的固体被证明是乙烯基-苄基化的聚苯醚。由此获得的改性聚苯醚化合物是由式(13)表示的改性聚苯醚化合物,其中Y为二甲基亚甲基(即由式(11)表示的基团,其中R₃₇和R₃₈为甲基),Z为亚苯基,R₁至R₃为氢原子,并且p为1。

[0264] 按以下方式来测量改性聚苯醚的末端官能团的数量。

[0265] 首先,准确地称量改性聚苯醚。将此时的重量设为X(mg)。然后,将由称量的改性聚苯醚溶解在25mL的二氯甲烷中,并且将100μL的10质量%四乙基氢氧化铵(TEAH)的乙醇溶液(其中TEAH与乙醇的体积比=15:85)加入到溶液中。之后,使用紫外分光光度计(UV-1600,由Shimadzu Corporation生产)来测量混合物在318nm的吸光度(Abs)。然后,基于测量结果,通过下式计算改性聚苯醚的末端羟基的数量:

[0266] 残留OH基团的数量(μmol/g) = $[(25 \times \text{Abs}) / (\epsilon \times \text{OPL} \times X)] \times 10^6$

[0267] 其中ε表示消光系数且是4700L/mol·cm,并且OPL为池光路长度且是1cm。

[0268] 因为改性聚苯醚的由此计算出的残留OH基团的数量(即末端羟基的数量)几乎为零,所以未改性的聚苯醚的羟基被证明基本上被改性。因此,未改性的聚苯醚的末端羟基的数量的减少被证明是未改性的聚苯醚的末端羟基的数量。也就是说,未改性的聚苯醚的末端羟基的数量被证明是改性聚苯醚的末端官能团的数量。在此情况下,末端官能团的数量为二。

[0269] 改性聚苯醚的特性粘度(IV)在25°C的二氯甲烷中测量。具体地,改性聚苯醚的特性粘度(IV)使用改性聚苯醚的0.18g/45ml二氯甲烷溶液(液体温度:25°C)通过粘度计(AVS500 Visco System,由Schott Instruments GmbH生产)来测量。结果,改性聚苯醚的特性粘度(IV)为0.086dl/g。另外,改性聚苯醚的分子量分布也通过凝胶渗透色谱法(GPC)来测量。然后,基于由此获得的分子量分布来计算其重均分子量(Mw)。结果,Mw为1,900。

[0270] (苯乙烯嵌段共聚物)

[0271] Tuftec H1041:氢化苯乙烯热塑性弹性体(Tuftec H1041,由Asahi Kasei Corporation生产);以及

[0272] Tuftec H1221:氢化苯乙烯热塑性弹性体(Tuftec H1221,由Asahi Kasei Corporation生产)。

[0273] (分子中具有环氧基的聚丁二烯)

[0274] JP-100:分子中具有环氧基的聚丁二烯化合物(JP-100,由Nippon Soda Co.,Ltd.生产,环氧乙烷浓度为7.7质量%)。

[0275] (固化剂)

[0276] L-DAIC:长链烷基改性的二烯丙基异氰脲酸酯(L-DAIC,由Shikoku Chemicals Corporation生产);以及

[0277] TAIC:三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC,由Nippon Kasei Chemical Co.,Ltd.生产)

[0278] (具有三嗪环的硅烷偶联剂)

[0279] VD-5:具有三嗪环的硅烷偶联剂(VD-5,由Shikoku Chemicals Corporation生产)。

[0280] (其他)

[0281] 聚丁二烯:聚丁二烯(B-1000,由Nippon Soda Co.,Ltd.生产,环氧乙烷浓度为0质量%);

[0282] 反应引发剂: α, α' -二(叔丁基过氧基)二异丙基苯(perbutyl P,由NOF Corporation生产);

[0283] 硅烷偶联剂:3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(KBM-403,由Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.生产);

[0284] 固化促进剂:2-乙基-4-甲基咪唑(2E4MZ,由Shikoku Chemicals Corporation生产);以及

[0285] 填充剂:用乙烯基硅烷进行了表面处理的球形二氧化硅(SC2300-SVJ,由Admatechs生产)。

[0286] (用于制备清漆形式的树脂组合物的方法)

[0287] 首先,将除填充剂以外的各个组分加入到甲苯(溶剂)中并且混合到一起以获得表1中所示的组成(质量份)和60质量%的固形分浓度。然后将混合物搅拌60分钟。之后,将填

充剂加入到由此制备的液体中,并且用球磨机进行分散。以此方式,制备了清漆形式的树脂组合物。

[0288] (制作评价基板#1)

[0289] 接下来,按以下方式制作用于测量介电性质(包括相对介电常数和介电损耗角正切)、铜箔剥离强度、半固化产物的最小弯曲半径和固化产物的最小弯曲半径的评价基板:

[0290] 首先,将通过上述方法获得的清漆形式的树脂组合物涂布到铜箔片材(产品编号:3EC-VLP,由Mitsui Mining&Smelting Co.,Ltd.生产,并且厚度为18 μ m)上,达到75 μ m的厚度,然后加热到100-160 $^{\circ}$ C的温度,持续2至5分钟,由此在膜上形成半固化树脂层。以此方式,获得具有树脂的金属箔片材。

[0291] 然后,将与先前工艺步骤中使用的铜箔片材相同的铜箔片材与在由此获得的具有树脂的金属箔片材的树脂层重叠放置。将此组件用作要压制的物体,并且在真空中达到200 $^{\circ}$ C且施加4MPa的压力的情况下加热和压制2小时,以将具有树脂的金属箔片材的半固化树脂层固化。由此制作的层压体用作评价基板。注意,评价基板上的固化树脂层的厚度为75 μ m。

[0292] 另外,关于用于测量半固化产物的最小弯曲半径的评价基板,其树脂层并未通过将组件在真空中达到200 $^{\circ}$ C的温度且施加4MPa的压力的情况下加热和压制2小时来进行固化,即,其树脂层处于半固化状态。

[0293] 通过以下方法来评价由此制作的评价基板:

[0294] [介电性质(包括相对介电常数和介电损耗角正切)]

[0295] 通过空腔共振器摄动法在10GHz下测量已经除去铜箔片材的评价基板的相对介电常数和介电损耗角正切。具体地,使用网络分析仪(型号:N5230A,由Agilent Technologies生产),在10GHz下对已经除去评价基板的铜箔片材的层压体进行相对介电常数和介电损耗角正切的测量。

[0296] [铜箔剥离强度]

[0297] 从评价基板剥离铜箔片材,并且按照JIS C 6481标准来测量此时的剥离强度(铜箔剥离强度)。具体地,使用拉伸测试仪(型号:SV-52-E-5M,由IMADA-SS Corporation生产)以50mm/min的速率从评价基板剥离铜箔片材,并且测量此时的剥离强度(N/mm)。

[0298] [半固化产物的最小弯曲半径]

[0299] 提供印刷线路板,在该印刷线路板上,已经在树脂组合物的半固化产物的金属箔侧上形成了MIT图案电路。使用MIT测试装置(型号:MIT-DA,由Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.生产),在包括500gf的负荷、135度的弯折角度和175cpm的测试速度的测量条件下测量弯折一次以上的弯折夹具的R值。相对于整个测试件的溶剂的含量为0.8质量%。

[0300] [固化产物的最小弯曲半径]

[0301] 提供印刷线路板,在该印刷线路板上,已经在树脂组合物的固化产物的金属箔侧上形成了MIT图案电路。使用MIT测试装置(型号:MIT-DA,由Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.生产),在包括500gf的负荷、135度的弯折角度和175cpm的测试速度的测量条件下测量弯折一次以上的弯折夹具的R值。

[0302] (制作评价基板#2)

[0303] 随后,按以下方式制作用于测量LCP膜剥离强度的评价基板。

[0304] 用于测量LCP膜剥离强度的评价基板通过以下方式来制作：将膜（LCP膜，产品编号：Vecstar CT-Q，由Kuraray Co.,Ltd.生产）与在制作上述评价基板#1时所获得的具有树脂的金属箔片材中的树脂层叠置在一起，而不是与另一个铜箔片材叠置在一起。然后，使用由此制作的组件作为要压制的物体，通过将组件在真空中达到200°C的温度且施加4MPa的压力的情况下加热和压制2小时，将具有树脂的金属箔片材的半固化树脂层固化。由此制作的层压体用作评价基板。该评价基板中的固化树脂层的厚度也是75 μm 。

[0305] 通过以下方法来评价由此制作的评价基板：

[0306] [LCP膜剥离强度]

[0307] 从评价基板剥离膜，并且按照JIS C 6481标准来测量此时的剥离强度（LCP膜剥离强度）。具体地，使用拉伸测试仪（型号：SV-52-E-5M，由IMADA-SS Corporation生产）以50mm/min的速率从评价基板剥离LCP膜，并且测量此时的剥离强度（N/mm）。

[0308] 这些评价测试的结果在以下表1中概述：

[0309] [表1]

[0310]

	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	实施例 9	比较例 1	比较例 2	
组成	聚苯醚化合物	30	30	45	25	-	30	-	-	-	-	
	改性PPE1	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	
	改性PPE2	-	-	-	-	-	40	40	40	40	40	
	苯乙烯嵌段共聚物	40	40	10	50	-	-	-	-	-	-	
	Tuftec H1041	-	-	-	-	40	-	-	-	-	-	
	Tuftec H1221	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	分子中具有环氧基的聚丁二烯	4	10	20	10	10	10	10	10	10	10	
	固化剂	30	30	30	45	25	30	25	30	30	-	30
	L-DAIC	-	-	-	-	-	-	5	-	-	12	-
	TAIC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
	B-1000	1	1	1	1	1	1	1	-	-	1	1
	VD-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	具有三嗪基团的硅烷偶联剂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硅烷偶联剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
反应引发剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
固化促进剂	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	
填充剂	2.77	2.77	2.86	2.87	2.76	2.78	2.69	2.71	2.7	2.84	2.76	
相对介电常数	0.0021	0.0022	0.004	0.0024	0.0021	0.0025	0.0024	0.0023	0.0024	0.0027	0.0014	
介电损耗角正切	0.54	0.67	0.69	0.55	0.75	0.6	0.65	0.6	0.51	0.56	0.55	
铜箔剥离强度(N/mm)	0.39	0.45	0.43	0.38	0.65	0.43	0.41	0.35	0.28	0.43	0.2	
LCP膜剥离强度(N/mm)	<0.38	<0.38	<0.38	<0.38	<0.38	<0.38	<0.38	<0.38	<0.38	>10.0	<0.38	
半固化产物的最小弯曲半径(mm)	<0.38	<0.38	<0.38	2	<0.38	<0.38	<0.38	<0.38	<0.38	1	<0.38	
固化产物的最小弯曲半径(mm)	<0.38	<0.38	<0.38	<0.38	<0.38	<0.38	<0.38	<0.38	<0.38	<0.38	<0.38	
评价												

[0311] 由表1可以看出,与其中不使用L-DAIC的比较例1相比,实施例1至9在半固化产物的最小弯曲测试中产生更理想的结果。

[0312] 另外,与其中不使用L-DAIC的比较例1相比,实施例1至3和5至9在固化产物的最小弯曲测试中产生更理想的结果。

[0313] 此外,与其中含有没有环氧基的聚丁二烯代替在其分子中具有环氧基的聚丁二烯化合物的比较例2相比,实施例2、3和5至8中的铜箔剥离强度更高。

[0314] 此外,与其中含有没有环氧基的聚丁二烯代替在其分子中具有环氧基的聚丁二烯化合物的比较例2相比,实施例1至9中的LCP膜剥离强度更高。

[0315] 与不含具有三嗪环的硅烷偶联剂的实施例8和9相比,实施例1至7中的LCP膜剥离强度更高。因此,可以说硅烷偶联剂优选为具有三嗪环的硅烷偶联剂。

[0316] 由以上描述可以看出,根据本实施方案的树脂组合物使得能够提供具有低介电性质并且还具有充足的柔性和优异的对例如金属箔片材的粘合性的固化产物。另外,本实施方案还提供了具有树脂的膜、具有树脂的金属箔片材、覆金属层压体和印刷线路板,这些全都包含由树脂组合物制成的固化产物。

[0317] 附图标记清单

[0318] 11具有树脂的膜

[0319] 12、22树脂层

[0320] 13 支撑膜

[0321] 21 具有树脂的金属箔片材

[0322] 23、33、45、46金属箔片材

[0323] 31覆金属层压体

[0324] 32、42绝缘层

[0325] 41 印刷线路板

[0326] 43 线路

[0327] 44 基材层

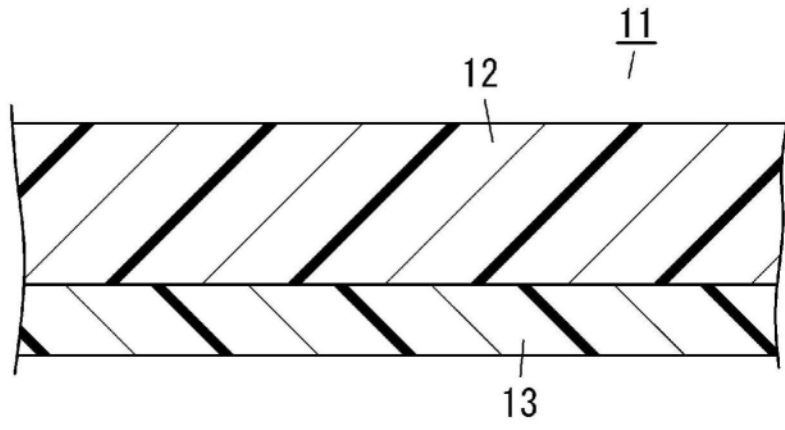


图1

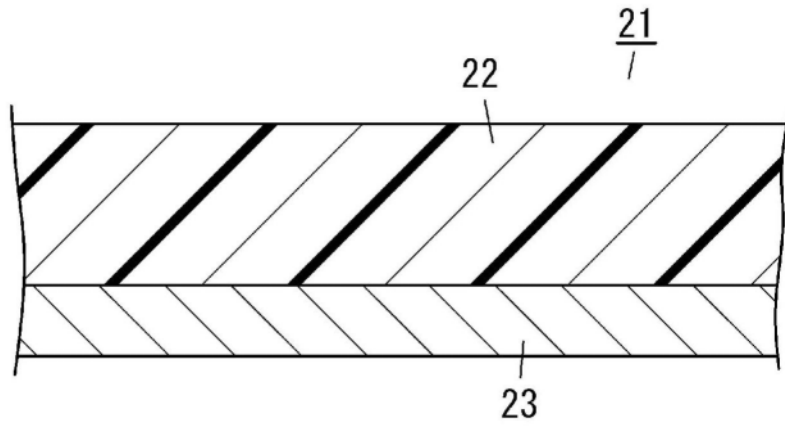


图2

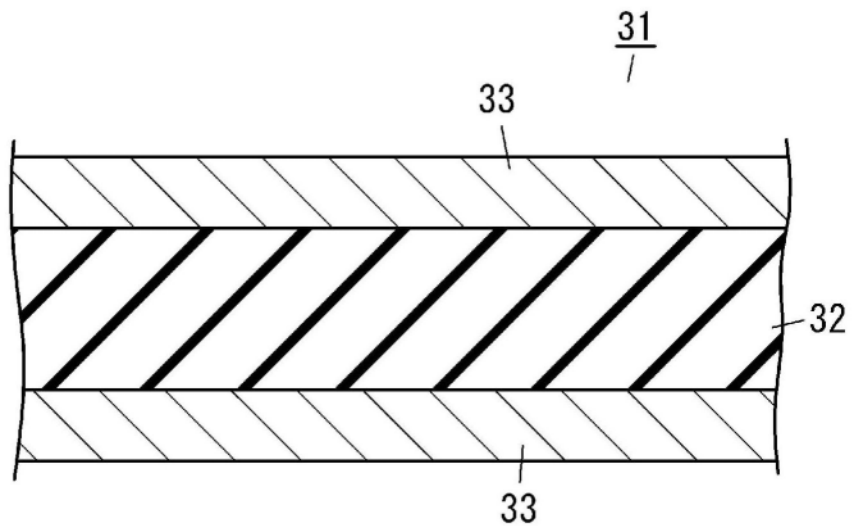


图3

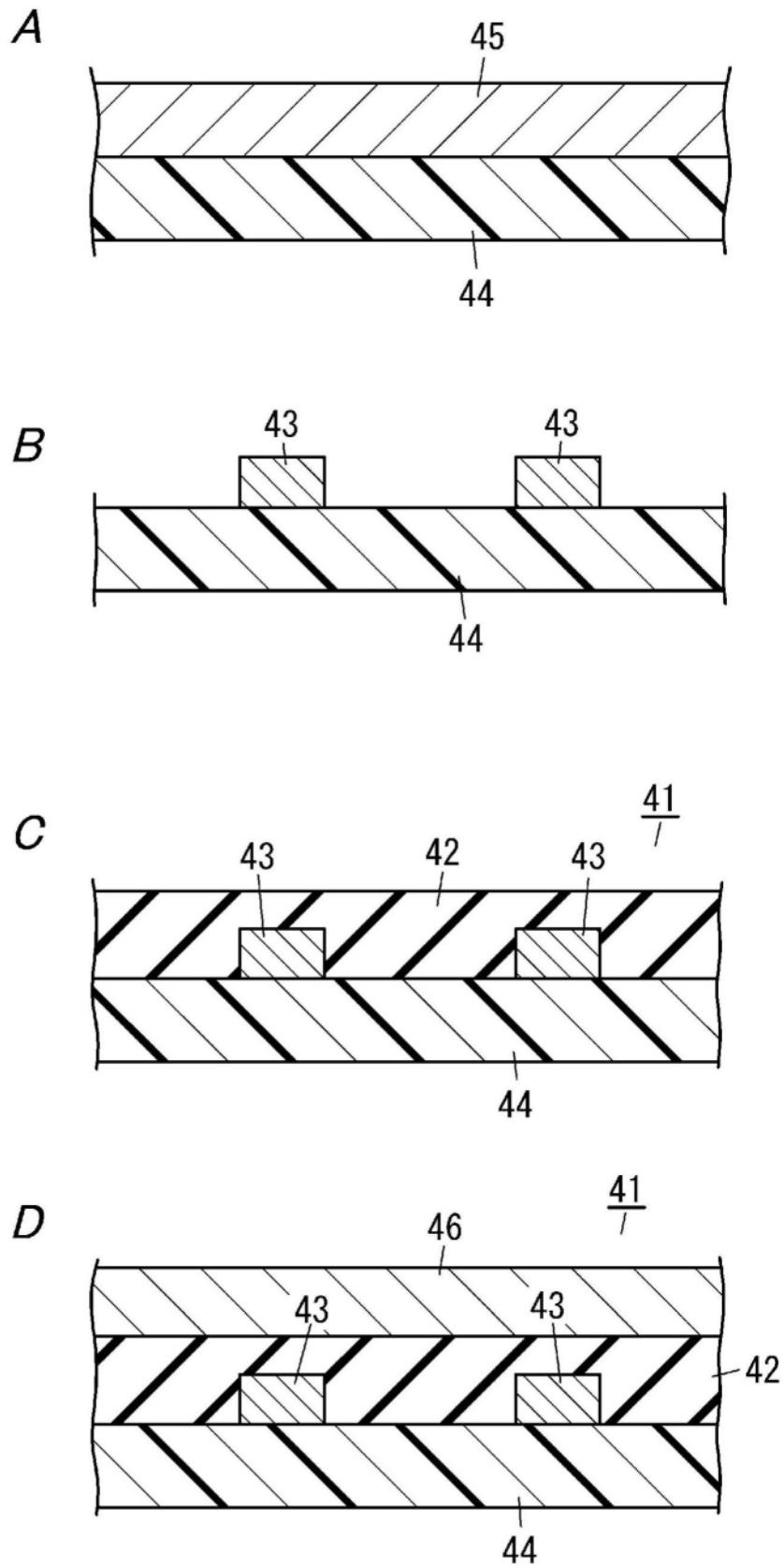


图4