



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I883160 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 05 月 11 日

- (21)申請案號：110111814 (22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 03 月 31 日
- (51)Int. Cl. : C07C255/54 (2006.01) C07C253/30 (2006.01)  
 C08G65/40 (2006.01) C08G59/06 (2006.01)  
 C08G59/28 (2006.01)
- (30)優先權：2020/03/31 日本 2020-062976
- (71)申請人：日商日鐵化學材料股份有限公司 (日本) NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD. (JP)  
 日本
- (72)發明人：尼拉真 庫馬 歇里斯他 SHRESTHA, NIRANJAN KUMAR (NP)；梶正史 KAJI, MASASHI (JP)；大神浩一郎 OGAMI, KOICHIRO (JP)
- (74)代理人：林志剛
- (56)參考文獻：
- |    |             |    |             |
|----|-------------|----|-------------|
| CN | 105754089A  | CN | 105754089A  |
| JP | S61-238369A | JP | S61-238369A |
- 審查人員：王鼎瀚
- 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：9 共 32 頁

## (54)名稱

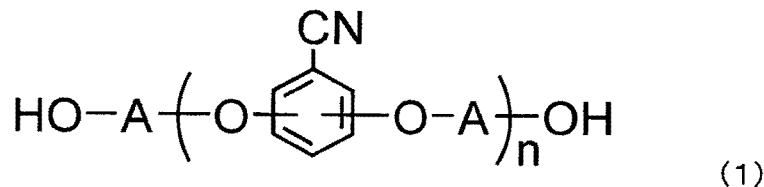
多價羥基樹脂、環氧樹脂、彼等之製造方法、使用彼等之環氧樹脂組成物及硬化物

## (57)摘要

本發明之課題在於提供一種能得到耐熱性、低熱膨脹性、耐濕性等優異的硬化物，有用於積層、成形、澆鑄、接著等用途之多價羥基樹脂及其環氧樹脂。

本發明之解決手段為下述通式(1)所示的多價羥基樹脂，

## 【化 1】



其中，A 表示二價的芳香族基；又，n 表示 1~10 之數。以表氯醇使該多價羥基樹脂反應而得之環氧樹脂。



I883160

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

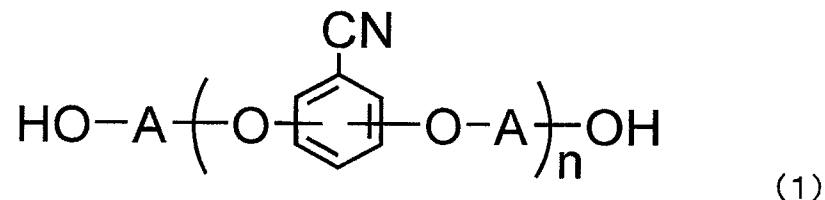
多價羥基樹脂、環氧樹脂、彼等之製造方法、使用彼等之環氧樹脂組成物及硬化物

### 【中文】

本發明之課題在於提供一種能得到耐熱性、低熱膨脹性、耐濕性等優異的硬化物，有用於積層、成形、澆鑄、接著等用途之多價羥基樹脂及其環氧樹脂。

本發明之解決手段為下述通式(1)所示的多價羥基樹脂，

### 【化1】



其中，A表示二價的芳香族基；又，n表示1~10之數。以表氯醇使該多價羥基樹脂反應而得之環氧樹脂。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

多價羥基樹脂、環氧樹脂、彼等之製造方法、使用彼等之環氧樹脂組成物及硬化物

### 【技術領域】

【0001】本發明關於可給予難燃性優異，同時耐濕性、耐熱性、與金屬基材的接著性等亦優異之硬化物的環氧樹脂、其中間體、硬化劑及使用彼等的環氧樹脂組成物以及其硬化物，適用於印刷配線板、半導體密封等之電氣電子領域的絕緣材料等。

### 【先前技術】

【0002】近年來，尤其隨著尖端材料領域的進步，要求更高性能的基底樹脂之開發。例如，於半導體密封的領域中，由於對應於近年來高密度安裝化的封裝之薄形化、大面積化，進而表面安裝方式之普及，封裝龜裂的問題係嚴重化，作為此等的基底樹脂，強烈要求耐濕性、耐熱性、與金屬基材的接著性等之提升。再者，最近從環境負荷減低的觀點來看，有排除鹵素系難燃劑的傾向，要求難燃性更優異的基底樹脂。

【0003】然而，於以往已知的環氧樹脂中，尚未知道能滿足此等要求者。例如，周知的雙酚型環氧樹脂係在常溫下液狀，由於操作性優異，或與硬化劑、添加劑等之混

合為容易，而被廣泛使用，但在耐熱性、耐濕性之點有問題。又，作為改良耐熱性者，已知苯酚酚醛清漆型環氧樹脂，但在耐濕性或耐衝擊性有問題。又，專利文獻1中以耐濕性、耐衝擊性之提升為目的，提案苯酚芳烷基樹脂的環氧化合物，但在耐熱性和難燃性之點係不充分。

【0004】作為不使用鹵素系難燃劑而使難燃性提升之對策，專利文獻2、專利文獻3等中揭示添加磷酸酯系的難燃劑之方法。然而，於使用磷酸酯系的難燃劑之方法中，耐濕性不充分。又，於高溫、多濕的環境下，磷酸酯發生水解，有使作為絕緣材料的可靠性降低之問題。

【0005】作為不含磷原子或鹵素原子而使難燃性提升者，專利文獻4中提案將具有聯苯基構造的芳烷基型環氧樹脂應用於半導體密封材之例，但在難燃性之點不充分。再者，仍然在耐熱性之點不充分。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本特開昭63-238122號公報

[專利文獻2]日本特開平9-235449號公報

[專利文獻3]日本特開平10-182792號公報

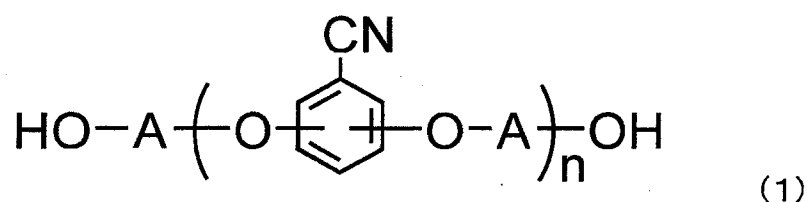
[專利文獻4]日本特開平11-140166號公報

【發明內容】

【0007】因此，本發明之目的在於提供可得到耐熱性、低熱膨脹性、耐濕性等優異之硬化物，有用於積層、成形、澆鑄、接著等之用途的多價羥基樹脂及其環氧樹脂，進而彼等之製造方法以及使用彼等之環氧樹脂組成物。再者，提供其硬化物。

【0008】即，本發明為一種新穎多價羥基樹脂，其係以下述通式(1)表示：

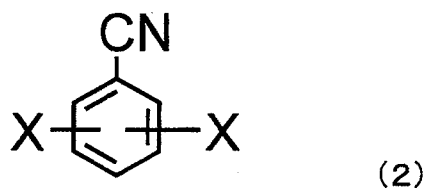
【化1】



惟，A表示二價的芳香族基；又，n表示1~10之數。

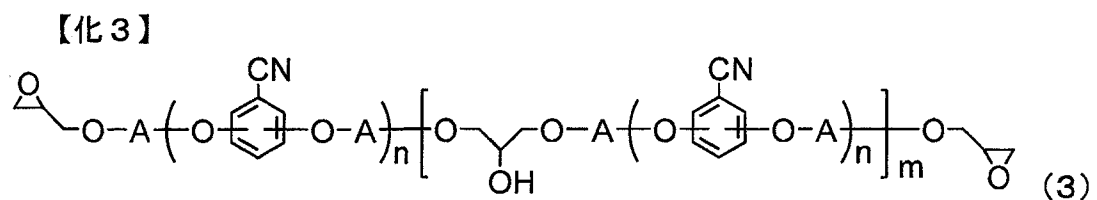
【0009】一種上述通式(1)之多價羥基樹脂之製造方法，其係使芳香族二羥基化合物1莫耳與下述通式(2)所示的苯甲腈化合物0.1~0.9莫耳反應，

【化2】



惟，X獨立地表示鹵素原子。

【0010】再者，本發明為一種新穎環氧樹脂，其係以下述通式(3)表示：



惟，A獨立地表示二價的芳香族基；又，n表示1~10之數，m表示1~15之數。

**【0011】**再者，本發明為一種上述通式(3)所示的新穎環氧樹脂之製造方法，其特徵為使上述通式(1)所示的多價羥基樹脂與表氯醇反應。

**【0012】**又再者，本發明為一種環氧樹脂組成物，其係將上述環氧樹脂或多價羥基樹脂的至少任一者作為環氧樹脂成分或硬化劑成分的必要成分摻合而成者，以及一種將此環氧樹脂組成物硬化而成之硬化物。

將由本發明之環氧樹脂或多價羥基樹脂所得之環氧樹脂組成物硬化而得之硬化物，係具有耐熱性、低熱膨脹性及耐濕性優異的性能，可適用於積層、成形、澆鑄、接著等之用途。

### 【圖式簡單說明】

#### 【0013】

[圖1]係多價羥基樹脂A之GPC圖

[圖2]係多價羥基樹脂B之GPC圖

[圖3]係多價羥基樹脂B之IR光譜

[圖4]係多價羥基樹脂D之GPC圖

[圖5]係多價羥基樹脂E之GPC圖

[圖 6]係多價羥基樹脂 F 之 GPC 圖

[圖 7]係多價羥基樹脂 G 之 GPC 圖

[圖 8]係環氧樹脂 B 之 GPC 圖

[圖 9]係環氧樹脂 B 之 IR 光譜

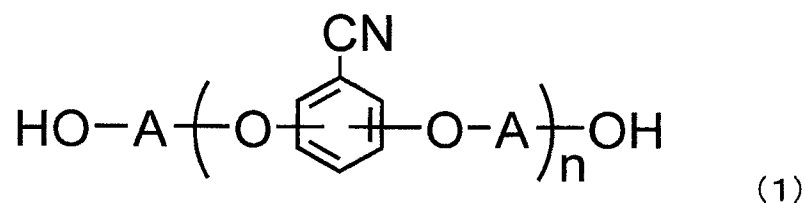
## 【實施方式】

[實施發明的形態]

【0014】以下，詳細說明本發明。

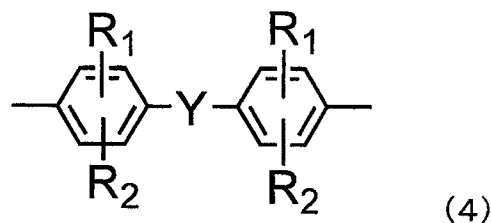
本發明之多價羥基樹脂係以通式(1)表示。

【化 4】



此處，A 獨立地表示二價的芳香族基。作為二價的芳香族基，可舉出苯環、萘環或下述式(4)所示的伸聯苯基，

【化 5】



式(4)中，Y 表示直接鍵結、氧原子、硫原子、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\phi-$ 、9,9-萘基。此處， $\phi$  表示伸苯基。又， $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  各自獨立地表示氫原子、碳數 1~8 的烷基、芳基、烷氧基、芳烷基或鹵素原子。

A較佳為無取代或經甲基取代的苯環、萘環或聯苯環。

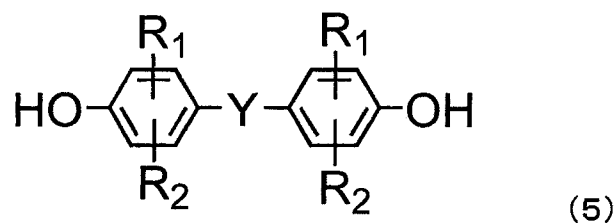
n表示平均的重複數，為1~10，較佳為1~5。

【0015】本發明之多價羥基樹脂係羥基當量較佳為130~1000g/eq.，更佳為150~600g/eq.。熔點(或軟化點)較佳為40~250℃，更佳為60~200℃。

【0016】如此的多價羥基樹脂係藉由使芳香族二羥基化合物與通式(2)所示的苯甲腈化合物進行反應而得。

此處所謂芳香族二羥基化合物，就是碳數1~6的烷基取代或未取代的2價二羥基苯類、二羥基萘類或下述式(5)所示的雙酚化合物。

【化6】



式(5)中，Y、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>係與式(4)同義。

具體而言，可舉出氫醌、2,5-二甲基氫醌、2,3,5-三甲基氫醌、間苯二酚、兒茶酚、1,5-萘二酚、1,6-萘二酚、1,7-萘二酚、2,6-萘二酚、2,7-萘二酚、雙酚A、雙酚F、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二羥基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二羥基聯苯、4,4'-二羥基二苯基醚、4,4'-二羥基二苯甲酮、4,4'-二羥基二苯基砒、4,4'-二羥基二苯基硫醚、茚雙酚等。

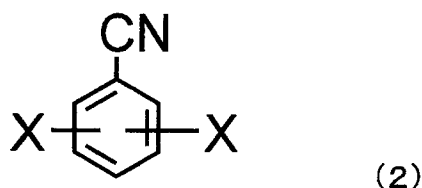
關於二羥基的取代位置，作為二羥基苯類，較佳為

1,4-二羥基體或1,3-二羥基體，作為二羥基萘類，較佳為1,5-二羥基體、1,6-二羥基體、2,6-二羥基體或2,7-二羥基體，作為雙酚化合物，較佳為4,4'-二羥基體。於所使用的芳香族二羥基化合物中，此等之二羥基取代體較佳為50莫耳%以上。

【0017】從耐熱性、耐濕性及難燃性等之觀點來看，於此等的芳香族二羥基化合物之中，較佳為二羥基苯類、二羥基萘類、二羥基聯苯類。上述的芳香族二羥基化合物係可單獨使用，也可併用2種以上。

【0018】於通式(2)的苯甲腈化合物中，

【化7】



X為鹵素原子，可例示氟原子、氯原子、溴原子、碘原子，但較佳為氟原子或氯原子。又，鹵素原子的取代位置較佳為2,6-位。具體而言，可舉出2,6-二氟苯甲腈、2,6-二氯苯甲腈、2,6-二溴苯甲腈。即使混合使用2,6-位以外的鹵素取代體時，也於苯甲腈化合物中，2,6-位鹵素取代體較佳為50莫耳%以上。

【0019】於芳香族二羥基化合物與苯甲腈化合物之反應中，相對於苯甲腈化合物，使用過剩量的雙酚化合物。苯甲腈化合物之使用量係相對於芳香族二羥基化合物1莫耳，為0.1~0.9莫耳之範圍，較佳為0.1~0.6莫耳之範圍。

若多於其則樹脂的軟化點變高，而對成形作業性造成障礙。又，若少於其則在反應結束後，過剩使用的芳香族二羥基化合物之量變多。雖然殘留之過剩量的芳香族二羥基化合物可在不去除下直接作為環氧樹脂的原料或硬化劑使用，但由於通式(1)或(3)的樹脂之含量變少，故耐熱性、耐濕性及難燃性等特性改善之效果變低。

**【0020】** 此反應宜在鹼性觸媒之存在下進行，可使用選自由三級胺化合物、四級銨化合物、咪唑化合物、三級磷化合物、四級磷化合物、及氫氧化鹼金屬化合物、氫氧化鹼土類金屬化合物、鹼金屬碳酸鹽、鹼金屬碳酸氫鹽所成之群組的至少1種化合物。

**【0021】** 作為三級胺化合物，例如可舉出三乙胺、三正丙胺、三異丙胺、三正丁胺、三第二丁胺、三正己胺、二甲基苄基胺、二乙基苄基胺、三苄胺、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一碳-7-烯等。

**【0022】** 作為四級銨化合物，例如可舉出氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、氫氧化四正丙銨、氫氧化四正丁銨、氫氧化三甲基苄基銨、氫氧化三乙基苄基銨等之氫氧化四級銨化合物、氯化四甲銨、氯化四乙銨、氯化四正丙銨、氯化四正丁銨、氯化三甲基苄基銨、氯化三乙基苄基銨等之氯化四級銨化合物、溴化四甲銨、溴化四乙銨、溴化四正丙銨、溴化四正丁銨、溴化三甲基苄基銨、溴化三乙基苄基銨等之溴化四級銨化合物、碘化四甲銨、碘化四乙銨、碘化四正丙銨、碘化四正丁銨、碘化三甲基苄基銨、

碘化三乙基苄基銨等之碘化四級銨化合物等。

【0023】作為咪唑化合物，可舉出2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-苯基咪唑及2-乙基-4-甲基咪唑、1-(2',4',6'-三甲基苯甲醯基)-2-乙基咪唑、1-(2',6'-二氯苯甲醯基)-2-甲基咪唑、1-(2',4',6'-三甲基苯甲醯基)-2-甲基咪唑、1-(2',4',6'-三甲基苯甲醯基)-2-苯基咪唑等。

【0024】作為三級磷化合物，例如可舉出三乙基磷、三正丁基磷、三苯基磷、三壬基苯基磷等。作為四級磷化合物，例如可舉出氫氧化四甲基磷等之氫氧化四級磷化合物；氯化四甲基磷、氯化四正丁基磷、氯化四苯基磷、溴化四正丁基磷、溴化甲基三苯基磷、溴化正丁基三苯基磷、溴化甲基三苯基磷、溴化乙基三苯基磷等之鹵化四級磷化合物；乙基三苯基磷乙酸酯等之乙酸四級磷化合物等。

【0025】作為氫氧化鹼金屬化合物，例如可舉出氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀等。作為氫氧化鹼土類金屬，例如可舉出氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鋇等。

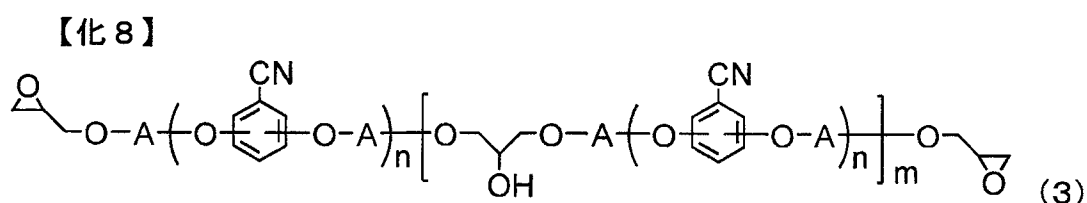
【0026】作為鹼金屬碳酸鹽，可舉出碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鉀等，作為鹼金屬碳酸氫鹽，可舉出碳酸氫鋰、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀等。

【0027】此等鹼性觸媒各自可單獨或預先溶解於水或溶劑中，然後投入至反應系統內。鹼性觸媒之使用比例，相對於芳香族二羥基化合物的酚性羥基1莫耳，通常為0.001~10莫耳%，較佳為0.05~5莫耳%。

【0028】通常，此反應係在10~250℃下進行1~20小時。再者，作為反應溶劑，可使用甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇、甲基賽珞蘇、乙基賽珞蘇等之醇類，或苯、甲苯、氯苯、二氯苯等。

【0029】反應結束後，視情況而定，藉由中和、水洗等之方法，去除觸媒，視需要藉由水洗、減壓餾去等之方法將殘存的溶劑去除到系外，形成羥基樹脂。未反應的芳香族二羥基化合物係可藉由水洗、減壓餾去等之方法而去除到系外，也可不除去。

【0030】本發明之通式(3)所示的環氧樹脂，



係藉由使上述通式(1)所示的多價羥基樹脂與表氯醇進行反應而獲得。

式(3)中，A、n係與表示作為原料的多價羥基樹脂之式(1)同義；m表示1~15之數，平均值較佳為1.1~6。

【0031】本發明之環氧樹脂係環氧當量較佳為180~1200g/eq.，更佳為200~650g/eq.。熔點(或軟化點)較佳為40~250℃，更佳為60~200℃。150℃下的熔融黏度較佳為0.1~10 Pa·s，更佳為0.1~5Pa·s。

【0032】此反應可與通常的環氧化反應同樣地進行。例如，可舉出將上述通式(1)所示的多價羥基樹脂溶解於過剩的表氯醇後，於氫氧化鈉、氫氧化鉀等之鹼金屬氫氧

化物的存在下，在50~150℃、較佳60~120℃之範圍內使其反應1~10小時之方法。此時，鹼金屬氫氧化物之使用量係相對於多價羥基樹脂中的羥基1莫耳，為0.8~2莫耳，較佳為0.9~1.2莫耳之範圍。又，表氯醇係相對於多價羥基樹脂中的羥基而言過剩地使用，但通常相對於多價羥基樹脂中的羥基1莫耳，為1.5~15莫耳，較佳為2~8莫耳之範圍。又，於反應時，添加四級銨鹽等。作為四級銨鹽，例如有氯化四甲基銨、氯化四丁基銨、氯化苄基三乙基銨等，其添加量係相對於多價羥基樹脂，較佳為0.1~2.0wt%之範圍。若少於其則四級銨鹽添加的效果小，若多於其則難水解性氯的生成變多，高純度化變困難。再者，亦可使用二甲基亞砷、二甘醇二甲醚等之極性溶劑，其添加量係相對於多價羥基樹脂，較佳為10~200wt%之範圍。若少於其則添加的效果小，若多於其則容積效率降低而經濟上不宜。反應結束後，餾去過剩的表氯醇，將殘留物溶解於甲苯、甲基異丁基酮等之溶劑中，進行過濾後，水洗而去除無機鹽，接著藉由餾去溶劑，可得到目的之環氧樹脂。此環氧樹脂係以通式(3)所示者作為主成分，但亦可包含在通式(1)的新穎多價羥基樹脂的芳香族環上附加有1個或其以上的萘基甲烷基之化合物的環氧丙基醚化物。再者，亦可包含本發明之環氧樹脂中的環氧基作為醚鍵而寡聚物化者。

**【0033】**本發明之環氧樹脂組成物包含環氧樹脂及硬化劑，為摻合有作為環氧樹脂成分之通式(3)所示的環氧樹脂或作為硬化劑成分之上述通式(1)所示的多價羥基樹

脂之至少任一者當作必要成分。

【0034】作為以通式(3)所示的環氧樹脂為必要成分時的硬化劑，一般已知作為環氧樹脂的硬化劑者係皆可使用。例如，有二氰二胺、多價酚類、酸酐類、芳香族及脂肪族胺類等。具體例示的話，作為多價酚類，例如有雙酚A、雙酚F、雙酚S、萸雙酚、4,4'-聯酚、2,2'-聯酚、氫醌、間苯二酚、萘二酚等之2價酚類，或者以三(4-羥基苯基)甲烷、1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷、苯酚酚醛清漆、鄰甲酚酚醛清漆、萘酚酚醛清漆、聚乙烯基苯酚等為代表之3價以上的酚類，更且由酚類、萘酚類、雙酚A、雙酚F、雙酚S、萸雙酚、4,4'-聯酚、2,2'-聯酚、氫醌、間苯二酚、萘二酚等之2價酚類之藉由甲醛、乙醛、苯甲醛、對羥基苯甲醛、對苯二甲基二醇等之縮合劑所合成的多價酚性化合物等，作為酸酐，有鄰苯二甲酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、甲基六氫鄰苯二甲酸酐、甲基海明克酸酐、納迪克酸酐、偏苯三酸酐等。又，作為胺類，有4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基丙烷、4,4'-二胺基二苯基砵、間苯二胺、對苯二甲基二胺等之芳香族胺類、乙二胺、六亞甲基二胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺等之脂肪族胺類，或通式(1)所示的多價羥基樹脂。於本發明之樹脂組成物中，可使用此等硬化劑的1種或混合2種以上而使用。

此時，本發明之環氧樹脂的摻含量，係在環氧樹脂全體中，較佳為5~100wt%之範圍，更佳為50~100wt%之範

圍。

【0035】作為以通式(1)所示的多價羥基樹脂為硬化劑成分的必要成分時之環氧樹脂，在分子中具有2個以上的環氧基之通常的環氧樹脂係皆可使用。若舉例，有雙酚A、雙酚S、第雙酚、4,4'-聯酚、2,2'-聯酚、氫醌、間苯二酚等之2價酚類，或三(4-羥基苯基)甲烷、1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷、苯酚酚醛清漆、鄰甲酚酚醛清漆等之3價以上的酚類，或由四溴雙酚A等之鹵化雙酚類所衍生之環氧丙基醚化物，或上述通式(1)所示的多官能環氧樹脂等。此等之環氧樹脂可為1種或混合2種以上而使用。

此時，本發明之多價羥基樹脂的摻含量，係在環氧樹脂全體中，較佳為5~100wt%之範圍，更佳為50~100wt%之範圍。

【0036】又，於以通式(3)所示的環氧樹脂或通式(1)所示的多價羥基樹脂之一者或兩者為必要成分的本發明之環氧樹脂組成物中，可適宜地摻合聚酯、聚醯胺、聚醯亞胺、聚醚、聚胺甲酸酯、石油樹脂、茴香豆酮樹脂、苯氧基樹脂等之寡聚物或高分子化合物，也可摻合無機填充劑、顏料、難燃劑、搖變性賦予劑、偶合劑、流動性提升劑等之添加劑。作為無機填充劑，例如可舉出球狀或破碎狀的熔融二氧化矽、結晶二氧化矽等之二氧化矽粉末、氧化鋁粉末、玻璃粉末，或雲母、滑石、碳酸鈣、氧化鋁、水合氧化鋁等，作為顏料，包含有機系或無機系的體質顏料、鱗片狀顏料等。作為搖變性賦予劑，可舉出矽系、萘

麻油系、脂肪族醯胺蠟、氧化聚乙烯蠟、有機膨土系等。再者視需要，可使用以往習知的硬化促進劑。若舉例，有胺類、咪唑類、有機磷類、路易斯酸等。添加量通常係相對於環氧樹脂100重量份，為0.2~5重量份之範圍。又更視需要，於本發明之樹脂組成物中，可使用巴西棕櫚蠟、OP蠟等的脫模劑、 $\gamma$ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷等之偶合劑、碳黑等之著色劑、三氧化錒等之難燃劑、矽油等之低應力化劑、硬脂酸鈣等之滑劑等。

【0037】本發明之硬化物係可藉由澆鑄、壓縮成形、轉移成形等之方法，將上述環氧樹脂組成物成形加工而得。成形之際的溫度通常為120~220℃之範圍。

#### [實施例]

【0038】以下，以實施例及比較例為基礎，具體地說明本發明。

#### 實施例1(多價羥基樹脂A之製造)

於2L的四口可分離式燒瓶中，將氫醌128.1g溶解於N-甲基吡咯啉酮(NMP)700g後，添加碳酸鉀139.3g，於氫氣流下，邊攪拌邊升溫120℃。然後，添加2,6-二氯苯甲腈50.0g，升溫至150℃而使其反應6小時。於反應液中添加醋酸121.1g進行中和後，於減壓下餾去NMP。於反應液中添加甲基異丁基酮(MIBK)500mL而溶解生成物後，藉由水洗而去除生成鹽及未反應的氫醌。然後，藉由減壓蒸餾而

去除 MIBK，得到黃色粉末狀的多價羥基樹脂 71g(多價羥基樹脂 A)。所得之羥基樹脂 A 的羥基當量為 162g/eq.，熔點為 255°C。圖 1 中顯示 GPC 圖。

此處，熔融黏度係使用 BROOKFIELD 公司製 CAP2000H，GPC 測定係使用裝置：HLC-8320(東曹(股)製)及管柱：TSKgel SuperHZ2500×2 支及 TSKgel SuperHZ2000×2 支(皆東曹(股)製)，於溶劑：四氫呋喃，流速：0.35ml/分鐘，溫度：40°C，檢測器：RI 之條件下進行。

#### 【0039】

實施例 2(多價羥基樹脂 B 之製造)

於 2L 的四口可分離式燒瓶中，將氫醌 80.0g 溶解於 N-甲基吡咯啉酮(NMP)700g 後，添加碳酸鉀 119.4g，於氮氣流下，邊攪拌邊升溫至 120°C。然後，添加 2,6-二氯苯甲腈 50.0g，升溫至 150°C 而使其反應 6 小時。於反應液中添加醋酸 103.8g 進行中和後，於減壓下餾去 NMP。於反應液中添加甲基異丁基酮(MIBK)500mL 而溶解生成物後，藉由水洗而去除生成鹽。然後，藉由減壓蒸餾而去除 MIBK，得到黃色粉末狀的羥基樹脂 74g(多價羥基樹脂 B)。所得之多價羥基樹脂 B 的羥基當量為 220g/eq.，熔點為 216°C。圖 2 中顯示 GPC 圖，圖 3 中顯示紅外吸收光譜。

#### 【0040】

實施例 3(多價羥基樹脂 C 之製造)

於 2L 的四口可分離式燒瓶中，將間苯二酚 128g 溶解於 NMP 700g 後，添加碳酸鉀 139.3g，於氮氣流下，邊攪拌邊

升溫 120°C。然後，添加 2,6-二氯苯甲腈 50g，升溫至 150°C 而使其反應 6 小時。於反應液中添加醋酸 121.1g 進行中和後，於減壓下餾去 NMP。於反應液中添加 MIBK 500mL 而溶解生成物後，藉由水洗而去除生成鹽及未反應的間苯二酚。然後，藉由減壓蒸餾而去除 MIBK，得到黃色粉末狀的多價羥基樹脂 80g(多價羥基樹脂 C)。所得之羥基樹脂 C 的羥基當量為 164g/eq.，熔點為 146°C。

#### 【0041】

實施例 4(多價羥基樹脂 D 之製造)

於 2L 的四口可分離式燒瓶中，將 2,7-二羥基萘 99.5g 溶解於 NMP 700g 後，添加碳酸鉀 85g，於氮氣流下，邊攪拌邊升溫至 120°C。然後，添加 2,6-二氯苯甲腈 35.6g，升溫至 150°C 而使其反應 6 小時。於反應液中添加醋酸 73.9g 進行中和後，於減壓下餾去 NMP。於反應液中添加 MIBK 500mL 而溶解生成物後，藉由水洗而去除生成鹽。然後，藉由減壓蒸餾而去除 MIBK，得到多價羥基樹脂 123g(多價羥基樹脂 D)。所得之羥基樹脂 D 的羥基當量為 204g/eq.，熔點為 133°C。圖 4 中顯示 GPC 圖。

#### 【0042】

實施例 5(多價羥基樹脂 E 之製造)

於 1L 的四口可分離式燒瓶中，將 1,5-二羥基萘 73.5g 溶解於 NMP 250g 後，添加碳酸鉀 21.6g，於氮氣流下，邊攪拌邊升溫至 120°C。然後，添加 2,6-二氯苯甲腈 26.1g，升溫至 150°C 而使其反應 5 小時。於反應液中添加醋酸 21.6g

進行中和後，於減壓下餾去NMP。於反應液中添加MIBK 500mL而溶解生成物後，藉由水洗而去除生成鹽。然後，藉由減壓蒸餾而去除MIBK，得到多價羥基樹脂71g(多價羥基樹脂E)。所得之羥基樹脂E的羥基當量為180g/eq.，熔點為192°C。圖5中顯示GPC圖。

#### 【0043】

實施例6(多價羥基樹脂F之製造)

於1L的四口可分離式燒瓶中，將4,4'-二羥基聯苯112.9g溶解於NMP 500g後，添加碳酸鉀49.8g，於氮氣流下，邊攪拌邊升溫至120°C。然後，添加2,6-二氯苯甲腈52.1g，升溫至145°C而使其反應6小時。於反應液中添加醋酸43.2g進行中和後，於減壓下餾去NMP。於反應液中添加MIBK 500mL而溶解生成物後，藉由水洗而去除生成鹽。然後，藉由減壓蒸餾而去除MIBK，得到多價羥基樹脂128g(多價羥基樹脂F)。所得之羥基樹脂F的羥基當量為270g/eq.，熔點為337°C。圖6中顯示GPC圖。

#### 【0044】

實施例7(多價羥基樹脂G之製造)

於1L的四口可分離式燒瓶中，將4,4'-二羥基二苯基醚38.2g溶解於NMP 500g後，添加碳酸鉀23.9g，於氮氣流下，邊攪拌邊升溫至120°C。然後，添加2,6-二氯苯甲腈25.0g，升溫至145°C而使其反應6小時。於反應液中添加醋酸20.8g進行中和後，於減壓下餾去NMP。於反應液中添加MIBK 500mL而溶解生成物後，藉由水洗而去除生成

鹽。然後，藉由減壓蒸餾而去除 MIBK，得到多價羥基樹脂 50g(多價羥基樹脂 G)。所得之羥基樹脂 G 的羥基當量為 630g/eq.，熔點為 225°C。圖 7 中顯示 GPC 圖。

#### 【0045】

實施例 8(環氧樹脂 A 之製造)

將實施例 1 所得之多價羥基樹脂 A 15g 溶解於表氯醇 130g 及二甘醇二甲醚 33g 中，於減壓下(約 100mmHg)，在 60°C 費 4 小時滴下 48% 氫氧化鈉水溶液 7.8g。其間，生成的水係藉由與表氯醇的共沸而去除到系外，所餾出的表氯醇係回到系內。滴下結束後，更繼續反應 1 小時。然後，減壓餾去表氯醇及二甘醇二甲醚，溶解甲基異丁基酮 120mL 後，藉由過濾而去除所生成的鹽。然後，添加 48% 氫氧化鈉水溶液 0.4g，在 80°C 下使其反應 2 小時。反應後，進行過濾、水洗後，減壓餾去溶劑的甲基異丁基酮，得到黃色粉末狀的環氧樹脂 16g(環氧樹脂 A)。所得之環氧樹脂 A 的熔點為 147.3°C，環氧當量為 230g/eq.。再者，此處的水解性氯係藉由將樹脂試料 0.5g 溶解於 1,4-二噁烷 30ml 中者，於 1N-KOH/甲醇溶液 5ml 中煮沸回流 30 分鐘，以硝酸銀溶液進行電位差滴定而求得。

#### 【0046】

實施例 9(環氧樹脂 B 之製造)

將實施例 2 所得之多價羥基樹脂 B 22g 溶解於表氯醇 142g 及二甘醇二甲醚 36g 中，使用 48% 氫氧化鈉水溶液 8.1g，與實施例 8 同樣地進行反應，得到常溫下黏稠的環

氧樹脂 26g(環氧樹脂 B)。所得之環氧樹脂 B 的環氧當量為 290g/eq.，150℃ 下的熔融黏度為 0.54Pa·s。圖 8 中顯示 GPC 圖，圖 9 中顯示紅外吸收光譜。

#### 【0047】

實施例 10(環氧樹脂 C 之製造)

將實施例 3 所得之多價羥基樹脂 C 30g 溶解於表氯醇 260g 及二甘醇二甲醚 65g 中，使用 48% 氫氧化鈉水溶液 15.6g，與實施例 8 同樣地進行反應，得到常溫下黏稠的環氧樹脂 36g(環氧樹脂 C)。所得之環氧樹脂 C 的環氧當量為 242g/eq.，150℃ 下的熔融黏度為 0.22Pa·s。

#### 【0048】

實施例 11(環氧樹脂 D 之製造)

將實施例 4 所得之多價羥基樹脂 D 50g 溶解於表氯醇 340g 及二甘醇二甲醚 85g 中，使用 48% 氫氧化鈉水溶液 19.6g，與實施例 8 同樣地進行反應，得到常溫下固形的環氧樹脂 56g(環氧樹脂 D)。所得之環氧樹脂 D 的環氧當量為 227g/eq.，150℃ 下的熔融黏度為 0.61Pa·s。

#### 【0049】

實施例 12(環氧樹脂 E 之製造)

將實施例 5 所得之多價羥基樹脂 E 45g 溶解於表氯醇 400g 及二甘醇二甲醚 60g 中，使用 48% 氫氧化鈉水溶液 24.2g，與實施例 8 同樣地進行反應，得到常溫下固形的環氧樹脂 38g(環氧樹脂 E)。所得之環氧樹脂 E 的環氧當量為 224g/eq.，150℃ 下的熔融黏度為 0.19Pa·s。

## 【0050】

## 實施例 13(環氧樹脂 F 之製造)

將實施例 6 所得之多價羥基樹脂 F 50g 溶解於表氯醇 260g 及二甘醇二甲醚 65g 中，使用 48% 氫氧化鈉水溶液 15.2g，與實施例 8 同樣地進行反應，得到常溫下固形的環氧樹脂 35g (環氧樹脂 F)。所得之環氧樹脂 F 的環氧當量為 317g/eq.，熔點為 179.5°C。

## 【0051】

## 實施例 14~20 及比較例 1

使用實施例 1~13 所合成之多價羥基樹脂或環氧樹脂、鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂(環氧當量 197、軟化點 54°C、150°C 下的熔融黏度 90mPa·s；EOCN-1020，日本化藥製；環氧樹脂 H)、苯酚酚醛清漆(OH 當量 104、軟化點 83°C、150°C 下的熔融黏度 0.3Pa·s；BRG-557，AICA 工業製；羥基樹脂 H)，使用三苯基磷作為硬化促進劑，以表 1 所示的調配，形成樹脂組成物。

使用其進行成形(150°C、5分鐘)後，進行後硬化(175°C、4小時)而得到試驗片，供各種的物性試驗。試驗方法係如以下。玻璃轉移點及熱膨脹係數係使用(股)日立高科技製 TMA7100 型熱機械測定裝置，於升溫速度 10°C/分鐘之條件下求得。熱分解溫度及殘碳率係藉由(股)日立高科技製 TG/DTA7300 型熱重量測定裝置，於氮氣流下、升溫速度 10°C/分鐘之條件下，求出 5wt% 重量減少時的熱分解溫度及在 700°C 的殘碳率。吸水率係使用直徑 50mm、厚度

3mm 的試驗片，作為於後硬化 (postcure) 後在 85 °C 、  
85%RH 之條件下 100 小時吸濕時的重量變化率。

表 1 顯示結果。

**【 0052 】**

[表1]

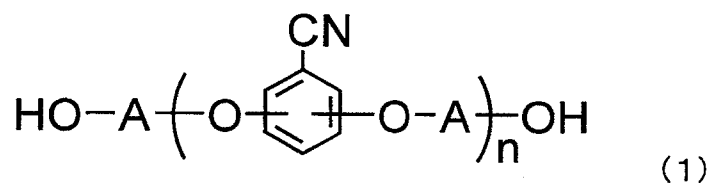
	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19	實施例 20	比較例 1
環氧樹脂A	68.9							
環氧樹脂C		70						
環氧樹脂D			68.6					
環氧樹脂E				68.3				
環氧樹脂F					75.3			
環氧樹脂H						55.2	49.2	65.5
羥基樹脂C					44.8			
羥基樹脂D							50.8	
羥基樹脂H	31.1	30	31.4	31.7	24.7			34.5
硬化促進劑	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
玻璃轉移點(°C)	169	142	170	172	164	145	131	148
熱膨脹係數(ppm, <Tg)	47	49	51	44	53	45	42	69
熱膨脹係數(ppm, >Tg)	161	178	159	168	171	171	169	178
熱分解溫度(°C)	397	399	400	402	399	395	398	388
殘碳率(wt%)	42	38	36	42	34	35	37	21
吸水率(wt%, 100h)	1.7	1.6	1.4	1.4	1.5	1.6	1.4	2.0

[產業上的利用可能性]

【0053】本發明之多價羥基樹脂及其環氧樹脂，進而彼等之製造方法以及使用彼等之環氧樹脂組成物、進而其硬化物，係耐熱性、低熱膨脹性、耐濕性等優異，可適用於印刷配線板、半導體密封等之電氣電子領域的絕緣材料等。

## 【發明申請專利範圍】

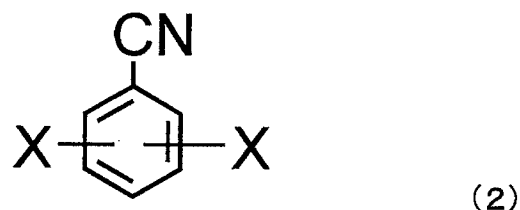
【請求項1】一種多價羥基樹脂，其特徵為以下述通式(1)表示：



(惟，A表示二價的芳香族基；又，n表示1~10之數)，  
前述多價羥基樹脂之羥基當量為130~1000g/eq。

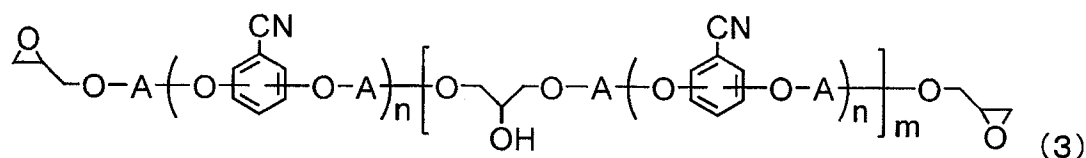
【請求項2】如請求項1之多價羥基樹脂，其中通式(1)中的A獨立為苯環、萘環或聯苯環。

【請求項3】一種如請求項1之羥基樹脂之製造方法，其特徵為對於芳香族二羥基化合物1莫耳，使下述通式(2)所示的苯甲腈化合物0.1~0.9莫耳反應，



惟，X獨立地表示鹵素原子。

【請求項4】一種環氧樹脂，其特徵為以下述通式(3)表示：



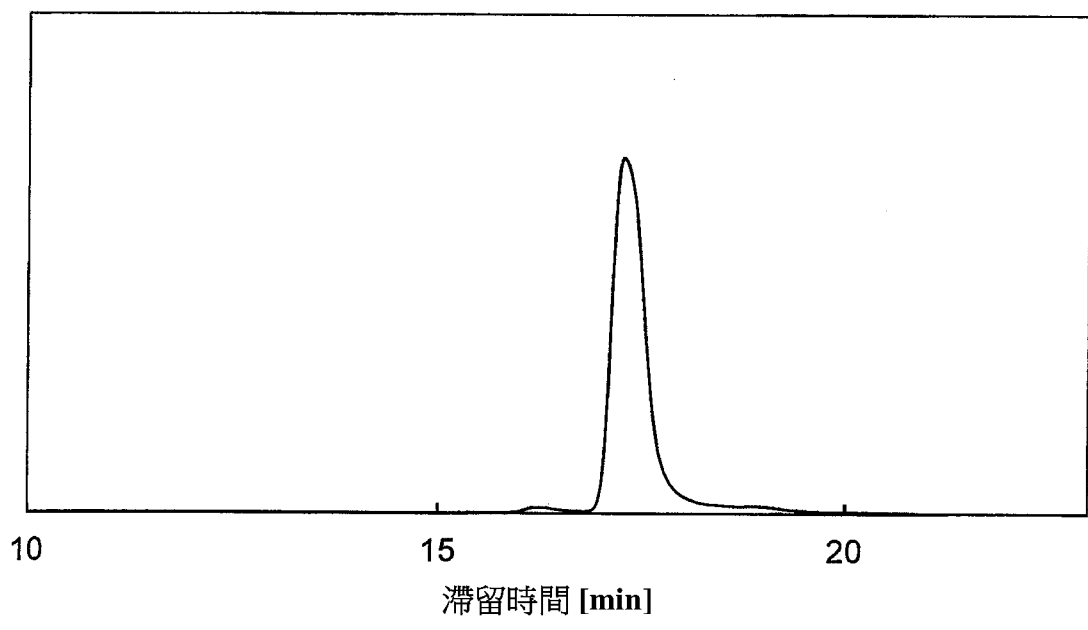
(惟，A獨立地表示二價的芳香族基；又，n表示1~10之數，m表示1~15之數)。

【請求項5】一種如請求項4之環氧樹脂之製造方法，其特徵為使如請求項1之多價羥基樹脂與表氯醇反應。

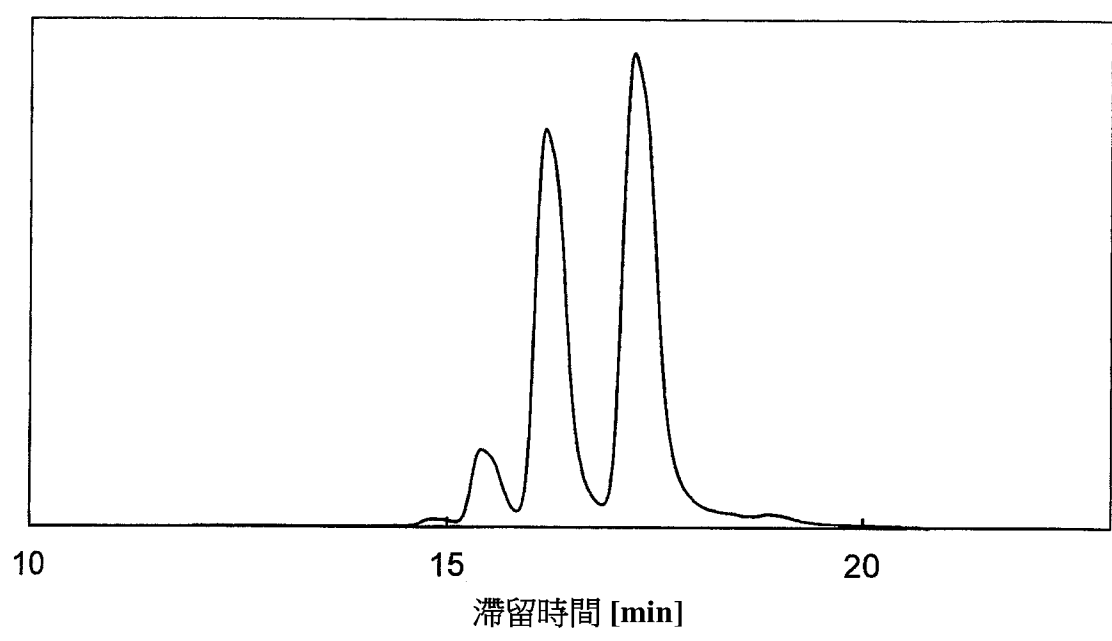
【請求項6】一種環氧樹脂組成物，其係於包含環氧樹脂及硬化劑的環氧樹脂組成物中，摻合如請求項1之多價羥基樹脂或如請求項4之環氧樹脂的至少任一者作為必要成分而成。

【請求項7】一種將如請求項6之環氧樹脂組成物硬化而成之硬化物。

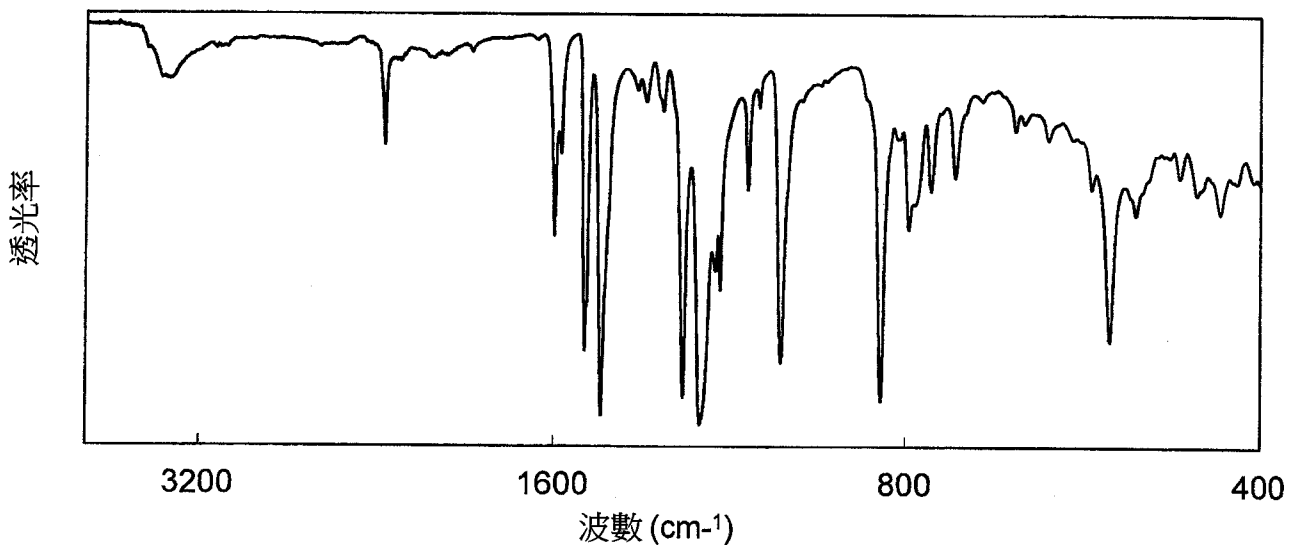
【發明圖式】



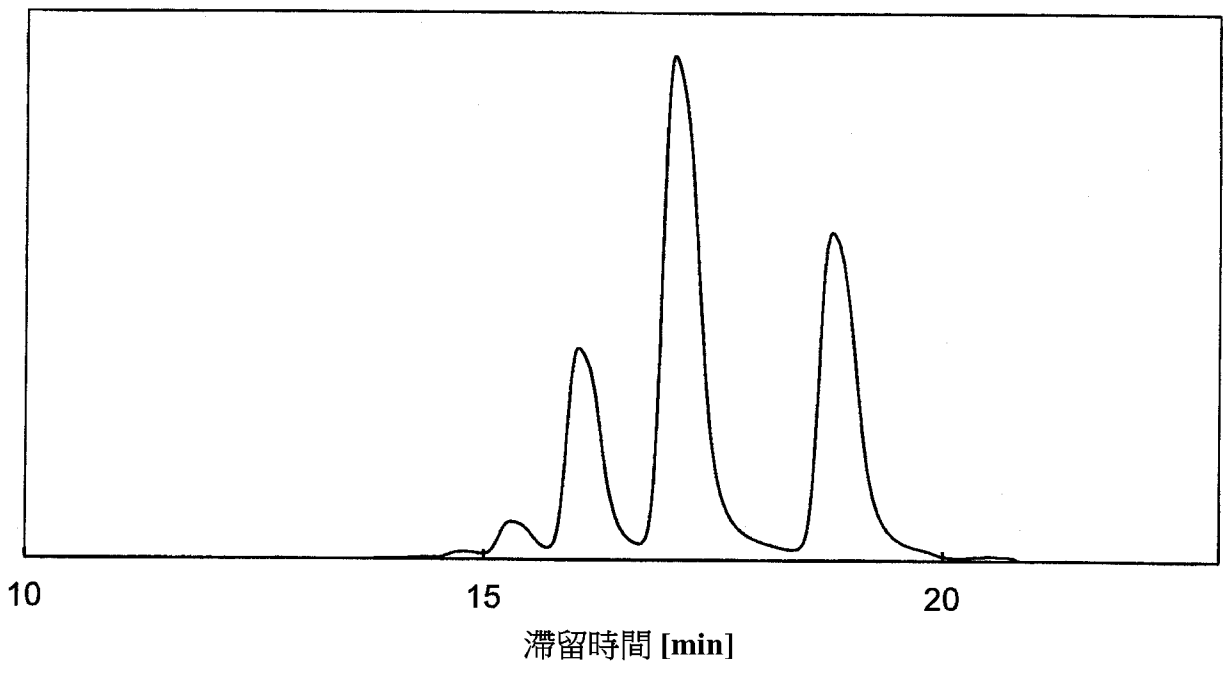
【圖 1】



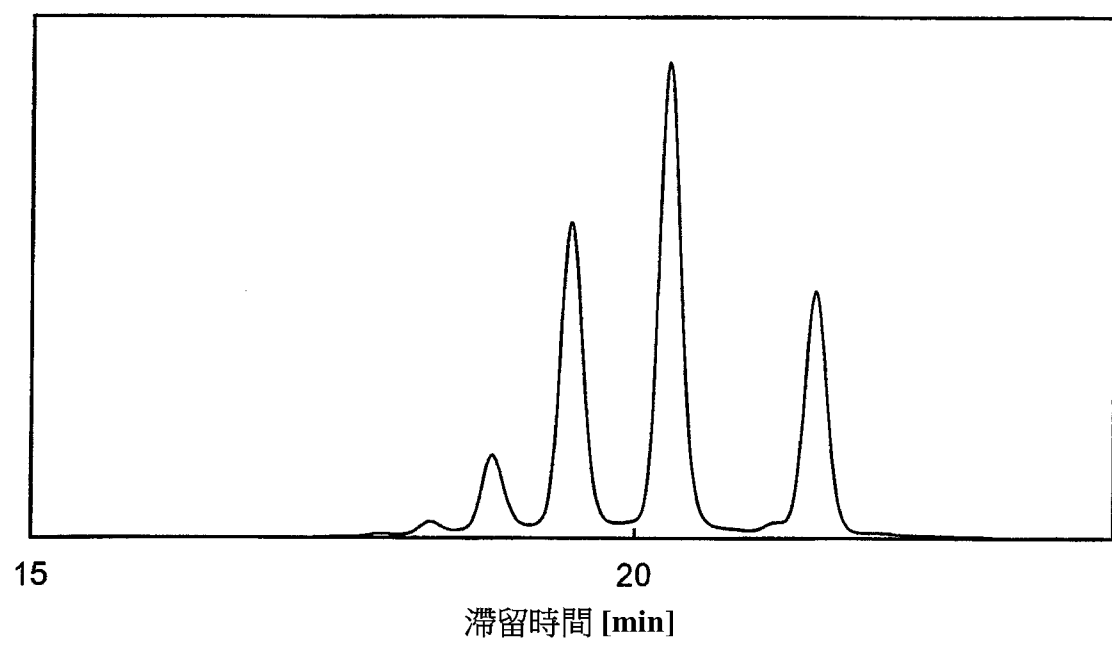
【圖 2】



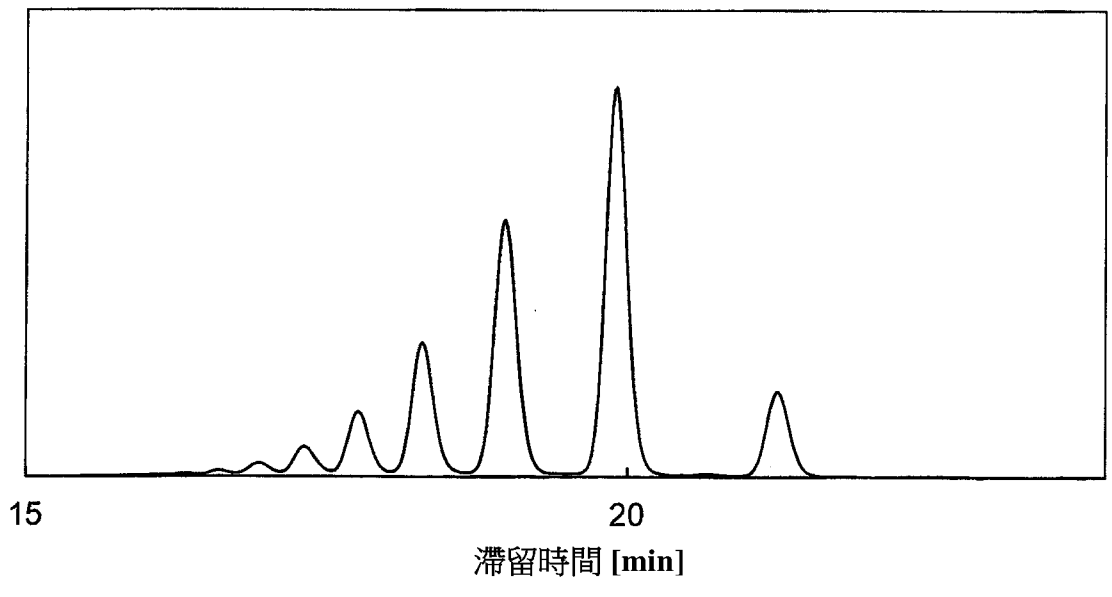
【圖 3】



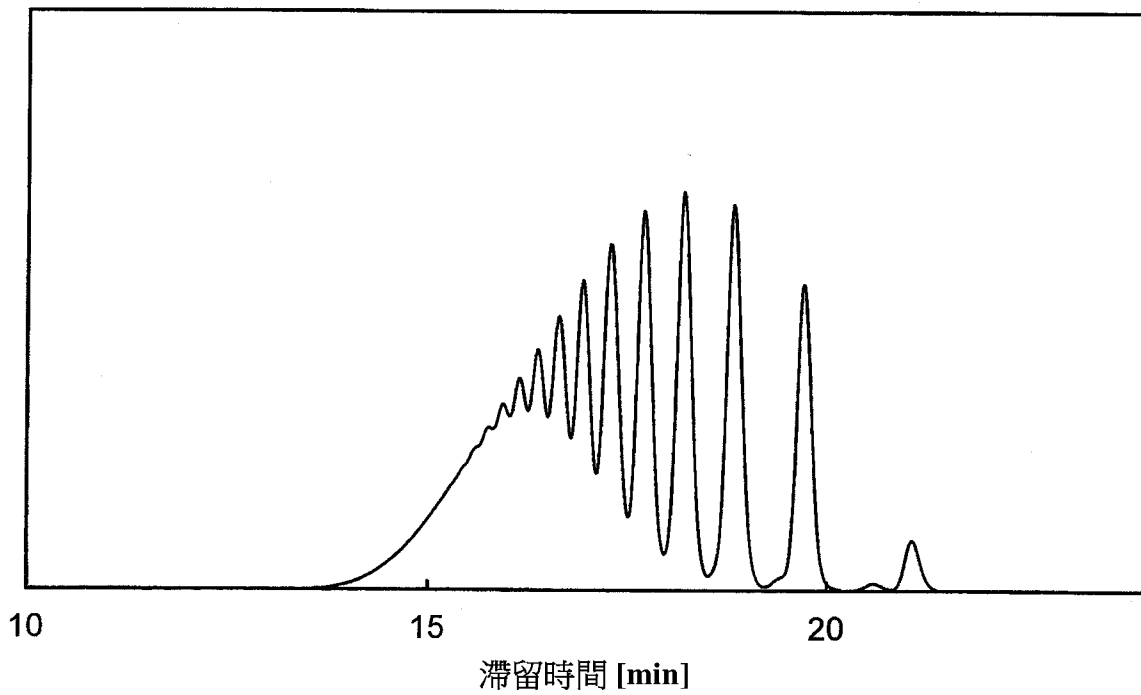
【圖 4】



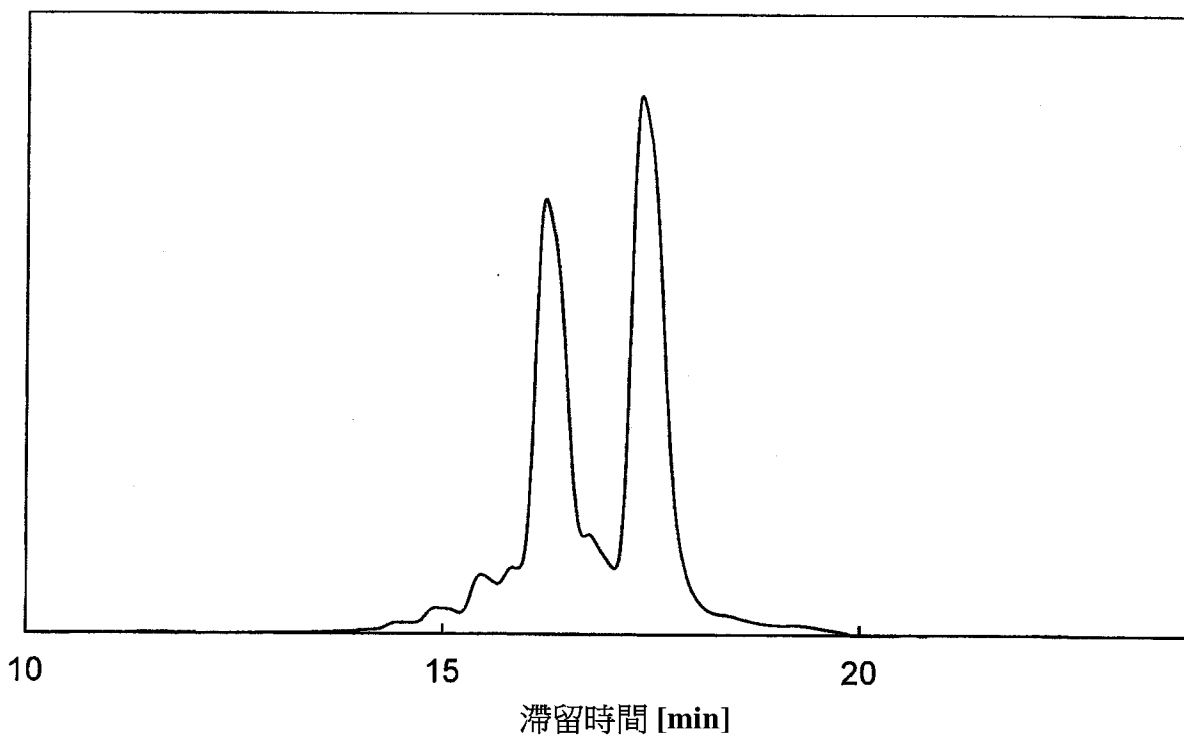
【圖 5】



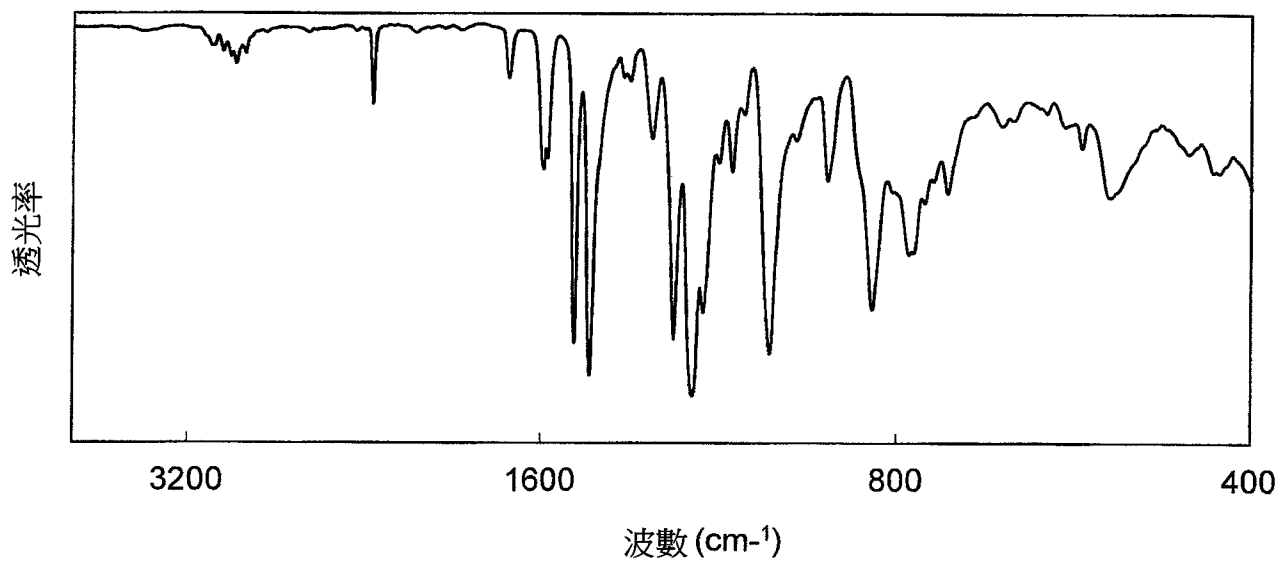
【圖 6】



【圖 7】



【圖 8】



【圖 9】