



(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 I874606 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：110108559

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 03 月 10 日

(51)Int. Cl. : C08F290/06 (2006.01)

C08L65/00 (2006.01)

H05K1/03 (2006.01)

(30)優先權：2020/04/06 日本

2020-068475

(71)申請人：日商 D I C 股份有限公司 (日本) DIC CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：楊立宸 YANG, LICHEN (CN)；松岡龍一 MATSUOKA, RYUICHI (JP)；神成広

義 KANNARI, HIROYOSHI (JP)

(74)代理人：詹富閔；詹東穎

(56)參考文獻：

TW 201823313A

JP H6-287230A

US 5399715A

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：1 共 40 頁

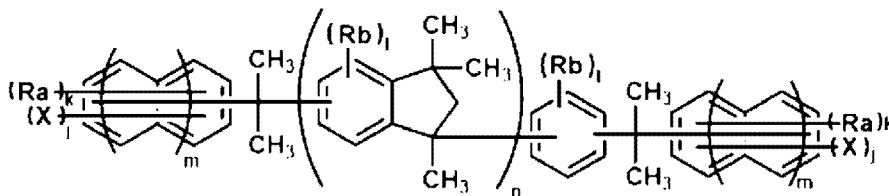
(54)名稱

硬化性樹脂、硬化性樹脂組成物及硬化物

(57)摘要

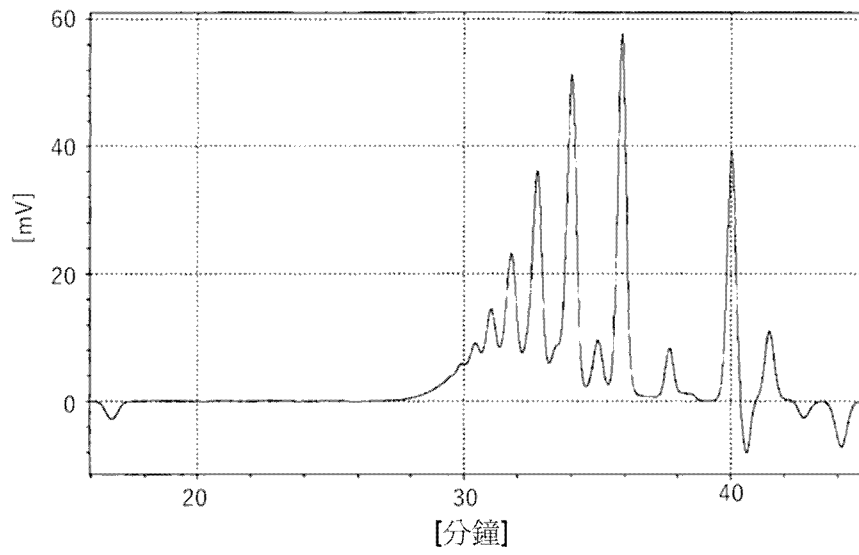
本發明提供一種藉由使用具有二氫茚骨架的硬化性樹脂，而耐熱性及介電特性(低介電特性)優異的硬化物。具體而言，本發明提供一種以具有下述式所表示的二氫茚骨架為特徵的硬化性樹脂、包含所述硬化性樹脂的樹脂組成物、其硬化物。

[化 1]



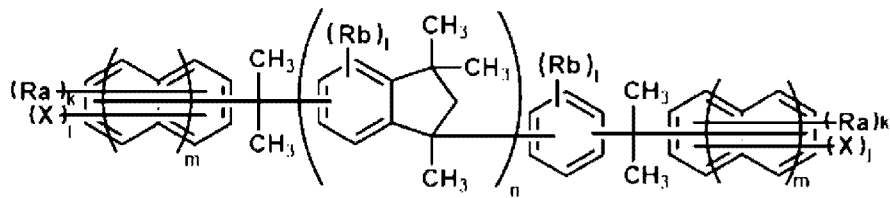
X 為(甲基)丙烯醯氧基，Ra 及 Rb 為碳原子數 1~12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，j 為 1~3 的整數，k、l 為 0~4 的整數。n 為平均重複單元數，為 0.5~20，m 為 0~2 的整數。

指定代表圖：



【圖1】

特徵化學式：





I874606

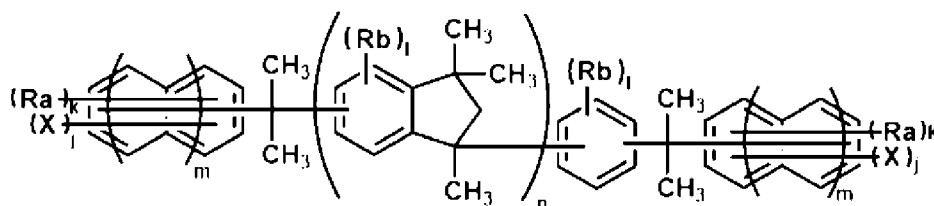
【發明摘要】

【中文發明名稱】硬化性樹脂、硬化性樹脂組成物及硬化物

【中文】

本發明提供一種藉由使用具有二氫茚骨架的硬化性樹脂，而耐熱性及介電特性（低介電特性）優異的硬化物。具體而言，本發明提供一種以具有下述式所表示的二氫茚骨架為特徵的硬化性樹脂、包含所述硬化性樹脂的樹脂組成物、其硬化物。

[化 1]



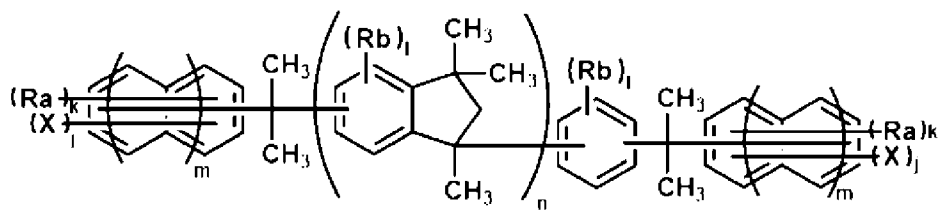
X 為(甲基)丙烯醯氧基，Ra 及 Rb 為碳原子數 1~12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，j 為 1~3 的整數，k、l 為 0~4 的整數。n 為平均重複單元數，為 0.5~20，m 為 0~2 的整數。

【指定代表圖】圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 硬化性樹脂、硬化性樹脂組成物及硬化物

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種具有二氫茛骨架的硬化性樹脂、含有所述硬化性樹脂的硬化性樹脂組成物、由所述硬化性樹脂組成物獲得的硬化物。

【先前技術】

【0002】 隨著近年來資訊通訊量的增加，而積極地進行高頻率帶中的資訊通訊，為了更優異的電特性、其中為了降低高頻率帶中的傳輸損耗，要求具有低介電常數及低介質損耗正切的電絕緣材料。

【0003】 進而，使用該些電絕緣材料的印刷基板或者電子零件於安裝時暴露於高溫的回流焊中，因此要求一種耐熱性優異的顯示高玻璃轉移溫度的材料，特別是最近，就環境問題的觀點而言，使用熔點高的無鉛的焊料，因此耐熱性更高的電絕緣材料的要求不斷提高。

【0004】 針對該些要求，自先前以來提出了具有各種化學結構的含乙烯基的硬化性樹脂。作為此種硬化性樹脂，例如提出了雙酚的二乙烯基苄基醚、或者酚醛清漆的聚乙烯基苄基醚等硬化性樹脂（例如，參照專利文獻 1 及專利文獻 2）。但是，該些乙烯基苄

基醚無法提供介電特性足夠小的硬化物，所獲得的硬化物於高頻率帶中穩定使用的方面存在問題，進而雙酚的二乙烯基苄基醚於耐熱性方面亦不可謂足夠高。

【0005】 對於提高所述特性的乙烯基苄基醚，為了實現介電特性等的提高，提出了若干特定結構的聚乙烯基苄基醚（例如，參照專利文獻 3～專利文獻 5）。但是，雖然嘗試抑制介質損耗正切、或嘗試提高耐熱性，但該些特性的提高尚不可謂充分，期待特性進一步改善。

【0006】 如此，包含先前的聚乙烯基苄基醚的含乙烯基的硬化性樹脂，無法提供兼具作為電絕緣材料用途、特別是應對高頻率的電絕緣材料用途而必需的低介質損耗正切、以及可耐受無鉛的焊料加工的耐熱性的硬化物。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0007】 [專利文獻 1]日本專利特開昭 63-68537 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開昭 64-65110 號公報

[專利文獻 3]日本專利特表平 1-503238 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開平 9-31006 號公報

[專利文獻 5]日本專利特開 2005-314556 號公報

【發明內容】

【0008】 [發明所欲解決之課題]

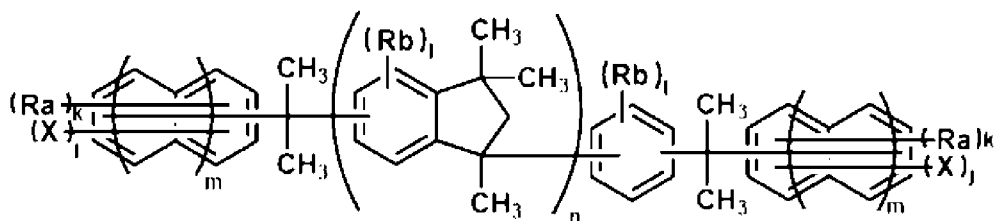
因此，本發明所欲解決的課題在於提供一種藉由使用具有二氫茛骨架的硬化性樹脂，而耐熱性及介電特性（低介電特性）優異的硬化物。

【0009】 [解決課題之手段]

因此，本發明者等人為解決所述課題，進行了努力研究，結果發現，具有可有助於耐熱性及低介電特性的二氫茛骨架的硬化性樹脂及由含有所述硬化性樹脂的硬化性樹脂組成物獲得的硬化物的耐熱性及低介電特性優異，從而完成了本發明。

【0010】 即，本發明是有關於一種硬化性樹脂，其特徵在於，具有下述通式（1）所表示的二氫茛骨架。

【0011】 [化 1]



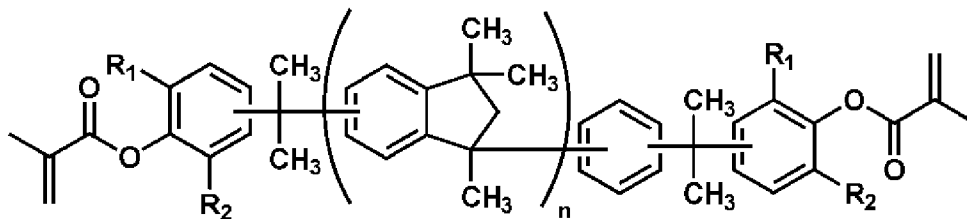
... (1)

【0012】 （所述式（1）中，X表示(甲基)丙烯醯氧基。Ra及Rb分別獨立地為碳原子數1~12的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，j表示1~3的整數，k、l分別獨立地表示0~4的整數。n為平均重複單元數，表示0.5~20的數值，m表示0~2的整數。再者，自Ra、X及碳原子至芳香環的直線表示可鍵結於該芳香環上的任意

部位。)

【0013】 另外，本發明的硬化性樹脂較佳為具有下述通式(2)所表示的二氫茛骨架的樹脂。

【0014】 [化 2]



... (2)

【0015】 (所述式(2)中， R_1 及 R_2 分別獨立地為氫原子、碳原子數1~12的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，且 R_1 及 R_2 兩者不同時為氫原子， n 為平均重複單元數，表示0.5~20的數值)。

【0016】 本發明的硬化性樹脂組成物較佳為含有所述硬化性樹脂。

【0017】 本發明的硬化物較佳為使所述硬化性樹脂組成物進行硬化反應而獲得。

【0018】 [發明的效果]

本發明的硬化性樹脂可有助於耐熱性及低介電特性，因此由含有所述硬化性樹脂的硬化性樹脂組成物獲得的硬化物的耐熱性及介電特性(低介電特性)優異，而有用。

【圖式簡單說明】

【0019】

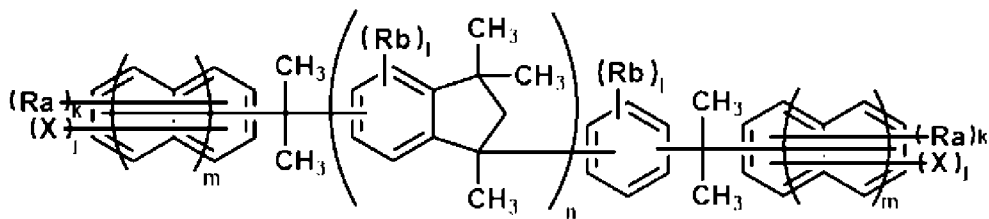
圖 1 是實施例 1 中所獲得的具有二氫茛骨架的硬化性樹脂的凝膠滲透層析法（Gel Permeation Chromatography，GPC）圖。

【實施方式】

【0020】 以下詳細說明本發明。

【0021】 本發明是有關於一種硬化性樹脂，其特徵在於，具有下述通式（1）所表示的二氫茛骨架。

【0022】 [化 3]



... (1)

【0023】 （所述式（1）中，X 表示(甲基)丙烯醯氧基。Ra 及 Rb 分別獨立地為碳原子數 1~12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，j 表示 1~3 的整數，k、l 分別獨立地表示 0~4 的整數。n 為平均重複單元數，表示 0.5~20 的數值，m 表示 0~2 的整數。再者，自 Ra、X 及碳原子至芳香環的直線表示可鍵結於該芳香環上的任意部位。）

【0024】 所述具有二氫茛骨架的硬化性樹脂具有低極性的二氫茛骨架，藉此於所述硬化性樹脂的結構中極性官能基的比例變少，使用所述硬化性樹脂製造的硬化物的介電特性優異，因此較佳。另外，所述硬化性樹脂藉由具有二氫茛骨架，而可撓性及柔軟性優異，亦期待耐脆性的改善，而較佳。

【0025】 所述式(1)中，X為成為交聯基的(甲基)丙烯酸酯氧基，即，為丙烯酸酯氧基或甲基丙烯酸酯氧基，特佳為甲基丙烯酸酯氧基。藉由於所述硬化性樹脂中具有(甲基)丙烯酸酯氧基，與其他交聯基(例如乙烯基苄基醚基(苯乙烯基)或二羥基苯基等)相比，可獲得具有低介電損耗正切的硬化物，成為較佳的形態。

【0026】 再者，藉由具有所述(甲基)丙烯酸酯氧基，可獲得表現出低介電特性的硬化物的詳細理由並不明確，但推測如下：於先前所使用的硬化性樹脂中所含的乙烯基苄基醚基(苯乙烯基)等的情況下，具有作為極性基的醚基，另外於具有二羥基苯基的情況下，具有作為極性基的多個羥基，如本發明的硬化性樹脂般，基於(甲基)丙烯酸酯氧基的酯基更有助於分子運動性低(若具有醚基或羥基等極性高的極性基，則有介電常數或介電損耗正切變高的傾向)。

【0027】 另外，於交聯基為甲基丙烯酸酯氧基的情況下，結構中包含甲基，因此立體阻礙變大，從而推測到分子運動性進一步降低，可獲得介電損耗正切更低的硬化物，因此較佳。另外，於交聯基為多個的情況下，交聯密度提高，耐熱性提高。

【0028】 所述式(1)中，Ra 分別獨立地表示碳原子數 1~12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，較佳為碳原子數 1~4 的烷基、芳基或環烷基。藉由為所述碳原子數 1~12 的烷基等，後述的苯環、萘環及蔥環中的任一者附近的平面性降低，結晶性降低，藉此溶劑溶解性提高，同時熔點變低，而成為較佳的形態。另外，藉由具有所述 Ra，而會形成立體障礙，從而推測到分子運動性進一步變低，可獲得介電損耗正切更低的硬化物，因此較佳。

【0029】 所述式(1)中，Rb 分別獨立地表示碳原子數 1~12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，較佳為碳原子數 1~4 的烷基、芳基或環烷基。藉由為所述碳原子數 1~12 的烷基等，後述的苯環、萘環及蔥環中的任一者附近的平面性降低，結晶性降低，藉此溶劑溶解性提高，同時熔點變低，成為較佳的形態。

【0030】 所述式(1)中，j 表示 1~3 的整數，較佳為 1~2 的整數。藉由處於所述範圍內，可確保可撓性，成為較佳的形態。再者，藉由將多個成為交聯基的所述 X 導入同一苯環等，多個交聯基彼此阻礙（相互抑制）分子運動性，即使於不存在作為取代基的所述 Ra 的情況下，亦可獲得顯示低介電損耗正切的硬化物，而較佳。

【0031】 所述式(1)中，k 及 l 分別獨立地表示 0~4 的整數，較佳為 0~2 的整數。藉由處於所述範圍內，反應性優異，成為較佳的形態。

【0032】 所述式(1)中，m 表示 0~2 的整數，即，於 m 為 0

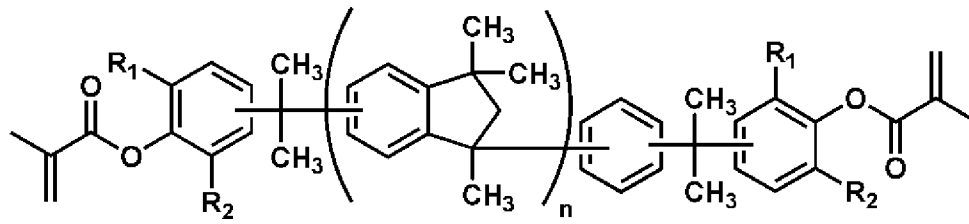
的情況下為苯環，於 m 為 1 的情況下為萘環，於 m 為 2 的情況下為蔥環，較佳為 m 為 0 的苯環。藉由處於所述範圍內，溶劑溶解性優異，成為較佳的形態。

【0033】 所述式 (1) 中， n 為平均重複單元數，表示 0.5~20 的數值，較佳為 0.5~5，更佳為 0.95~2.5。藉由於所述範圍內具有二氫茛骨架，溶劑溶解性優異，成為較佳的形態。再者，若所述 n 小於 0.5，則所述具有二氫茛骨架的硬化性樹脂的結構中的高熔點物質的含有比例變高，溶劑溶解性差，進而有助於可撓性的高分子量成分的比例變低，因此有所獲得的硬化物的耐脆性降低，進而可撓性、柔軟性亦降低之虞，而欠佳。另外，若所述 n 超過 20，則於溶解於溶劑時黏度變高，進而有所獲得的硬化物的耐熱性變差的擔憂，進而，有高分子量成分變得過多，於形成硬化物時，流動性降低，處理性差的擔憂，而欠佳。另外，作為所述 n 的值，就硬化物的高熱變形溫度、高玻璃轉移溫度等觀點而言，特佳為 0.95~2.5。

【0034】 藉由所述硬化性樹脂具有二氫茛骨架，而於所述硬化性樹脂的結構中導入耐熱性與介電特性的平衡優異的脂環式結構，使用所述硬化性樹脂製造的硬化物的耐熱性與介電特性（特別是低介電損耗正切）的平衡優異，另外，於分子結構中具有成為交聯基的(甲基)丙烯酸酯氧基，從而可表現出更低的介電特性，而較佳。

【0035】 另外，本發明的硬化性樹脂較佳為具有下述通式 (2) 所表示的二氫茛骨架。

【0036】 [化 4]



... (2)

【0037】 (所述式(2)中， R_1 及 R_2 分別獨立地為氫原子、碳原子數1~12的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，且 R_1 及 R_2 兩者不同時為氫原子， n 為平均重複單元數，表示0.5~20的數值。)

【0038】 所述式(2)中， R_1 及 R_2 分別獨立為氫原子、碳原子數1~12的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，且兩者不同時為氫原子，較佳為碳原子數1~4的烷基、芳基或環烷基。藉由為所述碳原子數1~12的烷基等，苯環附近的平面性降低，結晶性降低，藉此溶劑溶解性提高，同時熔點變低，成為較佳的形態。另外，藉由具有所述 R_1 及 R_2 ，立體障礙變大(其中，於並非氫原子的情況下)，從而推測到分子運動性進一步變低，可獲得介電損耗正切更低的硬化物，因此較佳。

【0039】 所述式(2)中， n 為平均重複單元數，表示0.5~20的數值，較佳為0.5~5，更佳為0.95~2.5。藉由於所述範圍內具有二氫茛骨架，溶劑溶解性優異，成為較佳的形態。再者，若所述 n 小於0.5，則所述具有二氫茛骨架的硬化性樹脂的結構中的高熔點

物質的含有比例變高，溶劑溶解性差，進而有助於可撓性的高分子量成分的比例變低，因此有所獲得的硬化物的耐脆性降低，進而可撓性、柔軟性亦降低之虞。另外，若所述 n 超過 20，則於溶解於溶劑時黏度變高，進而有所獲得的硬化物的耐熱性變差的擔憂，進而有高分子量成分變得過多，於形成硬化物時，流動性降低，處理性差的擔憂，而欠佳。另外，作為所述 n 的值，就硬化物的高熱變形溫度、高玻璃轉移溫度等觀點而言，特佳為 0.95 ~ 2.5。

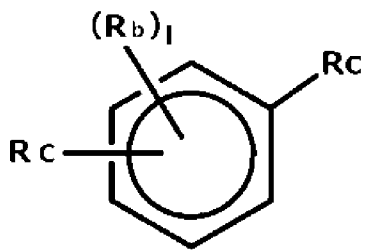
【0040】 藉由所述硬化性樹脂具有二氫茛骨架，而於所述硬化性樹脂的結構中導入耐熱性與介電特性的平衡優異的脂環式結構，使用所述硬化性樹脂製造的硬化物的耐熱性與介電特性（特別是低介電損耗正切）的平衡優異，另外，於分子結構的末端具有甲基丙烯醯氧基，從而與丙烯醯氧基的情況相比，立體阻礙變大，而可表現出更低的介電特性，而較佳。

【0041】 <中間體酚化合物的製造方法>

作為所述具有二氫茛骨架的硬化性樹脂的製造方法，首先，以下說明作為所述具有二氫茛骨架的硬化性樹脂的原料（前驅物）的中間體酚化合物的製造方法。

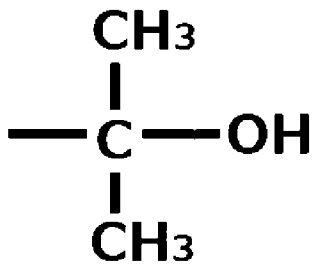
【0042】 下述通式（3）中， R_c 分別獨立地表示選自由下述通式（4）及通式（5）所組成的群組中的一價官能基，兩個 R_c 中的至少一個 R_c 的鄰位為氫原子， R_b 及 1 為表示與所述相同者的化合物。

【0043】 [化 5]



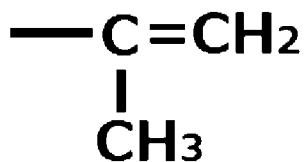
... (3)

【0044】 [化 6]



... (4)

【0045】 [化 7]

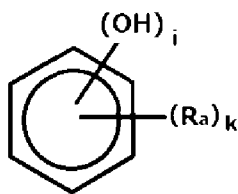


... (5)

【0046】 下述通式 (6-1) 為所述通式 (1) 中的 m 為 0 的情況，即，具有二氫茛骨架的硬化性樹脂為苯環的情況， i 較佳為 1 或 2，

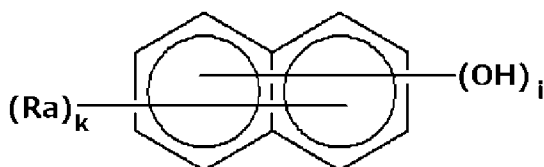
i 更佳為 1。另外，下述通式 (6-2) 為所述通式 (1) 中的 m 為 1 的情況，即萘環的情況， i 較佳為 1 或 2， i 更佳為 1。另外，下述通式 (6-3) 為所述通式 (1) 中的 m 為 2 的情況，即蒽環的情況， i 較佳為 1 或 2， i 更佳為 1。具有二氫茛骨架的硬化性樹脂具有羥基（酚性羥基），藉此能夠於結構中的末端導入酚性羥基，成為較佳的形態。再者， R_a 及 k 分別為表示與所述相同者的苯酚或其衍生物，藉由使所述通式 (3) 的化合物與下述通式 (6-1) ~ 通式 (6-3) 中的任一化合物於酸觸媒存在下反應，可獲得下述通式 (7) 所表示的中間體酚化合物。再者，下述通式 (7) 中的 R_a 、 R_b 、 k 、 l 、 i 及 n 表示與所述相同者。另外，下述通式 (7) 例示了所述通式 (1) 中的 m 為 0 的情況，即，苯環的情況。

【0047】 [化 8]



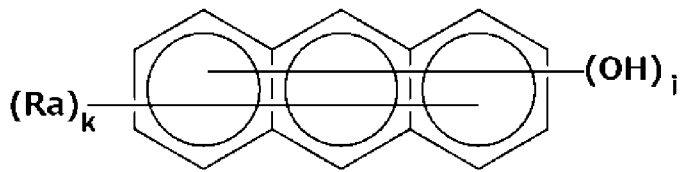
... (6-1)

【0048】 [化 9]



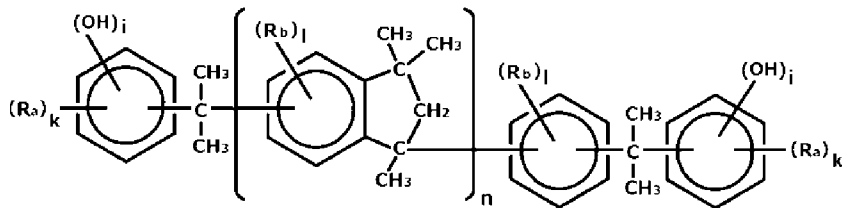
... (6-2)

【0049】 [化 10]



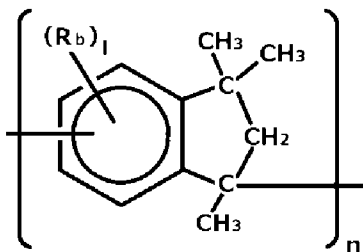
... (6-3)

【0050】 [化 11]



... (7)

【0051】 [化 12]



... (8)

【0052】 於作為所述中間體酚化合物的特徵的二氫茛骨架（參照所述通式（8））中，關於平均重複單元數 n ，為了製成低熔點（低軟化點）且熔融黏度低，處理性優異者，平均重複單元數 n 表示 $0.5 \sim 20$ 的數值，較佳為 $0.5 \sim 5$ ，更佳為 $0.95 \sim 2.5$ 。藉由於所述中間體酚化合物的結構中具有二氫茛骨架，溶劑溶解性優異，成為較佳的形態。再者，若所述 n 小於 0.5 ，則所述中間體酚化合物的結構中的高熔點物質的含有比例變高，溶劑溶解性差，進而有助於可撓性的高分子量成分的比例變低，因此有使用以所述中間體酚化合物為原料（前驅物）的具有二氫茛骨架的硬化性樹脂而獲得的硬化物的耐脆性降低，進而可撓性、柔軟性亦降低之虞，而欠佳。另外，若所述 n 超過 20 ，則於溶解於溶劑時黏度變高，有所獲得的硬化物的耐熱性變差的擔憂，進而有高分子量成分變得過多，於形成硬化物時，流動性降低，處理性差的擔憂，而欠佳。

【0053】 本發明中所使用的所述通式（3）所表示的化合物（以下為「化合物（a）」）並無特別限定，典型而言，可使用對二異丙烯基苯及間二異丙烯基苯、對雙(α -羥基異丙基)苯(α, α' -二羥基-1,3-二異丙基苯)及間雙(α -羥基異丙基)苯(α, α' -二羥基-1,3-二異丙基苯)、對雙(α -氯異丙基)苯及間雙(α -氯異丙基)苯、1-(α -羥基異丙基)-3-異丙烯基苯、1-(α -羥基異丙基)-4-異丙烯基苯或者該些的混合物。另外，亦可使用該些化合物的核烷基取代體，例如二異丙

烯基甲苯及雙(α -羥基異丙基)甲苯等，進而亦可使用核鹵素取代體，例如氯二異丙烯基苯及氯雙(α -羥基異丙基)苯等。

【0054】 此外，作為所述化合物(a)，例如可例示 2-氯-1,4-二異丙烯基苯、2-氯-1,4-雙(α -羥基異丙基)苯、2-溴-1,4-二異丙烯基苯、2-溴-1,4-雙(α -羥基異丙基)苯、2-溴-1,3-二異丙烯基苯、2-溴-1,3-雙(α -羥基異丙基)苯、4-溴-1,3-二異丙基苯、4-溴-1,3-雙(α -羥基異丙基)苯、5-溴-1,3-二異丙烯基苯、5-溴-1,3-雙(α -羥基異丙基)苯、2-甲氧基-1,4-二異丙烯基苯、2-甲氧基-1,4-雙(α -羥基異丙基)苯、5-乙氧基-1,3-二異丙烯基苯、5-乙氧基-1,3-雙(α -羥基異丙基)苯、2-苯氧基-1,4-二異丙烯基苯、2-苯氧基-1,4-雙(α -羥基異丙基)苯、2,4-二異丙烯基苯硫醇、2,4-雙(α -羥基異丙基)苯硫醇、2,5-二異丙烯基苯硫醇、2,5-雙(α -羥基異丙基)苯硫醇、2-甲硫基-1,4-二異丙烯基苯、2-甲硫基-1,4-雙(α -羥基異丙基)苯、2-苯硫基-1,3-二異丙烯基苯、2-苯硫基-1,3-雙(α -羥基異丙基)苯、2-苯基-1,4-二異丙烯基苯、2-苯基-1,4-雙(α -羥基異丙基)苯、2-環戊基-1,4-二異丙烯基苯、2-環戊基-1,4-雙(α -羥基異丙基)苯、5-萘基-1,3-二異丙烯基苯、5-萘基-1,3-雙(α -羥基異丙基)苯、2-甲基-1,4-二異丙烯基苯、2-甲基-1,4-雙(α -羥基異丙基)苯、5-丁基-1,3-二異丙烯基苯、5-丁基-1,3-雙(α -羥基異丙基)苯、5-環己基-1,3-二異丙烯基苯、5-環己基-1,3-雙(α -羥基異丙基)苯等。

【0055】 再者，作為所述化合物(a)中所含的取代基，並無特別限定，可使用所述例示的化合物，但於立體阻礙大的取代基的

情況下，與立體阻礙小的取代基相比，不易發生所獲得的中間體酚化合物彼此的堆積，不易引起中間體酚化合物彼此的結晶化，即，中間體酚化合物的溶劑溶解性提高，而成為較佳的形態。

【0056】 另外，作為所述通式（6-1）～通式（6-3）中的任一者所表示的化合物（以下為「化合物（b）」），為苯酚或其衍生物，並無特別限定，但典型而言，可列舉鄰甲酚、間甲酚、對甲酚等甲酚；苯酚；2,3-二甲酚、2,4-二甲酚、2,5-二甲酚、2,6-二甲酚（2,6-二甲基苯酚）、3,4-二甲酚、3,5-二甲酚等二甲酚；鄰乙基苯酚、間乙基苯酚、對乙基苯酚等乙基苯酚；異丙基苯酚、丁基苯酚、對第三丁基苯酚等丁基苯酚；對戊基苯酚、對辛基苯酚、對壬基苯酚、對枯基苯酚等烷基苯酚；氟苯酚、氯苯酚、溴苯酚、碘苯酚等鹵化苯酚；鄰苯基苯酚、對苯基苯酚、2-環己基苯酚、2-苄基苯酚、胺基苯酚、硝基苯酚、二硝基苯酚、三硝基苯酚等單取代苯酚；1-萘酚、2-萘酚、1-蒽酚、2-蒽酚等縮合多環式苯酚；間苯二酚、烷基間苯二酚、五倍子酚、兒茶酚、烷基兒茶酚、對苯二酚、烷基對苯二酚、間苯三酚等多元酚等。該些苯酚或其衍生物分別可單獨使用，亦可併用兩種以上。其中，更佳的形態為使用例如2,6-二甲酚或2,4-二甲酚等相對於酚性羥基而鄰位、對位中的兩個被烷基取代的化合物。但是，若立體阻礙過大，則亦擔心阻礙中間體酚化合物合成時的反應性的情況，因此例如較佳使用具有碳原子數1～4的烷基的化合物（b）。

【0057】 於本發明中所使用的所述通式（7）所表示的中間體酚

化合物的製造方法中，將所述化合物（a）與所述化合物（b）以所述化合物（b）相對於所述化合物（a）的莫耳比（化合物（b）/化合物（a））較佳為 0.1~10、更佳為 0.2~8 投入並使其於酸觸媒存在下反應，藉此可獲得具有二氫茛骨架的中間體酚化合物。

【0058】 對於所述反應中所使用的酸觸媒，例如可列舉磷酸、鹽酸、硫酸之類的無機酸、草酸、苯磺酸、甲苯磺酸、甲磺酸、氟甲磺酸等有機酸、活性白土、酸性白土、二氧化矽氧化鋁、沸石、強酸性離子交換樹脂之類的固體酸、雜多酸等，但較佳為使用作為反應後藉由利用鹼的中和及利用水的清洗可簡便除去的均相系觸媒的草酸、苯磺酸、甲苯磺酸、甲磺酸、氟甲磺酸。

【0059】 關於所述酸觸媒的調配量，相對於最初投入的作為原料的所述化合物（a）及所述化合物（b）的總量 100 質量份，將酸觸媒以 0.001 質量份~40 質量份的範圍進行調配，但就處理性以及經濟性的方面而言，較佳為 0.001 質量份~25 質量份。

【0060】 所述反應溫度通常只要為 50℃~300℃ 的範圍即可，但為了抑制異構體結構的生成，避免熱分解等副反應，獲得高純度的中間體酚化合物，較佳為 80℃~200℃。

【0061】 作為所述反應時間，由於反應無法於短時間內完全進行，另外若設為長時間則會發生生成物的熱分解反應等副反應，因此於所述反應溫度條件下，通常為合計 0.5 小時~24 小時的範圍，較佳為合計 0.5 小時~12 小時的範圍。

【0062】 於所述中間體酚化合物的製造方法中，苯酚或其衍生物

兼作溶劑，因此亦可不必使用其他溶劑，但亦可使用溶劑。例如，於兼作脫水反應的反應體系的情況下，具體而言，於以具有 α -羥基丙基的化合物為原料進行反應時，亦可採用如下方法：使用甲苯、二甲苯或氯苯等可共沸脫水的溶劑，完成脫水反應後，蒸餾除去溶劑，之後於所述反應溫度的範圍下進行反應。

【0063】 作為為了合成所述中間體酚化合物而使用的有機溶媒，可列舉丙酮、甲基乙基酮 (methyl ethyl ketone, MEK)、甲基異丁基酮、環己酮、苯乙酮等酮類、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、N-甲基-2-吡咯啉酮、乙腈、環丁砷等非質子性溶媒、二噁烷、四氫呋喃等環狀醚類、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯類、苯、甲苯、二甲苯等芳香族系溶媒等，另外該些既可單獨使用亦可混合使用。

【0064】 作為所述中間體酚化合物的羥基當量 (酚當量)，就耐熱性的觀點而言，較佳為 200 g/eq~2000 g/eq，更佳為 220 g/eq~500 g/eq。再者，中間體酚化合物的羥基當量 (酚當量) 藉由滴定法算出，是指基於日本工業標準 (Japanese Industrial Standards, JIS) K0070 的中和滴定法。

【0065】 <具有二氫茛骨架的硬化性樹脂的製造方法>

以下對所述具有二氫茛骨架的硬化性樹脂的製造方法 ((甲基) 丙烯酸醯氧基的導入) 進行說明。

【0066】 所述具有二氫茛骨架的硬化性樹脂可藉由於鹼性或酸性觸媒存在下，使所述中間體酚化合物與(甲基)丙烯酸酐或(甲基)

丙烯酸氯化物反應等公知的方法獲得。

【0067】 作為所述(甲基)丙烯酸酐，例如可列舉丙烯酸酐以及甲基丙烯酸酐。作為所述(甲基)丙烯酸氯化物，例如可列舉甲基丙烯酸氯化物以及丙烯酸氯化物。該些既可分別單獨使用亦可混合使用。其中，較佳使用可獲得介質損耗正切更低的硬化物的甲基丙烯酸酐。

【0068】 作為所述鹼性觸媒，具體而言，可列舉二甲基胺基吡啶、鹼土金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸鹽、及鹼金屬氫氧化物等。作為所述酸性觸媒，具體而言，可列舉硫酸、甲磺酸等。特別是二甲基胺基吡啶就觸媒活性的方面而言優異。

【0069】 作為所述中間體酚化合物與所述(甲基)丙烯酸酐、或所述(甲基)丙烯酸氯化物（以下有時稱為「(甲基)丙烯酸酐等」）的反應，可列舉如下方法：相對於所述中間體酚化合物中所含的羥基 1 莫耳，添加所述(甲基)丙烯酸酐等 1 莫耳～5 莫耳，一次性添加或緩緩添加 0.03～1 的鹼性觸媒，同時於 30℃～150℃ 的溫度下使其反應 1 小時～40 小時。

【0070】 另外，於與所述(甲基)丙烯酸酐等反應（(甲基)丙烯酸醯氧基的導入）時，併用有機溶媒，藉此可提高具有二氫蒽骨架的硬化性樹脂的合成時的反應速度。作為此種有機溶媒，並無特別限定，例如可列舉丙酮、甲基乙基酮等酮類、甲醇、乙醇、1-丙醇、異丙醇、1-丁醇、第二丁醇、第三丁醇等醇類、甲基溶纖劑、乙基溶纖劑等溶纖劑類、四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,3-二噁烷、二

乙氧基乙烷等醚類、乙腈、二甲基亞砷、二甲基甲醯胺等非質子性極性溶媒、甲苯等。該些有機溶媒分別可單獨使用，另外，為了製備極性，亦可適當併用兩種以上。

【0071】 與所述(甲基)丙烯酸酐等的反應((甲基)丙烯酸酐氧基的導入)結束後，將反應生成物進行水洗後，於加熱減壓條件下蒸餾除去未反應的(甲基)丙烯酸酐等或併用的有機溶媒。進而，為了進一步降低所獲得的具有二氫茛骨架的硬化性樹脂中的水解性鹵素，亦可將具有二氫茛骨架的硬化性樹脂再次溶解於甲苯、甲基異丁基酮、甲基乙基酮等有機溶媒中，加入氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬氫氧化物的水溶液，進而進行反應。此時，亦可以使反應速度提高為目的而使四級銨鹽或冠醚等相關轉移觸媒存在。作為使用相關轉移觸媒時其使用量，較佳為相對於所使用的具有二氫茛骨架的硬化性樹脂而為 0.1 質量%~10 質量%的範圍。反應結束後，藉由過濾或水洗等除去所生成的鹽，於加熱減壓條件下蒸餾除去有機溶媒，藉此可獲得以水解性氯的含有率低為目的具有二氫茛骨架的硬化性樹脂。

【0072】 作為所述具有二氫茛骨架的硬化性樹脂的軟化點，較佳為 150℃ 以下，更佳為 30℃~100℃。若所述具有二氫茛骨架的硬化性樹脂的軟化點為所述範圍內，則加工性優異，因此較佳。

【0073】 <硬化性樹脂組成物>

本發明的硬化性樹脂組成物較佳為含有所述具有二氫茛骨架的硬化性樹脂。藉由所述具有二氫茛骨架的硬化性樹脂具有二氫

茛骨架，溶劑溶解性優異，硬化性樹脂組成物的製備容易，處理性優異，於所述具有二氫茛骨架的硬化性樹脂的結構中極性官能基的比例少，因此可獲得介電特性優異的硬化物。

【0074】〔其他樹脂等〕

本發明的硬化性樹脂組成物中，於不損害目的的範圍內可無特別限定地使用，亦可添加含烯基的化合物，例如雙馬來醯亞胺類、烯丙基醚系化合物、烯丙基胺系化合物、三烯丙基氰脲酸酯、烯基苯酚系化合物、含乙烯基的聚烯烴化合物等。另外，亦可根據目的適當調配其他熱硬化性樹脂，例如熱硬化性聚醯亞胺樹脂、環氧樹脂、酚樹脂、活性酯樹脂、苯并噁嗪樹脂、氰酸酯樹脂等。

【0075】〔硬化劑〕

本發明的硬化性樹脂組成物中，可含有硬化劑。作為所述硬化劑，例如可列舉胺系化合物、醯胺系化合物、酸酐系化合物、酚系化合物、氰酸酯化合物等。該些硬化劑既可單獨使用亦可併用兩種以上。

【0076】〔硬化促進劑〕

本發明的硬化性樹脂組成物中，視需要，亦可適當併用硬化促進劑。作為所述硬化促進劑，可使用各種物質，例如可列舉磷系化合物、三級胺、咪唑類、有機酸金屬鹽、路易斯酸、胺錯鹽等。特別是於作為半導體密封材料用途來使用時，就硬化性、耐熱性、電特性、耐濕可靠性等優異的方面而言，較佳為三苯基磷

等磷系化合物、或咪唑類。該些硬化促進劑既可單獨使用亦可併用兩種以上。另外，所述硬化促進劑的添加量例如較佳為以相對於所述環氧樹脂 100 質量份而為 0.01 質量份～10 質量份的範圍使用。

【0077】〔阻燃劑〕

本發明的硬化性樹脂組成物中，視需要，為了發揮阻燃性，可調配實質上不含鹵素原子的非鹵素系阻燃劑。作為所述非鹵素系阻燃劑，例如可列舉磷系阻燃劑、氮系阻燃劑、矽酮系阻燃劑、無機系阻燃劑、有機金屬鹽系阻燃劑等，可將該些單獨或組合使用。

【0078】〔填充劑〕

本發明的硬化性樹脂組成物中，視需要，可調配無機質填充劑。作為所述無機質填充劑，例如可列舉熔融二氧化矽、結晶二氧化矽、氧化鋁、氮化矽、氫氧化鋁等。於特別增大所述無機質填充劑的調配量的情況下，較佳使用熔融二氧化矽。所述熔融二氧化矽能夠使用破碎狀、球狀中的任一者，但為了提高熔融二氧化矽的調配量，且抑制成形材料的熔融黏度的上升，較佳為主要使用球狀的二氧化矽。為了進一步提高球狀二氧化矽的調配量，較佳為適當調整球狀二氧化矽的粒度分佈。另外，於將所述硬化性樹脂組成物用於以下詳細敘述的導電糊等用途時，可使用銀粉、或銅粉等導電性填充劑。

【0079】〔其他調配劑〕

本發明的硬化性樹脂組成物，視需要，可添加矽烷偶合劑、脫模劑、顏料、乳化劑等各種調配劑。

【0080】 <硬化物>

本發明的硬化物較佳為使所述硬化性樹脂組成物進行硬化反應而獲得。所述硬化性樹脂組成物可藉由單獨使用所述具有二氫茛骨架的硬化性樹脂，或者除了使用所述具有二氫茛骨架的硬化性樹脂以外，亦均勻地混合所述硬化劑等各成分而獲得，可藉由與先前已知的方法同樣的方法容易地製成硬化物。作為所述硬化物，可列舉積層物、澆鑄物、接著層、塗膜、膜等成形硬化物。

【0081】 作為所述硬化反應，可列舉熱硬化或紫外線硬化反應等，其中作為熱硬化反應，即使於無觸媒下亦容易進行，但於欲更快地反應的情況下，添加有機過氧化物、偶氮化合物之類的聚合起始劑、或磷系化合物、三級胺之類的鹼性觸媒是有效的。例如可列舉過氧化苯甲醯、二枯基過氧化物、偶氮雙異丁腈、三苯基膦、三乙胺、咪唑類等。

【0082】 <用途>

由本發明的硬化性樹脂組成物獲得的硬化物的耐熱性及介電特性優異，因此能夠適宜地用於耐熱構件、電子構件。特別是可適宜地用於預浸體、電路基板、半導體密封材料、半導體裝置、增層膜、增層基板、接著劑、或抗蝕劑材料等。另外，亦可適宜地用於纖維強化樹脂的基體樹脂，作為高耐熱性的預浸體尤其適合。另外，所述硬化性樹脂組成物中所含的所述具有二氫茛骨架

的硬化性樹脂由於顯示出對於各種溶劑的優異的溶解性，因此可塗料化。如此獲得的耐熱構件、電子構件能夠適宜地用於各種用途，例如可列舉產業用機械零件、一般機械零件、汽車/鐵路/車輛等零件、宇宙/航空相關零件、電子/電氣零件、建築材料、容器/包裝構件、生活用品、運動/休閒用品、風力發電用框體構件等，但並不限定於該些。

[實施例]

【0083】 其次，藉由實施例、比較例來具體地說明本發明，以下只要事先無特別說明，則「份」及「%」為質量基準。再者，於以下所示的條件下合成硬化性樹脂、及使用所述硬化性樹脂而獲得的硬化物，關於進而所獲得的硬化物，於以下的條件下進行測定或計算，並進行評價。

【0084】 < GPC 測定（數量平均分子量及平均重複單元數的評價） >

使用以下的測定裝置、測定條件進行測定，獲得藉由以下所示的合成方法而獲得的具有二氫茛骨架的硬化性樹脂的 GPC 圖。根據所述 GPC 圖的結果，基於具有二氫茛骨架的硬化性樹脂的數量平均分子量（ M_n ），算出有助於具有二氫茛骨架的硬化性樹脂中的二氫茛骨架的平均重複單元數 n 。具體而言，對於 n 為 0~4 的化合物，利用理論分子量及 GPC 中的各自的實測值分子量於散佈圖上進行繪製，畫出近似直線，由直線上的實測值 $M_n(1)$ 所表示的點求出數量平均分子量（ M_n ），算出平均重複單元數 n 。

測定裝置：東曹股份有限公司製造的「HLC-8320 GPC」

管柱：東曹股份有限公司製造的保護管柱「HXL-L」+東曹股份有限公司製造的「TSK-GEL G2000HXL」+東曹股份有限公司製造的「TSK-GEL G2000HXL」+東曹股份有限公司製造的「TSK-GEL G3000HXL」+東曹股份有限公司製造的「TSK-GEL G4000HXL」

檢測器：RI（示差折射計）

資料處理：東曹股份有限公司製造的「GPC 工作站 EcoSEC-WorkStation」

測定條件：管柱溫度 40℃

展開溶媒 四氫呋喃

流速 1.0 ml/分鐘

標準：依據所述「GPC 工作站 EcoSEC-WorkStation」的測定手冊，使用分子量已知的下述單分散聚苯乙烯

（使用聚苯乙烯）

東曹股份有限公司製造的「A-500」

東曹股份有限公司製造的「A-1000」

東曹股份有限公司製造的「A-2500」

東曹股份有限公司製造的「A-5000」

東曹股份有限公司製造的「F-1」

東曹股份有限公司製造的「F-2」

東曹股份有限公司製造的「F-4」

東曹股份有限公司製造的「F-10」

東曹股份有限公司製造的「F-20」

東曹股份有限公司製造的「F-40」

東曹股份有限公司製造的「F-80」

東曹股份有限公司製造的「F-128」

試樣：將合成例中所獲得的具有二氫茛骨架的硬化性樹脂的以固體成分換算計為 1.0 質量%的四氫呋喃溶液利用微濾器過濾後而得者（50 μ l）。

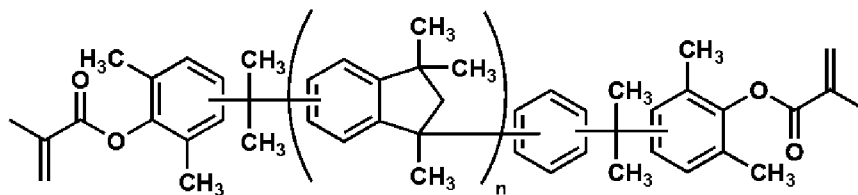
【0085】（實施例 1）

於安裝有溫度計、冷卻管、迪安-斯塔克分水器（Dean-Stark trap）、攪拌機的 1 L 燒瓶中，投入 2,6-二甲基苯酚 48.9 g (0.4 mol)、 α,α' -二羥基-1,3-二異丙基苯 272.0 g (1.4 mol)、二甲苯 280 g、及活性白土 70 g，攪拌的同時加熱至 120 $^{\circ}$ C。進而利用迪安-斯塔克管去除餾出水，同時進行升溫直至成為 210 $^{\circ}$ C，反應 3 小時。其後冷卻至 140 $^{\circ}$ C，投入 2,6-二甲基苯酚 146.6 g (1.2 mol) 後，升溫至 220 $^{\circ}$ C，反應 3 小時。反應後，氣冷至 100 $^{\circ}$ C，利用甲苯 300 g 進行稀釋，藉由過濾去除活性白土，於減壓下蒸餾除去溶劑及未反應物等低分子量物，藉此獲得中間體酚化合物 365.3 g。所獲得的中間體酚化合物的羥基當量（酚當量）為 299。

【0086】 於安裝有溫度計、冷卻管、攪拌機的 2 L 燒瓶中，投入所獲得的中間體酚化合物 365.3 g 及甲苯 700 g，於約 85 $^{\circ}$ C 下進行攪拌。接著，投入二甲基胺基吡啶 29.9 g (0.24 mol)。於認為固體全部溶解的時間點，歷時 1 小時滴加甲基丙烯酸酐 277.5 g (1.8

mol)。滴加結束後，於 85°C 下進而反應 3 小時。歷時 1 小時將反應液滴加至 5 L 的燒杯中利用磁力攪拌器激烈攪拌後的甲醇 4000 g 中。將所獲得的沈澱物利用膜濾器進行減壓過濾後乾燥，獲得具有下述結構式的二氫茛骨架的硬化性樹脂（平均重複單元數 $n=1.6$ ）。再者，關於平均重複單元數 n ，進行 GPC 測定，其 GPC 圖為圖 1，藉由數量平均分子量（ M_n ）來算出。以下，關於其他實施例及比較例，亦同樣地算出平均重複單元數 n 。

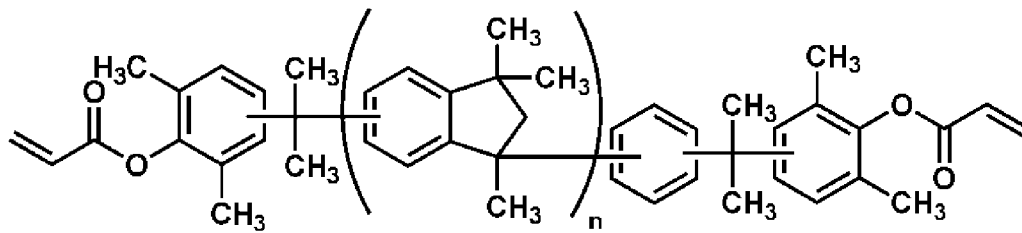
【0087】 [化 13]



【0088】（實施例 2）

將所述實施例 1 中的甲基丙烯酸酐變更為丙烯酸酐 227.0 g（1.8 mol），除此以外，藉由與所述實施例 1 同樣的方法實施合成，獲得具有下述結構式的二氫茛骨架的硬化性樹脂（平均重複單元數 $n=1.6$ ）。

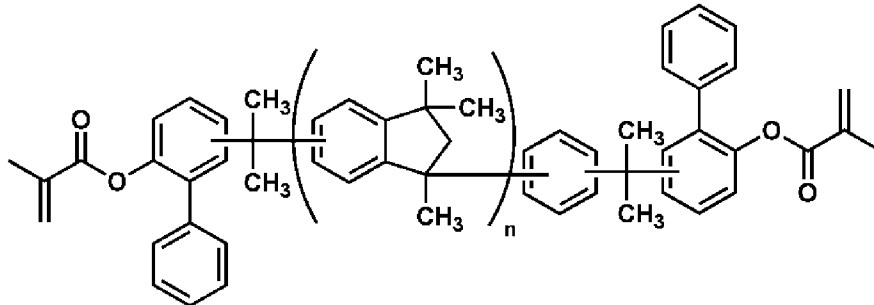
【0089】 [化 14]



【0090】 (實施例 3)

將所述實施例 1 中的 2,6-二甲基苯酚變更為鄰苯基苯酚 306.3 g (1.8 mol)，除此以外，藉由與所述實施例 1 同樣的方法實施合成，獲得具有下述結構式的二氫茛骨架的硬化性樹脂（平均重複單元數 $n=1.6$ ）。

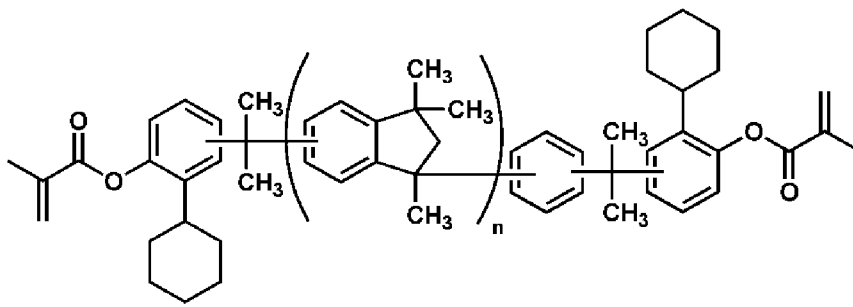
【0091】 [化 15]



【0092】 (實施例 4)

將所述實施例 1 中的 2,6-二甲基苯酚變更為 2-環己基苯酚 317.3 g (1.8 mol)，除此以外，藉由與所述實施例 1 同樣的方法實施合成，獲得具有下述結構式的二氫茛骨架的硬化性樹脂（平均重複單元數 $n=1.6$ ）。

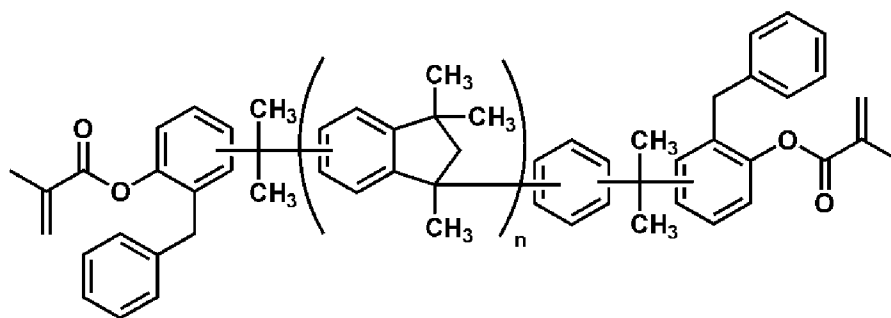
【0093】 [化 16]



【0094】 (實施例 5)

將所述實施例 1 中的 2,6-二甲基苯酚變更為 2-苄基苯酚 331.6 g (1.8 mol)，除此以外，藉由與所述實施例 1 同樣的方法實施合成，獲得具有下述結構式的二氫茛骨架的硬化性樹脂（平均重複單元數 $n=1.6$ ）。

【0095】 [化 17]

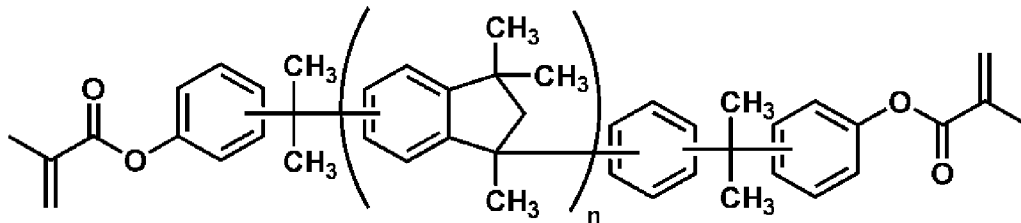


【0096】 (實施例 6)

將所述實施例 1 中的 2,6-二甲基苯酚變更為苯酚 169.4 g (1.8 mol)，除此以外，藉由與所述實施例 1 同樣的方法實施合成，獲得具有下述結構式的二氫茛骨架的硬化性樹脂（平均重複單元數

$n=1.6$)。

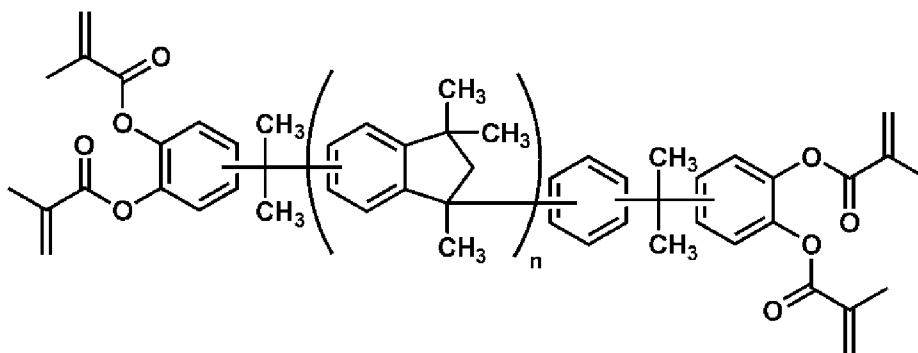
【0097】 [化 18]



【0098】 (實施例 7)

將所述實施例 1 中的 2,6-二甲基苯酚變更為兒茶酚 198.2 g (1.8 mol)，將甲基丙烯酸酐的添加量變更為 555.0 g (1.8×2 mol)，除此以外，藉由與所述實施例 1 同樣的方法實施合成，獲得具有下述結構式的二氫茛骨架的硬化性樹脂 (平均重複單元數 $n=1.6$)。

【0099】 [化 19]

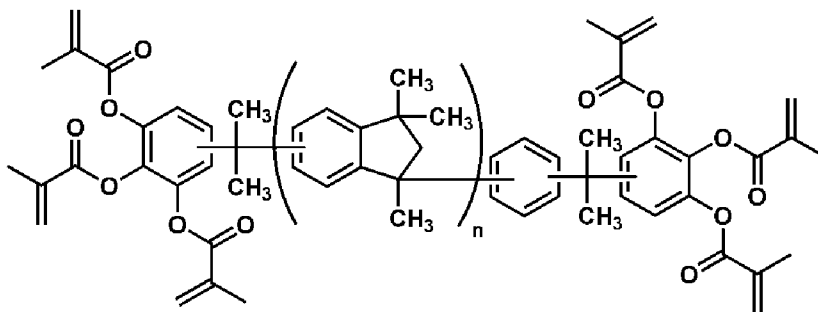


【0100】 (實施例 8)

將所述實施例 1 中的 2,6-二甲基苯酚變更為五倍子酚 227.0 g

(1.8 mol)，將甲基丙烯酸酐的添加量變更為 832.5 g (1.8×3 mol)，除此以外，藉由與所述實施例 1 同樣的方法實施合成，獲得具有下述結構式的二氫茛骨架的硬化性樹脂（平均重複單元數 $n=1.6$ ）。

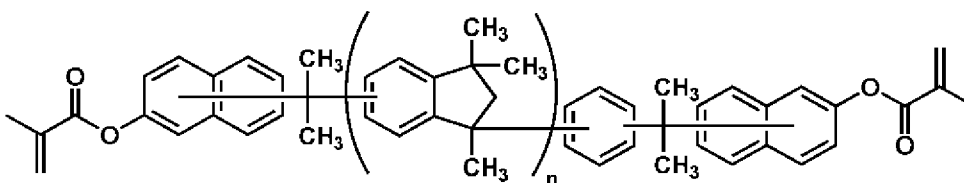
【0101】 [化 20]



【0102】 (實施例 9)

將所述實施例 1 中的 2,6-二甲基苯酚變更為 2-萘酚 259.5 g (1.8 mol)，除此以外，藉由與所述實施例 1 同樣的方法實施合成，獲得具有下述結構式的二氫茛骨架的硬化性樹脂（平均重複單元數 $n=1.6$ ）。

【0103】 [化 21]

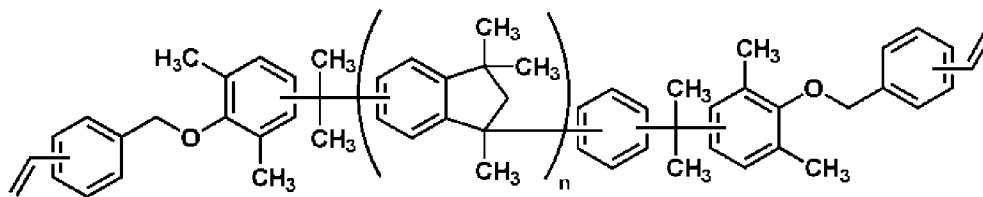


【0104】 (比較例 1)

於安裝有溫度計、冷卻管、迪安-斯塔克分水器、攪拌機的 1 L 燒瓶中，投入 2,6-二甲基苯酚 48.9 g (0.4 mol)、 α,α' -二羥基-1,3-二異丙基苯 272.0 g (1.4 mol)、二甲苯 280 g、及活性白土 70 g，攪拌的同時加熱至 120°C。進而利用迪安-斯塔克管去除餾出水，同時進行升溫直至成為 210°C，反應 3 小時。其後冷卻至 140°C，投入 2,6-二甲基苯酚 146.6 g (1.2 mol) 後，升溫至 220°C，反應 3 小時。反應後，氣冷至 100°C，利用甲苯 300 g 進行稀釋，藉由過濾去除活性白土，於減壓下蒸餾除去溶劑及未反應物等低分子量物，藉此獲得中間體酚化合物 365.3 g。所獲得的中間體酚化合物的羥基當量（酚當量）為 299。

【0105】 於安裝有溫度計、冷卻管、攪拌機的 2 L 燒瓶中，加入所獲得的中間體酚化合物 365.3 g、2,4-二硝基苯酚(2,4-DNP)0.184 g (0.001 mol)、四丁基溴化銨 (Tetrabutyl ammonium bromide, TBAB) 23.5 g (0.073 mol)、氯甲基苯乙烯 209 g (1.37 mol) 及甲基乙基酮 400 g，攪拌的同時升溫至 75°C。接著，歷時 20 分鐘將 48%-NaOHaq 滴加至保持於 75°C 的反應容器中。滴加結束後，進而於 75°C 下繼續攪拌 4 h。4 h 後，冷卻至室溫，加入甲苯 100 g，進而加入 10%HCl 進行中和。其後，藉由對水相進行分液而分離，進而利用水 300 ml 分液清洗 3 次。藉由蒸餾所獲得的有機相進行濃縮，加入甲醇，使生成物再沈澱。將沈澱過濾、乾燥，獲得具有下述結構式的二氫茛骨架的硬化性樹脂（平均重複單元數 $n=1.6$ ）。

【0106】 [化 22]



【0107】 <樹脂膜（硬化物）的製成>

將實施例以及比較例中所獲得的硬化性樹脂（固體粉末）放入 5 cm 見方的正方形的模框中，利用不鏽鋼板夾持，設置於真空壓製機。於常壓常溫下加壓至 1.5 MPa。接著，減壓至 10 torr 後，歷時 30 分鐘加溫至較熱硬化溫度高 50°C 的溫度。進而靜置 2 小時後，緩緩冷卻至室溫。其結果，製作平均膜厚為 100 μm 的均勻的樹脂膜（硬化物）。

【0108】 <耐熱性的評價>

對於所獲得的樹脂膜（硬化物），使用珀金埃爾默（PerkinElmer）製造的示差掃描熱量計（Differential Scanning Calorimeter, DSC）裝置（Pyris Diamond），自室溫起於 20°C/分鐘的升溫條件下測定時可觀測到的發熱峰值溫度（熱硬化溫度）的觀測後，於較其高 50°C 的溫度下保持 30 分鐘。接著，於 20°C/分鐘的降溫條件下將試樣冷卻至室溫，進而再次於 20°C/分鐘的升溫條件下升溫，測定樹脂膜（硬化物）的玻璃轉移溫度（ T_g ）（°C）。再者，作為玻璃轉移溫度（ T_g ），若為 100°C 以上，則於實用上並

無問題，較佳為 150℃ 以上。

【0109】 <介電特性的評價>

對於所獲得的樹脂膜（硬化物）的面內方向的介電特性，使用是德科技（Keysight·Technology）公司的網路分析儀 N5247A，並藉由分離介質諧振器法，測定頻率 10 GHz 下的介電常數及介質損耗正切。再者，作為介電損耗正切，若為 10×10^{-3} 以下，則於實用上並無問題，較佳為 7.5×10^{-3} 以下，作為介電常數，若為 3 以下，則於實用上並無問題，較佳為 2.7 以下，更佳為 2.5 以下。

【0110】 [表 1]

物性值	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	比較例 1
介電損耗正切 ($\times 10^{-3}$)	2.0	7.1	1.8	1.9	1.7	4.0	2.2	2.1	3.2	8.2
介電常數	2.5	2.7	2.4	2.2	2.3	2.5	2.7	2.7	2.3	2.7
Tg (°C)	153	106	173	164	162	150	189	190	165	120

【0111】 根據所述表 1 的評價結果，可確認到於實施例 1～實施例 9 中，藉由使用硬化性樹脂而獲得的硬化物的耐熱性及介電特性（特別是低介電損耗正切）優異。其中，於使用硬化性樹脂的結構中的各末端具有一個甲基丙烯酸酯氧基的硬化性樹脂的實施例 1 及實施例 3～實施例 6 中，可確認到介電常數降低，且可確認到低介電特性提高。另外，於硬化性樹脂的結構中的各末端具有多個甲基丙烯酸酯氧基的實施例 7 及實施例 8 中，可確認到耐熱性提高。另一方面，於比較例 1 中，可確認到由於具有二氫茛骨架

的硬化性樹脂中不具有(甲基)丙烯酸酯氧基，因此與實施例相比，介電損耗正切高，無法實現耐熱性與介質特性的並存。

[產業上的可利用性]

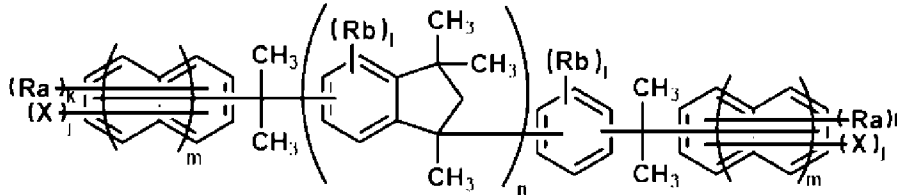
【0112】 使用本發明的硬化性樹脂獲得的硬化物由於耐熱性及介電特性優異，因此能夠適宜地用於耐熱構件、電子構件，特別是能夠適宜地用於預浸體、半導體密封材料、電路基板、增厚膜、增厚基板等、或接著劑或抗蝕劑材料。另外，亦能夠適宜地用於纖維強化樹脂的基體樹脂，適合作為高耐熱性的預浸體。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

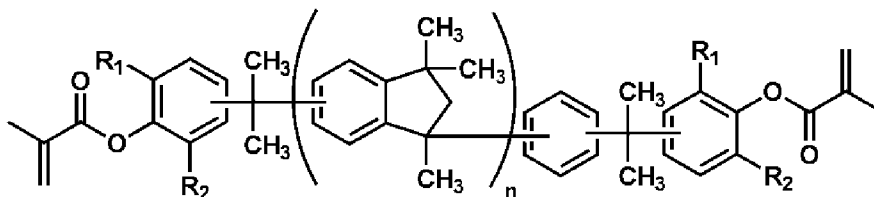
【請求項1】 一種硬化性樹脂，其特徵在於，具有下述通式（1）所表示的二氫茚骨架，



... (1)

所述式（1）中，X 表示(甲基)丙烯酸酯氧基；Ra 及 Rb 分別獨立地為碳原子數 1~12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，j 表示 1~3 的整數，k、l 分別獨立地表示 0~4 的整數；n 為平均重複單元數，表示 0.5~20 的數值，m 表示 0~2 的整數；再者，自 Ra、X 及碳原子至芳香環的直線表示可鍵結於所述芳香環上的任意部位。

【請求項2】 如請求項 1 所述的硬化性樹脂，具有下述通式（2）所表示的二氫茚骨架，



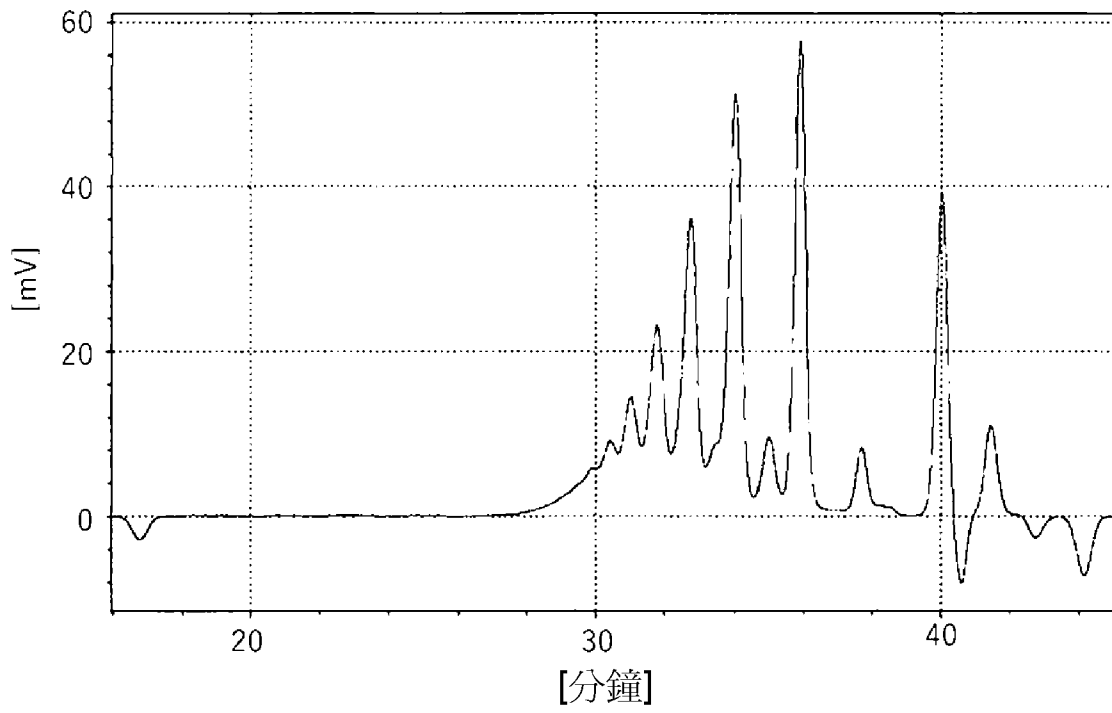
... (2)

所述式(2)中， R_1 及 R_2 分別獨立地為氫原子、碳原子數1~12的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，且 R_1 及 R_2 兩者不同時為氫原子， n 為平均重複單元數，表示0.5~20的數值。

【請求項3】 一種硬化性樹脂組成物，其特徵在於，含有如請求項1或請求項2所述的硬化性樹脂。

【請求項4】 一種硬化物，其特徵在於，其是使如請求項3所述的硬化性樹脂組成物進行硬化反應而獲得。

【發明圖式】



【圖1】