I768995

(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 I768995 B**

(45)公告日： 中華民國 111 (2022) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：110124227 (22)申請日： 中華民國 106 (2017) 年 04 月 14 日

(51)Int. Cl.： ***C08G65/40 (2006.01)*** ***C08G73/02 (2006.01)***
C08L71/10 (2006.01) ***C08L79/02 (2006.01)***
C08K5/00 (2006.01) ***B32B27/28 (2006.01)***

(30)優先權：2016/04/20 日本 2016-084840
2016/04/27 日本 2016-089870
2016/07/28 日本 2016-148944

(71)申請人：日商ＪＳＲ股份有限公司 (日本) JSR CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：一二三遼祐 HIFUMI, RYOUYUU (JP) ；門田敏明 KADOTA, TOSHIAKI (JP) ；宮木伸行 MIYAKI, NOBUYUKI (JP) ；藤冨晋太郎 FUJITOMI, SHINTAROU (JP) ；吉田康 YOSHIDA, YASUTAKA (JP) ；多田羅了嗣 TATARA, RYOUJI (JP)

(74)代理人：鮑亞嵐；卓孟儀

(56)參考文獻：

US 2014/0378642A1

期刊 Frank W. Mercer, SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW AROMATIC POLY(ETHER KATONE)S, JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, vol.56, no.11 , 19950613, pages 1397 - 1412

審查人員：趙偉志

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 124 頁

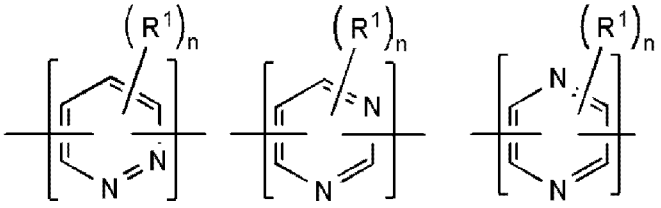
(54)名稱

聚合物、組成物以及成形體

(57)摘要

本發明提供一種玻璃轉移溫度高，耐熱性、高折射率及機械特性的性能平衡優異的新穎的聚合物、以及使用該聚合物的組成物及成形體。本發明的聚合物的特徵在於具有：由下述式（1-1）、式（1-2）及式（1-3）中的至少一種所表示的第 1 結構單元；以及由式（3-1）及式（3-2）中的至少一者所表示的第 3 結構單元。

特徵化學式：



（1-1） （1-2） （1-3）

專利案號：110124227
原申請案號：106112616
公告本
I768995

【發明摘要】

【中文發明名稱】聚合物、組成物以及成形體

【中文】

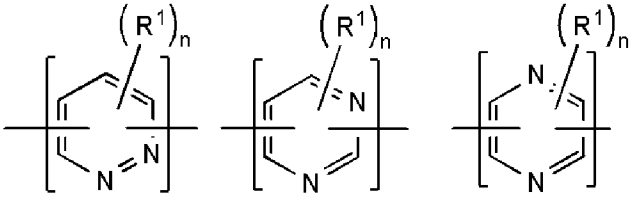
本發明提供一種玻璃轉移溫度高，耐熱性、高折射率及機械特性的性能平衡優異的新穎的聚合物、以及使用該聚合物的組成物及成形體。本發明的聚合物的特徵在於具有：由下述式（1-1）、式（1-2）及式（1-3）中的至少一種所表示的第 1 結構單元；以及由式（3-1）及式（3-2）中的至少一者所表示的第 3 結構單元。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



（1-1）　（1-2）　（1-3）

【發明說明書】

【中文發明名稱】聚合物、組成物以及成形體

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種新穎的聚合物、組成物、成形體、硬化物以及積層體。更詳細而言，本發明的一實施方式是有關於一種玻璃轉移溫度高，耐熱性、高折射率及機械特性的性能平衡優異的新穎的聚合物、以及使用該聚合物的組成物及成形體。本發明的一實施方式是有關於一種對於各種有機溶媒的溶解性優異、耐熱性優異並且具備優異的機械特性的新穎的聚合物、以及使用該聚合物的組成物及成形體。本發明的一實施方式是有關於一種硬化後的韌性及耐熱性優異的新穎的組成物、其硬化物、以及積層體。

【先前技術】

【0002】 先前，於透鏡等光學零件中，多使用玻璃或陶瓷等無機材料，但由於近年來對輕量化或低價格化的需求提高，許多用途中正推進自無機材料向樹脂的材料置換。並且，處於高功能透鏡、抗反射塗佈、平形顯示器（flat display）、光碟、光纖等擔負資訊的記錄·顯示·傳達的光技術領域的中心的是光學聚合物，由於技術的高度化而要求耐熱性或高折射率，進而要求機械特性。

【0003】 作為此種樹脂材料，例如已知有一種能夠形成高折射率且透明性優異的薄膜，並且包含含三嗪環的聚合物的組成物（參

照專利文獻 1～專利文獻 3）；一種能夠形成透明性優異的薄膜，並且包含含三嗪環的聚合物的組成物（參照專利文獻 4～專利文獻 5）；一種耐熱性、高折射率及成形性的平衡極其優異，並且包含嘧啶骨架與苯環骨架等藉由氧原子或硫原子而鍵結的特定的結構單元的聚合物（參照專利文獻 6、專利文獻 7）等。

【0004】 另一方面，先前，作為代表性硬化性化合物，已知有硬化後的耐熱性及耐化學品性優異的環氧化合物，且廣泛用於各領域中。然而，自包含環氧化合物的材料系獲得的硬化物存在韌性不足的課題，亦謀求耐熱性的進一步提升。已研究有多種用以解決此種課題的方法，但於改善了韌性的情形時耐熱性降低，於改善了耐熱性的情形時韌性降低，因而實情即為無法達成韌性與耐熱性的併存化。另外，二乙烯基苯等乙烯基化合物、或氰氧基酯（cyanato ester）化合物等其他硬化性化合物亦有與環氧化合物相同的課題。

【0005】 近年來，隨著電子材料或結構材料的工作環境變嚴酷，對於包含硬化性化合物的材料系而期望可獲得更強韌且耐性性優異的硬化物者。因此，為了滿足該期望，正在對使用環氧化合物的聚合物合金（polymer alloy）等加以研究。具體而言，例如已報告有使用聚醚碸（polyether sulfone，PES）或聚苯醚（polyphenylene ether）及環氧化合物的材料系等（例如參照專利文獻 8～專利文獻 10、非專利文獻 1～非專利文獻 2）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 專利文獻 1：日本專利第 5712921 號公報

專利文獻 2：日本專利第 5598258 號公報

專利文獻 3：國際公開第 2015/098788 號

專利文獻 4：國際公開第 2010/128661 號

專利文獻 5：日本專利特開 2012-092261 號公報

專利文獻 6：日本專利特開 2015-209510 號公報

專利文獻 7：日本專利特開 2015-209511 號公報

專利文獻 8：日本專利第 5630182 號公報

專利文獻 9：日本專利特開平 5-65352 號公報

專利文獻 10：日本專利特開 2002-249531 號公報

[非專利文獻]

【0007】 非專利文獻 1：「應用聚合物科學雜誌（J. Appl. Poly. Sci.）」，106，1318-1331（2007）

非專利文獻 2：「高分子」，47（5），328-329（1998）

【發明內容】

【0008】 [發明所欲解決之課題]

然而，現有的樹脂材料尚有改良的餘地，現狀即為謀求耐熱性的進一步提升，進而謀求耐熱性、高折射率及機械特性的性能平衡的進一步提升。進而，就成形性的觀點而言，亦謀求對於各種有機溶媒的溶解性的提升。

【0009】 另一方面，現有組成物中的韌性及耐熱性的併存化尚不

充分，而謀求韌性的進一步提升，進而謀求韌性及耐熱性的進一步提升。另外，亦期望硬化物對於各種製造製程中所使用的溶劑等的耐化學品性的進一步提升。

【0010】 本發明是鑒於所述實情而成，本發明的目的之一在於提供一種玻璃轉移溫度高，耐熱性、高折射率及機械特性的性能平衡優異的新穎的聚合物、組成物以及成形體。本發明的目的之一在於提供一種對於各種有機溶媒的溶解性優異、耐熱性優異並且具備優異的機械特性的新穎的聚合物、以及使用該聚合物的組成物及成形體。本發明的目的之一在於提供一種硬化後的韌性及耐熱性優異的新穎的組成物、其硬化物、以及積層體。進而，提供一種硬化後的韌性、耐熱性、及耐化學品的性能平衡優異的新穎的樹脂組成物、其硬化物、以及積層體。

[解決課題之手段]

【0011】 本發明是為了解決所述課題的至少一部分而成，能夠以以下實施方式或應用例的形式實現。

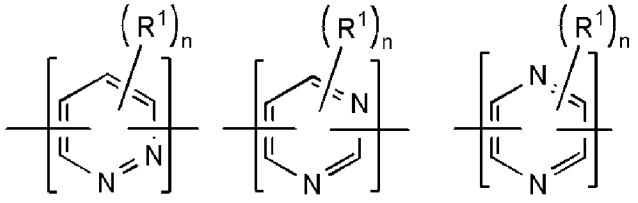
【0012】 [應用例 1]

本發明的聚合物的一實施方式的特徵在於具有：

由下述式（1-1）、式（1-2）及式（1-3）中的至少一種所表示的第 1 結構單元；以及

於兩處以上的末端具備二級胺基結構及三級胺基結構中的任一者的第 2 結構單元。

[化 1]



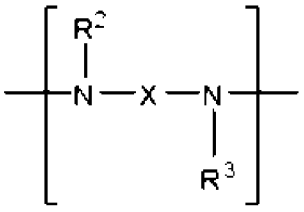
(1-1)　(1-2)　(1-3)

〔式（1-1）～式（1-3）中，R^1 分別獨立地為鹵素原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基、硝基、氰基、一級～三級胺基、或者一級～三級胺基的鹽。n 分別獨立地為 0～2 的整數。於 n 為 2 的情形時，多個 R^1 可相同亦可不同，亦可以任意的組合鍵結而形成環結構的一部分〕

【0013】 [應用例 2]

所述應用例 1 中，所述第 2 結構單元可為由下述式（2-A）所表示的結構單元。

[化 2]



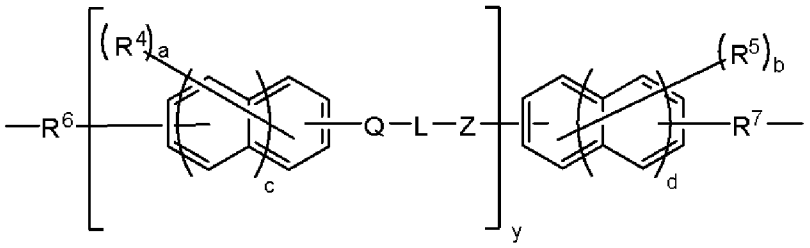
(2-A)

〔式（2-A）中，R^2 及 R^3 分別獨立地為氫原子、或者碳數 1～20 的一價烴基。X 為二價有機基〕

【0014】 [應用例 3]

所述應用例 2 中，所述式（2-A）中的所述 X 可為由下述式（2-1）～式（2-8）所表示的基團、碳數 1～20 的二價烴基、碳數 1～20 的二價鹵化烴基、或者環員數 3～10 的二價雜環基。

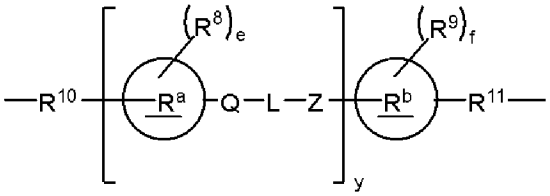
[化 3]



(2-1)

〔式（2-1）中，R^4 及 R^5 分別獨立地為鹵素原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基、碳數 1～20 的烷氧基、碳數 1～20 的烷硫基、硝基、氰基、羧基、磺酸基、膦酸基、磷酸基、羥基、一級～三級胺基、羧基的鹽、磺酸基的鹽、膦酸基的鹽、磷酸基的鹽、羥基的鹽、或者一級～三級胺基的鹽。c 及 d 分別獨立地為 0～2 的整數。a 及 b 分別獨立地為 0～8 的整數。於 a 為 2 以上的情形時，多個 R^4 可相同亦可不同，亦可以任意的組合鍵結而形成環結構的一部分。於 b 為 2 以上的情形時，多個 R^5 可相同亦可不同，亦可以任意的組合鍵結而形成環結構的一部分。Q 及 Z 分別獨立地為單鍵、-O-、-S-、或者-N(R^{17})-。R^{17} 為氫原子、碳數 1～20 的一價烴基、或者碳數 1～20 的一價鹵化烴基。L 為單鍵或者二價有機基。y 為 0～5 的整數。於 y 為 2 以上的情形時，多個 Q、L 及 Z 分別可相同亦可不同。於 y 為 2 以上且 a 為 1 以上的情形時，多個 R^4 可相同亦可不同。R^6 及 R^7 分別獨立地為單鍵、亞甲基、或者碳數 2～4 的伸烷基〕

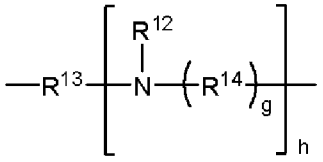
[化 4]



(2-2)

〔式（2-2）中，R^a 及 R^b 分別獨立地為環員數 5～30 的二價脂環式烴骨架。R^8 及 R^9 分別獨立地為鹵素原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基、碳數 1～20 的烷氧基、碳數 1～20 的烷硫基、硝基、氰基、羧基、磺酸基、膦酸基、磷酸基、羥基、一級～三級胺基、羧基的鹽、磺酸基的鹽、膦酸基的鹽、磷酸基的鹽、羥基的鹽、或者一級～三級胺基的鹽。e 及 f 分別獨立地為 0～20 的整數。於 e 為 2 以上的情形時，多個 R^8 可相同亦可不同，亦可以任意的組合鍵結而形成環結構的一部分。於 f 為 2 以上的情形時，多個 R^9 可相同亦可不同，亦可以任意的組合鍵結而形成環結構的一部分。Q 及 Z 分別獨立地為單鍵、-O-、-S-、或者-N(R^{18})-。R^{18} 為氫原子、碳數 1～20 的一價烴基、或者碳數 1～20 的一價鹵化烴基。L 為單鍵或者二價有機基。y 為 0～5 的整數。於 y 為 2 以上的情形時，多個 Q、L 及 Z 分別可相同亦可不同。於 y 為 2 以上且 e 為 1 以上的情形時，多個 R^8 可相同亦可不同。R^{10} 及 R^{11} 分別獨立地為氫原子、亞甲基、或者碳數 2～4 的伸烷基〕

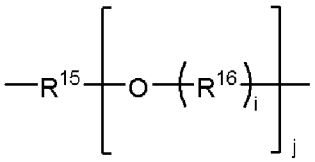
[化 5]



(2-3)

〔式（2-3）中，R^{12} 為氫原子、碳數 1～20 的一價烴基、或者碳數 1～20 的一價鹵化烴基。R^{13} 及 R^{14} 分別獨立地為碳數 1～20 的鏈狀或脂環式二價烴基、或者碳數 1～20 的鏈狀或脂環式二價鹵化烴基。g 為 0 或 1。h 為 1～10 的整數。於 h 為 2 以上的情形時，多個 R^{12} 及 R^{14} 分別可相同亦可不同〕

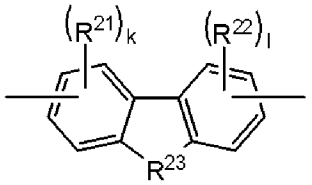
[化 6]



(2-4)

〔式（2-4）中，R^{15} 及 R^{16} 分別獨立地為碳數 1～20 的鏈狀或脂環式二價烴基、或者碳數 1～20 的鏈狀或脂環式二價鹵化烴基。i 為 0 或 1。j 為 1～10 的整數。於 j 為 2 以上的情形時，多個 R^{16} 可相同亦可不同〕

[化 7]

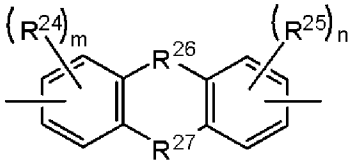


(2-5)

〔式（2-5）中，R^{21} 及 R^{22} 分別獨立地為鹵素原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基、碳數 1～20 的烷氧基、碳數 1～20 的烷硫基、硝基、氰基、羧基、磺酸基、膦酸基、磷酸基、羥基、一級～三級胺基、羧基的鹽、磺酸基的鹽、膦酸基的鹽、磷酸基的鹽、羥基的鹽、或者一級～三級胺基的鹽。k 及 l 分別獨立地為 0～3 的整數。於 k 為 2 或 3 的情形時，多個

R^{21} 可相同亦可不同。於 1 為 2 或 3 的情形時，多個 R^{22} 可相同亦可不同。R^{23} 為單鍵、-O-、-S-、-C(O)-、-S(O)-、或者-$S(O)_2$-〕

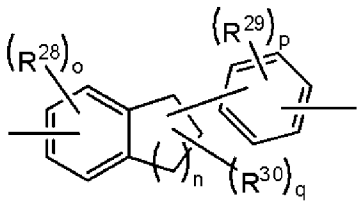
[化 8]



(2-6)

〔式（2-6）中，R^{24} 及 R^{25} 分別獨立地為鹵素原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基、碳數 1～20 的烷氧基、碳數 1～20 的烷硫基、硝基、氰基、羧基、磺酸基、膦酸基、磷酸基、羥基、一級～三級胺基、羧基的鹽、磺酸基的鹽、膦酸基的鹽、磷酸基的鹽、羥基的鹽、或者一級～三級胺基的鹽。m 及 n 分別獨立地為 0～3 的整數。於 m 為 2 或 3 的情形時，多個 R^{24} 可相同亦可不同。於 n 為 2 以上的情形時，多個 R^{25} 可相同亦可不同。R^{26} 及 R^{27} 分別獨立地為單鍵、-O-、-S-、-C(O)-、-S(O)-、或者-$S(O)_2$-〕

[化 9]

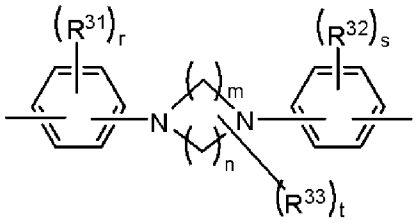


(2-7)

〔式（2-7）中，R^{28} 及 R^{29} 分別獨立地為鹵素原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基、碳數 1～20 的烷氧基、碳數 1～20 的烷硫基、硝基、氰基、羧基、磺酸基、膦酸基、磷酸基、羥基、一級～三級胺基、羧基的鹽、磺酸基的鹽、

膦酸基的鹽、磷酸基的鹽、羥基的鹽、或者一級～三級胺基的鹽。o 為 0～3 的整數。p 為 0～4 的整數。於 o 為 2 以上的情形時，多個 R^{28} 可相同亦可不同。於 p 為 2 以上的情形時，多個 R^{29} 可相同亦可不同。n 為 0～6 的整數。R^{30} 為碳數 1～20 的一價烴基、或者碳數 1～20 的一價鹵化烴基。q 為 0～15 的整數。於 q 為 2 以上的情形時，多個 R^{30} 可相同亦可不同〕

[化 10]



(2-8)

〔式（2-8）中，R^{31} 及 R^{32} 分別獨立地為鹵素原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基、碳數 1～20 的烷氧基、碳數 1～20 的烷硫基、硝基、氰基、羧基、磺酸基、膦酸基、磷酸基、羥基、一級～三級胺基、羧基的鹽、磺酸基的鹽、膦酸基的鹽、磷酸基的鹽、羥基的鹽、或者一級～三級胺基的鹽。r 及 s 分別獨立地為 0～4 的整數。於 r 為 2 以上的情形時，多個 R^{31} 可相同亦可不同。於 s 為 2 以上的情形時，多個 R^{32} 可相同亦可不同。m 為 1～5 的整數。n 為 0～5 的整數。R^{33} 為碳數 1～20 的一價烴基、或者碳數 1～20 的一價鹵化烴基。t 為 0～20 的整數。於 t 為 2 以上的情形時，多個 R^{33} 可相同亦可不同〕

【0015】 [應用例 4]

所述應用例 3 中，所述式（2-A）中的所述 X 可為由所述式

（2-1）～式（2-4）所表示的基團、所述碳數 1～20 的二價烴基、碳數 1～20 的二價鹵化烴基、或者環員數 3～10 的二價雜環基。

【0016】 [應用例 5]

所述應用例 1 至應用例 4 中的任一例中，聚苯乙烯換算的重量平均分子量可為 500 以上且 600,000 以下。

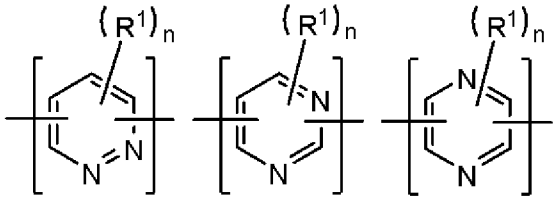
【0017】 [應用例 6]

本發明的聚合物的一實施方式的特徵在於具有：

由下述式（1-1）、式（1-2）及式（1-3）中的至少一種所表示的第 1 結構單元；以及

由下述式（3-1）及式（3-2）中的至少一者所表示的第 3 結構單元。

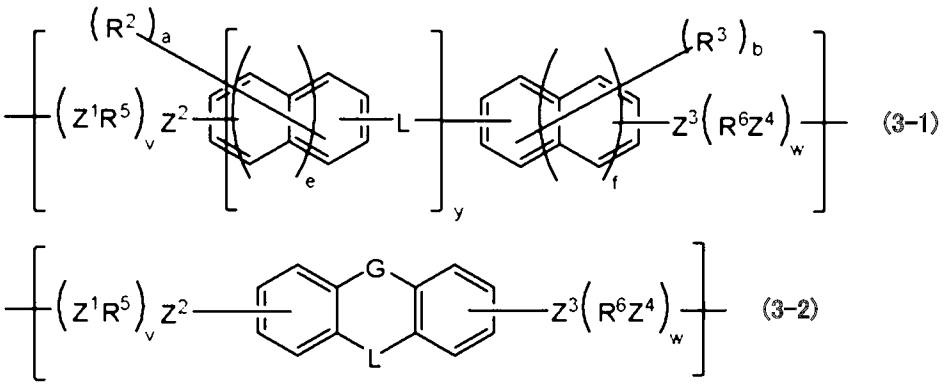
[化 11]



（1-1）　（1-2）　（1-3）

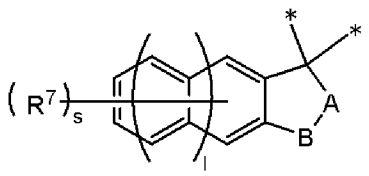
〔式（1-1）～式（1-3）中，R^1 分別獨立地為鹵素原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基、硝基、氰基、一級～三級胺基、或者一級～三級胺基的鹽。n 分別獨立地為 0～2 的整數。於 n 為 2 的情形時，多個 R^1 可相同亦可不同，亦可以任意的組合鍵結而形成環結構的一部分〕

[化 12]

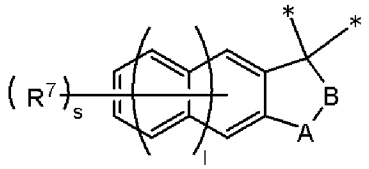


〔式（3-1）～式（3-2）中，R^2 及 R^3 分別獨立地為鹵素原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基、硝基或者氰基。e 及 f 分別獨立地為 0～2 的整數。a 及 b 分別獨立地為 0～8 的整數。於 a 為 2 以上的情形時，多個 R^2 可相同亦可不同，亦可以任意的組合鍵結而形成環結構的一部分。於 b 為 2 以上的情形時，多個 R^3 可相同亦可不同，亦可以任意的組合鍵結而形成環結構的一部分。Z^1～Z^4 分別獨立地為-O-、或者-S-。R^5 及 R^6 分別獨立地為亞甲基或者碳數 2～4 的伸烷基。v 為 0～2 的整數。於 v 為 2 的情形時，兩個 R^5 可相同亦可不同，兩個 Z^1 可相同亦可不同。w 為 0～2 的整數。於 w 為 2 的情形時，兩個 R^6 可相同亦可不同，兩個 Z^4 可相同亦可不同。G 為-O-、-S-、-C=O-、-SO-、或者-SO_2-。L 為由下述式（L-1）或式（L-2）所表示的二價基團。y 為 1～3 的整數。於 y 為 2 以上的情形時，多個 L 可相同亦可不同。於 y 為 2 以上且 a 為 1 以上的情形時，多個 R^2 可相同亦可不同〕

[化 13]



(L-1)



(L-2)

〔式（L-1）～式（L-2）中，A 分別獨立地為-C(O)-、-SO-、或者-SO_2-。B 分別獨立地為-O-、-S-、或者-N(R^8)-。R^8 為氫原子、鹵素原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基。R^7 分別獨立地為鹵素原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基、硝基或者氰基。l 分別獨立地為 0～2 的整數。s 分別獨立地為 0～8 的整數。於 s 為 2 以上的情形時，多個 R^7 可相同亦可不同，亦可以任意的組合鍵結而形成環結構的一部分。再者，「*」表示鍵結鍵〕

【0018】 [應用例 7]

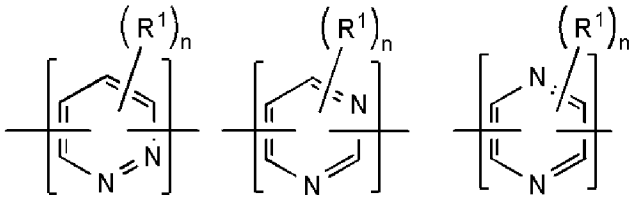
所述應用例 6 中，所述第 3 結構單元可為由所述式（3-1）所表示的結構單元。

【0019】 [應用例 8]

本發明的組成物的一實施方式的特徵在於含有：

具有由下述式（1-1）、式（1-2）及式（1-3）中的至少一種所表示的結構單元的聚合物、以及硬化性化合物。

[化 14]



（1-1）　（1-2）　（1-3）

〔式（1-1）～式（1-3）中，R^1 分別獨立地為鹵素原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基、硝基、氰基、一級～三級胺基、或者一級～三級胺基的鹽。n 分別獨立地為 0～2 的整數。於 n 為 2 的情形時，多個 R^1 可相同亦可不同，亦可以任意的組合鍵結而形成環結構的一部分〕

【0020】 [應用例 9]

所述應用例 8 中，所述硬化性化合物可為環氧化合物、氰酸酯（cyanate ester）化合物、乙烯基化合物、矽酮化合物、噁嗪化合物、馬來醯亞胺化合物、及烯丙基化合物中的至少一種。

【0021】 [應用例 10]

所述應用例 8 或應用例 9 中，可更含有硬化助劑。

【0022】 [應用例 11]

本發明的組成物的一實施方式的特徵在於含有：

所述應用例 1 至應用例 7 中任一例的聚合物、以及有機溶劑。

【0023】 [應用例 12]

本發明的成形體的一實施方式的特徵在於含有：

所述應用例 1 至應用例 7 中任一例的聚合物。

【0024】 [應用例 13]

本發明的硬化物的一實施方式的特徵在於：

其是所述應用例 8 至應用例 10 中任一例的組成物硬化而成。

【0025】 [應用例 14]

本發明的積層體的一實施方式的特徵在於具備：

基板、以及於所述基板上使用所述應用例 8 至應用例 10 中任一例的組成物所形成的硬化物層。

【0026】 此處，只要無特別說明，則「烴基」包含鏈狀烴基及環狀烴基。該「烴基」可為飽和烴基，亦可為不飽和烴基。所謂「鏈狀烴基」，是指不含環狀結構而僅由鏈狀結構構成的烴基，包含直鏈狀烴基及分支狀烴基兩者。所謂「環狀烴基」，是指包含環狀結構的烴基，包含脂環式烴基及芳香族烴基兩者。所謂「脂環式烴基」，是指僅包含脂環結構作為環狀結構而不含芳香環結構的烴基，包含單環的脂環式烴基及多環的脂環式烴基兩者。其中，無需僅由脂環結構構成，亦可於其一部分包含鏈狀結構。所謂「芳香族烴基」，是指包含芳香環結構作為環狀結構的烴基，包含單環的芳香族烴基及多環的芳香族烴基兩者。其中，無需僅由芳香環結構構成，亦可於其一部分包含鏈狀結構或脂環結構。所謂「環員數」，是指構成環狀結構的原子數，於多環的情形時，是指構成該多環的原子數。

[發明的效果]

【0027】 根據本發明的一實施方式，可提供一種玻璃轉移溫度高，耐熱性、高折射率及拉伸強度等機械特性的性能平衡優異的

新穎的聚合物、以及使用該聚合物的組成物及樹脂成形體。尤其可提供一種玻璃轉移溫度高、耐熱性優異，為高折射率並且具備優異的機械特性（熱膨脹係數（coefficient of thermal Expansion，CTE）、彈性係數、及拉伸強度）的新穎的聚合物、以及使用該聚合物的組成物及成形體。

【0028】 根據本發明的一實施方式，可提供一種對於各種溶媒的溶解性、耐熱性及拉伸強度等機械特性的性能平衡優異的新穎的聚合物、以及使用該聚合物的組成物及成形體。尤其可提供一種對於各種有機溶媒的溶解性優異、玻璃轉移溫度及1%質量減少溫度（Td1）高、耐熱性優異並且具備優異的機械特性（CTE、拉伸伸長率、及拉伸強度）的新穎的聚合物、以及使用該聚合物的組成物及成形體。

【0029】 根據作為本發明的一實施方式的組成物，含有與硬化性化合物的相容性優異的特定的聚合物，因而硬化後的韌性及耐熱性優異。進而，藉由該組成物，可提供兼具高韌性及高耐熱性的硬化物、或具備其硬化物層的積層體。另外，根據作為本發明的一實施方式的組成物，可獲得韌性、耐熱性、及耐化學品性的性能平衡優異的硬化物，以及具備其硬化物層的積層體。尤其可獲得兼具優異的韌性與優異的耐熱性、且耐化學品性亦優異的硬化物，以及具備其硬化物層的積層體。

【圖式簡單說明】

【0030】

無

【實施方式】

【0031】 以下，對本發明的聚合物、組成物、成形體、硬化物以及積層體進行詳細說明。

【0032】 ＜聚合物＞

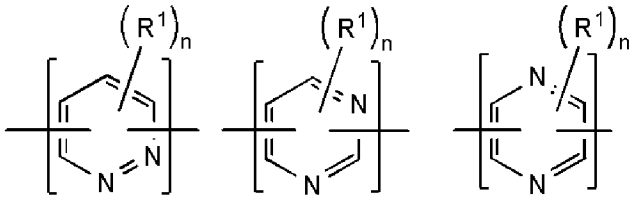
本發明的聚合物（以下亦稱為「[A]聚合物」）只要具有所述第 1 結構單元，則關於其他結構或各結構單元的排列，並無特別限定，就玻璃轉移溫度高，耐熱性、高折射率、及拉伸強度等機械特性的性能平衡優異的方面而言，較佳為具有所述第 1 結構單元與所述第 2 結構單元的聚合物，就對於各種有機溶媒的溶解性、耐熱性、及拉伸強度等機械特性的性能平衡優異的方面而言，較佳為具有所述第 1 結構單元與所述第 3 結構單元的聚合物。[A]聚合物亦可具有兩種以上的所述各結構單元。[A]聚合物亦可具有除所述第 1 結構單元、第 2 結構單元及第 3 結構單元以外的結構單元。另外，於[A]聚合物具有第 1 結構單元與第 2 結構單元的情形時，可如後所述具有包含第 1 結構單元及第 2 結構單元的重複單元（a）～重複單元（c），亦可更具有其他重複單元。另外，於[A]聚合物具有第 1 結構單元與第 3 結構單元的情形時，可如後所述具有包含第 1 結構單元及第 3 結構單元的重複單元（d）～重複單元（i），亦可更具有其他重複單元。

【0033】 [第 1 結構單元]

[A]聚合物中的第 1 結構單元由下述式（1-1）、式（1-2）及

式（1-3）中的至少一種表示。

【0034】 [化 15]



(1-1)　　(1-2)　　(1-3)

[式（1-1）～式（1-3）中，R^1 分別獨立地為鹵素原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基、硝基、氰基、一級～三級胺基、或者一級～三級胺基的鹽。n 分別獨立地為 0～2 的整數。於 n 為 2 的情形時，多個 R^1 可相同亦可不同，亦可以任意的組合鍵結而形成環結構的一部分]

【0035】 作為 R^1 所表示的鹵素原子，例如可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

【0036】 作為 R^1 所表示的碳數 1～20 的一價烴基，例如可列舉一價鏈狀烴基、一價脂環式烴基、一價芳香族烴基等。

【0037】 作為所述一價鏈狀烴基，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基等烷基；乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基等烯基；乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基等炔基等。

【0038】 作為所述一價脂環式烴基，例如可列舉：環丙基、環丁基、環戊基、環己基等單環的環烷基；降冰片基、金剛烷基等多環的環烷基；環丙烯基、環丁烯基、環戊烯基、環己烯基等單環

的環烯基；降冰片烯基等多環的環烯基等。

【0039】 作為所述一價芳香族烴基，例如可列舉：

苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、蒽基等芳基；苄基、苯乙基、苯基丙基、萘基甲基等芳烷基等。

【0040】 作為 R^1 所表示的碳數 1～20 的一價鹵化烴基，例如可列舉藉由氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子而將所述作為 R^1 所表示的基團而例示的碳數 1～20 的一價烴基的氫原子的一部分或全部取代的基團等。

【0041】 R^1 所表示的二級胺基及三級胺基中的取代基並無特別限定，例如可列舉所述作為 R^1 所表示的基團而例示的碳數 1～20 的一價烴基等。構成 R^1 所表示的一級～三級胺基的鹽中的陽離子部位的陽離子並無特別限定，可為 Na^+等公知的陽離子。

【0042】 作為 R^1，就提升提供第 1 結構單元的單體的聚合反應性的觀點、及提升對於各種有機溶媒的溶解性的觀點而言，較佳為鹵素原子、碳數 1～6 的一價烴基、碳數 1～6 的一價鹵化烴基、硝基、氰基、一級～三級胺基、或者一級～三級胺基的鹽，更佳為氟原子、氯原子、甲基、硝基、氰基、第三丁基、苯基、胺基。就同樣的觀點而言，作為 n，較佳為 0 或 1，更佳為 0。

【0043】 相對於第 1 結構單元的其中一鍵結鍵而言的另一鍵結鍵的位置並無特別限定，就提升提供第 1 結構單元的單體的聚合反應性的觀點而言，較佳為間位。

【0044】 作為第 1 結構單元，就提升提供第 1 結構單元的單體的

聚合反應性的觀點、及提升對於各種有機溶媒的溶解性的觀點而言，較佳為具有嘧啶骨架的由所述式（1-2）所表示的結構單元。

【0045】 另外，作為提供[A]聚合物中的第 1 結構單元的單體，例如可列舉：4,6-二氯嘧啶、4,6-二溴嘧啶、2,4-二氯嘧啶、2,5-二氯嘧啶、2,5-二溴嘧啶、5-溴-2-氯嘧啶、5-溴-2-氟嘧啶、5-溴-2-碘嘧啶、2-氯-5-氟嘧啶、2-氯-5-碘嘧啶、2,4-二氯-5-氟嘧啶、2,4-二氯-5-碘嘧啶、5-氯-2,4,6-三氟嘧啶、2,4,6-三氯嘧啶、4,5,6-三氯嘧啶、2,4,5-三氯嘧啶、2,4,5,6-四氯嘧啶、2-苯基-4,6-二氯嘧啶、2-甲硫基-4,6-二氯嘧啶、2-甲基磺醯基-4,6-二氯嘧啶、5-甲基-4,6-二氯嘧啶、2-胺基-4,6-二氯嘧啶、5-胺基-4,6-二氯嘧啶、2,5-二胺基-4,6-二氯嘧啶、4-胺基-2,6-二氯嘧啶、5-甲氧基-4,6-二氯嘧啶、5-甲氧基-2,4-二氯嘧啶、5-氟-2,4-二氯嘧啶、5-溴-2,4-二氯嘧啶、5-碘-2,4-二氯嘧啶、2-甲基-4,6-二氯嘧啶、5-甲基-4,6-二氯嘧啶、6-甲基-2,4-二氯嘧啶、5-甲基-2,4-二氯嘧啶、5-硝基-2,4-二氯嘧啶、4-胺基-2-氯-5-氟嘧啶、2-甲基-5-胺基-4,6-二氯嘧啶、5-溴-4-氯-2-甲硫基嘧啶；

3,6-二氯噠嗪、3,5-二氯噠嗪、4-甲基-3,6-二氯噠嗪；

2,3-二氯吡嗪、2,6-二氯吡嗪、2,5-二溴吡嗪、2,6-二溴吡嗪、2-胺基-3,5-二溴吡嗪、5,6-二氰基-2,3-二氯吡嗪等。再者，該些單體可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

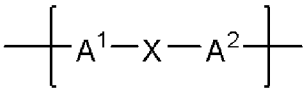
【0046】 於將[A]聚合物中的所有結構單元的合計設為 100 莫耳%的情形時，[A]聚合物中的第 1 結構單元的含有比例的下限較佳

為 5 莫耳%，更佳為 10 莫耳%，進而佳為 20 莫耳%，特佳為 33 莫耳%。另外，所述含有比例的上限較佳為 95 莫耳%，更佳為 67 莫耳%，進而佳為 60 莫耳%，特佳為 50 莫耳%。藉由將所述含有比例設為所述範圍，可使耐熱性、高折射率、機械特性及對於各種有機溶媒的溶解性進一步提升。

【0047】 [第 2 結構單元]

所述[A]聚合物可為除了所述第 1 結構單元以外，亦具有由下述式（2）所表示的結構單元（以下亦稱為「第 2 結構單元」）者。

【0048】 [化 16]



(2)

[式（2）中，A^1 及 A^2 分別獨立地為-O-、-S-、或者-N(R^2)-。R^2 為氫原子或者碳數 1～20 的一價烴基。X 為二價有機基]

【0049】 作為 R^2 所表示的碳數 1～20 的一價烴基，例如可列舉作為所述式（1-1）～式（1-3）中的 R^1 所表示的基團而例示的碳數 1～20 的一價烴基等。作為 R^2，就提升提供第 2 結構單元的單體的聚合反應性的觀點而言，較佳為氫原子、或者碳數 1～10 的一價烴基。另外，於 A^1 及 A^2 均為-N(R^2)-的情形時，兩個 R^2 可相同亦可不同。

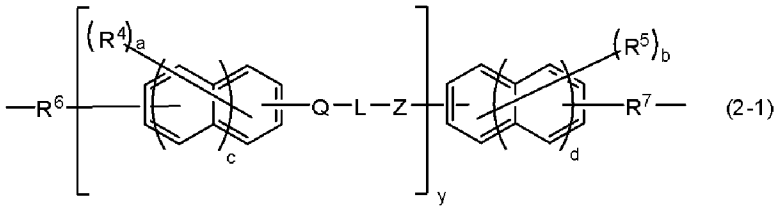
【0050】 於所述式（2）中 A^1 及 A^2 均為-N(R^2)-的情形時，第 2 結構單元為於兩處以上的末端具備二級胺基結構及三級胺基結構中的任一者的結構單元。此時，末端為二級胺基結構及三級胺基

結構中的任一者的部位只要為兩處以上則並無特別限定，較佳為 2～15 處，更佳為 2～10 處，進而佳為 2～5 處。於該部位的數量為所述範圍內的情形時，就提升提供第 2 結構單元的單體的聚合反應性的觀點而言較佳。

【0051】 於所述式（2）中 A^1 及 A^2 均為-O-的情形時，於將[A]聚合物中的所有結構單元的合計設為 100 莫耳%的情形時，由所述式（2）所表示的結構單元的含有比例的下限較佳為 1 莫耳%，更佳為 5 莫耳%，進而佳為 10 莫耳%。另外，所述含有比例的上限較佳為 40 莫耳%，更佳為 30 莫耳%。藉由將所述含有比例設為所述範圍，可於無損所述效果的範圍內容易地進行分子量的調整，進而可使對於各種有機溶媒的溶解性進一步提升。

【0052】 作為所述式（2）的所述 X 所表示的二價有機基，例如可列舉由下述式（2-1）所表示的基團。

【0053】 [化 17]



[式（2-1）中，R^4 及 R^5 分別獨立地為鹵素原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基、碳數 1～20 的烷氧基、碳數 1～20 的烷硫基、硝基、氰基、羧基、磺酸基、膦酸基、磷酸基、羥基、一級～三級胺基、羧基的鹽、磺酸基的鹽、膦酸基的鹽、磷酸基的鹽、羥基的鹽、或者一級～三級胺基的鹽。c 及 d

分別獨立地為 0～2 的整數。a 及 b 分別獨立地為 0～8 的整數。於 a 為 2 以上的情形時，多個 R^4 可相同亦可不同，亦可以任意的組合鍵結而形成環結構的一部分。於 b 為 2 以上的情形時，多個 R^5 可相同亦可不同，亦可以任意的組合鍵結而形成環結構的一部分。Q 及 Z 分別獨立地為單鍵、-O-、-S-、或者-N(R^{17})-。R^{17} 為氫原子、碳數 1～20 的一價烴基、或者碳數 1～20 的一價鹵化烴基。L 為單鍵或者二價有機基。y 為 0～5 的整數。於 y 為 2 以上的情形時，多個 Q、L 及 Z 分別可相同亦可不同。於 y 為 2 以上且 a 為 1 以上的情形時，多個 R^4 可相同亦可不同。R^6 及 R^7 分別獨立地為單鍵、亞甲基、或者碳數 2～4 的伸烷基]

【0054】 作為 R^4 及 R^5 所表示的鹵素原子，例如可列舉與作為所述式（1-1）～式（1-3）中的所述 R^1 所表示的鹵素原子而例示者相同的鹵素原子等。

【0055】 作為 R^4 及 R^5 所表示的碳數 1～20 的一價烴基，例如可列舉：作為所述式（1-1）～式（1-3）中的所述 R^1 所表示的基團而例示的碳數 1～20 的一價烴基等。

【0056】 作為 R^4 及 R^5 所表示的碳數 1～20 的一價鹵化烴基，例如可列舉藉由氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子而將作為所述式（1-1）～式（1-3）中的所述 R^1 所表示的基團而例示的碳數 1～20 的一價烴基的氫原子的一部分或全部取代的基團等。

【0057】 作為 R^4 及 R^5 所表示的碳數 1～20 的烷氧基，例如可列舉：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、2-甲基

丙氧基、1-甲基丙氧基、第三丁氧基、正戊氧基等。

【0058】 作為 R^4 及 R^5 所表示的碳數 1～20 的烷硫基，例如可列舉：甲硫基、乙硫基、正丙硫基、異丙硫基、正丁硫基、2-甲基丙硫基、1-甲基丙硫基、第三丁硫基、正戊硫基等。

【0059】 R^4 及 R^5 所表示的二級胺基及三級胺基中的取代基並無特別限定，例如可列舉作為所述式（1-1）～式（1-3）中的 R^1 所表示的基團而例示的碳數 1～20 的一價烴基等。再者，該 R^4 及 R^5 所表示的二級胺基及三級胺基亦可構成所述包含二級胺基結構及三級胺基結構的任一者的末端。

【0060】 構成 R^4 及 R^5 所表示的羧基的鹽、磺酸基的鹽、膦酸基的鹽、磷酸基的鹽、羥基的鹽、及一級～三級胺基的鹽中的陽離子部位的陽離子並無特別限定，可為 Na^+ 等公知的陽離子。

【0061】 作為 R^4 及 R^5，就提升提供第 2 結構單元的單體的聚合反應性的觀點而言，分別較佳為鹵素原子、碳數 1～3 的一價烴基、碳數 1～3 的一價鹵化烴基、碳數 1～3 的烷氧基、碳數 1～3 的烷硫基、硝基、氰基、羧基、磺酸基、膦酸基、磷酸基、羥基、一級～三級胺基、羧基的鹽、磺酸基的鹽、膦酸基的鹽、磷酸基的鹽、羥基的鹽、或者一級～三級胺基的鹽，更佳為氟原子、氯原子、甲基、乙基、氟甲基、甲氧基、甲硫基、硝基、氰基、羧基、磺酸基、膦酸基、磷酸基、羥基、一級～三級胺基、羧基的鹽、磺酸基的鹽、膦酸基的鹽、磷酸基的鹽、羥基的鹽、或者一級～三級胺基的鹽。就同樣的觀點而言，a 及 b 分別較佳為 0～8，更

佳為 0～4，特佳為 0～2。進而，就同樣的觀點而言，c 及 d 分別較佳為 0～2，更佳為 0 或 1。

【0062】 Q 及 Z 所表示的-N(R^{17})-中的 R^{17} 為氫原子、碳數 1～20 的一價烴基、或者碳數 1～20 的一價鹵化烴基。作為 R^{17} 所表示的碳數 1～20 的一價烴基，例如可列舉作為所述式（1-1）～式（1-3）中的所述 R^1 所表示的基團而例示的碳數 1～20 的一價烴基等。作為 R^{17} 所表示的碳數 1～20 的一價鹵化烴基，例如可列舉藉由氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子而將作為所述式（1-1）～式（1-3）中的所述 R^1 所表示的基團而例示的碳數 1～20 的一價烴基的氫原子的一部分或全部取代的基團等。作為 R^{17}，較佳為氫原子、碳數 1～3 的一價烴基、或者碳數 1～3 的一價鹵化烴基。

【0063】 作為 L 所表示的二價有機基，例如可列舉：-O-、-S-、-C(O)-、-S(O)-、-$S(O)_2$-、-C(O)-NH-、-C(O)-O-、亞甲基、碳數 2～20 的伸烷基、鹵化亞甲基、碳數 2～20 的鹵化伸烷基、二價酞側基（Cardo）結構等。

【0064】 作為 L 所表示的碳數 2～20 的伸烷基，例如可列舉：伸乙基、伸正丙基、伸異丙基、伸正丁基、伸第二丁基、伸第三丁基、伸新戊基、4-甲基-戊烷-2-二基、壬烷-1,9-二基等。

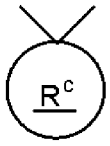
【0065】 作為 L 所表示的鹵化亞甲基，例如可列舉藉由氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子而將亞甲基的氫原子的一部分或全部取代的基團等。

【0066】 作為 L 所表示的碳數 2～20 的鹵化伸烷基，例如可列舉

藉由氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子而將作為 L 所表示的基團而例示的碳數 2～20 的伸烷基的氫原子的一部分或全部取代的基團等。

【0067】 作為 L 所表示的二價酞側基結構，可列舉源自苯的二價基團（即，去除了苯中的兩個氫原子的基團）、源自酚酞（phenolphthalein）的二價基團（即，去除了酚酞中的兩個氫原子的基團）、由下述式（L1）所表示的基團等。再者，源自苯的二價基團、及源自酚酞的二價基團中，氫原子的一部分或全部可經碳數 1～20 的一價鏈狀烴基取代，進而包含該取代基在內的氫原子的一部分或全部亦可經氟原子取代。

【0068】 [化 18]



(L1)

[式（L1）中，R^c 為環員數 5～30 的二價脂環式烴基]

【0069】 作為 R^c 所表示的環員數 5～30 的二價脂環式烴基，例如可列舉環員數 5～15 的單環的脂環式烴基、環員數 5～15 的單環的氟化脂環式烴基、環員數 7～30 的多環的脂環式烴基、環員數 7～30 的多環的氟化脂環式烴基等。

【0070】 作為所述環員數 5～15 的單環的脂環式烴基，例如可列舉：環戊烷-1,1-二基、環己烷-1,1-二基、3,3,5-三甲基環己烷-1,1-二基、環戊烯-3,3-二基、環己烯-3,3-二基、環辛烷-1,1-二基、環癸烷-1,1-二基、環十二烷-1,1-二基、該些基團的氫原子的一部分

或全部經碳數 1～20 的一價鏈狀烴基取代的基團等。

【0071】 作為所述環員數 5～15 的單環的氟化脂環式烴基，例如可列舉作為所述環員數 5～15 的單環的脂環式烴基而例示的基團的氫原子的一部分或全部經氟原子取代的基團等。

【0072】 作為所述環員數 7～30 的多環的脂環式烴基，例如可列舉：去除了降冰片烷、降冰片烯、金剛烷、三環[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷、三環[5.2.1.$0^{2,6}$]庚烷、莰烷、茨烷（camphane）、十氫萘、三環[2.2.1.$0^{2,6}$]庚烷（nortricyclane）、全氫蒽（perhydroanthracene）、全氫菲、環戊烷并氫菲（cyclopentano-hydrophenanthrene）、雙環[2.2.2]-2-辛烯等多環的脂環式烴的一個碳原子上所鍵結的兩個氫原子的基團，該些基團的氫原子的一部分或全部經碳數 1～20 的一價鏈狀烴基取代的基團等。

【0073】 作為所述環員數 7～30 的多環的氟化脂環式烴基，例如可列舉作為所述環員數 7～30 的多環的脂環式烴基而例示的基團的氫原子的一部分或全部經氟原子取代的基團等。

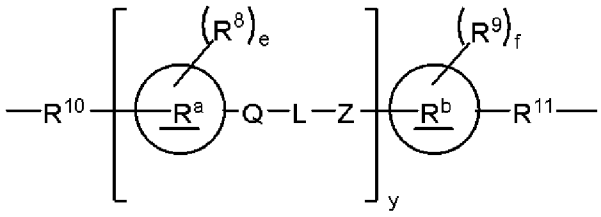
【0074】 作為 L，就[A]聚合物的結構穩定性的觀點而言，較佳為單鍵、-O-、-S-、-C(O)-、-S(O)-、-$S(O)_2$-、-C(O)-NH-、-C(O)-O-、亞甲基、碳數 2～5 的伸烷基、鹵化亞甲基、碳數 2～10 的鹵化伸烷基、或者二價酞側基結構。就同樣的觀點而言，y 較佳為 0～4，更佳為 0～3。

【0075】 作為 R^6 及 R^7 所表示的碳數 2～4 的伸烷基，例如可列舉：伸乙基、伸正丙基、伸異丙基、伸正丁基、伸第二丁基、伸

第三丁基等。作為 R^6 及 R^7，就提升提供第 2 結構單元的單體的聚合反應性的觀點而言，分別較佳為單鍵、亞甲基、或者伸乙基。

【0076】 進而，作為所述式（2）的所述 X 所表示的二價有機基，可列舉由下述式（2-2）所表示的基團。

【0077】 [化 19]



(2-2)

[式（2-2）中，R^a 及 R^b 分別獨立地為環員數 5～30 的二價脂環式烴骨架。R^8 及 R^9 分別獨立地為鹵素原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基、碳數 1～20 的烷氧基、碳數 1～20 的烷硫基、硝基、氰基、羧基、磺酸基、膦酸基、磷酸基、羥基、一級～三級胺基、羧基的鹽、磺酸基的鹽、膦酸基的鹽、磷酸基的鹽、羥基的鹽、或者一級～三級胺基的鹽。e 及 f 分別獨立地為 0～20 的整數。於 e 為 2 以上的情形時，多個 R^8 可相同亦可不同，亦可以任意的組合鍵結而形成環結構的一部分。於 f 為 2 以上的情形時，多個 R^9 可相同亦可不同，亦可以任意的組合鍵結而形成環結構的一部分。Q 及 Z 分別獨立地為單鍵、-O-、-S-、或者-N(R^{18})-。R^{18} 為氫原子、碳數 1～20 的一價烴基、或者碳數 1～20 的一價鹵化烴基。L 為單鍵或者二價有機基。y 為 0～5 的整數。於 y 為 2 以上的情形時，多個 Q、L 及 Z 分別可相同亦可不同。於 y 為 2 以上且 e 為 1 以上的情形時，多個 R^8 可相同亦可不

同。R^{10}及R^{11}分別獨立地為單鍵、亞甲基、或者碳數2～4的伸烷基]

【0078】 作為R^a及R^b所表示的環員數5～30的二價脂環式烴骨架，例如可列舉環員數5～15的單環的脂環式烴骨架、環員數7～30的多環的脂環式烴骨架等。再者，R^a及R^b所表示的環員數5～30的二價脂環式烴骨架中的相對於其中一鍵結鍵而言的另一鍵結鍵的位置各自並無特別限定。

【0079】 作為所述環員數5～15的單環的脂環式烴骨架，例如可列舉：環戊烷-二基、環己烷-二基、環戊烯-二基、環己烯-二基、環辛烷-二基、環癸烷-二基、環十二烷-二基等。

【0080】 作為所述環員數7～30的多環的脂環式烴骨架，例如可列舉：去除了降冰片烷、降冰片烯、金剛烷、三環[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷、三環[5.2.1.$0^{2,6}$]庚烷、蒎烷、莰烷、十氫萘、三環[2.2.1.$0^{2,6}$]庚烷、全氫蒽、全氫芴、環戊烷并氫菲、雙環[2.2.2]-2-辛烯等多環的脂環式烴中的兩個氫原子的基團等。

【0081】 作為R^a及R^b所表示的環員數5～30的二價脂環式烴骨架，就耐熱性、高折射率及較高地維持機械特性的觀點而言，分別較佳為環戊烷-二基、環己烷-二基、去除了降冰片烯中的兩個氫原子的基團、或者該些基團中的氫原子的一部分或全部經R^8或R^9取代的基團。

【0082】 關於式（2-2）中的R^8及R^9，分別可直接應用有關於式（2-1）中的R^4的所有說明。就提升提供第2結構單元的單體的聚

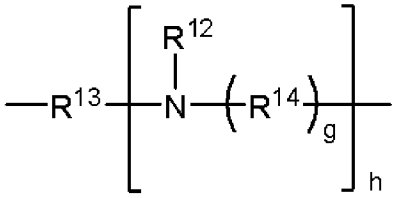
合反應性的觀點而言，e 及 f 較佳為 0～10，更佳為 0～5。

【0083】 關於式（2-2）中的 Q、Z、R^{18}、L 及 y，分別可直接應用有關於式（2-1）中的 Q、Z、R^{17}、L 及 y 的所有說明。

【0084】 關於式（2-2）中的 R^{10} 及 R^{11}，分別可直接應用有關於式（2-1）中的 R^6 及 R^7 的所有說明。

【0085】 進而，作為所述式（2）的所述 X 所表示的二價有機基，可列舉由下述式（2-3）所表示的基團。

【0086】 [化 20]



(2-3)

[式（2-3）中，R^{12} 為氫原子、碳數 1～20 的一價烴基、或者碳數 1～20 的一價鹵化烴基。R^{13} 及 R^{14} 分別獨立地為碳數 1～20 的鏈狀或脂環式二價烴基、或者碳數 1～20 的鏈狀或脂環式二價鹵化烴基。g 為 0 或 1。h 為 1～10 的整數。於 h 為 2 以上的情形時，多個 R^{12} 及 R^{14} 分別可相同亦可不同]

【0087】 作為 R^{12} 所表示的碳數 1～20 的一價烴基，例如可列舉作為所述式（1-1）～式（1-3）中的所述 R^1 所表示的基團而例示的碳數 1～20 的一價烴基等。

【0088】 作為 R^{12} 所表示的碳數 1～20 的一價鹵化烴基，例如可列舉藉由氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子而將作為所述式（1-1）～式（1-3）中的所述 R^1 所表示的基團而例示的碳

數 1～20 的一價烴基的氫原子的一部分或全部取代的基團等。

【0089】 作為 R^{12}，就提升提供第 2 結構單元的單體的聚合反應性的觀點而言，較佳為氫原子、碳數 1～3 的一價烴基、或者碳數 1～3 的一價鹵化烴基。

【0090】 作為 R^{13} 及 R^{14} 所表示的碳數 1～20 的鏈狀二價烴基，例如可列舉：亞甲基、伸乙基、1,2-伸丙基、1,3-伸丙基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基、1-甲基-1,3-伸丙基、2-甲基-1,3-伸丙基、2-甲基-1,2-伸丙基、1-甲基-1,4-伸丁基、2-甲基-1,4-伸丁基等直鏈狀或分支狀伸烷基等。

【0091】 作為 R^{13} 及 R^{14} 所表示的脂環式二價烴基（碳數：3～20），例如可列舉：伸環丙基、1,3-伸環丁基等伸環丁基、1,3-伸環戊基等伸環戊基、1,4-伸環己基等伸環己基等單環的烴基；1,4-伸降冰片基、2,5-伸降冰片基等伸降冰片基，1,5-伸金剛烷基、2,6-伸金剛烷基等伸金剛烷基等多環的烴基等。

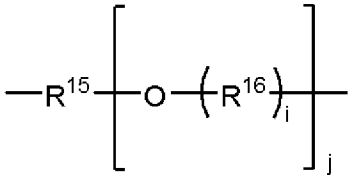
【0092】 作為 R^{13} 及 R^{14} 所表示的碳數 1～20 的鏈狀或脂環式二價鹵化烴基，例如可列舉藉由氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子而將所述作為 R^{13} 及 R^{14} 所表示的基團而例示的碳數 1～20 的鏈狀或脂環式二價烴基中的氫原子的一部分或全部取代的基團等。

【0093】 作為 R^{13} 及 R^{14}，就提升提供第 2 結構單元的單體的聚合反應性的觀點而言，分別較佳為碳數 1～3 的鏈狀二價烴基、碳數 4～10 的脂環式二價烴基、碳數 1～3 的鏈狀二價鹵化烴基、或者

碳數 4～10 的脂環式二價鹵化烴基。就同樣的觀點而言，h 較佳為 0～5，更佳為 0～3。

【0094】 進而，作為所述式（2）的所述 X 所表示的二價有機基，可列舉由下述式（2-4）所表示的基團。

【0095】 [化 21]



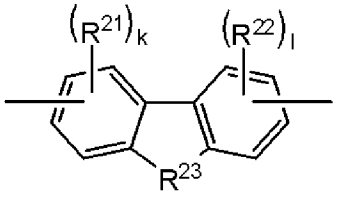
(2-4)

[式（2-4）中，R^{15} 及 R^{16} 分別獨立地為碳數 1～20 的鏈狀或脂環式二價烴基、或者碳數 1～20 的鏈狀或脂環式二價鹵化烴基。i 為 0 或 1。j 為 1～10 的整數。於 j 為 2 以上的情形時，多個 R^{16} 可相同亦可不同]

【0096】 關於式（2-4）中的 R^{15} 及 R^{16}，分別可直接應用有關於所述式（2-3）中的 R^{13} 及 R^{14} 的所有說明。就提升提供第 2 結構單元的單體的聚合反應性的觀點而言，j 較佳為 0～5，更佳為 0～3。

【0097】 進而，作為所述式（2）的所述 X 所表示的二價有機基，可列舉由下述式（2-5）所表示的基團。

【0098】 [化 22]



(2-5)

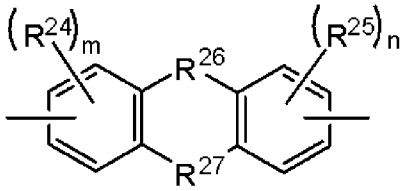
[式（2-5）中，R^{21} 及 R^{22} 分別獨立地為鹵素原子、碳數 1～

20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基、碳數 1～20 的烷氧基、碳數 1～20 的烷硫基、硝基、氰基、羧基、磺酸基、膦酸基、磷酸基、羥基、一級～三級胺基、羧基的鹽、磺酸基的鹽、膦酸基的鹽、磷酸基的鹽、羥基的鹽、或者一級～三級胺基的鹽。k 及 l 分別獨立地為 0～3 的整數。於 k 為 2 或 3 的情形時，多個 R^{21} 可相同亦可不同。於 l 為 2 或 3 的情形時，多個 R^{22} 可相同亦可不同。R^{23} 為單鍵、-O-、-S-、-C(O)-、-S(O)-、或者-$S(O)_2$-]

【0099】 關於式（2-5）中的 R^{21} 及 R^{22}，分別可直接應用有關於所述式（2-1）中的 R^4 及 R^5 的所有說明。就提升提供第 2 結構單元的單體的聚合反應性的觀點而言，式（2-5）中的 k 及 l 分別較佳為 0～2，更佳為 0～1。

【0100】 進而，作為所述式（2）的所述 X 所表示的二價有機基，可列舉由下述式（2-6）所表示的基團。

【0101】 [化 23]



(2-6)

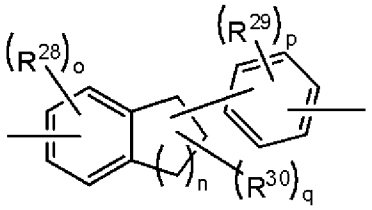
[式（2-6）中，R^{24} 及 R^{25} 分別獨立地為鹵素原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基、碳數 1～20 的烷氧基、碳數 1～20 的烷硫基、硝基、氰基、羧基、磺酸基、膦酸基、磷酸基、羥基、一級～三級胺基、羧基的鹽、磺酸基的鹽、膦酸基的鹽、磷酸基的鹽、羥基的鹽、或者一級～三級胺基的鹽。m

及 n 分別獨立地為 0～3 的整數。於 m 為 2 或 3 的情形時，多個 R^{24} 可相同亦可不同。於 n 為 2 以上的情形時，多個 R^{25} 可相同亦可不同。R^{26} 及 R^{27} 分別獨立地為單鍵、-O-、-S-、-C(O)-、-S(O)-、或者-$S(O)_2$-]

【0102】 關於式（2-6）中的 R^{24} 及 R^{25}，分別可直接應用有關於所述式（2-1）中的 R^4 及 R^5 的所有說明。就提升提供第 2 結構單元的單體的聚合反應性的觀點而言，式（2-6）中的 m 及 n 分別較佳為 0～2，更佳為 0～1。

【0103】 進而，作為所述式（2）的所述 X 所表示的二價有機基，可列舉由下述式（2-7）所表示的基團。

【0104】 [化 24]



(2-7)

[式（2-7）中，R^{28} 及 R^{29} 分別獨立地為鹵素原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基、碳數 1～20 的烷氧基、碳數 1～20 的烷硫基、硝基、氰基、羧基、磺酸基、膦酸基、磷酸基、羥基、一級～三級胺基、羧基的鹽、磺酸基的鹽、膦酸基的鹽、磷酸基的鹽、羥基的鹽、或者一級～三級胺基的鹽。o 為 0～3 的整數。p 為 0～4 的整數。於 o 為 2 以上的情形時，多個 R^{28} 可相同亦可不同。於 p 為 2 以上的情形時，多個 R^{29} 可相同亦可不同。n 為 0～6 的整數。R^{30} 為碳數 1～20 的一價烴基、或者碳

數 1～20 的一價鹵化烴基。q 為 0～15 的整數。於 q 為 2 以上的情形時，多個 R^{30} 可相同亦可不同]

【0105】 關於式（2-7）中的 R^{28} 及 R^{29}，分別可直接應用有關於所述式（2-1）中的 R^4 及 R^5 的所有說明。就提升提供第 2 結構單元的單體的聚合反應性的觀點而言，式（2-7）中的 o 及 p 分別較佳為 0～2，更佳為 0～1。

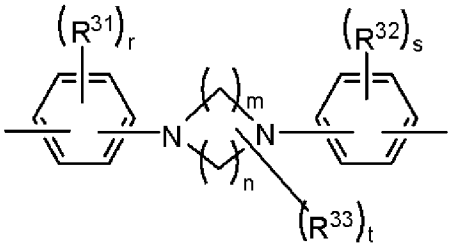
【0106】 作為式(2-7)中的 R^{30} 所表示的碳數 1～20 的一價烴基，例如可列舉作為所述式（1-1）～式（1-3）中的所述 R^1 所表示的基團而例示的碳數 1～20 的一價烴基等。

【0107】 作為 R^{30} 所表示的碳數 1～20 的一價鹵化烴基，例如可列舉藉由氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子而將作為所述式（1-1）～式（1-3）中的所述 R^1 所表示的基團而例示的碳數 1～20 的一價烴基的氫原子的一部分或全部取代的基團等。

【0108】 作為 R^{30}，就提升提供第 2 結構單元的單體的聚合反應性的觀點而言，較佳為氫原子、碳數 1～3 的一價烴基、或者碳數 1～3 的一價鹵化烴基。就同樣的觀點而言，n 較佳為 0～4，更佳為 0～2。另外，就同樣的觀點而言，q 較佳為 0～11，更佳為 0～7。

【0109】 進而，作為所述式（2）的所述 X 所表示的二價有機基，可列舉由下述式（2-8）所表示的基團。

【0110】 [化 25]



(2-8)

[式（2-8）中，R^{31} 及 R^{32} 分別獨立地為鹵素原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基、碳數 1～20 的烷氧基、碳數 1～20 的烷硫基、硝基、氰基、羧基、磺酸基、膦酸基、磷酸基、羥基、一級～三級胺基、羧基的鹽、磺酸基的鹽、膦酸基的鹽、磷酸基的鹽、羥基的鹽、或者一級～三級胺基的鹽。r 及 s 分別獨立地為 0～4 的整數。於 r 為 2 以上的情形時，多個 R^{31} 可相同亦可不同。於 s 為 2 以上的情形時，多個 R^{32} 可相同亦可不同。m 為 1～5 的整數。n 為 0～5 的整數。R^{33} 為碳數 1～20 的一價烴基、或者碳數 1～20 的一價鹵化烴基。t 為 0～20 的整數。於 t 為 2 以上的情形時，多個 R^{33} 可相同亦可不同]

【0111】 關於式（2-8）中的 R^{31} 及 R^{32}，分別可直接應用有關於所述式（2-1）中的 R^4 及 R^5 的所有說明。就提升提供第 2 結構單元的單體的聚合反應性的觀點而言，r 及 s 較佳為 0～2，更佳為 0～1。就同樣的觀點而言，m 較佳為 1～3，更佳為 1～2。另外，就同樣的觀點而言，n 較佳為 0～3，更佳為 0～2。

【0112】 作為式(2-8)中的 R^{33} 所表示的碳數 1～20 的一價烴基，例如可列舉作為所述式（1-1）～式（1-3）中的所述 R^1 所表示的基團而例示的碳數 1～20 的一價烴基等。

【0113】 作為 R^{33} 所表示的碳數 1～20 的一價鹵化烴基，例如可

列舉藉由氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子而將作為所述式（1-1）～式（1-3）中的所述 R^1 所表示的基團而例示的碳數 1～20 的一價烴基的氫原子的一部分或全部取代的基團等。

【0114】 作為 R^{33}，就提升提供第 2 結構單元的單體的聚合反應性的觀點而言，較佳為氫原子、碳數 1～3 的一價烴基、或者碳數 1～3 的一價鹵化烴基。就同樣的觀點而言，t 較佳為 0～12，更佳為 0～8。

【0115】 進而，作為所述式（2）的所述 X 所表示的二價有機基，可列舉碳數 1～20 的二價烴基。作為所述碳數 1～20 的二價烴基，例如可列舉二價鏈狀烴基、碳數 3～20 的二價脂環式烴基、碳數 6～20 的二價芳香族烴基等。

【0116】 作為所述二價鏈狀烴基，例如可列舉作為所述式（2-3）中的所述 R^{13} 及 R^{14} 所表示的基團而例示的碳數 1～20 的二價鏈狀烴基等。作為所述二價脂環式烴基，例如可列舉作為所述式（2-3）中的所述 R^{13} 及 R^{14} 所表示的基團而例示的碳數 3～20 的二價脂環式烴基等。作為所述二價芳香族烴基，例如可列舉：伸苯基、甲伸苯基、伸萘基、伸蒽基等伸芳基等。

【0117】 於 X 所表示的二價有機基為碳數 1～20 的二價烴基的情形時，就提升提供第 2 結構單元的單體的聚合反應性的觀點而言，較佳為碳數 1～16 的二價鏈狀烴基、碳數 3～10 的二價脂環式烴基、或者碳數 6～20 的二價芳香族烴基。

【0118】 進而，作為所述式（2）的所述 X 所表示的二價有機基，

可列舉碳數 1～20 的二價鹵化烴基等。作為所述碳數 1～20 的二價鹵化烴基，例如可列舉藉由氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子而將作為所述 X 所表示的基團而例示的碳數 1～20 的二價烴基中的氫原子的一部分或全部取代的基團等。

【0119】 於 X 所表示的二價有機基為碳數 1～20 的二價鹵化烴基的情形時，就提升提供第 2 結構單元的單體的聚合反應性的觀點而言，較佳為碳數 1～16 的鏈狀鹵化烴基、碳數 3～10 的脂環式鹵化烴基、或者碳數 6～20 的鹵化芳香族烴基。

【0120】 進而，作為所述式（2）的所述 X 所表示的二價有機基，可列舉環員數 3～10 的二價雜環基。作為所述環員數 3～10 的二價雜環基，例如可列舉：去除了吡嗪、嘧啶、噠嗪、三嗪、吡咯、2H-吡咯、咪唑、吡唑、異噻唑、異噁唑、吡啶、吲嗪、異吲哚、3H-吲哚、吲哚、1H-吲唑、嘌呤、4H-喹嗪、喹啉、異喹啉、酞嗪（phthalazine）、萘啶（naphthyridine）、喹噁啉、喹唑啉、噌啉、喋啶（pteridine）、咔唑、咔啉（carboline）、啡啶、吖啶、呸啶（perimidine）、啡啉、啡嗪、啡噻嗪、呋呫、啡噁嗪、吡咯啶、吡咯啉、咪唑啉、咪唑啶、吡唑啶、吡唑啉、哌啶、哌嗪、吲哚啉、異吲哚啉、奎寧（quinuclidine）、噁唑、苯并噁唑、1,3,5-三嗪、四唑、四嗪、三唑、啡砷嗪（phenarsazine）、苯并咪唑、苯并三唑、噻唑、苯并噻唑、噻二唑、苯并噻二唑等含氮雜環化合物中的兩個氫原子的基團等。

【0121】 另外，該雜環基中的氫原子可由鹵素原子、碳數 1～20

的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基、碳數 1～20 的烷氧基、碳數 1～20 的烷硫基、硝基、氰基、羧基、磺酸基、膦酸基、磷酸基、羥基、一級～三級胺基、羧基的鹽、磺酸基的鹽、膦酸基的鹽、磷酸基的鹽、羥基的鹽、或者一級～三級胺基的鹽取代。再者，關於該些取代基，可應用所述式（2-1）中的 R^4 及 R^5 的說明。

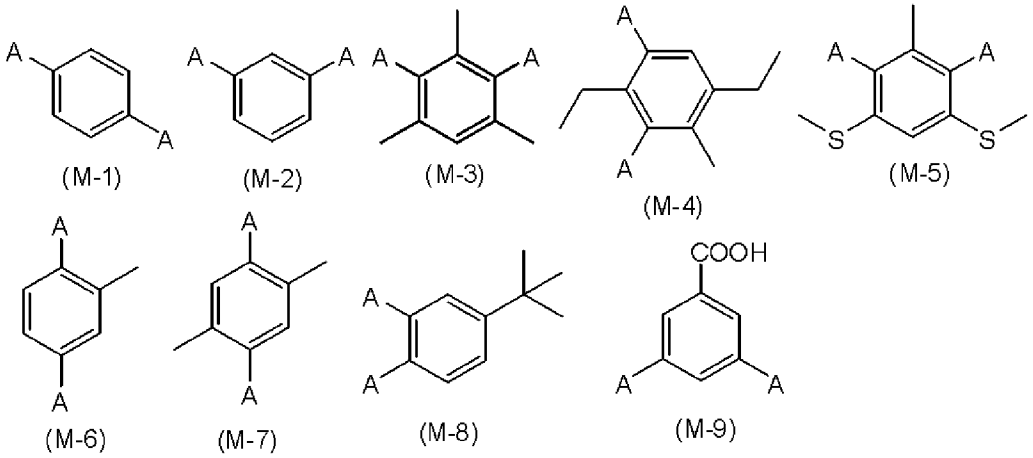
【0122】 於 X 所表示的二價有機基為環員數 3～10 的二價雜環基的情形時，就提升提供第 2 結構單元的單體的聚合反應性的觀點而言，較佳為環員數 3～10 的二價含氮雜環基。

【0123】 作為[A]聚合物中的第 2 結構單元，較佳為由式（2）所表示的結構單元。尤其，就可進一步提升耐熱性、高折射率及機械特性的觀點而言，較佳為式（2）中的 X 為由所述式（2-1）～式（2-4）所表示的基團、所述碳數 1～20 的二價烴基、所述碳數 1～20 的二價鹵化烴基、或者所述環員數 3～10 的二價雜環基，更佳為式（2）中的 X 為由所述式（2-1）所表示的基團、由所述式（2-2）所表示的基團、或者環員數 3～10 的二價雜環基。

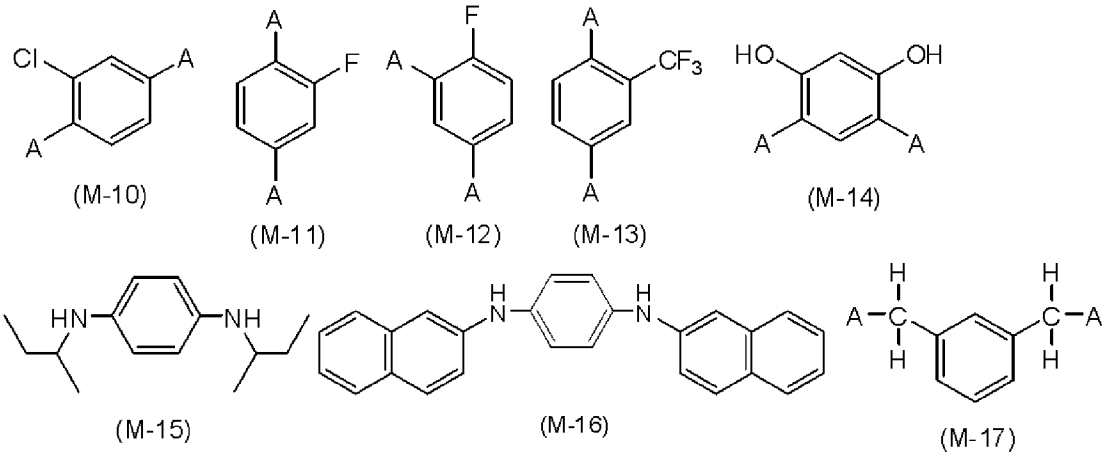
【0124】 另外，作為提供[A]聚合物中的第 2 結構單元的單體，例如可列舉由下述式（M-1）～式（M-66）所表示的化合物等。該些單體可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。再者，下述式（M-1）～式（M-66）中的 A 為-OH、-SH、$-NH_2$、或者$-N(R^{35})H$。R^{35} 為碳數 1～20 的一價烴基。作為該碳數 1～20 的一價烴基，例如可列舉作為所述式（1-1）～式（1-3）中的 R^1 所表示的基團而例示

的碳數 1～20 的一價烴基等。另外，各化合物中的多個 A 分別可相同亦可不同。

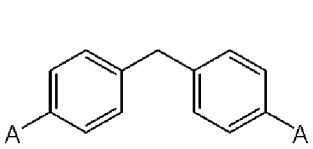
【0125】 [化 26]

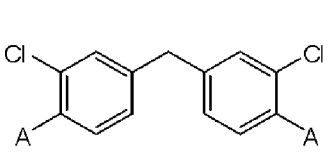


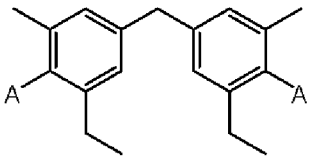
【0126】 [化 27]

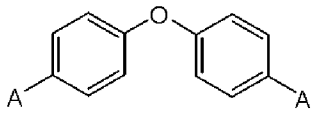


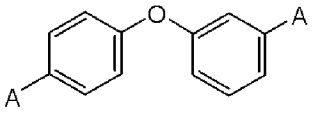
【0127】 [化 28]

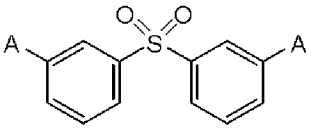

(M-18)

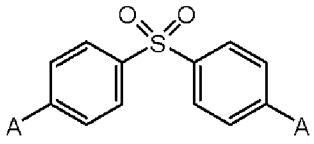

(M-19)

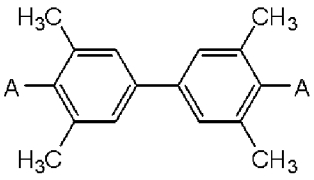

(M-20)


(M-21)

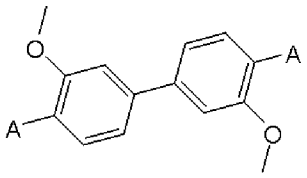

(M-22)

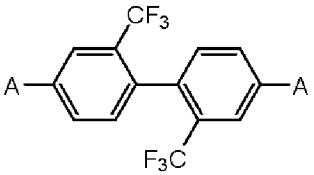

(M-23)

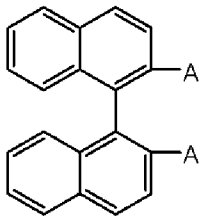

(M-24)

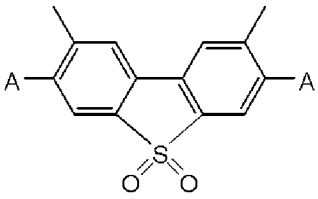

(M-25)

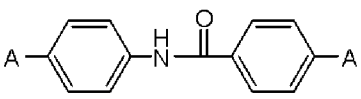
【0128】 [化 29]

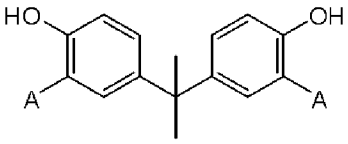

(M-26)

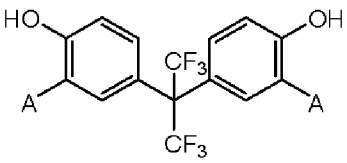

(M-27)

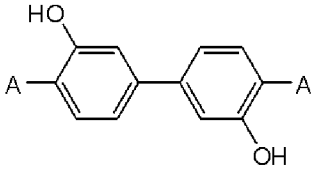

(M-28)

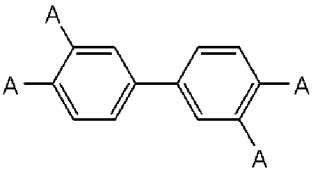

(M-29)


(M-30)

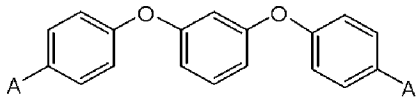

(M-31)

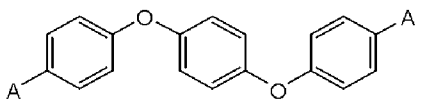

(M-32)

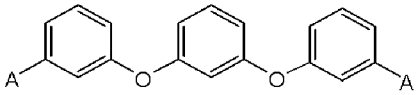

(M-33)

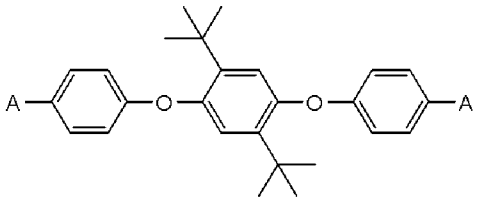

(M-34)

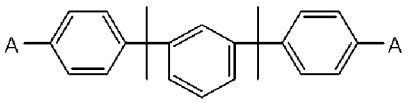
【0129】 [化 30]

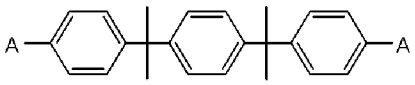

(M-35)

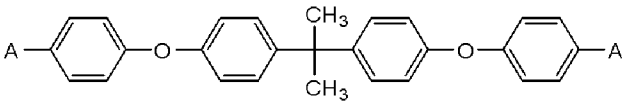

(M-36)

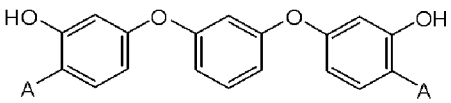

(M-37)

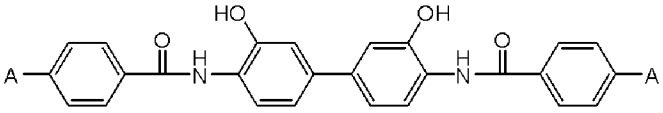

(M-38)


(M-39)

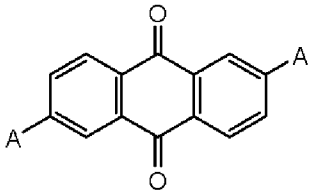

(M-40)

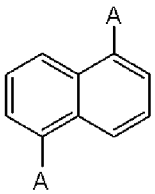

(M-41)

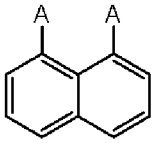

(M-42)

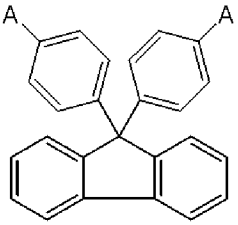

(M-43)

【0130】 [化 31]

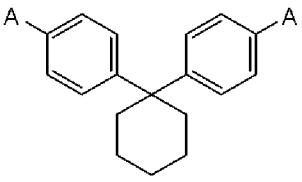

(M-44)

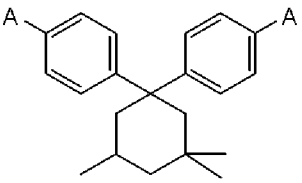

(M-45)

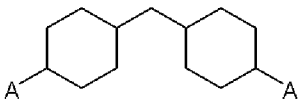

(M-46)

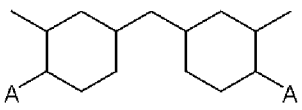

(M-47)

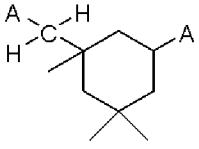
【0131】 [化 32]

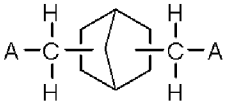

(M-48)

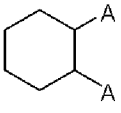

(M-49)


(M-50)

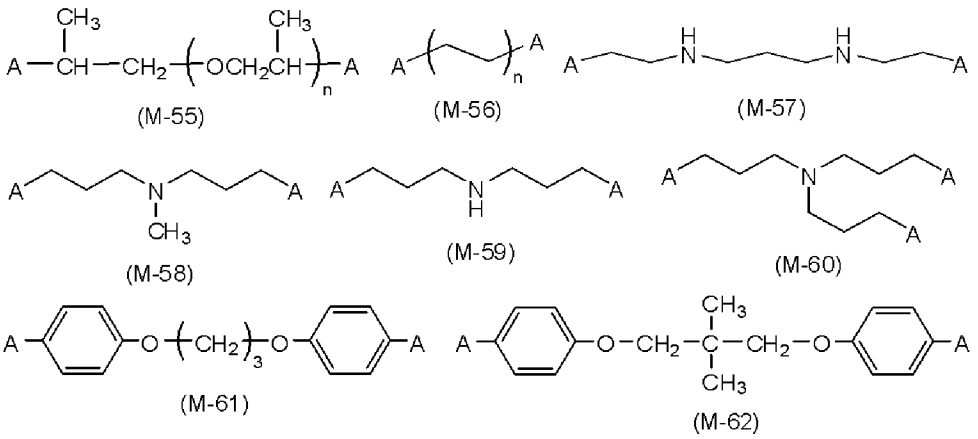

(M-51)


(M-52)

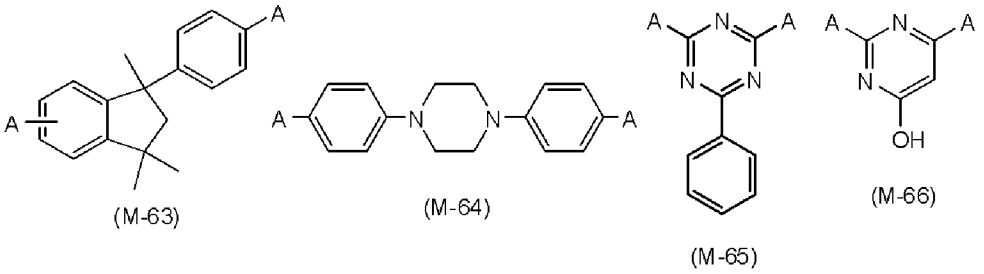

(M-53)


(M-54)

【0132】 [化 33]



【0133】 [化 34]



【0134】 再者，由所述式（M-1）～式（M-66）所表示的化合物中，較佳為 A 為-NH_2的化合物，具體而言可列舉：

下述化合物（M-1）～化合物（M-17）等單核的芳香族二胺系化合物；

下述化合物（M-18）～化合物（M-34）等雙核的芳香族二胺系化合物；

下述化合物（M-35）～化合物（M-43）等三核以上的芳香族二胺系化合物；

下述化合物（M-44）～化合物（M-46）等含縮合環的二胺系化合物；

下述化合物（M-47）～化合物（M-49）等含酞側基結構的二

胺系化合物；

下述化合物（M-50）～化合物（M-54）等脂環式二胺系化合物；

下述化合物（M-55）～化合物（M-60）等脂肪族二胺系化合物；

下述化合物（M-61）～化合物（M-66）等其他二胺系化合物等。

【0135】 所述[A]聚合物於具備所述第 1 結構單元及第 2 結構單元的情形時，可僅具有一種各結構單元，亦可具有兩種以上。另外，[A]聚合物可如後所述具有包含第 1 結構單元及第 2 結構單元的重複單元（a）、重複單元（b）或重複單元（c），亦可更具有其他重複單元。

【0136】 於將[A]聚合物中的所有結構單元的合計設為 100 莫耳%的情形時，[A]聚合物中的第 1 結構單元的含有比例的下限較佳為 5 莫耳%，更佳為 10 莫耳%，進而佳為 20 莫耳%，特佳為 33 莫耳%。另外，所述含有比例的上限較佳為 95 莫耳%，更佳為 67 莫耳%，進而佳為 60 莫耳%，特佳為 50 莫耳%。藉由將所述含有比例設為所述範圍，可使硬化物的韌性、耐熱性、耐化學品性進一步提升。

【0137】 另外，當[A]聚合物具有第 2 結構單元時，於將[A]聚合物中的所有結構單元的合計設為 100 莫耳%的情形時，第 2 結構單元的含有比例的下限較佳為 5 莫耳%，更佳為 10 莫耳%，進而佳

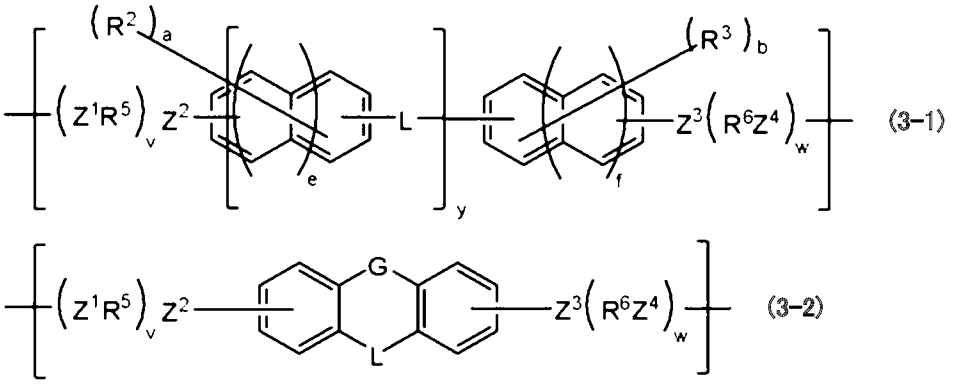
為 20 莫耳%，特佳為 33 莫耳%。另外，所述含有比例的上限較佳為 95 莫耳%，更佳為 67 莫耳%，進而佳為 60 莫耳%，特佳為 50 莫耳%。藉由將所述含有比例設為所述範圍，可使硬化物的韌性、耐熱性、耐化學品性進一步提升。

【0138】 另外，當第 2 結構單元中 A^1 及 A^2 均為-N(R^2)-時，於將[A]聚合物中的所有結構單元的合計設為 100 莫耳%的情形時，[A]聚合物中的第 2 結構單元的含有比例的下限較佳為 5 莫耳%，更佳為 10 莫耳%，進而佳為 20 莫耳%，特佳為 33 莫耳%。另外，所述含有比例的上限較佳為 95 莫耳%，更佳為 67 莫耳%，進而佳為 60 莫耳%，特佳為 50 莫耳%。藉由將所述含有比例設為所述範圍，可使耐熱性、高折射率及機械特性進一步提升。

【0139】 [第 3 結構單元]

所述[A]聚合物可為除了所述第 1 結構單元以外，亦具有由下述式（3-1）及式（3-2）中的至少一者所表示的結構單元（以下亦稱為「第 3 結構單元」）者。

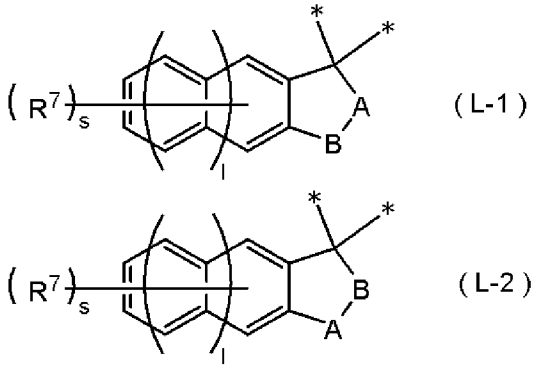
【0140】 [化 35]



[式（3-1）～式（3-2）中，R^2 及 R^3 分別獨立地為鹵素原子、

碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基、硝基或者氰基。e 及 f 分別獨立地為 0～2 的整數。a 及 b 分別獨立地為 0～8 的整數。於 a 為 2 以上的情形時，多個 R^2 可相同亦可不同，亦可以任意的組合鍵結而形成環結構的一部分。於 b 為 2 以上的情形時，多個 R^3 可相同亦可不同，亦可以任意的組合鍵結而形成環結構的一部分。Z^1～Z^4 分別獨立地為-O-、或者-S-。R^5 及 R^6 分別獨立地為亞甲基或者碳數 2～4 的伸烷基。v 為 0～2 的整數。於 v 為 2 的情形時，兩個 R^5 可相同亦可不同，兩個 Z^1 可相同亦可不同。w 為 0～2 的整數。於 w 為 2 的情形時，兩個 R^6 可相同亦可不同，兩個 Z^4 可相同亦可不同。G 為-O-、-S-、-C=O-、-SO-、或者-SO_2-。L 為由下述式（L-1）或式（L-2）所表示的二價基團。y 為 1～3 的整數。於 y 為 2 以上的情形時，多個 L 可相同亦可不同。於 y 為 2 以上且 a 為 1 以上的情形時，多個 R^2 可相同亦可不同]

【0141】 [化 36]



[式（L-1）～式（L-2）中，A 分別獨立地為-C(O)-、-SO-、或者-SO_2-。B 分別獨立地為-O-、-S-、或者-N(R^8)-。R^8 為氫原子、鹵素原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基。

R^7 分別獨立地為鹵素原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基、硝基或者氰基。l 分別獨立地為 0～2 的整數。s 分別獨立地為 0～8 的整數。於 s 為 2 以上的情形時，多個 R^7 可相同亦可不同，亦可以任意的組合鍵結而形成環結構的一部分。再者，「*」表示鍵結鍵]

【0142】 作為 R^2～R^3 所表示的鹵素原子，例如可列舉作為所述式（1）中的 R^1 所表示的鹵素原子而例示的鹵素原子等。

【0143】 作為 R^2～R^3 所表示的碳數 1～20 的一價烴基，例如可列舉所述式（1）中的 R^1 所表示的碳數 1～20 的一價烴基等。

【0144】 作為 R^2～R^3 所表示的碳數 1～20 的一價鹵化烴基，例如可列舉所述式（1）中的 R^1 所表示的碳數 1～20 的一價鹵化烴基等。

【0145】 作為 R^2～R^3，就提升提供第 3 結構單元的單體的聚合反應性的觀點，分別較佳為鹵素原子、碳數 1～6 的一價烴基、碳數 1～6 的一價鹵化烴基、硝基及氰基，更佳為氟原子、氯原子、甲基、第三丁基、苯基、硝基及氰基，進而佳為氟原子、甲基、第三丁基及苯基。

【0146】 作為 a 及 b，就提升提供第 3 結構單元的單體的聚合反應性的觀點而言，分別較佳為 0 及 1，更佳為 0。就同樣的觀點而言，作為 e 及 f，較佳為 0 及 1，更佳為 0。

【0147】 作為 Z^1～Z^4，就[A]聚合物的結構穩定性及聚合活性的觀點而言，分別較佳為-O-。

【0148】 作為 R^5 及 R^6 所表示的碳數 2～4 的伸烷基，例如可列舉：伸乙基、伸正丙基、伸異丙基、伸正丁基、伸第二丁基、伸第三丁基等。

【0149】 作為 R^5 及 R^6，就提升提供第 3 結構單元的單體的聚合反應性的觀點而言，分別較佳為亞甲基及伸乙基。

【0150】 作為 v 及 w，就提升提供第 3 結構單元的單體的聚合反應性的觀點而言，分別較佳為 0 及 1，更佳為 0。

【0151】 作為 y，就提升提供第 3 結構單元的單體的聚合反應性的觀點而言，較佳為 1 及 2，更佳為 1。

【0152】 就聚合活性、耐熱性的觀點而言，G 較佳為-O-。

【0153】 L 為由所述式（L-1）或式（L-2）所表示的二價基團。作為所述式（L-1）及式（L-2）中的 R^7 所表示的鹵素原子，例如可列舉作為所述式（1）中的 R^1 所表示的鹵素原子而例示的鹵素原子等。

【0154】 作為 R^7 所表示的碳數 1～20 的一價烴基，例如可列舉所述式（1）中的 R^1 所表示的碳數 1～20 的一價烴基等。

【0155】 作為 R^7 所表示的碳數 1～20 的一價鹵化烴基，例如可列舉所述式（1）中的 R^1 所表示的碳數 1～20 的一價鹵化烴基等。

【0156】 作為 R^7，就提升提供第 3 結構單元的單體的聚合反應性的觀點，較佳為鹵素原子、碳數 1～3 的一價烴基、碳數 1～3 的一價鹵化烴基、硝基及氰基，更佳為氟原子、氯原子、甲基、硝基及氰基，進而佳為甲基。

【0157】 作為 s，就提升提供第 3 結構單元的單體的聚合反應性的觀點而言，分別較佳為 0 及 1，更佳為 0。就同樣的觀點而言，作為 1，分別較佳為 0 及 1，更佳為 0。

【0158】 作為 R^8 所表示的鹵素原子，例如可列舉作為所述式（1）中的 R^1 所表示的鹵素原子而例示的鹵素原子等。

【0159】 作為 R^8 所表示的碳數 1～20 的一價烴基，例如可列舉所述式（1）中的 R^1 所表示的碳數 1～20 的一價烴基等。

【0160】 作為 R^8 所表示的碳數 1～20 的一價鹵化烴基，例如可列舉所述式（1）中的 R^1 所表示的碳數 1～20 的一價鹵化烴基等。

【0161】 作為式（L-1）及式（L-2）中的 A，就提升機械特性及抑制線膨脹係數的觀點而言，較佳為-O-。作為式（L-1）及式（L-2）中的 B，就提升機械特性及抑制線膨脹係數的觀點而言，較佳為-C(O)-。

【0162】 作為第 3 結構單元，就較高地維持耐熱性並且進一步提升機械特性及對於各種有機溶媒的溶解性的觀點而言，較佳為由所述式（3-1）所表示的結構單元。

【0163】 另外，作為提供[A]聚合物中的第 3 結構單元的單體，例如可列舉：酚酞、鄰甲酚酞、對二甲苯酚酞、瑞香草酚酞（thymolphthalein）、3',3'',5',5''-四碘酚酞、4,5,6,7-四溴酚酞、α-萘酚酞、酚磺酞（phenolsulfonphthalein）、鄰甲酚磺酞、溴酚紅（bromophenol red）、溴酚藍、間甲酚紫、氯酚紅、溴氯酚藍、2-苯基-3,3'-雙(4-羥基苯基)鄰苯甲醯亞胺

（2-phenyl-3,3'-bis(4-hydroxyphenyl)phthalimidine）、2,3-二羥基-3,3-二(4-羥基苯基)-1H-異吲哚-1-酮、3,3-二(4-羥基苯基)吲哚酮、螢光素（fluorescein）、5-羧基螢光素、6-羧基螢光素、5-胺基螢光素、6-胺基螢光素等。再者，該些單體可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0164】 於將[A]聚合物中的所有結構單元的合計設為 100 莫耳%的情形時，[A]聚合物中的第 3 結構單元的含有比例的下限較佳為 5 莫耳%，更佳為 10 莫耳%，進而佳為 20 莫耳%，特佳為 33 莫耳%。另外，所述含有比例的上限較佳為 95 莫耳%，更佳為 67 莫耳%，進而佳為 60 莫耳%，特佳為 50 莫耳%。藉由將所述含有比例設為所述範圍，可較高地維持耐熱性，並且使機械特性及對於各種有機溶媒的溶解性進一步提升。

【0165】 [其他結構單元]

[A]聚合物亦可於無損所述效果的範圍內，例如為了調整分子量或提升對於溶媒的溶解性等而具有與所述第 1 結構單元、第 2 結構單元及第 3 結構單元不同的其他結構單元。

【0166】 作為所述其他結構單元，例如可列舉所述式（3-1）中，L 為單鍵、-O-、-S-、-C(O)-、-SO-、-SO_2-、-C(O)-NH-、-C(O)-O-、碳數 1～20 的二價鏈狀烴基、碳數 1～20 的二價氟化鏈狀烴基、碳數 6～20 的二價芳香族烴基、或者碳數 6～20 的二價氟化芳香族烴基的第 4 結構單元。

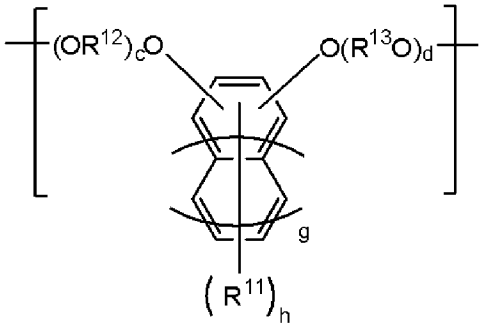
【0167】 作為所述第 4 結構單元中的碳數 1～20 的二價鏈狀烴

基，例如可列舉：亞甲基、伸乙基、1,2-伸丙基、1,3-伸丙基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基、1-甲基-1,3-伸丙基、2-甲基-1,3-伸丙基、2-甲基-1,2-伸丙基、1-甲基-1,4-伸丁基、2-甲基-1,4-伸丁基等直鏈狀或分支狀伸烷基等。另外，作為第 4 結構單元中的碳數 1～20 的二價氟化鏈狀烴基，可列舉作為碳數 1～20 的二價鏈狀烴基而例示的基團的氫原子的一部分或全部經氟原子取代的基團等。

【0168】 進而，作為所述第 4 結構單元中的碳數 6～20 的二價芳香族烴基，例如可列舉：伸苯基、甲伸苯基、伸萘基、伸蒽基等伸芳基等。另外，作為第 4 結構單元中的碳數 6～20 的二價氟化芳香族烴基，可列舉作為碳數 6～20 的二價芳香族烴基而例示的基團的氫原子的一部分或全部經氟原子取代的基團等。

【0169】 進而，作為所述其他結構單元，可列舉由下述式（4）所表示的第 5 結構單元等。

【0170】 [化 37]



（4）

[式（4）中，R^{11} 為鹵素原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基、硝基或者氰基。g 為 0～2 的整數。h 為 0～8 的整數。於 h 為 2 以上的情形時，多個 R^{11} 可相同亦可不同，

亦可以任意的組合鍵結而形成環結構的一部分。R^{12} 為亞甲基或者碳數 2～4 的伸烷基。c 為 0～2 的整數。於 c 為 2 的情形時，兩個 R^{12} 可相同亦可不同。R^{13} 為亞甲基或者碳數 2～4 的伸烷基。d 為 0～2 的整數。於 d 為 2 的情形時，兩個 R^{13} 可相同亦可不同]

【0171】 作為 R^{11} 所表示的鹵素原子，例如可列舉作為所述式(1)中的 R^1 所表示的鹵素原子而例示的鹵素原子等。

【0172】 作為 R^{11} 所表示的碳數 1～20 的一價烴基，例如可列舉所述式（1）中的 R^1 所表示的碳數 1～20 的一價烴基等。

【0173】 作為 R^{11} 所表示的碳數 1～20 的一價鹵化烴基，例如可列舉所述式(1)中的 R^1 所表示的碳數 1～20 的一價鹵化烴基等。

【0174】 作為 R^{11}，較佳為碳數 1～10 的一價烴基，更佳為碳數 1～10 的一價鏈狀烴基，進而佳為碳數 1～10 的一價分支狀烴基，特佳為異丁基、第二丁基及第三丁基。藉由將 R^{11} 設為所述特定的基團，可使對於各種有機溶媒的溶解性進一步提升。

【0175】 作為 g，就提升提供第 5 結構單元的單體的聚合反應性的觀點而言，較佳為 0 及 1，更佳為 0。

【0176】 作為 h，就進一步提升對於各種有機溶媒的溶解性的觀點而言，較佳為 1～8，更佳為 1～4，特佳為 1～2。

【0177】 作為 R^{12} 及 R^{13} 所表示的碳數 2～4 的伸烷基，例如可列舉：伸乙基、伸正丙基、伸異丙基、伸正丁基、伸第二丁基、伸第三丁基等。

【0178】 作為 R^{12}，就提升提供第 5 結構單元的單體的聚合反應

性的觀點而言，較佳為亞甲基、伸乙基。就同樣的觀點而言，作為 c，較佳為 0 及 1，更佳為 0。

【0179】 作為 R^{13}，就提升提供第 5 結構單元的單體的聚合反應性的觀點而言，較佳為亞甲基、伸乙基。就同樣的觀點而言，作為 d，較佳為 0 及 1，更佳為 0。

【0180】 作為所述其他結構單元，就進一步對於各種有機溶媒的溶解性的觀點而言，較佳為第 5 結構單元。作為第 5 結構單元，就同樣的觀點而言，較佳為所述式（4）中，相對於-$(OR^{12})_cO$-而-$O(R^{13}O)_d$-鍵結於鄰位的結構單元。

【0181】 當[A]聚合物含有所述其他結構單元時，於將[A]聚合物中的所有結構單元的合計設為 100 莫耳%的情形時，其他結構單元的合計含有比例的下限較佳為 1 莫耳%，更佳為 5 莫耳%，進而佳為 10 莫耳%。另外，所述含有比例的上限較佳為 40 莫耳%，更佳為 30 莫耳%。藉由將所述含有比例設為所述範圍，可於無損所述效果的範圍內容易地進行分子量的調整。

【0182】 當[A]聚合物含有所述第 4 結構單元時，於將[A]聚合物中的所有結構單元的合計設為 100 莫耳%的情形時，第 4 結構單元的含有比例的下限較佳為 1 莫耳%，更佳為 5 莫耳%，進而佳為 10 莫耳%。另外，所述含有比例的上限較佳為 60 莫耳%，更佳為 40 莫耳%。藉由將所述含有比例設為所述範圍，可於無損所述效果的範圍內容易地進行分子量的調整。

【0183】 當[A]聚合物含有所述第 5 結構單元時，於將[A]聚合物

中的所有結構單元的合計設為 100 莫耳%的情形時，第 5 結構單元的含有比例的下限較佳為 1 莫耳%，更佳為 5 莫耳%，進而佳為 10 莫耳%。另外，所述含有比例的上限較佳為 60 莫耳%，更佳為 40 莫耳%。藉由將所述含有比例設為所述範圍，可使對於各種有機溶媒的溶解性進一步提升。

【0184】 [各結構單元的排列]

[A]聚合物只要具有所述第 1 結構單元，則關於各結構單元的排列並無限定，就可進一步提升硬化物的韌性、耐熱性、高折射率、機械特性、耐化學品性的觀點而言，較佳為於主鏈中具有所述第 1 結構單元及第 2 結構單元。另外，就可較高地維持耐熱性並且進一步提升機械特性及對於各種有機溶媒的溶解性的觀點而言，較佳為於主鏈中具有所述第 1 結構單元及第 3 結構單元。此處，所謂「主鏈」是指聚合物中相對而言最長的鍵結鏈。

【0185】 若[A]聚合物於主鏈中具有所述第 1 結構單元及第 2 結構單元，則耐熱性及機械特性優異，因而，例如可抑制由[A]聚合物所獲得的樹脂成形體的熱劣化，並且可賦予高的尺寸穩定性。

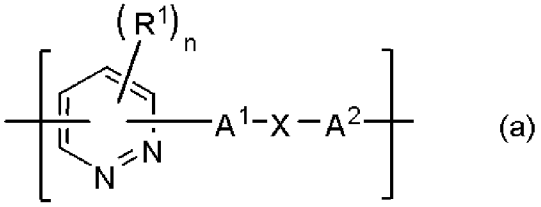
【0186】 另一方面，若[A]聚合物於主鏈中具有所述第 1 結構單元及第 3 結構單元，則耐熱性、機械特性及對於有機溶媒的溶解性優異，因而，例如可抑制由[A]聚合物所獲得的成形體的熱劣化，並且可賦予高的尺寸穩定性。

【0187】 [重複單元]

作為[A]聚合物於主鏈中具有第 1 結構單元及第 2 結構單元的

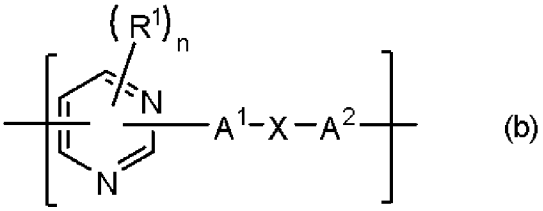
例子，例如可列舉於主鏈中具有下述式（a）所示的重複單元（a）、下述式（b）所示的重複單元（b）、下述式（c）所示的重複單元（c）、該些重複單元的組合等的聚合物。

【0188】 [化 38]



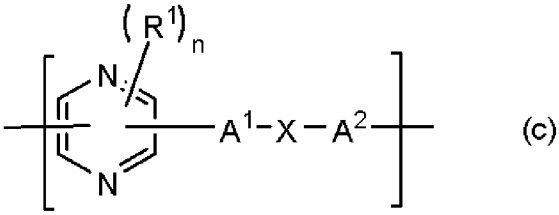
(a)

【0189】 [化 39]



(b)

【0190】 [化 40]



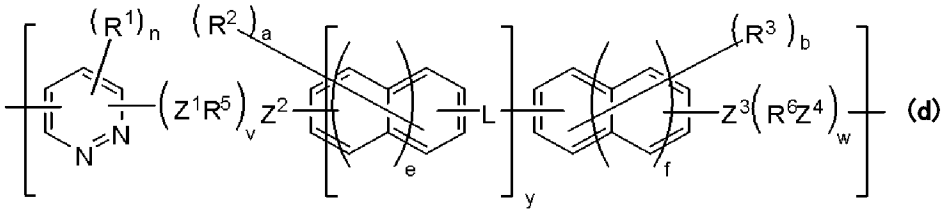
(c)

【0191】 所述式（a）～式（c）中，R^1 及 n 分別與所述式（1-1）～式（1-3）中的 R^1 及 n 含義相同。A^1 及 A^2 分別與所述式（2）中的 A^1 及 A^2 含義相同。

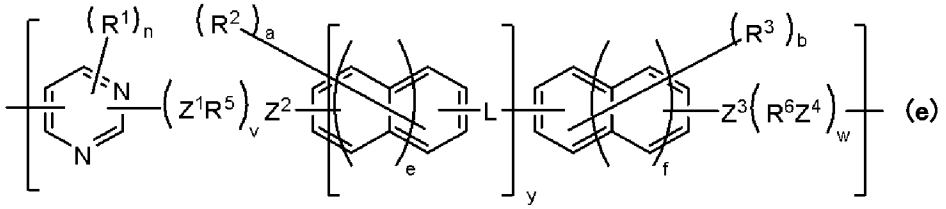
【0192】 作為[A]聚合物於主鏈中具有第 1 結構單元及第 3 結構單元的例子，例如可列舉於主鏈中具有下述式（d）所示的重複單元（d）、下述式（e）所示的重複單元（e）、下述式（f）所示的重複單元（f）、下述式（g）所示的重複單元（g）、下述式（h）所

示的重複單元（h）、下述式（i）所示的重複單元（i）、該些重複單元的組合等的聚合物。

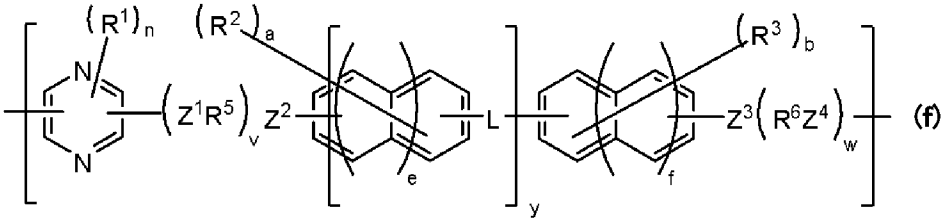
【0193】 [化 41]



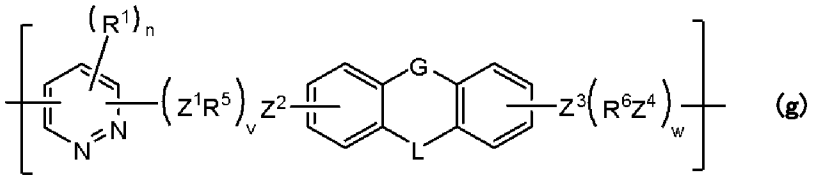
【0194】 [化 42]



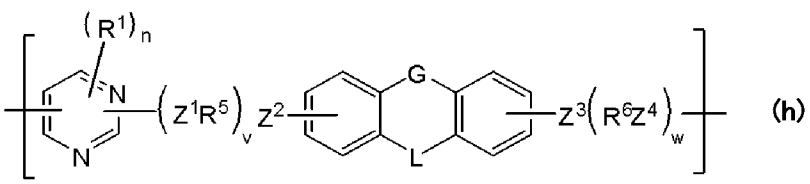
【0195】 [化 43]



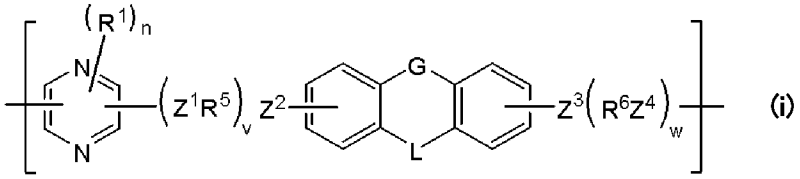
【0196】 [化 44]



【0197】 [化 45]



【0198】 [化 46]



【0199】 所述式（d）～式（i）中，R^1及n分別與所述式（1-1）～式（1-3）中的R^1及n含義相同。R^2、R^3、R^5、R^6、G、L、Z^1～Z^4、a、b、e、f、v及w分別與所述式（3-1）～式（3-2）中的R^2、R^3、R^5、R^6、G、L、Z^1～Z^4、a、b、e、f、v及w含義相同。

【0200】 （[A]聚合物的含有比例）

本發明的組成物中，將硬化性化合物及[A]聚合物設為100質量%的情形時的[A]聚合物的含有比例例如較佳為1質量%以上且99質量%以下，更佳為5質量%以上且95質量%以下，進而佳為10質量%以上且90質量%以下。於該含有比例為所述範圍內的情形時，就使硬化物的韌性、耐熱性、耐化學品性進一步提升的觀點而言較佳。

【0201】 （[A]聚合物的合成方法）

本發明中的[A]聚合物的合成方法並無特別限定，例如可藉由使提供第1結構單元的單體、與提供第2結構單元的單體或提供第3結構單元的單體、及視需要的其他化合物於有機溶媒中，以規定的條件進行反應而合成。

【0202】 作為所述其他化合物，例如可列舉：鹼金屬化合物、單官能酚等末端停止劑、提供其他結構單元的單體等。

【0203】 作為所述鹼金屬化合物，例如可列舉：氫化鋰、氫化鈉、

氫化鉀等氫化鹼金屬；氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀等氫氧化鹼金屬；碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鉀等鹼金屬碳酸鹽；碳酸氫鋰、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀等鹼金屬碳酸氫鹽等。該些中，較佳為氫氧化鹼金屬及鹼金屬碳酸鹽，更佳為氫氧化鈉及碳酸鉀。

【0204】 於使用所述鹼金屬化合物的情形時，關於其使用量的下限，以鹼金屬化合物中的金屬原子相對於[A]聚合物的合成中使用的所有單體的羥基而言的量計，較佳為 1 倍當量，更佳為 1.1 倍當量，進而佳為 1.2 倍當量，特佳為 1.5 倍當量。另一方面，作為所述使用量的上限，較佳為 3 倍當量，更佳為 2 倍當量。

【0205】 作為所述有機溶媒，例如可列舉：N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯啶酮、1,3-二甲基-2-咪唑啶酮、γ-丁內酯、環丁碸、二甲基亞碸、二乙基亞碸、二甲基碸、二乙基碸、二異丙基碸、二苯基碸、二苯基醚、二苯甲酮、二氯甲烷、苯、甲苯、二甲苯、苯甲腈、二烷氧基苯（烷氧基的碳數 1～4）、三烷氧基苯（烷氧基的碳數 1～4）等。再者，該些有機溶媒可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0206】 除了先前例示的有機溶媒以外，亦可併用己烷、環己烷、辛烷、氯苯、二噁烷、四氫呋喃、苯甲醚、苯乙醚等與水共沸的溶媒。再者，該些溶媒可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0207】 [A]聚合物的合成時的反應溫度例如為 20℃以上且 250℃以下。反應時間例如為 15 分鐘以上且 100 小時以下。[A]聚合物可以溶液、粉體或顆粒（pellet）的形式獲得。於以粉體形式獲

得的情形時，可藉由於貧溶媒中凝固，並於過濾分離後進行清洗、乾燥而獲得，此時，亦可於利用鹼金屬化合物或包含氨等的水溶液或溶媒進行前處理之後凝固。或者，亦可於鹼金屬化合物或包含氨等的水溶液或貧溶媒中直接凝固來獲得。

【0208】（[A]聚合物的重量平均分子量（Mw））

[A]聚合物的重量平均分子量（Mw）的下限較佳為 500，更佳為 1,000，進而佳為 5,000，進而更佳為 10,000，最佳為 30,000. 另外，所述 Mw 的上限較佳為 600,000，更佳為 400,000，進而佳為 300,000，最佳為 200,000。藉由將所述 Mw 設為所述下限以上，可使耐熱性進一步提升。另一方面，若所述 Mw 超出所述上限，則有黏度過高、塗佈性或操作性降低之虞。

【0209】（[A]聚合物的玻璃轉移溫度（Tg））

作為[A]聚合物的玻璃轉移溫度（Tg）的下限，較佳為 150℃，更佳為 180℃。所述玻璃轉移溫度的上限並無特別限定，例如較佳為 320℃，更佳為 300℃。藉由將所述玻璃轉移溫度設為所述下限以上，可使耐熱性進一步提升。再者，該玻璃轉移溫度例如可設定為使用示差掃描熱量測定裝置，於氮氣環境下，以升溫速度 20℃/分鐘進行測定而得的值。

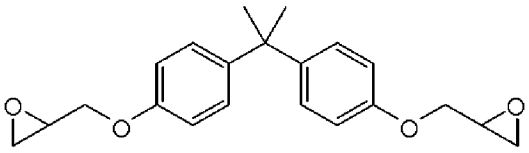
【0210】＜硬化性化合物＞

本發明中的硬化性化合物為藉由照射熱或光（例如可見光、紫外線、近紅外線、遠紅外線、電子束等）而硬化的化合物，亦可為必需後述硬化助劑者。作為此種硬化性化合物，例如可列舉

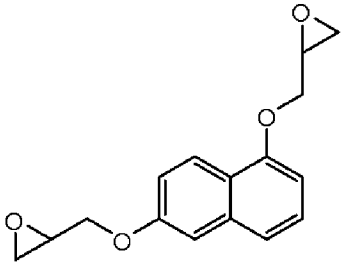
環氧化合物、氰酸酯化合物、乙烯基化合物、矽酮化合物、噁嗪化合物、馬來醯亞胺化合物、烯丙基化合物、丙烯酸化合物、甲基丙烯酸化合物、胺基甲酸酯化合物。該些可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。其中，就與[A]聚合物的相容性、耐熱性等特性方面的觀點而言，較佳為環氧化合物、氰酸酯化合物、乙烯基化合物、矽酮化合物、噁嗪化合物、馬來醯亞胺化合物、及烯丙基化合物中的至少一種，尤其較佳為環氧化合物、氰酸酯化合物、乙烯基化合物、烯丙基化合物及矽酮化合物中的至少一種。

【0211】 作為所述環氧化合物，例如可列舉由下述式（c1-1）～式（c1-6）所表示的化合物等[再者，由（c1-6）所表示的化合物為「XER-81」（JSR 公司製造的含有環氧基的腈基丁二烯橡膠（Nitrile Butadiene Rubber，NBR）粒子）]。進而可列舉：二環戊二烯·酚聚合物的聚縮水甘油醚、苯酚酚醛清漆型液狀環氧樹脂、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的環氧化物、3',4'-環氧環己基甲基-3,4-環氧環己烷羧酸酯等。

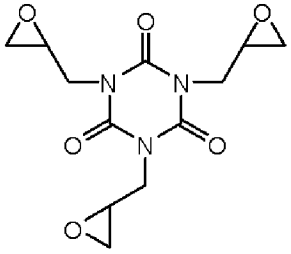
【0212】 [化 47]



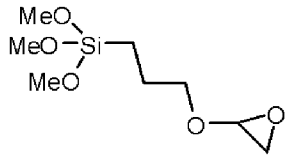
(c1-1)



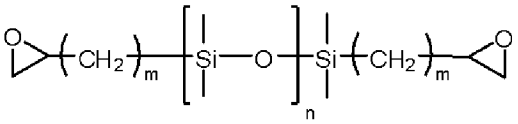
(c1-2)



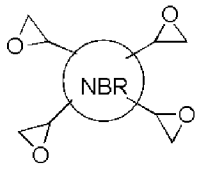
(c1-3)



(c1-4)



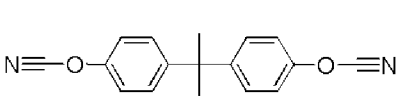
(c1-5)



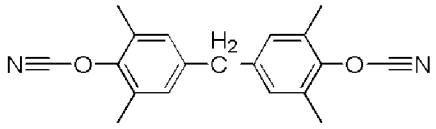
(c1-6)

【0213】 作為所述氰酸酯化合物，例如可列舉由下述式（c2-1）～式（c2-7）所表示的化合物等。

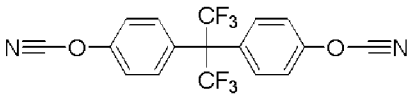
【0214】 [化 48]



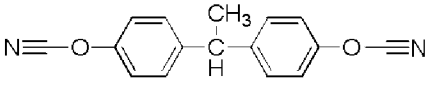
(c2-1)



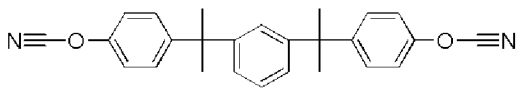
(c2-2)



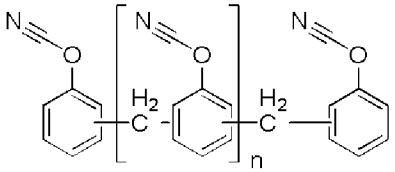
(c2-3)



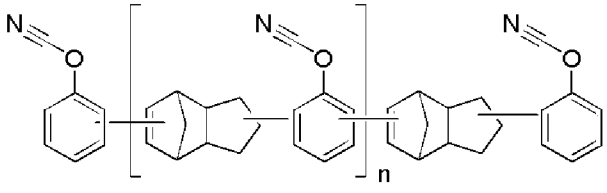
(c2-4)



(c2-5)



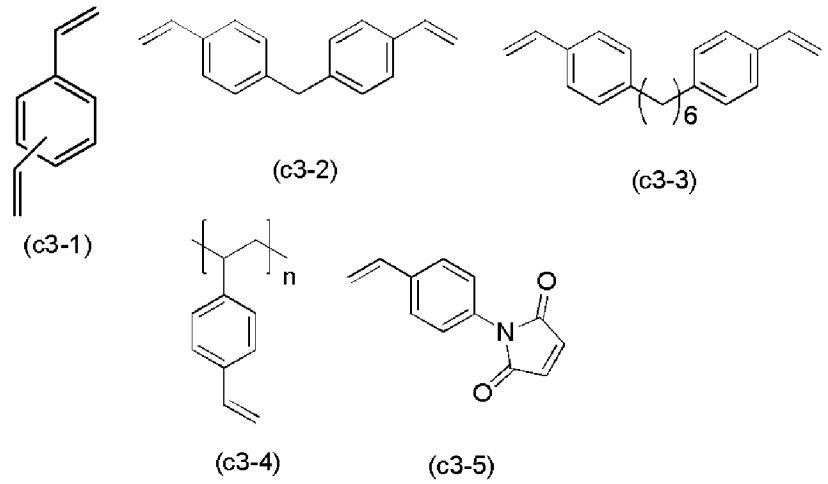
(c2-6)



(c2-7)

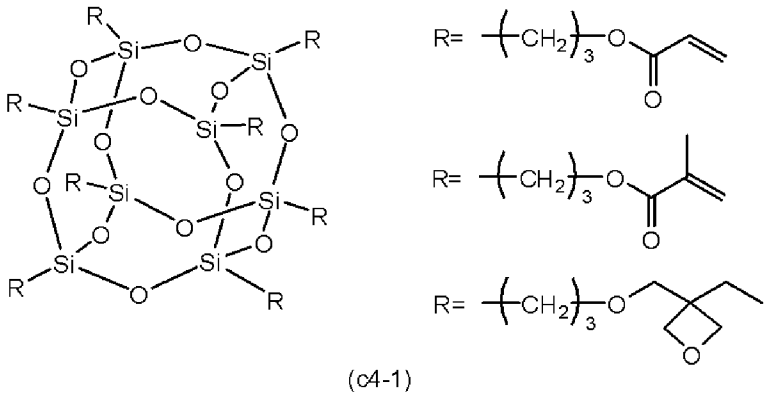
【0215】 作為所述乙烯基化合物，例如可列舉由下述式（c3-1）～式（c3-5）所表示的化合物等。

【0216】 [化 49]

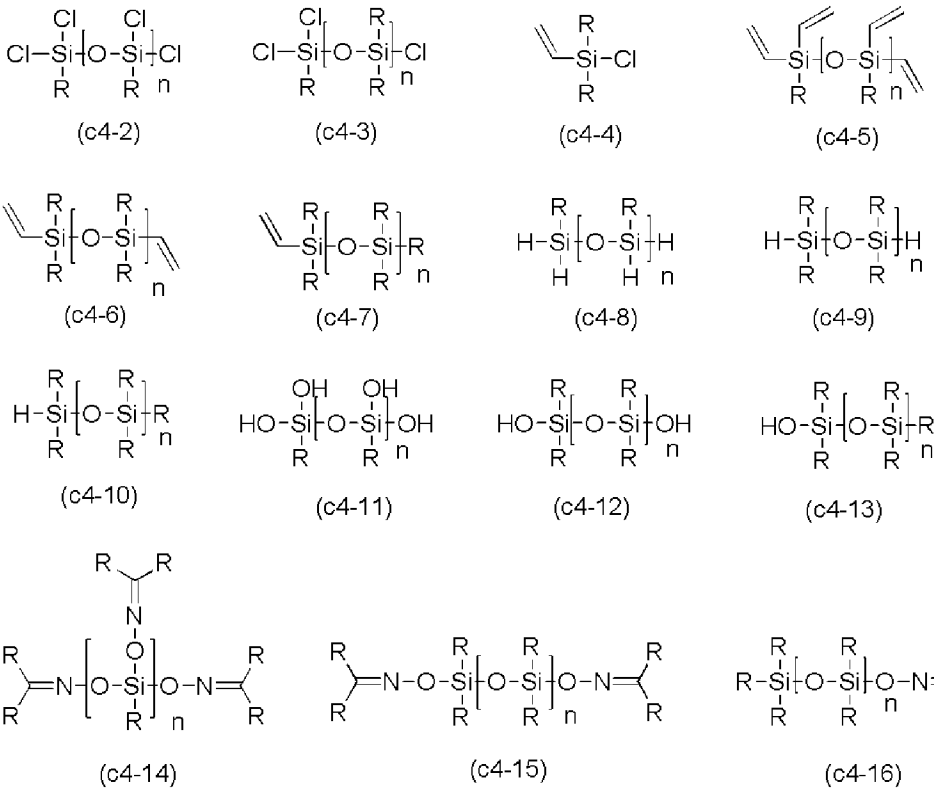


【0217】 作為所述矽酮化合物，例如可列舉由下述式（c4-1）～式（c4-16）所表示的化合物等。再者，作為式（c4-1）中的 R，於選擇下述任一者且選擇具備乙烯基者的情形時，亦可作為所述乙烯基化合物來處理。另外，式（c4-2）～式（c4-16）中，R 分別獨立地為選自烷基、環烷基、芳基、及烯基中的有機基，n 為 0～1000 的整數（較佳為 0～100 的整數）。作為所述烷基、所述環烷基、所述芳基、及所述烯基，分別可列舉所述式（1-1）的 R^1 的說明中所例示者。

【0218】 [化 50]



(c4-1)



(c4-2) (c4-3) (c4-4) (c4-5)

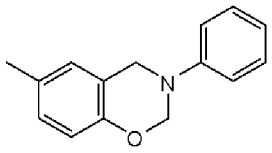
(c4-6) (c4-7) (c4-8) (c4-9)

(c4-10) (c4-11) (c4-12) (c4-13)

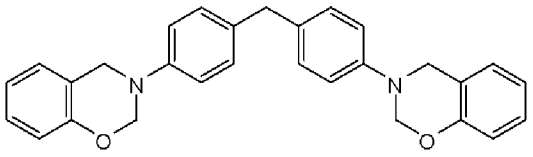
(c4-14) (c4-15) (c4-16)

【0219】 作為所述噁嗪化合物，例如可列舉由下述式（c5-1）～式（c5-5）所表示的化合物等。

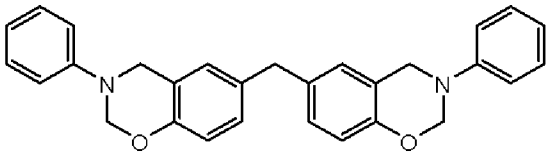
【0220】 [化 51]



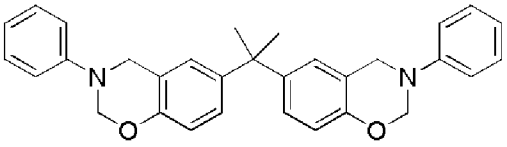
(c5-1)



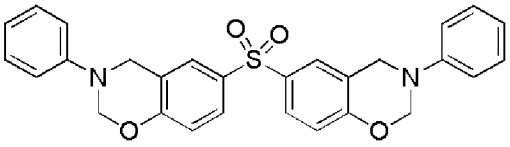
(c5-2)



(c5-3)



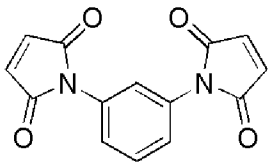
(c5-4)



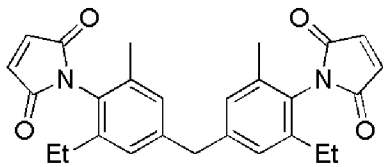
(c5-5)

【0221】 作為所述馬來醯亞胺化合物，例如可列舉由下述式（c6-1）～式（c6-5）所表示的化合物等。

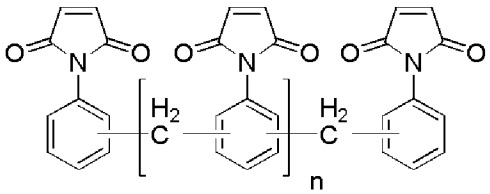
【0222】 [化 52]



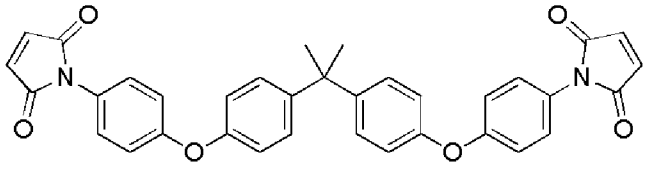
(c6-1)



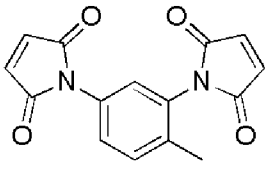
(c6-2)



(c6-3)



(c6-4)

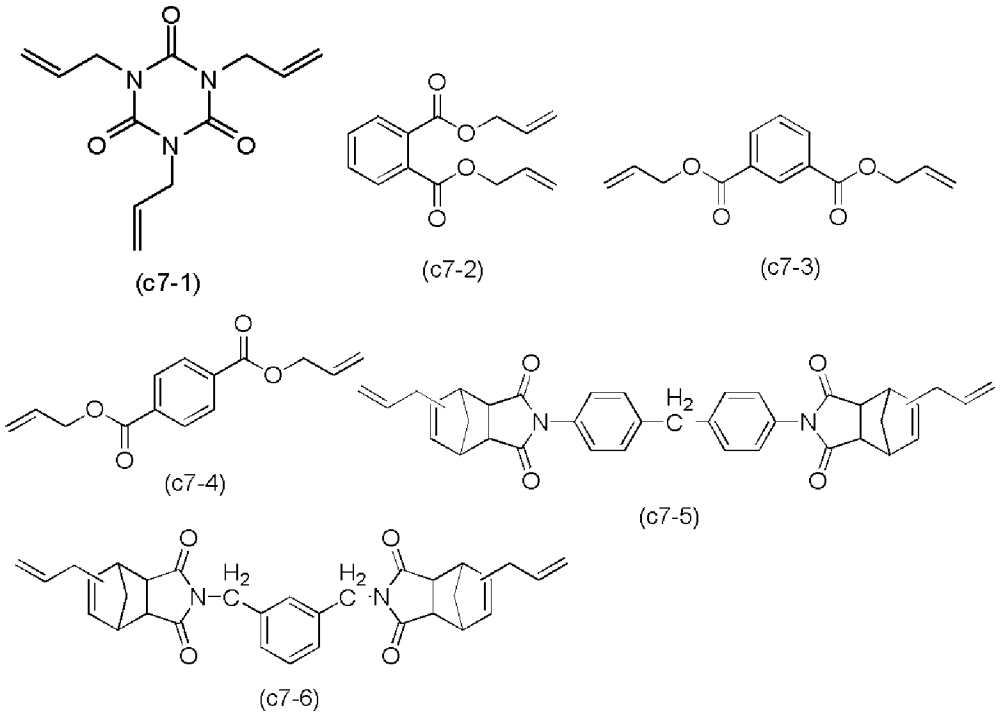


(c6-5)

【0223】 作為所述烯丙基化合物，例如可列舉由下述式（c7-1）～式（c7-6）所表示的化合物等。尤其，作為該烯丙基化合物，較

佳為具有兩個以上（尤其為 2～6，進而為 2～3）的烯丙基的化合物。

【0224】 [化 53]



【0225】 （硬化性化合物的含有比例）

於將組成物總體設為 100 質量%的情形時，本發明的組成物中的硬化性化合物的含有比例例如較佳為 0.05 質量%以上且 99.95 質量%以下，更佳為 10 質量%以上且 90 質量%以下，進而佳為 20 質量%以上且 80 質量%以下。於該含有比例為所述範圍內的情形時，就使硬化物的韌性、耐熱性、耐化學品性進一步提升的觀點而言較佳。另外，於將硬化性化合物及[A]聚合物的合計設為 100 質量%的情形時，硬化性化合物的含有比例例如較佳為 1 質量%以上且 99 質量%以下，更佳為 5 質量%以上且 95 質量%以下，進而佳為 10 質量%以上且 90 質量%以下。於該含有比例為所述範圍內

的情形時，就使硬化物的韌性、耐熱性、耐化學品性進一步提升的觀點而言較佳。

【0226】 [硬化助劑]

本發明中的組成物亦可視需要而含有硬化助劑。作為所述硬化助劑，例如可列舉硬化劑、光反應起始劑（光自由基產生劑、光酸產生劑、光鹼產生劑）等聚合起始劑。該些硬化助劑不論種類如何，可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0227】 作為將環氧化合物用作所述硬化性化合物時的硬化助劑，例如可使用胺系硬化劑、酸或酸酐系硬化劑、鹼性活性氫化合物、咪唑類、聚硫醇系硬化劑、酚樹脂、脲樹脂、三聚氰胺樹脂、異氰酸酯系硬化劑、路易斯酸等硬化劑。

【0228】 作為所述胺系硬化劑，例如可列舉：乙二胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺、四伸乙五胺、六亞甲基二胺、亞胺基雙丙基胺、雙(六亞甲基)三胺、1,3,6-三胺基甲基己烷等多胺；三甲基六亞甲基二胺、聚醚二胺、二乙基胺基丙胺等聚亞甲基二胺；薄荷烯二胺（menthenediamine，MDA）、異佛爾酮二胺（isophorone diamine，IPDA）、雙(4-胺基-3-甲基環己基)甲烷、二胺基二環己基甲烷、雙胺基甲基環己烷、3,9-雙(3-胺基丙基)-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷、以三井化學（股）製造的降冰片烷二胺（norbornane diamine，NBDA）為代表的降冰片烷骨架的二胺等環狀脂肪族多胺；間苯二甲胺（meta-xylylene diamine，MXDA）等包含芳香環的脂肪族多胺；間苯二胺（metaphenylene diamine）、二胺基二苯基甲烷、二

胺基二苯基碸、二胺基二乙基二苯基甲烷等芳香族多胺，以及該些的衍生物等。

【0229】 進而，作為其他胺系硬化劑，例如可列舉：藉由使醛及/或酚與多胺反應而獲得的曼尼希（Mannich）改質二胺；胺加合物（多胺環氧樹脂加合物）、多胺-環氧乙烷加合物、多胺-環氧丙烷加合物、氰基乙基化多胺、作為脂肪族多胺與酮的反應物的酮亞胺；四甲基胍、三乙醇胺、哌啶、吡啶、苄基二甲胺、甲基吡啶、2-(二甲基胺基甲基)苯酚、二甲基環己基胺、二甲基苄胺、二甲基己胺、二甲基胺基苯酚、二甲基胺基-對甲酚、N,N'-二甲基哌嗪、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷、2,4,6-三(二甲基胺基甲基)苯酚、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一烯等二級胺類或三級胺類；使二聚酸與二伸乙三胺、三伸乙四胺等多胺反應而成的液體聚醯胺等。

【0230】 作為所述酸或酸酐系硬化劑，例如可列舉：己二酸、壬二酸、癸烷二羧酸等多羧酸；鄰苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、乙二醇雙(偏苯三甲酸酐酯)、甘油三(偏苯三甲酸酐酯)、均苯四甲酸酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸酐般的芳香族酸酐；馬來酸酐、琥珀酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基耐地酸酐、烯基琥珀酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、甲基六氫鄰苯二甲酸酐、甲基環己烯四羧酸酐、甲基-5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐(methylhimic anhydride)、三烷基四氫鄰苯二甲酸酐、聚(苯基十六烷二酸)酐等環狀脂肪族酸酐；聚己二酸酐、聚壬二酸酐、聚癸二酸酐、十二碳烯基琥珀酸酐、聚(乙基十八烷二酸)酐等脂肪族酸酐；氯橋酐

（chlorendic anhydride）、四溴鄰苯二甲酸酐、氯橋酸酐（HET anhydride）等鹵化酸酐等。

【0231】 作為所述鹼性活性氫化合物，例如可列舉二氰二胺、有機酸二醯肼等。

【0232】 作為所述咪唑環，例如可列舉：2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苯基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基-4-甲基咪唑、2-甲基咪唑鎓異氰脲酸酯、2,4-二胺基-6-[2-甲基咪唑啉-(1)]-乙基-S-三嗪、2,4-二胺基-6-[2-乙基-4-甲基咪唑啉-(1)]-乙基-S-三嗪等。

【0233】 作為所述聚硫醇系硬化劑，例如可列舉：2,2'-雙巰基乙基醚的部分環氧加成物；季戊四醇四巰基乙酸酯、二季戊四醇六巰基乙酸酯、三羥甲基丙烷三巰基乙酸酯般的巰基乙酸的酯；末端具有巰基的多硫化物橡膠般的含有巰基的化合物等。

【0234】 作為所述異氰酸酯系硬化劑，例如可列舉：甲苯二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯等異氰酸酯化合物；使異氰酸酯基與酚、醇、己內醯胺等嵌段化劑反應並遮蔽而成的嵌段異氰酸酯化合物等。

【0235】 作為所述路易斯酸，可列舉二烯丙基鏻鹽、三烯丙基銃鹽等。

【0236】 另外，作為此時的硬化助劑，除了鎓鹽化合物、碸化合物、磺酸酯化合物、磺醯亞胺化合物、二磺醯基二偶氮甲烷化合

物、二磺醯基甲烷化合物、肟磺酸酯化合物、肼磺酸酯化合物、三嗪化合物、硝基苄基化合物以外，亦可使用有機鹵化物類、二碸等光酸產生劑。

【0237】 進而，作為此時的硬化助劑，可使用：(Z)-{[雙(二甲基胺基)伸次甲基]胺基}-N-環己基(環己基胺基)甲烷亞胺 四(三-氟苯基)硼酸鹽（(Z)-{[Bis(dimethylamino)methylidene]amino}-N-cyclohexyl(cyclohexylamino)methaniminium tetrakis(3-fluorophenyl)borate）、1,2-二環己基-4,4,5,5-四甲基雙胍鎓 正丁基三苯基硼酸鹽、9-蒽基甲基 N,N-二乙基胺甲酸酯（9-anthrylmethyl N,N-diethylcarbamate）、(E)-1-[3-(2-羥基苯基)-2-丙烯醯基]哌啶（(E)-1-[3-(2-hydroxyphenyl)-2-propenoyl]piperidine）、1-(蒽醌-2-基)乙基 咪唑甲酸酯（1-(anthraquinon-2-yl)ethyl imidazolecarboxylate）、2-硝基苯基甲基 4-甲基丙烯醯氧基哌啶-1-羧酸酯、1,2-二異丙基-3-[雙(二甲基胺基)亞甲基]胍鎓 2-(3-苯甲醯基苯基)丙酸鹽等光鹼產生劑等。

【0238】 作為將氰酸酯化合物用作所述硬化性化合物時的硬化助劑，可使用：辛烷酸、硬脂酸、乙醯丙酮化物（acetylacetonate）、環烷酸、水楊酸等三級胺；2-乙基-4-咪唑、4-甲基咪唑等咪唑類等硬化劑。進而，可使用作為使用所述環氧化合物時的硬化助劑而說明的光酸產生劑或光鹼產生劑。

【0239】 作為將乙烯基化合物用作所述硬化性化合物時的硬化

助劑，可列舉藉由熱或光而產生陽離子或自由基活性種的化合物等。作為陽離子聚合劑，可列舉二烯丙基鏻鹽、三烯丙基銃鹽等。作為自由基聚合劑，可列舉：安息香苯乙酮等安息香系化合物、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮等苯乙酮系化合物、2,4-二乙基硫雜蒽酮等硫系化合物、偶氮雙異丁腈等偶氮化合物、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷或雙異苯丙基過氧化物(dicumyl peroxide)等有機過氧化物。另外，可使用：苯乙酮、苯丙酮、二苯甲酮、呫噸酮、苯甲醛、蒽醌、三苯基胺、咔唑、3-甲基苯乙酮、4-甲基苯乙酮、3-戊基苯乙酮、4-甲氧基苯乙酮、3-溴苯乙酮、4-烯丙基苯乙酮、對二乙醯基苯、3-甲氧基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、4,4'-二甲氧基二苯甲酮、4-氯-4'-苄基二苯甲酮、3-氯呫噸酮、3,9-二氯呫噸酮、3-氯-8-壬基呫噸酮、安息香、安息香甲醚、安息香丁醚、雙(4-二甲基胺基苯基)酮、苄基甲氧基縮酮、2-氯硫代呫噸酮等光自由基產生劑等。

【0240】 作為將矽酮化合物用作所述硬化性化合物時的硬化助劑，可使用：苯甲酸鋅、辛酸鋅、鉑黑、四氯化鉑、氯鉑酸、氯鉑酸與一元醇的反應物、氯鉑酸與烯烴類的錯合物、雙乙醯乙酸鉑等鉑系觸媒；鈀系觸媒；銠系觸媒等鉑族金屬觸媒等硬化劑。另外，可使用：苯乙酮、苯丙酮、二苯甲酮、呫噸酮、苯甲醛、蒽醌、三苯基胺、咔唑、3-甲基苯乙酮、4-甲基苯乙酮、3-戊基苯乙酮、4-甲氧基苯乙酮、3-溴苯乙酮、4-烯丙基苯乙酮、對二乙醯基苯、3-甲氧基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、4,4'-

二甲氧基二苯甲酮、2,2'-二乙氧基二苯甲酮、4-氯-4'-苄基二苯甲酮、3-氯呫噸酮、3,9-二氯呫噸酮、3-氯-8-壬基呫噸酮、安息香、安息香甲醚、安息香丁醚、雙(4-二甲基胺基苯基)酮、苄基甲氧基縮酮、2-氯硫代呫噸酮、二乙基苯乙酮、1-羥基環己基苯基酮、2-甲基-1{4-(甲硫基)苯基}-2-嗎啉基-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮-1-酮、1-{4-(2-羥基乙氧基)-苯基}-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、環己基苯基酮等光反應起始劑等。

【0241】 作為將噁嗪化合物用作所述硬化性化合物時的硬化助劑，可使用：酚及其衍生物、氰酸酯、對甲苯磺酸等布忍斯特酸、己二酸，或對甲苯磺酸酯，或 4,4'-二胺基二苯基碸、三聚氰胺等芳香族胺化合物、2-乙基-4-甲基咪唑等鹼、三氟化硼、路易斯酸等硬化劑。進而，可使用作為使用所述環氧化合物時的硬化助劑而說明的光酸產生劑或光鹼產生劑。

【0242】 作為將馬來醯亞胺化合物用作所述硬化性化合物時的硬化助劑，可使用：咪唑、1-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、2-甲基咪唑啉、N,N-二異丙基乙胺、1,4-二甲基哌嗪、喹啉、三唑、苯并三唑、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-十一碳-7-烯（1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene，DBU）等鹼或三苯基膦等磷化合物、偶氮雙異丁腈等硬化劑。進而，可使用作為使用所述環氧化合物時的硬化助劑而說明的光酸產生劑或光鹼產生劑。

【0243】 作為將烯丙基化合物用作所述硬化性化合物時的硬化

助劑，可使用：偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯等偶氮起始劑；酮過氧化物、過氧化縮酮、氫過氧化物、二烷基過氧化物、二醯基過氧化物、過氧化二碳酸酯、過氧化酯等過氧化物；2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基丙烷-1,1'-羥基環己基苯基酮等苯乙酮系；安息香、安息香乙醚等安息香系；二苯甲酮等二苯甲酮系；醯基氧化膦等磷系；硫雜蒽酮等硫系；苯偶醯、9,10-菲醌等苯偶醯系；過氧二碳酸鹽（peroxydicarbonate）系等硬化劑。進而，可使用作為使用所述環氧化合物時的硬化助劑而說明的光酸產生劑或光鹼產生劑。

【0244】（硬化助劑的含有比例）

於本發明中的組成物含有硬化助劑的情形時，該硬化助劑的含有比例只要為本組成物可良好地硬化而獲得硬化物的範圍即可。例如，相對於[A]聚合物及硬化性化合物的合計 100 質量份，較佳為 5 質量份以上且 20 質量份以下，更佳為 5 質量份以上且 10 質量份以下。

【0245】[溶劑]

本發明中的組成物亦可視需要而含有溶劑。作為所述溶劑，例如可列舉：N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、1,3-二甲基2-咪唑啶酮、N-甲基-2-吡咯啶酮、N-乙基-2-吡咯啶酮等醯胺系溶劑；γ-丁內酯、乙酸丁酯等酯系溶劑；環戊酮、環己酮、甲基乙基酮、二苯甲酮等酮系溶劑；1,2-甲基乙烷、二苯基醚等醚系溶劑；1-甲氧基-2-丙醇、丙二醇甲醚乙酸酯等多官能性溶劑；環丁碸、

二甲基亞碸、二乙基亞碸、二甲基碸、二乙基碸、二異丙基碸、二苯基碸等碸系溶劑，除此以外可列舉二氯甲烷、苯、甲苯、二甲苯、二烷氧基苯（烷氧基的碳數 1～4）、三烷氧基苯（烷氧基的碳數 1～4）等。該些溶劑可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0246】（溶劑的含有比例）

所述溶劑的含有比例並無特別限定，例如可設為相對於[A]聚合物及硬化性化合物的合計 100 質量份而為 0 質量份以上且 2000 質量份以下(尤其為 0 質量份以上且 200 質量份以下)，另外，於對於有機溶媒的溶解性高的情形時，可設為 50 質量份以上且 100,000 質量份以下。

【0247】[其他成分]

本發明中的組成物亦可進而於無損本發明的效果的範圍內含有其他成分。作為所述其他成分，例如可列舉：抗氧化劑、強化劑、潤滑劑、阻燃劑、抗菌劑、著色劑、脫模劑、發泡劑、[A]聚合物以外的其他聚合物等。再者，該些其他成分可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0248】作為所述抗氧化劑，例如可列舉：受阻酚系化合物、磷系化合物、硫系化合物、金屬系化合物、受阻胺系化合物等。該些中，較佳為受阻酚系化合物。

【0249】作為受阻酚系化合物，較佳為分子量為 500 以上者。作為分子量為 500 以上的受阻酚系化合物，例如可列舉：三乙二醇-雙[3-(3-第三丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇-雙

[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、2,4-雙-(正辛硫基)-6-(4-羥基-3,5-二-第三丁基苯胺基)-3,5-三嗪、季戊四醇四[3-(3,5-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、1,1,3-三[2-甲基-4-〔3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙醯氧基〕-5-第三丁基苯基]丁烷、2,2-硫基-二伸乙基雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、十八烷基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、N,N-六亞甲基雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基-苯丙醛)、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)苯、三-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)-異氰脲酸酯、3,9-雙[2-〔3-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基〕-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷等。

【0250】 於本發明中的組成物含有抗氧化劑的情形時，該抗氧化劑的含有比例例如可設為相對於[A]聚合物及硬化性化合物的合計 100 質量份而為 0.01 質量份以上且 10 質量份以下。

【0251】 [組成物的製備方法]

本發明中的組成物的製備方法並無特別限定，例如可藉由將[A]聚合物、硬化性化合物、及視需要的其他添加劑（例如硬化助劑、溶劑、抗氧化劑等其他成分）均勻地混合而製備。另外，組成物的形態可為液狀、膏狀等。尤其，本發明中的[A]聚合物的溶解性優異，因而可藉由使其溶解於液狀的硬化性化合物中而製成無溶劑系組成物。

【0252】 ＜硬化物＞

本發明的硬化物是使所述本發明的組成物硬化而獲得。所述

硬化物的形狀並無特別限定，可根據用途或目的等而以適當的形狀來形成成形體。另外，組成物的硬化方法並無特別限定，通常利用藉由加熱而熱硬化的方法、或藉由光的照射而光硬化的方法。再者，該些方法亦可併用。

【0253】 於熱硬化的情形時，溫度較佳為 50℃～200℃，更佳為 100℃～200℃，進而佳為 100℃～180℃。加熱時間較佳為 0.5 小時～36 小時，更佳為 0.5 小時～24 小時。另外，於光硬化的情形時，作為所照射的光，例如可列舉可見光、紫外線、近紅外線、遠紅外線、電子束等。

【0254】 本發明中的硬化物含有耐熱性及機械特性優異的[A]聚合物，因而可抑制熱劣化，並且可賦予高的機械特性及高的尺寸穩定性。所述硬化物例如可藉由模具成形法、擠出成形法、溶劑流延法等而製造。於硬化物為透鏡的情形時，對於透鏡的製造而言適宜的是模具成形法。於硬化物為光學膜或印刷配線板用絕緣性膜的情形時，對於該些的製造而言適宜的是擠出成形法或溶劑流延法，更佳為擠出成形法。

【0255】 作為所述光學膜的平均厚度的下限，較佳為 10 μm。作為所述平均厚度的上限，較佳為 1,000 μm，更佳為 500 μm。

【0256】 ＜積層體＞

本發明的積層體具備基板、以及於該基板上使用所述本發明的組成物所形成的硬化物層。作為所述基板，就接著性或實用上的觀點而言，可列舉無機基板、金屬基板、樹脂基板等。作為所

述無機基板，例如可列舉具有矽、碳化矽、氮化矽、氧化鋁、玻璃、氮化鎵等作為成分的無機基板。作為所述金屬基板，例如可列舉將銅、鋁、金、銀、鎳、鈀等作為成分的金屬基板。作為所述樹脂基板，例如可列舉液晶聚合物、聚醯亞胺、聚苯硫醚、聚醯胺（尼龍）、聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚烯烴等的基板。

【0257】 所述樹脂硬化物層可藉由於基板上塗佈組成物後，使其熱硬化或光硬化而獲得。硬化物層的厚度並無特別限定，例如可為 10 μm～3 mm。

【0258】 本發明的組成物、其硬化物及積層體可適宜地用於航空器產業或自動車產業等運輸機產業中所使用的結構用材料領域、電氣電子產業中所使用的電氣電子材料領域等。具體而言，例如可適宜地用於：電氣電子零件的密封材料、層間絕緣膜、應力緩和用底漆；積層板（印刷配線基板、層間接著劑、阻焊劑、焊料膏）；接著劑（導電性接著劑、導熱性接著劑/接著片）；各種結構材料中使用的結構接著劑·預浸料；各種塗佈、光學零件（波長板、相位差板等光學膜；圓錐透鏡、球面透鏡、圓筒透鏡等各種特殊透鏡；透鏡陣列等）、印刷配線板用絕緣性膜等。尤其，可適宜地用作「關於藉由準分子雷射剝蝕於超薄乾膜聚合物介電質中形成 20 μm 間距微通孔以於玻璃中介層上達成多層 RDL 的演示（Demonstration of 20μm Pitch Micro-vias by Excimer Laser Ablation in Ultra-thin Dry-film Polymer Dielectrics for Multi-layer

RDL on Glass Interposers)」、「2015 年 IEEE 電子器件與科技會議（2015 IEEE Electronic Components & Technology Conference）, 922-927」、「關於具有環形聚合物凸環及摻雜焊料合金的超薄 BGA 封裝的增強系統級可靠性的演示（Demonstration of enhanced system-level reliability of ultra-thin BGA packages with circumferential polymer collars and doped solder alloys)」、「2016 年 IEEE 第 66 屆電子器件與科技會議（2016 IEEE 66th Electronic Components and Technology Conference）, 1377-1385」、「具有用於 LTE 應用的超薄玻璃基板的 RF 前端 3D IPAC 模組的建模、設計、製造及演示（Modeling, Design, Fabrication and Demonstration of RF Front-End 3D IPAC Module with Ultra-thin Glass Substrates for LTE Applications)」、「2016 年 IEEE 第 66 屆電子器件與科技會議（2016 IEEE 66th Electronic Components and Technology Conference）, 1297-1302」、「用於智慧型行動應用處理器的超薄低翹曲玻璃 BGA 封裝的設計、演示及特性描述（Design, Demonstration and Characterization of Ultra-thin Low-warpage Glass BGA Packages for Smart Mobile Application Processor)」、「2016 年 IEEE 第 66 屆電子器件與科技會議（2016 IEEE 66th Electronic Components and Technology Conference）, 1465-1470」、「超薄玻璃 3D IPD 雙訊器的設計與演示（Design and Demonstration of Ultra-thin Glass 3D IPD Diplexers)」, 「2016 年 IEEE 第 66 屆電子器件與科技會議（2016 IEEE 66th Electronic

Components and Technology Conference），2348-2352」）等中所記載的安裝結構的材料。

[實施例]

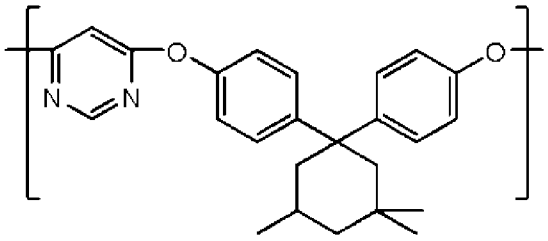
【0259】 以下，列舉實施例來對本發明進行更具體地說明。但是，本發明並不受該些實施例的任何制約。再者，下文只要並無特別說明，則份及%為質量基準。

【0260】 [1]聚合物的合成及組成物的製備（I）

（實施例 1）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入 1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷（BisTMC）（18.6 g、60.0 mmol）、4,6-二氯嘧啶（Pym）（8.9 g、60.0 mmol）、及碳酸鉀（11.1 g、81.0 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（64 g），於氮氣環境下，以 130℃反應 6 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（368 g），藉由過濾而去除鹽後，將該溶液投入至甲醇（9.1 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後使用真空乾燥機，於減壓下、以 120℃乾燥 12 小時，從而獲得具有由下述式（P-1）所表示的結構單元的聚合物 P-1（產量：20.5 g、產率：90%、重量平均分子量（Mw）：32,000、玻璃轉移溫度（Tg）：206℃）。

【0261】 [化 54]



(P-1)

【0262】 再者，玻璃轉移溫度（Tg）設定為使用動態黏彈性測定裝置（精工儀器（Seiko Instruments）公司製造、「DMS7100」），以頻率 1 Hz、升溫速度 10℃/分鐘進行測定而損失正切（loss tangent）變得極大的溫度。再者，損失正切設定為儲存彈性係數除以損失彈性係數所得的值。

【0263】 另外，重量平均分子量（Mw）是使用凝膠滲透層析儀（gel permeation chromatograph，GPC）裝置（東曹公司的「HLC-8320 型」），以下述條件進行測定。

管柱：連結東曹公司的「TSK 凝膠（TSKgel）α-M」與東曹公司的「TSK 凝膠保護柱（TSKgel guardcolumn）α」而成的管柱

展開溶媒：N-甲基-2-吡咯啶酮

管柱溫度：40℃

流速：1.0 mL/分鐘

試樣濃度：0.75 質量%

試樣注入量：50 μL

檢測器：示差折射計

標準物質：單分散聚苯乙烯

【0264】 利用攪拌器（stirrer），將 10 份的聚合物 P-1、及硬化性

化合物[液狀的環氧化合物（雙酚 A 型環氧樹脂、「JER828」、三菱化學公司製造、環氧當量：190 meq/g）]90 份於 130℃下攪拌 30 分鐘。然後，混合硬化助劑[熱硬化劑（1-苄基-2-甲基咪唑、「BMI 12」、三菱化學公司製造）]5 份而製備組成物。

【0265】（實施例 2）

除了變更為 20 份的實施例 1 中獲得的聚合物 P-1、及硬化性化合物[液狀的環氧化合物（雙酚 A 型環氧樹脂、「JER828」、三菱化學公司製造、環氧當量：190 meq/g）]80 份以外，以與實施例 1 相同的方式來製備組成物。

【0266】（實施例 3）

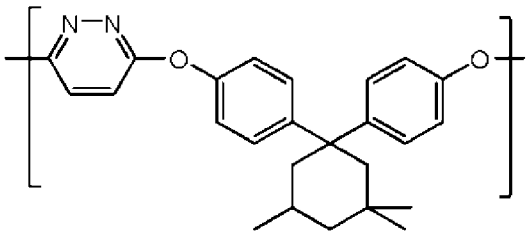
除了變更為 40 份的實施例 1 中獲得的聚合物 P-1、及硬化性化合物[液狀的環氧化合物（雙酚 A 型環氧樹脂、「JER828」、三菱化學公司製造、環氧當量：190 meq/g）]60 份以外，以與實施例 1 相同的方式來製備組成物。

【0267】（實施例 4）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入 1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷（BisTMC）（10.7 g、34.5 mmol）、3,6-二氯噠嗪（Pyd）（5.1 g、34.2 mmol）、及碳酸鉀（6.5 g、47.0 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（36 g），於氮氣環境下，以 145℃反應 9 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（150 g）進行稀釋，藉由過濾而去除鹽後，將該溶液投入至甲醇（3 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並

回收，然後以與實施例 1 相同的條件進行乾燥，從而獲得具有由下述式（P-2）所表示的結構單元的聚合物 P-2（產量：7.6 g、產率：48%、重量平均分子量（Mw）：30,000、玻璃轉移溫度（Tg）：232℃）。再者，重量平均分子量及玻璃轉移溫度是以與實施例 1 相同的方式進行測定。

【0268】 [化 55]



(P-2)

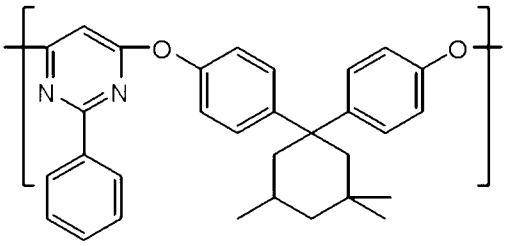
【0269】 除了變更為 10 份的聚合物 P-2、及硬化性化合物[液狀的環氧化合物（雙酚 A 型環氧樹脂、「JER828」、三菱化學公司製造、環氧當量：190 meq/g）]90 份以外，以與實施例 1 相同的方式來製備組成物。

【0270】 （實施例 5）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入 1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷（BisTMC）（18.6 g、60.0 mmol）、4,6-二氯-2-苯基嘧啶（PhPym）（13.7 g、61.1 mmol）、及碳酸鉀（11.4 g、82.5 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（75 g），於氮氣環境下，以 130℃反應 6 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（368 g）進行稀釋，藉由過濾而去除鹽後，將該溶液投入至甲醇（9.1 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後以與實施例 1 相同的條件進行乾燥，從

而獲得具有由下述式（P-3）所表示的結構單元的聚合物 P-3（產量：20.5 g、產率：90%、重量平均分子量（Mw）：187,000、玻璃轉移溫度（Tg）：223℃）。再者，重量平均分子量及玻璃轉移溫度是以與實施例 1 相同的方式進行測定。

【0271】 [化 56]



(P-3)

【0272】 除了變更為 10 份的聚合物 P-3、及硬化性化合物[液狀的環氧化合物（雙酚 A 型環氧樹脂、「JER828」、三菱化學公司製造、環氧當量：190 meq/g）]90 份以外，以與實施例 1 相同的方式來製備組成物。

【0273】 （實施例 6）

將 80 份的實施例 1 中獲得的聚合物 P-1、及硬化性化合物[液狀的環氧化合物（萘型環氧樹脂、「HP-4032D」、迪愛生（DIC）公司製造、環氧當量：141 meq/g）]20 份、硬化助劑[熱硬化劑（1-苄基-2-甲基咪唑、「BMI 12」、三菱化學公司製造）]5 份、以及溶劑（環戊酮）160 份混合來製備組成物。

【0274】 （實施例 7）

將 50 份的實施例 1 中獲得的聚合物 P-1、硬化性化合物[液狀的氰酸酯化合物（2,2'-雙(4-氰氧苯基)丙烷

（2,2-bis(4-cyanatophenyl)propane）、東京化成工業公司製造）]50份、硬化助劑[熱硬化劑（1-苄基-2-甲基咪唑、「BMI 12」、三菱化學公司製造）]5份、及溶劑（環戊酮）160份混合來製備組成物。

【0275】（比較例1）

利用攪拌器（stirrer），將聚苯醚（polyphenylene ether，PPE）（玻璃轉移溫度（Tg）：215℃）10份、及硬化性化合物[液狀的環氧化合物（雙酚A型環氧樹脂、「JER828」、三菱化學公司製造、環氧當量：190 meq/g）]90份於130℃下攪拌30分鐘。然後，混合硬化助劑[熱硬化劑（1-苄基-2-甲基咪唑、「BMI 12」、三菱化學公司製造）]5份而製備組成物。

【0276】（比較例2）

將硬化性化合物[液狀的環氧化合物（雙酚A型環氧樹脂、「JER828」、三菱化學公司製造、環氧當量：190 meq/g）]100份、及硬化助劑[熱硬化劑（1-苄基-2-甲基咪唑、「BMI 12」、三菱化學公司製造）]5份混合來製備組成物。

【0277】（比較例3）

於比較例2所製備的組成物中進而混合溶劑（環戊酮）160份來製備組成物。

【0278】（比較例4）

將硬化性化合物[液狀的氰酸酯化合物（2,2'-雙(4-氰氧苯基)丙烷、東京化成工業公司製造）]100份、硬化助劑[熱硬化劑（1-苄基-2-甲基咪唑、「BMI 12」、三菱化學公司製造）]5份、及溶劑

（環戊酮）160 份混合來製備組成物。

【0279】 （比較例 5）

混合 100 份的聚合物 P-1、及 160 份的溶劑（環戊酮），藉此而用作組成物。

【0280】 [2]組成物及使用其而獲得的硬化物的評價及其結果

（2-1）組成物的特性（溶解性、溶解性變化）

＜溶解性＞

關於實施例 1～實施例 5 及比較例 1～比較例 2 的各組成物，藉由目視來對製備各組成物時，將聚合物及液狀的硬化性化合物於 130℃下攪拌 30 分鐘時的、聚合物對於硬化性化合物的溶解性進行評價。此時，將未確認到凝聚物而為均勻溶液的情況評價為「○」，將殘留有凝聚物的情況評價為「Δ」，將完全未溶解的情況評價為「×」。將其結果示於表 1 中。

【0281】 ＜溶解性變化＞

關於實施例 6～實施例 7 及比較例 3～比較例 5 的各組成物，以如下方式來對硬化前後的對於有機溶媒的溶解性的變化進行評價。

（硬化前的溶解性）

將各組成物 1 份、與有機溶媒[N-甲基-2-吡咯啶酮（N-methyl-2-pyrrolidone，NMP）]100 份混合，來評價對於 NMP 的溶解性。此時，將未確認到凝聚物而為均勻溶液的情況評價為「溶解」，將殘留有凝聚物的情況評價為「不溶」。

（硬化後的溶解性）

藉由棒塗機將各組成物塗佈於脫模膜上，於 70℃下加熱 15 分鐘。繼而，於 120℃下加熱 15 分鐘後，進而於 180℃下加熱 2 小時，藉此而製成評價用的硬化物（2 cm×3 cm×厚度 50 μm）。然後，使所獲得的硬化物於在 NMP（50 mL）中、於室溫下浸漬 24 小時後乾燥。並且，根據式[（浸漬乾燥後的硬化物的重量）/（浸漬前的硬化物的重量）×100]來算出殘存率（%），將該值為 90%以上的情況評價為「不溶」，將小於 90%的情況評價為「溶解」。

（評價基準）

將硬化前的組成物對於 NMP 的溶解性為「溶解」、且硬化後的硬化物對於 NMP 的溶解性為「不溶」的情況評價為「○」。另一方面，將硬化前的組成物對於 NMP 的溶解性為「溶解」、且硬化後的硬化物對於 NMP 的溶解性為「溶解」的情況評價為「×」。將其結果示於表 2 中。

【0282】（2-2）硬化物的特性[耐化學品性、韌性（拉伸強度、拉伸伸長率、剪切強度）、耐熱性（玻璃轉移溫度）]

對於使用實施例 1～實施例 7 及比較例 1～比較例 5 的各組成物而獲得的硬化物，以如下方式對各特性進行評價或分析。

＜耐化學品性＞

藉由經脫模處理的晶圓來夾持各組成物，並於 180℃下加熱 2 小時，藉此而製成評價用的硬化物（2 cm×3 cm×厚度 50 μm）。然後，使所獲得的硬化物於在 N-甲基-2-吡咯啶酮（NMP）50 mL 中、

於室溫下浸漬 24 小時後乾燥。並且，根據式[（浸漬乾燥後的硬化物的重量）/（浸漬前的硬化物的重量）×100]來算出殘存率（%），將該值為 90%以上的情況評價為「○」，將小於 90%的情況評價為「×」。將其結果示於表 1～表 2 中。

【0283】 ＜拉伸強度及拉伸伸長率＞

藉由經脫模處理的晶圓來夾持各組成物，並於 180℃下加熱 2 小時，藉此而製成評價用的硬化物（5 mm×1 cm×厚度 50 μm）。使用英斯特朗（Instron）公司製造的「Instron5567」，以 5 mm/分鐘來拉伸所製成的硬化物，將斷裂時的最大應力視為拉伸強度，將最大伸長率視為拉伸伸長率。將其結果示於表 1～表 2 中。

【0284】 ＜剪切強度＞

藉由利用磷酸進行了陽極氧化處理的鋁板（25 mm×100 mm×厚度 2 mm）來夾持各組成物，並於 180℃下加熱 2 小時，藉此而製成剪切強度評價用的試片。對於所製成的試片，將依據日本工業標準（Japanese Industrial Standards，JIS）K6850，使用英斯特朗公司製造的「Instron5567」，以拉伸速度 1 mm/分鐘拉伸試片時的最大負荷視為剪切強度。將結果示於表 1～表 2 中。再者，於實施例 1～實施例 5 及比較例 1～比較例 2 中，將組成物中的硬化助劑自 1-苄基-2-甲基咪唑 5 份變更為二氰二胺[熱硬化劑、「DICY 7」（50%粒徑為 3 μm 的微粒子品）、三菱化學公司製造]5 份來進行該評價。

【0285】 ＜玻璃轉移溫度＞

藉由經脫模處理的晶圓來夾持各組成物，並於 180℃下加熱 2 小時，藉此而製成評價用的硬化物（3 mm×1 cm×厚度 50 μm）。然後，利用 DMS 試驗器（型號「艾薩特（EXSTAR）4000」、精工儀器公司製造），於 23℃～350℃的溫度範圍內，以 1 Hz 的測定條件對所獲得的硬化物進行測定，將 Tanδ 視為玻璃轉移溫度。將其結果示於表 1～表 2 中。

【0286】 [表 1]

		實施例					比較例	
		1	2	3	4	5	1	2
[A]聚合物	種類	P-1	P-1	P-1	P-2	P-3	-	-
	質量份	10	20	40	10	10		
比較聚合物	種類	-	-	-	-	-	PPE	-
	質量份						10	
硬化性化合物	種類	環氧化合物	環氧化合物	環氧化合物	環氧化合物	環氧化合物	環氧化合物	環氧化合物
	質量份	90	80	60	90	90	90	100
硬化助劑	質量份	5	5	5	5	5	5	5
聚合物的特性	Tg（℃）	206	206	206	232	223	215	-
組成物的特性	溶解性	○	○	○	○	○	Δ	-
硬化物的特性	耐化學品性	○	○	○	○	○	○	○
	拉伸強度（MPa）	70	-	-	-	56	44	46
	拉伸伸長率（%）	11	-	-	-	10	6	4
	剪切強度（MPa）	24	32	31	32	20	15	18
	Tg（℃）	168	177	177	173	162	150	157

【0287】 [表 2]

		實施例		比較例		
		6	7	3	4	5
[A]聚合物	種類	P-1	P-1	-	-	P-1
	質量份	80	50			100
比較聚合物	種類	-	-	-	-	-
	質量份					

硬化性化合物	種類	環氧化合物	氰酸酯化合物	環氧化合物	氰酸酯化合物	-
	質量份	20	50	100	100	
硬化助劑	質量份	5	5	5	5	-
聚合物的特性	Tg（℃）	206	206	-	-	206
組成物的特性	溶解性變化	○	○	○	○	×
硬化物的特性	耐化學品性	○	○	○	○	×
	拉伸強度（MPa）	89	100	46	93	65
	拉伸伸長率（%）	3	4	4	10	11
	剪切強度（MPa）	-	-	-	-	-
	Tg（℃）	220	230	157	173	220

【0288】 （2-3）評價結果

根據表 1 中的溶解性的評價結果，包含[A]聚合物（所述[1]中獲得的聚合物 P-1、聚合物 P-2 及聚合物 P-3 的任一者）的實施例 1～實施例 5 的組成物為均勻溶液，評價是「○」。另一方面，包含已知的樹脂（聚苯醚）來代替[A]聚合物的比較例 1 的組成物並非均勻溶液，殘留有凝聚物，評價是「Δ」。據此可確認到：與已知的樹脂（聚苯醚）相比，實施例 1～實施例 5 中所含的[A]聚合物對於環氧化合物等硬化性化合物的溶解性優異。另外，如上所述，實施例 1～實施例 5 的組成物對於硬化性化合物的溶解性優異，因而可用作非溶劑系的組成物。

【0289】 另外，根據表 2 中的溶解性變化的評價結果，包含[A]聚合物 P-1 且不含硬化性化合物的比較例 5 的硬化物溶於以 N-甲基吡咯啶酮為代表的溶劑，評價是「×」。與此相對，包含[A]聚合物 P-1 與硬化性化合物（環氧化合物、或氰酸酯化合物）的實施例 6～實施例 7 的各硬化物難溶於以 N-甲基吡咯啶酮為代表的溶

劑，評價是「○」。據此可確認到：藉由調配所述硬化性化合物，組成物的硬化後的溶解性發生變化，耐化學品性提升。

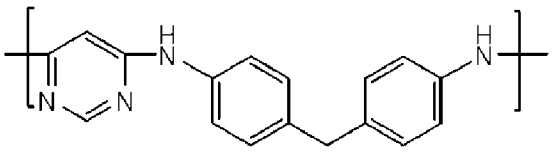
【0290】 進而，根據表 1～表 2 中的拉伸強度、拉伸伸長率及剪切強度的評價結果，可確認到：相較於包含已知的樹脂（聚苯醚）的比較例 1 的硬化物，包含[A]聚合物的實施例 1～實施例 7 的硬化物的強度提升。進而，根據硬化物的玻璃轉移溫度的結果，可確認到：相較於比較例 1 的組成物的硬化物，實施例 1～實施例 7 的組成物的硬化物的耐熱性提升。

【0291】 [3]聚合物的合成（II）

（實施例 8）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入雙(4-胺基苯基)甲烷（19.8 g、100.0 mmol）、4,6-二氯嘧啶（14.9 g、100.0 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（81 g），於氮氣環境下，以 145℃反應 8 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（100 g），並投入至甲醇（3.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後使用真空乾燥機，於減壓下、以 120℃乾燥 15 小時，從而獲得具有下述式（P-4）所示的結構單元的聚合物 P-4（產量 26.3 g、產率 96%）。

【0292】 [化 57]

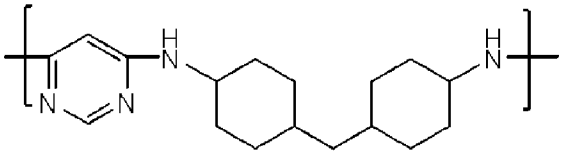


(P-4)

【0293】 （實施例 9）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入雙(4-胺基環己基)甲烷（15.8 g、75.0 mmol）、4,6-二氯嘧啶（11.2 g、75.0 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（63 g），於氮氣環境下，以 145℃反應 7 小時。反應結束後，投入至甲醇（2.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後以與實施例 1 相同的條件進行乾燥，從而獲得具有下述式（P-5）所示的結構單元的聚合物 P-5（產量 10.1 g、產率 47%）。

【0294】 [化 58]

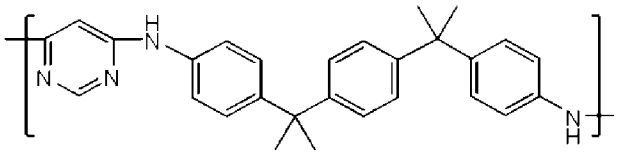


(P-5)

【0295】 （實施例 10）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入 α,α'-雙(4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯（17.2 g、50.0 mmol）、4,6-二氯嘧啶（7.4 g、50.0 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（58 g），於氮氣環境下，以 145℃反應 12 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（80 g），並投入至甲醇（3.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後以與實施例 1 相同的條件進行乾燥，從而獲得具有下述式（P-6）所示的結構單元的聚合物 P-6（產量 20.2 g、產率 96%）。

【0296】 [化 59]



(P-6)

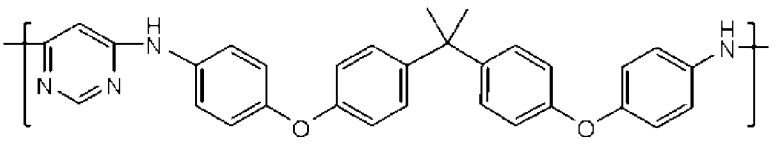
【0297】 （實施例 11）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入 2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷（24.6 g、60.0 mmol）、4,6-二氯嘧啶（8.9 g、60.0 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（78 g），於氮氣環境下，以 145℃反應 8 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（100 g），並投入至甲醇（3.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後以與實施例 1 相同的條件進行乾燥，從而獲得具有下述式（P-7）所示的結構單元的聚合物 P-7（產量 20.7 g、產率 71%）。

【0298】 聚合物 P-7 的結構是使用核磁共振裝置（日本電子公司的「ECX400P」），並使用氘代二甲基亞碸作為測定溶媒，藉由 ^{1}H-NMR 進行鑑定。將化學位移值示於以下。

^{1}H-NMR（DMSO-d6、400 MHz） δ（ppm）：1.60 (s,6H), 6.07 (s,1H), 6.88 (d,4H), 7.00 (d,4H), 7.20 (d,4H), 7.46 (d,4H), 8.31 (s,1H), 9.81 (s,2H)

【0299】 [化 60]

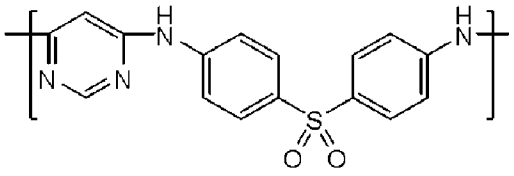


(P-7)

【0300】 （實施例 12）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入雙(4-胺基苯基)碸（24.8 g、100.0 mmol）、4,6-二氯嘧啶（14.9 g、100.0 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（93 g），於氮氣環境下，以 160℃反應 14 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（100 g），並投入至甲醇（3.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後使用真空乾燥機，於減壓下、以 120℃乾燥 14 小時，從而獲得具有下述式（P-8）所示的結構單元的聚合物 P-8（產量 30.8 g、產率 95%）。

【0301】 [化 61]



(P-8)

【0302】 （實施例 13）

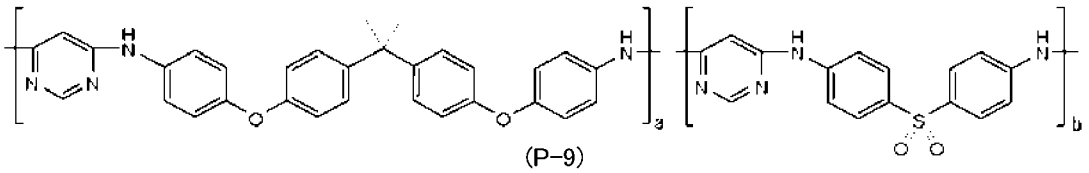
於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入 2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷（16.4 g、40.0 mmol）、雙(4-胺基苯基)碸（9.9 g、40.0 mmol）、4,6-二氯嘧啶（11.9 g、80.0 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（89 g），於氮氣環境下，以 145℃反應 8 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（100 g），並投入至甲醇（3.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後使用真空乾燥機，於減壓下、以 120℃乾燥 16 小時，從而獲得具有下述式（P-9）所示的結構單元的聚合物 P-9（產量 12.5 g、產率 39%）。再者，該聚合物中的構成單元

的比（a：b）為 50：50（mol%）。

【0303】 聚合物 P-9 的結構與實施例 11 同樣地藉由 ^{1}H-NMR 進行鑑定。將此時的化學位移值示於以下。

^{1}H-NMR（DMSO-d6、400 MHz） δ（ppm）：1.59 (s,6H), 6.07-6.30 (m,2H), 6.84-6.87 (m,4H), 6.95-6.98 (m,4H), 7.17-7.19 (m,4H), 7.51-7.53 (m,4H), 7.77-7.83 (m,8H), 8.21-8.40 (m,2H), 9.10-9.25 (m,2H), 9.66-9.81 (m,2H)

【0304】 [化 62]

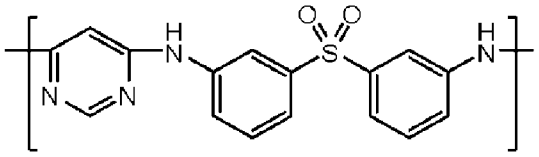


(P-9)

【0305】 （實施例 14）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入雙(3-胺基苯基)碸（12.4 g、50.0 mmol）、4,6-二氯嘧啶（7.4 g、50.0 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（46 g），於氮氣環境下，以 145℃反應 15 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（50 g），並投入至甲醇（3.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後使用真空乾燥機，於減壓下、以 120℃乾燥 13 小時，從而獲得具有下述式（P-10）所示的結構單元的聚合物 P-10（產量 14.9 g、產率 92%）。

【0306】 [化 63]

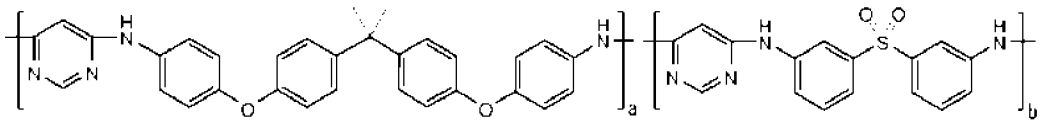


(P-10)

【0307】 （實施例 15）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入 2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷（16.4 g、40.0 mmol）、雙(3-胺基苯基)碸（9.9 g、40.0 mmol）、4,6-二氯嘧啶（11.9 g、80.0 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（89 g），於氮氣環境下，以 145℃反應 7 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（100 g），並投入至甲醇（3.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後使用真空乾燥機，於減壓下、以 120℃乾燥 13 小時，從而獲得具有下述式（P-11）所示的結構單元的聚合物 P-11（產量 30.3 g、產率 93%）。再者，該聚合物中的構成單元的比（a：b）為 50：50（mol%）。

【0308】 [化 64]



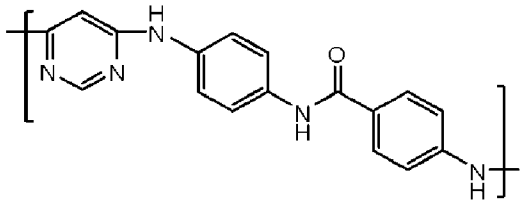
(P-11)

【0309】 （實施例 16）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入 4,4'-二胺基苯甲醯苯胺（18.2 g、80.0 mmol）、4,6-二氯嘧啶（11.9 g、80.0 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（70 g），於氮氣環境下，以 145℃反應 9 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（80 g），並投入至甲

醇（3.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後以與實施例 1 相同的條件進行乾燥，從而獲得具有下述式（P-12）所示的結構單元的聚合物 P-12（產量 8.7 g、產率 36%）。

【0310】 [化 65]

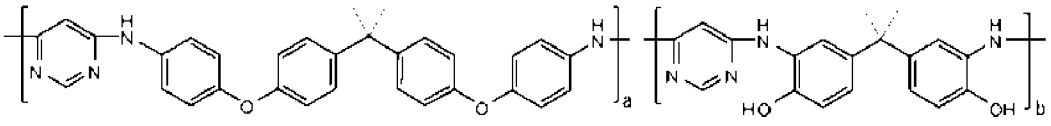


(P-12)

【0311】 （實施例 17）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入 2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷（20.5 g、50.0 mmol）、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷（3.2 g、12.5 mmol）、4,6-二氯嘧啶（9.3 g、62.5 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（77 g），於氮氣環境下，以 145℃反應 8 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（100 g），並投入至甲醇（3.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後使用真空乾燥機，於減壓下、以 120℃乾燥 16 小時，從而獲得具有下述式（P-13）所示的結構單元的聚合物 P-13（產量 26.7 g、產率 94%）。再者，該聚合物中的構成單元的比（a：b）為 80：20（mol%）。

【0312】 [化 66]

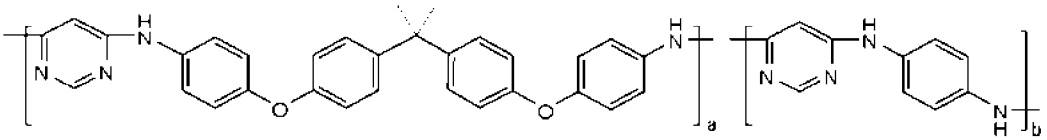


(P-13)

【0313】 （實施例 18）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入 2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷（20.5 g、50.0 mmol）、1,4-苯二胺（5.4 g、50.0 mmol）、4,6-二氯嘧啶（14.9 g、100.0 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（95 g），於氮氣環境下，以 145℃反應 5.5 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（100 g），並投入至甲醇（3.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後使用真空乾燥機，於減壓下、以 120℃乾燥 13 小時，從而獲得具有下述式（P-14）所示的結構單元的聚合物 P-14（產量 32.6 g、產率 97%）。再者，該聚合物中的構成單元的比（a：b）為 50：50（mol%）。

【0314】 [化 67]



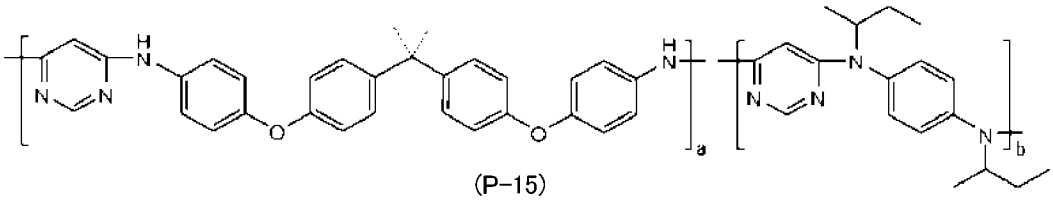
(P-14)

【0315】 （實施例 19）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入 2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷（16.8 g、40.9 mmol）、N,N'-二-第二丁基-1,4-苯二胺（9.0 g、40.9 mmol）、4,6-二氯嘧啶（12.2 g、81.9 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（87 g），於氮氣環境下，以 145℃反應 7.5

小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（100 g），並投入至甲醇（3.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後以與實施例 1 相同的條件進行乾燥，從而獲得具有下述式（P-15）所示的結構單元的聚合物 P-15（產量 9.9 g、產率 31%）。再者，該聚合物中的構成單元的比（a：b）為 50：50（mol%）。

【0316】 [化 68]

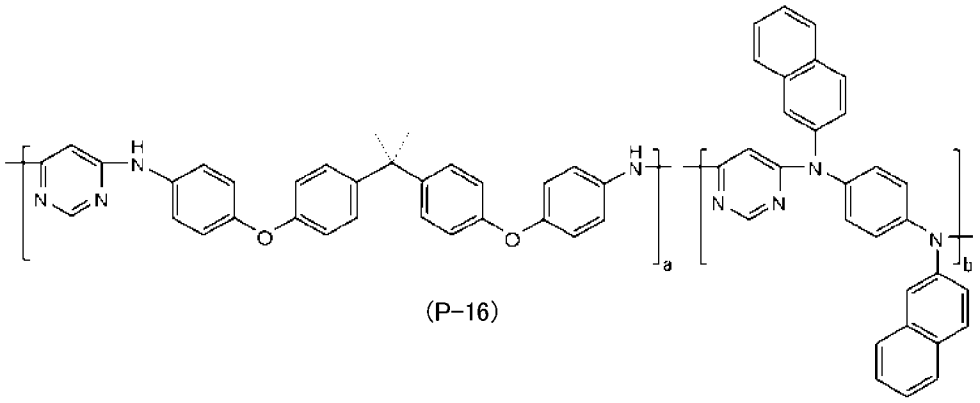


(P-15)

【0317】 （實施例 20）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入 2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷（12.3 g、30.0 mmol）、N,N'-二-β-萘基-1,4-苯二胺（10.8 g、30.0 mmol）、4,6-二氯嘧啶（8.9 g、60.0 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（75 g），於氮氣環境下，以 145℃反應 7 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（100 g），並投入至甲醇（3.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後以與實施例 1 相同的條件進行乾燥，從而獲得具有下述式（P-16）所示的結構單元的聚合物 P-16（產量 18.6 g、產率 67%）。再者，該聚合物中的構成單元的比（a：b）為 50：50（mol%）。

【0318】 [化 69]

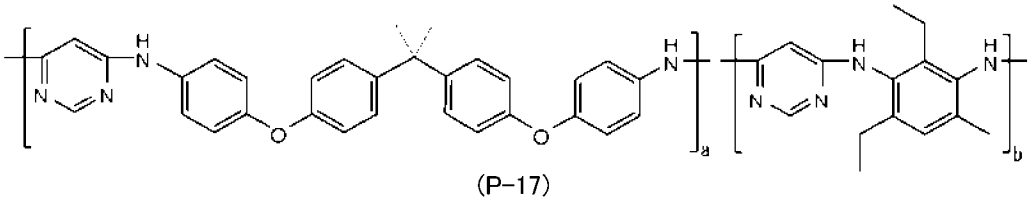


(P-16)

【0319】（實施例 21）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入 2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷（14.4 g、35.0 mmol）、2,4-二乙基-6-甲基-1,3-苯二胺（6.2 g、35.0 mmol）、4,6-二氯嘧啶（10.4 g、70.0 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（72 g），於氮氣環境下，以 145℃反應 13 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（100 g），並投入至甲醇（3.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後以與實施例 1 相同的條件進行乾燥，從而獲得具有下述式（P-17）所示的結構單元的聚合物 P-17（產量 12.2 g、產率 47%）。再者，該聚合物中的構成單元的比（a：b）為 50：50（mol%）。

【0320】 [化 70]



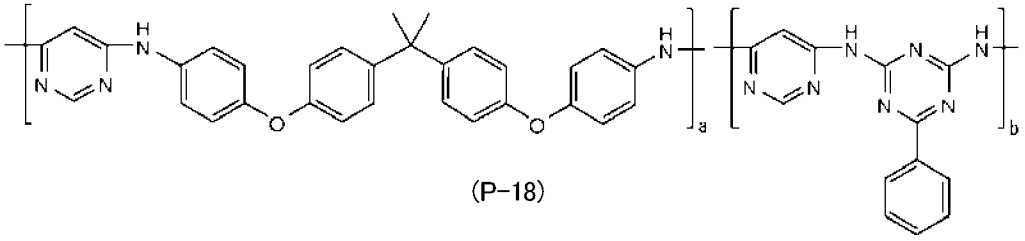
(P-17)

【0321】（實施例 22）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入 2,2-雙[4-(4-胺

基苯氧基)苯基]丙烷（20.5 g、50.0 mmol）、苯并胍胺（2.3 g、12.5 mmol）、4,6-二氯嘧啶（9.3 g、62.5 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（75 g），於氮氣環境下，以 145℃反應 15.5 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（100 g），並投入至甲醇（3.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後以與實施例 1 相同的條件進行乾燥，從而獲得具有下述式（P-18）所示的結構單元的聚合物 P-18（產量 11.6 g、產率 42%）。再者，該聚合物中的構成單元的比（a：b）為 80：20（mol%）。

【0322】 [化 71]



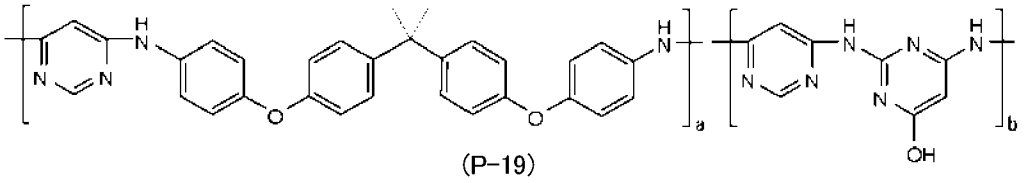
(P-18)

【0323】 （實施例 23）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入 2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷（20.5 g、50.0 mmol）、2,4-二胺基-6-羥基嘧啶（1.6 g、12.5 mmol）、4,6-二氯嘧啶（9.3 g、62.5 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（73 g），於氮氣環境下，以 145℃反應 8 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（100 g），並投入至甲醇（3.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後以與實施例 1 相同的條件進行乾燥，從而獲得具有下述式（P-19）所示的結構單元的聚合物 P-19（產

量 16.5 g、產率 62%）。再者，該聚合物中的構成單元的比（a：b）為 80：20（mol%）。

【0324】 [化 72]

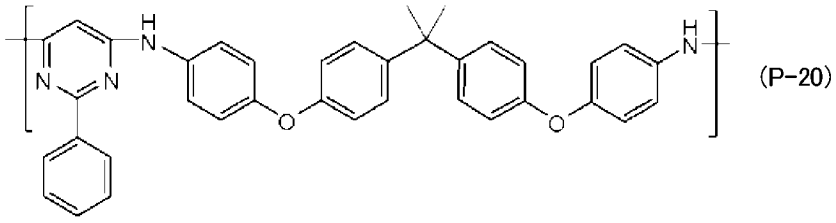


(P-19)

【0325】 （實施例 24）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入 2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷（8.2 g、20.0 mmol）、4,6-二氯-2-苯基嘧啶（4.5 g、20.0 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（30 g），於氮氣環境下，以 145℃反應 9.5 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（50 g），並投入至甲醇（2.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後以與實施例 1 相同的條件進行乾燥，從而獲得具有下述式（P-20）所示的結構單元的聚合物 P-20（產量 10.7 g、產率 95%）。

【0326】 [化 73]



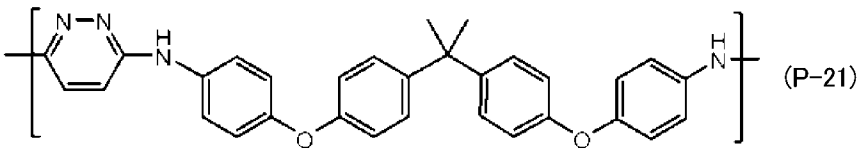
(P-20)

【0327】 （實施例 25）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入 2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷（24.6 g、60.0 mmol）、3,6-二氯噠嗪（8.9 g、

60.0 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（78 g），於氮氣環境下，以145℃反應 7 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（100 g），並投入至甲醇（3.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後以與實施例 1 相同的條件進行乾燥，從而獲得具有下述式（P-21）所示的結構單元的聚合物 P-21（產量 15.1 g、產率 52%）。

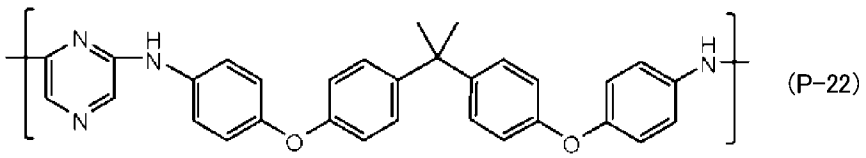
【0328】 [化 74]



【0329】 （實施例 26）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入 2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷（20.5 g、50.0 mmol）、2,6-二氯吡嗪（7.4 g、50.0 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（65 g），於氮氣環境下，以145℃反應 10 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（100 g），並投入至甲醇（3.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後以與實施例 1 相同的條件進行乾燥，從而獲得具有下述式（P-22）所示的結構單元的聚合物 P-22（產量 6.8 g、產率 28%）。

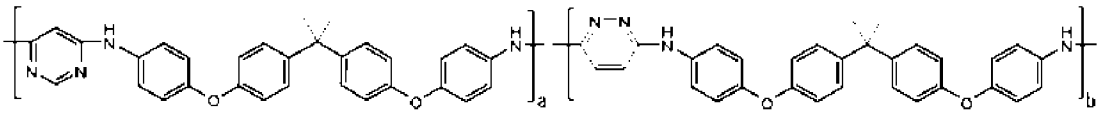
【0330】 [化 75]



【0331】 （實施例 27）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入 2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷（28.7 g、70.0 mmol）、4,6-二氯嘧啶（5.2 g、35.0 mmol）、3,6-二氯噠嗪（5.2 g、35.0 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（91 g），於氮氣環境下，以 145℃反應 8.5 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（100 g），並投入至甲醇（3.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後使用真空乾燥機，於減壓下、以 120℃乾燥 17 小時，從而獲得具有下述式（P-23）所示的結構單元的聚合物 P-23（產量 30.8 g、產率 90%）。再者，該聚合物中的構成單元的比（a：b）為 50：50（mol%）。

【0332】 [化 76]



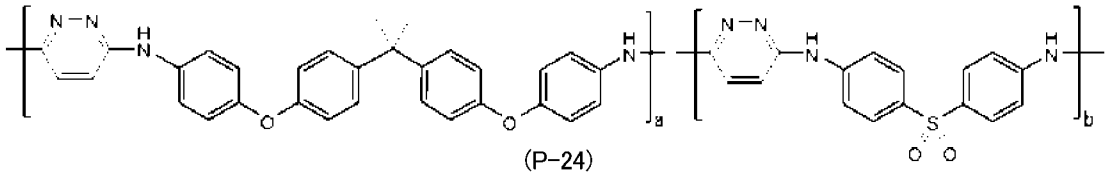
(P-23)

【0333】 （實施例 28）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入 2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷（16.4 g、40.0 mmol）、雙(4-胺基苯基)碸（9.9 g、40.0 mmol）、3,6-二氯噠嗪（11.9 g、80.0 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（89 g），於氮氣環境下，以 145℃反應 18 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（100 g），並投入至甲醇（3.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後使用真空乾燥機，於減壓下、以 120℃乾燥 17 小時，從而獲得具有下述式（P-24）所示的結構單元的聚合

物 P-24（產量 28.6 g、產率 88%）。再者，該聚合物中的構成單元的比（a：b）為 50：50（mol%）。

【0334】 [化 77]

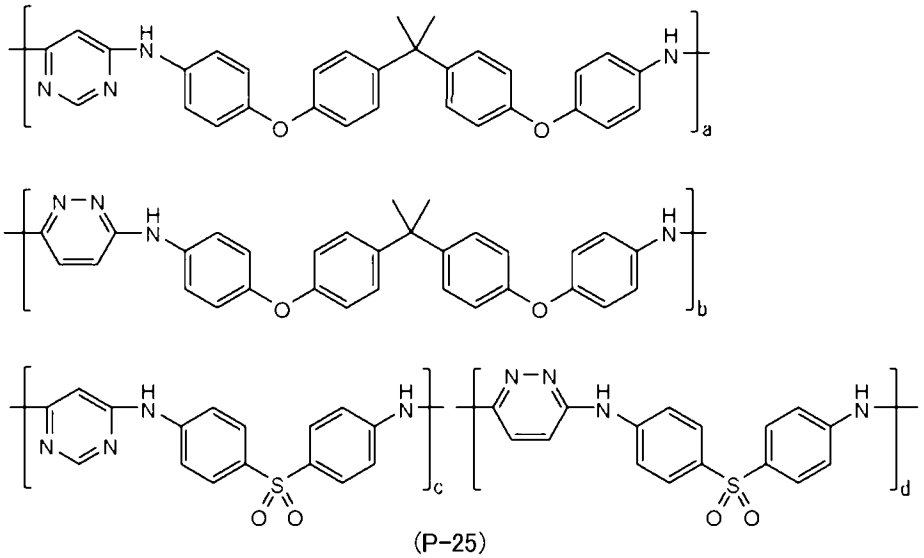


(P-24)

【0335】 （實施例 29）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入 2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷（16.4 g、40.0 mmol）、雙(4-胺基苯基)碸（9.9 g、40.0 mmol）、4,6-二氯嘧啶（6.0 g、40.0 mmol）、3,6-二氯噠嗪（6.0 g、40.0 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（89 g），於氮氣環境下，以 145℃反應 14 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（100 g），並投入至甲醇（3.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後使用真空乾燥機，於減壓下、以 120℃乾燥 14 小時，從而獲得具有下述式（P-25）所示的結構單元的聚合物 P-25（產量 25.8 g、產率 80%）。再者，該聚合物中的構成單元的比（a：b：c：d）為 25：25：25：25（mol%）。

【0336】 [化 78]

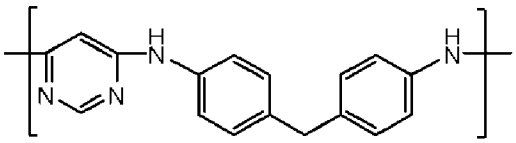


(P-25)

【0337】 （實施例 30）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入雙(4-胺基苯基)甲烷（19.8 g、100.0 mmol）、4,6-二氯嘧啶（14.9 g、100.0 mmol）、碳酸鉀（18.7 g、135 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（81 g），於氮氣環境下，以 130℃反應 8 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（100 g）進行稀釋，藉由過濾而將沈澱物去除。將濾液投入至甲醇（3.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後使用真空乾燥機，於減壓下、以 120℃乾燥 15 小時，從而獲得具有下述式（P-26）所示的結構單元的聚合物 P-26（產量 10.4 g、產率 38%）。

【0338】 [化 79]



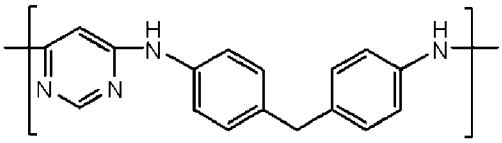
(P-26)

【0339】 （實施例 31）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入雙(4-胺基苯基)

甲烷（19.8 g、100.0 mmol）、4,6-二氯嘧啶（14.9 g、100.0 mmol）、碳酸鉀（18.7 g、135 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（81 g），於氮氣環境下，以 145℃反應 8 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（100 g）進行稀釋，藉由過濾而將沈澱物去除。將濾液投入至甲醇（3.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後使用真空乾燥機，於減壓下、以 120℃乾燥 15 小時，從而獲得具有下述式（P-27）所示的結構單元的聚合物 P-27（產量 17.0 g、產率 62%）。

【0340】 [化 80]



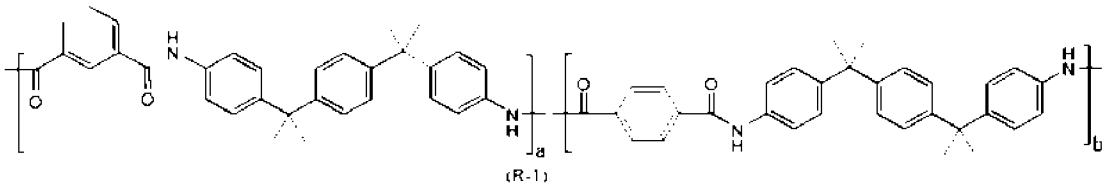
(P-27)

【0341】 （比較例 6）

於放入了攪拌子的二口圓底燒瓶中量入 α,α'-雙(4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯（12.1 g、35.0 mmol）、及三乙胺（7.4 g、72.8 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（67 g），製備二胺溶液。此外，使對苯二甲醯氯（3.5 g、17.3 mmol）及間苯二甲醯氯（3.5 g、17.3 mmol）溶解於 N-甲基-2-吡咯啶酮（9 g）中，製備羧酸二鹵化物溶液。將該羧酸二鹵化物溶液於攪拌下投入至所述二胺溶液中，於室溫下反應 1 小時。反應結束後，將聚合物溶液於強攪拌下投入至過量的甲醇中，對析出的固體進行過濾分離並回收。利用過量的離子交換水對所回收的固體進行 3 次清洗後，使用真空乾燥機，於減壓下、以 120℃乾燥 13 小時，從而獲得具有下述式（R-1）

所示的結構單元的聚合物 R-1（產量 14.8 g、產率 89%）。再者，該聚合物中的構成單元的比（a：b）為 50：50（mol%）。

【0342】 [化 81]



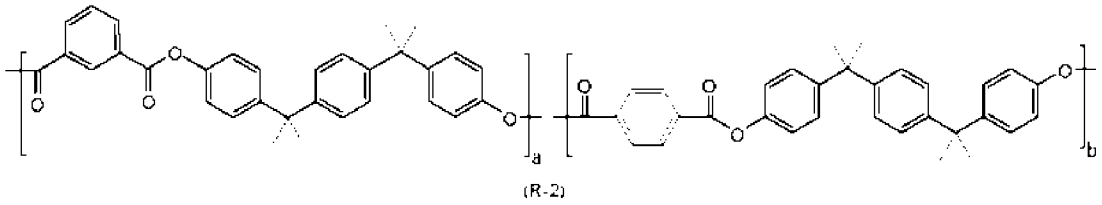
(R-1)

【0343】 （比較例 7）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入 α,α'-雙(4-羥基苯基)-1,4-二異丙基苯（17.3 g、50.0 mmol）、對第三丁基苯酚（0.105 g、0.7 mmol）、氫氧化鈉（4.2 g、105.7 mmol）、及三-正丁基苄基氯化銨（0.109 g、0.35 mmol），添加離子交換水（133 g），製備二醇水溶液。此外，使對苯二甲醯氯（5.1 g、25.2 mmol）及間苯二甲醯氯（5.1 g、25.2 mmol）溶解於二氯甲烷（96 mL）中，製備羧酸二鹵化物有機溶液。將該羧酸二鹵化物有機溶液於強攪拌下投入至所述二醇水溶液中，於室溫下歷時 2 小時進行界面縮聚反應。反應結束後，投入乙酸來將殘存的鹼金屬化合物中和。靜置而使水相與有機相分離後，藉由傾析（decantation）而抽取水相。對殘留的有機相，反覆進行 3 次利用等量的離子交換水進行水洗的作業。將清洗後的有機相於強攪拌下投入至過量的甲醇中，對析出的固體進行過濾分離並回收，然後以與實施例
1相同的條件進行乾燥，從而獲得具有下述式（R-2）所示的結構單元的聚合物 R-2（產量 21.6 g、產率 90%）。再者，該聚合物中的構成單元的

比（a：b）為 50：50（mol%）。

【0344】 [化 82]

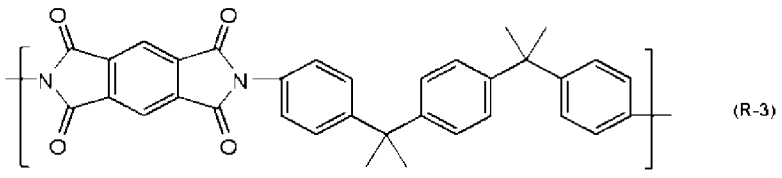


(R-2)

【0345】 （比較例 8）

於放入了攪拌子的螺口瓶（screw vial）中量入 α,α'-雙(4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯（2.4 g、7.0 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（24 g），製備二胺溶液。於該二胺溶液中，於攪拌下投入均苯四甲酸酐（1.5 g、6.9 mmol），使其於室溫下反應 5 小時，從而獲得含有具有下述式（R-3）所示的結構單元的聚合物 R-3 的溶液。使用旋塗機將所獲得的溶液塗佈於玻璃基板上，使其於 70℃下乾燥 15 分鐘，繼而於 120℃下乾燥 15 分鐘而製成膜後，自玻璃基板剝離。將該膜固定於金屬框，進而於氮氣下、以 350℃煅燒 1 小時，從而獲得膜（厚度 30 μm）。

【0346】 [化 83]

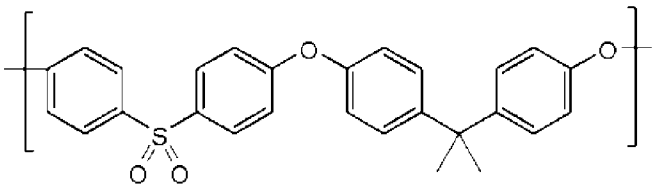


(R-3)

【0347】 （比較例 9）

將具有下述式（R-4）所示的結構單元的巴斯夫（BASF）公司製造的商品名「物爾森（ULTRASON）S 3010」用作聚合物 R-4。

【0348】 [化 84]



(R-4)

【0349】 [4]聚合物的物性評價

關於以如上所述的方式獲得的各聚合物，依據以下方法來對「重量平均分子量（Mw）」、「玻璃轉移溫度（Tg）」、「折射率」、「機械特性（熱膨脹係數、彈性係數、及拉伸強度）」進行評價。將該評價結果示於表 3 及表 4 中。再者，表中的「-」是指未對該評價項目進行測定。

【0350】 ＜重量平均分子量（Mw）＞

各聚合物的重量平均分子量（Mw）是以與實施例 1 相同的條件進行測定。

【0351】 ＜玻璃轉移溫度（Tg）＞

各聚合物的玻璃轉移溫度（Tg）設定為使用示差掃描熱量測定裝置（理學（Rigaku）公司的示差掃描熱量計（differential scanning calorimeter，DSC）裝置「Thermo Plus DSC8230」），於氮氣環境下，以升溫速度 20℃/分鐘而獲得的熱重量的 DSC 升溫曲線中，基線與反曲點處的切線的交點所對應的溫度。所述反曲點設定為 DSC 升溫曲線的微分曲線即 DDSC 曲線中的峰值所對應的溫度。另外，關於 DSC 基線的確認，適當參照 DDSC 曲線。

【0352】 ＜折射率（nD）＞

首先，將各聚合物再溶解於 N-甲基-2-吡咯啶酮中，獲得聚合

物濃度為 20 質量%的組成物。使用旋塗機將該組成物塗佈於玻璃基板上，使其於 70℃下乾燥 15 分鐘，繼而於 120℃下乾燥 15 分鐘而製成膜後，自玻璃基板剝離。然後，將膜固定於金屬框，進而以 150℃乾燥 12 小時，從而獲得膜厚為 30 μm 的評價用膜。再者，關於比較例 8 的膜，直接用於評價（以下相同）。然後，使用美托利康（Metricon）公司製造的棱鏡耦合器（prism coupler）（型號（model）PC-2010）來測定各聚合物的評價用膜的折射率。此時，使用 408 nm、633 nm、828 nm 三波長的光來測定折射率，並使用柯西（Cauchy）的式子來求出相對於 D 射線（589 nm）的折射率（nD）。

【0353】 ＜機械特性＞

（線膨脹係數（CTE））

製作與所述折射率的測定中使用的評價用膜相同者，使用精工儀器公司製造的 SSC-5200 型熱機械分析（thermomechanical analysis，TMA）測定裝置來測定所獲得的評價用膜的線膨脹係數。此時，根據以 5℃/分鐘使評價用膜升溫至較其玻璃轉移溫度低 20℃的溫度時的 100℃～150℃的 TMA 曲線的梯度來算出線膨脹係數。

【0354】 （彈性係數及拉伸強度）

製作與所述折射率的測定中使用的評價用膜相同者，使用島津製作所公司製造的拉伸試驗機「EZ-LX」，且使用 7 號啞鈴（dumbbell），以 5 mm/分鐘的速度實施拉伸試驗，來測定所獲得

的評價用膜的室溫下的彈性係數及拉伸強度。

【0355】 [表 3]

	聚合物	Mw	Tg（℃）	nD	CTE（ppm/K）	拉伸試驗	
					100℃-150℃	彈性係數（GPa）	拉伸強度（MPa）
實施例 8	P-4	65,400	258.8	-	-	-	-
實施例 9	P-5	700	-	-	-	-	-
實施例 10	P-6	59,800	219.0	1.6638	41	4.4	122.6
實施例 11	P-7	89,600	201.6	1.6763	46	4.0	103.1
實施例 12	P-8	26,400	300.5	-	21	4.6	133.2
實施例 13	P-9	51,100	239.3	1.7014	39	4.4	114.2
實施例 14	P-10	29,700	235.9	-	-	-	-
實施例 15	P-11	49,600	222.2	1.6951	33	4.6	114.5
實施例 16	P-12	9,500	-	-	-	-	-
實施例 17	P-13	69,500	208.5	-	-	-	-
實施例 18	P-14	70,300	222.9	-	32	4.4	123.5
實施例 19	P-15	2,600	-	-	-	-	-
實施例 20	P-16	2,200	-	-	-	-	-
實施例 21	P-17	6,600	-	-	-	-	-
實施例 22	P-18	12,400	-	-	-	-	-

【0356】 [表 4]

	聚合物	Mw	Tg（℃）	nD	CTE（ppm/K）	拉伸試驗	
					100℃-150℃	彈性係數（GPa）	拉伸強度（MPa）
實施例 23	P-19	15,700	222.6	-	-	-	-
實施例 24	P-20	56,400	208.5	1.6882	46	3.4	107.2
實施例 25	P-21	105,800	240.3	-	42	4.0	106.6
實施例 26	P-22	1,200	-	-	-	-	-
實施例 27	P-23	106,200	229.1	-	32	3.5	104.9
實施例 28	P-24	143,700	272.8	-	35	4.1	106.7
實施例 29	P-25	46,700	254.8	-	33	4.3	132.9
實施例 30	P-26	10,700	-	-	-	-	-
實施例 31	P-27	93,300	-	-	-	-	-
比較例 6	R-1	112,800	263.6	1.6451	45	3.8	95.8

比較例 7	R-2	69,700	187.6	1.6093	83	2.1	65.0
比較例 8	R-3	-	無 Tg	1.6440	55	2.2	77.6
比較例 9	R-4	-	189.2	1.6333	55	2.4	70.7

【0357】 如根據表 3 及表 4 而明示般，可確認到：各實施例的聚合物的玻璃轉移溫度高，為高折射率並且具備優異的機械特性（CTE、彈性係數、及拉伸強度）。例如，實施例 10、實施例 11、實施例 13、實施例 15 及實施例 24 的聚合物的玻璃轉移溫度顯示出 200℃以上的較高的值，折射率高達 1.66 以上，機械特性優異（CTE 低至 46 以下，且拉伸強度高達 100 MPa 以上）。另一方面，比較例 6～比較例 9 中，折射率低至小於 1.65，拉伸強度低至小於 100 MPa。

【0358】 [5]聚合物的合成（III）

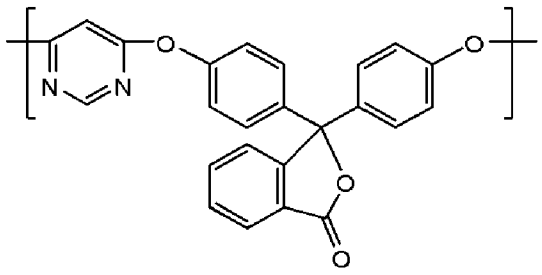
（實施例 32）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入酚酞（31.8 g、100.0 mmol）、4,6-二氯嘧啶（14.9 g、100.0 mmol）、及碳酸鉀（18.7 g、135.0 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（109 g），於氮氣環境下，以 110℃反應 6 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（400 g）進行稀釋，藉由過濾而去除鹽後，將該溶液投入至甲醇（5.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後以與實施例 1 相同的條件進行乾燥，從而獲得具有下述式（P-28）所示的結構單元的聚合物 P-28（產量 34.4 g、產率 87.2%）。

【0359】 聚合物 P-28 的結構是使用核磁共振裝置（日本電子公司製造的「ECX400P」），並使用氘代氯仿作為測定溶媒，藉由 ^{1}H-NMR 進行鑑定。將化學位移值示於以下。

^{1}H-NMR（$CDCl_3$、400 MHz）δ（ppm）：6.37 (s,1H), 7.27 (d,4H), 7.45 (d,4H), 7.59 (m,2H), 7.74 (m,1H), 7.95 (d,1H), 8.39 (s,1H)

【0360】 [化 85]



(P-28)

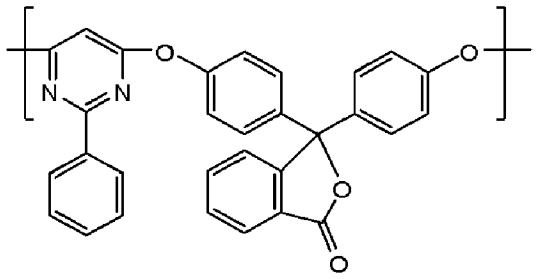
【0361】 （實施例 33）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入酚酞（25.5 g、80.0 mmol）、4,6-二氯-2-苯基嘧啶（18.0 g、80.0 mmol）、及碳酸鉀（14.9 g、108.0 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（101 g），於氮氣環境下，以 110℃反應 6 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（300 g）進行稀釋，藉由過濾而去除鹽後，將該溶液投入至甲醇（5.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後以與實施例 1 相同的條件進行乾燥，從而獲得具有下述式（P-29）所示的結構單元的聚合物 P-29（產量 34.6 g、產率 92.1%）。

【0362】 聚合物 P-29 的結構與實施例 10 同樣地藉由 ^{1}H-NMR 進行鑑定。將此時的化學位移值示於以下。

^{1}H-NMR($CDCl_3$、400 MHz) δ(ppm): 6.12 (s,1H), 7.26 (m,7H), 7.46 (d,4H), 7.62 (m,2H), 7.77 (m,1H), 7.99 (d,1H), 8.07 (d,2H)

【0363】 [化 86]



(P-29)

【0364】 （實施例 34）

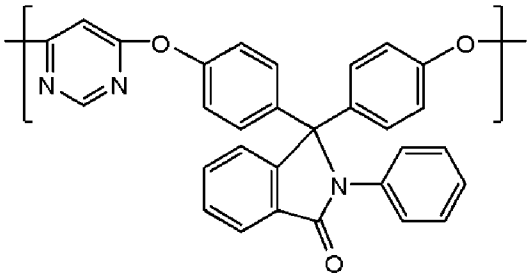
於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入 2-苯基-3,3'-雙(4-羥基苯基)鄰苯甲醯亞胺（ 13.8 g、35.0 mmol）、4,6-二氯嘧啶（ 5.2 g、35.0 mmol）、及碳酸鉀（ 6.5 g、47.3 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（ 44 g），於氮氣環境下，以 110℃反應 19 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（ 200 g）進行稀釋，藉由過濾而去除鹽後，將該溶液投入至甲醇（ 2.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後使用真空乾燥機，於減壓下、以 120℃乾燥 15 小時，從而獲得具有下述式（ P-30）所示的結構單元的聚合物 P-30（產量 12.5 g、產率 76.3%）。

【0365】 聚合物 P-30 的結構與實施例 10 同樣地藉由 ^{1}H-NMR 進行鑑定。將此時的化學位移值示於以下。

^{1}H-NMR($CDCl_3$、400 MHz) δ(ppm): 6.25 (s,1H), 6.96 (d,2H), 7.06 (d,4H), 7.19-7.24 (m,4H), 7.32 (d,4H), 7.50-7.59 (m,2H), 8.01

(d,1H), 8.43 (s,1H)

【0366】 [化 87]

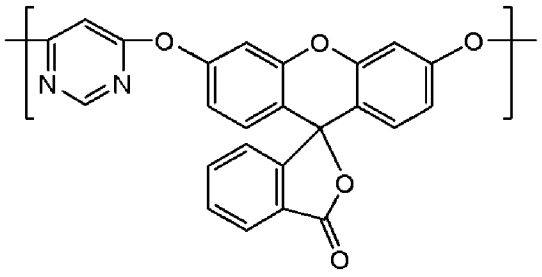


(P-30)

【0367】 （實施例 35）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入螢光素（33.2 g、100.0 mmol）、4,6-二氯嘧啶（14.9 g、100.0 mmol）、及碳酸鉀（18.7 g、135.0 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（109 g），於氮氣環境下，以 110℃反應 6 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（400 g）進行稀釋，藉由過濾而去除鹽後，將該溶液投入至甲醇（5.0 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後以與實施例 1 相同的條件進行乾燥，從而獲得具有下述式（P-31）所示的結構單元的聚合物 P-31（產量 34.8 g、產率 85.3%）。

【0368】 [化 88]



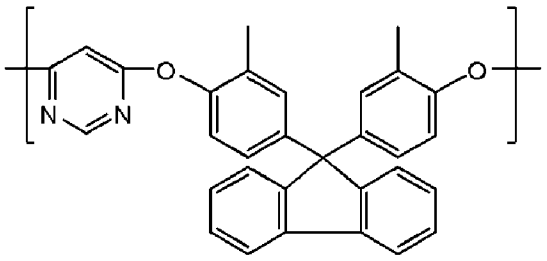
(P-31)

【0369】 （比較例 10）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入 9,9-雙(4-羥基

-3-甲基苯基)芴（18.9 g、50.0 mmol）、4,6-二氯嘧啶（7.4 g、50.0 mmol）、及碳酸鉀（9.3 g、67.5 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（103 g），於氮氣環境下，以 110℃ 反應 6 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（329 g）進行稀釋，藉由過濾而去除鹽後，將該溶液投入至甲醇（9.1 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後以與實施例 1 相同的條件進行乾燥，從而獲得具有下述式（R-5）所示的結構單元的聚合物 R-5（產量 11.5 g、產率 61.8%）。

【0370】 [化 89]



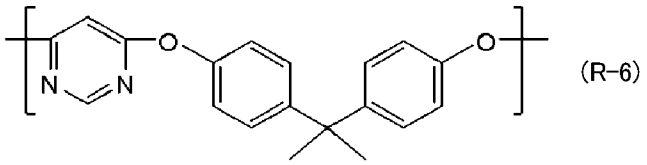
(R-5)

【0371】 （比較例 11）

於具備攪拌裝置的四口可分離式燒瓶中量入 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷（11.4 g、50.0 mmol）、4,6-二氯嘧啶（7.4 g、50.0 mmol）、及碳酸鉀（9.3 g、67.5 mmol），添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（90 g），於氮氣環境下，以 110℃ 反應 6 小時。反應結束後，添加 N-甲基-2-吡咯啶酮（200 g）進行稀釋，藉由過濾而去除鹽後，將該溶液投入至甲醇（6.1 kg）中。將析出的固體過濾分離，利用少量的甲醇進行清洗，再次進行過濾分離並回收，然後以與實施例 1 相同的條件進行乾燥，從而獲得具有下述式（R-6）所示的結構單元的

聚合物 R-6（產量 12.1 g、產率 80%）。

【0372】 [化 90]



(R-6)

【0373】 [6]聚合物的物性評價

關於以如上所述的方式獲得的各聚合物，依據以下方法來對重量平均分子量（Mw）、玻璃轉移溫度（Tg）、1%質量減少溫度（Td1）、對於各種有機溶媒的溶解性、及機械特性（拉伸伸長率、拉伸強度、CTE）」進行評價。將該評價結果示於表 5 中。再者，表中的「-」是指未對該評價項目進行測定。

【0374】 ＜重量平均分子量（Mw）＞

各聚合物的重量平均分子量（Mw）是以與實施例 1 相同的條件進行測定。

【0375】 ＜玻璃轉移溫度（Tg）＞

各聚合物的玻璃轉移溫度（Tg）是以與所述「[4]聚合物的物性評價」中所記載的方法相同的方式進行測定。

【0376】 ＜1%質量減少溫度＞

各聚合物的 1%質量減少溫度（Td1）設定為根據使用差動型示差熱天平（SII 奈米科技公司的「TG/DTA6200」），於氮氣環境下、以升溫速度 10℃/分鐘的條件所獲得的熱質量曲線，聚合物的質量累計減少了 1 質量%時的溫度。再者，Td1 為耐熱性的指標之一，其值越大，越可評價為耐熱性優異。

【0377】 ＜對於各種有機溶媒的溶解性＞

關於各聚合物對於各種有機溶媒的溶解性，將各聚合物分別以濃度成為 10 質量%的方式添加至以下所示的各種有機溶媒中，攪拌後，將目視無法確認到沈澱物的情況評價為「A」，將目視確認到沈澱物的情況評價為「B」。

（有機溶媒的種類）

CPN：環戊酮

GBL：γ-丁內酯

EDM：二乙二醇乙基甲基醚

MMP：3-甲氧基丙酸甲酯

【0378】 ＜機械特性＞

以如下方式製作評價用膜，並用於下述線膨脹係數（CTE）、拉伸伸長率、及拉伸強度的測定中。將各聚合物 12.5 g 溶解於二氯甲烷 250 mL 中，澆注至玻璃基板，於室溫、氮氣環境下，歷時 12 小時使溶媒蒸發後，對所獲得的膜體於 150℃下進行 12 小時真空乾燥，藉此而獲得評價用膜。

【0379】 （線膨脹係數（CTE））

使用精工儀器公司製造的 SSC-5200 型 TMA 測定裝置來測定所獲得的評價用膜的線膨脹係數。此時，根據以 5℃/分鐘使評價用膜升溫至較其玻璃轉移溫度低 20℃的溫度時的 50℃～150℃的 TMA 曲線的梯度來算出線膨脹係數。

【0380】 （拉伸伸長率及拉伸強度）

將所獲得的評價用膜切成 JIS K6251 7 號型啞鈴的長條狀，使用小型桌上試驗機（島津製作所股份有限公司製造、「EZ-LX」），以室溫、5.000 mm/分鐘的條件實施拉伸試驗來進行測定。

【0381】 [表 5]

	聚合物	Mw	Tg（℃）	Tdl（℃）	CTE（ppm/K）	拉伸試驗		對於有機溶媒的溶解性			
					50-150（℃）	拉伸伸長率（%）	拉伸強度（MPa）	CPN	GBL	EDM	MMP
實施例 32	P-28	96,100	246	425	36	70	105	A	A	B	B
實施例 33	P-29	189,200	238	416	43	37	108	A	A	B	B
實施例 34	P-30	63,900	257	408	33	-	-	A	A	B	B
實施例 35	P-31	21,000	251	401	-	-	-	-	-	-	-
比較例 10	R-5	20,000	240	383	50	6	122	A	A	B	B
比較例 11	R-6	36,000	153	430	57	102	61	A	A	B	B

【0382】 如根據表 5 而明示般，實施例 32～實施例 35 的聚合物的耐熱性及機械特性優異，CTE 低，且可提升對於各種有機溶媒的溶解性。尤其，實施例 32 及實施例 33 具有 238℃～246℃的玻璃轉移溫度，Td1 為 416℃～425℃，且顯示出 37%～70%的伸長率（拉伸伸長率）與 105 MPa～108 MPa 以上的高韌性（拉伸強度）、36 ppm/K～43 ppm/K 的 CTE，而且可溶於兩種以上的有機溶媒（A 評價）。另一方面，比較例 10 雖然玻璃轉移溫度為 240℃，拉伸強度為 122 MPa，可溶於兩種以上的有機溶媒，但 Td1 低至 383℃，CTE 高達 50 ppm/K，拉伸伸長率低至 6%。另外，比較例 11 雖然 Td1 為 430℃，拉伸伸長率為 102%，拉伸強度為 61 MPa，可溶於兩種以上的有機溶媒，但玻璃轉移溫度低至 153℃，

CTE 高達 57 ppm/K。根據該些結果可確認到：根據本發明的聚合物，顯示出高的 Tg 及 Td1，並且可提升機械特性（CTE、拉伸伸長率及拉伸強度）、對於各種有機溶媒的溶解性。

[產業上的可利用性]

【0383】 根據本發明的組成物，可獲得韌性、耐熱性、及耐化學品性的性能平衡優異的硬化物，以及具備其硬化物層的積層體。尤其可獲得兼具優異的韌性與優異的耐熱性、且耐化學品性亦優異的硬化物，以及具備其硬化物層的積層體。因此，本發明可適宜地用於運輸機產業（例如航空器產業、自動車產業等）或電氣電子產業等廣泛的領域中。

【0384】 另外，本發明的新穎的聚合物的玻璃轉移溫度高、耐熱性優異，且在為高折射率的同時對於各種有機溶媒的溶解性優異、玻璃轉移溫度及 1%質量減少溫度（Td1）高、耐熱性優異，並且具備優異的機械特性（CTE、拉伸伸長率、彈性係數、及拉伸強度等）。因此，本發明的聚合物、包含其的組成物及成形體可適宜地用於電氣電子產業或光學產業中所使用的電氣電子材料領域或光學材料領域等。尤其，可適宜地用於：電氣電子零件的密封材料、層間絕緣膜、耐熱保護膜；積層板（印刷配線基板、層間接著劑、阻焊劑、焊料膏等）；接著劑（導電性接著劑、導熱性接著劑/接著片等）；各種塗佈等、光學零件（波長板、相位差板等光學膜；圓錐透鏡、球面透鏡、圓筒透鏡等各種特殊透鏡；透鏡陣列等）、印刷配線板用絕緣性膜。

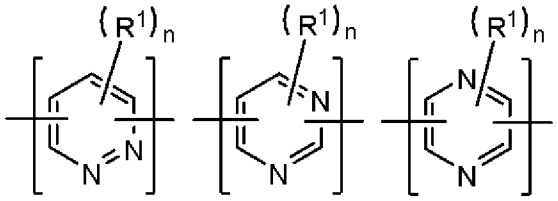
【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

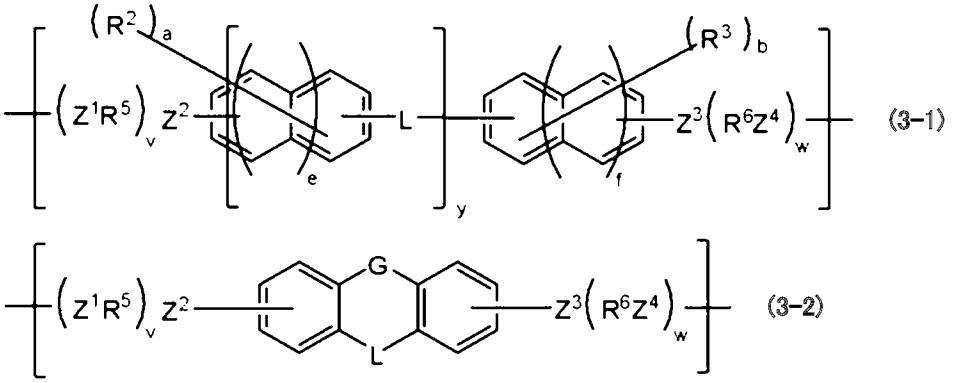
【請求項 1】 一種聚合物，其特徵在於具有：由下述式（1-1）、式（1-2）及式（1-3）中的至少一種所表示的第 1 結構單元；以及

由下述式（3-1）及式（3-2）中的至少一者所表示的第 3 結構單元，



（1-1）　（1-2）　（1-3）

式（1-1）～式（1-3）中，R^1 分別獨立地為鹵素原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基、硝基、氰基、一級～三級胺基、或者一級～三級胺基的鹽；n 分別獨立地為 0～2 的整數；於 n 為 2 的情形時，多個 R^1 可相同亦可不同，亦可以任意的組合鍵結而形成環結構的一部分；

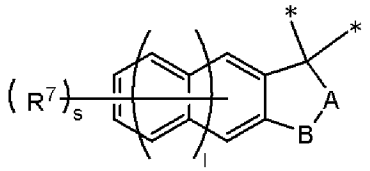


(3-1)

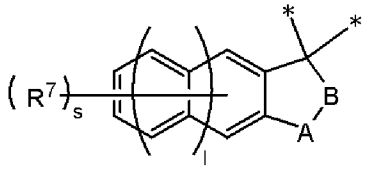
(3-2)

式（3-1）～式（3-2）中，R^2 及 R^3 分別獨立地為鹵素原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基、硝基或者氰基；e 及 f 分別獨立地為 0～2 的整數；a 及 b 分別獨立地為 0～

8 的整數；於 a 為 2 以上的情形時，多個 R^2 可相同亦可不同，亦可以任意的組合鍵結而形成環結構的一部分；於 b 為 2 以上的情形時，多個 R^3 可相同亦可不同，亦可以任意的組合鍵結而形成環結構的一部分；Z^1 與 Z^4 分別獨立地為-O-、或者-S-；Z^2 與 Z^3 為-O-；R^5 及 R^6 分別獨立地為亞甲基或者碳數 2～4 的伸烷基；v 與 w 為 0；G 為-O-、-S-、-C=O-、-SO-、或者-SO_2-；L 為由下述式（L-1）或式（L-2）所表示的二價基團；y 為 1～3 的整數；於 y 為 2 以上的情形時，多個 L 可相同亦可不同；於 y 為 2 以上且 a 為 1 以上的情形時，多個 R^2 可相同亦可不同；



(L-1)



(L-2)

式（L-1）～式（L-2）中，A 分別獨立地為-C(O)-、-SO-、或者-SO_2-；B 分別獨立地為-O-、-S-、或者-N(R^8)-；R^8 為氫原子、鹵素原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基；R^7 分別獨立地為鹵素原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基、硝基或者氰基；l 分別獨立地為 0～2 的整數；s 分別獨立地為 0～8 的整數；於 s 為 2 以上的情形時，多個 R^7 可相同亦可不同，亦可以任意的組合鍵結而形成環結構的一部分；再者，「*」表示鍵結鍵。

【請求項 2】 如請求項 1 所述的聚合物，其中所述第 3 結構單元

為由所述式（3-1）所表示的結構單元。

【請求項 3】 一種組成物，其特徵在於含有：如請求項 1 或請求項 2 所述的聚合物、以及有機溶劑。

【請求項 4】 一種成形體，其特徵在於含有如請求項 1 或請求項 2 所述的聚合物。