



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102190777 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

(21) 申请号 201110076667. 6

C08G 59/62 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 03. 14

B32B 15/092 (2006. 01)

H05K 1/03 (2006. 01)

(30) 优先权数据

087843/2006 2006. 03. 28 JP

(56) 对比文件

CN 1747943 A, 2006. 03. 15,

WO 2005/059001 A1, 2005. 06. 30,

JP 特开 2003-213086 A, 2003. 07. 30,

(62) 分案原申请数据

200780006402. 0 2007. 03. 14

(73) 专利权人 株式会社艾迪科

地址 日本东京都

审查员 王欢

(72) 发明人 森贵裕

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 张楠 陈建全

(51) Int. Cl.

C08G 59/26 (2006. 01)

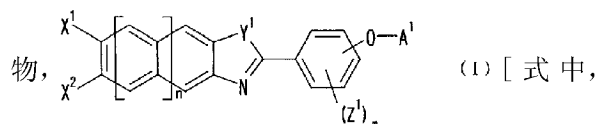
权利要求书 1 页 说明书 29 页 附图 5 页

(54) 发明名称

环氧树脂固化性组合物

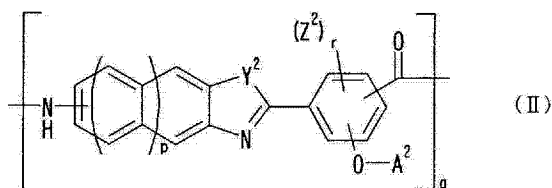
(57) 摘要

一种环氧树脂固化性组合物, 其特征在于: 含有下述通式 (I) 表示的具有苯并噁唑结构的化合物,



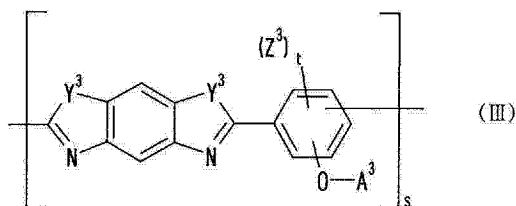
X^1 和 X^2 各自相互独立地、可以相同或不同地表示氢原子、具有酚性羟基的取代基或具有环氧基的取代基, 但 X^1 和 X^2 不同时为氢原子, 或者, X^1 和 X^2 可以相互交联形成原子数为 3 ~ 8 的饱和或不饱和的杂环, 前述饱和或不饱和的杂环包含具有酚性羟基的取代基或具有环氧基的取代基作为取代基。 Y^1 表示氧原子或硫原子。 Z^1 表示可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烃基或可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烷氧基, m 表示 0 ~ 4 的整数, m 为 2 ~ 4 时, 多个 Z^1 可以相同也可以不同。 n 表示 0 ~ 2 的整数。 A^1 是氢原子、具有酚性羟基的取代基或具有环氧基的取代基。]

1. 一种环氧树脂固化性组合物,其特征在于:含有下述通式 (II) 表示的化合物,



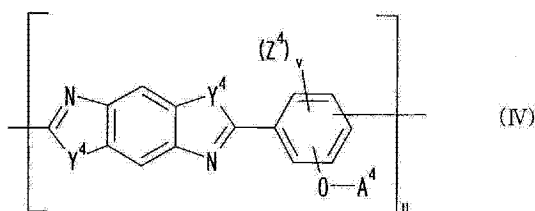
式中, Y^2 表示氧原子或硫原子, Z^2 表示可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烃基或可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烷氧基, r 表示 0, p 表示 0 ~ 2 的整数, q 表示 1 ~ 100 的数, A^2 表示氢原子。

2. 一种环氧树脂固化性组合物,其特征在于:含有下述通式 (III) 表示的化合物,



式中, Y^3 表示氧原子或硫原子, Z^3 表示可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烃基或可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烷氧基, t 表示 0, s 表示 1 ~ 100 的数, A^3 表示氢原子。

3. 一种环氧树脂固化性组合物,其特征在于:含有下述通式 (IV) 表示的化合物,



式中, Y^4 表示氧原子或硫原子, Z^4 表示可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烃基或可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烷氧基, v 表示 0, u 表示 1 ~ 100 的数, A^4 表示氢原子。

4. 一种层压板用固化性组合物,其使用了权利要求 1 ~ 3 中任一项所记载的环氧树脂固化性组合物。

5. 一种固化物,其是通过使权利要求 1 ~ 3 中任一项所记载的环氧树脂固化性组合物固化而得到的。

环氧树脂固化性组合物

[0001] 本申请是申请日为 2007 年 3 月 14 日、中国申请号为 200780006402.0 的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及包含具有苯并噁唑结构的酚化合物或者具有苯并噁唑结构的环氧化合物的环氧树脂固化性组合物,更详细地,本发明涉及以具有苯并噁唑结构的酚化合物作为环氧树脂的固化剂或者以具有苯并噁唑结构的环氧化合物作为环氧树脂且线膨胀系数小、拉伸强度优异的环氧树脂固化性组合物,进一步涉及具有苯并噁唑结构的新型化合物。

背景技术

[0003] 印刷电路基板中,从其特性考虑,广泛使用环氧树脂,近年来,在伴随着小型化轻质化的高密度化过程中,也在对环氧树脂的处理进行研究。

[0004] 特别是以层压 (build-up) 的方式作为绝缘层而残留在印刷电路基板上的镀覆抗蚀剂要求具有能够应对高度集成化的配线所导致的发热以及绝缘层的薄层化、导体层与绝缘层之间的粘接强度下降的高的玻璃化转变温度、体积电阻率、机械特性和低的吸水性。

[0005] 另外,用于预浸材料等中的环氧树脂通过混合各种无机填料来降低线膨胀,抑制由于温度引起的变形。但是,如果混合无机填料,则有下列缺点,拉伸强度和伸长率降低,或由于凝集而引起短路,损害电路的可靠性等。

[0006] 作为环氧树脂,广为公知的通用产品是双酚 A 的二缩水甘油醚,还广为公知的是苯酚酚醛清漆等多酚化合物可以作为环氧树脂的固化剂使用。

[0007] 在非专利文献 1 中记载了各种酚类固化剂,还记载了以在具有杂原子的稠环上加成了酚的结构化合物作为环氧树脂的固化剂,形成对羟基苯基马来酰亚胺 / 丙烯酸丁酯共聚物。

[0008] 在专利文献 1 ~ 3 中记载以含有酚性羟基的聚酰胺树脂和环氧树脂作为构成成分的环氧树脂组合物。

[0009] 但是,这些现有的环氧树脂组合物在线膨胀系数以及拉伸强度、伸长率等物性方面,无法得到足够的性能。

[0010] 另外,在专利文献 4 中记载了具有苯并噁唑结构的酚化合物,但是该酚化合物无法作为环氧化合物的固化剂使用,得到的聚合物也不是环氧树脂。

[0011] 专利文献 1 :特开 2001-31784 号公报

[0012] 专利文献 2 :特开 2001-49082 号公报

[0013] 专利文献 3 :特开 2005-29720 号公报

[0014] 专利文献 4 :美国专利第 5270432 号说明书

[0015] 非专利文献 1 :《环氧树脂固化剂的新进展》, P154, CMC 株式会社, 1994 年 5 月 31 日

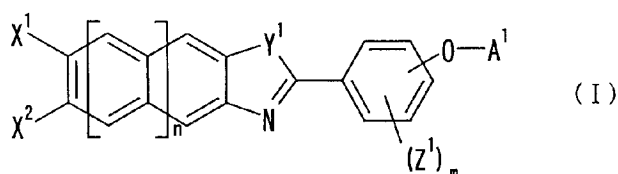
发明内容

[0016] 本发明提供即使不使用填料,线膨胀系数低、拉伸强度以及伸长率等物性也优异环氧树脂固化性组合物。

[0017] 本发明人等根据上述现状进行了认真研究,结果发现通过以具有苯并噁唑结构的酚化合物作为环氧树脂的固化剂、或者以具有苯并噁唑结构的环氧化合物作为环氧树脂,可以得到线膨胀系数低、拉伸强度以及伸长率等物性优异的环氧树脂固化性组合物,从而完成了本发明。

[0018] 即,本发明通过提供一种环氧树脂固化性组合物来实现上述目的,该环氧树脂固化性组合物的特征在于:含有下述通式(I)表示的具有苯并噁唑结构的化合物。

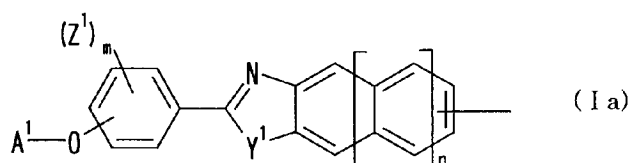
[0019]



[0020] [式中, X^1 和 X^2 各自相互独立地、可以相同或不同地表示氢原子、具有酚性羟基的取代基或具有环氧基的取代基(但 X^1 和 X^2 不同时为氢原子),或者, X^1 和 X^2 可以相互交联形成原子数为3~8的饱和或不饱和的杂环,前述饱和或不饱和的杂环包含具有酚性羟基的取代基或具有环氧基的取代基作为取代基。 Y^1 表示氧原子或硫原子。 Z^1 表示可以具有取代基的碳原子数为1~8的烃基或可以具有取代基的碳原子数为1~8的烷氧基, m 表示0~4的整数, m 为2~4时,多个 Z^1 可以相同也可以不同。 n 表示0~2的整数。 A^1 表示氢原子、具有酚性羟基的取代基或具有环氧基的取代基。]

[0021] 另外,本发明通过提供上述环氧树脂固化性组合物来实现上述目的,该环氧树脂固化性组合物的特征在于:上述通式(I)中, X^1 或 X^2 中的任一个以下述通式(Ia)表示。

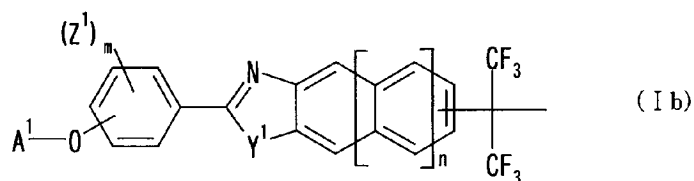
[0022]



[0023] [式中, Y^1 表示氧原子或硫原子, Z^1 表示可以具有取代基的碳原子数为1~8的烃基或可以具有取代基的碳原子数为1~8的烷氧基, m 表示0~4的整数, m 为2~4时,多个 Z^1 可以相同也可以不同。 n 表示0~2的整数。 A^1 表示氢原子、具有酚性羟基的取代基或具有环氧基的取代基。]

[0024] 另外,本发明通过提供一种环氧树脂固化性组合物来实现上述目的,该环氧树脂固化性组合物的特征在于:上述通式(I)中, X^1 或 X^2 中的任一个以下述通式(Ib)表示。

[0025]

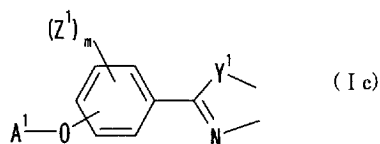


[0026] [式中, Y^1 表示氧原子或硫原子, Z^1 表示可以具有取代基的碳原子数为1~8的烃

基或可以具有取代基的碳原子数为 1～8 的烷氧基, m 表示 0～4 的整数, m 为 2～4 时, 多个 Z^1 可以相同也可以不同。 n 表示 0～2 的整数。 A^1 表示氢原子、具有酚性羟基的取代基或具有环氧基的取代基。]

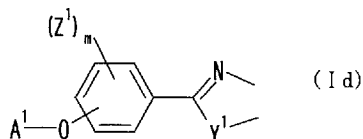
[0027] 另外, 本发明通过提供一种环氧树脂固化性组合物来实现上述目的, 该环氧树脂固化性组合物的特征在于: 上述通式 (I) 中, X^1 和 X^2 相互交联形成下述通式 (Ic) 或 (Id) 表示的杂环。

[0028]



[0029] [式中, Y^1 表示氧原子或硫原子, Z^1 表示可以具有取代基的碳原子数为 1～8 的烃基或可以具有取代基的碳原子数为 1～8 的烷氧基, m 表示 0～4 的整数, m 为 2～4 时, 多个 Z^1 可以相同也可以不同。 A^1 表示氢原子、具有酚性羟基的取代基或具有环氧基的取代基。]

[0030]

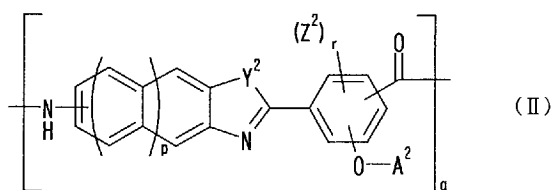


[0031] [式中, Y^1 表示氧原子或硫原子, Z^1 表示可以具有取代基的碳原子数为 1～8 的烃基或可以具有取代基的碳原子数为 1～8 的烷氧基, m 表示 0～4 的整数, m 为 2～4 时, 多个 Z^1 可以相同也可以不同。 A^1 表示氢原子、具有酚性羟基的取代基或具有环氧基的取代基。]

[0032] 另外, 本发明通过提供一种环氧树脂固化性组合物来实现上述目的, 该环氧树脂固化性组合物的特征在于: 上述通式 (I) 中, A^1 是具有环氧基的取代基。

[0033] 另外, 本发明通过提供一种环氧树脂固化性组合物来实现上述目的, 该环氧树脂固化性组合物的特征在于: 含有下述通式 (II) 表示的具有苯并噁唑结构的化合物。

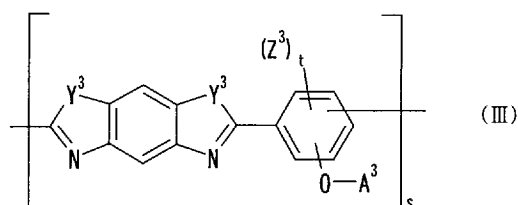
[0034]



[0035] [式中, Y^2 表示氧原子或硫原子。 Z^2 表示可以具有取代基的碳原子数为 1～8 的烃基或可以具有取代基的碳原子数为 1～8 的烷氧基, r 表示 0～3 的整数, r 为 2～3 时, 多个 Z^2 可以相同也可以不同。 p 表示 0～2 的整数。 q 表示 1～100 的数。 A^2 表示氢原子、具有酚性羟基的取代基或具有环氧基的取代基。]

[0036] 另外, 本发明通过提供一种环氧树脂固化性组合物来实现上述目的, 该环氧树脂固化性组合物的特征在于: 含有下述通式 (III) 表示的具有苯并噁唑结构的化合物。

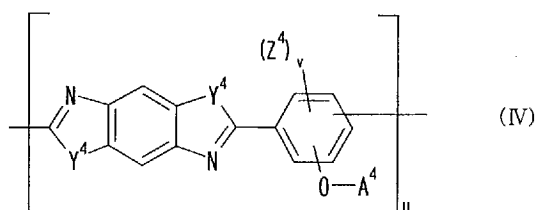
[0037]



[0038] [式中, Y^3 表示氧原子或硫原子。 Z^3 表示可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烃基或可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烷氧基, t 表示 0 ~ 3 的整数, t 为 2 ~ 3 时, 多个 Z^3 可以相同也可以不同。 s 表示 1 ~ 100 的数。 A^3 表示氢原子、具有酚性羟基的取代基或具有环氧基的取代基。]

[0039] 另外, 本发明通过提供一种环氧树脂固化性组合物来实现上述目的, 该环氧树脂固化性组合物的特征在于: 含有下述通式 (IV) 表示的具有苯并噁唑结构的化合物。

[0040]



[0041] [式中, Y^4 表示氧原子或硫原子。 Z^4 表示可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烃基或可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烷氧基, v 表示 0 ~ 3 的整数, v 为 2 ~ 3 时, 多个 Z^4 可以相同也可以不同。 u 表示 1 ~ 100 的数。 A^4 表示氢原子、具有酚性羟基的取代基或具有环氧基的取代基。]

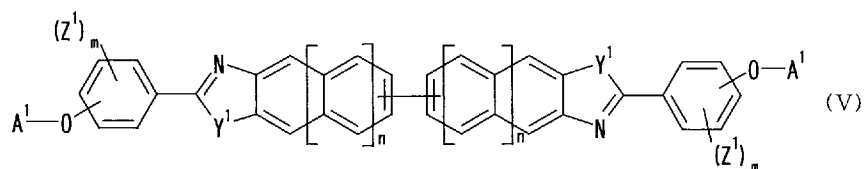
[0042] 另外, 本发明通过提供一种环氧树脂固化性组合物来实现上述目的, 该环氧树脂固化性组合物的特征在于: 上述通式 (II) 中的 A^2 、上述通式 (III) 中的 A^3 或上述通式 (IV) 中的 A^4 是具有环氧基的取代基。

[0043] 另外, 本发明还通过提供一种层压板用固化性组合物来实现上述目的, 该层压板用固化性组合物使用了上述环氧树脂固化性组合物。

[0044] 另外, 本发明还通过提供一种固化物来实现上述目的, 该固化物是通过使上述环氧树脂固化性组合物固化而得到的。

[0045] 另外, 本发明通过提供一种以下述通式 (V) 表示的新型苯并噁唑化合物来实现上述目的。

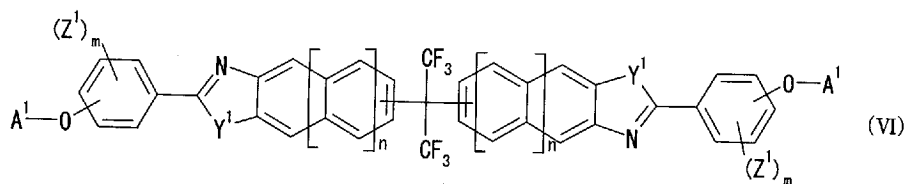
[0046]



[0047] [式中, Y^1 表示氧原子或硫原子。 Z^1 表示可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烃基或可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烷氧基, m 表示 0 ~ 4 的整数, m 为 2 ~ 4 时, 多个 Z^1 可以相同也可以不同。 n 表示 0 ~ 2 的整数。 A^1 表示具有酚性羟基的取代基或具有环氧基的取代基。]

[0048] 另外, 本发明通过提供一种以下述通式 (VI) 表示的新型苯并噁唑化合物来实现上述目的。

[0049]



[0050] [式中, Y^1 表示氧原子或硫原子, Z^1 表示可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烃基或可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烷氧基, m 表示 0 ~ 4 的整数, m 为 2 ~ 4 时, 多个 Z^1 可以相同也可以不同。 n 表示 0 ~ 2 的整数。 A^1 表示具有酚性羟基的取代基或具有环氧基的取代基。]

附图说明

[0051] 图 1 是表示真空压制 (vacuum pressing) 法的层压条件的图。

[0052] 图 2 是化合物 No. 12 的 IR 谱图。

[0053] 图 3 是化合物 No. 13 的 IR 谱图。

[0054] 图 4 是化合物 No. 4 的 IR 谱图。

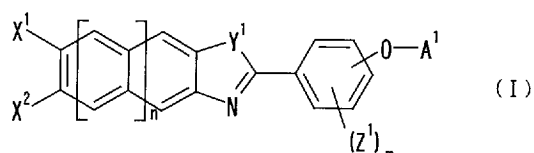
[0055] 图 5 是化合物 No. 14 的 IR 谱图。

具体实施方式

[0056] 以下, 对本发明的优选的实施方案进行详细说明。

[0057] 本发明的环氧树脂固化性组合物含有下述通式 (I) 表示的具有苯并噁唑结构的化合物。

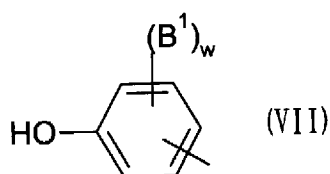
[0058]



[0059] [式中, X^1 和 X^2 各自相互独立地、可以相同或不同地表示氢原子、具有酚性羟基的取代基或具有环氧基的取代基 (但是, X^1 和 X^2 不同时为氢原子), 或者, X^1 和 X^2 可以相互交联形成原子数为 3 ~ 8 的饱和或不饱和的杂环, 前述饱和或不饱和的杂环包含具有酚性羟基的取代基或具有环氧基的取代基作为取代基。 Y^1 表示氧原子或硫原子。 Z^1 表示可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烃基或可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烷氧基, m 表示 0 ~ 4 的整数, m 为 2 ~ 4 时, 多个 Z^1 可以相同也可以不同。 n 表示 0 ~ 2 的整数。 A^1 表示氢原子、具有酚性羟基的取代基或具有环氧基的取代基。]

[0060] 上述通式 (I) 中, 所述的具有酚性羟基的取代基只要是在取代基中具有酚性羟基的基团即可, 当然也可以只是苯酚基。作为例子, 可以列举出下述通式 (VII) 表示的取代基。

[0061]

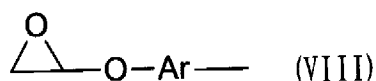


[0062] [式中, B^1 表示取代基, w 表示 $0 \sim 4$ 的数。取代基 B^1 没有特别的限定, 可以列举出烷基、烷氧基、芳基等有机基团, w 为 $2 \sim 4$ 时, 多个 B^1 可以相同也可以不同]。

[0063] 从制造成本和热线性膨胀等固化物的物性方面出发, 上述具有酚性羟基的取代基优选 $w = 0$ 的苯酚基。

[0064] 另外, 上述通式 (I) 中, 所述的具有环氧基的取代基只要是在取代基中具有环氧基的基团即可, 也可以具有其它取代基。作为例子, 可以列举出环氧基、脂环式环氧基、缩水甘油基或者具有下述通式 (VIII) 表示的缩水甘油基的取代基。

[0065]



[0066] [式中, Ar 表示可以具有取代基的亚烷基、可以具有取代基的亚芳基, 该亚烷基和亚芳基可以被不饱和键、醚键、硫醚键、酯键中断。]

[0067] 作为上述亚烷基或亚芳基的例子, 可以列举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚苯基等, 从制造成本和反应性、热线膨胀系数、玻璃化转变温度点等固化物的物性方面出发, 优选亚烷基或亚苯基。

[0068] 从制造成本和物性方面出发, 上述具有环氧基的取代基优选是缩水甘油基或具有上述通式 (VIII) 表示的缩水甘油基的取代基。

[0069] 在通式 (I) 中, Z^1 表示可以具有取代基的碳原子数为 $1 \sim 8$ 的烃基或可以具有取代基的碳原子数为 $1 \sim 8$ 的烷氧基, m 表示 $0 \sim 4$ 的整数, m 为 $2 \sim 4$ 时, 多个 Z^1 可以相同也可以不同, 但是从制造成本和物性方面出发, m 优选为 0 。

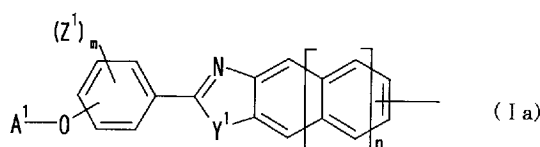
[0070] 另外, 作为上述可以具有取代基的碳原子数为 $1 \sim 8$ 烃基, 可以列举出甲基、乙基、异丙基等烷基, 环己基等环烷基, 苯基等芳基等; 作为该取代基, 可以列举出卤原子、三氟甲基、甲氧基等烷氧基、羟基等。此外, 作为上述可以具有取代基的碳原子数为 $1 \sim 8$ 烷氧基, 可以列举出苯基醚基、烷基醚基、苯氧基、甲氧基等; 作为该取代基, 可以列举出卤原子、三氟甲基、羟基、甲氧基等。

[0071] X^1 和 X^2 可以相互交联形成原子数为 $3 \sim 8$ 的饱和或不饱和的杂环, 前述饱和或不饱和的杂环可以包含具有酚性羟基的取代基或具有环氧基的取代基作为取代基。

[0072] 在形成原子数为 $3 \sim 8$ 的饱和或不饱和的杂环时, 作为该饱和的杂环, 可以列举出吗啉等, 作为该不饱和杂环, 可以列举出噁唑、噻唑等。

[0073] 在上述通式 (I) 表示的具有苯并噁唑结构的化合物中, 从制造成本和反应性、线膨胀系数、玻璃化转变温度点等固化物的物性方面出发, 作为优选的具有苯并噁唑结构的化合物, 可以列举出: X^1 或 X^2 中的任一个以下述通式 (Ia) 表示的具有苯并噁唑结构的化合物。

[0074]

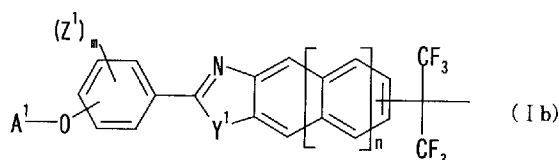


[0075] [式中, Y^1 表示氧原子或硫原子, Z^1 表示可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烃基或可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烷氧基, m 表示 0 ~ 4 的整数, m 为 2 ~ 4 时, 多个 Z^1 可以相同也可以不同。 n 表示 0 ~ 2 的整数。 A^1 表示氢原子、具有酚性羟基的取代基或具有环氧基的取代基。]

[0076] 在上述通式 (Ia) 中, 具有酚性羟基的取代基、具有环氧基的取代基和前述通式 (I) 中所记载的相同, 优选的那些也相同。另外, m 也和通式 (I) 同样优选为 0。

[0077] 此外, 在通式 (I) 表示的具有苯并噁唑结构的化合物中, 从制造成本和反应性、热线膨胀系数、玻璃化转变温度点等固化物的物性方面出发, 作为优选的具有苯并噁唑结构的化合物, 可以列举出: X^1 或 X^2 中的任一个以下述通式 (Ib) 表示的具有苯并噁唑结构的化合物。

[0078]

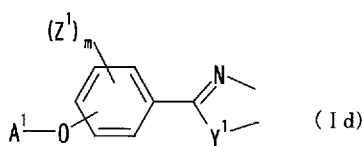
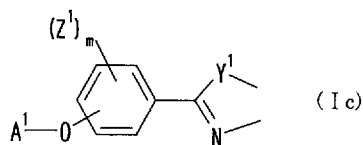


[0079] [式中, Y^1 表示氧原子或硫原子, Z^1 表示可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烃基或可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烷氧基, m 表示 0 ~ 4 的整数, m 为 2 ~ 4 时, 多个 Z^1 可以相同也可以不同。 A^1 表示氢原子、具有酚性羟基的取代基或具有环氧基的取代基。]

[0080] 在上述通式 (Ib) 中, 具有酚性羟基的取代基、具有环氧基的取代基和前述通式 (I) 中所记载的相同, 优选的那些也相同。另外, m 也和通式 (I) 同样优选为 0。

[0081] 此外, 在通式 (I) 表示的具有苯并噁唑结构的化合物中, 从制造成本和反应性、热线膨胀系数、玻璃化转变温度点等固化物的物性方面出发, 作为优选的具有苯并噁唑结构的化合物, 可以列举出: X^1 或 X^2 相互交联形成以下述通式 (Ic) 或 (Id) 表示的杂环的具有苯并噁唑结构的化合物。

[0082]



[0083] [式中, Y^1 表示氧原子或硫原子, Z^1 表示可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烃基或可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烷氧基, m 表示 0 ~ 4 的整数, m 为 2 ~ 4 时, 多个 Z^1 可以相同也可以不同。 A^1 表示氢原子、具有酚性羟基的取代基或具有环氧基的取代

基。]

[0084] 在上述通式 (Ic) 或 (Id) 中,具有酚性羟基的取代基、具有环氧基的取代基和前述通式 (I) 中所记载的相同,优选的那些也相同。另外,m 也和通式 (I) 同样优选为 0。

[0085] 在上述通式 (I) 表示的具有苯并噁唑结构的化合物中, X^1 和 X^2 相互交联形成原子数为 3~8 的饱和或不饱和的杂环时,从制造成本、反应性、热膨胀系数、玻璃化转变温度点等固化物的物性方面出发,优选原子数为 5 的不饱和杂环。

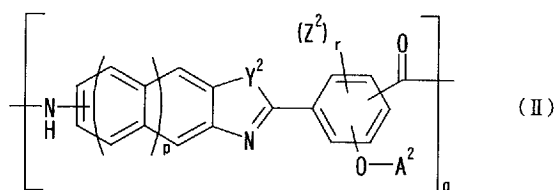
[0086] 所述的通式 (I) 表示的具有苯并噁唑结构的化合物具有酚性羟基的情况,是指 A^1 是具有酚性羟基的取代基(也包括苯酚基本身)的情况以及氢原子的情况;所述的具有环氧基的情况是指 A^1 是具有环氧基的取代基(也包括环氧基本身)的情况。

[0087] 本发明的通式 (I) 表示的具有苯并噁唑结构的化合物在具有酚性羟基时,该化合物作为环氧树脂的固化剂(也称作酚类固化剂)而优选使用,在环氧树脂固化性组合物中,该化合物的含量尤其优选为 10 质量%~90 质量%,更优选为 30 质量%~80 质量%。

[0088] 本发明的通式 (I) 表示的具有苯并噁唑结构的化合物在具有环氧基时,作为环氧成分(也称作环氧树脂)而优选使用,在环氧树脂固化性组合物中,该化合物的含量尤其优选为 10 质量%~90 质量%,更优选为 30 质量%~80 质量%。

[0089] 接着,对通式 (II) 的化合物进行说明。本发明的环氧树脂固化性组合物包含下述通式 (II) 表示的具有苯并噁唑结构的化合物。

[0090]



[0091] [式中, Y^2 表示氧原子或硫原子。 Z^2 表示可以具有取代基的碳原子数为 1~8 的烃基或可以具有取代基的碳原子数为 1~8 的烷氧基,r 表示 0~3 的整数,r 为 2~3 时,多个 Z^2 可以相同也可以不同。p 表示 0~2 的整数。q 表示 1~100 的数。 A^2 表示氢原子、具有酚性羟基的取代基或具有环氧基的取代基。]

[0092] 在上述通式 (II) 中,具有酚性羟基的取代基、具有环氧基的取代基和前述通式 (I) 中所记载的相同,优选的那些也相同。另外,r 从制造成本和物性方面出发,优选为 0。q 从制造成本、溶剂溶解度、树脂亲和性和反应性方面出发,优选为 1~10。

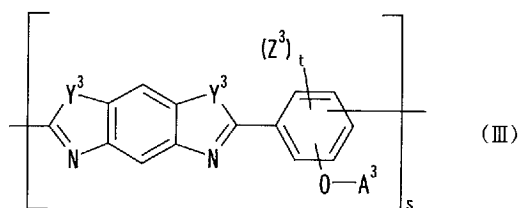
[0093] 通式 (II) 表示的具有苯并噁唑结构的化合物具有酚性羟基的情况,是指 A^2 是具有酚性羟基的取代基(也包括苯酚基本身)的情况以及氢原子的情况;具有环氧基的情况,是指 A^2 是具有环氧基的取代基(也包括环氧基本身)的情况。

[0094] 本发明的通式 (II) 表示的具有苯并噁唑结构的化合物具有酚性羟基的情况下,该化合物作为环氧树脂的固化剂(也称作酚类固化剂)而优选使用,在环氧树脂固化性组合物中,该化合物的含量尤其优选为 10 质量%~90 质量%,更优选为 30 质量%~80 质量%。

[0095] 本发明的通式 (II) 表示的具有苯并噁唑结构的化合物具有环氧基的情况下,该化合物作为环氧成分(也称作环氧树脂)而优选使用,在环氧树脂固化性组合物中,该化合物的含量尤其优选为 10 质量%~90 质量%,更优选为 30 质量%~80 质量%。

[0096] 接着,对通式(III)的化合物进行说明。本发明的环氧树脂固化性组合物包含下述通式(III)表示的具有苯并噁唑结构的化合物。

[0097]



[0098] [式中, Y^3 表示氧原子或硫原子。 Z^3 表示可以具有取代基的碳原子数为 1~8 的烷基或可以具有取代基的碳原子数为 1~8 的烷氧基, t 表示 0~3 的整数, t 为 2~3 时, 多个 Z^3 可以相同也可以不同。 s 表示 1~100 的数。 A^3 表示氢原子、具有酚性羟基的取代基或具有环氧基的取代基。]

[0099] 在上述通式(III)中,具有酚性羟基的取代基、具有环氧基的取代基和前述通式(I)中所记载的相同,优选的那些也相同。另外,从制造成本和物性方面出发, t 优选为 0。从制造成本、溶剂溶解度、树脂亲和性和反应性方面出发, s 优选为 1~10。

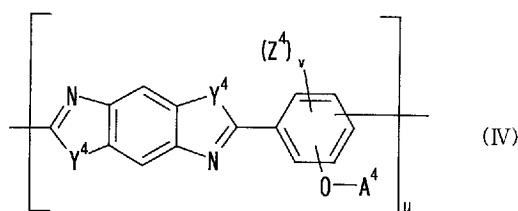
[0100] 所述的通式(III)表示的具有苯并噁唑结构的化合物具有酚性羟基的情况,是指 A^3 是具有酚性羟基的取代基(也包括苯酚基本身)的情况以及氢原子的情况;具有环氧基的情况,是指 A^3 是具有环氧基的取代基(也包括环氧基本身)的情况。

[0101] 通式(III)表示的具有苯并噁唑结构的化合物具有酚性羟基的情况下,该化合物作为环氧树脂的固化剂(也称作酚类固化剂)而优选使用,在环氧树脂固化性组合物中,该化合物的含量尤其优选为 10 质量%~90 质量%,更优选为 30 质量%~80 质量%。

[0102] 通式(III)表示的具有苯并噁唑结构的化合物具有环氧基的情况下,其作为环氧成分(也称作环氧树脂)而优选使用,在环氧树脂固化性组合物中,该化合物的含量尤其优选为 10 质量%~90 质量%,更优选为 30 质量%~80 质量%。

[0103] 接着,对通式(IV)的化合物进行说明。本发明的环氧树脂固化性组合物包含下述通式(IV)表示的具有苯并噁唑结构的化合物。

[0104]



[0105] [式中, Y^4 表示氧原子或硫原子。 Z^4 表示可以具有取代基的碳原子数为 1~8 的烷基或可以具有取代基的碳原子数为 1~8 的烷氧基, v 表示 0~3 的整数, v 为 2~3 时, 多个 Z^4 可以相同也可以不同。 u 表示 1~100 的数。 A^4 表示氢原子、具有酚性羟基的取代基或具有环氧基的取代基。]

[0106] 在上述通式(IV)中,具有酚性羟基的取代基、具有环氧基的取代基和前述通式(I)中所记载的相同,优选的那些也相同。另外,从制造成本和物性方面出发, v 优选为 0。从制造成本、溶剂溶解度、树脂亲和性和反应性方面出发, u 优选为 1~10。

[0107] 通式(IV)表示的具有苯并噁唑结构的化合物具有酚性羟基的情况,是指 A^4 是具

有酚性羟基的取代基（也包括苯酚基本身）的情况以及氢原子的情况；具有环氧基的情况，是指 A⁴ 是具有环氧基的取代基（也包括环氧基本身）的情况。

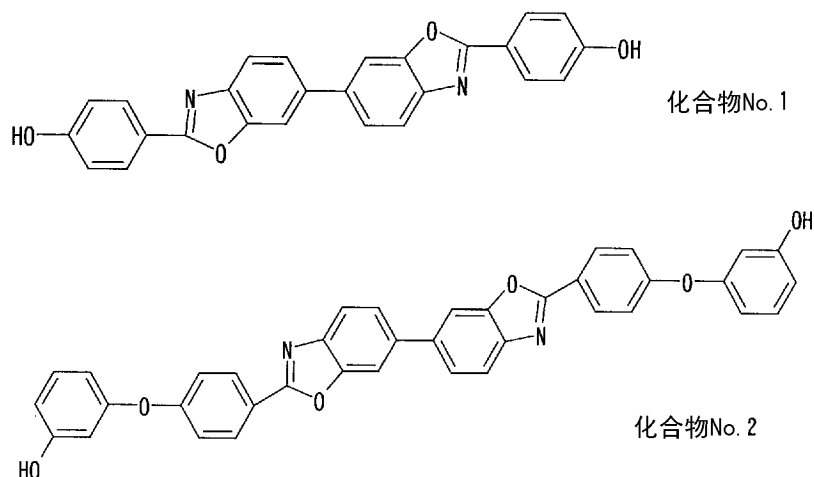
[0108] 通式 (IV) 表示的具有苯并噁唑结构的化合物具有酚性羟基的情况下，该化合物作为环氧树脂的固化剂（也称作酚类固化剂）而优选使用，在环氧树脂固化性组合中，该化合物的含量尤其优选为 10 质量%～90 质量%，更优选为 30 质量%～80 质量%。

[0109] 通式 (IV) 表示的具有苯并噁唑结构的化合物在具有环氧基时，作为环氧成分（也称作环氧树脂）而优选使用，在环氧树脂固化性组合中，该化合物的含量尤其优选为 10 质量%～90 质量%，更优选为 30 质量%～80 质量%。

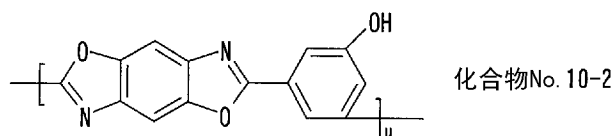
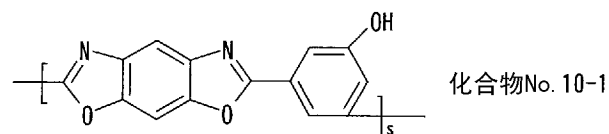
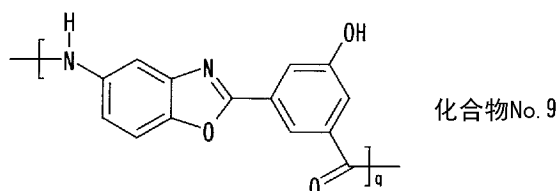
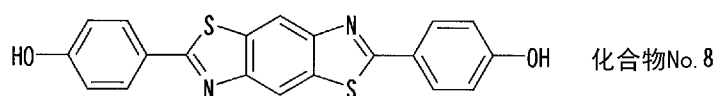
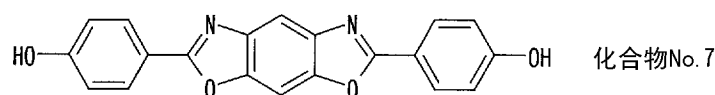
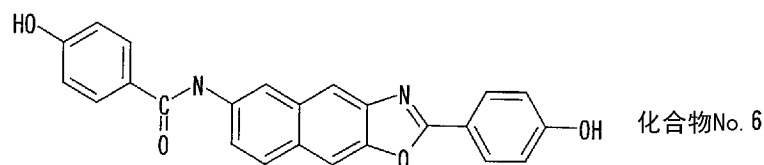
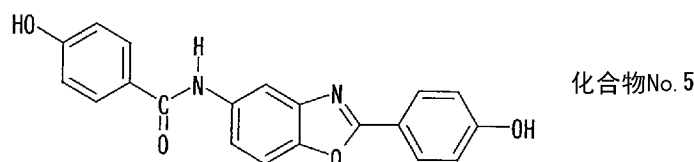
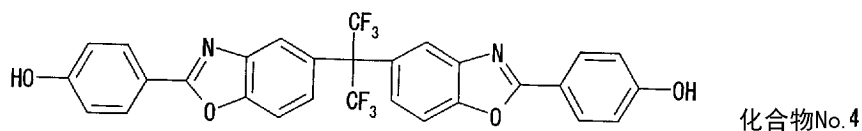
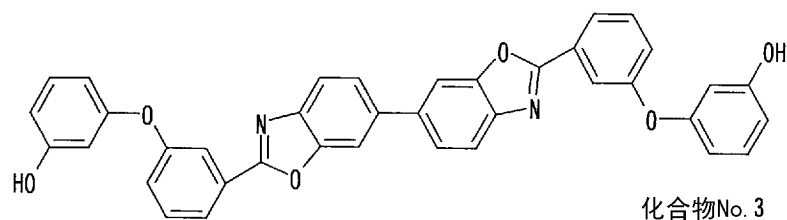
[0110] 对于具有苯并噁唑结构的化合物、且具有酚性羟基的情况进行更具体地说明。

[0111] 作为通式 (I) 表示的具有酚性羟基的化合物的更具体的结构，可以列举出例如下面的 No. 1～8 的结构；作为通式 (II) 表示的具有酚性羟基的化合物的具体结构，可以列举出下面的 No. 9 的结构；同样地，作为通式 (III) 表示的化合物，可以列举出 No. 10-1 的化合物，作为通式 (IV) 的化合物，可以列举出 No. 10-2 的化合物。但是，本发明并不受到下述结构的任何限制。

[0112]



[0113]

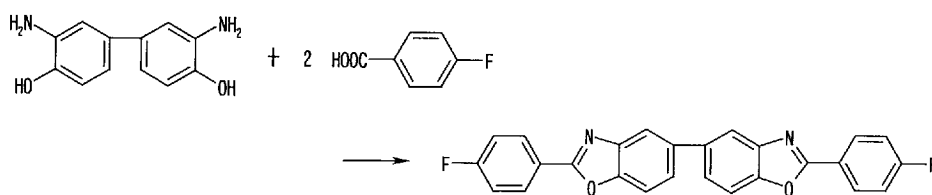


[0114] 作为通式 (I) 表示的具有酚性羟基的化合物 (也称作酚化合物) 的合成方法, 可以从二羟基联苯胺衍生物和苯甲酸衍生物通过进行噁唑环合成, 由此在化合物中得到苯并噁唑结构。如果以上述化合物 No. 2 为例进行详细说明, 首先如下述反应式 (A) 那样, 进行噁唑环合成。即, 使 3,3'-二羟基联苯胺和 4-氟代苯甲酸在溶剂中进行苯并噁唑化反应, 得到氟化物 (2,2'-二 (4-氟代苯基) 二苯并噁唑)。接着, 如下述反应式 (B) 那样, 在溶剂

中、碱的存在下,使氟化物和间苯二酚反应,再进行醚化反应,可以得到上述化合物 No. 3 的酚化合物。

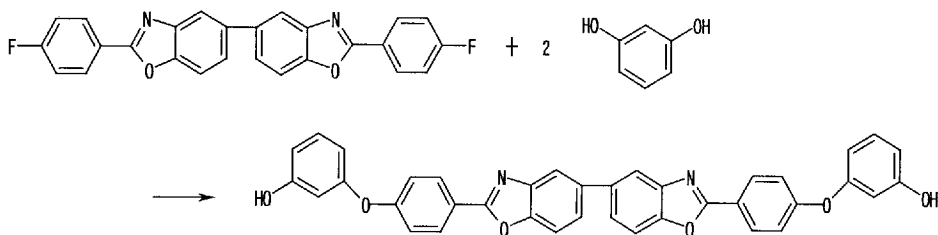
[0115] 反应式 (A)

[0116]



[0117] 反应式 (B)

[0118]



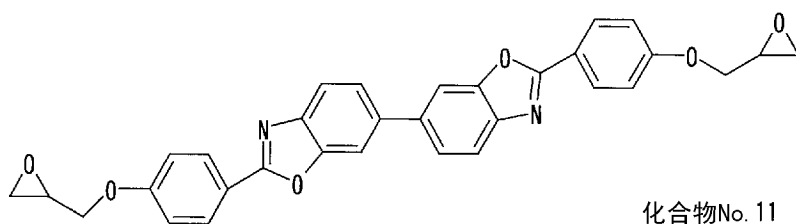
[0119] 接着,作为通式 (II) 表示的具有酚性羟基的化合物 (也称作酚化合物) 的合成方法,只要是使用亚磷酸三苯酯-吡啶类缩合剂使二氨基苯酚衍生物和羟基邻苯二甲酸衍生物进行直接缩聚反应后,加热、进行闭环反应即可。使用亚磷酸三苯酯-吡啶类缩合剂的直接缩聚反应可以参考日本化学会编、《第 4 版实验化学讲座 28 高分子合成》第 266 页 (丸善株式会社,平成 4 年 5 月 6 日发行)。如果以上述化合物 No. 9 为例进行详细说明,是将阿米酚和 5-羟基间苯二甲酸在 N-甲基吡咯烷酮溶剂中,在亚磷酸三苯酯、吡啶、氯化锂的存在下,进行缩聚反应。反应后,取出缩聚物,通过加热处理进行闭环反应即可。

[0120] 接着,作为通式 (III) 或 (IV) 表示的具有酚性羟基的化合物 (也称作酚化合物) 的合成方法,只要是和上述通式 (II) 表示的具有酚性羟基的化合物的合成方法同样地使用亚磷酸三苯酯-吡啶类缩合剂使二氨基间苯二酚衍生物和羟基邻苯二甲酸衍生物进行直接缩聚反应后,加热、进行闭环反应即可。如果以上述化合物 No. 10-1 为例进行详细说明,是将 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐和 5-羟基间苯二甲酸在 N-甲基吡咯烷酮溶剂中,在亚磷酸三苯酯、吡啶、氯化锂的存在下,进行缩聚反应。反应后,取出缩聚物,通过加热处理进行闭环反应即可。

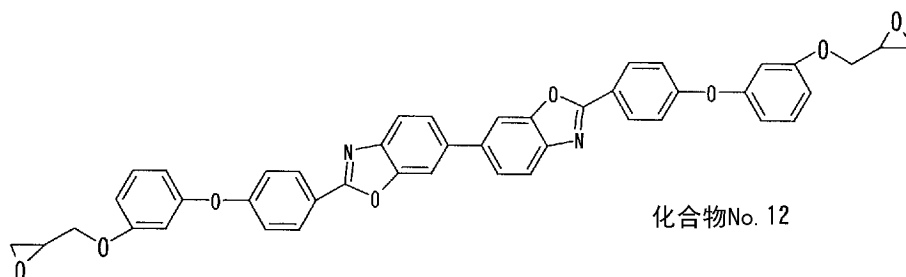
[0121] 对具有苯并噁唑结构的化合物、且具有环氧基的情况进行更具体地说明。

[0122] 作为通式 (I) 表示的具有环氧基的化合物的更具体的结构,可以列举出例如下面的 No. 11 ~ 18 的结构;作为通式 (II) 表示的具有环氧基的化合物的具体结构,可以列举出下面的 No. 19 的结构;同样地,作为通式 (III) 表示的化合物,可以列举出 No. 20-1 的化合物,作为通式 (IV) 的化合物,可以列举出 No. 20-2 的化合物。但是,本发明并不受到下述结构的任何限制。

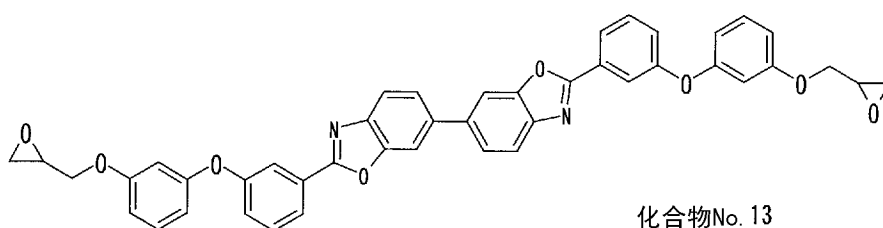
[0123]



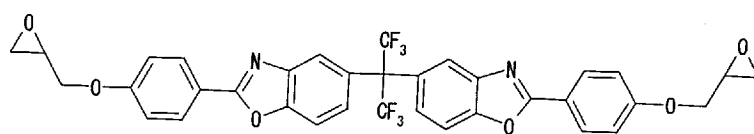
化合物No. 11



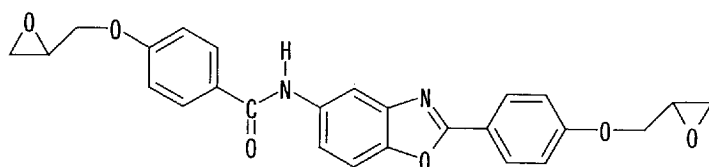
化合物No. 12



化合物No. 13

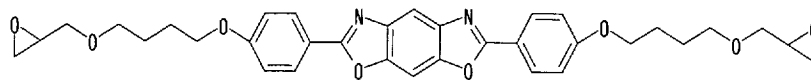
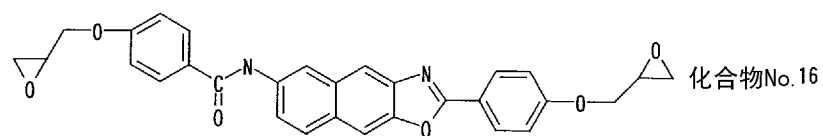


化合物No. 14

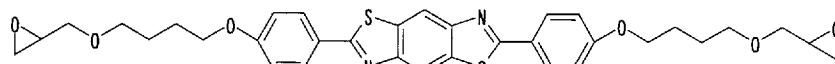


化合物No. 15

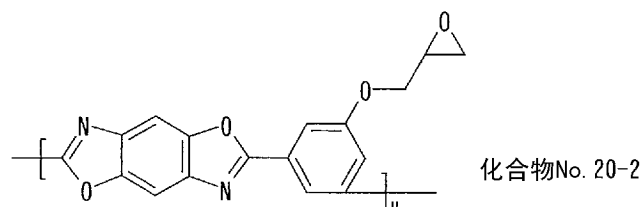
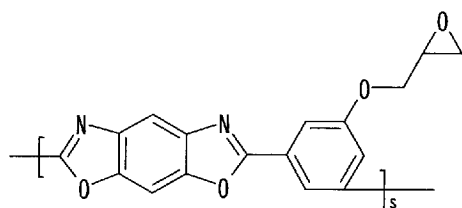
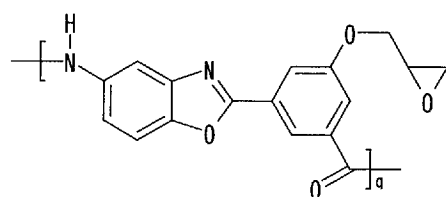
[0124]



化合物No. 17



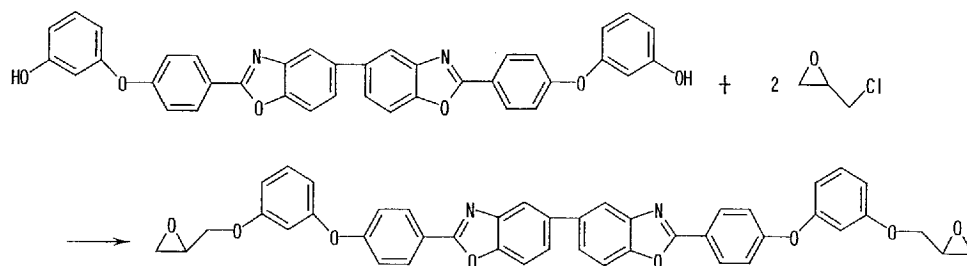
化合物No. 18



[0125] 另外,通式(I)表示的具有环氧基的化合物(也称作环氧化合物)的合成方法如下述反应式(C)所示,可以通过在溶剂中、在碱存在下使通式(I)表示的具有酚性羟基的化合物(也称作酚化合物)和环氧氯丙烷反应而得到。

[0126] 反应式(C)

[0127]



[0128] 另外,通式(II)、(III)或(IV)表示的具有环氧基的化合物(也称作环氧化合物)也可以通过在溶剂中、在碱存在下使各自对应的通式(II)、(III)或(IV)表示的具有酚性

羟基的化合物（也称作酚化合物）和环氧氯丙烷反应而得到。

[0129] 本发明的环氧树脂固化性组合物在使用本发明的具有酚性羟基的化合物（也称作酚化合物）、即通式 (I) 表示的酚化合物（例如前述化合物 No. 1 ~ 8）、通式 (II) 表示的酚化合物（例如前述化合物 No. 9）、通式 (III) 表示的酚化合物（例如前述化合物 No. 10-1）、通式 (IV) 表示的酚化合物（例如前述化合物 No. 10-2）作为固化剂时，可以使用公知的其它环氧化合物作为环氧化合物；当然在使用本发明的具有环氧基的化合物（也称作环氧化合物）、即通式 (I) 表示的环氧化合物（例如前述化合物 No. 11 ~ 18）、通式 (II) 表示的环氧化合物（例如前述化合物 No. 19）、通式 (III) 表示的环氧化合物（例如前述化合物 No. 20-1）、通式 (IV) 表示的环氧化合物（例如前述化合物 No. 20-2）时，也可以使用公知的其它环氧化合物作为环氧化合物。

[0130] 作为本发明的环氧树脂固化性组合物中使用的环氧化合物，并没有特别的限制，可以使用已知的芳香族环氧化合物、脂环族环氧化合物、脂肪族环氧化合物等。作为芳香族环氧化合物，可以列举出例如氢醌、间苯二酚、双酚 A、双酚 F、4,4'-二羟基联苯、酚醛清漆、四溴双酚 A、2,2-双(4-羟基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷等多元酚的缩水甘油醚化合物。作为脂环族环氧化合物，可以列举出具有至少一个以上的脂环族环的多元醇的聚缩水甘油醚或者通过使用氧化剂将含环己烯或环戊烯环的化合物进行环氧化得到的含环氧环己烷或环氧环戊烷的化合物。例如氢化双酚 A 二缩水甘油醚、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基羧酸酯、3,4-环氧-1-甲基环己基-3,4-环氧-1-甲基己烷羧酸酯、6-甲基-3,4-环氧环己基甲基-6-甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯、3,4-环氧-3-甲基环己基甲基-3,4-环氧-3-甲基环己烷羧酸酯、3,4-环氧-5-甲基环己基甲基-3,4-环氧-5-甲基环己烷羧酸酯、双(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯、亚甲基双(3,4-环氧环己烷)、2,2-双(3,4-环氧环己基)丙烷、二环戊二烯二环氧化物、亚乙基双(3,4-环氧环己烷羧酸酯)、环氧六氢邻苯二甲酸二辛酯、环氧六氢邻苯二甲酸二-2-乙基己酯等。作为脂肪族环氧化合物，可以列举出脂肪族多元醇或其环氧烷烃加成物的聚缩水甘油醚、脂肪族长链多元酸的聚缩水甘油酯、通过缩水甘油基丙烯酸酯或者缩水甘油基甲基丙烯酸酯的乙烯基聚合所合成的均聚物、通过缩水甘油基丙烯酸酯或者缩水甘油基甲基丙烯酸酯与其它的乙烯基单体的乙烯基聚合所合成的共聚物等。作为代表性的化合物，可以列举出 1,4-丁二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、甘油的三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷的三缩水甘油醚、山梨糖醇的四缩水甘油醚、二季戊四醇的六缩水甘油醚、聚乙二醇的二缩水甘油醚、聚丙二醇的二缩水甘油醚等多元醇的缩水甘油醚、以及通过在丙二醇、三羟甲基丙烷、甘油等脂肪族多元醇上加成 1 种或 2 种以上的环氧烷烃得到的聚醚多元醇的聚缩水甘油醚、脂肪族长链二元酸的二缩水甘油酯。另外，还可以列举出脂肪族高级醇的单缩水甘油醚及苯酚、甲酚、丁基苯酚、或者通过在它们上加成环氧烷烃得到的聚醚醇的单缩水甘油醚、高级脂肪酸的缩水甘油酯、环氧化大豆油、环氧化硬脂酸辛酯、环氧化硬脂酸丁酯、环氧化聚丁二烯等。

[0131] 在本发明的环氧树脂固化性组合物中，固化剂的使用量并没有特别的限制，通常环氧化合物的总环氧摩尔数与固化剂的官能团数的比为 0.9/1.0 ~ 1.0/0.9；在使用本发明的环氧化合物作为环氧树脂时，在本发明的环氧树脂固化性组合物中，固化剂的用量优选含有 30 质量% ~ 80 质量%。另外，由于氟取代的固化剂能够形成吸水率低的环氧树脂，故优选，但是由于氟取代化合物通常价格高，所以包括其它的特性值等在内根据用途适当

选择。

[0132] 此外,本发明的环氧树脂固化性组合物在使用本发明的环氧化合物、即通式 (I) 表示的环氧化合物 (例如前述化合物 No. 11 ~ 18)、通式 (II) 表示的环氧化合物 (例如前述化合物 No. 19)、通式 (III) 表示的环氧化合物 (例如前述化合物 No. 20-1)、通式 (IV) 表示的环氧化合物 (例如前述化合物 No. 20-2) 作为环氧化合物时,可以使用公知的其它固化剂作为固化剂;当然在使用本发明的酚化合物、即通式 (I) 表示的酚化合物 (例如前述化合物 No. 1 ~ 8)、通式 (II) 表示的酚化合物 (例如前述化合物 No. 9)、通式 (III) 表示的酚化合物 (例如前述化合物 No. 10-1)、通式 (IV) 表示的酚化合物 (例如前述化合物 No. 10-2) 作为固化剂时,也可以使用公知的其它固化剂作为固化剂。

[0133] 通过和其它固化剂组合使用,可以期待对所得到的固化性组合物的粘度、固化特性或者固化后的物性等进行控制。作为其它固化剂,可以列举出潜在固化剂、多胺化合物、多酚化合物以及阳离子系光引发剂等。

[0134] 作为潜在固化剂,可以列举出双氰胺、酰肼、咪唑化合物、胺加成物、硫鎓盐、鎓盐、酮亚胺、酸酐、叔胺等。这些潜在固化剂能够提供单液型固化性组合物,容易操作,故优选。

[0135] 作为酸酐,可以列举出例如邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、苯均四酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、马来酸酐、琥珀酸酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐等。

[0136] 作为多胺化合物,可以列举出例如乙二胺、二乙三胺、三乙四胺等脂肪族多胺,薄荷烯二胺 (menthene diamine)、异佛尔酮二胺、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、双(氨基甲基)环己烷、3,9-双(3-氨基丙基)2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷等脂环族多胺,间二甲苯二胺等具有芳环的脂肪族胺,间苯二胺、2,2-双(4-氨基苯基)丙烷、二氨基二苯基甲烷、二氨基二苯基砵、 α, α -双(4-氨基苯基)-对二异丙基苯、2,2-双(4-氨基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷等芳香族多胺。

[0137] 作为多酚化合物,可以列举出例如苯酚酚醛清漆、邻甲酚酚醛清漆、叔丁基苯酚酚醛清漆、二环戊二烯甲酚、萘烯二苯酚、萘烯二儿茶酚、1,1,3-三(3-叔丁基-4-羟基-6-甲基苯基)丁烷、丁叉基双(3-叔丁基-4-羟基-6-甲基苯基)、2,2-双(4-羟基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷等。苯酚酚醛清漆由于所得到的环氧树脂的电特性、机械强度适合层压板,故优选。

[0138] 本发明中使用的阳离子类光引发剂,是指通过能量线照射可以释放出引发阳离子聚合的物质的化合物,特别优选的化合物是,通过照射可释放出路易斯酸的鎓盐的复盐或者其衍生物。作为该化合物的代表性实例,可以列举出通式 $[A]^{m+}[B]^{n-}$ 所表示的阳离子和阴离子的盐。

[0139] 其中,阳离子 $[A]^{m+}$ 优选为鎓,其结构可以用例如通式 $[(R^1)_aQ]^{m+}$ 表示。

[0140] 另外,其中, R^1 表示碳原子数为 1 ~ 60、且可以包含几个除碳原子之外的原子的有机基团。 a 为 1 ~ 5 的整数。 a 个 R^1 各自独立地可以相同也可以不同。另外,优选其中的至少 1 个为具有芳环的如上所述的有机基团。 Q 为选自 S、N、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Cl、F、N = N 中的原子或原子团。另外,当阳离子 $[A]^{m+}$ 中的 Q 的原子价设为 q 时,必须满足 $m = a - q$ 的关系 (其中将 N = N 的原子价当作 0 来处理)。

[0141] 另外,阴离子 $[B]^{n-}$ 优选为卤化物络合物,其结构可以用例如通式 $[LX_b]^{n-}$ 来表示。

[0142] 另外,其中,L为作为卤化物络合物的中心原子的金属或半金属(Metalloid),为B、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Co等。X为卤原子。b为3~7的整数。另外,当阴离子 $[B]^{m-}$ 中的L的原子价设为p时,必须满足 $m=b-p$ 的关系。

[0143] 作为上述通式所表示的阴离子 $[LX_b]^{m-}$ 的具体实例,可以列举出四氟硼酸盐 $(BF_4)^{-}$ 、六氟磷酸盐 $(PF_6)^{-}$ 、六氟锑酸盐 $(SbF_6)^{-}$ 、六氟砷酸盐 $(AsF_6)^{-}$ 、六氯锑酸盐 $(SbCl_6)^{-}$ 等。

[0144] 另外,阴离子 $[B]^{m-}$ 可以优选使用 $[LX_{b-1}(OH)]^{m-}$ 所表示的结构的阴离子。L、X、b的定义同上。另外,作为可以使用的其它阴离子,可以列举出高氯酸离子 $(ClO_4)^{-}$ 、三氟甲基亚硫酸离子 $(CF_3SO_3)^{-}$ 、氟代磺酸离子 $(FSO_3)^{-}$ 、甲苯磺酸阴离子、三硝基苯磺酸阴离子等。

[0145] 在本发明中,在这样的鎔盐中,使用下述(i)~(iii)的芳香族鎔盐是特别有效的。这些鎔盐可以单独使用1种,或者可以混合使用2种以上。

[0146] i) 苯基重氮鎔六氟磷酸盐、4-甲氧基苯基重氮鎔六氟锑酸盐、4-甲基苯基重氮鎔六氟磷酸盐等芳基重氮鎔盐

[0147] ii) 二苯基碘鎔六氟锑酸盐、二(4-甲基苯基)碘鎔六氟磷酸盐、二(4-叔丁基苯基)碘鎔六氟磷酸盐等二芳基碘鎔盐

[0148] iii) 三苯基硫鎔六氟锑酸盐、三(4-甲氧基苯基)硫鎔六氟磷酸盐、二苯基-4-硫代苯氧基苯基硫鎔六氟锑酸盐、二苯基-4-硫代苯氧基苯基硫鎔六氟磷酸盐、4,4'-双(二苯基磺基(sulfonio))苯基硫醚-双-六氟锑酸盐、4,4'-双(二苯基磺基)苯基硫醚-双-六氟磷酸盐、4,4'-双[二(β-羟基乙氧基)苯基磺基]苯基硫醚-双-六氟磷酸盐、4,4'-双[二(β-羟基乙氧基)苯基磺基]苯基硫醚-双-六氟磷酸盐、4-[4'-(苯甲酰基)苯磺基]苯基-二-(4-氟代苯基)硫鎔六氟锑酸盐、4-[4'-(苯甲酰基)苯磺基]苯基-二-(4-氟代苯基)硫鎔六氟磷酸盐等三芳基硫鎔盐等。

[0149] 另外,作为其它优选的化合物,还可以列举出 $(\eta^5-2,4\text{-环戊二烯-1-基})[(1,2,3,4,5,6,-\eta)-(1\text{-甲基乙基})\text{苯}]-\text{铁}-\text{六氟磷酸盐}$ 等铁-芳烃络合物,以及三(乙酰丙酮)铝、三(乙基丙酮乙酸(ethylacetonatoacetato))铝、三(水杨醛)铝等铝络合物与三苯基硅烷醇等硅烷醇类的混合物等。

[0150] 其中,从实用性以及感光度的观点出发,优选芳香族碘鎔盐、芳香族硫鎔盐、铁-芳烃络合物。

[0151] 这些光引发剂可以使用苯甲酸系或者叔胺系等已知的光聚合引发剂中的1种或组合使用2种以上。光引发剂在本发明的组合物中优选包含0.1~30重量%。如果小于0.1重量%,则有可能不能得到添加效果,如果多于30重量%,则固化物的机械强度有可能降低。

[0152] 作为使用光引发剂时的聚合中所使用的光源,可以使用高压水银灯、金属卤化物灯、氙灯等已知的光源,通过照射紫外线、电子束、X射线、放射线、高频等活性能量射线,从上述光引发剂释放出路易斯酸,从而能够使上述环氧化合物发挥效果。作为这些光源,具有400nm以下的波长的光源是有效的。

[0153] 作为使使用了本发明的通式(I)、通式(II)、通式(III)或通式(IV)表示的固化剂(酚化合物)的环氧树脂固化性组合物固化的方法,可以采用任一种现有已知的环氧树脂的固化方法,可以是使用固化剂进行的固化、利用固化催化剂通过自聚合进行的固化、使

用光引发剂进行的光固化、通过混合使用固化促进剂控制固化速度等。

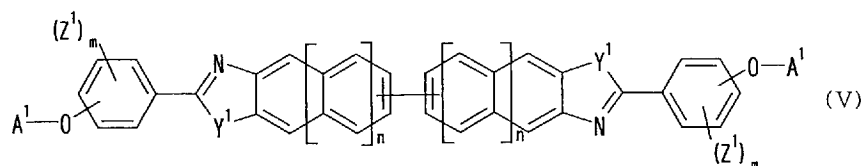
[0154] 此外,根据需要,优选使用玻璃纤维、硼酸铝晶须、氮化硼晶须等纤维状填充剂以及氧化硅、氧化铝等球状填充剂。优选根据用途适当地选择纤维状填充剂的纵轴方向的长度和长宽比,球状填充剂优选粒径较小的圆球状。

[0155] 上述本发明的环氧树脂固化性组合物可以通过用丙二醇单甲醚等适合的有机溶剂将其稀释而形成清漆,将其涂布并浸渍在玻璃无纺布、玻璃织布等多孔质玻璃基材上,并进行加热这种常规方法来制造预浸材料 (prepreg)。另外,将多张该预浸材料重叠,得到层压板。在该层压结构的一个面或两个面上重叠铜箔,然后在常规条件下对其进行加热和加压,由此能够得到玻璃纤维增强环氧树脂覆铜层压板。在该覆铜层压板 (内层板) 上形成电路,接着对铜箔进行蚀刻处理,然后在内层板的至少一个面上重叠预浸材料和铜箔,并在例如 170°C、40kg/cm² 的压力下对其进行 90 分钟的加热和加压处理,通过这种常规方法能够制造多层板。另外,在该覆铜层压板或该多层板上形成通孔,进行通孔镀覆,然后形成规定的电路,通过这种常规方法可以制造印刷电路板。

[0156] 本发明的环氧树脂固化性组合物可以用于上述电路基板中所使用的覆铜层压板、预浸材料、印刷电路板、密封材料、浇注材料、粘接剂、电绝缘涂料等各种电子和电气材料;涂料 (粉末涂料、防腐蚀涂料等);粘接剂;建材等现有已知的环氧树脂的各种用途。

[0157] 接着,对下述通式 (V) 表示的新型苯并噁唑化合物进行说明。

[0158]



[0159] [式中, Y¹ 表示氧原子或硫原子。Z¹ 表示可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烷基或可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烷氧基, m 表示 0 ~ 4 的整数, m 为 2 ~ 4 时, 多个 Z¹ 可以相同也可以不同。n 表示 0 ~ 2 的整数。A¹ 表示具有酚性羟基的取代基或具有环氧基的取代基。]

[0160] 在通式 (V) 中, 具有酚性羟基的取代基、具有环氧基的取代基和上述通式 (I) 中记载的那些相同, 优选的也相同。

[0161] 上述新型化合物具有酚性羟基的情况, 是指 A¹ 为具有酚性羟基的取代基 (也包含苯酚基本身) 的情况; 具有环氧基的情况, 是指 A¹ 为具有环氧基的取代基 (也包含环氧基本身) 的情况。

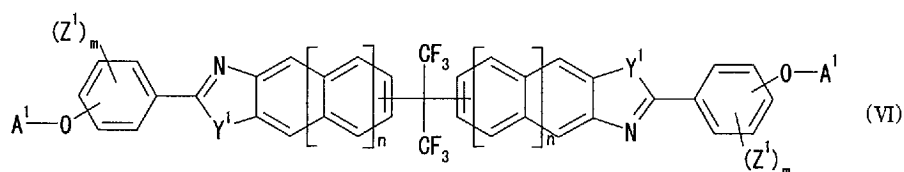
[0162] 上述新型化合物在具有酚性羟基的情况下, 更具体的结构可以列举出例如上述化合物 No. 2 和 3 的结构, 上述新型化合物在具有环氧基的情况下, 更具体的结构可以列举出例如上述化合物 NO. 11 ~ 13 的结构。但是, 本发明并不受到以下结构的任何限定。

[0163] 另外, 上述新型化合物在具有酚性羟基的情况和上述新型化合物在具有环氧基的情况下的合成方法可使用例如上述记载的方法。

[0164] 上述新型化合物除了作为环氧树脂的固化剂或环氧树脂而用于上述环氧树脂固化性组合物中之外, 还可以用于粘接性环氧组合物、低线性膨胀预浸树脂等。

[0165] 接着, 对下述通式 (VI) 表示的新型苯并噁唑化合物进行说明。

[0166]



[0167] [式中, Y^1 表示氧原子或硫原子。 Z^1 表示可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烃基或可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 8 的烷氧基, m 表示 0 ~ 4 的整数, m 为 2 ~ 4 时, 多个 Z^1 可以相同也可以不同。 n 表示 0 ~ 2 的整数。 A^1 表示具有酚性羟基的取代基或具有环氧基的取代基。]

[0168] 在通式 (VI) 中, 具有酚性羟基的取代基、具有环氧基的取代基和上述通式 (I) 中记载的那些相同, 优选的也相同。

[0169] 上述新型化合物具有酚性羟基的情况, 是指 A^1 为具有酚性羟基的取代基 (也包含苯酚基本身) 的情况; 具有环氧基的情况, 是指 A^1 为具有环氧基的取代基 (也包含环氧基本身) 的情况。

[0170] 作为上述新型化合物的具体结构, 例如在具有环氧基时, 可以列举出上述化合物 No. 14 的结构。但是, 本发明并不受到以下结构的任何限定。

[0171] 另外, 上述新型化合物在具有酚性羟基的情况和上述新型化合物在具有环氧基的情况下的合成方法例如可使用上述记载的方法。

[0172] 上述通式 (VI) 表示新型化合物与上述通式 (V) 表示的新型苯并噁唑化合物同样地, 除了作为环氧树脂的固化剂或环氧树脂而用于上述环氧树脂固化性组合中之外, 还可以用于粘接性环氧组合物、低线性膨胀预浸树脂等。

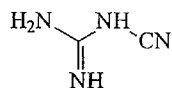
[0173] 实施例

[0174] 通过实施例对本发明进行详细地说明。但是, 本发明并不受到实施例的任何限定。

[0175] 另外, 实施例 1 ~ 10 表示酚化合物和使用了该酚化合物的环氧化化合物的合成例。根据下述 [表 1] 和 [表 2] 记载的配比, 制备含有该环氧化化合物的本发明的环氧树脂固化性组合物。另外, 比较例 1 ~ 5 表示根据 [表 3] 记载的配比, 制备含有比较化合物的比较环氧树脂固化性组合物。使用所得的该环氧树脂固化性组合物或该比较环氧树脂固化性组合物, 通过下述制造方法, 制造试验片 A ~ C, 根据下述试验方法, 对耐化学试剂性试验、玻璃化转变温度、线膨胀系数、拉伸强度、伸长率、焊锡耐热性、耐热循环性进行试验。结果如 [表 1] ~ [表 3] 所示。使用的固化剂 1 ~ 3 如下所示。

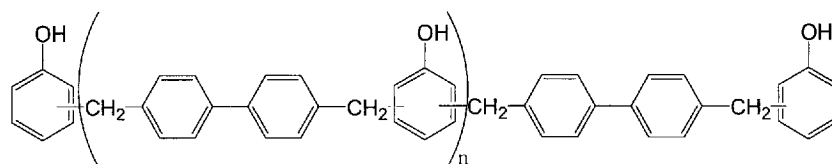
[0176] 固化剂 1

[0177]



[0178] 固化剂 2

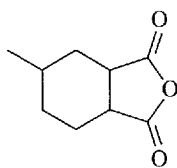
[0179]



[0180] 固化剂 2 的 OH 当量为 270g/eq。

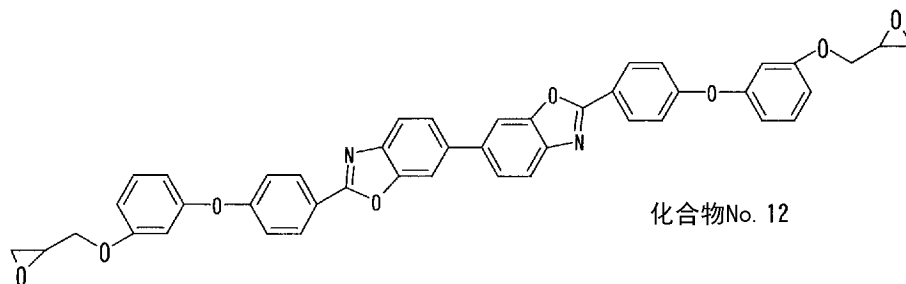
[0181] 固化剂 3

[0182]



[0183] [实施例 1 (酚化合物 NO. 2 的合成例以及使用了该化合物 No. 2 的环氧化合物 NO. 12 的合成例)]

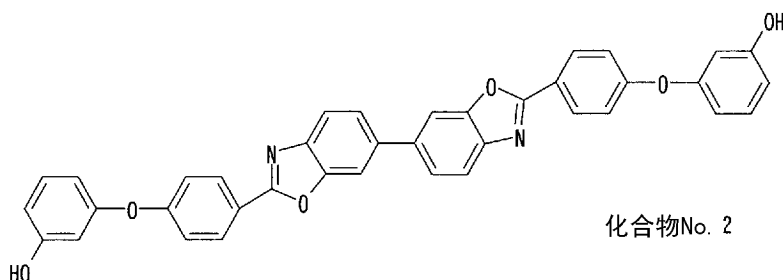
[0184]



[0185] 根据下述记载的方法从下述方法得到的酚化合物 No. 2 获得环氧化合物 No. 12。

[0186] (1) (酚化合物 NO. 2 的合成例)

[0187]



[0188] 在氮气流下,在 200mL 的 4 口烧瓶中,加入 21.624g (0.10mol) 3,3'-二羟基联苯胺、29.42g (0.21mol) 4-氟代苯甲酸和 65mL 的 N-环己基-2-吡咯烷酮,在 130-140℃ 下进行 24 小时酰胺化反应。之后,升温到 260℃,保持 2 小时。期间,追加加入 5g 的 4-氟代苯甲酸,再在 260℃ 下反应 24 小时。冷却后,过滤取出析出的黄色晶体,用 50mL 甲醇洗涤,得到 28.4g 的 2,2'-双(4-氟代苯基)双苯并噁唑。

[0189] 接着,在氮气流下,在 100mL 的 4 口烧瓶中,加入 6.36g (0.015mol) 2,2'-双(4-氟代苯基)双苯并噁唑,8.253g (0.075mol) 氢醌,7.69g (0.06mol) 碳酸钾、40mL 的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 以及 25mL 甲苯,一边在 130℃ 下回流 (reflux) 2 小时,一边将馏出的水除到系统外。之后,升温,一边脱甲苯,一边在 160℃ 下保持 6 小时。然后,在 185℃ 下反应 3 小时,得到黄色反应粗产物。将该反应粗产物投入到 800mL 水中,再滴加稀盐酸水溶液以使 pH = 7。中和后,在水中搅拌 2 小时,过滤取出,在 150℃ 下减压干燥 2 小时,得到酚化合物,即化合物 No. 2 为 8.72g。

[0190] (2) (环氧化合物 No. 12 的合成例)

[0191] 在氮气流下,在 50mL 的 3 口烧瓶中,加入 2.0g (0.0033mol) (1) 得到的化合物 No. 2、0.264g (0.0066mol) NaOH、10g 水以及 10.0g 二甲基亚砷 (DMSO),升温到 60℃,搅拌使其溶解。之后,滴加 1.647g (0.007mol) 环氧氯丙烷,在 80℃ 下保持 3 小时。冷却后,滤取析

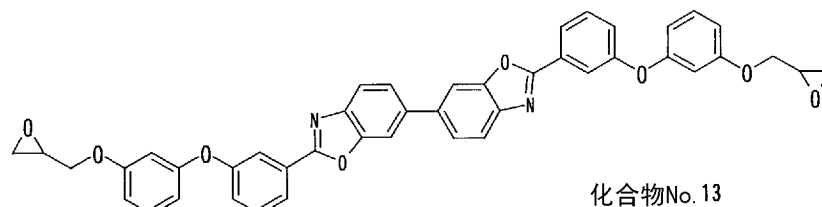
出的黄色环氧化物,用 100mL 水、100mL 甲醇洗涤。通过在 150℃下减压干燥 2 小时,得到环氧化合物,即化合物 No. 12 为 2.38g。图 2 表示得到的化合物 No. 12 的 IR 谱图。

[0192] 所得的化合物 No. 12 的环氧当量为 358g/eq。

[0193] [实施例 2(酚化合物 No. 3 的合成例以及使用了该化合物 No. 3 的环氧化合物 No. 13 的合成例)]

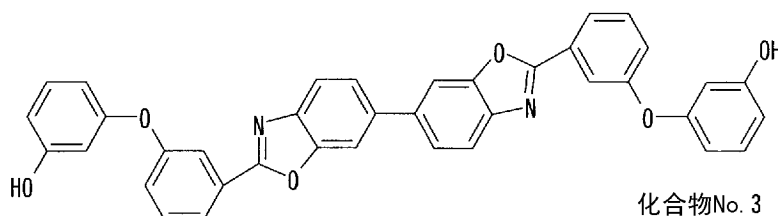
[0194] 根据下述记载的方法从下述方法得到的酚化合物 No. 3 获得环氧化合物 No. 13。

[0195]



[0196] (1)(酚化合物 No. 3 的合成例)

[0197]



[0198] 在氮气流下,在 200mL 的 4 口烧瓶中,加入 21.624g(0.10mol) 3,3'-二羟基联苯胺、29.42g(0.21mol) 4-氟代苯甲酸和 65mL 的 N-环己基-2-吡咯烷酮,在 130-140℃下进行 24 小时酰胺化反应。之后,升温到 260℃,保持 2 小时。期间,追加加入 5g 的 4-氟代苯甲酸,再在 260℃下反应 24 小时。冷却后,过滤取出析出的黄色晶体,用 50mL 甲醇洗涤,得到 28.4g 的 2,2'-双(4-氟代苯基)双苯并噁唑。

[0199] 接着,在氮气流下,在 100mL 的 4 口烧瓶中,加入 6.36g(0.015mol) 2,2'-双(4-氟代苯基)双苯并噁唑,8.253g(0.075mol) 间苯二酚,7.69g(0.06mol) 碳酸钾、40mL 的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)以及 25mL 甲苯,一边在 130℃下回流(reflux)2 小时,一边将馏出的水除到系统外。之后,升温,一边脱甲苯,一边在 160℃下保持 6 小时。然后,在 185℃下反应 3 小时,得到黄色反应粗产物。将该反应粗产物投入到 800mL 水中,再滴加稀盐酸水溶液以使 pH = 7。中和后,在水中搅拌 2 小时,过滤取出,在 150℃下减压干燥 2 小时,得到酚化合物,即化合物 No. 3 为 8.72g。

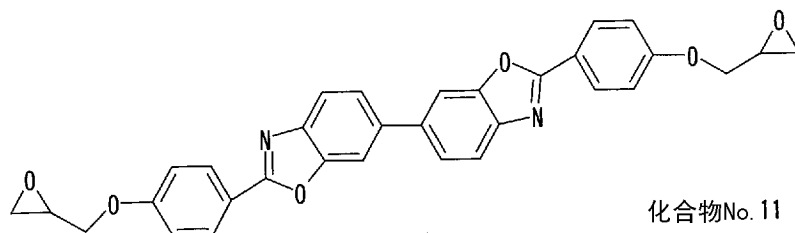
[0200] (2)(环氧化合物 No. 13 的合成例)

[0201] 在氮气流下,在 50mL 的 3 口烧瓶中,加入 2.0g(0.0033mol) (1) 得到的化合物 No. 3、0.264g(0.0066mol) NaOH、10g 水以及 10.0g 二甲基亚砜(DMSO),升温到 60℃,搅拌使其溶解。之后,滴加 1.647g(0.007mol) 环氧氯丙烷,在 80℃下保持 3 小时。冷却后,滤取析出的黄色环氧化物,用 100mL 水、100mL 甲醇洗涤。通过在 150℃下减压干燥 2 小时,得到环氧化合物,即化合物 No. 13 为 2.38g。图 3 表示得到的化合物 No. 13 的 IR 谱图。所得的化合物 No. 13 的环氧当量为 358g/eq。

[0202] [实施例 3(酚化合物 No. 1 的合成例以及使用了该化合物 No. 1 的环氧化合物 No. 11 的合成例)]

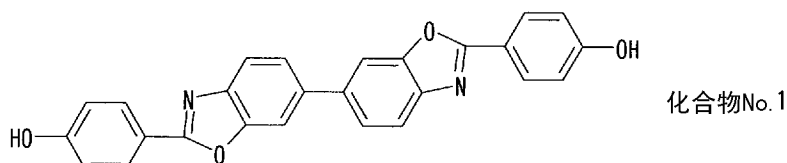
[0203] 根据和实施例 1 记载的相同的方法,从下述酚化合物 No. 1 获得环氧化合物 No. 11。
另外,酚化合物 No. 1 根据和实施例 1 记载的相同的方法合成。

[0204]



[0205] 所得的化合物 No. 11 的环氧当量为 266g/eq。

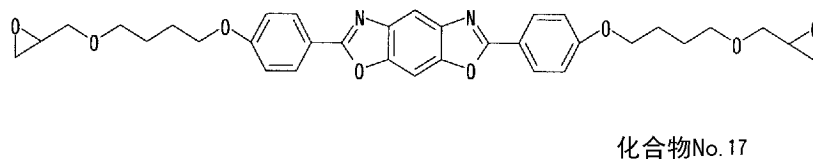
[0206]



[0207] [实施例 4(酚化合物 No. 7 的合成例以及使用了该化合物 No. 7 的环氧化合物 No. 17 的合成例)]

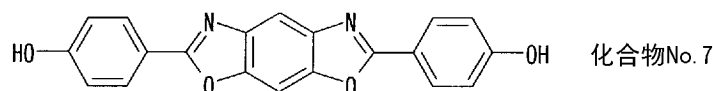
[0208] 根据和实施例 1 记载的相同的方法,从下述酚化合物 No. 7 获得环氧化合物 No. 17。
另外,酚化合物 No. 7 根据和实施例 1 记载的相同的方法合成。

[0209]



[0210] 所得的化合物 No. 17 的环氧当量为 300g/eq。

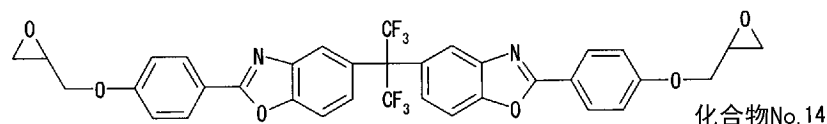
[0211]



[0212] [实施例 5(酚化合物 No. 4 的合成例以及使用了该化合物 No. 4 的环氧化合物 No. 14 的合成例)]

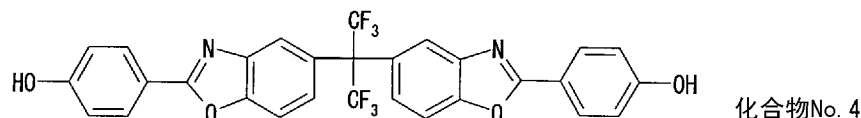
[0213] 根据下述记载的方法,从下述方法得到的酚化合物 No. 4 获得环氧化合物 No. 14。

[0214]



[0215] (1) (酚化合物 No. 4 的合成例)

[0216]



[0217] 在氮气流下,在 200mL 的 4 口烧瓶中,加入 39.23g (0.1mol) 2,2 双 (3-氨基-4-羟基苯基六氟丙烷) 以及 44.99g (0.21mol) 对羟基苯甲酸苯基酯,加热到 150℃。将系统内减

压,一边馏去苯酚,一边升温到 180℃,保持 3 小时。回到大气压后,将系统内升温到 240℃,进行 20 小时闭环脱水反应。用 100gNMP 溶解,将反应溶液投入到 1000mL 水中,再沉淀,取出晶体,用离子交换水和甲醇洗涤,最后,将晶体在 120℃下干燥 3 小时,得到酚化合物,即化合物 No. 4 为 50g(收率 83.8%)。图 4 表示得到的化合物 No. 4 的 IR 谱图。

[0218] (2)(环氧化合物 No. 14 的合成例)

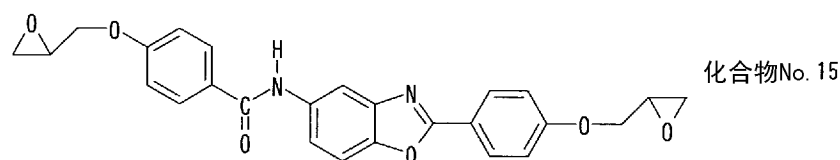
[0219] 将 20g 前述(1)得到的化合物 No. 4 溶解到 200mL 环氧氯丙烷中,通过 5.59g 的 48%氢氧化钠进行酯化和闭环,得到化合物 No. 14。图 5 表示所得的化合物 No. 14 的 IR 谱图。

[0220] 所得的化合物 No. 14 的环氧当量为 341g/eq。

[0221] [实施例 6(酚化合物 No. 5 的合成例以及使用了该化合物 No. 5 的环氧化合物 No. 15 的合成例)]

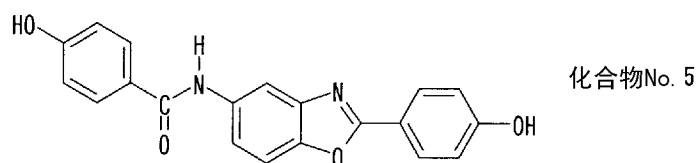
[0222] 根据和实施例 1 记载的相同的方法,从下述酚化合物 No. 5 获得环氧化合物 No. 15。另外,酚化合物 No. 5 根据和实施例 1 记载的相同的方法合成。

[0223]



[0224] 所得的化合物 No. 15 的环氧当量为 229g/eq。

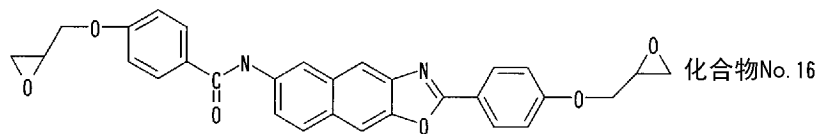
[0225]



[0226] [实施例 7(酚化合物 No. 6 的合成例以及使用了该化合物 No. 6 的环氧化合物 No. 16 的合成例)]

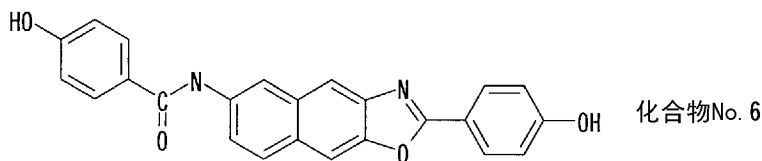
[0227] 根据和实施例 1 记载的相同的方法,从下述酚化合物 No. 6 获得环氧化合物 No. 16。另外,酚化合物 No. 6 根据和实施例 1 记载的相同的方法合成。

[0228]



[0229] 所得的化合物 No. 16 的环氧当量为 254g/eq。

[0230]

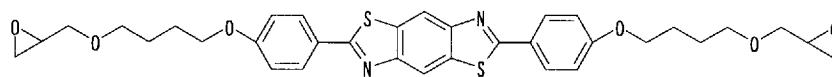


[0231] [实施例 8(酚化合物 No. 8 的合成例以及使用了该化合物 No. 8 的环氧化合物 No. 18 的合成例)]

[0232] 根据和实施例 1 记载的相同的方法,从下述酚化合物 No. 8 获得环氧化合物 No. 18。

另外, 酚化合物 No. 8 根据和实施例 1 记载的相同的方法合成。

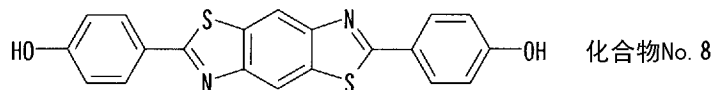
[0233]



化合物No. 18

[0234] 所得的化合物 No. 18 的环氧当量为 316g/eq。

[0235]

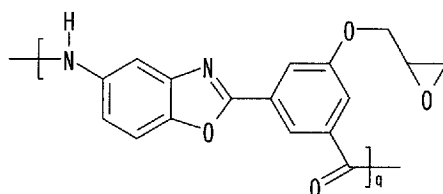


化合物No. 8

[0236] [实施例 9 (酚化合物 No. 9 的合成例以及使用了该化合物 No. 9 的环氧化合物 No. 19 的合成例)]

[0237] 根据和实施例 1 记载的相同的方法, 从下述方法得到的酚化合物 No. 9 获得环氧化合物 No. 19。

[0238]

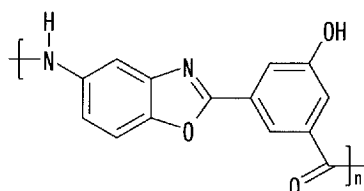


化合物No. 19

[0239] 所得的化合物 No. 19 的环氧当量为 338g/eq。

[0240] (酚化合物 No. 9 的合成例)

[0241]



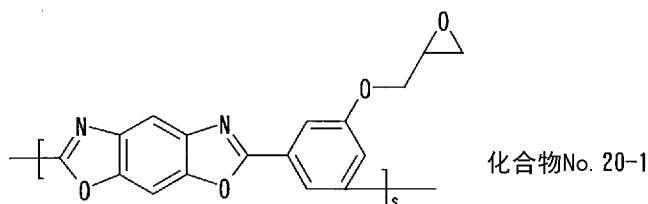
化合物No. 9

[0242] 将 5.46g (0.03mol) 5-羟基间苯二甲酸、5.91g (0.03mol) 阿米酚、9.31g (0.03mol) 亚磷酸三苯酯、2.54g (0.06mol) 氯化锂、37.8gN-甲基吡咯烷酮 (NMP) 以及 9.45g 吡啶一起加入, 在 100℃ 下反应 3 小时。反应后, 用约 1.5L 丙酮再沉淀, 过滤, 得到粗产物, 用约 300ml 丙酮煮沸洗涤 30 分钟后, 过滤, 在 150℃ 下减压干燥 3 小时, 然后, 通过 260℃ 下、10 小时的真空干燥而进行闭环, 由此得到作为酚化合物的化合物 No. 9。

[0243] [实施例 10 (酚化合物 No. 10-1 的合成例以及使用了该化合物 No. 10-1 的环氧化合物 No. 20-1 的合成例)]

[0244] 通过和实施例 1 记载的相同的方法, 从下述方法得到的酚化合物 No. 10-1 获得环氧化合物 No. 20-1。

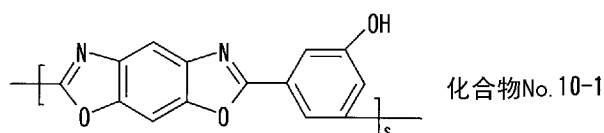
[0245]



[0246] 所得的化合物 No. 20-1 的环氧当量为 336g/eq。

[0247] (酚化合物 No. 10-1 的制造例)

[0248]



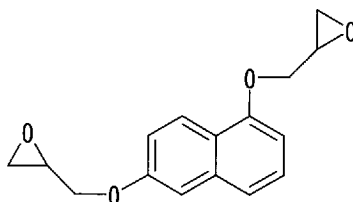
[0249] 将 5.46g (0.03mol) 5-羟基间苯二甲酸、6.39g (0.03mol) 4,6-二戊基间苯二酚二盐酸盐、9.31g (0.03mol) 亚磷酸三苯酯、2.54g (0.06mol) 氯化锂、37.8g N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 以及 9.45g 吡啶一起加入, 在 100℃ 下反应 3 小时。反应后, 用约 1.5L 丙酮再沉淀, 过滤, 得到粗产物, 用约 300ml 丙酮煮沸洗涤 30 分钟后, 过滤, 在 150℃ 下减压干燥 3 小时, 然后, 通过 260℃ 下、10 小时的真空干燥而进行闭环, 由此得到作为酚化合物的化合物 No. 10-1。

[0250] [比较例 1 ~ 5 (含有比较环氧化合物 1 ~ 5 的环氧树脂固化性组合物的制备)]

[0251] 用 [表 3] 记载的比较环氧化合物 1 ~ 5, 制备比较环氧树脂固化性组合物, 和上述实施例同样地制造试验片, 进行评价。结果如 [表 3] 所示。

[0252] 比较环氧化合物 1

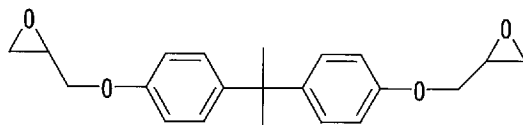
[0253]



[0254] 比较环氧化合物 1 的环氧当量为 136g/eq。

[0255] 比较环氧化合物 2

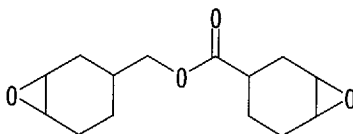
[0256]



[0257] 比较环氧化合物 2 的环氧当量为 170g/eq。

[0258] 比较环氧化合物 3

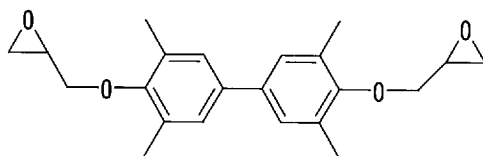
[0259]



[0260] 比较环氧化合物 3 的环氧当量为 126g/eq。

[0261] 比较环氧化合物 4

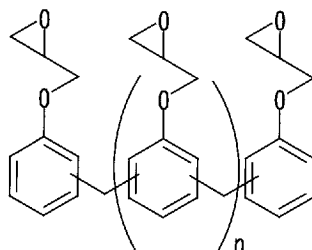
[0262]



[0263] 比较环氧化合物 4 的环氧当量为 180g/eq。

[0264] 比较环氧化合物 5

[0265]



[0266] 比较环氧化合物 5 的环氧当量为 162g/eq。

[0267] [试验方法]

[0268] (1) 试验片的制造

[0269] 试验片 A :在 38 μm 厚的表面剥离处理过的 PET 薄膜上分布涂布 200 μm 厚的环氧树脂固化性组合物或比较环氧树脂固化性组合物,在加热烘箱中,在 130℃ 下干燥 10 分钟,使树脂 B 阶化,制造干膜。在 90℃、10 分钟内通过真空层压法将该干膜贴合到表面剥离处理过的玻璃基板上,以使树脂面和玻璃面接触,之后剥离 PET 薄膜,将 B 阶树脂转印到玻璃基板上。将转印了 B 阶树脂的玻璃基板放入加热烘箱中,在 150℃ 下、1 小时内,使树脂完全固化,回到室温后,从玻璃基板剥离树脂,从而得到完全固化的树脂薄膜 (试验片 A)。

[0270] 试验片 B :在 12 μm 厚的印刷基板用电解铜箔的无光泽表面上,涂布 100 μm 厚的环氧树脂固化性组合物或比较环氧树脂固化性组合物,在加热烘箱中,在 130℃ 下干燥 10 分钟,制造使树脂 B 阶化的带有树脂的铜箔。以 0.1mm 厚的玻璃纤维增强环氧树脂两面基板 (FR-4) 作为芯材,通过真空压制法 (层压条件如下图所示) 将该带树脂的铜箔贴合在两面上,使树脂完全固化,从而得到试验基板 (试验片 B)。

[0271] 试验片 C :使用试验片 B,制造带有电极直径为 70 μm 、电极间距为 120 μm 的电极的 40mm 正方形的配线基板。制造具有电极直径为 70 μm 、电极间距为 120 μm 的金凸点电极的长 $\times$ 宽 $\times$ 高 = 8.5 $\times$ 8.5 $\times$ 0.06mm 的 LSI 芯片,将各实施例或比较例的环氧树脂固化性组合物或比较环氧树脂固化性组合物涂布到 LSI 芯片的电极周围,之后将 LSI 芯片设置在配线基板上,以使基板和芯片的电极接触,然后放入加热烘箱中,在 150℃ 下、1 小时内使树脂完全固化,从而得到试验片 C。

[0272] (2) 耐化学试剂性试验

[0273] 使用试验片 A,用浸过 NMP (N- 甲基吡咯烷酮) 的棉棒,擦拭试验片表面,测定试验片表面达到损伤时的擦拭次数。

[0274] (3) 玻璃化转变温度

[0275] 使用试验片 A,使用割刀成形为 5 $\times$ 50mm 大小,通过 SII NanoTechnology 公司制造的 DMS-6100,测定动态粘弹性,以表示 Tan δ 的最大值的温度作为玻璃化转变温度。

[0276] (4) 线膨胀系数

[0277] 使用试验片 A 使用割刀成形为 5×50mm 大小,通过 SII NanoTechnology 公司制造的 TMA/SS6000,测定加热线性膨胀曲线。从 40 ~ 100℃的范围的伸长率算出线膨胀系数。

[0278] (5) 拉伸强度、伸长率

[0279] 使用试验片 A,根据 JIS-K7127(使用试验片型号 5)测定。

[0280] (6) 焊锡耐热性试验

[0281] 使用试验片 B,成形为 40mm 正方形,在调整为 288℃的焊锡浴中悬浮 1 分钟,检查在表面上有无剥离等异常等。从焊锡浴中取出试验片,在室温下静置 1 分钟后,重复同样的操作 10 次,检查能够承受几个周期。

[0282] (7) 耐热循环性试验

[0283] 使用试验片 C,根据 IPC-D-275(试验条件 E)进行试验后,观察外观、检查电路的电阻率变化,判断有无断线、配线断裂、接触不良等异常情况。

[0284] [表 1]

[0285]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
化合物 No. 12	10g				
化合物 No. 13		10g			
化合物 No. 11			10g		
化合物 No. 17				10g	
化合物 No. 14					10g
固化剂 1	1.00g	1.00g	1.34g	1.19g	1.05g
固化剂 2					
固化剂 3					
三苯基膦					
NMP	11.00g	11.00g	11.34g	11.19g	11.05g
耐化学试剂性	100 次以上	100 次以上	100 次以上	100 次以上	100 次以上
玻璃化转变温度	180℃	175℃	195℃	160℃	180℃
线膨胀系数	5.0ppm	5.5ppm	3.0ppm	10.0ppm	6.0ppm
拉伸强度	90MPa	90MPa	80MPa	105MPa	95MPa

伸长率	5.0%	5.5%	3.0%	8.0%	6.0%
焊锡耐热性	10 次	10 次	10 次	10 次	10 次
耐热循环性	无异常	无异常	无异常	无异常	无异常

[0286] [表 2]

[0287]

	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
化合物 No. 15	10g				
化合物 No. 16		10g			
化合物 No. 18			10g		
化合物 No. 19				10g	
化合物 No. 20-1					10g
固化剂 1					
固化剂 2	11.8g	10.6g	8.5g		
固化剂 3				5.0g	5.0g
三苯基磷	0.65g	0.62g	0.56g	0.45g	0.45g
NMP	22.45g	21.22g	19.06g	15.45g	15.45g
耐化学试剂性	100 次以上	100 次以上	100 次以上	100 次以上	100 次以上
玻璃化转变温度	185℃	190℃	160℃	180℃	190℃
线膨胀系数	15.0ppm	12.0ppm	18.0ppm	5.0ppm	5.0ppm
拉伸强度	80MPa	85MPa	100MPa	90MPa	80MPa
伸长率	3.0%	3.5%	4.5%	4.0%	3.0%
焊锡耐热性	10 次	10 次	10 次	10 次	10 次
耐热循环性	无异常	无异常	无异常	无异常	无异常

[0288] [表 3]

[0289]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
比较环氧化合物 1	10g				
比较环氧化合物 2		10g			
比较环氧化合物 3			10g		
比较环氧化合物 4				10g	
比较环氧化合物 5					10g
固化剂 1	2.62g	2.11g	2.83g	1.98g	2.20 g
固化剂 2					
固化剂 3					
三苯基膦					
NMP	12.62g	12.11g	12.83 g	11.98g	12.20g
耐化学试剂性	100 次以上	100 次以上	100 次以上	100 次以上	100 次以上
玻璃化转变温度	150℃	135℃	160℃	170℃	180℃
线膨胀系数	50ppm	60ppm	55ppm	50ppm	50ppm
拉伸强度	80MPa	80MPa	85MPa	75MPa	70MPa
伸长率	3.0%	4.0%	5.0%	2.5%	2.0%
焊锡耐热性	1 次	0 次	1 次	2 次	2 次
耐热循环性	有断线、断裂、接触不良	有断线、断裂、接触不良	有断线、断裂、接触不良	有断线、断裂、接触不良	有断线、断裂、接触不良

[0290] 通过将本发明的具有苯并噁唑结构的化合物作为固化剂、或者作为环氧树脂使用,即使不使用填料,也可以提供线膨胀系数低、拉伸强度和伸长率等物性也优异的环氧树脂固化性组合物。

层压压制流程

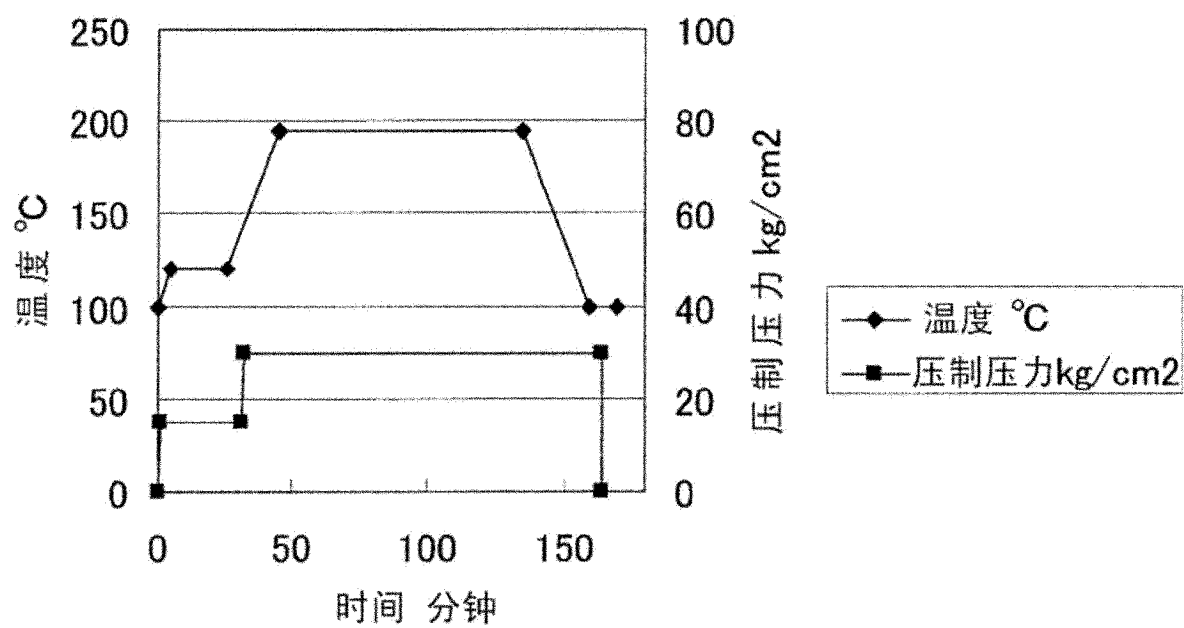


图 1

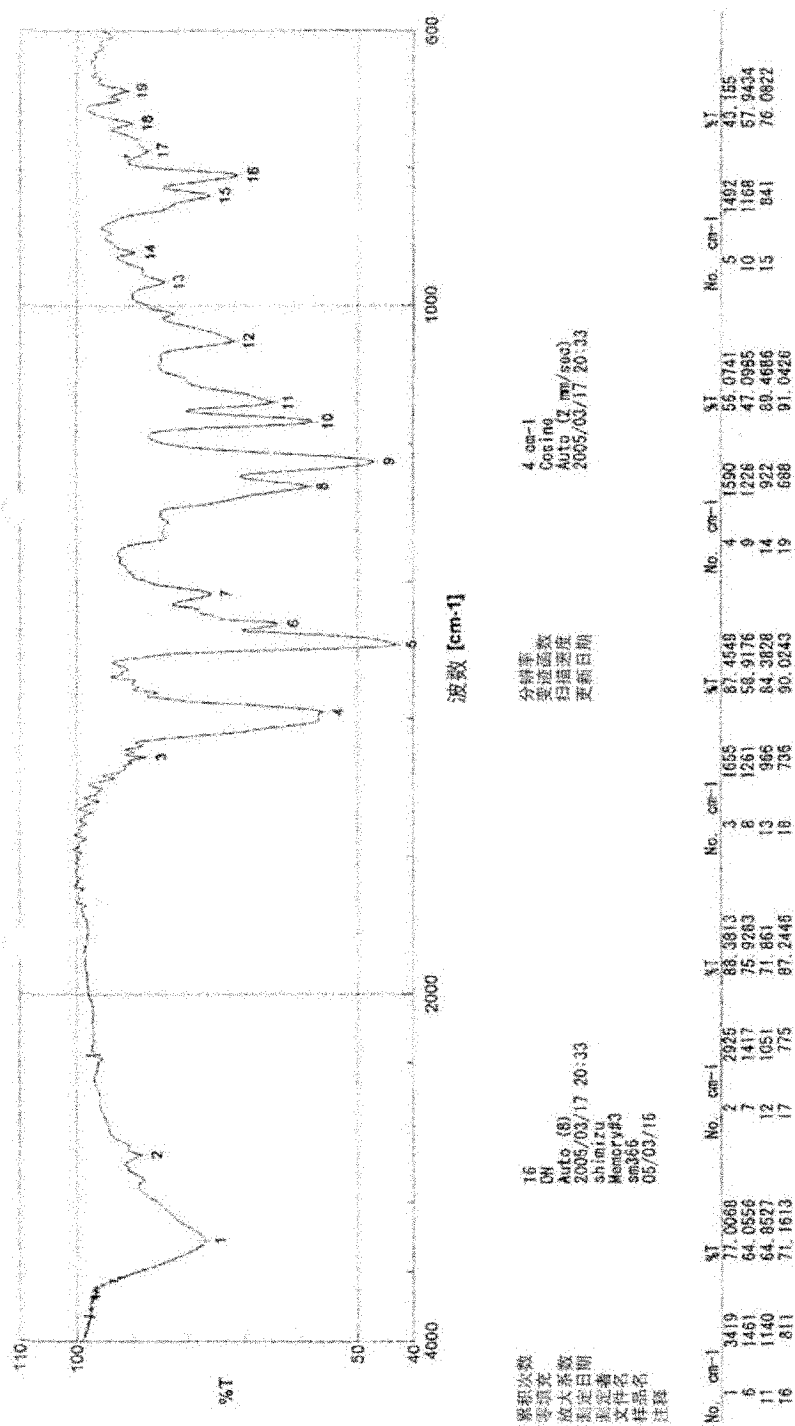


图 2

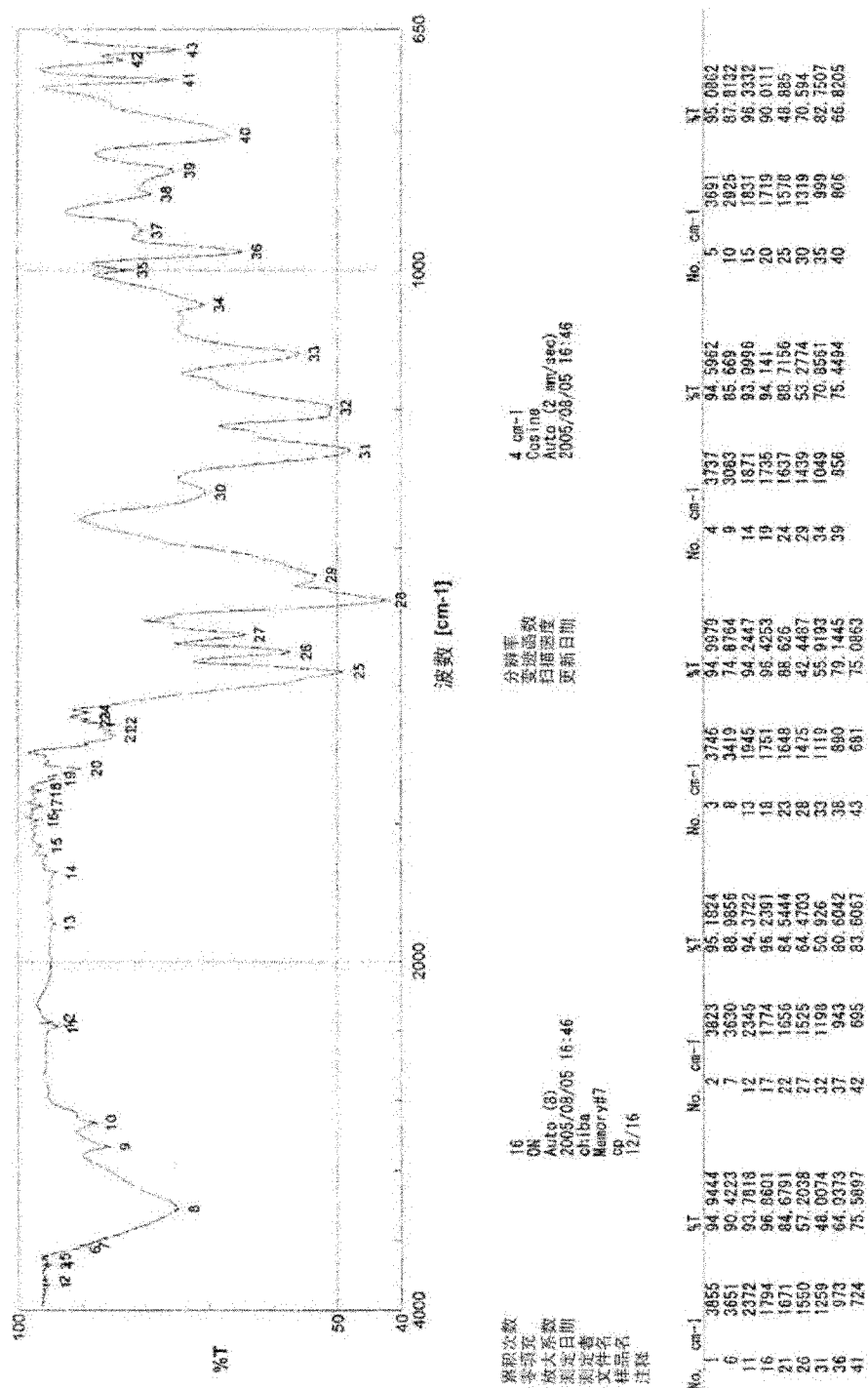


图 3

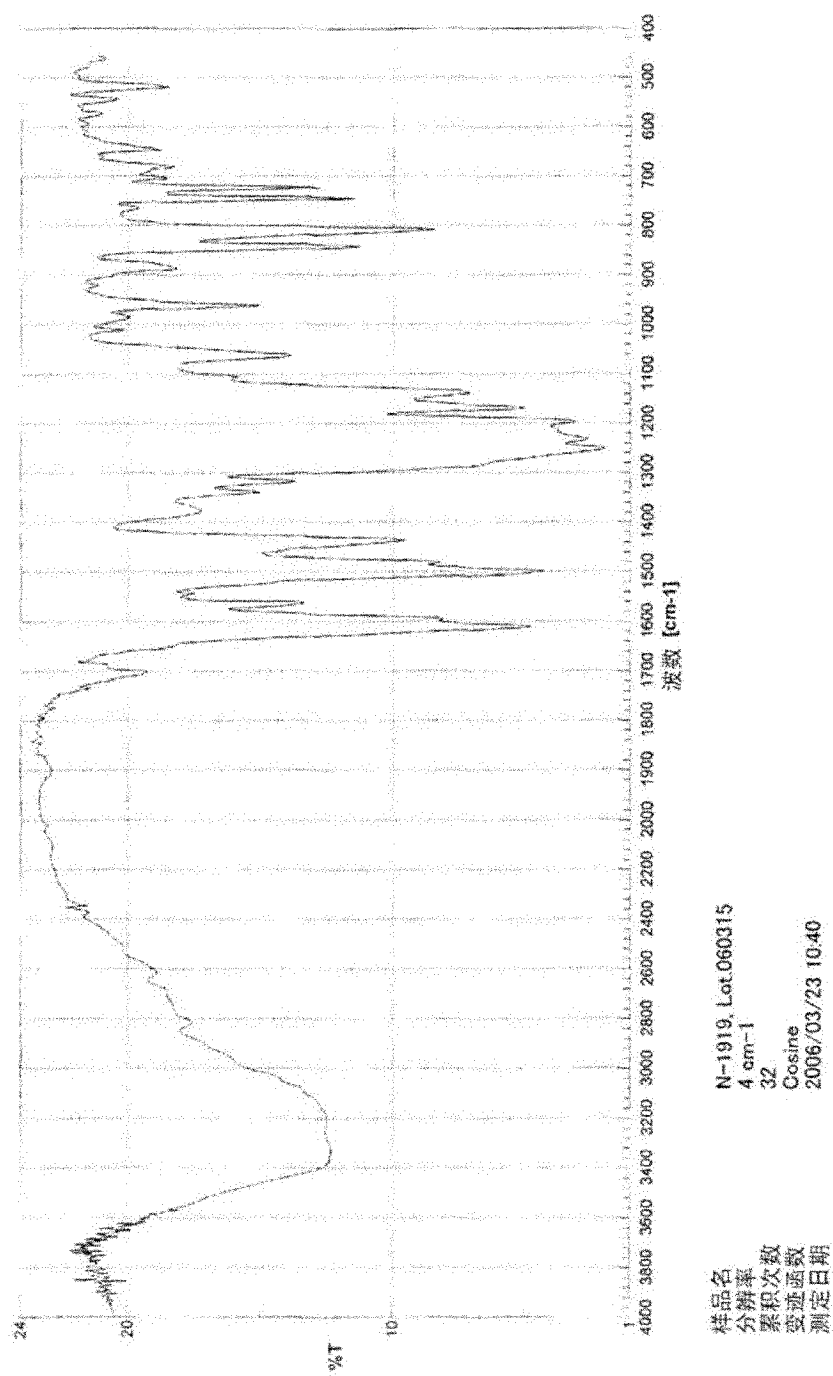


图 4

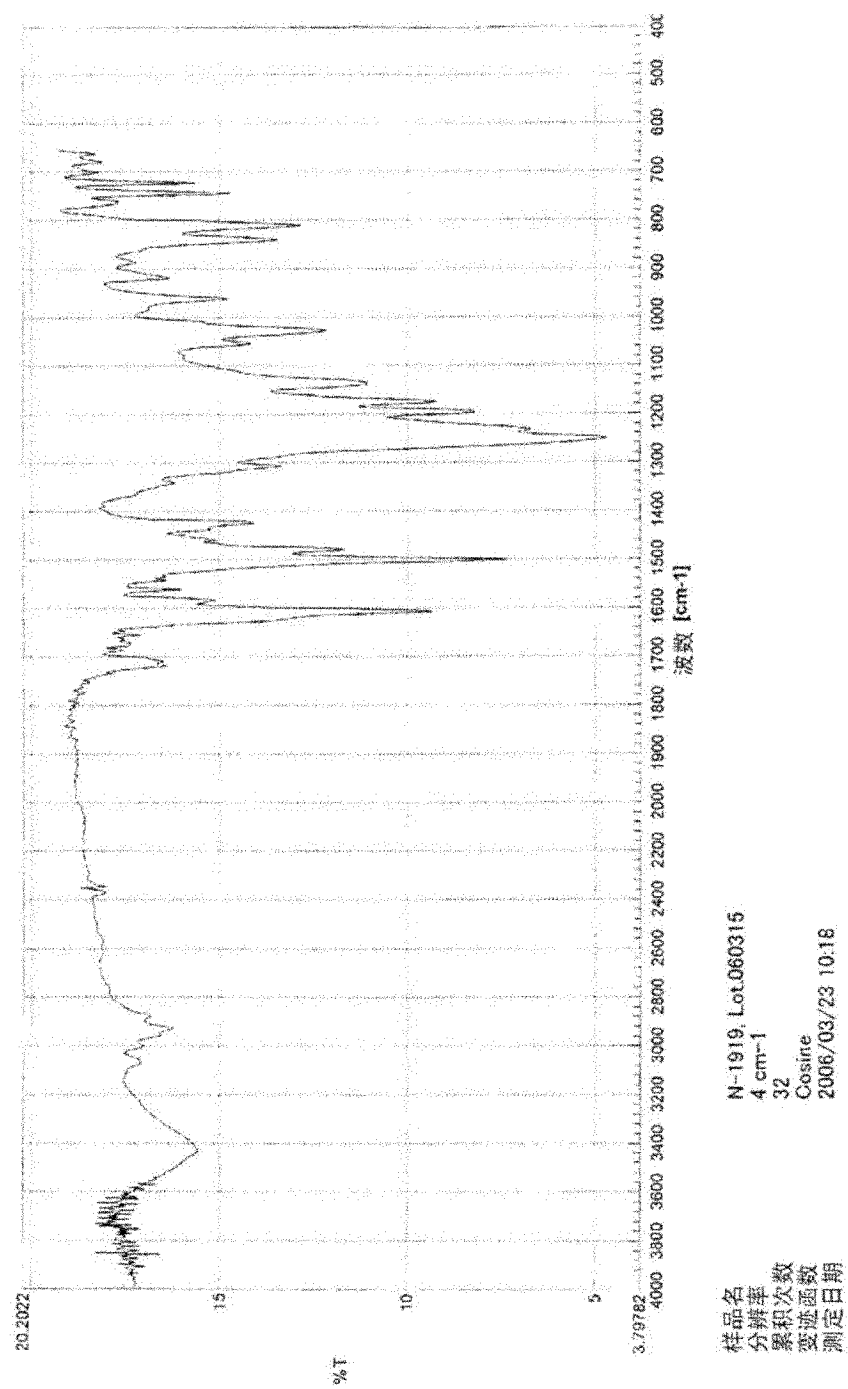


图 5