



(21)申請案號：110106955

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 02 月 26 日

(51)Int. Cl. : C08G59/06 (2006.01)

C08G59/17 (2006.01)

B32B27/38 (2006.01)

H01L23/29 (2006.01)

(30)優先權：2020/02/28 日本

2020-033227

(71)申請人：日商中央硝子股份有限公司(日本)CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED (JP)
日本(72)發明人：廣瀧謙亮 HIROTAKI, KENSUKE (JP)；名倉裕力 NAGURA, HIROKATSU (JP)；
細井健史 HOSOI, KENJI (JP)；原由香里 HARA, YUKARI (JP)

(74)代理人：許世正

(56)參考文獻：

TW 201821467A

CN 103410003A

審查人員：陳依微

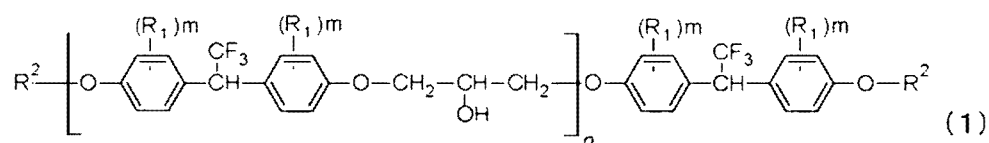
申請專利範圍項數：23 項 圖式數：0 共 59 頁

(54)名稱

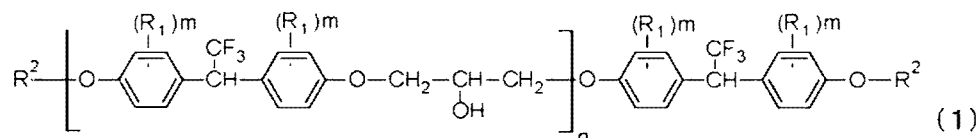
固化性樹脂、固化性樹脂組成物、固化物、電子器件、堆疊板材料、電子零件密封材及固化性樹脂的製造方法

(57)摘要

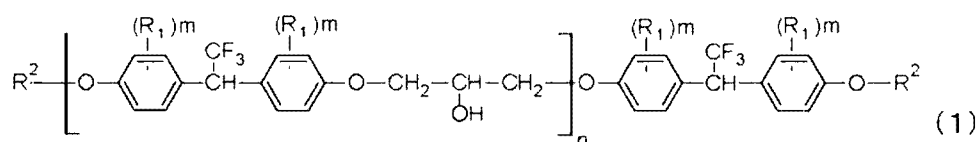
由通式(1)所示之固化性樹脂。通式(1)中， R_1 分別獨立表示1價之取代基(烷基、烷氧基、氟原子等)， m 為0~4， n 為0~40， R^2 分別獨立為包含聚合性官能基的1價之基。



A curable resin represented by the general formula (1). In the general formula (1), each R_1 independently represents a monovalent substituent (alkyl group, alkoxy group, fluorine atom, etc.), m is 0 to 4, n is 0 to 40, and each R^2 is a monovalent group containing polymerizable functional groups independently.



特徵化學式：





I878473

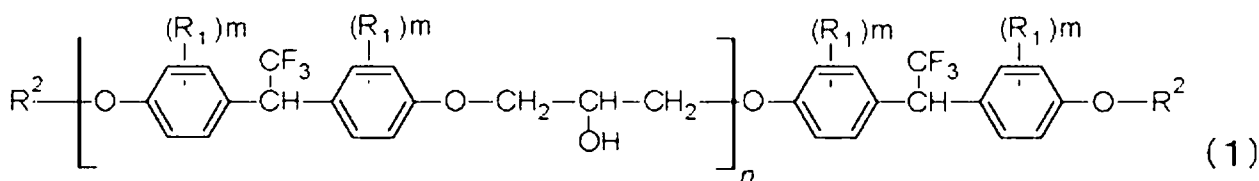
【發明摘要】

【中文發明名稱】 固化性樹脂、固化性樹脂組成物、固化物、電子器件、堆疊板材料、電子零件密封材及固化性樹脂的製造方法

【英文發明名稱】 CURABLE RESIN, CURABLE RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT, ELECTRONIC DEVICE, LAMINATED PLATE MATERIAL, ELECTRONIC COMPONENT ENCAPSULANT AND METHOD FOR PRODUCTION OF CURABLE RESIN

【中文】

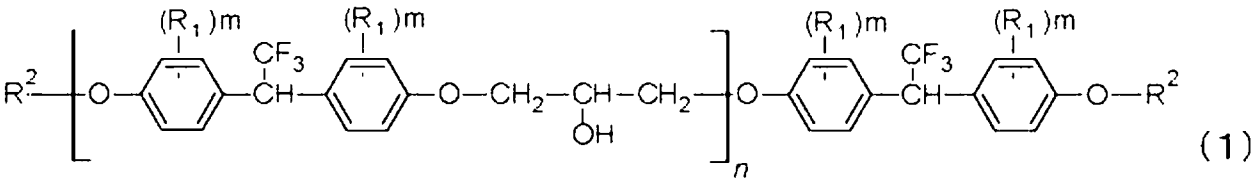
由通式（1）所示之固化性樹脂。通式（1）中， R_1 分別獨立表示 1 價之取代基（烷基、烷氧基、氟原子等）， m 為 0~4， n 為 0~40， R^2 分別獨立為包含聚合性官能基的 1 價之基。



【英文】

A curable resin represented by the general formula (1). In the general formula (1), each R_1 independently represents a monovalent substituent (alkyl group, alkoxy group, fluorine atom, etc.), m is 0 to 4, n is 0 to 40, and each R^2 is a monovalent group containing polymerizable functional groups independently.

CG-70019TW(2021TWP3870)

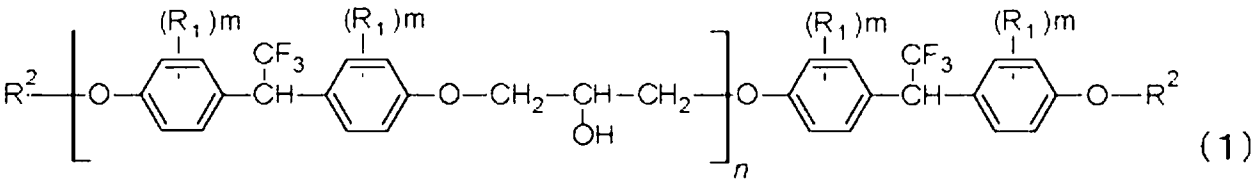


【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 固化性樹脂、固化性樹脂組成物、固化物、電子器件、堆疊板材料、電子零件密封材及固化性樹脂的製造方法

【英文發明名稱】 CURABLE RESIN, CURABLE RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT, ELECTRONIC DEVICE, LAMINATED PLATE MATERIAL, ELECTRONIC COMPONENT ENCAPSULANT AND METHOD FOR PRODUCTION OF CURABLE RESIN

【技術領域】

【0001】 本發明係關於固化性樹脂、固化性樹脂組成物、固化物、電子器件、堆疊板材料、電子零件密封材及固化性樹脂的製造方法。

【先前技術】

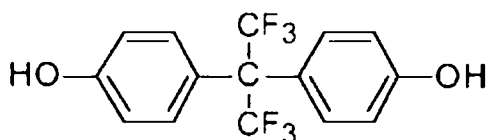
【0002】 將環氧樹脂或(甲基)丙烯酸環氧酯樹脂等固化性樹脂應用於絕緣材料、接合劑、半導體密封材、光阻材料、堆疊板等，已獲得踴躍研究。

【0003】 舉例而言，專利文獻 1 記載了將由如以下化學式所示之具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-丙二基（以下有時會記載為「 $\text{—C}(\text{CF}_3)_2\text{—}$ 基（結構）」）的雙酚化合物與表鹵醇反應而獲得的環

CG-70019TW(2021TWP3870)

氧樹脂。專利文獻 1 記載了藉由使用此環氧樹脂，可獲得接合強度、耐吸濕性、耐熱劣化性、耐紫外線（UV）劣化性優異且不易因冷熱循環而產生龜裂破壞的固化體之要旨。

【0004】〔化 1〕



【0005】 包含與專利文獻 1 所記載之環氧樹脂相同之化學結構的環氧樹脂，亦記載於專利文獻 2、3 等。

【0006】 並且，專利文獻 4 記載了具有 $-C(CF_3)_2-$ 結構的（甲基）丙烯酸環氧酯樹脂。

【0007】『專利文獻』

《專利文獻 1》：日本專利公開第 2013-155336 號公報

《專利文獻 2》：日本專利公開第 2013-155337 號公報

《專利文獻 3》：日本專利公開第 2007-246819 號公報

《專利文獻 4》：日本專利公開第 2003-40971 號公報

【發明內容】

【0008】 本發明人等在環氧樹脂或（甲基）丙烯酸環氧酯樹脂、包含此等樹脂之固化性樹脂組成物的改良研究之中，發現專利文獻 1 等所記載之具有 $-C(CF_3)_2-$ 結構的固化性樹脂的黏度較大，舉例而言，有時會有工業上之處理不易的情況。

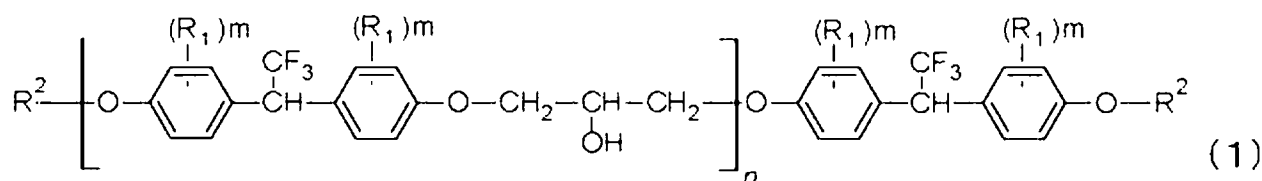
【0009】 本發明係鑑於此種情事而完成者。本發明之目的之

一在於提供較低黏度的固化性樹脂。

【0010】 本發明人等完成以下所提供之發明，進而解決了上述課題。

【0011】 根據本發明，可提供由以下通式（1）所示之固化性樹脂。

【0012】 [化2]



通式（1）中，

R_1 分別獨立表示 1 價之取代基，

m 為 0～4，

n 為 0～40，

R^2 分別獨立為包含聚合性官能基的 1 價之基。

【0013】 並且，根據本發明，可提供包含上述固化性樹脂的固化性樹脂組成物。

【0014】 並且，根據本發明，可提供上述固化性樹脂組成物的固化物。

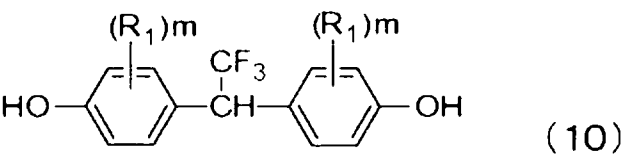
【0015】 並且，根據本發明，可提供具備上述固化物的電子器件。

【0016】 並且，根據本發明，可提供具備上述固化性樹脂組成物或該固化性樹脂組成物之固化物的堆疊板材料。

【0017】 並且，根據本發明，可提供包含上述固化性樹脂組成物或該固化性樹脂組成物之固化物的電子零件密封材。

【0018】 並且，根據本發明，可提供一種固化性樹脂的製造方法，其係上述固化性樹脂的製造方法，其中使由以下通式（10）所示之雙酚化合物在表鹵醇與鹼之存在下反應。

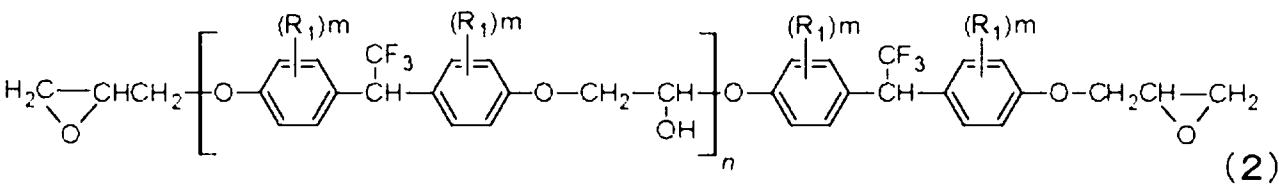
【0019】 [化 3]



通式（10）中，R₁及m的定義與通式（1）相同。

【0020】 並且，根據本發明，可提供一種固化性樹脂的製造方法，其係上述固化性樹脂的製造方法，其中使由以下通式（2）所示之環氧樹脂化合物與（甲基）丙烯酸反應。

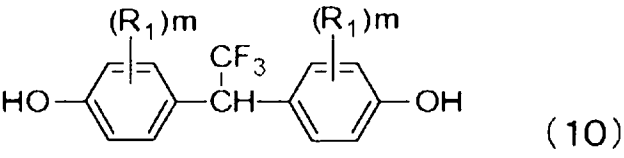
【0021】 [化 4]



在通式（2）中，R₁、m及n的定義與通式（1）相同。

【0022】 並且，根據本發明，可提供一種固化性樹脂的製造方法，其係上述固化性樹脂的製造方法，其中使由以下通式（10）所示之雙酚化合物與（甲基）丙烯酸環氧丙酯反應。

【0023】 [化 5]



通式（10）中，R₁及m的定義與通式（1）相同。

【0024】 本發明之固化性樹脂係較低黏度。

【圖式簡單說明】

【0025】 無。

【實施方式】

【0026】 以下詳細說明本發明之實施型態。

【0027】 本說明書中，在數值範圍之說明中的「X～Y」之表記，除非特別註記，否則表示X以上且Y以下。舉例而言，所謂「1～5 質量%」意謂「1 質量%以上且5 質量%以下」。

【0028】 於在本說明書中之基（基團）的表記中，未記載取代或無取代的表記，包含不具取代基者與具有取代基者兩者。舉例而言，所謂「烷基」，不僅包含不具取代基的烷基（無取代烷基），亦包含具有取代基的烷基（取代烷基）。

【0029】 本說明書中，「（甲基）丙烯酸酯」之表記，表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯化合物兩者。同理，「（甲基）丙烯酸」之表記，表示丙烯酸及甲基丙烯酸兩者。關於其他類似的表記亦同。

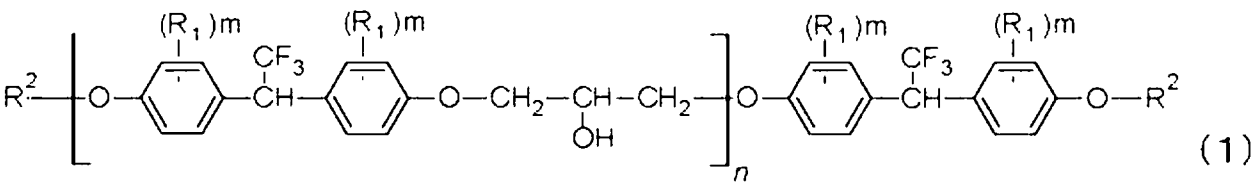
【0030】 在本說明書中之「電子器件」之語詞，係以包含半導體晶片、半導體元件、印刷佈線基板、電氣電路顯示裝置、資訊

通訊終端、發光二極體、物理電池、化學電池等應用電子工學之技術的元件、器件、最終產品等之意義來使用。

【0031】 〈固化性樹脂〉

【0032】 本實施型態之固化性樹脂由以下通式（1）表示。

【0033】 〔化 6〕



【0034】 通式（1）中，

R₁ 表示 1 價之取代基，

m 為 0～4，

n 為 0～40，

R² 分別獨立為包含聚合性官能基的 1 價之基。

【0035】 R₁ 的 1 價之取代基並不特別受限，但可良佳列舉例如：烷基、烷氧基、環烷基、芳基、烯基、炔基、芳氧基、胺基、烷基胺基、芳基胺基、氰基、硝基、矽基及鹵基（例如氟基）等，此等亦可具有氟原子及羧基等取代基。其中，以烷基、烷氧基、氟化烷基（例如三氟甲基）、鹵基（例如氟基）及硝基為較佳。

【0036】 R₁ 的烷基並不特別受限，但以碳數 1～6 之直鏈或者支鏈的烷基為佳，其中以正丁基、二級丁基、異丁基、三級丁基、正丙基、異丙基、乙基及甲基為佳，尤以乙基與甲基為佳。

【0037】 R₁ 的烷氧基並不特別受限，但以碳數 1～6 之直鏈或

CG-70019TW(2021TWP3870)

者支鏈的烷氧基為佳，其中以正丁氧基、二級丁氧基、異丁氧基、三級丁氧基、正丙氧基、異丙氧基、乙氧基及甲氧基為佳，尤以乙氧基與甲氧基為佳。

【0038】 R_1 的烷基或烷氧基亦可為於其任意之碳上經例如鹵素原子、烷氧基及鹵烷氧基以任意數量且任意組合取代者。再者，在通式（1）中之 R_1 的數量為 2 以上的情況下，亦可 2 個以上之 R_1 連結形成飽和或者不飽和、單環或者多環之碳數 3~10 的環基。

【0039】 本實施型態之固化性樹脂包含 1,1,1-三氟-2,2-乙二基（以下有時會表示為「 $(-\text{CH}(\text{CF}_3)-)$ 基」。）與苯環連結之「苯環 $-\text{CH}(\text{CF}_3)-$ 苯環」這樣的結構。本實施型態之固化性樹脂可想見係透過此結構（尤其係 $-\text{CH}(\text{CF}_3)-$ ），相較於專利文獻 1 所記載之環氧樹脂（包含由 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 所示之結構）或專利文獻 4 所記載之（甲基）丙烯酸環氧酯樹脂，主鏈呈現適度柔軟。是故，本實施型態之固化性樹脂可想見為較低黏度。

【0040】 固化性樹脂係「低黏度」一事，在例如將固化性樹脂與填料（粒子）混合以製備固化性樹脂組成物的情形中，會促成易於增加填料導入量這樣的益處。

【0041】 順帶一提，在將主鏈設計成適度柔軟等以將固化性樹脂低黏度化的情形中，可想見樹脂之耐熱性之降低（玻璃轉移溫度變低）等。然而，本實施型態之固化性樹脂的耐熱性（玻璃

轉移溫度)有較良好的傾向。推測係藉由 2 個苯環透過「 $-\text{CH}(\text{CF}_3)-$ 」這般僅具有 1 個三氟甲基之基連結的結構，可高度兼顧樹脂之低黏度化與耐熱性的平衡。

【0042】 附帶一提，作為本發明人等之見解，如專利文獻 1 等所記載之包含由 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 所示之結構的環氧樹脂或(甲基)丙烯酸環氧酯樹脂容易結晶化。此可想見大概係因化學結構之對稱性高之故。另一方面，本實施型態之固化性樹脂不易結晶化。推測與樹脂中包含 $-\text{CH}(\text{CF}_3)-$ 這般對稱性低的化學結構有關。本實施型態之固化性樹脂不易結晶化(容易成為非晶質)一事，意謂例如：藉由使用本實施型態之固化性樹脂，容易形成均質且各向同性的膜。

【0043】 繼續本實施型態之固化性樹脂相關之說明。

【0044】 (關於通式(1)的更詳細之說明)

【0045】 就適度之固化性等之觀點而言， R^2 以包含環氧基的 1 價之基或者包含乙烯性不飽和基的 1 價之基為佳。

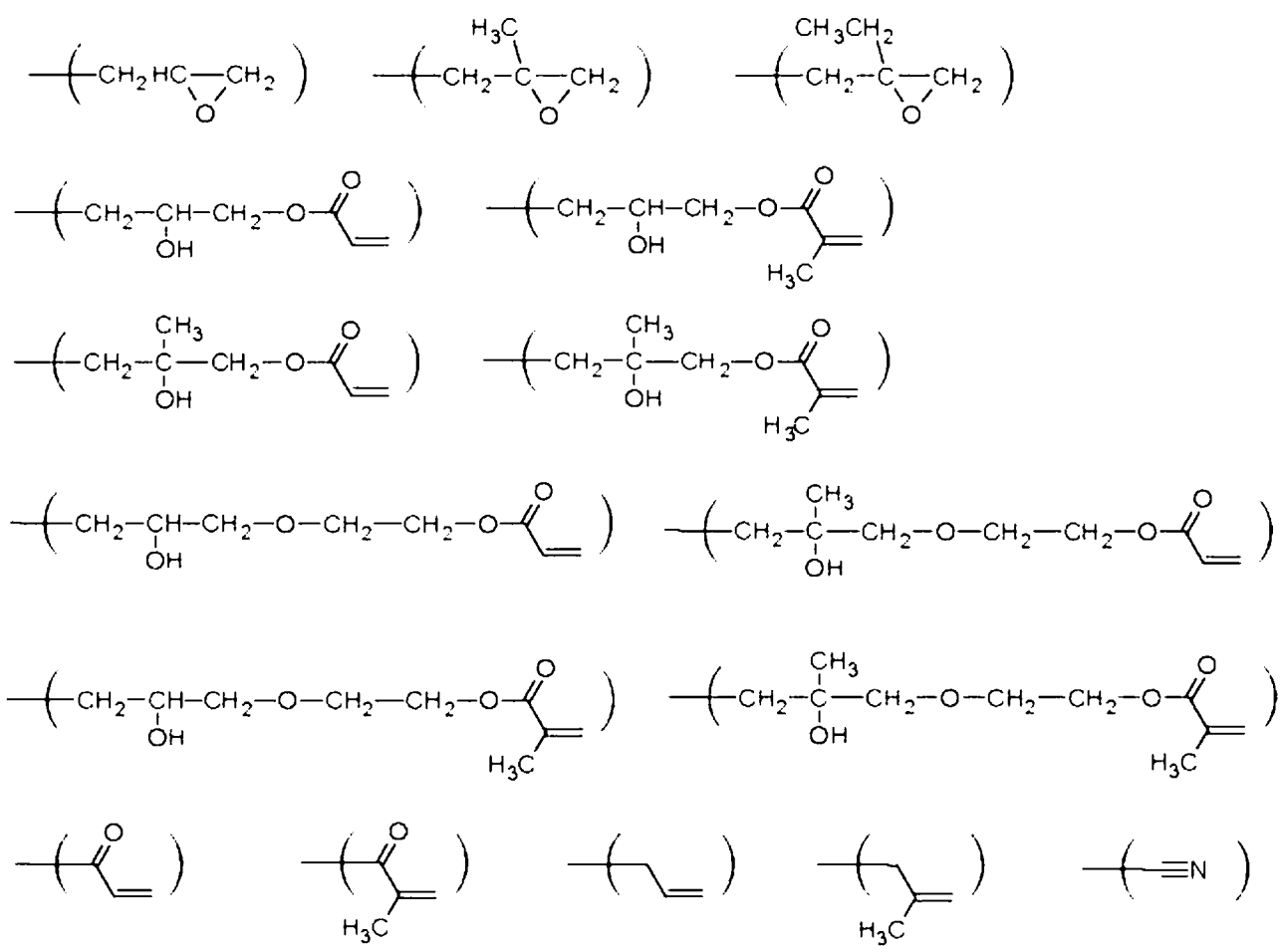
【0046】 R^2 以包含環氧丙基的 1 價之基或者包含(甲基)丙烯酸環氧酯骨架的 1 價之基為較佳。所謂「(甲基)丙烯酸環氧酯骨架」，意謂(甲基)丙烯酸之羧基加成至環氧基而形成的骨架。

【0047】 順帶一提，在本說明書中，於 R^2 係包含環氧基的 1 價之基之情況下，有時會將由通式(1)所示之固化性樹脂表記為

「環氧樹脂」。並且，在本說明書中，於 R^2 係包含（甲基）丙烯酸環氧酯骨架的 1 價之基之情況下，有時會將由通式（1）所示之固化性樹脂表記為「（甲基）丙烯酸環氧酯」或者「（甲基）丙烯酸環氧酯樹脂」。

【0048】 可列舉以下作為良佳之 R^2 。當然， R^2 不僅限於此等。

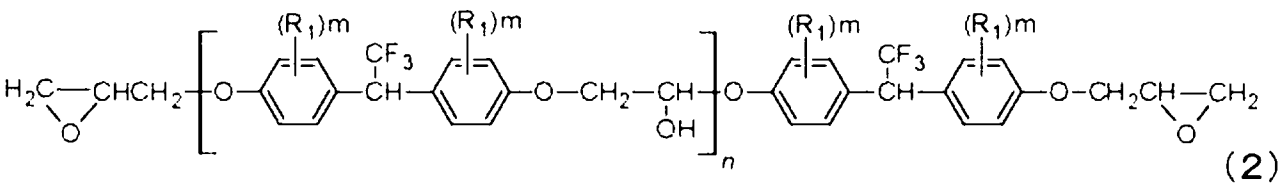
【0049】 [化 7]



【0050】 作為於在通式（1）中 R^2 係包含環氧基的 1 價之基之情況下的具體之態樣，可列舉由以下通式（2）所示之固化性樹脂。

【0051】 [化 8]

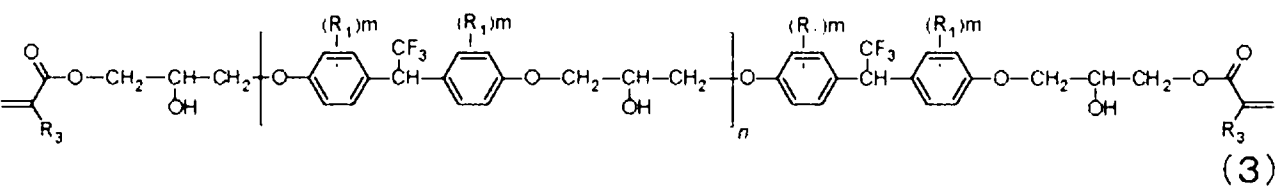
CG-70019TW(2021TWP3870)



【0052】 在通式（2）中， R_1 、 m 及 n 的定義與通式（1）相同。

【0053】 作為於在通式（1）中 R^2 係包含乙烯性不飽和基的 1 價之基之情況下的具體之態樣，可列舉由以下通式（3）所示之固化性樹脂。

【0054】 [化 9]



【0055】 在通式（3）中， R_1 、 m 及 n 的定義與通式（1）相同，2 個 R_3 分別獨立為氫或者甲基。

【0056】 作為在 R_1 的 1 價之取代基中之鹵素原子，可列舉：氟原子（F）、氯原子（Cl）、溴原子（Br）、碘原子（I）等。在考慮到對絕緣材料等之應用的情況下，作為鹵素原子以 F 為佳。F 在要求低介電常數及／或者低損耗正切等電氣特性的情況下尤為有用。

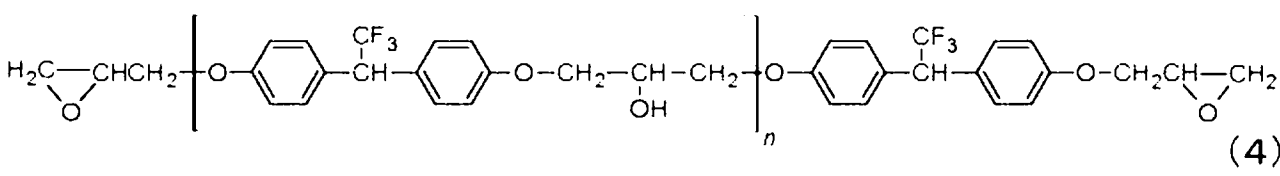
【0057】 得藉由在通式（1）中變更 R_1 或 m ，來調整固化性樹脂的黏度或諸多特性。在盡可能減小黏度的觀點上， m 以 0 為佳。舉例而言，由於後揭示之通式（4）、（8）、（9）所示之固化性

樹脂，即為符合 $m = 0$ 的固化性樹脂。

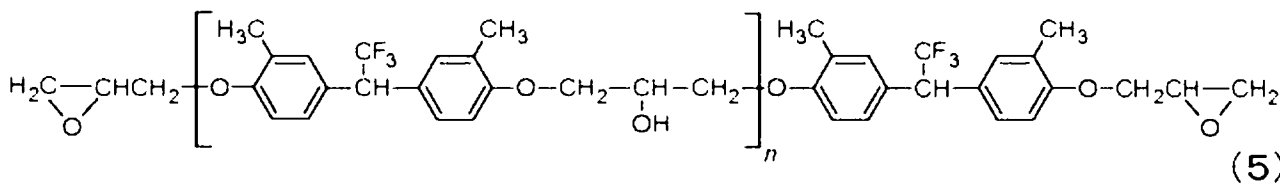
【0058】 另一方面，在低黏度與諸多特性之均衡這點上，在通式（1）中之 m 亦可為 $1 \sim 4$ 。在諸多性能之平衡的觀點上， m 為例如 1 或者 2， R_1 以氟原子或者甲基為佳。舉例而言，由於後揭示之通式（5）、（6）、（7）所示之固化性樹脂，即為 m 為 1 以上的固化性樹脂。

【0059】 以下列舉在符合通式（1）的固化性樹脂中之尤佳者。
下面 n 的定義與通式（1）相同。

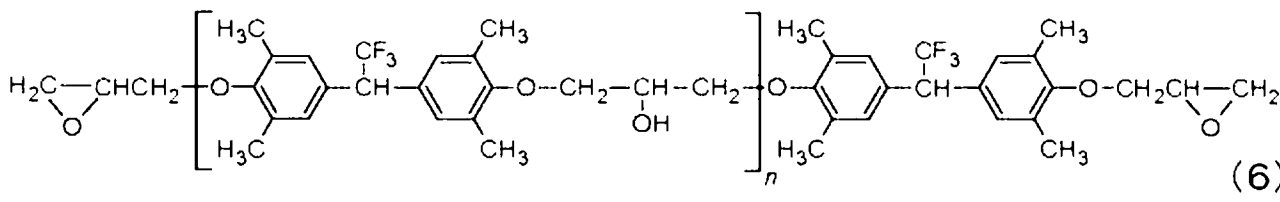
【0060】 [化 10]



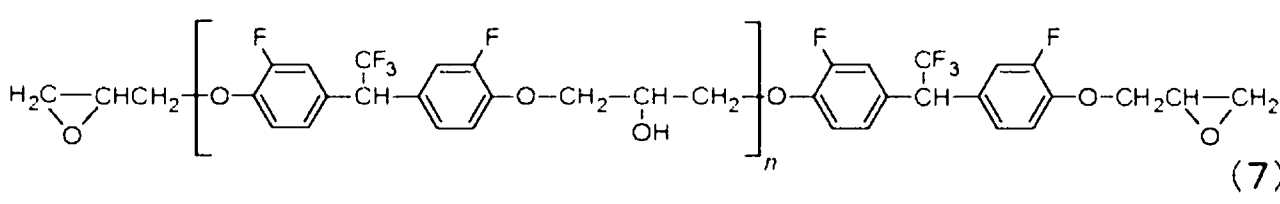
【0061】 [化 11]



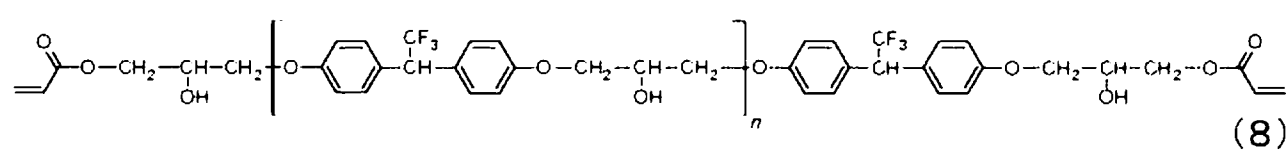
【0062】 [化 12]



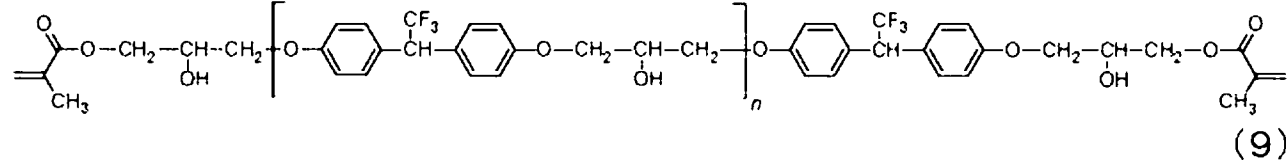
【0063】 [化 13]



【0064】〔化 14〕



【0065】〔化 15〕



【0066】 本實施型態之固化性樹脂，舉例而言，亦可為在通式（1）中 n 相異之 2 種以上之固化性樹脂。換句話說，本實施型態之固化性樹脂亦可為在通式（1）中 n 相異之 2 種以上之固化性樹脂的「混合物」。

【0067】 本實施型態之固化性樹脂以包含在通式（1）中 n 為 0 之固化性樹脂與 n 為 1~40（以 1~20 為較佳，以 1~10 為更佳）之固化性樹脂為佳。藉由使用此種固化性樹脂，得更高度兼顧低黏度與耐熱性。亦即，n 為 0 之固化性樹脂由於分子量小故對低黏度一事尤有貢獻，而 n 為 1~40 之固化性樹脂尤其對耐熱性提升有所貢獻。可想見在此等貢獻相輔相成之下，可更加高度兼顧低黏度與耐熱性。

【0068】 於本實施型態之固化性樹脂包含在通式（1）中 n 為 0 之固化性樹脂與 n 為 1~40 之固化性樹脂的情況下，n 為 0 者的比率，在由通式（1）所示之所有固化性樹脂中，以 10~95% 為佳，以 20~95% 為較佳。此比率可自對固化性樹脂進行液

體層析法（LC）量測時之圖表的各尖峰面積求出。

【0069】 （總氮量）

【0070】 本實施型態之固化性樹脂的總氮量，以 0～4000 ppm 為佳，以 0～2000 ppm 為較佳。藉由總氮量不會過大，舉例而言，可減少在將固化性樹脂應用於種種用途時的腐蝕之問題。

【0071】 「總氮量」可依據 JIS K 7243-3:2005 來量測。

【0072】 （性狀）

【0073】 本實施型態之固化性樹脂如上所述係低黏度。在這點上，本實施型態之固化性樹脂在較低溫下可為液狀（具有流動性）。

【0074】 具體而言，本實施型態之固化性樹脂在 40℃下可為液狀（具有流動性）。更具體而言，本實施型態之固化性樹脂（尤其係環氧樹脂）在剪切速度 25／s、溫度 40℃下的黏度，以 25000 cP 以下為佳，以 1000～25000 cP 為較佳，以 2000～20000 cP 為更佳。

【0075】 黏度的量測，舉例而言，可藉由於後揭示之實施例所記載之裝置、條件來進行。

【0076】 （其他）

【0077】 本實施型態之固化性樹脂（環氧樹脂）的環氧基當量，以 150～100000 g／當量為佳，以 150～10000 g／當量為較佳，以 150～2000 g／當量為更佳。藉由環氧基當量位於良佳之數

值範圍內，得顯現適度之固化性。

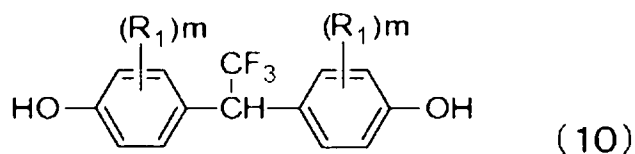
【0078】 本實施型態之固化性樹脂的重量平均分子量，以 100～500000 為佳，以 100～100000 為較佳，以 100～10000 為更佳。數量平均分子量以 100～100000 為佳，以 100～10000 為較佳，以 100～5000 為更佳。分散度以 1～50 為佳，以 1～20 為較佳，以 1～10 為更佳。重量平均分子量可藉由凝膠滲透層析儀（GPC），以聚苯乙烯為標準物質來求出。

【0079】 本實施型態之固化性樹脂在室溫（23℃）下可為粉體狀，亦可為液體狀。順帶一提，在本實施型態之固化性樹脂係粉體狀的情況下，亦可以將粉體溶於任意溶媒以做成固化性樹脂溶液來使用。

【0080】 〈固化性樹脂的製造方法之例：其一〉

【0081】 本實施型態之固化性樹脂（尤其係環氧樹脂）以可藉由使由以下通式（10）所示之雙酚化合物在表鹵醇（典型上為表氯醇或者表溴醇）與鹼之存在下反應來製造為佳。

【0082】 〔化 16〕



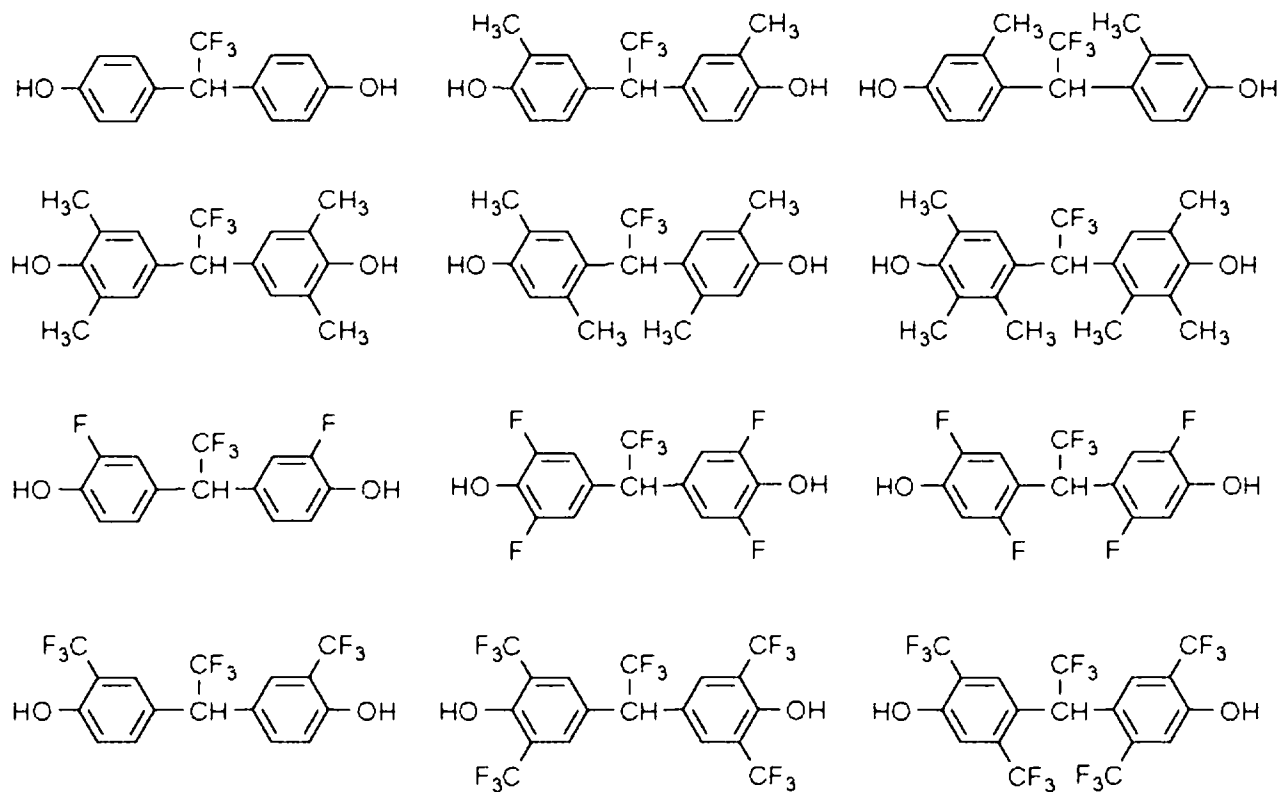
【0083】 通式（10）中， R_1 及 m 的定義及良佳之態樣與通式（1）相同。

【0084】 由通式（10）所示之化合物可採用例如使三氟乙醛乙

基半縮醛與酚化合物在路易斯酸之存在下反應（*Bull. Chem. Soc. Jpn.* 74, 377-383(2001)）等眾所周知的製造方法來製造。

【0085】 僅供參考，以下揭示由通式（10）所示之化合物的具體例。

【0086】 〔化 17〕



【0087】 反應所使用之表鹵醇（典型上為表氯醇或者表溴醇）的量，相對於由通式（10）所示之雙酚化合物的羥基 1 mol，以 0.1 ~ 100 mol 為佳，以 1.0 ~ 50 mol 為較佳，以 1.5 ~ 40 mol 為更佳。

【0088】 作為反應所使用之鹼，通常可列舉：鹼金屬氫氧化物、鹼金屬烷氧化物、鹼金屬的碳酸鹽等。具體上可列舉：氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、甲氧化鈉、甲氧化鉀、甲氧化鋰、乙氧化鈉、乙氧化鉀、乙氧化鋰、丁氧化鈉、丁氧化鉀、丁氧化

CG-70019TW(2021TWP3870)

鋰、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鋰等。可使用此等鹼中之 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0089】 作為在反應中的良佳之態樣，通常係藉由將作為鹼的氫氧化鈉或氫氧化鉀等鹼金屬氫氧化物在固體或者水溶液之狀態下加入反應系統，將反應系統做成「鹼條件」。

【0090】 鹼的添加量，相對於由通式(10)所示之雙酚化合物之羥基 1 mol，以 0.1~50 mol 為佳，以 1~10 mol 為較佳。

【0091】 可使反應在常壓下(0.1 MPa；絕對壓力)或者減壓下進行。反應溫度通常在常壓下之反應的情形中為 20~150℃，在減壓下之反應的情形中為 30~80℃。

【0092】 在反應中，藉由以下方法脫水：視需求保持在指定之溫度同時使反應液共沸，使將揮發之蒸氣冷卻而獲得之冷凝液油／水分離，將已去除水分的油分送回反應系統。

【0093】 關於鹼金屬氫氧化物之添加，為了抑制劇烈之反應，通常會耗費 0.1~10 小時每次少量斷續或連續於反應系統添加鹼金屬氫氧化物。

【0094】 全反應時間通常為 1~15 小時。關於反應，以使用核磁共振裝置(NMR)或液相層析儀(LC)等分析設備確認到反應轉換率達到指定之值的時間點作為反應之終點為佳。

【0095】 反應結束後，以將不溶性之副生鹽過濾分離來去除或藉由水洗來去除為佳。之後，以將未反應之表鹵醇減壓蒸餾去

除為佳。如此，可獲得目標物之固化性樹脂（環氧樹脂）。

【0096】 在反應中，亦可使用氯化四甲銨、溴化四乙銨等四級銨鹽；二甲苳胺、2,4,6-參(二甲基胺基甲基)酚等三級銨；2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑等咪唑類；碘化乙基三苯基磷等磷鹽；三苯基磷等磷類；等觸媒。

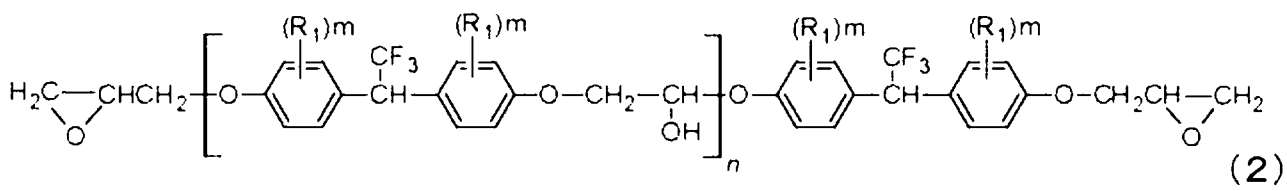
【0097】 在反應中，亦可使用乙醇、異丙醇等醇類；丙酮、甲基乙基酮等酮類；二氧吡、乙二醇二甲基醚等醚類；甲氧基丙醇等二元醇醚類；二甲亞砜、二甲基甲醯胺等非質子性極性溶媒；等非活性之有機溶媒。此等有機溶媒可僅使用 1 種，亦可混合 2 種以上使用。

【0098】 在所獲得之固化性樹脂（環氧樹脂）的可皂化鹵素量過多的情況下，只要重新處理以獲得可皂化鹵素量充分降低之純化固化性樹脂即可。作為具體之程序，（i）將粗製固化性樹脂重新溶解於異丙醇、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、甲苯、二甲苯、二氧吡、甲氧基丙醇、二甲亞砜等非活性之有機溶媒以做成溶液，（ii）於此溶液以固體或者水溶液的形式加入鹼金屬氫氧化物，（iii）之後，在約 20～120℃之溫度下進行再閉環反應 0.5～8 小時，（iv）之後，以水洗等方法去除過剩的鹼金屬氫氧化物或副生鹽，進一步減壓蒸餾去除有機溶媒。藉由如此，可獲得經純化之由通式（1）所示之固化性樹脂。

【0099】 〈固化性樹脂的製造方法之例：其二〉

【0100】 本實施型態之固化性樹脂（尤其係（甲基）丙烯酸環氧酯樹脂），可藉由使由以下通式（2）所示之環氧樹脂化合物與（甲基）丙烯酸反應來製造。

【0101】 [化 18]



【0102】 在通式（2）中，R₁、m 及 n 的定義與通式（1）相同。

【0103】 由通式（2）所示之環氧樹脂化合物，舉例而言，可藉由上述〈固化性樹脂的製造方法之例：其一〉所記載之方法獲得。

【0104】 由通式（2）所示之環氧樹脂化合物與（甲基）丙烯酸的反應，亦可使用眾所周知的觸媒。其他反應條件或能夠使用之試劑等並不特別受限，可適當應用合成化學之見解。並且，在反應或純化時，亦可應用上述〈固化性樹脂的製造方法之例：其一〉所記載之事項。

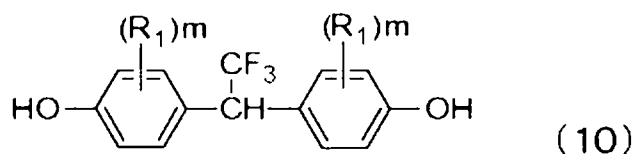
【0105】 作為由通式（2）所示之環氧樹脂化合物與（甲基）丙烯酸之反應條件的具體例，請參照例如於後揭示之合成例 8 及 9。

【0106】 〈固化性樹脂的製造方法之例：其三〉

【0107】 本實施型態之固化性樹脂（尤其係（甲基）丙烯酸環
CG-70019TW(2021TWP3870)

氧酯樹脂)，可藉由使由以下通式（10）所示之雙酚化合物與（甲基）丙烯酸環氧丙酯反應來製造。

【0108】〔化 19〕



【0109】通式（10）中， R_1 及 m 的定義與通式（1）相同。

【0110】由通式（10）所示之化合物的製造方法，如同在〈固化性樹脂的製造方法之例：其一〉中所說明。

【0111】使由通式（10）所示之化合物與（甲基）丙烯酸環氧丙酯的反應，亦可使用眾所周知的觸媒。其他反應條件或能夠使用之試劑等並不特別受限，可適當應用合成化學之見解。並且，在反應或純化時，亦可應用上述〈固化性樹脂的製造方法之例：其一〉所記載之事項。

【0112】作為由通式（10）所示之化合物與（甲基）丙烯酸環氧丙酯之反應條件的具體例，請參照例如於後揭示之合成例 10。

【0113】〈固化性樹脂組成物〉

【0114】本實施型態之固化性樹脂組成物至少包含上述由通式（1）等所示之固化性樹脂。

【0115】作為一例，本實施型態之固化性樹脂組成物包含由通式（1）等所示之固化性樹脂與固化劑。在此情況下，藉由固化性樹脂與固化劑反應，組成物會固化。

【0116】 作為另一例，本實施型態之固化性樹脂組成物不一定包含固化劑。在此情況下，藉由通式（1）之 R^2 所包含之聚合性官能基的聚合反應，固化性樹脂會高分子量化，組成物會固化。

【0117】 以下說明本實施型態之固化性樹脂組成物所良佳包含之成分。

【0118】 （固化劑）

【0119】 在固化性樹脂組成物包含固化劑的情況下，固化劑的種類並不特別受限。作為固化劑，可列舉例如：胺系固化劑、酸酐系固化劑、酚系固化劑等。此等固化劑尤其可良佳使用在固化性樹脂包含環氧基的情形中。

【0120】 作為胺系固化劑，更具體上可列舉：二仲乙三胺、三仲乙四胺、四仲乙五胺、N-胺乙基哌啶、異佛酮二胺、雙(4-胺基環己基)甲烷、雙(胺基甲基)環己烷、間萘二胺、3,9-雙(胺基丙基)-2,4,8,10-四螺[5.5]十一烷等脂族及脂環族胺類；間苯二胺、二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基砒等芳族胺類；二甲苺胺、2,4,6-參(二甲基胺基甲基)酚、1,8-二吡雙環[5.4.0]十一-7-烯、1,5-二吡雙環[4.3.0]壬-7-烯等三級胺類及其鹽類；等。

【0121】 作為酸酐系固化劑，更具體上可列舉：酞酸酐、1,2,4-苯三甲酸酐、1,2,4,5-苯四甲酸酐等芳族酸酐類；四氫酞酸酐、甲基四氫酞酸酐、六氫酞酸酐、甲基六氫酞酸酐、甲基內亞甲四氫酞酸酐、三烷基四氫酞酸酐等脂環酸酐類；等。

【0122】 作為酚系固化劑，更具體上可列舉：兒茶酚、間苯二酚、氫醌、雙酚 F、雙酚 A、雙酚 AF、雙酚 S、聯苯酚等二元酚類；苯酚酚醛清漆類；對甲酚酚醛清漆類；雙酚 A 酚醛清漆類；參(經苯基)甲烷類；芳烷基多酚類；等。

【0123】 亦可列舉雙環戊二烯多酚類等多元酚類來作為酚系固化劑。

【0124】 作為其他固化劑，亦可列舉：咪唑系化合物及其鹽類、胺之 BF_3 錯合物、脂族銻鹽、芳族銻鹽、鋇鹽及鎂鹽等布忍斯特酸鹽類；氰脲、己二醯肼及酞醯肼等有機醯肼類；己二酸、癸二酸、對酞酸、1,2,4-苯三甲酸及含羧基之聚酯等多羧酸類；等。

【0125】 在本實施型態之固化性樹脂組成物包含固化劑的情況下，可僅包含 1 種固化劑，亦可包含 2 種以上之化學結構相異的固化劑。

【0126】 在本實施型態之固化性樹脂組成物包含固化劑的情況下，其量只要考量固化性樹脂（環氧樹脂）之環氧基當量等來適當調整即可。典型上，在使用固化劑的情況下，其量相對於固化性樹脂（環氧樹脂）100 質量份為 0.1~100 質量份左右。

【0127】 （固化促進劑）

【0128】 本實施型態之固化性樹脂組成物可包含固化促進劑。在此情況下，本實施型態之固化性樹脂組成物可包含固化劑，亦可不包含固化劑。在前者的情況下，可想見係以在固化性樹脂

（環氧樹脂）與固化劑之間進行鍵結形成反應而使組成物固化為主。在後者的情況下，可想見係以固化性樹脂（環氧樹脂）彼此反應（環氧基進行陽離子聚合）而使組成物固化為主。

【0129】 作為固化促進劑，可使用：三級胺類、咪唑類、有機磷化合物類或者此等之鹽類；辛酸鋅、辛酸錫等金屬皂類等適合一般環氧樹脂的固化促進劑。

【0130】 在本實施型態之固化性樹脂組成物包含固化促進劑的情況下，可僅包含 1 種固化促進劑，亦可包含 2 種以上之化學結構相異的固化促進劑。

【0131】 在本實施型態之固化性樹脂組成物包含固化促進劑的情況下，其量只要適當調整即可。典型上，在使用固化促進劑的情況下，其量相對於固化性樹脂（環氧樹脂）100 質量份為 0.001 ～ 10 質量份左右。

【0132】 （併用樹脂）

【0133】 本實施型態之固化性樹脂組成物亦可包含上述由通式(1)等所示之固化性樹脂（環氧樹脂）以外的樹脂（併用樹脂）。

【0134】 作為併用樹脂，可舉出例如：環氧樹脂（併用環氧樹脂）。作為併用環氧樹脂，可列舉 2 官能型環氧樹脂，例如：雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 AD 型環氧樹脂、氫化雙酚 A 型環氧樹脂、氫化雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 A－環氧烷加成物的二環氧丙基醚、雙酚 F 之環氧烷加成物的二環氧丙基醚、

雙酚 S 型環氧樹脂、四甲基雙酚 A 型環氧樹脂、四甲基雙酚 F 型環氧樹脂、硫二酚型環氧樹脂、二羥基二苯基醚型環氧樹脂、萘二酚型環氧樹脂、聯苯酚型環氧樹脂、四甲基聯苯酚型環氧樹脂、氫醌型環氧樹脂、甲基氫醌型環氧樹脂、二丁基氫醌型環氧樹脂、間苯二酚型環氧樹脂、甲基間苯二酚型環氧樹脂、二羥基萘型環氧樹脂等。

【0135】 並且，作為多官能型環氧樹脂，可列舉例如：苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、對甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚 A 酚醛清漆型環氧樹脂、雙環戊二烯酚型環氧樹脂、萘酚型環氧樹脂、酚芳烷型環氧樹脂、聯苯芳烷型環氧樹脂、萘酚酚醛清漆型環氧樹脂；藉由與羥苯甲醛、巴豆醛、乙二醛等種種醛類之縮合反應而獲得的多元酚樹脂；由「使石油系重油或瀝青類以及甲醛聚合物、酚類在酸觸媒之存在下聚縮成的改質酚樹脂等各種酚化合物」與「表鹵醇」製造的環氧樹脂；三聚異氰酸三環氧丙酯；等。

【0136】 再者，亦可列舉下述來作為併用環氧樹脂：由「二胺基二苯基甲烷、胺基苯、二甲苯二胺等種種胺化合物」與「表鹵醇」製造的環氧樹脂；由「甲基六羥酞酸、二聚物酸等種種羧酸類」與「表鹵醇」製造的環氧樹脂；脂族醇之環氧丙基醚等環氧樹脂用稀釋劑；由 3,4-環氧環己烷羧酸-3',4'-環氧環己烷基甲酯所代表的脂環環氧樹脂；等。

【0137】 在本實施型態之固化性樹脂組成物包含併用樹脂的

情況下，可僅包含 1 種併用樹脂，亦可包含 2 種以上之化學結構相異的併用樹脂。

【0138】 在本實施型態之固化性樹脂組成物包含併用樹脂的情況下，其量相對於由通式（1）等所示之固化性樹脂 100 質量份為例如 1～80 質量份，以 3～50 質量份為佳。

【0139】 （其他成分）

【0140】 本實施型態之固化性樹脂組成物除了上述成分之外，還可包含 1 種或者 2 種以上之任意成分。作為任意成分，可列舉：抗氧化劑、填充劑（填料）、著色劑、固化性樹脂以外的樹脂、固化性單體、寡聚物、有機溶劑等。

【0141】 順帶一提，於本實施型態之固化性樹脂組成物包含「在通式（1）中 R^2 係包含乙烯性不飽和基的 1 價之基」的固化性樹脂之情況下，可想見固化性樹脂組成物以包含單官能或者多官能（甲基）丙烯酸酯化合物為佳。

【0142】 作為抗氧化劑，可列舉：酚系、硫系、磷系抗氧化劑等。在使用抗氧化劑的情況下，其量相對於固化性樹脂 100 質量份，通常為 0.005～5 質量份，以 0.01～1 質量份為佳。

【0143】 作為填充劑（填料），可列舉：氧化鋁、氧化鎂等金屬氧化物；細粉末矽石、熔融矽石、晶矽石等矽化合物；玻璃珠；氫氧化鋁等金屬氫氧化物；金、銀、銅、鋁等金屬類；聚四氟乙烯粒子等氟樹脂粉末；碳；橡膠類；高嶺土；雲母；石英粉末；

石墨；二硫化鋁；氮化硼等。

【0144】 在使用填充劑（填料）的情況下，其量相對於固化性樹脂 100 質量份為例如 1500 質量份以下，以 0.1～1500 質量份為佳。

【0145】 作為著色劑，可列舉：二氧化鈦、鉬紅、普魯士藍、群青、鎘黃、鎘紅等無機顏料、有機顏料、碳黑、螢光體等。

【0146】 在使用著色劑的情況下，其量相對於固化性樹脂 100 質量份，通常為 0.01～30 質量份。

【0147】 作為阻燃劑，可列舉：三氧化二銻、溴化合物、磷化合物等。在使用阻燃劑的情況下，其量相對於固化性樹脂 100 質量份，通常為 0.01～30 質量份。

【0148】 本實施型態之固化性樹脂組成物亦可為包含溶劑之清漆狀者。溶劑典型上係有機溶劑。

【0149】 作為溶劑，具體上可列舉下述中之 1 種或者 2 種以上：丙酮、甲基乙基酮、甲基戊基酮、甲基異丁基酮、環己酮等酮類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯等酯類；乙二醇一甲基醚等醚類；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等醯胺類；甲醇、乙醇等醇類；甲苯、二甲苯等烴系類；等。

【0150】 （補充）

【0151】 於本實施型態之固化性樹脂組成物尤其包含「在通式（1）中 R^2 係包含乙烯性不飽和基的 1 價之基」的固化性樹脂

之情況下，固化性樹脂組成物以包含自由基聚合起始劑為佳。

【0152】 作為自由基聚合起始劑，可列舉例如：2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2-甲脒基丙烷)二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脒)二硫酸鹽、2,2'-偶氮雙(N,N'-二亞甲基異丁脒)、2,2'-偶氮雙[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙脒]水合物（富士軟片和光純藥公司製，VA-057）等偶氮系起始劑。並且，亦可列舉：過硫酸鉀、過硫酸銨等過硫酸鹽；過氧二碳酸二(2-乙基己酯)、過氧二碳酸二(4-三級丁基環己酯)、過氧二碳酸二(二級丁酯)、過氧新癸酸三級丁酯、過氧新戊酸三級己酯、過氧新戊酸三級丁酯、過氧化十二醯基、過氧化二正辛醯基、過氧-2-乙基己酸-1,1,3,3-四甲基丁酯、過氧化二(4-甲基苯甲醯基)、過氧化二苯甲醯基、過氧異丁酸三級丁酯、1,1-二(三級己基過氧)環己烷、氫過氧化三級丁基、過氧化氫等過氧化物系起始劑。當然，聚合起始劑並不僅限於此。可僅使用 1 種聚合起始劑，亦可併用 2 種以上之聚合起始劑。

【0153】 並且，視固化性樹脂組成物之用途，固化性樹脂組成物亦可包含光自由基聚合起始劑。作為光自由基聚合起始劑，可示例：二苯基酮系、安息香系、苯乙酮系、9-氧硫吡啶系、烷基酮系、醯基磷氧化物系、鈦芞系、肟酯系、氧基苯基乙酸酯系、陽離子系等。並且，可列舉：三乙醇胺、甲基二乙醇胺、三異丙醇胺、4,4-二甲基胺基二苯基酮、4,4-二乙基胺基苯甲酸乙酯、4-

二甲基胺基苯甲酸異戊酯、4-二甲基胺基苯甲酸(正丁氧基)乙酯、4-二甲基胺基苯甲酸-2-乙基己酯、三苯基胺等。再者，亦可列舉：芳基烷基酮、肟酮、硫苯甲酸-S-苯酯、鈦萃、芳族酮、9-氧硫吡啶、苄基醌衍生物、酮基香豆素類等眾所周知的起始劑。

【0154】 〈固化物、電子器件〉

【0155】 藉由使本實施型態之固化性樹脂組成物固化，可獲得固化物。固化可透過光及／或熱來進行。

【0156】 更具體而言，通常將固化性樹脂組成物在 100～200℃下加熱 0.1～20 分鐘。藉此可獲得固化物。為了圖求固化性能的提升，亦可於在 70～200℃且 0.1～10 小時之範圍進行「後固化」。

【0157】 固化物的型態可為成形體、堆疊體、澆鑄物、薄膜、生物材料用基底樹脂等。

【0158】 作為一例，可透過澆鑄或者轉注成形、射出成形等來成形固化性樹脂組成物，然後在 30～250℃下加熱 30 秒～10 小時，藉此獲得係為成形體的固化物。更具體而言，可使用上述固化性樹脂組成物來作為電子零件之密封用材料。

【0159】 作為另一例，可藉由在玻璃纖維、碳纖維、聚酯纖維、聚醯胺纖維、紙等基材（以纖維基材為佳）塗布且／或浸滲上述固化性樹脂組成物等，來製造堆疊用固化性材料。此堆疊用固化性材料可合宜使用於多層電氣堆疊板或增層堆疊板、可撓式堆疊

板等印刷佈線板的製造。

【0160】 總之，本實施型態之固化性樹脂／固化性樹脂組成物可良佳使用於電子器件的製造。

【0161】 如前所述，具有由通式（1）所示之結構的固化性樹脂係低黏度。此事在例如將固化性樹脂與填料（粒子）混合以製備固化性樹脂組成物的情形中，會促成易於增加填料導入量這樣的益處。藉由使填料導入量增加，容易提高最終固化物的特性（尤其係電磁特性）。

【0162】 並且，具有由通式（1）所示之結構的固化性樹脂係低黏度一事，在堆疊用固化性材料中，會促成（i）固化性樹脂組成物對基材的塗布或浸滲變得容易、（ii）即使固化性樹脂組成物的使用量為少量亦能夠充分塗布或浸滲等益處。

【0163】 就有別於低黏度的觀點而言，透過由通式（1）所示之結構包含氟，固化物有變得低介電常數、低損耗正切的傾向。在這點上，可想見本實施型態之固化性樹脂／固化性樹脂組成物／固化物於電子器件製造上實屬有用。

【0164】 〈堆疊板材料〉

【0165】 作為本實施型態之固化性樹脂組成物之具體應用之例，可舉出堆疊板材料。亦即，可舉出具備本實施型態之固化性樹脂組成物或本實施型態之固化性樹脂組成物之固化物的堆疊板材料來作為良佳之應用用途。

【0166】 更具體而言，堆疊板材料具備（i）包含本實施型態之固化性樹脂組成物或本實施型態之固化性樹脂組成物之固化物的層體與（ii）導電性金屬層。做為更具體之例，堆疊板材料可列舉做成將（i）包含本實施型態之固化性樹脂組成物或本實施型態之固化性樹脂組成物之固化物的層體與（ii）導電性金屬層交互堆疊之構成者。

【0167】 〈電子零件密封材〉

【0168】 作為本實施型態之固化性樹脂組成物之具體應用之另一例，可舉出包含本實施型態之固化性樹脂組成物或本實施型態之固化性樹脂組成物之固化物的電子零件密封材。

【0169】 更具體而言，作為電子零件密封材，可列舉：於本實施型態之固化性樹脂組成物及／或本實施型態之固化性樹脂組成物之固化物，配合作為各種用途或目的之特性而摻合種種固化劑、填料、顏料等，並在混合後將之粉碎或加工成相應之形狀者。

【0170】 以上敘述了本發明之實施型態，但此等係本發明之示例，可採用上述以外之各式各樣的構成。並且，本發明並非受限於上述實施型態者，在可達成本發明之目的之範圍的變形、改良等皆包含於本發明。

【0171】 『實施例』

【0172】 茲依據實施例及比較例，詳細說明本發明之實施態樣。為謹慎起見先言在前，本發明並不僅限於實施例。

【0173】（合成例 1：具有由通式（4）所示之結構（苯環係無取代）之環氧樹脂的合成）

【0174】於具備攪拌機、滴液漏斗及溫度計之 500 mL 玻璃製燒瓶置入 1,1,1-三氟-2,2-雙(4-羥苯基)乙烷 60 g（0.22 莫耳）、表氯醇 248.6 g（1.48 莫耳）、異丙醇 97.0 g、水 35.0 g，以水浴加熱至內溫 40℃。之後，一邊耗費 1.5 小時將 48 質量%氫氧化鈉水溶液 43.0g（0.51 莫耳）滴入燒瓶內，一邊將燒瓶內升溫至 65℃。在更之後，將燒瓶內維持在 65℃保持 1 小時，使反應結束。然後，藉由分液操作回收有機層，以蒸發器濃縮之。

【0175】於在上述中回收並濃縮的有機層加入甲基異丁基酮 150 g 與 48 質量%氫氧化鈉水溶液 2.1 g（25 毫莫耳）。之後，在 65℃下攪拌 1 小時，並在更之後加入水 50 g。然後利用 10 質量%磷酸二氫鈉水溶液 2.5 g 以水層呈 pH 7 之方式中和之。將利用萃取操作回收之有機層以水 120 g 清洗 2 次，之後，利用萃取操作回收有機層。將所回收之有機層以蒸發器濃縮，獲得目標物的環氧樹脂 78.5 g。

【0176】〔物性數據〕1,1,1-三氟-2,2-雙(4-環氧丙氧基苯基)乙烷：

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) δ (ppm) : 2.60 ~ 2.67(2H, m), 2.75 ~ 2.82(2H, m), 3.20 ~ 3.30(2H, m), 3.70 ~ 3.85(2H, m), 4.20 ~ 4.30(2H, m), 4.70 ~ 4.85(1H, m), 6.83 ~ 6.95(4H, m), 7.23

~ 7.35(4H, m)

^{19}F -NMR (400 MHz, CDCl_3 , CFCI_3) δ (ppm) : -65.8(3F, d, $J=8.7$ Hz)

【0177】 (合成例 2: 具有由通式 (5) 所示之結構 (1 個苯環經 1 個甲基取代) 之環氧樹脂的合成)

【0178】 於具備攪拌機、滴液漏斗及溫度計之 50 mL 玻璃製燒瓶置入 1,1,1-三氟-2,2-雙(3-甲基-4-羥苯基)乙烷 2.37 g (8.0 毫莫耳) 、表氯醇 7.4 g (80 毫莫耳) 、異丙醇 3.0 g 。然後，在室溫下耗費 10 分鐘於燒瓶內滴入 48 質量%氫氧化鈉水溶液 1.5 g (18 毫莫耳) 。之後，將燒瓶以 65°C 之水浴加熱並保持 30 分鐘，使反應結束。

【0179】 反應結束後，於燒瓶內加入甲基異丁基酮 20 g ，將有機層以水 20 g 清洗 3 次。之後，利用萃取操作回收有機層。將有機層以蒸發器濃縮，獲得目標物的環氧樹脂 3.1 g 。

【0180】 [物性數據] 1,1,1-三氟-2,2-雙(3-甲基-4-環氧丙氧基苯基)乙烷：

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) δ (ppm) : 2.17(6H, s) , 2.65 ~ 2.69(2H, m) , 2.77 ~ 2.81(2H, m) , 3.42 ~ 3.29(2H, m) , 3.78 ~ 3.85(2H, m) , 4.23 ~ 4.29(2H, m) , 4.60 ~ 4.75(1H, m) , 6.81 ~ 6.87(2H, m) , 7.13 ~ 7.21(4H, m)

^{19}F -NMR (400 MHz, CDCl_3 , CFCI_3) δ (ppm) : -65.7(3F, d, $J=11.6$ Hz)

CG-70019TW(2021TWP3870)

第 31 頁，共 51 頁 (發明說明書)

【0181】 (合成例 3：具有由通式(6)所示之結構(1 個苯環經 2 個甲基取代)之環氧樹脂的合成)

【0182】 於具備攪拌機、滴液漏斗及溫度計之 500 mL 玻璃製燒瓶置入 1,1,1-三氟-2,2-雙(3,5-二甲基-4-羥苯基)乙烷 50 g (0.15 莫耳)、表氯醇 171.0 g (1.85 莫耳)、異丙醇 66.7 g、水 23.9 g，以水浴加熱至內溫 40℃。之後，一邊耗費 1.5 小時將 48 質量%氫氧化鈉水溶液 29.5g (0.35 莫耳)滴入燒瓶內，一邊將燒瓶內升溫至 65℃。在更之後，將燒瓶內維持在 65℃保持 1 小時，使反應結束。然後，藉由分液操作回收有機層，以蒸發器濃縮之。

【0183】 於在上述中回收並濃縮的有機層加入甲基異丁基酮 102 g 與 48%氫氧化鈉水溶液 1.4 g (17 毫莫耳)。之後，在 65℃下攪拌 1 小時，並在更之後利用水 50 g、10 質量%磷酸二氫鈉水溶液 2.0 g 以水層呈 pH 7 之方式中和之。將利用萃取操作回收之有機層以水 100 g 清洗 2 次，之後，利用萃取操作回收有機層。將所回收之有機層以蒸發器濃縮，獲得目標物的環氧樹脂 60.5g。

【0184】 [物性數據]1,1,1-三氟-2,2-雙(3,5-二甲基-4-環氧丙氧基苯基)乙烷：

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) δ (ppm) : 2.20(12H, s), 2.56~2.60(2H, m), 2.75~2.80(2H, m), 3.24~3.31(2H, m), 3.52~3.59(2H, m), 4.00~4.08(2H, m), 4.53~4.73(1H, m), 7.08(4H, s)

$^{19}\text{F-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , CFC_3) δ (ppm) : -65.4(3F, d, CG-70019TW(2021TWP3870))

$J=11.6\text{ Hz}$)

【0185】 (合成例 4：具有由通式 (7) 所示之結構 (苯環經氟原子取代) 之環氧樹脂的合成)

【0186】 於具備攪拌機、滴液漏斗及溫度計之 50 mL 玻璃製燒瓶置入 1,1,1-三氟-2,2-雙(3-氟-4-羥苯基)乙烷 2.43 g (8.0 毫莫耳)、表氯醇 7.4 g (80 毫莫耳)、異丙醇 3.0 g。然後，在室溫下耗費 10 分鐘於燒瓶內滴入 48 質量%氫氧化鈉水溶液 1.5 g (18 毫莫耳)。之後，將燒瓶以 65°C 之水浴加熱並保持 30 分鐘，使反應結束。

【0187】 反應結束後，利用分液操作回收有機層，將此經回收之有機層以蒸發器濃縮。於此經濃縮之有機層加入甲基異丁基酮 20 g，並進一步以水 20 g 清洗 2 次。之後，利用萃取操作回收有機層。將有機層以蒸發器濃縮，獲得目標物的環氧樹脂 2.5 g。

【0188】 [物性數據] 1,1,1-三氟-2,2-雙(3-氟-4-環氧丙氧基苯基)乙烷：

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) δ (ppm) : 2.60 ~ 2.70 (2H, m), 2.75 ~ 2.85 (2H, m), 3.20 ~ 3.35 (2H, m), 3.80 ~ 3.90 (2H, m), 4.30 ~ 4.40 (2H, m), 4.70 ~ 4.90 (1H, m), 7.02 ~ 7.21 (6H, s)

$^{19}\text{F-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , CFCl_3) δ (ppm) : -66.2 (3F, d, $J=11.6\text{ Hz}$), -133.8 (2F, t, $J=11.6\text{ Hz}$)

【0189】 (合成例 5：具有由通式 (4) 所示之結構 (苯環為無取代) 之環氧樹脂的合成，高分子量型)

CG-70019TW(2021TWP3870)

【0190】 於具備攪拌機、滴液漏斗及溫度計之 100 mL 玻璃製燒瓶置入 1,1,1-三氟-2,2-雙(4-羥苯基)乙烷 23.8 g (89 毫莫耳)、表氯醇 17.3 g (0.19 莫耳)、水 47.5 g，以水浴加熱至內溫 50°C。之後，一邊耗費 20 分鐘將 25 質量%氫氧化鈉水溶液 33.9 g (0.21 莫耳) 滴入燒瓶內，一邊升溫至內溫 80°C。之後，將燒瓶內維持在 80°C 保持 30 分鐘，使反應結束。之後，於燒瓶內加入甲基異丁基酮 90 g，將利用萃取操作回收之有機層以水 60 g 清洗。然後，利用萃取操作回收有機層。將所回收之有機層以蒸發器濃縮，獲得粗環氧樹脂 32.2 g。

【0191】 於所獲得之粗環氧樹脂加入甲基異丁基酮 60.8 g 與 48%氫氧化鈉水溶液 0.57 g (6.8 毫莫耳)，在 65°C 下攪拌 1 小時。之後，利用甲基異丁基酮 34 g、水 31 g、10 質量%磷酸二氫鈉水溶液 5.0 g 以水層呈 pH 7 之方式中和之。將利用萃取操作回收之有機層以水 60 g 清洗，之後，利用萃取操作回收有機層。將所回收之有機層以蒸發器濃縮，獲得目標物的環氧樹脂 30.1 g。

【0192】 (合成例 6：具有由通式 (5) 所示之結構 (1 個苯環經 1 個甲基取代) 之環氧樹脂的合成，高分子量型)

【0193】 於具備攪拌機、滴液漏斗及溫度計之 100 mL 玻璃製燒瓶置入 1,1,1-三氟-2,2-雙(3-甲基-4-羥苯基)乙烷 26.3 g (89 毫莫耳)、表氯醇 17.3 g (0.19 莫耳)、水 47.5 g，以水浴加熱至內溫 50°C。之後，一邊耗費 20 分鐘將 25 質量%氫氧化鈉水溶液 33.9

g (0.21 莫耳) 滴入燒瓶內，一邊升溫至內溫 80°C。之後，將燒瓶內維持在 80°C 保持 30 分鐘，使反應結束。

【0194】 反應結束後，於燒瓶內加入甲基異丁基酮 90 g，將利用萃取操作回收之有機層以水 60 g 清洗。之後，利用萃取操作回收有機層。將所回收之有機層以蒸發器濃縮，獲得粗環氧樹脂 34.7 g。

【0195】 於所獲得之粗環氧樹脂加入甲基異丁基酮 60.8 g 與 48% 氫氧化鈉水溶液 0.57 g (6.8 毫莫耳) 之後，在 65°C 下攪拌 1 小時。之後，利用甲基異丁基酮 34 g、水 30 g、10 質量% 磷酸二氫鈉水溶液 4.8 g 以水層呈 pH 7 之方式中和之。將利用萃取操作回收之有機層以水 60 g 清洗，之後，利用萃取操作回收有機層。將所回收之有機層以蒸發器濃縮，獲得目標物的環氧樹脂 33.8 g。

【0196】 (合成例 7：具有由通式 (7) 所示之結構 (苯環經氟原子取代) 之環氧樹脂的合成，高分子量型)

【0197】 於具備攪拌機、滴液漏斗及溫度計之 100 mL 玻璃製燒瓶置入 1,1,1-三氟-2,2-雙(3-氟-4-羥苯基)乙烷 20.0 g (66 毫莫耳)、表氯醇 12.8 g (0.14 莫耳)、水 35.1 g，以水浴加熱至內溫 40°C。之後，一邊耗費 20 分鐘將 25 質量% 氫氧化鈉水溶液 25.3 g (0.16 莫耳) 滴入燒瓶內，一邊升溫至內溫 80°C。之後，將燒瓶內維持在 80°C 保持 30 分鐘，使反應結束。之後，於燒瓶內加入甲基異丁基酮 67 g，將利用萃取操作回收之有機層以水 44 g 清

洗。然後，利用萃取操作回收有機層。將所回收之有機層以蒸發器濃縮，獲得粗環氧樹脂。

【0198】 於所獲得之粗環氧樹脂加入甲基異丁基酮 45 g 與 48%氫氧化鈉水溶液 0.42 g (5.1 毫莫耳) 之後，在 65°C 下攪拌 1 小時。之後，利用甲基異丁基酮 25 g、水 22 g、10 質量%磷酸二氫鈉水溶液 5.2 g 以水層呈 pH 7 之方式中和之。將利用萃取操作回收之有機層以水 44 g 清洗，之後，利用萃取操作回收有機層。將所回收之有機層以蒸發器濃縮，獲得目標物的環氧樹脂 28.8 g。

【0199】 (合成例 8：具有由通式 (8) 所示之結構 (苯環為無取代) 之丙烯酸環氧酯樹脂的合成)

【0200】 於具備攪拌機、回流冷凝器及溫度計的 50 mL 玻璃製燒瓶置入在合成例 1 中獲得之環氧樹脂 5.0 g (環氧基當量 200 g/當量) 與丙烯酸 1.8 g (25 毫莫耳)、氫醌 10 mg、乙酸二乙二醇一乙基醚酯 3.1 g、三苯基膦 50 mg。一邊以 10 mL/分鐘將乾燥空氣導入至燒瓶內，一邊使用油浴升溫至內溫 110°C，使之反應 2 小時。之後，升溫至內溫 120°C 進一步使之反應 5 小時，使反應完成。冷卻後，獲得包含目標物之丙烯酸環氧酯樹脂的溶液。

【0201】 [物性數據]

數量平均分子量 (M_n) = 696，重量平均分子量 (M_w) = 864，
多分散度 (M_w/M_n) = 1.2

固體成分濃度 = 69 質量 %

【0202】（合成例 9：具有由通式（9）所示之結構（苯環為無取代）之甲基丙烯酸環氧酯樹脂的合成）

【0203】於具備攪拌機、回流冷凝器及溫度計之 50 mL 玻璃製燒瓶置入在合成例 1 中獲得之環氧樹脂 5.0 g（環氧基當量 200 g／當量）與甲基丙烯酸 2.2 g（25 毫莫耳）、氫醌 10 mg、乙酸二乙二醇一乙基醚酯 3.2 g、三苯基磷 50 mg。一邊以 10 mL／分鐘將乾燥空氣導入至燒瓶內，一邊使用油浴升溫至內溫 110℃，使之反應 2 小時。之後，升溫至內溫 120℃進一步使之反應 14 小時，使反應完成。冷卻後，獲得包含目標物之甲基丙烯酸環氧酯樹脂的溶液。

【0204】〔物性數據〕

數量平均分子量(M_n) = 766，重量平均分子量(M_w) = 1095，多分散度 (M_w / M_n) = 1.4

固體成分濃度 = 69 質量 %

【0205】（合成例 10：具有由通式（9）所示之結構（苯環為無取代）之甲基丙烯酸環氧酯樹脂的合成）

【0206】於具備攪拌機、回流冷凝器及溫度計之 50 mL 玻璃製燒瓶置入 1,1,1-三氟-2,2-雙(4-羥苯基)乙烷 3.0 g（11 毫莫耳）與甲基丙烯酸環氧丙酯 3.0 g（22 毫莫耳）、溴化四乙銨 0.5 g（2 毫莫耳）、氫醌 10 mg。一邊以 10 mL／分鐘將乾燥空氣導入至燒

瓶內，一邊使用油浴升溫至內溫 120°C，使之反應 1 小時。然後，獲得包含目標物之甲基丙烯酸環氧酯樹脂的溶液。

【0207】 [物性數據]

數量平均分子量 (M_n) = 687，重量平均分子量 (M_w) = 782，多分散度 (M_w / M_n) = 1.1

【0208】 (比較合成例 1：具有 $-C(CF_3)_2-$ 結構之環氧樹脂的合成)

【0209】 於具備攪拌機、滴液漏斗及溫度計之 1 L 玻璃製燒瓶置入 2,2-雙(4-羥苯基)六氟丙烷 96.9 g (0.29 莫耳)、表氯醇 320.0 g (3.46 莫耳)、異丙醇 125.0 g、水 45.0 g，以水浴加熱至內溫 40°C。之後，一邊耗費 1.5 小時將 48 質量%氫氧化鈉水溶液 55.2 g (0.66 莫耳) 滴入燒瓶內，一邊將燒瓶內升溫至 65°C。在更之後，將燒瓶內維持在 65°C 保持 1 小時，使反應結束。然後，藉由分液操作回收有機層，以蒸發器濃縮之。

【0210】 於在上述中回收並濃縮的有機層加入甲基異丁基酮 194 g 與 48 質量%氫氧化鈉水溶液 2.7 g (33 毫莫耳)。之後，在 65°C 下攪拌 1 小時，在更之後，利用水 97 g、10 質量%磷酸二氫鈉水溶液 4.7 g 以使水層呈 pH 7 之方式中和之。於利用萃取操作回收之有機層加入甲基異丁基酮 97 g，並以水 196 g 清洗 2 次，之後，利用萃取操作回收有機層。將所回收之有機層以蒸發器濃縮，獲得目標物的環氧樹脂 127.8g。

【0211】（比較合成例 2：具有 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 結構之環氧樹脂的合成）

【0212】・單體合成

【0213】於具備壓力計、溫度計保護管、插入管以及攪拌馬達的 100 mL 不鏽鋼製高壓釜反應器內置入鄰甲酚 32.4 g（0.30 莫耳）、六氟丙酮 24.9 g（0.15 莫耳）、三氟甲烷磺酸 27.0 g（0.18 莫耳）。然後，將反應器以 100℃之油浴加熱，在 18 小時下使反應完成。

【0214】冷卻至室溫後，於反應器內加入 500 g 之乙酸乙酯以將固體生成物溶解，注入至 200 g 之冰水，將利用萃取操作回收之有機層以水 200 g 清洗 3 次，利用分液操作回收有機層。將此有機層以蒸發器濃縮，獲得反應粗製品 54.3 g。

【0215】於上述反應粗製品加入庚烷 108 g、甲苯 28 g 並以 80℃水浴加熱，做成均勻之溶液。之後，將此溶液以冰水冷卻，使結晶析出。利用抽氣過濾來回收結晶，利用蒸發器使之乾燥，以 32.4 g、產率 60%、GC 純度 99%獲得目標物之 2,2-雙(3-甲基-4-羥苯基)六氟丙烷。

【0216】・環氧樹脂合成

【0217】於具備攪拌機、滴液漏斗及溫度計之 50 mL 玻璃製燒瓶置入 2,2-雙(3-甲基-4-羥苯基)六氟丙烷 2.91 g（8.0 毫莫耳）、表氯醇 7.4 g（80 毫莫耳）、異丙醇 3.0 g。然後，在室溫下耗費

10 分鐘於燒瓶內滴入 48 質量%氫氧化鈉水溶液 1.5 g (18 毫莫耳)。之後，以 65°C 之水浴加熱並保持 30 分鐘，使反應結束。利用分液操作回收有機層，將此有機層以蒸發器濃縮。

【0218】 於在上述中濃縮之有機層加入甲基異丁基酮 20 g，將有機層以水 20 g 清洗 2 次。之後，利用萃取操作回收有機層。將所回收之有機層以蒸發器濃縮，獲得目標物的環氧樹脂 3.6 g。

【0219】 (比較合成例 3：具有 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 結構之環氧樹脂的合成，高分子量型)

【0220】 於具備攪拌機、滴液漏斗及溫度計之 100 mL 玻璃製燒瓶置入 2,2-雙(4-羥苯基)六氟丙烷 30.0 g (89 毫莫耳)、表氯醇 17.3 g (3.46 莫耳)、水 47.5 g，以水浴加熱至內溫 45°C。之後，一邊耗費 20 分鐘將 25 質量%氫氧化鈉水溶液 33.9 g (0.21 莫耳) 滴入燒瓶內，一邊升溫至 80°C。之後，將燒瓶內維持在 80°C 保持 30 分鐘，使反應結束，於燒瓶內加入甲基異丁基酮 90 g，利用分液操作回收有機層，以水 60g 清洗之。然後，利用分液操作回收有機層，以蒸發器濃縮之，回收粗環氧樹脂 40.5 g。

【0221】 於所獲得之粗環氧樹脂加入甲基異丁基酮 60.8 g 與 48%氫氧化鈉水溶液 0.57 g (6.8 毫莫耳) 之後，在 65°C 之水浴中攪拌 1 小時。之後，利用甲基異丁基酮 33.8 g、水 30 g、10 質量%磷酸二氫鈉水溶液 7.0 g 以使水層呈 pH 7 之方式中和之。將利用萃取操作回收之有機層以水 60 g 清洗，之後，利用萃取操作回

收有機層。將所回收之有機層以蒸發器濃縮，獲得目標物的環氧樹脂 33.1 g。

【0222】（比較合成例 4：具有 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 結構之環氧樹脂的合成，高分子量型）

【0223】於具備攪拌機、滴液漏斗及溫度計之 50 mL 玻璃製燒瓶置入 2,2-雙(3-甲基-4-羥苯基)六氟丙烷 5.8 g（16 毫莫耳）、表氯醇 3.1 g（34 毫莫耳）、水 8.3 g，以水浴加熱至內溫 50°C。之後，一邊耗費 10 分鐘將 25 質量%氫氧化鈉水溶液 5.9 g（37 毫莫耳）滴入燒瓶內，一邊升溫至內溫 80°C。之後，將燒瓶內維持在 80°C 保持 30 分鐘，使反應結束。之後，於燒瓶內加入甲基異丁基酮 20 g，將利用萃取操作回收之有機層以水 30 g 清洗 2 次。然後，利用萃取操作回收有機層。將所回收之有機層以蒸發器濃縮，獲得目標物的環氧樹脂 6.4 g。

【0224】（比較合成例 5：具有 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 結構之丙烯酸環氧酯樹脂的合成）

【0225】於具備攪拌機、回流冷凝器及溫度計之 50 mL 玻璃製燒瓶置入在比較合成例 1 中獲得之環氧樹脂 5.0 g（環氧基當量 234 g／當量）與丙烯酸 1.5 g（21 毫莫耳）、氫醌 10 mg、乙酸二乙二醇一乙基醚酯 2.9 g、三苯基磷 50 mg。然後，一邊以 10 mL／分鐘導入乾燥空氣，一邊使用油浴升溫至內溫 110°C，使之反應 2 小時。之後，升溫至內溫 120°C 進一步使之反應 7 小時，使

反應完成。冷卻後，獲得包含目標物之丙烯酸環氧酯樹脂的溶液。

【0226】 〔物性數據〕

數量平均分子量 (M_n) = 746，重量平均分子量 (M_w) = 880，
多分散度 (M_w / M_n) = 1.2

固體成分濃度 = 69 質量 %

【0227】 （比較合成例 6：具有 $-C(CF_3)_2-$ 結構之甲基丙烯酸環氧酯樹脂的合成）

【0228】 於具備攪拌機、回流冷凝器及溫度計之 50 mL 玻璃製燒瓶置入在比較合成例 1 中獲得之環氧樹脂 5.0 g（環氧基當量 237 g／當量）與甲基丙烯酸 1.8 g（21 毫莫耳）、氫醌 10 mg、乙酸二乙二醇一乙基醚酯 3.1 g、三苯基磷 50 mg，一邊以 10 mL／分鐘導入乾燥空氣，一邊使用油浴升溫至內溫 110℃，使之反應 2 小時後，升溫至內溫 120℃進一步使之反應 14 小時，使反應完成。冷卻後，獲得目標物之甲基丙烯酸環氧酯樹脂溶液。

【0229】 〔物性數據〕

數量平均分子量 (M_n) = 795，重量平均分子量 (M_w) = 876，
多分散度 (M_w / M_n) = 1.1

固體成分濃度 = 69 質量 %

【0230】 順帶一提，在上述中，針對一部分之固化性樹脂（（甲基）丙烯酸環氧酯樹脂）明記有固體成分濃度。此固體成分濃度係自反應所使用之溶劑以外的原料相對於包含溶劑之整體質量的

比例算出。

【0231】 〈環氧基當量〉

【0232】 針對所獲得之樹脂中之具有環氧基者，依據 JIS K 7236：2009 之規定量測環氧基當量。

【0233】 〈利用液相層析儀（LC）之「n 之值」的量測〉

【0234】 液相層析儀分析使用 Agilent Technologies, Inc.製之 Agilent 1200 系列進行。以下揭示量測之具體條件。

- 流動相：超純水／乙腈（35／65～10／90）
- 管柱：YMC-Pac（ODS-AM、AM12SOJ-1506WT）
- 管柱烘箱溫度：40℃
- 管柱流量：1.0 mL／min
- 檢測器：波長 254 nm 的 UV 光
- 樣品製備方法：將環氧樹脂約 10 mg 溶解於 2 g 之乙腈，

以孔隙大小 0.5 μm 之濾器過濾，製備樣品。

【0235】 在藉由 LC 量測而獲得之圖表中，將流出秒數最小的尖峰定為 $n=0$ 之固化性樹脂的尖峰，將流出秒數次小的尖峰定為 $n=1$ 之固化性樹脂的尖峰（已將顯然可認為係雜訊或雜質的尖峰排除）。在將整個圖表的面積定為 100 時之各尖峰的面積揭示在於後揭示之表的「LC 面積%」之欄位。

【0236】 〈重量平均分子量 M_w 及數量平均分子量 M_n 的量測〉

【0237】 重量平均分子量 M_w 及數量平均分子量 M_n 使用凝膠滲透層析儀（GPC，東曹股份有限公司製 HLC-8320），以聚苯乙烯為標準而量測。流動相使用四氫呋喃（THF），管柱使用 TSKgel SuperHZ(3000×1+2000×2)／(6.0 mm I.D.×15 cm×3 支)。

・樣品製備方法：將固化性樹脂約 10 mg 溶解於 2 g 之四氫呋喃，以孔隙大小 0.5 μm 之濾器過濾，製備樣品。

【0238】 〈固化性樹脂的黏度量測：100℃或者 25℃〉

【0239】 在 1 大氣壓之下，使用旋轉黏度計（ANTONPAAR 製，品名：PhysicaMCR51，量測用錐 CP50-1），量測固化性樹脂的黏度。裝置的設定訂定如下。於此量測中之在剪切速度 1000 [1/s] 下的黏度，揭示在於後揭示之表。

・剪切速度：以對數升降（開始 10 [1/s]－結束 1000 [1/s]）來變化

・量測間隔：對數（開始 90 秒－結束 3 秒）

・量測點：21

・溫度：100℃（環氧樹脂）、25℃（（甲基）丙烯酸環氧酯樹脂）

【0240】 〈固化性樹脂的黏度量測：40℃〉

【0241】 針對數種固化性樹脂，亦量測在 40℃下的黏度。具體而言，在上述〈固化性樹脂的黏度量測：100℃〉中將加熱溫度自 100℃變更為 40℃時之在剪切速度 25 [1/s] 下的黏度，揭示

在於後揭示之表。

【0242】 〈總氮量的量測〉

【0243】 針對一部分的固化性樹脂，依據 JIS K 7243-3：2005 量測總氮量。

【0244】 以上量測／評價結果彙整揭示於表 1 及表 2。表中，「-」表示由於時間之關係等而未量測，「無法量測」表示由於黏度過高，故無法量測。

[表 1]

表 1

實施例 /比較例	環氧基 當量 EE (g/當量)	LC 面積%					GPC 量測結果			黏度(cP) 100°C 1000/s	黏度(cP) 40°C 25/s	總氮 (ppm)
		n=0	n=1	n=2	n=3	n=4	Mn	Mw	Mw/Mn			
合成例	1	76	6	3	<1	<1	328	355	1.2	35	3244	736
	2	77	13	2	<1	<1	380	436	1.1	76	61800	-
	3	80	5	1	<1	<1	401	421	1.1	161	-	1141
	4	62	17	3	<1	<1	424	507	1.1	61	18040	-
	5	29	21	13	8	4	786	1378	1.8	104	-	-
	6	25	22	14	8	5	904	1518	1.7	146	-	-
	7	23	19	10	6	6	1378	3379	2.5	221	-	-
比較 合成例	1	89	8	1	<1	<1	378	406	1.1	138	無法量測	-
	2	77	16	3	<1	<1	455	522	1.1	264	無法量測	-
	3	33	26	16	8	4	859	1416	1.6	172	-	-
	4	31	28	18	1	<1	978	1454	1.5	317	-	-

【0246】 [表 2]

表 2

實施例 /比較例		GPC 量測結果			黏度(cP) 25℃ 1000/s
		Mn	Mw	Mw/Mn	
合成例	8	696	864	1.2	758
	9	766	1095	1.4	705
比較 合成例	5	746	880	1.2	876
	6	795	876	1.1	775

【0247】 〈 結果之解析、探究等 〉

【0248】 由表 1 所示之合成例 1 與比較合成例 1 的比對、合成例 2 與比較合成例 2 的比對、合成例 5 與比較合成例 3 的比對、合成例 6 與比較合成例 4 的比對等，可理解：具備－CH(CF₃)－結構之本實施型態之固化性樹脂（環氧樹脂）的黏度較具備－C(CF₃)₂－結構之環氧樹脂（相當於習知品）還要小。

【0249】 並且，由表 2 所示之合成例 8 與比較合成例 5 的比對、合成例 9 與比較合成例 6 的比對，可理解：具備－CH(CF₃)－結構之(甲基)丙烯酸環氧酯的黏度較具備－C(CF₃)₂－結構之(甲基)丙烯酸環氧酯（相當於習知品）還要小。

【0250】 再者，本實施型態之固化性樹脂的總氯量夠小。

【0251】 〈 固化性樹脂組成物（含固化劑）的製備與評價：實施例 1 及比較例 1 〉

【0252】 首先，製備表 3 所示之組成的 2 種固化性樹脂組成物。

【0253】 [表 3]

CG-70019TW(2021TWP3870)

表 3

成分	實施例 1	比較例 1
合成例 1 的環氧樹脂	100 質量份	-
比較合成例 1 的環氧樹脂	-	100 質量份
固化劑	83 質量份	70 質量份
固化促進劑	0.8 質量份	0.7 質量份

【0254】 在上表中，固化劑及固化促進劑如下。

- ・ 固化劑：甲基六氫酞酸酐（酸酐當量 165 g／當量）
- ・ 固化促進劑：二乙基磷酸三丁基乙基鎘（相對於酸酐質量為 1 質量％）

【0255】 於 51 mmø之鋁杯容器量取所獲得之固化性樹脂組成物 7 g，在 100℃下攪拌 3 分鐘左右以使之均勻。之後，放置於容器的狀態下就此在烘箱中以 100℃加熱 3 小時，並進一步以 140℃加熱 3 小時。加熱後，將之自然冷卻，獲得固化物。

【0256】 藉由微差掃描熱量計量測各固化物的玻璃轉移溫度。玻璃轉移溫度使用微差掃描熱量計（Hitachi High-Tech Science Corporation 製，機種名 DSC7000），在升溫速度 10℃／分鐘之條件下量測。

【0257】 實施例 1 之固化物的玻璃轉移溫度為 137℃，比較例 1 之固化物的玻璃轉移溫度為 138℃。簡言之，在實施例 1 與比較例 1 中，固化物的玻璃轉移溫度（耐熱性的指標）幾乎相同。

【0258】 若與於前揭示之黏度量測結果整合，可理解：本實施型態之環氧樹脂「儘管係低黏度，但具有良好之耐熱性」。

【0259】 〈固化性樹脂組成物（含固化劑）的製備與評價：實施例 2 及比較例 2〉

【0260】 首先，製備下表所示之組成的固化性樹脂組成物。

【0261】 [表 4]

表 4

成分	實施例 2	比較例 2
合成例 1 的環氧樹脂	100 質量份	-
雙酚 A 型環氧樹脂	-	100 質量份
固化劑	54 質量份	44 質量份
固化促進劑	0.7 質量份	0.7 質量份
溶劑	83 質量份	78 質量份

在上表中，雙酚 A 型環氧樹脂、固化劑、固化促進劑及溶劑如下。

- ・ 固化劑：苯酚酚醛清漆：HF-1M（明和化成公司製，羥基當量 107 g／當量）
- ・ 固化促進劑：三苯基磷（相對於環氧樹脂質量為 0.7 質量％）
- ・ 雙酚 A 型環氧樹脂：EPICLON860（DIC 公司製，環氧基當量 242 g／當量）
- ・ 溶劑：二乙二醇二甲基醚

【0262】 將所獲得之固化性樹脂組成物以孔隙大小 0.2 μm 的濾器過濾。之後，藉由旋塗法塗布於不鏽鋼基板（長 50 mm，寬 50 mm，厚 0.5 mm），利用加熱板以 160℃加熱 2 小時，並進一步利用烘箱以 180℃加熱 6 小時。加熱後，將之自然冷卻，於不鏽鋼基板上獲得膜厚約 10 μm 的固化膜。

【0263】 使用真空蒸鍍裝置（Sanyu Electron 製，SC-701CT CG-70019TW(2021TWP3870)

QUICK CARBON COATER 及 SC-MC QUICK COOL COATER) ，將金蒸鍍於所獲得之不鏽鋼基板上的固化膜之表面。然後，使用阻抗量測裝置 (Agilent Technologies 製，4294A Precision Impedance Analyzer 40 Hz-110 MHz，量測用治具：Keysight 製，16451B)，量測固化膜的介電常數及損耗正切。介電常數 (ϵ) 愈小，在做成積體電路時之訊號延遲時間會變得愈短，故為佳。並且，損耗正切 ($\tan\delta$) 愈小，在做成積體電路時之訊號衰減會變得愈更少，故為佳。

【0264】 實施例 2 之固化物的介電常數 (1 MHz) 為 3.23，損耗正切 (1 MHz) 為 0.0317，比較例 2 之固化物的介電常數 (1 MHz) 為 3.52，損耗正切 (1 MHz) 為 0.0318。簡言之，可理解：包含氟的實施例 2 之環氧樹脂固化物相較於不含氟的比較例 2 之環氧樹脂固化物，其介電特性良好。

【0265】 〈固化性樹脂組成物 (不含固化劑) 的製備與評價〉

【0266】 首先，製備下表所示之組成的固化性樹脂組成物。作為固化促進劑，採用 1,2-二甲咪唑。

【0267】 [表 5]

表 5

成分	質量份
合成例 1 的環氧樹脂	100
固化促進劑	2

【0268】 於 51 mm ϕ 之鋁杯容器量取所獲得之固化性樹脂組

成物 3 g，在加熱板上以 100°C加熱 5 分鐘，隨後以 150°C加熱 2 小時。藉由以上獲得固化物。

【0269】 藉由微差掃描熱量計，量測固化物的玻璃轉移溫度。玻璃轉移溫度使用微差掃描熱量計（Hitachi High-Tech Science Corporation 製，機種名 DSC7000），在升溫速度 10°C／分鐘之條件下量測。

【0270】 固化物的玻璃轉移溫度為 138°C。由此結果可理解：即使不使用固化劑，亦可獲得具有與實施例 1（有固化劑）相同程度之耐熱性的固化物。

【0271】 此申請案主張以於 2020 年 2 月 28 日申請之日本專利申請第 2020-033227 號為基礎案的優先權，將其所揭露之所有內容援引於此。

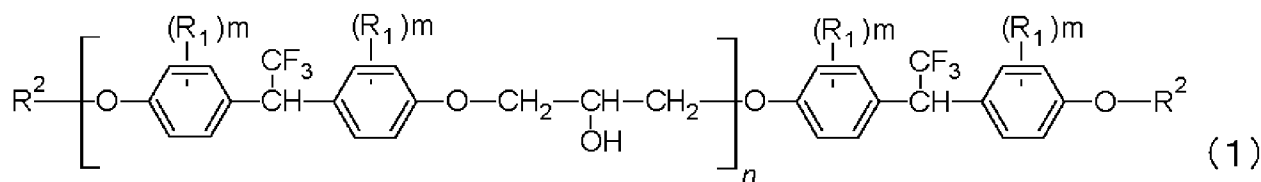
【符號說明】

【0272】 無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種固化性樹脂，其由以下通式（1）表示，

〔化 1〕



通式（1）中，

R_1 分別獨立表示 1 價之取代基，

m 為 0~4，

n 為 0~40，

R^2 分別獨立為包含環氧基的 1 價之基或者包含乙烯性不飽和基的 1 價之基。

【請求項2】 如請求項 1 所述之固化性樹脂，其中

R^2 係包含環氧丙基的 1 價之基或者包含（甲基）丙烯酸環氧酯骨架的 1 價之基。

【請求項3】 如請求項 1 所述之固化性樹脂，其中

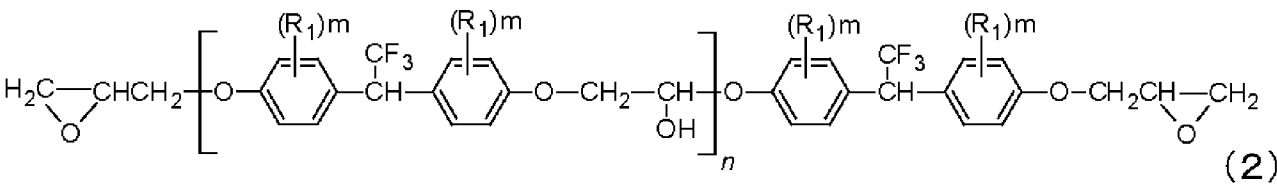
R_1 係選自由烷基、烷氧基、環烷基、芳基、烯基、炔基、芳氧基、胺基、烷基胺基、芳基胺基、氰基、硝基、矽基及鹵基而成之群組之至少一者。

【請求項4】 如請求項 1 所述之固化性樹脂，其由以下通式（2）表示，

〔化 2〕

CG-70019TW(2021TWP3870)

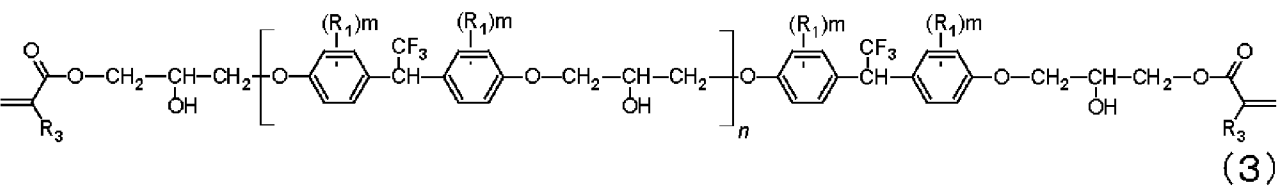
第 1 頁，共 6 頁（發明申請專利範圍）



在通式（2）中， R_1 、 m 及 n 的定義與通式（1）相同。

【請求項5】 如請求項 1 所述之固化性樹脂，其由以下通式（3）表示，

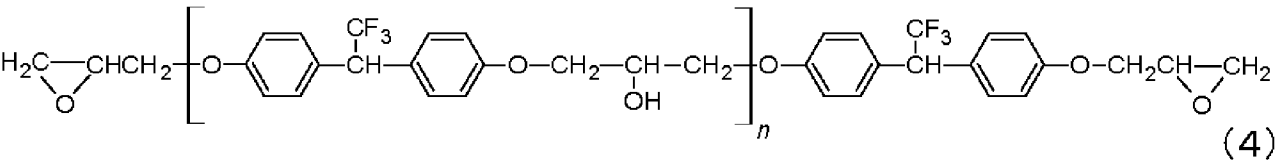
〔化 3〕



在通式（3）中， R_1 、 m 及 n 的定義與通式（1）相同，2 個 R_3 分別獨立為氫或者甲基。

【請求項6】 如請求項 1 所述之固化性樹脂，其由以下通式（4）表示，

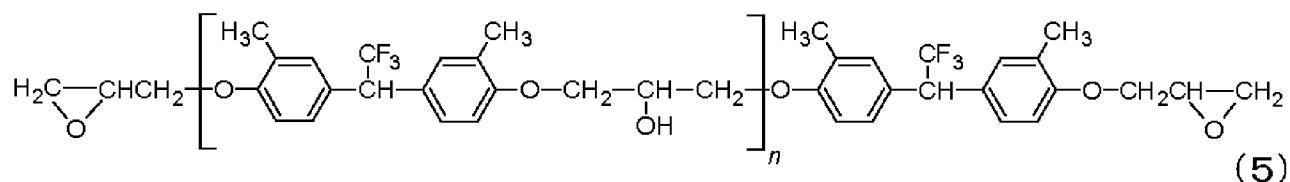
〔化 4〕



在通式（4）中， n 的定義與通式（1）相同。

【請求項7】 如請求項 1 所述之固化性樹脂，其由以下通式（5）表示，

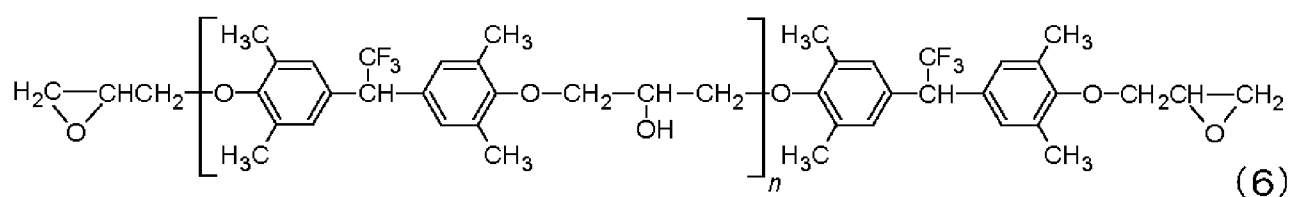
〔化 5〕



在通式（5）中，n 的定義與通式（1）相同。

【請求項8】 如請求項1所述之固化性樹脂，其由以下通式（6）表示，

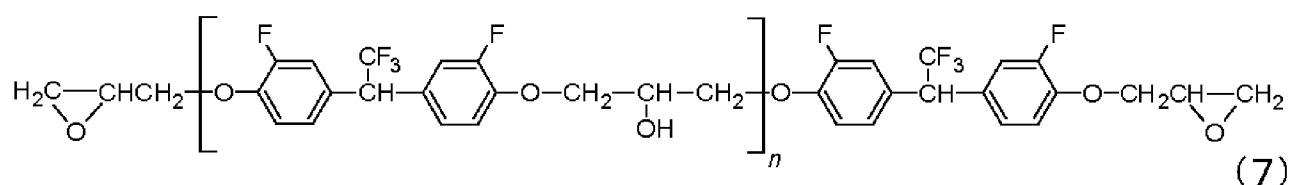
〔化6〕



在通式（6）中，n 的定義與通式（1）相同。

【請求項9】 如請求項1所述之固化性樹脂，其由以下通式（7）表示，

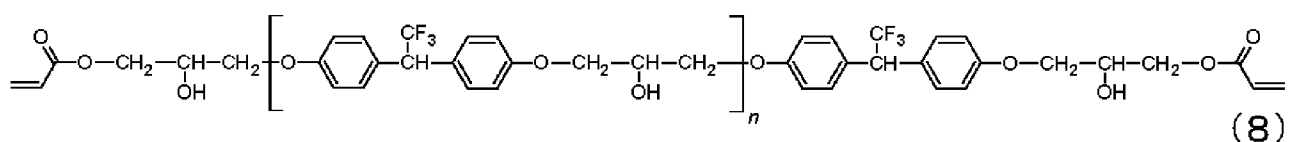
〔化7〕



在通式（7）中，n 的定義與通式（1）相同。

【請求項10】 如請求項1所述之固化性樹脂，其由以下通式（8）表示，

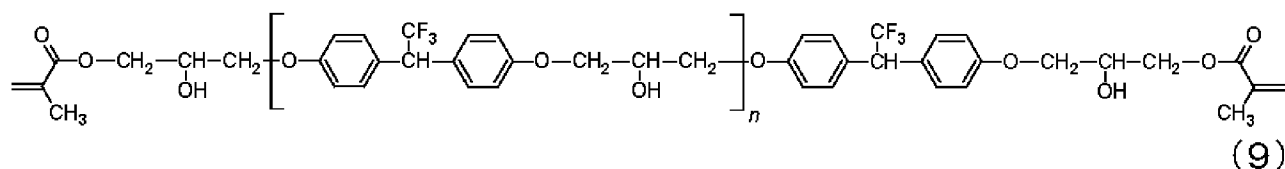
〔化8〕



在通式（8）中， n 的定義與通式（1）相同。

【請求項11】 如請求項1所述之固化性樹脂，其由以下通式（9）表示，

〔化9〕



在通式（9）中， n 的定義與通式（1）相同。

【請求項12】 如請求項1所述之固化性樹脂，其中總氯量為 0～4000 ppm。

【請求項13】 如請求項1所述之固化性樹脂，其在 40℃中為液狀。

【請求項14】 如請求項1所述之固化性樹脂，其包含

在通式（1）中， n 為 0 的固化性樹脂與 n 為 1～40 的固化性樹脂。

【請求項15】 一種固化性樹脂組成物，其包含如請求項1所述之固化性樹脂。

【請求項16】 如請求項15所述之固化性樹脂組成物，其包含固化劑。

【請求項17】 一種固化物，其係如請求項15或者16所述之固化性樹脂組成物的固化物。

【請求項18】 一種電子器件，其具備如請求項 17 所述之固化物。

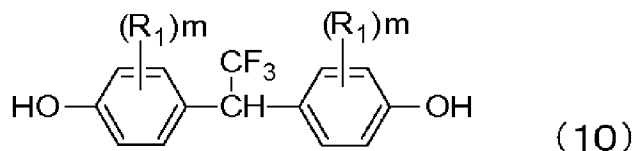
【請求項19】 一種堆疊板材料，其具備如請求項 15 或者 16 所述之固化性樹脂組成物或該固化性樹脂組成物的固化物。

【請求項20】 一種電子零件密封材，其包含如請求項 15 或者 16 所述之固化性樹脂組成物或該固化性樹脂組成物的固化物。

【請求項21】 一種固化性樹脂的製造方法，其係如請求項 1 至 14 之任 1 項所述之固化性樹脂的製造方法，其中

使由以下通式（10）所示之雙酚化合物在表鹵醇與鹼之存在下反應，

〔化 10〕

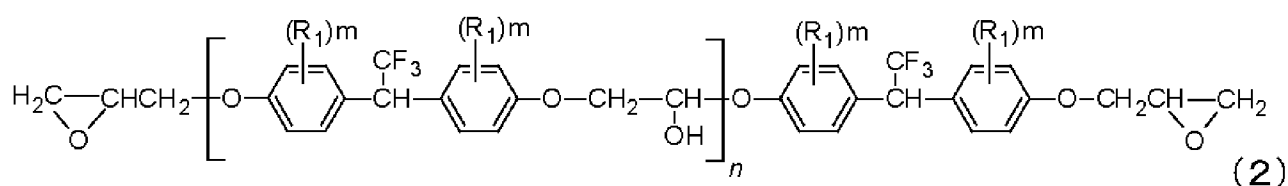


在通式（10）中， R_1 及 m 的定義與通式（1）相同。

【請求項22】 一種固化性樹脂的製造方法，其係如請求項 1 至 14 之任 1 項所述之固化性樹脂的製造方法，其中

使由以下通式（2）所示之環氧樹脂化合物與（甲基）丙烯酸反應，

〔化 11〕

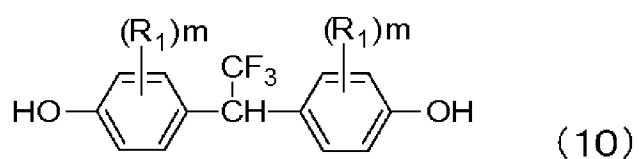


在通式（2）中， R_1 、 m 及 n 的定義與通式（1）相同。

【請求項23】 一種固化性樹脂的製造方法，其係如請求項 1 至 14 之任一項所述之固化性樹脂的製造方法，其中

使以下通式（10）所示之雙酚化合物與（甲基）丙烯酸環氧丙酯反應，

〔化 12〕



通式（10）中， R_1 及 m 的定義與通式（1）相同。