



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 117098789 B

(45) 授权公告日 2024. 09. 27

(21) 申请号 202280026458.7

(22) 申请日 2022.03.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 117098789 A

(43) 申请公布日 2023.11.21

(30) 优先权数据
2021-056834 2021.03.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.09.28

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/014705 2022.03.25

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/210433 JA 2022.10.06

(73) 专利权人 日本化药株式会社
地址 日本东京都千代田区丸之内二丁目1
番1号

(72) 发明人 土方大地 桥本昌典 关允谕

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314
专利代理师 程伟

(51) Int.Cl.
C08F 222/40 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)
C08L 35/00 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2018193354 A, 2018.12.06
JP 2019172782 A, 2019.10.10

审查员 符雷

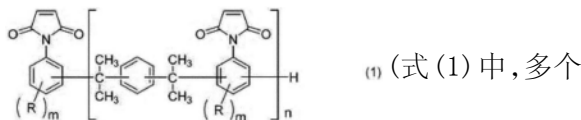
权利要求书2页 说明书23页 附图2页

(54) 发明名称

马来酰亚胺树脂混合物、硬化性树脂组合物、预浸体及其硬化物

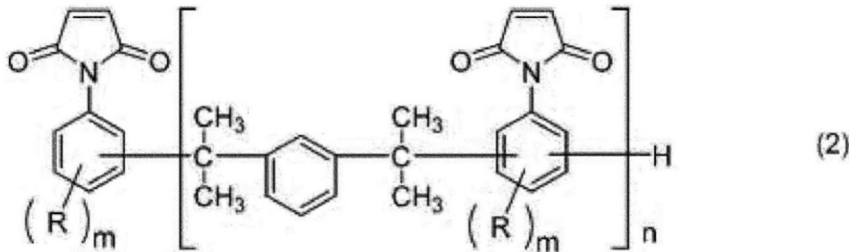
(57) 摘要

本发明的马来酰亚胺树脂混合物包含使下述式(1)所示的马来酰亚胺树脂(A)、及马来酰亚胺树脂(B)的,该马来酰亚胺树脂(B)为使二胺(b)、及马来酸酐反应所得到。



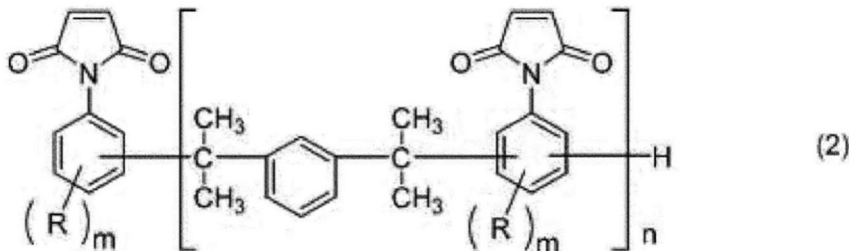
存在的R分别独立地表示氢原子、或碳数1至5的烷基。m表示0至3的整数。n为重复数,其平均值为 $1 < n < 5$ 。)

1. 一种马来酰亚胺树脂混合物, 包含下述式 (2) 所示的马来酰亚胺树脂 (A)、及马来酰亚胺树脂 (B), 该马来酰亚胺树脂 (B) 为使二胺 (b)、及马来酸酐反应所得到, 前述马来酰亚胺树脂 (A) 与前述马来酰亚胺树脂 (B) 的重量比率为 95/5 至 60/40, 前述二胺 (b) 为使碳数 4 至 60 的二胺 (b-1) 与四羧酸二酐 (b-2) 反应所得, 前述二胺 (b-1) 为自二聚体酸所衍生的二胺 (b-1a);



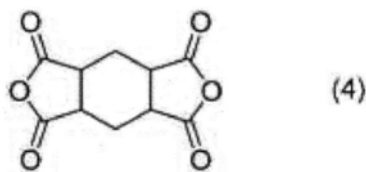
式 (2) 中, 多个存在的 R 分别独立地表示氢原子、或碳数 1 至 5 的烷基, m 表示 0 至 3 的整数, n 为重复数, 其平均值为 $1 < n < 5$ 。

2. 一种马来酰亚胺树脂混合物, 包含下述式 (2) 所示的马来酰亚胺树脂 (A)、及马来酰亚胺树脂 (B), 该马来酰亚胺树脂 (B) 为使二胺 (b)、及马来酸酐反应所得到, 前述马来酰亚胺树脂 (A) 与前述马来酰亚胺树脂 (B) 的重量比率为 70/30 至 50/50, 前述二胺 (b) 为使碳数 4 至 60 的二胺 (b-1) 与四羧酸二酐 (b-2) 反应所得, 前述二胺 (b-1) 为自二聚体酸所衍生的二胺 (b-1a);

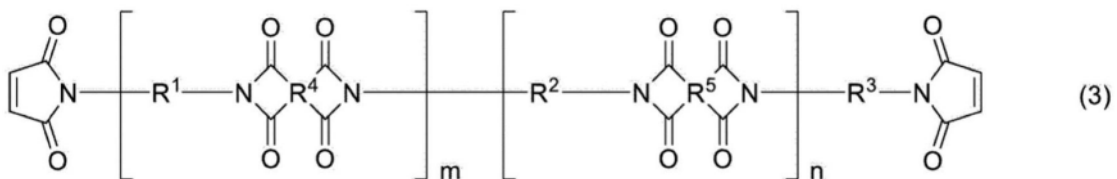


式 (2) 中, 多个存在的 R 分别独立地表示氢原子、或碳数 1 至 5 的烷基, m 表示 0 至 3 的整数, n 为重复数, 其平均值为 $1 < n < 5$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的马来酰亚胺树脂混合物, 其中, 前述四羧酸二酐 (b-2) 为下述式 (4) 所示,



4. 根据权利要求 1 或 2 所述的马来酰亚胺树脂混合物, 其中, 前述马来酰亚胺树脂 (B) 为下述式 (3) 所示,



式 (3) 中, R^1 表示源自于二聚体酸的 2 价烃基 (c), R^2 表示源自于二聚体酸的 2 价烃基 (c)

以外的2价有机基(d), R^3 表示选自由源自于二聚体酸的2价烃基(c)、及源自于二聚体酸的2价烃基(c)以外的2价有机基(d)所组成的群组中的任一种, R^4 及 R^5 分别独立地表示选自具有单环式或缩合多环式的脂环结构的碳数4至40的4价有机基、具有单环式的脂环结构的有机基为直接或隔着交联结构而相互连结成的碳数8至40的4价有机基、及具有脂环结构与芳香环两者的具有半脂环结构的碳数8至40的4价有机基中的1种以上的有机基; m 为1至30的整数, n 为0至30的整数, R^4 及 R^5 可分别为相同,也可为相异。

5. 一种硬化性树脂组合物,含有权利要求1至4中任一项所述的马来酰亚胺树脂混合物。

6. 根据权利要求5所述的硬化性树脂组合物,更含有硬化促进剂。

7. 一种预浸物,为将权利要求1至4中任一项所述的马来酰亚胺树脂混合物、或权利要求5或6所述的硬化性树脂组合物保持于片状的纤维基材而成。

8. 一种硬化物,为将权利要求1至4中任一项所述的马来酰亚胺树脂混合物、权利要求5或6所述的硬化性树脂组合物、或权利要求7所述的预浸物硬化所得到。

马来酰亚胺树脂混合物、硬化性树脂组合物、预浸体及其硬化物

技术领域

[0001] 本发明有关于一种马来酰亚胺树脂混合物、硬化性树脂组合物、预浸物及其硬化物,且可适合使用于半导体封装材、印刷配线基板、增建(build up)层叠板等电性电子构件、碳纤维强化塑胶、玻璃纤维强化塑胶等轻量高强度材料、3D印刷用途。

背景技术

[0002] 近年,搭载电性电子构件的层叠板随其利用领域的扩大,要求特性已广泛且高度化。以往,半导体芯片(chip)虽然搭载于金属制的导线架为主流,但CPU等具有高度的处理能力的半导体芯片(chip)较多被搭载于以高分子材料所制作的层叠板。CPU等元件的高速化进展,随着时脉频率变高,信号传递延迟或传递损失的问题已被视为很重要,以高分子材料所制作的层叠板已被要求低介电率化或低介电正切化。

[0003] 另外,从通讯技术发达的观点而言,近年5G的机器运行升高,不仅Sub6频段,预想到10GHz以上、尤其28GHz以上的准毫米波、使用毫米波的通讯装置会爆发性增加,在基地台、天线、通讯装置中,对应于高频的基板材料成为必要。在这些基板材料等中为了不使传递速度降低,高度的介电特性(尤其,介电正切)已被视为很重要,且已要求可在这些领域稳定使用的材料。

[0004] 另外,因移动电话等携带型电子机器的普及化,精密电子机器为了变得能在屋外环境或人体的身边被使用/携带,故在基板材料上对于外在环境(尤其,耐湿热环境)的耐用性成为必要。进一步在汽车领域中电子化急速地进展,有时在引擎的附近也会配置精密电子机器,且正以更高水平要求耐热/耐湿性。

[0005] 使用属于并用在专利文献1所揭示的双酚A型氰酸酯化合物与双马来酰亚胺化合物的树脂的BT树脂的配线板,因耐热性或耐药品、介电特性等优异,故以往,已被广泛使用起来作为高性能配线板,但为了对应于如上述的更高性能化,必须进行改善。

[0006] 其中,相比于以往在上述的用途被使用起来的环氧基树脂等,可取得自市场的马来酰亚胺树脂耐热性大幅度地提高,在高频区域发挥优异的介电特性。然而,具有高的耐热性的马来酰亚胺树脂因具有耐湿性低、又属于有刚性,故有具有脆弱性,且对于铜箔的接着力也低的缺点。

[0007] 相对于此,虽然如专利文献2、3的马来酰亚胺树脂也已被开发,但至今仍难谓充分。

[0008] 另外,虽然已提出一种包含如专利文献4的马来酰亚胺树脂与含丙烯基的酚树脂的组合物,但在硬化反应时因残存了不参与反应的酚性羟基,故除了介电特性不充分以外,尚有吸水率高的问题。

[0009] [现有技术文献]

[0010] [专利文献]

[0011] [专利文献1]日本特公昭54-30440号公报

- [0012] [专利文献2]日本特开平03-100016号公报
 [0013] [专利文献3]日本特许第5030297号公报
 [0014] [专利文献4]日本特开平04-359911号公报
 [0015] [专利文献5]日本特公平04-75222号公报
 [0016] [专利文献6]日本特公平06-37465号公报。

发明内容

[0017] [发明所欲解决的课题]

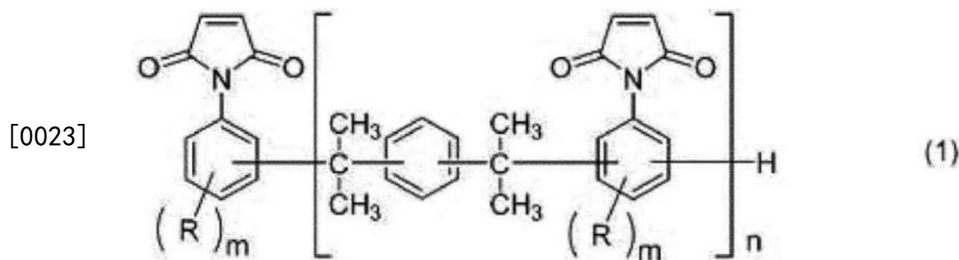
[0018] 本发明有鉴于如此的状况而构成,目的在于提供一种显示优异的耐热性、机械特性、吸湿后的介电特性的马来酰亚胺树脂混合物、硬化性树脂组合物及其硬化物。

[0019] [解决课题的手段]

[0020] 本发明人等为了解决上述课题,经致力研究的结果,终于完成本发明。也就是,本发明有关于以下的[1]至[11]。

[0021] [1]

[0022] 一种马来酰亚胺树脂混合物,包含下述式(1)所示的马来酰亚胺树脂(A)、及马来酰亚胺树脂(B),该马来酰亚胺树脂(B)为使二胺(b)、及马来酸酐反应所得到;



[0024] (式(1)中,多个存在的R分别独立地表示氢原子、或碳数1至5的烷基。m表示0至3的整数。n为重复数,其平均值为 $1 < n < 5$ 。)

[0025] [2]

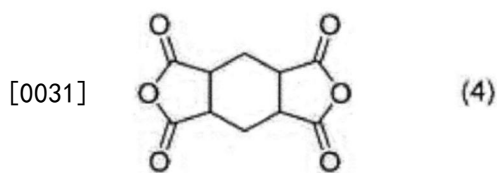
[0026] 如前项[1]所述的马来酰亚胺树脂混合物,其中,前述成分(b)为使碳数4至60的二胺(b-1)与四羧酸二酐(b-2)反应所得。

[0027] [3]

[0028] 如前项[2]所述的马来酰亚胺树脂混合物,其中,前述成分(b-1)为自二聚体酸所衍生出的二胺(b-1a)。

[0029] [4]

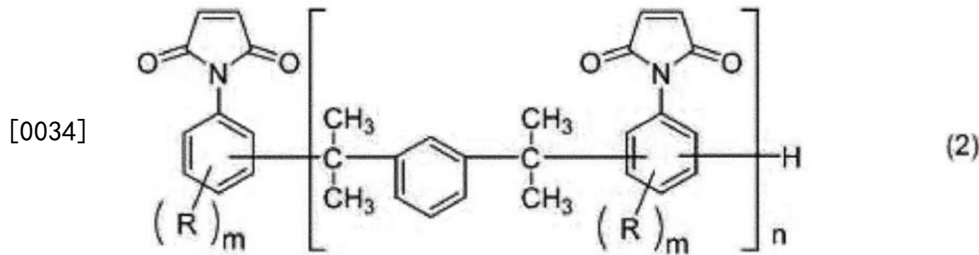
[0030] 如前项[2]或[3]所述的马来酰亚胺树脂混合物,其中,前述成分(b-2)为下述式(4)所示。



[0032] [5]

[0033] 如前项[1]至[4]中任一项所述的马来酰亚胺树脂混合物,其中,前述成分(A)为下

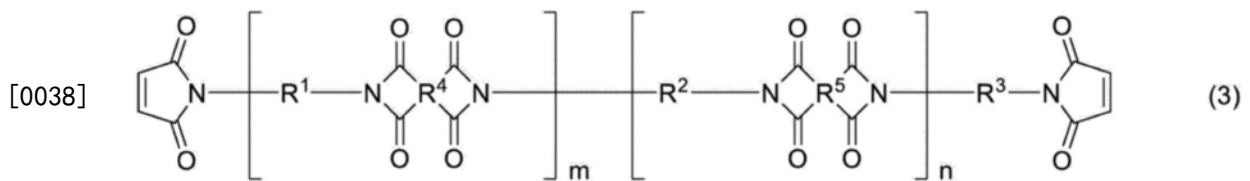
述式(2)所示,



[0035] (式(2)中,多个存在的R分别独立地表示氢原子、或碳数1至5的烷基。m表示0至3的整数。n为重复数,其平均值为 $1 < n < 5$ 。)

[0036] [6]

[0037] 如前项[1]至[5]中任一项所述的马来酰亚胺树脂混合物,其中,前述成分(B)为下述式(3)所示。



[0039] (式(3)中, R^1 表示源自于二聚体酸的2价烃基(c), R^2 表示源自于二聚体酸的2价烃基(c)以外的2价有机基(d), R^3 表示选自由源自于二聚体酸的2价烃基(c)、及源自于二聚体酸的2价烃基(c)以外的2价有机基(d)所组成的群组中的任一种, R^4 及 R^5 分别独立地表示选自具有单环式或缩合多环式的脂环结构的碳数4至40的4价有机基、具有单环式的脂环结构的有机基为直接或隔着交联结构而相互连结成的碳数8至40的4价有机基、及具有脂环结构与芳香环两者的具有半脂环结构的碳数8至40的4价有机基中的1种以上的有机基。m为1至30的整数,n为0至30的整数, R^4 及 R^5 可分别为相同,也可为相异。)

[0040] [7]

[0041] 如前项[1]至[6]中任一项所述的马来酰亚胺树脂混合物,其中,前述成分(A)与前述成分(B)的重量比率为99/1至60/40。

[0042] [8]

[0043] 一种硬化性树脂组合物,含有前项[1]至[7]中任一项所述的马来酰亚胺树脂混合物。

[0044] [9]

[0045] 如前项[8]所述的马来酰亚胺树脂混合物,更含有硬化促进剂。

[0046] [10]

[0047] 一种预浸物,为将前项[1]至[7]中任一项所述的马来酰亚胺树脂混合物、或前项[8]或[9]所述的硬化性树脂组合物保持于片状的纤维基材而成。

[0048] [11]

[0049] 一种硬化物,为将前项[1]至[7]中任一项所述的马来酰亚胺树脂混合物、前项[8]或[9]所述的硬化性树脂组合物、或前项[10]所述的预浸物硬化所得。

[0050] [发明效果]

[0051] 本发明的马来酰亚胺树脂混合物、硬化性树脂组合物的硬化物为耐热性、机械特

性、吸湿后的介电特性优异。

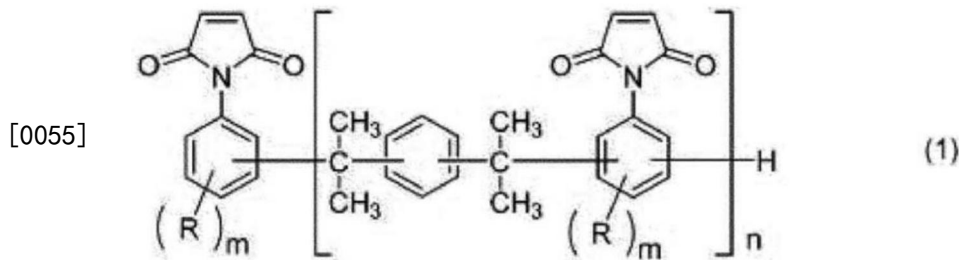
附图说明

[0052] 图1合成例1的GPC图表。

[0053] 图2合成例2的GPC图表。

具体实施方式

[0054] 本发明的马来酰亚胺树脂混合物含有下述式(1)所示的马来酰亚胺树脂(A)(以下,也称为成分(A))、及马来酰亚胺树脂(B)(以下,也称为成分(B)),而该马来酰亚胺树脂(B)为使二胺(b)、及马来酸酐反应所得到。



[0056] (式(1)中,多个存在的R分别独立地表示氢原子、或碳数1至5的烷基。m表示0至3的整数。n为重复数,其平均值为 $1 < n < 5$ 。)

[0057] 前述式(1)中,m通常为0至3,较优选为0至2,再更优选为0。R通常为氢原子、或碳数1至5的烷基,但以氢原子、甲基或乙基为较优选,以氢原子为再更优选。m大于3时或R为碳数6以上的烷基时,因为烷基被曝露于高频时的分子振动,有电性特性降低的疑虑。

[0058] 前述式(1)中,n的值可通过马来酰亚胺树脂的凝胶渗透层析法(GPC,检测器:RI)的测定所求出的数平均分子量的值、或从经分离的尖峰的各别面积比计算出。

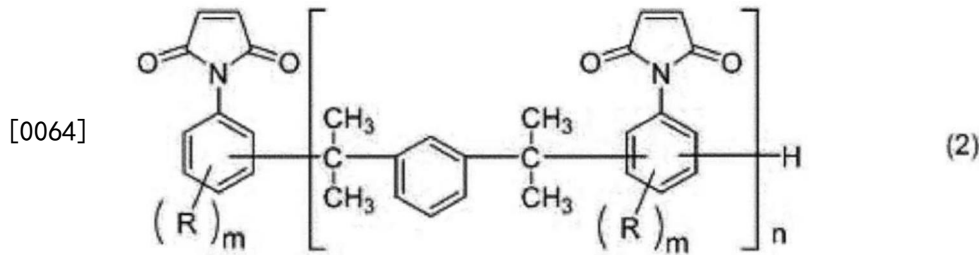
[0059] 前述式(1)中,n=1时,对溶剂的溶解性低,另外,n为5以上时,成型时的流动性变差,无法充分发挥作为硬化物的特性。

[0060] 成分(A)以具有分子量分布为较优选,在前述式(1)中,以n=1体的GPC分析(RI)所得到的含量以98面积%以下为较优选,更优选为20至90面积%,再更优选为30至80面积%,特别优选为40至80面积%的范围。若n=1体的含量为98面积%以下,耐热性变良好。另外,结晶性会降低,溶剂溶解性变良好。另一方面,若n=1体的下限值为20面积%以上,树脂溶液的粘度会降低,含浸性变良好。另外,取出为固体时可在低温去除溶剂,故难以引起自己聚合,且操作性变容易。

[0061] 成分(A)通过增加对于马来酰亚胺基的定向性为相异的非对称结构的比例,使得溶剂溶解性变良好,且在其硬化物中可提高介电特性。前述式(1)的n=1体中的定向比可从HPLC分析(225nm)求出,邻位-对位体在n=1体总量中,以30面积%以上且未达60面积%为较优选,以35面积%以上且未达55面积%为再更优选,以40面积%以上且未达55面积%为特别较。

[0062] 成分(A)的软化点以50°C至150°C为较优选,更优选为80°C至120°C,再更优选为90°C至120°C,特别优选为95°C至120°C。另外,在150°C的熔融黏度係0.05至100Pa·s,较优选为0.1至40Pa·s。

[0063] 前述式(1)所示的化合物以下述式(2)所示的为更优选。在式(1)中对于未键结马来酰亚胺基的苯环的丙基的取代位置相比于对位的时,结晶性降低。



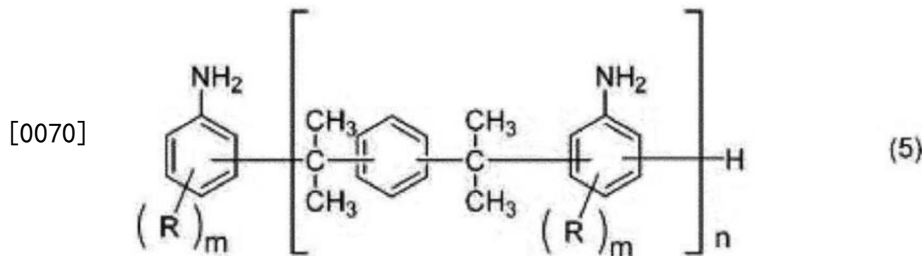
[0065] (式(2)中,多个存在的R分别独立地表示氢原子、或碳数1至5的烷基。m表示0至3的整数。n为重复数,其平均值为 $1 < n < 5$ 。)

[0066] 前述式(2)中的R、m的较优选的范围与前述式(1)为相同。

[0067] 以下,说明有关于成分(A)的制造方法,但不受本制法所限定。

[0068] [芳香族胺树脂的制造方法]

[0069] 成分(A)可使用下述式(5)所示的芳香族胺树脂作为前驱体。



[0071] (式(5)中,多个存在的R分别独立地表示氢原子、或碳数1至5的烷基。m表示0至3的整数。n为重复数,其平均值为 $1 < n < 5$ 。)

[0072] 前述式(5)中的R、m的较优选的范围与前述式(1)为相同。

[0073] 前述式(5)所示的芳香族胺树脂的制法并无特别限定,例如,在专利文献5通过使苯胺、与间-二异丙烯基苯或间-二(α -羟基异丙基)苯在酸性催化剂的存在下且在180至250°C反应,以获得前述式(5)中的 $n=1$ 体作为主成分。在 $n=1$ 体的中包含对于1,3-双(对-胺基异丙苯基)苯、1,3-双(邻-胺基异丙苯基)苯的苯胺2分子的定向性为相同的对称结构的化合物、或对于如1-(邻-胺基异丙苯基)-3-(对-胺基异丙苯基)苯的苯胺2分子的定向性为相异的非对称结构的化合物的3个异构物。另外,也生成作为副成分的 $n=2$ 至5体,但在专利文献5通过晶析进行纯化这些而得到纯度98%的1,3-双(对-胺基异丙苯基)苯。另外,在专利文献6使1,3-双(对-胺基异丙苯基)苯进行马来酰亚胺化而合成 N,N' -(1,3-亚苯基-二-(2,2-亚丙基)-二-对-亚苯基)双马来酰亚胺而获得结晶的生成物,但为了使此溶解于溶剂中,必须要加热,若在加热后放置于室温,经数小时结晶会完全析出。因此,调整树脂组合物时,结晶也有可能析出, N,N' -(1,3-亚苯基-二-(2,2-亚丙基)-二-对-亚苯基)双马来酰亚胺的浓度愈高,结晶化的可能性愈高。为了制作印刷配线板或复合材,虽然使玻璃布或碳纤维含浸于清漆中而附着树脂,但若结晶析出,不可能进行含浸作业,另一方面,为了保持溶解状态,若提高温度,组合物的反应太快,清漆的可使用时间会变短。

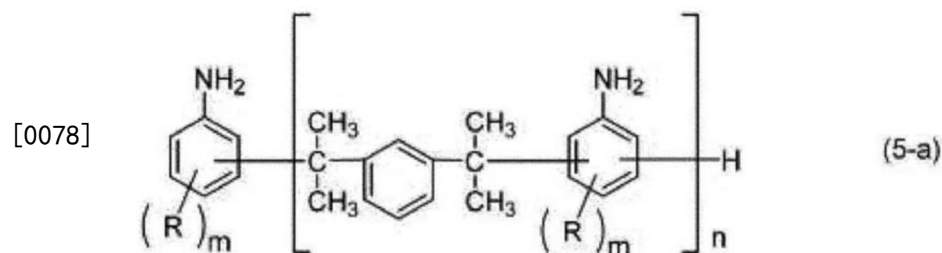
[0074] 合成前述式(5)所示的芳香族胺树脂时,所使用的酸性催化剂可列举盐酸、磷酸、硫酸、甲酸、氯化锌、氯化亚铁、氯化铝、对-甲苯磺酸、甲烷磺酸等酸性催化剂等。在本发明

中以盐酸、对-甲苯磺酸、甲烷磺酸等质子酸为较优选。这些可单独也可并用二种以上。相对于所使用的苯胺100重量%，催化剂的使用量较优选为1至12重量%，再更优选为1至10重量%，特别优选为1至7重量%，若多于12重量%，作为目的的非对称结构的化合物少，具有对称结构的化合物会优先完成。另一方面，若为未达1重量%，不仅反应的进行变慢，也有时反应无法完成结束时，故为不优选。

[0075] 反应可依需要而使用甲苯、二甲苯等有机溶剂来进行，也可以无溶剂来进行。例如，在苯胺与溶剂的混合溶液中添加酸性催化剂后，催化剂为包含水时，较优选通过共沸而使水从系统内去除。如此之后，添加二异丙烷基苯或二(α -羟基异丙基)苯，在此之后，一边使溶剂从系统内去除一边进行升温而在140至190°C，较优选为160至190°C进行反应5至50小时，较优选为反应5至30小时。反应温度太高时，非对称结构在生成后再键结，对称结构会优先完成，无法发挥作为目的的溶剂溶解性、电性特性。使用二(α -羟基异丙基)苯的时因水为副生成，故升温时，一边与溶剂共沸一边从系统内去除。反应终止后，以碱水溶液中和酸性催化剂后，在油层加入非水溶性有机溶剂而重复水洗直至废水成为中性为止之后，在加热减压下去除溶剂及过剩的苯胺衍生物。使用活性白土或离子交换树脂的时，在反应终止后，过滤反应液而去除催化剂。

[0076] 另外，因为依据反应温度或催化剂的种类会二副生成苯基胺，故较优选依需要而去除。在高温/高真空下，或使用水蒸气蒸馏等手段，去除二苯基胺衍生物直至1重量%以下，较优选为0.5重量%以下，更优选为0.2重量%以下为止。

[0077] 另外，前述式(5)所示的化合物更优选为下述式(5-a)所示的结构。



[0079] (式(5-a)中，多个存在的R分别独立地表示氢原子、或碳数1至5的烷基。m表示0至3的整数。n为重复数，其平均值为 $1 < n < 5$ 。)

[0080] 前述式(5-a)中的R、m的较优选的范围与前述式(1)为相同。

[0081] [马来酰亚胺树脂的制造方法]

[0082] 成分(A)使通过上述步骤所得到的前述式(5)所示的芳香族胺树脂、与马来酸或马来酸酐(以下，也称为“马来酸酐”)在溶剂、催化剂的存在下加成或脱水缩合反应而获得。

[0083] 在反应使用的溶剂因必须使在反应中生成的水从系统内去除，故较优选使用非水溶性的溶剂。例如，可列举甲苯、二甲苯等芳香族溶剂、环己烷、正己烷等脂肪族溶剂、二乙基醚、二异丙基醚等醚类、乙酸乙酯、乙酸丁基酯等酯溶剂、甲基异丁基酮、环戊酮等酮溶剂等，但不受这些所限定，可并用2种以上。

[0084] 另外，除了前述非水溶性溶剂以外，也可并用非质子性极性溶剂。例如，可列举二甲基砜、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉二酮、N-甲基-2-吡咯烷酮(Methyl pyrrolidone)等，可并用2种以上。使用非质子性极性溶剂时，较优选使用沸点比并用的非水溶性溶剂更高。

[0085] 另外,在反应使用的催化剂酸性催化剂,且无特别限定,但例如,可列举对甲苯磺酸、羟基-对-甲苯磺酸、甲烷磺酸、硫酸、磷酸等。相对于芳香族胺树脂,酸催化剂的使用量通常为0.1至10重量%,较优选为1至5重量%。

[0086] 例如,在甲苯与N-甲基-2-吡咯烷酮(Methyl pyrrolidone)中溶解前述式(5)所示的芳香族胺树脂,对此处添加马来酸酐而生成酰胺酸,在此之后,加入对-甲苯磺酸,一边在回流条件下使生成的水从系统内去除一边进行反应。

[0087] 或,使马来酸溶解于甲苯中,在搅拌下添加前述式(5)所示的芳香族胺树脂的N-甲基-2-吡咯烷酮(Methyl pyrrolidone)溶液而生成酰胺酸,在此之后,加入对-甲苯磺酸,一边在回流条件下使生成的水从系统内去除一边进行反应。

[0088] 或,使马来酸酐溶解于甲苯中,加入对-甲苯磺酸,在搅拌/回流状态中,一边滴入前述式(5)所示的芳香族胺树脂的N-甲基-2-吡咯烷酮(Methyl pyrrolidone)溶液,一边在中途进行共沸出来的水去除至系统外,甲苯返回至系统内并进行反应(以上,为第一段反应)。

[0089] 在任一的方法中,相对于前述式(5)所示的芳香族胺树脂的胺基,马来酸酐通常使用1.0至3.0倍当量,较优选使用1.2至2.0倍当量。

[0090] 为了减少未闭环的酰胺酸,在上述列举的马来酰亚胺化反应后在反应溶液中加入水,并分离成树脂溶液层及水层,过剩的马来酸或马来酸酐、非质子性极性溶剂、催化剂等溶解于水层侧,故将此进行分液去除,另外,重复相同的操作而彻底去除过剩的马来酸或马来酸酐、非质子性极性溶剂、催化剂。在经去除过剩的马来酸或马来酸酐、非质子性极性溶剂、催化剂的有机层的马来酰亚胺树脂溶液中再度添加催化剂而再度进行在加热回流条件下的残存酰胺酸的脱水闭环反应,据此,可获得酸价低的马来酰亚胺树脂溶液(以上,为第二段反应)。

[0091] 再脱水闭环反应的时间通常为1至5小时,较优选为1至3小时,可依需要而添加前述的非质子性极性溶剂。反应终止后,进行冷却,重复水洗直至水洗水成为中性为止。在此之后,在加热减压下以共沸脱水去除水后,或馏去溶剂,或可加入另外的溶剂,调整成所希望的浓度的树脂溶液,也可使溶剂完全馏去而取出作为固体成分的树脂。

[0092] 其次,说明成分(B)。

[0093] 成分(B)可通过使二胺(b)与马来酸酐反应而得到。

[0094] 成分(b)可列举直链或分支链的脂肪族二胺、脂肪族醚二胺、或环状的脂肪族二胺、或芳香族二胺等。二胺可仅使用1种,也可使用2种类以上。

[0095] 作为上述直链或分支链脂肪族二胺例如,可列举1,4-丁烷二胺、1,6-己烷二胺、1,8-辛烷二胺、1,9-壬烷二胺、1,10-癸烷二胺、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺、1,14-十四烷二胺、1,16-十六烷二胺、1,18-十八烷二胺、1,20-二十烷二胺、2-甲基-1,8-辛烷二胺、2-甲基-1,9-壬烷二胺、2,7-二甲基-1,8-辛烷二胺等。另外,从如获得拉伸弹性系数更低的硬化物的观点而言,二胺的碳数以6至60为较优选,以从二聚体酸所衍生出的二胺为更优选。

[0096] 作为上述脂肪族醚二胺例如,可列举、2,2'-氧双(乙基胺)、3,3'-氧双(丙基胺)、1,2-双(2-氨基乙氧基)乙烷等。

[0097] 作为上述环状的脂肪族二胺例如,可列举1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基

甲基)环己烷、1,4-二胺基环己烷、甲基环己烷二胺、异佛酮二胺等。

[0098] 作为上述芳香族二胺例如,可列举4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、1,4-双(4-胺基苯氧基)苯、1,3-双(胺基甲基)苯、1,3-双(4-胺基苯氧基)苯、1,3-双(3-胺基苯氧基)苯、1,4-二胺基苯、1,3-二胺基苯、2,4-二胺基甲苯、4,4'-二胺基二苯基甲烷;4,4'-二胺基二苯基砜;3,3'-二胺基二苯基砜;4,4-二胺基二苯甲酮;4,4-二胺基二苯基硫醚;2,2-双[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷。

[0099] 前述成分(b)再更优选使碳数4至60的二胺(b-1)、与四羧酸二酐(b-2)反应所得到的情形,成分(b-1)特别优选从二聚体酸所衍生出的二胺(b-1a)的情形。此时,成分(B)可通过使从二聚体酸所衍生出的二胺(b-1a)、四羧酸二酐(b-2)与马来酸酐反应而得到,成分(B)具有源自于二聚体酸的2价烃基(c)与环状酰亚胺键结。

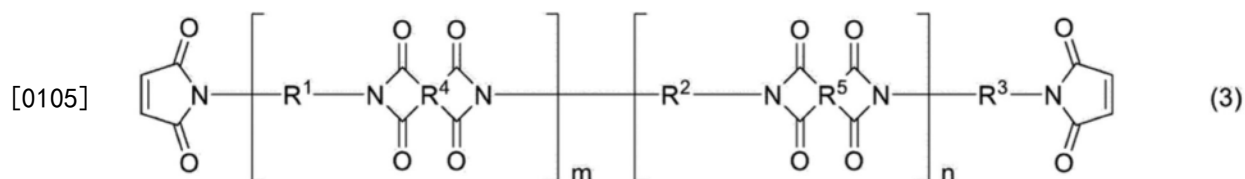
[0100] 所谓前述源自于二聚体酸的2价烃基(c)指从在二聚体酸所含有的二羧酸去除2个羧基的2价残基。在本发明中,如此的源自于二聚体酸的2价烃基(c)可列举通过使在二聚体酸所含有的二羧酸具有的2个羧基取代成胺基所得到的二胺(b-1a)、与后述的四羧酸二酐(b-2)及马来酸酐反应而形成酰亚胺键结,据此,可导入于马来酰亚胺树脂中。

[0101] 在本发明中,前述二聚体酸以碳数20至60的二羧酸为较优选。前述二聚体酸的具体例可列举使亚麻油酸、油酸、次亚麻油酸等不饱和羧酸的不饱和键结二聚体化,在此之后,进行蒸馏纯化所得到的。有关于上述具体例的二聚体酸主要含有碳数36个的二羧酸,通常,含有以碳数54个的三羧酸约5质量%作为限度,含有以单羧酸约5质量%作为限度。有关于本发明的从二聚体酸所衍生出的二胺(b-1a)(以下,视情况而称为源自二聚体酸的二胺(b-1a))通过在前述二聚体酸所含有的各二羧酸具有的2个羧基取代成胺基所得到的二胺,通常为混合物。在本发明中,如此的源自二聚体酸的二胺(b-1a)例如,可列举含有[3,4-双(1-胺基庚基)6-己基-5-(1-辛烯基)]环己烷等二胺、或在这些二胺再进行氢化以使不饱和键结饱和而而成的二胺。

[0102] 使用如此的源自二聚体酸的二胺(b-1a)而导入于马来酰亚胺树脂中的有关于本发明的源自于二聚体酸的2价烃基(c)较优选从前述源自二聚体酸的二胺(b-1a)去除2个胺基的残基。另外,使用前述源自二聚体酸的二胺(b-1a)而获得有关于本发明的马来酰亚胺树脂(B)时,就前述源自二聚体酸的二胺(b-1a)而言,可单独使用1种,也可使组成相异的2种以上组合而使用。另外,就如此的源自二聚体酸的二胺(b-1a)而言,例如,可使用“PRIAMINE1074”(CRODA JAPAN股份有限公司制)等市面贩卖品。

[0103] 在本发明中,所谓四羧酸二酐(b-2)具有邻接于酐基的脂环结构,反应后形成为马来酰亚胺树脂时,酰亚胺环邻接部位为具有成为脂环结构的结构的四羧酸二酐。若酰亚胺环邻接部位成为脂环结构,其它可在其结构内含有芳香环。

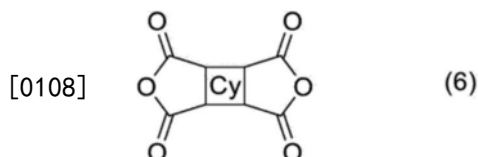
[0104] 在本发明中,成分(B)以下述式(3)所示为较优选。在下述式(3)中, R^4 及 R^5 源自于四羧酸二酐(b-2)的结构。



[0106] (式(3)中, R^1 表示源自于二聚体酸的2价烃基(c), R^2 表示源自于二聚体酸的2价烃

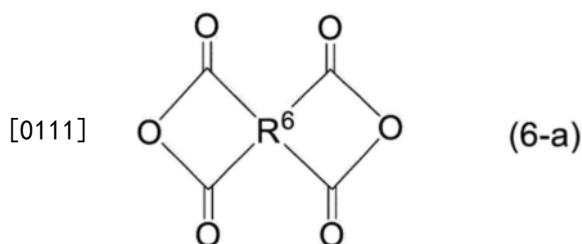
基(c)以外的2价有机基(d), R^3 表示选自自由源自于二聚体酸的2价烃基(c)、及源自于二聚体酸的2价烃基(c)以外的2价有机基(d)所组成的群组中的任一种, R^4 及 R^5 分别独立地表示具有选自单环式或缩合多环式的脂环结构的碳数4至40(较优选为碳数6至40)的4价有机基、具有单环式的脂环结构的有机基为直接或隔着交联结构而相互连结成的碳数8至40的4价有机基、及具有脂环结构与芳香环两者的具有半脂环结构的碳数8至40的4价有机基中的1种以上的有机基。 m 为1至30的整数, n 为0至30的整数, R^4 及 R^5 分别可为相同, 也可为相异。)

[0107] 在本发明中, 四羧酸二酐(b-2)较优选为下述式(6)所示的具有脂环结构的四羧酸二酐(b-2)。下述式(6)所示的具有脂环结构的四羧酸二酐(b-2)具有邻接于酐基的脂环结构。



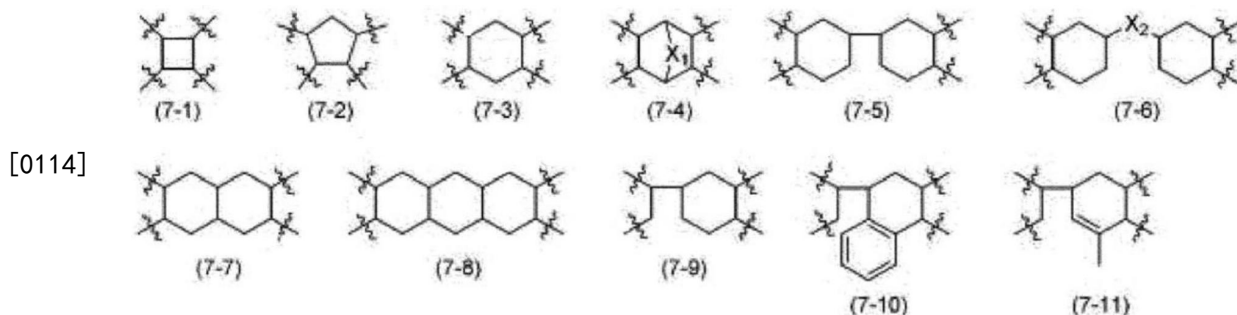
[0109] (式(6)中, Cy包含烃环的碳数4至40的4价有机基, 该有机基也可包含芳香族环。)

[0110] 上述式(6)所示的具有脂环结构的四羧酸二酐(b-2)具体而言, 可表示为下述式(6-a)。



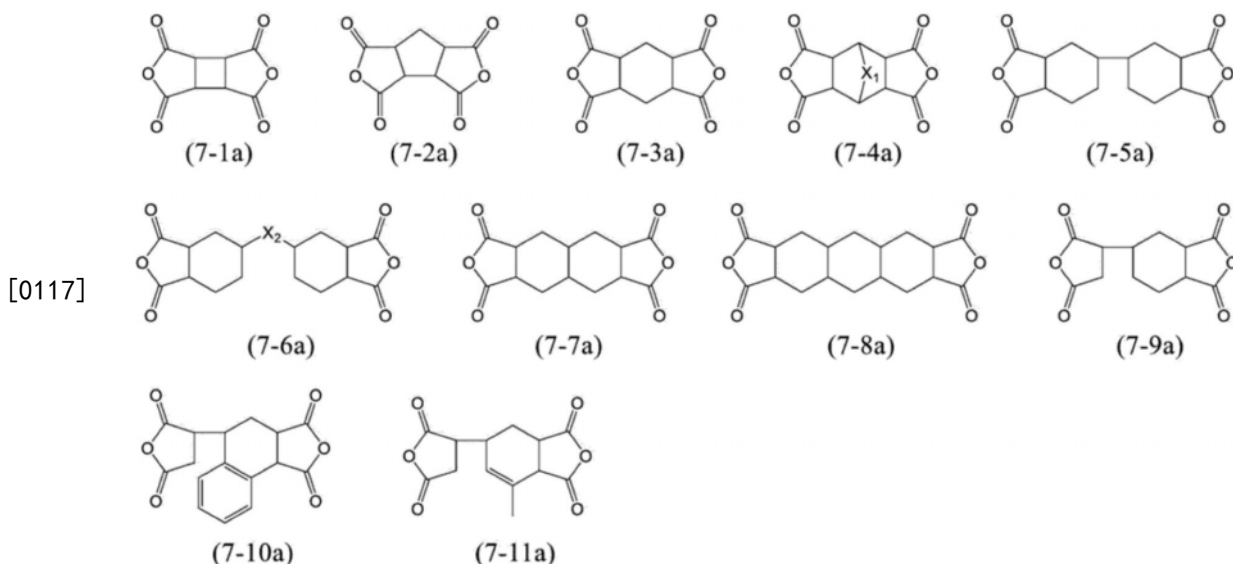
[0112] (式(6-a)中, R^6 包含烃环的碳数4至40的4价有机基, 该有机基也可包含芳香族环。)

[0113] 在本发明中, 四羧酸二酐(b-2)较优选为下述式(7-1)至(7-11)所示的具有脂环结构的四羧酸二酐(b-2)。式(7-1)至(7-11)所示的四羧酸二酐(b-2)具有包含下列的结构: 具有单环式或缩合多环式的脂环结构的碳数4至40(较优选为碳数6至40)的4价有机基、具有单环式的脂环结构的有机基为直接或隔着交联结构而相互地连结成的碳数8至40的4价有机基、或、具有脂环结构与芳香环两者的具有半脂环结构的碳数8至40的4价有机基。



[0115] (式(7-4)中, X_1 直接键结、氧原子、硫原子、磺酰基或碳数1至3的2价有机基。式(7-6)中, X_2 直接键结、氧原子、硫原子、磺酰基、碳数1至3的2价有机基或亚芳基。)

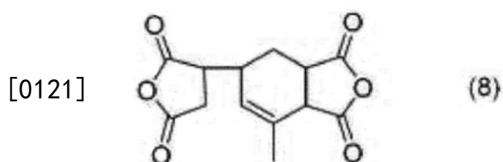
[0116] 上述式(7-1)至(7-11)所示的具有脂环结构的四羧酸二酐(b-2)具体而言可表示为下述式(7-1a)至(7-11a)。



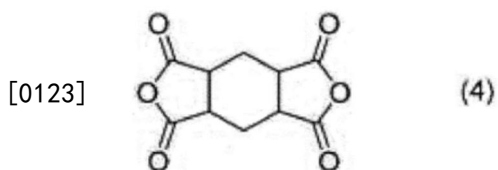
[0118] (式(7-4a)中, X_1 直接键结、氧原子、硫原子、磺酰基或碳数1至3的2价有机基。在式(7-6a)中, X_2 直接键结、氧原子、硫原子、磺酰基、碳数1至3的2价有机基或亚芳基。)

[0119] 使用于本发明的四羧酸二酐(b-2)具有单环式或缩合多环式的脂环结构的碳数4至40(较优选为碳数6至40)的4价有机基、具有单环式的脂环结构的有机基为直接或隔着交联结构而相互地连结成的碳数8至40的4价有机基、或、具有脂环结构与芳香环两者的具有半脂环结构的碳数8至40的4价有机基。具有脂环结构的四羧酸二酐(b-2)具体而言,可列举1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐(CBDA)、1,2-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐(H-PMDA)、1,1'-联环己烷-3,3',4,4'-四羧酸-3,4:3',4'-二酐(H-BPDA)、4-(2,5-二侧氧四氢呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氢萘-1,2-二羧酸酐、5-(2,5-二侧氧四氢呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、2,3,4,5-四氢呋喃四羧酸二酐、3,5,6-三羧基-2-降莰烷乙酸二酐的的各种的脂环式四羧酸二酐或这些的芳香族环以烷基或卤素原子取代成的化合物、如1,3,3a,4,5,9b-六氢-5(四氢-2,5-二侧氧-3-呋喃基)萘[1,2-c]呋喃-1,3-二酮的的各种的半脂环式四羧酸二酐或这些的芳香族环的氢原子以烷基或卤素原子取代成的化合物。

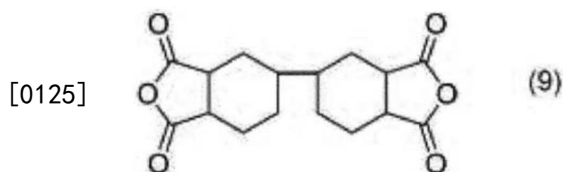
[0120] 在本发明中,四羧酸二酐(b-2)较优选为下述式(8)所示的具有脂环结构的四羧酸二酐(b-2)。



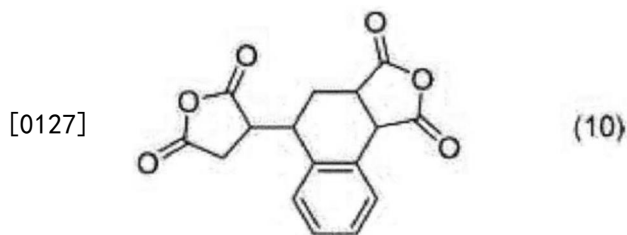
[0122] 在本发明中,四羧酸二酐(b-2)较优选为下述式(4)所示的具有脂环结构的四羧酸二酐(b-2)。



[0124] 在本发明中,四羧酸二酐(b-2)下述式(9)所示的具有脂环结构的四羧酸二酐(b-2)。



[0126] 在本发明中,四羧酸二酐(b-2)下述式(10)所示的具有脂环结构的四羧酸二酐(b-2)。



[0128] 在本发明中,在具有脂环结构的四羧酸二酐(b-2)以外,也可加入不具有脂环结构的酸二酐、或邻接于酐基而包含芳香环的酸二酐。在酸二酐总量中,四羧酸二酐(b-2)的下限值以40摩尔%以上为较优选,以80摩尔%以上为再更优选,以90摩尔%以上为特别优选。上限可为100摩尔%以下。酸二酐总量中的四羧酸二酐(b-2)的含量为未达40摩尔%时,有芳香环结构增加且介电特性降低的疑虑。

[0129] 前述四羧酸二酐(b-2)以外的邻接于酐基并包含芳香环的酸二酐具体而言,可列举均苯四甲酸二酐、4,4'-氧二酐酸二酐、3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐、2,3,3',4'-联苯基四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯基四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、1,1-双(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-双(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、双(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、双(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、2,3,5,6-吡啶四羧酸二酐、3,4,9,10-菲四羧酸二酐等芳香族四羧酸二酐、或双(3,4-二羧基苯基)砜二酐、双(3,4-二羧基苯基)醚二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐或这些化合物的芳香族环以烷基或卤素原子取代而成的化合物、及具有酰胺基的酸二酐等芳香族酸二酐。这些可与碳数为4至40的脂环结构、或含有半脂环结构的酸二酐组合2种以上而使用。

[0130] 前述成分(b-1)不限于前述源自二聚体酸的二胺(b-1a),而可为使前述源自二聚体酸的二胺(b-1a)以外的二胺(b-1b)、前述四羧酸二酐(b-2)、与前述马来酸酐反应所得到的马来酰亚胺树脂,另外,也可为使前述源自二聚体酸的二胺(b-1a)、前述源自二聚体酸的二胺(b-1a)以外的二胺(b-1b)、前述四羧酸二酐(b-2)、与前述马来酸酐反应所得到的马来酰亚胺树脂。可通过使前述源自二聚体酸的二胺(b-1a)以外的二胺(b-1b)共聚合,以控制如使所得到的硬化物的拉伸弹性系数再降低的依需要的要求物性。

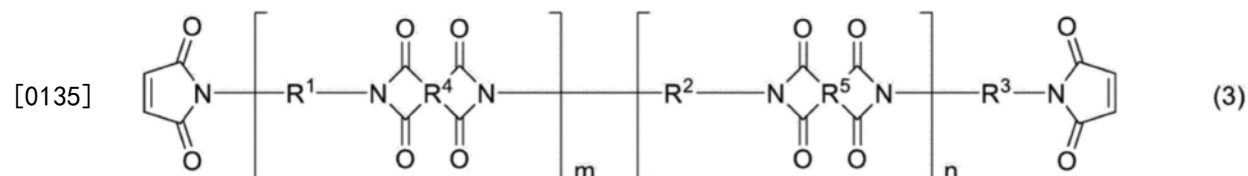
[0131] 所谓前述源自二聚体酸的二胺(b-1a)以外的二胺(b-1b)(以下,依情形而仅称为二胺(b-1b))指在本发明中前述源自二聚体酸的二胺(b-1a)所含有的二胺以外的二胺。如此的二胺(b-1b)并无特别限制,例如,可列举1,6-六亚甲基二胺等脂肪族二胺;1,4-二胺基环己烷、1,3-双(胺基甲基)环己烷等脂环式二胺;4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯

基醚、1,4-双(4-胺基苯氧基)苯、1,3-双(胺基甲基)苯、1,3-双(4-胺基苯氧基)苯、1,3-双(3-胺基苯氧基)苯、1,4-二胺基苯、1,3-二胺基苯、2,4-二胺基甲苯、4,4'-二胺基二苯基甲烷等芳香族二胺;4,4'-二胺基二苯基砜;3,3'-二胺基二苯基砜;4,4'-二胺基二苯甲酮;4,4'-二胺基二苯基硫醚;2,2-双[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷。这些的中,从可获得拉伸弹性系数更低的硬化物的观点而言,更优选为1,6-六亚甲基二胺等碳数6至12个的脂肪族二胺;1,4-二胺基环己烷等二胺基环己烷;在2,2-双[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷等芳香族骨架中具有碳数1至4个的脂肪族结构的芳香族二胺。另外,使用这些二胺(b-1b)而获得有关于本发明的马来酰亚胺树脂(B)时,可单独使用这些二胺(b-1b)的中的1种,也可组合2种以上而使用。

[0132] 使前述源自二聚体酸的二胺(b-1a)、前述具有脂环结构的四羧酸二酐(b-2)、与前述马来酸酐反应的方法,或,使前述源自二聚体酸的二胺(b-1a)、前述二胺(b-1b)、前述具有脂环结构的四羧酸二酐(b-2)、与前述马来酸酐反应的方法,并无特别限制,可采用适合公开已知的方法。例如,首先,使前述源自二聚体酸的二胺(b-1a)、前述四羧酸二酐(b-2)、与所需要的前述二胺(b-1b)在甲苯、二甲苯、四氢萘、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮(Methyl pyrrolidone)等溶剂或这些的混合溶剂等的溶剂中在室温(约23°C)搅拌30至60分钟,以合成聚酰胺酸,然后,在所得到的聚酰胺酸中加入马来酸酐而在室温(约23°C)搅拌30至60分钟,以合成在两末端加成马来酸的聚酰胺酸。在该聚酰胺酸中再加入甲苯等与水进行共沸的溶剂,一边去除伴随酰亚胺化而生成的水一边在温度100至160°C回流3至6小时,可获得作为目的的马来酰亚胺树脂。另外,在如此的方法中,可再添加吡啶、甲烷磺酸等催化剂。

[0133] 在前述反应中的原料的混合比较优选使(源自二聚体酸的二胺(b-1a)所含有的全部二胺及二胺(b-1b)的合计摩尔数):(具有脂环结构的四羧酸二酐(b-2)的合计摩尔数+马来酸酐的摩尔数的1/2)成为1:1。另外,并用前述二胺(b-1b)时,从源自于二聚体酸的柔软性显现,并获得更低弹性系数的硬化物的倾向的观点而言,较优选为(二胺(b-1b)的摩尔数)/(源自二聚体酸的二胺(b-1a)所含有的全部二胺的摩尔数)成为1以下,以成为0.4以下为更优选。另外,并用前述二胺(b-1b)时,由源自二聚体酸的二胺(b-1a)及具有脂环结构的四羧酸二酐(b-2)所构成的酰胺酸单元、与由二胺(b-1b)及具有脂环结构的四羧酸二酐(b-2)所构成的酰胺酸单元的聚合形态可为随机聚合,也可为嵌段聚合。

[0134] 如此方式所得到的成分(B)较优选为下述式(3)所示的情形。



[0136] (式(3)中, R^1 表示源自于二聚体酸的2价烃基(c), R^2 表示源自于二聚体酸的2价烃基(c)以外的2价的有机基(d), R^3 表示选自由源自于二聚体酸的2价烃基(c)、及源自于二聚体酸的2价烃基(c)以外的2价有机基(d)所组成的群组中的任一种, R^4 及 R^5 分别独立地表示选自具有单环式或缩合多环式的脂环结构的碳数4至40的4价有机基、具有单环式的脂环结构的有机基为直接或隔着交联结构而相互连结成的碳数8至40的4价有机基、及具有脂环结构与芳香环两者的具有半脂环结构的碳数8至40的4价有机基中的1种以上的有机基。 m 1至

30的整数,n0至30的整数, R^4 及 R^5 可分别为相同,也可为相异。)

[0137] 前述式(3)中的前述源自于二聚体酸的2价烃基(c)如前述。另外,在本发明中,所谓前述式(2)中的源自于二聚体酸的2价烃基(c)以外的2价有机基(d)指从前述二胺(b-1b)去除2个胺基的2价残基。但,在相同化合物中,前述源自于二聚体酸的2价烃基(c)与前述2价的有机基(d)不相同。另外,所谓前述式(2)中的前述4价有机基指从前述四羧酸二酐去除2个-CO-O-CO-所示的基的4价残基。

[0138] 在前述式(3)中,m包含前述源自于二聚体酸的2价烃基(c)的重复单元(以下,视情况,称为源自二聚体酸的结构)的数,且表示1至30的整数。m的值为超过前述上限时,对溶剂的溶解性会降低,尤其,后述的显像时的对显像液的溶解性有降低的倾向。另外,从显像时的对显像液的溶解性为适合的观点而言,作为m的值以3至10为特别优选。

[0139] 在前述式(3)中,n包含前述2价的有机基(d)的重复单元(以下,视情况,称为源自有机二胺的结构)的数,且表示0至30的整数。n的值为超过前述上限时,所得到的硬化物的柔软性会变差,有成为硬且脆的树脂的倾向。另外,从可获得低弹性系数的硬化物的倾向的观点而言,作为n的值以0至10为特别优选。

[0140] 另外,前述式(3)中的m为2以上时, R^1 及 R^4 在各别的重复单元间,可为相同,也可为相异。另外,前述式(3)中的n为2以上时, R^2 及 R^5 在各别的重复单元间,可为相同,也可为相异。另外,前述式(3)所示的马来酰亚胺树脂中,前述源自二聚体酸的结构及前述源自有机二胺的结构可为随机也可为嵌段。

[0141] 另外,从前述源自二聚体酸的二胺(b-1a)、前述马来酸酐、前述四羧酸二酐(b-2)及依需要的前述有机二胺(f)获得本发明的马来酰亚胺树脂(B)时,当反应率为100%时,前述n及m可通过在前述源自二聚体酸的二胺(b-1a)所含有的全部二胺、前述二胺(b-1b)、前述马来酸酐及前述四羧酸二酐(b-2)的混合摩尔比来表示。也就是,(m+n):(m+n+2)以(源自二聚体酸的二胺(b-1a)所含有的全部二胺及二胺(b-1b)的合计摩尔数):(马来酸酐及四羧酸二酐(b-2)的合计摩尔数)表示,m:n以(源自二聚体酸的二胺(b-1a)所含有的全部二胺的摩尔数):(二胺(b-1b)的摩尔数)表示,2:(m+n)以(马来酸酐的摩尔数):(四羧酸二酐(b-2)的摩尔数)表示。

[0142] 另外,在成分(B)中,从可获得更低弹性系数的硬化物的倾向的观点而言,前述m与n的和(m+n)以2至30为较优选。另外,从源自于二聚体酸的柔软性显现,并可获得更低弹性系数的硬化物的倾向的观点而言,前述m与n的比率(n/m)以1以下为较优选,以0.4以下为更优选。

[0143] 本发明的硬化性树脂组合物就成分(B)而言,可单独使用1种,也可组合2种以上而使用。

[0144] 本发明的硬化性树脂组合物中的成分(A)与成分(B)的重量比率以99/1至60/40为较优选,更优选为97/3至60/40,再更优选为95/5至70/30。成分(B)的重量比率为1以上时,吸水特性变良好。另一方面,成分(B)的重量比率为40以下时,耐热性变良好。

[0145] 在本发明的硬化性树脂组合物成分(A)与成分(B)以外也可使用公开已知的任何的树脂材料。具体而言,可列举酚树脂、环氧树脂、胺树脂、含活性烯烃的树脂、异氰酸酯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、氰酸酯树脂、丙烯树脂、甲基烯丙基树脂、活性酯树脂等,可使用1种类,也可并用多。另外,并用成分(A)、成分(B)以外的马来酰亚胺树脂也无妨。

[0146] 酚树脂、环氧基树脂、胺树脂、含活性烯烃的树脂、异氰酸酯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、氰酸酯树脂、活性酯树脂分别可使用以下例示,但不受这些所限定。

[0147] 酚树脂:通过酚类(酚、烷基取代酚、芳香族取代酚、氢醌、间二甲酚、萘酚、烷基取代萘酚、二羟基苯、烷基取代二羟基苯、二羟基萘等)与各种醛(甲醛、乙醛、烷基醛、苯醛、烷基取代苯醛、羟基苯醛、萘醛、戊二醛、酞醛、巴豆醛、肉桂醛、呋喃甲醛等)的聚缩合物、酚类与各种二烯化合物(二环戊二烯、萘烯类、乙烯基环己烯、降茨二烯、乙烯基降茨烯、四氢茛烯、二乙烯基苯、二乙烯基联苯基、二异丙烯基联苯基、丁二烯、异戊二烯等)的聚合物、酚类与酮类(丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙酰苯、二苯甲酮等)的聚缩合物、酚类与取代联苯基类(4,4'-双(氯甲基)-1,1'-联苯基及4,4'-双(甲氧基甲基)-1,1'-联苯基等)、或取代苯基类(1,4-双(氯甲基)苯、1,4-双(甲氧基甲基)苯及1,4-双(羟基甲基)苯等)等聚缩合所得到的酚树脂、双酚类与各种醛的聚缩合物、聚苯醚。

[0148] 环氧树脂:使前述的酚树脂、醇类等经缩水甘油基化而成的缩水甘油基醚环氧树脂、4-乙烯基-1-环己烯二环氧化物或3,4-环氧基环己基甲基-3,4'-环氧基环己烷羧根基等为代表的脂环式环氧树脂、以四缩水甘油基二胺基二苯基甲烷(TGDDM)或三缩水甘油基-对胺基酚等为代表的缩水甘油基胺环氧树脂、缩水甘油基酯环氧树脂。

[0149] 胺树脂:二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基砜、异佛酮二胺、萘二胺、苯胺酚醛清漆、邻乙基苯胺酚醛清漆、苯胺与氯化二甲苯的反应所得到的苯胺树脂、日本特许第6429862号公报记载的苯胺与取代联苯基类(4,4'-双(氯甲基)-1,1'-联苯基及4,4'-双(甲氧基甲基)-1,1'-联苯基等)、或取代苯基类(1,4-双(氯甲基)苯、1,4-双(甲氧基甲基)苯及1,4-双(羟基甲基)苯等)。

[0150] 含活性烯烃的树脂:前述的酚树脂与含活性烯烃的卤素化合物(氯化甲基苯乙烯、烯丙基氯、甲基烯丙基氯、丙烯酰氯等)的聚缩合物、含活性烯烃的酚类(2-烯丙基酚、2-丙烯基酚、4-烯丙基酚、4-丙烯基酚、丁香油、异丁香油等)与卤素化合物(4,4'-双(甲氧基甲基)-1,1'-联苯基、1,4-双(氯甲基)苯、4,4'-二氟二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、4,4'-二溴二苯甲酮、三聚氯化氰等)的聚缩合物、环氧树脂或醇类与取代或非取代的丙烯酸酯类(丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等)的聚缩合物、马来酰亚胺树脂(4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、聚苯基甲烷马来酰亚胺、间-亚苯基双马来酰亚胺、2,2'-双(4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基)丙烷、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、4-甲基-1,3-亚苯基双马来酰亚胺、4,4'-二苯基醚双马来酰亚胺、4,4'-二苯基砜双马来酰亚胺、1,3-双(3-马来酰亚胺苯氧基)苯、1,3-双(4-马来酰亚胺苯氧基)苯)。

[0151] 异氰酸酯树脂:对-亚苯基二异氰酸酯、间-亚苯基二异氰酸酯、对-二甲苯二异氰酸酯、间-二甲苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、萘二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯类;异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、氢化二甲苯二异氰酸酯、降茨烯二异氰酸酯、离胺酸二异氰酸酯等脂肪族或脂环结构的二异氰酸酯类;使异氰酸酯单体的一种类以上的缩二脲体、或使上述二异氰酸酯化合物经三聚体化的异氰酸酯体等的聚异氰酸酯;通过上述异氰酸酯化合物与多元醇化合物的胺基甲酸酯化反应所得到的聚异氰酸酯。

[0152] 聚酰胺树脂:选自胺基酸(6-胺基己酸、11-胺基十一烷酸、12-胺基十二烷酸、对胺基甲基苯甲酸等)、内酰胺(ϵ -己内酰胺、 ω -十一烷内酰胺、 ω -月桂内酰胺)及二胺(乙二

胺、三亚甲基二胺、四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、六亚甲基二胺、七亚甲基二胺、八亚甲基二胺、九亚甲基二胺、癸烷二胺、十一烷二胺、十二烷二胺、十三烷二胺、十四烷二胺、十五烷二胺、十六烷二胺、十七烷二胺、十八烷二胺、十九烷二胺、二十烷二胺、2-甲基-1,5-二胺基戊烷、2-甲基-1,8-二胺基辛烷等脂肪族二胺；环己烷二胺、双-(4-胺基环己基)甲烷、双(3-甲基-4-胺基环己基)甲烷等脂环式二胺；二甲苯二胺等芳香族二胺等)与二羧酸(草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸等脂肪族二羧酸；对酞酸、异酞酸、2-氯对酞酸、2-甲基对酞酸、5-甲基异酞酸、5-钠磺异酞酸、六氢对酞酸、六氢异酞酸等芳香族二羧酸；环己烷二羧酸等脂环族二羧酸；这些二羧酸的二烷基酯、及二氯化物)的混合物的1种以上作为主要的原料的聚合物。

[0153] 聚酰亚胺树脂：前述的二胺与四羧酸二酐(4,4'-(六氟亚异丙基)二酞酸酐、5-(2,5-二侧氧四氢-3-咪喃基)-3-甲基-环己烯-1,2二羧酸酐、均苯四甲酸二酐、1,2,3,4-苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯基四羧酸二酐、亚甲基-4,4'-二酞酸二酐、1,1-亚乙基-4,4'-二酞酸二酐、2,2'-亚丙基-4,4'-二酞酸二酐、1,2-乙撑基-4,4'-二酞酸二酐、1,3-三亚甲基-4,4'-二酞酸二酐、1,4-四亚甲基-4,4'-二酞酸二酐、1,5-五亚甲基-4,4'-二酞酸二酐、4,4'-氧二酞酸二酐、硫-4,4'-二酞酸二酐、磺酰基-4,4'-二酞酸二酐、1,3-双(3,4-二羧基苯基)苯二酐、1,3-双(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐、1,4-双(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐、1,3-双[2-(3,4-二羧基苯基)-2-丙基]苯二酐、1,4-双[2-(3,4-二羧基苯基)-2-丙基]苯二酐、双[3-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]甲烷二酐、双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]甲烷二酐、2,2-双[3-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐、2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐、双(3,4-二羧基苯氧基)二甲基硅烷二酐、1,3-双(3,4-二羧基苯基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、3,4,9,10-蒽四羧酸二酐、2,3,6,7-蒽四羧酸二酐、1,2,7,8-菲四羧酸二酐、乙撑基四羧酸二酐、1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、环戊烷四羧酸二酐、环己烷-1,2,3,4-四羧酸二酐、环己烷-1,2,4,5-四羧酸二酐、3,3',4,4'-联环己基四羧酸二酐、羰基-4,4'-双(环己烷-1,2-二羧酸)二酐、亚甲基-4,4'-双(环己烷-1,2-二羧酸)二酐、1,2-乙撑基-4,4'-双(环己烷-1,2-二羧酸)二酐、1,1-亚乙基-4,4'-双(环己烷-1,2-二羧酸)二酐、2,2-亚丙基-4,4'-双(环己烷-1,2-二羧酸)二酐、氧-4,4'-双(环己烷-1,2-二羧酸)二酐、硫-4,4'-双(环己烷-1,2-二羧酸)二酐、磺酰基-4,4'-双(环己烷-1,2-二羧酸)二酐、双环[2,2,2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、rel-[1S,5R,6R]-3-氧双环[3,2,1]辛烷-2,4-二酮-6-螺-3'-(四氢咪喃-2',5'-二酮)、4-(2,5-二侧氧四氢咪喃-3-基)-1,2,3,4-四氢萘-1,2-二羧酸酐、乙二醇-双-(3,4-二羧酸酐苯基)醚、4,4'-联苯基双(偏苯三甲酸单酯酸酐)、9,9'-双(3,4-二羧基苯基)芴二酐)的聚缩合物。

[0154] 氰酸酯树脂：通过使酚树脂与卤化氰反应所得到的氰酸酯化合物，具体例可列举二氰氧基苯、三氰氧基苯、二氰氧基萘、二氰氧基联苯基、2,2'-双(4-氰氧基苯基)丙烷、双(4-氰氧基苯基)甲烷、双(3,5-二甲基-4-氰氧基苯基)甲烷、2,2'-双(3,5-二甲基-4-氰氧基苯基)丙烷、2,2'-双(4-氰氧基苯基)乙烷、2,2'-双(4-氰氧基苯基)六氟丙烷、双(4-氰氧基苯基)砜、双(4-氰氧基苯基)硫醚、酚酚醛清漆氰氧基、酚/二环戊二烯共缩合物的羟基转

换成氰酸酯基等,但,不限于于这些。

[0155] 另外,在日本特开2005-264154号公报已记载合成方法的氰酸酯化合物因低吸湿性、耐燃性、介电特性优异,故作为氰酸酯化合物为特别优选。

[0156] 氰酸酯树脂为了依需要而使氰酸酯基三聚体化而形成sym-三嗪环,也可含有环烷酸锌、环烷酸钴、环烷酸铜、环烷酸铅、辛基酸锌、辛基酸锡、铅乙酰基丙酮、二丁基锡马来酸酯等催化剂。相对于硬化性树脂组合物的合计质量100质量份,催化剂通常为使用0.0001至0.10质量份,较优选使用0.00015至0.0015质量份。

[0157] 活性酯树脂:可依需要而使用在1分子中具有1个以上的活性酯基的化合物作为环氧树脂等硬化性树脂的硬化剂。作为活性酯硬化剂较优选在1分子中具有2个以上的酚酯类、硫酸酯类、N-羟基胺酯类、杂环羟基化合物的酯类等反应活性高的酯基的化合物。该活性酯硬化剂较优选通过羧酸化合物及硫酸化合物的至少任一化合物、与羟基化合物及硫酸化合物的至少任一化合物的缩合反应所得。尤其,从提高耐热性的观点而言,较优选从羧酸化合物与羟基化合物所得到的活性酯硬化剂,更优选从羧酸化合物与酚化合物及萘酚化合物的至少任一化合物所得到的活性酯硬化剂。

[0158] 作为羧酸化合物例如,可列举苯甲酸、乙酸、琥珀酸、马来酸、伊康酸、酞酸、异酞酸、对酞酸、均苯四甲酸等。

[0159] 作为酚化合物或萘酚化合物例如,可列举氢醌、间苯二甲酚、双酚A、双酚F、双酚S、酚萘、甲基化双酚A、甲基化双酚F、甲基化双酚S、酚、邻-甲酚、间-甲酚、对-甲酚、儿茶酚、 α -萘酚、 β -萘酚、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、二羟基二苯甲酮、三羟基二苯甲酮、四羟基二苯甲酮、苯三酚(phloroglucin)、苯三醇、二环戊二烯型二酚化合物、酚酚醛清漆等。在此,所谓“二环戊二烯型二酚化合物”指在二环戊二烯1分子中酚2分子进行缩合所得到的二酚化合物。

[0160] 活性酯硬化剂的较优选的具体例可列举包含二环戊二烯型二酚结构的活性酯化合物、包含萘结构的活性酯化合物、包含酚酚醛清漆的乙酰基化物的活性酯化合物、包含酚酚醛清漆的苯甲酰基化物的活性酯化合物。其中,以包含萘结构的活性酯化合物、包含二环戊二烯型二酚结构的活性酯化合物为更优选。所谓“二环戊二烯型二酚结构”表示由亚苯基-二亚环戊基-亚苯基所构成的2价的结构单元。

[0161] 活性酯硬化剂的市面贩卖品例如,作为包含二环戊二烯型二酚结构的活性酯化合物可列举“EXA9451”、“EXA9460”、“EXA9460S”、“HPC-8000-65T”、“HPC-8000H-65TM”、“EXA-8000L-65TM”、“EXA-8150-65T”(DIC公司制);作为包含萘结构的活性酯化合物可列举“EXA9416-70AK”(DIC公司制);作为包含酚酚醛清漆的乙酰基化物的活性酯化合物可列举“DC808”(三菱化学公司制);作为包含酚酚醛清漆的苯甲酰基化物的活性酯化合物可列举“YLH1026”、“YLH1030”、“YLH1048”(三菱化学公司制);作为属于酚酚醛清漆的乙酰基化物的活性酯硬化剂可列举“DC808”(三菱化学公司制);作为含磷原子的活性酯硬化剂可列举DIC公司制的“EXA-9050L-62M”;等。

[0162] 本发明的硬化性树脂组合物也可再并用硬化促进剂(硬化催化剂)而提高硬化性。可使用的硬化促进剂的具体例可列举2-甲基咪唑、2-乙基咪唑及2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑类、2-(二甲基胺基甲基)酚或1,8-二氮杂-双环(5,4,0)十一烯-7等叔胺类、三苯基膦等膦类、四丁基铵盐、三异丙基甲基铵盐、三甲基癸基铵盐、鲸蜡基三甲基铵盐、氢氧化十六烷

基三甲基铵等季铵盐、三苯基苯甲基磷盐、三苯基乙基磷盐、四丁基磷盐等季磷盐(季盐的相对离子卤素、有机酸离子、氢氧化物离子等,并无特别指定,但特别为以有机酸离子、氢氧化物离子为较优选。)、辛基酸锡、羧酸锌(2-乙基己烷酸锌、硬脂酸锌、二十二酸锌、肉豆蔻酸锌)或磷酸酯锌(辛基磷酸锌、硬脂基磷酸锌等)等锌化合物等的过渡金属化合物(过渡金属盐)等。相对于硬化性树脂组合物100重量份,硬化促进剂的调配量依需要而使用0.01至5.0重量份。

[0163] 本发明的硬化性树脂组合物依需要而添加或并用自由基聚合引发剂的硬化促进剂也无妨。自由基聚合引发剂可列举甲基乙基酮过氧化物、乙酰基丙酮过氧化物等酮过氧化物类、过氧化苯甲酰基等二酰基过氧化物类、二异丙苯基过氧化物、1,3-双-(叔丁基过氧化异丙基)-苯等二烷基过氧化物类、叔丁基过氧化苯甲酸酯、1,1-二-叔丁基过氧化环己烷等过氧化缩酮类、 α -异丙苯基过氧化新癸酸酯、叔丁基过氧化新癸酸酯、叔丁基过氧化三甲基乙酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化-2-乙基己酸酯、叔戊基过氧化-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯、叔戊基过氧化-3,5,5-三甲基己酸酯、叔丁基过氧化-3,5,5-三甲基己酸酯、叔戊基过氧化苯甲酸酯等烷基过氧化酯类、二-2-乙基己基过氧化二碳酸酯、双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、叔丁基过氧化异丙基碳酸酯、1,6-双(叔丁基过氧化羰基氧)己烷等过氧化碳酸酯类、叔丁基氢过氧化物、异丙苯基氢过氧化物、叔丁基过氧化辛酸酯、月桂酰基过氧化物等有机过氧化物或偶氮双异丁腈、4,4'-偶氮双(4-氰吉草酸)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)等偶氮化合物的公开已知的硬化促进剂,但不特别限定于这些。以酮过氧化物类、二酰基过氧化物类、氢过氧化物类、二烷基过氧化物类、过氧化缩酮类、烷基过氧酸酯类、过氧碳酸酯类等为较优选,以二烷基过氧化物类为更优选。相对于硬化性树脂组合物的100质量份,自由基聚合引发剂的添加量以0.01至5质量份为较优选,以0.01至3质量份为特别优选。若所使用的自由基聚合引发剂的量多,硬化物的介电特性会变差。

[0164] 另外,在本发明的硬化性树脂组合物中,也可含有含磷的化合物作为耐燃性赋予成分。含磷的化合物可为反应型,也可为添加型。含磷的化合物的具体例可列举磷酸三甲基酯、磷酸三乙基酯、磷酸三甲苯基酯、磷酸三二甲苯基酯(Trixylylenyl phosphate)、磷酸甲苯二苯基酯(Cresyldiphenyl phosphate)、甲苯酚基-2,6-二二甲苯基磷酸酯(Cresyl-2,6-dixylylenyl phosphate)、1,3-亚苯基双(二二甲苯基磷酸酯)、1,4-亚苯基双(二二甲苯基磷酸酯)、4,4'-联苯基(二二甲苯基磷酸酯)等磷酸酯类;9,10-二氢-9-氧-10-磷杂菲-10-氧化物、10(2,5-二羟基苯基)-10H-9-氧-10-磷杂菲-10-氧化物等磷烷类;使环氧树脂与前述磷烷类的活性氢反应所得到的含磷的环氧化合物、红磷等,但以磷酸酯类、磷烷类或含磷的环氧化合物为较优选,以1,3-亚苯基双(二二甲苯基磷酸酯)、1,4-亚苯基双(二二甲苯基磷酸酯)、4,4'-联苯基(二二甲苯基磷酸酯)或含磷的环氧化合物为特别优选。含磷的化合物的含量较优选(含磷的化合物)/硬化性树脂组合物中的树脂成分为0.1至0.6(重量比)的范围。在未达0.1时耐燃性不充分,在超过0.6时有在硬化物的吸湿性、介电特性造成不良影响的疑虑。

[0165] 另外,在本发明的硬化性树脂组合物中,依需要而添加光稳定剂也无妨。光稳定剂阻胺的光稳定剂,尤其以HALS等为适合。HALS并无特别限定,但代表性可列举二丁基胺/1,3,5-三嗪/N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-六亚甲基二胺与N-(2,2,6,6-四甲

基-4-哌啶基)丁基胺的聚缩合物、琥珀酸二甲基-1-(2-羟基乙基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶聚缩合物、聚({6-(1,1,3,3-四甲基丁基)胺基-1,3,5-三嗪-2,4-二基} { (2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基} 六亚甲基 { (2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚胺基})、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基) ({3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基} 甲基)丁基丙二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、2-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲基)-2-正丁基丙二酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)、等。HALS可仅使用1种,也可并用2种类以上。

[0166] 另外,在本发明的硬化性树脂组合物也可依需要而调配粘结剂树脂。粘结剂树脂可列举丁醛树脂、缩醛树脂、丙烯酸树脂、环氧基-尼龙树脂、NAR-酚树脂、环氧基-NAR树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚硅氧树脂等,但不限于这些。粘结剂树脂的调配量以不损及硬化物的耐燃性、耐热性的范围为较优选,相对于树脂成分100质量份,以0.05至50质量份为较优选,再更优选依需要而使用0.05至20质量份。

[0167] 另外,在本发明的硬化性树脂组合物可依需要而添加熔融二氧化硅、结晶二氧化硅、多孔质二氧化硅、氧化铝、锆石、硅酸钙、碳酸钙、石英粉、碳化硅、氮化硅、氮化硼、氧化锆、氮化铝、石墨、镁橄榄石、块滑石、尖晶石、莫来石、氧化钛、滑石、粘土、氧化铁、石棉、玻璃粉末等粉体、或使这些形成为球形状或破碎状的无机填充材。另外,尤其,获得半导体封装用的硬化性树脂组合物时,上述的无机填充材的使用量在硬化性树脂组合物中,通常为80至92质量%、较优选为83至90质量%的范围。

[0168] 另外,在本发明的硬化性树脂组合物中可依需要而调配公开已知的添加剂。可使用的添加剂的具体例可列举如聚丁二烯及其改性物、丙烯腈共聚物的改性物、聚苯醚、聚苯乙烯、聚乙烯、聚酰亚胺、氟树脂、聚硅氧凝胶、聚硅氧油、硅烷偶联剂的填充材的表面处理剂、离型剂、碳黑、酞菁蓝、酞菁绿等着色剂。相对于树脂成分100质量份,这些添加剂的调配量较优选为1000质量份以下,更优选为700质量份以下的范围。

[0169] 本发明的硬化性树脂组合物通过以既定的比例均匀地混合上述各成分所得,通常在130至180°C以30至500秒的范围进行预备硬化,再通过150至200°C进行后硬化2至15小时,以进行充分的硬化反应,可获得本发明的硬化物。另外,也可使硬化性树脂组合物的成分均匀地分散或溶解于溶剂等,去除溶剂后,使其硬化。

[0170] 如此方式所得到的本发明的硬化性树脂组合物具有耐热性或机械特性、吸水后也具有良好的介电特性。因此,本发明的硬化性树脂组合物可在被要求耐湿性、耐热性、低介电率、低介电正切的广泛的领域使用。具体而言,可使用来作为绝缘材料、层叠板(印刷配线板、BGA用基板、增建基板等)、封装材料、阻剂等所有的电性/电子构件用材料。另外,成形材料、复合材料的外,也可使用于涂料材料、接着剂、3D印刷等领域。尤其,在半导体封装中,成为有助于耐回焊性。

[0171] 半导体装置具有以本发明的硬化性树脂组合物所封装。半导体装置例如,可列举双列直插封装(DIP, Dual Inline Package)、四方扁平封装(QFP, Quad Flat Package)、球栅阵列(BGA, Ball Grid Array)、芯片(chip)尺寸封装(CSP, Chip Size Package)、小型封装(SOP, Small Outline Package)、薄小外形封装(TSOP, Thin Small Outline Package)、薄四方扁平封装(TQFP, Thin Quad Flat Package)等。

[0172] 本发明的硬化性树脂组合物的调制方法并无特别限定,但,如前述记载,可使各成

分散或溶解于溶剂等,并均匀地混合,依需要而馏去溶剂来进行调制,或,可进行预聚物化。例如,通过使成分(A)与成分(B)在催化剂的存在下或非存在下、溶剂的存在下或非存在下进行加热,以进行预聚物化。相同地,成分(A)与成分(B)的以外,也可追加环氧树脂、胺化合物、马来酰亚胺化合物、氰酸酯化合物、酚树脂、酸酐化合物等硬化剂及其它添加剂而进行预聚物化。各成分的混合或预聚物化,在溶剂的非存在下,例如,使用挤出机、捏合机、辊等,在溶剂的存在下则使用附有搅拌装置的反应釜等。

[0173] 以不使用溶剂等进行均匀地混合的手法以在50至100°C的范围内的温度使用捏合机、辊、行星式混合机等装置而混练的方式进行混合,形成为均匀的硬化性树脂组合物。所得到的硬化性树脂组合物也可在粉碎后,以压锭机等成型机成型为圆柱的锭状、或形成为颗粒状的粉体、或粉状的成型体,或,使这些组合物在表面支撑体的上熔融,成型为0.05mm至10mm的厚度的片状,形成为硬化性树脂组合物成型体。所得到的成型体在0至20°C成为无沾粘的成型体,即使在-25至0°C保管1周以上,流动性、硬化性几乎不会降低。

[0174] 所得到的成型体可通过转移成型机、压缩成型机成形为硬化物。

[0175] 在本发明的硬化性树脂组合物中也可添加有机溶剂而形成清漆状的组合物(以下,也仅称为清漆。)。使本发明的硬化性树脂组合物依需要而溶解于甲苯、二甲苯、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮(Methyl pyrrolidone)等溶剂而形成清漆,并使其含浸于玻璃纤维、碳纤维、聚酯纤维、聚酰胺纤维、氧化铝纤维、纸等基材而进行加热干燥得到的预浸物热挤压成形,据此,可形成为本发明的硬化性树脂组合物的硬化物。此时的溶剂使用在本发明的硬化性树脂组合物与该溶剂的混合物中通常占有10至70重量%的量,较优选占有15至70重量%的量。若溶剂量少于该范围,清漆粘度变高,且作业性变差,若溶剂量多,成为在硬化物产生孔洞的原因。另外,若为液状组合物,也可直接以例如RTM方式获得含有碳纤维的树脂硬化物。

[0176] 另外,也可使用本发明的硬化性树脂组合物作为膜型组合物的改质剂。具体而言,可使用于提升在A-阶段的可挠性等的情形。如此的膜型的硬化性树脂组合物使本发明的硬化性树脂组合物形成为前述硬化性树脂组合物清漆而涂布于剥离膜上,在加热下去除溶剂后,进行A-阶段,据此,以获得作为片状的接着剂。该片状接着剂可使用来作为在多层基板等层间绝缘层。

[0177] 本发明的硬化性树脂组合物可通过加热熔融,进行低粘度化而含浸于玻璃纤维、碳纤维、聚酯纤维、聚酰胺纤维、氧化铝纤维等强化纤维以获得预浸物。其具体例例如,可列举E玻璃布、D玻璃布、S玻璃布、Q玻璃布、球状玻璃布、NE玻璃布、及T玻璃布等玻璃纤维,另外,玻璃以外的无机物的纤维或聚对亚苯基对酞酰胺(Kevlar(注册商标)、Dupont股份有限公司制)、全芳香族聚酰胺、聚酯;以及,聚对亚苯基苯并噁唑、聚酰亚胺及碳纤维等有机纤维,但不受这些所限定。基材的形状并无特别限定,但,例如,可列举织布、无纺布、粗纱、切股毡等。另外,织布的编织法已知有平织、方平组织、斜纹织等,可从这些公开已知依作为目的用途或性能而适当选择并使用。另外,适合使用使织布经开纤处理或以硅烷偶联剂等经表面处理的玻璃织布。基材的厚度并无特别限定,但,较优选为0.01至0.4mm左右。另外,也可使前述清漆通过含浸于强化纤维并加热干燥以获得预浸物。

[0178] 本实施方式的层叠板具备1片以上的上述预浸物。层叠板只要为具备1片以上的预浸物即可,并无特别限定,可具有其它的任何的层。层叠板的制造方法一般可适合应用公开

已知的方法,并无特别限定。例如,在成形贴金属箔层叠板时可使用多段挤压机、多段真空挤压机、连续成形机、高压釜成形机等,使上述预浸物彼此间层叠,并进行加热加压成形以获得层叠板。此时,加热的温度并无特别限定,但以65至300°C为较优选,以120至270°C为更优选。另外,进行加压的压力并无特别限定,但,若加压过大,难以调整层叠板的树脂的固体成分,且质量不稳定,另外,若压力过小,气泡或层叠间的密合性变差,故以2.0至5.0MPa为较优选,以2.5至4.0MPa为更优选。本实施方式的层叠板通过具备由金属箔所构成的层,可适合使用来作为后述的贴金属箔层叠板。

[0179] 使上述预浸物裁切成所希望的形状,并依需要而与铜箔等层叠后,在层叠物以挤压成形法或高压釜成形法、片材缠绕成形法等一边施加压力一边使硬化性树脂组合物加热硬化,据此,可获得电性电子用层叠板(印刷配线板)或碳纤维强化材。

[0180] 本发明的硬化物可使用于成型材料、接着剂、复合材料、涂料等各种用途。本发明记载的硬化性树脂组合物的硬化物因显示优异的耐热性与介电特性,故适合使用于半导体元件用封装材、液晶表示元件用封装材、有机EL元件用封装材、印刷配线基板、增建层叠板等的性电子构件或碳纤维强化塑胶、玻璃纤维强化塑胶等轻量高强度结构材用复合材料。

[0181] [实施例]

[0182] 以下,通过实施例、比较例具体地说明本发明。另外,本文中“份”及“%”分别表示“重量份”及“重量%”。软化点及熔融粘度依下述的方法测定。

[0183] • GPC(凝胶渗透色谱法)分析

[0184] 制造厂商:Waters

[0185] 管柱:SHODEXGPCKF-601(2本)、KF-602、KF-602.5、KF-603流速:0.5ml/min.

[0186] 管柱温度:40°C

[0187] 使用溶剂:THF(四氢呋喃)

[0188] 检测器:RI(示差折射检测器)

[0189] • HPLC(高速液体色层法)分析

[0190] 管柱:InertsilODS-2

[0191] 流速:1.0ml/min.

[0192] 管柱温度:40°C

[0193] 使用溶剂:乙腈·水

[0194] 检测器:光二极管阵列(225nm)

[0195] • 胺当量

[0196] 依据JIS K-7236附属书A(缩水甘油基胺的修正法),以所得到的值作为胺当量。

[0197] • DMA分析

[0198] 制造厂商:TA Instrument

[0199] 装置:DMAQ800

[0200] 测定模式:拉伸

[0201] 升温速度:2°C/min.

[0202] 测定温度范围:25°C至350°C

[0203] 测定频率:10Hz

[0204] 以tanδ的值成为最大的温度作为T_g。

[0205] • 机械强度

[0206] 制造厂商:岛津制作所

[0207] 装置:Autograph AGS-X

[0208] 拉伸速度:0.5mm/min

[0209] 以试验片的长度成为5cm的方式夹住,朝180°方向以上述的试验速度进行拉伸测定。

[0210] • 吸水率试验

[0211] 浸渍于水中24小时后取出,测定在25°C30%的环境下放置24小时后的重量并算出。

[0212] • 介电率试验、介电正切试验

[0213] 制造厂商:AET股份有限公司

[0214] 装置:10GHz空洞共振器

[0215] 以干燥机在120°C使宽度2.5mm、长度5cm的试验片干燥2小时后进行测定。另外,使试验片浸渍于水中24小时后取出,在25°C、30%的环境下放置24小时后,再度进行测定。

[0216] [合成例1:芳香族胺树脂(A-1)的合成]

[0217] 在安装有温度计、冷却管、DEAN-STARK共沸蒸馏捕集器、搅拌机的烧瓶中装填苯胺192份、甲苯112份、与1,3-双(2-羟基-2-丙基)苯100份,历经10分钟滴下35%盐酸21.5份。使系统内升温至160°C,一边馏去水、甲苯一边在同温度下进行反应17小时。在此之后,冷却至80°C后,加入甲苯124份,历经10分钟滴下30%氢氧化钠水溶液30份。在此之后,以同温度搅拌2,静置30分钟。去除经分离的下层的水层,重复反应液的水洗直至洗涤液成为中性为止。然后,以旋转蒸发器从油层在加热减压下馏去过剩的苯胺与甲苯,据此,获得前述式(2)所示的芳香族胺树脂(A-1)158份。芳香族胺树脂(A-1)的胺当量为186.1g/eq、软化点为58.8°C。通过GPC分析(RI),n=1体为62.5面积%。GPC图表记载于图1中。

[0218] [合成例2:马来酰亚胺树脂(M-1)的合成]

[0219] 在安装有温度计、冷却管、DEAN-STARK共沸蒸馏捕集器、搅拌机的烧瓶中装填马来酸酐73.5份、甲苯126份、甲烷磺酸1.86份、及N-甲基-2-吡咯烷酮(Methyl pyrrolidone)12.6份,形成为加热回流状态。其次,使芳香族胺树脂(A-1)93份溶解于甲苯55.8份而成的树脂溶液,一边保持回流状态一边历经4小时而滴下。在此的际,以回流条件进行共沸起来的缩合水与甲苯在DEAN-STARK共沸蒸馏捕集器内经冷却/分液后,属于有机层的甲苯返回至统内,水排出系统外。在树脂溶液的滴下终止后,保持回流状态,一边进行脱水操作,一边进行反应10小时。

[0220] 反应终止后,重复水洗4次,去除甲烷磺酸及过剩的马来酸酐,在70°C以下的加热减压下通过甲苯与水的共沸,从系统内去除水。然后,加入甲烷磺酸0.93份,以加热回流状态进行反应4小时。反应终止后,重复水洗4次直至水洗水成为中性为止后,在70°C以下的加热减压下通过甲苯与水的共沸,从系统内去除水后,使甲苯在加热减压下馏去溶剂直至成为约70-80%左右的树脂浓度为止后,追加甲苯而调制成树脂浓度60%。据此,获得含有马来酰亚胺树脂(M-1)的马来酰亚胺溶液(V-1)。通过GPC分析(RI),所得到的马来酰亚胺树脂(M-1)的n=1体为57.4面积%、n=2体为21.3面积%、n=3体以上为21.3面积%。n=1体中的定向比(邻位-邻位体/对位-对位体/邻位-对位体)从HPLC分析(225nm)为32.0%/

25.4%/42.6%。另外,软化点为115.5°C,黏度为6.0Pa·s。GPC图表记载于图2中。

[0221] [合成例3:马来酰亚胺树脂(B-1)的合成]

[0222] 在装备有经特氟龙(Teflon)(注册商标)涂敷后的搅拌棒的500ml的圆底烧瓶中,投入110g的甲苯与36g的N-甲基吡咯烷酮(Methyl pyrrolidone)。其次,加入PRIAMINE 1074(CRODA JAPAN股份有限公司制)的85.6g(0.16mol),然后,徐缓地加入无水甲烷磺酸15.4g(0.16mol),形成盐。搅拌约10分钟并混合,然后,使1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐(24.5g、0.08mol)徐缓地加入经搅拌的混合物中。使DEAN-STARK捕集器与冷凝器安装于烧瓶中。使混合物加热回流6小时,形成胺末端的二酰亚胺。至此时为止可得到来自该缩合的生成水的理论量。反应混合物被冷却至室温以下,在烧瓶中加入马来酸酐的18.8g(0.19mol)。混合物再回流8小时,获得被期待的量的生成水。冷却至室温后,再于烧瓶中加入甲苯200ml。其次,以水(100ml×3)洗涤所稀释的有机层,去除盐或未反应的原料。在此之后,在真空下去除溶剂,获得琥珀色蜡状的马来酰亚胺树脂(B-1)108g(收率90%、Mw=3,600)。

[0223] [实施例1至5、比较例1至8]

[0224] 以表1所示的比例量取各种马来酰亚胺树脂与热塑性树脂(SEPTON 2104),以成为树脂固体成分50重量%的方式加入丙酮后,进行混合以制作清漆。另外,使作为硬化促进剂的2-乙基-4-甲基咪唑(2E4MZ、四国化成工业公司制)溶解于清漆中。使溶解有硬化促进剂的清漆以真空干燥机在60°C加热30分钟、在150°C加热1小时,以调制硬化性树脂组合物。将所得到的硬化性树脂组合物以铜箔夹住,在真空下施加1MPa的压力并在220°C硬化2小时。确认此时的硬化性,评估物性。对于所得到的硬化物,经各种测定的结果表示于表1中。

[0225] • M-1(成分(A),通过加热减压馏去在合成例2所得到的溶剂)

[0226] • B-1(成分(B),在合成例3所得到)

[0227] • MIR-3000(通过加热减压馏去MIR-3000-70MT(日本化药股份有限公司制)的溶剂)

[0228] • SEPTON 2104(热塑性树脂、KURARAY公司制)

[0229] • 2E4MZ(硬化促进剂、四国化成工业公司制)

[0230] [表1]

[0231]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8
M-1		95	90	70	60	50	100	95	90	70	-	-	-	-
MIR-3000		-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	95	90	-
B-1		5	10	30	40	50	-	-	-	-	-	5	10	100
SEPTON 2104		-	-	-	-	-	-	5	10	30	-	-	-	-
2E4MZ		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
耐热特性	Tg(°C)	287	278	232	240	184	283	104	106	107	269	266	261	54
机械特性	拉伸弹性率 (MPa)	2.3	2.5	1.7	2.2	1.5	2.7	2.1	1.9	1.5	2.5	2.2	1.9	0.03
	最大点应力 (MPa)	42	52	44	50	25	28	18	19	34	56	49	54	40
	最大点延伸率(%)	2.2	2.3	3.1	2.9	2.0	1.0	0.8	1.2	1.7	3.1	2.6	3.1	161.5
耐水特性	吸水率(%)	0.52	0.76	0.11	0.39	0.26	0.60	0.65	0.60	0.46	0.82	0.68	0.68	0.13
介电特性	初期介电率 (10GHz)	2.63	2.58	2.47	2.50	2.49	2.50	2.46	2.44	2.40	2.76	2.79	2.67	2.32
	吸水后介电率 (10GHz)	2.72	2.64	2.51	2.53	2.53	2.67	2.53	2.51	2.45	2.88	2.86	2.75	2.33
	吸水后介电率变化率 (%)	103	103	102	101	102	107	103	103	102	104	102	103	100
	初期介电正切 (10GHz)	0.0019	0.0018	0.0017	0.0017	0.0018	0.0019	0.0019	0.0016	0.0013	0.0027	0.0031	0.0028	0.0014
	吸水后介电正切 (10GHz)	0.0049	0.0044	0.0029	0.0029	0.0028	0.0056	0.0048	0.0043	0.0035	0.0063	0.0059	0.0053	0.0018
	吸水后介电正切变化率 (%)	264	243	175	175	157	300	251	272	272	230	192	190	128

[0232] 实施例1至5的结果为耐热性、机械特性、吸水性、介电特性的任一的特性皆为良好。另外,实施例1至4Tg为200°C以上,耐热性更为良好。另一方面,比较例1的结果在吸水后的介电特性成为不优选,比较例2至4的结果在耐热性成为不优选,比较例5至7在介电特性成为不优选,比较例8的结果在耐热性与弹性系数成为不优选,无法满足全部的特性。

[0233] 参照特定的举例而详细说明本发明,但发明所属技术领域明确可知,在不脱离本发明的精神与范围,可为各种的变更及修正。

[0234] 另外,本申请依据2021年3月30日所申请的日本特许出愿(日本特愿2021-056834),通过引用而援引其全部内容。另外,在此应被引用的全部的内容整体被摘入。

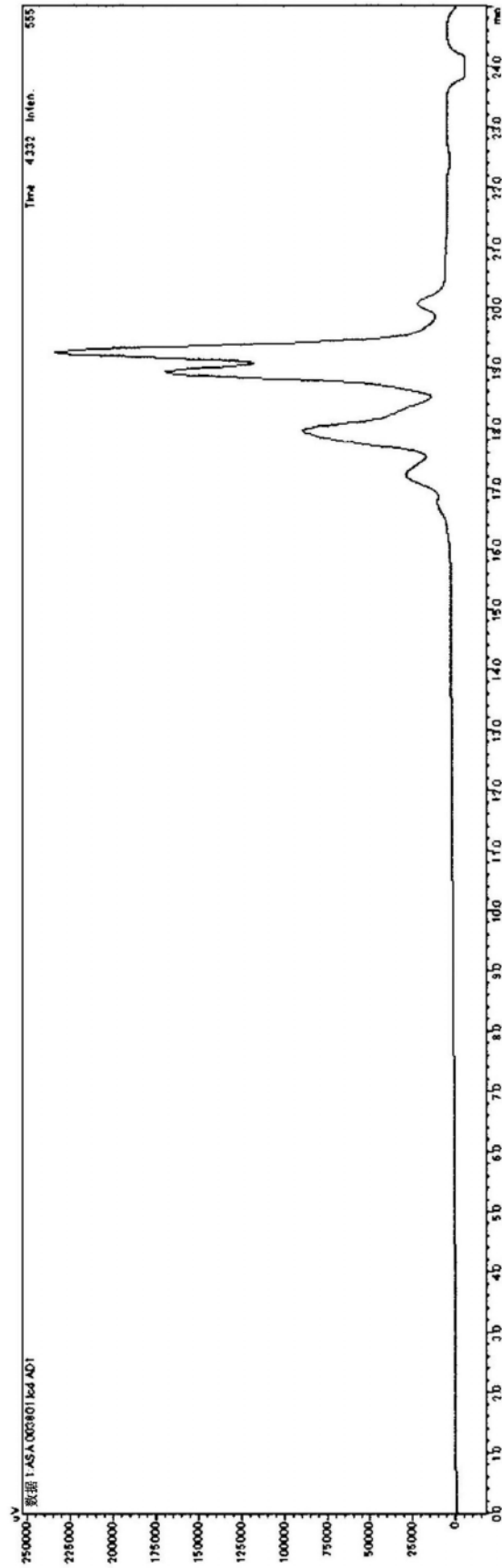


图1

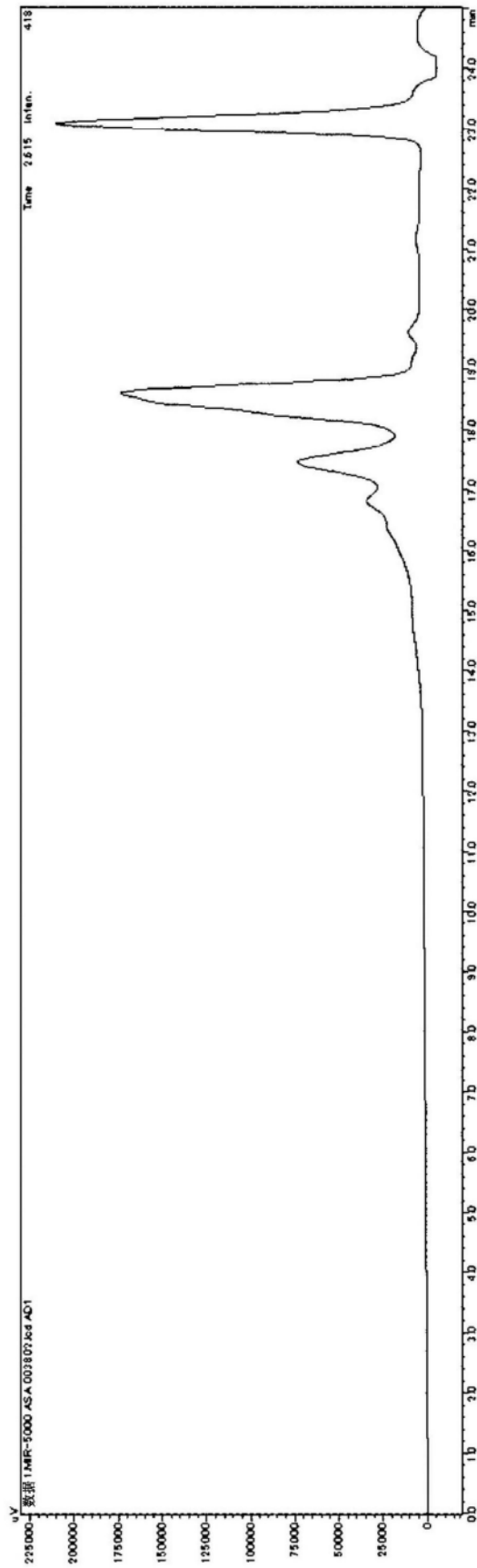


图2