



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1730548 B

(45) 授权公告日 2010.06.16

(21) 申请号 200510091147.7

H01B 3/40(2006.01)

(22) 申请日 2005.08.05

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2004-231254 2004.08.06 JP

2005-077734 2005.03.17 JP

WO 03099934 A1, 2003.12.04, 全文.

JP 平 9-216938 A, 1997.08.19, 全文.

审查员 李开扬

(73) 专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪

(72) 发明人 杉冈卓央 辻野恭范

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

代理人 丁香兰

(51) Int. Cl.

C08L 63/00(2006.01)

C08K 7/00(2006.01)

C09K 3/10(2006.01)

H01L 23/28(2006.01)

H01L 21/08(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 53 页 附图 2 页

(54) 发明名称

树脂组合物、其制造方法及固化物

(57) 摘要

本发明涉及含有至少具有 1 个缩水甘油基和 / 或环氧基的化合物以及无机微粒的树脂组合物, 含有酚类化合物、至少具有 1 个缩水甘油基和 / 或环氧基的化合物、以及无机微粒这三种成分作为必须成分的树脂组合物, 含有多元酚和无机微粒作为必须成分的阻燃性树脂组合物, 以及将作为醇盐化合物和 / 或羧酸金属盐的水解缩合物的无机微粒分散在分散介质中形成的分散体。由本发明的组合物形成的制品具有优异的绝缘性、热冲击耐性、成型性和强度, 同时呈现高透明性的高品质外观。

1. 树脂组合物,其含有至少具有一个缩水甘油基和 / 或环氧基的化合物以及无机微粒,其特征在于,在所述无机微粒中,作为构成成分,含有元素 (a) Si 和选自由 Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Pb、P、Sb 和 Bi 组成的组中的至少一种元素 (b),相对于 100 摩尔%的所述元素 (a) 和元素 (b) 的总量,所述元素 (a) 的量为 50 摩尔%~ 99.9 摩尔%且所述元素 (b) 的量为 50 摩尔%~ 0.1 摩尔%,作为粒度分布,若将所述无机微粒的粒子全体设为 100 体积%,则具有 50 体积%~ 80 体积%的大于等于 0.5nm 且小于 10nm 的粒子,具有 50 体积%~ 20 体积%的大于等于 10nm 且小于 100nm 的粒子;并且作为所述至少具有一个缩水甘油基和 / 或环氧基的化合物,当其含有芳香部分时,使用的化合物在 25℃为固态,当其不含芳香部分时,使用的化合物在 25℃为固态或液态。

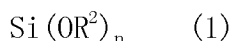
2. 固化物,其特征在于,其使用权利要求 1 所述的树脂组合物来形成。

3. 半导体装置或印刷配线板,其特征在于,由权利要求 2 所述的固化物构成。

4. 半导体密封材料,其特征在于,其以权利要求 1 所述的树脂组合物作为必须成分。

5. 半导体元件装置,其特征在于,其使用了权利要求 4 所述的半导体密封材料。

6. 权利要求 1 所述的树脂组合物的制造方法,其是含有至少具有一个缩水甘油基和 / 或环氧基的化合物并且还含有无机微粒的树脂组合物的制造方法,其特征在于,所述制造方法包括在至少具有一个缩水甘油基和 / 或环氧基的化合物的存在下,加入水使醇盐化合物和 / 或羧酸盐化合物水解缩合的工序;所述水解缩合工序中,在加入水和所述醇盐化合物和 / 或羧酸盐化合物之后添加有机锌化合物、有机硼化合物、有机铝化合物、有机镓化合物、有机铟化合物、有机锗化合物、有机铅化合物、有机磷化合物、有机铈化合物或有机铋化合物;所述醇盐化合物和 / 或羧酸盐化合物是由下式 (1) 表示的化合物和 / 或由下式 (2) 表示的化合物:



其中, R^2 表示烷基或酰基, n 表示 4,



其中, M 为 Si, R^2 表示烷基或酰基, R^3 表示碳原子数为 1 ~ 8 的有机基团, m 和 p 表示 1 ~ 6 的整数, R^2 和 R^3 为相同或相异,

作为所述至少具有一个缩水甘油基和 / 或环氧基的化合物,当其含有芳香部分时,使用的化合物在 25℃为固态,当其不含芳香部分时,使用的化合物在 25℃为固态或液态。

树脂组合物、其制造方法及固化物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种树脂组合物、其制造方法及固化物。更详细地,本发明涉及作为机械元件材料、电气电子元件材料、汽车元件材料、土木建筑材料、成型材料、涂料或粘合剂的材料等有用的树脂组合物、阻燃性优异的树脂组合物、可固化的阻燃性树脂组合物及其制造方法和使用该树脂组合物形成的固化物。

背景技术

[0002] 热固化性树脂组合物作为例如机械元件材料、电气电子元件材料、汽车元件材料、土木建筑材料、成型材料是工业上有用的物质,而且还广泛作为涂料或粘合剂材料等使用。对于这种热固化性的树脂组合物,为了降低膨胀率或控制外观,进行了使其含有无机物质的技术的各种研究,例如,进行了下述研究:通过使无机物质和树脂这二者的折射率相匹配,来对树脂组合物及其固化物的外观进行控制,使其表现出透明性。特别是近年,为了抑制光照射时的外观老化,要求提高无机成分的含有量,但是由于无机成分的含有量高会损害透明性,所以尝试着通过在纳米级控制无机成分的粒度分布来同时确保透明性和抑制光照射时的外观老化。

[0003] 关于含有无机物质的热固化性树脂组合物,公开了环氧树脂和金属氧化物的复合体(例如,参照特开平 8-100107 号公报(第 2 页)),其中,由金属醇盐化合物(metal alkoxide)得到的金属氧化物以 $0.005\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ 的大小均质地微分散在环氧树脂固化物中。作为该复合体的制造方法,记载有下述方法:在环氧树脂和胺类固化剂有一部分预先发生了反应的溶液中,添加金属醇盐化合物和/或其部分水解缩合物,并且还添加水和/或有机溶剂,然后进行原位合成。另外,关于树脂组合物,公开了以下述物质(a)~(d)作为必须成分通过混合形成的环氧树脂组合物(例如,参照特开平 10-298405 号公报(第 2 页)): (a) 环氧树脂;(b) 环氧树脂固化剂;(c) 硅烷化合物,其具有大于等于 1 个的环氧基或者与环氧基进行加成反应的基团、以及与大于等于 2 个硅原子键合上的烷氧基;(d) 硅烷化合物缩聚催化剂。

[0004] 对于这种树脂组合物,由于在树脂组合物调制时无机成分作为粒子前体存在并且成型时有必要进行粒子前体的反应,所以在成型品中,无机成分未必作为粒子存在,有可能形成和有机成分相互侵入的网络构造。根据条件,在成型时,也有生成副产物的情况。因此,为了最大限度地提高热性质或机械性质等,有必要严密地控制成型条件,因此还有改良的余地。

[0005] 另外,关于树脂组合物,公开了含有环氧树脂(a)、反应物(b)和固化剂(c)的热固化性树脂组合物(例如,参考特开 2001-288244 号公报(第 2~4 页)),其中反应物(b)为有机硅化合物、四烷氧基硅烷与水的反应物,所述有机硅化合物具有能够与环氧基直接进行反应或通过固化剂介导而进行反应的官能团和烷氧基。对于这些树脂组合物,记载了使用含锡化合物作为催化剂。而且,关于环氧树脂组合物的制造方法,公开了下述方法(例如,参考特开平 8-199045 号公报(第 2 页)):在溶解于有机溶剂的环氧树脂中添加烷氧基

硅烷和 pH 3 ~ 6 的水,在酸催化剂的存在下将烷氧基硅烷的烷氧基水解为硅烷醇基,除去溶剂,充填其后通过热处理得到的粒子。

[0006] 由于这些锡催化剂或酸催化剂在树脂组合物调制后作为不纯物残留在组合物中,在成型品吸湿时等情况下,电性质可能会降低,所以还有改良的余地。

[0007] 另外还公开了含有烷氧基的硅烷改性苯酚、含有环氧树脂和溶剂的阻焊剂组合物(例如,参照特开 2002-40663 号公报)。但是,在使该组合物进行固化时,有必要在固化时或固化前进行硅烷部分的缩合并且有必要除去由于缩合产生的甲醇,因此若作为有厚度的成型材料使用,则有可能发生发泡从而成型不好。因此只能以膜·薄膜状使用,而为了适用于更多的用途,还有研究的余地。

[0008] 还公开了将分散在环氧树脂中的纳米级硅氧化物和酚树脂混合的方法(例如,参照 Akio Takahashi、外 5 名、“印刷基板用耐热环氧树脂·硅复合材料(Heat Resistant Epoxy-Silicon Hybrid Materials for Printed Writing Boards)”、第 9 次电子电路世界大会(ELECTRONIC CIRCUITS WORLD CONVENTION 9)、第 4 次社团法人日本印刷电路工业会(paperNo. JPCA04))。该文献中,虽然记载了在环氧树脂中所含有的硅氧化物(silica)的含量为 13.4 质量%的组合物,但是可推测硅氧化物的含量为固化物的全体的一半的量。而且,固化物的热膨胀率如表 3 所示,由于在 50°C ~ 100°C 为 43、在 200°C ~ 250°C 时为 162,因此 200°C ~ 250°C 的热膨胀率 / 50°C ~ 100°C 的热膨胀率约为 4。所以,对于该方法,为了得到在绝缘性或热冲击耐性方面更为优异并且可以形成呈现更好外观的固化物的树脂组合物,还有研究的余地。

[0009] 另外,由于多元酚在作为酚树脂使用时得到的固化物在机械物性、耐热性等特性方面优异,因此多元酚除了作为成型材料或粘合剂、涂料等的原料使用之外,还具有例如通过进行缩水甘油醚化作为环氧树脂的用途或作为环氧树脂用固化剂的用途,是非常有用的材料。其中,已知印刷配线板等的复合材料或半导体密封剂、集成电路包封用粘合剂等电子材料领域中的成型材料或粘合剂等,都有效利用了多元酚的优异的电绝缘性的用途。

[0010] 特别是在适用于电子材料领域的情况下,要求多元酚阻燃性优异。作为提高阻燃性的物质,例如以往广泛使用含溴型环氧树脂等。而且,近年,进行了完全不使用卤素类化合物的阻燃化技术的开发。例如,通过在环氧树脂中添加作为固化剂的含氮型酚树脂,并使用作为阻燃剂的磷酸酯类或红磷,从而实现了在无卤素情况下的优异的阻燃性(例如,参照特开平 8-253557 号公报、专利第 2975349 号公报和特开平 9-207271 号公报)。但是,在各种领域中,为了得到不含卤素或磷化合物但具有阻燃性、并能够同时具有良好的机械物性或耐湿性等固化物物性的阻燃性树脂组合物及其固化体,还有研究的余地。

[0011] 本发明人等在无卤素·磷的新型阻燃化技术方面,对利用硅氧化物获得杂化和纳米复合化的树脂进行了研究,发现具有特定构造的硅氧化物微粒,能够获得比以往制法合成的硅氧化物更优异的阻燃性效果(例如,参照特开 2003-344328 号公报)。而且,将通过该制法得到的以硅氧化物为首的醇盐化合物(alkoxides)和 / 或羧酸盐化合物的水解缩合物通过碳原子数大于等于 2 的有机骨架的介导与多元酚结合在一起,也成功地进行了杂化,并且发现若在环氧树脂用固化剂中使用所述杂化树脂,则当然没有必要添加阻燃剂(即,无卤素·磷等),能确保实用性上有用的阻燃性,对于这些技术本发明人等也提出了申请(特愿 2002-151271 号)。

[0012] 另一方面,不是以阻燃化为目的,而是以提高成型体(固化体)的各种物性为目的,进行了将硅氧化物等作为填充材料添加在树脂组合物中的研究。例如,公开了下述的技术(例如,参照特开平 8-259782 号公报):使金属氧化物微粒子(平均粒径 $0.01\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$)分散在热固化性树脂中,并使其不发生微相位分离,从而提高其强度、弹性率、伸长率,所述金属氧化物是醇盐化合物(alkoxides)的水解缩聚物。另外还公开了其中有氧化硅(silica)和聚硅氧烷微分散($0.005 \sim 0.01\mu\text{m}$)的热固化性树脂组合物,并提示了能提高耐冲击性、耐热性、弯曲强度、弹性率等力学物性(例如,参照特开平 9-208839 号公报)。而且,作为环氧树脂类密封材料用的硅氧化物类填充材料,公开了通过直流电弧等离子体法制造的平均粒径 $8\text{nm} \sim 65\text{nm}$ 的球状非晶质硅氧化物微粒子是适用的(例如,参照特开 2000-319633 号公报)。

发明内容

[0013] 鉴于所述现状,本发明的目的在于:提供一种能够形成具有下述性质的固化物的树脂组合物,所述固化物的绝缘性或热冲击耐性、成型性、强度等各种物性优异,并且呈现高透明性的高品质的外观;提供一种树脂组合物,其薄膜化后,也具有优异的阻燃性,并且能形成机械物性或耐热性良好的固化体;提供一种无机粒微分散体及其制造方法,所述无机粒微分散体能够使添加了该无机微粒的树脂具有阻燃性,并且能尽可能地减少树脂成型体的吸湿性;还提供了使用所述树脂组合物的固化物。

[0014] 本发明人等对热固化性树脂组合物进行各种研究时,发现含有具有缩水甘油基和/或环氧基的化合物和无机微粒的树脂组合物是作为例如机械元件材料、电气电子元件材料、汽车元件材料、土木建筑材料、成型材料等有用的物质;并且发现在具有缩水甘油基和/或环氧基的化合物的存在下,通过水解缩合金属醇盐化合物和/或羧酸金属盐,能在树脂中均一且微细地分散无机微粒,从而能制造线膨胀系数充分小、透明性高的树脂组合物;也发现这种树脂组合物具有优异的耐热性,能形成具有高强度、高弹性、低介电性的固化物。而且,作为在水解缩合反应中的催化剂,发现通过使用含有从由 Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Pb、P、Sb 和 Bi 组成的组中选择的至少一种的元素的有机金属化合物,能更充分地发挥所述效果,从而想到能完全地解决所述课题。

[0015] 而且在树脂组合物中,若无机微粒的构成金属成分中 Si 元素的含有量和由 Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Pb、P、Sb 和 Bi 组成的组中选择的至少一种元素的含有量为特定的值,并且特别限定无机微粒的粒度分布,则能发现具有所述优异效果的树脂组合物。

[0016] 而且,以酚类化合物、含有至少一种缩水甘油基和/或环氧基的化合物、以及无机微粒这 3 种成分为必须的树脂组合物,具有强度、弹性、耐热性、低介电性等,针对各个领域是有用的物质,并且在该树脂组合物的固化物中,若 T_g 以下温度范围内的热膨胀率 α_1 和 T_g 以上温度范围内的热膨胀率 α_2 的比率(α_2/α_1)为特定值,则发现其绝缘性和热冲击耐性特别优异,从而想到能完全地解决所述课题。作为这种树脂组合物的制造方法,发现若制法包含下述工序,即将含有无机微粒的酚类化合物和含有无机微粒并含有至少一种缩水甘油基和/或环氧基的化合物进行混合的工序,则对于树脂组合物全体,其无机微粒的含有量大幅提高,且可以更充分地发挥由无机微粒引起的特异的性质,所以可以得到热膨胀率大幅降低、绝缘性和热冲击耐性特别优异、呈现更高品质的外观的固化物。

[0017] 本发明人等在无卤素·磷的新型阻燃化技术方面,对利用硅氧化物获得杂化和纳米复合化的树脂进行了研究,研究中发现将纳米复合化的树脂进行薄膜化使用时,有必要进一步提高多元酚中硅氧化物的分散性。即,形成三维固化体时有机/无机界面在三维扩展,而与之相比,当为薄膜时,有机/无机界面只在二维扩展,所以有机分子(多元酚)和无机分子(硅氧化物)的相互作用小,特别是有机分子与有机分子彼此容易聚集,无机分子与无机分子彼此容易聚集,很难将硅氧化物均一地微分散在多元酚中。

[0018] 还发现通过将多元酚和具有特定构造的无机微粒进行组合,可得到能够提供阻燃性、机械物性、耐热性等各种特性优异的固化体的树脂组合物,从而想到能完全地解决所述课题。而且,发现这种阻燃性树脂组合物、含有该树脂组合物的固化性阻燃性树脂组合物和固化体,虽然不含卤素、磷,但具有极其优异的阻燃性,而且,不损害相反还提高机械的物性和耐热性。于是,发现通过制造具有特定构造的无机微粒,能制造树脂组合物,所述树脂组合物能制造在多元酚中具有高分散性并且即使在薄膜化时也能制造具有优异的阻燃性而且机械性或耐热性良好的固化体。

[0019] 进一步发现,通过将无机微粒的惯性半径及其分布设定在特定范围,能制造具有最适宜分散状态的无机微粒的分散体,其中所述无机微粒为醇盐化合物和/或羧酸金属盐的水解缩合物。而且,能想到除了能使添加了无机微粒的树脂具有阻燃性外,还能尽可能减小树脂成型体的吸湿性,并且能得到阻燃性、耐热性等各种特性优异而且耐吸湿性也优异的树脂成型体,从而完成本发明。

[0020] 即本发明,是含有至少具有一个缩水甘油基和/或环氧基的化合物和无机微粒的树脂组合物,其中,所述无机微粒中,作为构成金属成分,含有 50 摩尔%~99.9 摩尔% Si、含有 50 摩尔%~0.1 摩尔%由 Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Pb、P、Sb 和 Bi 组成的组中选出的至少一种元素;作为粒度分布,具有 50 体积%~80 体积%大于等于 0.5nm 且小于 10nm 的粒子,具有 50 体积%~20 体积%大于等于 10nm 且小于 100nm 的粒子;作为所述至少具有一个缩水甘油基和/或环氧基的化合物,当其含有芳香部分时,使用的该化合物在 25℃为固态;当其不含芳香部分时,使用的该化合物在 25℃为固态或液态。另外,下面将所述含有具有至少一个缩水甘油基和/或环氧基的化合物和无机微粒的树脂组合物称为“以 2 种成分为必须的树脂组合物”。

[0021] 另外,本发明是以酚类化合物、含有至少一个缩水甘油基和/或环氧基的化合物和无机微粒这 3 种成分为必须的树脂组合物,所述树脂组合物是其固化物的 T_g 以下的热膨胀系数 α_1 和 T_g 以上的热膨胀系数 α_2 的比率 (α_2/α_1) 小于等于 2.0 的树脂组合物。另外,下文将所述以酚类化合物、含有至少一个缩水甘油基和/或环氧基的化合物和无机微粒这 3 种成分为必须的树脂组合物称为“以 3 种成分为必须的树脂组合物”。

附图说明

[0022] 图 1 是阻燃性树脂组合物 F 所含有的无机微粒的 ²⁹SI-DD/MAS-NMR 谱图。

[0023] 图 2 是阻燃性树脂组合物 I 所含有的无机微粒的 ²⁹SI-DD/MAS-NMR 谱图。

具体实施方式

[0024] 以下详细说明本发明。

[0025] 本发明中,以 2 种成分为必须的树脂组合物是含有特定化合物和无机微粒的树脂组合物,所述化合物为至少具有一个缩水甘油基和 / 或环氧基的化合物(以下称为“含有缩水甘油基和 / 或环氧基的化合物”)。

[0026] 所述树脂组合物中,作为含有缩水甘油基和 / 或环氧基的化合物,当其含有芳香部分时,使用的该化合物在 25℃ 为固态;当其不含芳香部分时,使用的该化合物在 25℃ 为固态或液态。作为含有缩水甘油基和 / 或环氧基的化合物,当其含有芳香部分时,是指其为含有缩水甘油基和 / 或环氧基并且含有芳香环的部分的情况。25℃ 为固态意味着在 25℃ 含有缩水甘油基和 / 或环氧基的化合物是固态的形式。

[0027] 在所述无机微粒中,作为构成金属成分的 Si 的含有量为 50 摩尔%~99.9 摩尔%。若 Si 的含有量不足摩尔 50% 或超过 99.9 摩尔%,则在水解缩合反应时可能会引起凝胶化。作为下限,优选摩尔 60%,更优选 70 摩尔%。作为上限,优选 99.5 摩尔%,更优选 99 摩尔%。

[0028] 而且,由 Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Pb、P、Sb 和 Bi 组成的组中选择的至少一种元素的含有量为 50 摩尔%~0.1 摩尔%。若所述含有量不足 0.1 摩尔% 或超过 50 摩尔%,则不能充分提高耐热性等物性。作为下限,优选 0.1 摩尔%,更优选 0.5 摩尔%。作为上限,优选 30 摩尔%,更优选 20 摩尔%。

[0029] 对于在所述无机微粒中的构成金属成分的量,例如可通过将树脂组合物的固化板进行 X 射线光电子分光法(XPS)分析而进行测定。

[0030] 另外,所述无机微粒中,具有 50 体积%~80 体积%的大于等于 0.5nm 且小于 10nm 的粒子,具有 50 体积%~20 体积%的大于等于 10nm 且小于 100nm 的粒子。作为所述粒度分布,若将无机微粒的粒子全体设为 100 体积%,如果大于等于 0.5nm 且小于 10nm 粒度的粒子不足 50 体积%,则不能充分地减小线膨胀系数。超过 80 体积%时,则可能降低树脂组合物的固化物的玻璃转移点。作为下限,优选 55 体积%,更优选 60 体积%。作为上限,优选 78 体积%,更优选 75 体积%。

[0031] 而且,若大于等于 10nm 且小于 100nm 粒度的粒子小于 20 体积%,或超过 50 体积%,则不能充分地减小线膨胀系数,也不能充分地升高玻璃转移点。作为下限,优选 23 体积%,更优选 25 体积%。作为上限,优选 45 体积%,更优选 40 体积%。

[0032] 通过将粒度分布控制在上述范围内,能够抑制树脂组合物固化时产生的空孔或固化物的破损等。

[0033] 作为所述粒度分布,例如,将树脂组合物的固化板进行小角度 X 射线散射分析并且通过 Fankuchen 方法将由上述分析得到的散射图作成吉尼耶图(Guinier's plot),从而算出惯性半径,然后通过假定粒子的几何学形状为球,求出粒径分布。

[0034] 作为所述无机微粒的含有量,若将树脂组合物设为 100 质量%,则优选下限为 3 质量%,更优选 10 质量%,进一步优选 15 质量%。作为上限,优选 80 质量%。更优选为 70 质量%,进一步优选 60 质量%。

[0035] 而且,作为含有缩水甘油基和 / 或环氧基化合物的含有量,若将树脂组合物设为 100 质量%,则优选其下限为 40 质量%,更优选 50 质量%。作为上限,优选 95 质量%,更优选为 90 质量%,进一步优选为 85 质量%。

[0036] 作为所述树脂组合物的热软化温度,优选下限为 45℃。更优选为 70℃。作为上限,

优选 200℃。更优选为 150℃。

[0037] 另外,作为熔点,优选下限为 80℃。更优选为 100℃。作为上限,优选为 300℃。更优选为 250℃。

[0038] 而且,本发明是以酚类化合物、含有至少一个缩水甘油基和 / 或环氧基的化合物和无机微粒这 3 种成分为必须的树脂组合物,所述树脂组合物也是其固化物中 T_g 以下温度范围内的热膨胀系数 α_1 和 T_g 以上温度范围内的热膨胀系数 α_2 的比率 (α_2/α_1) 小于等于 2.0 的树脂组合物 (3 成分必须的树脂组合物)。

[0039] 所述 3 种成分为必须的树脂组合物含有酚类化合物、至少具有一个缩水甘油基和 / 或环氧基的化合物、以及无机微粒这 3 种成分。而且,这些化合物各自可以使用 1 种或大于等于 2 种,另外,虽然除了这 3 种成分外,还可含有其它成分,但是若将树脂组合物全体设为 100 质量%,则 3 种成分的合计量优选大于等于 5 质量%。更优选大于等于 10 质量%。

[0040] 在所述 3 种成分为必须的树脂组合物中,作为所述 3 种成分的各自的含有比例并不特别限定,可根据后述的种种特性等进行适当设定,例如,树脂组合物中的无机微粒,相对于 100 质量%的固化物全体,优选以下限为 5 质量%,上限为 45 质量%调整各成分。若小于 5 质量%,则有可能不能形成绝缘性和热冲击耐性等物性优异的固化物,若超过 45 质量%,则有可能不能提高固化物的透明性。更优选下限为 10 质量%,上限为 40 质量%,进一步优选下限为 15 质量%,上限为 35 质量%。另外,为了将固化物中无机微粒的含有比例设定在所述范围内,对于 100 质量%的树脂组合物,优选无机微粒的下限为 1 质量%,上限为 45 质量%。更优选下限为 2 质量%,上限为 40 质量%,进一步优选下限为 5 质量%,上限为 35 质量%。通过在树脂组合物中设定这样的范围,可得到绝缘性、热冲击耐性、透明性等特别优异的固化物。

[0041] 作为所述 3 种成分为必须的树脂组合物中所含有的酚类化合物、具有缩水甘油基和 / 或环氧基的化合物、以及无机微粒的质量比 (酚类化合物 / 具有缩水甘油基和 / 或环氧基的化合物 / 无机微粒),例如优选为 10 ~ 50/10 ~ 50/2 ~ 40。

[0042] 作为所述以 3 种成分为必须的树脂组合物,其固化物中, T_g 以下温度范围内的热膨胀系数 α_1 和 T_g 以上温度范围内的热膨胀系数 α_2 的比率 (α_2/α_1) 小于等于 2.0 是合适的,若超过 2.0,则可能绝缘性或热冲击耐性、成型性不充分,从而不能适宜地适用于各种领域。优选小于等于 1.9,更优选小于等于 1.8。

[0043] 而且,作为所述固化物,只要是通过后述的固化方法将含有所述 3 种成分的树脂组合物进行固化得到的固化物即可,也可以为将除含有所述 3 种成分外还含有其它成分的树脂组合物进行固化得到的物质。

[0044] 所述玻璃化转移温度 (T_g) 意味着树脂组合物固化物的玻璃化转移温度,例如,可由通过 TMA 法 (热机械分析法) 得到的“温度 - 尺寸变化量”曲线,在玻璃化转移温度的前后的直线部分引切线,通过将其切线的交点作为玻璃化转移温度而求得。

[0045] 所述 T_g 以下温度范围内的热膨胀系数 α_1 ,意味着对于如上所述通过 TMA 法求得的 T_g 的值,从 $T_g-80^\circ\text{C}$ 到 $T_g-30^\circ\text{C}$ 的平均热膨胀率;所述 T_g 以上温度范围内的热膨胀率 α_2 ,意味着从 $T_g+30^\circ\text{C}$ 到 $T_g+80^\circ\text{C}$ 的平均热膨胀率。

[0046] 作为所述热膨胀系数,例如,能根据以下求出。

[0047] (评价用样板制备条件)

[0048] 将树脂组合物在 110℃ 下混炼、减压脱泡后,注入厚度 1mm 的成型模具,在烘箱中于 110℃ 固化 3 小时、150℃ 固化 3 小时,得到 1mm 厚的树脂板。

[0049] (热膨胀系数测定方法)

[0050] 将得到的树脂板切出 5mm×5mm,通过热机械分析装置(TMA)(压缩法)进行测定。玻璃转化温度(T_g)以及热膨胀系数(α_1 、 α_2)通过得到的温度-变形(尺寸变化量)曲线,如上述求出。另外,作为测定装置,使用岛津制作所制造的“TMA-50”,测定条件为负载为 1g、升温速度为 5℃/min,测定范围为 20℃~250℃。

[0051] 在本发明所述的 3 种成分为必须的树脂组合物中,作为酚类化合物没有特别限定,可以是通常使用的物质。具体地,可以举出例如苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、邻乙基苯酚、对乙基苯酚、混合甲酚、对羟乙基苯酚、对正丙基苯酚、邻异丙基苯酚、对异丙基苯酚、混合异丙基苯酚、邻仲丁基苯酚、间叔丁基苯酚、对叔丁基苯酚、2-烯丙基苯酚、戊基苯酚、对辛基苯酚、对壬基苯酚、2,3-二甲基苯酚、2,4-二甲基苯酚、2,6-二甲基苯酚、3,4-二甲基苯酚、2,4-二仲丁基苯酚、3,5-二甲基苯酚、2,6-二仲丁基苯酚、2,6-二叔丁基苯酚、3-甲基-4-异丙基苯酚、3-甲基-5-异丙基苯酚、3-甲基-6-异丙基苯酚、2-叔丁基-4-甲基苯酚、3-甲基-6-叔丁基苯酚、2-叔丁基-4-乙基苯酚等的至少具有 1 个酚性羟基的化合物;例如邻苯二酚、间苯二酚、联苯酚(biphenol)、双酚 A、双酚 S、双酚 F、苯基苯酚、 α -萘酚、 β -萘酚等具有大于等于 2 个酚性羟基的化合物。其中,优选使用苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、邻苯二酚、苯基苯酚、 β -萘酚等。它们可以单独使用或 2 种或 2 种以上混合使用。

[0052] 作为所述酚类化合物,可以是具有下述构造的物质,在所述构造中,两个或两个以上分别具有至少有 1 个酚性羟基的芳香族骨架彼此之间通过碳原子数大于等于 2 的有机骨架结合起来,所述酚类化合物是具有这种构造的物质的形式,是本发明的优选形式之一。通过使所述酚类化合物具有这种构造,由于构造上的特征,大幅提高了固化性或绝缘性等,从而可以适用于更多的用途。

[0053] 在所述酚类化合物中,芳香族骨架,是至少具有 1 个酚性羟基的芳香环。这种芳香族骨架是具有苯酚型等构造的部位,苯酚型、对苯二酚型、萘酚型、蒽酚型、双酚型(bisphenol)、联苯酚型(biphenol)等是合适的。其中优选苯酚型。而且,这些具有苯酚型等构造的部位,可具有烷基、亚烷基、芳烷基、苯基、亚苯基等适当取代基。

[0054] 在所述酚类化合物中,有机骨架意味着将构成酚类化合物的芳香环骨架彼此结合且以碳原子作为必须的部位。而且,作为碳原子数大于等于 2 的有机骨架,优选具有环构造。环构造,是指具有被称为脂肪族环、芳香族环等的环的构造,作为环,优选环戊烷环、环己烷环、苯环、萘环、蒽环等。另外,作为所述有机骨架,还优选具有三嗪环、磷氮烯环(phosphazene)等含氮原子的环构造和/或芳香环,其中,特别优选具有三嗪环和/或芳香环。另外,所述酚类化合物可以具有所述以外的芳香族骨架或有机骨架,而且,还可以同时具有下述构造,在所述构造中,两个分别至少具有 1 个酚性羟基的芳香族骨架彼此通过碳原子数为 1 的有机骨架(亚甲基)结合在一起。

[0055] 作为所述酚类化合物,当有机骨架具有含氮原子的环构造时,优选氮原子含有率的下限为 1 质量%,上限为 50 质量%。若在该范围外,则可能不能充分提高阻燃性或耐热性等固化物的物性。更优选下限为 3 质量%,上限为 30 质量%,进一步更优选下限为 5 质量%,上限为 20 质量%。

[0056] 另外,氮原子的含有率是指将酚类化合物作为 100 质量%时构成酚类化合物的氮原子的质量比例。

[0057] 而且,作为酚类化合物,优选采用以形成至少具有 1 个酚性羟基的芳香族骨架的化合物(以下称为“形成芳香骨架的化合物”)和形成碳原子数大于等于 2 的有机骨架的化合物(以下称为“形成有机骨架的化合物”)作为必须成分的反应原料来制造。

[0058] 所述反应原料是指下述混合物,该混合物以形成芳香族骨架的化合物和形成有机骨架的化合物作为必须成分,并含有根据需要所使用的其它化合物,还含有进行反应所必须使用的溶剂等。而且,可以各自使用一种或大于等于 2 种形成芳香族骨架的化合物和形成有机骨架的化合物。

[0059] 作为所述形成芳香骨架的化合物,只要是 1 个或大于等于 2 个酚性羟基与芳香环键合的化合物即可,也可以键合 1 个或大于等于 2 个羟基之外的取代基。具体地,可以举出所述至少具有 1 个酚性羟基的化合物、具有大于等于 2 个酚性羟基的化合物等。

[0060] 作为所述形成有机骨架的化合物,优选下述化合物:(1) 具有 α -羟烷基、 α -烷氧基烷基和 α -乙酰氧基烷基中任一个的芳香族类化合物、(2) 具有不饱和键的化合物、(3) 具有醛基、酮基等羰基的化合物、(4) 具有大于等于 2 种上述特定的活性基或活性部位的化合物、(5) 具有氨基、羟烷基氨基和二(羟烷基)氨基中的任一个的化合物等。

[0061] 作为所述(1)的芳香族类化合物,优选对苯二甲醇、对苯二甲醇二甲基醚、对二乙酰氧基甲基苯、间苯二甲醇、间苯二甲醇二甲基醚、间二乙酰氧基甲基苯、对二羟基异丙基苯、对二甲氧基异丙基苯、对二乙酰氧基异丙基苯、三羟基甲基苯、三羟基异丙基苯、三甲氧基甲基苯、三甲氧基异丙基苯、4,4'-羟基甲基联苯、4,4'-甲氧基甲基联苯、4,4'-乙酰氧基甲基联苯、3,3'-羟基甲基联苯、3,3'-甲氧基甲基联苯、3,3'-乙酰氧基甲基联苯、4,4'-羟基异丙基联苯、4,4'-甲氧基异丙基联苯、4,4'-乙酰氧基异丙基联苯、3,3'-羟基异丙基联苯、3,3'-甲氧基异丙基联苯、3,3'-乙酰氧基异丙基联苯、2,5-羟基甲基萘、2,5-甲氧基甲基萘、2,5-乙酰氧基甲基萘、2,6-羟基甲基萘、2,6-甲氧基甲基萘、2,6-乙酰氧基甲基萘、2,5-羟基异丙基萘、2,5-甲氧基异丙基萘、2,5-乙酰氧基异丙基萘、2,6-羟基异丙基萘、2,6-甲氧基异丙基萘、2,6-乙酰氧基异丙基萘等。

[0062] 作为所述(2)具有不饱和键的化合物,优选二乙烯基苯、二异丙烯基苯、三乙烯基苯、三异丙烯基苯、二环戊二烯、冰片烯、萜烯类等。

[0063] 作为所述(3)具有羰基的化合物,碳原子数小于等于 15 的各种醛类或酮类是适宜的,优选苯甲醛、辛醛、环己酮、苯乙酮、羟基苯甲醛、羟乙基苯基酮、巴豆醛、肉桂醛、乙二醛、戊二醛、对苯二甲醛、环己烷二醛、三环癸烷二醛、降莰烷二醛、辛二醛(スベルアルデヒド)等。

[0064] 在所述(4)的具有大于等于 2 种特定的活性基团或活性部位的化合物中,作为具有羰基和不饱和键的化合物,优选异丙烯基苯甲醛、异丙烯基苯乙酮、香茅醛、柠檬醛、紫苏醛等。另外,作为具有 α -羟烷基或 α -烷氧基烷基,并且还有不饱和键的化合物,优选二羟基甲基苯乙烯、二羟基甲基 α -甲基苯乙烯、二甲氧基甲基苯乙烯、二甲氧基甲基 α -甲基苯乙烯、羟基甲基二乙烯基苯、羟基甲基二异丙基苯、甲氧基甲基二乙烯基苯、甲氧基甲基二异丙基苯等。

[0065] 作为所述(5)具有氨基、羟烷基氨基、二(羟烷基)氨基中任一个的化合物,优选

三聚氰胺、二羟甲基三聚氰胺、三羟甲基三聚氰胺、甲基胍胺 (acetoguanamine)、二羟甲基甲基胍胺、四羟甲基甲基胍胺、苯代三聚氰胺、二羟甲基苯代三聚氰胺、四羟甲基苯代三聚氰胺等三嗪类；尿素、二羟甲基尿素、四羟基甲基尿素等尿素及其衍生物；乙二胺、二羟甲基乙二胺、四羟甲基乙二胺、六乙二胺、二羟甲基六乙二胺、四羟甲基六乙二胺、对亚二甲苯基二胺、对二羟甲基氨基苯、间亚二甲苯基二胺、间二羟甲基氨基苯等胺类；4,4'-氧代二苯胺、4,4'-氧代二羟甲基苯胺、4,4'-亚甲基二苯胺、4,4'-亚甲基二羟甲基苯胺等苯胺类等。这些当中,优选具有三聚氰胺、苯代三聚氰胺、甲基胍胺等三嗪骨架的化合物等。

[0066] 作为所述反应原料,优选以形成芳香族骨架的化合物(以下称为“原料A”)和形成所述(1)~(5)中至少任意1种有机骨架的化合物(以下称为“原料B”)为必须成分。更优选,以原料A和形成所述(1)~(4)中至少任意1种有机骨架的化合物(以下称为“原料B1”)、形成所述(5)的有机骨架的化合物(以下称为“原料B2”)为必须成分。作为该情况的反应原料的反应顺序,优选在反应开始前预先混合原料A、原料B1和原料B2,从而在原料A和原料B1的反应结束前使原料B2进行反应。例如,优选使原料A、原料B1和原料B2同时反应,或在第一阶段使原料A和原料B2反应后,然后在第二阶段进一步使原料B1反应。这样,能更确实地提高阻燃性,而且能适宜地适用于电子材料等的成型材料或粘合剂、涂料等。更优选,在第二阶段使原料A和原料B2反应后,然后在第二阶段进一步使原料B1进行反应。

[0067] 作为在制造所述酚类化合物时使用的原料A和原料B的摩尔配比,优选下限为1/1,上限为10/1。若原料A比1/1的比例中的原料A少,则在制造树脂组合物时可能凝胶化,若原料A比10/1的比例中的原料A多,则有可能不易表现出阻燃性等固化物的物性。为了使树脂组合物在高温下可以发挥高强度,更优选下限为1.3/1,上限为8/1,进一步优选下限为1.8/1,上限为5/1。

[0068] 而且,作为所述酚类化合物,优选在催化剂的存在下使所述反应原料进行反应。作为在酚类化合物制造时能使用的催化剂,只要是能使所述反应原料进行反应的物质即可。

[0069] 所述催化剂使原料B1进行反应时,作为酸催化剂,优选盐酸、硫酸、磷酸、对甲基磺酸、甲磺酸等无机酸或有机磺酸;其他还有三氟化硼或其配位化合物;三氟甲磺酸、杂多酸等超强酸;活性白土、合成沸石、磺酸型离子交换树脂、全氟链烷烃磺酸型离子交换树脂等固体酸催化剂等。

[0070] 作为使所述原料B1进行反应时催化剂的使用量,虽然根据各自的酸强度适当设定,但是若将原料B1设为100重量份,优选下限为0.001重量份,上限为100重量份。作为在这些范围内能成为均匀体系的催化剂,优选三氟甲磺酸、甲磺酸、三氟化硼等,作为这些的使用量,优选下限为0.001重量份,上限为5重量份。作为非均匀体系的离子交换树脂或活性白土等的使用量,优选下限为1重量份,上限为100重量份。

[0071] 所述催化剂使原料B2进行反应时,优选下述催化剂:作为碱性催化剂,可以举出氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡等碱金属或碱土金属的氢氧化物以及它们的氧化物、氨、1~3级胺类、六甲撑四胺、碳酸钠等;作为酸催化剂,可以举出盐酸、硫酸、磺酸等无机酸、草酸、醋酸等有机酸、路易斯酸;醋酸锌等2价金属盐等。

[0072] 另外,本发明的树脂组合物作为电气电子材料用的环氧树脂固化剂使用时,由于金属等无机物作为催化剂残渣残留是不理想的,所以优选使用作为碱性催化剂的胺类、作

为酸性催化剂的有机酸。

[0073] 另外,在原料 B2 的反应后,根据需要,优选进行中和、水洗以除去盐类等不纯物。而且,作为催化剂使用胺类时,希望不进行中和、水洗等除去不纯物的步骤。

[0074] 所述酚类化合物,虽然可通过使原料 A 中的芳香环与原料 B 中取代基进行缩合而得到,但此时生成酚类化合物的同时会产生羧酸或醇、以及水等副产物。所述羧酸或醇、以及水等副产物可通过在反应中或反应后在减压下蒸馏除去,或者进行与溶剂的共沸等操作,由此可容易地从反应生成物中去除这些副产物而不需要烦杂的工序。另外,所述反应生成物意味着含有通过上述反应得到的全部物质的混合物,除了酚类化合物和羧酸或醇、水等副产物之外,还包括根据必要使用的催化剂和后述的溶剂等。

[0075] 对于制造所述酚类化合物的反应条件,作为反应温度,优选能挥发蒸馏除去羧酸或醇、以及水等副产物的温度,例如优选下限为 100℃,上限为 240℃。更优选下限为 110℃,上限为 180℃,进一步优选下限为 130℃,上限为 160℃。这样,在制造酚类化合物时,虽然生成羧酸等副产物,但可以容易地从反应生成物中除去这些副产物。另外,反应时间虽然依赖于使用的原料、催化剂的种类或量、反应的温度等,但是优选原料 A 和原料 B 的反应充分结束为止,即不生成羧酸或醇、并且不生成水为止,优选下限为 30 分,上限为 24 小时。更优选下限为 1 小时,上限为 12 小时。

[0076] 作为所述酚类化合物制造中的反应方法,可在溶剂的存在下进行反应,作为溶剂,优选使用对原料 A 和原料 B 的反应无活性的有机溶剂,能使用甲醇、乙醇等醇类;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类;甲苯、二甲苯、一氯苯、二氯苯等芳香族烃类;乙酸乙酯;乙二醇单甲醚;N,N 二甲基甲酰胺等。通过使用溶剂,能使原料在溶剂中均质化溶解。而且,在使原料 B1 进行反应时优选在无溶剂下进行反应。

[0077] 对于所述酚类化合物的制造,在从反应生成物中分离除去羧酸、醇、水等副产物或溶剂时,优选通过在 0.1kPa ~ 10kPa 的减压下,在所述温度下蒸馏除去。此时,由于可能会蒸馏除去未反应的酚类,优选在反应充分结束后进行。

[0078] 作为所述原料 B 中的 (3) 的化合物,若使用各种醛类,则得到所谓的酚树脂,若在酸催化剂的存在下通过公知的方法使酚类和醛类反应,则得到线型热塑性酚醛树脂型 (Novolak) 酚树脂,若在碱性催化剂的存在下通过公知的方法使酚类和醛类反应则得到热固性酚醛树脂型 (resolo) 酚树脂。可以使用这些酚树脂。另外,将原料 B 中的醛类 ((3) 的化合物) 和原料 C 中的三胺类与原料 A 反应得到的“含有三嗪环多元酚”,在阻燃性方面优异,可适用作树脂组合物的成分。

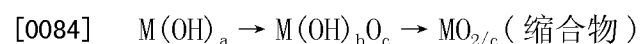
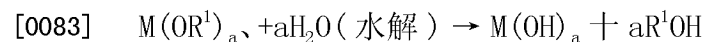
[0079] 本发明中以 2 种成分为必须的树脂组合物和以 3 种成分为必须的树脂组合物(以下也简称为“本发明的树脂组合物”)中,作为含有缩水甘油基和 / 或环氧基的化合物,可以举例下述物质,例如双酚 A、双酚 F、双酚 S 等双酚类和表卤醇(表氯醇等)通过缩合反应得到的表双型(epi-bistype)缩水甘油醚型环氧树脂;将双酚 A、双酚 F、双酚 S 等双酚类和表卤醇的缩合反应得到的表双型缩水甘油醚型环氧树脂与双酚 A、双酚 F、双酚 S 等双酚类再进行加成反应得到的高分子量表双型缩水甘油醚型环氧树脂;将由苯酚、甲酚、二甲苯酚、萘酚、间苯二酚、儿茶酚、双酚 A、双酚 F、双酚 S 等酚类和甲醛、乙醛、丙醛、苯甲醛、羟基苯甲醛、水杨醛、二环戊二烯、萘烯、香豆素、对亚二甲苯基乙二醇二甲醚、对亚二甲苯基二氯、二羟基甲基联苯等进行缩合反应得到的多元酚类进一步与表卤醇进行缩合反应得到的

线型热塑性酚醛树脂·芳烷型缩水甘油醚型环氧树脂；四甲基联苯酚、四甲基双酚 F、对苯二酚、萘二酚等与表卤醇进行缩合反应得到的芳香族结晶性环氧树脂以及进一步与上述双酚类或四甲基联苯、四甲基双酚 F、对苯二酚、萘二酚等进行加成反应得到的芳香族结晶性环氧树脂的高分子量物质；将上述双酚类或四甲基联苯、四甲基双酚 F、对苯二酚、萘二酚等芳香骨架氢化后的脂环式二醇类或乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、PEG600、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、丙基乙二醇、丙二醇、PPG、丙三醇、二丙三醇、四丙三醇、聚丙三醇、三羟甲基丙烷及其多聚体、季戊四醇及其多聚体、葡萄糖、果糖、乳糖、麦芽糖等单 / 多糖类和表卤醇通过缩合反应得到的脂肪族缩水甘油醚型环氧树脂；(3,4-环氧环己烷) 甲基 3', 4'-环氧环己基羧酸酯等具有环氧环己烷骨架的环氧树脂；四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、苯甲酸和表卤醇通过缩合反应得到的缩水甘油酯型环氧树脂；氢化双酚或乙二醇类与表卤醇通过缩合反应得到的缩水甘油醚型环氧树脂；乙内酰脲或氰尿酸、三聚氰胺、苯并三聚氰胺与表卤醇通过缩合反应得到的室温下固态的含有叔胺的缩水甘油醚型环氧树脂；联苯型环氧树脂、萘型环氧树脂等芳香族多环式环氧树脂等。另外，也可以是通过将这些环氧树脂与多元酸类和 / 或双酚类进行加成反应而得到的在分子中具有环氧基的化合物（下文有时也称作含有这种化合物的“环氧树脂”）。它们可以单独使用 1 种或者混合使用 2 种或 2 种以上。其中，在以光照射时外观老化的抑制为目的时，更优选使用上述脂肪族缩水甘油醚型环氧树脂或具有环氧环己烷骨架的环氧树脂。

[0080] 所述含有缩水甘油基和 / 或环氧基化合物，虽然是作为本发明树脂组合物的必须成分能适宜使用的物质，但作为以 3 种成分为必须的树脂组合物，只要至少含有缩水甘油基和 / 或环氧基即可，并不特别限定，可以是固体状的化合物，也可以是液体状的化合物。所以，对于所述含有缩水甘油基和 / 或环氧基化合物，作为所述的线型热塑性酚醛树脂·芳烷型缩水甘油醚型环氧树脂，可以使用将酚类与甲醛等通过缩合反应得到的酚类物质再进一步与表卤醇进行缩合反应得到的物质，也可以使用作为含有叔胺的缩水甘油醚型环氧树脂在室温下为液体状的物质。

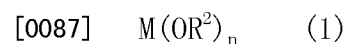
[0081] 本发明的树脂组合物中，作为无机微粒，只要是由金属或金属化合物等无机化合物构成的微粒即可，并不特别限定。其中，无机化合物可以是醇盐化合物（优选金属醇盐化合物）和 / 或羧酸盐化合物（优选羧酸金属盐）的水解缩合物，优选通过溶胶 - 凝胶法制造的水解缩合物。更优选醇盐化合物经溶胶 - 凝胶法制造的水解缩合物。另外，所谓水解缩合物意味将由水解反应得到的物质进一步进行缩合反应得到的化合物。

[0082] 下面显示了醇盐化合物或羧酸盐化合物的水解反应和缩合反应。

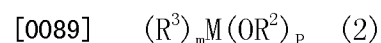


[0085] （式中，M 表示金属元素，R¹ 表示烷基或酰基。a、b 和 c 是任意的数值）。

[0086] 作为所述醇盐化合物或羧酸盐化合物，优选由下式 (1) 表示的化合物和 / 或由下式 (2) 表示的化合物：



[0088] （式中，M 表示金属元素，R² 表示烷基或酰基，n 表示 1 ~ 7 的整数）



[0090] （式中，M 和 R² 是与式 (1) 相同，R³ 表示有机基团，m 和 p 表示 1 ~ 6 的整数）。R²

和 R^3 可相同或相异。

[0091] 在上述式 (1) 和 (2) 中, 作为 R^2 的烷基, 碳原子数为 1 ~ 5 的烷基是适宜的, 优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基等。另外, 作为 R^2 的酰基, 碳原子数为 1 ~ 4 的酰基是适宜的, 优选乙酰基、丙酰基、丁酰基等。

[0092] 在上述式 (2) 中, 作为 R^3 的有机基团, 碳原子数为 1 ~ 8 的有机基团是适宜的, 优选甲基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基等烷基; 3- 氟丙基等氟代烷基; 2- 巯基丙基等含有巯基的烷基; 2- 氨基乙基、2- 二甲基氨基乙基、3- 氨基丙基、3- 二甲基氨基丙基等含有氨基的烷基; 苯基、甲苯基、乙苯基、甲氧基苯基、乙氧基苯基、氟苯基等芳基; 苄基等芳烷基; 2- 环氧丙氧基乙基、3- 环氧丙氧基丙基、2-(3,4- 环氧环己基) 乙基等含有环氧基的有机基团; 乙烯基、3-(甲基) 丙烯酰氧基丙基等含有不饱和基团的有机基团; 乙酰丙酮化物 (acetylacetonate) 基等。

[0093] 在所述通式 (1) 和通式 (2) 中, 作为金属元素 M, 只要是能采用所述通式 (1) 和通式 (2) 表示的化合物的构造的金属元素即可, 可以是周期表中的任意金属, 但是选自下述至少 1 种的金属元素是特别适用的: B、Al、Ga、In、Tl 等 III B 族 (第 13 列); C、Si、Ge、Sn、Pb 等 IVB 族 (第 14 列); Ti、Zr、Zn、Ca、Na、Li、Te、Mg、Ni、Cr、Ba、Ta、Mo、Tb、Cs 等。其中优选 Al、In、Zn 或 Si。更优选 Si。

[0094] 作为所述金属元素是 Si 时的醇盐化合物或羧酸盐化合物, 下述物质是适用的, 例如, 四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、四正丁氧基硅烷、四异丁氧基硅烷、四仲丁氧基硅烷、四叔丁氧基硅烷等四烷氧基硅烷类; 甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、异丙基三甲氧基硅烷、异丙基三乙氧基硅烷、3,3,3- 三氟丙基三甲氧基硅烷、3,3,3- 三氟丙基三乙氧基硅烷、3- 巯丙基三甲氧基硅烷、3- 氨基丙基三甲氧基硅烷、N- 苯基-3- 氨基丙基三甲氧基硅烷、3- 氨基丙基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苄基三甲氧基硅烷、苄基三乙氧基硅烷、3- 环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3- 环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、2-(3,4- 环氧基环己基) 乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4- 环氧基环己基) 乙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、3-(甲基) 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基) 丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等三烷氧基硅烷类; 二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、二乙基二乙氧基硅烷、二正丙基二甲氧基硅烷、二正丙基二乙氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二异丙基二乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷等二烷氧基硅烷类; 四乙酰氧基硅烷、四丙酰氧基硅烷等四酰氧基硅烷类; 甲基三乙酰氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷等三酰氧基硅烷类; 二甲基二乙酰氧基硅烷、二乙基二乙酰氧基硅烷等二酰氧基硅烷类; 乙酸锌等锌化合物等。这些当中, 优选四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷。作为这样的醇盐化合物, 优选通过含有烷氧基硅来形成。

[0095] 所述金属元素是 Si 以外的情况时, 作为醇盐化合物, 下述物质是适宜的, 例如: LiOCH_3 、 NaOCH_3 、 $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{Ga}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Y}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Pb}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_3\text{H}_7)_5$ 、 $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ 、 $\text{La}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Nd}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、

Ti(OCH₃)₄、Ti(OC₂H₅)₄、Ti(iso-OC₃H₇)₄、Ti(OC₄H₉)₄、Zr(OCH₃)₄、Zr(OC₂H₅)₄、Zr(OC₃H₇)₄、Zr(OC₄H₉)₄等单一金属醇盐化合物；La[Al(iso-OC₃H₇)₄]₃、Mg[Al(iso-OC₃H₇)₄]₂、Mg[Al(sec-OC₄H₉)₄]₂、Ni[Al(iso-OC₃H₇)₄]₂、(C₃H₇O)₂Zr[Al(OC₃H₇)₄]₂、Ba[Zr(OC₂H₅)₉]₂等的复合金属醇盐化合物等。

[0096] 作为所述通式(1)和通式(2)表示的化合物的使用比例,考虑到所得到的无机微粒和构成树脂组合物的成分的亲和性,若将所述通式(1)和通式(2)表示的化合物的总量为100质量%,对于所述以2种成分为必须的树脂组合物,优选通式(1)表示的化合物大于等于80质量%。更优选大于等于90质量%。另外,对于以3种成分为必须的树脂组合物,优选式(1)表示的化合物大于等于40质量%,更优选大于等于50质量%。

[0097] 对于所述以2种成分为必须的树脂组合物,作为所述金属醇盐化合物和/或羧酸金属盐的使用量,相对于100质量%含有缩水甘油基和/或环氧基化合物,优选下限20质量%,更优选40质量%,进一步优选60质量%。作为上限,优选200质量%,更优选180质量%,进一步优选160质量%。

[0098] 对于所述水解和缩合反应,为了促进反应,可以使用1种或大于等于2种的金属螯合物。在所述式(2)中,R³是乙酰丙酮化物时,其羧酸金属盐可称为金属螯合物。

[0099] 作为所述金属螯合化合物,例如优选为1种或1种以上选自自由Zr(OR⁴)_q(R⁵COCHCOR⁶)_{4-q}、Ti(OR₄)_r(R⁵COCHCOR⁶)_{4-r}、以及Al(OR⁴)_s(R⁵COCHCOR⁶)_{4-s}组成的组中的化合物、或其部分水解物等。

[0100] 在所述金属螯合物中,R⁴和R⁵表示碳原子数为1~6的有机基团,R⁶表示碳原子数为1~6的有机基团或碳原子数1~16的烷氧基,q和r是0~3的整数,s是0~2的整数。R⁴~R⁶可相同或相异。作为在R⁴和R⁵中碳原子数为1~6的有机基团,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、苯基等是合适的。另外,作为在R⁶中碳原子数为1~16的烷氧基,甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基等是合适的。

[0101] 作为所述金属螯合物,下述化合物是适宜的:三-正丁氧基·乙基乙酰乙酸锆、二-正丁氧基·二(乙基乙酰乙酸)锆、正丁氧基·三(乙基乙酰乙酸)锆、四(正丙基乙酰乙酸)锆、四(乙酰丙酮)锆、四(乙基乙酰乙酸)锆等锆螯合物;二-异丙氧基·二(乙基乙酰乙酸)钛、二-异丙氧基·二(乙酰乙酸)钛、二-异丙氧基·二(乙酰丙酮)钛等钛螯合化合物;二-异丙氧基·乙基乙酰乙酸铝、二-异丙氧基·乙酰丙酮铝、异丙氧基·二(乙基乙酰乙酸)铝、异丙氧基·二(乙酰丙酮)铝、三(乙基乙酰乙酸)铝、三(乙酰丙酮)铝、单乙酰丙酮·二(乙基乙酰乙酸)铝等铝螯合物等。这些当中,优选三-正丁氧基·乙基乙酰乙酸锆、二-异丙氧基·二(乙酰乙酸)钛、二-异丙氧基·乙基乙酰乙酸铝、三(乙基乙酰乙酸)铝。

[0102] 作为所述金属螯合物的使用量,相对于100重量份的所述式(1)表示的化合物和/或式(2)表示的化合物,优选小于等于30重量份。若超过30重量份,则可能成型品的表面外观不充分。更优选小于等于20重量份,进一步优选小于等于10重量份。

[0103] 对于所述醇盐化合物、羧酸盐化合物及作为它们的水解缩合物的无机微粒,以提高得到的树脂组合物的刚性为目的,可以配合1种或2种或2种以上胶体氧化硅和/或胶体氧化铝。

[0104] 所述胶体氧化硅,是将高纯度的硅酸酐分散在水和 / 或亲水性有机溶剂中的分散液,其平均粒径为 5nm ~ 100nm,优选 10nm ~ 50nm,固形成分浓度在 10 质量% ~ 40 质量% 的范围。作为胶体氧化硅,可以使用スノーテックス、インプロパノールシリカゾル、メタノールシリカゾル(均为商品名,日产化学工业社制)、カタロイド、オスカル(均为商品名、触媒化成工业社制)、Ludex(商品名,美国杜邦公司制)、Syton(商品名、美国モンサント公司制)、Nalcoag(商品名、美国ナルコケミカル社制)等。

[0105] 所述胶体氧化铝,是将水作为分散介质的 pH 2 ~ 6 的范围的氧化铝溶胶,或是将亲水性有机溶剂作为分散介质的氧化铝溶胶,其平均粒径为 5nm ~ 200nm,优选为 10nm ~ 100nm,固形成分浓度在 5 质量% ~ 30 质量% 的范围内。作为氧化铝,优选合成氧化铝、勃姆石、假勃姆石等。作为胶体状氧化铝,优选氧化铝溶胶 -100 (ALUMINASOL-100)、氧化铝溶胶 -200、氧化铝溶胶 -500(均为商品名,日产化学工业社制)等。

[0106] 作为所述胶体氧化硅和 / 或胶体氧化铝的配合量,对于 100 重量份由醇盐化合物或羧酸盐化合物得到的无机微粒的固形成分,通过固形成分换算,优选小于等于 60 重量份。若超过 60 重量份,则可能成型品的表面外观不佳。更优选小于等于 40 重量份。

[0107] 另外,在所述无机微粒中,可含有水解性金属盐的水解缩合物,作为水解性金属盐,可以举出 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuCl_2 、 CuSO_4 等铜盐; TiCl_4 、 TiCl_2 、 TiSO_4 等钛盐; $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 YCl_3 等钇盐; ZrSO_4 、 ZrCl_2 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$ 等锆盐; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、 CrCl_3 等铬盐; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等铝盐; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 NiCl_2 等镍盐等是适宜的,可以使用这些物质中的 1 种或 2 种或 2 种以上。作为这样的水解性金属盐的水解缩合物,可以是构成醇盐化合物和 / 或羧酸盐化合物的水解缩合物的 1 种成分,作为粒子也可以是混合物。

[0108] 另外,作为本发明的以 3 种成分为必须的树脂组合物所含有的无机微粒,优选氧化硅 (silicon oxide) 类微粒。氧化硅类微粒是指具有至少含有硅 (Si) 原子和氧原子 (O) 的骨架的微粒,例如,可以适当地使用莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、滑石 ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、硅酸钡 ($\text{BaO} \cdot 8\text{SiO}_2$)、堇青石 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 / 5\text{SiO}_2$) 等。

[0109] 对于这样的氧化硅类微粒,作为构成金属成分的 Si 的含有比例,相对于总量 100 摩尔% 的构成金属成分,优选下限为 50 摩尔%。若小于 50 摩尔%,则可能不能充分提高耐热性等物性。更优选下限为 60 摩尔%,进一步优选 70 摩尔%。而且,优选上限为 99.5 摩尔%,更优选 99 摩尔%。

[0110] 另外,对于所述氧化硅类微粒,可以含有其它金属原子作为构成金属成分,例如由 Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Pb、P、Sb 和 Bi 组成的组中选择至少 1 种或 1 种以上的元素是适宜的。作为这些金属元素的含有量,相对于总量 100 摩尔% 的构成金属成分,优选上限为 50 摩尔%。若超过 50 摩尔%,则不能充分地提高耐热性等物性。更优选上限为 30 摩尔%,进一步优选为 20 摩尔%。而且,优选下限为 0.1 摩尔%,更优选为 0.5 摩尔%。

[0111] 在所述氧化硅类微粒中,作为构成金属成分量,例如,能通过将树脂组合物的固化板进行 X 射线光子电子分光法 (XPS) 分析从而进行测定。

[0112] 作为所述以 3 种成分为必须的树脂组合物所含有的无机微粒的粒度分布,若无机微粒全体为 100 体积%,则优选大于等于 0.5nm 且小于 10nm 的粒子为 25 体积% ~ 65 体积%,大于等于 10nm 且小于 100nm 的粒子为 35 体积% ~ 75 体积%。若大于等于 0.5nm 且小于 10nm 粒度的粒子小于 25 体积%,则可能不能充分地降低热膨胀系数,若超过 65 体积%,

则可能不能充分地提高树脂组合物的固化物的玻璃转移点。更优选下限为 30 体积%，上限为 63 体积%，进一步更优选下限为 40 体积%，上限为 61 体积%。而且，大于等于 10nm 且小于 100nm 粒度的粒子小于 35 体积%或超过 75 体积%，也可能不能充分地降低热膨胀系数、不能充分地提高玻璃转移点。更优选，下限为 37 体积%，上限为 70 体积%，进一步优选下限为 30 体积%，上限为 60 体积%，通过将粒度分布在所述范围内，可以抑制使树脂组合物固化时生成的空孔或固化物的破损等。

[0113] 对于所述粒度分布，例如，将树脂组合物的固化板进行小角度 X 射线散射分析，通过 Fankuchen 的方法将由上述分析得到的散射图作成吉尼耶图，从而算出惯性半径，然后通过假定粒子的几何学形状为球，求出粒径分布。更详细的条件如下所示。

[0114] (无机微粒的惯性半径测定)

[0115] 将在所述热膨胀率测定方法中按照“评价用样品板制备条件”所得到的树脂板切出 5cm×5cm，用于小角度 X 射线散射分析。对于小角度 X 射线散射图谱测定，使用理学电气社制造的 X 射线衍射装置“RINT-2400”，通过多层面镜单色仪 (multilayer mirror monochrometer) 将入射 X 射线单色化，然后使其从 3 个缝隙通过后照射在树脂板上，通过真空路径，使用在相机长度方向 250mm 处设置的闪烁计数器检出散射的 X 射线。此时的详细条件如下所述。

[0116] 通过 Fankuchen 的方法将得到的散射图作成吉尼耶图，算出惯性半径，然后通过假定粒子的几何学形状为球，从而求得粒径分布。

[0117] (详细条件)

[0118] 使用 X 光 :CuK α

[0119] 管电压、管电流 :40kV、200mA

[0120] 操作方法 :透过法 (2 θ 单独操作)

[0121] 扫描范围 :2 θ

[0122] 步幅间隔 :0.1 ~ 5.0deg、0.01deg

[0123] 计数时间 :30 分钟

[0124] 作为所述以 3 种成分为必须的树脂组合物含有的无机微粒的特别优选形式，是氧化硅类微粒，作为其构成金属成分，含有 50 摩尔%~100 摩尔%的 Si、50 摩尔%~0 摩尔%的选自 Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Pb、P、Sb 和 Bi 组成的组中的至少 1 种或 1 种以上的元素，作为其粒度分布，大于等于 0.5nm 且小于 10nm 的粒子为 25 体积%~65 体积%，大于等于 10nm 且小于 100nm 的粒子为 35 体积%~75 体积%。

[0125] 另外，作为所述以 3 种成分为必须的树脂组合物所含有的无机微粒，是独立的球状粒子和 / 或其凝集体，作为凝集体的平均粒径优选小于等于 100 μ m。若超过 100 μ m，则所述无机微粒不能在树脂组合物中均一分散，强度特性可能不充分。更优选小于等于 5 μ m，进一步优选小于等于 2 μ m。

[0126] 而且，“独立的球状粒子”意味着由无机微粒形成的一次粒子，“凝集体”意味着一次粒子通过凝集，新形成的二次粒子。

[0127] 对于本发明的树脂组合物中使用的无机微粒，当进行 ^{29}Si -DD/MAS-NMR 测定时，在 -120ppm ~ -40ppm 的范围出现的峰中，若将来源于 4 个 Si 与 SiO_4 原子团成键的构造的峰面积设为 A_{Q4} ，将来源于 3 个 Si 与 SiO_4 原子团成键的构造的峰面积设为 A_{Q3} ，将来源于 3

个 Si 与 R-SiO₃ (R 为与 Si 之间不含 O 的有机基团) 原子团成键的构造的峰面积设为 A_{T3}, 将来源于 2 个 Si 与 R-SiO₃ (R 为与 Si 之间不含 O 的有机基团) 原子团成键的构造的峰面积设为 A_{T2}, 则优选具有 A_{Q3}/A_{Q4} 为 0.01 ~ 1.0、A_{T2}/A_{T3} 为 0.01 ~ 1.0、且 (A_{T2}+A_{T3})/(A_{Q3}+A_{Q4}) 为 0.01 ~ 2.0 的构造。这样的含有多元酚和无机微粒作为必须成分的阻燃性树脂组合物也是本发明的优选形式之一, 其中, 对于所述无机微粒, 在进行 ²⁹Si-DD/MAS-NMR 测定时, 在 -120ppm ~ -40ppm 的范围出现的峰中, 若将由于 4 个 Si 与 SiO₄ 原子团成键的构造出现的峰的面积设为 A_{Q4}, 将由于 3 个 Si 与 SiO₄ 原子团成键的构造出现的峰的面积设为 A_{Q3}, 将由于 3 个 Si 与 R-SiO₃ (R 为与 Si 之间不含 O 的有机基团) 原子团成键的构造出现的峰的面积设为 A_{T3}, 将由于 2 个 Si 与 R-SiO₃ (R 为与 Si 之间不含 O 的有机基团) 原子团成键的构造出现的峰的面积设为 A_{T2}, 则具有 A_{Q3}/A_{Q4} 为 0.01 ~ 1.0、A_{T2}/A_{T3} 为 0.01 ~ 1.0、且 (A_{T2}+A_{T3})/(A_{Q3}+A_{Q4}) 为 0.01 ~ 2.0 的构造的阻燃性树脂组合物。

[0128] 所述无机微粒优选为将 50 质量% ~ 99 质量% 的四烷氧基硅烷、1 质量% ~ 50 质量% 三烷氧基硅烷和 / 或二烷氧基硅烷通过水解缩合得到的物质。另外, 所述多元苯酚优选具有下述构造, 在所述构造中, 2 个或 2 个以上分别具有至少 1 个酚性羟基的芳香族骨架通过碳原子数大于等于 2 的有机基团的介导而彼此结合。

[0129] 所述 A_{Q3}/A_{Q4}、A_{T2}/A_{T3} 和 (A_{T2}+A_{T3})/(A_{Q3}+A_{Q4}) 均为积分强度比, 是各峰的积分面积 (积分强度值) 的比率, 所述的峰是通过波形分离将由 ²⁹Si-DD/MAS-NMR 测定法观察到的各个峰进行分离而得到的。其中, ²⁹Si-DD/MAS-NMR 测定法是关于硅原子的固体 NMR 测定法的 1 种。在该测定法中, 对于观测核施加 1 次脉冲, 只在取得信号期间进行 ¹H 去耦。由于不发生由于核欧佛豪瑟效果引起的信号增强, 因此得到有定量性的信号。²⁹Si-DD/MAS-NMR 测定的条件, 例如, 可按下述条件设定, 照射脉冲可以根据测定核的驰豫时间适宜调整, 并且积分次数和试样旋转数也可以根据测定时使用的样品旋转径适宜调整。

[0130] ²⁹Si-DD/MAS-NMR 测定的条件例

[0131] 核磁共振装置 : BRUKER 社制 “AVANCE400”

[0132] 使用探头 : 4mmMAS 探头

[0133] 测定核物质 : ²⁹Si (观测核磁共振频率 : 79.487MHz)

[0134] 测定模式 : DD-MAS (偶极子去耦 / 魔角旋转, dipolar decoupling/magic angle spinning) 法

[0135] 照射脉冲 : 10 度 ~ 60 度脉冲

[0136] 重复脉冲时间 : 大于等于 60 秒

[0137] 积分次数 : 200 次 ~ 10000 次

[0138] 试样旋转数 : 3kHz ~ 15kHz

[0139] 观测温度 : 300K

[0140] 外部基准物质 : 3-(三甲基甲硅烷基)丙烷-1-磺酸钠 : 化学位移值为 1.534ppm。

[0141] 在所述各积分强度比中的 A_{Q4} 表示来源于 4 个 Si 与 SiO₄ 原子团成键的构造 (将具有该构造的硅氧化物成分作为 Q⁴ 硅氧化物成分) 的峰面积, A_{Q3} 表示来源于 3 个 Si 与 SiO₄ 原子团成键的构造 (将具有该构造硅氧化物成分作为 Q³ 硅氧化物成分) 的峰面积, A_{T3} 表示来源于 3 个 Si 与 R-SiO₃ (R 为与 Si 之间不含 O 的有机基团) 原子团成键的构造 (将具有该构造硅氧化物成分作为 T³ 硅氧化物成分) 的峰面积, A_{T2} 表示来源于 2 个 Si 与 R-SiO₃ (R

为与 Si 之间不含 O 的有机基团) 原子团成键的构造(将具有该构造硅氧化物成分作为 T² 硅氧化物成分) 的峰面积。

[0142] 在上述测定条件下, 表示 Q⁴ 硅氧化物成分的存在峰在 -120ppm ~ -105ppm 具有峰端, 表示 Q³ 硅氧化物成分的存在峰在 -105ppm ~ -90ppm 具有峰端。而且, 表示 T³ 硅氧化物成分和 T² 硅氧化物成分的存在各峰中, 峰端的位置随着 R 的种类进行变化。例如, 在 R 为不饱和烃骨架的有机基团的情况下, 表示 T³ 硅氧化物成分存在峰在 -80ppm ~ -70ppm 具有峰端, 表示 T² 硅氧化物成分存在峰在 -75ppm ~ -60ppm 具有峰端。另外, 在 R 为饱和烃骨架的有机基团的情况下, 表示 T³ 硅氧化物成分存在峰在 -70ppm ~ -60ppm 具有峰端, 表示 T² 硅氧化物成分存在峰在 -60ppm ~ -50ppm 具有峰端。基于此, 确定 Q⁴ 硅氧化物成分、Q³ 硅氧化物成分、T³ 硅氧化物成分、T² 硅氧化物成分的峰, 并且求出积分强度值 A_{Q3}、A_{Q4}、A_{T2}、A_{T3}, 从而算出 A_{Q3}/A_{Q4}、A_{T2}/A_{T3} 和 (A_{T2}+A_{T3})/(A_{Q3}+A_{Q4})。

[0143] 在硅氧化物中存在着硅烷醇基 (-Si-OH), 由于该硅烷醇基在高温下脱水缩合生成 H₂O, 且在固化体等中微细地分散, 所以认为硅氧化物提供的阻燃性功能是通过抑制着火时所发生的可燃性气体或空气中的氧的传播来抑制火势的扩大而发挥出的。积分强度比 A_{Q3}/A_{Q4} 和 A_{T2}/A_{T3}, 成为了硅氧化物中硅烷醇基的浓度、微粒的大小、甚至分散性的尺度, 它们的积分强度比都优选 0.01 ~ 1.0。若小于 0.01, 则无机微粒所提供的阻燃性效果小, 因而在得到的固化体中可能不能充分地表现出阻燃性或热学性质提高的效果。相反, 若大于 1.0, 则由于固化体的耐湿性或电学特性低, 所以不是优选的。更优选积分强度比的下限为 0.03, 上限为 0.8。

[0144] 作为在无机微粒的表面或内部存在的 R(后述) 所表示的有机基团, 虽然可提高树脂组合物中无机微粒的分散性, 但是由于高温时从硅氧化物脱离, 当固化体在空气中处于燃烧状态时, 这些有机基团脱离生成的有机物燃烧产生大量热, 从而促进固化体的燃烧。所以, 优选这种可能脱离的有机基团 R 的量在一定范围内。该有机基团 R 的量, 能由 (A_{T2}+A_{T3})/(A_{Q3}+A_{Q4}) 估计, 只要其值为 0.01 ~ 2.0 就能确保其在组合物或固化体中的高分散性, 而且不会降低阻燃性或热学性质。更优选 (A_{T2}+A_{T3})/(A_{Q3}+A_{Q4}) 的下限为 0.03, 上限为 1.0。

[0145] 如上所述, Q⁴ 硅氧化物成分表示具有 4 个 Si 与 SiO₄ 原子团成键的构造的硅氧化物成分, Q³ 硅氧化物成分表示具有 3 个 Si 与 SiO₄ 原子团成键的构造的硅氧化物成分。这些 Q⁴ 硅氧化物成分主要通过 4 官能水解性硅烷化合物发生水解缩合来构成。作为 4 官能水解性硅烷化合物的具体例, 可以举出所述四烷氧基硅烷类和四酰氧基硅烷类。其中, 优选四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷。

[0146] 另外, T³ 硅氧化物成分具有 3 个 Si 与 R-SiO₃(R 为与 Si 之间不含 O 的有机基团) 原子团成键的构造, T² 硅氧化物成分具有 2 个 Si 与 R-SiO₃(R 为与 Si 之间不含 O 的有机基团) 原子团成键的构造。此时若要表示 R 的具体例, 可以举出, 甲基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基等烷基; 3-氟丙基等氟化烷基; 2-巯基丙基等含有巯基的烷基; 2-氨基乙基、2-二甲氨基甲基、3-氨基丙基、3-二甲氨基丙基等含氨基烷基; 苯基、甲基苯基、乙基苯基、甲氧基苯基、乙氧基苯基、氟苯基等芳基; 苄基等芳烷基; 2-环氧丙氧基乙基、3-环氧丙氧基丙基、2-(3,4-环氧环己基)乙基等含有环氧基有机基; 乙烯基、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基等的含有不饱和基团的有机基团等。其中, 优选含氨基的烷基、芳基、芳烷基、含有环氧基的有机基团等。

[0147] 为了将这种有机基团 R 导入无机微粒,可以将具有有机基团 R 的 3 官能性和 / 或 2 官能性的水解性硅烷化合物与上述 4 官能性的水解性硅烷化合物共同水解。作为具有有机基团 R 的水解性硅烷化合物,可以举出所述三烷氧基硅烷类;二烷氧基硅烷类;三酰氧基硅烷类;二酰氧基硅烷类。可以使用其中的 1 种或 2 种或 2 种以上。它们当中,具有苯基三甲氧基硅烷、苄基三乙氧基硅烷等芳香环的烷氧基硅烷化合物,由于和多元酚的亲合性高,因而能够使无机微粒在多元酚中有效地微分散,所以是优选的。而且,也优选使用含有 3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、或 2-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷等与多元酚中的羟基具有反应性的官能团的烷氧基硅烷化合物。

[0148] 为了将所述各积分强度比的值设定在上述规定范围内,优选将 50 质量%~99 质量%的 4 官能水解性硅烷化合物和 1 质量%~50 质量%具有有机基团 R 的水解性硅烷化合物进行水解缩合。更优选的两者的比率为,4 官能水解性硅烷化合物:具有有机基团 R 的水解性硅烷化合物=55~98:2~45,进一步优选为 60~95:5~40。

[0149] 无机微粒的合成优选使用溶胶-凝胶法,可以举出将上述 4 官能水解性硅烷化合物和具有有机基团 R 的水解性硅烷化合物(两者合并称为原料硅烷化合物)溶解于甲醇等亲水性溶剂中或分散在分散介质中,同时添加水、或水和亲水性有机溶剂的混合液,进行水解反应和缩合反应的方法。若将多元酚作为分散介质使用,则能够容易地得到无机微粒在多元酚中微分散的所述阻燃性树脂组合物,所以是优选的。此时,优选在具有搅拌装置的反应容器中,分别滴下原料硅烷化合物的分散介质或其稀释物(以下称为内液)以及水。由于原料化合物导入部与水导入部相分离,在原料硅烷化合物与水相会前的部位中,水在内液中微分散或溶解,水解缩合反应能够均一进行。而且,由于原料硅烷化合物与水相会之前要消耗一定的程度的时间,因此能适当地推迟反应的进行,防止粒子的巨大化。由此,得到在分散介质中微分散的无机微粒。原料硅烷化合物的供给量和水的供给量的最终的合计量,在反应容器内 100 质量%的树脂组合物(将分散介质和无机微粒的合计量设为 100 质量%)中,优选为 0.2 质量%~50 质量%。

[0150] 如上所述在多元酚中进行水解缩合反应时,期待向多元酚中预先添加甲醇等亲水性有机溶剂。水与多元酚难以相溶,这些亲水性有机溶剂作为溶解助剂起作用,其帮助水向内液中的微分散或溶解。另外,在作为分散介质的多元酚在常温下是高粘度物质或固体物质时,也能成为稀释用溶剂。作为亲水性有机溶剂没有特别限定,例如可使用甲醇、乙醇等醇类;丙酮、2-丁酮等酮类;四氢呋喃;乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇等的多元醇类;N,N-二甲基甲酰胺;吡啶等。另外,根据需要,还可混合其它溶剂。

[0151] 上述水解和缩合反应的温度优选为 0℃~60℃,更优选为 5℃~40℃。另外,反应时间一般为 30 分钟~24 小时,更优选为 1 小时~12 小时。稀释分散介质后,可通过在 0.1kPa~10kPa 的减压下进行蒸馏而除去稀释用的溶剂。为了提高流动性而使用添加的“溶剂(后述)”来稀释分散介质时,虽然没有必要蒸馏除去这些,但也可蒸馏除去一部分。另外,如公知的溶胶-凝胶法一样,可以采用在亲水性溶剂中进行无机微粒的合成,然后在通过其它途径合成的多元酚中进行配合混炼的方法。而且,在合成无机微粒时,可以将金属(硅除外)螯合物与所述的硅烷化合物共同使用。这些金属螯合物具有促进无机微粒的合成反应的作用。优选的金属螯合物如上所述。

[0152] 另外,含有上述阻燃性树脂组合物和至少具有 2 个或 2 个以上缩水甘油基的化合

物作为必须成分的阻燃性树脂组合物（固化性阻燃性树脂组合物）也是本发明的优选形式之一。这种固化性阻燃性树脂组合物可以通过在上述阻燃性树脂组合物中混合至少含有 2 个缩水甘油基的化合物以及根据需要混合其它添加剂来得到。而且，由于多元酚中的羟基与含有缩水甘油基化合物的缩水甘油基进行反应，因此能通过使固化性阻燃性树脂组合物进行固化而成为固化体。即，所述固化性阻燃性树脂组合物以所述多元酚、所述无机微粒和含有至少 2 个缩水甘油基的化合物作为必须成分。

[0153] 为得到该固化性阻燃性树脂组合物，例如能采用下述方法：(1) 预先制造所述阻燃性树脂组合物，然后将其与含有至少 2 个缩水甘油基的化合物进行混合的方法；(2) 将所述多元酚和所述无机微粒分别与含有至少大于等于 2 个缩水甘油基的化合物同时混合的方法；(3) 预先将所述无机微粒在含有至少 2 个缩水甘油基的化合物中分散，然后将所述多元酚分散于其中的方法。其中，优选通过所述 (1) 的方法制造固化性阻燃性树脂组合物。

[0154] 作为含有至少 2 个缩水甘油基的化合物，优选在 1 个分子内平均含有大于等于 2 个缩水甘油基的环氧树脂。作为环氧树脂，只要是 1 个分子内平均含有大于等于 2 个缩水甘油基的环氧树脂即可使用，并没有特别限定。

[0155] 另外，下述制品也是本发明地优选形式之一，例如以所述固化性阻燃性树脂组合物为必须成分的半导体密封材料和配线板用绝缘材料、固化性阻燃性树脂组合物通过固化形成的固化体、使用所述半导体密封材料的半导体元件装置、以及使用所述配线板用绝缘材料的电气配线用基板。

[0156] 另外，本发明的无机微粒可以是分散体的形式，是醇盐化合物和 / 或羧酸金属盐的水解缩合物即无机微粒在分散介质中分散形成的分散体，优选所述无机微粒的惯性半径小于等于 50nm，同时惯性半径小于 10nm 的微粒和惯性半径大于等于 10nm 且小于等于 50nm 的微粒的质量比为 1 : 99 ~ 40 : 60。惯性半径小于 10nm 的微粒，特别是在分散介质为树脂组合物时，虽然可有效增大分散介质和微粒间的表面润湿性，但是由于无机微粒间的范德华力的作用过大，若仅配合这种微粒，则可能不能充分地表现出由纳米复合化引起的物性提高的效果。另外，惯性半径超过 50nm 的微粒易吸收空气中的水分等，其成为了不利于降低吸湿性的原因。因此，无机微粒（一次粒子）的惯性半径小于等于 50nm 是合适的，进一步，优选惯性半径小于 10nm 的微粒和惯性半径大于等于 10nm 且小于等于 50nm 的微粒的质量比为 1 : 99 ~ 40 : 60。更优选惯性半径小于 10nm 的微粒和惯性半径大于等于 10nm 且小于等于 50nm 的微粒的质量比为 20 : 80 ~ 50 : 50。

[0157] 作为所述分散介质的优选形式，可以是含有至少一种有机溶剂的分散介质形式，或者是分散介质为可成型的树脂组合物的形式。另外，所述树脂组合物优选含有多元酚类作为必须成分，进一步，更优选含有环氧树脂作为必须成分。

[0158] 在作为所述分散介质使用的树脂组合物中，可以含有环氧树脂。此时，得到的成型固化体是无机微粒分散在环氧树脂基质中形成的物质。虽然可单独使用环氧树脂，但是由于所述多元酚类也作为环氧树脂的固化剂而起作用，因此优选将含有多元酚类和环氧树脂的树脂组合物作为分散介质使用。而且，还可以在树脂组合物中添加公知的环氧固化剂。

[0159] 所述的无机微粒的分散体可适用于各种材料，而且以所述无机微粒的分散体作为必须成分的半导体密封材料、配线板用绝缘材料也是本发明的优选形式之一。另外，所述无机微粒的分散体能够很好地用作下述制品，例如将所述无机微粒的分散体成型（固化）形

成的无机微粒分散体成型体（固化体）、以及将含有多元苯酚或进一步含有环氧树脂作为必须成分的树脂组合物作为分散介质的无机微粒的分散体进行固化得到的无机微粒分散体成型体。而且，使用所述半导体密封材料的半导体元件装置，或使用配线板用绝缘材料的电气配线用基板也是优选形式之一。

[0160] 为了求出所述无机微粒的所述惯性半径，能使用小角度 X 射线散射法。密度不均一领域的电子密度的波动会改变 X 射线照射时的散射行为，根据这种现象，小角度 X 射线散射法能测定小于等于 100nm 粒子的大小，所以特别能由此直接掌握分散介质中一次粒子的分布状态。以往，为了测定无机微粒的粒度分布，有一种光学方法，其将无机微粒分散在溶剂中形成低浓度，然后将其用激光等照射，由散射状态求出粒径或分布，但是例如无机微粒的分散介质是树脂时，随着溶剂稀释，分散状态也发生变化，因此可能无法正确地再现其在树脂中的分散状况。另外还有将成型固化后的试验片作为 SEM 或 TEM 等的观察样品而使用的分光光学方法，虽然对于了解固化后的分散状态有一定的作用，但是由于只是用微小的视野观察，对于观察领域的分散状态是否能很好地再现整个固化体中的分散状态这一问题还有疑问。

[0161] 而另一方面，使用小角度 X 射线散射法具有下述优点，即，即使以树脂为分散介质，也能掌握固化前的分散状态。简单地说明其测定原理。通常，对于有机化合物分散介质和纳米尺度的无机微粒，两者原本在密度、电子状态、成键方式方面不同，在两者的界面会产生电子密度的波动。单色 X 射线通过密度不均一的混合物时，在入射方向上以极小角度领域 ($2\theta = 0 \sim 5^\circ$) 生成不规则的衍射。通过对这种衍射强度模式进行解析，可以了解密度不均一领域的大小或形状，从而能知道有机 / 无机纳米复合物的形态。其中，粒径（密度不均一领域的大小）均一时，根据吉尼耶的小角度散射强度公式，可由下式表示散射强度：

[0162] 公式 1

$$[0163] \quad I(q) = I(0) \cdot \exp\left(\frac{-q^2 \cdot Rg^2}{3}\right) \quad (1)$$

[0164] $I(0)$: $q = 0$ 时的散射强度

[0165] Rg : 粒子的惯性半径

[0166] 式 1 中的 q ，是数学上傅立叶变换空间的值，是与距离的倒数成比例值 (\AA^{-1})。下述公式 (2) 表示散射角的函数：

$$[0167] \quad q = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \quad (2)$$

[0168] π : 圆周率 ; λ : X 射线的波长 (Cu α 线 : 1.54 \AA) ; 2θ : 散射角

[0169] 吉尼耶图是 X 射线散射强度 $-q^2$ 值的图。由于散射角度增大而散射强度急剧减少的领域是小角度散射领域，中心峰高与密度不均一领域的大小，即一次性粒子的惯性半径约成反比。因此，将散射强度的增减行为应用于 Fankuchen 的方法，从吉尼耶图的右端顺序地引切线，由各切线的斜率，算出惯性半径和其散射强度，由这些强度比能求出一次粒子的惯性半径分布的相对比。

[0170] 所述无机微粒，如上所述，醇盐化合物（优选金属醇盐化合物）和 / 或羧酸盐化合物（优选羧酸金属盐）的水解缩合物是适宜的，优选由溶胶 - 凝胶法制造的水解缩合物。这

种情况下,对于所述通式(1)表示的化合物和所述通式(2)表示的化合物的使用量,在作为分散介质使用树脂组合物的情况下,从提高其阻燃性的观点或者从提高得到的无机微粒和所述树脂组合物的其它构成成分的亲和性的观点考虑,相对于所述通式(1)表示的化合物和所述通式(2)表示的化合物的总量100质量份,所述通式(1)表示的化合物大于等于80质量份,更优选大于等于90质量份。另外,所述水解缩合反应在分散介质多元酚的存在下进行,若预先稀释则易于搅拌,因此优选在所述溶剂存在下进行,从而能顺利地制造无机微粒。

[0171] 所述无机微粒的分散体优选维持所述分散状态,但其分散介质只要能稳定地分散所述无机微粒即可,并不特别限定。而且,作为分散介质,除了像有机溶剂一样在常温(例如20℃)下是液状的物质以外,也可采用固体物质(例如,含有高分子量树脂的树脂组合等)。如上所述,当制造无机微粒(水解缩合)的工序在例如常温下在固体分散介质存在下进行,可以用溶剂适宜地稀释分散介质后再进行无机微粒的制造工序,然后可根据需要挥发稀释用的溶剂。

[0172] 当作为分散介质使用有机溶剂时,作为其具体例,可以举出:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、正己醇、环己醇、正辛醇、正癸醇、正十二烷醇等脂肪族醇类;苯酚、苯基乙醇等芳香醇类;正羟基乙基吡咯烷酮等具有杂环的醇类;五氟乙醇等具有卤原子的烷基醇类;五氟苯酚等具有卤原子的芳基醇类;(二)乙二醇单甲基醚、(二)乙二醇单乙基醚、(二)乙二醇单丁基醚、(二)丙二醇单甲基醚、聚乙二醇壬基苯基醚等(聚)亚烷基二醇的单醚类;乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇等多元醇类。这些有机溶剂可以1种单独使用,或2种或2种以上混合使用。然后,以有机溶剂作为分散介质的分散体进一步将树脂成分溶解,从而能作为涂料或粘合剂等使用。

[0173] 另外,将可成型的树脂组合物作为分散介质的分散体也是本发明的优选实施形式。若将这种分散体成型,则能得到无机微粒微分散的树脂成型体(纳米复合体)。分散介质是树脂组合物时,无机微粒维持所述分布状态分散在树脂中,由于成型(或固化)后仍保持其分散状态,得到的成型体(或固化体)由于前述原因而具有优异的耐吸湿性,并且还有与无机微粒的纳米复合化的效果,即具有优异的阻燃性和力学特性。作为树脂组合物,只要可能成型(能制成有型固化物)即可,并不特别限定,可使用酚类、环氧类、不饱和聚酯类等热固化性树脂组合物;(甲基)丙烯酸类、ABS、聚烯烃类、聚酰胺类、饱和聚酯类等热塑性树脂组合物等;公知的树脂组合物。而且,本发明中“树脂组合物”是指含有树脂和各种添加物的混合物(组合物),但为了说明的方便,仅为树脂的情况也称为树脂组合物。而且,所谓成型体在概念上包括固化体,指的是常温下具有不变形状的对象,所谓固化体指的是成型体中伴随化学固化反应而成型的物品。在以下说明中,总称成型体和固化体,称为成型固化体。

[0174] 对于所述成型固化体,为了充分活用能同时高水平地达到耐吸湿性和阻燃性的优点,优选将为了用于半导体密封剂或配线板用绝缘材料而制备的树脂组合物作为分散介质。因此,优选利用含有电绝缘性优异的树脂作为主成分的树脂组合物,作为这种树脂,优选酚类或环氧类的热固化性树脂。而且,不仅这些树脂组合物,即使这些以外的所述树脂组合物,也可适用于半导体密封材料或配线板用绝缘材料以外的用途。

[0175] 在作为上述分散介质的树脂组合物中作为必须成分的树脂,可优选使用高分子量

化的多元酚类。这种多元苯酚类包含作为酚类缩聚体的线型热塑性酚醛树脂型或是热固性酚醛树脂型酚树脂,但该类多元酚类意味着更广概念的化合物群。具体地,指的是 2 个或 2 个以上至少具有 1 个酚性羟基的芳香族骨架通过碳原子数大于等于 2 的有机基团的介导而键合形成的构造的多元酚类。

[0176] 所述多元酚类以芳香族骨架作为必须构造等,含有大量 SP^2 型电子轨道,所以所述多元酚类是高温时难以产生热分解的构造,其阻燃性优异。因此,用于使至少具有 1 个酚性羟基的芳香族骨架彼此键合的“碳原子数大于等于 2 的有机基团”若含有苯环、萘环等芳香族骨架或冰片烯等多环型脂环式骨架等,能进一步提高阻燃性·耐热性,因此这样的有机基团是优选的。

[0177] 所述多元酚类可使用以下述物质作为必须成分的反应原料进行制造,所述物质包括用于形成至少具有 1 个酚性羟基的芳香族骨架部分的化合物(以下称为“芳香族骨架形成化合物”)和用于形成碳原子数大于等于 2 的有机基团部分的化合物。

[0178] 对于所述分散体,在混合多元酚类和环氧树脂作为分散介质的情况下,优选多元酚类/环氧树脂(质量比) = 30/70 ~ 70/30,更优选 35/65 ~ 65/35。若多元酚类的混合比例小于 30,阻燃性则可能不充分,另外,若超过 70 则形成的成型固化体的机械物性等可能差。

[0179] 无论使用何种分散介质,对于分散介质和无机微粒的比率,当将分散体(分散介质 + 无机微粒)设为 100 质量%时,优选使无机微粒以 0.1 质量% ~ 50 质量%分散。更优选的上限为 0.5 质量%,进一步优选的下限为 1.0 质量%。而且,更优选的下限为 40 质量%,进一步优选的上限为 30 质量%。若无机微粒过多,则可能不能保持所述的良好分散状态,若少,则通过纳米复合化提高阻燃性或物性的效果不充分。另外,在分散介质是树脂组合物,且制造最终制品成型固化体时该树脂组合物含有溶剂的情况下,所述分散介质中可以含有该溶剂。

[0180] 对于本发明的以 2 种成分为必须的树脂组合物,作为环氧当量,优选下限为 100g/mol(摩尔),上限为 450g/mol。更优选下限为 120g/mol,上限为 420g/mol,进一步优选下限为 150g/mol,上限为 400g/mol。

[0181] 对于本发明的以 3 种成分为必须的树脂组合物,作为环氧当量,优选下限为 100g/mol,上限为 4000g/mol。若小于 100g/mol,则可能不能充分地发挥低介电特性,若超过 4000g/mol,则可能耐热性或成型性不充分。更优选下限为 120g/mol,上限为 3000g/mol,进一步优选下限为 150g/mol,上限为 2500g/mol。

[0182] 作为所述的以 2 种成分为必须的树脂组合物的粘度,在 25℃或 60℃时,优选下限为 1200mPa·s,上限为 4200mPa·s。更优选下限为 1500mPa·s,上限为 4000mPa·s,进一步优选下限为 1800mPa·s,上限为 3800mPa·s。

[0183] 作为所述的以 3 种成分为必须的树脂组合物的粘度,在 25℃或 60℃时,优选下限为 100mPa·s,上限为 1000000mPa·s。更优选下限为 150mPa·s,上限为 800000mPa·s,进一步更优选下限为 200mPa·s,上限为 600000mPa·s。

[0184] 在所述树脂组合物中,根据需要还可进一步含有其它成分,作为所述其它成分,可以举出例如稳定剂、离型剂、偶合剂、着色剂、增塑剂、溶剂或反应性稀释剂等稀释剂、柔性剂、各种橡胶状物、光敏感剂、填充材料、阻燃剂、颜料等。作为它们的使用量,只要在不损害

本发明的作用效果的范围内适当地设定即可。

[0185] 本发明的树脂组合物通过使用固化剂进行热固化能制造固化物。作为固化剂,可使用例如下述物质中的 1 种或 2 种或 2 种以上:甲基四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、苯均四酸酐、甲基降冰片烯二酸酐(メチルナジツク酸)等的酸酐类;苯酚线型热塑性酚醛树脂、甲酚线型热塑性酚醛树脂、双酚 A 线型热塑性酚醛树脂、二环戊二烯酚树脂、苯酚芳烷基树脂、萘烯酚树脂等多种酚树脂类;各种酚类和羟基苯甲醛、巴豆醛、乙二醛等各种醛类通过缩合反应得到的多元酚树脂等各种酚树脂类;BF₃ 配位化合物类、铈盐类、咪唑类等。

[0186] 作为所述固化剂的使用量,虽然并不特别限定,但是例如,对于 100 重量份的本发明的树脂组合物,优选下限 0.05 重量份,上限 10 重量份。更优选下限 0.1 重量份,上限 5 重量份。

[0187] 另外,对于所述固化,可以使用固化促进剂,优选使用例如选自三苯基膦、三丁基六癸基溴化膦、三丁基膦、三(二甲氧基苯基)膦等有机磷化合物等中的 1 种或大于等于 2 种。而且,作为固化剂的使用量,只要在不损害本发明的作用效果的范围内适当地设定即可。

[0188] 另外,关于固化条件,作为固化温度,优选下限为 70℃,上限为 200℃。更优选下限为 80℃,上限为 180℃。另外,作为反应时间,优选下限为 1 小时,上限为 15 小时。更优选下限为 5 小时,上限为 10 小时。

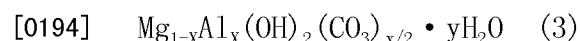
[0189] 作为如上所述得到的固化物,可以举出异形品等成型体,而且这种使用本发明的树脂组合物形成的成型体也是本发明之一。另外,作为所述固化物,可以举出膜、薄板、球粒等形式,而且这种使用本发明的树脂组合物形成的固化体也是本发明的优选形式之一。

[0190] 作为所述树脂组合物,例如可适宜的用作机械元件材料、电气电子元件材料、车辆、船舶、飞机等的元件材料、土木建筑材料、成型材料、涂料或粘合剂等的材料,其中,作为成型材料特别有用,使用上述树脂组合物形成的成型材料也是本发明的优选形式之一。

[0191] 另外,所述树脂组合物能作为下述产品的原料,例如半导体密封材料、印刷配线板、增层(buildup)配线基板、阻焊剂、层压板、发光二极管(LED)用材料、液晶显示器或有机电发光显示器(有机 ELD)、密封材、半导体装置用材料、纤维强化塑料(FRP)等的相关土木用材料、注塑材、粘合剂、电绝缘涂料等。由使用该树脂组合物得到固化物构成的半导体装置或印刷配线板,也是本发明之一。另外,以上述树脂组合物为必须成分的半导体密封材料也是本发明的优选形式之一。

[0192] 另外,本发明的组合物中还可以合用以往公知的无卤、无镉的物质作为阻燃剂。可以举例例如氰尿酸衍生物、异氰尿酸衍生物等含氮化合物;环磷氮烯等的含磷/氮化合物;氧化锌、氧化铁、氧化钼、二茂铁等金属化合物等。

[0193] 而且,从提高集成电路等半导体元件的耐湿性、高温放置特性的观点考虑,还可以添加阴离子交换体。作为阴离子交换体没有特别限制,可以使用以往公知的物质,例如可以举出水滑石类、以及选自镁、铝、钛、锆、铋等元素的含水氧化物等,这些物质可以单独使用或 2 种或 2 种以上组合使用。其中,优选下式(3)表示的水滑石。



[0195] 式中, $0 < x \leq 0.5$ 、 y 为正整数。

[0196] 作为其它的添加剂,本发明的树脂组合物还可根据需要进行进一步配合高级脂肪酸、高级脂肪酸金属盐、酯类蜡、聚烯烃类蜡、聚乙烯、氧化聚乙烯等离型剂;炭黑等着色剂;硅酮油或硅酮橡胶粉末等压力缓和剂等。

[0197] 本发明的树脂组合物作为密封剂使用时,作为其调制方法,若要能均一地分散混合各种原材料,可使用任意方法进行调制,作为一般的方法,可列举下述方法:将一定混合量的原材料通过混合器充分地混合,然后利用混合辊、挤出机等熔融混炼后,进行冷却、粉碎。若利用适于成型条件的尺寸以及质量进行平板化则易于使用。

[0198] 作为利用本发明的树脂组合物对元件进行密封而得到的电子元件装置,可以举出在引线框、配线的带式运输器、配线板、玻璃、硅晶片等支持部件上搭载半导体芯片、晶体管、二极管、半导体闸流管等能动元件、电容器、电阻器、线圈等被动元件等元件,使用本发明的树脂组合物密封必要部分的电子元件装置。作为这样的电子元件装置,可以举出例如下述产品:在引线框上固定半导体元件,将结合片等元件的端部和引线部通过线接合或通过凸起部进行连接后,使用本发明的树脂组合物通过传送成型等密封形成普通树脂密封型集成电路(IC),例如双列直插式组件(DIP)、塑性引线芯片载体(PLCC)、四边扁平封装器件(QFP)、小尺寸封装器件(SOP)、J形引线小外形封装器件(SOJ)、薄小外形封装器件(TSOP)、薄四方扁平封装器件(TQFP);用本发明地树脂组合物密封以凸起部件连接在带式载体上的半导体芯片得到的TCP;用本发明的树脂组合物密封以线结合、倒装芯片接合、焊接等方式连接在配线板或玻璃上的配线上的半导体芯片、晶体管、二极管、半导体闸流管等的能动元件和/或电容器、电阻器、线圈等的被动元件等形成的载芯片板(COB)模块、混合集成电路、多片模块;如下得到的球栅阵列封装器件(BGA)、芯片尺寸封装器件(CSP)等,即里面形成了配线板接合用的端子的有机基板的表面上搭载元件,通过凸起部或线结合连接在元件和有机基板上形成的配线后,使用本发明的树脂组合物对元件进行密封。作为使用本发明的树脂组合物密封元件的方法,最普通的方法是低压转移法,但也可以使用注塑成型法、压缩成型法等。

[0199] 本发明的树脂组合物可以很好地用于使用化合物半导体地LED密封材料。下面说明作为LED密封材料使用的本发明的树脂组合物。

[0200] 优选在本发明的LED密封材料用的环氧树脂组合物中配合抗氧化剂,防止加热时的氧化老化,从而成为着色少的固化物。可使用抗氧化剂有酚类、硫类、磷类抗氧化剂,在100质量份环氧树脂组合物中配合0.01质量份~10质量份的抗氧化剂。作为可以使用的抗氧化剂的例子,可以举出如下的抗氧化剂。

[0201] 单酚类;2,6-二叔丁基对甲酚、丁羟苯甲醚、2,6-二-叔丁基-对乙基酚、硬脂基- β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯)丙酸酯等。

[0202] 双酚类;2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基二(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代二(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基二(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、3,9-二-[1,1-二甲基-2-{ β -(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯)丙酰氧基}乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷等。

[0203] 高分子型酚类;1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)苯、四-[亚甲基-3-(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、二[3,3'-二-(4'-羟基-3'-叔丁基苯基)丁酸]乙

二醇脂、1,3,5-三(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苄基)-S-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)三酮、生育酚等。

[0204] 作为硫类抗氧化剂,适合的有下述物质。

[0205] 二月桂基-3,3'-硫代二丙酸酯、二肉豆蔻基-3,3'-硫代二丙酸酯、二硬脂基-3,3'-硫代二丙酸酯等。

[0206] 作为磷类抗氧化剂,适合的有下述物质。

[0207] 亚磷酸酯类;三苯基亚磷酸酯、二苯异癸基亚磷酸酯、苯基二异癸基亚磷酸酯、三(壬基苄基)亚磷酸酯、二异癸基季戊四醇亚磷酸酯、三(2,4-二-叔丁基苄基)亚磷酸酯、环状新戊烷四基二(十八烷基)亚磷酸酯、环状新戊烷四基二(2,4-二-叔丁基苄基)亚磷酸酯、环状新戊烷四基二(2,4-二-叔丁基-4-甲基苄基)亚磷酸酯、二[2-叔丁基-6-甲基-4-{2-(十八烷氧基羰基)乙基}苄基]氢化亚磷酸酯等。

[0208] 氧杂膦菲氧化物类;9,10-二氢-9-氧杂-10-膦菲-10-氧化物、10-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-膦菲-10-氧化物、10-癸氧基-9,10-二氢-9-氧杂-10-膦菲-10-氧化物等。这些抗氧化剂可以分别单独使用,但是特别优选将酚类/硫类或酚类/磷类组合使用。

[0209] 本发明的树脂组合物中还可以混合使用紫外线吸收剂。这种含有紫外线吸收剂的形态可以很好地将本发明的树脂组合物用于LED密封材料。

[0210] 在100质量份的本发明的树脂组合物中,配合0.01质量份~10质量份的紫外线吸收剂,可以进一步提高耐光性。可以配合的紫外线吸收剂可使用一般的塑料用紫外线吸收剂,作为例子可以举出下述物质。

[0211] 水杨酸苯酯、水杨酸对叔丁基苄酯、水杨酸对辛基苄酯等水杨酸类;2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮、2-羟基-4-十二烷氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-5-硫代二苯甲酮等二苯甲酮类;2-(2'-羟基-5'-甲基苄基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔丁基苄基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苄基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苄基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苄基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-叔戊基苄基)苯并三唑、2-[(2'-羟基-3',3'',4'',5'',6''-四氢酞亚胺甲基)-5'-甲基苄基]苯并三唑等苯并三唑类;二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)[{3,5-二(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苄基}甲基]丁基丙二酸酯等的位阻胺类。

[0212] 对于本发明的环氧树脂组合物,根据需要可以添加配合以下成分(任意成分)。相对于100质量份本发明的树脂组合物,这些任意成分可配合0.01质量份~30质量份。

[0213] (1) 粉末状的补强剂或充填剂,可以举例例如氧化铝、氧化镁等金属氧化物,微粉氧化硅、熔融氧化硅、结晶氧化硅等硅化合物;玻璃珠等透明填料;氢氧化铝等金属氢氧化物;此外还有高岭土、云母、石英粉末、石墨、二硫化钼等。对于这些配合,在不损害本发明的环氧组合物的透明性范围内进行配合,相对于100质量份本发明的组合物,配合10质量份~100质量份是适宜的,并且这样的量能降低粒子的光散射·遮蔽等引起的光半导体元件的发光或受光损失。

[0214] 对于本发明,可以在透明性树脂中加入荧光物质,进一步还可以含有扩散剂。作为具体的扩散剂,可以优选使用钛酸钡、氧化钛、氧化铝、氧化硅、碳酸钙等。另外还可以使用三聚氰胺树脂、CTU 鸟粪胺树脂、苯并三聚氰胺树脂等有机扩散剂。由此可以构成具有良好指向性的发光二极管。其中,在本说明书中的扩散份是中心粒径大于等于 1nm 小于 5 μm 的物质。大于等于 1 μm 小于 5 μm 的扩散剂,使由 LED 芯片和荧光物质产生的光良好地漫反射,可以抑制由于使用大粒径的荧光物质易生成的色斑,因此是优选的。而且,通过使用扩散剂,能使发光谱图的半宽度变小,从而得到色纯度高的发光二极管。

[0215] 另外,大于等于 1nm 小于 1 μm 的扩散剂,对于 LED 芯片产生的光的干涉效果低,不会降低光度,可以提高树脂粘度。若利用该类扩散剂,在通过铸封等器件的凹部充填树脂时,能在注入器中维持树脂中的荧光物质基本均一分散的状态,即使使用操作性比较困难的粒径大的荧光物质时,可以有好的成品率。这样在本发明中的扩散剂的粒径范围不同器作用也相异,可以结合使用方法进行选择或组合应用。

[0216] 对于切割 (dicing) 工序,为了得到良好的打磨 (dresser) 效果,优选将含有大粒径的物质作为填充剂,在透光性树脂中含有的中心粒径为 15 μm ~ 50 μm、优选为 20 μm ~ 50 μm 的填充剂能有效地改善托板 (dicing blade) 的堵塞,从而能得到优异的打磨效果。

[0217] (2) 着色剂或颜料,举例例如二氧化钛、钼红、绀青、群青、镉黄、镉红和有机色素等。

[0218] 本发明中,还可以在树脂组合物中混合使用荧光物质构成发光二极管。还可使其含有由大粒径荧光物质和小粒径的物质组成的荧光物质来构成高输出功率的发光二极管。而且,可以与所述荧光物质共同含有颜料。

[0219] (3) 离子吸附体

[0220] (4) 偶联剂

[0221] (5) 多元醇或其缩聚物

[0222] 相对于环氧基·缩水甘油基的总摩尔数,可以含有 0.1 当量~5.0 当量的多元醇或其缩聚物。多元醇,例如可以使用乙二醇、二乙二醇、1,3-丙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二(季戊四醇)等。通过添加这些多元醇或其缩聚物,能提高得到的环氧树脂组合物的柔韧性。

[0223] (6) 进一步,以改善环氧树脂固化物的性质为目的,可以配合各种固化性单体、低聚物和合成树脂。可以举例例如下述物质的 1 种或大于等于 2 种的组合:脂肪族环氧等环氧树脂用稀释剂、二醇或三醇类、乙烯基醚类、氧杂环丁烷化合物、氟树脂、丙烯酸树脂、硅酮树脂等。这些化合物和树脂类的配合比例,优选不损害本发明的环氧树脂组合物的本来的性质的范围量,即相对于 100 质量份的本发明的组合物,优选小于等于 50 质量份。

[0224] 本发明的树脂组合物用于 LED 密封剂时,对于所密封的发光元件没有特别限定,而本发明的树脂组合物由于耐光性优异,因此所密封的发光元件可以是发出峰波长为 350nm ~ 550nm 的比较短的波长光的元件。作为这种发光元件,可以举出通过有机金属化学气相沉积法 (MOCVD 法)、分子束外延结晶沉积法 (MBE 法)、氢化物气相外延沉积法 (HVPE 法) 形成的 III 族氮化物类化合物半导体,并且由通式 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq x+y \leq 1$) 表示,包含 Al_xGaN 和 InN 等所谓二元类、 $Al_xGa_{1-x}N$ 、 $Al_xIn_{1-x}N$ 和 $Ga_xIn_{1-x}N$ (在上述式中 $0 \leq x \leq 1$) 等所谓三元类。作为半导体的结构,可以举出具有 MIS 结、PIN 结或

pn 结等的均质结结构、异质结结构或双异质结结构。根据半导体层的材料或其混晶度可选择多种发光波长。而且,还可以将半导体活性层制成在产生量子效果的薄膜上形成的单一量子井结构或多重量子井结构。

[0225] 而且,本发明涉及的光半导体元件具有至少一对针电极、与所述针电极电连接的光半导体芯片、密封所述光半导体芯片的模具树脂,其特征在于,所述模具树脂是由本发明涉及的环氧树脂组合物固化形成的。因此,由模具树脂的黄变而引起的发光或受光效率的降低很少,并且可得到难以发生由热循环引起的芯片损伤或电线热撕裂的光半导体元件。

[0226] 本发明的树脂组合物可适宜地用作半导体密封材料等的密封材料。以下,对本发明的树脂组合物用作密封材料的情况进行说明。为了降低吸湿性、降低线膨胀系数、提高热传导性、以及提高强度,优选在本发明的树脂组合物中配合无机填充剂。作为无机填充剂,举例例如熔融氧化硅、结晶氧化硅、氧化铝、硅、硅酸钙、碳酸钙、钛酸钾、碳化硅、氮化硅、氮化铝、氮化硼、氧化铍、氧化锆、锆石、镁橄榄石、滑石、尖晶石、多铝红柱石、氧化钛等的粉末、或球形化的珠、玻璃纤维等。而且,作为有阻燃效果的无机填充剂,可以举例例如氢氧化铝、氢氧化镁、硼酸锌、钼酸锌等。这些无机填充剂可以单独使用,也可以2种或2种以上组合使用。在所述无机填充剂中,从降低线膨胀系数的观点考虑优选熔融氧化硅,从热传导性高的观点考虑优选氧化铝,从成型时的流动性和模具磨损性考虑填充剂形状优选为球形。在无机填充剂的配合量方面,从成型性、降低吸湿性、降低线膨胀系数、以及提高强度的观点考虑,相对于100重量份的本发明的树脂组合物,优选为大于等于70重量份,更优选为100重量份~1000重量份,进一步优选200重量份~950重量份。若小于70重量份,则耐反流(reflow)性有降低的倾向,若超过950重量份,则流动性有不足的倾向。

[0227] 根据需要用溶剂稀释本发明的树脂组合物,然后配合固化促进剂、填充剂、阻燃剂等,得到配线板用绝缘材料,将其浸渍在各种强化材料中,或涂布在各种基材上,干燥除去溶剂后,固化得到电气用配线基板,这种电气用配线基板可以举出单面、双面、多层复合层压板、玻璃环氧型层压板、芳族聚酰胺环氧型层压板、金属底座配线基板、增层配线基板等。

[0228] 以下,对使用本发明的树脂组合物对元件进行密封的方法和制造电气用配线基板的方法中适合使用的上述溶剂、固化促进剂、填充剂、阻燃剂、增强剂进行说明。

[0229] 作为所述溶剂,优选含有下述化合物的物质,所述化合物至少具有一种选自自由醚键、酯键和氮原子组成的组中的构造。为了使浸渍或涂布工序具有最适粘度,或者根据干燥工序的条件,所述溶剂可以单独使用或者2种或2种以上作为混合物使用。

[0230] 作为所述具有醚键的化合物,例如下述物质是适宜的:二乙基醚、二丙基醚、二异丙基醚、二丁基醚、二己基醚、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、苯甲醚、苯乙醚、丁基苯基醚、戊基苯基醚、甲氧基甲苯、苄基乙基醚、二苯基醚、二苄基醚、邻二甲氧基苯、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、二噁烷(dioxane)、三环氧乙烷、呋喃、2-甲基呋喃、四氢呋喃、四氢吡喃、桉树脑(シオネール, cineole)、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷、甘油醚、冠醚、甲缩醛、乙缩醛、甲氧基乙醇、乙氧基乙醇、丁氧基乙醇、乙二醇单丙基醚、乙二醇单己基醚、乙二醇二甲基醚、二乙二醇、二乙二醇甲基醚、二乙二醇乙基醚、二乙二醇丁基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇二丁基醚、三乙二醇、三乙二醇单甲醚、四乙二醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、丙二醇甲基醚、丙二醇二甲基醚、丙二醇丙基醚、丙二醇丁基醚、二丙二醇、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇二

甲基醚、二丙二醇二乙基醚、二丙二醇二丁基醚、三丙二醇、三丙二醇单甲基醚、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-(甲氧甲氧基)乙醇、2-异丙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、2-(异戊氧基)乙醇、2-(己氧基)乙醇、2-苯氧基乙醇、2-(苄氧基)乙醇、糠醇、四氢糠醇等。

[0231] 作为所述具有酯键的化合物,例如下述物质适于使用:甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、甲酸异丁酯、甲酸戊酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丙酯、醋酸异丙酯、醋酸丁酯、醋酸异丁酯、醋酸仲丁酯、醋酸戊酯、醋酸异戊酯、醋酸 3-甲氧基丁酯、醋酸仲己酯、醋酸 2-乙基丁酯、醋酸 2-乙基己酯、醋酸环己酯、醋酸苄酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丁酯、丙酸异戊酯、乙二醇单乙酸酯、二乙二醇单乙酸酯、单乙酸甘油酯、二乙酸甘油酯、三乙酸甘油酯、甘油一丁酸酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯、丁酸酯类、异丁酸酯类、异戊酸酯类、硬脂酸酯类、安息香酸酯类、肉桂酸酯类、松香酸酯类、己二酸酯类、 γ -丁内酯类、草酸酯类、丙二酸酯类、马来酸酯类、酒石酸酯类、柠檬酸酯类、癸二酸酯类、邻苯二甲酸酯类、醋酸乙二酯(ethylenediacetate)类等。

[0232] 作为上述含氮原子形成的化合物,例如下述物质适于使用:硝基甲烷、硝基乙烷、1-硝基丙烷、2-硝基丙烷、硝基苯、乙腈、丙腈、丁二腈、丁腈、异丁腈、戊腈、苯甲腈、 α -甲基腈、甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、乙酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、2-吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮、 ϵ -己内酰胺等。

[0233] 作为具有多个选自由上述醚键、酯键和氮原子组成的中的构造的化合物,例如优选 N-乙基吗啉、N-苯基吗啉、甲氧基乙醇醚乙酸酯、乙氧基乙醇醚乙酸酯、丙氧基乙醇醚乙酸酯、丁氧基乙醇醚乙酸酯、苯氧基乙酸乙酯、二乙二醇单甲醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单丙醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇乙基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、丙二醇丁基醚乙酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、二丙二醇乙基醚乙酸酯、二丙二醇丙基醚乙酸酯、二丙二醇丁基醚乙酸酯、三丙二醇甲基醚乙酸酯等。

[0234] 作为至少具有一种或一种以上选自由所述醚键、酯键和氮原子组成的组中的构造的化合物的使用量,相对于 100 重量份的树脂组合物,优选大于等于 5 重量份,并且优选小于等于 1000 重量份。更优选大于等于 10 重量份,小于等于 300 重量份。

[0235] 作为所述固化促进剂,除使用上述有机磷化合物外,还优选使用 2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑类;2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚、苄基甲基胺、DBU(1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯酸)、DCMU(3-(3,4-二氯苯)-1,1-二甲基尿素)等胺类;三丁基膦、三苯基膦、三(二甲氧基苯基)膦等有机磷化合物等。

[0236] 另外,所述充填剂、阻燃剂可使用与上述半导体密封材料中所使用的物质相同的物质。

[0237] 作为所述强化材料,可使用公知的强化材料,例如可使用 N 型、NE 型、S 型、T 型、D 型玻璃的玻璃纤维织布或非织布、以及石英等无机材料和有机材料。这些材料可以为玻璃粗纱布、玻璃布、短切玻璃、中空玻璃纤维、玻璃毡席、玻璃表面毡席、玻璃非织布、陶瓷纤维材料(织物等)和金属纤维材料的形态。另外,还可以使用例如以能够形成纤维的有机聚合物为起始的合成有机强化用填充剂(强化用有机纤维)。作为这种强化用有机纤维的代表例,可以举例例如,聚(醚酮)、聚酰亚胺苯并噁唑、聚(苯硫醚)、聚酯、芳香族聚酰胺、芳

香族聚酰亚胺或聚醚酰亚胺、丙烯酸树脂和聚(乙烯醇)。本发明能使用聚四氟乙烯等含氟聚合物。另外,对于强化材料,可使用本领域公知的含玻璃纤维纸和天然有机纤维,天然有机纤维例如棉布、麻布、毡、碳纤维材料、以及牛皮纸、棉纸等天然纤维材料。这种强化用充填剂能够以单丝或复合细丝纤维的形式提供,并且单独使用或与其它类型的纤维组合使用,例如能通过共制织(co-weaving)或芯/壳、并列配置(side-by-side)、オレンジタイプ(orange-type)或基质和原纤维组织形成(construction),或者通过本领域技术人员公知的其它机纤维制造领域的方法进行使用。例如可以通过纤维质强化材织物、非织纤维质强化材或纸的形式来进行供给。其中,特别优选玻璃纤维、聚芳香酰胺纤维的织布或非织布,它们可以单独使用或2种或2种以上组合使用。

[0238] 另外,在由增层层积板或复合层积板、玻璃环氧层积板、芳酰胺环氧层积板、金属底座配线基板等的单面、双面、多层构成的多种层积板类型的配线板(电气配线用基板)中,也可有效使用上述分散体。

[0239] 在本发明的树脂组合物可作为环氧树脂的制造原料使用,还可作为建材、罩类、层压板、增层配线板、阻焊剂、密封材(具体地,如半导体用密封材料)、注塑材、机械元件、电气电子元件、车辆、船舶、飞机等所用的成型物的成型材料或适用于作为粘合剂、电气绝缘涂料等的制造原料使用。

[0240] 作为制造本发明的树脂组合物的方法,只要得到所述以2种成分为必须或以3种成分为必须的树脂组合物,对各成分的添加方法或混合方法等没有特别限定。例如,作为以2种成分为必须的树脂组合物的制造方法,包括在至少具有一种缩水甘油基和/或环氧基的化合物的存在下,投入水使得金属醇盐化合物和/或羧酸金属盐水解缩合的工序,在这种水解缩合工序中,优选以添加有机金属化合物为必须。这样,所述制造方法是含有至少具有1个缩水甘油基和/或环氧基的化合物和无机微粒的树脂组合物的制造方法,在该制造方法中,包括在含有至少一种缩水甘油基和/或环氧基的化合物的存在下,投入水使得金属醇盐化合物和/或羧酸金属盐进行水解缩合的工序,在该水解缩合工序中,以添加含有至少一种选自自由Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Pb、P、Sb和Bi组成的组中的元素的有机金属化合物作为必须,当所述作为至少具有1个缩水甘油基和/或环氧基的化合物含有芳香部分时,使用的化合物在25℃为固态;当不含有芳香部分时,使用的化合物在25℃为固态或液态,上述树脂组合物的制造方法也是本发明之一。

[0241] 作为以3种成分为必须的树脂组合物的制造方法,含有下述工序的制造方法是特别适宜的,所述工序为将含有无机微粒的酚类化合物、含有无机微粒的至少具有1个缩水甘油基和/或环氧基的化合物进行混合。在该方法中,由于将两种化合物以无机微粒充分地分散和/或溶解在各自化合物中的状态彼此混合,因而对于树脂组合物整体,可大幅提高无机微粒的含有量,且可以更充分地发挥由于无机微粒所引起的特异的性质。具体地,能得到热膨胀率大幅降低、并且绝缘性或热冲击耐性特别优异的固化物。这样,树脂组合物的制造方法为以酚类化合物、含有至少1个的缩水甘油基和/或环氧基的化合物和无机微粒这3种成分为必须的树脂组合物的制造方法,在该制造方法中,包括将含有无机微粒的酚类化合物和含有无机微粒的至少具有1个缩水甘油基和/或环氧基的化合物进行混合的工序,这种树脂组合物的制造方法也是本发明之一。

[0242] 在以3种成分为必须的树脂组合物的制造方法中,作为将含有无机微粒的酚类化

合物和含有无机微粒的至少具有 1 个缩水甘油基和 / 或环氧基的化合物进行混合的方法没有特别限定,可使用通常的方法,作为这些化合物的质量比也没有特别限定。另外,对于这些化合物的添加方法也没有特别限定,例如,可以使用滴加、分批投入、一次性投入、后混合等任意的的方法。而且,在这些化合物中可以预先含有上述其它成分,可以在将这些化合物混合后再添加其它成分。

[0243] 作为由所述制造方法得到的树脂组合物的优选形式,如上所述。

[0244] 在所述制造方法中,作为含有无机微粒的酚类化合物,优选在酚类化合物中分散有和 / 或溶解有无机微粒的形式,作为这种制造方法,例如下述方法是适宜的:(1) 分别制造酚类化合物和无机微粒后进行混合的方法;(2) 制造酚类化合物,在含有该酚类化合物的溶液中,使醇盐化合物和 / 或羧酸盐化合物进行水解和缩合从而在酚类化合物中获得无机微粒的混合方法、(3) 在含有酚类化合物用反应原料的溶液中,将醇盐化合物和 / 或羧酸盐化合物进行水解和缩合,然后制造酚类化合物方法等。其中,优选 (2) 或 (3) 的方法。通过使用这种制造方法,进行酚类化合物和无机微粒的复合化,在作为基质的酚类化合物中,可以得到作为氧化硅类微粒等无机微粒微细分散的有机-无机杂化体(复合体)的树脂组合物。这样得到的有机-无机杂化体是发挥优异阻燃性的物质。

[0245] 而且,作为所述含有无机微粒的酚类化合物,可以通过在所述制造方法 (2) 或 (3) 中的水解缩合反应工序得到的化合物中进一步添加酚类化合物或无机微粒进行混合而制造。

[0246] 作为所述 (2) 的制造方法,先如上述制造酚类化合物,调制含有该酚类化合物形成的溶液。然后,向该溶液中投入醇盐化合物和 / 或羧酸盐化合物,并且还添加水或含有水的溶剂,进行水解和缩合反应。优选溶胶-凝胶法。

[0247] 作为含有所述酚类化合物形成的溶液,在所述各种溶剂中,在下述亲水性有机溶剂等的溶剂中含有酚类化合物的溶液是适宜的,所述亲水性有机溶剂为甲醇、乙醇等醇类、丙酮、2-丁酮等酮类、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、吡啶等。而且,根据需要,可添加其它的溶剂等。另外作为溶剂的使用量,相对于 100 重量份的酚类化合物,优选下限为 5 重量份,上限为 500 重量份。更优选,下限为 20 重量份,上限为 200 重量份。

[0248] 关于所述制造方法中的水解和缩合的反应条件,作为反应温度,例如优选下限为 0℃,上限为 120℃。更优选下限为 20℃,上限为 80℃。作为反应时间,优选下限为 30 分,上限为 24 小时。更优选下限为 1 小时,上限为 12 小时。

[0249] 作为所述 (3) 的制造方法,首先,调制含有作为酚类化合物用反应原料的用于形成所述芳香族骨架的化合物和 / 或用于形成有机骨架的化合物的溶液,向该溶液中投入醇盐化合物和 / 或羧酸盐化合物、以及水或含有水的溶剂,进行水解和缩合反应,得到分散了所述无机微粒的酚类化合物用反应原料溶液。优选溶胶-凝胶法。接着,在上述反应条件下,合成酚类化合物。

[0250] 作为在含有所述酚类化合物用反应原料形成的溶液中使用的溶剂及溶剂的使用量,可以与所述制造方法 (2) 同样地使用,而且,水解和缩合的反应条件也一样。

[0251] 在所述含有无机微粒的酚类化合物中,相对于所述含有无机微粒的酚类化合物的总量为 100 质量%,无机微粒的含有率优选下限为 3 质量%,上限为 80 质量%。若小于 3 质量%,则不能充分地提高作为树脂组合物整体的无机微粒含有量,可能不能得到绝缘性

或热冲击耐性等优异的固化物,若超过 80 质量%,则操作性不充分,可能不能提高成型性。更优选下限为 5 质量%,上限为 50 质量%。

[0252] 在上述以 2 种成分和 3 种成分为必须的本发明的树脂组合物的制造方法中,作为含有无机微粒的含有缩水甘油基和 / 或环氧基的化合物,优选为在含有缩水甘油基和 / 或环氧基化合物中分散和 / 或溶解无机微粒是而构成的形式,作为其制造方法,例如下述方法是适用的:(1) 分别制造含有缩水甘油基和 / 或环氧基的化合物和无机微粒,然后进行混合的方法;(2) 在含有缩水甘油基和 / 或环氧基的化合物的存在下,加入水使得醇盐化合物和 / 或羧酸盐化合物进行水解缩合得到无机微粒,由此进行混合的方法。其中(2)的方法是优选的,由此,可能在含有缩水甘油基和 / 或环氧基的化合物中均一微细地分散无机微粒而进行制造。

[0253] 另外,作为上述含有无机微粒的含有缩水甘油基和 / 或环氧基的化合物,还可以通过下述方法进行制造:在上述制造方法(2)中由水解缩合反应步骤得到的化合物中进一步添加含有缩水甘油基和 / 或环氧基的化合物或无机微粒,然后通过混合进行制造。

[0254] 在上述(2)的制造方法中,使用了水,相对于 100 重量份醇盐化合物和 / 或羧酸盐化合物,优选添加下限为 10 重量份,上限为 50 重量份的水使其反应。更优选下限为 20 重量份,上限为 40 重量份。

[0255] 在上述反应中使用的水可以任意使用离子交换水、pH 调整水等,但优选使用 pH 值为 7 左右的的水。通过使用这样的水,可能降低组合物中的离子性不纯物的量,从而可能制造低吸湿性或高绝缘性的树脂组合物。

[0256] 作为所述水的使用形式,可以是向醇盐化合物和 / 或羧酸盐化合物中进行滴加的形式,也可以为一次性加入的形式。

[0257] 在上述(2)的制造方法中的水解缩合工序中,作为催化剂,优选使用含有选自 Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Pb、P、Sb 和 Bi 组成的组中的 1 种或 1 种以上的元素的有机金属化合物作为必须。这种有机金属化合物优选具有水解性,更优选水解后能掺入无机微粒的骨架或晶格中的化合物。例如,在无机化合物是硅氧化物的情况下,作为水解缩合催化剂使用酸·碱化合物而必须进行 pH 调整时,则由于组合物中酸·碱化合物作为离子性不纯物残存,可能会损害组合物本来的低吸湿性或绝缘性。而与之相对,在使用上述有机金属化合物的情况下,硅氧化物分散时掺入硅氧烷的交联构造中,并且树脂组合物调制后,不会发生由于离子性不纯物的残存引起的物性降低,从而可以在与以往的环氧树脂相同的利用领域中进行使用。

[0258] 作为所述有机金属化合物,例如下述化合物是适宜的。

[0259] 有机锌化合物:醋酸锌 2 水合物、(甲基)丙烯酸锌、辛烯酸锌、草酸锌 2 水合物、甲氧基乙醇锌(zinc methoxyethoxide)、新癸烷酸锌、十一烷酸锌、二(二(三甲基甲硅烷基)酰胺)锌、二丁基二硫代氨基甲酸锌、二乙基二硫代氨基甲酸锌、二甲基二硫代氨基甲酸锌、N,N'-二甲基氨基乙醇锌、8-羟基喹啉酸锌、2,4-戊二酮酸锌、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸锌。

[0260] 有机硼化合物:boratoleine、芳醚硼(boron aryloxiide)、正丁醇硼、叔丁醇硼、乙醇硼、异丙醇硼、甲醇硼、甲氧基乙醇硼、正丙醇硼、三(三甲基甲硅烷氧基)硼、乙烯二甲基甲硅烷醇硼(boron vinyl dimethylsiloxide)、8-氢喹啉酸二苯基硼烷。

[0261] 有机铝化合物:二仲丁醇铝乙酸乙酯(aluminum di-s-butoxide-ethylacetate)、二异丙氧基·乙基乙酰乙酸铝、二异丙氧基·乙酰丙酮酸铝、异丙氧基·二(乙基乙酰乙酸)铝、异丙氧基·二(乙酰丙酮酸)铝、三(乙基乙酰乙酸)铝、三(乙酰丙酮酸)铝、三(乙基丙酮酸)铝、单乙酰丙酮酸·二(乙基乙酰乙酸)铝。

[0262] 有机镓化合物:8-羟基喹啉酸镓、2,4-戊二酮酸镓(III)、乙醇镓(III)、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸镓(III)、三(二(三甲基甲硅烷基)酰胺)镓(III)、N-三(二甲基氨基)镓。

[0263] 有机铟化合物:六氟戊二酮酸铟、甲氧基乙醇铟、2,4-戊二酮酸铟、甲基(三甲基)乙酰乙酸铟、三氟戊二酮酸铟。

[0264] 有机锗化合物:羟基ゲルマトレン(hydroxy germatrene)、甲基三乙氧基锗、四正丁氧基锗、四正乙氧基锗、四异丙氧基锗、四甲氧基锗、四(三甲基甲硅烷氧基)锗、三正丁基乙酰氧基锗、三乙基甲氧基锗。

[0265] 有机铅化合物:醋酸铅(II)3水合物、醋酸铅(IV)、四氟醋酸铅(II)、(甲基)丙烯酸铅(II)、丙酸铅(IV)、辛酸铅(II)、新癸酸铅(II)、2,4-戊二酮酸铅(II)、6,6,7,7,8,8,8-七氟-2,2-二甲基-3,5-辛二酮酸铅(II)、六氟戊二酮酸铅(II)、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸铅(II)。

[0266] 有机磷化合物:亚磷酸二乙酯、三甲基膦、三乙基膦、三(三甲基甲硅烷基)亚磷酸酯、磷酸三乙酯、三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯、二乙基磷酸酯乙基三乙氧基硅烷、二甲基(三甲基甲硅烷基)亚磷酸酯、2-(二苯基膦)乙基二甲基乙氧基硅烷、2-(二苯基膦)乙基三甲氧基硅烷、二苯基膦。

[0267] 有机铊化合物:醋酸铊、正丙醇铊(III)、正乙醇铊(III)、三苯基铊、三(二甲基氨基)铊。

[0268] 有机铋化合物:醋酸铋、辛酸铋、水杨酸铋、六氟戊二酮酸铋、叔戊醇铋(III)、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸铋(III)。

[0269] 对于所述水解缩合反应,可以使用除上述催化剂以外的催化剂,例如可使用1种或2种或2种以上的下述物质:盐酸、硫酸、硝酸等无机酸类;各种磺酸、磺酸型离子交换树脂等有机酸类;钛酸四丁脂、钛酸四丙脂等的钛酸酯类;二丁基月桂酸锡、二丁基马来酸锡、二丁基乙酸锡、辛酸锡、环烷酸锡等羧酸锡类;三-正丁氧基·乙基乙酰乙酸锆、二-正丁氧基·二(乙基乙酰乙酸)锆、正丁氧基·三(乙基乙酰乙酸)锆、四(正丙基乙酰乙酸)锆、四(乙酰丙酮酸)锆、四(乙基乙酰乙酸)锆等锆螯合化合物类;二-异丙氧基·二(乙基乙酰乙酸)钛、二-异丙氧基·二(乙酰乙酸)钛、二-异丙氧基·二(乙酰丙酮酸)钛、四(乙酰丙酮酸)钛等的钛螯合物类;氨、丁胺、辛胺、二丁胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺(トリタノールアミン)、二乙三胺、三乙四胺、油胺、苄基胺、苯甲胺、二甲基苄胺、2-乙基-4-甲基咪唑、2,4,6-三(二甲氨基)苯酚、吗啉、DBU(1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯)等胺类化合物、这些物质和羧酸等的盐等。

[0270] 作为所述水解缩合催化剂的使用量,相对于100重量份的醇盐化合物和/或羧酸盐化合物,优选下限为0.1重量份,上限为20重量份。更优选下限为0.5重量份,上限为10重量份。

[0271] 另外对于所述水解缩合反应,还可以使用有机溶剂,例如可使用1种或2种或2种

以上所述物质四氢呋喃 (THF)、N- 甲基吡咯烷酮 (NMP)、二甘醇二甲醚 (二乙二醇二甲醚)、甲基乙氧基乙醇 (methyl ethyl cellosolve)、丁氧基乙醇 (乙二醇单丁醚)、丙二醇甲基醚乙酸酯等醚类;二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基乙酰胺 (DMA) 等酰胺类;丙酮、2- 丁酮 (MEK) 等酮类;甲醇、乙醇、2- 丙醇、丁醇、1- 甲氧基-2- 丙醇等醇类;甲基丙烯酸缩水甘油酯等反应性稀释剂;己烷、环己烷等烃类;甲苯、二甲苯、间甲酚、苯、硝基苯等的芳香族类;氯仿、二氯乙烷等的卤代物类;二甲基聚硅氧烷、环甲矽脂 (cyclomethicone) 等硅酮类;乙腈、二噁烷 (dioxane)、嘧啶等。

[0272] 作为所述有机溶剂的使用量,相对于 100 重量份%的含有缩水甘油基和 / 或环氧基的化合物,优选下限为 20 重量份,上限为 120 重量份。更优选下限为 25 重量份,上限为 110 重量份,进一步优选下限为 30 重量份,上限为 100 重量份。

[0273] 关于上述制造方法中的水解和缩合的反应条件,作为反应温度,优选下限为 0℃,上限为 200℃。更优选下限为 10℃,上限为 150℃,进一步优选下限为 20℃,上限为 100℃。作为反应时间,优选下限为 30 分钟,上限为 24 小时。更优选下限为 1 小时,上限为 18 小时,进一步优选下限为 2 小时,上限为 12 小时。

[0274] 在上述含有无机微粒的含有缩水甘油基和 / 或环氧基的化合物中,相对于含有无机微粒的含有缩水甘油基和 / 或环氧基的化合物的总量 100 质量%,无机微粒的含有率优选下限为 3 质量%,上限为 80 质量%。若小于 3 质量%,则不能充分地提高作为树脂组合物全体的无机微粒的含有量,从而可能不能得到绝缘性或热冲击耐性等优异的固化物,若超过 80 质量%,则操作性不充分,可能不能提高成型性。更优选下限为 5 质量%,上限为 50 质量%。

[0275] 下面,对本发明的无机微粒的分散体的制造方法进行说明,其中无机微粒中的惯性半径小于 10nm 的无机微粒和惯性半径为 10nm ~ 50nm 的无机微粒以特定比率分散。用于形成这种分散状态的制造方法是制造无机微粒的分散体的方法,优选为含有下述工序的无机微粒的分散体的制造方法:从加入了在 20℃的粘度小于等于 100 帕斯卡秒 (1000 泊) 的分散介质或其稀释物的反应容器的液面附近供给醇盐化合物和 / 或羧酸金属盐,同时从反应容器的底面附近向分散介质或其稀释物中供给水,然后通过搅拌下进行水解缩合反应,从而制造作为醇盐化合物和 / 或羧酸金属盐的水解缩合物的无机微粒。作为所述制造方法,在 100 质量%的反应容器内的分散体中,醇盐化合物和 / 或羧酸金属盐以及水的供给量的合计为 0.2 质量% ~ 50 质量%。

[0276] 所述制造方法,首先将分散介质加入反应容器。分散介质是常温下为固体的树脂组合物时,可预先用可用作上述分散介质的有机溶剂进行稀释。对分散介质进行稀释的目的是使之在常温 (20℃) 下的粘度为小于等于 100 帕斯卡秒。更优选小于等于 50 帕斯卡秒,进一步优选小于等于 10 帕斯卡秒。该粘度是用 B 型转动粘度计测定的值。作为反应容器,使用具有搅拌装置的反应容器。作为代表例举出安装有可以转动的螺旋、桨、带等形状的搅拌桨的反应容器,但并不特别限定,可以使用具有其它搅拌装置的反应容器、或混合辊·挤出机等。

[0277] 从分散介质或其稀释物 (以下称为内液) 的液面附近供给醇盐化合物和 / 或羧酸金属盐,从反应容器底面附近向内液供给水。具体地,配设醇盐化合物和 / 或羧酸金属盐导入管,使其出口在内液的液面附近,配设水导入管,使其出口在反应容器的底部附近。其

中,“液面附近”,是指从在内液中浸没的搅拌桨(有多个时是最接近液面的搅拌桨)到液面和液面上侧。为了使在反应容器底部附近配设其出口的水导入部和醇盐化合物和/或羧酸金属盐导入管部被分开的目的,醇盐化合物和/或羧酸金属盐导入管的出口只要在所述范围(从在内液中浸没的搅拌桨到液面和液面上侧)即可。这样,由于醇盐化合物和/或羧酸金属盐导入管部与水导入部分开,在醇盐化合物和/或羧酸金属盐与水相会之前的部位中由于水在内液中微分散或溶解,因此水解缩合反应能在均匀体系进行。而且,由于醇盐化合物和/或羧酸金属盐与水相会之前要经过一定程度的时间,因此能适当地推迟反应的进行,防止粒子的巨大化。由此,认为可生成具有所述粒径(惯性半径)分布的微细的无机微粒。由此,期待以滴下程度的速度供给醇盐化合物和/或羧酸金属盐以及水。

[0278] 所述醇盐化合物和/或羧酸金属盐的供给量和水供给量的最终合计,优选在100质量%的反应容器内的分散体(将分散介质和无机微粒的合计设为100质量%)中为0.2质量%~50质量%。只要在上述范围内,即可容易地将粒度分布控制于上述规定的范围内。

[0279] 而且,在水解缩合反应时,优选预先添加甲醇等亲水性有机溶剂。在水与分散介质、特别与树脂组合物难以相容的情况下,这些亲水性有机溶剂具有溶解助剂的作用,对于水向内液中分散或溶解起着帮助的作用。而且,当分散介质在常温下是高粘度物质或固体物质时,所述亲水性有机溶剂还可成为稀释用溶剂。作为亲水性有机溶剂没有特别限定,例如可使用甲醇、乙醇等醇类;丙酮、2-丁酮等酮类;四氢呋喃;乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇等多羟基化合物;N,N-二甲基甲酰胺;吡啶等。而且,根据需要,可混合其它溶剂。

[0280] 分散介质是树脂组合物时,上述水解缩合反应在作为分散介质的树脂组合物中进行。合成树脂组合物时,例如,合成得到上述多元酚类等情况下,由于可容易地得到所述分散体,因此进行该合成反应后,可在同一反应容器中(在多元酚类存在下)进行醇盐化合物和/或羧酸金属盐的水解缩合反应。树脂组合物含有环氧树脂时,在无机微粒的合成前将其与多元酚类混合或将其添加到合成无机微粒后的分散体中进行混合,从而可以分散体化。

[0281] 所述的水解和缩合反应的温度优选为0℃~60℃,更优选为5℃~40℃。反应时间一般为30分钟~24小时,更优选为1小时~12小时。稀释分散介质时,在0.1kPa~10kPa的减压下,通过在与多元酚类合成时的反应温度一样的温度下进行蒸馏,可以除去稀释用的溶剂。而且,为了提高流动性而使用添加的“溶剂(后述)”稀释分散介质时,虽然没有必要蒸馏除去这些,但可蒸馏除去一部分。

[0282] 上述无机微粒的分散体,如上所述,是将无机微粒分散在被称作有机溶剂或树脂组合物的分散介质中而形成的,其中所述无机微粒是通过醇盐化合物和/或羧酸金属盐的水解缩合形成的。

[0283] 当分散介质是树脂组合物时,还可以添加例如固化促进剂、填充材料、偶联剂、阻燃剂、增塑剂、反应稀释剂、颜料等公知的添加剂。

[0284] 另外,为了提高流动性,在作为分散介质的树脂组合物中,可以配合溶剂、增塑剂、润滑剂。作为所述的溶剂、增塑剂、润滑剂,例如,优选为至少具有1种或1种以上后述的由醚键、酯键和氮原子组成的组中的构造的化合物。

[0285] 在配线板用绝缘材料使用上述分散体时,例如,可以配合具有1个或1个以上选自

由醚键、酯键和氮原子组成的组中的构造的化合物以确保了良好的流动性。通过将所得混合物作为油墨或涂料、蜡等使用,然后在减压下和 / 或加热时的干燥除去该化合物,可以形成电气配线用基板。作为油墨、涂料等的干燥条件,可以根据所采用的具有 1 个或 1 个以上选自自由醚键、酯键和氮原子组成的组中的构造的化合物的蒸汽压或沸点等进行适宜调整。

[0286] 将上述分散体作为半导体密封材料或配线板用绝缘材料使用时所列举的作为优选物的各种添加剂,在该分散体用于其它用途时也能适宜使用。另外,在由所述分散体制造成型固化体时,优选所得到的成型固化体通过 UL-94 标准阻燃性试验测得的阻燃性大于等于 V-2,更优选大于等于 V-1。只要通过 UL-94 标准阻燃性试验测得的阻燃性大于等于 V-2,就能充分满足在例如电子材料领域中要求的阻燃性。只要是上述成型固化体,就能达到上述阻燃性。

[0287] 本发明的树脂组合物由于是如所上述的构成,因此绝缘性或热冲击耐性、成型性、强度等各种物性优异,即使薄膜化后,也具有优异的阻燃性,并且能形成机械物性或耐热性良好的固化体,还可形成呈现高品质外观的固化物,由于是可以尽可能地减小树脂成型体的吸湿性的无机微粒分散体,因此可适宜的用作例如机械元件材料、电气电子元件材料、车辆、船舶、飞机等的元件材料、土木建筑材料、成型材料、涂料或粘合剂等。

[0288] 下面举出实施例更详细地说明本发明,但是本发明并不仅限于这些实施例。而且,只要不进行特别说明,“份”意味着重量份,“%”意味着“质量%”。

[0289] 合成例 1

[0290] 在带有气体入口、冷却管、搅拌棒的 500ml 四口烧瓶中加入 165.65g 脂环式环氧树脂(商品名“CEL2021P”,ダイセル化学社制),165.65g 丙二醇甲基醚乙酸酯,室温下充分搅拌成为均匀溶液,然后,投入 82.01g 四甲氧基硅烷,54.57g 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷,室温下搅拌得到均匀溶液,边搅拌边在室温下消耗 2 小时向混合液中加入 51.31g 的离子交换水 (pH6.8),继续升温至 80℃保持 4 小时。然后投入 3.2g 磷酸三乙酯,再保持 2 小时后,减压下蒸馏除去作为挥发成分的甲醇和丙二醇甲基醚乙酸酯,冷却后得到为无色透明粘稠液体的树脂组合物 A,产量为 260g,环氧当量为 171g/mol,无机微粒的含有率为 29.5 质量%,25℃的粘度为 3520mPa·s。

[0291] 合成例 2

[0292] 在带有气体入口、冷却管、搅拌棒的 500ml 四口烧瓶中加入 123.25g 脂环式环氧树脂(商品名“ST3000”,东都化成社制),123.25g 1-甲氧基-2-丙醇,室温下充分搅拌成为均匀溶液,然后,投入 79.03g 四甲氧基硅烷,121.91g 2-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷,室温下搅拌得到均匀溶液,边搅拌边在室温下向该混合液中一次性加入 65-49g 的离子交换水 (pH6.8),继续升温至 100℃并保持 4 小时,然后投入 1.63g 乙醇锑(III),再保持 2 小时后,减压下蒸馏除去作为挥发成分的甲醇和 1-甲氧基-2-丙醇,冷却后得到为无色透明粘稠液体的树脂组合物 B,产量为 275g,环氧当量为 231g/mol,无机微粒的含有率为 51.5 质量%,25℃的粘度为 1810mPa·s。

[0293] 合成例 3

[0294] 在带有气体入口、冷却管、搅拌棒的 1L 高压釜中加入 100g 固态的双酚 A 型环氧树脂(商品名“エピコート 1001”,日本环氧树脂制造社制),300g 四氢呋喃,5.0g 5%载钨石墨。升温至 85℃,将高压釜内先置换为氮气,接着用 5Mpa 氢气置换高压釜内的氮气,边搅拌

边保持 24 小时后,将体系内用氮气进行置换,过滤分离 5%的载钼石墨,得到脂环式环氧树脂溶液。

[0295] 在带有气体入口、冷却管、搅拌棒的 1000ml 四口烧瓶中加入 792.39g 得到的脂环式环氧树脂溶液,75.31g 四甲氧基硅烷,77.95g 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷,室温下充分搅拌成为均匀溶液,边搅拌边在室温下消耗 2 小时向该混合液中滴加 53.49g 的离子交换水 (pH6.8),继续升温至 60℃并保持 4 小时,然后投入 3.90g 二仲丁醇铝乙酸乙酯,再保持 2 小时后,减压下蒸馏除去作为挥发成分的甲醇和四氢呋喃。冷却后得到为黑色透明粘稠半固体的树脂组合物 C。产量为 310g,环氧当量为 290g/mol,无机微粒的含有率为 31.0 质量%,60℃的粘度为 2320mPa·s。

[0296] 合成例 4

[0297] 在带有气体入口、冷却管、搅拌棒的 500ml 四口烧瓶中加入 168.62g 芳香族结晶性环氧树脂 (商品名“YX4000H”,日本环氧树脂制造社制),166.85g 二甘醇二甲醚。室温下充分搅拌成为均匀溶液,然后,投入 58.11g 四甲氧基硅烷,75.70g 苯基三甲氧基硅烷,室温下搅拌得到均匀溶液。边搅拌边在室温下消耗 2 小时向该混合液中滴加 48.15g 的离子交换水 (pH6.8),继续升温至 100℃并保持 4 小时,然后投入 0.78g 三甲氧基硼烷,再保持 2 小时后,减压下蒸馏除去作为挥发成分的甲醇和二甘醇二甲醚。冷却后得到为无色透明粘稠液体的树脂组合物 D。产量为 260g,环氧当量为 307g/mol,无机微粒的含有率为 29.8 质量%,熔点为 104℃。

[0298] 合成例 5

[0299] 在带有气体入口、冷却管、热介质循环器的 1L 加热型捏练机中加入 361.33g 高分子量环氧树脂 (商品名“ESCN220”,住友化学社制),154.86g 丁氧基乙醇 (butyl cellosolve)。在 40℃下充分搅拌成为均匀溶液后冷却至室温,然后,一次性投入 255.11g 四甲氧基硅烷、苯 83.08g 基三甲氧基硅烷,室温下混练得到均匀溶液。边捏合边在室温下向该混合液中一次性加入 143.45g 的离子交换水 (pH6.8),继续升温至捏练机内温为 100℃并保持 4 小时。然后投入 3.18g 醋酸锌 2 水和物,再保持 2 小时后,减压下蒸馏除去作为挥发成分的甲醇和丁氧基乙醇。取出剩余混合物在金属桶上冷却后得到为半透明固体的树脂组合物 E。产量为 580g,环氧当量为 360g/mol,无机微粒的含有率为 30.6 质量%,热软化温度为 118℃。

[0300] 合成例 6

[0301] 在带有气体入口、冷却管、搅拌棒的 500ml 四口烧瓶中加入 120.96g 脂环式环氧树脂 (商品名“YX8034”,日本环氧树脂制造社制),51.84g 三缩水甘油基氰尿酸酯,86.40g 1-甲氧基-2-丙醇,86.40g 碳酸丙二酯,在 60℃下充分搅拌成为均匀溶液,然后,投入 73.87g 四甲氧基硅烷,119.56g 3-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷,在 60℃下搅拌得到均匀溶液,边搅拌在室温下消耗 2 小时向该混合液中滴加 61.21g 的离子交换水 (pH6.8),继续升温至 80℃并保持 4 小时,然后投入 1.61g 亚磷酸三甲酯,再保持 2 小时后,减压下蒸馏除去作为挥发成分的甲醇和 1-甲氧基-2-丙醇。冷却后得到为无色透明粘稠液体的树脂组合物 M。产量为 285g,环氧当量为 201g/mol,无机微粒的含有率为 40.3 质量%,25℃的粘度为 6810mPa·s。

[0302] 实施例 1~4,比较例 1~2

[0303] 在带有气体入口、减压装置、搅拌棒的烧瓶中,各自按照表 1 的组成加入合成例 1~3 记载的 3 种树脂组合物和 2 种的脂环式环氧树脂(ダイセル化学社制造的“CEL2021P”(商品名)和东都化成社制造的“ST3000”(商品名))、作为固化剂的甲基六氢邻苯二甲酸酐(商品名“MH700G”,新日本理化社制)、作为固化促进剂的三丁基六癸基溴化磷,作为稳定剂的酚类抗氧化剂(商品名“アンテージ W-400”,川口化学工业社制),在 80℃混合,减压脱泡得到均一的环氧树脂组合物。在比较例的组合物中添加作为金属氧化物(构成无机微粒的金属成分)的熔融氧化硅(商品名“SO-E2”,アドマテックス社制)。接着,将所述组合物浇注在模型中,在烘箱中在 100℃固化 3 小时,然后在 140℃固化 3 小时,得到厚度为 1mm 的树脂固化板。对于得到的树脂固化板的外观,在实施例 1~4 中是无色透明的,在比较例 1~2 中则是白色不透明的。

[0304] 对于树脂固化板的耐 UV 变色试验使用氙耐候性试验机(型号:Xi4000、Atlas 社制),在槽内温度为 50℃,槽内湿度为 45%的条件下,照射氙弧光 1000 小时。用色差计检测试验前后的色调,以 ΔYI 评价黄变度。

[0305] 为了检测树脂组合物中的金属氧化物微粒(无机微粒)的粒度分布,将由上述得到的树脂固化板进行小角度 X 射线散射分析。对于小角度 X 射线散射图谱测定,使用理学电气社制的 X 射线散射装置“RINT-2400”,入射 X 射线通过多层面镜单色仪进行单色化,从 3 个缝隙通过后照射在树脂板,使用在相机长度方向 250mm 处设置的闪烁计数器,通过真空路径,检测散射的 X 射线。详细条件如下。

[0306] 使用 X 射线:CuK α

[0307] 管电压、管电流:40kV、200mA

[0308] 操作方法:固定时间法

[0309] 测定方法:透过法(2 θ 单独操作)

[0310] 扫描范围:2 θ

[0311] 步幅间隔:0.1~5.0deg、0.01deg

[0312] 计数时间:30 分钟

[0313] 通过 Fankuchen 方法将由上述分析得到的散射图作成吉尼耶图从而算出惯性半径,然后通过假定粒子的几何学形状为球,求出粒径分布。另外,为了检测树脂组合物中的金属氧化物微粒(无机微粒)的构成金属元素成分比,将得到的树脂固化板以 X 射线光电子分光法(XPS)进行分析。

[0314] 表 1

[0315]

| | | 实施 例 1 | 实施 例 2 | 实施 例 3 | 实施 例 4 | 比较例 1 | 比较例 2 |
|------------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 配合组成(重量 份) | 树脂组合物 A | 50.4 | — | — | — | — | — |
| | 树脂组合物 B | — | 57.9 | — | — | — | — |
| | 树脂组合物 C | — | — | 63.3 | — | — | — |
| | 树脂组合物 M | — | — | — | 54.3 | — | — |
| | CEL2021P | — | — | — | — | 38.0 | — |
| | ST3000 | — | — | — | — | — | 44.4 |
| | MH700G | 49.6 | 42.1 | 36.7 | 45.7 | 50.6 | 42.3 |
| | 固化促进剂 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 抗老化剂 W-400 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 |
| | SO-E2 | — | — | — | — | 11.4 | 13.3 |
| 硬化片中的无 机微粒子的粒 度分布(体积%) | 0.5nm~10nm | 55.3 | 75.2 | 63.1 | 59.6 | — | — |
| | 10nm~100nm | 44.7 | 24.8 | 36.9 | 40.4 | — | — |
| | 大于等于 100nm | — | — | — | — | 100 | 100 |
| 构成金属成分 比(摩尔%) | Si | 98.1 | 99.3 | 98.6 | 99.0 | 100 | 100 |
| | P | 1.9 | — | — | 1.0 | — | — |
| | Sb | — | 0.7 | — | — | — | — |
| | Al | — | — | 1.4 | — | — | — |
| 试验前固化板的外观 | | 无色 透明 | 无色 透明 | 无色 透明 | 无色 透明 | 白色 不透明 | 白色 不透明 |
| 耐 UV 变色性 ΔYI | | 3.8 | 1.7 | 2.5 | 2.3 | 8.3 | 11.5 |

[0316] 下面对表 1 进行说明。

[0317] CEL2021P:脂环式环氧树脂(ダイセル化学社制)

[0318] ST3000:脂环式环氧树脂(东都化成社制)

[0319] MH700G:甲基六氢邻苯二甲酸酐(新日本理化社制)

[0320] 抗老化剂 W-400:酚类抗氧化剂(川口化学工业社制)

[0321] SO-E2:熔融氧化硅(アドマテックス社制)

[0322] 实施例的树脂组合物的固化板,固化板自身的透明性高于比较例的树脂组合物,因此可知无机微粒以比可见光波长小的粒径分散,从而判明其能很好地用于需要透明性的用途。另外,实施例树脂组合物固化板的 ΔYI 小,因此认为其对紫外线等活性能量射线照射的耐变色性优异。

[0323] 实施例 5~6,比较例 3~4

[0324] 在带有气体入口、减压装置、搅拌棒的烧瓶中,各自按照表 2 的组成加入合成例 4~5 记载的 2 种树脂组合物和 2 种环氧树脂(日本环氧树脂制造社制的“YX4000H”(商

品名)、和住友化学社制的“ESCN220HH”(商品名))、作为固化剂的苯酚芳烷树脂(商品名“XLC-3L”,三井化学社制)、作为固化促进剂的三苯基磷,在110℃混合,减压脱泡得到均一的环氧树脂组合物。接着将所述组合物浇注在模型中,在烘箱中在120℃固化5小时,然后在150℃固化3小时,得到厚度为3mm的树脂固化板。这种固化板的热学性质以及机械物性(弯曲强度和弯曲弹性率)依据JISK7121和JISK6911测定,破坏韧性值依据ASTM D5045测定。介电特性依据アジレント技术社制的操作说明书1369-1测定,使用在1MHz下的测定值评价。对于金属氧化物(金属成分)的粒度和构成金属成分比,与上述同样地测定。

[0325] 表2

[0326]

| | | 实施例5 | 实施例6 | 比较例3 | 比较例4 |
|---------------------|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 配合组成(重量份) | 树脂组合物D | 64.1 | — | — | — |
| | 树脂组合物E | — | 67.7 | — | — |
| | YX4000H | — | — | 53.1 | — |
| | ESCN220HH | — | — | — | 56.1 |
| | XLC3L | 35.9 | 32.3 | 46.9 | 43.9 |
| | 固化促进剂 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 固化片中金属氧化物的粒度分布(体积%) | 0.5nm~10nm | 71.9 | 61.8 | 无无机成分 | 无无机成分 |
| | 10nm~100nm | 28.1 | 38.2 | | |
| | 大于等于100nm | — | — | | |
| 构成金属成分比(摩尔%) | Si | 98.9 | 98.4 | | |
| | B | 1.1 | — | | |
| | Zn | — | 1.6 | | |
| 热学性质 | Tg(TMA测定、℃) | 115 | 144 | 116 | 146 |
| | $\alpha 1$ (ppm) | 55 | 72 | 60 | 81 |
| | $\alpha 2$ (ppm) | 180 | 185 | 183 | 192 |
| 机械性质 | 弯曲强度(MPa) | 116 | 183 | 108 | 150 |
| | 弯曲弹性率(GPa) | 3.94 | 3.92 | 2.96 | 3.43 |
| | 破坏韧性值(MPa·m ^{1/2}) | 1.91 | 1.12 | 1.88 | 1.05 |
| 介电特性(1MHz) | ϵ | 3.52 | 4.06 | 3.98 | 4.21 |
| | $\tan\delta$ | 1.4×10^{-2} | 7.9×10^{-3} | 1.7×10^{-2} | 2.3×10^{-2} |

[0327] 下面对表2进行说明。

[0328] YX4000H:环氧树脂(日本环氧树脂制造社制)

[0329] ESCN220HH:环氧树脂(住友化学社制)

[0330] XLC-3L:苯酚芳烷树脂(三井化学社制)

[0331] 实施例的树脂组合物,虽然含有无机成分,但表现出与比较例的树脂组合物同等的操作性,可以与比较例一样没有任何问题的制造固化板。而且实施例树脂组合物的固化板,在表现出与比较例树脂组合物的固化板具有同等热学性质的同时其机械物性高强度·高弹性化,进一步还表现出低介电特性。

[0332] 制造例 1:环氧树脂 A

[0333] 直接使用甲酚线型热塑性酚醛树脂型环氧树脂(商品名“ESCN-220HH”,环氧当量为 20g/mol,住友化学工业社制)。

[0334] 制造例 2:环氧树脂组合物 B 的合成

[0335] 在带有气体入口、冷却管、热介质循环器的 1L 加热型捏练机中加入 361.3g 环氧树脂(商品名“ESCN220”,住友化学社制),154.9g 丁氧基乙醇。在 40℃充分搅拌成为均匀溶液后冷却至室温,然后,在室温下一次性投入 255.1g 四甲氧基硅烷,83.1g 苯基三甲氧基硅烷,继续升温至捏练机内温为 100℃保持 4 小时,然后投入 3.18g 醋酸锌 2 水和物,再保持 2 小时后,减压下蒸馏除去作为挥发成分的甲醇和丁氧基乙醇醚,得到为半透明固体的环氧树脂组合物 B。产量为 580g,环氧当量为 360g/mol,无机微粒的含有率为 30.6 质量%,热软化温度为 118℃。

[0336] 制造例 3:环氧树脂组合物 C 的合成

[0337] 在带有气体入口、冷却管、搅拌棒的 500ml 四口烧瓶中加入 168.6g 环氧树脂(商品名“YX4000H”,日本环氧树脂制造社制),166.9g 二甘醇二甲醚,室温下充分搅拌成为均匀溶液,然后,投入 58.1g 四甲氧基硅烷、75.7g 苯基三甲氧基硅烷,室温下搅拌得到均匀溶液,边搅拌边在室温下消耗 2 小时向该混合液中滴加 48.2g 的离子交换水(pH6.8),继续升温至 100℃保持 4 小时,然后投入 0.78g 三甲氧基硼烷,再保持 2 小时后,减压下蒸馏除去作为挥发成分的甲醇和二甘醇二甲醚。冷却后得到为粘稠液体的环氧树脂组合物 C。产量为 260g,环氧当量为 307g/mol,无机微粒的含有率为 29.8 质量%。

[0338] 制造例 4:多元酚树脂组合物 A 的合成

[0339] 在带有气体入口、分水器(Dean-Stark trap)、搅拌棒的 500ml 四口烧瓶中加入 310.7g 苯酚、21.6g 苯代三聚氰胺、43.7g 三聚氰胺、113.5g 37%福尔马林溶液,在氮气流中在 60℃下边搅拌边向混浊溶液中滴加 5ml 氨水。搅拌液成透明后升温至 80℃,边搅拌边保持 4 小时后升温至 160℃,然后减压下蒸馏除去残留的苯酚等,冷却后得到为褐色固体的多元酚(1)。

[0340] 在带有气体入口、分水器、搅拌棒的 500ml 四口烧瓶中加入 346.8g 苯酚、74.8g 37%福尔马林溶液、3.7g 三乙基胺,在氮气流中开始升温。在 100℃附近开始缩合反应,回流状态下保持 1 小时后,再加入 74.8g 37%福尔马林溶液,保持 3 小时。然后升温至 180℃,蒸馏除去生成的水/甲醇,接着在 160℃下真空减压蒸馏除去残存的苯酚等,冷却后得到为褐色透明固体的多元酚(2)。

[0341] 在烧瓶中将 73.4g 多元酚(1)和 73.4g 多元酚(2)溶解于 146.8g 甲醇中,并且准备 2 根 PTFE 管,一根插入烧瓶至底部,另一根保持在液面之上。边保持烧瓶的内温在 20℃边搅拌,将 159.3g 四甲氧基硅烷从烧瓶上部的管,将 47.2g 离子交换水从烧瓶底部的管,各自消耗 4 小时投入烧瓶内。然后,升温至 60℃保持 4 小时,接着开始升温,边蒸馏除去甲醇·水边升温至 160℃。随后在减压下完全蒸馏除去挥发成份,冷却后得到为乳白色固体的

多元酚树脂组合物 A。产量为 208.5g,热软化温度为 125℃,羟基当量为 162g/mol,无机微粒的含有量为 29.6 质量%。

[0342] 制造例 5:多元苯酚树脂组合物 B 的合成

[0343] 在带有气体入口、分水器、搅拌棒的 2000ml 四口烧瓶中加入 513.9g 对苯二甲醇二甲醚、831.3g 苯酚、8.41g 对甲苯磺酸,在氮气流中开始升温,由于在 115℃ 附近开始生成甲醇,边使用冷阱 (trap) 捕集甲醇边升温至 150℃,保持 6 小时,回收了 192g 甲醇后,不再生成甲醇,然后减压下蒸馏除去残留的苯酚等,冷却后得到为褐色透明固体的多元酚 (3)。

[0344] 在烧瓶中将 73.4g 多元酚 (1) 和 73.4g 多元酚 (3) 溶解于 146.8g 甲醇中,并且准备 2 根 PTFE 管,一根插入烧瓶至底部,另一根保持在液面之上。边保持烧瓶的内温在 20℃ 边搅拌,将 159.3g 四甲氧基硅烷从烧瓶上部的管投入于烧瓶内,将 47.1g 离子交换水从烧瓶底部的管投入于烧瓶内,各自消耗 4 小时。

[0345] 然后,升温至 60℃ 保持 4 小时,接着升温至 160℃,边蒸馏除去甲醇·水等边升温至 180℃。随后于 160℃ 在减压下完全蒸馏除去挥发成份,冷却后得到为乳白色固体的多元酚树脂组合物 B。产量为 209.5g,热软化温度为 105℃,羟基当量为 197g/mol,无机微粒的含有量为 29.2 质量%。

[0346] 制造例 6:多元酚树脂组合物 C 的合成

[0347] 在带有气体入口、分水器、搅拌棒的 1L 四口烧瓶中加入 235.3g 苯酚,在氮气流中保持 40℃,使苯酚保持熔融状态。并且准备 2 根 PTFE 管,一根插入烧瓶至底部,另一根保持在液面之上,将 173.63g 四甲氧基硅烷从烧瓶上部的管投入于烧瓶内,将 60.5g 15% 氨水从烧瓶底部的管投入于烧瓶内,各自消耗 4 小时。然后在 60℃ 保持 4 小时,接着投入 50.7g37% 福尔马林溶液,开始升温,成为 100℃ 附近的回流状态,保持 1 小时后,加入 50.7g 37% 福尔马林溶液,保持 3 小时。然后升温至 180℃ 蒸馏除去生成的水 / 甲醇等,接着于 160℃ 在减压下蒸馏除去残留的苯酚等,冷却后得到为乳白色固体的多元酚树脂组合物 C。产量为 228.5g,热软化温度为 92℃,羟基当量为 147g/mol。

[0348] 制造例 7:多元酚树脂组合物 D 的合成

[0349] 在烧瓶中将 146.5g 多元酚 (2) 溶解于 146.5g 甲醇中,并且准备 2 根 PTFE 管,一根插入烧瓶至底部,另一根保持在液面之上。边保持烧瓶的内温在 20℃ 边搅拌,将 158.9g 四甲氧基硅烷从烧瓶上部的管投入烧瓶内,将 47.0g 离子交换水从烧瓶底部的管投入烧瓶内,各自消耗 4 小时。然后升温至 60℃ 保持 4 小时,接着边蒸馏除去甲醇·水等边升温至 160℃。随后于 160℃ 在减压下完全蒸馏除去挥发成份,得到为乳白色固体的多元酚树脂组合物 D。产量为 209g,热软化温度为 94℃,羟基当量为 148g/mol,无机微粒的含有量为 29.2 质量%。

[0350] 实施例 7 ~ 10,比较例 5 ~ 8

[0351] 成型用树脂组合物的制造方法

[0352] 以如表 3 所示的比率将 150g 环氧树脂 A ~ 多元酚树脂组合物 D 加入至容量为 300ml 的附带减压装置的加热型混练槽中,于 110℃ 溶解减压下混合 30 分钟。然后,以表 3 的比率投入固化促进剂三苯基膦,减压下混练 30 秒后立即浇注成厚为 1mm 的成型模型,在烘箱中于 110℃ 固化 3 小时,于 150℃ 固化 3 小时,得到 1mm 厚的树脂板。

[0353] 使用所得的树脂板,如下所述,求玻璃化转移温度 (T_g)、热膨胀率 (α_1 、 α_2) 和无

机微粒的惯性半径,并且通过温度循环试验评价树脂板的外观。

[0354] < 玻璃化转移温度 (Tg)、热膨胀率 (α_1 、 α_2) >

[0355] 使用得到的树脂板,根据所述(热膨胀率测定方法),测定玻璃化转移温度 (Tg) 和热膨胀率 (α_1 、 α_2),具体地,将得到的树脂板切出 5mm×5mm,通过 TMA 测定,在得到的“温度-变形曲线”中,在 Tg 前后的直线部分引切线,其交点的温度即为 Tg。另外,将从 Tg-80°C 到 Tg-30°C 的平均热膨胀率设为 α_1 ,将从 Tg+30°C 到 Tg+80°C 的平均热膨胀系数设为 α_2 ,测定装置和测定条件如上所述。

[0356] < 无机微粒的惯性半径 >

[0357] 使用得到的树脂板,按照所述(无机微粒的惯性半径测定)的步骤,求无机微粒的惯性半径。而且,在表 1 中,以体积%表示 0.1nm ~ 10.0nm、10.0nm ~ 100nm 以及大于等于 100nm 的粒度分布。

[0358] < 温度循环试验 >

[0359] 将得到的树脂板分别切出 5cm 的方形,重复进行在 -60°C 保持 10 分、在 150°C 保持 10 分,共进行 1000 次循环,然后使用光学显微镜检测树脂的外观,如下评价。

[0360] × :有膨胀·剥落·裂缝

[0361] △ :有膨胀

[0362] ○ :完全没有膨胀·剥落·裂缝

[0363]

表 3

| | N(%) | Si(%) | 实施例 7 | 实施例 8 | 实施例 9 | 实施例 10 | 比较例 5 | 比较例 6 | 比较例 7 | 比较例 8 |
|--------------------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| 环氧树脂 A(ESCN-220HH) | 0 | 0 | 57.59 | 52.76 | - | - | 59.95 | 59.78 | - | - |
| 环氧树脂组合物 B | 0 | 30.6 | - | - | 64.63 | - | - | - | 70.87 | 100 |
| 环氧树脂组合物 C | 0 | 29.8 | - | - | - | 60.91 | - | - | - | - |
| 多元酚树脂组合物 A | 5.98 | 29.6 | 42.41 | - | - | - | - | - | - | - |
| 多元酚树脂组合物 B | 6.02 | 29.2 | - | 47.24 | 35.37 | 39.09 | - | - | - | - |
| 多元酚树脂组合物 C | 0 | 29.2 | - | - | - | - | 40.05 | - | - | - |
| 多元酚树脂组合物 D | 0 | 29.5 | - | - | - | - | - | 40.22 | 29.13 | - |
| 三苯基磷 | | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 2.0 |
| 固化物全体 | 无机微粒含有量 | | 12.55 | 13.79 | 30.10 | 29.57 | 11.69 | 11.86 | 30.28 | 30.60 |
| | 氮含有量 | | 2.54 | 2.84 | 2.13 | 2.35 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 热膨胀率 | Tg(°C) | | 149 | 145 | 136 | 133 | 151 | 147 | 135 | 155 |
| | α_1 (ppm/°C) | | 54 | 49 | 51 | 50 | 60 | 53 | 62 | 75 |
| 温度循环试验 | α_2 (ppm/°C) | | 105 | 94 | 86 | 83 | 135 | 147 | 137 | 167 |
| | 热膨胀率比(α_1/α_2) | | 1.94 | 1.92 | 1.69 | 1.66 | 2.25 | 2.77 | 2.21 | 2.23 |
| 粒度分布(nm) | (-60°C↔150°C)循环 100 次 | | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | △ | × |
| | 0.1~10.0 | | 30 | 44 | 55 | 59 | 0 | 22 | 66 | 68 |
| 固化物物性 | 10.0~100 | | 70 | 56 | 45 | 41 | 8 | 78 | 34 | 32 |
| | 100- | | - | - | - | - | 92 | 0 | 0 | 0 |

[0364] 实施例 11 ~ 12、比较例 9

[0365] 分别相对于 100 重量份树脂组合物 A、树脂组合物 M、以及脂环式环氧树脂（商品

名“CEL2021P”，ダイセル化学社制）和熔融氧化硅（商品名“SO-E2”，アドマテックス社制）以重量比为 70/30 混合形成的树脂组合物这 3 种树脂组合物，加入 3.5 重量份作为环氧固化剂的热阳离子发生剂（商品名“サンエイド SI-60L”，成分含有量 32%，三新化学工业社制），充分混合，通过离心分离处理除去气泡，然后将其浇注于注塑用模具，静置于氮气的氛围下的无氧化烘箱（inert oven）中，进行 120℃ × 1 小时，180℃ × 7 小时处理，从模具取出成型品，用金刚石切刀切出 12mm × 12mm 得到试验片，作为试验实施下述处理。

[0366] 焊接耐热性试验

[0367] 使用 HAST 腔，以 130℃ × 90% RH × 100 小时的条件对试验片实施吸湿处理后，浸渍于 260℃ 焊接浴中 30 秒，各样品检测 10 份检测物，取出后，确认有无裂缝的产生，产生裂缝判断为不良，从而确认不良率。

[0368] 加热循环试验

[0369] 使用 HAST 腔，以 130℃ × 90% RH × 100 小时的条件对试验片实施吸湿处理后，实施 80℃ × 5 小时 → -40℃ × 5 小时的处理，进行 100 次循环。各样品检测 10 份检测物，确认有无裂缝的产生，判断产生裂缝为不良，从而确认不良率。

[0370] 表 4

| | | 实施例 11 | 实施例 12 | 比较例 9 |
|----------------------|----------|--------|--------|------------|
| [0371] 配合组成 (重量份) | 树脂组合物 A | 100 | - | - |
| | 树脂组合物 M | - | 100 | - |
| | CEL2021P | - | - | 70 |
| | SO-E2 | - | - | 30 |
| | SI-606 | 3.5 | 3.5 | 3.5 |
| 焊接耐热性试验 | 不良发生率 | 1 / 10 | 0 | 5 / 10 |
| 加热循环试验 | 不良发生率 | 1 / 10 | 0 | 4 / 10 |
| 组成外观 | | 均一 | 均一 | 确认了无机成分的沉降 |

[0372] 如表 4 所示，通过使用该组合物，可以极大地降低吸湿时产生不良现象，与比较例 9 的情况比较，即使在离心处理后，也不能看到组合物的无机成分的沉降，并且由于无机成分的粒径更小，所以认为无机成分充填带来的应力缓和效果变得更显著。

[0373] 调制阻燃性树脂组合物和固化性阻燃性树脂组合物，通过如下述物性的评价方法评价物性。

[0374] [热软化温度]

[0375] 热软化温度，依据 JIS K 6910 的规定测定。

[0376] [酚性羟基当量]

[0377] 酚性羟基当量依据 JIS K 0070 的规定测定。

[0378] [无机微粒含量]

[0379] 将计量后的阻燃性树脂组合物加入坩锅，然后在烧结炉中，在 800℃ × 1 小时、空

气流通的条件下进行燃烧,将通过燃烧得到的残渣作为无机微粒,通过测定其质量求出无机微粒含量。

[0380] [无机微粒的积分强度比]

[0381] 将阻燃性树脂组合物加至投入了四氢呋喃的容器中,使用混合器搅拌 2 小时,将得到的混浊溶液离心分离后,静置 1 日。除去上清液,向残留的浆液中再次加入四氢呋喃,搅拌 2 小时,上述操作重复 3 次,将得到的浆液用孔径 0.025 μm 的膜过滤器滤过,分离无机微粒。在下述条件下观察该微粒的 ^{29}Si -DD/MAS-NMR 谱图。

[0382] ^{29}Si -DD/MAS-NMR 测定的条件例

[0383] 核磁共振装置:BRUKER 社制“AVANCE400”

[0384] 使用探头:4mmMAS 探头

[0385] 测定核物质: ^{29}Si (观测核磁共振频率:79.487MHz)

[0386] 测定模式:DD-MAS(偶极子去耦/魔角旋转)法

[0387] 照射脉冲:10 ~ 60 度脉冲

[0388] 重复脉冲时间:大于等于 60 秒

[0389] 积分次数:200 ~ 10000 次

[0390] 试料旋转数:3 ~ 15kHz

[0391] 观测温度:300K

[0392] 外部基准物质:3-(三甲基甲硅烷基)丙烷-1-磺酸钠:化学位移值为 1.534ppm。

[0393] 由得到的谱图,对在 -140ppm ~ 40ppm 出现的峰进行峰分离,提取出 Q^4 硅氧化物成分、 Q^3 硅氧化物成分、 T^3 硅氧化物成分、 T^2 硅氧化物成分,求出各峰面积 A_{Q3} 、 A_{Q4} 、 A_{T3} 、 A_{T2} ,从而算出 A_{Q3}/A_{Q4} 、 A_{T2}/A_{T3} 、 $(A_{T2}+A_{T3})/(A_{Q3}+A_{Q4})$ 。

[0394] [无机微粒的分散性:凝集物的有无]

[0395] 将固化性阻燃性树脂组合物涂布在铜箔上形成 20 μm 的厚度,并使其固化,使用立体显微镜和扫描电子显微镜(SEM),观察凝集物的有无和透明程度。

[0396] [Tg 和线膨胀率]

[0397] 通过 TMA 法测定 Tg、玻璃领域中的线膨胀率($\alpha 1$)、以及橡胶领域中的线膨胀率($\alpha 2$)。TMA 法测定中的装置使用岛津制作所社制“TMA50”,在压缩模式下进行测定。测定条件为:荷重:0.1g、升温速度:5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、测定温度:20 $^{\circ}\text{C}$ ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0398] [阻燃性]

[0399] 依据 UL-94 试验法评价。

[0400] 实施例 13

[0401] 在带有气体入口、分水器、搅拌棒的四口烧瓶中加入 513.9 份对苯二甲醇二甲醚、831.3 份苯酚、8.41 份对甲苯磺酸,在氮气流中开始升温,由于在 115 $^{\circ}\text{C}$ 附近开始生成甲醇,边使用冷阱捕集甲醇边升温至 150 $^{\circ}\text{C}$,保持 6 小时,回收了 192 份甲醇后,不再生成甲醇,冷却至 20 $^{\circ}\text{C}$,投入 340 份甲醇。

[0402] 然后在烧瓶内的上部设置 2 根聚四氟乙烯(PTFE)管,一边保持烧瓶的内温在 20 $^{\circ}\text{C}$,一边将 326.8 份四甲氧基硅烷和 42.8 份 3-氨基三甲氧基硅烷的混合液、以及 104.8 份水分别从各个管投入至烧瓶内。投入时使用滚压泵,消耗 4 小时投入,然后在 60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 4 小时。接着,在氮气流下再度升温,用冷阱捕集于 80 $^{\circ}\text{C}$ 附近开始沸腾的未反应的水和

甲醇,同时持续搅拌至 180℃。反应结束后在减压下蒸馏除去未反应的苯酚,然后冷却得到为乳白色固形物的阻燃性树脂组合物 F。产量为 853 份,得到的阻燃性树脂组合物 F 的热软化温度为 69℃,酚性羟基值为 192g/mol,无机微粒的含有量为 22.3%。这种阻燃性树脂组合物 F 中的硅氧化物粒子的组成如表 5 所示。

[0403] 实施例 14

[0404] 在带有气体入口、分水器、搅拌棒的四口烧瓶中加入 172.2 份苯代三聚氰胺,164.3 份 37% 甲醛水溶液(福尔马林),在氮气流中在 70℃ 搅拌,成为混浊溶液,添加 14.5 份二乙醇胺,持续搅拌 4 小时,反应液呈透明后,添加 432.9 份苯酚,然后再开始升温反应液。边用冷阱捕集于 100℃ 附近开始沸腾水边升温至 180℃,保持 4 小时,由于回收 160 份水后,不再生成水,冷却至 10℃ 后,投入 103 份甲醇。得到含有三嗪环的多元酚。

[0405] 然后,如实施例 13 所述,在烧瓶上设置 2 根 PIFE 管,一边保持烧瓶的内温在 10℃,一边将四甲氧基硅烷 147.1 份和苯基三甲氧基硅烷 82.1 份的混合液、以及水 48.2 份分别从各个管投入至烧瓶内。投入时使用滚压泵,消耗 4 小时投入,然后在 60℃ 保持 4 小时。接着,在氮气流下再度升温,边用冷阱捕集于 80℃ 附近开始沸腾的未反应的水和甲醇,边持续搅拌至 180℃。反应结束后在减压下蒸馏除去未反应的苯酚,然后冷却得到为乳白色固形物的阻燃性树脂组合物 G。产量为 481 份,得到的阻燃性树脂组合物 G 的热软化温度为 125℃,酚性羟基值为 237g/mol,无机微粒的含有量为 23.9%。这种阻燃性树脂组合物 G 中的硅氧化物粒子的组成如表 5 所示。

[0406] 实施例 15

[0407] 在带有气体入口、分水器、搅拌棒的四口烧瓶中加入 77.5 份三聚氰胺、344.86 份苯代三聚氰胺、336.4 份 37% 甲醛水溶液(福尔马林),在氮气流中在 70℃ 搅拌,成为混浊溶液,添加 21.3 份二乙醇胺,持续搅拌 4 小时,反应液呈透明后,添加 500 份乙二醇,然后升温反应液至 150℃,持续搅拌,回收 216 份水,确认不再生成水后,以熔融液的状态投入 389.9 份苯酚,均一地混合,边升温至 180℃ 边继续搅拌,回收 81 份水后,由于不再生成水,冷却至 40℃,然后投入 140 份甲醇。

[0408] 然后,如实施例 13,在烧瓶上设置 2 根 PTFE 管,一边保持烧瓶的内温在 20℃,一边将 269.8 份四甲氧基硅烷和 60.29 份三甲氧基硅烷的混合液、以及水 94.8 份分别从各个管投入至烧瓶内。投入时使用滚压泵,消耗 4 小时投入,然后在 60℃ 保持 4 小时。接着,在氮气流下再度升温,边用冷阱捕集于 80℃ 附近开始沸腾的未反应的水和甲醇,边持续搅拌至 180℃。反应结束后在减压下蒸馏除去未反应的苯酚,然后冷却得到为乳白色固形物的阻燃性树脂组合物 H。产量为 918 份,得到的阻燃性树脂组合物 H 的热软化温度为 132℃,酚性羟基值为 181g/mol,无机微粒的含有量为 22.1%。这种阻燃性树脂组合物 H 中的硅氧化物粒子的组成如表 5 所示。

[0409] 比较例 10

[0410] 在带有气体入口、分水器、搅拌棒的四口烧瓶中加入 302.6 份对苯二甲醇、687.0 份苯酚、12.6 份对甲苯磺酸,在氮气流中开始升温,由于在 115℃ 附近开始生成甲醇,边使用冷阱捕集甲醇边升温至 150℃,保持 6 小时,回收了水 79 份后不再生成水,投入 176 份甲醇。

[0411] 然后在烧瓶内的上部设置 2 根 PTFE 管,一边保持烧瓶的内温在 60℃,一边将

33.4份四甲氧基硅烷、以及157.8份水分别从各个管投入至烧瓶内。投入时使用滚压泵,消耗4小时投入,然后在60℃保持4小时。接着,在氮气流下再度升温,边用冷阱捕集于80℃附近开始沸腾的未反应的水和甲醇,边持续搅拌至180℃。反应结束后在减压下蒸馏除去未反应的苯酚,然后冷却得到为乳白色固形物的阻燃性树脂组合物I。产量为619份,得到的阻燃性树脂组合物I的热软化温度为58℃,酚性羟基值为193g/mol,无机微粒的含有量为20.7%。这种阻燃性树脂组合物I中的硅氧化物粒子的组成如表5所示。

[0412] 表5

[0413]

| | 实施例13 | 实施例14 | 实施例15 | 比较例10 |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 阻燃性树脂组合物 No. | F | G | H | I |
| A_{Q3}/A_{Q4} | 0.70 | 0.62 | 0.69 | 0.41 |
| A_{T2}/A_{T3} | 0.14 | 0.42 | 0.28 | 0 |
| $(A_{T2}+A_{T3})/(A_{T2}+A_{T3})$ | 0.11 | 0.32 | 0.24 | 0 |

[0414] 如表5所示,阻燃性树脂组合物F~H含有的无机微粒,各积分强度比满足本发明的主要条件,但是阻燃性树脂组合物I的无机微粒,不存在 T^3 硅氧化物成分或 T^2 硅氧化物成分,不满足本发明的主要条件。

[0415] 另外,图1是阻燃性树脂组合物F含有的无机微粒的 ^{29}Si -DD/MAS-NMR谱图。图2是阻燃性树脂组合物I含有的无机微粒的 ^{29}Si -DD/MAS-NMR谱图。图1的-110ppm附近的峰表示 Q^4 硅氧化物成分的存在,-102ppm附近的峰表示 Q^3 硅氧化物成分的存在,-77ppm附近的峰表示 T^3 硅氧化物成分的存在,-70ppm附近的峰表示 T^2 硅氧化物成分的存在。在图2中,仅观察到-108ppm附近的峰,这是表示 Q^4 硅氧化物成分的存在存在的峰,无其它成分的峰。

[0416] 实施例16~18和比较例11

[0417] (固化性阻燃性树脂组合物的制造和评价)

[0418] 以表6所示的配合比,在110℃将阻燃性树脂组合物F~I、邻甲酚线型热塑性酚醛树脂型环氧树脂(商品名“YDCN-704”:环氧当量205g/mol:东都化成社制)、固化促进剂三苯基磷、丙二醇甲基醚乙酸酯(商品名“PGM-AC”,ダイセル化学社制)分批进行混练,在25℃使用3辊混练机(井上制作所社制)混练,制造固化性阻燃性树脂组合物No.1~4。使用这种固化性阻燃性树脂组合物No.1~4,通过上述方法对无机微粒的分散性进行评价。而且,将阻燃性树脂组合物No.1~4以干燥后固形成份换算为40μm厚度的量涂布于铜箔上,在烘箱中于80℃加热30分,然后于100℃加热30分,制造带有树脂的铜箔。将这种带有树脂的铜箔层积8层,在180℃、 $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ (10kgf/cm²)的加压下固化2小时,得到固化体样品。T_g和线膨胀率使用前述方法进行评价。表6记载了各评价结果。

[0419] 表6

[0420]

| | 实施例 16 | 实施例 17 | 实施例 18 | 比较例 11 |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|
| 固化性阻燃性树脂组合物 No. | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 环氧树脂 (YDCN-704) | 36.1 | 32.4 | 37.2 | 36.1 |
| 阻燃性树脂组合物 No. F | 33.9 | — | — | — |
| 阻燃性树脂组合物 No. G | — | 37.6 | — | — |
| 阻燃性树脂组合物 No. H | — | — | 32.8 | — |
| 阻燃性树脂组合物 No. I | — | — | — | 33.9 |
| 三苯基磷 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 |
| PGM-AC | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 |
| 凝集物的有无 外观 | 无 透明 | 无 透明 | 无 透明 | 有 混浊 |
| 固化体物性 | | | | |
| Tg(°C) | 151 | 165 | 170 | 140 |
| α 1(Tg 以下) | 48 | 40 | 43 | 75 |
| α 2(Tg 以上) | 148 | 145 | 150 | 176 |

[0421] 从表 6 可知,由本发明的固化性阻燃性树脂组合物 No. 1 ~ 3 得到的固化体,无机微粒的分散性优异,并且提高了 Tg,达到了低线膨胀率化。但是使用含有仅存在 Q⁴ 硅氧化物成分的无机微粒的固化性阻燃性树脂组合物 No. 4 的例子,分散性差,Tg 或线膨胀率的水平比实施例低。

[0422] 实施例 19 ~ 21 和比较例 12

[0423] 以表 7 所示的配合比,在 90°C 使用 3 辊混练机(井上制作所社制)将阻燃性树脂组合物 F ~ I、邻甲酚线型热塑性酚醛树脂型环氧型环氧树脂(商品名“ESCN-195XL”:环氧当量 195g/mol:住友化学社制)、固化促进剂三苯基磷、高纯度熔融氧化硅(商品名“PLR-6”,龙森社制)、巴西棕榈蜡(セラリカ野田社制)和炭黑熔融混练,制成均一的混合物(固化性阻燃性树脂组合物 No. 5 ~ 8)。在 180°C,1×10⁻⁴Pa(10kgf/cm²) 的加压下将该均一的混合物(固化性阻燃性树脂组合物 No. 5 ~ 8)固化 2 小时,得到平板状的固化体样品。Tg、线膨胀率和阻燃性使用前述方法进行评价。表 7 记载了各评价结果。

[0424] 表 7

[0425]

| | 实施例 19 | 实施例 20 | 实施例 21 | 比较例 12 |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|
| 固化性阻燃性树脂组合物 No. 5 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 环氧树脂 (ESCN-195XL) | 15.1 | 13.5 | 15.6 | 15.1 |
| 阻燃性树脂组合物 No. F | 14.9 | - | - | - |
| 阻燃性树脂组合物 No. G | - | 16.5 | - | - |
| 阻燃性树脂组合物 No. H | - | - | 14.4 | - |
| 阻燃性树脂组合物 No. I | - | - | - | 14.9 |
| 三苯基膦 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| PLR-6 | 70.0 | 70.0 | 70.0 | 70.0 |
| 巴西棕榈蜡 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 炭黑 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 固化体物性 | | | | |
| Tg(°C) | 148 | 162 | 167 | 137 |
| α 1(Tg 以下) | 13 | 12 | 14 | 20 |
| α 2(Tg 以下) | 53 | 52 | 55 | 65 |
| 阻燃性 | V-0 | V-0 | V-0 | V-1 |

[0426] 从表 7 可知,由本发明的固化性阻燃性树脂组合物 No. 5 ~ 7 得到的固化体, Tg 提高, 线膨胀率也减小。但是使用固化性阻燃性树脂组合物 No. 8 的例子, Tg 或线膨胀系数与本发明例相比均为低水平。

[0427] 调制分散体和固化体, 通过下述物性的评价方法评价物性。

[0428] [分散体中的无机微粒的惯性半径和分布状态]

[0429] 将各实施例得到的分散体在乳钵中粉碎, 将通过 300 目筛的物质振动填充于 1mm ϕ 的石英玻璃制毛细管中, 作为测定样品。对于小角度 X 射线散射图谱测定, 使用理学电气社制的 X 射线衍射装置“RINT-2400”, 通过多层面镜单色仪将入射 X 射线单色化, 使其通过 3 个缝隙后照射在样品上 (所述毛细管), 使用在相机长度方向 250mm 处设置的闪烁计数器, 通过真空路径, 检出散射的 X 射线。详细条件除了计数时间为 5.0 秒外, 与上述一样, 和上述一样求出粒子分布 (惯性半径)。而且热软化温度、酚性羟基当量和无机微粒的含量与上述一样求出。

[0430] 实施例 22

[0431] 在带有气体入口、分水器、搅拌棒的四口烧瓶中加入 302.6 份对苯二甲醇、687.0 份苯酚、12.6 份对甲苯磺酸,在氮气流中开始升温,由于从 115℃ 附近开始生成水,边使用冷阱捕集水边升温至 150℃,保持 6 小时,回收了 79 份水后不再生成水,冷却至 20℃,投入 176 份甲醇,得到由对苯二甲醇和苯酚形成的多元酚。

[0432] 然后,准备 2 根聚四氟乙烯 (PTFE) 管,一根插入烧瓶至底部,设置另一根使其出口在液面之上,边保持烧瓶的内温在 20℃ 边将 333.4 份四甲氧基硅烷从烧瓶上部的管,将 98.6 份水从烧瓶底部的管各自投入至烧瓶内,投入时使用滚压泵,消耗 4 小时投入,然后,在 60℃ 保持 4 小时。接着,在氮气流下开始升温,边用冷阱捕集于 80℃ 附近开始沸腾的未反应的水和甲醇,边持续搅拌至 180℃。反应结束后在减压下蒸馏除去未反应的苯酚,然后冷却得到为乳白色固形物的分散体 A。产量为 662 份,对得到的分散体 A 进行物性评价,结果如表 8 所示。

[0433] 实施例 23

[0434] 在带有气体入口、分水器、搅拌棒的四口烧瓶中加入 432.9 份苯酚、172.2 份苯代三聚氰胺、164.3 份 37% 甲醛水溶液 (福尔马林),在氮气流中在 70℃ 下搅拌,成为混浊溶液,添加 14.5 份二乙醇胺,持续搅拌 4 小时,反应液呈透明后,再次升温反应液。边用冷阱捕集于 100℃ 附近开始沸腾的水,边升温至 180℃,保持 4 小时。回收 160 份水后不再生成水,然后冷却至 10℃,投入 103 份甲醇。得到含有三嗪环的多元酚。

[0435] 然后,如实施例 22,设置 2 根 PTFE 管,使其出口分别在烧瓶底部和液面之上,边保持烧瓶的内温在 10℃ 边将 210.1 份四甲氧基硅烷从烧瓶上部的管、将 64.4 份水从烧瓶底部的管各自投入至烧瓶内,投入时使用滚压泵,消耗 4 小时投入。然后在 60℃ 保持 4 小时。接着,在氮气流下开始升温,边用冷阱捕集于 80℃ 附近开始沸腾的未反应的水和甲醇,边持续搅拌至 180℃。反应结束后在减压下蒸馏除去未反应的苯酚,然后冷却得到为乳白色固形物的分散体 B。产量为 493 份,与实施例 22 一样地对得到的分散体 B 进行物性评价,结果如表 8 所示。

[0436] 实施例 24

[0437] 与实施例 23 完全一样得到含有三嗪环的多元酚。然后,如实施例 22 和 23 一样,设置 2 根 PTFE 管,使其出口分别在烧瓶底部和液面之上,边保持烧瓶的内温在 10℃ 边将 208.0 份四甲氧基硅烷和 4.17 份二仲丁醇铝乙酰乙酸乙酯 (di-s-butoxide ethylacetoacetate aluminium) 的混合物从烧瓶上部的管,将 64.4 份水从烧瓶底部的管各自投入至烧瓶内,然后与实施例 23 一样操作得到为乳白色固形物的分散体 C。产量为 498 份,与实施例 22 一样地对得到的分散体 C 进行物性评价,结果如表 8 所示。

[0438] 实施例 25

[0439] 与实施例 23 完全一样得到含有三嗪环的多元酚。然后,如实施例 22 和 23 一样,设置 2 根 PTFE 管,使其出口分别在烧瓶底部和液面之上,边保持烧瓶的内温在 10℃ 边将 208.0 份四甲氧基硅烷和 3.03 份醋酸锌 2 水合物的混合物从烧瓶上部的管、将 64.4 份水从烧瓶底部的管各自投入至烧瓶内,然后与实施例 23 一样操作得到为乳白色固形物的分散体 D。产量为 490 份,与实施例 22 一样地对得到的分散体 D 进行物性评价,结果如表 8 所示。

[0440] 比较例 13

[0441] 在带有气体入口、分水器、搅拌棒的四口烧瓶中加入 302.6 份对苯二甲醇、687.0 份苯酚、12.6 份对甲苯磺酸,在氮气流中开始升温,由于从 115℃ 附近开始生成水,边使用冷阱捕集水边升温至 150℃,保持 6 小时。回收了 79 份水后,不再生成水,冷却至 60℃,投入 176 份甲醇,得到由对苯二甲醇和苯酚形成的多元酚。

[0442] 然后,设置 2 根 PTFE 管使其出口都在液面之上,边保持烧瓶的内温在 60℃ 边将 333.4 份四甲氧基硅烷和 157.8 份水分别从烧瓶上部的各管投入至烧瓶内的液面上部,投入时使用滚压泵,消耗 4 小时投入。然后在 60℃ 保持 4 小时。接着在氮气流下开始升温,边用冷阱捕集于 80℃ 附近开始沸腾的未反应的水和甲醇,边持续搅拌至 180℃。反应结束后在减压下蒸馏除去未反应的苯酚,然后冷却得到为乳白色固形物的分散体 E。产量为 619 份,对得到的分散体 E 进行物性评价,结果如表 8 所示。

[0443] 比较例 14

[0444] 在带有气体入口、分水器、搅拌棒的四口烧瓶中加入 216.5 份苯酚、86.1 份苯代三聚氰胺、82.2 份 37% 甲醛水溶液(福尔马林),在氮气流中在 70℃ 搅拌,成为混浊溶液,添加 7.3 份二乙醇胺,持续搅拌 4 小时,反应液呈透明后,再开始升温反应液。边用冷阱捕集于 100℃ 附近开始沸腾的水,边升温至 180℃,保持 4 小时。回收了 80 份水后,不再生成水,减压下蒸馏除去未反应的苯酚,得到 312 份不挥发成分。

[0445] 然后,准备另一个四口烧瓶,设置 1 根 PTFE 管使其出口在四口烧瓶的上部。将 188.9 份上述不挥发成分和 66 份甲醇投入该烧瓶内,边保持烧瓶的内温在 10℃ 边将 129.5 份四甲氧基硅烷、60 份甲醇、55.7 份水的混合液从所述管投入烧瓶内,投入时使用滚压泵,消耗 4 小时投入。投入后,立即将得到的分散体涂布在正常的玻璃板上,25℃ 干燥 7 小时,然后以 2℃ / 分升温至 170℃,在 170℃ 保持 30 分。通过将其冷却得到为乳白色固形物的分散体 F。产量为 230 份,与实施例 22 一样地对得到的分散体 F 进行物性评价,结果如表 8 所示。

[0446] 比较例 15

[0447] 将粒度小于等于 1mm 的粗粉碎金属硅粗粒和作为粘合剂的聚乙二醇以 7 : 3 的质量比混合,压缩成型为 50mm Φ 的圆棒状。将该圆棒安装在高频感应电炉上作为消耗阳极的电极,使用旋转真空油泵·双分子泵减压至小于等于 1Pa 后,边向炉(腔)内供给氩气,边调节内压至 10Pa。在电极间通过直流电源通电,通过产生的等离子体电弧,使消耗阳极电极的硅进行等离子体化,用炉内残存的氧使其氧化,然后冷却,适当重复该循环,得到 60 份无机微粒。

[0448] 然后,将实施例 23 中得到的含有三嗪环的多元酚 150 份加入带有搅拌棒的四口烧瓶中,升温至 180℃,使其熔融。向其中添加上述无机微粒 60 份,在小于等于 0.15Pa(小于等于 20mmHg) 的减压下,搅拌 2 小时,冷却得到为乳白色固形物的分散体 G,产量为 230 份。与实施例 22 一样地对得到的分散体 F 进行物性评价,结果如表 8 所示。

[0449] 表 8

[0450]

| | | 实施 例 22 | 实施 例 23 | 实施 例 24 | 实施 例 25 | 比较 例 13 | 比较 例 14 | 比较 例 15 |
|--------------|------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 分散体 No. | | A | B | C | D | E | F | G |
| 无机微粒含有率(%) | | 21.8 | 23.7 | 23.1 | 23.9 | 20.7 | 21.3 | 25.0 |
| 热软化温度(°C) | | 67 | 120 | 120 | 123 | 58 | 106 | 118 |
| 羟基值(g / mol) | | 190 | 230 | 228 | 224 | 193 | 215 | 228 |
| 粒度 分布 | 惯性半径小于 10nm(%) | 31.9 | 46.4 | 44.3 | 31.9 | 2.0 | 81.7 | 28.4 |
| | 惯性半径为 10nm~ 50nm(%) | 68.1 | 53.6 | 55.7 | 68.1 | 17.0 | 18.3 | 59.8 |
| | 惯性半径大于 50nm(%) | 0 | 0 | 0 | 0 | 81.0 | 0 | 11.8 |

[0451] 如表 8 所示,在分散体 A ~ D 中,惯性半径小于等于 50nm 的无机微粒以满足本发明主要条件的方式进行分散,而在分散体 E 或 G 中,存在着超过 50nm 的粒子,在分散体 F 中,惯性半径小于等于 10nm 的超微细粒子大量存在。

[0452] 实施例 26 ~ 29 和比较例 16 ~ 18

[0453] (固化体制造用分散体的制造和评价)

[0454] 以表 9 所示的配合比在 110°C 将分散体 A ~ F、液状双酚型环氧树脂(商品名“YD-127”:环氧当量 185g/mol;东都化成社制)、固化促进剂三苯基膦分批进行混练,制造均一的混合物(固化体制造用分散体)。将该混合物以形成 20 μm 的厚度的量涂布于铜箔上,使其固化,制成使用电子显微镜(SEM)评价无机微粒的分散状态的评价用样品。另外,将所述固化体制造用分散体填充于平板用金属模具,在 180°C、 1×10^{-4} Pa (10kgf/cm²) 的加压下固化 2 小时,得到平板状的固化体样品。各评价方法如下所示,表 9 记载了各评价结果。

[0455] [无机微粒的分散性]

[0456] 将所述分散状态评价用样品用电子显微镜观察,观察到由于凝集物的存在或无机微粒的局部化所致的海岛状形态的情况为 ×,观察不到这种情况而在全体观察面中无机微粒均一分散的情况为 ○。

[0457] [耐湿性]

[0458] 将平板状固化体样品在压力釜中于 121°C、饱和水蒸气、0.2Mpa 加压的环境下处理 100 小时,求出样品的质量增加率(%)。

[0459] [玻璃化转移温度(Tg)]

[0460] 与所述耐湿性的评价同样地操作,将平板状固化体样品在 121°C、饱和水蒸气、0.2Mpa 加压的环境下处理 100 小时。对于该样品,通过 TMA(热机械分析)法测定 Tg、玻璃领域中的线膨胀率(α1)、橡胶领域中的线膨胀率(α2)。TMA 法测定使用岛津制作所社制

“TMA50”装置,在压缩模式下进行。测定条件为:荷重:0.1g、升温速度:5°C/min、测定温度:20°C~200°C。

[0461] [阻燃性]

[0462] 对于平板状固化体样品,通过 UL 法,测定 UL-94 阻燃性。

[0463] 表 9

[0464]

| | 实施 例 26 | 实施 例 27 | 实施 例 28 | 实施 例 29 | 比较 例 16 | 比较 例 17 | 比较 例 18 | |
|---|---------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------|
| 固 化 体 制 造 用 分 散 体 | 环氧树脂(YD-127) | 49.3 | 44.6 | 44.8 | 45.2 | 48.9 | 48.9 | 44.8 |
| | 分散体 No.A | 50.7 | - | - | - | - | - | - |
| | 分散体 No.B | - | 56.4 | - | - | - | - | - |
| | 分散体 No.C | - | - | 55.2 | - | - | - | - |
| | 分散体 No.D | - | - | - | 54.8 | - | - | - |
| | 分散体 No.E | - | - | - | - | 51.1 | - | - |
| | 分散体 No.F | - | - | - | - | - | 53.7 | - |
| | 分散体 No.G | - | - | - | - | - | - | 55.2 |
| | 三苯基磷 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 固 化 体 的 物 性 | 无机微粒分散性 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × |
| | 吸湿性(质量增加率; %) | 0.91 | 0.72 | 0.95 | 0.87 | 1.35 | 1.21 | 1.88 |
| | Tg(°C) | 112 | 115 | 117 | 117 | 110 | 90~120 | 113 |
| | 在玻璃领域中的膨胀率 (ppm) | 45 | 38 | 40 | 37 | 67 | 95 | 64 |
| | 在橡胶领域中的膨胀率 (ppm) | 181 | 172 | 175 | 178 | 195 | 163 | 202 |
| | 阻燃性 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-1 | V-1 | V-1 |

[0465] 由表 9 可知,在使用本分明的分散体的实施例 26~29 中,吸湿性低。而且能确认 Tg 升高、低线膨胀率化、且阻燃性优异。可以知道通过控制无机微粒的一次粒径小于等于 50nm,限定小于 10nm 的超微细粒子的比率,能改善热学性质或耐湿性。但是,在使用含有大粒径的无机微粒分散体的比较例 16 和 18 中,耐吸湿性差, Tg 或膨胀系数与实施例相比在低水平。另外,在使用含有较多的超微细粒子的分散体的比较例 17 中,可能是由于粒子过于微细,复合化效果没有表现出来。

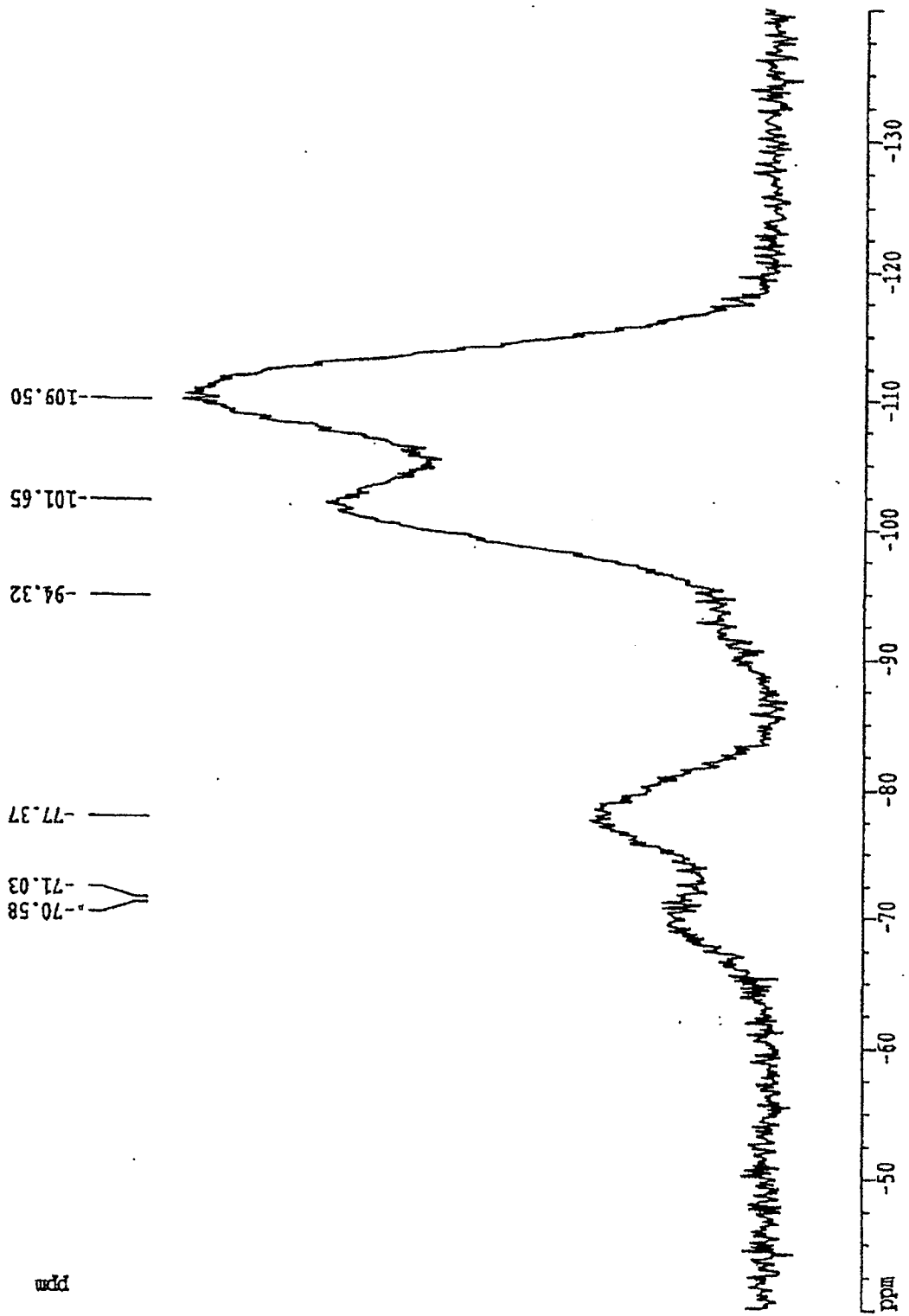


图 1

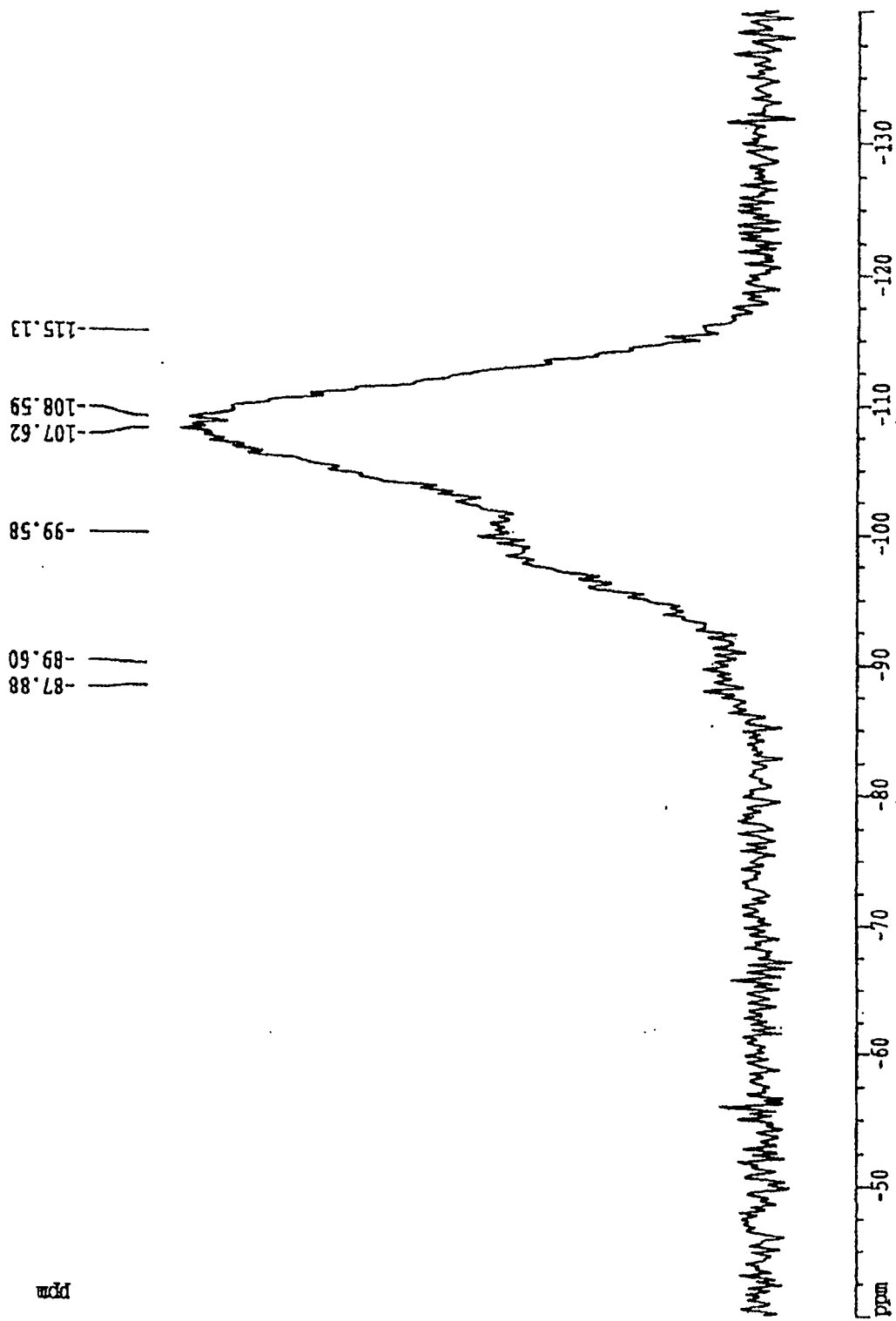


图 2