I881128

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I881128 B

(45)公告日： 中華民國 114 (2025) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：110119101 (22)申請日： 中華民國 110 (2021) 年 05 月 26 日

(51)Int. Cl.： *C08G8/32* *(2006.01)* *C08F290/06* *(2006.01)*
C08L61/14 *(2006.01)* *C08K5/14* *(2006.01)*
C08K5/521 *(2006.01)* *C08K5/5313* *(2006.01)*
C09D161/14 *(2006.01)* *C09D7/40* *(2018.01)*
C08J5/24 *(2006.01)* *H05K1/03* *(2006.01)*

(30)優先權：2020/06/03 日本 2020-097139
2020/12/23 日本 2020-214257

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

(72)發明人：楊立宸 YANG, LICHEN (CN) ；松岡龍一 MATSUOKA, RYUICHI (JP) ；神成広義 KANNARI, HIROYOSHI (JP)

(74)代理人：詹富閔；詹東穎

(56)參考文獻：
CN 102026950A CN 102947261A

審查人員：吳志明

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：3 共 78 頁

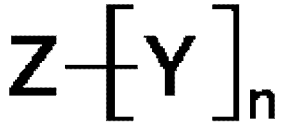
(54)名稱

硬化性樹脂、硬化性樹脂組成物、硬化物、清漆、預浸體及電路基板

(57)摘要

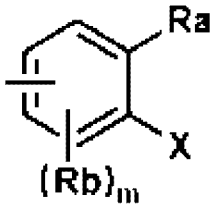
本發明的目的在於提供一種藉由使用含有具有特定結構的硬化性樹脂、自由基聚合起始劑及阻燃劑的硬化性樹脂組成物而阻燃性、耐熱性(高玻璃轉移溫度)及介電特性(低介電特性)優異的硬化物等。具體而言，提供一種下述通式(1)所表示的硬化性樹脂、以及以含有所述硬化性樹脂、自由基聚合起始劑(B)及阻燃劑(C)作為特徵的硬化性樹脂組成物。

[化 1]



(1)

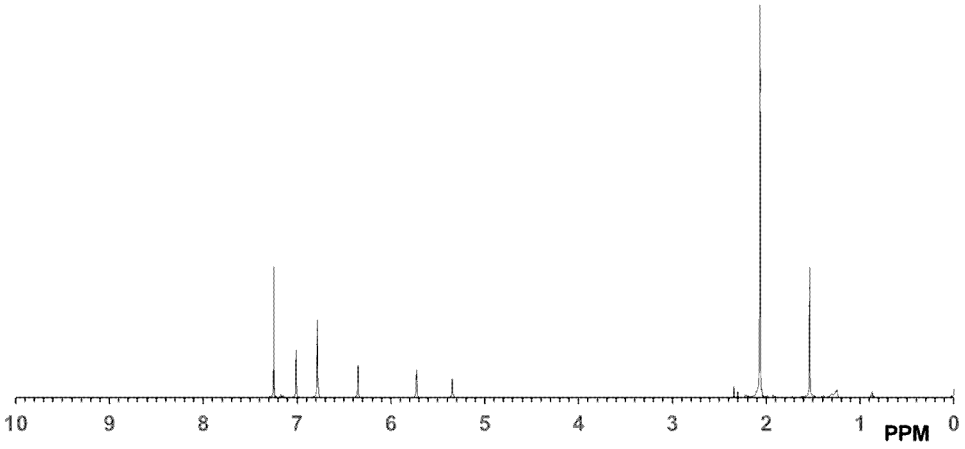
(所述通式(1)中，Y 為下述通式(2)所表示的取代基，[化 2]



(2)

所述通式(1)、所述通式(2)中所表示的取代基及取代基數的詳情如本文記載般)

指定代表圖：



【圖1】

I881128

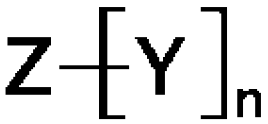
【發明摘要】

【中文發明名稱】硬化性樹脂、硬化性樹脂組成物、硬化物、清漆、預浸體及電路基板

【中文】

本發明的目的在於提供一種藉由使用含有具有特定結構的硬化性樹脂、自由基聚合起始劑及阻燃劑的硬化性樹脂組成物而阻燃性、耐熱性（高玻璃轉移溫度）及介電特性（低介電特性）優異的硬化物等。具體而言，提供一種下述通式（1）所表示的硬化性樹脂、以及以含有所述硬化性樹脂、自由基聚合起始劑（B）及阻燃劑（C）作為特徵的硬化性樹脂組成物。

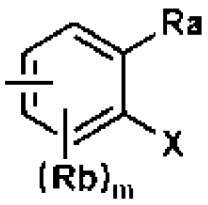
[化 1]



（1）

（所述通式（1）中，Y 為下述通式（2）所表示的取代基，

[化 2]



（2）

所述通式（1）、所述通式（2）中所表示的取代基及取代基數的詳情如本文記載般）

【指定代表圖】圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】硬化性樹脂、硬化性樹脂組成物、硬化物、清漆、預浸體及電路基板

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種具有特定結構的硬化性樹脂、含有所述硬化性樹脂的硬化性樹脂組成物、及由所述硬化性樹脂組成物獲得的硬化物、清漆、預浸體及電路基板。

【先前技術】

【0002】 隨著近年來的資訊通訊量的增加，積極地進行高頻率帶中的資訊通訊，為了更優異的電特性、其中為了減少高頻率帶中的傳輸損耗，要求具有低介電常數及低介電損耗正切的電絕緣材料。

【0003】 進而，使用該些電絕緣材料的印刷基板或者電子零件於安裝時暴露於高溫的回流焊中，因此要求耐熱性優異的顯示高玻璃轉移溫度的材料，尤其是最近，就環境問題的觀點而言，使用熔點高的無鉛的焊料，因此耐熱性更高的電絕緣材料的要求不斷提高。

【0004】 針對該些要求，自先前以來提出了具有各種化學結構的含乙烯基的硬化性樹脂。作為此種硬化性樹脂，例如提出了雙酚的二乙烯基苄基醚、或者酚醛清漆的聚乙烯基苄基醚等硬化性樹脂（例如，參照專利文獻 1 及專利文獻 2）。但是，該些乙烯基苄基醚無法提供介電特性充分小的硬化物，所獲得的硬化物於高頻

率帶中穩定使用的方面存在問題，進而雙酚的二乙烯基苄基醚於耐熱性方面亦無法說充分高。

【0005】 對於提高所述特性的乙烯基苄基醚，為了實現介電特性等的提高，提出了若干特定結構的聚乙烯基苄基醚（例如，參照專利文獻 3～專利文獻 9）。但是，雖然嘗試抑制介電損耗正切、或嘗試提高耐熱性，但該些特性的提高仍無法說充分，期待特性進一步改善。

【0006】 如此，包含先前的聚乙烯基苄基醚的含乙烯基的硬化性樹脂無法提供兼具作為電絕緣材料用途、尤其是應對高頻率的電絕緣材料用途而必需的低介電損耗正切、以及可耐受無鉛的焊料加工的耐熱性的硬化物。

【0007】 另外，於印刷基板等的電絕緣材料中，雖然亦要求阻燃性，但若為了滿足阻燃性而調配大量的阻燃劑，則現狀是介電特性變差等，從而無達同時滿足阻燃性及介電特性。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0008】 [專利文獻 1]日本專利特開昭 63-68537 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開昭 64-65110 號公報

[專利文獻 3]日本專利特表平 1-503238 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開平 5-43623 號公報

[專利文獻 5]日本專利特開平 9-31006 號公報

[專利文獻 6]日本專利特開 2005-281618 號公報

[專利文獻 7]日本專利特開 2005-314556 號公報

[專利文獻 8]日本專利特開 2015-030776 號公報

[專利文獻 9]日本專利特開 2015-189925 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

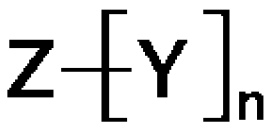
【0009】 因此，本發明所欲解決的課題在於提供一種具有可有助於耐熱性及低介電特性的特定結構的硬化性樹脂、藉由使用含有所述硬化性樹脂、自由基聚合起始劑及阻燃劑的硬化性樹脂組成物而阻燃性、耐熱性（高玻璃轉移溫度）及介電特性（低介電特性）優異的硬化物、有助於該些性能或兼具該些性能的清漆、預浸體及電路基板。

[解決課題之手段]

【0010】 因此，本發明者等人為了解決所述課題，進行了銳意研究，結果發現，可獲得一種具有可有助於耐熱性及低介電特性的特定結構的硬化性樹脂、使用含有所述硬化性樹脂、自由基聚合起始劑及阻燃劑的硬化性樹脂組成物而獲得且阻燃性、耐熱性（高玻璃轉移溫度）及介電特性（低介電特性）優異的硬化物、有助於該些性能或兼具該些性能的清漆、預浸體及電路基板。

【0011】 即，本發明是有關於一種下述通式（1）所表示的硬化性樹脂、以含有所述硬化性樹脂、自由基聚合起始劑（B）及阻燃劑（C）作為特徵的硬化性樹脂組成物。

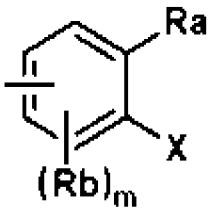
[化 1]



（1）

（所述通式（1）中，Z 為碳數 2～15 的烴，Y 為下述通式（2）所表示的取代基，n 表示 3～5 的整數，

[化 2]

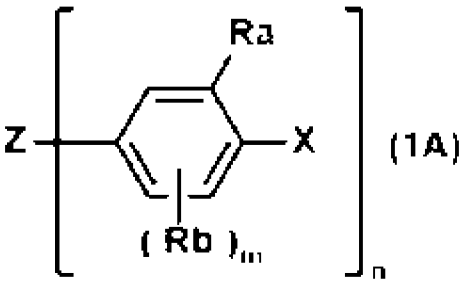


（2）

所述通式（2）中，Ra 及 Rb 分別獨立地由碳數 1～12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基表示，m 表示 0～3 的整數，X 表示(甲基)丙烯醯氧基、乙烯基苄基醚基或烯丙基醚基）

【0012】 本發明的硬化性樹脂較佳為所述通式（1）由下述通式（1A）所表示。

[化 3]



【0013】 本發明的硬化性樹脂較佳為所述 n 為 4。

【0014】 本發明的硬化性樹脂較佳為所述 X 為甲基丙烯醯氧基。

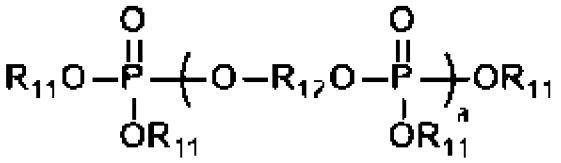
【0015】 本發明的硬化性樹脂較佳為所述 Z 為脂肪族烴。

【0016】 本發明的硬化性樹脂組成物較佳為進而含有所述硬化性樹脂以外的硬化性樹脂（D）。

【0017】 本發明的硬化性樹脂組成物較佳為所述（B）成分為二烷基過氧化物系的有機過氧化物。

【0018】 本發明的硬化性樹脂組成物較佳為前述（C）成分含有下述通式（P-1）～通式（P-5）中的任一者所表示的磷系阻燃劑。

[化 4]

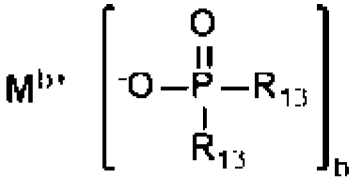


（P－1）

（所述通式（P-1）中，R_{11} 分別獨立地表示碳數 1～12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，R_{12} 表示伸烷基或伸芳基，a 表示 0

～3 的整數）

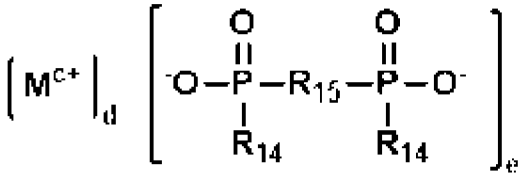
[化 5]



（P－2）

（所述通式（P-2）中，R_{13} 分別獨立地表示碳數 1～12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，M^{b+}表示 b 價的金屬離子，b 表示 1～3 的整數）

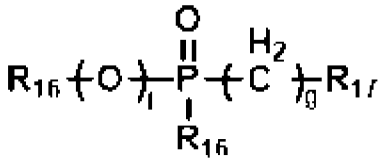
[化 6]



（P－3）

（所述通式（P-3）中，R_{14} 分別獨立地表示碳數 1～12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，R_{15} 表示伸烷基或伸芳基，M^{c+}表示 c 價的金屬離子，c、d 及 e 分別獨立地表示 1～3 的整數，滿足 c×d=2×e）

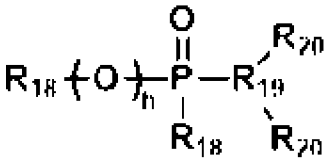
[化 7]



（P－4）

（所述通式（P-4）中，R_{16}分別獨立地表示碳數 1～12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，可與磷原子一起形成環狀結構，R_{17}表示乙烯基、乙烯基苄基或(甲基)丙烯醯氧基，f 及 g 分別獨立地表示 0 或 1）

[化 8]



（P－5）

（所述通式（P-5）中，R_{18}分別獨立地表示碳數 1～12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，可與磷原子一起形成環狀結構，R_{19}表示具有伸芳基結構的二價基，R_{20}表示(甲基)丙烯醯氧基、乙烯基苄基醚基或烯丙基醚基，h 表示 0 或 1）

【0019】 本發明的硬化性樹脂組成物較佳為所述（D）成分是選自由環氧樹脂、酚樹脂、活性酯樹脂、氰酸酯樹脂、馬來醯亞胺樹脂、苯並噁嗪樹脂、聚苯醚樹脂及乙烯基樹脂所組成的群組中的至少一種硬化性樹脂。

【0020】 本發明是有關於一種硬化物，所述硬化物是使所述硬化

性樹脂組成物發生硬化反應而獲得。

【0021】 本發明是有關於一種清漆，所述清漆是利用有機溶劑將所述硬化性樹脂組成物稀釋而成者。

【0022】 本發明是有關於一種預浸體，所述預浸體具有增強基材、以及含浸於所述增強基材中的所述清漆的半硬化物。

【0023】 本發明是有關於一種電路基板，所述電路基板是將所述預浸體及銅箔積層，並進行加熱壓接成型而獲得。

[發明的效果]

【0024】 本發明的硬化性樹脂的耐熱性及低介電特性優異，由含有所述硬化性樹脂、自由基聚合起始劑及阻燃劑的硬化性樹脂組成物獲得的硬化物的阻燃性、耐熱性及低介電特性優異而有用。

【圖式簡單說明】

【0025】

圖 1 是實施例 1 中獲得的硬化性樹脂的 ^{1}H-核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance，NMR）光譜。

圖 2 是實施例 2 中獲得的硬化性樹脂的 ^{1}H-NMR 光譜。

圖 3 是實施例 13 中獲得的硬化性樹脂的 ^{1}H-NMR 光譜。

【實施方式】

【0026】 以下詳細說明本發明。

【0027】 ＜硬化性樹脂＞

本發明是有關於一種以由下述通式（1）所表示作為特徵的硬化性樹脂。以下，將以由下述通式（1）所表示作為特徵的硬化性

樹脂稱為硬化性樹脂（A）（亦稱為「（A）成分」）。

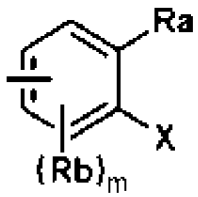
[化 9]



（1）

【0028】 所述通式（1）中，Z 為碳數 2～15 的烴，Y 為下述通式（2）所表示的取代基，n 表示 3～5 的整數。

[化 10]



（2）

【0029】 所述通式（2）中，Ra 及 Rb 分別獨立地由碳數 1～12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基表示，m 表示 0～3 的整數，X 表示(甲基)丙烯醯氧基、乙烯基苄基醚基或烯丙基醚基。

【0030】 所述（A）成分含有多個交聯基（X），因此對所述（A）成分進行交聯，所獲得的硬化物的交聯密度變高，耐熱性優異。另外，所述交聯基亦為極性基，由於與所述交聯基鄰接的取代基（尤其是 Ra）的存在，所述交聯基的分子運動性被抑制得低，所

獲得的硬化物可滿足低介電特性（尤其是低介電損耗正切）而較佳。

【0031】 所述通式（1）中，Z 為碳數 2～15 的烴，較佳為碳數 2～10 的烴，更佳為碳數 2～6 的烴。藉由使所述碳數為所述範圍內，所述（A）成分成為低分子量體，與高分子量體的情況相比，交聯密度變高，所獲得的硬化物的玻璃轉移溫度變高，耐熱性優異，而成為較佳的形態。再者，於所述碳數為 2 以上時，所獲得的硬化性樹脂成為高分子量體，與所述碳數未滿 2 的情況相比，所述硬化物的交聯密度變低，除了容易形成膜等以外，成為處理性、可撓性、柔軟性及耐脆性優異的傾向，另外，於所述碳數為 15 以下時，所獲得的硬化性樹脂成為低分子量體，與所述碳數超過 15 的情況相比，所述（A）成分中的交聯基（X）所佔的比例變高，伴隨於此，交聯密度提高，所獲得的硬化物的耐熱性優異而較佳。

【0032】 作為所述烴，若為碳數 2～15 的烴，則並無特別限制，例如較佳為烷烴、烯烴、炔烴等脂肪族烴，可列舉含有芳基等的芳香族烴、脂肪族烴及芳香族烴組合而成的化合物等。

【0033】 所述脂肪族烴中，作為所述烷烴，例如可列舉乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、環己烷等。

作為所述烯烴，例如可列舉含有乙烯基、1-甲基乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基等的烯烴。

作為所述炔烴，例如可列舉含有乙炔基、丙炔基、丁炔基、

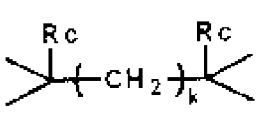
戊炔基、己炔基等的炔烴。

作為所述芳香族烴，例如可列舉含有苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等作為芳基的芳香族烴。

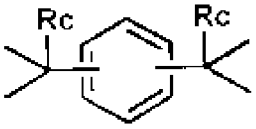
作為所述脂肪族烴及芳香族烴組合而成的化合物，例如可列舉含有苄基、苯基乙基、苯基丙基、甲苯基甲基、甲苯基乙基、甲苯基丙基、二甲苯基甲基、二甲苯基乙基、二甲苯基丙基、萘基甲基、萘基乙基、萘基丙基等的化合物。

【0034】 所述烴中，就可獲得極性低、具有低介電特性（低介電常數及低介電損耗正切）的硬化物的方面而言，較佳為僅包含碳原子及氫原子的脂肪族烴或芳香族烴、脂環式烴，其中較佳為極性非常小、工業上可採用的下述通式（3-1）～通式（3-6）般的烴，更佳為下述通式（3-1）、通式（3-4）等的脂肪族烴。再者，下述通式（3-1）中，k 表示 0～5 的整數，較佳為 0～3，下述通式（3-1）、通式（3-2）及通式（3-4）～通式（3-6）中的 Rc 較佳為由氫原子或甲基表示。

[化 11]



(3-1)



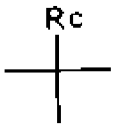
(3-2)



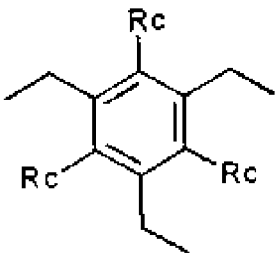
(3-3)



(3-4)



(3-5)



(3-6)

【0035】 所述通式（2）中，Ra 及 Rb 分別獨立地表示碳數 1～12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，較佳為碳數 1～4 的烷基、芳基或環烷基。藉由為所述碳數 1～12 的烷基等，苯環附近的平面性降低，結晶性降低，藉此溶劑溶解性提高，同時熔點降低，而成為較佳的形態。另外，藉由具有所述 Ra 及 Rb（尤其是與作為交聯基的 X 鄰接的 Ra），會成為立體阻礙，推測所述交聯基（X）的分子運動性進一步降低，可獲得介電特性更低（尤其是低介電損耗正切）的硬化物，因此較佳。進而，所述 Ra 及 Rb 更佳為於加熱時不進行熱分解。

【0036】 所述通式（2）中，m 表示 0～3 的整數，較佳為 m 為 0 或 1，更佳為 1。藉由 m 為所述範圍內，作為取代基的 Rb 成為立體阻礙，所述交聯基（X）的分子運動性變低，低介電特性優異，而成為較佳的形態。再者，於 m 為 0 的情況下，Rb 表示氫原子。

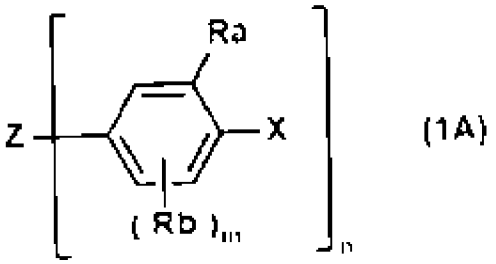
【0037】 所述通式（1）中，n 為取代基數，表示 3～5 的整數，較佳為 3 或 4，更佳為 4。藉由使所述 n 為所述範圍內，所述（A）成分成為低分子量體，與高分子量體的情況相比，交聯密度變高，所獲得的硬化物的玻璃轉移溫度變高，耐熱性優異，而成為較佳的形態。再者，於所述 n 為 3 以上時，交聯基（X）變多，所獲得的硬化物的交聯密度高，可獲得充分的耐熱性，因此較佳。另一方面，於所述 n 為 5 以下時，所述硬化物的交聯密度不會變得過高，因此除了容易形成膜等以外，處理性、可撓性、柔軟性及耐脆性優異而更佳。

【0038】 所述通式（2）中，X 為作為交聯基的(甲基)丙烯醯氧基、乙烯基苄基醚基或烯丙基醚基，較佳為(甲基)丙烯醯氧基，更佳為甲基丙烯醯氧基。藉由於所述（A）成分中具有所述交聯基，可獲得具有低介電損耗正切的硬化物，而成為較佳的形態。再者，推測所述甲基丙烯醯氧基與其他交聯基（例如乙烯基苄基醚基或烯丙基醚基等作為極性基的醚基）相比，所述（A）成分的結構中含有甲基，因此立體阻礙變大，分子運動性進一步變低，可獲得介電損耗正切更低的硬化物，因此較佳。另外，於交聯基為多個的情況下，交聯密度提高，耐熱性提高，因此較佳。

另外，作為所述交聯基的 X 亦為極性基，但藉由作為取代基的 Ra 或 Rb（尤其是 Ra）鄰接，會成為立體阻礙，X 的分子運動性被抑制，所獲得的硬化物的介電損耗正切變低，而成為較佳的形態。

【0039】 另外，所述（A）成分較佳為所述通式（1）由下述通式（1A）所表示。藉由將所述通式（1）特定為下述通式（1A）的結構，即與所述通式（1）中記載的結構式相比，下述通式（1A）中記載的結構式中，Z 的位置相對於 Ra 及 X 被固定（限定）。而且，具有此種下述通式（1A）所表示的結構的硬化性樹脂中，交聯基的反應性變高，與具有所述通式（1）所表示的結構的硬化性樹脂相比，可形成緻密的交聯體，於耐熱分解性的方面更優異，而成為較佳的形態。

[化 12]



(1A)

【0040】 所述（A）成分較佳為所述 n 為 4。藉由所述通式（1A）中的 n 為 4，所述（A）成分的交聯密度變高，另外交聯基不會變得過多，因此可獲得充分的耐熱性，同時處理性、可撓性、柔軟性及耐脆性優異，而成為更佳的形態。

【0041】 所述（A）成分較佳為所述 X 為甲基丙烯醯氧基。藉由所述通式（1A）中的 X 為甲基丙烯醯氧基，藉由於所述（A）成分中具有所述交聯基，可獲得具有低介電損耗正切的硬化物，而

成為較佳的形態。再者，推測所述甲基丙烯醯氧基與其他交聯基（例如乙烯基苄基醚基或烯丙基醚基等作為極性基的醚基）相比，所述（A）成分的結構中含有甲基，因此立體阻礙變大，分子運動性進一步變低，可獲得介電損耗正切更低的硬化物，因此更佳。另外，於交聯基為多個的情況下，交聯密度提高，耐熱性提高，因此更佳。

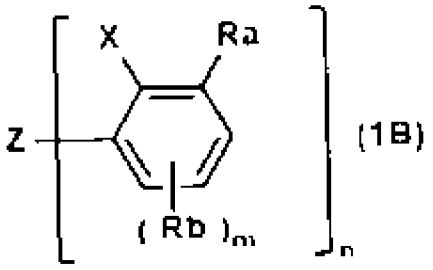
【0042】 所述（A）成分較佳為所述 Z 為脂肪族烴。藉由所述通式（1A）中的 Z 為脂肪族烴，極性變低，介電特性低（低介電常數、低介電損耗正切），而成為更佳的形態。

【0043】 另外，所述通式（1A）中，Z 較佳為碳數 2～15 的脂肪族烴，更佳為碳數 2～10 的脂肪族烴。於所述碳數為 2 以上時，與所述碳數未滿 2 的情況相比，交聯密度低，耐脆性優異，於所述碳數為 15 以下時，與所述碳數超過 15 的情況相比，交聯密度變高，耐熱性優異而較佳。再者，作為所述脂肪族烴，與所述通式（1）中的烴的例示中的脂肪族烴共通。

【0044】 所述通式（1A）中，Ra、Rb、m 及 n 與所述通式（1）及通式（2）中的 Ra、Rb、m 及 n 共通。

【0045】 再者，所述通式（1）中，不僅包括所述通式（1A），亦包括下述通式（1B），所述通式（1A）位於作為交聯基的 X 容易反應的位置，因此容易進行硬化反應，不存在以未硬化的形式殘留且降低熱分解溫度之虞而更佳。

[化 13]

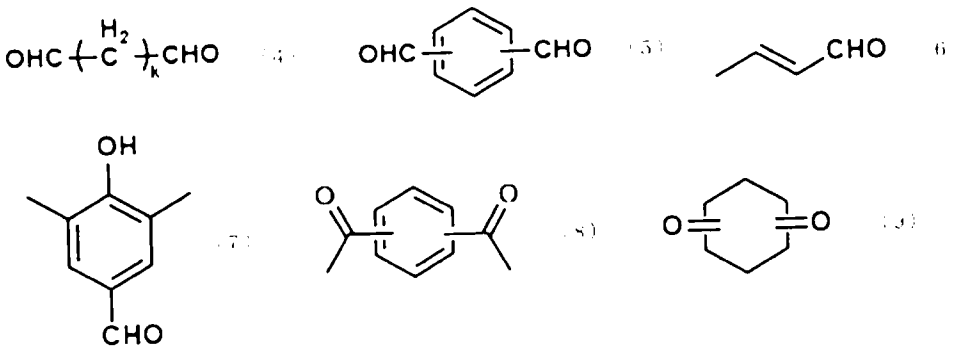


【0046】 ＜中間體酚化合物的製造方法＞

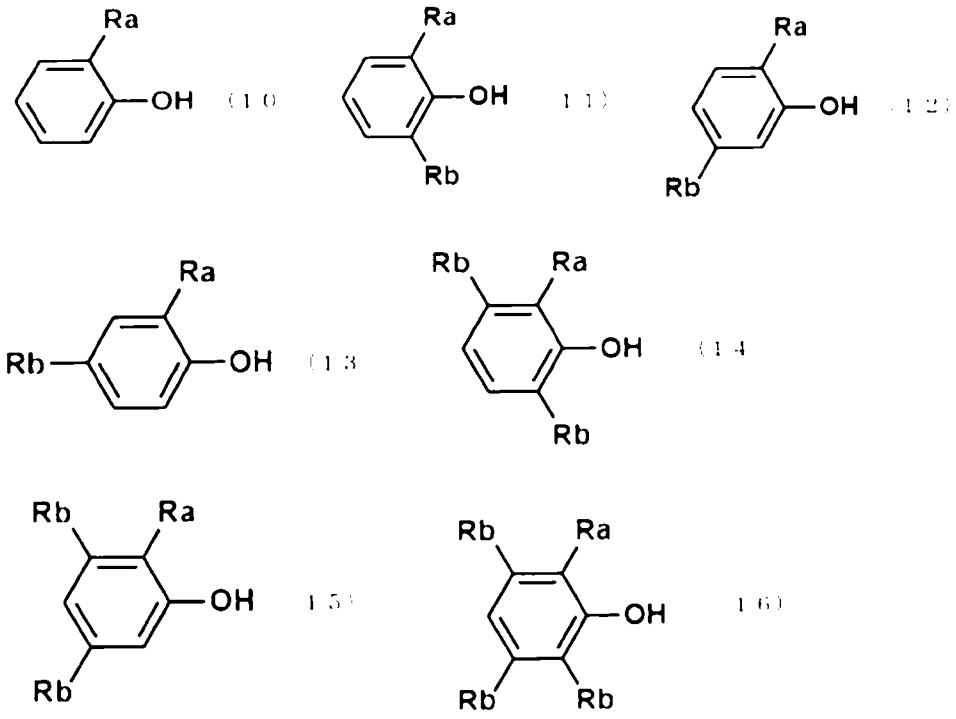
作為所述（A）成分的製造方法，首先，以下說明作為所述（A）成分的原料（前驅物）的中間體酚化合物的製造方法。

【0047】 作為所述中間體酚化合物的製造方法，藉由混合下述通式（4）～通式（9）所表示的醛化合物或酮化合物與下述通式（10）～通式（16）所表示的苯酚或其衍生物，並於酸觸媒存在下使其反應，可獲得所述中間體酚化合物。再者，下述通式（4）～通式（16）中的 k、Ra 及 Rb 與所述通式（2）及通式（3-1）中的 k、Ra 及 Rb 共通。

[化 14]



[化 15]



【0048】 作為所述醛化合物或酮化合物（以下，有時稱為「化合物（a）」）的具體例，所述醛化合物可列舉：甲醛、乙醛、丙醛、三甲基乙醛（pivalaldehyde）、丁醛、戊醛（pentanal）、己醛、三噁烷、環己醛、二苯基乙醛、乙基丁醛、苯甲醛、乙醛酸（glyoxylic acid）、5-降冰片烯-2-羧醛、丙二醛（malondialdehyde）、丁二醛（succindialdehyde）、柳醛、萘醛（naphthaldehyde）、乙二醛（glyoxal）、戊二醛（glutaraldehyde）、巴豆醛、苯二醛（phthalaldehyde）等。所述醛化合物中，就工業上容易獲取的方面而言，較佳為乙二醛、戊二醛、巴豆醛、苯二醛等。另外，作

為所述酮化合物，較佳為環己二酮、二乙醯苯，其中，就工業上容易獲取的方面而言，更佳為環己二酮。所述化合物（a）於其使用時，不限定於僅一種，亦可併用兩種以上。

【0049】 另外，作為所述苯酚或其衍生物（以下，有時稱為「化合物（b）」），並無特別限定，具體而言，可列舉：鄰甲酚、間甲酚、對甲酚等甲酚；苯酚；2,3-二甲酚、2,4-二甲酚、2,5-二甲酚、2,6-二甲酚（2,6-二甲基苯酚）、3,4-二甲酚、3,5-二甲酚、3,6-二甲酚等二甲酚；鄰乙基苯酚（2-乙基苯酚）、間乙基苯酚、對乙基苯酚等乙基苯酚；異丙基苯酚、丁基苯酚、對第三丁基苯酚等丁基苯酚；對戊基苯酚、對辛基苯酚、對壬基苯酚、對枯基苯酚等烷基苯酚；鄰苯基苯酚（2-苯基苯酚）、對苯基苯酚、2-環己基苯酚、2-苄基苯酚、2,3,6-三甲基苯酚、2,3,5-三甲基苯酚、2-環己基-5-甲基苯酚、2-第三丁基-5-甲基苯酚、2-異丙基-5-甲基苯酚、2-甲基-5-異丙基苯酚、2,6-第三丁基苯酚、2,6-二苯基苯酚、2,6-二環己基苯酚、2,6-二異丙基苯酚、3-苄基聯苯基-2-醇、2,4-二-第三丁基苯酚、2,4-二苯基苯酚、2-第三丁基-4-甲基苯酚等。該些苯酚或其衍生物可分別單獨使用，亦可併用兩種以上。其中，使用例如2,6-二甲酚或 2,4-二甲酚等相對於酚性羥基在鄰位、對位中兩個被烷基取代的化合物成為更佳的形態。其中，若立體阻礙過大，則亦擔心阻礙中間體酚化合物合成時的反應性的情況，因此較佳為使用例如具有甲基、乙基、異丙基、環己基或苄基的化合物（b）。

【0050】 於本發明中使用的中間體酚化合物的製造方法中，藉由

以所述化合物（b）相對於所述化合物（a）的莫耳比（化合物（b）/化合物（a））較佳為 0.1～10、更佳為 0.2～8 投入所述化合物（a）與所述化合物（b），且於酸觸媒存在下使其反應，可獲得所述中間體酚化合物。

【0051】 對於所述反應中所使用的酸觸媒，例如可列舉：磷酸、鹽酸、硫酸之類的無機酸、草酸、苯磺酸、甲苯磺酸、甲磺酸、氟甲磺酸等有機酸、活性白土、酸性白土、二氧化矽氧化鋁、沸石、強酸性離子交換樹脂之類的固體酸、雜多酸等，但較佳為使用作為反應後藉由利用鹼的中和及利用水的清洗可簡單去除的均相系觸媒的無機酸、草酸、苯磺酸、甲苯磺酸、甲磺酸、氟甲磺酸。

【0052】 關於所述酸觸媒的調配量，相對於最初投入的作為原料的所述化合物（a）及所述化合物（b）的總量 100 質量份，將酸觸媒以 0.001 質量份～40 質量份的範圍進行調配，但就處理性以及經濟性的方面而言，較佳為 0.001 質量份～25 質量份。

【0053】 所述反應溫度通常只要為 30℃～150℃的範圍即可，但為了抑制異構體結構的生成，避免熱分解等副反應，獲得高純度的中間體酚化合物，較佳為 60℃～120℃。

【0054】 作為所述反應時間，由於反應無法於短時間內完全進行，另外若設為長時間則會發生生成物的熱分解反應等副反應，因此於所述反應溫度條件下，通常為合計 0.5 小時～24 小時的範圍，較佳為合計 0.5 小時～15 小時的範圍。

【0055】 於所述中間體酚化合物的製造方法中，由於苯酚或其衍生物兼作溶劑，因此可未必一定使用其他溶劑，但亦可使用溶劑。

【0056】 作為為了合成所述中間體酚化合物而使用的有機溶媒，可列舉：丙酮、甲基乙基酮（methyl ethyl ketone，MEK）、甲基異丁基酮、環己酮、苯乙酮等酮類、2-乙氧基乙醇、甲醇、異丙醇等醇類、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞碸、N-甲基-2-吡咯啶酮、乙腈、環丁碸等非質子性溶媒、二噁烷、四氫呋喃等環狀醚類、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯類、苯、甲苯、二甲苯等芳香族系溶媒等，另外該些可單獨使用，亦可混合使用。

【0057】 作為所述中間體酚化合物的羥基當量（酚當量），就耐熱性的觀點而言，較佳為 80 g/eq～500 g/eq，更佳為 100 g/eq～300 g/eq。再者，中間體酚化合物的羥基當量（酚當量）藉由滴定法算出，是指依據日本工業標準（Japanese Industrial Standards，JIS）K0070 的中和滴定法。

【0058】 ＜硬化性樹脂（A）的製造方法＞

以下，對所述（A）成分的製造方法（向中間體酚化合物中導入(甲基)丙烯醯氧基、乙烯基苄基醚基或烯丙基醚基）進行說明。

【0059】 所述（A）成分可藉由於鹼性或酸性觸媒存在下，使(甲基)丙烯酸酐、(甲基)丙烯醯氯、氯甲基苯乙烯、氯苯乙烯、氯化烯丙基、溴化烯丙基等（以下，有時稱為「(甲基)丙烯酸酐等」）與所述中間體酚化合物反應等公知的方法獲得。藉由使它們反應，可向中間體酚化合物中導入交聯基（X），進而成為低介電常

數、低介電損耗正切的熱硬化性的較佳的形態。

【0060】 作為所述(甲基)丙烯酸酐，例如可列舉丙烯酸酐及甲基丙烯酸酐。作為所述(甲基)丙烯醯氯，例如可列舉甲基丙烯醯氯及丙烯醯氯。另外，作為氯甲基苯乙烯，例如可列舉對氯甲基苯乙烯、間氯甲基苯乙烯，作為所述氯苯乙烯，例如可列舉對氯苯乙烯、間氯苯乙烯，作為所述氯化烯丙基，例如可列舉 3-氯-1-丙烯，作為所述溴化烯丙基，例如可列舉 3-溴-1-丙烯。該些可分別單獨使用，亦可混合使用。其中，較佳為使用可獲得介電損耗正切更低的硬化物的甲基丙烯酸酐或甲基丙烯醯氯。

【0061】 作為所述鹼性觸媒，具體而言，可列舉二甲基胺基吡啶、溴化四丁基銨（Tetrabutylammonium Bromide，TBAB）、鹼土金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸鹽及鹼金屬氫氧化物等。作為所述酸性觸媒，具體而言，可列舉硫酸、甲磺酸等。尤其是二甲基胺基吡啶就觸媒活性的方面而言優異。

【0062】 作為所述中間體酚化合物與所述(甲基)丙烯酸酐等的反應，可列舉如下方法：相對於所述中間體酚化合物中所含的羥基 1 莫耳，添加 1 莫耳～10 莫耳的所述(甲基)丙烯酸酐等，一次性添加或緩緩添加 0.01 莫耳～0.2 莫耳的鹼性觸媒，同時於 30℃～150℃的溫度下使其反應 1 小時～40 小時。

【0063】 另外，於與所述(甲基)丙烯酸酐等反應（交聯基的導入）時，併用有機溶媒，藉此可提高所述（A）成分的合成時的反應速度。作為此種有機溶媒，並無特別限定，例如可列舉：丙酮、甲

基乙基酮（MEK）等酮類、甲醇、乙醇、1-丙醇、異丙醇、1-丁醇、第二丁醇、第三丁醇等醇類、甲基溶纖劑、乙基溶纖劑等溶纖劑類、四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,3-二噁烷、二乙氧基乙烷等醚類、乙腈、二甲基亞碸、二甲基甲醯胺等非質子性極性溶媒、甲苯等。該些有機溶媒分別可單獨使用，另外，為了調整極性，亦可適宜併用兩種以上。

【0064】 與所述(甲基)丙烯酸酐等的反應（交聯基的導入）結束後，將反應生成物於貧溶劑中再沈澱後，將析出物於貧溶劑中於20℃～100℃的溫度下攪拌 0.1 小時～5 小時，於減壓過濾後，於40℃～80℃的溫度下將析出物乾燥 1 小時～10 小時，藉此可獲得作為目標的所述（A）成分。作為貧溶劑，可列舉己烷等。

【0065】 作為所述（A）成分的軟化點，較佳為 150℃以下，更佳為 20℃～140℃。於所述（A）成分的軟化點為所述範圍內時，加工性優異，因此較佳。

【0066】 本發明是有關於一種所述硬化性樹脂組成物，其特徵在於含有所述硬化性樹脂（A）及後述的自由基聚合起始劑（B）、阻燃劑（C）。所述硬化性樹脂組成物可有助於阻燃性、耐熱性及低介電特性而有用。

【0067】 ＜硬化性樹脂（D）＞

本發明的硬化性樹脂組成物較佳為進而含有所述（A）成分以外的硬化性樹脂（D）（亦稱為「（D）成分」）。藉由使用含有所述（D）成分的硬化性樹脂組成物，可獲得賦予了基於各硬化性樹

脂的性能的硬化物，而成為較佳的形態。

【0068】 作為所述（D）成分，就高耐熱性、高密接性、低熱膨脹性、混合性的觀點而言，較佳為選自由環氧樹脂、酚樹脂、活性酯樹脂、氰酸酯樹脂、馬來醯亞胺樹脂、苯並噁嗪樹脂、聚苯醚樹脂及乙烯基樹脂所組成的群組中的至少一種硬化性樹脂。

【0069】 作為所述環氧樹脂，例如可列舉選自二環戊二烯型環氧樹脂、雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚 A 酚醛清漆型環氧樹脂、柳醛酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚 F 酚醛清漆型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、縮水甘油酯型環氧樹脂、縮水甘油胺型環氧樹脂、乙內醯脲型環氧樹脂、異三聚氰酸酯型環氧樹脂、脂肪族環狀環氧樹脂及該些的鹵化物、氫化產物及所述樹脂的混合物中的一種或兩種以上的混合物等。

【0070】 作為所述酚樹脂，例如可列舉：苯酚酚醛清漆、鄰甲酚酚醛清漆、對甲酚酚醛清漆、第三丁基苯酚酚醛清漆、二環戊二烯甲酚、聚對乙烯基苯酚、雙酚 A 型酚醛清漆、苯酚芳烷基樹脂、萘酚芳烷基樹脂、聯苯型苯酚酚醛清漆樹脂、聯苯型萘酚酚醛清漆樹脂、十氫萘改質酚醛清漆、聚(二-鄰羥基苯基)甲烷、聚(二-間羥基苯基)甲烷及聚(二-對羥基苯基)甲烷等。

【0071】 作為所述活性酯樹脂，例如可列舉由使羧酸化合物及/或硫代羧酸化合物與羥基化合物及/或硫醇化合物反應而成者獲得的活性酯化合物。

【0072】 作為所述氰酸酯樹脂，例如可列舉：雙(4-氰酸基苯基)乙烷、2,2-雙(4-氰酸基苯基)丙烷、2,2-雙(3,5-二甲基-4-氰酸基苯基)甲烷、2,2-雙(4-氰酸基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、α,α'-雙(4-氰酸基苯基)-間二異丙基苯、苯酚加成二環戊二烯聚合物的氰酸酯化物等。

【0073】 作為所述馬來醯亞胺樹脂，例如可列舉：4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺、間伸苯基雙馬來醯亞胺、雙酚 A 二苯醚雙馬來醯亞胺、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺、4-甲基-1,3-伸苯基雙馬來醯亞胺、1,6'-雙馬來醯亞胺-(2,2,4-三甲基)己烷。

【0074】 作為所述苯並噁嗪樹脂，例如可列舉：如雙酚 A 型苯並噁嗪化合物、雙酚 F 型苯並噁嗪化合物等般藉由雙酚化合物與胺化合物（例如苯胺等）的反應而獲得的 Fa 型苯並噁嗪化合物；如二胺基二苯基甲烷型苯並噁嗪化合物等般藉由苯基二胺化合物與苯酚化合物的反應而獲得的 Pd 型苯並噁嗪化合物。

【0075】 作為所述聚苯醚樹脂，例如可列舉：聚(2,6-二甲基-1,4-伸苯基)醚、聚(2,6-二甲基-1,4-伸苯基)醚與聚苯乙烯的合金化聚合物、聚(2,6-二甲基-1,4-伸苯基)醚與苯乙烯-丁二烯共聚物的合金化聚合物等。

【0076】 作為所述乙烯基樹脂，例如可列舉：三烯丙基異三聚氰酸酯等三烯基異三聚氰酸酯化合物、重複單元為 1,2-丁二烯、順-1,4-丁二烯、反-1,4-丁二烯的聚丁二烯樹脂、分子中具有乙烯基

苄基的苯乙烯、二乙烯基苯等乙烯基苄基化合物等。

【0077】 作為所述（D）成分，就減少介電損耗正切的方面而言，尤佳為馬來醯亞胺樹脂、氰酸酯樹脂、聚苯醚樹脂及乙烯基樹脂。

【0078】 相對於所述（A）成分 100 質量份，本發明的硬化性樹脂組成物較佳為含有 0 質量份～80 質量份的所述（D）成分，更佳為含有 0 質量份～60 質量份。所述（D）成分可於不損害本發明的特性的範圍內調配，於不超過所述（A）成分的範圍內，於欲賦予所述（D）成分所引起的特性時可適宜使用。

【0079】 ＜自由基聚合起始劑（B）＞

本發明的硬化性樹脂組成物的特徵在於含有自由基聚合起始劑（B）（亦稱為「（B）成分」）。藉由使用含有所述（B）成分的硬化性樹脂組成物，反應性提高，低分子量成分的殘存變少，藉此可獲得耐熱性優異的硬化物，而成為較佳的形態。

【0080】 作為所述（B）成分，例如可列舉：異丁基過氧化物、α,α'-雙(新癸醯基過氧化)二異丙基苯、枯基過氧化新癸酸酯、二-正丙基過氧化二碳酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基過氧化新癸酸酯、二異丙基過氧化二碳酸酯、1-環己基-1-甲基乙基過氧化新癸酸酯、二-2-乙氧基乙基過氧化二碳酸酯、二(2-乙基己基過氧化)二碳酸酯、第三己基過氧化新癸酸酯、二甲氧基丁基過氧化二癸酸酯、二(3-甲基-3-甲氧基丁基過氧化)二碳酸酯、第三丁基過氧化新癸酸酯、第三己基過氧化三甲基乙酸酯、第三丁基過氧化三甲基乙酸酯、3,5,5-三甲基己醯基過氧化物、辛醯基過氧化物、1,1,3,3-四甲基丁

基過氧化-2-乙基己酸酯、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己醯基過氧化)己烷、1-環己基-1-甲基乙基過氧化-2-乙基己酸酯、第三己基過氧化-2-乙基己酸酯、第三丁基過氧化-2-乙基己酸酯、間甲苯甲醯基過氧化物、第三丁基過氧化異丁酸酯、1,1-雙(第三丁基過氧化)環己烷、α,α'-雙(第三丁基過氧化)二異丙基苯、二枯基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧化)己烷、第三丁基枯基過氧化物、二-第三丁基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧化)己炔-3、第三丁基三甲基矽烷基過氧化物 2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷等。尤其是，就交聯密度提高的方面而言，較佳為二烷基過氧化物系有機過氧化物，其中更佳為使用 α,α'-雙(第三丁基過氧化)二異丙基苯、二枯基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧化)己烷、第三丁基枯基過氧化物、二-第三丁基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧化)己炔-3。

【0081】 相對於所述（A）成分 100 質量份，本發明的硬化性樹脂組成物較佳為含有 0.05 質量份～30 質量份的所述（B）成分，更佳為含有 0.1 質量份～20 質量份，進而佳為含有 0.5 質量份～10 質量份。再者，藉由含有 0.05 質量份以上的所述（B）成分，反應性提高，低分子量成分的殘存變少，所獲得的硬化物的耐熱性優異，因此較佳。另一方面，藉由將所述（B）成分的含量設為 100 質量份以下，所獲得的硬化物可抑制介電特性的惡化，因此成為較佳的形態。

【0082】 ＜阻燃劑（C）＞

本發明的硬化性樹脂組成物的特徵在於含有阻燃劑（C）（亦稱為「（C）成分」）。使用含有所述（C）成分的硬化性樹脂組成物而獲得的硬化物的阻燃性優異，而成為較佳的形態。

【0083】 作為所述（C）成分，可無特別限制地使用，例如可列舉磷系阻燃劑、氮化合物、矽酮系阻燃劑、金屬氫氧化物、聚矽烷等，作為所述磷系阻燃劑，較佳為有機磷系阻燃劑、反應性有機磷系阻燃劑及有機系含氮的磷化合物等。

【0084】 作為所述有機磷系阻燃劑，例如可列舉：三光（股）製造的 HCA、HCA-HQ、HCA-NQ 等菲型磷化合物、昭和高分子（股）製造的 HFB-2006M 等含磷的苯並噁嗪化合物、味之素精細化學（Ajinomoto Fine-Techno）（股）製造的雷歐福斯（Reofos）30、50、65、90、110、TPP、RPD、BAPP、CPD、TCP、TXP、TBP、TOP、KP140、TIBP、艾迪科（ADEKA）（股）製造的 FP-800、FP-600、北興化學工業（股）製造的 PPQ、大八化學（股）製造的 PX-200 等磷酸酯化合物、科萊恩（Clariant）（股）製造的 OP930、OP935、OP945 等有機次膦酸鹽、東都化成（股）製造的 FX289、FX305 等含磷的環氧樹脂、東都化成（股）製造的 ERF001 等含磷的苯氧基樹脂、日本環氧樹脂（股）製造的 YL7613 等含磷的環氧樹脂等。

【0085】 作為所述反應性有機磷系阻燃劑，例如可列舉：片山化學工業（股）製造的 MC-2、MC-4、S-2、S-4、V1、V2、V3、V4、V5、W-1o、W-2h、W-2o、W-3o、W-4o 等。

【0086】 作為所述有機系含氮的磷化合物，例如可列舉：四國化

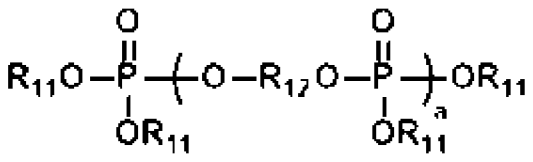
成工業（股）製造的 SP670、SP703 等磷酸酯醯胺化合物、大塚化學（股）製造的 SPB100、SPE100、伏見製作所（股）製造的 FP-系列（FP-series）等磷腈化合物等。

【0087】 作為所述金屬氫氧化物，例如可列舉：宇部材料（Ube Materials）（股）製造的 UD65、UD650、UD653 等的氫氧化鎂、巴工業（股）製造的 B-30、B-325、B-315、B-308、B-303、UFH-20 等氫氧化鋁等。作為聚矽烷，可列舉大阪氣體化學（股）製造的 SI-10、SI-20、SI-30 等。

【0088】 一般的阻燃劑藉由其使用而存在介電損耗正切變高的傾向，但作為所述（C）成分，尤其是就可減少介電損耗正切的觀點而言，較佳為大八化學（股）製造的 PX-200 等磷酸酯化合物、科萊恩（Clariant）（股）製造的 OP930、OP935、OP945 的有機次膦酸鹽、片山化學工業（股）製造的 MC-2、MC-4、S-2、S-4、V1、V2、V3、V4、V5、W-1o、W-2h、W-2o、W-3o、W-4o 等反應性有機磷系阻燃劑。

【0089】 所述（C）成分較佳為含有下述通式（P-1）～通式（P-5）中的任一者所表示的磷系阻燃劑。

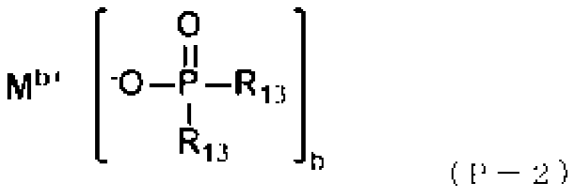
[化 16]



（P－1）

所述通式（P-1）中，R_{11} 分別獨立地表示碳數 1～12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，就低介電損耗正切的方面而言，較佳為於 2,6 位具有取代基的苯基，尤佳為 2,6-二甲基苯基。R_{12} 表示伸烷基或伸芳基，就耐熱性的方面而言，較佳為伸苯基。a 表示 0～3 的整數，就阻燃性的方面而言，較佳為 0 或 1。

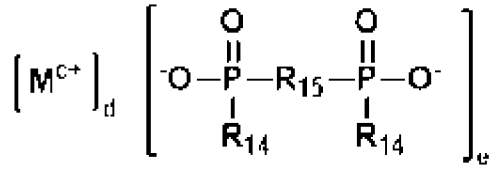
【0090】 [化 17]



（P－2）

所述通式（P-2）中，R_{13} 分別獨立地表示碳數 1～12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，就低介電常數的方面而言，較佳為甲基、乙基、丙基、丁基、環己基、苄基、苯基。M^{b+}表示 b 價的金屬離子，作為所述金屬，可列舉鋁、鎂、鈉、鉀、鈣等，就阻燃性的方面而言，較佳為鋁。b 表示 1～3 的整數，就阻燃性的方面而言，較佳為 3。

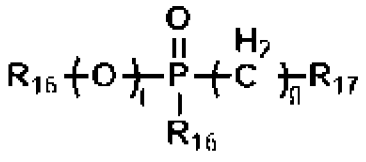
【0091】 [化 18]



(P-3)

所述通式(P-3)中，R_{14}分別獨立地表示碳數1～12的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，就低介電常數的方面而言，較佳為甲基、乙基、丙基、丁基、環己基、苄基、苯基。R_{15}表示伸烷基或伸芳基，就耐熱性的方面而言，較佳為伸苯基。M^{c+}表示c價的金屬離子，作為所述金屬，可列舉鋁、鎂、鈉、鉀、鈣等，就阻燃性的方面而言，較佳為鋁。c、d及e分別獨立地表示1～3的整數，就阻燃性的方面而言，較佳為c為3、d為2、e為3，較佳為滿足c×d=2×e。

【0092】 [化19]

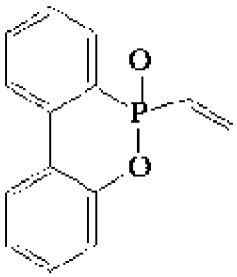


(P-4)

所述通式(P-4)中，R_{16}分別獨立地表示碳數1～12的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，就耐熱性的方面而言，較佳為苯基。可與磷原子一起形成環狀結構，R_{17}表示乙烯基、乙烯基苄基或(甲基)丙烯醯氧基，就低介電損耗正切的方面而言，較佳為乙烯基、乙烯基苄基。f及g分別獨立地表示0或1。再者，作為與所述磷

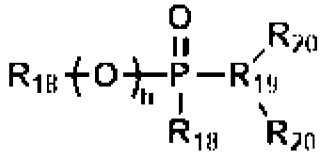
原子一起形成環狀結構的磷系阻燃劑，可列舉下述通式（P1）等。

[化 20]



（P-1）

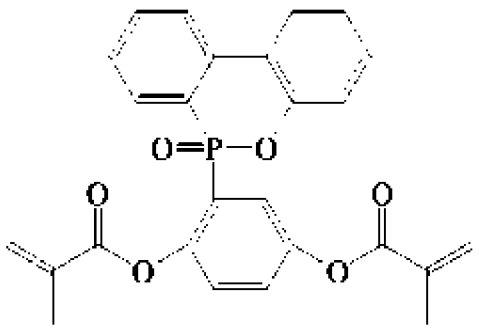
【0093】 [化 21]



（P－5）

所述通式（P-5）中，R_{18} 分別獨立地表示碳數 1～12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，就耐熱性的方面而言，較佳為苯基。可與磷原子一起形成環狀結構，R_{19} 表示具有伸芳基結構的二價基，就耐熱性的方面而言，較佳為苯基。R_{20} 表示(甲基)丙烯醯氧基、乙烯基苄基醚基或烯丙基醚基，就低介電損耗正切的方面而言，較佳為乙烯基苄基醚基。h 表示 0 或 1。再者，作為與所述磷原子一起形成環狀結構的磷系阻燃劑，可列舉下述通式（P2）等。

[化 22]



（P 2）

【0094】 相對於所述（A）成分 100 質量份，本發明的硬化性樹脂組成物較佳為含有 0.05 質量份～300 質量份的所述（C）成分，更佳為含有 0.1 質量份～200 質量份，進而佳為含有 1 質量份～100 質量份，進而更佳為含有 5 質量份～50 質量份。藉由含有 0.05 質量份以上的所述（C）成分，所獲得的硬化物可獲得充分的阻燃性，因此較佳。另一方面，藉由將所述（C）成分的含量設為 300 質量份以下，所獲得的硬化物可抑制介電特性的惡化，因此成為較佳的形態。

【0095】 ＜其他樹脂等＞

本發明的硬化性樹脂組成物中，除了所述（A）成分、（B）成分、（C）成分及（D）成分以外，可於不損害本發明的目的的範圍內無特別限定地使用其他樹脂、硬化劑、硬化促進劑等。所述硬化性樹脂組成物可在不調配硬化劑或硬化促進劑的情況下，藉由加熱等獲得硬化物，例如於同時調配所述（D）成分等時，可另外調配硬化劑或硬化促進劑等。

【0096】 ＜其他樹脂＞

不僅可調配所述（A）成分或（D）成分，亦可視需要調配熱塑性樹脂。作為所述熱塑性樹脂，例如可使用苯乙烯丁二烯樹脂、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段樹脂、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯樹脂、苯乙烯-馬來酸酐樹脂、丙烯腈丁二烯樹脂、聚丁二烯樹脂或該些的氫化樹脂、丙烯酸樹脂及矽酮樹脂等。藉由使用所述熱塑性樹脂，可賦予硬化物該樹脂所引起的特性，而成為較佳的形態。例如，作為可賦予的性能，可有助於成形性、高頻特性、導體接著性、焊料耐熱性、玻璃轉移溫度的調整、熱膨脹係數、拖尾去除性的賦予等。

【0097】 ＜硬化劑＞

作為所述硬化劑，例如可列舉胺系化合物、醯胺系化合物、酸酐系化合物、酚系化合物、氰酸酯化合物等。該些硬化劑可單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0098】 ＜硬化促進劑＞

作為所述硬化促進劑，可使用各種物質，例如可列舉磷系化合物、三級胺、咪唑類、有機酸金屬鹽、路易斯酸、胺錯鹽等。尤其是於作為半導體密封材料用途來使用的情況下，就硬化性、耐熱性、電特性、耐濕可靠性等優異的方面而言，較佳為三苯基膦等磷系化合物或咪唑類。該些硬化促進劑可單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0099】 另外，作為所述硬化促進劑，於所述硬化性樹脂組成物

中使用環氧樹脂作為所述（D）成分的情況下，例如可使用有機膦化合物：TPP、TPP-K、TPP-S、TPTP-S（北興化學工業（股））、胺類：二氰二胺、二胺基二苯基乙烷、胍基脲（guanylurea）、諾巴固（Novacure）（旭化成工業（股））、富士秋（Fujicure）（富士化成工業（股））等胺加成物化合物、1,8-二氮雜雙環[5,4,0]十一烯-7、4-二甲基胺基吡啶（Dimethylamino Pyridine，DMAP）、苄基二甲基胺、2,4,6-三(二甲基胺基甲基)苯酚等、咪唑類：2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑鎓偏苯三酸酯、苯並咪唑、柯有魯（Curezol）2MZ、2E4MZ、C11Z、C11Z-CN、C11Z-CNS、C11Z-A、2MZ-OK、2MA-OK、2PHZ（四國化成工業（股）），於使用馬來醯亞胺樹脂作為所述（D）成分的情況下，例如可使用酸性觸媒：對甲苯磺酸、胺化合物：三乙胺、吡啶、三丁胺、三級胺化合物；四級銨化合物、咪唑化合物、磷系化合物、有機過氧化物：二枯基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-雙(第三丁基過氧化)己烷、3,2,5-二甲基-2,5-雙(第三丁基過氧化)己烷、第三丁基過氧化異丙基單碳酸酯、α,α'-雙(第三丁基過氧化)二異丙基苯、羧酸鹽：錳、鈷、鋅，於使用氰酸酯樹脂作為所述（D）成分的情況下，可使用咪唑化合物及其衍生物、錳、鈷、鋅等羧酸鹽；錳、鈷、鋅等過渡金屬的乙醯丙酮錯合物等有機金屬化合物等。

【0100】 ＜無機填充劑＞

本發明的硬化性樹脂組成物中可視需要調配無機填充劑。作

為所述無機填充劑，例如可列舉：二氧化矽（熔融二氧化矽、結晶二氧化矽）、氧化鋁、硫酸鋇、滑石、黏土、雲母粉、氫氧化鋁、氫氧化鎂、碳酸鈣、碳酸鎂、氧化鎂、氮化硼、硼酸鋁、鈦酸鋇、鈦酸鍶、鈦酸鈣、鈦酸鎂、鈦酸鉍、氧化鈦、鋯酸鋇、鋯酸鈣等。另外，亦可利用矽烷偶合劑進行表面處理。於特別增大所述無機填充劑的調配量的情況下，較佳為使用熔融二氧化矽。所述熔融二氧化矽能夠使用破碎狀、球狀中的任一者，但為了提高熔融二氧化矽的調配量，且抑制成形材料的熔融黏度的上升，較佳為主要使用球狀的二氧化矽。為了進一步提高球狀二氧化矽的調配量，較佳為適當調整球狀二氧化矽的粒度分佈。

【0101】 ＜其他調配劑＞

本發明的硬化性樹脂組成物可視需要添加矽烷偶合劑、脫模劑、顏料、乳化劑等各種調配劑。

【0102】 ＜硬化物＞

本發明是有關於一種使所述硬化性樹脂組成物發生硬化反應而獲得的硬化物。所述硬化性樹脂組成物藉由除了所述（A）成分、（B）成分及（C）成分以外根據目的均勻地混合所述（D）成分或硬化劑等各成分而獲得，可利用與現有公知的方法相同的方法容易地製成硬化物。作為所述硬化物，可列舉積層物、澆鑄物、接著層、塗膜、膜等成形硬化物。

【0103】 作為所述硬化反應，可列舉熱硬化或紫外線硬化反應等，其中作為熱硬化反應，即使於無觸媒下亦可容易進行，藉由

使用所述（B）成分，可更快地進行反應。另外，除了所述（B）成分以外，亦可使用聚合起始劑或觸媒等。

【0104】 ＜清漆＞

本發明是有關於一種清漆，所述清漆是利用有機溶劑稀釋所述硬化性樹脂組成物而成者。作為所述清漆的製備方法，可使用公知的方法，可製成將所述硬化性樹脂組成物溶解（稀釋）於有機溶劑中而成的樹脂清漆。

【0105】 ＜預浸體＞

本發明是有關於一種預浸體，所述預浸體具有增強基材、以及含浸於所述增強基材中的所述清漆的半硬化物。藉由使所述清漆（樹脂清漆）含浸於增強基材中，對含浸有所述清漆（樹脂清漆）的增強基材進行熱處理，使所述硬化性樹脂組成物半硬化（或未硬化），可製成預浸體。

【0106】 作為所述有機溶劑，例如可自甲苯、二甲苯、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啶酮、甲基乙基酮（MEK）、甲基異丁基酮、二噁烷、四氫呋喃等中單獨使用或者作為兩種以上的混合溶媒使用。

【0107】 使所述清漆（樹脂清漆）含浸的增強基材是包含玻璃纖維、聚酯纖維、聚醯胺纖維等無機纖維、有機纖維的織布或不織布、或者氈、紙等，可將該些材料單獨使用或組合使用。

【0108】 所述預浸體中的硬化性樹脂組成物與增強基材的質量比例並無特別限定，通常較佳為以預浸體中的硬化性樹脂組成物

（中的樹脂成分）成為 20 質量%～60 質量%的方式製備。

【0109】 作為所述預浸體的熱處理的條件，可根據所使用的有機溶劑、觸媒、各種添加劑的種類或使用量等適宜選擇，通常於 80℃～220℃的溫度、3 分鐘～30 分鐘的條件下進行。

【0110】 ＜積層體＞

本發明的硬化物例如亦可設為具有基材及含有所述硬化物的層的積層體。由含有所述硬化物的層（硬化物層）形成的積層體為低介電常數、低介電損耗正切、高耐熱性，因此可用於應對高頻的印刷基板等而較佳。

【0111】 所述積層體中使用的基材為金屬或玻璃等無機材料、或者塑膠或木材等有機材料等，只要根據用途適時使用即可，例如可列舉玻璃纖維：E 玻璃、D 玻璃、S 玻璃、Q 玻璃、球狀玻璃、NE 玻璃、L 玻璃、T 玻璃、無機纖維：石英、全芳香族聚醯胺：聚對苯二甲醯對苯二胺（polyparaphenylene terephthalamide）（凱夫拉（kevlar）（註冊商標），杜邦股份有限公司製造）、共聚對伸苯基/3,4'氧基二伸苯基/二甲醯對苯二胺（泰克諾拉（Technora）（註冊商標），帝人科技產品（Teijin Techno Products）股份有限公司製造）、聚酯：2,6-羥基萘甲酸/對羥基苯甲酸（維克特倫（Vectran）（註冊商標），可樂麗（Kuraray）股份有限公司製造）、傑克西恩（Zexion）（註冊商標，KB 西萊恩（KB Seiren）製造）、有機纖維：聚對伸苯基苯並噁唑（柴隆（Zylon）（註冊商標），東洋紡織股份有限公司製造）、聚醯亞胺等。

【0112】 作為所述積層體的形狀，亦可為平板、片狀、或者可具有三維結構的立體狀。可為於整個面或於一部分具有曲率的形狀等符合目的的任意形狀。另外，基材的硬度、厚度等亦無限制。另外，亦可將本發明的硬化物作為基材，進而積層本發明的硬化物。

【0113】 於將所述積層體用於電路基板或半導體封裝基板的情況下，較佳為將金屬箔積層，作為金屬箔，可列舉銅箔、鋁箔、金箔、銀箔等，就加工性良好的方面而言，較佳為使用銅箔。

【0114】 所述積層體中，含有所述硬化物的層（硬化物層）可藉由於基材上直接塗敷或成形而形成，亦可使已經成形者積層。於直接塗敷的情況下，作為塗敷方法，並無特別限定，可列舉：噴霧法、旋塗法、浸漬法、輥塗法、刮刀塗佈法、刮刀輥法、刮刀法、簾塗法、狹縫塗佈法、網版印刷法、噴墨法等。於直接成形的情況下，可列舉模內成形、嵌入成形、真空成形、擠出層壓成形、壓製成形等。

【0115】 另外，可藉由對本發明的硬化物塗敷可成為所述基材的前驅物並使其硬化而積層，亦可於可成為所述基材的前驅物或本發明的硬化性樹脂組成物未硬化或半硬化的狀態下接著後使其硬化。作為可成為所述基材的前驅物，並無特別限定，亦可使用各種硬化性樹脂組成物等。

【0116】 ＜用途＞

由本發明的硬化性樹脂組成物獲得的硬化物的阻燃性、耐熱

性及介電特性優異，因此能夠較佳地用於耐熱構件或電子構件。尤其是可較佳地用於預浸體的製造中使用的清漆、預浸體、電路基板、半導體密封材、半導體裝置、增層膜、增層基板、接著劑或抗蝕劑材料等。另外，亦可較佳地用於纖維強化樹脂的基體樹脂，作為為阻燃性且高耐熱性的預浸體尤其適合。如此獲得的耐熱構件或電子構件能夠較佳地用於各種用途，例如可列舉產業用機械零件、一般機械零件、汽車/鐵路/車輛等零件、宇宙/航空相關零件、電子/電氣零件、建築材料、容器/包裝構件、生活用品、運動/休閒用品、風力發電用框體構件等，但並不限定於該些。

【0117】 以下，舉例說明使用本發明的硬化性樹脂組成物製造的代表性產品。

【0118】 ＜電路基板＞

本發明是有關於一種所述預浸體及將銅箔積層並進行加熱壓接成型而獲得的電路基板。具體而言，作為由本發明的硬化性樹脂組成物獲得電路基板的方法，可列舉如下方法：利用常規方法積層所述預浸體，適宜地將銅箔重疊，於 1 MPa～10 MPa 的加壓下於 170℃～300℃下加熱壓接成型 10 分鐘～3 小時。

【0119】 ＜半導體密封材＞

作為半導體密封材，較佳為含有所述硬化性樹脂組成物。具體而言，作為由本發明的硬化性樹脂組成物獲得半導體密封材的方法，可列舉如下方法：於所述硬化性樹脂組成物中進而視需要使用擠出機、捏合機、輥等將作為任意成分的硬化促進劑、以及

無機填充劑等調配劑充分熔融混合至均勻為止。此時，作為無機填充劑，通常可使用熔融二氧化矽，於作為功率電晶體、功率 IC 用高熱傳導半導體密封材使用的情況下，可使用熱傳導率比熔融二氧化矽高的結晶二氧化矽、氧化鋁、氮化矽等。其填充率較佳為相對於硬化性樹脂組成物每 100 質量份於 30 質量份～95 質量份的範圍內使用無機填充劑，其中，為了實現阻燃性、耐濕性或耐焊料裂紋性的提高、線膨脹係數的下降，更佳為 70 質量份以上，進而佳為 80 質量份以上。

【0120】 ＜半導體裝置＞

作為半導體裝置，較佳為含有將所述半導體密封材加熱硬化而成的硬化物。具體而言，作為由本發明的硬化性樹脂組成物獲得半導體裝置的半導體封裝成形，可列舉如下方法：將所述半導體密封材澆鑄，或者使用轉移成形機、射出成形機等進行成形，進而於 50℃～250℃下在 2 小時～10 小時的期間進行加熱硬化。

【0121】 ＜增層基板＞

作為由本發明的硬化性樹脂組成物獲得增層基板的方法，可列舉經由步驟 1～步驟 3 的方法。步驟 1 中，首先，使用噴塗法、簾塗法等將適宜調配了橡膠、填料等的所述硬化性樹脂組成物塗佈於形成有電路的電路基板上後，使其硬化。步驟 2 中，視需要於塗佈有硬化性樹脂組成物的電路基板進行規定的通孔部等的開孔後，利用粗化劑進行處理，對其表面進行熱水清洗，藉此於所述基板形成凹凸，對銅等金屬進行鍍敷處理。步驟 3 中，根據所

需依次重覆步驟 1～步驟 2 的操作，交替地增層樹脂絕緣層及規定的電路圖案的導體層，成形增層基板。再者，所述步驟中，通孔部的開孔可於最外層的樹脂絕緣層的形成後進行。另外，增層基板亦可藉由於 170℃～300℃下將於銅箔上使該樹脂組成物半硬化而成的帶有樹脂的銅箔加熱壓接至形成有電路的配線基板上，而形成粗化面，省略鍍敷處理的步驟，製作增層基板。

【0122】 ＜增層膜＞

增層膜較佳為含有所述硬化性樹脂組成物。作為由本發明的硬化性樹脂組成物獲得增層膜的方法，例如可列舉如下方法：於在支撐膜上塗佈硬化性樹脂組成物後使其乾燥，於支撐膜上形成樹脂組成物層。於將本發明的硬化性樹脂組成物用於增層膜的情況下，重要的是該膜於真空層壓法中的層壓的溫度條件（通常為 70℃～140℃）下軟化，在層壓電路基板的同時，顯示出可進行電路基板中存在的導通孔或通孔內的樹脂填充的流動性（樹脂流動），為了顯現出此種特性，較佳為調配所述各成分。

【0123】 此處，電路基板的通孔的直徑通常為 0.1 mm～0.5 mm，深度通常為 0.1 mm～1.2 mm，通常較佳為於該範圍內可進行樹脂填充。再者，於層壓電路基板的兩面的情況下，理想的是填充通孔的 1/2 左右。

【0124】 作為製造所述增層膜的具體方法，可列舉如下方法：於調配有機溶劑來製備清漆化的樹脂組成物後，於支撐膜（Y）的表面塗佈所述清漆化的樹脂組成物，進而藉由加熱或熱風吹送等而

將有機溶劑乾燥，從而形成樹脂組成物層（X）。

【0125】 作為此處使用的有機溶劑，較佳為使用例如丙酮、甲基乙基酮、環己酮等酮類、乙酸乙酯、乙酸丁酯、溶纖劑乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯等乙酸酯類、溶纖劑、丁基卡必醇等卡必醇類、甲苯、二甲苯等芳香族烴類、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啶酮等，另外，較佳為以不揮發成分為 30 質量%～60 質量%的比例使用。

【0126】 再者，所形成的所述樹脂組成物層（X）的厚度通常必須設為導體層的厚度以上。電路基板所具有的導體層的厚度通常為 5 μm～70 μm 的範圍內，因此所述樹脂組成物層（X）的厚度較佳為具有 10 μm～100 μm 的厚度。再者，本發明中的所述樹脂組成物層（X）亦可由後述的保護膜保護。藉由利用保護膜進行保護，可防止於樹脂組成物層表面上的灰塵等的附著或損傷。

【0127】 所述支撐膜及保護膜可列舉：聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等聚烯烴、聚對苯二甲酸乙二酯（polyethylene terephthalate，PET）、聚萘二甲酸乙二酯等聚酯、聚碳酸酯、聚醯亞胺、進而脫模紙或銅箔、鋁箔等金屬箔等。再者，所述支撐膜及保護膜除了消光處理、電暈處理以外，亦可實施脫模處理。支撐膜的厚度並無特別限定，通常為 10 μm～150 μm，較佳為於 25 μm～50 μm 的範圍內使用。另外，保護膜的厚度較佳為設為 1 μm～40 μm。

【0128】 所述支撐膜（Y）於層壓至電路基板上後，或者進行加熱硬化，藉此於形成絕緣層後被剝離。若於構成增層膜的樹脂組

成物層加熱硬化後剝離支撐膜（Y），則可防止硬化步驟中的灰塵等的附著。於硬化後剝離的情況下，通常對支撐膜預先實施脫模處理。

【0129】 再者，可由以如上方式獲得的增層膜製造多層印刷電路基板。例如，於所述樹脂組成物層（X）由保護膜保護的情況下，於將它們剝離後，以使所述樹脂組成物層（X）與電路基板直接接觸的方式，藉由例如真空層壓法層壓至電路基板的單面或兩面。層壓的方法可為分批式，亦可為利用輥的連續式。另外，亦可於進行層壓之前視需要對增層膜及電路基板預先進行加熱（預加熱）。層壓的條件較佳為將壓接溫度（層壓溫度）設為 70℃～140℃，較佳為將壓接壓力設為 1 kgf/cm^2～11 kgf/cm^2（9.8×10^4 N/m^2～107.9×10^4 N/m^2），較佳為使氣壓為 20 mmHg（26.7 hPa）以下的減壓下進行層壓。

【0130】 ＜導電膏＞

作為由本發明的硬化性樹脂組成物獲得導電膏的方法，例如可列舉使導電性粒子分散於該組成物中的方法。根據所使用的導電性粒子的種類，所述導電膏可設為電路連接用膏樹脂組成物或各向異性導電接著劑。

[實施例]

【0131】 以下，藉由實施例、比較例具體地說明本發明，「份」及「%」只要無特別說明，則為質量基準。再者，於以下所示的條件下，合成硬化性樹脂及使用含有所述硬化性樹脂等的硬化性樹

脂組成物而獲得的硬化物，進而於以下的條件下對所獲得的硬化物進行測定、評價。

【0132】 ＜^{1}H-NMR 測定＞

^{1}H-NMR：日本電子共振（JEOL RESONANCE）製造的「JNM-ECA600」

磁場強度：600 MHz

累計次數：32 次

溶媒：$CDCl_3$

試樣濃度：1 質量%

藉由所述 ^{1}H-NMR 測定，藉由醛的峰值的消失來確認利用以下製造方法獲得的硬化性樹脂的合成（參照實施例 1 的圖 1、實施例 2 的圖 2 以及實施例 13 的圖 3）。再者，除了實施例 1、實施例 2 及實施例 13 以外，亦同樣地藉由所述 ^{1}H-NMR 測定進行了硬化性樹脂的合成確認（未圖示）。

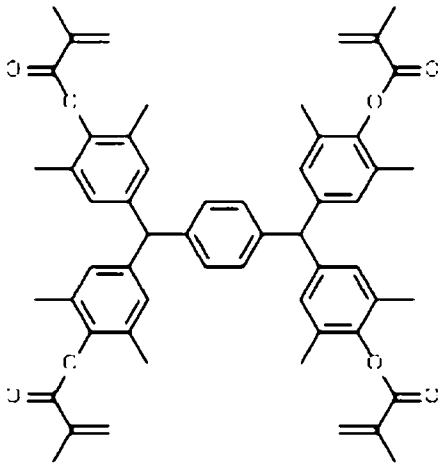
【0133】 （實施例 1）

於設置有冷卻管的 100 ml 的雙口燒瓶中，投入 2,6-二甲酚 73 g（0.60 mol）、對苯二甲醛 20 g（0.15 mol），溶解於 2-乙氧基乙醇 300 ml 中。一邊於冰浴中冷卻一邊添加 96%硫酸 10 g 後，於 80℃的油浴中一邊攪拌一邊反應 2 小時。於反應結束後，向所獲得的反應混合物（反應液）中加入水，使粗生成物沈澱。使回收的粗生成物溶解於丙酮中，再次加水，使生成物再次沈澱。對沈澱物進行過濾分離，並進行真空乾燥，獲得中間體酚化合物 62 g

（0.11 mol）。

於安裝有溫度計、冷卻管、攪拌機的 200 mL 燒瓶中，混合甲苯 80 g 及所述中間體酚化合物 62 g（0.11 mol），加熱至約 85℃。添加二甲基胺基吡啶 0.55 g（0.0045 mol）。於固體全部溶解後，緩緩添加甲基丙烯酸酐 88.7 g（0.58 mol）。一邊將所獲得的溶液連續混合，一邊於 85℃的狀態下維持 3 小時。其次，將所獲得的溶液冷卻至室溫（25℃），歷時 30 分鐘滴加至 1 L 的燒杯中利用磁力攪拌器激烈攪拌後的己烷 360 g 中。將所獲得的沈澱物減壓過濾後乾燥，獲得下述結構式的硬化性樹脂 38 g。進行 ^{1}H-NMR 測定（參照圖 1），判斷作為生成物的所述硬化性樹脂的結構。

[化 23]



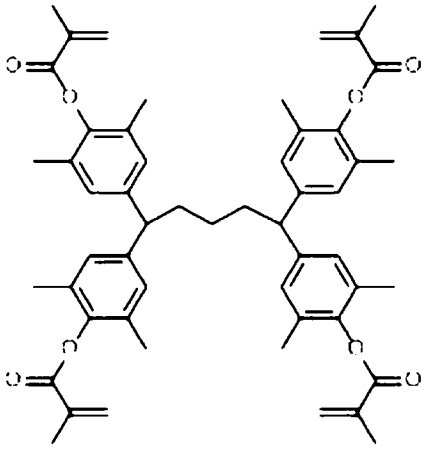
【0134】 （實施例 2）

於設置有冷卻管的 200 ml 的三口燒瓶中，投入 2,6-二甲酚 73.7 g（0.55 mol）、96%硫酸 53.7 g，一邊進行氮流通一邊溶解於

甲醇 30 ml 中。於 70℃的油浴中升溫，一邊攪拌一邊歷時 6 小時添加 50%戊二醛水溶液 25 g（0.125 mol）後，一邊攪拌一邊反應 12 小時。於反應結束後，將所獲得的反應混合物（反應液）冷卻至室溫(25℃)，向該反應液中加入甲苯 200 ml，接著使用水 200 mL 進行清洗。然後，將所獲得的有機層注入至己烷 500 mL 中，藉此對析出的固體進行過濾分離，並進行真空乾燥，獲得中間體酚化合物 22 g（0.039 mol）。

於安裝有溫度計、冷卻管、攪拌機的 200 mL 燒瓶中，混合甲苯 20 g 及所述中間體酚化合物 22 g（0.039 mol），加熱至約 85℃。添加二甲基胺基吡啶 0.19 g（0.0016 mol）。於固體全部溶解後，緩緩添加甲基丙烯酸酐 38.5 g（0.25 mol）。一邊連續混合所獲得的溶液，一邊於 85℃的狀態下維持 3 小時。其次，將所獲得的溶液冷卻至室溫（25℃），歷時 30 分鐘滴加至 1 L 的燒杯中利用磁力攪拌器激烈攪拌的己烷 360 g 中。將所獲得的沈澱物減壓過濾後乾燥，獲得下述結構式的硬化性樹脂 38 g。進行 ^{1}H-NMR 測定（參照圖 2），判斷作為生成物的所述硬化性樹脂的結構。

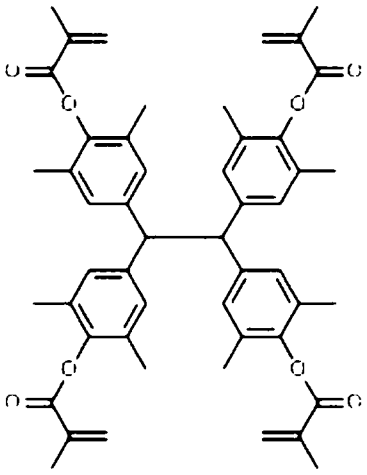
[化 24]



【0135】（實施例 3）

除了將所述實施例 2 中的 50%戊二醛水溶液變更為 40%乙二醛溶液 18.1 g（0.125 mol）以外，利用與所述實施例 2 同樣的方法實施合成，獲得下述結構式的硬化性樹脂。

[化 25]

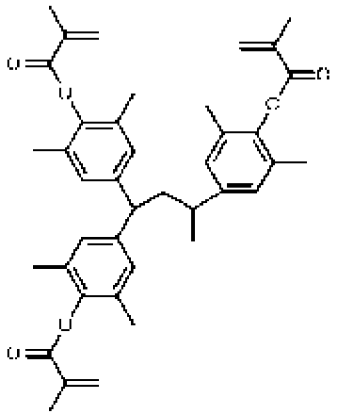


【0136】（實施例 4）

除了將所述實施例 2 中的 2,6-二甲酚的量變更為 50.9 g(0.38

mol)，將 50%戊二醛水溶液變更為巴豆醛 8.8 g(0.125 mol)以外，利用與所述實施例 2 同樣的方法實施合成，獲得下述結構式的硬化性樹脂。

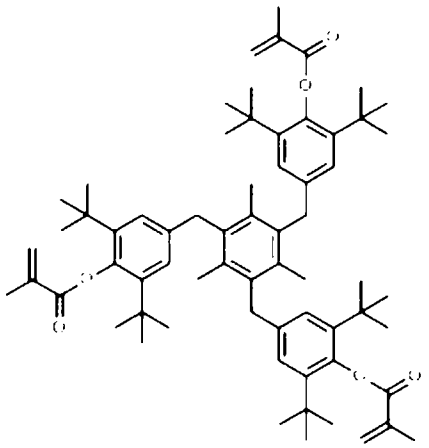
[化 26]



【0137】 (實施例 5)

於安裝有溫度計、冷卻管、攪拌機的 200 mL 燒瓶中，混合甲苯 20 g 及 2,4,6-三(3',5'-第三丁基-4'-羥基苄基)1,3,5-三甲苯 30.2 g(0.039 mol)並加熱至約 85℃。添加二甲基胺基吡啶 0.19 g(0.0016 mol)。於固體全部溶解後，緩緩添加甲基丙烯酸酐 38.5 g(0.25 mol)。一邊連續混合所獲得的溶液，一邊於 85℃的狀態下維持 3 小時。其次，將所獲得的溶液冷卻至室溫(25℃)，歷時 30 分鐘滴加至 1 L 的燒杯中利用磁力攪拌器激烈攪拌的己烷 360 g 中。將所獲得的沈澱物減壓過濾後乾燥，獲得下述結構式的硬化性樹脂。

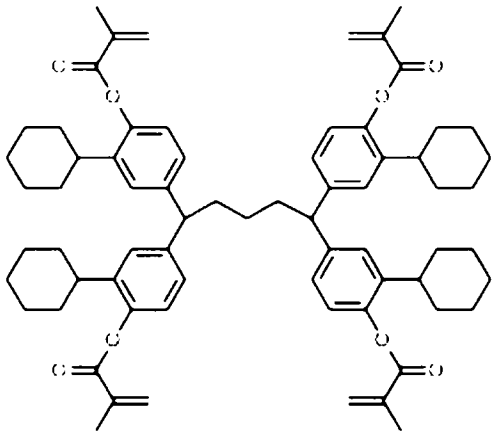
[化 27]



【0138】（實施例 6）

除了將所述實施例 2 中的 2,6-二甲酚變更為 2-環己基苯酚 96.9 g（0.55 mol）以外，利用與所述實施例 2 同樣的方法實施合成，獲得下述結構式的硬化性樹脂。

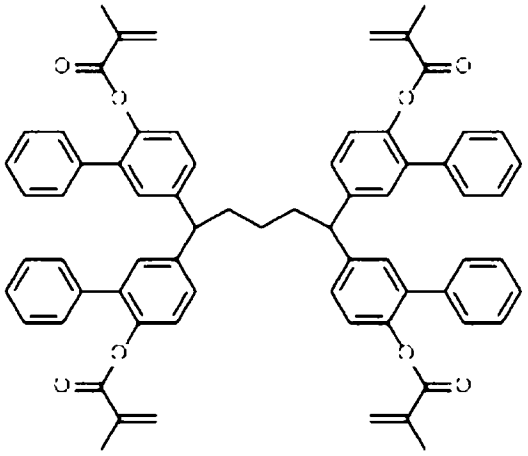
[化 28]



【0139】（實施例 7）

除了將所述實施例 2 中的 2,6-二甲酚變更為 2-苯基苯酚 93.6 g（0.55 mol）以外，利用與所述實施例 2 同樣的方法實施合成，獲得下述結構式的硬化性樹脂。

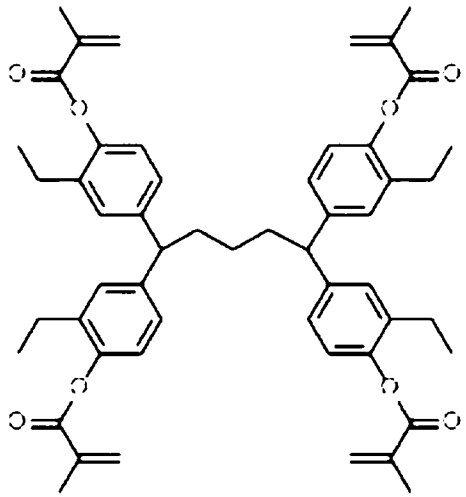
[化 29]



【0140】（實施例 8）

除了將所述實施例 2 中的 2,6-二甲酚變更為 2-乙基苯酚 67.2 g（0.55 mol）以外，利用與所述實施例 2 同樣的方法實施合成，獲得下述結構式的硬化性樹脂。

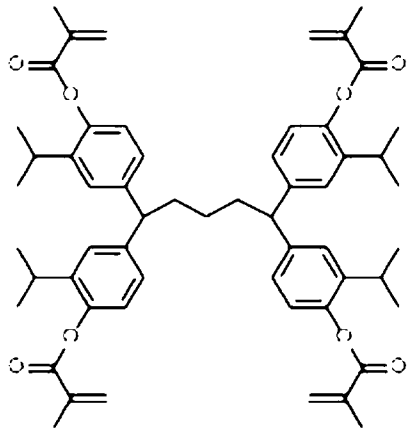
[化 30]



【0141】（實施例 9）

除了將所述實施例 2 中的 2,6-二甲酚變更為 2-異丙基苯酚 74.9 g（0.55 mol）以外，利用與所述實施例 2 同樣的方法實施合成，獲得下述結構式的硬化性樹脂。

[化 31]

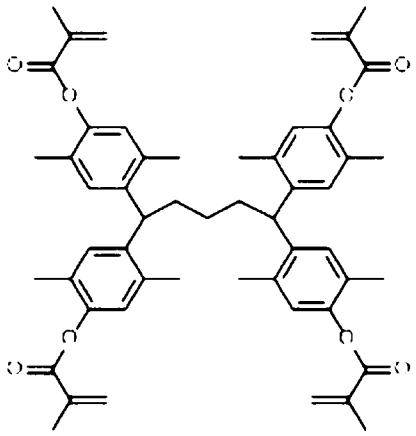


【0142】（實施例 10）

除了將所述實施例 2 中的 2,6-二甲酚變更為 2,5-二甲酚以

外，利用與所述實施例 2 同樣的方法實施合成，獲得下述結構式的硬化性樹脂。

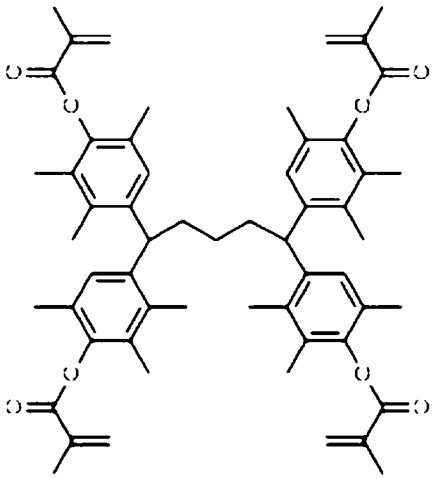
[化 32]



【0143】（實施例 11）

除了將所述實施例 2 中的 2,6-二甲酚變更為 2,3,6-三甲基苯酚 74.9 g（0.55 mol）以外，利用與所述實施例 2 同樣的方法實施合成，獲得下述結構式的硬化性樹脂。

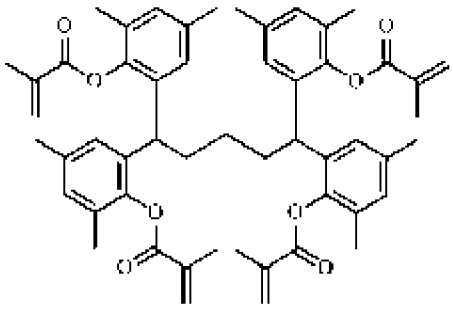
[化 33]



【0144】（實施例 12）

除了將所述實施例 2 中的 2,6-二甲酚變更為 2,4-二甲酚以外，利用與所述實施例 2 同樣的方法實施合成，獲得下述結構式的硬化性樹脂。

[化 34]

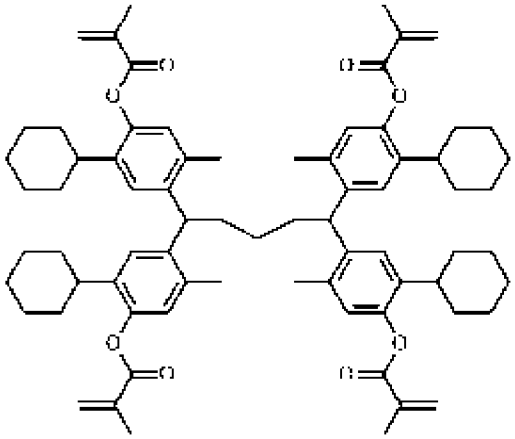


【0145】（實施例 13）

除了將所述實施例 2 中的 2,6-二甲酚變更為 2-環己基-5-甲基苯酚 104.7 g（0.55 mol）以外，利用與所述實施例 2 同樣的方法實施合成，獲得下述結構式的硬化性樹脂。進行 ^{1}H-NMR 測定（參

照圖 3），判斷作為生成物的所述硬化性樹脂的結構。

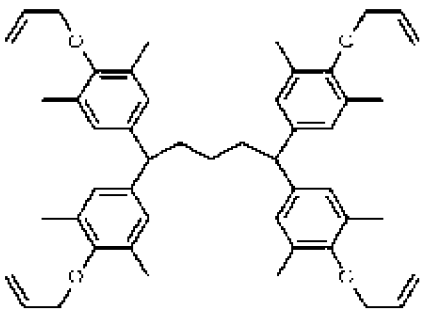
[化 35]



【0146】（實施例 14）

除了將所述實施例 13 中的氯甲基苯乙烯變更為氯化烯丙基 26 g（0.34 mol）以外，利用與所述實施例 13 同樣的方法實施合成，獲得下述結構式的硬化性樹脂。

[化 36]

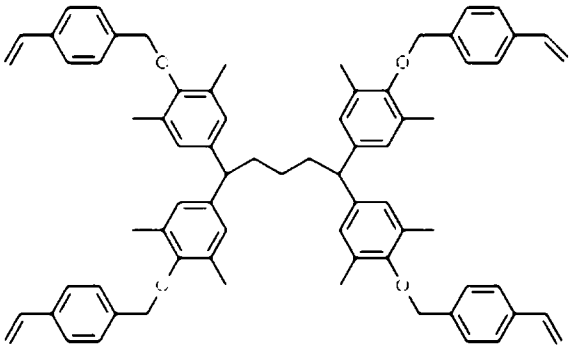


【0147】（實施例 15）

於設置有冷卻管的 200 ml 的三口燒瓶中，投入 2,6-二甲酚 73.7 g（0.55 mol）、96%硫酸 53.7 g，一邊進行氮流通一邊溶解於甲醇 30 ml 中。於 70℃的油浴中升溫，一邊攪拌一邊歷時 6 小時添加 50%戊二醛水溶液 25 g（0.125 mol）後，一邊攪拌一邊反應 12 小時。於反應結束後，將所獲得的反應混合物（反應液）冷卻至室溫（25℃），向該反應液中加入甲苯 200 mL，接著使用水 200 mL 進行清洗。然後，將所獲得的有機層注入至己烷 500 mL 中，藉此對析出的固體進行過濾分離，並進行真空乾燥，獲得中間體酚化合物 22 g（0.039 mol）。

於安裝有溫度計、冷卻管、攪拌機的 300 mL 燒瓶中，一邊加入所獲得的中間體酚化合物 22 g（0.039 mol）、2,4-二硝基苯酚（2,4-二硝基苯酚（dinitrophenol，DNP））0.046 g（0.00025 mol）、溴化四丁基銨（TBAB）5.9 g（0.018 mol）、氯甲基苯乙烯 52.3 g（0.34 mol）及甲基乙基酮 100 g，一邊攪拌一邊升溫至 75℃。接著，歷時 20 分鐘向保持在 75℃的反應容器中滴加 48%-NaOHaq。於滴加結束後，進而於 75℃下繼續攪拌 4 h。於 4 h 後，冷卻至室溫（25℃），加入甲苯 100 g，進而加入 10%HCl 進行中和。然後，藉由將水層分液而進行分離，進而利用水 300 m 進行 3 次分液清洗。藉由將所獲得的有機層蒸餾而進行濃縮，加入甲醇，使生成物再次沈澱。將沈澱過濾、乾燥，獲得下述結構式的硬化性樹脂。

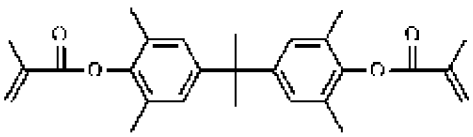
[化 37]



【0148】（比較例 1）

除了將所述實施例 12 中的 2,4,6-三(3',5'-第三丁基-4'-羥基苄基)1,3,5-三甲苯變更為 2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷 16.8 g（0.059 mol）以外，利用與所述實施例 12 同樣的方法實施合成，獲得下述結構式的硬化性樹脂。

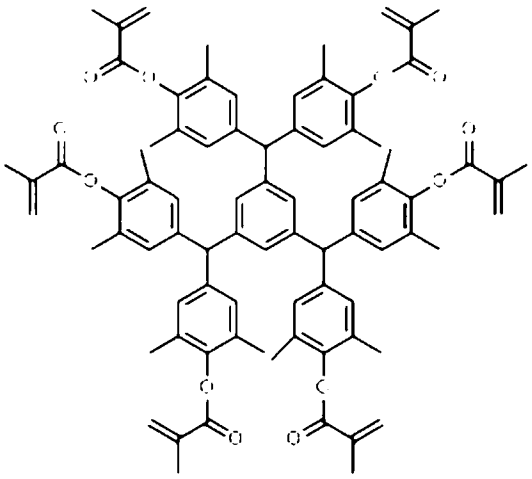
[化 38]



【0149】（比較例 2）

除了將所述實施例 1 中的對苯二甲醛變更為苯-1,3,5-三甲醛 16.2 g（0.1 mol）以外，利用與所述實施例 1 同樣的方法實施合成，獲得下述結構式的硬化性樹脂。

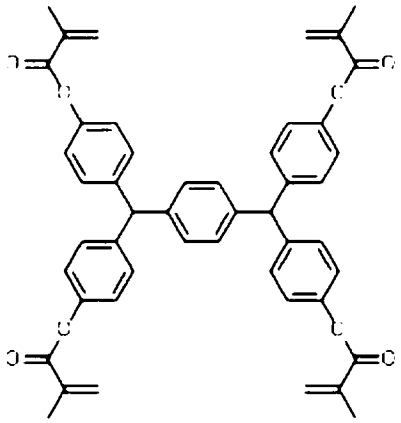
[化 39]



【0150】 （比較例 3）

除了將所述實施例 1 中的 2,6-二甲酚變更為苯酚 56.5 g（0.60 mol）以外，利用與所述實施例 1 同樣的方法實施合成，獲得下述結構式的硬化性樹脂。

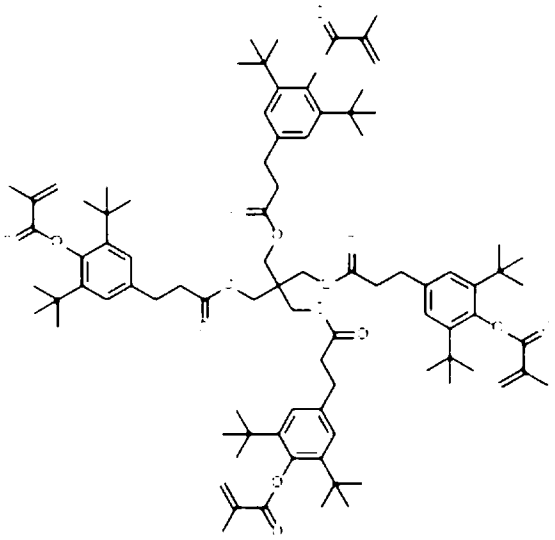
[化 40]



【0151】 （比較例 4）

於安裝有溫度計、冷卻管、攪拌機的 200 mL 燒瓶中，混合甲苯 20 g 及季戊四醇四[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]45.9 g（0.039 mol）並加熱至約 85℃。添加二甲基胺基吡啶 0.19 g（0.0016 mol）。於固體全部溶解後，緩緩添加甲基丙烯酸酐 38.5 g（0.25 mol）。一邊連續混合所獲得的溶液，一邊於 85℃的狀態下維持 3 小時。其次，將所獲得的溶液冷卻至室溫（25℃），歷時 30 分鐘滴加至 1 L 的燒杯中利用磁力攪拌器激烈攪拌的己烷 360 g 中。將所獲得的沈澱物減壓過濾後乾燥，獲得下述結構式的硬化性樹脂。

[化 41]



【0152】 ＜樹脂膜（硬化物）的製作＞

將實施例以及比較例中所獲得的硬化性樹脂（固體粉末）放入 5 cm 見方的正方形的模框中，利用不鏽鋼板夾持，設置於真空

壓製機。於常壓常溫下加壓至 1.5 MPa。其次，減壓至 10 torr 後，歷時 30 分鐘加溫至較熱硬化溫度高 50℃的溫度。進而靜置 2 小時後，緩緩冷卻至室溫（25℃）。其結果，製作平均膜厚為 100 μm 的均勻的樹脂膜（硬化物）。

再者，實施例 14（X 為烯丙基醚基）中，不進行硬化性樹脂單獨的均聚（交聯），因此僅進行硬化性樹脂的製造確認，未進行基於以下的樹脂膜（硬化物）的評價。

【0153】 ＜耐熱性的評價（玻璃轉移溫度）＞

對於所獲得的樹脂膜（硬化物），使用珀金埃爾默（PerkinElmer）製造的示差掃描熱量計（Differential Scanning Calorimeter，DSC）裝置（普利斯戴蒙德（Pyris Diamond）），自室溫（25℃）起於 20℃/分鐘的升溫條件下測定時可觀測到的發熱峰值溫度（熱硬化溫度）的觀測後，於較其高 50℃的溫度下保持 30 分鐘。接著，於 20℃/分鐘的降溫條件下將試樣冷卻至室溫（25℃），進而再次於 20℃/分鐘的升溫條件下升溫，測定樹脂膜（硬化物）的玻璃轉移溫度（Tg）（℃）。再者，作為玻璃轉移溫度（Tg），若為 100℃以上，則於實用上並無問題，較佳為 150℃以上。

【0154】 ＜耐熱性的評價（5%重量減少溫度）＞

使用理學股份有限公司製造的 TG-DTA 裝置（TG-8120），於 20 mL/min 的氮流下以 20℃/min 的升溫速度進行測定，測定 5%重量減少溫度（Td5）。再者，作為 5%重量減少溫度（Td5），若為 300℃以上，則於實用上並無問題，較佳為 350℃以上。

【0155】 ＜介電特性的評價＞

對於所獲得的樹脂膜（硬化物）的面內方向的介電特性，使用是德科技（Keysight·Technology）公司的網路分析儀 N5247A，並藉由分離式介電體共振器法，測定頻率 10 GHz 下的介電常數及介電損耗正切。再者，作為介電損耗正切，若為 10×10^{-3} 以下，則於實用上並無問題，較佳為 3.0×10^{-3} 以下，更佳為 2.5×10^{-3} 以下。另外，作為介電常數，若為 3.0 以下，則於實用上並無問題，較佳為 2.7 以下，更佳為 2.5 以下。

【0156】 [表 1]

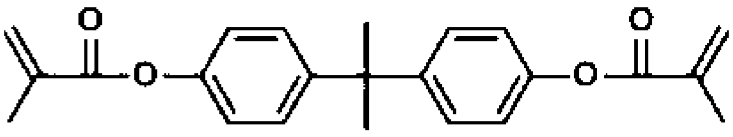
評價結果	實施例														比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	15	1	2	3	4
介電損耗正切（$\times 10^{-3}$）	2.9	2.0	2.5	2.2	2.8	1.9	2.2	2.0	1.9	1.9	1.7	2.0	1.9	3.0	3.2	無法製造膜	15.1	11.0
介電常數	2.6	2.3	2.3	2.2	2.6	2.1	2.3	2.2	2.1	2.2	2.0	2.3	2.2	2.5	2.8		2.8	3.1
Tg（℃）	210	190	200	140	148	200	210	200	200	190	195	190	200	185	90	280	190	95
Td5（℃）	390	375	380	380	340	375	385	380	375	380	380	345	375	380	370	370	370	340

【0157】 ＜硬化性樹脂組成物的製備＞

使用所述實施例中獲得的硬化性樹脂，按照表 2 及表 3 所示的組成進行調配（原料、調配量），獲得硬化性樹脂組成物。關於表 2 及表 3 中所示的硬化性樹脂，具體而言，將實施例 2 中獲得的硬化性樹脂設為硬化性樹脂（A1），將實施例 13 中獲得的硬化性樹脂設為硬化性樹脂（A2），將實施例 15 中獲得的硬化性樹脂設為硬化性樹脂（A3）。

再者，作為比較用，使用了下述結構式的市售品 4,4'-二亞異丙基二苯酚二甲基丙烯酸酯（西格瑪奧瑞奇（Sigma-Aldrich）公司製造）作為硬化性樹脂（A4）。

[化 42]



使用該些硬化性樹脂組成物，基於以下所示的條件（溫度、時間等），製備評價用試樣（樹脂膜（硬化物）），將該些作為實施例及比較例，進行評價。

【0158】 ＜樹脂膜（硬化物）的製作＞

將下述表 2 及表 3 中記載的調配內容的硬化性樹脂組成物放入 10 cm 見方的正方形的模框中，利用不鏽鋼板夾持，設置於真

空壓製機。於常壓 30℃下加壓至 1.5 MPa。其次，減壓至 10 torr 後，歷時 30 分鐘加溫至 100℃，靜置 1 小時。然後，歷時 30 分鐘加溫至 220℃，靜置 2 小時。然後，緩緩冷卻至室溫（25℃）。製作平均膜厚為 100 μm 的均勻的樹脂膜（硬化物）。

【0159】 ＜耐熱性的評價（玻璃轉移溫度）＞

對於所獲得的樹脂膜（硬化物），使用珀金埃爾默（PerkinElmer）製造的 DSC 裝置（普利斯戴蒙德（Pyris Diamond）），自室溫（25℃）起於 20℃/分鐘的升溫條件下測定時可觀測到的發熱峰值溫度（熱硬化溫度）的觀測後，於較其高 50℃的溫度下保持 30 分鐘。接著，於 20℃/分鐘的降溫條件下將試樣冷卻至室溫（25℃），進而再次於 20℃/分鐘的升溫條件下升溫，測定樹脂膜（硬化物）的玻璃轉移溫度（Tg）（℃）。再者，作為所述玻璃轉移溫度（Tg），若為 100℃以上，則於實用上並無問題，較佳為 150℃以上，更佳為 200℃以上。

【0160】 ＜耐熱性的評價（10%重量減少溫度）＞

對於所獲得的樹脂膜（硬化物），使用理學股份有限公司製造的 TG-DTA 裝置（TG-8120），於 20 mL/min 的氮流下以 20℃/min 的升溫速度進行測定，測定 10%重量減少溫度（Td10）。再者，作為 10%重量減少溫度，若為 400℃以上，則於實用上並無問題，較佳為 410℃以上，更佳為 420℃以上。

【0161】 ＜介電特性的評價＞

對於所獲得的樹脂膜（硬化物）的面內方向的介電特性，使

用是德科技（Keysight·Technology）公司的網路分析儀 N5247A，並藉由分離式介電體共振器法，測定頻率 10 GHz 下的介電常數及介電損耗正切。再者，作為所述介電損耗正切，若為 10.0×10^{-3} 以下，則於實用上並無問題，較佳為 3.0×10^{-3} 以下，更佳為 2.5×10^{-3} 以下。另外，作為所述介電常數，若為 3.0 以下，則於實用上並無問題，較佳為 2.7 以下，更佳為 2.5 以下。

【0162】 ＜阻燃性的評價＞

將樹脂膜切斷成寬 13 mm、長 100 mm 的長條狀來作為阻燃性評價用試驗片。進行 UL94、20 mm 垂直燃燒試驗，按照以下標準進行評價。再者，阻燃性若為 V-1，則於實用上並無問題，較佳為 V-0。

○：UL94 為 V-0

△：UL94 為 V-1

×：UL94 未滿 V-1

【0163】 關於下述表 2 及表 3 中的略稱，以下示出詳情。

V5：片山化學工業股份有限公司製造的 V5（9,10-二氫-9-氧雜-10-乙烯基-10-磷雜菲-10-氧化物）

OP930：日本科萊恩（Clariant Japan）股份有限公司製造的 OP930（鋁三(二乙基次膦酸酯)）

PX-200：大八化學工業股份有限公司製造的 PX-200（間苯二酚雙(二-2,6-二甲苯基磷酸酯)）

DT-4000：日本龍紮沙（Lonza Japan）股份有限公司製造的

DT-4000（二環戊二烯型氰酸酯樹脂）、

SA9000：沙特（SABIC）日本聯合公司製造的 SA9000（末端甲基丙烯醯基改質聚苯醚樹脂）

BMI-5100：大和化成工業股份有限公司製造的 BMI-5100（3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺）

【0164】 [表 2]

		實施例16	實施例17	實施例18	實施例19	實施例20	實施例21	實施例22	實施例23	實施例24	實施例25	實施例26	實施例27
A	A1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	A2												
	A3												
	A4												
B	α,α'-雙(第三丁基過氧化)二異丙基苯	5			5	5	5	0.01	0.1	10	20	25	5
	2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧化)己烷		5										
	1,1-雙(第三丁基過氧化)環己烷			5									
C	V5	20	20	20				20	20	20	20	20	0.1
	OP930				20								
	PX-200					20							
	9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物						20						
D	DT-4000												
	SA9000												
	BMI-5100												
	三烯丙基異三聚氰酸酯												
性能	介電損耗正切（$\times 10^{-3}$）	2.4	2.4	2.4	2.4	2.5	5.2	2.2	2.2	2.5	2.6	2.8	2.2
	介電常數	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	3.0	2.4	2.4	2.5	2.6	2.7	2.4
	玻璃轉移溫度（℃）	200	200	195	200	200	195	195	200	202	200	200	200
	10%重量減少溫度（℃）	420	422	400	420	422	410	405	410	425	425	425	420
	阻燃性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△

【0165】 [表 3]

		實施例28	實施例29	實施例30	實施例31	實施例32	實施例33	實施例34	實施例35	實施例36	實施例37	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
A	A1	100	100	100	100			100	100	100	100	100	100	100	
	A2					100									
	A3						100								
	A4														100
B	α,α'-雙(第三丁基過氧化)二異丙基苯	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		5		5
	2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧化)己烷														
	1,1-雙(第三丁基過氧化)環己烷														
C	V5	1	50	100	200	20	20	20	20	20	20			20	20
	OP930														
	PX-200														
	9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物														
D	DT-4000							50							
	SA9000								50						
	BMI-5100									50					
	三烯丙基异三聚氰酸酯										50				
性能	介電損耗正切（$\times 10^{-3}$）	2.2	2.4	3.0	3.0	2.0	3.0	2.4	2.4	2.3	2.4	2.0	2.2	2.4	18
	介電常數	2.4	2.5	2.7	2.8	2.4	2.6	2.5	2.5	2.5	2.5	2.3	2.4	2.5	3.0
	玻璃轉移溫度（℃）	200	200	190	180	205	190	210	205	210	220	190	198	190	90
	10%重量減少溫度（℃）	420	420	410	410	420	420	420	425	423	420	380	400	345	380
	阻燃性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	△	○

【0166】 註）所述表 2 及表 3 中，只要無特別說明，則調配量的單位為「份」。

【0167】 根據所述表 1 的評價結果，可確認實施例中藉由使用硬化性樹脂而獲得的硬化物可實現耐熱性及低介電特性的併存，為

實用上無問題的水準。

【0168】 另一方面，根據所述表 1 的評價結果，亦確認了比較例 1 中，作為交聯基的 X 為兩個，因此玻璃轉移溫度（Tg）低，耐熱性差。確認了比較例 2 中交聯奇數為 6，Tg 高，具有耐熱性，另一方面，確認了硬化物的柔軟性或耐脆性差，無法形成作為評價用試樣的樹脂膜，於實用上存在問題。另外，確認了比較例 3 中由於硬化性樹脂的結構中無相當於 Ra 的取代基，因此立體阻礙少，隨著分子運動性變高，介電損耗正切變得非常高，比較例 4 中由於硬化性樹脂的中心結構中具有酯基（氧鍵），因此介電損耗正切及介電常數變高，另外，硬化性樹脂的中心結構（相當於 Z）的碳數大至 17，因此交聯密度變低，Tg 變低，耐熱性差。再者，比較例 4 中，硬化性樹脂的結構中相當於 Ra 的取代基為第三丁基，藉此加熱時容易熱分解，顯示出 5%重量減少溫度（Td5）低的傾向。

【0169】 根據所述表 2 及表 3 的評價結果，可確認所有的實施例中，藉由使用所需的硬化性樹脂組成物，所獲得的硬化物可實現阻燃性、耐熱性及低介電特性的提高，為實用上無問題的水準。

【0170】 另一方面，根據所述表 3 的評價結果，比較例 5 中僅使用（A）成分，比較例 6 中使用（A）成分及（B）成分，比較例 7 中僅使用（A）成分及（C）成分，比較例 8 中使用利用了不具有所需的結構的硬化性樹脂的硬化性樹脂組成物來製作硬化物，因此無法獲得一次性滿足阻燃性、耐熱性及低介電特性的全部者。

尤其是比較例 5 及比較例 7 中，由於不使用作為自由基聚合起始劑的（B）成分，因此反應性降低，觀察到高溫加熱時的重量減少，確認了耐熱性差。另外，比較例 5 及比較例 6 中，由於未調配作為阻燃劑的（C）成分，因此確認了阻燃性差。另外，比較例 8 中，由於使用了不具有所需的結構的硬化性樹脂來代替（A）成分，因此交聯基的極性基的分子運動性變高，介電損耗正切變得非常高，另外，確認了由於交聯基數為兩個，耐熱性亦差。

[產業上的可利用性]

【0171】 本發明的硬化性樹脂、使用含有所述硬化性樹脂的硬化性樹脂組成物而獲得的硬化物由於阻燃性、耐熱性及低介電特性優異，因此能夠較佳地用於耐熱構件或電子構件，尤其是能夠較佳地用於預浸體、電路基板、增層膜、增層基板等、或接著劑或抗蝕劑材料。另外，亦能夠較佳地用於纖維強化樹脂的基體樹脂，適合作為高耐熱性的預浸體。

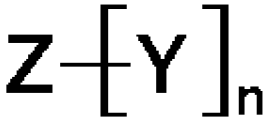
【符號說明】

【0172】

無

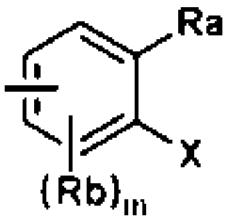
【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種硬化性樹脂，其特徵在於由下述通式（1）所表示；



（1）

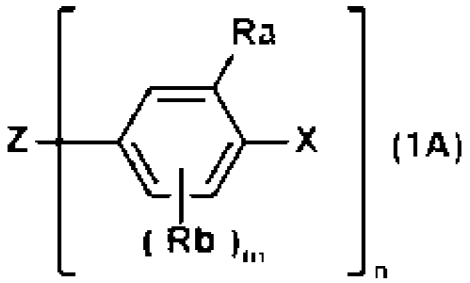
（所述通式（1）中，Z 為碳數 2～15 的烴，Y 為下述通式（2）所表示的取代基，n 表示 3～5 的整數，



（2）

所述通式（2）中，Ra 及 Rb 分別獨立地由碳數 1～12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基表示，m 表示 0～3 的整數，X 表示(甲基)丙烯醯氧基或乙烯基苄基醚基）。

【請求項2】 如請求項 1 所述的硬化性樹脂，其中所述通式（1）由下述通式（1A）所表示；



。

【請求項3】 如請求項 1 或請求項 2 所述的硬化性樹脂，其中所述 n 為 4。

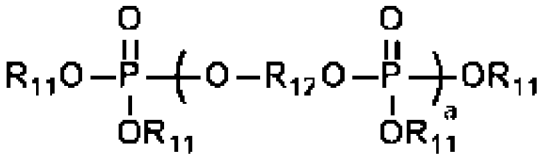
【請求項4】 如請求項 1 或請求項 2 所述的硬化性樹脂，其中所述 Z 為脂肪族烴。

【請求項5】 一種硬化性樹脂組成物，含有如請求項 1 至請求項 4 中任一項所述的硬化性樹脂、自由基聚合起始劑(B)及阻燃劑(C)。

【請求項6】 如請求項 5 所述的硬化性樹脂組成物，進而含有如請求項 1 至請求項 4 中任一項所述的硬化性樹脂以外的硬化性樹脂（D）。

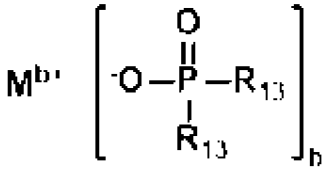
【請求項7】 如請求項 5 或請求項 6 所述的硬化性樹脂組成物，其中所述（B）成分是二烷基過氧化物系的有機過氧化物。

【請求項8】 如請求項 5 或請求項 6 所述的硬化性樹脂組成物，其中所述（C）成分含有下述通式（P-1）～通式（P-5）中的任一者所表示的磷系阻燃劑；



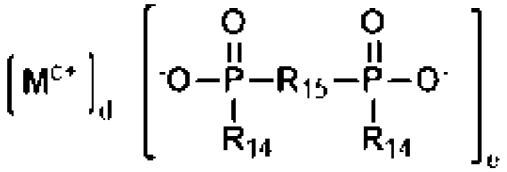
（P－1）

（所述通式（P-1）中，R_{11} 分別獨立地表示碳數 1～12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，R_{12} 表示伸烷基或伸芳基，a 表示 0～3 的整數）



（P－2）

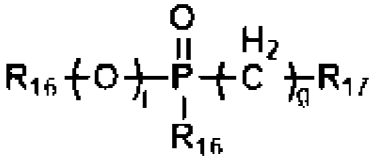
（所述通式（P-2）中，R_{13} 分別獨立地表示碳數 1～12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，M^{b+}表示 b 價的金屬離子，b 表示 1～3 的整數）



（P－3）

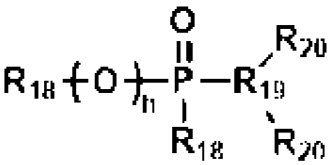
（所述通式（P-3）中，R_{14} 分別獨立地表示碳數 1～12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，R_{15} 表示伸烷基或伸芳基，M^{c+}表示 c 價的金屬離子，c、d 及 e 分別獨立地表示 1～3 的整數，滿足

c×d=2×e）



（P－4）

（所述通式（P-4）中，R_{16} 分別獨立地表示碳數 1～12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，可與磷原子一起形成環狀結構，R_{17} 表示乙烯基、乙烯基苄基或(甲基)丙烯醯氧基，f 及 g 分別獨立地表示 0 或 1）



（P－5）

（所述通式（P-5）中，R_{18} 分別獨立地表示碳數 1～12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，可與磷原子一起形成環狀結構，R_{19} 表示具有伸芳基結構的二價基，R_{20} 表示(甲基)丙烯醯氧基、乙烯基苄基醚基或烯丙基醚基，h 表示 0 或 1）。

【請求項9】 如請求項 6 所述的硬化性樹脂組成物，其中所述（D）成分是選自由環氧樹脂、酚樹脂、活性酯樹脂、氰酸酯樹脂、馬來醯亞胺樹脂、苯並噁嗪樹脂、聚苯醚樹脂及乙烯基樹脂所組成的群組中的至少一種硬化性樹脂。

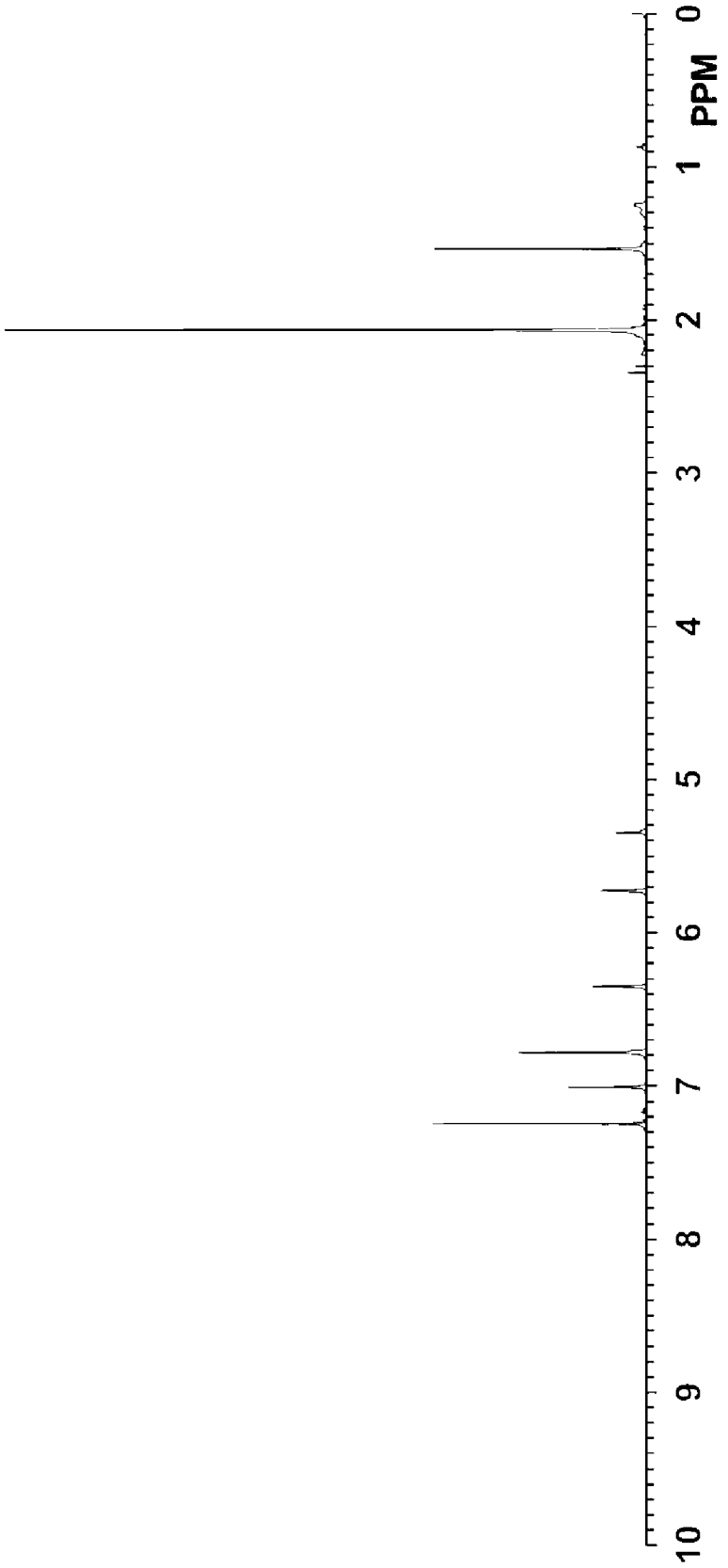
【請求項10】　一種硬化物，是使如請求項 5 至請求項 9 中任一項所述的硬化性樹脂組成物發生硬化反應而獲得。

【請求項11】　一種清漆，是利用有機溶劑將如請求項 5 至請求項 9 中任一項所述的硬化性樹脂組成物稀釋而成者。

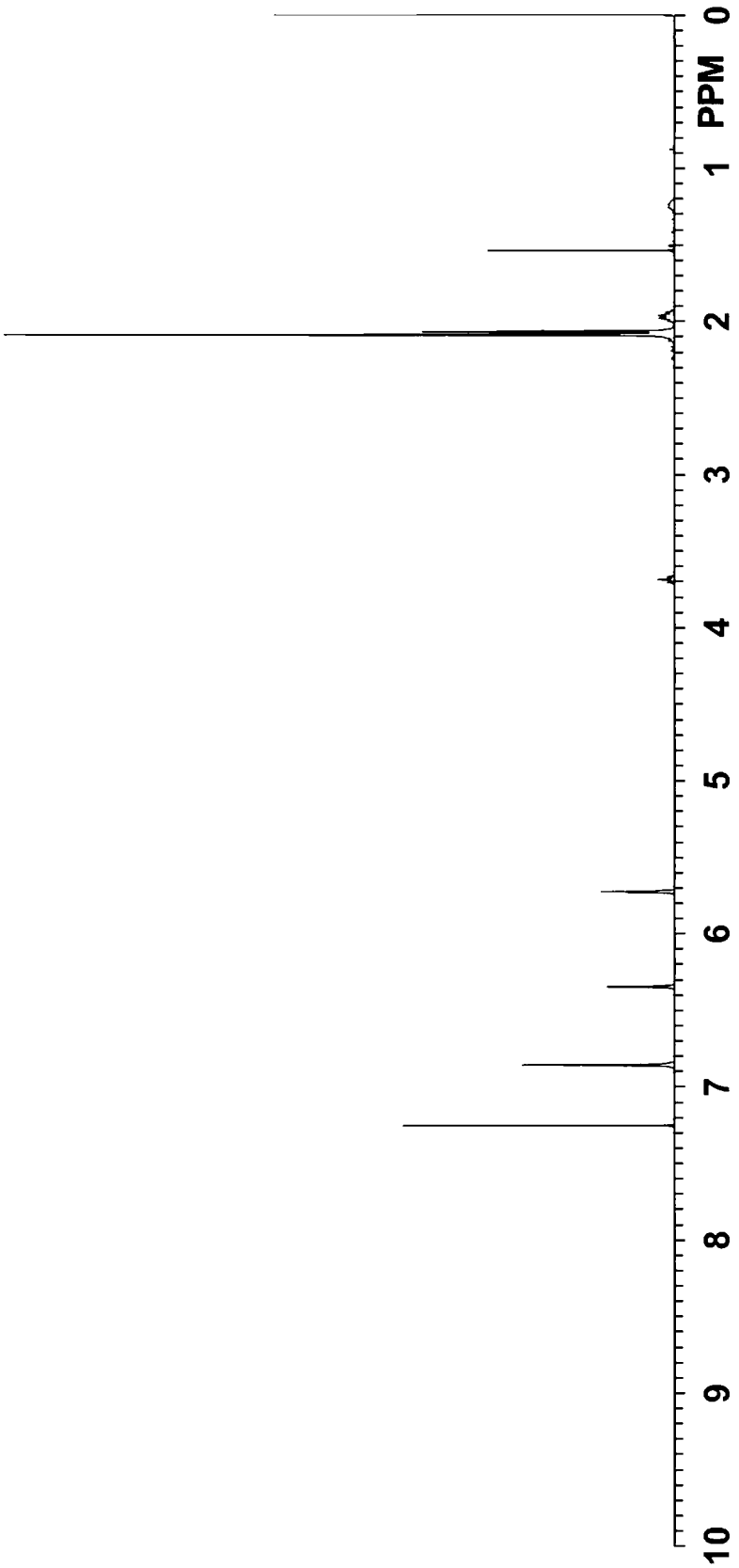
【請求項12】　一種預浸體，具有增強基材、以及含浸於所述增強基材中的如請求項 11 所述的清漆的半硬化物。

【請求項13】　一種電路基板，是將如請求項 12 所述的預浸體及銅箔積層，並進行加熱壓接成型而獲得。

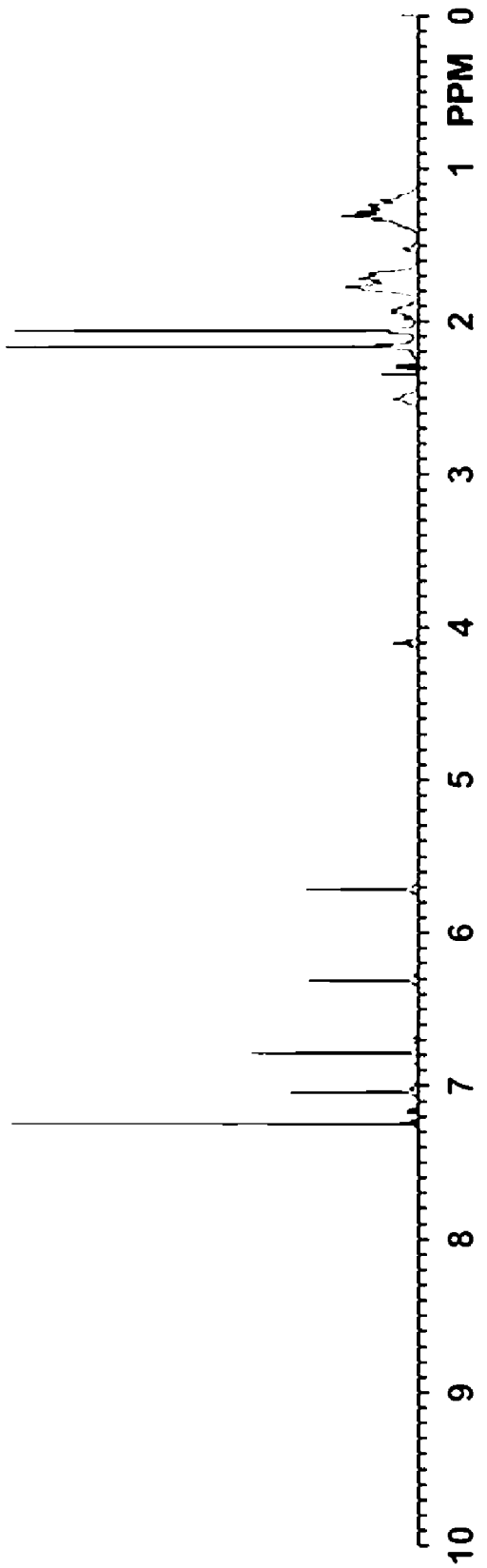
【發明圖式】



【圖1】



【圖2】



【圖3】