（此處由本局於收文時黏貼條碼）

753056

發明專利說明書 200426190

（本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：93114468

※申請日期：93 年 05 月 21 日　　※IPC 分類：C08L63/00

壹、發明名稱：

(中) 環氧樹脂組成物

(外) エポキシ樹脂組成物

Epoxy resin composition

貳、申請人：(共 1 人)

1.姓　名：（中）旭化成化學股份有限公司

（英）ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION

代表人：（中）1.藤原健嗣

（英）

地　址：（中）日本國東京都千代田區有樂町一一一一二　日比谷三井大樓

（英）日本国東京都千代田区有楽町１－１－２　日比谷三井ビル

國籍：（中英）日本　JAPAN

參、發明人：(共 4 人)

1.姓　名：（中）內田浩司

（英）UCHIDA, HIROSHI

地　址：（中）日本國神奈川縣橫濱市戶塚區上倉田町二二二一一

（英）

2.姓　名：（中）鬼塚賢三

（英）ONIZUKA, KENZO

地　址：（中）日本國神奈川縣川崎市川崎區江川二一一四－二〇－一〇三

（英）

3.姓　名：（中）高田義彥

（英）TAKADA, YOSHIHIKO

地　址：（中）日本國神奈川縣橫濱市港北區綱島上町一一一

（英）

4.姓　名：（中）常盤哲司

753056

（英）TOKIWA, TETSUJI

地　址：（中）日本國千葉縣袖浦市福王台三－一一－四三

（英）日本国千葉県袖ヶ浦市福王台３－１１－４３

肆、聲明事項:

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利□主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數　順序註記】

1.日本　；2003/05/22；2003-145423 ☑有主張優先權

753056

（英）TOKIWA, TETSUJI

地　址：（中）日本國千葉縣袖浦市福王台三－一一－四三

（英）日本国千葉県袖ヶ浦市福王台３－１１－４３

肆、聲明事項:

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利□主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數　順序註記】

1.日本　；2003/05/22；2003-145423 ☑有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關，含有適合做爲印刷配線基板等之絕緣材料的聚苯烯基醚之環氧樹脂組成物、及環氧樹脂組成物溶液；使用有機溶劑將此環氧樹脂組成物溶解而成之清漆；將此清漆浸漬於基板而成之預成板；使用此預成板而得之層合板；含聚苯烯基醚之環氧樹脂組成物、與含有金屬箔之硬化性樹脂的金屬箔複合物；含環氧樹脂硬化性組成物之薄膜；以及使用此等之印刷配線板、電子裝置者。

【先前技術】

印刷配線基板用之絕緣材料中，成本效率優越的環氧樹脂廣泛被使用，由於近年來配線之高密度化，更要求高功能化；其一爲在衛星通訊等之高週波領域所使用的印刷配線基板中，爲防止信號之延遲，要求低介電常數、低介質損耗因數等之介電特性優越的絕緣材料；滿足此要求的方法之一爲，使用含有聚苯烯基醚之環氧樹脂組成物時，可得顯示優越介電特性之層合板；而且在特開昭58-219217號公報、特開平09-291148號公報上有，聚苯烯基醚中含有環氧基，可使樹脂之熔融黏度下降，能提升加工性及黏著性等之物性的記載。

一般而言，層合板係，將樹脂溶液(清漆)浸漬於玻璃纖維等之基材，乾燥製成預成板，將此預成板與銅箔等之金屬箔的層合物，加壓加熱製作而成；如上述特開昭58-

(2)

219217號公報、特開平09-291148號公報上之記載，一般將含聚苯烯基醚的環氧樹脂組成物調製成清漆之際，所使用的溶媒有，使聚苯烯基醚溶解之溶媒的二氯甲烷、氯仿等鹵系溶媒，苯、甲苯、二甲苯等芳香族溶媒等等；此等可單獨或以兩種以上之混合溶媒使用。

但是，鹵系溶劑恐對環境造成影響，使用上有限制；另一方面，使用芳香族系溶劑之甲苯時，會使聚苯烯基醚膠化、或爲防止膠化必要使清漆維持於高溫而浸漬於基材等，在預成板之製造上招致障礙。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

本發明以提供，可克服上述之各項問題，對製作預成板中泛用之酮類的長期穩定性良好、加工性優越，而且在硬化過程中不會引起相分離，黏著性及耐熱性高，具有優異之介電特性的環氧樹脂組成物爲目的。

[課題之解決手段]

本發明之工作同仁，爲解決上述課題，經深入探討不斷研究之結果，發現使用具有特定分子量之聚苯烯基醚，能獲得使用酮類爲溶劑之清漆；進而，更驚奇的，藉由將具特定分子量之聚苯烯基醚環氧化，發現對酮類的溶類性有顯著之穩定化；而且發現，在改性的環氧樹脂中含有多功能環氧樹脂，能解除硬化過程中之相分離，可特別的提

(3)

升做爲層合板及薄膜之特性。

又，藉由含有籠狀矽倍半氧化物化合物、與籠狀矽倍半氧化物化合物之部份開裂結構物的至少一種，能跳躍的改善加工性，完成本發明。

即，本發明之型態如下所述。

(1)一種環氧樹脂組成物，其特徵爲含有，數平均分子量爲1000~4000、由GPC求得之分子量20000以上的成份實質上在20%以下之聚苯烯基醚、與環氧樹脂者。

(2)一種環氧樹脂組成物，其特徵爲含有，數平均分子量1000~4000，實質上不含由GPC求得之分子量20000以上的成份之聚苯烯基醚，與環氧樹脂者。

(3)一種環氧樹脂組成物，其特徵爲含有，數平均分子量1000~4000，實質上不含由GPC求得之分子量300以下的成份之聚苯烯基醚、與環氧樹脂者。

(4)一種環氧樹脂組成物，其特徵爲含有，數平均分子量爲1000~4000、實質上不含由GPC求得之分子量20000以上的成份、及分子量300以下的成份之聚苯烯基醚、與環氧樹脂者。

(5)如(1)~(4)項中任一項記載之環氧樹脂組成物，其中聚苯烯基醚具有相當於1分子爲平均1.2個以上之酚性羥基者。

(6)如(1)~(5)項中任一項記載之環氧樹脂組成物，其中環氧樹脂爲含有5重量%以上之多功能環氧樹脂者。

(7)一種環氧樹脂組成物之酮溶液，其特徵爲含有10

(4)

重量%以上的(1)~(6)項中任一項記載之環氧樹脂組成物，於室溫下實質上沒有固形物存在者。

(8)一種環氧化聚苯烯基醚樹脂，其特徵爲，藉由數平均分子量爲1000~4000之聚苯烯基醚的酚性羥基、與環氧化合物或環氧樹脂之環氧基反應而得者。

(9)一種環氧化聚苯烯基醚樹脂，其特徵爲，相當於1分子平均具有3個以上之環氧基者。

(10)一種環氧化聚苯烯基醚樹脂，其特徵爲，數平均分子量爲3200~10000者。

(11)一種環氧化聚苯烯基醚樹脂，其特徵爲，聚苯烯基醚之骨架部份的比例爲30~90重量%者。

(12)如(10)或(11)項記載之環氧化聚苯烯基醚樹脂，其中相當於1分子平均具有3個以上之環氧基者。

(13)如(11)項記載之環氧化聚苯烯基醚樹脂，其中數平均分子量爲3200~10000者。

(14)一種環氧化聚苯烯基醚樹脂，其特徵爲相當於1分子平均具有3個以上之環氧基；數平均分子量爲3200~10000；聚苯烯基醚之骨架部份的比例爲30~90重量%者。

(15)如(8)~(14)項中任一項記載之環氧化聚苯烯基醚樹脂，其中環氧化聚苯烯基醚樹脂之酚性羥基爲10meq/kg以下者。

(16)一種環氧樹脂組成物，其特徵爲含有(8)~(14)項中任一項記載之環氧化聚苯烯基醚樹脂，與環氧樹脂者。

(5)

(17)一種具有溶解於酮類之特性的環氧樹脂組成物，其特徵爲含有(8)~(14)項中任一項記載之環氧化聚苯烯基醚樹脂、與環氧樹脂者。

(18)一種環氧樹脂組成物之酮溶液，其特徵爲含有10重量%以上的(16)項記載之環氧樹脂組成物，於室溫下實質上沒有固形物存在者。

(19)如(16)項記載之環氧樹脂組成物，其中含有25重量%以上的環氧化聚苯烯基醚樹脂者。

(20)一種環氧樹脂組成物，其特徵爲含有(16)項記載之環氧樹脂組成物與，做爲阻燃劑之溴化環氧樹脂、含環氧基之磷氮烯化合物、磷酸酯、縮合磷酸酯、膦化合物之醌衍生物的至少一種以上者。

(21)如(20)項記載之環氧樹脂組成物，其中含有環氧化聚苯烯基醚樹脂40~90重量%、阻燃劑10~50重量%，環氧樹脂0.1~30重量%者。

(22)如(20)或(21)項記載之環氧樹脂組成物，其中環氧樹脂爲含有具噁唑烷酮環之環氧樹脂者。

(23)如(1)~(7)、(16)、及(19)~(22)項中任一項記載之環氧樹脂組成物，其中更含有有籠狀矽倍半氧化物化合物與籠狀矽倍半氧化物化合物之部份開裂結構物的至少一種者。

(24)如(1)~(7)、(16)、及(19)~(22)項中任一項記載之環氧樹脂組成物，其中更含有環氧樹脂之硬化劑者。

(25)一種硬化物，其特徵爲由(24)項記載之環氧樹脂

組成物所成，爲實質上無相分離的均勻者。

(26)一種環氧樹脂組成物，其特徵爲在(8)~(14)項中任一項記載的環氧化聚苯烯基醚樹脂中，更含有環氧樹脂之硬化劑者。

(27)一種電子構件，其特徵爲含有選自樹脂清漆、預成板、硬化性樹脂金屬箔複合物、薄膜、層合板、多層印刷配線板、密封用樹脂組成物、黏著劑用硬化性樹脂組成物之(1)~(7)、(16)、(17)及(19)~(25)項記載的環氧樹脂組成物者。

(28)一種電子構件，其特徵爲含有選自樹脂清漆、預成板、硬化性樹脂金屬箔複合物、薄膜、層合板、多層印刷配線板、密封用樹脂組成物、黏著劑用硬化性樹脂組成物之(8)~(14)項中任一項記載之環氧化聚苯烯基醚樹脂者。

(29)一種電子裝置，其特徵爲由(27)或(28)項記載之電子構件所成者。

(30)一種製造方法，係環氧化聚苯烯基醚樹脂之製造方法者；其特徵爲包含，數平均分子量爲1000~4000之聚苯烯基醚的酚性羥基、與環氧化合物或環氧樹脂之環氧基反應者。

[發明之實施型態]

詳細說明本發明如下。

本發明所用之聚苯烯基醚樹脂，數平均分子量限制於

1000~4000之範圍，而且分子量20000以上之成份實質上在20%以下；所謂分子量20000之成份實質上在20%以下，係指於以 GPC 測定分子量中，分子量20000以上之尖峰的檢測面積在20%以下之意；所謂實質上不含分子量20000以上之成份，係指於以 GPC 測定分子量中，尖峰檢測開始之分子量爲20000以下者之意。

又，本發明所用之聚苯烯基醚樹脂，數平均分子量限制於1000~4000之範圍，而且實質上不含分子量300以下之成份；所謂實質上不含分子量300以下之成份，係指於以GPC 測定分子量中，尖峰檢測結束之分子量爲300以上者之意。

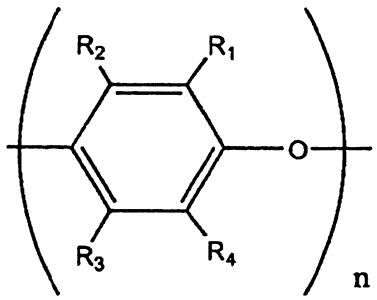
本發明所用聚苯烯基醚樹脂之數平均分子量，限制於1000~4000的範圍，以1500~4000較適合，以2000~4000更佳，以2400~4000最理想；上述數平均分子量在4000以下時，樹脂組成物之熔融黏度低、加工性良好；又，上述數平均分子量在1000以上時，可防止樹脂組成物之介電常數上升；上述數平均分子量在1000~4000之範圍內愈高，則防止樹脂組成物的介電常數上升之效果愈大。

又，藉由分子量20000以上之成份實質上爲20%以下，聚苯烯基醚樹脂對丙酮、甲乙酮等酮類之溶解性良好，可製作使用酮類溶劑的清漆；較適合的是實質上不含分子量20000以上之成份，更佳的是實質上不含分子量10000以上之成份，聚苯烯基醚樹脂對酮類，能保持長期穩定的溶解性。

(8)

又，聚苯烯基樹脂，藉由實質上不含分子量300以下之成份，能提升樹脂組成物的耐熱性、與防止介電常數之上升。

上述聚苯烯基醚樹脂有，例如以下述式(1)所示之結構單位所構成者；具體的有，聚(2，6-二甲基-1，4-苯烯基氧化物)等等。



(1)

(式中，n 爲正整數；R_1~R_4爲氫原子或碳原子數1~3之烴基；R_1~R_4爲相同或相異者均可。)

通常聚苯烯基醚樹脂，係藉由聚合反應而製得；所謂藉由聚合反應而製得，係指例如美國專利第4059568號說明書等所揭示的，在銅催化劑、胺催化劑下，使用含氧氣體將酚性化合物氧化聚合之方法；但是，以此方法所得之聚苯烯基醚樹脂的數平均分子量爲10000~30000者。

本發明之數平均分子量爲1000~4000的範圍之聚苯烯基醚樹脂，係使用上述數平均分子量大的市售品，調製成數平均分子量在上述範圍者；上述聚苯烯基醚樹脂之分子量的調製，例如學術文獻「有機化學雜誌，第34期第297~303頁，1968年」所揭示者；將數平均分子量大的聚苯烯基醚樹脂，在游離基引發劑之存在下，與雙酚 A、四

甲基雙酚 A、四甲基聯苯、二羥基二苯基醚、苯酚酚醛、甲酚酚醛等之聚酚性化合物反應，進行上述聚苯烯基樹脂的再分配反應使分子量降低，可得數平均分子量爲1000~4000之範圍的聚苯烯基醚樹脂。

上述游離基引發劑有，二異丙苯基過氧化物、叔丁基異丙苯基過氧化物、二叔丁基過氧化物、2，5-二甲基-2，5-二叔丁基異丙苯基過氧己炔-3、2，5-二甲基-2，5-二叔丁基過氧己炔、α，α'-雙(叔丁基過氧-間-異丙基)苯[亦稱爲1，4(或1，3)-雙(叔丁基過氧異丙基)苯]、過氧化苯甲醯等之過氧化物等等。

數平均分子量爲1000~4000之聚苯烯基醚，可在實施通常之聚苯烯基醚的製法之途中，於聚合度較低時停止反應的方法製造；或以兩種以上之醇混合溶媒及特定之胺化合物爲催化劑，亦可有效製得。

獲得實質上不含分子量20000以上之成份的聚苯烯基醚，有效施行上述之再分配反應極爲重要；例如第一次再分配反應後，更添加游離基引發劑及/或聚酚性化合物，可完成再分配反應；或將所得之數平均分子量1000~4000的聚苯烯基醚單獨溶於甲乙酮、丙酮等酮類後，不溶物以過濾等方法去除亦可。

在實質上不含分子量300以下之成份的情況，例如將所得數平均分子量1000~4000之聚苯烯基醚，使用甲醇等溶劑洗淨亦可。

又，所得聚苯烯基醚之酚性羥基，以1分子相當1.2個

以上爲宜，1.4個以上更佳，以1.6個以上最適合；酚性羥基之量太少時，會導致硬化時之缺陷而成不均勻的硬化物。

每1分子具有1.2個以上之酚性羥基的聚苯烯基醚，如上所述將其與聚酚性化合物反應，再分配反應可製得；或在通常之聚苯烯基醚的製法中，預先將雙酚 A、四甲基雙酚 A、四甲基聯苯、二羥基二苯基醚、苯酚酚醛、甲酚酚醛等聚酚性化合物加料，亦可製得。

本發明中使用之所謂環氧化合物，係指環氧氯丙烷等之鹵化環氧丙基而言；本發明中所用之環氧樹脂爲分子內具有2個以上的環氧基者，例如雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、受阻型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、三苯基甲烷型環氧樹脂、苯酚酚醛型環氧樹脂、甲酚酚醛型環氧樹脂、及將此等鹵化之環氧樹脂等等。

本發明中使用之所謂多功能環氧樹脂，係指分子中具有3個以上之環氧基的環氧樹脂；所使用之多功能環氧樹脂，只要分子中具有3個以上的環氧基，任何一種均可使用；例如苯酚酚醛環氧樹脂、甲酚酚醛環氧樹脂、萘酚酚醛環氧樹脂、雙酚 A 酚醛環氧樹脂、二環戊二烯/苯酚環氧樹脂、脂環式胺環氧樹脂、脂肪族胺環氧樹脂中之一種單獨或兩種以上併用均可；上述所示之多功能環氧樹脂，對環氧樹脂全體以至少含有5重量%爲宜，以10重量%以上更適合，以含有20重量%以上最佳；多功能環氧樹脂低

於5重量%時，硬化物會造成相分離，層合板、薄膜之黏著性、耐熱性、比含多功能環氧樹脂5重量%以上者爲佳。

本發明之環氧化聚苯烯基醚樹脂，以分子中平均具有3個以上之環氧基者較爲適合；以分子中平均具有5個以上的環氧基者最理想；分子中平均具有3個以上之環氧基時，與其他之環氧樹脂的相溶性優越；又，硬化速度快，硬化時進入其他之環氧樹脂的交聯結構中，不會引起相分離；而且分子中含有多數之極性基，容易溶解於丙酮溶液之極性溶劑；環氧化聚苯烯基醚樹脂中，含有環氧化聚苯烯基醚。

本發明之環氧化聚苯烯基醚樹脂中的聚苯烯基醚骨架部份之比例，以30~90重量%較爲適合，以40~80重量%更佳，以50~60重量%最理想；聚苯烯基醚之骨架部份的比例愈高，防止樹脂組成物之介電常數上升的效果愈大；因此，以30重量%以上較適合，以40重量%以上更佳，以50重量%以上最理想；聚苯烯基醚之骨架部份的比例在90重量%以下時，爲本發明之樹脂組成物的特徵之在室溫下顯現對酮類的溶解性；以80重量%以下更佳，以60重量%以下最理想。

本發明之環氧化聚苯烯基醚樹脂，數平均分子量以3200~10000較適合；以3500~8500更佳，以5000~7000最理想；數平均分子量在10000以下時，熔融黏度低，加工性良好；以8500以下更佳，以7000以下最理想；數平均分子

量在3200以上，可獲得電特性之良好者，以3500以上更佳，以5000以上最理想；環氧化聚苯烯基醚樹脂中之聚苯烯基醚骨架部份的比例相同時，數平均分子量之大者能獲得良好的電特性；例如，聚苯烯基醚之骨架部份的比例，爲溶解於酮溶液之下限比例的30重量%時，雖數平均分子量在3200者亦可獲得良好之電特性，但3500者之電特性更佳，數平均分子量在5000者之電特性最理想。

在獲得環氧化聚苯烯基醚樹脂方面，可藉由聚苯烯基醚與環氧化合物反應而得；例如藉由聚苯烯基醚與環氧氯丙烷以既知的方法反應而得；在對聚苯烯基醚之酚性羥基爲1倍以上，以5倍以上更佳的環氧氯丙烷中，將上述聚苯烯基醚溶解後，添加 NaOH、KOH 等鹼金屬之氫氧化物即可；鹼氫氧化物之量，對酚性氫氧化物，使用1當量以上，反應條件爲在50~100℃下反應1~10小時；使所得組成物以水洗或過濾去除生成之鹽，將未反應之環氧氯丙烷揮發回收，加入甲醇等弱溶劑，藉由析出而得。

又，環氧化聚苯烯基醚樹脂，亦可將聚苯烯基醚與環氧樹脂，在酚性羥基與環氧基之反應的催化劑存在下，於100~200℃反應1~20小時，將未反應之環氧樹脂去除而得。

催化劑有，例如使用氫氧化鈉、氫氧化鉀等之氫氧化物；甲基鈉、丁基鈉等之烷基鹽；四丁基銨氯化物、四甲基銨溴化物等之季銨鹽；以及四苯基鏻溴化物、戊基三苯基鏻溴化物等之鏻鹽；2-甲基咪唑、2-甲基-4-咪唑等之咪

唑系；N，N-二乙基乙醇胺等之胺類；氯化鉀等等之一種以上；此時所使用的環氧樹脂，爲分子內具有2個以上之環氧基的環氧樹脂即可，例如雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、受阻型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、三苯基甲烷型環氧樹脂、苯酚酚醛型環氧樹脂、甲酚酚醛型環氧樹脂、以及此等鹵化之環氧樹脂等等；又，聚乙二醇、聚丙二醇、丁烷二醇、己烷二醇、環己烷二甲醇等之二環氧丙基醚等等；此等可以單獨或兩種以上併用；在去除未反應之環氧樹脂中，例如有在溶解於甲苯等溶劑後，添加大過量之甲醇，將析出的環氧化聚苯烯基醚樹脂過濾之方法。

在獲得本發明之每1分子具有平均3個以上的環氧基之環氧化聚苯烯基醚樹脂中，環氧樹脂所含多功能環氧基至少爲5重量%，以10重量%更佳，以含有20重量%以上最理想；含有多功能環氧樹脂愈多，所得環氧化聚苯烯基醚樹脂之環氧基的平均個數愈增加；在聚苯烯基醚與環氧樹脂反應時，以使用兩種以上之環氧樹脂較爲適合；特別是，分別使用多功能環氧樹脂與2功能之環氧樹脂的一種以上爲佳；多功能環氧樹脂，從增加所得環氧化聚苯烯基醚樹脂之環氧基的個數之點而言雖然適合，但是將聚苯烯基醚溶解於反應系相當困難；又，藉由與聚苯烯基醚之反應，容易引起膠化；因而，必要添加溶劑；不過，反應之際添加2功能之環氧樹脂時，使聚苯烯基醚樹脂溶解而反應容易進行，產生防止膠化的效果；因此，亦能在不添加溶

劑之系中使反應進行，而獲得目標之環氧化聚苯烯基醚樹脂。

環氧化聚苯烯基醚樹脂之末端的酚性羥基，以10meq/kg以下較爲適合；在10 meq/kg以下時，能獲得對酮類之長期穩定性；爲對酮類之長期的穩定溶解性，末端酚性羥基以5 meq/kg以下爲佳，以3 meq/kg以下更爲理想。

本說明書中，所謂在室溫下溶解於酮類，係指調製爲10重量%之酮溶液時，在室溫可得具透明性的溶液狀態之意；更詳細的說，將此溶液過濾時，以沒有過濾渣爲佳；實質上沒有固形物存在之狀態，不僅僅在溶液化剛完成後，必要保存一天以上；以30天以上更佳，以90天以上能穩定保持無固形物存在之狀態最爲理想；通常，自製成環氧樹脂組成物開始，至實際使用爲止，需要很長的時間。

本發明所用之酮類有，例如丙酮、甲乙酮、甲異丙酮、甲異丁酮、環己酮等之脂肪族酮類；苯乙酮等之芳香族酮類等等；以丙酮、甲乙酮較適合，以甲乙酮更佳；原因是，雖然隨溶解之聚苯烯基醚的結構而異，但甲乙酮能維持無固形物存在之狀態，爲通常層合板用清漆所使用的溶劑，不必要將既存之步驟大改變。本發明之酮溶液只要含有酮類，重量上沒有特別的限制，以含有5重量%以上爲宜，以15重量%以上較適合，以30重量%以上更佳，以50重量%以上最理想；環氧化聚苯烯基醚樹脂，除酮類溶劑、鹵素溶劑以外很難穩定的溶解，酮類過少時，即引起結

晶化、析出等問題。

本發明之環氧化聚苯烯基醚樹脂中，爲具有電特性以外的特性，可與環氧樹脂混合做爲環氧樹脂組成物使用；其時，環氧化聚苯烯基醚樹脂，以環氧樹脂組成物之25重量%以上爲佳；低於25重量%時，聚苯烯基醚之比率減小，電特性劣化。

在混合之環氧樹脂中，選擇具有噁唑烷酮環之環氧樹脂時，不會使硬化物的耐熱性降低、能提升與銅箔及塑料之黏著性；又，爲使硬化物具有阻燃性，含有至少一種做爲阻燃劑之溴化環氧樹脂、含環氧基之磷氮烯化合物、磷酸酯、縮合磷酸酯、膦化合物之醌衍生物亦可；環氧樹脂組成物中含有10重量%以上之此阻燃劑時，可達成阻燃性；此際選擇不含溴化環氧樹脂之組合時，成爲無鹵素之阻燃性樹脂。

環氧樹脂組成物之各成份的混合比例，以環氧化聚苯烯基醚樹脂40~90重量%、阻燃劑10~50重量%、環氧樹脂(以具有噁唑烷酮環者爲佳)0.1~30重量%即可；更適合的是，骨架部份之聚苯烯基醚的比例爲50~60重量%之環氧化聚苯烯基醚樹脂50~60重量%、阻燃劑20~25重量%，具噁唑烷酮環之環氧樹脂1~10重量%；以此比例混合時，樹脂組成物之電特性良好、具有阻燃性、同時耐熱性、黏著性、加工性之平衡極爲優異。

其次，就本發明中使用的籠狀矽倍半氧化物化合物及其部份開裂結構物說明如下。

相對於以 SiO_2表示二氧化矽，以$[R'SiO_{3/2}]$表示矽倍半氧化物之化合物；矽倍半氧化物之化合物通常係以$R'SiX_3$型化合物(R'爲含有氫原子、烴基、矽原子之基；X爲鹵原子、烷氧基等)之水解一聚縮合合成之聚矽氧烷；分子構型之形狀有，做爲代表的無定形結構，梯形結構、籠狀(完全縮合籠狀)結構或其部份開裂結構物(由籠狀結構缺少一個矽原子之結構、籠狀結構之一部份矽原子一氧原子連結剪斷的結構)等等。

本發明中所使用籠狀矽倍半氧化物之化合物的具體結構例有，例如下述一般式(A)所示之籠狀矽倍半氧化物化合物等；又，本發明中所使用籠狀矽倍半氧化物化合物之部份開裂結構物的具體結構例有，例如下述一般式(B)所示之籠狀矽倍半氧化物化合物的部份開裂結構物等；不過，本發明所使用之籠狀矽倍半氧化物化合物或其部份開裂結構物的結構，並不限定於此。

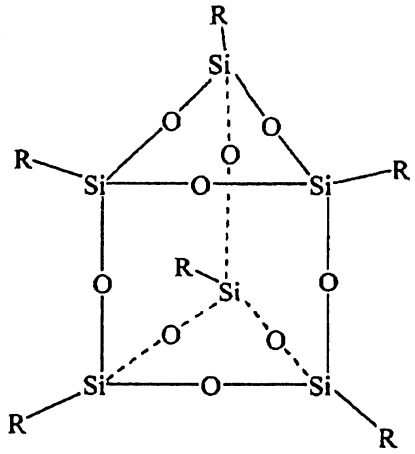
$$[RSiO_{3/2}]_n \qquad (A)$$

$$(RSiO_{3/2})_l(RXSiO)_k \qquad (B)$$

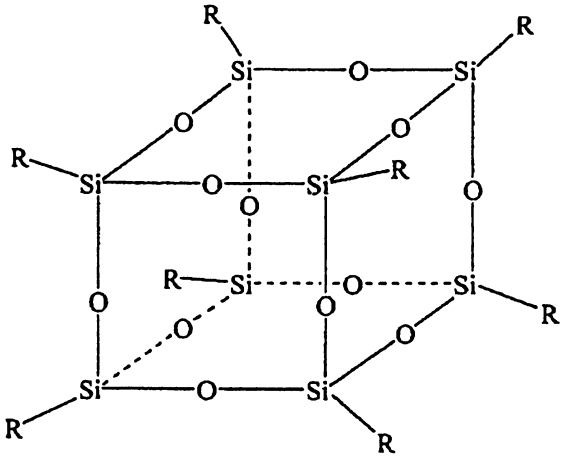
一般式(A)、(B)中，R 爲選自氫原子、碳原子數1~6之烷氧基、芳氧基、碳原子數1~20之取代或非取代之烴基、或矽原子數1~10的含矽原子之基者；R 爲以完全相同的複數之基所構成亦可。

本發明所使用一般式(A)所示的籠狀矽倍半氧化物化

合物之例有，以$[RSiO_{3/2}]_6$之化學式表示的型式[如下述一般式(2)]、以$[RSiO_{3/2}]_8$之化學式表示的型式[如下述一般式(3)]、以$[RSiO_{3/2}]_{10}$之化學式表示的型式[如下述一般式(4)]，以$[RSiO_{3/2}]_{12}$之化學式表示的型式[如下述一般式(5)]、以$[RSiO_{3/2}]_{14}$之化學式表示的型式[如下述一般式(6)]等等。

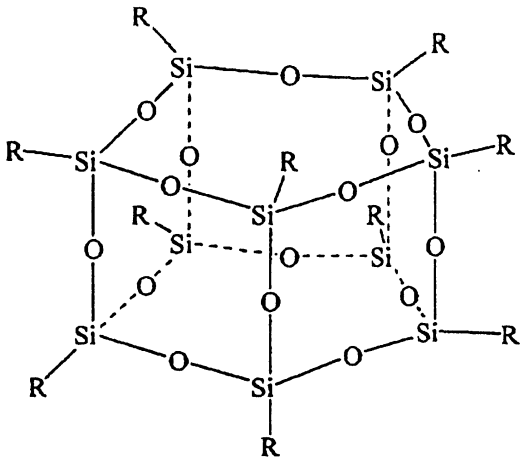


(2)

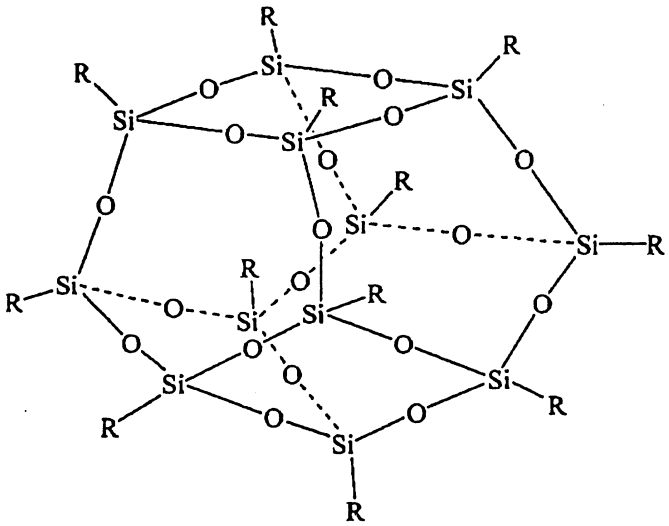


(3)

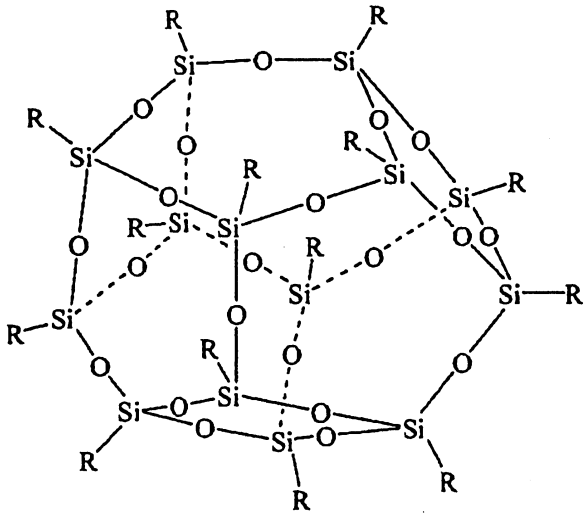
(18)



(4)



(5)



(6)

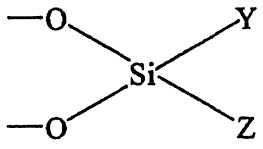
本發明之一般式(A)$[RSiO_{3/2}]_n$所示之籠狀矽倍半氧化物化合物中 n 之值爲6~14之整數，以8、10、或12較適合，以8、10、或8與10之混合，或者8與10及12之混合物更

佳，以8或10特別理想。

又，本發明中，亦可使用籠狀矽倍半氧化物化合物之一部份的矽原子一氧原子連結局部開裂之結構，或籠狀矽倍半氧化物化合物之一部份脫離的結構、或者由此等衍生之一般式(B)$[RSiO_{3/2}]_l(RXSiO)_k$(l為1~12之整數；k為2或3)。所示之籠狀矽倍半氧化物化合物之部份開裂結構物。

一般式(B)中，X為選自 OR_1(R_1為氫原子、烷基、季銨游離基)、鹵原子及上述R所定義之基；複數之X為相同或相異均可；於此，l為2~12之整數以4~10之整數更佳，以4、6、或8最適合；k為2或3；$(RXSiO)_k$ 中的2個或3個之X，與同分子中之其他X互相連結，形成各種連結之結構亦可；其連結結構的具體例說明如下。

一般式(B)之同分子中的2個X，如一般式(7)所示形成分子內連結結構亦可；而且，分別相異之分子中存在的2個X互相連結，形成比上述一般式(7)所示之連結結構更多核的結構亦可。

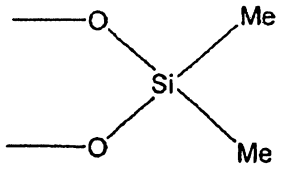


(7)

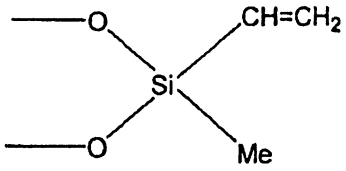
(式中，Y及Z為選自與X相同的成群之基，Y與Z為相同或相異均可)。

一般式(7)所示的連結結構之例有，例如下述式(8)~(14)所示之二價基結構等；還有，式中 P_h 為苯基。

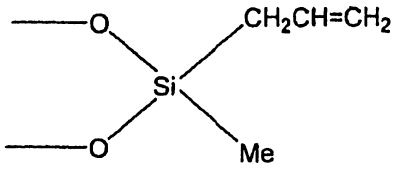
(20)



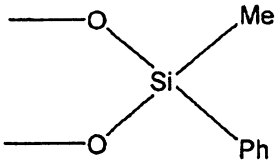
(8)



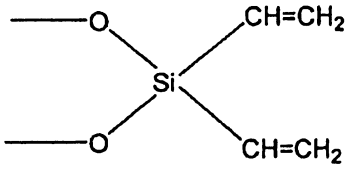
(9)



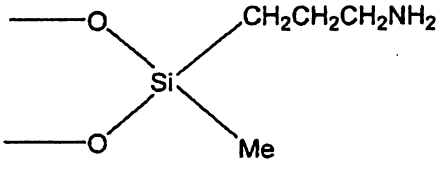
(10)



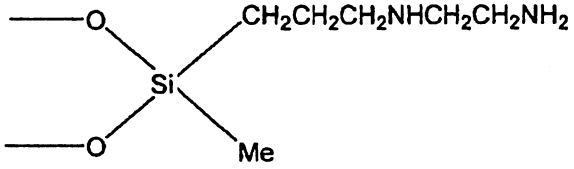
(11)



(12)



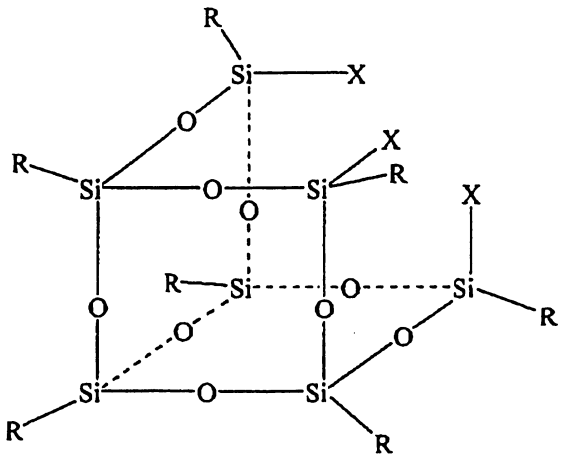
(13)



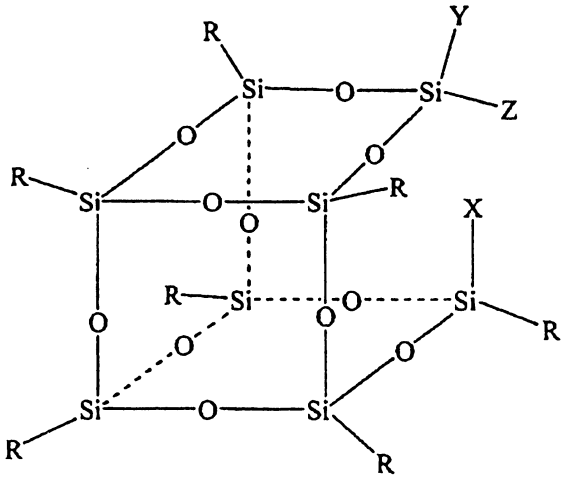
(14)

本發明中所使用一般式(B)所示的化合物之例有，例如一般式(3)之一部份脫離的結構之三矽烷醇物、或由其合成之$(RSiO_{3/2})_4(RXSiO)_3$的化學式所示之型式[例如下述一般式(15)]，一般式(15)或$(RSiO_{3/2})_4(RXSiO)_3$之化學式

的化合物中，3個 X 之中的2個 X 爲形成一般式(7)所示之連結結構的型式[例如下述一般式(16)]，由一般式(3)之一部份開裂的二矽烷醇物所衍生之$(RSiO_{3/2})_6(RXSiO)_2$的化學式所示型式[例如下述一般式(17)及(18)]、一般式(17)或$(RSiO_{3/2})_6(RXSiO)_2$之化學式的化合物中，2個 X 爲形成一般式(7)所示之連結結構的型式[例如下述一般式(19)]等等；一般式(15)~(19)中，連結於同一矽原子之 R 與 X、或 Y 與 Z 互相交換位置者亦可；而且，分別相異之分子中存在的2個 X 互相連結，形成比上述一般式(7)所示之各種連結結構，更爲多核的結構亦可。

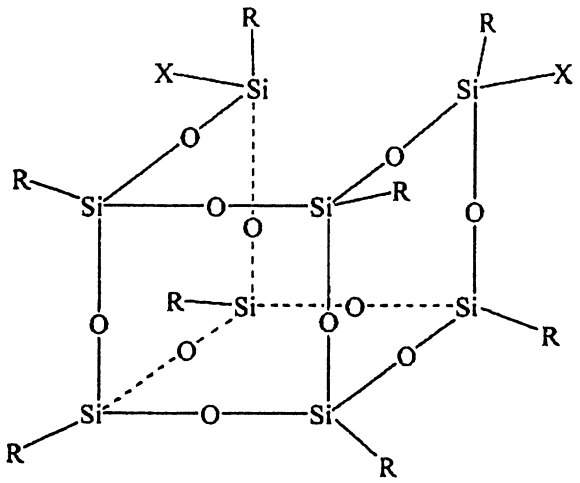


(15)

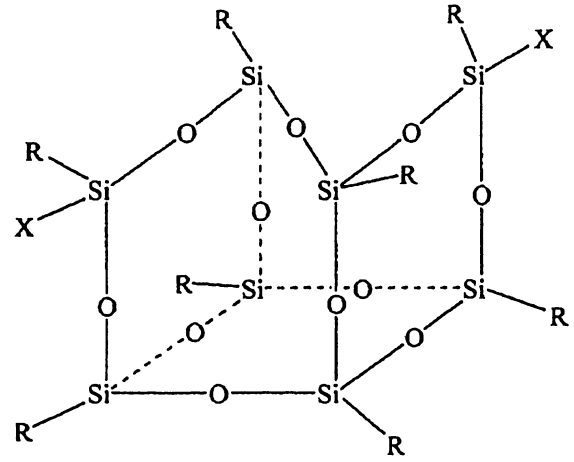


(16)

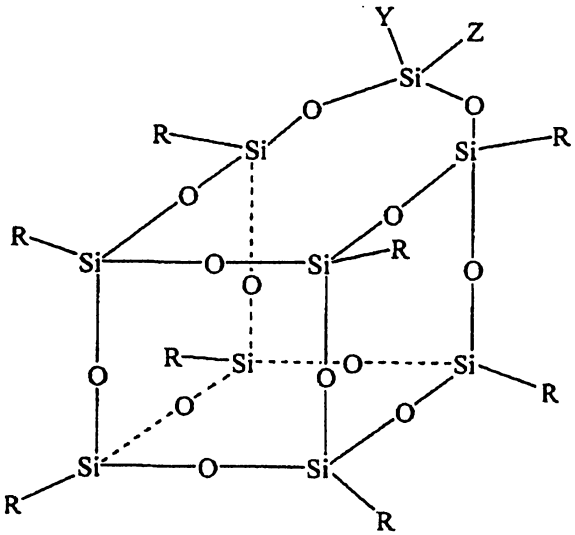
(22)



(17)



(18)



(19)

又，一般式(B)中之2個或3個 X 連結，形成含有矽原子以外之其他金屬原子的連結結構之化合物具體例有，例如一般式(8)所示之化合物的3個 X，形成含 Ti 原子之連結

結構，的以$(RSiO_{3/2})_4(RXSiO)_3$之化學式表示的化合物等等。

此等各種籠狀矽倍半氧化物化合物、或其部份開裂結構物，分別單獨使用亦可，做爲複數之混合物使用亦可。

在本發明使用之一般式(A)及/或一般式(B)所示的化合物中，R之種類有，氫原子、碳原子數1~6之烷氧基；、芳氧基、碳原子數1~20之取代或非取代的烴基、或矽原子數1~10的含矽原子之基等。

碳原子數1~6的烷氧基之例有，例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、正己氧基、環己氧基等等；芳氧基有、苯氧基、2，6-二甲基苯氧基等等；一般式(A)或一般式(B)之化合物中的烷氧基及芳氧基數之合計，以3以下較爲適合，以1以下更佳。

碳原子數1~20之烴基有，甲基、乙基、正丙基、異丙基、丁基(正丁基、異丁基、叔丁基、仲丁基)、戊基(正戊基、異戊基、新戊基、環戊基)、己基(正己基、異己基、環己基)、庚基(正庚基、異庚基)、辛基(正辛基、異辛基、叔辛基)、壬基(正壬基、異壬基)、癸基(正癸基、異癸基)、十一烷基(正十一烷基、異十一烷基)、十二烷基(正十二烷基、異十二烷基)、等之非環式或環式的脂肪族烴基；乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、環己烯基、環己烯基乙基、冰片烯基乙基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一烯基、十二烯基、苯乙烯基等之非環式或環式烯基；苄基、苯乙基、2-甲基苄基、3-甲基苄

基、4-甲基苄基等之芳烷基；如 PhCH=CH-基之芳烯基；如苯基、甲苯基、二甲苯基之芳基；如4-胺基苯基、4-羥基苯基、4-甲氧基苯基、4-乙烯基苯基之取代芳基等等。

此等烴基之中，尤其碳原子數2~20之脂肪族烴基、碳原子數2~20之烯基的數量，對全 R、X、Y、Z 之數量比例較大時，特別可獲得良好的硬化物形成之際的熔融流動性；又，R 爲脂肪族烴基及/或烯基時，從硬化物形成之際的熔融流動性、阻燃性及操作性之平衡的觀點而言，R 之碳原子數通常爲20以下，以16以下更佳，以12以下最理想。

又，本發明中使用之 R，其各種烴基的氫原子或主鏈骨架之一部份，以選自醚鍵、酯基、羥基、羧基、羧酸酐鍵、巯基、硫醚鍵、碸基、醛基、環氧基、胺基、醯胺基、尿素基、異氰酸酯基、氰基等之極性基(極性鍵)或氟原子、氯原子、溴原子等之鹵原子等的取代基部份取代者亦可。

環氧樹脂組成物之熔融黏度低，與含有下述之硬化劑的環氧樹脂硬化性組成物之成型性良好，有密切的關係；將環氧樹脂硬化性組成物浸漬於基材，乾燥時，環氧基與硬化劑、或環氧基與酚性羥基之一部份反應，成爲 B 級狀態；成爲 B 級之環氧樹脂硬化性組成物，於其後加壓加熱時，熔融樹脂之黏度，一度在此系中顯現最低黏度，隨硬化之進行黏度再上升；環氧樹脂組成物之熔融黏度，影響此最低黏度；環氧樹脂組成物之熔融黏度愈低，此最低黏

度亦愈低。

本發明之工作同仁，竭盡全力發現，藉由添加籠狀矽倍半氧化物化合物及/或籠狀矽倍半氧化物化合物之部份開裂結構物，能使本發明之環氧樹脂組成物的熔融黏度顯著下降；進而，確認籠狀矽倍半氧化物化合物及/或其部份開裂結構物之添加，亦能改善阻燃性。

籠狀矽倍半氧化物化合物及/或其部份開裂結構物之環氧樹脂組成物中的量，以0.1~50重量%較適合，以0.5~30重量%更佳，以1~10重量%最理想；在0.1重量%以上時，對樹脂組成物之熔融黏度的降低、及提升阻燃性之效果較大。

環氧樹脂之硬化劑，只要能與環氧樹脂反應，形成三維網狀結構即可，例如雙氰胺、脂肪族聚醯胺等之醯胺系硬化劑；二胺基二苯基甲烷、間苯二胺、氨、三乙胺、二乙胺等之胺系硬化劑；雙酚A、雙酚F、苯酚酚醛樹脂、甲酚酚醛樹脂、對二甲苯酚醛樹脂等之苯酚系硬化劑及酸酐系硬化劑的顯在型硬化劑、潛在型硬化劑等等；此等可單獨或兩種以上併用。

還有，爲促進環氧樹脂組成物之硬化反應，亦可添加硬化劑以外的硬化促進劑；例如2-甲基咪唑、2-甲基-4-乙基咪唑、2-苯基咪唑等之咪唑類；1，8-二吖雙環[5.4.0](十一)烯-7、三乙烯二胺、苄基二甲基胺等之叔胺類；三丁基膦、三苯基膦等之有機膦類；四苯基鏻四苯基硼酸酯、三苯基膦四苯基硼酸酯等之四苯基硼鹽等；單獨或兩種

以上併用均可。

本發明中所謂引起實質之相分離，係指所得硬化物在光散射裝置之測定中，於0.1μm~100μm之間有最大散射存在的意思；此現象亦可用光學顯微鏡進行相分離之觀察而確認；本發明之環氧化聚苯烯基醚樹脂的硬化物，實質上不會引起相分離之故，進行此等相分離之觀察亦不能清楚的確認最大散射；又，以光學顯微鏡觀察硬化物時，亦不能清楚確認相分離。

在調製本發明之含環氧樹脂組成物的清漆中，除可使用眾所周知的調製含聚苯烯基醚之環氧樹脂組成物的清漆時所使用之二氯甲烷、氯仿等鹵系溶媒、苯、甲苯、二甲苯等芳香族系溶媒之外，亦可使用酮類溶劑；酮類溶劑有，例如丙酮、甲乙酮、甲異丙酮、甲異丁酮、環己酮等之脂肪族酮類、苯乙酮等之芳香族酮類等等。

通常含聚苯烯基醚之環氧樹脂組成物的清漆，以甲苯等爲溶劑，而且必須維持在例如50℃以上清漆穩定之溫度；但是，使用酮類爲溶劑，可保持在室溫，能與通常之環氧樹脂系清漆同樣的操作處理；又，不必要如一般含聚苯烯基醚之環氧樹脂組成物的清漆，之特別處理及裝置，極適合。

又，例如使用雙氰胺等難溶解於酮類之硬化劑、硬化促進劑時，可使用酮類爲主溶劑，再加上做爲輔助溶劑之例如二甲基甲醯胺、甲基溶纖劑、丙二醇單甲醇、三甲基苯等之溶劑；還有，清漆中之固形份濃度沒有特別的限制

，以30~80重量%較爲適宜。

本發明之預成板，係將上述清漆漬浸於基材後，經溶媒之乾燥、加熱、成半硬化而製作者；基材有玻璃編織物、阿拉密德編織物、聚酯編織物、玻璃不織布、阿拉密德不織布、聚酯不織布、紙漿紙、棉絨紙等等；浸漬於基材之樹脂量沒有特別的限制，乾燥後之樹脂含量，對預成板之重量，以浸漬至可達30~70%較爲適合。

本發明之硬化性樹脂金屬箔複合物，係以環氧樹脂硬化性組成物所成之薄膜、與金屬箔所構成；薄膜之厚度沒有特別的限制，通常爲0.5μm~5μm；於此所用之金屬箔，以具導電性爲佳，例如銅箔、鋁箔等等。

硬化性樹脂附帶金屬箔之製造方法有，例如使環氧樹脂硬化性組成物溶解於溶媒調成溶液，將此溶液澆鑄於金屬箔上製作而成之方法；在預先製成之環氧樹脂硬化性組成物所成的薄膜上，將金屬箔加熱壓黏之方法；在以環氧樹脂硬化性組成物所成之薄膜上，將銅、鋁等金屬以濺射、蒸鍍、電鍍等技術層合的方法等。

本發明之環氧樹脂硬化性組成物所成的薄膜，係溶液化後，以棒桿塗佈器塗佈於聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜等之上，乾燥去除溶劑而製得；如此製作而成的B級化薄膜，使用熱滾筒等，在兩面銅箔層合板層壓，於烘箱內進行加熱處理，可製作多層成型物。

本發明之層合板，可將預成板、硬化性樹脂金屬箔複合物、薄膜、及銅箔，以因應需求之層構成，層合、加壓

加熱而製得；例如在基板上將預成板與硬化性樹脂金屬箔複合物複數片重疊，於加壓加熱下將各層之間黏著，同時進行熱交聯，可獲得所期望厚度的層合板；或者，在基板上將硬化性樹脂金屬箔複合物複數片重疊，於加熱加壓下將各層間黏著，同時進行熱硬化，可獲得所期望厚度之層合板；金屬箔可做爲外層或中間層使用；又，亦可將層合與硬化重覆進行複數次，而爲逐次多層化。

使用本發明之環氧化聚苯烯基醚樹脂的多層印刷配線板，係電路板之導體層與有機絕緣層的至少一層以上層合者；沒有特別的限制，可用電鍍法依組裝方式製造；以導電性糊狀物連接依組裝方式，使用鍍銅層壓板、黏著劑用樹脂組成物之總括層合法等等；此際，使用上述薄膜及上述層合板製造時，不僅電特性，可製成黏著性、耐熱性、對溶劑性非常優異之多層印刷配線板。

本發明之所謂電子裝置，係指使用上述多層印刷配線板者而言；沒有特別的限制，例如通信用魯達、電腦、電視、行動電話、PDA、DVD、錄音機、硬碟錄音機、數位照相機等等。

本發明之密封用樹脂組成物，含有本發明之環氧樹脂組成物時，沒有特別的限制；適當含有無機填充劑、脫模劑、著色劑、阻燃劑、及低應力劑亦可；無機填充劑，爲改善與環氧樹脂組成物之相溶性，以偶合劑施行表面處理亦可；脫模劑有，例如加洛巴臘、含羧基之聚烯烴等等；著色劑有，例如碳黑等等；阻燃劑有，例如三氧化銻等等

；低應力劑有，例如矽橡膠、矽油等等；使用本發明之環氧樹脂組成物做爲密封用樹脂組成物時，加工性、耐熱性、吸濕性極優異。

本發明之環氧樹脂組成物，亦可使用於黏著劑用途；使用方法沒有特別的限制，使用於電用途時，能充分發揮電特性、黏著性、耐熱性、加工性等之效果。

【實施方式】

[實施例及比較例]

參照實施例及比較例具體的說明本發明如下。

各特性等之評估，以下列的方法進行。

(1)熔融黏度：以 Contraves 公司製之 rheomat-30測定環氧樹脂組成物在180℃下的熔融黏度(單位爲 mPa・s)。

(2)分子量：使用昭和電工公司製之 shodexA-804、A-803、A-802，以 A-802爲筒柱，進行凝膠滲透色譜分析，與既知分子量之聚苯乙烯的溶出時間相比較，求出分子量。

(3)酚性羥基量：將聚苯烯基醚溶解於二氯甲烷後，添加0.1N 四乙基銨氫氧化物之甲醇溶液，激烈攪拌後，測定在318nm 的吸光度，由與不添加0.1N 四乙基銨氫氧化物之甲醇溶液時的吸光度之差，求得(單位爲 meq/kg)。

(4)環氧當量：依 JIS-K7236測定。

(5)彎曲強度：依 JIS-C6481之標準，使用因斯特龍公司製之5582型材料試驗機測定。

(6)層合板介電常數，介質損耗因素：依 JIS-C6481之標準，使用阿吉連特技術公司製之 LCR 計測器-4284A 測定。

(7)溶劑不溶解份之測定：將樹脂加熱溶解於溶劑，恢復至室溫後，以膜濾器過濾；將過濾器加熱使溶劑揮發後，由其與原來過濾器之重量差，測定溶劑的不溶解份(單位爲重量%)。

(8)相分離之測定：將清漆硬化而得之硬化物，使用光散射測定裝置 DYNA-3000(大塚電子公司製)，檢測在0.1μm~100μm 之間是否有最大散射(即是否有相分離)；又，使用激光顯微鏡 VHX-100(KEYENCE 公司製)進行表面觀察；有相分離時爲x，無相分離時爲○，評估之。

(9)對溶劑性：將銅箔層合板浸漬於35℃之二氯甲烷5分鐘，檢查與外觀的變化；層合板發生膨脹時爲x，不發生膨脹爲○，評估之。

(10)燃燒性試驗：依 JIS-C6481之標準測定。

(11)環氧基之個數：環氧化聚苯烯基醚樹脂之環氧基的個數，可藉由環氧化聚苯烯基醚樹脂的分子量除以環氧當量而計算。

(12)Tg 之測定：依 JIS-C6481之 DSC 法的標準測定。

(13)銅箔剝離強度：依 JIS-C6481之標準測定。

<聚苯烯基醚製造例1>

將數平均分子量20000之高分子量聚苯烯基醚(旭化成

股份有限公司製)100重量份、及雙酚 A30重量份加熱溶解於甲苯100重量份中；於其中加入過氧化苯甲醯30重量份，在90℃下攪拌60分鐘進行再分配反應；更追加過氧化苯甲醯10重量份，於90℃下攪拌30分鐘完成再分配反應；將反應混合物投入1000重量份之甲醇中，即得沉澱物，過濾後，更以甲醇1000重量份將過濾物洗淨，即得聚苯烯基醚I。

聚苯烯基醚I之GPC分子量測定結果，數平均分子量爲1900、不含分子量20000以上之成份及分子量300以下之成份；又，1分子相當的酚性羥基之數爲1.7個。

<聚苯烯基醚製造例2>

取消使用甲醇之後洗淨步驟，以與製造例1同樣的方法，製得聚苯烯基醚II。

GPC分子量測定之結果，數平均分子量爲2000，不含分子量20000以上之成份，有分子量300以下之成份存在；又，1分子相當的酚性羥基之數爲1.7個。

<聚苯烯基醚製造例3>

以既知之聚苯烯基醚的製造方法，例如以美國專利6211327號說明書上實施例記載之方法，在反應初期階段將反應停止，施行甲醇洗淨；即，以溴化銅與二正丁基胺爲催化劑，於甲苯溶媒中，40~45℃之溫度範圍、氧氣供應下攪拌同時加入2，6-二甲基苯酚，通常100分鐘之程度

僅反應30分鐘；接著停止供應氧氣，於氮氣密封下，攪拌同時加入三乙酸胺之水溶液，在水相萃取銅催化劑，繼續保持55℃的溫度，維持此狀態70分鐘；其後以離心分離機將銅催化劑去除，以甲醇溶液洗淨；其結果，製得數平均分子量2000，不含分子量20000以上及分子量300以下之成份的聚苯烯基醚 III；其1分子相當之酚性羥基數爲1.0個。

<聚苯烯基醚製造例4>

取消追加過氧化苯甲醯之添加步驟，以與製造例1同樣的方法，製得聚苯烯基醚 IV。

GPC分子量測定之結果，數平均分子量爲2300，不含分子量300以下之成份，有分子量20000以下之成份存在；又，1分子相當的酚性羥基之數爲1.6個。

<聚苯烯基醚製造例5>

將數平均分子量20000之高分子量聚苯烯基醚(旭化成股份有限公司製)100重量份，及雙酚 A6重量份加熱溶解於100重量份之甲苯中；其中加入過氧化苯甲醯30重量份，在90℃下攪拌60分鐘進行再分配反應；將反應混合物投入1000重量份之甲醇中，即得沈澱物，過濾後，更以甲醇1000重量份將過濾物洗淨，即得聚苯烯基醚 V。

GPC分子量測定之結果，數平均分子量爲4500，不含分子量300以下之成份，含有分子量20000以上之成份；又

，1分子中相當的酚性羥基數爲1.6個。

<聚苯烯基醚製造例6>

除使用含有2，2-雙(3，5-二甲基-4-羥基苯基)丙烷之2，6-二甲基苯酚以外，與實施例3同樣的進行，即得數平均分子量2700，含有0.5重量%之分子量20000以上的成份，不含分子量300以下之成份的聚苯烯基醚 VI。

其1分子相當之酚性羥基爲1.8個。

<聚苯烯基醚製造例7>

將數平均分子量20000之高分子量聚苯烯基醚(旭化成股份有限公司製)100重量份，及雙酚 A30重量份加熱溶解於甲苯100重量份中；於其中加入過氧化苯甲醯60重量份，在90℃下攪拌60分鐘進行再分配反應；更追加過氧化苯甲醯60重量份，於90℃下攪拌30分鐘完成再分配反應；將反應混合物投入1000重量份之甲醇中，即得沉澱物，過濾後，更以甲醇1000重量份將過濾物洗淨，即得聚苯烯基醚VII。

GPC 分子量測定之結果，數平均分子量爲1100，不含分子量20000以上及分子量300以下之成份，又，1分子相當之酚性羥基數爲1.8個。

<鍍銅層合板之製造例>

對做爲硬化劑之組成物的環氧基，加入0.6倍當量之做爲胺基的雙氰胺、及做爲溶媒之甲乙酮，調製至清漆的固形份可達60重量%；在後述之實施例1~3，以聚苯烯基

醚之酚性羥基完全與環氧基反應，對由環氧基之數減去酚性羥基之數的量，以雙氰胺加入。

又，以2-甲基咪唑做爲硬化催化劑，以對清漆固形份爲0.1~0.3重量%之範圍，調整清漆之170℃的膠化時間(膠化所需時間)爲4~5分鐘之間，而添加。

其次，將環氧樹脂清漆浸漬於玻璃編織物(旭喜優耶別魯股份有限公司製，商品名2116)，乾燥後即得樹脂含量50重量%之預成板；將上述預成板4片重疊，將其上下各以厚35μm 的銅箔疊合之物，在溫度190℃，壓力20kg/cm^{2}之條件下，加熱加壓60分鐘，即得雙面鍍銅層合板。

以 DSC 測定所得雙面鍍銅層合板之 Tg；以彎曲試驗評估層合板之彎曲強度。

[實施例1]

將100重量份之聚苯烯基醚 I、與做爲環氧樹脂之雙酚 A 型環氧樹脂(旭化成股份有限公司製 AER260)100重量份所成之環氧樹脂組成物(1)，溶解於甲乙酮130重量份，無不溶解份，即得於室溫均勻之溶液；將此溶液儲藏於25℃，4天後爲褐色透明溶液，第5天產生混濁，測定不溶解份爲0.5重量%。

又，將100重量份之聚苯烯基醚，與100重量份之AER260熔融混合，測定在180℃之熔融黏度爲2500 mPa・s。

[實施例2]

將100重量份之聚苯烯基醚 II，與做爲環氧樹脂之雙酚 A 型環氧樹脂(旭化成股份有限公司製 AER260)100重量份所成之環氧樹脂組成物(2)，溶解於甲乙酮130重量份，無不溶解份，即得室溫下均勻之溶液；將此溶液儲藏於25℃，4天後爲褐色透明溶液，第5天產生混濁，測定不溶解份爲0.5重量%。

[實施例3]

將100重量份之聚苯烯基醚 III，與做爲環氧樹脂之雙酚 A 型環氧樹脂(旭化成股份有限公司製 AER260)100重量份所成之環氧樹脂組成物(3)，溶解於甲乙酮130重量份，無不溶解份，即得室溫下均勻之溶液；將此溶液儲藏於25℃，3天後爲褐色透明溶液，第4天產生混濁，測定不溶解份爲0.8重量%。

[比較例1]

將100重量份之聚苯烯基醚 IV，與做爲環氧樹脂之雙酚 A 型環氧樹脂(旭化成股份有限公司製 AER260)100重量份所成之環氧樹脂組成物(4)，溶解於甲乙酮130重量份，於室溫下不能獲得均勻之溶液；爲混濁之溶液，測定此溶液之不溶解份爲1.2重量%。

[比較例2]

將100重量份之聚苯烯基醚 V，與做爲環氧樹脂之雙酚A型環氧樹脂(旭化成股份有限公司製 AER260)100重量份所成之環氧樹脂組成物(5)，溶解於甲乙酮130重量份，於室溫下不能獲得均勻之溶液；爲混濁之溶液，測定此溶液之不溶解份爲2.5重量%。

[實施例4]

將50重量份之聚苯烯基醚 I，與做爲環氧樹脂之雙酚A型環氧樹脂(旭化成股份有限公司製 AER260)50重量份，在130℃加熱熔融混合；於其中加入1重量%之甲醇鈉/甲醇溶液1重量份，攪拌均勻；5分鐘後將熔融物升溫至190℃，攪拌2小時，即得環氧樹脂組成物(6)。

環氧樹脂組成物(6)之環氧當量爲502、180℃熔融黏度爲3100 mPa・s、末端酚性羥基爲4.5 meq/kg；又，以GPC定量之未反應環氧量，對加料量100重量份爲33重量份；因此，環氧化聚苯烯基醚樹脂爲67重量份，對此物1kg，計算末端酚性羥基量爲6.7 meq/kg。

將60重量份之環氧樹脂組成物(6)，溶解於40重量份之甲乙酮，完全沒有不溶解物，可得完全均勻的溶液；此溶液儲藏於25℃，經30天以上沒有產生析出物，無不溶解成份；同樣的將環氧樹脂組成物(6)之60重量%丙酮溶液，儲藏於25℃，經30天以上亦無析出物產生。

將環氧樹脂組成物(6)10g 溶解於甲苯100g 中，添加

大過量之甲醇，使環氧化聚苯烯基醚樹脂 I 沉澱；所得環氧化聚苯烯基醚樹脂 I，爲分子量2900、環氧當量2260；因此，聚苯烯基醚骨架之比例爲65重量%；1分子相當之環氧基的個數1.6。

製作使用環氧樹脂組成物(6)之鍍銅層合板，1MHz 之介電常數爲4.2，介電損耗因數爲0.011，DSC 測得 Tg 爲165℃，銅箔剝離強度爲0.88kgf/cm；此硬化物會引起相分離，試驗對溶劑性後，鍍銅層合板發生膨脹。

[實施例5]

將50重量份之聚苯烯基醚 I，與做爲環氧樹脂之四溴雙酚 A 型環氧樹脂(旭化成股份有限公司製 AER8018)50重量份，在130℃加熱熔融混合；於其中加入1重量%之甲醇鈉/甲醇溶液1重量份，攪拌均勻；5分鐘後將熔融物升溫至190℃，攪拌2小時，即得環氧樹脂組成物(7)。

環氧樹脂組成物(7)之環氧當量爲1369、180℃熔融黏度爲70000 mPa・s、末端酚性羥基爲6.3 meq/kg；又，以 GPC 定量之未反應環氧量，對加料量100重量份爲14重量份；因此，環氧化聚苯烯基醚樹脂爲86重量份，對此物1kg，計算末端酚羥基爲7.3 meq/kg。

將60重量份之環氧樹脂組成物(7)，溶解於40重量份之甲乙酮，完全沒有不溶解物，可得完全均勻的溶液；此溶液儲藏於25℃，經30天以上沒有產生析出物，同樣的將環氧樹脂組成物(7)之60重量%丙酮溶液，儲藏於25℃，

經30天以上無析出物產生。

將環氧樹脂組成物(7)10g 溶解於甲苯100g 中，添加大過量之甲醇，使環氧化聚苯烯基醚樹脂 II 沉澱；所得環氧化聚苯烯基醚樹脂 II，爲分子量3550、環氧當量2260；因此，環氧化聚苯烯基醚樹脂中之聚苯烯基醚骨架的比例爲53.5重量%；1分子中相當之環氧基的個數爲1.7。

製作使用環氧樹脂組成物(7)之鍍銅層合板，1MHz 之介電常數爲3.9，介電損耗因數爲0.008，DSC 測得 Tg 爲163℃，銅箔剝離強度爲0.78kgf/cm；此硬化物會引起相分離，試驗對溶劑性後，鍍銅層合板發生膨脹。

[實施例6]

將100重量份之聚苯烯基醚 I，溶解於120重量份之環氧氯丙烷後，將50重量%之氫氧化鈉水溶液10重量份，在60℃下以60分鐘添加，其後在60℃攪拌60分鐘；；此反應溶液中加入水50重量份，攪拌後靜置，將水層分離去除生成之鹽後，以減壓蒸餾去除環氧氯丙烷，即得環氧化聚苯烯基醚樹脂 III；其分子量爲2010、環氧當量爲1570；因此，環氧化聚苯烯基醚樹脂中之聚苯烯基醚骨架部份的比例爲95重量%，1分子中之環氧基爲1.7個。

將環氧化聚苯烯基醚樹脂 III100重量份，與四溴雙酚A 型環氧樹脂(旭化成環氧股份有限公司製 AER8018)90重量份，在180℃加熱熔融混合，即得環氧樹脂組成物(8)；其環氧當量爲632、180℃熔融黏度爲17000 mPa・s、末端

酚性羥基爲0.1 meq/kg。

將60重量份之環氧樹脂組成物(8)，溶解於40重量份之甲乙酮，有不溶解物存在；因此，將溶液加熱至50℃，不溶解成份溶解，即得完全均勻的溶液；此溶液儲藏於25℃，經10天沒有產生析出物，第11天產生混濁，不溶解份爲0.5重量%；同樣的，環氧樹脂組成物(8)之60重量%丙酮溶液，可得均勻的溶液，無不溶解物，第7天產生混濁，不溶解份爲0.7重量%。

製作使用環氧樹脂組成物(8)之鍍銅層合板，1MHz之介電常數爲4.0，介電損耗因數爲0.009，DSC測得Tg爲166℃，銅箔剝離強度爲0.86kgf/cm；此硬化物會引起相分離，試驗對溶劑性後，鍍銅層合板發生膨脹。

[實施例7]

將50重量份之聚苯烯基醚 III，與做爲環氧樹脂之雙酚A型環氧樹脂(旭化成股份有限公司製 AER260)50重量份，在130℃加熱熔融混合；於其中加入1重量%之甲醇鈉/甲醇溶液1重量份，攪拌均勻；5分鐘後將熔融物升溫至190℃，攪拌2小時，即得環氧樹脂組成物(9)。

將10g之環氧樹脂組成物(9)之溶解於甲苯100g中，添加大過量之甲醇，使環氧化聚苯烯基醚樹脂 IV 沉澱，所得環氧化聚苯烯基醚樹脂 IV 爲分子量2450、環氧當量爲2500；因此，環氧化聚苯烯基醚樹脂中之聚苯烯基醚骨架的比例爲82重量%，1分子相當之環氧基爲0.98個。

環氧樹脂組成物(9)之環氧當量爲461、180℃熔融黏度爲1600 mPa・s、末端酚性羥基爲2.0 meq/kg；又，以GPC定量之未反應環氧量，對加料量100重量份爲41重量份；因此，環氧化聚苯烯基醚樹脂IV爲59重量份，對此物1kg，計算末端酚羥基量爲3.4 meq/kg。

將60重量份之環氧樹脂組成物(9)，溶解於40重量份之甲乙酮，完全沒有不溶解物，可得完全均勻的溶液；此溶液儲藏於25℃，經19天沒有產生析出物，第20天產生混濁，不溶解成份爲0.7重量%；同樣的將環氧樹脂組成物(9)之60重量%丙酮溶液，可得均勻的溶液，第13天產生混濁，不溶解份爲1.3重量%。

製作使用環氧樹脂組成物(9)之鍍銅層合板，1MHz之介電常數爲4.3，介電損耗因數爲0.010，DSC測得Tg爲155℃，銅箔剝離強度爲0.40kgf/cm；此硬化物會引起相分離，試驗對溶劑性後，鍍銅層合板發生膨脹。

[實施例8]

除在190℃之反應時間爲1小時以外，以與實施例4相同的方法進行，即得環氧樹脂組成物(10)；其環氧當量爲455、180℃熔融黏度爲2500 mPa・s、末端酚性羥基爲20.9 meq/kg。

又，以GPC定量之未反應環氧量，對加料量100重量爲40重量份；因此，環氧化聚苯烯基醚樹脂爲60重量份，對此物1kg，計算末端酚性羥基爲34.6 meq/kg。

(41)

將60重量份之環氧樹脂組成物(10)，溶解於40重量份之甲乙酮，全然沒有不溶解物，可得完全均勻的溶液；此溶液儲藏於25℃，經5天成爲褐色透明溶液，第6天產生混濁，測定不溶解份爲0.3重量%。

製作使用環氧樹脂組成物(10)之鍍銅層合板，1MHz之介電常數爲4.4，介電損耗因數爲0.012，DSC測得Tg爲163℃，銅箔剝離強度爲0.85kgf/cm；此硬化物會發生相分離，試驗對溶劑性後，鍍銅層合板發生膨脹。

[實施例9]

將甲酚酚醛型環氧樹脂(旭化成環氧股份有限公司製ECN1299)30g，與雙酚A型環氧樹脂(旭化成環氧股份有限公司製A250)30g，在100℃加熱攪拌混合；充分混合後，添加催化劑之$NaOCH_3$爲0.005g，攪拌約15分鐘；其後加熱至180℃，添加40g之聚苯烯基醚I；保持於180~190℃加熱3小時，即得環氧樹脂組成物(11)。

環氧樹脂組成物(11)之環氧當量爲384、180℃熔融黏度爲5700 mPa・s、末端酚性羥基，爲0.6 meq/kg；又，以GPC定量未反應環氧量，對加料量100重量份爲32重量份；因此，環氧化聚苯烯基醚樹脂爲68重量份，對此物1kg，計算末端酚性羥基爲0.9 meq/kg。

將60重量份之環氧樹脂組成物(11)溶解於40重量份之甲乙酮，全然沒有不溶解物，可得完全均勻的溶液；此溶液儲藏於25℃，經90天以上沒有產生析出物，無不溶解成

；同樣，環氧樹脂組成物(11)之60重量%丙酮溶液，儲藏於25℃，經30以上沒有產生析出物。

將10g之環氧樹脂組成物(11)溶解於甲苯100g，添加大過量之甲醇，使環氧化聚苯烯基醚樹脂V沉澱；所得環氧化聚苯烯基醚樹脂V爲分子量5200、環氧當量830；因此，聚苯烯基醚骨架之比例爲52重量%，1分子相當之環氧基爲6.3個。

製作使用環氧樹脂組成物(11)之鍍銅層合板，1MHz之介電常數爲3.9，介電損耗因數爲0.006，DSC測得Tg爲190℃，銅箔剝離強度爲1.47kgf/cm；此硬化物不會發生相分離，試驗對溶劑性後，鍍銅層合板亦不見膨脹。

使用實施例1~3所得環氧樹脂組成物溶液，所製成之層合板的特性，如表1所示

表 1

	實施例1	實施例2	實施例3
環氧樹脂組成物	(1)	(2)	(3)
聚苯烯基醚 I(重量份)	100		
聚苯烯基醚 II(重量份)		100	
聚苯烯基醚 III(重量份)			100
AER260(重量份)	100	100	100
鍍銅層合板之特性			
介電常數(@1MHz)	4.2	4.5	4.2
介電損耗因數(@1MHz)	0.010	0.008	0.009
Tg(℃)	155	157	143
彎曲強度(MPa)	220	250	105
銅箔剝離強度(kgf/cm)	0.55	0.57	0.35

[比較例3]

將50重量份之聚苯烯基醚 IV、與做爲環氧樹脂之雙酚 A 型環氧樹脂(旭化成股份有限公司製 AER260)50重量份，在130℃加熱熔融混合；於其中加入1重量%之甲醇鈉/甲醇溶液1重量份，攪拌均勻；5分鐘後將熔融物升溫至190℃，攪拌2小時，即得環氧樹脂組成物(12)。

環氧樹脂組成物(12)之環氧當量爲430、180℃熔融黏度爲9000 mPa・s、末端酚性羥基爲5.2 meq/kg；又，以GPC 定量之未反應環氧量，對加料量100重量份爲36重量

份；因此，環氧化聚苯烯基醚樹脂爲64重量份，對此物1kg，計算末端酚性羥基爲8.1 meq/kg。

將60重量份之環氧樹脂組成物(12)，溶解於40重量份之甲乙酮，於室溫下有不溶解物存在；因而，將溶液加熱至50℃，不溶解成份溶解，即得完全均勻的溶液；此溶液儲藏於25℃，經17天沒有產生析出物，第18天產生混濁，不溶解份爲0.5重量%，同樣的，環氧樹脂組成物(12)之60重量%丙酮溶液，爲均勻的溶液，無不溶解物，第9天產生混濁，不溶解份爲0.7重量%。

將50重量份之聚苯烯基醚 V，與做爲環氧樹脂之雙酚A型環氧樹脂(旭化成股份有限公司製 AER260)50重量份，在130℃加熱熔融混合；於其中加入1重量%之甲醇鈉/甲醇溶液1重量份，攪拌均勻；5分鐘後將熔融物升溫至190℃，攪拌2小時，即得環氧樹脂組成物(13)。

環氧樹脂組成物(13)之環氧當量爲453、180℃熔融黏度爲12000 mPa・s、末端酚性羥基爲4.2 meq/kg；又，以GPC定量之未反應環氧當量，對加料量100重量份爲42重量份；因此，環氧化聚苯烯基醚樹脂爲58重量份，對此物1kg，計算末端酚性羥基爲7.2 meq/kg。

將60重量份之環氧樹脂組成物(13)，溶解於40重量份之甲乙酮，於室溫下有不溶解物存在；因而，將溶液加熱至50℃，不溶解成份溶解，即得完全均勻的溶液；此溶液儲藏於25℃，經4天沒有產生析出物，第5天產生混濁，不溶解份爲0.5重量%；同樣的，環氧樹脂組成物(13)之60重

量%丙酮溶液，爲均勻的溶液，無不溶解物，第2天產生混濁，不溶解份爲0.7重量%。

[比較例5]

除使用聚苯烯基醚 V 以外，與實施例9同樣的進行，即得環氧樹脂組成物(14)；其環氧當量爲362、180℃熔融黏度爲114000 mPa・s、末端酚性羥基爲0.5 meq/kg；又，以 GPC 定量之未反應環氧量，對加料量100重量份爲40重量份；因此，環氧化聚苯烯基醚樹脂爲60重量份，對此物1kg，計算末端酚性羥基爲0.83 meq/kg。

將60重量份之環氧樹脂組成物(14)，溶解於40重量份之甲乙酮，於室溫下有不溶解物存在；因而，將溶液加熱至50℃，不溶解成份溶解，即得完全均勻的溶液；將此溶液儲藏於25℃，經17天沒有產生析出物，第18天產生混濁，不溶解份爲0.7重量%，同樣的，環氧樹脂組成物(14)之60重量%丙酮溶液，爲均勻的溶液，無不溶解物，第19天產生混濁，不溶解份爲0.9重量%。

將10g 之環氧樹脂組成物(14)溶解於甲苯100g，添加大過量之甲醇，使環氧化聚苯烯基醚樹脂 VI 沉澱；所得環氧化聚苯烯基醚樹脂 VI 爲分子量11400、環氧當量1960；因此，環氧化聚苯烯基醚樹脂中之聚苯烯基醚骨架的比例爲60重量%，1分子相當之環氧基爲5.8個。

[比較例6]

除使用聚苯烯基醚 VII 以外，與實施例9同樣的進行

，即得環氧樹脂組成物(15)；其環氧當量爲401、180℃熔融黏度爲49000 mPa・s、末端酚性羥基爲0.9 meq/kg；又，以GPC定量之未反應環氧量，對加料量100重量份爲29重量份；因此，環氧化聚苯烯基醚樹脂爲71重量份，對此物1kg，計算末端酚性羥基爲1.3 meq/kg。

將60重量份之環氧樹脂組成物(15)，溶解於40重量份之甲乙酮，全然沒有不溶解物，即得完全均勻的溶液；此溶液儲藏於25℃，經90天以上沒有產生析出物，無不溶解成份；同樣的，環氧樹脂組成物(15)之60重量%丙酮溶液，儲藏於25℃，經30天以上沒有產生析出物。

將10g之環氧樹脂組成物(15)溶解於甲苯100g，添加大過量之甲醇，使環氧化聚苯烯基醚樹脂VII沉澱；所得環氧化聚苯烯基醚樹脂VII爲分子量3030、環氧當量510；因此，環氧化聚苯烯基醚樹脂中之聚苯烯基醚骨架的比例爲36重量%，1分子相當之環氧基爲5.9個。

製作使用環氧樹脂組成物(15)之鍍銅層合板，1MHz之介電常數爲4.5，介電損耗因數爲0.015，電特性極爲不佳；DSC測得Tg爲175℃，銅箔剝離強度爲1.50kgf/cm；此硬化物不會發生相分離，試驗對溶劑性後，鍍銅層合板無變化。

[比較例7]

除變更爲甲酚酚醛型環氧樹脂(旭化成環氧股份有限公司製ECN1299)2g，雙酚A型環氧樹脂(旭化成環氧股份

有限公司製 A250)58g 以外，與實施例9同樣的進行，即得環氧樹脂組成物(16)；其環氧當量爲490、180℃熔融黏度爲4500 mPa・s、末端酚性羥基爲2.7 meq/kg；又，以GPC 定量之未反應環氧量，對加料量100重量份爲31重量份；因此，環氧化聚苯烯基醚樹脂爲69重量份，對此物1kg，計算末端酚性羥基爲3.9 meq/kg。

將60重量份之環氧樹脂組成物(16)，溶解於40重量份之甲乙酮，全然沒有不溶解物，即得完全均勻的溶液；此溶液儲藏於25℃，經30天以上沒有產生析出物，無不溶解成份；同樣的，環氧樹脂組成物(16)之60重量%丙酮溶液亦儲藏於25℃，經30天以上沒有產生析出物。

將10g 之環氧樹脂組成物(16)溶於甲苯100g，添加大過量之甲醇，使環氧化聚苯烯基醚樹脂 VIII 沉澱；所得環氧化聚苯烯基醚樹脂 VIII 爲分子量3820、環氧當量2060；因此，環氧化聚苯烯基醚樹脂中之聚苯烯基醚骨架的比例爲71重量%，1分子中相當之環氧基爲1.85個。

製作使用環氧樹脂組成物(16)之鍍銅層合板，1MHz之介電常數爲4.2，介電損耗因數爲0.010，DSC 測得 Tg爲165℃，銅箔剝離強度爲1.39kgf/cm；此硬化物會發生相分離，試驗對溶劑性後，鍍銅層合板發生膨脹。

[比較例8]

除添加催化劑 $NaOCH_3$，加熱溫度升爲210~220℃以外，與實施例9同樣的進行，即得環氧樹脂組成物(17)；

其環氧當量爲881、180℃熔融黏度爲74000 mPa・s、末端酚性羥基爲0.3 meq/kg；又，以GPC定量之未反應環氧量，對加料量100重量份爲23重量份；因此，環氧化聚苯烯基醚樹脂爲77重量份，對此物1kg，計算末端酚性羥基爲0.4 meq/kg。

將60重量份之環氧樹脂組成物(17)，溶解於40重量份之甲乙酮，全然沒有不溶解物，即得完全均勻的溶液；此溶液儲藏於25℃，經30天以上沒有產生析出物，無不溶解成份；同樣的，環氧樹脂組成物(17)之60重量%丙酮溶液亦儲藏於25℃，經30天以上沒有產生析出物。

將10g之環氧樹脂組成物(17)溶解於甲苯100g，添加大過量之甲醇，使環氧化聚苯烯基醚樹脂IX沉澱；所得環氧化聚苯烯基醚樹脂IX爲分子量9460、環氧當量2080；因此，環氧化聚苯烯基醚樹脂中之聚苯烯基醚骨架的比例爲28重量%，1分子中相當之環氧基爲3.8個。

製作使用環氧樹脂組成物(17)之鍍銅層合板，1MHz之介電常數爲4.5，介電損耗因數爲0.014，電特性極爲不佳；DSC測得Tg爲177℃，銅箔剝離強度爲1.49kgf/cm；此硬化物不會發生相分離，試驗對溶劑性後，鍍銅層合板沒變化。

又，使用實施例4~9、比較例6~8所得之環氧樹脂組成物溶液，製作而成的鍍銅層合板之特性，如表2所示；又，在表2中，對實施例4~9、比較例6~8所得之環氧樹脂組成物溶液，更將添加硬化劑之雙氰胺、硬化催化劑之2-甲

甲基咪唑的環氧樹脂清漆，不浸漬於玻璃編織物，直接澆鑄於玻璃板上，在150℃下硬化3小時，更於200℃硬化3小時，進行光散射測定，結果同時記載於表2。

表2

		實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9
環氧樹脂組成物		(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
鍍銅層合板之特性	介電常數(@1MHz)	4.3	3.9	4.0	4.3	4.4	3.9
	介電損耗因數(@1MHz)	0.011	0.008	0.009	0.010	0.012	0.006
	Tg(℃)	165	163	166	155	163	190
	彎曲強度(MPa)	420	480	380	240	400	460
	銅箔剝離強度(kgf/cm)	0.88	0.78	0.86	0.40	0.85	1.47
	對溶劑性	×	×	×	×	×	○
	光散射之最大散射	×	×	×	×	×	○

表 2(續)

		比較例 6	比較例 7	比較例 8
環氧樹脂組成物		(15)	(16)	(17)
鍍銅層合板之特性	介電常數(@1MHz)	4.5	4.2	4.5
	介電損耗因數(@1MHz)	0.015	0.010	0.014
	Tg(℃)	175	165	177
	彎曲強度(MPa)	430	440	435
	銅箔剝離強度(kgf/cm)	1.50	1.39	1.49
	對溶劑性	○	×	○
	光散射之最大散射	○	×	○

[實施例 10]

將環氧樹脂組成物(11)75重量%、與溴化環氧樹脂(旭化成環氧股份有限公司製 AER8018)25重量%，熔融混合；此環氧樹脂組成物(18)之 180℃ 熔融黏度爲 21000 mPa・s。

[實施例 11]

將環氧樹脂組成物(11)75重量%、與含噁唑烷酮環之環氧樹脂(旭化成環氧股份有限公司製 AER4152)5重量%，及溴化環氧樹脂(旭化成環氧股份有限公司製 AER8018)20重量%，熔融混合；此環氧樹脂組成物(19)之

(51)

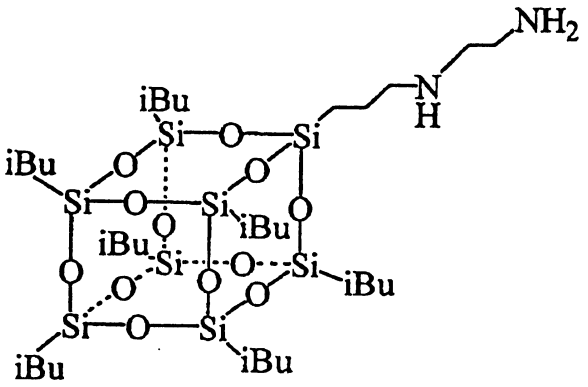
180℃ 熔融黏度爲18000 mPa・s。

[實施例12]

將環氧樹脂組成物(11)75重量%、與含噁唑烷酮環之環氧樹脂(旭化成環氧股份有限公司製 AER4152)3重量%，及環氧化磷氮烯化合物(大塚化學股份有限公司製，SPG100)12重量%，以及磷酸酯化合物(大八化學工業股份有限公司製 PX200)10重量%，熔融混合；此環氧樹脂組成物(20)之180℃ 熔融黏度爲19000 mPa・s。

[實施例13]

將100重量份之聚苯烯基醚 I、與100重量份之AER260、及5重量份以下式(20)所示的籠狀矽倍半氧化物化合物，熔融混合；此環氧樹脂組成物(21)之180℃ 熔融黏度爲720 mPa・s；此組成物中加入甲乙酮130重量%，爲無不溶解物之溶液。



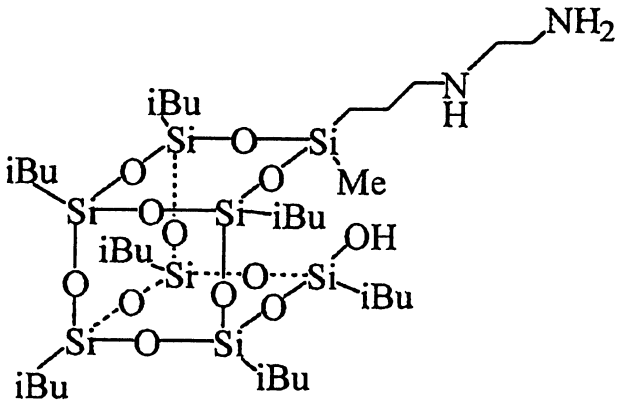
(20)

[實施例14]

將100重量份之環氧樹脂組成物(6)、與5重量份之以

(52)

下式(21)所示的籠狀矽倍半氧化物化合物之部份開裂結構物 II，熔融混合；此環氧樹脂組成物(22)之180℃熔融黏度爲980 mPa・s；此組成物中加入40重量份之甲乙酮溶解，爲無不溶解物之溶液。



(21)

使用實施例10~12所得之環氧樹脂組成物溶液，製成之鍍銅層合板的特性，如表3所示。

(53)

表 3

	實施例 10	實施例 11	實施例 12
環氧樹脂組成物	(18)	(19)	(20)
環氧樹脂組成物(11)(重量%)	75	75	75
AER8018 (重量%)	25	20	
AER4152 (重量%)		5	3
SPG100 (重量%)			12
PX200 (重量%)			10
鍍銅層合板之特性			
介電常數(@1MHz)	4.0	4.1	4.1
介電損耗因數(@1MHz)	0.008	0.009	0.009
Tg(℃)	190	189	167
彎曲強度(MPa)	420	435	410
銅箔剝離強度(kgf/cm)	1.39	1.55	1.21
對溶劑性	○	○	○
光散射之最大散射	○	○	○
阻然性	V-0	V-0	V-0

使用實施例13、14所得之環氧樹脂組成物溶液，製成之鍍銅層合板的特性，如表4所示。

(54)

表 4

	實施例 13	實施例 14
環氧樹脂組成物	(21)	(22)
聚苯烯基醚 I (重量份)	100	
AER260 (重量份)	100	
環氧樹脂組成物(6) (重量份)		100
籠狀矽倍半氧化物化合物 I (重量份)	5	
籠狀矽倍半氧化物化合物之部分開裂結構物 II (重量份)		5
鍍銅層合板之特性		
介電常數(1MHz)@	4.3	4.4
介電損耗因數(1MHz)@	0.011	0.012
Tg(℃)	148	162
彎曲強度(MPa)	200	400
銅箔剝離強度(kgf/cm)	0.87	0.95

[產業上利用性]

本發明之環氧樹脂組成物具備，對酮類之長期穩定性良好、加工性優越、具優異之介電特性等各種優點，適合使用於各種用途；本組成物以，使用有機溶劑之清漆、將此清漆浸漬於基材而成之預成板、使用此預成板之層合板等等的型態，使用於印刷配線板、電子裝置等。

(55)

[發明之功效]

依本發明，可使含有具特定分子量之聚苯烯基醚的環氧樹脂組成物，成爲耐熱性、介電特性、加工性、黏著性均極優異，於室溫下對酮類甚爲穩定之溶液；又，使用此環氧樹脂組成物，能賦予層合板優異之介電特性。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：環氧樹脂組成物

本發明係有關，含有數平均分子量爲1000~4000、分子量20000以上之成份實質上在20%以下的聚苯烯基醚、與環氧樹脂之環氧樹脂組成物者；進而，本發明係有關，藉由數平均分子量爲1000~4000之聚苯烯基醚的酚性羥基、與環氧化合物或環氧樹脂之環氧基反應而得的環氧化聚苯烯基醚樹脂者。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

拾、申請專利範圍

1.一種環氧樹脂組成物，其特徵爲含有，數平均分子量爲1000~4000、由 GPC 求得之分子量20000以上的成份實質上在20%以下之聚苯烯基醚、與環氧樹脂者。

2.一種環氧樹脂組成物，其特徵爲含有，數平均分子量爲1000~4000、實質上不含由 GPC 求得之分子量20000以上的成份之聚苯烯基醚、與環氧樹脂者。

3.一種環氧樹脂組成物，其特徵爲含有，數平均分子量爲1000~4000、實質上不含由 GPC 求得之分子量300以下的成份之聚苯烯基醚，與環氧樹脂者。

4.一種環氧樹脂組成物，其特徵爲含有，數平均分子量爲1000~4000、實質上不含由 GPC 求得之分子量200000以上的成份及分子量300以下的成份之聚苯烯基醚，與環氧樹脂者。

5.如申請專利範圍第1~4項中任一項之環氧樹脂組成物，其中聚苯烯基醚每1分子具有平均1.2個以上的酚性羥基者。

6.如申請專利範圍第1~5項中任一項之環氧樹脂組成物，其中環氧樹脂爲含有5重量%以上之多功能環氧樹脂者。

7.一種環氧樹脂組成物之酮溶液，其特徵爲含有10重量%以上的申請專利範圍第1~6項中任一項之環氧樹脂組成物，於室溫下實質上無固形物存在者。

8.一種環氧化聚苯烯基醚樹脂，其特徵爲藉由數平均

(2)

分子量爲1000~4000之聚苯烯基醚的酚性羥基、與環氧化合物或環氧樹脂的環氧基反應，而得者。

9.一種環氧化聚苯烯基醚樹脂，其特徵爲每1分子具有平均3個以上之環氧基者。

10.一種環氧化聚苯烯基醚樹脂，其特徵爲數平均分子量爲3200~10000者。

11.一種環氧化聚苯烯基醚樹脂，其特徵爲聚苯烯基醚之骨架部份的比例爲30~90重量%者。

12.如申請專利範圍第10或11項之環氧化聚苯烯基醚樹脂，其中每1分子具有平均3個以上之環氧基者。

13.如申請專利範圍第11項之環氧化聚苯烯基醚樹脂，其中數平均分子量3200~10000者。

14.一種環氧化聚苯烯基醚樹脂，其特徵爲每1分子具有平均3個以上之環氧基、數平均分子量爲3200~10000、聚苯烯基醚之骨架部份的比例爲30~90重量%者。

15.如申請專利範圍第8~14項中任一項之環氧化聚苯烯基醚樹脂，其中環氧化聚苯烯基醚樹脂之酚性羥基爲10 meq/kg 以下者。

16.一種環氧樹脂組成物，其特徵爲含有申請專利範圍第8~14項中任一項之環氧化聚苯烯基醚樹脂、與環氧樹脂者。

17.一種環氧樹脂組成物，其特徵爲含有申請專利範圍第8~14項中任一項之環氧化聚苯烯基醚樹脂、與環氧樹脂，且具有溶解於酮類的特性者。

(3)

18.一種環氧樹脂組成物之酮溶液，其特徵爲含有10重量%以上的申請專利範圍第16項之環氧樹脂組成物，於室溫下實質上無固形物存在者。

19.如申請專利範圍第16項之環氧樹脂組成物，其中爲含有25重量%以上的環氧化聚苯烯基醚樹脂者。

20.一種環氧樹脂組成物，其特徵爲含有申請專利範圍第16項之環氧樹脂組成物與，阻燃劑之溴化環氧樹脂、含環氧基之磷氮烯化合物、磷酸酯、縮合磷酸酯、膦化合物之醌衍生物的至少一種以上者。

21.如申請專利範圍第20項之環氧樹脂組成物，其中爲含有環氧化聚苯烯基醚樹脂40~90重量%、阻燃劑10~50重量%、環氧樹脂0.1~30重量%者。

22.如申請專利範圍第20或21項之環氧樹脂組成物，其中環氧樹脂爲含有具噁唑烷酮環之環氧樹脂者。

23.如申請專利範圍第1~7、16、及19~22項中任一項之環氧樹脂組成物，其中更含有籠狀矽倍半氧化物化合物、與籠狀矽倍半氧化物化合物之部份開裂結構物的至少一種者。

24.如申請專利範圍第1~7、16、及19~22項中任一項之環氧樹脂組成物，其中更含有環氧樹脂之硬化劑者。

25.一種硬化物，其特徵爲由申請專利範圍24項之環氧樹脂組成物所成，爲實質上無相分離的均勻者。

26.一種環氧樹脂組成物，其特徵爲在申請專利範圍第8~14項中任一項之環氧化聚苯烯基醚樹脂中，更含有環

(4)

氧樹脂的硬化劑者。

27.一種電子構件，其特徵爲含有選自樹脂清漆、預成板、硬化性樹脂金屬箔複合物、薄膜、層合板、多層印刷配線板、密封用樹脂組成物、黏著劑用硬化性樹脂組成物之申請專利範圍1~7、16、及19~25項中任一項的環氧樹脂組成物者。

28.一種電子構件，其特徵爲含有選自樹脂清漆、預成板、硬化性樹脂金屬箔複合物、薄膜、層合板、多層印刷配線板、密封用樹脂組成物、黏著劑用硬化性樹脂組成物之申請專利範圍第8~14項中任一項的環氧化聚苯烯基醚樹脂者。

29.一種電子裝置，其特徵爲由申請專利範圍第27或28項之電子構件所成者。

30.一種製造方法，係環氧化聚苯烯基醚樹脂之製造方法；其特徵爲包含，數平均分子量爲1000~4000之聚苯烯基醚的酚性羥基、與環氧化合物或環氧樹脂的環氧基反應者。

柒、(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無