202227555

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202227555 A

(43)公開日： 中華民國 111 (2022) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：110138390 (22)申請日： 中華民國 110 (2021) 年 10 月 15 日

(51)Int. Cl.： *C08L71/12 (2006.01)* *C08K5/103 (2006.01)*

*C08K5/3492 (2006.01)* *C08J3/24 (2006.01)*

(30)優先權：2020/10/16 日本 2020-174699

(71)申請人：日商大阪瓦斯化學股份有限公司 (日本) OSAKA GAS CHEMICALS CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：安田祐一郎 YASUDA, YUICHIRO (JP) ；光實真哉人 MITSUZANE, MAYATO (JP) ；宮內信輔 MIYAUCHI, SHINSUKE (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：1 共 31 頁

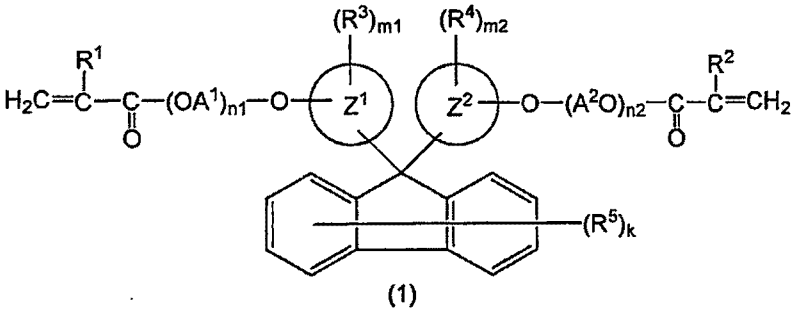
(54)名稱

熱硬化性組成物及其用途

(57)摘要

本發明提供可以簡單且有效率地製造耐熱性及機械特性優異且介電特性低的成形體的熱硬化性組成物。

組合熱硬化性聚芳醚系樹脂與下述式(1)表示的芴化合物，調製熱硬化性組成物。

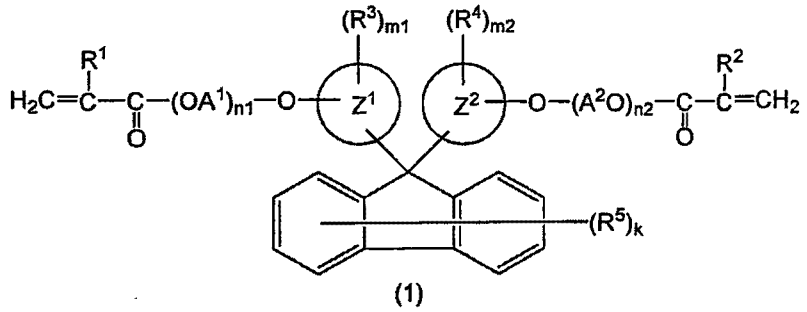


(1)

(式中，環 $Z^1$ 及環 $Z^2$ 可為相同或不同，表示芳香環；$A^1$ 及 $A^2$ 可為相同或不同，表示伸烷基；n1 及 n2 可為相同或不同，表示 0 以上的整數；$R^1$ 及 $R^2$ 可為相同或不同，表示氫原子或甲基；$R^3$ 及 $R^4$ 可為相同或不同，表示取代基；m1 及 m2 可為相同或不同，表示 0 以上的整數；$R^5$ 表示取代基；k 表示 0 至 8 的整數)。

The present invention provides a thermosetting composition capable of easily and efficiently manufacturing a molded article having excellent heat resistance and mechanical properties and low dielectric properties.

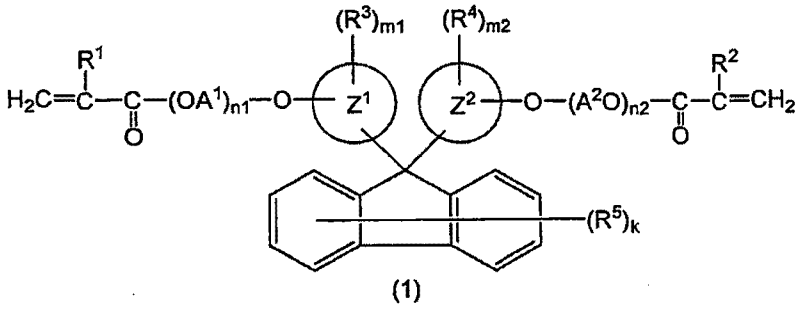
A thermosetting composition is prepared by combining a thermosetting polyarylene ether-based resin and a fluorene compound represented by the following formula (1).



(1)

(In the formula, ring $Z^1$ and ring $Z^2$ represent arene rings that may be the same or different from each other, $A^1$ and $A^2$ represent alkylene groups that may be the same or different from each other, and n1 and n2 represent an integer of 0 or more that may be the same or different from each other, $R^1$ and $R^2$ represent hydrogen atoms or methyl groups that may be the same or different from each other, $R^3$ and $R^4$ represent substituents that may be the same or different from each other, and m1 and m2 represent an integer of 0 or more that may be the same or different from each other, $R^5$ represents a substituent, and k represents an integer of 0 to 8).

特徵化學式：



(1)

202227555

# 【發明摘要】

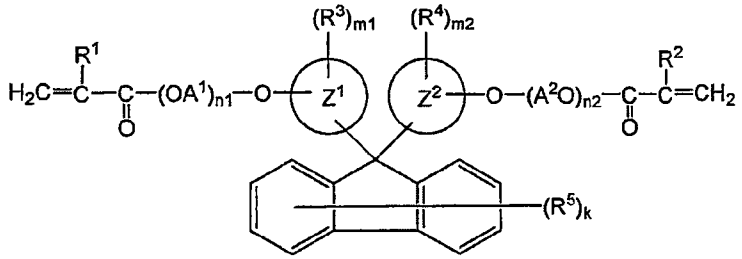
【中文發明名稱】 熱硬化性組成物及其用途

【英文發明名稱】 THERMOSETTING COMPOSITION AND USE THEREOF

【中文】

本發明提供可以簡單且有效率地製造耐熱性及機械特性優異且介電特性低的成形體的熱硬化性組成物。

組合熱硬化性聚芳醚系樹脂與下述式（1）表示的茀化合物，調製熱硬化性組成物。



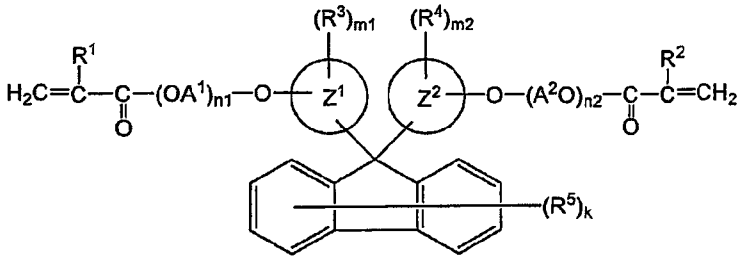
(1)

（式中，環$Z^1$及環$Z^2$可為相同或不同，表示芳香環；$A^1$及$A^2$可為相同或不同，表示伸烷基；n1及n2可為相同或不同，表示0以上的整數；$R^1$及$R^2$可為相同或不同，表示氫原子或甲基；$R^3$及$R^4$可為相同或不同，表示取代基；m1及m2可為相同或不同，表示0以上的整數；$R^5$表示取代基；k表示0至8的整數）。

【英文】

The present invention provides a thermosetting composition capable of easily and efficiently manufacturing a molded article having excellent heat resistance and mechanical properties and low dielectric properties.

A thermosetting composition is prepared by combining a thermosetting polyarylene ether-based resin and a fluorene compound represented by the following formula (1).



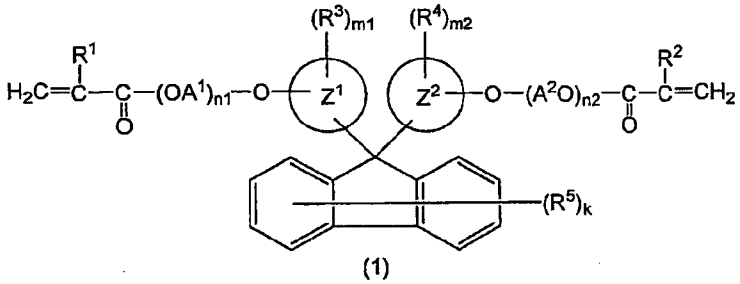
(1)

(In the formula, ring $Z^1$ and ring $Z^2$ represent arene rings that may be the same or different from each other, $A^1$ and $A^2$ represent alkylene groups that may be the same or different from each other, and n1 and n2 represent an integer of 0 or more that may be the same or different from each other, $R^1$ and $R^2$ represent hydrogen atoms or methyl groups that may be the same or different from each other, $R^3$ and $R^4$ represent substituents that may be the same or different from each other, and m1 and m2 represent an integer of 0 or more that may be the same or different from each other, $R^5$ represents a substituent, and k represents an integer of 0 to 8).

【指定代表圖】　　無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】



(1)

# 【發明說明書】

【中文發明名稱】 熱硬化性組成物及其用途

【英文發明名稱】 THERMOSETTING COMPOSITION AND USE THEREOF

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種包含熱硬化性聚芳醚系樹脂的熱硬化性組成物及其用途。

【先前技術】

【0002】 針對各種電氣機器所使用的印刷電路板用的積層板，伴隨電子機器的進步，以訊號傳輸速度的改善為目的，要求具有低介電特性的材料。而且，要求有能夠承受焊接回流處理等的高熱處理之更高的耐熱性。傳統在如此的用途，雖然使用環氧樹脂等的熱硬化性樹脂，但在聚合物網絡中會包含羥基，引起分子內的極化，故會造成訊號傳播的延遲、傳輸損耗變大。

【0003】 因此，近年利用具有聚芳醚骨架的樹脂，作為訊號傳播的延遲、傳輸損耗小、可實現電路板的低介電常數、低損耗正切的材料之介電特性優異的材料。例如揭露有一種樹脂組成物，包含藉由具有碳-碳雙鍵的取代基來改質末端的改質聚芳醚化合物、交聯型硬化劑及難燃劑，其中該交聯型硬化劑係選自三烯基異氰脲酸酯化合物、分子中具有2個以上丙烯酸基的多官能基甲基丙烯酸酯化合物及分子中具有2個以上乙烯基的多官能基乙烯基化合物所組成群組的至少1種（專利文獻1）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1] 日本公開專利特開2015-86330號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 但是，在專利文獻1的樹脂組成物中，於使用多官能基甲基丙烯酸酯化合物及多官能基乙烯基化合物作為交聯型硬化劑的情況，介電特性係差。近年，由於Wi-Fi路由器、智慧型手機的第4代移動通訊系統（4G）的普及，高速通訊要求低介電特性。特別是下一代（第5代）移動通訊系統（5G）及以後用途的半導體電子材料，被要求更高程度的低介電特性。但是，在專利文獻1的樹脂組成物無法實現作為近年高速通訊需要的用途之足夠低的介電特性。另一方面，於使用三烯基異氰脲酸酯化合物作為交聯型硬化劑的情況，除了反應溫度變高，由於硬化劑會揮發，造成製造設備的複雜化，還需要調配過量的硬化劑，生產性也差。

【0006】 所以，本發明的目的在於提供可以簡單且有效率地製造耐熱性及機械特性優異且介電特性低的成形體的熱硬化性組成物及其用途。

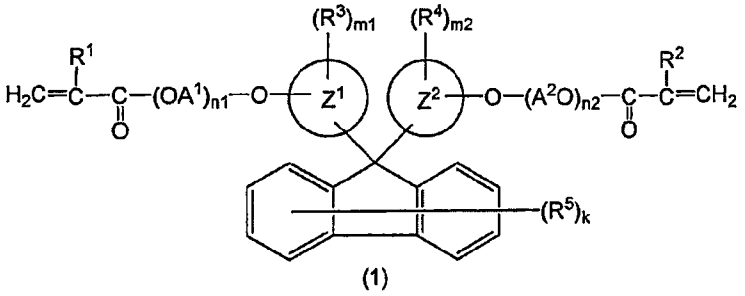
[解決課題之手段]

【0007】 本發明人等為了解決上述課題，專心檢討的結果，發現藉由組合熱硬化性聚芳醚系樹脂與具有9,9-雙芳香基芴（9,9-bisarylfluorene）骨架的2官能基（甲基）丙烯酸酯，可以簡單且有效率地製造耐熱性及機械特性優異且

介電特性低的成形體，因而完成本發明。

【0008】 亦即，本發明的熱硬化性組成物包含熱硬化性聚芳醚系樹脂及下述式（1）表示的茀化合物。

【0009】



(1)

【0010】（式中，

環$Z^1$及環$Z^2$可為相同或不同，表示芳香環；

$A^1$及$A^2$可為相同或不同，表示伸烷基；

n1及n2可為相同或不同，表示0以上的整數；

$R^1$及$R^2$可為相同或不同，表示氫原子或甲基；

$R^3$及$R^4$可為相同或不同，表示取代基；

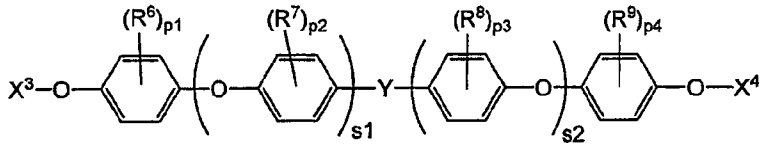
m1及m2可為相同或不同，表示0以上的整數；

$R^5$表示取代基；

k表示0～8的整數。）

【0011】 前述熱硬化性聚芳醚系樹脂為具有作為重複單元的芳醚基的樹脂，其中例如較佳為在末端具有α,β-乙烯性不飽和雙鍵的聚苯醚系樹脂，特別是可為下述式（2）表示的樹脂。

【0012】



(2)

【0013】[式中，

$X^3$及$X^4$可為相同或不同，表示聚合性基；

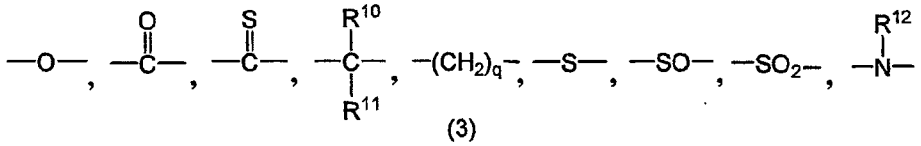
$R^6$至$R^9$可為相同或不同，表示烷基；

p1至p4可為相同或不同，表示0至4的整數；

s1及s2可為相同或不同，表示1以上的整數；

Y表示選自下述式（3）的群組的連結基；

【0014】



(3)

【0015】（式中$R^{10}$及$R^{11}$可為相同或不同，表示氫原子或烷基；

q表示1以上的整數；

$R^{12}$表示氫原子或烷基）]。

【0016】本發明的熱硬化性組成物可再包含具有聚合性基及異氰脲酸環的異氰脲酸酯化合物。前述茚化合物與前述異氰脲酸酯化合物的質量比例，可為前者/後者=90/10～10/90。相對前述熱硬化性聚芳醚系樹脂100質量份而言，前述茚化合物與前述異氰脲酸酯化合物的合計比例，可為10～100質量份。

【0017】本發明亦包含前述熱硬化性組成物的硬化物。

【0018】本發明亦包含在135℃以下的溫度進行加熱而製造之前述硬化物的製造方法。

【0019】再者，在本說明書及申請專利範圍中，有時會用$C_1$、$C_6$、$C_{10}$等表示取代基的碳原子的數目。例如「$C_1$烷基」係指碳數為1的烷基，「$C_{6-10}$芳香基」係指碳數為6～10的芳香基。

【0020】而且，在本說明書及申請專利範圍中，所謂「（甲基）丙烯醯基」係以包含丙烯醯基及甲基丙烯醯基兩者之意思來使用。

【0021】再者，在本說明書及申請專利範圍中，所謂「聚合性基」係指具有α,β-乙烯性不飽和雙鍵的基。

[發明的效果]

【0022】於本發明，由於組合熱硬化性聚芳醚系樹脂與具有9,9-雙芳香基芴骨架的2官能基（甲基）丙烯酸酯，硬化溫度可以低溫化。即使使用耐熱性及機械特性優異且介電特性低的具有聚芳醚骨架的樹脂，可以簡單且有效率地製造成形體。特別是在本發明，藉由組合前述2官能基的（甲基）丙烯酸酯與具有聚合性基及異氰脲酸環的異氰脲酸酯化合物來作為硬化劑，可進一步提高硬化物的耐熱性及機械特性。

【圖式簡單說明】

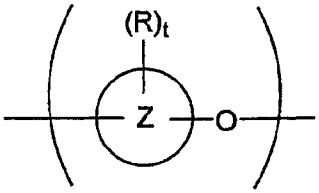
【0023】圖1係實施例1～2及比較例1所得之熱硬化性組成物經由示差掃描熱量計（DSC）以升溫速度10℃/分所測量的DSC曲線。

【實施方式】

【0024】[熱硬化性聚芳醚系樹脂]

作為熱硬化性聚芳醚系樹脂的重複單元（芳醚基），可列舉例如下述（4）表示的重複單元。

【0025】




(4)

【0026】（式中，Z表示芳香環，R表示烷基，t表示0以上的整數）。

【0027】在作為該熱硬化性聚芳醚系樹脂的適合態樣的前述式（4）表示的重複單元中，環Z所示的芳香環（或芳香族烴環）大致分為苯環等的單環式芳香族烴環、多環式芳香族烴環（多環式芳香環）。作為多環式芳香族烴環，可列舉例如縮合多環式芳香族烴環（縮合多環式芳香環）、環集合芳香族烴環（環集合芳香環）等。

【0028】作為縮合多環式芳香環，可列舉例如縮合二環式芳香環、縮合三環式芳香環等的二至四環式芳香環等。作為縮合二環式芳香環，可列舉例如萘環、茚環等的縮合二環式$C_{10-16}$芳香環等。作為縮合三環式芳香環，可列舉例如苊（acenaphthylene）環、芴（fluorene）環、𦯉（phenalene）環、蒽（anthracene）環、菲（phenanthrene）環等。作為縮合四環式芳香環，可列舉例如芘（pyrene）環、並四苯（naphthacene）環等。

【0029】作為環集合(ring-assembled)芳香環，可列舉例如雙$C_{6-12}$芳香環等的雙芳香環、三$C_{6-12}$芳香環等的三芳香環等。作為雙$C_{6-12}$芳香環，可列舉例如聯苯環；聯萘環；1-苯基萘環、2-苯基萘環等的苯基萘環等。作為三$C_{6-12}$芳香環，可列舉例如三聯苯環（terphenyl ring）等。

【0030】再者，在本說明書及申請專利範圍中，所謂「環集合芳香環」係指2個以上的環系（芳香環系）以單鍵結（單鍵）或雙鍵直接連接，連接環的鍵結數只比環系的數少1個者，例如上述的苯基萘環、聯萘環等即使具有縮合多環式芳香環骨架，但仍被分類為環集合芳香環，明顯與萘環（非環集合芳香環）等的「縮合多環式芳香環」區分。

【0031】該等的芳香環，可以單獨使用或組合2種以上使用。該等的芳香環中，較佳為苯環、聯苯環，特佳為苯環。環Z為苯環的伸苯基，可以為1,2-伸苯基、1,3-伸苯基、1,4-伸苯基的任一種，但較佳為至少包含1,4-伸苯基者，從形成直鏈型聚苯醚系樹脂時，可以提高機械特性的點，特佳為1,4-伸苯基。

【0032】於環Z為苯環的情況，1,4-伸苯基的（對-苯醚基）的比例，在前述式（4）表示的單元中可為50莫耳%以上，較佳為70莫耳%以上，更佳為90莫耳%以上，最佳為100莫耳%。

【0033】作為R表示的烷基，可列舉例如甲基、乙基、丙基、異丙基、正-丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基等的直鏈狀或分支鏈狀$C_{1-6}$烷基等。該等的烷基可以單獨使用或組合2種以上使用。該等之中，較佳為甲基等的$C_{1-4}$烷基，特佳為甲基。

【0034】R的取代數t只要是0以上的整數即可，可以依據環Z的種類適當地選擇，可為例如0～8的整數，於環Z為苯環的情況，較佳為0～3，更佳為1～3，更加佳為2。R的取代位置為－O－基（醚基）的鄰位較佳。

【0035】在熱硬化性聚芳醚系樹脂中，前述式（4）表示的重複單元的比例在全部構成單元中可為50莫耳%以上，較佳為80莫耳%以上，更佳為90莫耳%以上。

【0036】熱硬化性聚芳醚系樹脂在分子內包含1個以上的聚合性基，作為聚合性基，可列舉例如乙烯基、烯丙基、（甲基）丙烯醯基等。該等之中，較佳為（甲基）丙烯醯基，特佳為甲基丙烯醯基。聚合性基在分子內只要具有1個以上即可，較佳為具有2個以上，特佳為具有2個聚合性基。於分子內具有2個聚合性基的情況，較佳為分別在聚苯醚系樹脂等的聚芳醚系樹脂的兩末端擁有者。

【0037】熱硬化性聚芳醚系樹脂從機械特性及耐熱性等的點，較佳為熱硬化性聚苯醚系樹脂，較佳為前述式（2）表示的熱硬化性聚苯醚系樹脂。

【0038】在前述式（2）中，$X^3$及$X^4$的聚合性基可為乙烯基、烯丙基，但從熱硬化性的點來看，較佳為（甲基）丙烯醯基，特佳為甲基丙烯醯基。

【0039】$R^6$～$R^9$的烷基係與例示作為前述式（4）的R的烷基相同，且也包含較佳態樣。$R^6$～$R^9$的烷基可以分別為不同種類的烷基，較佳為相同，全部為甲基較佳。

【0040】$R^6$～$R^9$的取代數p1～p4係與作為前述式（4）的R的取代數t相同，且也包含較佳態樣。取代數p1～p4可以分別為不同的取代數，較佳為全部為相同的取代數。再者，於p1～p4為2的情況，$R^6$及$R^9$在$X^3$－O－基或$X^4$－O－基的取代位置為1位的情況，較佳為在2位及6位取代者，$R^7$及$R^8$在連結基Y的取代位置為1位的情況，較佳為在3位及5位取代者。

【0041】苯醚基的取代數s1及s2分別為1以上即可，例如從1～100左右的範圍選擇，作為較佳的範圍係下列階段性地為1～50、2～30、3～20、4～15、5～12，最佳為5～10。取代數s1可以與取代數s2不同，較佳為相同。

【0042】作為連結基Y的$R^{10}$及$R^{11}$的烷基，例如甲基、乙基、丙基、異丙

基、正-丁基等的直鏈狀或分支鏈狀$C_{1-6}$烷基等。較佳的$R^{10}$及$R^{11}$為氫原子、甲基、乙基等的$C_{1-3}$烷基。$R^{10}$可以與$R^{11}$不同，但較佳為相同。

【0043】 連結基Y的$-(CH_2)_q-$的q只要是1以上的整數即可，較佳為1～10，更佳為1～6，更加佳為2～4。

【0044】 作為連結基Y的$R^{12}$的烷基，可列舉例如甲基、乙基、丙基、異丙基、正-丁基等的直鏈狀或分支鏈狀$C_{1-6}$烷基等。較佳的$R^{12}$為氫原子、甲基、乙基等的$C_{1-3}$烷基。

【0045】 該等的連結基Y中，從被利用於印刷電路板等的情況的電氣安定性等的點，較佳為醚基（－O－基）、－CO－基、$-CR^{10}R^{11}-$基、$-(CH_2)_q-$基、$-NR^{12}-$基，更佳為醚基、$R^{10}$及$R^{11}$為氫原子或$C_{1-3}$烷基的連結基（$-CR^{10}R^{11}-$），特佳為$R^{10}$及$R^{11}$為甲基的連結基（$-CR^{10}R^{11}-$基）。

【0046】 熱硬化性聚芳醚系樹脂的數量平均分子量（Mn）例如為1000～100000，較佳為1200～10000，更佳為1500～5000，更加佳為1600～3000，最佳為1800～2500。分子量太小的話，熱硬化性組成物的機械特性及耐熱性有變差之虞，相反地太大的話，反應性及機械特性有變差之虞。前述數量平均分子量的範圍可為熱硬化性聚苯醚系樹脂的數量平均分子量的範圍。

【0047】 再者，在本說明書及申請專利範圍中，熱硬化性聚芳醚系樹脂的數量平均分子量係使用凝膠滲透層析儀（標準樹脂：聚苯乙烯）來測量。

【0048】 熱硬化性聚芳醚系樹脂的玻璃轉化溫度例如為80～250℃，較佳為100～200℃，更佳為130～190℃，更加佳為140～180℃。玻璃轉化溫度太低的話耐熱性有變差之虞，相反地太高的話，生產性有變差之虞。前述玻璃轉化溫度的範圍亦可為熱硬化性聚苯醚系樹脂的玻璃轉化溫度的範圍。

【0049】再者，在本說明書及申請專利範圍中，熱硬化性聚芳醚系樹脂的玻璃轉化溫度係使用示差掃描熱量計（DSC）來測量。

【0050】熱硬化性聚芳醚系樹脂的比例在硬化物中可為10質量%以上，例如為10～99質量%，較佳為30～95質量%，更佳為40～90質量%，更加佳為50～85質量%，最佳為60～80質量%。熱硬化性聚芳醚系樹脂的比例太少的話，機械特性有變差之虞。前述比例可為熱硬化性聚苯醚系樹脂的比例。

【0051】[硬化劑]

本發明的熱硬化性組成物包含作為對應於熱硬化性聚芳醚系樹脂的硬化劑之前述式（1）表示的茀化合物。藉由硬化劑包含前述茀化合物，由於可使熱硬化性組成物的硬化溫度低溫化，故可改善成形體的生產性。硬化系統的硬化劑的種類之硬化溫度雖然難以預測，但是於本發明中，儘管是2官能基而不是3官能基或以上的多官能基，卻意外地可以實現低溫效果。再者，由於前述茀化合物本身的耐熱性及機械特性優異，可以進一步改善耐熱性及機械特性。

【0052】（茀化合物）

在前述式（1），作為環$Z^1$及$Z^2$表示的芳香環（或芳香族烴環），大致分類為苯環等的單環式芳香環、多環式芳香環。作為多環式芳香環，例如縮合多環式芳香環、環集合芳香環等。

【0053】作為縮合多環式芳香環及環集合芳香環，例如在前述式（4）例示作為環Z的縮合多環式芳香環及環集合芳香環等。

【0054】環$Z^1$的種類可與環$Z^2$的種類不同，較佳為相同。前述芳香環中，較佳為苯環、萘環、聯苯環等的$C_{6-24}$芳香環，從介電特性及成形體的生產性優異的點，更佳為苯環等的單環式$C_{6-12}$芳香環、聯苯環等的$C_{12-24}$環集合芳香環，

更加佳為苯環、聯苯環。

【0055】在前述式（1）作為伸烷基$A^1$及$A^2$，可列舉例如伸乙基、伸丙基（1,2-丙二基）、三亞甲基、12-丁二基、四亞甲基等的直鏈狀或分支鏈狀$C_{2-6}$伸烷基等。該等之中，較佳為直鏈狀或分支鏈狀$C_{2-4}$伸烷基，更佳為直鏈狀或分支鏈狀$C_{2-3}$伸烷基，最佳為伸乙基。伸烷基$A^1$可與伸烷基$A^2$不同，較佳為相同。

【0056】氧伸烷基（$OA^1$）及氧伸烷基（$OA^2$）的重複次數（添加的莫耳數）n1及n2分別只要是0以上的整數即可，可以從0～20左右的範圍的整數選擇，例如可為0～15的整數，從與熱硬化性聚芳醚系樹脂的相溶性、硬化物的耐熱性及機械特性等的點，較佳的重複次數n1及n2的範圍，係下列階段性地分別為1～10、1～5、1～3、1～2的整數，最佳為1。重複次數n1及n2太大的話，硬化物的耐熱性及機械特性有變差之虞。再者n1或n2為2以上的情況，2個以上的氧伸烷基（$OA^1$）或氧伸烷基（$OA^2$）分別可為不同，較佳為相同。

【0057】再者，在本說明書及申請專利範圍中，「重複次數（添加的莫耳數）」可為平均值（算數平均值）或平均添加的莫耳數，較佳的態樣係與較佳的整數的範圍相同。

【0058】在前述式（1），基$R^1$及$R^2$可為氫原子及甲基的任一者，從可以降低低介電特性的點，較佳為甲基。基$R^1$可與基$R^2$不同，較佳為相同。

【0059】含有（甲基）丙烯醯基的基的取代位置無特別限制，可在環$Z^1$及環$Z^2$的適當位置取代。可列舉例如環$Z^1$及環$Z^2$為苯環時，取代位置可為2～6位的任一者，可列舉例如2位、3位、4位等，較佳為3位或4位取代者，特佳為4位取代者。而且，於環$Z^1$及環$Z^2$為萘環的情況，取代位置大多為萘基的5～8位的

情況，較佳為對茀環的9位，取代萘環的1位或2位（以1-萘基或2-萘基的關係取代），對該取代位置，以1,5位、2,6位關係取代者，以2,6位關係取代者特佳。而且，於環$Z^1$及環$Z^2$為聯苯環，聯苯環的3位鍵結茀環的情況，例如聯苯環的2位、4位、5位、6位、2'位、3'位、4'位等，在6位、4'位的任一位置取代者較佳，在6位取代者特佳。

【0060】在前述式（1），作為基$R^3$及$R^4$表示的取代基，可列舉例如鹵原子、烴基、烷氧基、環烷氧基、芳香氧基、芳烷氧基、烷硫基、環烷硫基、芳香硫基、芳烷硫基、醯基、硝基、氰基等。

【0061】該等的取代基中，典型地可列舉例如鹵原子；烷基、環烷基、芳烷基等的烴基；烷氧基；醯基；硝基；氰基；取代胺基等。作為較佳的$R^3$及$R^4$，可列舉例如烷基、環烷基、芳香基、芳烷基、烷氧基等，作為烷基，可列舉例如甲基等的直鏈狀或分支鏈狀$C_{1-6}$烷基等，作為環烷基，可列舉例如環己基等的直鏈狀或分支鏈狀$C_{5-8}$環烷基等，作為芳烷基，可列舉例如苯甲基、苯乙基等的$C_{6-10}$芳香基－$C_{1-4}$烷基等，作為芳香基，可列舉例如苯基等的$C_{6-14}$芳香基等，作為烷氧基，可列舉例如甲氧基等的直鏈狀或分支鏈狀$C_{1-4}$烷氧基等。取代基$R^3$的種類可與取代基$R^4$的種類不同，較佳為相同。該等之中，較佳為烷基，特佳為甲基等的直鏈狀或分支鏈狀$C_{1-4}$烷基。

【0062】$R^3$及$R^4$的取代數m1及m2只要是0以上的整數即可，可以依據環$Z^1$及環$Z^2$的種類適當地選擇，分別可為例如0～8的整數，較佳的取代數m1及m2係以下階段性地分別為0～4的整數、0～3的整數、0～2的整數、0或1，最佳為0。取代數m1及取代數m2可為不同的取代數，較佳為相同的取代數。而且，取代數m1及m2為2以上的情況，2個以上的$R^3$或$R^4$的種類可為不同，較佳為相

同。而且，$R^3$及$R^4$的取代位置無特別限制，只要在環$Z^1$及環$Z^2$、含有（甲基）丙烯醯基的基及茀的鍵結位置以外的位置取代即可。

【0063】在前述式（1），作為$R^5$表示的取代基，可列舉例如烴基、氰基、鹵原子等。作為烴基，例如烷基、芳香基等。作為烷基，可列舉例如甲基、乙基、丙基、異丙基、正-丁基、第三丁基等的直鏈狀或分支鏈狀$C_{1-6}$烷基等。作為芳香基，可列舉例如苯基等的$C_{6-10}$芳香基等。作為鹵原子，可列舉例如氟原子、氯原子、溴原子等。該等的取代基可以單獨使用或組合2種以上使用。

【0064】該等的取代基$R^5$中，較佳為烷基、氰基、鹵原子，更佳為烷基，更佳為甲基等的直鏈狀或分支鏈狀$C_{1-4}$烷基，最佳為$C_{1-2}$烷基。

【0065】取代基$R^5$的取代數k只要是0～8的整數即可，作為較佳的範圍係下列階段性地為0～6的整數、0～5的整數、0～4的整數、0～3的整數、0～2的整數、0或1，最佳為0。再者，構成茀環的2個不同的苯環，分別的取代數可互為相同，亦可為不同。而且，在前述不同的苯環取代的取代基$R^5$的種類，可彼此不同，而較佳為相同。於k為2以上的情況，在相同或不同的苯環取代的2個以上的基$R^5$的種類，可互為相同，亦可為不同。而且，取代基$R^5$的取代位置無特別限制，例如可以從茀環的2～7位選擇的取代位置即可，從2位、3位及7位選擇的取代位置較佳。

【0066】具體的茀化合物，可列舉例如9,9-雙（4-（甲基）丙烯醯氧基苯基）茀、9,9-雙（3-甲基-4-（甲基）丙烯醯氧基苯基）茀、9,9-雙（6-（甲基）丙烯醯氧基-2-萘基）茀、9,9-雙（4-（甲基）丙烯醯氧基-3-苯基苯基）茀等的9,9-雙（（甲基）丙烯醯氧基芳香基）茀類；9,9-雙[4-（2-（甲基）丙烯醯氧基

乙氧基）苯基]芴、9,9-雙[3-甲基-4-（2-（甲基）丙烯醯氧基乙氧基）苯基]芴、9,9-雙[6-（2-（甲基）丙烯醯氧基乙氧基）-2-萘基]芴、9,9-雙[4-（2-（甲基）丙烯醯氧基乙氧基）-3-苯基苯基]芴等的9,9-雙（（甲基）丙烯醯氧基（多）$C_{2-4}$烷氧基）－$C_{6-12}$芳香基]芴類等。

【0067】前述芴化合物可以單獨使用或組合2種以上使用。前述芴化合物中，較佳為9,9-雙[4-（2-（甲基）丙烯醯氧基乙氧基）苯基]芴等的9,9-雙（（甲基）丙烯醯氧基單至三乙氧基苯基]芴、9,9-雙[4-（2-（甲基）丙烯醯氧基乙氧基）-3-苯基苯基]芴等的9,9-雙（（甲基）丙烯醯氧基單至三乙氧基－苯基苯基]芴，從介電特性的點，更佳為9,9-雙（甲基丙烯醯氧基單至三乙氧基苯基）芴、9,9-雙[4-（2-甲基丙烯醯氧基單至三乙氧基）-3-苯基苯基]芴。

【0068】前述芴化合物的玻璃轉化溫度（$T_g$）可以從例如150～300℃左右的範圍選擇，例如為170～250℃，較佳為180～230℃，更佳為190～220℃，最佳為200～215℃。玻璃轉化溫度$T_g$太高的話操控性有變差之虞，太低的話成形體的生產性有變差之虞。

【0069】再者，在本說明書及申請專利範圍中，芴化合物的玻璃轉化溫度係使用示差掃描熱量計（DSC）來測量。

【0070】前述芴化合物的熱分解溫度也高，本身的硬化物的5%質量減少溫度可為350℃以上，例如為350～500℃，較佳為380～450℃，更佳為390～430℃，最佳為400～420℃。

【0071】再者，在本說明書及申請專利範圍中，芴化合物的硬化物的5%質量減少溫度係使用熱重量測量－示差熱分析裝置（TG-DTA），以慣用的方法來測量。

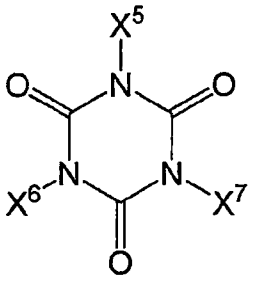
【0072】前述茀化合物的比例在硬化劑中可為10質量%以上，可以從例如10～90質量%程度的範圍選擇，較佳為20～80質量%，更佳為30～70質量%，更加佳為40～60質量%。前述茀化合物的比例太少的話成形體的生產性有變差之虞。

【0073】（異氰脲酸酯化合物）

本發明的熱硬化性組成物，藉由組合前述茀化合物及具有聚合性基及異氰脲酸酯環的異氰脲酸酯化合物作為硬化劑，可以平衡良好地改善硬化物的機械特性、耐熱性及介電特性，同時意外地可以增大反應性及硬化反應的熱流量（熱容量）。亦即，組合前述茀化合物及前述異氰脲酸酯化合物時，與分別單獨使用前述茀化合物及前述異氰脲酸酯化合物作為硬化劑的情況比較，伴隨著熱流量的增加，可以促進交聯反應的進行，且可以提高硬化物的交聯密度。結果可進一步提高硬化物的機械特性及耐熱性。再者，前述異氰脲酸酯化合物沒有相對於熱硬化性聚芳醚系樹脂的硬化溫度來說足夠高的熱分解溫度，因此在單獨使用前述異氰脲酸酯化合物作為硬化劑時，硬化反應中之硬化劑會劇烈揮發，硬化物（成形體）的生產性差，藉由與前述茀化合物組合，可提高硬化物的生產性。

【0074】前述異氰脲酸酯化合物可為下述式（5）表示的前述異氰脲酸酯化合物。

【0075】



(5)

【0076】（式中，$X^5$～$X^7$分別可為相同或不同，表示氫原子、烷基、芳香基或聚合性基，$X^5$～$X^7$的至少一個為聚合性基）。

【0077】在前述式（5），作為$X^5$～$X^7$的烷基，可列舉例如甲基、乙基等的$C_{1-3}$烷基等，作為$X^5$～$X^7$的芳香基，可列舉例如苯基等的$C_{6-10}$芳香基等。作為$X^5$～$X^7$的聚合性基，可列舉例如乙烯基、烯丙基、（甲基）丙烯醯基等。較佳的聚合性基為烯丙基。

【0078】在$X^5$～$X^7$，至少一個為聚合性基即可，較佳為2個以上為聚合性基，更佳為$X^5$～$X^7$全部為聚合性基，最佳為$X^5$～$X^7$全部為烯丙基。

【0079】前述異氰脲酸酯化合物亦可為前述式（5）中$X^5$～$X^7$全部為聚合性基的異氰脲酸酯化合物聚合的寡聚物。

【0080】前述異氰脲酸酯化合物中，較佳為前述式（5）中$X^5$～$X^7$全部為烯丙基的異氰脲酸酯化合物或其寡聚物，特佳為前述式（5）中$X^5$～$X^7$全部為烯丙基的異氰脲酸酯化合物。

【0081】前述茚化合物與前述異氰脲酸酯化合物的質量比例，可以從前者/後者=100/0～5/95左右的範圍選擇，較佳為90/10～10/90，更佳為80/20～20/80，更加佳為70/30～30/70，最佳為60/40～40/60。前述異氰脲酸酯化合物的比例太多時，則成形體的生產性有變差之虞。

【0082】（其他硬化劑）

本發明的熱硬化性組成物，除了前述茚化合物及前述異氰脲酸酯化合物，可使用自由基聚合所利用的常用的硬化劑。作為常用的硬化劑，可列舉例如（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯酸羥基乙酯等的單官能基（甲基）丙烯酸酯；苯乙烯、第三丁基乙烯基苯、二乙烯基苯等的芳香族乙烯系化合物；乙烯基吡咯烷酮等的雜環式乙烯系化合物；乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、丙二醇二（甲基）丙烯酸酯等的2官能基（甲基）丙烯酸酯；丙三醇三（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇五（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇六（甲基）丙烯酸酯等的3～8官能基（甲基）丙烯酸酯；苯乙烯-丁二烯-二乙烯基苯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚丁二烯等的二烯系聚合物等。該等的其他硬化劑可以單獨使用或組合2種以上使用。再者，單官能基（甲基）丙烯酸酯、芳香族乙烯類等的硬化劑，因可以兼具作為改善操控性的溶劑（稀釋劑）的功能，也可以使用。

【0083】其他硬化劑的比例在硬化劑中可為30質量%以下，較佳為20質量%以下，更佳為10質量%以下，更加佳為5質量%以下。其他硬化劑的比例太多的話成形體的生產性有變差之虞。

【0084】（硬化劑的比例）

硬化劑的比例對熱硬化性聚芳醚系樹脂100質量份而言，可以從1～200質量份程度的範圍選擇，例如為10～100質量份，較佳為20～80質量份，更佳為30～70質量份，更加佳為35～60質量份，最佳為40～50質量份。硬化劑的比例

太少的話，成形體的生產性、硬化物的耐熱性及機械特性有變差之虞，相反地太多的話硬化物的機械特性有變差之虞。前述硬化劑的比例可為前述苐化合物與前述異氰脲酸酯化合物的總和比例。再者，前述熱硬化性聚芳醚系樹脂可為熱硬化性聚苯醚系樹脂。

【0085】[熱聚合起始劑]

本發明的熱硬化性組成物可再包含熱聚合起始劑。熱聚合起始劑包括有機過氧化物、偶氮化合物等。作為有機過氧化物，可列舉過氧化二第三丁基、2,5-二甲基-2,5-（第三丁基過氧化）已炔-3、二（第三丁基過氧化異丙基）苯等的二烷基過氧化物類；月桂醯基過氧化物、苯甲醯基過氧化物（過氧化苯甲醯基）、雙-（1,1-二甲基苯甲醯基）過氧化物等的二醯基過氧化物類；第三丁基氫過氧化物、異丙苯氫過氧化物、過乙酸第三丁酯等的過酸（或過酸酯）類；酮過氧化物類；過氧化碳酸酯類；過氧化縮醛類等。作為偶氮化合物，可列舉2,2-偶氮雙（異丁腈）等的偶氮腈化合物；偶氮醯胺化合物；偶氮脒（azoamidine）化合物等。該等的熱聚合起始劑從可以促進低溫硬化的點，較佳為過氧化苯甲醯基等的二醯基過氧化物類。

【0086】相對於熱硬化性聚芳醚系樹脂及硬化劑的總和100質量份而言，熱聚合起始劑的比例，例如為0.1～15質量份，較佳為0.5～10質量份，更佳為1～5質量份，最佳為1.5～3質量份。前述熱硬化性聚芳醚系樹脂可為熱硬化性聚苯醚系樹脂。

【0087】[溶劑]

本發明的熱硬化性組成物視需要可再包含溶劑。作為溶劑無特別限制，可列舉例如甲基乙基酮（MEK）、二異丙基酮、甲基異丁基酮等的二烷基酮；環

己酮等的環狀酮；二乙基醚、二異丙基醚等的鏈狀醚；四氫呋喃（THF）、二噁烷等的環狀醚；乙酸甲賽璐蘇、丙二醇單甲醚乙酸酯等的烷二醇單烷基醚乙酸酯類；乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸異丙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯等的酯類；乙腈等的腈類；二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等的醯胺類；亞碸類；己烷、庚烷等的脂肪族烴類；環己烷等的脂環族烴類；甲苯、二甲苯、乙基苯、苯甲醚等的芳香族烴類；氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷等鹵素系烴類等。該等的溶劑可以單獨使用或組合2種以上作為混合溶劑使用。該等之中，較佳為包含甲苯等的芳香族烴類者，特佳為芳香族烴類單獨溶劑或芳香族烴類與MEK等的二烷基酮及/或THF等的環狀醚的混合溶劑。

【0088】 溶劑的比例對熱硬化性聚芳醚系樹脂及硬化劑的總和100質量份而言，可以從例如1～1000質量份（例如1～100質量份）程度的範圍選擇，較佳為10～500質量份，更佳為30～300質量份，更加佳為50～200質量份。溶劑的比例太少的話熱硬化性組成物的操控性有變差之虞，相反地太多的話成形性有變差之虞。前述熱硬化性聚芳醚系樹脂可為熱硬化性聚苯醚系樹脂。

【0089】 [其他成分]

本發明的熱硬化性組成物可以再包含常用的添加劑，作為其他成分。作為常用的添加劑，例如硬化促進劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、熱安定劑、粒狀或纖維狀的填充劑或補強劑、矽烷偶合劑、著色劑（染料顏料）、難燃劑、難燃助劑、塑化劑、滑劑、離型劑、分散劑、流動調整劑、調平劑、消泡劑、表面改質劑、低應力化劑、成核劑、結晶化促進劑等。該等的添加劑可以單獨使用或組合2種以上使用。該等的添加劑的總比例在熱硬化性組成物中可為50質

量%以下，較佳為30質量%以下，更佳為20質量%以下，更加佳為10質量%以下，例如可為0.1～10質量%。

【0090】[硬化物及其製造方法]

本發明的熱硬化性組成物藉由施加熱能而容易地硬化。作為加熱溫度，可以從例如50～200℃左右的範圍選擇，可以為135℃以下的低溫，例如80～135℃，較佳為90～130℃，更佳為100～125℃，更加佳為105～120℃，最佳為105～115℃。於本發明，因可以在如此的低溫硬化，亦可抑制硬化劑的揮發，可提高硬化物（成形體）的生產性。硬化反應可在大氣環境或非活性性氣體環境下進行，可在常壓下、加壓下或減壓下進行。作為非活性氣體環境，可列舉例如氮氣、氬氣等的稀有氣體環境等。

【0091】本發明的熱硬化性組成物具有對應前述加熱溫度的放熱峰溫度。在本說明書及申請專利範圍中，放熱峰溫度可用後述的實施例記載的方法來測量。

【0092】本發明的較佳態樣之一的硬化物，除了可以高生產性地製造外，且具有低介電特性。硬化物的頻率1GHz的介電率（$\varepsilon$）為3以下，例如2～3，較佳為2.1～2.8，更佳為2.3～2.7，最佳為2.5～2.65。硬化物的頻率10GHz的介電率可為2.8以下，例如1.8～2.8，較佳為1.9～2.6，更佳為2～2.5，最佳為2.1～2.4。

【0093】再者，硬化物的頻率1GHz的損耗正切（$\tan\delta$）可為0.01以下，例如為0.007以下，較佳為0.006以下，更佳為0.0055以下。硬化物的頻率10GHz的損耗正切（$\tan\delta$）可為0.008以下，例如為0.006以下，較佳為0.005以下，更佳為0.004以下。

【0094】於本發明，介電特性及硬化物的生產性，係對應目的，可藉由調整作為硬化劑的前述苐化合物及前述異氰脲酸酯化合物的比例而控制。例如在低介電特性為重要的用途，可以調整前述異氰脲酸酯化合物的比例變大，相反地在硬化物的生產性為重要的用途，可以調整前述苐化合物的比例變大。

【0095】在本說明書及申請專利範圍中，介電率（ε）及損耗正切（tan δ）可用後述的實施例記載的方法來測量。

【0096】本發明的較佳態樣之一的成形體，係用前述熱硬化性組成物的硬化物所形成，可以用常用的成形方法來成形。作為常用的成形方法，例如在支持體上流延塗布（flow Coating）且使其硬化的方法、注入模具而使其硬化的鑄型法等。所得之成形體的形狀無特別限制，可以依據用途選擇，例如線狀或絲狀等的一維結構體；膜狀、薄片狀、板狀等的二維結構體；塊狀、棒狀、管狀或中空狀等的三維結構體。該等之中，薄片狀等的二維結構體被通用。

**[實施例]**

【0097】以下，基於實施例，更詳細地說明本發明，但本發明不受限於該等的實施例。而且，放熱峰溫度的評估方法以及使用的原料的簡稱及詳細表示於下述。

【0098】[放熱峰溫度]

放熱峰溫度係使用DSC測量裝置[SII奈米技術股份有限公司製「DSC6220」]，在溫度30～220℃、升溫速度10℃/分下測量。

【0099】[介電率（ε）及損耗正切（tan δ）]

介電率（ε）及損耗正切（tanδ）係使用PNA-L網路分析儀[Agilent Technologies股份有限公司製「N5230A」]，根據IEC62810的諧振腔微擾法（頻率1GHz、10GHz）來測量。

【0100】[原料]

熱硬化性PPE：NORYL（登記商標）SA-9000（SABIC公司製）

TAIC：異氰脲酸三烯丙酯、三菱化學股份有限公司製「TAIC（登記商標）」

熱聚合起始劑：過氧化苯甲醯基

BPEF-A：以下的合成例得到之9,9-雙[4-（2-丙烯醯氧基乙氧基）苯基]芴

BOPPEF-MA：以下的合成例得到之9,9-雙[4-（2-甲基丙烯醯氧基乙氧基）-3-苯基苯基]芴

BNEF-A：以下的合成例得到之9,9-雙[6-（2-丙烯醯氧基乙氧基）-2-萘基]芴

【0101】（BPEF-A的合成例）

放入9,9-雙[4-（2-羥基乙氧基）苯基]芴（大阪氣體化學股份有限公司製，BPEF）100g、丙烯酸43g、對-甲苯磺酸4.9g、甲苯223g、對-甲氧酚0.5g，在100～115℃一邊回流一邊進行脫水酯化反應，直到得到理論脫水量為止。然後，用鹼進行反應液的中和，以10質量%食鹽水洗淨。洗淨後除去甲苯，得到9,9-雙[4-（2-丙烯醯氧基乙氧基）苯基]芴（BPEF的二丙烯酸酯體）。

【0102】（BOPPEF-MA的合成例）

放入9,9-雙[4-（2-羥基乙氧基）-3-苯基苯基]芴（大阪氣體化學股份有限公司製，BOPPEF）100g、甲基丙烯酸38g、對-甲苯磺酸8g、甲苯108g、對-甲氧

酚0.9g，在100～115℃一邊回流一邊進行脫水酯化反應，直到得到理論脫水量為止。然後，用鹼進行反應液的中和，以20質量%食鹽水洗淨。洗淨後除去甲苯，得到9,9-雙[4-（2-甲基丙烯醯氧基乙氧基）-3-苯基苯基]芴（BOPPEF的二甲基丙烯酸酯體）。

【0103】（BNEF-A的合成例）

放入9,9-雙[6-（2-羥基乙氧基）-2-萘基]芴（大阪氣體化學股份有限公司製，BNEF）100g、丙烯酸107g、對-甲苯磺酸9g、甲苯108g、對-甲氧酚0.3g，在100～115℃一邊回流一邊進行脫水酯化反應，直到得到理論脫水量為止。然後，用鹼進行反應液的中和，以20質量%食鹽水洗淨。洗淨後除去甲苯，得到9,9-雙[6-（2-丙烯醯氧基乙氧基）-2-萘基]芴（BNEF的二丙烯酸酯體）。

【0104】[實施例1～4及比較例1]

以表1表示的質量比例，在室溫混合原料，藉由減壓蒸餾除去溶劑，調製熱硬化性組成物。實施例1～2及比較例得到的熱硬化性組成物的DSC曲線表示於圖1，實施例1～4及比較例1得到的熱硬化性組成物的放熱峰溫度測量的結果表示於表1。

【0105】另外，將熱硬化性組成物的原料以表1表示的質量比例在室溫混合，溶劑用加熱板80℃下加熱10分鐘，蒸餾除去溶劑後，120℃、1小時進行真空加壓後，切割加工成80mmx1.8mmx0.1mm，測量介電率（$\varepsilon$）及損耗正切（tan$\delta$）的結果也表示於表1。

【0106】

【表 1】

表 1

| | | 實施例 1 | 比較例 1 | 實施例 2 | 實施例 3 | 實施例 4 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 組成（質量份） | 熱硬化性 PPE | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| | BPEF-A | 3 | – | 1.5 | – | – |
| | BOPPEF-MA | – | – | – | 1.5 | – |
| | BNEF-A | – | – | – | – | 3 |
| | TAIC | – | 3 | 1.5 | 1.5 | – |
| | 熱聚合起始劑 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| | 甲苯 | 10 | 10 | 10 | 6 | 6 |
| | MEK | – | – | – | 4 | – |
| | THF | – | – | – | – | 4 |
| 放熱峰溫度(℃) | | 109.5 | 136.3 | 125.4 | 125.6 | 126.1 |
| 1 GHz 介電率 | | 2.53 | 2.52 | 2.56 | 2.56 | 2.64 |
| 1 GHz 損耗正切 | | 0.00696 | 0.00280 | 0.00523 | 0.00359 | 0.00754 |
| 10 GHz 介電率 | | 2.14 | 2.30 | 2.21 | 2.30 | 2.24 |
| 10 GHz 損耗正切 | | 0.00524 | 0.00254 | 0.00390 | 0.00324 | 0.00780 |

【0107】 由表1的結果得知，與比較例1的熱硬化性組成物比較，實施例1～4的熱硬化性組成物由於放熱峰溫度低，反應性高，故可在低溫反應。

【0108】 在將實施例1與實施例2進行比較時，相對於單獨使用BPEF-A作為硬化劑的實施例1而言，組合BPEF-A與TAIC作為硬化劑的實施例2，雖然放熱峰溫度有若干上升，但卻改善了介電特性。

【0109】 再者，於實施例2的熱硬化性組成物，除了放熱峰比實施例1及比較例1大，放熱峰的積分值也比實施例1及比較例1大。所以，可以確認，與實施例1及比較例1比較，實施例2的熱硬化性組成物進行了交聯。所以，也可容易理解實施例2的硬化物的耐熱性及機械特性為優異。

【0110】 在將實施例2與實施例3進行比較時，雖然放熱峰溫度為相同程度，但使用BOPPEF-MA代替BPEF-A的實施例3，改善了介電特性。

【0111】在將實施例1與實施例4進行比較時，與使用BNEF-A的實施例4比較時，使用BPEF-A的實施例1可以確認到低溫的反應性及介電特性皆為優異。

[產業上的利用可能性]

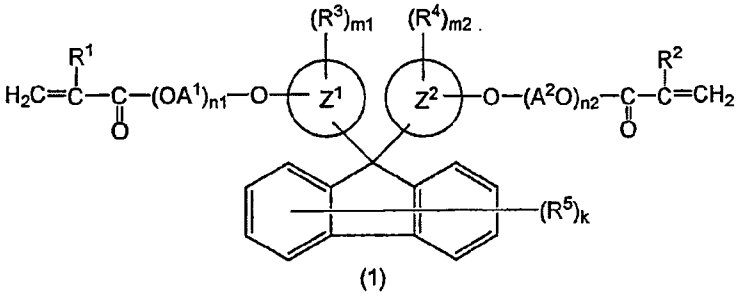
【0112】本發明的熱硬化性組成物由於機械特性、耐熱性及低介電特性優異，故可利用於電氣用積層板、絕緣清漆(Varnish)等的電氣・電子領域的成形體、層間絕緣膜、各向異性導電膜等的絕緣膜、透明塑膠基板、光波導通路等的光學材料、樹脂改質劑、密封膠、接著劑、薄膜、基地台天線用材料等，作為Wi-Fi通訊、4G或5G通訊用途的印刷電路板用材料也有用。

【符號說明】

無。

# 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種熱硬化性組成物，包含熱硬化性聚芳醚系樹脂及下述式（1）表示的茀化合物；



(1)

式中，

環$Z^1$及環$Z^2$可為相同或不同，表示芳香環；

$A^1$及$A^2$可為相同或不同，表示伸烷基；

n1及n2可為相同或不同，表示0以上的整數；

$R^1$及$R^2$可為相同或不同，表示氫原子或甲基；

$R^3$及$R^4$可為相同或不同，表示取代基；

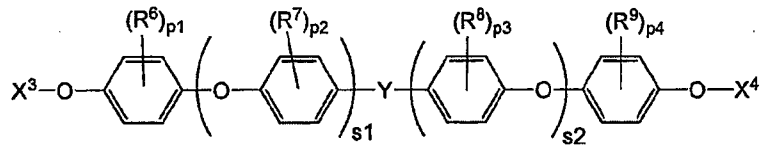
m1及m2可為相同或不同，表示0以上的整數；

$R^5$表示取代基；

k表示0至8的整數。

【請求項2】如請求項1所述之熱硬化性組成物，其中該熱硬化性聚芳醚系樹脂為熱硬化性聚苯醚系樹脂。

【請求項3】如請求項2所述之熱硬化性組成物，其中該熱硬化性聚苯醚系樹脂為下述式（2）表示的樹脂；



(2)

式中，

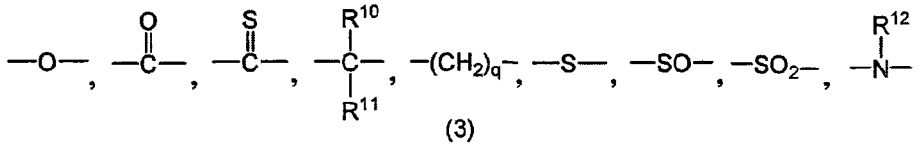
$X^3$及$X^4$可為相同或不同，表示聚合性基；

$R^6$至$R^9$可為相同或不同，表示烷基；

p1至p4可為相同或不同，表示0至4的整數；

s1及s2可為相同或不同，表示1以上的整數；

Y表示選自下述式（3）的群組的連結基；



(3)

式中$R^{10}$及$R^{11}$可為相同或不同，表示氫原子或烷基；

q表示1以上的整數；

$R^{12}$表示氫原子或烷基。

【請求項 4】如請求項 1 至 3 中任一項所述之熱硬化性組成物，再包含具有聚合性基及異氰脲酸環的異氰脲酸酯化合物。

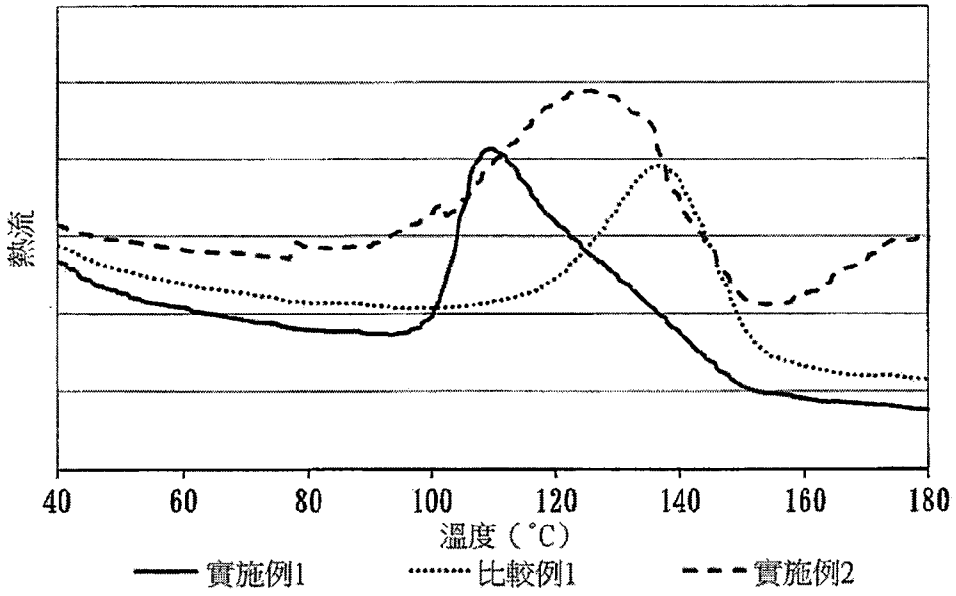
【請求項 5】如請求項 4 所述之熱硬化性組成物，其中該茀化合物與該異氰脲酸酯化合物的質量比例為前者/後者=90/10 至 10/90。

【請求項 6】如請求項 4 所述之熱硬化性組成物，其中相對於該熱硬化性聚芳醚系樹脂 100 質量份而言，該茀化合物與該異氰脲酸酯化合物的合計比例為 10 至 100 質量份。

【請求項 7】一種硬化物，係請求項 1 至請求項 6 中任一項所述之熱硬化性組成物的硬化物。

【請求項 8】一種硬化物的製造方法，係在 135℃以下的溫度進行加熱，製造請求項 7 所述之硬化物。

# 【發明圖式】




【圖1】