

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 71/12 (2006.01)

C08L 79/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410001015.6

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1305962C

[22] 申请日 2004.1.16

[21] 申请号 200410001015.6

[30] 优先权

[32] 2003. 1. 17 [33] JP [31] 2003 - 009422

[32] 2003. 1. 29 [33] JP [31] 2003 - 020150

[73] 专利权人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 石井贤治 则末泰正 大野大典
名和田道生

[56] 参考文献

JP200338887A 2002. 11. 27

CN1229817A 1999. 9. 29

JP2002194212A 2002. 7. 10

JP2001261958A 2001. 9. 26

US2003130438A 2003. 7. 10

JP56141349A 1981. 11. 5

US2003194562A 2003. 10. 16

JP5065352A 1993. 3. 19

审查员 汤冬梅

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 戈泊程伟

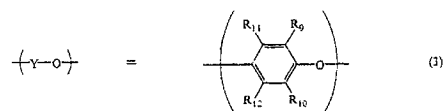
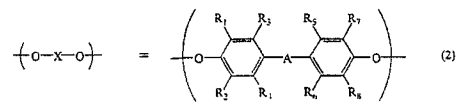
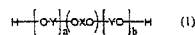
权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

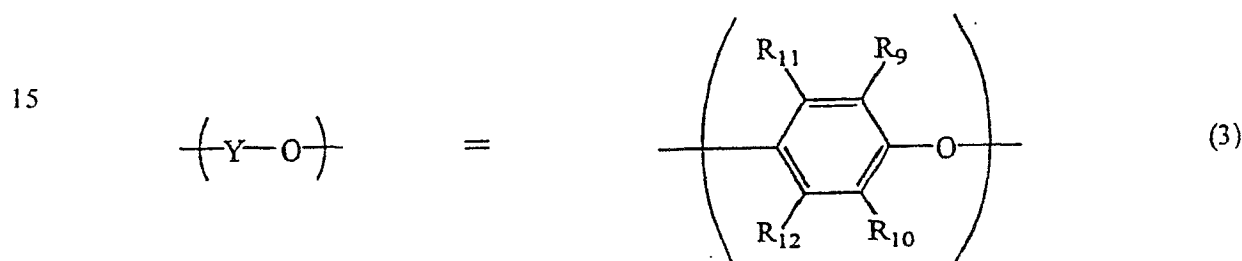
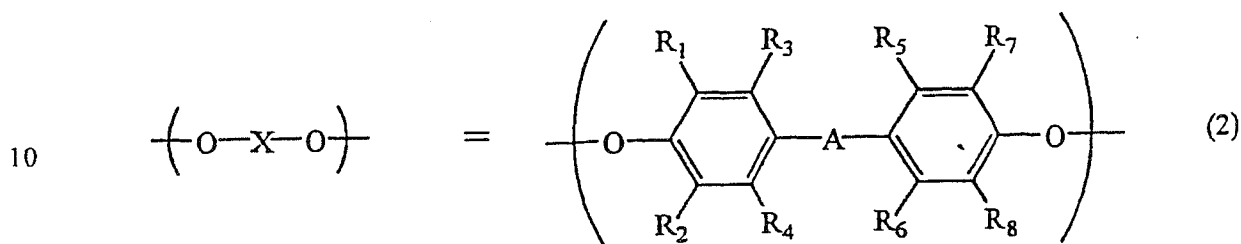
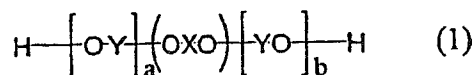
可固化树脂组合物及其固化产品

[57] 摘要

含有一种多官能氰酸酯树脂和一种数均分子量在 500 - 3000 之间并具有如式 1 所示特定结构的双官能亚苯基醚低聚体的可固化树脂组合物及其固化产品。

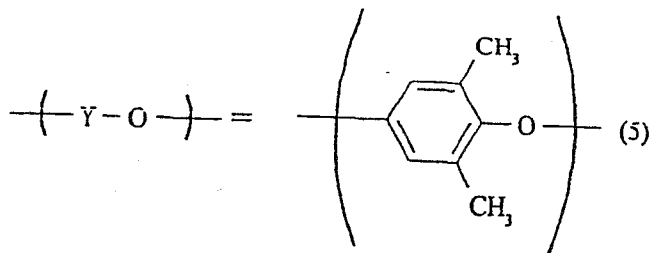


1. 一种固化树脂组合物, 该固化树脂组合物包含多官能氰酸酯树脂和数均分子量在 500-3,000 之间并具有如式(1)所示特定结构的双官能亚苯基醚低聚体,



其中-(O-X-O)-的结构如式(2)所示, 其中 R_1 、 R_2 、 R_7 和 R_8 可以是相同的或不同的卤素原子、或含有 6 个或少于 6 个碳原子的烷基, R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 可以是相同的或不同的氢原子、卤素原子、或含有 6 个或少于 6 个碳原子的烷基, 并且 A 是含有 20 个或少于 20 个碳原子的线形的、支链的或环状烃, 或者是直接结合的键, -(Y-O)-是式(3)所定义结构的排列, 其中 R_9 和 R_{10} 可以是相同的或不同的卤素原子、或含有 6 个或少于 6 个碳原子的烷基, R_{11} 和 R_{12} 可以是相同的或不同的氢原子、卤素原子、或含有 6 个或少于 6 个碳原子的烷基, 并且 a 和 b 都是 0-30 的一个整数, 只要 a 或 b 至少有一个不为 0。

2. 如权利要求 1 所述的固化树脂组合物, 其中式(2)中-(O-X-O)-的 A 是直接结合键, 式(2)中-(O-X-O)-中的 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_7 和 R_8 是甲基, -(Y-O)-具有如式(5)所示的结构。



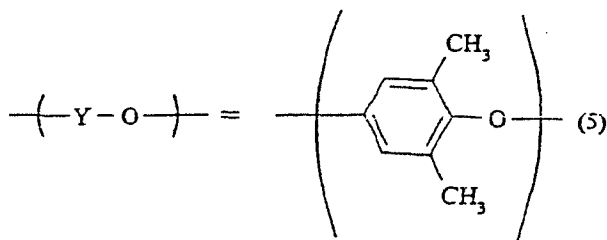
5

3. 如权利要求 2 所述的固化树脂组合物, 其中 R_3 与 R_6 是氢原子。

10

4. 如权利要求 1 所述的固化树脂组合物, 其中式 (2) 中 -(O-X-O)- 的 A 是线形的、支链的或环状的含有 20 个或少于 20 个碳原子的烃, 式 (2) 中 -(O-X-O)- 中的 R_1 、 R_2 、 R_7 或 R_8 是甲基, -(Y-O)- 具有如式 (5) 所示的结构。

15



20

5. 如权利要求 4 所述的固化树脂组合物, 其中 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 是氢原子。

25

6. 如权利要求 1 所述的固化树脂组合物, 其中多官能氰酸酯树脂中的氰酸酯基团与双官能亚苯基醚低聚体中的氢原子基团的摩尔比是 2—100。

30

7. 通过使权利要求 1 所述的可固化树脂组合物固化而得到的固化产品。

可固化树脂组合物及其固化产品

5

技术领域

本发明涉及一种可固化树脂组合物及其固化产品，该固化树脂组合物是由具有特定结构的双官能亚苯基醚低聚体和多官能氰酸酯树脂结合而组成的。阻热性能优异和具有低介电特征的高分子材料可以通过使本发明所述的可固化树脂组合物固化进行制备。这种可固化树脂组合物具有广泛的应用，如半导体封装材料、电绝缘体材料、用于镀铜层压材料的树脂、抗蚀剂、用于电子部分的封装树脂、用于液晶滤色器的树脂、涂料组合物、各种涂饰剂、粘合剂、用于组合层压材料的原料和 FRP。

15

背景技术

传统上，氰酸酯树脂是作为功能高分子材料的一种原材料使用的。近几年，由于应用领域需要更高性能的原材料，提高作为功能高分子材料所需要的物理性能就变得更加迫切了。这些物理性能，例如耐热性、耐气候性、耐化学性、低吸湿性、高断裂韧性、低介电常数和低介电损耗角正切值，都是需要的。

20

在印刷电路板领域，例如，从信号频率增大过程中伴随的信号减弱问题的角度出发，需要具有低介电特征的底材。在热固性树脂中，氰酸酯树脂在耐热性和低介电特征方面性能优异，因此在这方面就有许多专利申请，例如，含有氰酸酯树脂和环氧树脂的组合物（JP-B-46-41112），含有双马来酰亚胺、氰酸酯树脂和环氧树脂的组合物的使用方法（JP-B-52-31279），使多官能酚化合物与氰酸酯树脂结合的方法（JP-B-7-47637），和使单官能酚化合物与氰酸酯树脂结合的方法（专利号：3261061）。

25

然而，JP-B-7-47637 所公布的将多官能酚化合物与氰酸酯树脂进行结合的方法对于高频率的应用是不够的，因为在 GHz 区的介电特征出

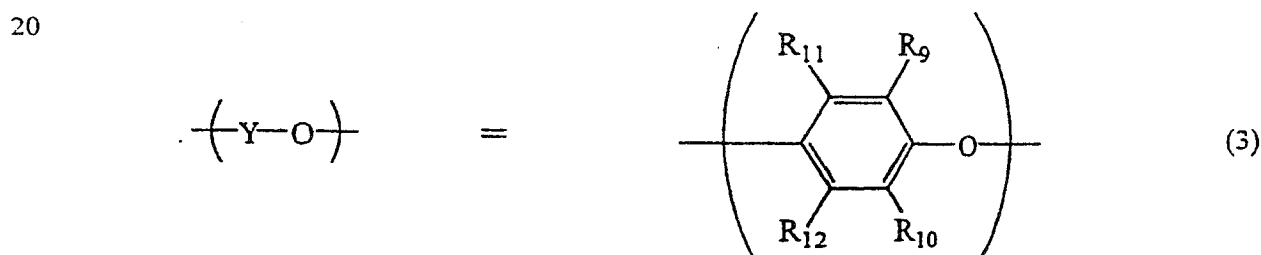
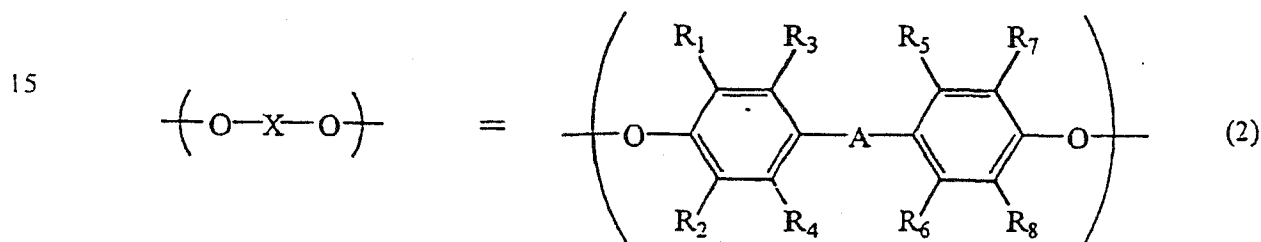
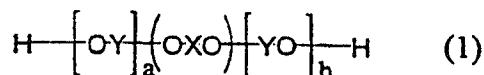
30

现恶化。另外，虽然专利 3261061 中单官能酚与氰酸酯树脂的混合物在高频性能方面是优异的，但存在的问题是其耐热性下降了，其原因是由于单官能酚化合物的使用而导致了交联密度的下降。

5 发明内容

本发明的目的是提供一种可固化树脂组合物及其固化产品，利用该固化组合物能够制备具有优异耐热性能和低介电常数以及低介电损耗角正切值的固化产品。

根据本发明，提供了一种可固化树脂组合物，它含有一种多官能氰酸酯树脂和一种数均分子量在 500-3,000 之间并具有如式 (1) 所示特定结构的双官能亚苯基醚低聚体。



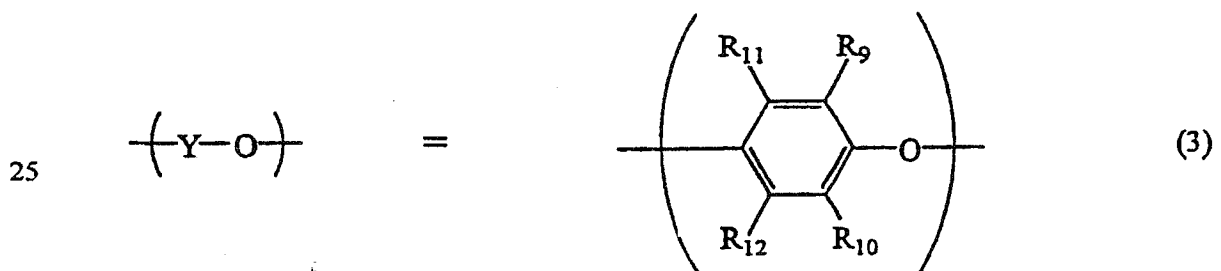
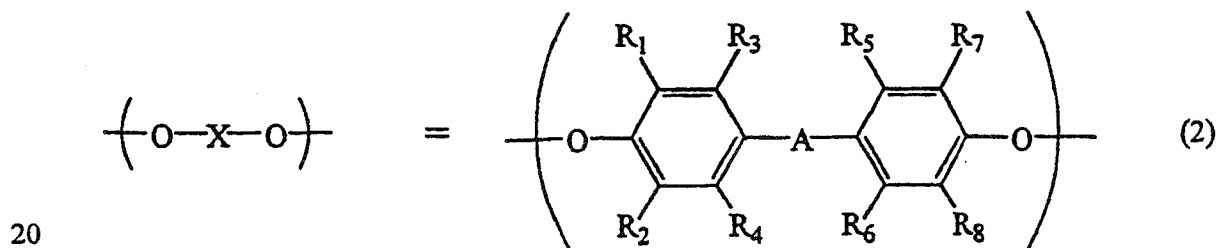
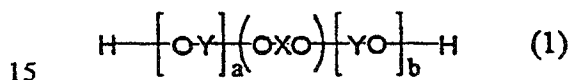
其中-(O-X-O)-的结构如式 (2) 所示,其中 R₁、R₂、R₇和 R₈可以是相同的或不同的卤素原子、或含有 6 个或少于 6 个碳原子的烷基, R₃、R₄、R₅和 R₆可以是相同的或不同的氢原子、卤素原子、或含有 6 个或少于 6 个碳原子的烷基, 并且 A 是含有 20 个或少于 20 个碳原子的线形的、支链的或环状烃, 或者是直接结合的键, -(Y-O)-是式 (3) 所定义结构的排列, 其中 R₉和 R₁₀可以是相同的或不同的卤素原子、或含有 6 个或少于 6 个碳原子的烷基, R₁₁和 R₁₂可以是相同的或不同的氢原

子、卤素原子、或含有 6 个或少于 6 个碳原子的烷基，并且 a 和 b 都是 0—30 的一个整数，只要 a 或 b 至少有一个不为 0。

本发明还提供了上述可固化树脂组合物的固化产品。

5 具体实施方式

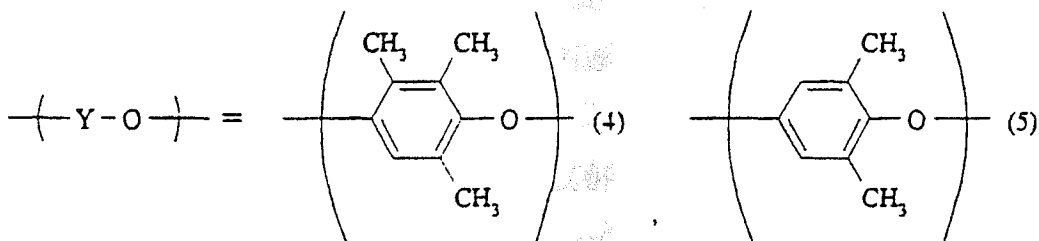
本发明人进行了长期而细心的研究，结果发现，当具有优异介电特征和耐热性的聚亚苯基醚结构（此后有时称为“PRE”）的双官能亚苯基醚低聚体具有 500-3,000 的数均分子量和特定的结构时，将其与多官能氰酸酯树脂混合并固化时，就可以制备具有优异耐热性和低介电特征 10 特征的固化产品。在上述发现的基础上，本发明人完成了本发明。即，本发明涉及可固化树脂组合物，它含有特定结构如式（1）所示的双官能亚苯基醚低聚体和一种多官能氰酸酯树脂，并涉及通过固化该组合物而得到的固化产品。



其中-(O-X-O)-的结构如式（2）所示（其中 R₁、R₂、R₇和 R₈可以是相同的或不同的卤素原子、含有 6 个或少于 6 个碳原子的烷基或苯基，R₃、R₄、R₅和 R₆可以是相同的或不同的氢原子、卤素原子、含有 6 个或少于 6 个碳原子的烷基或苯基，并且 A 是含有 20 个或少于 20 个碳原子的线形的、支链的或环状烃，或者是直接结合的键），-(Y-O)- 30

是一种式 (3) 所定义结构的排列或至少两种式 (3) 所定义结构的随机排列 (其中 R_9 和 R_{10} 可以是相同的或不同的卤素原子、含有 6 个或少于 6 个碳原子的烷基或苯基, R_{11} 和 R_{12} 可以是相同的或不同的氢原子、卤素原子、含有 6 个或少于 6 个碳原子的烷基或苯基), 并且 a 和 b 都是 0-30 的一个整数, 只要 a 或 b 至少有一个不为 0。

在下文中将会对本发明进行详细的解释。在式 (1) 所代表的化合物中, 当式 (2) 中的 A 是含有 20 个或少于 20 个碳原子的线形的、支链的或环状的烃时, 优选地是这样的化合物, 其中 R_1 、 R_2 、 R_7 和 R_8 是含有 3 个或少于 3 个碳原子的烷基, R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 是氢原子或含有 3 个或少于 3 个碳原子的烷基, 式 (3) 中的 R_9 和 R_{10} 是含有 3 个或少于 3 个碳原子的烷基, R_{11} 和 R_{12} 是氢原子或者是含有 3 个或少于 3 个碳原子的烷基,。更优选地是这样的化合物, 其中 R_1 、 R_2 、 R_7 和 R_8 是甲基基团, 并且式 (3) 的-(Y-O)-结构是式 (4) 结构或式 (5) 结构的一种排列或者式 (4) 结构与式 (5) 结构的随机排列,



更加优选地是这样的化合物, 其中式 (2) 中的 R_1 、 R_2 、 R_7 和 R_8 是甲基, R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 是氢原子, 式 (3) 的-(Y-O)-结构是式 (4) 结构或式 (5) 结构的一种排列或者式 (4) 结构与式 (5) 结构的随机排列。

25 当式 (2) 中的 A 是直接结合的键时, 优选地是这样的化合物, 其中 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_7 和 R_8 是含有 3 个或少于 3 个碳原子的烷基, R_3 和 R_6 是氢原子或含有 3 个或少于 3 个碳原子的烷基, 式 (3) 中的 R_9 和 R_{10} 是含有 3 个或少于 3 个碳原子的烷基, R_{11} 和 R_{12} 是氢原子或者是含有 3 个或少于 3 个碳原子的烷基。更优选地是这样的化合物, 其中 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_7 和 R_8 是甲基基团, 并且式 (3) 的-(Y-O)-结构是式 (4) 结构或式 (5) 结构的一种排列或者式 (4) 结构与式 (5) 结构的随机排列。

30

更加优选地是这样的化合物，其中式(2)中的 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_7 和 R_8 是甲基基团， R_3 和 R_6 是氢原子，式(3)的-(Y-O)-结构是式(4)结构或式(5)结构的一种排列或者式(4)结构与式(5)结构的随机排列。

- 5 当分子量太小时，就得不到亚苯基醚结构所具有的耐热性和电特性。而分子量太大时，在常用溶剂中的溶解性就降低了。数均分子量优选地在500-3,000之间。

式(1)所代表的双官能亚苯基醚低聚体的制备工艺并没有特别限制。上述的双官能亚苯基醚低聚体可以通过任何工艺来制备。例如，
10 这种双官能亚苯基醚低聚体可以根据JP-A-2003-212990所公布的方法通过在铜和胺的存在下使双官能酚化合物和单官能酚化合物氧化偶合来制备。

本发明中使用的多官能氰酸酯化合物(b)如式(7)所示，



- 15 (其中m是从2或以上到一般是5或更少的整数，R是具有芳香性的有机基团，并且上述氰酸酯基团直接连接在上述的有机基团R的芳香环上)。

多官能氰酸酯化合物的特定例子包括1,3-或1,4-二氰氧基苯、1,3,5-三氰氧基苯、1,3-、1,4-、1,6-、1,8-、2,6-或2,7-二氰氧基萘、1,3,6-三
20 氰氧基萘、4,4'-二氰氧基联苯、二(4-氰氧基苯基)甲烷、二(3,5-二甲基-4-氰氧基苯基)甲烷、2,2-二(4-氰氧基苯基)丙烷、2,2-二(3,5-二溴-4-氰氧基苯基)丙烷、二(4-氰氧基苯基)醚、二(4-氰氧基苯基)硫醚、二(4-氰氧基苯基)砜、三(4-氰氧基苯基)亚磷酸酯、三(4-
25 氰氧基苯基)磷酸酯、通过酚醛清漆树脂与卤化氰反应得到的氰酸酯和具有JP-A-2003-238676与JP-A-2003-238677中所公布的PPE结构的氰酸酯树脂。

- 另外，通过这些多官能氰酸酯树脂中氰酸酯基团的三聚反应而形成的具有三嗪环的预聚体也可能用到。该预聚体是通过上述的多官能
30 氰酸酯单体在例如无机酸或路易斯酸的酸、例如乙醇钠或叔胺的碱、或例如碳酸钠的盐作为催化剂的存在下进行聚合反应而得到的。

这些多官能氰酸酯树脂和多官能氰酸酯树脂预聚体可以单独或联

合使用。至于双官能聚亚苯基醚低聚体与氰酸酯树脂的混合比，优选地按双官能聚亚苯基醚低聚体中羟基基团(A)与氰酸酯树脂中氰酸酯基团(B)的摩尔比(B/A)为2-100的比例来混合双官能聚亚苯基醚低聚体与氰酸酯树脂。

5 根据需要，本发明的固化树脂组合物可以包含固化促进剂、环氧树脂、氧杂环丁烷树脂和含有可聚合不饱和基团的化合物。

用于多官能氰酸酯树脂的固化促进剂可以选自一些公知的促进剂。其中的实例包括：有机金属络合物，例如辛酸锌、辛酸锡、环烷酸钴、环烷酸锌和乙酰丙酮化铁；金属盐，例如氯化铝、氯化锡和氯化锌；以及胺，例如三乙胺和二甲基苄胺。固化促进剂并不局限于这些实例。这些固化促进剂可以单独或联合使用。基于双官能亚苯基醚低聚体和多官能氰酸酯树脂的总重量，固化促进剂的使用量优选地在0.001wt%-0.5wt%之间，更优选地，在0.01wt%-0.2wt%之间。

环氧树脂可以选自通常公知的一些环氧树脂。其中的实例包括双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、联苯型环氧树脂、线型酚醛环氧树脂、甲酚线型酚醛环氧树脂、二甲苯线型酚醛环氧树脂、三缩水甘油异氰脲酸脂、脂环族环氧树脂、二聚环戊二烯线型酚醛环氧树脂、二苯基线型酚醛环氧树脂和JP-A-2003-155340和JP-A-2003-212990中公布的含有PPE结构的环氧树脂。

20 氧杂环丁烷树脂可以选自通常公知的一些氧杂环丁烷树脂。其中的实例包括：烷基氧杂环丁烷，例如氧杂环丁烷、2-甲基氧杂环丁烷、2,2-二甲基氧杂环丁烷、3-甲基氧杂环丁烷和3,3-二甲基氧杂环丁烷；3-甲基-3-甲氧基甲基氧杂环丁烷；2-氯甲基氧杂环丁烷；3,3-二(氯甲基)氧杂环丁烷；OXT-101(商品名，TOAGOSEI有限公司提供)和OXT-121(商品名，TOAGOSEI有限公司提供)。这些氧杂环丁烷树脂可以单独或联合使用。

当本发明的可固化树脂组合物包含环氧树脂和/或氧杂环丁烷树脂时，会用到环氧树脂固化剂和/或氧杂环丁烷树脂固化剂。该环氧树脂固化剂选自通常公知的固化剂。它的实例包括：咪唑的衍生物，例如2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑和2-苯基-4-

甲基-5-羟基甲基咪唑；胺化合物，例如双氰胺、苄基二甲基胺和 4-甲基-N,N-二甲基苄胺；以及磷化合物，例如磷蒯化合物。氧杂环丁烷树脂固化剂可以选自一些公知的阳离子聚合引发剂。商业用的实例包括

5 SAN-AID SI-60L、SAN-AID SI-80L、SAN-AID SI-100L（Sanshin 化学工业有限公司提供）、CI-2064（Nippon soda 有限公司提供）、IRGACURE 261（Ciba 专业化学提供）、ADEKAOPTMER SP-170、ADEKAOPTMER SP-150（Asahi Denka Kogyo K.K. 提供）和

10 CYRACURE UVI-6990（Union Carbide 公司提供）。这些阳离子聚合引发剂可以作为环氧树脂固化剂使用。这些固化剂可以单独或联合使用。

含有可聚合的不饱和基团的化合物通常选自一些公知的含有可聚合的不饱和的基团的化合物。实例包括：乙烯基化合物，例如乙烯、丙烯和苯乙烯；单羟基或多羟基醇的（甲基）丙烯酸酯，例如（甲基）丙烯酸甲酯、2-羟乙基（甲基）丙烯酸酯、2-羟丙基（甲基）丙烯酸酯、聚丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二（甲基）丙烯酸酯、

15 三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯和二季戊四醇六（甲基）丙烯酸酯；环氧（甲基）丙烯酸酯，例如双酚 A 型环氧（甲基）丙烯酸酯，双酚 F 型环氧（甲基）丙烯酸酯和含有 JP-A-2003-183350 和 JP-A-2003-238653 中公布的 PPE 结构的环氧（甲基）丙烯酸酯；含有 JP-A-2003-252983 和 JP-A-2003-252833 中公布的

20 PPE 结构的（甲基）丙烯酸酯；含有日本专利申请号 2002-216724 和 2002-224937 中公布的 PPE 结构的乙烯基化合物；以及苯并环丁烯树脂。这些含有不饱和基团的化合物可以单独或联合使用。

当使用含有不饱和基团的化合物时，根据需要可以使用公知的光聚合引发剂和/或热聚合引发剂。

25 另外，当制备本发明所述的固化树脂组合物时，可以根据需要加入公知的添加剂，例如溶剂、玻璃纤维、有机原料、无机填料、颜料、消泡剂、表面处理剂、阻燃剂、紫外吸收剂、抗氧化剂、聚合引发剂、流动调节剂或热塑性树脂。无机填料的实例包括硅，例如天然硅、熔凝硅石和无定形硅、白炭黑、钛白、气相二氧化硅、氧化铝、滑石粉、

30 天然云母、合成云母、高岭土、粘土、氢氧化铝、硫酸钡、E-玻璃、A-玻璃、C-玻璃、L-玻璃、D-玻璃、S-玻璃、NE 玻璃和 M-玻璃 G20。

由此得到的可固化树脂组合物适宜于各种用途，如半导体封装材料、电绝缘体材料、用于镀铜层压材料的树脂、抗蚀剂、用于电子部分的封装树脂、用于液晶滤色器的树脂、涂料组合物、各种涂饰剂、粘合剂、用于组合层压材料的原料和 FRP。

- 5 本发明所述的固化产品可以通过固化本发明所述的可固化树脂组合物得到，根据上述方法，通过公知的例如使用电子束、紫外光或热的固化方法进行制备。

发明效果

- 10 通过本发明所述的固化树脂组合物能够制备一种具有高玻璃化转变温度、低介电常数和低介电损耗角正切值的固化产品，因此它作为高性能聚合材料的用途就显著增加了。例如，本发明所述的固化树脂组合物作为热的或电的优良材料，具有非常广泛的应用，如半导体封装材料、电绝缘体材料、用于镀铜层压材料的树脂、抗蚀剂、用于电
15 子部分的封装树脂、用于液晶滤色器的树脂、涂料组合物、各种涂饰剂、粘合剂、用于组合层压材料的原料和 FRP。

实施例

- 20 本发明通过后面的实施例将得到更具体的解释，但本发明并不局限于这些实施例。数均分子量和重均分子量是通过凝胶渗透色谱（GPC）法进行测定的。

（双官能亚苯基醚低聚体的合成）

（合成实施例 1）

- 25 向纵向长形容量为 12 升的装有搅拌器、温度计、空气导入管和挡板的反应器中加入 2.77g (12.5mmol) CuBr_2 、0.54g (3.1mmol) $\text{N,N}'$ -二叔丁基乙二胺、20.03g (198.3mmol) 正丁基二甲基胺和 2,600g 甲苯。将这些组分在 40℃ 的反应温度下进行搅拌。将 129.32g (0.48mol) 2, 2', 3, 3', 5, 5'-六甲基-(1,1'-二苯基)-4,4'-二醇（此后称作“HMBP”）、
30 175.31g (1.44mol) 2,6-二甲基苯酚、0.36g (2.1mmol) $\text{N,N}'$ -二叔丁基乙二胺和 7.79g (77.1mmol) 正丁基二甲基胺溶解于 2300g 的甲醇中，得到一混合溶液（式（2）中的二价酚与式（3）中的一价酚的摩尔比

等于 1:3)。将该混合溶液逐滴加入到反应器的混合物中, 用时 230 分钟, 同时以 5.2 L/min 的速率通入氧气浓度为 8% 的氮气与空气的混合气体形成鼓泡状态, 并进行搅拌。加入完毕后, 将 1500g 溶有 14.20g (37.4mmol) 乙二胺四乙酸四钠的水溶液加入到搅拌的混合物中以终止反应。将水层和有机层分开。然后用 1.0N 的盐酸水溶液洗涤有机层, 再用纯水洗涤。将由此得到的溶液通过蒸发器浓缩并进行减压干燥, 得到 295.6g 低聚体 a。该低聚体 a 具有 650 的数均分子量, 1,040 的重均分子量和 325 当量的羟基基团。

10 (合成实施例 2)

向纵向长形容量为 12 升的装有搅拌器、温度计、空气导入管和挡板的反应器中加入 6.64g (29.9mmol) CuBr_2 、1.29g (7.5mmol) N,N'-二叔丁基乙二胺、48.07g (475.9mmol) 正丁基二甲基胺和 2,600g 甲苯。将这些组分在 40℃ 的反应温度下进行搅拌。将 129.32g (0.48mol) HMBP、584.38g (4.79mol) 2,6-二甲基苯酚、0.87g (5.1mmol) N,N'-二叔丁基乙二胺和 18.69g (185.1mmol) 正丁基二甲基胺溶解于 2300g 的甲醇中, 得到一混合溶液(式(2)中的二价酚与式(3)中的一价酚的摩尔比等于 1:10)。将该混合溶液逐滴加入到反应器的混合物中, 用时 230 分钟, 同时以 5.2 L/min 的速率通入氧气浓度为 8% 的氮气与空气的混合气体以形成鼓泡状态, 并进行搅拌。加入完毕后, 将 1500g 溶有 34.09g (89.7mmol) 乙二胺四乙酸四钠的水溶液加入到搅拌的混合物中以终止反应。将水层和有机层分开。然后用 1.0N 的盐酸水溶液洗涤有机层, 再用纯水洗涤。将由此得到的溶液通过蒸发器浓缩并进行减压干燥, 得到 702.2g 低聚体 b。该低聚体 b 具有 1,490 的数均分子量, 2,320 的重均分子量和 750 当量的羟基基团。

(合成实施例 3)

向纵向长形容量为 12 升的装有搅拌器、温度计、空气导入管和挡板的反应器中加入 9.36g (42.1mmol) CuBr_2 、1.81g (10.5mmol) N,N'-二叔丁基乙二胺、67.77g (671.0mmol) 正丁基二甲基胺和 2,600g 甲苯。将这些组分在 40℃ 的反应温度下进行搅拌。将 129.32g (0.48mol)

HMBP、878.4g (7.2mol) 2,6-二甲基苯酚、1.22g (7.2mmol) N,N'-二叔丁基乙二胺和 26.35g (260.9mmol) 正丁基二甲基胺溶解于 2300g 的甲醇中，得到一混合溶液（式（2）中的二价酚与式（3）中的一价酚的摩尔比等于 1:15）。将该混合溶液逐滴加入到反应器的混合物中，用时 230 分钟，同时以 5.2 L/min 的速率通入氧气浓度为 8% 的氮气与空气的混合气体形成鼓泡状态，并进行搅拌。加入完毕后，将 1500g 溶有 48.06g (126.4mmol) 乙二胺四乙酸四钠的水溶液加入到搅拌的混合物中以终止反应。将水层和有机层分开。然后用 1.0N 的盐酸水溶液洗涤有机层，再用纯水洗滌。将由此得到的溶液通过蒸发器浓缩并进行减压干燥，得到 990.1g 低聚体 c。该低聚体 c 具有 1,975 的数均分子量，3,514 的重均分子量和 990 当量的羟基基团。

（实施例 1-5）

低聚体 a、低聚体 b 和低聚体 c 的每一个分别与氰酸酯树脂和固化促进剂混合，如表 1 所示，将该混合物在 150℃ 的温度下搅拌 10 分钟熔化，将熔溶混合物脱气并塑模，接着在 230℃ 的温度下固化 10 小时，得到固化产品。

（对比实施例 1 和 2）

将一种氰酸酯树脂与一种固化促进剂混合，如表 1 所示，将该混合物在 130℃ 的温度下搅拌 10 分钟熔化；将该熔溶混合物脱气并塑模，接着在 230℃ 的温度下固化 10 小时，得到固化产品。

表 1

		Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex.4	Ex.5	CEx.1	CEx.2
低聚体 a		15	30	30	-	-	-	-
低聚体 b		-	-	-	30	-	-	-
低聚体 c		-	-	-	-	30	-	-
氰酸酯树脂	Arocy B-10	85	70	-	70	70	100	-
	Arocy M-10	-	-	70	-	-	-	100
环烷酸锌		0.1	0.02	0.05	0.02	0.02	0.2	0.5

Ex. = 实施例，CEx. = 对比实施例

Arocy B-10: 2,2-双(4-氰氧基苯基)丙烷

Arocy M-10: 双(3,5-二甲基-4-氰氧基苯基)甲烷

表2列出了上述固化产品物理性能的评定结果。

5 表2

	Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex.4	Ex.5	CEx.1	CEx.2
Tg(°C)	281	275	277	274	270	304	303
介电常数 (1GHz)	2.76	2.75	2.60	2.73	2.73	2.85	2.71
介电损耗角正 切值(1GHz)	0.006	0.006	0.005	0.006	0.005	0.011	0.010

Ex. = 实施例, CEx. = 对比实施例

(双官能亚苯基醚低聚体的合成)

(合成实施例4)

10 向纵向长形的容量为2升的装有搅拌器、温度计、空气导入管和挡板的反应器中加入1.3g(0.012mol)的CuCl、70.7g(0.55mol)的二正丁基胺和400g的丁酮。将这些组分在40°C的反应温度下搅拌。将800g含有45.4g(0.16mol)作为二价酚的4,4'-(1-甲基亚乙基)双(2,6-二甲基苯酚)和58.6g(0.48mol)2,6-二甲基苯酚的丁酮溶液逐滴加入
15 到反应器的混合物中,用时120分钟,同时鼓泡状态下以2L/min的速率通入空气。加入完毕后,在鼓泡状态且持续以2L/min的速率通入空气的条件下,搅拌60分钟。然后向搅拌的混合物中加入乙二胺四乙酸二氢二钠盐的水溶液终止反应。接着,将有机层用1N的盐酸水溶液洗涤,再用纯水洗涤。将由此得到的溶液通过蒸发器浓缩并进行减压干燥,
20 得到98.8g式(1)所示的低聚体d。该低聚体d具有845的数均分子量,1,106的重均分子量和451当量的羟基基团。

(合成实施例5)

25 向纵向长形的容量为2升的装有搅拌器、温度计、空气导入管和挡板的反应器中加入1.3g(0.012mol)的CuCl、70.7g(0.55mol)的二正丁基胺和400g的丁酮。将这些组分在40°C的反应温度下搅拌。将

800g 含有 45.4g (0.16mol) 作为二价酚的 4,4'-亚环己基-双(2,6-二甲基苯酚) 和 58.6g (0.48mol) 2,6-二甲基苯酚的丁酮溶液逐滴加入到反应器的混合物中, 用时 120 分钟, 同时以 2 L/min 的速率通入空气形成鼓泡状态。加入完毕后, 在持续以 2L/min 的速率通入空气保持鼓泡状
5 态的条件下搅拌 60 分钟。然后向搅拌的混合物中加入乙二胺四乙酸二氢二钠盐的水溶液终止反应。接着, 将有机层用 1N 的盐酸水溶液洗涤, 再用纯水洗涤。将由此得到的溶液通过蒸发器浓缩并进行减压干燥, 得到 102.6g 式 (1) 所示的低聚体 e。该低聚体 e 具有 877 的数均分子量, 1,183 的重均分子量和 477 当量的羟基基团。

10

(合成实施例 6)

向纵向长形的容量为 2 升的装有搅拌器、温度计、空气导入管和挡板的反应器中加入 1.3g (0.012mol) 的 CuCl、70.7g (0.55mol) 的二正丁基胺和 400g 的丁酮。将这些组分在 40°C 的反应温度下搅拌。将
15 800g 含有 45.4g (0.16mol) 作为二价酚的 4,4'-次甲基 (原文可能有误, 原文 page 19, line 1 中出现了 methylidenebis 这个词, 在词典中, methylidyne 是次甲基的意思, bis 表示“双”, 所以翻译可能是正确的) -双(2,3,6-三甲基苯酚) 和 58.6g (0.48mol) 2,6-二甲基苯酚的丁酮溶液逐滴加入到反应器的混合物中, 用时 120 分钟, 同时以 2 L/min 的速率通入空气以形成鼓泡。加入完毕后, 在鼓泡状态下持续以 2L/min 的速率通入空气的条件下搅拌 60 分钟。然后向搅拌的混合物中加入乙二胺四乙酸二氢二钠盐的水溶液终止反应。接着, 将有机层用 1N 的盐酸水溶液洗涤, 再用纯水洗涤。将由此得到的溶液通过蒸发器浓缩并进行减压干燥, 得到 97.4g 式 (1) 所示的低聚体 f。该低聚体 f 具有 852
20 的数均分子量, 1,133 的重均分子量和 460 当量的羟基基团。

25

(合成实施例 7)

向纵向长形的容量为 2 升的装有搅拌器、温度计、空气导入管和挡板的反应器中加入 1.3g (0.012mol) 的 CuCl、70.7g (0.55mol) 的二正丁基胺和 400g 的丁酮。将这些组分在 40°C 的反应温度下搅拌。将
30 800g 含有 68.8g (0.16mol) 作为二价酚的 4,4'-[1,4-亚苯基双(1-甲基

5 亚乙基)]-双(2,3,6-三甲基苯酚)和 58.6g (0.48mol) 2,6-二甲基苯酚的丁酮溶液逐滴加入到反应器的混合物中, 用时 120 分钟, 同时以 2 L/min 的速率通入空气形成鼓泡状态。加入完毕后, 在持续以 2L/min 的速率通入空气形成鼓泡状态的条件下搅拌 60 分钟。然后向搅拌的混合物中加入乙二胺四乙酸二氢二钠盐的水溶液终止反应。接着, 将有机层用 1N 的盐酸水溶液洗涤, 再用纯水洗涤。将由此得到的溶液通过蒸发器浓缩并进行减压干燥, 得到 114.6g 式 (1) 所示的低聚体 g。该低聚体 g 具有 934 的数均分子量, 1,223 的重均分子量和 496 当量的羟基基团。

10

(合成实施例 8)

向纵向长形的容量为 2 升的装有搅拌器、温度计、空气导入管和挡板的反应器中加入 1.3g (0.012mol) 的 CuCl、70.7g (0.55mol) 的二正丁基胺和 400g 的丁酮。将这些组分在 40°C 的反应温度下搅拌。将 15 800g 含有 41.0g (0.16mol) 作为二价酚的 4,4' -亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)和 58.6g (0.48mol) 2,6-二甲基苯酚的丁酮溶液逐滴加入到反应器的混合物中, 用时 120 分钟, 同时以 2 L/min 的速率通入空气形成鼓泡状态。加入完毕后, 在持续以 2L/min 的速率通入空气形成鼓泡状态 20 的条件下搅拌 60 分钟。然后向搅拌的混合物中加入乙二胺四乙酸二氢二钠盐的水溶液终止反应。接着, 将有机层用 1N 的盐酸水溶液洗涤, 再用纯水洗涤。将由此得到的溶液通过蒸发器浓缩并进行减压干燥, 得到 94.6g 式 (1) 所示的低聚体 h。该低聚体 h 具有 801 的数均分子量, 1,081 的重均分子量和 455 当量的羟基基团。

25

(合成实施例 9)

向纵向长形的容量为 5 升的装有搅拌器、温度计、空气导入管和挡板的反应器中加入 2.8g (0.028mol) 的 CuCl、169.7g (1.32mol) 的二正丁基胺和 1,000g 的丁酮。将这些组分在 40°C 的反应温度下搅拌。将 1900g 含有 41.0g (0.16mol) 作为二价酚的 4,4' -亚甲基双(2,6-二 30 甲基苯酚)和 195.3g (1.6mol) 2,6-二甲基苯酚的丁酮溶液逐滴加入到反应器的混合物中, 用时 120 分钟, 同时以 2 L/min 的速率通入空气形

成鼓泡状态。加入完毕后，在持续以 2L/min 的速率通入空气形成鼓泡状态 5 的条件下搅拌 60 分钟。然后向搅拌的混合物中加入乙二胺四乙酸二氢二钠盐的水溶液终止反应。接着，将有机层用 1N 的盐酸水溶液洗涤，再用纯水洗涤。将由此得到的溶液通过蒸发器浓缩并进行减压干燥，得到 212.5g 式 (1) 所示的低聚体 i。该低聚体 i 具有 1,613 的数均分子量，2,420 的重均分子量和 834 当量的羟基基团。

(合成实施例 10)

向纵向长形的容量为 5 升的装有搅拌器、温度计、空气导入管和 10 挡板的反应器中加入 3.9g (0.039mol) 的 CuCl₂·2H₂O、237.5g (1.84mol) 的二正丁基胺和 1300g 的丁酮。将这些组分在 40°C 的反应温度下搅拌。将 1700g 含有 41.0g (0.16mol) 作为二价酚的 4,4'-亚甲基双(2,6-二 15 甲基苯酚)和 292.9g (2.4mol) 2,6-二甲基苯酚的丁酮溶液逐滴加入到反应器的混合物中，用时 120 分钟，同时以 2 L/min 的速率通入空气形成鼓泡状态。加入完毕后，在持续以 2L/min 的速率通入空气形成鼓泡 20 状态 的条件下搅拌 60 分钟。然后向搅拌的混合物中加入乙二胺四乙酸二氢二钠盐的水溶液终止反应。接着，将有机层用 1N 的盐酸水溶液洗涤，再用纯水洗涤。将由此得到的溶液通过蒸发仪浓缩并进行减压干燥，得到 305g 式 (1) 所示的低聚体 j。该低聚体 j 具有 2,150 的数均分子量，3,256 的重均分子量和 1,093 当量的羟基基团。

(实施例 6-14)

在合成实施例 4-10 中得到的低聚体 d-j 的每一个分别与氰酸酯树脂和固化促进剂混合，如表 3 所示，将该混合物在 150°C 的温度下搅拌 25 10 分钟熔化，并将熔溶混合物脱气和塑模，接着在 230°C 的温度下固化 10 个小时，得到固化产品。

(对比实施例 3 和 4)

将氰酸酯树脂与固化促进剂混合，如表 3 所示，将该混合物在 130 30 °C 的温度下搅拌 10 分钟熔化，并将该熔溶混合物脱气和塑模，接着在 230°C 的温度下固化 10 个小时，得到固化产品。

表 3

		Ex.6	Ex.7	Ex.8	Ex.9	Ex.10
低聚体 d		15	30	30	—	—
低聚体 e		—	—	—	30	—
低聚体 f		—	—	—	—	30
低聚体 g		—	—	—	—	—
低聚体 h		—	—	—	—	—
低聚体 i		—	—	—	—	—
低聚体 j		—	—	—	—	—
氰 酸 酯 树 脂	Arocy B-10	85	70	—	70	70
	Arocy M-10	—	—	70	—	—
环烷酸锌		0.1	0.02	0.05	0.02	0.02

Ex. = 实施例

表 3 (续)

		Ex.11	Ex.12	Ex.13	Ex.14	CEx.3	Cex.4
低聚体 d		—	—	—	—	—	—
低聚体 e		—	—	—	—	—	—
低聚体 f		—	—	—	—	—	—
低聚体 g		30	—	—	—	—	—
低聚体 h		—	30	—	—	—	—
低聚体 i		—	—	30	—	—	—
低聚体 j		—	—	—	30	—	—
氰 酸 酯 树 脂	Arocy B-10	70	70	70	70	100	—
	Arocy M-10	—	—	—	—	—	100
环烷酸锌		0.02	0.02	0.02	0.02	0.2	0.5

5 Ex. = 实施例, CEx. = 对比实施例

Arocy B-10: 2,2-双(4-氰氧基苯基)丙烷

Arocy M-10: 双(3,5-二甲基-4-氰氧基苯基)甲烷

在实施例 6—14 和对比实施例 3 和 4 中得到的固化产品的性能是通过下面的方法进行测定的。

5 玻璃化转变温度 (T_g): 根据动态粘弹性测量 (DMA) 方法测定的。测量是在振动频率为 10Hz 的条件下进行的。

介电常数和介电损耗角正切值: 根据共振腔方法测定的。

表 4 列出了上述固化产品物理性能的评定结果。

表 4

	Ex.6	Ex.7	Ex.8	Ex.9	Ex.10
T _g (°C)	281	273	274	270	270
介电常数 (1GHz)	2.76	2.75	2.61	2.73	2.72
介电损耗角正 切值(1GHz)	0.007	0.006	0.005	0.006	0.005

10 Ex.= 实施例

表 4 (续)

	Ex.11	Ex.12	Ex.13	Ex.14	CEx.3	Cex.4
T _g (°C)	266	265	263	268	304	303
介电常数 (1GHz)	2.73	2.71	2.71	2.70	2.85	2.71
介电损耗角正 切值(1GHz)	0.006	0.005	0.005	0.006	0.011	0.010

Ex.= 实施例, CEx.= 对比实施例