



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118541405 A

(43) 申请公布日 2024. 08. 23

(21) 申请号 202280088263.5

(22) 申请日 2022.07.28

(30) 优先权数据

2022-009297 2022.01.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/029053 2022.07.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/145108 JA 2023.08.03

(71) 申请人 DIC株式会社

地址 日本

(72) 发明人 松冈龙一 杨立宸 神成广义

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李恩华

(51) Int.Cl.

C08F 290/06 (2006.01)

C08G 63/21 (2006.01)

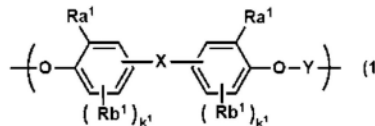
权利要求书2页 说明书18页 附图2页

(54) 发明名称

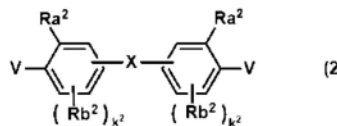
固化性树脂、固化性树脂组合物及固化物

(57) 摘要

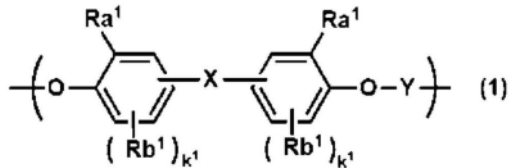
本发明的目的在于提供一种能够使溶剂溶解性、耐热性(高玻璃化转变温度)及介电特性(低介电特性)优异的固化性树脂组合物以及其固化物。具体而言,本发明提供一种固化性树脂组合物,其特征在于:其包含固化性树脂(A)及下述通式(2)所示的固化性化合物(B),该固化性树脂(A)具有下述通式(1)所示的重复单元及作为末端结构的选自(甲基)丙烯酰氧基、乙烯基苄基醚基、烯丙基醚基组成的组中的1种以上的反应性基团。(下述通式(1)中所示的取代基及取代基数的详情如本说明书所记载。)(下述通式(2)中所示的取代基及取代基数的详情如本说明书



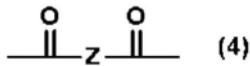
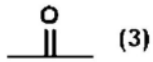
所记载。)



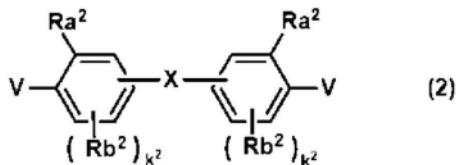
1. 一种固化性树脂组合物,其特征在于:其包含固化性树脂(A)及下述通式(2)所示的固化性化合物(B),该固化性树脂(A)具有下述通式(1)所示的重复单元和作为末端结构的选自由(甲基)丙烯酰氧基、乙烯基苄基醚基、烯丙基醚基组成的组中的1种以上的反应性基团,



式(1)中,Ra¹、Rb¹各自独立地为碳原子数1~12的烷基、芳基、芳烷基或环烷基,k¹为0~3的整数,X为单键或烃基,Y表示下述通式(3)~(5)中的任一者,



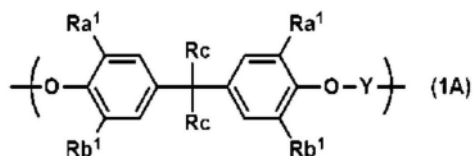
式(4)和(5)中,Z表示烃基,



式(2)中,Ra²、Rb²各自独立地为碳原子数1~12的烷基、芳基、芳烷基或环烷基,k²为0~3的整数,X为单键或烃基,V表示(甲基)丙烯酰氧基、乙烯基苄基醚基或烯丙基醚基。

2. 根据权利要求1所述的固化性树脂组合物,在凝胶渗透色谱(GPC)测定中,将所述固化性树脂(A)和所述固化性化合物(B)的合计面积%设为100时的固化性化合物(B)的面积%为0.5~30.0面积%。

3. 根据权利要求1或2所述的固化性树脂组合物,其中,所述通式(1)由下述通式(1A)表示,



式(1A)中,Rc为烷基、芳基、芳烷基或环烷基,Ra¹、Rb¹、Y与前述相同。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的固化性树脂组合物,其中,所述Z为脂环式基团、芳香族基团或杂环基中的任一者。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的固化性树脂组合物,其中,所述末端结构为甲基丙烯酰氧基。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的固化性树脂组合物,其中,所述固化性树脂(A)的重均分子量为500~5000。

7. 一种固化物,其为使权利要求1~6中任一项所述的固化性树脂组合物进行固化反应

而成的。

8. 一种清漆, 其为用有机溶剂对权利要求1~6中任一项所述的固化性树脂组合物进行稀释而成的。

9. 一种预浸料, 其具有加强基材及浸渗于所述加强基材的权利要求8所述的清漆的半固化物。

10. 一种电路板, 其是将权利要求9所述的预浸料及铜箔层叠并进行加热压接成型而得到的。

固化性树脂、固化性树脂组合物及固化物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含具有特定结构的固化性树脂及固化性化合物的固化性树脂组合物、由前述固化性树脂组合物得到的固化物。

背景技术

[0002] 伴随近年来的信息通信量的增加,在高频带下的信息通信盛行,为了更优异的电特性、尤其为了降低在高频带下的传输损失,要求具有低介电常数和低介电损耗角正切的电绝缘材料。

[0003] 进而,使用这些电绝缘材料的印刷基板或电子部件由于在安装时暴露于高温的焊料回流,因此要求耐热性优异的表现高玻璃化转变温度的材料,尤其是最近,出于环境问题的观点,使用熔点高的无铅焊料,因此耐热性更高的电绝缘材料的要求提高。

[0004] 对于这些要求,一直以来提出了具有各种化学结构的含有乙烯基的固化性树脂。作为这样的固化性树脂,例如提出了双酚的二乙烯基苄基醚或酚醛清漆的聚乙烯基苄基醚等固化性树脂(例如参考专利文献1及2)。然而,这些乙烯基苄基醚无法提供介电特性充分小的固化物,且得到的固化物在高频带稳定地使用上有问题,进而双酚的二乙烯基苄基醚在耐热性方面也不能说是充分高。

[0005] 对于提高了上述特性的乙烯基苄基醚,为了实现介电特性等的提高,提出了几种特定结构的聚乙烯基苄基醚(例如参考专利文献3~5)。然而,虽然进行了抑制介电损耗角正切的尝试、提高耐热性的尝试,但这些特性的提高还不能说是充分的,期望进一步改善特性。

[0006] 如此,以往的包含乙烯基苄基醚的含有乙烯基的固化性树脂无法提供兼具作为电绝缘材料用途、尤其是作为应对高频率的电绝缘材料用途所需要的低介电损耗角正切及可耐受无铅的焊接加工的耐热性的固化物。另外,也缺乏有助于固化物的成型性的溶剂溶解性。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开昭63-68537号公报

[0010] 专利文献2:日本特开昭64-65110号公报

[0011] 专利文献3:日本特开平1-503238号公报

[0012] 专利文献4:日本特开平9-31006号公报

[0013] 专利文献5:日本特开2005-314556号公报

发明内容

[0014] 发明要解决的问题

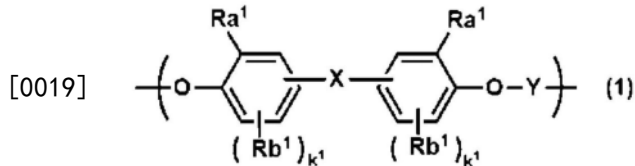
[0015] 因此,本发明要解决的课题在于,通过使用包含具有特定结构的固化性树脂及固化性化合物的固化性树脂组合物,从而使前述固化性树脂组合物的溶剂溶解性提高,进而

提供耐热性(高玻璃化转变温度)及介电特性(低介电特性)优异的固化物。

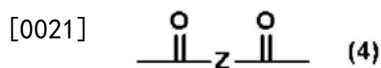
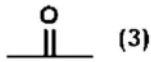
[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 因此,本发明人等为了解决上述的课题而进行了深入研究,结果发现特征为含有特定结构的固化性树脂及固化性化合物的固化性树脂组合物的溶剂溶解性优异,且使用了前述固化性树脂组合物的固化物的耐热性及介电特性优异,从而完成了本发明。

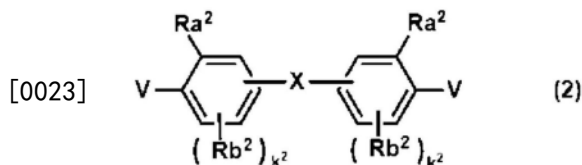
[0018] 即,本发明涉及一种固化性树脂组合物,其特征为,包含固化性树脂(A)及下述通式(2)所示的固化性化合物(B),该固化性树脂(A)具有下述通式(1)所示的重复单元及作为末端结构的选自由(甲基)丙烯酰氧基、乙烯基苄基醚基、烯丙基醚基组成的组中的1种以上的反应性基团。



[0020] (式中, Ra^1 、 Rb^1 各自独立地为碳原子数1~12的烷基、芳基、芳烷基或环烷基, k^1 为0~3的整数,X为单键或烃基,Y表示下述通式(3)~(5)中的任一者。)



[0022] (式中,Z表示烃基。)



[0024] (式中, Ra^2 、 Rb^2 各自独立地为碳原子数1~12的烷基、芳基、芳烷基或环烷基, k^2 为0~3的整数,X为单键或烃基,V表示(甲基)丙烯酰氧基、乙烯基苄基醚基或烯丙基醚基。)

[0025] 本发明涉及一种固化物,其是使前述固化性树脂组合物进行固化反应而得到的。

[0026] 发明的效果

[0027] 本发明的固化性树脂组合物能够有助于溶剂溶解性,因此固化物的成型性优异,进而能够有助于反应性、耐热性及低介电特性,因此得到的固化物的耐热性及低介电特性优异,是有用的。

附图说明

[0028] 图1为合成例1中得到的固化性树脂(A1)的GPC谱图。

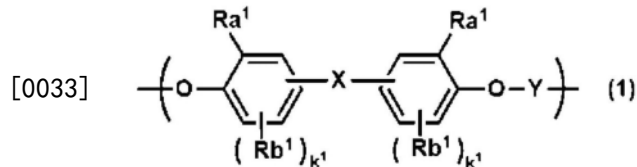
[0029] 图2为合成例2中得到的固化性树脂(A2)的GPC谱图。

具体实施方式

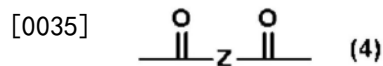
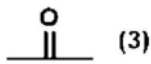
[0030] 以下,对本发明进行详细说明。

[0031] <固化性树脂(A)>

[0032] 本发明的固化性树脂组合物的特征为,含有固化性树脂(A),该固化性树脂(A)具有下述通式(1)所示的重复单元及作为末端结构的选自由(甲基)丙烯酰氧基、乙烯基苄基醚基、烯丙基醚基组成的组中的1种以上的反应性基团。



[0034] 上述通式(1)中, Ra^1 、 Rb^1 各自独立地为碳原子数1~12的烷基、芳基、芳烷基或环烷基, k^1 为0~3的整数,X为单键或烃基,Y表示下述通式(3)~(5)中的任一者。



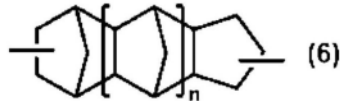
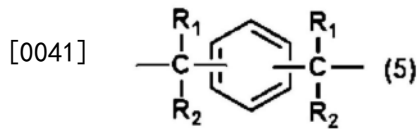
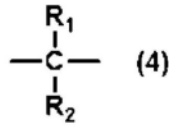
[0036] 上述通式(3)~(5)中,Z表示烃基。

[0037] 前述固化性树脂(A)具有上述通式(1)所示的重复单元及作为末端结构的选自由(甲基)丙烯酰氧基、乙烯基苄基醚基、烯丙基醚基组成的组中的1种以上的反应性基团,从而前述固化性树脂(A)中所含的酯键、碳酸酯键或醚键的分子运动性低,成为低介电特性(尤其是低介电损耗角正切),并且由于在与前述反应性基团邻接的部位存在作为取代基的 Ra^1 或 Rb^1 (尤其是 Ra^1),因此源自前述反应性基团的极性会被 Ra^1 的位阻约束,能够得到介电损耗角正切更低的固化物,是优选的。另外,由于在前述固化性树脂中具有反应性基团,因此得到的固化物的耐热性优异,进而,由于具有分子运动性低的酯键、碳酸酯键或醚键,因此能够得到不仅具有低介电特性、而且具有高玻璃化转变温度的固化物。

[0038] 上述通式(1)中, Ra^1 及 Rb^1 各自独立地表示碳原子数1~12的烷基、芳基、芳烷基或环烷基,优选为碳原子数1~4的烷基、芳基或环烷基。由于为前述碳原子数1~12的烷基等,因此后述的苯环、萘环及蒽环的任一者的附近的平面性降低,且结晶性降低,因此溶剂溶解性提高,并且熔点变低,成为优选的方式。

[0039] 上述通式(1)中, k^1 表示0~3的整数,优选为0~1的整数。通过使 k^1 在前述范围内,上述通式(1)中的苯环附近的平面性降低,且结晶性降低,因此溶剂溶解性提高,并且熔点变低,成为优选的方式。另外,在 k^1 不为0的情况下,即,在存在作为取代基的 Rb^1 、且存在于反应性基团的附近的情况下,源自前述反应性基团的极性会被 Rb^1 的位阻约束,能够得到介电损耗角正切低的固化物,因此是优选的。

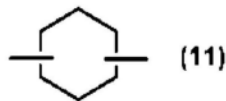
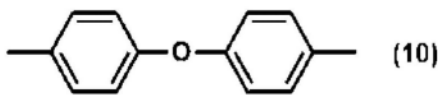
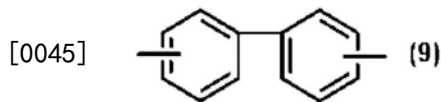
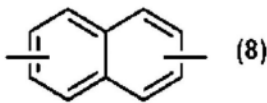
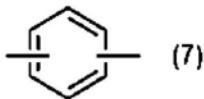
[0040] 上述通式(1)中,X只要为单键或烃基即可,但出于工业原料的获得容易性,优选由联苯结构或下述通式(4)~(6)的结构表示、尤其是下述通式(4)的结构时,耐热性与低介电特性的平衡良好,因此是更优选的。



[0042] 上述通式(4)~(6)中, R_1 及 R_2 各自独立地由氢原子、碳原子数1~12的烷基、芳基、芳烷基或环烷基表示,或者也可以 R_1 及 R_2 一起形成环状骨架。 n 表示0~2的整数,优选为0~1的整数。通过使 n 在前述范围内,从而成为高耐热性,成为优选的方式。

[0043] 上述通式(1)中, Y 由上述通式(3)~(5)中的任一者表示,出于耐热性的观点,优选为上述通式(3)。

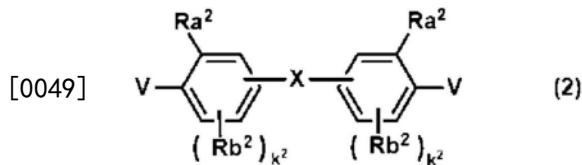
[0044] 上述通式(4)或(5)中, Z 表示烃基,出于耐热性的观点,优选为脂环式基团、芳香族基团或杂环基,更优选为下述通式(7)~(11)所示的结构,尤其是出于成本方面与耐热性的观点,进一步优选为下述通式(7)的结构。



[0046] 本发明的固化性树脂(A)具有选自由(甲基)丙烯酰氧基、乙烯基苄基醚基、烯丙基醚基组成的组中的1种以上的反应性基团作为末端结构,优选的是,作为前述末端结构,在得到的固化物成为低介电损耗角正切的方面,甲基丙烯酰氧基是更优选的。前述甲基丙烯酰氧基形成酯键,而与此相对,乙烯基苄基醚基、烯丙基醚基形成醚键,存在分子运动性高、介电损耗角正切变高的倾向。

[0047] <固化性化合物(B)>

[0048] 本发明的固化性树脂组合物的特征为含有下述通式(2)所示的固化性化合物(B)。



[0050] 上述通式(2)中, Ra^2 及 Rb^2 各自独立地表示碳原子数1~12的烷基、芳基、芳烷基或环烷基, 优选为碳原子数1~4的烷基、芳基或环烷基。

[0051] 上述通式(2)中, k^2 表示0~3的整数。

[0052] 上述通式(2)中, X表示单键或烃基。

[0053] 上述通式(2)中, V表示(甲基)丙烯酸氧基、乙烯基苄基醚基、烯丙基醚基中的任一者。

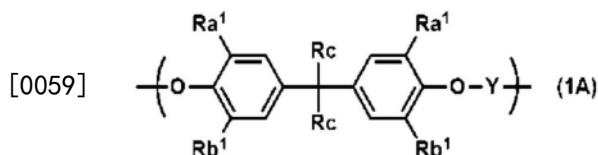
[0054] 需要说明的是, Ra^2 、 Rb^2 及 k^2 可以与上述通式(1)中的 Ra^1 、 Rb^1 及 k^1 相同, 也可以不同。出于得到的固化物的固化性的观点, 优选为相同。

[0055] 通过包含上述通式(2)所示的固化性化合物(B), 从而低分子量成分成为起点, 溶剂溶解性提高, 固化性树脂(A)的析出速度得以抑制, 固化性树脂组合物的保存稳定性提高, 是优选的。

[0056] 本发明的固化性树脂组合物中, 将固化性树脂(A)和固化性化合物(B)的合计设为100面积%时, 在凝胶渗透色谱(以下为GPC)测定中算出的面积%为0.5~30.0面积%的范围含有固化性化合物(B), 优选为1.0~20.0面积%, 更优选以1.5~15.0面积%含有。若在前述范围内, 则作为固化性树脂组合物的溶剂溶解性优异, 且制成固化物时的耐热性及介电特性优异, 因此是优选的。

[0057] 固化性树脂组合物通过后述的方法来制造, 但另外添加固化性化合物(B)的情况下, 能够容易调整树脂组合物中的固化性化合物(B)的含量, 因此是优选的。也可以根据固化物所要求的特性而适当调整固化性树脂(A)和固化性化合物(B)的组合。

[0058] 本发明的固化性树脂组合物优选包含上述通式(1)具有下述通式(1A)所示的重复单元的固化性树脂(A)。



[0060] 上述通式(1A)中, Rc 表示烷基、芳基、芳烷基或环烷基, 优选为甲基、乙基、异丙基、苄基。需要说明的是, 上述通式(1A)中, Ra^1 、 Rb^1 及Y与上述通式(1)的情况相同。

[0061] 本发明的固化性树脂组合物优选包含重均分子量(Mw)为500~50000的固化性树脂(A), 更优选为1000~10000, 进一步优选为1500~5000。若在前述范围内, 则溶剂溶解性提高、加工操作性良好, 是优选的。

[0062] <固化性树脂组合物的制造方法>

[0063] 本发明的固化性树脂组合物只要含有固化性树脂(A)和固化性化合物(B)即可, 可以选择各自分别制造固化性树脂(A)和固化性化合物(B)并将它们混合配混的方法、或者在反应体系中同时制造固化性树脂(A)和固化性化合物(B)的方法中的任一者。

[0064] <固化性树脂(A)的制造方法>

[0065] 作为本发明的固化性树脂(A)的制造方法, 可以列举: 界面聚合法等在有机溶剂中

进行反应的方法、或溶剂聚合等在熔融状态下进行反应的方法等(反应工序)。

[0066] <界面聚合法>

[0067] 作为前述界面聚合法,可以列举以下方法:将使二元羧酸卤化物和作为末端结构的反应性基团导入中使用的反应性基团导入剂溶解在与水不相溶的有机溶剂中而得到的溶液(有机相)与包含二元酚、聚合催化剂及抗氧化剂的碱水溶液(水相)混合,在50℃以下的温度下一边搅拌1~8小时一边进行聚合反应。

[0068] 另外,作为其它的前述界面聚合法,可以列举:将使作为末端结构的反应性基团导入中使用的反应性基团导入剂溶解在与水不相溶的有机溶剂中而得到的溶液(有机相)与包含二元酚、聚合催化剂及抗氧化剂的碱水溶液(水相)混合,向其中吹入光气,在50℃以下的温度下一边搅拌1~8小时一边进行聚合反应的方法等。

[0069] 作为用于有机相的有机溶剂,优选为溶解聚芳酯且不与水相溶的溶剂。作为这样的溶剂,可以列举:二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯仿、四氯化碳、氯苯、1,1,2,2-四氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、邻、间、对二氯苯等氯系溶剂、甲苯、苯、二甲苯等芳香族系烃、或四氢呋喃等,出于制造上容易使用的方面,优选二氯甲烷。

[0070] 作为用于水相的碱水溶液,可以列举氢氧化钠的水溶液及氢氧化钾的水溶液。

[0071] 抗氧化剂用于防止二元酚成分的氧化。作为抗氧化剂,例如可以列举:连二亚硫酸钠(sodium hydrosulfite)、L-抗坏血酸、异抗坏血酸、儿茶素、生育酚、丁基羟基苯甲醚。其中,出于水溶性优异的方面,优选为连二亚硫酸钠。

[0072] 作为聚合催化剂,例如可以列举:三正丁基苄基卤化铵、四正丁基卤化铵、三甲基苄基卤化铵、三乙基苄基卤化铵等季铵盐;及三正丁基苄基卤化磷、四正丁基卤化磷、三甲基苄基卤化磷、三乙基苄基卤化磷等季磷盐。其中,出于能够得到分子量高且酸值低的聚合物的考虑,优选三正丁基苄基卤化铵、三甲基苄基卤化铵、四正丁基卤化铵、三正丁基苄基卤化磷、四正丁基卤化磷。

[0073] 作为前述聚合催化剂的添加量,相对于用于聚合的二元酚的摩尔数,优选为0.01~5.0mol%,更优选为0.1~1.0mol%。聚合催化剂的添加量小于0.01mol%时,无法得到聚合催化剂的效果而存在聚芳酯树脂的分子量变低的倾向,因此不优选。另一方面,超过5.0mol%时,二元芳香族羧酸卤化物的水解反应变快,因此仍存在聚芳酯树脂的分子量变低的倾向,因此不优选。

[0074] 作为二元酚,例如可以列举:2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,6-二甲基苯基)丙烷、2,2-双(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5,6-三甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-2,3,6-三甲基苯基)丙烷、双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)甲烷、双(4-羟基-3,6-二甲基苯基)甲烷、双(4-羟基-3-甲基苯基)甲烷、双(4-羟基-3,5,6-三甲基苯基)甲烷、双(4-羟基-2,3,6-三甲基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)-1-苯基乙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丁烷、双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)二苯基甲烷、2,2-双(4-羟基-3-异丙基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)乙烷、1,3-双(2-(4-羟基-3,5-二甲基苯基)-2-丙基)苯、1,4-双(2-(4-羟基-3,5-二甲基苯基)-2-丙基)苯、1,1-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)环己烷、2,2-双(2-羟基-5-联苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-环己基-6-甲基苯基)丙烷等。

[0075] 作为二元羧酸卤化物,例如可以列举:对苯二甲酸卤化物、间苯二甲酸卤化物、邻苯二甲酸卤化物、联苯二甲酸卤化物、联苯-4,4'-二甲酸卤化物、1,4-萘二甲酸卤化物、2,3-萘二甲酸卤化物、2,6-萘二甲酸卤化物、2,7-萘二甲酸卤化物、1,8-萘二甲酸卤化物、1,5-萘二甲酸卤化物、二苯醚-2,2'-二甲酸卤化物、二苯醚-2,3'-二甲酸卤化物、二苯醚-2,4'-二甲酸卤化物、二苯醚-3,3'-二甲酸卤化物、二苯醚-3,4'-二甲酸卤化物、二苯醚-4,4'-二甲酸卤化物、1,4-环己烷二甲酸卤化物、1,3-环己烷二甲酸卤化物等。

[0076] 作为前述固化性树脂的末端结构,具有选自自由(甲基)丙烯酰氧基、乙烯基苄基醚基及烯丙基醚基组成的组中的至少1种以上的反应性基团,为了导入这些反应性基团,可以使用反应性基团导入剂。作为前述反应性基团导入剂,例如可以使(甲基)丙烯酸酐、(甲基)丙烯酰氯、氯甲基苯乙烯、氯苯乙烯、烯丙基氯及烯丙基溴等进行反应,尤其是出于由导入了甲基丙烯酰氧基作为前述末端结构的固化性树脂而得到的固化物成为低介电损耗角正切的点,更优选使用(甲基)丙烯酸酐或(甲基)丙烯酰氯。通过使这些进行反应,能够在固化性树脂中导入反应性基团,另外,成为低介电常数、低介电损耗角正切的热固化性,成为优选的方式。

[0077] 作为前述(甲基)丙烯酸酐,可以列举丙烯酸酐与甲基丙烯酸酐。作为前述(甲基)丙烯酰氯,可以列举甲基丙烯酰氯与丙烯酰氯。另外,作为氯甲基苯乙烯,例如可以列举对氯甲基苯乙烯、间氯甲基苯乙烯,作为氯苯乙烯,例如可以列举对氯苯乙烯、间氯苯乙烯。另外,作为烯丙基氯,例如可以列举3-氯-1-丙烯,作为烯丙基溴,例如可以列举3-溴-1-丙烯。这些可以分别单独使用,也可以混合使用。其中,特别优选使用可得到更低介电损耗角正切的固化物的甲基丙烯酸酐、甲基丙烯酰氯。

[0078] <熔融聚合法>

[0079] 作为前述熔融聚合法,可以列举:将原料的二元酚乙酰化后将经乙酰化的二元酚与二元羧酸进行脱乙酸聚合的方法、或将二元酚与碳酸酯进行酯交换反应的方法。

[0080] 在乙酰化反应中,在反应容器中投入芳香族二元羧酸成分、二元酚成分及乙酸酐。然后,进行氮气置换,在非活性气氛下、在100~240℃、优选在120~180℃的温度下、在常压或加压下搅拌5分钟~8小时、优选30分钟~5小时。乙酸酐相对于二元酚成分的羟基的摩尔比优选设为1.00~1.20。

[0081] 脱乙酸聚合反应是指使乙酰化后的二元酚与二元羧酸反应而进行缩聚的反应。在脱乙酸聚合反应中,在240℃以上、优选在260℃以上、更优选在280℃以上的温度、500Pa以下、优选在260Pa以下、更优选在130Pa以下的减压度下保持并搅拌30分钟以上。温度低于240℃时、减压度超过500Pa时、或保持时间小于30分钟时,脱乙酸反应不充分,会有得到的聚芳酯树脂中的乙酸量变高、整体的聚合时间变长或聚合物色调恶化的情况。

[0082] 在乙酰化反应及脱乙酸聚合反应中,根据需要优选使用催化剂。作为催化剂,例如可以列举:钛酸四丁酯等有机钛酸化合物;乙酸锌;乙酸钾等碱金属盐;乙酸镁等碱土金属盐;三氧化二锑;羟基丁基氧化锡、辛酸锡等有机锡化合物;N-甲基咪唑等杂环化合物。相对于得到的聚芳酯树脂的全部单体成分,催化剂的添加量通常为1.0摩尔%以下,更优选为0.5摩尔%以下,进一步优选为0.2摩尔%以下。

[0083] 在酯交换反应中,在120~260℃、优选在160~200℃的温度下、在常压~1Torr的压力下反应0.1~5小时、优选0.5~6小时。

[0084] 作为酯交换反应的催化剂,例如优选使用锌、锡、锆、铅的盐,这些可以单独使用或组合使用。作为酯交换催化剂,具体而言,可以使用乙酸锌、苯甲酸锌、2-乙基己酸锌、氯化锡(II)、氯化锡(IV)、乙酸锡(II)、乙酸锡(IV)、二月桂酸二丁基锡、二丁基氧化锡、二丁基二甲氧基锡、乙酰丙酮酸锆、氧乙酸锆、四丁氧基锆、乙酸铅(II)、乙酸铅(IV)等。相对于二元酚的合计1摩尔,这些催化剂以0.000001~0.1摩尔%的比率、优选0.00001~0.01摩尔%的比率使用。

[0085] 作为二元酚,可以同样地使用上述的界面聚合法中的二元酚。

[0086] 作为二元羧酸,例如可以列举:对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、联苯二甲酸、联苯-4,4'-二甲酸、1,4-萘二甲酸、2,3-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、1,8-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸、二苯醚-2,2'-二甲酸、二苯醚-2,3'-二甲酸、二苯醚-2,4'-二甲酸、二苯醚-3,3'-二甲酸、二苯醚-3,4'-二甲酸、二苯醚-4,4'-二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸等。

[0087] 作为碳酸酯,例如可以列举:碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、碳酸双(氯苯基)酯、碳酸间甲苯酯、碳酸二萘酯、碳酸双(二苯基)酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丁酯、碳酸二环己酯等。

[0088] 作为前述固化性树脂的末端结构,具有选自(甲基)丙烯酰氧基、乙烯基苄基醚基及烯丙基醚基组成的组中的至少1种以上的反应性基团,为了导入这些反应性基团,可以使用反应性基团导入剂,作为前述反应性基团导入剂,可以同样地使用上述的界面聚合法中的反应性基团导入剂。

[0089] 在上述反应工序后,清洗得到的聚合物(清洗工序)。清洗工序为溶剂清洗、水清洗。作为溶剂清洗,可以使用酮系溶剂、酯系溶剂、醚系溶剂、酰胺系溶剂、醇及它们的配混物。清洗工序可以进行多次,也可以用不同种类的清洗液进行多次。清洗后,使聚合物干燥(干燥工序)。

[0090] 作为同时制造固化性树脂(A)和固化性化合物(B)的方法,可以列举:反应工序的调整或纯化工序的调整等。作为在反应工序中进行调整的方法,例如可以列举:调整反应温度、反应时间、聚合催化剂的添加量等,从而抑制树脂整体的高分子量化。由此,能够使未反应的单体(固化性化合物(B))残留在固化性树脂(A)中。另外,作为在纯化工序中进行调整的方法,可以列举:聚合物的纯水清洗、减压蒸馏等。

[0091] <固化性化合物(B)>

[0092] 作为本发明的固化性化合物(B)的制造方法,没有特别限制,可以适当利用以往公知的方法来制造。作为一实施方式,例如可以列举:将使反应性基团导入剂溶解在与水不相溶的有机溶剂中而得到的溶液(有机相)与包含二元酚、抗氧化剂的碱水溶液(水相)混合,在50℃以下的温度下一边搅拌1~8小时一边进行反应的方法等。

[0093] 作为二元酚,可以同样地使用上述固化性树脂(A)的制造方法中的二元酚。

[0094] 作为固化性化合物(B)的反应性基团,表示(甲基)丙烯酰氧基、乙烯基苄基醚基或烯丙基醚基,为了导入这些反应性基团,可以使用反应性基团导入剂,作为前述反应性基团导入剂,可以同样地使用上述的固化性树脂(A)的制造方法中的反应性基团导入剂。需要说明的是,出于固化物的固化性的观点,导入至固化性化合物(B)的反应性基团优选与固化性树脂(A)同样。

[0095] 作为抗氧化剂,可以同样地使用上述的界面聚合法中的抗氧化剂。

[0096] <其它树脂等>

[0097] 本发明的固化性树脂组合物中,除前述固化性树脂(A)、前述固化性化合物(B)之外,还可以在不损害本发明的目的的范围内没有特别限定地使用其它树脂、固化剂、固化促进剂等。前述固化性树脂组合物如后所述,可以不配混固化剂而通过加热等得到固化物,例如在一并配混其它树脂等时,可以配混固化剂、固化促进剂等来使用。

[0098] 需要说明的是,本发明的固化性树脂组合物中包含前述固化性树脂(A),但在前述固化性树脂(A)之中导入烯丙基醚基作为末端结构的反应性基团的情况下,反应性基团与(甲基)丙烯酸氧基、乙烯基苄基醚基不同,无法进行均聚(交联·自固化)(无法单独得到固化物),因此在前述烯丙基醚基的情况下,需要使用固化剂、固化促进剂等。

[0099] <其它树脂>

[0100] 作为前述其它树脂,例如可以使用:苯乙烯丁二烯树脂、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段树脂、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯树脂、苯乙烯-马来酸酐树脂、丙烯腈丁二烯树脂、聚丁二烯树脂或它们的氢化树脂、丙烯酸类树脂及有机硅树脂等。通过使用前述热塑性树脂,从而能够对固化物赋予起因于该树脂的特性,为优选的方式。例如,作为能够赋予的性能,能够有助于成型性、高频特性、导体粘接性、焊料耐热性、玻璃化转变温度的调整、热膨胀系数、胶渣去除性的赋予等。

[0101] <固化剂>

[0102] 作为前述固化剂,例如可以列举:胺系化合物、酰胺系化合物、酸酐系化合物、酚系化合物、氰酸酯化合物等。这些固化剂可以单独使用,也可以2种以上组合使用。

[0103] <固化促进剂>

[0104] 作为前述固化促进剂,可以使用各种固化促进剂,例如可以列举:磷系化合物、叔胺、咪唑类、有机酸金属盐、路易斯酸、胺络盐等。尤其是在用作半导体密封材料用途的情况下,出于固化性、耐热性、电特性、耐湿可靠性等优异的点,优选为三苯基磷等磷系化合物或咪唑类。这些固化促进剂可以单独使用,也可以2种以上组合使用。

[0105] <阻燃剂>

[0106] 根据需要,为了发挥阻燃性,本发明的固化性树脂组合物中可以配混阻燃剂,其中,优选配混实质上不含卤原子的非卤素系阻燃剂。作为前述非卤素系阻燃剂,例如可以列举:磷系阻燃剂、氮系阻燃剂、有机硅系阻燃剂、无机系阻燃剂、有机金属盐系阻燃剂等,这些阻燃剂可以单独使用,也可以2种以上组合使用。

[0107] <填充剂>

[0108] 本发明的固化性树脂组合物中可以根据需要而配混无机质填充剂。作为前述无机质填充剂,例如可以列举:熔融二氧化硅、结晶二氧化硅、氧化铝、氮化硅、氢氧化铝等。在特别增大前述无机填充剂的配混量的情况下,优选使用熔融二氧化硅。前述熔融二氧化硅可以使用破碎状、球状的任意者,但为了提高熔融二氧化硅的配混量且抑制成型材料的熔融黏度的上升,优选主要使用球状的熔融二氧化硅。为了进一步提高球状二氧化硅的配混量,优选适当调整球状二氧化硅的粒度分布。另外,在将前述固化性树脂组合物用于以下详述的导电糊剂等用途的情况下,可以使用银粉、铜粉等导电性填充剂。

[0109] <其它配混剂>

[0110] 本发明的固化性树脂组合物可以根据需要添加硅烷偶联剂、脱模剂、颜料、乳化剂等各种配混剂。

[0111] <固化物>

[0112] 本发明涉及一种固化物,其是使固化性树脂组合物进行固化反应而得到的。本发明的固化性树脂组合物可以根据目的通过将上述的阻燃剂等各成分均匀地混合而得到,且可以利用与以往已知的方法同样的方法容易地制成固化物。作为前述固化物,可以列举:层叠物、浇铸物、粘接层、涂膜、薄膜等成型固化物。

[0113] 作为前述固化反应,可以列举:热固化、紫外线固化反应等,其中,作为热固化反应,即使在无催化剂下也容易进行,但在想要使反应更快速地进行的情况下,添加有机过氧化物、偶氮化合物之类的聚合引发剂、磷系化合物、叔胺之类的碱性催化剂是有效的。例如可以列举:过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯、偶氮二异丁腈、三苯基膦、三乙胺、咪唑类等。

[0114] <用途>

[0115] 由本发明的固化性树脂组合物得到的固化物的耐热性及低介电特性优异,因此能够适用于耐热构件、电子构件。尤其是能够适用于预浸料、电路基板、半导体密封材料、半导体装置、积层薄膜、积层基板、粘接剂、抗蚀剂材料等。另外,也可以适用于纤维增强树脂的的基质树脂,且特别适合作为高耐热性的预浸料。本发明的固化性树脂组合物表现出对各种溶剂的优异的溶解性,因此能够涂料化。这样得到的耐热构件、电子构件能够适用于各种用途,例如可以列举:工业用机械部件、一般机械部件、汽车·铁道·车辆等部件、宇宙·航空相关部件、电子·电气部件、建筑材料、容器·包装构件、生活用品、运动·休闲用品、风力发电用壳体构件等,但不限于于这些。

[0116] 以下,对于使用本发明的固化性树脂组合物制造的代表性的制品进行举例说明。

[0117] <清漆>

[0118] 本发明涉及一种清漆,其是用有机溶剂对前述固化性树脂组合物进行稀释而成的。作为前述清漆的制备方法,可以使用公知的方法,可以制成将前述固化性树脂组合物溶解(稀释)于有机溶剂而成的树脂清漆。本发明的固化性树脂组合物的溶剂溶解性高,可以合适地使用。

[0119] 作为溶剂,优选为选自酮系溶剂、酯系溶剂、醚系溶剂、酰胺系溶剂、醇的至少1种溶剂,更优选可以选自甲苯、甲基乙基酮、环己酮。

[0120] <预浸料>

[0121] 本发明涉及一种预浸料,其具有加强基材及浸渗于前述加强基材的前述清漆的半固化物。使前述清漆(树脂清漆)浸渗于加强基材,对该加强基材进行热处理,从而使前述固化性树脂组合物半固化(或未固化),由此能够制成预浸料。作为该热处理的条件,根据使用的有机溶剂、催化剂、各种添加剂的种类、使用量等适当选择,通常在80~220℃的温度下、3分钟~30分钟的条件下进行。

[0122] 作为前述有机溶剂,例如可从甲苯、二甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、甲基乙基酮(MEK)、甲基异丁基酮、二噁烷、四氢呋喃等中单独使用或作为两种以上的混合溶剂使用。

[0123] 作为浸渗前述清漆(树脂清漆)的加强基材,为由玻璃纤维、聚酯纤维、聚酰胺纤维等无机纤维、有机纤维形成的织布、非织造布、或垫、纸等,可以将这些单独或组合使用。作

为固化性树脂组合物与加强基材的质量比例,没有特别限定,通常优选按照预浸料中的固化性树脂组合物(中的树脂成分)为20~60质量%的方式进行制备。

[0124] <层叠体>

[0125] 作为层叠体,优选包含使前述固化性树脂组合物固化而成的固化物。前述层叠体中,由基材与包含前述固化物的层(固化物层)形成的层叠体为低介电常数、低介电损耗角正切、高耐热性,因此可以用于高频应对印刷基板等,是优选的。

[0126] 作为在所述层叠体中使用的基材,只要根据用途而适当使用金属、玻璃等无机材料、塑料、木材之类的有机材料等即可,例如可以列举:玻璃纤维:E玻璃、D玻璃、S玻璃、Q玻璃、球状玻璃、NE玻璃、L玻璃、T玻璃、无机纤维;石英、全芳香族聚酰胺;聚对苯二甲酰对苯二胺(Kevlar(注册商标)、杜邦株式会社制)、共聚对亚苯基·3,4'氧二亚苯基·对苯二甲酰胺(Technora(注册商标)、Teijin Techno Products株式会社制)、聚酯:2,6-羟基萘甲酸·对羟基苯甲酸(Vectran(注册商标)、可乐丽株式会社制)、Zxion(注册商标、KB SEIREN制)、有机纤维:聚对亚苯基苯并噁唑(Zylon(注册商标)、东洋纺织株式会社制)、聚酰亚胺等。

[0127] 作为所述层叠体的形状,可以为平板、片状或具有3维结构的立体状。可以为在整面或一部分具有曲率的形状等与目的相应的任意形状。另外,基材的硬度、厚度等也没有限制。另外,可以将前述固化物作为基材,进一步层叠固化物。

[0128] 将所述层叠体用于电路板、半导体封装基板时,优选层叠金属箔,作为金属箔,可以列举:铜箔、铝箔、金箔、银箔等,从加工性良好方面出发优选使用铜箔。

[0129] 在所述层叠体中,包含前述固化物的层(固化物层)可以通过对基材直接涂布、成型而形成,也可以将已经成型的层层叠。在直接涂布的情况下,作为涂布方法没有特别限定,可以列举:喷雾法、旋转涂布法、浸涂法、辊涂法、刮板涂布法、刮刀辊法、刮刀法、帘幕涂布法、狭缝涂布法、丝网印刷法、喷墨法等。在直接成型的情况下,可以列举:模内成型、嵌入成型、真空成型、挤出层压成型、压制成型等。

[0130] 另外,可以通过对前述固化物涂布可成为前述基材的前体并使其固化来进行层叠,也可以在可成为前述基材的前体或本发明的固化性树脂组合物以未固化或半固化的状态进行粘接后使其固化。作为可成为前述基材的前体,没有特别限定,也可以使用各种固化性树脂组合物等。

[0131] <电路板>

[0132] 本发明涉及一种含有前述预浸料的电路板。具体而言,作为由本发明的固化性树脂组合物得到电路板的方法,可以列举:通过常规方法层叠上述预浸料,适当地重叠铜箔,在1~10MPa的加压下在170~300℃下进行加热压接成型10分钟~3小时的方法。

[0133] <半导体密封材料>

[0134] 作为半导体密封材料,优选含有前述固化性树脂组合物。具体而言,作为由本发明的固化性树脂组合物得到半导体密封材料的方法,可以列举:进一步根据需要使用挤出机、捏合机、辊等将作为任选成分的固化促进剂及无机填充剂等配混剂与前述固化性树脂组合物充分地熔融混合至均匀为止的方法。此时,作为无机填充剂,通常使用熔融二氧化硅,但在用作功率晶体管、功率IC用高热导半导体密封材料的情况下,可以使用热导率比熔融二氧化硅高的结晶二氧化硅、氧化铝、氮化硅等等,进而将它们高填充化为宜。关于其填充率,

相对于固化性树脂组合物100质量份,优选以30~95质量份的范围使用无机填充剂,其中,为了实现阻燃性、耐湿性、耐焊料裂纹性的提高、线膨胀系数的降低,更优选为70质量份以上,进一步优选为80质量份以上。

[0135] <半导体装置>

[0136] 作为半导体装置,优选包含将前述半导体密封材料进行加热固化而成的固化物。具体而言,作为由本发明的固化性树脂组合物得到半导体装置的半导体封装成型,可以列举:将上述半导体密封材料进行浇铸或使用传递成型机、注射成型机等进行成型,进而在50~250℃下、进行加热固化2~10小时的方法。

[0137] <积层基板>

[0138] 作为由本发明的固化性树脂组合物得到积层基板的方法,可以列举经由工序1~3的方法。在工序1中,首先将适当配混了橡胶、填料等的前述固化性树脂组合物使用喷雾涂布法、帘幕涂布法等涂布于形成有电路的电路基板后,使其固化。在工序2中,根据需要在涂布有固化性树脂组合物的电路基板上进行规定的通孔(through hole)部等的开孔后,利用粗糙化剂进行处理,将其表面进行热水清洗,由此在前述基板形成凹凸,并将铜等金属进行镀覆处理。在工序3中,根据需要依次重复工序1~2的操作,将树脂绝缘层及规定的电路图案的导体层交替地积层而使积层基板成型。需要说明的是,在前述工序中,通孔部的开孔可以在最外层的树脂绝缘层的形成后进行。另外,本发明中的积层基板也可以通过将在铜箔上使该树脂组合物半固化而成的带树脂的铜箔在170~300℃下加热压接于形成有电路的布线基板上,从而省略形成粗糙化面、镀覆处理的工序来制作积层基板。

[0139] <积层薄膜>

[0140] 作为积层薄膜,优选含有前述固化性树脂化合物。作为由本发明的固化性树脂组合物得到积层薄膜的方法,例如可以列举:在支撑薄膜上涂布固化性树脂组合物后,使其干燥,从而在支撑薄膜上形成树脂组合物层的方法。在将本发明的固化性树脂组合物用于积层薄膜的情况下,非常重要,该薄膜在真空层压法中的层压的温度条件(通常70~140℃)下软化,与电路基板的层压的同时,显示能够实现电路基板中存在的导通孔(via hole)或通孔内的树脂填充的流动性(树脂流动),优选配混前述各成分以表现这样的特性的方式。

[0141] 此处,电路基板的通孔的直径通常为0.1~0.5mm,深度通常为0.1~1.2mm,通常优选在该范围内能够进行树脂填充。需要说明的是,在层压电路基板的两面的情况下,优选填充通孔的1/2左右。

[0142] 作为制造前述积层薄膜的具体方法,可以列举以下方法:配混有机溶剂而制备经清漆化的树脂组合物后,在支撑薄膜(Y)的表面涂布前述清漆化的树脂组合物,进而通过加热或吹热风等将有机溶剂干燥,从而形成树脂组合物层(X)。

[0143] 作为此处使用的有机溶剂,例如优选使用丙酮、甲基乙基酮、环己酮等酮类、乙酸乙酯、乙酸丁酯、溶纤剂乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯等乙酸酯类、溶纤剂、丁基卡必醇等卡必醇类、甲苯、二甲苯等芳香族烃类、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等,另外,优选以不挥发成分为30~60质量%的比例使用。

[0144] 需要说明的是,形成的前述树脂组合物层(X)的厚度通常需要为导体层的厚度以上。电路基板具有的导体层的厚度通常为5~70μm的范围,因此前述树脂组合物层(X)的厚

度优选具有10~100 μm 的厚度。需要说明的是,本发明中的前述树脂组合物层(X)可以被后述的保护薄膜保护。通过用保护薄膜进行保护,可以防止树脂组合物层表面上的灰尘等的附着、损伤。

[0145] 前述支撑薄膜及保护薄膜可以列举:聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等聚烯烃、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯等聚酯、聚碳酸酯、聚酰亚胺、以及脱模纸、铜箔、铝箔等金属箔等。需要说明的是,前述支撑薄膜及保护薄膜除实施消光处理、电晕处理之外,也可以实施脱模处理。支撑薄膜的厚度没有特别限定,通常为10~150 μm ,优选在25~50 μm 的范围使用。另外,保护薄膜的厚度优选为1~40 μm 。

[0146] 前述支撑薄膜(Y)在层压于电路基板后或在通过加热固化而形成绝缘层后被剥离。若在构成积层薄膜的树脂组合物层加热固化后将支撑薄膜(Y)剥离,则可以防止固化工序中的灰尘等的附着。在固化后剥离的情况下,通常对支撑薄膜预先实施脱模处理。

[0147] 需要说明的是,可以由如前所述得到的积层薄膜来制造多层印刷电路基板。例如,在前述树脂组合物层(X)被保护薄膜保护的情况下,将它们剥离后,通过例如真空层压法将前述树脂组合物的层(X)以与电路基板直接接触的方式层压于电路基板的单面或两面。层压的方法可以是间歇式,也可以是利用辊的连续式。另外,根据需要,可以在进行层压前根据需要对积层薄膜及电路基板进行加热(预热)。层压的条件优选为将压接温度(层压温度)设为70~140 $^{\circ}\text{C}$,优选将压接压力设为1~11 kgf/cm^2 ($9.8\times 10^4\sim 107.9\times 10^4\text{N}/\text{m}^2$),优选在空气压为20 mmHg (26.7 hPa)以下的减压下进行层压。

[0148] <导电糊剂>

[0149] 作为由本发明的固化性树脂组合物得到导电糊剂的方法,例如可以列举使导电性颗粒分散于该组合物中的方法。上述导电糊剂根据使用的导电性颗粒的种类,可以制成电路连接用糊剂树脂组合物、各向异性导电粘接剂。

[0150] 实施例

[0151] 以下,利用实施例、比较例更具体地说明本发明,只要没有特别说明,“份”及“%”为质量基准。需要说明的是,在以下所示的条件下制备固化性树脂及固化性化合物、使用这些而得到的固化物,进而对于得到的固化物在以下的条件进行测定·评价。

[0152] <GPC测定(固化性树脂的重均分子量(M_w)的评价)>

[0153] 使用以下的测定装置、测定条件进行测定,算出通过以下所示的合成方法得到的固化性树脂的重均分子量(M_w)、面积%。

[0154] 测定装置:东曹株式会社制“HLC-8320GPC”

[0155] 柱:东曹株式会社制保护柱“HXL-L”+东曹株式会社制“TSK-GEL G2000HXL”+东曹株式会社制“TSK-GEL G2000HXL”+东曹株式会社制“TSK-GEL G3000HXL”+东曹株式会社制“TSK-GEL G4000HXL”

[0156] 检测器:RI(差示折射计)

[0157] 数据处理:东曹株式会社制“GPC工作站EcoSEC-WorkStation”

[0158] 测定条件:柱温40 $^{\circ}\text{C}$

[0159] 展开溶剂四氢呋喃

[0160] 流速1.0 $\text{ml}/\text{分钟}$

[0161] 标准:按照前述“GPC工作站EcoSEC-WorkStation”的测定手册,使用分子量已知的

下述单分散聚苯乙烯。

[0162] (使用的聚苯乙烯)

[0163] 东曹株式会社制“A-500”

[0164] 东曹株式会社制“A-1000”

[0165] 东曹株式会社制“A-2500”

[0166] 东曹株式会社制“A-5000”

[0167] 东曹株式会社制“F-1”

[0168] 东曹株式会社制“F-2”

[0169] 东曹株式会社制“F-4”

[0170] 东曹株式会社制“F-10”

[0171] 东曹株式会社制“F-20”

[0172] 东曹株式会社制“F-40”

[0173] 东曹株式会社制“F-80”

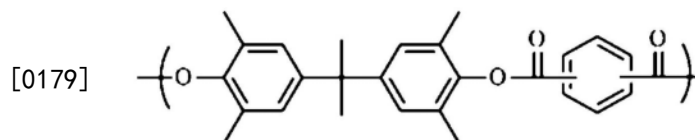
[0174] 东曹株式会社制“F-128”

[0175] 试样:将实施例及比较例中得到的固化性树脂的以固体成分换算为1.0质量%的四氢呋喃溶液用微过滤器过滤而得到的溶液(50 μ l)。

[0176] (合成例1)

[0177] 在具备搅拌装置的反应容器中,投入2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷113.8质量份、氢氧化钠64.0质量份、三正丁基苄基氯化铵0.25质量份、纯水2000质量份,使其溶解,从而制备水相。使对苯二甲酰氯30.5质量份、间苯二甲酰氯30.5质量份、甲基丙烯酰氯20.9质量份溶解于二氯甲烷1500质量份中,从而制备有机相。

[0178] 预先搅拌水相,在强搅拌下将有机相添加到水相中,在20 $^{\circ}$ C下反应5小时。然后,停止搅拌,将水相与有机相分离,并将有机相用纯水清洗10次。然后,用蒸发器从有机相减压蒸馏二氯甲烷,使通过反应得到的聚合物干固。将固形物用甲醇1L与四氢呋喃200ml的混合液清洗2次,接着用热水1L清洗2次,接着在80 $^{\circ}$ C下进行减压干燥,从而得到固化性树脂(A1),其具有下述重复单元、末端具有甲基丙烯酰氧基、重均分子量为3300、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷二甲基丙烯酸酯为0面积%。

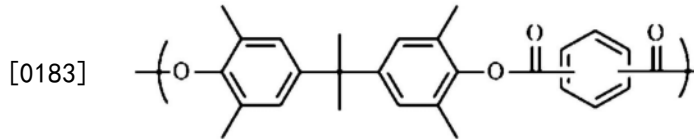


[0180] (合成例2)

[0181] 在具备搅拌装置的反应容器中,投入2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷113.8质量份、氢氧化钠64.0质量份、三正丁基苄基氯化铵0.25质量份、纯水2000质量份,使其溶解,从而制备水相。使对苯二甲酰氯30.5质量份、间苯二甲酰氯30.5质量份、甲基丙烯酰氯20.9质量份溶解在二氯甲烷1500质量份中,从而制备有机相。

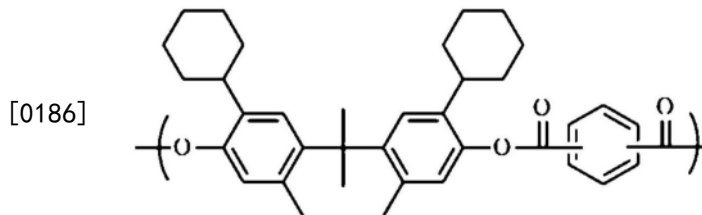
[0182] 预先搅拌水相,在强搅拌下将有机相添加到水相中,在20 $^{\circ}$ C下反应5小时。然后,停止搅拌,将水相与有机相分离,并将有机相用纯水清洗10次。然后,用蒸发器从有机相减压蒸馏二氯甲烷,使通过反应得到的聚合物干固。将得到的聚合物进行减压干燥,得到固化性树脂(A2),其具有下述重复单元、末端具有甲基丙烯酰氧基、重均分子量为3100、2,2-双(4-

羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷二甲基丙烯酸酯为7面积%。



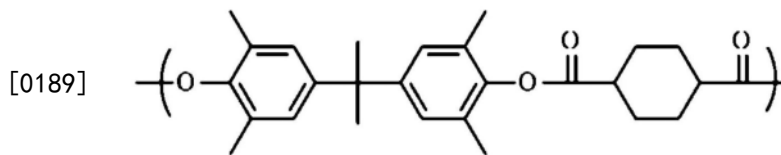
[0184] (合成例3)

[0185] 将上述合成例2中的2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷变更为2,2-双(4-羟基-3-环己基-6-甲基苯基)丙烷157.0质量份,除此以外,通过与上述合成例2同样的方法实施合成,得到固化性树脂(A3),其具有下述重复单元、末端具有甲基丙烯酰氧基、重均分子量为3200、2,2-双(4-羟基-3-环己基-6-甲基苯基)丙烷二甲基丙烯酸酯为7面积%。



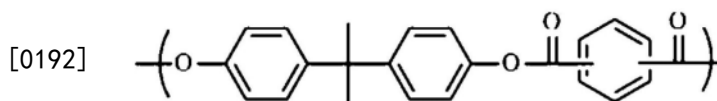
[0187] (合成例4)

[0188] 将上述合成例2中的对苯二甲酰氯与间苯二甲酰氯变更为1,4-环己烷二甲酰氯(1,4-Cyclohexanedicarbonyl dichloride)62.7质量份,除此以外,通过与上述合成例2同样的方法实施合成,得到固化性树脂(A4),其具有下述重复单元、末端具有甲基丙烯酰氧基、重均分子量为3100、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷二甲基丙烯酸酯为8面积%。



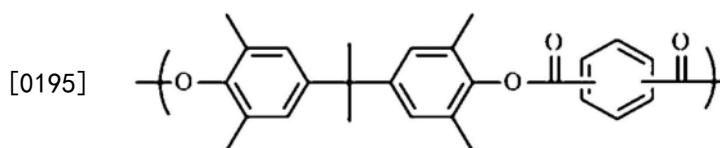
[0190] (合成例5)

[0191] 将上述实施例2中的2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷变更为2,2-双(4-羟基苯基)丙烷91.3质量份,除此以外,通过与上述合成例2同样的方法实施合成,得到固化性树脂(A5),其具有下述重复单元、末端具有甲基丙烯酰氧基、重均分子量为3000、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷二甲基丙烯酸酯为9面积%。



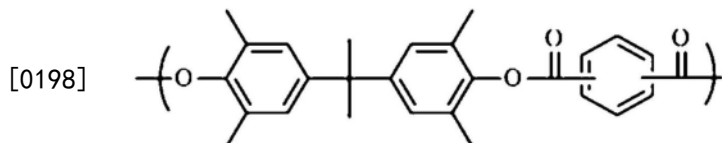
[0193] (合成例6)

[0194] 将上述合成例2中的甲基丙烯酰氯变更为氯甲基苯乙烯30.5质量份,除此以外,通过与上述合成例2同样的方法实施合成,得到固化性树脂(A6),其具有下述重复单元、末端具有乙烯基苄基醚基、重均分子量为3100、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷二甲基丙烯酸酯为8面积%。



[0196] (合成例7)

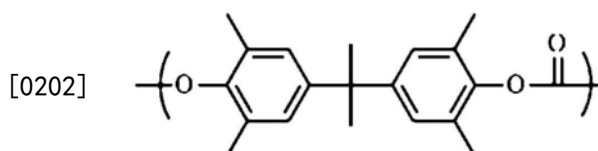
[0197] 将上述合成例2中的甲基丙烯酰氯变更为烯丙基氯15.3质量份,除此以外,通过与上述合成例2同样的方法实施合成,得到固化性树脂(A7),其具有下述重复单元、末端具有烯丙基醚基、重均分子量为3100、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷二甲基丙烯酸酯为8面积%。



[0199] (合成例8)

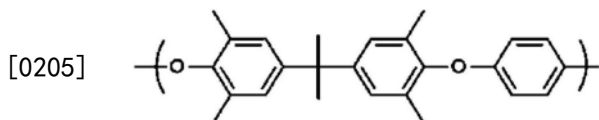
[0200] 在具备搅拌装置、蒸馏塔、减压装置的反应容器中,投入2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷113.8质量份、碳酸二苯酯64.2重量份、四甲基氢氧化铵质量份0.01质量份,进行氮气置换后,在140℃下进行溶解。搅拌30分钟后,将内温升温至180℃,在内压100mmHg下反应30分钟,馏去生成的苯酚。接着,将内温升温至200℃,同时缓慢减压,在50mmHg下馏去苯酚30分钟,同时进行反应。进而,缓慢升温、减压至220℃、1mmHg为止,在同温度、同压力条件下反应30分钟。将得到的固体成分用甲醇清洗后,进行减压干燥,从而得到中间体化合物。

[0201] 在安装有温度计、冷却管、搅拌机的200mL烧瓶中混合甲苯20g及前述中间体化合物22g,加热至约85℃。添加二甲基氨基吡啶0.19g。在认为固体全部溶解的时刻,缓慢添加甲基丙烯酸酐30.6g。将得到的溶液一边连续混合,一边在85℃下维持3小时。接着,将溶液冷却至室温,滴加到1L的烧杯中用磁搅拌器剧烈搅拌的甲醇中。将沉淀物用甲醇1L与四氢呋喃200ml的混合液清洗2次,接着用热水1L清洗2次,接着在80℃下进行减压干燥,得到固化性树脂(A8),其具有下述重复单元、末端具有甲基丙烯酰氧基、重均分子量为2700、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷二甲基丙烯酸酯为0面积%。



[0203] (合成例9)

[0204] 在安装Dean-Stark分离器、冷却器、氮气入口、搅拌机及温度计的反应容器中添加2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷113.8质量份、48%氢氧化钠66.7质量份、二甲苯200质量份,加热至140℃而收集水与二甲苯的共沸混合物。4小时后完全脱水后,将反应混合物的温度提高至200℃,通过蒸馏去除二甲苯。接着,添加N-甲基-2-吡咯烷酮200质量份、1,4-二溴苯70.8质量份、氯化铜(I)0.396质量份,在200℃下搅拌20小时。将反应混合物冷却至60℃,添加N-甲基-2-吡咯烷酮100质量份、三乙胺20.2质量份、甲基丙烯酰氯20.9质量份,在60℃下搅拌10小时。接着,将反应混合物一点一点地注入到高速搅拌的甲醇2L与乙酸100ml的混合液中,得到沉淀物。将沉淀物用甲醇1L与四氢呋喃200ml的混合液清洗2次,接着用热水1L清洗2次,接着在80℃下进行减压干燥,得到固化性树脂(A9),其具有下述重复单元、末端具有甲基丙烯酰氧基、重均分子量为2700、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷二甲基丙烯酸酯为0面积%。

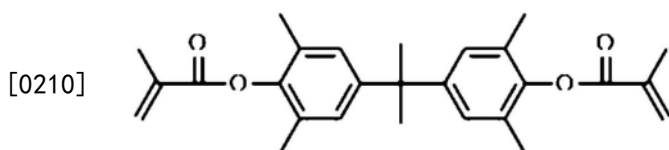


[0206] (合成例10)

[0207] 在具备搅拌装置的反应容器中投入2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷113.8质量份、氢氧化钠64.0质量份、三正丁基苄基氯化铵0.25质量份、纯水2000质量份,使其溶解,从而制备水相。使甲基丙烯酸酐125.6质量份溶解在二氯甲烷1500质量份中,从而制备有机相。

[0208] 预先搅拌水相,在强搅拌下将有机相添加到水相中,在20℃下反应5小时。然后,停止搅拌,将水相与有机相分离,并将有机相用纯水清洗10次。然后,用蒸发器从有机相减压蒸馏二氯甲烷,使通过反应得到的化合物干固。

[0209] 将得到的化合物进行减压干燥,从而得到下述结构的固化性化合物(B1)。



[0211] <固化性树脂组合物的制备>

[0212] 使用上述合成例中得到的固化性树脂或固化性化合物,基于下述表1及表2中记载的配方内容(原料、配混量)的固化性树脂组合物及下述所示的条件(温度、时间等),制作评价用的试样(树脂薄膜(固化物)),将这些作为实施例及比较例进行评价。

[0213] <树脂薄膜(固化物)的制作>

[0214] 将上述固化性树脂组合物放入5cm见方的正方形的模框,用不锈钢板夹持,设置于真空压机中。在常压常温下加压至1.5MPa。接着,减压至10torr后,用30分钟加热至比热固化温度高50℃的温度。进一步静置2小时后,缓慢冷却至室温,从而得到平均膜厚为100μm的均匀的树脂薄膜(固化物)。

[0215] <介电特性的评价>

[0216] 对于得到的树脂薄膜(固化物)的面内方向的介电特性,使用Keysight Technologies公司的网络分析仪N5247A,通过分离柱电介质谐振器(Split Post Dielectric Resonator)法,对于频率10GHz测定介电常数及介电损耗角正切。

[0217] 作为前述介电损耗角正切,若为 10.0×10^{-3} 以下,则实用上没有问题,优选为 3.0×10^{-3} 以下,更优选为 2.5×10^{-3} 以下。

[0218] 另外,作为前述介电常数,若为3以下,则实用上没有问题,优选为2.7以下,更优选为2.5以下。

[0219] <耐热性的评价(玻璃化转变温度)>

[0220] 对于得到的树脂薄膜(固化物),使用PerkinElmer制DSC装置(PyrisDiamond),观测在从30℃在20℃/分钟的升温条件下进行测定时观测到的放热峰温度(热固化温度)后,在比其高50℃的温度下保持30分钟。接着,将试样在20℃/分钟的降温条件下冷却至30℃,进而再一次在20℃/分钟的升温条件下进行升温,测定树脂薄膜(固化物)的玻璃化转变温度(Tg)(℃)。

[0221] 作为前述玻璃化转变温度(Tg),若为100℃以上,则实用上没有问题,优选为150℃

以上,更优选为190℃以上。

[0222] <耐热性的评价>

[0223] 对于得到的树脂薄膜(固化物),使用Rigaku株式会社制TG-DTA装置(TG-8120),在20mL/分钟的氮气流下,以20℃/分钟的升温速度进行测定,测定5%失重温度(Td5)。

[0224] <溶剂溶解性的评价>

[0225] 将得到的固化性树脂组合物以成为50%不挥发成分(质量比)的比例溶解于甲苯后,静置一周,根据溶液的外观来评价溶剂溶解性。评价基准如下所示。需要说明的是,在以下的基准中,若评价结果为“○”或“◎”,则实用上没有问题,优选为“◎”。

[0226] ◎:完全溶解

[0227] ○:溶解,但稍有白浊

[0228] △:稍有溶解残留物

[0229] ×:几乎不溶解或大部分产生溶解残留

[0230] [表1]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10
組成 (质量份)	固化性树脂(A1)	99.96	99.6	99.2	98.7	96	87	82	72	62	
	固化性树脂(A2)										100
	固化性树脂(A3)										
	固化性树脂(A4)										
	固化性树脂(A5)										
	固化性树脂(A6)										
	固化性树脂(A7)										
	固化性树脂(A8)										
	固化性树脂(A9)										
固化性化合物(B1)	0.04	0.4	0.8	1.3	4	13	18	28	38		
固化性化合物(B) 的GPC面积%	0.05	0.5	1.0	1.5	5.0	15	20	30	40	7.0	
介电损耗角正切 ($\times 10^{-3}$)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
介电常数	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	
玻璃化转变温度	200	200	200	200	200	200	200	170	165	190	
溶剂溶解性	△	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

[0232] [表2]

		实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
組成 (质量份)	固化性树脂(A1)						100				
	固化性树脂(A2)										
	固化性树脂(A3)	100									
	固化性树脂(A4)		100								
	固化性树脂(A5)									100	
	固化性树脂(A6)			100							
	固化性树脂(A7)										
	固化性树脂(A8)				91			100			
	固化性树脂(A9)					91			100		
固化性组合物(B1)				9	9					100	
固化性组合物(B) 的GPC面积%	7.0	8.0	8.0	10	10	0	0	0	9.0	100	
介电损耗角正切 ($\times 10^{-3}$)	2.3	2.1	3.0	2.2	2.0	2.0	2.2	2.0	12	3.2	
介电常数	2.4	2.2	2.5	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	3.0	2.8	
玻璃化转变温度	185	135	185	130	190	200	130	190	130	90	
溶剂溶解性	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	◎	◎	

[0234] 产业上的可利用性

[0235] 本发明的固化性树脂组合物能够有助于溶剂溶解性,因此固化物的成型性优异,进而有助于反应性、耐热性及低介电特性,因此得到的固化物的耐热性及低介电特性优异,且能够适用于耐热构件或电子构件。

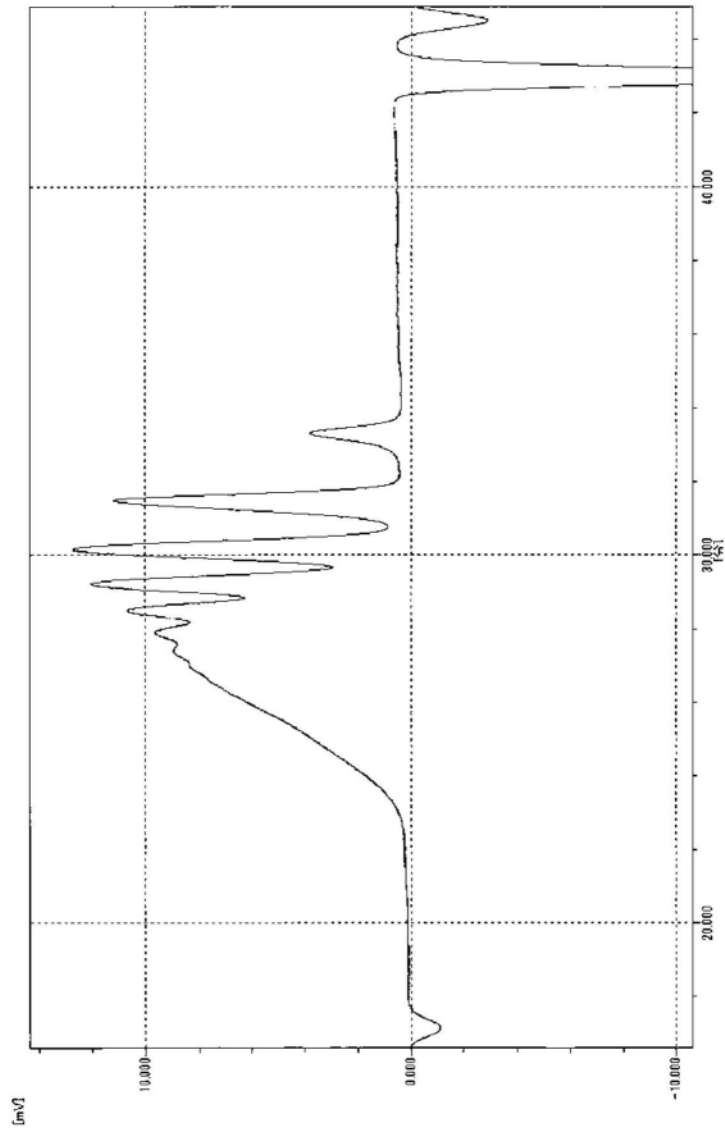


图1

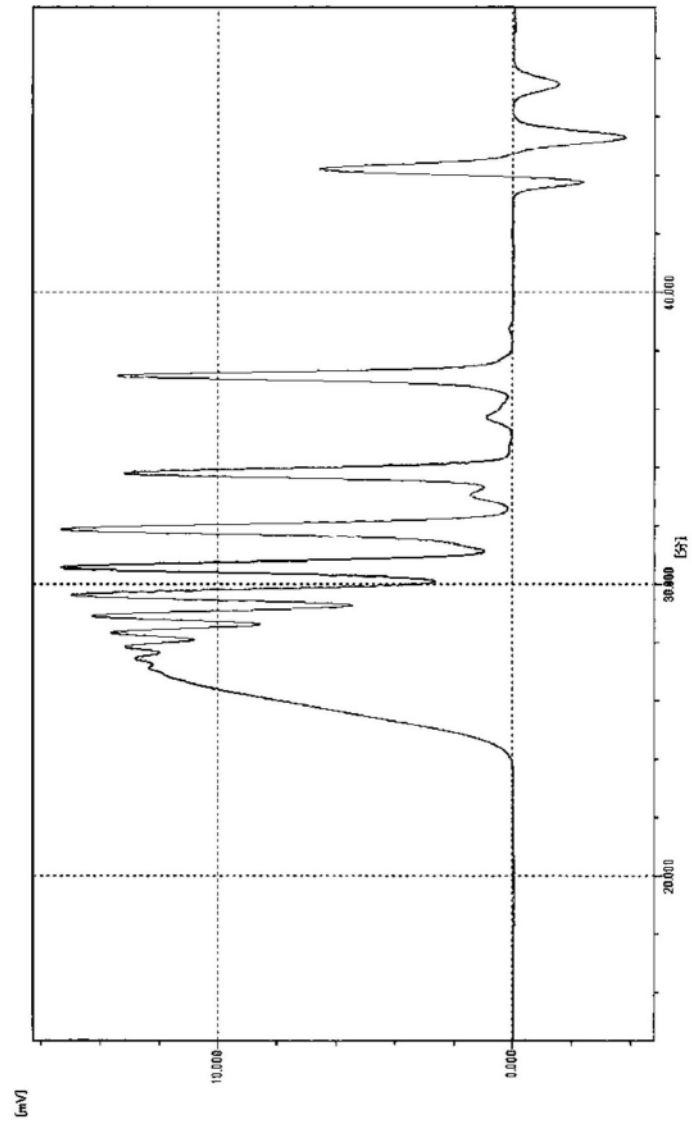


图2