



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115380023 B

(45) 授权公告日 2025. 04. 11

(21) 申请号 202180025769.7

(22) 申请日 2021.03.30

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 115380023 A

(43) 申请公布日 2022.11.22

(30) 优先权数据  
2020-062976 2020.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2022.09.28

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2021/013709 2021.03.30

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02021/201046 JA 2021.10.07

(73) 专利权人 日铁化学材料株式会社  
地址 日本东京都

(72) 发明人 尼兰詹·库玛·什雷斯塔 梶正史  
大神浩一郎

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 康晓宇

(51) Int. Cl.  
C07C 255/50 (2006.01)  
C07C 253/30 (2006.01)  
C08G 59/04 (2006.01)  
C08G 59/24 (2006.01)  
C08G 59/62 (2006.01)

(56) 对比文件  
JP S62143925 A, 1987.06.27  
CN 110305312 A, 2019.10.08  
TW 201428017 A, 2014.07.16  
JP S62145054 A, 1987.06.29  
廖维林 等. 含环氧端基酚酞聚芳醚腈的合成及表征. 《高等学校化学学报》. 1998, 第19卷 (第4期), 第661页.

审查员 柴伟

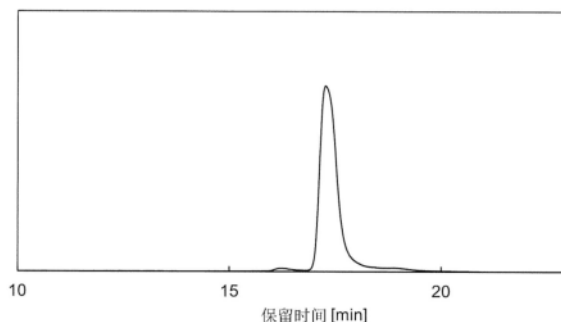
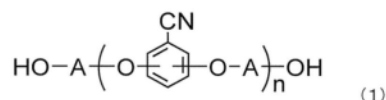
权利要求书1页 说明书10页 附图4页

(54) 发明名称

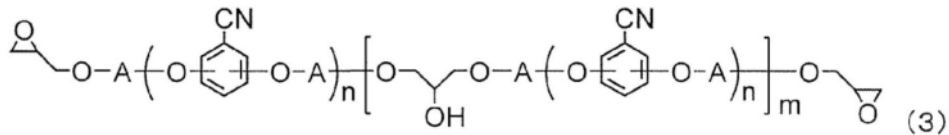
多羟基树脂、环氧树脂、它们的制造方法、使用它们的环氧树脂组合物以及固化物

(57) 摘要

本发明提供能够得到耐热性、低热膨胀性、耐湿性等优异固化物,层叠、成型、浇铸、粘合等用途中有用的多羟基树脂及其环氧树脂。本发明涉及由下述通式(1)(其中,A表示二价的芳香族基团。另外,n表示1~10的数)表示的多羟基树脂。本发明涉及用表氯醇使该多羟基树脂反应而得到的环氧树脂。



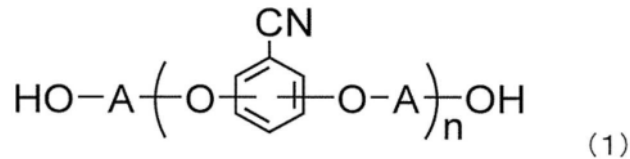
1. 一种环氧树脂,其特征在于,由下述通式(3)表示,



其中,A独立地为无取代或被甲基取代的苯环、萘环或者联苯环,另外,n表示1~10的数,m表示1~15的数。

2. 一种权利要求1所述的环氧树脂的制造方法,其特征在于,使多羟基树脂与表氯醇反应,

所述多羟基树脂由下述通式(1)表示,所述多羟基树脂是混合物,



其中,A独立地为无取代或被甲基取代的苯环、萘环或者联苯环,另外,n为平均的重复数,表示1~10的数。

3. 一种环氧树脂组合物,在由环氧树脂和固化剂构成的环氧树脂组合物中,配合权利要求1所述的环氧树脂作为必需成分而成。

4. 一种固化物,将权利要求3所述的环氧树脂组合物固化而成。

## 多羟基树脂、环氧树脂、它们的制造方法、使用它们的环氧树脂 脂组合物以及固化物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及提供阻燃性优异、且耐湿性、耐热性、与金属基材的粘合性等也优异的固化物的环氧树脂、其中间体、固化剂以及使用它们的环氧树脂组合物及其固化物,适用于印刷布线板、半导体密封等电气电子领域的绝缘材料等。

### 背景技术

[0002] 近年来,特别是随着尖端材料领域的进步,要求更高性能的基础树脂的开发。例如,在半导体密封的领域,因为应对近年的高密度安装化的封装的薄形化、大面积化以及表面安装方式的普及,封装开裂的问题越来越严重,作为这些基础树脂,强烈要求耐湿性、耐热性、与金属基材的粘合性等提高。此外最近,从降低环境负荷的观点出发,有排除卤素系阻燃剂排除的趋势,要求阻燃性更优异的基础树脂。

[0003] 然而,以往已知的环氧树脂中还不知道满足这些要求的环氧树脂。例如,公知的双酚型环氧树脂在常温下是液态的,因为作业性优异,容易与固化剂、添加剂等混合,所以广泛使用,但在耐热性、耐湿性方面存在问题。另外,作为改进耐热性的环氧树脂,已知苯酚酚醛清漆型环氧树脂,但耐湿性、耐冲击性存在问题。另外,在专利文献1中,出于提高耐湿性、耐冲击性的目的,提出了酚醛芳烷基树脂的环氧化合物,但耐热性、阻燃性方面不充分。

[0004] 作为在不使用卤素系阻燃剂的情况下用于提高阻燃性的方法,专利文献2、专利文献3等中公开了添加磷酸酯系的阻燃剂的方法。但是,使用磷酸酯系的阻燃剂的方法中,耐湿性不充分。另外,存在在高温、多湿的环境下磷酸酯发生水解而降低作为绝缘材料的可靠性的问题。

[0005] 作为不包含磷原子、卤素原子而提高阻燃性的环氧树脂,专利文献4中提出了将具有联苯结构的芳烷基型环氧树脂应用于半导体密封材料的例子,但在阻燃性方面不充分。此外,依然在耐热性方面不充分。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开昭63-238122号公报

[0009] 专利文献2:日本特开平9-235449号公报

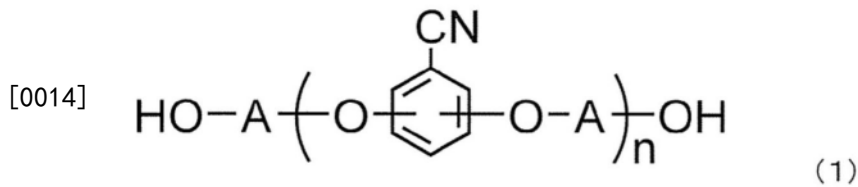
[0010] 专利文献3:日本特开平10-182792号公报

[0011] 专利文献4:日本特开平11-140166号公报

### 发明内容

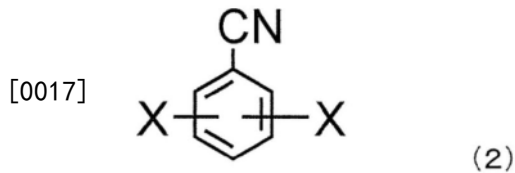
[0012] 因此,本发明的目的在于提供能够得到耐热性、低热膨胀性、耐湿性等优异的固化物且在层叠、成型、浇铸、粘合等用途中有用的多羟基树脂以及其环氧树脂、以及它们的制造方法和使用它们的环氧树脂组合物及其固化物。

[0013] 即,本发明是下述通式(1)表示的新型多羟基树脂。



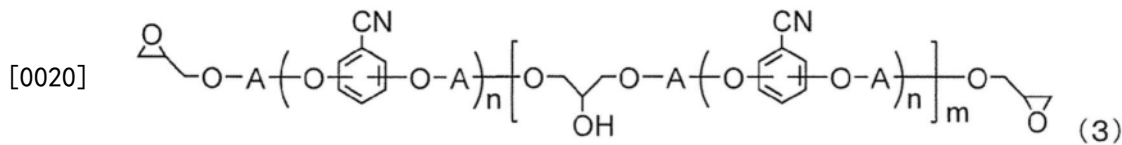
[0015] 其中,A独立地表示二价的芳香族基团。另外,n表示1~10的数。

[0016] 另外,本发明是使芳香族二羟基化合物1摩尔与下述通式(2)表示的苯甲腈化合物0.1~0.9摩尔反应的上述通式(1)的多羟基树脂的制造方法,



[0018] 其中,X独立地表示卤素原子。

[0019] 此外,本发明是下述通式(3)表示的新型环氧树脂。



[0021] 其中,A独立地表示二价的芳香族基团。另外,n表示1~10的数,m表示1~15的数。

[0022] 并且,本发明是上述通式(3)表示的新型环氧树脂的制造方法,其特征在于,使上述通式(1)表示的多羟基树脂与表氯醇反应。

[0023] 进而另外,本发明是一种环氧树脂组合物,其是配合上述的环氧树脂或者多羟基树脂中的至少任一方作为环氧树脂成分或者固化剂成分的必需成分而成的,另外,是将该环氧树脂组合物固化而成的固化物。

[0024] 将由本发明的环氧树脂或者多羟基树脂得到的环氧树脂组合物固化得到的固化物,具有耐热性、低热膨胀性以及耐湿性优异的性能,可以适用于层叠、成型、浇铸、粘合等用途。

#### 附图说明

[0025] 图1是多羟基树脂A的GPC图。

[0026] 图2是多羟基树脂B的GPC图。

[0027] 图3是多羟基树脂B的IR光谱。

[0028] 图4是多羟基树脂D的GPC图。

[0029] 图5是多羟基树脂E的GPC图。

[0030] 图6是多羟基树脂F的GPC图。

[0031] 图7是多羟基树脂G的GPC图。

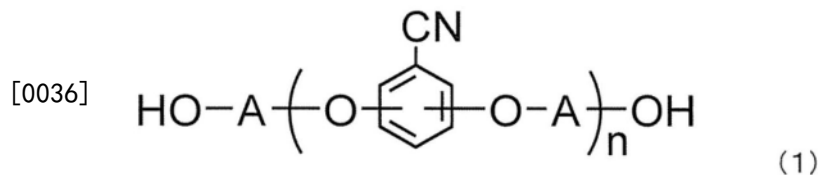
[0032] 图8是环氧树脂B的GPC图。

[0033] 图9是环氧树脂B的IR光谱。

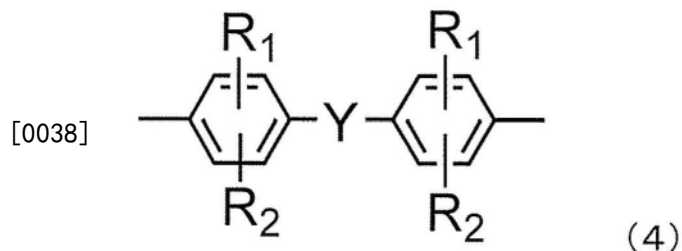
## 具体实施方式

[0034] 以下,对本发明进行详细说明。

[0035] 本发明的多羟基树脂由通式(1)表示。



[0037] 这里,A独立地表示二价的芳香族基团。作为二价的芳香族基团,可以举出苯环、萘环或者下述式(4)表示的亚联苯基。



[0039] 在式(4)中,Y表示直接键合、氧原子、硫原子、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\phi-$ 、9,9-芴基。这里 $\phi$ 表示亚苯基。另外, $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~8的烷基、芳基、烷氧基、芳烷基或者卤素原子。

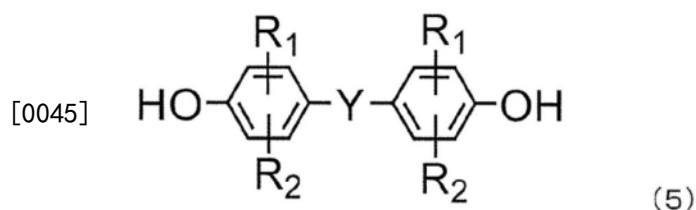
[0040] A优选为无取代或被甲基取代的苯环、萘环或者联苯环。

[0041] n表示平均的重复数,为1~10,优选为1~5。

[0042] 本发明的多羟基树脂的羟基当量优选为130~1000g/eq.,更优选为150~600g/eq.。熔点(或者软化点)优选为40~250°C,更优选为60~200°C。

[0043] 这样的多羟基树脂通过使芳香族二羟基化合物与通式(2)表示的苯甲腈化合物反应而得到。

[0044] 在这里,作为芳香族二羟基化合物,可以举出碳原子数1~6的烷基取代或者未取代的2价的二羟基苯类、二羟基萘类或者下述式(5)表示的双酚化合物。



[0046] 在式(5)中,Y、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 与式(4)中的含义相同。

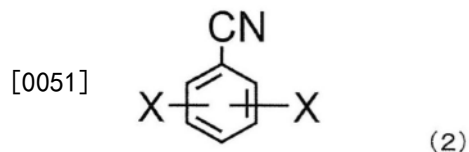
[0047] 具体而言,可举出对苯二酚、2,5-二甲基对苯二酚、2,3,5-三甲基对苯二酚、间苯二酚、儿茶酚、1,5-萘二酚、1,6-萘二酚、1,7-萘二酚、2,6-萘二酚、2,7-萘二酚、双酚A、双酚F、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二羟基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二羟基联苯、4,4'-二羟基二苯醚、4,4'-二羟基二苯甲酮、4,4'-二羟基二苯砜、4,4'-二羟基二苯硫醚、双酚芴等。

[0048] 对于二羟基的取代位置,作为二羟基苯类,优选1,4-二羟基体或者1,3-二羟基体,作为二羟基萘类,优选1,5-二羟基体、1,6-二羟基体、2,6-二羟基体或者2,7-二羟基体,作为双酚化合物,优选4,4'-二羟基体。使用的芳香族二羟基化合物中,优选这些二羟基取代

体为50摩尔%以上。

[0049] 从耐热性、耐湿性以及阻燃性等的观点考虑,这些芳香族二羟基化合物中优选二羟基苯类、二羟基萘类、二羟基联苯类。上述的芳香族二羟基化合物可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0050] 通式(2)的苯甲腈化合物中,



[0052] X为卤素原子,可例示氟原子、氯原子、溴原子、碘原子,但优选氟原子或者氯原子。另外,作为卤素原子的取代位置,优选2,6-位。具体而言,可以举出2,6-二氟苯甲腈,2,6-二氯苯甲腈,2,6-二溴苯甲腈。即便混合使用2,6-位以外的卤素取代物的情况下,也优选苯甲腈化合物中2,6-位卤素取代物为50摩尔%以上。

[0053] 在芳香族二羟基化合物与苯甲腈化合物的反应中,相对于苯甲腈化合物使用过量的双酚化合物。苯甲腈化合物的使用量相对于芳香族二羟基化合物1摩尔为0.1~0.9摩尔的范围,优选为0.1~0.6摩尔的范围。如果大于该值,则树脂的软化点变高,阻碍成型作业性。另外,如果小于该值,则反应结束后,过量使用的芳香族二羟基化合物的量增多。剩余的过量的芳香族二羟基化合物不需要除去,可以直接作为环氧树脂的原料或者固化剂使用,但由于通式(1)或(3)的树脂的含量变少,因此耐热性、耐湿性和阻燃性等特性改善的效果变低。

[0054] 该反应通常在碱性催化剂的存在下进行,可以使用选自叔胺化合物、季铵化合物、咪唑化合物、叔膦化合物、季磷化合物、以及碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐中的至少1种的化合物。

[0055] 作为叔胺化合物,例如,可以举出三乙胺、三正丙胺、三异丙胺、三正丁胺、三仲丁胺、三正己胺、二甲基苄胺、二乙基苄胺、三苄胺,1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一-7-烯等。

[0056] 作为季铵化合物,例如,可以举出四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四正丙基氢氧化铵、四正丁基氢氧化铵、三甲基苄基氢氧化铵、三乙基苄基氢氧化铵等氢氧化季铵化合物,四甲基氯化铵、四乙基氯化铵、四正丙基氯化铵、四正丁基氯化铵、三甲基苄基氯化铵、三乙基苄基氯化铵等氯化季铵化合物,四甲基溴化铵、四乙基溴化铵、四正丙基溴化铵、四正丁基溴化铵、三甲基苄基溴化铵、三乙基苄基溴化铵等溴化季铵化合物,四甲基碘化铵、四乙基碘化铵、四正丙基碘化铵、四正丁基碘化铵、三甲基苄基碘化铵、三乙基苄基碘化铵等碘化季铵化合物等。

[0057] 作为咪唑化合物,可以举出2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-苯基咪唑以及2-乙基-4-甲基咪唑、1-(2',4',6'-三甲基苯甲酰基)-2-乙基咪唑、1-(2',6'-二氯苯甲酰基)-2-甲基咪唑、1-(2',4',6'-三甲基苯甲酰基)-2-甲基咪唑、1-(2',4',6'-三甲基苯甲酰基)-2-苯基咪唑等。

[0058] 作为叔膦化合物,例如,可以举出三乙基膦、三正丁基膦、三苯基膦、三壬基苯基膦等。作为季磷化合物,例如,可以举出四甲基氢氧化磷等氢氧化季磷化合物;四甲基氯化

磷、四正丁基氯化磷、四苯基氯化磷、四正丁基溴化磷、甲基三苯基溴化磷、正丁基三苯基溴化磷、甲基三苯基溴化磷、乙基三苯基溴化磷等卤化季磷化合物；乙基三苯基乙酸磷等乙酸季磷化合物等。

[0059] 作为碱金属氢氧化物，例如，可以举出氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等。作为氢氧化碱土金属，例如可以举出氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钡等。

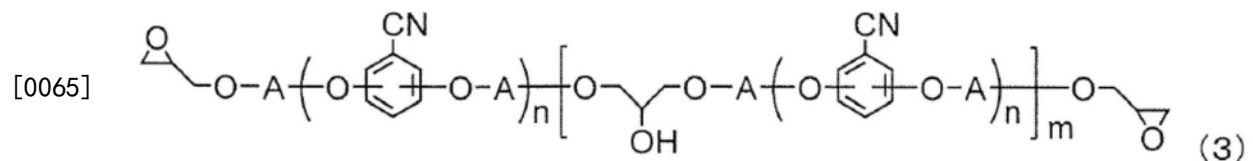
[0060] 作为碱金属碳酸盐，可以举出碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾等，作为碱金属碳酸氢盐，可以举出碳酸氢锂、碳酸氢钠、碳酸氢钾等。

[0061] 这些碱性催化剂可以分别单独或者预先溶解在水或溶剂中，之后投入反应系内。相对于芳香族二羟基化合物的酚性羟基1摩尔，碱性催化剂的使用比例通常为0.001~10摩尔%，优选为0.05~5摩尔%。

[0062] 通常，该反应在10~250℃进行1~20小时。此外，作为反应溶剂，可以使用甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂等醇类，苯、甲苯、氯苯、二氯苯等。

[0063] 反应结束后，根据情况通过中和、水洗等方法除去催化剂，根据需要，将残存的溶剂通过水洗、减压馏去等方法向体系外除去，得到羟基树脂。未反应的芳香族二羟基化合物可以通过水洗、减压馏去等方法向体系外除去，也可以不除去。

[0064] 本发明的通式(3)表示的环氧树脂，



[0066] 通过使上述通式(1)表示的多羟基树脂与表氯醇反应而得到的。

[0067] 在式(3)中，A、n与表示作为原料的多羟基树脂的式(1)中的含义相同。m表示1~15的数，优选平均值为1.1~6。

[0068] 本发明的环氧树脂的环氧当量优选为180~1200g/eq.，更优选为200~650g/eq.。熔点(或者软化点)优选为40~250℃，更优选为60~200℃。150℃的熔融粘度优选为0.1~10Pa·s，更优选为0.1~5Pa·s。

[0069] 该反应可以与通常的环氧化反应同样地进行。例如，可举出将上述通式(1)表示的多羟基树脂溶解于过量的表氯醇后，在氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属氢氧化物的存在下，在50~150℃、优选60~120℃的范围反应1~10小时的方法。这时，碱金属氢氧化物的使用量相对于多羟基树脂中的羟基1摩尔为0.8~2摩尔，优选为0.9~1.2摩尔的范围。另外，表氯醇相对于多羟基树脂中的羟基过量使用，通常相对于多羟基树脂中的羟基1摩尔在1.5~15摩尔、优选2~8摩尔的范围。另外，反应时，可以添加季铵盐等。作为季铵盐，例如有四甲基氯化铵、四丁基氯化铵、苄基三乙基氯化铵等，作为其添加量，相对于多羟基树脂优选0.1~2.0wt%的范围。如果小于该量，则季铵盐添加的效果小，如果比该量多，则难水解性氯的生成增多，高纯度化变得困难。此外，可以使用二甲亚砜、二甘醇二甲醚等极性溶剂，其添加量相对于多羟基树脂优选10~200wt%的范围。如果小于该量，则添加的效果小，如果比该量多，则容积效率降低，经济上不优选。反应结束后，将过量的表氯醇馏去，将残留物溶解在甲苯、甲基异丁基酮等溶剂中，过滤后，水洗除去无机盐，接着，将溶剂馏去，由此能够得到目

标环氧树脂。该环氧树脂以通式(3)表示的物质为主要成分,但可以含有通式(1)的新型多羟基树脂的芳香族环加成一个或者其以上的萘基甲烷基而得的化合物的缩水甘油醚化物。此外,可以含有本发明的环氧树脂中的环氧基低聚物化为醚键的物质。

[0070] 本发明的环氧树脂组合物由环氧树脂和固化剂构成,配合作为环氧树脂成分的通式(3)表示的环氧树脂或者作为固化剂成分的上述通式(1)表示的多羟基树脂中的至少任一方作为必需成分。

[0071] 作为以通式(3)表示的环氧树脂为必需成分时的固化剂,一般作为环氧树脂的固化剂已知的物质全部可以使用。例如有双氰胺、多元酚类、酸酐类、芳香族以及脂肪族胺类等。若具体地例示,作为多元酚类,例如,有双酚A、双酚F、双酚S、双酚芬、4,4'-联苯二酚、2,2'-联苯二酚、对苯二酚、间苯二酚、萘二酚等2元酚类,或者,三-(4-羟基苯基)甲烷、1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷、苯酚酚醛清漆、邻甲酚酚醛清漆、萘酚酚醛清漆、聚乙烯苯酚等代表的3元以上的酚类、以及酚类、萘酚类或者双酚A、双酚F、双酚S、双酚芬、4,4'-联苯二酚、2,2'-联苯二酚、对苯二酚、间苯二酚、萘二酚等2元酚类通过甲醛、乙醛、苯甲醛、对羟基苯甲醛、对二甲苯二醇等缩合剂合成的多元酚性化合物等,作为酸酐,有邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、甲基纳迪克酸酐、纳迪克酸酐、偏苯三酸酐等。另外,作为胺类,有4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯丙烷、4,4'-二氨基二苯砜、间苯二胺、对苯二甲二胺等芳香族胺类、乙二胺、六亚甲基二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺等脂肪族胺类、或者通式(1)表示的多羟基树脂。本发明的树脂组合物可以使用这些固化剂中的1种或者混合2种以上使用。

[0072] 这时,本发明的环氧树脂的配合量在环氧树脂整体中优选为5~100wt%的范围,更优选为50~100wt%的范围。

[0073] 作为以通式(1)表示的多羟基树脂为固化剂成分的必需成分时的环氧树脂,分子中具有2个以上环氧基的通常的环氧树脂全部可以使用。若举出例子,有双酚A、双酚S、双酚芬、4,4'-联苯二酚、2,2'-联苯二酚、对苯二酚、间苯二酚等2元酚类或者三-(4-羟基苯基)甲烷、1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷、苯酚酚醛清漆、邻甲酚酚醛清漆等3元以上的酚类,或者由四溴双酚A等卤代双酚类衍生的缩水甘油醚化物或者上述通式(1)表示的多官能环氧树脂等。这些环氧树脂可以使用1种或者混合2种以上使用。

[0074] 这时,本发明的多羟基树脂的配合量在环氧树脂整体中优选为5~100wt%的范围,更优选为50~100wt%的范围。

[0075] 另外,以通式(3)表示的环氧树脂或者通式(1)表示的多羟基树脂的一方或者两者为必需成分的本发明的环氧树脂组合物中,可以适当地配合聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚醚、聚氨基甲酸酯、石油树脂、茛-香豆酮树脂、苯氧树脂等低聚物或者高分子化合物,也可以配合无机填充剂、颜料、阻燃剂、触变性赋予剂、偶联剂、流动性提高剂等添加剂。作为无机填充剂,例如,可举出球状或破碎状的熔融二氧化硅、晶体二氧化硅等二氧化硅粉末、氧化铝粉末、玻璃粉末或者云母、滑石、碳酸钙、氧化铝、水合氧化铝等,作为颜料,有有机系或者无机系的体质颜料、鳞片状颜料等。作为触变性赋予剂,可以举出硅系、蓖麻油系、脂肪族酰胺蜡、氧化聚乙烯蜡、有机膨润土系等。进一步根据需要,可以使用一直以来公知的固化促进剂。若举例,有胺类、咪唑类、有机磷类、路易斯酸等。作为添加量,通常相对于环氧树脂100重量份为0.2~5重量份的范围。另外,进一步根据必要,本发明的树脂组合物中可以使用巴

西棕榈蜡、OP蜡等脱模剂、 $\gamma$ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷等偶联剂、炭黑等着色剂、三氧化二锑等阻燃剂、硅油等低应力化剂、硬脂酸钙等润滑剂等。

[0076] 本发明的固化物可以将上述环氧树脂组合物通过浇铸、压缩成型、传递成型等方法进行成型加工而得到。成型时的温度通常在120~220°C的范围。

[0077] 实施例

[0078] 以下,基于实施例和比较例对本发明进行具体的说明。

[0079] 实施例1(多羟基树脂A的制造)

[0080] 在2L的4口可分离式烧瓶中,将对苯二酚128.1g溶解在N-甲基吡咯烷酮(NMP)700g中后,加入碳酸钾139.3g,在氮气气流下,边搅拌边升温到120°C。其后,加入2,6-二氯苯甲腈50.0g,升温到150°C反应6小时。向反应液中加入乙酸121.1g进行中和后,在减压下,将NMP馏去。向反应液中加入甲基异丁基酮(MIBK)500mL,将生成物溶解后,通过水洗,将生成盐和未反应的对苯二酚除去。其后,通过减压蒸馏,将MIBK除去,得到黄色粉末状的多羟基树脂71g(多羟基树脂A)。得到的羟基树脂A的羟基当量为162g/eq.,熔点为255°C。将GPC图示于图1。

[0081] 这里熔融粘度使用BROOKFIELD公司制CAP2000H,GPC测定使用装置:HLC-8320(东曹株式会社制)和柱:TSKgel SuperHZ2500×2根和TSKgel SuperHZ2000×2根(均为东曹株式会社制),在溶剂:四氢呋喃、流速:0.35ml/分钟、温度:40°C、检测器:RI的条件下进行。

[0082] 实施例2(多羟基树脂B的制造)

[0083] 在2L的4口可分离式烧瓶中,将对苯二酚80.0g溶解于N-甲基吡咯烷酮(NMP)700g后,加入碳酸钾119.4g,在氮气气流下,边搅拌边升温到120°C。其后,加入2,6-二氯苯甲腈50.0g,升温到150°C反应6小时。向反应液中加入乙酸103.8g进行中和后,在减压下,将NMP馏去。向反应液中加入甲基异丁基酮(MIBK)500mL,将生成物溶解后,通过水洗,将生成盐除去。其后,通过减压蒸馏,将MIBK除去,得到黄色粉末状的羟基树脂74g(多羟基树脂B)。得到的多羟基树脂B的羟基当量为220g/eq.,熔点为216°C。将GPC图示于图2,将红外吸收光谱示于图3。

[0084] 实施例3(多羟基树脂C的制造)

[0085] 在2L的4口可分离式烧瓶中,将间苯二酚128g溶解于NMP 700g后,加入碳酸钾139.3g,在氮气气流下,边搅拌边升温到120°C。其后,加入2,6-二氯苯甲腈50g,升温到150°C反应6小时。向反应液加入乙酸121.1g进行中和后,在减压下,将NMP馏去。向反应液中加入MIBK 500mL,将生成物溶解后,通过水洗,将生成盐和未反应的间苯二酚除去。其后,将MIBK通过减压蒸馏除去,得到黄色粉末状的多羟基树脂80g(多羟基树脂C)。得到的羟基树脂C的羟基当量为164g/eq.,熔点为146°C。

[0086] 实施例4(多羟基树脂D的制造)

[0087] 在2L的4口可分离式烧瓶中,将2,7-二羟基萘99.5g溶解于NMP 700g后,加入碳酸钾85g,在氮气气流下,边搅拌边升温到120°C。其后,加入2,6-二氯苯甲腈35.6g,升温到150°C反应6小时。向反应液中加入乙酸73.9g进行中和后,在减压下,将NMP馏去。向反应液中加入MIBK 500mL,将生成物溶解后,通过水洗,将生成盐除去。其后,将MIBK通过减压蒸馏除去,得到多羟基树脂123g(多羟基树脂D)。得到的羟基树脂D的羟基当量为204g/eq.,熔点为133°C。将GPC图示于图4。

[0088] 实施例5(多羟基树脂E的制造)

[0089] 在1L的4口可分离式烧瓶中,将1,5-二羟基萘73.5g溶解于NMP 250g后,加入碳酸钾21.6g,在氮气气流下,边搅拌边升温到120°C。其后,加入2,6-二氯苯甲腈26.1g,升温到150°C反应5小时。向反应液加入乙酸21.6g进行中和后,在减压下,将NMP馏去。向反应液中加入MIBK 500mL,将生成物溶解后,通过水洗,将生成盐除去。其后,将MIBK通过减压蒸留除去,得到多羟基树脂71g(多羟基树脂E)。得到的羟基树脂E的羟基当量为180g/eq.,熔点为192°C。将GPC图示于图5。

[0090] 实施例6(多羟基树脂F的制造)

[0091] 在1L的4口可分离式烧瓶中,将4,4'-二羟基联苯112.9g溶解于NMP500g后,加入碳酸钾49.8g,在氮气气流下,边搅拌边升温到120°C。其后,加入2,6-二氯苯甲腈52.1g,升温到145°C反应6小时。向反应液中加入乙酸43.2g进行中和后,在减压下,将NMP馏去。向反应液中加入MIBK500mL,将生成物溶解后,通过水洗,将生成盐除去。其后,将MIBK通过减压蒸留除去,得到多羟基树脂128g(多羟基树脂F)。得到的羟基树脂F的羟基当量为270g/eq.,熔点为337°C。将GPC图示于图6。

[0092] 实施例7(多羟基树脂G的制造)

[0093] 在1L的4口可分离式烧瓶中,将4,4'-二羟基二苯醚38.2g溶解于NMP500g后,加入碳酸钾23.9g,在氮气气流下,边搅拌边升温到120°C。其后,加入2,6-二氯苯甲腈25.0g,升温到145°C反应6小时。向反应液中加入乙酸20.8g进行中和后,在减压下,将NMP馏去。向反应液中加入MIBK500mL,将生成物溶解后,通过水洗,将生成盐除去。其后,将MIBK通过减压蒸留除去,得到多羟基树脂50g(多羟基树脂G)。得到的羟基树脂G的羟基当量为630g/eq.,熔点为225°C。将GPC图示于图7。

[0094] 实施例8(环氧树脂A的制造)

[0095] 将实施例1中得到的多羟基树脂A 15g溶解于表氯醇130g和二甘醇二甲醚33g,在减压下(约100mmHg),以60°C将48%氢氧化钠水溶液7.8g经4小时滴加。在此期间,生成的水通过与表氯醇的共沸而被除去到体系外,馏出的表氯醇返回体系内。滴加结束后,进一步继续反应1小时。其后,将表氯醇和二甘醇二甲醚减压馏去,溶解于甲基异丁基酮120mL后,将通过过滤生成的盐除去。其后,加入48%氢氧化钠水溶液0.4g,在80°C反应2小时。反应后,过滤,进行水洗后,将作为溶剂的甲基异丁基酮减压馏去,得到黄色粉末状的环氧树脂16g(环氧树脂A)。得到的环氧树脂A的熔点为147.3°C,环氧当量为230g/eq.。此外,在这里,水解性氯通过将树脂试料0.5g溶解于1,4-二噁烷30ml后,将其在1N-KOH/甲醇溶液5ml中煮沸回流30分钟,用硝酸银溶液进行电位滴定而求出。

[0096] 实施例9(环氧树脂B的制造)

[0097] 将实施例2中得到的多羟基树脂B 22g溶解于表氯醇142g和二甘醇二甲醚36g中,使用48%氢氧化钠水溶液8.1g,与实施例8同样地进行反应,得到了常温下粘稠的环氧树脂26g(环氧树脂B)。得到的环氧树脂B的环氧当量为290g/eq.,150°C的熔融粘度为0.54Pa·s。将GPC图示于图8,将红外吸收光谱示于图9。

[0098] 实施例10(环氧树脂C的制造)

[0099] 将实施例3中得到的多羟基树脂C 30g溶解于表氯醇260g和二甘醇二甲醚65g,使用48%氢氧化钠水溶液15.6g,与实施例8同样地进行反应,得到了常温下粘稠的环氧树脂

36g (环氧树脂C)。得到的环氧树脂C的环氧当量为242g/eq., 150°C的熔融粘度为0.22Pa·s。

[0100] 实施例11 (环氧树脂D的制造)

[0101] 将实施例4中得到的多羟基树脂D 50g溶解于表氯醇340g和二甘醇二甲醚85g, 使用48%氢氧化钠水溶液19.6g, 与实施例8同样地进行反应, 得到了常温下为固体的环氧树脂56g (环氧树脂D)。得到的环氧树脂D的环氧当量为227g/eq., 150°C的熔融粘度为0.61Pa·s。

[0102] 实施例12 (环氧树脂E的制造)

[0103] 将实施例5中得到的多羟基树脂E 45g溶解于表氯醇400g和二甘醇二甲醚60g, 使用48%氢氧化钠水溶液24.2g, 与实施例8同样地进行反应, 得到了常温下为固体的环氧树脂38g (环氧树脂E)。得到的环氧树脂E的环氧当量为224g/eq., 150°C的熔融粘度为0.19Pa·s。

[0104] 实施例13 (环氧树脂F的制造)

[0105] 将实施例6中得到的多羟基树脂F 50g溶解于表氯醇260g和二甘醇二甲醚65g, 使用48%氢氧化钠水溶液15.2g, 与实施例8同样地进行反应, 得到了常温下为固体的环氧树脂35g (环氧树脂F)。得到的环氧树脂F的环氧当量为317g/eq., 熔点为179.5°C。

[0106] 实施例14~20和比较例1

[0107] 使用实施例1~13中合成的多羟基树脂或者环氧树脂、邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂(环氧当量197, 软化点54°C, 150°C的熔融粘度90mPa·s; EOCN-1020, 日本化药制; 环氧树脂H)、苯酚酚醛清漆(OH当量104, 软化点83°C, 150°C的熔融粘度0.3Pa·s; BRG-557, 爱克工业株式会社制; 羟基树脂H), 使用三苯基磷作为固化促进剂, 按表1所示的配合制成树脂组合物。

[0108] 使用该树脂组合物进行成型(150°C, 5分钟)后, 进行后固化(175°C, 4小时)得到试验片, 供于各种物性试验。试验方法如下。玻璃化转变温度和热膨胀系数使用日立高新技术科学株式会社制TMA7100型热机械测定装置, 在升温速度10°C/分钟的条件求出。热分解温度和残炭率利用日立高新技术科学株式会社制TG/DTA7300型热重量测定装置, 在氮气气流下, 升温速度10°C/分钟的条件求出5wt%重量减少时的热分解温度和700°C的残炭率。吸水率使用直径50mm、厚度3mm的试验片, 以在后固化后85°C85%RH的条件下100小时吸湿时的重量变化率来计算。

[0109] 将结果示于表1。

[0110]

[表1]

	实施例14	实施例15	实施例16	实施例7	实施例18	实施例19	实施例20	比较例1
环氧树脂A	68.9							
环氧树脂C		70						
环氧树脂D			68.6					
环氧树脂E				68.3				
环氧树脂F					75.3			
环氧树脂H						55.2	49.2	65.5
羟基树脂C						44.8		
羟基树脂D							50.8	
羟基树脂H	31.1	30	31.4	31.7	24.7			34.5
固化促进剂	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
玻璃化转变温度(°C)	169	142	170	172	164	145	131	148
热膨胀系数(ppm, <Tg)	47	49	51	44	53	45	42	69
热膨胀系数(ppm, >Tg)	161	178	159	168	171	171	169	178
热分解温度(°C)	397	399	400	402	399	395	398	388
残炭率(wt%)	42	38	36	42	34	35	37	21
吸水率(wt%, 100h)	1.7	1.6	1.4	1.4	1.5	1.6	1.4	2.0

[0111] 产业上的可利用性

[0112] 本发明的多羟基树脂及其环氧树脂、以及它们的制造方法及使用它们的环氧树脂组合物及其固化物,耐热性、低热膨胀性、耐湿性等优异,适用于印刷布线板、半导体密封等电气电子领域的绝缘材料等。

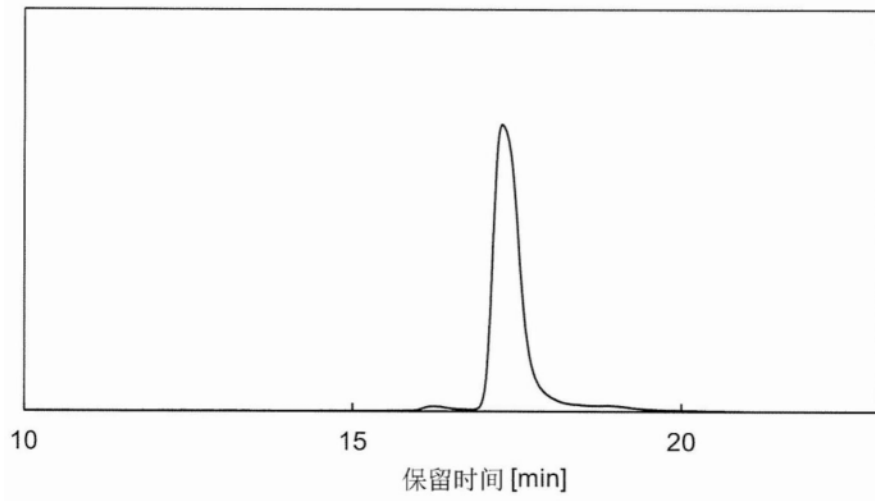


图1

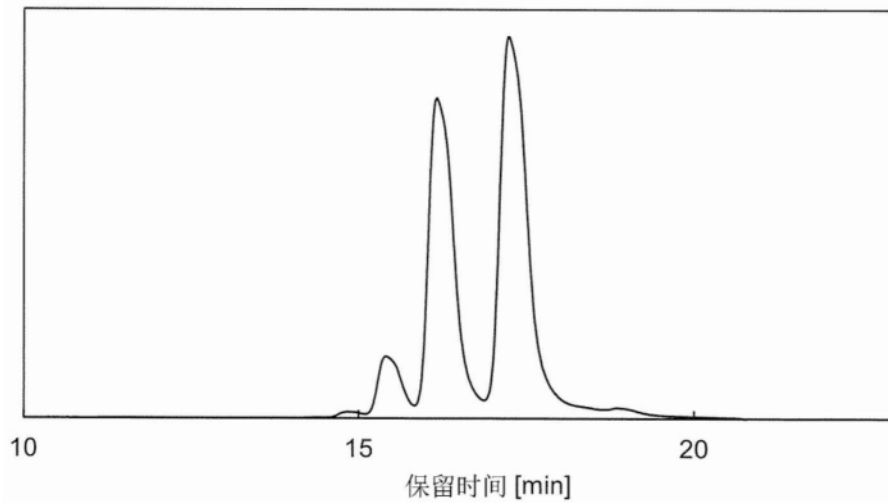


图2

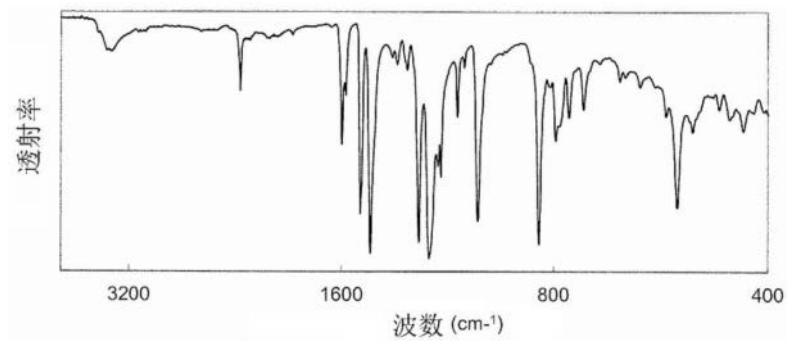


图3

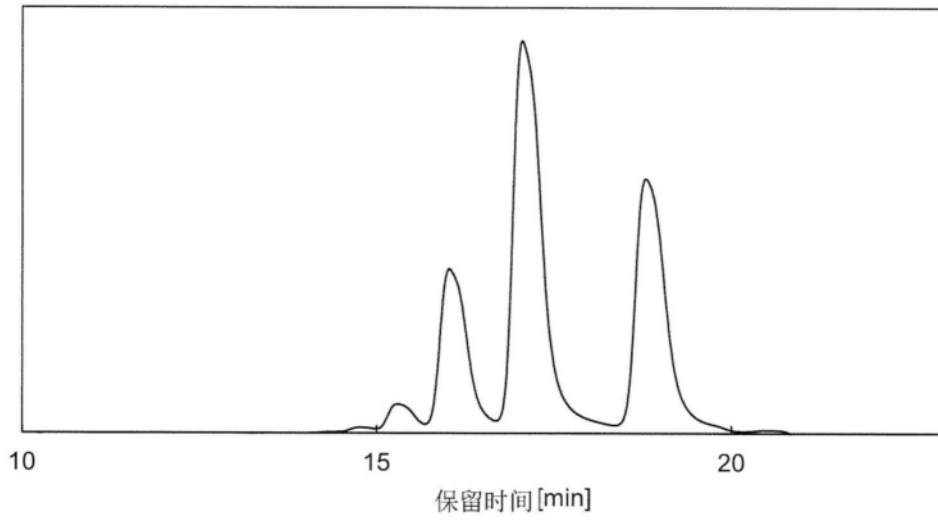


图4

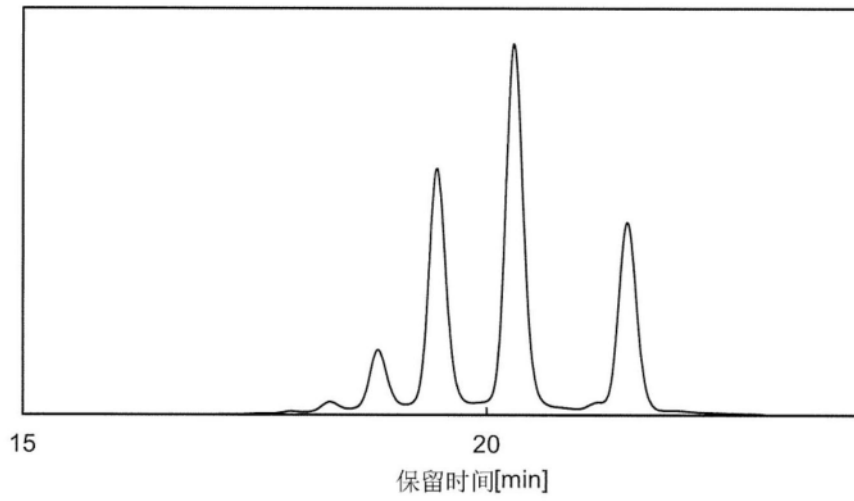


图5

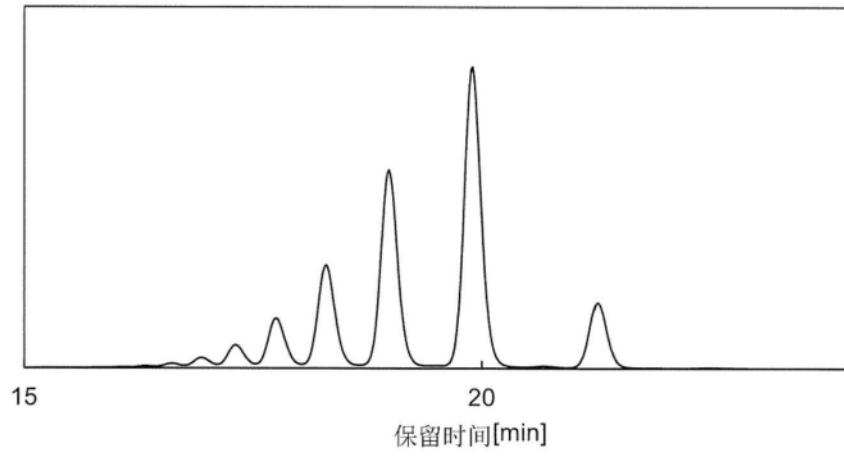


图6

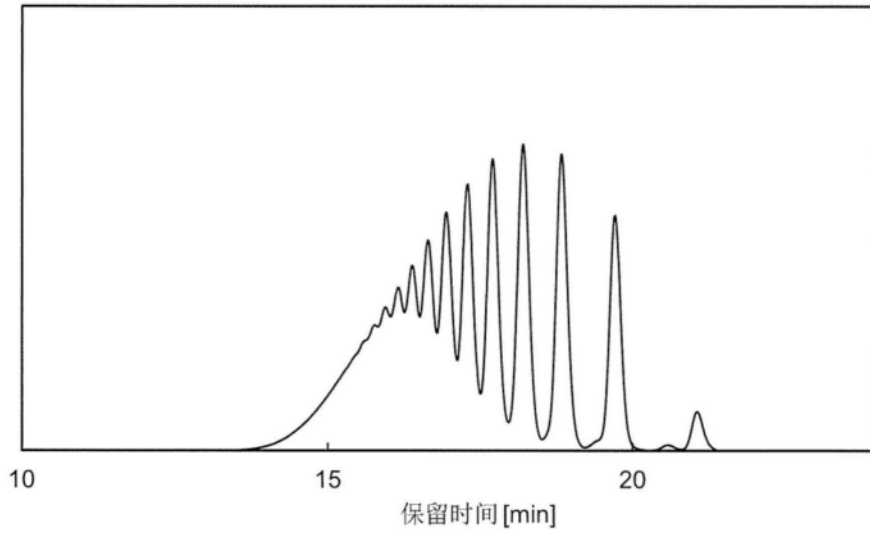


图7

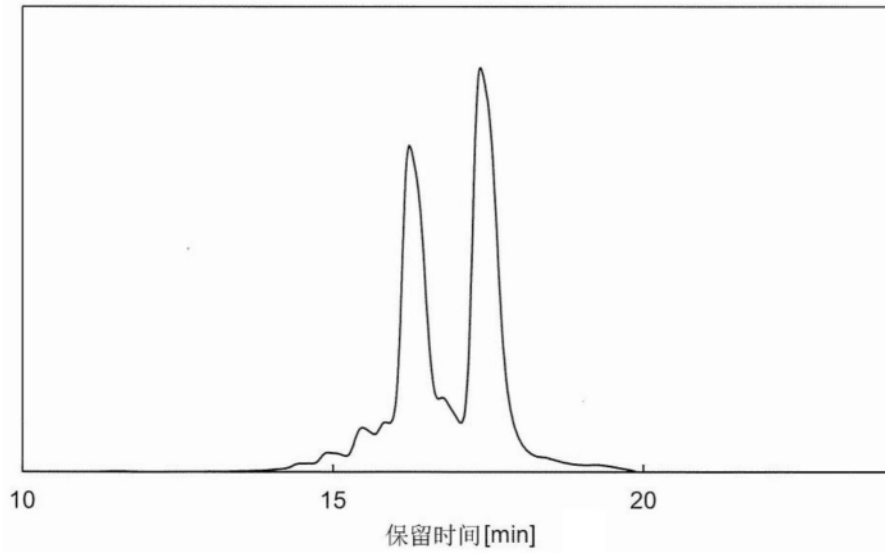


图8

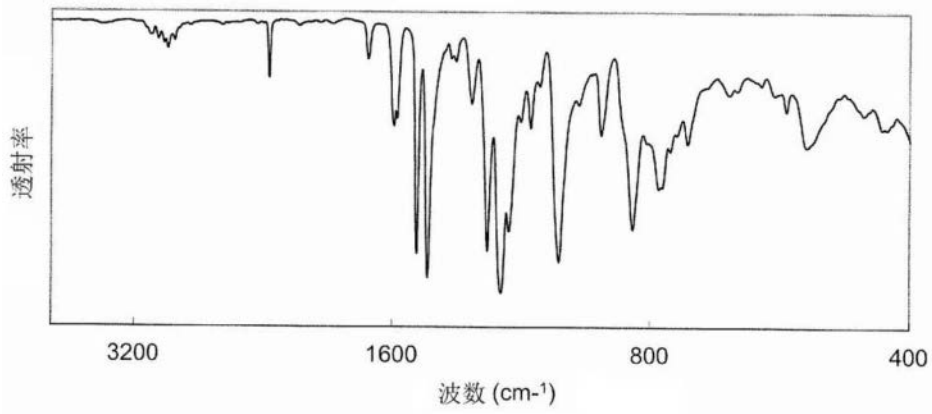


图9