



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115916863 A

(43) 申请公布日 2023.04.04

(21) 申请号 202180039891.X

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

(22) 申请日 2021.06.04

专利代理师 李书慧

(30) 优先权数据

2020-101469 2020.06.11 JP

(51) Int.Cl.

C08G 61/02 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

B32B 27/00 (2006.01)

2022.12.02

B32B 27/42 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C08G 59/06 (2006.01)

PCT/JP2021/021361 2021.06.04

C08G 59/20 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C08G 59/62 (2006.01)

W02021/251289 JA 2021.12.16

C08J 5/24 (2006.01)

(71) 申请人 日铁化学材料株式会社

地址 日本东京都

申请人 株式会社国都化学

(72) 发明人 宗正浩 石原一男 柳起焕

林清来 池仲辉

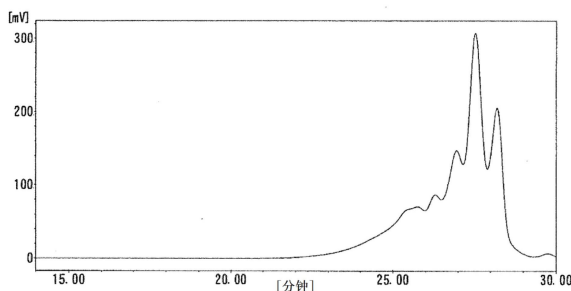
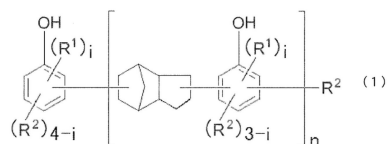
权利要求书2页 说明书23页 附图2页

(54) 发明名称

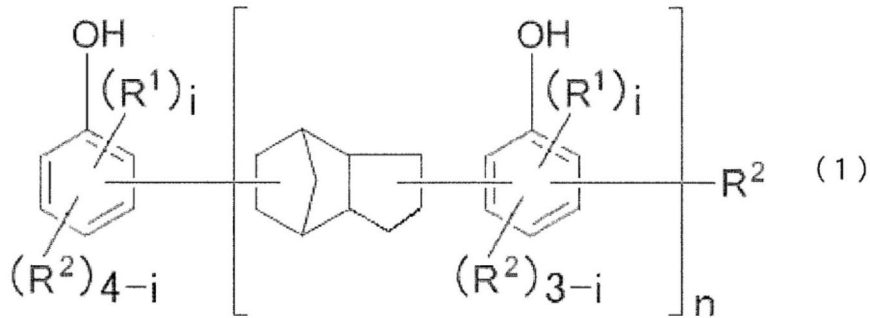
酚醛树脂、环氧树脂、它们的制造方法、环氧树脂组合物及其固化物

(57) 摘要

本发明提供一种显示优异的低介电特性、在印刷布线板用途中铜箔剥离强度和层间密合强度优异的环氧树脂组合物、提供该环氧树脂组合物的酚醛树脂和环氧树脂、以及它们的制造方法。一种酚醛树脂，其由下述通式(1)表示且含有二环戊烯基。这里，R¹独立地表示碳原子数1~8的烷基。R²独立地表示氢原子或二环戊烯基，且至少1个是二环戊烯基。i为0~2的整数。n表示重复数，其平均值为10~10的数。



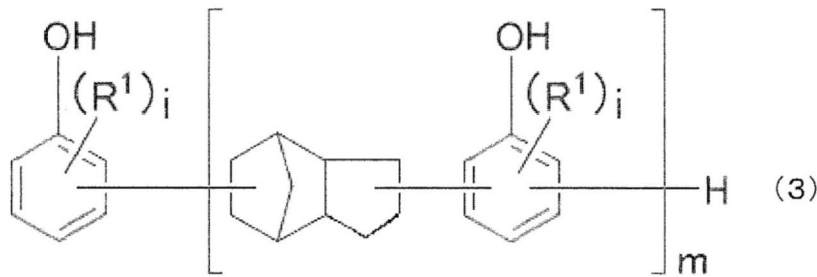
1. 一种酚醛树脂,其由下述通式(1)表示且含有二环戊烯基;



这里, R^1 独立地表示碳原子数1~8的烃基; R^2 独立地表示氢原子或二环戊烯基,且至少1个是二环戊烯基; i 为0~2的整数; n 表示重复数,其平均值为0~10的数。

2. 根据权利要求1所述的酚醛树脂,其中, R^1 为甲基或苯基, i 为1或2。

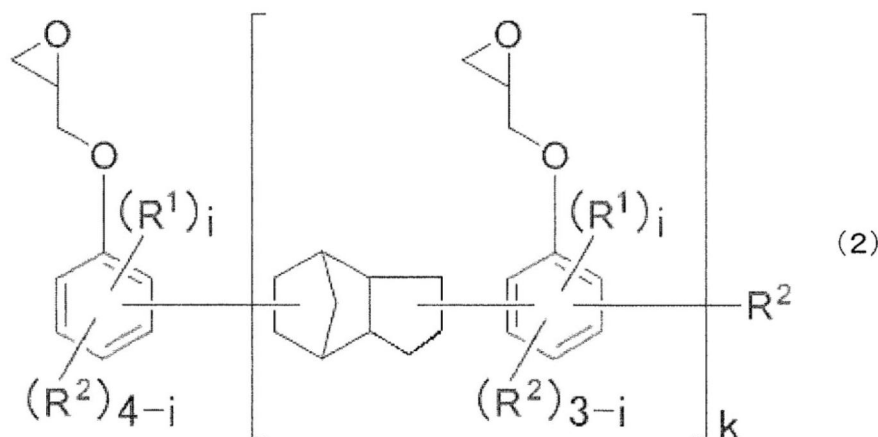
3. 权利要求1所述的酚醛树脂的制造方法,其特征在于,在路易斯酸的存在下,相对于下述通式(3)表示的酚醛树脂的酚羟基1摩尔,使0.05~2.0摩尔的二环戊二烯在50~200℃的反应温度下进行反应;



这里, R^1 独立地表示碳原子数1~8的烃基; i 为0~2的整数; m 表示重复数,其平均值为0~5的数。

4. 根据权利要求3所述的酚醛树脂的制造方法,其中,相对于二环戊二烯100质量份,使用0.001~20质量份的路易斯酸。

5. 一种环氧树脂,其由下述通式(2)表示且含有二环戊烯基;



这里, R^1 独立地表示碳原子数1~8的烃基; R^2 独立地表示氢原子或二环戊烯基,且至少1个是二环戊烯基; i 为0~2的整数; k 表示重复数,其平均值为0~10的数。

6. 权利要求5所述的环氧树脂的制造方法,其特征在于,相对于权利要求1所述的酚醛树脂的酚羟基1摩尔,使1~20摩尔的表卤代醇在碱金属氢氧化物的存在下进行反应。

7. 一种环氧树脂组合物,其特征在于,含有环氧树脂和固化剂,固化剂的一部分或全部为权利要求1所述的酚醛树脂。

8. 一种环氧树脂组合物,其特征在于,含有环氧树脂和固化剂,环氧树脂的一部分或全部为权利要求5所述的环氧树脂。

9. 一种环氧树脂组合物,其特征在于,含有环氧树脂和固化剂,固化剂的一部分或全部为权利要求1所述的酚醛树脂,环氧树脂的一部分或全部为权利要求5所述的环氧树脂。

10. 一种预浸料,其特征在于,使用了权利要求7~9中任一项所述的环氧树脂组合物。

11. 一种层叠板,其特征在于,使用了权利要求7~9中任一项所述的环氧树脂组合物。

12. 一种印刷布线基板,其特征在于,使用了权利要求7~9中任一项所述的环氧树脂组合物。

13. 一种固化物,是将权利要求7~9中任一项所述的环氧树脂组合物固化而成的。

酚醛树脂、环氧树脂、它们的制造方法、环氧树脂组合物及其固化物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种低介电特性和高粘接性优异的酚醛树脂或环氧树脂及其制造方法。

背景技术

[0002] 环氧树脂由于粘接性、挠性、耐热性、耐药品性、绝缘性、固化反应性优异,因此在涂料、土木粘接、浇铸、电气电子材料、膜材料等多方面中使用。特别是在作为电气电子材料之一的印刷布线基板用途中,通过对环氧树脂赋予阻燃性而得到广泛使用。

[0003] 近年来,信息设备的小型化、高性能化正在急速发展,与此相伴,对半导体、电子零件的领域中使用的材料也要求比以往更高的性能。特别是,对于作为电气·电子零件的材料环氧树脂组合物,要求伴随基板的薄型化和高功能化的低介电特性。

[0004] 迄今为止,在层叠板用途的低介电常数化中,一直使用导入有脂肪族骨架的二环戊二烯酚醛树脂等,但在改善介电损耗角正切方面缺乏效果,关于粘接性也无法令人满意。另外,尚未公开有在苯酚环上取代有多个来自二环戊二烯的二环戊烯基的树脂(专利文献1、专利文献2)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2001-240654号公报

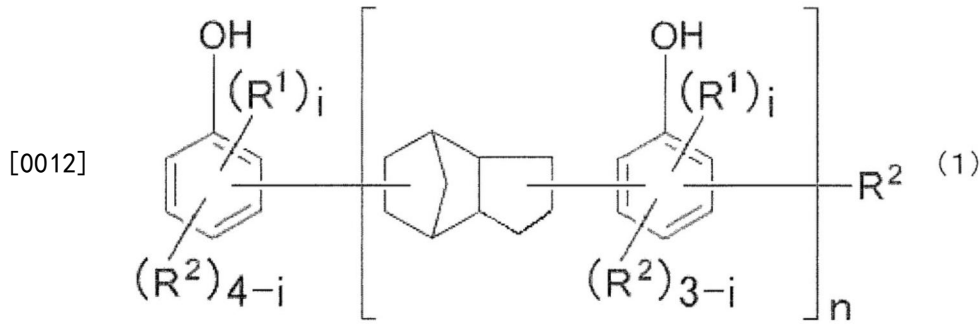
[0008] 专利文献2:日本特开平5-339341号公报

发明内容

[0009] 因此,本发明要解决的课题在于提供一种可得到表现出优异的介电损耗角正切、粘接性也良好的固化物的二环戊二烯型酚醛树脂和二环戊二烯型环氧树脂、使用它们的环氧树脂组合物、以及它们的制造方法。

[0010] 为解决上述课题,本发明者等人研究了二环戊二烯型酚醛树脂的制造方法,结果发现,通过使二环戊二烯型酚醛树脂进一步与特定比率的二环戊二烯反应,从而可在二环戊二烯型酚醛树脂的苯酚环上加成来自二环戊二烯的二环戊烯基,进而,在使将该酚醛树脂进行环氧化时得到的环氧树脂与固化剂固化时,所得到的固化物的低介电特性和粘接性优异,由此,完成了本发明。

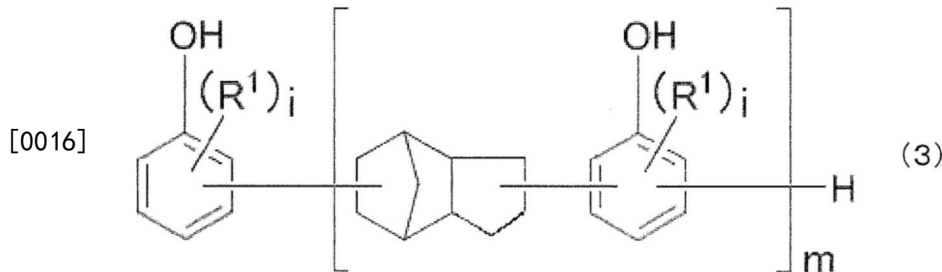
[0011] 即,本发明是一种由下述通式(1)表示的含有二环戊烯基的酚醛树脂。



[0013] 这里, R^1 独立地表示碳原子数 1~8 的烷基。 R^2 独立地表示氢原子或二环戊烯基, 且至少 1 个是二环戊烯基。 i 为 0~2 的整数。 n 表示重复数, 其平均值为 0~10 的数。

[0014] 上述 R^1 优选为甲基或苯基, 上述 i 优选为 1 或 2。

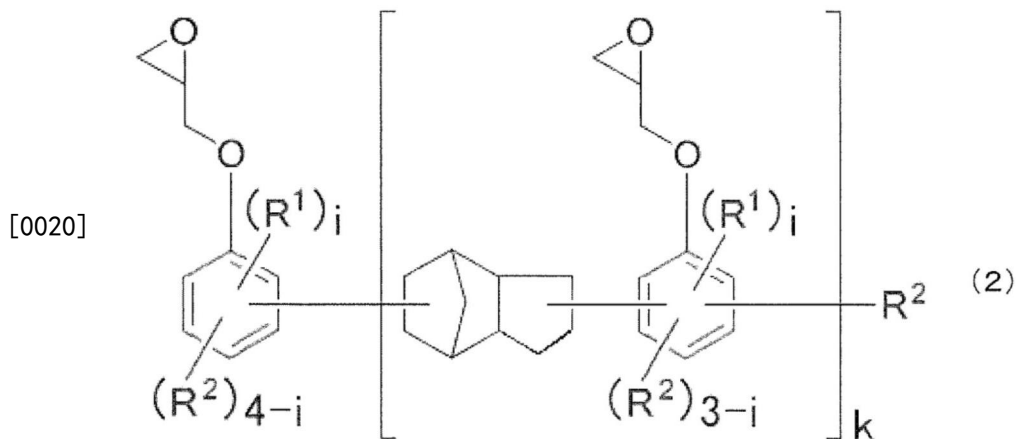
[0015] 另外, 本发明是一种上述含有二环戊烯基的酚醛树脂的制造方法, 其特征在于, 在路易斯酸的存在下, 相对于下述通式 (3) 表示的酚醛树脂的酚羟基 1 摩尔, 使 0.05~2.0 摩尔的二环戊二烯在 50~200°C 的反应温度下进行反应。



[0017] 这里, R^1 和 i 与上述通式 (1) 中的定义是相同的含义。 m 表示重复数, 其平均值为 0~5 的数。

[0018] 优选相对于上述二环戊二烯 100 质量份而使用 0.001~20 质量份的路易斯酸。

[0019] 另外, 本发明是一种由下述通式 (2) 表示的含有二环戊烯基的环氧树脂。



[0021] 这里, R^1 、 R^2 和 i 与上述通式 (1) 中的定义是相同的含义。 k 表示重复数, 其平均值为 0~10 的数。

[0022] 另外, 本发明是一种上述含有二环戊烯基的环氧树脂的制造方法, 其特征在于, 相对于上述含有二环戊烯基的酚醛树脂的酚羟基 1 摩尔, 使 1~20 摩尔的表卤代醇在碱金属氢氧化物的存在下进行反应。

[0023] 另外, 本发明是一种环氧树脂组合物, 其为含有环氧树脂和固化剂的环氧树脂组

合物,其特征在于,以上述含有二环戊烯基的酚醛树脂和/或环氧树脂为必需成分。

[0024] 另外,本发明是一种使上述环氧树脂组合物固化而成的固化物,并且是使用了上述环氧树脂组合物的预浸料、层叠板或印刷布线基板。

[0025] 本发明的制造方法可容易地在二环戊二烯型酚醛树脂的苯酚环上加成来自二环戊二烯的二环戊烯基。另外,使用了通过该制造方法而得到的酚醛树脂和/或环氧树脂的固化物可提供显示优异的介电损耗角正切、进而在印刷布线板用途中铜箔剥离强度和层间密合强度优异的环氧树脂组合物。

附图说明

[0026] 图1是实施例1中得到的酚醛树脂的GPC图。

[0027] 图2是实施例1中得到的酚醛树脂的IR图。

[0028] 图3是实施例6中得到的环氧树脂的GPC图。

[0029] 图4是实施例6中得到的环氧树脂的IR图。

具体实施方式

[0030] 以下,对本发明的实施方式详细进行说明。

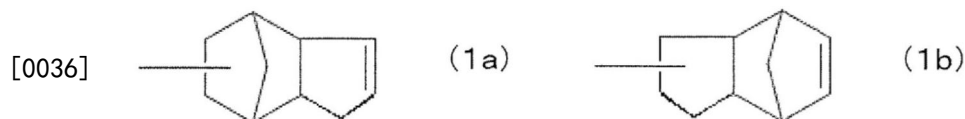
[0031] 本发明的酚醛树脂是由上述通式(1)表示且含有二环戊烯基的酚醛树脂。该树脂例如是在路易斯酸的存在下,使二环戊二烯与上述通式(3)表示的二环戊二烯型酚醛树脂反应而得到的。

[0032] 这里,通式(3)表示的二环戊二烯型酚醛树脂具有由二环戊二烯将苯酚类连接的结构。本发明的通式(1)表示的酚醛树脂是在式(3)的二环戊二烯型酚醛树脂中,进一步在苯酚环上加成二环戊二烯而作为取代基(R^2)存在的。

[0033] 在通式(1)中, R^1 表示碳原子数1~8的烃基,优选为碳原子数1~8的烷基、碳原子数6~8的芳基、碳原子数7~8的芳烷基、或烯丙基。作为碳原子数1~8的烷基,可以是直链状、支链状、环状中的任一种,例如可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、己基、环己基、甲基环己基等,但并不限于此。作为碳原子数6~8的芳基,可举出苯基、甲苯基、二甲苯基、乙基苯基等,但并不限于此。作为碳原子数7~8的芳烷基,可举出苄基、 α -甲基苄基等,但并不限于此。在这些取代基中,从获取的容易性和制成固化物时的反应性的观点考虑,优选为苯基、甲基,特别优选为甲基。 R^1 的取代位置可以是邻位、间位、对位中的任一种,但优选为邻位。

[0034] i 为取代基 R^1 的数量,为0~2,优选为1~2。

[0035] R^2 独立地表示氢原子或二环戊烯基,且至少1个是二环戊烯基。二环戊烯基是来自二环戊二烯的基团,由下述式(1a)或式(1b)表示。由于该基团的存在,含有本发明的酚醛树脂或其环氧树脂而成的树脂组合物的固化物可降低介电常数、介电损耗角正切。



[0037] n 为重复数,表示0以上的数,其平均值(数均)为0~10,优选为1.0~5.0,更优选为1.2~4.0,进一步优选为1.3~3.5。

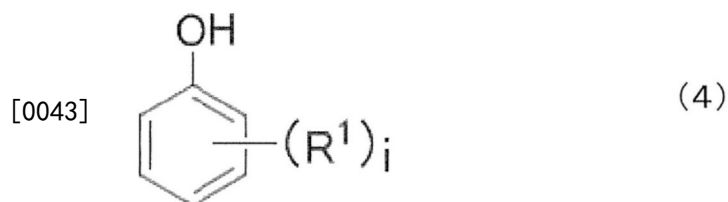
[0038] 作为基于GPC的含量,优选为 $n=0$ 体为10面积%以下、 $n=1$ 体为20~70面积%、 $n=2$ 体以上为20~80面积%的范围。

[0039] 关于本发明的酚醛树脂的分子量,重均分子量(Mw)优选为400~2000,更优选为500~1500,进一步优选为600~1400,数均分子量(Mn)优选为350~1500,更优选为400~1000,进一步优选为500~800。

[0040] 酚羟基当量(g/eq.)优选为190~500,更优选为220~500,进一步优选为250~400。

[0041] 软化点优选为80~180℃,更优选为90~160℃。

[0042] 作为原料的上述通式(3)表示的二环戊二烯型酚醛树脂是通过在路易斯酸的存在下,使二环戊二烯与下述通式(4)表示的苯酚类反应而得到的。



[0044] 这里, R^1 和 i 与上述通式(1)中的定义是相同的含义。

[0045] 在通式(3)中, R^1 和 i 与上述通式(1)中的定义是相同的含义。

[0046] m 为重复数,表示0以上的数,其平均值(数均)为0~5,优选为1.0~4.0,更优选为1.1~3.0,进一步优选为1.2~2.5。

[0047] 在通式(3)表示的二环戊二烯型酚醛树脂中,酚羟基当量(g/eq.)优选为150~250,更优选为160~220,进一步优选为170~210。

[0048] 作为基于GPC的含量,优选为 $m=0$ 体为10面积%以下, $m=1$ 体为50~90面积%, $m=2$ 体以上为10~50面积%的范围内。

[0049] 作为上述通式(4)表示的苯酚类,可举出苯酚、甲酚、乙基苯酚、丙基苯酚、异丙基苯酚、正丁基苯酚、叔丁基苯酚、己基苯酚、环己基苯酚、苯基苯酚、甲苯基苯酚、苄基苯酚、 α -甲基苄基苯酚、烯丙基苯酚、二甲基苯酚、二乙基苯酚、二丙基苯酚、二异丙基苯酚、二(正丁基)苯酚、二(叔丁基)苯酚、二己基苯酚、双环己基苯酚、二苯基苯酚、二甲苯基苯酚、二苄基苯酚、双(α -甲基苄基)苯酚、甲基乙基苯酚、甲基丙基苯酚、甲基异丙基苯酚、甲基丁基苯酚、甲基叔丁基苯酚、甲基烯丙基苯酚、甲苯基苯基苯酚等。从获得的容易性和制成固化物时的反应性的观点考虑,优选为苯酚、甲酚、苯基苯酚、二甲基苯酚、二苯基苯酚,特别优选为甲酚、二甲基苯酚。

[0050] 上述反应中使用的催化剂为路易斯酸,具体而言,为三氟化硼、三氟化硼-苯酚络合物、三氟化硼-醚络合物、氯化铝、氯化锡、氯化锌、氯化铁等,其中,就操作的容易度而言,优选为三氟化硼-醚络合物。就催化剂的使用量而言,在三氟化硼·醚络合物的情况下,相对于二环戊二烯100质量份为0.001~20质量份,优选为0.5~10质量份。

[0051] 关于上述反应中的苯酚类与二环戊二烯的比率,相对于苯酚类1摩尔,二环戊二烯为0.08~0.80摩尔,优选为0.09~0.60摩尔,更优选为0.10~0.50摩尔,进一步优选为0.11~0.40摩尔,特别优选为0.11~0.20摩尔。

[0052] 该反应优选将苯酚类和催化剂装入反应器中,历时0.1~10小时、优选为0.5~8小

时、更优选为1~6小时滴加二环戊二烯的方式。

[0053] 反应温度优选为50~200℃,更优选为100~180℃,进一步优选为120~160℃。反应时间优选为1~10小时,更优选为3~10小时,进一步优选为4~8小时。

[0054] 反应结束后,加入氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙等碱,使催化剂失活。其后,加入甲苯、二甲苯等芳香族烃类、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类等溶剂进行溶解,水洗后,在减压下回收溶剂,由此可得到作为目标的通式(3)表示的二环戊二烯酚醛树脂。应予说明,优选为使二环戊二烯尽可能地全部反应,并将未反应的原料苯酚类减压回收。

[0055] 反应时,根据需要也可以使用苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃类,甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类,氯苯、二氯苯等卤化烃类,乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等醚类等溶剂。

[0056] 作为用于向通式(3)表示的二环戊二烯型酚醛树脂中导入上述式(1a)或式(1b)的二环戊烯基结构的反应方法,是对于上述二环戊二烯酚醛树脂,使二环戊二烯以规定的比率反应的方法。关于反应比率,相对于二环戊二烯酚醛树脂的酚羟基1摩尔,二环戊二烯为0.05~2.0摩尔,更优选为0.1~1.0摩尔,进一步优选为0.15~0.80摩尔,特别优选为0.30~0.70摩尔。

[0057] 上述反应中使用的催化剂为路易斯酸,具体而言,为三氟化硼、三氟化硼-苯酚络合物、三氟化硼-醚络合物、氯化铝、氯化锡、氯化锌、氯化铁等,其中,就操作的容易度而言,优选为三氟化硼-醚络合物。就催化剂的使用量而言,在三氟化硼·醚络合物的情况下,相对于二环戊二烯100质量份为0.001~20质量份,优选为0.5~10质量份。

[0058] 该反应优选将二环戊二烯酚醛树脂、催化剂和溶剂装入反应器中,溶解后,历时0.1~10小时、优选为0.5~8小时、更优选为1~6小时滴加二环戊二烯的方式。

[0059] 反应温度优选为50~200℃,更优选为100~180℃,进一步优选为120~160℃。反应时间优选为1~10小时,更优选为3~10小时,进一步优选为4~8小时。

[0060] 反应结束后,加入氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙等碱,使催化剂失活。其后,加入甲苯、二甲苯等芳香族烃类或甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类等溶剂进行溶解,水洗后,在减压下回收溶剂,由此可得到目标酚醛树脂。

[0061] 反应时使用的溶剂可举出苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃类,或甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类,氯苯、二氯苯等卤化烃类,乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等醚类等溶剂。这些溶剂可单独使用,也可混合使用2种以上。

[0062] 作为确认在本发明的酚醛树脂中导入有式(1a)或式(1b)表示的取代基(二环戊烯基)的方法,可使用质谱法和FT-IR测定。

[0063] 在使用质谱法的情况下,可以使用电喷雾质谱法(ESI-MS)、场解吸法(FD-MS)等。通过对利用GPC等将核素数不同的成分分离得到的样品实施质谱法,可确认导入了式(1a)或式(1b)表示的取代基。

[0064] 在使用FT-IR测定法的情况下,将溶解在THF等有机溶剂中的样品涂布在KRS-5单元上,利用FT-IR来测定使有机溶剂干燥而得到的带样品薄膜的单元时,来自苯酚核的C-O伸缩振动的峰出现在 1210cm^{-1} 附近,仅在导入有式(1a)或式(1b)的情况下,在 3040cm^{-1} 附近出现来自二环戊烯骨架的烯基部位的C-H伸缩振动的峰。顺带一提,作为苯酚类彼此的连接基团的二环戊烯基并非烯基,因此不会出现该吸收峰。

[0065] 在将以直线连接目标峰的起点与终点而得的线设为基线、将从峰的顶点至基线为

止的长度设为峰高时,根据 3040cm^{-1} 附近的峰(A_{3040})与 1210cm^{-1} 附近的峰(A_{1210})的比率(A_{3040}/A_{1210}),可以对式(1a)或式(1b)的导入量进行定量。可确认到其比率越大物性值越良好,用于满足目标物性的优选比率(A_{3040}/A_{1210})为0.05以上,更优选为0.10以上,进一步优选为0.15以上。上限值没有特别限定,但例如为0.50左右。

[0066] 本发明的环氧树脂由上述通式(2)表示。该环氧树脂是通过使表氯醇等表卤代醇与上述通式(1)表示的酚醛树脂反应而得到的。该反应依照以往公知的方法进行。

[0067] 在通式(2)中, R^1 、 R^2 和*i*与上述通式(1)中的定义是相同的含义。

[0068] *k*为重复数,表示0以上的数,以其平均值(数均)计为0~10,优选为1.0~5.0,更优选为1.2~4.0,进一步优选为1.3~3.5。

[0069] 作为环氧化的方法,例如可通过以下方式来得到:在酚醛树脂与相对于酚醛树脂的羟基为过量摩尔的表卤代醇的混合物中,将氢氧化钠等碱金属氢氧化物以固体或浓稠水溶液的形式加入,在 $30\sim 120^\circ\text{C}$ 的反应温度下使其反应0.5~10小时,或者在酚醛树脂与过量摩尔量的表卤代醇中加入四乙基氯化铵等季铵盐作为催化剂,在 $50\sim 150^\circ\text{C}$ 的温度下反应1~5小时而得到聚卤醇醚,将氢氧化钠等碱金属氢氧化物以固体或浓稠水溶液的形式加入,在 $30\sim 120^\circ\text{C}$ 的温度下使其反应1~10小时。

[0070] 在上述反应中,相对于酚醛树脂的羟基,表卤代醇的使用量为1~20倍摩尔,优选为2~8倍摩尔。另外,相对于酚醛树脂的羟基,碱金属氢氧化物的使用量为0.85~1.15倍摩尔。

[0071] 由于它们的反应中得到的环氧树脂含有未反应的表卤代醇和碱金属的卤化物,所以可以从反应混合物中蒸发除去未反应的表卤代醇,进而通过利用水进行萃取、过滤等方法除去碱金属的卤化物,从而得到目标环氧树脂。

[0072] 本发明的环氧树脂的环氧当量(g/eq.)优选为200~4000,更优选为220~2000,进一步优选为250~700。特别是在使用二氰二胺作为固化剂的情况下,为了防止在预浸料上析出二氰二胺的结晶,环氧当量优选为300以上。

[0073] 作为基于GPC的含量,优选为*k*=0体为10面积%以下、*k*=1体为10~70面积%、*k*=2体以上为30~80面积%的范围。

[0074] 总氯含量优选为2000ppm以下,进一步优选为1500ppm以下。

[0075] 通过本发明的制造方法而得到的环氧树脂的分子量分布能够通过变更环氧化反应时的酚醛树脂与表卤代醇的进料比率来变更,表卤代醇的使用量相对于酚醛树脂的羟基越接近等摩尔,越会成为高分子量分布,越接近20摩尔倍,越会成为低分子量分布。另外,对于所得到的环氧树脂,通过再次使酚醛树脂起作用,也能够使其高分子量化。

[0076] 通过使用上述本发明的酚醛树脂和/或本发明的环氧树脂,可得到本发明的环氧树脂组合物。本发明的环氧树脂组合物以环氧树脂和固化剂为必需成分。作为该实施方式,即,固化剂为本发明的酚醛树脂、和/或、环氧树脂为本发明的环氧树脂。

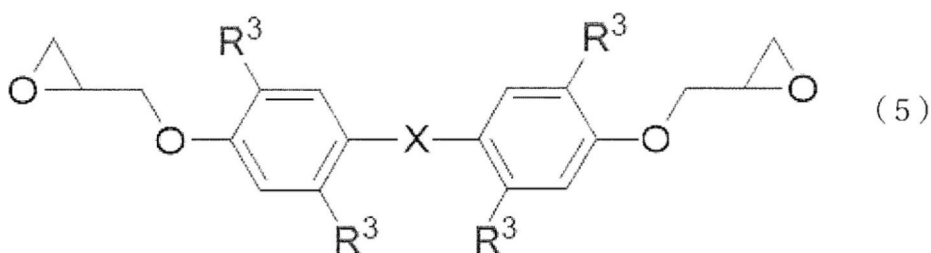
[0077] 优选地,固化剂中至少30质量%为上述通式(1)表示的酚醛树脂,或者环氧树脂中至少30质量%为上述通式(2)表示的环氧树脂,更优选为含有50质量%以上。在比这更少的情况下,有介电特性恶化的担忧。

[0078] 换言之,在固化剂的30质量%以上为本发明的酚醛树脂的情况下,环氧树脂无需为本发明的环氧树脂,在本发明的酚醛树脂小于固化剂的30质量%的情况下,环氧树脂的

30质量%以上必须为本发明的环氧树脂。

[0079] 作为为了得到本发明的环氧树脂组合物而使用的环氧树脂,可根据需要并用1种或2种以上的各种环氧树脂。

[0080] 作为可并用的环氧树脂,分子中具有2个以上的环氧基的通常的环氧树脂均可使用。如果举出例子,则可举出双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚AF型环氧树脂、四甲基双酚F型环氧树脂、对苯二酚型环氧树脂、联苯型环氧树脂、二苯乙烯型环氧树脂、双酚芴型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、双硫醚型环氧树脂、间苯二酚型环氧树脂、联苯基芳烷基苯酚型环氧树脂、萘二酚型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、芳香族改性苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、烷基酚醛清漆型环氧树脂、双酚酚醛清漆型环氧树脂、联萘酚型环氧树脂、萘酚酚醛清漆型环氧树脂、 β -萘酚芳烷基型环氧树脂、二萘酚芳烷基型环氧树脂、 α -萘酚芳烷基型环氧树脂、三苯基甲烷型环氧树脂等3官能环氧树脂、四苯基乙烷型环氧树脂等4官能环氧树脂、本发明以外的二环戊二烯型环氧树脂、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、甘油聚缩水甘油醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚、三羟甲基乙烷聚缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚等多元醇聚缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚等亚烷基二醇型环氧树脂、环己烷二甲醇二缩水甘油醚等脂肪族环状环氧树脂、二聚酸聚缩水甘油酯等缩水甘油酯类、苯基二缩水甘油胺、甲苯基二缩水甘油胺、二氨基二苯基甲烷四缩水甘油胺、氨基苯酚型环氧树脂等缩水甘油胺型环氧树脂、Celloxide 2021P(大赛璐株式会社制)等脂环式环氧树脂、含磷环氧树脂、含溴环氧树脂、氨基甲酸酯改性环氧树脂、含噁唑烷酮环的环氧树脂等,但并不限于这些。另外,这些环氧树脂可单独使用,也可并用2种以上。从获取容易度的观点考虑,进一步优选使用下述通式(5)表示的环氧树脂、或本发明以外的二环戊二烯型环氧树脂、萘二酚型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、芳香族改性苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、 α -萘酚芳烷基型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、含磷环氧树脂、含噁唑烷酮环的环氧树脂。



[0081]



[0082] 这里, R^3 独立地表示碳原子数1~8的烃基,例如为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正己基、环己基等烷基,彼此可以相同,也可以不同。

[0083] X表示2价的有机基团,例如表示亚甲基、亚乙基、亚异丙基、亚异丁基、六氟亚异丙基等亚烷基、-CO-、-O-、-S-、-SO₂-、-S-S-、或式(5a)表示的亚芳烷基。

[0084] R^4 独立地表示氢原子或碳原子数1以上的烃基,例如为甲基,彼此可以相同也可以不同。

[0085] Ar为苯环或萘环,这些苯环或萘环可具有碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数6~11的芳基、碳原子数7~12的芳烷基、碳原子数6~11的芳氧基、或碳原子数7~12的芳烷基氧基作为取代基。

[0086] 作为固化剂,除上述通式(1)的多羟基树脂以外,根据需要也可并用1种或2种以上的各种酚醛树脂类、酸酐类、胺类、氰酸酯类、活性酯类、酰肼类、酸性聚酯类、芳香族氰酸酯类等通常使用的固化剂。在并用这些固化剂的情况下,所并用的固化剂优选为全部固化剂中的70质量%以下,更优选为50质量%以下。如果并用的固化剂的比例过多,则有作为环氧树脂组合物的介电特性和粘接特性恶化的担忧。

[0087] 在本发明的环氧树脂组合物中,相对于全部环氧树脂的环氧基1摩尔,固化剂的活性氢基的摩尔比优选为0.2~1.5摩尔,更优选为0.3~1.4摩尔,进一步优选为0.5~1.3摩尔,特别优选为0.8~1.2摩尔。在超出该范围的情况下,有固化不完全而无法得到良好的固化物性的担忧。例如,在使用酚醛树脂系固化剂、胺系固化剂的情况下,相对于环氧基而配合大致等摩尔的活性氢基。在使用酸酐系固化剂的情况下,相对于环氧基1摩尔而配合0.5~1.2摩尔、优选为0.6~1.0摩尔的酸酐基。在单独使用本发明的酚醛树脂作为固化剂的情况下,期望相对于环氧树脂1摩尔以0.9~1.1摩尔的范围使用。

[0088] 本发明中的所谓活性氢基是具有与环氧基有反应性的活性氢的官能团(包含具有因水解等而产生活性氢的潜在性活性氢的官能团、显示同等的固化作用的官能团),具体而言,可举出酸酐基、羧基、氨基、酚羟基等。应予说明,关于活性氢基,1摩尔的羧基或酚羟基算作1摩尔,氨基(NH₂)算作2摩尔。另外,在活性氢基不明确的情况下,可通过测定而求出活性氢当量。例如,可使环氧当量已知的苯基缩水甘油醚等单环氧树脂与活性氢当量未知的固化剂反应,测定所消耗的单环氧树脂的量,由此求出所使用的固化剂的活性氢当量。

[0089] 作为本发明的环氧树脂组合物中可使用的酚醛树脂系固化剂,具体例可举出双酚A、双酚F、双酚C、双酚K、双酚Z、双酚S、四甲基双酚A、四甲基双酚F、四甲基双酚S、四甲基双酚Z、四溴双酚A、二羟基二苯硫醚、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)等双酚类,儿茶酚、间苯二酚、甲基间苯二酚、对苯二酚、单甲基对苯二酚、二甲基对苯二酚、三甲基对苯二酚、单叔丁基对苯二酚、二叔丁基对苯二酚等二羟基苯类,或二羟基萘、二羟基甲基萘、二羟基甲基萘、三羟基萘等羟基萘类,或LC-950PM60(Shin-AT&C公司制)等含磷的苯酚固化剂,或Shonol BRG-555(AicaKogyo Co.,Ltd.,制)等苯酚酚醛清漆树脂、DC-5(日铁化学&材料株式会社制)等甲酚酚醛清漆树脂、含三嗪骨架的酚醛树脂、芳香族改性苯酚酚醛清漆树脂、双酚A酚醛清漆树脂、Resitop TPM-100(群策化学工业株式会社制)等三羟基苯基甲烷型酚醛清漆树脂、萘酚酚醛清漆树脂等苯酚类、萘酚类和/或双酚类与醛类的缩合物,SN-160、SN-395、SN-485(日铁化学&材料株式会社制)等苯酚类、苯酚类和/或萘酚类和/或双酚类与亚二甲苯基二醇的缩合物,苯酚类和/或萘酚类与异丙基苯乙酮的缩合物,苯酚类和/或萘酚类和/或双酚类与二环戊二烯的反应产物,苯酚类和/或萘酚类和/或双酚类与二乙烯基苯的反应产物,苯酚类和/或萘酚类和/或双酚类与萘烯类的反应产物,苯酚类和/或萘酚类和/或双酚类与联苯系交联剂的缩合物等被称为酚醛清漆酚醛树脂的酚化合物,聚丁二烯改性酚醛树脂,具有螺环的酚醛树脂等。从获取容易度的观点考虑,优选为苯酚酚醛清漆树脂、二环戊二烯酚醛树脂、三羟基苯基甲烷型酚醛清漆树脂、芳香族改性苯酚酚醛清漆树脂等。

[0090] 酚醛清漆酚醛树脂可由酚类与交联剂得到。作为苯酚类,可举出苯酚、甲酚、二甲酚、丁基苯酚、戊基苯酚、壬基苯酚、丁基甲基苯酚、三甲基苯酚、苯基苯酚等,作为萘酚类,可举出1-萘酚、2-萘酚等,除此以外,还可举出作为上述酚醛树脂系固化剂而列举的双酚类。作为用作交联剂的醛类,可例示甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、己醛、苯甲醛、氯醛、溴醛、乙二醛、丙二醛、丁二醛、戊二醛、己二醛、庚二醛、癸二醛、丙烯醛、巴豆醛、水杨醛、邻苯二甲醛、羟基苯甲醛等。作为联苯系交联剂,可举出双(羟甲基)联苯、双(甲氧基甲基)联苯、双(乙氧基甲基)联苯、双(氯甲基)联苯等。

[0091] 作为酸酐系固化剂,具体而言,可举出马来酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、4-甲基六氢邻苯二甲酸酐、甲基双环[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸酐、双环[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸酐、1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐、均苯四甲酸酐、邻苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、甲基纳迪克酸、苯乙烯单体与马来酸酐的共聚物、茛类与马来酸酐的共聚物等。

[0092] 作为胺系固化剂,具体而言,可举出二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、间苯二甲胺、异佛尔酮二胺、二氨基二苯基甲烷、二氨基二苯基砷、二氨基二苯基醚、苄基二甲胺、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚、聚醚胺、双胍化合物、二氰二胺、茴香胺等芳香族胺类、作为二聚酸等酸类与聚胺类的缩合物的聚酰胺胺等胺系化合物等。

[0093] 作为氰酸酯化合物,只要是1分子中具有2个以上的氰酸基(氰酸酯基)的化合物就没有特别限定。例如,可举出苯酚酚醛清漆型、烷基苯酚酚醛清漆型等酚醛清漆型氰酸酯系固化剂,萘酚芳烷基型氰酸酯系固化剂,联苯烷基型氰酸酯系固化剂,二环戊二烯型氰酸酯系固化剂,双酚A型、双酚F型、双酚E型、四甲基双酚F型、双酚S型等双酚型氰酸酯系固化剂,以及这些的一部分被三嗪化的预聚物等。作为氰酸酯系固化剂的具体例,例如可举出双酚A二氰酸酯、多酚氰酸酯(寡聚(3-亚甲基-1,5-亚苯基氰酸酯)、双(3-甲基-4-氰酸酯苯基)甲烷、双(3-乙基-4-氰酸酯苯基)甲烷、双(4-氰酸酯苯基)-1,1-乙烷、4,4'-二氰酸二苯基酯、2,2-双(4-氰酸酯苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯基氰酸酯)、4,4'-亚乙基二苯基二氰酸酯、六氟双酚A二氰酸酯、2,2-双(4-氰酸酯)苯基丙烷、1,1-双(4-氰酸酯苯基甲烷)、双(4-氰酸酯-3,5-二甲基苯基)甲烷、1,3-双(4-氰酸酯苯基-1-(甲基亚乙基))苯、双(4-氰酸酯苯基)硫醚、双(4-氰酸酯苯基)醚等2官能氰酸酯树脂,三(4-氰酸酯苯基)-1,1,1-乙烷、双(3,5-二甲基-4-氰酸酯苯基)-4-氰酸酯苯基-1,1,1-乙烷等3元酚的氰酸酯,由苯酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆、含二环戊二烯结构的酚醛树脂等衍生的多官能氰酸酯树脂、这些氰酸酯树脂的一部分被三嗪化的预聚物等。这些可以使用1种或2种以上。

[0094] 作为活性酯系固化剂,没有特别限定,但一般优选使用苯酚酯类、苯硫酚酯类、N-羟基胺酯类、杂环羟基化合物的酯类等,在1分子中具有2个以上的反应活性高的酯基的化合物。该活性酯系固化剂优选为通过羧酸化合物和/或硫代羧酸化合物与羟基化合物和/或硫醇化合物的缩合反应而得到。特别是从耐热性提高的观点考虑,优选为由羧酸化合物与羟基化合物得到的活性酯系固化剂,更优选为由羧酸化合物与苯酚化合物和/或萘酚化合物得到的活性酯系固化剂。作为羧酸化合物,例如可举出苯甲酸、乙酸、琥珀酸、马来酸、衣康酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、均苯四甲酸等。作为苯酚化合物或萘酚化合物,例如可举出对苯二酚、间苯二酚、双酚A、双酚F、双酚S、酚酞、甲基化双酚A、甲基化双酚F、甲

基化双酚S、苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、儿茶酚、 α -萘酚、 β -萘酚、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、二羟基二苯甲酮、三羟基二苯甲酮、四羟基二苯甲酮、间苯三酚、苯三酚、二环戊二烯基二苯酚、作为本发明的环氧树脂的前体的二环戊二烯酚醛树脂、苯酚酚醛清漆等。活性酯系固化剂可以使用1种或2种以上。作为活性酯系固化剂,具体而言,优选为包含二环戊二烯二苯酚结构的活性酯系固化剂、包含萘结构的活性酯系固化剂、作为苯酚酚醛清漆的乙酰基化物的活性酯系固化剂、作为苯酚酚醛清漆的苯甲酰基化物的活性酯系固化剂等,其中,从剥离强度的提高优异的方面考虑,更优选为包含本发明的环氧树脂的前体的包含二环戊二烯二苯酚结构的活性酯系固化剂。

[0095] 作为其他的固化剂,具体而言,可举出三苯基磷等磷化合物,四苯基溴化磷等磷盐,2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑等咪唑类,作为咪唑类与偏苯三甲酸、异氰脲酸或硼等的盐的咪唑盐类,三甲基氯化铵等季铵盐类,二氮杂双环化合物,二氮杂双环化合物与苯酚类或苯酚酚醛清漆树脂类等的盐类,三氟化硼与胺类或醚化合物等的络合物,芳香族磷盐或芳香族碘鎓盐等。

[0096] 环氧树脂组合中可根据需要而使用固化促进剂。作为可以使用的固化促进剂的例子,可举出2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑类,4-二甲基氨基吡啶、2-(二甲基氨基甲基)苯酚、1,8-二氮杂-双环(5,4,0)十一烯-7等叔胺类,三苯基磷、三环己基磷、三苯基磷三苯基硼烷等磷类,辛酸锡等金属化合物。在使用固化促进剂的情况下,其使用量相对于本发明的环氧树脂组合中的环氧树脂成分100质量份,优选为0.02~5质量份。通过使用固化促进剂,可降低固化温度、或缩短固化时间。

[0097] 环氧树脂组合中,可以使用有机溶剂或反应性稀释剂作为粘度调整用。

[0098] 作为有机溶剂,例如可举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等酰胺类,乙二醇单甲醚、二甲氧基二乙二醇、乙二醇二乙醚、二乙二醇二乙醚、三乙二醇二甲醚等醚类,丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类,甲醇、乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、2-乙基-1-己醇、苜醇、乙二醇、丙二醇、丁基二乙二醇、松油等醇类,乙酸丁酯、乙酸甲氧基丁酯、甲基溶纤剂乙酸酯、乙酸溶纤剂、乙基二乙二醇乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯、苜醇乙酸酯等乙酸酯类,苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯等苯甲酸酯类,甲基溶纤剂、溶纤剂、丁基溶纤剂等溶纤剂类,甲基卡必醇、卡必醇、丁基卡必醇等卡必醇类,苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃类,二甲基亚砷、乙腈、N-甲基吡咯烷酮等,但并不限于这些。

[0099] 作为反应性稀释剂,例如可举出烯丙基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、甲苯基缩水甘油醚等单官能缩水甘油醚类,新癸酸缩水甘油酯等单官能缩水甘油酯类等,但并不限于这些。

[0100] 这些有机溶剂或反应性稀释剂优选在树脂组合中以不挥发成分为90质量%以下而单独使用或使用混合多种,其适当的种类、使用量可根据用途而适宜选择。例如在印刷布线板用途中,优选为甲基乙基酮、丙酮、1-甲氧基-2-丙醇等沸点为160℃以下的极性溶剂,树脂组合中的使用量以不挥发成分计优选为40~80质量%。另外,在粘接膜用途中,例如优选使用酮类、乙酸酯类、卡必醇类、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,其使用量以不挥发成分计优选为30~60质量%。

[0101] 环氧树脂组合也可在不损害特性的范围内配合其他热固化性树脂、热塑性树

脂。例如可举出酚醛树脂、苯并噁嗪树脂、双马来酰亚胺树脂、双马来酰亚胺三嗪树脂、丙烯酸树脂、石油树脂、茛树脂、香豆酮茛树脂、苯氧基树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚苯醚树脂、改性聚苯醚树脂、聚醚砜树脂、聚砜树脂、聚醚醚酮树脂、聚苯硫醚树脂、聚乙烯缩甲醛树脂、聚硅氧烷化合物、含羟基的聚丁二烯等含反应性官能团的亚烷基树脂类,但并不限于这些。

[0102] 出于提高得到的固化物的阻燃性的目的,环氧树脂组合物中可以使用公知的各种阻燃剂。作为可以使用的阻燃剂,例如可举出卤素系阻燃剂、磷系阻燃剂、氮系阻燃剂、硅酮系阻燃剂、无机系阻燃剂、有机金属盐系阻燃剂等。从对环境观点考虑,优选为不含卤素的阻燃剂,特别优选为磷系阻燃剂。这些阻燃剂可单独使用,也可并用2种以上。

[0103] 磷系阻燃剂可以使用无机磷系化合物、有机磷系化合物中的任一种。作为无机磷系化合物,例如可举出红磷、磷酸一铵、磷酸二铵、磷酸三铵、聚磷酸铵等磷酸铵类,磷酸酰胺等无机系含氮磷化合物。作为有机磷系化合物,例如可举出脂肪族磷酸酯、磷酸酯化合物、例如PX-200(大八化学工业株式会社制)等缩合磷酸酯类、磷腈、磷酸化合物、次磷酸化合物、氧化磷化合物、正磷化合物、有机系含氮磷化合物等通用有机磷系化合物,次磷酸的金属盐,除此以外,可举出9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、10-(2,5-二羟基苯基)-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、10-(2,7-二羟基萘基)-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物等环状有机磷化合物,或作为使这些化合物与环氧树脂或酚醛树脂等化合物反应而得的衍生物的含磷环氧树脂或含磷固化剂等。

[0104] 作为阻燃剂的配合量,可根据磷系阻燃剂的种类、环氧树脂组合物的成分、所期望的阻燃性的程度而适宜选择。例如,环氧树脂组合物中的有机成分(有机溶剂除外)中的磷含量优选为0.2~4质量%,更优选为0.4~3.5质量%,进一步优选为0.6~3质量%。如果磷含量少,则有难以确保阻燃性的担忧,如果过多,则有对耐热性造成不良影响的担忧。另外,在使用磷系阻燃剂的情况下,也可并用氢氧化镁等阻燃助剂。

[0105] 环氧树脂组合物中可根据需要而使用填充材料。具体而言,可举出熔融二氧化硅、结晶二氧化硅、氧化铝、氮化硅、氢氧化铝、勃姆石、氢氧化镁、滑石、云母、碳酸钙、硅酸钙、氢氧化钙、碳酸镁、碳酸钡、硫酸钡、氮化硼、碳、碳纤维、玻璃纤维、氧化铝纤维、二氧化硅氧化铝纤维、碳化硅纤维、聚酯纤维、纤维素纤维、芳族聚酰胺纤维、陶瓷纤维、微粒橡胶、硅酮橡胶、热塑性弹性体、炭黑、颜料等。一般作为使用填充材料的理由,可举出耐冲击性的提高效果。另外,在使用氢氧化铝、勃姆石、氢氧化镁等金属氢氧化物的情况下,具有作为阻燃助剂而发挥作用,使阻燃性提高的效果。相对于环氧树脂组合物整体,这些填充材料的配合量优选为1~150质量%,更优选为10~70质量%。如果配合量多,则有作为层叠板用途而所需的粘接性降低的担忧,进而有固化物变脆而无法得到充分的机械物性的担忧。另外,如果配合量少,则有无法发挥固化物的耐冲击性提高等填充剂的配合效果的担忧。

[0106] 在将环氧树脂组合物制成板状基板等的情况下,在其尺寸稳定性、弯曲强度等方面考虑,作为优选的填充材料,可举出纤维状的填充剂。更优选举出将玻璃纤维编为网状状的玻璃纤维基板。

[0107] 环氧树脂组合物可进一步根据需要而配合硅烷偶合剂、抗氧化剂、脱模剂、消泡剂、乳化剂、触变性赋予剂、平滑剂、阻燃剂、颜料等各种添加剂。相对于环氧树脂组合物,这些添加剂的配合量优选为0.01~20质量%的范围。

[0108] 环氧树脂组合物可通过含浸在纤维状基材中而制成印刷布线板等中所使用的预浸料。作为纤维状基材,可以使用玻璃等无机纤维、聚酯树脂等、聚胺树脂、聚丙烯酸树脂、聚酰亚胺树脂、芳香族聚酰胺树脂等有机纤维的织布或无纺布,但并不限于此。作为由环氧树脂组合物制造预浸料的方法,没有特别限定,例如,在以有机溶剂调整粘度而制成的树脂清漆中浸渍环氧树脂组合物而含浸后,进行加热干燥而使树脂成分半固化(B阶段化),得到预浸料,例如可在100~200℃加热干燥1~40分钟。这里,预浸料中的树脂量优选为树脂成分30~80质量%。

[0109] 另外,为了使预浸料固化,可以使用一般制造印刷布线板时所使用的层叠板的固化方法,但并不限于此。例如,在使用预浸料形成层叠板的情况下,层叠一张或多张预浸料,在单侧或两侧配置金属箔而构成层叠物,对该层叠物进行加热·加压而使其层叠一体化。这里,作为金属箔,可单独使用铜、铝、黄铜、镍等,也可以使用合金、复合的金属箔。而且,可通过对所制成的层叠物进行加压加热而使预浸料固化,得到层叠板。此时,优选将加热温度设为160~220℃,将加压压力设为50~500N/cm²,将加热加压时间设为40~240分钟,可得到目标固化物。如果加热温度低,则固化反应不能充分进行,如果加热温度高,则有环氧树脂组合物开始分解的担忧。另外,如果加压压力低,则有在得到的层叠板的内部残留气泡,电气特性降低的情况,如果加压压力高,则有树脂在固化前流动,无法得到所希望厚度的固化物的担忧。进而,如果加热加压时间短,则有不能充分进行固化反应的担忧,如果加热加压时间长,则有引起预浸料中的环氧树脂组合物的热分解的担忧,因而不优选。

[0110] 环氧树脂组合物可通过利用与公知的环氧树脂组合物同样的方法进行固化而得到环氧树脂固化物。作为用于得到固化物的方法,可采用与公知的环氧树脂组合物同样的方法,可适宜使用浇铸、注射、灌封、浸渍、滴涂、传递模塑成型、压缩成型等或通过制成树脂片、带树脂的铜箔、预浸料等形态,进行层叠并加热加压固化,从而制成层叠板等的方法。此时的固化温度通常为100~300℃,固化时间通常为1~5小时左右。

[0111] 本发明的环氧树脂固化物可采用层叠物、成型物、粘接物、涂膜、膜等形态。

[0112] 制作环氧树脂组合物,并通过加热固化来评价层叠板和固化物,其结果是,可提供在固化物中表现出优异的低介电特性,进而在印刷布线板用途中铜箔剥离强度和层间密合强度优异的环氧固化性树脂组合物。

[0113] 实施例

[0114] 以下,举出实施例和比较例对本发明进行具体说明,但本发明并不限于这些实施例。只要没有特别说明,则“份”表示质量份,“%”表示质量%,“ppm”表示质量ppm。另外,测定方法分别通过以下的方法进行测定。

[0115] • 羟基当量:

[0116] 依据JIS K 0070标准进行测定,单位以“g/eq.”来表示。应予说明,只要没有特别说明,则酚醛树脂的羟基当量是指酚羟基当量。

[0117] • 软化点:

[0118] 依据JIS K 7234标准、环球法进行测定。具体而言,使用了自动软化点装置(Meitec株式会社制,ASP-MG4)。

[0119] • 环氧当量:

[0120] 依据JIS K 7236标准进行测定,单位以“g/eq.”来表示。具体而言,使用自动电位

差滴定装置(平沼产业株式会社制,COM-1600ST),使用氯仿作为溶剂,加入溴化四乙基乙酸铵溶液,用0.1mol/L高氯酸-乙酸溶液滴定。

[0121] • 总氯含量:

[0122] 依据JIS K 7243-3标准进行测定,单位以“ppm”来表示。具体而言,使用二乙二醇单丁醚作为溶剂,加入1mol/L氢氧化钾1,2-丙二醇溶液进行加热处理后,使用自动电位差滴定装置(平沼产业株式会社制,COM-1700),利用0.01mol/L的硝酸银溶液进行滴定。

[0123] • 铜箔剥离强度和层间粘接力:

[0124] 依据JIS C 6481进行测定,层间粘接力是在第7层与第8层之间进行剥离而测定的。

[0125] • 相对介电常数和介电损耗角正切:

[0126] 依据IPC-TM-650 2.5.5.9进行测定。具体而言,利用设定为105℃的烘箱将试样干燥2小时,在干燥器中放冷后,使用AGILENT Technologies公司制造的材料分析仪,通过容量法求出频率1GHz下的相对介电常数和介电损耗角正切,由此进行评价。

[0127] • 玻璃化转变温度(Tg):

[0128] 由依据IPC-TM-650 2.4.25.c、利用差示扫描量热测定装置(日立高科技科学株式会社制,EXSTAR6000 DSC6200)在20℃/分钟的升温条件下进行测定时的DSC·Tgm(相对于玻璃状态与橡胶状态的切线为变异曲线的中间温度)的温度来表示。

[0129] • GPC(凝胶渗透色谱法)测定:

[0130] 使用在主体(东曹株式会社制,HLC-8220GPC)中串联设置有柱(东曹株式会社制,TSKgelG4000HXL、TSKgelG3000HXL、TSKgelG2000HXL)的装置,柱温设为40℃。另外,洗脱液使用四氢呋喃(THF),流速设为1mL/分钟,检测器使用差示折射率检测器。测定试样使用50μL,该测定试样是将样品0.1g溶解在10mL的THF中并利用微滤器过滤后而得的。数据处理使用东曹株式会社制GPC-8020model II version 6.00。

[0131] • IR:

[0132] 使用傅立叶变换型红外分光光度计(Perkin Elmer Precisely制,Spectrum One FT-IR Spectrometer 1760X),单元使用KRS-5,将溶解在THF中的样品涂布在单元上,使其干燥后,测定波数650~4000cm⁻¹的吸光度。

[0133] • ESI-MS:

[0134] 使用质谱仪(岛津制作所制,LCMS-2020),使用乙腈和水作为流动相,测定溶解在乙腈中的样品,由此进行质谱分析。

[0135] 实施例、比较例中使用的简称如下所述。

[0136] [环氧树脂]

[0137] E1:实施例6中得到的环氧树脂

[0138] E2:实施例7中得到的环氧树脂

[0139] E3:实施例8中得到的环氧树脂

[0140] E4:实施例9中得到的环氧树脂

[0141] E5:实施例10中得到的环氧树脂

[0142] HE1:合成例7(比较例2)中得到的环氧树脂

[0143] HE2:苯酚-二环戊二烯型环氧树脂(DIC株式会社制,HP-7200H,环氧当量280,软化

点83℃)

[0144] [固化剂]

[0145] P1:实施例1中得到的酚醛树脂

[0146] P2:实施例2中得到的酚醛树脂

[0147] P3:实施例3中得到的酚醛树脂

[0148] P4:实施例4中得到的酚醛树脂

[0149] P5:实施例5中得到的酚醛树脂

[0150] A1:合成例1中得到的酚醛树脂

[0151] A2:合成例2中得到的酚醛树脂

[0152] A3:合成例3中得到的酚醛树脂

[0153] A4:合成例4中得到的酚醛树脂

[0154] A5:合成例5中得到的酚醛树脂

[0155] A6:合成例6(比较例1)中得到的芳香族改性酚醛树脂

[0156] A7:苯酚酚醛清漆树脂(Aica Kogyo Co.,Ltd.,制,Shonol BRG-557,羟基当量105,软化点80℃)

[0157] [固化促进剂]

[0158] C1:2E4MZ:2-乙基-4-甲基咪唑(四国化成工业株式会社制,Curezol2E4MZ)

[0159] 合成例1

[0160] 向具备搅拌机、温度计、氮气吹入管、滴液漏斗和具备冷却管的玻璃制可分离式烧瓶的反应装置中装入邻甲酚400份、47%BF₃醚络合物6.6份,一边搅拌一边加热至100℃。一边保持在相同温度,一边用1小时滴加二环戊二烯61.1份(相对于邻甲酚为0.12倍摩尔)。进而在115~125℃的温度下反应4小时,加入氢氧化钙10份。进而添加10%的草酸水溶液18份。其后,加热至160℃进行脱水后,在5mmHg的减压下,加热至200℃,将未反应的原料蒸发除去。加入1080份的MIBK来溶解生成物,加入80℃的温水320份来进行水洗,分离除去下层的水层。其后,在5mmHg的减压下,加热至160℃而将MIBK蒸发除去,得到153份的红褐色的酚醛树脂(A1)。羟基当量为185,软化点为79℃。GPC中的M_w为440,M_n为400,m=0体含量为0.9面积%,m=1体含量为75.8面积%,m=2体以上的含量为23.3面积%。

[0161] 合成例2

[0162] 向与合成例1同样的反应装置中装入间甲酚360份、47%BF₃醚络合物5.9份,一边搅拌一边加热至100℃。一边保持在相同温度,一边用1小时滴加二环戊二烯55.0份(相对于间甲酚为0.12倍摩尔)。进而在115~125℃的温度下反应4小时,加入氢氧化钙9份。进而添加10%的草酸水溶液16份。其后,加热至160℃进行脱水后,在5mmHg的减压下,加热至200℃,将未反应的原料蒸发除去。加入970份的MIBK来溶解生成物,加入80℃的温水290份来进行水洗,分离除去下层的水层。其后,在5mmHg的减压下,加热至160℃而将MIBK蒸发除去,得到136份的红褐色的酚醛树脂(A2)。羟基当量为188,软化点为100℃。GPC中的M_w为450,M_n为420,m=0体含量为0.5面积%,m=1体含量为76.5面积%,m=2体以上的含量为22.9面积%。

[0163] 合成例3

[0164] 向与合成例1同样的反应装置中装入2,6-二甲酚500份、47%BF₃醚络合物7.3份,

一边搅拌一边加热至100℃。一边保持在相同温度,一边用1小时滴加二环戊二烯67.6份(相对于2,6-二甲酚为0.12倍摩尔)。进而在115~125℃的温度下反应4小时,加入氢氧化钙11份。进而添加10%的草酸水溶液19份。其后,加热至160℃进行脱水后,在5mmHg的减压下,加热至200℃,将未反应的原料蒸发除去。加入1320份的MIBK来溶解生成物,加入80℃的温水400份来进行水洗,分离除去下层的水层。其后,在5mmHg的减压下,加热至160℃而将MIBK蒸发除去,得到164份的红褐色的酚醛树脂(A3)。羟基当量为195,软化点为73℃。GPC中的Mw为470,Mn为440,m=0体含量为2.8面积%,m=1体含量为86.2面积%,m=2体以上的含量为11.0面积%。

[0165] 合成例4

[0166] 向与合成例1同样的反应装置中装入2,5-二甲酚360份、47%BF₃醚络合物5.2份,一边搅拌一边加热至100℃。一边保持在相同温度,一边用1小时滴加二环戊二烯48.7份(相对于2,5-二甲酚为0.12倍摩尔)。进而在115~125℃的温度下反应4小时,加入氢氧化钙8份。进而添加10%的草酸水溶液14份。其后,加热至160℃进行脱水后,在5mmHg的减压下,加热至200℃,将未反应的原料蒸发除去。加入950份的MIBK来溶解生成物,加入80℃的温水290份来进行水洗,分离除去下层的水层。其后,在5mmHg的减压下,加热至160℃而将MIBK蒸发除去,得到130份的红褐色的酚醛树脂(A4)。羟基当量为206,软化点为108℃。GPC中的Mw为450,Mn为420,m=0体含量为2.6面积%,m=1体含量为84.6面积%,m=2体以上的含量为12.9面积%。

[0167] 合成例5

[0168] 向与合成例1同样的反应装置中装入苯酚400份、47%BF₃醚络合物7.5份,一边搅拌一边加热至100℃。一边保持在相同温度,一边用1小时滴加二环戊二烯70.2份(相对于苯酚为0.12倍摩尔)。进而在115~125℃的温度下反应4小时,加入氢氧化钙12份。进而添加10%的草酸水溶液20份。其后,加热至160℃进行脱水后,在5mmHg的减压下,加热至200℃,将未反应的原料蒸发除去。加入1100份的MIBK来溶解生成物,加入80℃的温水330份来进行水洗,分离除去下层的水层。其后,在5mmHg的减压下,加热至160℃而将MIBK蒸发除去,得到110份的茶褐色的酚醛树脂(A5)。羟基当量为177,软化点为92℃。GPC中的Mw为460,Mn为390,m=0体含量为0面积%,m=1体含量为66.7面积%,m=2体以上的含量为33.3面积%。

[0169] 合成例6(比较例1)

[0170] 向与合成例1同样的反应装置中装入105份的苯酚酚醛清漆树脂(羟基当量105、软化点130℃)、0.1份的对甲苯磺酸,升温至150℃。一边保持在相同温度,一边历时3小时滴加苯乙烯94份,进而在相同温度下继续搅拌1小时。其后,溶解在500份的MIBK中,在80℃下进行5次水洗。继而,减压馏去MIBK,得到芳香族改性苯酚酚醛清漆树脂(A6)。羟基当量为199,软化点为110℃。

[0171] 实施例·BR>P

[0172] 向与合成例1同样的反应装置中装入合成例1中得到的酚醛树脂(A1)121份、47%BF₃醚络合物1.2份、30份的MIBK,一边搅拌一边加热至100℃。一边保持在相同温度,一边用1小时滴加二环戊二烯36.3份(相对于酚醛树脂为0.42倍摩尔)。进而在115~125℃的温度下反应4小时,加入氢氧化钙2份。进而添加10%的草酸水溶液3份。其后,加热至160℃进行脱水后,在5mmHg的减压下,加热至200℃。加入340份的MIBK来溶解生成物,加入80℃的温水

110份来进行水洗,分离除去下层的水层。其后,在5mmHg的减压下,加热至160℃而将MIBK蒸发除去,得到155份的红褐色的酚醛树脂(A6)。羟基当量为259,软化点为106℃,吸收比(A_{3040}/A_{1210})为0.19。测定由ESI-MS(negative)得到的质谱,结果确认到 $M^- = 347, 479, 587, 719$ 。将得到的酚醛树脂(P1)的GPC示于图1,IR图示于图2。GPC中的 M_w 为690, M_n 为530, $n=0$ 体含量为0.7面积%, $n=1$ 体含量为52.6面积%, $n=2$ 体以上的含量为46.6面积%。

[0173] 实施例2

[0174] 向与合成例1同样的反应装置中装入合成例2中得到的酚醛树脂(A2)101份、47% BF_3 醚络合物1.0份、25份的MIBK,一边搅拌一边加热至100℃。一边保持在相同温度,一边用1小时滴加二环戊二烯30.2份(相对于酚醛树脂为0.42倍摩尔)。进而在115~125℃的温度下反应4小时,加入氢氧化钙2份。进而添加10%的草酸水溶液3份。其后,加热至160℃进行脱水后,在5mmHg的减压下,加热至200℃。加入280份的MIBK来溶解生成物,加入80℃的温水90份来进行水洗,分离除去下层的水层。其后,在5mmHg的减压下,加热至160℃而将MIBK蒸发除去,得到125份的红褐色的酚醛树脂(P2)。羟基当量为309,软化点为152℃,吸收比(A_{3040}/A_{1210})为0.20。测定由ESI-MS(negative)得到的质谱,结果确认到 $M^- = 347, 479, 587, 719$ 。GPC中的 M_w 为1240, M_n 为710, $n=0$ 体含量为1.0面积%, $n=1$ 体含量为33.3面积%, $n=2$ 体以上的含量为65.7面积%。

[0175] 实施例3

[0176] 向与合成例1同样的反应装置中装入合成例3中得到的酚醛树脂(A3)352份、47% BF_3 醚络合物3.5份、88份的MIBK,一边搅拌一边加热至100℃。一边保持在相同温度,一边用1小时滴加二环戊二烯105.7份(相对于酚醛树脂为0.44倍摩尔)。进而在115~125℃的温度下反应4小时,加入氢氧化钙6份。进而添加10%的草酸水溶液9份。其后,加热至160℃进行脱水后,在5mmHg的减压下,加热至200℃。加入980份的MIBK来溶解生成物,加入80℃的温水320份来进行水洗,分离除去下层的水层。其后,在5mmHg的减压下,加热至160℃而将MIBK蒸发除去,得到444份的红褐色的酚醛树脂(P3)。羟基当量为275,软化点为96℃,吸收比(A_{3040}/A_{1210})为0.19。测定由ESI-MS(negative)得到的质谱,结果确认到 $M^- = 375, 507, 629, 761$ 。GPC中的 M_w 为720, M_n 为530, $n=0$ 体含量为6.9面积%, $n=1$ 体含量为64.9面积%, $n=2$ 体以上的含量为28.2面积%。

[0177] 实施例4

[0178] 向与合成例1同样的反应装置中装入合成例4中得到的酚醛树脂(A4)101份、47% BF_3 醚络合物1.0份、25份的MIBK,一边搅拌一边加热至100℃。一边保持在相同温度,一边用1小时滴加二环戊二烯30.2份(相对于酚醛树脂为0.44倍摩尔)。进而在115~125℃的温度下反应4小时,加入氢氧化钙2份。进而添加10%的草酸水溶液3份。其后,加热至160℃进行脱水后,在5mmHg的减压下,加热至200℃。加入280份的MIBK来溶解生成物,加入80℃的温水90份来进行水洗,分离除去下层的水层。其后,在5mmHg的减压下,加热至160℃而将MIBK蒸发除去,得到127份的红褐色的酚醛树脂(P4)。羟基当量为355,软化点为141℃,吸收比(A_{3040}/A_{1210})为0.20。测定由ESI-MS(negative)得到的质谱,结果确认到 $M^- = 375, 507, 629, 761$ 。GPC中的 M_w 为790, M_n 为570, $n=0$ 体含量为5.1面积%, $n=1$ 体含量为58.8面积%, $n=2$ 体以上的含量为36.1面积%。

[0179] 实施例5

[0180] 向与合成例1同样的反应装置中装入合成例5中得到的酚醛树脂(A5) 100份、47% BF_3 醚络合物1.0份、25份的MIBK,一边搅拌一边加热至100℃。一边保持在相同温度,一边用1小时滴加二环戊二烯30.0份(相对于酚醛树脂为0.40倍摩尔)。进而在115~125℃的温度下反应4小时,加入氢氧化钙2份。进而添加10%的草酸水溶液3份。其后,加热至160℃进行脱水后,在5mmHg的减压下,加热至200℃。加入280份的MIBK来溶解生成物,加入80℃的温水90份来进行水洗,分离除去下层的水层。其后,在5mmHg的减压下,加热至160℃而将MIBK蒸发除去,得到126份的红褐色的酚醛树脂(P5)。羟基当量为287,软化点为150℃,吸收比(A_{3040}/A_{1210})为0.23。测定由ESI-MS(negative)得到的质谱,结果确认到 $M^- = 319, 451, 545, 677$ 。GPC中的 M_w 为1390, M_n 为760, $n=0$ 体含量为0.5面积%, $n=1$ 体含量为23.0面积%, $n=2$ 体以上的含量为76.5面积%。

[0181] 实施例6

[0182] 向具备搅拌机、温度计、氮气吹入管、滴液漏斗和冷却管的反应装置中,加入实施例1中得到的酚醛树脂(P1) 139份、表氯醇247份和二乙二醇二甲醚74份,加热至65℃。在125mmHg的减压下,一边保持在63~67℃的温度,一边用4小时滴加49%氢氧化钠水溶液48.0份。在此期间,使表氯醇与水共沸,将流出的水依次除去至系统外。反应结束后,在5mmHg、180℃的条件下回收表氯醇,加入390份的MIBK来溶解生成物。其后,加入120份的水来溶解副生成的食盐,静置,将下层的食盐水分离除去。利用磷酸水溶液进行中和后,对树脂溶液进行水洗、过滤,直至水洗液变为中性。在5mmHg的减压下,加热至180℃,馏去MIBK,得到159份的红褐色的二环戊二烯型环氧树脂(E1)。为环氧当量为328、总氯含量950ppm、软化点82℃的树脂。将所得到的环氧树脂(E1)的GPC示于图3,将IR图示于图4。GPC中的 M_w 为780, M_n 为560, $k=0$ 体含量为1.3面积%, $k=1$ 体含量为49.7面积%, $k=2$ 体以上的含量为49.0面积%。

[0183] 实施例7

[0184] 向与实施例6同样的反应装置中加入实施例2中得到的酚醛树脂(P2) 100份、表氯醇150份和二乙二醇二甲醚45份,加热至65℃。在125mmHg的减压下,一边保持在63~67℃的温度,一边用4小时滴加49%氢氧化钠水溶液29.1份。在此期间,使表氯醇与水共沸,将流出的水依次除去至系统外。反应结束后,在5mmHg、180℃的条件下回收表氯醇,加入280份的MIBK来溶解生成物。其后,加入80份的水来溶解副生成的食盐,静置,将下层的食盐水分离除去。利用磷酸水溶液进行中和后,对树脂溶液进行水洗、过滤,直至水洗液变为中性。在5mmHg的减压下,加热至180℃,馏去MIBK,得到109份的红褐色的二环戊二烯型环氧树脂(E2)。为环氧当量为382、总氯含量1180ppm、软化点130℃的树脂。GPC中的 M_w 为1460, M_n 为760, $k=0$ 体含量为0.7面积%, $k=1$ 体含量为31.0面积%, $k=2$ 体以上的含量为68.3面积%。

[0185] 实施例8

[0186] 向与实施例6同样的反应装置中加入实施例3中得到的酚醛树脂(P3) 370份、表氯醇622份和二乙二醇二甲醚187份,加热至65℃。在125mmHg的减压下,一边保持在63~67℃的温度,一边用4小时滴加49%氢氧化钠水溶液120.7份。在此期间,使表氯醇与水共沸,将流出的水依次除去至系统外。反应结束后,在5mmHg、180℃的条件下回收表氯醇,加入1040份的MIBK来溶解生成物。其后,加入310份的水来溶解副生成的食盐,静置,将下层的食盐水

分离除去。利用磷酸水溶液进行中和后,对树脂溶液进行水洗、过滤,直至水洗液变为中性。在5mmHg的减压下,加热至180℃,馏去MIBK,得到425份的红褐色的二环戊二烯型环氧树脂(E3)。为环氧当量为358、总氯含量520ppm、软化点80℃的树脂。GPC中的Mw为870,Mn为570,k=0体含量为5.5面积%,k=1体含量为61.8面积%,k=2体以上的含量为32.6面积%。

[0187] 实施例9

[0188] 向与实施例6同样的反应装置中加入实施例4中得到的酚醛树脂(P4)101份、表氯醇131份和二乙二醇二甲醚39份,加热至65℃。在125mmHg的减压下,一边保持在63~67℃的温度,一边用4小时滴加49%氢氧化钠水溶液25.5份。在此期间,使表氯醇与水共沸,将流出的水依次除去至系统外。反应结束后,在5mmHg、180℃的条件下回收表氯醇,加入270份的MIBK来溶解生成物。其后,加入80份的水来溶解副生成的食盐,静置,将下层的食盐水分离除去。利用磷酸水溶液进行中和后,对树脂溶液进行水洗、过滤,直至水洗液变为中性。在5mmHg的减压下,加热至180℃,馏去MIBK,得到112份的红褐色的二环戊二烯型环氧树脂(E4)。为环氧当量为429、总氯含量540ppm、软化点125℃的树脂。GPC中的Mw为1010,Mn为630,k=0体含量为4.3面积%,k=1体含量为49.9面积%,k=2体以上的含量为45.8面积%。

[0189] 实施例10

[0190] 向与实施例6同样的反应装置中加入实施例5中得到的酚醛树脂(P5)102份、表氯醇165份和二乙二醇二甲醚49份,加热至65℃。在125mmHg的减压下,一边保持在63~67℃的温度,一边用4小时滴加49%氢氧化钠水溶液32.0份。在此期间,使表氯醇与水共沸,将流出的水依次除去至系统外。反应结束后,在5mmHg、180℃的条件下回收表氯醇,加入290份的MIBK来溶解生成物。其后,加入90份的水来溶解副生成的食盐,静置,将下层的食盐水分离除去。利用磷酸水溶液进行中和后,对树脂溶液进行水洗、过滤,直至水洗液变为中性。在5mmHg的减压下,加热至180℃,馏去MIBK,得到97份的红褐色的二环戊二烯型环氧树脂(E5)。为环氧当量为382、总氯含量560ppm、软化点132℃的树脂。GPC中的Mw为2960,Mn为920,k=0体含量为0.6面积%,k=1体含量为19.4面积%,k=2体以上的含量为80.0面积%。

[0191] 合成例7(比较例2)

[0192] 向与实施例6同样的反应装置中加入合成例3中得到的酚醛树脂(A3)150份、表氯醇356份和二乙二醇二甲醚107份,加热至65℃。在125mmHg的减压下,一边保持在63~67℃的温度,一边用4小时滴加49%氢氧化钠水溶液69.1份。在此期间,使表氯醇与水共沸,将流出的水依次除去至系统外。反应结束后,在5mmHg、180℃的条件下回收表氯醇,加入450份的MIBK来溶解生成物。其后,加入140份的水来溶解副生成的食盐,静置,将下层的食盐水分离除去。利用磷酸水溶液进行中和后,对树脂溶液进行水洗、过滤,直至水洗液变为中性。在5mmHg的减压下,加热至180℃,馏去MIBK,得到183份的红褐色的二环戊二烯型环氧树脂(HE1)。为环氧当量为261、总氯含量710ppm、软化点55℃的树脂。GPC中的Mw为670,Mn为570,k=0体含量为2.3面积%,k=1体含量为73.1面积%,k=2体以上的含量为24.6面积%。

[0193] 实施例11

[0194] 配合100份的环氧树脂(E1)作为环氧树脂、32份的酚醛树脂(A7)作为固化剂、0.20份的C1作为固化促进剂,溶解在以MEK、丙二醇单甲醚、N,N-二甲基甲酰胺调整过的混合溶

剂中,得到环氧树脂组合物清漆。将所得到的环氧树脂组合物清漆含浸在玻璃布(日东纺绩株式会社制,WEA 7628XS13,厚度0.18mm)中。将已进行含浸的玻璃布在150℃的热风循环烘箱中干燥9分钟,得到预浸料。将所得到的预浸料8张与铜箔(三井金属矿业株式会社制,3EC-III,厚度35 μ m)上下重叠,在130℃ \times 15分钟+190℃ \times 80分钟的温度条件下进行2MPa的真空压制,得到厚度1.6mm的层叠板。将层叠板的铜箔剥离强度和层间粘接力的结果示于表1。

[0195] 另外,将所得到的预浸料拆开,制成通过100目的筛的粉状的预浸料粉末。将所得到的预浸料粉末放入氟树脂制的模具中,在130℃ \times 15分钟+190℃ \times 80分钟的温度条件下进行2MPa的真空压制,得到50mm见方 \times 2mm厚的试验片。将试验片的相对介电常数和介电损耗角正切的结果示于表1。

[0196] 实施例12~36和比较例11~20

[0197] 以表1~表4的配合量(份)配合,进行与实施例11同样的操作,得到层叠板和试验片。固化促进剂的使用量设为可将清漆凝胶时间调整为300秒左右的量。进行与实施例11同样的试验,将其结果示于表1~表4。

[0198] [表1]

	实施例 1 1	实施例 1 2	实施例 1 3	实施例 1 4	实施例 1 5	比较例 1 1	比较例 1 2
E 1	100						
E 2		100					
E 3			100				
E 4				100			
E 5					100		
H E 1						100	
[0199] H E 2							100
A 7	32	32	29	29	29	40	38
C 1	0.20	0.15	0.30	0.25	0.15	0.20	0.10
铜箔剥离强度 (kN/m)	1.3	1.3	1.4	1.3	1.3	1.7	1.6
层间粘接力 (kN/m)	1.1	1.1	1.2	1.2	1.1	1.4	1.2
相对介电常数	2.89	2.93	2.90	2.91	2.95	3.01	3.17
介电损耗角正切	0.014	0.014	0.013	0.013	0.016	0.015	0.021
T g (°C)	171	172	168	169	175	174	184

[0200] [表2]

[0201]

	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	比较例 13	比较例 14
E 3	100	100	100				
H E 2				100	100	100	100
P 3	38	38	38	98	49		
A 3	27					70	
A 5		25					63
A 7			15		19		
C 1	0.40	0.38	0.36	0.25	0.20	0.22	0.17
铜箔剥离强度 (kN/m)	1.4	1.3	1.3	1.4	1.4	1.7	1.6
层间粘接力 (kN/m)	1.3	1.1	1.1	1.1	1.1	1.4	1.2
相对介电常数	2.71	2.75	2.78	2.89	2.90	3.03	3.07
介电损耗角正切	0.009	0.010	0.011	0.013	0.013	0.016	0.020
T _g (°C)	156	158	165	175	171	158	168

[0202]

[表3]

	实施例 2 1	实施例 2 2	实施例 2 3	实施例 2 4	实施例 2 5	比较例 1 5	比较例 1 6	比较例 1 7	比较例 1 8	比较例 1 9	比较例 2 0
HE 1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
P 1	99										
P 2		119									
P 3			106								
P 4				136							
P 5					110						
A 1						71					
A 2							71				
A 3								75			
A 4									75		
A 5										68	
A 6											76
C 1	0.38	0.38	0.42	0.42	0.28	0.35	0.35	0.40	0.40	0.30	0.52
铜箔剥离强度 (kN/m)	1.3	1.3	1.5	1.5	1.4	1.6	1.6	1.8	1.8	1.7	1.6
层间粘接力 (kN/m)	1.1	1.1	1.3	1.1	1.2	1.4	1.4	1.6	1.5	1.4	0.8
相对介电常数	2.85	2.89	2.80	2.83	2.86	2.94	2.97	2.88	2.93	2.93	2.93
介电损耗角正切	0.012	0.013	0.011	0.012	0.013	0.013	0.014	0.012	0.014	0.015	0.012
Tg (°C)	164	165	162	165	167	152	154	149	152	157	161

[0203]

[表4]

	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30	实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35	实施例 36
E 3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
P 1	72										
P 2		73									
P 3			77								
P 4				76							
P 5					80						
A 1						52					
A 2							52				
A 3								54			
A 4									54		
A 5										49	
A 6											56
C 1	0.38	0.38	0.40	0.40	0.30	0.35	0.35	0.38	0.38	0.34	0.60
铜箔剥离强度 (kN/m)	1.1	1.1	1.2	1.2	1.0	1.4	1.4	1.5	1.5	1.4	1.2
层间粘接力 (kN/m)	1.0	1.0	1.1	1.0	0.9	1.3	1.3	1.4	1.4	1.2	0.7
相对介电常数	2.71	2.74	2.65	2.68	2.80	2.80	2.83	2.75	2.78	2.81	2.81
介电损耗角正切	0.009	0.010	0.008	0.009	0.011	0.010	0.011	0.009	0.010	0.012	0.011
Tg (°C)	162	163	160	162	165	151	153	148	150	155	163

[0204] 由这些结果可明确：实施例中得到的含有二环戊烯基的二环戊二烯型环氧树脂、含有二环戊烯基的二环戊二烯型酚醛树脂、以及含有它们的树脂组合物能够提供显示非常好的低介电特性、进而粘接力也优异的树脂固化物。

[0205] 本发明的酚醛树脂可在涂料、土木粘接、浇铸、电气电子材料、膜材料等多领域中

使用,特别是在印刷布线基板用途中是有用的。

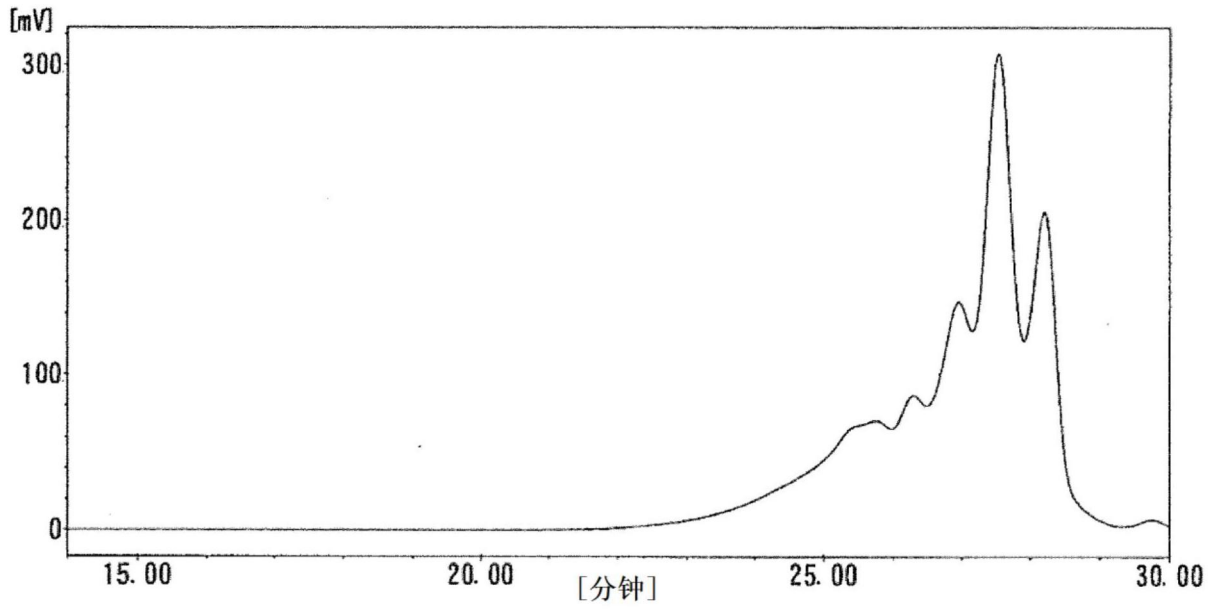


图1

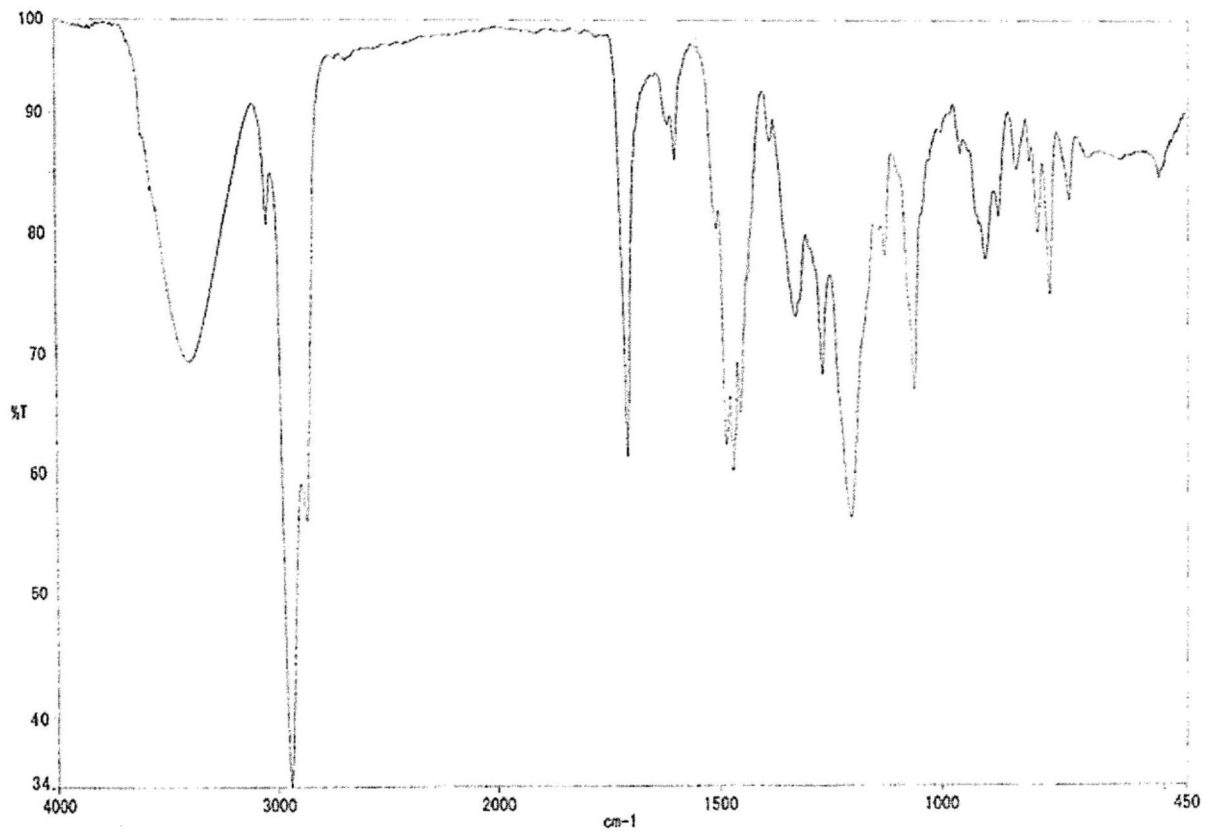


图2

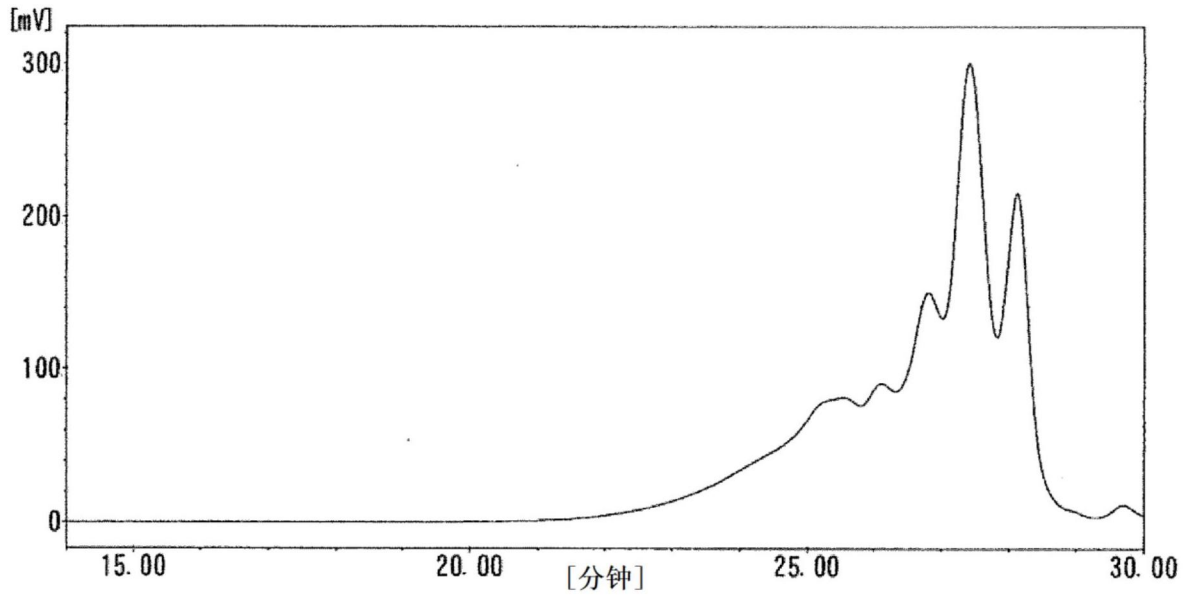


图3

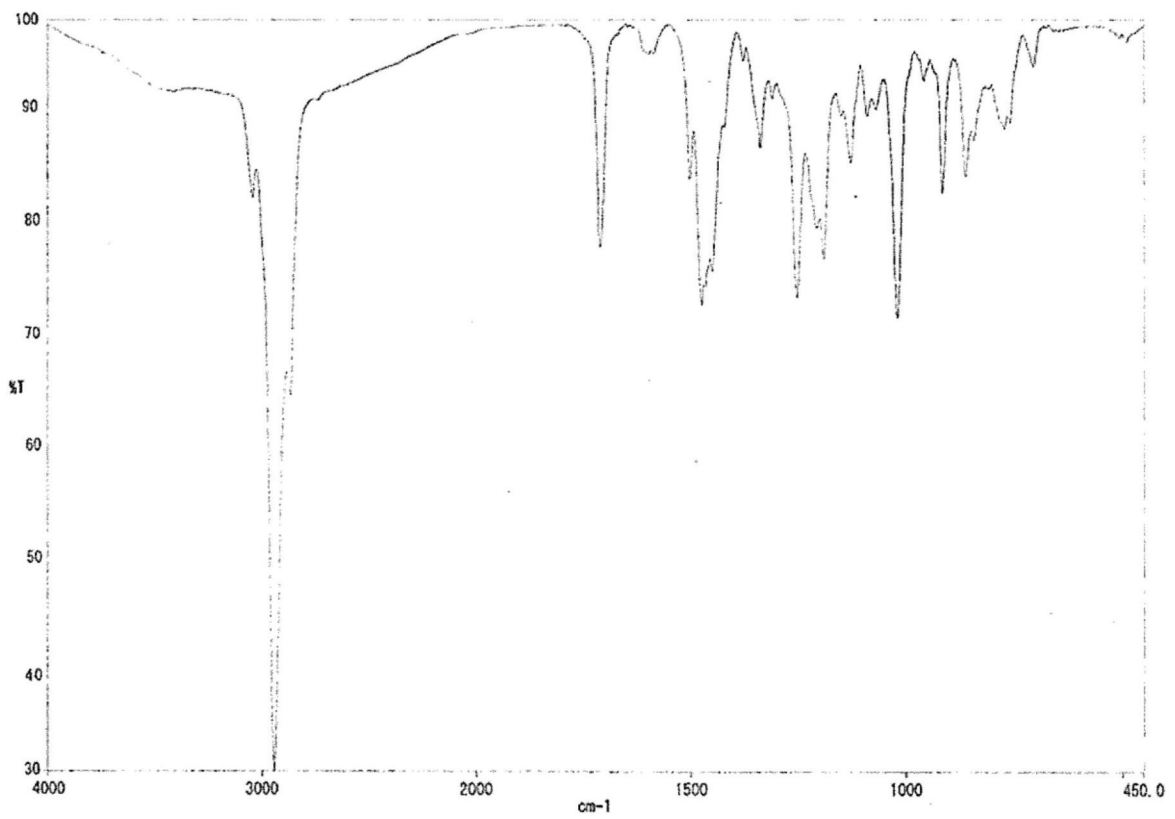


图4