



(21) 申請案號：111142826

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 11 月 09 日

(51) Int. Cl. :

*C08F2/44 (2006.01)**C08F212/00 (2006.01)**C08F290/06 (2006.01)**C09D125/08 (2006.01)**C09D161/14 (2006.01)**C09D165/00 (2006.01)**C09D167/07 (2006.01)**C09D4/00 (2006.01)**C08J5/24 (2006.01)**B32B15/08 (2006.01)**H01L23/14 (2006.01)**H05K1/03 (2006.01)**H05K3/46 (2006.01)*

(30) 優先權：2021/11/18 日本

2021-187746

(71) 申請人：日商 D I C 股份有限公司 (日本) DIC CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：松岡龍一 MATSUOKA, RYUICHI (JP)；楊立宸 YANG, LICHEN (CN)；神成広

義 KANNARI, HIROYOSHI (JP)

(74) 代理人：詹富閔；詹東穎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 76 頁

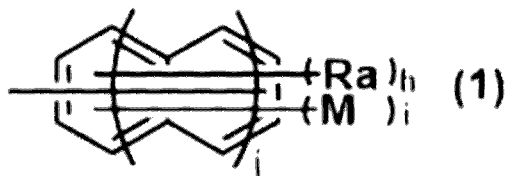
(54) 名稱

硬化性樹脂、硬化性樹脂組成物、硬化物、清漆、預浸體以及電路基板

(57) 摘要

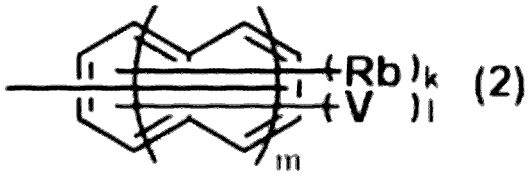
本發明的目的在於提供一種能夠使耐熱性（高玻璃轉移溫度）及介電特性（低介電特性）優異的硬化性樹脂及該樹脂組成物、其硬化物。具體而言，提供一種硬化性樹脂（A），其特徵在於含有下述通式（1）所表示的結構、以及下述通式（2）所表示的結構此兩者。

[化 1]



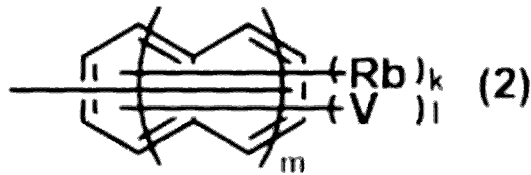
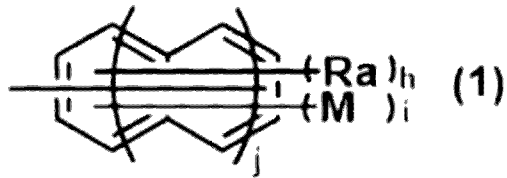
(所述通式 (1) 中所表示的取代基及取代基數的詳細情況如本文所記載般)

[化 2]



(所述通式 (2) 中所表示的取代基及取代基數的詳細情況如本文所記載般)

特徵化學式：



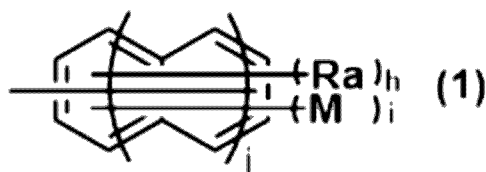
【發明摘要】

【中文發明名稱】硬化性樹脂、硬化性樹脂組成物、硬化物、清漆、預浸體以及電路基板

【中文】

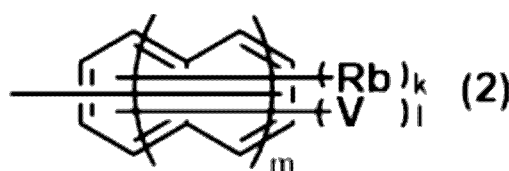
本發明的目的在於提供一種能夠使耐熱性(高玻璃轉移溫度)及介電特性(低介電特性)優異的硬化性樹脂及該樹脂組成物、其硬化物。具體而言，提供一種硬化性樹脂(A)，其特徵在於含有下述通式(1)所表示的結構、以及下述通式(2)所表示的結構此兩者。

[化 1]



(所述通式(1)中所表示的取代基及取代基數的詳細情況如本文所記載般)

[化 2]



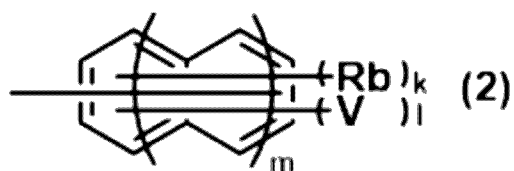
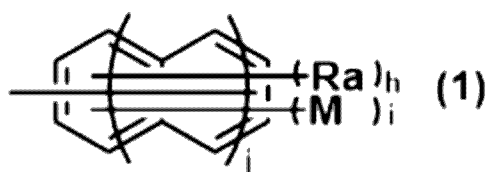
(所述通式(2)中所表示的取代基及取代基數的詳細情況如
本文所記載般)

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 硬化性樹脂、硬化性樹脂組成物、硬化物、清漆、預浸體以及電路基板

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種具有特定結構的硬化性樹脂、含有所述硬化性樹脂的硬化性樹脂組成物、及由所述硬化性樹脂組成物獲得的硬化物、清漆、預浸體以及電路基板。

【先前技術】

【0002】 隨著近年來的資訊通訊量的增加，積極地進行高頻率帶中的資訊通訊，為了更優異的電特性、其中為了減少高頻率帶中的傳輸損耗，要求具有低介電常數及低介電損耗正切的電絕緣材料。

【0003】 進而，使用該些電絕緣材料的印刷基板或者電子零件於安裝時暴露於高溫的回流焊中，因此要求耐熱性優異的顯示高玻璃轉移溫度的材料，尤其是最近，就環境問題的觀點而言，使用熔點高的無鉛的焊料，因此耐熱性更高的電絕緣材料的要求不斷提高。

【0004】 針對該些要求，自先前以來提出了具有各種化學結構的含乙烯基的硬化性樹脂。作為此種硬化性樹脂，例如提出了雙酚的二乙烯基苄基醚、或者酚醛清漆的聚乙烯基苄基醚等硬化性樹脂（例如，參照專利文獻 1 及專利文獻 2）。但是，該些乙烯基苄

基醚無法提供介電特性充分小的硬化物，所獲得的硬化物於高頻率帶中穩定使用的方面存在問題，進而雙酚的二乙烯基苄基醚於耐熱性方面亦無法說充分高。

【0005】 對於提高所述特性的乙烯基苄基醚，為了實現介電特性等的提高，提出了若干特定結構的聚乙烯基苄基醚（例如，參照專利文獻 3～專利文獻 5）。但是，雖然嘗試抑制介電損耗正切、或嘗試提高耐熱性，但該些特性的提高仍無法說充分，期待特性進一步改善。

【0006】 如此，包含先前的聚乙烯基苄基醚的含乙烯基的硬化性樹脂無法提供兼具作為電絕緣材料用途、尤其是應對高頻率的電絕緣材料用途而必需的低介電損耗正切、以及可耐受無鉛的焊料加工的耐熱性的硬化物。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0007】 [專利文獻 1]日本專利特開昭 63-68537 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開昭 64-65110 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開平 1-503238 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開平 9-31006 號公報

[專利文獻 5]日本專利特開平 2005-314556 號公報

【發明內容】

【0008】 [發明所欲解決之課題]

因此，本發明所欲解決的課題在於提供一種藉由使用具有特

定結構的硬化性樹脂而耐熱性（高玻璃轉移溫度）及介電特性（低介電特性）優異的硬化物。

[解決課題之手段]

【0009】 因此，本發明者等人為了解決所述課題，進行了努力研究，結果發現，使用了以於同一結構中具有甲基丙烯醯氧基及苯乙烯基為特徵的硬化性樹脂的硬化物的耐熱性及低介電特性優異，從而完成了本發明。

【0010】 即，本發明提供以下結構。

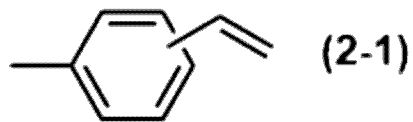
[1] 一種硬化性樹脂（A），其特徵在於含有下述通式（1）所表示的結構、以及下述通式（2）所表示的結構此兩者。

[化 1]



（所述通式（1）中，Ra 分別獨立地為碳數 1~12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，M 為甲基丙烯醯氧基，h、i 分別獨立地表示 1~4 的整數，j 表示 0~2 的整數）

[化 2]



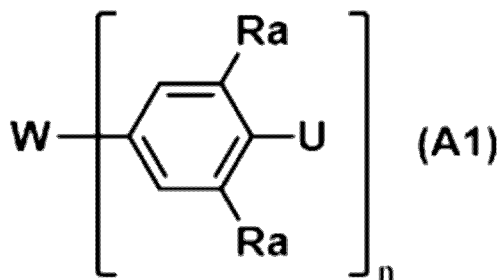
【0014】 [5] 如所述[1]~[4]中任一項所述的硬化性樹脂（A），其中所述硬化性樹脂（A）為選自由如下硬化性樹脂所組成的群組中的一種：

下述通式（A1）所表示的硬化性樹脂（A1）；

具有下述通式（A2a）所表示的重複結構及下述通式（A2b）所表示的末端結構的硬化性樹脂（A2）；

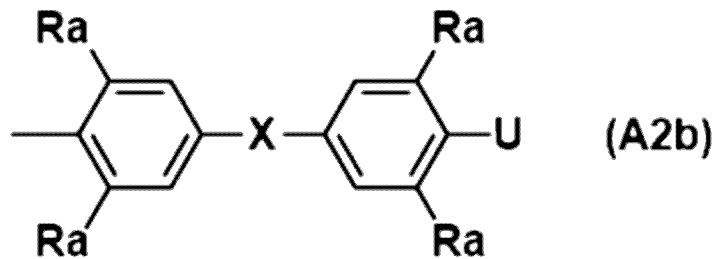
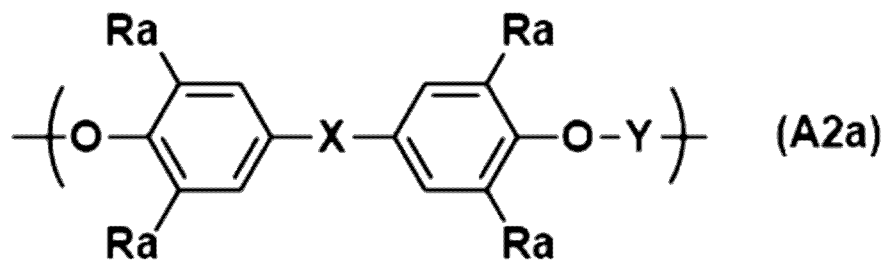
以及具有下述通式（A3a）所表示的重複結構及下述通式（A3b）所表示的末端結構（A3b）的硬化性樹脂（A3）。

[化 5]



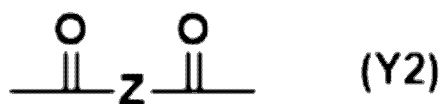
（所述通式（A1）中，Ra 與所述相同，W 為碳數 2~15 的烴，n 表示 3~5 的整數，U 為下述通式（U1）或下述通式（U2），且樹脂中存在的多個 U 分別包含一個以上的下述通式（U1）、通式（U2））

[化 6]



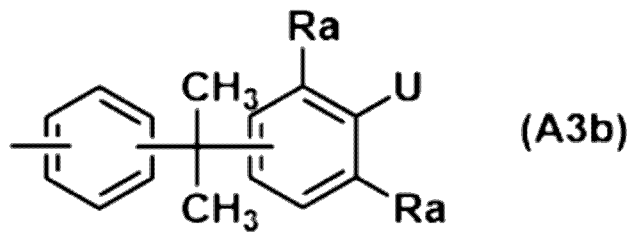
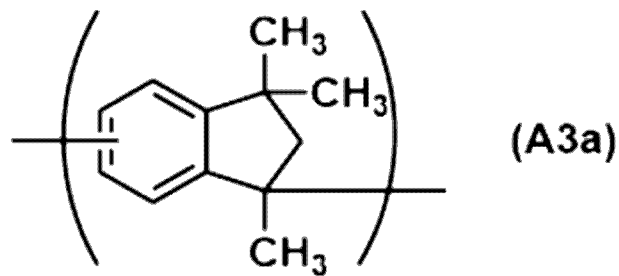
(所述通式 (A2a)、通式 (A2b) 中，Ra 與所述相同，X 表示烴基，Y 表示下述通式 (Y1)、通式 (Y2)、通式 (Y3)，U 為下述通式 (U1) 或下述通式 (U2)，且樹脂中的多個 U 分別包含一個以上的下述通式 (U1)、通式 (U2))

[化 7]



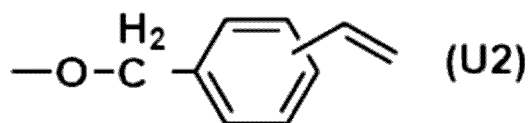
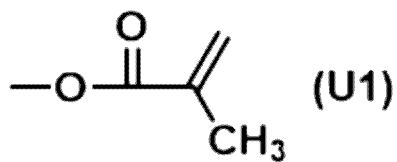
(式中，Z 表示脂環式基、芳香族基或雜環基)

[化 8]



(所述通式 (A3a)、通式 (A3b) 中，Ra 與所述相同，U 為下述通式 (U1) 或下述通式 (U2)，且樹脂中的多個 U 分別包含一個以上的下述通式 (U1)、通式 (U2))

[化 9]



【0015】 [6] 一種硬化性樹脂組成物，含有如所述[1]~[5]中任一項所述的硬化性樹脂 (A)。

【0016】 [7] 一種硬化物，是使如所述[6]所述的硬化性樹脂組成物發生硬化反應而獲得。

【0017】 [8] 一種清漆，是利用有機溶劑將如所述[6]所述的硬化性樹脂組成物稀釋而成。

【0018】 [9] 一種預浸體，具有增強基材、以及含浸於所述增強基材中的如所述[8]所述的清漆的半硬化物。

【0019】 [10] 一種電路基板，是將如所述[9]所述的預浸體及銅箔積層，並進行加熱壓接成型而獲得。

[發明的效果]

【0020】 本發明的硬化性樹脂可有助於反應性、耐熱性及低介電特性，因此由含有所述硬化性樹脂的硬化性樹脂組成物獲得的硬化物的耐熱性及低介電特性優異，而有用。

【圖式簡單說明】

無

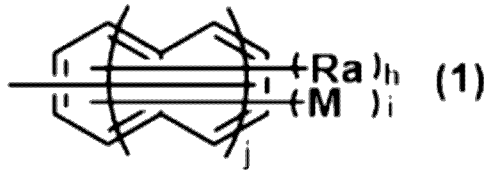
【實施方式】

【0021】 以下詳細說明本發明的實施方式。

【0022】 <硬化性樹脂（A）>

本實施方式的硬化性樹脂（A）的特徵在於含有下述通式（1）所表示的結構、以及後述的通式（2）所表示的結構此兩者。

[化 10]



【0023】 所述通式(1)中，Ra 分別獨立地為碳數 1~12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，M 為甲基丙烯酸酯氧基，h、i 分別獨立地表示 1~4 的整數，j 表示 0~2 的整數。再者，所述通式(1)中，Ra、M 只要鍵結於芳香族環上的任一位置即可，與碳原子的鍵結部位表示為芳香族環上的任一位置。

【0024】 所述通式(1)中，Ra 分別獨立地表示碳數 1~12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，較佳為碳數 1~4 的烷基、芳基或環烷基。藉由為所述碳數 1~12 的烷基等，後述的苯環、萘環及蒽環中的任一者的附近的平面性下降，結晶性下降，藉此溶劑溶解性提高，同時熔點變低，而成為較佳的態樣。另外，藉由具有所述 Ra，會成為立體阻礙，分子運動性變低，可獲得低介電損耗正切的硬化物。進而，所述 Ra 較佳為相對於交聯基 M 而位於鄰位。藉由至少一個所述 Ra 位於交聯基 M 的鄰位，由於所述 Ra 的立體阻礙，交聯基 M 的分子運動性進一步變低，可獲得介電損耗正切更低的硬化物，因此較佳。

【0025】 所述通式(1)中，M 為作為交聯基的甲基丙烯酸酯氧基。藉由於所述硬化性樹脂組成物中具有甲基丙烯酸酯氧基，可獲得與其他交聯基（例如乙烯基苄基醚基或二羥基苯基等）相比具有低

介電損耗正切的硬化物。

【0026】 再者，藉由具有所述甲基丙烯酸醯氧基而可獲得表現出低介電特性的硬化物的詳細理由雖不明確，但於先前使用的硬化性樹脂中所含的乙烯基苄基醚基等的情況下，於具有作為極性基的醚基且具有二羥基苯基的情況下，具有作為極性基的多個羥基，可推測如本發明的硬化性樹脂般，基於甲基丙烯酸醯氧基的酯基更有助於分子運動性低（若具有醚基或羥基等極性高的極性基，則存在介電常數或介電損耗正切變高的傾向）。

【0027】 另外，於交聯基為甲基丙烯酸醯氧基的情況下，於結構中包含甲基，因此推測立體阻礙變大，分子運動性進一步變低，可獲得介電損耗角正切更低的硬化物。另外，於交聯基為多個的情況下，交聯密度提高，耐熱性提高。

【0028】 所述通式（1）中， h 表示 1~4 的整數，較佳為 1~2 的整數，更佳為 2。藉由處於所述範圍內，反應性優異，而成為較佳的態樣。

【0029】 所述通式（1）中， i 表示 1~4 的整數，較佳為 1~2 的整數。藉由處於所述範圍內，確保了可撓性，而成為較佳的態樣。

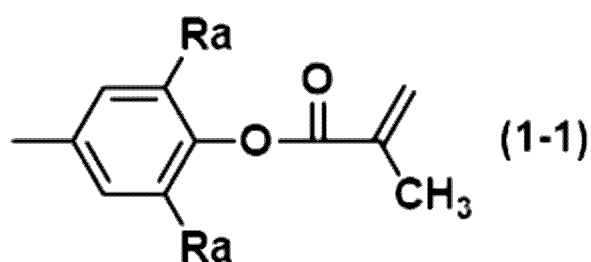
【0030】 所述通式（1）中， j 表示 0~2 的整數，即，於 j 為 0 的情況下為苯環，於 j 為 1 的情況下為萘環，於 j 為 2 的情況下為蔥環，較佳為 j 為 0 的苯環。藉由處於所述範圍內，溶劑溶解性優異，而成為較佳的態樣。

【0031】 另外，所述通式（1）中，較佳為芳香族環上的至少一

個 Ra 與 M 位於鄰位。藉由至少一個 Ra 位於 M 的鄰位，甲基丙烯酸酯氧基的分子運動性因 Ra 的立體阻礙而受到約束，與具有所述通式 (1) 所表示的結構的硬化性樹脂相比，介電損耗正切變低，而成為較佳的態樣。

【0032】 進而，所述通式 (1) 更佳為由下述通式 (1-1) 所表示。即，關於下述通式 (1-1) 中記載的結構式，所述通式 (1) 中，將 h 設為 2、j 設為 1，Ra 位於甲基丙烯酸酯氧基的兩側的鄰位，進而將芳香族環固定 (限定) 於苯環上。而且，具有此種下述通式 (1-1) 所表示的結構的硬化性樹脂與 Ra 僅位於單側的情況相比，甲基丙烯酸酯氧基的分子運動性進一步受到約束，介電損耗正切進一步變低，而成為較佳的態樣。

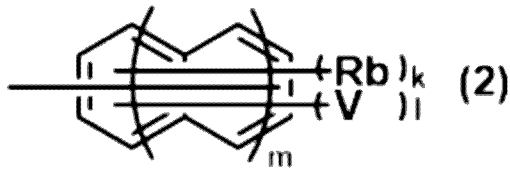
[化 11]



【0033】 所述通式 (1-1) 中，Ra 與所述通式 (1) 中的 Ra 共通。

【0034】 本實施方式的硬化性樹脂 (A) 的特徵在於含有所述通式 (1) 所表示的結構、以及下述通式 (2) 所表示的結構此兩者。

[化 12]



【0035】 所述通式（2）中，Rb 分別獨立地為氫原子、碳數 1～12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，V 為乙烯基，k 表示 0～4 的整數，l 表示 1～4 的整數，m 表示 0～2 的整數。再者，所述通式（2）中，Rb、V 只要鍵結於芳香族環上的任一位置即可，與碳原子的鍵結部位表示芳香族環上的任一位置。

【0036】 所述通式（2）中，Rb 分別獨立地為氫原子、碳數 1～12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基。

【0037】 所述通式（2）中，V 表示乙烯基，含芳香族乙烯基（本說明書中，所謂芳香族乙烯基，表示與芳香環直接鍵結的乙烯基）的化合物的自身反應性高，硬化反應充分進行。

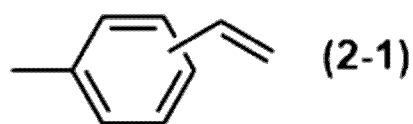
【0038】 所述通式（2）中，k 表示 0～4 的整數，較佳為 0～2 的整數。藉由處於所述範圍內，與甲基丙烯醯氧基的共聚性提高，而成為較佳的態樣。

【0039】 所述通式（2）中，l 表示 1～4 的整數，較佳為 1～2 的整數。藉由處於所述範圍內，耐熱性提高，而成為較佳的態樣。

【0040】 所述通式（2）中，m 表示 0～2 的整數，即，於 m 為 0 的情況下為苯環，於 m 為 1 的情況下為萘環，於 m 為 2 的情況下為蔥環，較佳為 m 為 0 的苯環。藉由處於所述範圍內，溶劑溶解性優異，而成為較佳的態樣。

【0041】 進而，所述通式（2）中，更佳為由下述通式（2-1）表示。即，關於下述通式（2-1）中所記載的結構式，所述通式（2）中，將 k 設為 1 且將 m 設為 1，而作為乙烯基苯。而且，具有此種下述通式（2-1）所表示的結構的硬化性樹脂的自身反應性尤其高，所獲得的硬化物的硬化反應充分進行，而成為較佳的態樣。

[化 13]

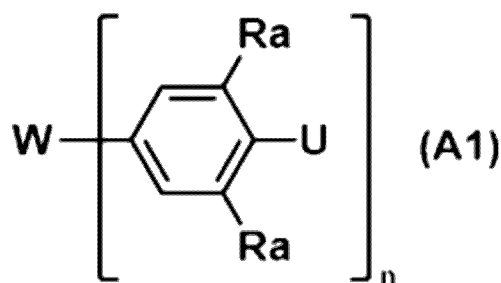


【0042】 本實施方式的硬化性樹脂（A）較佳為以 99：1～1：99 的莫耳比含有所述通式（1）所表示的結構及所述通式（2）所表示的結構，進而佳為 90：10～10：90。藉由所述通式（1）包含一個以上，所獲得的硬化物的交聯密度增加，耐熱性優異，而成為較佳的態樣。另外，藉由所述通式（2）包含一個以上，所獲得的硬化物充分硬化，耐熱性優異，而成為較佳的態樣。

【0043】 作為所述硬化性樹脂（A），若是下述通式（A1）～通式（A3）中的任一者所表示的樹脂，則就工業原料的獲取容易性而言，進而佳。

【0044】 <硬化性樹脂（A1）>

[化 14]



【0045】 所述通式 (A1) 中，W 為碳數 2~15 的烴，n 表示 3~5 的整數。

【0046】 所述通式 (A1) 中，W 為碳數 2~15 的烴，較佳為碳數 2~10 的烴。藉由所述碳數處於所述範圍內，所述硬化性樹脂 (A1) 成為低分子量體，與高分子量體的情況相比，交聯密度變高，所獲得的硬化物的玻璃轉移溫度變高，耐熱性優異，而成為較佳的態樣。再者，於所述碳數為 2 以上時，所獲得的硬化性樹脂成為高分子量體，與所述碳數未滿 2 的情況相比，所獲得的硬化物的交聯密度變低，除了容易形成膜等以外，成為處理性、可撓性、柔軟性及耐脆性優異的傾向，另外，於所述碳數為 15 以下時，所獲得的硬化性樹脂成為低分子量體，與所述碳數超過 15 的情況相比，所述硬化性樹脂 (A1) 中的交聯基 (甲基丙烯醯氧基) 所佔的比例變高，伴隨於此，交聯密度提高，所獲得的硬化物的耐熱性優異而較佳。

【0047】 作為所述烴，若為碳數 2~15 的烴，則並無特別限制，例如較佳為烷烴、烯烴、炔烴等脂肪族烴，可列舉包含芳基等的芳香族烴、脂肪族烴及芳香族烴組合而成的化合物等。

【0048】 所述脂肪族烴中，作為所述烷烴，例如可列舉：乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、環己烷等。作為所述烯烴，例如可列舉包含乙烯基、1-甲基乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基等的烯烴。

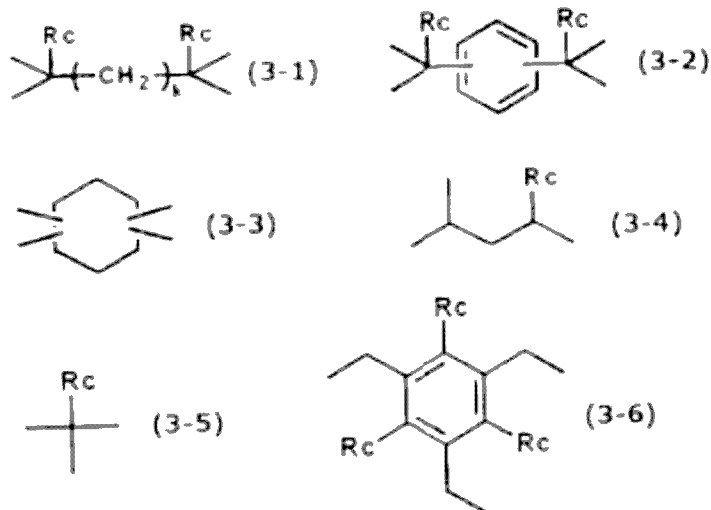
作為所述炔烴，例如可列舉包含乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基等的炔烴。

作為所述芳香族烴，例如可列舉包含苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等作為芳基的芳香族烴。

作為所述脂肪族烴及芳香族烴組合而成的化合物，例如可列舉包含苄基、苯基乙基、苯基丙基、甲苯基甲基、甲苯基乙基、甲苯基丙基、二甲苯基甲基、二甲苯基乙基、二甲苯基丙基、萘基甲基、萘基乙基、萘基丙基等的化合物。

【0049】 所述烴中，就可獲得極性低、具有低介電特性（低介電常數及低介電損耗正切）的硬化物的方面而言，較佳為僅包含碳原子及氫原子的脂肪族烴或芳香族烴、脂環式烴，其中較佳為極性非常小、工業上可採用的下述通式（3-1）～通式（3-6）般的烴，更佳為下述通式（3-1）、通式（3-4）等的脂肪族烴。再者，下述通式（3-1）中， k 表示 0～5 的整數，較佳為 0～3，下述通式（3-1）、通式（3-2）及通式（3-4）～通式（3-6）中的 R_c 較佳為由氫原子或甲基表示。

[化 15]

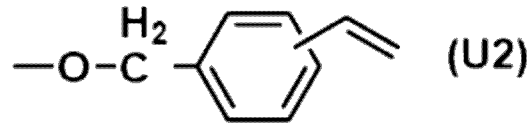
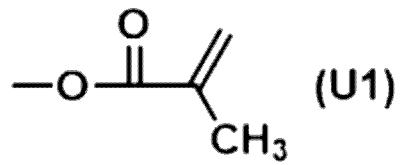


【0050】 所述通式 (A1) 中， n 為取代基數，表示 3~5 的整數，較佳為 3 或 4，更佳為 4。藉由所述 n 為所述範圍內，所述硬化性樹脂 (A1) 成為低分子量體，與高分子量體的情況相比，交聯密度變高，所獲得的硬化物的玻璃轉移溫度變高，耐熱性優異，而成為較佳的態樣。再者，於所述 n 為 3 以上時，所獲得的硬化物的交聯密度高，可獲得充分的耐熱性，因此較佳。另一方面，於所述 n 為 5 以下時，所述硬化物的交聯密度不會變得過高，因此除了容易形成膜等以外，處理性、可撓性、柔軟性及耐脆性優異而更佳。

【0051】 所述通式 (A1) 中， R_a 與所述通式 (1) 中的 R_a 共通。

【0052】 所述通式 (A1) 中， U 分別獨立地由下述通式 (U1) 或下述通式 (U2) 表示，且樹脂中所含的多個 U 分別包含一個以上的下述通式 (U1)、下述通式 (U2)。

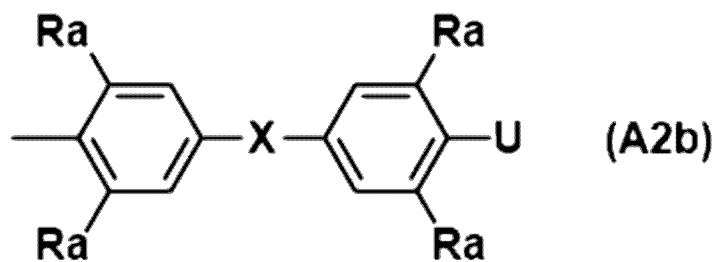
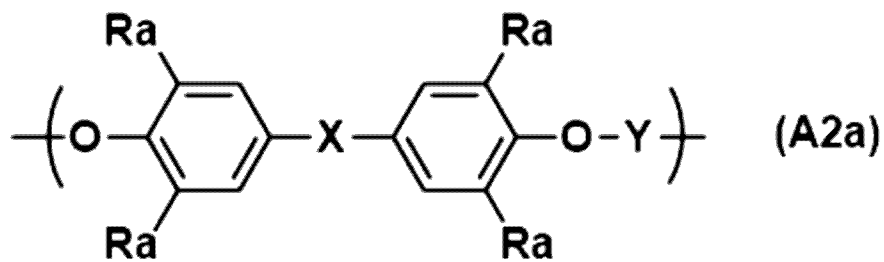
[化 16]



【0053】 樹脂中所含的 U 若分別包含一個以上的所述通式 (U1)、所述通式 (U2)，則每一分子的通式 (U1) 與通式 (U2) 的存在比率並無特別限制，亦可於同一分子中包含通式 (U1) 及通式 (U2)，其比率可適宜調整。

【0054】 <硬化性樹脂 (A2)>

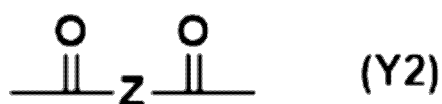
[化 17]



【0055】 硬化性樹脂 (A2) 具有所述重複單元 (A2a) 及末端結

構 (A2b)，所述通式 (A2a) 或通式 (A2b) 中，Ra 分別獨立地為碳數 1~12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，X 表示烴基，Y 表示下述通式 (Y1)~通式 (Y3) 中的任一者。

[化 18]



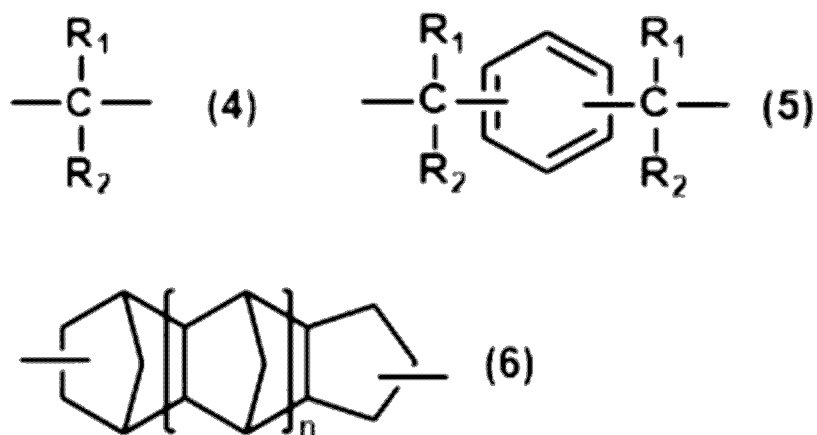
【0056】 所述通式 (Y1)~通式 (Y3) 中，Z 表示脂環式基、芳香族基或雜環基。

【0057】 硬化性樹脂 (A2) 藉由具有所述通式 (A2a) 所表示的重複單元及所述通式 (A2b) 所表示的末端結構，所述硬化性樹脂 (A2) 中所含的酯鍵或碳酸酯鍵與醚基等相比，分子運動性低，因此成為低介電特性 (尤其是低介電損耗正切)。另外，藉由於所述硬化性樹脂 (A2) 成分中具有後述的甲基丙烯醯氧基，所獲得的硬化物的耐熱性優異，進而藉由具有分子運動性低的酯鍵或碳酸酯鍵，可獲得不僅具有低介電特性、而且具有高玻璃轉移溫度的硬化物。

【0058】 所述通式 (A2a)、通式 (A2b) 中，X 只要為烴基即可，

就工業原料的獲取容易性而言，較佳為由下述通式(4)～通式(6)的結構所表示，尤其是就耐熱性與低介電特性的平衡良好的方面而言，更佳為下述通式(4)的結構。

[化 19]



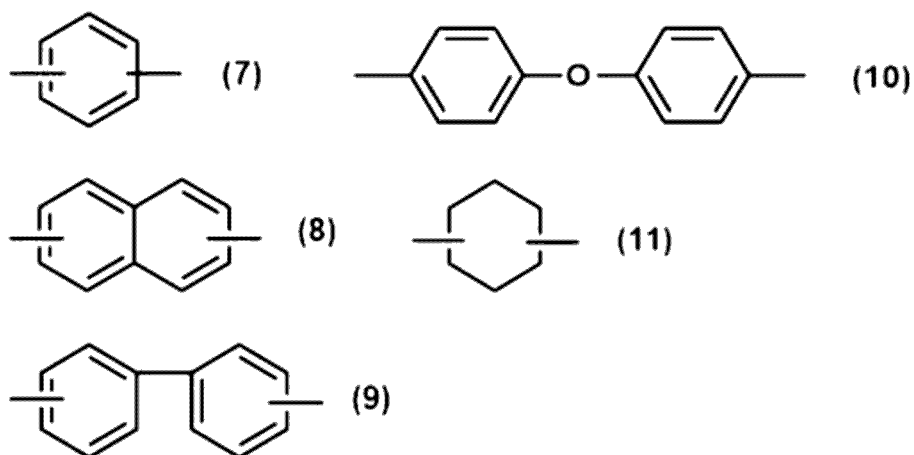
【0059】 所述通式(4)～通式(6)中， R_1 及 R_2 分別獨立地表示氫原子、碳數1～12的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，或者 R_1 及 R_2 可共同鍵結而形成環狀骨架。 n 表示0～2的整數，較佳為0～1的整數。藉由 n 處於所述範圍內，成為高耐熱性，而成為較佳的態樣。

【0060】 所述通式(A2a)中， Y 表示所述通式(Y1)、通式(Y2)或通式(Y3)，就耐熱性的觀點而言，較佳為所述通式(Y1)。

【0061】 所述通式(Y1)、通式(Y2)中，為了獲得高耐熱性的硬化物， Z 表示脂環式基、芳香族基或雜環基，較佳為下述通式(7)～通式(11)所表示的結構，尤其是就成本方面與耐熱性的

觀點而言，進而佳為下述通式（7）的結構（苯環）。

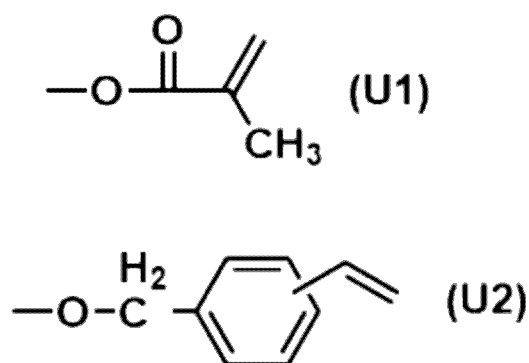
[化 20]



【0062】 所述通式（A2a）、通式（A2b）中，Ra 與所述通式（1）中的 Ra 共通。

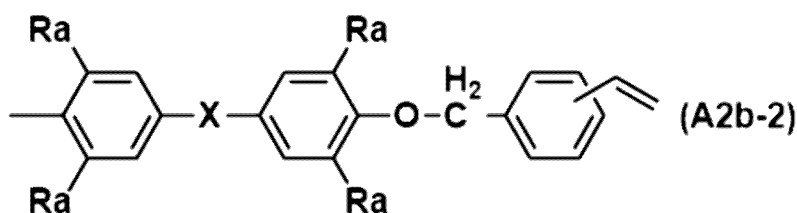
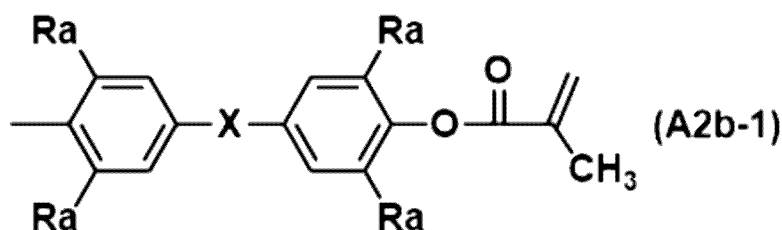
【0063】 所述通式（A2b）中，U 由下述通式（U1）或下述通式（U2）表示，且樹脂中所含的多個 U 分別包含一個以上的下述通式（U1）、下述通式（U2）。

[化 21]



【0064】 再者，所謂「樹脂中所含的多個 U 分別包含一個以上的下述通式 (U1)、下述通式 (U2)」，是指樹脂中分別包含至少一個下述通式 (A2b-1) 或下述通式 (A2b-2) 所表示的末端結構。

[化 22]



【0065】 樹脂中所含的 U 若分別包含一個以上的所述通式 (U1)、所述通式 (U2)，則每一分子的通式 (U1)、通式 (U2) 的存在比率並無特別限制，亦可於同一分子中包含通式 (U1) 及通式 (U2)，其比率可適宜調整。

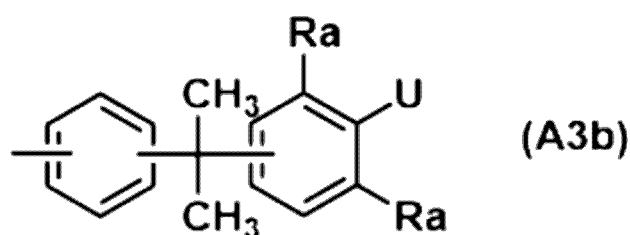
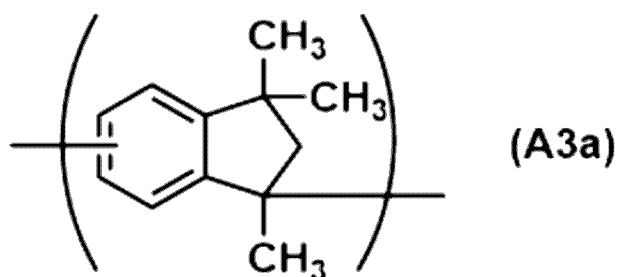
【0066】 所述硬化性樹脂 (A2) 的特徵在於具有所述通式 (A2a) 所表示的重複單元及所述通式 (A2b) 所表示的末端結構，若為不損害所述硬化性樹脂 (A2) 的特性的範圍，則亦可包含其他重複單元 (結構)。

【0067】 所述硬化性樹脂 (A2) 的重量平均分子量 (Mw) 較佳為 500~50000，更佳為 1000~10000，進而佳為 1500~5000。若

為所述範圍內，則溶劑溶解性提高，加工作業性良好，而較佳。

【0068】 <硬化性樹脂 (A3)>

[化 23]



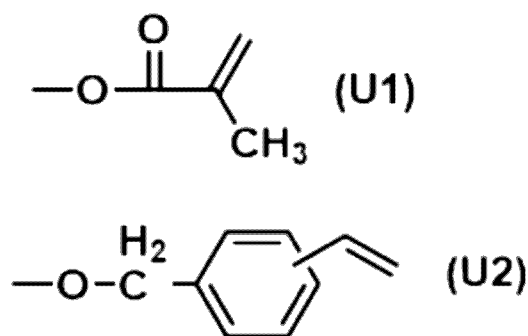
【0069】 所述硬化性樹脂 (A3) 具有所述重複單元 (A3a) 及末端結構 (A3b)，所述通式 (A3b) 中，Ra 分別獨立地表示碳數 1 ~ 12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基。

【0070】 藉由所述通式 (A3a) 具有二氫茛骨架，可於所述硬化性樹脂 (A3) 的結構中導入耐熱性及介電特性的平衡優異的脂環式結構，使用所述硬化性樹脂 (A3) 而製造的硬化物的耐熱性及介電特性 (尤其是低介電損耗正切) 的平衡優異，另外，藉由於末端結構 (A3b) 中具有後述的甲基丙烯醯氧基，立體阻礙變大，可顯現出更低的介電特性。

【0071】 所述通式 (A3b) 中，Ra 與所述通式 (1) 中的 Ra 共通。

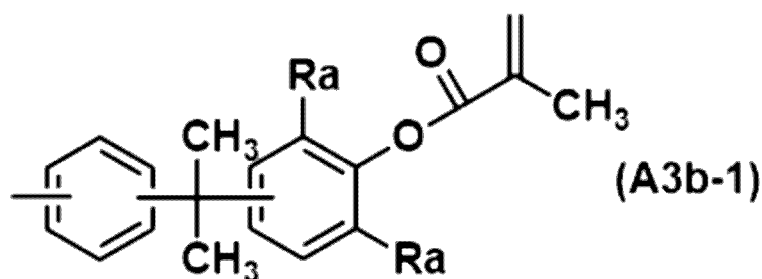
【0072】 所述通式 (A3b) 中，U 由下述通式 (U1) 或下述通式 (U2) 表示，且樹脂中所含的多個 U 分別包含一個以上的下述通式 (U1)、下述通式 (U2)。

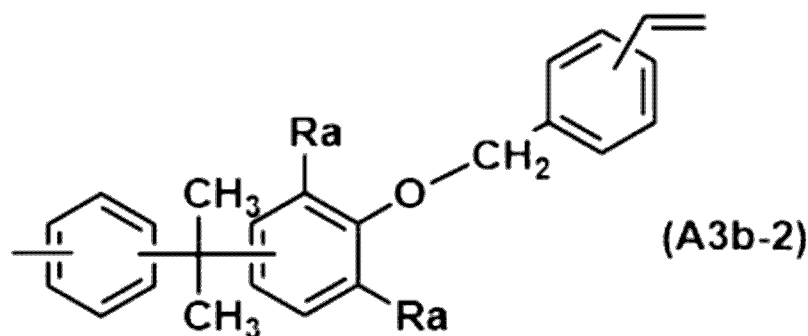
[化 24]



【0073】 再者，所謂「樹脂中所含的多個 U 分別包含一個以上的下述通式 (U1)、下述通式 (U2)」，是指樹脂中分別包含至少一個下述通式 (A3b-1) 或下述通式 (A3b-2) 所表示的末端結構。

[化 25]





【0074】 樹脂中所含的 U 若分別包含一個以上的所述通式 (U1)、所述通式 (U2)，則每一分子的通式 (U1)、通式 (U2) 的存在比率並無特別限制，亦可於同一分子中包含通式 (U1) 及通式 (U2)，其比率可適宜調整。

【0075】 所述硬化性樹脂 (A2) 的特徵在於具有所述通式 (A2a) 所表示的重複單元及所述通式 (A2b) 所表示的末端結構，若為不損害所述硬化性樹脂 (A2) 的特性的範圍，則亦可包含其他重複單元 (結構)。

【0076】 所述硬化性樹脂 (A3) 的重量平均分子量 (Mw) 較佳為 500~50000，更佳為 1000~10000，進而佳為 1500~5000。若為所述範圍內，則溶劑溶解性提高，加工作業性良好，進而所獲得的硬化物的可撓性或柔軟性優異，因此較佳。

【0077】 再者，本發明的硬化性樹脂 (A) 較佳為選自由所述硬化性樹脂 (A1)~硬化性樹脂 (A3) 所組成的群組中的一種。

【0078】 <硬化性樹脂 (A) 的製造方法>

本實施方式的硬化性樹脂 (A) 並無特別限制，可適宜利用

現有公知的方法來製造。例如，可藉由如下方法、即、使含苯酚基的樹脂與甲基丙烯酸化合物（本說明書中，所謂甲基丙烯酸化合物，表示甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酐或甲基丙烯醯氯）及芳香族乙烯基化合物於有機溶劑中、於酸性觸媒或鹼性觸媒的存在下發生反應的方法而獲得。

【0079】 以下，作為本實施方式的硬化性樹脂（A）的具體的實施例，分為硬化性樹脂（A1）及硬化性樹脂（A2）與硬化性樹脂（A3）進行說明。

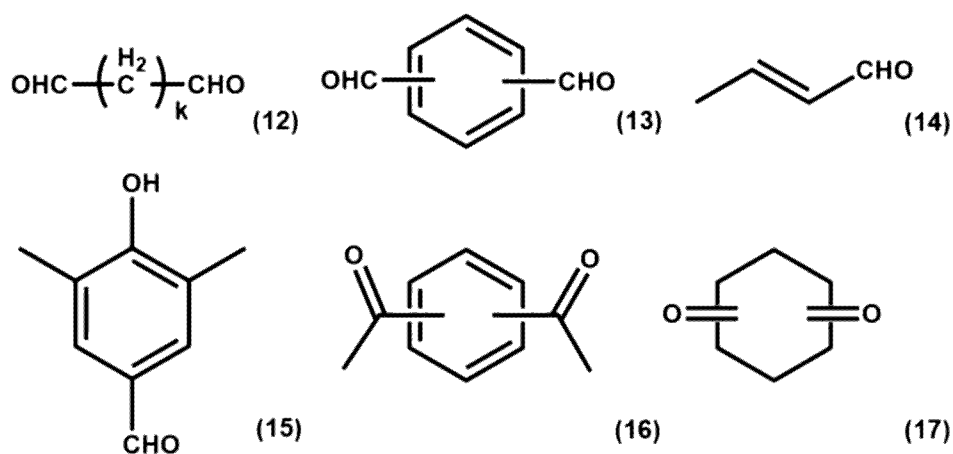
<硬化性樹脂（A1）的製造方法>

首先，對硬化性樹脂（A1）的製造方法進行說明。硬化性樹脂（A1）例如可藉由包括以下的步驟（I-a）及步驟（I-b）的方法而獲得。

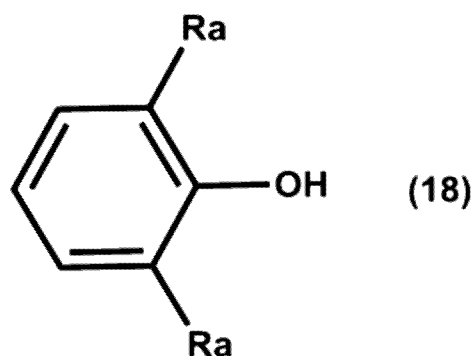
【0080】 <步驟（I-a）>

步驟（I-a）中，將下述通式（12）～通式（17）所表示的醛化合物或酮化合物與下述通式（18）所表示的苯酚或其衍生物混合，於酸觸媒的存在下進行反應，藉此可獲得作為硬化性樹脂（A1）的原料（前驅物）的中間體酚化合物。再者，下述通式（12）～通式（18）中，k表示0～5的整數，Ra表示碳數1～12的烷基、芳基、芳烷基或環烷基。

[化 26]



[化 27]



【0081】 作為所述醛化合物或酮化合物（以下，有時稱為「化合物（a）」）的具體例，所述醛化合物可列舉：甲醛、乙醛、丙醛、三甲基乙醛（pivalaldehyde）、丁醛、戊醛（pentanal）、己醛、三噁烷、環己醛、二苯基乙醛、乙基丁醛、苯甲醛、乙醛酸（glyoxylic acid）、5-降冰片烯-2-羧醛、丙二醛（malondialdehyde）、丁二醛（succindialdehyde）、柳醛、萘醛（naphthaldehyde）、乙二醛（glyoxal）、戊二醛（glutaraldehyde）、巴豆醛、鄰苯二甲醛（phthalaldehyde）等。所述醛化合物中，就工業上容易獲取的方

面而言，較佳為乙二醛、戊二醛、巴豆醛、鄰苯二甲醛等。另外，作為所述酮化合物，較佳為環己二酮、二乙醯苯，其中，就工業上容易獲取的方面而言，更佳為環己二酮。所述化合物（a）於其使用時，不限定於僅一種，亦可併用兩種以上。

【0082】 另外，作為所述苯酚或其衍生物（以下，有時稱為「化合物（b）」），並無特別限定，具體而言，可列舉：2,6-二甲酚（2,6-二甲基苯酚）、2,3,6-三甲基苯酚、2,6-第三丁基苯酚、2,6-二苯基苯酚、2,6-二環己基苯酚、2,6-二異丙基苯酚等。該些苯酚或其衍生物可分別單獨使用，亦可併用兩種以上。其中，使用例如 2,6-二甲酚之類的相對於酚性羥基在鄰位被烷基取代的化合物成為更佳的態樣。其中，若立體阻礙過大，則亦擔心阻礙中間體酚化合物合成時的反應性的情況，因此較佳為使用例如具有甲基、乙基、異丙基、環己基或苄基的化合物（b）。

【0083】 於本實施方式中使用的中間體酚化合物的製造方法中，藉由以所述化合物（b）相對於所述化合物（a）的莫耳比（化合物（b）/化合物（a））較佳為 0.1~10、更佳為 0.2~8 裝入所述化合物（a）與所述化合物（b），且於酸觸媒存在下使其反應，可獲得所述中間體酚化合物。

【0084】 對於所述反應中所使用的酸觸媒，例如可列舉：磷酸、鹽酸、硫酸之類的無機酸、草酸、苯磺酸、甲苯磺酸、甲磺酸、氟甲磺酸等有機酸、活性白土、酸性白土、二氧化矽氧化鋁、沸石、強酸性離子交換樹脂之類的固體酸、雜多酸等，但較佳為使

用作為反應後藉由利用鹼的中和及利用水的清洗可簡單去除的均相系觸媒的無機酸、草酸、苯磺酸、甲苯磺酸、甲磺酸、氟甲磺酸。

【0085】 關於所述酸觸媒的調配量，相對於最初裝入的作為原料的所述化合物（a）及所述化合物（b）的總量 100 質量份，將酸觸媒以 0.001 質量份～40 質量份的範圍進行調配，但就處理性以及經濟性的方面而言，較佳為 0.001 質量份～25 質量份。

【0086】 所述反應溫度通常只要為 30°C～150°C的範圍即可，但為了抑制異構體結構的生成，避免熱分解等副反應，獲得高純度的中間體酚化合物，較佳為 60°C～120°C。

【0087】 作為所述反應時間，由於反應無法於短時間內完全進行，另外若設為長時間則會發生生成物的熱分解反應等副反應，因此於所述反應溫度條件下，通常為合計 0.5 小時～24 小時的範圍，較佳為合計 0.5 小時～15 小時的範圍。

【0088】 於所述中間體酚化合物的製造方法中，由於苯酚或其衍生物兼作溶劑，因此可未必一定使用其他溶劑，但亦可使用溶劑。

【0089】 作為為了合成所述中間體酚化合物而使用的有機溶媒，可列舉：丙酮、甲基乙基酮（methyl ethyl ketone，MEK）、甲基異丁基酮、環己酮、苯乙酮等酮類、2-乙氧基乙醇、甲醇、異丙醇等醇類、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、N-甲基-2-吡咯啉酮、乙腈、環丁砜等非質子性溶媒、二噁烷、四氫呋喃等環狀醚類、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯類、苯、甲苯、

二甲苯等芳香族系溶媒等，另外該些可單獨使用，亦可混合使用。

【0090】 作為所述中間體酚化合物的羥基當量（酚當量），就耐熱性的觀點而言，較佳為 80 g/eq～500 g/eq，更佳為 100 g/eq～300 g/eq。再者，中間體酚化合物的羥基當量（酚當量）藉由滴定法算出，是指依據日本工業標準（Japanese Industrial Standards, JIS）K0070 的中和滴定法。

【0091】 <步驟（I-b）>

步驟（I-b）中，可藉由於鹼性觸媒或酸性觸媒的存在下使所述中間體酚化合物與甲基丙烯酸酐、甲基丙烯醯氯以及氯甲基苯乙烯反應等公知的方法而獲得含有甲基丙烯醯氧基及乙炔基苄基此兩者的結構的硬化性樹脂（A1）。

【0092】 所述甲基丙烯酸酐、或甲基丙烯醯氯可分別單獨使用，亦可混合使用。

【0093】 作為所述鹼性觸媒，具體而言，可列舉：二甲基胺基吡啶、溴化四丁基銨（Tetrabutylammonium Bromide, TBAB）、鹼土金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸鹽及鹼金屬氫氧化物等。作為所述酸性觸媒，具體而言，可列舉硫酸、甲磺酸等。尤其是二甲基胺基吡啶就觸媒活性的方面而言優異。

【0094】 例如，可列舉如下方法：相對於所述中間體酚化合物中所含的羥基 1 莫耳，添加以合計計為 1 莫耳～10 莫耳的所述甲基丙烯酸酐、氯甲基苯乙烯，一次性添加或緩緩添加 0.01 莫耳～0.2 莫耳的鹼性觸媒，同時於 30°C～150°C 的溫度下使其反應 1 小時～

40 小時。

【0095】 另外，於與所述甲基丙烯酸酐及氯甲基苯乙烯反應時，併用有機溶媒，藉此可提高硬化性樹脂（A1）的合成時的反應速度。作為此種有機溶媒，並無特別限定，例如可列舉：丙酮、甲基乙基酮（MEK）等酮類、甲醇、乙醇、1-丙醇、異丙醇、1-丁醇、第二丁醇、第三丁醇等醇類、甲基溶纖劑、乙基溶纖劑等溶纖劑類、四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,3-二噁烷、二乙氧基乙烷等醚類、乙腈、二甲基亞砷、二甲基甲醯胺等非質子性極性溶媒、甲苯等。該些有機溶媒分別可單獨使用，另外，為了調整極性，亦可適宜併用兩種以上。

【0096】 於與所述甲基丙烯酸酐等的反應結束後，將反應生成物再沈澱於不良溶媒中，然後於不良溶媒中於 20°C~100°C 的溫度下將析出物攪拌 0.1 小時~5 小時，於進行減壓過濾後，將析出物於 40°C~80°C 的溫度下乾燥 1 小時~10 小時，藉此可獲得作為目標的硬化性樹脂（A1）。作為不良溶媒，可列舉己烷等。

【0097】 <硬化性樹脂（A2）的製造方法>

其次，對硬化性樹脂（A2）的製造方法進行說明。硬化性樹脂（A2）例如可藉由界面聚合法等於有機溶媒中發生反應的方法、或者熔融聚合等於熔融狀態下發生反應的方法等而獲得。

【0098】 <界面聚合法>

作為所述界面聚合法，可列舉如下方法：將使二元羧酸鹵化物及作為末端結構的反應性基（甲基丙烯酸醯氧基、乙基苄基）

導入中使用的反應性基導入劑溶解於與水不相容的有機溶媒中而得的溶液（有機相）混合至含有二元酚、聚合觸媒及抗氧化劑的鹼水溶液（水相）中，於 50°C 以下的溫度下一邊攪拌 1 小時～8 小時一邊進行聚合反應。

另外，作為其他的所述界面聚合法，可列舉如下方法等：於將使作為末端結構的反應性基導入中使用的反應性基導入劑溶解於與水不相容的有機溶媒中而得的溶液（有機相）混合至含有二元酚、聚合觸媒及抗氧化劑的鹼水溶液（水相）的過程中，吹入光氣，於 50°C 以下的溫度下一邊攪拌 1 小時～8 小時一邊進行聚合反應。

【0099】 作為有機相中使用的有機溶媒，較佳為與水不相容且溶解聚芳酯的溶媒。作為此種溶媒，可列舉：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、鄰二氯苯、間二氯苯、對二氯苯等氯系溶媒、甲苯、苯、二甲苯等芳香族系烴、或者四氫呋喃等，就於製造上容易使用的方面而言，較佳為二氯甲烷。

【0100】 作為水相中使用的鹼水溶液，可列舉氫氧化鈉的水溶液及氫氧化鉀的水溶液。

【0101】 抗氧化劑用於防止二元酚成分的氧化。作為抗氧化劑，例如可列舉：亞硫酸氫鈉、L-抗壞血酸、異抗壞血酸、兒茶酚、生育酚、丁基羥基苯甲醚。其中，就水溶性優異的方面而言，較佳為亞硫酸氫鈉。

【0102】 作為聚合觸媒，例如可列舉：三-正丁基苄基銨鹵化物、四-正丁基銨鹵化物、三甲基苄基銨鹵化物、三乙基苄基銨鹵化物等四級銨鹽；以及三-正丁基苄基磷鹵化物、四-正丁基磷鹵化物、三甲基苄基磷鹵化物、三乙基苄基磷鹵化物等四級磷鹽。其中，就可獲得分子量高、酸價低的聚合物的方面而言，較佳為三-正丁基苄基銨鹵化物、三甲基苄基銨鹵化物、四-正丁基銨鹵化物、三-正丁基苄基磷鹵化物、四-正丁基磷鹵化物。

【0103】 作為所述聚合觸媒的添加量，相對於聚合中使用的二元酚的莫耳數，較佳為 0.01 mol%~5.0 mol%，更佳為 0.1 mol%~1.0 mol%。再者，若聚合觸媒的添加量為 0.01 mol%以上，則可獲得聚合觸媒的效果，聚芳酯樹脂的分子量變高，因此較佳。另一方面，於為 5.0 mol%以下的情況下，二價芳香族羧酸鹵化物的水解反應得到抑制，聚芳酯樹脂的分子量變高而較佳。

【0104】 作為二元酚，例如可列舉：2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,6-二甲基苯基)丙烷、2,2-雙(3-甲基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5,6-三甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-2,3,6-三甲基苯基)丙烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)甲烷、雙(4-羥基-3,6-二甲基苯基)甲烷、雙(4-羥基-3-甲基苯基)甲烷、雙(4-羥基-3,5,6-三甲基苯基)甲烷、雙(4-羥基-2,3,6-三甲基苯基)甲烷、1,1-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-1-苯基乙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丁烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)二苯基甲烷、2,2-雙(4-羥基-3-異丙基苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)乙烷、

1,3-雙(2-(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-2-丙基)苯、1,4-雙(2-(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-2-丙基)苯、1,1-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)環己烷、2,2-雙(2-羥基-5-聯苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3-環己基-6-甲基苯基)丙烷等。

【0105】 作為二元羧酸鹵化物，例如可列舉：對苯二甲酸鹵化物、間苯二甲酸鹵化物、鄰苯二甲酸鹵化物、聯苯甲酸鹵化物、聯苯基-4,4'-二羧酸鹵化物、1,4-萘二羧酸鹵化物、2,3-萘二羧酸鹵化物、2,6-萘二羧酸鹵化物、2,7-萘二羧酸鹵化物、1,8-萘二羧酸鹵化物、1,5-萘二羧酸鹵化物、二苯醚-2,2'-二羧酸鹵化物、二苯醚-2,3'-二羧酸鹵化物、二苯醚-2,4'-二羧酸鹵化物、二苯醚-3,3'-二羧酸鹵化物、二苯醚-3,4'-二羧酸鹵化物、二苯醚-4,4'-二羧酸鹵化物、1,4-環己烷二羧酸鹵化物、1,3-環己烷二羧酸鹵化物等。

【0106】 硬化性樹脂(A2)含有甲基丙烯酸醯氧基及乙烯基苄基此兩者的結構，但為了導入所述反應性基(甲基丙烯酸醯氧基、乙烯基苄基)，可使用反應性基導入劑。作為所述反應性基導入劑，例如可使甲基丙烯酸酐、甲基丙烯酸醯氯等與氯甲基苯乙烯反應。藉由使該些反應，可向硬化性樹脂中導入反應性基，另外，成為低介電常數、低介電損耗正切，而成為較佳的態樣。

【0107】 所述甲基丙烯酸酐、或甲基丙烯酸醯氯可分別單獨使用，亦可混合使用。

【0108】 <熔融聚合法>

作為所述熔融聚合法，可列舉：將作為原料的二元酚乙醯化後，將乙醯化的二元酚與二元羧酸進行脫乙酸聚合的方法；或者使二元酚與碳酸酯進行酯交換反應的方法。

【0109】 於乙醯化反應中，向反應容器中投入芳香族二羧酸成分、二元酚成分及乙酸酐。然後，進行氮置換，於惰性環境下、 $100^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$ 、較佳為 $120^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 的溫度下，於常壓或加壓下攪拌 5 分鐘 \sim 8 小時、較佳為 30 分鐘 \sim 5 小時。乙酸酐相對於二元酚成分的羥基的莫耳比較佳為設為 1.00 \sim 1.20。

【0110】 所謂脫乙酸聚合反應，是指使乙醯化的二元酚與二元羧酸反應並進行縮聚的反應。於脫乙酸聚合反應中，於 240°C 以上、較佳為 260°C 以上、更佳為 220°C 以上的溫度、500 Pa 以下、較佳為 260 Pa 以下、更佳為 130 Pa 以下的減壓度下保持 30 分鐘以上並進行攪拌。於溫度為 240°C 以上的情況下，於減壓度為 500 Pa 以下的情況下，或者於保持時間為 30 分鐘以上的情況下，脫乙酸反應充分進行，除了可減少所獲得的聚芳酯樹脂中的乙酸量以外，還可縮短整體的聚合時間，或者抑制聚合物色調的惡化。

【0111】 於乙醯化反應及脫乙酸聚合反應中，較佳為視需要使用觸媒。作為觸媒，例如可列舉：四丁基鈦酸酯等有機鈦酸化合物；乙酸鋅；乙酸鉀等鹼金屬鹽；乙酸鎂等鹼土金屬鹽；三氧化錒；羥基丁基氧化錫、辛酸錫等有機錫化合物；N-甲基咪唑等雜環化合物。相對於所獲得的聚芳酯樹脂的全部單體成分，觸媒的添加量通常為 1.0 莫耳%以下，更佳為 0.5 莫耳%以下，進而佳為 0.2

莫耳%以下。

【0112】 於酯交換反應中，於 120°C ~ 260°C、較佳為 160°C ~ 200°C 的溫度下、於常壓 ~ 1 Torr 的壓力下反應 0.1 小時 ~ 5 小時、較佳為 0.5 小時 ~ 6 小時。

【0113】 作為酯交換反應的觸媒，例如可較佳地使用鋅、錫、鋇、鉛的鹽，該些可單獨使用或組合使用。作為酯交換觸媒，具體而言，可使用乙酸鋅、苯甲酸鋅、2-乙基己酸鋅、氯化錫 (II)、氯化錫 (IV)、乙酸錫 (II)、乙酸錫 (IV)、二月桂酸二丁基錫、二丁基氧化錫、二丁基二甲醇錫、乙醯丙酮鋇、羥乙酸鋇、四丁醇鋇、乙酸鉛 (II)、乙酸鉛 (IV) 等。該些觸媒相對於二元酚的合計 1 莫耳，以 0.000001 莫耳% ~ 0.1 莫耳% 的比率、較佳為 0.00001 莫耳% ~ 0.01 莫耳% 的比率使用。

【0114】 作為二元酚，同樣地可使用所述界面聚合法中的二元酚。

【0115】 作為二元羧酸，例如可列舉：對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、聯苯甲酸、聯苯基-4,4'-二羧酸、1,4-萘二羧酸、2,3-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、2,7-萘二羧酸、1,8-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸、二苯醚-2,2'-二羧酸、二苯醚-2,3'-二羧酸、二苯醚-2,4'-二羧酸、二苯醚-3,3'-二羧酸、二苯醚-3,4'-二羧酸、二苯醚-4,4'-二羧酸、1,4-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸等。

【0116】 作為碳酸酯，例如可列舉：碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、碳酸雙(氯苯基)酯、碳酸間羥甲苯酯、碳酸二萘酯、碳酸雙(二苯

基)酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丁酯、碳酸二環己酯等。

【0117】 硬化性樹脂 (A2) 含有甲基丙烯醯氧基及乙烯基苄基此兩者的結構，但為了導入所述反應性基 (甲基丙烯醯氧基、乙烯基苄基)，可使用反應性基導入劑，作為所述反應性基導入劑，可同樣地使用所述界面聚合法中的反應性基導入劑。

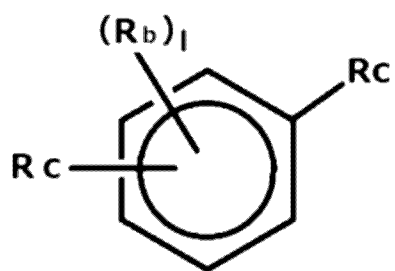
【0118】 <硬化性樹脂 (A3) 的製造方法>

最後，對硬化性樹脂 (A3) 的製造方法進行說明。硬化性樹脂 (A3) 例如可藉由包括以下的步驟 (II-a) 及步驟 (II-b) 的方法而獲得。

【0119】 <步驟 (II-a)>

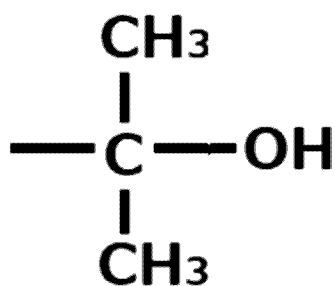
步驟 (II-a) 中，藉由使下述通式 (19) 的化合物與下述通式 (22-1) ~ 通式 (22-3) 中的任一者的化合物於酸觸媒的存在下反應，可獲得作為硬化性樹脂 (A3) 的原料 (前驅物) 的中間體酚化合物。再者，下述通式 (19) 中， R_c 分別獨立地表示選自由下述通式 (20) 及通式 (21) 所組成的群組中的一價官能基，兩個 R_c 中的至少一個 R_c 的鄰位為氫原子， R_b 表示碳數 1~12 的烷基、芳基、芳烷基或環烷基， l 表示 0~4 的整數。

[化 28]



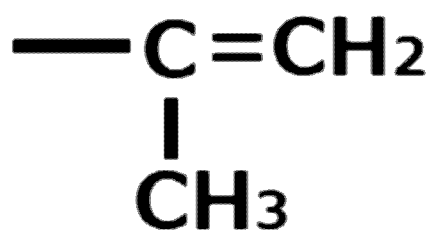
(1 9)

[化 29]



(2 0)

[化 30]

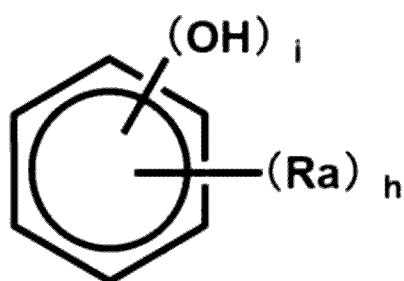


(2 1)

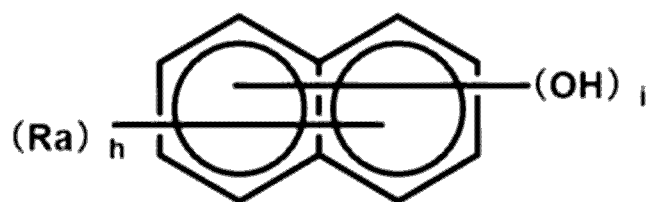
【0120】 下述通式 (22-1) 為所述通式 (1) 中的 j 為 0 的情況，

即，具有二氫茛骨架的硬化性樹脂為苯環的情況， i 較佳為 1 或 2， i 更佳為 1。另外，下述通式 (22-2) 為所述通式 (1) 中的 j 為 1 的情況，即萘環的情況， i 較佳為 1 或 2， i 更佳為 1。另外，下述通式 (22-3) 為所述通式 (1) 中的 j 為 2 的情況，即蔥環的情況， i 較佳為 1 或 2， i 更佳為 1。藉由具有二氫茛骨架的硬化性樹脂具有羥基（酚性羥基），能夠於結構中的末端導入酚性羥基，而成為較佳的態樣。再者， Ra 及 h 分別為表示與所述相同者的苯酚或其衍生物，藉由使所述通式 (19) 的化合物與下述通式 (22-1) ~ 通式 (22-3) 中的任一化合物於酸觸媒存在下反應，可獲得下述通式 (23) 所表示的中間體酚化合物。再者，下述通式 (23) 中的 Ra 、 h 及 i 表示與所述相同者， n 表示重複單元。另外，下述通式 (23) 例示了所述通式 (1) 中的 j 為 0 的情況，即，苯環的情況。

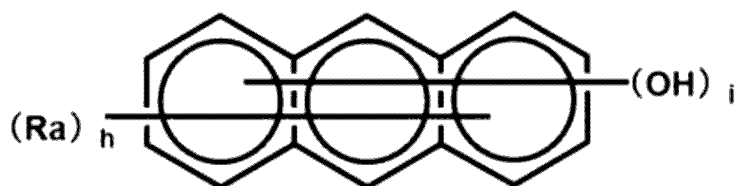
[化 31]



(22-1)

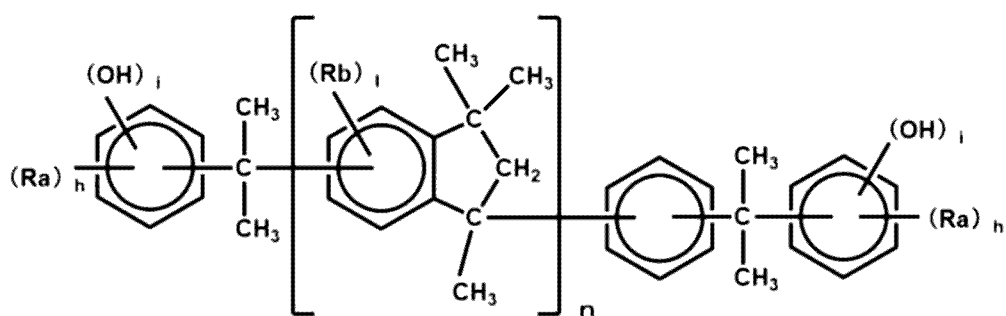


(2 2 - 2)



(2 2 - 3)

[化 32]



(2 3)

【0121】 所述通式 (23) 的重量平均分子量 (Mw) 較佳為 500 ~ 50000, 更佳為 1000 ~ 10000, 進而佳為 1500 ~ 5000。若為所述範圍內, 則溶劑溶解性提高, 加工作業性良好, 進而所獲得的硬化物的可撓性或柔軟性優異, 因此較佳。

【0122】 本發明中所使用的所述通式 (19) 所表示的化合物 (以下為「化合物 (c)」) 並無特別限定, 典型而言, 使用對二異丙烯

基苯及間二異丙烯基苯、對雙(α -羥基異丙基)苯(α,α' -二羥基-1,3-二異丙基苯)及間雙(α -羥基異丙基)苯(α,α' -二羥基-1,3-二異丙基苯)、對雙(α -氯異丙基)苯及間雙(α -氯異丙基)苯、1-(α -羥基異丙基)-3-異丙烯基苯、1-(α -羥基異丙基)-4-異丙烯基苯或者該些的混合物。另外，亦可使用該些化合物的核烷基取代體，例如二異丙烯基甲苯及雙(α -羥基異丙基)甲苯等，進而亦可使用核鹵素取代體，例如氯二異丙烯基苯及氯雙(α -羥基異丙基)苯等。

【0123】 除此以外，作為所述化合物(c)，例如可例示：2-氯-1,4-二異丙烯基苯、2-氯-1,4-雙(α -羥基異丙基)苯、2-溴-1,4-二異丙烯基苯、2-溴-1,4-雙(α -羥基異丙基)苯、2-溴-1,3-二異丙烯基苯、2-溴-1,3-雙(α -羥基異丙基)苯、4-溴-1,3-二異丙基苯、4-溴-1,3-雙(α -羥基異丙基)苯、5-溴-1,3-二異丙烯基苯、5-溴-1,3-雙(α -羥基異丙基)苯、2-甲氧基-1,4-二異丙烯基苯、2-甲氧基-1,4-雙(α -羥基異丙基)苯、5-乙氧基-1,3-二異丙烯基苯、5-乙氧基-1,3-雙(α -羥基異丙基)苯、2-苯氧基-1,4-二異丙烯基苯、2-苯氧基-1,4-雙(α -羥基異丙基)苯、2,4-二異丙烯基苯硫醇、2,4-雙(α -羥基異丙基)苯硫醇、2,5-二異丙烯基苯硫醇、2,5-雙(α -羥基異丙基)苯硫醇、2-甲硫基-1,4-二異丙烯基苯、2-甲硫基-1,4-雙(α -羥基異丙基)苯、2-苯硫基-1,3-二異丙烯基苯、2-苯硫基-1,3-雙(α -羥基異丙基)苯、2-苯基-1,4-二異丙烯基苯、2-苯基-1,4-雙(α -羥基異丙基)苯、2-環戊基-1,4-二異丙烯基苯、2-環戊基-1,4-雙(α -羥基異丙基)苯、5-萘基-1,3-二異丙烯基苯、5-萘基-1,3-雙(α -羥基異丙基)苯、2-甲基-1,4-二異丙烯基

苯、2-甲基-1,4-雙(α -羥基異丙基)苯、5-丁基-1,3-二異丙烯基苯、5-丁基-1,3-雙(α -羥基異丙基)苯、5-環己基-1,3-二異丙烯基苯、5-環己基-1,3-雙(α -羥基異丙基)苯等。

【0124】 作為所述化合物(c)中所含的取代基，並無特別限定，可使用所述例示的化合物，但於立體阻礙大的取代基的情況下，與立體阻礙小的取代基相比，不易發生所獲得的中間體酚化合物彼此的堆積，不易引起中間體酚化合物彼此的結晶化，即，中間體酚化合物的溶劑溶解性提高，而成為較佳的態樣。

【0125】 另外，作為所述通式(22-1)～通式(22-3)中的任一者所表示的化合物(以下為「化合物(d)」)，為苯酚或其衍生物，並無特別限定，典型而言，可列舉：2,6-二甲酚(2,6-二甲基苯酚)、2,3,6-三甲基苯酚、2,6-第三丁基苯酚、2,6-二苯基苯酚、2,6-二環己基苯酚、2,6-二異丙基苯酚等。該些苯酚或其衍生物可分別單獨使用，亦可併用兩種以上。其中，使用例如 2,6-二甲酚之類的相對於酚性羥基在鄰位被烷基取代的化合物成為更佳的態樣。其中，若立體阻礙過大，則亦擔心阻礙中間體酚化合物合成時的反應性的情況，因此較佳為使用例如具有甲基、乙基、異丙基、環己基或苄基的化合物(d)。

【0126】 於本實施方式中所使用的所述通式(23)所表示的中間體酚化合物的製造方法中，藉由以所述化合物(d)相對於所述化合物(c)的莫耳比(化合物(d)/化合物(c))較佳為 0.1～10、更佳為 0.2～8 裝入所述化合物(c)與所述化合物(d)，且於酸觸

媒存在下使其反應，可獲得具有二氫茛骨架的中間體酚化合物。

【0127】 對於所述反應中所使用的酸觸媒，例如可列舉：磷酸、鹽酸、硫酸之類的無機酸、草酸、苯磺酸、甲苯磺酸、甲磺酸、氟甲磺酸等有機酸、活性白土、酸性白土、二氧化矽氧化鋁、沸石、強酸性離子交換樹脂之類的固體酸、雜多酸等，但較佳為使用作為反應後藉由利用鹼的中和及利用水的清洗可簡單去除的均相系觸媒的草酸、苯磺酸、甲苯磺酸、甲磺酸、氟甲磺酸。

【0128】 關於所述酸觸媒的調配量，相對於最初裝入的作為原料的所述化合物（c）及所述化合物（d）的總量 100 質量份，將酸觸媒以 0.001 質量份～40 質量份的範圍進行調配，但就處理性以及經濟性的方面而言，較佳為 0.001 質量份～25 質量份。

【0129】 所述反應溫度通常只要為 50°C～300°C的範圍即可，但為了抑制異構體結構的生成，避免熱分解等副反應，獲得高純度的中間體酚化合物，較佳為 80°C～200°C。

【0130】 作為所述反應時間，由於反應無法於短時間內完全進行，另外若設為長時間則會發生生成物的熱分解反應等副反應，因此於所述反應溫度條件下，通常為合計 0.5 小時～24 小時的範圍，較佳為合計 0.5 小時～12 小時的範圍。

【0131】 於所述中間體酚化合物的製造方法中，由於苯酚或其衍生物兼作溶劑，因此可未必一定使用其他溶劑，但亦可使用溶劑。例如，於兼作脫水反應的反應體系的情況下，具體而言，於以具有 α -羥基丙基的化合物為原料進行反應的情況下，亦可採用如下

方法：使用甲苯、二甲苯或氯苯等可共沸脫水的溶劑，完成脫水反應後，蒸餾去除溶劑，之後於所述反應溫度的範圍下進行反應。

【0132】 作為為了合成所述中間體酚化合物而使用的有機溶媒，可列舉：丙酮、甲基乙基酮（methyl ethyl ketone，MEK）、甲基異丁基酮、環己酮、苯乙酮等酮類、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、N-甲基-2-吡咯啉酮、乙腈、環丁砜等非質子性溶媒、二噁烷、四氫呋喃等環狀醚類、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯類、苯、甲苯、二甲苯等芳香族系溶媒等，另外該些可單獨使用，亦可混合使用。

【0133】 作為所述中間體酚化合物的羥基當量（酚當量），就耐熱性的觀點而言，較佳為 200 g/eq～2000 g/eq，更佳為 220 g/eq～500 g/eq。再者，中間體酚化合物的羥基當量（酚當量）藉由滴定法算出，是指依據 JIS K0070 的中和滴定法。

【0134】 < 步驟（II-b） >

步驟（II-b）中，可藉由於鹼性觸媒或酸性觸媒的存在下使所述中間體酚化合物與甲基丙烯酸酐或甲基丙烯酸醯氯以及氯甲基苯乙烯反應等公知的方法而獲得導入有甲基丙烯酸醯氧基及乙烯基苄基的硬化性樹脂（A3）。

【0135】 所述甲基丙烯酸酐、或甲基丙烯酸醯氯可分別單獨使用，亦可混合使用。

【0136】 作為所述鹼性觸媒，可列舉：二甲基胺基吡啶、鹼土金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸鹽及鹼金屬氫氧化物等。作為所述酸性

觸媒，具體而言，可列舉硫酸、甲磺酸等。尤其是二甲基胺基吡啶就觸媒活性的方面而言優異。

【0137】 例如，可列舉如下方法：相對於所述中間體酚化合物中所含的羥基 1 莫耳，添加以合計計為 1 莫耳~10 莫耳的所述甲基丙烯酸酐、氯甲基苯乙烯，一次性添加或緩緩添加 0.01 莫耳~0.2 莫耳的鹼性觸媒，同時於 30°C~150°C 的溫度下使其反應 1 小時~40 小時。

【0138】 另外，於與所述甲基丙烯酸酐及氯甲基苯乙烯反應時，併用有機溶媒，藉此可提高具有二氫茛骨架的硬化性樹脂的合成時的反應速度。作為此種有機溶媒，並無特別限定，例如可列舉：丙酮、甲基乙基酮等酮類、甲醇、乙醇、1-丙醇、異丙醇、1-丁醇、第二丁醇、第三丁醇等醇類、甲基溶纖劑、乙基溶纖劑等溶纖劑類、四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,3-二噁烷、二乙氧基乙烷等醚類、乙腈、二甲基亞砷、二甲基甲醯胺等非質子性極性溶媒、甲苯等。該些有機溶媒分別可單獨使用，另外，為了調整極性，亦可適宜併用兩種以上。

【0139】 於與所述甲基丙烯酸酐等的反應結束後，將反應生成物水洗，然後於加熱減壓條件下蒸餾去除未反應的甲基丙烯酸酐等或併用的有機溶媒。進而，為了進一步減少所獲得的具有二氫茛骨架的硬化性樹脂中的水解性鹵素，亦可將具有二氫茛骨架的硬化性樹脂再次溶解於甲苯、甲基異丁基酮、甲基乙基酮等有機溶媒中，加入氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬氫氧化物的水溶液，進

而進行反應。此時，亦可以使反應速度提高為目的而使四級銨鹽或冠醚等相關轉移觸媒存在。作為使用相關轉移觸媒時其使用量，較佳為相對於所使用的具有二氫茛骨架的硬化性樹脂而為 0.1 質量%~10 質量%的範圍。反應結束後，藉由過濾或水洗等去除所生成的鹽，於加熱減壓條件下蒸餾去除有機溶媒，藉此可獲得水解性氯的含有率低的作為目標的具有二氫茛骨架的硬化性樹脂。

【0140】 <硬化性樹脂組成物>

本實施方式的硬化性樹脂組成物含有所述硬化性樹脂 (A)，所述硬化性樹脂 (A) 含有通式 (1) 所表示的結構及通式 (2) 所表示的結構此兩者。再者，於所述硬化性樹脂 (A) 僅具有通式 (1) 所表示的結構及通式 (2) 所表示的結構中的任一者的情況下，所獲得的硬化物的耐熱性低，而欠佳。另一方面，藉由均含有所述結構，硬化反應充分進行，不僅所獲得的硬化物的耐熱性優異，而且可兼顧先前無法實現的高介電特性。

【0141】 <其他樹脂等>

可於不損害目的的範圍內，視需要於本實施方式的硬化性樹脂組成物中調配熱塑性樹脂。例如可使用苯乙烯丁二烯樹脂、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段樹脂、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯樹脂、苯乙烯-馬來酸酐樹脂、丙烯酸丁二烯樹脂、聚丁二烯樹脂或該些的氫化樹脂、丙烯酸樹脂及矽酮樹脂等。藉由使用所述熱塑性樹脂，可賦予硬化物由該樹脂所引起的特性，而成為較佳的態樣。例如，作為可賦予的性能，可有助於成形性、高頻特性、導體接著性、

焊料耐熱性、玻璃轉移溫度的調整、熱膨脹係數、污跡去除性的賦予等。

【0142】 <阻燃劑>

本實施方式的硬化性樹脂組成物中，為了發揮阻燃性，視需要可調配實質上不含鹵素原子的非鹵素系阻燃劑。作為所述非鹵素系阻燃劑，例如可列舉：磷系阻燃劑、氮系阻燃劑、矽酮系阻燃劑、無機系阻燃劑、有機金屬鹽系阻燃劑等，該些可單獨使用，或者組合使用。

【0143】 <無機填充材>

本實施方式的硬化性樹脂組成物中，視需要可調配無機填充劑。作為所述無機填充劑，例如可列舉：熔融二氧化矽、結晶二氧化矽、氧化鋁、氮化矽、氫氧化鋁等。於特別增大所述無機填充劑的調配量的情況下，較佳為使用熔融二氧化矽。所述熔融二氧化矽能夠使用破碎狀、球狀中的任一者，但為了提高熔融二氧化矽的調配量，且抑制成形材料的熔融黏度的上升，較佳為主要使用球狀的二氧化矽。為了進一步提高球狀二氧化矽的調配量，較佳為適當調整球狀二氧化矽的粒度分佈。

【0144】 <其他調配劑>

本實施方式的硬化性樹脂組成物視需要可添加矽烷偶合劑、脫模劑、顏料、乳化劑等各種調配劑。

【0145】 <硬化物>

本發明是有關於一種硬化物，所述硬化物可使所述硬化性樹

脂組成物發生硬化反應而獲得。所述硬化性樹脂組成物可藉由根據目的將所述阻燃劑等各成分均勻地混合而獲得，可藉由與先前已知的方法相同的方法容易地製成硬化物。作為所述硬化物，可列舉：積層物、澆鑄物、接著層、塗膜、膜等成形硬化物。

【0146】 作為所述硬化反應，可列舉熱硬化反應或紫外線硬化反應等，其中作為熱硬化反應，即使於無觸媒下亦容易進行。

【0147】 <用途>

由本發明的硬化性樹脂組成物獲得的硬化物的耐熱性及介電特性優異，因此能夠較佳地用於耐熱構件或電子構件。尤其是可較佳地用於預浸體的製造中所使用的清漆、預浸體、電路基板、半導體密封材、半導體裝置、增層膜、增層基板、接著劑或抗蝕劑材料等。另外，亦可較佳地用於纖維強化樹脂的基體樹脂，作為高耐熱性的預浸體尤其適合。如此獲得的耐熱構件或電子構件能夠較佳地用於各種用途，例如可列舉：產業用機械零件、一般機械零件、汽車/鐵路/車輛等零件、宇宙/航空相關零件、電子/電氣零件、建築材料、容器/包裝構件、生活用品、運動/休閒用品、風力發電用框體構件等，但並不限定於該些。

【0148】 以下，舉例說明使用本發明的硬化性樹脂組成物製造的代表性產品。

【0149】 <清漆>

本發明是有關於一種清漆，所述清漆是利用有機溶劑稀釋所述硬化性樹脂組成物而成者。作為所述清漆的製備方法，可使用

公知的方法，可將所述硬化性樹脂組成物溶解（稀釋）於有機溶劑中而製成樹脂清漆。

【0150】 作為所述有機溶劑，例如可自甲苯、二甲苯、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、甲基乙基酮（MEK）、甲基異丁基酮、二噁烷、四氫呋喃等中單獨使用或者作為兩種以上的混合溶媒使用。

【0151】 < 預浸體 >

本發明是有關於一種預浸體，所述預浸體具有增強基材、以及含浸於所述增強基材中的所述清漆的半硬化物。藉由使所述清漆（樹脂清漆）含浸於增強基材中，對含浸有所述清漆（樹脂清漆）的增強基材進行熱處理，使所述硬化性樹脂組成物半硬化（或未硬化），可製成預浸體。

【0152】 含浸有所述清漆（樹脂清漆）的增強基材是包含玻璃纖維、聚酯纖維、聚醯胺纖維等無機纖維、有機纖維的織布或不織布、或者氈、紙等，可將該些材料單獨使用或組合使用。

【0153】 所述預浸體中的硬化性樹脂組成物與增強基材的質量比例並無特別限定，通常較佳為以預浸體中的硬化性樹脂組成物（中的樹脂成分）成為 20 質量%~60 質量%的方式製備。

【0154】 作為所述預浸體的熱處理的條件，可根據所使用的有機溶劑、觸媒、各種添加劑的種類或使用量等適宜選擇，通常於 80°C~220°C 的溫度、3 分鐘~30 分鐘的條件下進行。

【0155】 < 電路基板 >

本發明是有關於一種電路基板，所述電路基板是將所述預浸體及銅箔積層，並進行加熱壓接成型而獲得。具體而言，作為由本發明的硬化性樹脂組成物獲得電路基板的方法，利用常規方法將所述預浸體積層，適宜地將銅箔重疊，於 1 MPa~10 MPa 的加壓下於 170°C~300°C 下進行 10 分鐘~3 小時加熱壓接成型，可製成電路基板。

【0156】 <半導體密封材>

作為半導體密封材，較佳為含有所述硬化性樹脂組成物。具體而言，作為由本發明的硬化性樹脂組成物獲得半導體密封材的方法，可列舉如下方法：於所述硬化性樹脂組成物中進而視需要使用擠出機、捏合機、輥等將作為任意成分的無機填充劑等調劑充分熔融混合至均勻為止。此時，作為無機填充劑，通常可使用熔融二氧化矽，於作為功率電晶體、功率 IC 用高熱傳導半導體密封材使用的情況下，可使用熱傳導率比熔融二氧化矽高的結晶二氧化矽、氧化鋁、氮化矽等。其填充率較佳為相對於硬化性樹脂組成物每 100 質量份於 30 質量份~95 質量份的範圍內使用無機填充劑，其中，為了實現阻燃性或耐濕性或耐焊料裂紋性的提高、線膨脹係數的下降，更佳為 70 質量份以上，進而佳為 80 質量份以上。

【0157】 <半導體裝置>

作為半導體裝置，較佳為包含將所述半導體密封材加熱硬化而成的硬化物。具體而言，作為由本發明的硬化性樹脂組成物獲

得半導體裝置的半導體封裝成形，可列舉如下方法：將所述半導體密封材澆鑄，或者使用轉移成形機、射出成形機等進行成形，進而於 50°C~250°C 下在 2 小時~10 小時的期間進行加熱硬化。

【0158】 <增層基板>

作為由本發明的硬化性樹脂組成物獲得增層基板的方法，可列舉經由步驟 1~步驟 3 的方法。步驟 1 中，首先，使用噴塗法、簾塗法等將適宜調配了橡膠、填料等的所述硬化性樹脂組成物塗佈於形成有電路的電路基板上後，使其硬化。步驟 2 中，視需要於塗佈有硬化性樹脂組成物的電路基板進行規定的通孔部等的開孔後，利用粗化劑進行處理，對其表面進行熱水清洗，藉此於所述基板形成凹凸，對銅等金屬進行鍍敷處理。步驟 3 中，根據所需依次重覆步驟 1~步驟 2 的操作，交替地增層樹脂絕緣層及規定的電路圖案的導體層，成形增層基板。再者，所述步驟中，通孔部的開孔可於最外層的樹脂絕緣層的形成後進行。另外，本發明中的增層基板亦可藉由於 170°C~300°C 下將於銅箔上使該樹脂組成物半硬化而成的帶有樹脂的銅箔加熱壓接至形成有電路的配線基板上，而形成粗化面，省略鍍敷處理的步驟，製作增層基板。

【0159】 <增層膜>

作為增層膜，較佳為含有所述硬化性樹脂組成物。作為由本發明的硬化性樹脂組成物獲得增層膜的方法，例如可列舉如下方法：於在支撐膜上塗佈硬化性樹脂組成物後使其乾燥，於支撐膜上形成樹脂組成物層。於將本發明的硬化性樹脂組成物用於增層

膜的情況下，重要的是該膜於真空層壓法中的層壓的溫度條件（通常為 70°C~140°C）下軟化，在層壓電路基板的同時，顯示出可進行電路基板中存在的導通孔或通孔內的樹脂填充的流動性（樹脂流動），為了顯現出此種特性，較佳為調配所述各成分。

【0160】 此處，電路基板的通孔的直徑通常為 0.1 mm~0.5 mm，深度通常為 0.1 mm~1.2 mm，通常較佳為於該範圍內可進行樹脂填充。再者，於層壓電路基板的兩面的情況下，理想的是填充通孔的 1/2 左右。

【0161】 作為製造所述增層膜的具體方法，可列舉如下方法：於調配有機溶劑來製備清漆化的樹脂組成物後，於支撐膜（Y）的表面塗佈所述清漆化的樹脂組成物，進而藉由加熱或熱風吹送等而將有機溶劑乾燥，從而形成樹脂組成物層（X）。

【0162】 作為此處使用的有機溶劑，較佳為使用例如丙酮、甲基乙基酮、環己酮等酮類、乙酸乙酯、乙酸丁酯、溶纖劑乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯等乙酸酯類、溶纖劑、丁基卡必醇等卡必醇類、甲苯、二甲苯等芳香族烴類、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮等，另外，較佳為以不揮發成分為 30 質量%~60 質量%的比例使用。

【0163】 再者，所形成的所述樹脂組成物層（X）的厚度通常必須設為導體層的厚度以上。電路基板所具有的導體層的厚度通常為 5 μm~70 μm 的範圍內，因此所述樹脂組成物層（X）的厚度較佳為具有 10 μm~100 μm 的厚度。再者，本發明中的所述樹脂組

成物層(X)亦可由後述的保護膜保護。藉由利用保護膜進行保護，可防止於樹脂組成物層表面上的灰塵等的附著或損傷。

【0164】 所述支撐膜及保護膜可列舉：聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等聚烯烴、聚對苯二甲酸乙二酯 (polyethylene terephthalate, PET)、聚萘二甲酸乙二酯等聚酯、聚碳酸酯、聚醯亞胺、進而脫模紙或銅箔、鋁箔等金屬箔等。再者，所述支撐膜及保護膜除了消光處理、電暈處理以外，亦可實施脫模處理。支撐膜的厚度並無特別限定，通常為 $10\ \mu\text{m}\sim 150\ \mu\text{m}$ ，較佳為於 $25\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ 的範圍內使用。另外，保護膜的厚度較佳為設為 $1\ \mu\text{m}\sim 40\ \mu\text{m}$ 。

【0165】 所述支撐膜(Y)於層壓至電路基板上後，或者進行加熱硬化，藉此於形成絕緣層後被剝離。若於構成增層膜的樹脂組成物層加熱硬化後剝離支撐膜(Y)，則可防止硬化步驟中的灰塵等的附著。於硬化後剝離的情況下，通常對支撐膜預先實施脫模處理。

【0166】 再者，可由以如上方式獲得的增層膜製造多層印刷電路基板。例如，於所述樹脂組成物層(X)由保護膜保護的情況下，於將該些剝離後，以使所述樹脂組成物層(X)與電路基板直接接觸的方式，藉由例如真空層壓法層壓至電路基板的單面或兩面。層壓的方法可為分批式，亦可為利用輥的連續式。另外，亦可於進行層壓之前視需要對增層膜及電路基板預先進行加熱(預加熱)。層壓的條件較佳為將壓接溫度(層壓溫度)設為 $70^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ ，較佳為將壓接壓力設為 $1\ \text{kgf}/\text{cm}^2\sim 11\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ (9.8×10^4

$\text{N/m}^2 \sim 107.9 \times 10^4 \text{ N/m}^2$), 較佳為使氣壓為 20 mmHg (26.7 hPa) 以下的減壓下進行層壓。

【0167】 < 導電膏 >

作為由本發明的硬化性樹脂組成物獲得導電膏的方法，例如可列舉使導電性粒子分散於該組成物中的方法。根據所使用的導電性粒子的種類，所述導電膏可設為電路連接用膏樹脂組成物或各向異性導電接著劑。

[實施例]

【0168】 其次，藉由實施例、比較例具體地說明本發明，以下，「份」及「%」只要無特別說明，則為質量基準。再者，於以下所示的條件下，製作硬化性樹脂或硬化性化合物、以及使用所述硬化性樹脂或所述硬化性化合物而獲得的硬化性樹脂膜，進而於以下的條件下對所獲得的硬化性樹脂膜進行測定或計算，並進行評價。

【0169】 < 凝膠滲透層析法 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 測定 (硬化性樹脂的重量平均分子量 (Mw) 的評價) >

使用以下的測定裝置、測定條件進行測定，獲得藉由以下所示的製造方法獲得的硬化性樹脂的 GPC 圖表。根據所述 GPC 圖表的結果，算出硬化性樹脂的重量平均分子量 (Mw) (GPC 圖表未圖示)。

測定裝置：東曹股份有限公司製造的「HLC-8320 GPC」

管柱：東曹股份有限公司製造的保護管柱「HXL-L」+東曹股

份有限公司製造的「TSK-GEL G2000HXL」+東曹股份有限公司製造的「TSK-GEL G2000HXL」+東曹股份有限公司製造的「TSK-GEL G3000HXL」+東曹股份有限公司製造的「TSK-GEL G4000HXL」

檢測器：RI（示差折射計）

資料處理：東曹股份有限公司製造的「GPC 工作站（GPC WorkStation）EcoSEC-工作站（WorkStation）」

測定條件：管柱溫度 40°C

展開溶媒 四氫呋喃

流速 1.0 ml/分鐘

標準：依照所述「GPC 工作站（GPC WorkStation）EcoSEC-工作站（WorkStation）」的測定手冊，使用分子量已知的下述單分散聚苯乙烯。

（使用聚苯乙烯）

東曹股份有限公司製造的「A-500」

東曹股份有限公司製造的「A-1000」

東曹股份有限公司製造的「A-2500」

東曹股份有限公司製造的「A-5000」

東曹股份有限公司製造的「F-1」

東曹股份有限公司製造的「F-2」

東曹股份有限公司製造的「F-4」

東曹股份有限公司製造的「F-10」

東曹股份有限公司製造的「F-20」

東曹股份有限公司製造的「F-40」

東曹股份有限公司製造的「F-80」

東曹股份有限公司製造的「F-122」

試樣：利用微濾器對實施例中獲得的硬化性樹脂的以固體成分換算計為 1.0 質量%的四氫呋喃溶液進行過濾而得者（50 μ l）。

【0170】（實施例 1）硬化性樹脂（A-1）的製備

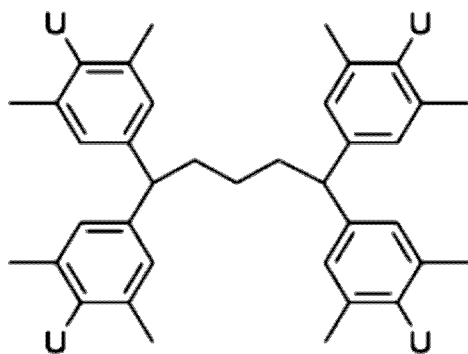
於設置有冷卻管的 200 ml 的三口燒瓶中，裝入 2,6-二甲酚 67.2 g（0.55 mol）、96%硫酸 53.7 g，一邊進行氮流通一邊溶解於甲醇 30 ml 中。於油浴中升溫至 70°C，一邊攪拌一邊歷時 6 小時添加 50%戊二醛水溶液 25 g（0.125 mol）後，一邊攪拌一邊反應 12 小時。於反應結束後，將所獲得的反應混合物（反應液）冷卻至室溫（25°C），向該反應液中加入甲苯 200 ml，接著使用水 200 mL 進行清洗。然後，將所獲得的有機相注入至己烷 500 mL 中，藉此對析出的固體進行過濾分離，並進行真空乾燥，獲得中間體酚化合物 22 g（0.039 mol）。

於安裝有溫度計、冷卻管、攪拌機的 200 mL 燒瓶中，混合甲苯 20 g 及所述中間體酚化合物 22 g（0.039 mol），升溫至約 85°C。向其中添加二甲基胺基吡啶 0.19 g（0.0016 mol）及三乙胺 25.3 g（0.25 mol）。於固體全部溶解後，緩緩添加甲基丙烯酸氫 13.1 g（0.125 mol）及 4-氯甲基苯乙烯 19.1 g（0.125 mol）。一邊混合所獲得的溶液，一邊於 85°C 的狀態下維持 20 小時。

其次，於將所獲得的溶液冷卻至室溫（25°C）後，歷時 30 分

鐘滴加至在 1 L 的燒杯中利用磁力攪拌器激烈攪拌後的己烷 360 g 中。將所獲得的沈澱物減壓過濾後乾燥，獲得下述結構式的 U 為甲基丙烯醯氧基及乙烯基苄基醚基且甲基丙烯醯氧基與乙烯基苄基醚基的莫耳比為 1 比 1 的硬化性樹脂 (A-1) 38 g。

[化 33]



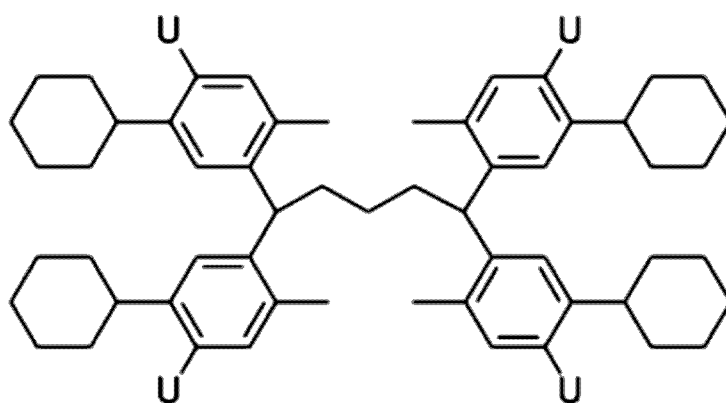
【0171】 (實施例 2) 硬化性樹脂 (A-2) 的製備

於設置有冷卻管的 200 ml 的三口燒瓶中，裝入 2-環己基-5-甲基苯酚 104.7 g (0.55 mol)、96%硫酸 53.7 g，一邊進行氮流通一邊溶解於甲醇 30 ml 中。於油浴中升溫至 70°C，一邊攪拌一邊歷時 6 小時添加 50%戊二醛水溶液 25 g (0.125 mol) 後，一邊攪拌一邊反應 12 小時。於反應結束後，將所獲得的反應混合物 (反應液) 冷卻至室溫 (25°C)，向該反應液中加入甲苯 200 ml，接著使用水 200 mL 進行清洗。然後，將所獲得的有機相注入至己烷 500 mL 中，藉此對析出的固體進行過濾分離，並進行真空乾燥，獲得中間體酚化合物 32.2 g (0.039 mol)。

於安裝有溫度計、冷卻管、攪拌機的 200 mL 燒瓶中，混合甲苯 20 g 及所述中間體酚化合物 32.2 g (0.039 mol)，升溫至約 85°C。向其中添加二甲基氨基吡啶 0.19 g (0.0016 mol) 及三乙胺 25.3 g (0.25 mol)。於固體全部溶解後，緩緩添加甲基丙烯醯氯 13.1 g (0.125 mol) 及 4-氯甲基苯乙烯 19.1 g (0.125 mol)。一邊混合所獲得的溶液，一邊於 85°C 的狀態下維持 20 小時。

其次，將所獲得的溶液冷卻至室溫 (25°C)，歷時 30 分鐘滴加至在 1 L 的燒杯中利用磁力攪拌器激烈攪拌後的己烷 360 g 中。將所獲得的沈澱物減壓過濾後乾燥，獲得下述結構式的 U 為甲基丙烯醯氧基及乙烯基苄基醚基且甲基丙烯醯氧基與乙烯基苄基醚基的莫耳比為 1 比 1 的硬化性樹脂 (A-2) 40 g。

[化 34]



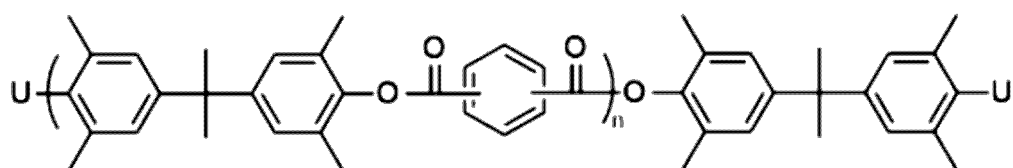
【0172】 (實施例 3) 硬化性樹脂 (A-3) 的製備

於包括攪拌裝置的反應容器中裝入 2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苄基)丙烷 113.8 質量份、氫氧化鈉 64.0 質量份、三-正丁基苄基銨

氯化物 0.25 質量份、純水 2000 質量份並使其溶解，而製備水相。於二氯甲烷 1500 質量份中使對苯二甲酸二氯化物 30.5 質量份、間苯二甲酸二氯化物 30.5 質量份、甲基丙烯醯氯 10.5 質量份及 4-氯甲基苯乙烯 15.3 質量份溶解，而製備有機相。

預先攪拌水相，於強力攪拌下將有機相添加於水相中，於 20°C 下反應 5 小時。然後，停止攪拌，分離水相與有機相，利用純水清洗 10 次有機相。然後，利用蒸發器自有機相中減壓蒸餾二氯甲烷，使聚合物乾固。將所獲得的聚合物減壓乾燥，獲得下述結構式的 U 為甲基丙烯醯氧基及乙烯基苄基醚基且甲基丙烯醯氧基與乙烯基苄基醚基的莫耳比為 1 比 1 的重量平均分子量為 3100 的硬化性樹脂 (A-3)。

[化 35]

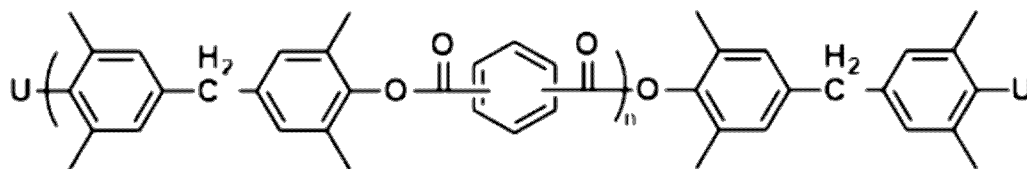


【0173】（實施例 4）硬化性樹脂 (A-4) 的製備

將所述實施例 3 中的 2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷變更為雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)甲烷 102.5 質量份，除此以外，利用與所述實施例 3 相同的方法實施合成，獲得下述結構式的 U 為甲基丙烯醯氧基及乙烯基苄基醚基且甲基丙烯醯氧基與乙烯基苄基

醚基的莫耳比為 1 比 1 的重量平均分子量為 2900 的硬化性樹脂 (A-4)。

[化 36]



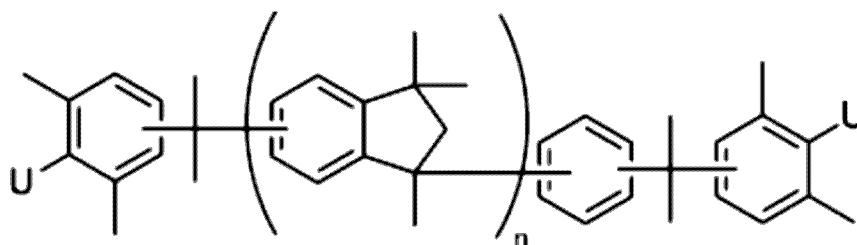
【0174】 (實施例 5) 硬化性樹脂 (A-5) 的製備

於安裝有溫度計、冷卻管、迪安-斯塔克分水器 (Dean-Stark trap)、攪拌機的 1 L 燒瓶中，裝入 2,6-二甲基苯酚 48.9 g (0.4 mol)、 α,α' -二羥基-1,3-二異丙基苯 272.0 g (1.4 mol)、二甲苯 280 g 及活性白土 70 g，一邊攪拌一邊加熱至 120°C。進而一邊利用迪安-斯塔克管去除餾出水，一邊升溫至 210°C，反應 3 小時。然後，冷卻至 140°C，裝入 2,6-二甲基苯酚 146.6 g (1.2 mol) 後，升溫至 220°C，反應 3 小時。反應後，氣冷至 100°C，利用甲苯 300 g 進行稀釋，藉由過濾去除活性白土，於減壓下蒸餾去除溶劑及未反應物等低分子量物，藉此獲得中間體酚化合物 365.3 g。所獲得的中間體酚化合物的羥基當量 (酚當量) 為 299。

於安裝有溫度計、冷卻管、攪拌機的 2 L 燒瓶中，裝入所獲得的中間體酚化合物 365.3 g 及甲苯 700 g，於約 85°C 下進行攪拌。其次，裝入二甲基氨基吡啶 29.9 g (0.24 mol) 及三乙胺 182.1 g

(1.8 mol)，於認為固體全部溶解的時間點，歷時 10 小時滴加甲基丙烯酸醯氯 94.1 g (0.9 mol) 及 4-氯甲基苯乙烯 137.4 g (0.9 mol)。滴加結束後，於 85°C 下進而反應 20 小時。歷時 1 小時將反應液滴加至在 5 L 的燒杯中利用磁力攪拌器激烈攪拌後的甲醇 4000 g 中。將所獲得的沈澱物利用膜濾器減壓過濾後乾燥，獲得下述結構式的 U 為甲基丙烯酸醯氧基及乙炔基苄基醚基且甲基丙烯酸醯氧基與乙炔基苄基醚基的莫耳比為 1 比 1 的重量平均分子量為 1500 的硬化性樹脂 (A-5)。

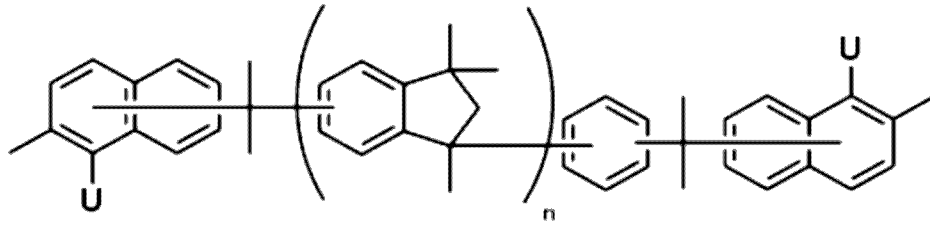
[化 37]



【0175】 (實施例 6) 硬化性樹脂 (A-6) 的製備

將所述實施例 5 中的 2,6-二甲基苯酚變更為 2-甲基-1-萘酚 284.76 g (1.8 mol)，除此以外，利用與所述實施例 5 相同的方法實施合成，獲得下述結構式的 U 為甲基丙烯酸醯氧基及乙炔基苄基醚基且甲基丙烯酸醯氧基與乙炔基苄基醚基的莫耳比為 1 比 1 的重量平均分子量為 1600 的硬化性樹脂 (A-6)。

[化 38]



【0176】（實施例 7）硬化性樹脂（A-7）的製備

將所述實施例 5 中的甲基丙烯酸醯氯 94.1 g (0.9 mol) 及 4-氯甲基苯乙烯 137.4 g (0.9 mol) 變更為甲基丙烯酸醯氯 187.2 g (1.79 mol) 及 4-氯甲基苯乙烯 1.37 g (0.009 mol)，除此以外，利用與所述實施例 5 相同的方法實施合成，獲得下述結構式的 U 為甲基丙烯酸醯氧基及乙烯基苄基醚基且甲基丙烯酸醯氧基與乙烯基苄基醚基的莫耳比為 99.5 比 0.5 的重量平均分子量為 1500 的硬化性樹脂 (A-7)。

【0177】（實施例 8）硬化性樹脂（A-8）的製備

將所述實施例 5 中的甲基丙烯酸醯氯 94.1 g (0.9 mol) 及 4-氯甲基苯乙烯 137.4 g (0.9 mol) 變更為甲基丙烯酸醯氯 186.3 g (1.78 mol) 及 4-氯甲基苯乙烯 2.75 g (0.02 mol)，除此以外，利用與所述實施例 5 相同的方法實施合成，獲得下述結構式的 U 為甲基丙烯酸醯氧基及乙烯基苄基醚基且甲基丙烯酸醯氧基與乙烯基苄基醚基的莫耳比為 99 比 1 的重量平均分子量為 1500 的硬化性樹脂(A-8)。

【0178】（實施例 9）硬化性樹脂（A-9）的製備

將所述實施例 5 中的甲基丙烯酸醯氯 94.1 g (0.9 mol) 及 4-氯甲基苯乙烯 137.4 g (0.9 mol) 變更為甲基丙烯酸醯氯 169.4 g (1.62

mol) 及 4-氯甲基苯乙烯 27.5 g (0.18 mol), 除此以外, 利用與所述實施例 5 相同的方法實施合成, 獲得下述結構式的 U 為甲基丙烯酸醯氧基及乙烯基苄基醚基且甲基丙烯酸醯氧基與乙烯基苄基醚基的莫耳比為 90 比 10 的重量平均分子量為 1500 的硬化性樹脂 (A-9)。

【0179】 (實施例 10) 硬化性樹脂 (A-10) 的製備

將所述實施例 5 中的甲基丙烯酸醯氧基 94.1 g (0.9 mol) 及 4-氯甲基苯乙烯 137.4 g (0.9 mol) 變更為甲基丙烯酸醯氧基 18.8 g (0.18 mol) 及 4-氯甲基苯乙烯 247.2 g (1.62 mol), 除此以外, 利用與所述實施例 5 相同的方法實施合成, 獲得下述結構式的 U 為甲基丙烯酸醯氧基及乙烯基苄基醚基且甲基丙烯酸醯氧基與乙烯基苄基醚基的莫耳比為 10 比 90 的重量平均分子量為 1500 的硬化性樹脂 (A-10)。

【0180】 (實施例 11) 硬化性樹脂 (A-11) 的製備

將所述實施例 5 中的甲基丙烯酸醯氧基 94.1 g (0.9 mol) 及 4-氯甲基苯乙烯 137.4 g (0.9 mol) 變更為甲基丙烯酸醯氧基 1.88 g (0.02 mol) 及 4-氯甲基苯乙烯 272.0 g (1.78 mol), 除此以外, 利用與所述實施例 5 相同的方法實施合成, 獲得下述結構式的 U 為甲基丙烯酸醯氧基及乙烯基苄基醚基且甲基丙烯酸醯氧基與乙烯基苄基醚基的莫耳比為 1 比 99 的重量平均分子量為 1500 的硬化性樹脂 (A-11)。

【0181】 (實施例 12) 硬化性樹脂 (A-12) 的製備

將所述實施例 5 中的甲基丙烯酸醯氯 94.1 g (0.9 mol) 及 4-氯甲基苯乙烯 137.4 g (0.9 mol) 變更為甲基丙烯酸醯氯 0.94 g (0.009 mol) 及 4-氯甲基苯乙烯 273.3 g (1.79 mol)，除此以外，利用與所述實施例 5 相同的方法實施合成，獲得下述結構式的 U 為甲基丙烯酸醯基及乙炔基苄基醚基且甲基丙烯酸醯基與乙炔基苄基醚基的莫耳比為 0.5 比 99.5 的重量平均分子量為 1500 的硬化性樹脂 (A-12)。

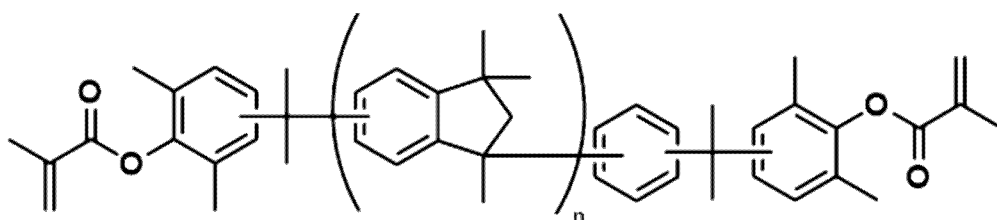
【0182】 (比較例 1) 硬化性樹脂 (B-1) 的製備

於安裝有溫度計、冷卻管、迪安-斯塔克分水器、攪拌機的 1 L 燒瓶中，裝入 2,6-二甲基苯酚 48.9 g (0.4 mol)、 α,α' -二羥基-1,3-二異丙基苯 272.0 g (1.4 mol)、二甲苯 280 g 及活性白土 70 g，一邊攪拌一邊加熱至 120°C。進而一邊利用迪安-斯塔克管去除餾出水，一邊升溫至 210°C，反應 3 小時。然後，冷卻至 140°C，裝入 2,6-二甲基苯酚 146.6 g (1.2 mol) 後，升溫至 220°C，反應 3 小時。反應後，氣冷至 100°C，利用甲苯 300 g 進行稀釋，藉由過濾去除活性白土，於減壓下蒸餾去除溶劑及未反應物等低分子量物，藉此獲得中間體酚化合物 365.3 g。所獲得的中間體酚化合物的羥基當量 (酚當量) 為 299。

於安裝有溫度計、冷卻管、攪拌機的 2 L 燒瓶中，裝入所獲得的中間體酚化合物 365.3 g 及甲苯 700 g，於約 85°C 下進行攪拌。其次，裝入二甲基胺基吡啶 29.9 g (0.24 mol)。於認為固體全部溶解的時間點，歷時 1 小時滴加甲基丙烯酸酐 277.5 g (1.8 mol)。

滴加結束後，於 85°C 下進而反應 30 小時。歷時 1 小時將反應液滴加至在 5 L 的燒杯中利用磁力攪拌器激烈攪拌後的甲醇 4000 g 中。將所獲得的沈澱物利用膜濾器減壓過濾後乾燥，獲得下述結構式的重量平均分子量為 1500 的硬化性樹脂 (B-1)。

[化 39]



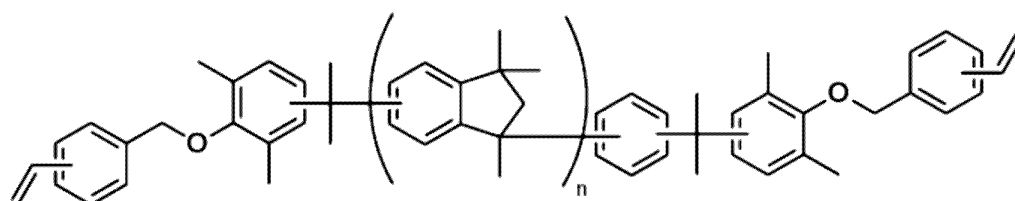
【0183】 (比較例 2) 硬化性樹脂 (B-2) 的製備

於安裝有溫度計、冷卻管、迪安-斯塔克分水器、攪拌機的 1 L 燒瓶中，裝入 2,6-二甲基苯酚 48.9 g (0.4 mol)、 α,α' -二羥基-1,3-二異丙基苯 272.0 g (1.4 mol)、二甲苯 280 g 及活性白土 70 g，一邊攪拌一邊加熱至 120°C。進而一邊利用迪安-斯塔克管去除餾出水，一邊升溫至 210°C，反應 3 小時。然後，冷卻至 140°C，裝入 2,6-二甲基苯酚 146.6 g (1.2 mol) 後，升溫至 220°C，反應 3 小時。反應後，氣冷至 100°C，利用甲苯 300 g 進行稀釋，藉由過濾去除活性白土，於減壓下蒸餾去除溶劑及未反應物等低分子量物，藉此獲得中間體酚化合物 365.3 g。所獲得的中間體酚化合物的羥基當量 (酚當量) 為 299。

於安裝有溫度計、冷卻管、攪拌機的 2 L 燒瓶中，加入所獲

得的中間體酚化合物 365.3 g、2,4-二硝基苯酚 (2,4-Dinitrophenol, 2,4-DNP) 0.184 g (0.001 mol)、溴化四丁基銨 (TBAB) 23.5 g (0.073 mol)、氯甲基苯乙烯 209 g (1.37 mol) 及甲基乙基酮 400 g，一邊進行攪拌，一邊升溫至 75°C。繼而，歷時 20 分鐘將 48%-NaOHaq 滴加至保持為 75°C 的反應容器中。滴加結束後，進而於 75°C 下繼續攪拌 4 h。4 h 後，冷卻至室溫，加入甲苯 100 g，進而加入 10% HCl 進行中和。然後，藉由對水相進行分液而進行分離，進而利用水 300 ml 進行三次分液清洗。藉由對所獲得的有機相進行蒸餾而進行濃縮，加入甲醇而使生成物再沈澱。對沈澱進行過濾、乾燥，而獲得下述結構式的重量平均分子量為 1500 的硬化性樹脂 (B-2)。

[化 40]

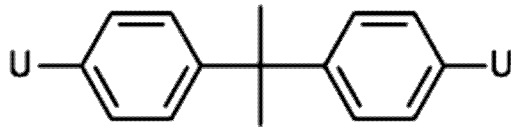


【0184】 (比較例 3) 硬化性樹脂 (B-3) 的製備

於安裝有溫度計、冷卻管、攪拌機的燒瓶中，裝入 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷 205.5 g (0.9 mol) 及甲苯 700 g，於約 85°C 下進行攪拌。其次，裝入二甲基胺基吡啶 29.9 g (0.24 mol) 及三乙胺 182.1 g (1.8 mol)，於認為固體全部溶解的時間點，歷時 10 小時滴加甲基丙烯醯氯 94.1 g (0.9 mol) 及 4-氯甲基苯乙烯 137.4 g (0.9 mol)。

滴加結束後，於 85°C 下進而反應 20 小時。歷時 1 小時將反應液滴加至在 5 L 的燒杯中利用磁力攪拌器激烈攪拌後的甲醇 4000 g 中。將所獲得的沈澱物利用膜濾器減壓過濾後乾燥，獲得下述結構式的 U 為甲基丙烯酸酯氧基及乙烯基苄基醚基且甲基丙烯酸酯氧基與乙烯基苄基醚基的莫耳比為 1 比 1 的硬化性樹脂 (B-3)。

[化 41]



【0185】 < 硬化性樹脂組成物的製備 >

使用所述實施例中所獲得的硬化性樹脂或硬化性化合物，基於下述表 1 或表 2 中記載的原料的硬化性樹脂組成物、以及下述所示的條件(溫度、時間等)，製作評價用試樣(樹脂膜(硬化物))，將該些作為實施例及比較例，並進行評價。

【0186】 < 樹脂膜(硬化物)的製作 >

將硬化性樹脂放入 5 cm 見方的正方形的模框中，利用不鏽鋼板夾持，設置於真空壓製機。於常壓常溫下加壓至 1.5 MPa。其次，減壓至 10 torr 後，歷時 30 分鐘加溫至較熱硬化溫度高 50°C 的溫度。進而靜置 2 小時後，緩緩冷卻至室溫。獲得平均膜厚為 100 μm 的均勻的膜(硬化物)。

【0187】 < 介電特性的評價 >

對於所獲得的樹脂膜（硬化物）的面內方向的介電特性，使用是德科技（Keysight·Technology）公司的網路分析儀 N5247A，並藉由分離式介電體共振器法，測定頻率 10 GHz 下的介電常數、介電損耗正切。

作為所述介電損耗正切，若為 3.0×10^{-3} 以下，則於實用上並無問題，較佳為 2.5×10^{-3} 以下，尤佳為 2.0×10^{-3} 以下。

另外，作為所述介電常數，若為 3 以下，則於實用上並無問題，較佳為 2.7 以下，更佳為 2.4 以下。

【0188】 <耐熱性的評價>

對於所獲得的樹脂膜（硬化物），使用珀金埃爾默（PerkinElmer）製造的示差掃描熱量計（Differential Scanning Calorimeter, DSC）裝置（普里斯戴蒙德（Pyris Diamond）），自室溫起於 20°C/分鐘的升溫條件下測定時可觀測到的發熱峰值溫度（熱硬化溫度）的觀測後，於較其高 50°C 的溫度下保持 30 分鐘。接著，於 20°C/分鐘的降溫條件下將試樣冷卻至室溫，進而再次於 20°C/分鐘的升溫條件下升溫，測定硬化性樹脂的硬化物的玻璃轉移溫度（T_g）。

作為所述玻璃轉移溫度（T_g），若為 160°C 以上，則於實用上並無問題，較佳為 180°C 以上，尤佳為 200°C 以上。

【0189】 <耐熱性的評價>

對於所獲得的樹脂膜（硬化物），使用理學股份有限公司製造的 TG-DTA 裝置（TG-8120），於 20 mL/min 的氮流下以 20°C/min

的升溫速度進行測定，測定 10%重量減少溫度 (Td10)。

作為所述 10%重量減少溫度 (Td10)，若為 390°C 以上，則於實用上並無問題，較佳為 400°C 以上，尤佳為 410°C 以上。

【0190】 [表 1]

	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19	實施例 20
硬化性樹脂	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
甲基丙烯酸酯基 (mol%)	50	50	50	50	50	50	99.5	99
乙烯基苄基醚 基 (mol%)	50	50	50	50	50	50	0.5	1
介電損耗正切 ($\times 10^{-3}$)	1.8	2.2	2.0	1.8	1.8	2.3	2.0	1.9
介電常數	2.3	2.5	2.4	2.3	2.3	2.6	2.4	2.3
Tg (°C)	200	208	210	220	202	210	175	190
Td10 (°C)	420	415	420	420	422	415	410	400

【0191】 [表 2]

	實施例 21	實施例 22	實施例 23	實施例 24	比較例 4	比較例 5	比較例 6
硬化性樹脂	A-9	A-10	A-11	A-12	B-1	B-2	B-3
甲基丙烯酸酯基 (mol%)	90	10	1	0.5	100	0	50
乙烯基苄基醚 基 (mol%)	10	90	99	99.5	0	100	50
介電損耗正切 ($\times 10^{-3}$)	1.8	1.8	2.0	2.5	2.0	8.2	20
介電常數	2.3	2.3	2.3	2.4	2.5	2.7	2.8
Tg (°C)	205	200	181	165	153	120	91
Td10 (°C)	415	420	415	410	350	400	400

[產業上之可利用性]

【0192】 由含有本發明的反應性優異的硬化性樹脂的樹脂組成

物獲得的硬化物由於耐熱性及低介電特性優異，因此能夠較佳地用於耐熱構件或電子構件。尤其是能夠較佳地用於預浸體、電路基板、增層膜、增層基板等、或接著劑或抗蝕劑材料。

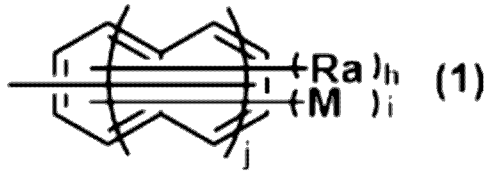
【符號說明】

【0193】

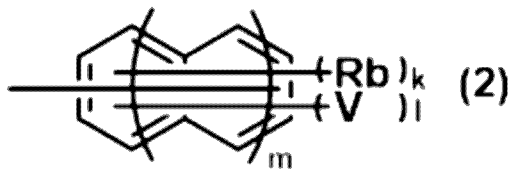
無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種硬化性樹脂(A)，其特徵在於具有下述通式(1)所表示的結構、以及下述通式(2)所表示的結構此兩者，



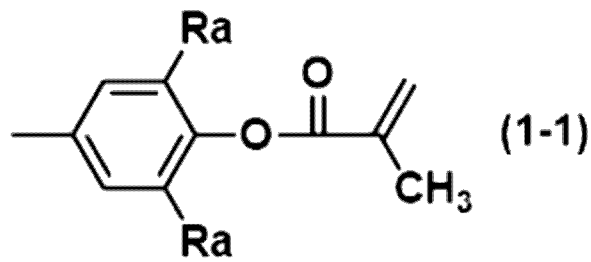
(所述通式(1)中，Ra分別獨立地為碳數1~12的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，M為甲基丙烯酸酯氧基，h、i分別獨立地表示1~4的整數，j表示0~2的整數)，



(所述通式(2)中，Rb分別獨立地為氫原子、碳數1~12的烷基、芳基、芳烷基或環烷基，V為乙烯基，k表示0~4的整數，l表示1~4的整數，m表示0~2的整數)。

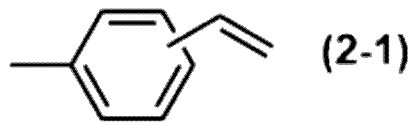
【請求項2】 如請求項1所述的硬化性樹脂(A)，其中硬化性樹脂(A)中的所述通式(1)所表示的結構與所述通式(2)所表示的結構的莫耳比為99:1~1:99。

【請求項3】 如請求項1或請求項2所述的硬化性樹脂(A)，其中所述通式(1)是由下述通式(1-1)表示，



(所述通式 (1-1) 中， Ra 與所述通式 (1) 相同)。

【請求項4】 如請求項 1 或請求項 2 所述的硬化性樹脂 (A)，其中所述通式 (2) 是由下述通式 (2-1) 表示，

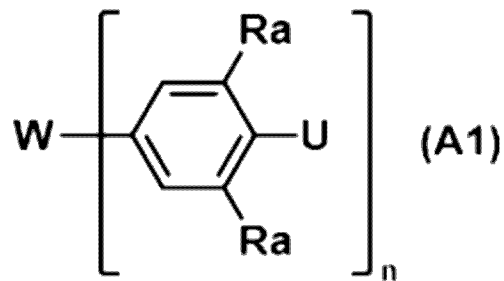


【請求項5】 如請求項 1 或請求項 2 所述的硬化性樹脂 (A)，其中所述硬化性樹脂 (A) 為選自由如下硬化性樹脂所組成的群組中的一種：

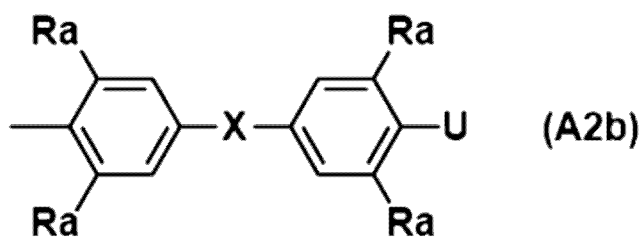
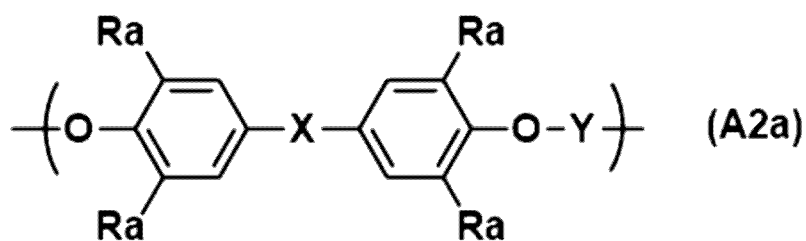
下述通式 (A1) 所表示的硬化性樹脂 (A1)；

具有下述通式 (A2a) 所表示的重複結構及下述通式 (A2b) 所表示的末端結構的硬化性樹脂 (A2)；以及

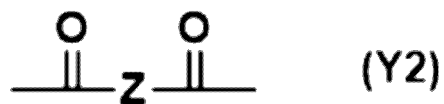
具有下述通式 (A3a) 所表示的重複結構及下述通式 (A3b) 所表示的末端結構 (A3b) 的硬化性樹脂 (A3)，



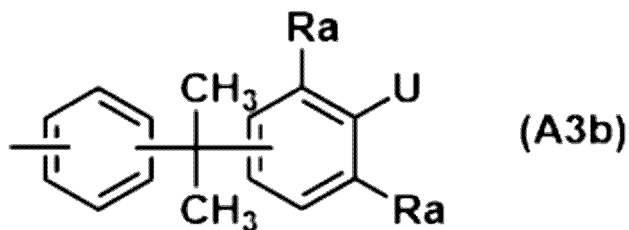
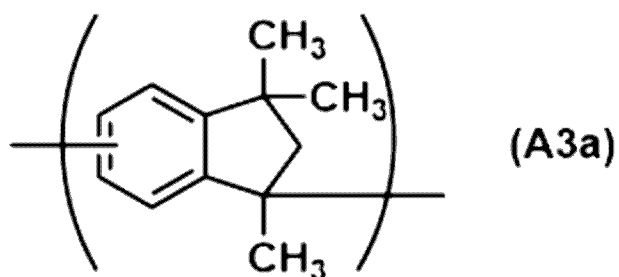
(所述通式 (A1) 中，Ra 與所述通式 (1) 相同，W 為碳數 2~15 的烴，n 表示 3~5 的整數，U 為下述通式 (U1) 或下述通式 (U2)，且樹脂中存在的多個 U 分別包含一個以上的下述通式 (U1)、通式 (U2))，



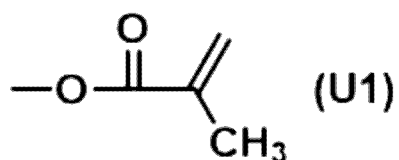
(所述通式 (A2a)、通式 (A2b) 中，Ra 與所述通式 (1) 相同，X 表示烴基，Y 表示下述通式 (Y1)、通式 (Y2)、通式 (Y3)，U 為下述通式 (U1) 或下述通式 (U2)，且樹脂中的多個 U 分別包含一個以上的下述通式 (U1)、通式 (U2))



(式中，Z 表示脂環式基、芳香族基或雜環基)，



(所述通式 (A3a)、通式 (A3b) 中，Ra 與所述通式 (1) 相同，U 為下述通式 (U1) 或下述通式 (U2)，且樹脂中的多個 U 分別包含一個以上的下述通式 (U1)、通式 (U2))，





【請求項6】 一種硬化性樹脂組成物，含有如請求項 1 至請求項 5 中任一項所述的硬化性樹脂（A）。

【請求項7】 一種硬化物，是使如請求項 6 所述的硬化性樹脂組成物發生硬化反應而獲得。

【請求項8】 一種清漆，是利用有機溶劑將如請求項 6 所述的硬化性樹脂組成物稀釋而成。

【請求項9】 一種預浸體，具有增強基材、以及含浸於所述增強基材中的如請求項 8 所述的清漆的半硬化物。

【請求項10】 一種電路基板，是將如請求項 9 所述的預浸體及銅箔積層，並進行加熱壓接成型而獲得。