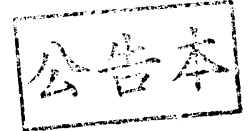


發明專利說明書



(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：92120375

※ 申請日期：92/07/25

※IPC 分類：C08F 212/14

壹、發明名稱：(中文/英文)

(中文) 乙烯基化合物及其固化產品

(英文) Vinyl Compound and Cured Product thereof

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

(中文) 三菱瓦斯化學股份有限公司

(英文) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (三菱瓦斯化学株式会社)

代表人：(中文/英文)

小高英紀 / Hideki ODAKA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

(中文) 日本國東京都千代田區丸の内二丁目 5 番 2 號

(英文) 5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文) 日本 (英文) Japan

參、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

(1) 石井賢治 / Kenji Ishii

(2) 則末泰正 / Yasumasa NORISUE

(3) 大野大典 / Daisuke OHNO

(4) 宮本真 / Makoto MIYAMOTO (宮本真)

住居所地址：(中文/英文)

(中文) (1) 日本國東京都葛飾區新宿 6 丁目 1 番 1 號 三菱瓦斯化学株式会社

東京研究所內

(2)~(4) 同(1)

(英文) (1)c/o Tokyo Laboratory of Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.,
1-1, Niijuku 6-chome, Katsushika-ku, Tokyo, Japan

(2)~(4) ditto (1)

國籍：(中文) 日本 (英文) Japanese

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2002/07/25；2002-216724

2. 日本；2002/08/01；2002-224937

3.

4.

5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

(英文) (1)c/o Tokyo Laboratory of Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.,
1-1, Niijuku 6-chome, Katsushika-ku, Tokyo, Japan

(2)~(4) ditto (1)

國籍：(中文) 日本 (英文) Japanese

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2002/07/25；2002-216724

2. 日本；2002/08/01；2002-224937

3.

4.

5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種新穎的乙烯基化合物，包含以上化合物的可固化樹脂組合物和這些物質的固化產品。更特別地，根據本發明的乙烯基化合物，經由聚合乙烯基化合物或共聚乙烯基化合物和不同的不飽和化合物，可以提供耐熱性和介電特性優異的聚合物材料。

此外，它可用作熱和電優異的材料，和可以由熱量或光固化，廣泛用於如作為光阻的樹脂、液晶顯示面板的密封樹脂、液晶之彩色濾光片的樹脂、UV塗料組合物、各種塗布劑、黏合劑、堆積層合材料等。

【先前技術】

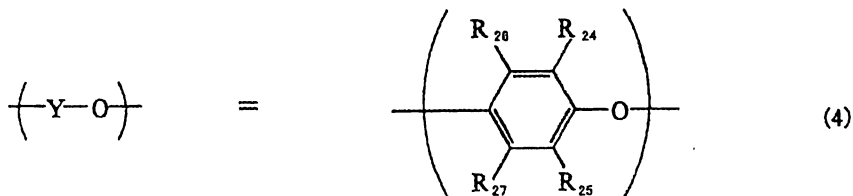
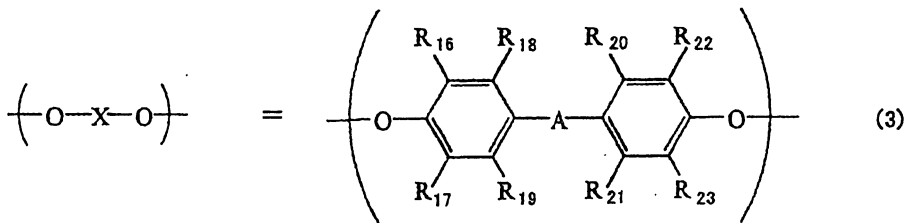
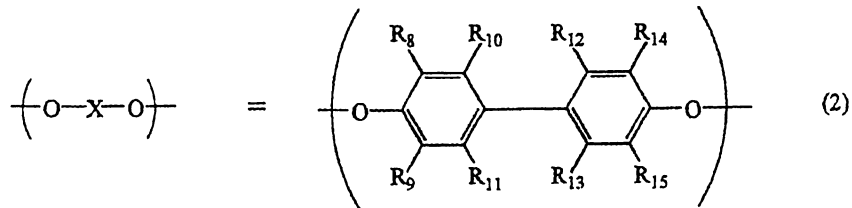
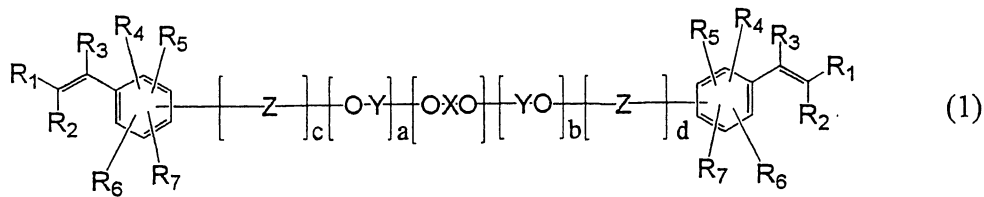
傳統地，乙烯基化合物廣泛用作各種功能性的聚合物材料如感光材料、光學材料、牙科材料、電子材料的原材料和各種聚合物的交聯劑。然而，由於近年來在這些應用領域中要求更高的性能，功能聚合物材料要求的物理性能變得日益嚴格。作為這樣的物理性能，例如要求耐熱性、耐侯性、耐化學品性、低吸水性、高光線折射率、高斷裂韌性、低介電常數和低介電損耗角正切。到目前為止，還沒有完全滿足這些要求的物理性能。

【發明內容】

本發明的目的是提供新穎的乙烯基化合物和可固化樹脂組合物，它們的每一種可由熱量或光固化，和得到具有優異耐熱性和具有低介電常數和低介電損耗角正切的固化

產品。

本發明係關於一種通式(1)的乙烯基化合物，



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 可以相同或不同，是氫原子、鹵素原子、烷基、鹵化烷基或苯基， $-(\text{O-X-O})-$ 由通式(2)或通式(3)表示(其中 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{22} 和 R_{23} 可以相同或不同，是鹵素原子、含有 1-6 個碳原子的烷基或苯基， R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 和 R_{21} 可以相同或不同，是氫原子、鹵素原子、含有 1-6 個碳原子的烷基或苯基，和 A 是含有 1-20 個碳原子和可含有取代基的線性或環狀烴)， $-(\text{Y-O})-$ 是一種由通式(4)定義的結構的排列或由至少兩種通式(4)定義的結構的無規則排列(其

中 R_{24} 和 R_{25} 可以相同或不同，是鹵素原子、含有 1-6 個碳原子的烷基或苯基，且 R_{26} 和 R_{27} 可以相同或不同，是氫原子、鹵素原子、含有 1-6 個碳原子的烷基或苯基)， Z 是含有至少一個碳原子和可包含氧原子、氮原子、硫原子或鹵素原子的有機基團， a 和 b 的每一個是 0-300 的整數，條件是 a 或 b 至少有一不是 0，以及 c 和 d 的每一個是 0 或 1 的整數。

此外，本發明提供包含通式(1)乙烯基化合物的可固化樹脂組合物，和經由固化以上之組合物獲得的固化產品。

經由於雙官能聚亞苯基醚低聚物末端引入熱固性官能基團，本發明人合成了獲得的化合物(日本專利申請 No. 2002-018508)，該化合物具有聚亞苯基醚(以下有時稱為“PPE”)的優異介電特性和耐熱性，和含有引入的熱固性和可光固化官能基團的化合物(日本專利申請 No. 2002-038156 和 2002-055765)。然而，儘管含有引入的熱固性官能基團的化合物具有優異的介電特性，它不是可光固化的。另一方面，含有引入的熱固性和可光固化官能基團的化合物是可光固化的，而它並不達到熱固性化合物的低介電特性。因此，本發明人進行了勤勉的研究，為了獲得含有熱固性和可光固化官能基團和低介電特性等於熱固性化合物的那些的化合物。結果是，本發明人發現通過將乙烯基引入通式(1)的雙官能 PPE 低聚物化合物中，其中 $-(O-X-O)-$ 由通式(2)或通式(3)表示和 $-(Y-O)-$ 是一種由通式(4)定義的結構的排列或由至少兩種通式(4)定義的結構

的無規則排列，可以獲得具有高耐用性、低介電常數、低介電損耗角正切和高耐熱性的固化產品。因此，本發明人已完成本發明。

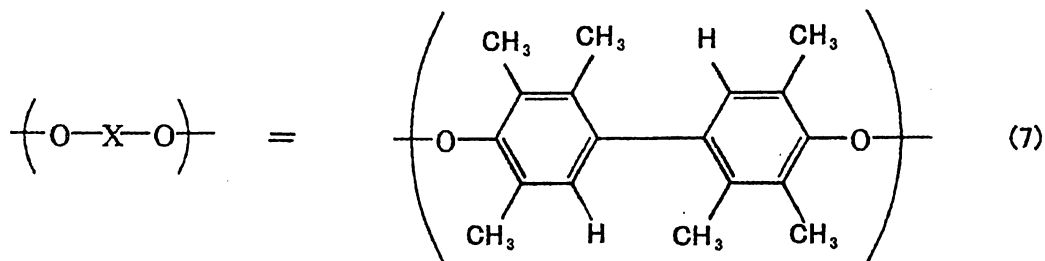
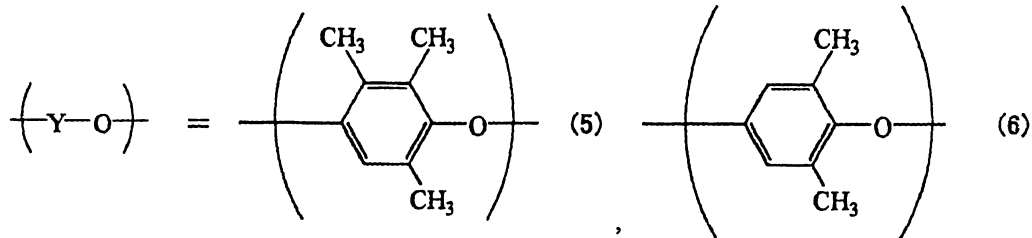
在通式(1)的化合物中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 可以相同或不同，是氫原子、鹵素原子、烷基、鹵化烷基或苯基。 $(O-X-O)-$ 由通式(2)或通式(3)表示，其中 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{22} 和 R_{23} 可以相同或不同，是鹵素原子、含有1-6個碳原子的烷基或苯基。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 和 R_{21} 可以相同或不同，是氫原子、鹵素原子、含有1-6個碳原子的烷基或苯基。 A 是含有1-20個碳原子和可含有取代基的線性或環狀烴。以上取代基較佳是含有1-6個碳原子的烷基。當 $-(O-X-O)-$ 由通式(3)表示時， R_1 和 R_2 的每一個較佳是烷基、鹵化烷基或苯基。 $-(Y-O)-$ 由通式(4)表示和是一種由通式(4)定義的結構的排列或由至少兩種通式(4)定義的結構的無規則排列。 R_{24} 和 R_{25} 可以相同或不同，是鹵素原子、含有1-6個碳原子的烷基或苯基。 R_{26} 和 R_{27} 可以相同或不同，是氫原子、鹵素原子、含有1-6個碳原子的烷基或苯基。 Z 是含有至少一個碳原子和可包含氧原子、氮原子、硫原子或鹵素原子的有機基團。 a 和 b 的每一個是0-300的整數，條件是 a 或 b 至少有一不是0。 c 和 d 的每一個是0或1的整數。

在這些物質中，較佳是 $-(O-X-O)-$ ，其中 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{22} 和 R_{23} 是含有1-3個碳原子的烷基，和 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 和 R_{21} 是氫原子或含有1-3

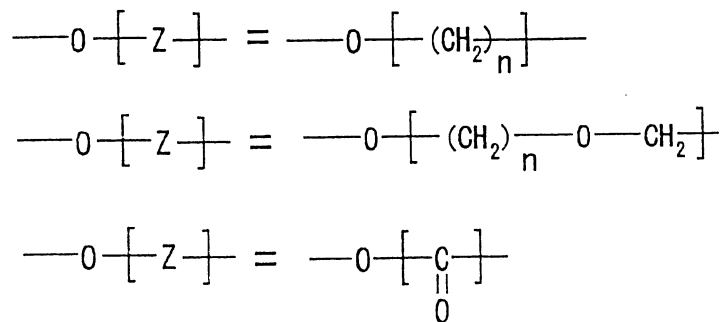
個碳原子的烷基。更佳是 $-(O-X-O)-$ ，其中 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{22} 和 R_{23} 是甲基，和 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 和 R_{21} 是氫原子或甲基。

較佳是 $-(O-X-O)-$ ，其中 R_{24} 和 R_{25} 是含有 1-3 個碳原子的烷基，和 R_{26} 和 R_{27} 是氫原子或含有 1-3 個碳原子的烷基。

特佳， $-(O-X-O)-$ 由通式 (7) 表示，和 $-(Y-O)-$ 由通式 (5) 或通式 (6) 表示。

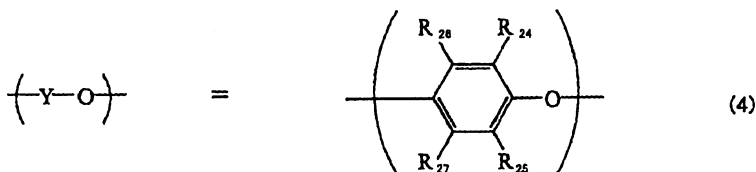
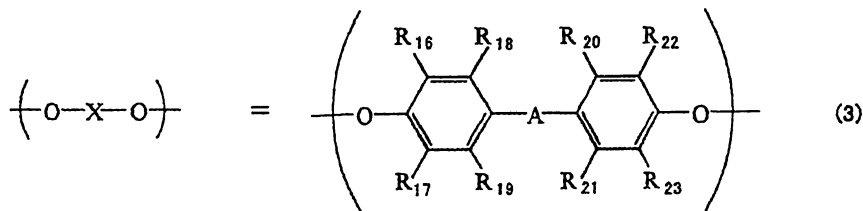
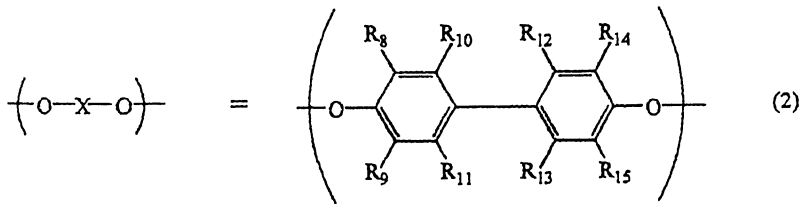
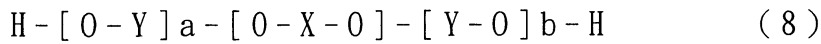


Z 較佳是含有 1-10 個碳原子和可包含氧原子或硫原子的有機基團。更特別地，它的例子包括如下基團。



通式 (1) 的乙烯基化合物的生產方法並不特別限定和可

以由任何方法生產通式(1)的乙烯基化合物。例如，它可以通過如下方式獲得：在鹼性催化劑如氫氧化鈉、碳酸鉀或乙醇鈉存在下，和非必要地在相轉移催化劑如苄基三正丁基溴化銨或18-冠-6-醚存在下，反應由通式(8)表示的化合物與氯甲基苯乙烯獲得。



在以上通式中，通式(2)和(3)中的 R_8-R_{23} 和 A 如上述通式(2)和(3)中所定義， $-(Y-O)-$ 是一種由通式(4)定義的結構的排列或由至少兩種通式(4)定義的結構的無規則排列， $R_{24}-R_{27}$ 如上述通式(4)中所定義， a 和 b 的每一個是0-300的整數，條件是 a 或 b 至少有一不是0。

通式(8)的化合物由例如，JP-A-2003-12796或日本專利申請No.2002-018508中揭示的方法生產，其中共聚二價酚和單價酚。

然後，解釋本發明的可固化樹脂組合物。以上可固化樹脂組合物包含以前解釋的本發明乙烯基化合物。可以向以上樹脂組合物中引入已知的環氧樹脂、氧雜環丁烷樹脂、含有可聚合不飽和基團的化合物、光聚合和/或熱聚合引發劑、光敏劑等。

環氧樹脂可選自一般已知的環氧樹脂。它的例子包括雙酚 A 類型環氧樹脂、雙酚 F 類型環氧樹脂、聯苯類型環氧樹脂、苯酚線性酚醛清漆類型環氧樹脂、甲酚線性酚醛清漆類型環氧樹脂、二甲苯線性酚醛清漆類型環氧樹脂、異氰脲酸三縮水甘油酯、脂環族環氧樹脂、二環戊二烯線性酚醛清漆類型環氧樹脂、聯苯線性酚醛清漆類型環氧樹脂和含有在日本專利申請 Nos. 2001-353194 和 2002-018508 中揭示的 PPE 結構的環氧樹脂。這些環氧樹脂可以單獨使用或結合使用。

氧雜環丁烷樹脂可以選自一般已知的氧雜環丁烷樹脂。氧雜環丁烷樹脂的例子包括烷基氧雜環丁烷如氧雜環丁烷、2-甲基氧雜環丁烷、2,2-二甲基氧雜環丁烷、3-甲基氧雜環丁烷和 3,3-二甲基氧雜環丁烷、3-甲基-3-甲氧基甲基氧雜環丁烷、3,3'-二(三氟甲基)全氟氧雜環丁烷、2-氟甲基氧雜環丁烷、3,3-雙(氟甲基)氧雜環丁烷、OXT-101(商品名，由 TOAGOSEI Co., Ltd. 提供)和 OXT-121(商品名，由 TOAGOSEI Co., Ltd. 提供)。這些氧雜環丁烷樹脂可以單獨使用或結合使用。

當環氧樹脂和/或氧雜環丁烷樹脂用於本發明的可固化

樹脂組合物時，可以使用環氧樹脂固化劑和/或氧雜環丁烷樹脂固化劑。環氧樹脂固化劑選自一般已知的固化劑。環氧樹脂固化劑的例子包括咪唑衍生物如 2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑和 2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑；胺化合物如雙氰胺、苄基二甲胺和 4-甲基-N,N-二甲基苄胺；和磷化合物如磷化合物和磷化合物。氧雜環丁烷樹脂固化劑可選自已知的陽離子聚合引發劑。市售的例子包括 SAN-AID SI-60L、SAN-AID SI-80L、SAN-AID SI-100L(由 Sanshin Chemical Industry Co., Ltd. 提供)、CI-2064(由 Nippon Soda Co., Ltd. 提供)、IRGACURE261(由 Ciba Specialty Chemicals 提供)、ADEKAOPTMER SP-170、ADEKAOPTMER SP-150(由 Asahi Denka Kogyo K.K. 提供)和 CYRACURE UVI-6990(由 Union Carbide Corporation 提供)。陽離子聚合引發劑可用作環氧樹脂固化劑。這些固化劑可以單獨使用或結合使用。

含有可聚合不飽和基團的化合物可選自一般已知的含有可聚合不飽和基團的化合物。它的例子包括乙烯基化合物如乙烯、丙烯和苯乙烯、一元醇和多元醇的(甲基)丙烯酸酯如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥丙酯、二(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯和二季戊四醇六(甲基)

丙烯酸酯，環氧(甲基)丙烯酸酯如雙酚 A 類型環氧(甲基)丙烯酸酯、雙酚 F 類型環氧(甲基)丙烯酸酯和含有揭示於日本專利申請 No. 2001-387968 和 2002-038156 的 PPE 結構的環氧(甲基)丙烯酸酯、含有揭示於日本專利申請 No. 2002-053653 和 2002-055765 的 PPE 骨架的環氧(甲基)丙烯酸酯和苯並環丁烯樹脂。含有不飽和基團的化合物可以單獨使用或結合使用。

光聚合引發劑可選自一般已知的光聚合引發劑。光聚合引發劑的例子包括 α -二酮如苄基和二乙醯，偶姻醚如苯甲醯基乙基醚和苯偶姻異丙基醚，噻噸酮如噻噸酮、2,4-二乙基噻噸酮和 2-異丙基噻噸酮，二苯酮如二苯酮和 4,4'-雙(二甲基氨基)二苯酮，苯乙酮如苯乙酮、2,2'-二甲氧基-2-苯基苯乙酮和 β -甲氧基苯乙酮，和氨基苯乙酮如 2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-嗎啉並丙烷-1-酮和 2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-嗎啉並苯基)-丁酮-1。這些光聚合引發劑單獨使用或結合使用。

此外，光聚合引發劑可與一種或至少兩種已知光敏劑結合使用。光敏劑的例子包括 N,N-二甲基氨基乙基苯甲酸酯、N,N-二甲基氨基異戊基苯甲酸酯、三乙醇胺和三乙胺。

熱聚合引發劑可選自一般已知的熱聚合引發劑。它的例子包括過氧化物如過氧化苯甲醯、過氧化對氯苯甲醯、過氧化二-3-丁基、過氧碳酸二異丙酯和過碳酸二-2-乙基己酯，和偶氮化合物如偶氮二異丁腈。

此外，當生產本發明的可固化樹脂組合物時，如要求，

可以加入已知的添加劑如無機填料、彩色顏料、消泡劑、表面調節劑、阻燃劑、紫外吸收劑、抗氧劑、聚合抑制劑或流動調節劑。無機填料的例子包括二氧化矽如天然二氧化矽、熔凝的二氧化矽和無定形二氧化矽、白炭黑、鈦白、氣溶膠、氧化鋁、滑石、天然雲母、合成雲母、高嶺土、黏土、氫氧化鋁、硫酸鋇、E-玻璃、A-玻璃、C-玻璃、L-玻璃、D-玻璃、S-玻璃和 M-玻璃 G20。這樣獲得的可固化樹脂組合物適於各種用途如焊料光阻劑組合物、堆積接線板材料、絕緣塗料、黏合劑、印刷油墨和塗布劑。

可以根據已知的固化方法如使用電子束、紫外光或熱量的固化方法，固化由以上方法獲得的本發明可固化樹脂組合物，以獲得本發明的固化產品。當紫外光被用於固化時，可以使用低壓汞燈、中壓汞燈、高壓汞燈、超高壓汞燈、氙燈和金屬鹵化物作為紫外光的光源。

(發明效果)

本發明的乙烯基化合物具有高的玻璃轉移溫度和固化產品具有低介電常數和低介電損耗角正切，使得它顯著用作高性能聚合物材料。

此外，本發明的乙烯基化合物可以由熱量或光固化，使得它可以用作熱和電優異的材料，用於各種用途如各種塗布劑、UV塗料組合物、黏合劑、光阻劑和堆積層合材料。

【實施方式】

(實施例)

以下參考實施例更具體解釋本發明，而本發明並不限於

這些實施例。根據透膠層析術 (GPC) 方法測量數目平均分子量和重量平均分子量。

(實施例 1)

雙官能 PPE 低聚物化合物的合成

於體積為 2 升和裝配有攪拌器、溫度計、空氣引入管和擋板的縱向長反應器中，加入 1.3g(0.012mol)CuCl、70.7g(0.55mol)二正丁胺和 400g 甲乙酮。在 40°C 的反應溫度下攪拌組分。在 120 分鐘內，將 43.2g(0.16mol)作為二價酚的 2,2'、3,3'、5,5'-六甲基-[1,1'-聯苯]-4,4'-二醇和 58.6g(0.48mol)2,6-二甲基苯酚在 800g 甲乙酮中的溶液滴加到反應器中，同時採用 2L/min 空氣進行鼓泡。在加入完成之後，進行攪拌 60 分鐘，同時繼續用 2L/min 空氣鼓泡。將乙二胺四乙酸二氫鈉水溶液加入到攪拌的混合物中以終止反應。然後，採用 1N 鹽酸水溶液進行洗滌和然後採用純水進行洗滌。將這樣獲得的溶液由蒸發器濃縮和然後在減壓下乾燥，以獲得 96.7g 由通式 (8) 表示的樹脂。樹脂的數目平均分子量為 810，重量平均分子量為 1,105 和羥基當量為 475。

乙烯基化合物的合成

於裝配有攪拌器，溫度計和回流管的反應器中加入 50g 的以上所述樹脂，26g 氯甲基苯乙烯 (由 Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd. 提供)，200g 四氫呋喃、24g 碳酸鉀和 6g 的 18-冠-6-醚，且在 30°C 的反應溫度下攪拌組分。由核磁共振 (NMR) 測量跟蹤反應且在 6 小時攪拌之後終止反應。蒸發

四氫呋喃，然後將獲得的產物採用 200g 甲苯稀釋且然後採用純水洗滌。將有機層濃縮且然後滴加到甲醇中，以進行再沉澱。通過過濾回收固體和在真空中乾燥回收的固體，以獲得 44g 由通式(1)表示的乙烯基化合物。乙烯基化合物樹脂的數目平均分子量為 993 重量平均分子量為 1,499。

(實施例 2)

將 10g 實施例 1 中獲得的乙烯基化合物樹脂熔融、除氣和在 150°C 下模鑄且然後在 200°C 下熱固化 6 小時，以獲得固化產品。

(實施例 3)

將 6g 實施例 1 中獲得的乙烯基化合物樹脂和 0.6g 的 IRGACURE 819(由 Ciba Specialty Chemicals 提供，光聚合引發劑)溶於 4g 卡必醇乙酸酯以獲得樹脂組合物。將樹脂組合物採用網板印刷機塗布到包覆銅箔的層合材料表面上，且然後採用空氣乾燥器在 80°C 下乾燥 30 分鐘。然後將圖案膜放置在其上和使用 UV 輻射裝置(由 EYE GRAPHICS Co., Ltd. 提供：UB0151，光源：金屬鹵化物燈)，在 $2,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 下將包覆銅箔的層合材料表面曝光。在曝光之後，採用甲乙酮進行顯影。在此情況下，僅有非曝光的部分溶於甲乙酮，以獲得樹脂固化產品的顯影圖案。樹脂固化產品的鉛筆擦劃強度(pencil mar strength)(JIS K5400)為 H。

測量方法

由如下方法評價實施例 2 中獲得的乙烯基化合物的固化

產品性能。

玻璃轉移溫度 (T_g)：根據動態黏彈性測量 (DMA) 確定。

在 10Hz 的振盪頻率下進行測量。

介電常數和介電損耗角正切：根據空腔共振振盪方法測量。

表 1 顯示以上物理性能的評價結果。

表 1

	實施例 2
T _g (°C)	195
介電常數 (1GHz)	2.71
介電損耗角正切 (1GHz)	0.0041

(實施例 4)

(雙官能 PPE 低聚物化合物的合成)

於體積為 2 升和裝配有攪拌器、溫度計、空氣引入管和擋板的縱向長反應器中，加入 1.3g(0.012mol)CuCl、70.7g(0.55mol)二正丁胺和 400g 甲乙酮。在 40°C 的反應溫度下攪拌組分。在 120 分鐘內，將 45.4g(0.16mol)作為二價酚的 4,4'-(1-甲基亞乙基)雙(2,6-二甲基苯酚)和 58.6g(0.48mol)2,6-二甲基苯酚在 800g 甲乙酮中的溶液滴加到反應器中，同時採用 2L/min 空氣進行鼓泡。在加入完成之後，進行攪拌 60 分鐘，同時繼續用 2L/min 空氣鼓泡。將乙二胺四乙酸二氫鈉水溶液加入到攪拌的混合物中以終止反應。然後，採用 1N 鹽酸水溶液進行洗滌和然後採

用純水進行洗滌。將這樣獲得的溶液由蒸發器濃縮和然後在減壓下乾燥，以獲得 98.9g 由通式(8)表示的樹脂。樹脂的數目平均分子量為 845，重量平均分子量為 1,106 和羥基當量為 451。

(乙烯基化合物的合成)

於裝配有攪拌器，溫度計和回流管的反應器中加入 47g 的以上所述樹脂，26g 氯甲基苯乙烯(由 Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd. 提供)，200g 四氫呋喃、24g 碳酸鉀和 6g 的 18-冠-6-醚，且在 30°C 的反應溫度下攪拌組分。由 NMR 測量跟蹤反應且在 6 小時攪拌之後終止反應。蒸發四氫呋喃，然後將獲得的產物採用 200g 甲苯稀釋且然後採用純水洗滌。將有機層濃縮且然後滴加到甲醇中，以進行再沉澱。通過過濾回收固體和在真空中乾燥回收的固體，以獲得 40g 由通式(1)表示的乙烯基化合物。乙烯基化合物樹脂的數目平均分子量為 1,015，重量平均分子量為 1,504。

將 10g 乙烯基化合物樹脂熔融、除氣和在 150°C 下模鑄且然後在 200°C 下固化 6 小時，以獲得固化產品。表 2 顯示固化產品性能的評價結果。

將 6g 的以上所述乙烯基化合物樹脂溶於 4g 卡必醇乙酸酯和 0.6g 的 Darocur 1173(由 Ciba Specialty Chemicals 提供，光聚合引發劑)加入到獲得的溶液中，以獲得樹脂組合物。將樹脂組合物採用網板印刷機塗布到包覆銅箔的層合材料表面上，且然後採用空氣乾燥器在 80°C 下乾燥 30 分鐘。然後將圖案膜放置在其上和使用 UV 輻射設備(由 EYE

GRAPHICS Co., Ltd. 提供：UB0151，光源：金屬鹵化物燈），在 2,000mJ 下將包覆銅箔的層合材料表面曝光。在曝光之後，採用甲乙酮進行顯影。在此情況下，僅有非曝光的部分溶於甲乙酮，以獲得樹脂固化產品的顯影圖案。樹脂固化產品的鉛筆擦劃強度 (JIS K5400) 為 H。

(實施例 5)

(雙官能 PPE 低聚物化合物的合成)

於體積為 2 升和裝配有攪拌器、溫度計、空氣引入管和擋板的縱向長反應器中，加入 1.3g(0.012mol)CuCl、70.7g(0.55mol)二正丁胺和 400g 甲乙酮。在 40°C 的反應溫度下攪拌組分。在 120 分鐘內，將 51.8g(0.16mol)作為二價酚的 4,4'-環亞己基雙(2,6-二甲基苯酚)和 58.6g(0.48mol)2,6-二甲基苯酚在 800g 甲乙酮中的溶液滴加到反應器中，同時採用 2L/min 空氣進行鼓泡。在加入完成之後，進行攪拌 60 分鐘，同時繼續用 2L/min 空氣鼓泡。將乙二胺四乙酸二氫鈉水溶液加入到攪拌的混合物中以終止反應。然後，採用 1N 鹽酸水溶液進行洗滌和然後採用純水進行洗滌。將這樣獲得的溶液由蒸發器濃縮且然後在減壓下乾燥，以獲得 102.6g 由通式(8)表示的樹脂。樹脂的數目平均分子量為 877，重量平均分子量為 1,183 和羥基當量為 477。

(乙烯基化合物的合成)

於裝配有攪拌器、溫度計和回流管的反應器中加入 50g 的以上所述樹脂、26g 氯甲基苯乙烯(由 Tokyo Kasei Kogyo

Co., Ltd. 提供)、200g 四氫呋喃、24g 碳酸鉀和 6g 的 18-冠-6-醚，且在 30°C 的反應溫度下攪拌組分。由 NMR 測量跟蹤反應且在 6 小時攪拌之後終止反應。蒸發四氫呋喃，然後將獲得的產物採用 200g 甲苯稀釋且然後採用純水洗滌。將有機層濃縮和然後滴加到甲醇中，以進行再沉澱。通過過濾回收固體和在真空中乾燥回收的固體，以獲得 42g 由通式(1)表示的乙烯基化合物。乙烯基化合物樹脂的數目平均分子量為 1,022 重量平均分子量為 1,533。

將 10g 乙烯基化合物樹脂熔融、除氣且在 150°C 下模鑄且然後在 200°C 下固化 6 小時，以獲得固化產品。表 2 顯示固化產品性能的評價結果。

將 6g 的以上所述乙烯基化合物樹脂溶於 4g 卡必醇乙酸酯和 0.6g 的 Darocur 1173(由 Ciba Specialty Chemicals 提供，光聚合引發劑)加入到獲得的溶液中，以獲得樹脂組合物。將樹脂組合物採用網板印刷機塗布到包覆銅箔的層合材料表面上，且然後採用空氣乾燥器在 80°C 下乾燥 30 分鐘。然後將圖案膜放置在其上和使用 UV 輻射設備(由 EYE GRAPHICS Co., Ltd. 提供：UB0151，光源：金屬鹵化物燈)，在 2,000mJ 下將包覆銅箔的層合材料表面曝光。在曝光之後，採用甲乙酮進行顯影。在此情況下，僅有非曝光的部分溶於甲乙酮，以獲得樹脂固化產品的顯影圖案。樹脂固化產品的鉛筆擦劃強度(JIS K5400)為 H。

(實施例 6)

(雙官能 PPE 低聚物化合物的合成)

於體積為 2 升和裝配有攪拌器、溫度計、空氣引入管和擋板的縱向長反應器中，加入 1.3g(0.012mol)CuCl、70.7g(0.55mol)二正丁胺和 400g 甲乙酮。在 40°C 的反應溫度下攪拌組分。在 120 分鐘內，將 45.4g(0.16mol)作為二價酚的 4,4'-亞甲基雙(2,3,6-三甲基苯酚)和 58.6g(0.48mol)2,6-二甲基苯酚在 800g 甲乙酮中的溶液滴加到反應器中，同時採用 2L/min 空氣進行鼓泡。在加入完成之後，進行攪拌 60 分鐘，同時繼續用 2L/min 空氣鼓泡。將乙二胺四乙酸二氫鈉水溶液加入到攪拌的混合物中以終止反應。然後，採用 1N 鹽酸水溶液進行洗滌和然後採用純水進行洗滌。將這樣獲得的溶液由蒸發器濃縮和然後在減壓下乾燥，以獲得 97.4g 由通式(8)表示的樹脂。樹脂的數目平均分子量為 852，重量平均分子量為 1,133 和羥基當量為 460。

(乙烯基化合物的合成)

於裝配有攪拌器、溫度計和回流管的反應器中加入 48g 的以上所述樹脂、26g 氯甲基苯乙烯(由 Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd. 提供)、200g 四氫呋喃、24g 碳酸鉀和 6g 的 18-冠-6-醚，和在 30°C 的反應溫度下攪拌組分。由 NMR 測量跟蹤反應和在 6 小時攪拌之後終止反應。蒸發四氫呋喃，然後將獲得的產物採用 200g 甲苯稀釋和然後採用純水洗滌。將有機層濃縮和然後滴加到甲醇中，以進行再沉澱。通過過濾回收固體和在真空中乾燥回收的固體，以獲得 38g 由通式(1)表示的乙烯基化合物。乙烯基化合物樹脂的

數目平均分子量為 1,011 重量平均分子量為 1,510。

將 10g 乙烯基化合物樹脂熔融、除氣且在 150°C 下模鑄且然後在 200°C 下固化 6 小時，以獲得固化產品。表 2 顯示固化產品性能的評價結果。

將 6g 的以上所述乙烯基化合物樹脂溶於 4g 卡必醇乙酸酯和 0.6g 的 Darocur 1173(由 Ciba Specialty Chemicals 提供，光聚合引發劑)加入到獲得的溶液中，以獲得樹脂組合物。將樹脂組合物採用網板印刷機塗布到包覆銅箔的層合材料表面上，且然後採用空氣乾燥器在 80°C 下乾燥 30 分鐘。然後將圖案膜放置在其上和使用 UV 輻射設備(由 EYE GRAPHICS Co., Ltd. 提供：UB0151，光源：金屬鹵化物燈)，在 2,000mJ 下將包覆銅箔的層合材料表面曝光。在曝光之後，採用甲乙酮進行顯影。在此情況下，僅有非曝光的部分溶於甲乙酮，以獲得樹脂固化產品的顯影圖案。樹脂固化產品的鉛筆擦劃強度(JIS K5400)為 H。

(實施例 7)

(雙官能 PPE 低聚物化合物的合成)

於體積為 2 升和裝配有攪拌器、溫度計、空氣引入管和擋板的縱向長反應器中，加入 1.3g(0.012mol)CuCl、70.7g(0.55mol)二正丁胺和 400g 甲乙酮。在 40°C 的反應溫度下攪拌組分。在 120 分鐘內，將 68.8g(0.16mol)作為二價酚的 4,4'-[1,4-亞苯基雙(1-甲基亞乙基)]雙(2,3,6-三甲基苯酚)和 58.6g(0.48mol)2,6-二甲基苯酚在 800g 甲乙酮中的溶液滴加到反應器中，同時採用 2L/min

空氣進行鼓泡。在加入完成之後，進行攪拌 60 分鐘，同時繼續用 2L/min 空氣鼓泡。將乙二胺四乙酸二氫鈉水溶液加入到攪拌的混合物中以終止反應。然後，採用 1N 鹽酸水溶液進行洗滌和然後採用純水進行洗滌。將這樣獲得的溶液由蒸發器濃縮和然後在減壓下乾燥，以獲得 114.6g 由通式 (8) 表示的樹脂。樹脂的數目平均分子量為 934，重量平均分子量為 1,223 和羥基當量為 496。

(乙烯基化合物的合成)

於裝配有攪拌器、溫度計和回流管的反應器中加入 52g 以上樹脂、26g 氯甲基苯乙烯(由 Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd. 提供)、200g 四氫呋喃、24g 碳酸鉀和 6g 的 18-冠-6-醚，且在 30°C 的反應溫度下攪拌組分。由 NMR 測量跟蹤反應和在 6 小時攪拌之後終止反應。蒸發四氫呋喃，然後將獲得的產物採用 200g 甲苯稀釋和然後採用純水洗滌。將有機層濃縮和然後滴加到甲醇中，以進行再沉澱。通過過濾回收固體和在真空中乾燥回收的固體，以獲得 44g 由通式 (1) 表示的乙烯基化合物。乙烯基化合物樹脂的數目平均分子量為 1,107 重量平均分子量為 1,651。

將 10g 乙烯基化合物樹脂熔融、除氣且在 150°C 下模鑄且然後在 200°C 下固化 6 小時，以獲得固化產品。表 2 顯示固化產品性能的評價結果。

將 6g 的以上所述乙烯基化合物樹脂溶於 4g 卡必醇乙酸酯和 0.6g 的 Darocur 1173(由 Ciba Specialty Chemicals 提供，光聚合引發劑)加入到獲得的溶液中，以獲得樹脂組

合物。將樹脂組合物採用網板印刷機塗布到包覆銅箔的層合材料表面上，且然後採用空氣乾燥器在 80°C 下乾燥 30 分鐘。然後將圖案膜放置在其上和使用 UV 輻射設備（由 EYE GRAPHICS Co., Ltd. 提供：UB0151，光源：金屬鹵化物燈），在 2,000mJ 下將包覆銅箔的層合材料表面曝光。在曝光之後，採用甲乙酮進行顯影。在此情況下，僅有非曝光的部分溶於甲乙酮，以獲得樹脂固化產品的顯影圖案。樹脂固化產品的鉛筆擦劃強度（JIS K5400）為 H。

（實施例 8）

（雙官能 PPE 低聚物化合物的合成）

於體積為 2 升和裝配有攪拌器、溫度計、空氣引入管和擋板的縱向長反應器中，加入 1.3g(0.012mol)CuCl、70.7g(0.55mol)二正丁胺和 400g 甲乙酮。在 40°C 的反應溫度下攪拌組分。在 120 分鐘內，將 41.0g(0.16mol)作為二價酚的 4,4'-亞甲基雙(2,6-二甲基苯酚)和 58.6g(0.48mol)2,6-二甲基苯酚在 800g 甲乙酮中的溶液滴加到反應器中，同時採用 2L/min 空氣進行鼓泡。在加入完成之後，進行攪拌 60 分鐘，同時繼續用 2L/min 空氣鼓泡。將乙二胺四乙酸二氫鈉水溶液加入到攪拌的混合物中以終止反應。然後，採用 1N 鹽酸水溶液進行洗滌和然後採用純水進行洗滌。將這樣獲得的溶液由蒸發器濃縮和然後在減壓下乾燥，以獲得 94.6g 由通式(8)表示的樹脂。樹脂的數目平均分子量為 801，重量平均分子量為 1,081 和羥基當量為 455。

(乙烯基化合物的合成)

於裝配有攪拌器、溫度計和回流管的反應器中加入 48g 的以上所述樹脂、26g 氯甲基苯乙烯(由 Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd. 提供)、200g 四氫呋喃、24g 碳酸鉀和 6g 的 18-冠-6-醚，且在 30°C 的反應溫度下攪拌組分。由 NMR 測量跟蹤反應和在 6 小時攪拌之後終止反應。蒸發四氫呋喃，然後將獲得的產物採用 200g 甲苯稀釋和然後採用純水洗滌。將有機層濃縮和然後滴加到甲醇中，以進行再沉澱。通過過濾回收固體和在真空中乾燥回收的固體，以獲得 39g 由通式(1)表示的乙烯基化合物。乙烯基化合物樹脂的數目平均分子量為 988，重量平均分子量為 1,420。

將 10g 乙烯基化合物樹脂熔融，除氣和在 150°C 下模鑄和然後在 200°C 下固化 6 小時，以獲得固化產品。表 2 顯示固化產品性能的評價結果。

將 6g 的以上所述乙烯基化合物樹脂溶於 4g 卡必醇乙酸酯和 0.6g 的 Darocur 1173(由 Ciba Specialty Chemicals 提供，光聚合引發劑)加入到獲得的溶液中，以獲得樹脂組合物。將樹脂組合物採用網板印刷機塗布到包覆銅箔的層合材料表面上，和然後採用空氣乾燥器在 80°C 下乾燥 30 分鐘。然後將圖案膜放置在其上和使用 UV 輻射設備(由 EYE GRAPHICS Co., Ltd. 提供：UB0151，光源：金屬鹵化物燈)，在 2,000mJ 下將包覆銅箔的層合材料表面曝光。在曝光之後，採用甲乙酮進行顯影。在此情況下，僅有非曝光的部分溶於甲乙酮，以獲得樹脂固化產品的顯影圖案。樹脂固

化產品的鉛筆擦劃強度(JIS K5400)為 H。

表 2 顯示以上所述樹脂固化產品物理性能的評價結果。

	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8
	固化產品	固化產品	固化產品	固化產品	固化產品
Tg(°C)	188	192	190	202	191
介電常數 (1GHz)	2.80	2.82	2.79	2.80	2.78
介電損耗 角正切 (1GHz)	0.0055	0.0053	0.0053	0.0054	0.0052

伍、中文發明摘要：

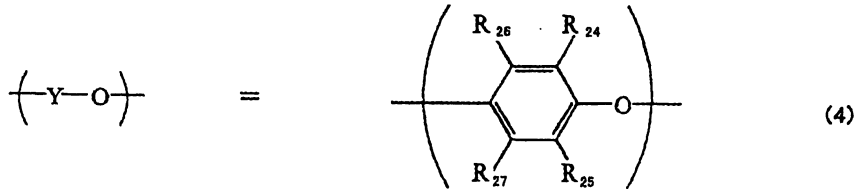
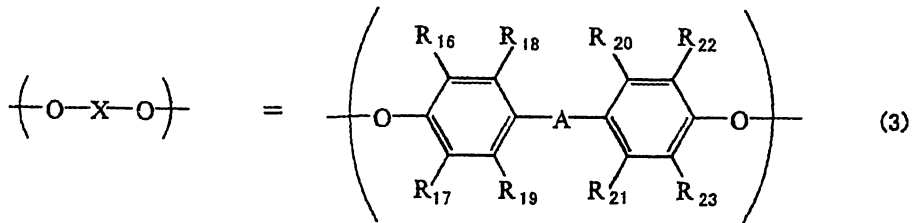
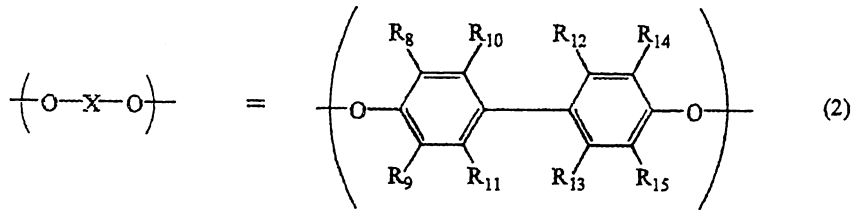
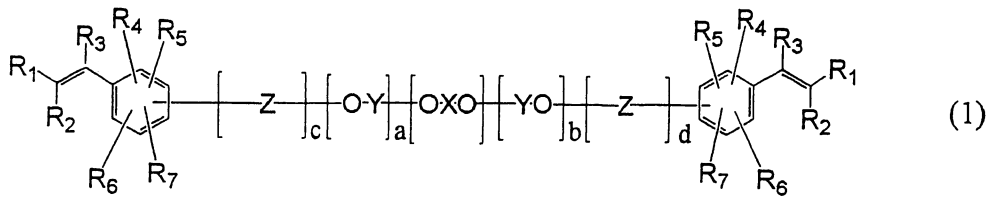
本發明經由於雙官能聚亞苯基醚低聚物末端引入乙烯基，提供乙烯基化合物，該乙烯基化合物的耐熱性和電特性優異和反應性優異，和提供其固化產品，該固化產品具有高的玻璃轉移溫度，具有低介電常數和低介電損耗角正切和具有聚亞苯基醚的優異性能。

陸、英文發明摘要：

There are provided a vinyl compound which is excellent in heat resistance and electric characteristics and excellent in reactivity by introducing a vinyl group into a terminal of a bifunctional polyphenylene ether oligomer, and a cured product thereof which has a high glass transition temperature, has a low dielectric constant and a low dielectric loss tangent and has the excellent properties of polyphenylene ether.

拾、申請專利範圍：

1. 一種通式(1)的乙烯基化合物，



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 可以相同或不同，且是氫原子、鹵素原子、烷基、鹵化烷基或苯基， $-(O-X-O)-$ 由通式(2)或通式(3)(其中 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{22} 和 R_{23} 可以相同或不同，且是鹵素原子、含有 1-6 個碳原子的烷基或苯基， R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 和 R_{21} 可以相同或不同，且是氫原子、鹵素原子、含有 1-6 個碳原子的烷基或苯基，且 A 是含有 1-20 個碳原子和可含有取代基的線性或環狀烴)表示， $-(Y-O)-$ 是一種由通式(4)定義的結構的排列或由至少兩種通式(4)定義的結構的無規則排

列(其中 R_{24} 和 R_{25} 可以相同或不同, 且是鹵素原子、含有 1-6 個碳原子的烷基或苯基, 和 R_{26} 和 R_{27} 可以相同或不同, 和是氫原子、鹵素原子、含有 1-6 個碳原子的烷基或苯基), Z 是含有至少一個碳原子和可包含氧原子、氮原子、硫原子或鹵素原子的有機基團, a 和 b 的每一個是 0-300 的整數, 條件是 a 或 b 至少有一不是 0, 以及 c 和 d 的每一個是 0 或 1 的整數。

2. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯基化合物,

其中通式(2)或通式(3)中的 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{22} 和 R_{23} 可以相同或不同, 且是含有 1-3 個碳原子的烷基, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 和 R_{21} 可以相同或不同, 且是氫原子或含有 1-3 個碳原子的烷基。

3. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯基化合物,

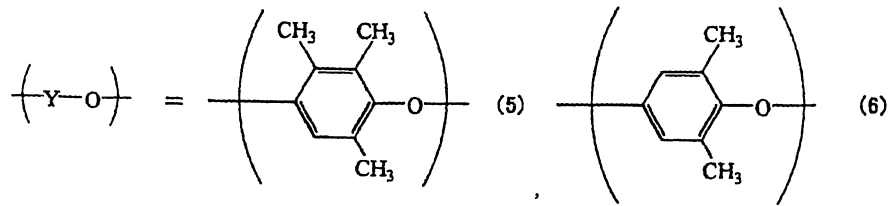
其中當 $-(O-X-O)-$ 由通式(3)表示時, R_1 和 R_2 的每一個是烷基、鹵化烷基或苯基。

4. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯基化合物,

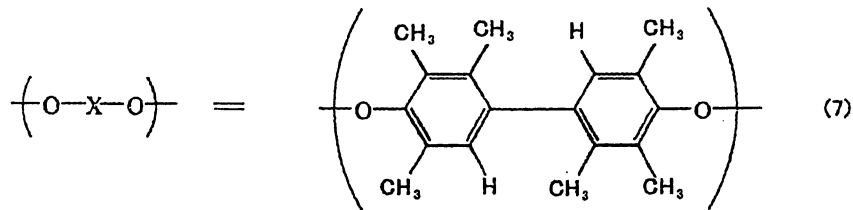
其中通式(4)中的 R_{24} 和 R_{25} 可以相同或不同, 且是含有 1-3 個碳原子的烷基, 且通式(4)中的 R_{26} 和 R_{27} 可以相同或不同, 且是氫原子或含有 1-3 個碳原子的烷基。

5. 如申請專利範圍第 1 項之乙烯基化合物,

其中通式(2)或通式(3)的 $-(O-X-O)-$ 中的 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{22} 和 R_{23} 是甲基, 且 $-(Y-O)-$ 具有通式(5)或通式(6)的排列結構或通式(5)和通式(6)的無規則排列結構



6. 如申請專利範圍第 5 項之乙烯基化合物，
其中通式 (2) 的 $-(\text{O}-\text{X}-\text{O})-$ 由通式 (7) 表示



7. 一種可固化樹脂組合物，包含申請專利範圍第 1 項所述之乙烯基化合物。

8. 一種感光樹脂組合物，包含申請專利範圍第 1 項所述之乙烯基化合物，和光聚合引發劑。

9. 一種固化產品，是經由固化申請專利範圍第 7 項之可固化樹脂組合物或申請專利範圍第 8 項之組合物獲得的。

拾壹、圖式：

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

