

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：97115113

※ 申請日期：97.4.23

※IPC 分類：C08L 83/08, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

63/00 (2006.01)

可固化環氧樹脂組合物及其固化體

CURABLE EPOXY RESIN COMPOSITION AND CURED BODY
THEREOF

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日本商道康寧東麗股份有限公司

DOW CORNING TORAY CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

小林 愈

KOBAYASHI, MASARU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區丸之內一丁目1番3號

1-3, MARUNOUCHI 1-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO, 100-0005,

JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 森田 好次
MORITA, YOSHITSUGU

2. 植木 浩
UEKI, HIROSHI

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN

2. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2007年05月16日；特願2007-130547

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種可固化環氧樹脂組合物，其包含：(I) 環氧樹脂；(II)用於環氧樹脂之固化劑；(III)經交聯聚矽氧粒子，其特徵為具有藉由以下通式表示之第二胺基： R^1NH-R^2 -(其中 R^1 表示芳基或芳烷基，且 R^2 表示二價有機基團)，且該等第二胺基鍵結於形成該等經交聯聚矽氧粒子之矽原子{上述經交聯矽粒子以每100重量份之組分(I)及(II)之總和0.1至100重量份的量使用}，該組合物在成型中具有極佳流動性且可產生具有低彈性模數之固化體。

六、英文發明摘要：

A curable epoxy resin composition comprising: (I) an epoxy resin; (II) a curing agent for the epoxy-resin; (III) cross-linked silicone particles characterized by having secondary amino groups represented by the following general formula: R^1NH-R^2 - (where R^1 designates an aryl group or an aralkyl group, and R^2 designates a bivalent organic group) and bonded to silicon atoms that form the cross-linked silicone particles {the aforementioned cross-linked silicon particles being used in the amount of 0.1 to 100 parts by weight per 100 parts by weight of the sum of components (I) and (II)}, has excellent flowability in molding and can produce a cured body having low modulus of elasticity.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種可固化環氧樹脂組合物且係關於一種藉由固化該組合物獲得之固化體。

【先前技術】

可固化環氧樹脂組合物作為用於製造電學及電子裝置之密封劑、黏著劑及其他試劑而得到應用。然而，該等試劑之使用與諸如高彈性模數之問題相關，且因此與自該等組合物獲得之固化體的高剛性相關，當將上述試劑用於電學及電子裝置中時，該高剛性在膨脹及收縮期間在該等裝置之部件中發展應力。已嘗試降低藉由將上述可固化環氧樹脂組合物與具有三胺基丙基或相似第一胺基或N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基或相似第二胺基之經交聯矽粒子組合而自該等組合物獲得的固化體中之彈性模數(參見日本未審查專利申請公開案S58-219218及H04-266928)。

上述經交聯聚矽氧粒子在可固化環氧樹脂組合物中不具有足夠分散性且具有對組合物之不良親和力。此外，固化體之彈性模數之降低仍不足，且由於粒子之高反應性，可固化環氧樹脂組合物在製備或儲存期間展示凝膠傾向，且此又在成型期間降低組合物之流動性。

本發明之一目標為提供可固化環氧樹脂組合物，其特徵為在成型期間之極佳流動性、自該組合物獲得的物體之低彈性模數及用作製造半導體裝置之密封或黏著劑之適用性。

另一目標為提供具有低彈性模數之固化體。

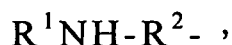
【發明內容】

上述問題藉助於本發明來解決，本發明提供包含以下組分(I)、(II)及(III)之可固化環氧樹脂組合物：

(I)環氧樹脂；

(II)用於環氧樹脂之固化劑；

(III)經交聯聚矽氧粒子，其特徵為具有藉由以下通式表示之第二胺基：



(其中 R^1 表示芳基或芳烷基，且 R^2 表示二價有機基團)，且該等第二胺基鍵結於形成經交聯聚矽氧粒子之矽原子{上述經交聯聚矽氧粒子以每100重量份之組分(I)及(II)之總和0.1至100重量份的量使用}。

發明效應

本發明之可固化環氧樹脂組合物之特徵為在成型期間具有極佳流動性，且在固化時形成具有低彈性模數之固化體。

【實施方式】

組分(I)之環氧樹脂為本發明組合物之主要組分。對於該樹脂無特殊限制，其限制條件為樹脂含有一或多個縮水甘油基、脂環族環氧基或相似環氧基。最佳為具有兩個或兩個以上環氧基之化合物。組分(I)可包含聚矽氧樹脂或具有環氧基之有機樹脂。以使用有機樹脂為較佳的。具有環氧基之有機樹脂之實例為以下各物：酚醛清漆型環氧樹脂、

甲酚-酚醛清漆型環氧樹脂、三酚-烷型環氧樹脂、芳烷基型環氧樹脂、具有聯苯骨架之芳烷基型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、雜環環氧樹脂、含萘環之環氧樹脂、雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、芪型環氧樹脂、三羥甲基-丙烷型環氧樹脂、經萸改質之環氧樹脂、藉由使烯烴鍵經受用過乙酸或相似過酸進行之氧化而獲得之直鏈脂族環氧樹脂、脂環族環氧樹脂或含硫環氧樹脂。組分(I)可包含兩種或兩種以上之該等樹脂之組合。含有聯苯骨架之芳烷基型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂或相似的含聯苯之環氧樹脂最佳用作組份(I)。

通常，組分(I)可易於獲得。因此，聯苯型環氧樹脂在商業上藉由Japan Epoxy Resin Co., Ltd.以商標YX-4000產生。雙酚-F型環氧樹脂可作為藉由Shinnitetsu Kagaku Co., Ltd.製造的以商標VSLV-80XY已知之產品獲得；具有聯苯骨架之芳烷基型環氧樹脂可作為來自Nippon Kayaku Co., Ltd.之產品NC-3000及CER-3000L(聯苯-環氧樹脂之混合物)獲得；且萘酚-芳烷基型樹脂可作為來自Shinnitetsu Kagaku Co., Ltd.之ESN-175獲得。

當本發明之組合物用作用於半導體裝置之密封或黏著劑時，建議組分(I)含有每重量組分(I)不超過1000 ppm，較佳不超過500 ppm之量之可水解氯。此外，組分(I)中之鈉或鉀含量不應超過每重量組分(I)10 ppm。若可水解氯之含量或鈉及鉀之含量超過建議上限，則此將在該試劑在高溫及高濕度之條件下使用時削弱密封或黏著劑之防濕性質。

組分(II)為用於與組分(I)之環氧基反應且用於固化組合物之固化劑。組分(II)可包含含有酚系羥基之化合物且可藉由以下各物例示：苯酚酚醛清漆型樹脂、含有萘環之酚系樹脂、芳烷基型酚系樹脂、三酚烷型酚系樹脂、含有聯苯基團之酚系樹脂、脂環族酚系樹脂、雜環酚系樹脂、含有萘環、雙酚A或雙酚F之酚系樹脂。含有酚系羥基之兩種或兩種以上化合物之組合可用作組分(II)。最佳為含有聯苯基團之芳烷基型酚系樹脂，或相似的含聯苯之酚系樹脂。

組分(II)可易於獲得。舉例而言，芳烷基型酚系樹脂可作為以商標 XLC-3L 已知之產品自 Mitsui Chemical Company 獲得，或作為以商標 MEH-781 已知之產品自 Meiwa Kasei Co., Ltd. 獲得；含有萘環之酚系樹脂可作為以商標 SN-475 及 SN-170 已知之產品自 Shinnitetsu Kagaku Co., Ltd. 獲得；苯酚酚醛清漆樹脂可作為商標為 MEH7500 之產品自 Meiwa Kasei Co., Ltd. 獲得；且含聯苯之酚系樹脂可作為商標為 MEH7851M 之產品自 Meiwa Kasei Co., Ltd. 獲得。

對於可添加至組合物中之組分(II)之量無特殊限制，其限制條件為該量足以固化組分(I)。然而，可建議添加該量之組分(II)，以致組分(II)中之環氧基反應性官能基的含量在每1莫耳含於組分(I)中之環氧基0.5至2.5莫耳之範圍內。舉例而言，當組分(II)為含有酚系羥基之化合物時，組分(II)中酚系羥基之含量可在每1莫耳於組分(I)中的環氧基

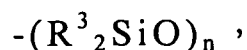
0.5至2.5莫耳之範圍內。若組分(II)以小於建議下限之量使用，則此將造成組合物之不充分固化，且另一方面，若組分(II)之含量超過建議上限，則此將降低自組合物獲得之固化體之強度。

組分(III)用於防止成型期間流動性之降低且用於降低自本發明組合物獲得之固化體中的彈性模數。組分(III)包含經交聯聚矽氧粒子，該等粒子之特徵為具有藉由以下通式表示之第二胺基：



且該等第二胺基鍵結於形成經交聯聚矽氧粒子之矽原子。在上式中， R^1 表示芳基或芳烷基。藉由 R^1 表示之芳基可藉由苯基、甲苯基、二甲苯基或萘基來例示。藉由 R^1 表示之芳烷基可藉由苄基、苯乙基或苯丙基來例示。較佳為苯基。此外，上式中之 R^2 表示二價有機基團，其可藉由以下各基團表示：伸乙基、甲基伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基或相似伸烷基；及伸乙基氧基伸乙基、伸乙基氧基伸丙基、伸乙基氧基伸丁基、伸丙基氧基伸丙基或相似伸烷基氧基伸烷基。最佳為伸烷基，尤其為伸乙基及伸丙基。

對於可使用之組分(III)之形式無特殊限制。舉例而言，該組分可以凝膠、橡膠或硬樹脂形式使用，其中以橡膠狀形式為更佳的。來自橡膠狀化合物之適用作組分(III)之化合物具有以下通式之二有機矽氧烷嵌段：



其中 R^3 表示相同或不同單價烴基，諸如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十八基或相似烷基；環戊基、環己基、環庚基或相似環烷基；乙烯基、烯丙基、丙烯基、己烯基或相似烯基；苯基、甲苯基、二甲苯基或相似芳基；苄基、苯乙基、苯丙基或相似芳烷基；3-氯丙基、3,3,3-三氯丙基或相似鹵化烷基。其中，最佳為甲基及苯基，尤其為甲基。在上式中，"n" 為等於或大於3之整數，較佳為在3至500範圍內、更佳在5至500範圍內且最佳在5至100範圍內之整數。

對於組分(III)之粒子之形狀無特殊限制，其可具有球形、平坦或不規則形狀。以球形或大體上球形粒子為較佳的，因為其提供於組分(I)及(II)中之極佳分散性且改良可固化樹脂組合物在成型期間之流動性。又，對於組分(III)之粒子之平均尺寸無特殊限制，但可建議其具有在0.1至500 μm 、較佳0.1至200 μm 、更佳0.1至100 μm 且最佳0.1至50 μm 之範圍內之平均尺寸。此係因為具有小於建議下限之尺寸之粒子可不易產生，而具有超過建議上限之尺寸之粒子在組分(I)及(II)中具有低分散性。粒子之上述平均尺寸可藉由中值直徑(其為對應於累積分布之50%之粒子直徑)來表示，中值直徑係用 Horiba Seisakusho Co., Ltd. 之 LA-500型雷射繞射粒子分布量測器具在粒子之水性或乙醇分散液中量測。

對於可含於組分(III)中之第二胺基之量無限制，但較佳地，該量應在0.3至3.0 wt.%、更佳0.5至2.0 wt.%且最佳0.5

至 1.8 wt.% 之範圍內。若組分(III)含有小於建議下限之量之第二胺基，則此將削弱組分(III)於組分(I)及(II)中之分散性或組分(I)之反應性。另一方面，若組分(III)中之第二胺基之含量超過建議上限，則此將降低在製備或儲存期間之穩定性。組分(III)中之第二胺基之含量可藉由電位差滴定使用呈過氯酸的二噁烷溶液形式之滴定劑且使用氯仿與乙酸之混合物中的組分(III)來測定。

對於組分(III)之硬度無特殊限制，但可建議就根據 JIS K 6253 之 A 型硬度計單元而言，組分(III)之硬度在 15 至 90、較佳 40 至 90 且最佳 50 至 90 之範圍內。若組分(III)之硬度低於 A 型硬度計標度之建議下限，則此將削弱組分(III)於組分(I)及(II)中之分散性，或降低可固化環氧樹脂組合物在成型期間之流動性。另一方面，若粒子之硬度超過建議上限，則此將降低藉由固化上述可固化環氧樹脂組合物而獲得之固化體中之彈性模數。A 型硬度計硬度可藉由固化欲用於形成組分(III)且以片狀形式製備之可交聯聚矽氧組合物，且隨後在組合物已交聯後量測片狀固化體之硬度來測定。

對於製備上述組分(III)之方法無特殊限制。舉例而言，本發明之製造方法可由在水分散狀態下使包含以下組分之可交聯聚矽氧組合物交聯組成：

(A) 在一個分子中含有至少兩個矽烷醇基團之有機聚矽氧烷；

(B) 含有第二胺基且藉由以下通式表示之烷氧基矽烷：

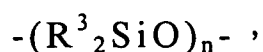


(其中 R^1 為芳基或芳烷基； R^2 為二價有機基團； R^4 為單價烴基； R^5 為烷基；且 "a" 為 0 或 1)；及

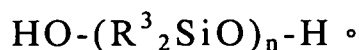
(C) 縮合反應觸媒。

組分(A)之有機聚矽氧烷在一個分子中含有至少兩個矽烷醇基團。組分(A)中含有之不同於矽烷醇基團之矽鍵結基團可藉由以下各基團表示：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十八基或相似烷基；環戊基、環己基、環庚基或相似環烷基；乙烯基、烯丙基、丙烯基、己烯基或相似烯基；苯基、甲苯基、二甲苯基或相似芳基；苄基、苯乙基、苯丙基或相似芳烷基；3-氯丙基、3,3,3-三氯丙基或相似鹵化烷基。最佳為甲基及苯基。對於組分(A)之分子結構無限制，且該組分可具有直鏈或部分分支之直鏈結構。又，對於組分(A)之黏度無特殊限制，其限制條件為上述組合物可易於分散於水中。然而，可建議在 25°C 下，將組分(A)之黏度維持在 20 至 100,000 mPa·s 之範圍內，較佳在 20 至 10,000 mPa·s 之範圍內。

為在組分(III)中提供呈橡膠形式之組分(A)，並引入藉由以下通式表示之有機矽氧烷嵌段：



較佳使用以下通式之有機聚矽氧烷：



在該式中， R^3 表示相同或不同單價烴基，其可藉由上述基團例示。在以上各式中，"n" 為等於或大於 3 之整數且可

藉由如上所述之相同整數來表示。

含有第二胺基之組分(B)之烷氧基矽烷係藉由以下通式表示：



在該式中， R^1 表示芳基或芳烷基，且可藉由上述基團例示，其中以苯基為較佳的； R^2 表示二價有機基團，其可藉由上述基團例示且其中以伸烷基及尤其伸乙基及伸丙基為較佳的； R^4 表示單價烴基，其可藉由以下各基團表示：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十八基或相似烷基；環戊基、環己基、環庚基或相似環烷基；乙烯基、烯丙基、丙烯基、己烯基或相似烯基；苯基、甲苯基、二甲苯基或相似芳基；苄基、苯乙基、苯丙基或相似芳烷基；3-氯丙基、3,3,3-三氯丙基或相似鹵化烷基。其中，最佳為甲基及苯基。此外，在上式中， R^5 表示烷基，諸如甲基、乙基或丙基。其中，最佳為甲基。在上式中，"a"為0或1。

對於可使用之組分(B)之量無特殊限制，其限制條件為該量足以使組合物交聯。可建議每100重量份之組分(A)添加0.01至100重量份、較佳0.01至50重量份且最佳0.01至20重量份之量之組分(B)。若組分(B)以小於建議下限之量使用，則此將削弱組分(III)於組分(I)及(II)中之分散性且另一方面，若所添加之量超過建議上限，則此將削弱所獲得的聚矽氧組合物之交聯。

構成組分(C)之縮合反應觸媒係用以加速上述組合物之

縮合反應且可藉由以下各物來表示：二月桂酸二丁基錫、二乙酸二丁基錫、辛酸錫、二辛酸二丁基錫、月桂酸錫或相似有機錫化合物；鈦酸四丁酯、鈦酸四丙酯、二丁氧基雙(乙基乙醯乙酸)鈦或相似有機鈦化合物；鹽酸、硫酸、十二基苯磺酸或相似酸性化合物；及氫、氫氧化鈉或相似鹼性化合物。其中，最佳為有機錫化合物及有機鈦化合物。

對於可使用之組分(C)之量無特殊限制，其限制條件為該量加速上述化合物之縮合反應。可建議每100重量份之組分(A)添加0.01至10重量份、較佳0.05至5重量份之量之組分(C)。若組分(C)以小於建議下限之量來添加，則此將削弱所獲得的聚矽氧組合物之交聯且另一方面，若所添加之量超過建議上限，則所獲得的可交聯聚矽氧組合物之交聯將過度加速至難於製備經交聯聚矽氧粒子之程度。

必要時，上述組合物可與諸如有機聚矽氧烷(D)之任意組分組合，該有機聚矽氧烷在一個分子中含有至少兩個矽鍵結之氫原子。組分(D)中所含不同於氫原子之矽鍵結基團可藉由以下各基團表示：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十八基或相似烷基；環戊基、環己基、環庚基或相似環烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基或相似芳基；苄基、苄乙基、苄丙基或相似芳烷基；3-氯丙基、3,3,3-三氯丙基或相似鹵化烷基，或不含脂族不飽和鍵之其他單價烴基。其中，最佳為甲基及苯基。對於組分(D)之分子結構無特殊限制，且該組分可具有直鏈、支

鏈、部分分支之直鏈或環狀結構，其中較佳為直鏈結構。又，對於組分(D)之黏度無限制。然而，可建議在25℃下，黏度在1至100,000 mPa·s之範圍內，較佳在1至10,000 mPa·s之範圍內。

組分(D)可以任意量使用；然而，根據藉由添加組分(D)來加速組合物交聯之觀點，較佳地每100重量份之組分(A)添加小於100重量份、較佳0.1至100重量份、更佳0.1至50重量份且最佳0.1至30重量份之量之組分(D)。若組分(D)以小於建議下限之量添加，則其將難以加速所獲得的可交聯聚矽氧組合物之交聯。另一方面，若所添加之量超過建議上限，則其將難以使所獲得之聚矽氧組合物交聯。

為改良所獲得的經交聯聚矽氧粒子之機械強度且增加粒子之硬度，組合物可另外與以下各物組合：矽酸乙酯、四乙氧基矽烷、矽酸甲酯、四甲氧基矽烷或相似化合物，其可以不與本發明目標矛盾之量添加。

為進一步改良組分(III)之物理性質，組合物可與無機填料組合，該無機填料可藉由以下各物表示：氧化矽、氧化鈦、氧化鋁、氧化鋯、氧化銻或相似細粉狀金屬氧化物；氮化硼、氮化鋁或相似細粉狀金屬氮化物；氫氧化鋁、氫氧化鎂或相似細粉狀金屬氫氧化物；碳酸鈣或相似金屬碳酸鹽；鎳、鈷、鐵、銅、金、銀或相似精細金屬粉末；以及細粉狀硫化物化合物及氯化物化合物。根據可用性之觀點，較佳使用細粉狀金屬氧化物，尤其為細粉狀矽石。上述無機填料之表面可經受用諸如有機烷氧基矽烷、有機氯

矽烷、有機矽氮烷或其類似物之有機矽化合物進行之疏水化。

組分(III)之經交聯聚矽氧粒子之製造方法係由以下步驟組成：製備包含組分(A)、(B)及(C)之可交聯聚矽氧組合物，且隨後在水分散狀態下使該組合物交聯；或製備包含組分(A)及(B)之聚矽氧組合物，且在水中分散所獲得的組合物且在添加組分(C)之後使該組合物交聯。在後一狀況下，組分(C)可以藉由使平均尺寸不超過10 μm 之粒子分散於水中所製備的水性分散液形式添加。

可用於製造方法中以調整經交聯聚矽氧粒子之尺寸之方法係由以下步驟組成：藉由選擇用於將可交聯聚矽氧組合物分散於水中之界面活性劑的類型或藉由調整攪拌速度來調整可交聯聚矽氧組合物之黏度。此外，在將包含組分(A)及(B)之聚矽氧組合物分散於諸如水之分散介質中以後，經交聯聚矽氧粒子之尺寸可容易地藉由添加組分(C)且使混合物交聯來進行調整。另一方法係由藉由使交聯聚矽氧粒子通過篩子來進行分選所組成。

上述界面活性劑可藉由非離子性、陰離子性、陽離子性或甜菜鹼性界面活性劑來例示。所獲得的組分(III)中之粒子尺寸可藉由選擇上述界面活性劑之量及類型來調整。為將組分III之粒子調整至較小尺寸，建議每100重量份之可交聯聚矽氧組合物添加0.5至50重量份之量之界面活性劑。另一方面，為增加粒子之尺寸，建議每100重量份之可交聯聚矽氧組合物添加0.1至10重量份之量之界面活性

劑。在使用水作為分散介質之狀況下，水可以每100重量份之可交聯聚矽氧組合物20至1500重量份之量使用。

建議藉由使用諸如均質混合器、槳葉式混合器、Henschel混合器、均質分散器、膠體研磨機、螺旋槳型攪拌器、均質器、直列型連續乳化器、超音波乳化器、真空型連續混合器等等之乳化器將可交聯聚矽氧組合物均勻分散於分散介質中。因此獲得之可交聯聚矽氧組合物之分散液或漿液可藉由添加所需縮合反應觸媒而交聯，藉以獲得組分(III)之分散液或漿液。自分散液或漿液移除分散介質後，獲得最終組分(III)。

在該方法中，若分散介質為水，則其可(例如)藉由熱脫水、過濾、離心分離、傾析等等來移除，且在分散液縮合後，產物可在必要時用水洗滌。產物可進一步藉由以下方法乾燥：在常壓或減壓下加熱，在熱空氣流中粉碎分散液或藉由使用熱介質流來加熱。若移除分散介質後獲得之組分(III)聚集，則其可進一步在噴射研磨機或研钵中崩解之。

在本發明之組合物中，組分(III)之含量應為每100重量份之組分(I)及(II)之總和0.1至100重量份、較佳0.1至50重量份且最佳0.1至20重量份。若組分(III)以小於建議下限之量添加，則此將展示增加自組合物獲得之固化體之彈性模數的傾向。另一方面，若所添加之量超過建議上限，則此將降低固化體之強度。

為增加固化體之強度，組合物可含有呈無機填料形式之

第四組分(IV)。固化體之強度可藉由使用習知添加至可固化環氧樹脂組合物中之無機填料來增加，但與習知組合物一起使用該等填料會削弱上述組合物之流動性及造模性。此外，該等填料顯著增加自上述組合物獲得之固化體之彈性模數。然而，因為在本發明之組合物中，組分(IV)係與組分(III)一起使用，所以流動性及造模性未經削弱，且儘管具有低彈性模數，但自組合物獲得之固化體仍具有極高強度。

對於組分(IV)無特殊限制，其限制條件為該組分為通常可與可固化環氧樹脂組合物組合之無機填料。舉例而言，其可為玻璃纖維、石棉、氧化鋁纖維、具有氧化鋁及矽石作為組分之陶瓷纖維、硼纖維、氧化鋯纖維、碳化矽纖維、金屬纖維或相似纖維填料；非晶形矽石、結晶矽石、沈澱矽石、煙霧狀矽石、烘焙矽石、氧化鋅、烘焙黏土、碳黑、玻璃珠、氧化鋁、滑石、碳酸鈣、黏土、氫氧化鋁、氫氧化鎂、硫酸鋇、二氧化鈦、氮化鋁、氮化硼、碳化矽、氧化鋁、氧化鎂、氧化鈦、氧化鋁、高嶺土、雲母、氧化鋯或相似粉末狀填料。組分(IV)可包含兩種或兩種以上之上述化合物之組合。又，對於組分(IV)粒子之形狀無特殊限制，其可具有球形、針狀、平坦或不規則粉碎形狀。根據用於造模性之較佳條件之觀點，以球形為較佳的。組分(IV)最佳為球形非晶形矽石。對於組分(IV)之粒子之尺寸無特殊限制，但對造模性之較佳條件而言，建議具有在0.1至50 μm 範圍內之粒徑。亦可使用兩種或兩種以

上具有不同平均尺寸之粒子之無機填料的組合。

為改良對組分(I)之親和力，組分(IV)可用矽烷偶合劑、鈦酸鹽偶合劑或相似偶合劑進行表面處理。矽烷偶合劑可藉由以下各物來例示：3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷或相似的含環氧基之烷氧基矽烷；N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷或相似的含胺基之烷氧基矽烷；3-巰基丙基三甲氧基矽烷或相似的含巰基之烷氧基矽烷；以及3-異氰酸酯丙基三甲氧基矽烷及3-脲基丙基三甲氧基矽烷。鈦酸鹽偶合劑可藉由三(異硬脂酸)異丙氧鈦鹽來例示。兩種或兩種以上不同類型之偶合劑可組合使用。對於表面處理之方法及可用於表面塗佈之偶合劑之量無特殊限制。

在本發明之組合物中，組分(IV)應至少以20 wt.%，較佳至少30 wt.%，更佳至少50 wt.%且最佳80 wt.%之量使用。若組分(IV)之含量小於建議下限，則其將無法充分增加組合物之固化體之強度。

在本發明之組合物中，組分(IV)可分散於組分(I)及組分(II)中。此外，為改良組分(IV)對組分(I)或對組分(II)及(III)之親和力，可添加矽烷偶合劑、鈦酸鹽偶合劑或相似偶合劑。

本發明之組合物可另外與(V)用於環氧樹脂之固化加速劑組合。組分(V)之特定實例為以下各物：三苯基磷、三

丁基膦、三(對甲基苯基)膦、三(壬基苯基)膦、三苯基膦-三苯基硼酸酯、四苯基膦-四苯基硼酸酯、四苯基膦-苯醌加成物或相似的磷型化合物；三乙胺、苄基二甲胺、 α -甲基苄基二甲胺、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一烯-7或相似的三級胺化合物；2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑或相似咪唑化合物。

對於可添加至組合物中之組分(V)之量無特殊限制，但可建議每100重量份之組分(I)添加0.001至20重量份之量之該組分。若所添加之量小於建議下限，則其將難以加速組分(I)及(II)之反應。另一方面，若所添加之量超過建議上限，則此將削弱自組合物獲得之固化體之強度。

必要時，組合物可與諸如以下各物之其他添加劑組合：熱塑性樹脂、熱塑性彈性體、有機合成樹脂、聚矽氧或相似應力降低劑；巴西棕櫚蠟、高碳脂肪酸、合成蠟或相似蠟；碳黑或相似著色劑；鹵素捕獲劑、離子捕獲劑等等。

對於本發明組合物之製備方法無特殊限制。該組合物可藉由將組分(I)至(III)以及必要時其他任意組分均勻混合來製備。若將組分(III)與預混合之組分(I)及(II)摻合，則可能改良組分(III)之分散性。或者，可將組分(II)、(III)及必要時任意組分添加至預混合之組分(I)及(IV)中。在後一狀況下，組分(I)及(IV)可與偶合劑以整體摻合物形式使用。混合之前，組分(IV)可經受用偶合劑進行之表面處理。適於製備該組合物之設備可包含單軸或雙軸連續混合器、兩輥研磨機、Ross®混合器、捏和機-混合器、Henschel混合

器或其類似物。

實例

本發明之可固化環氧樹脂組合物及自其獲得之固化體將另外參考實際及比較實例來解釋。在該等實例中使用之特徵具有在25°C下量測之值。

此外，以下方法係用於量測經交聯聚矽氧粒子之特徵。

[平均粒徑]

平均粒徑係在水性分散狀態下，藉助於 Horiba Seisakusho Co., Ltd.之LA-500型雷射繞射粒子分布量測器具量得之中值直徑(其為對應於累積分布之50%之粒子直徑)。將所獲得之中值直徑視為經交聯聚矽氧粒子之平均尺寸。

[A型硬度計硬度]

對用於形成經交聯聚矽氧粒子之縮合可交聯聚矽氧組合物除氣，且保留在25°C之溫度下1天後，由組合物形成1毫米厚之經交聯聚矽氧薄片。根據JIS K 6253之A型硬度計硬度係藉由使用用於橡膠之H5B顯微硬度測試器(H. W. Wallace Company之產品)量測薄片硬度測得。

[胺基之含量]

將以0.2 g之精確重量所量得之經交聯聚矽氧粒子置放於燒杯中，與30 ml氯仿及10 ml乙酸混合，且隨後藉由使用呈過氯酸之0.01 N二噁烷溶液形式的滴定溶液(過氯酸溶液之因子：F)，使用電位滴定器具，藉助於下式自終點(亦即當量點(ml))測得經交聯聚矽氧粒子中之胺基含量：

胺基含量 (wt.%) = $\{ [0.01 \times F \times (\text{當量點})(\text{ml}) \times (\text{胺基之分子量})] / [\text{經交聯聚矽氧粒子之重量}(\text{g})] \} \times 100$ 。

以下方法用於評估可固化環氧樹脂組合物在成型期間之流動性及自組合物獲得之固化體之特徵。在 175°C 之溫度下，在 70 kgf/cm² 之壓力下使可固化環氧樹脂組合物經受轉移壓力成型歷時 2 分鐘，隨後在 180°C 下後固化 5 小時，藉此獲得固化體。

[成型中之流動性]

- 在 175°C 之溫度下且在 70 kgf/cm² 之壓力下，根據 EMMI 標準量測螺旋流。

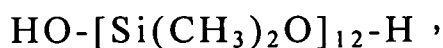
[固化體之性質]

- 根據 JIS K 6911 量測撓曲彈性模數。

- 根據 JIS K 6911 量測撓曲強度。

[參考實例 1]

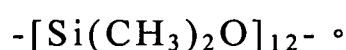
藉由將以下組分均勻混合來製備可交聯聚矽氧組合物：
86.4 重量份之藉由以下平均式表示之二甲基聚矽氧烷：



其在兩個分子末端經矽烷醇基團封端且具有 40 mPa·s 之黏度(矽烷醇基團之含量等於 4.0 wt.%)；9.1 重量份之甲基氫聚矽氧烷，其在兩個分子末端經三甲基矽烷氧基封端且具有 10 mPa·s 之黏度(矽鍵結的氫原子之含量等於 1.5 wt.%)；及 4.5 重量份之 3-苯胺基丙基三甲氧基矽烷。將 5 重量份藉由將組合物與氧化乙烯之第二(十三基醚)及第二(十二基醚)(7 mol 添加物)組合而獲得之混合物(43 wt.% 之十二基、

57 wt.%之十三基且 HLB 等於 12.8) 與 97 重量份之水預混合，且隨後在膠體研磨機中乳化所獲得之產物且用 100 重量份之純水稀釋，藉以製備聚矽氧組合物之水性乳液。

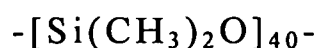
此後，將 1 重量份藉由將 1 重量份之辛酸錫(II)與 1 重量份之氧化乙烯之第二(十三基醚)及第二(十二基醚)(7 mol 添加物)的混合物組合而獲得之混合物(43 wt.%之十二基、57 wt.%之十三基且 HLB 等於 12.8)與 10 重量份之純水組合。將產物乳化，藉以製備平均粒徑等於 1.2 μm 之辛酸錫之水性乳液。將所獲得的乳液與聚矽氧組合物之上述水性乳液均勻混合且靜態保留 1 天，藉以使乳化於水中之聚矽氧組合物交聯且產生不含凝膠物質之聚矽氧橡膠粒子的均勻水性懸浮液。在熱空氣流乾燥器中乾燥所獲得之水性懸浮液，從而收集具有藉由以下平均式表示之二甲基矽氧烷嵌段之聚矽氧橡膠粒子：



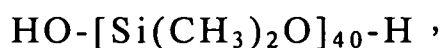
平均粒徑、A 型硬度計硬度及苯胺基之含量展示於表 1 中。

[參考實例 2]

具有藉由以下平均式表示之二甲基矽氧烷嵌段之聚矽氧橡膠粒子：



係藉由與參考實例 1 中相同之方法來製備，例外在於藉由以下平均式表示之二甲基聚矽氧烷：

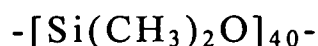


其在兩個分子末端經矽烷醇基團封端且具有 80 mPa·s 之黏

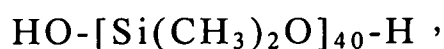
度(矽烷醇基團之含量等於1.1 wt.%), 其以與先前相同之量使用以替代在兩個分子末端經矽烷醇基團封端且具有40 mPa·s黏度之二甲基聚矽氧烷, 且例外在於, 使用3.2重量份之3-胺基丙基三甲氧基矽烷來替代4.5重量份之上述3-苯胺基丙基三甲氧基矽烷。平均粒徑、A型硬度計硬度及胺基之含量展示於表1中。

[參考實例3]

具有藉由以下平均式表示之二甲基矽氧烷嵌段之聚矽氧橡膠粒子：



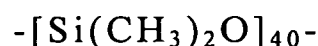
係藉由與參考實例1中相同之方法來製備, 例外在於使用86.4重量份藉由以下平均式表示之二甲基聚矽氧烷：



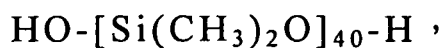
其在兩個分子末端經矽烷醇基團封端且具有80 mPa·s之黏度(矽烷醇基團之含量等於1.1 wt.%), 以替代在兩個分子末端經矽烷醇基團封端且具有40 mPa·s黏度之二甲基聚矽氧烷, 且例外在於, 不使用上述3-苯胺基丙基三甲氧基矽烷。平均粒徑及A型硬度計硬度展示於表1中。

[參考實例4]

具有藉由以下平均式表示之二甲基矽氧烷嵌段之聚矽氧橡膠粒子：



係藉由與參考實例1中相同之方法來製備, 例外在於藉由以下平均式表示之二甲基聚矽氧烷：



其在兩個分子末端經矽烷醇基團封端且具有 80 mPa·s 之黏度(矽烷醇基團之含量等於 1.1 wt.%), 其以 86.4 重量份之量使用以替代在兩個分子末端經矽烷醇基團封端且具有 40 mPa·s 黏度之二甲基聚矽氧烷, 且例外在於, 使用 4.55 重量份之 3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷來替代上述 3-苯胺基丙基三甲氧基矽烷。平均粒徑及 A 型硬度計硬度展示於表 1 中。

[表 1]

	參考實例1	參考實例2	參考實例3	參考實例4
平均粒徑(μm)	1.9	2.5	2.0	2.5
A型硬度計硬度	67	41	57	35
胺基含量(wt.%)	1.56	0.29	0	-

[實際實例 1]

可固化環氧樹脂組合物係藉由在熱兩輥研磨機中將以下組分熔融且均勻混合來製備: 51 重量份之聯苯-芳烷基型環氧樹脂(NC 3000, Nippon Kayaku Company, Ltd.之產品; 環氧樹脂當量=275; 軟化點=56°C); 39.0 重量份之聯苯-芳烷基型酚樹脂(MEH 7851M, Meiwa Kasei Company, Ltd.之產品; 酚系羥基當量=207; 軟化點為 80°C); 9 重量份之參考實例 1 中獲得之聚矽氧橡膠粒子; 510 重量份之具有 14 μm 平均粒徑之非晶形球形矽石(FB-48X, Denki Kagaku Kogyo Company, Ltd.之產品); 1 重量份之三苯基膦; 及 1 重量份之巴西棕櫚蠟。因此製備之可固化環氧樹脂組合物及自該組合物獲得之固化體之特徵展示於表 2

中。

[實際實例2]

可固化環氧樹脂組合物係藉由在熱兩輥研磨機中將以下組分熔融且均勻混合來製備：51重量份之聯苯-芳烷基型環氧樹脂(NC 3000，Nippon Kayaku Company, Ltd.之產品；環氧樹脂當量=275；軟化點=56℃)；39.0重量份之聯苯-芳烷基型酚樹脂(MEH 7851M，Meiwa Kasei Company, Ltd.之產品；酚系羥基當量=207；軟化點為80℃)；18重量份之參考實例1中獲得之聚矽氧橡膠粒子；510重量份之具有14 μm平均粒徑之非晶形球形矽石(FB-48X，Denki Kagaku Kogyo Company, Ltd.之產品)；1重量份之三苯基膦；及1重量份之巴西棕櫚蠟。因此製備之可固化環氧樹脂組合物及自該組合物獲得之固化體之特徵展示於表2中。

[比較實例1]

可固化環氧樹脂組合物係藉由在熱兩輥研磨機中將以下組分熔融且均勻混合來製備：51重量份之聯苯-芳烷基型環氧樹脂(NC 3000，Nippon Kayaku Company, Ltd.之產品；環氧樹脂當量=275；軟化點=56℃)；39.0重量份之聯苯-芳烷基型酚樹脂(MEH 7851M，Meiwa Kasei Company, Ltd.之產品；酚系羥基當量=207；軟化點為80℃)；9重量份之參考實例2中獲得之聚矽氧橡膠粒子；510重量份之具有14 μm平均粒徑之非晶形球形矽石(FB-48X，Denki Kagaku Kogyo Company, Ltd.之產品)；1重量份之三苯基

麟；及1重量份之巴西棕櫚蠟。因此製備之可固化環氧樹脂組合物及自該組合物獲得之固化體之特徵展示於表2中。

[比較實例2]

可固化環氧樹脂組合物係藉由在熱兩輥研磨機中將以下組分熔融且均勻混合來製備：51重量份之聯苯-芳烷基型環氧樹脂(NC 3000，Nippon Kayaku Company, Ltd.之產品；環氧樹脂當量=275；軟化點=56℃)；39.0重量份之聯苯-芳烷基型酚樹脂(MEH 7851M，Meiwa Kasei Company, Ltd.之產品；酚系羥基當量=207；軟化點為80℃)；9重量份之參考實例3中獲得之聚矽氧橡膠粒子；510重量份之具有14 μm平均粒徑之非晶形球形矽石(FB-48X，Denki Kagaku Kogyo Company, Ltd.之產品)；1重量份之三苯基麟；及1重量份之巴西棕櫚蠟。因此製備之可固化環氧樹脂組合物及自該組合物獲得之固化體之特徵展示於表2中。

[比較實例3]

可固化環氧樹脂組合物係藉由在熱兩輥研磨機中將以下組分熔融且均勻混合來製備：51重量份之聯苯-芳烷基型環氧樹脂(NC 3000，Nippon Kayaku Company, Ltd.之產品；環氧樹脂當量=275；軟化點=56℃)；39.0重量份之聯苯-芳烷基型酚樹脂(MEH 7851M，Meiwa Kasei Company, Ltd.之產品；酚系羥基當量=207；軟化點為80℃)；9重量份之參考實例4中獲得之聚矽氧橡膠粒子；510重量份之具

有 14 μm 平均粒徑之非晶形球形矽石 (FB-48X, Denki Kagaku Kogyo Company, Ltd.之產品)；1重量份之三苯基磷；及1重量份之巴西棕櫚蠟。因此製備之可固化環氧樹脂組合物及自該組合物獲得之固化體之特徵展示於表2中。

[比較實例4]

可固化環氧樹脂組合物係藉由在熱兩輥研磨機中將以下組分熔融且均勻混合來製備：51.5重量份之聯苯-芳烷基型環氧樹脂 (NC 3000, Nippon Kayaku Company, Ltd.之產品；環氧樹脂當量=275；軟化點=56°C)；38.5重量份之聯苯-芳烷基型酚樹脂 (MEH 7851M, Meiwa Kasei Company, Ltd.之產品；酚系羥基當量=207；軟化點為80°C)；510重量份之具有14 μm 平均粒徑之非晶形球形矽石 (FB-48X, Denki Kagaku Kogyo Company, Ltd.之產品)；1重量份之三苯基磷；及1重量份之巴西棕櫚蠟。因此製備之可固化環氧樹脂組合物及自該組合物獲得之固化體之特徵展示於表2中。

[表 2]

	實際實例		比較實例			
	1	2	1	2	3	4
螺旋流(in.)	13	14	7	11	12	13
撓曲彈性模數(kgf/mm ²)	1890	1730	1910	1900	1870	2170
撓曲強度(kgf/mm ²)	15.2	12.1	14.3	14.0	14.6	17.2

工業適用性

因為本發明之可固化環氧樹脂組合物具有在成型中之改良流動性，且該組合物之固化體具有降低之彈性模數，所

以該組合物適用於轉移成型、射出成型、灌注、澆注、粉末塗佈、浸塗、點滴塗佈等等，該組合物可用作用於電學及電子裝置之密封劑、油漆、塗佈劑、黏著劑或相似試劑，尤其適用作用於半導體裝置之密封及黏著劑。

十、申請專利範圍：

1. 一種可固化環氧樹脂組合物，其包含以下組分(I)、(II)及(III)：

(I)環氧樹脂；

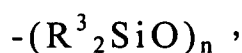
(II)用於該環氧樹脂之固化劑；

(III)經交聯聚矽氧粒子，其特徵為具有藉由以下通式表示之第二胺基：



(其中 R^1 表示芳基或芳烷基，且 R^2 表示二價有機基團)，且該等第二胺基鍵結於形成該等經交聯聚矽氧粒子之矽原子{上述經交聯聚矽氧粒子係以每100重量份之組分(I)及(II)之總和0.1至100重量份的量使用}；

該組分(III)具有藉由以下通式表示之二有機矽氧烷嵌段：



(其中 R^3 表示相同或不同單價烴基，且" n "為等於或大於3之整數)。

2. 如請求項1之可固化環氧樹脂組合物，其中組分(I)為含有聯苯之環氧樹脂。
3. 如請求項1之可固化環氧樹脂組合物，其中組分(II)為含有酚系羥基之化合物。
4. 如請求項3之可固化環氧樹脂組合物，其中含有酚系羥基之組分(II)之化合物為含有聯苯之酚系樹脂。
5. 如請求項1之可固化環氧樹脂組合物，其中組分(II)係以

一量使用，該量使得組分(II)中所含環氧基反應性官能基的含量在每1莫耳含於組分(I)中之環氧基0.5至2.5莫耳之範圍內。

6. 如請求項1之可固化環氧樹脂組合物，其中藉由 R^1 表示之組分(III)之基團為苯基。
7. 如請求項1之可固化環氧樹脂組合物，其中組分(III)之粒子的平均尺寸係在0.1至500 μm 之範圍內。
8. 如請求項1之可固化環氧樹脂組合物，其中組分(III)中之第二胺基的含量係在0.3至3.0 wt.%之範圍內。
9. 如請求項1之可固化環氧樹脂組合物，其另外包含(IV)無機填料。
10. 如請求項9之可固化環氧樹脂組合物，其中組分(IV)為球形無機填料。
11. 如請求項10之可固化環氧樹脂組合物，其中組分(IV)為球形非晶形矽石。
12. 如請求項1之可固化環氧樹脂組合物，其另外包含(V)用於該環氧樹脂之固化加速劑。
13. 如請求項1至12中任一項之可固化環氧樹脂組合物，其中上述可固化環氧樹脂為用於半導體之密封劑或黏著劑。
14. 一種固化體，其係藉由使如請求項1至12中任一項之可固化環氧樹脂組合物固化而獲得。