



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201700554 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 01 日

(21) 申請案號：105115420

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 19 日

(51) Int. Cl. :

*C08J3/20 (2006.01)**C09J163/00 (2006.01)**C09J11/06 (2006.01)**C09J9/00 (2006.01)**C09J7/02 (2006.01)**H01L23/29 (2006.01)**H01L23/31 (2006.01)**H01L51/00 (2006.01)*

(30) 優先權：2015/06/04 德國

102015210346.3

(71) 申請人：特薩股份有限公司 (德國) TESA SE (DE)

德國

(72) 發明人：修 克里斯丁 SCHUH, CHRISTIAN (DE)；凱特泰根布雀 克勞斯 KEITE-
TELGENBUESCHER, KLAUS (DE)；蘇堯 SHU, YAO (CN)

(74) 代理人：王彥評；賴碧宏

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：2 共 28 頁

(54) 名稱

黏性環氧樹脂漿料之製造方法及由其得到之環氧樹脂漿料

PROCESSES FOR PRODUCING VISCOUS EPOXY SYRUPS AND EPOXY SYRUPS OBTAINABLE
THEREBY

(57) 摘要

一種由至少一種液態多官能基環氧樹脂所形成的黏性環氧樹脂漿料之製造方法，其包括以下步驟：- 在至少一種液態多官能基環氧樹脂中加入起始劑，該起始劑係自包含下列之群組中所選出：缺電子的單異氰酸酯、光起始劑與熱起始劑；- 將組成物混合；- 將多官能基環氧樹脂聚合，使所產生的環氧樹脂漿料的黏度為所使用的環氧樹脂在未轉化狀態下之黏度的至少兩倍高，較佳為至少四倍高，特別是至少十倍高；如此能製造出具壓敏黏著性質之環氧樹脂黏著劑。

A process for producing a viscous epoxy syrup from at least one liquid multifunctional epoxy, comprising the steps of: - adding an initiator selected from the group consisting of electron-poor monoisocyanate, photoinitiator and thermal initiator to at least one liquid multifunctional epoxy; - mixing the components; - polymerizing the multifunctional epoxy such that the viscosity of the resulting epoxy syrup is at least twice as high, preferably at least four times as high and in particular at least ten times as high as the viscosity of the employed epoxy in the unreacted state makes it possible to produce epoxy adhesives having pressure-sensitive properties.

201700554

發明摘要

※ 申請案號：105115420

※ 申請日：105.5.19

※IPC 分類：

C08J3/20(2006.01)

C09J163/00(2006.01)

C09J11/06(2006.01)

C09J9/00(2006.01)

C09J7/02(2006.01)

H01L23/29(2006.01)

H01L23/31(2006.01)

H01L51/00(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

黏性環氧樹脂漿料之製造方法及由其得到之環氧樹脂漿料

PROCESSES FOR PRODUCING VISCOUS EPOXY SYRUPS AND EPOXY SYRUPS OBTAINABLE THEREBY

● 【中文】

一種由至少一種液態多官能基環氧樹脂所形成的黏性環氧樹脂漿料之製造方法，其包括以下步驟：

- 在至少一種液態多官能基環氧樹脂中加入起始劑，該起始劑係自包含下列之群組中所選出：缺電子的單異氰酸酯、光起始劑與熱起始劑；
 - 將組成物混合；
 - 將多官能基環氧樹脂聚合，使所產生的環氧樹脂漿料的黏度為所使用的環氧樹脂在未轉化狀態下之黏度的至少兩倍高，較佳為至少四倍高，特別是至少十倍高；
- 如此能製造出具壓敏黏著性質之環氧樹脂黏著劑。

【英文】

A process for producing a viscous epoxy syrup from at least one liquid multifunctional epoxy, comprising the steps of:

- adding an initiator selected from the group consisting of electron-poor monoisocyanate, photoinitiator and thermal initiator to at least one liquid multifunctional epoxy;
- mixing the components;
- polymerizing the multifunctional epoxy such that the viscosity of the resulting epoxy syrup is at least twice as high, preferably at least four times as high and in particular at least ten times as high as the viscosity of the employed epoxy in the unreacted state makes it possible to produce epoxy adhesives having pressure-sensitive properties.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

黏性環氧樹脂漿料之製造方法及由其得到之環氧樹脂漿料

PROCESSES FOR PRODUCING VISCOUS EPOXY
SYRUPS AND EPOXY SYRUPS OBTAINABLE THEREBY

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種由至少一種液態多官能基環氧樹脂所形成的黏性環氧樹脂漿料之製造方法、一種依照該方法所得到的黏性環氧樹脂漿料、一種具此種環氧樹脂漿料之黏著劑以及膠帶、及此種環氧樹脂漿料、此種黏著劑獲此種膠帶之用途，其中該製造方法係包括以下步驟：在至少一種液態多官能基環氧樹脂中加入起始劑並將多官能基環氧樹脂加以聚合，該起始劑係自包含下列之群組中所選出：缺電子的單異氰酸酯、光起始劑與熱起始劑。

【先前技術】

【0002】具壓敏黏著性質的環氧樹脂黏著劑能透過添加基質聚合物來製作。黏著強度經常是隨著環氧樹脂量增加而升高。大多數環氧樹脂係使用於液態黏著劑，由於其具相對低的黏度及高環氧基含量，因此不會添加於壓敏黏著性膠帶。為了得到壓敏黏著性膠帶需要高黏度或固態的環氧樹脂。

【0003】典型上環氧氯丙烷系環氧樹脂的黏度係透過環氧氯丙烷的比例及消耗環氧基濃度所產生的分子量提升來調整 [“Epoxy Adhesive Formulations” 2006, E. M. Petrie, S.30ff]。一些例子，如(甲酚)酚醛環氧樹脂，係透過另外的合成途徑製成，並帶有環氧基作為側基，因此分子量的增加不會導致環氧基濃度下降。

【0004】然而，除了上述酚醛環氧樹脂以及以環氧氯丙烷製造的寡聚物以外，沒有其他方法來得到高黏度的環氧樹脂，特別是除了上述以外的環氧樹脂。

【0005】特定的環氧樹脂單體，如環氧環己基衍生物，其不是透過環氧氯丙烷途徑製造，因而大多極具流動性(例如 Uvacure 1500)。由於許多用於交聯反應的環氧樹脂(其每分子含有一個以上環氧基)其不能簡單地以聚合來提升黏度，因為其會立即交聯並形成不溶性的沉澱。因此這些環氧環己基單體被較佳地使用於陽離子性固化黏著劑中，特別是透過對光不穩定的產酸劑來用於UV引發的硬化。

【0006】因此需要一種方法用來提升不是透過環氧氯丙烷途徑所得到的環氧樹脂之黏度。

【0007】AU 758128 B2敘述此種具儲藏穩定性的陽離子型固化之多官能基環氧樹脂摻合物。為了達到多官能基環氧樹脂的儲藏穩定性，依照此文獻需要避免不期望的過早的聚合。這件事係藉由在聚合多官能基環氧化物單體時添加 0.0005 至 10 重量%的有機及/或無機的鹼土金屬或鹼金屬化合物來達成。因此無論如何在期望的交

聯前應避免聚合。除了這些黏著劑創新的穩定以外，依照此文獻，陽離子型固化的液態黏著劑特佳為環氧環己基衍生物，其期望能以此單體製造出高黏度環氧樹脂。

【0008】 SG 160949 B 建議讓二環氧樹脂與二異氰酸酯反應。由此混合物形成具有 $M_w < 3,000 \text{g/mol}$ 及低分散性之環狀三聚物(三聚異氰酸酯)及嘔啞啞酮，其之後可如環氧樹脂固化。此需要至少使用至少雙官能基的物質，因為不然的話就沒有反應基用於之後的固化了。然而所得到的化合物具有低黏度。

【0009】 因此，本發明之課題為提供一種方法，其能夠由原本液態的環氧樹脂製造出具目標黏度之樹脂黏著劑。該產物應可溶於溶劑中，並可藉由升溫熔化。

【發明內容】

【0010】 此課題的解答係藉由開頭所提到的形式之方法，其中組成物先混合，接下來進行多官能基環氧樹脂之聚合，使所產生的環氧樹脂漿料的黏度，為所使用的環氧樹脂在未轉化狀態下之黏度的至少兩倍高，較佳為至少四倍高，特別是至少十倍高。其中環氧樹脂係以產生高分子量聚環氧樹脂(從例如雙環氧樹脂單體)而不使其交聯的方式來初步聚合。如此產生的環氧樹脂漿料特別適合用來製造具有壓敏黏著性質的環氧樹脂黏著劑。其中重要的是，只有在起始劑均勻分散於環氧樹脂中後才進行起始作用。否則反應中心會太靠近彼此並產生交聯，這是在這個階段所不期望的。為了達成混合，能例如加以攪拌，但也可想到其他可行形式的混合。

【0011】只要沒有另外說明，所有在本申請案中所提出的黏度數據係基於在 23°C 依據 DIN 53019-1 所做的量測。

【0012】其中「環氧樹脂漿料」係指黏度達至少 1 Pa·s (等於 1,000 mPs) 之環氧樹脂。

【圖式簡單說明】

【0013】

第 1 圖顯示經過不同長度的時間區間聚合的 Uvacure 漿料之分子量分布。

第 2 圖顯示，即使在 80°C 幾乎不再進行進一步的聚合，然而沒添加起始劑捕捉劑仍然劇烈地進行聚合。

【實施方式】

【0014】特佳為本發明之方法係進行至使在所產生的環氧樹脂漿料中，還存在至少 65%、較佳為至少 75%、特別是至少 80% 的原始環氧基。因此在漿料中大部分的環氧樹脂單元還是以單體形態存在。相應地，當在所產生的環氧樹脂漿料中含有高分子量未交聯之聚環氧樹脂時係更佳的。若環氧樹脂漿料中大量所使用的多官能基環氧樹脂單體仍未反應地以單體存在，並僅孤立地形成高分子量但仍未交聯的聚環氧樹脂，係特別有助益的。

【0015】雙環氧樹脂特別適合作為多官能基環氧樹脂。在進行聚合後，其能使用另一個環氧基在之後於環氧黏著樹脂中用來交聯。

【0016】作為多官能基環氧樹脂，已證實特佳其中為雙(環氧基環己基)衍生物(特別是 3,4-環氧環己甲酸 3,4-

環氧環己甲酯)與基於雙酚 A、雙酚 S 或雙酚 F 之雙環氧樹脂。以這些環氧樹脂能製作出黏度很適合把環氧樹脂進一步加工為壓敏黏著性環氧樹脂之漿料。

【0017】在起始劑係自包含光起始劑與熱起始劑之群組中所選出，且使用的量為最高 0.1 重量%，較佳為最高 0.08 重量%，特佳為最高 0.05 重量%時，本發明之方法能特佳地實施。藉此能以特別容易且易於操作的方式達到尋求的黏度。

【0018】除了這些用於陽離子型環氧樹脂固化的典型起始劑以外，令人意外地特定的異氰酸酯也特別適合作為用於本發明之起始劑。

【0019】作為起始劑，係以缺電子的單異氰酸酯特別適合，其係以最高 10 重量%的量使用，較佳為最高 8 重量%，特別是最高 7 重量%。在使用的單異氰酸酯的量在 7 ± 0.5 重量%時，能特別良好地控制反應。適合的單異氰酸酯係特別自包含以下之群組中選出：異氰酸對甲苯酯、異氰酸鄰甲苯酯與磺醯異氰酸酯，磺醯異氰酸酯特別為異氰酸對甲苯磺醯甲酯、異氰酸鄰甲苯磺醯甲酯、4-氯苯甲基磺醯異氰酸酯、鄰甲苯磺醯異氰酸酯、對甲苯磺醯異氰酸酯與苯甲基磺醯異氰酸酯，其中特佳為對甲苯磺醯異氰酸酯。

【0020】作為實施方法的溫度範圍，已證實特佳範圍係介於 20 與 120°C ，較佳為介於 40 與 100°C ，特別是介於 80 與 90°C 。

【0021】其中溫度與起始劑量有一相互關係。添加的起始劑越多，要達到相同的反應速度之溫度可以越低。在例如缺電子的異氰酸酯之情形，於室溫下 10 重量%的起始劑僅達到緩慢的速度，而於 85°C 以 7 重量%的起始劑量在數小時內就足以完成反應。

【0022】此外，較佳為在達到所期望的黏度時藉由添加起始劑捕捉劑來中止聚合。藉此能使所得到的環氧樹脂漿料穩定儲藏。即使在例如 80°C 之較高的溫度下，所得到的環氧樹脂漿料也能穩定儲藏超過數月。作為起始劑捕捉劑，特別適合由水與丙酮所組成之混合液、鹼(土)金屬氫氧化物之溶液、或鹼(土)金屬烷氧化物之溶液。在使用由水與丙酮所組成之混合液的情形，兩種成分的比例特佳為 1：1。

【0023】起始劑捕捉劑的量較佳應相當於或是實質上等同於起始劑的量。即，在使用 7 g 的起始劑時，較佳也使用 7 g 的起始劑捕捉劑。

【0024】此外，本發明之方法特佳為多官能基環氧樹脂之聚合係進行至使所產生的環氧樹脂漿料所具有的多分散性 D 為至少 3，較佳為至少 5，特別是至少 8。其中多分散性不是藉由像混合不同的聚合物而得，而是基於反應條件形成完全不同大小的聚合物分子。多分散性 D 為分子量分布的評價方法。多分散性 D 係定義為所存在的聚合物之重量平均分子量 M_w /數量平均分子量 M_n 。因此多分散性的值大，表示從極短鏈至長鏈的巨分子之寬的分子量分布，即，在聚合物中存在許多不同鏈長度的分子。

【0025】對於本發明來說這表示，單、雙或多峰的分子量分布，係以能找到從低分子量組成成分(<2,000g/mol)一直到極高分子量的組成成分(>300,000g/mol)的分子的方式所形成。

【0026】此分子量分布的特徵特別有助於本發明產物的高環氧樹脂含量(許多低分子量的雙環氧樹脂)且同時具高黏性特性(極高分子量的環氧樹脂)之較佳性質。

【0027】令人驚訝地發現，本發明之方法會導致在聚合期間黏度的緩慢上升。黏度上升係歸因於極高分子量的聚環氧樹脂之形成。雖然其為會極快的形成不溶性的高度交聯網絡之多官能基(特別是雙官能基)的環氧樹脂，但以此方法所製成的環氧黏著樹脂仍保持可溶性。此性質的解釋是，藉由起始劑(如異氰酸對甲苯磺醯甲酯)所形成的起始物種相對少量，因此成長鏈不會相遇，因而在極低的環氧樹脂轉化率下形成少量極高分子量的聚合物。GPC 測量與 FT-IR 光譜支持此理論。其中重要的是，起始劑係在均勻分散於環氧樹脂中後才開始起始作用，因此在此階段不會發生交聯。

【0028】此外，本發明關於一種依據本發明之方法所製得的黏性環氧樹脂漿料。本發明更進一步關於一種黏性環氧樹脂漿料，其包含多官能基環氧樹脂單體與由其所產生的高分子量未交聯之多官能基聚環氧樹脂，其中該環氧樹脂漿料的黏度係所使用的環氧樹脂在未轉化之狀態下的黏度的至少兩倍高，較佳為至少四倍高，特別是至少十倍高。

【0029】其中較佳為在環氧樹脂漿料中所包含的聚環氧樹脂之分子量分布包括至少 2,000g/mol 至 300,000g/mol 之範圍。這表示，在環氧樹脂漿料中存在具極不同的分子量(從很低到極高)之環氧樹脂分子，其中包含從低分子量 (<2,000g/mol) 一直到高分子量 (>300,000g/mol) 的所有化合物。其也可包含更低或更高分子量之化合物。

【0030】較佳為本發明之環氧樹脂漿料於 25°C 儲存下每日的黏度上升係小於 5 Pa s。藉此有充分的儲存穩定性，而能讓環氧樹脂漿料在使用前存放更長期間。

【0031】特佳的黏性環氧樹脂漿料為其中環氧樹脂單體為 3,4-環氧環己甲酸 3,4-環氧環己甲酯，且黏度達至少 1 Pa s (1,000 mPs)，較佳為 10 Pa s (10,000 mPs)，特別是 25 Pa s (25,000 mPs)。

【0032】本發明還關於一種水氣阻隔性黏著劑，其含有由至少一種本發明之環氧樹脂漿料、至少一種彈性體、任選的溶劑所組成的黏著劑基質，其中該黏著劑基質在反應性樹脂組成物活化後所具有的水氣滲透率係小於 100g/m²d，較佳為小於 60g/m²d，特別是小於 30 g/m²d。對於此種水氣阻隔性黏著劑來說，本發明之環氧樹脂漿料為特別合適的，因為基於其黏度而能良好的加工，特別是能夠製作具充足的黏度之黏著劑，使所得到的黏著劑能良好的操作並能容易的施用。

【0033】此外，本發明還關於一種膠帶，其含有本發明之黏性環氧樹脂漿料或是本發明之水氣阻隔性黏著劑。此種膠帶能特別容易地施用。

【0034】以其原樣存在的環氧樹脂漿料，或是由其所製成的黏著劑，或是由其所製成的膠帶之特別適合的應用領域，係有機電子裝置中的結構之封裝。另外還可想到無數個需要壓敏黏著性的環氧樹脂黏著劑之其他用途。

【0035】特佳用於聚合反應的起始劑，如前所述為缺電子的單異氰酸酯，例如：異氰酸對甲苯酯、異氰酸對甲苯磺醯甲酯、異氰酸鄰甲苯酯或異氰酸鄰甲苯磺醯甲酯。特佳為磺醯異氰酸酯的衍生物 ($R-SO_2-NCO$ 、 $R-SO_2-CH_2-NCO$)，例如：4-氯苯甲基磺醯異氰酸酯、鄰甲苯磺醯異氰酸酯、對甲苯磺醯異氰酸酯、苯甲基磺醯異氰酸酯。

【0036】能據以達到本發明之分子量分布的光起始劑例如但不限於：

【0037】銻鹽(參見例如 US 4,231,951 A、US 4,256,828 A、US 4,058,401 A、US 4,138,255 A 及 US 2010/063221 A1)如：六氟砷酸三苯基銻、六氟硼酸三苯基銻、三苯基銻四氟硼酸、肆(五氟苯甲基)硼酸三苯基銻、四氟硼酸甲基二苯基銻、肆(五氟苯甲基)硼酸甲基二苯基銻、六氟磷酸二甲基苯基銻、六氟磷酸三苯基銻、六氟銻酸三苯基銻、六氟砷酸二苯基萘基銻、六氟磷酸三甲苯基銻、六氟銻酸甲氧苯基二苯基銻、

四氟硼酸 4-丁氧基苯基二苯基銻、

肆(五氟苯甲基)硼酸 4-丁氧基苯基二苯基銻、

六氟銻酸 4-氯苯基二苯基銻、

六氟磷酸參(4-苯氧基苯基)鎢、
 六氟砷酸二(4-乙氧基苯基)甲基鎢、
 四氟硼酸 4-乙醯基苯基二苯基鎢、
 肆(五氟苯甲基)硼酸 4-乙醯基苯基二苯基鎢、
 六氟磷酸參(4-硫甲氧基苯基)鎢、
 六氟銻酸二(甲氧基磺醯基苯基)甲基鎢、
 四氟硼酸二(甲氧基萘基)甲基鎢、
 肆(五氟苯甲基)硼酸二(甲氧基萘基)甲基鎢、
 六氟磷酸二(甲氧甲醯基苯基)甲基鎢、
 肆[3,5-雙(三氟甲基)苯基]硼酸(4-辛氧基苯基)二苯基鎢、
 肆(五氟苯基)硼酸參[4-(4-乙醯基苯基)硫苯基]鎢、
 肆[3,5-雙(三氟甲基)苯基]硼酸參(十二烷基苯基)鎢、
 四氟硼酸 4-乙醯胺基苯基二苯基鎢、
 肆(五氟苯甲基)硼酸 4-乙醯胺基苯基二苯基鎢、六
 氟磷酸二甲基萘基鎢、四氟硼酸三氟甲基二苯基鎢、肆
 (五氟苯甲基)硼酸三氟甲基二苯基鎢、六氟磷酸苯基甲
 基苯基鎢、
 六氟磷酸 5-甲基噻蒾鎢、
 六氟磷酸 10-苯基-9,9-二甲基硫吡啶鎢、
 四氟硼酸 10-苯基-9-氧硫吡啶鎢、
 肆(五氟苯甲基)硼酸 10-苯基-9-氧硫吡啶鎢、
 四氟硼酸 5-甲基-10-氧噻蒾鎢、
 肆(五氟苯甲基)硼酸 5-甲基-10-氧噻蒾鎢，及

六氟磷酸 5-甲基-10,10-二氧噻蒽鎂，或
對甲苯磺醯異氰酸酯，或

【0038】鎂鹽(參見例如 US 3,729,313 A、US 3,741,769 A、US 4,250,053 A、US 4,394,403 A 與 US 2010/063221 A1)，如：四氟硼酸二苯基鎂、

四氟硼酸二(4-甲基苯基)鎂、

四氟硼酸苯基-4-甲基苯基鎂、

六氟磷酸二(4-氯苯基)鎂、四氟硼酸二萘基鎂、

四氟硼酸二(4-三氟甲基苯基)鎂、六氟磷酸二苯基鎂、

六氟磷酸二(4-甲基苯基)鎂、六氟磷酸二苯基鎂、

四氟硼酸二(4-苯氧基苯基)鎂、

六氟磷酸苯基-2-噻吩基鎂、

六氟磷酸 3,5-二甲基吡啶基-4-苯基鎂、六氟鎂酸二
苯基鎂、

四氟硼酸 2,2'-二苯基鎂、

六氟磷酸二(2,4-二氯苯基)鎂、

六氟磷酸二(4-溴苯基)鎂、

六氟磷酸二(4-甲氧基苯基)鎂、

六氟磷酸二(3-羧基苯基)鎂、

六氟磷酸二(3-甲氧基羰基苯基)鎂、

六氟磷酸二(3-甲氧基磺醯基苯基)鎂、

六氟磷酸二(4-乙醯胺基苯基)鎂、

六氟磷酸二(2-苯并噻吩基)鎂、

【0039】參(三氟甲基磺醯基)甲基二芳基鎳，如：

六氟銻酸二苯基鎳，

【0040】肆(五氟苯基)硼酸二芳基鎳，如：

肆(五氟苯基)硼酸二苯基鎳、

六氟銻酸(4-正癸氧基苯基)苯基鎳、

六氟銻酸[4-(2-羥基正十四烷氧基)苯基]苯基鎳、

三氟磺酸[4-(2-羥基正十四烷氧基)苯基]苯基鎳、

六氟磷酸[4-(2-羥基正十四烷氧基)苯基]苯基鎳、

肆(五氟苯基)硼酸[4-(2-羥基正十四烷氧基)苯基]苯基鎳、

六氟銻酸雙(4-三級丁基苯基)鎳、

六氟磷酸雙(4-三級丁基苯基)鎳、

三氟磺酸雙(4-三級丁基苯基)鎳、

四氟硼酸雙(4-三級丁基苯基)鎳、

六氟銻酸雙(十二烷基苯基)鎳、

四氟硼酸雙(十二烷基苯基)鎳、

六氟磷酸雙(十二烷基苯基)鎳、

三氟甲磺酸雙(十二烷基苯基)鎳、

六氟銻酸二(十二烷基苯基)鎳、

三氟甲磺酸二(十二烷基苯基)鎳、

硫酸氫二苯基鎳、

硫酸氫 4,4'-二氯二苯基鎳、硫酸氫 4,4'-二溴二苯基鎳、

硫酸氫 3,3'-二硝基二苯基鎳、硫酸氫 4,4'-二甲基二苯基鎳、

硫酸氫 4,4'-雙琥珀醯亞胺基二苯基鎳、硫酸氫 3-硝基二苯基鎳、硫酸氫 4,4'-二甲氧基二苯基鎳、肆(五氟苯基)硼酸雙(十二烷基苯基)鎳、肆[3,5-雙(三氟甲基)苯基]硼酸(4-辛氧基苯基)苯基鎳，及肆(五氟苯基)硼酸(甲苯基異丙苯基)鎳，或

【0041】二茂鐵鹽(參見例如 EP 542 716 B1)如：

η^5 -(2,4-環戊二烯-1-基)-[(1,2,3,4,5,6,9)-(1-甲基乙基)苯]鐵。

【0042】商品化的光起始劑的範例有：Union Carbide 公司的 Cyracure UVI-6990、Cyracure UVI-6992、Cyracure UVI-6974 及 Cyracure UVI-6976；Adeka 公司的 Optomer SP-55、Optomer SP-150、Optomer SP-151、Optomer SP-170 及 Optomer SP-172；Sanshin Chemical 公司的 San-Aid SI-45L、San-Aid SI-60L、San-Aid SI-80L、San-Aid SI-100L、San-Aid SI-110L、San-Aid SI-150L 及 San-Aid SI-180L；Sartomer 公司的 SarCat CD-1010、SarCat CD-1011 及 SarCat CD-1012；Degussa 公司的 Degacure K185；Rhodia 公司的 Rhodorsil Photoinitiator 2074；Nippon Soda 公司的 CI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2064、CI-2734、CI-2855、CI-2823 及 CI-2758；IGM Resins 公司的 Omnicat 320、Omnicat 430、Omnicat 432、Omnicat 440、Omnicat 445、Omnicat 550、Omnicat 550 BL 及 Omnicat 650；Daicel 公司的 Daicat II；Daicel-Cytec 公司的 UVAC 1591；3M 公司的 FFC 509；Midori Kagaku 公司的 BBI-102、BBI-103、BBI-105、BBI-106、BBI-109、

BBI-110、BBI-201、BBI-301、BI-105、DPI-105、DPI-106、DPI-109、DPI-201、DTS-102、DTS-103、DTS-105、NDS-103、NDS-105、NDS-155、NDS-159、NDS-165、TPS-102、TPS-103、TPS-105、TPS-106、TPS-109、TPS-1000、MDS-103、MDS-105、MDS-109、MDS-205、MPI-103、MPI-105、MPI-106、MPI-109、DS-100、DS-101、MBZ-101、MBZ-201、MBZ-301、NAI-100、NAI-101、NAI-105、NAI-106、NAI-109、NAI-1002、NAI-1003、NAI-1004、NB-101、NB-201、NDI-101、NDI-105、NDI-106、NDI-109、PAI-01、PAI-101、PAI-106、PAI-1001、PI-105、PI-106、PI-109、PYR-100、SI-101、SI-105、SI-106 及 SI-109；Nippon Kayaku 公司的 Kayacure PCI-204、Kayacure PCI-205、Kayacure PCI-615、Kayacure PCI-625、Kayarad 220 及 Kayarad 620、PCI-061T、PCI-062T、PCI-020T、PCI-022T；Sanwa Chemical 公司的 TS-01 及 TS-91；Deuteron 公司的 Deuteron UV 1240；Evonik 公司的 Tego Photocompound 1465N；GE Bayer Silicones 公司的 UV 9380 C-D1；Cytec 公司的 FX 512；Bluestar Silicones 公司的 Silicolease UV Cata 211；及 BASF 公司的 Irgacure 250、Irgacure 261、Irgacure 270、Irgacure PAG 103、Irgacure PAG 121、Irgacure PAG 203、Irgacure PAG 290、Irgacure CGI 725、Irgacure CGI 1380、Irgacure CGI 1907 及 Irgacure GSID 26-1。

【0043】熟習本技藝者還熟知其他同樣能依據本發明使用之系統。光起始劑係以不組合的形式或以兩種以上光起始劑之組合來使用。

【0044】較佳為光起始劑在小於 350nm 與較佳在大於 250nm 處具有吸收。在超過 350nm 吸收的起始劑也能使用於例如紫光範圍。特佳為使用銻系光起始劑，因為其具有較佳的 UV 吸收特性。

用於環氧樹脂的陽離子聚合之熱起始劑

【0045】熱起始劑，所謂的熱酸化劑（「熱產酸劑」TAG），為例如 US 5,242,715 A 中所述的帶有例如 PF_6^- 、 AsF_6^- 、或 SBF_6^- 陰離子之苯甲硫醇鎊鹽，「Study of Polymerization Mechanism and Kinetics of DGEBA with BF_3 -amine Complexes Using FT-IR and Dynamic DSC」(Ghaemy et al., Iranian Polymer Journal, Vol. 6, No. 1, 1997)中所述的 BF_3 -胺錯合物，「Study of Lanthanide Triflates as New Curing Initiators for Cycloaliphatic Epoxy Resins」(C. Mas et al., Macromolecular Chemistry and Physics, 2001, 202, No. 12)中所述的鑷系三氟甲磺酸鹽，或受阻的超強酸，例如：三氟甲磺酸銹；全氟丁磺酸(PFBuS)銹；Ad-TFBS [4-金剛烷羧基-1,1,2,2-四氟丁磺酸]銹；AdOH-TFBS [3-羥基-4-金剛烷羧基-1,1,2,2-四氟丁磺酸]銹；Ad-DFMS [金剛烷基甲氧基羰基)二氟甲磺酸]銹；AdOH-DFMS [3-羥基金剛烷基甲氧基羰基)二氟甲磺酸]銹；DHC-TFBSS [4-脫氫膽酸-1,1,2,2-四氟丁磺酸]銹；與 ODOT-DFMS [六氫-4,7-環氧異苯并呋喃-1(3H)-酮, 6-(2,2'-二氟-2-磺酸根乙酸酯)]銹。

【0046】此種系統可購自例如 King Industries 的品名 TAG-2678、TAG-2713 或 TAG-2172。此受阻的酸在升

溫下釋放出例如三氟甲磺酸、對甲苯磺酸或十二烷基苯磺酸，其起始環氧樹脂之陽離子固化。

[實施例]

測試方法

黏度量測：

【0047】動態黏度為流體塗布材料之流動性的度量方法。動態黏度能依照 DIN 53019 測定。流體係指黏度小於 10^8 Pa·s。黏度係於具標準幾何之圓筒型旋轉黏度計中，依據 DIN 53019-1 在 23°C 的量測溫度與 1 s^{-1} 的剪切速度下測定。

分子量分布：

【0048】數量平均分子量 M_n 與重量平均分子量 M_w 之分子量測定係以凝膠滲透層析法 (GPC) 測定。作為溶析液係使用含 0.1 體積 % 三氟乙酸的 THF (四氫呋喃)。量測係在 25°C 進行。作為保護管柱，使用 PSS-SDV, $10\ \mu$, ID $8.0\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 。用來分離係使用管柱 PSS-SDV, $10\ \mu$ ID $8.0\text{ mm} \times 300\text{ mm}$ 。樣本濃度達 1.5 g/l ，流量為每分鐘 0.5 ml 。量測係相對於聚(甲基丙烯酸甲酯)標準品進行。

【0049】本說明書中數量平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w 與多分散性的數據係依據凝膠滲透層析法 (GPC) 之測定或類似方法的評價。

【0050】使用材料：

| | |
|-----------------|---|
| Uvacure 1500 | Cytec 公司之環脂族雙環氧樹脂(3,4 環氧環己甲酸(3,4-環氧環己基)甲酯) |
| Epon Resin 828 | Momentive 公司之雙官能基雙酚 A / 環氧氯丙烷液態環氧樹脂，每單位環氧樹脂的重量為 185~192 g/eq |
| 對甲苯磺醯異氰酸酯 (TSI) | 缺電子的單異氰酸酯 |
| TAG-2678 | King Industries 公司的鉍阻隔三氟甲磺酸 |
| 六氟銻酸三芳基銻 | Sigma-Aldrich 公司的陽離子光起始劑 該光起始劑於 320 nm 至 360 nm 之範圍具有吸收最大值，並以碳酸丙烯酯的 50 重量%溶液存在 |

實施例 1：以缺電子的單異氰酸酯起始：

【0051】於 2L 玻璃反應器中在氮氣環境下將 1kg 的 Uvacure 1500 加熱至 85°C。Uvacure 1500 的黏度達到 0.25 Pa s。在氮氣逆流中加入起始劑並緩慢攪拌溶液。

於反應期間在不同的反應時間後採取樣本並以 GPC 與黏度計分析來測定黏度。

【0052】表 1：以 TSI 起始的本發明之環氧樹脂漿料的 GPC 結果

| TSI 量 [%] | M_w [g mol ⁻¹] | M_n [g mol ⁻¹] | D | 反應時間 [h] | 溫度 [°C] |
|-----------|------------------------------|------------------------------|------|----------|---------|
| 6 | 13500 | 780 | 17.4 | 3.25 | 100 |
| 6 | 11100 | 740 | 15.1 | 4.25 | 100 |
| 6 | 22000 | 790 | 27.9 | 5.25 | 100 |
| 7 | 22500 | 830 | 27.3 | 1.0 | 100 |
| 7 | 59700 | 830 | 71.7 | 2.25 | 100 |
| 7 | 78400 | 850 | 92 | 3.75 | 100 |
| 7.4 | 5100 | 630 | 8 | 0.5 | 100 |
| 7.4 | 6000 | 600 | 9.9 | 1 | 100 |
| 7.4 | 16100 | 650 | 24.8 | 3.3 | 100 |

【0053】其中顯示，隨著反應時間增加，多分散性也增加。對於在實施例中所使用的物質來說，在 TSI 量為 7 重量%時有反應速度最大值。此時使用更多的起始劑量不會導致更高的反應速度。

【0054】表 2：以 TSI 起始的本發明之環氧樹脂漿料的黏度

| TSI 量 [%] | 反應時間 [min] | 黏度 [Pa s] |
|-----------|------------|-----------|
| 6 | 30 | 10.9 |
| 6 | 60 | 40 |
| 6 | 90 | 67.2 |
| 6 | 130 | 132 |
| 6 | 180 | 203 |
| 6 | 230 | 334 |
| 7 | 30 | 39.6 |
| 7 | 60 | 115 |
| 7 | 90 | 230 |
| 7 | 120 | 420 |
| 7 | 190 | 1536 |
| 7 | 210 | 1956 |

【0055】從表 2 也能清楚看出，以較高的起始劑量反應進行的明顯較快，且黏度上升達成的快上許多。

【0056】第 1 圖顯示經過不同長度的時間區間聚合的 Uvacure 漿料之分子量分布。引人注目的是極寬的分布，其包含許多小於 1,000 g/mol 的分子，還有部分超過 10^6 g/mol 的長鏈，這些長鏈造成高黏度。

終止反應

【0057】在達到期望的黏度後終止反應，此時加入相當於起始劑量之量的水/丙酮混合液(比例 1:1)作為起始劑捕捉劑。第 2 圖顯示，即使在 80°C 幾乎不再進行進一步的聚合，然而沒添加起始劑捕捉劑仍然劇烈地進行聚合。

實施例 2：以高度稀釋的光起始劑起始

【0058】於 2L 玻璃反應器中對 1kg 的 Epon Resin 828 在黑暗中且在 23°C 的氮氣環境下，於攪拌下 (50 U/Min) 加入光起始劑 (六氟銻酸三芳基銻)。反應的起始係藉由以放射狀地設置在聚合反應器周圍的 4 盞中壓汞燈照射 2 分鐘來進行。

於反應期間在不同的反應時間後採取樣本並以 GPC 與黏度計分析來測定黏度。

【0059】表 3：以六氟銻酸三芳基銻起始的本發明之環氧樹脂漿料之黏度

| 起始劑量 [%] | 120h 後的黏度 [mPa s] |
|----------|-------------------|
| 0.004 | 500 |
| 0.01 | 860 |
| 0.02 | 1300 |

【0060】從中可以看出，需要的起始劑量明顯更少，且黏度在相同的反應時間下也隨著起始劑量的增加而上升。

實施例 3：以高度稀釋的熱起始劑起始

【0061】對由 Uvacure 1500 在甲苯中形成的 30% 溶液加入 0.02% TAG-2678，並在回流下加熱。在期望的反應時間後冷卻去活化，並去除溶劑。如在其他實施例中得到完全透明的無色環氧樹脂漿料。在 1h 的反應時間後量測出的黏度就已經是起始物的兩倍大了。

實施例 3 顯示，用熱起始劑也能在溶液中且無保護氣體下產生黏性環氧樹脂漿料。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

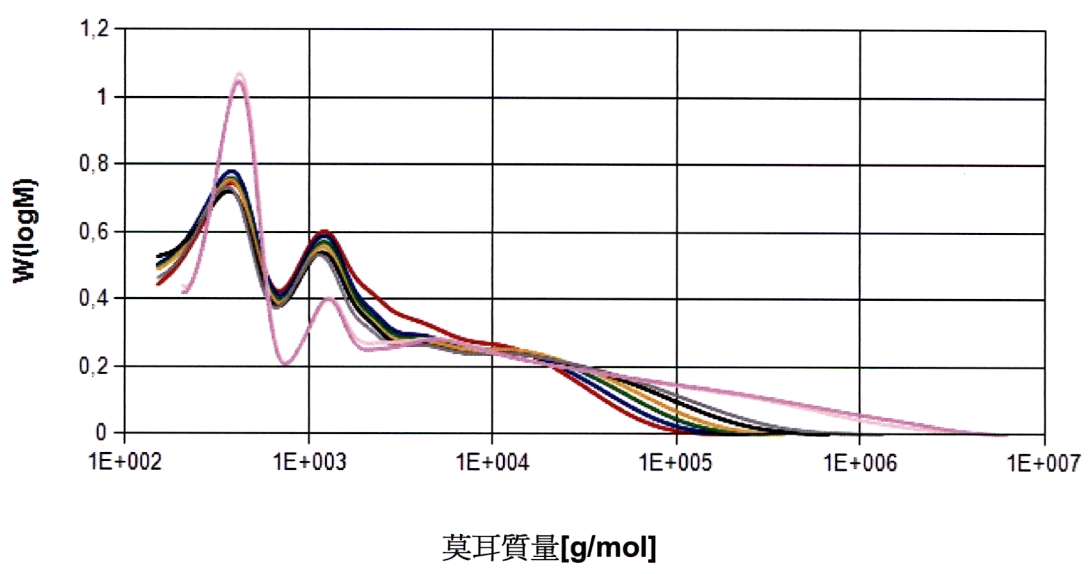
1. 一種由至少一種液態多官能基環氧樹脂所形成的黏性環氧樹脂漿料之製造方法，其包括以下步驟：
 - 在至少一種液態多官能基環氧樹脂中加入起始劑，該起始劑係自包含下列之群組中所選出：缺電子的單異氰酸酯、光起始劑與熱起始劑；
 - 將組成物混合；
 - 將多官能基環氧樹脂聚合，使所產生的環氧樹脂漿料的黏度為所使用的環氧樹脂在未轉化狀態下之黏度的至少兩倍高，較佳為至少四倍高，特別是至少十倍高。
2. 如請求項 1 之方法，其中在所產生的環氧樹脂漿料中至少 65%、較佳為至少 75%、特別是至少 80% 的原始環氧基還存在。
3. 如請求項 1 或 2 之方法，其中在所產生的環氧樹脂漿料中係包含高分子量的未交聯之聚環氧樹脂。
4. 如請求項 1 至 3 中任一項之方法，其中該至少一種多官能基環氧樹脂為雙環氧樹脂。
5. 如請求項 1 至 4 中任一項之方法，其中該至少一種多官能基環氧樹脂為雙(環氧基環己基)衍生物，或基於雙酚 A、雙酚 S 或雙酚 F 之雙環氧樹脂。
6. 如請求項 1 至 5 中任一項之方法，其中該至少一種多官能基環氧樹脂為 3,4-環氧環己甲酸 3,4-環氧環己甲酯。

- 7.如請求項 1 至 6 中任一項之方法，其中起始劑係自包含光起始劑與熱起始劑之群組中所選出，且使用的量為最高 0.1 重量%，較佳為最高 0.08 重量%，特佳為最高 0.05 重量%。
- 8.如請求項 1 至 6 中任一項之方法，其中起始劑為缺電子的單異氰酸酯，且使用的量最高為 10 重量%，較佳為最高 8 重量%，特別是最高 7 重量%。
- 9.如請求項 8 之方法，其中起始劑係自包含下列之群組中所選出：異氰酸對甲苯酯、異氰酸鄰甲苯酯與磺醯異氰酸酯，特別是異氰酸對甲苯磺醯甲酯、異氰酸鄰甲苯磺醯甲酯、4-氯苯甲基磺醯異氰酸酯、鄰甲苯磺醯異氰酸酯、對甲苯磺醯異氰酸酯與苯甲基磺醯異氰酸酯，其中特佳為對甲苯磺醯異氰酸酯。
- 10.如請求項 8 或 9 之方法，其係在介於 20 與 120°C 之溫度下進行，較佳為介於 40 與 100°C，特別是在介於 80 與 90°C 之溫度下進行。
- 11.如請求項 1 至 10 中任一項之方法，其中在達到所期望的黏度後，藉由添加起始劑捕捉劑來停止聚合。
- 12.如請求項 11 之方法，其中作為起始劑捕捉劑係使用水與丙酮之混合液、鹼(土)金屬氫氧化物之溶液或鹼(土)金屬烷氧化物之溶液。
- 13.如請求項 1 至 12 中任一項之方法，其中多官能基環氧樹脂之聚合係進行至使所產生的環氧樹脂漿料具有至少 3 之多分散性 D，較佳為至少 5，特別是至少 8。

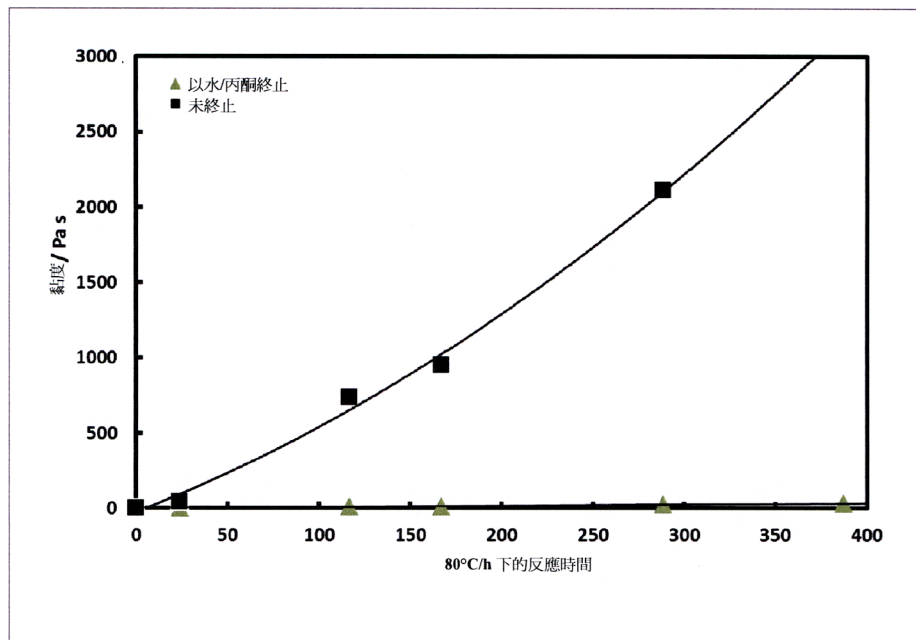
14. 一種黏性環氧樹脂漿料，其係依據如請求項 1 至 13 中任一項之方法製得。
15. 一種黏性環氧樹脂漿料，其係包含多官能環氧單體與由此單體所產生的高分子量未交聯的多官能聚環氧樹脂，其特徵在於：該環氧樹脂漿料的黏度為所使用的環氧樹脂在未轉化狀態下之黏度的至少兩倍高，較佳為至少四倍高，特別是至少十倍高。
16. 如請求項 15 之黏性環氧樹脂漿料，其中在環氧樹脂漿料中所含的聚環氧樹脂之分子量分布的範圍至少包括 2,000 g/mol 至 300,000 g/mol。
17. 如請求項 14 之黏性環氧樹脂漿料，其中在 25°C 存放下每日的黏度上升係低於 5 Pa s。
18. 如請求項 14 至 17 中任一項之黏性環氧樹脂漿料，其中該環氧單體為 3,4-環氧環己甲酸 3,4-環氧環己甲酯，且黏度至少達 1 Pa s (1,000 mPs)，較佳為 10 Pa s (10,000 mPs)，特別是 25 Pa s (25,000 mPs)。
19. 一種水氣阻隔性黏著劑，其係包含：
- 一種由以下所組成之黏著劑基質：
- 至少一種如請求項 14 至 18 中任一項之環氧樹脂漿料；
 - 至少一種彈性體；
 - 任選的一種溶劑；
- 其中，該黏著劑基質在反應性樹脂成分活化後具有低於 100 g/m²d 之水氣通透率，較佳為低於 60 g/m²d，特別是低於 30 g/m²d。

20. 一種膠帶，其係包含如請求項 14 至 18 中任一項之黏性環氧樹脂漿料或是如請求項 19 之水氣阻隔性黏著劑。
21. 一種如請求項 14 至 18 中任一項之黏著劑、如請求項 19 之黏著劑或如請求項 20 之膠帶之用途，其係用於有機電子裝置中的結構之封裝。

圖式



第 1 圖



第 2 圖