



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118076588 A

(43) 申请公布日 2024. 05. 24

(21) 申请号 202280067295.7

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(22) 申请日 2022.10.17

专利代理师 张楠

(30) 优先权数据

2021-174768 2021.10.26 JP

(51) Int. Cl.

C07D 233/56 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C07C 39/15 (2006.01)

2024.04.03

C08G 59/62 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/038644 2022.10.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/074450 JA 2023.05.04

(71) 申请人 株式会社艾迪科

地址 日本东京都

(72) 发明人 小林将太 玉祖健一

权利要求书1页 说明书11页 附图3页

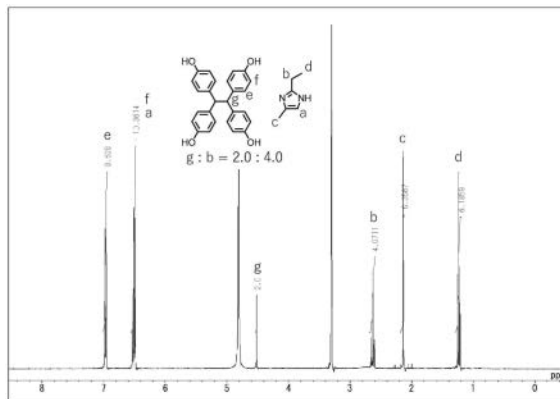
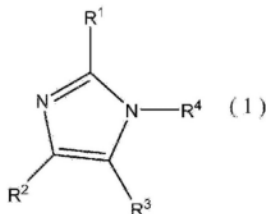
(54) 发明名称

包含化合物、环氧树脂固化剂及固化性树脂组合物

(57) 摘要

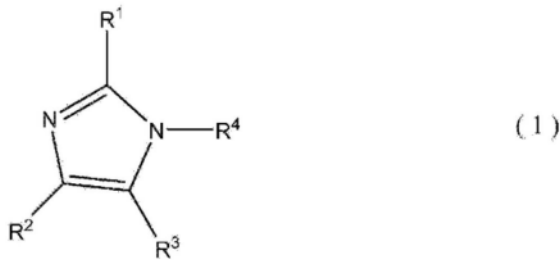
一种包含化合物,其是将(A)咪唑化合物与(B)多元酚化合物混合而得到的包含化合物,其中,平均粒径(X)为7 μm以下,最大粒径(Y)为40 μm以下。(A)咪唑化合物优选为选自下述式(1)所表示的化合物中的至少一种。(式中,R¹、R²、R³及R⁴分别独立地为氢原子、可具有取代基的碳原子数1~20的烷基或可具有取代基的碳原子数6~20的芳基。上述取代基为选自卤素原子、羟基

或腈基中的至少一种。)



1. 一种包合化合物,其是将(A)咪唑化合物与(B)多元酚化合物混合而得到的包合化合物,其中,平均粒径(X)为 $7\mu\text{m}$ 以下,最大粒径(Y)为 $40\mu\text{m}$ 以下。

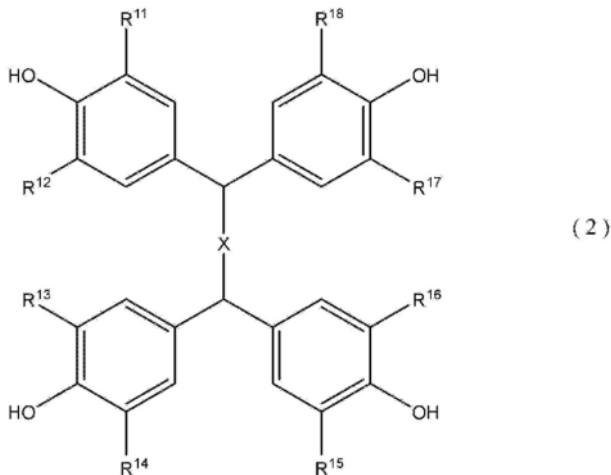
2. 根据权利要求1所述的包合化合物,其中,(A)咪唑化合物为选自下述式(1)所表示的化合物中的至少一种,



式中, R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 分别独立地为氢原子、可具有取代基的碳原子数1~20的烷基或可具有取代基的碳原子数6~20的芳基,所述取代基为选自卤素原子、羟基或腈基中的至少一种。

3. 根据权利要求1或2所述的包合化合物,其中,(A)咪唑化合物为2-乙基-4-甲基咪唑。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的包合化合物,其中,(B)多元酚化合物为选自下述式(2)所表示的四苯酚中的至少一种,



式中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及 R^{18} 分别独立地表示选自氢原子、卤素原子、可具有取代基的碳原子数1~20的烷基或可具有取代基的碳原子数6~20的芳基中的至少一种,X表示单键或碳原子数1~4的烃基,所述取代基为选自卤素原子、羟基或腈基中的至少一种。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的包合化合物,其中,包合化合物的平均粒径(X)为 $0.5\mu\text{m}$ 以上,最大粒径(Y)为 $1\mu\text{m}$ 以上。

6. 一种环氧树脂固化剂,其含有权利要求1~5中任一项所述的包合化合物。

7. 一种固化性树脂组合物,其含有环氧树脂及权利要求6所述的环氧树脂固化剂。

包合化合物、环氧树脂固化剂及固化性树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及包合化合物(也可以称为包合物、笼形物),详细而言,涉及将咪唑化合物与多元酚化合物混合而得到、具有特定的粒径的包合化合物、含有其的环氧树脂固化剂、以及含有该环氧树脂固化剂及环氧树脂的固化性树脂组合物。

背景技术

[0002] 环氧树脂的特征在于优异的耐化学药品性、耐腐蚀性、机械特性、热特性、相对于各种基材的优异的粘接性、电特性、不选环境的作业性等,被广泛用于粘接剂、涂料、电气金属材料、复合材料等。

[0003] 环氧树脂组合物根据所使用的固化剂或固化催化剂的种类,分类成单组份系和双组份系。双组份系具有可以在常温或低温下固化的特征,但其另一方面,具有下述缺点:必须在即将使用之前进行计量、混合,进而可用时间短,难以适用于自动机械等其使用条件被限制。由于存在这样的问题,因此在许多用途中期望单组份固化型环氧树脂组合物。

[0004] 在专利文献1中,记载了通过将使用了四苯酚的包合化合物作为环氧树脂用固化剂使用,能够提高单组份固化型环氧树脂组合物的储藏稳定性。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:EP001520867A2

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 然而,近年来,针对相对于单组份固化型环氧树脂组合物的固化性的要求变得越来越强,但专利文献1中记载的包合化合物并没有针对对于那样高的固化性的要求进行充分研究。

[0010] 因此,本发明所要解决的课题是提供可提供能够单组份型固化、固化性比以往优异的固化性树脂组合物的环氧树脂用固化剂。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 于是本发明者等进行深入研究,发现通过在将咪唑化合物及多元酚化合物混合而得到的包合化合物中将粒径调整为特定值以下,可成为固化性比以往优异的单组份固化型环氧树脂用固化剂,从而达成了本发明。

[0013] 即,本发明提供一种包合化合物,其是将(A)咪唑化合物与(B)多元酚化合物混合而得到的包合化合物,其中,平均粒径(X)为 $7\mu\text{m}$ 以下,最大粒径(Y)为 $40\mu\text{m}$ 以下。

[0014] 此外,提供一种环氧树脂固化剂,其含有上述包合化合物。

[0015] 进而,提供一种固化性树脂组合物,其含有环氧树脂、上述环氧树脂固化剂。

[0016] 发明效果

[0017] 根据本发明,将(A)咪唑化合物与(B)多元酚化合物混合而得到的包合化合物由于

储藏稳定性优异,并且固化性优异,因此能够提供适于单组份固化型环氧树脂组合物的环氧树脂用固化剂。使用了本发明的包含化合物的固化性树脂组合物在溶剂存在下具有良好的稳定性。这样的本发明的固化性树脂组合物适宜作为芯片粘结膜用粘接剂等用途。

附图说明

- [0018] 图1是实施例1中得到的包含化合物的¹H-NMR图。
 [0019] 图2是实施例3、比较例2的DSC曲线(1°C/min)。
 [0020] 图3是实施例4、比较例2的DSC曲线(1°C/min)。
 [0021] 图4是实施例3、比较例2的DSC曲线(3°C/min)。
 [0022] 图5是实施例4、比较例2的DSC曲线(3°C/min)。

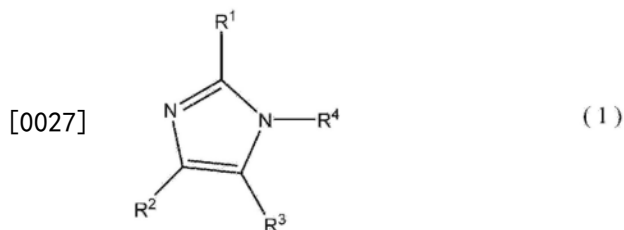
具体实施方式

[0023] 以下,对本发明的包含化合物进行说明。本发明的包含化合物是将(A)咪唑化合物与(B)多元酚化合物混合而得到的包含化合物,平均粒径(X)为7μm以下,最大粒径(Y)为40μm以下。以下,有时将(A)咪唑化合物记载为“(A)成分”,有时将(B)多元酚化合物记载为“(B)成分”。

[0024] 这里所谓包含化合物是由能够单独稳定地存在的2种以上的化学物种(chemical species)获得的,是其中的一个化学物种构成分子规模的空间并以形状和尺寸适合该空间作为第一要件来取入(包含)另一化学物种而形成特定的晶体结构的化合物。将提供空间一侧的化学物种称为主体,将被包含一侧的化学物种称为客体。主体与客体间通过氢键、范德华力、离子键的相互作用而结合。认为如果是离子键合性的包含化合物,则形成离子结晶、盐结构。

[0025] 作为本发明中使用的咪唑化合物,下述式(1)所表示的化合物从固化性能、包含化合物的易形成性的方面考虑是优选的。

[0026] [化学式1]



[0028] 其中,式中,R¹~R⁴分别独立地为氢原子、可具有取代基的碳原子数1~20的烷基或可具有取代基的碳原子数6~20的芳基。上述取代基为卤素原子、腈基。

[0029] 上述式中,作为R¹~R⁴所表示的碳原子数1~20的烷基,例如可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、异己基、辛基、2-乙基己基、叔辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、二十烷基、苄基、苯乙基等。这些基团也可以被卤素原子、羟基、腈基等取代。

[0030] 在本说明书中,作为卤素原子,可列举出氟原子、溴原子、氯原子、碘原子。

[0031] 上述式中,作为R¹~R⁴所表示的碳原子数6~20的芳基,例如可列举出苯基、萘基

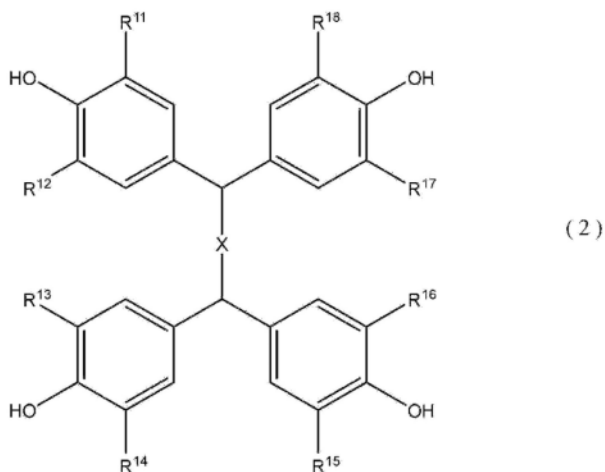
等。这些基团也可以被碳原子数1~10的烷基、卤素原子、羟基、腈基等取代。需要说明的是，在芳基被烷基取代的情况下，只要包含取代基的碳原子数在内的碳原子数为6~20即可。

[0032] 这些咪唑化合物中，从包含化合物的易形成性的方面出发，优选 R^1 为碳原子数1~20的烷基的化合物，更优选为碳原子数1~10的烷基，特别优选为碳原子数1~4的烷基。 R^2 及 R^3 优选为氢原子或碳原子数1~20的烷基，更优选为氢原子或碳原子数1~10的烷基，特别优选为氢原子或碳原子数1~4的烷基。此外， R^4 优选为氢原子。其中，在式(1)中，尤其优选 R^1 为碳原子数1~4的烷基、 R^2 及 R^3 为氢原子或碳原子数1~4的烷基、并且 R^4 为氢原子的化合物。

[0033] 从容易形成包含化合物的观点出发，最优选2-乙基-4-甲基咪唑。

[0034] 作为本发明中使用的(B)成分即多元酚化合物，只要是通过与咪唑化合物混合而形成包含化合物的多元酚化合物则没有特别限定，多元酚化合物中，从容易得到包含化合物的观点出发，优选使用选自下述式(2)所表示的四苯酚(tetrakisphenol)中的至少一种。

[0035] [化学式2]



[0037] 式中， $R^{11} \sim R^{18}$ 分别独立地表示氢原子、卤素原子、可具有取代基的碳原子数1~20的烷基或可具有取代基的碳原子数6~20的芳基，X表示单键或碳原子数1~4的烃基。

[0038] 上述式(2)中，作为 $R^{11} \sim R^{18}$ 所表示的碳原子数1~20的烷基，例如可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、异己基、辛基、2-乙基己基、叔辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、二十烷基、苄基、苯乙基等。这些基团也可以被卤素原子、羟基、腈基等取代。

[0039] 式(2)中，作为 $R^{11} \sim R^{18}$ 所表示的碳原子数6~20的芳基，例如可列举出苯基、萘基等。这些基团也可以被碳原子数1~10的烷基、卤素原子、羟基、腈基等取代。需要说明的是，在芳基被烷基取代的情况下，只要包含取代基的碳原子数在内的碳原子数为6~20即可。

[0040] 作为X所表示的碳原子数1~4的烃基，可列举出碳原子数1~4的亚烷基，作为碳原子数1~4的亚烷基，可列举出亚甲基、亚乙基、乙叉基、正亚丙基、丙叉基、异丙叉基、甲基亚乙基、正亚丁基、丁叉基、异丁叉基、仲丁叉基、1,2-二甲基亚乙基、1-甲基亚丙基、2-甲基亚丙基等。

[0041] 上述式(2)所表示的化合物中，通过使用 $R^{11} \sim R^{18}$ 分别独立地为选自氢原子、碳原子数1~6的低级烷基或卤素原子中的至少一种的化合物，在将所得到的包含化合物作为环

氧树脂用固化剂使用的情况下能够提供固化性优异的固化性树脂组合物,因此优选, $R^{11} \sim R^{18}$ 特别优选分别独立地为选自氢原子、碳原子数1~3的低级烷基或卤素原子中的至少一种。 $R^{11} \sim R^{18}$ 中的氢原子的数目可以为1个以上、2个以上、3个以上、4个以上、5个以上、6个以上、7个以上、或8个。

[0042] 此外,从在作为环氧树脂用固化剂使用的情况下能够容易地提供固化性优异的固化性树脂组合物的方面出发,X优选为单键或碳原子数1~3的烃基,更优选为单键或碳原子数1~2的烃基,最优选为单键。

[0043] 包含化合物中包含的(A)成分及(B)成分的比例只要是可形成包含化合物则没有特别限制,但从得到良好的固化性的方面出发,相对于作为(B)成分的化合物1摩尔,作为(A)成分的化合物优选为0.1~10摩尔,更优选为0.5~5.0摩尔。在包含化合物含有(A)成分及(B)成分以外的成分(以下,也称为“第3成分”)的情况下,该第3成分相对于包含化合物总量优选为40摩尔%以下,进一步优选为10摩尔%以下,更优选为3摩尔%以下,特别是最优选包含化合物不含第3成分。需要说明的是,在第3成分为多种的情况下,这里所谓的第3成分的优选的摩尔比的上限可以适用于各自的摩尔数,也可以适用于它们的合计的摩尔数。

[0044] 本发明的包含化合物的混合方法没有特别限定,但例如可以将使作为(A)成分的咪唑化合物溶解于溶剂中而得到的溶液滴加到使作为(B)成分的苯酚化合物溶解于溶剂中而得到的溶液中,在滴加的同时或在滴加后,在常温~100°C的温度下混合,之后进行冷却并粉碎而得到。混合优选一边在40~85°C的温度下加温一边进行。

[0045] 作为这里可用于(A)成分及(B)成分的溶解的溶剂,例如可以分别独立地使用甲醇、2-丙醇等醇系溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶剂;甲乙酮、丙酮等酮系溶剂;己烷、庚烷、环己烷等脂肪族烃系溶剂;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃系溶剂等。溶解上述(A)成分的溶剂和溶解上述(B)成分的溶剂可以分别相同,也可以不同。也可以进一步制成混合溶剂来使用。这些溶剂中,酯系溶剂、特别是乙酸乙酯在顺利地制造包含化合物的方面是优选的。作为分别溶解(A)成分及(B)成分的溶液的浓度,没有特别限定,例如可以设定为5~45质量%,也可以设定为10~35质量%。

[0046] 作为粉碎工序中使用的粉碎机,例如可列举出喷射磨等。

[0047] 本发明的包含化合物的平均粒径(X)为 $7\mu\text{m}$ 以下,并且最大粒径(Y)为 $40\mu\text{m}$ 以下,由此,在将包含化合物作为环氧树脂固化剂使用的情况下可得到良好的低温固化性。包含化合物的平均粒径(X)为 $0.5\mu\text{m}$ 以上在保存稳定性的方面优选。此外包含化合物的最大粒径(Y)为 $1\mu\text{m}$ 以上在保存稳定性的方面优选。从低温固化性的观点出发,平均粒径(X)进一步优选为 $3\mu\text{m}$ 以下。此外从低温固化性的观点出发,最大粒径(Y)进一步优选为 $10\mu\text{m}$ 以下。从这些方面出发特别优选平均粒径(X)为 $0.5 \sim 3\mu\text{m}$ 。此外特别优选最大粒径(Y)为 $1 \sim 10\mu\text{m}$ 。进而,从进一步提高低温固化性的方面出发,平均粒径(X):最大粒径(Y)的比率优选为1:20以下,更优选为1:5以下。平均粒径(X):最大粒径(Y)的比率通常为1:1以上,也可以为1:1.5以上。这里,平均粒径(X)及最大粒径(Y)是使用利用激光衍射法的粒径分布测定装置,以体积显示来读取中值粒径(平均粒径:D50,最大粒径:D100)。

[0048] 本发明的环氧树脂用固化剂以上述本发明的包含化合物作为必须。在本发明的环氧树脂用固化剂中,也可以含有本发明的包含化合物以外的成分,但优选含有30质量%以

上的本发明的包合化合物,更优选含有80质量%以上。

[0049] 本发明的固化性树脂组合物含有环氧树脂、以及以上述本发明的包合化合物作为必须的环氧树脂用固化剂而获得。本发明的包合化合物的相对于环氧树脂100质量份的添加量例如优选可列举出5质量份以上且40质量份以下,更优选10质量份以上且30质量份以下。

[0050] 上述环氧树脂是在分子中具有至少2个环氧基的树脂,可以对分子结构、分子量等没有特别限制地使用。

[0051] 作为上述环氧树脂,具体而言,可列举出氢醌、间苯二酚、焦儿茶酚、间苯三酚等单核多元酚化合物的聚缩水甘油醚化合物;二羟基萘、联苯酚、亚甲基双酚(双酚F)、亚甲基双(邻甲酚)、亚乙基双酚、异亚丙基双酚(双酚A)、异亚丙基双(邻甲酚)、四溴双酚A、1,3-双(4-羟基枯基苯)、1,4-双(4-羟基枯基苯)、1,1,3-三(4-羟基苯基)丁烷、1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷、硫代双酚、磺基双酚、氧代双酚、苯酚酚醛清漆、邻甲酚酚醛清漆、乙基苯酚酚醛清漆、丁基苯酚酚醛清漆、辛基苯酚酚醛清漆、间苯二酚酚醛清漆、萘烯酚等多核多元酚化合物的聚缩水甘油醚化合物;乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、硫甘醇、二环戊二烯二甲醇、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷(氢化双酚A)、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、双酚A-环氧烷烃加成物等多元醇化合物的聚缩水甘油醚化合物;马来酸、富马酸、衣康酸、琥珀酸、戊二酸、辛二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、二聚酸、三聚酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸、均苯三甲酸、均苯四甲酸、四氢邻苯二甲酸、桥亚甲基四氢邻苯二甲酸等脂肪族、芳香族或脂环族多元酸的缩水甘油酯化合物及甲基丙烯酸缩水甘油酯的均聚物或共聚物;N,N-二缩水甘油基苯胺、双(4-(N-甲基-N-缩水甘油基氨基)苯基)甲烷、二缩水甘油基邻甲苯胺、N,N-双(2,3-环氧丙基)-4-(2,3-环氧丙氧基)-2-甲基苯胺、N,N-双(2,3-环氧丙基)-4-(2,3-环氧丙氧基)苯胺、N,N,N',N'-四(2,3-环氧丙基)-4,4-二氨基二苯基甲烷等具有缩水甘油基氨基的环氧化合物;乙烯基环己烯二环氧化物、环戊二烯二环氧化物、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯、3,4-环氧-6-甲基环己基甲基-6-甲基环己烷羧酸酯、双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯等环状烯炔化合物的环氧化物;环氧化聚丁二烯、环氧化苯乙烯-丁二烯共聚物等环氧化共轭二烯聚合物;异氰脲酸三缩水甘油酯等杂环化合物。此外,这些环氧树脂也可以为通过末端异氰酸酯的预聚物而内部交联的环氧树脂、或以多价的活性氢化合物(多元酚、多胺、含羰基化合物、多磷酸酯等)高分子量化而成的环氧树脂。这些环氧树脂可以单独使用,也可以将2种以上并用来使用。

[0052] 环氧树脂的量在固化性树脂组合物的溶剂以外的成分的合计量中可优选列举出20~97质量%,更优选30~94质量%,有时也可能为40质量%以上或50质量%以上。

[0053] 在本发明的固化性树脂组合物中,可以与上述环氧树脂用固化剂一起并用通常公知的环氧树脂固化剂,作为该固化剂,例如可列举出酸酐系固化剂、酚系固化剂、胺系固化剂、聚硫醇系固化剂等。

[0054] 作为上述酸酐系固化剂,例如可列举出降冰片烯二酸酐、邻苯二甲酸酐、马来酸酐、甲基降冰片烯二酸酐、琥珀酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐-马来酸酐加成物、二苯甲酮四羧酸酐、偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐及氢化甲基纳迪克酸酐等。

[0055] 作为上述酚系固化剂,例如可列举出苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、芳香族烃甲醛树脂改性酚醛树脂、二环戊二烯苯酚加成型树脂、苯酚芳烷基树脂(Zyrock resin)、萘酚芳烷基树脂、三苯酚基甲烷树脂、四苯酚基乙烷树脂、萘酚酚醛清漆树脂、萘酚-苯酚共缩合酚醛清漆树脂、萘酚-甲酚共缩合酚醛清漆树脂、联苯改性酚醛树脂(苯酚核通过双亚甲基连接而成的多元酚化合物)、联苯改性萘酚树脂(萘酚核通过双亚甲基连接而成的多元萘酚化合物)、氨基三嗪改性酚醛树脂(在分子结构中具有苯酚骨架、三嗪环及伯氨基的化合物)及含烷氧基的芳香环改性酚醛清漆树脂(苯酚核及含烷氧基的芳香环通过甲醛连接而成的多元酚化合物)等多元酚化合物。

[0056] 作为上述胺系固化剂,例如可列举出乙二胺、1,2-二氨基丙烷、1,3-二氨基丙烷、1,3-二氨基丁烷、1,4-二氨基丁烷、六亚甲基二胺及间苯二甲胺等亚烷基二胺类;二亚乙基三胺、三亚乙基三胺、四亚乙基五胺等多烷基多胺类;1,4-二氨基环己烷、1,3-二氨基环己烷、1,3-二氨基甲基环己烷、1,2-二氨基环己烷、1,4-二氨基-3,6-二乙基环己烷、4,4'-二氨基二环己基甲烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、4,4'-二氨基二环己基丙烷、双(4-氨基环己基)砜、4,4'-二氨基二环己基醚、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、异佛尔酮二胺、降冰片烯二胺等脂环式多胺类;二氨基二苯基甲烷、二氨基二苯基砜、二乙基甲苯二胺、1-甲基-3,5-二乙基-2,4-二氨基苯、1-甲基-3,5-二乙基-2,6-二氨基苯、1,3,5-三乙基-2,6-二氨基苯、3,3'-二乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,5,3',5'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷等芳香族多胺类;N,N-二甲基氨基乙基胺、N,N-二乙基氨基乙基胺、N,N-二异丙基氨基乙基胺、N,N-二烯丙基氨基乙基胺、N,N-苄基甲基氨基乙基胺、N,N-二苄基氨基乙基胺、N,N-环己基甲基氨基乙基胺、N,N-二环己基氨基乙基胺、N-(2-氨基乙基)吡咯烷、N-(2-氨基乙基)哌啶、N-(2-氨基乙基)吗啉、N-(2-氨基乙基)哌嗪、N-(2-氨基乙基)-N'-甲基哌嗪、N,N-二甲基氨基丙基胺、N,N-二乙基氨基丙基胺、N,N-二异丙基氨基丙基胺、N,N-二烯丙基氨基丙基胺、N,N-苄基甲基氨基丙基胺、N,N-二苄基氨基丙基胺、N,N-环己基甲基氨基丙基胺、N,N-二环己基氨基丙基胺、N-(3-氨基丙基)吡咯烷、N-(3-氨基丙基)哌啶、N-(3-氨基丙基)吗啉、N-(3-氨基丙基)哌嗪、N-(3-氨基丙基)-N'-甲基哌啶、4-(N,N-二甲基氨基)苄基胺、4-(N,N-二乙基氨基)苄基胺、4-(N,N-二异丙基氨基)苄基胺、N,N-二甲基异佛尔酮二胺、N,N-二甲基双氨基环己烷、N,N,N'-三甲基乙二胺、N'-乙基-N,N-二甲基乙二胺、N,N,N'-三甲基乙二胺、N'-乙基-N,N-二甲基丙二胺、N'-乙基-N,N-二苄基氨基丙基胺;N,N-(双氨基丙基)-N-甲基胺、N,N-双氨基丙基乙基胺、N,N-双氨基丙基丙基胺、N,N-双氨基丙基丁基胺、N,N-双氨基丙基戊基胺、N,N-双氨基丙基己基胺、N,N-双氨基丙基-2-乙基己基胺、N,N-双氨基丙基环己基胺、N,N-双氨基丙基苄基胺、N,N-双氨基丙基烯丙基胺、双(3-(N,N-二甲基氨基丙基))胺、双(3-(N,N-二乙基氨基丙基))胺、双(3-(N,N-二异丙基氨基丙基))胺、双(3-(N,N-二丁基氨基丙基))胺等;草酸二酰肼、丙二酸二酰肼、琥珀酸二酰肼、戊二酸二酰肼、己二酸二酰肼、辛二酸二酰肼、壬二酸二酰肼、癸二酸二酰肼、邻苯二甲酸二酰肼等二元酸二酰肼;双氰胺、苯并胍胺、乙酰胍胺等胍化合物;三聚氰胺;2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-异丙基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苄基咪唑、2-苄基-4-甲基咪唑、2-氨基丙基咪唑、1-苄基甲基-2-咪唑、1-苄基甲基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-苄基甲基-2-苄基咪唑、1-丁氧基羰基乙基-2-甲基咪唑、1-丁氧基羰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-丁氧基羰基乙基-2-苄基咪唑、1-(2-乙基己基)羰基乙基-2-

甲基咪唑、1-(2-乙基己基)羰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-(2-乙基己基)羰基乙基-2-苯基咪唑、1-辛氧基羰基乙基-2-甲基咪唑、1-辛氧基羰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-辛氧基羰基乙基-2-苯基咪唑、己二醇·双(2-甲基咪唑基乙烷酸)酯、己二醇·双(2-乙基-4-甲基咪唑基乙烷酸)酯、己二醇·双(2-苯基咪唑基乙烷酸)酯、癸二醇·双(2-甲基咪唑基乙烷酸)酯、癸二醇·双(2-乙基-4-甲基咪唑基乙烷酸)酯、癸二醇·双(2-苯基咪唑基乙烷酸)酯、三环戊烷二甲醇·双(2-甲基咪唑基乙烷酸)酯、三环戊烷二甲醇·双(2-乙基-4-甲基咪唑基乙烷酸)酯、三环戊烷二甲醇·双(2-苯基咪唑基乙烷酸)酯、1-(2-羟基萘基甲基)-2-甲基咪唑、1-(2-羟基萘基甲基)-2-乙基-4-甲基咪唑、1-(2-羟基萘基甲基)-2-苯基咪唑、咪唑硅烷(例如四国化成工业(株)制;2MUSIZ)等。

[0057] 此外,也可以为这些胺类的改性物,作为改性方法,可列举出与羧酸的脱水缩合、与环氧化合物的加成反应、与异氰酸酯化合物的加成反应、迈克尔加成反应、曼尼希反应、与尿素的缩合反应、与酮的缩合反应等。

[0058] 作为上述改性胺系固化剂中可使用的羧酸,例如可列举出马来酸、富马酸、衣康酸、琥珀酸、戊二酸、辛二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、二聚酸、三聚酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸、均苯三甲酸、均苯四甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、桥亚甲基四氢邻苯二甲酸等脂肪族、芳香族或脂环族多元酸等。

[0059] 作为上述改性胺系固化剂中可使用的环氧化合物,例如可列举出氢醌、间苯二酚、焦儿茶酚、间苯三酚等单核多元酚化合物的聚缩水甘油醚化合物;二羟基萘、联苯酚、亚甲基双酚(双酚F)、亚甲基双(邻甲酚)、亚乙基双酚、异亚丙基双酚(双酚A)、异亚丙基双(邻甲酚)、四溴双酚A、1,3-双(4-羟基枯基苯)、1,4-双(4-羟基枯基苯)、1,1,3-三(4-羟基苯基)丁烷、1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷、硫代双酚、磺酰基双酚、氧代双酚、苯酚酚醛清漆、邻甲酚酚醛清漆、乙基苯酚酚醛清漆、丁基苯酚酚醛清漆、辛基苯酚酚醛清漆、间苯二酚酚醛清漆、萘烯酚等多核多元酚化合物的聚缩水甘油醚化合物;乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、聚乙二醇、硫代二甘醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、双酚A-环氧烷烃加成物等多元醇类的聚缩水甘油醚;马来酸、富马酸、衣康酸、琥珀酸、戊二酸、辛二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、二聚酸、三聚酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸、均苯三甲酸、均苯四甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、桥亚甲基四氢邻苯二甲酸等脂肪族、芳香族或脂环族多元酸的缩水甘油酯类及甲基丙烯酸缩水甘油酯的均聚物或共聚物;N,N-二缩水甘油基苯胺、双(4-(N-甲基-N-缩水甘油基氨基)苯基)甲烷、二缩水甘油基邻甲苯胺等具有缩水甘油基氨基的环氧化合物;乙烯基环己烯二环氧化物、二环戊二烯二环氧化物、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯、3,4-环氧-6-甲基环己基甲基-6-甲基环己烷羧酸酯、双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯等环状烯烃化合物的环氧化物;环氧化聚丁二烯、环氧化苯乙烯-丁二烯共聚物等环氧化共轭二烯聚合物、异氰脲酸三缩水甘油酯等杂环化合物。

[0060] 作为上述改性胺系固化剂中可使用的异氰酸酯化合物,例如可列举出2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、苯二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、四甲基苯二甲基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、1,5-四氢萘二异氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基-4,4'-二异氰酸酯、二茴香胺二异氰酸酯、四甲基苯二甲基二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯;异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、反式-1,4-环

己基二异氰酸酯、降冰片烯二异氰酸酯等脂环式二异氰酸酯；四亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4及/或(2,4,4)-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯等脂肪族二异氰酸酯；上述例示的二异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚物、缩二脲三聚物、三羟甲基丙烷加成物等；三苯基甲烷三异氰酸酯、1-甲基苯-2,4,6-三异氰酸酯、二甲基三苯基甲烷四异氰酸酯等。

[0061] 进而这些异氰酸酯化合物也可以以碳二亚胺改性、异氰脲酸酯改性、缩二脲改性等形式使用,也可以以通过各种封端剂而封端的封端异氰酸酯的形式使用。

[0062] 作为上述聚硫醇系固化剂,例如使用季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(巯基乙酸酯)、二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)、二季戊四醇六(3-巯基丁酸酯)、1,3,4,6-四(2-巯基乙基)-1,3,4,6-四氮杂八氢戊烯-2,5-二酮、1,3,5-三(3-巯基丙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷、4,8-、4,7-或5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、1,3,4,6-四(2-巯基乙基)甘脲由于储藏稳定性与固化性的平衡优异,因此优选。作为这些优选的硫醇化合物的市售品,例如可列举出四国化成工业(株)制TS-G、SC有机化学(株)制DPMP、PEMP、淀化学(株)PETG等。

[0063] 作为上述固化剂的市售品,例如可列举出ADEKA HARDENER EH-3636AS(株式会社艾迪科制;双氰胺型潜在性固化剂)、ADEKA HARDENER EH-4351S(株式会社艾迪科制;双氰胺型潜在性固化剂)、ADEKA HARDENER EH-5011S(株式会社艾迪科制;咪唑型潜在性固化剂)、ADEKA HARDENER EH-5046S(株式会社艾迪科制;咪唑型潜在性固化剂)、ADEKA HARDENER EH-4357S(株式会社艾迪科制;多胺型潜在性固化剂)、ADEKAHARDENER EH-5057P(株式会社艾迪科制;多胺型潜在性固化剂)、ADEKA HARDENER EH-5057PK(株式会社艾迪科制;多胺型潜在性固化剂)、AJICURE PN-23(Ajinomoto Fine-Techno株式会社制;胺加成系潜在性固化剂)、AJICURE PN-40(Ajinomoto Fine-Techno株式会社制;胺加成系潜在性固化剂)、AJICURE VDH(Ajinomoto Fine-Techno株式会社制;酰肼系潜在性固化剂)、Fujicure FXR-1020(株式会社T&K TOKA制;潜在性固化剂)、CUREZOL(四国化成制咪唑系固化剂)等。

[0064] 它们可以单独使用,也可以适宜组合而使用。

[0065] 本发明的包合化合物以外的上述固化剂的配合量没有特别限定,但相对于本发明的包合化合物100质量份,优选为10质量份以上且500质量份,更优选为100质量份以上且300质量份以下,进一步优选为30质量份以下。

[0066] 在本发明的固化性树脂组合物中,可以根据需要并用公知的环氧树脂固化促进剂。作为这些固化促进剂的具体例子,可例示出三苯基膦等膦类;四苯基溴化磷等磷盐;苄基二甲基胺、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚等胺类;三甲基氯化铵等季铵盐类;3-(对氯苯基)-1,1-二甲基脲、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲、3-苯基-1,1-二甲基脲、异佛尔酮二异氰酸酯-二甲基脲、甲苯二异氰酸酯-二甲基脲等脲类;及三氟化硼与胺类或醚化合物等的络合物等。这些固化促进剂可以单独使用,也可以将2种以上并用。本发明的固化性树脂组合物中的环氧树脂固化促进剂的含量没有特别限制,可以根据固化性树脂组合物的用途而适宜设定。

[0067] 在本发明的固化性树脂组合物中,可以使用硅烷偶联剂,作为该硅烷偶联剂,例如可列举出 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N- β -

(氨基乙基)-N'-β-(氨基乙基)-γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、γ-苯胺基丙基三乙氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、β-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、N-β-(N-乙烯基苄基氨基乙基)-γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-氯丙基三甲氧基硅烷、γ-巯基丙基三甲氧基硅烷等。

[0068] 在本发明的固化性树脂组合物中,可以含有填充剂。作为该填充剂,例如可列举出熔融二氧化硅、结晶二氧化硅等二氧化硅;氢氧化镁、氢氧化铝、钼酸锌、碳酸钙、碳酸硅、硅酸钙、钛酸钾、氧化铍、氧化锆、锆石、镁橄榄石、块滑石、尖晶石、莫来石、氧化钛等粉体、或将它们球形化而得到的珠及玻璃纤维、纸浆纤维、合成纤维、陶瓷纤维等。

[0069] 在本发明的固化性树脂组合物中,可以溶解于各种溶剂、优选有机溶剂中使用,例如可列举出四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷等醚类、异丁醇或正丁醇、异丙醇或正丙醇、戊基醇、苄基醇、糠醇、四氢糠醇等醇类、甲乙酮、甲基异丙基酮、甲基丁基酮等酮类、苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃、三乙基胺、吡啶、二噁烷、乙腈等。

[0070] 此外,在本发明的固化性树脂组合物中,有时进一步根据需要含有其他的各种添加剂。作为上述添加剂,例如可列举出抗氧化剂(酚系、磷系、硫系)、受阻胺系光稳定剂、紫外线吸收剂、联苯酚等酚类化合物;单烷基缩水甘油醚等反应性稀释剂;邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、苄基醇、煤焦油等非反应性的稀释剂(增塑剂);玻璃布、芳纶布、碳纤维等增强材料;颜料;小烛树蜡、巴西棕榈蜡、木蜡、白蜡、蜂蜡、羊毛脂、鲸蜡、褐煤蜡、石油蜡、脂肪族蜡、脂肪族酯、脂肪族醚、芳香族酯、芳香族醚等润滑剂;增稠剂;触变剂;消泡剂;防锈剂;胶体二氧化硅、胶体氧化铝等常用的添加剂。在本发明中,也可以进一步并用氰酸酯树脂、二甲苯树脂、石油树脂等粘合性的树脂类。

[0071] 本发明的固化性树脂组合物由于固化性、储藏稳定性优异,因此可以作为单组份型固化性树脂组合物来使用。此外,关于其用途,没有特别限制,例如可以适宜用于半导体密封材料、印制电路布线板用层叠剂、电子部件粘接剂、电子部件密封材、浇铸材、清漆、涂料、结构粘接剂、纤维强化复合材料等。

[0072] 实施例

[0073] 接着,对本发明通过实施例及比较例进一步进行详细说明,但本发明不受这些实施例的任何限定。

[0074] 需要说明的是,以下的实施例等中的%只要没有特别记载则为质量基准。

[0075] 实施例1(包含化合物的制造)

[0076] 将2-乙基-4-甲基咪唑30.0g(0.272摩尔)及乙酸乙酯138g投入,在40℃下搅拌2小时而制备2-乙基-4-甲基咪唑的乙酸乙酯溶液(2E4MZ溶液)。向反应容器中投入四(4-羟基苯基)乙烷53.8g(0.135摩尔)及乙酸乙酯138g而得到溶液。在22~23℃下用15分钟向所得到的溶液中滴加上述2E4MZ溶液,之后用1小时升温至75℃,在75~77℃下混合2小时后,用1小时冷却至低于30℃。之后,过滤,在80℃下加热干燥后,使用喷射磨粉碎后使用20μm筛孔的筛子进行筛分,得到平均粒径为2.52μm、最大粒径为6.54μm的粉碎品A-1。

[0077] 平均粒径及最大粒径使用Microtrac MT-3000II(Microtrac BEL制粒径分布测定装置),通过测定方法:湿式、测定溶剂:己烷来进行。样品以样品量:0.01g加入到作为试样分散溶剂的己烷(加有非离子活性剂0.5%)30ml中,施加3分钟超声波(160W),投入到测定器中进行测定。

[0078] 将所得到的包含化合物的 H^1 -NMR数据示于图1中。NMR使用日本电子制ECX-NMR使用日本电子制ECX-400来测定。作为测定溶剂,使用氘代DMSO。胺值为183mgKOH/g。胺值通过TEAB法来测定。如图1中所示的那样,NMR的测定的结果确认四(4-羟基苯基)乙烷与2-乙基-4-甲基咪唑的摩尔比为1:2。在本实施例中,推测咪唑为客体,四(4-羟基苯基)乙烷为主体。

[0079] 实施例2(包含化合物的制造)

[0080] 将按照与实施例1同样地操作而得到的包含化合物(喷射磨粉碎前)使用喷射磨粉碎后,使用10 μ m筛孔的筛子进行筛分,得到平均粒径为1.16 μ m、最大粒径为2.31 μ m的粉碎品A-2。

[0081] 比较例1(包含化合物的制造)

[0082] 将按照与实施例1同样地操作而得到的包含化合物(喷射磨粉碎前)使用喷射磨进行粉碎,得到平均粒径为7.31 μ m、最大粒径为44.00 μ m的粉碎品B-1。

[0083] 实施例3及4、比较例2

[0084] (固化性)

[0085] 相对于双酚A型环氧树脂(株式会社艾迪科制;ADEKA RESIN EP-4100E)100质量份,混合通过上述实施例1及2、比较例1而得到的包含化合物11质量份,制备评价用样品。

[0086] 以下述条件来实施差示扫描量热测定(DSC)。

[0087] 表1中与平均粒径、最大粒径一并示出峰顶及总发热量(以未固化配合物作为试样,至固化反应完成为止的期间所产生的反应热的总量)。

[0088] 此外,图2~图5中示出通过差示扫描量热测定(DSC)而得到的DSC曲线的峰附近的一部分。

[0089] 图2表示以1 $^{\circ}$ C/min的升温速度从40 $^{\circ}$ C升温至300 $^{\circ}$ C为止的结果。

[0090] 图3表示以1 $^{\circ}$ C/min的升温速度从40 $^{\circ}$ C升温至300 $^{\circ}$ C为止的结果。

[0091] 图4表示以3 $^{\circ}$ C/min的升温速度从40 $^{\circ}$ C升温至300 $^{\circ}$ C为止的结果。

[0092] 图5表示以3 $^{\circ}$ C/min的升温速度从40 $^{\circ}$ C升温至300 $^{\circ}$ C为止的结果。

[0093] 表1

		实施例3	实施例4	比较例2
包含化合物		A-1	A-2	B-1
平均粒径	μ m	2.52	1.16	7.31
最大粒径	μ m	6.54	2.31	44
峰顶	$^{\circ}$ C	114.2/127.7	114.2/127.5	116.2/130.0
总发热量	mJ/mg	343/392	339/378	352/395

[0095] 关于峰顶及总发热量的数据,左边表示升温速度1 $^{\circ}$ C/min,

[0096] 右边表示升温速度3 $^{\circ}$ C/min。

[0097] 如上述表1中所示的那样,各实施例的包含化合物通过具有平均粒径(X)为7 μ m以下、最大粒径(Y)为40 μ m以下的粒径,与比较例2相比峰顶温度降低,并且,还能够有效地降低总发热量(固化所需的热量)。由此表明,使用本发明的包含化合物而得到的树脂组合物在低温下的固化性方面优异。

[0098] 实施例5、比较例3

[0099] (固化性树脂组合物在溶剂存在下的稳定性)

[0100] 在烧瓶内,以表2的量加入双酚A型环氧树脂(株式会社艾迪科制;ADEKARESIN EP-4100E)、实施例1中制造的包合化合物A-1或2-乙基-4-甲基咪唑和甲乙酮,用刮勺搅拌混合而制成透明的溶液。比较例3中使用的2-乙基-4-甲基咪唑的量成为与实施例5中使用的包合化合物A-1中的2-乙基-4-甲基咪唑的量大致等量。甲乙酮的量调整为在混合物中成为30质量%的量。将所得到的溶液在25℃下静置。用B型粘度计(以转子No.1或2、转速60rpm从测定开始5分钟后的粘度)测定从制备起第0、1、3、7天的25℃的粘度。需要说明的是,比较例3的第7天的粘度无法测定。

[0101] 表2

		实施例5	比较例3
配合(质量份)	EP-4100E	100	100
	A-1	15	—
	2E4MZ	—	5
	MEK	50	45
B型粘度 (mPa·s/25℃)	0日	23.4	13.8
	1日	15.5	15.5
	3日	23	38.2
	7日	1040	凝胶化

[0102] (MEK的量为在固化树脂组合物中成为30质量%的量。)

[0103] 如表2中所示的那样,本发明的固化性树脂组合物即使在含有30质量%溶剂的条件下与环氧树脂长时间并存也不会凝胶化,保持低粘度。

[0104] 因此,判断本发明的固化性树脂组合物在溶剂存在下的稳定性优异,也可以适宜用于需要环氧树脂组合物的清漆化的用途、例如芯片粘结膜用粘接剂等。

[0105] 产业上的可利用性

[0106] 根据本发明,能够提供特别是低温下的固化性优异的固化性树脂组合物,例如可以适宜用于芯片粘结膜用粘接剂等电子部件粘接剂、电子部件密封材、浇铸材、涂料、结构粘接剂等。

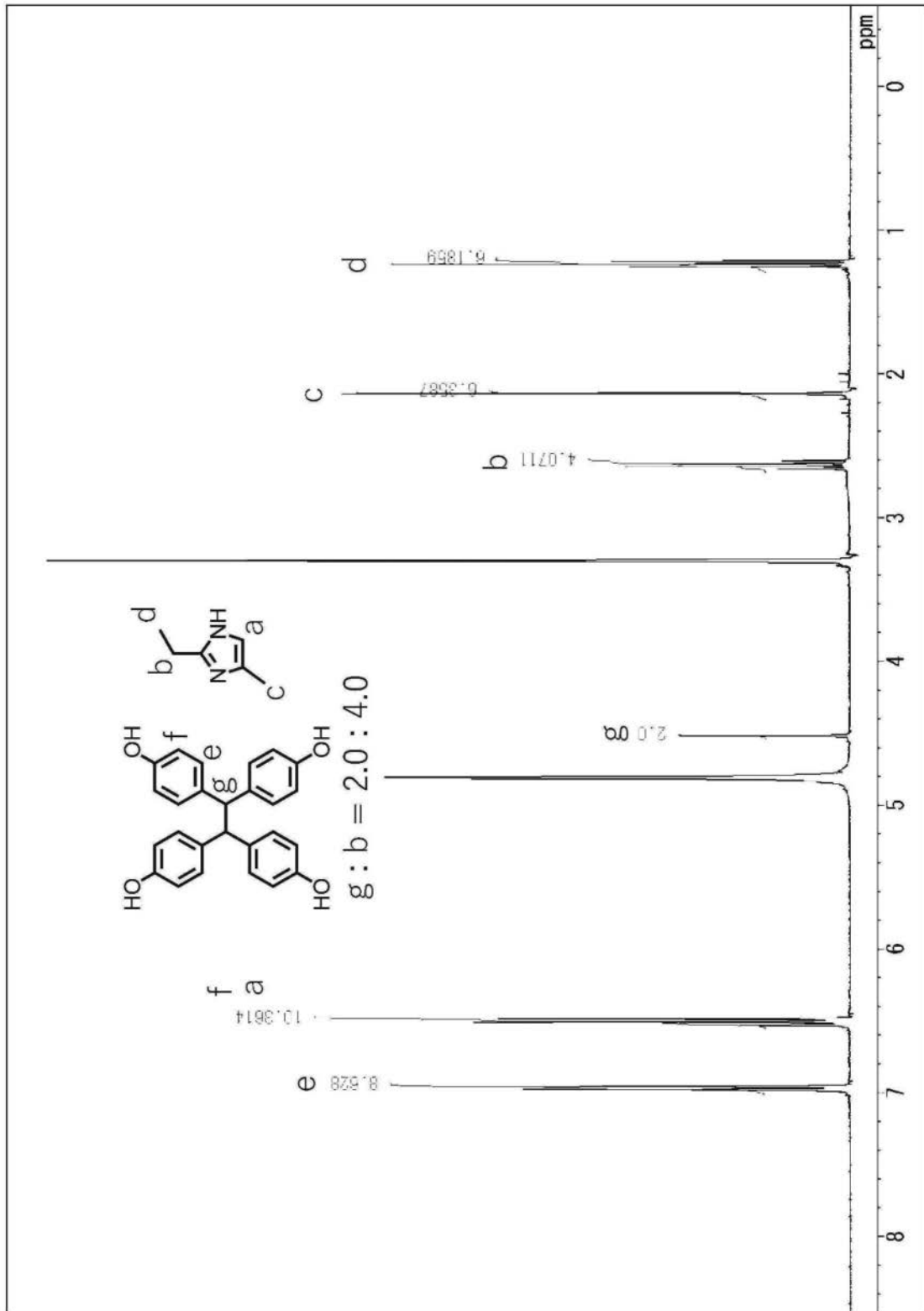


图1

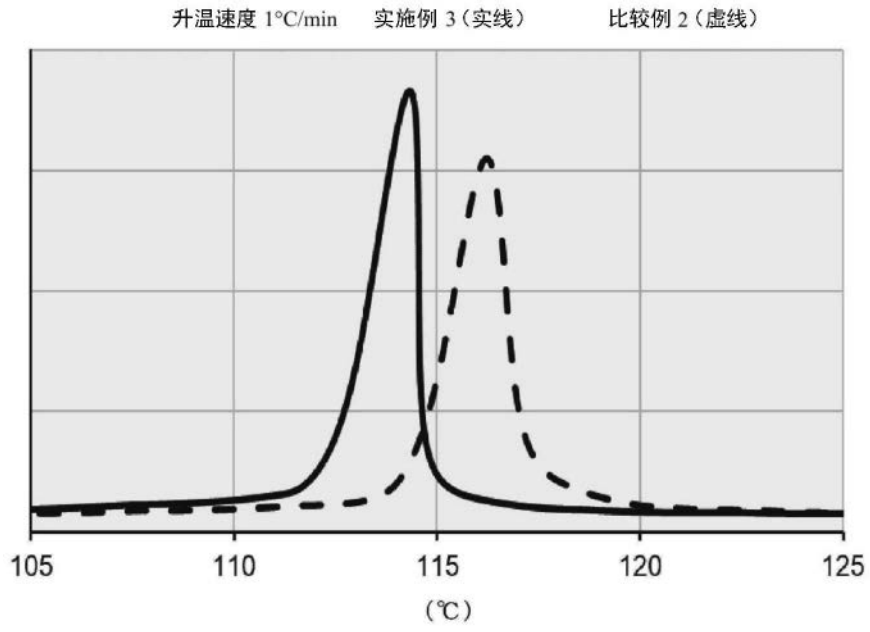


图2

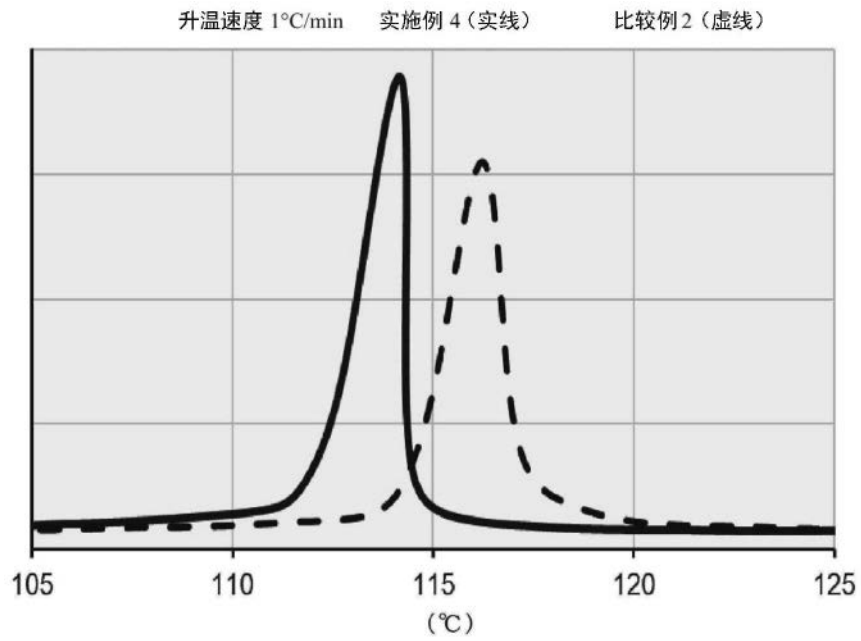


图3

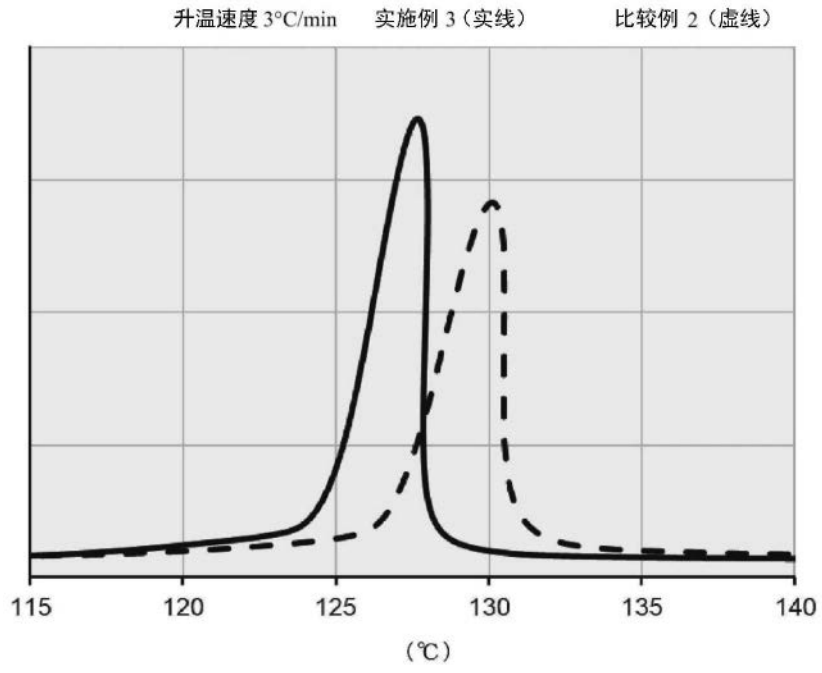


图4

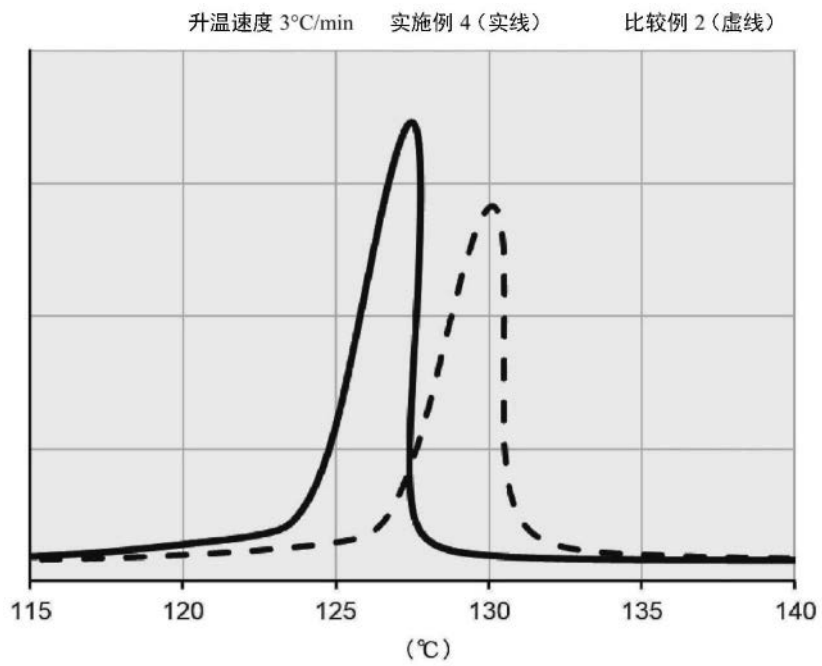


图5