



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I425023 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：099118990

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 11 日

(51)Int. Cl. : *C08G59/56 (2006.01)*
C09J163/00 (2006.01)
C09J9/02 (2006.01)

C08G18/58 (2006.01)
H01B5/16 (2006.01)

(30)優先權：2009/06/12 美國 61/186,547
 2009/07/02 美國 12/497,040
 2010/03/12 美國 61/313,199
 2010/04/19 美國 12/762,892

(71)申請人：兆科學公司 (美國) TRILLION SCIENCE, INC. (US)
 美國

(72)發明人：應宇蓉 YING, YURONG (CN)；麥克納馬拉 約翰 MCNAMARA, JOHN J. (US)；
 梁靜 LIANG, JING (CN)；梁榮昌 LIANG, RONG-CHANG (US)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

(56)參考文獻：

TW 200640978A

US 2007/0270515A1

審查人員：吳紫萍

申請專利範圍項數：23 項 圖式數：6 共 0 頁

(54)名稱

環氧樹脂組成物的潛伏性硬化劑

LATENT HARDENER FOR EPOXY COMPOSITIONS

(57)摘要

本文揭露一種環氧樹脂之固化劑，是由胺、環氧樹脂、彈性體環氧樹脂加成物的反應產物所組成。此外揭露一種製程，包括在提高之溫度下在有機介質中攪拌一作為分散劑之胺、環氧樹脂、彈性體環氧樹脂加成物之溶液。

Disclosed herein is a curing agent for epoxy resins that is comprised of the reaction product of an amine, an epoxy resin, and an elastomer epoxy adduct. Additionally disclosed is a process comprising agitating a solution of an amine, an epoxy resin, and an elastomer epoxy adduct as a dispersant at an elevated temperature in an organic medium.

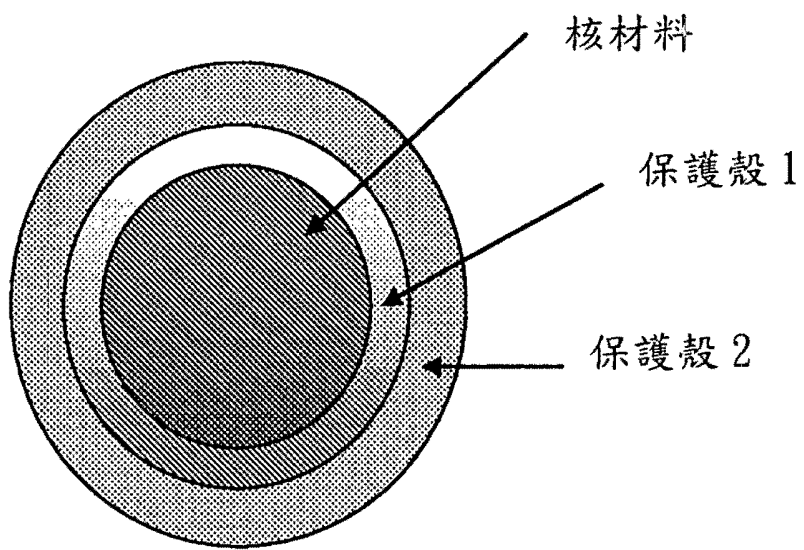


圖 1

六、發明說明：

【相關申請案的交互資訊】

本申請案主張於 2009 年 6 月 12 日申請之美國臨時申請案第 61/186,547 號、於 2009 年 7 月 2 日申請之美國申請案第 12/497,040 號、於 2010 年 3 月 12 日申請之美國臨時申請案第 61/313,199 號以及於 2010 年 4 月 19 日申請之美國申請案第 12/762,892 號的優先權。

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種環氧樹脂的潛伏性硬化劑，更特別是，有關於一種由被封裝或包覆在殼材料中之核材料所組成的潛伏性硬化劑。

【先前技術】

環氧樹脂黏著劑已知達超過 50 年，且是其中一種被用於商業化之第一高溫黏著劑。一旦被固化，材料在大範圍的溫度內保留其黏著性能，具有高的剪切強度，並耐風化、油、溶劑和溼氣。黏著劑是以單組分(1-part)黏著劑或雙組分(2-part)黏著劑在市場上銷售，且以數種形式在市場上銷售，如膏、溶劑溶液、以及支撐膜。在這三種形式中，單組分黏著劑膜普遍提供良好的黏著強度並具有較好的厚度均勻性，且已被實際使用於電子學中各向異性導電膜的發展，最常見的是平版顯示器。

建構單組分黏著劑膜時，典型是將下列各者全部一次

結合：潛伏性硬化劑、多官能環氧樹脂、苯氧基樹脂、添加劑、以及可選之填料。此一組成物接著於離型層上澆鑄成為膜。在接合製程中，黏著劑被轉移到一特定的表面，並移除該離型層。另一表面與該膜接觸，並通過熱及/或壓力之施加，使黏著劑硬化或固化成強力熱固性黏著劑。在這個例子中，使材料固化成為熱固性黏著劑的兩種黏著劑組成分是硬化劑和多官能環氧樹脂。後者建立了交聯網絡，但前者係致使這種情況發生。在固化過程中，潛伏性硬化劑啟動多官能環氧樹脂的聚合作用，藉由與環氧樹脂的環氧乙烷(oxiranes)先形成開環加成物。一旦產出，額外產物係導致通過黏著劑傳播之開環物種的級聯(cascade)，最終產生交聯熱固性材料。

硬化劑的活性成分通常是由胺類化合物(如咪唑)和環氧樹脂的反應產物所組成。這種加成物是眾所周知用於啟動和加速環氧樹脂的固化(Heise, M.S.; Martin, G.C. *Macromolecules*, **1989**, 22 99-104; Heise, M.S.; Martin, G.C. *J. Poly. Sci.: Part C: Polym. Lett.* **1988**, 26, 153-157; Barton, J.M; Shepherd, P.M.; *Die Makromolekular Chemie* **1975** 176, 919-930)。但這些的缺點是由於他們非常有效的固化物，不能直接使用於單組分黏著劑，因為一旦加入，他們在相對短的時間間隔內將開始固化。因此，在試圖使黏著劑及其薄膜作為硬化劑而繼續加快環氧樹脂基團的開環聚合反應之同時，將會看到組成物黏度之緩慢增加。這種現象是最常見的被稱為減少可行生命期，換句話說，因為過早硬化，

大大減少了可用來組合黏著劑及製膜的時間。因此，為制止這種情況發生，人們通常不使用胺-環氧樹脂加成物本身作為硬化劑，而典型的做法是藉由保護性殼材料來封裝或包覆胺-環氧樹脂加成物，以隔離胺-環氧樹脂加成物與黏著劑環境。一旦納入黏著劑，通過施加熱及/或壓力，胺-環氧樹脂加成物將由其保護殼釋放。此處敘述的這種潛伏性硬化劑，俗稱為核殼潛伏性硬化劑，其中的核在這種情況下是指胺-環氧樹脂加成物，以及殼是指該保護殼。

核殼潛伏性硬化劑經常遇到的顯著折中是固化速度往往是緩慢的，且固化溫度往往由於納入保護殼而增加(保護殼必須被打破或被視為是可滲透的，以使核材料被釋放到黏著劑環境或介質)。不受限於特定理論，已知當使用如增加殼厚度、交聯密度、或殼之 T_g 、或藉由增加殼與核材料或黏著劑基質之間之非相容性的方式而使殼材料的障壁性能增加時，將需要更多的能量來將胺-環氧樹脂加成物釋放到黏著劑環境。因此其是一種硬化劑，當調配成單組分黏著劑時具有增加儲存壽命穩定性之期望屬性，但代價是較低的固化溫度和降低固化速度。因此，恰好足夠使保護性殼在正常儲存條件保護核材料，但不會過多而減緩黏著劑的固化速度，對於製備核-殼潛伏性硬化劑而言仍然是一種常數平衡。此外，核材料之釋放可能會於合理的低溫觸發並且於較窄的溫度範圍內完成。

其中最常用的核-殼潛伏性硬化劑是由核-殼材料所組成者，述於 US 4,833,226、US 5,219,956、US 2006/0128835、

US 2007/0010636、US 2007/0055039、US 2007/0244268、EP 1,557,438、EP 1,731,545、EP1,852,452、及 EP 1,980,580。所述硬化劑之獲得，首先是合成整塊核材料，然後被粉碎成不規則形狀的微米級粒子。核材料是胺類化合物和環氧樹脂的反應產物，並且該核材料之功能是作為環氧樹脂組成物的硬化劑，諸如黏著劑和塗料中所發現者。為了提高核材料的儲存穩定性並防止過早固化，其係被殼材料所封裝，殼材料不滲透環氧樹脂組成物組成分，如溶劑、稀釋劑、低分子量環氧樹脂化合物和添加劑。要做到這一點，粉狀固體被添加到多官能異氰酸酯、活性氫化合物(例如，水)和環氧樹脂之混合物中。該封裝程序之化學作用依賴的聚異氰酸酯化合物之交聯反應及/或水解，以形成粒子周圍的交聯殼塗層。殼的典型交聯結構包括但不限於：尿素、聚胺酯、胺基甲酸酯、雙縮脲、脲甲酸酯等。但交聯反應，於連續相和界面係無差別地隨機發生。有一些核粒子極可能無法被充分封裝，而同時於連續相中產生非期望之副產品，如交聯聚脲粒子。此外，這個製程製備的核粒子是不規則的形狀，而且有非常廣泛的分佈形狀和粒子大小，形成於其上之殼的厚度均勻性和交聯密度很差。因此，封裝的硬化劑粒子通常顯示很廣泛分佈的釋放性質，且使用這種類型硬化劑膠囊之單組分黏著劑經常出現惡劣的儲存壽命穩定性和緩慢固化特性或高固化溫度。

還有另一組的發明，即 EP 459,745、EP 552,976、US 5,357,008、US 5,480,957、US 5,548,058、US 5,554,714、

5,561,204、US 5,567,792、及 US 5,591,814，也說明核殼潛伏性硬化劑，它不像上述那些具有球形形狀。核材料是以球形粒子獲得，且是在有機介質中與存在分散劑之狀況下由胺與活性氫原子(如咪唑)和環氧樹脂的反應所合成。胺、環氧樹脂和分散劑可溶於有機介質中，而反應產物(核材料)並非如此，其結果是核粒子從溶液沉澱成為具有相對較窄粒徑分佈的穩定分散物。使理想粒徑具有窄粒度分佈的穩定分散之最重要的因素是分散劑的性質，且發明人顯示的例子是使用選自丙烯酸酯、聚丙烯醯胺、聚乙酸乙烯酯、聚環氧乙烷、聚苯乙烯、和聚氯乙烯之接枝類分散劑。一旦被隔絕，球面核材料被異氰酸酯封裝以製備球形核殼潛伏性硬化劑。

殼材料應無缺陷，如洞、空洞、薄區、或由不足交聯密度所組成之區域。這些缺陷將會使核過早逃離保護殼，無論在處理或成品的儲存的過程中。無論哪種方式，核從封裝的潛伏性硬化劑過早釋放將顯示為儲存穩定性和儲存壽命(在單組分環氧樹脂黏著劑之狀況下)之損失。然而，這種缺陷，可以藉由在原有的殼施加額外和連續層之殼材料來克服，從而以額外的層殼材料填補和塗敷缺陷。

此先前技術之另一限制是在企圖使保護殼更不透水從而改進其阻隔性能時，殼與周圍環氧樹脂組成物的相容性係被忽略。現有技術教導存在有異氰酸酯之封裝，以及可選的水和額外的環氧樹脂。這時得到的是由交聯聚胺酯和可選的聚脲所組成之殼。當調配成環氧樹脂黏著劑時，此

時硬且高度交聯的殼與周圍的環氧樹脂可能具有不良性能。其中一例是殼表面和環氧樹脂之間的表面張力不匹配，這將顯示為去濕現象(dewetting phenomenon)，其中環氧樹脂未能充分濕潤並分佈在殼材料的表面上。因此，會看到經過固化之後黏著劑包含空洞和非均勻固化區域，兩者都將導致黏合強度的降低。

仍有必要針對核殼潛伏性硬化劑改良阻隔性能，以防止過早固化。此外，還需要封裝潛伏性硬化劑具有改善的環氧樹脂相容性。

【發明內容】

本發明涉及熱固性塑料(如環氧樹脂)的潛伏性硬化劑或催化劑，更特別是，其潛伏性硬化劑或催化劑是包括封裝或塗有殼材料的核材料。核材料，是一種環氧樹脂之固化物，其是包括胺(如，咪唑、哌嗪、一級脂肪胺、和二級脂肪胺)和環氧樹脂的反應產物。在一實施型態中，核材料是在有機介質中以及在分散劑存在之狀況下合成，該分散劑是羧基封端之聚(丁二烯-共-丙烯腈)(CTBN)和環氧樹脂的反應產物。在一實施型態中，CTBN 和環氧樹脂的反應產物是能夠提供具有窄粒度分佈的球形核粒子之穩定分散。在另一實施型態中，藉由使用輕微過量之環氧樹脂得到接近 100% 的轉換。在另一實施型態中，藉由與多官能異氰酸酯或異硫氰酸酯(thioisocyanate)的反應來封裝球形核粒子。可選的是，在異氰酸酯建立封裝殼厚度的同時添

加環氧樹脂。在又另一實施型態中，一旦形成，核材料係以二或更多之殼材料完全封裝，藉由步進方式塗敷，使用多官能異氰酸酯，或異氰酸酯及多官能環氧樹脂之混合物，或異氰酸酯和環氧樹脂相容材料(如 CTBN 或聚丙烯酸酯改質環氧樹脂)的混合物，或異氰酸酯、多官能環氧樹脂、以及環氧樹脂相容的材料之混合物。固化組成物係使用具有良好儲存穩定性和改良固化特性的粒子製備。

本揭露之一方面係有關改善潛伏性硬化劑或催化劑之阻隔性能和耐溶劑性。

本揭露之另一方面係有關潛伏性硬化劑或催化劑之阻隔性能和耐溶劑性之改良。

本揭露之另一方面係有關潛伏性硬化劑或催化劑與環氧樹脂或組成物之相容性的改良。

本揭露之另一方面係有關一種球形且完全封裝之潛伏性硬化劑或催化劑。

本揭露之另一方面係有關一種以期望溫度、壓力或兩者組合釋放核材料之潛伏性硬化劑或催化劑。

本揭露之另一方面係有關一種潛伏核殼潛伏性硬化劑或催化劑，其中，硬化劑或催化劑包括一穩定分散之球形粒子所。

本揭露之另一方面係有關一種使用分散劑製造球形-核粒子之製程，其中該分散劑是一羧基-封端之丁二烯-丁腈橡膠(CTBN)和環氧樹脂之反應產物(加成物)。

本揭露之另一方面係有關一種包括胺類化合物、環氧

樹脂、及分散劑之固化劑，其中該分散劑是 CTBN 和環氧樹脂的加成物。

本揭露之另一方面係有關一種製造固化劑之製程。

本揭露之另一方面係有關一種包括固化劑之母粒。

本揭露之另一方面係有關一種電子裝置或平版顯示器，包含本文揭露之固化劑之組成物。例如用來連接驅動積體電路(IC)到電子裝置或平版顯示器之常見方法是藉由使用晶片玻璃接合(chip-on-glass)(COG)或晶片軟膜接合(chip-on-film)(COF)。在建構 COG 和 COF 時，各向異性導電膜黏著劑(ACF)及非導電薄膜黏著劑(NCF)通常用來使 COG 或 COF 黏附至驅動 IC，且固化劑是使黏著劑固化和使組件之間產生永久性接合。因此，在一實施型態中，積體電路晶片或其他電子組件之黏附是使用包含本文所述固化劑之環氧樹脂黏著劑。

本揭露之另一方面係有關一種包含固化劑之組成物，其中該組成物是黏著劑、導電黏著劑、複合物、模塑料、各向異性導電薄膜(ACF)黏著劑、非隨機矩陣(ACF)、非導電黏著劑膜(NCF)、塗層、包覆劑、底膠材料、或無鉛焊料。

本揭露之另一方面係有關一種包含本文所揭露固化劑之環氧樹脂黏著劑組成物的電路板。傳統上，電子組件，如電阻、電容器、和 IC，係藉由焊接製程被組裝到電路板。此過程需要高溫並產生浪費。然而，包含所揭露固化劑之 ACF、NCF 或導電黏著劑提供一種無須使用高溫、浪費和有毒重金屬來將電子組件安置至電路板之替代方法。在本

應用中，ACF 及 NCF 提供電接觸並使組件固定於基板。

本揭露之另一方面係有關一種電子裝置或顯示器，其是使用包含本文所揭露固化劑之環氧樹脂黏著劑組成物來組裝。

本揭露之另一方面係有關一種包含本文所揭露固化劑所之黏著劑組成物之覆晶晶片(flip chip)。傳統上，覆晶晶片是分兩步安裝到基板之晶片。首先，晶片是藉由焊接或共晶黏著而接合至基材。底膠材料，通常為液態形式，接著被填充至晶片和基板之間的間隙並被固化。以包含所揭露固化劑之 ACF 或 NCF 來取代焊接或共晶黏著製程是完成第一步的一種替代方法。黏著劑方法不僅提供遇到電路板時之優勢，ACF 及 NCF 也作為底膠材料填補了晶片和基板之間的間隙，從而達到了單一步驟製程(以前是使用兩個步驟)。

本揭露之另一方面係有關一種電子裝置或顯示器，其中組成物是經固化、部分固化或未固化，且是包括固化劑。

本揭露之另一方面係有關一種半導體裝置，如包括平版顯示器、電子裝置、電路板和覆晶晶片之高清晰 LCD、電子紙(ePaper)、迷你放映機和行動電話，其中包含本文所揭露固化劑之環氧樹脂黏著劑係如上所述使用。

本揭露之另一方面係有關一種固定陣列 ACF，其中固定陣列 ACF 是其中金粒子以預定的模式分散在黏著劑膜中的 ACF，例如描述於 Trillion 的專利申請案 2006/0280912 A1，其中含有本文所揭露固化劑的環氧樹脂黏著劑係用於

建構陣列。

本揭露之另一方面係有關一種包含受保護酚類化合物的高 Tg 單組分模塑料，敘述於 2008 年 1 月 10 日提出之美國專利申請案第 12/008,375 號，其係納入本文作為參考，其中該受保護酚類化合物包括芳基環氧丙基碳酸酯基團和本文所揭露之固化劑。

本揭露之又另一方面係一種單組分複合材料，包含半固化片複合材料和模塑料，如片狀模塑料(SMC)、塊狀模塑料(BMC)、團狀模塑料(DMC)，其中的固化劑是本文所揭露的固化劑。

本揭露之又另一方面係一種黏著劑和塗料的應用，包括焊接遮罩和浸漬塗料，其中的固化劑是本文所揭露的固化劑。

本揭露之另一方面係採用含有本文所揭露固化劑的環氧樹脂來組裝和封裝半導體的應用，如描述於 Colclaser, Roy A.; *“Microelectronics Processing and Device Design”*; John Wiley & Sons, Publishers: New York, 1980; Chapter 8, page pp. 163-181。

本揭露之另一方面係涉及一種電路板，其中組成物係經固化、部分固化、或未固化，且是由本文所揭露固化劑組成。

本揭露之另一方面係涉及一種覆晶晶片，其中環氧樹脂黏著劑組成物係經固化、部分固化、或未固化，且是由本文所揭露固化劑組成。

本揭露之另一方面係涉及一種包含含有固化劑之組成物的半導體元件。本揭露之另一方面係涉及一種半導體元件，其中組成物係經固化、部分固化、或未固化，且是包括本文所揭露之固化劑。

本揭露之另一方面係涉及一種組成物，其中該組成物是在儲存條件下具有實質上長貨架壽命的單組分黏著劑組成物，且該組成物不論是在固化溫度或成型溫度下皆有反應性，且該組成物包含本文所揭露之固化劑。

本揭露之另一方面係涉及一種含有固化劑之組成物，在固化後的組成物在界面具有黏附性、低固化收縮率、以及低的熱膨脹係數(CTE)。

本揭露之另一方面係涉及一種含有固化劑之組成物，其中該組成物是複合材料或模塑料之基質。

【實施方式】

按照一實施型態，固化劑是下列各者之加成物：(i)胺，(ii)環氧樹脂化合物，及(iii)彈性體與環氧樹脂之加成物。彈性體/環氧樹脂加成物之功能係作為反應性分散劑，以使在反應介質中球形未封裝的粒子分散。

本發明之另一方面是一種製備固化劑之精細球形核粒子的方法，包括在提高之溫度與攪拌狀態下於連續相使胺類化合物與環氧樹脂/彈性體加成物及後續之環氧樹脂化合物反應，以及回收從反應混合溶液形成的精細球形粒子。可選地，回收之粒子可經過濾以去除黏聚粒子並藉由

如重力分餾、過濾、沉澱、場流分離、和場流分類等方法分類，以移除小型衛星粒子。連續相是有機溶劑或溶劑混合物，包含能夠溶解胺類化合物、環氧樹脂化合物和環氧樹脂/彈性體加成物但無法溶解由三個反應物所形成之加成物的溶劑、或溶劑和非溶劑之混合物，其中溶劑能夠溶解胺類化合物、環氧樹脂化合物、環氧/彈性體的加成物但無法溶解從三個反應物所形成之加成物粒子或混合物，且非溶劑為胺類化合物、環氧樹脂化合物、環氧樹脂/彈性體加成物、及由三個反應物所形成之加成物粒子的非溶劑。連續相的選擇影響分散穩定性和粒徑及粒徑分佈。

本發明的另一實施型態是一種可熱固化組成物，它包括作為其主要組成分之環氧樹脂組成物和固化劑的球形粒子。在此型態中，本發明之固化劑球形粒子不溶於或膨脹於環氧樹脂組成物。在一實施型態中，粒子有至少約 50°C 之熔融流動溫度，粒子直徑為 0.1 μm 至 30 μm 。這些粒子係以每 100 重量份之環氧樹脂約 1 至 60 重量份之數量被併入黏著劑中。

在一實施型態中，本發明還包括環氧樹脂之固化劑母粒，其中母粒包括固化劑之精細球形粒子被均勻分散其中的液體環氧樹脂。在某一特定實施型態中，粒子已與 1 到 100 重量份之多官能異氰酸化合物反應，且可選地與 1-100 重量份之環氧樹脂化合物反應，基於 100 重量份之該粒子。這些粒子然後允許以連續步驟與 1 到 100 重量份之多官能異氰酸化合物反應一或更多額外次數，和可選地與

1-100 重量份之多官能環氧樹脂化合物，和可選與 1-100 重量份之環氧樹脂相容材料，基於 100 重量份之該粒子。

本發明進一步包含製備環氧樹脂固化劑母粒之方法，包括在低於該球形粒子熔融流動溫度之溫度將固化劑球形粒子分散在環氧樹脂中之步驟。

固化劑環氧樹脂加胺類化合物

在本發明中，可用於製備固化劑之胺類化合物和環氧樹脂化合物之選定係基於其藉由陰離子聚合促進固化反應化學結構、其熔點、其與環氧樹脂之相容性(將於熔融或塑化黏彈狀態固化)、其快速固化率及其反應性。本文中熔融流動溫度係被定義為物質開始作為熔融流體流動之溫度，以習知方法測定。用於本發明特定實施型態之胺和環氧樹脂化合物之實例係揭露於 EP 459,745、EP 552,976、US 5,357,008、US 5,480,957、US 5,548,058、US 5,554,714、5,561,204、US 5,567,792、及 US 5,591,814，其已載入本文作為參考。

胺類化合物

雖然可以使用任何胺類化合物，胺類之選擇將根據環氧樹脂化合物的性質。選擇與環氧樹脂化合物反應但使反應無法完全聚合的胺類。當單官能環氧樹脂化合物反應時，實質上可以使用任何胺類化合物，但當多官能環氧樹脂化合物反應時，只有一個活性氫，即二級胺基之胺類化

合物有助於環氧基團的反應。使用具有三級胺基之化合物，即無活性氫，也是被允許的。以下列舉之化合物係可與雙官能雙酚 A 二環氧丙基醚結合的胺類化合物：咪唑類，以 2-甲基咪唑和 2,4-二甲基咪唑為代表；哌嗪類，以 N-甲基哌嗪和 N-羥基乙基哌嗪為代表；毒藜鹼類 (anabasines)，以假木賊鹼為代表；吡唑類，以 3,5-二甲基吡唑為代表；嘌呤類，以四甲基胍或嘌呤為代表；吡啶類，以吡啶為代表；以及三唑類，以 1,2,3-三氮唑為代表等。

環氧樹脂化合物

環氧樹脂化合物之例子是單官能環氧樹脂化合物，如正丁基環氧丙基醚、苯環氧乙烷和苯基環氧丙基醚；雙官能環氧樹脂化合物，如雙酚 A 二環氧丙基醚，雙酚 F 二環氧丙基醚，雙酚 S 二環氧丙基醚和二環氧丙基酞酸酯；三官能化合物，如甘油酯異氰脲酸酯、甘油酯對胺基酚；四官能化合物，如四環氧丙基間二甲苯二胺和四環氧丙基二胺基二苯基甲烷；及有更多官能基的化合物，如甲酚酚醛清漆聚環氧丙基醚，酚酚醛清漆聚環氧丙基醚等。環氧樹脂之選擇還取決於欲結合胺類化合物的類型。環氧樹脂化合物也可依據形成加成物的軟化點、以及與待固化環氧樹脂在熔融狀態之相容性作選擇。由於待固化之大部分環氧樹脂包括雙酚 A 二環氧丙基醚，這種化合物是最典型作為製備加成物的起始原料。在一實施型態中，通常採用之環氧樹脂化合物具有環氧當量，最多約 1000，且較佳最多約

500。

溶劑

選擇一種可溶解作為起始材料之胺類化合物和環氧樹脂化合物，但可以不溶性粒子之形式沉澱而不溶解加成物之溶劑系統也很重要。可用於本發明某些實施形態之溶劑實例是甲基異丁基酮、甲基異丙基酮、甲基乙基酮、丙酮、乙酸正丁酯、醋酸異丁酯、醋酸乙酯、醋酸甲酯、四氫呋喃、1,4-二氧陸園(dioxane)、溶纖劑、乙二醇單乙醚、二乙二醇二甲醚、苯甲醚、甲苯、p-二甲苯、苯、二氯甲烷、氯仿、三氯乙烯、氯苯和吡啶。這些溶劑可單獨使用，或二或更多之的溶劑可以一起使用。

非溶劑

額外地，可能需要添加非溶劑以協助迫使胺類化合物與分散穩定劑和環氧樹脂的環氧官能基發生反應。此情況中之非溶劑是任何不溶於胺類化合物、分散穩定劑、或環氧樹脂之溶劑。可作為非溶劑之可能的化合物種類是線性或分枝脂肪族化合物，如庚烷、己烷、辛烷、異辛烷、石油醚等。非溶劑結合溶劑之一實例是庚烷和甲基異丁基酮(MIBK)之混合物。除上述溶劑和非溶劑之外，稀釋劑或弱溶劑可選地用於放寬配方或製程容許度。

分散穩定劑或分散劑

分散穩定劑或分散劑使加成物粒子在反應介質中穩定分散。沒有這種分散穩定劑，所形成之加成物粒子可能會在反應期間黏聚和沉澱成為黏塊，從而不能獲得所需精細球形粒子。最佳分散劑對於製備具有窄粒徑分佈之穩定分散物是重要的。反應性分散劑往往比非-反應性分散劑更有效，因為一旦與粒子相反應，要從粒子表面脫附或遷移分散劑是不大可能的。彈性體/環氧樹脂加成物被用作根據本發明之反應性分散劑。反應性分散劑之合適分子量範圍是從大約 1,000 至 300,000，較佳從大約 2,000 至 100,000，最佳從約 3,000 至 10,000。

環氧樹脂/彈性體加成物作為反應性分散劑

環氧樹脂/彈性體加成物本身一般包括約 1:5 至 5:1 份之環氧樹脂或其他聚合物(相對於彈性體)，更佳約 1:3 至 3:1 份之環氧樹脂(相對於彈性體)。更典型，加成物包括至少約 5%，更典型，至少約 12%，甚至更典型，至少約 18% 之彈性體，並通常包括不超過 50%，甚至更典型不大於 40% 和更典型不大於 35% 之彈性體，雖然較高或較低的百分比是可能的。適合加成物之彈性體，不論是在主鏈或側鏈皆可官能化。適合之官能基包括但不限於，-COOH、-NH₂、-NH-、-OH、-SH、-CONH₂、-CONH-、-NHCONH-、-NCO、-NCS、以及環氧乙烷或氧化丙烯基團等。彈性體可任選地為可硫化的或可後交聯的。示範性彈性體包括但不限於：天然橡膠、丁苯橡膠、聚異戊二烯、聚異丁烯、聚

丁二烯、異戊二烯-丁二烯共聚物、氯平橡膠、腈橡膠、丁二烯-丙烯腈共聚物、丁基橡膠、多硫化物彈性體、丙烯酸彈性體、丙烯腈彈性體、矽橡膠、聚矽氧烷、聚酯橡膠、二異氰酸酯交聯縮合彈性體、EPDM(乙烯-丙烯二烯橡膠)、氯磺化聚乙烯、氟化烴、熱塑性彈性體、如(AB)及(ABA)類型的苯乙烯和丁二烯或異戊二烯嵌段共聚物，和(AB)_n類型之聚胺酯或聚酯多段嵌段共聚物等。在羧基封端之丁二烯丙烯腈(CTBN)被用來作為官能化彈性體之案例中，較佳之腈含量由 12-35 重量%，更佳是從 20-33 重量%。

環氧官能化環氧樹脂/彈性體加成物的較佳實例係以與環氧樹脂之外加劑(商品名稱 HyPoxTMRK84(圖 5)，以 CTBN 彈性體改質之雙酚 A 環氧樹脂，商品名稱 HyPoxTMRA1340(圖 6)，以 CTBN 彈性體改質之環氧樹脂(酚醛清漆樹脂)一起銷售，皆購自 CVC Thermoset Specialties 公司，穆爾斯敦，新澤西州。除了雙酚 A 環氧樹脂之外，其他環氧樹脂可用於製備環氧樹脂/彈性體加成物，如正丁基環氧丙基醚、苯環氧乙烷和苯基環氧丙基醚；雙官能環氧樹脂化合物，如雙酚 A 二環氧丙基醚、雙酚 F 二環氧丙基醚、雙酚 S 二環氧丙基醚和二環氧丙基碳酸酯；三官能化合物，如三環氧丙基異氰脲酸酯、三環氧丙基對胺基酚；四官能化合物，如四環氧丙基間二甲苯二胺和四環氧丙基二胺基二苯基甲烷；及有更多官能基的化合物，如甲酚酚醛清漆聚環氧丙基醚、酚醛清漆聚環氧丙基醚等。適用於本發明之額外或替代環氧樹脂/彈性體和其他加成物之

實例揭露於 Czaplicki, Michael 之美國專利 6,846,559、美國專利公開號 2004/0204551，兩者都被納入本文參考。

胺類化合物加反應性分散劑

為了製備固化劑，在一非限制性製程中，所選胺類化合物和環氧-官能化反應性分散劑首先被反應以確保分散劑是完全納入。反應性分散劑被溶於選定溶劑系統中，並使用加熱和攪拌之組合來反應，從約 2 分鐘到約 3 小時，較佳從大約 4 分鐘到約 2 小時和最佳從約 5 分鐘到 1 小時左右。因此，本發明可以採用之反應溫度通常是 40°C 至 90°C，較佳是 50°C 至 80°C，起始原料，即胺類化合物和環氧官能反應性分散劑之濃度，通常約 2 至 40 重量%較佳約 5 至 30 重量%。反應性分散劑之量，以反應性分散劑和胺類化合物之總重量為基準計是由大約 1 至 70%(w/w)，以反應性分散劑和胺類化合物之總重量為基準計較佳是從大約 5 至 50%(w/w)及以反應性分散劑和胺類化合物之總重量為基準計最佳自約 9 至 35%(w/w)。在環氧-官能化反應性分散劑包含未鍵結到彈性體之殘餘環氧樹脂化合物之特殊情形下，如圖 5 和 6，採用額外純化步驟，由自該反應性分散劑移除未反應環氧樹脂化合物所組成。該純化步驟尤為重要，以避免在添加環氧樹脂化合物後形成黏聚和塊狀固體材料(見下文)。

環氧樹脂相容材料

環氧樹脂相容材料是任何包含與環氧樹脂相容之一官能基或多數官能基的環氧樹脂-功能材料。環氧官能化環氧樹脂/彈性體加成物的一實例係以與環氧樹脂之外加劑(商品名稱 HyPoxTMRK84(圖 5)，以及商品名稱 HyPoxTMRA1340(圖 6))一起銷售，購自 CVC Thermoset Specialties 公司，穆爾斯敦，新澤西州。該 HyPox 彈性體包含環氧樹脂容單體(compatibilizing monomer)丙烯腈。其他例子將包括但不僅限於，包含環氧樹脂相容共單體之環氧-官能化聚丙烯酸酯，像丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯。

胺類化合物加環氧-官能化反應性分散劑加環氧樹脂化合物，未-封裝粒子之形成

胺類化合物與環氧-官能化分散劑反應後，開始添加環氧樹脂化合物以形成未封裝潛伏性硬化劑粒子。環氧樹脂化合物之溶液慢慢添加到胺類化合物-分散穩定劑溶液之攪拌加熱溶液，歷經從大約 5 分鐘至 6 小時，較佳從大約 10 分鐘至 4 小時和最佳自約 15 分鐘到 2 小時，使用允許固定不間斷添加環氧樹脂溶液之設備，如注射器泵或蠕動泵或類似者。環氧樹脂化合物之量是由約 10 至 90% (w/w)，基於胺類化合物、反應性分散劑、與環氧樹脂化合物之總重量，較佳是從約 30 至 85% (w/w)，基於胺類化合物、反應性分散劑、與環氧樹脂化合物之總重量，和最佳從大約 50 至 80% (w/w)，基於胺類化合物、反應性分散劑、與環氧樹脂化合物之總重量。在一實例中，反應性分散劑

和胺的溶液在加熱之同時攪拌，在惰性氣氛下，並於預定時間後，在一預定時間期間內添加環氧樹脂化合物溶液。當環氧樹脂化合物開始反應時，原本清晰之溶液將變成不透明。隨著反應的進行，反應系統的不透明程度逐步增加，最終發生特定乳白色渾濁分散物。

當反應溫度和濃度起始材料過高，可能容易形成黏聚物，即使存在有適量的反應性分散劑。因此，可用於本發明之反應溫度通常為 40°C 至 90°C，較佳 50°C 至 80°C，起始材料，即胺類化合物、反應性分散劑、和環氧樹脂化合物之濃度，通常為 2 至 40 重量%，較佳 5 至 30 重量%。一般來說，加成物的粒子大小隨著起始材料之濃度增加而增加，但隨著反應性分散劑之濃度增加而降低。

封裝

粒子後續以塗覆在粒子上之各層封裝或保護殼在一或多個連續步驟被封裝。封裝球形固化劑之各種已知方法可用於此發明。在一實施型態中，加成物粒子可與封裝劑以步進方式反應，以形成二或更多之保護殼，其中該封裝劑是包括多官能異氰酸酯化合物，或多官能異氰酸酯化合物和多官能環氧樹脂化合物之混合物，或多官能異氰酸酯和環氧樹脂相容化合物(例如，丙烯腈)之混合物，或多官能異氰酸酯、環氧樹脂化合物、和環氧樹脂相容化合物之混合物所組成。適合之多官能異氰酸酯化合物，包括單核和多核種甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、氫化二苯

基甲烷二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、氫化二甲苯二異氰酸酯、四甲基二甲苯二異氰酸酯、1,3,6-六亞甲基三異氰酸酯、賴氨酸二異氰酸酯、三苯基乙烷三異氰酸酯、藉由添加該等化合物所形成之多官能異氰酸酯化合物和其他活性含氫化合物，和其任何混合物。

多官能環氧樹脂之代表實例包括亞甲基雙環氧丙基苯胺，HELOXY™ Modifier 48 (Hexion Specialty Chemicals 公司之產品)，Toagosei GP-301 接枝聚甲基丙烯酸甲酯-g-環氧樹脂改質之丙烯酸聚合物，和含有丙烯腈(環氧樹脂相容共單體)之多官能環氧樹脂，但是亦可使用其他多官能環氧樹脂。

用於封裝未封裝粒子之封裝劑的量係影響儲存穩定性和固化劑母粒的固化率。以相同粒子之添加產物而言，封裝劑的增加量改善儲存穩定性卻降低固化率。因此，針對具有直徑約 0.1 微米至 30 微米之加成物粒子，所採用之封裝劑比率為核粒子相對於封裝劑從約 50:50 至 95:5(w/w)，較佳為核粒子相對於封裝劑從大約 60:40 至 90:10(w/w)，和最佳比率為核粒子相對於封裝劑自約 70:30 至 90:10(w/w)。此外，當封裝劑是異氰酸酯化合物和環氧樹脂化合物或異氰酸酯化合物和環氧樹脂相容化合物之混合物時，所使用環氧樹脂化合物之量係比率為異氰酸酯化合物相對於環氧樹脂化合物自約 1:99 至 99:1(w/w)，較佳為異氰酸酯化合物相對於環氧樹脂化合物從大約 60:40 至 99:1(w/w)，和最佳比率為異氰酸酯化合物相對於環氧樹脂

化合物自約 80:20 和 99:1(w/w)。此外，當封裝劑是異氰酸酯化合物、環氧樹脂化合物、和環氧樹脂相容化合物之混合物，所使用環氧樹脂化合物之量係異氰酸酯化合物相對於環氧樹脂化合物自約 1:99 至 99:1(w/w)的比率，較佳為異氰酸酯化合物相對於環氧樹脂化合物加環氧樹脂相容化合物從大約 60:40 至 99:1(w/w)，和最佳比率為異氰酸酯化合物相對於環氧樹脂化合物自約 80:20 和 99:1(w/w)。因此，儲存穩定性和固化率之折中取決於加成物粒子的大小，較小的粒徑需要增加殼成型材料的量，如多官能異氰酸酯來達到同樣的釋放或阻隔性能。

在一實施型態中，當粒子形成反應完成後，未封裝粒子藉由過濾而自反應介質分離，然後用新鮮溶劑洗淨。這些粒子然後在後續被封裝。

母粒

一般來說，封裝的粒子係被均勻分散在環氧樹脂中以形成母粒，以粒子與環氧樹脂之總重量為基準範圍從 5 到 90%(w/w)，較佳是以粒子與液體環氧樹脂之總重量為基準在約 15 至 80%(w/w)範圍，最佳是以粒子與液體環氧樹脂之總重量為基準在約 20 至 70%(w/w)範圍。

在一實施型態中，環氧樹脂可以是一或更多雙酚 A、雙酚 F、酚醛清漆環氧樹脂等的環氧樹脂。

在一實施型態中，為避免形成二次粒子，封裝的粒子被機械性地分散在環氧樹脂中作為初級粒子，例如，以三

輥軋機摻合。

在另一實施型態中，在封裝製程完成後，停止加熱和攪拌，並將環氧樹脂添加到分散物。混合物再次被攪拌，足以使環氧樹脂均等地分散在分散物中。然後，利用真空蒸餾或類似方式移除溶劑，以使總固體含量約 60 至 100% (w/w)，較佳約 70 至 100% (重量/重量)，和最佳約 80 至 100% (w/w)。然後這些粒子進一步被分散在環氧樹脂中，使用於所屬技術領域中具有通常知識者所熟知之技術，如三輥軋機，或類似。

在另一實施型態中，當反應完成後，使用真空蒸餾去除溶劑至 100% (w/w) 的固體含量。然後固體粒子被添加到環氧樹脂中，且該粒子進一步被分散在環氧樹脂中，使用於所屬技術領域中具有通常知識者所熟知之技術，如三輥軋機，或類似。

在又一實施型態中，當反應完成後，藉由過濾粒子分散物來分離粒子。新鮮溶劑被用來洗掉黏附在粒子表面的未反應的起始材料。環氧樹脂然後被添加到固體粒子中，且混合物進一步被分散，使用於所屬技術領域中具有通常知識者所熟知之技術，如三輥軋機，或類似。

本文所揭露之黏著劑成分潛在有益於各種應用，包括在導電黏著劑、複合材料、模塑料、各向異性導電膜(ACF)黏著劑、非隨機陣列 ACF、非導電黏著劑膜(NCF)、塗層、封裝劑、底膠材料、無鉛焊料等。

為描述本發明之細節，本發明將以下列非限制性實例

加以說明。

實例

形成未封裝核粒子之實例：

實施例 1，從 2-甲基咪唑、DGEBA、和 HyPoxTMRK 84(1) 合成未封裝核粒子。

市售材料 HyPox RK84 [CVC Thermoset Specialties 之市售材料，雙酚 A 環氧樹脂及其與 CTBN 之加成物之混合物(圖 5)]被用作為分散穩定劑。具有 PTFE 氟聚合半月形頂置式攪拌器、迴流冷凝器、加料漏斗及氬氣入口之三頸圓底燒瓶加入 0.93 克 CTBN-環氧樹脂加成物、1.64 克(0.02 mole)2-甲基咪唑和 48 克 4-甲基-2-戊酮(MIBK)。該反應器被置於 80°C 浴，並吹入氬氣。經過 1 小時後，3.39 克(0.019 當量)DERTM 332(Dow Chemical 公司之產品)與 3.4 克 MIBK 之溶液歷時 20 分鐘以液滴方式添加，之後反應係在氬氣氣氛下以 300 rpm 攪拌 6 小時。形成白色乳狀分散物。從反應器釋出分散物、離心、用 MIBK 洗滌、並蒸發至乾以獲得 3.6 克(60.4%產率)的產物。一小滴的分散物被稀釋塗在玻璃片上，在室溫於真空中乾燥。

將乾燥後之樣品濺鍍一層薄薄的黃金，並使用 Hitachi S-2460N 掃描式電子顯微鏡取得掃描電子顯微照片。

實施例 2，從 2-甲基咪唑、DGEBA、和 HyPoxTMRK 84(2) 合成未封裝核粒子。

當量)的 DERTM332 和 51 克 MIBK，使用實施例 1 之過程。反應在氬氣氣氛下以 1000 rpm 攪拌 6 小時，以獲得 4.4 克 (71%產率)粒子。

實施例 13，從 2-甲基咪唑、DGEBA、和 HyPoxTM RK 84(13)合成未封裝核粒子。

三頸圓底燒瓶具有 PTFE 氟聚合半月形頂置式攪拌器、迴流冷凝器、加料漏斗及氬氣入口。於該燒瓶加入 0.52 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物、1.64 克(0.02 mole)2-甲基咪唑、5.1 克庚烷和 42.3 克 4-甲基-2-戊酮(MIBK)。該反應器被置於 80°C 浴，並吹入氬氣。經過 1 小時後，3.5 克(0.02 當量)DERTM332(Dow Chemical 公司之產品)與 3.6 克 MIBK 之溶液歷時 15 分鐘以液滴方式添加，之後反應係在氬氣氣氛下以 1000 rpm 攪拌 6 小時。形成白色乳狀分散物。從反應器釋出分散物、離心、用 MIBK 洗滌，並蒸發至乾，以獲得 3.4 克(60%產率)粒子。

實施例 14，從 2-甲基咪唑、DGEBA、“純化” HyPoxTM RK 84(14)合成未封裝核粒子。

具有 PTFE 氟聚合半月形頂置式攪拌器、迴流冷凝器、加料漏斗及氬氣入口之三頸圓底燒瓶加入 0.52 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物、1.64 克(0.02 mole)2-甲基咪唑、5.1 克和 46.8 克庚烷 4-甲基-2-戊酮(MIBK)。該反應器被置於 80°C 浴，並吹入氬氣，於 300 rpm 攪拌 1 小時。3.5

克(0.02 當量)DERTM 332(Dow Chemical 公司之產品)與 3.5 克 MIBK 之溶液歷時 15 分鐘以液滴方式添加，之後反應係在氬氣氣氛下以 300 rpm 攪拌 1 小時並續以 1000 rpm 攪拌 5 小時。形成白色乳狀分散物。從反應器釋出分散物、離心、用 MIBK 洗滌，並蒸發至乾，以獲得 3.2 克(57%產率)的粒子。

實施例 15，從 2-甲基咪唑、DGEBA、和 HyPoxTM RK 84(15)合成未封裝核粒子。

未封裝的核粒子(15)係合成自 0.51 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物、1.64 克(0.02 mole)2-甲基咪唑、3.5 克(0.02 當量)的 DERTM332、15.3 克庚烷和 34 克 MIBK，使用實施例 13 之過程。反應在氬氣氣氛下以 1000 rpm 攪拌 6 小時，以獲得 4.5 克(80%產率)的粒子。

實施例 16，從 2-甲基咪唑、DGEBA、和 HyPoxTM RK 84(16)合成未封裝核粒子。

未封裝核粒子 16 係合成自 0.52 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物、1.64 克(0.02 mole)2-甲基咪唑、3.5 克(0.02 當量)的 DERTM332、2.6 克庚烷和 49 克 MIBK，使用實施例 13 之過程。反應在氬氣氣氛下以 1000 rpm 攪拌 6 小時，以獲得 2.4 克(42.4%產率)的粒子。

實施例 17，從 2-甲基咪唑、DGEBA、和 HyPoxTM RK

84(17)合成未封裝核粒子。

未封裝核粒子 17 係合成自 0.52 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物、1.64 克(0.02 mole)2-甲基咪唑、3.5 克(0.02 當量)的 DERTM332、10.2 克庚烷和 41 克 MIBK，使用實施例 13 之過程。反應在氬氣氣氛下以 1000 rpm 攪拌 6 小時，以獲得 3.9 克(69%產率)的粒子。

實施例 18，從 2-甲基咪唑、DGEBA、和 HyPoxTM RK 84(18)合成未封裝核粒子。

具有 PTFE 氟聚合半月形頂置式攪拌器、迴流冷凝器、加料漏斗及氬氣入口之三頸圓底燒瓶加入 0.52 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物、1.64 克(0.02 mole)2-甲基咪唑和 47.3 克 4-甲基-2-戊酮(MIBK)。該反應器被置於 80°C 浴，並吹入氬氣。於 300 rpm 攪拌 1 小時後，3.5 克(0.02 當量)DERTM 332(Dow Chemical 公司之產品)與 3.5 克 MIBK 之溶液歷時 15 分鐘以液滴方式添加，之後反應係在氬氣氣氛下以 300 rpm 攪拌 1 小時並續以 1000 rpm 攪拌 5 小時。形成白色乳狀分散物。從反應器釋出分散物、離心、用 MIBK 洗滌，並蒸發至乾，以獲得 4.53 克(80%產率)的粒子。

實施例 19，從 2-甲基咪唑、DGEBA、和 HyPoxTM RK 84(19)合成未封裝核粒子。

未封裝核粒子 19 係合成自 0.51 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物、1.64 克(0.02 mole)2-甲基咪唑、3.5 克(0.02

當量)的 DERTM332 和 51 克 MIBK，使用實施例 13 之過程。反應在氬氣氣氛下以 1500 rpm 攪拌 6 小時，以獲得 4.05 克(71.5%產率)的粒子。

實施例 20，從 2-甲基咪唑、DGEBA、和 HyPoxTM RK 84(20)合成未封裝核粒子。

未封裝核粒子 20 係合成自 0.52 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物、1.64 克(0.02 mole)2-甲基咪唑、3.5 克(0.02 當量)的 DERTM332、7.6 克庚烷和 43 克 MIBK，使用實施例 13 之過程。反應在氬氣氣氛下以 1000 rpm 攪拌 6 小時，以獲得 4.05 克(71.5%產率)的粒子。

實施例 21，從 2-甲基咪唑、DGEBA、和 HyPoxTM RK 84(21)合成未封裝核粒子。

未封裝核粒子 21 係合成自 0.51 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物、1.65 克(0.02 mole)2-甲基咪唑、3.5 克(0.02 當量)的 DERTM332、7.6 克庚烷和 43 克 MIBK，使用實施例 13 之過程。反應在氬氣氣氛下以 1000 rpm 攪拌 16 小時，以獲得 3.6 克(64%產率)的粒子。

實施例 22，從 2-甲基咪唑、DGEBA、和 HyPoxTM RK 84(22)合成未封裝核粒子。

未封裝核粒子 22 係合成自 0.51 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物、1.64 克(0.02 mole)2-甲基咪唑、3.85 克

(0.022 當量)的 DERTM332、7.6 克庚烷和 43 克 MIBK，使用實施例 13 之過程。反應在氬氣氣氛下以 1000 rpm 攪拌 6 小時，以獲得 4.95 克(82.3%產率)的粒子。一小滴的分散物被 MIBK 稀釋，塗在玻璃片上，在室溫於真空中乾燥。將乾燥後之樣品濺鍍一層薄薄的黃金，並使用 Hitachi S-2460N 掃描式電子顯微鏡取得掃描電子顯微照片(圖 1 和圖 2)。

實施例 23，從 2-甲基咪唑、DGEBA、和 HyPoxTM RK 84(23)合成未封裝核粒子。

未封裝核粒子 23 係合成自 0.51 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物、1.64 克(0.02 mole)2-甲基咪唑、3.85 克(0.022 當量)的 DERTM332、7.6 克庚烷和 42 克的 MIBK，使用實施例 13 之過程。反應在氬氣氣氛下以 1000 rpm 攪拌 16 小時，以獲得 4.49 克(74.7%產率)的粒子。

未封裝核粒子的封裝實例：

實施例 24，從 2-甲基咪唑、DGEBA、HyPoxTM RK 84、和 MDI(24)封裝粒子。

微囊核係合成自 0.52 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物、1.64 克(0.02 mole)2-甲基咪唑、3.85 克(0.022 當量)的 DERTM332、7.6 克庚烷和 42 克的 MIBK，使用實施例 13 之過程。反應在氬氣氣氛下以 1000 rpm 攪拌 6 小時。一小滴的分散物被 MIBK 稀釋，塗在玻璃片上，在室溫於真

空中乾燥。將乾燥後之樣品濺鍍一層薄薄的黃金，並使用 Hitachi S-2460N 掃描式電子顯微鏡取得掃描電子顯微照片。封裝之開始係藉由添加 1.56 克 (0.0125 當量) 4,4'-亞甲雙 (苯基異氰酸酯)，最常見的被稱為 MDI，和 14.1 克 MIBK，在 110 分鐘過程中滴加，之後反應在氬氣氣氛下在 1000 rpm 攪拌 15 小時。一小滴的分散物被乾燥，且其紅外光譜 (FT-IR) 顯示異氰酸酯基團完全轉化。確認所有的異氰酸酯已消耗後，一小滴的分散物被 MIBK 稀釋，塗在玻璃片上，在室溫於真空中乾燥。將乾燥後之樣品濺鍍一層薄薄的黃金，並使用 Hitachi S-2460N 掃描式電子顯微鏡取得掃描電子顯微照片 (圖 3 和圖 4)。

實施例 25，從 2-甲基咪唑、DGEBA、HyPoxTM RK 84、MDI 和 4,4'-亞甲雙 (N,N-環氧丙基苯胺) (25) 合成微囊。

微囊核係合成自 0.51 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物、1.64 克 (0.02 mole) 2-甲基咪唑、3.85 克 (0.022 當量) 的 DERTM332、7.6 克庚烷和 42 克的 MIBK，使用實施例 13 之過程。反應在氬氣氣氛下以 1000 rpm 攪拌 6 小時。封裝之開始係藉由添加 1.4 克 (0.0112 當量) MDI，0.16 克 (0.00038 當量) 4,4'-亞甲雙 (N,N-環氧丙基苯胺)，和 14.1 克 MIBK，在 110 分鐘過程中滴加，之後反應在氬氣氣氛下在 1000 rpm 攪拌 15 小時。一小滴的分散物被乾燥，且其紅外光譜顯示異氰酸酯基團完全轉化。

實施例 26，從 2-甲基咪唑、DGEBA、HyPoxTM RK 84、和 MDI(26)合成微囊。

微囊核係合成自 0.52 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物、1.64 克(0.02 mole)2-甲基咪唑、3.86 克(0.022 當量)的 DERTM332、7.6 克庚烷和 42 克的 MIBK，使用實施例 13 之過程。反應在氬氣氣氛下以 1000 rpm 攪拌 6 小時。封裝之開始係藉由添加 1.57 克(0.0125 當量)MDI，和 14.1 克 MIBK，在 90 分鐘過程中滴加，之後反應在氬氣氣氛下在 1000 rpm 攪拌 15 小時。一小滴的分散物被乾燥，且其紅外光譜顯示異氰酸酯基團完全轉化。

實施例 27，從 2-甲基咪唑、DGEBA、HyPoxTM RK 84 的 MDI 和 4,4'-亞甲雙(N,N-環氧丙基苯胺)(27)合成微囊。

微囊核係合成自 0.52 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物、1.64 克(0.02 mole)2-甲基咪唑、3.85 克(0.022 當量)的 DERTM332、7.6 克庚烷和 43 克 MIBK，使用實施例 13 之過程。反應在氬氣氣氛下以 1000 rpm 攪拌 6 小時。封裝之開始係藉由添加 2.8 克(0.0223 當量)的 MDI(Sigma Aldrich 公司的產品)、0.35 克(0.0033 當量)4,4'-亞甲雙(N,N-環氧丙基苯胺)和 14.1 克 MIBK 的溶液，在 240 分鐘過程中滴加，之後反應在氬氣氣氛下在 1000 rpm 攪拌 15 小時。

實施例 28，從 2-甲基咪唑、DGEBA、HyPoxTM RK 84、MDI、和 4,4'-亞甲雙(N,N-環氧丙基苯胺)(28)合成微囊。

具有 PTFE 氟聚合半月形頂置式攪拌器、迴流冷凝器、加料漏斗及氫氣入口之三頸圓底燒瓶加入 1.03 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物、3.28 克(0.04 mole)2-甲基咪唑、15.2 克庚烷和 76 克 4-甲基-2-戊酮(MIBK)。該反應器被置於 80°C 浴，並吹入氫氣。於 1 小時後，7.7 克(0.044 當量)DERTM 332(Dow Chemical 公司之產品)與 7.7 克 MIBK 之溶液歷時 40 分鐘以液滴方式添加，之後反應係在氫氣氣氛下以 1000 rpm 攪拌 6 小時。形成白色乳狀分散物。一小滴的分散物被稀釋，塗在玻璃片上，在室溫於真空中乾燥。將乾燥後之樣品濺鍍一層薄薄的黃金，並取得掃描電子顯微照片。封裝之開始係藉由添加 2.8 克(0.0223 當量)MDI，0.32 克(0.003 當量)4,4'-亞甲雙(N,N-環氧丙基苯胺)，和 28.2 克 MIBK 之溶液，在 240 分鐘過程中滴加，之後反應在氫氣氣氛下在 1000 rpm 攪拌 12.5 小時。

實施例 29，從 2-甲基咪唑、DGEBA、HyPoxTM RK 84L、Desmodur®W、和 4,4'-亞甲雙(N,N-環氧丙基苯胺)(29)合成微囊。

具有 PTFE 氟聚合半月形頂置式攪拌器、迴流冷凝器、加料漏斗及氫氣入口之三頸圓底燒瓶加入 2.09 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物、6.56 克(0.08 mole)2-甲基咪唑和 183 克 4-甲基-2-戊酮(MIBK)。該反應器被置於 80°C 浴，並吹入氫氣。於 1 小時後，15.4 克(0.088 當量)的 DERTM332 (二環氧丙基醚雙酚(DGEBA)購自 Dow Chemical 公司)和

18.7 克的 MIBK 之溶液歷時 1 小時以液滴方式添加，之後反應係在氬氣氣氛下以 1000 rpm 攪拌 6 小時。形成白色乳狀分散物。粒子受到重力而沉澱，藉由傾析去除上清液。這些粒子被重新分散在 MIBK 中。殘餘分散物被過濾通過小型孔徑膜過濾器。這些粒子被重新分散在 MIBK 中，然後過濾通過 30 μ m 孔徑過濾器，以移除大尺寸粒子和黏聚物。數滴所產生之分散物被乾燥，以金濺鍍，載入掃描電子顯微鏡(SEM)。其顯微照片顯示粒子都有足夠品質允許繼續進行到封裝步驟。分散物之固體含量測定為 9.84% (w/w)。總分散物之產量為 84.4 克。

具有 PTFE 氟聚合半月形頂置式攪拌器、迴流冷凝器、加料漏斗及氬氣入口之三頸圓底燒瓶加入 0.83 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物，10.3 克的 MIBK，及經純化過的分散物。該反應器被置於 80°C 浴，並吹入氬氣。對此歷時 1 小時以液滴方式添加 17 克庚烷。封裝之開始係藉由添加 1.9 克(0.0145 當量)Desmodur®W(液體脂環二異氰酸酯，購自 Bayer MaterialScience 公司)，0.19 克(0.002 當量)4,4'-亞甲雙(N,N-環氧丙基苯胺)，和 18.9 克 MIBK 之溶液，在 4 小時過程中滴加，之後反應在氬氣氣氛下在 1000 rpm 攪拌 12.5 小時。

實施例 30(預示性)，合成由兩殼材料所組成之微囊

具有 PTFE 氟聚合半月形頂置式攪拌器、迴流冷凝器、加料漏斗及氬氣入口之三頸圓底燒瓶加入 2.09 克的實施例

2 之 CTBN-環氧樹脂加成物、6.56 克(0.08 mole)2-甲基咪唑和 183 克 4-甲基-2-戊酮(MIBK)。該反應器被置於 80°C 浴，並吹入氬氣。經過 1 小時，15.4 克(0.088 當量)的 DERTM332 (Dow Chemical 公司之產品)和 18.7 克 MIBK 之溶液歷時 1 小時以液滴方式添加，之後反應係在氬氣氣氛下以 1000 rpm 攪拌 6 小時。形成白色乳狀分散物。粒子受到重力而沉澱，藉由傾析去除上清液。這些粒子被重新分散在 MIBK 中。殘餘分散物被過濾通過小型孔徑膜過濾器。這些粒子被重新分散在 MIBK 中，然後過濾通過 30 μ m 孔徑過濾器，以移除大尺寸粒子和黏聚物。

具有 PTFE 氟聚合半月形頂置式攪拌器、迴流冷凝器、加料漏斗及氬氣入口之三頸圓底燒瓶加入 0.83 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物，10.3 克的 MIBK，及經純化過的分散物。該反應器被置於 80°C 浴，並吹入氬氣。對此歷時 1 小時以液滴方式添加 17 克庚烷。封裝之開始係藉由添加 1.9 克(0.0145 當量)Desmodur®W(Bayer Material Science 公司之產品)，0.19 克(0.002 當量)4,4'-亞甲雙(N,N-環氧丙基苯胺)，和 18.9 克 MIBK 之溶液，在 4 小時過程中滴加，之後反應在氬氣氣氛下在 1000 rpm 攪拌 12.5 小時。

第二殼層之形成是藉由添加 1.9 克(0.0145 當量)Desmodur®W(Bayer Material Science 公司之產品)，0.19 克(0.002 當量)4,4'-亞甲雙(N,N-環氧丙基苯胺)，和 18.9 克 MIBK 之溶液，在 4 小時過程中滴加，之後反應在氬氣氣氛下在 1000 rpm 攪拌 12.5 小時。

實施例 31(預示性)，合成由兩殼材料所組成之微囊，其中最外層殼材料是由環氧樹脂相容材料所組成。

具有 PTFE 氟聚合半月形頂置式攪拌器、迴流冷凝器、加料漏斗及氬氣入口之三頸圓底燒瓶加入 2.09 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物、6.56 克(0.08 mole)2-甲基咪唑和 183 克 4-甲基-2-戊酮(MIBK)。該反應器被置於 80°C 浴，並吹入氬氣。經過 1 小時，15.4 克(0.088 當量)的 DERTM332 (Dow Chemical 公司之產品)和 18.7 克 MIBK 之溶液歷時 1 小時以液滴方式添加，之後反應係在氬氣氣氛下以 1000 rpm 攪拌 6 小時。形成白色乳狀分散物。粒子受到重力而沉澱，藉由傾析去除上清液。這些粒子被重新分散在 MIBK 中。殘餘分散物被過濾通過小型孔徑膜過濾器。這些粒子被重新分散在 MIBK 中，然後過濾通過 30 μ m 孔徑過濾器，以移除大尺寸粒子和黏聚物。

具有 PTFE 氟聚合半月形頂置式攪拌器、迴流冷凝器、加料漏斗及氬氣入口之三頸圓底燒瓶加入 0.83 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物，10.3 克的 MIBK，及經純化過的分散物。該反應器被置於 80°C 浴，並吹入氬氣。對此歷時 1 小時以液滴方式添加 17 克庚烷。第一殼層封裝之開始係藉由添加 1.9 克(0.0145 當量)Desmodur®W(Bayer MaterialScience 公司之產品)，0.19 克(0.002 當量)4,4'-亞甲雙(N,N-環氧丙基苯胺)，和 18.9 克 MIBK 之溶液，在 4 小時過程中滴加，之後反應在氬氣氣氛下在 1000 rpm 攪拌 12.5 小時。

第二殼層之形成是藉由添加 1.9 克 (0.0145 當量)Desmodur®W(Bayer MaterialScience 公司之產品)，1.9 克 CVC Thermoset Materials HyPox™ RA1340，和 18.9 克 MIBK 之溶液，在 4 小時過程中滴加，之後反應在氫氣氣氛下在 1000 rpm 攪拌 12.5 小時。

實施例 32(預示性)，合成由兩殼材料所組成之微囊，其中最外層殼材料是由環氧樹脂相容材料所組成。

具有 PTFE 氟聚合半月形頂置式攪拌器、迴流冷凝器、加料漏斗及氫氣入口之三頸圓底燒瓶加入 2.09 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物、6.56 克 (0.08 mole)2-甲基咪唑和 183 克 4-甲基-2-戊酮(MIBK)。該反應器被置於 80°C 浴，並吹入氫氣。經過 1 小時，15.4 克 (0.088 當量)的 DER™332 (Dow Chemical 公司之產品)和 18.7 克 MIBK 之溶液歷時 1 小時以液滴方式添加，之後反應係在氫氣氣氛下以 1000 rpm 攪拌 6 小時。形成白色乳狀分散物。粒子受到重力而沉澱，藉由傾析去除上清液。這些粒子被重新分散在 MIBK 中。殘餘分散物被過濾通過小型孔徑膜過濾器。這些粒子被重新分散在 MIBK 中，然後過濾通過 30 μ m 孔徑過濾器，以移除大尺寸粒子和黏聚物。

具有 PTFE 氟聚合半月形頂置式攪拌器、迴流冷凝器、加料漏斗及氫氣入口之三頸圓底燒瓶加入 0.83 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物，10.3 克的 MIBK，及經純化過的分散物。該反應器被置於 80°C 浴，並吹入氫氣。對此

歷時 1 小時以液滴方式添加 17 克庚烷。封裝之開始係藉由添加 1.9 克(0.0145 當量)的 Desmodur®W(Bayer Material Science 公司之產品)，0.19 克(0.002 當量)4,4'-亞甲雙(N,N-環氧丙基苯胺)和 18.9 克 MIBK 之溶液，在 4 小時過程中滴加，之後反應在氬氣氣氛下在 1000 rpm 攪拌 12.5 小時。

第二殼層之形成是藉由添加 1.9 克(0.0145 當量)的 Desmodur®W(Bayer Material Science 公司的產品)，1.9 克 Toagosei 的 GP-301 接枝聚丙烯酸酯，0.19 克(0.002 當量)4,4'-亞甲雙(N,N-環氧丙基苯胺)，和 18.9 克 MIBK 之溶液，在 4 小時過程中滴加，之後反應在氬氣氣氛下在 1000 rpm 攪拌 12.5 小時。

母粒製備之實例：

實施例 33，從實施例 24 粒子製備母粒

實施例 24 粒子之分散物在 50°C 真空條件下蒸發，以獲得黃色固體，用臼和杵研磨，並加入雙酚 A 之二環氧丙基醚，以粒子相對於環氧樹脂比率 35:65(w/w)。混合物使用三輥軋機分散 20 分鐘，取得奶油狀黃色分散物。

實施例 34，從實施例 28 粒子製備母粒

在室溫下，10 克的雙酚 A 之二環氧丙基醚加入到實施例 28 之反應混合物，其中含有分散的粒子，並攪拌 3 小時。在 31°C 真空狀態下去除溶劑至固體含量 86%(w/w)。自此移除 12.86 克，並和額外的 7.90 克的雙酚 A 的二環氧丙基

醚混合。混合物進一步使用三輥軋機處理 3 分鐘，以獲得奶油狀黃色分散物。

性能測試結果：

針對耐溶劑性試驗，製備了結合粒子、雙酚 A 的二環氧丙基醚和 MIBK 之混合物，比率為 4:50:46(w/w)。然後混合物放置在 40°C 油浴及目視觀察黏度之改變。結果如下表 1。幾等分的上述混合物被塗在玻璃片形成薄膜並於室溫在真空中乾燥。使用 TA Instruments Q10 的差示掃描量熱儀獲得 DSC 軌跡，使用之溫度範圍為 30 至 250°C，升溫速率 5°C/分鐘，並於氮氣氣氛下進行。結果如下表 1。

表 1--未封裝和封裝粒子之耐溶劑性和 DSC 結果：

未封裝和封裝粒子之耐溶劑性和 DSC 結果				
粒子	未封裝/封裝	耐溶劑性	DSC	
		凝膠時間 (小時)	T _{peak} (放熱,°C)	△H (焦耳/克)
22	未封裝	14	105	297
24	封裝	120	119	330
25	封裝	170	124	307
27	封裝	240	142	200
28	封裝	190	124	218

已參照其特定具體實施型態描述本發明的細節，對所

屬技術領域中具有通常知識者而言，不悖離下列申請專利範圍之精神和範圍所進行的各種變化和修飾將是明顯的。

【圖式簡單說明】

圖 1 係顯示以兩保護殼材料封裝之核材料。在改良潛伏性硬化劑相容性狀況下，保護殼 2 之組成物係經選擇以包括環氧樹脂相容材料，而殼 1 之組成物係僅基於其阻隔性能來選擇。

圖 2 是包括 2-甲基咪唑、雙酚 A(DGEBA)之二環氧丙基醚、以及從 CVC Thermoset Materials HyPox™ RK84 分離出的 CTBN-環氧樹脂加成物之球形核粒子之電子顯微照片。

圖 3 是包括 2-甲基咪唑、雙酚 A(DGEBA)之二環氧丙基醚、以及從 CVC Thermoset Materials HyPox™ RK84 分離出的 CTBN-環氧樹脂加成物之球形核粒子之電子顯微照片，其中核粒子係以 4,4'-亞甲雙(苯基異氰酸酯)(MDI)封裝。

圖 4 是包括 2-甲基咪唑、雙酚 A(DGEBA)之二環氧丙基醚、以及從 CVC Thermoset Materials HyPox™ RK84 分離出的 CTBN-環氧樹脂加成物之球形單一核粒子之電子顯微照片。

圖 5 是 CTBN-環氧樹脂加成物(c)的化學結構，羥基官能化環氧樹脂(b)(如 CVC Thermoset Specialties HyPox RK84)係與 CTBN(a)一起被用於合成。剩餘未反應之環氧樹

脂(b)在用作分散劑之(c)之前移除。

圖 6 是 CTBN-環氧樹脂加成物(e)的化學結構，雙酚 A 之二環氧丙基醚(d)(如 CVC Thermoset Specialties HyPox RA1340)係與 CTBN(a)一起被用於合成。

【主要元件符號說明】

無

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99118990

※申請日：99.6.11

※IPC 分類：

(2006.01)

C08G 51/58

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08J 16/60

(2006.01)

環氧樹脂組成物的潛伏性硬化劑

H01B 5/16

(2006.01)

LATENT HARDENER FOR EPOXY COMPOSITIONS

C08J 9/52

(2006.01)

二、中文發明摘要：

本文揭露一種環氧樹脂之固化劑，是由胺、環氧樹脂、彈性體環氧樹脂加成物的反應產物所組成。此外揭露一種製程，包括在提高之溫度下在有機介質中攪拌一作為分散劑之胺、環氧樹脂、彈性體環氧樹脂加成物之溶液。

三、英文發明摘要：

Disclosed herein is a curing agent for epoxy resins that is comprised of the reaction product of an amine, an epoxy resin, and an elastomer epoxy adduct. Additionally disclosed is a process comprising agitating a solution of an amine, an epoxy resin, and an elastomer epoxy adduct as a dispersant at an elevated temperature in an organic medium.

八、圖式：

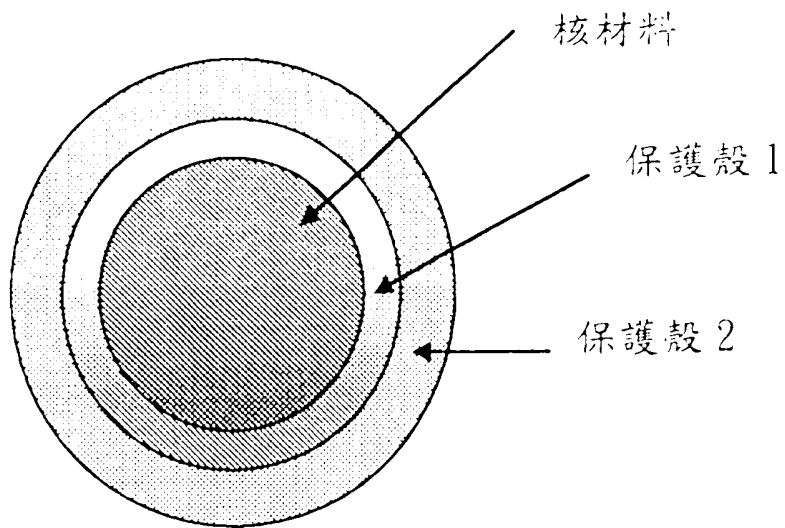


圖 1

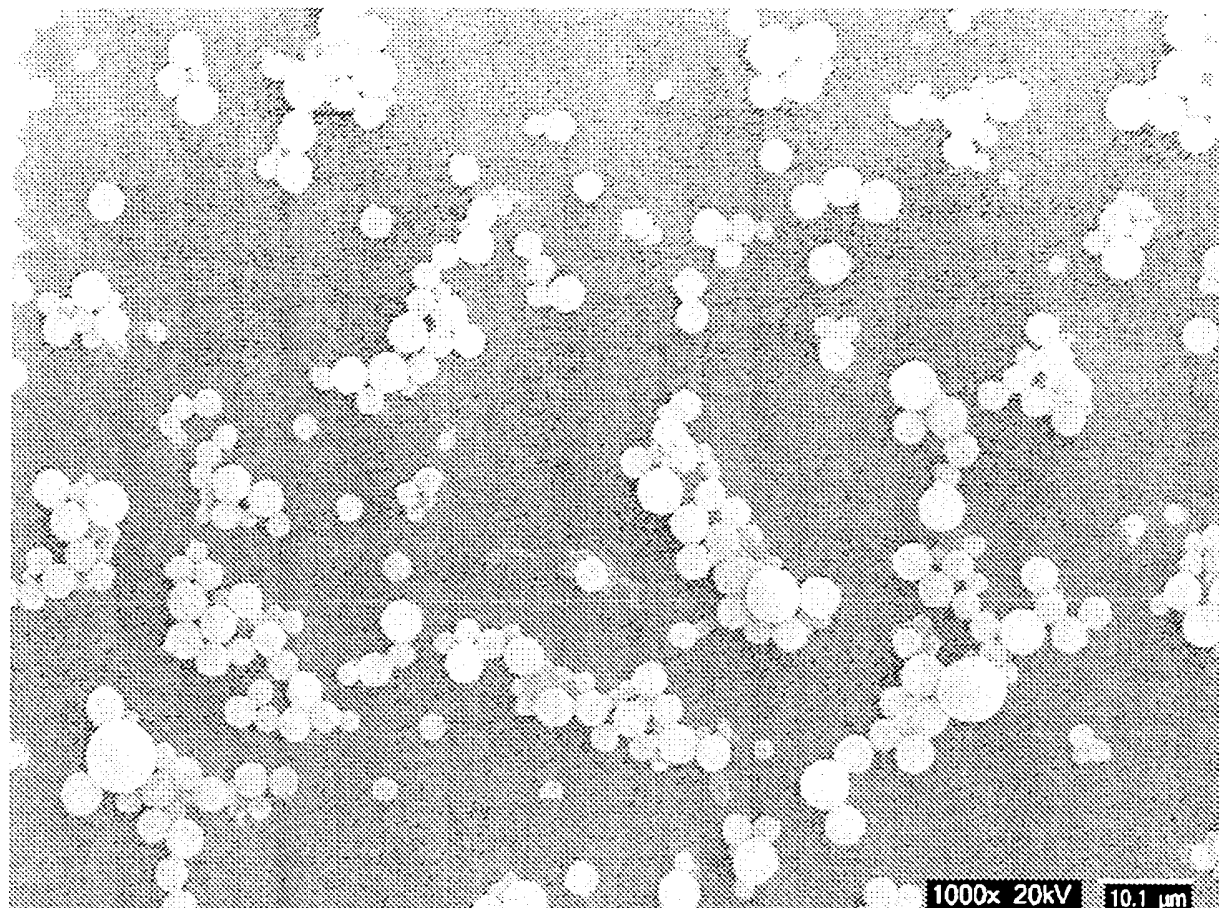
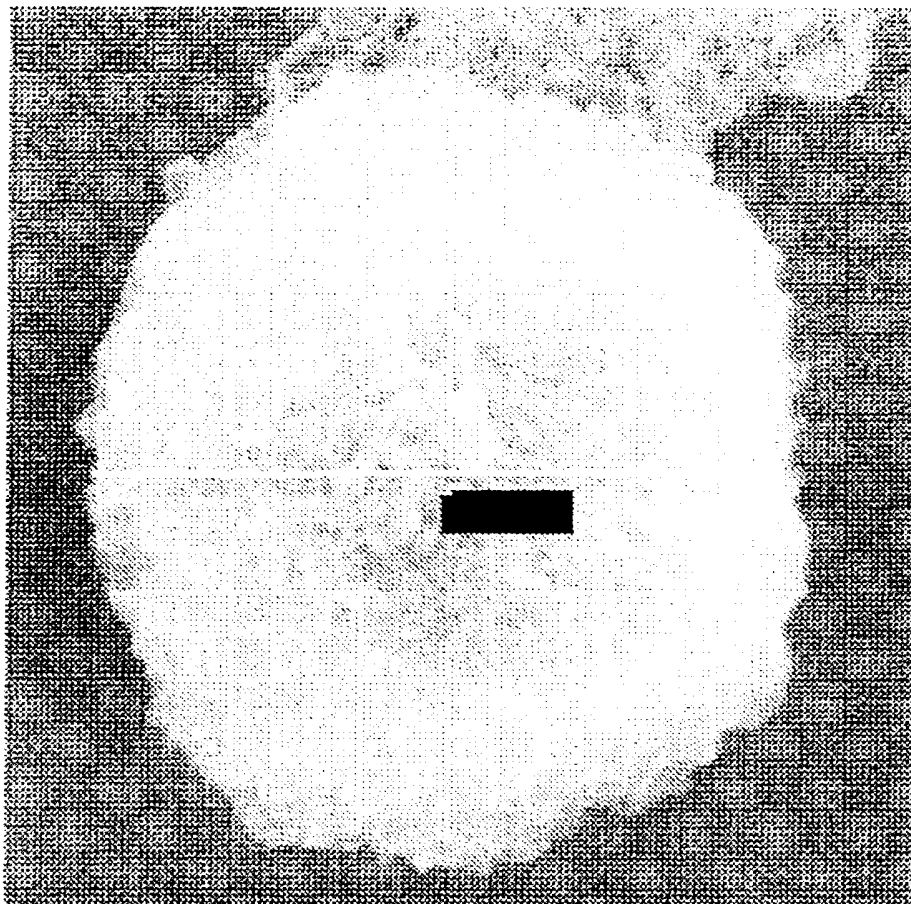
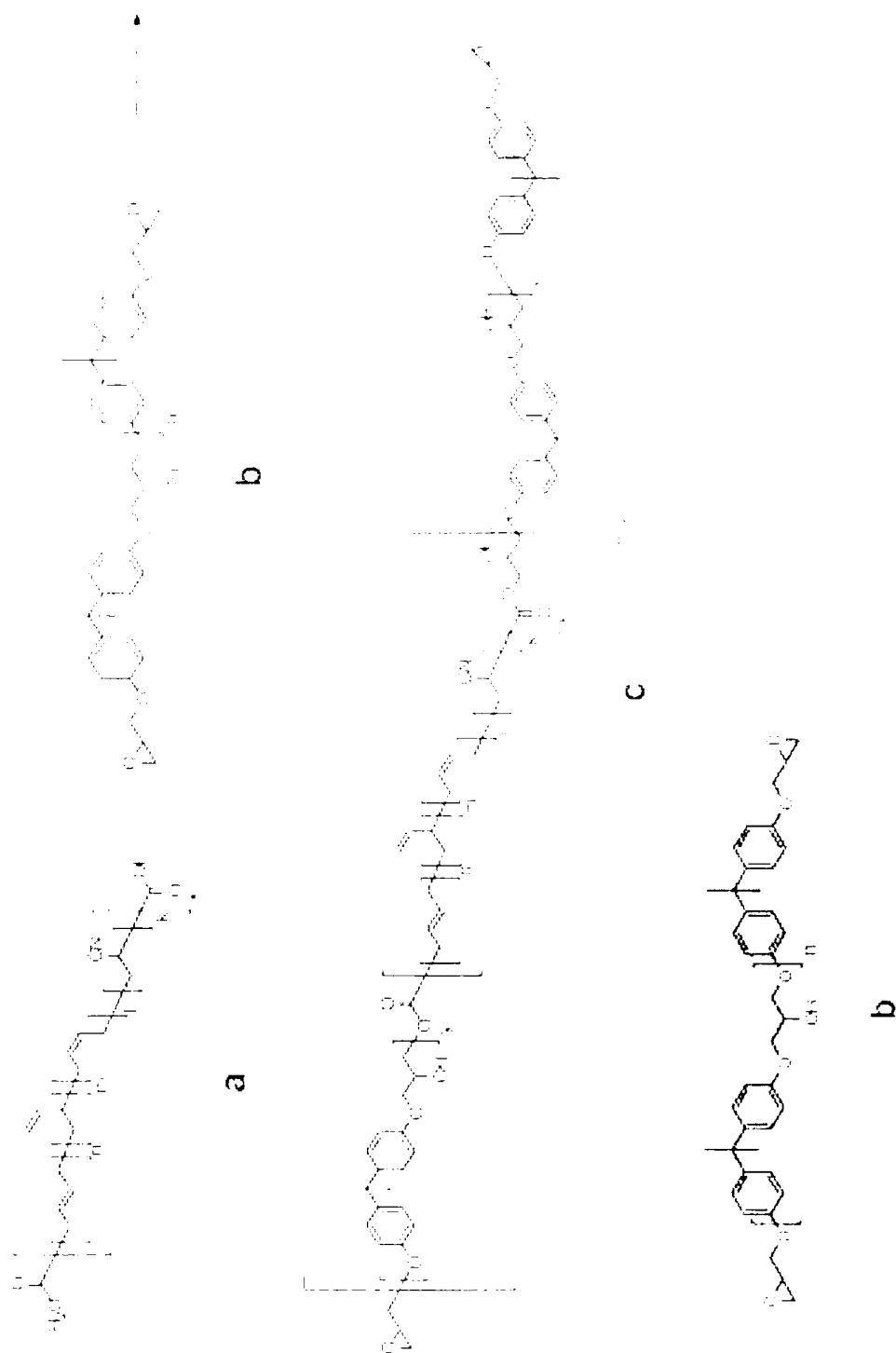


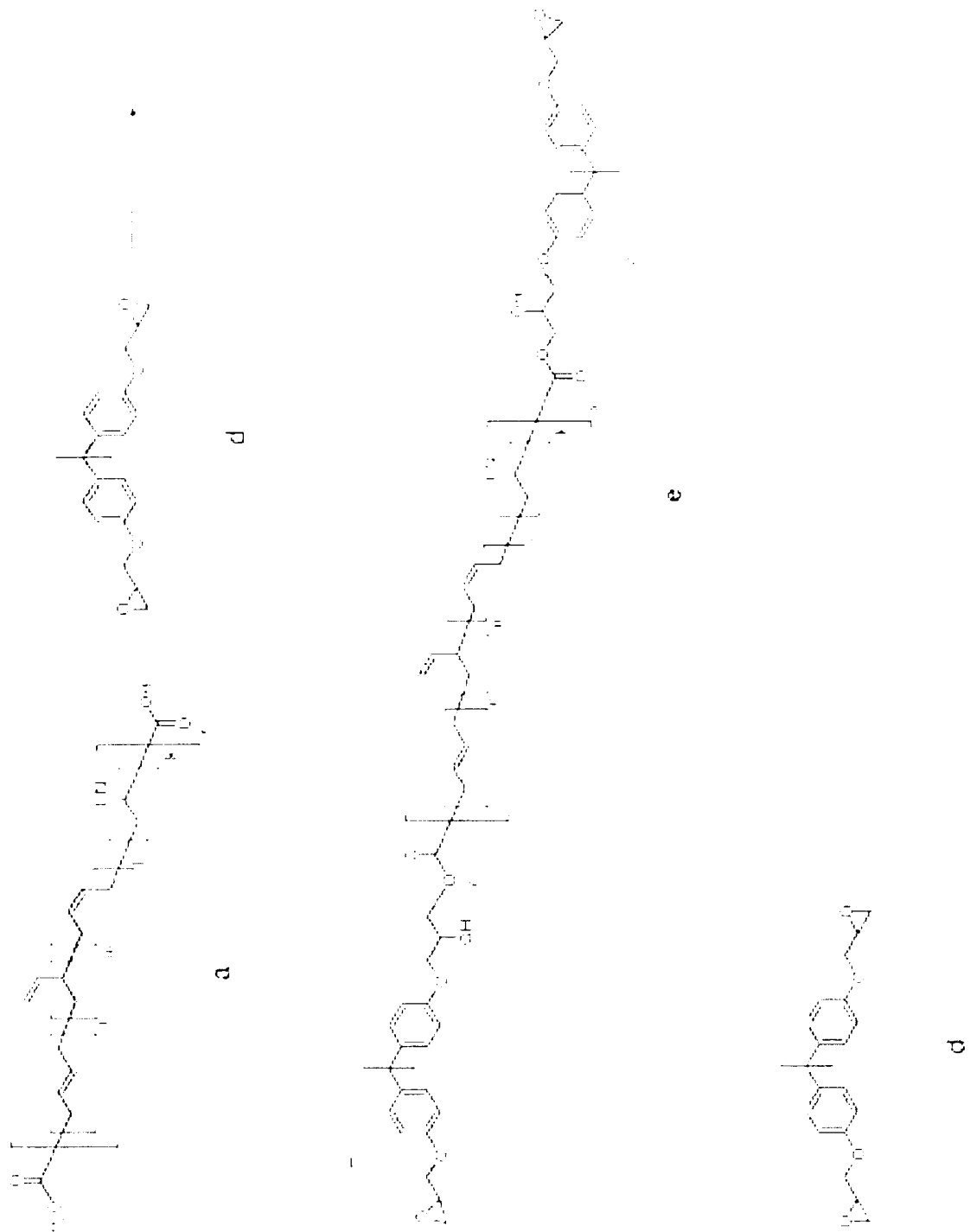
圖 2



图 3







四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

102年11月8日修正頁(本)
對線

專利申請案第 99118990 號
ROC Patent Application No. 99118990
修正之中文說明書替換頁 - 附件(三)
Amended Spec. in Chinese - Encl. (III)
(民國 102 年 11 月 8 日送呈)
(Submitted on November 8, 2013)

從 CVC Thermoset Specialties HyPoxTMRK 84 分離的 CTBN-環氧樹脂加成物係被使用作為分散穩定劑。材料溶解在甲基乙基酮中獲得加成物，接著以甲醇沉澱，並重複此過程兩次。未封裝核粒子 2 係合成自 0.51 克的 CTBN-環氧樹脂加成物，1.63 克(0.02 mole)的 2-甲基咪唑，3.51 克(0.02 當量)的 DERTM332 和 51 克 MIBK，使用實施例 1 之過程，以獲得 4.4 克(78%產率)的粒子。

實施例 3，從 2-甲基咪唑、DGEBA、和 HyPoxTMRA 1340(3)合成未封裝的核粒子。

市售材料 HyPox RA1340 [CVC Thermoset Specialties 之市售材料，雙酚 A 之環氧丙基醚及其與 CTBN 之加成物之混合物(圖 6)]被用作為分散穩定劑。未封裝粒子 3 是合成自 1.15 克上述 CTBN-環氧樹脂加成物，1.64 克(0.02 mole)的 2-甲基咪唑，2.87 克(0.0164 當量)的 DERTM332 和 51 克 MIBK，使用實施例 1 之過程，以獲得 1.2 克(21.2%產率)的粒子。

實施例 4，從 2-甲基咪唑、DGEBA、和 HyPoxTMRA 1340(4)合成未封裝核粒子。

從 CVC Thermoset Specialties HyPoxTMRA 1340 分離的 CTBN-環氧樹脂加成物係被使用作為分散穩定劑。材料溶解在甲基乙基酮中獲得加成物，接著以甲醇沉澱，並重複此過程兩次。未封裝核粒子 4 係合成自 0.53 克的 CTBN-

修正頁(本)
102年11月8日

102年11月8日送呈

加成物，1.65 克(0.02 mole)2-甲基咪唑，3.5 克(0.02 當量)的 DERTM332 和 51 克 MIBK，使用實施例 1 之過程，以獲得 2.6 克(45.9%產率)的粒子。

實施例 5，從 2-乙基-4-甲基咪唑、DGEBA、和 HyPoxTM RK 84(5)合成未封裝核粒子。

未封裝核粒子 5 係合成自 0.57 克實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物、2.20 克(0.02 mole)2-乙基-4-甲基咪唑、3.5 克(0.02 當量)的 DERTM332 和 63 克 MIBK，使用實施例 1 之過程，以獲得 0.7 克(11.2%產率)粒子。

實施例 6，從 2-甲基咪唑、DGEBA、和 HyPoxTMRA 1340(6)合成未封裝核粒子。

未封裝核粒子 6 係合成自 0.26 克實施例 4 之 CTBN-環氧樹脂加成物、1.64 克(0.02 mole)2-甲基咪唑、3.5 克(0.02 當量)的 DERTM332 和 50 克 MIBK，使用實施例 1 之過程，以獲得 1.6 克(26.9%產率)粒子。

實施例 7，從 2-乙基-4-甲基咪唑、DGEBA、和 HyPoxTM RK 84(7)合成未封裝的核粒子。

未封裝的核粒子 7 係合成自 0.57 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物、2.20 克(0.02 mole)2-乙基-4-甲基咪唑、3.5 克(0.02 當量)的 DERTM332 和 56 克 MIBK，使用實施例 1 之過程。且反應是在氬氣氣氛下以 300 rpm 攪拌

16.5 小時，以獲得 2.5 克(40%產率)的粒子。

實施例 8，從 2-甲基咪唑、DGEBA、和 HyPoxTM RK 84(8) 合成未封裝的核粒子。

未封裝粒子 8 係合成自 0.52 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物、1.64 克(0.02 mole)2-甲基咪唑、3.5 克(0.02 當量)的 DERTM332 和 51 克 MIBK，使用實施例 1 之過程。且反應是在氬氣氣氛下以 300 rpm 攪拌 16 小時，以獲得 4.0 克(71%產率)的粒子。

實施例 9，從 2-甲基咪唑、DGEBA、和 HyPoxTM RK 84(9) 合成未封裝的核粒子。

未封裝的核粒子 9 係合成自 0.52 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物、1.64 克(0.02 mole)2-甲基咪唑、3.5 克(0.02 當量)的 DERTM332 和 52 克 MIBK，使用實施例 1 之過程。且反應是在氬氣氣氛下以 1000 rpm 攪拌 6 小時，以獲得 4.18 克(74%產率)的粒子。

實施例 10，從 2-甲基咪唑、DGEBA、和 HyPoxTM RK 84(10)合成未封裝的核粒子。

未封裝的核粒子 10 係合成自 0.52 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物，1.64 克(0.02 mole)2-甲基咪唑和 37.3 克 4-甲基-2-戊酮(MIBK)。該反應器被置於 80°C 浴，並吹入氬氣。經過 1 小時後，3.5 克(0.02 當量)DERTM

332(Dow Chemical 公司之產品)與 3.5 克 MIBK 之溶液歷時 15 分鐘以液滴方式添加，之後反應係在氫氣氣氛下以 1000 rpm 攪拌 1 小時。之後，歷時 1 小時以液滴方式添加 10 克之庚烷。反應續以 1000 rpm 攪拌 4 小時。形成白色乳狀分散物。從反應器釋出分散物、離心、用 MIBK 洗滌，並蒸發至乾，以獲得 2.1 克(37%產率)的乾粒子。

實施例 11，從 2-甲基咪唑、DGEBA、和 HyPoxTM RK 84(11)合成未封裝核粒子。

未封裝核粒子 11 係合成自 0.52 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物，1.64 克(0.02 mole)2-甲基咪唑，和 37.3 克 4-甲基-2-戊酮(MIBK)。該反應器被置於 80°C 浴，並吹入氫氣。經過 1 小時後，3.5 克(0.02 當量)DERTM 332(Dow Chemical 公司之產品)與 3.5 克 MIBK 之溶液歷時 15 分鐘以液滴方式添加，之後反應係在氫氣氣氛下以 1000 rpm 攪拌 1 小時。之後，歷時 1 小時以液滴方式添加 3 克之庚烷。反應續以 1000 rpm 攪拌 4 小時。形成白色乳狀分散物。從反應器釋出分散物、離心、用 MIBK 洗滌，並蒸發至乾，以獲得 3.0 克(53%產率)的乾粒子。

實施例 12，從 2-甲基咪唑、DGEBA、和 HyPoxTM RK 84(12)合成未封裝核粒子。

未封裝核粒子 12 係合成自 1.05 克的實施例 2 之 CTBN-環氧樹脂加成物、1.64 克(0.02 mole)2-甲基咪唑、3.5 克(0.02

公告本

102年11月8日修正
劃線頁(本)

專利申請案第 99118990 號
ROC Patent Application No. 99118990
修正之申請專利範圍中文替換表- 附件 (六)
Amended Claims in Chinese-Encl. (VI)
(民國 102 年 11 月 8 日送呈)
(Submitted on November 8, 2013)

P.47-50

七、申請專利範圍：

1. 一種環氧樹脂之固化劑，其係包括下列各者之反應產物：
 - (a) 胺，及
 - (b) 環氧樹脂，以及
 - (c) 彈性體-環氧樹脂加成物；其中該加成物之量約 5 至 50% (w/w)，係以該加成物與該胺之結合重為基準。
2. 如申請專利範圍第 1 項之固化劑，其中該固化劑係封裝於聚合物殼中，該殼係聚異氰酸酯與多官能環氧化合物之反應產物。
3. 如申請專利範圍第 1 項之固化劑，其中該固化劑包含下列各者之反應產物：
 - (a) 胺，及
 - (b) 環氧樹脂，以及
 - (c) 羧基-封端之丁二烯-丙烯腈(CTBN)-環氧樹脂加成物。
4. 如申請專利範圍第 3 項之固化劑，其中該 CTBN 之腈含量約為 12-35 重量%。
5. 如申請專利範圍第 4 項之固化劑，其中該 CTBN 之腈含量約為 20-33 重量%。
6. 一種包含環氧樹脂及固化劑之組成物，其中該固化劑係下列各者之反應產物：
 - (a) 胺，及

- (b) 環氧樹脂，以及
 - (c) 彈性體-環氧樹脂加成物；其中該加成物之量約 5 至 50% (w/w)，係以該加成物與該胺之結合重為基準。
7. 如申請專利範圍第 6 項之組成物，其中該固化劑係下列各者之反應產物：
- (a) 胺，及
 - (b) 環氧樹脂，以及
 - (c) 羧基-封端之丁二烯-丙烯腈(CTBN)-環氧樹脂加成物。
8. 如申請專利範圍第 7 項之組成物，其中該 CTBN 之腈含量約為 12-35 重量%。
9. 如申請專利範圍第 8 項之組成物，其中該 CTBN 之腈含量約為 22-33 重量%。
10. 如申請專利範圍第 6 項之組成物，其中該組成物係調配以使其作用為黏著劑、導電黏著劑、複合物、模塑料、各向異性導電薄膜(ACF)黏著劑、非隨機陣列(ACF)、非導電黏著劑膜(NCF)、塗層、包覆劑、底膠材料、或無鉛焊料。
11. 一種裝置，其包含藉由環氧樹脂黏著劑而黏貼至基板之電子組件，其中該環氧樹脂黏著劑包含由下列各者之反應產物之固化劑：
- (a) 胺，及
 - (b) 環氧樹脂，以及

(c) 彈性體-環氧樹脂加成物；其中該加成物之量約 5 至 50% (w/w)，係以該加成物與該胺之結合重為基準。

12. 如申請專利範圍第 11 項之裝置，其中組成物係固化的、部分固化的或為固化的，且該加成物為羧基-封端之丁二烯-丙烯腈(CTBN)-環氧樹脂加成物。
13. 如申請專利範圍第 11 項之裝置，其中該裝置係電路板。
14. 如申請專利範圍第 6 項之組成物，其中該組成物係單組份(1-part)黏著劑組成物。
15. 如申請專利範圍第 13 項之組成物，其中該組成物在固化後在界面顯示黏附性、低固化收縮率、以及低的熱膨脹係數(CTE)。
16. 如申請專利範圍第 13 項之組成物，其中該組成物係調配以使其可用作複合材料或模塑化合物之基質。
17. 如申請專利範圍第 6 項之組成物，其中該組成物係用於非隨機陣列之 ACF，其包含以預定模式分散於黏著劑膜中之金粒子，該黏著劑膜包含環氧樹脂黏著劑及固化劑，其中該固化劑是胺、環氧樹脂、彈性體-環氧樹脂加成物之反應產物。
18. 如申請專利範圍第 6 項之組成物，其中該組成物係經調配以用於作為包含受保護的酚化合物之高 T_g 單組分模塑料，其中該受保護的酚化合物包含芳基環氧丙基碳酸酯基團。
19. 如申請專利範圍第 18 項之組成物，其中該組成物係經

調配以用於作為片狀模塑料(SMC)、塊狀模塑料(BMC)、或團狀模塑料(DMC)。

20. 如申請專利範圍第 6 項之組成物，其中該組成物進一步包括金粒子且係被調配以使其可用於形成 ACF 或非隨機陣列之 ACF。
21. 如申請專利範圍第 12 項之裝置，其中電子組件係積體電路晶片。
22. 如申請專利範圍第 12 項之裝置，其中該裝置係電子顯示器。
23. 如申請專利範圍第 1 項之固化劑，其中該加成物之量約 9 至 35% (w/w)，係以該加成物與該胺之結合重為基準。