

發明專利說明書

200416243

(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：93101353

※申請日期：93/01/19

※IPC 分類：C08G 93/20

壹、發明名稱：(中文/英文)

(中文) 環氧樹脂固化劑，可固化環氧樹脂組成物及固化產物

(英文) Epoxy Resin Curing Agent, Curable Epoxy Resin Composition and Cured product

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) 名和田道生 / Michio Nawata

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；2003/01/21；2003-012119

2. 日本；2003/01/29；2003-020149

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；2003/01/21；2003-012119

2. 日本；2003/01/29；2003-020149

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】

本發明係關於環氧樹脂固化劑及包含環氧樹脂固化劑和環氧樹脂的可固化環氧樹脂組成物。該包含本發明環氧樹脂固化劑和環氧樹脂的可固化樹脂組成物可藉由固化而提供耐熱性優異和低介電特性和低吸水性之聚合物材料。本發明的可固化樹脂組成物可廣泛應用於如半導體密封材料、電絕緣材料、用於敷銅箔層壓板的樹脂、抗蝕劑、用於電子部件的密封樹脂、用於液晶濾色器的樹脂、塗料組成物、各種塗層劑、黏合劑、用於增強層壓和 FRP 的材料。

【先前技術】

環氧樹脂已可作為官能聚合物材料的原材料。然而，近年來，由於在其應用領域中要求更高的性能，作為官能聚合物材料要求的物理性能逐漸地更為嚴格。而此物理性能，例如，要求耐熱性、耐候性、耐化學品性、低吸水性、高斷裂韌性、低介電常數和低介電損耗角正切。

例如，環氧樹脂固化產物在印刷電路板領域中廣泛用作絕緣材料。然而，習知環氧樹脂固化產物由最近增加的信號頻率帶來信號衰落問題而使介電特性變得不能滿足要求，而需要具有進一步更低介電特性的材料。由於焊接時對高溫的曝露和由於吸收水內含物的溶脹而在半導體密封材料中出現裂縫，故半導體密封材料需要具有高耐熱性和低吸水性。不能宣稱目前主要使用之密封材料，甲酚醛 (cresol novolak) 型環氧樹脂和苯酚醛 (phenol novolak)

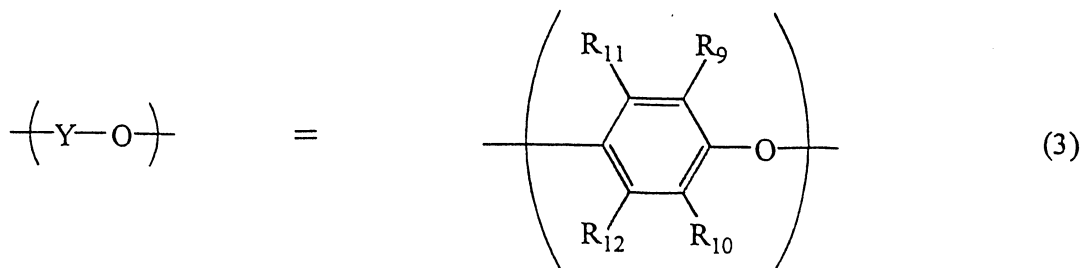
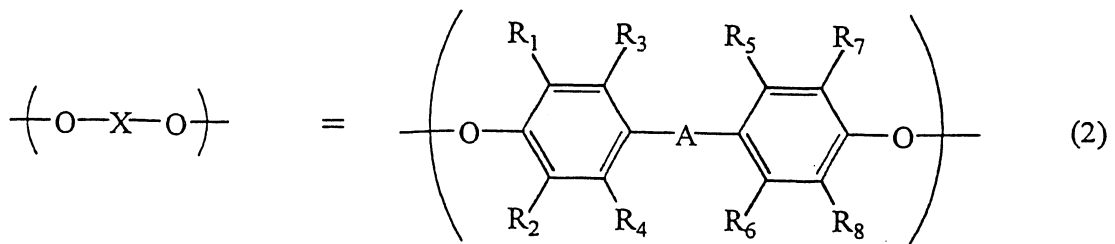
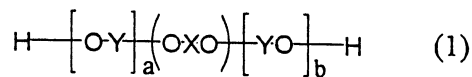
型環氧樹脂固化劑的環氧樹脂密封材料，在耐熱性和吸水性兩方面足夠滿足要求。

對於這些要求，例如，JP-A-9-208673 提出一種方法，該方法例如使用環氧樹脂固化劑和節以作為添加劑。然而，對於高耐熱性，低介電特性和低吸水性近來要求逐漸地變得更嚴格。

【發明內容】

本發明的目的是提供一環氧樹脂固化劑和一環氧樹脂組成物，其每一種所得到的固化產物具有耐熱性優異和具有低介電常數，低介電損耗角正切和低吸水性。

根據本發明，提供一種數均分子量為 500 至 3,000，由通式 (1) 表示的環氧樹脂固化劑，



其中 $-(\text{O}-\text{X}-\text{O})-$ 由通式 (2) 表示，(其中 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_7$ 及 R_8

可為相同或不同，且係為鹵素原子、含有 6 個或更少碳原子的烷基或苯基， R_3 ， R_4 ， R_5 及 R_6 可為相同或不同，且係為氫原子、鹵素原子、含有 6 個或更少碳原子的烷基或苯基，及 A 為直接鍵結或含有 20 個或更少碳原子的線性、分支或環狀烴)， $-(Y-O)-$ 是由通式 (3) 定義的一類結構的排列或至少兩類由通式 (3) 定義的結構的任意排列 (其中 R_9 和 R_{10} 可為相同或不同，且係為鹵素原子、含有 6 個或更少碳原子的烷基或苯基，及 R_{11} 和 R_{12} 可為相同或不同，且係為氫原子、鹵素原子、含有 6 個或更少碳原子的烷基或苯基)，以及各個 a 和 b 為 0-30 的整數，條件是至少 a 或 b 不為 0。

根據本發明，進一步提供包含環氧樹脂和以上環氧樹脂固化劑的可固化環氧樹脂組成物。

根據本發明，另外提供可經由固化以上樹脂組成物獲得的固化產物。

【實施方式】

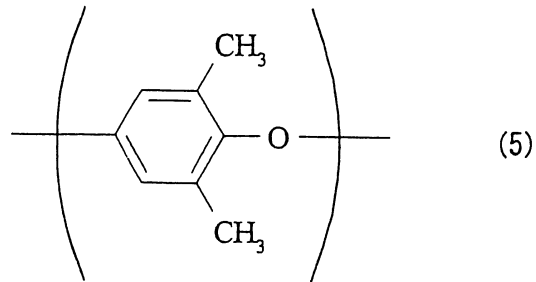
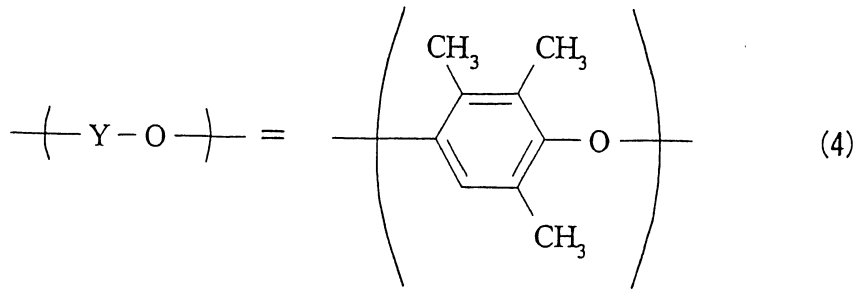
經本發明人勤勉的研究結果發現，當具有優異介電特性和聚苯醚 (以下有時稱為“PPE”) 結構的耐熱性及數均分子量為 500 至 3,000 的雙官能亞苯基醚寡聚物用作環氧樹脂固化劑且將以上寡聚物和環氧樹脂結合和固化時，可以獲得具有優異耐熱性，低介電特性和低吸水性固化產物。基於以上發現，本發明人完成了本發明。

以下將詳細解釋本發明。由通式 (1) 表示的化合物中， $-(O-X-O)-$ 係由通式 (2) 表示。在通式 (2) 中， R_1 ， R_2 ， R_7 及

R_8 可為相同或不同，且係為鹵素原子、含有 6 個或更少碳原子的烷基或苯基。 R_3 ， R_4 ， R_5 及 R_6 可為相同或不同，且係為氫原子、鹵素原子、含有 6 個或更少碳原子的烷基或苯基。 A 係直接鍵結或含有 20 個或更少碳原子的線性、分支或環狀烴。在通式 (1) 中， $-(Y-O)-$ 係由通式 (3) 表示且係由通式 (3) 所示的一類結構的排列或至少兩類由通式 (3) 定義的結構的任意排列。在通式 (3) 中， R_9 和 R_{10} 可為相同或不同，且係為鹵素原子、含有 6 個或更少碳原子的烷基或苯基，及 R_{11} 和 R_{12} 可為相同或不同，且係為氫原子、鹵素原子、含有 6 個或更少碳原子的烷基或苯基。各個 a 和 b 為 0-30 的整數，條件是至少 a 或 b 不為 0。較佳， R_1 ， R_2 ， R_7 及 R_8 係含有 3 個或更少碳原子的烷基， R_3 ， R_4 ， R_5 及 R_6 係氫原子或含有 3 個或更少碳原子的烷基， R_9 和 R_{10} 係含有 3 個或更少碳原子的烷基，及 R_{11} 和 R_{12} 係氫原子或含有 3 個或更少碳原子的烷基。當分子量太小時，不能獲得亞苯基醚結構具有的耐熱性和介電特性。當分子量太大時，與環氧樹脂的反應性降低。數均分子量較佳為 500 至 3,000。

在以上通式 (1) 中，特佳化合物如下。

特佳係為環氧樹脂固化劑，其中在通式 (2) 的 $-(O-X-O)-$ 中 R_1 ， R_2 ， R_7 及 R_8 係甲基，且 $-(Y-O)-$ 具有通式 (4) 或通式 (5) 的排列或通式 (4) 和通式 (5) 的任意排列之結構。



特佳係根據以上環氧樹脂固化劑之環氧樹脂固化劑，其中在通式(2)的 $-(\text{O}-\text{X}-\text{O})-$ 中的 R_3 ， R_4 ， R_5 及 R_6 係氫基團，且根據以上環氧樹脂固化劑的環氧樹脂固化劑，其中在通式(2)的 $-(\text{O}-\text{X}-\text{O})-$ 中， R_3 和 R_6 係為氫基團及 R_4 和 R_5 係為甲基。

關於以上各種特佳的環氧樹脂固化劑，更佳係為其中 $-(\text{Y}-\text{O})-$ 由通式(5)表示之環氧樹脂固化劑。

並不特別限制生產由通式(1)表示的環氧樹脂固化劑的方法。以上環氧樹脂固化劑可以由任何方法生產。例如，它可以根據 JP-A-2003-212990 中公開的方法，在銅和胺存在下通過氧化耦合雙官能酚化合物和單官能酚化合物而生產。

當由通式(1)表示的環氧樹脂固化劑用於生產可固化環氧樹脂組成物時，較佳引入環氧樹脂固化劑和環氧樹脂，使得環氧樹脂固化劑羥基的莫耳數(A)和環氧樹脂環氧基團的莫耳數(B)的莫耳比(B/A)為0.5至10。以上莫耳比

(B/A)特佳為 1 至 5。

用於本發明的環氧樹脂可以選自己知的環氧樹脂。其例子包括雙酚 A 類型環氧樹脂、雙酚 F 類型環氧樹脂、聯苯類型環氧樹脂、苯酚醛類型環氧樹脂、甲酚醛類型環氧樹脂、二甲苯酚醛類型環氧樹脂、異氰脲酸三縮水甘油酯、脂環族環氧樹脂、二環戊二烯酚醛類型環氧樹脂、聯苯酚醛類型環氧樹脂和公開於 JP-A-2003-155340 和 JP-A-2003-212990 的具有 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。

本發明的可固化環氧樹脂組成物包含作為必要組分的上述環氧樹脂固化劑。所包含的其他組分不特別限制，並可以結合使用已知的環氧樹脂固化劑。其例子包括酚如苯酚醛樹脂、甲酚醛樹脂、雙酚 A 和雙酚 F、酸酐如甲基四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐和均苯四酸酸酐、和胺如二氨基二苯基甲烷、二氨基二苯基砒和雙氰胺。

此外，較佳本發明的可固化環氧樹脂組成物，基於所有固化劑的總量，至少包含本發明的環氧樹脂固化劑 5wt%，較佳為至少 10wt%。當以上數量太小時，在一些情況下改進物理性能的效果較小。

本發明所需的可固化環氧樹脂組成物可包含已知的固化促進劑。其例子包括咪唑如 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、磷如三丁基磷、三苯基磷和三

(二甲氧基苯基)膦、膦鎘鹽如硼酸四苯基膦鎘和四苯基硼酸甲基三丁基膦鎘、胺如 2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚、苄基二甲基胺和四甲基丁基胍、和銨鹽如四苯基硼酸三乙基胺。這些固化劑可以單獨使用或結合使用。基於環氧樹脂的固化促進劑之量是 0.05 至 7wt%，更佳為 0.1 至 5wt%。

此外，本發明所需的可固化樹脂組成物可含有可固化樹脂，而非環氧樹脂。其例子包括氰酸鹽樹脂，氧雜環丁烷樹脂和含有烯鍵不飽和基團的樹脂。

此外，當生產本發明的可固化環氧樹脂組成物時，如需要可以加入已知的添加劑如玻璃纖維、有機基材料、無機填料、顏色顏料、防沫劑、表面調節劑、阻燃劑、紫外光吸收劑、抗氧劑、阻聚劑、流動調節劑或熱塑性樹脂。無機填料的例子包括二氧化矽如天然二氧化矽、煅燒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、NE 玻璃和 M-玻璃 G20。這樣獲得的可固化樹脂組成物適於各種用途如半導體密封材料、電絕緣材料、用於敷銅箔層壓板的樹脂、抗蝕劑、用於電子部件的密封樹脂、用於液晶濾色器的樹脂、塗料組成物、各種塗層劑、黏合劑、用於增強層壓和 FRP 的材料。

可以根據已知的方法如使用電子束、紫外光或熱量的固化方法，經由固化由以上方法獲得的本發明的可固化樹脂

組成物，獲得本發明的固化產物。

(發明效果)

經由與環氧樹脂結合而固化本發明的環氧樹脂固化劑，該環氧樹脂固化劑可提供具有更高玻璃化轉變溫度和具有低介電常數、低介電損耗角正切和低吸水性的固化產物。因此，可顯著作為高官能聚合物材料且可廣泛作為熱和電優異材料，而各種應用如半導體密封材料、電絕緣材料、用於銅箔塗層的樹脂、抗蝕劑、用於電子部件的密封樹脂、用於液晶濾色器的樹脂、塗料組成物、各種塗層劑、黏合劑、用於增強層壓和 FRP 的材料。

(實施例)

參考以下實施例更可具體地解釋本發明，而本發明不應當特定限於這些實施例。根據凝膠滲透層析(GPC)方法測量數均分子量和重均分子量。

雙官能亞苯基醚寡聚物的合成

合成實施例 1

於體積為 12 升並裝配有攪拌器，溫度計，空氣引入管和擋板的縱向長反應器加入 2.77g(12.5mmol)之 CuBr_2 ，0.54g(3.1mmol)之 N,N'-二-叔丁基乙二胺，20.03g(198.3mmol)之正丁基二甲胺和 2,600g 之甲苯。在 40°C 的反應溫度下攪拌各組分。通過在 2,300g 之甲醇中溶解 129.32g(0.48mol)之 2,2',3,3',5,5'-六甲基-(1,1'-聯苯)-4,4'-二醇(以下稱為“HMBP”)，175.31g(1.44mol)之 2,6-二甲基苯酚，0.36g(2.1mmol)之 N,N'-二-叔丁基乙二

胺和 7.79g(77.1mmol)之正丁基二甲胺，獲得混合溶液(通式(2)的二價酚：通式(3)的單價酚的莫耳比=1:3)。在 230 分鐘內將獲得的混合溶液滴加到反應器的混合物中，同時採用 5.2L/min 的氮氣和空氣的混合氣體進行發泡，該氣體的氧氣濃度為 8%，並進行攪拌。在加入完成之後，將其中溶解 14.20g(37.4mmol)之乙二胺四乙酸四鈉的 1,500g 之水加入攪拌的混合物中，以終止反應。分離水層和有機層。然後，將有機層以 1.0N 鹽酸水溶液洗滌，之後以純水洗滌。將此獲得的溶液由蒸發器濃縮，然後在減壓下乾燥，以獲得 295.6g 之本發明固化劑。固化劑的數均分子量為 650，重均分子量為 1,040，及羥基當量為 325。

合成實施例 2

於體積為 12 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加入 6.64g(29.9mmol)之 CuBr_2 ，1.29g(7.5mmol)之 N,N'-二-叔丁基乙二胺，48.07g(475.9mmol)之正丁基二甲胺和 2,600g 之甲苯。在 40°C 的反應溫度下攪拌各組分。通過在 2,300g 之甲醇中溶解 129.32g(0.48mol)之 HMBP，584.38g(4.79mol)之 2,6-二甲基苯酚，0.87g(5.1mmol)之 N,N'-二-叔丁基乙二胺和 18.69g(185.1mmol)之正丁基二甲胺，獲得混合溶液(通式(2)的二價酚：通式(3)的單價酚的莫耳比=1:10)。在 230 分鐘內將獲得的混合溶液滴加到反應器的混合物中，同時採用 5.2L/min 的氮氣和空氣的混合氣體進行發泡，該氣體的氧氣濃度為 8%，並進行攪拌。在加入完成之後，將其中

溶解 34.09g(89.7mmol)之乙二胺四乙酸四鈉的 1,500g 之水加入攪拌的混合物中，以終止反應。分離水層和有機層。然後，將有機層以 1.0N 鹽酸水溶液洗滌，之後以純水洗滌。將此獲得的溶液由蒸發器濃縮和然後在減壓下乾燥，以獲得 702.2g 之本發明固化劑。固化劑的數均分子量為 1,490，重均分子量為 2,320，及羥基當量為 750。

合成實施例 3

於體積為 12 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加入 9.36g(42.1mmol)之 CuBr_2 ，1.81g(10.5mmol)之 N,N'-二-叔丁基乙二胺，67.77g(671.0mmol)之正丁基二甲胺和 2,600g 之甲苯。在 40°C 的反應溫度下攪拌各組分。通過在 2,300g 之甲醇中溶解 129.32g(0.48mol)之 HMBP，878.4g(7.2mol)之 2,6-二甲基苯酚，1.22g(7.2mmol)之 N,N'-二-叔丁基乙二胺和 26.35g(260.9mmol)之正丁基二甲胺，獲得混合溶液(通式(2)的二價酚：通式(3)的單價酚的莫耳比=1:15)。在 230 分鐘內將獲得的混合溶液滴加到反應器的混合物中，同時採用 5.2L/min 的氮氣和空氣的混合氣體進行發泡，該氣體的氧氣濃度為 8%，並進行攪拌。在加入完成之後，將其中溶解 48.06g(126.4mmol)乙二胺四乙酸四鈉的 1,500g 水加入到攪拌的混合物中，以終止反應。分離水層和有機層。然後，將有機層以 1.0N 鹽酸水溶液洗滌，之後以純水洗滌。將此獲得的溶液由蒸發器濃縮和然後在減壓下乾燥，以獲得 990.1g 本發明的固化劑。固化劑的數均分子量為

1,975，重均分子量為 3,514，及羥基當量為 990。

實施例 1

如表 1 所示混合合成實施例 1 中獲得的固化劑，環氧樹脂和固化促進劑，使得羥基和環氧基團的莫耳比（環氧基團 / 羥基）為 2。將混合物熔融，脫氣和在 120°C 模塑，再將其 在 180°C 下固化 10 小時，因此獲得固化產物。

實施例 2-5

如表 1 所示分別混合合成實施例 1，2 及 3 中所獲得的本發明每種固化劑與環氧樹脂和固化促進劑，使得羥基和環氧基團的莫耳比（環氧基團 / 羥基）為 1。將混合物熔融，脫氣和在 120°C 模塑，和然後將它在 180°C 下固化 10 小時，因此獲得固化產物。

比較例 1

如表 1 所示混合環氧樹脂，環氧固化劑和固化促進劑，並將混合物熔融，脫氣和在 120°C 模塑，和然後在 180°C 下固化 10 小時，因此獲得固化產物。

比較例 2 和 3

如表 1 所示混合環氧樹脂，環氧固化劑和固化促進劑，使得羥基和環氧基團的莫耳比（環氧基團 / 羥基）為 1，將混合物熔融，脫氣和在 120°C 模塑，和然後將它在 180°C 下固化 10 小時，因此獲得固化產物。

表 1

		Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	CEx. 1	CEx. 2	CEx. 3
環氧樹脂	雙酚 A 類型環氧	100	-	-	-	-	100	-	-
	甲酚醛類型環氧	-	100	100	100	-	-	100	-
	二環戊二烯酚醛類型環氧	-	-	-	-	100	-	-	100
固化劑	Syn-Ex. 1 的寡聚物	100	171	-	-	118	-	-	-
	Syn-Ex. 2 的寡聚物	-	-	395	-	-	-	-	-
	Syn-Ex. 3 的寡聚物	-	-	-	521	-	-	-	-
	苯酚醛樹脂	-	-	-	-	-	-	54	37
固化促進劑	2-乙基-4-甲基咪唑	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	2	0.2	0.2

Ex. = 實施例，CEx. = 比較例，Syn-Ex. = 合成實施例

雙酚 A 類型環氧：Epikote 828(由 Japan epoxy resin 提供)

甲酚醛類型環氧：EOCN102S(由 Nippon Kayaku Co., Ltd. 提供)

二環戊二烯酚醛類型環氧：HP7200(由 DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INCORPORATED 提供)

苯酚醛類型環氧：TD2093(由 DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INCORPORATED 提供)

由如下方法評價在實施例 1 至 5 和比較例 1 至 3 中獲得的固化產物。

玻璃化轉變溫度(Tg)：根據動態黏彈性測定(DMA)獲得。在 10Hz 的振盪頻率下進行測量。

介電常數和介電損耗角正切：根據空腔諧振振盪方法獲得。

吸水率：在 121°C，100%Rh 和 100 小時的處理之後測量吸水率。

表 2 顯示以上物理性能的評價結果。

表 2

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	CEx. 1	CEx. 2	CEx. 3
Tg (°C)	155	151	154	155	151	108	157	160
介電常數 (1GHz)	2.85	2.83	2.80	2.79	2.83	3.26	3.22	3.17
介電損耗 角正切 (1GHz)	0.017	0.015	0.012	0.011	0.014	0.035	0.031	0.031
吸水率	0.9	0.7	0.5	0.4	0.6	1.7	1.9	1.7

Ex. = 實施例，CEx. = 比較例

合成實施例 4

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加入 1.3g(0.012mol)之 CuCl，70.7g(0.55mol)之二正丁胺和 400g 甲乙酮。在 40°C 的反應溫度下攪拌各組分。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)之 2,6-二甲基苯酚在 800g 甲乙酮中的溶液滴加到反應器的混合物中，同時採用 2L/min 的空氣進行發泡。在加入完成之後，進行攪拌 60 分鐘同時繼續採用 2L/min 的空氣進行發泡。將乙二胺四乙酸四鈉水溶液加入到攪拌的混合物中，以終止反應。然後，將有機層以 1N 鹽酸水溶液洗滌，再以純水洗滌。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 98.8g 由通式(1)表示的本發明環氧樹脂固化劑。樹脂固化劑的數均分子量為 845，重均分子量為 1,106 和羥基當量為 451。

合成實施例 5

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加入 1.3g(0.012mol)之 CuCl ，70.7g(0.55mol)之二正丁胺和 400g 之甲乙酮。在 40°C 的反應溫度下攪拌各組分。在 120 分鐘內將 51.8g(0.16mol)作為二價酚的 4,4'-亞環己基雙(2,6-二甲基苯酚)和 58.6g(0.48mol)之 2,6-二甲基苯酚在 800g 之甲乙酮中的溶液滴加到反應器的混合物中，同時採用 2L/min 的空氣進行發泡。在加入完成之後，進行攪拌 60 分鐘同時繼續採用 2L/min 的空氣進行發泡。將乙二胺四乙酸四鈉水溶液加入到攪拌的混合物中，以終止反應。然後，將有機層以 1N 鹽酸水溶液洗滌，然後以純水洗滌。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 102.6g 由通式(1)表示的本發明環氧樹脂固化劑。樹脂固化劑的數均分子量為 877，重均分子量為 1,183 和羥基當量為 477。

合成實施例 6

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加入 1.3g(0.012mol)之 CuCl ，70.7g(0.55mol)之二正丁胺和 400g 之甲乙酮。在 40°C 的反應溫度下攪拌各組分。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)之 2,6-二甲基苯酚在 800g 之 甲乙酮中的溶液滴加到反應器的混合物中，同時採用 2L/min 的空氣進行發泡。在加入完成之後，進行攪拌 60 分鐘同時繼續採用 2L/min 的空氣進行發泡。將乙二胺四乙酸四鈉水溶液加入到攪拌的混合物中，以終止反應。然後，將有機層以 1N 鹽酸水溶液洗滌，然後以純水洗滌。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(1)表示的本發明環氧樹脂固化劑。樹脂固化劑的數均分子量為 852，重均分子量為 1,133 和羥基當量為 460。

合成實施例 7

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加入 1.3g(0.012mol)之 CuCl ，70.7g(0.55mol)之二正丁胺和 400g 甲乙酮。在 40°C 的反應溫度下攪拌各組分。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)之 2,6-二甲基苯酚在 800g 之 甲乙酮中的溶液滴加到反應器的混合物中，同時採用 2L/min 的空氣進行發泡。在加入完成之後，進行攪拌 60 分鐘同時繼續採用 2L/min 的空氣進行發泡。將乙二胺四乙酸四鈉水溶液加入到攪拌的混合物中，以終止反應。然後，將有機層以 1N 鹽酸水溶液洗滌，然後以純水洗滌。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(1)表示的本發明環氧樹脂固化劑。樹脂固化劑的數均分子量為 934，重均分子量為 1,223

和羥基當量為 496。

合成實施例 8

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加入 1.3g(0.012mol)之 CuCl ，70.7g(0.55mol)之二正丁胺和 400g 之甲乙酮。在 40°C 的反應溫度下攪拌各組分。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)之 2,6-二甲基苯酚在 800g 之甲乙酮中的溶液滴加到反應器的混合物中，同時採用 2L/min 的空氣進行發泡。在加入完成之後，進行攪拌 60 分鐘同時繼續採用 2L/min 的空氣進行發泡。將乙二胺四乙酸四鈉水溶液加入到攪拌的混合物中，以終止反應。然後，將有機層以 1N 鹽酸水溶液洗滌，然後以純水洗滌。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(1)表示的本發明環氧樹脂固化劑。樹脂固化劑的數均分子量為 801，重均分子量為 1,081 和羥基當量為 455。

合成實施例 9

於體積為 5 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加入 2.8g(0.028mol)之 CuCl ，169.7g(1.32mol)之二正丁胺和 1,000g 之甲乙酮。在 40°C 的反應溫度下攪拌各組分。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 195.3g(1.6mol)之 2,6-二甲基苯酚在 1,900g 之甲乙酮中的溶液滴加到反應器的混合物中，同時採用 2L/min 的空氣進行發

泡。在加入完成之後，進行攪拌 60 分鐘同時繼續採用 2L/min 的空氣進行發泡。將乙二胺四乙酸四鈉水溶液加入到攪拌的混合物中，以終止反應。然後，將有機層以 1N 鹽酸水溶液洗滌，然後以純水洗滌。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 212.5g 由通式(1)表示的本發明環氧樹脂固化劑。樹脂固化劑的數均分子量為 1,613，重均分子量為 2,420 和羥基當量為 834。

合成實施例 10

於體積為 5 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加入 3.9g(0.039mol)之 CuCl_2 、237.5g(1.84mol)之二正丁胺和 1,300g 之甲乙酮。在 40°C 的反應溫度下攪拌各組分。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 292.9g(2.4mol)之 2,6-二甲基苯酚在 1,700g 之甲乙酮中的溶液滴加到反應器的混合物中，同時採用 2L/min 的空氣進行發泡。在加入完成之後，進行攪拌 60 分鐘同時繼續採用 2L/min 的空氣進行發泡。將乙二胺四乙酸四鈉水溶液加入到攪拌的混合物中，以終止反應。然後，將有機層以 1N 鹽酸水溶液洗滌，然後以純水洗滌。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 305g 由通式(1)表示的本發明環氧樹脂固化劑。樹脂固化劑的數均分子量為 2,150，重均分子量為 3,256 和羥基當量為 1,093。

實施例 6

如表 3 所示混合合成實施例 4 中獲得的固化劑，環氧樹

脂和固化促進劑，使得羥基和環氧基團的莫耳比（環氧基團 / 羥基）為 2.6，將混合物熔融，脫氣和在 120°C 模塑，再將其在 180°C 下固化 10 小時，因此獲得固化產物。

實施例 7-14

如表 3 所示分別混合合成實施例 4-10 中獲得的每種環氧樹脂固化劑與環氧樹脂和固化促進劑，使得羥基和環氧基團的莫耳比（環氧基團 / 羥基）為 1，將混合物熔融，脫氣和在 120°C 模塑，再將其在 180°C 下固化 10 小時，因此獲得固化產物。

比較例 4

如表 3 所示混合環氧樹脂，環氧固化劑和固化促進劑，並將混合物熔融，脫氣和在 120°C 模塑，和然後在 180°C 下固化 10 小時，因此獲得固化產物。

比較例 5 和 6

如表 3 所示混合環氧樹脂，環氧固化劑和固化促進劑，使得羥基和環氧基團的莫耳比（環氧基團 / 羥基）為 1，將混合物熔融，脫氣和在 120°C 模塑，和然後將其在 180°C 下固化 10 小時，因此獲得固化產物。

表 3

		Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11
環氧樹脂	雙酚 A 類型環氧	100	-	-	-	-	-
	甲酚醛類型環氧	-	100	100	100	100	100
	二環戊二烯酚醛類型環氧	-	-	-	-	-	-
固化劑	Syn-Ex. 4 的寡聚物	100	237	-	-	-	-
	Syn-Ex. 5 的寡聚物	-	-	251	-	-	-
	Syn-Ex. 6 的寡聚物	-	-	-	242	-	-
	Syn-Ex. 7 的寡聚物	-	-	-	-	261	-
	Syn-Ex. 8 的寡聚物	-	-	-	-	-	239
	Syn-Ex. 9 的寡聚物	-	-	-	-	-	-
	Syn-Ex. 10 的寡聚物	-	-	-	-	-	-
	苯酚醛樹脂	-	-	-	-	-	-
固化促進劑	2-乙基-4-甲基咪唑	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

		Ex. 12	Ex. 13	Ex. 14	CEx. 4	CEx. 5	CEx. 6
環氧樹脂	雙酚 A 類型環氧	-	-	-	100	-	-
	甲酚醛類型環氧	100	100	-	-	100	-
	二環戊二烯酚醛類型環氧	-	-	100	-	-	100
固化劑	Syn-Ex. 4 的寡聚物	-	-	164	-	-	-
	Syn-Ex. 5 的寡聚物	-	-	-	-	-	-
	Syn-Ex. 6 的寡聚物	-	-	-	-	-	-
	Syn-Ex. 7 的寡聚物	-	-	-	-	-	-
	Syn-Ex. 8 的寡聚物	-	-	-	-	-	-
	Syn-Ex. 9 的寡聚物	438	-	-	-	-	-
	Syn-Ex. 10 的寡聚物	-	575	-	-	-	-
	苯酚醛樹脂	-	-	-	-	54	37
固化促進劑	2-乙基-4-甲基咪唑	0.2	0.2	0.2	2	0.2	0.2

Ex. = 實施例，CEx. = 比較例，Syn-Ex. = 合成實施例

雙酚 A 類型環氧：Epikote 828(由 Japan epoxy resin 提供)

甲酚醛類型環氧：EOCN102S(由 Nippon Kayaku Co., Ltd. 提供)

二環戊二烯酚醛類型環氧：HP7200(由 DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INCORPORATED 提供)

苯酚醛類型環氧：TD2093(由 DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INCORPORATED 提供)

表 4 顯示以上物理性能的評價結果。

表 4

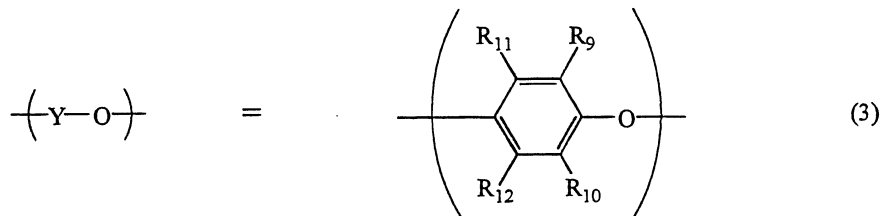
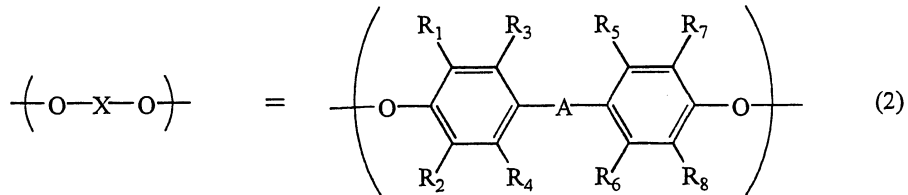
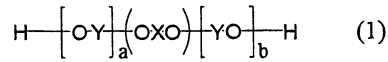
	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11
Tg (°C)	141	143	149	151	142	141
介電常數 (1GHz)	2.85	2.83	2.81	2.84	2.83	2.86
介電損耗 角正切 (1GHz)	0.017	0.014	0.012	0.013	0.014	0.016
吸水率	0.9	0.6	0.5	0.7	0.6	0.6

	Ex. 12	Ex. 13	Ex. 14	CEx. 4	CEx. 5	CEx. 6
Tg (°C)	146	147	150	108	157	160
介電常數 (1GHz)	2.85	2.83	2.84	3.26	3.22	3.17
介電損耗 角正切 (1GHz)	0.015	0.012	0.014	0.035	0.031	0.031
吸水率	0.5	0.5	0.6	1.7	1.9	1.7

Ex. = 實施例，CEx. = 比較例

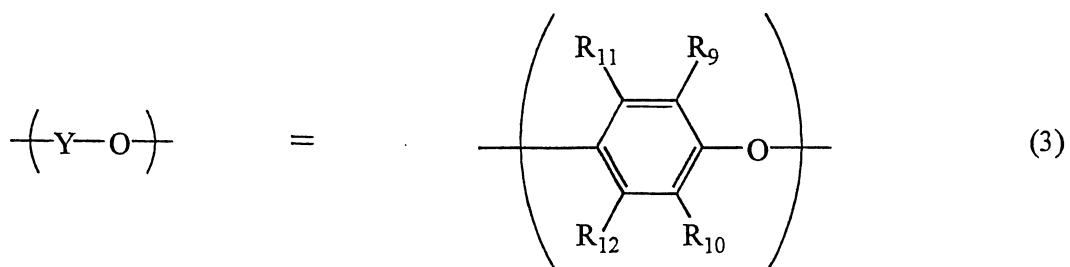
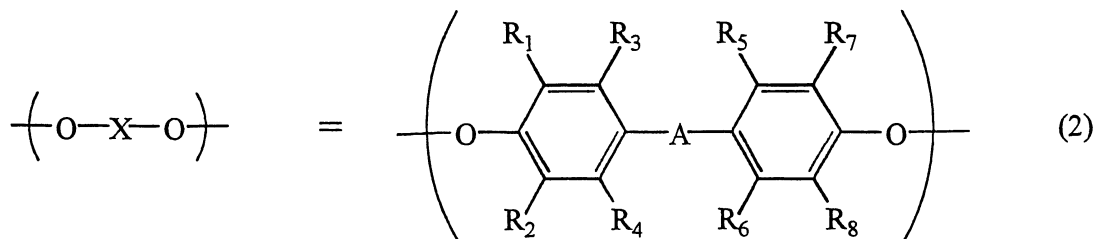
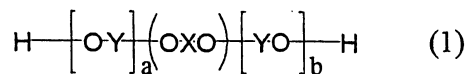
伍、中文發明摘要：

一種數均分子量為 500 至 3,000，由通式 (1) 表示的環氧樹脂固化劑，及其固化產物。



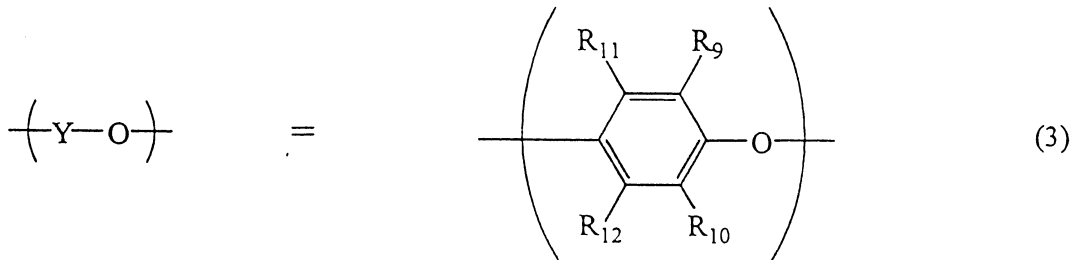
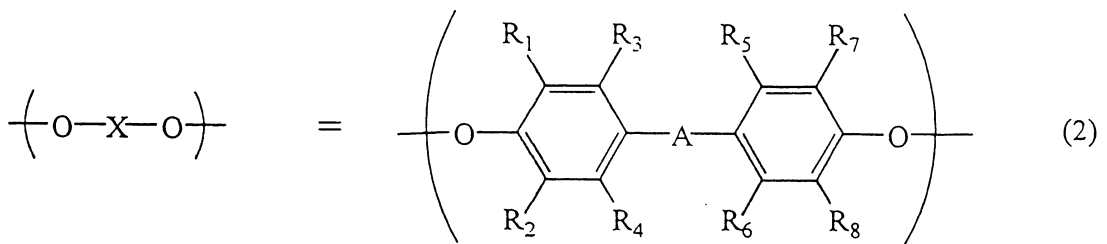
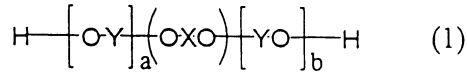
陸、英文發明摘要：

An epoxy resin curing agent having a number average molecular weight of 500 to 3,000, represented by the formula (1), and a cured product thereof.



拾、申請專利範圍：

1. 一種環氧樹脂固化劑，其數均分子量為 500 至 3,000，由通式 (1) 所表示，

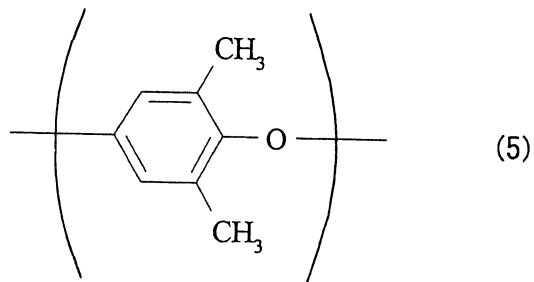
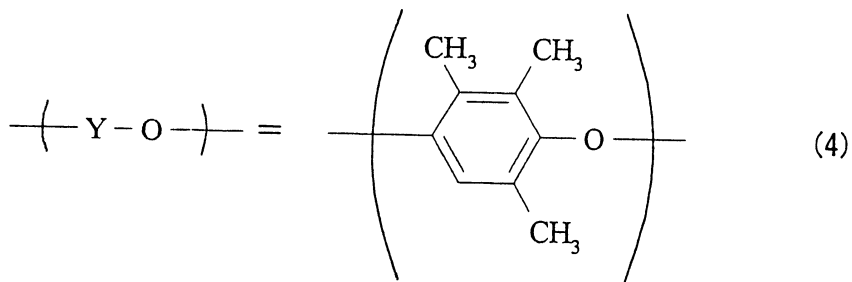


其中 $-(\text{O-X-O})-$ 由通式 (2) 表示，(其中 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_7$ 及 R_8 可為相同或不同，且係為鹵素原子、含有 6 個或更少碳原子的烷基或苯基， $\text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5$ 及 R_6 可為相同或不同，且係為氫原子、鹵素原子、含有 6 個或更少碳原子的烷基或苯基，及 A 為直接鍵結或含有 20 個或更少碳原子的線性、分支或環狀烴)， $-(\text{Y-O})-$ 是由通式 (3) 定義的一類結構的排列或至少兩類由通式 (3) 定義的結構的任意排列 (其中 R_9 和 R_{10} 可為相同或不同，且係為鹵素原子、含有 6 個或更少碳

原子的烷基或苯基，及 R_{11} 和 R_{12} 可為相同或不同，且係為氫原子、鹵素原子、含有 6 個或更少碳原子的烷基或苯基)，以及各個 a 和 b 為 0-30 的整數，條件是至少 a 或 b 不為 0。

2. 如申請專利範圍第 1 項之環氧樹脂固化劑，

其中在通式 (2) 的 $-(O-X-O)-$ 中的 R_1, R_2, R_7 及 R_8 是甲基，且 $-(Y-O)-$ 具有通式 (4) 或通式 (5) 的排列或通式 (4) 和通式 (5) 的任意排列



3. 如申請專利範圍第 2 項之環氧樹脂固化劑，

其中在通式 (2) 的 $-(O-X-O)-$ 中的 R_3, R_4, R_5 及 R_6 是氫基團。

4. 如申請專利範圍第 2 項之環氧樹脂固化劑，

其中在通式(2)的 $-(O-X-O)-$ 中， R_3 和 R_6 是氫基團及 R_4 和 R_5 是甲基。

5. 如申請專利範圍第 2 項之環氧樹脂固化劑，

其中 $-(Y-O)-$ 由通式(5)表示。

6. 一種可固化環氧樹脂組成物，包含環氧樹脂和申請專利範圍第 1 項之環氧樹脂固化劑。

7. 一種固化產物，其可藉由固化申請專利範圍第 6 項之可固化環氧樹脂組成物而獲得。

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：

