



(21)申請案號：103140028

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 19 日

(51)Int. Cl. : C08G8/20 (2006.01)

C08G59/08 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

(30)優先權：2013/11/19 日本

JP2013-238463

2014/06/18 日本

JP2014-125009

(71)申請人：日本化藥股份有限公司 (日本) NIPPONKAYAKU KABUSHIKIKAIISHA (JP)
日本

(72)發明人：長谷川篤彥 HASEGAWA, ATSUHIKO (JP)；中西政隆 NAKANISHI, MASATAKA (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

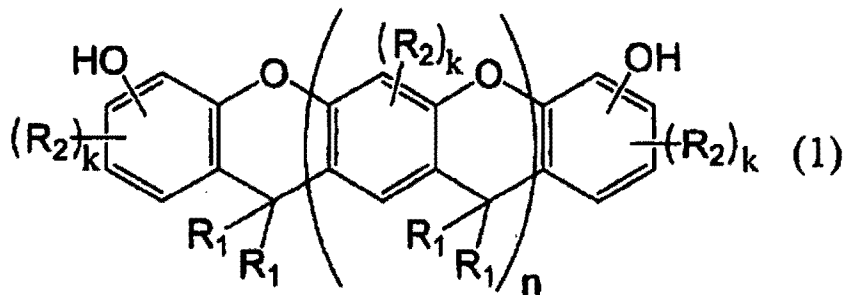
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

酚樹脂、環氧樹脂、環氧樹脂組成物及該等之硬化物

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種其硬化物之耐熱性與難燃性兩特性優異之樹脂。本發明之酚樹脂及環氧樹脂係具有苯并吡喃結構之樹脂，酚樹脂為下述式(1)所示者。



(式中，R₁ 分別獨立地表示碳數 1~6 之烷基；R₂ 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~6 之烷基；k 表示 1~4 之整數；n 表示 0~10 之整數)

發明摘要

※ 申請案號：103140028

※ 申請日：107.11.19

※IPC 分類：

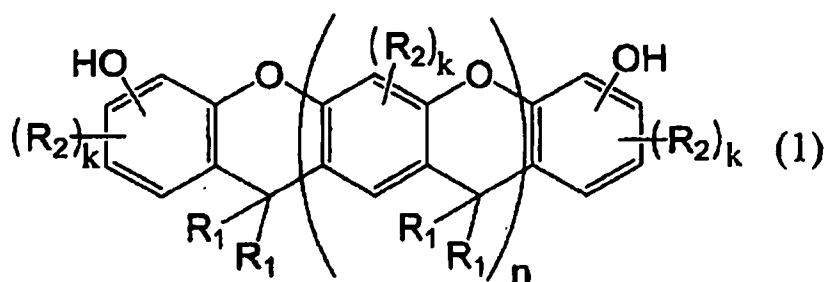
C08G8/20(2006.01)
C08G59/08(2006.01)
C08L63/00(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

酚樹脂、環氧樹脂、環氧樹脂組成物及該等之硬化物

【中文】

本發明之目的在於提供一種其硬化物之耐熱性與難燃性兩特性優異之樹脂。本發明之酚樹脂及環氧樹脂係具有苯并吡喃結構之樹脂，酚樹脂為下述式(1)所示者。



(式中， R_1 分別獨立地表示碳數 1~6 之烷基； R_2 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~6 之烷基； k 表示 1~4 之整數； n 表示 0~10 之整數)

【英文】

無

【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)

酚樹脂、環氧樹脂、環氧樹脂組成物及該等之硬化物

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種適合要求耐熱性之電氣電子材料用途的環氧樹脂組成物及其硬化物。

【先前技術】

【0002】 環氧樹脂組成物因作業性及其硬化物之優異電特性、耐熱性、接著性、耐濕性(耐水性)等，而被廣泛地使用於電氣/電子零件、結構用材料、接著劑、塗料等領域。

【0003】 然而，近年來，於電氣/電子領域，伴隨其發展，要求以樹脂組成物之高純度化為代表，以及耐濕性、密接性、介電特性、用以使填料(無機或有機填充劑)高填充之低黏度化、用以縮短成型週期之反應性提高等各種特性的進一步提高。又，作為結構材料，於航空航天材料、娛樂/運動器具用途等要求輕量、機械物性優異之材料。尤其是，於半導體密封領域、基板(基板本身或者其周邊材料)，伴隨半導體之變遷，薄層化、堆疊化、系統化、立體化開始變得複雜，要求非常高等級之耐熱性 or 高流動性等要求特性(非專利文獻 1)。再者，尤其是伴隨塑膠封裝對車載用途之擴大，耐熱性之提高要求變得更嚴格(非專利文獻 2)。具體而言，隨著半導體之驅動溫度上升而開始要求 150°C 以上之耐熱性。通常，環氧樹脂存

在軟化點高之環氧樹脂具有高耐熱性之傾向，但另一方面，熱分解溫度之降低、難燃性之降低成爲課題。

【0004】 因此，先前以來，要求具有難燃性及耐熱性均高之性能的環氧樹脂。而且，作爲耐熱性良好之環氧樹脂，嘗試丙酮與間苯二酚之反應，而開發出如專利文獻 1、非專利文獻 3 所示之具有二黃烷結構的環氧樹脂。然而，黃烷結構難以產生高難燃性。又，自上述 2 種化合物之反應物獲得的結構爲黃烷結構的結果係自專利文獻 1 及非專利文獻 3 獲得，因此獲得難燃性及耐熱性之酚樹脂之開發被寄託於其他骨架之酚樹脂。此種情況下，滿足難燃性及耐熱性兩者均優異之特性的酚樹脂之要求尙待提高。

【0005】 專利文獻 1：日本特開 2010-275221 號公報

非專利文獻

【0006】 非專利文獻 1：“2008 年 STRJ 報告 半導體藍圖專門委員會平成 20 年度報告”，第 8 章，p1-1，[online]，2009 年 3 月，JEITA（公司）電子資訊技術產業協會 半導體技術藍圖專門委員會，[2012 年 5 月 30 日檢索]，網際網路 < URL：http://strj-jeita.elisasp.net/strj/nenjhoukoku-2008.cfm >

非專利文獻 2：高倉信之等，松下電工技報 車關聯裝置技術 車載用高溫動作 IC，74 號，日本，2001 年 5 月 31 日，35-40 頁

非專利文獻 3：P.Livant 等，J. Org. Chem.，1997，Vol. 62，737~742 頁

【發明內容】

【0007】 環氧樹脂通常若進行高 T_g 化，則難燃性降低。此係交聯密

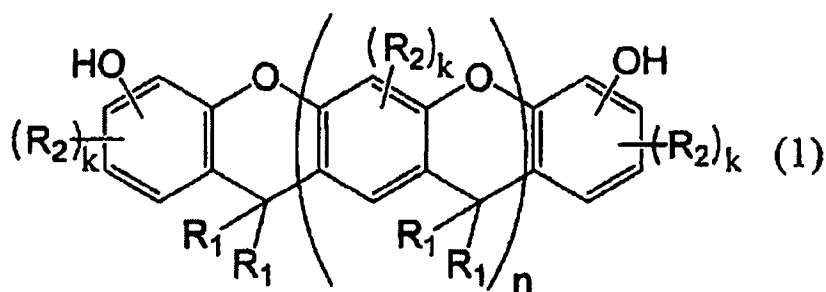
度增加所產生之影響。然而，於對要求難燃性之半導體周邊材料要求高 T_g 化之背景下，期待緊急開發具有該相反特性之樹脂。因此，當務之急為找出可期待此種特性之環氧樹脂。

【0008】 本發明人等為解決上述課題，經潛心研究後，結果完成本發明。

即，本發明係關於下述 (1) ~ (7)。

(1) 一種酚樹脂，其係下述式 (1) 所示者，

【0009】



【0010】 (式中， R_1 分別獨立地表示碳數 1~6 之烷基； R_2 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~6 之烷基； k 表示 1~4 之整數； n 表示 0~10 之整數)

【0011】 (2) 如前項 (1) 記載之酚樹脂，其中，構成樹脂之分子之上述式 (1) 中的 n 之平均值為 0.05 以上 4.0 以下。

(3) 如前項 (1) 記載之酚樹脂，其中，在 ^{13}C -NMR 光譜圖中，於將源自酮之 CH_3 碳之峰面積設為 1 之情形時， CH_2 碳之峰面積為 0 以上 0.2 以下。

(4) 一種環氧樹脂，係使表鹵醇 (epihalohydrin) 與前項 (1) 至 (3) 中任一項記載之酚樹脂進行反應而得。

(5) 一種環氧樹脂組成物，其含有前項 (1) 至 (3) 中任一項記載之

酚樹脂及環氧樹脂。

(6) 一種環氧樹脂組成物，其含有前項(4)記載之環氧樹脂、硬化劑及任意之硬化促進劑。

(7) 一種硬化物，係使前項(5)或(6)記載之環氧樹脂組成物硬化而得。

【0012】 本發明之酚樹脂及環氧樹脂係具有苯并吡喃結構之酚樹脂或者環氧樹脂。如此，藉由酚樹脂或者環氧樹脂具有苯并吡喃結構，可獲得耐熱性與難燃性兩特性優異之樹脂。

【圖式簡單說明】

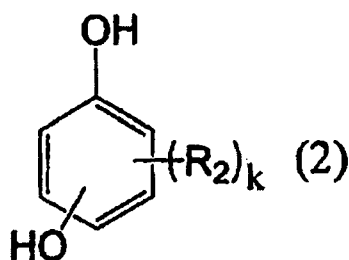
無

【實施方式】

【0013】 本發明之酚樹脂係可使二羥基苯類(a)與酮類(b)進行反應而獲得。

首先，針對二羥基苯類(a)進行說明。二羥基苯類(a)係下述式(2)所示之化合物。

【0014】

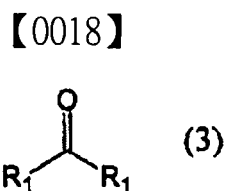


【0015】 (式(2)中， R_2 分別獨立地表示氫原子或碳數1~6之烷基；

k 表示 1~4 之整數)

【0016】 作為二羥基苯類 (a)，可例示：鄰苯二酚、3-甲基鄰苯二酚、4-第三丁基鄰苯二酚、3,5-二-第三丁基鄰苯二酚、間苯二酚、2-甲基間苯二酚、5-甲基間苯二酚、2,5-二甲基間苯二酚、4-丁基間苯二酚、4-己基間苯二酚、對苯二酚、2-甲基對苯二酚、2,6-二甲基對苯二酚、2,3-二甲基對苯二酚、2,3,5-三甲基對苯二酚、2-第三丁基對苯二酚、2,5-二-第三丁基對苯二酚等，但並不限定於該等。較佳為鄰苯二酚、間苯二酚、對苯二酚，尤佳為間苯二酚。此處，於式 (1) 中，為獲得 n 大於 0 者 (例如，n 為 1 以上者)，可尤佳地使用間苯二酚。

【0017】 繼而，針對酮類 (b) 進行說明。酮類係下述式 (3) 所示之化合物。



【0019】 (式 (3) 中，R₁ 表示與式 (1) 相同之含義)

作為酮類 (b)，可列舉：丙酮、甲基乙基酮、甲基丁基酮、3-甲基-2-丁酮、甲基異丁基酮、3-戊酮、2-甲基-3-戊酮、2,4-二甲基-3-戊酮等，較佳為丙酮、甲基乙基酮，尤佳為丙酮。

【0020】 本發明之酚樹脂係藉由在酸性條件下由式 (2) 所示之化合物的一種以上與由式 (3) 所示之化合物的縮合反應而獲得。再者，亦可於鹼性條件下進行反應，但較佳為酸性條件下。

式 (3) 所示之化合物相對於式 (2) 所示之化合物 1 莫耳通常使用 0.25

~5.0 莫耳，較佳使用 0.3~2.5 莫耳。

【0021】 於在酸性條件下進行縮合反應之情形時，可使用之酸性觸媒並無特別限定，可列舉甲苯磺酸、二甲苯磺酸、草酸等有機酸觸媒，鹽酸、硫酸等無機酸觸媒。該等可單獨使用，亦可併用多個種類。酸性觸媒之使用量係相對於式(3)所示之化合物 1 莫耳通常為 0.001~15 莫耳，較佳為 0.002~10 莫耳。

於在鹼性條件下進行縮合反應之情形時，亦可以相同之方式進行，所使用之鹼性觸媒只要為公知者，則並無特別限定。

【0022】 於獲得本發明之酚樹脂之反應中，視需要亦可使用溶劑。作為可使用之溶劑，例如只要並非如酮類般具有與式(2)所示之化合物的反應性者，則並無特別限制，就容易使原料之式(2)所示之化合物溶解方面而言，較佳使用醇類作為溶劑。

作為可使用之溶劑之具體例，可列舉：甲醇、乙醇、異丙醇等醇類，二甲基砜、二甲基亞砜、四氫呋喃、二噁烷、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等非質子性極性溶劑，甲苯、二甲苯等芳香族烴等。

使用溶劑之情形時，使用量並無特別限制，例如相對於式(2)所示之化合物 1 莫耳可使用 100~500 重量份。

【0023】 反應溫度通常為 10~150°C，較佳為 50~140°C，尤佳於 85°C~140°C 進行反應。反應時間通常為 0.5~20 小時，但根據原料化合物之種類不同而反應性有差異，故並不限定於此。

【0024】 為了獲得本發明之酚樹脂，上述式(2)及(3)之化合物反應結束後，進而於高溫下進行反應作為第 2 階段。第 2 階段之高溫反應較

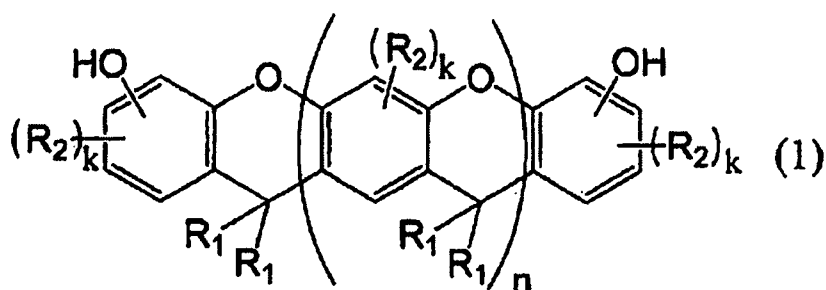
佳於 100°C 以上進行。就使反應結束方面而言，較佳藉由共沸等去除此時副產之水。藉由進行第 2 階段之反應， ^{13}C -NMR 光譜圖中之 CH_2 碳的波峰減少，生成具有通式 (1) 所示之結構之化合物。

反應結束後，使用鹼中和酸觸媒。作為鹼，並無特別限定，可例示：氫氧化鈉、碳酸鈉、三聚磷酸 5 鈉、氨等。此時，為使鹼均勻地分散，較佳以水溶液之形式緩慢地滴加。

【0025】 反應結束後，於以樹脂之形式提取產物之情形時，對反應物進行水洗後或不進行水洗，於加熱減壓下自反應液去除未反應物或溶劑等。為了有效率地去除未反應物，亦可於鹼性條件下進行水洗。於以結晶形式提取產物之情形時，藉由向大量之水中滴加反應液而使結晶析出。

【0026】 藉由此種方式獲得之本發明之酚樹脂係下述式 (1) 所示之酚樹脂。

【0027】



【0028】 (式中， R_1 分別獨立地表示碳數 1~6 之烷基； R_2 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~6 之烷基； k 表示 1~4 之整數； n 表示 0~10 之整數)

【0029】 於本發明之酚樹脂，利用凝膠滲透層析法 (GPC) 分析所得之層析圖中，具有 $n=0$ 之結構之分子之峰面積相對於全部峰之總面積通常為 20~95 面積%，較佳為 30~80 面積%。

於 ^{13}C -NMR 光譜圖中，於將源自丙酮之 CH_3 碳的峰面積設為 1 之情形時， CH_2 碳之峰面積通常為 0 以上 0.3 以下，較佳為 0.2 以下，尤佳為 0.1 以下，極佳為 0.05 以下。尤其是藉由成為 0.2 以下而顯示優異之難燃性，因此較佳。

構成樹脂之分子之式 (1) 中 n 的平均值較佳為 0.05~4，尤佳為 0.1~3 之酚樹脂。其原因在於：如此，因重複數多而可使介電常數降低。此處，所獲得之酚樹脂中 n 不為 0 之分子（酚化合物）的含有比率係藉由凝膠滲透層析法（GPC）之測量算出的含有比率（相對於層析圖中之全部峰的總面積之比率）較佳為 5~80 面積%，更佳為 20~70 面積%。

【0030】 又，羥基當量較佳為 125~250 g/eq.，尤佳為 140~200 g/eq.。軟化點較佳為 100~200°C，尤佳為 120~180°C。

本發明之酚樹脂作為氰酸酯樹脂、環氧樹脂等之樹脂原料有用。

【0031】 繼而，針對本發明之環氧樹脂進行說明。

本發明之環氧樹脂係藉由使利用上述方法獲得之本發明之酚樹脂與表鹵醇於溶劑中反應，進行環氧化而獲得。此處，亦可將本發明之酚樹脂以外的酚化合物與本發明之酚樹脂併用。

作為可併用之本發明之酚樹脂以外的酚化合物，只要為通常用作環氧樹脂之原料的酚化合物，則可無特別限制地使用。

根據本發明之環氧樹脂，獲得因熔點高而具有優異耐熱性且具有高難燃性的硬化物。

【0032】 於獲得本發明之環氧樹脂之反應中，作為表鹵醇，可使用表氯醇、 α -甲基表氯醇、 β -甲基表氯醇、表溴醇等，較佳為工業上容易

獲取之表鹵醇。表鹵醇之使用量係相對於本發明之酚樹脂之羥基 1 莫耳通常為 2~20 莫耳，較佳為 2~15 莫耳，尤佳為 2~8 莫耳。環氧樹脂係藉由在鹼金屬氧化物之存在下使酚化合物與表鹵醇加成，繼而使所生成之 1,2-鹵醇醚基開環進行環氧化之反應而獲得。此時，如上所述以明顯少於通常之量使用表鹵醇，藉此可增加環氧樹脂之分子量，並且擴大分子量分佈。其結果為，所獲得之環氧樹脂係以具有相對較低軟化點之樹脂狀物的形式自體系中提取，顯示優異之溶劑溶解性。

【0033】 又，於環氧化時，就反應進行方面而言，較佳添加甲醇、乙醇、異丙醇等醇類、二甲基砒、二甲基亞砒、四氫呋喃、二噁烷等非質子性極性溶劑等進行反應。其中，較佳為醇類，藉由醇溶劑之極性，可高效率地進行環氧化時之離子反應，並可以高純度獲得環氧樹脂。作為可使用之醇溶劑，較佳為甲醇、乙醇、異丙醇。其中，就與環氧樹脂之相溶性之觀點而言，尤佳使用甲醇。

【0034】 於使用上述醇類之情形時，其使用量相對於表鹵醇之使用量通常為 2~50 質量%，較佳為 4~35 質量%。又，於使用非質子性極性溶劑之情形時，相對於表鹵醇之使用量通常為 5~100 質量%，較佳為 10~80 質量%。

【0035】 作為可用於環氧化反應之鹼金屬氫氧化物，可列舉氫氧化鈉、氫氧化鉀等，該等可直接使用固形物，或者亦可使用其水溶液。於使用水溶液之情形時，亦可為如下方法：將該鹼金屬氫氧化物之水溶液連續地添加至反應體系內，並且於減壓下或常壓下藉由分液而自連續地餾出之水及表鹵醇之混合液去除水，僅使表鹵醇連續地回到反應體系內。鹼金屬

氫氧化物之使用量相對於本發明之酚樹脂之羥基 1 莫耳通常為 0.9~3.0 莫耳，較佳為 1.0~2.5 莫耳，更佳為 1.0~2.0 莫耳，尤佳為 1.0~1.3 莫耳。

又，於環氧化反應中，尤其是藉由使用薄片狀之氫氧化鈉，較使用製成水溶液之氫氧化鈉可明顯地減少所獲得之環氧樹脂中所含的鹵素量。進而，該薄片狀之氫氧化鈉較佳分批添加至反應體系內。藉由進行分批添加，可防止反應溫度之急遽降低，藉此，可防止作為雜質之 1,3-鹵醇體或鹵亞甲基體之生成。

【0036】 為了促進環氧化反應，較佳添加氯化四甲基銨、溴化四甲基銨、氯化三甲基苄基銨等四級銨鹽作為觸媒。作為四級銨鹽之使用量，相對於本發明之酚化合物之羥基 1 莫耳通常為 0.1~15 g，較佳為 0.2~10 g。

【0037】 反應溫度通常為 30~90°C，較佳為 35~80°C。反應時間通常為 0.5~10 小時，較佳為 1~8 小時。其中，於使用醇溶劑之情形時，較佳為 50°C~90°C，更佳為 60~85°C，尤佳為 70~80°C。

反應結束後，對反應物進行水洗後、或不進行水洗而於加熱減壓下自反應液去除表鹵醇或溶劑等。又，為了進一步減少所獲得之環氧樹脂中所含之鹵素量，亦可將所回收之本發明之環氧樹脂溶解於甲苯、甲基異丁基酮等溶劑中，並添加氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬氫氧化物之水溶液進行反應，使環確實閉合。於該情形時，鹼金屬氫氧化物之使用量係相對於本發明之酚化合物之羥基 1 莫耳通常為 0.01~0.3 莫耳，較佳為 0.05~0.2 莫耳。反應溫度通常為 50~120°C，反應時間通常為 0.5~2 小時。

【0038】 反應結束後，將生成之鹽藉由過濾、水洗等去除，進而於加熱減壓下蒸餾去除溶劑，藉此獲得本發明之環氧樹脂。又，於本發明之環

氧樹脂析出為結晶之情形時，亦可於使所生成之鹽溶解於大量水中後，過濾取出本發明之環氧樹脂之結晶。

作為藉由此種方式獲得之環氧樹脂，獲得上述式(1)之縮水甘油基化物，於作為原料之酚樹脂含有上述式(2)所示之酚化合物之情形時，亦可獲得上述式(2)之縮水甘油基化物。因此，成為至少2種環氧樹脂之混合物。此處，關於所獲得之環氧樹脂，該樹脂中，上述式(2)之縮水甘油基化物藉由凝膠滲透層析法(GPC)之測量算出之含有比率(相對於層析圖中之全部峰的總面積之比率)較佳為1~25面積%，更佳為1~20面積%。

【0039】 如上所述，使用薄片狀之氫氧化鈉獲得的本發明之環氧樹脂的全部鹵素量通常為1800 ppm以下，較佳為1600 ppm以下，進而較佳為1300 ppm以下。全部鹵素量過多者有對硬化物之硬化物性造成不良影響，並且以未交聯之末端的形式殘留之虞，因此有硬化時不進行熔解狀態時之分子彼此的配向而導致硬化物性降低的擔憂。

【0040】 以下記載本發明之環氧樹脂組成物。本發明之環氧樹脂組成物含有本發明之環氧樹脂及本發明之酚樹脂之至少任1者作為必須成分。

【0041】 於本發明之環氧樹脂組成物中，本發明之環氧樹脂可單獨使用或與其他環氧樹脂併用而使用。

【0042】 作為其他環氧樹脂之具體例，可列舉：雙酚類（雙酚A、雙酚F、雙酚S、聯苯酚、雙酚AD及雙酚I等）或酚類（苯酚、烷基取代苯酚、芳香族取代苯酚、萘酚、烷基取代萘酚、二羥基苯、烷基取代二羥基苯及二羥基萘等）與各種醛（甲醛、乙醛、烷基醛、苯甲醛、烷基取代苯甲醛、羥基苯甲醛、萘甲醛、戊二醛、苯二甲醛、巴豆醛及桂皮醛等）之

聚縮合物、二甲苯等芳香族化合物和甲醛之聚縮合物與酚類之聚縮合物、酚類與各種二烯化合物（二環戊二烯、萘烯類、乙烯基環己烯、降莖二烯(norbornadiene)、乙烯基降莖烯、四氫茛(tetrahydroindene)、二乙烯基苯、二乙烯基聯苯、二異丙烯基聯苯、丁二烯及異戊二烯等）之聚合物、酚類與酮類（丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、苯乙酮及二苯甲酮等）之聚縮合物、酚類與芳香族二甲醇類（苯二甲醇及聯苯二甲醇等）之聚縮合物、酚類與芳香族二氯甲基類（ α, α' -二氯二甲苯及雙氯甲基聯苯等）之聚縮合物、酚類與芳香族雙烷氧基甲基類（雙甲氧基甲基苯、雙甲氧基甲基聯苯及雙苯氧基甲基聯苯等）之聚縮合物、雙酚類與各種醛之聚縮合物、以及將醇類等縮水甘油基化而得之縮水甘油醚系環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、縮水甘油胺系環氧樹脂、縮水甘油酯系環氧樹脂等，只要為通常使用之環氧樹脂，則並不限定於該等。該等可僅使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0043】 於併用其他環氧樹脂之情形時，本發明之環氧樹脂組成物中本發明之環氧樹脂於全部環氧樹脂成分中所占之比率較佳為 30 質量%以上，更佳為 40 質量%以上，進而較佳為 70 質量%以上，尤佳為 100 質量%（不併用其他環氧樹脂之情形）。然而，於使用本發明之環氧樹脂作為環氧樹脂組成物之改質劑之情形時，以於全部環氧樹脂中成為 1~30 質量%之比率添加。

【0044】 作為可於本發明之環氧樹脂組成物中使用之硬化劑，例如可列舉胺系化合物、酸酐系化合物、醯胺系化合物及酚系化合物等。將該等之其他硬化劑之具體例示於下述（a）~（e）。

（a）胺系化合物 二胺基二苯基甲烷、二仲乙基三胺、三仲乙基四胺、

二胺基二苯基砒、異佛爾酮二胺及萘二胺等

(b) 酸酐系化合物 鄰苯二甲酐、苯偏三酸酐、焦蜜石酸二酐、順丁烯二酐、四氫鄰苯二甲酐、甲基四氫鄰苯二甲酐、甲基耐地酸酐(methylnadic anhydride)、六氫鄰苯二甲酐及甲基六氫鄰苯二甲酐等

(c) 醯胺系化合物 雙氰胺、或由次亞麻油酸之二聚物與乙二胺合成之聚醯胺樹脂等

【0045】 (d) 酚系化合物 多酚類(雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、萘雙酚、萘二酚、4,4'-二羥基聯苯、2,2'-二羥基聯苯、3,3',5,5'-四甲基-(1,1'-聯苯)-4,4'-二醇、對苯二酚、間苯二酚、萘二酚、三-(4-羥基苯基)甲烷及1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷等)；藉由酚類(例如苯酚、烷基取代苯酚、萘酚、烷基取代萘酚、二羥基苯及二羥基萘等)與醛類(甲醛、乙醛、苯甲醛、對羥基苯甲醛、鄰羥基苯甲醛及糠醛等)、酮類(對羥基苯乙酮及鄰羥基苯乙酮等)、或者二烯類(二環戊二烯及三環戊二烯等)之縮合而獲得之酚樹脂；藉由上述酚類與取代聯苯類(4,4'-雙(氯甲基)-1,1'-聯苯及4,4'-雙(甲氧基甲基)-1,1'-聯苯等)、或者取代苯基類(1,4-雙(氯甲基)苯、1,4-雙(甲氧基甲基)苯及1,4-雙(羥基甲基)苯等)等之聚縮合而獲得之酚樹脂；上述酚類及/或上述酚樹脂之改質物；四溴雙酚 A 及溴化酚樹脂等鹵化酚類

(e) 其他咪唑類、BF₃-胺錯合物、胍衍生物

【0046】 該等之其他硬化劑中，二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基砒及萘二胺等胺系化合物、以及鄰苯二酚與醛類、酮類、二烯類、取代聯苯類或取代苯基類之縮合物等具有活性羥基鄰接之結構的硬化劑有助於環氧

樹脂之排列，因此較佳。

其他硬化劑可單獨使用，亦可併用多種。於併用其他硬化劑之情形時，本發明之環氧樹脂組成物中本發明之酚化合物於全部硬化劑成分中所占之比率較佳為 20 質量%以上，更佳為 30 質量%以上，進而較佳為 70 質量%以上，尤佳為 100 質量%（不併用其他硬化劑之情形）。

於本發明之環氧樹脂組成物中，含有本發明之酚樹脂的全部硬化劑之使用量相對於全部環氧樹脂之環氧基 1 當量較佳為 0.5~2.0 當量，尤佳為 0.6~1.5 當量。

【0047】 於本發明之環氧樹脂組成物中，視需要亦可添加硬化促進劑。作為硬化促進劑之具體例，可例示：三苯基膦、雙(甲氧基苯基)苯基膦等膦類，2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑類，2-(二甲基胺基甲基)苯酚、三二甲基胺基甲基苯酚、二氮雜雙環十一烯等三級胺類，四丁基銨鹽、三異丙基甲基銨鹽、三甲基癸基銨鹽、鯨蠟基三甲基銨鹽等四級銨鹽，三苯基苄基磷鹽、三苯基乙基磷鹽、四丁基磷鹽等四級磷鹽（四級鹽之相對離子為鹵素、有機酸根離子、氫氧化物離子等，並無特別指定，尤佳為有機酸根離子、氫氧化物離子）、辛酸亞錫等金屬化合物等。

硬化促進劑之使用量係相對於環氧樹脂每 100 重量份通常為 0.2~5.0 重量份，較佳為 0.2~4.0 重量份。

【0048】 本發明之環氧樹脂組成物視需要可含有無機填充材料。

本發明之環氧樹脂組成物含有之無機填充材料只要為公知者，則無任何限制。作為無機填充材料之具體例，可列舉：氮化硼、氮化鋁、氮化矽、

碳化矽、氮化鈦、氧化鋅、碳化錫、氧化鋁、氧化鎂等無機粉末填充材料、合成纖維、陶瓷纖維等纖維質填充材料、著色劑等。該等無機填充材料之形狀可為粉末（塊狀、球狀）、單纖維、長纖維等任一者。

本發明之環氧樹脂組成物中無機填充材料之使用量相對於環氧樹脂組成物中之樹脂成分 100 質量份通常為 2~1000 質量份。該等無機填充材料可僅使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0049】 於本發明之環氧樹脂組成物中，視需要可添加矽烷偶合劑、脫模劑及顏料等各種摻合劑、各種熱硬化性樹脂以及各種熱塑性樹脂等。作為熱硬化性樹脂及熱塑性樹脂之具體例，可列舉：乙烯酯樹脂、不飽和聚酯樹脂、馬來亞醯胺樹脂、氰酸酯樹脂、異氰酸酯化合物、苯并噁吡啶化合物、乙烯基苄基醚化合物、聚丁二烯及其改質物、丙烯腈共聚物之改質物、茛樹脂、氟樹脂、聚矽氧樹脂、聚醚醯亞胺、聚醚砜、聚苯醚、聚縮醛、聚苯乙烯、聚乙烯、二環戊二烯樹脂等。熱硬化性樹脂或熱塑性樹脂於本發明之環氧樹脂組成物中通常使用占 60 質量%以下之量。

【0050】 本發明之環氧樹脂組成物係藉由將上述各成分均勻地混合而獲得，作為其較佳之用途，可列舉半導體密封材料或印刷配線板等。

本發明之環氧樹脂組成物可利用與先前已知之方法相同的之方法容易地製成其硬化物。例如，將本發明之環氧樹脂組成物之必須成分即環氧樹脂、硬化劑、以及視需要之硬化促進劑、摻合劑、各種熱硬化性樹脂或各種熱塑性樹脂等視需要使用擠出機、捏合機或輥等充分地混合直至變得均勻，而獲得本發明之環氧樹脂組成物，將所獲得之組成物藉由熔融澆鑄成型法或者轉移成型法或射出成型法、壓縮成型法等成型，進而於其熔點以

上進行 2~10 小時加熱，藉此可獲得本發明之環氧樹脂組成物之硬化物。利用上述方法密封搭載於引線框架等之半導體元件，藉此可將本發明之環氧樹脂組成物用於半導體密封用途。

【0051】 又，本發明之環氧樹脂組成物亦可製成含有溶劑之清漆。該清漆例如可藉由如下方式獲得：於環氧樹脂、硬化劑中之至少一者含有本發明之環氧樹脂或本發明之酚樹脂之至少一者，並視需要含有熱導率為 20 W/m·K 以上之無機填充材料等其他成分而獲得混合物，將該混合物與甲苯、二甲苯、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、環戊酮、N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、N-甲基吡咯啉酮、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二丙二醇二甲醚、二丙二醇二乙醚、三乙二醇二甲醚、三乙二醇二乙醚等二醇醚類、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸甲基溶纖素、乙酸乙基溶纖素、乙酸丁基溶纖素、卡必醇乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、戊二酸二烷基酯、琥珀酸二烷基酯、己二酸二烷基酯等酯類、 γ -丁內酯等環狀酯類、石油醚、石油腦、氫化石油腦及溶劑石腦油等石油系溶劑等有機溶劑混合而獲得。溶劑之量相對於全部清漆通常為 10~95 質量%，較佳為 15~85 質量%。

【0052】 使以上述方式獲得之清漆浸滲於玻璃纖維、碳纖維、聚酯纖維、聚醯胺纖維、氧化鋁纖維及紙等纖維基材之後，藉由加熱去除溶劑，並且使本發明之環氧樹脂組成物成為半硬化狀態，藉此可獲得本發明之預浸體。再者，此處所說之所謂「半硬化狀態」，係指作為反應性之官能基的環氧基之一部分未反應而殘留之狀態。可對該預浸體進行熱壓成型而獲得硬化物。

[實施例]

【0053】 以下，利用實施例進而詳細地說明本發明，但本發明並不限定於該等實施例。於合成例、實施例、比較例中，份係指質量份。

再者，羥基當量、環氧當量、軟化點、ICI 熔融黏度係於以下之條件進行測量。

【0054】 · 羥基當量

利用 JIS K-7236 中記載之方法進行測量，單位為 g/eq.。

· 環氧當量

利用 JIS K-7236 中記載之方法進行測量，單位為 g/eq.。

· 軟化點

利用依據 JIS K-7234 之方法進行測量，單位為°C。

· ICI 熔融黏度

利用依據 JIS K 7117-2 之方法進行測量，單位為 Pa·s。

【0055】 實施例 1（酚樹脂之合成 1）

於具備攪拌機、回流冷卻管、攪拌裝置之燒瓶內，一面實施氮氣沖洗一面添加間苯二酚 330 份、丙酮 174 份，於攪拌下溶解，並升溫至 100°C。於其中滴加 98% 硫酸 88 份，結果反應液劇烈地放熱，上升至 125°C。於室溫下冷卻至 80°C 之後，繼續反應 10 小時。繼而，於燒瓶內設置 Dean-Stark，一面藉由共沸進行脫水，一面升溫至 120°C，進而進行反應 10 小時。反應結束後，使用 10% 氫氧化鈉進行中和，並添加甲基異丁基酮 1000 份，使樹脂溶解。繼而，進行水洗直至洗淨水變為中性，自所獲得之溶液，使用旋轉蒸發器於減壓下蒸餾去除甲基異丁基酮等，藉此獲得本發明之酚樹脂

(P1) 318 份。所獲得之酚樹脂 P1 之羥基當量為 170 g/eq.，軟化點為 146 °C，ICI 熔融黏度為 5.4 Pa·s，於 GPC 中，n=0 成分為 41 面積%，通式 (1) 中之 n 的平均值為 0.44，未檢測出 CH₂ 碳之峰。

【0056】 比較例 1 (酚樹脂之合成 2)

於具備攪拌機、回流冷卻管、攪拌裝置之燒瓶內，一面實施氮氣沖洗一面添加間苯二酚 330 份、丙酮 174 份，於攪拌下溶解，並升溫至 100°C。於其中滴加 98% 硫酸 88 份，結果反應液劇烈地放熱，上升至 125°C。於室溫下冷卻至 80°C 之後，繼續反應 10 小時。反應結束後，使用 10% 氫氧化鈉進行中和，並添加甲基異丁基酮 1000 份，使樹脂溶解。繼而，進行水洗直至洗淨水變為中性，自所獲得之溶液，使用旋轉蒸發器於減壓下蒸餾去除甲基異丁基酮等，藉此獲得酚樹脂 (P2) 342 份。所獲得之酚樹脂 P2 之羥基當量為 215 g/eq.，軟化點為 127°C，ICI 熔融黏度為 8.0 Pa·s，於 GPC 中，n=0 成分為 12 面積%，於 ¹³C-NMR 中，於將源自丙酮之 CH₃ 碳的峰面積設為 1 之情形時，CH₂ 碳之峰面積為 0.27。

【0057】 比較例 2 (酚樹脂之合成 3)

於具備攪拌機、回流冷卻管、攪拌裝置之燒瓶內，添加間苯二酚 300 份、丙酮 78 份、對甲苯磺酸 0.3 份，於 80°C 進行反應 2 小時。繼而，追加丙酮 78 份，於 80°C 進行反應 2 小時。繼而，利用純水進行洗淨直至洗淨水變為中性，自所獲得之溶液，使用旋轉蒸發器於減壓下去除餾出部分，獲得白色結晶之酚樹脂 (P3) 228 份。所獲得之酚樹脂 P3 之熔點為 200°C，羥基當量為 118 g/eq.。

【0058】 實施例 2 (環氧樹脂之合成 1)

於具備攪拌機、回流冷卻管、攪拌裝置之燒瓶內，一面實施氮氣沖洗一面添加本發明之酚樹脂 (P1) 210 份、表氯醇 462 份 (相對於酚樹脂為 4 莫耳當量)、甲醇 28 份，於攪拌下溶解，並升溫至 70~75°C。繼而，花費 90 分鐘分批添加薄片狀之氫氧化鈉 51.1 份之後，進而於 75°C 進行反應 75 分鐘。反應結束後，進行水洗，自油層，使用旋轉蒸發器於減壓下蒸餾去除過剩之表氯醇等溶劑類。於殘留物中添加甲基異丁基酮 532 份進行溶解，並升溫至 75°C。於攪拌下添加 30 重量%之氫氧化鈉水溶液 16.8 份、甲醇 6.3 份，進行 1 小時反應後，進行水洗直至油層之洗淨水變為中性，自所獲得之溶液，使用旋轉蒸發器於減壓下蒸餾去除甲基異丁基酮等，藉此獲得本發明之環氧樹脂 (E1) 35 份。所獲得之環氧樹脂 E1 之環氧當量為 259 g/eq，軟化點為 72°C，150°C 之 ICI 熔融黏度為 0.21 Pa·s。

【0059】 比較例 3 (環氧樹脂之合成 2)

於具備攪拌機、回流冷卻管、攪拌裝置之燒瓶內，一面實施氮氣沖洗一面添加酚樹脂 (P2) 237 份、表氯醇 953 份 (相對於酚樹脂為 9.2 莫耳當量)、甲醇 62 份，於攪拌下溶解，並升溫至 70~75°C。繼而，花費 90 分鐘分批添加薄片狀之氫氧化鈉 46.4 份之後，進而於 75°C 進行反應 75 分鐘。反應結束後，進行水洗，自油層，使用旋轉蒸發器於減壓下蒸餾去除過剩之表氯醇等溶劑類。於殘留物中添加甲基異丁基酮 570 份進行溶解，並升溫至 75°C。於攪拌下添加 30 重量%之氫氧化鈉水溶液 14.9 份、甲醇 6.8 份，進行 1 小時反應後，進行水洗直至油層之洗淨水變為中性，自所獲得之溶液，使用旋轉蒸發器於減壓下蒸餾去除甲基異丁基酮等，藉此獲得環氧樹脂 (E2) 296 份。所獲得之環氧樹脂 E2 之環氧當量為 276 g/eq，軟化點為

71°C，150°C之 ICI 熔融黏度為 0.15 Pa·s。

【0060】 比較例 4（環氧樹脂之合成 3）

於具備攪拌機、回流冷卻管、攪拌裝置之燒瓶內，一面實施氮氣沖洗一面添加酚樹脂（P3）336 份、表氯醇 1082 份（相對於酚樹脂為 4 莫耳當量）、甲醇 70 份，於攪拌下溶解，並升溫至 70~75°C。繼而，花費 90 分鐘分批添加薄片狀之氫氧化鈉 121.1 份之後，進而於 75°C 進行反應 75 分鐘。反應結束後，進行水洗，使用旋轉蒸發器於減壓下蒸餾，自油層去除過剩之表氯醇等溶劑類。於殘留物中添加甲基異丁基酮 950 份進行溶解，並升溫至 75°C。於攪拌下添加 30 重量%之氫氧化鈉水溶液 39.0 份、甲醇 11.4 份，進行 1 小時反應後，進行水洗直至油層之洗淨水變為中性，自所獲得之溶液，使用旋轉蒸發器於減壓下蒸餾去除甲基異丁基酮等，藉此獲得環氧樹脂（E3）466 份。所獲得之環氧樹脂 E3 之環氧當量為 207 g/eq.，軟化點為 79°C，150°C之 ICI 熔融黏度為 0.57 Pa·s。

【0061】 實施例 3、比較例 5、6

將表 1 之摻合物的組成欄所示之摻合物利用混合輥均勻地混合，獲得環氧樹脂組成物。將該組成物粉碎，利用壓錠機獲得錠。利用轉移成型機將所獲得之錠成形，成形為 10x4x90 mm 之試片。對該試片於 160°C 進行加熱 2 小時，進而於 180°C 進行加熱 8 小時，進行後硬化。

將該試片垂直地保持於夾板，將燃燒器之火焰調節為 19 mm 之藍色火焰，使試片之下端中央部接觸火焰之 9.5 mm 10 秒。接觸火焰後拿開燃燒器，測量燃燒持續時間。火焰滅後，立刻接觸火焰 10 秒，此後拿開燃燒器，測量燃燒持續時間。將各樣品 10 次之燃燒時間合計值一併示於表 1。

【0062】 再者，表 1 中之耐熱性（DMA）於以下之條件進行測量。

・耐熱性（DMA）

動態黏彈性測量器：TA—instruments，DMA—2980

測量溫度範圍：-30~280°C

溫速度：2°C/分鐘

T_g：將 Tan- δ 之峰點設為 T_g

【0063】 [表 1]

		實施例 3	比較例 5	比較例 6
環氧樹脂	E1	14.1		
	E2		14.6	
	E3			13.0
硬化劑	XLC	9.6	9.1	10.8
觸媒	TPP	0.3	0.3	0.3
填料	二氧化矽	117	117	117
DMA (°C)	tan δ (Max)	207	160	184
燃燒時間 (秒)		43	150	火焰未滅

【0064】 XLC：苯基芳烷基型酚樹脂（三井化學股份有限公司製造之 Milex（商品名）XLC-3L）

TPP：三苯基磷（純正化學股份有限公司製造）

填料：熔融二氧化矽填料（龍森股份有限公司製造之 MSR-2212）

【0065】 實施例 4、比較例 7

以表 2 之比率（份）摻合各種成分，並利用混合軋進行混練、錠化之後，利用轉移成形製備樹脂成形體，並於 160°C 進行加熱 2 小時，進而於 180°C 進行加熱 8 小時，獲得本發明之環氧樹脂組成物及比較用樹脂組成物之硬化物。將於以下條件下對該等硬化物之物性進行測量的結果示於表 2。

【0066】 · TMA (Thermo-Mechanical Analysis, 熱機械分析)

TMA 熱機械測量裝置：真空理工股份有限公司製造之 TM-7000

升溫速度：2°C/min.

【0067】 · 剝離強度

依據 JISK-6911

· 吸水濕性

將直徑 5 cm×厚度 4 mm 之圓盤狀試片於 100°C-浸水、85°C-85%、121°C-100%之各條件下煮沸 24 小時後的重量增加率 (%)

【0068】 · 介電性

依據 K6991, 於 1 GHz 下進行測量

【0069】 [表 2]

		實施例 4	比較例 7	
環氧樹脂	E1	261		
	E3		243	
硬化劑	PN	104	121	
觸媒	TPP	2.6	2.4	
評價試驗結果				
TMA Tg		°C	161.6	175.9
剝離強度 Cu		N/cm	12.0	11.6
吸水濕性 (%)	100°C/水	%	1.42	1.89
條件：24 hr n=4	85°C/85%	%	0.92	1.17
	121°C/100%	%	1.89	2.52
介電性	介電常數		3.13	3.19
(1 GHz)	介電損耗正切		0.025	0.026
CTE (TMA)	$\alpha 1$	ppm/°C	60.8	57.9
	$\alpha 2$	ppm/°C	187.1	175.8

【0070】 PN：酚系酚醛清漆（明和化成工業股份有限公司製造之 H

-1)

【0071】 根據表 1 之結果明確可知，相對於比較例 5、6，實施例 3 之硬化物具有高難燃性與耐熱性。進而，根據表 2 之結果，本發明之環氧樹脂與比較例 7 所示之耐熱樹脂相比，保持高耐熱性，並且低吸水性、低介電特性亦優異，因此尤其可較佳地用於電子材料用途。

【0072】 已參照特定之態樣詳細地說明本發明，但業者當瞭解，可不脫離本發明之精神與範圍而進行各種變更及修正。

再者，本申請案係基於 2013 年 11 月 19 日提出申請之日本專利申請(特願 2013-238463)及 2014 年 6 月 18 日提出申請之日本專利申請(特願 2014-125009)，並藉由引用而援用其全部。又，將所引用之全部參照作為整體併入本文中。

[產業上之可利用性]

【0073】 使用本發明之酚樹脂的環氧樹脂組成物其硬化物具有優異耐熱性與難燃性，因此對電氣／電子零件、尤其是電氣電子零件用絕緣材料、或結構用材料、接著劑、塗料等有用。

【符號說明】

無

