



(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 I728084 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：106110365

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 28 日

(51)Int. Cl. : C08G61/10 (2006.01)

C08G59/04 (2006.01)

C08G59/62 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

(30)優先權：2016/03/30 日本

2016-069444

(71)申請人：日商日鐵化學材料股份有限公司(日本)NIPPON STEEL CHEMICAL &amp; MATERIAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：廣田健 HIROTA, KEN (JP)；大村昌己 OMURA, MASAKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201144347A

JP 2006248912A

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：3 共 32 頁

(54)名稱

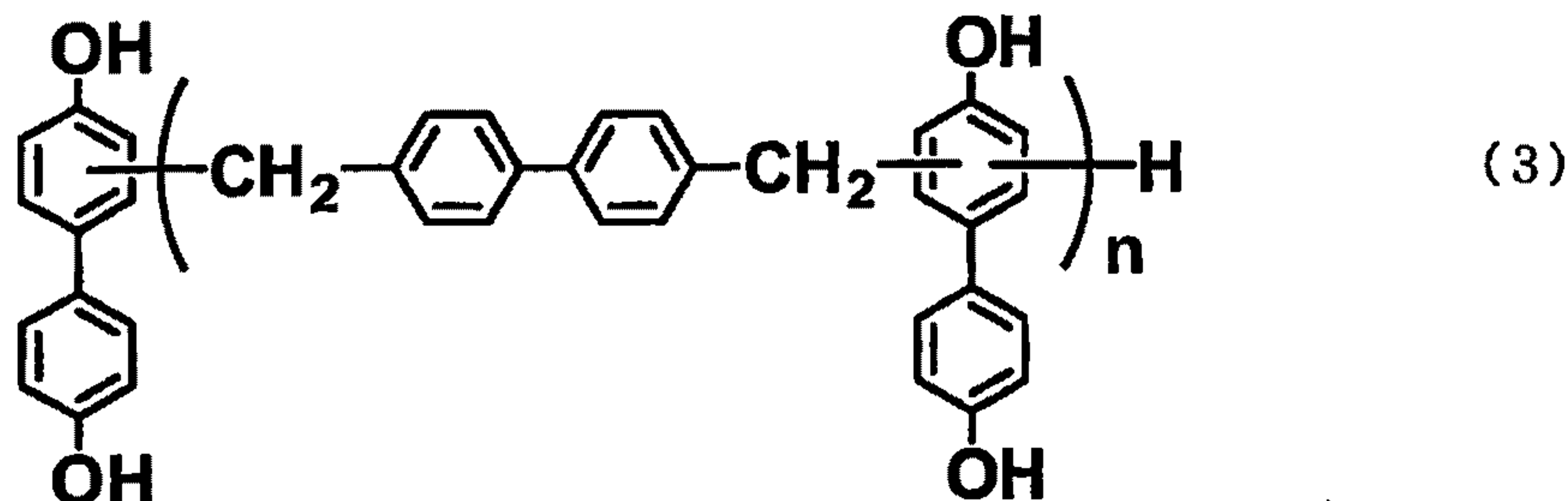
多價羥基樹脂、其之製造方法、環氧樹脂、環氧樹脂組成物及其之硬化物

(57)摘要

本發明提供可獲得於層合、成形、注模、接著等之用途中，高 Tg 性、熱分解安定性優異、萃取水氣離子之減低效果亦優異之硬化物並且可用於電氣、電子零件類之密封材料、電路基板材料、薄片材料中之環氧樹脂組成物及用以獲得其之硬化物而使用之成為環氧樹脂之原料的多價羥基樹脂。

該多價羥基樹脂之特徵係以通式(3)表示之多價羥基樹脂，且 n=0 之成分為 30%以下 15%以上，n=6 以上之高分子量成分為 30%以下，且總氣量為 1000wtppm 以下。

【化1】



(其中，n 表示 0~20 之數)。

## 發明摘要

※申請案號：106110365

※申請日：106年03月28日

※IPC分類：

【發明名稱】(中文/英文)

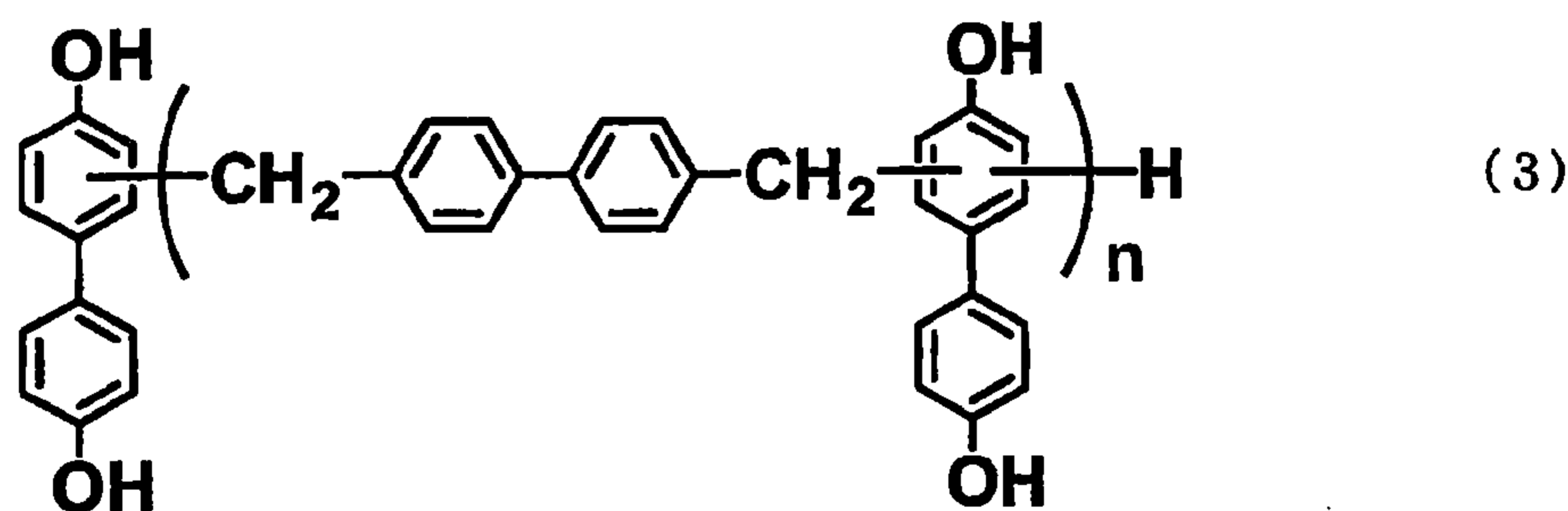
多價羥基樹脂、其之製造方法、環氧樹脂、環氧樹脂組成物及其之硬化物

【中文】

本發明提供可獲得於層合、成形、注模、接著等之用途中，高 Tg 性、熱分解安定性優異、萃取水氯離子之減低效果亦優異之硬化物並且可用於電氣·電子零件類之密封材料、電路基板材料、薄片材料中之環氧樹脂組成物及用以獲得其之硬化物而使用之成為環氧樹脂之原料的多價羥基樹脂。

該多價羥基樹脂之特徵係以通式(3)表示之多價羥基樹脂，且 n=0 之成分為 30%以下 15%以上，n=6 以上之高分子量成分為 30%以下，且總氯量為 1000wtppm 以下。

【化1】



(其中，n 表示 0~20 之數)。

【英文】

【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)

多價羥基樹脂、其之製造方法、環氧樹脂、環氧樹脂組成物及其之硬化物

## 【技術領域】

[0001] 本發明有關總氮量低的多價羥基樹脂、其之製造方法、使用其之環氧樹脂、環氧樹脂組成物及硬化物。

## 【先前技術】

[0002] 環氧樹脂雖可於工業上廣泛用途中使用，但其要求性能逐年高度化。該等中，對於近幾年進行開發之功率裝置，要求裝置之功率密度進一步提高，其結果，期望開發即使動作時之晶片表面溫度達到 250℃ 亦可耐受該溫度之密封材料。

[0003] 此等中，專利文獻 1 中揭示具有聯酚-聯苯基芳烷基構造之環氧樹脂、環氧樹脂組成物及硬化物，且顯示耐熱性、耐濕性及熱傳導性優異。

[0004] 專利文獻 2、3 中亦同樣揭示具有聯酚-聯苯基芳烷基構造之環氧樹脂組成物、環氧樹脂硬化物之製造方法及半導體裝置，並顯示獲得耐熱性、熱分解安定性優異之硬化物。

[0005] 然而，專利文獻 1~3 雖揭示原料使用含氯之化合物所得之多價羥基樹脂或環氧樹脂，但關於其氯量全然未觸及，實際上，由於多價羥基樹脂中殘留之氯量高，故於隨後環氧化所得之環氧樹脂之氯量亦高，而有硬化物之信賴性惡化之課題。且，專利文獻 3 中，由於所得環氧樹脂之熔融黏度高，故有成形步驟中之作業性低的課題，且由於必須增加  $n=0$  成分之去除步驟之操作，故工業上欠佳。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0006]

[專利文獻 1] WO2011/074517 號公報

[專利文獻 2] WO2014/065152 號公報

[專利文獻 3] WO2015/146606 號公報

## 【發明內容】

[0007] 本發明之目的係可提供可獲得具有高的耐熱性，且信賴性及成形作業性亦優異之環氧樹脂硬化物的環氧樹脂、及作為用以效率良好地獲得該環氧樹脂之原料有用之多價羥基樹脂及其製造方法。

且，本發明之另一目的係藉由使用以該多價羥基樹脂作為原料所得之環氧樹脂，而提供於功率裝置密封材等之電氣·電子零件類之密封材料、或電路基板材料、薄片材

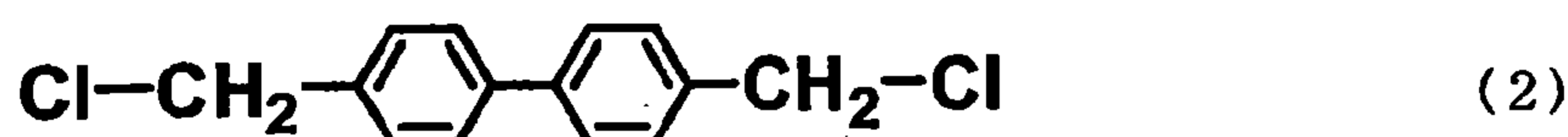
料中 useful 之環氧樹脂組成物，及提供其硬化物。

[0008] 亦即，本發明係一種多價羥基樹脂，其特徵係使以式(1)表示之 4,4'-二羥基聯苯與以式(2)表示之作為芳香族交聯劑之 4,4'-雙氯甲基聯苯反應而得之以通式(3)表示之多價羥基樹脂，且  $n=0$  成分為 30%以下 15%以上， $n=6$  以上之高分子量成分為 30%以下，且總氯量為 1000 ppm 以下，

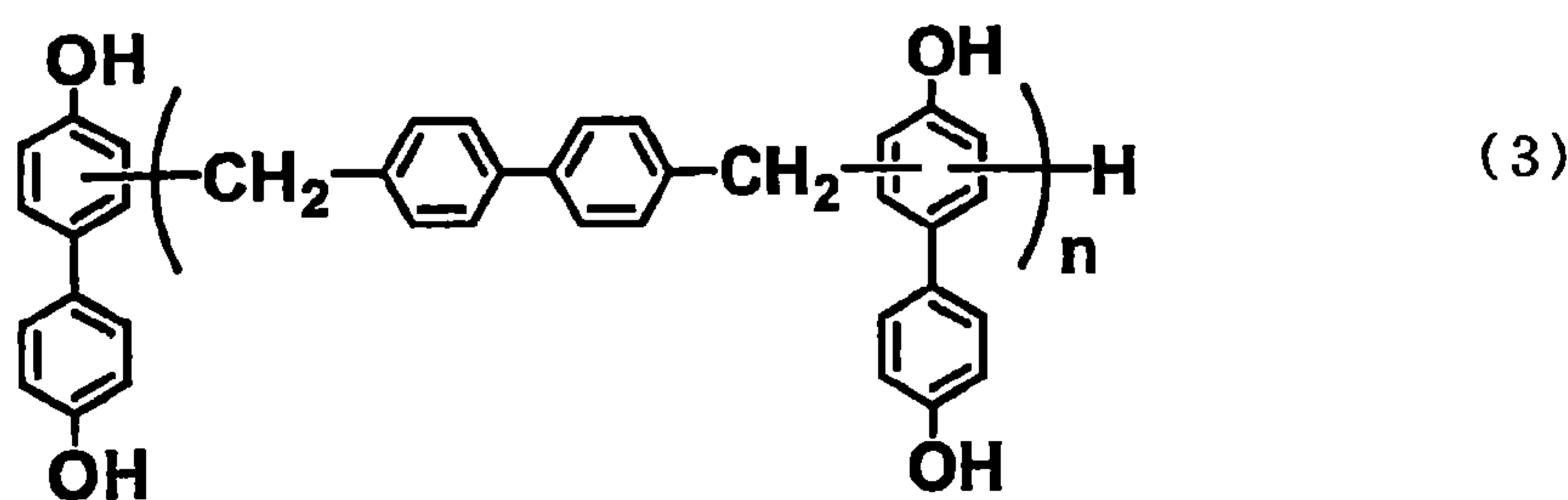
【化1】



【化2】



【化3】



其中， $n$  表示 0~20 之數。

[0009] 本發明係一種上述多價羥基樹脂之製造方法，其特徵為對於 4,4'-二羥基聯苯(1) 1 莫耳，使用芳香族交聯劑(2) 0.3~0.6 莫耳，以使固形分濃度成為 30~65wt%之方式使用溶劑進行反應。

[0010] 又，本發明係一種環氧樹脂，其特徵係使上

述多價羥基樹脂與表氯醇反應而得。

[0011] 進而，本發明係一種環氧樹脂組成物，其特徵係以上述環氧樹脂及硬化劑作為必須成分，及提供一種環氧樹脂硬化物，其特徵係使上述環氧樹脂組成物硬化者。

[0012] 依據本發明，儘管使用雙氯甲基聯苯作為原料交聯劑，仍為總氯量經減低之多價羥基樹脂，且藉由以該多價羥基樹脂作為原料與表氯醇反應，而可效率良好地製造低黏度且低氯性之優異環氧樹脂。且，藉由使調配有該環氧樹脂之環氧樹脂組成物加熱硬化，可獲得具有高T<sub>g</sub>性以外，萃取水氯離子之減低效果及成形作業性優異之硬化物，而可較好地使用於電氣・電子零件類之密封材料、高放熱薄片、高放熱基板等之電路基板材料等之用途中。

#### 【圖式簡單說明】

[0013]

圖 1 係實施例 1 所得之多價羥基樹脂 A 之 GPC 圖表。

圖 2 係比較例 1 所得之多價羥基樹脂 D 之 GPC 圖表。

圖 3 係實施例 2 所得之環氧樹脂 A 之 GPC 圖表。

#### 【實施方式】

[0014] 本發明之多價羥基樹脂係通式(3)表示之重複單位  $n$  之值不同的成分之混合物， $n=0$  之成分為 30%以下 15%以上，較好為 20%以上， $n=6$  以上之成分為 30%以下，較好為 10%以上。 $n=0$  成分大於 30%時，使用使多價羥基樹脂環氧化所得之環氧樹脂而硬化之硬化物中，產生玻璃轉移點(Tg)降低或熱分解安定性降低，小於 15%時，使多價羥基樹脂環氧化所得之環氧樹脂熔融黏度變高。另一方面， $n=6$  以上之成分大於 30%時，使多價羥基樹脂環氧化所得之環氧樹脂之製造階段中由於大量生成凝膠化物，故有樹脂收率降低之傾向，進而所得之環氧樹脂之高分子量體成分增加，故會使環氧樹脂之熔融黏度變高。 $n$  為 0~20 之數，但較好平均值(數平均)為 1.0~5.0。又，本發明之多價羥基樹脂雖主成分為式(3)表示之樹脂，但亦可作為反應上不可避免生成之副成分微量存在多分支之多價羥基樹脂或於末端具有氯或羥基者。

[0015] 且，本發明之多價羥基樹脂於樹脂中含有之總氯量為 1000wtppm 以下，較好為 500ppm 以下，更好為 350ppm 以下。總氯量多於其時，使用使本發明之多價羥基樹脂環氧化所得之環氧樹脂而硬化之硬化物中，無法期待萃取水氯離子之減低效果，且有使玻璃轉移點(Tg)降低或熱分解安定性降低之傾向。又，本發明中所謂總氯係表示樹脂中含有之氯分子之重量比例，係藉由以下方法測定。亦即，將試料 1.0g 溶解於丁基卡必醇 25ml 後，添加 1N-KOH 丙二醇溶液 25ml，於 230°C 以上加熱回流 10 分

鐘後，冷卻至室溫，進而添加 80%丙酮水 100ml，以 0.002N-AgNO<sub>3</sub> 水溶液進行電位差滴定所得之值。

[0016] 本發明之多價羥基樹脂係藉由使 4,4'-二羥基聯苯與芳香族交聯劑反應而得。作為芳香族交聯劑，基於 4,4'-二羥基聯苯之反應性之觀點，4,4'-雙氯甲基聯苯為必須。但，亦可併用作為其他芳香族交聯劑之 4,4'-雙羥基甲基聯苯、4,4'-雙溴甲基聯苯、4,4'-雙甲氧基甲基聯苯、4,4'-雙乙氧基甲基聯苯，但其於交聯劑全體中之調配量為 50wt%以下，較好為 30wt%以下。

[0017] 作為二官能酚性化合物的 4,4'-二羥基聯苯與作為芳香族交聯劑之 4,4'-雙氯甲基聯苯之反應中，使用對於芳香族交聯劑過剩量之 4,4'-二羥基聯苯。亦即，芳香族交聯劑之使用量對於 4,4'-二羥基聯苯 1 莫耳為 0.3~0.6 莫耳，較好為 0.4~0.5 莫耳。芳香族交聯劑之使用量多於 0.6 莫耳時，所得之多價羥基樹脂中之高分子量體形成較多，故使該多價羥基樹脂環氧化所得之環氧樹脂之製造階段中由於大量生成凝膠化物，故有樹脂收率降低之傾向，進而所得之環氧樹脂之高分子量體成分增加，故會使環氧樹脂之熔融黏度變高。另一方面，芳香族交聯劑之使用量少於 0.4 莫耳時，由於  $n=0$  成分變多，故使用使該多價羥基樹脂環氧化所得之環氧樹脂之硬化物無法展現充分高的 Tg 性。

[0018] 該反應首先在無觸媒、或在無機酸、有機酸等之酸觸媒存在下進行。有時產生氯甲基與 OH 基反應而

生成醚鍵等之副反應，為了抑制其故在酸性條件進行。即使無觸媒，由於因氯甲基對芳香族環之置換反應而副生氯化氫而成為酸性條件，故酸觸媒並非必須，反而有汙染反應物之虞，但若存在酸觸媒則可自初期即產生期望之反應。作為此種酸觸媒舉例為例如鹽酸、硫酸、磷酸等之礦酸，或甲酸、草酸、三氟乙酸、對-甲苯磺酸等之有機酸，或氯化鋅、氯化鋁、氯化鐵、三氟化硼等之路易士酸，或活性白土、氧化矽-氧化鋁、沸石等之固體酸等。

[0019] 該反應可在溫度 10~250℃，較好 100~180℃ 進行 1~30 小時，較好 3~24 小時。反應溫度為 100℃ 以下時，4,4'-雙氯甲基聯苯與 4,4'-二羥基聯苯之反應性缺乏而反應耗費時間，而且 4,4'-二羥基聯苯析出，使 4,4'-雙氯甲基聯苯與 4,4'-二羥基聯苯之莫耳比偏離，會生成較多高分子量體。另一方面反應溫度為 180℃ 以上時，有樹脂分解之虞。且，反應時間為 3 小時以下時，會殘存未反應之 4,4'-雙氯甲基聯苯，反應時間為 24 小時以上時，生產性惡化。

[0020] 本反應中之固形分濃度宜使用溶劑而成為 30~65%，較好成為 45%~57%。固形分濃度稀於 30% 時，4,4'-雙氯甲基聯苯與 4,4'-二羥基聯苯之反應性缺乏而使反應耗費時間，且由於易殘留未反應之 4,4'-雙氯甲基聯苯，故有所得多價羥基樹脂之總氯量易變高之傾向。另一方面，濃於 65% 時，4,4'-二羥基聯苯大量析出，使 4,4'-雙氯甲基聯苯與 4,4'-二羥基聯苯之莫耳比大為偏離，故

高分子量體之比例會增加。此處所謂固形分濃度係用以製造多價羥基樹脂所使用之全部原料中除了溶劑及觸媒以外之固形分的濃度。

[0021] 作為本反應使用之溶劑宜為例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇、甲基溶纖素、乙基溶纖素、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚(triglyme)等之醇類，或苯、甲苯、氯苯、二氯苯等之芳香族化合物，該等中特佳為乙基溶纖素、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚。且，基於環氧化步驟中之生產性之觀點，特佳為二乙二醇二甲醚。反應結束後，所得之多價羥基樹脂亦可藉由減壓餾除、水洗或於弱溶劑中再沉澱等之方法而去除溶劑，但亦可殘留溶劑直接作為環氧化反應之原料。

[0022] 其次，本發明於無觸媒或在酸觸媒存在下之反應結束後，亦可添加氫氧化鈉、氫氧化鉀等之鹼金屬氫氧化物進行反應。藉由該步驟，由於可使未反應氯甲基反應，故可大為減低多價羥基樹脂中之總氯量。且過量之鹼金屬氫氧化物亦可不去除，而直接利用作為多價羥基樹脂環氧化時之鹼觸媒。

[0023] 該反應中，反應溫度為 10~200℃，較好為 80~150℃，反應時間宜為 1~10 小時，較好為 1~5 小時。

[0024] 本發明之環氧樹脂可藉由上述多價羥基樹脂與表氯醇反應而製造。該反應可以與通常之環氧化反應同樣進行。舉例為例如將多價羥基樹脂溶解於過量之表氯醇後，在氫氧化鈉、氫氧化鉀等之鹼金屬氫氧化物存在下，

於 50~150°C，較好 60~120°C 反應 1~10 小時之方法。此時，鹼金屬氫氧化物之使用量對於多價羥基化合物中之羥基 1 莫耳為 0.8~1.2 莫耳，較好為 0.9~1.1 莫耳。且表氯醇雖對於多價羥基樹脂中之羥基過量使用，但通常對於多價羥基化合物中之羥基 1 莫耳為 1.5~15 莫耳，較好為 2~8 莫耳。反應結束後，餾除過量表氯醇，將殘留物溶解於甲苯、甲基異丁基酮等之溶劑，經過濾、水洗而去除無機鹽，接著餾除溶劑，而獲得環氧樹脂。

且，環氧化時，生成之環氧化合物之環氧基開環、縮合，少量副生寡聚合化之環氧化合物時，該環氧化合物即使存在亦無妨。

[0025] 本發明之環氧樹脂之純度，尤其是總氯量，基於提高所應用之電子零件之性能之觀點，較少較好。尤其本發明中，使用由總氯量被減低之多價羥基樹脂衍生之環氧樹脂所得之硬化物中，可為高  $T_g$ ，提高熱分解安定性、熱傳導性，並減低萃取氯離子。該環氧樹脂之總氯量之範圍較好為 2000ppm 以下，又更好為 1500ppm 以下，水解性氯之範圍較好為 500ppm 以下，更好為 400ppm 以下。

[0026] 又，該環氧樹脂之熔融黏度，基於經混合處理之環氧樹脂組成物之均一性之觀點，於 150°C 下為 0.55Pa·s 以下，較好為 0.40Pa·s 以下，更好為 0.3Pa·s 以下。熔融黏度高於其時，混合處理後之環氧樹脂組成物產生不均一部分，而有硬化性或耐熱性等之物性降低之傾

向。

[0027] 本發明之環氧樹脂由於與軟化點同時亦顯示熔點，故為  $n$  數不同之成分的混合物，且為結晶性環氧樹脂。又，該環氧樹脂之軟化點或熔點，可藉由改變環氧樹脂原料的多價羥基樹脂合成時之聯酚類與交聯劑之莫耳比而容易地調整，但基於抑制環氧樹脂組成物之混合處理時之高熔點成分之溶解殘留所致之物性降低之觀點時，其軟化點或熔點較好為  $135^{\circ}\text{C}$  以下，更好為  $130^{\circ}\text{C}$  以下。軟化點或熔點高於其時，有硬化性或耐熱性等之物性降低之傾向。且，為了減低軟化點或熔點，必須使熔點高的  $n=0$  成分減少，但通常若以減少  $n=0$  成分之方式變更聯酚類與交聯劑之莫耳比，則由於分子量增加，而有軟化點或熔點增加之傾向。相對地，本發明之環氧樹脂由於  $n=0$  成分少，而且  $n=6$  以上之高分子量成分之含量低，故可抑制軟化點或黏度增加，而抑制自使用其之環氧樹脂組成物所得之硬化物之硬化性或耐熱性等之物性降低。亦即，本發明之多價羥基樹脂與表氯醇反應而得之環氧樹脂，於環氧化反應中，由於有樹脂中之羥基彼此鍵結之情況，故有高分子量體些許增加之傾向，但大致事先反映了作為原料的多價羥基樹脂之分子量分佈，而使  $n=0$  成分為 35% 以下， $n=6$  以上之成分為 30% 以下。惟，原料的多價羥基樹脂之高分子量體過多時，因上述反應而高分子量化之樹脂成為凝膠化物而被去除至系統外，故高分子量體之峰值比例減少，成為  $n=0$  成分增加之傾向。又，環氧樹脂中，重複單位  $n$  亦

為 0~20 之數，作為平均值(數平均)時亦為 1.0~5.0 左右。

[0028] 本發明之環氧樹脂組成物係以上述本發明之環氧樹脂及硬化劑作為必須成分。有利地是以該等及無機填充材作為必須成分。

[0029] 作為本發明之環氧樹脂組成物中調配之硬化劑，於半導體密封材等之要求高電氣絕緣性之領域中，較好使用多價酚類作為硬化劑。以下，顯示硬化劑之具體例。

[0030] 作為多價酚類舉例為例如雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、萸雙酚、氫醌、間苯二酚、兒茶酚、聯酚類、萘二酚類等之 2 價酚類，進而為以參-(4-羥基苯基)甲烷、1,1,2,2-肆(4-羥基苯基)乙烷、酚酚醛清漆、鄰-甲酚酚醛清漆、萘酚酚醛清漆、二環戊二烯型酚樹脂、酚芳烷基樹脂等為代表之 3 價以上之酚類，進而為酚類、萘酚類或雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、萸雙酚、4,4'-聯酚、2,2'-聯酚、氫醌、間苯二酚、兒茶酚、萘二酚類等之 2 價酚類與甲醛、乙醛、苯甲醛、對-羥基苯甲醛、對-二甲苯二醇、對-二甲苯二醇二甲醚、二乙烯基苯、二異丙烯基苯、二甲氧基甲基聯苯類、二乙烯基聯苯、二異丙烯基聯苯類等之交聯劑反應而合成之多價酚性化合物、由酚類與雙氯甲基聯苯等所得之聯苯芳烷基型酚樹脂、由萘酚類與對二甲苯二氯化物等合成之萘酚芳烷基樹脂類等。

[0031] 且，亦可使用其他硬化劑成分，可使用例如二氰基二醯胺、酸酐類、芳香族及脂肪族胺類等。本發明

之環氧樹脂組成物中，可使用該等硬化劑之 1 種或混合 2 種以上使用。

[0032] 硬化劑之調配量係考慮環氧樹脂中之環氧基與硬化劑之官能基(多價酚類時為羥基)之當量平衡而調配。環氧樹脂及硬化劑之當量比，對於環氧基 1 當量，硬化劑官能基通常為 0.2 至 5.0 之範圍，較好為 0.5 至 2.0 之範圍，更好為 0.8~1.5 之範圍。大於其或小於其，均會使環氧樹脂組成物之硬化性降低，且使硬化物之耐熱性、力學強度等降低。

[0033] 又，該環氧樹脂組成物中，作為環氧樹脂成分，亦可調配藉由使用本發明之多價羥基樹脂而獲得之環氧樹脂以外之他種環氧樹脂。作為該情況之他種環氧樹脂，所有於分子中具有 2 個以上環氧基之通常環氧樹脂均可使用。若舉例則有雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、萸雙酚、4,4'-聯酚、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二羥基聯苯、間苯二酚、萘二酚類等之 2 價酚類之環氧化物、參-(4-羥基苯基)甲烷、1,1,2,2-肆(4-羥基苯基)乙烷、酚酚醛清漆、鄰-甲酚酚醛清漆等為之 3 價以上之酚類之環氧化物、由二環戊二烯與酚類所得之共縮合樹脂之環氧化物、由甲酚類與甲醛與烷氧基取代之萘類所得之共縮合樹脂之環氧化物、由酚類與對二甲苯二氯化物等所得之酚芳烷基樹脂之環氧化物、由酚類與雙氯甲基聯苯等所得之聯苯芳烷基型酚樹脂之環氧化物、由萘酚類與對二甲苯二氯化物等合成之萘酚芳烷基樹脂類之環氧化物等。該等環氧樹脂可使用 1 種或

混合 2 種以上使用。而且，環氧樹脂全體中之本發明之環氧樹脂的調配量，宜為 5~100wt%，較好為 60~100wt% 之範圍，他種環氧樹脂之調配量較好為 0~40wt% 之範圍。

[0034] 進而，基於減低硬化物的應力之目的，環氧樹脂組成物中亦可含有交聯彈性體。調配交聯彈性體時，可使硬化物之熱衝擊測試中之封裝龜裂發生顯著減少。

[0035] 交聯彈性體之含量，對於環氧樹脂 100 重量份，宜為 3~30 重量份之範圍，較好為 5~20 重量份，更好為 5~15 重量份。少於其時，無法充分發揮硬化物之應力減低效果。且相反地大於其時，硬化物之  $T_g$  變低並且流動性降低而有成形加工性劣化之傾向。

[0036] 作為交聯彈性體，可使用習知者，但基於提高環氧樹脂之相溶性之觀點，較好使用苯乙烯系橡膠、丙烯酸系橡膠。

[0037] 調配無機填充材作為必須成分時，作為無機填充材舉例為例如球狀或破碎狀熔融氧化矽、結晶氧化矽等之氧化矽粉末、氧化鋁粉末、玻璃粉末、或雲母、滑石、碳酸鈣、氧化鋁、水合氧化鋁等，使用於半導體封裝材時之較佳調配量，於組成物中為 70 重量%以上，更好為 80 重量%以上。無機填充材之形狀並未限制，可使用球狀、破碎狀、扁平狀、纖維狀等，其粒徑或長徑較好為 1~1000 $\mu\text{m}$  之範圍。成為預浸片時之纖維狀基材之纖維長度較好為 10mm 以上，其中調配之無機填充材之量較好為 10~70 重量%之範圍。

[0038] 本發明之環氧樹脂組成物中，除上述必須成分以外，可添加其他添加劑。

[0039] 本發明之環氧樹脂組成物中，亦可適當調配聚酯、聚醯胺、聚醯亞胺、聚醚、聚胺基甲酸酯、石油樹脂、萘樹脂、萘·香豆酮樹脂、苯氧樹脂等之寡聚物或高分子化合物作為其他改質劑等。添加量通常對於環氧樹脂100重量份，為2~30重量份之範圍。

[0040] 又，本發明之環氧樹脂組成物中，可調配顏料、難燃劑、搖變性賦予劑、偶合劑、流動性提高劑等之添加劑。

[0041] 作為顏料有有機系或無機系之體質顏料、鱗片狀顏料等。作為搖變性賦予劑，可舉例矽系、蓖麻油系、脂肪族醯胺蠟、氧化聚乙烯蠟、有機膨潤土系等。

[0042] 本發明之環氧樹脂組成物中，可根據需要使用硬化促進劑。若舉例則有胺類、咪唑類、有機磷類、路易士酸類，具體而言，有1,8-二氮雜雙環(5,4,0)十一碳烯-7、三仲乙二胺、苄基二甲基胺、三乙醇胺、二甲胺基乙醇、參(二甲胺基甲基)乙醇等之三級胺、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-十五烷基咪唑等之咪唑類、三丁基磷、甲基二苯基磷、三苯基磷、二苯基磷、苯基磷等之有機磷類、四苯基鏷·四苯基硼酸鹽、四苯基鏷·乙基三苯基硼酸鹽、四丁基鏷·四丁基硼酸鹽等之四取代鏷·四取代硼酸鹽、2-乙基-4-甲基咪唑·四苯基硼酸鹽、N-甲基嗎啉·四苯基硼酸鹽等之四

苯基硼酸鹽等。作為添加量通常對於環氧樹脂 100 重量份為 0.2~5 重量份之範圍。

[0043] 進而根據需要，於本發明之樹脂組成物中，可使用巴西棕櫚蠟、OP 蠟等之脫模劑， $\gamma$ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷等之偶合劑，碳黑等之著色劑，三氧化錒等之難燃劑，硬脂酸鈣等之滑劑等。

[0044] 本發明之環氧樹脂組成物可作為一部分或全部溶解於有機溶劑之清漆狀態(稱為清漆)有利地使用。含有無機填充材等之溶劑不溶分時，並無必要使其溶解，可設為懸浮狀態，期望儘可能為均一溶液。樹脂組成物中之環氧樹脂期望全部溶解，但由本發明之製法所得之環氧樹脂之溶解性優異，於保存狀態下，不易析出固形分。清漆中之環氧樹脂之一部分成為固形物而分離時，成為其硬化物特性差者。

[0045] 本發明之環氧樹脂組成物有利地是作成使樹脂分溶解於溶劑之狀態的組成物(清漆)後，含浸於玻璃布、芳醯胺不織布、液晶聚合物系之聚酯不織布等之纖維狀的基材後，進行去除溶劑，可成為使環氧樹脂組成物與纖維狀基材複合化之預浸片。且，依據情況可藉由將上述清漆塗佈於銅箔、不鏽鋼箔、聚醯亞胺薄膜、聚酯薄膜等之薄片狀物上作成層合物。又，可藉由層合複數片上述預浸片，亦可藉由層合預浸片與上述薄片狀物，而成為層合物。

[0046] 本發明之環氧樹脂組成物若加熱硬化，則可

成為環氧樹脂硬化物，該硬化物成為低吸濕性、高耐熱性、密著性、難燃性等方面優異者。該硬化物可藉由注模、壓縮成形、轉模成形等之方法將環氧樹脂組成物成形加工而獲得。此時之溫度通常為 120~220℃ 之範圍。

#### [實施例]

[0047] 多價羥基樹脂、環氧樹脂、環氧樹脂組成物及硬化物之試驗條件如下所示。

##### 1)羥基(OH)當量

使用電位差滴定裝置，使用 1,4-二噁烷為溶劑，以 1.5mol/L 乙醯氯進行乙醯化，以水使過量之乙醯氯分解，並使用 0.5mol/L-氫氧化鉀滴定。

#### [0048]

##### 2)環氧當量

使用電位差滴定裝置，使用氯仿作為溶劑，添加溴化四乙銨乙酸溶液，以電位差滴定裝置使用 0.1mol/L 過氯酸-乙酸溶液進行測定。

#### [0049]

##### 3)軟化點

使用自動軟化點裝置(明峰公司製，ASP-M4SP)，依據 JIS-K-2207 以環球法測定。

#### [0050]

##### 3)熔點

使用示差掃描熱量分析裝置(SII Nanotechnology 股份

有限公司製 DSC7000X)，以升溫速度 5°C /分鐘測定而得之峰值溫度作為熔點。

[0051]

4) 熔融黏度

使用 BROOKFIELD 製，CAP2000H 型旋轉黏度計，於 150°C 測定。

[0052]

5) 總氮

將試料 1.0g 溶解於丁基卡必醇 25ml 後，添加 1N-KOH 丙二醇溶液 25ml，於 230°C 以上加熱回流 10 分鐘後，冷卻至室溫，進而添加 80% 丙酮水 100ml，以 0.002N-AgNO<sub>3</sub> 水溶液進行電位差滴定而測定。

[0053]

6) 水解性氮

將試料 0.5g 溶解於二噁烷 30ml 後，添加 1N-KOH 甲醇溶液 5ml，於 100°C 煮沸回流 30 分鐘後，冷卻至室溫，進而添加 80% 丙酮水 100ml，以 0.002N-AgNO<sub>3</sub> 水溶液進行電位差滴定而測定。

[0054]

7) 玻璃轉移點 (T<sub>g</sub>)

利用熱機械測定裝置 (SII Nanotechnology 股份有限公司製 EXSTAR6000TMA)，以升溫速度 10°C /分鐘之條件求出 T<sub>g</sub>。

[0055]

### 8) 萃取氯離子

於耐壓容器中秤量環氧樹脂硬化物 2g 與離子交換純水 50g 後，進行加熱萃取，使用離子層析儀，求出萃取水中之氯離子濃度，算出環氧樹脂硬化物之萃取氯離子濃度。

[0056]

### 9) 樹脂之分子量分佈

使用 GPC 測定裝置(TOSOH 製，HLC-8220 GPC)，管柱使用 TSK 防護管柱一根(TOSOH 製)、TSKgel 2000H XL(TOSOH 製) 1 根、TSKgel 3000H XL(TOSOH 製) 1 根、TSKgel 4000H XL(TOSOH 製) 1 根，檢測器為 RI，溶劑為四氫呋喃，流量 1.0ml/min，管柱溫度 40℃，進行測定。

[0057] 以下基於實施例及比較例，具體說明本發明。

[0058]

#### 實施例 1

於 1000ml 之 4 頸燒瓶中，饋入 4,4'-二羥基聯苯 77.5g(0.4 莫耳)、二乙二醇二甲醚 119.3g、4,4'-雙氯甲基聯苯 41.8g(0.16 莫耳)，於氮氣流下邊攪拌邊升溫至 160℃ 反應 20 小時。接著，添加 48% 氫氧化鉀溶液 2.8g，於 130℃ 反應 3 小時。該反應中，反應莫耳比為 0.40，固形分濃度為 50%。

反應後，滴下於大量純水中藉由再沉澱而回收，獲得

淺黃色樹脂 104g。所得樹脂之 OH 當量 129g/eq。所得樹脂藉由 GPC 測定求得之通式(1)中  $n=0$  成分為 28.9%， $n=6$  以上之成分為 14.1%。且，總氯為 220 ppm。

[0059]

#### 實施例 2

於實施例 1 所得之樹脂 104g 中饋入表氯醇 449g 並溶解。接著，減壓下於 65°C 以 3 小時滴下 49% 氫氧化鈉水溶液 65.8g。該滴下中以分離槽分離回流餾出之水與表氯醇，使表氯醇返回反應容器中，將水排出系統外而反應。反應結束後，餾除表氯醇，溶解於甲苯中。隨後，藉由水洗去除鹽，餾除甲苯，獲得環氧樹脂 143g(環氧樹脂 A)。所得樹脂之環氧當量為 197g/eq，軟化點為 126°C，於 150°C 之熔融黏度為 0.27 Pa·s，總氯為 1020ppm，水解性氯為 270ppm。

[0060]

#### 實施例 3

於 1000ml 之 4 頸燒瓶中，饋入 4,4'-二羥基聯苯 77.5g(0.4 莫耳)、二乙二醇二甲醚 129.8g、4,4'-雙氯甲基聯苯 52.3g(0.2 莫耳)，於氮氣流下邊攪拌邊升溫至 160°C 反應 20 小時。接著，添加 48% 氫氧化鉀溶液 2.8g，於 130°C 反應 3 小時。該反應中，反應莫耳比為 0.50，固形分濃度為 50%。

反應後，滴下於大量純水中藉由再沉澱而回收，獲得淺黃色樹脂 110g。所得樹脂之 OH 當量 138g/eq。所得樹

脂藉由 GPC 測定求得之通式(1)中  $n=0$  成分為 21.4%， $n=6$  以上之成分為 25.6%。且，總氯為 310 ppm。

[0061]

#### 實施例 4

於實施例 3 所得之樹脂 110g 中饋入表氯醇 447g 並溶解。接著，減壓下於 65°C 以 3 小時滴下 49% 氫氧化鈉水溶液 65.5g。該滴下中以分離槽分離回流餾出之水與表氯醇，使表氯醇返回反應容器中，將水排出系統外而反應。反應結束後，餾除表氯醇，溶解於甲苯中。隨後，藉由水洗去除鹽，餾除甲苯，獲得環氧樹脂 111g(環氧樹脂 B)。所得樹脂之環氧當量為 208g/eq，軟化點為 117°C，於 150°C 之熔融黏度為 0.33 Pa·s，總氯為 1240ppm，水解性氯為 260ppm。

[0062]

#### 實施例 5

於 1000ml 之 4 頸燒瓶中，饋入 4,4'-二羥基聯苯 77.5g(0.4 莫耳)、二乙二醇二甲醚 90.0g、4,4'-雙氯甲基聯苯 41.8g(0.16 莫耳)，於氮氣流下邊攪拌邊升溫至 160°C 反應 20 小時。接著，添加 48% 氫氧化鉀溶液 2.8g，於 130°C 反應 3 小時。該反應中，反應莫耳比為 0.40，固形分濃度為 57%。

反應後，滴下於大量純水中藉由再沉澱而回收，獲得淺黃色樹脂 104g。所得樹脂之 OH 當量 129g/eq。所得樹脂藉由 GPC 測定求得之通式(1)中  $n=0$  成分為 29.9%， $n=6$

以上之成分為 22.2%。且，總氯為 150 ppm。

[0063]

#### 實施例 6

於實施例 5 所得之樹脂 104g 中饋入表氯醇 449g 並溶解。接著，減壓下於 65°C 以 3 小時滴下 49% 氫氧化鈉水溶液 65.8g。該滴下中以分離槽分離回流餾出之水與表氯醇，使表氯醇返回反應容器中，將水排出系統外而反應。反應結束後，餾除表氯醇，溶解於甲苯中。隨後，藉由水洗去除鹽，餾除甲苯，獲得環氧樹脂 110g(環氧樹脂 C)。所得樹脂之環氧當量為 196g/eq，軟化點為 131°C，於 150°C 之熔融黏度為 0.13 Pa·s，總氯為 1110ppm，水解性氯為 290ppm。

[0064]

#### 比較例 1

於 1000ml 之 4 頸燒瓶中，饋入 4,4'-二羥基聯苯 77.5g(0.4 莫耳)、二乙二醇二甲醚 97.9g、4,4'-雙氯甲基聯苯 52.3g(0.2 莫耳)，於氮氣流下邊攪拌邊升溫至 160°C 反應 10 小時。隨後未添加氫氧化鉀溶液。該反應中，反應莫耳比為 0.50，固形分濃度為 57%。

反應後，滴下於大量純水中藉由再沉澱而回收，獲得淺黃色樹脂 110g。所得樹脂之 OH 當量 138g/eq。所得樹脂藉由 GPC 測定求得之通式(1)中 n=0 成分為 21.7%，n=6 以上之成分為 35.0%。且，總氯為 3000ppm。

[0065]

## 比較例 2

於比較例 1 所得之樹脂 110g 中饋入表氯醇 447g 並溶解。接著，減壓下於 65°C 以 3 小時滴下 49% 氫氧化鈉水溶液 65.5g。該滴下中以分離槽分離回流餾出之水與表氯醇，使表氯醇返回反應容器中，將水排出系統外而反應。反應結束後，餾除表氯醇，溶解於甲苯中。隨後，藉由水洗去除鹽，餾除甲苯，獲得環氧樹脂 95g(環氧樹脂 D)。所得樹脂之環氧當量為 198g/eq，軟化點為 125°C，於 150°C 之熔融黏度為 0.71 Pa·s，總氯為 2180ppm，水解性氯為 790ppm。

[0066]

## 比較例 3

於 2000ml 之 4 頸燒瓶中，饋入 4,4'-二羥基聯苯 186.0g(1.0 莫耳)、二乙二醇二甲醚 860g、4,4'-雙氯甲基聯苯 75.3g(0.3 莫耳)，於氮氣流下邊攪拌邊升溫至 160°C 反應 10 小時。隨後未添加氫氧化鉀溶液。該反應中，反應莫耳比為 0.30，固形分濃度為 23%。

反應後，滴下於大量純水中藉由再沉澱而回收，獲得淺黃色樹脂 220g。所得樹脂之 OH 當量 131g/eq。所得樹脂藉由 GPC 測定求得之通式(1)中 n=0 成分為 39.3%，n=6 以上之成分為 7.6%。且，總氯為 6080 ppm。

[0067]

## 比較例 4

於比較例 3 所得之樹脂 120g 中饋入表氯醇 509g 並溶

解。接著，減壓下於 65°C 以 4 小時滴下 49% 氫氧化鈉水溶液 76.5g。該滴下中以分離槽分離回流餾出之水與表氯醇，使表氯醇返回反應容器中，將水排出系統外而反應。反應結束後，餾除表氯醇，溶解於甲苯中。隨後，藉由水洗去除鹽，餾除甲苯，獲得環氧樹脂 148g(環氧樹脂 E)。所得樹脂之環氧當量為 184g/eq，軟化點為 139°C，於 150°C 之熔融黏度為 0.05 Pa·s，總氯為 2960ppm，水解性氯為 1400ppm。

[0068] 實施例 1、3、5 所得之多價羥基樹脂及比較例 1 所得之多價羥基樹脂之樹脂特性示於表 1。

[0069] 實施例 2、4、6 所得之環氧樹脂 A~C 及比較例 2 所得之環氧樹脂 D 之樹脂特性示於表 2。

[0070]

實施例 7~9

將上述實施例 2、4、6 所得之環氧樹脂 A~C、硬化劑及硬化促進劑以表 3 所示之調配比例混練，調製環氧樹脂組成物。表中之數值表示調配中之重量份。

[0071]

比較例 5、6

將上述比較例 2、4 所得之環氧樹脂 D、硬化劑及硬化促進劑以表 3 所示之調配比例混練，調製環氧樹脂組成物。表中之數值表示調配中之重量份。

[0072] 其他使用之成分示於以下。

· 硬化劑：三酚甲烷型多價羥基樹脂(TPM-100(群榮

化學工業股份有限公司製)，OH 當量 97.5g/eq，軟化點 105℃)

· 硬化促進劑：2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑(製品名：2PHZ-PW，四國化成股份有限公司製)

[0073] 使用該等環氧樹脂組成物於 175℃ 進行成形，進而於 200℃ 進行後烘烤 5 小時，獲得硬化物試驗片後，供於物性測定。結果示於表 3。

[0074]

[表1]

	實施例1	實施例3	實施例5	比較例1	比較例3
n=0 (%)	28.9	21.4	29.9	21.7	39.3
n=6以上 (%)	14.1	25.6	22.2	35.0	7.6
總氯 (ppm)	220	310	150	3000	6080

[0075]

[表2]

	實施例 2 (環氧樹脂A)	實施例 4 (環氧樹脂B)	實施例 6 (環氧樹脂C)	比較例 2 (環氧樹脂D)	比較例 4 (環氧樹脂E)
熔融黏度 (Pa · s)	0. 27	0. 33	0. 13	0. 71	0. 05
總氯(ppm)	1 020	1 240	1 110	2 180	2 960
水解性氯 (ppm)	270	260	290	790	1 400
環氧當量 (g/eq)	197	208	196	198	184
軟化點(°C)	126	117	131	125	139
熔點(°C)	129	121	133	124	140
收率(%)	96	72	74	61	86

[0076]

[表3]

	實施例 7	實施例 8	實施例 9	比較例 5	比較例 6
環氧樹脂 A	10. 0				
環氧樹脂 B		10. 0			
環氧樹脂 C			10. 0		
環氧樹脂 D				10. 0	
環氧樹脂 E					10. 0
硬化劑	5. 0	4. 7	5. 0	5. 0	5. 3
硬化促進劑	0. 15	0. 15	0. 15	0. 15	0. 15
萃取氯離子(ppm)	20	21	20	58	67
T <sub>g</sub> (°C)	238	240	235	242	201

[產業上之可利用性]

[0077] 依據本發明，可效率良好地製造低黏度且低氯性優異之環氧樹脂，因此藉由使調配該環氧樹脂之環氧樹脂組成物加熱硬化，可獲得具有高 T<sub>g</sub> 性，且萃取水氯

離子之減低效果及成形作業性優異之硬化物，而可較好地使用於電氣·電子零件類之密封材料、高放熱薄片、高放熱基板等之電路基板材料等之用途。尤其作為要求性能近幾年逐年高度化之功率裝置用密封材料而有用。

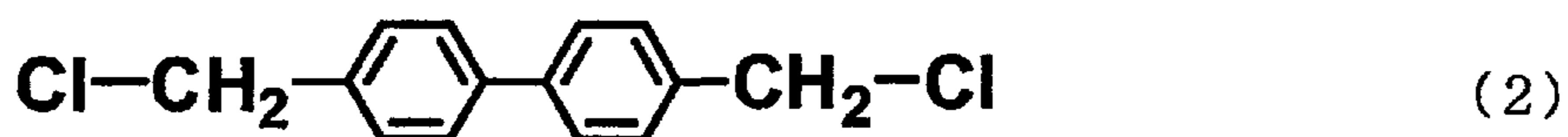
## 申請專利範圍

1. 一種多價羥基樹脂，其特徵係使以式(1)表示之 4,4'-二羥基聯苯與以式(2)表示之作為芳香族交聯劑之 4,4'-雙氯甲基聯苯反應而得之以通式(3)表示之多價羥基樹脂，且以凝膠滲透層析法測定之面積%計， $n=0$  成分為 30%以下、15%以上， $n=6$  以上之高分子量成分為 30%以下、10%以上，且總氯量為 1000wtppm 以下，

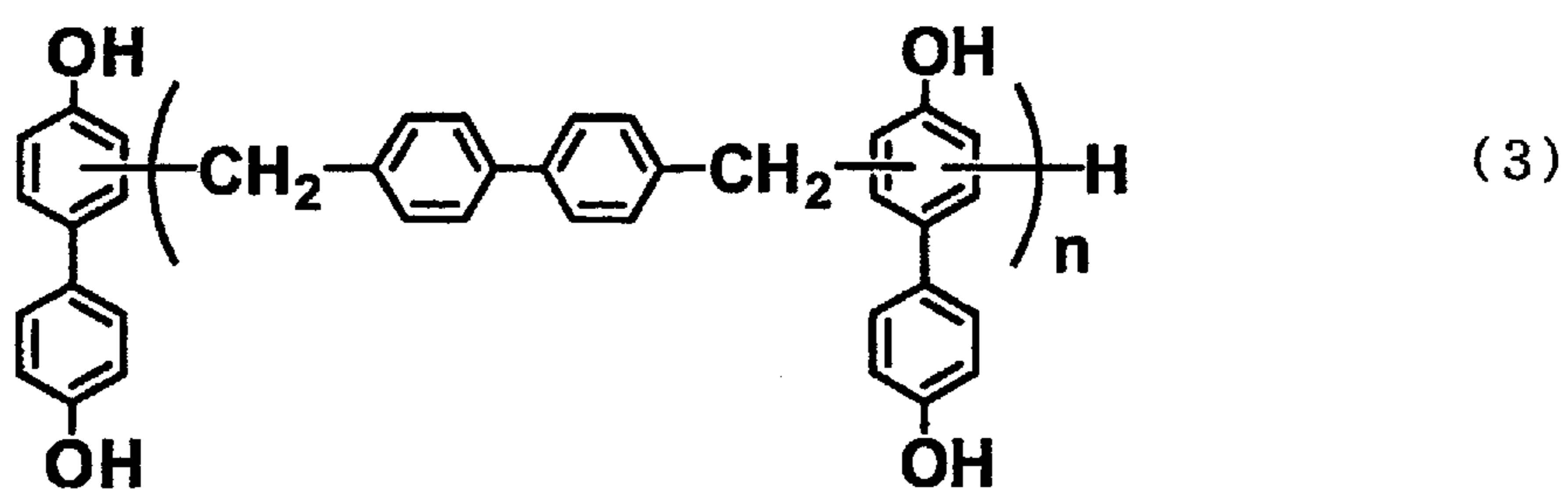
【化1】



【化2】



【化3】



其中， $n$  表示 0~20 之數。

2. 一種如請求項 1 之多價羥基樹脂之製造方法，其特徵係對於 4,4'-二羥基聯苯(1) 1 莫耳，使用芳香族交聯劑(2) 0.3~0.6 莫耳，以使固形分濃度成為 30~65wt%之方式使用溶劑並添加鹼金屬氫氧化物進行反應。

3. 一種環氧樹脂，其特徵係使如請求項 1 之多價羥

基樹脂與表氯醇反應而得。

4. 一種環氧樹脂組成物，其特徵係以如請求項 3 之環氧樹脂及硬化劑作為必須成分。

5. 一種環氧樹脂硬化物，其特徵係使如請求項 4 之環氧樹脂組成物硬化者。

# 圖式

圖 1

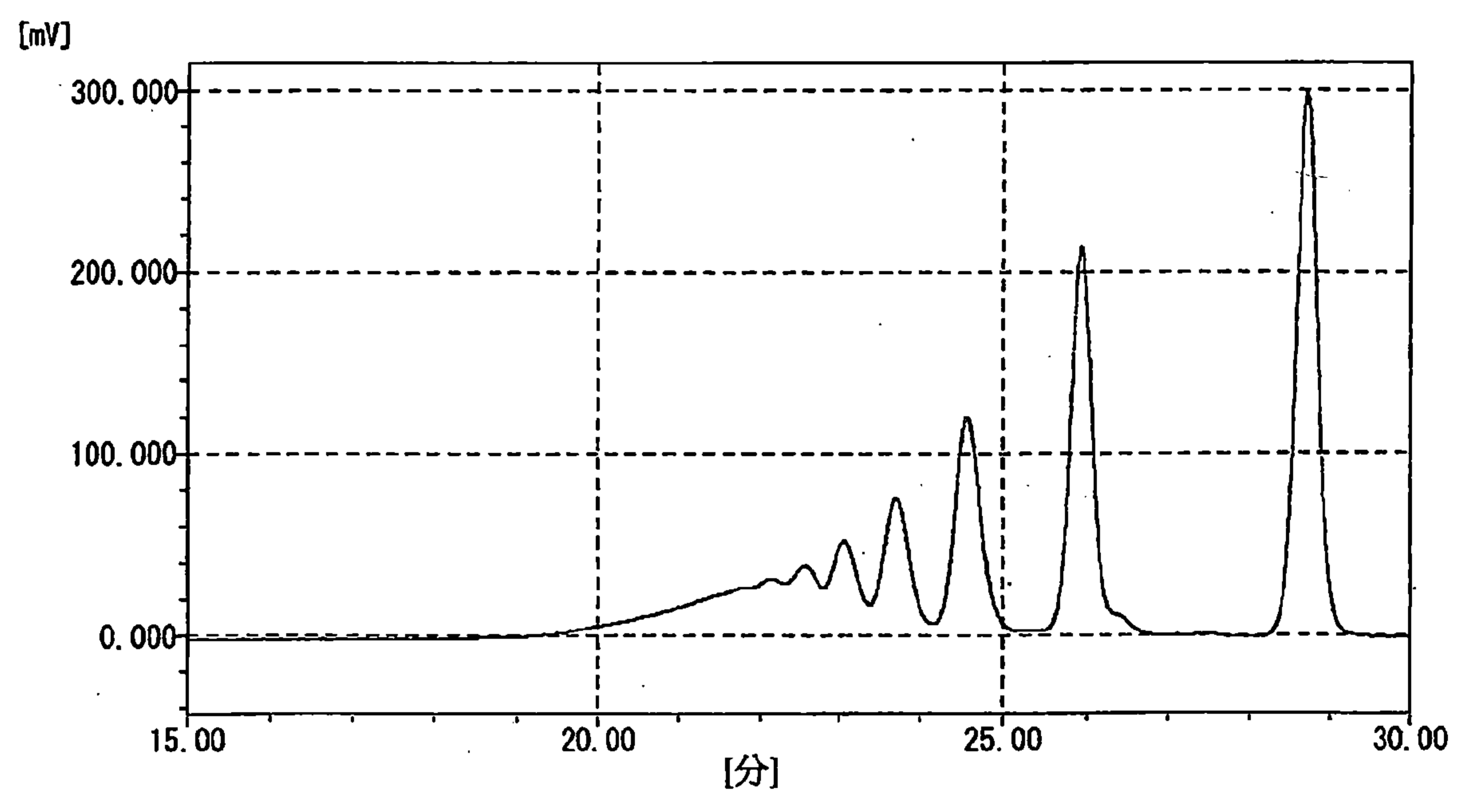


圖 2

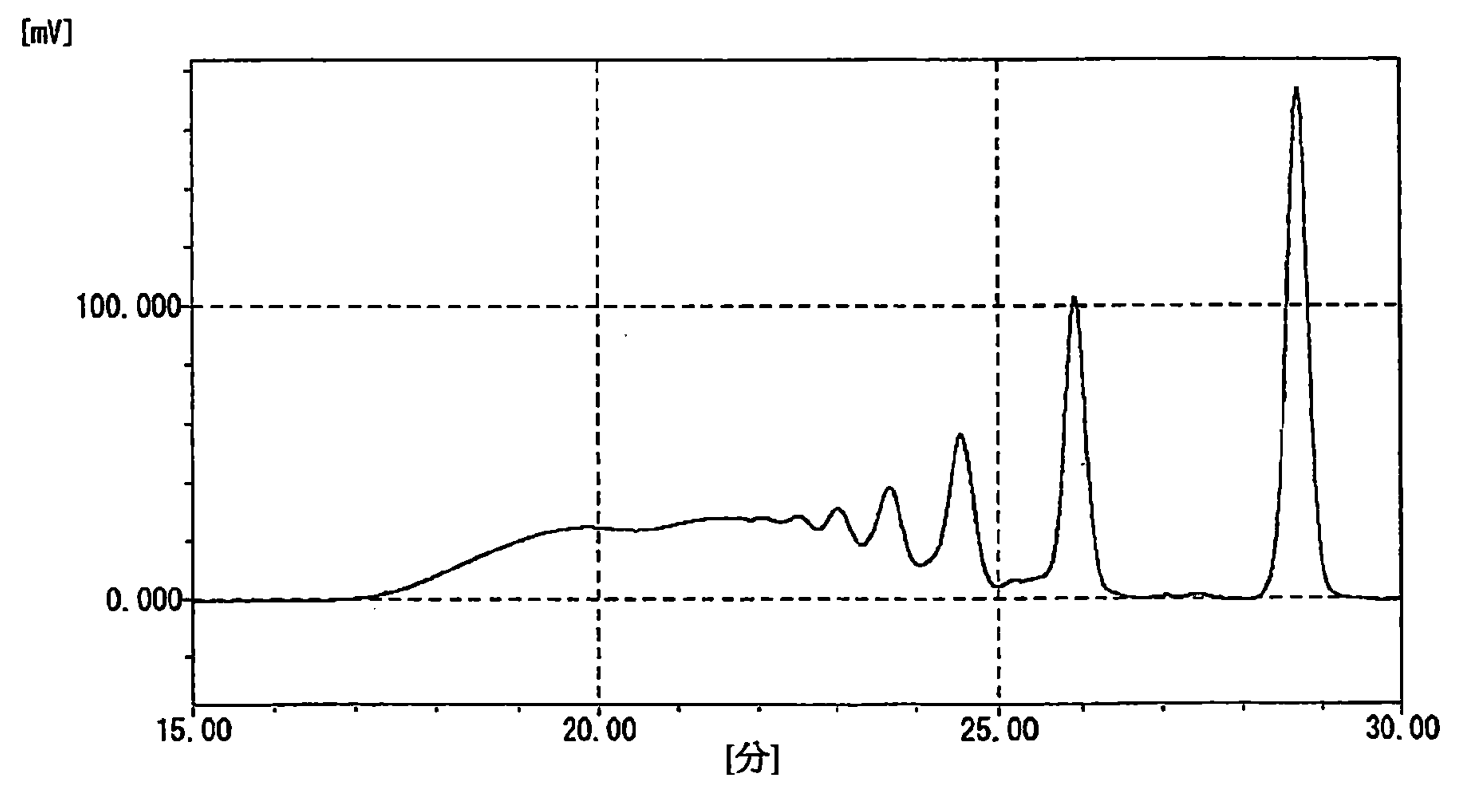


圖 3

