

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08G 61/00

C08G 59/06

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94190143.2

[45]授权公告日 1999 年 1 月 6 日

[11]授权公告号 CN 1041526C

[22]申请日 94.3.18 [24]颁证日 98.10.24

[21]申请号 94190143.2

[30]优先权

[32]93.3.22 [33]JP [31]90955/93

[73]专利权人 日本化药株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 大野博昭 森田博美

茂木繁 赤塚泰昌

[56]参考文献

昭 61-138622 1986. 6. 26 CO8G59/32

昭 61-138622 1986. 6. 26 CO8G59/32

昭 62-522 1987. 1. 6 CO8G61/02

审查员 00 00

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 程 伟

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图页数 2 页

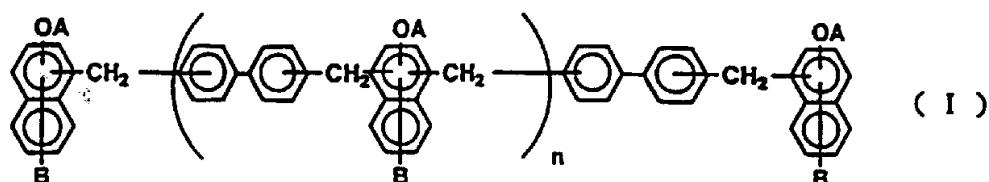
[54]发明名称 含萘环的树脂及其在制备环氧树脂组合物中的应用

[57]摘要

本发明提供了一种能制备耐热性强、吸水率低且粘合力高的固化产品的树脂和树脂组合物,固化产品可用作电气和电子材料。本发明公开了使 4,4'-二(ω -取代甲基)联苯等与苯酚进行缩合反应制得的树脂;对所说的树脂进行缩水甘油酯化制得的环氧树脂;包含这些树脂的环氧树脂组合物;及其固化产品。

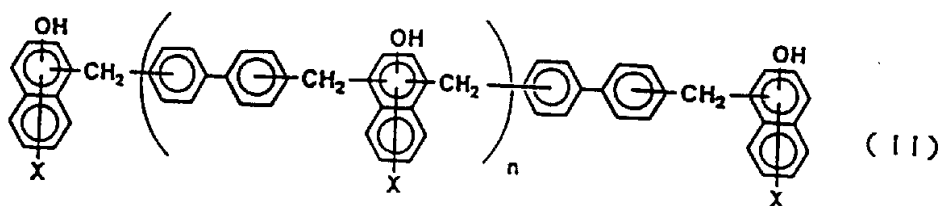
权 利 要 求 书

1、一种式(I)表示的树脂:



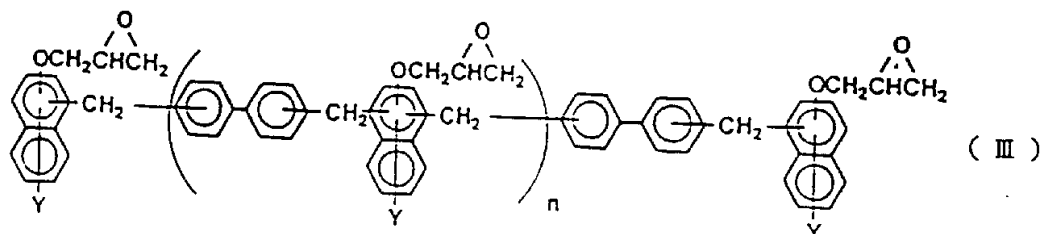
其中, A 代表氢原子或缩水甘油基; B 分别独立地代表氢原子、卤原子、羟基、缩水甘油基氧基或含 5 个或少于 5 个碳原子的低级烷基或低级烷氧基; n 代表一个平均值, 为 0 - 10。

2、按权利要求 1 所述的树脂, 由式(II)表示:

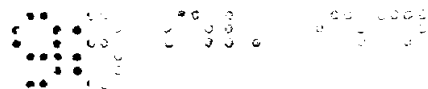


其中 m 代表一个平均值, 为 0 - 10; X 分别独立地代表氢原子、卤原子、羟基或含 5 个或少于 5 个碳原子的低级烷基或低级烷氧基。

3、按权利要求 1 所述的树脂, 由式(III)表示:



其中 n 代表一个平均值, 为 0 - 10; Y 分别独立地代表氢原子、卤原子、缩水甘油基氧基或含 5 个或少于 5 个碳原子的低级烷基或低级烷氧基。



4、按权利要求 2 所述的树脂，由式(II)表示，其中所有的 X 均代表氢原子。

5、按权利要求 3 所述的树脂，由式(III)表示，其中所有的 Y 均代表氢原子。

6、权利要求 1 所述的树脂在制备环氧树脂组合物中的应用。

7、按权利要求 6 的应用，其中，该环氧树脂组合物进一步含有一种固化促进剂。



说 明 书

含萘环的树脂及其在制备环氧树脂组合物中的应用

【技术领域】

本发明涉及在电子元件中用作密封材料和层压材料且具有高折射率的树脂；涉及包含所述树脂的树脂组合物，由该组合物可制备耐热性强、吸水率低且粘合性能良好的固化产品；还涉及所述树脂组合物的固化产品。

【背景技术】

用于电气元件和电子元件，特别是I C s 中的密封材料已广泛地采用基于环氧树脂、可溶可熔酚醛树脂（phenolic novolak resins）及固化促进剂（cure accelerator）的树脂组合物。

从最近的趋势看，高密度及高集成化的光学元件和I C s 要求耐热性强、吸水率低且粘合性能良好的密封材料。特别是对I C s 的高密度封装的而言，在浸入焊接池的恶劣条件下，对耐热性强，吸水率低且粘合性能良好的固化产物的需求日益增加。

【本发明所解决的问题】

然而，在浸入焊接池的恶劣条件下，包含通常用作环氧树脂的甲酚可溶酚醛型环氧树脂（cresol novolak-type epoxy resins）的常规组合物的固化产品其耐热性不够强。J P A 6 3 - 2 6 4 6 2 2 （1 9 8 8 ）报导了能提供具有耐热性的固化产品的聚环氧化合物，由

苯酚与具有酚式羟基的芳香醛缩合形成多酚，将多酚环氧化可得到该聚环氧化合物。但是，它们在固化产品的吸收率及粘合性能方面又不如甲酚可溶酚醛型环氧树脂。而通常用作硬化剂的可溶可熔酚醛树脂其固化产品的耐热性及吸水率仍较差。

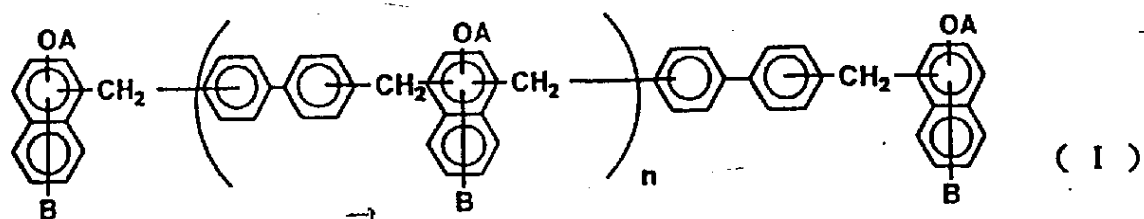
本发明提供了能赋予其固化产品具有耐热性强、吸水率低及粘合性能良好从而足以能耐严格的工作条件的树脂；包含所述树脂的树脂组合物；及其固化产品。

【发明内容】

为了找到一种同时具有上述三种相矛盾的性能即耐热性强、吸水率低且粘合性能良好的树脂组合物，本发明人进行了深入广泛的研究，结果表明以下式 (I) 所示的树脂可制备同时具有优良的耐热性，吸水率及粘附性的固化产品，从而完成了本发明。

因此，本发明涉及：

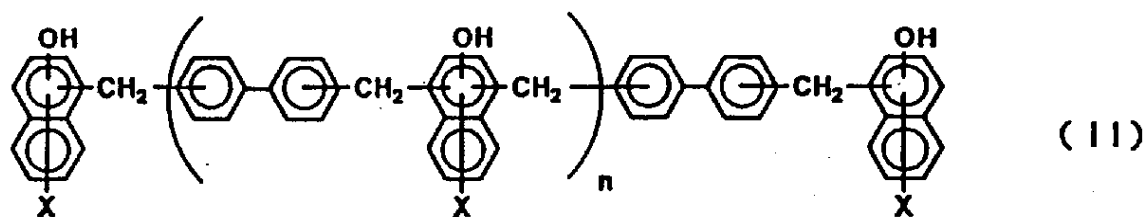
—(1) 一种式 (I) 表示的树脂：



其中A 代表氢原子或缩水甘油基；B 分别独立地代表氢原子、卤原子、羟基、缩水甘油基氧基或含5 个或少于5 上碳原子的低级烷基或低级烷氧基；n 代表一个平均值，为0 - 1 0 ；

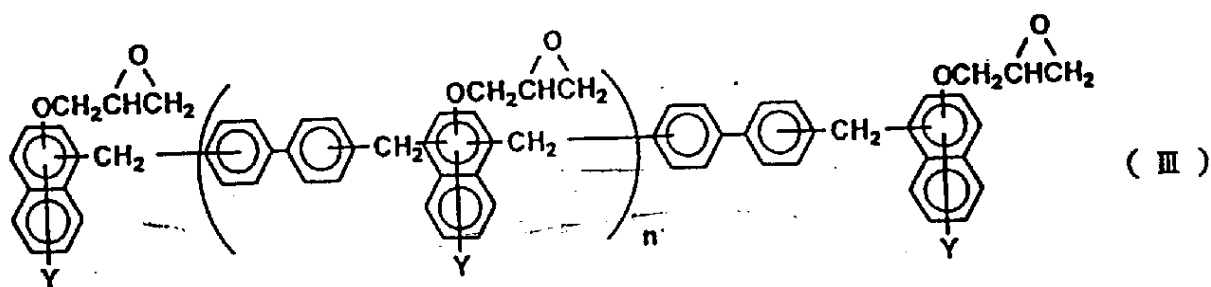
(2) 按照上述第 (1) 项由式 (II) 表示的的树

脂:



其中n 代表一个平均值, 为0 - 10 ; X 分别独立地代表氢原子、卤原子、羟基或含5 个或少于5 个碳原子的低级烷基或低级烷氧基;

(3) 按照上述第 (1) 项由式 (III) 表示的树脂:



其中n 代表一个平均值, 为0 - 10 ; Y 分别独立地代表氢原子, 卤原子、缩水甘油基氧基或含5 个或少于5 个碳原子的低级烷基或低级烷氧基;

(4) 按照上述第 (2) 项由式 (II) 表示的树脂, 其中所有的X 均代表氢原子;

(5) 按照上述第 (3) 项由式 (III) 表示的树脂, 其中所有的Y 均代表氢原子;

(6) 一种环氧树脂组合物, 包含:

(A) 一种环氧树脂, 和

(B) 一种如上述第 (2) 项所述的树脂;

(7) 一种环氧树脂组合物, 包含:

- (A) 一种如上述第 (3) 项所述的树脂; 和
- (B) 一种硬化剂;

(8) 一种环氧树脂组合物, 包含:

- (A) 一种如上述第 (3) 项所述的树脂, 和
- (B) 一种如上述第 (2) 项所述的树脂;

(9) 一种环氧树脂组合物, 包含:

- (A) 一种环氧树脂; 和
- (B) 一种如上述第 (4) 项所述的树脂;

(10) 一种环氧树脂组合物, 包含:

- (A) 一种如上述第 (5) 项所述的树脂,
- (B) 一种硬化剂;

(11) 一种环氧树脂组合物, 包含:

- (A) 一种如上述第 (5) 项所述的树脂, 和
- (B) 一种如上述第 (4) 项所述的树脂;

(12) 一种如上述第 (6)、(7)、(8)、(9)、(10) 或 (11) 项所述的环氧树脂组合物, 其进一步包含一种固化促进剂; 以及

(13) 一种通过使如上述第 (6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11) 或 (12) 所述的环氧树脂组合物固化而得到的固化产品。

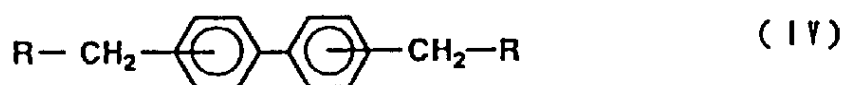
以下将详细解释本发明。

式 (II) 和 (III), n 值为 0 - 10, 优选 0 - 8, 更优选 0 - 4。如果 n (平均值) 超过 10, 粘度将会增加以至降低加工性能。

作为式 (II) 和 (III) 中 X 和 Y 的优选实例, 卤原子包括氯原子、溴原子等; 低级烷基包括甲基、乙基、叔丁基等; 低级烷氧基包括甲氧基、乙氧基等。

本发明式 (II) 的树脂是由萘酚与式 (IV) 表示的

联苯衍生物通过缩合而制得的：



上式中R代表卤原子、羟基或低级烷氧基。如果需要，缩合反应中存在酸催化剂。得到的树脂再与表卤代醇化合物在碱性化合物存在下进行反应得到式(III)的环氧树脂。

以下首先解释式(II)树脂的合成。

茶酚包括：1-茶酚、2-茶酚、1,7-二羟基茶、2,6-二羟基茶、1,5-二羟基茶、4-甲基-1-茶酚、2-甲基-1-茶酚、8-甲基-2-茶酚、5-甲基-2-茶酚、4-乙基-1-茶酚、5-乙基-1-茶酚、8-乙基-2-茶酚、5-乙基-2-茶酚、5-丁基-1-茶酚、4-氯-1-茶酚、5-氯-1-茶酚、6-氯-1-茶酚、4-溴-1-茶酚、6-溴-1-茶酚、4-氯-2-茶酚、5-溴-2-茶酚、6-溴-2-茶酚、7-氯-2-茶酚、5-甲氧基-1-茶酚、5-甲氧基-2-茶酚、5-乙氧基-1-茶酚、5-乙氧基-2-茶酚等，优选1-茶酚和2-茶酚。

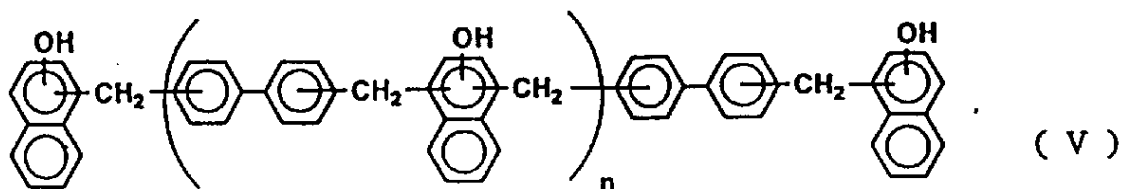
式(IV)中，R优选代表氯原子、溴原子、碘原子、羟基或含4个或少于4个碳原子的低级烷氧基。如果具有含5个或多于5个碳原子的烷氧基，反应速度较慢。式(IV)的联苯衍生物的优选实施例包括：4,4'-双(氯甲基)联苯、4,4'-双(溴甲基)联苯、4,

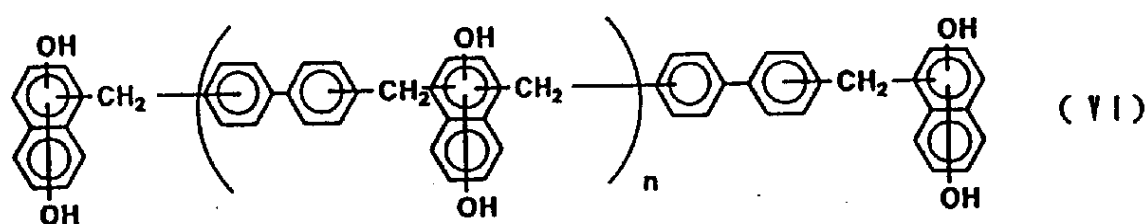
3', 3'-双(氯甲基)联苯、3, 3'-双(氯甲基)联苯、4, 4'-双(羟甲基)联苯、4, 4'-双(甲氧基甲基)联苯、3, 3'-双(羟甲基)联苯、3, 3'-双(甲氧基甲基)联苯、4, 4'-双(乙氧基甲基)联苯等。

上述缩合反应采用的酸催化剂包括无机或有机酸, 例如, 无机酸(mineral acids)如盐酸、硫酸、磷酸; 有机磺酸如甲磺酸、对甲苯磺酸; 费瑞德-克来福特催化剂如氯化锌、氯化铝、氯化铜、氯化铁; 硫酸酯如硫酸二甲酯、硫酸二乙酯; 三氟甲磺酸; 三氟化硼; 草酸; 它们可以单独使用, 也可以组合使用。以式(IV)化合物重量计, 酸催化剂的用量优选为0.1-30%。茶酚的摩尔用量超过式(IV)化合物摩尔用量的0.5-20.0倍, 优选2-10倍。

该反应可在溶剂如苯、甲苯、甲基·异丁基酮等存在下进行, 或该反应中不存在溶剂。反应温度优选40-180℃, 反应时间优选1-8小时。在反应完成后, 所用的催化剂和/或产生的酸可用水洗去或除去, 溶剂和过量的茶酚可经减压除去, 从而得到所需式(II)的树脂。

得到的式(II)的树脂包括式(V)和(VI)表示的树脂:





其中 n 表示一个平均值, 为0—10。

得到的式 (II) 的树脂随后在碱性化合物存在下与表卤代醇化合物反应得到式 (III) 表示的环氧树脂。表卤代醇化合物的实例包括: 表氯醇、表溴醇、表碘醇或其混合物。其中, 更优选具有工业实用性的表氯醇。

可以按照已知的方法进行式 (II) 的树脂与表卤代醇化合物的反应。

例如, 式 (II) 的树脂与表卤代醇化合物在季铵盐如氯化四甲铵、溴化四甲铵、氯化四乙铵或碱金属氢氧化物如氢氧化钠、氢氧化钾等存在下进行反应, 其中, 相对树脂的羟基当量数, 表卤代醇化合物的摩尔用量过量。

当使用季铵盐时, 经常在开环加成反应阶段反应停止。然后, 加入上述碱金属氢氧化物之一进行闭环反应。

如果开始添加碱金属氢氧化物, 可同时进行开环加成反应和闭环反应。

每1 羟基当量的式 (II) 的化合物, 表卤代醇化合物的用量通常为1—50 摩尔, 优选3—15 摩尔。可经下列试剂来促进上述反应的进行, 这些试剂包括: 醇如甲醇; 丙酮; 或非质子传递极性溶剂 (aprotic polar solvents) 如二甲亚砜、二甲砜、二甲基甲醛, 优选二

甲亚砷。

每1 羟基当量的式 (II) 的树脂, 碱金属氢氧化物的用量为0.8 - 1.5 摩尔, 优选0.9 - 1.3 摩尔。当使用季铵盐时, 其用量为每1 羟基当量的式 (II) 的树脂0.001 - 1.0 摩尔, 优选0.005 - 0.5。反应温度通常为30 - 130 °C, 优选40 - 120 °C。反应时间通常为1 - 10 小时, 优选2 - 8 小时。

在反应产生的水从反应系统中除去的同时反应继续进行。反应完成后, 用水洗、过滤或除去副产物盐, 从而得到式 (III) 的环氧树脂。

以下解释含有作为组分 (A) 的环氧树脂和作为组分 (B) 的硬化剂的环氧树脂组合物。

在如上述第 (7)、(8)、(10)、(11) 和 (12) 项所述的环氧树脂组合物中, 按以本发明由式 (III) 表示的环氧树脂可以作为组分 (A) 单独使用, 或可与其它环氧树脂组合使用。在后一种情形下, 以环氧树脂总重量计, 本发明的式 (III) 的环氧树脂优选为30% (重) 或30% (重) 以上, 特别是50% (重) 或50% (重) 以上。

可与本发明的式 (III) 环氧树脂组合使用的其它环氧树脂包括: 双酚A型环氧树脂, 双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂, 脂环族环氧树脂、联苯环氧树脂、可溶可熔酚醛型环氧树脂, 其中考虑到耐热性, 优选可溶可熔酚醛型环氧树脂。

可溶可熔酚醛型环氧树脂 (novolak-type epoxy resins) 包括, 例如: 甲酚可溶可熔酚醛型环氧树脂 (cresol novolak-type epoxy resins)、苯酚可溶可熔酚醛型环氧树脂 (phenol novolak-type epoxy resins)、溴代苯

酚可溶酚醛型环氧树脂(brominated phenol novolak-type epoxy resins)。可组合使用的环氧树脂并不限于上面列出的这些，可选用其中的一种或一种以上。

在如上述第(6)、(8)、(9)、(11)和(12)项所述的环氧树脂组合物中，本发明式(II)的树脂可作为硬化剂使用，且其可单独作为组分(B)使用或与其它硬化剂组合使用。在后一种情形下，以硬化剂总重量计，式(II)的树脂优选为30% (重) 或30% (重) 以上，特别是50% (重) 或50% (重) 以上。

可与本发明式(II)的树脂组合使用的硬化剂包括：多胺基硬化剂如酯族多胺、芳族多胺、聚酰胺多胺；酸酐基硬化剂如六氢化苯二甲酐、甲基四氢化苯二甲酐；苯酚基硬化剂如苯酚可溶可熔酚醛、甲酚可溶酚醛；路易斯酸如三氟化硼或其盐；双氰胺等，但并不限于上面这些实例。可以选用其中的任何一种或一种以上。

在如上述第(6)、(9)和(12)项所述的环氧树脂组合物中，作为组分(A)的环氧树脂除了本发明式(III)的环氧树脂外，还包括上面列出的那些。

在如上述第(7)、(10)和(12)项所述的环氧树脂组合物中，作为组分(B)的硬化剂除了本发明式(II)的树脂外，还包括上面列出的那些。

本发明的环氧树脂组合物中，作为组分(B)的硬化剂的用量为：环氧当量每1组分(A)的环氧树脂优选为0.5 - 1.5 当量，特别是0.6 - 1.2 当量。

本发明可使用各种已知的固化促进剂，非限定性实例包括：咪唑化合物如2 - 甲基咪唑、2 - 乙基咪唑；叔胺化合物如2 - (二甲氨基甲基) 苯酚；三苯膦化合

物等。固化促进剂的用量为：以组分（A）的环氧树脂为100重量份计，固化促进剂优选为0.01-15份（重），特别是0.1-10份（重）。

如果必要的话，本发明的环氧树脂组合物还包含已知的添加剂，其包括无机填料如二氧化硅、氧化铝、滑石。玻璃纤维；填料用表面处理剂如硅烷偶合剂；防粘剂；颜料等。

通过使各个组分均匀混合可制得本发明的环氧树脂组合物。通常首先在130-170℃下预固化本发明的环氧树脂组合物30-300秒，然后，在150-200℃下后固化2-10小时，而进行充分的固化反应以提供本发明的固化产品。

得到的固化产品显示出其所有的三种性能均是优良的，即在保持耐热性的同时，该产品还具有低的吸水率和高的高粘合力。

因而，本发明的树脂可在需要耐热性、低吸水率和高粘合力的广泛应用领域中作为环氧树脂或硬化剂使用。具体而言，它们在任一种电气和电子材料如绝缘材料、层压片、密封材料等中可用作其组合物。它们也可用在成型材料，复合材料等领域。

通过使用本发明式（Ⅲ）的环氧树脂作为组分（A）的环氧树脂和本发明式（Ⅱ）的树脂作为组分（B）的硬化剂，本发明的效果变得更为突出。尽管本发明式（Ⅱ）和（Ⅲ）的树脂中存在苯环，但因其软化点低，这些树脂可进行已知的成型方法，如压铸法（transfer molding），其加工性能良好。

【附图概述】

图1 为实例1 制得的产品 (A - 1) 的分子量分布图;

图2 为实施例3 制得的产品 (B - 1) 的分子量分布图。

【实施例】

下述实施例将进一步说明本发明, 但并不意味着对本发明保护范围的限定。

实施例1

向备有温度计、冷却管、滴液漏斗和搅拌器的烧瓶中加入2 5 1 g (1 . 0 摩尔) 的4 , 4 ' - 双 (氯甲基) 联苯、8 6 4 g (6 . 0 摩尔) 的1 - 萘酚和5 0 0 m l 的甲基异丁基酮, 在室温下用氮气鼓泡进行搅拌。向混合物中缓慢加入2 . 8 g 的对甲苯磺酸, 应小心加入防止热放出, 使液体温度不超过5 0 °C。

然后, 将混合物加热至1 1 0 °C并反应2 小时。反应完成后, 再加入5 0 0 m l 的甲基·异丁基酮, 将混合物转移至分液漏斗中并用水洗。用水洗涤混合物直至洗至中性, 然后, 减压下从有机层中除去溶剂和未反应的物质, 得到4 7 1 g 的本发明式 (II) 的树脂 (A - 1), 其中所有的X表示氢原子。其软化点 (由J I S K 2 4 2 5 环球测试法测得) 为1 0 4 . 3 °C, 羟基当量值 (g / e q) 为2 4 1 。通过以下规定的G P C 分析仪在四氢呋喃溶剂中对该产品 (A - 1) 进行分析, 得到图1 所示的分子量分布图。式 (II) 的n 值为0 . 2 。

G P C 分析仪

液体进料泵: L C - 6 0 0 0 (H i t a c h i 生产);

柱: GPC KF -803 (一柱) + GPC
KF -802.5 (二柱) + GPC K
F -802 (一柱) (Showa De
nko 生产);

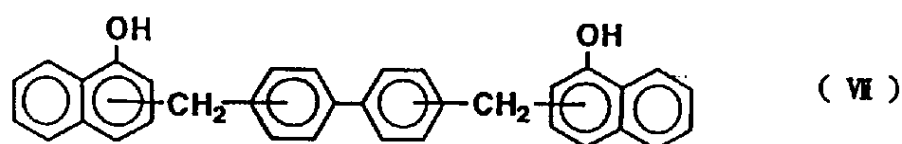
柱温: 40°C

溶剂: THF 1 ml / 分;

探测器: RI ERC -7510 (Elma O
ptics 生产)

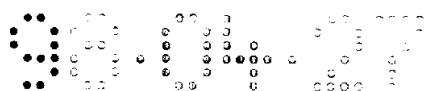
数据处理器: D-2500 (Hitachi 生产)。

在上述分析条件下, 使用聚苯乙烯作标准的校准曲线作比较, 产品 (A-1) 达到主峰处的保留时间对应于由一种联苯和两种萘酚组成的四核物质 (four-nuclei substance) 的分子量。取出被认为是四核物质的该峰单元并用质谱法 (FAB-MS) 分析。结果表明 M^+ 为 466, 因而该峰值单元被识别为以下式 (VI) 表示的四核物质:



实施例2

重复实施例1 的同样的过程, 只是1-萘酚的用量为 432 g (3.0 摩尔), 得到 450 g 本发明式 (II) 的产品 (A-2), 其中所有的X为氢原子。产品 (A-2) 的软化点为 113 °C, 羟基当量值 (g / eq) 为 255。式 (II) 的n值为 0.8, 由GPC分析测



得。

实施例3

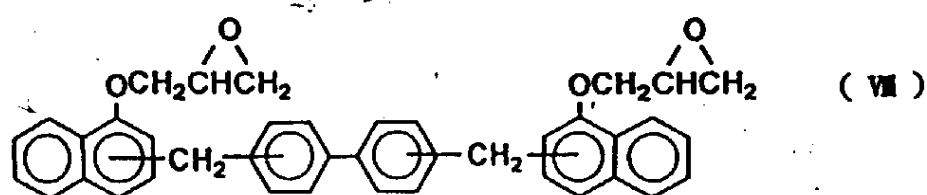
在一个备有温度计、搅拌器、滴液漏斗和生成水分离器的反应器中放置241 g 由实施例1得到的产品 (A-1) 和460 g 表氯醇, 用氮气替换反应器中的空气, 然后在5小时内向其中滴加85 g 的48%氢氧化钠水溶液。滴加过程中, 生成的水和氢氧化钠水溶液中的水在反应温度60°C、压力100-150mmHg(13000-20000Pa) 下经与表氯醇共沸而从反应系统中除去, 然后再将表氯醇返回系统中。

在减压下回收过量的未反应表氯醇后, 加入700 ml 的甲基·异丁基酮, 用100 ml 水洗涤该混合物直至水层呈中性。减压下从有机层中除去甲基·异丁基酮, 然后再加入700 ml 的甲基·异丁基酮以使混合物再次溶解。向形成的甲基·异丁基酮溶液中加入20 g 的20%氢氧化钠水溶液, 70°C的反应温度下混合物反应2小时。

反应完成后, 用水洗涤直至水层为中性, 减压下从油层中除去甲基·异丁基酮, 得到282 g 的浅黄色固体 (B-1)。(B-1) 产品为本发明式 (Ⅲ) 的环氧树脂, 其中所有的Y为氢原子, n为0.2, 产品 (B-1) 的软化点 (JIS K2425) 为87.2°C, 环氧当量 (g / eq) 为316。

通过液相色谱 (GPC, 与上述树脂 (A-1) 相同的分析条件) 分析该环氧树脂 (B-1) 给出图2所示的分子量分布曲线。取出被认为是四个核物质的峰单元并通过质谱法 (FAB-MS) 分析, 结果表明M⁺为

5 7 8 , 因而该峰单元被确认为以下式 (VII) 表示的四核物质:



实施例4

重复实施例3 的同样的过程, 只是用实施例2 得到的产品 (A - 2) (羟基当量 (g / e q) = 2 3 5) 2 3 5 g 代替产品 (A - 1) , 得到2 7 1 g 产品 (B - 2) 。产品 (B - 2) 为本发明式 (III) 的环氧树脂, 其中所有的Y 为氢原子, $n = 0.8$, 该产品的软化点为9 1 . 2 °C, 环氧当量 (g / e q) 为3 3 6 。

实施例5

在备有温度计、搅拌器和滴液漏斗的反应器中放置 2 4 1 g 的实施例1 的产品 (A - 1) , 4 6 0 g 的表氯醇和2 3 9 g 的二甲亚砷, 用氮气替换反应器中的空气, 然后3 0 °C下在水浴中逐渐加入4 0 g 氢氧化钠。在3 0 °C下反应进行5 小时, 在5 0 °C下进行2 小时, 在7 0 °C下进行1 小时, 注意小心防止热放出。然后, 用水洗涤混合物直至水层为中性。然后, 在减压下从油层中除去表氯醇和二甲亚砷。以后加入7 0 0 g 的甲基·异丁基酮使混合物再次溶解。

向形成的甲基·异丁基酮溶液中加入2 0 g 的2 0

% 氢氧化钠水溶液使反应在 70°C 下进行 2 小时。反应完成后，用水洗涤混合物直至水层为中性，减压下从油层中除去甲基·异丁基酮，得到 285 g 的浅黄色固体 (B-3)。产品 (B-3) 为本发明的式 (III) 的环氧树脂，其中所有的 Y 为氢原子， $n = 0.2$ ，产品 (B-3) 的软化点为 85.4°C ，树脂当量 (g / eq) 为 310。

实施例6

重复实施例5 的同样的过程，只是用实施例2 得到的产品 (A-2) 235 g 代替产品 (A-1)，得到 277 g 的产品 (B-4)。产品 (B-4) 为本发明式 (III) 的环氧树脂；其中所有的 Y 为氢原子， $n = 0.8$ ，该产品的软化点为 88°C ，环氧当量 (g / eq) 为 325。

实施例7 和8

用实施例1 或2 得到的产品 (A-1) 或 (A-2) 作硬化剂；甲酚可溶酚醛型环氧树脂 EOCN-1020 作环氧树脂；2-甲基咪唑作固化促进剂，将这三种组分按表1 给出的重量份数比例进行混合并在 $70-80^{\circ}\text{C}$ 下辊研 (roll milled) 15 分钟。冷却后，研磨、压片、用压铸机压铸、然后在 160°C 下预固化 2 小时，在 180°C 下后固化 8 小时，得到本发明的固化产品 (测试片)。测定固化产品的吸水率和粘合力。结果示于表1。

吸水率：

测试片 (固化产物) : 圆片直径50 mm, 厚度3.00 mm;

测试条件: 在100 °C下蒸煮20 小时测量重量的增加量 (% (重)) 。

粘附性:

按照ASTM D1002 经拉伸剪力 (tensile shear) 估测粘合力。

粘附力按下述评估:

测量值 (kg / cm ²)	评估
< 40	△
40 - 80	○
80 <	◎

实施例9 和10

由实施例1 或2 得到的产品 (A -1) 或 (A -2) 作为硬化剂; 由实施例3 或4 得到的产品 (B -1) 或 (B -2) 作为环氧树脂; 2 - 甲基咪唑为固化促进剂, 将这三种组分按表1 给出的重量份数比例进行混合并按实施例7 和8 相同的方式测定固化产品的性质。结果示于表1 。

实施例11 和12

苯酚可溶酚醛树脂PN (H -1) 作为硬化剂; 实施例3 或4 得到的产品 (B -1) 或 (B -2) 作环氧树脂; 2 - 甲基咪唑作固化促进剂; 将这三种组分按表2 给出的重量份数比例进行混合并按实施例7 和8 相同的方式测定固化产品的性质。结果示于表2 。

比较实施例1 - 3

苯酚可溶可熔酚醛树脂 (P N (H - 1)) 作为硬化剂; 甲酚可溶酚醛树脂 (E O C N 1 0 2 0) , 由芳香族醛与苯酚或双酚型环氧树脂 (E P O M I C R 3 0 1) 缩合得到的多酚的聚环氧化化合物 (E P P N 5 0 2) 作为环氧树脂; 2 - 甲基咪唑作固化促进剂, 这几种均为商购产品。将上述物质按表3 给出的重量份数比例进行混合, 并按实施例7 和8 相同的步骤对相比较的固化产品进行评估。结果示于表3 。

掺入的商购硬化剂和环氧树脂如下:

- P N (H - 1) : 苯酚可溶可熔酚醛树脂
(由Nippon Kayaku生产) ;
羟基当量 (g / e q) 为1 0 6 ;
软化点8 5 °C。
- E O C N 1 0 2 0 : 甲酚可溶酚醛树脂
(由Nippon Kayaku生产) ;
环氧当量 (g / e q) 为2 0 0 ;
软化点为6 5 °C。
- E P O M I C R - 3 0 1 : 双酚A 型环氧树脂
(由Mitsui Petrochemical Epoxy,
Co. Ltd. 生产) ;
环氧当量 (g/eq) 为470;
软化点6 8 °C。
- E P P N 5 0 2 : 聚环氧化合物
(由Nippon Kayaku生产) ;

环氧当量 (g / e q) 为1 6 8 ;
软化点7 0 °C。

表1

	实施例			
	7	8	9	10
硬化剂: 产品 (A-1)	241	-	241	-
产品 (A-2)	-	235	-	235
环氧树脂: 产品 (B-1)	-	-	316	-
产品 (B-2)	-	-	-	312
EOCN-1020	200	200	-	-
固化促进剂 (2-甲基咪唑)	2.0	2.0	3.2	3.1
吸水率 (%)	0.76	0.79	0.62	0.64
粘合力	◎	◎	◎	◎

表2

	实施例	
	1 1	1 2
硬化剂:PN(H-1)	1 0 6	1 0 6
环氧树脂:产品(B-1) 产品(B-2)	3 1 6 —	— 3 1 2
固化促进剂 (2-甲基咪唑)	2 . 9	3 . 1
吸水率(%)	0 . 6 6	0 . 6 8
粘合力	◎	◎

表3

	比较实施例		
	1	2	3
硬化剂:PN(H-1)	106	106	106
环氧树脂:EOCN-1020	200	-	-
EPOMIC R-301	-	470	-
EPPN-502	-	-	168
固化促进剂 (2-甲基咪唑)	2.0	4.7	1.7
吸水率(%)	1.40	1.20	2.00
粘合力	○	◎	△

【发明效果】

本发明式(Ⅱ)和(Ⅲ)的树脂具有高的折射率,其固化产品比常规的树脂的吸水率低很多,并具有更好的粘合性能,同时对作为耐热性的指示参数的玻璃转化温度和热变形温度不会降低。

相应地,本发明的树脂令人满意地满足了近来对耐

热性强、吸水率低及粘合力强的需求，由于这些特性，它们可在广泛的领域中应用，特别是用作电气和电子元件的密封材料，成型材料、光学材料或层压材料。

图 /

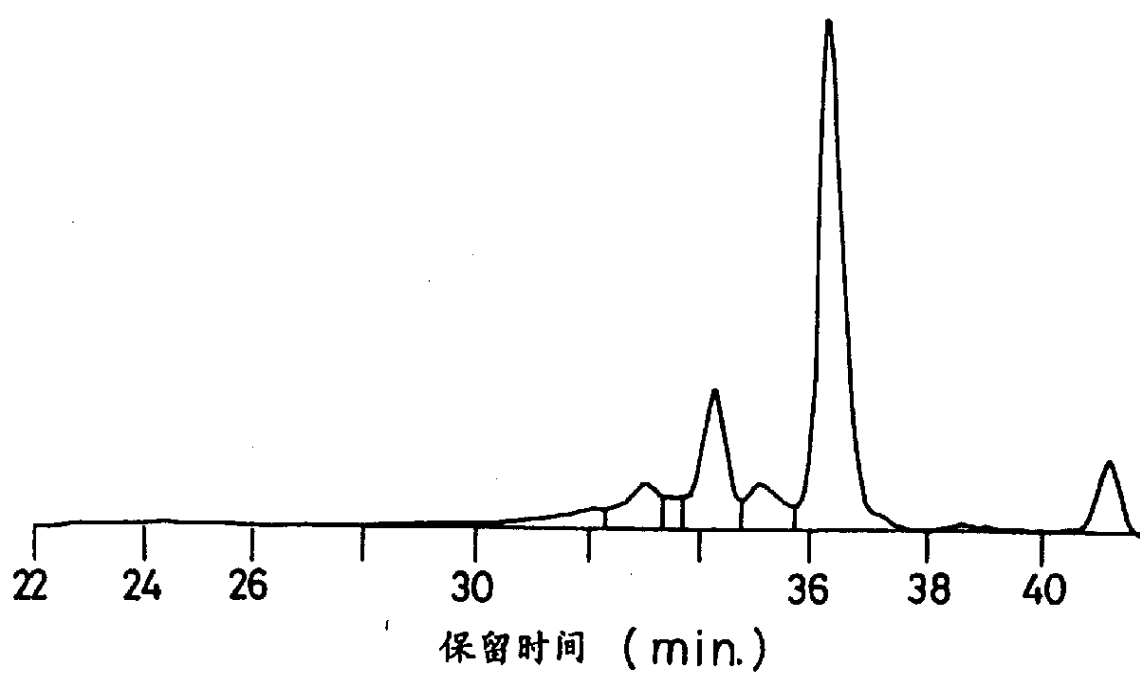


图 2

