



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 33 232 T2** 2006.01.19

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 829 501 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 33 232.2**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 115 848.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **11.09.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **18.03.1998**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **11.05.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.01.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 59/18** (2006.01)
H01L 23/29 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

24320396 **13.09.1996** **JP**

(73) Patentinhaber:

Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka, JP

(74) Vertreter:

Henkel, Feiler & Hänzeler, 81675 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

**Arai, Noriyuki, Tsukuba-shi, Ibaraki, JP; Akiba,
Masatsugu, Minoo-shi, Osaka, JP**

(54) Bezeichnung: **Epoxidharzzusammensetzung und Verfahren für ihre Herstellung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Epoxyharzzusammensetzung, die für Klebstoffe, Beschichtungsmaterialien, Elektro- und Elektronikmaterialien, wie Isoliermaterialien und Schichtstoffplatten, verwendbar ist, insbesondere zur Verkapselung von Elektronikteilen verwendbar ist und hervorragend hinsichtlich der Aufbewahrungsstabilität ist, sowie eine durch das Verfahren erhältliche Epoxyharzzusammensetzung.

Beschreibung der verwandten Technik

[0002] Ein Epoxyharz wird allgemein als Harzzusammensetzung verwendet, indem es mit einem Härtungsmittel, einem Härtungsbeschleunigungsmittel, einem Füllstoff und dgl. gemischt wird, und die Zusammensetzung weist das Problem der Aufbewahrungsstabilität auf. In den letzten Jahren wurde Spritzpressen einer wirtschaftlich verwendbaren Epoxyharzzusammensetzung zur Einkapselung von Halbleitern, wie LSI, IC und einem Transistor, durchgeführt, und auf diesem Gebiet ist die Aufbewahrungsstabilität im Hinblick auf die Produktivität und wirtschaftliche Effizienz besonders wichtig.

[0003] Jedoch war die Aufbewahrungsstabilität der herkömmlichen Zusammensetzungen nicht ausreichend. Insbesondere fällt im Falle der Verwendung eines kristallinen Epoxyharzes, wenn die Kristallinität in einem Knetprozess verloren geht, der Erweichungspunkt der Zusammensetzung deutlich und die Aufbewahrungsstabilität wird deutlich verringert. Aus diesem Grund ist es nötig, die Zusammensetzung bis unmittelbar vor dem Formpressen kühl aufzubewahren. Wenn sie einige Zeit bei Raumtemperatur belassen wird, kann sie nicht mehr verwendbar sein.

[0004] Die US-A-5 414 058 offenbart eine Pulverbeschichtungszusammensetzung, die ein oder mehrere kristalline Substanzen, von denen der niedrigste Schmelzpunkt M_p ist, und eine oder mehrere nichtkristalline Substanzen, von denen der niedrigste Glasübergangspunkt T_g ist und niedriger als M_p ist, umfasst, wobei die kristallinen und nichtkristallinen Substanzen aus Epoxyharzen und Härtungsmitteln ausgewählt und miteinander verbunden sind. Die Verbindung wird durch Halten eines pulverförmigen Gemischs, das die kristallinen und nichtkristallinen Substanzen enthält, bei einer Temperatur, die höher als T_g , jedoch niedriger als M_p und der Erweichungspunkt von einer der nichtkristallinen Substanzen ist, optional unter Druck, und Kühlen und Pulverisieren des gebildeten Gemischs bewirkt.

[0005] Chemical Abstracts, Band 113, 7407 beschreibt orientierte Strukturen, die in polyethylenpolyamingehärtetem Epoxyharz ED_{20} durch orientierendes Ziehen oder Extrusion des Harzes in den Anfangsstadien der Härtung, wenn die Vernetzungsdichte niedrig ist und das Harz hohe Elastizität zeigt, erhalten werden. Die orientierten Strukturen werden durch Kristallite stabilisiert, die während der anschließenden Kristallisation gebildet werden und nach der Beendigung des Härtungsprozesses erhalten bleiben. Ziehen und Extrusion des partiell gehärteten Harzes führten zu verbesserten mechanischen Eigenschaften und Anisotropie des Wärmeausdehnungskoeffizienten über der Glastemperatur für das vollständig gehärtete Harz.

[0006] Die JP-A-71-38502 offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer pulverförmigen Beschichtungszusammensetzung mit niedriger Schmelzviskosität und verbesserten Eigenschaften hinsichtlich Fließvermögen, Antiblockeigenschaft und Wärmebeständigkeit, wobei in einer ersten Stufe ein 2,5-Di-tert-butylhydrochinon mit Epichlorhydrin in Gegenwart eines Alkalkatalysators umgesetzt wird, wobei ein kristallines Epoxyharz mit einem Epoxyäquivalent von 180 g oder niedriger und einem Schmelzpunkt (Messung mit einem Differential Scanning Calorimeter mit einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$) von 140°C oder höher erhalten wird, und in einer zweiten Stufe ein nichtkristalliner Härter mit einem Erweichungspunkt von $50\text{--}120^\circ\text{C}$ in dieses Epoxyharz derart eingearbeitet wird, dass die in dem Härter enthaltene Menge der funktionalen Gruppen 0,5–1,5 Äquivalente auf der Basis der Epoxygruppen des Harzes beträgt.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0007] Zweck der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer Epoxyharzzusammensetzung mit hervorragender Aufbewahrungsstabilität, die ein kristallines Epoxyharz und ein amorphes Epoxyhärtungsmittel als unverzichtbare Komponenten umfasst.

[0008] Als Ergebnis intensiver Untersuchungen ermittelten die Erfinder, dass der Dispersionszustand eines kristallinen Epoxyharzes und eines amorphen Epoxyhärtungsmittels die Aufbewahrungsstabilität der Zusammensetzung beeinflusst und sie erreichten diese Erfindung.

[0009] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist folgendes.

(1) Ein Verfahren zur Herstellung einer Epoxyharzzusammensetzung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass ein kristallines Epoxyharz (A) der im folgenden angegebenen Formel (1) und ein amorphes Epoxyhärtungsmittel (B) bei einer Temperatur, die niedriger als der Schmelzpunkt des kristallinen Epoxyharzes und nicht niedriger als der Erweichungspunkt des amorphen Epoxyhärtungsmittels ist, gleichförmig gemischt werden und das kristalline Epoxyharz sich gleichförmig in dem amorphen Epoxyhärtungsmittel als Kristallite dispergiert.

(2) Ein Verfahren zur Herstellung einer Epoxyharzzusammensetzung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass ein kristallines Epoxyharz (A) der im folgenden angegebenen Formel (1) und ein amorphes Epoxyhärtungsmittel (B) bei einer Temperatur, die nicht niedriger als der Schmelzpunkt des kristallinen Epoxyharzes ist, gleichförmig im Schmelzezustand gemischt werden, anschließend bei einer Temperatur, die niedriger als der Schmelzpunkt des kristallinen Epoxyharzes und nicht niedriger als der Erweichungspunkt des amorphen Epoxyhärtungsmittels ist, behandelt werden und das kristalline Epoxyharz sich in dem amorphen Epoxyhärtungsmittel gleichförmig als Kristallite dispergiert.

(3) Ein Verfahren zur Herstellung einer Epoxyharzzusammensetzung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass ein kristallines Epoxyharz (A) der im folgenden angegebenen Formel (1), ein amorphes Epoxyhärtungsmittel (B), ein Härtungsbeschleuniger (C) und ein anorganischer Füllstoff (D) bei einer Temperatur, die niedriger als der Schmelzpunkt des kristallinen Epoxyharzes und nicht niedriger als der Erweichungspunkt des amorphen Epoxyhärtungsmittels ist, gleichförmig gemischt werden und das kristalline Epoxyharz sich in dem amorphen Epoxyhärtungsmittel gleichförmig als Kristallite dispergiert.

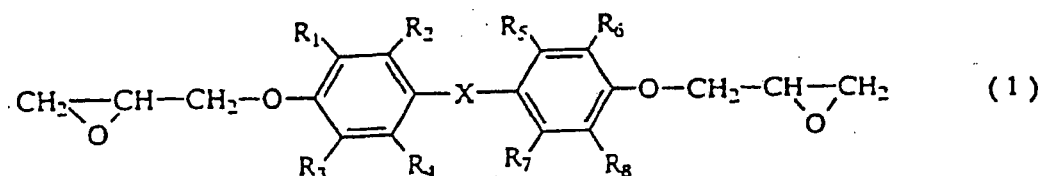
(4) Ein Verfahren zur Herstellung einer Epoxyharzzusammensetzung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass ein kristallines Epoxyharz (A) der im folgenden angegebenen Formel (1), ein amorphes Epoxyhärtungsmittel (B), ein Härtungsbeschleuniger (C) und ein anorganischer Füllstoff (D) bei einer Temperatur, die nicht niedriger als der Schmelzpunkt des kristallinen Epoxyharzes ist, gleichförmig im Schmelzezustand gemischt werden, anschließend bei einer Temperatur, die niedriger als der Schmelzpunkt des kristallinen Epoxyharzes und nicht niedriger als der Erweichungspunkt des amorphen Epoxyhärtungsmittels ist, behandelt werden und das kristalline Epoxyharz sich in dem amorphen Epoxyhärtungsmittel gleichförmig als Kristallite dispergiert.

(5) Eine Epoxyharzzusammensetzung, die durch eines der oben beschriebenen Verfahren (1) bis (4) erhältlich ist.

(6) Ein Härtingsprodukt der Epoxyharzzusammensetzung des obigen (5).

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

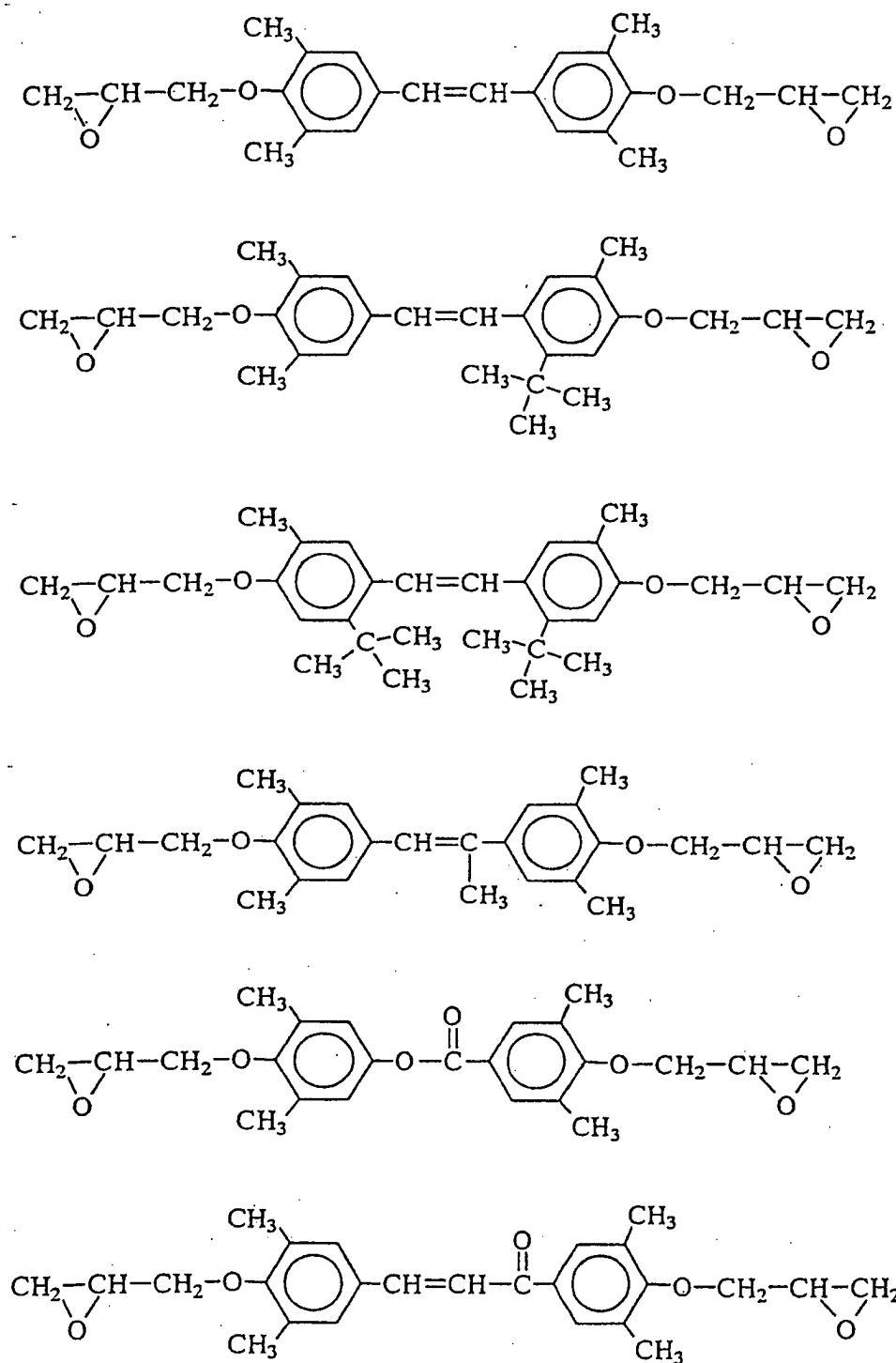
[0010] Das kristalline Epoxyharz, das die in dieser Erfindung verwendete Komponente (A) ist, ist nicht speziell beschränkt, sofern es ein Epoxyharz mit Kristallinität ist. Beispiele sind solche mit einem Mesogengerüst oder solche mit einem Bisphenolgerüst und niedrigem Molekulargewicht. Beispiele für solche mit einem Mesogengerüst umfassen Epoxyharze der allgemeinen Formel (1).



[0011] In der Formel steht X für -N=N-, -CH=CH-, -O-CO-, -CH=C(CH₃)-, -CH=C(CN)-, -C≡C-, -CH=CH-CO- oder eine Einfachbindung. X ist vorzugsweise -CH=CH-, -CH=C(CH₃)-, -O-CO- oder -CH=CH-CO- und noch besser -CH=CH- und -CH=C(CH₃-).

[0012] R₁-R₈ stehen jeweils unabhängig voneinander für eine Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen, ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom. Konkrete Beispiele für die Alkylgruppe umfassen Gruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, sek-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl und Cyclohexyl. Konkrete Beispiele für ein Halogenatom umfassen Chlor, Brom und dgl.

[0013] Als konkrete Beispiele für das Epoxyharz der allgemeinen Formel (1) werden die folgenden Verbindungen angegeben.



[0014] Obwohl das Härtungsmittel, das die in dieser Erfindung verwendete Komponente (B) ist, nicht beschränkt ist, sofern es amorph ist, ist es vorzugsweise bei Raumtemperatur feststoffähnlich und der Erweichungspunkt beträgt 100°C oder niedriger. Konkrete Beispiele für das Härtungsmittel umfassen: Polyphenol- und die Polynaphtholnovolakharze, die die Reaktionsprodukte von Phenolen, wie Phenol, o-Kresol und Brenzkatechin, oder Naphtholen, wie Hydroxynaphthalin und Dihydroxynaphthalin, mit Aldehyden, wie Formaldehyd, sind; ein Tritelgerüst enthaltende Polyphenole, die durch die Kondensation von Phenolen, wie Phenol, Kresol und Methyl-tert-butylphenol, mit aromatischen Aldehyden, wie Hydroxybenzaldehyd, erhalten wurden; ein Tritelgerüst enthaltende Polyphenolnovolake, die das Reaktionsprodukt von ein Tritelgerüst enthaltenden Polyphenolen mit Formaldehyd sind; Polyaralkylphenolharze und Polyaralkylnaphtholharze, die Reaktionsprodukte von Phenolen, wie Phenol, o-Kresol und Brenzkatechin, oder Naphtholen, wie Hydroxynaphthalin und Dihydroxynaphthalin, mit Xylylendichlorid und Bis(hydroxymethyl)benzol sind; einen alicyclischen Kohlenwasserstoff enthaltende Polyphenolharze und die Polynaphtholharze, die das Reaktionsprodukt von Phenolen, wie Phenol, o-Kresol und Brenzkatechin, oder Naphtholen, wie Hydroxynaphthalin, Dihydroxynaphthalin, mit ungesättigten alicyclischen Kohlenwasserstoffen, die Dicyclopentadien und Limonen sind; einen alicyclischen

Kohlenwasserstoff enthaltende Polyphenolnovolakharze und die Polynaphtholnovolakharze, die das Reaktionsprodukt von einen alicyclischen Kohlenwasserstoff enthaltenden Polyphenolharzen oder Polynaphtholharzen mit Formaldehyd sind.

[0015] Beispiele für einen Härtingsbeschleuniger, der die in der folgenden Erfindung verwendete Komponente (C) ist, umfassen organische Phosphinverbindungen, beispielsweise Triphenylphosphin, Tri-4-methylphenylphosphin, Tri-4-methoxyphenylphosphin, Tributylphosphin, Trioctylphosphin, Tri-2-cyanoethylphosphin und Tetraphenylborate derselben; tertiäre Amine, wie Tributylamin, Triethylamin, 1,8-Diazabicyclo(5,4,0)undecen-7 und Triamylamin; quaternäre Ammoniumsalze, wie Benzylchloridtrimethylammonium, Benzylhydroxidtrimethylammonium und Triethylammoniumtetraphenylborat; und Imidazole. Von diesen sind organische Phosphinverbindungen, 1,8-Diazabicyclo(5,4,0)undecen-7 und Imidazole im Hinblick auf Feuchtigkeitsbeständigkeit und Härbarkeit bevorzugt. Insbesondere ist Triphenylphosphin bevorzugt.

[0016] Beispiele für den anorganischen Füllstoff, der die in der vorliegenden Erfindung verwendete Komponente (D) ist, umfassen: Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titanweiß, Aluminiumhydroxid, Talkum, Ton und Glasfaser.

[0017] In der gemäß der vorliegenden Erfindung erhältlichen Epoxyharzzusammensetzung liegt das Verhältnis der Epoxygruppe des kristallinen Epoxyharzes (A) zur funktionalen Gruppe des amorphen Epoxyhärtungsmittels (B) im Bereich von 0,5–1,5. Ein Verhältnis außerhalb des obigen Bereichs kann zu unzureichender Wärmebeständigkeit der Epoxyharzzusammensetzung führen. Das Verhältnis liegt vorzugsweise im Bereich von 0,8–1,2.

[0018] Der Härtingsbeschleuniger (C) kann optional in einer gewünschten Menge verwendet werden. Jedoch wird die Komponente (C) vorzugsweise so verwendet, dass die Gelzeit der Epoxyharzzusammensetzung bei 150–200°C 10 bis 180 s beträgt, insbesondere zur Verwendung der Zusammensetzung als Verkapselungsmaterial.

[0019] Der anorganische Füllstoff (D) wird in einer Menge von 10–96 Gew.-%, vorzugsweise 70–90 Gew.-% in der Gesamtmenge der Epoxyharzzusammensetzung verwendet.

[0020] In der gemäß der vorliegenden Erfindung erhältlichen Epoxyharzzusammensetzung können Formtrennmittel, wie natürliches Wachs, ein synthetisches Wachs, eine höhere Fettsäure und deren Metallsalze und Paraffin, Farbmittel, wie Kohleschwarz, Oberflächenbehandlungsmittel, wie ein Silankopplungsmittel, zugesetzt werden.

[0021] In Bezug auf das Verfahren zur Herstellung der Epoxyharzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung umfasst das Verfahren das Mischen in geschmolzenem Zustand.

[0022] Die Temperatur zum Zeitpunkt des Mischens ist zur Gewinnung der Epoxyharzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung durch Mischen im Schmelzestand wichtig. Ein Verfahren umfasst das Verfahren des Erhitzens des Gemischs aus einem kristallinen Epoxyharz und einem amorphen Härtungsmittel (Additive, wie ein Härtingsbeschleuniger und ein anorganischer Füllstoff können, falls nötig, des weiteren zugesetzt werden) bei einer Temperatur, die niedriger als der Schmelzpunkt des kristallinen Epoxyharzes und nicht niedriger als der Erweichungspunkt des amorphen Härtungsmittels ist. Die Temperatur ist vorzugsweise 10°C–30°C niedriger als der Schmelzpunkt des kristallinen Epoxyharzes. Bei einer Temperatur, die höher als der Schmelzpunkt des kristallinen Epoxyharzes ist, wird die Rate, mit der ein kristallines Epoxyharz in einem Härtungsmittel als Kristallite existiert, niedrig und dies ist nicht günstig. Ferner wird bei einer Temperatur, die niedriger als der Erweichungspunkt des amorphen Härtungsmittels ist, viel Energie zum Kneten benötigt und dies ist großtechnisch nachteilig.

[0023] Auf der anderen Seite können Gemische des kristallinen Epoxyharzes und des amorphen Härtungsmittels unter Erhitzen bei einer Temperatur, die nicht niedriger als der Schmelzpunkt eines kristallinen Epoxyharzes ist, gemischt werden, wobei eine Harzzusammensetzung mit einer gleichförmigen Phasenstruktur gebildet wird, in der sowohl das kristalline Epoxyharz als auch das amorphe Härtungsmittel gleichförmig im Schmelzestand gemischt werden. Und dann kann das Gemisch bei einer Temperatur, die niedriger als der Schmelzpunkt eines kristallinen Epoxyharzes ist und nicht niedriger als der Erweichungspunkt eines amorphen Härtungsmittels ist, im Schmelzestand geknetet werden, um die Kristallite eines kristallinen Epoxyharzes gleichförmig in dem Härtungsmittel zu dispergieren. Die Temperatur ist hier vorzugsweise 20 bis 30°C niedriger als der Schmelzpunkt des kristallinen Epoxyharzes.

[0024] Für diese Herstellungsverfahren können ein Knetter, ein Doppelwälzkörper, ein Extruder und dgl. verwendet werden.

[0025] In der gemäß der vorliegenden Erfindung erhältlichen Harzzusammensetzung, die ein kristallines Epoxyharz und ein amorphes Epoxyhärtungsmittel umfasst, ist das kristalline Epoxyharz in Form von Kristalliten in einem amorphen Härtungsmittel dispergiert und die Reaktion des Härtungsmittels mit einem Epoxyharz während der Aufbewahrung verhindert und die Aufbewahrungsstabilität erhöht. Hierbei muss das Epoxyharz gleichförmig in einem amorphen Härtungsmittel dispergiert sein. Wenn die Dispersion nicht ausgeglichen ist, wird eine partielle Ungleichmäßigkeit der Eigenschaften erzeugt und dies ist nicht günstig. Die Größe des Kristallits beträgt vorzugsweise 100 µm oder weniger und noch besser 50 µm oder weniger. Wenn die Größe eines Kristallits größer als 100 µm wird, wird eine partielle Ungleichmäßigkeit der Eigenschaften erzeugt oder die Schmelzeigenschaft des Kristallits wird bei Formen und Härten verschlechtert und die Formeigenschaft wird schlecht.

[0026] Ein Verfahren zur Feststellung des Dispersionszustands des Kristallits des Epoxyharzes in der Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung umfasst die Betrachtung durch ein Polarisationsmikroskop.

[0027] Die gemäß der vorliegenden Erfindung erhältliche Epoxyharzzusammensetzung kann nach einem bekannten Verfahren geformt und einer Wärmebehandlung unterzogen werden.

[0028] Die gemäß der vorliegenden Erfindung erhältliche Epoxyharzzusammensetzung wird für elektronische oder elektrische Verwendungsmöglichkeiten, wie Isoliermaterialien und Schichtstoffplatten, und für Klebstoffe und Beschichtungsmaterialien verwendet.

BEVORZUGTE AUSFÜHRUNGSFORMEN DER ERFINDUNG

[0029] Beispiele für die vorliegende Erfindung werden im folgenden gezeigt, doch ist die vorliegende Erfindung nicht auf diese beschränkt.

Referenzbeispiel 1

Synthese des Ausgangsmaterials Phenol (1)

[0030] In einen mit einem Thermometer, einem Rührer und einem Kühler ausgestatteten 2-l-Vierhalskolben wurden 195,5 g (1,6 mol) 2,6-Xylenol (als "26YX" abgekürzt), 65,7 g (0,4 mol) 2-tert-Butyl-5-methylphenol (abgekürzt als "3M6B"), 124,5 g (1,0 mol) Chloracetaldehyddimethylacetal und 376 g Essigsäure eingetragen, gerührt, gelöst und auf 5°C gekühlt. Als nächstes wurde eine Lösung von in 84 g Essigsäure gelösten 122 g (1,2 mol) konzentrierte Schwefelsäure tropfenweise während 3 h bei 10°C zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 6 h bei 25°C gehalten und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Als nächstes wurde das Reaktionssystem auf 5°C gekühlt und die abgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert. Die Kristalle wurden 6-mal mit 500 g Wasser gewaschen, unter vermindertem Druck bei 40°C 8 h getrocknet und es wurden Kristalle erhalten.

Referenzbeispiel 2

Synthese des Ausgangsmaterials Phenol (2)

[0031] In einen mit einem Thermometer, einem Rührer und einem Kühler ausgestatteten 2-l-Vierhalskolben wurden 245,2 g einer wässrigen Lösung von 48,3% Natriumhydroxid und 552 g N-Methylpyrrolidon eingetragen und die Innenatmosphäre wurde durch Stickstoff ersetzt. Unter Stickstoffabschirmung wurde die Temperatur der Lösung auf 140°C erhöht. Eine Lösung von 225,6 g des durch Referenzbeispiel 1 erhaltenen Phenolzwischenprodukts und 676 g N-Methylpyrrolidon wurde tropfenweise während 1,5 h bei 40°C zugegeben und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurde das Reaktionssystem auf 60°C gekühlt und mit 226 g konzentrierter Salzsäure neutralisiert. Nach Rückgewinnung des Lösemittels unter vermindertem Druck wurde das Reaktionsgemisch in 1000 g Ionenaustauschwasser eingetragen und die abgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert. Die Kristalle wurden 3-mal mit 1000 g Ionenaustauschwasser gewaschen und unter vermindertem Druck bei 80°C 8 h getrocknet und es wurden Kristalle erhalten.

Referenzbeispiel 3

Synthese eines Epoxyharzes

[0032] In ein mit einem Thermometer, einem Rührer, einem Tropftrichter und dem Kühler mit einem Trennrohr ausgestatteten Reaktionsgefäß wurde das in Referenzbeispiel 2 erhaltene Rohmaterial eingetragen und in 485,6 g Epichlorhydrin und 243,1 g Dimethylsulfoxid gelöst. Unter Halten des Inneren des Reaktionssystems bei 43 Torr wurden 61,71 g von 48,3% Natriumhydroxid kontinuierlich tropfenweise während 5 h bei einer Temperatur von 48°C zugegeben. Währenddessen wurden unter Beibehalten der Temperatur bei 48°C die azeotrop destillierten Bestandteile Epichlorhydrin und Wasser zur Verflüssigung gekühlt und die Reaktion wurde unter Rückgabe der organischen Schicht in das Reaktionssystem fortgesetzt.

[0033] Nach der Reaktion wurde nicht-umgesetztes Epichlorhydrin durch Vakuumeinengen entfernt. Glycidylether, der ein Nebenproduktsalz und Dimethylsulfoxid enthielt, wurde in 644 g Methylisobutylketon gelöst und das Nebenproduktsalz und Dimethylsulfoxid wurden durch Waschen mit Wasser entfernt. Dann wurde Methylisobutylketon unter vermindertem Druck bei 160°C und 10 Torr abdestilliert und das gewünschte Produkt erhalten. Der Schmelzpunkt dieses Harzes betrug 110°C, was unter Verwendung eines Differential Scanning Calorimeter (hergestellt von Seiko electron Co., Ltd., SSC5000 series, DSC200) unter der Bedingung einer Temperaturerhöhungsrate von 10°C/min gemessen wurde. Hierbei wurde der Startpunkt des Wärmeabsorptionspeaks aufgrund von Schmelzen als der Schmelzpunkt genommen.

Beispiel 1

Herstellung einer Epoxyharzzusammensetzung

[0034] 10 g des in Referenzbeispiel 3 erhaltenen kristallinen Epoxyharzes und 8 g eines Aralkylphenolnovolakhharzes (Mitsui Toatsu Company, Handelsbezeichnung Milex XL-4L, Erweichungspunkt 62°C) als Härtungsmittel wurden bei 100°C 15 min in einem Becherglas gemischt. Dann wurden 0,35 g Triphenylphosphin als Härtungsbeschleuniger zugesetzt und es wurde bei 100°C 10 s gerührt und es wurde eine opake Harzzusammensetzung erhalten. Durch Betrachtung dieser Harzzusammensetzung mit einem Polarisationsmikroskop (XTP-11; hergestellt von Nikon) wurde festgestellt, dass Kristallite von 50 µm oder weniger gleichförmig verteilt waren. Die Harzzusammensetzungen wurden 10 Tage in einem Ofen von 23°C, 40°C und 60°C gehalten. Zur Bewertung der Aufbewahrungsstabilität wurde die Retentionsrate des Peaks der Epoxyharzrohmaterialien in GPC verfolgt (28,9 min: detektiert durch ein Differentialbrechungsindexmessgerät). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 1

[0035] Ein Epoxyharz und ein Härtungsmittel wurden auf die gleiche Weise wie Beispiel 1 gemischt, mit Ausnahme einer Temperatur von 120°C während 15 min. Danach wurden 0,35 g Triphenylphosphin zugegeben und es wurde bei 120°C 10 s gerührt und es wurde eine transparente Harzzusammensetzung erhalten. Bei Betrachtung dieser Harzzusammensetzung mit einem Polarisationsmikroskop wurden keine Kristallite beobachtet und es wurde festgestellt, dass es die Struktur ist, in der ein Epoxyharz und ein Härtungsmittel gleichförmig im Schmelzzustand gemischt sind.

[0036] Der Aufbewahrungsstabilitätstest der Harzzusammensetzung wurde gemäß Beispiel 1 durchgeführt.

[0037] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

5. Material zur Verkapselung von Elektronikteilen, das durch eines der Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 erhältlich ist.

6. Härtingsprodukt des Materials zur Verkapselung von Elektronikteilen nach Anspruch 5.

7. Material zur Verkapselung von Elektronikteilen, das durch eines der Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 erhältlich ist, wobei das kristalline Epoxyharz die Form von Kristalliten aufweist und wobei die Größe der Kristallite 100 um oder weniger beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen