

發明專利說明書 200427771

(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： 93105909

※ 申請日期： 93-3-5

※IPC 分類：(08L63/00

壹、發明名稱：(中文/日文)

高彈性環氧樹脂組合物
高彈性エポキシ樹脂組成物

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商旭電化工業股份有限公司
ASAHI DENKA CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

中島 宏元
NAKAJIMA, HIROYUKI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都荒川區東尾久7丁目2番35號
2-35, HIGASHIOGU 7-CHOME ARAKAWA-KU, TOKYO JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

參、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 高田 義德
TAKAHATA, YOSHINORI
2. 森 貴裕
MORI, TAKAHIRO
3. 平川 節子
HIRAKAWA, SETSUKO
4. 齋藤 誠一
SAITO, SEIICHI

住居所地址：(中文/英文)

- 1.~4.均日本國東京都荒川區東尾久7丁目2番35號旭電化工業股份有限公司內
C/O ASAHI DENKA CO., LTD. 2-35, HIGASHIOGU 7-CHOME,
ARAKAWA-KU, TOKYO, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

- 1.~4.均日本 JAPAN

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：

1. 日本；2003年03月07日；特願2003-060794

2.

3.

4.

5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【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年03月07日；特願2003-060794

2.

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】

本發明係關於含有多元環氧化合物、硬化劑、多元苯酚化合物、及彈性率300 GPa以上球狀填充劑之高彈性率環氧樹脂組合物；更詳言之，係關於將經大量填充高彈性率填料，且含有多元環氧化合物、氰酸酯化合物等硬化劑及多元苯酚化合物的調配物，最好施行減壓脫氣處理而所獲得高彈性率環氧樹脂組合物。該環氧樹脂組合物特別適用於預浸體(prepreg)。

【先前技術】

環氧樹脂預浸體係採用將環氧樹脂利用玻璃纖維、氧化鋁、氧化矽等填料強化的環氧樹脂組合物。藉由該等各種填充劑而強化的習知環氧樹脂組合物，通常具有數GPa彈性率。

近年如行動電話等對電子機器要求小型化、薄型化、輕量化的對策，乃採用具數GPa彈性率的樹脂組合物，若在基盤上構裝組件的話，將發生扭曲現象。若提高彈性率的話，因為即使將基盤薄型化仍不致發生扭曲現象，便可構裝組件，因而便渴望高彈性率的環氧樹脂組合物。

環氧樹脂之硬化劑，一般乃採用多元胺化合物、多元異氰酸酯化合物、酸酐類、多元苯酚等。此外，在特開昭54-53197號公報中，便有記載著採用多元環氧化合物與多元氰酸酯的硬化物，具有噁唑啉環及三嗪環構造，具優越耐熱性。多元氰酸酯化合物係藉由自三量化而形成三嗪

環，使環氧基與氰酸酯基進行反應而產生噁唑啉環。但是，上述硬化物並未具有預浸體所需要的較高彈性率。

【發明內容】

所以，本發明之目的在於提供一種具有高彈性率的環氧樹脂組合物。

本發明者有鑒於上述現狀經深入鑽研結果，發現含有彈性率300 GPa以上且球狀填料80重量%以上，並含有多元環氧化合物、特定硬化劑及多元苯酚化合物的環氧樹脂組合物，將顯示出80 GPa以上的彈性率，遂完成本發明。

即，本發明所提供的環氧樹脂組合物，係含有：(A)多元環氧化合物1~10重量%、(B)選擇自氰酸酯化合物與苯并噁嗪化合物中的硬化劑1~10重量%、(C)多元苯酚化合物0.1~5重量%、以及(D)彈性率300 GPa以上之球狀填充劑80~97.9重量%；且該組合物的空隙率在3%以下。

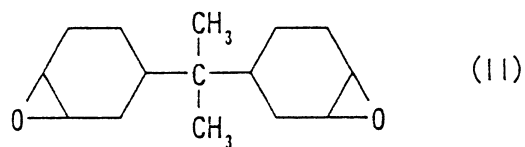
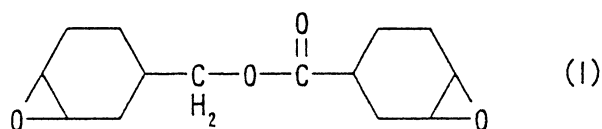
【實施方式】

以下，詳細說明本發明。

上述成分(A)中所採用的多元環氧化合物，可舉例如：乙二醇、丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、甘油、1,4-環己二醇、1,4-雙(羥基甲基)環己烷等多元醇的縮水甘油醚，氫醌、間苯二酚、4,4'-二羥基聯苯、2,2-雙(4-羥苯基)丙烷、雙(4-羥苯基)甲烷、雙(4-羥基砜)、1,1,2,2-四(4-羥苯基)乙烷、苯酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆等多元苯酚的窩水甘油醚，2,2-雙(3,4-環氧環己基)丙烷、3,4-環氧環己烷甲酸3,4-

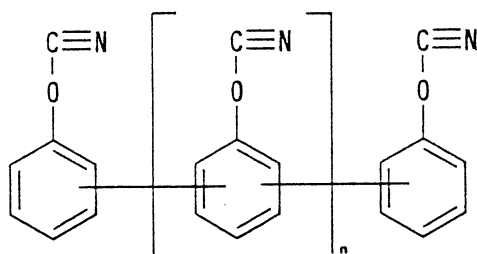
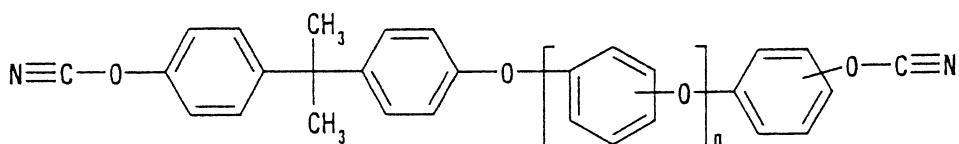
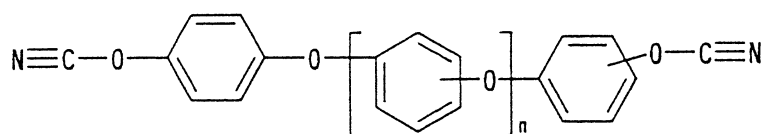
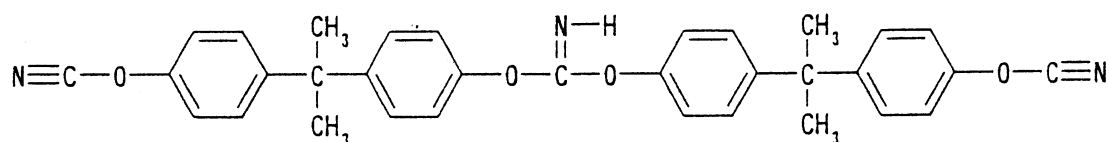
環氧環己基甲酯、3,4-環氧基-6-甲基環己烷甲酸3,4-環氧基-6-甲基環己基甲酯、乙烯基環己烯二環氧化物、檸檬酸二環氧化物、二環戊二烯二環氧化物、3-(3,4-環氧環己基)-2,4-二AS1螺(5,5)-8,9-環氧十一碳烷、及3-(縮水甘油氧基乙氧基乙基)-2,4-二AS1螺(5,5)-8,9-環氧十一碳烷等脂環式多元環氧化合物。該等多元環氧化合物係在本發明環氧樹脂組合物中，採用1~10重量%，最好為2~8重量%，尤以3~7重量%為佳。若低於1重量%的話，所獲得硬化物將變脆弱；反之，若採用超過10重量%的話，彈性率將變低。

上述多元環氧化合物就脫氣時的環氧樹脂組合物黏度變小之觀點而言，最好為下式(I)或(II)所示脂環式環氧化合物。上述成分(A)所採用多元環氧化合物中，50重量%以上(尤以70重量%以上為佳)，最好為下式(I)或(II)所示脂環式環氧化合物：



再者，上述成分(B)中所採用的氰酸酯化合物，最好為多元氰酸酯，該多元氰酸酯可舉例如：1,4-二氰酸酯苯、1,3-二氰酸酯苯、1,2-二氰酸酯苯、2,2-雙(4-氰酸酯苯基)丙烷、4,4'-二氰酸酯聯苯、4,4'-二氰酸酯二苯醚、4,4'-二氰酸酯二

苯甲烷、4,4'-二氰酸酯二苯砜、4,4'-二氰酸酯二苯甲酮、1,1-雙(4-氰酸酯苯基)環己烷、4,4'-二氰酸酯-對三聯苯、2,6-二氰酸酯萘、2,7-二氰酸酯萘、2,7-二氰酸酯蒽、1,4-雙(4-氰酸酯苯氧基)苯、4,4'-雙(4-氰酸酯苯氧基)二苯醚、4,4'-雙(3-氰酸酯苯氧基)二苯醚、4,4'-雙(3-氰酸酯苯氧基)聯苯、4,4'-(4-氰酸酯苯氧基)二苯甲酮、4,4'-(4-氰酸酯苯氧基)二苯砜、或下示構造式所示化合物。以下構造式中的n最好為1~5。



上述成分(B)中所採用的苯并噁嗪化合物可舉例如：
1,1,1-(N-苯基-1,3-苯并噁嗪)乙烷、1,3-雙(2-(N-苯基-1,3-

苯并噁嗪)異丙基)苯、以及N-苯基-1,3-苯并噁嗪、苯及甲醛的縮聚物等。

選擇自上述氰酸酯化合物及上述苯并噁嗪化合物中的硬化劑，在本發明的環氧樹脂組合物中，採用1~10重量%，最好為2~8重量%，尤以3~7重量%為佳。若低於1重量%的話，所獲得硬化物將變脆弱；反之，若使用超過10重量%的話，彈性率將變低。

再者，上述成分(C)中所採用多元苯酚化合物，可舉例如：2,2'-二羥基聯苯、4,4'-二羥基聯苯、1,6-二羥基萘、苯酚酚醛清漆等，該等之中，因為2,2'-二羥基聯苯的黏度降低較大，因而屬於較適合者。該等多元苯酚化合物係在本發明的脂環氧化合物中，採用0.1~5重量%，最好為0.1~3重量%，尤以0.2~3重量%為佳。若低於0.1重量%的話，因為在混合環氧樹脂組合物時的黏度將偏高，因而在經脫氣後的空隙率亦將偏大，所獲得硬化物的彈性率將變低；反之，若使用超過5重量%的話，硬化反應中的交聯將嫌不足，所獲得硬化物的彈性率將變低。

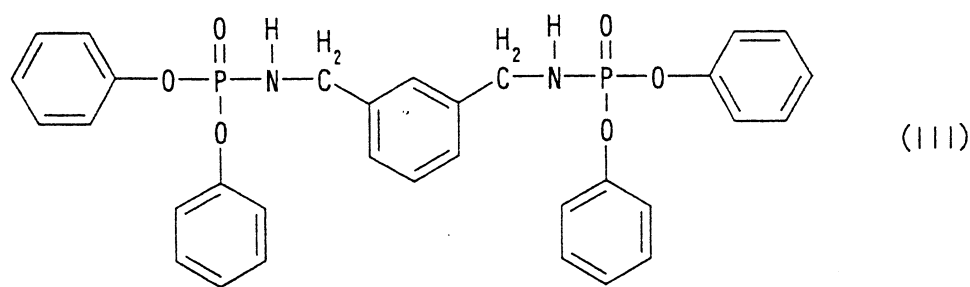
再者，上述成分(D)中所採用填充劑，可舉例如：氧化鋁(alumina)、氮化鋁、結晶氧化矽、氮化矽等，該等之中最好為氧化鋁。該等填充劑之製造方法並無特別限制，但是為使環氧樹脂組合物之物性不受方向而有偏差現象，上述填充劑形狀將為球狀，最好為正球狀。

上述填充劑係在本發明的脂環氧化合物中，採用80~97.9重量%，最好為85~95重量%，尤以90~95重量%為佳。若填

充劑低於80重量%的話，所獲得硬化物的彈性率將變低；反之，若使用超過97.9重量%的話，所獲得硬化物將變脆弱。

再者，成分(A)與成分(B)之調配比率，最好上述填充劑在80~97.9重量%範圍內，且成分(A)多元環氧化合物的官能團數、與成分(B)硬化劑的官能團數之比率(多元環氧化合物/硬化劑)在0.9~1.1範圍內，尤以0.98~1.02範圍內者為佳。

再者，在本發明的環氧樹脂組合物中，配合需要，最好添加難燃劑。難燃劑可舉例如：十溴二苯醚等添加型鹵系難燃劑，四溴雙酚A等反應型鹵系難燃劑，或者間苯二酚或雙酚A等多元苯酚與苯酚(或2,6-二甲基苯酚等單苯酚)，和氧化氯化磷進行反應而所獲得磷酸酯、或間苯二甲基二胺與二苯基氯化磷酸進行反應，獲得磷酸鹽胺化合物等磷系難燃劑，三聚氰胺氰AS2酸酯等含氮難燃劑，銻系難燃助劑等，最好為對環境負荷較小的磷系難燃劑，尤以對環氧樹脂具反應性之下式(III)所示磷酸鹽胺化合物為特佳：



在本發明的環氧樹脂組合物中，配合需要亦可調配如：抗氧化劑、紫外線吸收劑、阻滯胺系安定劑、均塗劑等任意成分。

再者，本發明的環氧樹脂組合物係空隙率在3%以下，最

好在1%以下。特別係將上述各必須成分與任意成分進行混合後，經加熱熔融，並施行減壓脫氣處理而形成本發明的環氧樹脂組合物，因為組合物中的空隙率較小，因而可獲得彈性率優越的硬化物。加熱熔融的溫度最好在填充劑以外之各成分[特別係成分(A)與成分(B)]融點以上，溫度低於硬化溫度乃屬不可或缺條件。在脫氣處理之際，因為最好環氧樹脂組合物黏度較低，所以最好保持在填充劑以外各成分的融點以上，但是針對任意成分等調配量較少的成分，並未必須要在融點以上，最好使脫氣處理之溫度中的環氧樹脂組合物黏度在100 ps以下。此外，若在脫氣前或脫氣途中便硬化的話，因為將無法獲得脫氣處理的效果，因而在低於環氧樹脂組合物熱硬化之溫度中進行處理，乃屬不可或缺條件，最好在較熱硬化溫度低10°C以上的溫度中進行處理。在脫氣處理中，最好減壓至1 mm Torr以下。

本發明的環氧樹脂組合物，在用途方面並無限制，特別適用於預浸體。

利用實施例與比較例更詳盡說明本發明。惟本發明並不受下述實施例與比較例的任何限制。

[實施例1~5及比較例1~6]

將表1與表2所示調配物(調配量均指重量份)，利用三條輥施行混練，獲得黏土狀環氧樹脂組合物。在80°C中測量所獲得環氧樹脂組合物的黏度。此外，將上述環氧樹脂組合物在鋁製容器中，於110°C中施行加熱熔融，並振動10分鐘，且減壓至0.6 mm Torr，經保持15分鐘之後，測量環氧

樹脂組合物之質量與體積(V1)。體積(V1)係藉由使環氧樹脂組合物硬化，並沉於水浴中進行測量。從填料比重、及樹脂比重與調配比，計算得環氧樹脂組合物的理論體積(V0)，再從此理論體積(V0)、與測量體積(V1)，依下式計算式計算出空隙率。黏度與空隙率的結果，如表1與表2所示。

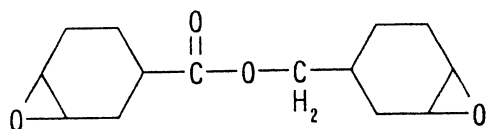
$$\{(V1-V0)/V1\} \times 100 = \text{空隙率}(\%)$$

再者，將經加熱減壓後的環氧樹脂組合物，在180℃中保持1小時，在200℃中保持1小時，再於220℃中保持1小時，而獲得硬化物。所獲得硬化物的彈性率、玻璃轉化溫度、線膨脹係數、及吸水率，分別如下述進行測量。該等結果，如表1與2所示。

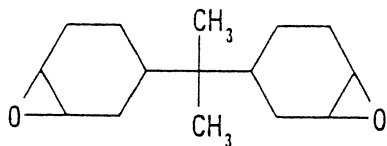
- 彈性率：根據JIS K 7198進行測量。
- 玻璃轉化溫度(℃)：依照動黏彈性法進行測量。
- 線膨脹係數(ppm)：針對從硬化物在室溫中朝平行於塗布方向，切取寬2 cm長度10 cm小長方形狀的樣本，將30℃中的長度與100℃中的長度比、及160℃中的長度與200℃中的長度比，當作線膨脹係數進行測量。
- 吸水率(%)：在室溫中於蒸餾水中浸漬24小時之後，測量硬化物的重量增加率，並當作吸水率。

此外，調配物中所使用的化合物(表1中的*1~11)，分別如下所示：

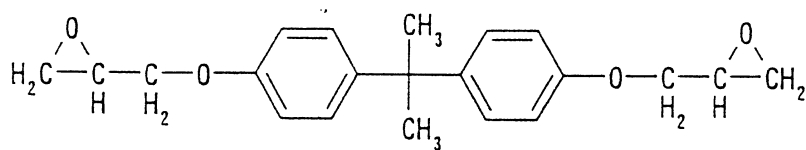
* 1 :



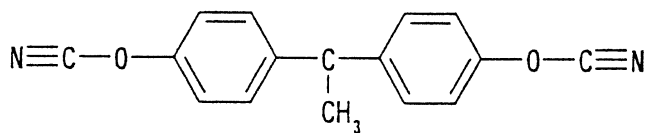
* 2 :



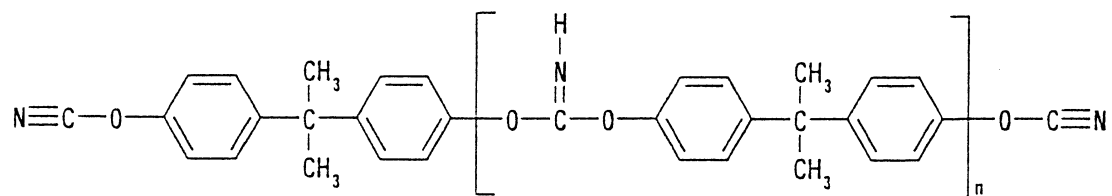
* 3 :



* 4 :

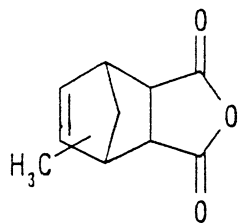


* 5 :

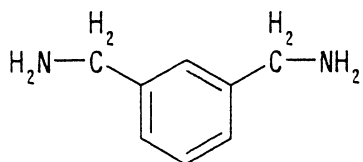


$$n = 3$$

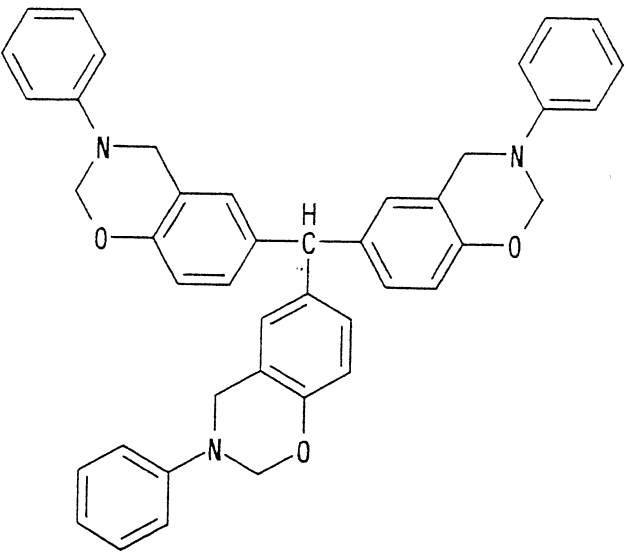
* 6 :



* 7 :



* 8 :



*9: 乙二醇丁醚醋酸酯

*10: AO-800: 株式會社亞德瑪德克斯(公司名，音譯)、填性率約350 GPa

*11: SO-E5: 株式會社亞德瑪德克斯(公司名，音譯)、填性率約100 GPa

[表 1]

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5
化合物No.1 ^{*1}	3.6			5.0	1.6
化合物No.2 ^{*2}			5.8		
化合物No.3 ^{*3}		3.6			
氰酸酯1 ^{*4}	3.6	3.6	8.0		
氰酸酯2 ^{*5}					8.1
酸酐 ^{*6}					
苯二甲基二胺 ^{*7}					
苯并噁嗪 ^{*8}					
2,2'-二羥基聯苯	0.3	0.5	1.2	2.5	0.3
溶劑 ^{*9}					
球狀氧化鋁 ^{*10}	92.5	92.5	85.0	90.0	90.0
球狀氧化矽 ^{*11}					
脫氣處理	有	有	有	有	有

		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5
黏度(ps)		69	83	60	65	75
空隙率(%)		0.46	1.51	0.41	0.55	0.52
彈性率(GPa)		100.9	95.7	92.5	99.0	99.2
玻璃轉化溫度(°C)		219	190	260	214	220
線膨脹 係數(ppm)	30-100°C	9.4	9.5	13.2	11.5	11.2
	160-200°C	37	38	42.1	39.8	38.9
吸水率(%)		0.047	0.0091	0.055	0.051	0.049

[表 2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
化合物No.1		3.6	2.5	3.9	3.6	5.3	3.6
化合物No.2							
化合物No.3							
氰酸酯1		3.6	2.5		3.6		3.6
氰酸酯2							
酸酐				1.8			
苯二甲基二胺						1.1	
苯 并 噁							
2,2'-二羥基聯苯		0.3		1.8	0.3	1.1	0.3
溶劑							10
球狀氧化鋁		92.5	95.0	92.5		92.5	92.5
氧化矽					92.5		
脫氣處理		無	有	有	有	有	有
黏度(ps)		72	145	2250	63	3510	58
空隙率(%)		9.43	6.86	12.5	0.43	11.8	6.8
彈性率(GPa)		37.9	60.4	15.5	65.4	20.6	57.1
玻璃轉化溫度(°C)		210	190	160	195	150	200
線膨脹 係數(ppm)	30-100°C	18.0	9.0	26	21	35	17
	160-200°C	451	35	58	53	79	50
吸水率(%)		0.63	0.52	0.82	0.092	0.88	0.082

由實施例1與比較例1中得知，藉由經脫氣處理而縮小空隙率，便可提升所獲得硬化物的彈性率。此外，由實施例1與比較例1中得知，因為藉由調配多元苯酚化合物而減小黏度，因而經脫氣處理便可充分地縮小空隙率。由實施例1、

比較例3及比較例5中得知，若將硬化劑取代氰酸酯化合物或苯并噁嗪化合物，改為採用酸酐或多元胺等化合物的話，因為黏度將提高，因而即使施行脫氣處理，僅能空隙率偏大，且彈性率較小的硬化物。由實施例1與比較例4中得知，若將填充劑取代填充率較高的球狀氧化鋁，改為採用彈性率較低的球狀氧化矽的話，彈性率將大幅降低。由比較例6中得知，採用習知週知溶劑的調配，雖在硬化前的黏度較低，但是所獲得環氧樹脂組合物的空隙率偏高，所獲得硬化物的彈性率將降低。依此得知，含有彈性率較高之填充劑80質量%以上，並利用特定硬化劑施行硬化的本發明環氧樹脂組合物，將顯示優越的彈性率。

(產業上可利用性)

藉由本發明將可提供高彈性率的環氧樹脂組合物，所以，可達預浸體的輕量化、薄層化，俾可達PDA、行動電話、行動電腦(mobile computing)等的小型、輕量化。

伍、中文發明摘要：

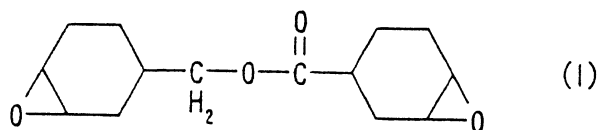
本發明之環氧樹脂組合物，係含有：(A)多元環氧化合物1~10重量%、(B)選擇自氰酸酯化合物與苯并噁嗪化合物中的硬化劑1~10重量%、(C)多元苯酚化合物0.1~5重量%、以及(D)彈性率為300 GPa以上之球狀填充劑80~97.9重量%；且空隙率在3%以下者，具有高彈性率。

陸、日文發明摘要：

本發明のエポキシ樹脂組成物は、(A)多価エポキシ化合物1～10重量%、(B)シアネート化合物およびベンゾオキサジン化合物から選択される硬化剤1～10重量%、(C)多価フェノール化合物0.1～5重量%ならびに(D)弾性率が300 GPa以上の球状の充填剤80～97.9重量%を含有してなり、空隙率が3%以下であるものであり、高弾性率を有する。

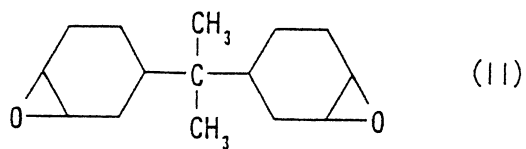
拾、申請專利範圍：

1. 一種環氧樹脂組合物，係含有：(A)多元環氧化合物1~10重量%、(B)選擇自氰酸酯化合物與苯并噁嗪化合物中的硬化劑1~10重量%、(C)多元苯酚化合物0.1~5重量%、以及(D)彈性率為300 GPa以上之球狀填充劑80~97.9重量%；且其空隙率在3%以下。
2. 如申請專利範圍第1項之環氧樹脂組合物，其中空隙率係1%以下。
3. 如申請專利範圍第1或2項之環氧樹脂組合物，係將上述成分(A)、(B)、(C)及(D)予以混合後，經加熱減壓脫氣而成。
4. 如申請專利範圍第3項之環氧樹脂組合物，其中在加熱減壓脫氣中，係加熱至成分(A)與(B)之融點以上，且低於環氧樹脂之硬化溫度，並減壓脫氣至1 mm Torr以下。
5. 如申請專利範圍第1~4項中任一項之環氧樹脂組合物，其中上述成分(B)係多元氰酸酯。
6. 如申請專利範圍第1~4項中任一項之環氧樹脂組合物，其中上述成分(B)係苯并噁嗪化合物。
7. 如申請專利範圍第1~6項中任一項之環氧樹脂組合物，其中上述成分(A)係含有50重量%以上之下式(I)所示之環氧化合物



8. 如申請專利範圍第1~6項中任一項之環氧樹脂組合物，其

中上述成分(A)係含有50重量%以上之下式(II)所示之環氧化合物



9. 如申請專利範圍第1~8項中任一項之環氧樹脂組合物，其中上述成分(D)係氧化鋁。
10. 一種預浸物，其係含有如申請專利範圍第1~9項中任一項之環氧樹脂組合物。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)