

公 告 本

396191

729401

申請日期	86 年 9 月 12 日
案 號	86113290
類 別	608L63/60

A4
C4

396191

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新 型	中 文	環氧樹脂組成物及其製法
	英 文	Epoxy resin composition and process for producing the same
二、發明 創 作 人	姓 名	(1) 新井規之 (2) 秋庭真繼
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (1) 日本國茨城縣筑波市春日二-四〇-一一-三一 二
	住、居所	(2) 日本國大阪府箕面市桜ヶ丘四-九-一一七-三 一一
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 住友化學工業股份有限公司 住友化学工業株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國大阪府中央區北浜四丁目五番三三號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 香西昭夫

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號:
日本 1996 年 9 月 13 日 8-243203

, ☐有 ☐無主張優先權
☒有主張優先權

有關微生物已寄存於：

, 寄存日期：

, 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明背景

發明領域

本發明有關一種環氧樹脂組成物，其適於充作粘合劑、塗覆材料、電機與電子材料，諸如絕緣材料與層壓板，特別是適用於包膠電子組件，而且保存安定性極佳，以及此環氧樹脂組成物之製法。

相關技藝說明

一種環氧樹脂，其通常與熟化劑、熟化促進劑、填料等混合成樹脂組成物使用之，該組成物具有保存安定性之問題。近來，經濟適用之環氧樹脂組成物之轉送模製已用於包膠半導體，諸如LSI、IC與電晶體，該領域中，基於製造性與經濟效益觀點，其保存安定性特別重要。

然而，習用組成物之保存安定性不足。特別是使用結晶環氧樹脂實例中，當結晶度於捏合過程中損失時，該組成物之軟化點明顯地下降，該保存安定性亦明顯地降低。因此，該組成物在模製前必須冷藏。若其置於室溫一段時間，則會無法使用。

發明摘要

本發明目的係提出保存安定性良好之環氧樹脂組成物，其包括結晶環氧樹脂與非晶相環氧熟化劑為必要組份。

進一步研究結果，本發明者發現結晶環氧樹脂與非晶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(2)

相環氧熟化劑之分佈狀態影響該組成物之保存安定性，因此完成本發明。

即，本發明如下。

(1) 一種包括結晶環氧樹脂 (A) 與非晶相環氧熟化劑 (B) 之環氧樹脂組成物，其中該結晶環氧樹脂以晶體形式均勻分散於該非晶相環氧熟化劑中。

(2) 一種包括結晶環氧樹脂 (A)、非晶相環氧熟化劑 (B)、熟化促進劑 (C) 與無機填料 (D) 之環氧樹脂組成物，其中該結晶環氧樹脂以晶體形式均勻分散於該非晶相環氧熟化劑中。

(3) 一種製造環氧樹脂組成物之方法，其特徵係以低於該結晶環氧樹脂熔點與不低於該非晶相環氧熟化劑軟化點之溫度下均勻混合該結晶環氧樹脂 (A) 與非晶相環氧熟化劑 (B)，使該結晶環氧樹脂以晶體形式均勻分散於該非晶相環氧熟化劑中。

(4) 一種製造環氧樹脂組成物之方法，其特徵係以低於該結晶環氧樹脂熔點與不低於該非晶相環氧熟化劑軟化點之溫度下均勻熔融混合該結晶環氧樹脂 (A) 與非晶相環氧熟化劑 (B)，隨後以低於該結晶環氧樹脂熔點與不低於該非晶相環氧熟化劑軟化點之溫度處理，使該結晶環氧樹脂以晶體形式均勻分散於該非晶相環氧熟化劑中。

(5) 一種製造環氧樹脂組成物之方法，其特徵係以低於該結晶環氧樹脂熔點與不低於該非晶相環氧熟化劑軟化點之溫度下均勻混合該結晶環氧樹脂 (A)、非晶相環

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

冰

五、發明說明 (3)

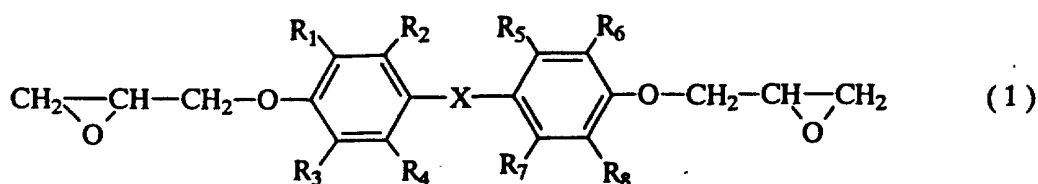
氧熟化劑 (B)、熟化促進劑 (C) 與無機填料 (D)，使該結晶環氧樹脂以晶體形式均勻分散於該非晶相環氧熟化劑中。

(6) 一種製造環氧樹脂組成物之方法，其特徵係以低於該結晶環氧樹脂熔點與不低於該非晶相環氧熟化劑軟化點之溫度下均勻熔融混合該結晶環氧樹脂 (A)、非晶相環氧熟化劑 (B)、熟化促進劑 (C) 與無機填料 (D)，隨後以低於該結晶環氧樹脂熔點與不低於該非晶相環氧熟化劑軟化點之溫度處理，使該結晶環氧樹脂以晶體形式均勻分散於該非晶相環氧熟化劑中。

(7) 上述 (1) 或 (2) 之環氧樹脂組成物之熟化產物。

發明詳述

只要是具有結晶度之環氧樹脂，本發明用以充作組份 (A) 之結晶環氧樹脂並無特殊限制。其實例係具有中間骨架 (mesogen skelton) 者或具有雙酚骨架且低分子量者。具有中間骨架者之實例包括通式 (1) 所表示之環氧樹脂。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(4)

該式中 X 表示 $-N=N-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C-$
 $CO-$ 、 $-CH=C(CH_3)-$ 、 $-CH=C(CN)-$
 $-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-CO-$ 或一個單鍵。X
以 $-CH=CH-$ 、 $-CH=C(CH_3)-$ 、 $-C-CO-$
或 $-CH=CH-CO-$ 為佳，以 $-CH=CH-$ 與
 $-CH=C(CH_3)-$ 更佳。

$R_1 - R_8$ 分別表示具有 1 - 6 個碳原子之烷基、氫原
子或鹵素原子。該烷基之具體實例包括諸如甲基、乙基、
丙基、異丙基、丁基、零丁基、第三丁基、戊基、己基、
與環己基。鹵素原子之具體實例包括氯、溴等。

由通式 (1) 所表示之環氧樹脂具體實例包括下列化
合物。

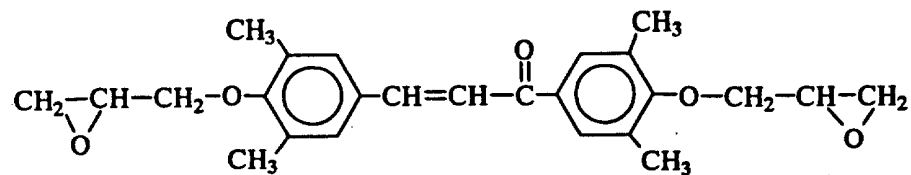
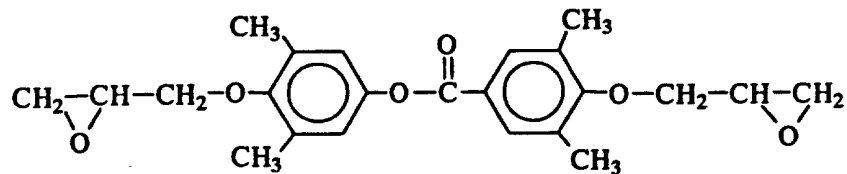
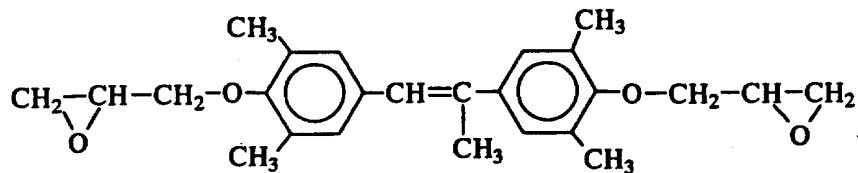
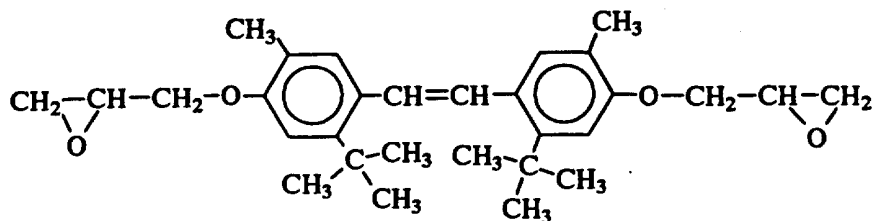
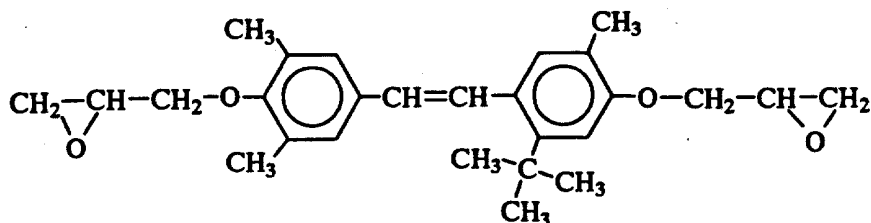
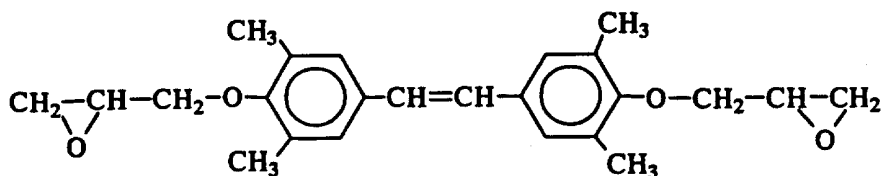
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

以

五、發明說明 (5)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(7)

酚樹脂與聚萘酚酚醛清漆樹脂，其係酚類（諸如酚、鄰—甲苯酚與兒茶酚）或萘酚（諸如羥基萘酚與二羥基萘酚）與醛類（諸如甲醛）之反應產物；含有三苯甲基之多酚，其係縮合酚類（諸如酚、甲苯酚與甲基第三丁酚）與芳族醛（諸如羥基苯醛）製得。該含有三苯甲基骨架之多酚酚醛清漆係含有三苯甲基骨架之多酚與甲醛之反應產物；聚芳烷基酚樹脂與聚芳烷基萘酚樹脂係酚類（諸如酚、鄰—甲苯酚與兒茶酚）或萘酚（諸如羥基萘酚與二羥基萘酚）與二氯二甲苯及雙（羥基甲基）苯之反應產物；含有脂環烴之多酚樹脂與聚萘酚樹脂係酚類（諸如酚、鄰—甲苯酚與兒茶酚）或萘酚（諸如羥基萘酚與二羥基萘酚）與不飽和脂環烴（諸如二環戊二烯與萘烯）之反應產物；含有脂環烴之多酚酚醛清漆樹脂與聚萘酚酚醛清漆樹脂係含有脂環烴之多酚樹脂或聚萘酚樹脂與甲醛之反應產物。

是為本發明所使用之組份（C）之熟化促進劑包括：有機磷化合物，例如三苯基磷、三—4—甲基苯基磷、三—4—甲氧基苯基磷、三丁基磷、三辛基磷、三—2—氰基乙基磷、與其四苯基硼酸鹽；三級胺諸如三丁胺、三乙胺、1，8—二氮雜雙環（5，4，0）十一烯—7與三戊胺；三級銨鹽諸如卞基氯三甲銨、卞基化氫氧三甲基銨與三苯基硼酸三乙銨；以及咪唑。基於耐濕性與熟化性之觀點，其中以有機磷化合物、1，8—二氮雜雙環（5，4，0）十一烯—7與咪唑為佳。三苯基磷特佳。

充作本發明組份（D）之無機填料實例包括：矽石、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(8)

氧化鋁、鈦白、氫氧化鋁、滑石、粘土與玻璃填料。

本發明環氧樹脂組成物中，該結晶環氧樹脂(A)之環氧基對非晶相環氧熟化劑(B)之官能基比率在0.5—1.5範圍內。上述範圍以上之比率可能致使該環氧樹脂組成物之耐熱性不足。該比率在0.8—1.2範圍內為佳。

可以選擇性使用需要量之熟化促進劑。然而，使用該組份(C)使環氧樹脂組成物於150—230℃時之膠凝時間為10至180秒為佳，特別是使用該組成物作為一種包膠材料。

該無機填料(D)之用量佔該環氧樹脂組成物總量之10—96重量%，以70—90重量%為佳。

本發明之環氧樹脂組成物中，可以添加脫模劑，諸如天然蠟、合成蠟、高級脂肪酸與其金屬鹽以及石蠟，著色劑諸如碳黑，表面處理劑諸如矽烷偶合劑。

只該結晶環氧樹脂以晶體形狀分散於該非晶相熟化劑中，本發明之環氧樹脂組成物製法並無特殊限制。該方法包括於熔融狀態混合，以及於溶劑中混合。實際上，前者係較佳者，其於下文中詳細說明之。

以熔融混合製備本發明環氧樹脂組成物時，混合期間之溫度極為重要。以低於該結晶環氧樹脂熔點與不低於該非晶相環氧熟化劑軟化點之溫度加熱該環氧樹脂與非晶相熟化劑(若情況需要，可另外添加添加劑諸如熟化促進劑與無機填料)是其中一種方法。該溫度低於結晶環氧樹脂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(9)

之熔點 $10 - 30^{\circ}\text{C}$ 為佳。以高於該環氧樹脂之熔點溫度加熱，結晶環氧樹脂以晶體存在該熟化劑中之比率變低，其係不佳情況。此外，若以低於該非晶相熟化劑之軟化點溫度加熱，需要捏合用之大量能源，其係一種工業缺點。

另一方面，該結晶環氧樹脂與非晶相熟化劑之混合物可於不低於結晶環氧樹脂之熔點溫度加熱，製造一種具有均勻相結構之樹脂，其中該結晶環氧樹脂與非晶相熟化劑均勻熔融混合。然後，該混合物可以於低於該結晶環氧樹脂熔點與不低於該非晶相環氧熟化劑軟化點之溫度熔融捏合，使該結晶環氧樹脂之晶體均勻分散於該非晶相熟化劑中。本處之溫度低於該結晶環氧樹脂之熔點 20 至 30°C 。

此等製造方法中，可以使用捏合混合器、雙輥與擠製器等。

本發明包括結晶環氧樹脂與非晶相環氧熟化劑之樹脂組成物中，該結晶環氧樹脂以晶體形狀分散於該非晶相熟化劑中，其避免該熟化劑與環氧樹脂於貯存期間反應，其貯存安定性增加。因此，該環氧樹脂必須均勻分散於非晶相熟化劑中。假如該分散作用不平衡，會產生性能部分不均勻，其係不佳情況。該晶體之大小以 $100\mu\text{m}$ 或以下為佳，以 $50\mu\text{m}$ 或以下為佳。當該晶體大小大於 $100\mu\text{m}$ 時，會產生性能部分不均勻，或該晶體之熔融特性於模製與熟化時變差，模製特性變差。

確認該環氧樹脂晶體於本發明樹脂組成物中分散狀態

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

訂

五、發明說明 (10)

的方法之一包括以極化顯微鏡觀察。

本發明之環氧樹脂組成物可以已知之方法模製與熱熟化。

本發明環氧樹脂組成物係作為電子或電機用途，諸如絕緣材料與層壓板，以及作為粘合劑與塗覆材料。

本發明較佳具體化實例

下文將說明本發明實施例，但本發明並不受限於此。

參考實例 1

合成原材料酚 (1)

於 2 公升具有溫度計、攪拌器與冷凝器之四頸燒瓶中裝入 195.5 g (1.6 莫耳) 之 2,6-二甲苯酚 (簡稱為 "26XY")、65.7 g (0.4 莫耳) 之 2-第三丁基-5-甲酚 (簡稱為 "3M6B")、124.5 g (1.0 莫耳) 之氯乙醛二甲基乙縮醛與 376 g 之醋酸，攪拌、溶解並冷卻至 5℃。於 25℃ 6 小時內逐滴添加 122 g (1.2 莫耳) 濃縮硫酸溶解於 84 g 醋酸中之溶液，並於室溫攪拌一夜。其次，將該反應系統冷卻至 5℃，過濾該沉積結晶。以 500 g 水清洗該結晶 6 次，於 40℃ 減壓下乾燥 8 小時，製得結晶。

參考實例 2

合成原材料酚 (2)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

於 2 公升具有溫度計與攪拌器之四頸燒瓶中裝入 245.2 g 之 48.3% 氫氧化鈉水溶液，以氮替代內部氣體。於氮密封下，將該溶液溫度升至 140℃。以參考實例 1 之方法製得 225.6 g 之酚中間產物溶液，並於 140℃ 1.5 小時內逐滴添加 676 g N-甲基比咯烷酮，保持該溫度 2 小時。然後將該反應系統冷卻至 60℃，並以 226 g 濃縮氫氨酸中和。於減壓下回收該溶劑之後，於該反應混合物中裝入 1000 g 離子交換水，並於 80℃ 減壓下乾燥 8 小時，製得結晶。

參考實例 3

合成環氧樹脂

於備有溫度計、攪拌器、液滴漏斗以及具有分離管之冷凝器的反應容器中裝入參考實例 2 所製得之原材料，並將其溶解於 485.6 g 之表氯醇與 243.1 g 之二甲基亞碲中。該反應系統內部保持 43 托耳，並於 45℃ 5 小時內連續逐滴添加 61.71 g 之 48.3% 氫氧化鈉。同時，該溫度保持 48℃，將共沸蒸餾之表氯醇與水冷卻至液化，並持續該反應直到該有機層回到反應系統為止。

反應之後，以真空濃縮作用去除未反應之表氯醇。將含縮水甘油醚之副產物鹽與二甲基亞碲溶解於 644 g 之甲基異丁酮中，以水清洗去除該副產物鹽與二甲基亞碲。然後，於 160℃ 10 托耳減壓下餾除該甲基異丁酮，製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (12)

得所需產物。於溫度上升率 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之下，使用差別掃描量熱器（由 Seiko electron Co., Ltd 所製，SSC 5000 系列，DSC 200）測得該樹脂之熔點為 110°C 。此處，因熔融所致之熱吸收尖峰之開始點是為該熔點。

實施例 1

製備環氧樹脂組成物

將參考實例 3 所製得克數之結晶環氧樹脂與 8 g 作為熟化劑之芳烷基酚酚醛清漆樹脂（Mitsui Toatsu Company，商標 Milex XL-4L，軟化點 62°C ）於燒瓶中以 100°C 混合 15 分鐘。然後，添加 0.35 g 三苯基磷作為熟化促進劑，並於 100°C 攪拌 10 秒，製得一種不透明樹脂組成物。以極化顯微鏡（XTP-11；由 Nikon 所製）觀察此樹脂組成物，確認 50 微米或以下之晶體均勻分散。該樹脂於 23°C 、 40°C 與 60°C 爐中置留 10 天。為評估該保存安定性，以 GPC 測量（28.9 分鐘：以差別折射指數計偵測）該環氧樹脂原材料尖峰之保有率。結果示於表 1。

對照實例 1

以實施例 1 之相同方式混合一種環氧樹脂與熟化劑但是係於 120°C 溫度下進行 15 分鐘。添加 0.35 g 三苯基磷，並於 120°C 攪拌 10 秒，製得一種透明樹脂組

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (13)

成物。以極化顯微鏡觀察此樹脂組成物，確認其中環氧樹脂與熟化劑均勻熔融混合。以實施例 1 相同方式進行該樹脂之保存安定性試驗。結果示於表 1。

〔表 1〕

環氧樹脂原材料尖峰之保有率 (%)

		實施例			參考實例		
保存溫度		23	40	60	23	40	60
		℃	℃	℃	℃	℃	℃
保存天數	3 天	99	63	37	91	58	21
	7 天	63	51	31	84	50	16
	10 天	77	44	21	77	40	15

本發明環氧樹脂組成物之保存安定性良好，而且其係一種製造性與經濟效益佳之材料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

冰

四、中文發明摘要(發明之名稱：

環氧樹脂組成物及其製法)

本發明提出一種包括結晶環氧樹脂與非晶相環氧熟化劑之環氧樹脂組成物，其中該結晶環氧樹脂以晶體形式均勻分散於該非晶相環氧熟化劑中。該環氧樹脂組成物之安定性極佳。

英文發明摘要(發明之名稱:Epoxy resin composition and process for)
producing the same

Provided is an epoxy resin composition comprising a crystalline epoxy resin and an amorphous epoxy curing agent, wherein the crystalline epoxy resin is dispersing uniformly in the amorphous epoxy curing agent as crystallites. The epoxy resin composition is excellent in preservation stability.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

第 86113290 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 88 年 10 月修正

1. 一種環氧樹脂組成物，包含結晶性環氧樹脂（A）與非晶性環氧熟化劑（B），其中該結晶性環氧樹脂以晶體形式均勻分散於該非晶性環氧熟化劑中，該非晶性環氧熟化劑（B）為酚樹脂，且該結晶性環氧樹脂（A）之環氧基對該非晶性環氧熟化劑（B）之官能基的比例範圍為 0.5 - 1.5。

2. 一種環氧樹脂組成物，包含結晶性環氧樹脂（A）、非晶性環氧熟化劑（B）、熟化促進劑（C）與無機填料（D），其中該結晶性環氧樹脂以晶體形式均勻分散於該非晶性環氧熟化劑中，該非晶性環氧熟化劑（B）為酚樹脂，且該結晶性環氧樹脂（A）之環氧基對該非晶性環氧熟化劑（B）之官能基的比例範圍為 0.5 - 1.5，該無機填料（D）之用量佔該環氧樹脂組成物總量之 10 - 96 重量%，而該熟化促進劑（C）之用量係使環氧樹脂組成物於 150 - 230℃ 時之膠凝時間為 10 至 180 秒者。

3. 一種製造環氧樹脂組成物之方法，其特徵係令結晶性環氧樹脂（A）與非晶性環氧熟化劑（B）在低於該結晶性環氧樹脂熔點且不低於該非晶性環氧熟化劑軟化點之溫度下均勻混合，使該結晶性環氧樹脂以晶體形式均勻分散於該非晶性環氧熟化劑中。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

六、申請專利範圍

第 86113290 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 88 年 10 月修正

1. 一種環氧樹脂組成物，包含結晶性環氧樹脂（A）與非晶性環氧熟化劑（B），其中該結晶性環氧樹脂以晶體形式均勻分散於該非晶性環氧熟化劑中，該非晶性環氧熟化劑（B）為酚樹脂，且該結晶性環氧樹脂（A）之環氧基對該非晶性環氧熟化劑（B）之官能基的比例範圍為 0.5 - 1.5。

2. 一種環氧樹脂組成物，包含結晶性環氧樹脂（A）、非晶性環氧熟化劑（B）、熟化促進劑（C）與無機填料（D），其中該結晶性環氧樹脂以晶體形式均勻分散於該非晶性環氧熟化劑中，該非晶性環氧熟化劑（B）為酚樹脂，且該結晶性環氧樹脂（A）之環氧基對該非晶性環氧熟化劑（B）之官能基的比例範圍為 0.5 - 1.5，該無機填料（D）之用量佔該環氧樹脂組成物總量之 10 - 96 重量%，而該熟化促進劑（C）之用量係使環氧樹脂組成物於 150 - 230℃ 時之膠凝時間為 10 至 180 秒者。

3. 一種製造環氧樹脂組成物之方法，其特徵係令結晶性環氧樹脂（A）與非晶性環氧熟化劑（B）在低於該結晶性環氧樹脂熔點且不低於該非晶性環氧熟化劑軟化點之溫度下均勻混合，使該結晶性環氧樹脂以晶體形式均勻分散於該非晶性環氧熟化劑中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

4 . 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中熟化促進劑（C）及無機填料（D）亦與該結晶性環氧樹脂（A）及該非晶性環氧熟化劑（B）混合。

5 . 一種製造環氧樹脂組成物之方法，其特徵係令結晶性環氧樹脂（A）與非晶性環氧熟化劑（B）在不低於該結晶性環氧樹脂熔點之溫度下均勻熔融混合，隨後以低於該結晶性環氧樹脂熔點且不低於該非晶性環氧熟化劑軟化點之溫度處理，使該結晶性環氧樹脂以晶體形式均勻分散於該非晶性環氧熟化劑中。

6 . 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中熟化促進劑（C）及無機填料（D）亦與該結晶性環氧樹脂（A）及該非晶性環氧熟化劑（B）混合。

7 . 一種熟化產物，係由申請專利範圍第 1 或 2 項之環氧樹脂組成物所得到的。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂