



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213402 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100127671

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 04 日

(51)Int. Cl.：

C08J3/12 (2006.01)

C08J3/20 (2006.01)

C08K5/3445 (2006.01)

H01B1/20 (2006.01)

C09J9/02 (2006.01)

C09J7/02 (2006.01)

C08G59/40 (2006.01)

C08L75/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/17 日本

JP2010-209707

(71)申請人：索尼化學&信息部件股份有限公司(日本) SONY CHEMICAL & INFORMATION
DEVICE CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：神谷和伸 KAMIYA, KAZUNOBU (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

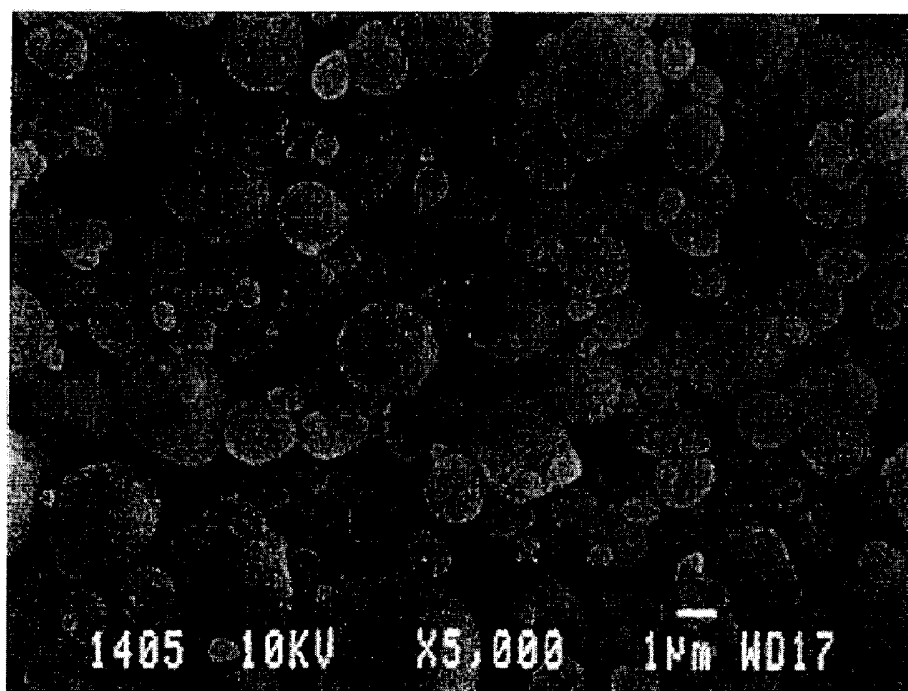
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：6 共 37 頁

(54)名稱

潛伏性硬化劑之製造方法

(57)摘要

於多孔性樹脂粒子中保持有咪唑化合物而成之潛伏性硬化劑係藉由如下方法而製造：使多官能異氰酸酯化合物溶解於其 1.5 ~ 5 質量倍之量之有機溶劑中而獲得油相，使水溶性多肽與界面活性劑溶解於水中而獲得水相，使上述油相於該水相中乳化，繼而進行界面聚合，進而投入蛋白質分解酶而進行酶分解處理，其後回收多孔性樹脂粒子，使咪唑化合物溶液浸透於回收之多孔性樹脂粒子內。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213402 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100127671

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 04 日

(51)Int. Cl.：

C08J3/12 (2006.01)

C08J3/20 (2006.01)

C08K5/3445 (2006.01)

H01B1/20 (2006.01)

C09J9/02 (2006.01)

C09J7/02 (2006.01)

C08G59/40 (2006.01)

C08L75/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/17 日本

JP2010-209707

(71)申請人：索尼化學&信息部件股份有限公司 (日本) SONY CHEMICAL & INFORMATION
DEVICE CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：神谷和伸 KAMIYA, KAZUNOBU (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

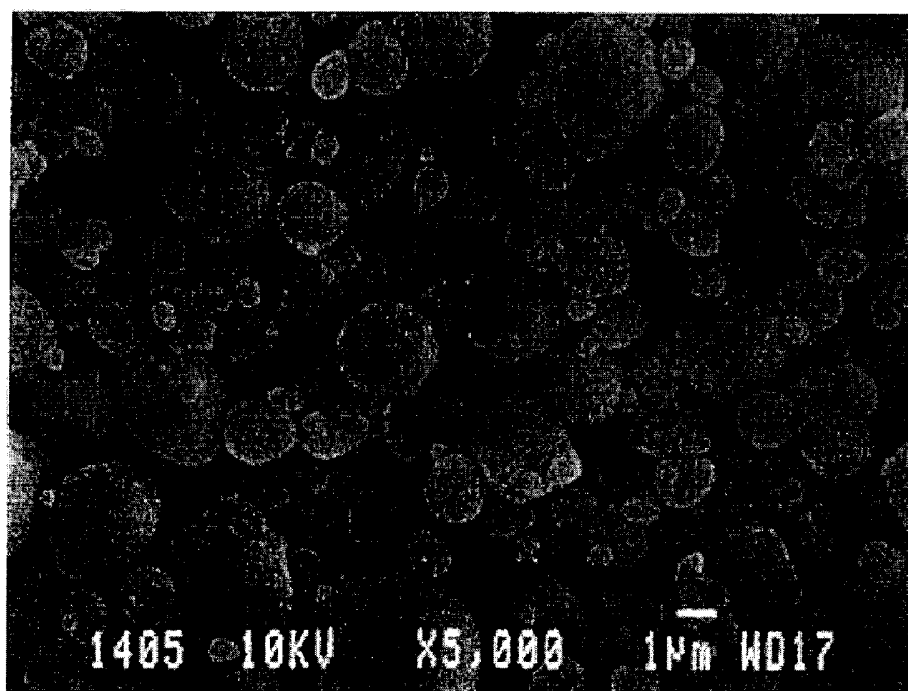
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：6 共 37 頁

(54)名稱

潛伏性硬化劑之製造方法

(57)摘要

於多孔性樹脂粒子中保持有咪唑化合物而成之潛伏性硬化劑係藉由如下方法而製造：使多官能異氰酸酯化合物溶解於其 1.5 ~ 5 質量倍之量之有機溶劑中而獲得油相，使水溶性多肽與界面活性劑溶解於水中而獲得水相，使上述油相於該水相中乳化，繼而進行界面聚合，進而投入蛋白質分解酶而進行酶分解處理，其後回收多孔性樹脂粒子，使咪唑化合物溶液浸透於回收之多孔性樹脂粒子內。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種可使以環氧樹脂等為主成分之熱硬化型樹脂組成物於相對低溫下開始硬化之潛伏性硬化劑之製造方法。

【先前技術】

作為熱硬化性環氧樹脂組成物之潛伏性硬化劑，揭示有於作為多官能異氰酸酯化合物之界面聚合物之多孔性樹脂粒子中保持有咪唑化合物而成的微膠囊型潛伏性硬化劑（專利文獻 1）。該潛伏性硬化劑係藉由如下方法而製造：使多官能異氰酸酯化合物溶解於乙酸乙酯中而獲得油相，使界面活性劑與作為分散劑之聚乙烯醇溶解於水中而獲得水相，使上述油相於該水相中乳化而製備水中油滴型乳化物，藉由加熱該乳化物而使油相中之多官能異氰酸酯化合物進行界面聚合，形成多孔性樹脂粒子，回收該多孔性樹脂粒子，乾燥後將其浸漬於使咪唑化合物溶解於乙醇而成之咪唑化合物溶液中而使咪唑化合物溶液浸透於多孔性樹脂粒子內，回收浸透有咪唑化合物溶液之多孔性樹脂粒子，進行清洗並加以乾燥。

專利文獻 1：日本特開 2006-291053 號公報

【發明內容】

然而，專利文獻 1 所提出之潛伏性硬化劑雖然關於潛伏性與低溫速硬化性獲得了較符合所需之特性，但為了提昇熱硬化性環氧樹脂組成物之設計自由度，現要求即便於

以更少之量調配潛伏性硬化劑時，亦可實現符合需要之硬化特性。換言之現要求以下述方式製造潛伏性硬化劑：可於不犧牲潛伏性與低溫速硬化性之情況下，使咪唑化合物溶液向多孔性樹脂粒子內之浸透量增加至大於現有的任一者。

本發明之目的在於解決以上之先前技術之問題，其係以可於不犧牲潛伏性與低溫速硬化性之情況下使咪唑溶液向多孔性樹脂粒子內之浸透量增加至大於現有任一者的方式製造潛伏性硬化劑。

本發明人於假設在使含有多官能異氰酸酯化合物之油相與水相乳化時使用之調配於該水相中的分散劑會對咪唑溶液向多孔性樹脂粒子內之浸透量造成較大影響之情況下，對各種分散劑進行了研究，結果發現，藉由使用對異氰酸酯基具有反應性之具有胺基之明膠等水溶性多肽作為分散劑，進而於界面聚合後利用蛋白質分解酶進行酶處理，可達成上述目的，從而完成本發明。

即，本發明提供一種潛伏性硬化劑之製造方法，係於使多官能異氰酸酯化合物進行界面聚合而得之多孔性樹脂粒子中保持有咪唑化合物而成之潛伏性硬化劑之製造方法，且包括以下之步驟（A）～（E）：

步驟（A）

使多官能異氰酸酯化合物溶解於有機溶劑中而獲得油相，使水溶性多肽與界面活性劑溶解於水中而獲得水相，使上述油相於該水相中乳化，藉此獲得水中油滴型乳化物

之步驟；

步驟（B）

藉由加熱水中油滴型乳化物，而使油相中之多官能異氰酸酯化合物進行界面聚合，從而形成多孔性樹脂粒子之步驟；

步驟（C）

於分散有多孔性樹脂粒子之界面聚合反應液中投入蛋白質分解酶而對多孔性樹脂粒子進行酶分解處理之步驟；

步驟（D）

自界面聚合反應液中回收經酶分解處理之多孔性樹脂粒子之步驟；以及

步驟（E）

將回收之多孔性樹脂粒子與使咪唑化合物溶解於有機溶劑中而獲得之咪唑化合物溶液混合，使咪唑化合物溶液浸透於多孔性樹脂粒子內，從而獲得於多孔性樹脂粒子中保持有咪唑化合物而成之潛伏性硬化劑之步驟。

又，本發明提供以含有由上述製造方法而得之潛伏性硬化劑與熱硬化型樹脂為特徵之熱硬化型樹脂組成物、使各向異性導電連接用導電粒子分散於該熱硬化型樹脂組成物中並進行膜化而成之各向異性導電接著膜、以及該熱硬化型樹脂組成物經膜化而成之太陽電池用接著膜。

於用以製造於多孔性樹脂粒子中保持有咪唑化合物而成之潛伏性硬化劑的本發明之製造方法中，於界面聚合時，在水相中使用明膠等水溶性多肽作為分散劑。此種水

溶性多肽具有對異氰酸酯基反應之胺基或羧基。因此，於本發明之製造方法之中間產物即多孔性樹脂粒子之表面或其附近便會導入有來自水溶性多肽之多肽結構部。於本發明之製造方法中，於界面聚合後，對導入有此種多肽結構部之多孔性樹脂粒子進行蛋白質分解酶處理。其結果，由於多肽結構部被分解為胺基酸或寡肽(oligopeptide)，故而與使用聚乙醇作為分散劑並藉由進行界面聚合而得之先前之多孔性樹脂粒子相比，多孔性樹脂粒子之咪唑溶液浸透性提昇。因此，於將由本發明之製造方法而得之潛伏性硬化劑調配於熱硬化性樹脂組成物中時，可以較先前之潛伏性硬化劑少之調配量實現相同之硬化特性，又，此種熱硬化性樹脂組成物顯示良好之低溫速硬化性。

【實施方式】

本發明係一種於使多官能異氰酸酯化合物界面聚合而得之多孔性樹脂粒子中保持有咪唑化合物而成之潛伏性硬化劑之製造方法，且包括以下之步驟(A)～(E)。以下，詳細說明各步驟。

< 步驟(A) >

步驟(A)係使多官能異氰酸酯化合物溶解於有機溶劑中而獲得油相，使水溶性多肽與界面活性劑溶解於水中而獲得水相，使上述油相於該水相中乳化，藉此獲得水中油滴型乳化物之步驟。

於步驟(A)中，首先，使多官能異氰酸酯化合物溶解於有機溶劑中，製備成為界面聚合中之油相之溶液。此處，

有機溶劑較佳為具有揮發性。其原因如下所述。即，其原因在於：於使用如通常之界面聚合法所使用之沸點超過 300℃ 之高沸點溶劑時，有機溶劑於界面聚合期間不會揮發，因此異氰酸酯與水之接觸機率未增大，該等間之界面聚合之進行程度不足。因此，即便進行界面聚合，亦難以獲得保形性良好之聚合物，又，即便獲得了保形性良好之聚合物，聚合物中亦已混入高沸點溶劑，當將其調配於熱硬化型樹脂組成物中時，高沸點溶劑會對熱硬化型樹脂組成物之硬化物之物性造成不良影響。因此，使用具有揮發性者作為製備油相時所使用之有機溶劑。

此種有機溶劑為多官能異氰酸酯化合物之良溶劑（溶解度較佳為 0.1 g/ml（有機溶劑）以上），較佳為實質上不溶於水（水之溶解度為 0.5 g/ml（有機溶劑）以下），於大氣壓下之沸點為 100℃ 以下者。作為此種有機溶劑之具體例，可列舉：醇類、乙酸酯類、酮類等。其中，就高極性、低沸點、不良水溶性方面而言可較佳地使用乙酸乙酯。

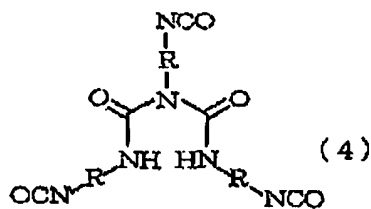
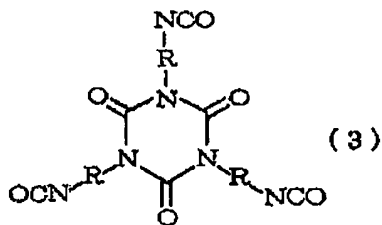
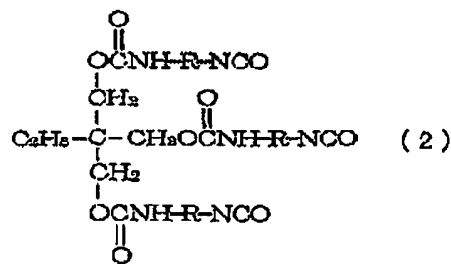
關於有機溶劑之使用量，若相對於多官能異氰酸酯化合物過少，則潛伏性下降，若過多，則熱回應性下降，因此較佳為 1.5~5 質量倍，更佳為 1.5~3 質量倍。再者，若使有機溶劑之量相對較多，則存在如下傾向：於乳化時抑制異氰酸酯基之水解，水相中之水溶性多肽之胺基與油相中之異氰酸酯化合物之異氰酸酯基的反應劇烈地進行，界面聚合後所獲得之多孔性樹脂粒子之形狀成為壓扁之球狀。另一方面，若使有機溶劑之量相對較少，則存在如下

傾向：異氰酸酯化合物之界面聚合性提昇，界面聚合後所獲得之多孔性樹脂粒子之形狀成為圓球狀。

再者，可藉由有機溶劑之使用量範圍內相對較多地使用有機溶劑等而降低成為油相之溶液之黏度。由於若降低黏度，則攪拌效率提昇，故而可使反應系中之油相滴更加微細化且均勻化，可一面將最終獲得之潛伏性硬化劑之粒徑控制於次微米～數微米左右之大小一面使粒度分佈成為單分散。就此種觀點而言，較佳為將成為油相之溶液之黏度設為 $1 \sim 500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。

於使多官能異氰酸酯化合物溶解於有機溶劑中時，可僅於大氣壓下且室溫下進行混合攪拌，亦可視需要進行加熱。

又，作為本發明所使用之多官能異氰酸酯化合物，較佳地可列舉：於一分子中具有 2 個以上之異氰酸酯基，較佳為 3 個異氰酸酯基之化合物。作為此種 3 官能異氰酸酯化合物之更佳之例，可列舉：使 3 莫耳二異氰酸酯化合物與 1 莫耳三羥甲基丙烷反應而成之式 (2) 之 TMP (Trimethylolpropane, 三羥甲基丙烷) 加成物；使 3 莫耳二異氰酸酯化合物進行自縮合而成之式 (3) 之異三聚氰酸酯體；於由 3 莫耳二異氰酸酯化合物中之 2 莫耳所獲得之二異氰酸酯脲(diisocyanate urea)中，剩餘之 1 莫耳二異氰酸酯縮合而成的式 (4) 之縮二脲體。



於上述 (2) ~ (4) 中，取代基 R 為除二異氰酸酯化合物之異氰酸酯基以外之部分。作為此種二異氰酸酯化合物之具體例，可列舉：甲苯-2,4-二異氰酸酯、甲苯-2,6-二異氰酸酯、間苯二甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、六氫-間苯二甲基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、4,4'-亞甲基雙(異氰酸苯酯)(methylenediphenyl 4,4'-diisocyanate)。

其次，製備使界面活性劑及水溶性多肽溶解於水中而成之水相。水溶性多肽係作為用以使後述多孔性樹脂粒子分散於水相之分散劑而發揮功能者。

水溶性多肽之水溶性之水準係於 40℃ 之蒸餾水 100 g 中至少溶解 1 g 以上之水準。作為此種水溶性多肽，可列舉：膠原蛋白胜肽、明膠、酪蛋白等。尤其是就平均分子量之觀點而言，較佳為明膠，進而就可控制單微米之粒徑之觀點而言，可較佳地使用實施有酸處理之明膠。又，就形成凝膠網狀結構之觀點而言，可較佳地使用凝膠強度(jelly strength)相對較低之明膠。具體而言，較佳為使用依

據 JIS K6503-2001 測得之凝膠強度為 10~250 之明膠。進而，就乳化分散穩定性之觀點而言，較佳為使用重量平均分子量為 1000~110000 之明膠。

作為水，可較佳地使用蒸餾水、離子交換水。若明膠等水溶性多肽相對於水之含量過少，則乳化變得不穩定，若過多，則乳化分散性下降，因此相對於水 100 質量份，水溶性多肽之含量較佳為 0.1~50 質量份，更佳為 0.1~10 質量份。又，若明膠等水溶性多肽相對於所使用之多官能異氰酸酯化合物過少，則成為低反應性，若過多，則成為高反應性，因此相對於多官能異氰酸酯化合物 100 質量份，水溶性多肽較佳為 1~50 質量份，更佳為 1~30 質量份。

於水相中，為了乳化穩定性而含有界面活性劑。作為界面活性劑，就異氰酸酯反應性及無鹵之觀點而言可較佳地使用烷基苯磺酸鹽。又，若界面活性劑之含量過少，則乳化穩定性下降，若過多，則形成微細粒子並產生發泡，因此相對於蒸餾水等水 100 質量份，界面活性劑之含量較佳為 0.001~10 質量份，更佳為 0.001~0.1 質量份。

於步驟 (A) 中，將以上說明之多官能異氰酸酯化合物溶解於有機溶劑而成之油相投入含有界面活性劑與明膠之水相中，使其乳化，而形成水中油滴型乳化物，但關於油相相對於水相之混合比例，若油相過少，則多分散化，若油相過多，則因微細化而產生凝集，因此相對於水相 100 質量份，油相較佳為 5~80 質量份。

作為乳化條件，可列舉：使油相之體積平均粒徑較佳

為成為 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、更佳為成為 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 之攪拌條件（例如：攪拌裝置為均質機，攪拌速度為 $6000 \sim 25000 \text{ rpm}$ ，大氣壓下，室溫，攪拌時間為 $1 \sim 30$ 分鐘）。

< 步驟 (B) >

步驟 (B) 係藉由加熱於步驟 (A) 中製備之水中油滴型乳化物而使油相中之多官能異氰酸酯化合物進行界面聚合，從而形成多孔性樹脂粒子之步驟。

界面聚合可緊隨步驟 (A) 而進行，例如可以如下方式進行：使用公知之具備附翼攪拌棒之攪拌裝置，通常以 $10 \sim 300 \text{ rpm}$ 之攪拌速度，於大氣壓下，在 $30 \sim 80^\circ\text{C}$ 之溫度下，花費 $2 \sim 12$ 小時之攪拌時間進行加熱攪拌。再者，亦可同時進行步驟 (A) 與步驟 (B)。

此種使多官能異氰酸酯化合物進行界面聚合而獲得之多孔性樹脂粒子係異氰酸酯基之一部分於界面聚合期間經水解而成為胺基，該胺基與異氰酸酯基反應而生成脲鍵並成為聚合物者，為多孔性聚脲。又，由於作為分散劑之水溶性多肽亦為該胺基或羧基與異氰酸酯基反應者，故而會因界面聚合而於多孔性樹脂粒子之表面或其附近導入來自水溶性多肽之多肽結構部。

< 步驟 (C) >

步驟 (C) 係於分散有步驟 (B) 製備之多孔性樹脂粒子之界面聚合反應液中一次性投入或每次少量投入蛋白質分解酶，而對多孔性樹脂粒子進行酶分解處理之步驟。藉由該酶分解處理而使於多孔性樹脂粒子之表面或表面附近

所導入之多肽結構部進行酶分解，其結果咪唑化合物溶液向多孔性樹脂粒子內部之浸透性提昇。

蛋白質分解酶，可使用公知之蛋白質分解酶，例如可列舉：蛋白酶 N「Amano G」、Newlase F3G、菠蘿蛋白酶 F (Amano Enzyme(股))等。若蛋白質分解酶之使用量過少，則肽結構部之分解不充分，若過多，則成為殘留雜質，因此相對於所使用之明膠等水溶性多肽 100 質量份，蛋白質分解酶之使用量較佳為 0.1~50 質量份，更佳為 1~30 質量份。

再者，酶處理可藉由一面攪拌投入有蛋白質分解酶之界面聚合反應液一面將其調整至酶活性溫度區域（例如 30~60℃）而進行。攪拌時間根據溫度、所要求之分解程度等而變動，通常為 1~12 小時。

< 步驟 (D) >

步驟 (D) 係自界面聚合反應液中回收於步驟 (C) 中經酶分解處理之多孔性樹脂粒子之步驟。回收之多孔性樹脂粒子較佳為進而進行乾燥處理。作為回收方法，並無特別限定，可藉由公知之方法而進行。又，於回收後，亦可利用水或鹼系溶劑等有機溶劑進行清洗。乾燥處理可藉由自然乾燥、真空乾燥等公知之乾燥方法而進行。對於回收或乾燥後之多孔性樹脂粒子，為了使其一次粒子化，可使用噴射磨機等實施粉碎處理。

< 步驟 (E) >

步驟 (E) 係將於步驟 (D) 中獲得之多孔性樹脂粒子

與使咪唑化合物溶解於有機溶劑中而獲得之咪唑化合物溶液混合，使咪唑化合物溶液浸透於多孔性樹脂粒子內，視需要進行回收、清洗、乾燥，藉此獲得於多孔性樹脂粒子中保持有咪唑化合物而成之潛伏性硬化劑的步驟。

作為咪唑化合物，可使用用作環氧樹脂等之硬化劑之公知之咪唑化合物。例如可列舉：2-甲基咪唑（熔點為 137～145℃）、2-十一烷基咪唑（熔點為 69～74℃）、2-十七烷基咪唑（熔點為 86～91℃）、1,2-二甲基咪唑（熔點約為 36℃）、2-乙基-4-甲基咪唑（熔點約為 41℃）、2-苯基咪唑（熔點為 137～147℃）、2-苯基-4-甲基咪唑（熔點為 174～184℃）、1-苄基-2-甲基咪唑（熔點約為 50℃）、1-苄基-2-苯基咪唑（熔點約為 40℃）等。該等可單獨使用，亦可併用 2 種以上。於該等咪唑化合物中，較佳為使用硬化活性良好之 2-甲基咪唑。

再者，於咪唑化合物含有 2 種咪唑化合物之情形時，較佳為含有 2-甲基咪唑（熔點為 137～145℃）與具有與其相等或更低熔點之另一咪唑化合物。具體而言，較佳為含有熔點為 137～145℃ 之 2-甲基咪唑與熔點約為 41℃ 之 2-乙基-4-甲基咪唑或熔點為 137～147℃ 之 2-苯基咪唑。於此情形時，較佳為咪唑化合物之 50 質量%以上為 2-甲基咪唑。

作為溶解上述咪唑化合物之有機溶劑，為咪唑化合物之良溶劑（溶解度較佳為 0.1 g/ml（有機溶劑）以上），較佳為於大氣壓下之沸點為 100℃ 以下者。作為此種有機溶劑之具體例，可列舉：醇類、乙酸酯類、酮類等。其中，就

成為高極性及低沸點之方面而言較佳為乙醇。

若有機溶劑之使用量相對於咪唑化合物過少，則多孔性樹脂粒子之咪唑溶液浸透性降低，若過多，則向多孔性樹脂粒子內浸透之咪唑化合物之絕對量減少，因此有機溶劑之使用量較佳為 1~5 質量倍，更佳為 1~3 質量倍。

於咪唑化合物溶液中，為了改善咪唑化合物之硬化特性，較佳為進而含有用作環氧化合物之硬化促進劑之三級胺化合物。作為此種三級胺化合物，可列舉：二甲基乙醇胺、二甲基苄基胺、2,4,6-三(二甲基胺甲基)苯酚(2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol)、1,8-二氮雙環[5.4.0]十一烯等。其中，就硬化促進效果方面而言可較佳地使用 2,4,6-三(二甲基胺甲基)苯酚。

若此種三級胺化合物之使用量相對於咪唑化合物過少，則速硬化性下降，若過多，則低溫硬化性下降，因此三級胺化合物之使用量較佳為 0.1~1.0 質量倍，更佳為 0.1~0.8 質量倍。

將如以上說明之咪唑化合物溶液與於步驟(D)中獲得之經酶分解處理之多孔性樹脂粒子混合，藉此使咪唑化合物溶液浸透於多孔性樹脂粒子內。該浸透操作通常係藉由於加熱或室溫下攪拌 24 小時而進行。於浸透處理後，藉由常規方法自咪唑化合物溶液中回收多孔性樹脂粒子，較佳為利用水清洗並進行真空乾燥，藉此可獲得於多孔性樹脂粒子中保持有咪唑化合物而成之潛伏性硬化劑。對於該潛伏性硬化劑，可視需要藉由噴射磨機等而實施粉碎處理。

再者，為了提昇如此獲得之潛伏性硬化劑之熱穩定性及潛伏性，較佳為藉由加熱處理而昇華去除表面及其附近之咪唑化合物。於此情形時，為了防止潛伏性硬化劑之凝集，較佳為於不超過咪唑化合物之熔點之溫度下進行加熱處理。例如，於使用 2-甲基咪唑（熔點為 $137\sim 145^{\circ}\text{C}$ ）作為咪唑化合物之情形時，加熱處理溫度為 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ 。加熱處理時間通常為 $0.25\sim 1$ 小時。

根據以上說明之本發明之製造方法，藉由改變多官能異氰酸酯化合物之種類或使用量、水溶性多肽之種類或使用量、界面聚合條件、蛋白質分解酶處理條件等，可控制潛伏性硬化劑之硬化特性。例如，若降低聚合溫度，則可降低硬化溫度，相反，若提昇聚合溫度，則可使硬化溫度上升。

如此獲得之潛伏性硬化劑可用於與先前之咪唑系潛伏性硬化劑相同之用途，藉由與熱硬化型樹脂併用，可提供低溫速硬化性之熱硬化型樹脂組成物。

若熱硬化型樹脂組成物中之本發明之潛伏性硬化劑之含量過少，則無法充分地硬化，若過多，則其組成物之硬化物之樹脂特性（例如可撓性）下降，因此相對於熱硬化型樹脂 100 質量份，潛伏性硬化劑之含量較佳為 $1\sim 70$ 質量份，更佳為 $1\sim 50$ 質量份。

作為熱硬化型樹脂，可使用熱硬化型環氧樹脂、熱硬化型脲樹脂、熱硬化型三聚氰胺樹脂、熱硬化型苯酚樹脂等。其中，若考慮硬化後之接著強度良好之方面，則可較

佳地使用熱硬化型環氧樹脂。

作為此種熱硬化型環氧樹脂，可為液狀，亦可為固體狀，較佳為環氧當量通常為 100~4000 左右且於分子中具有 2 個以上之環氧基者。例如可較佳地使用雙酚 A 型環氧化合物、苯酚酚醛清漆型環氧化合物、甲酚酚醛清漆型環氧化合物、酯型環氧化合物、脂環型環氧化合物等。又，於該等化合物中包含單體或低聚物。

於本發明之熱硬化型樹脂組成物中視需要亦可含有矽土、雲母等填充劑、矽烷偶合劑、顏料、抗靜電劑等。

本發明之熱硬化型樹脂組成物可藉由依據常規方法將本發明之潛伏性硬化劑、熱硬化型樹脂及視需要添加之其他添加劑均勻地混合攪拌而製造。

如此獲得之本發明之熱硬化型樹脂組成物由於使用本發明之潛伏性硬化劑，故而即便以較先前相對較少之量調配潛伏性硬化劑，亦可於無損低溫速硬化性之情況下硬化。

此種本發明之熱硬化型樹脂組成物可膜化而較佳地用作太陽電池用接著膜。又，使公知之各向異性導電連接用導電粒子分散於該組成物中並膜化，亦可較佳地用作各向異性導電接著膜。

實施例

以下，藉由實施例更加具體地說明本發明。

實施例 1

< 多孔性樹脂粒子之製備 >

將蒸餾水 840 質量份、界面活性劑（Newrex R-T、日

油(股))0.05 重量份及明膠(AP100 細粉末、新田明膠(股)) 8 質量份放入具有溫度計之 3 升之界面聚合容器中並均勻地混合。進而，於該混合液中投入將 4,4'-亞甲基雙(異氰酸苯酯) (3 莫耳)之三羥甲基丙烷(1 莫耳)加成物(D-109、三井化學(股)) 150 質量份溶解於乙酸乙酯 450 質量份中而成的油相，以體積換算平均粒徑成為 10 μm 以下之方式於室溫下使用 7200 rpm 之均質機(T-65D、IKA Japan(股))進行 5 分鐘之乳化混合，而獲得水中油滴型乳化物。

繼而，一面利用附翼攪拌棒攪拌乳化物一面加熱至 80 $^{\circ}\text{C}$ ，於該溫度下繼續攪拌 3 小時，藉此進行界面聚合，獲得多孔性樹脂粒子分散於水相中之聚合反應液。

於界面聚合結束後，將聚合反應液調整至 40 $^{\circ}\text{C}$ ，投入酶(蛋白酶 N「Amano G」、Amano Enzyme(股)) 0.8 質量份，於 40 $^{\circ}\text{C}$ 下攪拌 6 小時，藉此進行多孔性樹脂粒子之酶處理。於酶處理後，藉由過濾而自聚合反應液中濾取多孔性樹脂粒子，進行水洗並加以乾燥，藉此獲得實施例 1 之球狀多孔性樹脂粒子。

對於所獲得之多孔性樹脂粒子，使用粒度分佈測定裝置(SD-2000、Sysmex(股))測定其粒度分佈，將所獲得之分佈圖示於圖 1A。又，將電子顯微鏡照片示於圖 1B(倍率為 5000 倍)與圖 1C(倍率為 20000 倍)。作為參考，將除於製備油相時將乙酸乙酯之使用量自 450 質量份變更為 200 質量份以外以與實施例 1 相同之方式製備的參考例 1 之多孔性樹脂粒子之電子顯微鏡照片(倍率為 5000 倍)示於

圖 1D。

由圖 1A 可知，平均粒徑（體積換算）為 $2.5\ \mu\text{m}$ ，最大粒徑為 $6.6\ \mu\text{m}$ 。

又，由圖 1B、1C、1D 可知，若減少油相中之乙酸乙酯之量，則界面聚合後所獲得之多孔性樹脂粒子之形狀成為圓球狀，相反若增多，則自圓球狀變為不規則球狀。又，亦可知於任一情形時均未形成表面凹凸。可認為獲得該等結果之原因在於：若乙酸乙酯之量變多，則於乳化時抑制異氰酸酯基之水解，水相中之明膠之胺基與異氰酸酯化合物之異氰酸酯基的反應劇烈進行，相反若較少，則異氰酸酯化合物之界面聚合性提昇。再者，因為成為圓球狀，可期待咪唑化合物溶液之浸透性下降，又，因為無表面凹凸，則可期待抑制由噴射磨機粉碎處理引起之對潛伏性硬化劑之硬化特性之不良影響。

<咪唑化合物之浸透處理>

將所獲得之實施例 1 之多孔性樹脂粒子 10 質量份投入於乙醇 60 質量份中溶解熔點為 $137\sim 145^{\circ}\text{C}$ 之 2-甲基咪唑（2MZ-H、四國化成工業（股））40 質量份而成之溶液 100 質量份中，於 30°C 下以 200 rpm 攪拌 6 小時。其後，於室溫下繼續攪拌 20 小時。攪拌結束後，濾取實施有咪唑化合物之浸透處理之多孔性樹脂粒子，利用蒸餾水清洗後，進行真空乾燥，進而利用噴射磨機（AO-JETMILL、Seishin Enterprise（股））進行粉碎處理，使其一次粒子(primary particle)化。藉此獲得潛伏性硬化劑。

＜熱硬化型樹脂組成物之製備＞

使用混練機（去泡攪拌太郎、Thinky（股））將所獲得之潛伏性硬化劑 20 質量份均勻地混合於雙酚 A 型液狀環氧樹脂（EP828、三菱化學（股））80 質量份中，藉此獲得熱硬化型樹脂組成物。

＜熱硬化型樹脂組成物之 DSC 測定＞

對於所獲得之熱硬化型樹脂組成物，使用差示掃描量熱儀（DSC，Differential Scanning Calorimeter）（DSC6200、Seiko Instrume（股））進行差示掃描熱量測定（評價量為 5 mg、升溫速度為 10°C / 分）。將所獲得之結果示於表 1 及圖 2。此處，關於潛伏性硬化劑之硬化特性，發熱起始溫度係指硬化起始溫度，發熱波峰溫度係指硬化最具活性時之溫度，總發熱量係指自硬化反應開始至結束所產生之熱量。

實施例 2

使用熔點為 41°C 之 2-乙基-4-甲基咪唑（2E4MZ、四國化成工業（股））代替 2-甲基咪唑，除此以外以與實施例 1 相同之方式製備潛伏性硬化劑，進而使用該潛伏性硬化劑製備熱硬化型樹脂組成物。對於所獲得之熱硬化型樹脂組成物，以與實施例 1 相同之方式進行差示掃描熱量測定，將所獲得之結果示於表 1 及圖 2。

實施例 3

使用熔點為 137~147°C 之 2-苯基咪唑（2PZ-PW、四國化成工業（股））代替 2-甲基咪唑，除此以外以與實施例 1 相同之方式製備潛伏性硬化劑，進而使用該潛伏性硬化劑

製備熱硬化型樹脂組成物。對於所獲得之熱硬化型樹脂組成物，以與實施例 1 相同之方式進行差示掃描熱量測定，將所獲得之結果示於表 1 及圖 2。

[表 1]

	咪唑 ($^{\circ}\text{C}$)	發熱起始溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	發熱波峰溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	總發熱量 (J/g)
實施例 1	2MZ-H (137)	107.7	138.4	393
實施例 2	2E4MZ (41)	103.9	130.2	380
實施例 3	2PZ-PW (137)	114.0	137.9	371

由表 1 及圖 2 可知，使用使熔點為 137°C 之咪唑化合物浸透於多孔性樹脂粒子內而獲得之潛伏性硬化劑的實施例 1 及 3 之熱硬化型樹脂組成物顯示 110°C 前後之發熱起始溫度與低於 140°C 之發熱波峰溫度，因此顯示潛伏性且可實現低溫速硬化性。又，可知使用使熔點為 41°C 之咪唑化合物浸透於多孔性樹脂粒子內而獲得之潛伏性硬化劑的實施例 2 之熱硬化型樹脂組成物係發熱起始溫度轉變至 100°C 左右，具有良好之低溫速硬化性。並且，顯示與實施例 1 及 3 相同之總發熱量。

實施例 4

使用 2,4,6-三(二甲基胺甲基)苯酚 (Luveak-DMP-30、Nacalai Tesque (股)) 代替 2-甲基咪唑之調配量 40 質量份中之 10 質量份而作為液狀三級胺系硬化促進劑，除此以外以與實施例 1 相同之方式製備潛伏性硬化劑，進而使用該潛伏性硬化劑製備熱硬化型樹脂組成物。對於所獲得之熱

硬化型樹脂組成物，以與實施例 1 相同之方式進行差示掃描熱量測定，將所獲得之結果示於表 2 及圖 3。

實施例 5

使用 2,4,6-三(二甲基胺甲基)苯酚(Luveak-DMP-30、Nacalai Tesque (股))代替 2-甲基咪唑之調配量 40 質量份中之 20 質量份而作為液狀三級胺系硬化促進劑，除此以外以與實施例 1 相同之方式製備潛伏性硬化劑，進而使用該潛伏性硬化劑製備熱硬化型樹脂組成物。對於所獲得之熱硬化型樹脂組成物，以與實施例 1 相同之方式進行差示掃描熱量測定，將所獲得之結果示於表 2 及圖 3。作為參考，亦一併將實施例 1 之結果示於表 2 及圖 3。

[表 2]

	咪唑 (質量份)	三級胺系硬化促進劑 (質量份)	發熱起始溫度 (°C)	發熱波峰溫度 (°C)	總發熱量 (J/g)
實施例 1	40	0	107.7	138.4	393
實施例 4	30	10	80.5	118.9	392
實施例 5	20	20	98.6	137.0	372

由表 2 及圖 3 可知，藉由使用液狀三級胺系硬化促進劑代替咪唑化合物之一部分，可提昇咪唑化合物之熱時流動性，其結果可使發熱起始溫度及發熱波峰溫度分別轉變至低溫側，從而可提昇低溫速硬化性。其中亦可知，若使三級胺系硬化促進劑之比例過度增加，則可降低發熱起始溫度及發熱波峰溫度向低溫側之轉變之程度。

實施例 6

使用熔點為 41°C 之 2-乙基-4-甲基咪唑 (2E4MZ、四國化成工業 (股)) 代替 2-甲基咪唑之調配量 40 質量份中之 10 質量份，除此以外以與實施例 1 相同之方式製備潛伏性硬化劑，進而使用該潛伏性硬化劑製備熱硬化型樹脂組成物。對於所獲得之熱硬化型樹脂組成物，以與實施例 1 相同之方式進行差示掃描熱量測定，將所獲得之結果示於表 3 及圖 4。

實施例 7

使用熔點為 $137\sim 147^{\circ}\text{C}$ 之 2-苯基咪唑 (2PZ-PW、四國化成工業 (股)) 代替 2-甲基咪唑之調配量 40 質量份中之 10 質量份，除此以外以與實施例 1 相同之方式製備潛伏性硬化劑，進而使用該潛伏性硬化劑製備熱硬化型樹脂組成物。對於所獲得之熱硬化型樹脂組成物，以與實施例 1 相同之方式進行差示掃描熱量測定，將所獲得之結果示於表 3 及圖 4。

實施例 8

使用熔點為 $174\sim 184^{\circ}\text{C}$ 之 2-苯基-4-甲基咪唑 (2P4MZ、四國化成工業 (股)) 代替 2-甲基咪唑之調配量 40 質量份中之 10 質量份，除此以外以與實施例 1 相同之方式製備潛伏性硬化劑，進而使用該潛伏性硬化劑製備熱硬化型樹脂組成物。對於所獲得之熱硬化型樹脂組成物，以與實施例 1 相同之方式進行差示掃描熱量測定，將所獲得之結果示於表 3 及圖 4。作為參考，亦一併將實施例 1 之結果示於表 3 及圖 4。

[表 3]

	追加咪唑	發熱起始溫度 (°C)	發熱波峰溫度 (°C)	總發熱量 (J/g)
實施例 1	-	107.7	138.4	393
實施例 6	2E4MZ	82.8	116.4	394
實施例 7	2PZ-PW	87.2	118.1	403
實施例 8	2P4MZ	108.2	138.7	371

由表 3 及圖 4 可知，藉由併用 2-甲基咪唑及具有與其相同或其以下之熔點之咪唑化合物，可使發熱起始溫度及發熱波峰溫度分別轉變至低溫側，從而可提昇低溫速硬化性。再者，於併用熔點較 2-甲基咪唑高約 40°C 左右之咪唑化合物的實施例 8 之情形時，未發現併用之效果。

比較例 1

使用聚乙烯醇（PVA-205、Kuraray（股））4 質量份代替明膠（AP100 細粉末、新田明膠（股））8 質量份，除此以外以與實施例 1 相同之方式製備潛伏性硬化劑。對於所獲得之潛伏性硬化劑，使用熱重測定-差熱分析裝置（TG-DTA）（TG/DTA6200、Seiko Instrume（股））測定加熱重量減少率（評價量為 5 mg、升溫速度為 10°C/分）。將所獲得之結果示於表 4 及圖 5。作為參考，亦一併對咪唑化合物浸透處理前之實施例 1 中所製備之多孔性樹脂粒子、及實施例 6 中所製備之潛伏性硬化劑測定加熱重量減少率。將所獲得之結果示於表 4 及圖 5。再者，重量減少率為 260°C（熱分解起始溫度）加熱時之減少重量相對於初期重量之比例，膠囊化率為自重量減少率中減去咪唑化合物溶

液浸透前之實施例 1 之多孔性樹脂粒子之重量減少率而獲得的值。

[表 4]

	重量減少率 (%)	膠囊化率 (%)
咪唑浸透處理前之實施例 1 之多孔性樹脂粒子	4.19	0
實施例 6 之潛伏性硬化劑	29.21	25.02
比較例 1 之潛伏性硬化劑	13.94	9.75

可知，與如先前之潛伏性硬化劑般使用聚乙烯醇作為界面聚合時之分散劑的比較例 1 之先前之潛伏性硬化劑相比，使用明膠代替聚乙烯醇之實施例 6 之潛伏性硬化劑係咪唑化合物向多孔性樹脂粒子內之浸透量飛躍地增大。

實施例 9 (潛伏性硬化劑之加熱處理之影響)

試驗例 A：藉由反覆進行實施例 4 而製備潛伏性硬化劑，進而使用該潛伏性硬化劑製備熱硬化型樹脂組成物，對於所獲得之熱硬化型樹脂組成物，以與實施例 1 相同之方式進行差示掃描熱量測定，將所獲得之結果示於表 5 及圖 6 (相當於實施例 4)。

試驗例 B：於 120℃ 下對實施例 4 中所製備之潛伏性硬化劑進行 30 分鐘之加熱處理，使用該加熱處理完成之潛伏性硬化劑，以與實施例 4 相同之方式製備熱硬化型樹脂組成物，對於所獲得之熱硬化型樹脂組成物，以與實施例 1 相同之方式進行差示掃描熱量測定，將所獲得之結果示於表 5 及圖 6。

試驗例 C：藉由反覆進行實施例 4 而製備潛伏性硬化劑，進而使用該潛伏性硬化劑製備熱硬化型樹脂組成物，繼而於 55℃ 下進行 7 小時之熱老化處理，其後，對於熱老化處理結束後之熱硬化型樹脂組成物（於 55℃ 下對試驗例 A 之熱硬化型樹脂組成物進行 7 小時之老化處理而成者），以與實施例 1 相同之方式進行差示掃描熱量測定，將所獲得之結果示於表 5 及圖 6。

試驗例 D：於 120℃ 下對實施例 4 中所製備之潛伏性硬化劑進行 30 分鐘之加熱處理，使用該加熱處理結束後之潛伏性硬化劑，以與實施例 4 相同之方式製備熱硬化型樹脂組成物，繼而於 55℃ 下進行 7 小時之熱老化處理，其後，對於熱老化處理結束後之熱硬化型樹脂組成物（於 55℃ 下對試驗例 B 之熱硬化型樹脂組成物進行 7 小時之老化處理而成者），以與實施例 1 相同之方式進行差示掃描熱量測定，將所獲得之結果示於表 5 及圖 6。

[表 5]

熱硬化型樹脂組成物	發熱起始溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	發熱波峰溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	總發熱量 (J/g)
試驗例 A 與實施例 4 之熱硬化型樹脂組成物相同者	80.5	118.9	392
試驗例 B 除使用於 120°C 下進行 30 分鐘之熱老化處理者作為潛伏性硬化劑以外，以與實施例 4 相同之方式所製備之熱硬化型樹脂組成物	93.6	123.6	396
試驗例 C 於 55°C 下對試驗例 A 之熱硬化型樹脂組成物進行 7 小時之老化處理而成者	109.2	154.8	259
試驗例 D 於 55°C 下對試驗例 B 之熱硬化型樹脂組成物進行 7 小時之老化處理而成者	92.5	125.6	384

由表 5 及圖 6 之結果可知，若藉由於將潛伏性硬化劑調配於熱硬化型樹脂組成物中之前對其進行加熱處理而昇華去除表面及附近之咪唑化合物，則潛伏性硬化劑之熱穩定性提昇，且潛伏性提高。

[產業上之可利用性]

本發明之製造方法對於必須使 IC 晶片等電子零件在不產生過大之熱震之情況下接合於配線基板上之情形時使用的熱硬化型樹脂組成物用潛伏性硬化劑之製造有用。

【圖式簡單說明】

圖 1A 係實施例 1 之多孔性樹脂粒子之粒度分佈圖。

圖 1B 係實施例 1 之多孔性樹脂粒子之電子顯微鏡照片 (5000 倍)。

圖 1C 係實施例 1 之多孔性樹脂粒子之電子顯微鏡照片 (20000 倍)。

圖 1D 係參考例 1 之多孔性樹脂粒子之電子顯微鏡照片 (5000 倍)。

圖 2 係實施例 1~3 之熱硬化型脂組成物之 DSC 測定圖。

圖 3 係實施例 1 及實施例 4 及 5 之熱硬化型樹脂組成物之 DSC 測定圖。

圖 4 係實施例 1 及實施例 6~8 之熱硬化型樹脂組成物之 DSC 測定圖。

圖 5 係比較例 1 之潛伏性硬化劑、實施例 1 之多孔性樹脂粒子及實施例 6 之潛伏性硬化劑的 TG-DTA 測定圖。

圖 6 係實施例 9 之試驗結果之 DSC 測定圖。

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100127671

C08J 3/12 (2006.01)

※申請日：100.8.4

※IPC 分類：C08K 5/445 (2006.01)

(2006.01)

(2006.01)

H01B 1/50 (2006.01)

C08J 9/02 (2006.01)

7/62 (2006.01)

C08G 59/40 (2006.01)

C08C 7/54 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

潛伏性硬化劑之製造方法

二、中文發明摘要：

於多孔性樹脂粒子中保持有咪唑化合物而成之潛伏性硬化劑係藉由如下方法而製造：使多官能異氰酸酯化合物溶解於其 1.5~5 質量倍之量之有機溶劑中而獲得油相，使水溶性多肽與界面活性劑溶解於水中而獲得水相，使上述油相於該水相中乳化，繼而進行界面聚合，進而投入蛋白質分解酶而進行酶分解處理，其後回收多孔性樹脂粒子，使咪唑化合物溶液浸透於回收之多孔性樹脂粒子內。

三、英文發明摘要：

無

七、申請專利範圍：

1.一種潛伏性硬化劑之製造方法，係於使多官能異氰酸酯化合物進行界面聚合而得之多孔性樹脂粒子中保持有咪唑化合物而成的潛伏性硬化劑之製造方法，具有以下之步驟（A）～（E）：

步驟（A）

使多官能異氰酸酯化合物溶解於有機溶劑中而獲得油相，使水溶性多肽與界面活性劑溶解於水中而獲得水相，使上述油相於該水相中乳化，藉此獲得水中油滴型乳化物之步驟；

步驟（B）

藉由加熱水中油滴型乳化物而使油相中之多官能異氰酸酯化合物進行界面聚合，從而形成多孔性樹脂粒子之步驟；

步驟（C）

於分散有多孔性樹脂粒子之界面聚合反應液中投入蛋白質分解酶而對多孔性樹脂粒子進行酶分解處理之步驟；

步驟（D）

自界面聚合反應液中回收經酶分解處理之多孔性樹脂粒子之步驟；以及

步驟（E）

將回收之多孔性樹脂粒子與使咪唑化合物溶解於有機溶劑中而獲得之咪唑化合物溶液混合，使咪唑化合物溶液浸透於多孔性樹脂粒子內，而獲得於多孔性樹脂粒子中保

持有咪唑化合物而成之潛伏性硬化劑之步驟。

2.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中於步驟 (A) 中，油相為使多官能異氰酸酯化合物溶解於 1.5~5 質量倍之有機溶劑中而成者。

3.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中水溶性多肽為明膠。

4.如申請專利範圍第 3 項之製造方法，其中明膠係使用依據 JISK6503-2001 測得之凝膠強度為 10~250 者。

5.如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之製造方法，其中步驟 (E) 中之咪唑化合物溶液進而含有三級胺化合物。

6.如申請專利範圍第 5 項之製造方法，其中三級胺化合物含有 2,4,6-三(二甲基胺甲基)苯酚。

7.如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之製造方法，其中咪唑化合物含有 2 種咪唑化合物。

8.如申請專利範圍第 7 項之製造方法，其中咪唑化合物含有熔點為 137~145°C 之 2-甲基咪唑及具有與其相同或更低之熔點之另一咪唑化合物。

9.如申請專利範圍第 7 項之製造方法，其中咪唑化合物含有熔點為 137~145°C 之 2-甲基咪唑與熔點為 41°C 之 2-乙基-4-甲基咪唑或熔點為 137~147°C 之 2-苯基咪唑。

10.一種熱硬化型樹脂組成物，含有由申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項之製造方法而得之潛伏性硬化劑與熱硬化型樹脂。

11.如申請專利範圍第 10 項之熱硬化型樹脂組成物，其中熱硬化型樹脂為熱硬化型環氧樹脂。

12.一種各向異性導電接著膜，係使各向異性導電連接用導電粒子分散於申請專利範圍第 10 項或第 11 項之熱硬化型樹脂組成物中並進行膜化而成。

13.一種太陽電池用接著膜，係申請專利範圍第 10 項或第 11 項之熱硬化型樹脂組成物經膜化而成。

八、圖式：

圖 1A

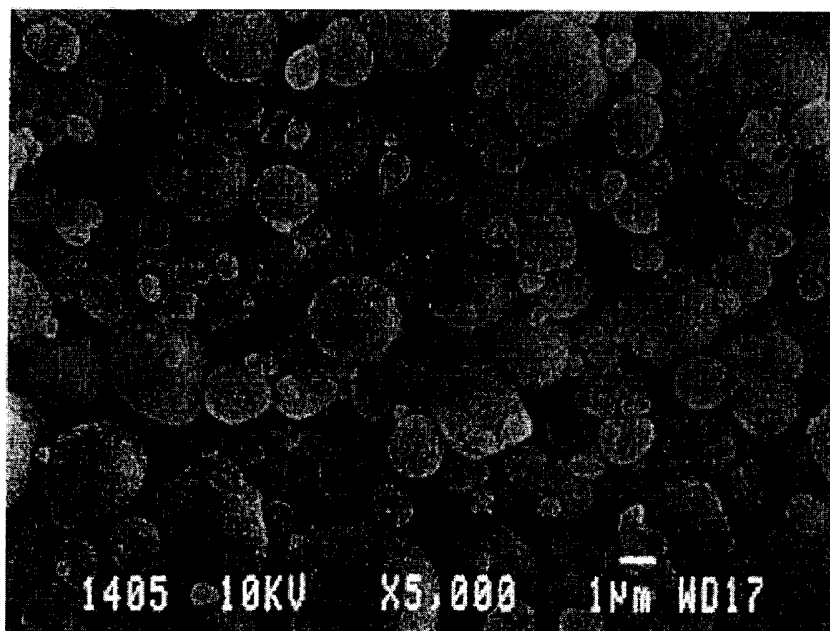
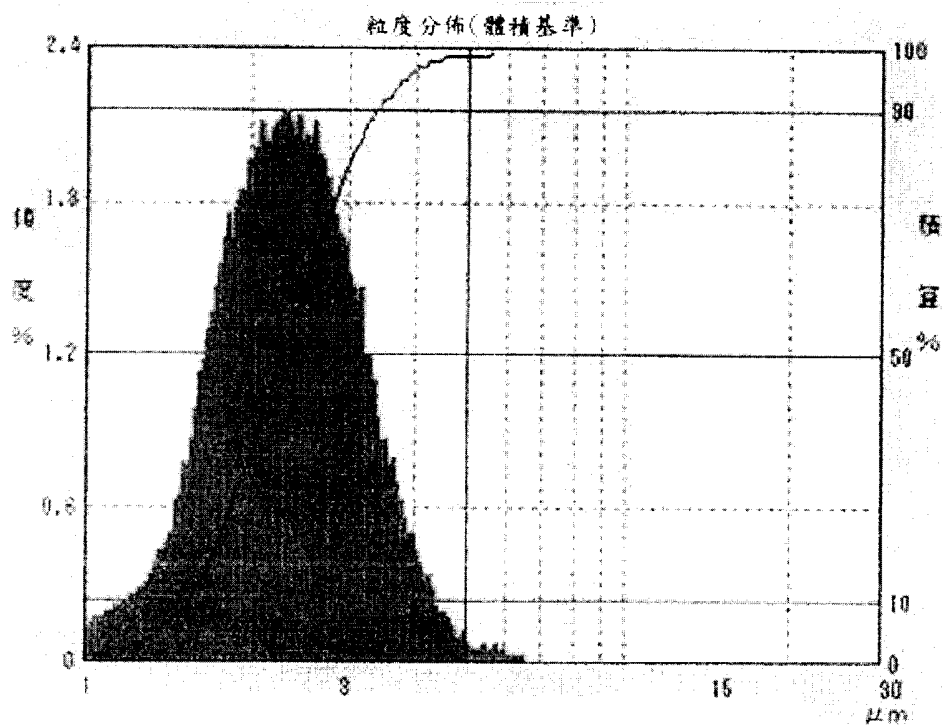


圖 1B

圖 1C

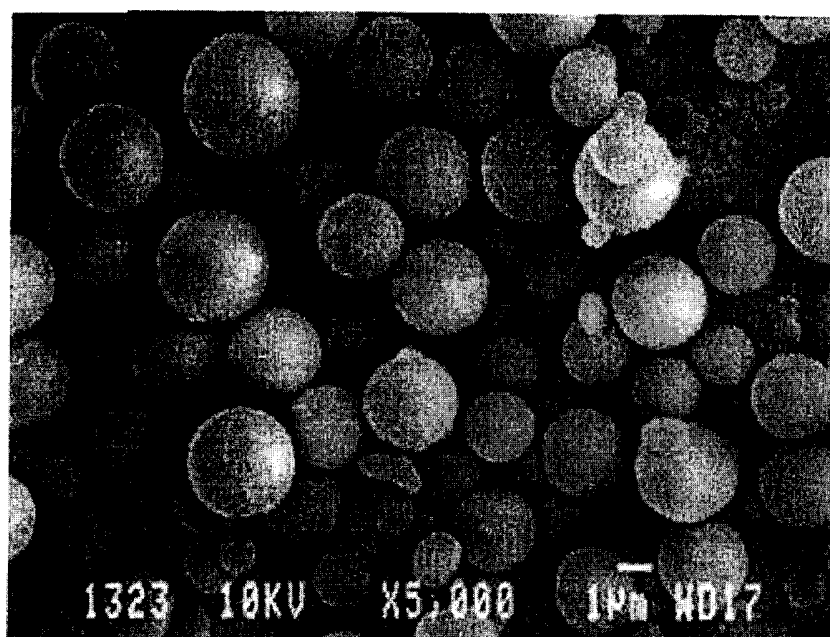
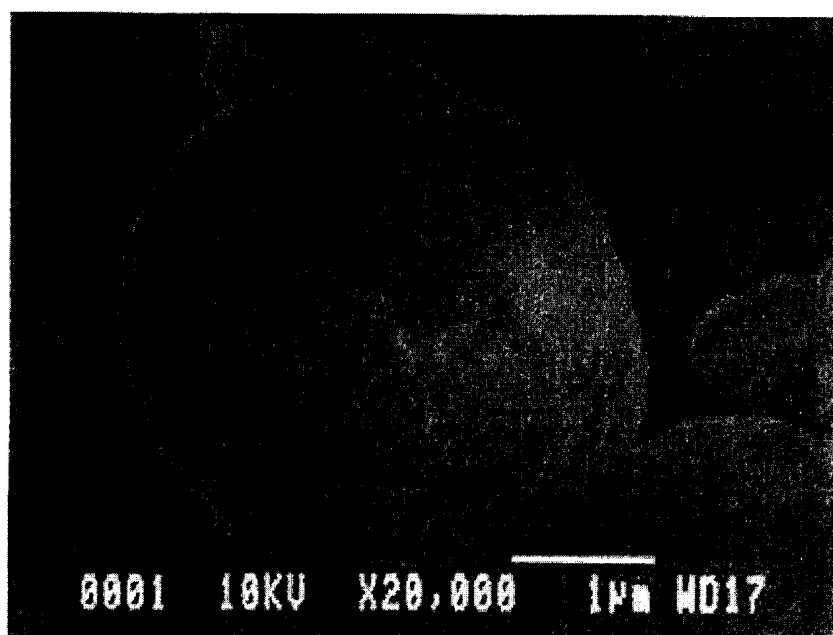


圖 1D

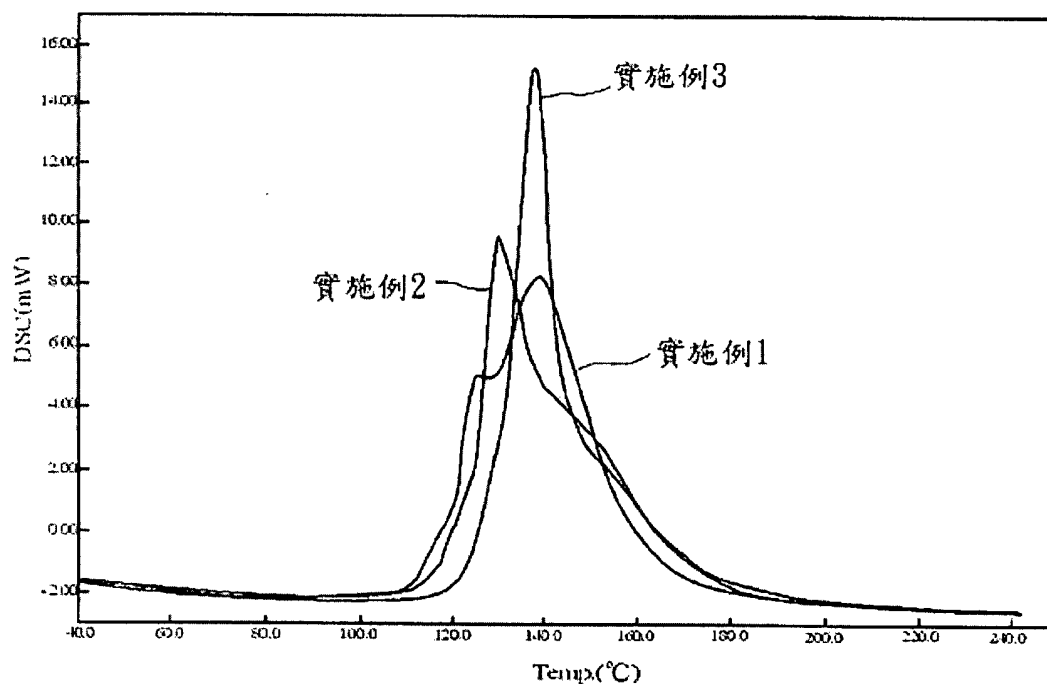


圖2

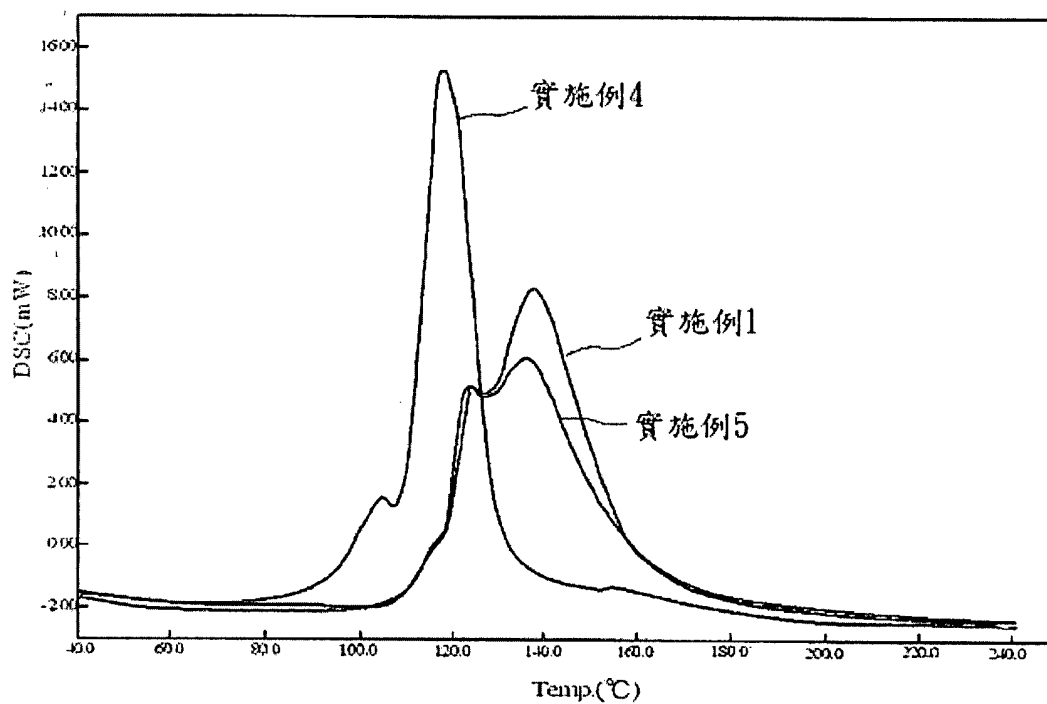


圖3

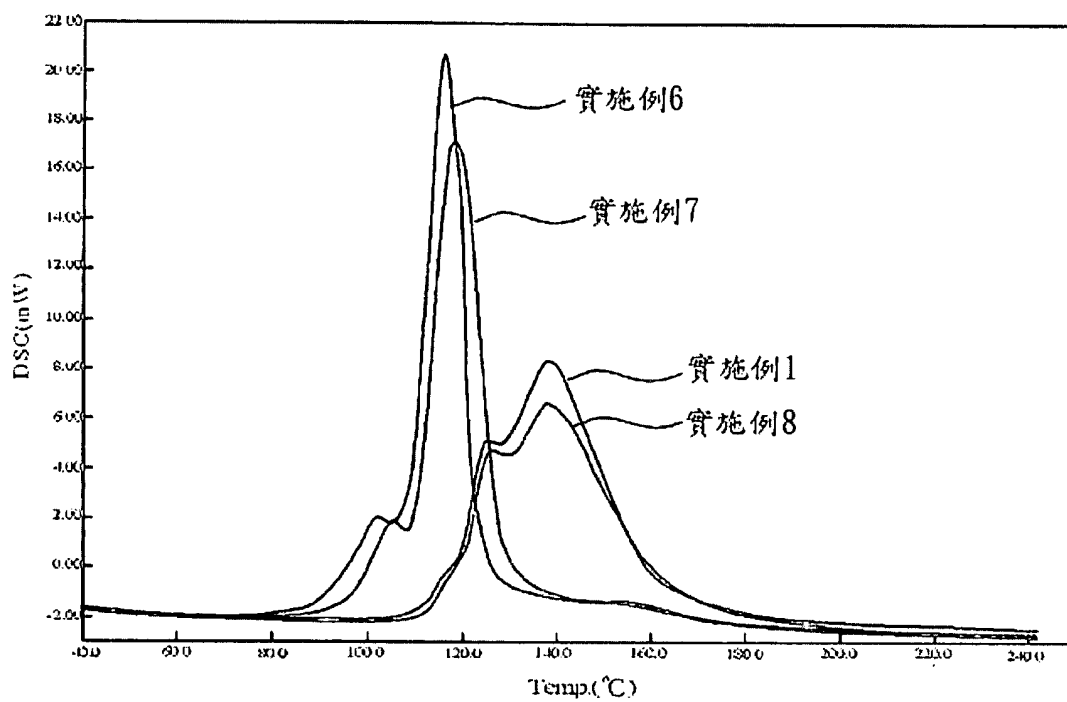


圖 4

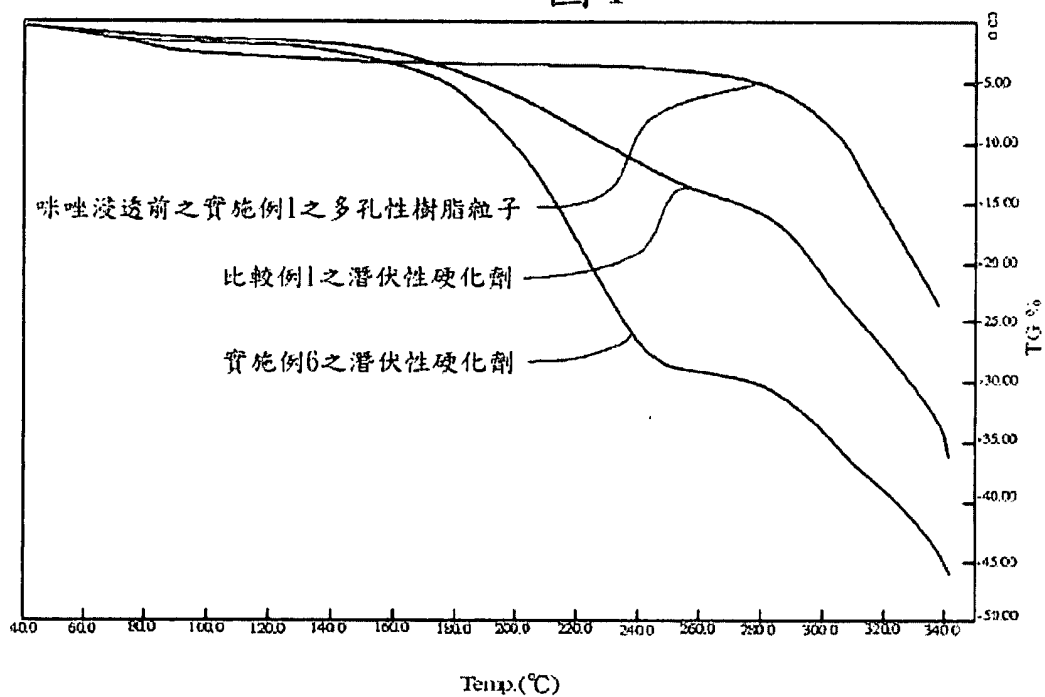


圖 5

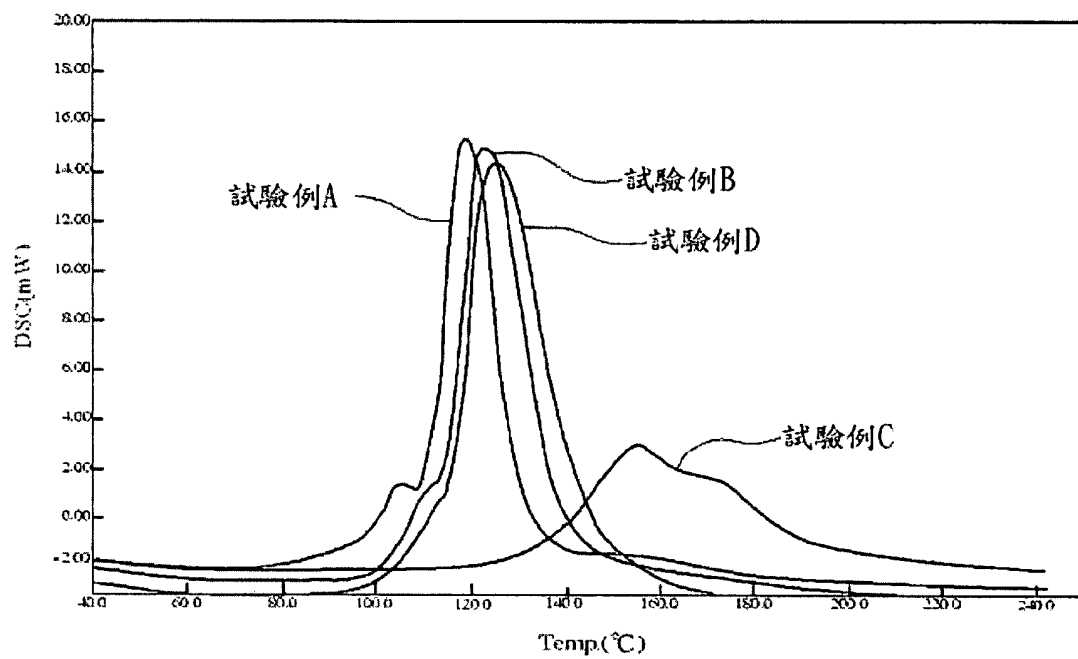


圖6

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1B)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無