



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115803323 B

(45) 授权公告日 2025.05.16

(21) 申请号 202180049228.8

H01L 23/31 (2006.01)

(22) 申请日 2021.07.14

H01L 23/29 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C09K 3/10 (2006.01)

申请公布号 CN 115803323 A

C09J 161/30 (2006.01)

(43) 申请公布日 2023.03.14

C09J 11/06 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

(30) 优先权数据

2020-121122 2020.07.15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.01.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/026500 2021.07.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/014646 JA 2022.01.20

(73) 专利权人 旭化成株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 上村直弥 山田辉久

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务
所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 段然

(51) Int. Cl.

C07D 295/32 (2006.01)

(56) 对比文件

US 3985793 A, 1976.10.12

CN 101479310 A, 2009.07.08

JP 特开2000-229927 A, 2000.08.22

JP 特开2003-55638 A, 2003.02.26

JP 特开2003-96061 A, 2003.04.03

JP 特开2009-120683 A, 2009.06.04

JP 平1-242132 A, 1989.09.27

JP 特开昭50-76199 A, 1975.06.21

JP 昭61-231020 A, 1986.10.15

US 3888827 A, 1975.06.10

JP 平2-145677 A, 1990.06.05

Haywood, Lisa等. Amine

(polyfluoroalkoxyacyl) imide

surfactants. Journal of Fluorine

Chemistry. 1991, 第51卷(第3期), 第419-431页.

审查员 张倩倩

权利要求书3页 说明书48页

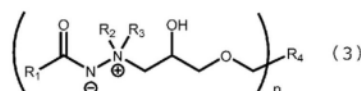
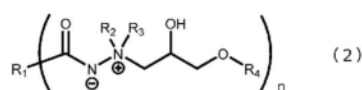
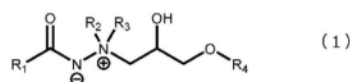
(54) 发明名称

胺酰亚胺化合物、胺酰亚胺组合物、固化剂、环氧树脂组合物、胺酰亚胺化合物的制造方法、密封材料和粘接剂

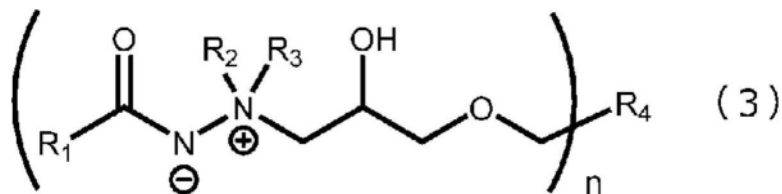
(57) 摘要

提供一种渗透性优异且具有优异的固化性和保存稳定性的胺酰亚胺化合物。一种胺酰亚胺化合物,其用下述式(1)、(2)或(3)表示。(式(1)~(3)中, R_1 各自独立地表示氢原子、或者任选具有羟基、羰基、酯键或醚键且碳原子数1~15的1价有机基团或n价有机基团; R_2 和 R_3 各自独立地表示未取代或具有取代基的、碳原子数1~12的烷基、芳基、芳烷基、或者 R_2 与 R_3 连接而成的碳原

子数7以下的杂环; R_4 各自独立地表示氢原子、或者任选包含氧原子且碳原子数1~30的1价有机基团或n价有机基团;n表示1~3的整数。)

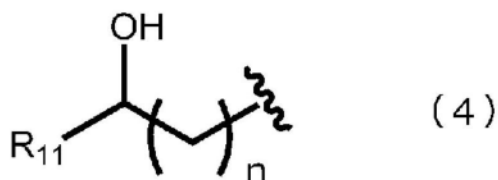


1. 一种脞酰亚脞化合物,其用下述式(3)表示,



式(3)中, R_1 各自独立地表示氢原子、或者任选具有羟基、羰基、酯键或醚键且碳原子数1~15的1价烃基; R_2 和 R_3 各自独立地表示未取代或具有取代基的、碳原子数1~12的烷基、芳基、芳烷基、或者 R_2 与 R_3 连接而成的碳原子数7以下的杂环,所述取代基各自独立地为卤素原子、烷氧基、羰基、氰基、偶氮基、叠氮基、硫醇基、磺基、硝基、羟基、酰基或醛基; R_4 为碳原子数1~30且任选包含氧原子的n价有机基团;n为2或3。

2. 根据权利要求1所述的脞酰亚脞化合物,其中,所述式(3)中的所述 R_1 为下述式(4)或(5)所示的基团,

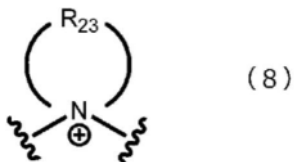


式(4)、(5)中, R_{11} 各自独立地表示芳基、碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~5的烷氧基、或者碳原子数7~9的芳烷基;n各自独立地表示0~6的整数。

3. 根据权利要求2所述的脞酰亚脞化合物,其中,式(5)中,n为0或1。

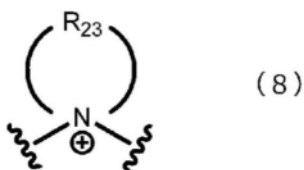
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的脞酰亚脞化合物,其中, R_2 和 R_3 中的至少一者表示芳烷基。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的脞酰亚脞化合物,其中, R_2 与 R_3 连接而成的碳原子数7以下的杂环是下述式(8)所示的、由 R_{23} 与式(3)中的 N^+ 形成的杂环,



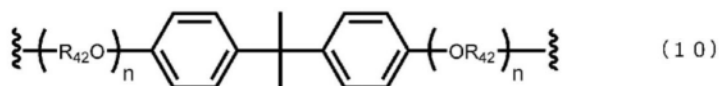
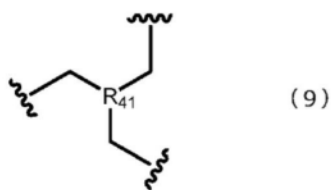
式(8)中, R_{23} 表示与 N^+ 一同形成杂环结构的基团。

6. 根据权利要求1~3中任一项所述的脞酰亚脞化合物,其中, R_2 与 R_3 连接而成的碳原子数5的杂环是下述式(8)所示的、由 R_{23} 与式(3)中的 N^+ 形成的杂环,



式(8)中, R_{23} 表示与 N^+ 一同形成杂环结构的基团。

7.根据权利要求1~3中任一项所述的脞酰亚胺化合物,其中,所述式(3)中的所述 R_4 为下述式(9)或(10)所示的基团,



式(9)、(10)中, R_{41} 和 R_{42} 各自独立地表示芳基、芳烷基或碳原子数1~5的烷基; n 各自独立地表示0~10的整数。

8.根据权利要求1~3中任一项所述的脞酰亚胺化合物,其中,所述式(3)中, n 为2。

9.根据权利要求1~3中任一项所述的脞酰亚胺化合物,其25°C下的粘度为1300Pa·s以下。

10.根据权利要求9所述的脞酰亚胺化合物,其25°C下的粘度为900Pa·s以下。

11.根据权利要求9所述的脞酰亚胺化合物,其25°C下的粘度为800Pa·s以下。

12.根据权利要求9所述的脞酰亚胺化合物,其25°C下的粘度为700Pa·s以下。

13.根据权利要求1~3中任一项所述的脞酰亚胺化合物,其差示热分析中的与N-N键的分解相关联的放热峰的顶点温度 T_{peak} 与始点温度 T_{onset} 之差 $T_{peak}-T_{onset}$ 为45°C以下。

14.根据权利要求13所述的脞酰亚胺化合物,其差示热分析中的与N-N键的分解相关联的放热峰的顶点温度 T_{peak} 与始点温度 T_{onset} 之差 $T_{peak}-T_{onset}$ 为5°C以上且40°C以下。

15.根据权利要求13所述的脞酰亚胺化合物,其差示热分析中的与N-N键的分解相关联的放热峰的顶点温度 T_{peak} 与始点温度 T_{onset} 之差 $T_{peak}-T_{onset}$ 为10°C以上且35°C以下。

16.根据权利要求13所述的脞酰亚胺化合物,其差示热分析中的与N-N键的分解相关联的放热峰的顶点温度 T_{peak} 与始点温度 T_{onset} 之差 $T_{peak}-T_{onset}$ 为15°C以上且30°C以下。

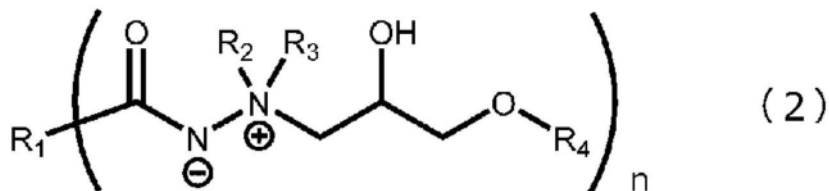
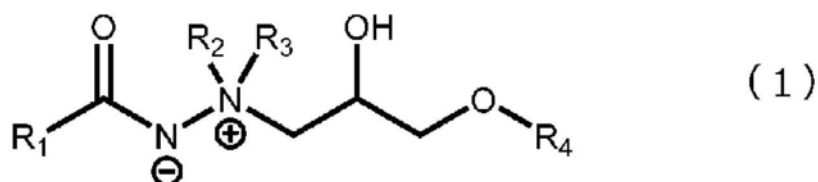
17.根据权利要求13所述的脞酰亚胺化合物,其中,所述 T_{peak} 为100°C以上且250°C以下,所述 T_{onset} 为80°C以上且200°C以下。

18.根据权利要求13所述的脞酰亚胺化合物,其中,所述 T_{peak} 为100°C以上且220°C以下,所述 T_{onset} 为80°C以上且185°C以下。

19.根据权利要求13所述的脞酰亚胺化合物,其中,所述 T_{peak} 为100°C以上且200°C以下,所述 T_{onset} 为80°C以上且170°C以下。

20.根据权利要求13所述的脞酰亚胺化合物,其中,所述 T_{peak} 为100°C以上且180°C以下,所述 T_{onset} 为80°C以上且160°C以下。

21.一种脞酰亚胺组合物,其包含选自权利要求1~20中任一项所述的脞酰亚胺化合物以及下述式(1)、式(2)所示的脞酰亚胺化合物组成的组中的多种脞酰亚胺化合物,



式(1)、(2)中, R_1 各自独立地表示氢原子、或者任选具有羟基、羰基、酯键或醚键且碳原子数1~15的1价有机基团或n价有机基团; R_2 和 R_3 各自独立地表示未取代或具有取代基的、碳原子数1~12的烷基、芳基、芳烷基、或者 R_2 与 R_3 连接而成的碳原子数7以下的杂环,所述取代基各自独立地为卤素原子、烷氧基、羰基、氰基、偶氮基、叠氮基、硫醇基、磺基、硝基、羟基、酰基或醛基; R_4 各自独立地表示氢原子、或者碳原子数1~30且任选包含氧原子的1价有机基团; n 为2或3,

所述多种胺酰亚胺化合物中的至少一种为所述式(3)所示的胺酰亚胺化合物。

22. 根据权利要求21所述的胺酰亚胺组合物,其包含所述式(1)和所述式(3)所示的胺酰亚胺化合物。

23. 一种固化剂,其包含权利要求1~20中任一项所述的胺酰亚胺化合物、或者权利要求21或22所述的胺酰亚胺组合物。

24. 一种环氧树脂组合物,其包含环氧树脂 α 和权利要求23所述的固化剂 β 。

25. 根据权利要求24所述的环氧树脂组合物,其中,所述固化剂 β 的含量相对于所述环氧树脂 α 100质量份为1~50质量份。

26. 根据权利要求25所述的环氧树脂组合物,其中,所述固化剂 β 的含量相对于所述环氧树脂 α 100质量份为1~30质量份。

27. 根据权利要求25所述的环氧树脂组合物,其中,所述固化剂 β 的含量相对于所述环氧树脂 α 100质量份为2~20质量份。

28. 根据权利要求24或25所述的环氧树脂组合物,其还包含酸酐系固化剂 γ 。

29. 一种胺酰亚胺化合物的制造方法,其是制造权利要求1~20中任一项所述的胺酰亚胺化合物、或者权利要求21或22所述的胺酰亚胺组合物中的胺酰亚胺化合物的方法,

其具有使羧酸酯化合物(A)、肼化合物(B)和缩水甘油醚化合物(C)发生反应的反应工序。

30. 一种密封材料,其为权利要求24~28中任一项所述的环氧树脂组合物的固化物。

31. 一种粘接剂,其包含权利要求24所述的环氧树脂组合物。

脞酰亚脞化合物、脞酰亚脞组合物、固化剂、环氧树脂组合物、 脞酰亚脞化合物的制造方法、密封材料和粘接剂

技术领域

[0001] 本发明涉及脞酰亚脞化合物、脞酰亚脞组合物、固化剂、环氧树脂组合物、脞酰亚脞化合物的制造方法、密封材料和粘接剂。

背景技术

[0002] 环氧树脂因其固化物在机械特性、电特性、热特性、耐化学药品性、粘接性等方面具有优异的性能而一直以来用于涂料、电气电子用绝缘材料、粘接剂等广泛的用途。

[0003] 当今通常使用的环氧树脂组合物是在使用时将环氧树脂与固化剂这两种液体混合的所谓双组份性环氧树脂组合物。

[0004] 双组份性环氧树脂组合物可能在室温下发生固化,另一方面,需要分别保管环氧树脂和固化剂,并根据使用的情况来进行计量、混合,因此,保管、操作较为复杂,进而,可使用时间有限,因此具有无法预先大量混合的问题。

[0005] 为了解决上述那样的双组份性环氧树脂组合物的问题,至今为止提出了几种单组分性环氧树脂组合物(例如参照专利文献1~3)。可列举出例如:将潜在性固化剂配混至环氧树脂而得到的环氧树脂组合物。

[0006] 另外,对于当今的电子设备机器提出的要求遍布小型化、高功能化、轻量化、高功能化、多功能化等多个分枝,例如,在半导体芯片的安装技术中也要求由电极焊盘与焊盘间距的精细间距化而实现的进一步微细化、小型化、高密度化。因此,在作为芯片与基板的间隙中使用的粘接剂的底部填充中,要求渗透至更狭窄的间隙中。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特许第6282515号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2003-96061号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2000-229927号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 对于构成单组分性环氧树脂组合物的潜在性固化剂而言,要求兼顾在与环氧树脂混合后的良好的固化性和保存稳定性,进而,还要求向电子构件的狭窄间隙部位、碳纤维或玻璃纤维等密集纤维之间的良好渗透性,但尚未获得满足这些特性的潜在性固化剂。

[0014] 例如,专利文献1中,作为固化剂,公开了利用丙烯酸酯对咪唑进行改性而得到的液态双咪唑化合物,但其具有在保存稳定性方面存在改善余地的问题。

[0015] 另外,专利文献2中公开了使用1-氨基吡咯烷得到的脞酰亚脞化合物,但因其为固体而具有常温下的渗透性差的问题。

[0016] 进而,专利文献3中公开了一种液态的脞酰亚脞化合物,其将属于自反应性物质且

被指定为有毒物质的1,1-二甲基胍用于原料,因此,具有不容易处理的问题。

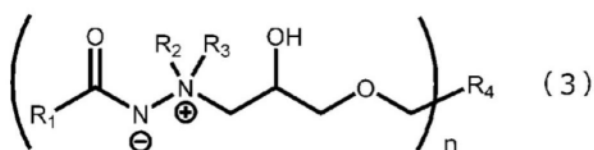
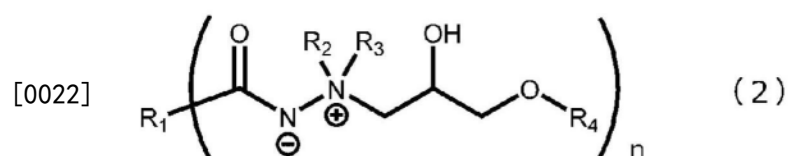
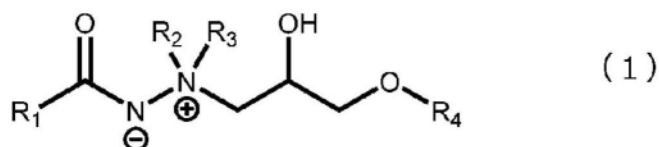
[0017] 因而,在本发明中,鉴于上述现有技术的问题,其目的在于,提供渗透性优异且具有优异的固化性和保存稳定性的胍酰亚胺系化合物。

[0018] 用于解决问题的方案

[0019] 本发明人等经深入研究的结果发现:特定结构的胍酰亚胺化合物的渗透性、固化性、保存稳定性优异,从而完成了本发明。

[0020] 即,本发明如下所示。

[0021] (1)一种胍酰亚胺化合物,其用下述式(1)、(2)或(3)表示。



[0023] (式(1)~(3)中, R_1 各自独立地表示氢原子、或者任选具有羟基、羰基、酯键或醚键且碳原子数1~15的1价有机基团或n价有机基团; R_2 和 R_3 各自独立地表示未取代或具有取代基的、碳原子数1~12的烷基、芳基、芳烷基、或者 R_2 与 R_3 连接而成的碳原子数7以下的杂环; R_4 各自独立地表示氢原子、或者任选包含氧原子且碳原子数1~30的1价有机基团或n价有机基团;n表示1~3的整数。)

[0024] (2)根据前述(1)所述的胍酰亚胺化合物,其中,前述式(1)或(3)中的前述 R_1 为下述式(4)或(5)所示的基团。



[0025]

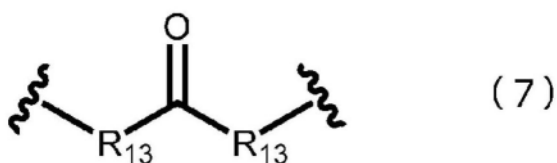


[0026] (式(4)、(5)中, R_{11} 各自独立地表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~5的烷氧基、芳基、或者碳原子数7~9的芳烷基; n 各自独立地表示0~6的整数。)

[0027] (3)根据前述(1)所述的脞酰亚脞化合物,其中,前述式(2)中的前述 R_1 为下述式(6)或(7)所示的基团。



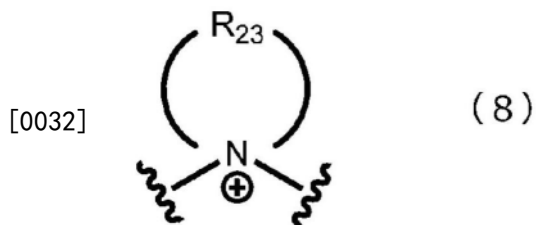
[0028]



[0029] (式(6)、(7)中, R_{12} 和 R_{13} 各自独立地表示单键、碳原子数1~5的烷基、芳基、或者碳原子数7~9的芳烷基。)

[0030] (4)根据前述(1)~(3)中任一项所述的脞酰亚脞化合物,其中, R_2 和 R_3 中的至少一者表示芳烷基。

[0031] (5)根据前述(1)~(3)中任一项所述的脞酰亚脞化合物,其中, R_2 与 R_3 连接而成的碳原子数7以下的杂环为下述式(8)所示的、由 R_{23} 和式(1)、(2)或(3)中的 N^+ 形成的杂环。



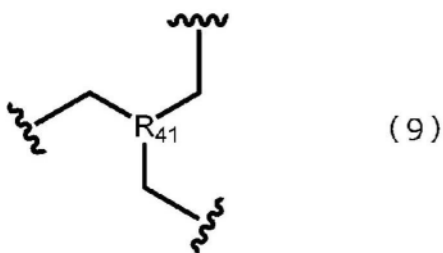
[0032]

[0033] (式(8)中, R_{23} 表示与 N^+ 一同形成杂环结构的基团。)

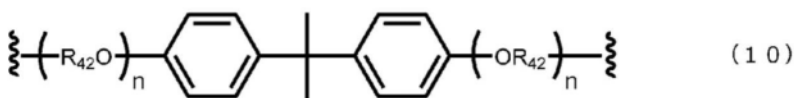
[0034] (6)根据前述(1)~(5)中任一项所述的脞酰亚脞化合物,其中,前述式(1)或(2)中的前述 R_4 为直链状或支链状的碳原子数3~12的烷基、或者直链状或支链状的碳原子数3~6的烯基。

[0035] (7)根据前述(1)~(5)中任一项所述的脞酰亚脞化合物,其中,前述式(3)中的前

述 R_4 为下述式(9)或(10)所示的基团。



[0036]



[0037] (式(9)、(10)中, R_{41} 和 R_{42} 各自独立地表示碳原子数1~5的烷基、芳基或芳烷基; n 各自独立地表示0~10的整数。)

[0038] (8)根据前述(1)~(7)中任一项所述的胺酰亚胺化合物,其中,前述胺酰亚胺化合物用前述式(2)或(3)表示; n 为2或3。

[0039] (9)根据前述(1)~(7)中任一项所述的胺酰亚胺化合物,其中,前述胺酰亚胺化合物用前述式(2)或(3)表示; n 为2。

[0040] (10)根据前述(1)~(9)中任一项所述的胺酰亚胺化合物,其在25℃下的粘度为1300Pa·s以下。

[0041] (11)根据前述(1)~(10)中任一项所述的胺酰亚胺化合物,其差示热分析中的与N-N键的分解相关联的放热峰的顶点温度(T_{peak})与始点温度(T_{onset})之差($T_{peak}-T_{onset}$)为45℃以下。

[0042] (12)一种胺酰亚胺组合物,其包含多种前述(1)~(11)中任一项所述的胺酰亚胺化合物。

[0043] (13)根据前述(12)所述的胺酰亚胺组合物,其包含前述式(1)和前述式(3)所示的胺酰亚胺化合物。

[0044] (14)一种固化剂,其包含前述(1)~(10)中任一项所述的胺酰亚胺化合物、或者前述(12)或(13)所述的胺酰亚胺组合物。

[0045] (15)一种环氧树脂组合物,其包含环氧树脂(α)和前述(14)所述的固化剂(β)。

[0046] (16)根据前述(15)所述的环氧树脂组合物,其中,前述固化剂(β)的含量相对于前述环氧树脂(α)100质量份为1~50质量份。

[0047] (17)根据前述(15)或(16)所述的环氧树脂组合物,其还包含酸酐系固化剂(γ)。

[0048] (18)一种胺酰亚胺化合物的制造方法,其为制造前述(1)~(11)中任一项所述的胺酰亚胺化合物、或者前述(12)或(13)所述的胺酰亚胺组合物中的胺酰亚胺化合物的方法,

[0049] 其具有使羧酸酯化合物(A)、肼化合物(B)和缩水甘油醚化合物(C)发生反应的反应工序。

[0050] (19)一种密封材料,其为前述(15)~(17)中任一项所述的环氧树脂组合物的固化物。

[0051] (20)一种粘接剂,其包含前述(15)所述的环氧树脂组合物,前述固化剂(β)包含前述式(3)所示的胺酰亚胺化合物。

[0052] 发明的效果

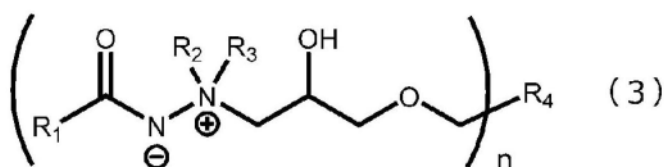
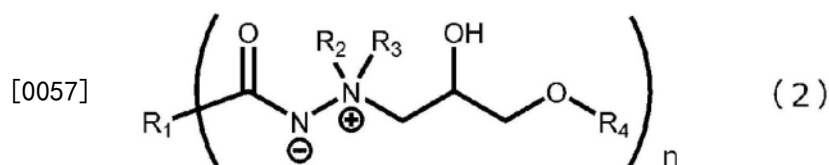
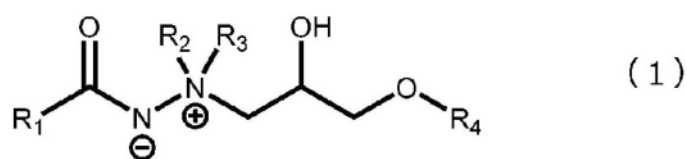
[0053] 根据本发明,可提供渗透性优异、具有优异的固化性和保存稳定性的潜在性固化剂。

具体实施方式

[0054] 以下,针对用于实施本发明的方式(以下简称为“本实施方式”)进行详细说明。本实施方式用于说明本发明的例示,并不意味着本发明限定于以下的内容。本发明可以在其主旨范围内适当变形来实施。

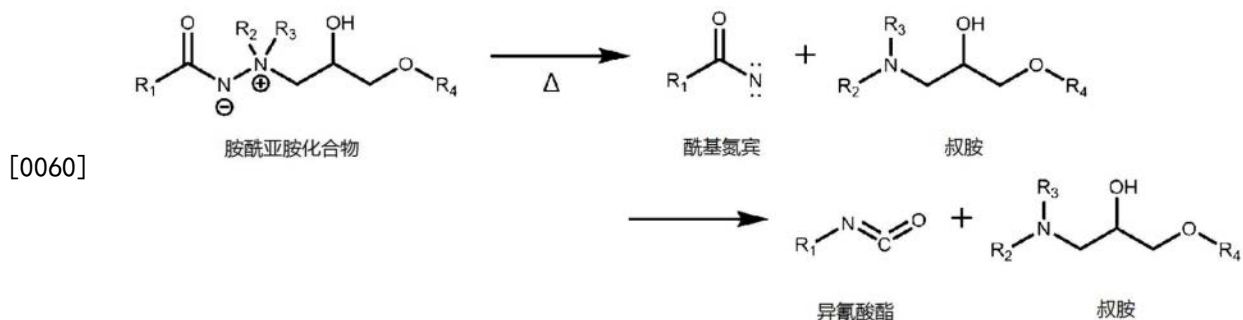
[0055] (胺酰亚胺化合物)

[0056] 本实施方式的胺酰亚胺化合物用下述式(1)、(2)或(3)表示。

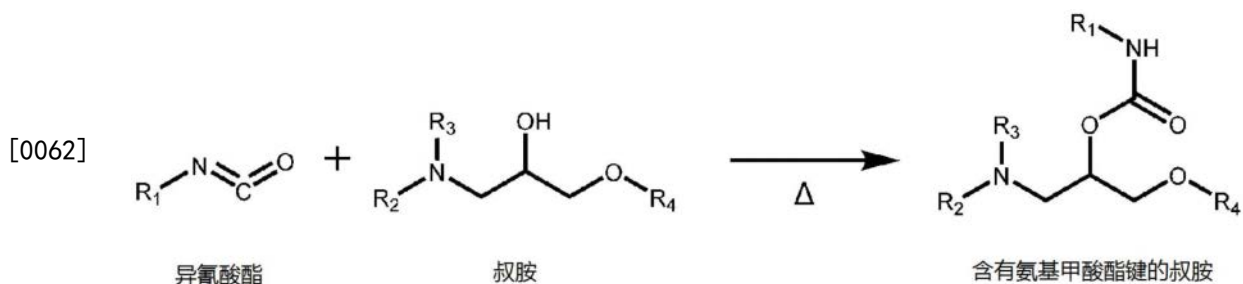


[0058] (式(1)~(3)中, R_1 各自独立地表示氢原子、或者任选具有羟基、羰基、酯键或醚键且碳原子数1~15的1价有机基团或n价有机基团; R_2 和 R_3 各自独立地表示未取代或具有取代基的、碳原子数1~12的烷基、芳基、芳烷基、或者 R_2 与 R_3 连接而成的碳原子数7以下的杂环; R_4 各自独立地表示氢原子、或者任选包含氧原子且碳原子数1~30的1价有机基团或n价有机基团;n表示1~3的整数。)

[0059] 本实施方式的胺酰亚胺化合物在胺酰亚胺化合物的状态下不存在具有固化性能的取代基,因此,即便在室温下与环氧树脂相容也不会与环氧基发生加成反应。但是,如以下的反应式所示那样,通过加热而导致N-N键开裂,生成酰基氮宾与叔胺。进而,酰基氮宾通过1,2-转移反应而形成异氰酸酯。此处生成的异氰酸酯和叔胺具有固化性能,与环氧基发生加成反应而实现固化。即,本实施方式的胺酰亚胺化合物作为潜在性固化剂而发挥功能。



[0061] 另外,本实施方式的胺酰亚胺化合物具有羟基,因此,如以下的反应式所示那样,通过加热而生成的异氰酸酯与叔胺发生加成反应,转变为在1分子中具有叔胺和氨基甲酸酯键的结构。该结构具有比异氰酸酯和叔胺更优异的固化性能,因此,本实施方式的胺酰亚胺化合物作为具有优异固化性能的潜在性固化剂而发挥功能。



[0063] 需要说明的是,式(2)所示的化合物是借助n价的连接基团 R_1 而连接有式(1)所示化合物的化合物,式(3)所示的化合物是借助n价的连接基团 R_4 而连接有式(1)所示化合物的化合物。在式(2)所示化合物的情况下,通过加热而生成n价的异氰酸酯化合物和1价的叔胺,在式(3)所示化合物的情况下,通过加热而生成1价的异氰酸酯化合物和n价的叔胺。

[0064] 本实施方式的胺酰亚胺化合物的N-N键的分解温度的顶点温度(T_{peak})优选为100℃以上且250℃以下,更优选为100℃以上且220℃以下,进一步优选为100℃以上且200℃以下,更进一步优选为100℃以上且180℃以下。

[0065] 通过使 T_{peak} 为100℃以上,从而存在保存稳定性进一步提高的倾向。另外,通过使 T_{peak} 为250℃以下,从而存在胺酰亚胺化合物的固化性能进一步提高的倾向。需要说明的是,此处,N-N键的分解温度的顶点温度(T_{peak})是与N-N键的分解相关联的放热峰的顶点温度,是指差示热分析中的放热峰的峰温度。

[0066] 另外,本实施方式的胺酰亚胺化合物的N-N键的分解温度的始点温度(T_{onset})优选为80℃以上且200℃以下,更优选为80℃以上且185℃以下,进一步优选为80℃以上且170℃以下,更进一步优选为80℃以上且160℃以下。

[0067] 通过使 T_{onset} 为80℃以上,从而存在保存稳定性进一步提高的倾向。另外,通过使 T_{onset} 为200℃以下,从而存在胺酰亚胺化合物的固化性能进一步提高的倾向。需要说明的是,此处,N-N键的分解温度的始点温度(T_{onset})是指差示热分析中的放热峰的始点温度。更具体而言,将放热峰的始点部分的最大斜率的切线与基线(底线)的外延线的交点设为始点温度(T_{onset})。

[0068] 前述顶点温度(T_{peak})与前述始点温度(T_{onset})之差($T_{\text{peak}} - T_{\text{onset}}$)优选为45℃以下,更优选为40℃以下,进一步优选为35℃以下,更进一步优选为30℃以下。通过使差值($T_{\text{peak}} - T_{\text{onset}}$)为45℃以下,从而存在快速进行由加热导致的N-N键的分解、固化反应的反应急峻性

进一步提高的倾向。另外,差值($T_{\text{peak}} - T_{\text{onset}}$)的下限没有特别限定,优选为 5°C 以上,更优选为 10°C 以上,进一步优选为 15°C 以上。

[0069] 顶点温度(T_{peak})、始点温度(T_{onset})和差值($T_{\text{peak}} - T_{\text{onset}}$)可通过调整本实施方式的胺酰亚胺化合物的官能团来控制。例如容易存在如下倾向: R_1 有助于N-N键的开裂的低能量化, R_2 和 R_3 有助于由立构位阻导致的不稳定化所带来的开裂反应的低能量化。因此,作为后述 R_1 、 R_2 和 R_3 ,通过适当组合使用有助于提高固化性能的基团、除此之外的基团,从而能够控制它们的温度。

[0070] 本实施方式的胺酰亚胺化合物优选在常温下为液态的化合物。

[0071] 本实施方式中,作为表示在常温下为液态的指标,可以使用 25°C 下的粘度。本实施方式的胺酰亚胺化合物的 25°C 下的粘度优选为 $1300\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下,更优选为 $900\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下,进一步优选为 $800\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下,更进一步优选为 $700\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下。

[0072] 需要说明的是, 25°C 下的粘度的下限值没有特别限定,优选为 $0.01\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上。

[0073] 本实施方式的胺酰亚胺化合物是在常温下为液态的化合物,尤其是通过使 25°C 下的粘度为 $1300\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下,从而在环氧树脂组合物中的溶解性、分散性、在基材等中的渗透性进一步提高。

[0074] 需要说明的是,本实施方式的胺酰亚胺化合物的粘度可通过调整式(1)~式(3)中的 $R_1 \sim R_4$ 的官能团而控制至上述数值范围。

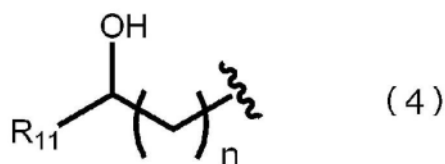
[0075] 可以认为:式(1)、(2)或(3)中的 R_1 有助于N-N键的开裂的低能量化, R_2 和 R_3 有助于由立构位阻导致的不稳定化所带来的开裂反应的低能量化, R_4 有助于化合物的液化、抑制所得固化物的玻璃化转变温度的降低,但没有特别限定。以下,针对各基团的详情进行说明。

[0076] 式(1)、(2)和(3)中, R_1 各自独立地表示氢原子、或者任选具有羟基、羰基、酯键或醚键且碳原子数1~15的1价有机基团或n价有机基团。作为这种有机基团,没有特别限定,可列举出例如烷基、烷基中的碳原子上键合的氢原子被羟基或羰基取代而得到的基团、或者构成烷基的一部分碳原子被置换成酯键或醚键而得到的基团。作为这种烷基,可列举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等直链状、支链状或环状的烷基;乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、辛烯基、癸烯基、十二碳烯基、十六碳烯基、十八碳烯基等烯基;苯基等芳基;或者甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基等由烷基与苯基的组合形成的芳烷基。

[0077] 另外, R_1 所示的有机基团任选具有其它取代基。作为取代基,没有特别限定,可列举出例如卤素原子、烷氧基、羰基、氰基、偶氮基、叠氮基、硫醇基、磺基、硝基、羟基、酰基、醛基。

[0078] R_1 所示的有机基团的碳原子数为1~15,优选为1~12,更优选为1~7。通过使 R_1 所示的有机基团的碳原子数在上述范围内,从而存在如下倾向:容易获得满足上述粘度的液态的胺酰亚胺化合物,且胺酰亚胺化合物的固化性能进一步提高。另外,通过使 R_1 所示的有机基团的碳原子数在上述范围内,从而原料的获取容易性进一步提高。

[0079] 上述之中,式(1)或(3)中的 R_1 优选为下述式(4)或(5)所示的基团。通过具有这种基团,从而存在如下倾向:容易获得满足上述粘度的液态的胺酰亚胺化合物,且胺酰亚胺化合物的固化性能进一步提高。



[0080]



[0081] (式(4)、(5)中, R_{11} 各自独立地表示碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~5的烷氧基、芳基、或者碳原子数7~9的芳烷基; n 各自独立地表示0~6的整数。)

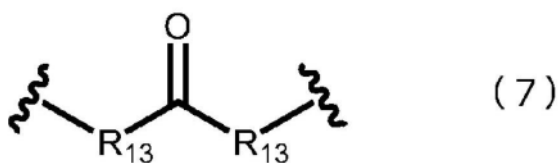
[0082] 上述之中,优选式(5)中的 n 为0或1的基团。由此,式(1)或(3)所示的化合物在 $R_1-C(=O)$ -结构中具有二酮结构。这种二酮结构存在使胺酰亚胺化合物的固化性能进一步提高的倾向。

[0083] 需要说明的是,式(4)或(5)中的 R_{11} 的碳原子数和 n 以式(4)或(5)所示基团的碳原子数的最大值不超过15的方式进行调整。

[0084] 另外,式(2)中的 R_1 优选为下述式(6)或(7)所示的基团。通过具有这种基团,从而存在如下倾向:容易获得满足上述粘度的液态的胺酰亚胺化合物,且胺酰亚胺化合物的固化性能进一步提高。



[0085]



[0086] (式(6)、(7)中, R_{12} 和 R_{13} 各自独立地表示单键、碳原子数1~5的烷基、芳基、或者碳原子数7~9的芳烷基。)

[0087] 上述之中,优选式(7)中的 R_{13} 为单键或甲基。由此,式(2)所示的化合物在 $R_1-C(=O)$ -结构中具有二酮结构。这种二酮结构存在使胺酰亚胺化合物的固化性能进一步提高的倾向。

[0088] 式(1)、(2)和(3)中, R_2 和 R_3 各自独立地表示未取代或具有取代基的、碳原子数1~12的烷基、芳基、芳烷基、或者 R_2 与 R_3 连接而成的碳原子数7以下的杂环。

[0089] 作为 R_2 或 R_3 所示的碳原子数1~12的烷基,没有特别限定,可列举出例如甲基、乙基、丙基、正丁基、正戊基、正己基、正辛基、正癸基、正十二烷基等直链状烷基;异丙基、异丁基、叔丁基、新戊基、2-己基、2-辛基、2-癸基、2-十二烷基等支链状烷基;环丙基、环丁基、环

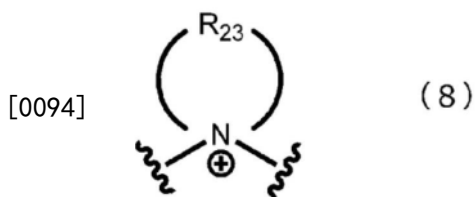
戊基、环己基、环辛基、环癸基、环十二烷基等环状烷基。另外,上述烷基可以是将直链状烷基或支链状烷基与环状烷基组合而得到的基团。进而,上述烷基可以包含不饱和连接基团。

[0090] R_2 或 R_3 所示烷基的碳原子数各自独立地为1~12,优选为2~10,更优选为5~10。非对称二烷基肼的烷基的碳原子数少的二甲基肼等化合物除了爆炸等危险之外,具有毒害人体的有毒性,通过将 R_2 或 R_3 所示烷基的碳原子数设为2以上,从而能够避免使用具有这种毒性等风险的原料。另外,通过将 R_2 或 R_3 所示烷基的碳原子数设为5以上,从而存在如下倾向:容易获得满足上述粘度的液态的脞酰亚胺化合物,且脞酰亚胺化合物的固化性能进一步提高。

[0091] 另外,作为 R_2 或 R_3 所示的芳基,没有特别限定,可列举出例如苯基、萘基。进而,作为 R_2 或 R_3 所示的芳烷基,没有特别限定,可列举出例如甲基苯基、乙基苯基、甲基萘基、二甲基萘基。其中, R_2 和 R_3 中的至少一者优选为芳烷基,更优选为甲基苯基(苄基)。由此,存在脞酰亚胺化合物的固化性能进一步提高的倾向。需要说明的是, R_2 或 R_3 所示的芳基和芳烷基的碳原子数没有特别限定,优选为6~20。

[0092] 作为 R_2 或 R_3 所示的烷基、芳基或芳烷基的取代基,没有特别限定,可列举出例如卤素原子、烷氧基、羰基、氰基、偶氮基、叠氮基、硫醇基、磺基、硝基、羟基、酰基、醛基。

[0093] R_2 与 R_3 任选相连而构成碳原子数7以下的杂环。作为这种杂环,没有特别限定,可列举出例如下述式(8)所示的、由 R_{23} 和式(1)、(2)或(3)中的 N^+ 形成的杂环。需要说明的是, R_{23} 表示连接有 R_2 和 R_3 的基团。



[0095] (式(8)中, R_{23} 表示与 N^+ 一同形成杂环结构的基团。)

[0096] 作为 R_{23} 与 N^+ 形成的杂环,没有特别限定,可列举出例如吡啶环等四元环;吡咯烷环、吡咯环、吗啉环、噁嗪环等五元环;哌啶环等六元环;六亚甲基亚胺环、吡庚因环等七元环等。

[0097] 其中,作为杂环,优选为吡咯环、吗啉环、噁嗪环、哌啶环、六亚甲基亚胺环、吡庚因环,更优选为六元环和七元环。通过具有这种基团,从而存在如下倾向:容易获得满足上述粘度的液态的脞酰亚胺化合物,且脞酰亚胺化合物的固化性能进一步提高。

[0098] 另外,作为取代基,没有特别限定,可列举出例如烷基、芳基、或者上述 R_2 和 R_3 中的取代基。进而,在杂环具有烷基作为取代基的情况下,可例示出与邻接于 N^+ 的碳原子键合的甲基等。

[0099] 式(1)、(2)和(3)中, R_4 表示氢原子、或者任选包含氧原子且碳原子数1~30的1价有机基团或n价有机基团。作为这种有机基团,没有特别限定,可列举出例如烷基;烷基中的碳原子上键合的氢原子被羟基、羰基或包含硅原子的基团取代而得到的基团;或者构成烷基的一部分碳原子被置换成酯键、醚键、硅原子而得到的基团。作为这种烷基,可列举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、乙基己基等直链状、支链状或环状的烷基;乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、辛烯基、癸烯基、十二碳烯基、十六碳烯基、十八碳烯基等烯基;苯基等芳基;或者甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基等由烷基与苯基的组合形成的

芳烷基。

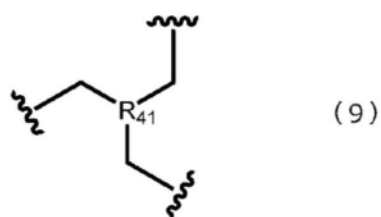
[0100] 另外, R_4 所示的烃基包含双酚A型骨架、双酚AP型骨架、双酚B型骨架、双酚C型骨架、双酚E型骨架、双酚F型骨架等双酚骨架。作为包含双酚骨架的有机基团, 没有特别限定, 可列举出例如在各双酚骨架的羟基上加成有聚氧亚烷基的基团。

[0101] 这些之中, 式(1)或(2)中的 R_4 所示的有机基团优选为烷基、烯基、芳烷基, 更优选为烷基、烯基, 进一步优选为支链状烷基和支链状烯基。需要说明的是, 这些优选基团任选具有取代基。通过具有这种基团, 从而存在如下倾向: 容易获得满足上述粘度的液态的胺酰亚胺化合物, 且胺酰亚胺化合物的固化性能进一步提高。另外, 使用胺酰亚胺化合物而得到的固化物存在 T_g 进一步提高的倾向。

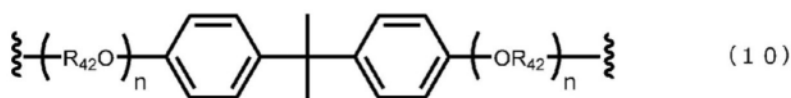
[0102] 如上所述, R_4 所示的有机基团的碳原子数为1~30, 优选为1~20, 更优选为1~15, 进一步优选为1~8。通过使 R_4 所示的有机基团的碳原子数在前述范围内, 从而存在如下倾向: 容易获得满足前述粘度的液态的胺酰亚胺化合物, 且胺酰亚胺化合物的固化性能进一步提高。另外, 使用胺酰亚胺化合物而得到的固化物的 T_g 进一步提高, 进而, 通过使 R_4 所示的有机基团的碳原子数在上述范围内, 从而原料的获取容易性进一步提高。

[0103] 上述之中, 式(1)或(2)中的 R_4 优选为直链状或支链状的碳原子数3~12的烷基、或者直链状或支链状的碳原子数3~6的烯基。通过具有这种基团, 从而存在如下倾向: 容易获得满足上述粘度的液态的胺酰亚胺化合物, 且胺酰亚胺化合物的固化性能进一步提高。

[0104] 另外, 式(3)中的 R_4 优选为下述式(9)或(10)所示的基团。通过具有这种基团, 从而存在如下倾向: 容易获得满足上述粘度的液态的胺酰亚胺化合物, 且胺酰亚胺化合物的固化性能进一步提高。



[0105]



[0106] (式(9)、(10)中, R_{41} 和 R_{42} 各自独立地表示碳原子数1~5的烷基、芳基或芳烷基; n 各自独立地表示0~10的整数。)

[0107] 本实施方式的胺酰亚胺化合物用前述式(2)或(3)表示, 式(2)或(3)中的 n 优选为2或3, n 更优选为2。由此, 得到提高固化性的效果。

[0108] (胺酰亚胺组合物)

[0109] 本实施方式的胺酰亚胺组合物包含多种前述式(1)、(2)或(3)所示的胺酰亚胺化合物。从控制固化温度或控制粘度的观点出发, 为了获得提高特性的效果, 胺酰亚胺组合物设为包含多种本实施方式的胺酰亚胺化合物。需要说明的是, 可以包含多种用相同式子表示但结构不同的胺酰亚胺化合物。

[0110] 尤其是从控制粘度的观点出发,优选为包含前述式(1)和式(3)所示胺酰亚胺化合物的胺酰亚胺组合物。

[0111] 在包含多种胺酰亚胺化合物的情况下,关于其含有比例,通过设为包含前述式(1)所示的胺酰亚胺化合物0.1质量%~99.5质量%,从而存在容易控制粘度的倾向。

[0112] 设为包含多种胺酰亚胺化合物的胺酰亚胺组合物时,可通过将多种胺酰亚胺化合物进行混合来获得,在后述胺酰亚胺化合物的制造方法中,也可以通过同时制造多种胺酰亚胺化合物来获得。

[0113] (胺酰亚胺化合物和胺酰亚胺组合物的制造方法)

[0114] 本实施方式的胺酰亚胺化合物的制造方法只要是得到具有上述结构的胺酰亚胺化合物的方法,就没有特别限定。

[0115] 本实施方式的胺酰亚胺组合物的制造方法有:将通过后述方法而得到的多种胺酰亚胺化合物进行混合的方法、同时制造多种胺酰亚胺化合物而得到混合体的方法。

[0116] 作为本实施方式的胺酰亚胺化合物的制造方法,可列举出例如具有使羧酸酯化合物(A)、胍化合物(B)和缩水甘油醚化合物(C)发生反应的反应工序的方法。

[0117] 以下,针对该制造方法进行说明。

[0118] 作为羧酸酯化合物(A),没有特别限定,可列举出例如单羧酸酯化合物、二羧酸酯化合物。

[0119] 作为单羧酸酯化合物的具体例,可列举出乳酸甲酯、乳酸乙酯、苯乙醇酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、异丁酸甲酯、戊酸甲酯、异戊酸甲酯、特戊酸甲酯、庚酸甲酯、辛酸甲酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、异巴豆酸甲酯、苯甲酰基甲酸甲酯、2-甲氧基苯甲酰基甲酯、3-甲氧基苯甲酰基甲酯、4-甲氧基苯甲酰基甲酯、2-乙氧基苯甲酰基甲酯、4-叔丁氧基苯甲酰基甲酯等。另外,也可以使用乙酯类、丙酯类等来代替它们。作为二羧酸酯化合物的具体例,可列举出草酸二甲酯、丙二酸二甲酯、琥珀酸二甲酯、酒石酸二甲酯、戊二酸二甲酯、己二酸二甲酯、庚二酸二甲酯、辛二酸二甲酯、壬二酸二甲酯、癸二酸二甲酯、马来酸二甲酯、富马酸二甲酯、衣康酸二甲酯、邻苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二甲酯、1,3-丙酮二羧酸二甲酯和1,3-丙酮二羧酸二乙酯等。另外,也可以使用二乙酯类、二丙酯类等来代替它们。

[0120] 这些之中,从固化性和液态化的观点出发,优选为乳酸乙酯、苯乙醇酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、异丁酸甲酯、戊酸甲酯、异戊酸甲酯、特戊酸甲酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、异巴豆酸甲酯、苯甲酰基甲酸甲酯、草酸二甲酯、丙二酸二甲酯、琥珀酸二甲酯、酒石酸二甲酯、戊二酸二甲酯、己二酸二甲酯、庚二酸二甲酯、辛二酸二甲酯、壬二酸二甲酯、马来酸二甲酯、富马酸二甲酯、邻苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二甲酯、1,3-丙酮二羧酸二甲酯和1,3-丙酮二羧酸二乙酯。

[0121] 进而,这些之中,从获取容易性的观点出发,更优选为乳酸乙酯、苯乙醇酸甲酯、苯甲酰基甲酸甲酯、草酸二甲酯、丙二酸二甲酯、琥珀酸二甲酯、戊二酸二甲酯、己二酸二甲酯和1,3-丙酮二羧酸二乙酯。羧酸酯化合物(A)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0122] 作为胍化合物(B),没有特别限定,可列举出例如二甲基胍、二乙基胍、甲基乙基胍、甲基丙基胍、甲基丁基胍、甲基戊基胍、甲基己基胍、乙基丙基胍、乙基丁基胍、乙基戊基胍、乙基己基胍、二丙基胍、二丁基胍、二戊基胍、二己基胍、甲基苯基胍、乙基苯基胍、甲基

甲基胍、乙基甲基胍、二苯基胍、苄基苯基胍、二苄基胍、二硝基苯基胍、1-氨基哌啶、N-氨基高哌啶、1-氨基-2,6-二甲基哌啶、1-氨基吡咯烷、1-氨基-2-甲基吡咯烷、1-氨基-2-苯基吡咯烷和1-氨基吗啉等。

[0123] 这些之中,从固化性和液态化的观点出发,优选为二甲基胍、二苄基胍、1-氨基哌啶、1-氨基吡咯烷和1-氨基吗啉。进而,这些之中,从获取容易性和安全性出发,更优选为二苄基胍和1-氨基哌啶。胍化合物(B)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0124] 作为缩水甘油醚化合物(C),没有特别限定,可以使用例如单官能的单缩水甘油醚化合物、二官能以上的聚缩水甘油醚化合物。作为单缩水甘油醚化合物的具体例,可列举出甲基缩水甘油醚、乙基缩水甘油醚、正丁基缩水甘油醚、叔丁基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、十二烷基缩水甘油醚、高级醇缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、甲基苯基缩水甘油醚、邻苯基苯酚缩水甘油醚、苄基缩水甘油醚、联苯基缩水甘油醚、4-叔丁基苯基缩水甘油醚、叔丁基二甲基甲硅烷基缩水甘油醚、3-[二乙氧基(甲基)甲硅烷基]丙基缩水甘油醚等。作为聚缩水甘油醚化合物的具体例,可列举出乙二醇二缩水甘油醚、二乙二醇二缩水甘油醚、三乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、二丙二醇二缩水甘油醚、三丙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、丁二醇二缩水甘油醚、己二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚、甘油聚缩水甘油醚、二甘油聚缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚、山梨糖醇聚缩水甘油醚等脂肪族系聚缩水甘油醚;双酚A型二缩水甘油醚、双酚F型二缩水甘油醚、双酚S型二缩水甘油醚、环氧乙烷加成型双酚A型二缩水甘油醚、环氧丙烷加成型双酚A型二缩水甘油醚、以及它们的缩合物的氢化物等脂环族系聚缩水甘油醚化合物;间苯二酚二缩水甘油醚等芳香族系聚缩水甘油醚化合物等。

[0125] 这些之中,从固化性和液态化的观点出发,优选为甲基缩水甘油醚、乙基缩水甘油醚、正丁基缩水甘油醚、叔丁基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、叔丁基二甲基甲硅烷基缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、二乙二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、丁二醇二缩水甘油醚、己二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚、双酚A型二缩水甘油醚、双酚F型二缩水甘油醚、环氧乙烷加成型双酚A型二缩水甘油醚、环氧丙烷加成型双酚A型二缩水甘油醚。

[0126] 进而,这些之中,从获取容易性和固化物的Tg的观点出发,更优选为正丁基缩水甘油醚、叔丁基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚、环氧乙烷加成型双酚A型二缩水甘油醚、丁二醇二缩水甘油醚、己二醇二缩水甘油醚和环氧丙烷加成型双酚A型二缩水甘油醚。缩水甘油醚化合物(C)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0127] 反应体系中的羧酸酯化合物(A)、胍化合物(B)和缩水甘油醚化合物(C)的添加量可以用官能团的摩尔比来表示。羧酸酯化合物(A)的羧酸酯基相对于胍化合物(B)的伯胺1摩尔优选为0.8~3.0摩尔,更优选为0.9~2.8摩尔,进一步优选为0.95~2.5摩尔。另外,缩水甘油醚化合物(C)的缩水甘油基相对于胍化合物(B)的伯胺1摩尔优选为0.8~2.0摩尔,更优选为0.9~1.5摩尔,进一步优选为0.95~1.4摩尔。

[0128] 通过控制缩水甘油醚化合物(C)的缩水甘油基相对于胍化合物(B)的伯胺1摩尔的添加量,从而能够同时制造包含式(1)和式(3)所示的胺酰亚胺化合物的胺酰亚胺组合物。

具体而言,缩水甘油醚化合物(C)的缩水甘油基相对于胍化合物(B)的伯胺1摩尔优选为0.1~3.0摩尔,更优选为0.3~2.0摩尔,进一步优选为0.5~1.0摩尔。

[0129] 本实施方式的胺酰亚胺化合物、胺酰亚胺组合物的制造方法中,前述(A)~(C)成分的反应即便不使用溶剂也会进行反应,从均匀进行反应的观点出发,优选使用溶剂。

[0130] 溶剂只要不与(A)~(C)成分发生反应就没有特别限定,可列举出例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、丁醇、叔丁醇等醇类;四氢呋喃、二乙基醚等醚类等。

[0131] 反应温度优选为10~70℃,更优选为20~60℃。通过使反应温度为10℃以上,从而存在反应快速进行、所得胺酰亚胺化合物的纯度进一步提高的倾向。另外,通过使反应温度为60℃以下,从而能够高效地抑制缩水甘油醚化合物(C)彼此的高分子化反应,因此,存在胺酰亚胺化合物的纯度进一步提高的倾向。

[0132] 作为反应时间,优选为1~7天,更优选为1~6天,进一步优选为1~4天。

[0133] 在反应结束后,所得反应物可通过清洗、提取、重结晶、柱色谱等公知的精制方法来进行精制。例如,通过将溶解于有机溶剂的反应液用水清洗后,将有机层在常压或减压下进行加热,从而能够从反应液中去除未反应的原料、有机溶剂,回收胺酰亚胺化合物。进而,能够利用柱色谱对所得反应物进行精制,回收胺酰亚胺化合物。

[0134] 清洗中使用的溶剂只要能够溶解原料的残留物,就没有特别限定,从收率、纯度、去除容易性的观点出发,优选为己烷、戊烷、环己烷。

[0135] 提取中使用的有机溶剂只要能够溶解作为目标的胺酰亚胺化合物,就没有特别限定,从收率、纯度、去除容易性的观点出发,优选为乙酸乙酯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、甲苯、二乙基醚、甲基异丁基酮,更优选为乙酸乙酯、氯仿、甲苯、甲基异丁基酮。

[0136] 柱色谱中使用的填充剂可以使用氧化铝、硅胶等公知物,另外,展开溶剂可以单独使用或混合使用乙酸乙酯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、四氢呋喃、二乙基醚、丙酮、甲基异丁基酮、乙腈、甲醇、乙醇、异丙醇等公知物。

[0137] (固化剂)

[0138] 本实施方式的固化剂含有上述本实施方式的胺酰亚胺化合物或胺酰亚胺组合物。

[0139] 本实施方式的固化剂可以包含除胺酰亚胺化合物或胺酰亚胺组合物之外的其它成分。

[0140] 作为其它成分,可列举出例如无机填充剂、阻燃剂、核壳橡胶颗粒、硅烷偶联剂、脱模剂、颜料等其它配混剂。包含除本实施方式的胺酰亚胺化合物或胺酰亚胺组合物之外的其它成分时,其含量优选为90质量%以下。

[0141] 本实施方式的胺酰亚胺化合物的优选形态在常温下为液态,在该情况下,尤其是与环氧树脂的相容性优异,也可适合地用作添加有其它成分的环氧树脂组合物。以下,针对环氧树脂组合物进行说明。

[0142] (环氧树脂组合物)

[0143] 本实施方式的环氧树脂组合物包含环氧树脂(α)和上述本实施方式的固化剂(β)。本实施方式的环氧树脂组合物根据需要可以进一步含有除上述本实施方式的胺酰亚胺化合物和胺酰亚胺组合物之外的其它固化剂、通常已知在各种用途的环氧树脂组合物中使用的任选成分。

[0144] 作为环氧树脂(α),没有特别限定,可列举出例如双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧

树脂、双酚AD型环氧树脂、双酚M型环氧树脂、双酚P型环氧树脂、四溴双酚A型环氧树脂、联苯型环氧树脂、四甲基联苯型环氧树脂、四溴联苯型环氧树脂、二苯基醚型环氧树脂、二苯甲酮型环氧树脂、苯甲酸苯酯型环氧树脂、二苯硫醚型环氧树脂、二苯基亚砷型环氧树脂、二苯基砷型环氧树脂、二苯基二硫醚型环氧树脂、萘型环氧树脂、蒽型环氧树脂、氢醌型环氧树脂、甲基氢醌型环氧树脂、二丁基氢醌型环氧树脂、间苯二酚型环氧树脂、甲基间苯二酚型环氧树脂、邻苯二酚型环氧树脂、N,N'-二缩水甘油基苯胺型环氧树脂、环氧乙烷加成型双酚A型环氧树脂、环氧丙烷加成型双酚A型环氧树脂、环氧乙烷加成型双酚F型环氧树脂、环氧丙烷加成型双酚F型环氧树脂等二官能型环氧树脂类；三苯酚型环氧树脂、N,N'-二缩水甘油基氨基苯型环氧树脂、邻(N,N'-二缩水甘油基氨基)甲苯型环氧树脂、三嗪型环氧树脂、环氧乙烷加成型三苯酚型环氧树脂、环氧丙烷加成型三苯酚型环氧树脂等三官能型环氧树脂类；四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷型环氧树脂、二氨基苯型环氧树脂等四官能型环氧树脂类；苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、三苯基甲烷型环氧树脂、四苯基乙烷型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、萘酚芳烷基型环氧树脂、溴化苯酚酚醛清漆型环氧树脂等多官能型环氧树脂类；以及脂环式环氧树脂类。它们可以单独使用1种，也可以组合使用2种以上。进而，也可以组合使用将它们用异氰酸酯等进行改性而得到的环氧树脂等。

[0145] 本实施方式的环氧树脂组合物可以组合使用除上述固化剂(β)之外的其它固化剂。作为其它固化剂，没有特别限定，可列举出例如咪唑类、二氨基二苯基甲烷、二氨基二苯基砷、二乙烯三胺、三乙烯四胺、异佛尔酮二胺、聚亚烷基二醇多胺、亚麻酸的二聚物与乙二胺合成的聚酰胺树脂等胺系固化剂；双氰胺等酰胺系固化剂；邻苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸酐、马来酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基纳迪克酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐等酸酐系固化剂；苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、苯酚芳烷基树脂、甲酚芳烷基树脂、萘酚芳烷基树脂、联苯基改性酚醛树脂、联苯基改性苯酚芳烷基树脂、二环戊二烯改性酚醛树脂、氨基三嗪改性酚醛树脂、萘酚酚醛清漆树脂、萘酚-苯酚共缩合酚醛清漆树脂、萘酚-甲酚共缩合酚醛清漆树脂等多酚化合物类、以及它们的改性物等酚系固化剂；BF₃-胺络合物、胍衍生物等。这些固化剂可以单独使用1种，也可以组合使用2种以上。

[0146] 除前述固化剂(β)之外的其它固化剂之中，在重视渗透性的情况下，优选还包含酸酐系固化剂(γ)。

[0147] 本实施方式的环氧树脂组合物中，用作固化剂时的固化剂(β)的含量相对于环氧树脂(α)的总量100质量份优选为1~50质量份，更优选为1~30质量份，进一步优选为2~20质量份。通过将固化剂(β)的含量设为前述范围，从而存在充分促进固化反应且得到更良好的固化物性的倾向。

[0148] 本实施方式的环氧树脂组合物中，在含有除固化剂(β)之外的其它固化剂且将固化剂(β)用作固化促进剂的情况下，固化剂(β)的含量相对于环氧树脂(α)的总量100质量份优选为0.1~30质量份，更优选为0.5~20质量份，进一步优选为1~15质量份。通过将作为固化促进剂的固化剂(β)的含量设为上述范围，从而存在如下倾向：作为其它固化剂的固化催化剂而发挥功能，充分促进固化反应，且得到更良好的固化物性。

[0149] 将包含本实施方式的胺酰亚胺化合物的固化剂(β)用作固化促进剂、将上述酸酐

系固化剂(γ)用作固化剂的环氧树脂组合物中,酸酐系固化剂(γ)的酸酐基相对于环氧树脂(α)的环氧基的当量比(酸酐基/环氧基)优选为0.80~1.20,更优选为0.85~1.15,进一步优选为0.90~1.10。

[0150] 通过将环氧树脂(α)和酸酐系固化剂(γ)的用量设为上述范围,从而存在充分促进固化反应且得到更良好的固化物性的倾向。

[0151] 本实施方式环氧树脂组合物可根据需要进一步含有无机填充剂。作为无机填充剂,没有特别限定,可列举出例如熔融二氧化硅、结晶二氧化硅、氧化铝、滑石、氮化硅、氮化铝等。

[0152] 本实施方式环氧树脂组合物中,无机填充剂的含量只要为能够得到本实施方式的效果的范围就没有特别限定。本实施方式环氧树脂组合物中,无机填充剂的含量通常优选为90质量%以下。通过将无机填充剂的含量设为上述范围,从而存在环氧树脂组合物的粘度充分低、处理性优异的倾向。

[0153] 本实施方式环氧树脂组合物可根据需要而进一步含有阻燃剂、硅烷偶联剂、脱模剂、颜料等其它配混剂。它们只要是能够得到本实施方式的效果的范围,就可以适当选择适合的物质。作为阻燃剂,没有特别限定,可列举出例如卤化物、含有磷原子的化合物、含有氮原子的化合物、无机系阻燃化合物等。

[0154] (固化物)

[0155] 通过将本实施方式环氧树脂组合物进行固化,从而得到固化物。本实施方式环氧树脂组合物的固化物可通过利用例如现有公知的方法等使环氧树脂组合物发生热固化来获得。例如,首先使用挤出机、捏合机、辊等将上述环氧树脂、固化剂、以及根据需要的固化促进剂、无机填充剂和/或配混剂等充分混合至均匀,得到环氧树脂组合物。其后,通过使用注模或传递成形机、压缩成形机、注射成形机等对环氧树脂组合物进行成形,在80~200℃左右且2~10小时左右的条件下进一步加热,从而能够得到固化物。

[0156] 另外,可利用例如以下的方法来获得固化物。首先,使本实施方式环氧树脂组合物溶解于甲苯、二甲苯、丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等溶剂而得到溶液。使所得溶液浸渗至玻璃纤维、碳纤维、聚酯纤维、聚酰胺纤维、氧化铝纤维、纸等基材,进行加热干燥而得到预浸料。接着,通过将所得预浸料进行热加压成形,从而能够得到固化物。

[0157] (用途)

[0158] 本实施方式环氧树脂组合物及其固化物可以用于将环氧树脂用作材料的各种用途。尤其是,作为密封材料、半导体用密封材料、粘接剂、印刷基板材、涂料、复合材料等用途而特别有用。

[0159] 这些之中,可适合地用于底部填充、模塑等的半导体密封材料;各向异性导电薄膜(ACF)等导电性粘接剂;阻焊层、覆盖薄膜等印刷布线基板;使环氧树脂组合物浸渗至玻璃纤维或碳纤维等而成的预浸料等复合材料。

[0160] (粘接剂)

[0161] 本实施方式的粘接剂优选:包含上述本实施方式环氧树脂组合物,且前述固化剂(β)包含前述式(3)所示的胺酰亚胺化合物。由此,得到使渗透性提高的效果。

[0162] (电子构件)

[0163] 本实施方式环氧树脂组合物的固化物可用于各种电子构件。可列举出例如底部

填充、模塑等半导体密封材料;ACF等导电性粘接剂;阻焊层、覆盖薄膜等印刷布线基板;浸渗至玻璃纤维、碳纤维等而成的预浸料等复合材料,不限于它们。

[0164] 实施例

[0165] 接着,通过合成例、比较合成例、实施例和比较例更具体地说明本发明,但本发明完全不限于它们。

[0166] 需要说明的是,以下的“份”和“%”只要没有特别记载就是质量基准。

[0167] 在后述合成例中,合成脞亚胺化合物和脞亚胺组合物。作为脞亚胺化合物和脞亚胺组合物的物性,分别测定25℃下的粘度、熔点、红外吸收光谱。

[0168] [25℃下的粘度的测定方法]

[0169] 脞亚胺化合物的25℃下的粘度(Pa·s)如下测定:向测定杯中滴加脞亚胺化合物和脞亚胺组合物(约0.3mL),自试样温度达到25℃起15分钟后,利用E型粘度计(东机产业公司制的“TVE-35H”)进行测定。

[0170] 需要说明的是,表1中,“性状”表示25℃下的状态。

[0171] [熔点的测定方法]

[0172] 仅对在常温(25℃)下为固体的物质测定熔点。脞亚胺化合物和脞亚胺组合物的熔点设为下述条件下的吸热峰的顶点温度。

[0173] • 装置:差热热重同时测定装置(日立高新科技公司制的“TG/DTA7220”)

[0174] • 试样质量:约10mg

[0175] • 试样容器:敞开型铝锅

[0176] • 测定温度:40℃~240℃

[0177] • 升温速度:5℃/分钟

[0178] • 气氛气体:氮气

[0179] • 气体流量:40mL/分钟

[0180] [N-N键分解温度的测定方法]

[0181] 脞亚胺化合物和脞亚胺组合物的N-N键分解顶点温度设为下述测定条件下的放热峰的顶点温度(T_{peak})。N-N键分解开始温度设为放热峰的始点温度(T_{onset})。需要说明的是,始点温度(T_{onset})根据放热峰的始点部分的最大斜率的切线与基线(底线)的外延线的交点来求出。根据它们来计算($T_{peak}-T_{onset}$)。

[0182] <测定条件>

[0183] • 装置:差热热重同时测定装置(日立高新科技公司制的“TG/DTA7220”)

[0184] • 试样质量:约10mg

[0185] • 试样容器:敞开型铝锅

[0186] • 测定温度:40℃~240℃

[0187] • 升温速度:5℃/分钟

[0188] • 气氛气体:氮气

[0189] • 气体流量:40mL/分钟

[0190] [红外吸收光谱的测定方法]

[0191] 红外线吸收光谱的测定使用傅立叶变换红外光谱光度计(日本分光公司制的“FT/IR-410”)。测定样品的制作方法中,在试样为液态的情况下使用液膜法,在试样为固体的情

况下使用片剂法。

[0192] 液膜法是利用透射红外线的岩盐板夹持试样,并制作膜状测定样品的方法。

[0193] 片剂法是使用乳钵等使试样均匀分散于溴化钾粉末后,进行加压来制作片剂状的测定样品的方法。

[0194] 确认有无在 $1570\text{cm}^{-1} \sim 1620\text{cm}^{-1}$ 处观测到的源自胺酰亚胺基的特异性的红外吸收光谱。

[0195] [质谱分析的测定方法]

[0196] 质谱分析的测定通过使用Waters公司的QDa检测器作为质谱分析(MS)检测器来进行。

[0197] 测定样品使用乙腈并将浓度调整至约0.25质量%。

[0198] 关于送液条件,从初始的90:10=甲醇:水开始,在3分钟后变为50:50=甲醇:水。在约0.1~0.5分钟观察到峰,因此,针对该峰进行分析。

[0199] Waters公司的QDa检测器的质谱分析条件设为:Mass (m/z) ES+为50-1250、毛细电压为0.8V、Cone电压为25V、探针温度为 600°C 。

[0200] 各化合物利用加成有 H^{+} 的1价的m/z进行观测。

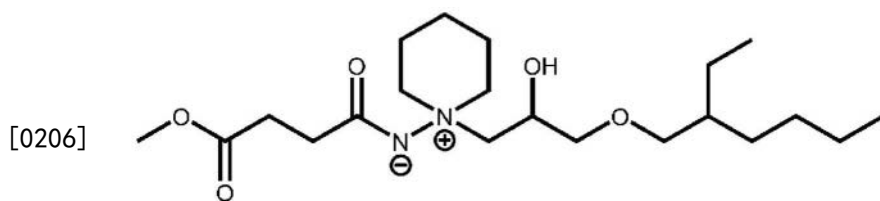
[0201] 以 $0.45\text{mL}/\text{min}$ 输送5mM乙酸铵/甲醇溶液,促进离子化。

[0202] 在下述中,制备胺酰亚胺化合物和胺酰亚胺组合物。

[0203] 需要说明的是,下述合成例为本发明所述的胺酰亚胺化合物和胺酰亚胺组合物的具体例。

[0204] [合成例1]

[0205] 将琥珀酸二甲酯17.68g (0.12摩尔)、1-氨基哌啶12.02g (0.12摩尔)、2-乙基己基缩水甘油醚22.54g (0.12摩尔)、叔丁醇26.12g (0.35摩尔)混合而得到溶液。边将该溶液在 55°C 下搅拌4天边使其反应,得到反应液。通过将所得反应液在 55°C 下减压浓缩,从而馏去叔丁醇、副产的醇、未反应的原料,得到液态的产物。通过使该产物溶解于乙酸乙酯,并利用分液漏斗反复水洗,从而去除未反应的原料残渣,得到有机层。通过将该有机层在 55°C 下再次减压浓缩,从而得到淡黄色的液态胺酰亚胺化合物A(化合物A)44.37g(收率为92.3%)。利用前述红外线吸收光谱的测定方法,得到IR(neat): 1573cm^{-1} 的测定值。在质谱分析中,观测到m/z=401.5的峰。可知:由此得到下述式所示的胺酰亚胺化合物A。



胺酰亚胺化合物A

[0207] [合成例2]

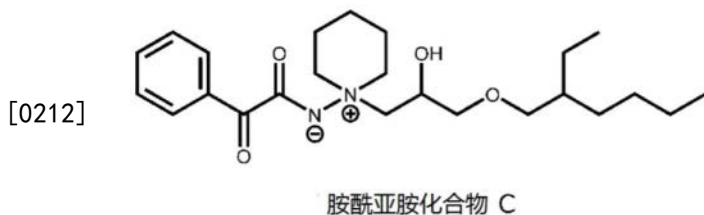
[0208] 将琥珀酸二甲酯17.68g (0.12摩尔)、1-氨基哌啶12.02g (0.12摩尔)、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚12.09g (0.04摩尔)、叔丁醇20.90g (0.28摩尔)混合而得到溶液。边将该溶液在 55°C 下搅拌3天边使其反应,得到反应液。通过将所得反应液在 55°C 下减压浓缩,从而馏去叔丁醇、副产的醇、未反应的原料,得到液态的产物。通过使该产物溶解于乙酸乙酯,并

利用分液漏斗反复水洗,从而去除未反应的原料残渣,得到有机层。通过将该有机层在55℃下再次减压浓缩,从而得到淡黄色的粘稠状胺酰亚胺化合物B(化合物B) 33.46g(收率为88.5%)。利用前述红外线吸收光谱的测定方法,得到IR(neat):1576cm⁻¹的测定值。在质谱分析中,观测到m/z=946.8的峰。可知:由此得到下述式所示的胺酰亚胺化合物B。



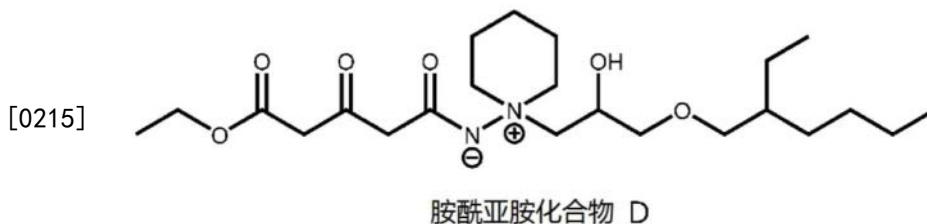
[0210] [合成例3]

[0211] 将苯甲酰基甲酸甲酯19.70g(0.12摩尔)、1-氨基哌啶12.02g(0.12摩尔)、2-乙基己基缩水甘油醚22.54g(0.12摩尔)、叔丁醇27.13g(0.37摩尔)混合而得到溶液。边将该溶液在55℃下搅拌4天边使其反应,得到反应液。通过将所得反应液在55℃下减压浓缩,从而馏去叔丁醇、副产的醇、未反应的原料,得到液态的产物。通过使该产物溶解于乙酸乙酯,并利用分液漏斗反复水洗,从而去除未反应的原料残渣,得到有机层。通过将该有机层在55℃下再次减压浓缩,从而得到淡褐色的液态胺酰亚胺化合物C(化合物C) 47.67g(收率为94.9%)。利用前述红外线吸收光谱的测定方法,得到IR(neat):1595cm⁻¹的测定值。在质谱分析中,观测到m/z=419.5的峰。可知:由此得到下述式所示的胺酰亚胺化合物C。



[0213] [合成例4]

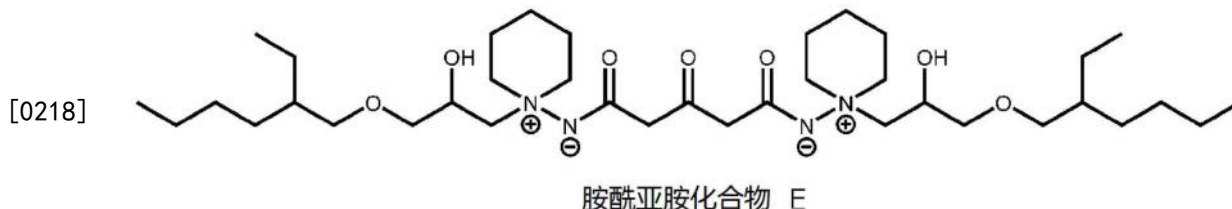
[0214] 将1,3-丙酮二羧酸二乙酯24.27g(0.12摩尔)、1-氨基哌啶12.02g(0.12摩尔)、2-乙基己基缩水甘油醚22.54g(0.12摩尔)、叔丁醇29.42g(0.40摩尔)混合而得到溶液。边将该溶液在55℃下搅拌4天边使其反应,得到反应液。通过将所得反应液在55℃下减压浓缩,从而馏去叔丁醇、副产的醇、未反应的原料,由此得到液态的产物。通过使该产物溶解于乙酸乙酯,并利用分液漏斗反复水洗,从而去除未反应的原料残渣,得到有机层。通过将该有机层在55℃下再次减压浓缩,从而得到深褐色的液态胺酰亚胺化合物D(化合物D) 44.93g(收率为84.6%)。利用前述红外线吸收光谱的测定方法,得到IR(neat):1609cm⁻¹的测定值。在质谱分析中,观测到m/z=443.4的峰。可知:由此得到下述式所示的胺酰亚胺化合物D。



[0216] [合成例5]

[0217] 将1,3-丙酮二羧酸二乙酯12.13g(0.06摩尔)、1-氨基哌啶12.02g(0.12摩尔)、2-

乙基己基缩水甘油醚22.54g (0.12摩尔)、叔丁醇23.35g (0.32摩尔) 混合而得到溶液。边将该溶液在55℃下搅拌3天边使其反应,得到反应液。通过将所得反应液在55℃下减压浓缩,从而馏去叔丁醇、副产的醇、未反应的原料,由此得到液态的产物。通过使该产物溶解于乙酸乙酯,并利用分液漏斗反复水洗,从而去除未反应的原料残渣,得到有机层。通过将该有机层在55℃下再次减压浓缩,从而得到深褐色的液态脲酰亚胺化合物E (化合物E) 33.40g (收率为81.5%)。利用前述红外线吸收光谱的测定方法,得到IR(neat):1586cm⁻¹的测定值。在质谱分析中,观测到m/z=683.9的峰。可知:由此得到下述式所示的脲酰亚胺化合物E。



[0219] [合成例6]

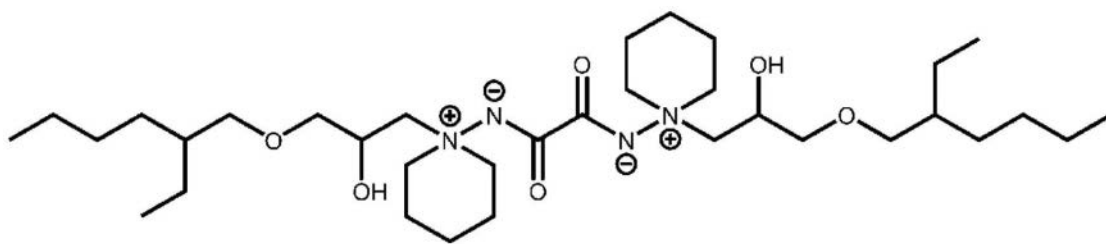
[0220] 将草酸二甲酯14.17g (0.12摩尔)、1-氨基哌啶12.02g (0.12摩尔)、2-乙基己基缩水甘油醚22.54g (0.12摩尔)、叔丁醇24.37g (0.33摩尔) 混合而得到溶液。边将该溶液在55℃下搅拌3天边使其反应,得到反应液。通过将所得反应液在55℃下减压浓缩,从而馏去叔丁醇、副产的醇、未反应的原料,由此得到液态的产物。通过使该产物溶解于乙酸乙酯,并利用分液漏斗反复水洗,从而去除未反应的原料残渣,得到有机层。通过将该有机层在55℃下再次减压浓缩,从而得到淡黄色的液态脲酰亚胺化合物F (化合物F) 42.51g (收率为95.1%)。利用前述红外线吸收光谱的测定方法,得到IR(neat):1612cm⁻¹的测定值。在质谱分析中,观测到m/z=372.5的峰。可知:由此得到下述式所示的脲酰亚胺化合物F。



[0222] [合成例7]

[0223] 将草酸二甲酯7.09g (0.06摩尔)、1-氨基哌啶12.02g (0.12摩尔)、2-乙基己基缩水甘油醚22.54g (0.12摩尔)、叔丁醇20.83g (0.28摩尔) 混合而得到溶液。边将该溶液在55℃下搅拌4天边使其反应,得到反应液。通过将所得反应液在55℃下减压浓缩,从而馏去叔丁醇、副产的醇、未反应的原料,由此得到液态的产物。通过使该产物溶解于乙酸乙酯,并利用分液漏斗反复水洗,从而去除未反应的原料残渣,得到有机层。通过将该有机层在55℃下再次减压浓缩,从而得到淡黄色的粘稠状脲酰亚胺化合物G (化合物G) 33.70g (收率为89.6%)。利用前述红外线吸收光谱的测定方法,得到IR(neat):1617cm⁻¹的测定值。在质谱分析中,观测到m/z=627.8的峰。可知:由此得到下述式所示的脲酰亚胺化合物G。

[0224]



胺酰亚胺化合物 G

[0225] [合成例8]

[0226] 将苯甲酰基甲酸甲酯19.70g (0.12摩尔)、1-氨基哌啶12.02g (0.12摩尔)、烯丙基缩水甘油醚13.70g (0.12摩尔)、叔丁醇22.71g (0.31摩尔) 混合而得到溶液。边将该溶液在55℃下搅拌4天边使其反应,得到反应液。通过将所得反应液在55℃下减压浓缩,从而馏去叔丁醇、副产的醇、未反应的原料,由此得到液态的产物。通过使该产物溶解于乙酸乙酯,并利用分液漏斗反复水洗,从而去除未反应的原料残渣,得到有机层。通过将该有机层在55℃下再次减压浓缩,从而得到茶色的液态胺酰亚胺化合物H (化合物H) 37.54g (收率为90.3%)。利用前述红外线吸收光谱的测定方法,得到IR (neat): 1588cm⁻¹的测定值。在质谱分析中,观测到m/z = 347.4的峰。可知:由此得到下述式所示的胺酰亚胺化合物H。

[0227]

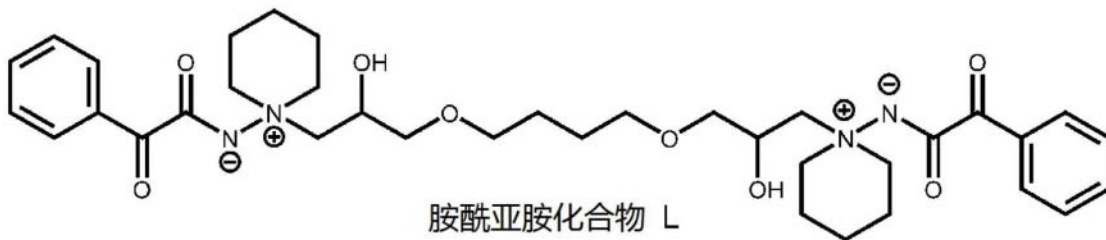


胺酰亚胺化合物 H

[0228] [合成例9]

[0229] 将苯甲酰基甲酸甲酯7.46g (0.045摩尔)、1-氨基哌啶5.01g (0.05摩尔)、1,4-丁二醇二缩水甘油醚5.06g (0.025摩尔)、乙醇5.5g (0.12摩尔) 混合而得到溶液。边将该溶液在55℃下搅拌1天边使其反应,得到反应液。通过将所得反应液在55℃下减压浓缩,从而馏去乙醇、副产的醇、未反应的原料,由此得到液态的产物。通过使该产物溶解于乙酸乙酯,并利用分液漏斗反复水洗,从而去除未反应的原料残渣,得到有机层。通过将该有机层在55℃下再次减压浓缩,从而得到黄色的液态胺酰亚胺化合物L (化合物L) 16.21g (收率为89.5%)。利用前述红外线吸收光谱的测定方法,得到IR (neat): 1595cm⁻¹的测定值。在质谱分析中,观测到m/z = 667.6的峰。可知:由此得到下述式所示的胺酰亚胺化合物L。

[0230]

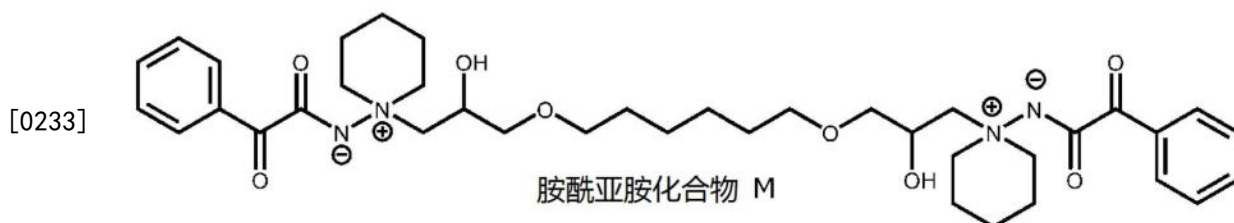


胺酰亚胺化合物 L

[0231] [合成例10]

[0232] 将苯甲酰基甲酸甲酯7.46g (0.045摩尔)、1-氨基哌啶5.14g (0.05摩尔)、1,6-己二醇二缩水甘油醚5.76g (0.025摩尔)、乙醇5.5g (0.12摩尔) 混合而得到溶液。边将该溶液在

55℃下搅拌1天边使其反应,得到反应液。通过将所得反应液在55℃下减压浓缩,从而馏去乙醇、副产的醇、未反应的原料,由此得到液态的产物。通过将该产物利用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣,得到有机层。通过将该有机层在55℃下再次减压浓缩,从而得到红褐色的液态胺酰亚胺化合物M(化合物M) 17.07g(收率为88.1%)。利用前述红外线吸收光谱的测定方法,得到IR(neat):1596cm⁻¹的测定值。在质谱分析中,观测到m/z=695.6的峰。可知:由此得到下述式所示的胺酰亚胺化合物M。



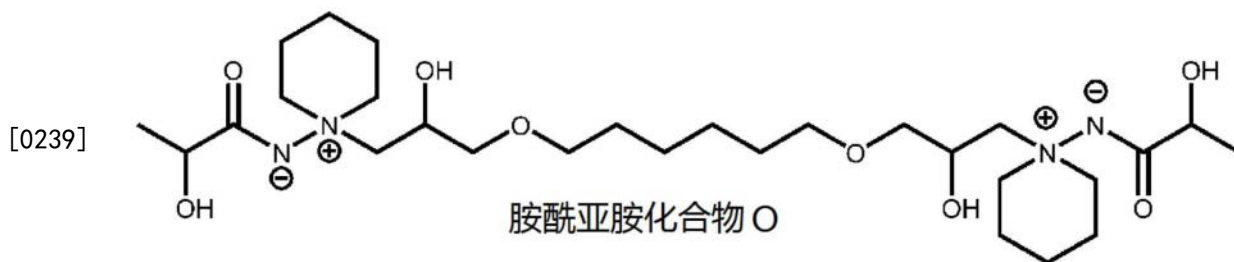
[0234] [合成例11]

[0235] 将乳酸乙酯7.86g(0.065摩尔)、1-氨基哌啶7.01g(0.07摩尔)、2-乙基己基缩水甘油醚13.04g(0.07摩尔)、乙醇7.7g(0.17摩尔)混合而得到溶液。边将该溶液在55℃下搅拌1天边使其反应,得到反应液。通过将所得反应液在55℃下减压浓缩,从而馏去乙醇、副产的醇、未反应的原料,由此得到液态的产物。通过将该产物利用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣,得到有机层。通过将该有机层在55℃下再次减压浓缩,从而得到淡黄色的液态胺酰亚胺化合物N(化合物N) 19.55g(收率为83.9%)。利用前述红外线吸收光谱的测定方法,得到IR(neat):1592cm⁻¹的测定值。在质谱分析中,观测到m/z=359.5的峰。可知:由此得到下述式所示的胺酰亚胺化合物N。



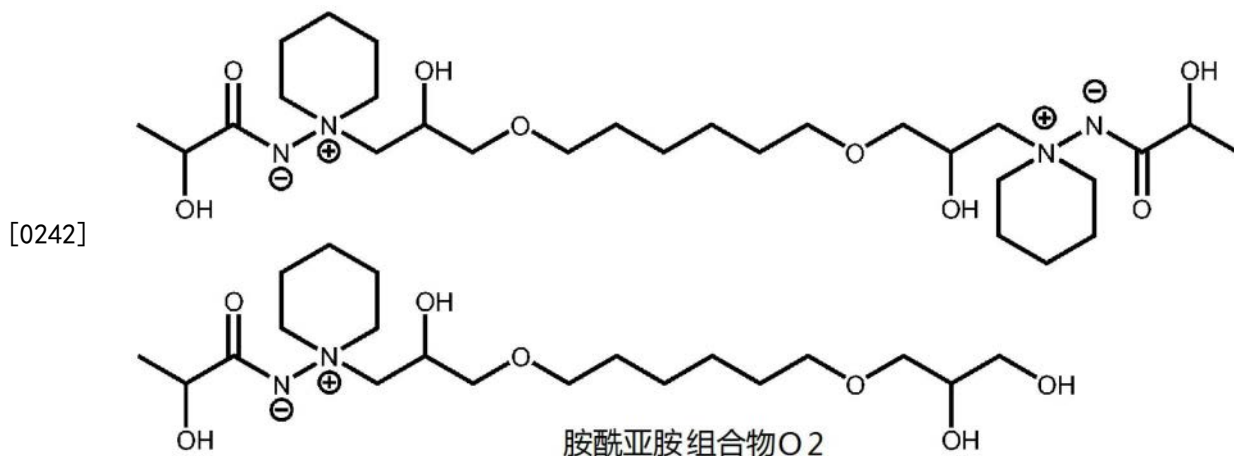
[0237] [合成例12]

[0238] 将乳酸乙酯4.68g(0.040摩尔)、1-氨基哌啶4.41g(0.044摩尔)、1,6-己二醇二缩水甘油醚5.06g(0.022摩尔)、乙醇5.5g(0.12摩尔)混合而得到溶液。边将该溶液在55℃下搅拌2天边使其反应,从而得到反应液。通过将所得反应液在55℃下减压浓缩,从而馏去乙醇、副产的醇、未反应的原料,由此得到液态的产物。通过将该产物利用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣,得到有机层。通过将该有机层在55℃下再次减压浓缩,从而得到淡黄色的液态胺酰亚胺化合物O(化合物O) 12.22g(收率为85.7%)。利用前述红外线吸收光谱的测定方法,得到IR(neat):1592cm⁻¹的测定值。在质谱分析中,观测到m/z=574.8的峰。可知:由此得到下述式所示的胺酰亚胺化合物O。



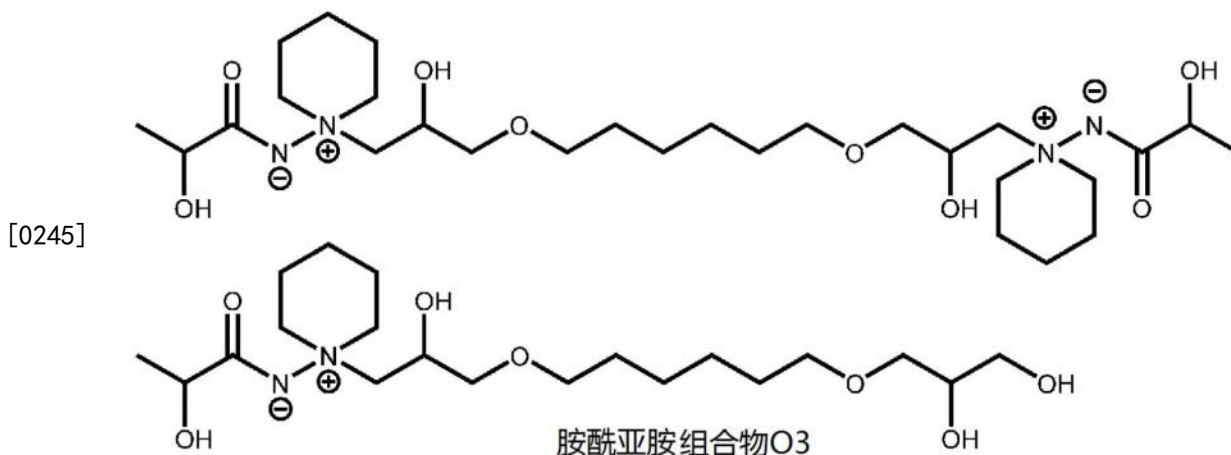
[0240] [合成例13]

[0241] 将乳酸乙酯3.54g (0.030摩尔)、1-氨基哌啶3.01g (0.030摩尔)、1,6-己二醇二缩水甘油醚6.91g (0.030摩尔)、乙醇8.0g (0.17摩尔) 混合而得到溶液。边将该溶液在55℃下搅拌2天边使其反应,从而得到反应液。通过将该产物利用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣,得到有机层。通过将该有机层在55℃下再次减压浓缩,从而得到下述式所示的两种胺酰亚胺化合物的混合物、即黄色的液态胺酰亚胺组合物02 (化合物02) 12.01g。利用前述红外线吸收光谱的测定方法,得到IR(neat):1593cm⁻¹的测定值。在质谱分析中,观测到m/z=575.6和421.4的峰。m/z=575.6为与胺酰亚胺化合物0相同的结构,m/z=421.4为单侧具有二醇末端结构的化合物。可知:由此得到下述式所示的胺酰亚胺组合物02。



[0243] [合成例14]

[0244] 将乳酸乙酯5.32g (0.045摩尔)、1-氨基哌啶4.51g (0.045摩尔)、1,6-己二醇二缩水甘油醚6.91g (0.030摩尔)、乙醇8.0g (0.17摩尔) 混合而得到溶液。边将该溶液在55℃下搅拌2天边使其反应,从而得到反应液。通过将该产物利用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣,得到有机层。通过将该有机层在55℃下再次减压浓缩,从而得到下述式所示的两种胺酰亚胺化合物的混合物、即黄色的液态胺酰亚胺组合物03 (化合物03) 14.56g。利用前述红外线吸收光谱的测定方法,得到IR(neat):1592cm⁻¹的测定值。在质谱分析中,观测到m/z=575.6和421.4的峰。m/z=575.6为与胺酰亚胺化合物0相同的结构,m/z=421.4为单侧具有二醇末端结构的化合物。可知:由此得到下述式所示的胺酰亚胺组合物03。



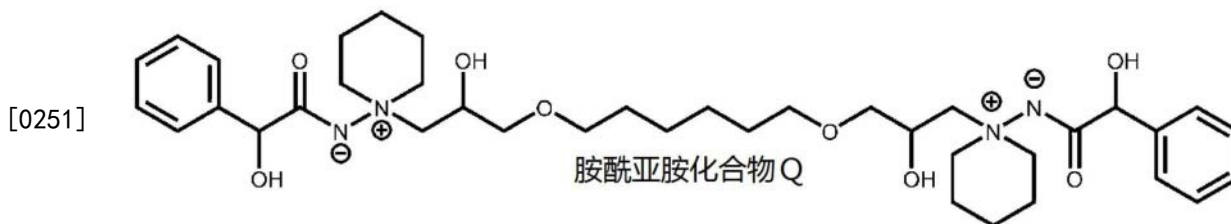
[0246] [合成例15]

[0247] 将D,L-苯乙醇酸甲酯3.64g (0.022摩尔)、1-氨基哌啶2.34g (0.023摩尔)、2-乙基己基缩水甘油醚4.35g (0.023摩尔)、乙醇3.0g (0.07摩尔) 混合而得到溶液。边将该溶液在55℃下搅拌1天边使其反应,得到反应液。通过将所得反应液在55℃下减压浓缩,从而馏去乙醇、副产的醇、未反应的原料,由此得到液态的产物。通过将该产物利用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣,得到有机层。通过将该有机层在55℃下再次减压浓缩,从而得到淡黄色的液态胺酰亚胺化合物P (化合物P) 8.41g (收率为90.5%)。利用前述红外线吸收光谱的测定方法,得到IR (neat): 1603cm⁻¹的测定值。在质谱分析中,观测到m/z = 421.5的峰。可知:由此得到下述式所示的胺酰亚胺化合物P。



[0249] [合成例16]

[0250] 将D,L-苯乙醇酸甲酯9.97g (0.060摩尔)、1-氨基哌啶6.01g (0.06摩尔)、1,6-己二醇二缩水甘油醚6.91g (0.03摩尔)、乙醇8.0g (0.17摩尔) 混合而得到溶液。边将该溶液在55℃下搅拌2天边使其反应,从而得到反应液。通过将该产物利用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣,得到有机层。通过将该有机层在55℃下再次减压浓缩,从而得到淡黄色的液态胺酰亚胺化合物Q (化合物Q) 22.76g (收率为87.3%)。利用前述红外线吸收光谱的测定方法,得到IR (neat): 1603cm⁻¹的测定值。在质谱分析中,观测到m/z = 699.7的峰。可知:由此得到下述式所示的胺酰亚胺化合物Q。



[0252] [合成例17]

[0253] 将D,L-苯乙醇酸甲酯2.52g (0.015摩尔)、1-氨基哌啶1.5g (0.015摩尔)、1,6-己二

醇二缩水甘油醚2.30g (0.01摩尔)、乙醇3.0g (0.7摩尔) 混合而得到溶液。边将该溶液在55℃下搅拌1天边使其反应,得到反应液。通过将该产物利用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣,得到有机层。通过将该有机层在55℃下再次减压浓缩,从而得到下述式所示的两种胺酰亚胺化合物的混合物、即淡黄色的液态胺酰亚胺组合物Q2(化合物Q2)4.91g。利用前述红外线吸收光谱的测定方法,得到IR(neat):1600cm⁻¹的测定值。在质谱分析中,观测到m/z=699.7和483.4的峰。m/z=699.7为与胺酰亚胺化合物Q相同的结构,m/z=483.4为单侧具有二醇末端结构的化合物。可知:由此得到下述式所示的胺酰亚胺组合物Q2。



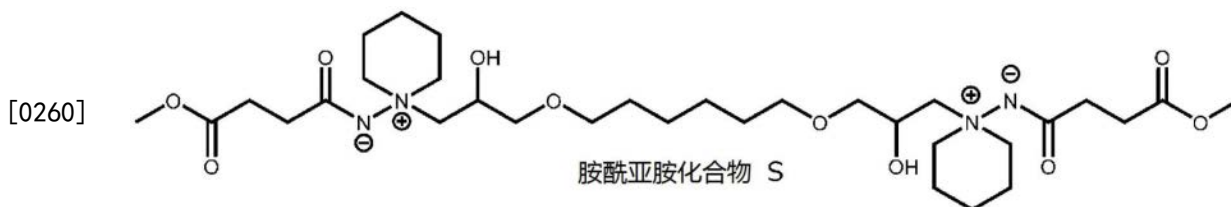
[0255] [合成例18]

[0256] 将琥珀酸二甲酯2.92g (0.02摩尔)、1-氨基哌啶2.01g (0.02摩尔)、2-乙基己基缩水甘油醚3.73g (0.02摩尔)、乙醇4.0g (0.09摩尔) 混合而得到溶液。边将该溶液在55℃下搅拌1天边使其反应,得到反应液。通过将所得反应液在55℃下减压浓缩,从而馏去乙醇、副产的醇、未反应的原料,由此得到液态的产物。通过将该产物利用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣,得到有机层。通过将该有机层在55℃下再次减压浓缩,从而得到淡黄色的液态胺酰亚胺化合物R(化合物R)4.87g(收率为60.7%)。利用前述红外线吸收光谱的测定方法,得到IR(neat):1578cm⁻¹的测定值。在质谱分析中,观测到m/z=401.5的峰。可知:由此得到下述式所示的胺酰亚胺化合物R。



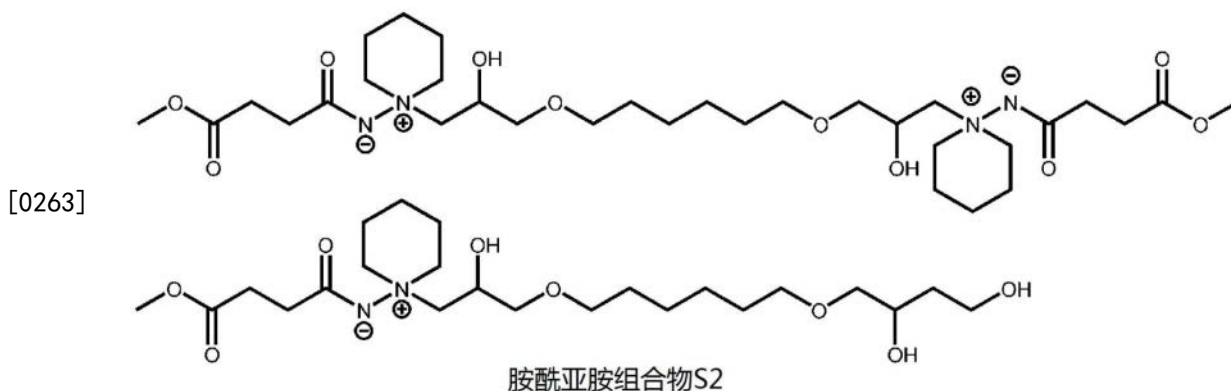
[0258] [合成例19]

[0259] 将琥珀酸二甲酯4.38g (0.03摩尔)、1-氨基哌啶3.00g (0.03摩尔)、1,6-己二醇二缩水甘油醚3.45g (0.015摩尔)、乙醇4.0g (0.09摩尔) 混合而得到溶液。边将该溶液在55℃下搅拌1天边使其反应,从而得到产物。通过将该产物利用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣,得到有机层。通过将该有机层在55℃下再次减压浓缩,从而得到淡黄色的液态胺酰亚胺化合物S(化合物S)10.06g(收率为81.3%)。利用前述红外线吸收光谱的测定方法,得到IR(neat):1578cm⁻¹的测定值。在质谱分析中,观测到m/z=659.7的峰。可知:由此得到下述式所示的胺酰亚胺化合物S。



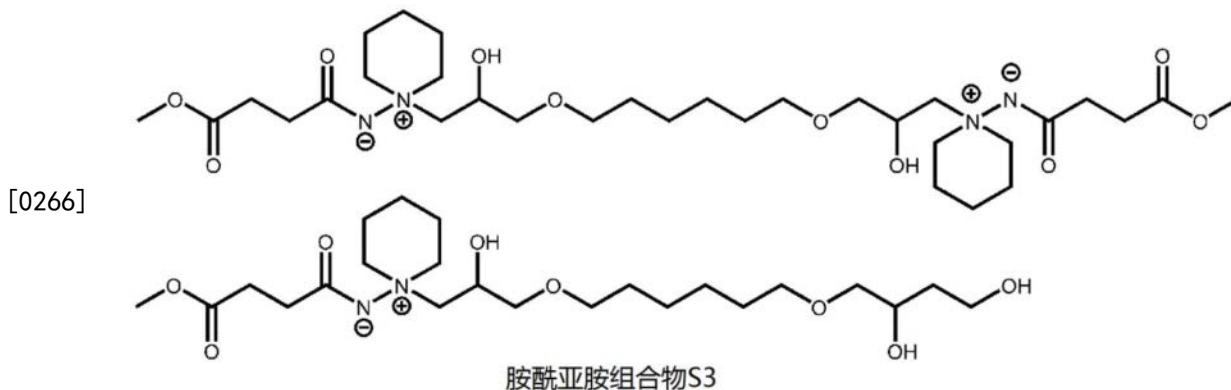
[0261] [合成例20]

[0262] 将琥珀酸二甲酯3.28g (0.023摩尔)、1-氨基哌啶2.25g (0.023摩尔)、1,6-己二醇二缩水甘油醚3.45g (0.015摩尔)、乙醇4.0g (0.09摩尔) 混合而得到溶液。边将该溶液在55℃下搅拌1天边使其反应,从而得到产物。通过将该产物利用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣,得到有机层。通过将该有机层在55℃下再次减压浓缩,从而得到下述式所示的两种胺酰亚胺化合物的混合物、即淡黄色的液态胺酰亚胺组合物S2(化合物S2)8.31g。利用前述红外线吸收光谱的测定方法,得到IR(neat):1578cm⁻¹的测定值。在质谱分析中,观测到m/z=659.6和477.5的峰。m/z=659.6为与胺酰亚胺化合物0相同的结构,m/z=477.5为单侧具有二醇末端结构的化合物。可知:由此得到下述式所示的胺酰亚胺组合物S2。



[0264] [合成例21]

[0265] 将琥珀酸二甲酯2.93g (0.020摩尔)、1-氨基哌啶2.00g (0.020摩尔)、1,6-己二醇二缩水甘油醚4.61g (0.020摩尔)、乙醇4.0g (0.09摩尔) 混合而得到溶液。边将该溶液在55℃下搅拌1天边使其反应,从而得到产物。通过将该产物利用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣,得到有机层。通过将该有机层在55℃下再次减压浓缩,从而得到下述式所示的两种胺酰亚胺化合物的混合物、即淡黄色的液态胺酰亚胺组合物S3(化合物S3)7.31g。利用前述红外线吸收光谱的测定方法,得到IR(neat):1578cm⁻¹的测定值。在质谱分析中,观测到m/z=659.6和477.5的峰。m/z=659.6为与胺酰亚胺化合物0相同的结构,m/z=477.5为单侧具有二醇末端结构的化合物。可知:由此得到下述式所示的胺酰亚胺组合物S3。



[0267] [合成例22]

[0268] 将乳酸乙酯14.18g (0.12摩尔)、1-氨基哌啶12.02g (0.12摩尔)、烯丙基缩水甘油醚13.70g (0.12摩尔)、叔丁醇19.95g (0.27摩尔) 混合而得到溶液。边将该溶液在55℃下搅拌3天边使其反应,得到反应液。通过将所得反应液在55℃下减压浓缩,从而馏去叔丁醇、副产的醇、未反应的原料,由此得到固体的产物。通过使该产物溶解于乙酸乙酯,并利用分液漏斗反复水洗,从而去除未反应的原料残渣,得到有机层。通过将该有机层在55℃下再次减压浓缩,从而得到淡黄色的结晶性固体胺酰亚胺化合物I (化合物I) 29.14g (收率为84.8%)。利用前述红外线吸收光谱的测定方法,得到IR (KBr): 1592cm^{-1} 的测定值。在质谱分析中,观测到 $m/z=287.4$ 的峰。可知:由此得到下述式所示的胺酰亚胺化合物I。



[0270] [合成例23]

[0271] 将DL-苯乙醇酸甲酯19.94g (0.12摩尔)、1-氨基哌啶12.02g (0.12摩尔)、烯丙基缩水甘油醚13.70g (0.12摩尔)、叔丁醇22.83g (0.31摩尔) 混合而得到溶液。边将该溶液在55℃下搅拌4天边使其反应,得到反应液。通过将所得反应液在55℃下减压浓缩,从而馏去叔丁醇、副产的醇、未反应的原料,由此得到固体的产物。通过使用乙酸乙酯使该产物发生重结晶,从而得到白色的结晶性固体胺酰亚胺化合物J (化合物J) 30.11g (收率为72.0%)。利用前述红外线吸收光谱的测定方法,得到IR (KBr): 1594cm^{-1} 的测定值。在质谱分析中,观测到 $m/z=349.3$ 的峰。可知:由此得到下述式所示的胺酰亚胺化合物J。



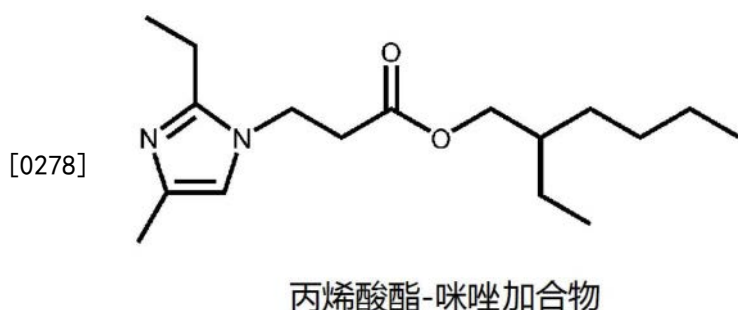
[0273] [合成例24]

[0274] 将琥珀酸二甲酯8.77g (0.06摩尔)、1-氨基哌啶12.02g (0.12摩尔)、2-乙基己基缩水甘油醚22.54g (0.12摩尔)、叔丁醇21.67g (0.29摩尔) 混合而得到溶液。边将该溶液在55℃下搅拌4天边使其反应,得到反应液。通过将所得反应液在55℃下减压浓缩,从而馏去叔丁醇、副产的醇、未反应的原料,由此得到固体的产物。通过使该产物溶解于乙酸乙酯,并利用分液漏斗反复水洗,从而去除未反应的原料残渣。通过将该有机层在55℃下再次减压浓缩,从而得到白色的非结晶性固体胺酰亚胺化合物K (化合物K) 33.05g (收率为84.1%)。利用前述红外线吸收光谱的测定方法,得到IR (KBr): 1570cm^{-1} 的测定值。在质谱分析中,观测到 $m/z=655.8$ 的峰。可知:由此得到下述式所示的胺酰亚胺化合物K。



[0276] [比较合成例1]

[0277] 将2-乙基-4-甲基咪唑13.22g (0.12摩尔)、丙烯酸2-乙基己酯22.11g (0.12摩尔) 混合而得到溶液。边将该溶液在120℃下搅拌4小时边使其反应,由此得到液态的产物。通过使该产物溶解于乙酸乙酯,并利用分液漏斗反复水洗,从而去除未反应的原料,得到有机层。通过将该有机层在55℃下进行减压浓缩,从而得到下述式所示的黄色的液态丙烯酸酯-咪唑加合物33.46g (收率为33.46%)。在质谱分析中,观测到 $m/z=294.4$ 的峰。



[0279] 将合成例1~24、比较合成例1的评价结果示于下述表1。

[0280] [表1]

[0281]

合成例	化合物	性状	粘度 (@25℃)	熔点	N-N键分解温度		T _{peak} -T _{onset} ℃
					顶点温度 (T _{peak})	开始温度 (T _{onset})	
合成例 1	胺酰亚胺化合物 A	液状	4.0	-	205.0	177.2	27.8
合成例 2	胺酰亚胺化合物 B	液状	844.0	-	211.7	184.5	27.2
合成例 3	胺酰亚胺化合物 C	液状	10.3	-	119.0	97.3	21.7
合成例 4	胺酰亚胺化合物 D	液状	0.2	-	181.5	146.0	35.5
合成例 5	胺酰亚胺化合物 E	液状	29.6	-	176.0	139.9	36.1
合成例 6	胺酰亚胺化合物 F	液状	0.8	-	179.3	150.7	28.6
合成例 7	胺酰亚胺化合物 G	液状	62.9	-	147.1	121.9	25.2
合成例 8	胺酰亚胺化合物 H	液状	83.0	-	123.3	100.6	22.7
合成例 9	胺酰亚胺化合物 L	液状	207.1	-	127.3	109.2	18.1
合成例 10	胺酰亚胺化合物 M	液状	132.2	-	128.3	107.8	20.5
合成例 11	胺酰亚胺化合物 N	液状	3.1	-	162.9	136.7	26.2
合成例 12	胺酰亚胺化合物 O	液状	306.4	-	168.4	131.6	36.8
合成例 13	胺酰亚胺组合物 O2	液状	17.4	-	166.9	134.7	32.2
合成例 14	胺酰亚胺组合物 O3	液状	205.3	-	166.5	138.4	28.1
合成例 15	胺酰亚胺化合物 P	液状	18.1	-	159.7	123.5	36.2
合成例 16	胺酰亚胺化合物 Q	液状	1180.0	-	163.5	132.1	31.4
合成例 17	胺酰亚胺组合物 Q2	液状	219.6	-	162.7	130.1	32.6
合成例 18	胺酰亚胺化合物 R	液状	11.3	-	205.9	158.3	47.6
合成例 19	胺酰亚胺化合物 S	液状	46.9	-	211.7	171.7	40.0
合成例 20	胺酰亚胺组合物 S2	液状	79.1	-	210.1	172.5	37.6
合成例 21	胺酰亚胺组合物 S3	液状	12.0	-	209.4	173.1	36.3
合成例 22	胺酰亚胺化合物 I	固体	-	68.7	160.5	134.9	25.6
合成例 23	胺酰亚胺化合物 J	固体	-	110.3	158.0	141.2	16.8
合成例 24	胺酰亚胺化合物 K	固体	-	75.6	182.3	154.9	27.4
比较合成例 1	丙烯酸酯-咪唑加合物	液状	0.1	-	-	-	-

[0282] 接着,制备包含[合成例1~24]的胺酰亚胺化合物、胺酰亚胺组合物、[比较合成例1]的丙烯酸酯-咪唑加合物作为固化剂的环氧树脂组合物。

[0283] 分别测定该环氧树脂组合物的各种特性、即固化性、室温(25℃)下的保存稳定性。

[0284] [环氧树脂组合物的制备(1)]

[0285] 以下的各实施例和比较例中制备的环氧树脂组合物将下述环氧树脂用作原料。

[0286] 环氧树脂:Chang Chun Plastics Co.,Ltd的“BE-186EL”

[0287] 在将各种原料混合时,以胺酰亚胺化合物、胺酰亚胺组合物或丙烯酸酯-咪唑加合物相对于环氧树脂100质量份成为2~20质量份的方式进行添加。向塑料制的搅拌容器中投入环氧树脂,并投入胺酰亚胺化合物、胺酰亚胺组合物或丙烯酸酯-咪唑加合物,将其用自转/公转搅拌器(THINKY公司制的“ARE-310”)进行搅拌混合,从而制备环氧树脂组合物。

[0288] [固化性的评价方法(1)]

[0289] 作为固化性的评价方法(1),将制备的环氧树脂组合物10mg量取至差示扫描量热计(SII公司制的“DSC220C”)的铝容器中,利用200℃的烘箱加热3小时后,进行骤冷,根据加热前后的DSC放热量的变化来计算反应率,根据该反应率来评价固化性。

[0290] 将反应率为95%以上的情况判断为“◎”、将小于95%且为90%以上的情况判断为“○”、将小于90%且为80%以上的情况判断为“△”、将小于80%的情况判断为“×”。

[0291] [保存稳定性的评价方法(1)]

[0292] 作为保存稳定性的评价方法(1),将刚刚制作后的环氧树脂组合物的25℃下的粘度记作“ η_1 ”,将在25℃的恒温槽中保存3天的环氧树脂组合物的25℃下的粘度记作“ η_2 ”时,求出通过 η_2/η_1 而算出的值作为粘度上升倍率,根据该粘度上升倍率,评价室温下的保存稳定性。

[0293] 将粘度上升倍率小于1.5倍的情况判断为“◎”、将1.5倍以上且小于2.0倍的情况判断为“○”、将2.0倍以上且小于3.0倍的情况判断为“△”,将3.0倍以上的情况判断为“×”。

[0294] [实施例1]

[0295] 将环氧树脂(Chang Chun Plastics Co.,Ltd制的“BE-186EL”)20g和胺酰亚胺化合物A 1.6g投入至塑料制的搅拌容器中,将其用自转/公转搅拌器(THINKY公司制的“ARE-310”)进行搅拌混合,由此制备环氧树脂组合物。利用上述固化性的评价方法(1)来评价固化性,利用上述保存稳定性的评价方法(1)来评价室温下的保存稳定性。

[0296] [实施例2]

[0297] 将胺酰亚胺化合物A的添加量变更为6.0g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0298] [实施例3]

[0299] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物B,将胺酰亚胺化合物B的添加量变更为2.0g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0300] [实施例4]

[0301] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物C,将胺酰亚胺化合物C的添加量变更为6.0g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0302] [实施例5]

[0303] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物C,将胺酰亚胺化合物C的添加量变更为0.4g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0304] [实施例6]

[0305] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物C,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0306] [实施例7]

[0307] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物D,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0308] [实施例8]

[0309] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物E,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0310] [实施例9]

[0311] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物F,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0312] [实施例10]

[0313] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物G,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0314] [实施例11]

[0315] 将胺酰亚胺化合物C变更为胺酰亚胺化合物H,除此之外,与实施例5同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0316] [实施例12]

[0317] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物H,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0318] [实施例13]

[0319] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物L,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0320] [实施例14]

[0321] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物M,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0322] [实施例15]

[0323] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物N,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0324] [实施例16]

[0325] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物N,除此之外,与实施例2同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0326] [实施例17]

[0327] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物O,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0328] [实施例18]

[0329] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物O,除此之外,与实施例2同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0330] [实施例19]

[0331] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺组合物02,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0332] [实施例20]

[0333] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺组合物03,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0334] [实施例21]

[0335] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺组合物03,除此之外,与实施例2同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0336] [实施例22]

[0337] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物P,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0338] [实施例23]

[0339] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物Q,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0340] [实施例24]

[0341] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺组合物Q2,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0342] [实施例25]

[0343] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物R,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0344] [实施例26]

[0345] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物R,除此之外,与实施例2同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0346] [实施例27]

[0347] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物S,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0348] [实施例28]

[0349] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物S,除此之外,与实施例2同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0350] [实施例29]

[0351] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺组合物S2,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0352] [实施例30]

[0353] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺组合物S2,除此之外,与实施例2同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0354] [实施例31]

[0355] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺组合物S3,除此之外,与实施例2同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0356] [实施例59]

[0357] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物I,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0358] [实施例60]

[0359] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物J,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0360] [实施例61]

[0361] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物K,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0362] [比较例1]

[0363] 将胺酰亚胺化合物A变更为DBU(东京化成工业制的“二氮杂双环十一碳烯”),除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0364] [比较例2]

[0365] 将胺酰亚胺化合物A变更为DBU-苯酚盐(SUN-PRO公司制的“U-CAT SA1”),除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0366] [比较例3]

[0367] 将胺酰亚胺化合物A变更为丙烯酸酯-咪唑加合物,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性。

[0368] 将实施例1~31、59~61、比较例1~3的评价结果示于表2~表6。

[0369] [表2]

[0370]

		单位	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
环氧树脂	BE-186EL	质量份	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	胺酰亚胺化合物 A	质量份	8	30							
固化剂	胺酰亚胺化合物 B	质量份			10	30					
	胺酰亚胺化合物 C	质量份					2	8	8		
	胺酰亚胺化合物 D	质量份								8	
	胺酰亚胺化合物 E	质量份									8
	胺酰亚胺化合物 F	质量份									
	胺酰亚胺化合物 G	质量份									
	胺酰亚胺化合物 H	质量份									
	胺酰亚胺化合物 L	质量份									
	胺酰亚胺化合物 M	质量份									
	胺酰亚胺化合物 N	质量份									
	胺酰亚胺化合物 O	质量份									
	胺酰亚胺化合物 O2	质量份									
	胺酰亚胺化合物 O3	质量份									
	胺酰亚胺化合物 P	质量份									
	胺酰亚胺化合物 Q	质量份									
	胺酰亚胺化合物 Q2	质量份									
	胺酰亚胺化合物 R	质量份									
	胺酰亚胺化合物 S	质量份									
	胺酰亚胺化合物 S2	质量份									
	胺酰亚胺化合物 S3	质量份									
	胺酰亚胺化合物 I	质量份									
	胺酰亚胺化合物 J	质量份									
	胺酰亚胺化合物 K	质量份									
丙烯酸酯-咪唑加合物	DBU	质量份									
	U-CAT SA1	质量份									
	丙烯酸酯-咪唑加合物	质量份									
固化性 (1)			△	⊙	○	⊙	⊙	⊙	○	○	○
保存稳定性 (1)			⊙	○	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙

[0371]

[表3]

[0372]

		单位	实施例 1 0	实施例 1 1	实施例 1 2	实施例 1 3	实施例 1 4	实施例 1 5	实施例 1 6
环氧树脂	BE-186EL	质量份	100	100	100	100	100	100	100
	胺酰亚胺化合物 A	质量份							
	胺酰亚胺化合物 B	质量份							
	胺酰亚胺化合物 C	质量份							
	胺酰亚胺化合物 D	质量份							
	胺酰亚胺化合物 E	质量份							
	胺酰亚胺化合物 F	质量份							
	胺酰亚胺化合物 G	质量份	8						
	胺酰亚胺化合物 H	质量份		2	8				
	胺酰亚胺化合物 L	质量份				8			
固化剂	胺酰亚胺化合物 M	质量份					8		
	胺酰亚胺化合物 N	质量份						8	30
	胺酰亚胺化合物 O	质量份							
	胺酰亚胺化合物 O2	质量份							
	胺酰亚胺化合物 O3	质量份							
	胺酰亚胺化合物 P	质量份							
	胺酰亚胺化合物 Q	质量份							
	胺酰亚胺化合物 Q2	质量份							
	胺酰亚胺化合物 R	质量份							
	胺酰亚胺化合物 S	质量份							
	胺酰亚胺化合物 S2	质量份							
	胺酰亚胺化合物 S3	质量份							
	胺酰亚胺化合物 I	质量份							
	胺酰亚胺化合物 J	质量份							
	胺酰亚胺化合物 K	质量份							
	DBU	质量份							
	U-CAT SA1	质量份							
	丙烯酸酯-咪唑化合物	质量份							
	固化性 (1)		◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
	保存稳定性 (1)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0373] [表4]

[0374]

		单位	实施例 1 7	实施例 1 8	实施例 1 9	实施例 2 0	实施例 2 1	实施例 2 2	实施例 2 3	实施例 2 4	实施例 2 5
环氧树脂	BE-186EL	质量份	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	胺酰亚胺化合物 A	质量份									
固化剂	胺酰亚胺化合物 B	质量份									
	胺酰亚胺化合物 C	质量份									
	胺酰亚胺化合物 D	质量份									
	胺酰亚胺化合物 E	质量份									
	胺酰亚胺化合物 F	质量份									
	胺酰亚胺化合物 G	质量份									
	胺酰亚胺化合物 H	质量份									
	胺酰亚胺化合物 I	质量份									
	胺酰亚胺化合物 J	质量份									
	胺酰亚胺化合物 K	质量份									
	DBU	质量份									
	U-CAT SA1	质量份									
	丙烯酸酯-咪唑化合物	质量份									
	固化性 (1)		◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	○
	保存稳定性 (1)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0375] [表5]

[0376]

		单位	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30	实施例 31
环氧树脂	BE-186EL	质量份	100	100	100	100	100	100
	胺酰亚胺化合物 A	质量份						
固化剂	胺酰亚胺化合物 B	质量份						
	胺酰亚胺化合物 C	质量份						
	胺酰亚胺化合物 D	质量份						
	胺酰亚胺化合物 E	质量份						
	胺酰亚胺化合物 F	质量份						
	胺酰亚胺化合物 G	质量份						
	胺酰亚胺化合物 H	质量份						
	胺酰亚胺化合物 L	质量份						
	胺酰亚胺化合物 M	质量份						
	胺酰亚胺化合物 N	质量份						
	胺酰亚胺化合物 O	质量份						
	胺酰亚胺化合物 O2	质量份						
	胺酰亚胺化合物 O3	质量份						
	胺酰亚胺化合物 P	质量份						
	胺酰亚胺化合物 Q	质量份						
	胺酰亚胺化合物 Q2	质量份						
	胺酰亚胺化合物 R	质量份	30					
	胺酰亚胺化合物 S	质量份		8	30			
	胺酰亚胺化合物 S2	质量份				8	30	
	胺酰亚胺化合物 S3	质量份						30
丙烯酸酯-咪唑化合物	胺酰亚胺化合物 I	质量份						
	胺酰亚胺化合物 J	质量份						
	胺酰亚胺化合物 K	质量份						
	DBU	质量份						
	U-CAT SA1	质量份						
	丙烯酸酯-咪唑化合物	质量份						
	固化性 (1)		○	○	○	○	○	○
	保存稳定性 (1)		◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0377] [表6]

[0378]

	单位	实施例 5 9	实施例 6 0	实施例 6 1	比较例 1	比较例 2	比较例 3
环氧树脂	质量份	100	100	100	100	100	100
	质量份						
固化剂	BE-186EL						
	胺酰亚胺化合物 A						
	胺酰亚胺化合物 B						
	胺酰亚胺化合物 C						
	胺酰亚胺化合物 D						
	胺酰亚胺化合物 E						
	胺酰亚胺化合物 F						
	胺酰亚胺化合物 G						
	胺酰亚胺化合物 H						
	胺酰亚胺化合物 L						
	胺酰亚胺化合物 M						
	胺酰亚胺化合物 N						
	胺酰亚胺化合物 O						
	胺酰亚胺化合物 O2						
	胺酰亚胺化合物 O3						
	胺酰亚胺化合物 P						
	胺酰亚胺化合物 Q						
	胺酰亚胺化合物 Q2						
	胺酰亚胺化合物 R						
	胺酰亚胺化合物 S						
	胺酰亚胺化合物 S2						
	胺酰亚胺化合物 S3						
	胺酰亚胺化合物 I	8					
	胺酰亚胺化合物 J		8				
	胺酰亚胺化合物 K			8			
	DBU				8		
	U-CAT SA1					8	
	丙烯酸酯-咪唑化合物						8
	固化性 (1)	○	△	◎	◎	◎	◎
	保存稳定性 (1)	◎	△	◎	×	×	×

- [0379] [环氧树脂组合物的制备 (2)]
- [0380] 以下的各实施例和比较例中制备的环氧树脂组合物将下述环氧树脂、酸酐用作原料。
- [0381] 环氧树脂:Chang Chun Plastics Co.,Ltd的“BE-186EL”
- [0382] 酸酐:日立化成公司制的“HN-5500”

[0383] 在将各种原料混合时,以环氧树脂中的环氧基与酸酐中的酸酐基的当量比成为酸酐基/环氧基=1.00的方式进行添加。

[0384] 另外,相对于环氧树脂100质量份,按照表7~表9所示的配混量来添加各原料。

[0385] 向塑料制的搅拌容器中投入环氧树脂,并投入胺酰亚胺化合物、胺酰亚胺组合物、DBU、U-CAT SA1或丙烯酸酯-咪唑加合物(以下有时记作胺酰亚胺化合物等),将其用自转/公转搅拌机(THINKY公司制的“ARE-310”)进行搅拌混合,由此对环氧树脂与胺酰亚胺化合物等进行预混。接着,将规定量的酸酐添加至预混物中,进一步搅拌混合,由此制备环氧树脂组合物。

[0386] [固化性的评价方法(2)]

[0387] 作为固化性的评价方法(2),将制备的环氧树脂组合物在以下的条件下加热并进行评价。关于达到100Pa·s的温度,与将DBU作为固化促进剂的情况相比,将小于+15℃的情况判断为“◎”,将+15以上且小于+30℃的情况判断为“○”,将+30℃以上且小于+45℃的情况判断为“△”,将+45℃以上的情况判断为“×”。

[0388] <测定条件>

[0389] • 装置:粘弹性测定装置(Thermo Scientific公司制的“HAAKE MARS”)

[0390] • 试样质量:约0.5mL

[0391] • 板形状:平行

[0392] • 测定模式:剪切速度恒定($d\gamma/dt=1.0s^{-1}$)

[0393] • 测定温度:40℃~240℃

[0394] • 升温速度:5℃/分钟

[0395] [保存稳定性的评价方法(2)]

[0396] 作为保存稳定性的评价方法(2),将刚刚制作后的环氧树脂组合物的25℃下的粘度记作“ η_1 ”,将在25℃的恒温槽中保存3天的环氧树脂组合物的25℃下的粘度记作“ η_2 ”时,求出通过 η_2/η_1 而算出的值作为粘度上升倍率。将粘度上升倍率小于3.0倍的情况判断为“◎”,将3.0倍以上且小于7.0倍的情况判断为“○”,将7.0倍以上且小于10.0倍的情况判断为“△”,将10.0倍以上的情况判断为“×”。

[0397] [预浸料表面平滑性的评价方法]

[0398] 使制备的环氧树脂组合物在碳纤维布(东丽公司制的“TORAYCA CLOTH C06343”)(单位面积重量为198g/m²)中浸渗5分钟,利用170℃的烘箱加热10分钟来制作预浸料。并且,进行所得预浸料的表面状态的观察。将表面平滑的情况判断为“○”,将表面观察到由空孔等导致的凹凸的情况判断为“×”。

[0399] [预浸料粘性的评价方法]

[0400] 使制备的环氧树脂组合物在碳纤维布(东丽公司制的“TORAYCA CLOTH C06343”)(单位面积重量为198g/m²)中浸渗5分钟,利用170℃的烘箱加热10分钟来制作预浸料。并且,确认所得预浸料的粘性。将不发粘的情况判断为“○”,将发粘的情况判断为“×”。

[0401] [渗透性的评价方法]

[0402] 在加压过滤器中夹持作为滤布的碳纤维布(东丽公司制的“TORAYCA CLOTH C06343”)(单位面积重量为198g/m²),在室温下将制备的环氧树脂组合物利用0.2L/分钟的氮气进行加压过滤。向差示扫描量热计(SII公司制的“DSC220C”)的铝容器中量取以滤液的

形式得到的环氧树脂组合物10mg,利用180℃的烘箱加热1.5小时后,进行骤冷,根据过滤前后的DSC放热量的变化来计算反应率。将反应率为95%以上的情况判定为“○”,将小于95%的情况判定为“×”。

[0403] 需要说明的是,在该评价中,将胺酰亚胺化合物等用作固化促进剂时,在该固化促进剂的渗透性优异的情况下,加压过滤前后的环氧树脂组合物中的固化促进剂的量没有差异,可确认其能够得到期望的反应性。另一方面,在固化促进剂的渗透性差的情况下,至少一部分固化促进剂被碳纤维布捕获,加压过滤后的环氧树脂组合物中的固化促进剂减少,可确认其呈现出得不到期望反应性的结果。

[0404] [实施例32]

[0405] 将环氧树脂(Chang Chun Plastics Co.,Ltd制的“BE-186EL”)20g和胺酰亚胺化合物A 0.6g投入至塑料制的搅拌容器中,将其用自转/公转搅拌器(THINKY公司制的“ARE-310”)进行搅拌混合。接着,添加酸酐(日立化成公司制的“HN-5500”)17.9g,进一步搅拌混合,由此制备环氧树脂组合物,利用上述固化性的评价方法(2)来评价固化性,利用上述保存稳定性的评价方法(2)来评价室温下的保存稳定性,另外,关于预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性,也进行评价。

[0406] [实施例33]

[0407] 将胺酰亚胺化合物A的添加量变更为3.6g,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0408] [实施例34]

[0409] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物B,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0410] [实施例35]

[0411] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物B,将胺酰亚胺化合物B的添加量变更为3.6g,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0412] [实施例36]

[0413] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物B,将胺酰亚胺化合物B的添加量变更为4.8g,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0414] [实施例37]

[0415] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物C,将胺酰亚胺化合物C的添加量变更为0.2g,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0416] [实施例38]

[0417] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物C,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0418] [实施例39]

[0419] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物D,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0420] [实施例40]

[0421] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物E,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0422] [实施例41]

[0423] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物F,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0424] [实施例42]

[0425] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物F,将胺酰亚胺化合物F的添加量变更为2.0g,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0426] [实施例43]

[0427] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物G,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0428] [实施例44]

[0429] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物H,将胺酰亚胺化合物H的添加量变更为0.2g,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0430] [实施例45]

[0431] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物H,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0432] [实施例46]

[0433] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物L,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0434] [实施例47]

[0435] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物M,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0436] [实施例48]

[0437] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物N,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0438] [实施例49]

[0439] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物O,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0440] [实施例50]

[0441] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺组合物O2,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0442] [实施例51]

[0443] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺组合物O3,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0444] [实施例52]

[0445] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物P,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0446] [实施例53]

[0447] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物Q,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0448] [实施例54]

[0449] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺组合物Q2,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0450] [实施例55]

[0451] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物R,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0452] [实施例56]

[0453] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物S,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0454] [实施例57]

[0455] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺组合物S2,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0456] [实施例58]

[0457] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺组合物S3,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

性。

[0458] [实施例62]

[0459] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物I,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0460] [实施例63]

[0461] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物J,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0462] [实施例64]

[0463] 将胺酰亚胺化合物A变更为胺酰亚胺化合物K,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0464] [比较例4]

[0465] 将胺酰亚胺化合物A变更为DBU(东京化成工业制的“二氮杂双环十一碳烯”),除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0466] [比较例5]

[0467] 将胺酰亚胺化合物A变更为DBU-苯酚盐(SUN-PRO公司制的“U-CAT SA1”),除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0468] [比较例6]

[0469] 将胺酰亚胺化合物A变更为丙烯酸酯-咪唑加合物A,除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0470] [比较例7]

[0471] 将胺酰亚胺化合物A变更为粉体胺固化剂(味之素精细科技公司制的“AMICURE PN-23”),除此之外,与实施例32同样地制备环氧树脂组合物,评价固化性、室温下的保存稳定性、预浸料表面平滑性、预浸料粘性、渗透性。

[0472] 将实施例32~58、62~64、比较例4~7的评价结果示于表7~表9。

[0473] [表7]

[0474]

[0475] [表8]

环氧树脂 酸酐	单位	实施例 3 2	实施例 3 3	实施例 3 4	实施例 3 5	实施例 3 6	实施例 3 7	实施例 3 8	实施例 3 9	实施例 4 0	实施例 4 1	实施例 4 2	实施例 4 3
		质量份 100 89.5 3	质量份 100 89.5 18	质量份 100 89.5 3	质量份 100 89.5 18	质量份 100 89.5 24	质量份 100 89.5 1	质量份 100 89.5 3	质量份 100 89.5 3	质量份 100 89.5 3	质量份 100 89.5 3	质量份 100 89.5 10	质量份 100 89.5 3
固化促进剂	BE-186EL												
	HN-5500												
	胺酰亚胺化合物 A												
	胺酰亚胺化合物 B												
	胺酰亚胺化合物 C												
	胺酰亚胺化合物 D												
	胺酰亚胺化合物 E												
	胺酰亚胺化合物 F												
	胺酰亚胺化合物 G												
	胺酰亚胺化合物 H												
	胺酰亚胺化合物 I												
	胺酰亚胺化合物 J												
	胺酰亚胺化合物 K												
	胺酰亚胺化合物 L												
	胺酰亚胺化合物 M												
	胺酰亚胺化合物 N												
	胺酰亚胺化合物 O												
	胺酰亚胺化合物 P												
	胺酰亚胺化合物 Q												
	胺酰亚胺化合物 R												
	胺酰亚胺化合物 S												
	胺酰亚胺化合物 T												
	胺酰亚胺化合物 U												
固化促进剂	U-CAT SA1												
	DBU												
	丙酮酸酐-咪唑化合物												
	固化性 (2)												
	保存稳定性 (2)												
预浸料	预浸料表面平滑性												
	预浸料粘性												
	渗透性												

[0478]

		单位	实施例 5 6	实施例 5 7	实施例 5 8	实施例 6 2	实施例 6 3	实施例 6 4	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7
环氧树脂	BE-186EL	质量份	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	酸酐	质量份	89.5	89.5	89.5	89.5	89.5	89.5	89.5	89.5	89.5	89.5
固化促进剂	胺酰亚胺化合物A	质量份										
	胺酰亚胺化合物B	质量份										
	胺酰亚胺化合物C	质量份										
	胺酰亚胺化合物D	质量份										
	胺酰亚胺化合物E	质量份										
	胺酰亚胺化合物F	质量份										
	胺酰亚胺化合物G	质量份										
	胺酰亚胺化合物H	质量份										
	胺酰亚胺化合物I	质量份										
	胺酰亚胺化合物J	质量份										
	胺酰亚胺化合物K	质量份										
	DBU	质量份										
	U-CAT SA1	质量份								3		
	丙烯酸酯-咪唑化合物	质量份									3	
	AMICURE PN-23	质量份										2
	固化性 (2)		○	○	○	○	△	○	◎	◎	◎	◎
	保存稳定性 (2)		◎	◎	◎	◎	◎	○	×	×	×	×
	预浸料表面平滑性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	预浸料粘性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	渗透性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

[0479] 根据表1~9的结果可确认:使用合成例1~24中得到的胺酰亚胺化合物或胺酰亚胺组合物A~S3而得到的实施例1~64的环氧树脂组合物的固化性和保存稳定性优异。

[0480] 另外,根据表7~9的结果可确认:使用制造例1~24中得到的胺酰亚胺化合物或胺酰亚胺组合物A~S3而得到的实施例32~64的环氧树脂组合物的渗透性也优异,表现出良好的预浸料特性。

[0481] 另一方面,可确认:比较例1~7的环氧树脂组合物的固化性优异,但室温下的保存稳定性差。

[0482] [剪切粘接强度的测定方法]

[0483] 按照JIS K6850,测定相对于钢板而言的拉伸剪切粘接强度。

[0484] 剪切粘接评价使用如下制备的实施例65~68的环氧树脂组合物来进行。

[0485] [实施例65~76]

[0486] 作为环氧树脂组合物用的环氧树脂,使用双酚A型环氧树脂:Chang Chun Plastics Co.,Ltd的“BE-186EL”、双酚F型环氧树脂:三菱化学公司制的“jER806”、双酚F型环氧树脂:三菱化学公司制的缩水甘油胺系环氧树脂“jER630”、萘型环氧树脂:DIC公司制的“HP-4032D”。

[0487] 以相对于全部环氧树脂100质量份成为20质量份的方式添加下述表10所示的规定的胺酰亚胺化合物。以成为10质量份的方式添加丙烯酸酯-咪唑。将环氧树脂和胺酰亚胺化合物投入至塑料制的搅拌容器中,将其用自转/公转搅拌器(THINKY公司制的“ARE-310”)进行搅拌混合,由此制备环氧树脂组合物。

[0488] 将如上操作而制备的环氧树脂组合物以12.5mm×5mm的粘接面积涂布在两块钢板试验片(SPCC-SB:Standard-Testpiece公司制)之间后,利用加热炉以150℃的设定温度加热2小时,进行热固化粘接而得到试验片。对于所得试验片,在23℃、50%RH的恒温恒湿室内,使用AUTOGRAPH AGS-X 5kN(岛津制作所制),测定拉伸剪切粘接强度,将所得值的中央值作为对钢板基材的拉伸剪切粘接强度。

[0489] [表10]

[0490]

		1分子内的 N ⁻ -N ⁺ 数	实施例65	实施例66	实施例67	实施例68	实施例69	实施例70	实施例71	实施例72	实施例73	实施例74	实施例75	实施例76
固化剂	胺酰亚胺化合物O	2	20	20					20	20				
	胺酰亚胺化合物N	1			20						20	20		
	胺酰亚胺化合物M	2				20	20							
	胺酰亚胺化合物C	1						20						
	丙烯酸酯-咪唑化合物	0												
环氧树脂	BE-186EL	—	100		100	100		100					10	10
	JER806	—		100			100		50	50	50	50	100	50
	JER630	—							50	25	50	25		50
	HP-4032D	—								25		25		
剪切粘接强度			27.7	26.5	21.7	22.4	24.3	11.8	22.9	24.1	21.1	23.3	14.0	10.7

[0491] 根据表10所示的测定结果可知:与具有基本相同的-N-N-分解温度(开始温度、顶点温度)且-N⁻-N⁺为一个的物质相比,一分子内具有多个-N⁻-N⁺的结构(胺酰亚胺化合物O、

M等)在相同固化条件下的剪切粘接强度变高。关于其理由,可以认为是1分子内具有多个 $\text{N}^- \text{N}^+$ -时,固化剂质量中的活性成分变多。

[0492] 本申请基于2020年7月15日在日本特许厅申请的日本专利申请(日本特愿2020-121122),将其内容作为参考而援引至此。

[0493] 产业上的可利用性

[0494] 本发明的胺酰亚胺化合物和环氧树脂组合物作为密封材料、粘接剂、印刷基板材料、涂料、复合材料、底部填充、模塑等半导体密封材料、ACF等导电性粘接剂、阻焊层、覆盖薄膜等印刷布线基板、浸渗至玻璃纤维或碳纤维等而成的预浸料等复合材料等而具有产业利用性。