

公告本

294700

|      |  |
|------|--|
| 申請日期 | 84.10.19                                       |
| 案號   | 84111048                                       |
| 類別   | CO2L 6 $\frac{3}{100}$ , CO2K 7 $\frac{1}{50}$ |

A4  
C4

294700

(以上各欄由本局填註)

# 發明專利說明書

|        |               |  |
|--------|---------------|--|
| 一、發明名稱 | 中文            | 藉由硼酸及其相似物促進之可固化環氧樹脂  |
|        | 英文            | CURABLE EPOXY RESIN ACCELERATED BY BORIC ACID AND ITS ANALOGS                                  |
| 二、發明人  | 姓名            | (1)詹姆斯 L. 博特安<br>(2)路易 L. 華爾克<br>(3)葛瑞 R. 蓋特<br>(4)約瑟·甘  |
|        | 國籍            | (1)(2)(3)美國(4)法國   |
| 三、申請人  | 住、居所          | (1)美國德州傑克森湖市南奧克思道115號<br>(2)美國德州克魯特市巴巴拉道246號<br>(3)美國德州布拉若瑞亞市馬根諾利亞路4247號<br>(4)法國斯特拉斯堡玻里肯路100號 |
|        | 姓名<br>(名稱)    | 美商·陶氏化學國際有限公司  |
| 三、申請人  | 國籍            | 美國   |
|        | 住、居所<br>(事務所) | 美國密西根州密德蘭市·艾伯特路陶氏中心2030號   |
| 三、申請人  | 代表人姓名         | 史蒂芬 S. 葛拉思   |

裝  
訂  
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

294700

(由本局填寫)

|        |
|--------|
| 承辦人代碼： |
| 大類：    |
| IPC分類： |

A6  
B6

本案已向：

英 國 ( 地區 ) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權  
1994.10.21 9421407.9

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( )

本發明係有關環氧樹脂調配物之技藝，且特定言之係有關適合製造電層合物結構之調配物。

一般電層合物係由下列製法製備。

- (a) 以含環氧樹脂、固化劑、觸媒及溶劑之調配物浸漬基質(其通常為織布或不織布)；
- (b) 可視需要使已浸漬之基質接受熱及/或減壓處理，以排除溶劑及/或使樹脂部份固化，形成預浸物；
- (c) 使預浸物與導體材料之交錯層於高溫及加壓下共同層壓，使調配物固化，形成層合物；及
- (d) 層合物可視需要再於高溫下一段時間，進行後固化。

由各電層合物分批重覆此製程。可以製成合適之電層合物，但其中卻包含許多步驟，且耗費許多時間去完成。

現已發展出連續式製法。連續式製法中，係由一片或多片連續基質網底進行浸漬，與導體材料共同層合，且壓在高溫之移動板之間，使之固化。彼等製法通常需要一種以傳統製法所採用之樹脂更快固化之樹脂。傳統製法中之固化步驟通常維持約一小時，但連續式製法之固化步驟則需約10分鐘較佳。因此，需要改良之加速劑。

另一種層合法係以樹脂作為膠粘劑，使導體層結合在一起，可視需要使用絕緣層，但不使用纖維性基質。例如：

- (a) 在導體(如：銅箔或塗佈聚合物之銅箔)之至少一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( )

面上塗佈可固化調配物作為塗層；

(b) 已塗佈之導體受熱處理，可視需要蒸發溶劑，並使可固化調配物部份固化(半熔階段)；

(c) 取二層或多層半熔階段之已塗佈導體，在充份熱度下共同層壓(可視需要使用一層或多層絕緣層)，使樹脂固化，並形成層合物。

加速固化亦有助於此製法。

加速固化過程亦有利於許多其他終端用途，以提高生產力及降低生產成本。目前需要的是在固化步驟中，使用不會不必要地縮短清漆及半熔階段材料之貨架壽命之材料來加速固化之方法。

本發明一方法係一種使可固化之組合物固化之方法，該組合物中包含：

- (1) 至少一種環氧樹脂；
- (2) 至少一種觸媒或固化劑，用於使環氧樹脂固化；
- 及
- (3) 硼酸化合物，

該方法之特徵在於：

- (a) 組合物中包含1phr以上，10phr以下之硼酸化合物；及
- (b) 組合物中，每莫耳硼酸化合物包含0至0.6莫耳以下之觸媒。

本發明所使用之硼酸化合物比先前技藝更具有多項優點。硼酸化合物實質上不會在約室溫下加速環氧樹脂之自

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明( )

行固化，因此調配物之適用期長。然而，硼酸用量超過固化觸媒之當量數時，會加速環氧樹脂與固化劑在固化溫度下之反應，因此調配物會迅速固化。

本發明所使用之調配物含有環氧樹脂。環氧樹脂可為每分子含有平均一個以上環氧基之任何化合物或其混合物。其實例包括低分子量液體環氧樹脂或高分子量高級環氧樹脂。環氧樹脂之環氧基當量重 (EEW) 為至少約 100 較佳，以至少約 170 更佳。環氧樹脂之 EEW 不超過約 2000 較佳，以不超過約 1000 更佳。(EEW 及其測定法已述於 H. 李 (Lee) 與 K. 尼威利 (Neville) 之 "環氧樹脂手冊" (Handbook of Epoxy Resins), 4-15 至 4-21 (麥考-希爾圖書公司 McGraw-Hill Book Co. 1967)。

環氧樹脂最好包含一種或多種 (聚縮水甘油基醚) 或聚 (縮水甘油基酯) 化合物。較佳環氧樹脂實例已說明於數種文獻中，如：沃克 (Walker)，美國專利案 5,066,735 (1991 年 11 月 19 日)；柯尼希 (Koenig)，美國專利案 5,122,932 (1992 年 5 月 12 日)；貝傳 (Bertram)，美國專利案 5,134,239 (1992 年 7 月 28 日)；廖 (Liao)，美國專利案 5,188,903 (1993 年 2 月 23 日)；廖 (Liao)，美國專利案 5,206,312 (1993 年 4 月 27 日) 及舒茲 (Schultz) 等人，系列案號 08/146,652 (1993 年 11 月 2 日申請)。更佳者，環氧樹脂含有衍生自聯苯酚化合物、二酚化合物、三酚化合物、酚醛清漆、脂系二醇或此等化合物之各種鹵化物之聚 (縮水甘油基醚)。環氧樹脂最宜包含二酚 A (bisphenol A)、二酚 F 或此等樹脂之各種

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明( )

鹵化物之縮水甘油基醚。合適之環氧樹脂可自商品取得或可利用相關技藝專家習知之技術製造。

本發明所使用之調配物最好包含固化劑。固化劑為在固化期間可與二種或多種環氧樹脂分子反應使之共同連接之任何化合物。固化劑最好包含下列任何官能基；一級或二級胺部份、羧酸部份、苯酚部份、醯胺部份、酸酐部份、或二胍部份、固化劑最宜包含至少約2個一級或二級胺或醯胺部份。合適之固化劑係相關技藝上習知者，且述於許多文獻中，如：貝傳(Bertram)等人，美國專利案5,079,314(1992年1月7日)；舒茲(Schultz)等人，系利案號08/146,652(1993年11月2日申請)；及C. A. 梅(May)之“環氧樹脂”(Epoxy Resins)，第2版，p.465以後(馬賽狄克公司(Marcel Dekker, Inc., 1988))。合適固化劑實例包括氨基胍、酚醛清漆及其他多酚，二胺基二苯基碲、酞酸酐及其衍生物、亞甲基二苯胺及二胺基環己烷。

固化劑在儲存期間最好不與調配物混合，因為會與樹脂日漸交鏈。然而固化劑在塗佈基質之前最好先與調配物混合。固化劑之濃度最好為每當量環氧樹脂至少約0.1當量固化劑，至少約0.5當量固化劑更佳，至少約0.7當量固化劑最佳。調配物中每當量環氧樹脂最好包含不超過1.5當量固化劑，以不超過約1.3當量固化劑更佳，以不超過約1.1當量固化劑最佳。

本發明所使用之調配物可視需要包含鏈延長劑，會在實質上未進行交鏈下，增加環氧樹脂之分子量，鏈延長劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明( )

中最好每分子包含約2個酚系羥基。合適鏈延長劑實例包括聯苯酚與二酚。以二酚A、二酚F及四溴二酚A為較佳鏈延長劑。當調配物中含有鏈延長劑時，在計算材料比例時，亦視之為環氧樹脂之一部份。

本發明所使用之調配物於使用時，最好包含觸媒，但儲存時，則最好不包含觸媒。觸媒會加速環氧樹脂之固化反應速率（與固化劑反應或不使用固化劑時與其本身之反應皆然），而不會消耗掉。合適觸媒實例述於貝傳(Bertram)之美國專利案5,169,473(1992年12月8日)；及舒茲(Schultz)等人，系利案號08/146,652(1993年11月2日)。

觸媒為二級胺、四級銨、三級磷、四級鎘、銻化合物或雜環系含氮化合物較佳。觸媒為三級胺或四級銨鹽更佳。其中包含雜環如：咪唑、嘔唑、噻唑及三仲乙基二胺更佳。觸媒為咪唑化合物如：2-甲基咪唑最佳。

觸媒濃度應夠高到足以催化環氧樹脂與視需要選用之固化劑之間，依所計畫用途之合理速度進行反應（“觸媒量”）。觸媒濃度依所選用之觸媒而異，但由相關技藝之專家即可決定。大多數觸媒之濃度以至少約0.05phr較佳，以至少約0.1phr更佳，以至少約0.15phr最佳。大多數觸媒之濃度以不超過約1.5phr較佳，不超過約1phr更佳，不超過約0.5phr又更佳，不超過約0.35phr最佳。較高分子量之觸媒可能需要更高濃度。

本發明所使用之調配物亦包含硼酸化合物。硼酸化合物為硼酸本身或其衍生物，如：偏硼酸、硼酸酐、環硼氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明( )

烷或三甲氧基-環硼氧烷。過去曾有報告指出，當硼酸化合物之用量與觸媒約呈等莫耳比例時，硼酸化合物即成為固化抑制劑。參見甘(Gan)等人，美國專利案5,314,720(1994年5月24日)；及甘等人，美國專利案5,308,895(1994年5月3日)。

吾等已發現，當硼酸化合物之用量超過觸媒之化學計量時，則成為固化加速劑。調配物中每莫耳硼酸化合物包含0.6莫耳以下之觸媒，以每莫耳硼酸化合物包含不超過約0.5莫耳之觸媒較佳，以每莫耳硼酸化合物包含不超過約0.4莫耳之觸媒更佳。每莫耳硼酸化合物包含至少約0.05莫耳之觸媒較佳。

硼酸化合物之濃度為至少1phr，以至少約1.2phr較佳，至少約1.5phr更佳，至少約2phr最佳。硼酸化合物濃度以低於10phr較佳，低於6phr更佳，不超過4phr最佳。

硼酸化合物可於樹脂儲存前及在調配物中添加觸媒與固化劑之前，視需要與環氧樹脂混合。

調配物中最好尚包含一種或多種溶劑來溶解固體成份。溶劑可為水性，但以有機性較佳。合適溶劑實例包括芳香烴、酮類、醚類及二醇醚類、醇類、脂系烴、鹵化烴及醯胺類。較佳溶劑包括丙酮、甲基乙基酮、甲醇、乙醇、丙二醇甲基醚、二甲基甲醯胺與二甲苯。調配物中之樹脂、固化劑、觸媒及硼酸化合物(固體)之濃度最好儘量提高，以減少有機溶劑之使用與排除。固體濃度最好至少約20重量%，以至少約40重量%更佳。固體濃度可高達100重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明( )

量%(低溶劑配方),但考量到操作問題,如:粘性,最好不超過約80重量%,以不超過約50重量%更佳。

調配物中可視需要包含已知之添加物如:安定劑,阻燃劑、填料、流動調節劑及濕化劑。合適添加物實例已述於沃克(Walker),美國專利案5,066,735(1991年11月19日)及C. A. 梅(May)之"環氧樹脂"(Epoxy Resins),第2版, p. 506-512(馬賽爾戴克(Marcel Dekker)公司,1988年)。

本發明調配物可用來製造用於電層合物之快速固化組合物,組合物最好在不超過約20分鐘內固化,以不超過約10分鐘更佳,不超過約5分鐘極佳,不超過約3分鐘最佳。

調配物最好用來製造電層合物。製造電層合物之一種較佳方法為下列步驟:

- (1) 使調配物浸在基質上。基質最好為織布或不織布。合適纖維實例包括:玻璃、碳、Aramid、尼龍或石英。調配物可依一般方式如:噴酒、滾壓或浸泡、與基質接觸。溫度並不重要,只要調配物仍為保持適當粘度之液體即可。溫度最好在約室溫至約120℃之間。
- (2) 可視需要自預浸物中排除溶劑,進行此步驟時,使預浸物接受高溫及/或減壓。較佳者,壓力為約常壓,溫度為100℃至200℃之間。亦可利用此步驟進行部份固化,或使樹脂達"半熔階段"。
- (3) 取一層或多層預浸物與一層或多層導體材料層合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明( )

，並使層合物固化。導體材料實例包括銅、金或銀。較佳者，取至少二層預浸物，中間夾有導體材料層共同層合。此步驟最好在高溫及加壓下進行。溫度為120℃至250℃較佳。連續式製法通常在接近溫度範圍上限下進行，而一般製法則在溫度範圍中段進行。壓力為至少約100psi較佳，以至少約300psi更佳。

(4) 層合物可視需要進行後固化。後固化過程最好在150℃至250℃之溫度間進行。最好在約常壓下進行。後固化步驟最好進行1至12小時。

所得之層合物含有基質及包埋在固化樹脂中導體材料。層合物之性質可隨其用途而異。在低性能(可打孔)之層合物中，固化樹脂之玻璃態化溫度(T<sub>g</sub>)為40℃至50℃，中性能層合板中，T<sub>g</sub>為130℃至140℃較佳；而高性能層合物之T<sub>g</sub>則為160℃至180℃或以上較佳。然而，本發明所使用之調配物之T<sub>g</sub>通常比不含硼酸之類似調配物還高，層合物可用於電層合物之一般用途，如：製造電氣零件及電路。

另一種製造層合物之較佳方法係如上述，採用調配物作為膠粘劑量於導體材料層中間。塗佈調配物，進行半熔階段及使其固化等之較佳方法與條件均與前述其他層合法相同。

本發明之方法亦可用來使其他用途之環氧樹脂固化，如：用於塗料及結構性複合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明( )

下列操作實例說明本發明。

下列實例僅供說明本發明。不應將之視為本說明書或申請專利範圍之限制。除非另有說明，否則所有份量數及百分比均以重量計。

所有實例均採用膠凝時間作為固化速率之間接測定值。膠凝時間愈快表示固化速率愈快。膠凝時間之試驗說明如下。

實例 1

取 80.75 重量% 高級溴化環氧樹脂溶於丙酮中，製成混合物。溴化環氧樹脂為四溴二酚 A 與二酚 A 之二縮水甘油基醚之反應產物，且其 EEN 為約 432。

添加含 20 重量% 硼酸溶於甲醇中之混合物至 25 克溴化環氧樹脂混合物中，選擇其用量，以達到表 1 所示之硼酸濃度。混合調配物，直到均勻為止，然後存放 12 至 16 小時。

取含 40 重量% 2-甲基咪唑觸媒溶於甲醇中之溶液依指定量與調配物混合，以達到表 1 所示之觸媒濃度。取含 10 重量% 氰基胍固化劑溶於二甲基醯胺與甘油醚混合物中之溶液依指定量與調配物混合，以達到表 1 所示之固化劑濃度。使混合物於室溫下靜置約 2 小時。

依下列試驗法測定調配物之撫熱膠凝時間：

- (1) 在 CO1-T 熱電偶(或同等物)之底部，使用少量 OMEGATHERM™ 201 導熱性糊劑或同等物，粘在加熱板上。熱電偶聯接 450-ATT 型熱電偶溫度計(或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明( )

同等物)。控制加熱板，調至 $171^{\circ}\text{C} \pm 0.5$ 之恒定溫度。加熱板應遠離通風口，位在恆溫位置，以防止溫度變動。

- (2) 取0.5至0.7毫升調配物樣本塗在加熱板上，開始計時，樣本在加熱板上保持 $60\text{秒} \pm 1$ 。然後使用木匙前後推壓樹脂進行撫熱，其係以木匙的同一面與樹脂接觸約1平方吋之面積。撫熱時，樹脂會稠化。最後轉呈粘稠，然後形成橡皮狀之凝膠。此時為終點。停止計時，記錄時間。使用剃刀片小心刮下樹脂，並避免傷及加熱板表面。

- (3) 重覆試驗3次，記錄形成凝膠之平均時間。

改良由”交聯與包裝電路研究所(The Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuit)出版之IPC試驗法手冊中試驗2.4.25(B改版，1987年12月)中所公佈之方法，測定固化樹脂之玻璃態化溫度：

- (1) 取撫熱膠凝時間試驗所得到之樹脂樣本於 $175^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘烤1小時。
- (2) 自樣本上切下一塊試樣，放在標準鋁樣本盤中。(樣本不應高過盤緣)。樣本並非層合物，因此不必依所公佈之試驗法採用銅為參考物。使用空盤為參考物。
- (3) 使用杜邦912型差示掃描比熱計或同等物測定玻璃態化溫度，其係自遠低於可能之溫度開始，依 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之速度提高溫度，直到達 $175^{\circ}\text{C}$ 為止。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( )

其折點即表示玻璃態化溫度。

此等試驗結果示於表 1：

表 1

| 樣本 | 硼酸<br>(phr) | 2-MI<br>(phr) | 硼酸:2MI<br>之比例 | Dicy<br>(phr) | 膠凝<br>時間 | Tg(°C) |
|----|-------------|---------------|---------------|---------------|----------|--------|
| a  | 3           | 0.35          | 8.57          | 2.5           | 25       | 144    |
| b  | 2           | 0.175         | 11.43         | 2             | 24       | 149    |
| c  | 2           | 0.175         | 11.43         | 2.5           | 82       | 143    |
| d  | 2           | 0.35          | 5.71          | 2             | 85       | 140    |
| e  | 1.51        | 0             | -             | 2             | 46       | 110    |
| f  | 2           | 0             | -             | 2.75          | 26       | 142    |
| g  | 3           | 0             | -             | 2.5           | 22       | 150    |
| h* | 0           | 0.35          | 0             | 2.5           | 79       | 132    |
| i* | 0           | 0.35          | 0             | 2             | 92       | 143    |
| j* | 0           | 0.175         | 0             | 2.5           | 142      | 145    |
| k  | 2           | 0.35          | 5.71          | 2.5           | 98       | 144    |
| l  | 1.51        | 0.35          | 4.31          | 2.5           | 102      | 158    |

\*-非本發明實例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( )

### 實例 2：於銅箔上製造膠粘性

製造含有下列成份之調配物：52.85份 TACTIX™ 742 環氧樹脂（道威化學公司 (Dow Chemical Company) 商標）；16.8份 QUATREX™ 6410 環氧樹脂（道威化學公司之商標）；16.8份四溴二酚 A；0.08份甲基-4-甲苯磺酸酯；1.81 硼酸（呈 20 重量%之甲醇溶液）；及 13.81份 DOWANOL™ PM 溶劑（道威化學公司之商標）。

取 125 份溶液與 1 份 2-甲基咪唑（呈 10 重量%含於 DOWANOL™ PM 溶劑之溶液）混合，製成層合調配物。將層合調配物塗佈在一捲 17 微米之銅箔上，於 150℃ 下加熱約 2 分鐘達半熔階段。粘合兩層已塗佈之銅箔，於 25 公斤/公分<sup>2</sup>壓力下，由 30℃ 加熱至 200℃，並保持 200℃ 共固化 190 分鐘。層合物中固化樹脂之玻璃態化溫度為約 226℃，於 240℃ 下後固化 30 分鐘後，玻璃態化溫度為 241℃。於 260℃ 之熱風中 1 小時後，僅損失 0.035% 之重量。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：

藉由硼酸及其相似物促進之可固化環氧  
樹脂 )

本發明係有關一種包含環氧樹脂、固化劑及觸媒之組合物，其中若硼酸化合物超過觸媒之化學計量時，其固化速度更快。環氧樹脂係於至少1phr硼酸化合物之存在下，及每莫耳硼酸化合物含0至0.6莫耳以下之觸媒之存在下固化。

英文發明摘要(發明之名稱：CURABLE EPOXY RESIN ACCELERATED BY  
BORIC ACID AND ITS ANALOGS )

Compositions that contain epoxy resin, curing agent and catalyst cure more rapidly if they contain a stoichiometric excess of boric acid compound over the catalyst. Epoxy resins are cured in the presence of at least 1 phr boric acid compound and in the presence of 0 to less than 0.6 moles of catalyst per mole of boric acid compound.

294700

公告本

六、申請專利範圍

A8  
B8  
C8  
D8

修正

補充

85年7月2日

第84111048號申請案申請專利範圍修正本

修正日期：85年7月

1. 一種使可固化之組合物固化之方法，該組合物中包含

：

- (1) 至少一種環氧樹脂；
- (2) 至少一種觸媒或固化劑，用於使環氧樹脂固化，其中固化劑含有任一種或多種一級胺部份、二級胺部份、羧酸部份、苯酚部份、醯胺部份、酸酐部份或脲部份；及
- (3) 硼酸化合物，其中硼酸化合物為硼酸本身或其衍生物，包括偏硼酸、硼酸酐、環硼氧烷及三甲氧基-環硼氧烷，

該方法之特徵在於：

- (a) 組合物中含有1phr以上及10phr以下之硼酸化合物；及
- (b) 組合物中，每莫耳硼酸化合物含有0至0.6莫耳以下之觸媒。

2. 根據申請專利範圍第1項所述之方法，其中調配物中含有至少0.05phr觸媒。

3. 根據申請專利範圍第2項所述之方法，其中觸媒含有四級銨部份。

4. 根據申請專利範圍第2或3項中任一項所述之方法，其中觸媒之濃度為0.1至0.5phr。

5. 根據申請專利範圍第1項所述之方法，其中組合物中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 六、申請專利範圍

每當量環氧樹脂含有至少0.1當量固化劑。

6. 根據申請專利範圍第1項所述之方法，其中調配物中尚包含一種鏈延長劑。
7. 根據申請專利範圍第1項所述之方法，其中組合物包含1.5至8phr 硼酸化合物。
8. 根據申請專利範圍第7項所述之方法，其中組合物包含2至5phr 硼酸化合物。
9. 根據申請專利範圍第1項所述之方法，其中組合物中每莫耳硼酸化合物包含0.05至0.2莫耳觸媒。
10. 根據申請專利範圍第1項所述之方法，其中固化之產物為電層合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水