



(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 201833214 A

(43) 公開日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 16 日

(21) 申請案號：107100958

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 10 日

(51) Int. Cl. : C08L63/00 (2006.01)

C08G59/30 (2006.01)

C08G59/32 (2006.01)

(30) 優先權：2017/01/10 日本

2017-002212

(71) 申請人：日商住友精化股份有限公司 (日本) SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.

(JP)

日本

(72) 發明人：福田矩章 FUKUDA, NORIAKI (JP)；針崎良太 HARISAKI, RYOTA (JP)；山本勝政 YAMAMOTO, KATSUMASA (JP)

(74) 代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 64 頁

(54) 名稱

環氧樹脂組成物

(57) 摘要

本發明提供一種不僅具有速硬化性且硬化後具優異電特性及耐水性的環氧樹脂組成物。具體而言，可提供一種含有具特定結構之環氧樹脂及熱陽離子聚合引發劑的環氧樹脂組成物。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

環氧樹脂組成物

【技術領域】

【0001】本發明涉及一種環氧樹脂組成物、其製造方法及該組成物之用途等。

【先前技術】

【0002】發明背景

環氧樹脂常廣泛應用在接著劑、電子材料或複合材料等各種用途上。然而，環氧樹脂材料時常需要更高的高性能化，譬如隨著製造過程的節能化，速硬化型環氧樹脂材料即為必要。而且在電子材料領域中亦期許電特性能更進一步改善。

【0003】譬如，專利文獻1中記述了一種藉由組合環氧樹脂及陽離子聚合引發劑而有優異速硬化性的環氧樹脂組成物。在專利文獻1記載之環氧樹脂組成物中，係使用硼酸銻鹽作為陽離子聚合引發劑而改善硬化性。但，電特性及耐水性等尚稱不上充分。

【0004】先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：國際公開編號2012/042796

專利文獻2：英國專利第1123960號公報

【發明內容】

【0005】發明概要

發明欲解決之課題

爰此，本發明課題在於提供一種不僅具有速硬化性且硬化後具優異電特性及耐水性的環氧樹脂組成物及其製造方法。

【0006】用以解決課題之手段

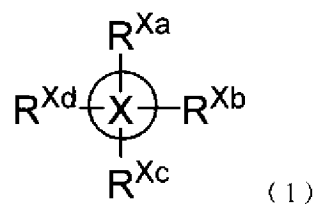
本發明人為了解決上述課題進行鑽研的結果發現，含有含矽原子之特定環氧樹脂及熱陽離子聚合引發劑的環氧樹脂組成物，可製得具有優異的速硬化性且硬化後具低介電特性及耐水性的環氧樹脂組成物。基於該見解進一步反覆研究乃至完成本發明。

【0007】本發明包含下項載述之主題。

項1.

一種環氧樹脂組成物，含有下述式(1)所示環氧樹脂及熱陽離子聚合引發劑：

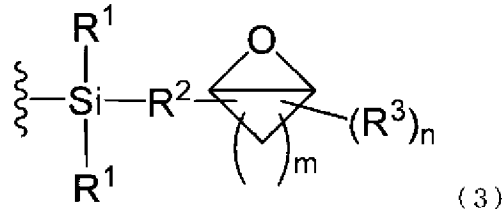
【0008】[化學式1]



【0009】(式中，X環為飽和烴環或不飽和烴環、或是具有縮合有2~6個飽和烴環及/或不飽和烴環之結構之環或具有連結有2個飽和烴環及/或不飽和烴環之結構之環；

其中， R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 相同或互異，表示氫原子、低級烷基、低級烷氧基、低級烯基、鹵素原子或下述式(3)所示基團：

【0010】 [化學式2]



【0011】 (式中， R^1 相同或互異，表示碳數1~18之烷基、碳數2~9之烯基、環烷基、芳基或芳烷基，且該等基可有部分碳原子被選自於由氧原子及氮原子所構成群組中之至少1種原子取代；

R^2 表示碳數1~18之伸烷基，且該基之除了直接鍵結矽原子之碳原子外的部分碳原子亦可被選自於由氧原子及氮原子所構成群組中之至少1種原子取代；

R^3 相同或互異，表示碳數1~18之烷基、碳數2~9之烯基、環烷基、芳基或芳烷基，且該等基可有部分碳原子被選自於由氧原子及氮原子所構成群組中之至少1種原子取代；

m 表示0~6之整數；

n 表示0~3之整數)；

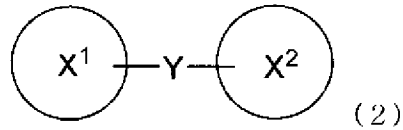
惟， R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 中至少1個為式(3)所示基團，而且，構成用以形成X環之烴環且未鍵結 R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 之碳原子所鍵結的氫原子亦可被低級烷基、低級烷氧基、低級烯基或鹵素原子取代)。

項2.

如項1記載之環氧樹脂組成物，其中前述具有連結有2個飽和烴環及/或不飽和烴環之結構之環為下述式(2)所示

之環：

【0012】 [化學式3]



【0013】 (式中， X^1 環及 X^2 環相同或互異，表示飽和烴環或不飽和烴環，Y表示鍵結鍵、亦可被碳數1~4之烷基取代的碳數1~6之伸烷基、氧原子(-O-)、硫原子(-S-)、-SO-或-SO₂-)。

項3.

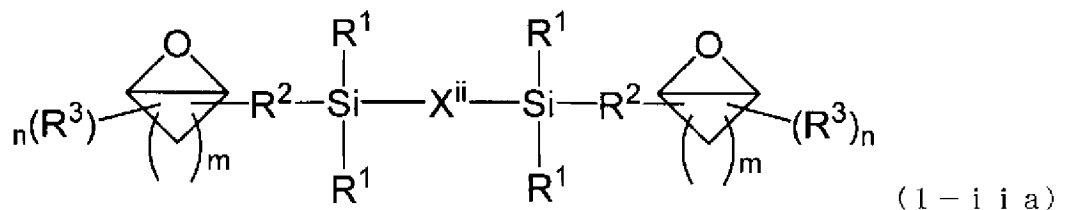
如項1或2記載之環氧樹脂組成物，其中前述飽和烴環為碳數4~8之飽和烴環，前述不飽和烴環為碳數4~8之不飽和烴環。

項4.

如項1記載之環氧樹脂組成物，其含有選自於由下述環氧樹脂所構成群組中之至少1種環氧樹脂及熱陽離子聚合引發劑聚合引發劑；

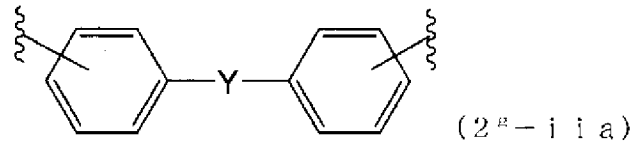
式(1-iiia)所示環氧樹脂：

【0014】 [化學式4]



【0015】 (式中， X^{ii} 表示從飽和烴環、不飽和烴環或具有縮合有2~6個飽和烴環及/或不飽和烴環之結構之環去除2個氫原子所得2價基或是下述式(2^g-iiia)所示2價基：

【0016】 [化學式5]



【0017】 (式中，Y表示鍵結鍵、亦可被碳數1~4之烷基取代的碳數1~6之伸烷基、氧原子(-O-)、硫原子(-S-)、-SO-或-SO₂-)；

R¹相同或互異，表示碳數1~18之烷基、碳數2~9之烯基、環烷基、芳基或芳烷基，且該等基可有部分碳原子被選自於由氧原子及氮原子所構成群組中之至少1種原子取代；

R²相同或互異，表示碳數1~18之伸烷基，且該基之除了直接鍵結矽原子之碳原子外的部分碳原子亦可被選自於由氧原子及氮原子所構成群組中之至少1種原子取代；

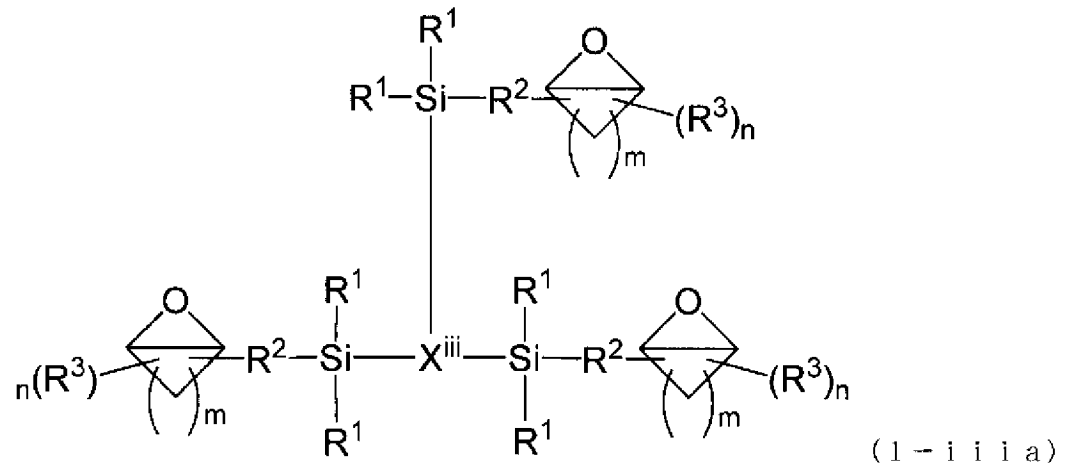
R³相同或互異，表示碳數1~18之烷基、碳數2~9之烯基、環烷基、芳基或芳烷基，且該等基可有部分碳原子被選自於由氧原子及氮原子所構成群組中之至少1種原子取代；

m表示0~6之整數；

n表示0~3之整數)；以及

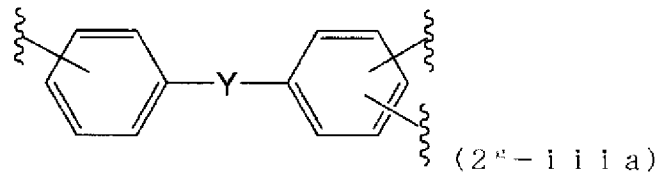
式(1-iii a)所示環氧樹脂：

【0018】[化學式6]



【0019】(式中， X^{iii} 表示從飽和烴環、不飽和烴環或具有縮合有2~6個飽和烴環及/或不飽和烴環之結構之環去除3個氫原子所得3價基或下述式(2^g-iii a)所示3價基：

【0020】[化學式7]



【0021】(式中，Y同前述)；

並且， R^1 、 R^2 、 R^3 、 m 及 n 同前述)。

項5.

如項1~4中任一項記載之環氧樹脂組成物，其中熱陽離子聚合引發劑係選自於由銻鹽、硼化合物以及硼化合物與路易斯鹼之混合物所構成群組中之至少1種。

項6.

如項1~5中任一項記載之環氧樹脂組成物，其含有相對於環氧樹脂100質量份為0.01~50質量份的熱陽離子聚

合引發劑。

項7.

一種硬化物，係如項1~6中任一項記載之環氧樹脂組成物的硬化物。

項8.

一種半導體密封體、液態密封材、灌封材、密封材、層間絕緣膜、接著層、覆蓋薄膜、電磁波屏蔽薄膜、印刷基板材料或複合材料，係使用如項1~6中任一項記載之環氧樹脂組成物或如項7記載之硬化物。

項9.

一種如項1~6中任一項記載之環氧樹脂組成物或如項7記載之硬化物，係用在半導體密封體、液態密封材、灌封材、密封材、層間絕緣膜、接著層、覆蓋薄膜、電磁波屏蔽薄膜、印刷基板材料或複合材料之用途。

項10.

一種如項1~6中任一項記載之環氧樹脂組成物或如項7記載之硬化物之用途，係用以製造半導體密封體、液態密封材、灌封材、密封材、層間絕緣膜、接著層、覆蓋薄膜、電磁波屏蔽薄膜、印刷基板材料或複合材料。

【0022】發明效果

本發明之環氧樹脂組成物含有特定的環氧樹脂及熱陽離子聚合引發劑，因此具有優異的速硬化性，且其硬化物具有電特性(低介電特性)及耐熱性。又，耐水性亦佳。所以，本發明之環氧樹脂組成物可適當使用在譬如半導體

密封體、液態密封材、灌封材、密封材、層間絕緣膜、接著層、覆蓋薄膜、電磁波屏蔽薄膜、印刷基板材料、複合材料等廣泛的用途上。

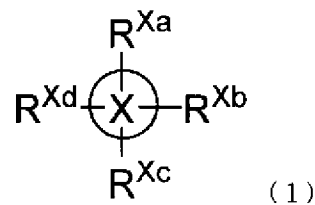
【實施方式】

【0023】用以實施發明之形態

以下進一步詳細說明本發明之各實施形態。

【0024】本發明涵蓋之環氧樹脂組成物含有下述式(1)：

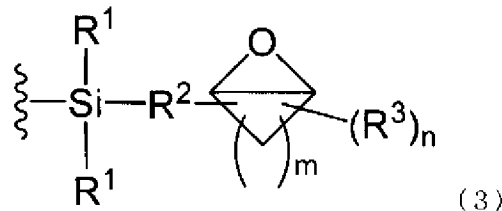
【0025】[化學式8]



【0026】所示環氧樹脂及熱陽離子聚合引發劑。

【0027】式(1)中， R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 相同或互異，表示氫原子、低級烷基、低級烷氧基、低級烯基、鹵素原子或下述式(3)所示基團：

【0028】[化學式9]



【0029】(以下有時稱作「式(3)基團」)。又，以下低級烷基、低級烷氧基及低級烯基有時會整合稱作「低級碳取代基」。在本發明中，低級碳取代基中又以低級烷基或低級烷氧基較佳。

【0030】惟， R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 中至少1個為式(3)基團。換言之， R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 係3個為氫原子、鹵素原子或低級碳取代基且1個為式(3)基團，或2個為氫原子、鹵素原子或低級碳取代基且2個為式(3)基團，或1個為氫原子、鹵素原子或低級碳取代基且3個為式(3)基團，或全部為式(3)基團。較具體而言，譬如 R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 中可能為：(i) R^{Xa} 、 R^{Xb} 及 R^{Xc} 為氫原子、鹵素原子或低級碳取代基且 R^{Xd} 為式(3)基團；(ii) R^{Xa} 及 R^{Xb} 為氫原子、鹵素原子或低級碳取代基且 R^{Xc} 及 R^{Xd} 為式(3)基團；(iii) R^{Xa} 為氫原子、鹵素原子或低級碳取代基且 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 為式(3)基團；或(iv) R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 全部為式(3)基團。又， R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 中非式(3)基團者為氫原子或低級碳取代基較佳。

【0031】式(1)中， R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 可相同或互異，因此，(i)當 R^{Xa} 、 R^{Xb} 及 R^{Xc} 為氫原子、鹵素原子或低級碳取代基且 R^{Xd} 為式(3)基團時， R^{Xa} 、 R^{Xb} 及 R^{Xc} 可相同或互異；(ii)當 R^{Xa} 及 R^{Xb} 為氫原子、鹵素原子或低級碳取代基且 R^{Xc} 及 R^{Xd} 為式(3)基團時， R^{Xa} 及 R^{Xb} 可相同或互異， R^{Xc} 及 R^{Xd} 亦可相同或互異；(iii)當 R^{Xa} 為氫原子、鹵素原子或低級碳取代基且 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 為式(3)基團時， R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 可相同或互異；(iv)當 R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 全部為式(3)基團時， R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 可相同或互異。另，該等之任一情況皆以式(3)基團相同為佳。

【0032】又， R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 中有2或3個為鹵

素原子或低級碳取代基時，該等鹵素原子或低級碳取代基亦可相同或互異。此時， R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 中有2或3個為相同的低級碳取代基更佳。

【0033】 在本說明書中，低級碳取代基指低級烷基、低級烷氧基或低級烯基。在此，低級意指碳數1~6(1、2、3、4、5或6)。低級碳取代基中理想為低級烷基或低級烷氧基。具體而言，低級烷基理想上可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基等。低級烷氧基理想上則可列舉甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基等。

【0034】 又，在本說明書中，鹵素原子為氟原子、氯原子、溴原子或碘原子，宜為氟原子、氯原子或溴原子，且較宜為氟原子或溴原子。

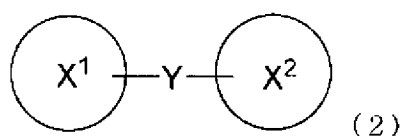
【0035】 式(1)中，X環表示飽和烴環或不飽和烴環、或是具有縮合有2~6個飽和烴環及/或不飽和烴環之結構之環或具有連結有2個飽和烴環及/或不飽和烴環之結構之環。在本說明書中，飽和烴環以譬如碳數4~8(4、5、6、7或8)之飽和烴環為宜，且環戊烷環、環己烷環等尤佳。另在本說明書中，不飽和烴環譬如以碳數4~8(4、5、6、7或8)之不飽和烴環為宜，且苯環等尤佳。此外，在本說明書中，具有縮合有2~6個飽和烴環及/或不飽和烴環之結構之環以縮合有2、3或4個飽和烴環及/或不飽和烴環之環為宜，且以縮合有2或3個飽和烴環及/或不飽和烴環之環較佳。較具體而言，可列舉十氫萘環、金剛烷環、萘環、菲

環、蔥環、茈環、聯伸三苯環、四氫萘環、1,2,3,4,5,6,7,8-八氫萘環、降苾烯環等。

【0036】另在本說明書中，飽和烴環或不飽和烴環或是具有縮合有2~6個飽和烴環及/或不飽和烴環之結構之環有時會統稱為「烴環」。

【0037】具有連結有2個飽和烴環及/或不飽和烴環之結構之環以下述式(2)：

【0038】[化學式10]



【0039】所示之環為宜。

【0040】式(2)中， X^1 環及 X^2 環相同或互異，表示飽和烴環或不飽和烴環。即， X^1 環及 X^2 環可兩者皆為飽和烴環或兩者皆為不飽和烴環，或是其一為飽和烴環且另一者為不飽和烴環。 X^1 環及 X^2 環以兩者皆為飽和烴環或兩者皆為不飽和烴環為宜。譬如， X^1 環及 X^2 環兩者皆為苯環、兩者皆為環己烷環或其一為苯環且另一者為環己烷環為宜，且兩者皆為苯環較佳。

【0041】又，Y表示鍵結鍵、亦可被碳數1~4之烷基取代的碳數1~6之伸烷基、氧原子(-O-)、硫原子(-S-)、-SO-或-SO₂-。在此，碳數1~6之伸烷基可舉如亞甲基、伸乙基、三亞甲基、四亞甲基、六亞甲基等。另，為取代基之碳數1~4的烷基可舉如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基等。可被碳數1~4之烷基取代的碳數1~6之伸烷基理

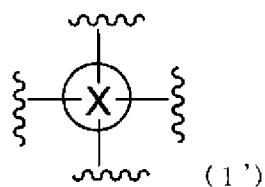
想可舉如 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 等。Y宜為鍵結鍵、氧原子、亞甲基、二甲基亞甲基、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ ，較宜為鍵結鍵、二甲基亞甲基、氧原子、 $-\text{SO}_2-$ 。

【0042】式(2)所示之環已被 R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 取代。式(1)中之X環為式(2)所示之環且 $\text{R}^{\text{Xa}}\sim\text{R}^{\text{Xd}}$ 中3個為氫原子、鹵素原子或低級碳取代基且1個為式(3)基團時， X^1 環及 X^2 環中之任一者亦可被式(3)基團取代。又，此時式(2)所示之環被0、1、2或3個鹵素原子或低級碳取代基取代時，鹵素原子或低級碳取代基之(X^1 環之取代數： X^2 環之取代數)可能為(1：0)、(0：1)、(2：0)、(1：1)、(0：2)、(3：0)、(2：1)、(1：2)或(0：3)。 $\text{R}^{\text{Xa}}\sim\text{R}^{\text{Xd}}$ 中2個為氫原子、鹵素原子或低級碳取代基且2個為式(3)基團時，可為 X^1 環及 X^2 環中之任一者被2個式(3)基團取代，或可為 X^1 環及 X^2 環各被1個式(3)基團取代，且以 X^1 環及 X^2 環各被1個式(3)基團取代為宜。此時，式(2)所示之環被0、1或2個鹵素原子或低級碳取代基取代時，鹵素原子或低級碳取代基之(X^1 環之取代數： X^2 環之取代數)可能為(1：0)、(0：1)、(2：0)、(1：1)或(0：2)。 $\text{R}^{\text{Xa}}\sim\text{R}^{\text{Xd}}$ 中1個為氫原子、鹵素原子或低級碳取代基且3個為式(3)基團時，可為 X^1 環及 X^2 環中之任一者被3個式(3)基團取代，可為 X^1 環被2個式(3)基團且 X^2 環被1個式(3)基團取代，或可為 X^1 環被1個式(3)基團且 X^2 環被2個式(3)基團取代，且以 X^1 環被2個式(3)基團且 X^2 環被1個式(3)基團取代或 X^1 環被1個式(3)基

團且 X^2 環被2個式(3)基團取代為宜。此時，式(2)所示之環被0或1個鹵素原子或低級碳取代基取代時，鹵素原子或低級碳取代基之(X^1 環之取代數： X^2 環之取代數)可能為(1：0)或(0：1)。 $R^{X^a} \sim R^{X^d}$ 全部為式(3)基團時，可為 X^1 環及 X^2 環之任一者被4個式(3)基團取代、可為 X^1 環被3個式(3)基團且 X^2 環被1個式(3)基團取代、可為 X^1 環被1個式(3)基團且 X^2 環被3個式(3)基團取代、可為 X^1 環被2個式(3)基團且 X^2 環被2個式(3)基團取代，且以 X^1 環被2個式(3)基團且 X^2 環被2個式(3)基團取代為宜。

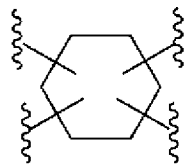
【0043】為式(1)一部分之基的式(1')所示4價基：

【0044】[化學式11]



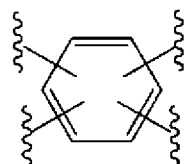
【0045】(式(1')中，X環同前述)，尤宜列舉下述式所示基團。亦即，

【0046】[化學式12]



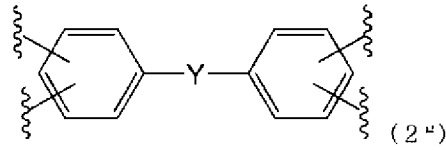
【0047】或

【0048】[化學式13]



【0049】或

【0050】[化學式14]



【0051】(式(2^g)中Y同前述)所示基團。

【0052】式(3)中， R^1 相同或互異，表示碳數1~18之烷基、碳數2~9之烯基、環烷基、芳基或芳烷基，該等基亦可有部分碳原子被選自於由氧原子及氮原子所構成群組中之至少1種原子(宜為氧原子)取代。該部分碳原子宜為未直接鍵結矽原子的碳原子。又，該亦可被取代的部分碳原子為1個或多數(譬如2、3、4、5或6)個碳原子，且宜為1個碳原子。又，從合成的簡便性觀點等來看，與相同矽原子鍵結之 R^1 宜相同。且式(1)中存在的 R^1 全部相同較佳。

【0053】 R^1 所示碳數1~18之烷基為直鏈或支鏈狀烷基，可舉如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、正戊基、新戊基、三級戊基、正己基、正庚基、2,2,4-三甲基戊基、正辛基、異辛基、正壬基、正癸基、正十二基等。宜為碳數1~10之烷基，較宜為碳數1~6之烷基，更宜為碳數1~3之烷基，尤宜為甲基。

【0054】 R^1 所示碳數2~9之烯基為直鏈或支鏈狀烯基，可舉如乙烯基、烯丙基、2-丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基等。宜為碳數2~4之烯基。

【0055】 R^1 所示環烷基可列舉3~8員環之環烷基，舉

例如環戊基、環己基、環庚基、甲基環己基等。

【0056】 R^1 所示芳基可列舉單環或二環芳基，舉例如苯基、甲苯基、萘基、乙基苯基、萘基等。以苯基為宜。

【0057】 R^1 所示芳烷基可列舉經芳基(尤其是苯基)取代之碳數1~4之烷基，舉例如苄基、 α -苯乙基、 β -苯乙基、 β -甲基苯乙基等。

【0058】 R^1 宜為碳數1~3之烷基，且較宜為甲基。

【0059】式(3)中， R^2 表示碳數1~18之伸烷基。該伸烷基為直鏈或支鏈狀伸烷基，且以直鏈狀伸烷基為宜。可舉如亞甲基、甲基亞甲基、乙基亞甲基、二甲基亞甲基、二乙基亞甲基、二亞甲基(- CH_2CH_2 -)、三亞甲基(- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -)、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基、七亞甲基、八亞甲基、九亞甲基、十亞甲基、十一亞甲基、十二亞甲基、十三亞甲基等。譬如，碳數2~18之伸烷基宜為碳數2~10之伸烷基，較宜為碳數2~8之伸烷基，更宜為碳數2~6之伸烷基，尤宜為碳數2~5之伸烷基。

【0060】前述碳數1~18之伸烷基的部分碳原子亦可被選自於由氧原子及氮原子所構成群組中之至少1種原子(宜為氧原子)取代。該部分碳原子宜為未直接鍵結矽原子及3~8員環或環氧環任一者的碳原子。又，該亦可被取代的部分碳原子為1個或多數(譬如2、3、4、5或6)個碳原子，且宜為1個碳原子。

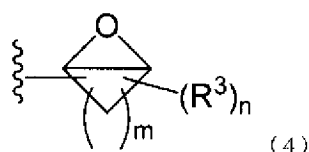
【0061】該基以 R^2 之與矽原子鍵結側為(*)時，可舉如(*)-碳數2~9之伸烷基-O-碳數1~8之伸烷基-，且宜為

(*)-碳數2~4之伸烷基-O-碳數1~3之伸烷基-，較宜為
 (*)-碳數2~4之伸烷基-O-碳數1~2之伸烷基-，尤宜為
 (*)-碳數3之伸烷基-O-亞甲基-。

【0062】具體上，可舉如(*)-(CH₂)₂-O-CH₂-、
 (*)-(CH₂)₃-O-CH₂-、(*)-(CH₂)₃-O-(CH₂)₂-、
 (*)-(CH₂)₅-O-(CH₂)₄-等，該等中又以
 (*)-(CH₂)₃-O-CH₂-為宜。

【0063】式(3)中，m表示0~6之整數(即0、1、2、3、
 4、5或6)。又，n表示0~3之整數(即0、1、2或3)。在此，
 式(3)之R²鍵結的基團(未與矽原子鍵結之側)若以式(4)表
 示(以下有時會稱作「式(4)基團」)，即如下所示。

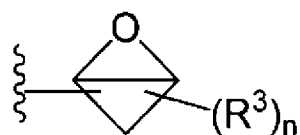
【0064】[化學式15]



【0065】針對式(4)基團，如具體以結構式記述m為
 1~6之整數時的情況，

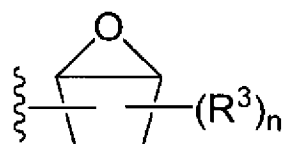
m=1時表示為：

【0066】[化學式16]



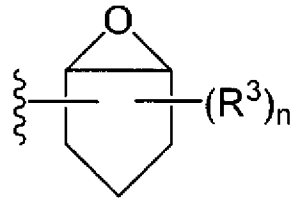
【0067】m=2時表示為：

【0068】[化學式17]



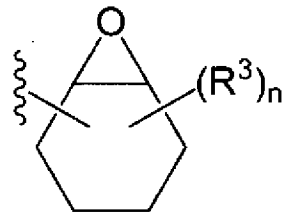
【0069】 $m=3$ 時表示為：

【0070】 [化學式18]



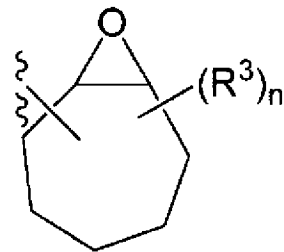
【0071】 $m=4$ 時表示為：

【0072】 [化學式19]



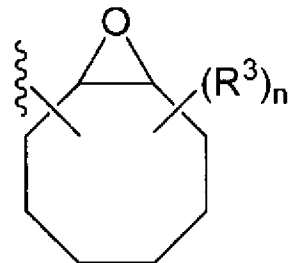
【0073】 $m=5$ 時表示為：

【0074】 [化學式20]



【0075】 $m=6$ 時：

【0076】 [化學式21]

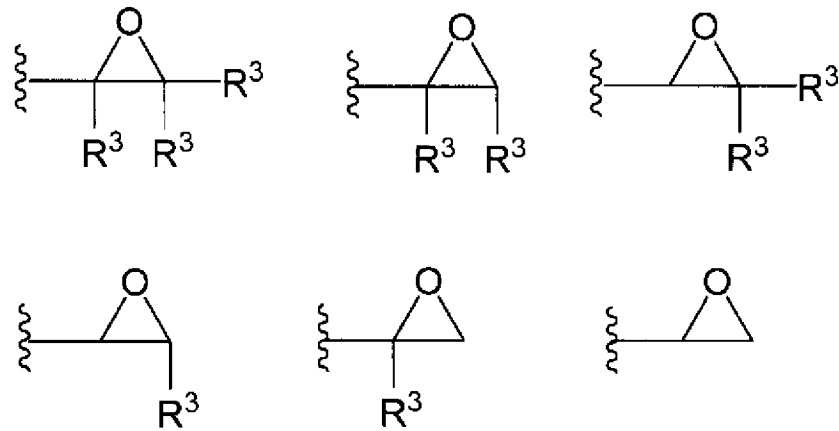


【0077】 則如前段所示。

【0078】 式(4)基團在 m 為0時，僅剩環氧環且 n 為0~3

之整數，故表示以下任一基團。

【0079】[化學式22]



【0080】式(3)中， R^2 及 R^3 與3~8員環或環氧環鍵結。另， n 表示與3~8員環或環氧環鍵結之 R^3 數量。

【0081】式(3)中， R^3 相同或互異，表示碳數1~18之烷基、碳數2~9之烯基、環烷基、芳基或芳烷基，該等基亦可有部分碳原子被選自於由氧原子及氮原子所構成群組中之至少1種原子取代。該部分碳原子宜為未直接鍵結3~8員環或環氧環的碳原子。又，該亦可被取代的部分碳原子可為1個或多數(譬如2、3、4、5或6)個碳原子，且宜為1個碳原子。

【0082】 R^3 所示碳數1~18之烷基、碳數2~9之烯基、環烷基、芳基及芳烷基可分別列舉如與上述 R^1 中所示對應取代基相同之物。

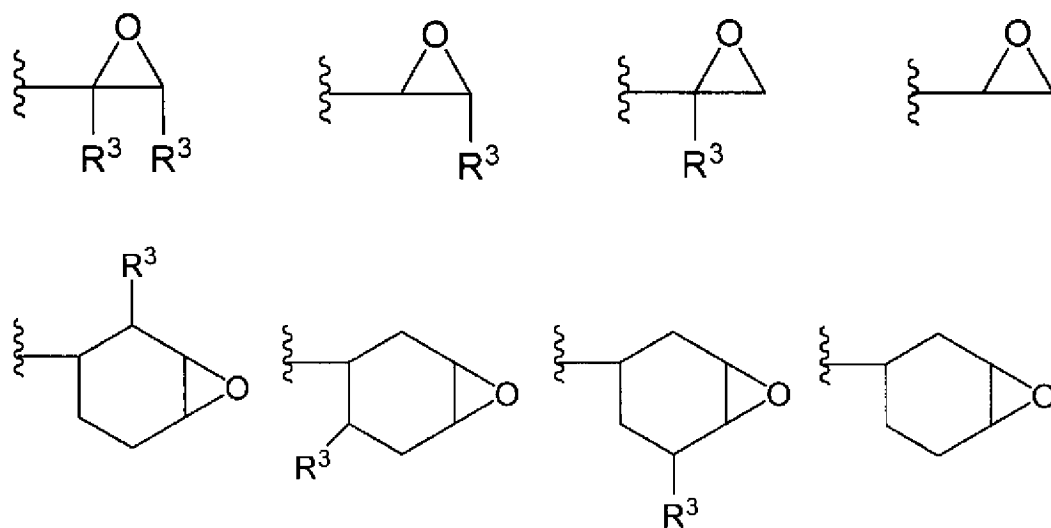
【0083】 R^3 宜為碳數1~3之烷基，且較宜為甲基或乙基。

【0084】其中作為理想式(3)基團之例，可舉如 R^1 、 R^2 、 R^3 、 m 及 n 同前述且 R^1 全部相同、 R^3 (存在多個時)全

部相同之基團。該基團於式(1)所示環氧樹脂中存有1、2、3或4個，該等基團可各自相同或互異，且以相同為宜。

【0085】又，作為式(4)基團之特別理想的具體例，可舉如 R^3 同前述、 m 表示0、1、2、3或4且 n 表示0、1或2之基團，其中較理想者可列舉以下基團(其中 R^3 皆同前述)。

【0086】[化學式23]



【0087】式(4)基團於式(1)所示環氧樹脂中存有1、2、3或4個，該等基團可各自相同或互異，且以相同為宜。

【0088】又，構成用以形成X環之烴環且未鍵結 R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 之碳原子所鍵結的氫原子亦可被低級碳取代基或鹵素原子(宜為低級碳取代基)取代。亦即，X環為飽和烴環或不飽和烴環、或是具有縮合有2~6個飽和烴環及/或不飽和烴環之結構之環時，構成該等環且未鍵結 R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 之碳原子所鍵結的氫原子亦可被低級碳取代基或鹵素原子(宜為低級碳取代基)取代，且當X環為具有連結有2個飽和烴環及/或不飽和烴環之結構之環時，構成該等已連結之飽和烴環及/或不飽和烴環且未鍵結

R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 之碳原子所鍵結的氫原子亦可被低級碳取代基或鹵素原子(宜為低級碳取代基)取代。另，若更具體說明X環為式(2)所示之環的情況，則亦可稱構成 X^1 環及 X^2 環且未鍵結 R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 之碳原子所鍵結的氫原子亦可被低級碳取代基或鹵素原子(宜為低級碳取代基)取代。

【0089】 本說明書中，構成用以形成X環之烴環且未鍵結 R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 之碳原子有時會稱作「未鍵結 R^{Xa-d} 之碳原子」。

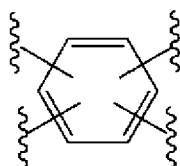
【0090】 可取代未鍵結 R^{Xa-d} 之碳原子所鍵結之氫原子的低級碳取代基或鹵素原子，宜於1個未鍵結 R^{Xa-d} 之碳原子僅鍵結1個前述低級碳取代基或鹵素原子。亦即，未鍵結 R^{Xa-d} 之碳原子所鍵結之氫原子被取代時，未鍵結 R^{Xa-d} 之碳原子所鍵結之氫原子中僅1個氫原子被低級碳取代基或鹵素原子取代為佳。又，該取代數(即低級碳取代基及鹵素原子合計)宜少於未鍵結 R^{Xa-d} 之碳原子數。較具體而言，該取代數宜為1~6(1、2、3、4、5或6)，且1~4較佳，1~2更佳。又，尤其當X環為式(2)所示之環時，可被取代之氫原子宜為未鍵結Y之碳原子所鍵結的氫原子。

【0091】 R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 中至少1個為低級碳取代基且於未鍵結 R^{Xa-d} 之碳原子至少鍵結1個低級碳取代基時，全部的低級碳取代基宜相同。亦即， R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 中存在低級碳取代基且存在未鍵結 R^{Xa-d} 之碳原子所鍵結之低級碳取代基時，全部的低級碳取代基宜相同。另，

雖無特別限制，不過當 R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 中至少1個為鹵素原子且於未鍵結 R^{Xa-d} 之碳原子至少鍵結1個鹵素原子時，全部的鹵素原子宜相同。亦即， R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 中存在鹵素原子且存在未鍵結 R^{Xa-d} 之碳原子所鍵結之鹵素原子時，全部的鹵素原子宜相同。

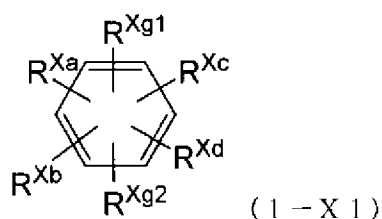
【0092】若更具體說明，則譬如上述式(1')所示4價基如下時：

【0093】[化學式24]



【0094】式(1)所示環氧樹脂，可以下述式(1-X1)所示環氧樹脂為理想例示：

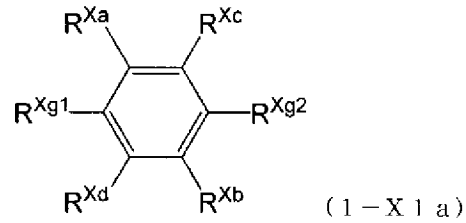
【0095】[化學式25]



【0096】(式(1-X1)中， R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 同前述， R^{Xg1} 及 R^{Xg2} 相同或互異，表示氫原子、低級烷基、低級烷氧基或低級烯基)。式(1-X1)中， R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 、 R^{Xd} 、 R^{Xg1} 及 R^{Xg2} 分別與苯環上不同的碳原子鍵結較佳。式(1-X1)所示環氧樹脂中又以 R^{Xg1} 及 R^{Xg2} 為氫原子者為佳。

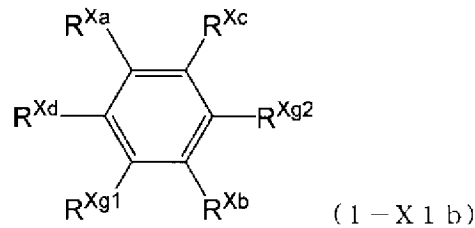
【0097】式(1-X1)所示環氧樹脂中，更理想之物可舉如式(1-X1a)所示環氧樹脂：

【0098】[化學式26]



【0099】(式(1-X1a)中， R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 同前述， R^{Xg1} 及 R^{Xg2} 同前述)；或式(1-X1b)所示環氧樹脂：

【0100】[化學式27]



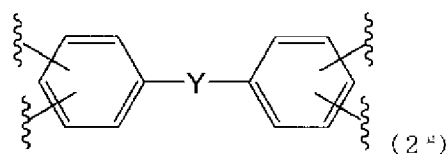
【0101】(式(1-X1b)中， R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 同前述， R^{Xg1} 及 R^{Xg2} 同前述)。

【0102】式(1-X1a)所示環氧樹脂中，較理想的情況又如 R^{Xa} 及 R^{Xb} 為氫原子、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 為式(3)基團且 R^{Xg1} 及 R^{Xg2} 為氫原子，或是 R^{Xa} 及 R^{Xc} 為氫原子、 R^{Xb} 及 R^{Xd} 為式(3)基團且 R^{Xg1} 及 R^{Xg2} 為氫原子。

【0103】又，式(1-X1b)所示環氧樹脂中又以下列情況較佳，譬如 R^{Xa} 為氫原子、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 為式(3)基團且 R^{Xg1} 及 R^{Xg2} 為氫原子。

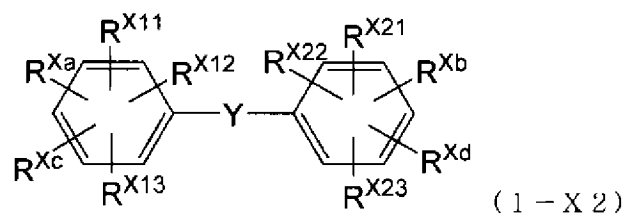
【0104】另，上述式(1')所示4價基為下述所示基團時：

【0105】[化學式28]



【0106】(式(2^g)中Y同前述)；式(1)所示環氧樹脂亦可以下述式(1-X2)所示環氧樹脂為理想例示：

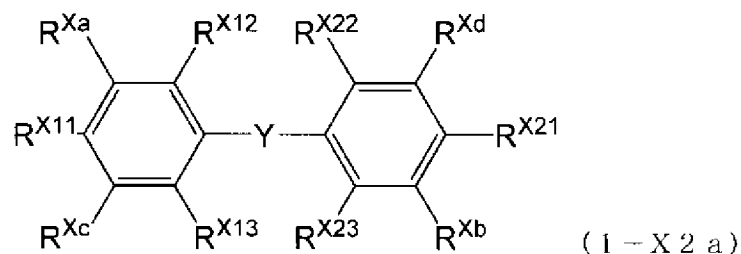
【0107】[化學式29]



【0108】(式(1-X2)中，Y同前述， R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 同前述， R^{X11} 、 R^{X12} 及 R^{X13} 以及 R^{X21} 、 R^{X22} 及 R^{X23} 相同或互異，表示氫原子、低級烷基、低級烷氧基或低級烯基)。式(1-X2)中， R^{Xa} 、 R^{Xc} 、 R^{X11} 、 R^{X12} 及 R^{X13} 分別與不同碳原子鍵結較佳，且 R^{Xb} 、 R^{Xd} 、 R^{X21} 、 R^{X22} 及 R^{X23} 分別與不同碳原子鍵結較佳。另， R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 、 R^{Xd} 、 R^{X11} 、 R^{X12} 、 R^{X13} 、 R^{X21} 、 R^{X22} 及 R^{X23} 皆不與Y鍵結之碳原子鍵結。

【0109】式(1-X2)所示環氧樹脂中，更理想之物可舉如式(1-X2a)所示環氧樹脂：

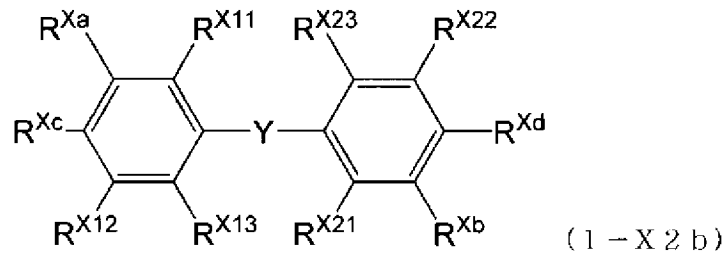
【0110】[化學式30]



【0111】(式(1-X2a)中，Y同前述， R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 同前述， R^{X11} 、 R^{X12} 及 R^{X13} 以及 R^{X21} 、 R^{X22} 及 R^{X23} 相同或互異，表示氫原子、低級烷基、低級烷氧基或低級

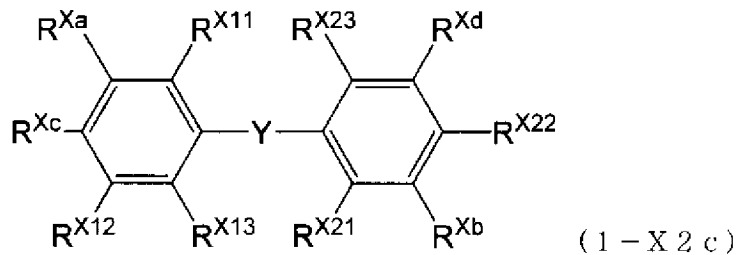
烯基)；或式(1-X2b)所示環氧樹脂：

【0112】[化學式31]



【0113】(式(1-X2b)中，Y同前述， R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 同前述， R^{X11} 、 R^{X12} 及 R^{X13} 以及 R^{X21} 、 R^{X22} 及 R^{X23} 相同或互異，表示氫原子、低級烷基、低級烷氧基或低級烯基)；或式(1-X2c)所示環氧樹脂：

【0114】[化學式32]



【0115】(式(1-X2c)中，Y同前述， R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 同前述， R^{X11} 、 R^{X12} 及 R^{X13} 以及 R^{X21} 、 R^{X22} 及 R^{X23} 相同或互異，表示氫原子、低級烷基、低級烷氧基或低級烯基)。

【0116】式(1-X2a)所示環氧樹脂中又以下列情況為宜，譬如 R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 為式(3)基團， R^{X11} 及 R^{X21} 為低級碳取代基且 R^{X12} 、 R^{X13} 、 R^{X22} 及 R^{X23} 為氫原子。其中又以下列情況尤佳：Y為亦可被碳數1~4之烷基取代的碳數1~6之伸烷基(尤其是 $-C(CH_3)_2-$)， R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd}

為式(3)基團， R^{X11} 及 R^{X21} 為低級烷氧基且 R^{X12} 、 R^{X13} 、 R^{X22} 及 R^{X23} 為氫原子。該等情況中， R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 之式(3)基團全部相同且 R^{X11} 及 R^{X21} 之低級碳取代基相同較佳。

【0117】又，式(1-X2b)所示環氧樹脂中又以下列情況為宜，譬如 R^{Xa} 及 R^{Xb} 為氫原子、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 為式(3)基團且 R^{X11} 、 R^{X12} 、 R^{X13} 、 R^{X21} 、 R^{X22} 及 R^{X23} 為氫原子。此時， R^{Xc} 及 R^{Xd} 之式(3)基團相同較佳。

【0118】另，式(1-X2c)所示環氧樹脂中又以下列情況為宜，譬如 R^{Xa} 為氫原子、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 為式(3)基團且 R^{X11} 、 R^{X12} 、 R^{X13} 、 R^{X21} 、 R^{X22} 及 R^{X23} 為氫原子。此時， R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 之式(3)基團相同較佳。

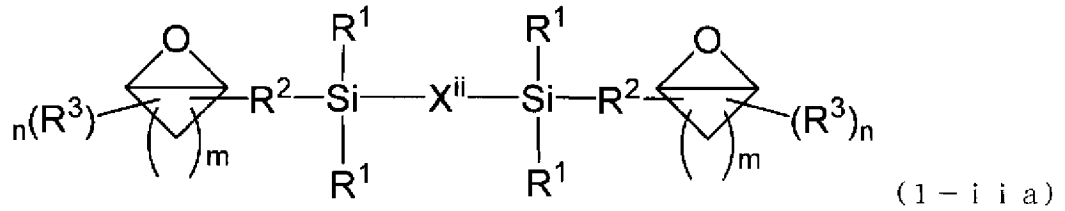
【0119】在本說明書中，式(1)之X環、 R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 以及式(3)基團之 R^1 、 R^2 、 R^3 、m及n的相關說明包含式(4)基團的相關說明皆可任意組合，其組合所示任一環氧樹脂亦皆可用於本發明。

【0120】式(1)中可能為：(iia)未鍵結 R^{Xa-d} 之碳原子所鍵結之氫原子未被取代且 R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 中 R^{Xa} 及 R^{Xb} 為氫原子且 R^{Xc} 及 R^{Xd} 為式(3)基團；(iiia)未鍵結 R^{Xa-d} 之碳原子所鍵結之氫原子未被取代且 R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 中 R^{Xa} 為氫原子且 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 為式(3)基團；或，(iva)未鍵結 R^{Xa-d} 之碳原子所鍵結之氫原子未被取代且 R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 全部為式(3)基團。

【0121】在(iia)之情況，式(1)所示環氧樹脂宜包含下

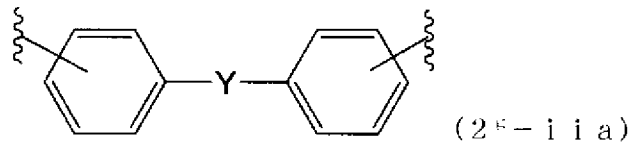
述式(1-*ii*a)所示環氧樹脂：

【0122】 [化學式33]



【0123】 [式中， X^{ii} 表示從烴環去除2個氫原子所得2價基或下述式(2^g-*ii*a)所示2價基：

【0124】 [化學式34]



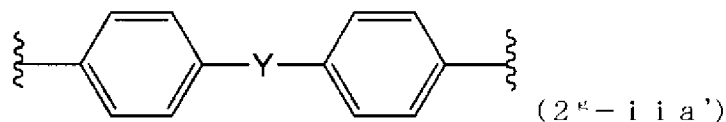
【0125】 (式中Y同前述)；

且 R^1 、 R^2 、 R^3 、m及n同前述]。另， R^1 、 R^2 、 R^3 、m及n不論何者皆可各自相同或互異，且以相同為佳。

【0126】 X^{ii} 所示2價基宜舉如環己烷-1,4-二基、1,4-伸苯基，且較宜為1,4-伸苯基。

【0127】 式(2^g-*ii*a)所示2價基中，宜為下述式(2^g-*ii*a')所示基團：

【0128】 [化學式35]



【0129】 (式中Y同前述)。

【0130】 式(2^g-*ii*a')中以Y為鍵結鍵、二甲基亞甲基、氧原子或-SO₂-之基團尤佳。

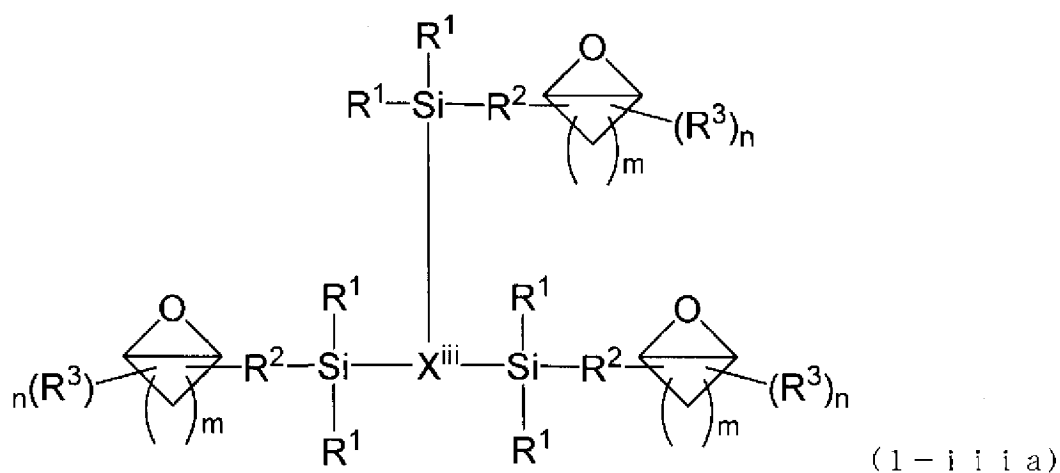
【0131】 X^{ii} 中又宜列舉環己烷-1,4-二基、1,4-伸苯

基、式(2^g-iia')，且較宜為1,4-伸苯基。

【0132】譬如在式(1-iiia)中，以下列各項表示之態樣所示環氧樹脂較適宜用在本發明：m同為0、1、2、3或4(m同為0或4尤佳)且n同為0(即，環未被R³取代)；Xⁱⁱ係從烴環(尤宜為苯環)去除2個氫原子所得2價基；R¹同為碳數1~3之烷基；並且，R²同為碳數2~6之伸烷基，且該基之未直接鍵結矽原子及3~6員環或環氧環中任一者之1個碳原子亦可被氧原子取代。

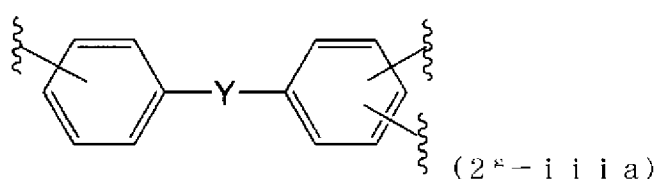
【0133】在(iiiia)之情況，式(1)所示環氧樹脂宜包含下述式(1-iiiia)所示環氧樹脂：

【0134】[化學式36]



【0135】[式中，Xⁱⁱⁱ表示從烴環去除3個氫原子所得3價基或下述式(2^g-iiiia)所示3價基：

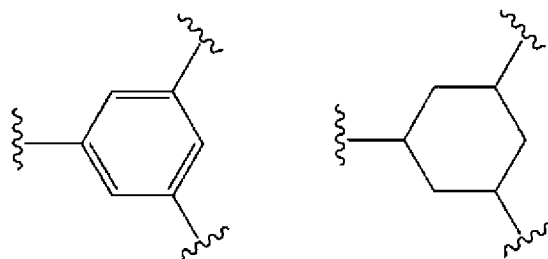
【0136】[化學式37]



【0137】(式中Y同前述)；且 R^1 、 R^2 、 R^3 、m及n同前述]。另， R^1 、 R^2 、 R^3 、m及n不論何者皆可各自相同或互異，且以相同為佳。

【0138】 X^{iii} 所示3價基理想上可舉如以下之基：

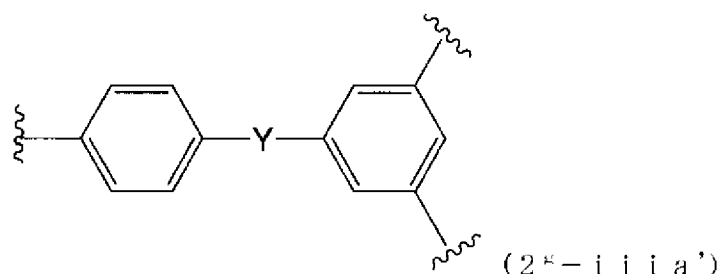
【0139】[化學式38]



【0140】如上之基。

【0141】式(2^g-iiia)所示3價基中，理想為下述式(2^g-iiia')所示基團：

【0142】[化學式39]



【0143】(式中Y同前述)。

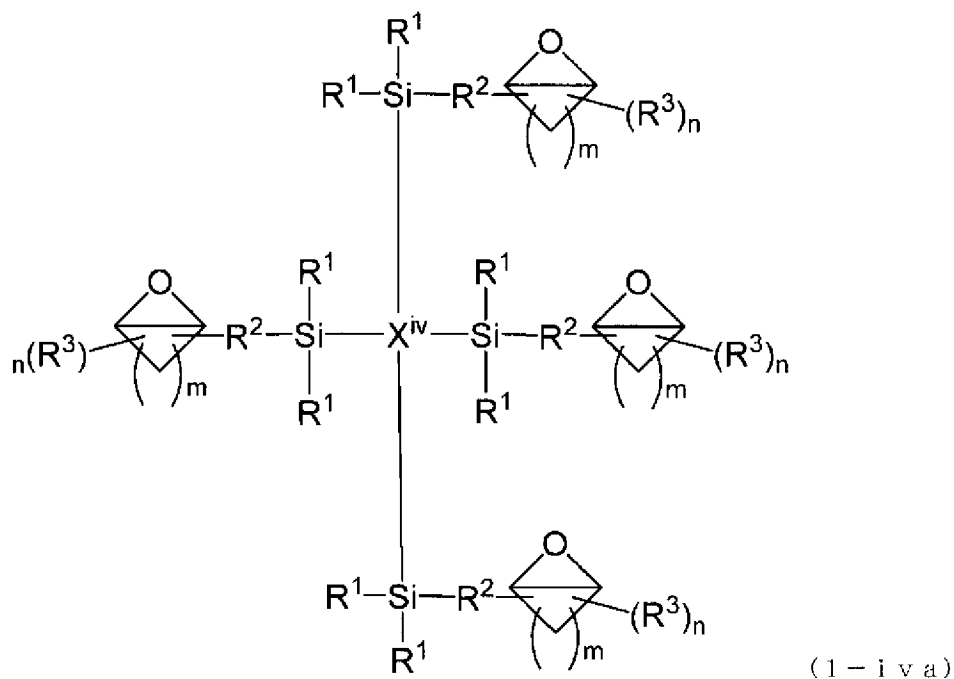
【0144】式(2^g-iiia')中以Y為鍵結鍵、二甲基亞甲基、氧原子或-SO₂-之基團尤佳。

【0145】譬如在式(1-iiia)中，以下列各項表示之態樣所示環氧樹脂較適宜用在本發明：m同為0、1、2、3或4(m同為0或4尤佳)且n同為0(即，環未被 R^3 取代)； X^{iii} 係從烴環(尤宜為苯環)去除3個氫原子所得3價基； R^1 同為碳數

1~3之烷基；並且， R^2 同為碳數2~6之伸烷基，且該基之未直接鍵結矽原子及3~6員環或環氧環中任一者之1個碳原子亦可被氧原子取代。

【0146】在(iva)之情況，式(1)所示環氧樹脂包含下述式(1-iva)所示環氧樹脂：

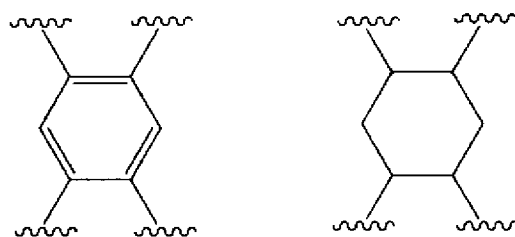
【0147】[化學式40]



【0148】[式中， X^{iv} 表示前述(1')所示4價基且X環中未鍵結 R^{Xa-d} 之碳原子所鍵結之氫原子未被取代之基， R^1 、 R^2 、 R^3 、 m 及 n 同前述]。另， R^1 、 R^2 、 R^3 、 m 及 n 不論何者皆可各自相同或互異，且以相同為佳。

【0149】 X^{iv} 所示4價基理想上可舉如以下之基：

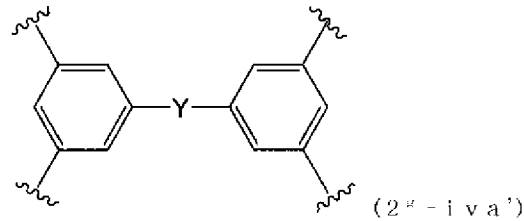
【0150】[化學式41]



【0151】如上之基。

【0152】作為 X^{iv} 所示4價基，式(2^g)所示4價基且未鍵結 R^{Xa-d} 之碳原子所鍵結之氫原子未被取代之基中，理想上可舉如下述式(2^g-iva')所示基團：

【0153】[化學式42]



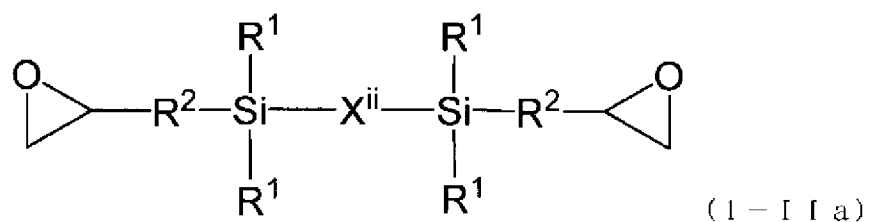
【0154】(式中Y同前述)。

【0155】式(2^g-iva')中以Y為鍵結鍵、二甲基亞甲基、氧原子或-SO₂-之基團尤佳。

【0156】譬如在式(1-iva)中，以下列各項表示之態樣所示環氧樹脂較適宜用在本發明：m同為0、1、2、3或4(m同為0或4尤佳)且n同為0(即，環未被 R^3 取代)； X^{iv} 係從烴環(尤宜為苯環)去除4個氫原子所得4價基； R^1 同為碳數1~3之烷基；並且， R^2 同為碳數2~6之伸烷基，且該基之未直接鍵結矽原子及3~6員環或環氧環中任一者之1個碳原子亦可被氧原子取代。

【0157】式(1)所示環氧樹脂中，更理想之物具體上可舉如下述式(1-IIa)所示化合物：

【0158】[化學式43]

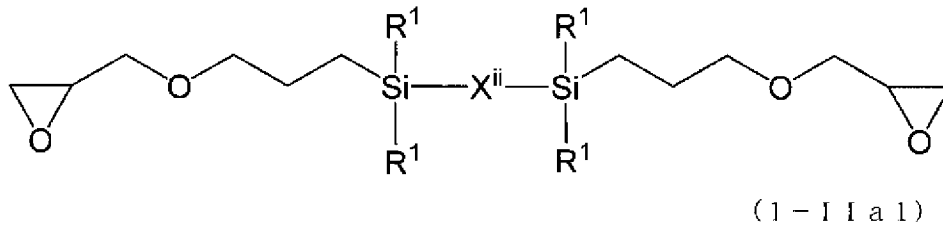


【0159】(式中 R^1 、 R^2 及 X^{ii} 同前述)。

【0160】式(1-IIa)所示化合物中，以 X^{ii} 為1,4-伸苯基或式(2^g-iia')所示之基(宜為1,4-伸苯基)， R^1 相同或互異(宜相同)且為碳數1~3之烷基(尤其是甲基)，且 R^2 相同或互異(宜相同)且為碳數2~6之伸烷基、 $(*)-(CH_2)_2-O-CH_2-$ 、 $(*)-(CH_2)_3-O-CH_2-$ 、 $(*)-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-$ 或 $(*)-(CH_2)_5-O-(CH_2)_4-$ 的化合物為宜。另，與上述同樣地符號(*)表示 R^2 之與矽原子鍵結之側。

【0161】上述式(1-IIa)所示環氧樹脂中，更理想之物可舉如式(1-IIa1)所示環氧樹脂：

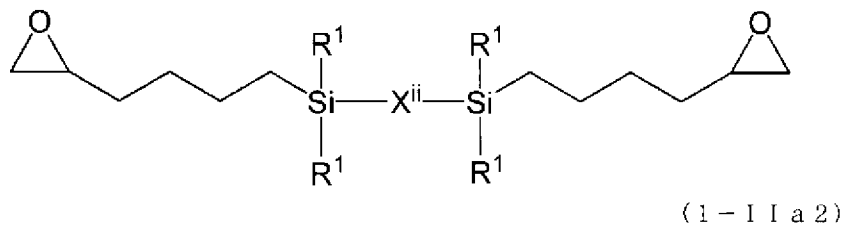
【0162】[化學式44]



【0163】(式中 R^1 及 X^{ii} 同前述)；

或式(1-IIa2)所示環氧樹脂：

【0164】[化學式45]



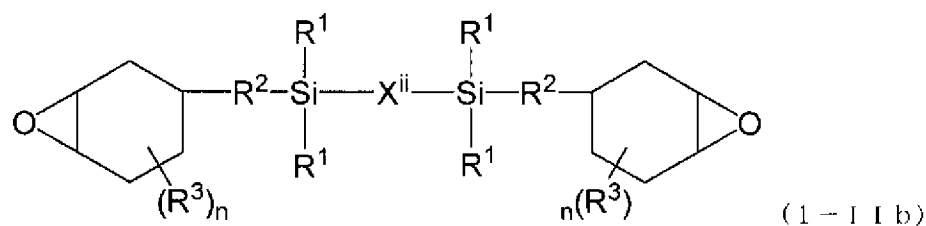
【0165】(式中 R^1 及 X^{ii} 同前述)。另， R^1 可相同或互異且以相同為宜。

【0166】式(1-IIa1)或(1-IIa2)中，以 R^1 係相同或互異

(宜相同)且為碳數1~3之烷基(尤其是甲基)且 X^{ii} 為1,4-伸苯基或式(2^g-iia')所示之基者較宜。

【0167】又，式(1)所示環氧樹脂中，較理想之物亦可舉如下述式(1-IIb)所示環氧樹脂：

【0168】[化學式46]

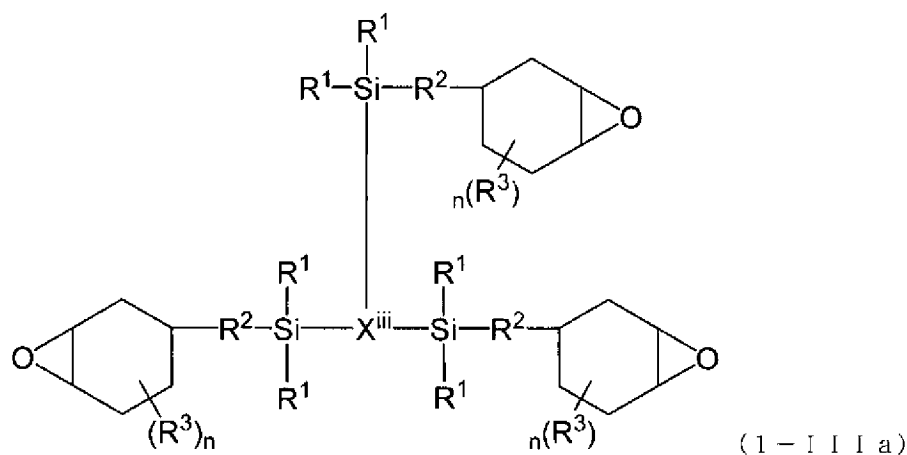


【0169】(式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 X^{ii} 及 n 同前述)。另， R^1 、 R^2 、 R^3 及 n 不論何者皆可各自相同或互異，且以相同為佳。

【0170】在式(1-IIb)中，以 X^{ii} 為1,4-伸苯基或式(2^g-iia')所示之基(宜為1,4-伸苯基)， R^1 相同或互異(宜相同)且為碳數1~3之烷基(尤其是甲基)， n 同為0(即，環未被 R^3 取代)，且 R^2 相同或互異(宜相同)且為碳數2~6之伸烷基(宜為二亞甲基： $-(CH_2)_2-$)者較佳。

【0171】又，式(1)所示環氧樹脂中，較理想之物亦可進一步舉如下述式(1-IIIa)所示環氧樹脂：

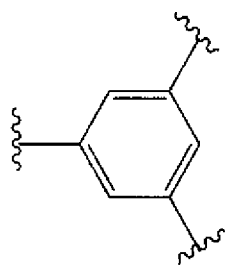
【0172】[化學式47]



【0173】(式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 X^{iii} 及 n 同前述)。另， R^1 、 R^2 、 R^3 及 n 不論何者皆可各自相同或互異，且以相同為佳。

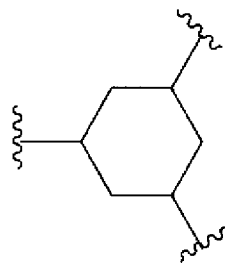
【0174】在式(1-IIIa)中，以 X^{iii} 為

【0175】[化學式48]



【0176】或

【0177】[化學式49]

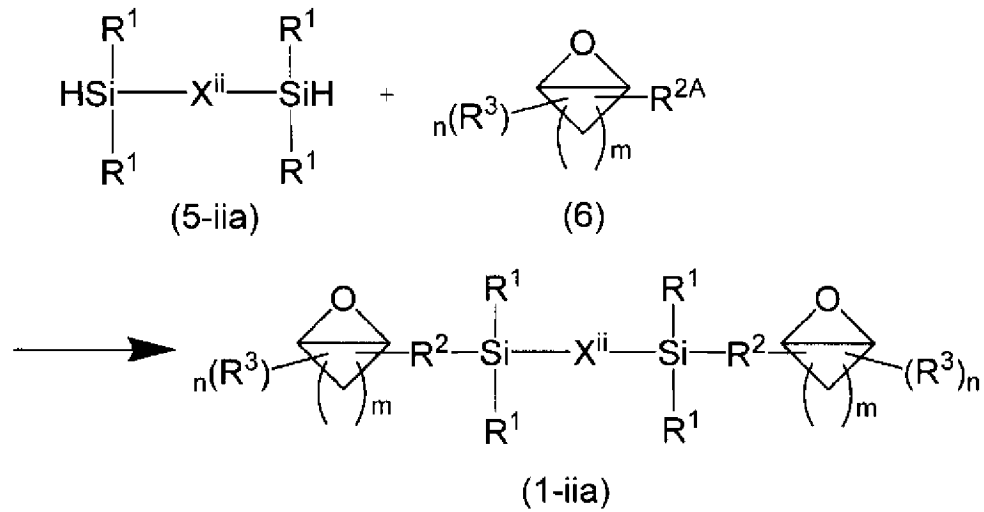


【0178】或式(2^g-iiia')所示之基， R^1 相同或互異(宜相同)且為碳數1~3之烷基(尤其是甲基)， n 同為0(即，環未被 R^3 取代)，且 R^2 相同或互異(宜相同)且為碳數2~6之伸烷基(宜為二亞甲基： $-(CH_2)_2-$)者為佳。

【0179】在本發明之環氧樹脂組成物中，式(1)所示環氧樹脂可單獨使用或可將2種以上組合使用。

【0180】式(1)所示環氧樹脂可根據或遵照公知方法來製造，譬如可根據或遵照專利文獻2(英國專利第1123960號公報)等記載來製造。又譬如可藉由下列反應式所示反應來製造式(1-iiia)所示環氧樹脂。

【0181】[化學式50]



【0182】(式中， $\text{R}^{2\text{A}}$ 為碳數2~18之烯基，且該基的部分碳原子亦可被選自於由氧原子及氮原子所構成群組中之至少1種原子取代； R^1 、 R^2 、 R^3 及 X^{ii} 同前述)。

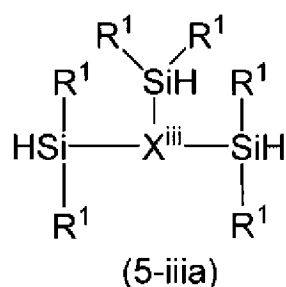
【0183】 $\text{R}^{2\text{A}}$ 所示碳數2~18之烯基為直鏈或支鏈狀烯基，且以直鏈狀為宜。具體上可舉如乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、降萜烯基、環己烯基等。理想為碳數2~10之烯基，較宜為碳數2~8之烯基，更宜為碳數2~6之烯基，尤宜為乙烯基、烯丙基或丁烯基。又，該烯基為 α -烯基為佳。

【0184】該等碳數2~18之烯基的部分碳原子亦可被選自於由氧原子及氮原子所構成群組中之至少1種原子(宜為氧原子)取代。該部分碳原子宜為未直接鍵結環氧環的碳原子。又，該亦可被取代的部分碳原子為1個或多數(譬如2、3、4、5或6)個碳原子，且宜為1個碳原子。該基可舉如碳數2~9烯基-O-碳數1~8伸烷基-，宜為碳數2~4烯基-O-碳數1~3伸烷基-，較宜為碳數2~4烯基-O-碳數1~2伸

烷基-，尤宜為碳數3烯基-O-CH₂-。具體上，可舉如
 CH₂=CH-O-CH₂-、CH₂=CH-CH₂-O-CH₂-、
 CH₂=CH-CH₂-O-(CH₂)₂-、CH₂=CH-(CH₂)₃-O-(CH₂)₄-
 等，該等中又以CH₂=CH-CH₂-O-CH₂-(烯丙基氧基甲基)
 為佳。

【0185】式(1-*ii*a)所示環氧樹脂可使式(5-*ii*a)所示化
 合物及式(6)所示化合物進行矽氫化反應而製造。矽氫化反
 應通常可在觸媒存在下、溶劑存在下或非存在下實施。又，
 亦可將式(5-*ii*a)所示化合物改為下述所示化合物如式
 (5-*iii*a)所示化合物：

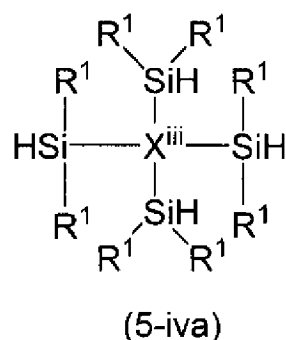
【0186】[化學式51]



【0187】(式中R¹及Xⁱⁱⁱ同前述)，

或式(5-*iv*a)所示化合物：

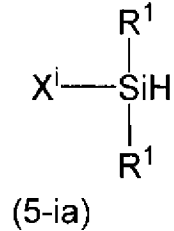
【0188】[化學式52]



【0189】(式中R¹及Xⁱⁱⁱ同前述)，

或式(5-ia)所示化合物：

【0190】 [化學式53]



【0191】 (式中， X^i 表示從烴環去除1個氫原子所得1價基， R^1 則同前述)，來製造上述式(1-iiia)或(1-iva)所示環氧樹脂或是具有1個式(3)基團與烴環鍵結之結構的環氧樹脂。又，藉由使用在該等化合物之結構中 $\text{X}^i \sim \text{X}^{iv}$ 分別被從X環去除1個氫原子所得1價基、從X環去除2個氫原子所得2價基、從X環去除3個氫原子所得3價基或從X環去除4個氫原子所得4價基取代之結構的化合物，可製造各種式(1)所示化合物。

【0192】 用於矽氫化反應的觸媒可為公知觸媒，舉例如鉑碳、氯鉑(IV)酸、鉑的烯烴錯合物、鉑的烯基矽氧烷錯合物、鉑的羰基錯合物等鉑系觸媒；參(三苯膦)銻等銻系觸媒；雙(環辛二烯基)二氧化銻等銻系觸媒。上述觸媒可為溶劑合物(譬如水合物、醇合物等)之形態，亦可在每次使用將觸媒溶解於醇類(譬如乙醇等)中以溶液形態來使用。另，觸媒可單獨使用或可將2種以上組合使用。

【0193】 觸媒的使用量可為以觸媒計之有效劑量，譬如，相對於上述式(5-ia)、(5-iiia)、(5-iiia)或(5-iva)所示化合物與式(6)所示化合物之合計量100質量份，為

0.00001~20質量份且宜為0.0005~5質量份。

【0194】前述矽氫化反應不用溶劑亦可進行，不過藉由使用溶劑，較可以溫和的條件進行反應。溶劑可舉如甲苯、二甲苯等芳香族烴溶劑；己烷、辛烷等脂肪族烴溶劑；四氫呋喃、二噁烷等醚系溶劑；乙醇、異丙醇等醇系溶劑等，該等可單獨或可將2種以上組合。

【0195】式(6)所示化合物之使用量譬如相對於式(5-ia)、(5-iaa)、(5-iaa)或(5-iva)所示化合物中之Si-H基1莫耳，通常為0.5~2莫耳，宜為0.6~1.5莫耳，且較宜為0.8~1.2莫耳。

【0196】反應溫度通常為0°C~150°C，宜為10°C~120°C，反應時間通常為1小時~24小時左右。

【0197】反應結束後，藉由使用公知的分離手法如從反應液餾去溶劑等，可製得式(1)所示環氧樹脂。

【0198】熱陽離子聚合引發劑係使可利用熱使陽離子聚合性化合物進行陽離子聚合之酸種產生之物。本發明所用熱陽離子聚合引發劑可適當選擇使用已作為環氧樹脂之熱陽離子聚合引發劑使用的公知物。譬如可使用銹鹽、銻鹽、磷鹽、硼化合物、二茂鐵類、路易斯酸、硼化合物與路易斯鹼之混合物等。熱陽離子聚合引發劑可單獨使用1種或可將2種以上組合使用。

【0199】譬如就硼化合物而言，可適當使用WO2012/060449中揭示之路易斯酸。又譬如就硼化合物與路易斯鹼之混合物而言，可使用WO2012/060449中揭

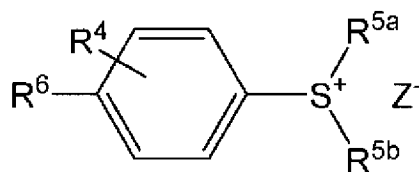
示之由路易斯酸(硼化合物)及路易斯鹼所構成之陽離子硬化觸媒。路易斯鹼可使用譬如胺化合物、磷化合物、硫化物化合物等，其中又可適當使用胺化合物。另外譬如就硼化合物與胺化合物之混合物而言，亦可使用由WO2012/060449中揭示之路易斯酸與下述胺化合物所構成之混合物。WO2012/060449之說明書及/或圖式記載之內容亦納入本說明書中做參照。

【0200】熱陽離子聚合引發劑亦可購入市售物來使用。熱陽離子聚合引發劑之市售物的理想例示如ADEKA公司製CP-66、CP-77；日本曹達公司製CI-2855、CI-2639；三新化學工業公司製SAN-AID SI-60、SI-60L、SI-80、SI-80L、SI-100、SI-100L；日本觸媒公司製芳香族氟系酸產生劑TPB、TEPBD及FX-TP-BC-PC系列等。

【0201】該等中，若從所得環氧樹脂組成物之硬化物的耐水性及低介電特性觀點來看，又特別適宜使用銦鹽、硼化合物或硼化合物與路易斯鹼之混合物，且較宜使用銦鹽或硼化合物與胺化合物之混合物。

【0202】銦鹽宜為下述式所示銦鹽：

【0203】[化學式54]



【0204】(式中，R⁴表示氫原子、鹵素或碳數1~12之

烷基； R^{5a} 及 R^{5b} 相同或互異，表示碳數1~12之烷基、苄基、鹵代苄基、甲苄基、二甲苄基、三甲苄基、甲氧苄基、氯苄基、二氯苄基、三氯苄基、硝苄基、二硝苄基、三硝苄基、萘基甲基(α -萘基甲基、 β -萘基甲基)、乙烯基苄基或桂皮基；

R^6 表示氫原子、鹵素、碳數1~12之烷基、羥基或-O- R^7 ； R^7 表示甲基、乙醯基、甲氧羰基、乙氧羰基、苯甲醯基、苯氧羰基、氯乙醯基、二氯乙醯基、三氯乙醯基或三氟乙醯基；

Z表示 PF_6 、 SbF_6 、鹵素原子(譬如F、Cl、Br)、 $(C_6F_5)_4B$ 、 $(C_2F_5)_2F_4P$ 、 $(C_2F_5)_3F_3P$ 或 $(C_2F_5)_4F_2P$ ；另，Z表示 $(C_6F_5)_4B$ 時的Z⁻表示肆五氟苯基硼酸鹽)。該式中之碳數1~12(1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11或12)之烷基以碳數1~8之烷基較佳，碳數1~6之烷基更佳。且可為直鏈或支鏈狀烷基。具體上，可舉如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、正戊基、新戊基、三級戊基、正己基、正庚基、2,2,4-三甲基戊基、正辛基、異辛基、正壬基、正癸基、正十二基等。

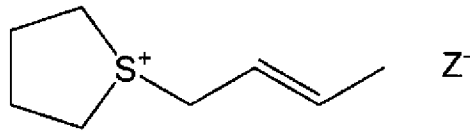
【0205】又譬如較宜為 R^4 表示氫原子或碳數1~4之烷基； R^{5a} 表示碳數1~4之烷基、苄基、鹵代苄基、甲苄基、二甲苄基、三甲苄基、甲氧苄基、氯苄基、二氯苄基、三氯苄基、硝苄基、二硝苄基、三硝苄基、 α -萘基甲基、 β -萘基甲基、乙烯基苄基或桂皮基； R^{5b} 表示碳數1~4之烷基、苄基或萘基甲基； R^6 表示氫原子、羥基或-O- R^7 ； R^7

表示甲基或乙醯基。

【0206】該式所示鎂鹽之市售物可舉如三新化學工業公司製SAN-AID SI-60、SI-60L、SI-80、SI-80L、SI-100、SI-100L等。

【0207】再進一步，鎂鹽亦能適當使用譬如下述式所示化合物：

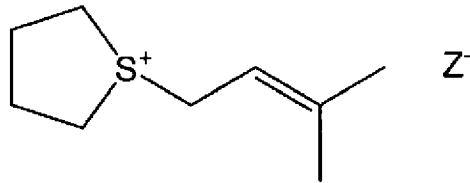
【0208】[化學式55]



【0209】(式中Z同前述)；

或

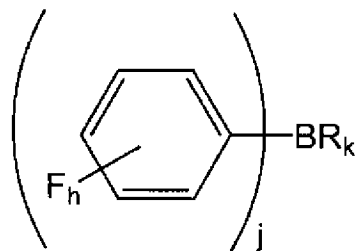
【0210】[化學式56]



【0211】(式中Z同前述)。

【0212】又，就硼化合物(亦含硼化合物與路易斯鹼之混合物的硼化合物)而言，下述式所示化合物為理想例示：

【0213】[化學式57]



【0214】(式中，R相同或互異，表示亦可具有取代基

之烴基； h 為1~5之整數，且相同或互異，表示與芳香環鍵結之氟原子數； j 為1以上之整數， k 為0以上之整數且滿足 $j+k=3$)。

【0215】在此的烴基宜為碳數1~20之烴基。碳數1~20之烴基只要整體上碳原子為1~20即無限定，宜為烷基、芳基、烯基。該烷基、芳基、烯基可為無取代之基，亦可為1或2個以上氫原子被其他有機基或鹵素原子取代之基。此時，其他有機基可舉如烷基(當R所示烴基為烷基時，取代後之烴基整體相當於無取代之烷基)、芳基、烯基、烷氧基、羥基等。

【0216】上述式中， h 為1、2、3、4或5，且相同或互異，表示與芳香環鍵結之氟原子數。芳香環之氟原子的鍵結位置並無特別限定。 h 宜為2~5，較宜為3~5，最宜為5。

【0217】又， j 為1以上之整數， k 為0以上之整數且滿足 $j+k=3$ 。即，上述路易斯酸係鍵結有氟原子之芳香環至少1個與硼原子鍵結者。 j 較宜為2以上，更宜為3，亦即鍵結有氟原子之芳香環有3個與硼原子鍵結的形態。

【0218】該硼化合物中，具體的硼化合物可舉如參(五氟苯基)硼烷(TPB)、雙(五氟苯基)苯基硼烷、五氟苯基-二苯基硼烷、參(4-氟苯基)硼烷等，其中又以TPB為宜。

【0219】硼化合物與路易斯鹼之混合物以硼化合物與胺化合物之混合物為宜，而該混合物譬如以參(五氟苯基)硼烷與哌啶等胺化合物之混合物為佳。另，譬如可適當使用WO2012/036164中記載之硼化合物及胺化合物混合

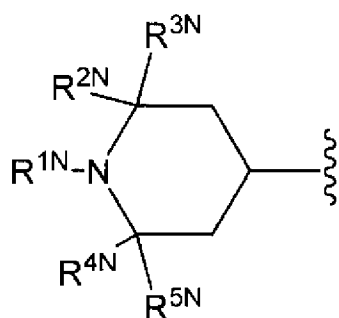
物。WO2012/036164之說明書及/或圖式記載之內容亦納入本說明書中做參照。

【0220】該混合物中所含硼化合物譬如可適當使用上述硼化合物，且以參(五氟苯基)硼烷尤佳。又，該混合物中所含胺化合物除了哌啶等以外，理想上可列舉WO2012/036164中記載之下列各項所載化合物。另，碳數1~6表示碳數1、2、3、4、5或6，碳數1~20表示碳數1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20，碳數3~10表示碳數3、4、5、6、7、8、9或10，碳數6~14表示碳數6、7、8、9、10、11、12、13或14。

【0221】項1n.

一種具有下述式所示哌啶結構之胺化合物。

【0222】[化學式58]

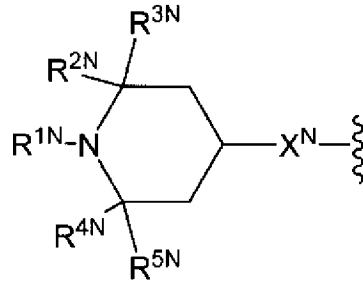


【0223】[式中，R^{1N}~R^{5N}相同或互異，表示氫原子或碳數1~6之烷基]。

項2n.

如項1n記載之胺化合物，其中上述胺化合物具有下述式所示哌啶結構。

【0224】[化學式59]

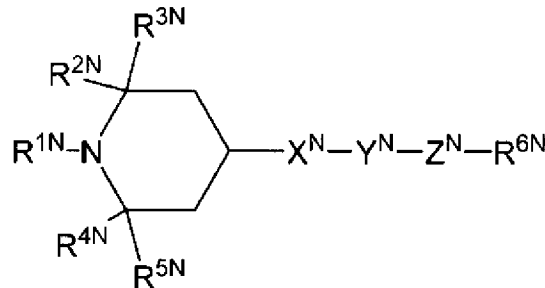


【0225】[式中， $R^{1N} \sim R^{5N}$ 與上述表示同義； X^N 則表示-O-基、-(C=O)-基、-NR^{7N}-基(R^{7N} 表示氫原子或碳數1~6之烷基)、-O(C=O)-基、-(C=O)O-基、-NH(C=O)-基或-(C=O)NH-基]。

項3n.

如項1n記載之胺化合物，其中上述胺化合物為下述式所示化合物。

【0226】[化學式60]



【0227】[式中，

$R^{1N} \sim R^{5N}$ 與上述表示同義；

X^N 及 Z^N 相同或互異，表示-O-基、-(C=O)-基、-NR^{7N}-基(R^{7N} 表示氫原子或碳數1~6之烷基)、-O(C=O)-基、-(C=O)O-基、-NH(C=O)-基或-(C=O)NH-基；

Y^N 表示亦可具有取代基之碳數1~20之伸烷基；

R^{6N} 表示氫原子、碳數1~6之烷基或上述哌啶結構；

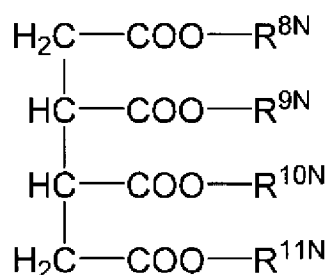
亦可具有碳數1~20之伸烷基的取代基表示選自於由鹵素原子、羥基、碳數3~10之環烷基、碳數1~6之烷氧基及亦可具有取代基之碳數6~14之芳基所構成群組中之1種以上；

亦可具有碳數6~14之芳基的取代基表示選自於由鹵素原子、羥基、碳數1~6之烷基及碳數1~6之烷氧基所構成群組中之1種以上]。

項4n.

如項1n記載之胺化合物，其中上述胺化合物為下述式所示化合物。

【0228】[化學式61]



【0229】[式中， $\text{R}^{8\text{N}} \sim \text{R}^{11\text{N}}$ 中至少1(即1、2、3或4)個表示上述哌啶結構，剩餘則表示碳數1~20之烷基]。

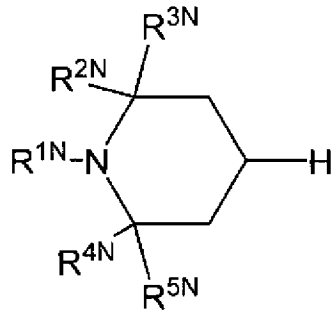
項5n.

如項1n記載之胺化合物，其中上述胺化合物為聚合物。

項6n.

如項1n記載之胺化合物，其中上述胺化合物為下述式所示化合物。

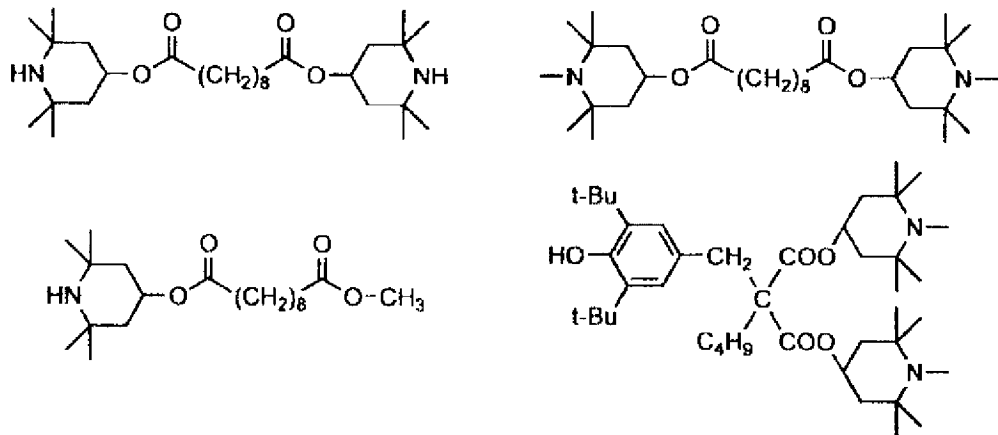
【0230】[化學式62]



【0231】 [式中，R^{1N}~R^{5N}與上述表示同義]。

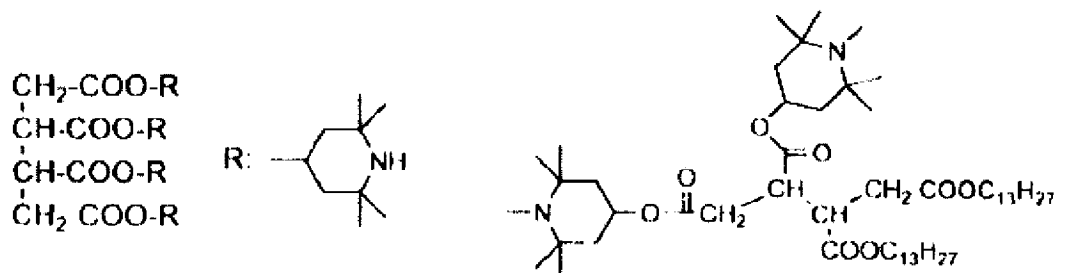
其中，胺化合物的理想具體例以結構式表示如下。譬如，上述項3n記載之胺化合物的理想例子可舉如下述化合物。

【0232】 [化學式63]



【0233】 又，上述項4n記載之胺化合物的理想例子可舉如下述化合物。

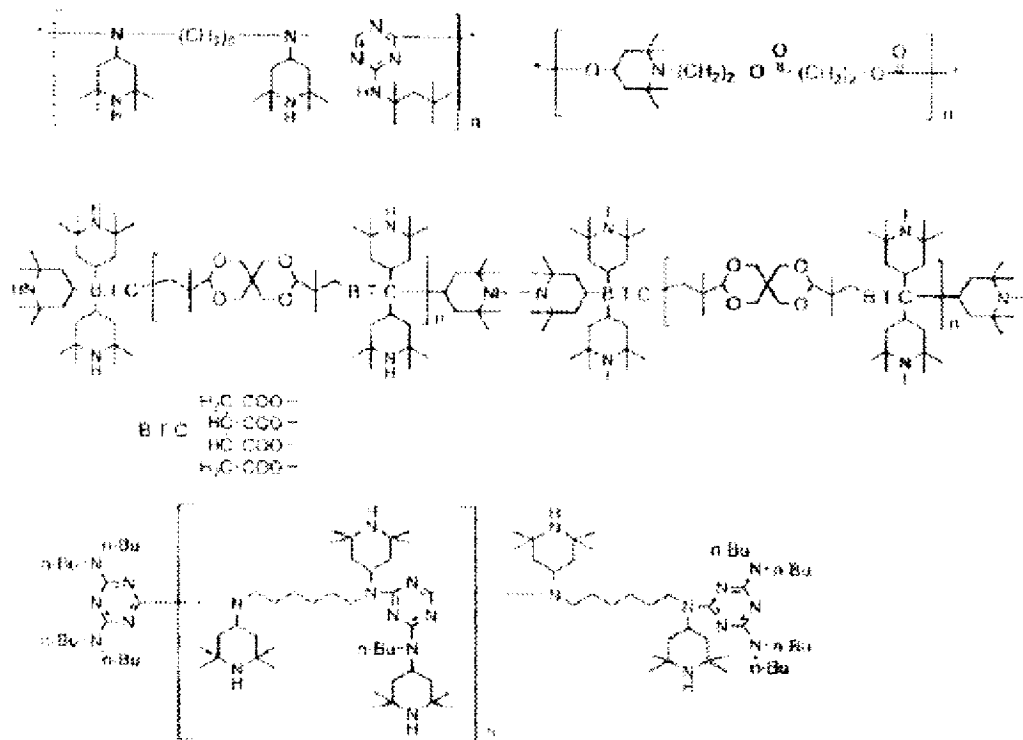
【0234】 [化學式64]



【0235】 又，上述項5n記載之胺化合物的理想例子可

舉如下述化合物。

【0236】 [化學式65]



【0237】 又，上述項6n記載之胺化合物的理想例子可

舉如下述化合物。

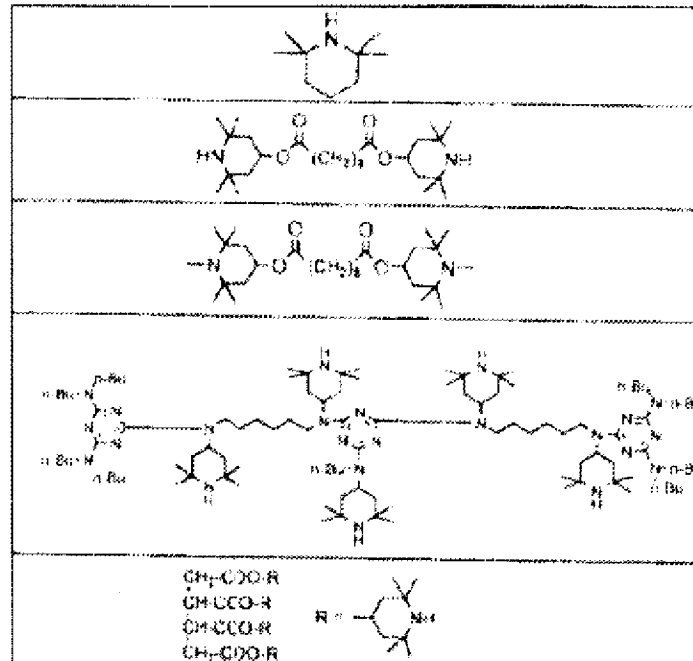
【0238】 [化學式66]



【0239】 該等中，特別理想的胺化合物又可舉如下表

1中記載之胺化合物。

【0240】 [表1]



【0241】 硼化合物與胺化合物之混合物亦可使用市售物。譬如，可使用日本觸媒公司製FX-TP-BC-PC系列。

【0242】 熱陽離子聚合引發劑的較具體理想例可舉如二苯基鎂六氟銻酸鹽、二苯基鎂六氟磷酸鹽、二苯基鎂四氟硼酸鹽、參(五氟苯基)硼烷(TPB)、雙(五氟苯基)苯基硼烷、五氟苯基-二苯基硼烷、參(4-氟苯基)硼烷、肆(五氟苯基)硼酸鹽、上述銻鹽、上述硼化合物與上述胺化合物之混合物等。

【0243】 本發明使用的熱陽離子聚合引發劑之摻混比率只要在可發揮本發明效果的範圍內，即無特別限制。譬如，相對於環氧樹脂100質量份，宜為0.01~50質量份，下限為0.05質量份以上較佳，0.1質量份以上更佳，又以0.5質量份以上更佳，1質量份以上尤佳。另，上限為30質量份以下較佳，10質量份以下更佳，5質量份以下又更佳。

【0244】本發明之環氧樹脂組成物亦可在不損害本發明效果之範圍內含有前述式(1)所示環氧樹脂以外的環氧樹脂。該環氧樹脂譬如可使用雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、苯酚酚醛型環氧樹脂、甲酚酚醛型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、溴化環氧樹脂、三聚異氰酸三環氧丙酯、加氫雙酚A型環氧樹脂、脂肪族系環氧樹脂、環氧丙基醚型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、二環型環氧樹脂、萘型環氧樹脂等。該等環氧樹脂可單獨使用亦可將2種以上組合使用。

【0245】摻混式(1)所示環氧樹脂以外的環氧樹脂時，式(1)所示環氧樹脂與式(1)所示環氧樹脂以外之環氧樹脂的摻混比率以質量比計譬如為100：0~20：80，且宜為100：0~30：70，較宜為100：0~40：60。

【0246】本發明之環氧樹脂組成物亦可在不損害本發明目的及效果的範圍內，視需求含有填料、硬化劑、硬化觸媒、熱可塑性樹脂、添加劑等。

【0247】前述填料可舉如二氧化矽(更具體來說如結晶性二氧化矽、熔融二氧化矽、球狀熔融二氧化矽等)、氧化鈦、氧化鋯、氧化鋅、氧化錫、氮化矽、碳化矽、氮化硼、碳酸鈣、矽酸鈣、鈦酸鉀、氮化鋁、氧化銮、氧化鋁、氧化銻、氧化銻、氧化鎂、氧化鐵、錫摻雜氧化銮(ITO)等無機化合物。又可舉如金、銀、銅、鋁、鎳、鐵、鋅、不鏽鋼等金屬。另可列舉蒙脫石、滑石、雲母、軟水鋁石、高嶺土、膨潤石、硬矽鈣石、蛭石、絹雲母等礦物。其他

填料可列舉碳黑、乙炔黑、科琴碳黑、奈米碳管等碳化化合物；氫氧化鋁、氫氧化鎂等金屬氫氧化物；玻璃珠、玻璃碎片、玻璃中空球體等各種玻璃等。又，填料可以粉體直接做使用或可使其分散於樹脂中。前述填料若考慮到在組成物及硬化物中所需的流動性、耐熱性、低熱膨脹性、機械特性、硬度、耐擦傷性及接著性等，可單獨使用或可多種混合使用。

【0248】 前述硬化劑可舉如胺系硬化劑、醯胺系硬化劑、酸酐系硬化劑、苯酚系硬化劑、硫醇系硬化劑、異氰酸酯系硬化劑、活性酯系硬化劑、氰酸酯系硬化劑等。硬化劑可單獨使用，或可視所需特性做區分應用，亦可將2種以上併用。

【0249】 胺系硬化劑可舉如伸乙二胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺、四伸乙五胺等鏈狀脂肪族胺；異佛酮二胺、苯二胺、雙(4-胺基環己基)甲烷、雙(胺基甲基)環己烷、二胺基二環己基甲烷等脂環式胺；間苯二胺、二胺基二苯甲烷、二乙基甲苯二胺、二胺基二乙基二苯甲烷等芳香族胺；二甲苄胺、三伸乙二胺、哌啶、2-(二甲胺基甲基)苯酚、2,4,6-參(二甲胺基甲基)苯酚、DBU(1,8-二氮雜二環(5,4,0)-十一烯-7)、DBN(1,5-二氮雜二環(4,3,0)-壬烯-5)等二級胺及三級胺等。

【0250】 醯胺系硬化劑可舉如二氰二胺及其衍生物、聚醯胺樹脂(聚胺基醯胺等)等。

【0251】 酸酐系硬化劑可舉如馬來酸酐、十二烯基琥

珀酸酐等脂肪族酸酐；酞酸酐、1,2,4-苯三甲酸酐、1,2,4,5-苯四甲酸酐等芳香族酸酐；甲基納迪克酸酐、四氫酞酸酐、甲基四氫酞酸酐、六氫酞酸酐、4-甲基六氫酞酸酐等脂環式酸酐等。

【0252】苯酚系硬化劑可舉如苯酚酚醛樹脂、甲酚酚醛樹脂、聯苯型酚醛樹脂、三苯甲烷型苯酚樹脂、萘酚酚醛樹脂、苯酚聯仲苯基樹脂、苯酚芳烷基樹脂、聯苯芳烷基型苯酚樹脂、改質聚仲苯醚樹脂、具有苯并呋啶環之化合物等。

【0253】硫醇系硬化劑可舉如三羥甲丙烷參(3-巰丙酸酯)、參-[(3-巰丙醯氧基)-乙基]-三聚異氰酸酯、新戊四醇肆(3-巰丙酸酯)、四乙二醇雙(3-巰丙酸酯)、新戊四醇肆(3-巰丁酸酯)、1,4-雙(3-巰丁醯氧基)丁烷、三羥甲丙烷參(3-巰丁酸酯)、三羥甲乙烷參(3-巰丁酸酯)、多硫化物聚合物等。

【0254】異氰酸酯系硬化劑可舉如六亞甲基二異氰酸酯、1,4-四亞甲基二異氰酸酯、2-甲基戊烷-1,5-二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、降莖烷二異氰酸酯等。

【0255】活性酯系硬化劑譬如為1分子中具有1個以上能與環氧樹脂進行反應之酯基的化合物，可舉如苯酚酯、苯硫酚酯、N-羥基胺酯及雜環羥基化合物酯等。

【0256】前述硬化觸媒可舉如咪唑化合物、二氰二胺、三級胺、磷系化合物、路易斯酸化合物等。硬化觸媒

可單獨使用，或可視所需特性做區分應用，亦可將2種以上併用。

【0257】前述熱可塑性樹脂可舉如聚烯烴樹脂、丙烯酸樹脂、苯氧樹脂、聚醯胺樹脂、聚酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚胺甲酸乙酯樹脂、聚芳酯樹脂、聚伸苯醚樹脂、聚縮醛樹脂及該等經酸改質之物等。從與本發明之環氧樹脂組成物的相溶性及耐熱性觀點來看，以聚烯烴樹脂、丙烯酸樹脂、苯氧樹脂、聚芳酯樹脂、聚伸苯醚樹脂及該等經酸改質之物為宜，該等中又以聚烯烴樹脂、酸改質聚烯烴樹脂更佳。熱可塑性樹脂可單獨使用或可將2種以上組合使用。

【0258】前述添加劑可舉如抗氧化劑、無機螢光體、滑劑、紫外線吸收劑、熱光穩定劑、抗靜電劑、聚合抑制劑、消泡劑、溶劑、抗老化劑、自由基抑制劑、接著性改良劑、阻燃劑、界面活性劑、保存穩定性改良劑、抗臭氧老化劑、增稠劑、可塑劑、放射線屏蔽劑、成核劑、耦合劑、導電性賦予劑、磷系過氧化物分解劑、顏料、金屬惰性化劑、物性調整劑等。

【0259】本發明之環氧樹脂組成物可將式(1)所示環氧樹脂及熱陽離子聚合引發劑混合來製造，並可進一步視需求混合其他成分。混合方法只要是可均勻混合之方法即無特別限定。本發明之環氧樹脂組成物亦可在不對本發明效果帶來不良影響之範圍內，添加溶劑(譬如甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、丙酮、環己酮、甲基環己烷、環己烷等)。

【0260】 使本發明之環氧樹脂組成物硬化，可製得硬化物(即該環氧樹脂組成物之硬化物)。硬化方法並無特別限定，譬如可將該組成物予以加熱硬化來實施。硬化溫度通常為室溫~250℃，硬化時間則依組成而異，通常設定幅度可廣及30分鐘至1週。

【0261】 另，本說明書中所謂的「含有」亦包含「本質上由其構成」及「由其構成」(The term "comprising" includes "consisting essentially of" and "consisting of.")。

實施例

【0262】 以下更具體說明本發明，惟本發明不受下述例限定。

【0263】 製造例1(製造環氧樹脂A)

於具備攪拌機、溫度計及冷卻器之200mL容量的四口燒瓶內，在氮氣環境下饋入烯丙基環氧丙基醚5.9g、六氟鉑酸六水合物之2wt%乙醇溶液0.05g、甲苯100g後，使液溫升溫至70℃。其後以15分鐘滴下1,4-雙(二甲基矽基)苯5.0g，接著在90℃下攪拌4小時。利用濃縮去除甲苯後，取得無色透明液體之1,4-雙[(2,3-環氧基丙基氧基丙基)二甲基矽基]苯(環氧樹脂A)10.3g(環氧當量211g/eq)。

【0264】 製造例2(製造環氧樹脂B)

於具備攪拌機、溫度計及冷卻器之200mL容量的四口燒瓶內，在氮氣環境下饋入1,2-環氧基-5-己烯5.0g、六氟鉑酸六水合物之2wt%乙醇溶液0.05g、甲苯100g後，使液

溫升溫至70°C。其後以15分鐘滴下1,4-雙(二甲基矽基)苯5.0g，接著在90°C下攪拌5小時。利用濃縮去除甲苯後，取得無色透明液體之1,4-雙[(2,3-環氧基丁基)二甲基矽基]苯(環氧樹脂B)9.5g(環氧當量195g/eq)。

【0265】製造例3(製造環氧樹脂C)

於具備攪拌機、溫度計及冷卻器之200mL容量的四口燒瓶內，在氮氣環境下饋入1,2-環氧基-4-乙烯基環己烷6.4g、六氯鉑酸六水合物之2wt%乙醇溶液0.05g、甲苯100g後，使液溫升溫至70°C。其後以15分鐘滴下1,4-雙(二甲基矽基)苯5.0g，接著在90°C下攪拌4小時。利用濃縮去除甲苯後，取得無色透明液體之1,4-雙{[2-(3,4-環氧基環己基)乙基]二甲基矽基}苯(環氧樹脂C)10.8g(環氧當量221g/eq)。

【0266】製造例4(製造環氧樹脂D)

於具備攪拌機、溫度計及冷卻器之200mL容量的四口燒瓶內，在氮氣環境下饋入1,2-環氧基-4-乙烯基環己烷4.3g、六氯鉑酸六水合物之2wt%乙醇溶液0.05g、甲苯250g後，使液溫升溫至70°C。其後以15分鐘滴下雙[(對二甲基矽基)苯基]醚5.0g，接著在90°C下攪拌6小時。利用濃縮去除甲苯後，取得無色透明液體之4,4'-雙{[2-(3,4-環氧基環己基)乙基]二甲基矽基}二苯基醚(環氧樹脂D)8.9g(環氧當量267g/eq)。

【0267】製造例5(製造環氧樹脂E)

於具備攪拌機、溫度計及冷卻器之200mL容量的四口

燒瓶內，在氮氣環境下饋入1,2-環氧基-4-乙烯基環己烷7.4g、六氯鉑酸六水合物之2wt%乙醇溶液0.05g、甲苯250g後，使液溫升溫至70°C。其後以15分鐘滴下1,3,5-參(二甲基矽基)苯5.0g，接著在90°C下攪拌6小時。利用濃縮去除甲苯後，取得無色透明液體之1,3,5-參{[2-(3,4-環氧基環己基)乙基]二甲基矽基}苯(環氧樹脂E)11.8g(環氧當量208g/eq)。

【0268】 實施例、比較例

以量杯秤出表2及表3中所載摻混量之各成分，利用磁攪拌器在室溫(25°C)下攪拌5分鐘，調製出環氧樹脂組成物。

【0269】 表2及表3中之各成分如下。另，表2及表3之各成分數值表示質量份。

【0270】 · 環氧樹脂F：三菱化學公司製Bis-A型環氧樹脂(Grade 828)(環氧當量189g/eq)

· 環氧樹脂G：DAICEL CO.製脂環式環氧樹脂(CELLOXIDE 2021P；一般名為3',4'-環氧環己基甲基3,4-環氧環己烷羧酸酯)(環氧當量137g/eq)

· 陽離子聚合引發劑A：三新化學工業公司製SAN-AID SI-60L

· 陽離子聚合引發劑B：日本觸媒公司製FX-TP-BC-PC-AD-57103

【0271】 試驗例1

(1)速硬化性

將實施例及比較例中所得環氧樹脂組成物在140℃烘箱中予以加熱，在30秒以內硬化者評估為◎，2分鐘以內硬化者評估為○，2分鐘以內未硬化者評估為×。結果顯示於表2及表3。

【0272】(2)相對於銅箔的90度剝離強度

將實施例及比較例中製得之環氧樹脂組成物塗佈於鋁板上，然後從其上疊合厚35 μ m的電解銅箔(古河電氣工業公司製)。分別在100℃下加熱1小時、120℃下加熱2小時、150℃下加熱2小時，使其硬化。硬化後以裁切刀置入寬1cm的切口，做成90度剝離強度試驗片。針對所得試驗片使用AGS-X(島津製作所公司製)，在試驗速度50mm/min之條件下實施90度剝離強度試驗。結果顯示於表2及表3。

【0273】(3)電特性(相對介電係數、介電損耗正切)

將實施例及比較例中製得之各環氧樹脂組成物倒入樹脂製模(厚2mm)中，在100℃下加熱1小時、120℃下加熱2小時、150℃下加熱2小時，使其硬化。接著將硬化物裁出寬20mm×長30mm×厚2mm之尺寸，做成介電係數測定用試驗片。

【0274】使用介電係數測定裝置(阻抗分析儀、Agilent公司製)，在25℃下測定所得試驗片的相對介電係數(1GHz)及介電損耗正切(1GHz)。另，介電係數測定裝置之校正係使用PTFE進行。結果顯示於表2及表3。

【0275】(4)耐水性(吸水試驗前後的彈性模數變化

率)

將實施例及比較例中製得之各環氧樹脂組成物倒入樹脂製模(厚2mm)中，在100°C下加熱1小時、120°C下加熱2小時、150°C下加熱2小時，使其硬化。接著將硬化物裁出寬20mm×長30mm×厚2mm之尺寸，做成耐水性評估用試驗片。將所得試驗片在室溫下浸漬於純水中一週，施行吸水處理。使用動態黏彈性測定裝置(RSG-G2、TA Instruments公司製)，將試驗片在拉伸模式且升溫速度10°C/min之下測定儲存彈性模數。

利用下式算出吸水前後的彈性模數變化率，95%以上耐水性評估為◎，90%以上且低於95%耐水性評估為○，低於90%則耐水性評估為×

$$\left(\frac{\text{吸水試驗後在}30^{\circ}\text{C之儲存彈性模數}}{\text{吸水前在}30^{\circ}\text{C下之儲存彈性模數}} \right) \times 100$$

結果顯示於表2及表3。

【0276】[表2]

		實施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
環氧樹脂	環氧樹脂 A	100			100				
	環氧樹脂 B		100			100			
	環氧樹脂 C			100			100		
	環氧樹脂 D							100	
	環氧樹脂 E								100
陽離子聚合 引發劑	陽離子聚合 引發劑 A	2	2	2				2	
	陽離子聚合 引發劑 B				2	2	2		2
速硬化性		○	○	◎	○	○	◎	◎	◎
銅箔剝離強度 (N/cm)		8	7	7	8	7	9	8	8
相對介電係數 (1GHz)		2.6	2.6	2.5	2.6	2.6	2.5	2.5	2.5
介電損耗正切 (1GHz)		0.004	0.003	0.003	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003
耐水性(吸水試驗前後的彈性 模數變化率)		○	○	◎	○	○	◎	◎	◎

【0277】[表3]

		比較例			
		1	2	4	5
環氧樹脂	環氧樹脂 F	100		100	
	環氧樹脂 G		100		100
陽離子聚合 引發劑	陽離子聚合引發劑 A	2	2		
	陽離子聚合引發劑 B			2	2
速硬化性		×	○	×	○
銅箔剝離強度 (N/cm)		7	7	7	6
相對介電係數 (1GHz)		2.8	2.9	2.8	3.0
介電損耗正切 (1GHz)		0.015	0.030	0.018	0.030
耐水性(吸水試驗前後的彈性 模數變化率)		○	×	○	×



201833214

【發明摘要】

【中文發明名稱】

環氧樹脂組成物

【中文】

本發明提供一種不僅具有速硬化性且硬化後具優異電特性及耐水性的環氧樹脂組成物。

具體而言，可提供一種含有具特定結構之環氧樹脂及熱陽離子聚合引發劑的環氧樹脂組成物。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

R^3 相同或互異，表示碳數1~18之烷基、碳數2~9之烯基、環烷基、芳基或芳烷基，且該等基可有部分碳原子被選自於由氧原子及氮原子所構成群組中之至少1種原子取代；

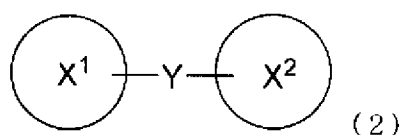
m表示0~6之整數；

n表示0~3之整數)；

惟， R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 中至少1個為式(3)所示基團，而且，構成用以形成X環之烴環且未鍵結 R^{Xa} 、 R^{Xb} 、 R^{Xc} 及 R^{Xd} 之碳原子所鍵結的氫原子亦可被低級烷基、低級烷氧基、低級烯基或鹵素原子取代)。

【第2項】 如請求項1之環氧樹脂組成物，其中前述具有連結有2個飽和烴環及/或不飽和烴環之結構之環為下述式(2)所示之環：

[化學式3]



(式中， X^1 環及 X^2 環相同或互異，表示飽和烴環或不飽和烴環，Y表示鍵結鍵、亦可被碳數1~4之烷基取代的碳數1~6之伸烷基、氧原子(-O-)、硫原子(-S-)、-SO-或-SO₂-)。

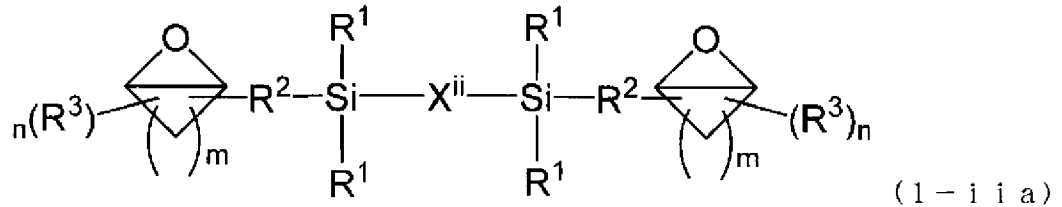
【第3項】 如請求項1或2之環氧樹脂組成物，其中前述飽和烴環為碳數4~8之飽和烴環，前述不飽和烴環為碳數4~8之不飽和烴環。

【第4項】 如請求項1之環氧樹脂組成物，其含有選

自於由下述環氧樹脂所構成群組中之至少1種環氧樹脂及熱陽離子聚合引發劑；

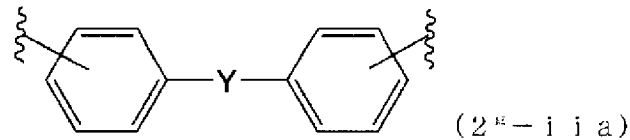
式(1-ii a)所示環氧樹脂：

[化學式4]



(式中， X^{ii} 表示從飽和烴環、不飽和烴環或具有縮合有2~6個飽和烴環及/或不飽和烴環之結構之環去除2個氫原子所得2價基或是下述式(2^g-ii a)所示2價基：

[化學式5]



(式中， Y 表示鍵結鍵、亦可被碳數1~4之烷基取代的碳數1~6之伸烷基、氧原子(-O-)、硫原子(-S-)、-SO-或-SO₂-)；

R^1 相同或互異，表示碳數1~18之烷基、碳數2~9之烯基、環烷基、芳基或芳烷基，且該等基可有部分碳原子被選自於由氧原子及氮原子所構成群組中之至少1種原子取代；

R^2 相同或互異，表示碳數1~18之伸烷基，且該基之除了直接鍵結矽原子之碳原子外的部分碳原子亦可被選自於由氧原子及氮原子所構成群組中之至少1種原子取代；

R^3 相同或互異，表示碳數1~18之烷基、碳數2~9之烯

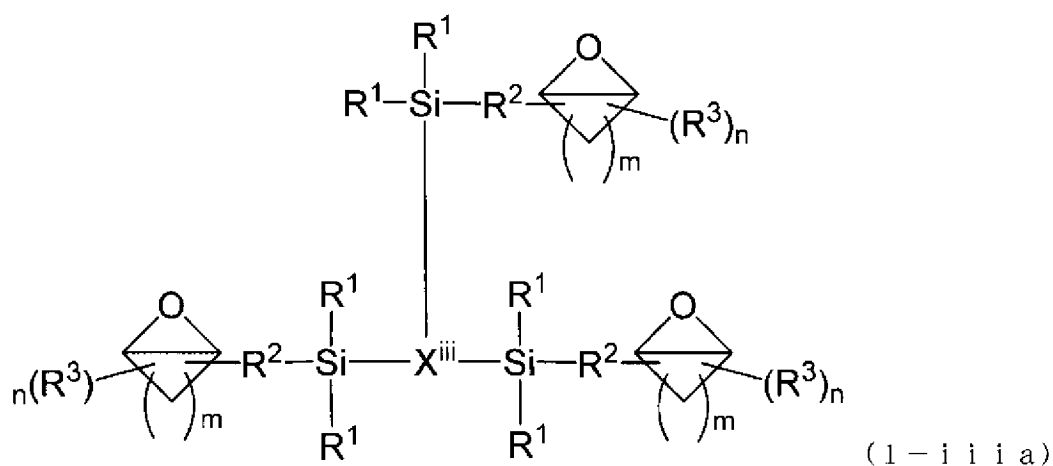
基、環烷基、芳基或芳烷基，且該等基可有部分碳原子被選自於由氧原子及氮原子所構成群組中之至少1種原子取代；

m表示0~6之整數；

n表示0~3之整數)；以及

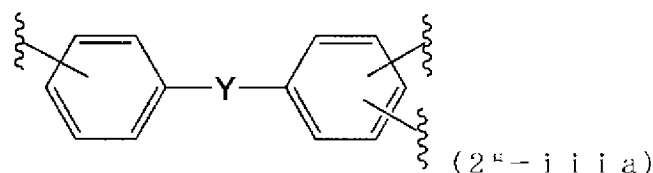
式(1-iii a)所示環氧樹脂：

[化學式6]



(式中，Xⁱⁱⁱ表示從飽和烴環、不飽和烴環或具有縮合有2~6個飽和烴環及/或不飽和烴環之結構之環去除3個氫原子所得3價基或下述式(2^g-iii a)所示3價基：

[化學式7]



(式中，Y同前述)；

並且，R¹、R²、R³、m及n同前述)。

【第5項】 如請求項1至4中任一項之環氧樹脂組成

物，其中熱陽離子聚合引發劑係選自於由銻鹽、硼化合物以及硼化合物與路易斯鹼之混合物所構成群組中之至少1種。

【第6項】 如請求項1至5中任一項之環氧樹脂組成物，其含有相對於環氧樹脂100質量份為0.01~50質量份的熱陽離子聚合引發劑。

【第7項】 一種硬化物，係如請求項1至6中任一項之環氧樹脂組成物的硬化物。

【第8項】 一種半導體密封體、液態密封材、灌封材、密封材、層間絕緣膜、接著層、覆蓋薄膜、電磁波屏蔽薄膜、印刷基板材料或複合材料，係使用如請求項1至6中任一項之環氧樹脂組成物或如請求項7之硬化物。