



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I680995 B

(45) 公告日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 01 日

(21) 申請案號：105108916

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 23 日

(51) Int. Cl. : C08G59/68 (2006.01)

(30) 優先權：2015/04/06 日本

2015-077980

(71) 申請人：日商日清紡化學股份有限公司 (日本) NISSHINBO CHEMICAL INC. (JP)
日本

(72) 發明人：高橋郁夫 TAKAHASHI, IKUO (JP)；伊藤貴彥 ITOH, TAKAHIKO (JP)；中島真一 NAKASHIMA, SHINICHI (JP)；佐佐木雄大 SASAKI, TAKAHIRO (JP)

(74) 代理人：丁國隆；黃政誠

審查人員：王宗偉

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 27 頁

(54) 名稱

環氧樹脂組成物

(57) 摘要

本發明提供一種環氧樹脂組成物，其係藉由使用具有更高潛在性之硬化促進劑，而不會使樹脂硬化物之特性降低，可使貯存安定性提高且操作性亦為優異。

本發明之環氧樹脂組成物，其係含有環氧樹脂、硬化劑、硬化促進劑，該硬化促進劑係碳二亞胺化合物與咪唑系化合物的反應生成物，相對於該環氧樹脂 100 質量份而摻合有 0.1~5 質量份之該硬化促進劑。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

環氧樹脂組成物

【技術領域】

【0001】本發明係有關一種適用於半導體密封劑及電子基板積層材料等之環氧樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】環氧樹脂係機械強度、耐熱性、耐藥性、接著性及電絕緣性等優異，且具有硬化收縮少等之特性。因而被利用在半導體密封材料、電子基板用積層材料、絕緣粉體塗料、接著劑及碳纖複合材料等各式各樣的用途中。

【0003】在如此用途中使用的環氧樹脂，使之硬化時，係使用硬化劑，而且，爲了使硬化反應順利地進行以縮短加工時間，亦有合併使用硬化促進劑之情形。硬化促進劑不僅提高環氧樹脂之加工速度，亦可實現改善樹脂之硬度及強度等各物性之作用。一般的硬化促進劑係 2-乙基-4-甲基咪唑等之咪唑系化合物、二氮雜雙環十一碳烯等之三級胺、三苯磷等之磷等。

【0004】該等硬化促進劑係藉由加熱而發揮硬化促進作用。然而，例如在室溫下使用液狀之環氧樹脂時，添加有硬化劑及硬化促進劑之環氧樹脂即使在室溫~50℃左右之搬運/貯存溫度下，硬化反應亦逐漸地進行，樹脂組成物在不到一天的時間，初期黏度即增加到 10 倍以

上。而且，在固體狀之環氧樹脂中將硬化劑及硬化促進劑熔融混合時，在室溫~50℃左右之搬運/貯存時會直接硬化，亦有成形加工變難之情形。

如此，包含硬化促進劑之環氧樹脂組成物係有操作性差，且貯存安定性亦差之情形。

【0005】對此，作為改善貯存安定性之硬化促進劑係使用：以上述咪唑系化合物等為芯而作成微膠囊者(例如參照專利文獻 1、2)、上述三級胺作為鹽而難溶者以及 2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑或 2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑等之為使高熔點化而導入取代基的咪唑系化合物(例如參照專利文獻 3)等。該等係反應性受到抑制，在既定條件下發揮硬化促進作用之所謂的高潛在性型態的硬化促進劑。

先前技術文獻

專利文獻

【0006】

● 專利文獻 1 日本特開 2012-52051 號公報

專利文獻 2 日本特開 2011-208098 號公報

專利文獻 3 日本特開平 5-239187 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】然而，即使為如上述之高潛在性型態的硬化促進劑，無法說是已充分改善環氧樹脂組成物的操作性，貯存安定性尚嫌不足。

因此，硬化促進劑不僅反應性優異，也要求：特別是在室溫下為液狀的環氧樹脂，即使是在室溫 $\sim 50^{\circ}\text{C}$ 下，1天以上不改變黏性而可貯存，而且，即使在 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ 左右亦可保持3小時以上之流動性，操作性要優良。

【0008】本發明係為了解決上述課題而完成者，其目的係為了提供一種環氧樹脂組成物，其係藉由使用具有更高潛在性之硬化促進劑，而不會使樹脂硬化物之特性降低，可使貯存安定性提高且操作性亦為優異者。

[用以解決課題之手段]

【0009】本發明係藉由使用由碳二亞胺基阻斷咪唑系化合物之胺基的硬化促進劑而謀求改善環氧樹脂組成物之貯存安定性者。

【0010】亦即，本發明係提供下述之[1]至[4]。

[1]一種環氧樹脂組成物，其係含有環氧樹脂、硬化劑、硬化促進劑，該硬化促進劑係碳二亞胺化合物與咪唑系化合物的反應生成物，相對於該環氧樹脂100質量份而摻合有 $0.1\sim 5$ 質量份之該硬化促進劑。

[2]如上述[1]之環氧樹脂組成物，其中該碳二亞胺化合物為芳香族碳二亞胺。

[3]如上述[1]或[2]之環氧樹脂組成物，其中該咪唑系化合物為選自咪唑、2-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羥甲基咪唑及2-苯基-4-甲基-5-羥甲基咪唑中的至少1種。

[4]如上述[1]~[3]中任一項之環氧樹脂組成物，其中該硬化劑含有包含苯酚樹脂、酸酐系化合物、及胺系化合物的群組中之至少1種的化合物。

[發明之效果]

【0011】依據本發明，藉由使用具有更高潛在性之硬化促進劑，則不會使樹脂硬化物之特性降低，可提高環氧樹脂組成物之貯存安定性。

而且，依據本發明之環氧樹脂組成物，在加工使用時，操作性亦提高。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0012】本發明之環氧樹脂組成物係含有環氧樹脂、硬化劑、硬化促進劑者。然後，上述硬化促進劑係碳二亞胺化合物與咪唑系化合物的反應生成物。

本發明之硬化促進劑係藉由將咪唑系化合物之咪唑環內二級胺基以碳二亞胺化合物阻斷，由咪唑系化合物抑制環氧樹脂的硬化促進作用，謀求貯存安定性之改善。然後，在硬化反應時，藉由加熱，使作為阻斷劑的碳二亞胺化合物解離而顯現出咪唑系化合物的硬化促進作用。

因此，本發明之環氧樹脂組成物係一種單液型環氧樹脂，加工使用前之貯存安定性優異，加工使用時經加熱而謀求促進硬化反應。

【0013】 [環氧樹脂]

本發明之環氧樹脂並無特別限定，可使用習知的環氧樹脂，可列舉例如：雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、縮水甘油酯型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、雜環式環氧樹脂及液狀橡膠改性環氧樹脂等。該等可單獨 1 種，亦可合併使用 2 種以上。該等之環氧樹脂係可因應用途目的而適當地選擇，惟以雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、酚酚醛清漆型環氧樹脂及甲酚酚醛清漆型環氧樹脂為適用。

【0014】 [硬化劑]

硬化劑係可使用作為環氧樹脂之硬化劑的習知物，並無特別限定。可列舉例如：苯酚樹脂、酸酐系化合物、胺系化合物等。該等之中，由提高貯存安定性之觀點來看，以苯酚樹脂為適用。苯酚樹脂並無特別限定，可列舉例如：雙酚 A 型苯酚樹脂、雙酚 F 型苯酚樹脂、酚醛清漆型苯酚樹脂及甲酚型苯酚樹脂等。該等可單獨 1 種，亦可合併使用 2 種以上。

而且，包含聚碳二亞胺之硬化劑，具體而言，基於提高貯存安定性之觀點，則藉由吡啶等之芳香族雜環式化合物(咪啶除外)所改性之聚碳二亞胺等係可適當地使用。

由提高貯存安定性及進行充分的硬化反應之觀點來看，硬化劑之摻合量係以相對於環氧樹脂中之環氧基的硬化反應性官能基為 0.5~2 當量者為佳，以 0.8~1.3 當量者更佳。

上述硬化劑為苯酚樹脂時，其摻含量一般相對於環氧樹脂 100 質量份，以 30~100 質量份為佳，以 40~70 質量份更佳。

【0015】[硬化促進劑]

本發明中使用之硬化促進劑係碳二亞胺化合物與咪唑系化合物的反應生成物。

(碳二亞胺化合物)

● 碳二亞胺化合物係包含碳二亞胺基(-N=C=N-)之化合物。碳二亞胺化合物例如可作為二異氰酸酯的縮合物而得到。

上述二異氰酸酯中係有芳香族二異氰酸酯、脂肪族二異氰酸酯、脂環族二異氰酸酯及雜環二異氰酸酯。具體上係可列舉如：1,5-二異氰酸伸萘酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、4,4'-二苯基二甲基甲烷二異氰酸酯、1,3-二異氰酸伸苯酯、1,4-二異氰酸伸苯酯、2,4-二異氰酸甲苯酯、2,6-二異氰酸甲苯酯、六亞甲基二異氰酸酯、環己烷-1,4-二異氰酸酯、伸苯二甲基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、甲基環己烷二異氰酸酯、四甲基二甲苯二異氰酸酯、2,5-雙(異氰酸基甲基)二環[2.2.1]庚烷及 2,6-雙(異氰酸基甲基)二環[2.2.1]庚烷等。該等化合物可單獨 1 種，亦可合併使用 2 種以上。該等之中，由耐熱性及取得容易性、貯存安定性的提高之觀點來看，係以二苯基甲烷二異氰酸酯及二異氰酸甲苯酯等之芳香族二異氰酸酯為佳。

亦即，碳二亞胺化合物係以由包含上述芳香族二異氰酸酯之原料所合成的芳香族碳二亞胺為佳。

而且，由操作容易性、取得容易性及溶解性等之觀點來看，碳二亞胺化合物係以聚碳二亞胺為佳。上述聚碳二亞胺係以由包含上述芳香族二異氰酸酯之原料所合成的芳香族聚碳二亞胺為佳。更且，上述聚碳二亞胺可為上述芳香族聚碳二亞胺與聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇及聚丁二烯二醇等的共聚物。

【0016】(碳二亞胺化合物之製造)

碳二亞胺化合物係可用將上述二異氰酸酯作為原料的各種方法製造。例如，經由伴隨二異氰酸酯的脫二氧化碳之縮合反應以製造異氰酸酯封端的聚碳二亞胺之方法(美國專利第 2941956 號說明書、日本特公昭 47-33279 號公報、J. Org. Chem. 28, 2069-2075(1963)、Chemical Review 1981. Vol.81. No.4. p.619-621 等)等。

【0017】上述二異氰酸酯之縮合反應係以在碳二亞胺化觸媒之存在下進行者為佳。碳二亞胺化觸媒之例係可列舉如：1-苯基-2-磷雜環戊烯(phospholene)-1-氧化物、3-甲基-1-苯基-2-磷雜環戊烯-1-氧化物、1-乙基-2-磷雜環戊烯-1-氧化物、3-甲基-2-磷雜環戊烯-1-氧化物及該等之3-磷雜環戊烯異構物等之磷雜環戊烯氧化物等。該等之中，由反應性之觀點來看，係以3-甲基-1-苯基-2-磷雜環戊烯-1-氧化物為佳。碳二亞胺化觸媒之使用量，相對於碳二亞胺化所使用之二異氰酸酯 100 質量份，一般為 0.1~1.0 質量份。

【0018】二異氰酸酯之縮合反應可在無溶劑下或溶劑中進行。溶劑係可列舉如：四氫呋喃、1,3-二噁烷及二氧雜環戊烷等之脂環式醚；苯、甲苯、二甲苯及乙基苯等之芳香族烴；氯苯、二氯苯、三氯苯、四氯乙烯(perchloroethylene)、三氯乙烷及二氯乙烷等之鹵化烴；乙酸乙酯及乙酸丁酯等之酯系溶劑；以及甲基乙基酮、甲基異丁基酮及環己酮等之酮系溶劑。該等可單獨 1 種，亦可合併使用 2 種以上。該等之中，以四氫呋喃及環己酮為佳。

在溶劑中進行反應時，二異氰酸酯之濃度，由反應時間及產率之觀點來看，係以 5~55 質量%為佳，以 5~40 質量%更佳。

【0019】二異氰酸酯之縮合反應的反應溫度並無特別限定，惟以 40~200℃為佳，以 50~130℃更佳。在溶劑中進行反應時，以在 40℃~溶劑沸點之範圍內的溫度為佳。而且，反應時間係以 1~30 小時為佳，以 5 至 25 小時更佳。

【0020】二異氰酸酯係藉由將異氰酸酯末端，使與和異氰酸酯基具有反應性之單官能的化合物反應而密封，可調整聚合度。如此之化合物係可列舉如：環己基異氰酸酯、苯基異氰酸酯、甲苯基異氰酸酯及異丙基苯基異氰酸酯等之單異氰酸酯；甲醇、異丙醇、苯酚及聚乙二醇單甲基醚等之醇；丁基胺、二乙基胺及環己基胺等之胺；丙酸及苯甲酸等之羧酸等。

碳二亞胺化合物為聚碳二亞胺時，聚合度以 2~12 為佳，以 2~9 更佳。

【0021】(咪唑系化合物)

咪唑系化合物係可使用包含具有二級胺基之咪唑環者。具體上係可列舉如：咪唑、2-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羥甲基咪唑及2-苯基-4-甲基-5-羥基咪唑等。該等可單獨 1 種，亦可合併使用 2 種以上。該等之中，以 2-甲基咪唑及 2-苯基咪唑為適用，由提高貯存安定性之觀點來看，以 2-苯基咪唑為更佳。

【0022】(硬化促進劑之製造)

本發明之硬化促進劑係藉由與碳二亞胺化合物反應而阻斷咪唑系化合物之咪唑環內的二級胺基所得之生成物。

該反應係以相對於咪唑系化合物之咪唑環內的二級胺基為 1 理論當量的碳二亞胺基反應之方式添加碳二亞胺化合物者為佳。實際上考慮到反應性時，使碳二亞胺化合物所反應之官能基的當量比咪唑系化合物者更多之方式而添加者為佳。碳二亞胺化合物亦可用作環氧樹脂之硬化劑，惟相對於環氧樹脂之添加量較少時，不必擔心在短時間內硬化，不會影響貯存安定性。

因此，相對於咪唑系化合物之碳二亞胺化合物的添加量，係以碳二亞胺基對咪唑環內之二級胺基成為 1~2 當量之方式者為佳，以 1~1.2 當量更佳。

上述硬化促進劑係可藉由使既定量之碳二亞胺化合物與咪唑系化合物以溶液狀態在 10~80℃ 下接觸混合而輕易地進行合成。該合成反應可在無溶劑下或溶劑中進行。溶劑係可列舉如：四氫呋喃、1,3-二噁烷及二氧雜環戊烷等之脂環式醚；苯、甲苯、二甲苯及乙基苯等之芳香族烴；氯苯、二氯苯、三氯苯、四氯乙烯、三氯乙烷及二氯乙烷等之鹵化烴；乙酸乙酯及乙酸丁酯等之酯系溶劑；以及甲基乙基酮、甲基異丁基酮及環己酮等之酮系溶劑。該等可單獨 1 種，亦可合併使用 2 種以上。該等之中，以四氫呋喃、甲苯及環己酮為佳。

【0023】上述硬化促進劑之摻含量，相對於環氧樹脂 100 質量份為 0.1~5 質量份，以 1~5 質量份為佳。

上述摻含量未達 0.1 質量份時，無法得到充分的硬化促進作用。而且，上述摻含量超出 5 質量份時，難以謀求環氧樹脂組成物之貯存安定性的提高。

【0024】[環氧樹脂組成物]

本發明之環氧樹脂組成物係摻合有如上述之環氧樹脂、硬化劑與既定量之硬化促進劑者。上述環氧樹脂組成物可依所需，在無損本發明之效果的範圍內，進一步適當地含有顏料、填充劑、調平劑、界面活性劑、分散劑、塑化劑、紫外線吸收劑及抗氧化劑等。

【0025】本發明之環氧樹脂組成物可硬化、成形為膜狀或塊狀等各種形態，可得到各種用途之材料及構件之加工品。具體而言，可利用在半導體密封材、電子基板用積層材料、絕緣粉末塗料、接著劑及碳纖複合材料等之各種用途。

環氧樹脂組成物之硬化、成形可藉由習知方法進行，硬化時經加熱即可迅速地得到樹脂硬化物。由硬化促進劑之作用效果、環氧樹脂之耐熱性及硬化劑之反應性等之觀點來看，加熱溫度係以 120~200℃ 為佳，以 150~180℃ 更佳。

[實施例]

【0026】以下，以實施例詳細說明本發明，惟本發明並不限於此。

● 【0027】 [碳二亞胺化合物之合成]
(cb1 之合成)

在裝有回流管與攪拌器的反應容器中，加入 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(以下標示為 MDI)75g(0.3mol)、異氰酸苯酯 14.3g(0.12mol)、作為溶劑之四氫呋喃 133g 以及作為碳二亞胺化觸媒之 3-甲基-1-苯基-2-磷雜環戊烯-1-氧化物 0.75g(0.00039mol)，使在 70℃ 下反應 3 小時。

● 透過紅外吸收(IR)光譜測定，確認波長 2200~2300 cm^{-1} 的異氰酸酯基之吸收的消失，並確認經波長 2150 cm^{-1} 附近的碳二亞胺基之吸收波峰，得到碳二亞胺化合物 cb1(聚合度=6)溶液。

【0028】 (cb2 之合成)

在裝有回流管與攪拌器的反應容器中，加入二異氰酸甲苯酯(2,4-二異氰酸甲苯酯：2,6-二異氰酸甲苯酯=80：20 之混合物；以下標示為 TDI)52.2g(0.3mol)、異氰酸苯酯 14.3 g(0.12mol)、作為溶劑之四氫呋喃 99.8g 以及作為碳二亞胺化觸媒之 3-甲基-1-苯基-2-磷雜環戊

烯-1-氧化物 0.75g(0.00039mol)，使在 70℃ 下反應 4 小時。

透過紅外吸收 (IR) 光譜測定，確認波長 2200 ~ 2300 cm^{-1} 的異氰酸酯基之吸收的消失，並確認經波長 2150 cm^{-1} 附近的碳二亞胺基之吸收波峰，得到碳二亞胺化合物 cb2(聚合度=6)溶液。

【0029】(硬化促進劑之合成)

以下之合成所使用之咪唑系化合物均為四國化成股份有限公司製造。2PHZ-PW 及 2P4MHZ-PW 係所謂的高潛在性型態。

【0030】(硬化促進劑 2PZ-cb1 之合成)

在 2-苯基咪唑 (2PZ) 中，使相對於 2PZ 之咪唑環內的二級胺基 1 當量之碳二亞胺基成爲 1 當量之方式直接以溶液形式添加混合上述所合成之碳二亞胺化合物 cb1，使在 40℃ 下反應 24 小時。

透過紅外吸收 (IR) 光譜測定，確認經波長 2150 cm^{-1} 附近的碳二亞胺基之吸收波峰幾乎消失，並確認波長 1660 cm^{-1} 附近的類似胍基 ($\text{H}_2\text{N}-(\text{C}=\text{NH})-\text{NH}-$) 的吸收波峰，得到碳二亞胺化合物 cb1 與 2PZ 之反應生成物的硬化促進劑 2PZ-cb1。

【0031】(硬化促進劑 [2MZ-H]-cb1 之合成)

除了使用 2-甲基咪唑 (2MZ-H) 取代 2-苯基咪唑 (2PZ) 以外，進行與上述 2PZ-cb1 之相同合成，得到碳二亞胺化合物 cb1 與 2MZ-H 之反應生成物的硬化促進劑 [2MZ-H]-cb1。

【0032】(硬化促進劑 C11Z-cb1 之合成)

除了使用 2-十一烷基咪唑(C11Z)取代 2-苯基咪唑(2PZ)以外，進行與上述 2PZ-cb1 之相同合成，得到碳二亞胺化合物 cb1 與 C11Z 之反應生成物的硬化促進劑 C11Z-cb1。

【0033】(硬化促進劑 C17Z-cb1 之合成)

除了使用 2-十七烷基咪唑(C17Z)取代 2-苯基咪唑(2PZ)以外，進行與上述 2PZ-cb1 之相同合成，得到碳二亞胺化合物 cb1 與 C17Z 之反應生成物的硬化促進劑 C17Z-cb1。

【0034】(硬化促進劑 2E4MZ-cb1 之合成)

除了使用 2-乙基-4-甲基咪唑(2E4MZ)取代 2-苯基咪唑(2PZ)以外，進行與上述 2PZ-cb1 之相同合成，得到碳二亞胺化合物 cb1 與 2E4MZ 之反應生成物的硬化促進劑 2E4MZ-cb1。

【0035】(硬化促進劑 2P4MZ-cb1 之合成)

除了使用 2-苯基-4-甲基咪唑(2P4MZ)取代 2-苯基咪唑(2PZ)以外，進行與上述 2PZ-cb1 之相同合成，得到碳二亞胺化合物 cb1 與 2P4MZ 之反應生成物的硬化促進劑 2P4MZ-cb1。

【0036】(硬化促進劑 [2PHZ-PW]-cb1 之合成)

除了使用 2-苯基-4,5-二羥甲基咪唑(2PHZ-PW)取代 2-苯基咪唑(2PZ)以外，進行與上述 2PZ-cb1 之相同合成，得到碳二亞胺化合物 cb1 與 2PHZ-PW 之反應生成物的硬化促進劑 [2PHZ-PW]-cb1。

【0037】(硬化促進劑 [2P4MHZ-PW]-cb1 之合成)

除了使用 2-苯基-4-甲基-5-羥甲基咪唑 (2P4MHZ-PW) 取代 2-苯基咪唑 (2PZ) 以外，進行與上述 2PZ-cb1 之相同合成，得到碳二亞胺化合物 cb1 與 2P4MHZ-PW 之反應生成物的硬化促進劑 [2P4MHZ-PW]-cb1。

【0038】(硬化促進劑 2PZ-cb2 之合成)

除了使用聚碳二亞胺 cb2 取代碳二亞胺化合物 cb1 以外，進行與上述 2PZ-cb1 之相同合成，得到碳二亞胺化合物 cb2 與 2PZ 之反應生成物的硬化促進劑 2PZ-cb2。

【0039】(硬化促進劑 2PZ-MDI 之合成)

在裝有回流管與攪拌器的反應容器中，在 2PZ 中，使相對於 2PZ 之咪唑環內的二級胺基 1 當量之異氰酸酯基成爲 1 當量之方式添加混合 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯 (MDI)，使用四氫呋喃作爲溶劑，在 30°C 下反應 24 小時，得到 MDI 與 2PZ 之反應生成物的硬化促進劑 2PZ-MDI。

【0040】(硬化促進劑 2MZ-MDI 之合成)

在裝有回流管與攪拌器的反應容器中，在 2MZ 中，使相對於 2MZ 之咪唑環內的二級胺基 1 當量之異氰酸酯基成爲 1 當量之方式添加混合 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯 (MDI)，使用四氫呋喃作爲溶劑，在 30°C 下反應 24 小時，得到 MDI 與 2MZ 之反應生成物的硬化促進劑 2MZ-MDI。

【0041】[環氧樹脂組成物之調製(1)]

(實施例 1)

在鋁盤中，放入環氧樹脂(jER828；三菱化學股份有限公司製造)100 質量份、作為硬化劑之苯酚樹脂(BRG556；昭和電工股份有限公司製造)54.2 質量份，在 130℃ 之熱盤上以氟樹脂製棒混合攪拌 1 分鐘。在此，使咪唑系化合物成分之含量成為 1 質量份之方式添加上述所合成之硬化促進劑 2PZ-cb1，在 50℃ 之熱盤上以氟樹脂製棒混合攪拌 5 分鐘，調製環氧樹脂組成物。

【0042】(實施例 2~9)

使用表 1 所示之各硬化促進劑，除此之外，進行與實施例 1 之相同操作，調製環氧樹脂組成物。

【0043】(比較例 1~8)

除了僅使用上述硬化促進劑之合成中使用的咪唑系化合物之外，進行與實施例 1 之相同操作，調製環氧樹脂組成物。

【0044】(比較例 9)

除了將硬化促進劑變更為微膠囊型高潛在性型態硬化促進劑 Novacure HX3721(Asahi Kasei E-Materials 股份有限公司製造)之外，進行與實施例 1 之相同操作，調製環氧樹脂組成物。

【0045】(比較例 10)

除了將硬化促進劑變更為二氮雜雙環十一碳烯(DBU)鹽型之高潛在性型態硬化促進劑 U-CAT SA810(San-Apro 股份有限公司製造)之外，進行與實施例 1 之相同操作，調製環氧樹脂組成物。

【0046】 (比較例 11)

除了將硬化促進劑變更爲 DBU 鹽型之高潛在性型態硬化促進劑 U-CAT SA506(San-Apro 股份有限公司製造)之外，進行與實施例 1 之相同操作，調製環氧樹脂組成物。

【0047】 [評定試驗]

對於各實施例及比較例中所得之環氧樹脂組成物，由下述所示之試驗方法，進行貯存安定性、操作性及樹脂硬化物之特性變化的評定。

(貯存安定性)

將放有環氧樹脂組成物之鋁盤靜置在 50℃ 之乾燥機內，每隔 12 小時從乾燥機中取出，測定直到樹脂組成物的黏性消失(以拇指按壓樹脂組成物之表面，在剝離時不會感受到阻力)爲止之時間。

(操作性)

將放有環氧樹脂組成物之鋁盤靜置在 100℃ 之乾燥機內，每隔 30 分鐘從乾燥機中取出，測定鋁盤傾斜 45° 時，直到樹脂組成物的流動性喪失爲止之時間。

(樹脂硬化物之特性變化)

將調製後立即在 50℃ 下貯存 3 天及立即在 100℃ 下貯存 5 小時之各個環氧樹脂組成物在 170℃ 之乾燥機內靜置 1 小時，得到樹脂硬化物。將所得樹脂硬化物之玻璃轉移溫度使用動態黏彈性測定裝置測定。

【0048】 上述實施例及比較例之評價結果彙整並呈示於表 1。

【0049】表 1

		硬化促進劑	含量 (質量份)	貯存安定性	操作性	玻璃轉移溫度(°C)		
				50°C (天)	100°C (小時)	調製後立即	50°C 3天	100°C 5小時
實施例	1	2PZ-cbl	1	>7	>5	170	170	168
	2	[2MZ-H]-cbl	1	>7	>5	168	168	167
	3	C11Z-cbl	1	>7	>5	167	168	167
	4	C17Z-cbl	1	>7	>5	165	167	167
	5	2E4MZ-cbl	1	>7	>5	169	168	167
	6	2P4MZ-cbl	1	>7	>5	165	167	166
	7	[2PHZ-PW]-cbl	1	>7	>5	165	167	165
	8	[2P4MHZ-PW]-cbl	1	>7	>5	170	168	167
	9	2PZ-cb2	1	>7	>5	170	167	168
比較例	1	2PZ	1	1	1	170	163	160
	2	2MZ-H	1	1	0.5	165	165	166
	3	C11Z	1	1	0.5	167	166	167
	4	C17Z	1	1	0.5	166	166	167
	5	2E4MZ	1	1	0.5	168	168	167
	6	2P4MZ	1	1	0.5	165	168	166
	7	2P4MHZ-PW	1	2.5	1	160	161	159
	8	2PHZ-PW	1	2.5	1.5	160	159	158
	9	Novacure HX3721	1	5	1	162	163	160
	10	U-CAT SA810	1	1.5	1	155	150	150
	11	U-CAT SA506	1	5	>5	—	—	—

【0050】從表 1 所示的評價結果可以看出，環氧樹脂之硬化促進劑為碳二亞胺化合物與咪唑系化合物之反應生成物的實施例 1~9 係在 50°C、7 天以上均無喪失黏性，觀察到維持著貯存安定性。而且，觀察到即使在 100°C 且 5 小時以上亦維持著流動性。而且，即使在 50°C 貯存 3 天後，及 100°C 經過 5 小時後使之硬化，亦無樹脂硬化物之特性(玻璃轉移溫度)的降低。

相對於此，僅使用咪唑系化合物作為硬化促進劑之比較例 1~6 係在 50°C 的貯存安定性僅為 1 天以下，在 100°C 之操作性僅能維持 1 小時以下，而且，即便是使用作為高潛在性型態硬化促進劑之咪唑系化合物的比較例 7~10，貯存安定性及操作性均不及實施例。

另外，使用高潛在性型態硬化促進劑 U-CAT SA506 之比較例 11 係貯存安定性及操作性之評定均佳，然在 170°C 下 1 小時內並未硬化。

【0051】 [環氧樹脂組成物之調製(2)]

(比較例 12)

除了將硬化促進劑變更爲 2PZ-MDI 之外，進行與實施例 1 之相同操作，調製環氧樹脂組成物。

【0052】 (比較例 13)

● 除了將硬化促進劑變更爲 2MZ-MDI 之外，進行與實施例 1 之相同操作，調製環氧樹脂組成物。

【0053】 (比較例 14)

將環氧樹脂 (jER828；三菱化學股份有限公司製造)100 質量份、與在作爲硬化劑之苯酚樹脂 (BRG556；昭和電工股份有限公司製造)54.2 質量份中添加有硬化促進劑 2PZ 1 質量份、碳二亞胺化合物 1.4 質量份，在室溫 (25°C) 下混合攪拌，調製環氧樹脂組成物。

● **【0054】 (比較例 15)**

將環氧樹脂 (jER828；三菱化學股份有限公司製造)100 質量份、與在作爲硬化劑之苯酚樹脂 (BRG556；昭和電工股份有限公司製造)54.2 質量份中添加有硬化促進劑 2MZ 1 質量份、碳二亞胺化合物 1.4 質量份，在室溫 (25°C) 下混合攪拌，調製環氧樹脂組成物。

【0055】對於比較例 12~15，進行與上述相同的評定試驗。將該等結果彙整並呈示於表 2。

【0056】表 2

		硬化促進劑	含量 (質量份)	貯存安定性	操作性	玻璃轉移溫度(°C)		
				50°C (天)	100°C (小時)	調製後立即	50°C 3天	100°C 5小時
比較例	12	2PZ-MDI	1	2.5	1.5	158	158	157
	13	2MZ-MDI	1	2.5	1	160	160	157
	14	2PZ,cb1 混合物	1	1	1	170	168	170
	15	2MZ,cb1 混合物	1	1	0.5	166	167	168

【0057】從表 2 所示的評價結果可以看出，硬化促進劑為咪唑系化合物與異氰酸酯化合物之反應物的比較例 12 與 13、不使咪唑系化合物與碳二亞胺化合物反應而添加的比較例 14 與 15，均為貯存安定性及操作性低劣者。

【0058】[環氧樹脂組成物之調製(3)]

(實施例 10~18、比較例 16~21)

除了使用表 3 所示之硬化促進劑，並將咪唑系化合物成分之含量分別變更為表 1 所示之量以外，進行與實施例 1 之相同操作，調製環氧樹脂組成物。

【0059】對於實施例 10~18、比較例 16~21，進行與上述相同的評定試驗。將該等結果彙整並呈示於表 3。

【0060】表 3

		硬化促進劑	含量 (質量份)	貯存安定性		玻璃轉移溫度(°C)		
				50°C (日)	100°C (小時)	調製後立即	50°C 3天	100°C 5小時
實施例	10	2PZ-cbl	0.5	>7	>5	170	170	169
	11	[2MZ-H]-cbl	0.5	>7	>5	168	169	167
	12	[2PHZ-PW]-cbl	0.5	>7	>5	165	166	166
	13	2PZ-cbl	0.1	>7	>5	160	160	160
	14	[2MZ-H]-cbl	0.1	>7	>5	158	159	160
	15	[2PHZ-PW]-cbl	0.1	>7	>5	143	142	142
	16	2PZ-cbl	5	>7	>5	170	169	168
	17	[2MZ-H]-cbl	5	>7	>5	168	168	167
	18	[2PHZ-PW]-cbl	5	>7	>5	168	168	169
比較例	16	2PZ-cbl	0.01	>7	>5	—	—	—
	17	[2MZ-H]-cbl	0.01	>7	>5	—	—	—
	18	[2PHZ-PW]-cbl	0.01	>7	>5	—	—	—
	19	2PZ-cbl	7	2.5	1	170	168	169
	20	[2MZ-H]-cbl	7	2.5	1	168	165	167
	21	[2PHZ-PW]-cbl	7	2.5	2	168	168	168

【0061】從表 3 所示的評價結果可以看出，硬化促進劑之添加量，相對於環氧樹脂 100 質量份之咪唑系化合物成分之含量為 0.1、0.5 或 5 質量份之實施例 10~18 係貯存安定性及操作性均為良好，沒有觀察到樹脂硬化物之特性(玻璃轉移溫度)的降低。

相對於此，咪唑系化合物成分之含量為 0.01 質量份的比較例 16~18 係貯存安定性及操作性均佳，然在 170°C 下 1 小時內並未硬化。而且，咪唑系化合物成分之含量為 7 質量份的比較例 19~21 係貯存安定性及操作性均為低劣者。

【0062】為了確認在上述實施例中使用的硬化促進劑之作用的潛在性，進行對於在環氧樹脂組成物中僅添加

硬化促進劑時之貯存安定性的評定。以下，呈示作為參考例及參考比較例。

【0063】 [環氧樹脂組成物之調製(4)]

(參考例 1)

在塑膠容器中，以使咪唑系化合物成分之含量成為 1 質量份之方式，添加環氧樹脂(jER828；三菱化學股份有限公司製造)100 質量份與上述所合成之硬化促進劑 2PZ-cb1，以行星攪拌脫泡裝置(MAZERUSTAR KK-400W；倉敷紡績股份有限公司製造)混合 10 分鐘，調製環氧樹脂組成物。

【0064】 (參考例 2~9)

除了使用表 4 所示之各硬化促進劑之外，進行與參考例 1 之相同操作，調製環氧樹脂組成物。

【0065】 (參考比較例 1~8)

除了僅使用上述硬化促進劑之合成中所使用的咪唑系化合物之外，進行與參考例 1 之相同操作，調製環氧樹脂組成物。

【0066】 (參考比較例 9)

除了將硬化促進劑變更為微膠囊型高潛在性型態硬化促進劑 Novacure HX3721(Asahi Kasei E-Materials 股份有限公司製造)之外，進行與參考例 1 之相同操作，調製環氧樹脂組成物。

【0067】 (參考比較例 10)

除了將硬化促進劑變更為二氮雜雙環十一碳烯(DBU)鹽型之高潛在性型態硬化促進劑 U-CAT

SA810(San-Apro 股份有限公司製造)之外，進行與參考例 1 之相同操作，調製環氧樹脂組成物。

【0068】 [評定試驗]

對於各參考例及參考比較例中所得之環氧樹脂組成物，由以下所示之試驗方法進行貯存安定性的評定。

(貯存安定性)

依各環氧樹脂組成物之玻璃轉移溫度的變化，評定貯存安定性。溫度變化愈小，可說是貯存安定性愈佳。

將環氧樹脂組成物在設定為 40℃之恆溫裝置中保存 21 天。針對環氧樹脂組成物在 3、7、14 及 21 天後進行採樣，測定玻璃轉移溫度。測定裝置係使用差示掃描型熱量計(DSC)(Seiko Instruments 股份有限公司製造)。在鋁盤中秤取約 20mg 之試料，以升溫速度 10℃/分鐘由 -50℃升溫至 150℃，得到 DSC 曲線。所得 DSC 曲線中，從基線的延長線與隨著玻璃轉移之吸熱曲線的接線之交點，求得玻璃轉移溫度。

另外，參考比較例中，玻璃轉移溫度之變化大時，在中途停止測定。

【0069】 將上述參考例及參考比較例之評定結果彙整並呈示於表 4。

【0070】表 4

	硬化促進劑	含量 (質量份)	玻璃轉移溫度(°C)					
			0天	3天	7天	14天	21天	
參考例	1	2PZ-cbl	1	-20.1	-20.8	-20.4	-20.4	-20.1
	2	[2MZ-H]-cbl	1	-20.9	-20.4	-20.9	-20.9	-20.9
	3	C11Z-cbl	1	-20.4	-20.4	-20.4	-20.4	-20.1
	4	C17Z-cbl	1	-20.5	-20.5	-20	-20.7	-20.4
	5	2E4MZ-cbl	1	-20.4	-20.4	-20.6	-20.6	-20.2
	6	2P4MZ-cbl	1	-20	-20.3	-20.1	-20	-20.4
	7	[2PHZ-PW]-cbl	1	-20.1	-20.4	-20	-20.4	-20.9
	8	[2P4MHZ-PW]-cbl	1	-20.1	-20.9	-20.1	-20.1	-20.1
	9	2PZ-cb2	1	-20.5	-20.4	-20.4	-20.9	-20.4
參考比較例	1	2PZ	1	-20.5	10	—	—	—
	2	2MZ-H	1	-20.1	47.5	—	—	—
	3	C11Z	1	-19.9	15.3	—	—	—
	4	C17Z	1	-20.5	20.4	—	—	—
	5	2E4MZ	1	-20.8	34.6	40.2	55.6	—
	6	2P4MZ	1	-20.4	10	—	—	—
	7	2P4MHZ-PW	1	-20.8	-20.5	-10.4	0	5
	8	2PHZ-PW	1	-20.2	-20.4	-15	-4.4	-2.8
	9	Novacure HX3721	1	-20.9	-20.2	-11	-6.1	4.2
	10	U-CAT SA810	1	-20.3	12	—	—	—

【0071】從表 4 所示的評價結果可以看出，在環氧樹脂組成物中添加有作為硬化促進劑之碳二亞胺化合物與咪唑系化合物之反應生成物的參考例 1~9 在 40°C、21 天中均沒有觀察到玻璃轉移溫度的變化，確認維持著貯存安定性。

相對於此，僅添加作為硬化促進劑之咪唑系化合物的參考比較例 1~8，以及添加有高潛在性型態硬化促進劑之參考比較例 9 及 10，在 21 天內均可見到玻璃轉移溫度的上升，環氧樹脂組成物之貯存安定性均不及實施例。

另外，認為參考比較例 1~10 中使用的硬化促進劑係在環氧樹脂中緩緩地溶解，透過活性部位與環氧基的接觸，進行環氧樹脂的硬化，玻璃轉移溫度上升。

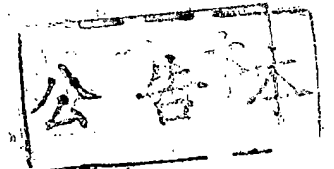
據上，參考例 1~9 中使用的硬化促進劑可說是具有
更高潛在性的硬化促進劑。

【符號說明】

無。

I680995

發明摘要



※ 申請案號：105108916

※ 申請日：105.3.23

※IPC 分類：C08G 59/68 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

環氧樹脂組成物

【中文】

本發明提供一種環氧樹脂組成物，其係藉由使用具有更高潛在性之硬化促進劑，而不會使樹脂硬化物之特性降低，可使貯存安定性提高且操作性亦為優異。

本發明之環氧樹脂組成物，其係含有環氧樹脂、硬化劑、硬化促進劑，該硬化促進劑係碳二亞胺化合物與咪唑系化合物的反應生成物，相對於該環氧樹脂 100 質量份而摻合有 0.1~5 質量份之該硬化促進劑。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

申請專利範圍

1. 一種環氧樹脂組成物，其係含有環氧樹脂、硬化劑、硬化促進劑，
該硬化促進劑係碳二亞胺化合物與咪唑系化合物的反應生成物，相對於該環氧樹脂 100 質量份而摻合有 0.1~5 質量份之該硬化促進劑。
2. 如請求項 1 之環氧樹脂組成物，其中該碳二亞胺化合物為芳香族碳二亞胺化合物。
3. 如請求項 1 或 2 之環氧樹脂組成物，其中該咪唑系化合物為選自咪唑、2-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羥甲基咪唑及 2-苯基-4-甲基-5-羥甲基咪唑中的至少 1 種。
4. 如請求項 1 或 2 之環氧樹脂組成物，其中該硬化劑含有包含苯酚樹脂、酸酐系化合物、及胺系化合物的群組中之至少 1 種的化合物。
5. 如請求項 3 之環氧樹脂組成物，其中該硬化劑含有包含苯酚樹脂、酸酐系化合物、及胺系化合物的群組中之至少 1 種的化合物。