



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118302470 A

(43) 申请公布日 2024.07.05

(21) 申请号 202280074584.X

(22) 申请日 2022.12.26

(30) 优先权数据

2021-213746 2021.12.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.05.09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/047933 2022.12.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/127800 JA 2023.07.06

(71) 申请人 旭化成株式会社

地址 日本

(72) 发明人 冈本凌辅 上村直弥 鬼塚贤三

(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.

C08G 59/40 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

H01L 23/31 (2006.01)

C08K 5/101 (2006.01)

C08K 5/15 (2006.01)

C09J 163/00 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08K 3/013 (2006.01)

权利要求书2页 说明书37页

(54) 发明名称

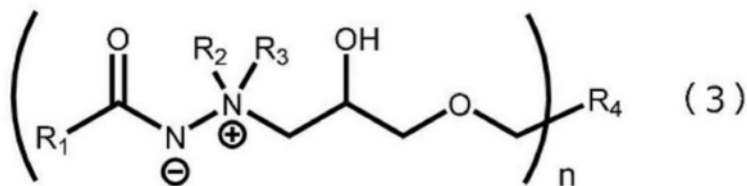
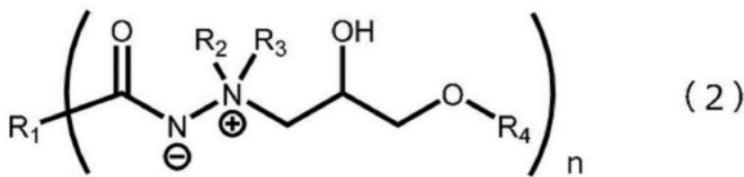
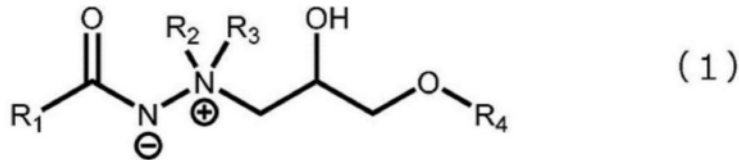
环氧树脂组合物、固化物、密封材料和粘接剂

(57) 摘要

一种环氧树脂组合物,其含有(A)环氧树脂和(B)具有杂原子的固化剂,前述(B)具有杂原子的固化剂的分子量 $\alpha$ 为 $200 \leq \alpha \leq 1200$ ,前述分子量 $\alpha$ 与前述(B)具有杂原子的固化剂的结构中的杂原子数 $\beta$ 之比 $\alpha/\beta$ 的值为 $30 \leq \alpha/\beta \leq 95$ 。

1. 一种环氧树脂组合物,其含有(A)环氧树脂和(B)具有杂原子的固化剂,所述(B)具有杂原子的固化剂的分子量 $\alpha$ 为 $200 \leq \alpha \leq 1200$ ,所述分子量 $\alpha$ 与所述(B)具有杂原子的固化剂的结构中的杂原子数 $\beta$ 之比 $\alpha/\beta$ 为 $30 \leq \alpha/\beta \leq 95$ 。

2. 根据权利要求1所述的环氧树脂组合物,其中,所述(B)具有杂原子的固化剂包含下述式(1)、式(2)或式(3)所示的胺酰亚胺化合物,



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为1~15的1价或n价的有机基团; $R_2$ 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为1~30的1价或n价的有机基团; $n$ 表示1~3的整数。

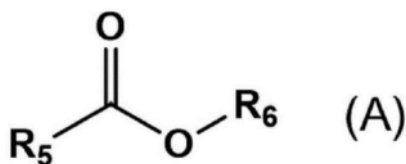
3. 根据权利要求2所述的环氧树脂组合物,其中,所述式(2)或所述式(3)中的所述 $n$ 为2或3。

4. 根据权利要求1所述的环氧树脂组合物,其还包含(C)无机填充剂。

5. 根据权利要求4所述的环氧树脂组合物,其中,所述(C)无机填充剂的含量相对于所述环氧树脂组合物整体超过5质量%且为98质量%以下。

6. 根据权利要求1所述的环氧树脂组合物,其还包含(D)稳定化剂。

7. 根据权利要求6所述的环氧树脂组合物,其中,所述(D)稳定化剂包含下述式(A)或(B)所示的化合物,



式(A)中, $R_5$ 和 $R_6$ 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

子数为1~15的1价或n价的有机基团;n表示2~3的整数,



式(B)中, $R_7$ 表示任选具有羟基、羰基、酯键或醚键且碳原子数为1~15的1价或n价的有机基团;n表示2~3的整数。

8. 根据权利要求6所述的环氧树脂组合物,其中,所述(D)稳定化剂的含量相对于所述(A)环氧树脂100质量份为1质量份以上且30质量份以下。

9. 一种固化物,其为权利要求1~8中任一项所述的环氧树脂组合物的固化物。

10. 一种密封材料,其包含权利要求9所述的固化物。

11. 根据权利要求10所述的密封材料,其为半导体用密封材料。

12. 一种粘接剂,其包含权利要求1~8中任一项所述的环氧树脂组合物。

## 环氧树脂组合物、固化物、密封材料和粘接剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及环氧树脂组合物、固化物、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被利用于涂料、电气电子用绝缘材料、粘接剂等广泛用途。

[0003] 下述专利文献1公开了在半导体封装体中使用的树脂。当前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加以混合的所谓双组分环氧树脂组合物。

[0004] 双组分环氧树脂组合物能够在室温下固化,但另一方面,需要将环氧树脂与固化剂分别保管,根据需要在对两者进行计量、混合后再行使用,因此,保管、处理繁杂。在此基础上具有如下问题:因可使用时间受限而无法预先大量混合,配混频率变多,无法避免效率降低。

[0005] 为了解决这种双组分环氧树脂组合物的问题,至今为止提出了几种单组分环氧树脂组合物。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。专利文献2公开了使用液态芳香族胺类而得到的环氧树脂组合物。

[0006] 另外,最近对于电子设备机器的要求发展到小型化、高功能化、轻量化、高功能化、多功能化等多个方面,例如,在半导体的芯片安装技术中,也要求通过电极焊盘与焊盘间距的小间距化来实现进一步的微细化、小型化、高密度化。进而,在芯片与基板的间隙中,具有底部填充剂来作为对凸块连接部与芯片的电路面加以保护的粘接剂,但随着小间距化,寻求渗透至更狭窄的间隙中且显示出良好粘接性的底部填充剂。

[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2019-172738号公报

### 发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 如上那样,对构成单组分环氧树脂组合物的潜在性固化剂要求同时实现与环氧树脂混合后的良好固化性和保存稳定性,进而,也要求在电子构件的窄间隙部位、碳纤维、玻璃纤维等密集纤维之间的良好的渗透性和粘接性。

[0013] 专利文献1公开了使用芳香族胺化合物作为固化剂的树脂组合物,但具有如下问题:所使用的固化剂为固态,认为其难以向窄间隙中渗透。

[0014] 专利文献2公开了使用液态芳香族胺化合物作为固化剂的环氧树脂组合物,但具有如下问题:为了提高固化剂的保存稳定性和粘接性而需要加入添加剂,保管、处理性繁杂。

[0015] 因而,在本发明中,考虑到上述情况,其目的在于,提供具有良好粘接性的环氧树

脂组合物、以及前述环氧树脂组合物的固化物、密封材料和粘接剂。

[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现:包含特定固化剂且将固化剂的分子量和结构中的杂原子数设为特定范围内的环氧树脂组合物能够解决上述课题,从而完成了本发明。

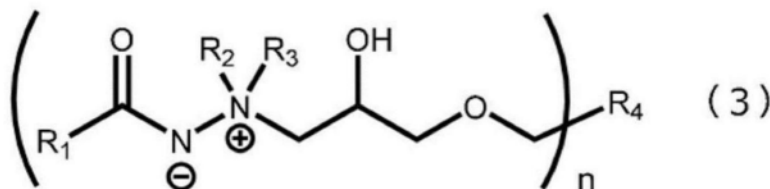
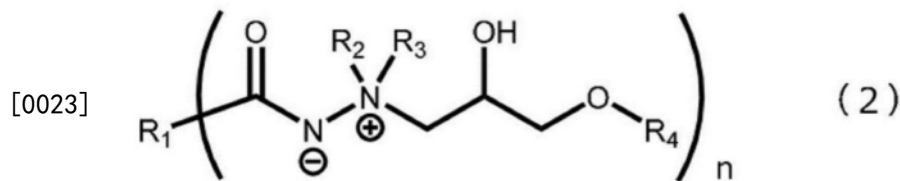
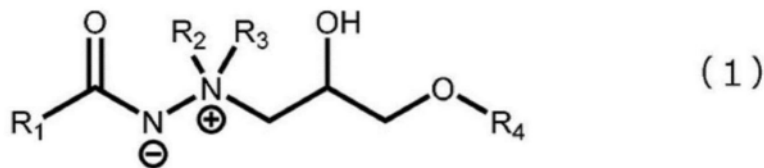
[0018] 即,本发明如下所示。

[0019] (1)一种环氧树脂组合物,其含有(A)环氧树脂和(B)具有杂原子的固化剂,

[0020] 前述(B)具有杂原子的固化剂的分子量 $\alpha$ 为 $200 \leq \alpha \leq 1200$ ,

[0021] 前述分子量 $\alpha$ 与前述(B)具有杂原子的固化剂的结构中的杂原子数 $\beta$ 之比 $\alpha/\beta$ 为 $30 \leq \alpha/\beta \leq 95$ 。

[0022] (2)根据前述(1)所述的环氧树脂组合物,其中,前述(B)具有杂原子的固化剂包含下述式(1)、式(2)或式(3)所示的胺酰亚胺化合物。



[0024] (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为1~15的1价或n价的有机基团; $R_2$ 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的碳原子数1~30的1价或n价的有机基团; $n$ 表示1~3的整数。)

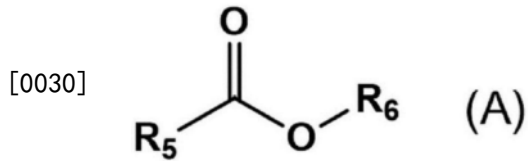
[0025] (3)根据前述(2)所述的环氧树脂组合物,其中,前述式(2)或前述式(3)中的前述 $n$ 为2或3。

[0026] (4)根据前述(1)~(3)中任一项所述的环氧树脂组合物,其还包含(C)无机填充剂。

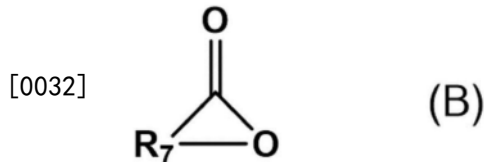
[0027] (5)根据前述(4)所述的环氧树脂组合物,其中,前述(C)无机填充剂的含量相对于前述环氧树脂组合物整体超过5质量%且为98质量%以下。

[0028] (6)根据前述(1)~(5)中任一项所述的环氧树脂组合物,其还包含(D)稳定化剂。

[0029] (7)根据前述(6)所述的环氧树脂组合物,其中,前述(D)稳定化剂包含下述式(A)或(B)所示的化合物。



[0031] (式(A)中, $R_5$ 和 $R_6$ 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为1~15的1价或n价的有机基团;n表示2~3的整数。)



[0033] (式(B)中, $R_7$ 表示任选具有羟基、羰基、酯键或醚键且碳原子数为1~15的1价或n价的有机基团;n表示2~3的整数。)

[0034] (8)根据前述(6)或(7)所述的环氧树脂组合物,其中,前述(D)稳定化剂的含量相对于前述(A)环氧树脂100质量份为1质量份以上且30质量份以下。

[0035] (9)一种固化物,其为前述(1)~(8)中任一项所述的环氧树脂组合物的固化物。

[0036] (10)一种密封材料,其包含前述(9)所述的固化物。

[0037] (11)根据前述(10)所述的密封材料,其为半导体用密封材料。

[0038] (12)一种粘接剂,其包含前述(1)~(8)中任一项所述的环氧树脂组合物。

[0039] 发明的效果

[0040] 根据本发明,可提供具有良好粘接性的环氧树脂组合物、以及前述环氧树脂组合物的固化物、密封材料和粘接剂。

## 具体实施方式

[0041] 以下,针对用于实施本发明的方式(以下称为“本实施方式”)进行详细说明。需要说明的是,本实施方式是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进行各种变形来实施。

[0042] (环氧树脂组合物)

[0043] 本实施方式的环氧树脂组合物含有(A)环氧树脂和(B)具有杂原子的固化剂(以下有时记作(B)固化剂),前述(B)具有杂原子的固化剂的分子量 $\alpha$ (以下有时简称为“分子量 $\alpha$ ”)为 $200 \leq \alpha \leq 1200$ ,前述分子量 $\alpha$ 与前述(B)具有杂原子的固化剂的结构中的杂原子数 $\beta$ (以下有时简称为“杂原子数 $\beta$ ”)之比 $\alpha/\beta$ 为 $30 \leq \alpha/\beta \leq 95$ 。

[0044] 本实施方式的环氧树脂组合物因具备上述构成而粘接性优异。其原因可如下那样地考虑,但原因不限于于它们。

[0045] 即可以认为:通过使(B)具有杂原子的固化剂的分子量 $\alpha$ 为200以上,从而在固化时的交联长度变长,能够得到强韧的结构,因此能够抑制固化物的聚集破坏,粘接性提高。另一方面,可以认为:通过使(B)具有杂原子的固化剂的分子量 $\alpha$ 为1200以下,从而前述(B)固

化剂的分散性变得优异,能够充分分散于(A)环氧树脂,发挥出充分的固化性,因此其结果,能够获得充分的粘接力。

[0046] 另外,可以认为:通过使前述分子量 $\alpha$ 与前述(B)固化剂的结构中的杂原子数 $\beta$ 之比 $\alpha/\beta$ 的值为95以下,从而前述(B)具有杂原子的固化剂中的极性官能团数变多,本实施方式环氧树脂组合物与被粘物借助分子间键而牢固粘接。另一方面,可以认为:若前述分子量 $\alpha$ 与前述(B)具有杂原子的固化剂的结构中的杂原子数 $\beta$ 之比 $\alpha/\beta$ 为30以上,则前述(B)固化剂与(A)环氧树脂的相容性变高,能够使环氧树脂组合物充分固化,因此其结果,能够获得充分的粘接力。

[0047] 本实施方式的环氧树脂组合物中,前述(B)具有杂原子的固化剂的分子量 $\alpha$ 的下限值为200以上,优选为220以上,更优选为250以上。前述(B)具有杂原子的固化剂的分子量 $\alpha$ 的上限值为1200以下,优选为1100以下,更优选为1000以下,进一步优选为900。

[0048] 需要说明的是,(B)具有杂原子的固化剂的分子量 $\alpha$ 可利用质谱分析装置(ESI-MS)进行测定。

[0049] 本实施方式的环氧树脂组合物中,前述分子量 $\alpha$ 与前述(B)具有杂原子的固化剂的结构中的杂原子数 $\beta$ 之比 $\alpha/\beta$ 的值的下限值为30以上,优选为35以上,更优选为40以上。前述比 $\alpha/\beta$ 的值的上限值为95以下,优选为90以下,更优选为80以下。

[0050] 前述(B)具有杂原子的固化剂的结构中的杂原子数 $\beta$ 可利用质谱分析装置(ESI-MS)进行测定。

[0051] (B)具有杂原子的固化剂的结构中的杂原子数 $\beta$ 没有特别限定,从与(A)环氧树脂的相容性的观点出发,优选为5以上且25以下,更优选为5以上且20以下,进一步优选为5以上且15以下。

[0052] 在(B)具有杂原子的固化剂的制备工序中,通过利用化学反应来转换分子结构,从而能够将前述分子量 $\alpha$ 和前述比 $\alpha/\beta$ 的值控制至上述数值范围。

[0053] (A)环氧树脂

[0054] 本实施方式的环氧树脂组合物含有(A)环氧树脂。

[0055] 作为(A)环氧树脂,不限于以下物质,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。

[0056] 它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0057] 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。

[0058] 作为上述环氧树脂,没有特别限定,可以适合地使用例如双酚F型环氧树脂这一种、或者双酚F型环氧树脂与双酚A型环氧树脂的组合、双酚F型环氧树脂与萘型环氧树脂的组合等。

[0059] 本实施方式的环氧树脂组合物中,(A)环氧树脂的含量没有特别限定,相对于环氧树脂组合物的液态成分,优选为60质量%以上且95质量%以下,更优选为65质量%以上且90质量%以下,进一步优选为70质量%以上且85质量%以下。

[0060] 通过将(A)环氧树脂的含量设为上述范围,从而存在获得高粘接性的倾向。

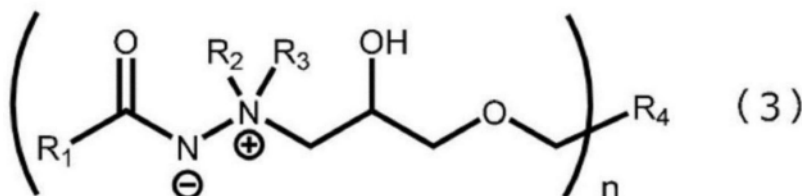
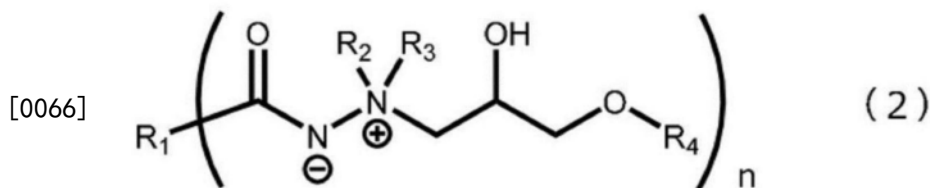
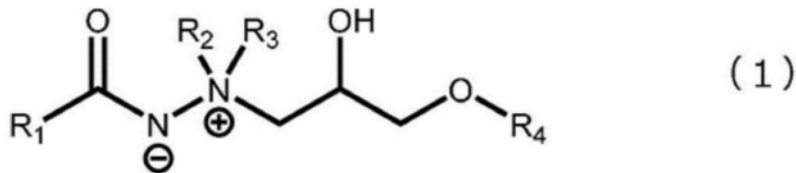
[0061] (B)具有杂原子的固化剂

[0062] 本实施方式的环氧树脂组合物包含(B)具有杂原子的固化剂。

[0063] (B)具有杂原子的固化剂是满足上述分子量 $\alpha$ 和比 $\alpha/\beta$ 的条件的固化剂。

[0064] (B)具有杂原子的固化剂只要具有杂原子就没有特别限定,优选为主链具有杂原子的固化剂。另外,前述主链具有杂原子的固化剂没有特别限定,从作为潜在性固化剂发挥功能的观点出发,优选为主链具有氮原子、氧原子的固化剂,更优选为主链具有N-N键的固化剂。作为(B)具有杂原子的固化剂,从作为潜在性固化剂发挥功能的观点出发,可适合地使用例如以下的脲酰亚胺化合物。

[0065] 从本实施方式的环氧树脂组合物的渗透性优异、具有优异的固化性和保存稳定性的观点出发,(B)具有杂原子的固化剂优选含有下述式(1)、(2)或(3)所示的脲酰亚胺化合物(以下有时称为“本实施方式中的脲酰亚胺化合物”)。



[0067] 式(1)~(3)中, $\text{R}_1$ 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为1~15的1价或n价的有机基团; $\text{R}_2$ 和 $\text{R}_3$ 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的碳原子数1~30的1价或n价的有机基团;n表示1~3的整数。

[0068] 本实施方式中的胺酰亚胺化合物优选在常温下为液态的化合物。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℃下的粘度。并且,从在本实施方式的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的观点出发,本实施方式中的胺酰亚胺化合物在25℃下的粘度优选为1300Pa·s以下,更优选为900Pa·s以下,进一步优选为800Pa·s以下,更进一步优选为700Pa·s以下。需要说明的是,25℃下的粘度的下限值没有特别限定,优选为0.01Pa·s以上。本实施方式中的胺酰亚胺化合物的粘度可通过例如调整式(1)~式(3)中的 $R_1$ ~ $R_4$ 的官能团来控制。需要说明的是,本实施方式中的胺酰亚胺化合物在25℃下的粘度(Pa·s)可通过例如向测定杯中滴加胺酰亚胺化合物(约0.3mL),在自试样温度成为25℃起的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。

[0069] 前述式(2)和(3)中,关于n,n表示1~3的整数。从本实施方式的环氧树脂组合物的粘接性的观点出发,前述式(2)和式(3)中的n优选为2或3。

[0070] 前述式(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、酯键或醚键的碳原子数1~15的1价或n价的有机基团”。作为这种有机基团,没有特别限定,可列举出例如“烷基”、“烷基中的与碳原子键合的氢原子被羟基或羰基取代而得到的基团”、或者“构成烷基的碳原子的一部分被置换成酯键和/或醚键而得到的基团”。

[0071] 作为前述烷基,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;以及甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基等由烷基与苯基的组合形成的芳烷基。

[0072] 另外,前述式(1)~(3)中的 $R_1$ 所示的有机基团可以未被取代,也可以具有取代基。作为取代基,不限于以下基团,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。

[0073] 前述式(1)~(3)中的 $R_1$ 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,从而存在前述式(1)~(3)的胺酰亚胺化合物的固化性能进一步提高的倾向。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,从而用于制备前述式(1)~(3)的原料的获取容易性进一步提高。

[0074] 上述之中,式(1)或(3)中的 $R_1$ 所示的有机基团优选为下述式(4)或(5)所示的基团。通过使式(1)或(3)具有下述式(4)或(5)所示的基团作为 $R_1$ ,从而存在胺酰亚胺化合物的固化性能进一步提高的倾向。



[0075]



[0076] 前述式(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、芳基或碳原子数7~9的芳烷基; $n$ 各自独立地表示0~6的整数。

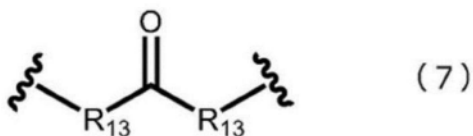
[0077] 上述之中,优选前述式(5)中的 $n$ 为0或1的基团。由此,前述式(1)或(3)所示的脞酰亚胺化合物成为在 $R_1-C(=O)-$ 结构中具有二酮结构的物质。这种二酮结构存在使脞酰亚胺化合物的固化性能进一步提高的倾向。

[0078] 需要说明的是,对于前述式(4)或(5)中的 $R_{11}$ 的碳原子数与 $n$ ,以前述式(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。另外,作为 $R_{11}$ 中的碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~5的烷氧基、芳基或碳原子数7~9的芳烷基的例子,可列举出与上述 $R_1$ 所示的有机基团中示出的基团相同的基团。

[0079] 另外,前述式(2)中的 $R_1$ 所示的有机基团优选为下述式(6)或(7)所示的基团。通过使前述式(2)具有下述式(6)或(7)所示的基团作为 $R_1$ ,从而存在容易获得在常温下为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的倾向。



[0080]



[0081] 前述式(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、芳基或碳原子数7~9的芳烷基。

[0082] 上述之中,前述式(7)中, $R_{13}$ 优选为单键或甲基。由此,前述式(2)所示的脞酰亚胺化合物成为在 $R_1-C(=O)-$ 结构中具有二酮结构的化合物。这种二酮结构存在使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,作为 $R_{12}$ 和 $R_{13}$ 中的碳原子数1~5的烷基、芳基或碳原子数7~9的芳烷基的例子,可列举出与上述 $R_1$ 所示的有机基团中示出的基团相同的基团。

[0083] 前述式(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。

[0084] 作为 $R_2$ 或 $R_3$ 所示的碳原子数1~12的烷基,不限于以下基团,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。

[0085] 另外，上述烷基可以为将直链状烷基或支链状烷基与环状烷基加以组合而得到的基团。进而，上述烷基可以包含不饱和键合基团。

[0086]  $R_2$ 或 $R_3$ 所示的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。从处理性的观点出发，优选将 $R_2$ 或 $R_3$ 所示的烷基的碳原子数设为2以上。另外，通过将 $R_2$ 或 $R_3$ 所示的烷基的碳原子数设为5以上，从而存在容易获得在常温下为液态的脲酰亚胺化合物且脲酰亚胺化合物的固化性能进一步提高的倾向。

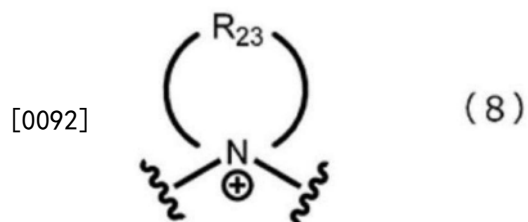
[0087] 另外，作为 $R_2$ 或 $R_3$ 所示的芳基，不限于以下基团，可列举出例如苯基、萘基。

[0088] 进而，作为 $R_2$ 或 $R_3$ 所示的芳烷基，不限于以下基团，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 $R_3$ 中的至少一者优先为芳烷基，更优选为甲基苯基（苄基）。由此，存在脲酰亚胺化合物的固化性能进一步提高的倾向。

[0089] 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以上且20以下。

[0090] 作为 $R_2$ 或 $R_3$ 所示的烷基、芳基或芳烷基的取代基，不限于以下基团，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。

[0091]  $R_2$ 与 $R_3$ 任选连接而构成碳原子数7以下的杂环。作为这种杂环，不限于以下杂环，可列举出例如下述式(8)所示的由 $R_{23}$ 与式(1)、(2)或(3)中的 $N^+$ 形成的杂环。需要说明的是， $R_{23}$ 表示 $R_2$ 与 $R_3$ 连接而得到的基团。



[0093] 式(8)中， $R_{23}$ 表示与 $N^+$ 一同形成杂环结构的基团。

[0094] 作为 $R_{23}$ 与 $N^+$ 形成的杂环，不限于以下杂环，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。

[0095] 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，从而存在容易获得在常温下为液态的脲酰亚胺化合物且脲酰亚胺化合物的固化性能进一步提高的倾向。

[0096] 另外，作为连接而成的碳原子数7以下的杂环所具有的取代基，不限于以下基团，可列举出例如烷基、芳基、或者上述 $R_2$ 和 $R_3$ 上的取代基。进而，在杂环具有烷基作为取代基的情况下，可例示出在与 $N^+$ 邻接的碳原子上键合的甲基等。

[0097] 前述式(1)、(2)和(3)中， $R_4$ 各自独立地表示氢原子、或者“任选包含氧原子的碳原子数1~30的1价或n价的有机基团”。作为这种有机基团，不限于以下基团，可列举出例如“烃基”、“烃基中的与碳原子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“构成烃基的碳原子的一部分被置换成酯键和/或醚键、硅原子而得到的基团”。

[0098] 作为 $R_4$ 所示的烃基，不限于以下基团，可列举出例如甲基、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。

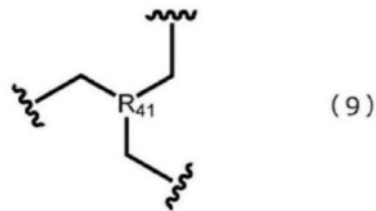
[0099] 另外,  $R_4$  所示的烃基包含双酚A型骨架、双酚AP型骨架、双酚B型骨架、双酚C型骨架、双酚E型骨架、双酚F型骨架等双酚骨架。作为包含双酚骨架的有机基团, 不限于以下基团, 可列举出例如在各双酚骨架的羟基上加成有聚氧亚烷基的基团。

[0100] 这些之中, 前述式 (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, 从而存在胺酰亚胺化合物的固化性能进一步提高的倾向。另外, 存在使用胺酰亚胺化合物而得到的固化物的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 进一步提高的倾向。

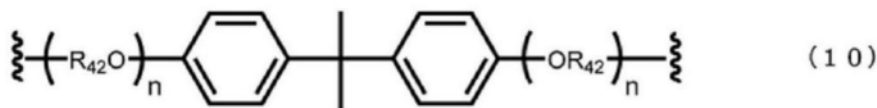
[0101]  $R_4$  所示的有机基团的碳原子数为 1 ~ 30, 优选为 1 ~ 20, 更优选为 1 ~ 15, 进一步优选为 1 ~ 8。通过使  $R_4$  所示的有机基团的碳原子数在上述范围内, 从而存在胺酰亚胺化合物的固化性能进一步提高的倾向。另外, 使用胺酰亚胺化合物而得到的固化物的  $T_g$  进一步提高, 进而, 通过使  $R_4$  所示的有机基团的碳原子数在上述范围内, 从而用于制备胺酰亚胺化合物的原料的获取容易性进一步提高。

[0102] 上述之中, 前述式 (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, 从而存在胺酰亚胺化合物的固化性能进一步提高的倾向。

[0103] 另外, 前述式 (3) 中的  $R_4$  优选为下述式 (9) 或 (10) 所示的基团。通过具有下述式 (9) 或 (10) 所示的基团来作为前述式 (3) 中的  $R_4$ , 从而存在胺酰亚胺化合物的固化性能进一步提高的倾向。



[0104]



[0105] 式 (9)、(10) 中,  $R_{41}$  和  $R_{42}$  各自独立地表示碳原子数 1 以上且 5 以下的烷基、芳基或芳烷基,  $n$  各自独立地表示 0 ~ 10 的整数。

[0106] 本实施方式环氧树脂组合物中, 作为固化剂, 可以包含多种前述式 (1)、(2) 或 (3) 所示的胺酰亚胺化合物。通过包含多种胺酰亚胺化合物, 从而能够进行固化温度控制、粘度控制, 能够得到提高特性的效果。需要说明的是, 本实施方式环氧树脂组合物可以包含前述式 (1) ~ (3) 所示的胺酰亚胺化合物之中用相同式子表示且结构不同的多种胺酰亚胺化合物。

[0107] 使用包含多种胺酰亚胺化合物的胺酰亚胺组合物来作为 (B) 具有杂原子的固化剂

时,胺酰亚胺组合物可通过将多种胺酰亚胺化合物加以混合来获得,也可以通过在后述胺酰亚胺化合物的制造方法中同时制造多种胺酰亚胺化合物来获得。

[0108] <胺酰亚胺化合物和胺酰亚胺组合物的制造方法>

[0109] 作为本实施方式的环氧树脂组合物中使用的(B)具有杂原子的固化剂的胺酰亚胺化合物的制造方法只要是获得具有上述式(1)~(3)中任一种结构的胺酰亚胺化合物的方法,就没有特别限定。胺酰亚胺组合物的制造方法存在:将通过后述方法而得到的多种胺酰亚胺化合物加以混合的方法;同时制造多种胺化合物而得到混合体的方法。

[0110] 作为胺酰亚胺化合物的制造方法,作为一例,可列举出具有使酯化合物(B-A)、肟化合物(B-B)和缩水甘油醚化合物(B-C)发生反应的反应工序的方法。以下,针对胺酰亚胺化合物的制造方法进行说明。另外,以下有时将各化合物(B-A)~(B-C)称为“(B-A)成分等”。

[0111] 作为酯化合物(B-A),不限于以下物质,可列举出例如单羧酸酯化合物、二羧酸酯化合物、环状酯类。

[0112] 作为单羧酸酯化合物,不限于以下物质,可列举出例如乳酸甲酯、乳酸乙酯、苯乙醇酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、异丁酸甲酯、戊酸甲酯、异戊酸甲酯、新戊酸甲酯、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-甲氧基苯甲酰基甲酸甲酯、3-甲氧基苯甲酰基甲酸甲酯、4-甲氧基苯甲酰基甲酸甲酯、2-乙氧基苯甲酰基甲酸甲酯、4-叔丁氧基苯甲酰基甲酸甲酯等。另外,也可以使用乙酯类、丙酯类等来代替它们。

[0113] 作为二羧酸酯化合物,不限于以下物质,可列举出例如草酸二甲酯、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,也可以使用环状酯类等来代替它们。

[0114] 作为环状酯类,不限于以下物质,可列举出例如 $\alpha$ -乙内酯、 $\beta$ -丙内酯、 $\gamma$ -丁内酯、 $\delta$ -戊内酯、 $\gamma$ -戊内酯、 $\epsilon$ -己内酯等。另外,也可以使用二乙酯类、二丙酯类等来代替它们。

[0115] 这些之中,从作为(B)固化剂的胺酰亚胺化合物的固化性与液态化的观点出发,酯化合物(B-A)优选为乳酸乙酯、苯乙醇酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、异丁酸甲酯、戊酸甲酯、异戊酸甲酯、新戊酸甲酯、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、 $\gamma$ -丁内酯、 $\delta$ -戊内酯、 $\gamma$ -戊内酯。

[0116] 进而,这些之中,从获取容易性的观点出发,作为酯化合物(B-A),更优选为乳酸乙酯、丙酸乙酯、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、 $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯、 $\delta$ -戊内酯和1,3-丙酮二羧酸二乙酯。

[0117] 酯化合物(B-A)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0118] 作为胍化合物(B-B),不限于以下物质,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、甲基甲苯基胍、乙基甲苯基胍、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(N-aminohomopiperidine)、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。

[0119] 这些之中,从固化性和液态化的观点出发,作为胍化合物(B-B),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。

[0120] 胍化合物(B-B)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0121] 作为缩水甘油醚化合物(B-C),不限于以下物质,可以使用例如单官能的单缩水甘油醚化合物、二官能以上的多缩水甘油醚化合物。

[0122] 作为单缩水甘油醚化合物,不限于以下物质,可列举出例如甲基缩水甘油醚、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。

[0123] 作为多缩水甘油醚化合物,不限于以下物质,可列举出例如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、丁二醇缩水甘油醚、己二醇缩水甘油醚、三羟甲基丙烷多缩水甘油醚、甘油多缩水甘油醚、二甘油多缩水甘油醚、聚甘油多缩水甘油醚、山梨糖醇多缩水甘油醚等脂肪族系多缩水甘油醚;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型二缩水甘油醚和它们的缩合物的氢化物等脂环族系多缩水甘油醚化合物;间苯二酚二缩水甘油醚等芳香族系多缩水甘油醚化合物等。

[0124] 这些之中,从作为(B)固化剂的胺酰亚胺化合物的固化性和液态化的观点出发,作为缩水甘油醚化合物(B-C),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、丁二醇缩水甘油醚、己二醇缩水甘油醚、三羟甲基丙烷多缩水甘油醚、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。

[0125] 进而,这些之中,从获取容易性和固化物的Tg的观点出发,作为缩水甘油醚化合物(B-C),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、三羟甲基丙烷多缩水甘油醚、环氧乙烷加成型双酚A型二缩水甘油醚、丁二醇缩水甘油醚、己二醇缩水甘油醚和环氧丙烷加成型双酚A型二缩水甘油醚。

[0126] 缩水甘油醚化合物(B-C)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0127] 相对于制备胺酰亚胺化合物的反应体系而言的酯化合物(B-A)、胍化合物(B-B)和

缩水甘油醚化合物 (B-C) 的添加量可以将官能团的摩尔比作为基准来设定。酯化合物 (B-A) 的酯基相对于脘化合物 (B-B) 的伯胺1摩尔优选为0.8摩尔~3.0摩尔,更优选为0.9摩尔~2.8摩尔,进一步优选为0.95摩尔~2.5摩尔。另外,缩水甘油醚化合物 (B-C) 的缩水甘油基相对于脘化合物 (B-B) 的伯胺1摩尔优选为0.8摩尔~2.0摩尔,更优选为0.9摩尔~1.5摩尔,进一步优选为0.95摩尔~1.4摩尔。

[0128] 通过控制缩水甘油醚化合物 (B-C) 的缩水甘油基相对于脘化合物 (B-B) 的伯胺1摩尔的添加量,从而能够同时制造包含前述式 (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 (B-C) 的缩水甘油基相对于脘化合物 (B-B) 的伯胺1摩尔优选为0.1摩尔~3.0摩尔,更优选为0.3摩尔~2.0摩尔,进一步优选为0.5摩尔~1.0摩尔。

[0129] 在上述胺酰亚胺化合物、胺酰亚胺组合物的制造方法中,从均匀进行反应的观点出发,可以使用溶剂。

[0130] 溶剂只要不与前述 (B-A) ~ (B-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] 前述 (B-A) ~ (B-C) 成分的反应温度优选为10以上且100℃以下,更优选为40以上且90℃以下。通过使反应温度为10℃以上,从而存在反应的行进变快、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90℃以下,从而能够高效地抑制缩水甘油醚化合物 (B-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] 作为前述 (B-A) ~ (B-C) 成分的反应时间,优选为1小时以上且168小时以下,更优选为1小时以上且96小时以上,进一步优选为1小时以上且48小时以下。

[0133] 在反应结束后,所得反应物可通过清洗、萃取、重结晶、柱色谱法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原料、有机溶剂,回收胺酰亚胺化合物。另外,也可以利用柱色谱法进行精制,并回收胺酰亚胺化合物。

[0134] 上述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1-己烷、1-戊烷、环己烷。

[0135] 上述萃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,更优选使用乙酸乙酯、氯仿、甲苯、甲基异丁基酮。

[0136] 柱色谱法中使用的填充剂可以使用氧化铝、硅胶等公知的填充剂,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、异丙醇等公知的展开溶剂。

[0137] <除胺酰亚胺化合物之外的具有杂原子的固化剂 (B)>

[0138] 本实施方式的环氧树脂组合物中,作为 (B) 具有杂原子的固化剂,只要该固化剂的分子量和结构中的杂原子数在特定范围内,就可以使用除上述胺酰亚胺化合物之外的具有杂原子的固化剂。作为这种具有杂原子的固化剂,不限于以下物质,可列举出例如咪唑类、脂肪族胺类、芳香族胺类、聚酰胺树脂等胺系固化剂;酰胺系固化剂;酸酐等酸酐系固化剂;酚类、多酚化合物类和它们的改性物等酚系固化剂;BF<sub>3</sub>-胺络合物、胍衍生物等。

[0139] 这些固化剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0140] <(B)具有杂原子的固化剂的含量>

[0141] 本实施方式的环氧树脂组合物中,(B)具有杂原子的固化剂的总含量相对于(A)环氧树脂的总量100质量份优选为1质量份~50质量份,更优选为1质量份~40质量份,进一步优选为1质量份~30质量份。

[0142] 通过将(B)具有杂原子的固化剂的总含量设为上述范围,从而存在充分促进本实施方式的环氧树脂组合物的固化反应且获得更良好的固化物性的倾向。

[0143] 另外,本实施方式的环氧树脂组合物中,将上述胺酰亚胺化合物用作固化剂时,前述胺酰亚胺化合物的总含量与上述同样地相对于(A)环氧树脂的总量100质量份优选为1质量份~50质量份,更优选为1质量份~40质量份,进一步优选为1质量份~30质量份。通过将本实施方式中的胺酰亚胺化合物的总含量设为上述范围,从而存在充分促进环氧树脂组合物的固化反应且获得更良好的固化物性的倾向。

[0144] 进而,将本实施方式中的胺酰亚胺化合物用作除胺酰亚胺化合物之外的具有杂原子的固化剂(B)的固化促进剂时,本实施方式中的胺酰亚胺化合物的总含量相对于(A)环氧树脂的总量100质量份优选为0.1质量份~30质量份,更优选为0.5质量份~20质量份,进一步优选为1质量份~15质量份。通过将本实施方式中的胺酰亚胺化合物的含量设为上述范围,从而存在如下倾向:作为本实施方式中的除胺酰亚胺化合物之外的具有杂原子的固化剂(B)的固化催化剂而发挥功能,充分促进固化反应,且获得更良好的固化物性。

[0145] 本实施方式的环氧树脂组合物中,也可以将(B)具有杂原子的固化剂与除前述(B)固化剂之外的其它固化剂组合使用。此时,(B)具有杂原子的固化剂可以作为其它固化剂的固化促进剂发挥功能。将(B)具有杂原子的固化剂与其它固化剂组合使用时,(B)具有杂原子的固化剂的总含量相对于(A)环氧树脂的总量100质量份优选为0.1质量份以上且30质量份以下,更优选为0.5质量份以上且20质量份以下,进一步优选为1质量份以上且15质量份以下。在与其它固化剂组合使用时,通过将(B)具有杂原子的固化剂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发挥功能,充分促进固化反应,且获得更良好的固化物性。

[0146] 作为能够与(B)具有杂原子的固化剂组合使用的除前述(B)固化剂之外的其它固化剂,不限于以下物质,可列举出例如不满足上述分子量 $\alpha$ 和比 $\alpha/\beta$ 的咪唑类、脂肪族胺类、芳香族胺类、聚酰胺树脂等胺系固化剂;酰胺系固化剂;酸酐等酸酐系固化剂;酚类、多酚化合物类和它们的改性物等酚系固化剂; $\text{BF}_3$ -胺络合物、胍衍生物等。

[0147] 这些其它固化剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0148] 另外,本实施方式的环氧树脂组合物中,从兼顾反应性和稳定性的观点出发,环氧树脂组合物中的(B)具有杂原子的固化剂的总含量优选为0.4质量%~50质量%。从反应性的观点出发,更优选为2.0质量%以上、进一步优选为8.1质量%以上、更进一步优选为9.0质量%以上。另外,从保存稳定性的观点出发,更优选为40质量%以下、进一步优选为25质量%以下、更进一步优选为22质量%以下。

[0149] ((C)无机填充剂)

[0150] 本实施方式的环氧树脂组合物根据需要可以含有无机填充剂。通过使用无机填充剂,从而能够提高所得固化物的低热线膨胀性。作为无机填充剂,没有特别限定,可列举出



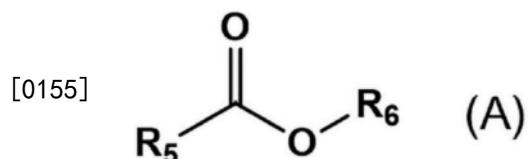
例如熔融二氧化硅、结晶二氧化硅、氧化铝、滑石、氮化硅、氮化铝等。

[0151] 本实施方式环氧树脂组合物中, (C) 无机填充剂的含量相对于本实施方式的环氧树脂组合物整体优选超过5质量%且为98质量%以下, 更优选为10质量%以上且95质量%以下, 进一步优选为10质量%以上且90质量%以下, 更进一步优选为10质量%以上且87质量%以下。通过将(C)无机填充剂的含量设为上述范围, 从而存在能够得到低热线膨胀性的固化物的倾向。

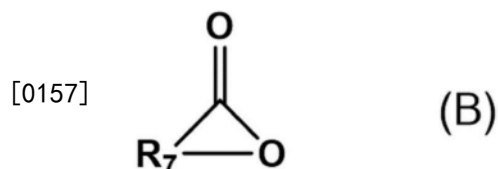
[0152] (D) 稳定化剂

[0153] 本实施方式的环氧树脂组合物根据需要可以包含(D)稳定化剂。作为(D)稳定化剂, 不限于以下物质, 可列举出例如单羧酸酯化合物、二羧酸酯化合物、环状内酯化合物。

[0154] 作为前述稳定化剂, 可以使用例如下述式(A)或(B)所示的化合物。



[0156] 式(A)中,  $R_5$ 和 $R_6$ 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为1~15的1价或n价的有机基团; n表示2~3的整数。



[0158] 式(B)中,  $R_7$ 表示任选具有羟基、羰基、酯键或醚键且碳原子数为1~15的1价或n价的有机基团; n表示2~3的整数。

[0159] 前述式(A)中,  $R_5$ 和 $R_6$ 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为1~15的1价或n价的有机基团”。

[0160] 进而, 前述式(B)中,  $R_7$ 表示“任选具有羟基、羰基、酯键或醚键且碳原子数为1~15的1价或n价的有机基团”。

[0161] 作为这些有机基团, 不限于以下基团, 可列举出例如与上述式(1)中的 $R_1$ 同样的“烷基”、“烷基中的与碳原子键合的氢原子被羟基或羰基取代而得到的基团”、或者“构成烷基的碳原子的一部分被置换成酯键和/或醚键而得到的基团”。

[0162] 关于作为前述(D)稳定化剂的前述单羧酸酯化合物, 不限于以下物质, 可列举出例如乳酸甲酯、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、新戊酸甲酯、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-甲氧基苯甲酰基甲酸甲酯、3-甲氧基苯甲酰基甲酸甲酯、4-甲氧基苯甲酰基甲酸甲酯、2-乙氧基苯甲酰基甲酸甲酯、4-叔丁氧基苯甲酰基甲酸甲酯等。另外, 也可以使用乙酯类、丙酯类等来代替它们。

[0163] 关于作为前述(D)稳定化剂的前述二羧酸酯化合物, 不限于以下物质, 可列举出例如草酸二甲酯、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。

[0164] 关于作为前述(D)稳定化剂的前述环状酯化合物,不限于以下物质,可列举出例如 $\alpha$ -乙内酯、 $\beta$ -丙内酯、 $\gamma$ -丁内酯、 $\delta$ -戊内酯、 $\gamma$ -戊内酯、 $\epsilon$ -己内酯等。另外,可以使用二乙酯类、二丙酯类等来代替它们。

[0165] 本实施方式的环氧树脂组合物可以使用除上述稳定化剂之外的其它稳定化剂。作为其它稳定化剂,不限于以下物质,可列举出例如包含硼、铝、镓、铟等的路易斯酸化合物、羧酸、酚类、有机酸等酸性化合物。

[0166] 本实施方式的环氧树脂组合物中,(D)稳定化剂的含量相对于(A)环氧树脂100质量份优选为1质量份以上且30质量份以下,更优选为1质量份以上且20质量份以下,进一步优选为1质量份以上且10质量份以下。通过将(D)稳定化剂的含量设为上述范围,从而存在能够获得保存稳定性优异的环氧树脂组合物的倾向。

[0167] (其它配混剂)

[0168] 本实施方式的环氧树脂组合物根据需要可以进一步含有固化促进剂、阻燃剂、硅烷偶联剂、脱模剂、颜料等其它配混剂。它们只要为能够获得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,不限于以下物质,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。

[0169] (环氧树脂组合物的制备和固化物)

[0170] 本实施方式的固化物是将上述本实施方式的环氧树脂组合物固化而得到的固化物。

[0171] 本实施方式的固化物可通过利用例如现有公知的方法等使上述环氧树脂组合物发生热固化来获得。例如,可利用下述方法来获得本实施方式的固化物。

[0172] 首先,使用挤出机、捏合机、辊等,将上述(A)环氧树脂、(B)具有杂原子的固化剂、以及进一步根据需要的(C)无机填充剂、(D)稳定化剂、固化促进剂和/或配混剂等充分混合至均匀,得到环氧树脂组合物。其后,通过使用注塑成型、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,并在80~200℃左右且2~10小时左右的条件下进一步加热,从而能够得到本实施方式的固化物。

[0173] 另外,通过例如下述方法,从而能够得到本实施方式的固化物。

[0174] 首先,使上述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,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,通过对所得预浸料进行热压成形,从而也能够得到固化物。

[0175] (用途)

[0176] 本实施方式的环氧树脂组合物和由其得到的固化物可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(由本实施方式的固化物形成的密封材料)、半导体用密封材料、粘接剂(包含本实施方式的环氧树脂组合物的粘接剂)、印刷基板材料、涂料、复合材料等用途而特别有用。它们之中,可适合地用于底部填充、模塑等半导体用密封材料;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;使其浸渗至玻璃纤维碳纤维等而成的预浸料等复合材料。

[0177] (电子构件)

[0178] 可以使用上述本实施方式的固化物来制成电子构件。作为前述电子构件,不限于以下物质,可列举出例如底部填充、模塑等半导体用密封材料;ACF等导电性粘接剂;阻焊层、覆盖薄膜等印刷布线基板;使其浸渗至玻璃纤维、碳纤维等而成的预浸料等复合材料。

[0179] 实施例

[0180] 接着,通过合成例、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。

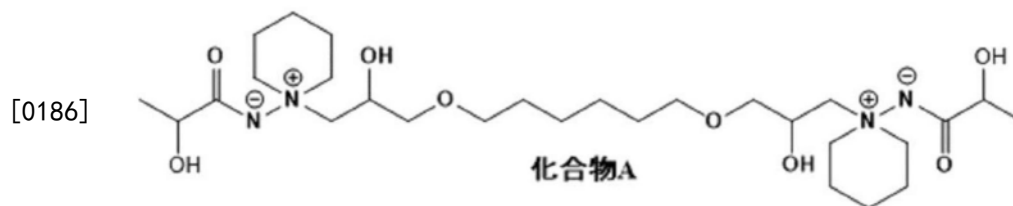
[0181] 需要说明的是,以下的“份”和“%”只要没有特别记载就是指质量基准。

[0182] (B) 具有杂原子的固化剂的合成)

[0183] 合成作为(B)具有杂原子的固化剂的脞酰亚胺化合物。并且,利用ESI-MS来测定该脞酰亚胺化合物的分子量(分子量 $\alpha$ )和前述脞酰亚胺化合物的杂原子数 $\beta$ ,确认能够合成作为目标的脞酰亚胺化合物。

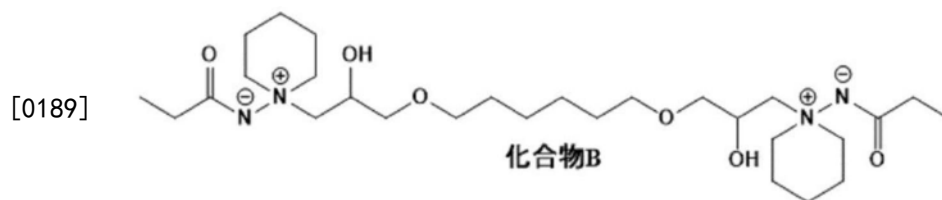
[0184] [合成例1]

[0185] 使乳酸乙酯7.08g(0.060摩尔)、1-氨基哌啶6.00g(0.060摩尔)、1,6-己二醇二缩水甘油醚7.19g(0.030摩尔)混合。边将该溶液在80°C下搅拌4小时边使其反应。通过将所得反应液在60°C下进行减压浓缩,从而馏去所副产的醇、未反应的原料,由此得到液态的产物。通过将该产物用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣。通过将该有机层在60°C下再次减压浓缩,从而得到淡黄色的液态化合物A(下述化合物A):15.85g(收率为92.2%)。ESI-MS的测定值为575.36( $H^+$ ),因此,采用与分子量 $\alpha$ 对应的表中的记载。



[0187] [合成例2]

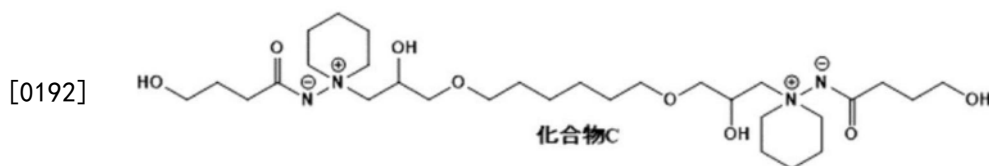
[0188] 使丙酸乙酯6.12g(0.060摩尔)、1-氨基哌啶6.00g(0.060摩尔)、1,6-己二醇二缩水甘油醚7.19g(0.030摩尔)混合。边将该溶液在80°C下搅拌4小时边使其反应。通过将所得反应液在60°C下进行减压浓缩,从而馏去所副产的醇、未反应的原料,由此得到液态的产物。通过将该产物用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣。通过将该有机层在60°C下再次减压浓缩,从而得到淡黄色的液态化合物B(下述化合物B):14.03g(收率为86.4%)。ESI-MS的测定值为543.42( $H^+$ ),因此,采用与分子量 $\alpha$ 对应的表中的记载。



[0190] [合成例3]

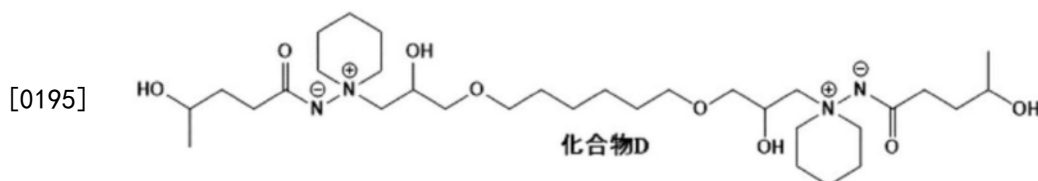
[0191] 将 $\gamma$ -丁内酯5.16g(0.060摩尔)、1-氨基哌啶6.00g(0.060摩尔)、1,6-己二醇二缩水甘油醚7.19g(0.030摩尔)混合。边将该溶液在80°C下搅拌4小时边使其反应。通过将所得反应液在60°C下进行减压浓缩,从而馏去未反应的原料,由此得到液态的产物。通过将该产物用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣。通过将该有机层在60°C下再次减压浓缩,

从而得到淡黄色的液态化合物C(下述化合物C):15.57g(收率为86.2%)。ESI-MS的测定值为603.43( $H^+$ ),因此,采用与分子量 $\alpha$ 对应的表中的记载。



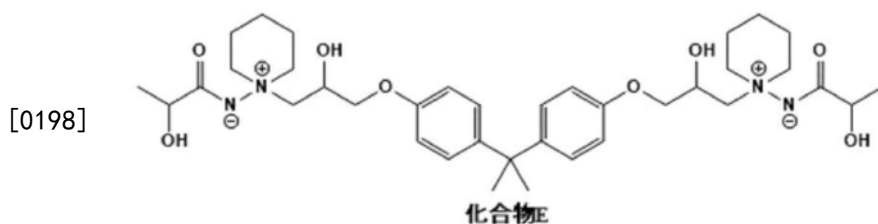
[0193] [合成例4]

[0194] 将  $\gamma$ -戊内酯6.00g(0.060摩尔)、1-氨基哌啶6.00g(0.060摩尔)、1,6-己二醇二缩水甘油醚7.19g(0.030摩尔)混合。边将该溶液在80℃下搅拌4小时边使其反应。通过将所得反应液在60℃下进行减压浓缩,从而馏去未反应的原料,由此得到液态的产物。通过将产物用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣。通过将有机层在60℃下再次减压浓缩,从而得到淡黄色的液态化合物D(下述化合物D):16.08g(收率为85.1%)。ESI-MS的测定值为631.46( $H^+$ ),因此,采用与分子量 $\alpha$ 对应的表中的记载。



[0196] [合成例5]

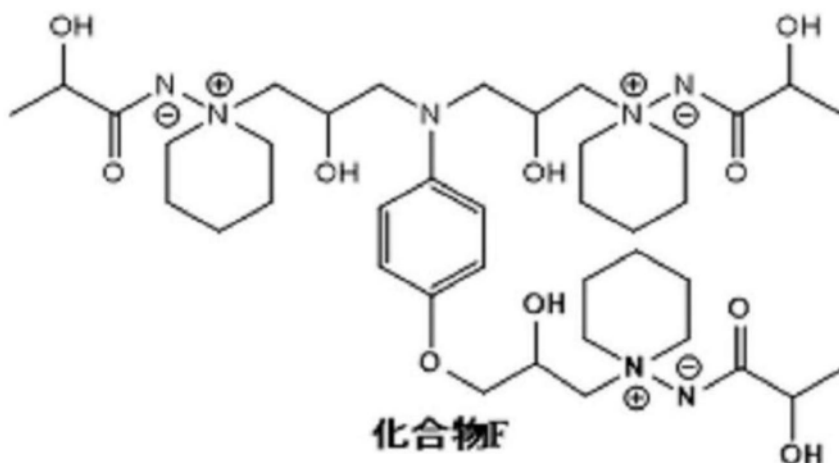
[0197] 将乳酸乙酯7.08g(0.060摩尔)、1-氨基哌啶6.00g(0.060摩尔)、双酚A型环氧树脂(EXA850CRP、DIC公司)10.36g(0.030摩尔)混合。边将该溶液在80℃下搅拌4小时边使其反应。通过将所得反应液在60℃下进行减压浓缩,从而馏去所副产的醇、未反应的原料,由此得到液态的产物。通过将产物用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣。通过将有机层在60℃下再次减压浓缩,从而得到淡黄色的化合物E(下述化合物E):18.64g(收率为90.6%)。ESI-MS的测定值为685.44( $H^+$ ),因此,采用与分子量 $\alpha$ 对应的表中的记载。



[0199] [合成例6]

[0200] 将乳酸乙酯7.08g(0.060摩尔)、1-氨基哌啶6.00g(0.060摩尔)、三官能缩水甘油胺化合物(jER630、三菱化学公司)5.81g(0.020摩尔)混合。边将该溶液在80℃下搅拌4小时边使其反应。通过将所得反应液在60℃下进行减压浓缩,从而馏去所副产的醇、未反应的原料,由此得到液态的产物。通过将产物用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣。通过将有机层在60℃下再次减压浓缩,从而得到淡黄色的化合物F(下述化合物F):14.18g(收率为89.1%)。ESI-MS的测定值为794.45( $H^+$ ),因此,采用与分子量 $\alpha$ 对应的表中的记载。

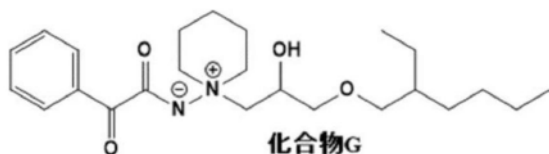
[0201]



[0202] [合成例7]

[0203] 将苯甲酰基甲酸甲酯9.83g (0.060摩尔)、1-氨基哌啶6.00g (0.060摩尔)、2-乙基己基缩水甘油醚11.16g (0.060摩尔) 混合。边将该溶液在80℃下搅拌4小时边使其反应。通过将所得反应液在60℃下进行减压浓缩,从而馏去所副产的醇、未反应的原料,由此得到液态的产物。通过将该产物用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣。通过将该有机层在60℃下再次减压浓缩,从而得到淡黄色的液态化合物G(下述化合物G):23.82g(收率为94.9%)。ESI-MS的测定值为419.31( $H^+$ ),因此,采用与分子量 $\alpha$ 对应的表中的记载。

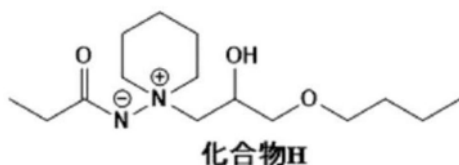
[0204]



[0205] [合成例8]

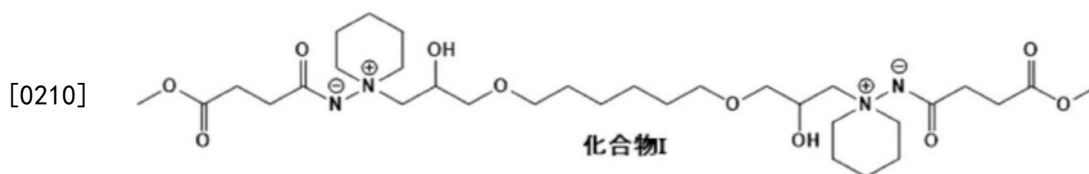
[0206] 将丙酸乙酯6.12g (0.060摩尔)、1-氨基哌啶6.00g (0.060摩尔)、正丁基缩水甘油醚7.80g (0.060摩尔) 混合。边将该溶液在80℃下搅拌4小时边使其反应。通过将所得反应液在60℃下进行减压浓缩,从而馏去所副产的醇、未反应的原料,由此得到液态的产物。通过将该产物用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣。通过将该有机层在60℃下再次减压浓缩,从而得到淡黄色的液态化合物H(下述化合物H):14.94g(收率为94.9%)。ESI-MS的测定值为287.27( $H^+$ ),因此,采用与分子量 $\alpha$ 对应的表中的记载。

[0207]



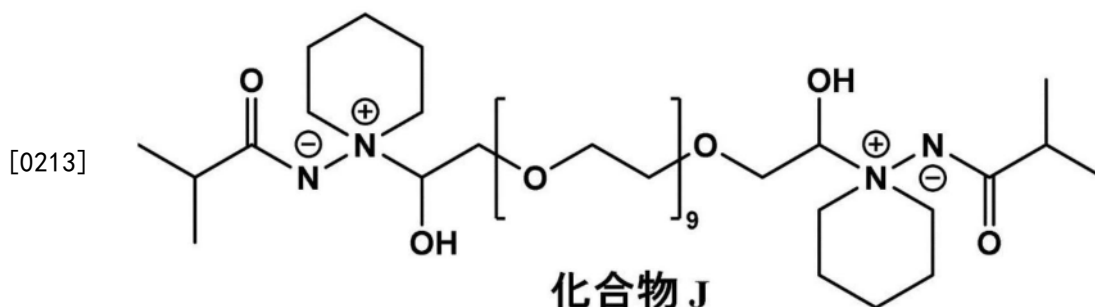
[0208] [合成例9]

[0209] 将琥珀酸二甲酯8.75g (0.060摩尔)、1-氨基哌啶6.00g (0.060摩尔)、1,6-己二醇二缩水甘油醚7.19g (0.030摩尔) 混合。边将该溶液在80℃下搅拌4小时边使其反应。通过将所得反应液在60℃下进行减压浓缩,从而馏去所副产的醇、未反应的原料,由此得到液态的产物。通过将该产物用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣。通过将该有机层在60℃下再次减压浓缩,从而得到淡黄色的液态化合物I(下述化合物I):17.62g(收率为89.3%)。ESI-MS的测定值为659.36( $H^+$ ),因此,采用与分子量 $\alpha$ 对应的表中的记载。



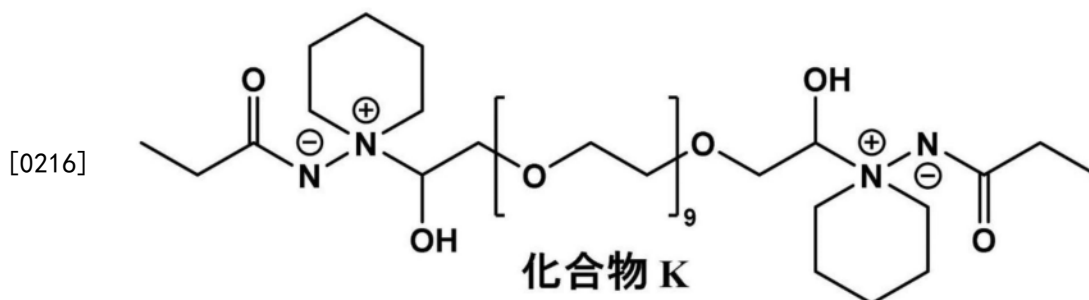
[0211] [合成例10]

[0212] 将异丁酸乙酯6.96g (0.060摩尔)、1-氨基哌啶6.00g (0.060摩尔)、聚(乙二醇)二缩水甘油醚(n9) 31.57g (0.030摩尔) 混合。边将该溶液在80℃下搅拌4小时边使其反应。通过将所得反应液在60℃下进行减压浓缩,从而馏去所副产的醇、未反应的原料,由此得到液态的产物。通过将该产物用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣。通过将该有机层在60℃下再次减压浓缩,从而得到淡黄色的液态化合物J(下述化合物J):22.49g(收率为89.5%)。ESI-MS的测定值为839.57(H<sup>+</sup>),因此,采用与分子量 $\alpha$ 对应的表中的记载。



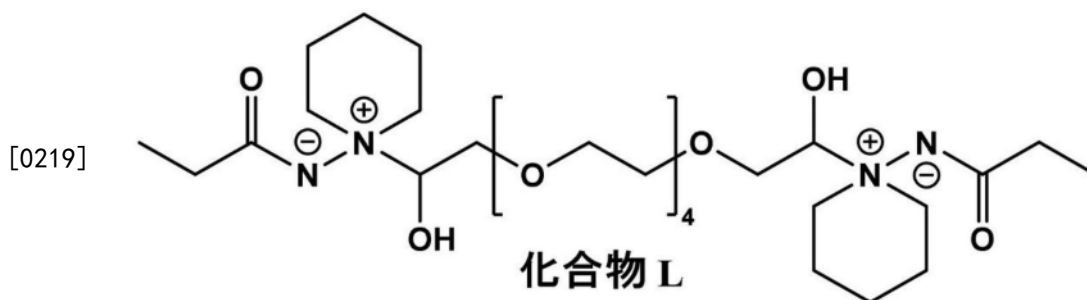
[0214] [合成例11]

[0215] 将丙酸乙酯6.12g (0.060摩尔)、1-氨基哌啶6.00g (0.060摩尔)、聚(乙二醇)二缩水甘油醚(n9) 31.57g (0.030摩尔) 混合。边将该溶液在80℃下搅拌4小时边使其反应。通过将所得反应液在60℃下进行减压浓缩,从而馏去所副产的醇、未反应的原料,由此得到液态的产物。通过将该产物用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣。通过将该有机层在60℃下再次减压浓缩,从而得到淡黄色的液态化合物K(下述化合物K):24.29g(收率为85.4%)。ESI-MS的测定值为811.51(H<sup>+</sup>),因此,采用与分子量 $\alpha$ 对应的表中的记载。



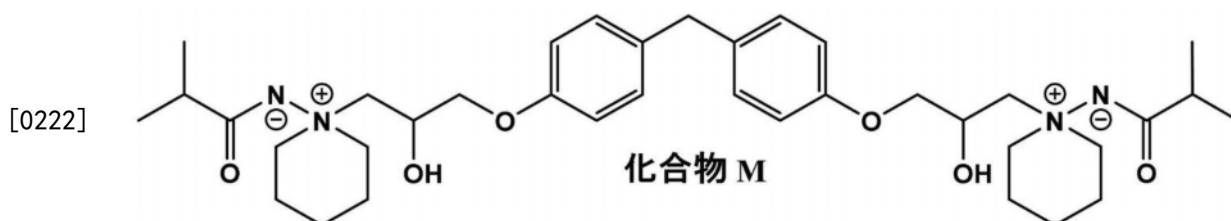
[0217] [合成例12]

[0218] 将丙酸乙酯6.12g (0.060摩尔)、1-氨基哌啶6.00g (0.060摩尔)、聚(乙二醇)二缩水甘油醚(n4) 18.33g (0.030摩尔) 混合。边将该溶液在80℃下搅拌4小时边使其反应。通过将所得反应液在60℃下进行减压浓缩,从而馏去所副产的醇、未反应的原料,由此得到液态的产物。通过将该产物用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣。通过将该有机层在60℃下再次减压浓缩,从而得到淡黄色的液态化合物L(下述化合物L):14.82g(收率为83.7%)。ESI-MS的测定值为591.38(H<sup>+</sup>),因此,采用与分子量 $\alpha$ 对应的表中的记载。



[0220] [合成例13]

[0221] 将异丁酸乙酯6.96g (0.060摩尔)、1-氨基哌啶6.00g (0.060摩尔)、BisF型环氧树脂18.69g (0.030摩尔) 混合。边将该溶液在80℃下搅拌4小时边使其反应。通过将所得反应液在60℃下进行减压浓缩,从而馏去所副产的醇、未反应的原料,由此得到液态的产物。通过将该产物用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣。通过将该有机层在60℃下再次减压浓缩,从而得到淡黄色的液态化合物M(下述化合物M):17.00g(收率为86.9%)。ESI-MS的测定值为653.43(H<sup>+</sup>),因此,采用与分子量 $\alpha$ 对应的表中的记载。



[0223] [合成例14]

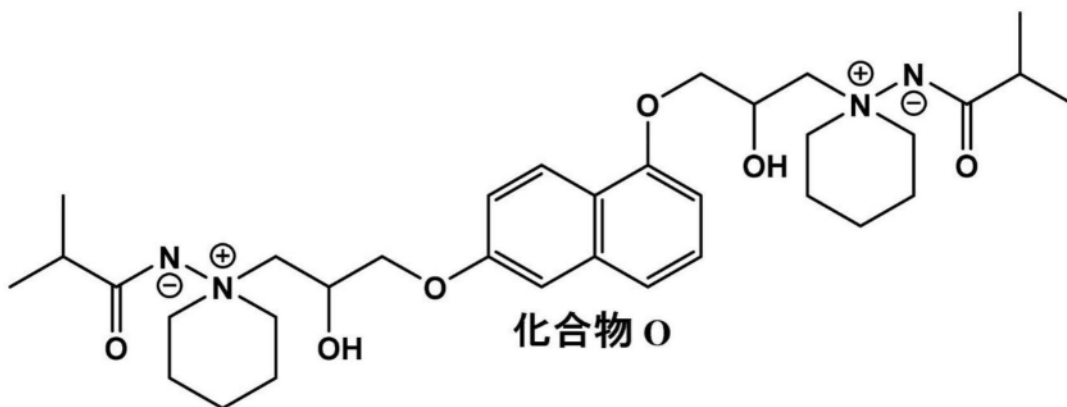
[0224] 将丙酸乙酯6.12g (0.060摩尔)、1-氨基哌啶6.00g (0.060摩尔)、BisF型环氧树脂18.69g (0.030摩尔) 混合。边将该溶液在80℃下搅拌4小时边使其反应。通过将所得反应液在60℃下进行减压浓缩,从而馏去所副产的醇、未反应的原料,由此得到液态的产物。通过将该产物用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣。通过将该有机层在60℃下再次减压浓缩,从而得到淡黄色的液态化合物N(下述化合物N):15.35g(收率为82.0%)。ESI-MS的测定值为625.40(H<sup>+</sup>),因此,采用与分子量 $\alpha$ 对应的表中的记载。



[0226] [合成例15]

[0227] 将异丁酸乙酯6.96g (0.060摩尔)、1-氨基哌啶6.00g (0.060摩尔)、萘型环氧树脂16.29g (0.030摩尔) 混合。边将该溶液在80℃下搅拌4小时边使其反应。通过将所得反应液在60℃下进行减压浓缩,从而馏去所副产的醇、未反应的原料,由此得到液态的产物。通过将该产物用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣。通过将该有机层在60℃下再次减压浓缩,从而得到淡黄色的液态化合物O(下述化合物O):15.90g(收率为86.6%)。ESI-MS的测定值为613.43(H<sup>+</sup>),因此,采用与分子量 $\alpha$ 对应的表中的记载。

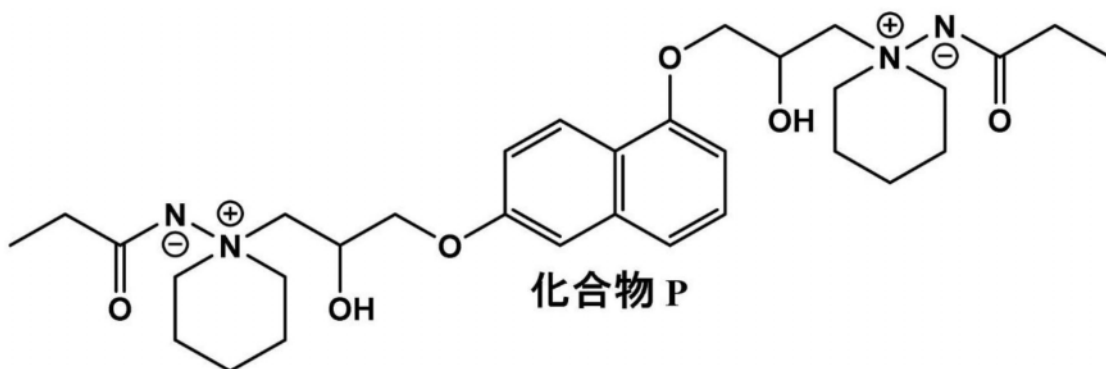
[0228]



[0229] [合成例16]

[0230] 将丙酸乙酯6.12g (0.060摩尔)、1-氨基哌啶6.00g (0.060摩尔)、萘型环氧树脂16.29g (0.030摩尔) 混合。边将该溶液在80℃下搅拌4小时边使其反应。通过将所得反应液在60℃下进行减压浓缩,从而馏去所副产的醇、未反应的原料,由此得到液态的产物。通过将该产物用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣。通过将该有机层在60℃下再次减压浓缩,从而得到淡黄色的液态化合物P(下述化合物P):15.38g(收率为87.8%)。ESI-MS的测定值为585.38(H<sup>+</sup>),因此,采用与分子量 $\alpha$ 对应的表中的记载。

[0231]



[0232] [合成例17]

[0233] 将丙酸乙酯6.12g (0.060摩尔)、1-氨基哌啶6.00g (0.060摩尔)、甲基缩水甘油醚9.82g (0.030摩尔) 混合。边将该溶液在80℃下搅拌4小时边使其反应。通过将所得反应液在60℃下进行减压浓缩,从而馏去所副产的醇、未反应的原料,由此得到液态的产物。通过将该产物用己烷反复清洗,从而去除未反应的原料残渣。通过将该有机层在60℃下再次减压浓缩,从而得到淡黄色的液态化合物Q(下述化合物Q):8.13g(收率为84.8%)。ESI-MS的测定值为321.42(H<sup>+</sup>),因此,采用与分子量 $\alpha$ 对应的表中的记载。

[0234]





[0235] 接着,按照后述实施例来制备包含各合成例的化合物的环氧树脂组合物。并且,针对所得环氧树脂组合物,分别测定后述的各特性。

[0236] (1) 剪切粘接强度)

[0237] 使用后述实施例和比较例的环氧树脂组合物,按照JISK6850来制作试验片。另外,作为被粘物,使用依据JISC3141的宽度25mm×长度100mm×厚度1.6mm的被粘物(冷轧铜板)。将未固化的试验片投入至内部温度稳定在150℃的ESPEC公司制的小型高温腔室“ST-110B2”中,进行2小时的加热,得到剪切粘接强度测定试验片。在2小时后,将结构体(剪切粘接强度测定试验片)从小型高温腔室中取出,在室温环境下放置,冷却至室温为止。在室温冷却后,使用岛津制作所制的“AGX-5kNX”,在测力传感器为5kN、速度为5mm/min的条件下,测定试验片的粘接面发生断裂而导致试验片发生分离的最大载荷,将发生分离的最大载荷除以粘接面积而得到的值作为剪切粘接强度。根据所得剪切粘接强度,基于以下的基准来评价“粘接性”。

[0238] (基准)

[0239] ◎:剪切粘接强度A为16.0MPa<A。

[0240] ○:剪切粘接强度A为13.5MPa<A≤16.0MPa。

[0241] △:剪切粘接强度A为10.0MPa<A≤13.5MPa。

[0242] ×:剪切粘接强度A为A≤10MPa。

[0243] (2) 贮藏稳定性)

[0244] 将后述实施例和比较例中得到的环氧树脂组合物在25℃下保存72小时,使用BM型粘度计(25℃)来测定保存前后的粘度。

[0245] 计算保存后的环氧树脂组合物的粘度相对于保存前的环氧树脂组合物的粘度的比例(粘度上升倍率)(=保存后的粘度/保存前的粘度),根据以下的基准来评价“贮藏稳定性(室温下的保存稳定性)”。

[0246] ◎:粘度上升倍率小于1.75倍。

[0247] ○:粘度上升倍率为1.75倍以上且小于3倍。

[0248] ×:粘度上升倍率为3倍以上。

[0249] (3) 热线膨胀性)

[0250] 将后述实施例和比较例中得到的环氧树脂组合物投入至内部温度稳定至150℃的ESPEC公司制的小型高温腔室“ST-110B2”中,进行2小时的加热,得到TMA(热机械分析)测定用的固化物。在2小时后,将结构体从小型高温腔室中取出,在室温环境下放置,冷却至室温为止。在室温冷却后,使用TA Instruments公司制的“Q400”,以5℃/分钟的升温速度实施TMA测定。将连接30℃和45℃这两点而得到的斜率除以试验片长度而得到的值作为“热膨胀系数”。根据以下的基准来评价热线膨胀性。

[0251] ◎:热膨胀系数小于50ppm/℃。

[0252] ○:热膨胀系数为50ppm/℃以上且小于70ppm/℃。

[0253] △:热膨胀系数为70ppm/℃以上且小于100ppm/℃。

[0254] ×:热膨胀系数为100ppm/℃以上。或者无法测定。

[0255] [实施例1]

[0256] 将环氧树脂(DIC公司制的“EXA-830CRP”)10g与化合物A3.0g投入至塑料制搅拌容

器中,利用自转/公转搅拌器(THINKY公司制的“ARE-310”)对其进行搅拌混合,由此制备环氧树脂组合物,利用上述剪切粘接性的评价方法(1)来评价“粘接性”,利用上述贮藏稳定性的评价方法(2)来评价“室温下的保存稳定性”,利用上述热线膨胀性的评价方法(3)来评价“热线膨胀性”。

[0257] [实施例2]

[0258] 将化合物A变更为化合物B,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0259] [实施例3]

[0260] 将化合物A变更为化合物C,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0261] [实施例4]

[0262] 将化合物A变更为化合物D,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0263] [实施例5]

[0264] 将化合物A变更为化合物E,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。因配混品的粘度高而无法测定保存稳定性,因此,在下述表中标记为“-”。

[0265] [实施例6]

[0266] 将化合物A变更为化合物F,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。因配混品的粘度化高而无法测定保存稳定性,因此,在下述表中标记为“-”。

[0267] [实施例7]

[0268] 将化合物A变更为化合物G,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0269] [实施例8]

[0270] 将化合物A变更为化合物H,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0271] [实施例9]

[0272] 将化合物A变更为化合物I,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0273] [实施例10]

[0274] 将环氧树脂(DIC公司制的“EXA-830CRP”)10g与二氧化硅填料(ADMATECHS公司制的“S0-E2”)0.7g用三辊磨(AIMEX公司制的BR-150HCV)进行混炼后,与化合物A3.0g一同投入至塑料制的搅拌容器中,利用自转/公转搅拌器(THINKY公司制的“ARE-310”)对其进行搅拌混合,由此制备环氧树脂组合物,利用上述剪切粘接强度的评价方法(1)来评价“粘接性”,利用上述贮藏稳定性的评价方法(2)来评价“室温下的保存稳定性”,利用上述热线膨胀性的评价方法(3)来评价“热线膨胀性”。

[0275] [实施例11]

[0276] 将二氧化硅填料的添加量设为1.4g,除此之外,与实施例10同样地制备环氧树脂

组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0277] [实施例12]

[0278] 将二氧化硅填料的添加量设为13.0g,除此之外,与实施例10同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0279] [实施例13]

[0280] 作为稳定化剂而添加丙酸乙酯0.7g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0281] [实施例14]

[0282] 作为稳定化剂而添加丙酸乙酯1.4g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0283] [实施例15]

[0284] 作为稳定化剂而添加 $\gamma$ -丁内酯0.7g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0285] [实施例16]

[0286] 作为稳定化剂而添加 $\gamma$ -丁内酯1.4g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0287] [实施例17]

[0288] 作为稳定化剂而添加乳酸乙酯1.4g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0289] [实施例18]

[0290] 作为稳定化剂而添加琥珀酸二甲酯1.4g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0291] [实施例19]

[0292] 将化合物A的添加量变更为1.0g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0293] [实施例20]

[0294] 将所使用的环氧树脂变更为环氧树脂A(DIC公司制的“EXA-830CRP”)5.0g和环氧树脂B(三菱化学公司制的“jER630”)5.0g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0295] [实施例21]

[0296] 将所使用的环氧树脂变更为环氧树脂A(DIC公司制的“EXA-830CRP”)5.0g和环氧树脂C(DIC公司制的“HP4032D”)5.0g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0297] [实施例22]

[0298] 将所使用的环氧树脂变更为环氧树脂A(DIC公司制的“EXA-830CRP”)4.0g、环氧树脂B(三菱化学公司制的“jER630”)4.0g、环氧树脂D(三菱化学公司制的“jER1032H60”)1.0g和环氧树脂F(Showa Denko Karenz公司制的“CDMDG”)1.0g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0299] [实施例23]

[0300] 将所使用的环氧树脂变更为环氧树脂A(DIC公司制的“EXA-830CRP”)4.0g、环氧树脂B(三菱化学公司制的“jER630”)4.0g、环氧树脂D(三菱化学公司制的“jER1032H60”)1.0g和环氧树脂G(三菱化学公司制的“YX8000”)1.0g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0301] [实施例24]

[0302] 将所使用的环氧树脂变更为环氧树脂A(DIC公司制的“EXA-830CRP”)4.0g、环氧树脂B(三菱化学公司制的“jER630”)4.0g、环氧树脂D(三菱化学公司制的“jER1032H60”)1.0g和环氧树脂H(三菱化学公司制的“YED216D”)1.0g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0303] [实施例25]

[0304] 将所使用的环氧树脂变更为环氧树脂A(DIC公司制的“EXA-830CRP”)4.0g、环氧树脂B(三菱化学公司制的“jER630”)4.0g、环氧树脂E(三菱化学公司制的“YX4000H”)1.0g和环氧树脂I(Showa Denko Karenz公司制的“PETG”)1.0g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0305] [实施例26]

[0306] 将所使用的环氧树脂变更为环氧树脂A(DIC公司制的“EXA-830CRP”)4.0g、环氧树脂B(三菱化学公司制的“jER630”)4.0g、环氧树脂E(三菱化学公司制的“YX4000H”)1.0g和环氧树脂J(Nagase ChemteX公司制的“EX-321L”)1.0g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0307] [实施例27]

[0308] 将化合物A变更为化合物J,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0309] [实施例28]

[0310] 将化合物A变更为化合物K,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0311] [实施例29]

[0312] 将化合物A变更为化合物K,将二氧化硅填料变更为ADMATECHS公司制的“SE2200-SEJ”,将二氧化硅填料的添加量设为19.5g,除此之外,与实施例10同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0313] [实施例30]

[0314] 将二氧化硅填料变更为ADMATECHS公司制的“SE205-SEJ”,除此之外,与实施例24同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0315] [实施例31]

[0316] 将二氧化硅填料变更为ADMATECHS公司制的“SE203-SEJ”,除此之外,与实施例24同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0317] [实施例32]

[0318] 将二氧化硅填料变更为ADMATECHS公司制的“SE1050-SET”,除此之外,与实施例24同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0319] [实施例33]

[0320] 将二氧化硅填料的添加量设为30.0g,除此之外,与实施例24同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0321] [实施例34]

[0322] 将二氧化硅填料的添加量设为39.0g,除此之外,与实施例24同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0323] [实施例35]

[0324] 将所使用的二氧化硅填料设为ADMATECHS公司制的“SE2200-SEJ”31.0g、Denka公司制的“FB-5D”46.0g,除此之外,与实施例24同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0325] [实施例36]

[0326] 将所使用的二氧化硅填料设为ADMATECHS公司制的“SE2200-SEJ”36.0g、Denka公司制的“FB-5D”57.0g,作为稳定化剂而添加 $\gamma$ -丁内酯1.4g,除此之外,与实施例24同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0327] [实施例37]

[0328] 将所使用的环氧树脂变更为环氧树脂A(DIC公司制的“EXA-830CRP”)6.0g、环氧树脂H(三菱化学公司制的“YED216D”)4.0g,将所使用的二氧化硅填料设为ADMATECHS公司制的“SE2200-SEJ”49.0g、Denka公司制的“FB-5D”81.0g,作为稳定化剂而添加 $\gamma$ -丁内酯1.4g,除此之外,与实施例24同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0329] [实施例38]

[0330] 将所使用的环氧树脂变更为环氧树脂A(DIC公司制的“EXA-830CRP”)0.6g、环氧树脂H(三菱化学公司制的“YED216D”)0.4g,将所使用的二氧化硅填料设为平均粒径100 $\mu\text{m}$ 的NdFeB系合金的磁性粉末27.4g,作为稳定化剂而添加 $\gamma$ -丁内酯0.14g,除此之外,与实施例24同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0331] [实施例39]

[0332] 将所使用的环氧树脂变更为环氧树脂A(DIC公司制的“EXA-830CRP”)0.6g、环氧树脂H(三菱化学公司制的“YED216D”)0.4g,将所使用的二氧化硅填料设为平均粒径100 $\mu\text{m}$ 的NdFeB系合金的磁性粉末70.6g,作为稳定化剂而添加 $\gamma$ -丁内酯0.14g,除此之外,与实施例24同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0333] [实施例40]

[0334] 将化合物A变更为化合物L,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0335] [实施例41]

[0336] 将化合物A变更为化合物M,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0337] [实施例42]

[0338] 将化合物A变更为化合物N,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0339] [实施例43]

[0340] 将化合物A变更为化合物O,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0341] [实施例44]

[0342] 将化合物A变更为化合物P,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0343] [实施例45]

[0344] 将化合物A变更为化合物Q,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0345] [实施例46]

[0346] 将化合物A变更为化合物A2.25g和化合物E 0.75g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0347] [实施例47]

[0348] 将化合物A变更为化合物B 2.0g和化合物E1.0g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0349] [实施例48]

[0350] 将化合物A变更为化合物B1.0g、化合物F1.0g和化合物N1.0g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0351] [实施例49]

[0352] 将化合物A变更为化合物J 2.25g和化合物M 0.75g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0353] [实施例50]

[0354] 将化合物A变更为化合物J 2.0g和化合物Q1.0g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0355] [实施例51]

[0356] 将化合物A变更为化合物K 2.25g和化合物N 0.75g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0357] [实施例52]

[0358] 将化合物A变更为化合物L 2.5g和化合物N 0.5g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0359] [实施例53]

[0360] 将化合物A变更为化合物L 2.0g和化合物Q1.0g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0361] [实施例54]

[0362] 将化合物A变更为化合物K 2.25g和化合物P 0.75g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0363] [实施例55]

[0364] 将化合物A变更为化合物K 2.25g和化合物Q 0.75g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0365] [实施例56]

[0366] 将化合物A变更为化合物A 0.975g、化合物E 0.325g和固化剂A(4,4'-二氨基-3,3'-二乙基二苯基甲烷) 2.6g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0367] [实施例57]

[0368] 将化合物A变更为化合物A 0.975g、化合物E 0.325g和固化剂A(4,4'-二氨基-3,3'-二乙基二苯基甲烷) 2.6g,将二氧化硅填料的添加量设为13.0g,除此之外,与实施例10同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0369] [实施例58]

[0370] 将化合物A变更为化合物J 0.975g、化合物M 0.325g和固化剂A(4,4'-二氨基-3,3'-二乙基二苯基甲烷) 2.6g,将二氧化硅填料的添加量设为13.0g,除此之外,与实施例10同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0371] [实施例59]

[0372] 将化合物A变更为化合物K 0.975g、化合物N 0.325g和固化剂A(4,4'-二氨基-3,3'-二乙基二苯基甲烷) 2.6g,将二氧化硅填料的添加量设为13.0g,除此之外,与实施例10同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0373] [实施例60]

[0374] 将化合物A变更为化合物A 0.693g、化合物E 0.231g和固化剂B(具有二氨基二苯基甲烷骨架的液态芳香族胺) 1.8g,将二氧化硅填料的添加量设为13.0g,除此之外,与实施例10同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0375] [实施例61]

[0376] 将化合物A变更为化合物J 0.693g、化合物M 0.231g和固化剂B(具有二氨基二苯基甲烷骨架的液态芳香族胺) 1.8g,将二氧化硅填料的添加量设为13.0g,除此之外,与实施例10同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0377] [实施例62]

[0378] 将化合物A变更为化合物K 0.693g、化合物N 0.231g和固化剂B(具有二氨基二苯基甲烷骨架的液态芳香族胺) 1.8g,将二氧化硅填料的添加量设为13.0g,除此之外,与实施例10同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0379] [比较例1]

[0380] 将化合物A变更为固化剂A(4,4'-二氨基-3,3'-二乙基二苯基甲烷) 3.6g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0381] [比较例2]

[0382] 将化合物A变更为固化剂B(具有二氨基二苯基甲烷骨架的液态芳香族胺) 2.8g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0383] [比较例3]

[0384] 将化合物A变更为固化剂C(昭和电工材料公司制的“HN5500”) 9.3g,进而,作为固化促进剂而添加2E4MZ(2-乙基-4-甲基咪唑) 0.05g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0385] 固化剂C为酸酐,分子量 $\alpha$ 为168。

[0386] [比较例4]

[0387] 将化合物A变更为固化剂D(双氰胺(DICY))0.8g,除此之外,与实施例1同样地制备环氧树脂组合物,评价粘接性、室温下的保存稳定性、热线膨胀性。

[0388] 将各实施例和比较例的组成和评价结果示于下述表中。

[0389] [表1]

[0390]

环氧树脂组合物的组成 (质量份)		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	实施例 10	实施例 11	实施例 12
环氧树脂	EXA830CRP	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	JER630												
	HP4032D												
	JER1032H60												
	YX4000H												
	CDMDG												
	YX8000												
	YED216D												
	PETG												
EX-321L													
固化剂	化合物A	3									3	3	3
	化合物B		3										
	化合物C			3									
	化合物D				3								
	化合物E					3							
	化合物F						3						
	化合物G							3					
	化合物H								3				
	化合物I									3			
	固化剂 A												
	固化剂 B												
	固化剂 C												
	固化剂 D												
固化促进剂	2E4MZ												
无机填充剂	SO-E2									0.7	1.4	13	
稳定化剂	丙酸乙酯												
	$\gamma$ -丁内酯												
	乳酸乙酯												
	琥珀酸二甲酯												
固化剂的分子量 $\alpha$		574	542	603	631	687	797	419	286	659	574	574	574
固化剂的 $\alpha/\beta$ 的值		48	54	50	53	57	47	70	57	47	48	48	48
剪切粘接强度 (Cu) (粘接性)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎	◎	○
25°C × 72h 后稳定性 (室温下的保存稳定性)		○	○	○	○	-	-	○	○	○	○	○	◎
TMA	CTE <Tg (ppm/°C) (热线膨胀性)	△	△	△	△	△	△	△	△	△	○	○	◎

[0391] [表2]



[0392]

环氧树脂组合物的组成 (质量份)		实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19
环氧树脂	EXA830CRP	10	10	10	10	10	10	10
	jER630							
	HP4032D							
	jER1032H60							
	YX4000H							
	CDMDG							
	YX8000							
	YED216D							
	PETG							
	EX-321L							
固化剂	化合物A	3	3	3	3	3	3	1
	化合物B							
	化合物C							
	化合物D							
	化合物E							
	化合物F							
	化合物G							
	化合物H							
	化合物I							
	固化剂A							
	固化剂B							
	固化剂C							
	固化剂D							
	固化促进剂	2E4MZ						
无机填充剂	SO-E2							
稳定化剂	丙酸乙酯	0.7	1.4					
	$\gamma$ -丁内酯			0.7	1.4			
	乳酸乙酯					1.4		
	琥珀酸二甲酯						1.4	
固化剂的分子量 $\alpha$		574	574	574	574	574	574	574
固化剂的 $\alpha/\beta$ 的值		48	48	48	48	48	48	48
剪切粘接强度 (Cu) (粘接性)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
25°C × 72h后稳定性 (室温下的保存稳定性)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
TMA	CTE <Tg (ppm/°C) (热膨胀性)	△	△	△	△	△	△	△

[0393] [表3]

[0394]

环氧树脂组合物的组成 (质量份)		实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26
环氧树脂	EXA830CRP	5	5	4	4	4	4	4
	jER630	5		4	4	4	4	4
	HP4032D		5					
	jER1032H60			1	1	1		
	YX4000H						1	1
	CDMDG			1				
	YX8000				1			
	YED216D					1		
	PETG						1	
	EX-321L							1
固化剂	化合物A	3	3	3	3	3	3	3
	化合物B							
	化合物C							
	化合物D							
	化合物E							
	化合物F							
	化合物G							
	化合物H							
	化合物I							
	固化剂 A							
	固化剂 B							
	固化剂 C							
	固化剂 D							
	固化促进剂	2E4MZ						
无机填充剂	SO-E2							
稳定化剂	丙酸乙酯							
	$\gamma$ -丁内酯							
	乳酸乙酯							
	琥珀酸二甲酯							
固化剂的分子量 $\alpha$		574	574	574	574	574	574	574
固化剂的 $\alpha/\beta$ 的值		48	48	48	48	48	48	48
剪切粘接强度 (Cu) (粘接性)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
25°C × 72h 后稳定性 (室温下的保存稳定性)		○	○	○	○	○	○	○
TMA	CTE <Tg (ppm/°C) (热膨胀性)	△	△	△	△	△	△	△

[0395] [表4]

[0396]

环氧树脂组合物的组成 (质量份)		实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30	实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35
环氧树脂	EXA830CRP	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	YED216									
固化剂	化合物A									
	化合物B									
	化合物C									
	化合物D									
	化合物E									
	化合物F									
	化合物G									
	化合物H									
	化合物I									
	化合物J	3								
	化合物K		3	3	3	3	3	3	3	3
	化合物L									
	化合物M									
	化合物N									
	化合物O									
	化合物P									
	化合物Q									
固化剂 A										
固化剂 B										
固化剂 C										
固化剂 D										
固化促进剂	2E4MZ									
无机填充剂	SO-E2									
	SE2200-SEJ			19.5				30	39	31
	SE205-SEJ				19.5					
	SE203-SEJ					19.5				
	SE1050-SET						19.5			
	FB-5D									46
稳定化剂	NdFeB粉									
	丙酸乙酯									
	γ-丁内酯									
	乳酸乙酯									
	琥珀酸二甲酯									
	固化剂的分子量 α	839	811	811	811	811	811	811	811	811
	固化剂的 α/β 的值	47	45	45	45	45	45	45	45	45
	剪切粘接强度 (Cu) (粘接性)	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○
	25°C × 72h 后稳定性	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
TMA	CTE <Tg (ppm/°C) (热膨胀性)	△	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0397] [表5]

[0398]

环氧树脂组合物组成 (质量份)		实施例36	实施例37	实施例38	实施例39	实施例40	实施例41	实施例42	实施例43	实施例44
环氧树脂	EXA830CRP	10	6	0.6	0.6	10	10	10	10	10
	YED216		4	0.4	0.4					
固化剂	化合物A									
	化合物B									
	化合物C									
	化合物D									
	化合物E									
	化合物F									
	化合物G									
	化合物H									
	化合物I									
	化合物J									
	化合物K	3	3	0.3	0.3					
	化合物L					3				
	化合物M						3			
	化合物N							3		
	化合物O								3	
	化合物P									3
	化合物Q									
固化剂A										
固化剂B										
固化剂C										
固化剂D										
固化促进剂	2E4MZ									
无机填充剂	SO-E2									
	SE2200-SEJ	36	49							
	SE205-SEJ									
	SE203-SEJ									
	SE1050-SET									
	FB-5D	57	81							
稳定化剂	NdFeB粉			27.4	70.6					
	丙酸乙酯									
	$\gamma$ -丁内酯	1.4	1.4	0.14	0.14					
	乳酸乙酯									
	琥珀酸二甲酯									
固化剂的分子量 $\alpha$		811	811	811	811	591	653	625	613	585
固化剂的 $\alpha/\beta$ 的值		45	45	45	45	45	65	63	61	59
剪切粘接强度 (Cu) (粘接性)		○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
25°C × 72h后稳定性		◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○
TMA	CTE <Tg (ppm/°C) (热膨胀性)	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△	△

[0399] [表6]

[0400]

环氧树脂组合物的组成 (质量份)		实施例45	实施例46	实施例47	实施例48	实施例49	实施例50	实施例51	实施例52	实施例53
环氧树脂	EXA830CRP	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	YED216									
固化剂	化合物A		2.25							
	化合物B			2	1					
	化合物C									
	化合物D									
	化合物E		0.75	1						
	化合物F				1					
	化合物G									
	化合物H									
	化合物I									
	化合物J					2.25	2			
	化合物K							2.25		
	化合物L								2.5	2
	化合物M					0.75				
	化合物N				1			0.75	0.5	
	化合物O									
	化合物P									
	化合物Q	3						1		1
固化促进剂	固化剂A									
	固化剂B									
	固化剂C									
	固化剂D									
无机填充剂	2E4MZ									
	SO-E2									
	SE2200-SEJ									
	SE205-SEJ									
	SE203-SEJ									
	SE1050-SET									
稳定化剂	FB-5D									
	NdFeB粉									
	丙酸乙酯									
	$\gamma$ -丁内酯									
稳定化剂	乳酸乙酯									
	琥珀酸二甲酯									
固化剂的分子量 $\alpha$		320	574/687	542/687	542/797/625	839/653	839/320	811/625	591/625	591/320
固化剂的 $\alpha/\beta$ 的值		64	48/57	54/57	54/47/63	47/65	47/64	45/63	45/63	45/64
剪切粘接强度 (Cu) (粘接性)		○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
25°C × 72h后稳定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
TMA	CTE <Tg (ppm/°C) (热膨胀性)	△	△	△	△	△	△	△	△	△

[0401] [表7]

[0402]

环氧树脂组合物(质量份)		实施例 54	实施例 55	实施例 56	实施例 57	实施例 58	实施例 59	实施例 60	实施例 61	实施例 62
环氧树脂	EXA830CRP	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	YED216									
固化剂	化合物A			0.975	0.975			0.693		
	化合物B									
	化合物C									
	化合物D									
	化合物E			0.325	0.325			0.231		
	化合物F									
	化合物G									
	化合物H									
	化合物I									
	化合物J					0.975			0.693	
	化合物K	2.25	2.25				0.975			0.693
	化合物L									
	化合物M					0.325			0.231	
	化合物N						0.325			0.231
	化合物O									
	化合物P	0.75								
	化合物Q		0.75							
	固化促进剂	固化剂A			2.6	2.6	2.6	2.6		
固化剂B								1.8	1.8	1.8
固化剂C										
固化剂D										
无机填充剂	2E4MZ									
	SO-E2				13	13	13	13	13	13
	SE2200-SEJ									
	SE205-SEJ									
	SE203-SEJ									
	SE1050-SET									
稳定化剂	FB-5D									
	NdFeB粉									
	丙酸乙酯									
	γ-丁内酯									
	乳酸乙酯									
	琥珀酸二甲酯									
固化剂的分子量 α		811/585	811/320	574/687	574/687	839/653	811/625	574/687	839/653	811/625
固化剂的 α/β 的值		45/59	45/64	48/57	48/57	47/65	45/63	48/57	47/65	45/63
剪切粘接强度 (Cu) (粘接性)		◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
25°C × 72h后稳定性		○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
TMA	CTE <Tg (ppm/°C) (热线膨胀性)	△	△	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0403] [表8]

[0404]

环氧树脂组合物的组成 (质量份)		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
环氧树脂	EXA830CRP	10	10	10	10
	YED216				
固化剂	化合物A				
	化合物B				
	化合物C				
	化合物D				
	化合物E				
	化合物F				
	化合物G				
	化合物H				
	化合物I				
	化合物J				
	化合物K				
	化合物L				
	化合物M				
	化合物N				
	化合物O				
	化合物P				
	化合物Q				
	固化剂 A	3.6			
	固化剂 B		2.8		
	固化剂 C			9.3	
固化剂 D				0.8	
固化促进剂	2E4MZ			0.05	
无机填充剂	SO-E2				
	SE2200-SEJ				
	SE205-SEJ				
	SE203-SEJ				
	SE1050-SET				
	FB-5D				
稳定化剂	NdFeB粉				
	丙酸乙酯				
	$\gamma$ -丁内酯				
	乳酸乙酯				
	琥珀酸二甲酯				
固化剂的分子量 $\alpha$		226	178	168	84
固化剂的 $\alpha/\beta$ 的值		113	89	56	21
剪切粘接强度 (Cu) (粘接性)		$\Delta$	$\Delta$	$\times$	$\times$
25°C $\times$ 72h后稳定性		$\times$	$\times$	$\odot$	$\circ$
TMA	CTE <Tg (ppm/°C) (热膨胀性)	$\Delta$	$\circ$	$\Delta$	$\times$

[0405] 根据各表的结果而确认到:使用具有特定的分子量(分子量 $\alpha$ )、分子结构(比 $\alpha/\beta$ )的固化剂得到的环氧树脂组合物的粘接性优异。

[0406] 进而,根据各表的结果而确认到:将具有特定的分子量、分子结构且属于本实施方式中的胺酰亚胺化合物用作固化剂的环氧树脂组合物表现出良好的保存稳定性。

[0407] 另一方面,确认到:将分子量或分子结构未落入权利要求书的化合物用作固化剂时,保存稳定性或粘接性差。具体而言,确认到:比较例1和2中使用的液态芳香族胺、比较例3中使用的酸酐各自的粘接性差,进而,比较例1和2中的保存稳定性也差。

[0408] 另外,根据比较例4的结果而知:在固化剂的比 $\alpha/\beta$ 小于30的情况下,粘接性和热线膨胀性差。

[0409] 根据实施例10、11的结果而确认到:通过添加无机填充剂,从而表现出优异的低热线膨胀性。

[0410] 另外,根据实施例12~17的结果而确认到:通过添加具有特定结构的稳定化剂,从而保存稳定性进一步提高。

[0411] 本申请基于2021年12月28日向日本特许厅申请的日本专利申请(日本特愿2021-213746),将其内容作为参考而援引至此。

[0412] 产业上的可利用性

[0413] 本发明的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、模塑等半导体用密封材料、ACF等导电性粘接剂、阻焊层、覆盖薄膜等印刷布线基板、使其浸渗至玻璃纤维、碳纤维等而成的预浸料等复合材料等而具有产业上的可利用性。