

發明專利分割說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94102905

※申請日期：90.10.2

※IPC 分類：C08G 83/00

原申請案號：90124241

一、發明名稱：(中文/英文)

環氧樹脂組成物製薄片及其硬化物

SHEET MADE OF EPOXY RESIN COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日本化藥股份有限公司

NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA

代表人：(中文/英文) 中村輝夫 / NAKAMURA, TERUO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區富士見一丁目 11 番 2 號

11-2, Fujimi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo JAPAN

國籍：(中文/英文) 日本國 / JAPAN

三、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

1. 赤塚泰昌 / AKATSUKA, YASUMASA

2. 淺野豐文(淺野豐文) / ASANO, TOYOFUMI

3. 今泉雅裕 / IMAIZUMI, MASAHIRO

4. 押見克彥 / OSHIMI, KATSUHIKO

5. 富田匠一 / TOMIDA, SYOUICHI

國籍：(中文/英文)

1. 至 5. 日本國 / JAPAN

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本國 2000年10月05日 特願 2000-305854 （主張優先權）
2. 日本國 2000年12月12日 特願 2000-377920 （主張優先權）

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本國 2001年10月03日 PCT/JP01/08693 （無主張優先權）

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明乃關於不含鹵素系難燃劑或銻化合物也能具備優異之難燃性的環氧樹脂組成物製薄片和其硬化物。

### 【先前技術】

環氧樹脂藉各種硬化劑硬化處理，而成為一般機械性質、耐水性、耐藥品性、耐熱性、電氣性質等皆優異之硬化物，被利用在黏接劑、塗料、層積板、成形材料、模具材料等之廣泛領域中。已往，使用最普遍的環氧樹脂乃雙酚 A 型環氧樹脂。一般熟知者有做為難燃劑之四溴化雙酚 A 和其環氧化合物，或四溴化雙酚 A 和雙酚 A 型環氧樹脂反應而成之化合物等。另外，環氧樹脂之硬化劑也以酸酐或胺系化合物較為熟習，但在電機、電子零件領域裡就其可靠性多採用清漆酚醛。

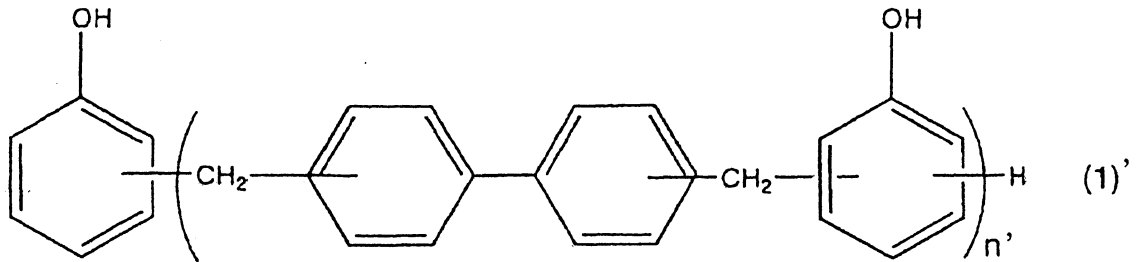
然而，上述含溴化合物雖具有優異之難燃劑，可是當廢棄、焚燒時卻可能產生污染環境之物質而受指責。另外，做為難燃性助劑使用之銻化合物也有毒性之安全上問題。

近年，由於環保意識之高揚，對於環氧樹脂組合物也要求其不含鹵素、不含銻等。另外，利用清漆酚醛而得環氧樹脂之硬化物，雖然其可靠性優異，然而其硬化物剛硬而缺乏撓性。近年來，電機、電子零件之形態已經不同於往年之大型或使用玻璃纖維為基材之基板所構成，開發用聚亞醯胺或聚乙二醇酞酸酯 (PET) 薄膜，金屬箔上以清漆狀態塗布後，除去溶劑之片狀成形物。這種情形下所使用樹

而製得者。

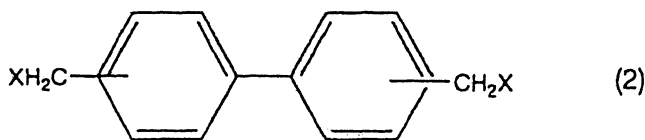
本發明所使用之上述(b)之多酚樹脂可例如由下列之方法製造而得。

亦即，以下式(1)'所示，藉 GPC 所測定重量平均分子量在 1500 以下之多酚化合物之酚性羥基 1 當量，



(上式中，n' 示隨平均分子量而定之平均聚合度)

與式(2)所示聯苯化合物 0.01 莫耳以上 0.5 莫耳以下之少量進行縮合反應而製得本發明中作為(b)成分使用之以 GPC 計之重量平均分子量在 3000 以上之多酚樹脂。



(上式中，X 示鹵素原子，碳數為 1 至 3 之烷氧基或羥基之任意種類)。

**【實施方式】**

**[實施本發明之最佳實施例]**

本發明詳細說明如下。又，下文中所示「份」和「%」，倘無特別說明皆指「質量份」和「質量百分比」。

本發明中，鹵素原子乃指氯、溴、碘等，碳數為 1 至

3 之烷氧基乃指甲氧基、乙氧基、正丙氧基、或異丙氧基等。式(2)中各苯基上之取代基  $XCH_2$ -分別取代在選擇自 2、3、4 位置或 2'、3'、4'位置上之任意位置。又，式(1)中相對應於該取代基之交聯基(- $CH_2$ -)亦然。

本發明中之具上述(1)所示構造，而藉助 GPC 法所得重量平均分子量在 3000 以上之多酚樹脂，可由例如上述(1)'所示多酚化合物，以該多酚化合物之酚性羥基 1 莫耳計，使用上式(2)所示聯苯化合物通常在 0.01 莫耳以上 0.5 莫耳以下之少量(其中以 0.01 至 0.45 莫耳為較佳，尤其以 0.05 至 0.4 莫耳為最佳)範圍，無溶劑下或溶劑存在下進行縮合反應而製成。

本發明之縮合反應中，隨需要可使用酸催化劑。例如使用式(2)中 X 示鹵原子之聯苯化合物時，不特別需要催化劑，但 X 示烷氧基或羥基時需用酸催化劑。

又，本發明之多酚樹脂，有時依照下述方法，先合成上述式(1)'所示多酚化合物(1階段縮合反應)，不分離該多酚化合物而直接和上式(2)所示聯苯化合物進行縮合反應(2階段縮合反應)也可製成。

上式(2)之聯苯化合物之例舉如下：

2,2'-、3,3'-或 4,4'-雙甲氧基甲基聯苯、2,2'-、3,3'-或 4,4'-雙乙氧基甲基聯苯、2,2'-、3,3'-或 4,4'-雙丙氧基甲基聯苯、2,2'-、3,3'-或 4,4'-雙氯甲基聯苯、2,2'-、3,3'-或 4,4'-雙溴甲基聯苯、2,2'-、3,3'-或 4,4'-雙羥甲基聯苯等化合物。

式(2)所示之較佳化合物，例如 X 示鹵素原子，其中以氯原子為更佳，或烷氧基，其中以甲氧基為更佳。又，式(2)所示化合物，一般容易購得者為 2,2'-、3,3'-或 4,4'-化合物之混合物，其中以 4,4'-化合物為主要成分者為較佳。

本發明之縮合反應中所使用較佳之式(2)所示聯苯化合物為 X 示鹵素原子者，特別是 X 示氯原子之化合物為最佳。

進行本發明之縮合反應時，對於式(1)'所示化合物之酚性羥基 1 莫耳計，使用上述(2)所示聯苯化合物通常在 0.01 莫耳以上 0.5 莫耳以下之量，其中以使用 0.01 至 0.45 莫耳為較佳，而使用 0.05 至 0.4 莫耳為更佳。

本發明之縮合反應在溶劑中或無溶劑中都能進行，生成物之分子量愈大時黏度也隨著上升，因此，使用溶劑為較宜。所使用溶劑祇要對於反應無不良影響者即可，並無限制，較宜之溶劑如低級烷二醇單或雙低級烷基醚。上述低級伸烷基和低級烷基之較宜碳原子數為 1 至 5。因此，較佳溶劑之例舉有丙二醇單甲醚、丙二醇單丁醚、丙二醇二甲醚、甲基溶纖素、乙基溶纖素等。溶劑之使用量，對於生成物質量計，通常採用 5 至 500%，其中以 10 至 400% 為更佳。

本發明之縮合反應中，上式(2)所示聯苯化合物，使用 X 示烷氧基，特別是使用較佳之甲氧基之化合物時，以採用鹽酸、硫酸、對-甲苯磺酸等酸催化劑為較宜。上述酸催化劑中以對-甲苯磺酸為最佳。

反應進行到上式(2)所示聯苯化合物完全消失為止。反應溫度通常為 60 至 140°C，反應時間通常為 1 至 20 小時。

又，上式(1)'所示多酚化合物，可由上式(2)所示聯苯化合物 1 莫耳計，通常使用 1.5 至 10 莫耳之酚，其中以使用 2 至 8 莫耳之比率為較佳，縮合反應後去除未反應之酚即可製成。

式(1)'所示多酚化合物之合成(即上述之第 1 階段之縮合反應)中，必要時可使用酸催化劑。例如使用式(2)中 X 示鹵素原子之聯苯化合物時，不一定要使用酸催化劑，但是 X 示烷氧基或羥基時，必須使用酸催化劑。該反應中所使用較佳之式(2)所示聯苯化合物為 X 示烷氧基者，其中特別是 X 示甲氧基之化合物。第 1 階段之縮合反應中所使用酸催化劑有鹽酸、硫酸、對-甲苯磺酸等，其中以對-甲苯磺酸為最佳。酸催化劑之使用量，對於式(2)所示化合物 1 莫耳計，通常使用 0.001 至 0.1 份，其中以採用 0.005 至 0.05 份為較佳。第 1 階段之縮合反應可以在溶劑中或無溶劑下進行。使用溶劑時，祇要對於反應無影響者均可採用，其中以甲醇、乙醇、異丙醇等低級醇類，甲·乙基酮、甲·異丁基酮等低級烷基·低級烷基酮為較佳。溶劑之使用量以式(2)所示化合物和酚之合計質量計，通常使用 10 至 300%，其中以採用 20 至 250%為較佳。反應通常進行到式(2)所示化合物完全消失為止。反應溫度通常在 40 至 150°C，反應時間通常在 1 至 10 小時，縮合反應結束後，經中和、水洗等除去酸催化劑，繼之，加熱減壓下除去溶劑和

未反應之酚。所得縮合生成物具有如(1)'式所示具聯苯分子和酚分子介由伸烷基結合之構造，其重量平均分子量通常在 500 至 1500 左右。其軟化點隨平均分子量而定，不能一概言之，但是通常在 50 至 100°C 範圍。

又，本發明之縮合反應和第 1 階段之縮合反應，均採用式(2)所示化合物中 X 示鹵素原子之化合物時，以副產物形式產生之鹵化氫宜排除在反應體系之外。該方法祇要能將鹵化氫排除到反應體系外別無特別限制。例如該縮合反應之際，從反應器之一端導入氮氣，從另一端用管子將副產物之鹽酸氣體取出反應體系外。所排除之鹽酸可利用在氫氧化鈉水溶液等鹼性水溶液中冒泡而捕捉後去除。

又，本發明之縮合反應較宜於溶液中進行，但是按照上述操作無法去除之鹽酸以濃度計尚有數千 ppm 左右溶存在溶劑中。如後述將所得多酚樹脂之溶劑溶液直接做為本發明之清漆用途使用時，上述殘留鹽酸不宜存在，因此，可藉下述方法去除。即，反應結束後，冷卻溶液至 100°C 以下，加入水，攪拌而在懸濁條件下把鹽酸移至水中，然後加熱藉共沸脫水而把含鹽酸之水和溶劑同時蒸餾去除，溶劑回收到反應系內。重複上述操作可將溶劑中所溶解的鹽酸幾乎完全去除。

又，X 示羥基或烷氧基時，本發明之縮合反應必須使用酸催化劑。該時所使用催化劑之種類、使用量等和第 1 階段之反應所使用者相同。反應之結果會產生水或醇類，可利用分餾管排除到反應系外。



反應結束後，去除副產物或所必須使用之溶劑而得固態之多酚樹脂。又，本發明之多酚樹脂屬於高分子量化合物，因此，隨使用目的或不去除溶劑，或去除溶劑到保持適當黏度狀態，均可確保適妥之作業性質。

按照上述所得式(1)之多酚樹脂中， $n$  示聚合度之平均值，通常在 4 以上，其中以 4 至 20 為較佳，尤以 4.5 至 15 為更佳。又，上述聚合度之平均值係藉 GPC 測定法所得數平均分子量計算而得者。

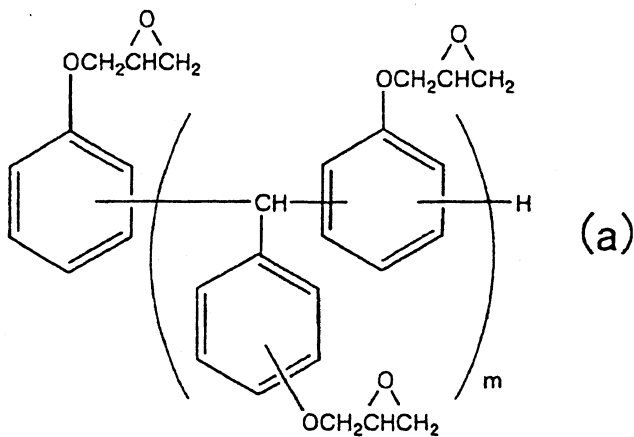
又，其重量平均分子量(GPC 法)通常在 3000 以上，其中以 3000 至 20000 為較佳。另外，其軟化點通常在 110 至 150°C，但在較佳實施途徑所得之軟化點在 115 至 145°C 範圍。

按照上述所得本發明之多酚樹脂組成物，非常適合於環氧樹脂之硬化劑和清漆中之膜形成成分等用途。

本發明之環氧樹脂組成物，以含有本發明之多酚樹脂以及一分子中含有 2 個以上之環氧基之環氧樹脂為其特徵，通常由均一混合二者以及必要之其他添加劑而製成。

該環氧樹脂，祇要在一分子中含有 2 個以上之環氧基即可，其他別無限制。具體言之，清漆酚醛型環氧樹脂或三苯基甲烷型環氧樹脂、二環戊二烯酚縮合型環氧樹脂，含二甲苯構造清漆酚醛型環氧樹脂、含聯苯構造清漆酚醛樹脂、雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、四甲基聯酚型環氧樹脂等，但不侷限在上述範圍。上述環氧樹脂可單獨使用，也可以二種以上併用。上述環氧樹脂中，使用

下式(a)所示樹脂時，可得耐熱性優異之硬化物而較佳。



(式中， $m$  示平均值，通常在 1.0 至 5 範圍，其中以 1.1 至 4 為較佳。)

本發明之環氧樹脂組成物，可使用本發明之多酚樹脂為硬化劑，亦可併用其他硬化劑。上述其他硬化劑祇要是能做為環氧樹脂之硬化劑使用者，任何種類皆可使用。例如二胺基二苯基甲烷、二乙烯三胺、三乙烯四胺、二胺基二苯基酮、異佛爾酮二胺、雙氰胺、由亞麻酸二倍體和乙烯二胺所合成之聚醯胺樹脂、無水酞酸、無水偏苯三酸、無水均苯四甲酸、無水馬來酸、無水四氫酞酸、無水甲基四氫酞酸、無水甲基奈吉酸、無水六氫酞酸、無水甲基六氫酞酸、酚醛清漆、三苯基甲烷和其變性物、咪唑、BF<sub>3</sub>-胺絡合物、胍衍生物等，但不侷限在上述範圍。上述在併用時，本發明之多酚樹脂在總硬化劑中所占比例，通常為 20% 以上，其中以 30% 以上為較佳。

本發明之環氧樹脂組成物中，硬化劑之使用量，對於環氧樹脂之環氧基 1 莫耳計，使用 0.7 至 1.2 莫耳為較佳。

又，使用本發明之環氧樹脂組成物之際，可以和上述

硬化劑一起使用硬化促進劑。該硬化促進劑之具體例舉有 2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑等之咪唑類；2-(二甲胺基甲基)酚、1,8-重氮-雙環(5, 4, 0)十一烯-7 等之叔胺類；三苯膦等之膦類；辛酸錫等之金屬化合物等。該硬化促進劑之使用量，對於 100 份環氧樹脂計，必要時可使用 0.1 至 5.0 份，可以做為本發明之環氧樹脂組成物中之一組成分而調配，或使用該環氧樹脂時始調配。

本發明之環氧樹脂組成物在必要時可含有無機填充材料。上述無機填充材料之具體例舉有氧化矽、氧化鋁、滑石等。無機填充材料之使用量，在本發明之環氧樹脂組成物中，可占 0 至 90%。本發明之環氧樹脂組成物在必要時尚可含有矽烷偶合劑、硬脂酸、棕櫚酸、硬脂酸鋅、硬脂酸鈣等之脫模劑、色料等之各種調配劑。

本發明之環氧樹脂組成物乃係將上述各組成分按照所定比率均一混合而得，跟已往使用之環氧樹脂組成物同樣可應用在各種領域中。本發明之多酚樹脂由於具有聯苯基介以伸甲基而和酚結合之架構，所以顯示高屈折率，含有該多酚樹脂之本發明之環氧樹脂組成物也顯示高屈折率，所以適用於光學用鏡片、眼鏡鏡片、光碟用基板、塑膠質光纖維等光學材料用途。該時，使用跟本發明之多酚樹脂同樣架構之含有聯苯架構之酚醛清漆型環氧樹脂(例如日本化藥製品之 NC-3000S、NC-3000S-H 等)做為環氧樹脂時其效果更佳。

本發明之環氧樹脂組成物有時可含有溶劑，含有溶劑

之環氧樹脂組成物可含浸在玻璃纖維、碳纖維、聚酯纖維、聚醯胺纖維、氧化鋁纖維、紙等基材中，經加熱乾燥而得預浸物加以熱壓成形而製成本發明環氧樹脂組成物之硬化物。該環氧樹脂組成物之含溶劑量，對於本發明之環氧樹脂組成物和該溶劑之合計量計，通常在 10 至 70% 範圍，其中以 15 至 70% 左右為較佳。又，含有溶劑之環氧樹脂組成物可提供下述清漆用途。該溶劑可包括後述清漆項所舉溶劑種類。例如甲苯、二甲苯、丙酮、甲·乙基酮、甲·異丁基酮等。

本發明之清漆祇要含有本發明之多酚樹脂和溶劑即可，其他組成分並無特別限制。本發明之清漆祇要是由多酚樹脂和溶劑二者，以及據需要而添加之任意組成分均勻混合而成之液狀組成物即可，製成該液狀組成物之方法並無特別限制。例如上述製造本發明之多酚樹脂之際所得含有溶劑和該多酚樹脂之反應液直接使用，必要時，再就其他任意組成分，該多酚樹脂和溶劑所構成群中任選一種或二種以上加以添加，或濃縮上述反應液。必要時，再添加其他任意組成分和/或該多酚樹脂而製成本發明之清漆皆可行。另外，經分離之多酚樹脂和必要之任意組成分一起均勻混合在溶劑中，也可製成本發明之清漆。

添加在本發明之清漆之任意組成分，祇要不阻礙本發明之多酚樹脂膜之形成及其黏接性即可，別無其他限制。但是以能和該多酚樹脂一起形成膜之高分子類、環氧化合物類、以及附帶之添加物等為較佳。上述高分子類以能溶

解在本發明之清漆中所使用溶劑中者為較佳。較佳之清漆之例舉之一種為含有環氧化合物之清漆。尤其是含有本發明之環氧樹脂組成物和本發明之多酚樹脂之清漆為最佳。

本發明之清漆中所使用之溶劑，例如  $\gamma$ -丁內酯類、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基咪唑烷二酮等之醯胺系溶劑；四亞丁基砒等之砒類、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、丙二醇、丙二醇單甲醚、丙二醚單甲醚單乙酸酯、丙二醇單丁醚等之醚系溶劑，其中以低級烷二醇單或二低級烷基醚、甲·乙基酮、甲·異丁基酮等之酮系溶劑，其中尤以兩個烷基屬相同或不同構造之二低級烷基酮、甲苯、二甲苯等之芳香族系溶劑為較佳。較佳之溶劑之例舉尚有低級烷二醇單或雙低級烷基醚和上述二低級烷基酮。上述可單獨使用或二種以上混合使用。

所得清漆中之固形物濃度通常在 10 至 90% 範圍，其中以 20 至 80% 為較佳，尤以 25 至 70% 為最佳。其餘為溶劑所構成。

較佳之清漆中之本發明之多酚樹脂之含量，以清漆總量計通常在 10 至 60% 範圍，其中以 20 至 50% 為較佳。環氧樹脂含量通常在 10 至 40%，其中以 15 至 35% 為較佳，其他添加劑為 0 至 20%。

本發明之薄片乃將上述清漆藉周知方法。例如照相凹版印刷法、網版印刷法、金屬掩蔽法、旋轉塗布法等各種塗布方法塗布在基材上，其中以平面支持體表面上為較

佳，塗布後乾燥而製成。據此所製成薄片之厚度(乾燥後之厚度)，例如通常在 5 至 300  $\mu\text{m}$ ，其中以 5 至 200  $\mu\text{m}$  為較佳，尤以 10 至 160  $\mu\text{m}$  左右為最佳。塗布在平面支持體表面時，必要時可塗布一面、兩面或局部。使用上述何種塗布方法，視基材種類、形狀、大小、塗膜厚度而適當選擇即可。上述之基材種類，例如聚醯胺、聚醯胺亞醯胺、聚丙烯酸酯、聚乙烯酞酸酯、聚丁烯酞酸酯、聚醚醚基酮、聚醚亞醯胺、聚醚酮、聚酮、聚乙烯、聚丙烯等之各種高分子和/或其共聚物所製成薄膜，或銅箔等之金屬箔等。其中以由聚亞醯胺所構成薄膜或金屬箔為較佳。

按照上述由本發明之清漆所形成膜之薄片，可提供電機、電子零件等之基板上有益用途。

又，剝離薄膜上塗布本發明之清漆，加熱下除去溶劑，進行 B 工程化可得薄片狀之黏接劑。

上述薄片狀黏接劑可提供多層基板等方面之層間絕緣層用途。

## [實施例]

本發明藉實施例和比較例更具體說明如下。又，GPC 之測定條件如下：

機型：Shodex System-21

分離管：以 KF-804L + KF-803L ( $\times 20$  支) 聯結之。

洗提液：四氫呋喃；1 ml/min., 40°C，

檢波器：RI (RI-71S)

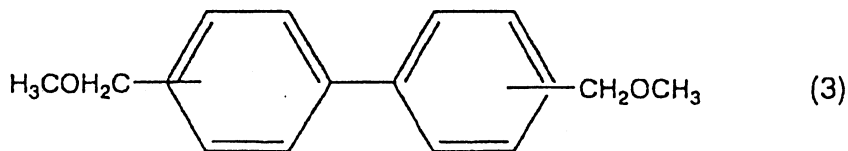
UV(254nm；UV-41)

試料：約 0.4% 四氫呋喃溶液(注入 100  $\mu$ l)。

校準曲線：採用 Shodex 製之標準聚苯乙烯。

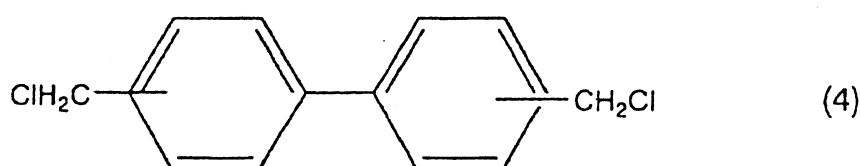
### 實施例 1

備有溫度計、冷卻管、分餾管、攪拌機之燒瓶中施行氮氣排除處理下，放入下式(3)



所示化合物 121 份和酚 188 份，攪拌下升溫至 130°C，加以溶解之。繼之，添加 0.5 份之對-甲苯磺酸，然後，使用分餾管將產生之甲醇排除反應體系下進行反應 3 小時。反應結束後，加入 260 份之甲·異丁基酮，用水洗淨 3 次後，利用蒸發器在減壓加熱下，從油層排除甲·異丁基酮和未反應之酚，而得 170 份之上式(1)'所示化合物(簡稱為化合物(A))。所得化合物(A)之軟化點為 68°C，150°C 下之熔融黏度為 0.08 Pa·s，羥基當量為 204g/eq。又，GPC 法所測得重量平均分子量為 940。

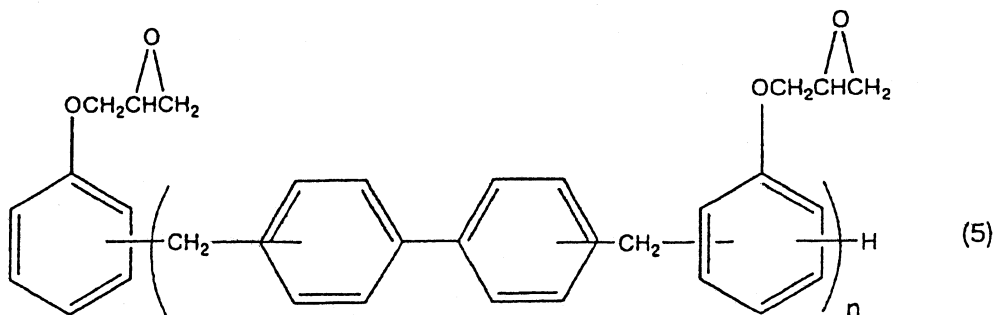
備有溫度計、分餾管、攪拌機、冷卻管之先端裝設矽管以便排除容器中所發生鹽酸氣體到反應體系外之燒瓶中，進行氮氣排除處理下，放入 204 份之所得化合物(A)，50.1 份之下式(4)所示化合物，24.0 份之丙二醇單丁基醚。



上述矽管之先端按排好浸在裝有氫氧化鈉水溶液之另一容器中。繼之，攪拌下，升溫至 150°C，進行脫鹽酸反應。所發生鹽酸氣體捕捉在氫氧化鈉水溶液中。進行反應 6 小時，然後冷卻反應系內至 140°C，再追加 72.0 份之丙二醇單丁基醚。再冷卻至 80°C，加入 80°C 之溫水 120 份，懸濁下攪排 30 分鐘。繼之，升溫利用共沸脫水而將水和丙二醇單丁基醚排除反應系外，利用分餾管收回丙二醇單丁基醚，還回體系內。重複 3 次上述加以溫水，利用分餾管僅收回丙二醇單丁基醚之操作後，冷卻至 70°C，加入甲·乙基酮 144 份，而得 480 份之本發明多酚樹脂之 50% 清漆。又，就所得多酚樹脂以 GPC 法測定重量平均分子量之結果為 12800，羥基當量為 248 g/eq。

### 實施例 2

使用下式(5)所示化合物 NC-3000P(日本化藥公司製品，環氧基當量為 270 g/eq，軟化點：58°C， $n=2.5$ (平均值))27 份做為環氧樹脂，



以及實施例 1 所得多酚樹脂之 50 重量%之丙二醇單甲醚-甲·乙基酮溶液(丙二醇單甲醚：甲·乙基酮=96：144)73.8 份做為硬化劑，三苯基磷 0.27 份做為硬化促進劑，在 100



℃下攪拌 3 小時而成溶液。冷卻該溶液至室溫而得本發明之清漆。使用塗布器將所得清漆在聚亞醯胺上塗布成乾燥後厚度為  $25\ \mu\text{m}$ 。然後在  $150^\circ\text{C}$  下加熱該試片 3 小時而得硬化物，所得聚亞醯胺上之硬化物加以卷網也不會發生破裂，充分具有薄膜形成能力。依據 UL94-VTM 進行該硬化物之難燃性試驗，結果確認可超過 VTM-0。

### 實施例 3

使用上式 (a) 所示環氧樹脂 (EPPN-502H, 日本化藥公司製品，環氧基當量為  $170\ \text{g/eq}$ ，軟化點： $70.2^\circ\text{C}$ ，式 (1) 中之  $m$  示 1.9)，另使用實施例 1 所得多酚樹脂之 50% 溶液為硬化劑，三苯基磷為硬化促進劑，按照表 1 中所示質量比率調配均勻溶解而成為清漆。冷卻至室溫而得本發明之清漆。

表 1

調配物之組成	實施例 1
EPPN-502H	100
多酚樹脂之 50% 溶液	291
三苯基磷	1

按照上述所得清漆，使用塗布器塗布在聚亞醯胺薄膜上使乾燥後厚度成為  $25\ \mu\text{m}$  而獲得試片。該試片在  $180^\circ\text{C}$  下加熱 3 小時而得硬化物。所得聚亞醯胺薄膜上之硬化物將薄膜加以卷網也不發生破裂，具有充分之薄膜形成能力。又，依據 UL94-VTM 法試驗硬化物之難燃性，也確認能超過 VTM-0。

使用塗布器將所得清漆塗布在  $30\ \mu\text{m}$  之銅箔上使乾燥

## • I287554

後之膜厚成為  $150\ \mu\text{m}$  而得試片。繼之，將該試片在  $180^\circ\text{C}$  下加熱 3 小時，然後在蝕刻溶液中溶解銅箔而得硬化物。所得硬化物用動態彈性測定裝置(DMA)測定玻璃化溫度為  $208^\circ\text{C}$ 。

### [產業上之應用可行性]

本發明之多酚化合物做為環氧樹脂之硬化劑使用時，較已往一般使用之環氧樹脂組成物具有撓性，可形成薄膜狀，並且能製得難燃性優異之硬化物，因此，本發明之環氧樹脂組成物可提供成形材料、模具材料、層積材料、塗料、黏接劑、阻礙物等廣範圍之用途。

### 五、中文發明摘要：

本發明之目的在提供具有高撓性，可形成薄膜，而且其硬化物具有難燃性之環氧樹脂組成物。

本發明之特徵在以酚和雙氯甲基聯苯或雙甲氧基甲基聯苯進行縮合反應之後，除去未反應之酚，再和 BCMB 反應，所得以 GPC 計其重量平均分子量在 3000 以上之多酚化合物以及以此做為環氧樹脂之硬化劑用途者。

### 六、英文發明摘要：

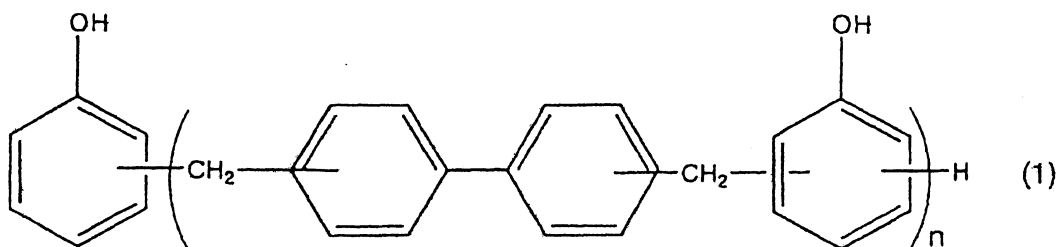
An object of the present invention is to provide an epoxy resin composition which has high flexibility, can be molded to a thin membrane, and can become a nonflammable cured product. The present invention comprises a polyphenol compound obtained by reacting to condense phenol with bischloromethyl biphenyl or bismethoxymethyl biphenyl, removing unreacted phenol and then reacting with BCMB again, wherein the polyphenol compound has a weight-average molecular weight of 3,000 or more as determined by GPC, and using the polyphenol compound as an agent for curing an epoxy resin.

七、指定代表圖：本案無代表圖

(一)本案指定代表圖為：第 ( ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



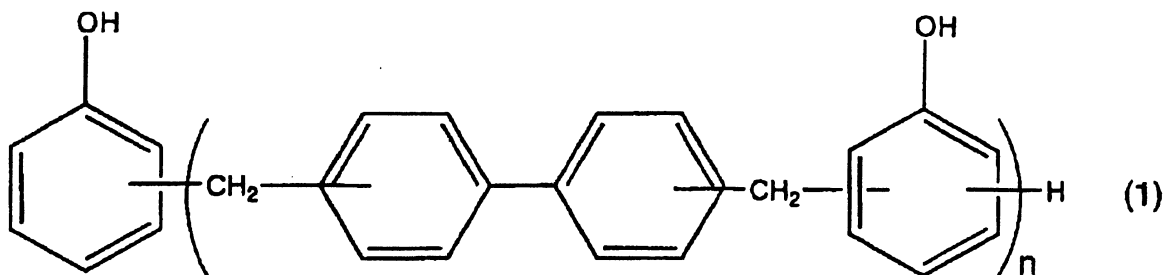
脂就被要求具備充分的撓性。

### 【發明內容】

本發明有鑑及上述現況上之問題，努力從事研究以提供具有優異難燃性之硬化物，成形為片狀時也不損及撓性之環氧樹脂組成物為目的，結果完成了本發明。

換言之，本發明提供下列各項目：

(1)一種環氧樹脂組成物製薄片，其係將清漆塗布於平面支持體上加以乾燥而製得之薄片，該清漆含有環氧樹脂組成物，且該環氧樹脂組成物含有：(a)一分子中至少含有2個以上之環氧基之環氧樹脂；及(b)具有下式(1)所示構造之多酚樹脂



(式中，n示由平均分子量決定之平均聚合度)所示，並且依據凝膠滲透層析法(GPC)所測定重量平均分子量為3000至20000，

該清漆之組成為：對於清漆之總量，(a)之環氧樹脂成分的含量為10至40%，(b)之多酚樹脂成分的含量為10至60%，且該清漆中之固形分濃度為10至90%，其餘部份為溶劑。

(2)一種硬化物，係將上述第1項之薄片加以硬化

第 94133905 號專利申請案  
申請專利範圍修正本

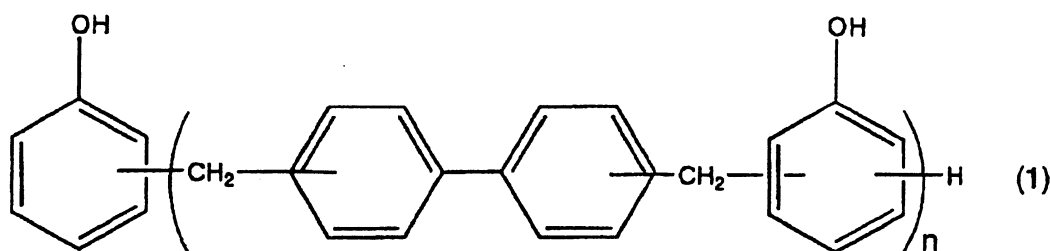
95.8.18 修正  
年 月 日 補充

(95 年 8 月 18 日)

1. 一種薄片，其係由清漆塗布於平面支持體上加以乾燥而製得之薄片，該清漆係含有環氧樹脂組成物，該環氧樹脂組成物含有：

(a) 一分子中至少含有 2 個以上之環氧基之環氧樹脂；及

(b) 具有下式(1)所示構造之多酚樹脂，



(式中，n 示由平均分子量決定之平均聚合度)，並且依據凝膠滲透層析法(GPC)所測定重量平均分子量為 3000 至 20000，

該清漆之組成為：對於清漆之總量，(a)之環氧樹脂成分的含量為 10 至 40%，(b)之多酚樹脂成分的含量為 10 至 60%，且該清漆中之固形分濃度為 10 至 90%，其餘部份為溶劑。

2. 一種硬化物，係將申請專利範圍第 1 項之薄片加以硬化而製得者。