

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 59/06 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680014591.1

[43] 公开日 2008 年 4 月 23 日

[11] 公开号 CN 101166775A

[22] 申请日 2006.4.28

[21] 申请号 200680014591.1

[30] 优先权

[32] 2005.4.28 [33] JP [31] 131463/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2006/308959 2006.4.28

[87] 国际公布 WO2006/118240 日 2006.11.9

[85] 进入国家阶段日期 2007.10.29

[71] 申请人 日本化药株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 中西政隆 田中竜太郎

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 范 征

权利要求书 1 页 说明书 17 页

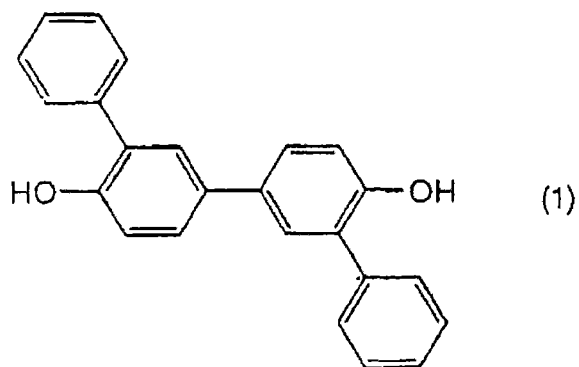
[54] 发明名称

环氧树脂和环氧树脂组合物

[57] 摘要

问题：本发明提供一种环氧树脂，其为晶体环氧树脂，用它能够得到具有极佳的各种性质的可有效地作为光学材料的固化物体，所述性质包括阻燃性、低吸水性 and 抗冲击性。 本发明还提供一种环氧树脂组合物，该组合物包含所述环氧树脂，而且具有极佳的储存稳定性；本发明还提供由所述组合物制得的固化的物体。 解决问题的方法：通过下式 (1) 表示的化合物的缩水甘油化反应制得的晶体环氧树脂。

1. 一种晶体环氧树脂, 所述环氧树脂是通过下式(1)所示的化合物与表卤代醇反应而制得的:



2. 一种环氧树脂组合物, 其包含如权利要求1所述的环氧树脂以及用于环氧树脂的固化剂。

3. 一种环氧树脂组合物, 其包含如权利要求1所述的环氧树脂、分子中包含一个或多个不饱和双键的化合物以及光聚合引发剂。

4. 一种固化的产品, 通过使如权利要求2或3所述的环氧树脂组合物固化而制得。

5. 一种光学材料, 其使用如权利要求2或3所述的环氧树脂组合物。

环氧树脂和环氧树脂组合物

技术领域

本发明涉及晶体环氧树脂和环氧树脂组合物，它们可用于光学材料。

背景技术

环氧树脂通过各种固化剂固化成固化的产品，这些产品通常具有极佳的机械性质、防水性、耐化学性、耐热性和电性质。这些产品用于广泛的领域中，包括粘合剂、涂料、层压板、模塑材料和浇铸材料。对于环氧树脂的形式，人们通常使用在室温下呈液态形式的环氧树脂以及软化点为50-100℃的环氧树脂。近来，人们需要进一步提高这些材料的性质，例如高纯度、耐热性、防潮性、粘着性、低介电性质、快速固化性质、阻燃性和高韧性。具体来说，由于近来人们需要不含卤素的阻燃性，因此人们强烈需要树脂自身的阻燃性。具体来说，有文献报导说具有这种骨架的环氧树脂具有极佳的各种性质，例如阻燃性、低吸水性、抗冲击性(专利文献1,2)。

另外，具有高折射率的树脂被广泛用于光学材料领域，例如塑料，如隐形眼镜、玻璃透镜和摄像机镜头、棱镜、滤光器、图像显示材料、光导和光盘基材，用于模塑领域，例如用来产生外观的包装容器、浇铸材料、膜，杂货和车辆部件模塑领域，以及用于涂料领域。尽管在这些领域中使用聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸甲酯之类的乙烯基共聚物，但是它们的可靠性不足以达到需要耐热性的领域的要求。在此情况下，人们在进行研究，以将能够提供具有高度可靠的耐热性和吸湿性质的固化产品的环氧树脂应用于光学材料领域。然而，大部分具有这种性质的多环芳族环氧树脂是具有颜色的，折射率等于或小于1.6，无法令人满意地用于需要高折射率的领域。

另外，近来人们经常使用光敏树脂组合物，这是由于它们的固化条件简单，而且易于加工。但是简单地使用光进行固化可能无法获得电气材料和电子材料所需的高可靠性，这是由于所得的物质具有低防潮性和低耐热性，因此近来可光致固化的热固性树脂特别吸引人们的注意。例如在阻焊剂、填充油墨、外涂

层和各种粘合剂的领域中，目前使用的是通过将环氧树脂加入组分中制得的环氧树脂组合物，其首先通过光照固化，然后通过加热固化。在这些领域中，在二次固化过程中的环氧树脂的保存(储存)稳定性是很重要的。在此情况下，具有极佳热稳定性的晶体环氧树脂很引人注目。

尽管TEPIC系列(购自Nissan Chemical Industries, 包含杂环的晶体环氧树脂)通常用作这种环氧树脂，但是由于TEPIC的水分(潮气)的问题，目前人们正在研究这些树脂的环氧树脂替代品。

专利文献1：日本专利申请公开公报(KOKAI)第09-157351号

专利文献2：日本专利申请公开公报(KOKAI)第2000-248050号

发明内容

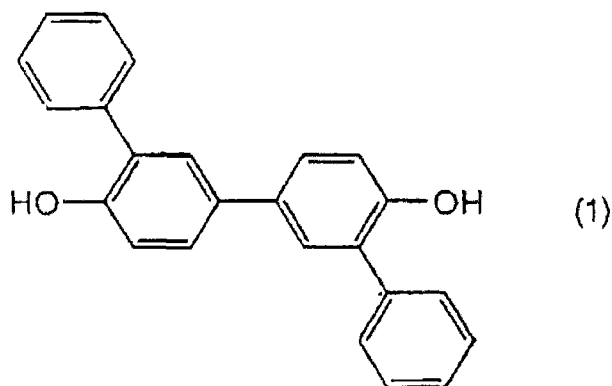
本发明解决的问题

本发明涉及晶体环氧树脂。本发明的一个目标是提供一种环氧树脂，其具有极佳的各种性质，例如阻燃性、低吸水性、抗冲击性和折射率，可以固化产品的形式作为光学材料，以及提供包含具有极佳储存(保存)稳定性的所述环氧树脂晶体的环氧树脂组合物及其固化产品。

解决问题的方法

本发明人对具有上述性质的环氧树脂进行了广泛的研究，完成了本发明。

(1)因此，本发明涉及通过使下式(1)所示的化合物与表卤代醇反应制得的晶体环氧树脂：



；

(2)本发明还涉及包含技术方案(1)所述的环氧树脂以及固化剂的环氧树脂组合物；

(3)本发明还涉及一种环氧树脂组合物，其包含技术方案(1)所述的环氧树

脂、分子中包含一个或多个不饱和双键的化合物、以及光聚合引发剂;

(4)本发明还涉及根据技术方案(2)或(3)的环氧树脂组合物的固化产品;

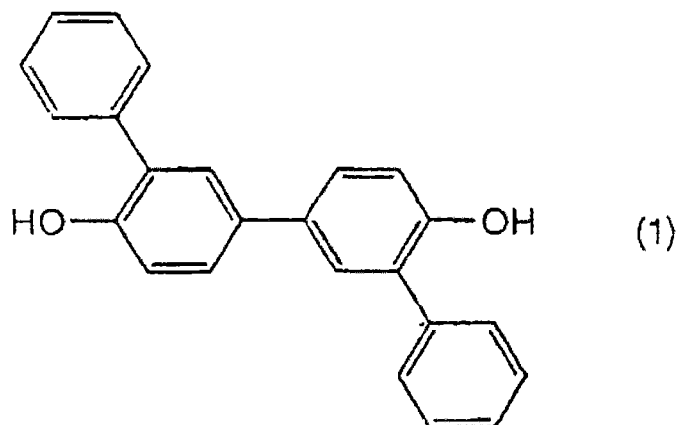
(5)本发明还涉及使用技术方案(2)或(3)的环氧树脂组合物的光学材料。

发明效果

由于本发明的环氧树脂是晶体, 具有显著的高折射率, 而且是无色的, 因此所述环氧树脂适用于光学应用。由于本发明的环氧树脂组合物和固化产品在环氧树脂光固化的时候具有良好的稳定性, 因此所述环氧树脂组合物具有极佳的热稳定性, 而且高度敏感。另外, 当本发明的环氧树脂用作热固性树脂组合物或可光固化热固性树脂组合物的组分的时候, 所述组合物具有极为优异的储存稳定性。因此, 本发明的环氧树脂组合物可以用于很宽范围的应用中, 例如作为电气和电子材料, 模塑材料, 浇铸材料, 层叠材料, 涂料, 粘合剂, 光刻胶和光学材料。

本发明最佳实施方式

本发明的环氧树脂可通过下式(1)表示的酚树脂在存在碱金属氢氧化物的条件下与表卤代醇反应, 然后进行结晶而制得:



在制备本发明的环氧树脂的反应中, 碱金属氢氧化物可以以固体或水溶液的形式使用。当以水溶液的形式使用的时候, 可采用以下方法: 将碱金属氢氧化物的水溶液连续地加入反应体系中, 同时在减压或常压条件下将水和表卤代醇连续排出, 另外, 分离除去水分, 连续地将表卤代醇返回所述反应体系。以式(1)表示的化合物中羟基的摩尔量为基准计, 每1摩尔该羟基对应的碱金属氢氧化物的用量通常为0.9-2.5摩尔, 优选为0.95-2.0摩尔。

在反应中, 可以加入季铵盐作为催化剂, 以使得反应易于进行。可用的季

铵盐的例子包括氯化四甲基铵、溴化四甲基铵、氯化三甲基苄基铵等。以式(1)表示的化合物中羟基的摩尔量为基准计，每1摩尔该羟基对应的季铵盐的用量通常为0.1-15重量份，优选0.2-10重量份。

以式(1)表示的化合物中羟基的摩尔量为基准计，每1摩尔该羟基对应的表卤代醇的用量通常为0.8-12摩尔，优选为0.9-11摩尔。

对于表卤代醇，表氯醇衍生物，例如表氯醇、 α -甲基表氯醇、 β -甲基表氯醇和 γ -甲基表氯醇(优选表氯醇)均可在工业中应用。眼下为了提高式(1)表示的化合物的溶解度，优选在进行反应的时候加入甲醇、乙醇或异丙醇之类的醇，或者二甲砜、二甲亚砜、四氢呋喃或二噁烷之类的非质子性溶剂。

当使用醇的时候，以表卤代醇的量为基准计，醇的用量通常为2-50重量%，优选4-30重量%。当使用非质子性极性溶剂的时候，以表卤代醇的量为基准计，非质子性溶剂的重量通常为5-100重量%，优选为10-80重量%。

反应温度通常为30-90°C，优选为35-80°C。温度可以恒定或随时间变化。反应时间通常为0.5-10小时，优选为1-8小时。另外，如果需要的话，为了制备包含较少的可水解卤素的环氧树脂，在水洗之后从环氧反应的反应物中除去表卤代醇、溶剂等，或者不经水洗而在减压加热的同时除去这些物质。可将回收的环氧树脂溶解在甲苯或甲基异丁基酮之类的溶剂中，通过加入氢氧化钠或氢氧化钾之类的碱金属氢氧化物的水溶液进行反应以确保闭环。在此情况下，以表1所示用于环氧化反应的化合物中羟基的当量为基准计，每1当量羟基对应的碱金属氢氧化物的用量通常为0.01-0.3摩尔，优选为0.05-0.2摩尔。反应温度通常为50-120°C。反应时间通常为0.5-2小时。

反应完成之后，用水洗涤反应溶液，或者过滤，以除去反应过程中产生的盐或杂质。由于在环氧树脂沉淀的时候，盐可能包含在晶体中，因此这一步骤是很重要的。

从所得的包含环氧树脂的反应溶液中将所需环氧树脂结晶出来的方法并没有特别的限制。可使用各种方法，其中一旦反应溶液浓缩之后，使用溶剂进行重结晶，或者将不良溶剂加入其中，然后进行再次沉淀。但是，在本发明中，优选以下方法。

在减压条件下对包含反应产物、表卤代醇等的反应混合物进行加热，除去过量的表卤代醇等(步骤(a); 表卤代醇回收步骤)。在此步骤中，当沉淀出晶体、形成浆液的时候，停止减压回收操作； 加入有机溶剂，例如：酮，例如丙酮，甲

基乙基酮(MEK), 环戊酮(CP)或环己酮; 酯, 例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、丁酸乙酯、 γ -丁内酯或乙酸卡必醇酯; 醚, 例如二噁烷或四氢呋喃(THF); 或者醇, 例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇或丙二醇; 然后分散所述溶剂(步骤(b): 结晶步骤1)之后, 如果需要的话, 还要加入水溶性溶剂, 例如: 醇, 如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇或丙二醇, 或者酮, 例如丙酮(步骤(b'): 结晶步骤2), 将水逐渐滴加入其中(步骤(c): 结晶步骤3)。然后过滤出所得的晶体并干燥(步骤(d): 干燥步骤), 制得所需的晶体环氧树脂。

上述步骤中的条件和溶剂的量无法广泛性地确定, 这是因为它们可能会根据使用的溶剂而变化。在一个例子中, 在步骤(a)中使用表氯醇作为表卤代醇, 在步骤(b)中使用丙酮, 在步骤(b')中使用甲醇, 此时在步骤(a)中, 可以在大约-0.05 MPa至-0.095 MPa的真空度下加热至50-100℃。以理论产率为基准计, 步骤(b)中丙酮的用量优选为20-500重量%, 特别优选为50-200重量%。以理论产率为基准计, 步骤(b')中的甲醇用量优选为20-500重量%, 特别优选为50-200重量%。另外, 在此情况下步骤(c)中水的用量优选为40-1000%, 但是水的用量优选满足以下关系: 步骤(b): 步骤(b'): 步骤(c)中的溶剂与水的比例约为1-3:1-3:1-9。较佳的是, 步骤(e)中滤出的晶体用甲醇或乙醇之类的醇或水洗涤。

如上所述制备的环氧树脂是无色的, 熔点约为100℃。因此, 即使将所述环氧树脂分散在可光固化树脂组合物中的时候, 所得的环氧树脂组合物仍具有极佳的储存稳定性。另外, 所得的环氧树脂的折射率为1.65-1.66。而常规的芳族环氧树脂, 例如甲酚线型酚醛环氧树脂的折射率为大约1.60。即使具有较高折射率的联苯线型酚醛环氧树脂的折射率也仅为大约1.62, 双酚A环氧树脂的折射率约为1.63。尽管根据固化剂, 这些环氧树脂由于固化反应而增大分子密度, 从而可以制得具有较高折射率的固化产品。因此, 所述具有高折射率的无色化合物适用于光学材料。

下文中描述了本发明的环氧树脂组合物。本发明的环氧树脂组合物包含本发明的环氧树脂和固化剂。在本发明的环氧树脂组合物中, 本发明的环氧树脂可以单独使用, 或者与另一种环氧树脂组合使用。尽管常用的环氧树脂均可不受限制地用作另一种环氧树脂, 但是优选的是软化点或熔点等于或高于90℃的晶体环氧树脂。当本发明的环氧树脂与另一种环氧树脂组合使用的时候, 混合比可以任选地变化。

可优选组合使用的另外的环氧树脂的具体例子包括双酚或双酚晶体环氧

树脂或其混合物，例如购自Japan Epoxy Resins的YX-4000以及购自NIPPON KAYAKU CO., LTD的CER-3000(商品名)；双酚S晶体环氧树脂；双酚芴晶体环氧树脂；氢醌晶体环氧树脂；杂环晶体环氧树脂，例如购自NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD的TEPIC(商品名)，乙二醛-酚缩合物的晶体环氧树脂，三酚甲烷晶体环氧树脂和联苯线型酚醛晶体环氧树脂(例如骨架与购自NIPPON KAYAKU CO., LTD的NC-3000类似的晶体环氧树脂)。这些树脂可以单独使用或者两种或更多种组合使用。

用于本发明热固性环氧树脂组合物中包含的环氧树脂的固化剂的例子包括胺化合物、酸酐化合物、酰胺化合物和酚化合物。可用的固化剂的具体例子包括，但不限于二氨基二苯基甲烷、二乙撑三胺、三乙撑四胺、二氨基二苯基砜、异佛尔酮二胺、双氰胺、由亚麻酸和亚乙基二酰胺的二聚体合成的聚酰胺树脂、邻苯二甲酸酐、1,2,4-苯三酸酐；苯均四酸二酐，马来酸酐，四氢邻苯二甲酸酐，甲基四氢邻苯二甲酸酐，甲基-3,6-内亚甲基-1,2,3,6-四氢化邻苯二甲酸酐，六氢化邻苯二甲酸酐，甲基六氢化邻苯二甲酸酐，双酚A，双酚F，双酚S，芴双酚，萘二酚，4,4'-二酚，2,2'-二酚，3,3',5,5'-四甲基-[1,1'-二苯基]-4,4'-二醇，氢醌，间苯二酚，萘二醇，三(4-羟基苯基)甲烷，1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷，酚(苯酚，烷基取代苯酚，萘酚，烷基取代萘酚，二羟基苯，二羟基萘等)和甲醛的缩聚物，乙醛，苯甲醛，对羟基苯甲醛，邻羟基苯甲醛，对羟基苯乙酮，邻羟基苯乙酮，二环戊二烯，糠醛，4,4'-双(氯甲基)-1,1'-联苯，4,4'-双(甲氧基甲基)-1,1'-联苯，1,4-二(氯甲基)苯或1,4-二(甲氧基甲基)苯及其改良的产物，卤代双酚(例如四溴双酚A)，咪唑， BF_3 -胺络合物和胍衍生物。这些化合物可以单独使用或者两种或更多种组合使用。

在本发明的环氧树脂组合物中，以包含本发明环氧树脂在内的所有环氧树脂组分中的环氧基团为基准计，每1当量该环氧基团对应的固化剂的量优选为0.5-2.0当量，特别优选为0.6-1.5当量。当每1当量环氧基团对应的固化剂的量小于0.5当量或大于2.0当量的时候，固化将无法完成，可能无法得到良好的固化性质。

当使用上述固化剂的时候，可使用固化促进剂。可用的固化促进剂的例子包括咪唑，例如2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-苯基咪唑和2-乙基-4-甲基咪唑，叔胺，例如2-(二甲基氨基甲基)苯酚、三乙撑二胺、三乙醇胺和1,8-二氮杂二环(5,4,0)十一碳烯-7，有机膦，例如三苯基膦、二苯基膦和三丁基膦，金属化合物，

例如辛酸锡，四取代硼酸四取代磷，例如四苯基硼酸四苯基磷和乙基三苯基硼酸四苯基磷，以及四苯基硼盐，例如四苯基硼酸-2-乙基-4-甲基咪唑和四苯基硼酸N-甲基吗啉。当使用固化促进剂的时候，以根据需要的环氧树脂的重量为100重量份计，所述固化促进剂的用量为0.01-15重量份。

另外，如果需要，可以向本发明的环氧树脂组合物中加入各种复合剂，例如无机填料、硅烷偶联剂、脱模剂和颜料以及各种热固性树脂。无机填料的例子包括但不限于晶体二氧化硅、熔融态二氧化硅、氧化铝粉末、锆石、硅酸钙、碳酸钙、碳化硅、氮化硅、氮化硼、氧化锆、镁橄榄石、块滑石、尖晶石、二氧化钛或滑石，或粉末球体制备的珠粒。这些无机填料可以单独使用或者两种或更多种组合使用。

在制备环氧树脂组合物，尤其是用于半导体密封材料且须考虑固化产品的耐热性、防潮性和机械性质的环氧树脂组合物时，以环氧树脂组合物的重量为基准计，无机填料的使用比例优选为80-93重量%。

本发明的环氧树脂组合物是通过均匀混合上述组分而制备的。所述环氧树脂组合物优选用作半导体密封材料。本发明改良的环氧树脂组合物可以很容易地通过类似于常规已知方法的方法形成固化产品。例如，如果需要的话，使用挤出机、捏和机或辊对本发明改良的环氧树脂、固化剂、(如果需要的话)固化促进剂、无机填料、复合剂和各种热固性树脂进行充分的混合，直至其变得均一，从而制得本发明的环氧树脂组合物，该环氧树脂组合物通过熔融浇铸、传递模塑、注塑或压塑而进行模塑，在等于或高于所述环氧树脂熔点的温度下加热2-10小时，制得本发明的固化产品。

另外，可通过以下步骤制备固化产品：将本发明的环氧树脂组合物溶解在甲苯、二甲苯、丙酮、甲基乙基酮或甲基异丁基酮之类的溶剂中，通过热压机模塑预浸渍体，所述预浸渍体是通过对玻璃纤维、碳纤维、聚酯纤维、聚酰胺纤维、氧化铝纤维或纸张之类的基材进行浸渍而制得的，然后进行加热和干燥。

以本发明的改良的环氧树脂组合物和稀释溶剂的总重量为基准计，在此阶段稀释溶剂的用量通常为10-70重量%，优选为15-65重量%。

本发明环氧树脂组合物优选用于的半导体器件的例子包括DIP(双列直插式封装)，QFP(四列扁平封装)，BGA(球栅格阵列(ball grid array))，CSP(芯片尺寸封装)，SOP(小型外部封装)，TSOP(薄小型外部封装)和TQFP(薄丝线扁平封装)。由于本发明的环氧树脂几乎没有颜色，而且具有极佳的透光性，所以所述

环氧树脂可用于光学半导体密封器件。例如，本发明的环氧树脂组合物还可用来密封光半导体元件(半导体芯片)，例如发光二极管(LED)、光电晶体管、CCD(带电偶联器件)以及EPROM，例如UV-EPROM。

本发明的环氧树脂还可用于光敏环氧树脂组合物。具体来说，本发明的环氧树脂可作为用来提高环氧树脂组合物的可靠性的固化剂。

常规的光敏环氧树脂组合物可通过例如以下方法制备：将本发明的环氧树脂作为固化剂(D)的一种组分加入到光敏性树脂中，所述光敏性树脂包含可溶于碱性水溶液的树脂(A)、交联剂(B)、聚合引发剂(C)和固化剂(D)。环氧树脂的含量为1-50重量%，优选为2-30重量%。

下面是关于所述组分的详述。尽管描述了具体例子，但是用于本发明环氧树脂组合物的各材料不限于所述的化合物。

可溶于碱性水溶液的树脂(A)：

其例子包括通过以下化合物(a)和(b)反应制备的环氧羧酸酯化合物与多元酸酐(c)反应的产物：(a)为包含两个或更多个环氧基团的环氧化合物，(b)为分子中包含烯键式不饱和基团的单羧酸化合物(b)。其具体例子包括KAYARAD CCR-1 159H, KAYARAD PCR1169H, KAYARAD TCR-1310H, KAYARAD ZFR-1401H和KAYARAD ZAR1395H(均购自NIPPON KAYAKU CO. LTD.)。

交联剂(B)：

其例子包括包含烯键式不饱和基团的化合物，例如丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯化合物。其具体例子包括KAYARAD HX-220, KAYARAD HX-620和KAYARAD DPHA, KAYARAD DPCA-60(均可购自NIPPON KAYACU CO. LTD.)。

光聚合引发剂(C)：

其例子包括苯偶姻、苯乙酮、蒽醌、噻吨酮、缩酮、二苯甲酮和氧化磷。其具体例子包括KAYACURE DETX-S(可购自NIPPON KAYAKU CO. LTD.)和IRGACURE 907 (CIBA SPECIALTY CHEMICALS)。

固化剂(D)：

对固化剂没有特别限制，只要所述化合物具有两个或更多个环氧基团即可。以所有固化剂的重量为基准计，本发明环氧树脂的含量优选等于或大于30重量%，更优选为50-100重量%。可与本发明的环氧树脂组合使用的环氧树脂的具体例子包括以下苯酚线型酚醛环氧树脂、甲酚线型酚醛环氧树脂、三羟基苯

甲烷环氧树脂、二环戊二烯苯酚环氧树脂、双酚A环氧树脂、双酚F环氧树脂、双酚环氧树脂、双酚A线型酚醛环氧树脂、包含萘骨架的环氧树脂和杂环环氧树脂。

苯酚线型酚醛环氧树脂:

例如 EPICLON N-770(购自Dainippon Ink & Chemicals Incorporated), D.E.N438(购自The Dow Chemical Company), EPICOAT 154(购自Japan Epoxy Resins), RE-306(购自NIPPON KAYAKU CO., LTD.)

甲酚线型酚醛环氧树脂:

例如 EPICLON N-695(购自Dainippon Ink & Chemicals Incorporated), EOCN-102S, EOCN-103S, EOCN-104S(全部购自NIPPON KAYAKU CO., LTD.), UVR-6650(购自Union Carbide Corporation), ESCN-195(购自Sumitomo Chemical Co., Ltd.)

双酚A线型酚醛环氧树脂:

例如 EPICLON N-880(购自Dainippon Ink & Chemicals Incorporated), EPICOAT E157S75(购自Japan Epoxy Resins)

三羟基苯基甲烷环氧树脂:

例如EPPN-503, EPPN-502H, EPPN-501H(均购自NIPPON KAYAKU CO., LTD.), TACTIX-742(均购自The Dow Chemical Company), EPICOAT E1032H60(购自Japan Epoxy Resins)

二环戊二烯苯酚环氧树脂:

例如EPICLON EXA-7200(购自Dainippon Ink & Chemicals Incorporated), TACTDC-556(购自The Dow Chemical Company)

双酚环氧树脂:

例如双酚A环氧树脂, 如EPICOAT 828, EPICOAT 1001(均购自Japan Epoxy Resins), UVR-6410(购自Union Carbide Corporation), D.E.R-331(购自The Dow Chemical Company), YD-8125(Tohto Kasei Co., Ltd.); 双酚F环氧树脂, 例如 UVR-6490(购自Union Carbide Corporation), YDF-8170(购自Tohto Kasei Co., Ltd.)

二酚环氧树脂:

例如二酚环氧树脂, 如NC-3000, NC-3000H(均购自NIPPON KAYAKU CO., LTD.), 二酚环氧树脂, 例如YX-4000(购自Japan Epoxy Resins), YL-6121(购自

Japan Epoxy Resins)

包含萘骨架的环氧树脂:

例如NC-7000, NC-7300(均购自NIPPON KAYAKU CO., LTD.), EXA-4750
(购自Dainippon Ink & Chemicals Incorporated)

脂环环氧树脂:

例如EHPE-3150(购自DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)

杂环环氧树脂:

例如TEPIC-L, TEPIC-H., TEPIC-S (均购自Nissan Chemical Industries)

另外, 如果需要的话, 可以加入各种添加剂以提高组合物的各种性质, 所述添加剂是例如: 填料, 如滑石、硫酸钡、氢氧化铝、氧化铝、二氧化硅和粘土; 触变性质赋予剂, 例如二氧化硅气凝胶; 着色剂, 例如酞菁蓝、酞菁绿和氧化钛; 流平剂和消泡剂, 例如硅酮和氟; 以及聚合抑制剂, 例如氢醌和氢醌单甲基醚。

如果需要的话, 本发明的环氧树脂组合物可包含溶剂。可用的溶剂的例子包括酮, 例如丙酮、乙基甲基酮和环己酮; 芳香烃, 例如苯、甲苯、二甲苯、四甲基苯; 二醇醚, 例如乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、二丙甘醇二甲基醚、二丙甘醇二乙基醚、三乙甘醇二甲基醚和三乙甘醇二乙基醚; 酯, 例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丁基溶纤剂乙酸酯、乙酸卡必醇酯、丙二醇三甲基醚乙酸酯、戊二酸二烷基酯、丁二酸二烷基酯和己二酸二烷基酯; 环酯, 例如 γ -丁内酯; 以及石油溶剂, 例如石油醚、石脑油、氢化石脑油和溶剂石脑油。这些组分可单独使用或者两种或更多种组合使用。

本发明的环氧树脂组合物(液体或膜)可作为电子部件的层间绝缘材料, 连接光学部件的光学波导, 阻抗材料, 例如阻焊剂或印刷电路板的覆盖层。另外, 其还可用作滤色器、印刷油墨、密封剂、涂料、涂布剂、粘合剂等。

本发明的固化的产品是通过用紫外线之类的能量射线辐照, 使本发明的上述环氧树脂固化而制备的。通过用紫外线之类的能量射线辐照而固化的操作可通过常规的方法进行。例如当使用紫外线的时候, 可使用以下的紫外线发生器, 例如: 低压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、氙灯或紫外线发射激光器(准分子激光器)。

本发明的光敏环氧树脂组合物的固化产品用作例如: 积层(build up)过程中

的光刻胶膜、绝缘材料，或者电气、电子或光学基材(例如印刷电路板、光电基材或光学基材)中的光学波导。其具体实施方式包括例如以下的产品：计算机、家用电器和便携式器件。所述固化的产品层的膜厚度约为0.5-160微米，优选约为100微米。

例如当制造印刷电路板的时候，所述印刷电路板可通过如下步骤制造。具体来说，当使用液体形式的本发明的树脂组合物的时候，通过丝网印刷、喷涂、辊涂、静电涂布、幕涂等方法将所述组合物施涂在印刷电路板上，膜厚度为5-160微米，该涂层膜通常在大约50-110℃、优选60-100℃的温度下干燥。之后，通过其上形成有曝光图案的光掩模(例如负片)，直接或间接地用紫外线之类的高能射线辐照该涂层膜，辐照强度通常为大约10-2000毫焦/厘米²。然后，通过使用下述显影剂进行喷涂、浸没和振摇、刷涂或刮擦对未曝光的部分进行显影。然后，如果需要的话，用紫外线进一步辐照所得产品，通常在100-200℃、优选140-180℃的温度下进行加热，制得具有耐久性保护膜的印刷电路板，其具有极佳的镀金性质和令人满意的各种性质，例如耐热性、耐溶剂性、耐酸性、粘着性和挠性。

关于用于显影的碱性水溶液，可使用无机碱性水溶液，例如氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、磷酸钠或磷酸钾，或有机碱性水溶液，例如氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丁基铵、单乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺。

本发明的环氧树脂组合物、环氧树脂组合物及其固化产品可用于包括光学部件的材料在内的各种目的。在本文中，光学部件的材料表示能够使可见光、红外线、紫外线、X射线或激光通过的一般材料。使用这些材料的制品的具体例子包括用于灯型或SMD型LED和以下器件的密封材料。在显示器器件领域中，这些制品的例子包括与液晶显示器器件相关的材料，例如用于液晶显示领域的基材、光导板、棱镜片、反射板、阻滞挡板、视角校正膜、粘合剂和液晶膜(例如液晶显示器领域的偏振器保护膜)，用于彩色PDP(等离子显示器，人们预期将其作为下一代平板显示器)的密封材料、减反射膜、光学补偿膜、外壳材料、遮光玻璃保护膜、玻璃替代材料和粘合剂，用于LED显示器器件的LED模塑材料、LED密封材料、遮光玻璃保护膜、遮光玻璃替代材料和粘合剂，用于等离子寻址液晶(PALC)显示器的基材、光导板、棱镜片、反射板、阻滞挡板、视角补偿膜、粘合剂和偏振器保护膜，用于有机EL(场致发光)显示器的遮光玻璃保

护膜、遮光玻璃替代材料和粘合剂,以及场致发射显示器(FED)的各种膜基材、遮光玻璃保护膜、遮光玻璃替代材料和粘合剂。另外,在光学记录领域中,制品的例子包括VD(录像盘),CD/CD-ROM,CD-R/RW,DVD-R/DVD-RAM,MO/MD,PD(相变盘),用于光卡的盘基材、摄像镜头、保护膜、密封材料和粘合剂。

在光学设备的领域中,例子包括静物照相机的透镜材料、取景器棱镜、目标棱镜、检测器盖子和光接收传感器,摄像机的摄像透镜和取景器,投影电视的投影镜、保护膜、密封材料和粘合剂,以及光学传感器的透镜材料、密封材料、粘合剂和膜。在光学部件领域中,制品的例子包括与光学开关相关的纤维材料、透镜、波导、器件密封材料和粘合剂、以及与光学连接器相关的光纤材料、套圈、用于光学通信系统的密封材料和粘合剂。另外,在光学有源元件和光学电路元件中,制品的例子包括透镜、波导、LED密封材料、CCD密封材料和粘合剂,以及与光电子集成电路(OEIC)相关的基材、纤维材料、器件的密封材料和粘合剂。在光纤领域中,制品的例子包括装饰性显示器的照明和光波导,工业用传感器,用于通信基础设施或用于连接内部用数字器件的显示器、指示器和光纤。在与半导体集成电路相关的材料中,制品的例子包括显微光刻法中LSI或VLSI的光刻胶材料。下一代光电子功能有机材料的例子包括与有机EL元件相关的材料、有机光折射元件、光学放大元件(其为光-光转化器件)、光学计算元件和与有机太阳能电池相关的基材、纤维材料、元件的密封材料和粘合剂。除了这些光学应用以外,在车辆和运输工具领域中,制品的例子包括车灯反射镜、轴承护圈、齿轮部件、抗腐蚀涂层、开关部件、头灯、发动机内部部件、电学部件、各种内部和外部部件、驱动发动机、刹车油容器、车辆防锈钢板、内部板材、内部材料、保护和连接导线装置、燃料软管、车灯、玻璃替代材料、用于铁路车辆的双层玻璃、用于建筑材料的韧化剂、与发动机相关的材料、飞机中的保护和连接导线装置和抗腐蚀涂层。在建筑领域中,制品的例子包括内部和加工材料、灯罩、片材、玻璃中间层、玻璃替代材料和与太阳能电池相关的材料。在农业领域中,制品的例子包括用于温室的覆盖膜。

另外,应用的例子还包括使用环氧树脂之类的热固性树脂的常规应用,例如粘合剂、涂料、涂布剂、模塑材料(包括片材、膜和FRP),绝缘材料(包括印刷基材和导线涂层)、密封材料和其它树脂的添加剂。

粘合剂的例子包括用于工程、建筑、车辆、办公室、医护和电子材料的粘

合剂。其中用于电子材料的粘合剂的例子包括用于多层基材(例如积层基材)的层间粘合剂,芯片结合剂、底部填料之类的半导体粘合剂、BGA强化底部填料、以及封装粘合剂,例如各向异性导电膜(ACF)和各向异性导电糊料(ACP)。

实施例

下面将通过实施例更详细地描述本发明。除非另外说明,在下文中,“份数”表示“重量份数”。软化点和环氧化物当量在以下条件下测量。

熔点: DSC法

Seiko Instruments Inc.制造的EXSTAR 6000

测试样品: 2-5毫克

升温速率: 10°C/分钟。

环氧化物当量

根据JIS K-7236中描述的方法测量。单位为克/当量。

实施例1

在进行氮气吹扫的同时,向装有温度计、低温恒温器管和搅拌器的烧瓶中加入169份的式(1)的化合物(购自Sanko Chemical Industiy Co., Ltd.的DOQ-O),463份的表氯醇和169份的甲醇,溶解这些组分。加热至70°C之后,在90分钟内分批向其中加入41份的片状氢氧化钠,该混合物在70°C再反应60分钟。反应完成之后,用150份的水洗涤两次,以除去所得的盐。然后通过减压条件下加热和搅拌(加热至70°C,压力为0.08 MPa-0.09MPa)3小时,以蒸发掉过量的表氯醇。当形成浆液时,释放压力,向其中加入300份的丙酮。在回流状态下搅拌30分钟之后,向其中加入1500份的甲醇,该混合物搅拌15分钟,然后逐渐加入300份的水。通过减压条件下过滤溶液,制得所需的晶体环氧树脂。通过用200份的甲醇和200份的水对晶体进行充分洗涤,然后干燥,制得191克白色粉末状晶体的本发明的环氧树脂(该晶体被称为D-1)。所得的环氧树脂的环氧化物当量为242克/当量,熔点为98°C。通过测量折射率,所述环氧树脂的折射率为1.65。(将所述树脂溶解在二甲亚砜中,在三个点测量折射率,并进行计算;测量设备: ATAGO CO., LTD.制造的多波长Abbe折射计DR-M2,测量波长为: 589纳米(D射线))。

比较例1

在进行氮气吹扫的条件下,向装有温度计、低温恒温器管和搅拌器的烧瓶

中加入169份的式(1)的化合物(购自Sanko Chemical Industry Co., Ltd.的DOQ-O), 555份的表氯醇和110份的DMSO, 使这些组分溶解。加热至40°C, 在90分钟内向其中分批加入41份的片状氢氧化钠, 然后该混合物在50°C反应2小时, 在70°C反应1小时。反应完成之后, 用150份水清洗一次, 以除去所得的盐。然后, 通过在减压条件下加热, 从油层中除去过量的表氯醇, 残余物溶解在450份的甲基异丁基酮中。将所述溶液加热至70°C, 向其中加入7份30重量%的氢氧化钠水溶液, 进行反应1小时。用水洗涤所得产物, 直至洗涤液变为中性, 通过在减压条件下加热, 从油层中蒸发掉甲基异丁基酮和其它组分, 制得207份的用于对比的环氧树脂。该环氧树脂为浅黄色固体树脂, 环氧化物当量为234克/当量, 软化点为63°C(该树脂被称为D-2)。

实施例2(合成实施例)

向装有搅拌器和回流管的3升烧瓶中加入860.0克的购自NIPPON KAYAKU CO., LTD.的EOCN-103S(多官能甲酚线型酚醛环氧树脂, 环氧化物当量: 215.0克/当量)作为分子中包含两个或更多个环氧基团的环氧化合物(a), 以及288.3克的丙烯酸(分子量: 72.06)作为分子中包含烯键式不饱和基团的单羧酸化合物(b), 492.1克的乙酸卡必醇酯作为反应溶剂, 4.921克的2,6-二叔丁基对甲酚作为热聚合抑制剂, 以及加入4.921克的三苯基磷作为反应催化剂。该混合物发生反应, 直至在98°C该反应溶液的酸值等于或小于0.5毫克KOH/克, 以制得环氧基羧酸酯化合物。

然后将169.8克乙酸卡必醇酯作为反应溶剂加入反应溶液中, 加入201.6克四氢邻苯二甲酸酐作为多元酸酐(c)。该混合物在95°C反应4小时, 制得包含浓度为67重量%的可溶于碱性水溶液的树脂(A)的树脂溶液(该溶液被称为A-1)。测得该溶液的酸值为69.4毫克·KOH/克(固体含量酸值: 103.6毫克KOH/克)。

实施例3, 比较例2

实施例2中制备的树脂溶液(A-1)、实施例1中制备的环氧树脂(D-1)和比较例1中制备的环氧树脂(D-2)以表1所述的比例混合。该混合物用三辊研磨机捏和, 制得本发明的环氧树脂组合物。通过丝网印刷, 将所述树脂组合物施涂在大约10厘米²的印刷电路板上, 使得干膜厚为15-25微米, 该涂层膜在热空气干燥机中, 在80°C下干燥30分钟。然后使用紫外曝光设备(ORC MANUFACTURING CO., LTD. HMW-680GW型), 通过其上画出了电路图案的掩模, 用紫外线辐照所述涂层膜。然后, 通过喷洒1%的碳酸钠水溶液除去未被

紫外线辐照的树脂部分，从而显影出图案。洗涤和干燥之后，在热空气干燥器中，在150℃下对所述印刷电路板进行加热固化反应，制得固化的膜。结果见于表2。测试方法和评价标准如下。

(粘着性)

干燥之后，用脱脂棉磨擦施涂在基材上的膜，以评价膜的粘着性。

○ 脱脂棉不能粘着在膜上。

× 脱脂棉的棉丝粘在膜上。

(热稳定性)

用以下评价标准评价了在80℃下干燥40分钟、50分钟、60分钟或70分钟后的显影性质。

○ ... 在显影的时候油墨被完全除去，成功显影。

×.. 在显影中，一些部分没有显影。

(分辨率)

干燥之后，将50微米的负相图案紧密地连接在涂层膜上，使用积分光强度为200毫焦/厘米²的紫外线辐照曝光。然后该图案在2.0千克/厘米²的喷射压力下，用1%的碳酸钠水溶液显影60秒，转移的图案用显微镜观察。使用以下标准。

○ ... 图案边缘笔直，说明有成功的分辨率。

× ... 观察到剥落或图案边缘粗糙。

(光敏性)

在干燥之后，将21阶的阶式板(购自Kodak)紧密地连接在涂层上，使用积分光强度为500毫焦/厘米²的紫外线辐照曝光。然后该图案在2.0千克/厘米²的喷射压力下，用1%的碳酸钠水溶液显影60秒。观察未显影的涂层膜中的阶数。

表1

	注	实施例3	比较例2
树脂溶液			
A-1		51.80	51.80
交联剂(B)			
DPHA	*1	3.38	3.38
光聚合引发剂(C)			
IRGACURE 907	*2	4.50	4.50
DETX-S	*3	0.45	0.45
固化剂(D)			
D-1		17.62	
D-2			17.62
热固化催化剂			
三聚氰胺		1.00	1.00
填料			
硫酸钡		15.15	15.15
酞菁蓝		0.45	0.45
添加剂			
BYK-354	*4	0.39	0.39
KS-66	*5	0.39	0.39
溶剂			
CA		4.87	4.87

注

- *1 购自NIPPON KAYAKU CO., LTD.的二月戊四醇聚丙烯酸酯
- *2 购自Vantico的2-甲基-(4-甲硫基)苯基)-2-吗啉代-1-丙烷
- *3 购自NIPPON KAYAKU CO., LTD.的2,4-二乙基噻吨酮
- *4 购自BYK-Chemie GmbH的流平剂
- *5 购自Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.的消泡剂

表2

实施例	3	
比较例		2
评价事项		
粘着性	O	×
热稳定性		
40分钟	O	O
50分钟	O	O
60分钟	O	×
70分钟	O	×
分辨率	O	O
光敏性	12	11

从以上结果可以明显地看出，本发明的环氧树脂组合物和固化产品是高度稳定的，因此具有极佳的热稳定性，而且由于环氧树脂在光固化中具有良好的

稳定性，因此具有高敏感性。

以上结果显示，本发明的环氧树脂具有高折射率，是晶体的，而且可有效地作为光学部件的材料。还发现包含所述环氧树脂的环氧树脂组合物具有高储存稳定性。因此，包含本发明环氧树脂的环氧树脂组合物的固化产品能够非常有效地作为电气和电子部件的绝缘材料，用作各种复合材料，例如层叠板材(印刷电路板)和CFRP、粘合剂、涂料、光刻胶材料，特别是用于光学应用。