



(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 I457357 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：101139909

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 29 日

(51)Int. Cl. : C08G59/00 (2006.01)

H01L23/29 (2006.01)

(71)申請人：財團法人塑膠工業技術發展中心(中華民國) PLASTICS INDUSTRY  
DEVELOPMENT CENTER (TW)

臺中市西屯區工業區三十八路 193 號

(72)發明人：黃建勳 HUANG, JIAN SHIUN (TW)；程柏達 CHENG, BO DA (TW)；陳忠吾 CHEN,  
JHONG WU (TW)；黃奇安 HUANG, JI AN (TW)；郭肇中 GUO, JHAO JHONG  
(TW)；黃炳綜 HUANG, BING ZONG (TW)；洪鈺婕 HONG, YU JIE (TW)

(74)代理人：梁瑩如

(56)參考文獻：

TW 411347

TW 201226468A

CN 1944487A

審查人員：陳怡靜

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：4 共 0 頁

(54)名稱

低氯離子含量之環氧樹脂及其製造方法與應用

EPOXY RESIN WITH LOW CHLORIDE CONTENT, MANUFACTURING METHOD THEREOF AND  
APPLICATION THEREOF

(57)摘要

本發明提供一種低氯離子含量環氧樹脂的製造方法，其包含其包含下列步驟：準備環氧樹脂、加鹼、加硝酸銀、管柱層析以及濃縮。本發明另提供一種低氯離子含量環氧樹脂及其作為封裝材料之應用。

Provided is a manufacturing method of epoxy resin with low chloride content. The manufacturing method includes the steps of preparing epoxy resin, adding base, adding silver nitrate, performing column chromatography and concentrating. Also provided is epoxy resin with low chloride content and its application as packaging material.

## 發明專利說明書

103年6月30日 修正  
劃線 頁(本)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101139909

C08 G 59/00 (2006.01)

※申請日：101. 10. 29

※IPC 分類：

H01 L 23/29 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

低氯離子含量之環氧樹脂及其製造方法與應用 / Epoxy resin with low chloride content, manufacturing method thereof and application thereof

## 二、中文發明摘要：

本發明提供一種低氯離子含量環氧樹脂的製造方法，其包含其包含下列步驟：準備環氧樹脂、加鹼、加硝酸銀、管柱層析以及濃縮。本發明另提供一種低氯離子含量環氧樹脂及其作為封裝材料之應用。

## 三、英文發明摘要：

Provided is a manufacturing method of epoxy resin with low chloride content. The manufacturing method includes the steps of preparing epoxy resin, adding base, adding silver nitrate, performing column chromatography and concentrating. Also provided is epoxy resin with low chloride content and its application as packaging material.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種環氧樹脂，尤其是一種低氯離子含量環氧樹脂及其製造方法與應用。

### 【先前技術】

請參見第三圖所示，環氧樹脂是一個廣泛使用的功能性高分子，其合成可經由雙酚 A (Bisphenol A) 與環氧氯丙烷 (Epichlorohydrin) 反應產生低分子量之寡聚物 (第三圖 A)，再經與交聯劑反應產生硬化之環氧樹脂高分子。環氧樹脂的使用中最大的問題來自於黃化現象，常用的解決方法為將環氧樹脂氫化 (第三圖 B) 或先將雙酚 A 氫化 (第三圖 C) 後與環氧氯丙烷反應產生氫化環氧樹脂。

雖然氫化可有效改善環氧樹脂之黃化現象，但對於反應中環氧氯丙烷所會產生的氯離子卻無法有效去除。殘存之氯離子對環氧樹脂的使用具有破壞作用 (例如：腐蝕現象)。因此，如何有效去除氯離子變成為一個重要課題。

請參見第四圖所示，在環氧樹脂的合成中常使用過量的環氧氯丙烷，因此，反應後若無有效去除，未反應之環氧氯丙烷即為一個氯離子來源 (Epichlorohydrin)。反應後之寡聚物末端官能基若無完全生成環氧基 (Bonded Chloride & Hydrolyzable Chloride)，亦可為氯離子來源。除此之外，形成環氧基之末端基會釋放出 HCl，此亦為氯離子之重要來源。因此，使用一個單一方法來降低氯離子濃度變成一項極難達成的工作。

**【發明內容】**

由於環氧樹脂反應過程會產生可離子化(Hydrolyzable Chloride)及非離子化(Residual Epichlorohydrin)的含氯物質，難以使用單一程序來降低環氧樹脂中的氯離子含量。本發明的目的在於提供一種低氯離子含量之環氧樹脂及其製造方法與應用，其藉由使用兩種以上的程序來降低環氧樹脂中的氯離子含量，進而改善環氧樹脂使用上的腐蝕現象。

本發明提供一種低氯離子含量環氧樹脂之製造方法，其包含下列步驟：

準備環氧樹脂：該環氧樹脂含有非離子化氯離子與可離子化氯離子；

加鹼：將鹼加入上述環氧樹脂中，以與非離子化氯離子反應；

加硝酸銀：將硝酸銀溶液加入已加鹼之環氧樹脂中，以與可離子化氯離子反應產生氯化銀；

管柱層析：使用管柱層析以移除上述環氧樹脂中之氯化銀；以及

濃縮：將管柱層析後之環氧樹脂濃縮。

該鹼可為氫氧化鈉與乙醇水溶液。

氫氧化鈉可相對於氯離子為過量。

在濃縮的步驟之後，可進一步包含萃取的步驟。

該管柱層析的步驟係為使用快速管柱層析法。

該濃縮的步驟係為使用減壓濃縮。

本發明另提供一種低氯離子含量環氧樹脂，其含有 50

ppm 以下的氯離子濃度。

本發明之低氯離子含量環氧樹脂可含有 10ppm 以下的氯離子濃度。

本發明之低氯離子含量環氧樹脂可含有 9ppm 以下的氯離子濃度。

本發明又提供一種封裝材料，其為應用本發明之低氯離子含量環氧樹脂低氯離子含量環氧樹脂製成。

### 【實施方式】

由於環氧樹脂反應過程會產生可離子化(Hydrolyzable Chloride)及非離子化(Residual Epichlorohydrin)的含氯物質，因此，本發明之製造方法使用兩種以上的程序來移除氯離子。

本發明之低氯離子含量環氧樹脂的製造方法包含以下步驟：

準備環氧樹脂：該環氧樹脂含有非離子化氯離子與可離子化氯離子；

加鹼：將鹼加入上述環氧樹脂中，以與非離子化氯離子反應；

加硝酸銀：將硝酸銀溶液加入已加鹼之環氧樹脂中，以與可離子化氯離子反應產生氯化銀；

管柱層析：使用管柱層析以移除上述環氧樹脂中之氯化銀；以及

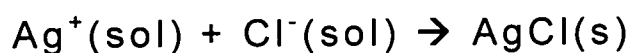
濃縮：將管柱層析後之環氧樹脂濃縮。

在準備環氧樹脂的步驟中，環氧樹脂可為氫化雙酚 A 環

氧樹脂，環氧當量可為 210-230。

在加鹼的步驟中，係以鹼(請參見第一圖 A 及第一圖 B)來與非離子化氯離子反應，較佳的是，該鹼係氫氧化鈉與乙醇水溶液，例如氫氧化鈉 5~55 wt% 於乙醇水溶液(乙醇:水=1:9~9:1)，氫氧化鉀亦可適用於此反應中來取代氫氧化鈉。更佳的是，氫氧化鈉相對於氯離子係為過量。所謂過量係指使用相對於超過含氯莫耳數之氫氧化鈉莫耳數。

在加硝酸銀的步驟中，係以硝酸銀( $\text{AgNO}_3$ )來與可離子化氯離子反應產生氯化銀( $\text{AgCl}$ )沉澱，硝酸銀溶液濃度可為 1~15 wt %，反應過程概述如下：



在管柱層析的步驟中，係使用管柱層析法來移除氯化銀，較佳的是使用快速管柱層析法。管柱層析法可於氯化銀反應完成後，以玻璃管柱填充適量矽膠，利用減壓方式快速分離沉澱物及環氧樹脂溶液的方法，所用之矽膠可為 <63 nm，pH 6.5~7.5。

在濃縮的步驟中，較佳係使用減壓濃縮。減壓濃縮可為將管柱層析法分離後之環氧樹脂酯溶液，以減壓馬達在 15~50°C 下於迴旋濃縮機中將溶劑去除之方法。

在濃縮的步驟之後，本發明之製造方法可進一步包含萃取的步驟，以進一步去除氯離子。萃取時可以分液漏斗將迴旋濃縮後之環氧樹脂酯溶於甲苯，繼之以純水進行萃取。萃取完之甲苯溶液繼續以前述之減壓濃縮去除甲苯。

請參見第二圖所示，本發明之製造方法的其中一個實施例可概述如下：

環氧樹脂 + NaOH/乙醇水溶液 → 硝酸銀 → 甲苯 (Toluene) 萃取 → 快速管柱法 (flash column) → 迴旋濃縮

在本發明之製造方法中，使用硝酸銀對環氧樹脂之氯離子去除具有非常明顯的功效，加入硝酸銀能使氯離子濃度下降，尤其是氫氧化鈉/硝酸銀方法中能有效將氯離子濃度降至 50 ppm 以下，而進一步使用萃取程序與過量氫氧化鈉，則可以將氯離子濃度降至 10ppm 以下，甚至可達 9ppm 以下，進而明顯改善環氧樹脂的腐蝕現象。

本發明之低氯離子環氧樹脂的較佳實施例為含有 50 ppm 以下的氯離子濃度，更佳的是含有 10ppm 以下的氯離子濃度，最佳的是含有 9ppm 以下的氯離子濃度。

本發明之低氯離子環氧樹脂由於具有極低的氯離子含量，因此不易發生腐蝕現象，可應用於製成電子零件的封裝材料。

【比較例 1】環氧樹脂標準品與以酸處理後之環氧樹脂中的氯離子含量

表 1 環氧樹脂氯離子含量與處理程序

編號	總氯含量(ppm)	處理程序
1	34681	環氧樹脂標準品
2	35280	醋酸+乙酸乙酯+硝酸銀+管柱+減壓濃縮
3	36410	醋酸+乙酸乙酯 +硝酸銀+ Si-Thiol +管柱+減壓濃縮
4	36792	醋酸+乙酸乙酯 +硝酸銀+管柱+ Si-Thiol +減壓濃縮
5	21909	醋酸+EtOH +硝酸銀+管柱+減壓濃縮



環氧樹脂的氯離子含量係以 IC (ion chromatography) 檢測，檢測方法為 EN14582-2007。上述之環氧樹脂標準品係指氫化之環氧樹脂，例如：Epolloy 5000 (CAS NO. 30583-72-3)，以前述之實驗順序下，以醋酸取代氫氧化鈉，以乙酸乙酯取代乙醇之實驗結果。

【實施例 1】以鹼及硝酸銀處理後之環氧樹脂中的氯離子含量

表 2 環氧樹脂氯離子含量與處理程序

編號	總氯含量(ppm)	處理程序
1	40	氫氧化鈉+EtOH +硝酸銀+管柱+減壓濃縮
2	9	過量氫氧化鈉+EtOH +硝酸銀+萃取+管柱+減壓濃縮
3	<10	氫氧化鈉+EtOH +硝酸銀+萃取+管柱+減壓濃縮
4	<10	氫氧化鈉+EtOH +硝酸銀+萃取+管柱+減壓濃縮

以鹼洗及硝酸銀純化，含氯量已降至 9ppm。環氧樹脂的氯離子含量係以 IC (ion chromatography) 檢測，檢測方法為 EN14582-2007。

上述之環氧樹脂標準品係指氫化之環氧樹脂，例如：Epolloy 5000 (CAS NO. 30583-72-3)，以前述之實驗順序下產生之結果。

【實施例 2】環氧樹脂配方

純化後之氫化環氧樹脂經與脂肪族酸酐 MHHPA 以 100:100 比例均勻混合後，在 90°C / 1 小時初步硬化，120°C / 1 小時，再以 140°C 後硬化 4 小時。本配方中使用 MHHPA 以提高耐水性及耐熱性，使用 DIPP 賦予低應力。

表 3 環氧樹脂配方

項次	H-BPA	MHHPA/DIPP	四級銨鹽(%) (TBAB)/(TEAB)	抗氧化劑(%)
1	100	100/0	3	2
2	100	95/5	3	2
3	100	90/10	3	2

經以上 3 組試驗配方，確定純化後低氯氫化環氧樹脂，具有可硬化性，硬化物為透明試塊，可用於封裝樹脂。

### 【圖式簡單說明】

第一圖為鹼與非離子化氯離子反應的示意圖

第二圖為本發明之製造方法實施例的示意圖

第三圖為環氧樹脂製備與氫化反應的示意圖

第四圖為環氧樹脂之氯離子來源的示意圖

### 【主要元件符號說明】

無

## 七、申請專利範圍：

103年6月30日修正頁(本)  
劃線

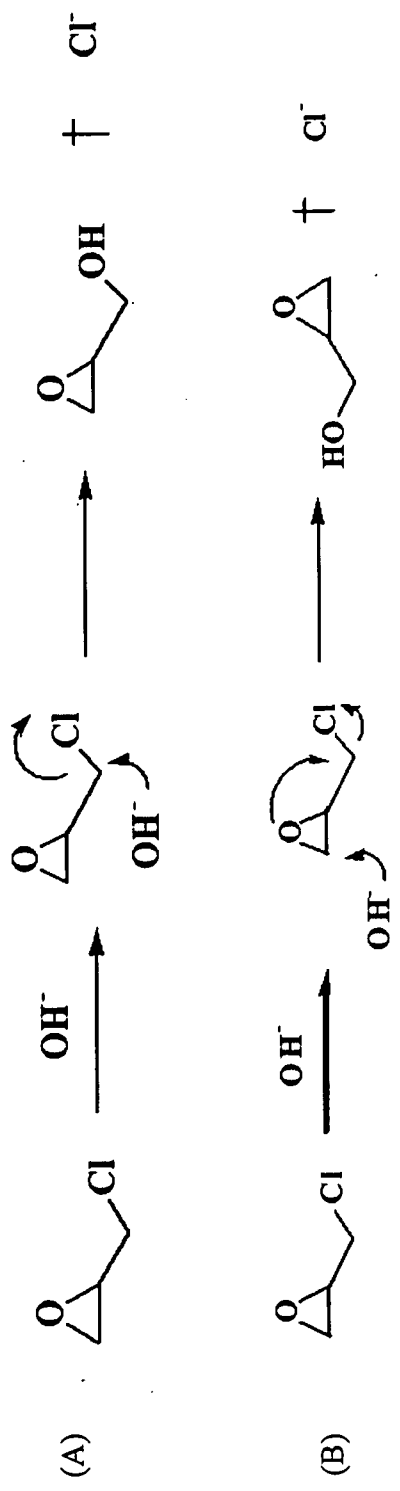
1. 一種低氯離子含量環氧樹脂之製造方法，其包含下列步驟：
  - 準備環氧樹脂：該環氧樹脂含有非離子化氯離子與可離子化氯離子；
  - 加鹼：將鹼加入上述環氧樹脂中，以與非離子化氯離子反應，其中該鹼相對於氯離子係為過量；
  - 加硝酸銀：將硝酸銀溶液加入已加鹼之環氧樹脂中，以與可離子化氯離子反應產生氯化銀；
  - 管柱層析：使用快速管柱層析以移除上述環氧樹脂中之氯化銀；以及
  - 濃縮：將管柱層析後之環氧樹脂減壓濃縮。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之製造方法，其中該鹼係氫氧化鈉與乙醇水溶液。
3. 如申請專利範圍第 2 項所述之製造方法，其中該鹼係氫氧化鉀與乙醇水溶液。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項所述之製造方法，其中在濃縮的步驟之後，進一步包含萃取的步驟。
5. 一種低氯離子含量環氧樹脂，使用申請專利範圍第 1 或 2 或 3 或 4 項之製造方法所製成，其含有 50 ppm 以下的氯離子濃度。
6. 如申請專利範圍第 5 項所述之低氯離子含量環氧樹脂，其含有 10ppm 以下的氯離子濃度。
7. 如申請專利範圍第 6 項所述之低氯離子含量環氧樹脂，其含有 9ppm 以下的氯離子濃度。

修正頁(本)  
劃線  
103年6月30日

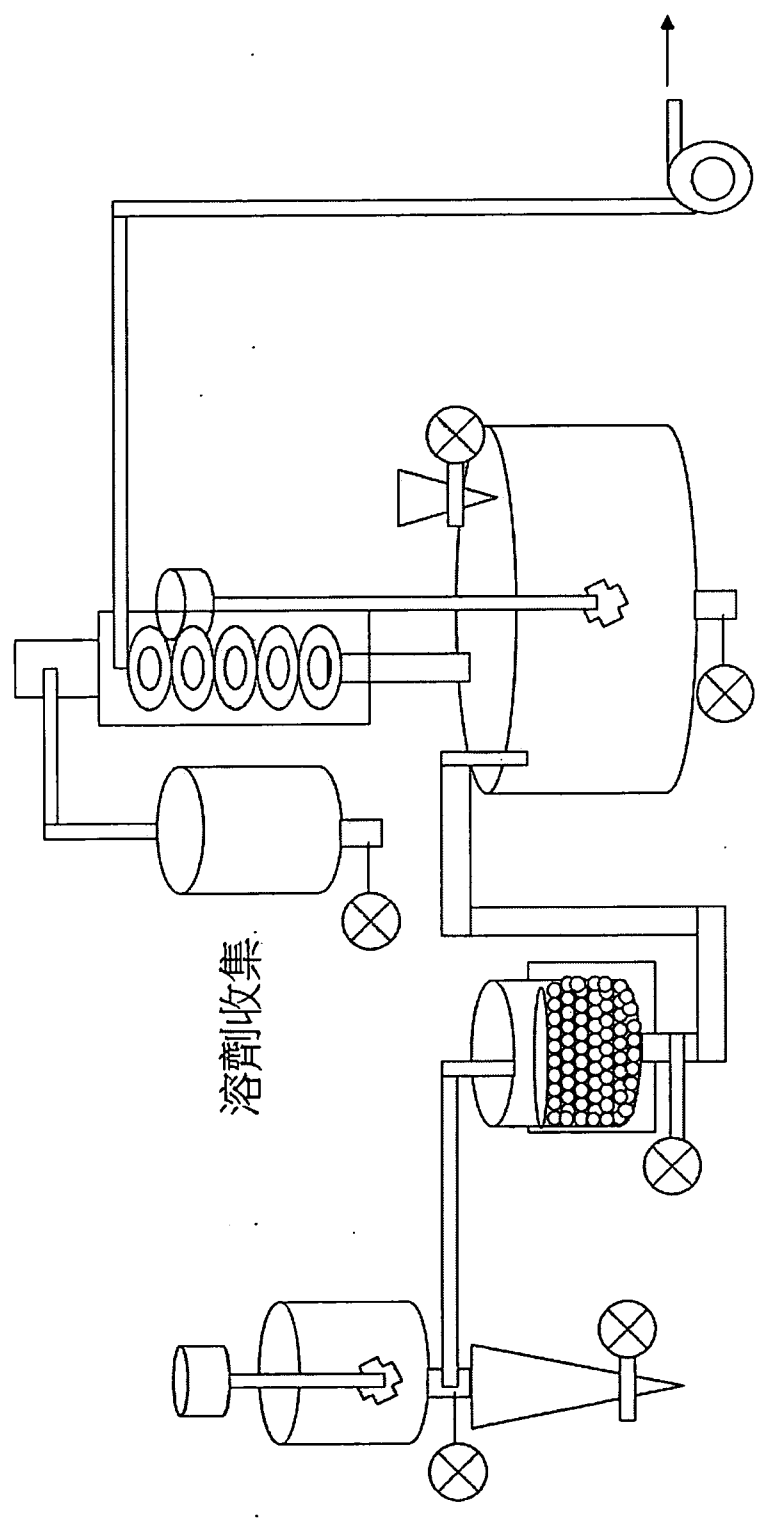
2014/06/25 修正

8. 一種封裝材料，其使用申請專利範圍第 5、6 或 7 項的低氯離子含量環氧樹脂製成。

八、圖式：(如次頁)



第一圖



水泵浦

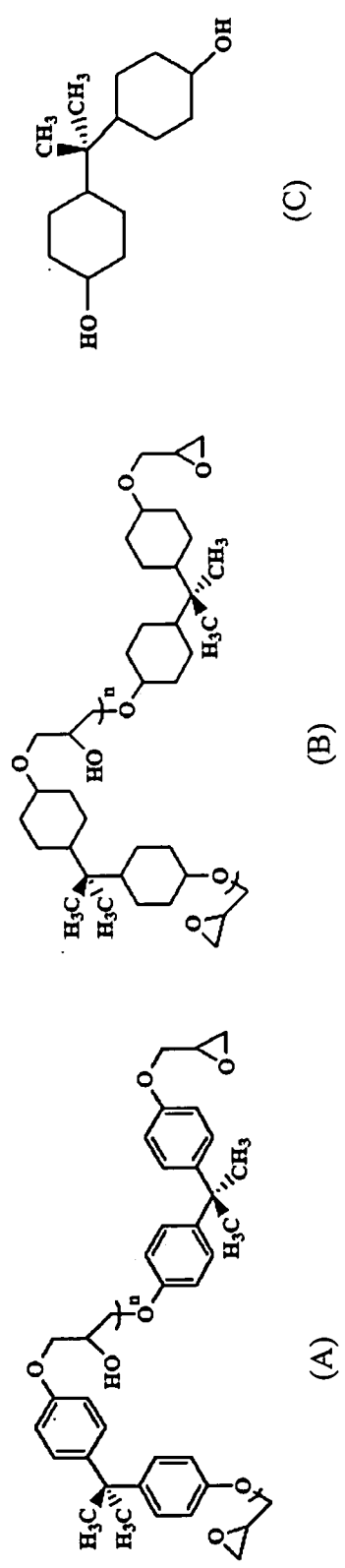
減壓濃縮

填充管柱

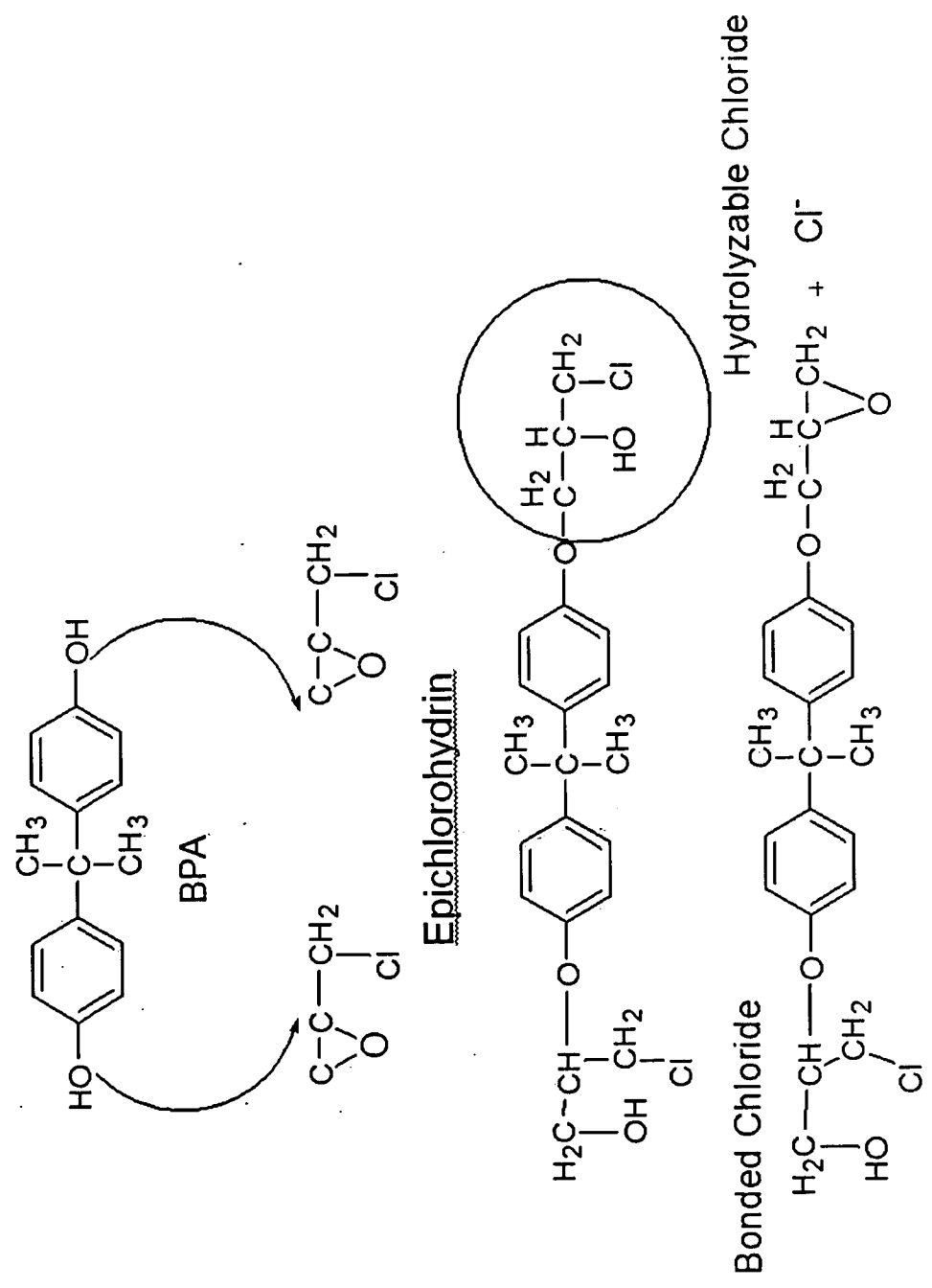
反應/萃取/分餾

溶劑收集

第二圖



第三圖



第 四 圖