



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0033486

(51)^{2020.01} C08G 59/66

(13) B

(21) 1-2020-01816

(22) 22/08/2019

(86) PCT/JP2019/032925 22/08/2019

(87) WO2021033329A1 25/02/2021

(30) 2019-151618 21/08/2019 JP

(45) 25/10/2022 415

(43) 26/07/2021 400

(73) NAMICS CORPORATION (JP)

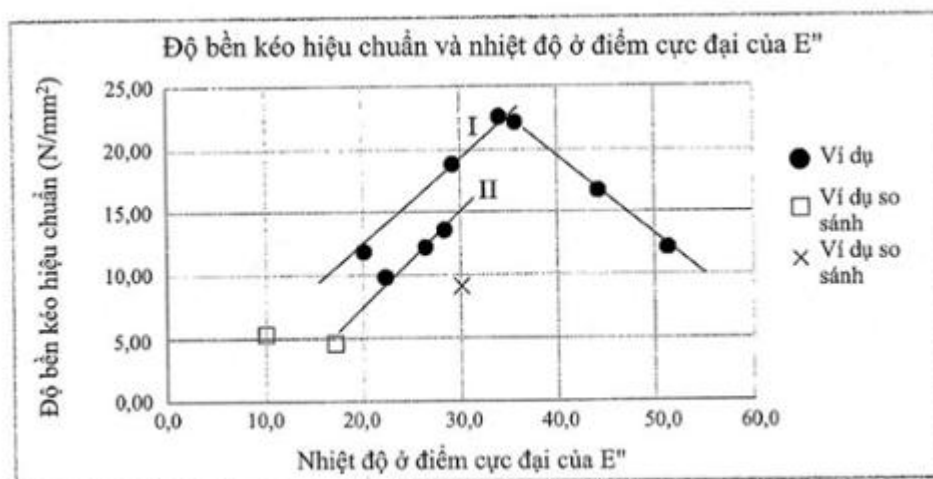
3993, Nigorikawa, Kita-ku, Niigata-shi, Niigata 950-3131 Japan

(72) IWAYA, Kazuki (JP); SAITO, Atsushi (JP).

(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) CHẾ PHẨM NHỰA EPOXY, CHẤT GẮN CHỨA CHẾ PHẨM NÀY, SẢN PHẨM HÓA RẮN THU ĐƯỢC BẰNG CÁCH HÓA RẮN CHẾ PHẨM NÀY VÀ LINH KIỆN ĐIỆN TỬ CHỨA SẢN PHẨM HÓA RẮN

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm nhựa epoxy hóa rắn trong một thời gian ngắn ngay cả trong các điều kiện nhiệt độ thấp để tạo ra sản phẩm hóa rắn có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) thấp và độ bền kéo cao, chất gắn chứa chế phẩm này, sản phẩm hóa rắn thu được bằng cách hóa rắn chế phẩm này, và linh kiện điện tử chứa sản phẩm hóa rắn này. Chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế, khi hóa rắn, tạo ra sản phẩm hóa rắn có T_g thấp và độ bền kéo cao, và, vì thế, rất có ích dưới dạng chất kết dính, chất gắn, chất chắn kín, hoặc chất tương tự dành cho thiết bị bán dẫn hoặc linh kiện điện tử.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm nhựa epoxy, chất gắn chứa chế phẩm này, sản phẩm hóa rắn thu được bằng cách hóa rắn chế phẩm này, và linh kiện điện tử chứa sản phẩm hóa rắn này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Hiện nay, trong quá trình lắp ráp và lắp đặt linh kiện điện tử, như chip bán dẫn, được sử dụng trong thiết bị bán dẫn, chất kết dính, chất gắn và chất tương tự chứa chế phẩm nhựa có thể hóa rắn được, cụ thể là, chế phẩm nhựa epoxy, thường được sử dụng cho các mục đích như duy trì độ tin cậy. Cụ thể là, trong trường hợp thiết bị bán dẫn chứa linh kiện bị hư hỏng trong các điều kiện nhiệt độ cao, cần thiết thực hiện tất cả các quá trình sản xuất trong các điều kiện nhiệt độ thấp. Vì thế, các chất kết dính và các chất gắn được sử dụng trong quá trình sản xuất các thiết bị này cần phải thể hiện khả năng hóa rắn đủ ngay cả trong các điều kiện nhiệt độ thấp. Đồng thời, cũng yêu cầu rằng chúng có thể hóa rắn được trong một thời gian ngắn từ góc độ chi phí sản xuất.

Chế phẩm nhựa epoxy được sử dụng cho chất kết dính và chất gắn dùng cho các linh kiện điện tử (dưới đây, đôi khi được gọi đơn giản là “chế phẩm có thể hóa rắn được”) thường bao gồm nhựa epoxy và chất hóa rắn. Các nhựa epoxy bao gồm nhiều nhựa epoxy đa chức, nghĩa là, các nhựa epoxy có hai hoặc nhiều nhóm epoxy. Các chất hóa rắn bao gồm các hợp chất có hai hoặc nhiều nhóm chức phản ứng với các nhóm epoxy trong nhựa epoxy. Trong

số các chế phẩm có thể hóa rắn được như vậy, chế phẩm sử dụng chất hóa rắn trên cơ sở thiol làm chất hóa rắn được biết là hóa rắn trong một thời gian ngắn hợp lý ngay cả trong các điều kiện nhiệt độ thấp như từ 0°C đến -20°C . Các chất hóa rắn trên cơ sở thiol bao gồm các hợp chất có hai hoặc nhiều nhóm thiol, nghĩa là, các hợp chất thiol đa chức. Tài liệu sáng chế 1 bộc lộ các ví dụ về các chế phẩm có thể hóa rắn được như vậy.

Chế phẩm nhựa epoxy tạo ra sản phẩm hóa rắn có các tính chất khác nhau phụ thuộc vào thành phần của nó. Về điều này, phụ thuộc vào việc sử dụng dự định của chế phẩm có thể hóa rắn được v.v., trong một số trường hợp có thể không mong muốn có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) cao, kể cả, ví dụ, khi chế phẩm có thể hóa rắn được được sử dụng để ghép nối hai linh kiện, mỗi linh kiện được làm bằng vật liệu khác nhau.

Do nhiệt độ xung quanh bộ phận được tạo ra bằng cách ghép nối hai linh kiện với nhau, mỗi linh kiện được làm bằng vật liệu khác nhau, bằng chất kết dính, các ứng suất nhiệt khác nhau được tạo ra trong mỗi linh kiện trong số các linh kiện này, phụ thuộc vào hệ số giãn nở nhiệt của vật liệu. Các ứng suất nhiệt này không thể được triệt tiêu vì chúng không đồng nhất do sự chênh lệch về hệ số giãn nở nhiệt, dẫn đến sự biến dạng của bộ phận này. Ứng suất gây ra bởi sự biến dạng này tác động đặc biệt đến chỗ mà các linh kiện này được ghép nối với nhau, nghĩa là, sản phẩm hóa rắn của chất kết dính, và trong một số trường hợp điều này dẫn đến sự hình thành của vết nứt hoặc vấn đề tương tự trong sản phẩm hóa rắn. Các vết nứt như vậy bị gây ra dễ dàng hơn đặc biệt là khi sản phẩm hóa rắn giòn và có độ mềm dẻo kém. Do đó, các chất kết dính để ghép nối các linh kiện được làm bằng các vật liệu khác nhau cần phải có độ mềm dẻo (môđun đàn hồi thấp) sau khi được hóa rắn cho phép nó thích ứng

với sự biến dạng của bộ phận này do sự giãn nở nhiệt của các linh kiện. Điều này đòi hỏi T_g của sản phẩm hóa rắn thấp ở mức vừa phải.

Tài liệu trích dẫn

Các tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: WO 2012/093510

Các vấn đề cần được giải quyết bởi sáng chế

Tuy nhiên, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng chế phẩm nhựa epoxy được mô tả trong tài liệu sáng chế 1 đã đề cập đến ở trên, mặc dù có T_g đủ thấp và thể hiện khả năng hóa rắn vượt trội ở các nhiệt độ thấp, có vấn đề là có độ bền kéo thấp. Các linh kiện điện tử, trong một số trường hợp, cần phải có sức bền va đập khi rơi, và để tăng sức bền va đập khi rơi, mong muốn là độ bền kéo của chất kết dính được cải thiện.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đã được thực hiện do các vấn đề như đã nêu ở trên, và mục đích của sáng chế là đề xuất chế phẩm nhựa epoxy hóa rắn trong một thời gian ngắn ngay cả trong các điều kiện nhiệt độ thấp và tạo ra sản phẩm hóa rắn có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) thấp và độ bền kéo cao, và chất gắn chứa chế phẩm này. Một mục đích khác của sáng chế là đề xuất sản phẩm hóa rắn thu được bằng cách hóa rắn chế phẩm nhựa epoxy hoặc chất gắn. Một mục đích khác nữa của sáng chế là đề xuất linh kiện điện tử chứa sản phẩm hóa rắn này.

Giải pháp để giải quyết vấn đề

Trong các trường hợp này, các tác giả sáng chế đã thực hiện nghiên cứu chuyên sâu để phát triển chế phẩm có thể hóa rắn được mà hóa rắn trong

một khoảng thời gian ngắn ngay cả trong các điều kiện nhiệt độ thấp để tạo ra sản phẩm hóa rắn không chỉ có T_g thấp nhưng cũng có độ bền kéo cao. Kết quả là, ngạc nhiên khi đã phát hiện ra rằng sản phẩm hóa rắn thu được có độ bền kéo cao, nghĩa là, có sức bền va đập khi rơi vượt trội, nếu chất điều chỉnh mật độ liên kết ngang chứa nhựa epoxy đơn chức thơm được sử dụng làm thành phần của chế phẩm có thể hóa rắn được ngoài chất hóa rắn trên cơ sở thiol và nhựa epoxy, và các tính chất vật lý của sản phẩm hóa rắn được tạo ra bởi chế phẩm có thể hóa rắn được này được điều chỉnh để nằm trong phạm vi được xác định trước. Dựa trên các phát hiện mới nêu trên, sáng chế đã được hoàn thành.

Như vậy, sáng chế bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở, các sáng chế sau đây.

1. Chế phẩm nhựa epoxy chứa các thành phần từ (A) đến (D) dưới đây:

(A) ít nhất một chất hóa rắn trên cơ sở thiol chứa hợp chất thiol đa chức có ba hoặc nhiều nhóm thiol;

(B) ít nhất một nhựa epoxy đa chức;

(C) ít nhất một chất điều chỉnh mật độ liên kết ngang chứa nhựa epoxy đơn chức thơm; và

(D) chất xúc tác hóa rắn;

chế phẩm nhựa epoxy tạo ra sản phẩm hóa rắn có môđun tổn hao (E'') đạt giá trị cực đại ở nhiệt độ cao hơn hoặc bằng 20°C và thấp hơn hoặc bằng 55°C , như được xác định bằng phép đo phân tích cơ động lực (dynamic mechanical analysis, DMA) theo phương thức kéo bằng cách sử dụng tần số 10Hz và tốc độ tăng nhiệt độ $3^{\circ}\text{C}/\text{phút}$.

2. Chế phẩm nhựa epoxy theo điểm 1, trong đó tỷ số (B)/(A) theo mol của thành phần (B) với thành phần (A) lớn hơn hoặc bằng 1,15 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,45.

3. Chế phẩm nhựa epoxy theo điểm 1 hoặc 2, trong đó tỷ số (C)/(A) theo mol của thành phần (C) với thành phần (A) lớn hơn hoặc bằng 0,55 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,65.

4. Chế phẩm nhựa epoxy theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó thành phần (C) bao gồm nhựa epoxy đơn chức thơm.

5. Chất gắn chứa chế phẩm nhựa epoxy theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4.

6. Sản phẩm hóa rắn thu được bằng cách hóa rắn chế phẩm nhựa epoxy theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4 hoặc chất gắn theo điểm 5.

7. Linh kiện điện tử chứa sản phẩm hóa rắn theo điểm 6.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là đồ thị thể hiện mối quan hệ giữa độ bền kéo hiệu chỉnh và nhiệt độ ở điểm cực đại (tối đa) của E”.

Mô tả chi tiết sáng chế

Dưới đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết.

Như đã nêu ở trên, chế phẩm nhựa epoxy (chế phẩm có thể hóa rắn được) theo sáng chế bao gồm, làm các thành phần chủ yếu, chất hóa rắn trên cơ sở thiol (thành phần (A)), nhựa epoxy đa chức (thành phần (B)), chất điều chỉnh mật độ liên kết ngang (thành phần (C)), và chất xúc tác hóa rắn (thành phần (D)). Các thành phần (A) đến (D) sẽ được mô tả dưới đây.

Theo cách sử dụng thông thường trong lĩnh vực nhựa epoxy, các thuật ngữ chứa thuật ngữ “nhựa”, trong các hoàn cảnh bình thường dùng để chỉ polyme (cụ thể là, polyme tổng hợp), có thể được sử dụng ở đây để chỉ thành phần tạo nên chế phẩm nhựa epoxy chưa hóa rắn, ngay cả nếu thành phần này không phải là polyme.

(1) Chất hóa rắn trên cơ sở thiol (thành phần (A))

Chất hóa rắn trên cơ sở thiol (thành phần (A)) được sử dụng trong sáng chế bao gồm ít nhất một hợp chất thiol đa chức có ba hoặc nhiều nhóm thiol phản ứng với các nhóm epoxy trong nhựa epoxy đa chức (thành phần (B)) và chất điều chỉnh mật độ liên kết ngang (thành phần (C)) được mô tả dưới đây. Tốt hơn là, thành phần (A) bao gồm hợp chất thiol có ba nhóm chức và/hoặc bốn nhóm chức. Tốt hơn là, đương lượng thiol nằm trong khoảng từ 90 đến 150g/đương lượng, tốt hơn nữa là từ 90 đến 140g/đương lượng, và còn tốt hơn nữa là từ 90 đến 130g/đương lượng. Cần lưu ý rằng các hợp chất thiol có ba nhóm chức và bốn nhóm chức, tương ứng, dùng để chỉ các hợp chất polythiol có ba và bốn nhóm thiol.

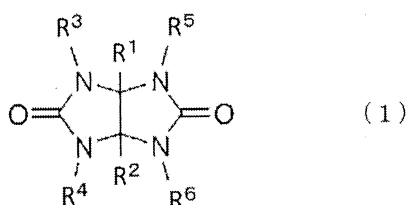
Theo một phương án của sáng chế, từ góc độ cải thiện tính chống ẩm của sản phẩm hóa rắn, tốt hơn là sử dụng thành phần (A) chứa hợp chất thiol đa chức không thủy phân được mà không có cấu trúc có thể thủy phân một phần như liên kết este. Các hợp chất thiol đa chức không thủy phân được không dễ dàng bị thủy phân ngay cả trong các môi trường nhiệt độ cao và độ ẩm cao.

Theo một phương án khác của sáng chế, thành phần (A) bao gồm hợp chất thiol có liên kết este trong phân tử và hợp chất thiol không có liên kết este trong phân tử. Ngoài ra, từ góc độ làm giảm T_g , tốt hơn là thành phần (A) bao

gồm nhựa thiol không có liên kết ure.

Các ví dụ về các hợp chất thiol đa chức có thể thủy phân bao gồm trimethylolpropan tris(3-mercaptopropionat) (TMMP; được sản xuất bởi SC Organic Chemical Co., Ltd.), tris[(3-mercaptopropionyloxy)-etyl]-isoxyanurat (TEMPIC; được sản xuất bởi SC Organic Chemical Co., Ltd.), pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionat) (PEMP; được sản xuất bởi SC Organic Chemical Co., Ltd.), tetraetylglycol bis(3-mercaptopropionat) (EGMP-4; được sản xuất bởi SC Organic Chemical Co., Ltd.), dipentaerythritol hexakis(3-mercaptopropionat) (DPMP; được sản xuất bởi SC Organic Chemical Co., Ltd.), pentaerythritol tetrakis(3-mercaptobutytrat) (Karenc MT[®] PE1; được sản xuất bởi Showa Denko K.K.), 1,3,5-tris(3-mercaptobutyryloxyetyl)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (Karenc MT[®] NR1; Showa Denko K.K.) và hợp chất tương tự.

Các hợp chất thiol đa chức không thủy phân được được ưu tiên mà có thể được sử dụng trong sáng chế là các hợp chất được biểu thị bởi công thức (1) dưới đây:



trong đó

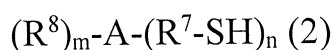
R¹ và R², mỗi nhóm, độc lập được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro, nhóm alkyl hoặc nhóm phenyl có 1 đến 12 nguyên tử cacbon; và

R³, R⁴, R⁵ và R⁶, mỗi nhóm, độc lập được chọn từ nhóm bao

gồm nhóm mercaptometyl, nhóm mercaptoetyl và nhóm mercaptopropyl.

Các ví dụ về các hợp chất được biểu thị bởi công thức (1) bao gồm 1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoetyl)glycoluril (tên thương mại: TS-G, được sản xuất bởi Shikoku Chemicals Corporation), 1,3,4,6-tetrakis(3-mercaptopropyl)glycoluril (tên thương mại: C3 TS-G, được sản xuất bởi Shikoku Chemicals Corporation), 1,3,4,6-tetrakis(mercaptometyl)glycoluril, 1,3,4,6-tetrakis(mercaptometyl)-3a-metylglycoluril, 1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoetyl)-3a-metylglycoluril, 1,3,4,6-tetrakis(3-mercaptopropyl)-3a-metylglycoluril, 1,3,4,6-tetrakis(mercaptometyl)-3a,6a-dimetylglycoluril, 1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoetyl)-3a,6a-dimetylglycoluril, 1,3,4,6-tetrakis(3-mercaptopropyl)-3a,6a-dimetylglycoluril, 1,3,4,6-tetrakis(mercaptometyl)-3a,6a-diphenylglycoluril, 1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoetyl)-3a,6a-diphenylglycoluril, 1,3,4,6-tetrakis(3-mercaptopropyl)-3a,6a-diphenylglycoluril và hợp chất tương tự. Chúng có thể được sử dụng một mình hoặc ở dạng phối hợp của hai hoặc nhiều hợp chất. Trong số chúng, 1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoetyl)glycoluril và 1,3,4,6-tetrakis(3-mercaptopropyl)glycoluril là được ưu tiên đặc biệt.

Các hợp chất thiol đa chức không thủy phân được được ưu tiên khác mà có thể được sử dụng trong sáng chế là các hợp chất được biểu thị bởi công thức (2) dưới đây:



trong đó

A là gốc của rượu polyhydric có $n+m$ nhóm hydroxyl, và bao gồm $n+m$ nguyên tử oxy được tạo dẫn xuất từ nhóm hydroxyl,

mỗi nhóm R^7 , độc lập, là nhóm alkylen có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon,

mỗi nhóm R^8 , độc lập, là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon,

m là số nguyên lớn hơn hoặc bằng 0,

n là số nguyên lớn hơn hoặc bằng 3,

R^7 và R^8 , mỗi nhóm, được liên kết với A qua một trong số các nguyên tử oxy.

Hai hoặc nhiều hợp chất được biểu thị bởi công thức (2) có thể được sử dụng phối hợp. Các ví dụ về các hợp chất được biểu thị bởi công thức (2) bao gồm pentaerythritol tripropanthiol (tên thương mại: PEPT, được sản xuất bởi SC Organic Chemical Co., Ltd.), pentaerythritol tetrapropanthiol, và hợp chất tương tự. Trong số chúng, pentaerythritol tripropanthiol là được ưu tiên đặc biệt.

Đối với hợp chất thiol đa chức không thủy phân được, các hợp chất polythiol có ba hoặc nhiều nhóm chức có hai hoặc nhiều liên kết sulfua trong phân tử có thể cũng được sử dụng. Các ví dụ về các hợp chất thiol như vậy bao gồm các hợp chất polythiol béo như 1,2,3-tris(mercaptomethylthio)propan, 1,2,3-tris(2-mercaptoethylthio)propan, 1,2,3-tris(3-mercaptopropylthio)propan, 4-mercaptomethyl-1,8-dimercapto-3,6-dithiaoctan, 5,7-dimercaptomethyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan, 4,7-dimercaptomethyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan, 4,8-dimercaptomethyl-1,11-dimercapto-3,6,9-trithiaundecan, tetrakis(mercaptomethylthiomethyl)metan, tetrakis(2-mercaptoethylthiomethyl)metan, tetrakis(3-mercaptopropylthiomethyl)metan,

1,1,3,3-tetrakis(mercaptomethylthio)propan, 1,1,2,2-
 tetrakis(mercaptomethylthio)etan, 1,1,5,5-tetrakis(mercaptomethylthio)-3-
 thiapentan, 1,1,6,6-tetrakis(mercaptomethylthio)-3,4-dithiahexan, 2,2-
 bis(mercaptomethylthio)etanthiol, 3-mercaptomethylthio-1,7-dimercapto-2,6-
 dithiaheptan, 3,6-bis(mercaptomethylthio)-1,9-dimercapto-2,5,8-trithianonan, 3-
 mercaptomethylthio-1,6-dimercapto-2,5-dithiahexan, 1,1,9,9-
 tetrakis(mercaptomethylthio)-5-(3,3-bis(mercaptomethylthio)-1-thiaprotyl) 3,7-
 dithianonan, tris(2,2-bis(mercaptomethylthio)etyl)metan, tris(4,4-
 bis(mercaptomethylthio)-2-thiabutyl)metan, tetrakis(2,2-
 bis(mercaptomethylthio)etyl)metan, tetrakis(4,4-bis(mercaptomethylthio)-2-
 thiabutyl)metan, 3,5,9,11-tetrakis(mercaptomethylthio)-1,13-dimercapto-
 2,6,8,1,2-tetrathiatridecan, 3,5,9,11,15,17-hexakis(mercaptomethylthio)-1,19-
 dimercapto-2,6,8,12,14,18-hexathianonadecan, 9-(2,2-
 bis(mercaptomethylthio)etyl)-3,5,13,15-tetrakis(mercaptomethylthio)-1,17-
 dimercapto-2,6,8,10,12,16-hexathiaheptadecan, 3,4,8,9-
 tetrakis(mercaptomethylthio)-1,11-dimercapto-2,5,7,10-tetrathiaundecan,
 3,4,8,9,13,14-hexakis(mercaptomethylthio)-1,16-dimercapto-2,5,7,10,12,15-
 hexathiahexadecan, 8-[bis(mercaptomethylthio)metyl]-3,4,12,13-
 tetrakis(mercaptomethylthio)-1,15-dimercapto-2,5,7,9,11,14-
 hexathiapentadecan, 4,6-bis[3,5-bis(mercaptomethylthio)-7-mercapto-2,6-
 dithiaheptylthio]-1,3-dithian, 4-[3,5-bis(mercaptomethylthio)-7-mercapto-2,6-
 dithiaheptylthio]-6-mercaptomethylthio-1,3-dithian, 1,1-bis[4-(6-
 mercaptomethylthio)-1,3-dithianylthio]-1,3-bis(mercaptomethylthio)propan, 1-[4-
 (6-mercaptomethylthio)-1,3-dithianylthio]-3-[2,2-bis(mercaptomethylthio)etyl]-
 7,9-bis(mercaptomethylthio)-2,4,6,10-tetrathiaundecan, 3-[2-(1,3-
 dithietanyl)]metyl-7,9-bis(mercaptomethylthio)-1,11-dimercapto-2,4,6,10-

tetrathiaundecan, 9-[2-(1,3-dithietanyl)]metyl-3,5,13,15-
 tetrakis(mercaptometylthio)-1,17-dimercapto-2,6,8,10,12,16-
 hexathiaheptadecan, 3-[2-(1,3-dithietanyl)]metyl-7,9,13,15-
 tetrakis(mercaptometylthio)-1,17-dimercapto-2,4,6,10,12,16-
 hexathiaheptadecan và hợp chất tương tự; và các hợp chất polythiol có cấu trúc
 vòng như 4,6-bis[4-(6-mercaptometylthio)-1,3-dithianylthio]-6-[4-(6-
 mercaptometylthio)-1,3-dithianylthio]-1,3-dithian, 4-[3,4,8,9-
 tetrakis(mercaptometylthio)-11-mercapto-2,5,7,10-tetrathiaundexyl]-5-
 mercaptometylthio-1,3-dithiolan, 4,5-bis[3,4-bis(mercaptometylthio)-6-
 mercapto-2,5-dithiahexylthio]-1,3-dithiolan, 4-[3,4-bis(mercaptometylthio)-6-
 mercapto-2,5-dithiahexylthio]-5-mercaptometylthio-1,3-dithiolan, 4-[3-
 bis(mercaptometylthio)metyl-5,6-bis(mercaptometylthio)-8-mercapto-2,4,7-
 trithiaoctyl]-5-mercaptometylthio-1,3-dithiolan, 2-{bis[3,4-
 bis(mercaptometylthio)-6-mercapto-2,5-dithiahexylthio]metyl}-1,3-dithietan,
 2-[3,4-bis(mercaptometylthio)-6-mercapto-2,5-
 dithiahexylthio]mercaptometylthiometyl-1,3-dithietan, 2-[3,4,8,9-
 tetrakis(mercaptometylthio)-11-mercapto-2,5,7,10-
 tetrathiaundexylthio]mercaptometylthiometyl-1,3-dithietan, 2-[3-
 bis(mercaptometylthio)metyl-5,6-bis(mercaptometylthio)-8-mercapto-2,4,7-
 trithiaoctyl]mercaptometylthiometyl-1,3-dithietan, 4-{1-[2-(1,3-dithietanyl)]-3-
 mercapto-2-thiaprotylthio}-5-[1,2-bis(mercaptometylthio)-4-mercapto-3-
 thiabutylthio]-1,3-dithiolan và hợp chất tương tự.

(2) Nhựa epoxy (thành phần (B))

Nhựa epoxy (thành phần (B)) được sử dụng trong sáng chế không bị
 giới hạn cụ thể miễn là nó bao gồm ít nhất một nhựa epoxy đa chức. Vì thế, các

nhựa epoxy thông thường được sử dụng thường có thể được sử dụng cho thành phần (B). Như đã nêu ở trên, nhựa epoxy đa chức dùng để chỉ nhựa epoxy có hai hoặc nhiều nhóm epoxy. Theo một số phương án của sáng chế, thành phần (B) bao gồm nhựa epoxy có hai nhóm chức.

Các nhựa epoxy đa chức được phân loại đại khái thành các nhựa epoxy đa chức béo và các nhựa epoxy đa chức thơm.

Các ví dụ về các nhựa epoxy đa chức béo bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở:

- các nhựa diepoxy như (poly)etylen glycol diglycidyl ete, (poly)propylen glycol diglycidyl ete, butandiol diglycidyl ete, neopentyl glycol diglycidyl ete, 1,6-hexandiol diglycidyl ete, trimetylolpropan diglycidyl ete, polytetrametylen ete glycol diglycidyl ete, glyxerin diglycidyl ete, neopentyl glycol diglycidyl ete, các diglycidyl ete trên cơ sở xyclohexan, và các diglycidyl ete trên cơ sở dicyclopentadien;
- các nhựa triepoxy như trimetylolpropan triglycidyl ete, và glyxerin triglycidyl ete;
- các nhựa epoxy vòng béo như vinyl (3,4-xyclohexen)dioxit, 2-(3,4-epoxyxyclohexyl)-5,1-spiro-(3,4-epoxyxyclohexyl)-m-dioxan;
- các nhựa epoxy trên cơ sở glycidylamin như tetraglycidyl bis(aminometyl)xyclohexan;
- các nhựa epoxy trên cơ sở hydantoin như 1,3-diglycidyl-5-metyl-5-etylhydantoin; và
- các nhựa epoxy có trục chính silicon như 1,3-bis(3-glycidoxypropyl)-1,1,3,3-tetrametyldisiloxan.

Trong các ví dụ nêu trên, “diglycidyl ete trên cơ sở xyclohexan” dùng để chỉ hợp chất có cấu trúc trong đó hai nhóm glycidyl được liên kết, mỗi nhóm qua liên kết ete, với nhóm hydrocacbon no hóa trị hai có một vòng xyclohexan làm cấu trúc mẹ. “Diglycidyl ete trên cơ sở dioxyclopentadien” dùng để chỉ hợp chất có cấu trúc trong đó hai nhóm glycidyl được liên kết, mỗi nhóm qua liên kết ete, với nhóm hydrocacbon no hóa trị hai có khung dioxyclopentadien làm cấu trúc mẹ. Tốt hơn là, nhựa epoxy đa chức béo có đương lượng epoxy nằm trong khoảng từ 90 đến 450g/đương lượng. Đối với diglycidyl ete trên cơ sở xyclohexan, xyclohexan dimetanol diglycidyl ete là đặc biệt được ưu tiên.

Theo một số phương án của sáng chế, thành phần (B) bao gồm nhựa epoxy đa chức béo. Nếu nhựa epoxy đa chức béo được sử dụng cho thành phần (B), thành phần (A) được sử dụng phối hợp tốt hơn là bao gồm hợp chất thiol có ba nhóm chức hoặc hợp chất thiol có bốn nhóm chức có khung glycoluril hoặc khung isoxyanuric. Tốt hơn là, tỷ số ($\frac{\text{[lượng đương lượng nhóm chức epoxy]}}{\text{[lượng đương lượng nhóm chức thiol]}}$) của lượng đương lượng nhóm chức epoxy của nhựa epoxy đa chức béo với hợp chất thiol có khung glycoluril hoặc khung isoxyanuric nằm trong khoảng từ 0,40 đến 0,85.

Theo một số phương án của sáng chế, thành phần (A) bao gồm hợp chất thiol có ba nhóm chức hoặc hợp chất thiol có bốn nhóm chức có khung glycoluril hoặc khung isoxyanuric. Nếu hợp chất thiol có ba nhóm chức hoặc hợp chất thiol có bốn nhóm chức có khung glycoluril hoặc khung isoxyanuric được sử dụng cho thành phần (A), tốt hơn là sử dụng, cho thành phần (B), diglycidyl ete trên cơ sở xyclohexan hoặc nhựa epoxy có trực chính silicon. Cụ thể, tốt hơn là 1,4-xyclohexandimetanol diglycidyl ete hoặc 1,3-bis(3-

glycidoxypopyl)-1,1,3,3-tetrametyldisiloxan được sử dụng.

Theo cách khác, theo một số phương án của sáng chế, thành phần (A) bao gồm hợp chất thiol có ba nhóm chức hoặc hợp chất thiol có bốn nhóm chức mà không có khung glycoluril hoặc khung isoxyanuric (cụ thể là, hợp chất thiol có ba nhóm chức hoặc hợp chất thiol có bốn nhóm chức có trực chính polyete, trực chính polysulfua, hoặc trực chính polyeste). Để điều chỉnh nhiệt độ tại đó E" đạt giá trị cực đại đến khoảng mong muốn, tổng lượng của nhựa epoxy đa chức béo và hợp chất thiol có ba nhóm chức hoặc hợp chất thiol có bốn nhóm chức mà không có khung glycoluril hoặc khung isoxyanuric so với chế phẩm nhựa epoxy tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 10% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 55% khối lượng, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 20% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 50% khối lượng, còn tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 25% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 50% khối lượng.

Các nhựa epoxy đa chức thơm là các nhựa epoxy đa chức có cấu trúc chứa vòng thơm như vòng benzen. Có nhiều nhựa epoxy thuộc loại này thường được sử dụng thường xuyên, như các nhựa epoxy trên cơ sở bisphenol A. Các ví dụ về các nhựa epoxy đa chức thơm bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở:

- các nhựa epoxy trên cơ sở bisphenol A;
- các nhựa epoxy trên cơ sở bisphenol A đa chức có mạch nhánh như p-glycidyoxyphenyldimetyl trisbisphenol A diglycidyl ete;
- các nhựa epoxy trên cơ sở bisphenol F;
- các nhựa epoxy trên cơ sở novolac;
- các nhựa epoxy trên cơ sở tetrabromobisphenol A;
- các nhựa epoxy trên cơ sở fluoren;

- các nhựa biphenyl aralkyl epoxy;
- các nhựa diepoxy như 1,4-phenyldimetanol diglycidyl ete;
- các nhựa epoxy trên cơ sở biphenyl như 3,3',5,5'-tetrametyl-4,4'-diglycidyl-oxybiphenyl;
- các nhựa epoxy trên cơ sở glycidylamin như diglycidylanilin, diglycidyltoluidin, triglycidyl-p-aminophenol, tetraglycidyl-m-xylylendiamin; và
- các nhựa epoxy chứa vòng naphtalen.

Từ góc độ khả năng tương hợp với các hợp chất thiol, được ưu tiên hơn nữa là thành phần (B) bao gồm nhựa epoxy đa chức thơm thay vì nhựa epoxy đa chức béo. Đối với nhựa epoxy đa chức thơm, các nhựa epoxy trên cơ sở bisphenol F, các nhựa epoxy trên cơ sở bisphenol A, và các nhựa epoxy trên cơ sở glycidylamin là được ưu tiên, và trong số chúng, các nhựa có đương lượng epoxy nằm trong khoảng từ 90 đến 200g/đương lượng là được ưu tiên đặc biệt, và các nhựa có đương lượng epoxy nằm trong khoảng từ 110 đến 190g/đương lượng là được ưu tiên nhất.

Nếu nhựa epoxy đa chức thơm được sử dụng cho thành phần (B), thành phần (A), được sử dụng phối hợp, tốt hơn là bao gồm hợp chất thiol có ba nhóm chức hoặc hợp chất thiol có bốn nhóm chức có trục chính polyete, trục chính polysulfua, hoặc trục chính polyeste. Tỷ số ($\frac{\text{lượng đương lượng nhóm chức epoxy}}{\text{lượng đương lượng nhóm chức thiol}}$) của lượng đương lượng nhóm chức epoxy của nhựa epoxy đa chức thơm với hợp chất thiol có trục chính polyete, trục chính polysulfua, hoặc trục chính polyeste tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,30 đến 1,10. Hơn nữa, nếu hợp chất thiol có ba nhóm

chức hoặc hợp chất thiol có bốn nhóm chức có trục chính polyete, trục chính polysulfua, hoặc trục chính polyeste được sử dụng cho thành phần (A), tốt hơn là sử dụng ít nhất một trong số nhựa epoxy trên cơ sở biphenol A, nhựa epoxy trên cơ sở biphenol F và nhựa epoxy chứa vòng naphtalen.

Hơn nữa, để điều chỉnh nhiệt độ tại đó E'' đạt giá trị cực đại đến khoảng mong muốn, tổng lượng của các nhựa epoxy thơm (các nhựa epoxy thơm đơn chức và đa chức) và hợp chất thiol có ba nhóm chức hoặc hợp chất thiol có bốn nhóm chức có khung glycoluril hoặc khung isoxyanuric so với chế phẩm nhựa epoxy tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 45% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 90% khối lượng, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 50% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 80% khối lượng, còn tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 50% khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 75% khối lượng.

(3) Chất điều chỉnh mật độ liên kết ngang (thành phần (C))

Chất điều chỉnh mật độ liên kết ngang (thành phần (C)) được sử dụng trong sáng chế không bị giới hạn cụ thể miễn là nó bao gồm ít nhất một nhựa epoxy đơn chức thơm. Nhựa epoxy đơn chức là nhựa epoxy có một nhóm epoxy, và thường được sử dụng làm chất pha loãng phản ứng để điều chỉnh độ nhớt của chế phẩm nhựa epoxy. Các nhựa epoxy đơn chức được phân loại đại khái thành các nhựa epoxy đơn chức béo và các nhựa epoxy đơn chức thơm. Từ góc độ khả năng bay hơi, tốt hơn là thành phần (C) có đương lượng epoxy nằm trong khoảng từ 180 đến 400g/đương lượng. Theo sáng chế, tốt hơn là thành phần (C) bao gồm nhựa epoxy đơn chức thơm từ các góc độ độ nhớt và khả năng bay hơi thấp. Hơn nữa, được ưu tiên hơn nữa là thành phần (C) về cơ bản là nhựa epoxy đơn chức thơm.

Các ví dụ về các nhựa epoxy đơn chức thơm được chứa trong thành

phần (C) bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, phenyl glyxidyl ete, cresyl glyxidyl ete, p-s-butylphenyl glyxidyl ete, styren oxit, p-tert-butylphenyl glyxidyl ete, o-phenylphenol glyxidyl ete, p-phenylphenol glyxidyl ete, N-glyxidyl phtalimit, và nhựa tương tự. Trong số chúng, p-tert-butylphenyl glyxidyl ete và phenyl glyxidyl ete là được ưu tiên, và p-tert-butylphenyl glyxidyl ete là đặc biệt được ưu tiên. Các ví dụ về các nhựa epoxy đơn chức béo bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, n-butyl glyxidyl ete, 2-ethylhexyl glyxidyl ete, α -pinen oxit, allyl glyxidyl ete, 1-vinyl-3,4-epoxyxyclohexan, 1,2-epoxy-4-(2-metyloxiranyl)-1-metylxclohexan, 1,3-bis(3-glyxidoxypropyl)-1,1,3,3-tetrametyldisiloxan, glyxidyl este của axit neodecanoic và nhựa tương tự.

(4) Chất xúc tác hóa rắn (thành phần (D))

Chất xúc tác hóa rắn (thành phần (D)) được sử dụng trong sáng chế không bị giới hạn cụ thể miễn là nó dùng như là chất xúc tác hóa rắn đối với nhựa epoxy (thành phần (B) ở trên), và các chất đã biết trong lĩnh vực này có thể được sử dụng. Tốt hơn, nếu thành phần (D) là chất xúc tác hóa rắn ản. Chất xúc tác hóa rắn ản là hợp chất không hoạt động ở nhiệt độ trong phòng và được hoạt hóa khi gia nhiệt để có chức năng là chất xúc tác hóa rắn, và các ví dụ bao gồm các hợp chất imidazol là chất rắn ở nhiệt độ trong phòng; các chất xúc tác hóa rắn ản trên cơ sở sản phẩm cộng amin loại phân tán rắn như sản phẩm phản ứng của hợp chất amin và hợp chất epoxy (hệ sản phẩm cộng amin-epoxy); sản phẩm phản ứng của hợp chất amin và hợp chất isoxyanat hoặc hợp chất ure (hệ sản phẩm cộng ure); và chất tương tự. Việc sử dụng thành phần (D) ở trên cho phép chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế được hóa rắn trong một thời gian ngắn ngay cả trong các điều kiện nhiệt độ thấp.

Các ví dụ thông thường về các sản phẩm xúc tác hóa rắn ẩn hiện có sẵn trên thị trường bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các sản phẩm trên cơ sở sản phẩm cộng amin-epoxy (các sản phẩm cộng amin) như Ajicure PN-23 (tên thương mại; Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc.), Ajicure PN-40 (tên thương mại; Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc.), Ajicure PN-50 (tên thương mại; Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc.), Hardner X-3661S (tên thương mại; A.C.R. (K.K.)), Hardner X-3670S (tên thương mại; A.C.R (K.K.)), Novacure HX-3742 (tên thương mại; Asahi Kasei Corp.), Novacure HX-3721 (tên thương mại; Asahi Kasei Corp.), Novacure HXA9322HP (tên thương mại; Asahi Kasei Corp.), Novacure HXA3922HP (tên thương mại; Asahi Kasei Corp.), Novacure HXA3932HP (tên thương mại; Asahi Kasei Corp.), Novacure HXA5945HP (tên thương mại; Asahi Kasei Corp.), Novacure HXA9382HP (tên thương mại; Asahi Kasei Corp.), và Fujicure FXR1121 (tên thương mại; T & K TOKA Co., Ltd.) và sản phẩm tương tự; và các sản phẩm cộng ure như Fujicure FXE-1000 (tên thương mại; T & K TOKA Co., Ltd.), Fujicure FXR-1030 (tên thương mại; T & K TOKA Co., Ltd.) và sản phẩm tương tự. Thành phần (D) có thể được sử dụng một mình hoặc ở dạng phối hợp của hai hoặc nhiều loại. Đối với thành phần (D), chất xúc tác hóa rắn ẩn trên cơ sở sản phẩm cộng amin loại phân tán rắn là được ưu tiên từ các góc độ thời gian bảo quản trong bình và khả năng hóa rắn.

Thành phần (D) có thể được cung cấp ở dạng thể phân tán được phân tán trong nhựa epoxy đa chức. Cần lưu ý rằng, nếu thành phần (D) được sử dụng ở dạng như vậy, lượng nhựa epoxy đa chức trong đó nó được phân tán cũng được bao gồm trong lượng thành phần (B) ở trên có mặt trong chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế.

Lượng đương lượng nhóm chức thiol dùng để chỉ tổng số lượng của các nhóm thiol trong hợp chất thiol được chứa trong thành phần hoặc chế phẩm quan tâm, và là thương số của khối lượng (g) của hợp chất thiol được chứa trong thành phần hoặc chế phẩm quan tâm chia cho đương lượng thiol của hợp chất thiol (nếu nhiều hợp chất thiol có mặt, thì là tổng của thương số như vậy đối với mỗi hợp chất thiol). Đương lượng thiol có thể được xác định bằng cách chuẩn độ iot. Phương pháp này được biết đến rộng rãi và được bộc lộ, ví dụ, trong đoạn 0079 của đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Nhật bản số 2012-153794. Nếu đương lượng thiol không thể được xác định bằng cách sử dụng phương pháp này, nó có thể được tính dưới dạng thương số của trọng lượng phân tử của hợp chất thiol đang được nghiên cứu chia cho số lượng của các nhóm thiol trong một phân tử của hợp chất thiol.

Lượng đương lượng nhóm chức epoxy dùng để chỉ tổng số lượng của các nhóm epoxy trong nhựa epoxy (các thành phần (B) và (C) ở trên) được chứa trong các thành phần hoặc chế phẩm, và là thương số của khối lượng (g) của nhựa epoxy được chứa trong các thành phần hoặc chế phẩm quan tâm chia cho đương lượng epoxy của nhựa epoxy (nếu nhiều nhựa epoxy có mặt, thì là tổng của thương số như vậy đối với mỗi nhựa epoxy). Đương lượng epoxy có thể được xác định bằng phương pháp được mô tả trong JIS K7236. Nếu đương lượng epoxy không thể được xác định bằng cách sử dụng phương pháp này, nó có thể được tính dưới dạng thương số của trọng lượng phân tử của nhựa epoxy đang được nghiên cứu chia cho số lượng của các nhóm epoxy trong một phân tử của nhựa epoxy.

Các chế phẩm nhựa epoxy trong đó có quá nhiều chất hóa rắn trên cơ sở thiol so với nhựa epoxy tạo ra sản phẩm hóa rắn có T_g ban đầu (nghĩa là, T_g

ngay sau khi hóa rắn) thấp. Tuy nhiên, như ở trên, nếu có quá nhiều chất hóa rắn trên cơ sở thiol so với nhựa epoxy, có nhiều nhóm thiol không phải ứng với các nhóm epoxy và còn lại không phản ứng trong sản phẩm hóa rắn. Một số các tác giả sáng chế và những người khác đã bộc lộ, trong tài liệu sáng chế 1, các chế phẩm không bị thay đổi nhiều về T_g khi thử nghiệm chịu nhiệt, nhưng các tác giả sáng chế sau đó đã phát hiện ra rằng, trong thử nghiệm độ tin cậy chống ẩm (cụ thể là, trong môi trường 85°C và 85% trong 100 giờ) đối với các chế phẩm như vậy, sự liên kết ngang thêm nữa có thể xảy ra sau thử nghiệm giữa các nhóm thiol có mặt quá nhiều. Tiến triển của quá trình liên kết ngang này êm dịu hơn trong các trường hợp trong đó có quá nhiều nhựa epoxy so với chất hóa rắn trên cơ sở thiol, nhưng vẫn dẫn đến sự gia tăng T_g . Vì thế, theo một phương án của sáng chế, tỷ số ($[\text{lượng đương lượng nhóm chức epoxy}]/[\text{lượng đương lượng nhóm chức thiol}]$) của tổng lượng đương lượng nhóm chức epoxy đối với các thành phần (B) và (C) ở trên với lượng đương lượng nhóm chức thiol đối với thành phần (A) ở trên tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,70 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,10, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,75 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,10, và đặc biệt tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,80 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,05. Ở chế phẩm có thể hóa rắn được như vậy, do thành phần (C) ở trên bao gồm nhóm epoxy có tác dụng làm giảm các nhóm thiol không phản ứng, phản ứng xảy ra giữa chúng khiến cho hầu hết các nhóm thiol không phản ứng được loại trừ. Nhựa epoxy đa chức được chứa trong thành phần (B) ở trên có chức năng kết nối hai phân tử của hợp chất thiol đa chức được chứa trong thành phần (A) ở trên, do đó kéo dài các mạch polyme hoặc tạo ra các liên kết ngang giữa các mạch polyme. Do nhựa epoxy đơn chức được chứa trong thành phần (C) ở trên không có chức năng như vậy, tuy nhiên, phản ứng giữa thành phần (A) và thành phần (C) ở trên có khả năng ức chế sự

hình thành của các liên kết ngang mới làm tăng T_g của sản phẩm hóa rắn. Vì thế, sản phẩm hóa rắn được tạo ra bởi chế phẩm có thể hóa rắn được như vậy chỉ có một lượng nhỏ các nhóm chức có thể tạo ra các liên kết ngang mới, với kết quả là, ngay cả khi một thời gian dài trôi qua sau khi hóa rắn, quan sát thấy T_g tăng ít đi kèm với sự hình thành của các liên kết ngang mới.

Theo một số phương án của sáng chế, nếu tỷ số ([lượng đương lượng nhóm chức epoxy]/[lượng đương lượng nhóm chức thiol]) của tổng lượng đương lượng nhóm chức epoxy đối với các thành phần (B) và (C) ở trên với lượng đương lượng nhóm chức thiol đối với thành phần (A) ở trên là lớn hơn hoặc bằng 0,70 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,10, một tỷ lệ nhất định hoặc nhiều hơn của các nhóm epoxy và các nhóm thiol trong chế phẩm tham gia vào phản ứng giữa nhóm epoxy và nhóm thiol, do đó dẫn đến sản phẩm hóa rắn thu được có các đặc tính thích hợp. Nếu tỷ lệ nêu trên nhỏ hơn 0,70, có nghĩa là có quá nhiều nhóm thiol so với nhóm epoxy, khiến cho nhiều nhóm thiol còn lại không phản ứng trong sản phẩm hóa rắn, và do đó không ngăn chặn hiệu quả sự gia tăng T_g của sản phẩm hóa rắn phát sinh do phản ứng giữa các nhóm thiol như vậy. Mặt khác, nếu tỷ lệ nêu trên lớn hơn 1,10, có nghĩa là có quá nhiều nhóm epoxy so với các nhóm thiol, dẫn đến tiến triển của phản ứng giữa các nhóm epoxy dư thừa (polyme đồng nhất hóa), ngoài phản ứng giữa các nhóm epoxy và các nhóm thiol. Việc này dẫn đến sự hình thành, thông qua cả hai phản ứng này, các liên kết ngang liên phân tử trong sản phẩm hóa rắn tạo ra, dẫn đến mật độ liên kết ngang cao quá mức và T_g gia tăng. Theo cách khác, bước hóa rắn ở các nhiệt độ thấp, ví dụ ở 80°C trong một giờ, trở nên khó khăn.

Chế phẩm có thể hóa rắn được theo sáng chế có thể bao gồm các thành phần tùy ý ngoài các thành phần (A) đến (D) đã mô tả ở trên, ví dụ, các thành

phần được mô tả dưới đây, nếu muốn.

* Chất làm ổn định

Chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế có thể, nếu muốn, bao gồm chất làm ổn định. Chất làm ổn định có thể được bổ sung vào chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế để cải thiện độ ổn định bảo quản của nó và để kéo dài thời gian bảo quản trong bình của nó. Các chất làm ổn định khác nhau đã biết trong lĩnh vực này là các chất làm ổn định dành cho các chất kết dính trên cơ sở epoxy một phần có thể được sử dụng, và ít nhất một chất được chọn từ nhóm bao gồm hợp chất borat este lỏng, chelat nhôm, và axit hữu cơ là được ưu tiên nhờ hiệu quả cao của chúng trong việc cải thiện độ ổn định bảo quản.

Các ví dụ về các hợp chất borat este lỏng bao gồm 2,2'-oxybis(5,5'-dimethyl-1,3,2-oxaborinan), trimetyl borat, trietyl borat, tri-n-propyl borat, triisopropyl borat, tri-n-butyl borat, tripentyl borat, trialyl borat, trihexyl borat, trixyclohexyl borat, trioctyl borat, trinonyl borat, tridexyl borat, tridodexyl borat, trihexadexyl borat, trioctadexyl borat, tris(2-ethylhexyloxy)boran, bis(1,4,7,10-tetraoxaundexyl) (1,4,7,10,13-pentaoxatetradexyl) (1,4,7-trioxaundexyl)boran, tribenzyl borat, triphenyl borat, tri-o-tolyl borat, tri-m-tolyl borat, trietanolamin borat và hợp chất tương tự. Hợp chất borat este lỏng là được ưu tiên, do nó ở dạng lỏng ở nhiệt độ trong phòng (25°C) và vì thế cho phép độ nhớt của hỗn hợp chứa nó được giữ ở mức thấp. Các ví dụ về các chelat nhôm mà có thể được sử dụng bao gồm chelat nhôm A (được sản xuất bởi Kawaken Fine Chemical Co., Ltd.). Các ví dụ về các axit hữu cơ mà có thể được sử dụng bao gồm axit barbituric.

Nếu chất làm ổn định được bổ sung, tốt hơn là lượng được bổ sung nằm trong khoảng từ 0,01 đến 30 phần theo khối lượng, tốt hơn nữa là từ 0,05

đến 25 phần theo khối lượng, và còn tốt hơn nữa là từ 0,1 đến 20 phần theo khối lượng so với 100 phần theo khối lượng của tổng lượng của các thành phần từ (A) đến (D).

* Chất độn

Chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế có thể, nếu muốn, bao gồm chất độn. Nếu chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế được sử dụng làm chất kết dính một phần, việc bổ sung chất độn vào đó cải thiện tính chống ẩm và trở kháng tuần hoàn nhiệt, đặc biệt là trở kháng tuần hoàn nhiệt, của phần được bám dính. Lý do việc bổ sung chất độn cải thiện trở kháng tuần hoàn nhiệt là do nó làm giảm hệ số nở dài của sản phẩm hóa rắn, nghĩa là, nó ngăn chặn sự giãn nở và co ngót của sản phẩm hóa rắn gây ra bởi sự tuần hoàn nhiệt.

Không có các giới hạn cụ thể về chất độn miễn là nó có tác dụng làm giảm hệ số nở dài, và các chất độn khác nhau có thể được sử dụng. Các ví dụ cụ thể về các chất độn bao gồm chất độn silic oxit, chất độn nhôm oxit, chất độn bột talc, chất độn canxi cacbonat, chất độn polytetrafluetylen (PTFE), và chất độn tương tự. Trong số chúng, chất độn silic oxit là được ưu tiên do nó dẫn đến hàm lượng chất độn cao.

Nếu chất độn được bổ sung, tốt hơn là tỷ lệ của chất độn trong toàn bộ chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế nằm trong khoảng từ 5 đến 80% khối lượng, tốt hơn nữa là từ 5 đến 65% khối lượng, và còn tốt hơn nữa là từ 5 đến 50% khối lượng, của toàn bộ chế phẩm nhựa epoxy.

* Chất kết hợp

Chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế có thể, nếu muốn, bao gồm chất kết hợp. Việc bổ sung chất kết hợp, cụ thể là, chất kết hợp silan là được ưu tiên

từ góc độ cải thiện lực kết dính. Là chất kết hợp, các chất kết hợp silan khác nhau có thể được sử dụng như các chất kết hợp trên cơ sở epoxy, trên cơ sở amino, trên cơ sở vinyl, trên cơ sở metacryl, trên cơ sở acrylic, và trên cơ sở mercapto. Các ví dụ cụ thể về các chất kết hợp silan bao gồm 3-glycidoxypropyltrimetoxysilan, 3-aminopropyltrimetoxysilan, vinyltrimetoxysilan, 3-trietoxysilyl-N-(1,3-dimetyl-butyliden)propylamin, 2-(3,4-epoxyxyclohexyl)etyltrimetoxysilan, p-styryltrimetoxysilan, 3-metacryloxypropylmetyltrimetoxysilan, 3-acryloxypropyltrimetoxysilan, 8-glycidoxyoctyltrimetoxysilan, 3-ureidopropyltrietoxysilan, 3-mercaptopropyltrimetoxysilan, bis(trietoxysilylpropyl)tetrasulfua, 3-isoxyanatopropyltrietoxysilan và chất kết hợp tương tự. Các chất kết hợp silan này có thể được sử dụng một mình hoặc ở dạng phối hợp của hai hoặc nhiều loại.

Trong chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế, tốt hơn là lượng chất kết hợp được bổ sung nằm trong khoảng từ 0,01 đến 50 phần theo khối lượng, tốt hơn nữa là từ 0,1 đến 30 phần theo khối lượng, so với 100 phần theo khối lượng của tổng lượng của các thành phần từ (A) đến (D), từ góc độ cải thiện lực kết dính.

* Các chất phụ gia khác

Chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế có thể, nếu muốn, bao gồm các chất phụ gia khác như muội than, muội titan, chất bẫy ion, chất tạo bằng, chất chống oxy hóa, chất chống tạo bọt, chất sol-gel thuận nghịch, chất điều chỉnh độ nhớt, chất làm chậm ngọn lửa, chất tạo màu, dung môi, và chất tương tự miễn là chúng không đi trệch khỏi tinh thần của sáng chế. Loại và lượng của mỗi chất phụ gia phù hợp với thực hành thông thường trong lĩnh vực này.

Chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế tạo ra sản phẩm hóa rắn có môđun tổn hao (E'') đạt giá trị cực đại ở khoảng nhiệt độ cao hơn hoặc bằng 20°C và thấp hơn hoặc bằng 55°C . Môđun tổn hao tương ứng với phần ảo của môđun phức, biểu thị môđun động học của vật thể ở dạng số phức, và là năng lượng nhót-đàn hồi bị tiêu tán trong các quá trình động học. Như được sử dụng ở đây, trừ khi được quy định theo cách khác, môđun tổn hao nghĩa là giá trị được đo bằng phép phân tích cơ động lực (DMA) theo phương thức kéo bằng cách sử dụng tần số 10Hz, tốc độ tăng nhiệt độ $3^{\circ}\text{C}/\text{phút}$, và biên độ biến dạng bằng $5,0\mu\text{m}$.

Người có kỹ năng trong lĩnh vực này sẽ có thể điều chỉnh, khi thích hợp, các lượng của các thành phần từ (A) đến (D) và các thành phần tương tự tạo nên chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế để sản phẩm hóa rắn được tạo ra bởi chế phẩm này có môđun tổn hao được xác định trước. Ngoài ra, các phương pháp để đo môđun tổn hao là đã biết trong lĩnh vực này, và người có kỹ năng sẽ có thể đo môđun tổn hao dễ dàng bằng cách sử dụng máy phân tích cơ động lực thông thường.

Như đã nêu ở trên, trong sản phẩm hóa rắn được tạo ra bởi chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế, nhiệt độ tại đó môđun tổn hao (E'') đã mô tả ở trên đạt giá trị cực đại là nằm trong khoảng từ 20°C (bao hàm) đến 55°C (bao hàm). Các chế phẩm nhựa epoxy mà nhiệt độ không nằm trong khoảng ở trên không tạo ra sản phẩm hóa rắn có độ bền kéo được cải thiện thích đáng, nghĩa là, sức bền va đập khi rơi của nó không được cải thiện thích đáng.

Chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế tạo ra sản phẩm hóa rắn có môđun tổn hao đạt giá trị cực đại ở nhiệt độ tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20°C (bao hàm) đến 50°C (bao hàm), tốt hơn nữa là từ 20°C (bao hàm) đến

45°C (bao hàm).

Từ góc độ thu được sản phẩm hóa rắn có các đặc tính nhót-đàn hồi động lực đã mô tả ở trên, tốt hơn là tỷ số (B)/(A) theo mol của thành phần (B) với thành phần (A) trong chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế lớn hơn hoặc bằng 1,15 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,45.

Đối với các lý do giống nhau, tỷ số (C)/(A) theo mol của thành phần (C) với thành phần (A) trong chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế lớn hơn hoặc bằng 0,55 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,65.

Mối quan hệ liên quan đến tỷ số (B)/(A) theo mol của thành phần (B) với thành phần (A) ở trên có nghĩa là các điểm liên kết ngang của thành phần (A), bao gồm hợp chất thiol có ba hoặc nhiều nhóm thiol, bị giảm xuống, và nếu, ví dụ, hợp chất thiol có bốn nhóm thiol được sử dụng, nó đang được sử dụng như thể nó là hợp chất thiol có hai nhóm chức hoặc hợp chất thiol có ba nhóm chức. Nếu tỷ số ở trên nhỏ hơn 1,15, lượng nhựa epoxy đa chức, dùng làm thành phần liên kết ngang, là quá nhỏ, với kết quả là sản phẩm hóa rắn tạo ra có thể thể hiện các đặc tính được thấy ở nhựa nhiệt dẻo như nóng chảy ở các nhiệt độ cao. Mặt khác, nếu tỷ lệ nêu trên vượt quá 1,45, có quá nhiều nhựa epoxy đa chức, dùng làm thành phần liên kết ngang, và liên kết ngang liên phân tử có thể vì thế được tạo ra quá nhiều trong sản phẩm hóa rắn tạo ra do phản ứng của thành phần (A) với thành phần (B), dẫn đến mật độ liên kết ngang quá cao và dẫn đến độ bền kéo thấp.

Mối quan hệ liên quan đến tỷ số (C)/(A) theo mol của thành phần (C) với thành phần (A) ở trên có nghĩa là có lượng dư thích hợp của các nhóm thiol trong thành phần (A) ở trên so với số lượng (lượng) của các nhóm epoxy được chứa trong thành phần (C) ở trên. Việc thỏa mãn mối quan hệ này là được ưu

tiên do nó cho phép sản phẩm hóa rắn thu được có mật độ các liên kết ngang thích hợp được tạo ra bởi phản ứng của thành phần (A) với thành phần (B).

Bằng cách thỏa mãn các mối quan hệ ở trên, liên quan đến tỷ số (B)/(A) theo mol của thành phần (B) với thành phần (A) và tỷ số (C)/(A) theo mol của thành phần (C) với thành phần (A), dẫn đến việc giảm lượng các nhóm thiol không phản ứng còn lại trong sản phẩm hóa rắn là kết quả của phản ứng các nhóm thiol trong thành phần (A) không phải ứng với thành phần (B) trải qua với thành phần (C), do đó cho phép thu được sản phẩm hóa rắn có các đặc tính thích hợp.

Sản phẩm hóa rắn được tạo ra bởi chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế có độ bền kéo vượt trội, cụ thể là trên mặt bám được chọn từ các polyme tinh thể lỏng (liquid crystal polyme, LCP), polycarbonat (polycarbonate, PC), polybutylen terephthalat (polybutylene terephthalate, PBT), thép không gỉ (SUS), nhôm oxit, và niken (bao gồm niken được mạ trên một bề mặt). Chúng có thể được xử lý trước để xử lý bề mặt, ví dụ, bằng cách sử dụng plasma. Như được sử dụng ở đây, “độ bền kéo” thông thường dùng để chỉ độ bền kéo quan sát được khi mặt bám được làm bằng các vật liệu này.

Không có các giới hạn cụ thể về các phương pháp sản xuất chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế. Ví dụ, chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế có thể thu được bằng cách đưa các thành phần từ (A) đến (D) và, nếu muốn, các chất phụ gia khác vào trong máy trộn thích hợp theo cách đồng thời hoặc riêng rẽ, tiếp theo bằng cách khuấy và trộn trong lúc, nếu cần, gia nhiệt và làm nóng chảy, để tạo ra chế phẩm đồng nhất. Không có các giới hạn cụ thể về máy trộn, và máy trộn Raikai (máy nghiền) được trang bị máy khuấy và thiết bị gia nhiệt, máy trộn Henschel, máy cán ba trục, máy nghiền bi, máy nghiền kiểu hành tinh,

máy nghiền hạt, hoặc máy tương tự có thể được sử dụng. Các thiết bị này có thể được sử dụng phối hợp, khi thích hợp.

Chế phẩm nhựa epoxy thu được theo cách như vậy là nhiệt rắn, và trong các điều kiện có nhiệt độ 80°C, hóa rắn tốt hơn là trong 5 giờ, và tốt hơn nữa là trong 1 giờ. Nó cũng có thể được hóa rắn ở các nhiệt độ cao trong thời gian rất ngắn, như vài giây ở nhiệt độ 150°C. Nếu chế phẩm có thể hóa rắn được theo sáng chế được sử dụng trong quá trình sản xuất môđun cảm biến hình ảnh bao gồm các linh kiện bị hỏng trong các điều kiện nhiệt độ cao, tốt hơn là hóa rắn nhiệt chế phẩm ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 đến 90°C trong từ 30 đến 120 phút, hoặc hóa rắn nhiệt chế phẩm ở nhiệt độ từ 120 đến 200°C trong từ 1 đến 300 giây.

Chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế hóa rắn trong một khoảng thời gian ngắn ngay cả trong các điều kiện nhiệt độ thấp để tạo ra sản phẩm hóa rắn có T_g thấp. Tốt hơn là, sản phẩm hóa rắn của chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế có T_g thấp hơn hoặc bằng 65°C, tốt hơn nữa là thấp hơn hoặc bằng 60°C, còn tốt hơn nữa là thấp hơn hoặc bằng 50°C. Ngoài ra, từ góc độ kết dính, T_g của sản phẩm hóa rắn tốt hơn là 30°C cao hơn hoặc bằng, và tốt hơn nữa là cao hơn hoặc bằng 32°C. Theo sáng chế, T_g có thể được xác định bằng phương pháp kéo căng bằng cách sử dụng thiết bị phân tích cơ động lực (dynamic mechanical analyzer, DMA) trong khoảng -20°C đến 110°C, ở tần số nằm trong khoảng từ 1Hz đến 10Hz, và bằng cách sử dụng tốc độ tăng nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1°C đến 10°C/phút và biên độ biến dạng bằng 5,0 μ m. Tốt hơn là, tần số bằng 10Hz và tốt hơn là tốc độ tăng nhiệt độ bằng 3°C/phút. T_g có thể được xác định từ nhiệt độ ở điểm cực đại của tang số tổn hao (tan δ) như được xác định từ môđun tổn hao (E'')/môđun tích trữ (E').

Chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế có thể được sử dụng, ví dụ, làm chất kết dính, chất gắn hoặc chất chắn kín để cố định, liên kết hoặc bảo vệ thiết bị bán dẫn chứa các linh kiện điện tử khác nhau và các phần tạo nên linh kiện

Sáng chế còn đề xuất chất gắn chứa chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế. Chất gắn theo sáng chế thích hợp để sử dụng làm, ví dụ, chất độn để bảo vệ hoặc cố định môđun, linh kiện điện tử, và chi tiết tương tự.

Sáng chế còn đề xuất sản phẩm hóa rắn thu được bằng cách hóa rắn chế phẩm nhựa epoxy hoặc chất gắn theo sáng chế.

Sáng chế còn đề xuất linh kiện điện tử chứa sản phẩm hóa rắn theo sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Dưới đây, sáng chế sẽ được mô tả bằng các ví dụ, nhưng sáng chế không bị giới hạn ở đó. Trong các ví dụ sau đây, các phần và các tỷ lệ phần trăm, trừ khi được quy định theo cách khác, là các phần theo khối lượng và các tỷ lệ phần trăm theo khối lượng.

Các ví dụ từ 1 đến 9 và các ví dụ so sánh từ 1 đến 3

Các chế phẩm nhựa epoxy được điều chế bằng cách trộn mỗi thành phần trong số các thành phần với các lượng theo các cách lập công thức được thể hiện trong các bảng từ 1 đến 2 bằng cách sử dụng máy cán ba trục. Trong các bảng từ 1 đến 2, lượng mỗi thành phần được biểu thị ở dạng các phần theo khối lượng (đơn vị: g).

* Chất hóa rắn trên cơ sở thiol (thành phần (A))

Phần sau đây liệt kê các hợp chất được sử dụng làm thành phần (A) trong các ví dụ và các ví dụ so sánh.

(A-1): 1,3,4,6-tetrakis(2-mercaptoethyl)glycoluril (tên thương mại: TS-G, được sản xuất bởi Shikoku Chemicals Corporation, đương lượng thiol: 100)

(A-2): trimethylolpropan tris(3-mercaptopropionat) (tên thương mại: TMMP, được sản xuất bởi SC Organic Chemical Co., Ltd., đương lượng thiol: 133)

(A-3): pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionat) (tên thương mại: PEMP, được sản xuất bởi SC Organic Chemical Co., Ltd., đương lượng thiol: 122)

* Nhựa epoxy (thành phần (B))

Phần sau đây liệt kê các hợp chất được sử dụng làm thành phần (B) trong các ví dụ và các ví dụ so sánh.

(B-1): nhựa epoxy trên cơ sở biphenol F (tên thương mại: YDF-8170, được sản xuất bởi Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, đương lượng epoxy: 159)

(B-2): hỗn hợp nhựa epoxy trên cơ sở biphenol F/nhựa epoxy trên cơ sở biphenol A (tên thương mại: EXA-835LV, được sản xuất bởi DIC Corporation, đương lượng epoxy: 165)

(B-3): nhựa epoxy trên cơ sở dicyclopentadien (tên thương mại: EP4088L, được sản xuất bởi ADEKA Corporation, đương lượng epoxy: 165)

(B-4): 1,4-cyclohexanedimethanol diglycidyl ether (tên thương mại: CDMDG, được sản xuất bởi Showa Denko K.K., đương lượng epoxy: 133)

(B-5): 1,3-bis(3-glycidioxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (tên thương mại: TSL9906, được sản xuất bởi Momentive Performance Materials Japan LLC, đương lượng epoxy: 181)

* Chất điều chỉnh mật độ liên kết ngang (thành phần (C))

Phần sau đây liệt kê các hợp chất được sử dụng làm thành phần (C) trong các ví dụ và các ví dụ so sánh.

(C-1): p-tert-butylphenylglycidyl ete (tên thương mại: ED509S, được sản xuất bởi ADEKA Corporation, đương lượng epoxy: 205)

(C-2): phenylglycidyl ete (tên thương mại: Denacol EX141, được sản xuất bởi Nagase ChemteX Corporation, đương lượng epoxy: 151)

(C-3): 2-ethylhexylglycidyl ete (tên thương mại: Denacol EX121, được sản xuất bởi Nagase ChemteX Corporation, đương lượng epoxy: 187)

* Chất xúc tác hóa rắn (thành phần (D))

Phần sau đây liệt kê (các) hợp chất được sử dụng làm thành phần (D) trong các ví dụ và các ví dụ so sánh.

(D-1): chất xúc tác hóa rắn ẩn trên cơ sở sản phẩm cộng amin-epoxy (tên thương mại: Novacure HXA9322HP, được sản xuất bởi Asahi Kasei Corp.)

Chất xúc tác hóa rắn ẩn (D-1) ở trên được tạo ra ở dạng chất lỏng phân tán (chất xúc tác hóa rắn ẩn/hỗn hợp gồm nhựa epoxy trên cơ sở biphenol A và nhựa epoxy trên cơ sở biphenol F = 33/67 (tỷ lệ khối lượng)) trong đó chất xúc tác hóa rắn ẩn ở dạng hạt được phân tán trong nhựa epoxy (hỗn hợp gồm nhựa epoxy trên cơ sở biphenol A và nhựa epoxy trên cơ sở biphenol F (đương lượng epoxy: 170)). Hàng (D-1) trong các bảng từ 1 đến 2 cho biết các phần theo khối lượng đối với thể phân tán chứa chất xúc tác hóa rắn ẩn. Các nhựa epoxy tạo nên thể phân tán này được xử lý như là phần hình thành của thành phần (B). Vì thế, trong các bảng từ 1 đến 2, (B) trong “(B)/(A) (tỷ số theo

mol)” bao gồm lượng của các nhựa epoxy trong (D-1).

* Các thành phần khác (thành phần (E))

Phần sau đây liệt kê các hợp chất được sử dụng làm thành phần (E) trong các ví dụ và các ví dụ so sánh.

(E-1): chất độn silic oxit 1 (tên thương mại: SE2300, kích thước hạt trung bình: $0,6\mu\text{m}$, được sản xuất bởi Admatechs)

(E-2): chất độn silic oxit 2 (tên thương mại: SO-E5, kích thước hạt trung bình: $2,0\mu\text{m}$, được sản xuất bởi Admatechs)

Trong các ví dụ và các ví dụ so sánh, các tính chất của các sản phẩm hóa rắn thu được bằng cách hóa rắn các chế phẩm nhựa epoxy được đo theo các cách sau đây.

Sản xuất các sản phẩm hóa rắn

Các chế phẩm nhựa của các ví dụ từ 1 đến 9 và các ví dụ so sánh từ 1 đến 3, mỗi chế phẩm được gia nhiệt ở 80°C trong 120 phút để thu được sản phẩm hóa rắn.

Môđun tổn hao (E'') của các sản phẩm hóa rắn

Các phép đo được thực hiện bằng cách sử dụng phương pháp để đo T_g trong các tiêu chuẩn công nghiệp Nhật bản (JIS) C 6481. Cụ thể là, trước tiên, tấm Teflon® được dán vào bề mặt của tấm thủy tinh có chiều dày 3mm, và các miếng đệm (các chồng băng dính cách nhiệt) được bố trí ở hai chỗ trên tấm Teflon® sao cho sản phẩm hóa rắn sẽ có chiều dày màng $400 \pm 150\mu\text{m}$. Tiếp theo, chế phẩm nhựa được cho vào giữa các miếng đệm, và được kẹp vào giữa bằng cách đặt lên trên một tấm thủy tinh khác có tấm Teflon® được dán vào bề mặt, theo cách mà không có bong bóng khí bị giữ lại, và được hóa rắn ở 80°C

trong 120 phút để thu được sản phẩm hóa rắn. Cuối cùng, sản phẩm hóa rắn được bóc ra khỏi các tấm thủy tinh có các tấm Teflon® đã được dán này, và sau đó cắt thành các kích thước được xác định trước ($10\text{mm} \times 40\text{mm}$) bằng dao đa dụng để thu được các mẫu thử. Các cạnh được tạo ra bởi việc cắt được làm nhẵn bằng giấy nhám. Môđun tổn hao (E'') của sản phẩm hóa rắn được đo bằng phương pháp kéo căng bằng cách sử dụng thiết bị phân tích cơ động lực (DMA) (được sản xuất bởi Seiko Instruments Inc.) trong khoảng -20°C đến 110°C , ở tần số 10Hz, và bằng cách sử dụng tốc độ tăng nhiệt độ $3^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ và biên độ biến dạng bằng $5,0\mu\text{m}$, và nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$) tại đó E'' của sản phẩm hóa rắn đã đạt giá trị cực đại được xác định. Các kết quả được thể hiện trong các bảng từ 1 đến 2.

Độ bền kéo đo được và độ bền kéo hiệu chỉnh của các sản phẩm hóa rắn

Các miếng đệm (băng dính chịu nhiệt có chiều dày $150\mu\text{m}$) được bố trí ở hai chỗ trên tấm nhôm oxit (20mm chiều cao $\times$ 20mm chiều rộng $\times$ $1,6\text{mm}$ chiều dày). Tiếp theo, 1mg chế phẩm nhựa được cho vào giữa các miếng đệm. Tấm dày hình vuông $9\text{mm} \times 9\text{mm}$ được mạ bằng niken tinh khiết (2,5g) được đặt lên phần trên cùng của các miếng đệm sao cho tấm dày này được tiếp xúc với chế phẩm nhựa đã cho vào. Sau đó, việc hóa rắn bằng nhiệt được thực hiện ở 80°C trong 120 phút để thu được mẫu thử. Một đai ốc được gắn lên mặt trên của tấm dày của mẫu thử nghiệm này bằng cách sử dụng chất kết dính hóa rắn ẩm, và được để yên trong 12 giờ để liên kết tấm dày với đai ốc đủ để tránh tách đai ốc ra khỏi tấm dày trong quá trình đo độ bền kéo. Sau đó, sau khi tấm nhôm oxit được cố định vào thiết bị đo lực có độ chính xác cao (được sản xuất bởi Aikoh Engineering Co., Ltd, số kiểu: 1605HTP) sao cho bề

mặt kết dính nằm ngang, một đoạn dây được luồn qua lỗ của đai ốc, dây này được gắn vào đồ gá kẹp, và lực kéo được áp dụng ở tốc độ 12mm/phút theo hướng thẳng đứng ở 23°C. Độ bền kéo đo được được tính dưới dạng giá trị của tải tối đa, được đặt vào cho tới khi tấm nhôm oxit và tấm dày bị tách ra, chia cho diện tích liên kết giữa tấm nhôm oxit và tấm dày ($N = 6$). Đơn vị được sử dụng là N/mm^2 . Hơn nữa, độ bền kéo hiệu chỉnh thu được từ độ bền kéo đo được bằng cách bằng cách sử dụng công thức dưới đây, bắt nguồn từ việc so sánh các ví dụ 1 và 2. Đơn vị được sử dụng là N/mm^2 . Các kết quả được thể hiện trong các bảng từ 1 đến 2.

Độ bền kéo hiệu chỉnh = Độ bền kéo đo được / ((100 – Tỷ lệ của thành phần (E) (% trọng lượng) $\times 1,2$)/100)

Chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế có thể được sử dụng, nếu cần, cùng với thành phần (E) (chất độn) được bổ sung vào, và như có thể được nhận thấy từ việc so sánh giữa các ví dụ 1 và 2, các độ bền kéo đo được của các sản phẩm hóa rắn có xu hướng giảm xuống khi tỷ lệ của thành phần (E) (chất độn) tăng lên. Độ bền kéo hiệu chỉnh là độ bền kéo thu được bằng cách bỏ qua sự ảnh hưởng của thành phần (E) như thế này.

Bảng 1

		Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5	Ví dụ 6
Thành phần (A)	(A-1)	0,0	0,0	16,1	15,8	23,6	27,2
	(A-2)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	(A-3)	17,6	27,3	6,6	6,4	11,8	0,0
Thành phần (B)	(B-1)	9,8	15,2	0,0	10,1	22,3	0,0
	(B-2)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	(B-3)	0,0	0,0	13,9	0,0	0,0	0,0
	(B-4)	1,1	1,7	0,0	3,5	0,0	18,6
	(B-5)	0,0	0,0	10,0	10,1	0,0	0,0
Thành phần (C)	(C-1)	9,8	15,3	12,3	12,7	27,2	0,0
	(C-2)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,7
	(C-3)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Thành phần (D)	(D-1)	6,8	10,5	4,0	3,9	15,0	10,5
Thành phần (E)	(E-1)	0,0	0,0	37,1	37,6	0,0	30,0
	(E-2)	55,0	30,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Tổng (khối lượng)		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Tỷ lệ của thành phần (E) (% khối lượng)		55,0	30,0	37,1	37,6	0,0	30,0
(B)/(A) (tỷ lệ theo mol)		1,34	1,34	1,45	1,52	1,21	1,34
(C)/(A) (tỷ lệ theo mol)		1,33	1,33	1,12	1,17	1,60	1,33
Nhiệt độ tại đó E'' đạt giá trị cực đại (°C)		35,8	34,1	22,3	26,4	51,4	44,2
Độ bền kéo đo được (N/mm ²)		7,54	14,45	5,48	6,70	12,13	10,71
Độ bền kéo hiệu chỉnh (N/mm ²)		22,18	22,57	9,87	12,20	12,13	16,73

Bảng 2

		Ví dụ 7	Ví dụ 8	Ví dụ 9	Ví dụ so sánh 1	Ví dụ so sánh 2	Ví dụ so sánh 3
Thành phần (A)	(A-1)	25,9	0,0	0,0	0,0	17,0	17,1
	(A-2)	0,0	32,8	0,0	17,0	0,0	0,0
	(A-3)	0,0	0,0	46,0	7,9	7,2	34,2
Thành phần (B)	(B-1)	0,0	0,0	24,5	3,0	8,4	33,7
	(B-2)	0,0	24,8	0,0	0,0	0,0	0,0
	(B-3)	0,0	0,0	0,0	20,2	0,0	0,0
	(B-4)	17,5	0,0	0,0	0,0	3,5	0,0
	(B-5)	0,0	0,0	0,0	0,0	14,0	0,0
Thành phần (C)	(C-1)	0,0	10,1	11,6	9,4	11,7	0,0
	(C-2)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	(C-3)	16,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Thành phần (D)	(D-1)	10,5	12,0	17,9	1,5	4,0	15,0
Thành phần (E)	(E-1)	30,0	20,2	0,0	41,0	34,2	0,0
	(E-2)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Tổng (khối lượng)		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Tỷ lệ của thành phần (E) (% khối lượng)		30,0	20,2	0,0	41,0	34,2	0,0
(B)/(A) (tỷ lệ theo mol)		1,34	1,21	1,20	1,25	1,51	1,20
(C)/(A) (tỷ lệ theo mol)		1,33	0,60	0,60	0,78	1,00	0,00
Nhiệt độ tại đó E'' đạt giá trị cực đại (°C)		20,1	29,2	28,3	10,0	17,1	30,1
Độ bền kéo đo được (N/mm ²)		7,62	14,27	13,59	2,73	2,74	9,14
Độ bền kéo hiệu chỉnh (N/mm ²)		11,90	18,84	13,59	5,36	4,64	9,14

Như rõ ràng từ các bảng 1 đến 2, trong tất cả các ví dụ từ 1 đến 9, các giá trị đối với các độ bền kéo sau khi hóa rắn (cụ thể là, độ bền kéo hiệu chỉnh) đều thỏa mãn.

Ngược lại, trong các ví dụ so sánh 1 đến 2, trong đó E'' của sản phẩm hóa rắn đạt giá trị cực đại của nó ở nhiệt độ không nằm trong khoảng đã được mô tả, và ví dụ so sánh 3, trong đó không có thành phần (C) nào có mặt, các độ bền kéo sau khi hóa rắn là không đủ. Như có thể nhận thấy từ ví dụ so sánh 3, trong các chế phẩm nhựa epoxy mà không có thành phần quy định, ngay cả nếu nhiệt độ tại đó E'' của sản phẩm hóa rắn đạt giá trị cực đại nằm trong

khoảng đã được mô tả, độ bền kéo sau khi hóa rắn không được cải thiện thích đáng.

Fig.1 thể hiện mối quan hệ giữa các cường độ kéo hiệu chỉnh và các nhiệt độ ở điểm cực đại (giá trị cực đại) của E'' thể hiện trong các bảng từ 1 đến 2. Trên Fig.1, các mối quan hệ tuyến tính được thể hiện bằng I và II cho biết rằng độ bền kéo tăng khi lượng đương lượng nhóm chức epoxy của thành phần (C) so với với lượng đương lượng nhóm chức thiol của thành phần (A) tăng.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế hóa rắn trong một thời gian ngắn ngay cả trong các điều kiện nhiệt độ thấp để tạo ra sản phẩm hóa rắn. Sản phẩm hóa rắn có T_g thấp và có độ mềm dẻo và độ linh hoạt vừa phải. Hơn nữa, các sản phẩm hóa rắn thể hiện độ bền kéo cao, và việc sử dụng chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế, vì thế, cho phép dễ dàng sản xuất linh kiện điện tử có sức bền va đập khi rơi vượt trội. Do đó, chế phẩm nhựa epoxy theo sáng chế đặc biệt có ích dưới dạng chất kết dính, chất gắn, chất chắn kín, hoặc chất tương tự dành cho thiết bị bán dẫn hoặc linh kiện điện tử được lắp ráp bằng cách ghép nối nhiều linh kiện được làm từ các vật liệu khác nhau.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm nhựa epoxy chứa các thành phần từ (A) đến (D) dưới đây:

(A) ít nhất một chất hóa rắn trên cơ sở thiol chứa hợp chất thiol đa chức có ba hoặc nhiều nhóm thiol;

(B) ít nhất một nhựa epoxy có hai nhóm chức;

(C) ít nhất một chất điều chỉnh mật độ liên kết ngang chứa nhựa epoxy đơn chức thơm; và

(D) chất xúc tác hóa rắn;

trong đó tỷ số (B)/(A) theo mol của thành phần (B) với thành phần (A) lớn hơn hoặc bằng 1,15 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,45,

chế phẩm nhựa epoxy tạo ra sản phẩm hóa rắn có môđun tổn hao (E'') đạt giá trị cực đại ở nhiệt độ cao hơn hoặc bằng 20°C và thấp hơn hoặc bằng 55°C, như được xác định bằng cách phép đo phân tích cơ động lực (dynamic mechanical analysis, DMA) theo phương thức kéo bằng cách sử dụng tần số 10Hz và tốc độ tăng nhiệt độ 3°C/phút.

2. Chế phẩm nhựa epoxy theo điểm 1, trong đó thành phần (A) bao gồm hợp chất thiol có ba nhóm chức hoặc hợp chất thiol có bốn nhóm chức.

3. Chế phẩm nhựa epoxy theo điểm 1 hoặc 2, trong đó tỷ số ($[\text{lượng đương lượng nhóm chức epoxy}]/[\text{lượng đương lượng nhóm chức thiol}]$) của tổng lượng đương lượng nhóm chức epoxy đối với các thành phần (B) và (C) với lượng đương lượng nhóm chức thiol đối với thành phần (A) là lớn hơn hoặc bằng 0,70 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,10.

4. Chế phẩm nhựa epoxy theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong

đó tỷ số (C)/(A) theo mol của thành phần (C) với thành phần (A) lớn hơn hoặc bằng 0,55 và nhỏ hơn hoặc bằng 1,65.

5. Chế phẩm nhựa epoxy theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó thành phần (C) bao gồm nhựa epoxy đơn chức thơm.

6. Chất gắn chứa chế phẩm nhựa epoxy theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5.

7. Sản phẩm hóa rắn thu được bằng cách hóa rắn chế phẩm nhựa epoxy theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5 hoặc chất gắn theo điểm 6.

8. Linh kiện điện tử chứa sản phẩm hóa rắn theo điểm 7.

Fig.1

