



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201037007 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：099107126

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 11 日

(51)Int. Cl.：

C08G59/40 (2006.01)

C07D213/04 (2006.01)

C07D233/54 (2006.01)

(30)優先權：2009/03/11 日本 2009-058265

2009/03/19 日本 2009-068405

2009/03/19 日本 2009-068416

2009/03/19 日本 2009-068786

(71)申請人：日本曹達股份有限公司 (日本) NIPPON SODA CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：金子優美 KANEKO, MASAMI (JP)；小野和男 ONO, KAZUO (JP)；天野倉夏樹 AMANOKURA, NATSUKI (JP)；龜谷直幸 KAMEGAYA, NAOYUKI (JP)

(74)代理人：陳長文

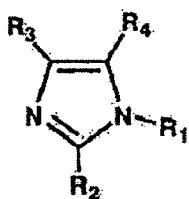
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 46 頁

(54)名稱

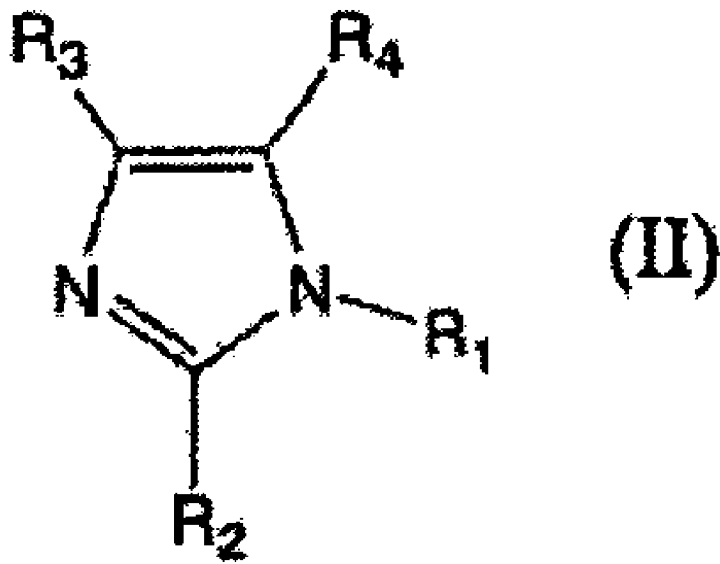
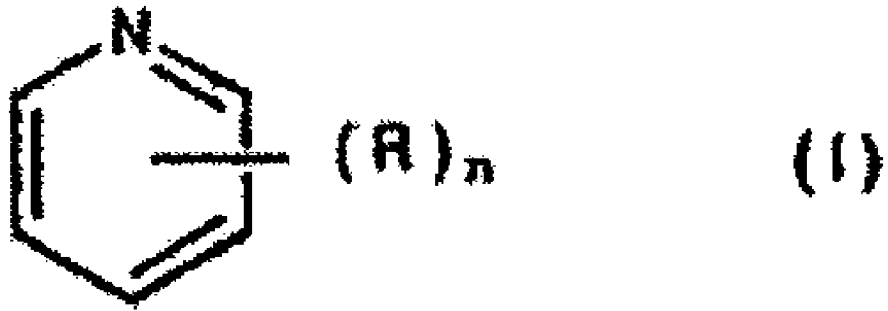
環氧樹脂組合物、硬化劑及硬化促進劑

(57)摘要

本發明提供一種儲存穩定性、硬化特性及硬化物之特性、特別是耐有機溶劑性優異之液狀硬化性環氧樹脂組合物。為此，於環氧樹脂中調配含有羧酸化合物與選自由式(I)[式中， $R_1 \sim R_4$ 表示氫原子等]所示之咪唑化合物及 1,8-二氮雙環[5.4.0]十一碳烯-7(DBU)所組成之群中的至少 1 種之包藏錯合物。液狀硬化性環氧樹脂組合物係使用液狀環氧樹脂，或使用有機溶劑。[化 1]



(I)





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201037007 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：099107126

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 11 日

(51)Int. Cl.：

C08G59/40 (2006.01)

C07D213/04 (2006.01)

C07D233/54 (2006.01)

(30)優先權：2009/03/11 日本 2009-058265
2009/03/19 日本 2009-068405
2009/03/19 日本 2009-068416
2009/03/19 日本 2009-068786

(71)申請人：日本曹達股份有限公司 (日本) NIPPON SODA CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：金子優美 KANEKO, MASAMI (JP)；小野和男 ONO, KAZUO (JP)；天野倉夏樹
AMANOKURA, NATSUKI (JP)；龜谷直幸 KAMEGAYA, NAOYUKI (JP)

(74)代理人：陳長文

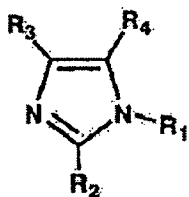
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 46 頁

(54)名稱

環氧樹脂組合物、硬化劑及硬化促進劑

(57)摘要

本發明提供一種儲存穩定性、硬化特性及硬化物之特性、特別是耐有機溶劑性優異之液狀硬化性環氧樹脂組合物。為此，於環氧樹脂中調配含有羧酸化合物與選自由式(I)[式中，R₁~R₄表示氫原子等]所示之咪唑化合物及 1,8-二氮雙環[5.4.0]十一碳烯-7(DBU)所組成之群中的至少 1 種之包藏錯合物。液狀硬化性環氧樹脂組合物係使用液狀環氧樹脂，或使用有機溶劑。[化 1]



(I)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種儲存性、硬化性優異之液狀硬化性環氧樹脂組合物。特別是關於一種單液型之液狀型硬化性環氧樹脂組合物。又，本發明係關於一種適於液狀硬化性環氧樹脂組合物之硬化劑及硬化促進劑。

本案係對於2009年3月11日申請之日本專利申請案第2009-058265號、2009年3月19日申請之日本專利申請案第2009-068405號、2009年3月19日申請之日本專利申請案第2009-068416號、2009年3月19日申請之日本專利申請案第2009-068786號主張優先權，並將其內容引用於此。

【先前技術】

因環氧樹脂具有優異之機械特性、熱特性，故廣泛用於各種領域。作為用以使該環氧樹脂硬化之硬化劑，使用有咪唑，但環氧樹脂-咪唑之混合液存在以下問題：硬化之開始較早，於長期儲存時會稠化、凝膠化，因此若製成單液型則無法使用。

因此，提出有：使用於咪唑上加成有羥基苯甲酸之咪唑酸加成鹽(參照專利文獻1)作為硬化劑；或使用四酚系化合物(例如1,1,2,2-四(4-羥苯基)乙烷(以下稱作TEP))與咪唑之包藏化合物作為硬化劑(參照專利文獻2)。特別是於專利文獻3中提出一種於TEP與2-乙基-4-甲基咪唑之包藏化合物中使用二甲苯之環氧樹脂系有機溶劑型塗料。其發揮了一定之效果，但仍不足，特別是於作為良溶劑之極性溶劑中

之儲存穩定性不充分。

本發明者等人提出一種使用間苯二甲酸系化合物與咪唑之包藏化合物之硬化性樹脂組合物(參照專利文獻4)。然而，其中關於與作為液狀硬化性環氧組合物之用途相關之儲存穩定性及硬化性未作記載。

又，於專利文獻5中揭示有一種單液型環氧樹脂組合物，其含有包含於2位上具有長鏈烷基之咪唑化合物2莫耳與脂肪族二羧酸1莫耳之鹽作為硬化劑及硬化促進劑，且於低溫區域內亦可硬化，儲存穩定性亦優異。然而，該發明中所使用之包藏錯合物中脂肪族多元羧酸(主體化合物):客體化合物之包藏比為1:1，雖對硬化物之拉伸剪切強度進行了記載，但未對該硬化物之耐有機溶劑性加以記載。

於專利文獻6中揭示有一種包含均苯四甲酸與咪唑類或咪唑啉類之鹽之液狀環氧樹脂組合物，於專利文獻7中揭示有一種包含羥基烷基化咪唑類與有機酸、特別是均苯四甲酸之鹽之液狀環氧樹脂組合物。然而，雖然該等硬化物之耐熱性或耐濕性優異，但未對耐有機溶劑性加以記載。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本專利特公平4-2638號公報

專利文獻2：日本專利特開平11-71449號公報

專利文獻3：日本專利特開平10-324826號公報

專利文獻4：國際專利公開WO2008/075427號小冊子

專利文獻5：日本專利特開平9-143250號公報

專利文獻6：日本專利特開平11-158253號公報

專利文獻7：日本專利特開2000-248053號公報

【發明內容】

發明所欲解決之問題

溶劑系塗料之環氧樹脂通常係溶解於有機溶劑中加以使用，具體而言，係將其溶解於甲苯、二甲苯等芳香族系溶劑，丁醇等醇系溶劑，甲基異丁基酮等酮系溶劑，乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶劑，或者該等之混合系溶劑等有機溶劑中而製備。於該溶劑系塗料中混合咪唑系化合物作為硬化觸媒之情形時，存在剛混合後、即便於室溫下反應亦緩慢地進行之缺點。如上所述，於液狀硬化性環氧樹脂組合物中，作為硬化劑或硬化促進劑之咪唑系化合物與環氧樹脂之反應較早，而儲存穩定性較差。

本發明之課題在於提供一種硬化性環氧樹脂組合物，其係液狀環氧樹脂組合物、即含有有機溶劑之環氧樹脂組合物或含有液狀環氧樹脂作為基體樹脂之組合物，且其儲存穩定性、硬化特性及硬化物之特性、特別是耐有機溶劑性優異，本發明之目的在於提供一種適於單液型之液狀塗料、接著劑、密封材料、注入成形劑、液狀密封劑等電子材料等之環氧樹脂組合物。

解決發明之技術手段

本發明者等人為解決上述課題進行努力研究，結果發現若使用包含羧酸化合物與咪唑化合物或1,8-二氮雙環[5.4.0]十一碳烯-7之包藏錯合物作為環氧樹脂之硬化劑及/或硬化

促進劑，則可解決上述課題，從而完成本發明。

即，本發明係關於：

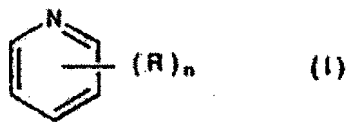
(1) 一種液狀硬化性環氧樹脂組合物，其特徵在於含有下述成分(A)及成分(B)：

(A) 環氧樹脂；

(B) 包藏錯合物，其含有：

(b1) 選自由羧酸化合物、4,4',4''-三羥基三苯甲烷、異氰尿酸三(2-羥乙基)酯、2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮、及式(I)

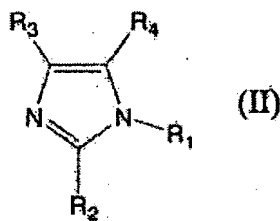
[化1]



(式中R表示羥基、硝基、烷基、烷氧基、胺基、磺基、乙醯胺基、胼基或羧基，n表示1~5之整數；當R為複數個時可相同，亦可不同)所示之吡啶衍生物所組成之群中的化合物之至少1種；及

(b2) 選自由式(II)

[化2]



[式中，R₁表示氫原子、C1~C10之烷基、苯基、芳基或烷基芳基，R₂~R₄表示氫原子、硝基、鹵素原子、C1~C20之烷基、經羥基取代之C1~C20之烷基、芳基、烷基芳基或C1~C20

之醯基]所示之咪唑化合物及1,8-二氮雙環[5.4.0]十一碳烯-7所組成之群中之至少1種；

(2) 如上述(1)之硬化性環氧樹脂組合物，其進而含有有機溶劑；

(3) 如上述(2)之硬化性環氧樹脂組合物，其中上述成分(B)之包藏錯合物係於25°C下使該包藏錯合物於甲基乙基酮中飽和時，於甲基乙基酮中游離之上述(b2)成分濃度為5000 ppm以下；

(4) 如上述(2)或(3)之硬化性環氧樹脂組合物，其中上述有機溶劑為極性溶劑；及

(5) 如上述(1)之硬化性環氧樹脂組合物，其中上述環氧樹脂為液狀環氧樹脂。

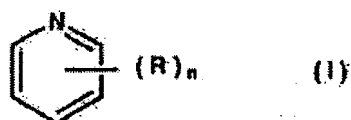
又，本發明係關於：

(6) 一種液狀硬化性樹脂組合物用硬化劑或硬化促進劑，其含有下述包藏錯合物(B)：

(B) 含有下述(b1)與(b2)之包藏錯合物：

(b1) 選自由羧酸化合物、4,4',4''-三羥基三苯甲烷、異氰尿酸三(2-羥乙基)酯、2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮及式(I)

[化3]

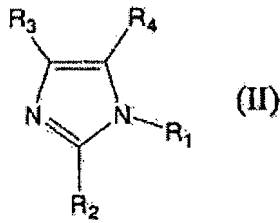


(式中R表示羥基、硝基、烷基、烷氧基、胺基、磺基、乙醯胺基、胼基或羧基，n表示1~5之整數；當R為複數個時可相同，亦可不同)所示之吡啶衍生物所組成之群中之化合物

之至少1種；及

(b2) 選自由式(II)

[化4]



[式中， R_1 表示氫原子、C1~C10之烷基、芳基、芳基烷基或氰乙基， R_2 ~ R_4 表示氫原子、硝基、鹵素原子、C1~C20之烷基、經羥基取代之C1~C20之烷基、芳基、芳基烷基或C1~C20之醯基]

所示之咪唑化合物及1,8-二氮雙環[5.4.0]十一碳烯-7所組成之群中之至少1種；

(7) 如上述(6)之硬化劑或硬化促進劑，其中液狀硬化性樹脂組合物含有有機溶劑；及

(8) 如上述(6)之硬化劑或硬化促進劑，其中液狀硬化性樹脂組合物含有液狀環氧樹脂。

【實施方式】

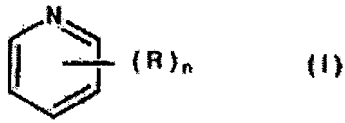
本發明之液狀硬化性環氧樹脂組合物至少含有以下之成分(A)及成分(B)。

(A) 環氧樹脂；

(B) 包藏錯合物，其含有下述(b1)與(b2)：

(b1) 選自由羧酸化合物、4,4',4''-三羥基三苯甲烷、異氰尿酸三(2-羥乙基)酯、2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮及式(I)

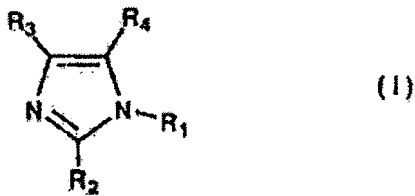
[化5]



(式中R表示羥基、硝基、烷基、烷氧基、胺基、磺基、乙醯胺基、胼基或羧基，n表示1~5之整數；當R為複數個時可相同，亦可不同)所示之吡啶衍生物所組成之群中之化合物之至少1種；

(b2) 選自由式(II)

[化6]



[式中，R₁表示氫原子、C1~C10之烷基、苯基、苄基或氰乙基，R₂~R₄表示氫原子、硝基、鹵素原子、C1~C20之烷基、苯基、苄基或C1~C20之醯基]

所示之咪唑化合物及1,8-二氮雙環[5.4.0]十一碳烯-7(以下稱作DBU)所組成之群中之至少1種；

於成分(A)之環氧樹脂為液狀情形時，亦可不含有機溶劑，但當成分(A)之環氧樹脂不為液狀情形時，含有有機溶劑。

1) 包藏錯合物

所謂本發明之「包藏錯合物」，係指2種或3種以上之分子利用共價鍵以外之鍵而鍵結之化合物，更好的是指2種或3種以上之分子利用共價鍵以外之鍵而鍵結之結晶性化合

物。將包藏之化合物稱作主體化合物，將被包藏之化合物稱作客體化合物。又，鹽亦包含於此處所謂之包藏錯合物中。

本發明中，(b1)之化合物為主體化合物，(b2)之咪唑化合物及/或DBU為客體化合物。又，本發明之包藏錯合物亦可含有溶劑等第3成分。

(b1)之化合物與(b2)之咪唑化合物及/或DBU之比例只要可形成包藏化合物，則並無特別限制，相對於(b1)之化合物1莫耳，咪唑化合物及/或DBU較好的是0.1~5.0莫耳，更好的是0.5~4.0莫耳。

於含有第3成分之情形時，對於包藏錯合物總量，第3成分相較好的是40莫耳%以下，更好的是10莫耳%以下，特別好的是不含第3成分。

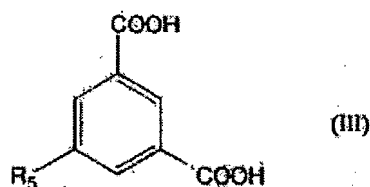
(主體化合物)

主體化合物為選自由羧酸化合物、4,4',4''-三羥基三苯甲烷、異氰尿酸三(2-羥乙基)酯、2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮及上述式(I)所示之吡啶衍生物所組成之群中之化合物之至少1種。

作為主體化合物即(b1)之羧酸化合物，可舉出芳香族羧酸、脂肪族多元羧酸等。

作為芳香族羧酸，可舉出：間苯二甲酸、下述式(III)

[化7]



(式中， R_5 表示C1~C6之烷基、C1~C6之烷氧基、硝基或羥基)所示之間苯二甲酸衍生物(例如5-第三丁基間苯二甲酸、5-羥基間苯二甲酸、5-硝基間苯二甲酸等)、3,5-二羥基苯甲酸、對苯二甲酸、偏苯三甲酸、均苯三甲酸、均苯四甲酸、2,6-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、3,5-二羥基-2-萘甲酸、3,7-二羥基-2-萘甲酸、4,4'-二苯甲酮二甲酸等。較好的是具有2~4個羧基且碳數為6~20(其中，不含羧基之碳)之芳香族羧酸。該等羧酸化合物可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

作為脂肪族多元羧酸，可舉出：反丁烯二酸、1,3-環己二甲酸、反式-1,4-環己二甲酸、丁二酸、丙二酸、酒石酸、順丁烯二酸、檸檬酸、蘋果酸、己二酸等。較好的是具有2~4個羧基且碳數為2~10(其中，不含羧基之碳)之脂肪族羧酸或羥基脂肪族多元羧酸。該等羧酸化合物可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

又，於作為主體化合物之(b1)之式(I)所示之吡啶衍生物中，R表示羥基、硝基、烷基、烷氧基、胺基、磺基、乙醯胺基、胍基或羧基，此處，烷基、烷氧基、胺基、乙醯胺基亦可具有取代基，作為該取代基，可舉出烷基、烷氧基、羥基、芳基、芳基烷基。又，該取代基之烷基亦可具有羥基、羧基。

此處，作為烷基，可舉出：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、正己基等C1~6烷基。

作為烷氧基，可舉出：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第二丁氧基、異丁氧基、第三丁氧基等C1~6烷氧基。

芳基係指單環或多環之芳基。此處，於多環芳基之情形時，除完全不飽和外，亦包含部分飽和之基。例如可舉出苯基、萘基、萘基、蒽基、蒽基、二氫蒽基、四氫萘基等C6~10芳基。

芳基烷基為上述芳基與烷基鍵結而成之基，可舉出：苄基、苄乙基、3-苄基正丙基、1-苄基正己基、萘-1-基甲基、萘-2-基乙基、1-萘-2-基正丙基、蒽-1-基甲基等C6~10芳基C1~6烷基。

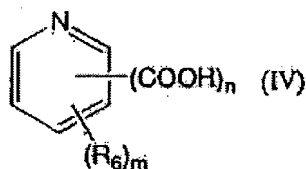
作為式(I)所示之吡啶衍生物，具體可舉出以下之化合物。

2-羥基吡啶、3-羥基吡啶、4-羥基吡啶、2,3-二羥基吡啶、2,4-二羥基吡啶、2-羥基-3-硝基吡啶、2-羥基-5-硝基吡啶、3-羥基-2-硝基吡啶、4-羥基-3-硝基吡啶、2-胺基-3-羥基吡啶、2-羥基-4-甲基吡啶、2-羥基-5-甲基吡啶、2-羥基-6-甲基吡啶、3-羥基-2-甲基吡啶、菸鹼酸、異菸鹼酸、2-羥基菸鹼酸、3-羥基-2-吡啶甲酸、6-羥基菸鹼酸、2,6-二羥基異菸鹼酸、2,6-二甲基-3-羥基吡啶、3-羥基-6-甲基-2-吡啶甲醇、2-羥基-6-甲基菸鹼酸、2-甲氧基菸鹼酸、3-吡啶磺酸、4-羥基-3-吡啶磺酸、2-胺基吡啶、3-胺基吡啶、4-胺基吡啶、

2-胼基吡啶、2-乙醯胺基吡啶、2-(2-吡啶基胺基)乙醇、N-(2-吡啶基)- β -丙胺酸、2,5-二胺基吡啶、2,6-二胺基吡啶、3,4-二胺基吡啶、2-胺基菸鹼酸、4-胺基菸鹼酸、6-胺基菸鹼酸、6-甲基菸鹼酸、2-吡啶甲醇、3-吡啶甲醇、4-吡啶甲醇、2-吡啶甲酸、2,3-吡啶二甲酸、2,5-吡啶二甲酸、3,4-吡啶二甲酸、3,5-吡啶二甲酸、菸鹼醯胺、2-吡啶乙醇等。

特別好的是通式(IV)

[化8]

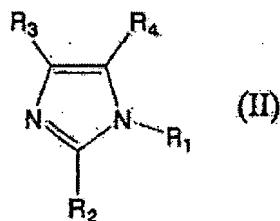


(式中 R_6 表示羧基或羥基， m 表示0~4之任一整數， n 表示1或2。當 R_6 為複數個時可相同，亦可不同)所示之吡啶衍生物，具體可舉出2,3-吡啶二甲酸、2,6-吡啶二甲酸、3-羥基-2-吡啶甲酸、2,6-二羥基異菸鹼酸。

(客體化合物)

作為客體化合物之(b2)為式(II)所示之咪唑化合物及/或DBU，作為式(II)之咪唑化合物，若為

[化9]



[式中， R_1 表示氫原子、C1~C10之烷基、芳基、芳基烷基或氰乙基， R_2 ~ R_4 表示氫原子、硝基、鹵素原子、C1-C20之烷

基、經羥基取代之C₁~C₂₀之烷基、芳基、芳基烷基或C₁~C₂₀之醯基]所示之化合物，則並無特別限制。

作為R₁之C₁~C₁₀之烷基，可舉出：甲基、乙基、丙基、異丙基、環丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、環丁基、環丙基甲基、戊基、異戊基、2-甲基丁基、新戊基、1-乙基丙基、己基、異己基、4-甲基戊基、3-甲基戊基、2-甲基戊基、1-甲基戊基、3,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、辛基、壬基、癸基等。

作為R₂~R₄之C₁~C₂₀之烷基，除作為R₁之烷基而舉出者以外，亦可舉出十一烷基、十二烷基、棕櫚基、硬脂基等。

作為R₂~R₄之經羥基取代之C₁~C₂₀之烷基，可舉出羥甲基或羥乙基等。

作為R₂~R₄之C₁~C₂₀之醯基，可舉出：甲醯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基、異丁醯基、戊醯基、特戊醯基、己醯基、辛醯基、癸醯基、月桂醯基、肉豆蔻醯基、棕櫚醯基、硬脂醯基等。

R₂~R₄之芳基係指單環或多環之芳基。此處，於多環芳基之情形時，除完全不飽和以外，亦包含部分飽和之基。例如可舉出苯基、萘基、萘基、蒽基、茚基、二氫茚基、四氫萘基等C₆~₁₀芳基。

R₂~R₄之芳基烷基為上述芳基與烷基鍵結而成之基，可舉出：苄基、苯乙基、3-苯基正丙基、1-苯基正己基、萘-1-

基甲基、萘-2-基乙基、1-萘-2-基正丙基、茚-1-基甲基等C6~10芳基C1~6烷基。

作為咪唑化合物，具體可舉出：咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、3-甲基咪唑、4-甲基咪唑、5-甲基咪唑、1-乙基咪唑、2-乙基咪唑、3-乙基咪唑、4-乙基咪唑、5-乙基咪唑、1-正丙基咪唑、2-正丙基咪唑、1-異丙基咪唑、2-異丙基咪唑、1-正丁基咪唑、2-正丁基咪唑、1-異丁基咪唑、2-異丁基咪唑、2-十一烷基-1H-咪唑、2-十七烷基-1H-咪唑、1,2-二甲基咪唑、1,3-二甲基咪唑、2,4-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1-苯基咪唑、2-苯基-1H-咪唑、4-甲基-2-苯基-1H-咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、2-苯基-4,5-二羥甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥甲基咪唑、1-氰乙基-2-苯基-4,5-二(2-氰基乙氧基)甲基咪唑等。

該等之中，更好的是選自由2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、及2-苯基-4-甲基-5-羥甲基咪唑所組成之群中之至少1種之咪唑化合物。

上述(b1)之化合物與(b2)咪唑化合物及/或DBU之包藏錯合物若為上述範圍者，則其組合並無特別限制。

(包藏錯合物之製造方法)

包藏錯合物之製造方法可藉由將(b1)之化合物與(b2)之咪唑化合物及/或DBU直接混合、或於溶劑中加以混合而獲得。

於使用溶劑之情形時，可藉由將上述主體化合物及客體化合物添加於溶劑中後，視需要一面進行攪拌，一面進行加熱處理或加熱回流處理，然後使其析出而獲得。

又，於(b2)之咪唑化合物及/或DBU為低沸點之物質或蒸氣壓較高之物質之情形時，可藉由使該等物質之蒸氣作用於(b1)之化合物而獲得目標包藏錯合物。又，亦可藉由使兩種以上之(b2)之化合物與(b1)之化合物進行反應，而獲得包含三種成分以上之多成分之包藏錯合物。進而，亦可首先生成(b1)之化合物與某(b2)之化合物之包藏錯合物，然後利用上述方法使該包藏錯合物與其他(b2)之化合物進行反應，藉此獲得目標包藏錯合物。

所獲得之包藏錯合物之結構可藉由熱分析(TG(Thermogravimetry, 熱重量法)及DTA(Differential Thermal Analysis, 示差熱分析))、紅外線吸收光譜(IR, Infrared Spectroscopy)、X射線繞射圖案、固體NMR(Nuclear Magnetic Resonance, 核磁共振)光譜等進行確認。又，包藏錯合物之組成可藉由熱分析、¹H-NMR光譜、高效液相層析法(HPLC, High Performance Liquid Chromatography)、元素分析等進行確認。

2) 液狀硬化性環氧樹脂組合物

本發明之液狀硬化性環氧樹脂組合物之特徵在於含有作為成分(B)之包藏錯合物。該組合物中存在含有有機溶劑之溶劑型組合物、與含有液狀環氧樹脂作為基體樹脂之液狀型組合物。

單液型之液狀硬化性環氧樹脂組合物，即便於低溫下，因有機溶劑中或作為基體之液狀環氧樹脂中之硬化劑與環氧樹脂之環氧基直接接觸，故仍極易引起交聯反應，因此其儲存穩定性變差。即便使用包藏錯合物，但若作為客體成分之硬化劑、硬化促進劑於有機溶劑中之釋出或於液狀環氧樹脂中之釋出較多，則亦會對組合物之儲存穩定性產生影響。又，於塗佈後等之硬化時，藉由加熱而自包藏錯合物釋出咪唑等客體化合物，開始環氧樹脂之硬化反應，但此時期望於適度溫度下快速地釋出客體化合物，迅速地進行硬化反應。本發明之組合物即便為單液型之液狀環氧樹脂組合物，儲存穩定性與硬化特性兩者亦優異。特別是藉由使用如下者作為本發明組合物之成分(B)即包藏錯合物，可獲得儲存穩定性、硬化特性及硬化物之特性、特別是耐有機溶劑性特別優異之組合物：使該包藏錯合物飽和溶解(25°C)於甲基乙基酮中時，該甲基乙基酮中之作為(b2)成分之客體化合物之濃度為5000 ppm以下、較好的是1000 ppm以下、進而較好的是500 ppm以下、更好的是100 ppm以下、特別好的是10 ppm以下者。此處，甲基乙基酮係良好地溶解環氧樹脂且塗佈乾燥性亦優異之適合作為有機溶劑系之環氧樹脂組合物的溶劑。

作為成分(B)，就該等理由而言，更好的是下述(b1)與(b2)之包藏錯合物，(b1)為選自由3,5-二羥基苯甲酸、5-羥基間苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、5-第三丁基間苯二甲酸、5-硝基間苯二甲酸、偏苯三甲酸、均苯三甲酸、均

苯四甲酸、2,6-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、3,5-二羥基-2-萘甲酸、3,7-二羥基-2-萘甲酸、4,4'-二苯甲酮二甲酸所組成之群中之至少1種，

(b2)為選自由2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥甲基咪唑、及DBU所組成之群中之至少1種。

(成分(A)：環氧樹脂)

作為成分(A)之環氧樹脂，可使用先前公知之各種聚環氧化合物，例如可舉出：雙(4-羥苯基)丙烷二縮水甘油醚、雙(4-羥基-3,5二溴苯基)丙烷二縮水甘油醚、雙(4-羥苯基)乙烷二縮水甘油醚、雙(4-羥苯基)甲烷二縮水甘油醚、間苯二酚二縮水甘油醚、間苯三酚三縮水甘油醚、三羥基聯苯三縮水甘油醚、四縮水甘油基二苯甲酮、雙間苯二酚四縮水甘油醚、四甲基雙酚A二縮水甘油醚、雙酚C二縮水甘油醚、雙酚六氟丙烷二縮水甘油醚、1,3-雙[1-(2,3-環氧丙氧基)-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙基]苯、1,4-雙[1-(2,3-環氧丙氧基)-1-三氟甲基-2,2,2-三氟甲基]苯、4,4'-雙(2,3-環氧丙氧基)八氟聯苯、苯酚酚醛清漆型雙環氧化合物等芳香族系縮水甘油醚化合物；脂環式二環氧縮醛、脂環式二環氧己二酸酯、脂環式二環氧甲酸酯、二氧化環己烯乙烯等脂環式聚環氧化合物；鄰苯二甲酸二縮水甘油酯、四氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯、六氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯、鄰苯二甲酸二甲基縮水甘油酯、六氫鄰苯二甲酸二甲基縮水甘油酯、對羥基苯甲酸二縮水甘油酯、環戊烷-1,3-二甲酸二縮

水甘油酯、二聚酸縮水甘油酯等縮水甘油酯化合物；二縮水甘油基苯胺、二縮水甘油基甲苯胺、三縮水甘油基胺基苯酚、四縮水甘油基二胺基二苯基甲烷、二縮水甘油基三溴苯胺等縮水甘油基胺化合物；二縮水甘油基乙內醯脲、縮水甘油基縮水甘油氧基烷基乙內醯脲、三縮水甘油基異氰尿酸酯等雜環式環氧化合物等。

作為液狀環氧樹脂，例如可舉出：(聚)乙二醇二縮水甘油醚、(聚)丙二醇二縮水甘油醚、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚等聚伸烷基醚型環氧化合物；二聚酸二縮水甘油基酯、鄰苯二甲酸二縮水甘油酯、四氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯等縮水甘油酯型環氧化合物；(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、烯丙基縮水甘油醚等單聚體或該單體與其他軟質不飽和單體之共聚物等。所謂軟質不飽和單體，係指其均聚物之玻璃轉移溫度未達60℃者，例如可舉出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸十二烷基酯等。

(成分(C)：有機溶劑)

作為於有機溶劑系中使用之溶劑，係成為環氧系樹脂之良溶劑者，可舉出：甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等醇類；2-甲氧基乙醇、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁基醚、二乙二醇、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單丁基醚等醚類；丙酮、甲基乙基酮、2-戊酮、2-己酮、甲基異丁基酮、異佛酮、環己酮等酮類；乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、二

乙二醇單乙醚乙酸酯等酯類；甲苯、二甲苯等芳香族類；及該等之2種以上之混合溶劑等。

特別是本發明之組合物中，可較好地使用環氧樹脂之溶解度特性較佳之酮類或酯類等之極性溶劑。

(硬化劑或硬化促進劑)

本發明之液狀硬化性環氧樹脂組合物中，如上所述，將成分(B)之包藏錯合物用作硬化劑或硬化促進劑。將本發明之硬化性環氧樹脂組合物塗佈後，作為硬化劑或硬化促進劑之客體成分藉由加熱而快速地自主體成分中釋出，釋出之硬化劑與基體樹脂進行交聯反應，或釋出之硬化促進劑作為硬化劑與基體樹脂之硬化觸媒而發揮作用，藉此可形成硬化塗膜。釋出硬化劑或硬化促進劑之溫度根據硬化劑或觸媒之客體之種類或者與主體之調配比例而不同，只要適當決定並選擇其適合條件即可。

於成分(B)為硬化劑之情形時，亦可進而包含硬化促進劑，於成分(B)為硬化促進劑之情形時，亦可進而包含硬化劑。

作為成分(B)以外亦可含有之硬化劑，若為與環氧樹脂中之環氧基反應而使環氧樹脂硬化之化合物，則並無特別限制。同樣，作為成分(B)以外亦可含有之硬化促進劑，若為促進上述硬化反應之化合物，則並無特別限制。作為上述硬化劑或硬化促進劑，可自先前之習慣用作環氧樹脂之硬化劑或硬化促進劑者中選擇任意者並使用。例如可舉出：脂肪族胺類、脂環式及雜環式胺類、芳香族胺類、改性胺

類等胺系化合物，咪唑系化合物，咪唑啉系化合物，醯胺系化合物，酯系化合物，酚系化合物，醇系化合物，硫醇系化合物，醚系化合物，硫醚系化合物，脲系化合物，硫脲系化合物，路易斯酸系化合物，磷系化合物，酸酐系化合物，鎘鹽系化合物，活性矽化合物-鋁錯合物等。

作為硬化劑或硬化促進劑，具體例如可舉出以下之化合物。

作為脂肪族胺類，例如可舉出：乙二胺、丙二胺、三乙二胺、丁二胺、己二胺、二乙三胺、三乙四胺、四乙五胺、二丙二胺、二甲基胺基丙基胺、二乙基胺基丙基胺、三甲基己二胺、戊二胺、雙(2-二甲基胺基乙基)醚、五甲基二乙三胺、烷基三級單胺、1,4-二氮雙環(2,2,2)辛烷(三乙二胺)、N,N,N',N'-四甲基己二胺、N,N,N',N'-四甲基丙二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N-二甲基環己基胺、二丁基胺基丙基胺、二甲基胺基乙氧基乙氧基乙醇、三乙醇胺、二甲基胺基己醇等。

作為脂環式及雜環式胺類，例如可舉出：哌啶、派吡、薄荷烷二胺、異佛酮二胺、甲基咪啉、乙基咪啉、N,N',N''-三(二甲基胺基丙基)六氫均三吡、3,9-雙(3-胺基丙基)-2,4,8,10-四氧雜螺(5,5)十一烷加合物、N-胺基乙基派吡、三甲基胺基乙基派吡、雙(4-胺基環己基)甲烷、N,N'-二甲基派吡、1,8-二氮雙環[4.5.0]十一碳烯-7等。

作為芳香族胺類，例如可舉出鄰苯二胺、間苯二胺、對苯二胺、二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基砒、苄基甲基

胺、二甲基苄基胺、間二甲苯二胺、吡啶、甲基吡啶、 α -甲基苄基甲基胺等。

作為改性胺類，例如可舉出：環氧化合物加成多胺、麥可(Michael)加成多胺、曼尼希(Mannich)加成多胺、硫脲加成多胺、酮螯合多胺、二氰基二醯胺、脲、有機酸醯肼、二胺基順丁烯二腈、胺醯亞胺、三氟化硼-吡啶錯合物、三氟化硼-單乙基胺錯合物等。

作為咪唑系化合物，例如可舉出：咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、3-甲基咪唑、4-甲基咪唑、5-甲基咪唑、1-乙基咪唑、2-乙基咪唑、3-乙基咪唑、4-乙基咪唑、5-乙基咪唑、1-正丙基咪唑、2-正丙基咪唑、1-異丙基咪唑、2-異丙基咪唑、1-正丁基咪唑、2-正丁基咪唑、1-異丁基咪唑、2-異丁基咪唑、2-十一烷基-1H-咪唑、2-十七烷基-1H-咪唑、1,2-二甲基咪唑、1,3-二甲基咪唑、2,4-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1-苯基咪唑、2-苯基-1H-咪唑、4-甲基-2-苯基-1H-咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、2-苯基咪唑異三聚氰酸加成物、2-甲基咪唑異三聚氰酸加成物、2-苯基-4,5-二羥甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥甲基咪唑、1-氰乙基-2-苯基-4,5-二(2-氰基乙氧基)甲基咪唑、氯化1-十二烷基-2-甲基-3-苄基咪唑鎊、1-苄基-2-苯基咪唑鹽酸鹽等。

作為咪唑啉系化合物，例如可舉出2-甲基咪唑啉，2-苯

基咪唑啉等。

作為醯胺系化合物，例如可舉出藉由二聚酸與多胺之縮合而獲得之聚醯胺等。

作為酯系化合物，例如可舉出羧酸之芳基及硫芳基酯之類的活性羰基化合物等。

作為酚系化合物、醇系化合物、硫醇系化合物、醚系化合物、及硫醚系化合物，例如作為酚樹脂硬化劑，可舉出：苯酚芳烷基樹脂、萘酚芳烷基樹脂等芳烷基型酚樹脂；苯酚酚醛清漆樹脂、甲酚酚醛清漆樹脂等酚醛清漆型酚樹脂；其等之改性樹脂、例如環氧化或丁基化之酚醛清漆型酚樹脂等、二環戊二烯改性酚樹脂、對二甲苯改性酚樹脂、三苯酚烷烴型酚樹脂、多官能基型酚樹脂等。又，可舉出：多元醇、多硫醇、多硫化物、2-(二甲基胺基甲基苯酚)、2,4,6-三(二甲基胺基甲基)苯酚、2,4,6-三(二甲基胺基甲基)苯酚之三-2-乙基己基鹽酸鹽等。

作為脲系化合物、硫脲系化合物、路易斯酸系化合物，例如可舉出丁基化脲、丁基化三聚氰胺、丁基化硫脲、三氟化硼等。

作為磷系化合物，可舉出有機磷化合物，例如乙基磷、丁基磷等烷基磷，苯基磷等一級磷；二甲基磷、二丙基磷等二烷基磷，二苯基磷、甲基乙基磷等二級磷；三甲基磷、三乙基磷、三苯基磷等三級磷等。

作為酸酐系化合物，例如可舉出：鄰苯二甲酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸

酐、甲基六氫鄰苯二甲酸酐、內亞甲基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基內亞甲基四氫鄰苯二甲酸酐、順丁烯二酸酐、四亞甲基順丁烯二酸酐、偏苯三甲酸酐、氯菌酸酐、均苯四甲酸酐、十二碳烯基丁二酸酐、二苯甲酮四甲酸酐、乙二醇雙(偏苯三甲酸酐)、甘油三(偏苯三甲酸酐)、甲基環己烯四甲酸酐、聚壬二酸酐等。

又，作為鑰鹽系化合物及活性矽化合物-鋁錯合物，例如可舉出：芳基重氮鑰鹽、二芳基鎂鹽、三芳基鋁鹽、三苯基矽烷醇-鋁錯合物、三苯基甲氧基矽烷-鋁錯合物、過氧化矽-鋁錯合物、三苯基矽烷醇-三(水楊醛酸)鋁錯合物等。

作為上述硬化劑或硬化促進劑，特別好的是使用胺系化合物、咪唑系化合物、酚系化合物。酚系化合物中，更好的是使用酚樹脂硬化劑。

使用之包藏錯合物之量可為與通常之硬化劑、硬化促進劑相同之使用量，根據硬化方法而有所不同。於藉由與環氧基進行反應，硬化劑分子必定進入硬化之樹脂中之加成型硬化劑的情形時，雖亦根據所需樹脂之性質而不同，但通常以包藏之咪唑化合物(硬化劑及/或硬化促進劑)相對於環氧基1莫耳為0.1~1.0莫耳左右之方式使用包藏錯合物。又，於硬化劑分子不進入樹脂中而是以觸媒之方式誘發環氧基之開環、引起低聚物間之聚合加成反應之聚合型硬化劑或光起始型硬化劑的情形時，且於用作硬化促進劑之情形時等，包藏錯合物相對於環氧基1莫耳為1.0莫耳以下即充分。該等包藏錯合物可使用1種，或混合使用2種以上。

包藏錯合物之平均粒徑D50並無特別限定，通常約為0.01~80 μm ，較好的是約0.01~30 μm 之範圍。

(其他添加劑)

本發明之環氧樹脂組合物中可視需要添加其他添加劑。作為其他添加劑，可舉出：乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N- β (胺基乙基) γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、N- β (胺基乙基) γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、N-苯基- γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、 γ -巰基丙基三乙氧基矽烷等矽烷偶合劑；重碳酸鈣、輕質碳酸鈣、天然二氧化矽、合成二氧化矽、熔融二氧化矽、陶土、黏土、氧化鈦、硫酸鋇、氧化鋅、氫氧化鋁、氫氧化鎂、滑石、雲母、矽灰石、鈦酸鉀、硼酸鋁、海泡石、硬矽鈣石等填充劑；NBR(nitrile-butadiene rubber，丁腈橡膠)、聚丁二烯、氯丁二烯橡膠、矽酮、交聯NBR、交聯BR(butadiene rubber，丁二烯橡膠)、丙烯酸系、核殼丙烯酸、胺酯橡膠、聚酯彈性體、含官能基之液狀NBR、液狀聚丁二烯、液狀聚酯、液狀多硫化物、改性矽酮、胺基甲酸酯預聚物等彈性體改性劑；

六溴環癸烷、雙(二溴丙基)四溴雙酚A、三(二溴丙基)異氰尿酸酯、三(三溴新戊基)磷酸酯、十溴二苯醚、雙(五溴)

苯基乙烷、三(三溴苯氧基)三吡、伸乙基雙四溴鄰苯二甲醯亞胺、多溴苯基節滿、溴化聚苯乙烯、四溴雙酚A聚碳酸酯、溴苯環氧乙烷、聚丙烯酸五溴苄酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三(二甲苯)酯、磷酸甲苯二苯酯、磷酸二甲苯二苯酯、磷酸甲苯基雙(二-2,6-二甲苯)酯、磷酸-2-乙基己基二苯酯、間苯二酚雙(二苯基)磷酸酯、雙酚A雙(二苯基)磷酸酯、雙酚A雙(二甲苯基)磷酸酯、間苯二酚雙(二-2,6-二甲苯)磷酸酯、磷酸三(氯乙基)酯、磷酸三(氯丙基)酯、磷酸三(二氯丙基)酯、磷酸三(三溴丙基)酯、二乙基-N,N-雙(2-羥乙基)胺基甲基磷酸酯、經陰離子草酸處理之氫氧化鋁、經硝酸鹽處理之氫氧化鋁、經高溫熱水處理之氫氧化鋁、經錫酸表面處理之金屬水合物、經鎳化合物表面處理之氫氧化鎂、經矽酮聚合物表面處理之氫氧化鎂、プロコバイト、經多層表面處理之金屬水合物、經陽離子聚合物處理之氫氧化鎂等阻燃劑；高密度聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、尼龍6,6、聚縮醛、聚醚砜、聚醚醯亞胺、聚對苯二甲酸丁二酯、聚醚醚酮、聚碳酸酯、聚砜等工程塑膠；塑化劑；正丁基縮水甘油醚、苯基縮水甘油醚、氧化苯乙烯、第三丁基苯基縮水甘油醚、二環戊二烯二環氧化物、苯酚、甲酚、第三丁基苯酚等稀釋劑；增量劑；增強劑；著色劑；增稠劑；高碳脂肪酸、高碳脂肪酸酯、高碳脂肪酸鈣等，例如巴西棕櫚蠟或聚乙烯系蠟等脫模劑等。該等添加劑之調配量並無特別限定，於可獲得本發明之效果之限度內，可適當決定調配量。

進而，本發明之環氧樹脂組合物中，除環氧樹脂以外，亦可含有其他樹脂。作為其他樹脂，可舉出聚酯樹脂、丙烯酸系樹脂、矽系樹脂、多胺基甲酸酯系樹脂等。

當將本發明之環氧樹脂組合物用於有機溶劑系之塗料之用途時，可視需要調配公知之填充劑、顏料、著色劑、流動性調整劑、收縮防止劑等，塗裝可藉由噴塗、刷塗、輥塗、淋塗等塗裝方法而進行。可使膜厚為1~300 μm ，較好的是10~100 μm ，適當使用混凝土、木頭、紙、塑膠、金屬等作為基材。

實施例

以下表示實施例，但本發明並不受到該實施例任何限制。
包藏錯合物之製備

[參考例1]

(b1) 化合物為芳香族羧酸之情形

將等莫耳之下述表1之(b1)之羧酸化合物與(b2)之咪唑化合物、及溶劑添加於三口燒瓶中，進行攪拌。其後進行加熱回流。結束後放置一晚。對放置一晚後之混合液進行過濾、真空乾燥，藉此獲得包藏錯合物(觸媒試樣編號1~19)。

將結果示於表1。藉由 $^1\text{H-NMR}$ 、TG-DTA及XRD(X-Ray Diffraction, X射線繞射)而確認包藏化。

(試驗)

又，將甲基乙基酮(MEK)中之咪唑溶解濃度示於表1。

溶解濃度係根據以下方法測定。

於4 ml之MEK中添加適量之試樣，於25 $^{\circ}\text{C}$ 進行振盪，添加試樣直至試樣不溶解為止。以0.2 μm 之過濾器過濾試樣

液，利用 HPLC 求出溶液中之咪唑濃度 (mg/L)。(分析管柱：Finepak SIL C18S 日本分光股份有限公司製，流動相：磷酸鈉水溶液/甲醇=60/40，於比較4之情形時，碳酸銨水溶液/甲醇=60/40，於試樣3之情形時，分析管柱：Capcell pak AQ 資生堂股份有限公司製，流動相：磷酸鈉水溶液/甲醇=60/40)

[表 1]

觸媒試樣 編號	(b1)化合物	(b2)化合物	包藏比(H/G)	咪唑濃度ppm
1	5-羥基間苯二甲酸	2MZ	1/1	100.43
2	5-第三丁基間苯二甲酸	2MZ	1/1	467.17
3	5-硝基間苯二甲酸	2MZ	1/2	15.58
4	均苯三甲酸	2MZ	1/1	1.33
比較1	-	2MZ	-	43372.45
比較2	TEP	2MZ	1/2	6519.13
5	3,5-二羥基苯甲酸	2E4MZ	1/1	749.57
6	5-羥基間苯二甲酸	2E4MZ	1/1	34.90
7	5-第三丁基間苯二甲酸	2E4MZ	1/1	57.81
8	5-硝基間苯二甲酸	2E4MZ	1/1	30.16
9	偏苯三甲酸	2E4MZ	1/1	52.58
10	均苯三甲酸	2E4MZ	1/1	7.59
11	均苯四甲酸	2E4MZ	1/2	1.11
12	2,6-萘二甲酸	2E4MZ	1/1	437.31
13	1,4-萘二甲酸	2E4MZ	1/1	9.54
14	3,5-二羥基-2-萘甲酸	2E4MZ	1/1	811.16
15	3,7-二羥基-2-萘甲酸	2E4MZ	1/1	2730.92
16	4,4'-二苯甲酮二甲酸	2E4MZ	2/3	198.64
比較3	-	2E4MZ	-	638662.5
比較4	TEP	2E4MZ	1/2	2967.04
17	5-羥基間苯二甲酸	2P4MHZ	1/1	8.10
18	5-第三丁基間苯二甲酸	2P4MHZ	1/1	8.05
19	5-硝基間苯二甲酸	2P4MHZ	1/1	0.02

H/G：主體/客體

2MZ：2-甲基咪唑

2E4MZ：2-乙基-4-甲基咪唑

2P4MHZ：2-苯基-4-甲基-5-羥甲基咪唑

TEP：1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷

[參考例2] (b1)化合物為脂肪族多元羧酸之例

[參考例2-1]

於甲醇150 ml中混合反丁烯二酸(17.41 g、150 mmol)與2-甲基咪唑(2MZ 12.32 g、150 mmol)，進行攪拌、加熱回流。然後，停止加熱並冷卻。於室溫下放置冷卻一晚後，過濾析出之結晶，進行真空乾燥。所獲得之反丁烯二酸-2MZ包藏錯合物藉由¹H-NMR、TG-DTA及XRD而確認為包藏比1:1之包藏錯合物(觸媒試樣編號20)。以相同之方法合成觸媒試樣編號22~25、29~31。使用乙酸乙酯代替甲醇，除此以外，以相同之方法合成觸媒試樣編號27。使用丙酮代替甲醇，除此以外，以相同之方法合成觸媒試樣編號21、26、28、33、35~40。又，利用丙酮100 ml與甲醇10 ml之混合溶劑同樣地合成觸媒試樣編號35。將結果示於表2。

[參考例2-2]

使己二酸(21.92 g、150 mmol)分散於丙酮150 ml中，滴加2E4MZ(16.52 g、150 mmol)丙酮75 ml溶液。滴加結束後，於加熱回流狀態下攪拌3小時。然後，冷卻至室溫為止，過濾析出之結晶，進行真空乾燥。所獲得之己二酸-2E4MZ包藏錯合物藉由¹H-NMR、TG-DTA及XRD而確認為包藏比1:1之包藏錯合物(觸媒試樣編號32)。

將丙酮添加於甲醇中，同樣地合成觸媒試樣編號29、31。將結果示於表2。

[表 2]

觸媒試樣編號	(b1)化合物	(b2)化合物	包藏比(H/G)
20	反丁烯二酸	2MZ	1/1
21	1,3-環己二甲酸	2MZ	1/1
22	反式-1,4-環己二甲酸	2MZ	1/1
23	丁二酸	2MZ	1/1
24	丙二酸	2MZ	1/1
25	酒石酸	2MZ	1/1
26	順丁烯二酸	2MZ	1/1
27	蘋果酸	2MZ	1/1
28	己二酸	2MZ	1/1
29	反式-1,4-環己二甲酸	2E4MZ	1/1
30	丁二酸	2E4MZ	1/1
31	酒石酸	2E4MZ	1/1
32	己二酸	2E4MZ	1/1
33	1,3-環己二甲酸	2P4MHZ	1/1
34	丙二酸	2P4MH	1/1
35	順丁烯二酸	2P4MH	1/1
36	檸檬酸	2P4MH	1/1
37	1,3-環己二甲酸	DBU	1/1
38	反式-1,4-環己二甲酸	DBU	1/1
39	酒石酸	DBU	1/1
40	己二酸	DBU	1/1

DBU：1,8-二氮雙環[5.4.0]十一碳烯-7

(試驗)

將觸媒試樣編號 20、21、22、25、28 之包藏錯合物之於甲基乙基酮(MEK)中之咪唑溶解濃度示於表 2。藉此可知，與 TEP 或未包藏化之情形相比，本發明之包藏錯合物之濃度較低，適合作為需要儲存穩定性之單液型之環氧樹脂組合物。

溶解濃度係根據以下方法測定。

於 4 ml 之 MEK 中添加適量之試樣，於 25°C 進行振盪，添加試樣直至試樣不溶解為止。以 0.2 μm 之過濾器過濾試樣

液，利用 HPLC 求出溶液中之咪唑濃度 (mg/L)。(分析管柱：Finepak SIL C18S 日本分光股份有限公司製，流動相：磷酸鈉水溶液/甲醇=60/40)

將結果示於表 3。

[表 3]

觸媒試樣編號	(b1)化合物	(b2)化合物	咪唑濃度(ppm)	咪唑含有率(%)
20	反丁烯二酸	2MZ	1.67	41.4
21	1,3-環己二甲酸	2MZ	598.97	32.3
22	反式-1,4-環己二甲酸	2MZ	59.55	32.3
25	酒石酸	2MZ	0.32	35.4
28	己二酸	2MZ	1024.71	36.0
比較	TEP	2MZ	6519.13	29.2
比較	-	2MZ	43372.45	100

[參考例 3] (b1)化合物為吡啶衍生物之例

[參考例 3-1]

於乙酸乙酯溶液 30 ml 中混合 2,3-吡啶二甲酸 (4 g、23.9 mmol) 與 2-甲基咪唑 (2MZ 1.96 g、23.9 mmol)，進行攪拌、加熱回流。然後，停止加熱並冷卻。於室溫下放置冷卻一晚後，過濾析出之結晶，進行真空乾燥。所獲得之 2,3-吡啶二甲酸-2MZ 包藏錯合物藉由 $^1\text{H-NMR}$ 、TG-DTA 及 XRD 而確認為包藏比 1:1 之包藏錯合物 (觸媒試樣編號 41)。

以相同之方法合成實施例 41~45、49、52、53、54~60。將結果示於表 4。

[參考例 3-2]

使用甲醇來代替乙酸乙酯作為溶劑，除此以外，以與合成方法 1 相同之方法合成實施例 50、51。將結果示於表 4。

[參考例 3-3]

於2,6-吡啶二甲酸(12.06 g、72.2 mmol)與2-乙基-4-甲基咪唑(2E4MZ 3.96 g、35.9 mmol)中添加適量之丙酮，於研鉢中混合。對藉由丙酮之揮發而獲得之粉末進行真空乾燥。所獲得之2,6-吡啶二甲酸-2E4MZ包藏錯合物藉由¹H-NMR、TG-DTA及XRD而確認為包藏比2：1之包藏錯合物(觸媒試樣編號46)。

以相同之方法合成觸媒試樣編號47。將結果示於表4。

[參考例3-4]

使1,1,2,2-四(4-羥苯基)乙烷(TEP：66.67 g、167 mmol)分散於乙酸乙酯1600 ml中，進行加熱回流。於回流下滴加DBU(25.42 g、167 mmol)乙酸乙酯溶液。滴加結束後，於回流狀態下攪拌3小時。其後冷卻至室溫為止，過濾析出之結晶，於80℃進行真空乾燥。所獲得之TEP-DBU包藏錯合物藉由¹H-NMR、TG-DTA及XRD而確認為包藏比1：1之包藏錯合物。將乙酸乙酯替換為甲醇，除此以外，同樣地合成觸媒試樣編號48。將結果示於表4。

[表 4]

觸媒試樣編號	(b1)化合物	(b2)化合物	包藏比(H/G)
41	2,3-吡啶二甲酸	2MZ	1/1
42	2,6-吡啶二甲酸	2MZ	1/1
43	3-羥基-2-吡啶二甲酸	2MZ	1/1
44	2,6-二羥基異菸鹼酸	2MZ	2/1
45	2,3-吡啶二甲酸	2E4MZ	2/1
46	2,6-吡啶二甲酸	2E4MZ	2/1
47	3-羥基-2-吡啶二甲酸	2E4MZ	2/1
48	2,6-二羥基異菸鹼酸	2E4MZ	2/1
49	2,3-吡啶二甲酸	2P4MHZ	1/1
50	2,6-吡啶二甲酸	2P4MHZ	1/1
51	3-羥基-2-吡啶二甲酸	2P4MH	2/1
52	2,6-二羥基異菸鹼酸	2P4MHZ	1/1
53	2,3-吡啶二甲酸	C11Im	1/1
54	2,6-吡啶二甲酸	C11Im	1/1
55	3-羥基-2-吡啶二甲酸	C11Im	2/1
56	2,6-二羥基異菸鹼酸	C11Im	1/1
57	2,3-吡啶二甲酸	DBU	1/1
58	2,6-吡啶二甲酸	DBU	1/1
59	3-羥基-2-吡啶二甲酸	DBU	1/1
60	2,6-二羥基異菸鹼酸	DBU	3/2

C11Im：2-十一烷基咪唑

(試驗)

將觸媒試樣編號42及觸媒試樣編號44之包藏錯合物之於甲基乙基酮(MEK)中之咪唑溶解濃度示於表5。藉此可知，與TEP或未包藏化之情形相比，本發明之包藏錯合物之濃度極低，適合作為需要儲存穩定性之單液型之環氧樹脂組合物。

溶解濃度係根據以下方法測定。

於4 ml之MEK中添加適量之試樣，於25°C進行振盪，添加試樣直至試樣不溶解為止。以0.2 μm之過濾器過濾試樣液，利用HPLC求出溶液中之咪唑濃度(mg/L)。(分析管柱：

Finepak SIL C18S 日本分光股份有限公司製，流動相：磷酸鈉水溶液/甲醇=60/40)

[表 5]

觸媒試樣編號	(b1)化合物	(b2)化合物	咪唑濃度(ppm)	咪唑含有率(%)
42	2,6-吡啶二甲酸	2MZ	7.50	32.9
44	2,6-二羥基異菸鹼酸	2MZ	1.13	20.9
比較	TEP	2MZ	6519.13	29.2
比較	-	2MZ	43372.45	100

[參考例 4] (b2)化合物為 4,4',4''-三羥基三苯甲烷、異氰尿酸三(2-羥乙基)酯、或 2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮之例

[參考例 4-1]

於乙酸乙酯溶液 30 ml 中混合 4,4',4''-三羥基三苯甲烷(4 g、13.7 mmol)與 2-甲基咪唑(2MZ 1.12 g、13.7 mmol)，進行攪拌、加熱回流。其後停止加熱，進行冷卻。於室溫下放置冷卻一晚後，過濾析出之結晶，進行真空乾燥。所獲得之 4,4',4''-三羥基三苯甲烷-2MZ 包藏錯合物藉由 $^1\text{H-NMR}$ 、TG-DTA 及 XRD 而確認為包藏比 1:1 之包藏錯合物(觸媒試樣編號 61)。

以相同之方法合成觸媒試樣編號 64~66。將結果示於表 6。

[參考例 4-2]

於異氰尿酸三(2-羥乙基)酯(4 g、15.3 mmol)與 2-甲基咪唑(2MZ 1.26 g、15.3 mmol)中添加適量之丙酮，於研鉢中進行混合。對藉由丙酮之揮發而獲得之粉末進行真空乾燥。所獲得之異氰尿酸三(2-羥乙基)酯-2E4MZ 包藏錯合物藉由 $^1\text{H-NMR}$ 、TG-DTA 及 XRD 而確認為包藏比 1:1 之包藏

錯合物(觸媒試樣編號62)。將結果示於表6。

[參考例4-3]

於乙酸乙酯90 ml中添加4,4',4''-三羥基三苯甲烷(45 g、154 mmol)，進行加熱回流。於回流下滴加2-乙基-4-甲基咪唑(2E4MZ 17.0 g、154 mmol)乙酸乙酯溶液。滴加結束後，於回流狀態下攪拌3小時。其後冷卻至室溫為止，過濾析出之結晶，於80°C進行真空乾燥。所獲得之4,4',4''-三羥基三苯甲烷-2E4MZ包藏錯合物藉由¹H-NMR、TG-DTA及XRD而確認為包藏比1:1之包藏錯合物(觸媒試樣編號63)。又，將乙酸乙酯替換為甲醇，同樣地合成觸媒試樣編號67。將結果示於表6。

[表6]

觸媒試樣編號	(b1)化合物	(b2)化合物	包藏比(H/G)
61	4,4',4''-三羥基三苯甲烷	2MZ	1/1
62	異氰尿酸三(2-羥乙基)酯	2MZ	1/1
63	4,4',4''-三羥基三苯甲烷	2E4MZ	1/1
64	2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮	2E4MZ	1/2
65	異氰尿酸三(2-羥乙基)酯	C11Im	2/1
66	2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮	C11Im	1/2
67	4,4',4''-三羥基三苯甲烷	DBU	1/1

(試驗)

將觸媒試樣編號62之包藏錯合物之於甲基乙基酮(MEK)中之咪唑溶解濃度示於表7。藉此可知，與TEP或未包藏化之情形相比，本發明之包藏錯合物之濃度較低，適合作為需要儲存穩定性之單液型之環氧樹脂組合物。

溶解濃度係根據以下方法測定。

於4 ml之MEK中添加適量之試樣，於25°C進行振盪，添

加試樣直至試樣不溶解為止。以0.2 μm之過濾器過濾試樣液，利用HPLC求出溶液中之咪唑濃度(mg/L)。(分析管柱：Finepak SIL C18S 日本分光股份有限公司製，流動相：磷酸鈉水溶液/甲醇=60/40)

[表 7]

觸媒試樣編號	(b1)化合物	(b2)化合物	咪唑濃度(ppm)	咪唑含有率(%)
62	異氰尿酸三(2-羥乙基)酯	2MZ	5269.13	23.9
比較	TEP	2MZ	6519.13	29.2
比較	-	2MZ	43372.45	100

2) 液狀硬化性環氧樹脂之製備

2-1) 使用有機溶劑之例

[實施例 1] (b1)化合物為芳香族羧酸之例

將環氧樹脂 Epotohto YD-128(東都化成股份有限公司製環氧當量 184-194 g/eq)10 g及MEK 10 g混合攪拌。於其中混合3.514 g之觸媒試樣1，而獲得硬化性環氧樹脂組合物。於30℃保存該組合物，觀察其儲存穩定性。將結果示於表8。

[實施例 2~6及比較例 1~4]

與實施例1同樣地使用觸媒試樣2、3、6、7、8，而獲得環氧樹脂組合物。又，使用比較1~4之化合物作為硬化觸媒，與實施例1同樣地獲得環氧樹脂組合物。將結果示於表8。藉此，可知本發明之將MEK作為溶劑之單液型環氧樹脂組合物之儲存穩定性(經時變化下之凝膠化)與TEP包藏錯合物相比亦具有顯著之優勢。

[表 8]

實施例	觸媒試樣編號	咪唑含有率%	添加量g	經時變化
1	1	31.07	3.514	第20天未凝膠化
2	2	26.98	4.047	第11天凝膠化
3	3	43.75	2.496	第20天未凝膠化
比較例1	比較1	100	1.09	第3天凝膠化
比較例2	比較2	29.18	3.741	第6天凝膠化
4	6	37.69	3.887	第20天未凝膠化
5	7	33.14	4.420	第20天未凝膠化
6	8	34.29	4.272	第20天未凝膠化
比較例3	比較3	100	1.464	第5天凝膠化
比較例4	比較4	35.61	4.114	第11天凝膠化

[保存液之環氧樹脂硬化性]

(試驗例)

將實施例1、2、3之溶液於30℃保存7天後，使用棒式塗佈機(No.50:標準膜厚 濕膜114.5 μm)將其塗佈於鈉鈣玻璃上，以180℃乾燥30分鐘。評價此時之黏性與耐MEK性。耐MEK性係使MEK滲入Kimwipe S200中，然後對試驗玻璃往復摩擦10次，觀察外觀。將結果示於表9。根據其結果可知，即便為儲存後之組合物，環氧硬化性亦良好。

[表 9]

試驗例	黏性(黏著性)	耐MEK性
1	無	無異常
2	無	無異常
3	無	無異常

2-2) 使用液狀環氧樹脂之例

[實施例7~58及比較例5~9]

於液狀環氧樹脂Epotohto YD-128(東都化成股份有限公司製 環氧當量184-194 g/eq)中添加相對於樹脂10 g為特定

量之各觸媒試樣，並加以混合，而獲得硬化性環氧樹脂組合物。於40°C保存該組合物，觀察其儲存穩定性。將結果示於表10~12。

[表 10]

表10(b2)為2MZ之情形)

	觸媒試樣中之(b1) 化合物	咪唑含 有率 (%)	相對於環 氧樹脂10 g 之添加量g	外觀		
				初期	顏色	經時變化
實施例7	NIPA	43.73	2.502	分散	白色	第10~14天固化
8	HIPA	31.06	3.523	分散	白色	第10~14天固化
9	BIPA	26.98	4.047	分散	白色	第9天固化
10	3,5-二羥基苯甲酸	34.73	3.151	分散	灰色	第9~18天固化
11	間苯二甲酸	33.05	3.311	分散	白色	第9~19天固化
12	均苯四甲酸	24.39	4.486	分散	白色	第79天固化
13	反丁烯二酸	41.40	2.643	分散	白色、黃色 (18~21天後)	第25天固化
14	1,4-萘二甲酸	27.50	3.979	分散	白色	第7天固化
15	2,6-萘二甲酸	27.50	3.979	分散	白色	第7天固化
16	均苯三甲酸	28.07	3.899	分散	白色	第25~28天固化
17	偏苯三甲酸	28.07	3.899	分散	白色	第11~17天固化
18	1,3-環己二甲酸	32.26	3.392	分散	白色	第3~8天固化
19	蘋果酸	37.95	2.884	分散	白色	41天後固化
20	己二酸	35.94	3.045	分散	白色	第3~8天固化
21	4,4'-二苯甲酮二甲 酸	23.28	4.701	分散	白色	第3~8天固化
22	順丁烯二酸	41.4	2.643	分散	白色	第3~8天固化
23	丁二酸	40.98	2.67	分散	白色	第14天固化
24	3,7-二羥基-2-萘甲 酸	28.65	3.819	分散	黃色	第8天固化
25	反式-1,4-環己二甲 酸	32.26	3.392	分散	白色	第14天固化
26	對苯二甲酸	33.05	3.311	分散	白色	第14天固化
27	丙二酸	44.07	2.483	分散	白色	第14天固化
28	酒石酸	35.33	3.097	分散	白色	第42天固化
比較例5	2MZ	100	1.094	分散	黃色	第1天固化
比較例6	TEP-2MZ	29.18	3.750	分散	白色	第4天固化

NIPA：5-硝基間苯二甲酸

HIPA：5-羥基間苯二甲酸

BIPA：5-第三丁基間苯二甲酸

[表 11]

表11((b2)為2P4MHZ之情形)

	觸媒試樣中之(b1)化合物	咪唑含有率 (%)	相對於環氧樹脂10 g之添加量g	外觀		
				初期	顏色	經時變化
實施例 29	NIPA	64.05	3.917	分散	至第4天為止白色， 第5天黃色	第9天~第11天固化
30	HIPA	50.79	4.940	分散	白色	第21~22天固化
31	BIPA	45.85	5.472	分散	白色	第15天固化
32	3,5-二羥基苯甲酸	64.66	3.880	分散	至第11天為止白色， 第12天粉紅色	第13天固化
33	間苯二甲酸	69.36	3.617	分散	至第18天為止白色， 第19天黃色	第21~22天固化
34	均苯四甲酸	59.67	4.205	分散	至第26天為止白色， 第27~32天黃色	第33~34天固化
35	反丁烯二酸	69.36	3.617	分散	至第8天為止白色， 第11天黃色	第13天固化
36	1,4-萘二甲酸	63.49	3.952	分散	至第4天為止白色， 第5天粉紅色	第16~18天固化
37	2,6-萘二甲酸	63.49	3.952	分散	至第13天為止白色， 第14天黃色	第15天固化
38	均苯三甲酸	47.22	5.313	分散	白色	第27~32天固化
39	偏苯三甲酸	47.22	5.313	分散	白色	第9天~第11天固化
40	蘋果酸	58.37	4.298	分散	至第20天為止白色， 第21~22天黃色	第23~25天固化
41	3,5-二羥基-2-萘甲酸	47.94	5.234	分散	黃褐色	第9天~第11天固化
42	順丁烯二酸	61.83	4.058	分散	至第0天為止白色， 第1天粉紅色	第27~32天固化
43	對苯二甲酸	53.09	4.726	分散	白色	第27~32天固化
44	丙二酸	64.37	3.898	分散	黃色	第15天固化
45	檸檬酸	49.46	5.073	分散	白色	第14天固化
46	2,3-吡啶二甲酸	52.05	4.820	分散	至第4天為止白色， 第5天黃色	第13天固化
47	2,5-吡啶二甲酸	52.05	4.820	分散	至第15天為止白色， 第16~18天黃色	第19天固化
48	2,6-二羥基異菸鹼酸 -2P4MHZ	54.79	4.579	分散	至第25天為止灰色， 第27~32天茶色	第36~39天固化
比較例 7	2P4MHZ	100	2.509	分散	至第4天為止白色， 第5天粉紅色	第8天固化
比較例 8	TEP-2P4MHZ	48.58	5.165	分散	白色	第8天固化

[表 12]

表 12((b2)為 C11Im 之情形)

	觸媒試樣中之(b1)化合物	咪唑含有率(%)	相對於環氧樹脂10g之添加量g	外觀		
				初期	顏色	經時變化
實施例 49	NIPA	51.27	5.779	分散	至第0天為止白色，第1天黃色	第4天固化
50	HIPA	54.93	5.393	分散	白色	第5~7天固化
51	3,5-二羥基苯甲酸	59.02	5.019	分散	至第1天為止白色，第2天黃色	第3天固化
52	間苯二甲酸	57.20	5.180	分散	白色	第4天固化
53	均苯四甲酸	46.62	6.354	分散	白色	第18~20天固化
54	1,4-萘二甲酸	50.66	5.848	分散	白色	第4天固化
55	均苯三甲酸	61.31	4.832	分散	白色	第5天~第7天固化
56	偏苯三甲酸	51.37	5.767	分散	白色	第5天~第7天固化
57	蘋果酸	62.34	4.752	分散	白色	第4天固化
58	3,5-二羥基-2-萘甲酸	52.09	5.688	分散	黃褐色	第3天固化
比較例 9	C11Im	100	2.963	分散	白色	第2天固化

產業上之可利用性

藉由本發明，可提供一種儲存穩定性、硬化特性及硬化物之特性、特別是耐有機溶劑性優異之液狀硬化性環氧樹脂組合物(即，含有有機溶劑之硬化性環氧樹脂組合物、或含有液狀環氧樹脂作為基體樹脂之液狀硬化性環氧樹脂組合物)。該等可適用於液狀塗料、接著劑、密封材料、注入成形劑、液狀密封劑等電子材料等。

發明專利說明書

(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：99107126

※申請日：99.3.11

※IPC 分類：~~B29K~~、~~C08G~~

C08G 51/40

C07D 213/64

C07D 233/54

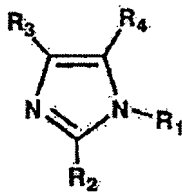
一、發明名稱：(中文/英文)

環氧樹脂組合物、硬化劑及硬化促進劑

二、中文發明摘要：

本發明提供一種儲存穩定性、硬化特性及硬化物之特性、特別是耐有機溶劑性優異之液狀硬化性環氧樹脂組合物。為此，於環氧樹脂中調配含有羧酸化合物與選自由式(I)[式中， $R_1 \sim R_4$ 表示氫原子等]所示之咪唑化合物及1,8-二氮雙環[5.4.0]十一碳烯-7(DBU)所組成之群中的至少1種之包藏錯合物。液狀硬化性環氧樹脂組合物係使用液狀環氧樹脂，或使用有機溶劑。

[化1]



三、英文發明摘要：

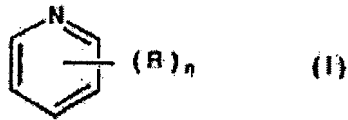
七、申請專利範圍：

1. 一種液狀硬化性環氧樹脂組合物，其特徵在於含有下述成分(A)及成分(B)：

(A) 環氧樹脂；

(B) 包藏錯合物，其含有：

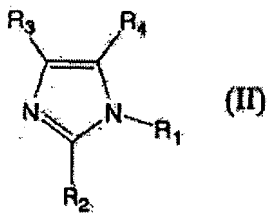
(b1) 選自由羧酸化合物、4,4',4''-三羥基三苯甲烷、異氰尿酸三(2-羥乙基)酯、2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮、及式(I)
[化1]



(式中R表示羥基、硝基、烷基、烷氧基、胺基、磺基、乙醯胺基、胼基、或羧基，n表示1~5之整數；當R為複數個時可相同，亦可不同)所示之吡啶衍生物所組成之群中的化合物之至少1種；及

(b2)選自由式(II)

[化2]

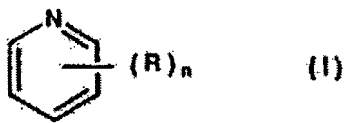


[式中，R₁表示氫原子、C1~C10之烷基、芳基、芳基烷基或氰乙基，R₂~R₄表示氫原子、硝基、鹵素原子、C1~C20之烷基、經羥基取代之C1~C20之烷基、芳基、芳基烷基或C1~C20之醯基]所示之咪唑化合物及1,8-二氮雙環[5.4.0]十一碳烯-7所組成之群中之至少1種。

2. 如請求項1之硬化性環氧樹脂組合物，其進而含有有機溶劑。
3. 如請求項2之硬化性環氧樹脂組合物，其中上述成分(B)之包藏錯合物係於25°C下使該包藏錯合物於甲基乙基酮中飽和時，於甲基乙基酮中游離之上述(b2)成分濃度為5000 ppm以下。
4. 如請求項2或3之硬化性環氧樹脂組合物，其中上述有機溶劑為極性溶劑。
5. 如請求項1之硬化性環氧樹脂組合物，其中上述環氧樹脂為液狀環氧樹脂。
6. 一種液狀硬化性樹脂組合物用硬化劑或硬化促進劑，其含有下述包藏錯合物(B)：

(B) 含有下述(b1)與(b2)之包藏錯合物：

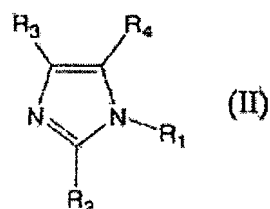
(b1) 選自由羧酸化合物、4,4',4''-三羥基三苯甲烷、異氰尿酸三(2-羥乙基)酯、2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮、及式(I)
[化3]



(式中R表示羥基、硝基、烷基、烷氧基、胺基、磺基、乙醯胺基、胼基、或羧基，n表示1~5之整數；當R為複數個時可相同，亦可不同)所示之吡啶衍生物之所組成之群中的化合物之至少1種；及

(b2)選自由式(II)

[化4]



[式中， R_1 表示氫原子、C1~C10之烷基、芳基、芳基烷基或氰乙基， R_2 ~ R_4 表示氫原子、硝基、鹵素原子、C1~C20之烷基、經羥基取代之C1~C20之烷基、芳基、芳基烷基或C1~C20之醯基]

所示之咪唑化合物及1,8-二氮雙環[5.4.0]十一碳烯-7所組成之群中之至少1種。

7. 如請求項6之硬化劑或硬化促進劑，其中液狀硬化性樹脂組合物含有有機溶劑。
8. 如請求項6之硬化劑或硬化促進劑，其中液狀硬化性樹脂組合物含有液狀環氧樹脂。

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：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

