



(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 I840605 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：109130434

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 09 月 04 日

(51)Int. Cl. : C08L61/14 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

C08K3/013 (2018.01)

C08J3/24 (2006.01)

(30)優先權：2019/09/09 日本

2019-163992

(71)申請人：日商艾迪科股份有限公司 (日本) ADEKA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：太田啟介 OTA, KEISUKE (JP)；平山康平 HIRAYAMA, KOHEI (JP)；山田慎介 YAMADA, SHINSUKE (JP)；小川亮 OGAWA, RYO (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

JP 2008260849A

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 23 頁

(54)名稱

硬化性樹脂組合物

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種速硬化性、高耐熱性且滲透性亦屬優異之硬化性樹脂組合物。

本發明係(A)氰酸酯樹脂、(B)環氧樹脂、(C)潛在性硬化劑、以及(D)含有選自鈦、鐵、銅、鉻、鋅、鈣、鎂及鋅中之至少 1 種金屬之無機顏料。(D)成分即無機顏料之一次粒徑較佳為 5 ~ 150 nm，相對於(A)氰酸酯樹脂及(B)環氧樹脂之合計量 100 質量份，較佳為使用 0.01 ~ 10 質量份之(D)成分即無機顏料。



I840605

【發明摘要】

【中文發明名稱】

硬化性樹脂組合物

【中文】

本發明之目的在於提供一種速硬化性、高耐熱性且滲透性亦屬優異之硬化性樹脂組合物。

本發明係(A)氰酸酯樹脂、(B)環氧樹脂、(C)潛在性硬化劑、以及(D)含有選自鈦、鐵、銅、鉻、鋯、鈣、錳及鋅中之至少1種金屬之無機顏料。(D)成分即無機顏料之一次粒徑較佳為5~150 nm，相對於(A)氰酸酯樹脂及(B)環氧樹脂之合計量100質量份，較佳為使用0.01~10質量份之(D)成分即無機顏料。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

硬化性樹脂組合物

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種硬化性樹脂組合物，詳細而言，係關於一種包含氰酸酯樹脂、環氧樹脂、潛在性硬化劑、以及含有選自鈦、鐵、銅、鉻、鋯、鈣、鎂及鋅中之至少1種金屬之無機顏料而成的硬化性樹脂組合物。

【先前技術】

【0002】環氧樹脂廣泛地用於塗料、接著劑、各種成形材料等工業用途中。

進而，於僅靠單獨或混合使用既有之環氧樹脂還不夠之情形時等，環氧樹脂與氰酸酯樹脂混合而成之氰酸酯-環氧複合樹脂組合物因具有速硬化性、高耐熱性，而經常用作有用之材料(例如，專利文獻1～5)。

【0003】認為該等氰酸酯-環氧複合系樹脂組合物因其特性而亦適用於底部填充膠等用途。底部填充膠材料通常為了改善視認性而進行著色，尤其是，多數情況下使用碳黑作為黑色劑。然而，於將碳黑用於氰酸酯-環氧複合系樹脂組合物之情形時，會發生滲透性顯著降低之問題。

【0004】另一方面，專利文獻6等中記載了一種調配鈦黑之組合物，但並未記載將其用於氰酸酯-環氧複合樹脂組合物中，亦完全未教示其表現出了滲透性改善效果。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本專利特開2001-302767號公報

[專利文獻2]日本專利特開昭60-250026號公報

[專利文獻3]US6342577

[專利文獻4]US9601401

[專利文獻5]US9382459

[專利文獻6]日本專利特開2015-7729號公報

【發明內容】

【0006】 本發明所欲解決之課題在於提供一種能夠獲得速硬化性且高耐熱性之硬化物且滲透性優異之硬化性樹脂組合物。

【0007】 因此，本發明人等努力進行了研究，發現含有氰酸酯樹脂、環氧樹脂、潛在性硬化劑、及特定無機顏料之硬化性樹脂組合物能夠達成上述目的，從而完成了本發明。

【0008】 即，本發明提供一種包含(A)氰酸酯樹脂、(B)環氧樹脂、(C)潛在性硬化劑、以及(D)含有選自鈦、鐵、銅、鉻、鋅、鈣、鎂及鋅中之至少1種金屬之無機顏料的硬化性樹脂組合物。

【實施方式】

【0009】 以下，對本案發明之硬化性樹脂組合物進行說明。

本發明中所使用之(A)成分即氰酸酯樹脂只要為具有2個以上氰酸基之化合物即可，可不對分子結構、分子量等進行特別限制而使用。

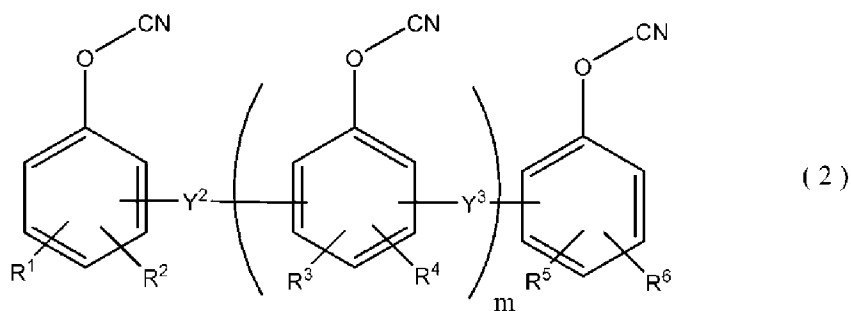
【0010】 作為上述氰酸酯樹脂，例如可例舉下述式(1)所表示之化合物、及下述式(2)所表示之化合物、以及其等之預聚物。再者，預聚物係指氰酸基三聚化而形成三吡環者。

【0011】[化1]



(式中， Y^1 表示未經取代或者經氟或氰酸基取代之二價烴基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、或單鍵， A^1 及 A^2 分別獨立為未經取代或經1~4個烷基取代之伸苯基)

【0012】[化2]

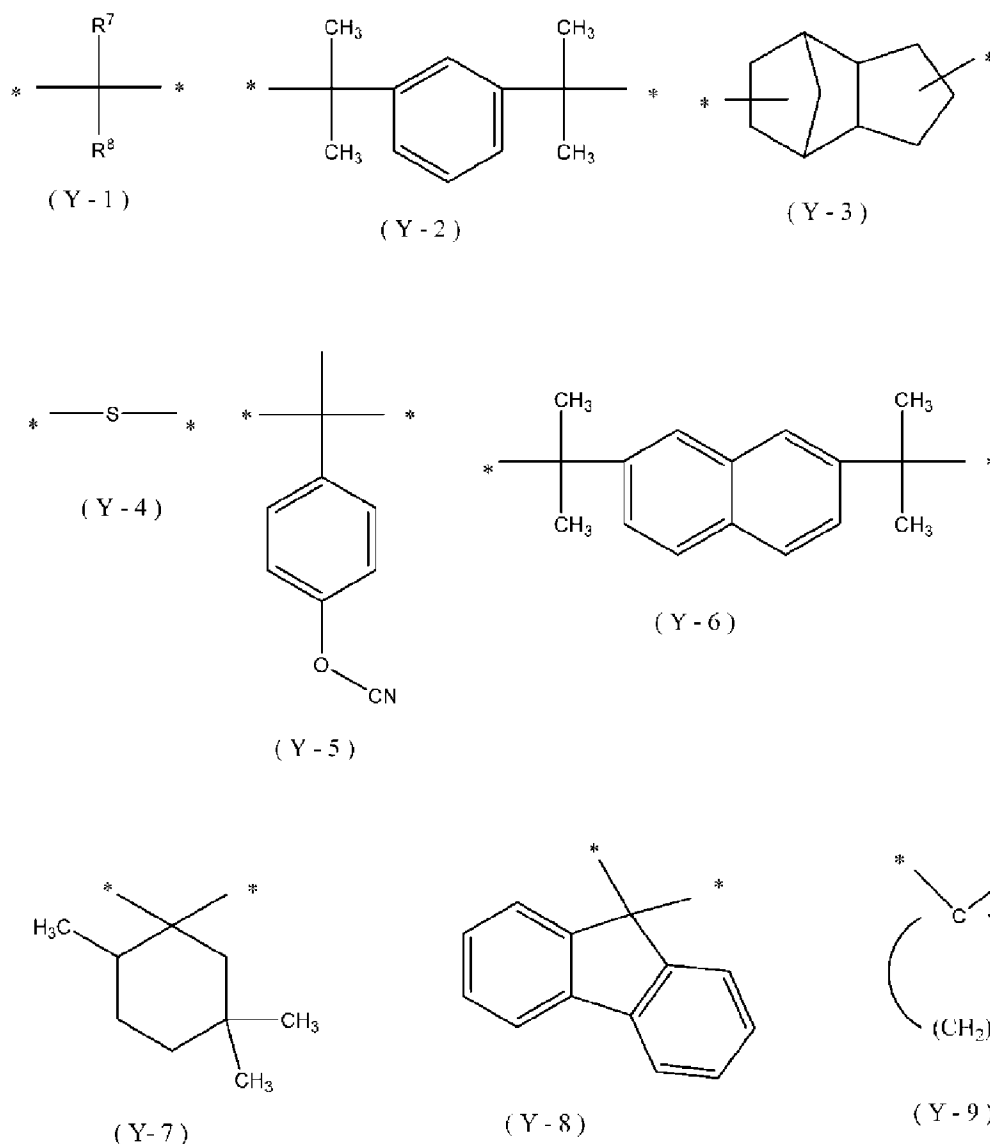


(式中， m 係1以上之整數， Y^2 及 Y^3 分別獨立地表示未經取代或者經氟或氰酸基取代之二價烴基。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 分別獨立為氫原子或碳數1~4之烷基)

【0013】作為上述式(1)中之 Y^1 、以及上述式(2)中之 Y^2 及 Y^3 所表示之二價烴基，較佳為碳原子數1~20之二價烴基，例如可例舉：碳原子數1~20之烷基、碳原子數3~20之環烷基及碳原子數6~30之芳基、以及該等基組合而成之基等。

【0014】作為上述式(1)中之 Y^1 、以及上述式(2)中之 Y^2 及 Y^3 ，例如可例舉下述式(Y-1)~(Y-9)所表示之基。

【0015】[化3]



(式中， n 係4~12之整數， R^7 及 R^8 分別獨立為氫原子或者未經取代或經氟取代之甲基，*表示鍵結鍵)

【0016】作為上述氰酸酯樹脂之市售品，可例舉：Lonza公司製造之氰酸酯LeCy、PT-15、PT30、PT-60等；Huntsman公司製造之L-10、XU366、XU371、XU378等；三菱瓦斯化學公司製造之CA200等，但並不限定於該等市售品。

該等氰酸酯樹脂可單獨使用，亦可併用2種以上。

【0017】上述氰酸酯樹脂之中，較佳為雙酚型、聯苯型、及酚醛清漆苯酚型氰酸酯樹脂，尤佳為雙酚A型、雙酚E型、及雙酚F型等雙酚型氰

酸酯樹脂。

【0018】本發明中所使用之(B)成分即環氧樹脂只要為分子中具有2個以上環氧基者即可，可不對分子結構、分子量等進行特別限制而使用。

【0019】作為上述環氧樹脂，可例舉：對苯二酚、間苯二酚、鄰苯二酚、間苯三酚等單核多酚化合物之聚縮水甘油醚化合物；二羟基萘、聯苯酚、亞甲基雙酚(雙酚F)、亞甲基雙(鄰甲酚)、亞乙基雙酚、亞異丙基雙酚(雙酚A)、亞異丙基雙(鄰甲酚)、四溴雙酚A、1,3-雙(4-羟基異丙苯基苯)、1,4-雙(4-羟基異丙苯基苯)、1,1,3-三(4-羟基苯基)丁烷、1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷、硫代雙酚、磺基雙酚、氧基雙酚、苯酚酚醛清漆、鄰甲酚酚醛清漆、乙基苯酚酚醛清漆、丁基苯酚酚醛清漆、辛基苯酚酚醛清漆、間苯二酚酚醛清漆、萘酚等多核多酚化合物之聚縮水甘油醚化合物；乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、硫甘醇、二環戊二烯二甲醇、2,2-雙(4-羟基環己基)丙烷(氫化雙酚A)、甘油、三羟基甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇、雙酚A-環氧烷加成物等多元醇化合物之聚縮水甘油醚化合物；馬來酸、富馬酸、伊康酸、琥珀酸、戊二酸、辛二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、二聚酸、三聚酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、偏苯三甲酸、均苯三甲酸、均苯四甲酸、四氫鄰苯二甲酸、內亞甲基四氫鄰苯二甲酸等脂肪族、芳香族或脂環族多元酸之縮水甘油酯化合物及甲基丙烯酸縮水甘油酯之均聚物或共聚物；N,N-二縮水甘油基苯胺、雙(4-(N-甲基-N-縮水甘油基胺基)苯基)甲烷、二縮水甘油基鄰甲苯胺、N,N-雙(2,3-環氧丙基)-4-(2,3-環氧丙氧基)-2-甲基苯胺、N,N-雙(2,3-環氧丙基)-4-(2,3-環氧丙氧基)苯胺、N,N,N',N'-四(2,3-環氧丙基)-4,4-二胺基二苯甲烷等具有縮水甘油基胺基之環氧化合物；乙烯基環己烯二環氧

化物、環戊二烯二環氧化物、3,4-環氧環己烷羧酸3,4-環氧環己基甲酯、6-甲基環己烷羧酸3,4-環氧-6-甲基環己基甲酯、己二酸雙(3,4-環氧-6-甲基環己基甲基)酯等環狀烯烴化合物之環氧化物；環氧化聚丁二烯、環氧化苯乙烯-丁二烯共聚物等環氧化共軛二烯聚合物；異氰尿酸三縮水甘油酯等雜環化合物。又，該等環氧樹脂亦可為利用末端異氰酸基之預聚物進行內部交聯而成者，或者經多價活性氫化合物(多酚、聚胺、含羰基化合物、多磷酸酯等)高分子量化而成者。

該等環氧樹脂可單獨使用，亦可併用2種以上。

【0020】上述環氧樹脂之中，較佳為多核多酚化合物之聚縮水甘油醚化合物、具有縮水甘油基胺基之環氧化合物、二環戊二烯二甲醇之聚縮水甘油醚化合物。

【0021】(B)成分即環氧樹脂之含量相對於(A)成分即氰酸酯樹脂100質量份，較佳為20～200質量份，更佳為30～100質量份，因為這樣能夠獲得物性優異之硬化物。

【0022】作為本發明中所使用之(C)成分即潛在性硬化劑，例如可例舉：乙二醯肼、丙二醯肼、琥珀酸二醯肼、戊二酸二醯肼、己二酸二醯肼、辛二酸二醯肼、壬二酸二醯肼、癸二酸二醯肼、鄰苯二甲酸二醯肼等二元酸二醯肼；雙氰胺、苯并胍胺、乙胍吡等胍化合物；三聚氰胺；胺與羧酸之脫水縮合物、胺與環氧基之加成物、胺與異氰酸酯之加成物、胺之麥可加成物、胺之曼尼希反應物、胺與脲之縮合物、胺與酮之縮合物等改性胺等。

【0023】上述潛在性硬化劑之中，較佳為含有活性氫之胺系潛在性硬化劑，尤佳為(C-1)具有1個以上活性氫之胺化合物與環氧化合物發生反

應而成之改性胺、(C-2)具有1個以上活性氫之胺化合物與異氰酸酯化合物發生反應而成之改性胺、及(C-3)具有1個以上活性氫之胺化合物、環氧化合物及異氰酸酯化合物發生反應而成之改性胺、以及(C-4)含有選自(C-1)、(C-2)及(C-3)中之至少1種改性胺與酚樹脂而成之潛在性硬化劑。

【0024】作為上述具有1個以上活性氫之胺化合物，例如可例舉：乙二胺、1,2-二胺基丙烷、1,3-二胺基丙烷、1,3-二胺基丁烷、1,4-二胺基丁烷、六亞甲基二胺等伸烷基二胺類；二伸乙基三胺、三伸乙基三胺、四伸乙基五胺等聚烷基聚胺類；1,4-二胺基環己烷、1,3-二胺基環己烷、1,3-二胺基甲基環己烷、1,2-二胺基環己烷、1,4-二胺基-3,6-二乙基環己烷、4,4'-二胺基二環己基甲烷、1,3-雙(胺基甲基)環己烷、1,4-雙(胺基甲基)環己烷、4,4'-二胺基二環己基丙烷、雙(4-胺基環己基)砜、4,4'-二胺基二環己醚、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基二環己基甲烷、異佛爾酮二胺、降萘烯二胺等脂環式聚胺類；間苯二甲胺、二胺基二苯甲烷、二胺基二苯基砜、二乙基甲苯二胺、1-甲基-3,5-二乙基-2,4-二胺苯、1-甲基-3,5-二乙基-2,6-二胺基苯、1,3,5-三乙基-2,6-二胺基苯、3,3'-二乙基-4,4'-二胺基二苯甲烷、3,5,3',5'-四甲基-4,4'-二胺基二苯甲烷等芳香族聚胺類；苯并胍胺、乙胍吡等三聚氰二胺類；2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-異丙基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-胺基丙基咪唑等咪唑類；乙二醯肼、丙二醯肼、琥珀酸二醯肼、戊二酸二醯肼、己二酸二醯肼、辛二酸二醯肼、壬二酸二醯肼、癸二酸二醯肼、鄰苯二甲酸二醯肼等二醯肼類；N,N-二甲基胺基乙基胺、N,N-二乙基胺基乙基胺、N,N-二異丙基胺基乙基胺、N,N-二烯丙基胺基乙基胺、N,N-苄基胺基乙基胺、N,N-二苄基胺基乙基胺、N,N-環己基胺基乙基胺

基乙基胺、N,N-二環己基胺基乙基胺、N-(2-胺基乙基)吡咯啉、N-(2-胺基乙基)哌啉、N-(2-胺基乙基)咪啉、N-(2-胺基乙基)哌啉、N-(2-胺基乙基)-N'-甲基哌啉、N,N-二甲基胺基丙基胺、N,N-二乙基胺基丙基胺、N,N-二異丙基胺基丙基胺、N,N-二烯丙基胺基丙基胺、N,N-苄基甲基胺基丙基胺、N,N-二苄基胺基丙基胺、N,N-環己基甲基胺基丙基胺、N,N-二環己基胺基丙基胺、N-(3-胺基丙基)吡咯啉、N-(3-胺基丙基)哌啉、N-(3-胺基丙基)咪啉、N-(3-胺基丙基)哌啉、N-(3-胺基丙基)-N'-甲基哌啉、4-(N,N-二甲基胺基)苄基胺、4-(N,N-二乙基胺基)苄基胺、4-(N,N-二異丙基胺基)苄基胺、N,N-二甲基異佛爾酮二胺、N,N-二甲基雙胺基環己烷、N,N,N'-三甲基乙二胺、N'-乙基-N,N-二甲基乙二胺、N,N,N'-三甲基乙二胺、N'-乙基-N,N-二甲基丙二胺、N'-乙基-N,N-二苄基胺基丙基胺；N,N-(雙胺基丙基)-N-甲基胺、N,N-雙胺基丙基乙基胺、N,N-雙胺基丙基丙基胺、N,N-雙胺基丙基丁基胺、N,N-雙胺基丙基戊基胺、N,N-雙胺基丙基己基胺、N,N-雙胺基丙基-2-乙基己基胺、N,N-雙胺基丙基環己基胺、N,N-雙胺基丙基苄基胺、N,N-雙胺基丙基烯丙基胺、雙[3-(N,N-二甲基胺基丙基)]胺、雙[3-(N,N-二乙基胺基丙基)]胺、雙[3-(N,N-二異丙基胺基丙基)]胺、雙[3-(N,N-二丁基胺基丙基)]胺等。

【0025】作為上述環氧化合物，例如可例舉：對苯二酚、間苯二酚、鄰苯二酚、間苯三酚等單核多酚化合物之聚縮水甘油醚化合物；二羥基萘、聯苯酚、亞甲基雙酚(雙酚F)、亞甲基雙(鄰甲酚)、亞乙基雙酚、亞異丙基雙酚(雙酚A)、亞異丙基雙(鄰甲酚)、四溴雙酚A、1,3-雙(4-羥基異丙苯基苯)、1,4-雙(4-羥基異丙苯基苯)、1,1,3-三(4-羥基苯基)丁烷、1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷、硫代雙酚、磺醯基雙酚、氧基雙酚、苯酚酚

醛清漆、鄰甲酚酚醛清漆、乙基苯酚酚醛清漆、丁基苯酚酚醛清漆、辛基苯酚酚醛清漆、間苯二酚酚醛清漆、砵酚等多核多酚化合物之聚縮水甘油醚化合物；乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、聚二醇、硫代雙乙醇、甘油、三羥甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇、雙酚A-環氧烷加成物等多元醇類聚縮水甘油醚；馬來酸、富馬酸、伊康酸、琥珀酸、戊二酸、辛二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、二聚酸、三聚酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、偏苯三甲酸、均苯三甲酸、均苯四甲酸、四氫鄰苯二甲酸、六氫鄰苯二甲酸、內亞甲基四氫鄰苯二甲酸等脂肪族、芳香族或脂環族多元酸之縮水甘油酯類、及甲基丙烯酸縮水甘油酯之均聚物或共聚物；N,N-二縮水甘油基苯胺、雙(4-(N-甲基-N-縮水甘油基胺基)苯基)甲烷、二縮水甘油基鄰甲苯胺等具有縮水甘油基胺基之環氧化合物；乙烯基環己烯二環氧化物、二環戊二烯二環氧化物、3,4-環氧環己烷羧酸3,4-環氧環己基甲酯、6-甲基環己烷羧酸3,4-環氧-6-甲基環己基甲酯、己二酸雙(3,4-環氧-6-甲基環己基甲基)酯等環狀烯烴化合物之環氧化物；環氧化聚丁二烯、環氧化苯乙烯-丁二烯共聚物等環氧化共軛二烯聚合物；異氰尿酸三縮水甘油酯等雜環化合物。

【0026】作為上述異氰酸酯化合物，例如可例舉：2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、二苯甲烷-4,4'-二異氰酸酯、苯二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯、四甲基苯二甲基二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、1,5-四氫萘二異氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基-4,4'-二異氰酸酯、二甲氧苯胺二異氰酸酯、四甲基苯二甲基二異氰酸酯等芳香族二異氰酸酯；異佛爾酮二異氰酸酯、二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、反式-1,4-環己基二異氰酸酯、降萜烯二異氰酸酯等脂環式二異氰酸酯；四亞甲基二異氰酸酯、1,6-

六亞甲基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯等脂肪族二異氰酸酯；上文例示之二異氰酸酯之異氰尿酸酯三聚化物、縮二脲三聚化物、三羥甲基丙烷加成物等；三苯甲烷三異氰酸酯、1-甲苯-2,4,6-三異氰酸酯、二甲基三苯甲烷四異氰酸酯等。

進而，該等異氰酸酯化合物可以碳二醯亞胺改性、異氰尿酸酯改性、縮二脲改性等形式使用，亦可以經各種封端劑封端之嵌段異氰酸酯之形式使用。

【0027】關於上述(C-1)之改性胺中之具有1個以上活性氫之胺化合物及環氧化合物之使用量，較佳為相對於胺化合物之活性氫1當量，環氧化合物之環氧基為0.1～1.1當量，尤佳為0.2～1.0當量。

關於上述(C-2)之改性胺中之具有1個以上活性氫之胺化合物及異氰酸酯化合物之使用量，較佳為相對於胺化合物之活性氫1當量，異氰酸酯化合物之異氰酸基為0.1～1.1當量，尤佳為0.2～1.0當量。

關於上述(C-3)之改性胺中之具有1個以上活性氫之胺化合物、環氧化合物及異氰酸酯化合物之使用量，較佳為相對於胺化合物之活性氫基1當量，環氧化合物之環氧基及異氰酸酯化合物之異氰酸基之合計量為0.1～1.1當量，尤佳為0.2～1.0當量。

於環氧化合物及/或異氰酸酯化合物相對於具有1個以上活性氫之胺化合物的量未達下限值之情形時，有保存穩定性降低之虞，於超過其上限值使用之情形時，有硬化性降低之虞。

尤其是，藉由使用含有活性氫基者作為該等改性胺，硬化性、硬化物性優異，故而較佳。

【0028】(C-1)、(C-2)及(C-3)之改性胺之製造方法並無特別限定，可視需要使用溶劑於常溫～140℃之加熱下使其反應1～10小時而製造。

製造(C-3)之改性胺時，較佳為使胺化合物與環氧化合物發生反應後使聚異氰酸酯化合物進行反應。

於使用溶劑之情形時，亦可在反應結束後於常壓或減壓下藉由加熱去除溶劑。

又，其中之固體者亦可利用噴射磨機等粉碎機進行粉碎。

【0029】作為用於製造上述改性胺之溶劑，例如可例舉：甲基乙基酮、甲基戊基酮、二乙基酮、丙酮、甲基異丙基酮、丙二醇單甲醚乙酸酯、環己烷等酮類；四氫呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、丙二醇單甲醚等醚類；乙酸乙酯、乙酸正丁酯等酯類；苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴；四氯化碳、氯仿、三氯乙烯、二氯甲烷等鹵化脂肪族烴；氯苯等鹵化芳香族烴。

【0030】作為用於上述(C-4)之潛在性硬化劑之酚樹脂，例如可例舉：苯酚酚醛清漆樹脂、甲酚酚醛清漆樹脂、芳香族烴甲醛樹脂改性酚樹脂、二環戊二烯苯酚加成型樹脂、苯酚芳烷基樹脂(ZYLOCK樹脂)、萘酚芳烷基樹脂、三酚基甲烷樹脂、四酚基乙烷樹脂、萘酚酚醛清漆樹脂、萘酚-苯酚共縮合酚醛清漆樹脂、萘酚-甲酚共縮合酚醛清漆樹脂、聯苯改性酚樹脂(用雙亞甲基連結酚核而成之多酚化合物)、聯苯改性萘酚樹脂(用雙亞甲基連結酚核而成之多元萘酚化合物)、胺基三吡改性酚樹脂(分子結構中具有酚骨架、三吡環及一級胺基之化合物)、及含烷氧基芳香環改性酚醛清漆樹脂(用甲醛連結酚核及含烷氧基芳香環而成之多酚化合物)等多酚化合物。

【0031】就獲得儲藏穩定性與硬化性之平衡優異者之觀點而言，用於(C-4)之潛在性硬化劑中之酚樹脂較佳為數量平均分子量為750～1200者。

【0032】(C-4)之潛在性硬化劑中之酚樹脂之使用量相對於改性胺之合計100質量份較佳為10～100質量份，尤佳為20～60質量份。若未達10質量份，則無法獲得充分之硬化性，於超過100質量份之情形時，有硬化物之物性降低之虞。

【0033】上述含有活性氫之胺系潛在性硬化劑之中，較佳為(C-1)之改性胺。

【0034】上述潛在性硬化劑之中，作為市售品，可例舉：ADEKA HARDENER EH-3636AS(ADEKA製造；雙氰胺型潛在性硬化劑)、ADEKA HARDENER EH-4351S(ADEKA製造；雙氰胺型潛在性硬化劑)、ADEKA HARDENER EH-5011S(ADEKA製造；咪唑型潛在性硬化劑)、ADEKA HARDENER EH-5046S(ADEKA製造；咪唑型潛在性硬化劑)、ADEKA HARDENER EH-4357S(ADEKA製造；聚胺型潛在性硬化劑)、ADEKA HARDENER EH-4358S(ADEKA製造；聚胺型潛在性硬化劑)、ADEKA HARDENER EH-5057P(ADEKA製造；聚胺型潛在性硬化劑)、ADEKA HARDENER EH-5057PK(ADEKA製造；聚胺型潛在性硬化劑)、Amicure PN-23(Ajinomoto Fine-Techno製造；胺加成物系潛在性硬化劑)、Amicure PN-40(Ajinomoto Fine-Techno製造；胺加成物系潛在性硬化劑)、Amicure VDH(Ajinomoto Fine-Techno製造；醯肼系潛在性硬化劑)、FUJICURE FXR-1020(T & K TOKA製造；潛在性硬化劑)等。

【0035】(C)成分即潛在性硬化劑之使用量並無特別限定，相對於

(A)成分即氰酸酯樹脂及(B)成分即環氧樹脂之合計量100質量份較佳為1～70質量份，更佳為3～60質量份。

【0036】於本發明中，可視需要併用公知之硬化促進劑。作為該等硬化促進劑之具體例，可例示：三苯基膦等膦類；四苯基溴化磷等磷鹽；2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑等咪唑類；上述咪唑類與偏苯三甲酸、異三聚氰酸、硼等之鹽即咪唑鹽類；二甲苄胺、2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚等胺類；三甲基氯化銨等四級銨鹽類；3-(對氯苯基)-1,1-二甲脲、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲脲、3-苯基-1,1-二甲脲、異佛爾酮二異氰酸酯-二甲脲、甲苯二異氰酸酯-二甲脲等脲類；及三氟化硼與胺類或醚化合物等之錯合物等。該等硬化促進劑可單獨使用，亦可併用2種以上。硬化促進劑之含量並無特別限制，可根據本發明之硬化性樹脂組合物之用途而適當設定。

【0037】本發明中所使用之(D)成分即無機顏料只要為含有選自鈦、鐵、銅、鉻、鋯、鈣、錳及鋅中之至少1種金屬之無機顏料即可，亦可為含有2種以上金屬之複合鹽。於本發明中，較佳為黑色且遮蔽性優異之無機顏料，作為較佳之無機顏料，可例舉鈦黑等含鈦之黑色顏料。

【0038】上述鈦黑係指包含氮氧化鈦、及視需要包含釩、鉍等之氮氧化物之黑色粉末，例如可例舉：視需要使釩化合物附著於二氧化鈦或氮氧化鈦後，於氨氣、胺氣等含氮還原劑之存在下，利用電爐法、熱電漿法等氣相反應法進行高溫煅燒所獲得者；或市售之鈦黑。該等鈦黑可單獨使用，亦可併用2種以上。

【0039】作為上述鈦黑之市售品，例如可例舉：12S、13M、13M-C(以上為三菱綜合材料電子化成製造)；Tilack D(赤穗化成製造)等。

【0040】作為除鈦黑以外之含鈦黑色顏料，例如可例舉：Tipaque Black SG-101、Tipaque Black SG-103(以上為石原產業製造)等。

【0041】就滲透性之方面而言，上述無機顏料之一次粒徑較佳為1～2000 nm，尤佳為5～150 nm。一次粒徑例如可利用X射線繞射裝置(RIGAKU製造之RINT-TTR II)進行小角度X射線散射測定，利用解析軟體(RIGAKU製造之NANO-Solver)對所獲得之資料進行解析而算出。又，就遮光性之方面而言，由BET(Brunauer-Emmett-Teller，布厄特)法測得之比表面積較佳為1～100 m²/g，黑色度(L*值)較佳為20以下。

【0042】(D)成分即無機顏料之含量並無特別限定，相對於(A)成分即氰酸酯樹脂及(B)成分即環氧樹脂之合計100質量份較佳為0.01～10質量份，更佳為0.1～5質量份。

【0043】本發明之硬化性樹脂組合物可視需要含有各種添加劑。作為添加劑，可例舉：聯苯酚等酚化合物；單烷基縮水甘油醚等反應性稀釋劑；鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸二丁酯、苧醇、煤焦油等非反應性稀釋劑(塑化劑)；熔融矽石、晶性矽石等矽石；氧化鋁(alumina)、氧化鎂、氧化鋅、氫氧化鎂、氫氧化鋁、氮化鋁、氮化矽、氮化硼、鋁酸鋅、碳酸鈣、碳酸矽、矽酸鈣、鈦酸鉀、氧化鈹、氧化鋯、鋯英石、橄欖石、塊滑石、尖晶石、莫來石、二氧化鈦等粉體、或其等經球形化而成之珠粒、及玻璃纖維、紙漿纖維、合成纖維、陶瓷纖維等填充劑；玻璃布、芳香族聚醯胺布、碳纖維等補強材；顏料； γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N- β -(胺基乙基)- γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N- β -(胺基乙基)-N'- β -(胺基乙基)- γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -苯胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧環己基)乙基三乙氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽

烷、N- β -(N-乙基苄基胺基乙基)- γ -胺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 -氯丙基三甲氧基矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷等矽烷偶合劑；堪地里拉蠟、巴西棕櫚蠟、木蠟、蟲蠟、蜂蠟、羊毛脂、鯨蠟、褐煤蠟、石油蠟、脂肪族蠟、脂肪族酯、脂肪族醚、芳香族酯、芳香族醚等潤滑劑；增黏劑；觸變劑；抗氧化劑；光穩定劑；紫外線吸收劑；消泡劑；防銹劑；膠體氧化矽、膠體氧化鋁等常用添加劑。

進而，亦可併用二甲苯樹脂、石油樹脂等黏著性樹脂類。

【0044】於本發明中，就調製線膨脹係數、及提高耐濕可靠性之方面而言，較佳為含有二氧化矽等填充劑。二氧化矽等填充劑之含量並無特別限定，相對於(A)氰酸酯樹脂及(B)環氧樹脂之合計量100質量份較佳為30～90質量份，更佳為40～80質量份。

【0045】本發明之硬化性樹脂組合物可用於廣泛用途中，譬如：針對混凝土、水泥砂漿、各種金屬、皮革、玻璃、橡膠、塑膠、木、布、紙等所使用之塗料、或接著劑；印刷配線基板用積層板、增層基板用層間絕緣材料、增層用接著膜、晶粒接合劑、覆晶封裝用底部填充膠材、圓頂封裝材、TCP(Tape Carrier Package，帶式載體封裝)用液狀密封材、導電性接著劑、液晶密封材料、可撓性基板用覆蓋層、抗蝕油墨等電子電路基板用樹脂材料；半導體密封材料；光波導或光學膜等光學用材料；樹脂澆鑄材料；LED(Light Emitting Diode，發光二極體)、光電晶體、光電二極體、光電耦合器、CCD(Charge Coupled Device，電荷耦合元件)、EPROM(Erasable Programmable Read Only Memory，可抹除可程式化唯讀記憶體)、光感測器等各種光半導體裝置；CFRP(Carbon Fibre Reinforced Plastics，碳纖維增強塑膠)等纖維強化樹脂成形品；可移動標

籤、POS(point-of-sale，銷售點)標籤、黏著壁紙、黏著地板材之黏著劑；銅版紙、輕量塗料紙、拋光塗料紙、塗佈板紙、無碳複寫紙、含浸紙等加工紙；天然纖維、合成纖維、玻璃纖維、碳纖維、金屬纖維等之集束劑、防散紗劑、加工劑等纖維處理劑；密封材、水泥混和劑、防水材等建築材料等。尤其可較佳地用於底部填充膠用途，因為其具有速硬化性、高耐熱性，且滲透性亦優異。

[實施例]

【0046】其次，藉由實施例及比較例對本發明進一步詳細地進行說明，但本發明並不受到該等實施例任何限定。

【0047】[製造例1](潛在性硬化劑EH之合成)

向燒瓶中添加1,2-二胺基丙烷201 g並加溫至60℃後，以保持系統內溫度為100～110℃之方式一點點地添加Adeka Resin EP-4100E(ADEKA製造之雙酚A型環氧樹脂，環氧當量190)580 g。相對於1,2-二胺基丙烷1莫耳，Adeka Resin EP-4100E之環氧當量為1.12。全部添加完Adeka Resin EP-4100E後，使反應系統升溫至140℃。反應1.5小時而獲得改性聚胺。

繼而，針對所獲得之改性聚胺100 g添加MP-800K(旭有機材製造之酚樹脂，軟化點100℃)30 g，於180～190℃、30～40 torr之條件下耗時1小時進行脫溶劑，從而獲得潛在性硬化劑EH。

【0048】[實施例1～4、及比較例1、2]

將表1所記載之原料攪拌混合而製造硬化性樹脂組合物，對滲透性、玻璃轉移點(Tg)及線膨脹係數(α_1)進行評價。將組成(質量份)及評價結果示於表1中。

【0049】 < 滲透性 >

將厚度100 μm 之密封帶夾在2片玻璃板(50 mm×50 mm)之間，使2片玻璃板錯開10 mm進行貼合，而製作具有100 μm 間隙之滲透試驗用器具。水平放置滲透試驗用器具，加熱至55℃，將硬化性樹脂組合物0.2 ml載置於玻璃板之錯開部分。維持水平狀態不變放置，測定硬化性樹脂組合物自玻璃板端部滲透至間隙中達20 mm的時間，並按照如下基準進行判別。

○：300秒以下

△：超過300秒且未達400秒

×：400秒以上

【0050】 < 玻璃轉移點(Tg) >

將硬化性樹脂組合物於125℃下加熱1小時使其硬化，藉此製作試片。依據JIS K 7197，使用TMA(thermomechanical analysis，熱機械分析)裝置製作平均線膨脹曲線，由其分支點求出玻璃轉移點。

【0051】 < 線膨脹係數 α_1 >

將硬化性樹脂組合物於125℃下加熱1小時使其硬化，藉此製作試片。依據JIS K 7197，使用TMA裝置製作平均線膨脹曲線，求出線膨脹係數 α_1 。

【0052】[表1]

		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	比較例1	比較例2
環氧樹脂	EP-1	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	EP-2	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	EP-3	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
氰酸酯樹脂	CYE	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
硬化劑	EH	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
填充劑	二氧化矽	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
黑色劑	CB1					0.6	
	CB2						1.2
	P1	0.6					
	P2			1.0			
	P3		0.1				
	P4				0.6		
滲透性		○	○	○	○	×	×
α l(ppm)		25	25	25	25	25	25
Tg(°C)		140	140	140	140	140	140

EP-1：ADEKA製造之EP-4901E；雙酚F型環氧樹脂

EP-2：ADEKA製造之EP-3950S；胺基苯酚型環氧樹脂

EP-3：ADEKA製造之EP-4088S；二環戊二烯型環氧樹脂

CYE：Lonza公司製造之LeCy；雙酚型氰酸酯樹脂

二氧化矽：市售之二氧化矽粉體

CB1：Mitsubishi Carbon Black製造之 # 750B；碳黑，一次粒徑22 nm

CB2：Mitsubishi Carbon Black製造之 # 30；碳黑，一次粒徑30 nm

P1：三菱綜合材料電子化成製造之13M；鈦黑，一次粒徑75 nm

P2：三菱綜合材料電子化成製造之13M-C；鈦黑，一次粒徑97 nm

P3：三菱綜合材料電子化成製造之UF8；鈦黑，一次粒徑20 nm

P4：石原產業製造之Tipaque Black SG-101；(Ca,Ti,Mn)O₃，黑色

遮蔽顏料，平均粒徑950 nm

【0053】如上述實施例所示，本發明之硬化性樹脂組合物之滲透性優異。相對於此，調配碳黑所獲得之樹脂組合物之滲透性較差。

[產業上之可利用性]

【0054】根據本發明，可提供一種能夠獲得速硬化性且高耐熱性之硬化物且滲透性優異之硬化性樹脂組合物。因此，該硬化性樹脂組合物可較佳地用於底部填充膠用途。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

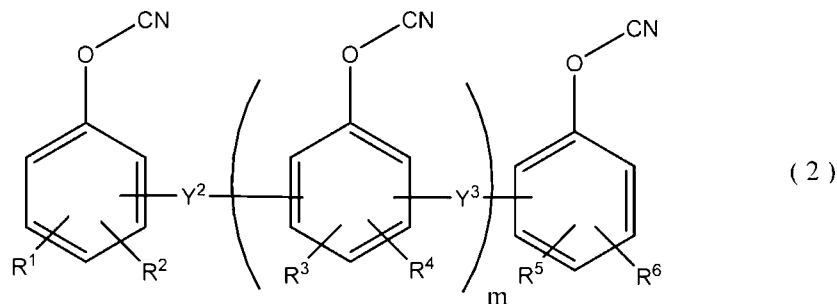
一種硬化性樹脂組合物，其包含(A)氰酸酯樹脂、(B)環氧樹脂、(C)潛在性硬化劑、以及(D)含有選自鈦、鐵、銅、鉻、鋯、鈣、錳及鋅中之至少1種金屬之無機顏料，且上述(D)成分即無機顏料之一次粒徑為5～150 nm。

【請求項2】

如請求項1之硬化性樹脂組合物，其中(A)成分即氰酸酯樹脂係選自由下述式(1)所表示之化合物、及下述式(2)所表示之化合物、以及其等之預聚物所組成之群中之至少1種，



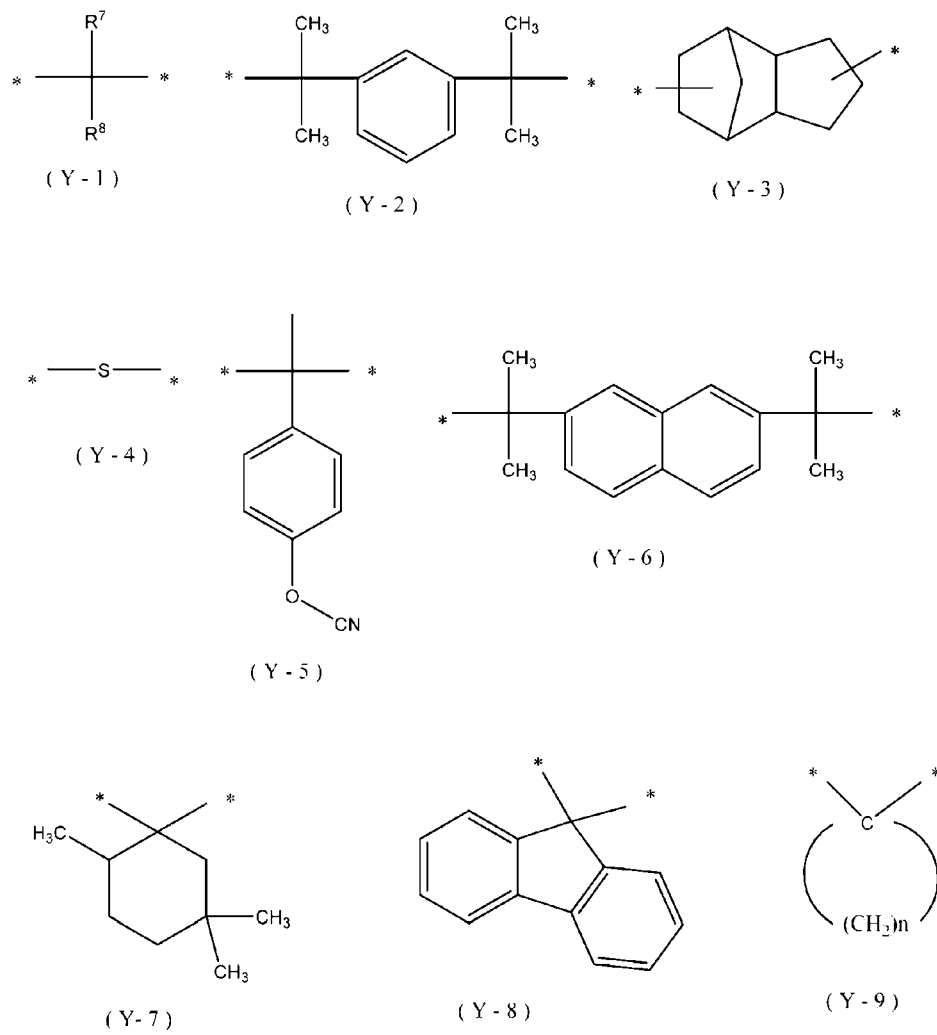
(式中，Y¹表示未經取代或者經氟或氰酸基取代之二價烴基、-O-、-S-、或單鍵，A¹及A²分別獨立為未經取代或經1～4個烷基取代之伸苯基)



(式中，m係1以上之整數，Y²及Y³分別獨立地表示未經取代或者經氟或氰酸基取代之二價烴基，R¹～R⁶分別獨立為氫原子或碳數1～4之烷基)。

【請求項3】

如請求項2之硬化性樹脂組合物，其中上述式(1)中之Y¹、以及上述式(2)中之Y²及Y³係選自由下述式(Y-1)～(Y-9)所表示之基之至少1種基，



(式中，n係4~12之整數，R⁷及R⁸分別獨立為氫原子或者未經取代或經氟取代之甲基，*表示鍵結鍵)。

【請求項4】

如請求項1之硬化性樹脂組合物，其中(C)成分即潛在性硬化劑係含有活性氫之胺系潛在性硬化劑。

【請求項5】

如請求項4之硬化性樹脂組合物，其中上述含有活性氫之胺系潛在性硬化劑係選自如下之至少1種：(C-1)具有1個以上活性氫之胺化合物與環氧化合物發生反應而成之改性胺、(C-2)具有1個以上活性氫之胺化合物與異氰酸酯化合物發生反應而成之改性胺、及(C-3)具有1個以上活性氫之胺

化合物、環氧化合物及異氰酸酯化合物發生反應而成之改性胺、以及(C-4)含有選自(C-1)、(C-2)及(C-3)中之至少1種改性胺與酚樹脂而成之潛在性硬化劑。

【請求項6】

如請求項1之硬化性樹脂組合物，其中(D)成分即無機顏料為鈦黑。

【請求項7】

如請求項1之硬化性樹脂組合物，其中(B)成分即環氧樹脂之含量相對於(A)成分即氰酸酯樹脂100質量份為20～200質量份。

【請求項8】

如請求項1之硬化性樹脂組合物，其中(D)成分即無機顏料之含量相對於(A)成分即氰酸酯樹脂及(B)成分即環氧樹脂之合計100質量份為0.01～10質量份。

【請求項9】

一種硬化物，其係使如請求項1至8中任一項之硬化性樹脂組合物硬化而獲得。

【請求項10】

一種底部填充膠，其特徵在於含有如請求項1至8中任一項之硬化性樹脂組合物。