



(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 202328268 A

(43) 公開日：中華民國 112 (2023) 年 07 月 16 日

(21) 申請案號：111138840

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 10 月 13 日

(51) Int. Cl. :

*C08G59/50 (2006.01)**C09J163/00 (2006.01)**C09J161/14 (2006.01)**C09J179/04 (2006.01)**C09J11/04 (2006.01)**C09J11/06 (2006.01)**C09J9/02 (2006.01)**H01B1/22 (2006.01)**H01R11/01 (2006.01)*

(30) 優先權：2021/10/18 日本

2021-170233

(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：太田啓介 OTA, KEISUKE (JP)；小川亮 OGAWA, RYO (JP)；山田慎介 YAMADA, SHINSUKE (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：5 共 23 頁

(54) 名稱

硬化性樹脂組合物、硬化物及接著劑

(57) 摘要

本發明之目的在於提供一種可獲得導電性、硬化性優異之硬化物之硬化性樹脂組合物。本發明係一種硬化性樹脂組合物，其含有：(A) 氰酸酯樹脂、(B) 環氧樹脂、(C) 含有使胺化合物與環氧化合物反應而得之具有活性氫之胺系潛在性硬化劑的潛在性硬化劑、及 (D) 導電性填料。作為 (C) 成分之潛在性硬化劑較佳為進而含有酚樹脂，作為 (D) 成分之導電性填料較佳為選自銀粒子及銅粒子之 1 種以上。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

硬化性樹脂組合物、硬化物及接著劑

【中文】

本發明之目的在於提供一種可獲得導電性、硬化性優異之硬化物之硬化性樹脂組合物。

本發明係一種硬化性樹脂組合物，其含有：(A)氰酸酯樹脂、(B)環氧樹脂、(C)含有使胺化合物與環氧化合物反應而得之具有活性氫之胺系潛在性硬化劑的潛在性硬化劑、及(D)導電性填料。作為(C)成分之潛在性硬化劑較佳為進而含有酚樹脂，作為(D)成分之導電性填料較佳為選自銀粒子及銅粒子之1種以上。

【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、硬化物及接著劑

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種含有氰酸酯樹脂、環氧樹脂、潛在性硬化劑及導電性填料之硬化性樹脂組合物。

【先前技術】

【0002】 先前，一直使用焊料作為電子零件等之導電接合劑，多數情況下使用Sn-Pb合金。然而，由於含有鉛，故有對人體或環境造成不良影響之顧慮，又，存在耐熱性較低之問題。因此，應用將導電性填料調配至高分子材料中而獲得之導電性接著劑代替焊料。導電性接著劑具有對環境之負荷較小，可實現低溫安裝，進而即便於高溫下亦可維持接著強度等優點。

【0003】 提出有許多將導電性填料調配至聚合物中之技術。例如，於專利文獻1中提出有將金屬粒子等導電粒子調配至含有氰酸酯樹脂、環氧樹脂及潛在性硬化劑之接著劑組合物中。於實施例中，作為適宜者，記載有將咪唑改性體作為核之核殼型硬化劑，但無法滿足導電性、硬化性。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】 專利文獻1：日本專利特開平9-279121號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0005】 本發明所欲解決之問題在於提供一種可獲得導電性、硬化

性優異之硬化物之硬化性樹脂組合物。

[解決問題之技術手段]

【0006】 本發明人等發現藉由於含有氰酸酯樹脂、環氧樹脂、潛在性硬化劑及導電性填料之硬化性樹脂組合物中，使用具有活性氫之胺系潛在性硬化劑作為潛在性硬化劑，而製成可獲得導電性優異之硬化物之硬化性樹脂組合物，從而完成本發明。

【0007】 本發明係一種硬化性樹脂組合物，其含有：(A)氰酸酯樹脂、(B)環氧樹脂、(C)含有使胺化合物與環氧化合物反應而得之具有活性氫之胺系潛在性硬化劑的潛在性硬化劑、及(D)導電性填料。

[發明之效果]

【0008】 根據本發明，可提供一種能夠獲得導電性、硬化性優異之硬化物之硬化性樹脂組合物。

【圖式簡單說明】

【0009】 圖1係實施例1之硬化物之SEM(Scanning Electron Microscope，掃描式電子顯微鏡)圖像。

圖2係比較例3之硬化物之SEM圖像。

圖3係實施例2之硬化物之SEM圖像。

圖4係比較例1之硬化物之SEM圖像。

圖5係實施例3之硬化物之SEM圖像。

【實施方式】

【0010】 以下，對本發明之硬化性樹脂組合物進行說明。

本發明中使用之作為(A)成分之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。

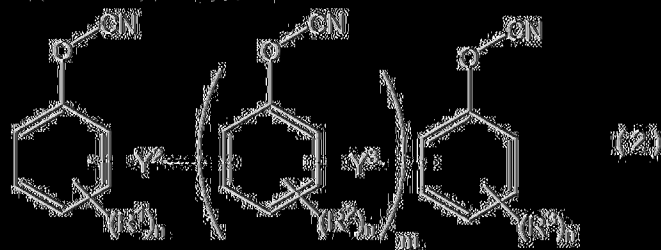
[(0011)] 作為上述氰酸酯樹脂，例如可例舉：下述式(1)所表示之化合物、及下述式(2)所表示之化合物、以及該等之聚合物。

[(0012)] [化1]



(式中， Y^1 表示未經取代或經氟原子或氰酸基取代之二價烴基，或者表示 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、或單鍵； A^1 及 A^2 分別獨立地表示未經取代或經1~4個烷基取代之仲苯基)

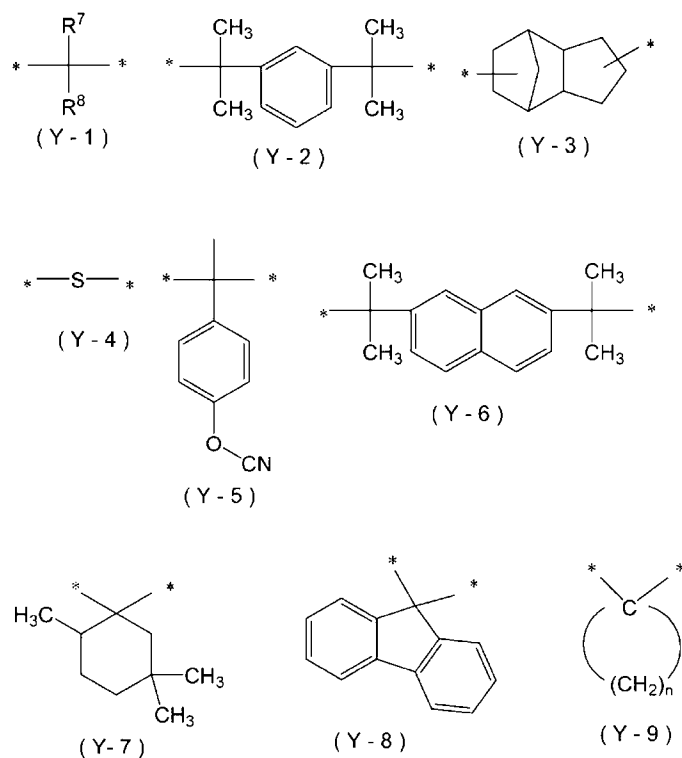
[(0013)] [化2]



(式中， m 為1以上之整數； Y^2 及 Y^3 分別獨立地表示 $-\text{S}-$ ，或者表示未經取代或經氟原子或氰酸基取代之二價烴基； R^1 、 R^2 及 R^3 分別獨立地表示碳原子數1~4之烷基； n 分別獨立地為0~2之整數)

[(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 為4~12之整數； R^7 及 R^8 分別獨立地表示氫原子或者未經取代或經氟原子取代之甲基。又，*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Cyanate 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。

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、及酚醛清漆苯酚型之氰酸酯樹脂，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】本發明中使用之作為(B)成分之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、硫代二苯酚、磺基二苯酚、氧基二苯酚、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-羥基環己基)丙烷(氫化雙酚A)、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、1,3,5-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-環氧環己基羧酸3,4-環氧環己基甲酯、環己基羧酸3,4-環氧-6-甲基環己基甲基-6-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藉由末端異氰酸

酯之預聚物進行內部交聯所得者、或藉由多價活性氫化合物(多酚、聚胺、含羰基化合物、聚磷酸酯等)進行高分子量化所得者。

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。

【0021】 相對於作為(A)成分之氰酸酯樹脂100質量份，作為(B)成分之環氧樹脂之含量較佳為20~200質量份，為了獲得物性優異之硬化物，更佳為30~150質量份。

【0022】 本發明中使用之作為(C)成分之潛在性硬化劑含有使胺化合物與環氧化合物反應而得之具有活性氫之胺系潛在性硬化劑。

【0023】 上述胺化合物係具有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多胺類；聚氧伸丙基二胺、聚氧伸丙基三胺等聚氧伸烷基多胺；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'-二胺二環己基甲烷、異佛爾酮二胺、降萜烯二胺等脂環式多胺類；間苯二甲胺、二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基砜、二乙基甲苯二胺、1-甲基-3,5-二乙基-2,4-二胺基苯、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'-二胺基二苯基甲烷、3,5,3'、5'-四甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷等芳香族多胺類；苯并胍胺、乙

醯胍胺等胍胺類；乙二醯胍、丙二醯胍、丁二醯胍、戊二醯胍、己二醯胍、辛二醯胍、壬二醯胍、癸二醯胍、鄰苯二甲酸二醯胍等二醯胍類；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-苄基甲基胺基乙基胺、N,N-二苄基胺基乙基胺、N,N-環己基甲基胺基乙基胺、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)哌啶、N-(2-胺基乙基)-N'-甲基哌啶、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)哌啶、N-(3-胺基丙基)-N'-甲基哌啶、4-(N,N-二甲基胺基)苄胺、4-(N,N-二乙基胺基)苄胺、4-(N,N-二異丙基胺基)苄胺、N,N-二甲基異佛爾酮二胺、N,N-二甲基二胺基環己烷、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。

【0024】 就硬化性與儲存穩定性之平衡性之方面而言，胺化合物之

活性氫當量較佳為10以上300以下，更佳為15以上150以下。

【0025】 上述胺化合物之中，就硬化性優異之方面而言，較佳為使用選自脂肪族胺及脂環式胺中之1種以上。具體而言，尤佳者可例舉：乙二胺、1,2-二胺基丙烷等伸烷基二胺；二伸乙基三胺、三伸乙基四胺等聚伸烷基多胺；二氧丙二胺、聚氧伸丙基多胺、聚氧伸乙基多胺等聚氧伸烷基多胺；異佛爾酮二胺、1,3-二胺基甲基環己烷、N-(2-胺基乙基)哌啶等脂環式胺等。尤佳為1,2-二胺基丙烷、二氧丙二胺、N-(2-胺基乙基)哌啶。

【0026】 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、硫代二苯酚、磺醯基二苯酚、氧基二苯酚、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之聚縮水甘油醚；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、1,3,5-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-環氧環己基羧酸
3,4-環氧環己基甲酯、環己基羧酸3,4-環氧-6-甲基環己基甲基-6-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。

【0027】 上述環氧化合物可為縮水甘油基型環氧化合物及以環狀烯烴
化合物之環氧化物為代表之氧化環烯烴型環氧化合物之任一種。又，於
縮水甘油基型之情形時，可為具有芳香族環之芳香族環氧化合物及不具有
芳香族環之脂肪族環氧化合物之任一種。就反應性之方面而言，較佳為使
用縮水甘油基型環氧化合物，就耐熱性之方面而言，更佳為使用縮水甘油
基型芳香族環氧化合物。

【0028】 上述胺系潛在性硬化劑係使胺化合物與環氧化合物反應而
得者，較佳為使胺化合物之活性氫1當量與環氧化合物之環氧基達到0.1～
0.9當量之量、尤其是達到0.2～0.8當量之量反應而得者。

藉由將環氧化合物相對於胺化合物之量設為上述下限值以上，可使
硬化性樹脂組合物之保存穩定性提昇，故較佳，藉由設為上述上限值以
下，可確實地獲得硬化性，故較佳。

【0029】 上述胺系潛在性硬化劑之製造方法並無特別限定，可例舉
視需要使用溶劑，於常溫～140℃之加熱下反應1～10小時之方法。於使用溶
劑之情形時，亦可於反應結束後，於加熱下藉由常壓或減壓來去除溶劑。

【0030】 作為用於製造上述胺系潛在性硬化劑之溶劑，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。

【0031】本發明中使用之作為(C)成分之潛在性硬化劑進而含有酚樹脂時，可提昇穩定性，故較佳。

【0032】作為上述酚樹脂，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(酚核以二亞甲基連結而得之多酚化合物)、聯苯改性萘酚樹脂(酚核以二亞甲基連結而得之多價萘酚化合物)、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)、及含烷氧基之芳香環改性酚醛清漆樹脂(酚核及含烷氧基之芳香環以甲醛連結而得之多酚化合物)等多酚化合物。

【0033】於本發明中，就獲得硬化性樹脂組合物之儲存穩定性與硬化性之平衡性優異者之觀點而言，較佳為使用軟化點為50~200℃者作為酚樹脂。

【0034】相對於上述胺系潛在性硬化劑100質量份，上述酚樹脂之使用量較佳為10~100質量份，尤佳為20~60質量份。藉由設為10質量份以上，可獲得充分之硬化性，藉由設為100質量份以下，可更確實地避免硬化物之物性降低，因此較佳。

【0035】於本發明中使用之作為(C)成分之潛在性硬化劑為固體之

情形時，可使用利用噴射磨機等粉碎機粉碎而得者。

【0036】 上述潛在性硬化劑亦可含有除上述胺系潛在性硬化劑及酚樹脂以外之其他潛在性硬化劑。作為其他潛在性硬化劑，例如可例舉：乙二醯肼、丙二醯肼、丁二醯肼、戊二醯肼、己二醯肼、辛二醯肼、壬二醯肼、癸二醯肼、鄰苯二甲酸二醯肼等二元酸二醯肼；雙氰胺、苯并胍胺、乙胍啉等胍化合物；三聚氰胺；胺與羧酸之脫水縮合物、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。但，於使用該等之情形時，有降低導電性之虞，因此期望該等於潛在性硬化劑中不超過50質量%。

【0037】 作為(C)成分之潛在性硬化劑之含量並無特別限定，就反應性、一液穩定性之原因而言，相對於作為(A)成分之氰酸酯樹脂及作為(B)成分之環氧樹脂之合計量100質量份，較佳為1~70質量份，更佳為3~60質量份。

【0038】 本發明中使用之作為(D)成分之導電性填料只要為具有導電性者即可，例如可例舉：金、銀、鎳、銅、焊料等金屬粒子；氧化錫、氧化銦、氧化鋅等金屬氧化物；碳黑、石墨、奈米碳管、碳纖維等碳系等；進而亦可例舉於非金屬之玻璃、陶瓷、塑膠等被覆上述導電性層而得者。就進入間隙之容易性或熔融性優異，且導電性賦予效果充分之觀點而言，該等之平均粒徑較佳為0.1~50 μm ，尤佳為0.5~30 μm 。此處，關於平均粒徑之測定，使用基於雷射繞射之粒徑分佈測定裝置進行測定。

又，粒子之形狀並無特別限定，可例舉：球狀、扁平狀、板狀、片狀、薄片狀、棒狀、樹枝狀、纖維狀、針狀、鱗片狀、角狀、多面體狀等。

【0039】 就導電性賦予效果充分之觀點而言，於硬化性樹脂組合物

中，作為(D)成分之導電填料之含量較佳為30~90質量%，尤佳為50~80質量%。

【0040】再者，認為於將使胺化合物與環氧化合物反應而獲得之具有活性氫之潛在性硬化劑及導電性填料調配至環氧樹脂及氰酸酯樹脂中的體系中，在硬化而得之硬化物中發生導電性填料之局域化(參照圖1~圖4之SEM圖像)，導電路徑形成及增加，從而導電性提昇。於不使用氰酸酯樹脂之情形時或使用不具有活性氫之胺系潛在性硬化劑之情形時，未觀察到局域化。

【0041】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：三苯基磷等磷類；溴化四苯基磷等磷鹽；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(二甲基胺基甲基)苯酚等胺類；氯化三甲基銨等四級銨鹽類；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，可根據用途等適當設定。

【0042】於本發明之硬化性樹脂組合物中，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；對第三丁基縮水甘油醚、正丁基縮水甘油醚、C12~13混合醇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、苄醇、煤焦油等非反應性稀釋劑(塑化劑)；熔融二氧化矽、結晶二氧化矽等二氧化矽；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、鉬酸鋅、碳酸鈣、碳酸矽、矽酸鈣、鈦酸鉀、氧化鋁、氧化鋇、鋇英石、磷鈣土、塊滑石、尖晶石、莫來石、氧化鈦等粉體、或將該等進行球形化而得之微粒、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、碳纖維等補強材料；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-乙烯基苄基胺基乙基)- 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；膠體二氧化矽、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。

【0043】 於使本發明之硬化性樹脂組合物硬化之情形時，為了發揮硬化物之物性，例如較佳為於80~200°C下進行加熱。

【0044】 本發明之硬化性樹脂組合物可作為接著劑用於廣泛之用途。尤其是由於硬化物之導電性優異，故可適宜地用於半導體密封或電子零件之接著劑等電子用途。

[實施例]

【0045】 繼而，藉由實施例及比較例來更詳細地說明本發明，但本

發明不受該等實施例任何限定。

【0046】 [製造例1](潛在性硬化劑EH-1之合成)

於燒瓶中添加1,2-二氨基丙烷201 g並加溫至60°C後，以系內溫度保持於100~110°C之方式逐次少許加入Adeka Resin EP-4100E(ADEKA(股)之商品名，雙酚A型環氧樹脂，環氧當量190)580 g[Adeka Resin EP-4100E相對於1,2-二氨基丙烷1莫耳之環氧當量：1.12]。將Adeka Resin EP-4100E全部添加後，將反應系升溫至140°C，反應1.5小時而獲得具有活性氫之胺系潛在性硬化劑。繼而，相對於所獲得之具有活性氫之胺系潛在性硬化劑100 g，添加MP-800K(旭有機材(股)製造，酚樹脂，軟化點100°C)30 g，於180~190°C、30~40托(torr)之條件下歷時1小時藉由減壓脫氣而進行未反應物、溶劑之去除，使用噴射磨機進行粉碎而獲得潛在性硬化劑(EH-1)。

【0047】 [製造例2](潛在性硬化劑EH-2之合成)

於燒瓶中添加異佛爾酮二胺352 g並加溫至60°C後，以系內溫度保持於100~110°C之方式逐次少許加入Adeka Resin EP-4100E(ADEKA(股)之商品名，雙酚A型環氧樹脂，環氧當量190)580 g[Adeka Resin EP-4100E相對於異佛爾酮二胺1莫耳之環氧當量：1.47]。將Adeka Resin EP-4100E全部添加後，將反應系升溫至140°C，反應1.5小時而獲得具有活性氫之胺系潛在性硬化劑。繼而，相對於所獲得之具有活性氫之胺系潛在性硬化劑100 g，添加MP-800K(旭有機材(股)製造，酚樹脂，軟化點100°C)30 g，於180~190°C、30~40托之條件下歷時1小時藉由減壓脫氣而進行未反應物、溶劑之去除，使用噴射磨機進行粉碎而獲得潛在性硬化劑(EH-2)。

【0048】 [製造例3](潛在性硬化劑EH-3之合成)

於燒瓶中添加2-乙基-4-甲基咪唑190 g並加溫至60℃後，以系內溫度保持於100~110℃之方式逐次少許加入Adeka Resin EP-4100E(ADEKA(股)之商品名，雙酚A型環氧樹脂，環氧當量190)409 g[2-乙基-4-甲基咪唑之活性氫當量：上述Adeka Resin EP-4100E之環氧當量為1：1.24]。將Adeka Resin EP-4100E全部添加後，將反應系升溫至140℃，反應1.5小時而獲得不具有活性氫之改性咪唑。繼而，相對於所獲得之改性咪唑100 g，添加MP-800K(旭有機材(股)製造，酚樹脂，軟化點100℃)30 g，於180~190℃、30~40托之條件下歷時1小時藉由減壓脫氣而進行未反應物、溶劑之去除，使用噴射磨機進行粉碎而獲得潛在性硬化劑(EH-3)。

【0049】 [實施例1~4、及比較例1~3]

按照下述表1所記載之組成將各成分進行混合而製造樹脂組合物，進行下述試驗。將評估結果示於下述表1中。再者，表1所記載之組成之數值表示質量份。

【0050】 [表1]

			實施例				比較例		
			1	2	3	4	1	2	3
硬化性樹脂組合物	環氧樹脂	EP-1	70	70	70	70	160	70	70
		EP-2	30	30	30	30	40	30	30
	氰酸酯樹脂	Cy-1	100	100	100	100	-	100	100
	硬化劑	EH-1	30	-	-	30	25	-	-
		EH-2	-	27	27	-	-	-	-
		EH-3	-	-	-	-	-	20	-
		EH-4	10	10	10	10	10	-	10
	矽烷偶合劑	KBM-403	5	5	5	5	5	5	5
	導電性填料	Ag-1	490	150	-	-	490	150	490
		Ag-2	-	450	-	-	-	450	-
Ag-3		-	-	145	-	-	-	-	
Ag/Cu-1		-	-	-	490	-	-	-	
評估	導電性		A	A	A	A	B	B	B
	凝膠時間		A	A	A	A	B	B	B

【0051】 EP-1：ADEKA(股)製造之EP-4901E(雙酚F型環氧樹脂)

EP-2：ADEKA(股)製造之ED-509S(4-第三丁基苯基縮水甘油醚)

CY-1：Lonza公司製造之LECy(雙酚型氰酸酯樹脂)

EH-1：製造例1中製造之潛在性硬化劑(EH-1)

EH-2：製造例2中製造之潛在性硬化劑(EH-2)

EH-3：製造例3中製造之潛在性硬化劑(EH-3)

EH-4：雙氰胺

KBM-403：信越化學工業(股)製造之KBM-403(3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷)

Ag-1：平均粒徑4.8 μm 之扁平狀銀粒子

Ag-2：平均粒徑0.9 μm 之球狀銀粒子

Ag-3：平均粒徑1.0 μm 之樹枝狀電解銀粉

Ag/Cu-1：平均粒徑6.0 μm 之扁平狀鍍銀銅粉

【0052】 <導電性>

藉由棒式塗佈以厚度達到100~300 μm 之方式將實施例及比較例之硬化性樹脂組合物塗佈於玻璃板上。於保持在150 $^{\circ}\text{C}$ 之循環式恆溫槽中加熱30分鐘而進行硬化。測定所獲得之硬化膜之膜厚，並且測定體積電阻率作為導電性之評估。關於體積電阻率($\Omega \cdot \text{cm}$)，藉由4端子4探針法電阻率計(Loresta GPMPC-T610，三菱化學ANALYTECH公司製造)算出。

將電阻值為 $1.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下者設為A，將電阻值超過 $1.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 者設為B。

【0053】 <凝膠時間>

將加熱板之溫度設定為 $150 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，於該加熱板上放置實施例及比較例

之硬化性組合物約1 g，一面對其進行攪拌一面測定直至無法攪拌為止之時間(凝膠時間)。

將凝膠時間未達10秒者設為A，將10秒以上者設為B。

【0054】 <SEM圖像>

對於由上述實施例及比較例之硬化性樹脂組合物獲得之硬化物，使用SEM來觀察玻璃板上之硬化塗膜。

圖1係將實施例1之硬化物放大4000倍而得之圖像，圖2係將比較例3之硬化物放大4000倍而得之圖像，圖3係將實施例2之硬化物放大2000倍而得之圖像，圖4係將比較例1之硬化物放大2000倍而得之圖像。藉由分別比較圖1與圖2、圖3與圖4，認為於實施例1及2中觀察到銀之局域化，形成導電路徑，導電性提昇。圖5係將實施例3之硬化物放大2000倍而得之圖像，與實施例1及2同樣地觀察到銀之局域化。

【0055】 如上述實施例所示，本發明之硬化性樹脂組合物係可獲得導電性、硬化性優異之硬化物之硬化性樹脂組合物。

[產業上之可利用性]

【0056】 根據本發明，尤其可提供一種能夠獲得導電性優異之硬化物之硬化性樹脂組合物，因此例如可適宜地用於焊料代替材料等導電性材料。

量於硬化性樹脂組合物中為30～90質量%。

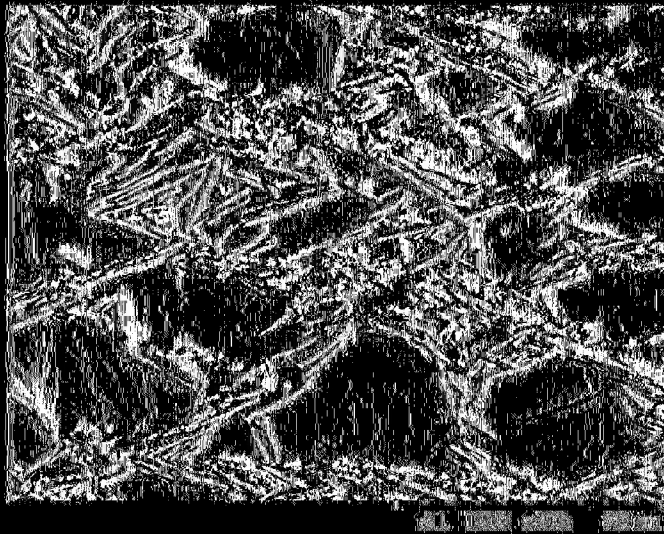
【請求項9】

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得者。

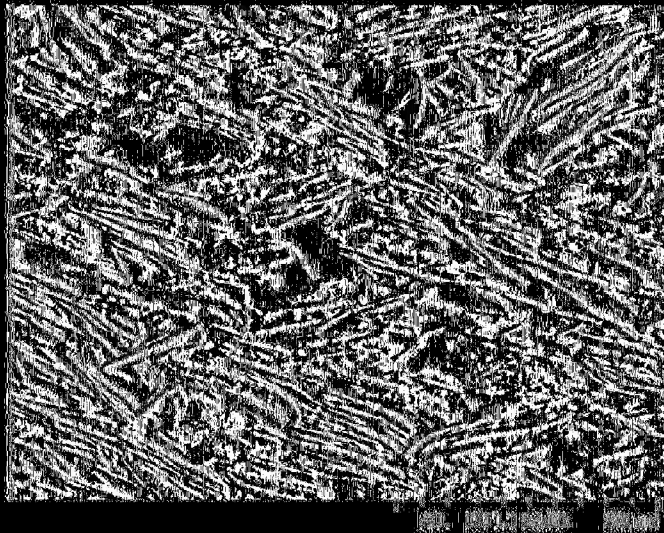
【請求項10】

一種接著劑，其包含如請求項1至8中任一項之硬化性樹脂組合物。

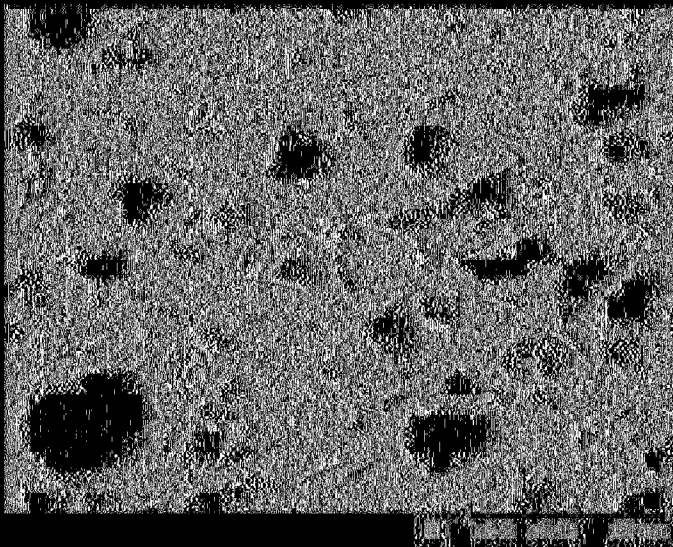
(發明圖式)



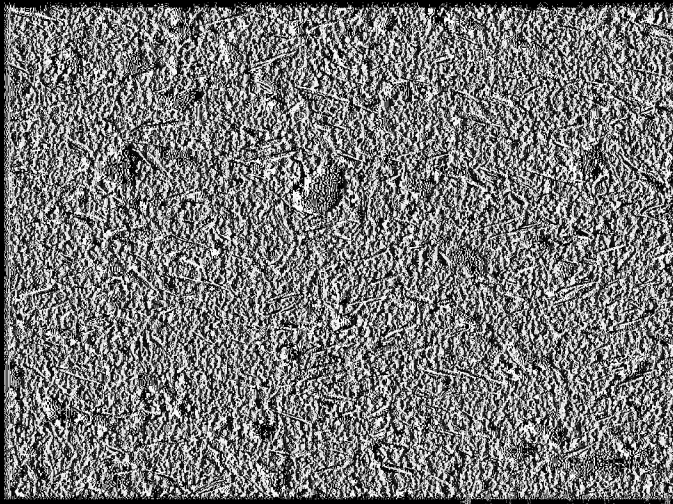
(圖1)



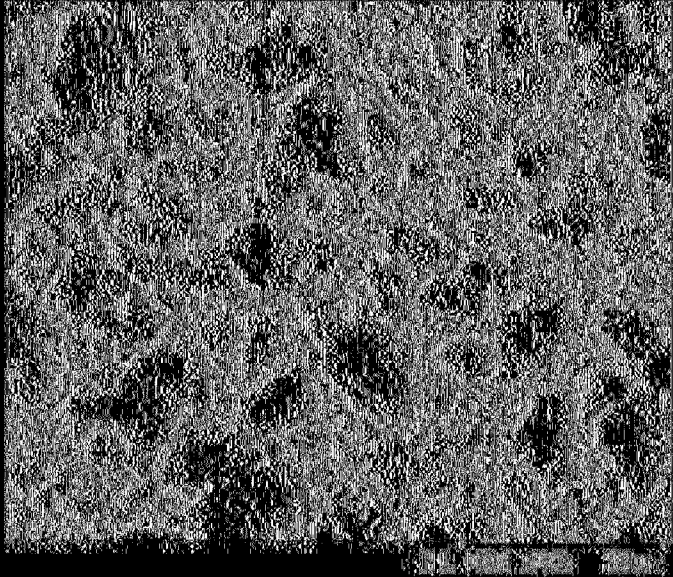
(圖2)



(圖3)



(14)



(15)