



(21)申請案號：104142547

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 17 日

(51)Int. Cl.：

C08L63/00 (2006.01)

C08G59/20 (2006.01)

C08G59/50 (2006.01)

C08G59/62 (2006.01)

C07C317/32 (2006.01)

C07C39/15 (2006.01)

(30)優先權：2014/12/22 日本

2014-259256

(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：小野和男 ONO, KAZUO (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：4 共 19 頁

(54)名稱

環氧樹脂組合物

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種環氧樹脂，其含有即便於使用反應性較低之硬化劑之情形時仍具有硬化促進效果、且可減少硬化劑之使用量的酚化合物。

本發明使用含有縮水甘油胺型環氧樹脂、芳香族聚胺、及 1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷之環氧樹脂組合物。又，芳香族聚胺及 1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷亦可形成包藏化合物。

指定代表圖：

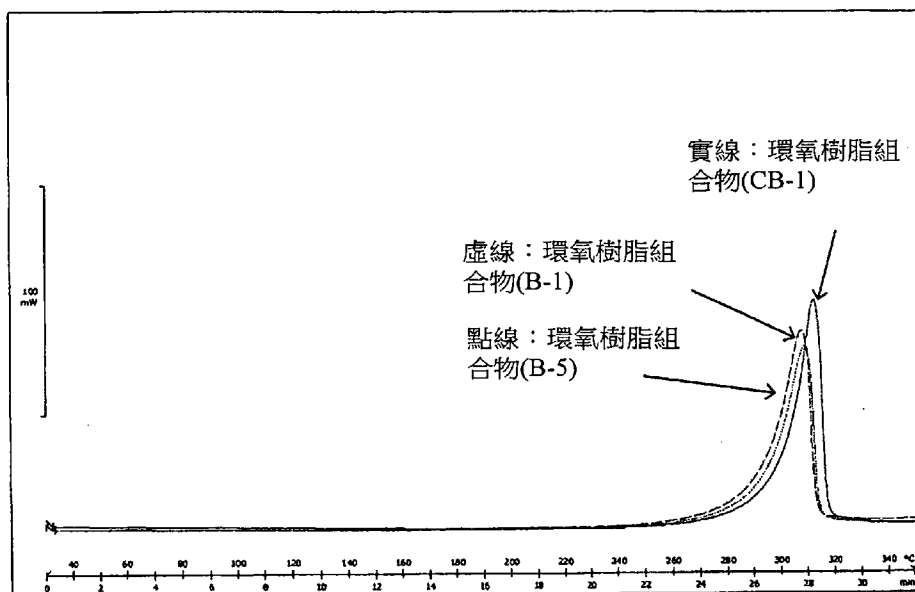


圖3

發明摘要

※ 申請案號：104142547

※ 申請日：104.12.17.

※IPC 分類：

C08L63/00(2006.01)
C08G59/20(2006.01)
C08G59/50(2006.01)
C08G59/62(2006.01)
C07C317/32(2006.01)
C07C39/15(2006.01)

【發明名稱】

環氧樹脂組合物

【中文】

本發明之課題在於提供一種環氧樹脂，其含有即便於使用反應性較低之硬化劑之情形時仍具有硬化促進效果、且可減少硬化劑之使用量的酚化合物。

本發明使用含有縮水甘油胺型環氧樹脂、芳香族聚胺、及1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷之環氧樹脂組合物。又，芳香族聚胺及1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷亦可形成包藏化合物。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（3）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

環氧樹脂組合物

【技術領域】

本發明係關於一種硬化時之熱特性優異之環氧樹脂組合物及新穎之包藏化合物。本案對在2014年12月22日提出申請之日本專利申請案第2014-259256號主張優先權，並將其內容援用至此。

【先前技術】

包含縮水甘油胺型環氧樹脂與芳香族聚胺之樹脂組合物由於硬化物之耐熱性或彈性模數優異，因此經常被作為纖維強化複合材料之基質樹脂使用。一般而言，已知芳香族聚胺之交聯反應之進展較慢，故而多調配三級胺、路易斯酸錯合物、鎘鹽、咪唑、酚化合物等硬化促進劑而使用。

作為使用酚化合物作為硬化促進劑之例，已知有包含四縮水甘油基二胺基二苯甲烷(以下亦稱為TGDDM)100質量份、包含二乙基甲苯二胺、4,4'-二胺基二苯基砒(以下亦稱為4,4'-DDS)、及3,3'-二胺基二苯基砒(以下亦稱為3,3'-DDS)之芳香族聚胺硬化劑43.4質量份(質量份比：70：15：15)、及作為硬化促進劑之4-第三丁基兒茶酚(TBC)1.0質量份的纖維強化複合材料用環氧樹脂組合物。(參照專利文獻1)

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]WO2003/040206說明書

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

作為使用4,4'-DDS等反應性較低之硬化劑之情形時作為硬化促進劑而實際使用之酚化合物，僅知道TBC，即便於使用TBC之情形時，亦存在必須使用化學計量學上之量之硬化劑、且操作困難之問題。

本發明之課題在於提供一種環氧樹脂組合物，其包含即便於使用反應性較低之硬化劑之情形時亦具有硬化促進效果、且亦可減少硬化劑之使用量的酚化合物。

[解決問題之技術手段]

本發明者等人為了達成上述課題而進行了努力研究，結果發現，藉由向包含縮水甘油胺型環氧樹脂與芳香族聚胺之組合物中添加1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷(以下有時簡稱為TEP)，可解決上述問題，從而完成了本發明。

即，本發明係關於

(1)一種環氧樹脂組合物，其含有縮水甘油胺型環氧樹脂、芳香族聚胺、及1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷，

(2)如(1)之環氧樹脂組合物，其中芳香族聚胺與1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷形成包藏化合物，

(3)如(1)或(2)之環氧樹脂組合物，其中芳香族聚胺為4,4'-二胺基二苯基砒及/或3,3'-二胺基二苯基砒，

(4)如(1)或(2)之環氧樹脂組合物，其中縮水甘油胺型環氧樹脂為3官能以上之縮水甘油胺型環氧樹脂，

(5)如(4)之環氧樹脂組合物，其中上述3官能以上之縮水甘油胺型環氧樹脂為N,N,N',N'-四縮水甘油基4,4'-二胺基二苯甲烷，及

(6)一種硬化物，其係使如(1)至(5)中任一項之環氧樹脂組合物硬化而得。

進而，本發明係關於

(7)一種包藏化合物，其包含(A)4,4'-二胺基二苯基砒及/或3,3'-二

胺基二苯基砜、及(B)1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷。

[發明之效果]

若使用本發明之環氧樹脂組合物，則可減少硬化時之熱量或降低硬化溫度，故而與未添加TEP之環氧樹脂組合物相比，能以更少之能量使其硬化，進而能以化學計量學上之量以下之量的硬化劑高效率地獲得具有與先前同等之物性之硬化物。又，包含利用TEP進行包藏化之芳香族聚胺之本發明之環氧樹脂組合物與包含未利用TEP進行包藏化之芳香族聚胺之環氧樹脂組合物相比，於單液穩定性方面優異。

【圖式簡單說明】

圖1係表示進行包藏化合物(A-1)之熱重量測定·示差掃描熱量測定(有時稱為TG-DSC)之結果之圖。

圖2係表示對包藏化合物(A-2)之TG-DSC進行測定之結果之圖。

圖3係表示進行環氧樹脂組合物(B-1)、(B-5)、及(CB-1)之示差掃描熱量測定(有時稱為DSC)之結果之圖。

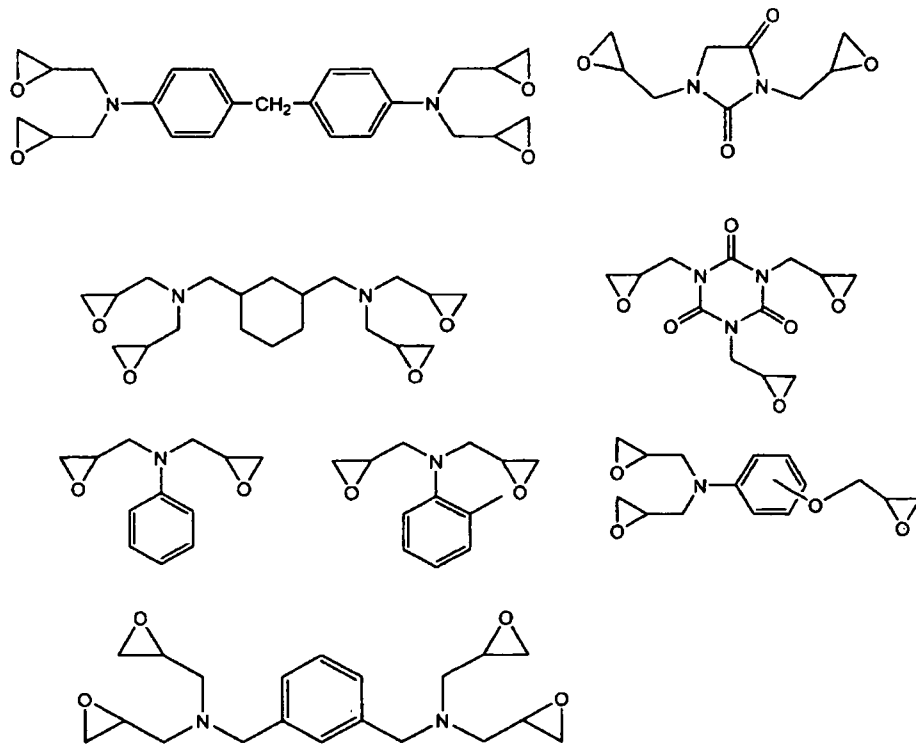
圖4係表示對環氧樹脂組合物(B-4)、(B-10)、及(CB-4)之DSC進行測定之結果之圖。

【實施方式】

(縮水甘油胺型環氧樹脂)

作為縮水甘油胺型環氧樹脂，只要為於分子內具有縮水甘油基胺基或縮水甘油基亞胺基之化合物，則並無特別限定，具體而言，可例示以下所示之化合物等。就所獲得之硬化物之機械特性、耐熱性及耐環境性等優異方面而言，較佳為3官能以上之縮水甘油胺型環氧樹脂，進而較佳為四縮水甘油基二胺基二苯甲烷。

[化1]



作為四縮水甘油基二胺基二苯甲烷之市售品，可列舉：
Sumiepoxy(註冊商標)ELM434(住友化學(股)製造)、“Araldite(註冊商標)” MY720、“Araldite(註冊商標)” MY721、“Araldite(註冊商標)” MY9512、“Araldite(註冊商標)” MY9663(以上為Huntsman·Advanced·Materials公司製造)、jER(註冊商標)604(三菱化學公司製造)、及“Epotohto(註冊商標)” YH-434(新日鐵化學(股)製造)等。

(其他環氧樹脂)

本發明之環氧樹脂組合物中，除上述縮水甘油胺型環氧樹脂以外，亦可調配於1分子中具有2個以上之環氧基之環氧樹脂(以下亦稱為「多官能環氧樹脂」)。此處所謂環氧樹脂，意指硬化前之預聚物，包括單體及寡聚物。具體而言，可列舉：

使選自由苯酚、甲酚、二甲苯酚、間苯二酚、兒茶酚、雙酚A、雙酚F等苯酚化合物及 α -萘酚、 β -萘酚、二羥基萘等萘酚化合物所組成之群中之至少1種酚性化合物與甲醛、乙醛、丙醛等脂肪族醛化合

物於酸性觸媒下縮合或共縮合而獲得酚醛清漆樹脂，並將該酚醛清漆樹脂環氧化而得之苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂等酚醛清漆型環氧樹脂；

將使上述酚性化合物與苯甲醛、柳醛等芳香族醛化合物於酸性觸媒下縮合或共縮合而得之三苯甲烷型酚樹脂環氧化而得之三苯甲烷型環氧樹脂；

將使上述苯酚化合物及萘酚化合物與醛化合物於酸性觸媒下共縮合而得之酚醛清漆樹脂環氧化而得之共聚合型環氧樹脂；

作為雙酚A、雙酚F等之二縮水甘油醚之二苯甲烷型環氧樹脂；

作為烷基取代或非取代之聯苯二酚之二縮水甘油醚之聯苯型環氧樹脂；

作為芪系酚化合物之二縮水甘油醚之芪型環氧樹脂；

作為雙酚S等之二縮水甘油醚之含硫原子之環氧樹脂；

作為丁二醇、聚乙二醇、聚丙二醇等醇類之縮水甘油醚之環氧樹脂；

鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸等多元羧酸化合物之縮水甘油酯型環氧樹脂；

將苯胺、二胺基二苯甲烷、異三聚氰酸等之氮原子上所鍵結之活性氫取代為縮水甘油基而得之縮水甘油胺型環氧樹脂；

將二環戊二烯與酚化合物之共縮合樹脂環氧化而得之二環戊二烯型環氧樹脂；

將分子內之烯烴鍵環氧化而得之二環氧化乙烷基環己烯、3,4-環氧環己基甲基-3,4-環氧環己烷羧酸酯、2-(3,4-環氧基)環己基-5,5-螺環(3,4-環氧基)環己烷-間二噁烷等脂環型環氧樹脂；

對苯二甲基改性酚樹脂之縮水甘油醚；

間苯二甲基改性酚樹脂之縮水甘油醚；

萸烯改性酚樹脂之縮水甘油醚；

二環戊二烯改性酚樹脂之縮水甘油醚；

環戊二烯改性酚樹脂之縮水甘油醚；

多環芳香環改性酚樹脂之縮水甘油醚；

作為含萘環之酚樹脂之縮水甘油醚之萘型環氧樹脂；

鹵化酚系酚醛清漆型環氧樹脂；

對苯二酚型環氧樹脂；

三羥甲基丙烷型環氧樹脂；

利用過乙酸等過酸將烯烴鍵氧化而得之線狀脂肪族環氧樹脂；

二苯甲烷型環氧樹脂；

作為苯酚芳烷基樹脂、萘酚芳烷基樹脂等芳烷基型酚樹脂之環氧化物之芳烷基型環氧樹脂等。

該等可單獨使用，亦可將2種以上組合使用。

(芳香族聚胺)

本發明之環氧樹脂組合物所使用之芳香族聚胺係擁有具有活性氫之胺基直接鍵結於芳香環之結構、且該等胺基之活性氫於1分子內存在2個以上之化合物。

具體而言，可列舉：4,4'-亞甲基二苯胺、4,4'-亞甲基雙(2-甲基苯胺)、4,4'-亞甲基雙(2-乙基苯胺)、4,4'-亞甲基雙(2-異丙基苯胺)、4,4'-亞甲基雙(2-氯苯胺)、4,4'-亞甲基雙(2,6-二甲基苯胺)、4,4'-亞甲基雙(2,6-二乙基苯胺)、4,4'-亞甲基雙(2-異丙基-6-甲基苯胺)、4,4'-亞甲基雙(2-乙基-6-甲基苯胺)、4,4'-亞甲基雙(2-溴-6-乙基苯胺)、4,4'-亞甲基雙(N-甲基苯胺)、4,4'-亞甲基雙(N-乙基苯胺)、4,4'-亞甲基雙(N-第二丁基苯胺)、4,4'-二胺基二苯基砒、3,3'-二胺基二苯基砒、4,4'-亞環己基二苯胺、4,4'-(9-亞苈基)二苯胺、4,4'-(9-亞苈基)雙(N-甲基苯胺)、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、4,4'-氧基二苯胺、2,4-雙(4-胺基苯基甲

基)苯胺、4-甲基間苯二胺、2-甲基間苯二胺、N,N'-二-第二丁基對苯二胺、2-氯對苯二胺、2,4,6-三甲基間苯二胺、二乙基甲苯二胺(主要為包含2,4-二乙基-6-甲基間苯二胺與4,6-二乙基-2-甲基間苯二胺之混合物)、雙(甲硫基)甲苯二胺(主要為包含6-甲基-2,4-雙(甲硫基)間苯二胺與2-甲基-4,6-雙(甲硫基)間苯二胺之混合物)、4,6-二甲基間苯二胺、三亞甲基雙(4-胺基苯甲酸酯)等。其中，就耐熱性較高且熔點較低方面而言，較佳為使用4,4'-二胺基二苯甲烷及/或3,3'-二胺基二苯甲烷。又，該等可單獨使用1種或將2種以上混合使用。

(包藏化合物)

本發明之環氧樹脂組合物中含有TEP與芳香族聚胺，可將其等分別用作一成分，此外，亦可使用利用TEP進行包藏化之芳香族聚胺。TEP與芳香族聚胺只要利用氫鍵等弱鍵進行相互作用而形成晶格，則並無特別限制，亦可包含鹽。作為所使用之芳香族聚胺，可較佳地例示4,4'-二胺基二苯甲烷或3,3'-二胺基二苯甲烷等。

關於形成包藏化合物之TEP與芳香族聚胺之比率，只要可形成包藏化合物，則並無特別限制，相對於TEP 1莫耳，芳香族聚胺較佳為0.1~5.0莫耳，更佳為0.5~3.0莫耳。可進而含有第3成分作為包藏化合物，於此情形時，第3成分較佳為相對於包藏化合物總量而為40莫耳%以下，進而較佳為10莫耳%以下，尤其是最佳為不包含第3成分。

本發明所使用之包藏化合物可藉由將TEP與芳香族聚胺直接混合或混練或者於溶劑中混合而以高產率獲得。於使用溶劑之情形時，可藉由於將TEP及芳香族聚胺添加至溶劑中後視需要一面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。作為溶劑並無特別限定，可較佳地使用甲醇、乙酸乙酯。

包藏化合物之形成可藉由TG-DSC、紅外吸收光譜(IR)、XRD(X-ray diffraction, X射線繞射測定)、固體NMR(nuclear magnetic

resonance，核磁共振)譜、X射線結構解析等進行確認。又，包藏化合物之組成及其比率可藉由熱分析、 ^1H -NMR光譜、高效液相層析法(HPLC)、元素分析等進行確認。

(其他成分)

進而，視需要可進而調配公知之硬化劑、硬化促進劑、塑化劑、增量劑、填充劑、補強劑、顏料、阻燃劑、增黏劑、改質劑、脫模劑等各種添加劑。

(調配比率)

於本發明之環氧樹脂組合物中，縮水甘油胺型環氧樹脂於所使用之全部環氧樹脂中較佳為10~100重量%之範圍，進而較佳為10~60重量%之範圍，進而較佳為20~50重量%之範圍。於未達到10重量%之情形時，存在自我接著性不充分之情形或耐熱性較差之情形。

本發明所使用之芳香族聚胺之量相對於環氧樹脂100重量份，較佳為1.0~40.0重量份之範圍，進而較佳為4.0~28.0重量份之範圍。一般而言，胺系硬化劑使用成為與環氧樹脂之環氧當量同量之活性氫當量(化學計量學上之量)之量，但於本發明之環氧樹脂組合物中為化學計量學上之量以下即可。

本發明所使用之TEP之量相對於環氧樹脂組合物所含之芳香族聚胺1莫耳，較佳為0.1~10莫耳之範圍，進而較佳為0.3~2.0之範圍。於芳香族聚胺與TEP形成包藏化合物之情形時，其調配比率成為與包藏比對應之比率。

(本發明之組合物及其硬化物之製造)

本發明之環氧樹脂組合物係將縮水甘油胺型環氧樹脂、芳香族聚胺、TEP及視需要之其他成分、或者縮水甘油胺型環氧樹脂、芳香族聚胺與TEP之包藏化合物及視需要之其他成分混合，並以各成分充分地分散之方式於室溫下混合或混練而獲得。混合或混練可使用捏合

機等攪拌機，亦可使用刮刀等，亦能以形成充分之混合狀態之方式於不產生增黏、凝膠化之溫度下進行加熱使之熔融。

本發明之硬化物係對上述環氧樹脂組合物進行加熱處理使之硬化而成者。硬化溫度亦取決於混合之成分或目標，但較佳為120～320℃之範圍。若反應溫度超過320℃，則存在因環氧樹脂自身之自我開環反應而導致成為與目標不同之構造，從而玻璃轉移溫度或彈性模數等機械物性降低之情況。另一方面，若反應溫度未達120℃，則存在加成反應不會充分進行之情況。反應時間通常為2～12小時之範圍。可將多種環氧樹脂或硬化劑併用而獲得與目標對應之硬化溫度及物性。

(使用之態樣)

本發明之環氧樹脂組合物可與強化纖維組合而較佳地用於預浸體或纖維強化複合材料之製造。例如，預浸體可利用將用作基質樹脂之上述環氧樹脂組合物溶解於甲基乙基酮或甲醇等溶劑中以其低黏度化並使其含浸於強化纖維之方法(濕式法)、或藉由加熱使基質樹脂低黏度化並使其含浸於強化纖維之熱熔法(乾式法)等公知之方法製作。

本發明之環氧樹脂組合物除預浸體或纖維強化複合材料以外，亦可較佳地使用於接著劑、半導體密封材料、印刷配線板用積層板、清漆、粉體塗料、澆鑄材料、墨水等用途。

以下，藉由實施例對本發明進行說明，但本發明之技術範圍並不限定於該等。

[實施例]

[分析方法]

<熱重量測定・示差掃描熱量測定(TG-DSC)>

使用熱重量測定裝置(製品名：TGA-DSC1，Mettler-Toledo公司

製造)將約3 mg之結晶設置於鋁容器內，並於氮氣沖洗下(氮氣之流速50 mL/min)以升溫速度20°C/分鐘於室溫～500°C之測定溫度範圍內進行測定。

<示差掃描熱量測定(DSC)>

使用示差掃描熱量測定裝置(製品名：DSC1，Mettler-Toledo公司製造)將約8 mg之結晶設置於鋁容器內，並於氮氣沖洗下(氮氣之流速50 mL/min)以升溫速度10°C/分鐘於30°C～350°C之測定溫度範圍內進行測定。

[實施例1]

向TEP(製品名：TEP-DF，旭有機材工業(股)製造)40.0 g中添加乙酸乙酯200 ml進行攪拌，於室溫下向其中滴加4,4'-DDS 49.9 g與乙酸乙酯100 ml之溶液，並於添加後於回流下攪拌3小時。冷卻後進行過濾、真空乾燥，而以產率91.4%獲得TEP與4,4'-DDS(莫耳比1：2)之包藏化合物(A-1)。對所獲得之(A-1)測定TG-DSC，並將其結果示於圖1。根據圖1可知4,4'-DDS之釋放溫度為241.2°C。

[實施例2]

向TEP 4.00 g中添加乙酸乙酯20 ml進行攪拌，於室溫下向其中滴加3,3'-DDS 4.99 g與乙酸乙酯20 ml之溶液，並於添加後於回流下進行3小時攪拌。冷卻後進行過濾、真空乾燥，而以產率90.4%獲得TEP與3,3'-DDS(莫耳比1：2)之包藏化合物(A-2)。對所獲得之(A-2)測定TG-DSC，並將其結果示於圖2。根據圖2可知4,4'-DDS之釋放溫度為245.7°C。

[實施例3]～[實施例6]

將TGDDM 2.5 g與包藏化合物(A-1)或(A-2)以表1所示之調配比率於室溫下混練10分鐘，而製備環氧樹脂組合物(B-1)～(B-4)。

[表1]

	環氧樹脂組合物	包藏化合物(A-1) ^{*1}	包藏化合物(A-2) ^{*1}
實施例3	(B-1)	0.180 g(4)	-
實施例4	(B-2)	0.540 g(12)	-
實施例5	(B-3)	1.26 g(28)	-
實施例6	(B-4)	-	0.180 g(4)

*1 括弧內之數字表示將樹脂組合物中之全部環氧樹脂之重量設為100時之包藏化合物中所含之4,4'-DDS或3,3'-DDS重量份(單位：phr)

[實施例7]～[實施例12]

將TGDDM 2.5 g與4,4'-DDS或3,3'-DDS、及TEP以表2所示之調配比率於室溫下混練10分鐘，而製備環氧樹脂組合物(B-5)～(B-10)。

[表2]

	環氧樹脂組合物	4,4'-DDS ^{*1}	3,3'-DDS ^{*1}	TEP ^{*2}
實施例7	(B-5)	0.10 g(4)	-	0.08 g(0.5)
實施例8	(B-6)	0.10 g(4)	-	0.16 g(1)
實施例9	(B-7)	0.10 g(4)	-	0.24 g(1.5)
實施例10	(B-8)	0.30 g(12)	-	0.24 g(0.5)
實施例11	(B-9)	0.70 g(28)	-	0.56 g(0.5)
實施例12	(B-10)	-	0.10 g(4)	0.08 g(0.5)

*1 括弧內之數字表示將樹脂組合物中之全部環氧樹脂之重量設為100時之4,4'-DDS或3,3'-DDS重量份(單位：phr)

*2 括弧內之數字表示相對於所使用之DDS 1莫耳所使用之TEP之莫耳數

[比較例1]～[比較例4]

除未使用TEP以外，以與實施例7、實施例10、實施例11、實施例12相同之方法製備環氧樹脂(CB-1)～(CB-4)。

分別採集所獲得之環氧樹脂組合物(B-1)～(B-10)及(CB-1)～(CB-4)之一部分，並利用示差掃描熱量計測定基於環氧樹脂組合物之硬化反應之發熱。作為其結果，將各個硬化起始溫度(onset)、反應熱量之峰值溫度、及100℃以上且350℃以下之溫度下之熱量(除以所添加之TEP之重量而換算出之每一重量份之熱量積分值)示於表3。

將環氧樹脂組合物(B-1)、(B-5)、及(CB-1)之DSC圖示於圖3，將

(B-4)、(B-10)、及(CB-4)之DSC圖示於圖4。圖中，橫軸表示測定溫度(°C)，縱軸表示發熱量(Heat Flow/mW)。

[表3]

環氧樹脂組合物	硬化起始溫度(°C)	反應熱量之峰值溫度(°C)	熱量(J/g)	與未添加TEP時之反應熱量之峰值溫度差(°C)	與未添加TEP時之熱量差(J/g)
(B-1)	294.0	313.2	957.3	-5.4	-
(B-2)	-	291.1	-	-8.1	-
(B-3)	-	255.8	-	-15.6	-
(B-4)	292.5	312.2	888.9	-	-
(B-5)	294.7	313.8	979.0	-4.8	-26.2
(B-6)	286.7	308.5	951.8	-	-53.4
(B-7)	281.3	305.1	876.8	-	-128.4
(B-8)	-	290.8	-	-8.4	-
(B-9)	-	255.2	-	-16.2	-
(B-10)	293.6	313.4	889.0	-	-
(CB-1)	302.0	318.6	1005.2	-	-
(CB-2)	-	299.2	-	-	-
(CB-3)	-	271.4	-	-	-
(CB-4)	298.7	316.6	1001.1	-	-

根據表3之結果可知，添加有TEP之環氧樹脂組合物與未添加任何物質之環氧樹脂組合物相比，硬化起始溫度、反應熱量之峰值溫度及熱量降低，且隨著TEP之添加量增加，熱量之減少幅度尤其增大。即，本發明之環氧樹脂組合物能以更低之溫度且更少之能量進行硬化。進而亦明確，即便添加化學計量學上之量以下(4~28 phr)之硬化劑，亦會進行硬化反應。

將所獲得之環氧樹脂組合物(B-3)、(B-9)、及(CB-3)於40°C下保存，並測定截止到目視確認到固化為止之天數，藉此進行保存穩定性之評價。將其結果示於表4。

[表4]

環氧樹脂組合物	截止到固化為止之天數
(B-3)	94天內未固化
(B-9)	6-13天內固化
(CB-3)	48天內固化

根據表4之結果可知，添加有TEP與4,4'-DDS之包藏化合物之環氧樹脂組合物(B-3)截止到固化為止之天數長於未使用TEP之環氧樹脂組合物(CB-3)，而單液穩定性提高。另一方面，可知，未使TEP與4,4'-DDS包藏化而添加之環氧樹脂組合物(B-9)較未使用TEP之環氧樹脂組合物(CB-3)更早地固化，因此TEP具有硬化促進效果。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種環氧樹脂組合物，其含有縮水甘油胺型環氧樹脂、芳香族聚胺、及1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷。
2. 如請求項1之環氧樹脂組合物，其中芳香族聚胺與1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷形成包藏化合物。
3. 如請求項1或2之環氧樹脂組合物，其中芳香族聚胺為4,4'-二胺基二苯基砜及/或3,3'-二胺基二苯基砜。
4. 如請求項1或2之環氧樹脂組合物，其中縮水甘油胺型環氧樹脂為3官能以上之縮水甘油胺型環氧樹脂。
5. 如請求項4之環氧樹脂組合物，其中上述3官能以上之縮水甘油胺型環氧樹脂為N,N,N',N'-四縮水甘油基4,4'-二胺基二苯甲烷。
6. 一種硬化物，其係使如請求項1至5中任一項之環氧樹脂組合物硬化而得。
7. 一種包藏化合物，其包含(A)4,4'-二胺基二苯基砜及/或3,3'-二胺基二苯基砜、及(B)1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷。

圖式

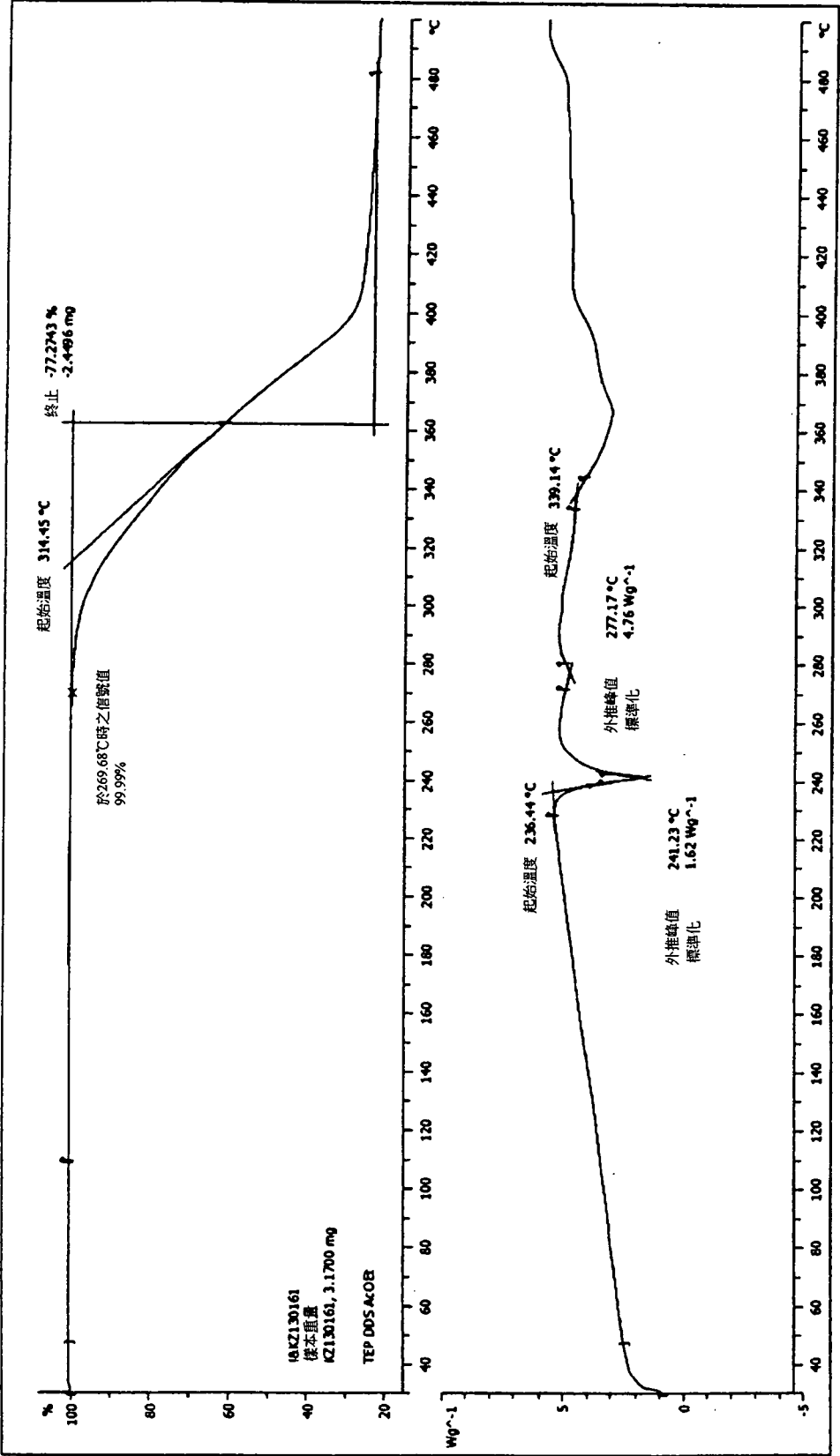


圖 1

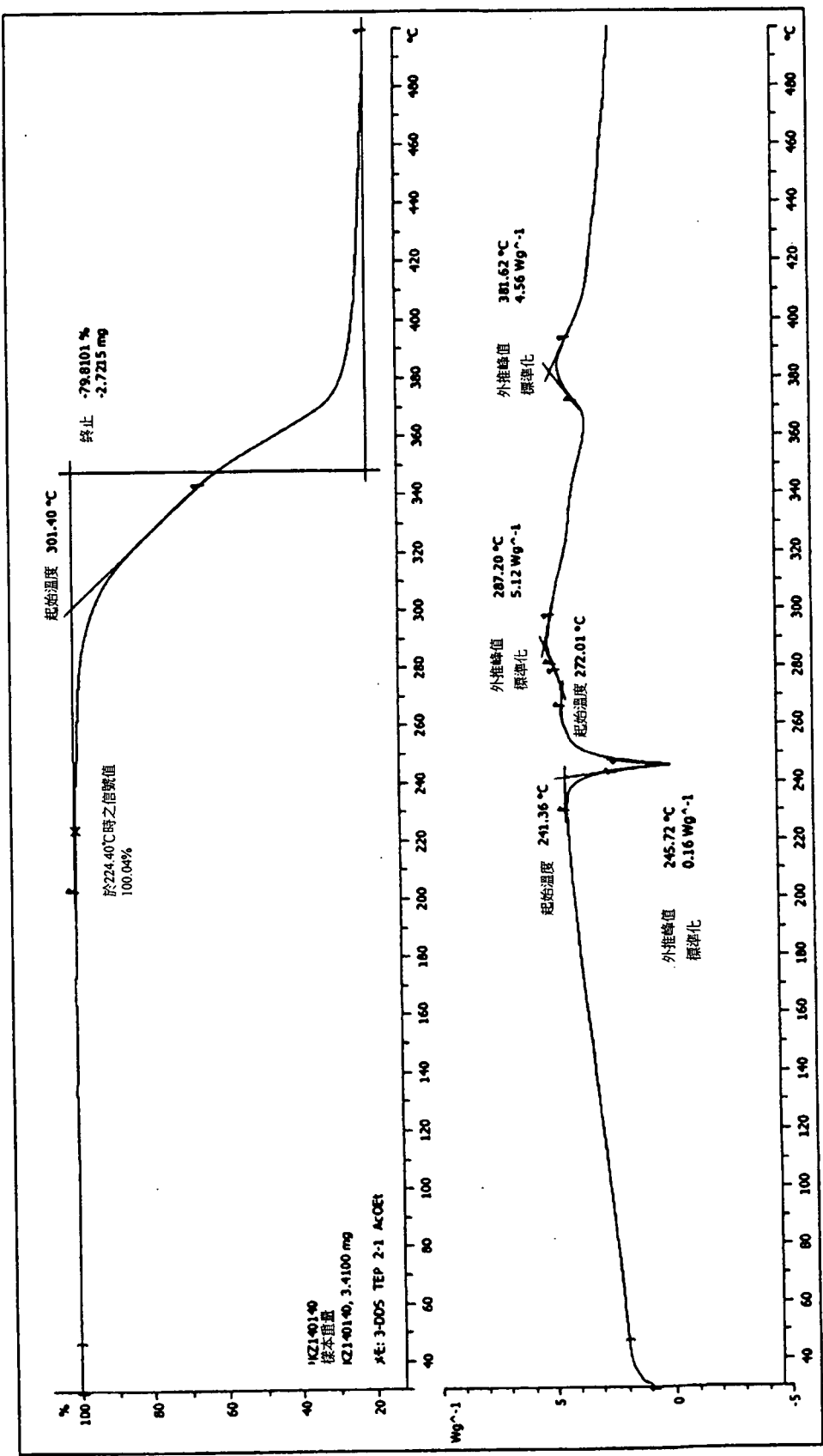


圖2

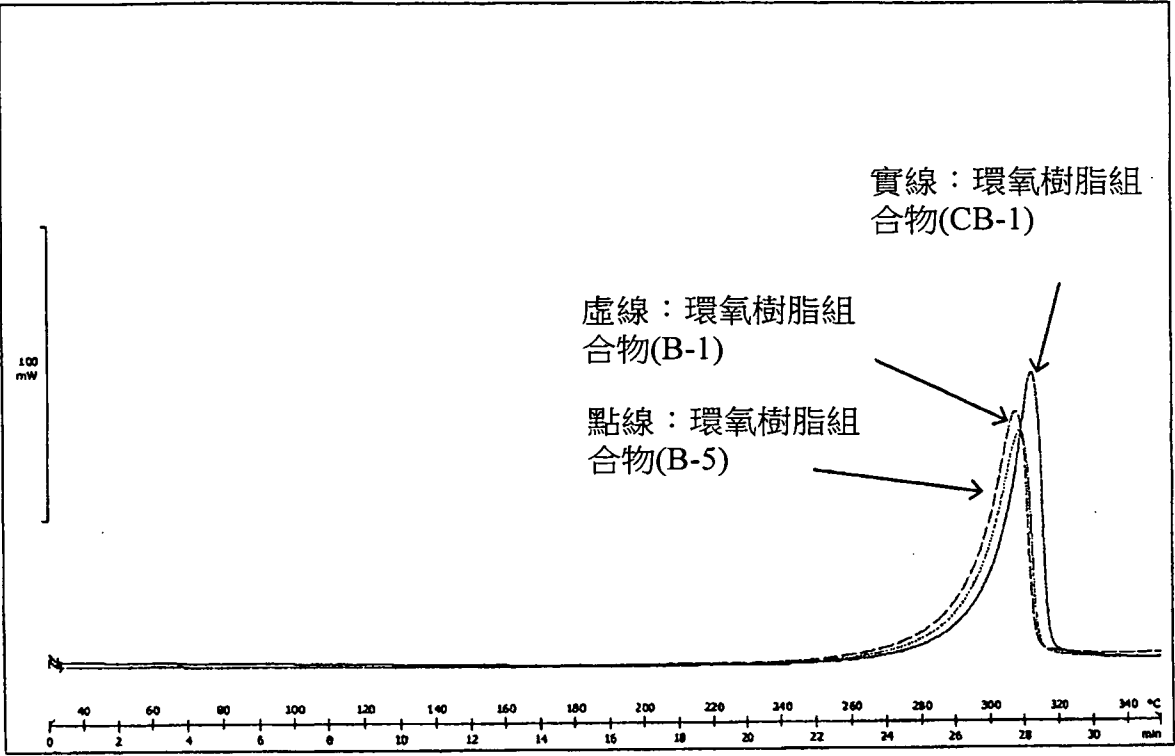


圖3

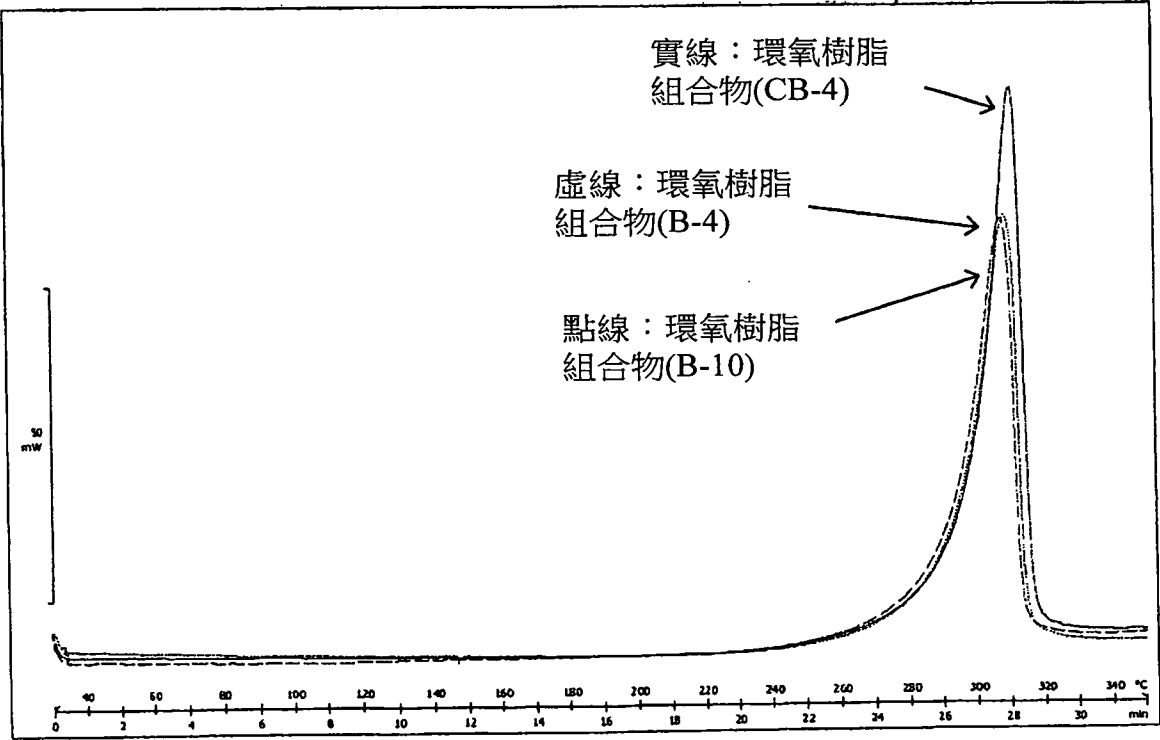


圖4