



(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 202509139 A

(43)公開日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：113120917 (22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 05 日

(51)Int. Cl. : C08L63/02 (2006.01) C08L63/00 (2006.01)  
C08L19/00 (2006.01) C08K3/013 (2018.01)  
C08J3/24 (2006.01)

(30)優先權：2023/06/22 日本 2023-102199

(71)申請人：日商三鍵有限公司 (日本) THREEBOND CO., LTD. (JP)  
日本

(72)發明人：今井雄介 IMAI, YUSUKE (JP) ； 三橋向輝 MIHASHI, KOKI (JP)

(74)代理人：李文賢；盧建川

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 34 頁

(54)名稱  
環氧樹脂組成物及其硬化物

(57)摘要  
本發明提供一種具有高接著特性之環氧樹脂組成物。  
本發明之環氧樹脂組成物，包含下述(A)~(D)成分：  
(A)環氧樹脂，惟排除下述(B)成分；  
(B)源自棉籽油之環氧樹脂；  
(C)橡膠粒子；以及  
(D)潛在性硬化劑。

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 環氧樹脂組成物及其硬化物

【英文發明名稱】 EPOXY RESIN COMPOSITION, AND CURED PRODUCT  
THEREOF

### 【中文】

本發明提供一種具有高接著特性之環氧樹脂組成物。

本發明之環氧樹脂組成物，包含下述(A)~(D)成分：

(A)環氧樹脂，惟排除下述(B)成分；

(B)源自棉籽油之環氧樹脂；

(C)橡膠粒子；以及

(D)潛在性硬化劑。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 環氧樹脂組成物及其硬化物

【英文發明名稱】 EPOXY RESIN COMPOSITION, AND CURED PRODUCT  
THEREOF

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於高接著力之環氧樹脂組成物。

### 【先前技術】

【0002】 由於環氧樹脂具有堅固骨架，且耐熱性及耐藥性優異，故可廣泛地應用於接著劑、塗料、土木建築用材料、電氣電子零件之絕緣材料等各種領域。近年來，電氣電子零件為了使製品輕量化而多使用塑膠部件，惟包含塑膠部件、或由塑膠部件所成被著體，由於其耐熱性低而需求能夠低溫硬化之環氧樹脂。此外，近年來，依據節能化之觀點，亦需求能夠低溫硬化之環氧樹脂。並且，至今作為能夠低溫硬化之環氧樹脂，一般係包含聚硫醇化合物之環氧樹脂組成物（日本特開2014-173007號公報、日本特開平6-211969號公報（對應美國專利第5430112號說明書））。另一方面，由於環氧樹脂又硬又脆，受到衝擊會輕易破掉斷裂。因此，目前提出一種技術，其係藉由在環氧樹脂中添加橡膠粒子等之手段來提升環氧樹脂之接著強度（日本特開2018-002766號公報（對應美國專利申請公開第2017/0369629號說明書））。

### 【發明內容】

【0003】 針對環氧樹脂硬化物所具有之接著特性即接著強度及剝離強度（具體而言，拉伸剪切接著強度及T型剝離接著強度），目前有進一步提升之需

求。此外，如上述日本特開2014-173007號公報等記載之包含聚硫醇化合物之環氧樹脂組成物，會有特徵性的臭味，作業者常會避忌，此外，還會有硬化物之耐濕性不充分等之問題。

【0004】 本發明係鑒於前述事項而成，目的在於提供一種環氧樹脂組成物，其能夠形成具有高接著特性（具體而言，拉伸剪切接著強度及T型剝離接著強度兩者皆優異）之硬化物。此外，本發明之其他目的，在於提供一種環氧樹脂組成物，其係即使不含聚硫醇化合物也能夠低溫硬化之環氧樹脂組成物，並且，其硬化物具有高接著特性（具體而言，拉伸剪切接著強度及T型剝離接著強度兩者皆優異）。

【0005】 本發明人們為了解決上述課題而深入研究之結果，發現依據下列詳述之環氧樹脂組成物，能夠形成拉伸剪切接著強度及T型剝離接著強度兩者皆優異之硬化物，從而完成本發明。

【0006】 亦即，上述諸多目的中之至少其一，能夠藉由具有下述構成之本發明而達成，本發明包含下述態樣及型態。

【0007】 [1]一種環氧樹脂組成物，包含下述(A)~(D)成分：

(A)環氧樹脂，惟排除下述(B)成分；

(B)源自棉籽油之環氧樹脂；

(C)橡膠粒子；以及

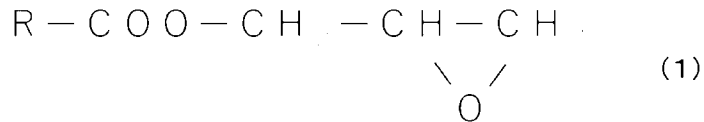
(D)潛在性硬化劑；

[2]如[1]所述之環氧樹脂組成物，其中，前述(A)成分係雙酚型環氧樹脂；

[3]如[1]或[2]所述之環氧樹脂組成物，其中，前述(B)成分係源自棉籽油所含成分之酯化合物，且酯部分中具有1個以上環氧基之化合物；

[4]如[1]~[3]中任一項所述之環氧樹脂組成物，其中，前述(B)成分具有下述式(1)表示之構造：

【0008】 [化1]



【0009】 上述式(1)中，R係碳數為13以上之烴基；

[5]如[1]~[4]中任一項所述之環氧樹脂組成物，其中，前述(B)成分係亞麻油酸環氧丙基酯(Linoleic acid glycidyl ester)及/或油酸環氧丙基酯(Oleic acid glycidyl ester)；

[6]如[1]~[5]中任一項所述之環氧樹脂組成物，其中，前述(C)成分係核殼粒子；

[7]如[1]~[6]中任一項所述之環氧樹脂組成物，其中，相對於前述(A)成分100質量份，前述(C)成分之含量為1~100質量份；

[8]如[1]~[7]中任一項所述之環氧樹脂組成物，其中，相對於前述(A)成分100質量份，前述(B)成分之含量為0.1~50質量份；

[9]如[1]~[8]中任一項所述之環氧樹脂組成物，更包含：(E)成分，無機填充材；

[10]如[1]~[9]中任一項所述之環氧樹脂組成物，其中，前述(C)成分係丙烯酸橡膠粒子；

[11]如[9]或[10]所述之環氧樹脂組成物，其中，前述(E)成分包含：選自碳酸鈣粉、二氧化矽粉、及滑石粉所構成之群組中之至少一種；

[12]如[9]~[11]中任一項所述之環氧樹脂組成物，其中，前述(E)成分包含：源自帆立貝殼之碳酸鈣粉；

[13]如[1]~[12]中任一項所述之環氧樹脂組成物，其係實質上不含聚硫醇化合物；

[14]一種硬化物，係將如[1]~[13]中任一項所述之環氧樹脂組成物進行硬化而成。

### 【實施方式】

【0010】 下列說明本發明之實施型態。又，本發明不受限於下列實施型態，能夠在申請專利範圍內進行各種改變。此外，本說明書中記載之實施型態能夠藉由任意的組合而成為其他實施型態。

【0011】 本說明書整體中，若未特別說明，則單數形的表現需理解為包含其複數形的概念。因此，單數形的冠詞(例如，英文的「a」、「an」、「the」等)，若未特別說明，亦需理解為包含其複數形的概念。此外，本說明書中使用之用語，若未特別說明，應理解為使用作為該領域通常用來表達的意義。因此，若未有其他定義，本說明書中所使用的全部專門用語及科學技術用語皆具有本發明所屬領域中具有通常知識者一般能夠理解的相同意義。若有任何矛盾時，則以本說明書(包含定義)為優先。此外，本說明書中，使用「X~Y」的意義係包含其前後記載之數值(X及Y)作為下限值及上限值，意指「X以上且Y以下」。此外，關於濃度及%，若未特別說明，則分別表示質量濃度及質量%，關於比，若未特別說明，則表示質量比。此外，若未特別說明，則操作及物性等的測定係以室溫(20~25°C)/相對濕度40~55%RH之條件進行。此外，「A及/或B」意指包含A、B個別及其等之組合。

**【0012】 <環氧樹脂組成物>**

本發明之一態樣，係提供一種環氧樹脂組成物，包含下述(A)~(D)成分：

(A)環氧樹脂，惟排除下述(B)成分；

(B)源自棉籽油之環氧樹脂；

(C)橡膠粒子；以及

(D)潛在性硬化劑。

**【0013】** 下列，亦將具有上述構成之環氧樹脂組成物單純稱為「本發明之環氧樹脂組成物」或單純稱為「環氧樹脂組成物」。此外，亦將具有上述構成之(A)成分單純稱為「本發明之(A)成分」或單純稱為「(A)成分」。相同地，亦將具有上述構成之(B)成分單純稱為「本發明之(B)成分」或單純稱為「(B)成分」。進一步，亦將具有上述構成之(C)成分單純稱為「本發明之(C)成分」或單純稱為「(C)成分」。再者，亦將具有上述構成之(D)成分單純稱為「本發明之(D)成分」或單純稱為「(D)成分」。

**【0014】** 本發明之環氧樹脂，能夠形成拉伸剪切接著強度及T型剝離接著強度兩者皆優異之硬化物。亦即，依據本發明，能夠均衡地提升環氧樹脂組成物之硬化物的高接著強度與剝離強度兩者。此外，本發明之環氧樹脂組成物，能夠以低溫進行硬化。

**【0015】 《(A)成分》**

本發明之(A)成分係環氧樹脂。作為(A)成分之環氧樹脂，只要係具有1個以上環氧基之化合物即可，並無特別限制。又，環氧基亦可在化合物（環氧樹脂）中以環氧丙基的型態被包含。此外，(A)成分不包含後述之(B)成分（源自棉籽油

之環氧樹脂)。此外，(A)成分不包含：除了1個以上環氧基之外還包含矽原子之化合物（亦即，後述之矽烷偶聯劑）。

【0016】 作為(A)成分所使用之環氧樹脂，可為固體亦可為液體，依據作業性優異之觀點，以液體為佳。又，本說明書中，「液體」意指在25°C具有流動性之狀態（液狀）。具體而言，「在25°C呈液狀」意指在25°C中，使用錐板式旋轉黏度計以剪切速度 $10\text{s}^{-1}$ 之條件進行測定之黏度為 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下者。又，在此所指黏度，係使用錐板式旋轉黏度計以剪切速度 $10\text{s}^{-1}$ 之條件進行測定之黏度。作為一例，就(A)成分而言，環氧樹脂使用在25°C中之黏度為 $0.01\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且未達 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ ， $0.1\sim 50\text{Pa}\cdot\text{s}$ 者較佳， $0.3\sim 10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 更佳， $0.5\sim 5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 特佳。

【0017】 依據進一步提升接著特性之觀點，(A)成分包含一分子中具有2個以上環氧基之化合物為佳。亦即，(A)成分包含一分子中具有2個以上環氧基之多官能環氧樹脂為佳。關於如此之化合物（多官能環氧樹脂），其一分子中所含之環氧基的數量上限並無特別限制，但6個以下為佳。作為一例，就(A)成分而言的化合物所含之環氧基的數量，以2~6個（2~6官能環氧樹脂）為佳，2~3個（2~3官能環氧樹脂）更佳，2個（2官能環氧樹脂）特佳。

【0018】 作為(A)成分所使用之環氧樹脂的環氧當量，並無特別限制，依據進一步提升接著特性之觀點，係 $50\sim 250\text{g/eq}$ 為佳， $100\sim 200\text{g/eq}$ 更佳， $150\sim 195\text{g/eq}$ 特佳。又，本說明書中，環氧當量係以JIS K-7236：2009為基準而測定之值。此外，無法藉由該方法求出環氧當量時，亦可將對象的環氧樹脂（化合物）之分子量除以該環氧樹脂（化合物）一分子中所含之環氧基的數量而算出。

【0019】 作為(A)成分所使用之環氧樹脂的具體例，並無特別限制，可列舉例如：雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、雙酚AD型環氧樹脂等之雙酚型環氧樹脂；氫化雙酚型環氧樹脂；1,2-丁二醇二環氧丙基醚、1,3-丁二醇二環氧丙基醚、1,4-丁二醇二環氧丙基醚、乙二醇二環氧丙基醚、丙二醇二環氧丙基醚、2,3-丁二醇二環氧丙基醚、1,5-戊二醇二環氧丙基醚、1,6-己二醇二環氧丙基醚、新戊二醇二環氧丙基醚、1,4-環己烷二甲醇二環氧丙基醚等之伸烷基二醇型環氧樹脂；酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂等之酚醛清漆型環氧樹脂；N,N-二環氧丙基-4-環氧丙基氧基苯胺(N,N-Diglycidyl-4-glycidyl-oxyaniline)、4,4'-亞甲基雙(N,N-二環氧丙基苯胺)、四環氧丙基二胺基二苯甲烷、四環氧丙基間苯二甲胺等之環氧丙基胺基化合物；具有4個環氧丙基之萘型環氧樹脂等。此等可單獨使用，或將2種以上併用。

【0020】 本發明所使用之(A)成分，依據低溫硬化性及提升接著強度之觀點，係雙酚型環氧樹脂為佳。作為雙酚型環氧樹脂（具有雙酚骨架之環氧樹脂），並無特別限制，可列舉例如：雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、雙酚AD型環氧樹脂等。此等可單獨使用，或將2種以上併用，其中，藉由將雙酚A型環氧樹脂與雙酚F型環氧樹脂併用，能夠維持良好的接著特性。此外，將雙酚A型環氧樹脂與雙酚F型環氧樹脂併用時，相對於雙酚A型環氧樹脂50質量份，包含40~60質量份之雙酚F型環氧樹脂為佳。

【0021】 環氧樹脂組成物中之(A)成分的含量並無特別限制，相對於環氧樹脂組成物之總質量100質量份，係20~80質量份為佳，30~70質量份更佳，40~60質量份特佳。作為(A)成分之化合物，可單獨使用1種，亦可將2種以上併用。又，將2種以上併用時，(A)成分之含量意指合計量。

【0022】 作為前述雙酚型環氧樹脂之市售品，並無特別限制，可列舉例如：jER（註冊商標）828、1001、801、806、807、152、604、630、871、YX8000、YX8034、YX4000（三菱化學股份有限公司製）；EPICLON（註冊商標）830、850、830LVP、850CRP、835LV、HP4032D、703、720、726、820（DIC股份有限公司製）；EP4100、EP4000、EP4080、EP4085、EP4088、EPU6、EPU7N、EPR4023、EPR1309、EP4920（ADEKA股份有限公司製）；TEPIC（註冊商標）（日產化學工業股份有限公司製）；KF-101、KF-1001、KF-105、X-22-163B、X-22-9002（信越化學工業股份有限公司製）；DENACOL（註冊商標）EX411、314、201、212、252（Nagase ChemteX股份有限公司製）；D.E.R.-331、332、334、431、542（陶氏化學(Dow Chemical)股份有限公司製）；YH-434、YH-434L（新日鐵住友化學股份有限公司製）等。此等可單獨使用，亦可將2種以上混合使用。

【0023】 《(B)成分》

本發明之(B)成分係源自棉籽油之環氧樹脂。源自棉籽油之環氧樹脂意指棉籽油為原料之環氧樹脂。具體而言，源自棉籽油之環氧樹脂係將棉籽油所含成分作為原料而得之化合物，並且，只要一分子中具有1個以上環氧基即可，並無特別限制。依據提升接著特性之觀點，(B)成分所含環氧基的數量以1個（(B)成分係單官能環氧樹脂）為佳。又，環氧基亦能夠以環氧丙基的型態被包含於該成分中。又，(B)成分不含除了1個以上環氧基以外還包含矽原子之化合物（亦即，後述之矽烷偶聯劑）。

【0024】 在此，棉籽油係由棉花種子作為原料而成的油脂，係一種天然成分，以亞油酸、棕櫚酸、油酸作為主成分，且具有硬脂酸、棕櫚油酸、肉荳蔻

酸及亞麻酸等脂肪酸組成。作為棉籽油所含成分，可列舉如：棕櫚酸( $C_{15}H_{31}-COOH$ )、肉荳蔻酸( $C_{13}H_{27}-COOH$ )、硬脂酸( $C_{17}H_{35}-COOH$ )、十五酸( $C_{14}H_{29}-COOH$ )、花生酸( $C_{19}H_{39}-COOH$ )、二十二酸( $C_{21}H_{43}-COOH$ )、木蠟酸( $C_{23}H_{47}-COOH$ )等飽和脂肪酸；油酸( $C_{17}H_{33}-COOH$ )、棕櫚油酸( $C_{15}H_{29}-COOH$ )、二十碳烯單酸( $C_{19}H_{37}-COOH$ )、二十四碳烯酸(神經酸， $C_{23}H_{45}-COOH$ )等一價不飽和脂肪酸；亞油酸( $C_{17}H_{31}-COOH$ )、亞麻酸( $C_{17}H_{29}-COOH$ )等多價不飽和脂肪酸。又，「源自棉籽油之環氧樹脂」意指源自棉籽油所含上述成分中至少一種成分之環氧樹脂。

【0025】 此外，本說明書中，「源自」棉籽油所含成分之環氧樹脂（源自棉籽油之環氧樹脂），意指該環氧樹脂係具有棉籽油所含成分中至少一種成分所具有之反應性基團進行縮合反應（例如，酯化反應）而產生之構造單位（構造）之環氧樹脂（包含環氧單體）。

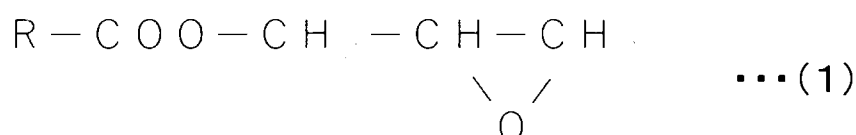
【0026】 作為(B)成分之源自棉籽油之環氧樹脂，係源自上述飽和脂肪酸或不飽和脂肪酸（棉籽油所含成分）之酯化合物，且係酯部分( $-C(=O)OR$ 中之R)具有1個以上環氧基（更佳係1個環氧基）之化合物為佳。另一方面，作為(B)成分之源自棉籽油之環氧樹脂，係棉籽油所含不飽和脂肪酸中之不飽和鍵環氧化而得之化合物，實質上不含環氧化棉籽油為佳。亦即，環氧樹脂組成物實質上不含上述環氧化棉籽油為佳。又，本說明書中，環氧樹脂組成物中「實質上不含」之成分，意指相對於環氧樹脂組成物之總質量，該成分之含量為0.5質量%以下，較佳為0.1質量%以下，最佳為0質量%。

【0027】 本發明之環氧樹脂組成物，推測藉由包含如上述源自長鏈脂肪酸（碳數12個以上之脂肪酸）之環氧化合物作為(B)成分，能夠具有高韌性(黏性)。

其結果，所得之硬化物亦能夠具有高韌性，並發揮高接著特性。另一方面，取代(B)成分，使用源自較短碳鏈（碳數未達12）之脂肪酸的環氧化合物時，會降低環氧樹脂組成物及其硬化物之韌性，且降低接著特性（後述之比較例4）。此外，未使用(B)成分時，亦無法得到優異接著特性（後述之比較例1及3）。又，上述機制僅係基於推測，其正確與否並不影響本發明之技術範圍。

【0028】 (B)成分具有下述式(1)表示之構造為佳。亦即，(B)成分係包含具有式(1)表示之構造之環氧丙基酯為佳。藉由具有式(1)之構造，環氧樹脂組成物之硬化物能夠發揮高接著強度。

【0029】 [化2]



【0030】 上述式(1)中，R係碳數為13以上之烴基。在此，「烴基」意指碳原子及與其鍵結之氫原子所成之基。烴基包含飽和或不飽和之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烴基。作為烴基之例，可列舉如：直鏈狀或支鏈狀之烷基、烯基、炔基等脂肪族（鏈式）烴基；環烷基、環烯基、環炔基等脂環式烴基；芳基等芳香族烴基；及此等之組合，例如，芳烷基(aralkyl group)、芳基烷基等。

【0031】 依據接著特性之觀點，R係碳數為13~25之烴基較佳，碳數為13~20之烴基更佳，碳數為16~18之烴基進一步更佳，碳數為17之烴基特佳。此外，依據接著特性之觀點，R係碳數為13~25之脂肪族（鏈式）烴基較佳，碳數為13~20之脂肪族（鏈式）烴基更佳，碳數為16~18之脂肪族（鏈式）烴基進一步更佳，碳數17之脂肪族（鏈式）烴基特佳。

【0032】 進一步，依據接著特性之觀點，R係具有1個以上不飽和鍵結之烯基為佳，包含1個或2個不飽和鍵結之烯基更佳。再者，依據接著特性之觀點，R係直鏈狀為佳。

【0033】 一實施型態中，R係碳數為13~25之直鏈狀烯基較佳，碳數為13~20之直鏈狀烯基更佳，碳數為16~18之直鏈狀烯基進一步更佳，碳數為17之直鏈狀烯基特佳。此時，烯基所含不飽和鍵結之數量係1或2為佳。

【0034】 一實施型態中，(B)成分係源自選自棉籽油所含一價及多價不飽和脂肪酸中之至少一種之環氧樹脂為佳，源自選自棉籽油所含一價及二價不飽和脂肪酸中之至少一種之環氧樹脂更佳。此外，其他實施型態中，(B)成分係包含源自選自油酸、棕櫚油酸、二十碳烯單酸、二十四碳烯酸（神經酸）、亞油酸、及亞麻酸所構成之群組中之至少一種之環氧樹脂為佳。進一步，其他實施型態中，(B)成分包含源自選自油酸、棕櫚油酸、二十碳烯單酸、二十四碳烯酸（神經酸）、及亞油酸所構成之群組中之至少一種之環氧樹脂為佳。進一步，其他實施型態中，(B)成分包含源自油酸、及/或亞油酸之環氧樹脂為佳。

【0035】 作為(B)成分之具體例，可列舉例如：亞麻油酸環氧丙基酯、油酸環氧丙基酯、亞麻酸環氧丙基酯、棕櫚油酸環氧丙基酯、二十碳烯單酸環氧丙基酯、二十四碳烯酸（神經酸）環氧丙基酯等之源自不飽和脂肪酸之環氧丙基酯；棕櫚酸環氧丙基酯、肉豆蔻酸環氧丙基酯、十五酸環氧丙基酯、花生酸環氧丙基酯、二十二酸環氧丙基酯、木蠟酸環氧丙基酯等之源自飽和脂肪酸之環氧丙基酯，但不受限於此等。此等可單獨使用，或將2種以上併用。

【0036】 上述之中，依據接著強度之觀點，(B)成分含有選自亞麻油酸環氧丙基酯、油酸環氧丙基酯、亞麻酸環氧丙基酯、棕櫚油酸環氧丙基酯、二十碳

烯單酸環氧丙基酯、及二十四碳烯酸環氧丙基酯所構成之群組中之至少一種為佳，含有選自亞麻油酸環氧丙基酯、油酸環氧丙基酯、棕櫚油酸環氧丙基酯、二十碳烯單酸環氧丙基酯、及二十四碳烯酸環氧丙基酯所構成之群組中之至少一種更佳，含有亞麻油酸環氧丙基酯及/或油酸環氧丙基酯特佳。

【0037】 (B)成分亦可使用合成品、市售品中任一種。作為(B)成分之合成方法，只要係能夠將棉籽油的含有成分進行環氧化之方法即可，並無特別限制。作為(B)成分之合成方法之例，可列舉如：將棉籽油之含有成分所具有的羧基進行環氧化之方法、將棉籽油之含有成分所具有的羧基與具有環氧基（環氧丙基）之醇化合物進行酯化之方法、將棉籽油之含有成分所具有的不飽和雙鍵進行環氧化之方法等。

【0038】 環氧樹脂組成物中之(B)成分之含量，相對於(A)成分100質量份，係0.1~50質量份為佳，1~40質量份較佳，3~25質量份更佳，8~20質量份特佳，12~18質量份最佳。上述(B)成分之含量為0.1質量份以上時，能夠維持高接著強度。另一方面，上述(B)成分之含量為50質量份以下時，能夠維持高剝離強度。作為(B)成分之源自棉籽油之環氧樹脂，可單獨使用1種，亦可將2種以上併用。又，將2種以上併用時，(B)成分之含量意指合計量。

#### 【0039】 《(C)成分》

本發明之(C)成分係橡膠粒子。此處所指橡膠粒子，係包含發揮橡膠彈性之層的粒子。橡膠粒子可為僅由1層發揮橡膠彈性而成的粒子，亦可為具有至少1層發揮橡膠彈性之多層構造的粒子（核殼粒子）。依據接著特性之觀點，(C)成分係核殼粒子為佳。

【0040】 核殼粒子係粒子之核層(core)的部分與殼層(壁, shell)的部分為不同性質之聚合物所成粒子。較佳之核殼粒子(粉末粒子)之製造方法, 如下所述: 首先, 將形成核層之聚合性單體進行聚合(第一次的聚合步驟)。作為此聚合性單體之例, 可列舉如: 甲基(甲基)丙烯酸酯、乙基(甲基)丙烯酸酯、正丙基(甲基)丙烯酸酯、正丁基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、正癸基(甲基)丙烯酸酯、2-羥乙基(甲基)丙烯酸酯、3-羥基丁基(甲基)丙烯酸酯、2-丁氧基乙基(甲基)丙烯酸酯等之(甲基)丙烯酸酯系單體; 苯乙烯、乙烯基甲苯、異丙烯基苯( $\alpha$ -甲基苯乙烯)等之芳香族乙烯基系化合物; 丙烯腈、甲基丙烯腈、偏二氰乙烯等之氰化乙烯基化合物; 2-富馬酸羥基乙基酯、羥基丁基乙烯基醚、馬來酸單丁酯等。進一步, 作為聚合性單體之例, 可列舉如: 乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇三(甲基)丙烯酸酯、寡聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷聚乙炔三(甲基)丙烯酸酯等具有2個以上反應性基團之交聯性單體; 二乙烯基苯等之芳香族二乙烯基單體; 偏苯三酸三烯丙酯、異氰脲酸三烯丙酯等。此等聚合性單體可選擇使用一種或選擇不同的二種以上來使用。接著, 將使用上述示例之聚合性單體所得之聚合物粒子作為核層, 進一步, 將與核層之組成不同的聚合性單體聚合, 進行形成殼層之聚合(第二次的聚合步驟)。作為此時所使用之聚合性單體之具體例, 可列舉如與用以獲得上述核層的聚合性單體相同者, 可從該等中進行選擇使用。作為殼材所使用之聚合性單體, 係烷基(與(甲基)丙烯酸酯氧基鍵結之烷基)之碳數為1~4之(甲基)丙烯酸酯為佳。作為其具體例, 可列舉如: 甲基(甲基)丙烯酸酯、乙基(甲基)丙烯酸酯、正丙基(甲基)丙烯酸酯、正丁基(甲基)丙烯酸酯等。

【0041】 依據少量添加即可得到預期效果之觀點，作為(C)成分之橡膠粒子，係包含選自聚丙烯酸酯聚合物、聚甲基丙烯酸酯聚合物、及丙烯酸酯-甲基丙烯酸酯共聚合物所構成之群組中之至少一種(共)聚合物，即聚(甲基)丙烯酸酯系核殼粒子為佳。

【0042】 此外，作為(C)成分之橡膠粒子，亦可使用調製環氧樹脂組成物時，預先在作為(A)成分之環氧樹脂內呈分散狀態者。具體而言，相當於藉由高功率均質機等之混合攪拌裝置而分散於環氧樹脂內之橡膠粒子、或藉由乳化聚合而在環氧樹脂內合成之橡膠粒子。又，使用分散於環氧樹脂之橡膠粒子時，此等所含之環氧樹脂係作為(A)成分所含者。

【0043】 (C)成分之平均粒徑，係 $0.001\sim 5\mu\text{m}$ 為佳， $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 較佳，更佳為 $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ 。又，上述平均粒徑之測定方法，係雷射衍射-散射法（累積體積比率50%之粒徑：D50）。

【0044】 作為(C)成分，並無特別限制，例如，可使用丁二烯橡膠粒子、丙烯酸橡膠粒子、矽氧橡膠粒子、丁基橡膠粒子、烯烴橡膠粒子、高苯乙烯橡膠粒子、NBR（丁腈橡膠）粒子、SBR（苯乙烯丁二烯橡膠）粒子、IR（異戊二烯橡膠）粒子、EPR（三元乙烯丙烯橡膠，Ethylene Propylene Diene Monomer）粒子等。其中，依據接著特性之觀點，作為(C)成分，係丁二烯橡膠粒子及/或丙烯酸橡膠粒子為佳，丙烯酸橡膠粒子特佳。

【0045】 環氧樹脂組成物中之(C)成分的含量（配合量），並無特別限制，相對於(A)成分100質量份，係1~100質量份為佳，3~60質量份更佳，5~30質量份特佳，10~20質量份最佳。上述(C)成分之含量為1質量份以上時，能夠維持高剝離強度。另一方面，上述(C)成分之含量為100質量份以下時，能夠維持高接著強

度。作為(C)成分之橡膠粒子，可單獨使用1種，亦可將2種以上併用。又，將2種以上併用時，(C)成分之含量意指合計量。

【0046】 就(C)成分而言，作為丁二烯橡膠粒子之市售品，可列舉如：METABLEN（註冊商標）E-901、C-223E、C-303A、C-140A（三菱化學股份有限公司製）；KANE ACE（註冊商標）MX-153、MX-136、MX-257、MX-127、MX-451（鐘化(Kaneka)股份有限公司製）；作為丙烯酸橡膠粒子之市售品，可列舉如：METABLEN（註冊商標）W-300A、W-450A、W-600A、W-377（三菱化學股份有限公司製）、ACRYSET（註冊商標）BPF-307、BPA-328（日本觸媒股份有限公司製）、ZEFIAC F-351G（愛克(AICA)工業股份有限公司製）等，但不受限於此等。此等可分別單獨使用，或亦可將二種以上混合使用。

【0047】 《(D)成分》

本發明之(D)成分係潛在性硬化劑。在此，潛在性硬化劑於室溫（25℃）對於作為(A)成分之環氧樹脂及作為(B)成分之源自棉籽油之環氧樹脂不會產生活性，而藉由施予加熱等刺激發生溶解、分解、轉移反應等而活性化，具有促進上述(A)成分及(B)成分硬化之機能的化合物。藉由加熱而活性化之潛在性硬化劑，可使用以往習知的各種物質。作為如此之物質，可列舉例如：雙氰胺及其衍生物、醯肼化合物、胺基醯亞胺、胺化合物與環氧化合物、異氰酸酯化合物、或與尿素化合物的反應生成物即胺加成化合物、酸酐、酚醛清漆樹脂等。此等可單獨使用，或亦可將二種以上併用。

【0048】 (D)成分包含選自上述列舉之化合物所構成之群組中之至少一種為佳，係選自上述列舉之化合物所構成之群組中之至少一種更佳。其中，依據硬化性之觀點，作為(D)成分，係胺加成化合物為佳，改性脂肪族多元胺之胺加

成化合物特佳。又，依據保存穩定性及低溫硬化性之觀點，(D)成分係固形為佳。較佳軟化點為60~150℃，更佳為100~140℃，特佳為115~125℃。又，在此軟化點意指藉由環球法所測定之值。此外，(D)成分亦可為微膠囊型硬化劑之型態。

【0049】 (D)成分為固體時，平均粒徑較佳為0.1~50 $\mu\text{m}$ ，更佳為1~30 $\mu\text{m}$ ，特佳為2~20 $\mu\text{m}$ ，最佳為3~10 $\mu\text{m}$ 。藉由上述平均粒徑為0.1~50 $\mu\text{m}$ 之範圍，能夠製作一種環氧樹脂組成物，其在將(A)成分及(B)成分混合時的分散性優異，且具有穩定之硬化性。上述平均粒徑之測定方法，係雷射衍射-散射法（累積體積比率50%之粒徑：D50）。

【0050】 (D)成分之含量，相對於(A)成分100質量份，係1~60質量份為佳，3~45質量份更佳，5~30質量份進一步更佳，10~25質量份特佳。上述(D)成分之含量為1質量份以上時，可提升接著強度，60質量份以下時，可提升保存穩定性。作為(D)成分之潛在性硬化劑，可單獨使用1種，亦可將2種以上併用。又，將2種以上併用時，(D)成分之含量為合計量。

【0051】 就(D)成分之市售品而言，並無特別限制，作為胺加成型潛在性硬化劑，可列舉例如：FUJICURE（註冊商標）FXE-1000、FXR-1020、FXR-1030、FXB-1050、FXR-1081（T&K TOKA股份有限公司製）；AJICURE（註冊商標，下列相同）PN-23、AJICURE PN-H、AJICURE PN-31、AJICURE PN-40、AJICURE PN-50、AJICURE PN-F、AJICURE PN-23J、AJICURE PN-31J、AJICURE PN-40J、AJICURE MY-24、AJICURE MY-25、AJICURE MY-R、AJICURE PN-R（Ajinomoto Fine-Techno股份有限公司製）等。此等可單獨使用，或將2種以上併用。

【0052】 《(E)成分》

本發明之環氧樹脂組成物，進一步包含作為(E)成分之無機填充材為佳。藉由在環氧樹脂組成物中包含無機填充材，可進一步提升接著強度。作為(E)成分之無機填充材之例，可列舉如：玻璃粉、二氧化矽粉、滑石粉、氧化鋁粉、雲母粉、陶瓷粉、矽氧粉、碳酸鈣粉、氮化鋁粉、碳粉、高嶺土粉、乾燥黏土礦物粉、乾燥矽藻土粉；炭黑、硫酸鋇、氧化鋁白(alumina white)、黏土(Clay)、氧化鈦； $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 等。此等可單獨使用，或將2種以上併用。又，上述炭黑、硫酸鋇、氧化鋁白、黏土、氧化鈦等亦可作為著色劑（無機顏料）發揮機能。此外， $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 等亦可作為著色劑（螢光無機顏料）發揮機能。

【0053】 其中，依據接著特性之觀點，(E)成分包含選自玻璃粉、二氧化矽粉、滑石粉及碳酸鈣粉所構成之群組中之至少一種為佳，包含選自二氧化矽粉、滑石粉及碳酸鈣粉所構成之群組中之至少一種更佳，包含選自二氧化矽粉及碳酸鈣粉所構成之群組中之至少一種進一步更佳，包含碳酸鈣粉特佳，包含源自帆立貝殼之碳酸鈣粉最佳。由於源自帆立貝殼之碳酸鈣粉包含微量之有機成分，故提升韌性之效果高，提升接著特性之效果優異。

【0054】 碳酸鈣粉比起玻璃等其他無機填充材係較為柔軟（韌性高）之材料。因此，包含碳酸鈣粉之環氧樹脂組成物，除了能夠具有提升該硬化物之樹脂強度的無機填充材的一般效果以外，由於能夠維持韌性，故還可推定為能夠更提升對被著體的接著特性者。並且，藉由包含源自帆立貝殼之碳酸鈣粉，進一步提升環氧樹脂組成物之韌性的結果，可更進一步提升接著特性。

【0055】 作為(E)成分之無機填充材的形狀並無特別限制，可列舉例如：球狀、無定形、針狀、纖維狀等之形狀等，其中，以無定形為佳。無機填充材亦可為經脂肪酸、矽烷化合物等進行表面處理者。

【0056】 (E)成分之平均粒徑，較佳為 $0.01\sim 30\mu\text{m}$ ，更佳為 $0.1\sim 15\mu\text{m}$ ，進一步更佳為超過 $1.1\mu\text{m}$ 且 $15\mu\text{m}$ 以下，特佳為 $5\sim 15\mu\text{m}$ ，最佳為 $9\sim 15\mu\text{m}$ 。上述平均粒徑之測定方法，係雷射衍射-散射法（累積體積比率50%之粒徑：D50）。

【0057】 環氧樹脂組成物中之(E)成分的含量，相對於(A)成分100質量份，係1~120質量份為佳，10~110質量份較佳，10~105質量份更佳，10~100質量份進一步更佳，20~100質量份再進一步更佳，20~90質量份特佳，50~80質量份最佳。上述(E)成分之含量為1~120質量份時，能夠維持良好接著特性。作為(E)成分之無機填充材，可單獨使用1種，亦可將2種以上併用。又，將2種以上併用時，(E)成分之含量意指合計量。

【0058】 作為前述源自帆立貝殼之碳酸鈣粉的市售品，並無特別限制，可列舉如：帆立貝殼粉末(R)、帆立貝殼粉末(S)（NC corporation股份有限公司製）、帆立貝殼碳酸鈣（野村產業股份有限公司製）等。此等可單獨使用，或將2種以上併用。

#### 【0059】 《任意成分》

進一步，只要在不損及本發明之效果的範圍內，環氧樹脂組成物還可進一步包含分散劑、矽烷偶聯劑、著色劑、流變控制劑、保存穩定劑等之添加劑（任意成分），且亦可不進一步包含。

【0060】 是以，依據本發明之一實施型態亦提供一種環氧樹脂組成物，包含上述(A)~(D)成分、以及選自分散劑、矽烷偶聯劑、著色劑、流變控制劑及保

存穩定劑所構成之群組中之至少一種。此外，依據本發明之其他實施型態，還提供一種環氧樹脂組成物，包含上述(A)~(D)成分、以及選自著色劑及保存穩定劑所構成之群組中之至少一種。進一步，依據本發明之其他實施型態，還提供一種環氧樹脂組成物，包含上述(A)~(D)成分、以及保存穩定劑。進一步，依據本發明之其他實施型態，還提供一種環氧樹脂組成物，包含上述(A)~(E)成分、以及選自分散劑、矽烷偶聯劑、著色劑、流變控制劑及保存穩定劑所構成之群組中之至少一種。進一步，依據本發明之其他實施型態，還提供一種環氧樹脂組成物，包含上述(A)~(E)成分、以及選自著色劑及保存穩定劑所構成之群組中之至少一種。進一步，依據本發明之其他實施型態，還提供一種環氧樹脂組成物，包含上述(A)~(E)成分、以及保存穩定劑。

【0061】 分散劑係用來使(C)、(D)及(E)成分均勻分散於(A)成分中之輔助劑。藉由環氧樹脂組成物包含分散劑，能夠抑制(C)、(D)及(E)成分隨時間經過而在(A)成分中沉降或分離，從而能夠提升保存穩定性。作為分散劑，只要能使(C)、(D)及(E)成分分散於(A)成分中即可，並無特別限制，依據能夠提升(C)、(D)及(E)成分的分散性，且接著特性不會隨時間經過降低之觀點，分散劑包含選自羧酸酯及磷酸酯所構成之群組中之至少一種為佳。

【0062】 作為矽烷偶聯劑，可列舉例如：3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二丙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基二甲基單甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基二甲基單乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基二甲基單丙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷等含環氧基之矽

烷偶聯劑；乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷等含乙烯基之矽烷偶聯劑；3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基二甲基單甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基二甲基單乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基甲基二丙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基二甲基單甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基二甲基單乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基二甲基單丙氧基矽烷等含(甲基)丙烯醯基之矽烷偶聯劑；N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷等含胺基之矽烷偶聯劑；3-硫烷基丙基三甲氧基矽烷、3-氯丙基三甲氧基矽烷等。此等之中，依據接著力優異之觀點，以含環氧丙基之矽烷偶聯劑為佳。又，含環氧丙基之矽烷偶聯劑（亦即，含環氧基及矽原子之化合物）並不包含於本發明之(A)成分及(B)成分任一者中，而係作為矽烷偶聯劑（亦即，任意成分之一）使用。此等可單獨使用，亦可將2種以上併用。相對於本發明之(A)成分100質量份，矽烷偶聯劑之配合量（含量）係0.1~20質量份為佳。上述矽烷偶聯劑之含量為0.1~20質量份時，能夠維持良好的接著強度。又，矽烷偶聯劑不包含於本發明之(A)成分及(B)成分中。

【0063】 作為著色劑，可列舉如：陰丹士林(Indanthrone blue)、喹吖啶酮紅(quinacridone red)、二噁嗪紫(dioxazine violet)、酞菁藍(Phthalocyanine Blue)等之有機顏料、螢光有機顏料、染料等，但不受限於此等。又，此處所著色劑不包含本發明之(E)成分。

【0064】 流變控制劑係奏效控制流變物性之作用的添加劑，亦可稱為觸變劑、防沉劑、防流掛劑、增黏劑等。作為流變控制劑之例，可包含有機系流變控制劑，具體而言，可列舉如：脂肪酸醯胺系流變控制劑、或乙基纖維素系流變控制劑等，但不受限於此等。

【0065】 作為保存穩定劑，可列舉如：硼酸酯化合物、磷酸、烷基磷酸酯、對甲苯磺酸、對甲苯磺酸甲酯等。作為硼酸酯化合物，可列舉如：硼酸三乙基、硼酸三丁基、三甲氧基環硼氧烷(Trimethoxyboroxine)等，但不受限於此等。作為烷基磷酸酯，可列舉如：磷酸三甲基、磷酸三丁基等，但不受限於此等。保存穩定劑可單獨使用亦可將複數混合使用。考慮到保存穩定性，以選自硼酸三丁基、三甲氧基環硼氧烷、磷酸、及對甲苯磺酸甲酯所構成之群組中之至少1種為佳。

【0066】 《較佳型態》

下列，進一步說明本發明之環氧樹脂組成物之較佳實施型態。

【0067】 一實施型態中，本發明之環氧樹脂組成物實質上由上述(A)~(D)成分、以及選自分散劑、矽烷偶聯劑、著色劑、流變控制劑及保存穩定劑所構成之群組中之至少一種構成為佳。此外，依據本發明之其他實施型態，環氧樹脂組成物實質上由上述(A)~(D)成分、以及選自著色劑及保存穩定劑所構成之群組中之至少一種構成為佳。此外，依據本發明之其他實施型態，環氧樹脂組成物實質上由上述(A)~(D)成分及保存穩定劑構成為佳。

【0068】 進一步，作為其他實施型態，本發明之環氧樹脂組成物實質上由上述(A)~(E)成分、以及選自分散劑、矽烷偶聯劑、著色劑、流變控制劑及保存穩定劑所構成之群組中之至少一種構成為佳。此外，依據本發明之其他實施型

態，環氧樹脂組成物實質上由上述(A)~(E)成分、以及選自著色劑及保存穩定劑所構成之群組中之至少一種構成為佳。此外，依據本發明之其他實施型態，環氧樹脂組成物實質上由上述(A)~(E)成分及保存穩定劑構成為佳。

【0069】 上述型態中，「環氧樹脂組成物實質上由X構成」意指環氧樹脂組成物之總質量作為100質量%（相對於環氧樹脂組成物）時，X的合計含量超過99質量%（上限：100質量%）。較佳地，環氧樹脂組成物係由X構成（上述合計含量=100質量%）。例如，「環氧樹脂組成物實質上由上述(A)~(D)成分、以及選自分散劑、矽烷偶聯劑、著色劑、流變控制劑及保存穩定劑所構成之群組中之至少一種構成」意指環氧樹脂組成物之總質量作為100質量%（相對於環氧樹脂組成物）時，上述(A)~(D)成分、以及分散劑、矽烷偶聯劑、著色劑、流變控制劑及保存穩定劑之合計含量超過99質量%（上限：100質量%），環氧樹脂組成物係由上述(A)~(D)成分、以及選自分散劑、矽烷偶聯劑、著色劑、流變控制劑及保存穩定劑所構成之群組中之至少一種構成（上述合計含量=100質量%）為佳。此外，其他實施型態中，環氧樹脂組成物係由上述(A)~(D)成分、以及選自著色劑及保存穩定劑所構成之群組中之至少一種構成（上述合計含量=100質量%）為佳。此外，其他實施型態中，環氧樹脂組成物係由上述(A)~(D)成分及保存穩定劑構成（上述合計含量=100質量%）為佳。進一步，其他實施型態中，環氧樹脂組成物係由上述(A)~(E)成分、以及選自分散劑、矽烷偶聯劑、著色劑、流變控制劑及保存穩定劑所構成之群組中之至少一種構成（上述合計含量=100質量%）為佳。進一步，其他實施型態中，環氧樹脂組成物係由上述(A)~(E)成分、以及選自著色劑及保存穩定劑所構成之群組中之至少一種構成（上述合計

含量=100質量%) 為佳。進一步，其他實施型態中，環氧樹脂組成物係由上述(A)~(E)成分及保存穩定劑構成(上述合計含量=100質量%) 為佳。

【0070】 又，上述各型態中之上述(A)~(E)成分、分散劑、矽烷偶聯劑、著色劑、流變控制劑及保存穩定劑之較佳含量，請分別參照說明關於上述各成分之事項所記載之含量範圍，可分別選擇該較佳範圍並組合。

【0071】 《環氧樹脂組成物之製造方法》

環氧樹脂組成物可藉由傳統習知的方法而製造。例如，稱量出(A)~(D)成分、以及因應必要而添加之(E)成分及上述任意成分的預定量，使用行星式攪拌機等之混合手段進行混合，從而能夠得到本發明之環氧樹脂組成物。亦即，本發明之其他態樣亦提供一種環氧樹脂組成物之製造方法，包含將上述(A)~(D)成分混合。該製造方法進一步包含任意地混合上述(E)成分之步驟。此時，所混合之(E)成分，包含選自玻璃粉、二氧化矽粉、滑石粉及碳酸鈣粉所構成之群組中之至少一種為佳，包含選自二氧化矽粉、滑石粉及碳酸鈣粉所構成之群組中之至少一種較佳，包含選自二氧化矽粉及碳酸鈣粉所構成之群組中之至少一種更佳，包含碳酸鈣粉特佳，包含源自帆立貝殼之碳酸鈣粉最佳。進一步，上述製造方法亦可進一步包含任意地混合選自分散劑、矽烷偶聯劑、著色劑、流變控制劑及保存穩定劑所構成之群組中之至少一種之步驟，還可進一步包含混合著色劑及/或保存穩定劑之步驟，也可進一步包含混合保存穩定劑之步驟。

【0072】 上述中，製造條件並無特別限制，能夠以10~70°C的較佳溫度及0.1~5小時的較佳時間將各成分混合而製造。

【0073】 <硬化物>

本發明之其他態樣，還提供一種硬化物，係將上述環氧樹脂組成物硬化而成。將環氧樹脂組成物進行硬化而得到硬化物之方法，並無特別限制，能夠依據所期望之用途而進行適當的選擇。作為一例，有將環氧樹脂組成物塗佈於被著體而形成塗膜（塗佈方法/步驟）後，將上述塗膜進行硬化（硬化方法/步驟）之方法。關於如此之方法，於下列進行說明，惟獲得本發明之硬化物之方法，並不受限於下述方法，能夠進行適宜的改變。

#### 【0074】 《塗佈方法/步驟》

本發明之環氧樹脂組成物在25℃呈液狀（液體）為佳。藉由如此之型態，能夠輕易地塗佈於被著體。作為將環氧樹脂組成物塗佈於被著體之方法，能夠直接使用習知的密封劑或接著劑之塗佈方法，或進行適當的修飾改變來使用。例如，能夠藉由使用自動塗佈機之點膠、噴塗、噴墨、網版印刷、凹版印刷、浸塗、旋塗等之方法。又，依據作業性之觀點，環氧樹脂組成物之較佳黏度，例如為1~100Pa·s，更佳為3~50Pa·s，特佳為5~10Pa·s。又，上述黏度意指藉由實施例所記載之方法及條件所測定之值。

#### 【0075】 《硬化方法/步驟及硬化物》

本發明之環氧樹脂組成物能夠藉由低溫進行硬化。作為硬化溫度，具體而言為50~120℃，亦可為60~110℃，還可為70~100℃。硬化時間並無特別限定，10分鐘以上且5小時以下為佳，20分鐘以上且2小時以下更佳。藉此，即使本發明之環氧樹脂組成物不含聚硫醇化合物，仍可低溫硬化。在此，「聚硫醇化合物」意指一分子中具有2個以上硫醇基之化合物。亦即，一實施型態中，本發明之環氧樹脂組成物包含上述(A)~(D)成分以及因應必要所添加之(E)成分及上述任意成分，並且，實質上不含聚硫醇化合物。又，本說明書中，環氧樹脂組成

物「實質上不含」某種成分，意指相對於環氧樹脂組成物之總質量，該成分之含量為0.5質量%以下，較佳為0.1質量%以下，最佳為0質量%。

**【0076】 《拉伸剪切接著強度》**

將本發明之環氧樹脂組成物進行硬化而得之硬化物，其拉伸剪切接著強度優異。具體而言，硬化物之拉伸剪切接著強度，例如為20.0MPa以上，較佳為22.0MPa以上，更佳為25.0MPa以上。另一方面，其上限並無特別限制，例如為50.0MPa以下，亦可為30.0MPa以下。又，上述拉伸剪切接著強度係藉由實施例所記載之方法而測定之值。

**【0077】 《T型剝離接著強度》**

將本發明之環氧樹脂組成物進行硬化而得之硬化物，其T型剝離接著強度優異。具體而言，硬化物之T型剝離接著強度，例如為1.0kN/m以上，較佳為1.3kN/m以上，更佳為1.5kN/m以上。另一方面，其上限並無特別限制，例如為4.0kN/m以下，亦可為3.0kN/m以下。又，上述T型剝離接著強度係藉由實施例所記載之方法而測定之值。

**【0078】 《接著特性》**

將本發明之環氧樹脂組成物進行硬化而得之硬化物，其拉伸剪切接著強度及T型剝離接著強度任一者皆在上述較佳範圍內為佳。一實施型態中，硬化物之拉伸剪切接著強度係20.0MPa以上，並且，硬化物之T型剝離接著強度係1.0kN/m以上為佳。其他實施型態中，硬化物之拉伸剪切接著強度係22.0MPa以上，並且，硬化物之T型剝離接著強度係1.3kN/m以上更佳。進一步，其他實施型態中，硬化物之拉伸剪切接著強度係25.0MPa以上，並且，硬化物之T型剝離接著強度係1.5kN/m以上特佳。

**【0079】 <用途>**

本發明之環氧樹脂組成物的接著特性（尤其，拉伸剪切接著強度及T型剝離接著強度）高，此外，能夠以低溫進行硬化，故可使用於各種用途。作為具體例，在汽車零件領域中，可用於開關部分、頭燈、引擎內部零件、電裝零件、驅動引擎、煞車油箱、前引擎蓋、擋泥板、門等之車身面板、窗戶等之接著、密封、鑄造、塗佈等；在電子材料領域中，可用於平板顯示器（液晶顯示器、有機EL顯示器、發光二極體顯示裝置、場發射顯示器）、或影碟、CD、DVD、MD、拾取透鏡、硬碟等之接著、密封、鑄造、塗佈等；在電池領域中，可用於鋰電池、鋰離子電池、錳電池、鹼性電池、燃料電池、矽系太陽電池、染料敏化太陽能電池（Dye Sensitized Solar Cell，DSSC）、有機太陽電池等之接著、密封、塗佈等；在光學零件領域中，可用於光開關周邊裝置、光連接器周邊裝置之光纖材料、光被動元件、光路元件、光電積體電路周邊裝置之接著、密封等；在光學機器領域中，可用於相機模組、鏡片用材料、取景器稜鏡、目標稜鏡、取景器罩、受光感測器部、拍攝鏡頭、投影電視之投影鏡頭等之接著、密封等；在基礎設施領域中，可用於瓦斯管、水道管等之接著、襯裡材、密封材等。本發明之環氧樹脂組成物能夠低溫硬化，且接著特性高，故可合適地用於接著用途。

**[實施例]**

**【0080】** 接著，列舉實施例以更詳細地說明本發明，惟本發明並不受限於此等實施例。又，若無特別記載，則操作、試驗等係在25°C、55%RH之環境下實施。

**【0081】** 實施例及比較例之環氧樹脂組成物如下述進行調製。

**【0082】 <環氧樹脂組成物的調製>**

首先，準備下列所示之成分。接著，依據表1所示添加量（環氧樹脂組成物中之含量）採取各成分（單位：質量份），在常溫（25℃）藉由行星式攪拌機混合60分鐘，從而調製環氧樹脂組成物。對於所得之環氧樹脂組成物，如下述測定各種物性。

**【0083】 (A-1)雙酚A型/F型混合環氧樹脂(2官能)**

商品名：EPICLON（註冊商標）EXA-835LV（DIC股份有限公司製）雙酚A型環氧樹脂與雙酚F型環氧樹脂之混合物（質量比50：50）環氧當量：165g/eq 黏度（25℃）：2Pa·s

(B-1)具有式(1)之構造的單官能源自棉籽油之環氧樹脂（亞麻油酸環氧丙基酯及油酸環氧丙基酯之混合物）

商品名：CR-G（岡村製油股份有限公司製）

(B'-1)新癸酸環氧丙基酯

商品名：CARDURA（註冊商標）

E10P（HEXION股份有限公司製）

(C-1)丙烯酸橡膠之核殼粒子（聚(甲基)丙烯酸酯系核殼粒子）

商品名：ZEFIAC（註冊商標）F-351G（愛克(AICA)工業股份有限公司製）  
平均粒徑：0.3μm

(D-1)改性脂肪族多元胺之胺加成型潛在性硬化劑

商品名：FXR-1081（T&K TOKA股份有限公司製）平均粒徑：5μm，軟化點121℃

(E-1)源自帆立貝殼之碳酸鈣粉

商品名：帆立貝殼粉末(R) (NC corporation股份有限公司) 平均粒徑：10 $\mu$ m

(E-2)碳酸鈣粉

商品名：ACE25 (CALFINE股份有限公司) 平均粒徑：1.1 $\mu$ m

(E-3)二氧化矽粉

商品名：SO-E2 (Admatechs股份有限公司) 平均粒徑：0.5 $\mu$ m

(E-4)粉碎型滑石粉

商品名：Talc CS (Sobue Clay Co., Ltd.製) 平均粒徑：8 $\mu$ m

對於表1之實施例及比較例的各環氧樹脂組成物的評價所使用之試驗方法如下所述。

**【0084】** <接著特性>

(拉伸剪切接著強度)

拉伸剪切接著強度之測定：藉由下列手續將鐵製試驗片 (SPCC-SD鋼板，寬25mm×長度100mm×厚度1.6mm) 彼此互相接著。將環氧樹脂組成物塗佈於其中一試驗片並均勻延伸後，以形成寬方向25mm、長度方向10mm之接著面的方式與另一試驗片貼合。在藉由治具將如此貼合之試驗片固定的狀態，利用熱風乾燥爐以80℃加熱60分鐘，從而硬化。待試驗片之溫度回復至室溫 (25℃) 後，藉由拉伸試驗機對於所準備之試驗片以拉伸速度10mm/min之條件進行測定，從而作為「拉伸剪切接著強度」(MPa)。關於試驗之詳細內容係依據JISK6850：1999。拉伸剪切接著強度之評價基準如下所述。

**【0085】** [評價基準]

22.0MPa以上：優異

20.0MPa以上且未達22.0MPa：稍微優異

未達20.0MPa：差劣。

**【0086】** （T型剝離接著強度）

T型剝離接著強度之測定：藉由下列手續將彎曲為L字型之鐵製試驗片（SPCC-SD鋼板，寬25mm×長度150mm×厚度0.5mm，但在長度100mm之處（距離端部100mm之部分）彎曲為L字型者）彼此互相接著。將環氧樹脂組成物塗佈於其中一試驗片的長度100mm之面並均勻延伸後，以形成T字型的方式與另一試驗片貼合。在藉由治具將如此貼合之試驗片固定的狀態，利用熱風乾燥爐以80℃加熱60分鐘，從而硬化。待試驗片之溫度回復至室溫（25℃）後，藉由拉伸試驗機對於所準備之試驗片以拉伸速度50mm/min之條件進行測定，從而作為「T型剝離接著強度」（kN/m）。關於試驗之詳細內容係依據JISK6854-3：1999。T型剝離接著強度之評價基準如下所述。

**【0087】** [評價基準]

1.0kN/m以上：優異

未達1.0kN/m：差劣。

**【0088】** <黏度測定>

收集0.5mL之環氧樹脂組成物，放入測定用量杯。依據下列條件，藉由EHD型黏度計（東機產業股份有限公司製）測定「黏度」（Pa·s）。

**【0089】** [測定條件]

錐形轉子：3°×R14

旋轉速度：10rpm

測定時間：5分鐘

測定溫度：25℃。

【0090】 [表1]

|                     | 實施<br>例 1 | 實施<br>例 2 | 實施<br>例 3 | 實施<br>例 4 | 實施<br>例 5 | 實施<br>例 6 | 比較<br>例 1 | 比較<br>例 2 | 比較<br>例 3 | 比較<br>例 4 |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| (A-1)               | 100       | 100       | 100       | 100       | 100       | 100       | 100       | 100       | 100       | 100       |
| (B-1)               | 5         | 10        | 15        | 15        | 15        | 15        |           | 5         |           |           |
| (B'-1)              |           |           |           |           |           |           |           |           |           | 15        |
| (C-1)               | 15        | 15        | 15        | 15        | 15        | 15        |           |           | 15        | 15        |
| (D-1)               | 20        | 20        | 20        | 20        | 20        | 20        | 20        | 20        | 20        | 20        |
| (E-1)               | 70        | 70        | 70        |           |           |           | 120       | 65        | 75        |           |
| (E-2)               |           |           |           | 70        |           |           |           |           |           |           |
| (E-3)               |           |           |           |           | 70        |           |           |           |           |           |
| (E-4)               |           |           |           |           |           | 70        |           |           |           |           |
| 合計                  | 210       | 215       | 220       | 220       | 220       | 220       | 240       | 190       | 210       | 150       |
| 黏度(Pa·s)            | 26.8      | 15.2      | 9.7       | 8.0       | 8.2       | 40.1      | 60        | 13.8      | 80        | 3.0       |
| 拉伸剪切接著強<br>度(MPa)   | 22.2      | 25.6      | 26.6      | 21.3      | 21.1      | 20.5      | 13.5      | 20.7      | 15.9      | 17.2      |
| T 型剝離接著強<br>度(kN/m) | 1.5       | 1.6       | 2.2       | 1.9       | 2.1       | 1.7       | 0.4       | 0.6       | 0.9       | 0.7       |

【0091】 依據實施例1~6，可知本發明之環氧樹脂組成物，其拉伸剪切接著強度及T型剝離接著強度兩者皆優異，具有高接著特性。尤其，可知在無機填充材之中，使用源自帆立貝殼之碳酸鈣粉作為(E)成分之實施例1~3，特別具有高拉伸剪切接著強度。

【0092】 由於比較例1未含本發明之(B)、(C)成分，故拉伸剪切接著強度及T型剝離接著強度皆為差劣的結果。比較例2未含本發明之(C)成分，故T型剝離接著強度為差劣的結果。比較例3未含本發明之(B)成分，故拉伸剪切接著強度及T型剝離接著強度皆為差劣的結果。就比較例4而言，由於其係使用非源自棉籽油之環氧樹脂之單官能環氧樹脂作為(B'-1)成分（非本發明之(B)成分的成分）取代本發明之(B)，且進一步未含本發明之(E)成分，故拉伸剪切接著強度及T型剝離接著強度皆為差劣的結果。

[產業利用性]

【0093】 本發明之環氧樹脂組成物具有高接著力。因此，本發明之環氧樹脂組成物可有效地作為各種部件所能使用之接著劑、密封劑、塗佈劑等，從而在產業上非常有用。

【0094】 本申請案係依據 2023 年 6 月 22 日申請之日本專利申請案 2023-102199 號，參照其揭示內容而作為整體引用。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種環氧樹脂組成物，包含下述(A)~(D)成分：

(A)環氧樹脂，惟排除下述(B)成分；

(B)源自棉籽油之環氧樹脂；

(C)橡膠粒子；以及

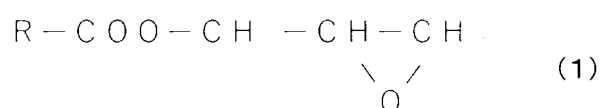
(D)潛在性硬化劑。

【請求項2】 如請求項1所述之環氧樹脂組成物，其中，該(A)成分係雙酚型環氧樹脂。

【請求項3】 如請求項1所述之環氧樹脂組成物，其中，該(B)成分係源自棉籽油所含成分之酯化合物，且酯部分中具有1個以上環氧基之化合物。

【請求項4】 如請求項1所述之環氧樹脂組成物，其中，該(B)成分具有下述式(1)表示之構造：

[化1]



上述式(1)中，R係碳數為13以上之烴基。

【請求項5】 如請求項1所述之環氧樹脂組成物，其中，該(B)成分係亞麻油酸環氧丙基酯(Linoleic acid glycidyl ester)及/或油酸環氧丙基酯(Oleic acid glycidyl ester)。

【請求項6】 如請求項1所述之環氧樹脂組成物，其中，該(C)成分係核殼粒子。

【請求項7】 如請求項1所述之環氧樹脂組成物，其中，相對於該(A)成分100質量份，該(C)成分之含量為1~100質量份。

【請求項8】 如請求項1所述之環氧樹脂組成物，其中，相對於該(A)成分100質量份，該(B)成分之含量為0.1~50質量份。

【請求項9】 如請求項1所述之環氧樹脂組成物，更包含：(E)成分，無機填充材。

【請求項10】 如請求項1所述之環氧樹脂組成物，其中，該(C)成分係丙烯酸橡膠粒子。

【請求項11】 如請求項9所述之環氧樹脂組成物，其中，該(E)成分包含：選自碳酸鈣粉、二氧化矽粉以及滑石粉所構成之群組中之至少一種。

【請求項12】 如請求項9所述之環氧樹脂組成物，其中，該(E)成分包含：源自帆立貝殼之碳酸鈣粉。

【請求項13】 如請求項1所述之環氧樹脂組成物，其係實質上不含聚硫醇化合物。

【請求項14】 一種硬化物，係將如請求項1至13中任一項所述之環氧樹脂組成物進行硬化而成。