



(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 I461479 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 21 日

(21) 申請案號：098144958

(22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 25 日

(51) Int. Cl. : C08L63/00 (2006.01)

C08L79/02 (2006.01)

H01L23/29 (2006.01)

C09J163/00 (2006.01)

C08J5/00 (2006.01)

(30) 優先權：2009/01/29 日本

JP2009-017610

(71) 申請人：A D E K A 股份有限公司 (日本) ADEKA CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：小川亮 OGAWA, RYO (JP)；山田慎介 YAMADA, SHINSUKE (JP)

(74) 代理人：張耀暉；莊志強

(56) 參考文獻：

JP 53-75299A

JP 2008-214567A

審查人員：吳志明

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 40 頁

(54) 名稱

一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物及其硬化物、封止用材料、黏著劑及其硬化物之製造方法
 ONE LIQUID TYPE CYANIC ACID ESTER-EPOXY COMPOSITE RESIN COMPOSITION, SEALING MATERIAL, ADHESIVE, CURED PRODUCT AND METHOD OF PREPRING THE SAME

(57) 摘要

本發明係提供一種由氰酸酯樹脂和環氧樹脂組合而成、且貯藏安定性及硬化性優異並同時具有高的耐熱性之一液型氰酸酯·環氧樹脂組成物。該一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物係含有(A) 氰酸酯樹脂、(B) 環氧樹脂、及(C) 潛在性硬化劑而成者；其特徵在於：前述的潛在性硬化劑(C) 係由含有使(a-1) 聚胺化合物及(a-2) 環氧化合物起反應而得的(a) 在分子內具有一個以上的含活性氫之胺基的改性胺、和(b) 酚系樹脂而成的，並且前述的(a-1) 聚胺化合物係聚醚聚胺化合物及/或前述的(a-2) 環氧化合物係聚醚聚環氧化合物。

The present invention is one liquid type cyanic acid ester-epoxy composite resin composition comprised of (A) cyanic acid ester resin, (B) epoxy resin, and (C) potential curing agent. The characteristic of the present invention is that the above potential curing agent (C) is a potential curing agent, which contains (a) modified amine which has one or more amino groups having an active hydrogen within a molecule obtained by reacting (a-1) polyamine compound with (a-2) epoxy compound and (b) phenol resin, wherein the above (a-1) polyamine compound is a polyether polyamine compound and/or the above (a-2) epoxy compound is a polyether polyepoxy compound.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98144958 C08L 63/00 (2006.01)

※申請日：98.12.25 ※IPC 分類：C08L 79/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物及其硬化物、
封止用材料、黏著劑及其硬化物之製造方法/

ONE LIQUID TYPE CYANIC ACID ESTER-EPOXY
COMPOSITE RESIN COMPOSITION, SEALING
MATERIAL, ADHESIVE, CURED PRODUCT AND
METHOD OF PREPRING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種由氰酸酯樹脂和環氧樹脂組合而成、且貯藏安定性及硬化性優異並同時具有高的耐熱性之一液型氰酸酯·環氧樹脂組成物。該一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物係含有(A)氰酸酯樹脂、(B)環氧樹脂、及(C)潛在性硬化劑而成者；其特徵在於：前述的潛在性硬化劑(C)係由含有使(a-1)聚胺化合物及(a-2)環氧化合物起反應而得的(a)在分子內具有一個以上的含活性氫之胺基的改性胺、和(b)酚系樹脂而成的，並且前述的(a-1)聚胺化合物係聚醚聚胺化合物及/或前述的(a-2)環氧化合物係聚醚聚環氧化合物。

三、英文發明摘要：

The present invention is one liquid type cyanic acid

ester-epoxy composite resin composition comprised of (A) cyanic acid ester resin, (B) epoxy resin, and (C) potential curing agent. The characteristic of the present invention is that the above potential curing agent (C) is a potential curing agent, which contains (a) modified amine which has one or more amino groups having an active hydrogen within a molecule obtained by reacting (a-1) polyamine compound with (a-2) epoxy compound and (b) phenol resin, wherein the above (a-1) polyamine compound is a polyether polyamine compound and/or the above (a-2) epoxy compound is a polyether polyepoxy compound.

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：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種氰酸酯·環氧複合樹脂組成物，特別是關於一種由含有氰酸酯樹脂、環氧樹脂及特定的潛在性硬化劑而成的、又且不只貯藏安定性優異而且低溫硬化性及耐熱性亦均優異的一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物。

【先前技術】

環氧樹脂組成物由於具有優異之電氣性能與黏著力的緣故，所以向來在電氣·電子領域上具有各式各樣的用途。

再者，在單獨或混合使用現存的環氧樹脂時不夠充分的情況下，常常使用一種由環氧樹脂和氰酸酯樹脂混合而成的氰酸酯·環氧複合樹脂組成物，將它當做高耐熱性的樹脂組成物而使用於半導體之封裝及成形等方面。

做為複合樹脂組成物者，例如，已有提案使用一種由氰酸酯、環氧樹脂、無機填充劑、二醯肼化合物等所構成的半導體封止用液狀環氧樹脂組成物。然而，它不只是有氰酸酯和環氧樹脂需要個別的硬化劑的缺點，而且也有在硬化之際需要長時間高溫等之缺點，以致尚未得到能夠滿意的性能(例如，專利文獻 1)。又，也有提案在含有氰酸酯及環氧樹脂之複合組成物中，更進一步地使用胺系硬化劑的例子，但是在此種情況下卻得不到充分的貯藏安定性(例如，專利文獻 2)。

另一方面，使用潛在性硬化劑的例子，例如，已提案使用一種含有氰酸酯及環氧樹脂、以及咪唑成分的潛在性

硬化劑之熱硬化性樹脂組成物(例如，專利文獻 3 等)，然而在此種情況下，則會有為了得到充分的安定性而限制氰酸酯的使用量之缺點等，因而得不到能令人滿意的組成物。

(先行技術文獻)

(專利文獻)

【專利文獻 1】特開 2001-302767 號公報

【專利文獻 2】特開昭 60-250026 號公報

【專利文獻 3】特表 2001-506313 號公報

【發明內容】

從而，本發明之目的在於：提供一種由氰酸酯樹脂和環氧樹脂組合而成、且貯藏安定性及硬化性均優異並同時具有高的耐熱性之氰酸酯·環氧樹脂組成物。

本發明人等為了達成上述之目的而反復刻意地進行檢討的結果，發現一種由氰酸酯樹脂、環氧樹脂及特定的潛在性硬化劑所構成之氰酸酯·環氧複合樹脂組成物能夠達成上述之目的，於是完成本發明。

也就是說，本發明是一種一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物，其係由含有(A)氰酸酯樹脂、(B)環氧樹脂、及(C)潛在性硬化劑而成者，其特徵在於：前述的潛在性硬化劑係由含有使(a-1)聚胺化合物及(a-2)環氧化合物起反應而成之(a)在分子內具有一個以上的含活性氫之胺基的改性胺、與(b)酚系樹脂而成的，並且前述的(a-1)聚胺化合物係聚醚聚胺化合物及/或前述的(a-2)環氧化合物係聚醚聚環氧化合物；一種特徵為使該樹脂組成物聚合硬化而成之硬化物；一種特徵為由該樹脂組成物而構成的封止用材料及黏著

劑；以及一種特徵為在模具內使該樹脂組成物硬化的硬化物之製造方法。

依照本發明，即可得到一種不只保存安定性是優異的、且低溫硬化性及耐熱性亦均優異的一液型氰酸酯·環氧樹脂組成物。

【實施方式】

本發明之一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物係由含有(A)氰酸酯樹脂、(B)環氧樹脂、及(C)潛在性硬化劑而成，該(C)潛在性硬化劑係由含有(a)在分子內具有一個以上的含活性氫之胺基的改性胺、和(b)酚系樹脂而成。本發明之特徵在於：前述的(a)改性胺係由使(a-1)聚胺化合物及(a-2)環氧化合物起反應而成之改性胺，並且前述的(a-1)聚胺化合物係聚醚聚胺化合物、及/或前述的(a-2)環氧化合物係聚醚聚環氧化合物。

本發明之一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物中的(A)氰酸酯樹脂不是特別限定之物，然而較宜是以下述的式(1)及(2)所表示之化合物、並且此等之化合物中的氰酸酯基之一部分係從形成三口井環之預聚合物中選取的至少一種。

式(1)：

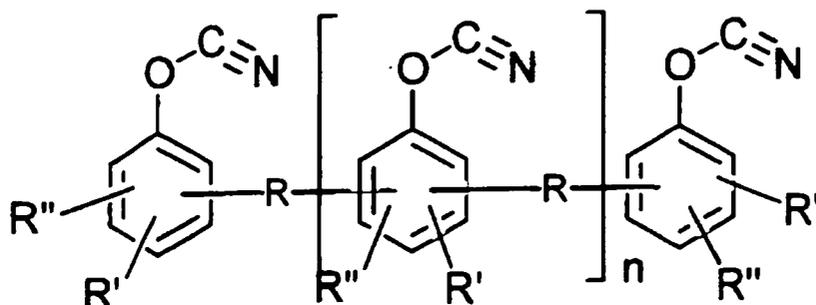
【化 1】



上式中之 R^1 係表示非取代或經氟取代的2價烴基、或 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、或者單鍵，而 R^2 及 R^3 係各自獨立為非取代或經1~個烷基取代的伸苯基。

式(2)：

【化 2】



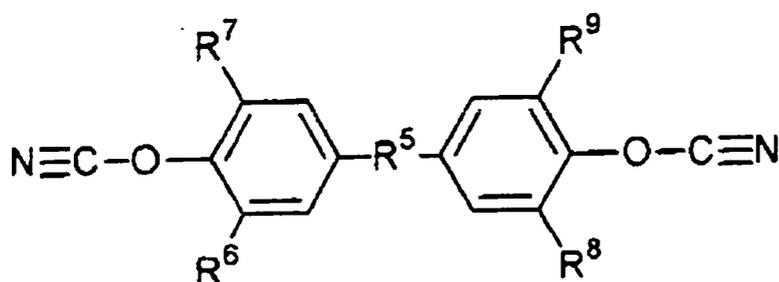
但，上式中之 n 係 1 以上之數，而 R 係非取代或經氟取代的 2 價烴基，且 R' 及 R'' 係氫原子或碳數為 1~4 之烷基。

又，做為前述的預聚合物者，舉例來說，例如，其係由將以前述的式(1)所表示之化合物的全部或一部分予以三聚合而成之物。

又，做為前述的(A)氰酸酯樹脂者，特佳為使用從以下述的式(3)所表示之化合物及此等之預聚合物構成的群組中所選出之至少一種。

式(3)：

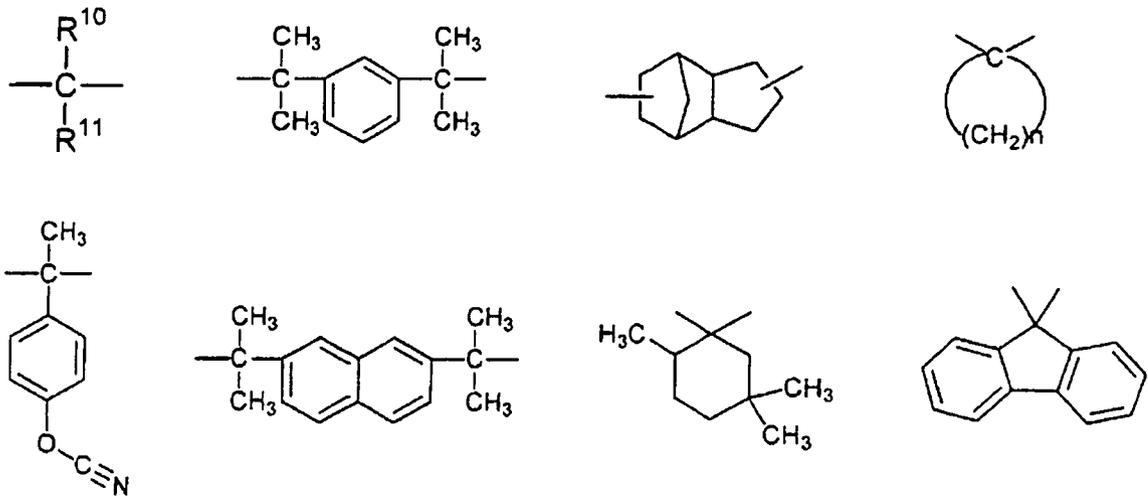
【化 3】



但，上式中之 R^6 、 R^7 、 R^8 及 R^9 係各自獨立為氫原子或者非取代或經氟取代的甲基，而 R^5 係 -O-、-S-、單鍵或以下述的(3a)中之任何式所表示的基。

(3a)

【化 4】



但，上述(3a)中之 R^{10} 及 R^{11} 係各自獨立為氫原子、或者非取代或經氟取代的甲基，而 n 係 4~12 之整數。

做為(A)成分之理想的化合物，舉例來說，例如，其可以是 4,4'-亞乙基雙仲苯基氰酸酯、2,2-雙(4-氰醯苯基)丙烷、及雙(4-氰醯-3,5-二甲基苯基)甲烷以及此等之預聚合物。

又，在本發明中，當做(A)成分使用的此等之氰酸酯樹脂係可以單獨使用，也可以組合兩種以上來使用。

當做本發明中所使用的(B)成分之環氧樹脂者，舉例來說，例如，其可以是氫醌、間苯二酚、焦兒茶酚、間苯三酚等之單核多元酚化合物之聚縮水甘油醚化合物；二羥基萘、聯酚、亞甲基雙酚(雙酚 F)、亞甲基雙(鄰甲酚)、亞乙基雙酚、異亞丙基雙酚(雙酚 A)、異亞丙基雙(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-或(4-羥基苯基)丁烷、1,1,2,2-肆(4-羥基苯基)乙烷、硫代雙酚、磺基雙酚、氧代雙酚、苯酚醛清漆、鄰

苯甲酚酚醛清漆、乙基苯酚醛清漆、丁基苯酚醛清漆、辛基苯酚醛清漆、間苯二苯酚醛清漆、萘烯苯酚等之多核多元酚化合物的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、硫代二乙二醇、甘油、三羥甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、雙酚 A-環氧乙烷加成物等之多元醇類的聚縮水甘油醚；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、二聚物酸、三聚物酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、偏苯三酸、均苯三酸、均苯四甲酸、四氫酞酸、六氫酞酸、端亞甲基四氫酞酸等之脂肪族、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的單獨聚合物或共聚物；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之具有縮水甘油基胺基的環氧化合物；乙烷基環己烯二環氧化物、二環戊烷二烯二環氧化物、3,4-環氧環己基甲基-3,4-環氧環己烷羧酸酯、3,4-環氧-6-甲基環己基甲基-6-甲基環己烷羧酸酯、雙(3,4-環氧-6-甲基環己基甲基)己二酸酯等之環狀烯烴化合物的環氧化物；環氧化聚丁二烯、環氧化苯乙烯-丁二烯共聚物等之環氧化共軛二烯聚合物、三縮水甘油基異三聚氰酸酯等之雜環化合物。又，此等之環氧樹脂也可以是藉由末端異氰酸酯的預聚合物進行內部橋接而成之物、或者以多價的活性氫化合物(多元酚、聚胺、含羰基化合物、聚磷酸酯等)進行高分子聚合而成之物。

又，當做本發明中的(B)成分使用的聚環氧化合物，較宜是環氧當量為 70~3000，特佳為 90~2000。由於當環氧當量為小於 70 時就會有硬化性降低之虞，而在大於 3000 的

情況下則就會有得不到充分之塗膜物性的情形，因而不理想。

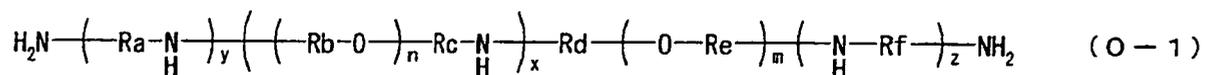
本發明的氰酸酯·環氧樹脂組成物中之(A)成分與(B)成分的使用量，相對於100質量份的(A)成分計，較宜是(B)成分為1~10000質量份，特佳為10~1000質量份，最佳為20~500質量份。

在本發明之前述(C)潛在性硬化劑中所使用的(a)改性胺係由使(a-1)聚胺化合物及(a-2)環氧化合物起反應而成的(a)在分子內具有一個以上的含活性氫之胺基的改性胺。在本發明中，尤其，有必要是前述的(a-1)聚胺為聚醚聚胺化合物、及/或前述的(a-2)環氧化合物係聚醚聚環氧化合物。

在本發明所使用的前述(C)潛在性硬化劑中，於前述的(a-1)聚胺為聚醚聚胺化合物的情況下，該化合物較宜是從下述的式(O-1)~(O-3)所表示之聚醚聚胺中選取的聚胺化合物。

式(O-1)：

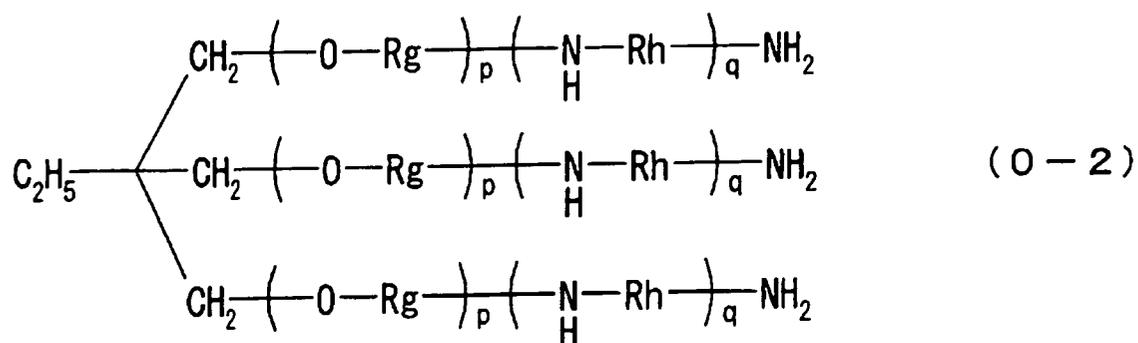
【化5】



但，前述的式(O-1)中之n係表示1~50之數，m係表示1~50之數，x係表示0~5之數，y係表示0或1，z係表示0或1，而Ra、Rb、Rc、Rd、Re及Rf係表示各自獨立為非取代或經氟取代的碳數1~10之2價烴基。但，在m為2以上之情況下，Re及x為1以上；在n為2以上之情況下的Rb，可以是由不同碳數之烴基以塊狀或無規狀連結而成者。

式(O-2):

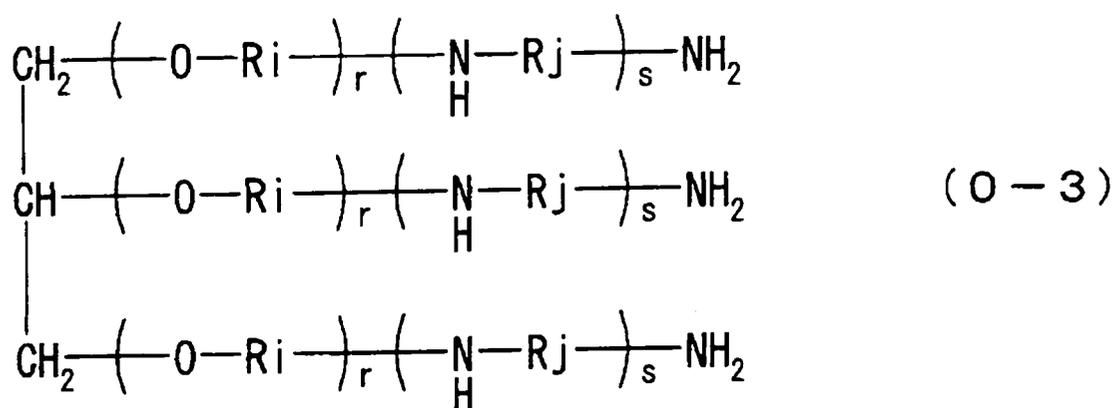
【化 6】



但，前述的式(O-2)中之 p 係表示 1~50 之數，q 係表示 0 或 1，而 Rg 及 Rh 係各自表示非取代或經氟取代的碳數為 1~10 之 2 價烴基。但，在 p 為 2 以上之情況下的 Rg，可以是由不同碳數之烴基以塊狀或無規狀連結而成者。

式(O-3):

【化 7】



但，前述的式(O-3)中之 r 係表示 1~50 之數，s 係表示 0 或 1，而 Ri 及 Rj 係各自表示非取代或經氟取代的碳數為 1~10 之 2 價烴基。但是，在 r 為 2 以上之情況下的 Ri，可以是由不同碳數之烴基以塊狀或無規狀連結而成者。

當做前述的式(O-1)中之 Ra、Rb、Rc、Rd、Re、Rf、
 前述的式(O-2)中之 Rg、Rh、及前述的式(O-3)中之 Ri、Rj

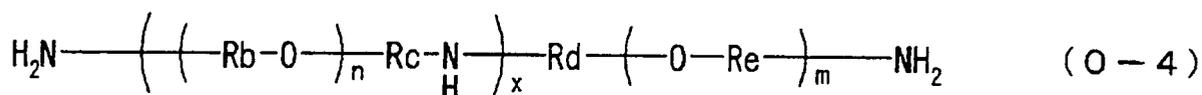
所表示的非取代或經氟取代的碳數為 1~10 之 2 價烴基者，舉例來說，例如，彼等可以是亞甲基、伸乙基、1,2-伸丙基、1,3-伸丙基、1,2-伸丁基、1,3-伸丁基、1,4-伸丁基、1,5-伸戊基、1,6-伸己基、1,7-伸庚基、1,8-伸辛基、1,9-伸壬基、1,10-伸癸基、三氟甲基伸乙基等。

更且，在此等之(a-1)聚醚聚胺化合物之中，特佳是從在前述的式(O-1)中之 y 及 z 為 0 的(O-4)聚醚聚胺化合物、在前述的式(O-2)中之 q 為 0 的(O-5)聚醚聚胺化合物、及在前述的式(O-3)中之 s 為 0 的(O-6)聚醚聚胺化合物中選取的聚醚聚胺化合物。

即，上述聚醚聚胺化合物(O-4)~(O-6)係以下述的式所表示者。

式(O-4)：

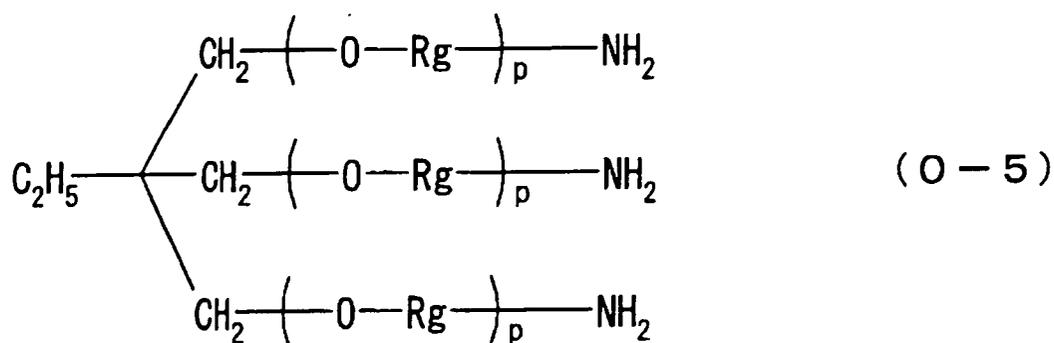
【化 8】



上述式(O-4)中之 n 係表示 1~50 之數，m 係表示 1~50 之數，x 係表示 0~5 之數；而 Rb、Rc、Rd 及 Re 係各自獨立地表示非取代或經氟取代的碳數為 1~10 之 2 價烴基。但，Re 及 n 為 2 以上之情況下的 Rb，也可以是不同碳數的烴基。

式(O-5)：

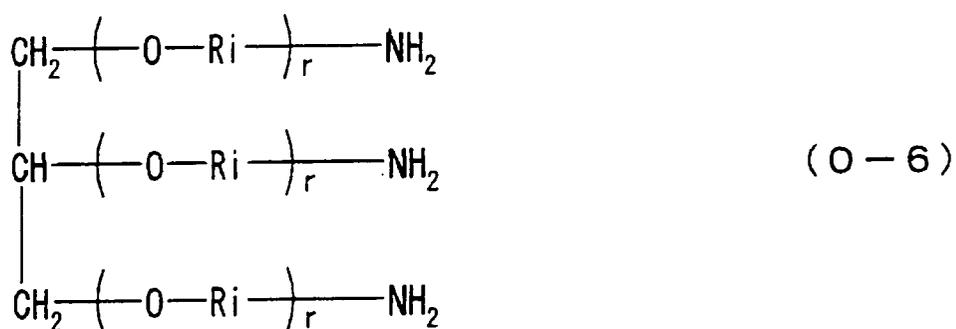
【化 9】



上述式(O-5)中之 p 係表示 1~50 之數，而 Rg 係表示非取代或經氟取代的碳數為 1~10 之 2 價烴基。但，在 p 為 2 以上之情況下的 Rg，也可以是不同碳數的烴基。

式(O-6)：

【化 10】



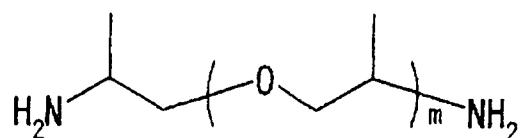
上述式(O-6)中之 r 係表示 1~50 之數，而 Ri 係表示非取代或經氟取代的碳數為 1~10 之 2 價烴基。但，在 r 為 2 以上之情況下的 Ri，也可以是不同碳數的烴基。

本發明中之前述的(a-1)聚胺化合物的例子，舉例來說，例如，伸乙基二胺、二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、四伸乙基五胺、聚伸氧丙基二胺、聚伸氧丙基三胺等之脂肪族聚胺；異佛爾酮二胺、薄荷烯二胺、雙(4-胺基-3-甲基二環己基)甲烷、二胺基二環己基甲烷、雙(胺基甲基)環己烷、N-胺基乙基哌口井、3,9-雙(3-胺基丙基)-2,4,8,10-四氧螺(5.5)十一烷等之脂環式聚胺；間伸苯基二胺、對伸苯基二胺、伸甲苯基-2,4-二胺、伸甲苯基-2,6-二胺、對稱三甲

苯基-2,4-二胺、對稱三甲苯基-2,6-二胺、3,5-二乙基伸甲苯基-2,4-二胺、3,5-二乙基伸甲苯基-2,6-二胺等之單核聚胺；聯伸苯基二胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、2,5-伸萘二胺、2,6-伸萘二胺等之芳香族聚胺；2-胺基丙基咪唑等之咪唑等。

再者，以前述的式(O-1)~(O-3)及式(O-4)~(O-6)所表示之化合物的具體例，舉例來說，例如，如下述所示的化合物。

【化 11】

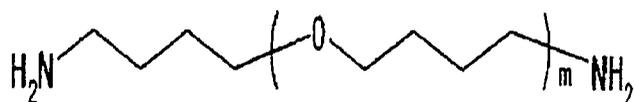


$m=2.69$: 傑發銘 D230(BASF 公司製之商品名)

$m=5.62$: 傑發銘 D400(BASF 公司製之商品名)

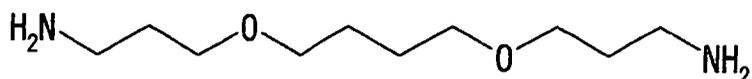
$m=33.2$: 傑發銘 D2000(BASF 公司製之商品名)

【化 12】

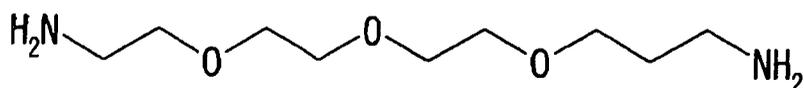


$m=22.4$: 聚四氫呋喃胺 1700(BASF 公司製之商品名)

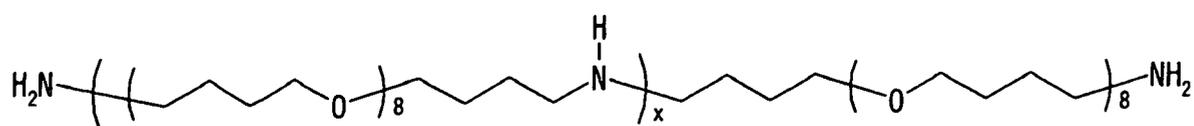
【化 13】



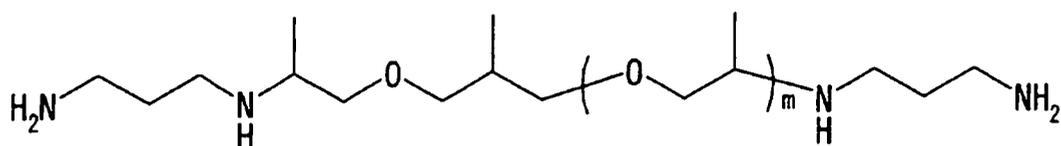
【化 14】



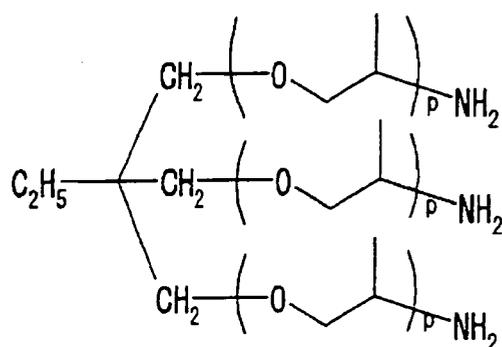
【化 15】



【化 16】

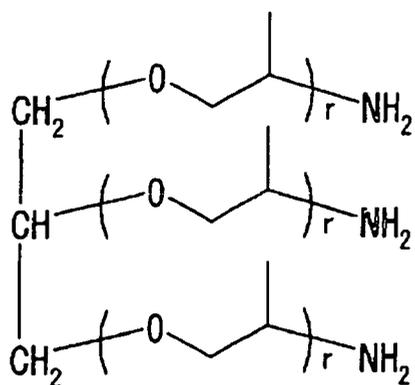


【化 17】



p (三個合計)=5.32 : 傑發銘 T-403(BASF 公司製之商品名)

【化 18】



r (三個合計)=84.7 : 傑發銘 T-5000(BASF 公司製之商品名)

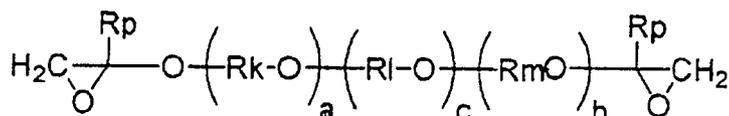
又，本發明之(C)潛在性硬化劑中所使用之前述的(a-2)

環氧化合物，較佳為在分子內具有兩個以上的環氧基之聚縮水甘油醚化合物。

又，在本發明之一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物中，前述的(a-2)環氧化合物為聚醚聚環氧化合物的情況下之該聚醚聚環氧化合物，較宜是以下述的式(O-7)所表示之在分子內具有兩個環氧基之聚縮水甘油基聚醚化合物。

式(O-7)：

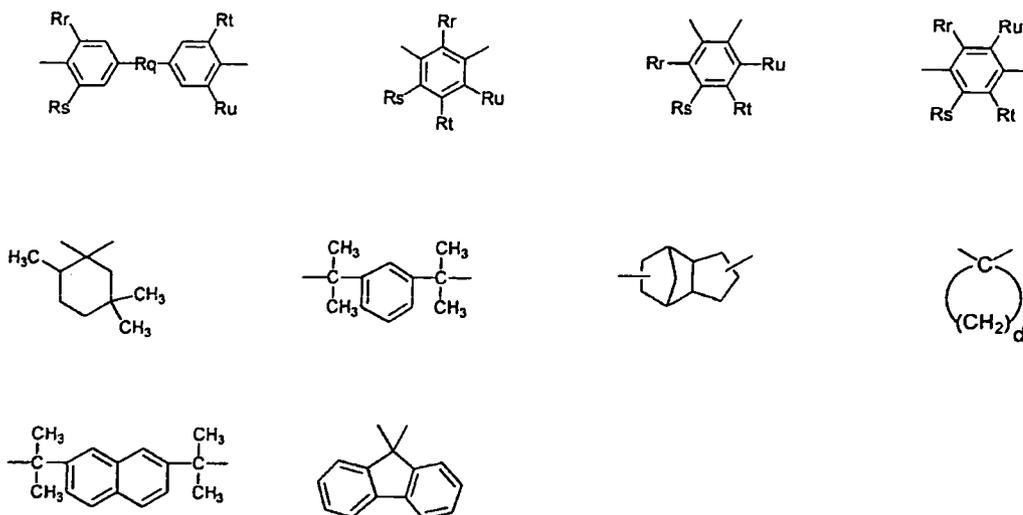
【化 19】



但，上述式(O-7)中之 a 及 b 係 1~20 之數，c 係 0 或 1，Rp 係氫或甲基，Rk 及 Rm 係非取代或經氟取代的碳數為 1~10 之 2 價烴基；而 Rl 係以下述的(O-7a)中之任何式子所表示的基。但，在 a 及 b 係分別為 2 以上的情況下，可以是由不同碳數之烴基以塊狀或無規狀連結而成者。

(O-7a)：

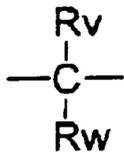
【化 20】



但，上述(O-7a)中之 Rr、Rs、Rt 及 Ru 係各自獨立為氫原子、或者非取代或經氟取代的甲基，而 d 係 4~12 之整數，Rq 係 -O-、-S-、單鍵或以下述的式(O-7b)所表示之基。

式(O-7b)：

【化 21】

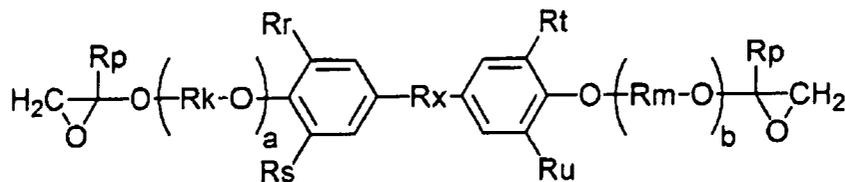


但，上述式(O-7b)中之 Rv 及 Rw 係各自獨立為氫原子、或者非取代或氟取代之碳數 1~4 之烷基。

更且，前述的聚縮水甘油基聚醚化合物，較宜是以下述的式(O-8)所表示之聚縮水甘油基聚醚。

式(O-8)：

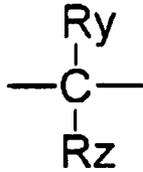
【化 22】



但，在上述的(O-8)式之中，a 及 b 係 1~20 之數，Rp 係氫或甲基，Rk 及 Rm 係非取代或氟取代之碳數為 1~10 之 2 價烴基，而 Rr、Rs、Rt 及 Ru 係各自獨立為氫原子、或者非取代或氟取代之甲基，而 Rx 係以下述的式(O-8a)所表示之基。但，在 a、b 係分別為 2 以上的情況下，可以由不同碳數之烴基以塊狀或無規狀連結而成者。

式(O-8a)：

【化 23】



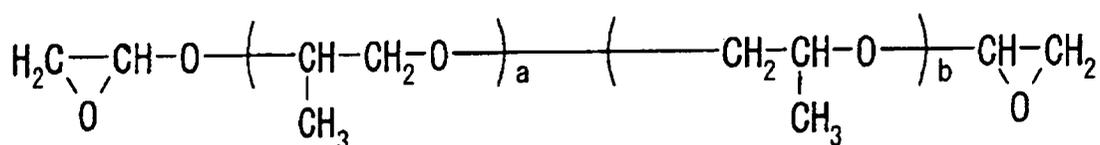
但，在上述式(O-8a)之中，Ry、Rz 係各自獨立為氫原子或碳數為 1~4 之烷基。

當做本發明之(C)潛在性硬化劑中所使用的(a-2)環氧化合物者，舉例來說，例如，其可以是苯基縮水甘油基醚、烯丙基縮水甘油基醚、甲基縮水甘油基醚、丁基縮水甘油基醚、第二丁基縮水甘油基醚、2-乙基己基縮水甘油基醚、2-甲基辛基縮水甘油基醚、硬脂酸酯縮水甘油基醚等之單縮水甘油基醚化合物；叔碳酸(versatic acid)縮水甘油酯等之單縮水甘油酯化合物；氫醌、間苯二酚、焦兒茶酚、間苯三酚等之單核多元酚化合物的聚縮水甘油基醚化合物；二羥基萘、聯酚、亞甲基雙酚(雙酚 F)、亞甲基雙(鄰甲酚)、亞乙基雙酚、異亞丙基雙酚(雙酚 A)、異亞丙基雙(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)丁烷、1,1,2,2-四(4-羥基)乙烷、硫代雙酚、磺基雙酚、氧代雙酚、苯酚醛清漆、鄰苯甲酚醛清漆、乙基苯酚醛清漆、丁基苯酚醛清漆、辛基苯酚醛清漆、間苯二苯酚醛清漆、萘烯苯酚等之多核多元酚化合物的聚縮水甘油基醚化合物；乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、聚乙二醇、硫代二乙二醇、甘油、三羥甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、雙酚 A-環氧乙烷加成物等之多元醇類的聚縮水甘油基醚；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、二聚物酸、三聚物酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、偏苯

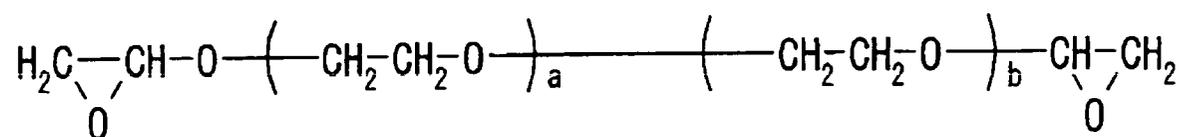
三酸、均苯三酸、均苯四甲酸、四氫酞酸、六氫酞酸、端亞甲基四氫酞酸等之脂肪族、芳香族或脂環族多元酸之縮水甘油酯類及甲基丙烯酸縮水甘油酯之單獨聚合物或共聚物；N,N-二縮水甘油基苯胺、雙(4-(N-甲基-N-縮水甘油基胺基)苯基)甲烷、二縮水甘油基鄰甲苯胺等之具有縮水甘油基胺基的環氧化合物；乙烯基環己烯二環氧化物、二環戊烷二烯二環氧化物、3,4-環氧環己基甲基-3,4-環氧環己烷羧酸酯、3,4-環氧-6-甲基環己基甲基-6-甲基環己烷羧酸酯、雙(3,4-環氧-6-甲基環己基甲基)己二酸酯等之環狀烯烴化合物的環氧化物；環氧化聚丁二烯、環氧化苯乙烯-丁二烯共聚合物等之環氧化共軛二烯聚合物、三縮水甘油基異三聚氰酸酯等之雜環化合物。

被當做前述的(a-2)環氧化合物使用之(O-7)及(O-8)的例子，舉例來說，例如，它可以是下述的化合物。

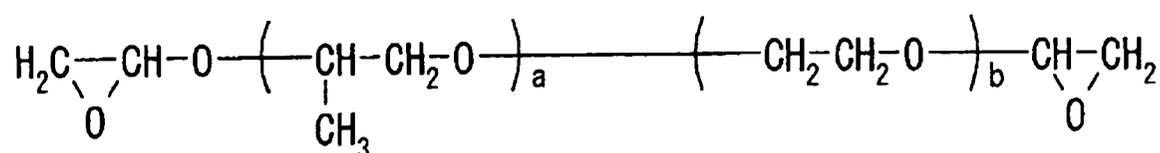
【化 24】



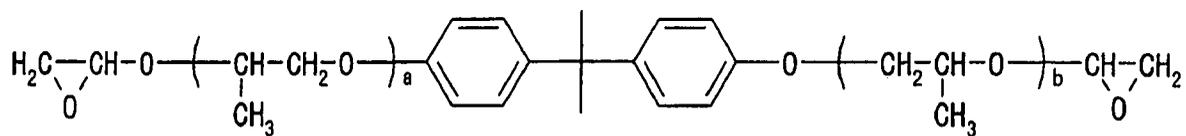
【化 25】



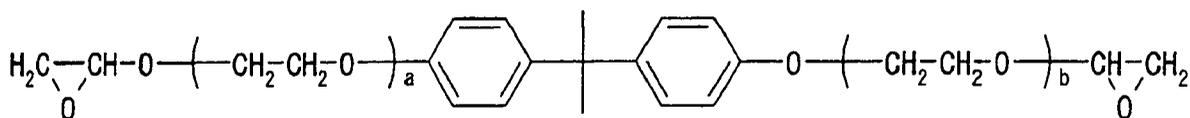
【化 26】



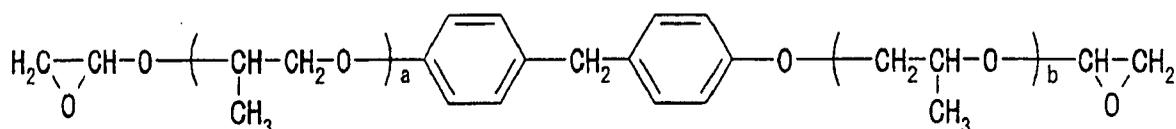
【化 27】



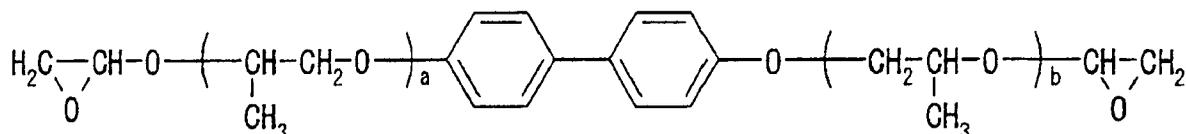
【化 28】



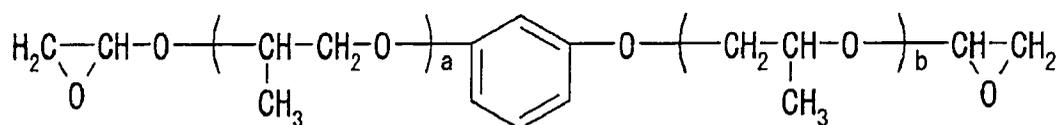
【化 29】



【化 30】



【化 31】



在本發明之氰酸酯·環氧複合樹脂組成物中，前述的(a)改性聚胺，較宜是相對於 1 莫耳之前述的(a-1)聚胺化合物計，使用具有環氧當量為 0.5~2 的量之前述的(a-2)環氧化合物，使之起反應而得之改性聚胺，特佳為使用 0.8~1.5 的量並使之起反應而得的改性聚胺。

本發明所使用的(b)酚系樹脂係指由酚類和醛類所合成的樹脂。上述之酚類，舉例來說，例如其可以是酚、甲酚、乙基苯酚、正丙基苯酚、異丙基苯酚、丁基苯酚、第三丁基苯酚、辛基苯酚、壬基苯酚、癸基苯酚、環己基苯酚、

氯酚、溴酚、間苯二酚、兒茶酚、氫醌、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、4,4'-硫代二苯酚、二羥基二苯基甲烷、萘酚、萘烯苯酚、酚化二環戊二烯等；做為前述的醛類者，舉例來說，例如其可以是甲醛。

本發明中之(b)酚系樹脂的數平均分子量，從得到貯藏安定性和硬化性間之平衡優異的組成物之觀點來看，較宜是750~1200。

前述的(b)酚系樹脂之使用量，相對於100質量份之(a)改性聚胺計，較宜是10~150質量份，特佳為20~60質量份。當小於10質量份時，就不能得到具有充分的安定性之組成物；而當超過150質量份時，則硬化性就會變成不夠充分。

在本發明中，被當做(C)成分使用的潛在性硬化劑，可以是藉由公知的方法進行表面處理而得之物，也可以是經母煉膠(masterbatch)化而成之物。

在本發明之氰酸酯·環氧樹脂組成物中的(C)成分之使用量，相對於(A)成分及(B)成分的總量100質量份計，較宜是1~100質量份，特佳為5~60質量份。

本發明之氰酸酯·環氧樹脂組成物，為了使處理變容易之目的，可以將之溶解於各種的溶劑中來使用。可當做此種溶劑者，舉例來說，例如，其可以是四氫呋喃、1,2-二甲氧乙烷、1,2-二乙氧乙烷等之醚類；異丁醇-或正丁醇、異丙醇或正丙醇、戊醇、苄基醇、呋喃甲基醇、四氫呋喃甲基醇等之醇類；甲基乙基酮、甲基異丙基酮、甲基丁基酮等之酮類；苯、甲苯、二甲苯等之芳香族烴；三乙基胺、吡啶、二噁烷、乙腈等。

上述之有機溶劑，由於會揮發不但是危險而且有害的

物質，所以相對於(A)成分、(B)成分及(C)成分的總量 100 質量份而言，宜使用不超過 200 質量份的量。在本發明中，相對於(A)成分、(B)成分及(C)成分之總量 100 質量份而言，較宜是使用 0~40 質量份之有機溶劑，特佳為使用 0~20 質量份。

又，在本發明的氰酸酯·環氧樹脂組成物之中，視需要而定，也可以含有玻璃纖維、碳纖維、賽璐司、矽砂、混凝土、高嶺土、瓷土、氫氧化鋁、膨潤土、滑石、矽石、微粉末矽石、二氧化鈦、碳黑、石墨、氧化鐵、瀝青物質、金屬粒子、經以金屬被覆的樹脂粒子等之填充劑或顏料；增黏劑；觸變劑；抑燃劑；消泡劑；防銹劑；膠體矽石、膠體二氧化鋁等之通常所使用的添加物。亦能夠更進一步地併用二甲苯樹脂、石油樹脂等之黏著性樹脂類。

又，本發明之氰酸酯·環氧樹脂組成物，較宜是依照使得彼等之總計量成為 50 質量%以上的方式來含有(A)成分、(B)成分及(C)成分。

本發明之氰酸酯·環氧樹脂組成物，例如，可做為混凝土、水泥、砂漿、各種金屬、皮革、玻璃、橡膠、塑膠、木、布、紙等之塗料或黏著劑等，因而能夠使用於廣泛的用途上。尤其，硬化物是具有高的耐熱性和優異的黏著性，所以很適合用來做為保護半導體用之封止材料、當做電子構件之黏著上使用的電子材料、或自動車材料用途。

以下，例示潛在性硬化劑之製造例及實施例，以更進一步詳細地說明本發明之氰酸酯·環氧樹脂組成物，然而本發明不受限於由該等所界定之物而已。

製造例 1(潛在性硬化劑(EH-1)之製造)

在燒瓶中，投入 230g 之傑發銘 D230(奔茲曼公司之商品名；聚醚聚胺)，加溫至 60°C，使系統內的溫度保持在 100~110°C，並於其中一點一點少許地加入 190g 之艾迪卡定 EP-4901E((股)ADEKA 製之商品名；雙酚 F 型環氧樹脂、環氧當量 170)。在添加艾迪卡定 EP-4901E 之後，升溫至 140°C，使之起反應歷 1.5 小時而得到改性聚胺。

相對於 100g 之所得到的改性聚胺而言，投入 50g 之酚系樹脂，於 180~190°C、30~40 torr 下進行脫溶劑 1 小時而得到潛在性硬化劑(EH-1)。

製造例 2(潛在性硬化劑(EH-2)之製造)

使用 400g 之傑發銘 T403(奔茲曼公司之商品名；聚醚聚胺)及 190g 之艾迪卡定 EP-4901E((股)ADEKA 製之商品名；雙酚 A 型環氧樹脂、環氧當量 170)，以和製造例 1 同樣的手法進行反應而得到改性聚胺。

相對於 100g 之所得到的改性聚胺而言，投入 50g 之酚系樹脂，於 180~190°C、30~40 torr 下進行脫溶劑 1 小時而得到潛在性硬化劑(EH-2)。

製造例 3(潛在性硬化劑(EH-3)之製造)

使用 100g 之間苯二甲基二胺及 213g 之艾迪卡定 EP-4100E((股)ADEKA 製之商品名；雙酚 A 型環氧樹脂、環氧當量 190)，以和製造例 1 同樣的手法進行反應而得到改性聚胺。

相對於 100g 之所得到的改性聚胺而言，投入 30g 之酚系樹脂，於 180~190°C、30~40 torr 下進行脫溶劑 1 小時而得到潛在性硬化劑(EH-3)。

製造例 4(潛在性硬化劑(EH-4)之製造)

以 100g 之 N,N-二乙基胺基丙基胺做為上述製造例 1 之胺，使它與 213g 的艾迪卡定 EP-4100E((股)ADEKA 製之商品名；雙酚 A 型環氧樹脂、環氧當量 190)進行反應而得到改性咪唑。相對於 100g 之所得到的改性咪唑而言，投入 30g 之酚系樹脂，於 180~190°C、30~40 torr 下進行脫溶劑 1 小時而得到潛在性硬化劑(EH-4)。

[實施例 1 及比較例 1]

按照後述之表 1 所記載的方式，摻混氰酸酯樹脂：CE(氰酸酯 LeCy；隆札公司之商品名)、環氧樹脂：EP((股)ADEKA 製；EP-4901E、雙酚 F 型環氧樹脂、環氧當量 168)、及藉由上述的製造例製得的潛在性硬化劑，針對所得到的樹脂組成物實施以下之試驗。

1.貯藏安定性

使用布魯克飛爾德 E 型旋轉黏度計，以 5 rpm、於 25°C 下測定初期黏度、及於 25°C 放置 24 小時後之黏度，並求出增黏率、評價貯藏安定性。

2.硬化性

在保持於各測定溫度之熱盤上，滴下 0.5g 之所得到的組成物，一邊以刮勺等進行攪拌，測定直到流動性變無的時間(錶計時間)，評價硬化性。

3.耐熱性

使用 SII 奈米科技公司製示差掃描熱量計 DSC6220，以升溫速度為 10°C/分、掃描溫度範圍為 25~300°C 之條件，藉由 DSC 進行測定。

另外，以相同條件進行二次升溫，測定熱容量之反曲點至玻璃轉移點(Tg)，評價耐熱性。

4.黏著性

依據 JIS K 6850 的方法，求出 $120^{\circ}\text{C}\times 1$ 小時硬化後之鋼板/鋼板的剪斷黏著力，評價黏著性。

【表 1】

	實施例		比較例			
	1-1	1-2	1-1	1-2	1-3	1-4
摻混量(質量份)						
CE	50	50	0	0	50	50
EP	50	50	100	100	50	50
EH-1	50		50			
EH-2		50			50	
EH-3						
EH-4						40
評價結果						
黏度						
初期黏度(mPa·s)	8800	9200	18500	19600	8400	3500
增黏率領(%)						
25°C×24h 後	101	103	凝膠化	凝膠化	104	109

【表 2】

	實施例		比較例			
	1-1	1-2	1-1	1-2	1-3	1-4
摻混量(質量份)						
CE	50	50	0	0	50	50
EP	50	50	100	100	50	50
EH-1	50		50			
EH-2		50			50	
EH-3						
EH-4						40
評價結果						
凝膠時間						
70°C	15 秒	25 秒	> 900 秒	> 900 秒	> 900 秒	> 900 秒
80°C	11 秒	13 秒	630 秒	770 秒	> 900 秒	21 秒
100°C	6 秒	10 秒	195 秒	155 秒	15 秒	15 秒
120°C	5 秒	7 秒	35 秒	30 秒	13 秒	11 秒
玻璃轉移溫度						
Tg (°C)	98.1	97.5	62.2	74.5	103.2	101.7

【表 3】

	實施例		比較例			
	1-1	1-2	1-1	1-2	1-3	1-4
摻混量(質量份)						
CE	50	50	0	0	50	50
EP	50	50	100	100	50	50
EH-1	50		50			
EH-2		50			50	
EH-3						
EH-4						40
評價結果						
剪斷黏著力 23°C (MPa)	12.0	11.7	8.9	8.7	14.3	12.7

由表 1 及表 2，可明白：使用單獨在環氧樹脂中具有活性氫之潛在性硬化劑而成的樹脂組成物(比較例 1-1、1-2)，由於它與本發明之一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物(實施例 1-1、1-2)比較之下，除了增黏率高、Tg 低之外、低溫時的凝膠時間異常地長的緣故，所以可確認它是一種貯藏安定性、耐熱性及低溫時之硬化性不佳的物質。

更且，亦可確認：前述的比較例 1-1 及 1-2 的樹脂組成物，如表 3 所示，顯然它的黏著性不佳。

又，可發現：由環氧樹脂和氰酸酯樹脂一起組合而成的本發明之一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物(實施例 1-1、1-2)及比較例 1-3、1-4 之樹脂組成物，不只均顯示高的黏著性，而且貯藏安定性及耐熱性上升。然而，可確認：在使用不具有醚基的潛在性硬化劑之比較例 1-3、1-4 的樹

脂組成物之情況，低溫時的凝膠時間長、低溫時之硬化性不佳。

相對地，使用將環氧樹脂和氰酸酯樹脂加以組合、並具有醚基的潛在性硬化劑而成之本發明的一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物(實施例 1-1、1-2)，不但黏著性及耐熱性均優異、貯藏安定性亦優異、而且低溫時之硬化性也是優異的。

製造例 5(潛在性硬化劑(EH-5)之製造)

在燒瓶中，投入 201g 之 1,2-二胺丙烷，加溫至 60°C，使系統內的溫度保持在 100~110°C，並在其中一點一點少許地加入 900g 之艾迪卡定 EP-4000S((股)ADEKA 製之商品名；環氧丙烷改性雙酚 A 型環氧樹脂、環氧當量 260)。於添加艾迪卡定 EP-4000S 之後，將系統升溫至 140°C，使之起反應歷 1.5 小時而得到改性聚胺。相對於 100g 之所得到的改性聚胺而言，投入酚系樹脂 70g，於 180~190°C、30~40 torr 下，進行脫溶劑 1 小時而得到潛在性硬化劑(EH-5)。

製造例 6(潛在性硬化劑(EH-6)之製造)

在燒瓶中，投入 201g 之 1,2-二胺丙烷，加溫至 60°C，使系統內的溫度保持在 100~110°C，並於其中一點一點少許地加入 580g 之艾迪卡定 EP-4100E((股)ADEKA 製之商品名；雙酚 A 型環氧樹脂、環氧當量 190)。在添加艾迪卡定 EP-4100E 之後、將系統升溫至 140°C，使之起反應歷 1.5 小時而得到改性聚胺。

相對於 100g 之所得到的改性聚胺而言，投入 30g 之酚系樹脂，於 180~190°C、30~40 torr 下，進行脫溶劑 1 小時

而得到潛在性硬化劑(EH-6)。

[實施例 2 及比較例 2]

將氰酸酯樹脂(隆札公司製；氰酸酯 LeCy : CE)、環氧樹脂((股)ADEKA 製；EP-4901E、雙酚 F 型環氧樹脂、環氧當量 168 : EP)及經由上述製造例所得到的潛在性硬化劑予以摻混，對於所得到的樹脂組成物，和實施例 1 的情形同樣地實施試驗。

各成分之摻混量(質量份)及試驗結果，如表 4~6 所示。

【表 4】

	實施例		比較例			
	2-1	2-2	2-1	2-2	2-3	2-4
摻混量(質量份)						
CE	50	50	0	0	50	50
EP	50	50	100	100	50	50
EH-5	27.5	55	55			
EH-6				55	55	27.5
評價結果						
黏度						
初期黏度(mPa·s)	1020	4500	19500	17200	8550	980
增黏率領(%)						
25°Cx24h 後	101	101	凝膠化	141	101	109

【表 5】

	實施例		比較例			
	2-1	2-2	2-1	2-2	2-3	2-4
摻混量(質量份)						
CE	50	50	0	0	50	50
EP	50	50	100	100	50	50
EH-5	27.5	55	55			
EH-6				55	55	27.5
評價結果						
凝膠時間						
70°C	50 秒	30 秒	>900 秒	>900 秒	>900 秒	>900 秒
80°C	15 秒	10 秒	540 秒	210 秒	>900 秒	>900 秒
100°C	11 秒	8 秒	185 秒	85 秒	13 秒	16 秒
120°C	9 秒	7 秒	83 秒	59 秒	10 秒	14 秒
玻璃轉移溫度						
Tg (°C)	105.4	97.2	62.2	56.9	105.2	117.4

【表 6】

	實施例		比較例			
	2-1	2-2	2-1	2-2	2-3	2-4
摻混量(質量份)						
CE	50	50	0	0	50	50
EP	50	50	100	100	50	50
EH-5	27.5	55	55			
EH-6				55	55	27.5
評價結果						
剪斷黏著力 23°C (MPa)	11.0	12.1	12.5	13.7	15.5	14.1

由表 4 及表 5 可明白：使用單獨環氧樹脂具有活性氫的潛在性硬化劑而成之樹脂組成物(比較例 2-1、2-2)，它與本發明的一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物(實施例 2-1、2-2)比較之下，雖然是一種黏著性為同等之物，然而由於它除了增黏率較高、T_g 較低之外，尚且低溫時的凝膠時間異常地長的緣故，所以可確認它是一種貯藏安定性、耐熱性、及低溫時之硬化性不佳的物質。

又，可發現：由環氧樹脂和氰酸酯樹脂組合而成的本發明之一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物(實施例 2-1、2-2)及比較例 2-3、2-4 之樹脂組成物之黏著性優異、耐熱性上升。然而，可確認：使用不具有醚基的潛在性硬化劑而成之比較例 2-3、2-4 的樹脂組成物之低溫時的凝膠時間異常地長，且低溫時之硬化性不佳。

相對地，使用將環氧樹脂和氰酸酯樹脂加以組合、並具有醚基之潛在性而成的本發明之情況(實施例 2-1、2-2)，不但黏著性及耐熱性均優異、貯藏安定性亦優異、而且低

溫時之硬化性及黏著性也均優異。

本發明之一液型氰酸酯·環氧樹脂組成物，由於不只保存安定性是優異的，而且低溫硬化性及耐熱性也均優異的緣故，所以能夠使用於：例如，混凝土、水泥砂漿、各種金屬、皮革、玻璃、橡膠、塑膠、木、布、紙等之塗料或黏著劑等之廣泛的用途上。尤其，硬化物具有高的耐熱性和優異的黏著性之緣故，因而能夠非常適合使用來當做保護半導體用之封止材料，或者使用於黏著電子構件等之電子材料的用途、及自動車材料的用途上。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

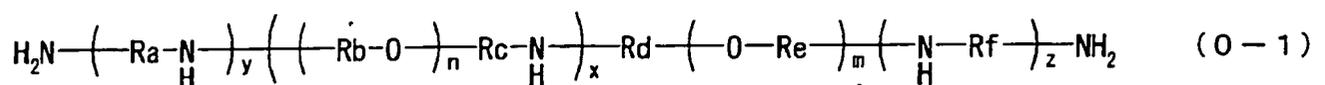
1、一種一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物，係由含有(A)氰酸酯樹脂、(B)環氧樹脂、及(C)潛在性硬化劑而成者，其特徵在於：前述的潛在性硬化劑(C)係由使(a-1)聚胺化合物及(a-2)環氧化合物起反應而成之(a)在分子內具有一個以上的含活性氫之胺基的改性胺、與(b)酚系樹脂而成的，並且前述的(a-1)聚胺化合物係聚醚聚胺化合物及/或前述的(a-2)環氧化合物係聚醚聚環氧化合物。

2、如申請專利範圍第1項所述之一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物，其中前述的(a-1)聚胺化合物係聚醚聚胺化合物。

3、如申請專利範圍第2項所述之一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物，其中前述的(a-1)聚胺化合物係由以下述的式(O-1)~(O-3)所表示之聚醚聚胺中所選取的聚醚聚胺化合物；

式(O-1)：

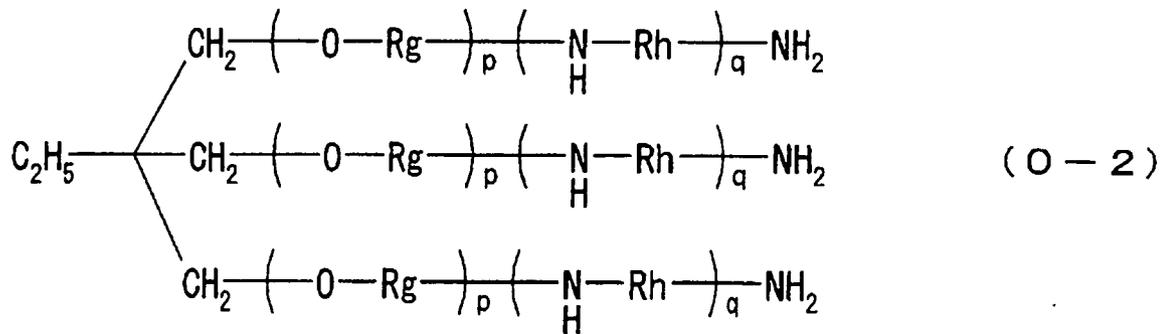
【化5】



但，上述的式(O-1)中之n係表示1~50之數，m係表示1~50之數，x係表示0~5之數，y係表示0或1，z係表示0或1；Ra、Rb、Rc、Rd、Re及Rf係各自獨立地表示非取代或經氟取代的碳數為1~10的2價烴基；但，在m為2以上之情況下的Re、及在x為1以上而n為2以上之情況下的Rb，可以是由不同碳數之烴基以塊狀或無規狀連結而成者；

式(O-2)：

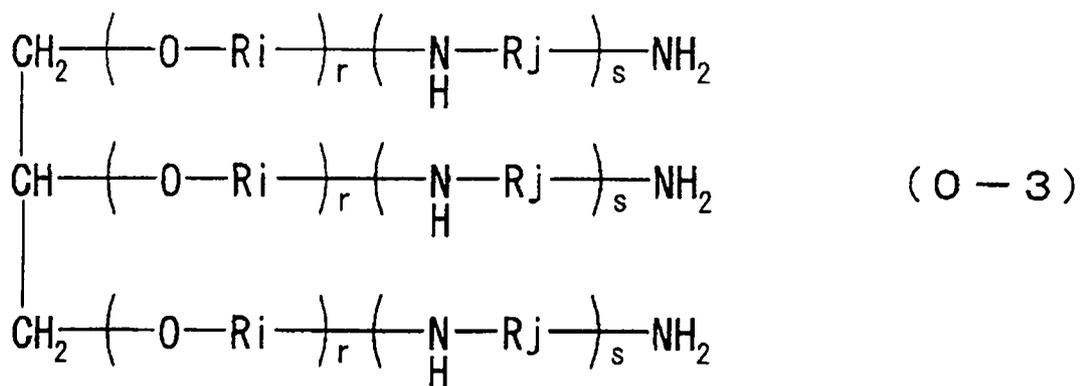
【化 6】



但，上述式(O-2)中之 p 係表示 1~50 之數，q 係表示 0 或 1，而 R_g 及 R_h 係分別表示非取代或經氟取代的碳數為 1~10 之 2 價烴基；但，在 p 為 2 以上之情況下的 R_g，可以是由不同碳數之烴基以塊狀或無規狀連結而成者；

式(O-3)：

【化 7】



但，上述式(O-3)中之 r 係表示 1~50 之數，s 係表示 0 或 1，而 R_i 及 R_j 係分別表示非取代或經氟取代的碳數為 1~10 之 2 價烴基；但，在 r 為 2 以上之情況下的 R_i，可以是由不同碳數之烴基以塊狀或無規狀連結而成者。

4、如申請專利範圍第 3 項所述之一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物，其中前述的聚醚聚胺化合物係從前述

的式(O-1)中之 y 及 z 為 0 的聚醚聚胺化合物(O-4)、前述的式(O-2)中之 q 為 0 之聚醚聚胺化合物(O-5)、及前述的式(O-3)中之 s 為 0 之聚醚聚胺化合物(O-6)中所選取的聚醚聚胺化合物。

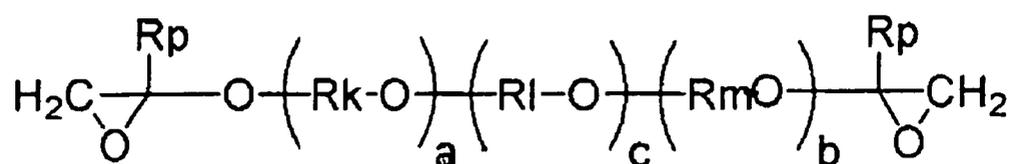
5、如申請專利範圍第 1 項所述之一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物，其中前述的(a-2)環氧化合物係在分子內具有兩個以上的環氧基之聚縮水甘油醚化合物。

6、如申請專利範圍第 1 項所述之一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物，其中前述的(a-2)環氧化合物係聚醚聚環氧化合物。

7、如申請專利範圍第 6 項所述之一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物，其中前述的聚醚聚環氧化合物係以下述的式(O-7)所表示的在分子內具有兩個環氧基之聚縮水甘油基聚醚化合物；

式(O-7)：

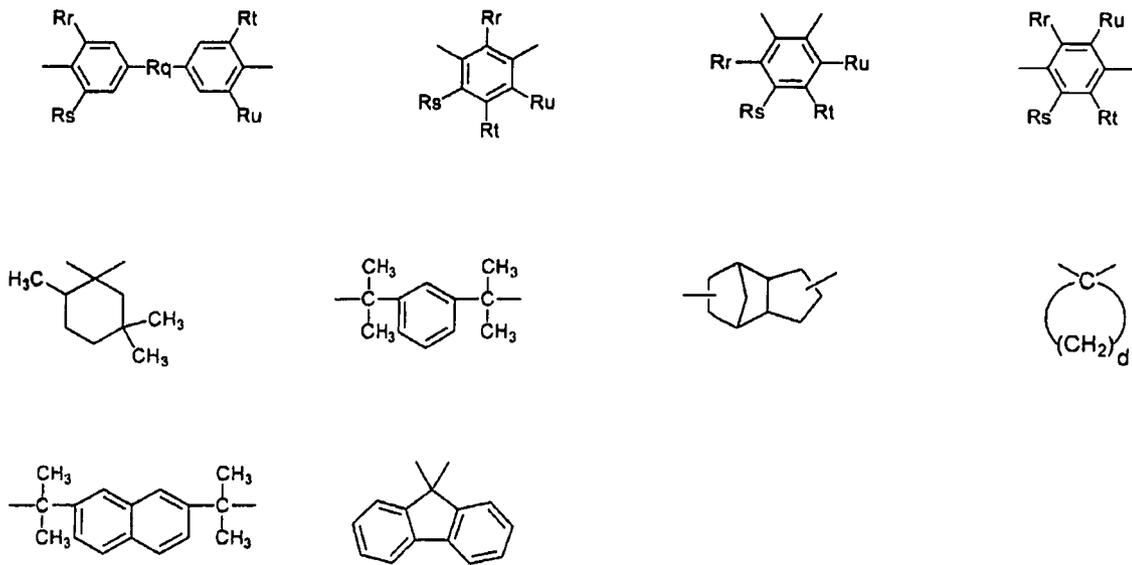
【化 19】



但，上述式(O-7)中之 a 及 b 係 1~20 之數，c 係 0 或 1，Rp 係氫或甲基，Rk 及 Rm 係非取代或經氟取代的碳數為 1~10 之 2 價烴基；而 Rl 係以下述的(O-7a)中的任何式子所表示的基，但在 a 及 b 均分別為 2 以上之情況下，可以由不同碳數之烴基以塊狀或無規狀連結而成者；

(O-7a)：

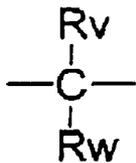
【化 20】



但，上述(O-7a)中之 Rr、Rs、Rt 及 Ru 係各自獨立為氫原子、或者非取代或經氟取代的甲基，d 係 4~12 之整數，Rq 係 -O-、-S-、單鍵或以下述的式(O-7b)所表示的基；

式(O-7b)：

【化 21】

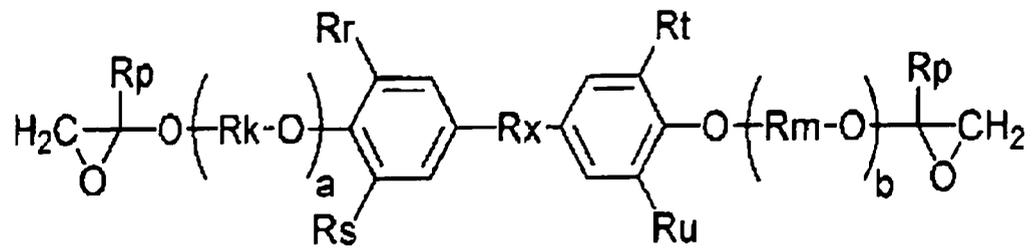


但，上述式(O-7b)中之 Rv 及 Rw 係各自獨立為氫原子、或者非取代或經氟取代之碳數為 1~4 的烷基。

8、如申請專利範圍第 6 項所述之一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物，其中前述的聚縮水甘油基聚醚化合物係以下述的式(O-8)所表示之聚縮水甘油基聚醚；

式(O-8)：

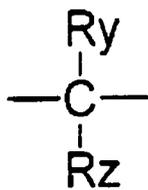
【化 22】



但，在上述之式(O-8)中，a 及 b 係 1~20 之數、Rp 係氫或甲基，Rk 及 Rm 係非取代或經氟取代之碳數為 1~10 的 2 價烴基，Rr、Rs、Rt 及 Ru 係分別獨立為氫原子、或者非取代或經氟取代的甲基；Rx 係以下述的式(O-8a)所表示之基；但，在 a、b 係分別為 2 以上的情況下，可以是由不同碳數之烴基以塊狀或無規狀連結而成者；

式(O-8a)：

【化 23】



但，在上述之式(O-8a)中，Ry、Rz 係各自獨立為氫原子或碳數 1~4 之烷基。

9、如申請專利範圍第 1 項所述之一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物，其中前述的(a)改性聚胺係相對於 1 莫耳的(a-1)聚胺化合物計，使用具有 0.5~2 環氧當量之量的(a-2)環氧化合物，使之起反應而得到的改性聚胺。

10、如申請專利範圍第 1 項所述之一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物，其中在前述的潛在性硬化劑(C)中所使用之前述的(b)酚系樹脂之數平均分子量為 750~1200。

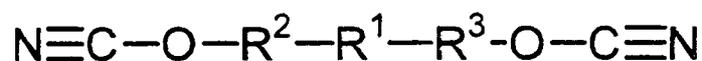
1 1、如申請專利範圍第 1 項所述之一液型氰酸酯・環氧複合樹脂組成物，其中相對於 100 質量份之前述的(a)改性聚胺計，係使用 10~150 質量份之前述的(b)酚系樹脂。

1 2、如申請專利範圍第 1 項所述之一液型氰酸酯・環氧複合樹脂組成物，其中相對於 100 質量份之前述的(A)氰酸酯樹脂成分計，係使用 1~1000 質量份之前述的(B)環氧樹脂成分。

1 3、如申請專利範圍第 1 項所述之一液型氰酸酯・環氧複合樹脂組成物，其中前述的(A)氰酸酯樹脂係選自於由以下述的式(1)或(2)所表示的化合物、以及此等之預聚合物所構成之群組中的至少一種；

式(1)：

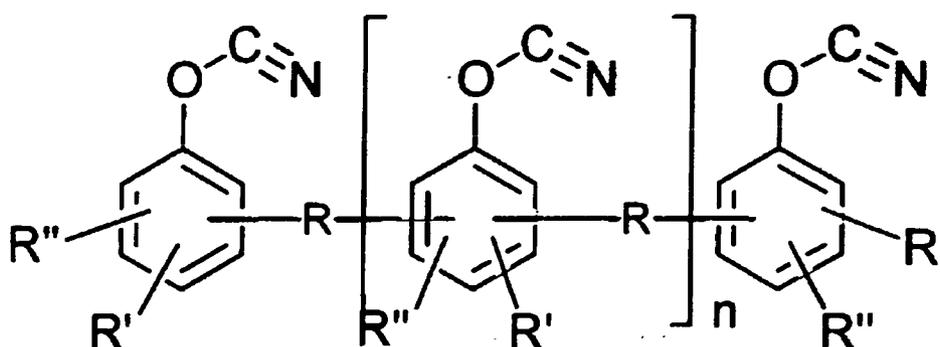
【化 1】



上述式(1)中之 R^1 係表示非取代或經氟取代的 2 價烴基、或 -O-、-S-、或者單鍵， R^2 及 R^3 係各自獨立為非取代或經以 1~4 個烷基取代的伸苯基；

式(2)：

【化 2】

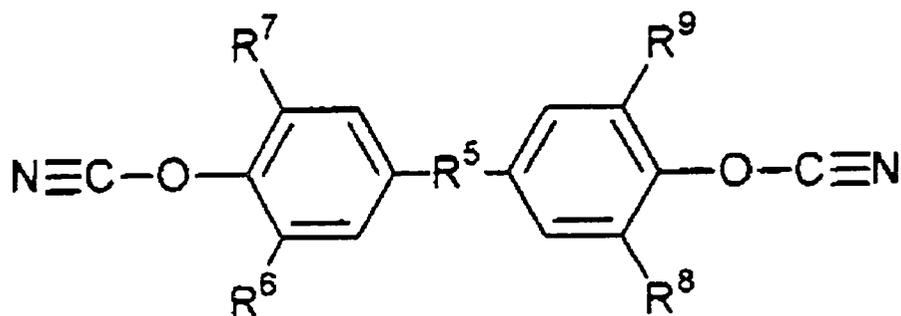


但，上述式(2)中之 n 係 1 以上之數， R 係非取代或經氟取代的 2 價烴基，而 R' 及 R'' 係氫原子或碳數為 1~4 之烷基。

14、如申請專利範圍第 1 項所述之一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物，其中前述的(A)氰酸酯樹脂係選自於由以下述的式(3)所表示的化合物、以及此等之預聚合物所構成之群組中的至少一種；

式(3)：

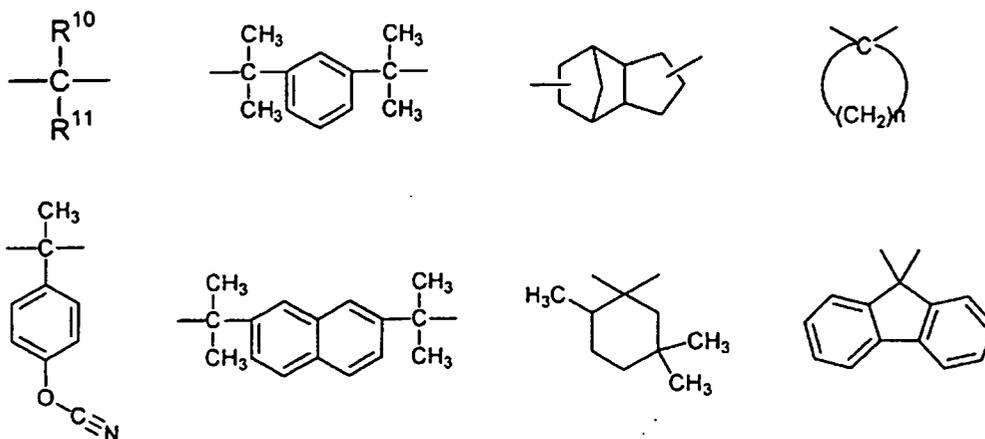
【化 3】



但，上述式(3)中之 R^6 、 R^7 、 R^8 及 R^9 係各自獨立為氫原子、或非取代或者經氟取代的甲基，而 R^5 係 -O-、-S-、單鍵、以下述的(3a)中之任意式所表示的基；

(3a)：

【化 4】



但， R^{10} 及 R^{11} 係各自獨立為氫原子、或非取代或者經氟取代的甲基，而 n 係 4~12 之整數。

15、一種硬化物，其特徵在於：係使如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項所述之一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物聚合硬化而成。

16、一種封止用材料，其特徵在於：係由如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項所述之一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物所構成。

17、一種黏著劑，其特徵在於：係由如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項所述之一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物所構成。

18、一種硬化物之製造方法，其特徵在於：在模具內，使如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項所述之一液型氰酸酯·環氧複合樹脂組成物硬化而成。