

明 細 書

発明の名称：エポキシ樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、硬化時のアウトガスの発生が少ないエポキシ樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 半導体などの電子部品の組み立てにおいて、接着剤や粘着剤から発生するアウトガスによる影響する事例がある。特再公表2020-184199号公報（EP 3 940 764 A1に該当）ではアウトガスを削減するために、粘着剤をプリバーク（予備加熱）することでアウトガスを事前に排出させる工程が取られている。しかしながら、工程が多段階によるランニングコスト増大する事態になる。一方、接着剤において、作業性を向上させる目的で分子量が低い成分を添加することがあるが、分子量が低い成分は揮発し易く、アウトガスとして排出される恐れがある。

発明の概要

[0003] 従来は、作業性を向上させる目的で分子量が低い成分を添加すると、分子量が低い成分が揮発し易く、アウトガスとして排出を抑制することが困難であった。

[0004] したがって、本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、（特に分子量が低い成分を添加しても）硬化時のアウトガス発生を抑制することを可能にする技術を提供することを目的とする。また、本発明の他の目的は、低温で硬化することができるエポキシ樹脂組成物を提供することである。

[0005] 本発明者らは、上記目的を達成するべく鋭意検討した結果、硬化時のアウトガスの発生が少ないエポキシ樹脂組成物に関する手法を発見し、本発明を完成するに至った。

[0006] 本発明の要旨を次に説明する。本発明の第一の実施態様は、（A）～（D）成分を含むエポキシ樹脂組成物であって、前記（A）成分の合計に対して

1 分子中に芳香環を含まないエポキシ樹脂の含有量が 9.5 質量%以下であり、前記 (D) 成分の含有量が前記組成物全体に対して 25 質量%以下であるエポキシ樹脂組成物である。

(A) 成分：エポキシ樹脂

(B) 成分：1 分子中にチオール基を 2 つ以上有する化合物

(C) 成分：硬化促進剤

(D) 成分：充填剤

[0007] 本発明の第二の実施態様は、前記 (A) 成分が、1 分子中にエポキシ基を 1 つ有する化合物 (1 分子中に芳香環を有し、かつ、1 分子中にエポキシ基を 1 つのみ有する化合物を含む) および 1 分子中にエポキシ基を 2 つ以上有する化合物 (1 分子中に芳香環を有し、かつ、1 分子中にエポキシ基を 2 つ以上有する化合物を含む) からなる第一の実施態様に記載のエポキシ樹脂組成物である。

[0008] 本発明の第三の実施態様は、前記 1 分子中にエポキシ基を 1 つ有する化合物が、前記 (A) 成分の合計に対して 0.1 ~ 30 質量%の割合で含まれる第二の実施態様に記載のエポキシ樹脂組成物である。

[0009] 本発明の第四の実施態様は、前記 1 分子中にエポキシ基を 2 つ以上有する化合物が、1 分子中に芳香環を含まないエポキシ樹脂および 1 分子中に芳香環を含むエポキシ樹脂からなる第二または第三の実施態様に記載のエポキシ樹脂組成物である。

[0010] 本発明の第五の実施態様は、前記 (C) 成分が、エポキシアダクト型アミン化合物である第一~第四の実施態様のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物である。

[0011] 本発明の第六の実施態様は、前記 (D) 成分が、フェニルアミノシランで表面処理がなされた無機充填剤である第一~第五の実施態様のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物である。

[0012] 本発明の第七の実施態様は、前記無機充填剤がシリカである第六の実施態様に記載のエポキシ樹脂組成物である。

- [0013] 本発明の第八の実施態様は、前記（D）成分の50％平均粒径が0.1～50 μ mである第一～第七の実施態様のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物である。
- [0014] 本発明の第九の実施態様は、第一～第八の実施態様のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を含む非接触型ジェットディスペンス用エポキシ樹脂組成物である。
- [0015] 本発明の第十の実施態様は、第一～第八の実施態様のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を加熱硬化させた硬化物である。
- [0016] 本発明の第十一の実施態様は、硬化時の加熱減量が0.40質量％以下である第十の実施態様に記載の硬化物である。
- [0017] 本発明の第十二の実施態様は、硬化時の表面硬化時間が950秒以内である第十または第十一の実施態様に記載の硬化物である。
- [0018] 本発明の第十三の実施態様は、熱重量示差熱分析装置による硬化時の加熱減量が0.40質量％以下であり、剛体振り子型物性試験器による表面硬化時間が950秒以内であるエポキシ樹脂組成物である。
- [0019] 本発明の第十四の実施態様は、以下の（A）～（D）成分を含む第十三の実施態様に記載のエポキシ樹脂組成物である。
- （A）成分：エポキシ樹脂
 - （B）成分：1分子中にチオール基を2つ以上有する化合物
 - （C）成分：硬化促進剤
 - （D）成分：充填剤。
- [0020] 本発明は、下記（A）～（D）成分を含み、（A）成分の合計に対して1分子中に芳香環を含まないエポキシ樹脂の含有量が9.5質量％以下であり、（D）成分の含有量が組成物全体に対して25質量％以下含むエポキシ樹脂組成物に関する：
- （A）成分：エポキシ樹脂
 - （B）成分：1分子中にチオール基を2つ以上有する化合物
 - （C）成分：硬化促進剤

(D) 成分：充填剤。

- [0021] 本発明に係るエポキシ樹脂組成物は、作業性を向上させる目的で分子量が低い成分（例えば、分子量が225以下の成分）を添加しても（低い粘度の組成物であっても）硬化時のアウトガス発生を抑制することを可能にすると共に低温で硬化する（特に、80℃での表面硬化時間が950秒以内、特に900秒未満である）ことができる。ここで、「表面硬化時間」は、下記実施例に記載の方法に従って測定される。
- [0022] エポキシ樹脂組成物の粘度は、1200 (mPa・s) 未満であり、好ましくは1000 (mPa・s) 以下であり、より好ましくは800 (mPa・s) 以下である。エポキシ樹脂組成物の粘度の下限は、低いほど好ましいため特に制限されないが、例えば、100 (mPa・s) 以上である。「粘度」は、下記実施例に記載の方法に従って測定される。
- [0023] また、本発明において、「硬化時のアウトガス発生を抑制する」ことは、熱重量示差熱分析装置 (TG/DTA) により硬化時の加熱減量 (質量%) を指標として評価できる。具体的には、下記実施例に記載される〔硬化時加熱減量測定〕に従って測定される硬化時加熱減量が0.42質量%未満であれば、硬化時のアウトガス発生を抑制することができると判断する。下記実施例に記載される〔硬化時加熱減量測定〕に従って測定される硬化時加熱減量は、好ましくは0.40質量%以下であり、より好ましくは0.35質量%以下であり、特に好ましくは0.30質量%以下である。
- [0024] 本発明の詳細を次に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態のみに限定されず、特許請求の範囲内で種々改変することができる。また、本明細書に記載される実施の形態は、任意に組み合わせることにより、他の実施の形態とすることができる。
- [0025] 本明細書の全体にわたり、単数形の表現は、特に言及しない限り、その複数形の概念をも含むと理解されるべきである。したがって、単数形の冠詞（例えば、英語の場合は「a」、「an」、「the」等）は、特に言及しない限り、その複数形の概念をも含むと理解されるべきである。また、本明細

書において使用される用語は、特に言及しない限り、当該分野で通常用いられる意味で用いられると理解されるべきである。したがって、他に定義されない限り、本明細書中で使用される全ての専門用語および科学技術用語は、本発明の属する分野の当業者によって一般的に理解されるのと同じ意味を有する。矛盾する場合、本明細書（定義を含む）が優先する。

[0026] 本明細書において、範囲を示す「X～Y」は、XおよびYを含み、「X以上Y以下」を意味する。

[0027] 本発明で 사용할 ことができる（A）成分としては、1分子中にエポキシ基を1つ以上有する化合物であり、（A）成分をエポキシ樹脂とも呼ぶ。さらに、硬化時のアウトガス発生を低減させるために、（A）成分の合計に対して1分子中に芳香環を含まないエポキシ樹脂の含有量が9.5質量%以下である。（A）成分の合計に対して1分子中に芳香環を含まないエポキシ樹脂の含有量が9.5質量%を超えると、1分子中に芳香環を含むエポキシ樹脂の割合が少なくなりすぎて、硬化時のアウトガス発生を十分抑制できない。硬化時のアウトガス発生をさらに効果的に低減させる観点から、（A）成分の合計に対して1分子中に芳香環を含まないエポキシ樹脂の含有量は、好ましくは9.0質量%以下であり、より好ましくは8.0質量%以下である。1分子中に芳香環を含まないエポキシ樹脂の含有量は、（A）成分の合計に対して、好ましくは5.0質量%以上、より好ましくは6.0質量%を超え、特に好ましくは6.5質量%以上である。低粘度化および硬化物の強度を維持するためには、（A）成分が、1分子中にエポキシ基を1つ有する化合物および1分子中にエポキシ基を2つ以上有する化合物からなることが好ましい。また、1分子中にエポキシ基を1つ有する化合物が、（A）成分の合計に対して0.1～30質量%の割合で含まれることが好ましく、より好ましくは5～30質量%の割合で含まれ、特に好ましくは10～20質量%の割合で含まれる。

[0028] さらに、硬化時のアウトガスを低減させるためには、1分子中にエポキシ基を2つ以上有する化合物が、1分子中に芳香環を含まないエポキシ樹脂お

よび1分子中に芳香環を含むエポキシ樹脂からなることが好ましい。明確な理由は分からないが、1分子中に芳香環を含むエポキシ樹脂は、アウトガス成分として組成物外への揮発を抑制するよう、また、1分子中に芳香環を有しないエポキシ樹脂は、組成物の粘度を下げるよう、それぞれ、機能することができる。なお、上記は推定であり、本発明は上記メカニズムによって限定されない。

[0029] 1分子中に芳香環を含み、かつ、1分子中にエポキシ基を2つ以上有する化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、フタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂およびこれらのオキシアルキレン変性体などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらは、25℃で液状、半固形、固形のいずれでも良い。また、1種類のみで使用しても良く、2種類以上を混合して使用しても良い。具体例としては、三菱ケミカル株式会社製のJERシリーズとして825、827、828、828EL、828XA、828US、806、806H、807、152、871、872、YL980、YL983U、YX8000、YX8034、834などが、DIC株式会社製のEPICLONシリーズとして840、840S、850、850S、850CRP、850-LC、830、835、EXA-830LVP、EXA-830LVP、EXA-835LV、N-730Aなどが、株式会社ADEKA製のEPシリーズとして4100、4100G、4100E、4300E、4530、4901、4901E、4000Lなどが、ナガセケムテックス株式会社製のデナコールシリーズとしてEX-810、EX-811、EX-850、EX-821、EXA-920、EX-201、EX-212などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0030] 1分子中に芳香環を含み、かつ、1分子中にエポキシ基を1つのみ有する

化合物としては、メチルフェニルグリシジルエーテル、エチルフェニルグリシジルエーテル、プロピルフェニルグリシジルエーテル、ブチルフェニルグリシジルエーテル、ペンチルフェニルグリシジルエーテル、ヘキシルフェニルグリシジルエーテル、ヘプチルフェニルグリシジルエーテル、オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、デシルフェニルグリシジルエーテル、4-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、4-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。25℃において液状であることが好ましい。具体的には、ナガセケムテックス株式会社製のデナコールシリーズとしてEX-141、EX-142-IM、EX-145、EX-146などが、株式会社ADEKA製のアデカグリシロールシリーズとしてED-509E、ED-509S、ED-529など挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは、25℃で液状、半固形、固形のいずれでも良い。また、1種類のみで使用しても良く、2種類以上を混合して使用しても良い。

[0031] 1分子中に芳香環を含まず、かつ、1分子中にエポキシ基を2つ以上有する化合物としては、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシ

ルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 3-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-2, 2-ジメチルプロパンなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。25℃において液状であることが好ましい。具体的には、ナガセケムテックス株式会社製のデナコールシリーズとしてEX-612、EX-614、EX-614B、EX-313、EX-314、EX-421、EX-512、EX-521、EX-1610、EX-321、EX-321L、EX-622、EX-810、EX-810P、EX-811、EX-850、EX-851、EX-821、EX-830、EX-832、EX-841、EX-861、EX-214L、EX-920、EX-201、EX-201-IM、EX-211、EX-212、EX-212L、EX-252、EX-931、EX-991Lなどが、株式会社ADEKA製のアデカグリシロールシリーズとしてED-503、ED-503G、ED-506、ED-523T、ED-523L、ED-505などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらは、25℃で液状、半固形、固形のいずれでも良い。また、1種類のみで使用しても良く、2種類以上を混合して使用しても良い。

[0032] 硬化物の信頼性向上のために、(A)成分は25℃で液状と25℃で半固形または固形を併用することが好ましい。半固形または固形の(A)成分の軟化点は40～200℃が好ましく、50～150℃がさらに好ましく、55～130℃が最も好ましい。40～200℃であれば、(A)成分との相溶性が良く、低粘度のエポキシ樹脂組成物を得ることができる。ここで、半固形とは、特に、ガードナー／ホルツ法による測定でP～Uの領域を指す。ガードナー／ホルツ法による粘度測定法とは、一定温度における標準ガラス管中の泡の上昇スピードを標準粘度と比較するA～Z、Z1～10で表現し

、更にそれぞれの指標の前後の場合は＋、－をつける測定方法である。また、半固形または固形の（Ａ）成分を添加する場合、初期硬化性の観点から半固形または固形の（Ａ）成分を、（Ａ）成分の合計に対して５～２０質量％、より好ましくは８～１５質量％の割合で含むことが好ましい。

[0033] 本発明で使用するすることができる（Ｂ）成分は、１分子中にチオール基を２つ以上有する化合物である。１種のみが用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。（Ｂ）成分の具体例として、脂肪族ポリチオール化合物、芳香族ポリチオール化合物、スルフィド結合を有するポリチオール化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0034] チオール基を２つ有する脂肪族ポリチオール化合物としては、１，２－エタンジチオール、１，２－プロパンジチオール、１，３－プロパンジチオール、１，４－ブタンジチオール、１，６－ヘキサンジチオール、１，７－ヘプタンジチオール、１，８－オクタンジチオール、１，９－ノナンジチオール、１，１０－デカンジチオール、１，１２－ドデカンジチオール、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジチオール、３－メチル－１，５－ペンタンジチオール、２－メチル－１，８－オクタンジチオール、１，４－シクロヘキサンジチオール、１，４－ビス（メルカプトメチル）シクロヘキサン、１，１－シクロヘキサンジチオール、１，２－シクロヘキサンジチオール、ビスシクロ〔２，２，１〕ヘプタ－*exo-cis*－２，３－ジチオール、１，１－ビス（メルカプトメチル）シクロヘキサン、ビス（２－メルカプトエチル）エーテル、エチレングリコールビス（２－メルカプトアセテート）、及びエチレングリコールビス（３－メルカプトプロピオネート）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0035] チオール基を３つ有する脂肪族ポリチオール化合物としては、１，１，１－トリス（メルカプトメチル）エタン、２－エチル－２－メルカプトメチル－１，３－プロパンジチオール、１，２，３－プロパントリチオール、トリメチロールプロパントリス（２－メルカプトアセテート）、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオネート）、及びトリス〔（メルカ

プトプロピオニルオキシ) -エチル] イソシアヌレートなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0036] チオール基を4つ以上有する脂肪族ポリチオール化合物としては、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、及びジペンタエリスリトールヘキサ-3-メルカプトプロピオネートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0037] 芳香族ポリチオール化合物としては、1, 2-ジメルカプトベンゼン、1, 3-ジメルカプトベンゼン、1, 4-ジメルカプトベンゼン、1, 2-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2-ビス(2-メルカプトエチル)ベンゼン、1, 3-ビス(2-メルカプトエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(2-メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2-ビス(2-メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(2-メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(2-メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリメルカプトベンゼン、1, 2, 4-トリメルカプトベンゼン、1, 3, 5-トリメルカプトベンゼン、1, 2, 3-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(2-メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(2-メルカプトエチル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(2-メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(2-メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(2-メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(2-メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラメルカプトベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラメルカプトベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメルカプトベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(メルカプト

メチル)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(2-メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(2-メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(2-メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(2-メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(2-メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(2-メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、2, 2'-メルカプトビフェニル、4, 4'-チオビス-ベンゼンチオール、4, 4'-ジメルカプトビフェニル、4, 4'-ジメルカプトビベンジル、2, 5-トルエンジチオール、3, 4-トルエンジチオール、1, 4-ナフタレンジチオール、1, 5-ナフタレンジチオール、2, 6-ナフタレンジチオール、2, 7-ナフタレンジチオール、2, 4-ジメチルベンゼン-1, 3-ジチオール、4, 5-ジメチルベンゼン-1, 3-ジチオール、9, 10-アントラセンジメタンチオール、1, 3-ビス(2-メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 4-ビス(2-メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 2-ビス(2-メルカプトエチルチオメチル)ベンゼン、1, 3-ビス(2-メルカプトエチルチオメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(2-メルカプトエチルチオメチル)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(2-メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(2-メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(2-メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(2-メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(2-メルカプトエチルチオ)ベンゼン、及び1, 2, 4, 5-テトラキス(2-メルカプトエチルチオ)ベンゼンなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0038] スルフィド結合を有するポリチオール化合物としては、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド、ビス(2-メルカプトエチルチオ)メタン、1, 2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)エタン、1, 3-ビス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(2-メルカプトエチルチ

オ) プロパン、テトラキス(2-メルカプトエチルチオメチル)メタン、1, 2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)プロパンチオール、2, 5-ジメルカプト-1, 4-ジチアン、ビス(2-メルカプトエチル)ジスルフィド、3, 4-チオフエンジチオール、1, 2-ビス(2-メルカプトエチル)チオ-3-メルカプトプロパン、及びビス-(2-メルカプトエチルチオ-3-メルカプトプロパン)スルフィドなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0039] 2級チオール基を有する(B)成分の具体例としては、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、1, 4-ビス(3-メルカプトブチリルオキシ)ブタン、1, 3, 5-トリス(3-メルカプトブチリルオキシエチル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトブチレート)、トリメチロールエタントリス(3-メルカプトブチレート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトブチレート)、トリメチロールエタントリス(3-メルカプトブチレート)などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。商品としては、SC有機化学株式会社製のPEMPなどが、昭和電工株式会社製のカレンズMT(商標登録)シリーズのPE1、BD1、NR1などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0040] (A)成分100質量部に対して、(B)成分は10~90質量部含まれることが好ましい。(B)成分は、(A)成分100質量部に対して、より好ましくは、20~80質量部であり、特に好ましくは40~80質量部である。(B)成分が10質量部以上含まれることで低温硬化性を維持し、90質量部以下で保存安定性が向上する。

[0041] 本発明で 사용할 ことができる(C)成分は、硬化促進剤である。(C)成分としては(A)成分と(B)成分の重合を促進させるものであれば、使用することができる。特に、純度の高い(B)成分を使用すると、(A)成分と(B)成分だけでは長時間加熱しても硬化しないが、(C)成分を添加することで硬化性が発現する。(C)成分としては、脂肪族アミン化合物、

脂環式アミン化合物、芳香族アミン化合物、尿素化合物、イミダゾール、ポリアミド化合物、ヒドラジド化合物、ジシアンジアミド、エポキシアダクト型アミン化合物およびこれらの誘導体が挙げられる。これらは1種単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。なかでも、1～3級アミンにエポキシ樹脂を付加させる反応を途中で止めることで製造されるエポキシアダクト型アミン化合物を粉砕した硬化促進剤を使用することが低温硬化する観点で好ましい。すなわち、(C)成分は、エポキシアダクト型アミン化合物を含むことが好ましく(C)成分は、エポキシアダクト型アミン化合物であることがより好ましい。例えば、エポキシ化合物変性アミン類と尿素変性アミン類の混合物である硬化剤が(C)成分として使用できる。前記の1～3級アミンとしては、イミダゾール、尿素、アミン化合物などが使用される。また、(C)成分としては組成物への分散の観点から、50%平均粒径が0.1～20 μ mであることが好ましく、5.0～10.0 μ mであることがより好ましい。なお、粒径の確認方法としては、レーザー回折散乱式やマイクロソーティング制御方式の粒度・形状分布測定器、光学顕微鏡、電子顕微鏡等の画像解析が挙げられる。50%平均粒径とは、レーザー回折散乱式に粒度分布における積算値50%での粒径を意味し、以下、単に平均粒径とも呼ぶ。

[0042] エポキシアダクト型アミン化合物の粉体の具体例としては、味の素ファインテクノ株式会社製のアミキュアシリーズとしてPN-23、PN-23J、PN-31、PN-31J、PN-40J、PN-H、PN-R、MY-24、MY-R、T&K TOKA株式会社製のフジキュアシリーズとしてFXE-1000、FXR-1030、FXR-1081などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、イミダゾールの具体例としては、四国化成工業株式会社製のキュアゾールシリーズとしてS1Z、2MZ-H、C11Z、C17Z、2PZ、2PZ-PW、2P4MZなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0043] (A)成分100質量部に対して、(C)成分は1～20質量部含まれる

ことが好ましい。(C)成分は、(A)成分100質量部に対して、より好ましくは1～10質量部、特に好ましくは3～6質量部である。(C)成分が1質量部以上含まれることで低温硬化性が向上し、20質量部以下で保存安定性が維持される。

[0044] また、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対しては、(C)成分は0.5～15質量部、より好ましくは3～7質量部、特に好ましくは3.0～5.0質量部含まれることが好ましい。(C)成分が0.5質量部以上含まれることで低温硬化性が向上し、15質量部以下で保存安定性が維持される。

[0045] 本発明で使用される(D)成分は充填剤であり、(D)成分は組成物全体に対して25質量%以下含む。一般的に(D)成分を組成物中に多く添加する程に発生するアウトガスが低減する傾向がある。明確な原因は分からないが、硬化時に発生するアウトガスについては、(D)成分が少ない方が抑制されることが分かった。推測の域を出ないが、(D)成分を多く添加すると、(A)～(C)成分の有機成分の重合反応を阻害してネットワーク形成が進みにくく、その状態で加熱されているために低分子量成分が揮発すると考えられる。硬化時のアウトガスをさらに減らす観点から、(D)成分の含有量は、組成物全体に対して、好ましくは19.3質量%未満、より好ましくは19.0質量%以下含む。また、(D)成分の含有量は、組成物全体に対して、通常、5質量%以上であり、硬化時のアウトガスをさらに減らす観点から、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上である。硬化時のアウトガスを減らす観点から、(A)成分の合計が100質量部当たりの(D)成分の添加量(含有量)は50質量部以下、より好ましくは40質量部下であることが好ましい。(A)成分の合計が100質量部当たりの(D)成分の添加量(含有量)は、例えば、20質量部以上、硬化時のアウトガスを減らす観点から、好ましくは30質量部以上である。また、(A)成分と(B)成分の合計が100質量部当たりの(D)成分の添加量(含有量)は35質量部以下、硬化時のアウトガスを減らす観点から、より好ま

しくは30質量部未満、特に好ましくは25.0質量部未満であることが好ましい。(A)成分と(B)成分の合計が100質量部当たりの(D)成分の添加量(含有量)は、例えば、15質量部以上であり、硬化時のアウトガスを減らす観点から、好ましくは20.0質量部以上であり、より好ましくは23.0質量部以上である。

[0046] 充填剤の中でも特に無機充填剤が好ましく、シリカ粉、ヒュームドシリカ粉、アルミナ粉、炭酸カルシウム粉、タルク粉、ニッケル粉、パラジウム粉、カーボン粉、タングステン粉、メッキ粉など挙げられるがこれに限定されない。これらのうち、無機充填剤が、シリカ粉、ヒュームドシリカ粉、アルミナ粉であることが好ましく、シリカであることがより好ましい。充填剤の1つの粒子の形状としては、球状、不定形、針状など挙げられるが、隙間に対する浸透性の観点から球状であることが好ましい。同様に、浸透性を向上させる観点から、50%平均粒径が0.1~50 μm であることが好ましく、0.1~5 μm であることがより好ましく、さらに好ましくは0.1~3 μm であり、最も好ましくは0.1~1 μm である。比表面積は1.0~10.0 m^2/g であることが好ましく、3.0~8.0 m^2/g であることがより好ましい。

[0047] (A)成分や(B)成分になじむことを考慮すると粒子が表面処理された充填剤が好ましい。特に、フェニルアミノシランにより表面処理された充填剤であることが好ましい。すなわち、(D)成分が、フェニルアミノシランで表面処理がなされた無機充填剤であることが好ましく、この際、無機充填剤がシリカであることがより好ましい。無機充填剤の表面に存在する水酸基とフェニルアミノシランを反応させることで得ることができる。本発明でいうフェニルアミノシランとは、フェニルアミノ基を有するアルコキシシランのことである。例えば、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-フェニルアミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられ、中でも浸透性の観点から、N-フェニル- γ -

アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリエトキシシランが好ましく、より好ましくはN-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランである。

[0048] シリカ粉の具体例としては、株式会社龍森製のFUSELEX E-1、アドマファイン株式会社製のAO-802などが、アモルファスシリカとしては日本アエロジルジャパン株式会社製のアエロジルシリーズとして200（無処理）、R972（ジメチルジクロロシラン処理）、R976（ジメチルジクロロシラン処理）、RY200（ジメチルシリコーン処理）、RX200（ヘキサメチルジシラザン処理）、R800（オクチルシラン処理）など、株式会社アドマテックス製のSXJ2500-SXJ（N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン処理）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは1種単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0049] 本発明には、本発明の特性を損なわない範囲において、カップリング剤、有機充填剤、保存安定剤、顔料や染料などの着色剤（（D）成分を除く）（例えば、カーボンブラック）、酸化防止剤、重合禁止剤、消泡剤、レベリング剤、界面活性剤、レオロジーコントロール剤等の添加剤を適量配合しても良い。これらの添加により樹脂強度、接着強さ、作業性、保存安定性等に優れた組成物またはその硬化物が得られる。

[0050] 本発明では、本発明の特性を損なわない範囲においてカップリング剤を添加することができる。カップリング剤は、エポキシ基、ビニル基、アクリロイル基またはメタクリロイル基と加水分解性シラン基を併せ持つシラン系カップリング剤やフェニル基および加水分解性シリル基を有するポリオルガノシロキサン、および／またはエポキシ基および加水分解性シリル基を有するポリオルガノシロキサンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。シラン系カップリング剤の具体例としては、アリルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシ

プロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシランなどが挙げられるがこれらに限定されない。

[0051] 本発明では、本発明の特性を損なわない範囲において有機充填剤を添加することができる。充填剤を添加することで、粘性・チクソ性だけでなく硬化性、強靱性を調整することができる。有機充填剤としては、スチレンフィラー、ゴムフィラー、コアシェルアクリルフィラーなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0052] 本発明では、本発明の特性を損なわない範囲において保存安定剤を添加することができる。保存安定剤としては、ホウ酸エステル、リン酸、アルキルリン酸エステル、p-トルエンスルホン酸を使用することができる。ホウ酸エステルとしては、ホウ酸トリブチル、トリメトキシボロキシン、ホウ酸エチルなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。アルキルリン酸エステルとしては、リン酸トリメチル、リン酸トリブチルなどを使用することができるが、これらに限定されるものではない。保存安定剤は単独でも複数を混合して使用しても良い。硬化収縮への影響を考慮すると、リン酸、アルキルリン酸エステル、ホウ酸エステル、トリメトキシボロキシン、およびp-トルエンスルホン酸メチルからなる群から選択される1つ以上であることが好ましく、リン酸、ホウ酸エステルが最も好ましい。硬化性と保存安定性を維持する観点から、保存安定剤の好適な配合量は、(A)成分100質量部に対して0.1～10質量部である。

[0053] 本発明に係るエポキシ樹脂組成物は、硬化時のアウトガス発生の低減を考慮すると、(A)～(D)成分、保存安定剤、界面活性剤および着色剤を必須成分としてそれ以外の成分を含まないエポキシ樹脂組成物であることが好ましい。

[0054] すなわち、本発明の好ましい形態では、エポキシ樹脂組成物は、上記(A)～(D)成分から実質的に構成され、(A)成分の合計に対して1分子中に芳香環を含まないエポキシ樹脂が9.5質量%以下であり、(D)成分が組成物全体に対して25質量%以下含む。本発明の好ましい形態では、エポ

キシ樹脂組成物は、上記（Ａ）～（Ｄ）成分から構成され、（Ａ）成分の合計に対して１分子中に芳香環を含まないエポキシ樹脂が９．５質量％以下であり、（Ｄ）成分が組成物全体に対して２５質量％以下含む。

[0055] また、本発明の好ましい形態では、エポキシ樹脂組成物は、上記（Ａ）～（Ｄ）成分、ならびに保存安定剤、界面活性剤および着色剤からなる群から構成される少なくとも一種から実質的に構成され、（Ａ）成分の合計に対して１分子中に芳香環を含まないエポキシ樹脂が９．５質量％以下であり、（Ｄ）成分が組成物全体に対して２５質量％以下含む。本発明の好ましい形態では、エポキシ樹脂組成物は、上記（Ａ）～（Ｄ）成分、ならびに保存安定剤、界面活性剤および着色剤からなる群から構成される少なくとも一種から構成され、（Ａ）成分の合計に対して１分子中に芳香環を含まないエポキシ樹脂が９．５質量％以下であり、（Ｄ）成分が組成物全体に対して２５質量％以下含む。

[0056] 本明細書において、「Ｘ１、Ｘ２、…Ｘｎから実質的に構成される」とは、エポキシ樹脂組成物におけるＸ１、Ｘ２、…Ｘｎの合計含有量が９５質量％を超えることを意味し、好ましくは、好ましくはエポキシ樹脂組成物におけるＸ１、Ｘ２、…Ｘｎの合計含有量が９９質量％以上（上限：１００質量％）である。また、本明細書において、「Ｘ１、Ｘ２、…Ｘｎから構成される」とは、エポキシ樹脂組成物におけるＸ１、Ｘ２、…Ｘｎの合計含有量が１００質量％であることを意味する。

[0057] 本発明を被着体への塗布する方法としては、公知のシール剤や接着剤の方法が用いられる。例えば、ニードルを使用した塗布、非接触型ジェットディスペンス、スプレー、スクリーン印刷、グラビア印刷、ディッピング、スピコートなどの方法を用いることができる。作業性や生産性を考慮すると、本発明のエポキシ樹脂組成物の粘度（２５℃）は１００～１０００ｍＰａ・ｓであることが好ましく、当該粘度であれば非接触型ジェットディスペンスで 사용할 ことができる。すなわち、本発明は、本発明に係るエポキシ樹脂組成物を含む非接触型ジェットディスペンス用エポキシ樹脂組成物をも提供

する。

[0058] 本願発明の硬化条件において、加熱温度としては、50～200℃が好ましく、70～150℃がより好ましい。また、加熱時間としては、5～180分が好ましく、10～90分がより好ましい。

[0059] 上記により、本発明に係るエポキシ樹脂組成物は硬化し、硬化物となる。すなわち、本発明は、本発明に係るエポキシ樹脂組成物を加熱硬化させた硬化物をも提供する。

[0060] また、本発明に係るエポキシ樹脂組成物によれば、硬化時のアウトガス発生を抑制でき、具体的には、加熱時の加熱減量が0.42質量%未満（好ましくは、0.4質量%以下、より好ましくは0.35質量%以下であり、特に好ましくは0.30質量%以下）である。すなわち、上記態様に係る硬化物において、硬化時の加熱減量が0.40質量%以下であることが好ましい。

[0061] また、本発明に係るエポキシ樹脂組成物によれば、短時間で表面を硬化できる。具体的には、硬化時の表面硬化時間は、950秒以内であり、900秒未満であることが好ましい。すなわち、上記態様に係る硬化物において、硬化時の表面硬化時間が950秒以内であることが好ましい。本明細書において、「表面硬化時間」または「硬化時の表面硬化時間」は、下記実施例の「剛体振り子型物性測定」に記載の方法に従って測定された値である。

[0062] また、本発明は、熱重量示差熱分析装置による硬化時の加熱減量が0.40質量%以下であり、剛体振り子型物性試験器による表面硬化時間が950秒以内であるエポキシ樹脂組成物をも提供する。

[0063] 上記態様において、エポキシ樹脂組成物は、以下の（A）～（D）成分を含む。なお、下記（A）～（D）成分は、上記エポキシ樹脂組成物におけるのと同様であるため、ここでは説明を省略する。

（A）成分：エポキシ樹脂

（B）成分：1分子中にチオール基を2つ以上有する化合物

（C）成分：硬化促進剤

（D）成分：充填剤。

[0064] 硬化時の加熱において、熱重量示差熱分析装置（ＴＧ／ＤＴＡ）によりアウトガスは加熱減量として測定される。また、アウトガス量は剛体振り子型物性試験器により加熱時の表面硬化の早さにも起因していることが判明した。特に、前記（Ｄ）成分が組成物全体に対して２５質量％以下になることでアウトガスが低減する傾向が見られる。より好ましくは５～２５質量％であり、最も好ましくは１０～２０質量％である。明確な原因は分からないが、（Ｄ）成分が２５質量％より多く含まれると、（Ｄ）成分が樹脂の架橋（重合）を物理的に遮って架橋が進みにくくなると推測される。揮発性が高い低分子量化合物やエポキシ基などの官能基を有さない溶剤が組成物内に残留していると、あまり架橋が進んでいない状態で、硬化時の加熱によりアウトガスが組成物から放出されるものと推測される。なお、上記は推測であり、本発明は上記に限定されない。特に、脂肪族炭化水素構造を有する化合物や有機フッ素化合物（ＰＦＡＳ）などがアウトガスとして排出されやすいことから組成物内に含まれないことが好ましい。

実施例

[0065] 次に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。（以下、エポキシ樹脂組成物を単に組成物と呼ぶ。）

[0066] [実施例１～７および比較例１～３]

組成物を調製するために下記成分を準備した。

（Ａ）成分：１分子中にエポキシ基を１つ以上有する化合物

・ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂とビスフェノールＦ型エポキシ樹脂の混合物（ＤＩＣ株式会社製 ＥＰＩＣＬＯＮ（登録商標） ＥＸＡ－８３５ＬＶ）

・２５℃で半固形のビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（三菱ケミカル株式会社製 ｊＥＲ（登録商標）８３４）

・ＥＯ変性ビスフェノールＡ型ジグリシジルエーテル（株式会社ＡＤＥＫＡ製 アデカレジン ＥＰ－４０００Ｌ）

- ・ 1, 3-ビス (2, 3-エポキシプロポキシ) - 2, 2-ジメチルプロパン (株式会社 ADEKA 製 アデカグリシロール ED-523L、分子量 = 216)

- ・ t-ブチルフェニルグリシジルエーテル (株式会社 ADEKA 製 アデカグリシロール ED-509S、分子量 = 206)

(B) 成分: 1 分子中にチオール基を 2 つ以上有する化合物

- ・ ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトブチレート) (昭和電工株式会社製 カレンズMT PE1)

(C) 成分: 硬化促進剤

- ・ エポキシ化合物変性アミン類と尿素変性アミン類の混合物である硬化剤 (50% 平均粒径 $6.0 \mu\text{m}$) (株式会社 T&K TOKA 製 フジキュアー FXR-1081)

(D) 成分: 充填剤

- ・ 50% 平均粒径: $0.5 \mu\text{m}$ 、比表面積: $6.0 \text{ m}^2/\text{g}$ のフェニルアミノシラン (N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン) で表面処理した球状シリカ (株式会社 アドマテックス製 SXJ2500-SXJ)

その他成分

- ・ カーボンブラック (三菱ケミカル株式会社製 三菱カーボンブラック MA100)

[0067] (A) 成分、(B) 成分、(D) 成分およびその他成分を攪拌釜に秤量した後、30 分間真空脱泡しながら攪拌を行った。最後に (C) 成分を秤量して攪拌釜に添加して 30 分間攪拌を行った。詳細な調製量は表 1 に従い、数値は全て質量部で表記する。また、表 1 には、(A) 成分の合計、(A) 成分中の芳香環を含まない (A) 成分の割合 (質量%)、(A) 成分の合計が 100 質量部当たりの (D) 成分、(A) 成分と (B) 成分の合計、(A) 成分と (B) 成分の合計が 100 質量部当たりの (D) 成分、組成物全体に対する (D) 成分の割合 (質量%) についても併記する。

[0068] [表1]

成分	原料	芳香環	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3
	EXA-835LV	含む	31.5	41.0	29.7	26.6	29.7	31.5	31.5	30.8	31.5	31.5
(A)成分	IER834	含む	11.8	10.2	16.9	10.0	11.1	11.8	11.8	11.6	11.8	11.8
	EP-4000L	含む	35.4	30.5	33.4	45.4	33.4	35.4	35.4	34.7	35.4	35.4
	ED-523L	含まない	7.9	6.8	7.4	6.7	7.4	7.9	7.9	9.9	7.9	7.9
	ED-509S	含む	13.4	11.5	12.6	11.3	18.4	13.4	13.4	13.1	13.4	13.4
(B)成分	PE1	—	55.1	47.4	52.0	46.6	52.0	55.1	79.0	53.9	55.1	55.1
(C)成分	FXR-1081	—	5.9	5.1	5.6	5.0	5.6	9.0	5.9	5.8	5.9	5.9
(D)成分	SC2500-SXJ	—	39.4	33.9	37.1	33.3	37.1	39.4	39.3	38.5	59.6	79.8
その他成分	MA100	—	1.2	1.0	1.1	1.0	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
合計			201.6	187.4	195.8	185.9	195.8	204.6	225.3	199.3	221.8	241.9
(A)成分の合計			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(A)成分中の芳香環を含まない			7.9	6.8	7.4	6.7	7.4	7.9	7.9	9.9	7.9	7.9
(A)成分の割合			39.4	33.9	37.1	33.3	37.1	39.4	39.3	38.5	59.6	79.8
(A)成分の合計が100質量部			155.1	147.4	152.0	146.6	152.0	155.1	179.0	153.9	155.1	155.1
(A)成分と(B)成分の合計			25.4	23.0	24.4	22.7	24.4	25.4	22.0	25.0	38.4	51.4
(A)成分と(B)成分の合計が100質量部当たりの(D)成分			19.5	18.1	19.0	17.9	19.0	19.2	17.4	19.3	26.9	33.0
組成物全体に対する(D)成分の割合												

[0069] 実施例1～7および比較例1～3に対して、下記方法に従って、粘度および硬化時加熱減量測定を実施した。その結果を表2にまとめる。

[0070] [粘度測定]

ポリテトラフルオロエチレン製の棒で攪拌した後に組成物を 2.0cc 計
量し、温調装置により 25℃に設定した状態でブルックフィールドデジタル
粘度計（型番：DV-2+Pro）を用いて粘度を測定した。測定条件とし
ては、コーンロータにはCPE-52（3°×R1.2）を使用し、せん断
速度を 76.8（1/s）にて行った。3分後の粘度を「粘度（mPa・s
）」とした。

[0071] [硬化時加熱減量測定]

組成物を 10mg をアルミニウム製容器に秤量し、セイコーインスツルメ
ンツ社製の熱重量示差熱分析装置 TG/DTA220 にセットした。昇温
速度 10℃/min で 80℃まで昇温して 70 分間維持した。（初期の質量
－測定終了時の質量）／初期の質量×100 により計算されたものを「硬化
時加熱減量（質量％）」（アウトガス）とした。硬化時加熱減量としては、
0.42 質量％未満であれば許容でき、0.40 質量％以下であることが好
ましく、0.35 質量％以下であることがより好ましく、0.30 質量％以
下であることが特に好ましい。

[0072] [表2]

表 2										
試験項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3
粘度 (mPa・s)	700	800	1000	650	400	800	600	650	1200	2000
硬化時加熱減量 (質量％)	0.33	0.27	0.34	0.39	0.29	0.34	0.28	0.46	0.59	0.42

[0073] 通常、組成物中に（D）成分が多く添加されれば、それだけ硬化時の加熱
減量（アウトガス）が少なくなると予想される。しかしながら、実施例 1～
7 と比較例 2 と 3 とを比較すると、（D）成分が少ない組成物の方が加熱減
量が少ないことが判明した。明確な原因は分からないが、（D）成分を多く
添加すると、（A）～（C）成分の有機成分の重合反応を阻害してネットワ
ーク形成が進みにくく、その状態で加熱されているために低分子量成分が揮
発すると推測される。また、実施例 1～7 と比較例 1 を比較すると、（A）

成分の合計に対して、1分子中に芳香環を含まないエポキシ樹脂が9.5質量%以下であることで硬化時の加熱減量が少ないことが分かった。

[0074] 実施例1、4、6、7および比較例1～3に対して、下記方法に従って、追加で剛体振り子型測定を実施した。前記の硬化時加熱減量測定の結果と合わせて、表3にまとめる。

[0075] [剛体振り子型物性測定]

測定器として、株式会社エー・アンド・デイ製の剛体振り子型物性試験器RPT-3000Wを使用した。幅20mm×長さ50mm×厚さ0.3mmの冷間圧延鋼板製の試験片を脱脂した後、幅10mmの間隔を開けて厚さ100μmのスペーサーを試験片に形成した。組成物を塗布してスキージを行った後、スペーサーを剥がして試験片上に塗膜を形成した。当該試験片を測定器のホットプレートにセットして、平型ナイフエッジRBE160をセットした剛体振り子FRB300により、測定開始時点で試験片塗膜上の所定位置にエッジが接触する様にした。振り子制御条件は測定間隔10秒で振り子吸着時間2秒で設定し、25℃まで温度調整して1分間放置した後、測定を開始した。測定開始後にホットプレートが昇温速度10℃/minで25℃から80℃まで昇温して80℃で60分保持するというプログラムにおいて対数減衰率を測定した。加熱により組成物が硬化し始めると振り子の振り幅が減衰するのを測定しており、測定開始から対数減衰率がピーク（極大値）に達する時までの経過時間を「表面硬化時間（秒）」とした。表面硬化時間は950秒以内であることが好ましく、900秒未満であることがより好ましい。

[0076]

[表3]

表 3

	表面硬化時間 (秒)	硬化時加熱減量 (質量%)
実施例 1	553	0.33
実施例 4	903	0.39
実施例 6	592	0.34
実施例 7	843	0.28
比較例 1	1023	0.46
比較例 2	952	0.59
比較例 3	1033	0.42

[0077] 前記の表 2 にも記載された硬化時加熱減量と剛体振り子型物性測定器による表面硬化時間について、実施例 1、4、6、7 と比較例 1 ～ 3 を比較したところ、表面硬化時間に時間がかかるものは硬化時加熱減量が多い傾向が見られる。特に、(D) 成分が組成物全体に対して 2.5 質量% 以下の実施例 1 と、2.5 質量% より多い比較例 2、3 を比較すると、実施例 1 において表面硬化時間は 950 秒以内であると同時に硬化時の加熱減量が 0.40 質量% 以下であることが分かる。

産業上の利用可能性

[0078] 半導体などの電子部品の組み立てにおいて、本発明を使用すれば、発生するアウトガスを抑制と低粘度化を実現でき、工程の簡略化や作業正の向上を図ることができる。

[0079] 本出願は、2022 年 7 月 29 日に出願された日本特許出願番号 2022-121296 号に基づいており、その開示内容は、参照され、全体として、組み入れられている。

請求の範囲

- [請求項1] (A)～(D)成分を含み、(A)成分の合計に対して1分子中に芳香環を含まないエポキシ樹脂が9.5質量%以下であり、(D)成分が組成物全体に対して25質量%以下含むエポキシ樹脂組成物。
- (A)成分：エポキシ樹脂
- (B)成分：1分子中にチオール基を2つ以上有する化合物
- (C)成分：硬化促進剤
- (D)成分：充填剤
- [請求項2] 前記(A)成分が、1分子中にエポキシ基を1つ有する化合物および1分子中にエポキシ基を2つ以上有する化合物からなる請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項3] 前記1分子中にエポキシ基を1つ有する化合物が、(A)成分の合計に対して0.1～30質量%含む請求項2に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項4] 前記1分子中にエポキシ基を2つ以上有する化合物が、1分子中に芳香環を含まないエポキシ樹脂および1分子中に芳香環を含むエポキシ樹脂からなる請求項2に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項5] 前記(C)成分が、エポキシアダクト型アミン化合物である請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項6] 前記(D)成分が、フェニルアミノシランで表面処理がなされた無機充填剤である請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項7] 前記無機充填剤がシリカである請求項6に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項8] 前記(D)成分の50%平均粒径が0.1～50 μ mである請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項9] 請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物を含む非接触型ジェットディスプレイ用エポキシ樹脂組成物。
- [請求項10] 請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物を加熱硬化させた硬化物。

- [請求項11] 硬化時の加熱減量が0.40質量%以下である請求項10に記載の硬化物。
- [請求項12] 硬化時の表面硬化時間が950秒以内である請求項10に記載の硬化物。
- [請求項13] 熱重量示差熱分析装置による硬化時の加熱減量が0.40質量%以下であり、剛体振り子型物性試験器による表面硬化時間が950秒以内であるエポキシ樹脂組成物。
- [請求項14] 以下の（A）～（D）成分を含む請求項13に記載のエポキシ樹脂組成物。
- （A）成分：エポキシ樹脂
 - （B）成分：1分子中にチオール基を2つ以上有する化合物
 - （C）成分：硬化促進剤
 - （D）成分：充填剤