



(10) 申请公布号 CN 118541444 A

(43) 申请公布日 2024.08.23

(21) 申请号 202280087982.5

(22) 申请日 2022.10.26

(30) 优先权数据

2022-004620 2022.01.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/039809 2022.10.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/135890 JA 2023.07.20

(71) 申请人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 花冈拓磨 河野和起

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 石腾飞

(51) Int.Cl.

C08L 63/00 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

C08K 7/00 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

E04F 13/08 (2006.01)

权利要求书1页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称

环氧树脂组合物、接缝用装饰材料和它们的使用方法

(57) 摘要

一种环氧树脂组合物、接缝用装饰材料和它们的使用方法,所述环氧树脂组合物含有下述成分(A)~(D):(A)环氧树脂;(B)环氧树脂固化剂,其含有反应组合物(b),所述反应组合物(b)包含含有下述通式(1)所示的胺化合物的多胺(b1)与环氧化合物(b2)的反应物, $H_2N-CH_2-A-CH_2-NH_2$ (1)(式(1)中,A为亚苯基或亚环烷基。);(C)触变性赋予剂;(D)薄膜状粉体,前述反应组合物(b)是使前述多胺(b1)与前述环氧化合物(b2)以2.2/1~4.8/1的摩尔比发生反应而得到的反应组合物,前述薄膜状粉体(D)的厚度为0.5~50 μ

1. 一种环氧树脂组合物,其含有下述成分(A)~(D):
 - (A) 环氧树脂;
 - (B) 环氧树脂固化剂,其含有反应组合物(b),所述反应组合物(b)包含含有下述通式(1)所示的胺化合物的多胺(b1)与环氧化合物(b2)的反应物,
$$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{A}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \quad (1)$$
式(1)中,A为亚苯基或亚环烷基;
 - (C) 触变性赋予剂;
 - (D) 薄膜状粉体,所述反应组合物(b)是使所述多胺(b1)与所述环氧化合物(b2)以2.2/1~4.8/1的摩尔比发生反应而得到的反应组合物,
所述薄膜状粉体(D)的厚度为0.5~50 μm 。
2. 根据权利要求1所述的环氧树脂组合物,其中,所述触变性赋予剂(C)为二氧化硅。
3. 根据权利要求1或2所述的环氧树脂组合物,其中,所述多胺(b1)还包含聚醚多胺。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的环氧树脂组合物,其中,所述薄膜状粉体(D)的长径比为1.1~50。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的环氧树脂组合物,其中,所述薄膜状粉体(D)包含选自聚对苯二甲酸乙二醇酯和云母组成的组中的至少1种。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的环氧树脂组合物,其中,所述通式(1)中的A为亚环己基。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的环氧树脂组合物,其中,所述环氧树脂组合物中的所述触变性赋予剂(C)的含量为2.0~20质量%。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的环氧树脂组合物,其中,所述环氧树脂组合物中的所述薄膜状粉体(D)的含量为1.0~20质量%。
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的环氧树脂组合物,其还含有抗氧化剂作为成分(F)。
10. 一种接缝用装饰材料,其包含权利要求1~9中任一项所述的环氧树脂组合物。
11. 一种环氧树脂组合物或接缝用装饰材料的使用方法,其具有如下工序:将权利要求1~9中任一项所述的环氧树脂组合物或权利要求9所述的接缝用装饰材料填充至瓷砖的接缝中,接着使其固化的工序。
12. 权利要求1~9中任一项所述的环氧树脂组合物作为接缝用装饰材料的用途。

环氧树脂组合物、接缝用装饰材料和它们的使用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及环氧树脂组合物、瓷砖等的接缝用装饰材料和它们的使用方法。

背景技术

[0002] 环氧树脂组合物被利用于土木、建筑、运输机器、其它机械领域中使用的粘接剂、密封剂等。

[0003] 专利文献1中公开了：对于将以脂肪族聚炔或脂肪族聚醚为主成分且具有二官能以上的环氧基的液态聚合物和环氧树脂固化剂作为粘结剂，并根据需要添加填充材料和添加剂而成的环氧密封材料，其作业性、耐久性良好，具有能够利用刮刀对细槽进行填充的物性，为软质橡胶状弹性体，作为密封材料而具有优异的特性。

[0004] 专利文献2中公开了施工性良好的贴砖地板的构成方法，作为向瓷砖的接缝间隙中填充的树脂接缝材料，记载了含有规定量的具备粘接性的环氧树脂等树脂成分且余量由填充剂和颜料组成的树脂接缝材料。

[0005] 专利文献3中公开了：由粒度处于规定范围的骨材和将包含极细合成树脂长丝的精细纤维树脂进行混炼而得到的粘结剂构成的建筑物的接缝填充材料对于混凝土的裂纹状态的追随性和压缩强度高，体积减少很少。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1：日本特开昭55-110116号公报

[0009] 专利文献2：日本特开2007-2663号公报

[0010] 专利文献3：日本特开2018-159258号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 以往的建筑用密封剂或接缝用填充材料出于防水目的而用于涉水区域，出于混凝土的修补等目的，通常如专利文献1~3的公开技术那样地含有大量骨材来使用。另一方面，近年来由于DIY、宅家需求的增加，出于建筑物的内饰的装饰目的而向瓷砖的接缝中填充并使其固化而使用的接缝用装饰材料的需求正在提高。

[0013] 作为接缝用装饰材料，要求即便填充至壁面等所使用的瓷砖的间隙来使用也不易发生垂落的特性（触变性）和适合于实际使用的耐水性。为了调整环氧树脂组合物的流变学，可以考虑使用增稠剂、触变性赋予剂等添加剂，仅使用公知的添加剂时，难以兼顾期望的触变性和耐水性。

[0014] 本发明的课题在于，提供具有触变性和耐水性、适合用作向瓷砖的接缝中填充并固化而使用的接缝用装饰材料的环氧树脂组合物，接缝用装饰材料及其使用方法。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本发明人等发现：含有环氧树脂、规定的环氧树脂固化剂、触变性赋予剂和规定形

状的薄膜状粉体的环氧树脂组合物能够解决上述课题。

[0017] 即,本发明涉及下述技术方案。

[0018] [1]一种环氧树脂组合物,其含有下述成分(A)~(D):

[0019] (A)环氧树脂

[0020] (B)环氧树脂固化剂,其含有反应组合物(b),所述反应组合物(b)包含含有下述通式(1)所示的胺化合物的多胺(b1)与环氧化合物(b2)的反应物,

[0021] $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{A}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (1)

[0022] (式(1)中,A为亚苯基或亚环烷基。)

[0023] (C)触变性赋予剂;

[0024] (D)薄膜状粉体,

[0025] 前述反应组合物(b)是使前述多胺(b1)与前述环氧化合物(b2)以2.2/1~4.8/1的摩尔比发生反应而得到的反应组合物,前述薄膜状粉体(D)的厚度为0.5~50 μm 。

[0026] [2]一种接缝用装饰材料,其包含上述[1]所述的环氧树脂组合物。

[0027] [3]一种环氧树脂组合物或接缝用装饰材料的使用方法,其具有如下工序:将上述[1]所述的环氧树脂组合物或上述[2]所述的接缝用装饰材料填充至瓷砖的接缝中,接着使其固化的工序。

[0028] [4]上述[1]所述的环氧树脂组合物作为接缝用装饰材料的用途。

[0029] 发明的效果

[0030] 根据本发明,可提供具有触变性和耐水性,适合用作向瓷砖的接缝中填充并使其固化来使用的接缝用装饰材料的环氧树脂组合物,接缝用装饰材料及它们的使用方法。

附图说明

[0031] 图1是表示参考例1~7的环氧树脂组合物的耐候性试验结果的图。

具体实施方式

[0032] [环氧树脂组合物]

[0033] 本发明的环氧树脂组合物含有下述成分(A)~(D):

[0034] (A)环氧树脂;

[0035] (B)环氧树脂固化剂,其含有反应组合物(b),所述反应组合物(b)包含含有下述通式(1)所示的胺化合物的多胺(b1)与环氧化合物(b2)的反应物,

[0036] $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{A}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (1)

[0037] (式(1)中,A为亚苯基或亚环烷基。)

[0038] (C)触变性赋予剂;

[0039] (D)薄膜状粉体,

[0040] 前述反应组合物(b)是使前述多胺(b1)与前述环氧化合物(b2)以2.2/1~4.8/1的摩尔比发生反应而得到的反应组合物,前述薄膜状粉体(D)的厚度为0.5~50 μm 。

[0041] 通过将本发明的环氧树脂组合物制成上述构成,从而能够制成具有触变性和耐水性,适合用作向瓷砖的接缝中填充并使其固化来使用的接缝用装饰材料的环氧树脂组合物。

[0042] 关于本发明的环氧树脂组合物发挥上述效果的理由尚不确定,可如下那样地进行推测。

[0043] 本发明的环氧树脂组合物中,作为环氧树脂固化剂(B),含有包含多胺(b1)与环氧化合物(b2)的反应物的反应组合物(b)。该反应组合物(b)与由多胺(b1)单独构成的环氧树脂固化剂相比粘度高,因此可以认为:在配混作为成分(C)的触变性赋予剂时,容易对环氧树脂组合物赋予触变性。进而可以认为:通过将成分(C)与规定形状的成分(D)组合使用,从而抑制由配混成分(C)导致的过度粘度上升,或者,在即便配混成分(C)其粘度上升也不充分的情况下,发挥出有助于粘度上升的效果,即便向壁面等所使用的瓷砖的间隙中填充使用也不易发生垂落,能够得到适合用作接缝用装饰材料的触变性。

[0044] 另外可以认为:在环氧树脂固化剂(B)所包含的反应组合物(b)中,通过将多胺(b1)与环氧化合物(b2)的反应摩尔比设为规定范围,从而所得环氧树脂组合物表现出适合于向瓷砖的间隙中填充的触变性,能够得到适合于实际使用的耐水性。

[0045] 需要说明的是,在本说明书中,“包含X与Y的反应物的反应组合物”是指:除包含X与Y的反应物(加成物)之外,还包含除该反应物之外的副产物、作为未反应原料的X、Y等的组合物。

[0046] <成分(A):环氧树脂>

[0047] 作为成分(A)的环氧树脂只要是具有2个以上能够与环氧树脂固化剂(B)中的活性氢发生反应的环氧基的树脂就没有特别限定,可以为饱和或不饱和的脂肪族化合物、脂环式化合物、芳香族化合物、杂环式化合物中的任一者。从提高所得环氧树脂组合物的触变性和耐水性的观点出发,成分(A)优选为在分子内包含芳香环或脂环式结构的环氧树脂。

[0048] 作为该环氧树脂的具体例,可列举出选自由间苯二甲胺衍生的具有缩水甘油氨基的环氧树脂、由对苯二甲胺衍生的具有缩水甘油氨基的环氧树脂、由1,3-双(氨基甲基)环己烷衍生的具有缩水甘油氨基的环氧树脂、由1,4-双(氨基甲基)环己烷衍生的具有缩水甘油氨基的环氧树脂、由二氨基二苯基甲烷衍生的具有缩水甘油氨基的环氧树脂、由对氨基苯酚衍生的具有缩水甘油氨基和/或缩水甘油氧基的环氧树脂、由双酚A衍生的具有缩水甘油氧基的环氧树脂、由双酚F衍生的具有缩水甘油氧基的环氧树脂、由苯酚酚醛清漆衍生的具有缩水甘油氧基的环氧树脂、以及由间苯二酚衍生的具有缩水甘油氧基的环氧树脂组成的组中的至少1种树脂。上述环氧树脂也可以混合使用2种以上。

[0049] 上述之中,从提高所得环氧树脂组合物的触变性和耐水性的观点出发,作为成分(A),优选为在分子内包含芳香环的环氧树脂,更优选以选自由间苯二甲胺衍生的具有缩水甘油氨基的环氧树脂、由对苯二甲胺衍生的具有缩水甘油氨基的环氧树脂、由双酚A衍生的具有缩水甘油氧基的环氧树脂、以及由双酚F衍生的具有缩水甘油氧基的环氧树脂组成的组中的至少1种作为主成分,从提高所得环氧树脂组合物的触变性和耐水性的观点、获取性和经济性的观点出发,进一步优选以由双酚A衍生的具有缩水甘油氧基的环氧树脂作为主成分。

[0050] 需要说明的是,此处提及的“主成分”是指可以在不超出本发明主旨的范围内包含其它成分,优选是指整体的50~100质量%、更优选是指70~100质量%、进一步优选是指80~100质量%。

[0051] 环氧树脂(A)可以为固体环氧树脂、液态环氧树脂中的任一者。在本发明中,“固体

环氧树脂”是指在室温(25℃)下为固体的环氧树脂,“液态环氧树脂”是指在室温(25℃)下具有流动性的液态的环氧树脂。

[0052] 从提高所得环氧树脂组合物的触变性和耐水性的观点出发,环氧树脂(A)的环氧当量优选为80g/当量以上、更优选为100g/当量以上、进一步优选为120g/当量以上、更进一步优选为150g/当量以上,从所得环氧树脂组合物的固化性的观点出发,优选为1000g/当量以下、更优选为800g/当量以下、进一步优选为500g/当量以下、更进一步优选为300g/当量以下。

[0053] <成分(B):环氧树脂固化剂>

[0054] 作为成分(B)的环氧树脂固化剂含有反应组合物(b),所述反应组合物(b)包含含有下述通式(1)所示的胺化合物的多胺(b1)与环氧化合物(b2)的反应物。

[0055] $H_2N-CH_2-A-CH_2-NH_2$ (1)

[0056] (式(1)中,A为亚苯基或亚环烷基。)

[0057] (多胺(b1))

[0058] 多胺(b1)包含前述通式(1)所示的胺化合物。

[0059] 前述通式(1)中的A为亚苯基或亚环烷基。作为亚环烷基,可列举出亚环戊基、亚环己基、亚环辛基等,优选为亚环己基。A优选为亚苯基或亚环己基,更优选为亚环己基。具体而言,A优选为选自1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、1,4-亚苯基、1,2-亚环己基、1,3-亚环己基和1,4-亚环己基组成的组中的至少1种,从提高所得环氧树脂组合物的触变性和耐水性的观点出发,更优选为选自1,2-亚环己基、1,3-亚环己基和1,4-亚环己基组成的组中的至少1种,进一步优选为1,3-亚环己基。需要说明的是,本说明书中的亚环己基也包括顺式体、反式体中的任一者。

[0060] 作为前述通式(1)所示的胺化合物的具体例,可列举出邻苯二甲胺、间苯二甲胺(MXDA)、对苯二甲胺(PXDA)、1,2-双(氨基甲基)环己烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷和1,4-双(氨基甲基)环己烷等。

[0061] 上述之中,作为通式(1)所示的胺化合物,从提高所得环氧树脂组合物的触变性和耐水性的观点出发,优选为选自1,2-双(氨基甲基)环己烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷和1,4-双(氨基甲基)环己烷组成的组中的至少1种,更优选为1,3-双(氨基甲基)环己烷。通式(1)所示的胺化合物可以单独使用1种,或者,可以组合使用2种以上。

[0062] 从提高所得环氧树脂组合物的触变性和耐水性的观点出发,多胺(b1)中的前述通式(1)所示的胺化合物的含量优选为40质量%以上、更优选为50质量%以上、进一步优选为60质量%以上、更进一步优选为65质量%以上,100质量%以下。

[0063] 多胺(b1)可以包含除前述通式(1)所示的胺化合物之外的多胺。作为该多胺,可列举出例如乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、六亚甲基二胺、2-甲基五亚甲基二胺、三甲基六亚甲基二胺等链状脂肪族多胺;孟烷二胺、异佛尔酮二胺、降冰片烷二胺、三环癸烷二胺、金刚烷二胺、二氨基环己烷、1,4-二氨基-2-甲基环己烷、1,4-二氨基-3,6-二乙基环己烷、二氨基二乙基甲基环己烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、4,4'-二氨基二环己基甲烷等具有脂环式结构的多胺;亚苯基二胺、二氨基二苯基甲烷、二氨基二苯基砜等芳香族多胺;N-氨基甲基哌嗪、N-氨基乙基哌嗪等具有杂环式结构的多胺;聚醚多胺;以及它们的曼尼希改性物、环氧改性物、迈克尔加成物、迈克尔加

成·缩聚物、苯乙烯改性物、聚酰胺改性物等。它们可以单独使用1种,或者,可以组合使用2种以上。

[0064] 上述之中,从调整所得环氧树脂组合物的触变性的观点和维持耐水性的观点出发,多胺(b1)优选还包含聚醚多胺。

[0065] 从发挥作为环氧树脂固化剂成分的功能的观点出发,聚醚多胺优选为具有聚醚结构和2个以上的包含至少1个活性氢的氨基的化合物。需要说明的是,“包含活性氢的氨基”是指存在至少1个与氨基的氮原子直接键合的氢原子的氨基。

[0066] 作为聚醚多胺,可列举出链状聚醚多胺和环状聚醚多胺。从调整所得环氧树脂组合物的触变性的观点和维持耐水性的观点出发,聚醚多胺优选为链状聚醚多胺,更优选为链状聚醚二胺。聚醚多胺进一步优选为下述通式(2)所示的聚氧亚烷基二胺。

[0067]
$$\text{H}_2\text{N}-(\text{R}^1\text{O})_n-\text{R}^2-\text{NH}_2 \quad (2)$$

[0068] (式(2)中, R^1 为碳原子数2~6的亚烷基。 n 为 (R^1O) 单元的平均重复数,是超过1的数。多个 R^1 可以全部相同也可以不同。 R^2 为碳原子数2~12的二价基团。)

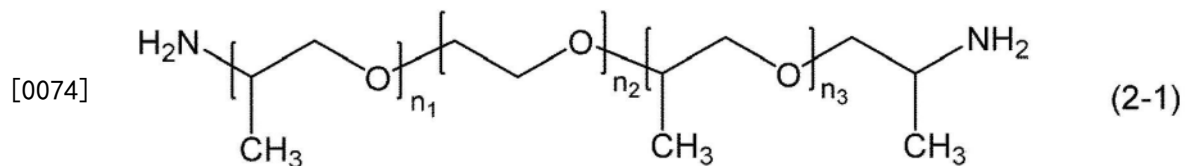
[0069] 式(2)中的 R^1 优选为碳原子数2~4、更优选为碳原子数2~3的亚烷基。作为 R^1 的具体例,可列举出亚乙基、亚丙基、三亚甲基、四亚甲基、亚丁基、异亚丁基、五亚甲基、六亚甲基等,优选为选自由亚乙基、亚丙基、三亚甲基、四亚甲基、亚丁基和异亚丁基组成的组中的至少1种,更优选为选自由亚乙基、亚丙基和三亚甲基组成的组中的至少1种,进一步优选为选自由亚乙基和亚丙基组成的组中的至少1种,更进一步优选为亚丙基。

[0070] 式(2)中的 n 为 (R^1O) 单元的平均重复数,从调整所得环氧树脂组合物的触变性的观点和维持耐水性的观点出发,优选为1.5~100、更优选为1.5~50、进一步优选为2~30、更进一步优选为2~20、更进一步优选为2~10、更进一步优选为2~6。

[0071] 式(2)中的 R^2 优选为碳原子数2~12、更优选为2~8、进一步优选为2~4的2价的链状脂肪族基团。作为 R^2 的具体例,可列举出亚乙基、亚丙基、三亚甲基、四亚甲基、亚丁基、异亚丁基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲基、乙基亚己基、九亚甲基、十亚甲基、十一亚甲基、十二亚甲基等。这些之中, R^2 优选为选自由亚乙基、亚丙基、三亚甲基、四亚甲基、亚丁基、异亚丁基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲基和乙基亚己基组成的组中的至少1种,更优选为选自由亚乙基、亚丙基、三亚甲基、四亚甲基、亚丁基和异亚丁基组成的组中的至少1种,进一步优选为选自由亚乙基、亚丙基和三亚甲基组成的组中的至少1种,更进一步优选为亚丙基。

[0072] 从调整所得环氧树脂组合物的触变性的观点和维持耐水性的观点出发,聚醚多胺优选为选自由聚氧乙烯二胺、聚氧丙烯二胺和聚氧乙烯-聚氧丙烯二胺组成的组中的至少1种。

[0073] 聚醚多胺更进一步优选为下述通式(2-1)所示的聚氧亚烷基二胺。



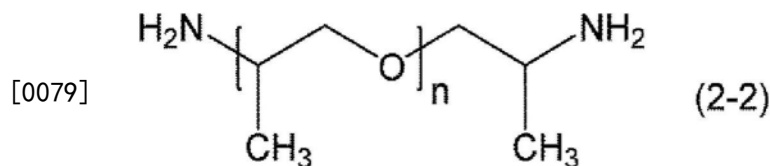
[0075] (式(2-1)中, n_1 、 n_2 和 n_3 为平均重复数, $n_1+n_3>1$ 、 $n_2\geq 0$ 。)

[0076] 式(2-1)中的 n_1 、 n_2 和 n_3 之和($n_1+n_2+n_3$)优选为1.5~100、更优选为1.5~50、进一步

优选为2~30、更进一步优选为2~20、更进一步优选为2~10、更进一步优选为2~6。

[0077] 式(2-1)中的 n_2 优选为0~50、更优选为0~30、进一步优选为0~20、更进一步优选为0。

[0078] 聚醚多胺更进一步优选为下述通式(2-2)所示的聚氧丙烯二胺。



[0080] (式(2-2)中, n 为平均重复数,是超过1的数。)

[0081] 从调整所得环氧树脂组合物的触变性的观点和维持耐水性的观点出发,式(2-2)中的 n 优选为1.5~100、更优选为1.5~50、进一步优选为2~30、更进一步优选为2~20、更进一步优选为2~10、更进一步优选为2~6。

[0082] 作为聚醚多胺,也可以使用市售品。作为市售的聚醚多胺,可列举出JEFFAMINE D系列(聚氧丙烯二胺、D-230、D-400、D-2000、D-4000)、JEFFAMINE ED系列(ED-600、ED-900、ED-2003)(以上为Huntsman公司制)等。

[0083] 多胺(b1)含有前述聚醚多胺等除前述通式(1)所示的胺化合物之外的多胺时,从调整所得环氧树脂组合物的触变性的观点出发,多胺(b1)中的除前述通式(1)所示的胺化合物之外的多胺的含量优选为1.0质量%以上、更优选为2.0质量%以上、进一步优选为5.0质量%以上、更进一步优选为10质量%以上、更进一步优选为20质量%以上,从维持耐水性的观点出发,优选为60质量%以下、更优选为50质量%以下、进一步优选为40质量%以下、更进一步优选为35质量%以下。

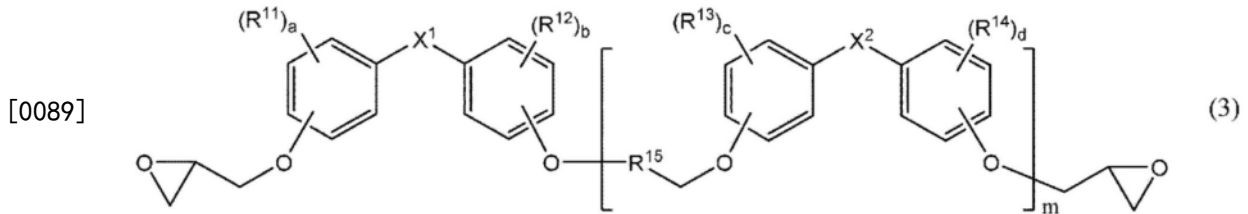
[0084] 多胺(b1)含有前述通式(1)所示的胺化合物和聚醚多胺时,从调整所得环氧树脂组合物的触变性的观点和维持耐水性的观点出发,多胺(b1)中的前述通式(1)所示的胺化合物与聚醚多胺的总含量优选为50质量%以上、更优选为70质量%以上、进一步优选为80质量%以上、更进一步优选为85质量%以上、更进一步优选为90质量%以上、更进一步优选为95质量%以上,另外,为100质量%以下。

[0085] (环氧化合物(b2))

[0086] 环氧化合物(b2)只要为分子中具有至少1个环氧基的化合物即可,从与多胺(b1)的反应性的观点出发,更优选为分子内具有2个以上环氧基的化合物。

[0087] 在分子内具有2个以上环氧基的化合物之中,作为环氧化合物(b2),优选为二缩水甘油醚化合物,从调整所得环氧树脂组合物的触变性的观点和维持耐水性的观点出发,更优选为分子内包含芳香环或脂环式结构的二缩水甘油醚化合物,进一步优选为分子内包含芳香环的二缩水甘油醚化合物。

[0088] 其中,从调整所得环氧树脂组合物的触变性的观点和维持耐水性的观点出发,作为环氧化合物(b2),优选为下述通式(3)所示的化合物。



[0090] (式(3)中, $R^{11} \sim R^{14}$ 各自独立地为碳原子数1~6的烷基, a, b, c, d 各自独立地为0~4的整数。多个 R^{11} 、多个 R^{12} 、多个 R^{13} 和多个 R^{14} 可以全部相同也可以不同。 X^1 和 X^2 各自独立地为单键、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 。 R^{15} 为 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$ 或 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 。 m 表示平均重复单元数,为0~1.0的数。)

[0091] 式(3)中, $R^{11} \sim R^{14}$ 优选为碳原子数1~4的烷基,更优选为选自自由甲基、乙基、异丙基和叔丁基组成的组中的至少1种。

[0092] a, b, c 和 d 均优选为0~2的整数,更优选为0或1,进一步优选均为0。

[0093] X^1 和 X^2 优选为 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$,更优选为 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 。

[0094] 另外,从提高所得环氧树脂组合物的触变性和耐水性的观点出发, m 优选为0~0.7、更优选为0~0.5、进一步优选为0~0.3、更进一步优选为0.01~0.2。

[0095] 从提高所得环氧树脂组合物的触变性和耐水性的观点出发,前述通式(3)所示的化合物的环氧当量优选为80g/当量以上、更优选为100g/当量以上、进一步优选为120g/当量以上、更进一步优选为150g/当量以上,另外,从固化性的观点出发,优选为1000g/当量以下、更优选为800g/当量以下、进一步优选为500g/当量以下、更进一步优选为300g/当量以下。

[0096] 本发明所使用的环氧化合物(b2)之中,作为除前述通式(3)所示的化合物之外的环氧化合物的具体例,可列举出丁基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、间甲苯基缩水甘油醚、对甲苯基缩水甘油醚、邻甲苯基缩水甘油醚、新癸酸缩水甘油酯、新戊二醇二缩水甘油醚、1,3-丙二醇二缩水甘油醚、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚等。

[0097] 前述环氧化合物(b2)可以单独使用1种,或者,可以组合使用2种以上。另外,前述环氧化合物(b2)可以是与作为本发明的环氧树脂组合物的主剂而使用的前述环氧树脂(A)相同的化合物,也可以不同,从混合性等的观点出发,优选为相同的化合物。

[0098] (反应组合物(b))

[0099] 环氧树脂固化剂(B)中含有的反应组合物(b)包含含有前述通式(1)所示的胺化合物的多胺(b1)与环氧化合物(b2)的反应物。

[0100] 此处,反应组合物(b)是使前述多胺(b1)与前述环氧化合物(b2)以2.2/1~4.8/1的摩尔比发生反应而得到的反应组合物。通过使用使多胺(b1)与环氧化合物(b2)以该摩尔比发生反应而得到的反应组合物(b),从而得到具有期望的触变性和耐水性的环氧树脂组合物。

[0101] 从提高所得环氧树脂组合物的触变性和耐水性的观点出发,多胺(b1)与环氧化合物(b2)的反应摩尔比优选为2.4/1~4.5/1、更优选为2.5/1~4.2/1。

[0102] 反应组合物(b)的制造方法没有特别限定,可以使用现有公知的方法。可列举出例如下述方法:向反应器内投入多胺(b1),向其中一并添加或通过滴加等分次添加规定摩尔比的环氧化合物(b2)并加热,从而使其反应。该反应优选在氮气等非活性气氛下进行。

[0103] 多胺 (b1) 与环氧化合物 (b2) 的反应时的温度和反应时间可根据所使用的环氧化合物 (b2) 的种类等来适当选择。从反应速度 and 生产率、以及防止原料分解等的观点出发, 该反应时的温度优选为 50 ~ 150°C、更优选为 70 ~ 120°C。另外, 反应时间自结束添加环氧化合物 (b2) 起优选为 0.5 ~ 12 小时、更优选为 1 ~ 6 小时。

[0104] 从提高所得环氧树脂组合物的触变性和耐水性的观点出发, 环氧树脂固化剂 (B) 中的反应组合物 (b) 的含量优选为 50 质量% 以上、更优选为 70 质量% 以上、进一步优选为 80 质量% 以上、更进一步优选为 85 质量% 以上、更进一步优选为 90 质量% 以上、更进一步优选为 95 质量% 以上, 另外, 为 100 质量% 以下。

[0105] <成分 (C): 触变性赋予剂>

[0106] 关于作为成分 (C) 的触变性赋予剂, 可以使用无机系或有机系的公知的触变性赋予剂。作为无机系的触变性赋予剂, 可列举出皂土、高岭土、蒙脱石等粘土矿物、以及二氧化硅、碳酸钙等。作为有机系的触变性赋予剂, 可列举出脂肪酸酰胺、丙烯酸类聚合物、聚烯烃、聚羧酸、纤维素类、聚氨酯、聚脲、聚氨酯脲和蓖麻油等, 它们可以使用 1 种或 2 种以上。

[0107] 上述之中, 从提高所得环氧树脂组合物的触变性的观点、耐候性和热稳定性优异的观点出发, 成分 (C) 优选为无机系的触变性赋予剂, 更优选为二氧化硅。

[0108] 作为成分 (C) 而使用的二氧化硅的形状没有特别限定, 从提高所得环氧树脂组合物的触变性的观点出发, 优选为球状、柱状、鳞片状、板状、纤维状或链状的颗粒, 更优选为球状颗粒。从提高所得环氧树脂组合物的触变性的观点出发, 作为成分 (C) 而使用的二氧化硅优选为气相二氧化硅。

[0109] 作为成分 (C) 而使用的二氧化硅可以经表面处理, 从赋予触变性的观点出发, 更优选为未经表面处理的亲水性二氧化硅。

[0110] 在成分 (C) 为颗粒或粉末的情况下, 从提高所得环氧树脂组合物的触变性的观点出发, 成分 (C) 的基于 BET 法的比表面积优选为 20 ~ 500 m²/g、更优选为 30 ~ 450 m²/g、进一步优选为 50 ~ 350 m²/g。

[0111] <成分 (D): 薄膜状粉体>

[0112] 作为成分 (D) 的薄膜状粉体是除成分 (C) 之外的粉体, 是厚度为 0.5 ~ 50 μm 的粉体。可以认为: 通过将成分 (D) 与成分 (C) 组合使用, 从而能够得到具有适合于向瓷砖的间隙中填充的触变性的环氧树脂组合物。

[0113] 从获得具有期望触变性的环氧树脂组合物的观点出发, 成分 (D) 的厚度为 0.5 ~ 50 μm、优选为 0.5 ~ 45 μm、进一步优选为 0.7 ~ 40 μm。

[0114] 在本说明书中, “成分 (D) 的厚度” 是指成分 (D) 的平均厚度。成分 (D) 的平均厚度可利用下述方法来求出。使用扫描型电子显微镜 (SEM), 针对 1 个薄膜状粉体测量 3 个部位的厚度, 求出其平均值 \bar{x} 。针对 10 个薄膜状粉体求出平均值 \bar{x} , 将 \bar{x} 的 $N=10$ 的平均设为 “成分 (D) 的厚度”。

[0115] 从获得具有期望触变性的环氧树脂组合物的观点出发, 成分 (D) 的长径比优选为 1.1 ~ 200、更优选为 1.1 ~ 100、进一步优选为 1.1 ~ 50、更进一步优选为 1.1 ~ 20、更进一步优选为 1.1 ~ 10、更进一步优选为 1.1 ~ 5.0。

[0116] 在本说明书中, “成分 (D) 的长径比” 是指成分 (D) 的外径之中的最长直径 (最大直径) 与最短直径 (最小直径) 之比 (最大直径/最小直径)。成分 (D) 的长径比使用数字显微镜,

测量1个薄膜状粉体的最大直径和最小直径来计算长径比,由 $N \geq 10$ 的平均来算出。

[0117] 需要说明的是,从获得具有期望触变性的环氧树脂组合物的观点出发,成分(D)的最大直径优选为 $0.5 \sim 2,000 \mu\text{m}$ 、更优选为 $1 \sim 1,500 \mu\text{m}$ 、进一步优选为 $1 \sim 1,000 \mu\text{m}$,从与上述相同的观点出发,成分(D)的最小直径优选为 $0.2 \sim 1,500 \mu\text{m}$ 、更优选为 $0.5 \sim 1,000 \mu\text{m}$ 、进一步优选为 $0.8 \sim 800 \mu\text{m}$ 、更进一步优选为 $0.8 \sim 500 \mu\text{m}$ 。

[0118] 作为成分(D),只要是具有前述形状的薄膜状粉体,则有机材料、无机材料均可使用。作为构成成分(D)的有机材料,可列举出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯树脂;聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂;聚甲基丙烯酸甲酯等聚丙烯酸类树脂;氨基甲酸酯树脂;环氧树脂等树脂。作为构成成分(D)的无机材料,可列举出滑石、云母(mica)、云母钛、氧化钛、氧化锌、铝、玻璃、氯化铋等,可以使用这些之中的1种或2种以上。

[0119] 上述之中,从获得具有期望触变性的环氧树脂组合物的观点出发,成分(D)优选包含选自由聚酯树脂、聚烯烃树脂、聚丙烯酸类树脂、氨基甲酸酯树脂、环氧树脂、云母、云母钛、铝、玻璃和氯化铋组成的组中的至少1种,更优选包含选自由聚酯树脂、聚烯烃树脂、聚丙烯酸类树脂、氨基甲酸酯树脂、云母和云母钛组成的组中的至少1种,进一步优选包含选自由聚对苯二甲酸乙二醇酯和云母组成的组中的至少1种。

[0120] 从对环氧树脂组合物进一步赋予装饰性的观点出发,成分(D)可以为利用着色剂对前述有机材料或无机材料的表面进行覆盖而得到的薄膜状粉体或者层叠有前述有机材料和无机材料之中的2种以上的层叠薄膜状粉体。作为前述着色剂,从耐候性的观点出发优选为颜料,可列举出例如选自由氧化铁、氧化钛、普鲁士蓝、群青、胭脂红和有机颜料组成的组中的至少1种。

[0121] 作为成分(D)的具体例,可列举出氧化铁覆盖云母钛、普鲁士蓝覆盖云母钛、群青覆盖云母钛、胭脂红覆盖云母钛、氧化铁覆盖云母、有机颜料覆盖云母钛、氧化钛覆盖玻璃薄片、氯化铋、氧化钛覆盖氯化铋、铝粉体、聚对苯二甲酸乙二醇酯-铝-氨基甲酸酯层叠薄膜粉体、聚对苯二甲酸乙二醇酯-铝-环氧层叠薄膜粉体、聚对苯二甲酸乙二醇酯-聚烯烃层叠薄膜粉体、聚对苯二甲酸乙二醇酯-聚甲基丙烯酸甲酯层叠薄膜粉体等,可以使用这些之中的1种或2种以上。

[0122] <含量>

[0123] 本发明的环氧树脂组合物中的各成分的含量优选为以下的范围。

[0124] 环氧树脂组合物中的环氧树脂(A)与环氧树脂固化剂(B)的含量比是环氧树脂固化剂(B)中的活性氢数相对于环氧树脂(A)中的环氧基数之比(环氧树脂固化剂(B)中的活性氢数/环氧树脂(A)中的环氧基数)优选成为 $1/0.8 \sim 1/1.2$ 、更优选成为 $1/0.9 \sim 1/1.1$ 、进一步优选成为 $1/1$ 的量。

[0125] 从提高所得环氧树脂组合物的触变性和耐水性的观点、以及固化性的观点出发,环氧树脂组合物中的环氧树脂(A)的含量优选为 $30 \sim 60$ 质量%、更优选为 $35 \sim 55$ 质量%、进一步优选为 $40 \sim 50$ 质量%。

[0126] 只要环氧树脂组合物中的环氧树脂固化剂(B)的含量与环氧树脂(A)的含量之比成为前述范围就没有限定,从提高所得环氧树脂组合物的触变性和耐水性的观点、以及固化性的观点出发,优选为 $5.0 \sim 35$ 质量%、更优选为 $10 \sim 30$ 质量%、进一步优选为 $15 \sim 30$ 质量%。

[0127] 从提高所得环氧树脂组合物的触变性的观点出发,环氧树脂组合物中的触变性赋予剂(C)的含量优选为2.0~20质量%、更优选为2.0~15质量%、进一步优选为3.0~10质量%。

[0128] 从获得具有期望触变性的环氧树脂组合物的观点出发,环氧树脂组合物中的薄膜状粉体(D)的含量优选为1.0~20质量%、更优选为1.5~15质量%、进一步优选为2.0~10质量%。

[0129] 另外,从获得具有期望触变性的环氧树脂组合物的观点出发,环氧树脂组合物中的触变性赋予剂(C)相对于薄膜状粉体(D)的含量比以质量比(C)/(D)计优选为0.2~20、更优选为0.5~10、进一步优选为0.5~5.0、更进一步优选为0.8~3.0的范围。

[0130] 环氧树脂组合物中的前述通式(1)所示的胺化合物与聚醚多胺的总用量相对于触变性赋予剂(C)与薄膜状粉体(D)的总含量之比以质量比[(通式(1)所示的胺化合物与聚醚多胺的总用量)/(C)+(D)]计优选为0.5~5.0、更优选为0.8~3.0、进一步优选为1.0~2.5。

[0131] <其它成分>

[0132] 本发明的环氧树脂组合物中,可以进一步在不损害本发明效果的范围内含有固化促进剂、除成分(C)、(D)之外的填充剂、增塑剂等改性成分、触变剂等流动调整成分、颜料、流平剂、增稠剂、弹性体、非反应性稀释剂、抗氧化剂等除成分(A)~(D)之外的成分。

[0133] (成分(E):非反应性稀释剂)

[0134] 上述之中,从调整粘度的观点和使组合物易于处理的观点出发,环氧树脂组合物优选含有非反应性稀释剂作为成分(E)。作为非反应性稀释剂,可列举出苜醇、糠醇、四氢糠醇等,从成分(A)~(D)的分散或溶解性的观点出发,优选为苜醇。

[0135] 在环氧树脂组合物含有非反应性稀释剂(E)的情况下,该组合物中的非反应性稀释剂的含量优选从1~50质量%、更优选从3~40质量%的范围内选择。

[0136] (成分(F):抗氧化剂)

[0137] 另外,从提高固化物的耐候性的观点出发,环氧树脂组合物可以还含有抗氧化剂作为成分(F)。

[0138] 作为抗氧化剂,可列举出酚系抗氧化剂、硫系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、铜系抗氧化剂和胺系抗氧化剂等,可以使用这些之中的1种或2种以上。

[0139] 作为酚系抗氧化剂,优选为具有二叔丁基-羟基苯基结构的受阻酚系抗氧化剂。

[0140] 作为受阻酚系抗氧化剂,可列举出三乙二醇-双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、4,4'-丁叉基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、1,6-己二醇-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2,4-双-(正辛硫基)-6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪、季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2,2-硫代二乙撑双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯、2,2-硫代双(4-甲基-6-1-丁基苯酚)、N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酰胺)、3,5-二叔丁基-4-羟基-苜基膦酸酯-二乙酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苜基)苯、双(3,5-二叔丁基-4-羟基苜基磺酸乙基钙)、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苜基)异氰脲酸酯、2,6-二叔丁基对甲酚(别名:二叔丁基羟基甲苯;BHT)、丁基化羟基茴香醚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸硬脂酯、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯

酚)、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、辛基化二苯基胺、2,4-双[(辛硫基)甲基]-0-甲酚、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸异辛酯、4,4'-丁叉基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、3,9-双[1,1-二甲基-2-[β-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]乙基]2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯、双[3,3'-双(4'-羟基-3'-叔丁基苯基)丁酸]二醇酯、1,3,5-三(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)仲三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)三酮、d-α-生育酚等。

[0141] 作为酚系抗氧化剂的市售品,可列举出Irganox系列(Irganox 1010、Irganox 1010FF、Irganox 1035、Irganox 1035FF、Irganox 1076、Irganox 1076FD、Irganox 1098、Irganox 1135、Irganox 1330、Irganox 1520L、Irganox 245、Irganox 245FF、Irganox 259、Irganox 3114、Irganox 565,以上为BASF Japan公司制);ADEKASTAB A0系列(A0-20、A0-30、A0-40、A0-50、A0-60、A0-80、A0-330,以上为ADEKA公司制)等。

[0142] 作为硫系抗氧化剂,优选为选自由二烷基硫代二丙酸酯和烷基硫代丙酸的多元醇酯组成的组中的至少1种。可列举出例如3,3'-硫代二丙酸二月桂酯、3,3'-硫代二丙酸二肉豆蔻酯、3,3'-硫代二丙酸二硬脂酯、3,3'-硫代二丙酸月桂基硬脂酯、季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)等。

[0143] 作为硫系抗氧化剂的市售品,可列举出SUMILIZER TP-D(季戊四醇四(硫代丙酸3-月桂酯))、SUMILIZER TPS(3,3'-硫代二丙酸二硬脂酯)、SUMILIZER TPM(3,3'-硫代二丙酸二肉豆蔻酯)、SUMILIZER TPL-R(3,3'-硫代二丙酸二月桂酯)(以上为住友化学工业公司制)等。

[0144] 作为磷系抗氧化剂,可列举出亚磷酸三苯酯、亚磷酸三(十八烷基)酯、亚磷酸三癸酯、亚磷酸三壬基苯酯、亚磷酸二苯基异癸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、四(十三烷基)-4,4'-异丙叉基二苯基二亚磷酸酯、亚磷酸2,2-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛酯等亚磷酸酯系抗氧化剂;9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、10-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、10-癸氧基-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物等氧杂磷杂菲氧化物系抗氧化剂等。这些之中,从提高耐候性的观点出发,优选为亚磷酸酯系抗氧化剂。

[0145] 作为磷系抗氧化剂的市售品,可列举出Irgafos系列(Irgafos 168、Irgafos168FF等,以上为BASF Japan公司制);ADEKASTAB系列(ADEKASTAB PEP-8、ADEKASTAB PEP-36、ADEKASTAB HP-10、ADEKASTAB 2112、ADEKASTAB 2112RG、ADEKASTAB 1178、ADEKASTAB 1500、ADEKASTAB C、ADEKASTAB 135A、ADEKASTAB 3010、ADEKASTAB TPP,以上为ADEKA公司制)等。

[0146] 作为铜系抗氧化剂,可列举出氧化亚铜、氯化亚铜、二甲基二硫代氨基甲酸铜等。

[0147] 作为胺系抗氧化剂,从提高耐候性的观点出发,优选为受阻胺系抗氧化剂。

[0148] 作为受阻胺系抗氧化剂,可列举出双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(N-甲基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-六亚甲基二胺、2-甲基-2-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丙酰胺、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、聚(6-(1,1,3,3-

四甲基丁基)亚氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基} {(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基} 六甲基 {(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基})、聚((6-吗啉基-1,3,5-三嗪-2,4-二基) {(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基} 六次甲基 {(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基})、琥珀酸二甲酯与1-(2-羟基乙基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩聚物、N,N'-4,7-四(4,6-双{N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基}-1,3,5-三嗪-2-基)-4,7-二氮杂癸烷-1,10-二胺等。

[0149] 作为受阻胺系抗氧化剂的市售品,可列举出CHIMASSORB 2020FDL、CHIMASSORB 944FDL、TINUVIN PA144、TINUVIN 765、TINUVIN 770DF(以上为BASF公司制)等。

[0150] 作为除受阻胺系之外的胺系抗氧化剂,可列举出单辛基二苯基胺、单壬基二苯基胺等单烷基二苯基胺系化合物;4,4'-二丁基二苯基胺、4,4'-二戊基二苯基胺、4,4'-二己基二苯基胺、4,4'-二庚基二苯基胺、4,4'-二辛基二苯基胺、4,4'-二壬基二苯基胺等二烷基二苯基胺系化合物;四丁基二苯基胺、四己基二苯基胺、四辛基二苯基胺、四壬基二苯基胺等聚烷基二苯基胺系化合物;以及烷基取代苯基- α -萘基胺等萘基胺系化合物等。

[0151] 成分(F)可以使用1种或2种以上。

[0152] 上述之中,从提高固化物的耐候性的观点出发,作为成分(F),优选为选自酚系抗氧化剂、硫系抗氧化剂和磷系抗氧化剂组成的组中的至少1种,更优选为选自酚系抗氧化剂和磷系抗氧化剂中的至少1种。另外,成分(F)进一步优选包含酚系抗氧化剂,更进一步优选包含酚系抗氧化剂与磷系抗氧化剂的组合。这是因为:对于成分(F),若组合使用将在光化学反应的初期产生的自由基捕捉的一次抗氧化剂(例如酚系抗氧化剂)和将由一次抗氧化剂产生的过氧化氢分解的二次抗氧化剂(例如磷系抗氧化剂、硫系抗氧化剂),则存在能够得到更高耐候性的倾向。

[0153] 从提高固化物的耐候性的观点出发,成分(F)中的酚系抗氧化剂的含量优选为20质量%以上、更优选为30质量%以上、进一步优选为50质量%以上,且为100质量%以下。

[0154] 作为上述酚系抗氧化剂,优选为受阻酚系抗氧化剂,更优选为2,6-二叔丁基对甲酚,作为上述磷系抗氧化剂,优选为亚磷酸酯系抗氧化剂,更优选为亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯。

[0155] 在环氧树脂组合物含有成分(F)的情况下,从固化物的耐候性和经济性的观点出发,环氧树脂组合物中的成分(F)的含量优选为0.01~20质量%、更优选为0.05~15质量%、进一步优选为0.1~15质量%、更进一步优选为0.2~15质量%、更进一步优选为0.5~12质量%、更进一步优选为1~12质量%。

[0156] 组合使用酚系抗氧化剂和磷系抗氧化剂时,其总含量在环氧树脂组合物中优选为0.01~20质量%、更优选为0.05~15质量%、进一步优选为0.1~15质量%、更进一步优选为0.2~15质量%、更进一步优选为0.5~12质量%、更进一步优选为1~12质量%、更进一步优选为1~10质量%、更进一步优选为1~5质量%。另外,酚系抗氧化剂与磷系抗氧化剂的含量比(酚系抗氧化剂/磷系抗氧化剂)以质量比计优选为0.1~20、更优选为0.2~10、进一步优选为0.2~5、更进一步优选为0.5~2的范围。

[0157] 其中,从有效获得本发明效果的观点出发,环氧树脂组合物中的成分(A)~(D)的总含量优选为50质量%以上、更优选为60质量%以上、进一步优选为70质量%以上、更进一步优选为75质量%以上,且为100质量%以下。

[0158] 需要说明的是,本发明的环氧树脂组合物中,从作为接缝用装饰材料而在室内使用时的安全性的观点出发,有机溶剂的含量优选少。环氧树脂组合物中的有机溶剂的含量优选为10质量%以下、更优选为5质量%以下、进一步优选为1质量%以下、更进一步优选为0.1质量%以下,更进一步优选为0质量%。

[0159] <粘度>

[0160] 从获得具有期望触变性的环氧树脂组合物的观点出发,本发明的环氧树脂组合物在温度25°C下的粘度优选为10,000~150,000mPa·s、更优选为10,000~120,000mPa·s、进一步优选为15,000~100,000mPa·s、更进一步优选为15,000~80,000mPa·s、更进一步优选为20,000~50,000mPa·s。

[0161] 环氧树脂组合物在温度25°C下的粘度可使用E型粘度计,具体而言,利用实施例中记载的方法来测定。

[0162] <环氧树脂组合物的制造方法>

[0163] 本发明的环氧树脂组合物的制造方法没有特别限定,从成分(A)~(D)的混合容易性的观点出发,优选具有如下工序:预先分别制备含有成分(A)和成分(C)的主剂以及含有成分(B)~(D)的环氧树脂固化剂组合物,接着,将该主剂与环氧树脂固化剂组合物进行混合的工序。这是因为:通过在将主剂和环氧树脂固化剂组合物的粘度调整至相同程度后,将两者混合,从而能够使成分(A)~(D)更均匀地混合。

[0164] 从成分(A)~(D)的混合容易性的观点出发,主剂中的成分(C)的质量与环氧树脂固化剂组合物中的成分(C)的质量之比优选为1/10~10/1、更优选为1/5~5/1、进一步优选为1/3~3/1。

[0165] 另外,从成分(A)~(D)的混合容易性的观点出发,主剂和环氧树脂固化剂组合物分别优选还含有非反应性稀释剂(E)。作为非反应性稀释剂,可以使用前述例示化合物。在含有非反应性稀释剂的情况下,主剂中的非反应性稀释剂的含量和环氧树脂固化剂组合物中的非反应性稀释剂的含量可根据期望粘度分别在优选为1~50质量%、更优选为3~40质量%的范围内进行选择。

[0166] 环氧树脂组合物的制造中的各成分的混合温度和混合时间没有特别限定,通常可以在混合温度为0~60°C、混合时间为5分钟~6小时的范围内进行选择。

[0167] [接缝用装饰材料]

[0168] 本发明提供一种包含前述环氧树脂组合物的接缝用装饰材料。在本说明书中,接缝用装饰材料是指:以瓷砖接缝的装饰为目的,向瓷砖的接缝中填充并使其固化来使用的材料。即,接缝用装饰材料与接缝用密封材料、粘接剂等的使用目的不同。

[0169] 接缝用装饰材料中包含的各成分及其适合范围与前述环氧树脂组合物中记载的范围相同。

[0170] 另外,从有效表现出期望的触变性和耐水性的观点出发,接缝用装饰材料中的前述环氧树脂组合物的含量优选为50质量%以上、更优选为70质量%以上、进一步优选为80质量%以上、更进一步优选为90质量%以上,且为100质量%以下。

[0171] 接缝用装饰材料可以为具备含有成分(A)的第一剂和含有成分(B)的第二剂的盒的形态。从第一剂与第二剂的混合容易性的观点出发,该盒优选为具备含有成分(A)和成分(C)的主剂(第一剂)以及含有成分(B)~(D)的环氧树脂固化剂组合物(第二剂)的形态。另

外,如上所述那样,从第一剂与第二剂的混合容易性的观点出发,第一剂和第二剂分别优选还含有非反应性稀释剂(E)。

[0172] 呈现盒形态的接缝用装饰材料含有抗氧化剂(F)时,成分(F)优选含在环氧树脂固化剂组合物(第二剂)中。

[0173] 前述盒可列举出例如具备填充有第一剂的管和填充有第二剂的管的形态。在使用时,向盒的前端部安装混合喷嘴,利用密封枪(挤出器)将第一剂和第二剂边从管中挤出边混合。从喷嘴前端喷出的混合物(包含环氧树脂组合物的接缝用装饰材料)可以直接涂布于对象物。

[0174] [使用方法]

[0175] 本发明提供一种环氧树脂组合物或接缝用装饰材料的使用方法,其具有如下工序:将前述环氧树脂组合物或前述接缝用装饰材料填充至瓷砖的接缝中,接着使其固化的工序。

[0176] 作为本发明的使用方法的一个实施方式,可列举出例如如下方法。首先,制备在“环氧树脂组合物的制造方法”中记载的含有成分(A)和成分(C)的主剂以及含有成分(B)~(D)的环氧树脂固化剂组合物,分别填充至管等容器中。并且,将该主剂与环氧树脂固化剂组合物在即将使用之前进行混合,制备环氧树脂组合物或接缝用装饰材料。主剂与环氧树脂固化剂组合物的混合比是环氧树脂固化剂组合物中的环氧树脂固化剂(B)中的活性氢数相对于主剂中的环氧树脂(A)中的环氧基数之比(环氧树脂固化剂(B)中的活性氢数/环氧树脂(A)中的环氧基数)优选成为1/0.8~1/1.2、更优选成为1/0.9~1/1.1、进一步优选成为1/1的比率。

[0177] 将制备的环氧树脂组合物或接缝用装饰材料填充至瓷砖的接缝中,根据需要使用刮刀、刷毛等将表面铲平后,放置在大气中,由此,能够使环氧树脂组合物或接缝用装饰材料在常温常压下发生固化。

[0178] 需要说明的是,环氧树脂组合物或接缝用装饰材料可以制成前述盒的形态来使用。

[0179] 环氧树脂组合物或接缝用装饰材料的固化温度和固化时间可以适当选择。在大气中放置而使其固化时,通常,固化温度在-10°C~40°C的范围内选择,固化时间在0.5小时~14天的范围内选择。

[0180] [用途]

[0181] 另外,本发明提供前述环氧树脂组合物作为接缝用装饰材料的用途。本发明的环氧树脂组合物可以直接用作瓷砖的接缝用装饰材料,优选利用上述使用方法来使用。

[0182] 实施例

[0183] 以下,列举出实施例和比较例来详细说明本发明,但本发明不限于下述实施例。需要说明的是,各例的组合物的评价和测定按照下述方法来进行。

[0184] (成分(D)的厚度)

[0185] 使用扫描型电子显微镜(Carl Zeiss公司制、“Gemini SEM 500”),在加速电压:5或10kV、观察倍率:800-10000倍的条件下,针对1个薄膜状粉体测定3个部位的厚度,求出其平均值 \bar{x} 。针对10个薄膜状粉体求出该平均值 \bar{x} ,将 \bar{x} 的 $N=10$ 的平均设为成分(D)的厚度。

[0186] (成分(D)的长径比)

[0187] 使用数字显微镜(基恩士公司制的“VHX-7000),在观察倍率:20-500倍条件下,测量1个薄膜状粉体的最大直径和最小直径,计算长径比,根据 $N \geq 10$ 的平均来算出。

[0188] (粘度)

[0189] 使用E型粘度计“TVE-22H型粘度计、锥板类型”(东机产业公司制),在转速:0.5rpm的条件下测定25°C下的粘度。粘度测定针对以下的溶液或组合物(1)~(3)来进行,并示于表2。

[0190] (1)表2中记载的环氧树脂固化剂组合物所使用的固化剂溶液

[0191] (2)表2中记载的环氧树脂固化剂组合物所使用的、包含固化剂溶液和成分(C)的组合物

[0192] (3)表2中记载的环氧树脂固化剂组合物

[0193] (触变性)

[0194] 各例的环氧树脂组合物的触变性如下评价:在室温(23°C)下,以厚度成为0.5cm的方式使各例的环氧树脂组合物附着于垂直竖立的基板(磷酸锌处理钢板),目视确认24小时后的状态,并按照下述基准进行评价。

[0195] <评价基准>

[0196] G:环氧树脂组合物未从原有位置流下

[0197] F:环氧树脂组合物从原有位置流下

[0198] (耐水性)

[0199] 各例的环氧树脂组合物的耐水性如下评价:利用后述方法将主剂与环氧树脂固化剂组合物混合而制作环氧树脂组合物后,立即将该组合物投入至25°C的纯水中,目视确认24小时后的状态,并按照下述基准进行评价。

[0200] <评价基准>

[0201] G:投入至纯水中的环氧树脂组合物的外观没有变化

[0202] F:投入至纯水中的环氧树脂组合物的表面发生白化

[0203] 制造例1(固化剂溶液的制备)

[0204] 向具备搅拌装置、温度计、氮气导入管、滴液漏斗和冷却管的内容积2升的可分离烧瓶中投入作为多胺(b1)的1,3-双(氨基甲基)环己烷(1,3-BAC、三菱瓦斯化学公司制、顺式/反式比=77/23)19.8g(0.139摩尔)和聚醚多胺(JEFFAMINE D-230、Huntsman公司制)8.4g(0.035摩尔),在氮气流下边搅拌边升温至80°C。边保持至80°C,边耗用2小时滴加作为环氧化合物(b2)的双酚A型液态环氧树脂(jER828、三菱化学公司制)24.0g(0.0645摩尔)。在滴加结束后,升温至100°C,进行2小时反应,得到作为成分(b)的包含1,3-BAC、D-230和jER828的反应物的反应组合物。向其中添加作为成分(E)的苜醇37.8g来进行稀释,制备实施例1中使用的固化剂溶液。

[0205] 制造例2、比较制造例1~2

[0206] 如表1所示那样地变更多胺(b1)、环氧化合物(b2)和苜醇的用量,除此之外,利用与制造例1相同的方法,制备固化剂溶液。将固化剂溶液的组成示于表1。

[0207] [表1]

[0208] 表1

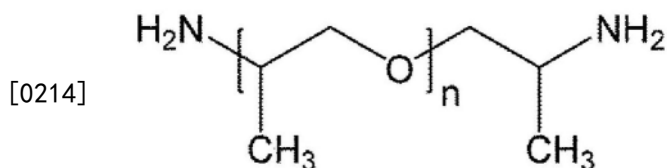
配混量 (g)			制造例1	制造例2	比较制造例1	比较制造例2
[0209] 固化剂溶液	反应组合物 投料	(b1-1) 1,3-双(氨基甲基) 环己烷 (1,3-BAC)	19.8	23.3	17.1	25.1
		(b1-2) 聚醚多胺 (D-230)	8.4	9.8	7.2	10.6
		(b2-1) 双酚A型液态环氧树脂 (jER828)	24.0	19.1	27.9	16.5
	(E) 苜醇 (g)	37.8	37.8	37.8	37.8	
	合计 (g)	90.0	90.0	90.0	90.0	
反应组合物 摩尔比 (b1) / (b2)			2.7/1	4/1	2/1	5/1
多胺 (b1) 中的式 (1) 所示的胺化合物的含量 (质量%)			70.3	70.3	70.3	70.3
固化剂溶液中的反应组合物的含量 (质量%)			58.0	58.0	58.0	58.0

[0210] 表1中记载的成分如下所述。需要说明的是,表1中的配混量 (g) 均为有效分量。

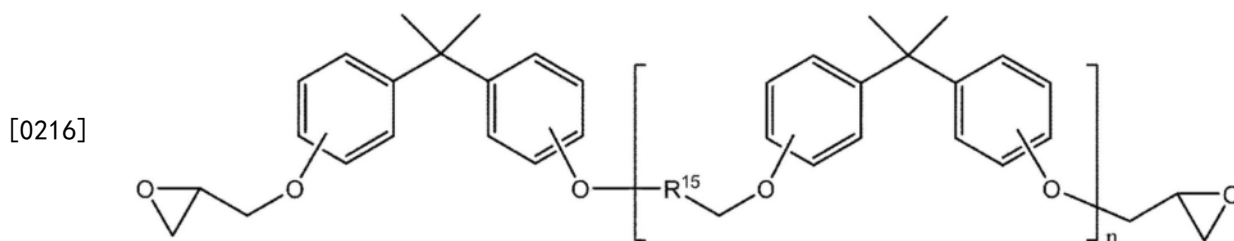
[0211] (b1-1): 1,3-双(氨基甲基)环己烷(1,3-BAC、三菱瓦斯化学公司制、顺式/反式比=77/23)、通式(1)所示的胺化合物;

[0212] (b1-2): 聚醚多胺(JEFFAMINE D-230、Huntsman公司制)、下述通式所示的聚氧丙烯二胺、通式中的 $n=2.5$ 。

[0213] [化4]



[0215] (b2-1): 双酚A型液态环氧树脂(jER828、三菱化学公司制)、环氧当量为186g/当量、用下述结构式表示、 $n=0.11$ 。



[0217] 上述式中, R^{15} 为 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$ 或 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 。

[0218] 实施例1

[0219] (主剂的制备)

[0220] 对于作为环氧树脂(A)的双酚A型液态环氧树脂(jER828、三菱化学公司制)95.0g,配混作为成分(C)的二氧化硅(K-200、日本AEROSIL公司制)6.0g和作为成分(E)的苜醇5.0g并进行混合,制备包含环氧树脂(A)的主剂。

[0221] (环氧树脂固化剂组合物的制备)

[0222] 对于制造例1中得到的固化剂溶液90.0g,配混作为成分(C)的二氧化硅(K-200、日本AEROSIL公司制)6.0g和作为成分(D)的薄膜状粉体(金刚石珠No.55DG gold、Daiya Industry公司制)10.0g并进行混合,制备环氧树脂固化剂组合物。

[0223] (环氧树脂组合物的制备、评价)

[0224] 将前述主剂与环氧树脂固化剂组合物以固化剂中的活性氢数与主剂中的环氧树脂的环氧基数成为1/1的方式进行配混并混合,制备环氧树脂组合物。针对所得环氧树脂组合物,利用前述方法进行评价,并将其结果示于表2。

[0225] 实施例2、比较例1~2

[0226] 在实施例1中,如表2所示那样地变更所使用的成分的种类和配混量,除此之外,利用与实施例1相同的方法,制备环氧树脂组合物,利用前述方法进行评价。将结果示于表2。需要说明的是,表2中的配混量(g)均为原样状态(日文:有姿)的配混量,各成分的含量(质量%)为有效分量。

[0227] [表2]

[0228] 表2

		配混量(g)	实施例1	实施例2	比较例1	比较例2
环氧树脂组合物	主剂	(A) 双酚A型液态环氧树脂(jER828)	95.0	95.0	95.0	95.0
		(E) 苯醇	5.0	5.0	5.0	5.0
		(C) 二氧化硅	6.0	6.0	6.0	6.0
	环氧树脂固化剂组合物	制造例1的固化剂溶液	90.0			
		制造例2的固化剂溶液		90.0		
		比较制造例1的固化剂溶液			90.0	
		比较制造例2的固化剂溶液				90.0
		(C) 二氧化硅	6.0	6.0	6.0	6.0
	(D) 薄膜状粉体	10.0	10.0	10.0	10.0	
		合计(g)	212.0	212.0	212.0	212.0
环氧树脂组合物中的成分(A)含量(质量%)			44.8	44.8	44.8	44.8
环氧树脂组合物中的成分(B)含量(质量%)			24.6	24.6	24.6	24.6
环氧树脂组合物中的成分(C)含量(质量%)			5.7	5.7	5.7	5.7
环氧树脂组合物中的成分(D)含量(质量%)			4.7	4.7	4.7	4.7
质量比(C)/(D)			1.2	1.2	1.2	1.2
环氧树脂组合物中的成分(A)~(D)的总含量(质量%)			79.8	79.8	79.8	79.8
固化剂中的活性氢数/主剂中的环氧树脂的环氧基数			1/1			
评价结果	(1) 环氧树脂固化剂组合物中使用的固化剂溶液的粘度(mPa·s)		3120	661	18080	324
	(2) 环氧树脂固化剂组合物中使用的包含固化剂溶液和成分(C)的组合物的粘度(mPa·s)		78300	9800	79200	7570
	(3) 环氧树脂固化剂组合物的粘度(mPa·s)		49630	30600	166200	27110
	触变性		G	G	F	G
	耐水性		G	G	F	F

[0230] 表2中记载的成分如下所述。

[0231] (A):双酚A型液态环氧树脂(jER828、三菱化学公司制)、环氧当量为186g/当量

[0232] (C):二氧化硅(K-200、日本AEROSIL公司制)

[0233] (D):薄膜状粉体(金刚石珠No.55DG gold、Daiya Industry公司制)、厚度为14.9 μ m、长径比为1.60、聚对苯二甲酸乙二醇酯-铝-氨基甲酸酯层叠薄膜粉体

[0234] 根据表2可知:本发明的环氧树脂组合物的触变性和耐水性均优异。根据固化剂溶

液(1)与组合物(2)的粘度对比,通过向环氧树脂组合物中配混成分(C)而使粘度上升,被赋予触变性。另外可知:根据组合物(2)与(3)的粘度对比,通过向成分(C)中进一步组合使用成分(D),从而调整粘度,得到期望的触变性。

[0235] 与此相对,使用环氧树脂固化剂(B)中的多胺(b1)与环氧化合物(b2)的反应摩尔比处于本发明规定范围外的反应组合物而得到的比较例1~2的环氧树脂组合物难以兼顾触变性和耐水性。

[0236] 参考例1~7(利用抗氧化剂(F)来提高耐候性的效果的研究)

[0237] 将表3中示出的各成分混合,制备环氧树脂组合物。需要说明的是,表3中的配混量(g)为原样状态的配混量,各成分的含量(质量%)为有效分量。

[0238] [表3]

[0239] 表3

		配混量(g)	参考例						
			1	2	3	4	5	6	7
[0240] 环氧树脂组合物	主剂	(A)双酚A型液态环氧树脂(jER828)	54.2	54.2	54	53.7	51.5	48.8	53.1
		(E)苝醇	0	0	0	0	0	0	0
	环氧树脂固化剂组合物	制造例1的固化剂溶液	45.8	45.7	45.5	45.3	43.5	41.2	44.9
		(F1)二丁基羟基甲苯	0	0.1	0.5	1	5	10	1
		(F2)三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯	0	0	0	0	0	0	1
合计(g)		100	100	100	100	100	100	100	
环氧树脂组合物中的成分(F)含量(质量%)			0	0.1	0.5	1	5	10	2
固化剂中的活性氢数/主剂中的环氧树脂的环氧基数			1/1						

[0241] 表3中记载的成分如下所述。

[0242] (A):双酚A型液态环氧树脂(jER828、三菱化学公司制)、环氧当量为186g/当量

[0243] (F1):二丁基羟基甲苯(东京化成工业公司制)

[0244] (F2):三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(ADEKASTAB 2112、ADEKA公司制)

[0245] 另外,使用参考例1~7的环氧树脂组合物,按照ISO4982 Part 3Method A标准,利用以下的方法来进行耐候性试验。

[0246] 使参考例1~7中得到的环氧树脂组合物在50mm×50mm×厚度2mm的有机硅模具内,在23°C、50%R.H.环境下固化7天,制作试验片。针对该试验片,使用色差计(日本电色工业公司制的“COH400”),按照JIS K7373:2006来测定YI值。接着,将试验片投入至UV试验机“SUNTEST XXL+”(株式会社东洋精机制作所制)中,在38°C的温度下,利用氙灯以照度为60W/m²的强度照射波长300~400nm的紫外线。在UV照射量达到规定量后,取出试验片,与前述同样地测定YI值。

[0247] 将横轴设为UV照射量(kJ/m²),将纵轴设为YI值进行标绘,将由此得到的图表示于图1。即便UV照射量增加也能够抑制YI值的上升时,表示耐候性优异。

[0248] 根据图1可知:尤其是环氧树脂组合物中含有0.5质量%以上的抗氧化剂(F)的环氧树脂组合物的耐候性显著提高(参考例3~7)。另外可知:作为抗氧化剂,若组合使用酚系抗氧化剂(F1)和磷系抗氧化剂(F2),则即便抗氧化剂的用量少,提高耐候性的效果也高(参考例7)。

[0249] 产业上的可利用性

[0250] 根据本发明,可提供具有触变性和耐水性,适合用作向瓷砖的接缝中填充并使其固化来使用的接缝用装饰材料的环氧树脂组合物及其使用方法。

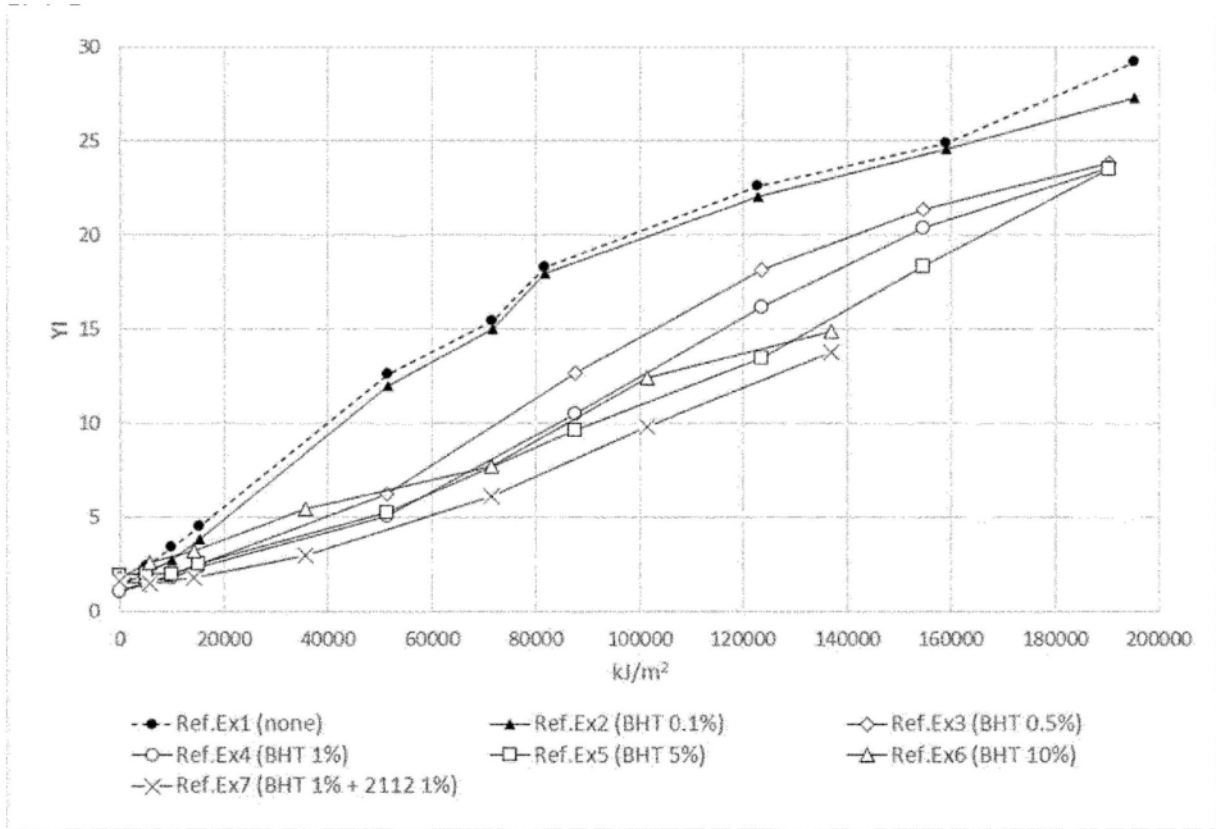


图1