

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7699104号  
(P7699104)

(45)発行日 令和7年6月26日(2025.6.26)

(24)登録日 令和7年6月18日(2025.6.18)

(51)国際特許分類 F I  
C 0 8 G 59/40 (2006.01) C 0 8 G 59/40

請求項の数 13 (全18頁)

(21)出願番号	特願2022-509976(P2022-509976)	(73)特許権者	000000387 株式会社 A D E K A 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
(86)(22)出願日	令和3年3月16日(2021.3.16)	(74)代理人	110002170 弁理士法人翔和国際特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/010589	(72)発明者	遠藤 剛 福岡県北九州市戸畑区仙水町3-27-101
(87)国際公開番号	WO2021/193233	(72)発明者	上山 潤二 埼玉県久喜市菖蒲町昭和沼20番地 株式会社 A D E K A 内
(87)国際公開日	令和3年9月30日(2021.9.30)	(72)発明者	小川 亮 埼玉県久喜市菖蒲町昭和沼20番地 株式会社 A D E K A 内
審査請求日	令和6年3月4日(2024.3.4)	審査官	中川 裕文
(31)優先権主張番号	特願2020-54329(P2020-54329)		
(32)優先日	令和2年3月25日(2020.3.25)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

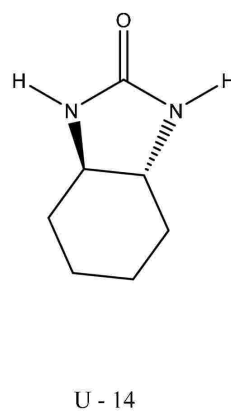
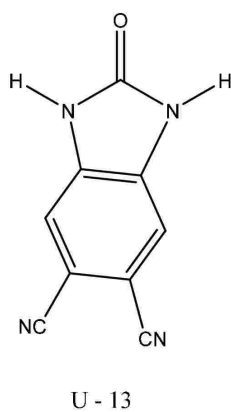
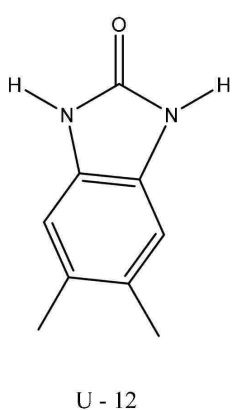
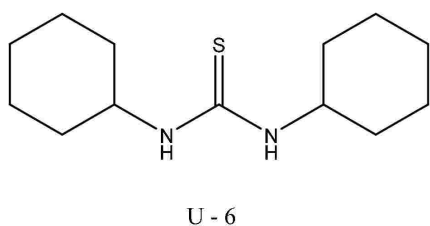
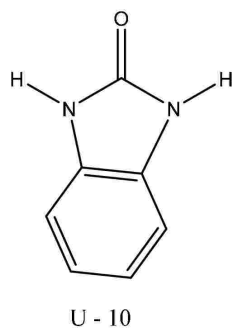
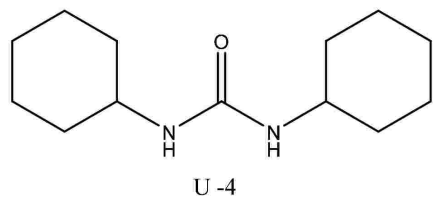
(54)【発明の名称】 硬化性樹脂組成物、及び硬化性樹脂組成物の硬化収縮を抑制する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) エポキシ樹脂、(B) 潜在性硬化剤及び(C) 下記式 U - 4、U - 6、U - 10、U - 12、U - 13 及び U - 14 の中から選ばれる少なくとも一種を含み、(C) 成分の含有量が、(A) ~ (C) 成分の合計量 100 質量部に対して、0.1 ~ 10 質量部である、硬化性樹脂組成物。

## 【化 1】



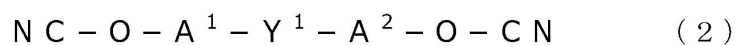
## 【請求項 2】

更に (D) シアネートエステル樹脂を含有する、請求項 1 に記載の硬化性樹脂組成物。

## 【請求項 3】

(D) 成分であるシアネートエステル樹脂が、下記式 (2) で表される化合物及び下記式 (3) で表される化合物、並びにこれらの重合体からなる群から選択される少なくとも一種を含む、請求項 2 に記載の硬化性樹脂組成物。

## 【化 2】



(式中 Y<sup>1</sup> は、非置換又はフッ素置換の二価の炭化水素基、-O-、-S- 又は単結合を表し、A<sup>1</sup> 及び A<sup>2</sup> は、それぞれ独立して、非置換又は 1 ~ 4 個のアルキル基で置換されているフェニレン基を表す。)

10

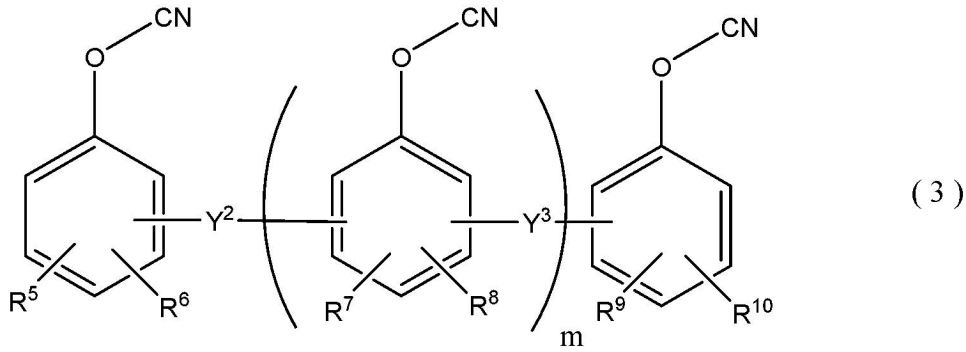
20

30

40

50

## 【化3】



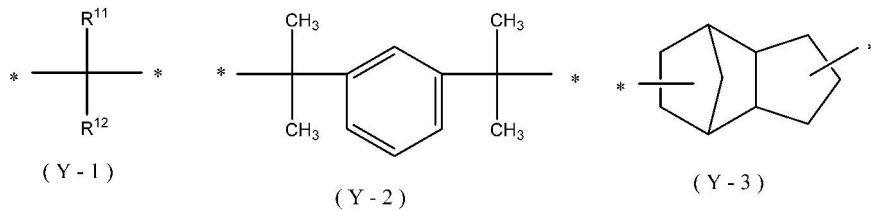
10

(式中、 $m$ は1以上の整数であり、 $Y^2$ 及び $Y^3$ は、それぞれ独立して、非置換又はフッ素置換の二価の炭化水素基を表し、 $R^5 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。)

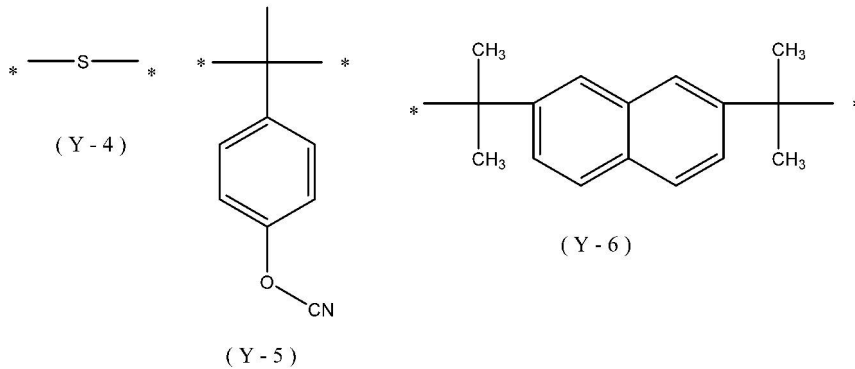
## 【請求項4】

前記式(2)における $Y^1$ 並びに前記式(3)における $Y^2$ 及び $Y^3$ が、それぞれ独立して、下記式(Y-1)～(Y-9)から選ばれる少なくとも一種である、請求項3に記載された硬化性樹脂組成物。

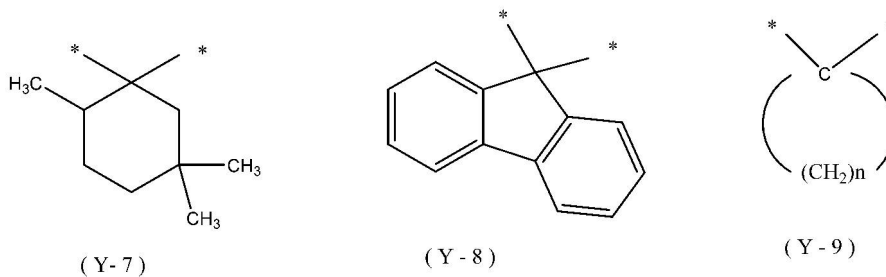
## 【化4】



20



30



40

(式中、 $n$ は4～12の整数であり、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は非置換若しくはフッ素置換のメチル基を表し、\*は結合手を表す。)

50

**【請求項 5】**

(B)成分である潜在性硬化剤が、活性水素含有アミン系潜在性硬化剤である、請求項1～4の何れか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

**【請求項 6】**

前記活性水素含有アミン系潜在性硬化剤が、グアニジン化合物の中から選ばれる少なくとも一種を含む、請求項5に記載の硬化性樹脂組成物。

**【請求項 7】**

前記活性水素含有アミン系潜在性硬化剤が、(B-1)活性水素を1個以上有するアミン化合物とエポキシ化合物とを反応させてなる変性アミン、(B-2)活性水素を1個以上有するアミン化合物とイソシアネート化合物とを反応させてなる変性アミン、(B-3)活性水素を1個以上有するアミン化合物とエポキシ化合物とイソシアネート化合物とを反応させてなる変性アミン、及び(B-4)(B-1)、(B-2)又は(B-3)から選ばれる少なくとも一種の変性アミンとフェノール樹脂とを含有する潜在性硬化剤から選ばれる少なくとも一種を含む、請求項5に記載の硬化性樹脂組成物。

10

**【請求項 8】**

(D)成分であるシアネートエステル樹脂の含有量が、(A)成分であるエポキシ樹脂100質量部に対し、10～1000質量部である、請求項2～4の何れか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

**【請求項 9】**

(B)成分である潜在性硬化剤の含有量が、(A)成分であるエポキシ樹脂100質量部に対し、1～200質量部である、請求項1～8の何れか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

20

**【請求項 10】**

(C)成分の含有量が、(A)～(C)成分の合計量100質量部に対して、0.5～5質量部である、請求項1～9の何れか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

**【請求項 11】**

請求項1～10の何れか一項に記載された硬化性樹脂組成物の硬化物。

**【請求項 12】**

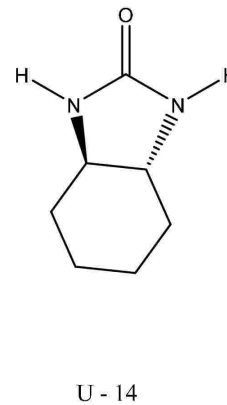
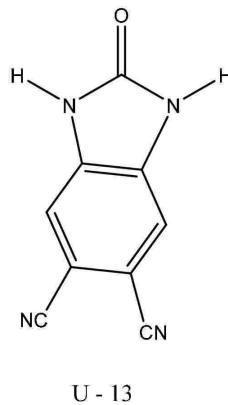
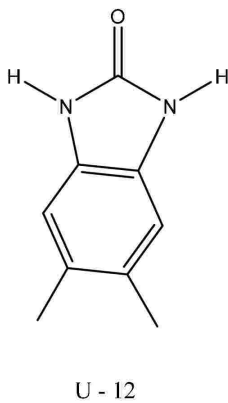
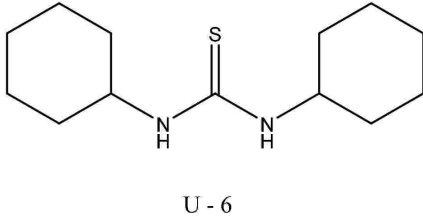
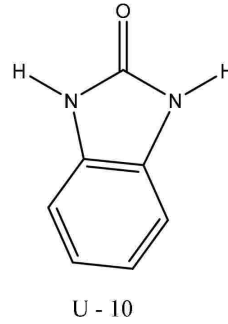
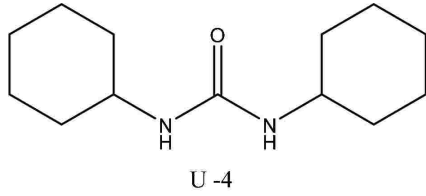
(A)エポキシ樹脂及び(B)潜在性硬化剤を含有する硬化性樹脂組成物の硬化を、(C)下記式U-4、U-6、U-10、U-12、U-13及びU-14の中から選ばれる少なくとも一種を、(A)～(C)成分の合計量100質量部に対して、0.1～10質量部の範囲で添加して行う、該硬化性樹脂組成物から生成する硬化物の収縮を抑制する方法。

30

40

50

## 【化 5】



10

20

## 【請求項 1 3】

前記硬化性樹脂組成物が、更に (D) シアネートエステル樹脂を含有する、請求項 1 2 に記載の硬化性樹脂組成物から生成する硬化物の収縮を抑制する方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、硬化性樹脂組成物に関し、詳しくは、エポキシ樹脂、潜在性硬化剤、及び特定のウレア化合物を含有する、硬化収縮の抑制された硬化性樹脂組成物に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

エポキシ樹脂は、塗料、接着剤、各種成形材料等の工業的に幅広く使用されている。

## 【0003】

さらに、既存のエポキシ樹脂を、単独あるいは混合して用いた場合だけでは不十分な場合などには、エポキシ樹脂とシアネートエステル樹脂を混合してなるシアネート - エポキシ複合樹脂組成物が、高耐熱性であるから有用な材料として多用されるようになってきた。

40

例えば、特許文献 1 ~ 5 などには、シアネートエステル樹脂、エポキシ樹脂及び潜在性硬化剤からなる樹脂組成物が提案されている。

## 【0004】

しかしながら、エポキシ樹脂などを含有して得られる硬化性樹脂組成物は、硬化時に硬化収縮を生じることによって、硬化後に亀裂が生じたり、そりが生じたりするなどの問題が発生するおそれがあった。

## 【0005】

50

硬化収縮を抑制するために種々の検討がなされており、例えば特許文献 6 ~ 8 にはシリカフィラーを用いた方法が提案されているが、その効果は未だ満足できるものではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開 2001 - 302767 号公報

【文献】特開昭 60 - 250026 号公報

【文献】WO 99 / 05196

【文献】US 9601401

【文献】US 9382459

【文献】US 2019 / 0185711

【文献】特開 2006 - 307141 号公報

【文献】特開 2019 - 156991 号公報

【発明の概要】

【0007】

従って、本発明が解決しようとする課題は、硬化収縮の抑制された硬化性樹脂組成物を提供することである。

【0008】

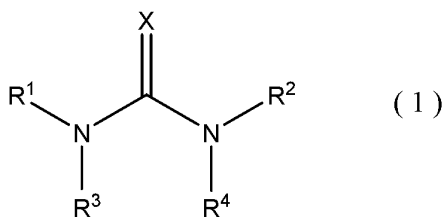
そこで本発明者等は鋭意検討し、エポキシ樹脂、潜在性硬化剤、及び特定のウレア化合物又はチオウレア化合物を含有する硬化性樹脂組成物が、前記目的を達成しうることを見出し、本発明に到達した。

【0009】

即ち本発明は、(A) エポキシ樹脂、(B) 潜在性硬化剤及び(C) 下記式(1)で表される化合物を含有する硬化性樹脂組成物を提供するものである。

【0010】

【化1】



(式中、Xは酸素原子又は硫黄原子を表し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水素、アルキル基又はアリール基を表し、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基若しくはアリール基を表すか、又はこれらが連結して環構造を形成できる二価の基を表す。)

【0011】

また、本発明は、前記硬化性樹脂組成物の硬化物を提供するものである。

【0012】

さらに、本発明は、(A) エポキシ樹脂及び(B) 潜在性硬化剤を含有する硬化性樹脂組成物の硬化を、前記(C) 成分の存在下で行い、該硬化性樹脂組成物から生成する硬化物の収縮を抑制する方法を提供するものである。

【0013】

本発明によれば、硬化性樹脂組成物の硬化収縮を抑制することが可能であるため、これらを接着剤、塗料、成型品として適用することが可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下に、本願発明の硬化性樹脂組成物について説明する。

【0015】

本発明に使用される(A)エポキシ樹脂としては、ハイドロキノン、レゾルシン、ピロカテコール、フロログルシノールなどの単核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化物；ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノール、メチレンビスフェノール(ビスフェノールF)、メチレンビス(オルトクレゾール)、エチリデンビスフェノール、イソプロピリデンビスフェノール(ビスフェノールA)、イソプロピリデンビス(オルトクレゾール)、テトラプロモビスフェノールA、1,3-ビス(4-ヒドロキシクミルベンゼン)、1,4-ビス(4-ヒドロキシクミルベンゼン)、1,1,3-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1,2,2-テトラ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、チオビスフェノール、スルホビスフェノール、オキシビスフェノール、フェノールノボラック、オルソクレゾールノボラック、エチルフェノールノボラック、ブチルフェノールノボラック、オクチルフェノールノボラック、レゾルシンノボラック、テルペンフェノール等の多核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化物；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、チオグリコール、ジシクロペンタジエンジメタノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン(水素化ビスフェノールA)、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ビスフェノールA-アルキレンオキシド付加物などの多価アルコール化合物のポリグリシジルエーテル化物；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、コハク酸、グルタル酸、スベリン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸、トリマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、エンドメチレントetraヒドロフタル酸等の脂肪族、芳香族又は脂環族多塩基酸のグリシジルエステル化物；グリシジルメタクリレートの単独重合体又は共重合体；N,N-ジグリシジルアニリン、ビス(4-(N-メチル-N-グリシジルアミノ)フェニル)メタン、ジグリシジルオルトトルイジン、N,N-ビス(2,3-エポキシプロピル)-4-(2,3-エポキシプロポキシ)-2-メチルアニリン、N,N-ビス(2,3-エポキシプロピル)-4-(2,3-エポキシプロポキシ)アニリン、N,N,N',N'-テトラ(2,3-エポキシプロピル)-4,4-ジアミノジフェニルメタン等のグリシジルアミノ基を有するエポキシ化合物；ビニルシクロヘキサジエンエポキシド、シクロペンタジエンジエポキシド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキササンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-6-メチルシクロヘキササンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート等の環状オレフィン化合物のエポキシ化物；エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレン-ブタジエン共重合体等のエポキシ化共役ジエン重合体；トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環化合物が挙げられる。

また、これらのエポキシ樹脂は、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーにより内部架橋された形態、あるいは多価の活性水素化合物(多価フェノール、ポリアミン、カルボニル基含有化合物、ポリリン酸エステル等)で高分子量化した形態でも使用できる。

これらのエポキシ樹脂は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

#### 【0016】

本発明の硬化性樹脂組成物は、(A)エポキシ樹脂と共に、他の硬化性樹脂を使用することができるが、とりわけ、(D)シアネートエステル樹脂を使用することが、高耐熱性のものが得られるという観点から好ましい。

#### 【0017】

前記(D)シアネートエステル樹脂は、シアネート基を2個以上有する化合物であればよく、分子構造、分子量等に特に制限なく使用することができる。

#### 【0018】

前記シアネートエステル樹脂としては、例えば、下記式(2)で表される化合物及び下記式(3)で表される化合物、並びにこれらの重合体が挙げられ、これらからなる群から選択される少なくとも一種を使用することが好ましい。ここで、重合体としては、シアネートエステル樹脂が自己重合したもの、シアネート基の一部がトリアジン化したなどによ

10

20

30

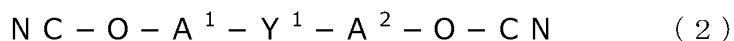
40

50

って高分子量化したもの等が挙げられる。

【0019】

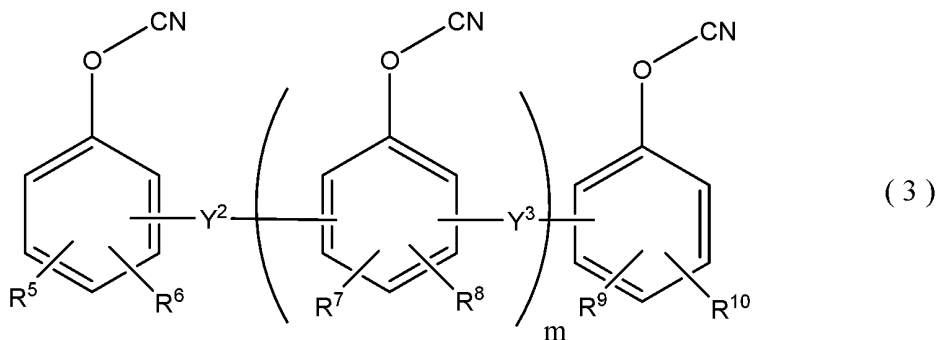
【化2】



(式中 $\text{Y}^1$ は、非置換又はフッ素置換の二価の炭化水素基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 又は単結合を表し、 $\text{A}^1$ 及び $\text{A}^2$ は、それぞれ独立して、非置換又は1~4個のアルキル基で置換されているフェニレン基を表す。)

【0020】

【化3】



(式中、 $m$ は1以上の整数であり、 $\text{Y}^2$ 及び $\text{Y}^3$ は、それぞれ独立して、非置換又はフッ素置換の二価の炭化水素基を表し、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。)

【0021】

前記式(2)における $\text{Y}^1$ 並びに前記式(3)における $\text{Y}^2$ 及び $\text{Y}^3$ は、下記式(Y-1)~(Y-9)の何れかで表される構造を有するものであることが好ましい。

【0022】

10

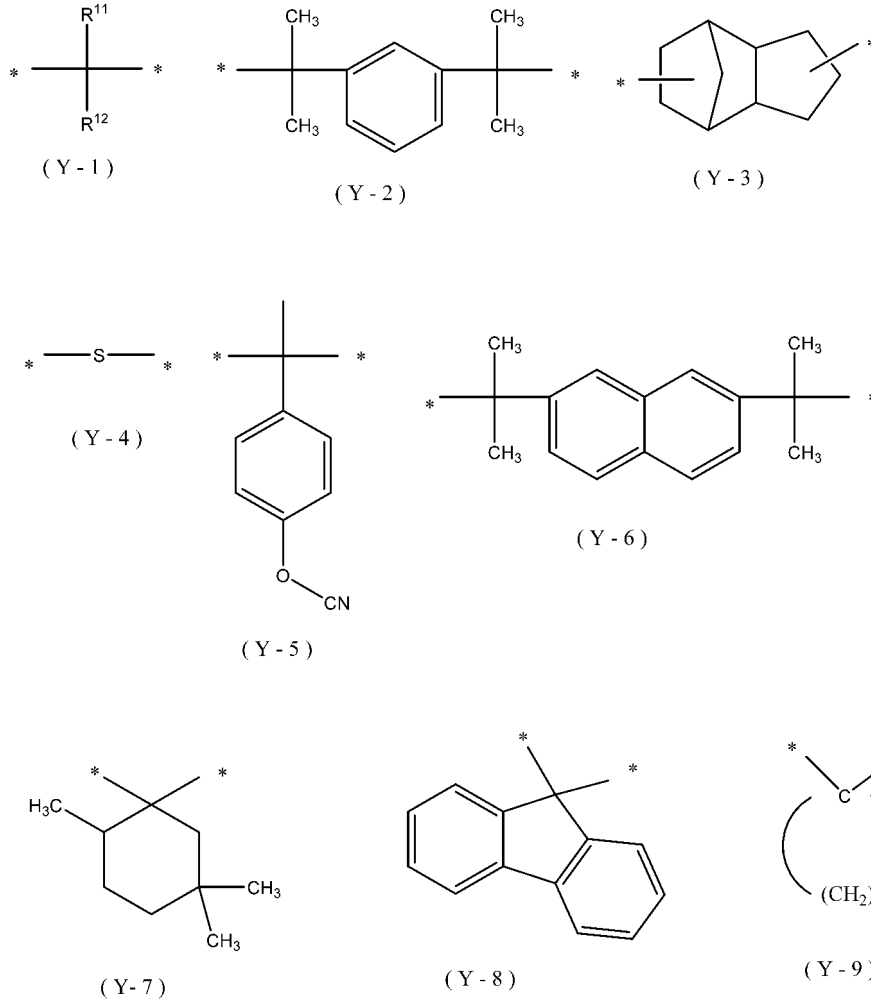
20

30

40

50

## 【化 4】



10

20

(式中、 $n$ は4～12の整数であり、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は非置換若しくはフッ素置換のメチル基を表し、\*は結合手を表す。)

30

## 【0023】

前記具体例を示したシアネートエステル樹脂の中でも、前記式(2)で表される化合物が、硬化性や硬化収縮抑制効果のバランスが良好であるため好ましい。

## 【0024】

本発明の硬化性樹脂組成物においては、(A)エポキシ樹脂100質量部に対して(D)シアネートエステル樹脂を10～1000質量部、好ましくは20～500質量部用いることが、バランスの取れた硬化性樹脂組成物が得られることから好ましい。

## 【0025】

本発明に使用される(B)潜在性硬化剤としては、例えば、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド等の二塩基酸ジヒドラジド；ジシアンジアミド、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン等のグアニジン化合物；メラミン；アミンとカルボン酸との脱水縮合物、アミンとエポキシとの付加物、アミンとイソシアネートとの付加物、アミンのマイケル付加物、アミンのマンニッヒ反応物、アミンと尿素との縮合物、アミンとケトンとの縮合物等の変性アミンなどが挙げられる。

40

## 【0026】

前記潜在性硬化剤の中でも、ジシアンジアミド、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン等のグアニジン化合物；(B-1)活性水素を1個以上有するアミン化合物とエポキシ化

50

合物とを反応させてなる変性アミン、(B-2) 活性水素を1個以上有するアミン化合物とイソシアネート化合物とを反応させてなる変性アミン、(B-3) 活性水素を1個以上有するアミン化合物とエポキシ化合物とイソシアネート化合物とを反応させてなる変性アミン、及び(B-4)(B-1)、(B-2)又は(B-3)から選ばれる少なくとも一種の変性アミンとフェノール樹脂とを含有してなる組成物等のアミン系潜在性硬化剤が好適なものとして挙げられる。

【0027】

前記活性水素を1個以上有するアミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、1, 2 - ジアミノプロパン、1, 3 - ジアミノプロパン、1, 3 - ジアミノブタン、1, 4 - ジアミノブタン、ヘキサメチレンジアミン等のアルキレンジアミン類；ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン等のポリアルキルポリアミン類；1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、1, 3 - ジアミノシクロヘキサン、1, 3 - ジアミノメチルシクロヘキサン、1, 2 - ジアミノシクロヘキサン、1, 4 - ジアミノ - 3, 6 - ジエチルシクロヘキサン、4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、1, 3 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルプロパン、ビス(4 - アミノシクロヘキシル)スルホン、4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルエーテル、2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン、ノルボルネンジアミン等の脂環式ポリアミン類；m - キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジエチルトルエンジアミン、1 - メチル - 3, 5 - ジエチル - 2, 4 - ジアミノベンゼン、1 - メチル - 3, 5 - ジエチル - 2, 6 - ジアミノベンゼン、1, 3, 5 - トリエチル - 2, 6 - ジアミノベンゼン、3, 3' - ジエチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 5, 3', 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン等の芳香族ポリアミン類；ベンゾグアナミン、アセトグアナミンなどのグアナミン類；2 - メチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - イソプロピルイミダゾール、2 - ウンデシルイミダゾール、2 - ヘプタデシルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチルイミダゾール、2 - アミノプロピルイミダゾール等のイミダゾール類；シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド等のジヒドラジド類；N, N - ジメチルアミノエチルアミン、N, N - ジエチルアミノエチルアミン、N, N - ジイソプロピルアミノエチルアミン、N, N - ジアリルアミノエチルアミン、N, N - ベンジルメチルアミノエチルアミン、N, N - ジベンジルアミノエチルアミン、N, N - シクロヘキシルメチルアミノエチルアミン、N, N - ジシクロヘキシルアミノエチルアミン、N - (2 - アミノエチル)ピロリジン、N - (2 - アミノエチル)ピペリジン、N - (2 - アミノエチル)モルホリン、N - (2 - アミノエチル)ピペラジン、N - (2 - アミノエチル) - N' - メチルピペラジン、N, N - ジメチルアミノプロピルアミン、N, N - ジエチルアミノプロピルアミン、N, N - ジイソプロピルアミノプロピルアミン、N, N - ジアリルアミノプロピルアミン、N, N - ベンジルメチルアミノプロピルアミン、N, N - ジベンジルアミノプロピルアミン、N, N - シクロヘキシルメチルアミノプロピルアミン、N, N - ジシクロヘキシルアミノプロピルアミン、N - (3 - アミノプロピル)ピロリジン、N - (3 - アミノプロピル)ピペリジン、N - (3 - アミノプロピル)モルホリン、N - (3 - アミノプロピル)ピペラジン、N - (3 - アミノプロピル) - N' - メチルピペリジン、4 - (N, N - ジメチルアミノ)ベンジルアミン、4 - (N, N - ジエチルアミノ)ベンジルアミン、4 - (N, N - ジイソプロピルアミノ)ベンジルアミン、N, N, N - ジメチルイソホロンジアミン、N, N - ジメチルビスアミノシクロヘキサン、N, N, N' - トリメチルエチレンジアミン、N' - エチル - N, N - ジメチルエチレンジアミン、N, N, N' - トリメチルエチレンジアミン、N' - エチル - N, N - ジメチルプロパンジアミン、N' - エチル - N, N - ジベンジルアミノプロピルアミン；N, N - (ビスアミノプロピル) - N - メチルアミン、N, N - ビスアミノプロピルエチルアミン、N,

10

20

30

40

50

N - ビスアミノプロピルプロピルアミン、N, N - ビスアミノプロピルブチルアミン、N, N - ビスアミノプロピルペンチルアミン、N, N - ビスアミノプロピルヘキシルアミン、N, N - ビスアミノプロピル - 2 - エチルヘキシルアミン、N, N - ビスアミノプロピルシクロヘキシルアミン、N, N - ビスアミノプロピルベンジルアミン、N, N - ビスアミノプロピルアリルアミン、ビス〔3 - (N, N - ジメチルアミノプロピル)〕アミン、ビス〔3 - (N, N - ジエチルアミノプロピル)〕アミン、ビス〔3 - (N, N - ジイソプロピルアミノプロピル)〕アミン、ビス〔3 - (N, N - ジブチルアミノプロピル)〕アミン等が挙げられる。

【0028】

前記エポキシ化合物としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ピロカテコール、フロログルシノールなどの単核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化物；ジヒドロキシナフタレン、ピフェノール、メチレンビスフェノール（ビスフェノールF）、メチレンビス（オルトクレゾール）、エチリデンビスフェノール、イソプロピリデンビスフェノール（ビスフェノールA）、イソプロピリデンビス（オルトクレゾール）、テトラプロモビスフェノールA、1, 3 - ビス（4 - ヒドロキシクミルベンゼン）、1, 4 - ビス（4 - ヒドロキシクミルベンゼン）、1, 1, 3 - トリス（4 - ヒドロキシフェニル）ブタン、1, 1, 2, 2 - テトラ（4 - ヒドロキシフェニル）エタン、チオビスフェノール、スルホニルビスフェノール、オキシビスフェノール、フェノールノボラック、オルソクレゾールノボラック、エチルフェノールノボラック、ブチルフェノールノボラック、オクチルフェノールノボラック、レゾルシンノボラック、テルペンフェノール等の多核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化物；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ポリグリコール、チオジグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ビスフェノールA - アルキレンオキシド付加物などの多価アルコール類のポリグリシジルエーテル化物；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、コハク酸、グルタル酸、スベリン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸、トリマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸等の脂肪族、芳香族又は脂環族多塩基酸のグリシジルエステル類；グリシジルメタクリレートの単独重合体又は共重合体；N, N - ジグリシジルアニリン、ビス（4 - (N - メチル - N - グリシジルアミノ)フェニル)メタン、ジグリシジルオルトトルイジン等のグリシジルアミノ基を有するエポキシ化合物；ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ジシクロペンタンジエンジエポキシド、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3, 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル - 6 - メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル）アジペート等の環状オレフィン化合物のエポキシ化物；エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレン - ブタジエン共重合体等のエポキシ化共役ジエン重合体、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環化合物が挙げられる。

【0029】

前記イソシアネート化合物としては、例えば、2, 4 - トリレンジイソシアネート、2, 6 - トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1, 5 - ナフチレンジイソシアネート、1, 5 - テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、3, 3' - ジメチルジフェニル - 4, 4' - ジイソシアネート、ジアニジンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、トランス - 1, 4 - シクロヘキシルジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート；テトラメチレンジイソシアネート、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4 - 及び/又は2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リシレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；前記例示の

10

20

30

40

50

ジイソシアネートのイソシアヌレート三量化物、ピュレット三量化物、トリメチロールプロパンアダクト化物；トリフェニルメタントリイソシアネート、1-メチルベンゾール-2,4,6-トリイソシアネート、ジメチルトリフェニルメタンテトライソシアネート等が挙げられる。

これらのイソシアネート化合物は、カルボジイミド変性、イソシアヌレート変性、ピュレット変性等の形で用いてもよく、各種のブロッキング剤によってブロックされたブロックイソシアネートの形で用いてもよい。

#### 【0030】

前記(B-1)成分である変性アミンにおいては、活性水素を1個以上有するアミン化合物とエポキシ化合物との使用量は、アミン化合物の活性水素1当量に対し、エポキシ化合物のエポキシ基が0.1~1.1当量となる量、特に0.2~0.9当量となる量であることが好ましい。

10

前記(B-2)成分である変性アミンにおいては、活性水素を1個以上有するアミン化合物とイソシアネート化合物との使用量は、アミン化合物の活性水素1当量に対し、イソシアネート化合物のイソシアネート基が0.1~1.1当量となる量、特に0.2~0.9当量となる量であることが好ましい。

前記(B-3)成分である変性アミンにおいては、活性水素を1個以上有するアミン化合物、エポキシ化合物及びイソシアネート化合物の使用量は、アミン化合物の活性水素1当量に対し、エポキシ化合物のエポキシ基及びイソシアネート化合物のイソシアネート基の合計量が0.1~1.1当量となる量、特に0.2~0.9当量となる量であることが好ましい。

20

活性水素を1個以上有するアミン化合物に対する、エポキシ化合物及び/又はイソシアネート化合物の量が下限値未満の場合には、保存安定性が低下するおそれがあり、その上限値を超えて使用した場合には硬化性が低下するおそれがある。

特に、これらの変性アミンは、活性水素を含有したものが、硬化性、硬化物性に優れるため好ましい。

すなわち、本発明においては、前記(B)潜在性硬化剤が、活性水素含有アミン系潜在性硬化剤であることが好ましい。

#### 【0031】

前記(B-1)、(B-2)及び(B-3)成分である変性アミンの製造方法は、特に限定されるものではないが、必要に応じて溶媒を用いて、常温~140の加熱下で活性水素を1個以上有するアミン化合物とエポキシ化合物及び/又はイソシアネート化合物とを1~10時間反応させる方法が挙げられる。

30

前記(B-3)成分である変性アミンにおいては、アミン化合物とエポキシ化合物とを反応させた後にポリイソシアネート化合物を反応させることが好ましい。

前記変性アミンの製造に溶媒を用いた場合は、反応終了後、溶媒を加熱下、常圧若しくは減圧により除去することもできる。

また、これらの変性アミンで固体のものは、ジェットミル等の粉碎機を用いて粉碎したものをを用いることもできる。

#### 【0032】

40

前記変性アミンの製造に用いられる上記溶媒としては、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、ジエチルケトン、アセトン、メチルイソプロピルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサン等のケトン類；テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエチレン、塩化メチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素；クロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素が挙げられる。

#### 【0033】

前記(B-4)成分で用いるフェノール樹脂としては、例えば、フェノールノボラック

50

樹脂、クレゾールノボラック樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール付加型樹脂、フェノールアラキル樹脂（ザイロック樹脂）、ナフトールアラキル樹脂、トリスフェニロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトール-フェノール共縮合ノボラック樹脂、ナフトール-クレゾール共縮合ノボラック樹脂、ピフェニル変性フェノール樹脂（ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価フェノール化合物）、ピフェニル変性ナフトール樹脂（ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価ナフトール化合物）、アミノトリアジン変性フェノール樹脂（フェノール骨格、トリアジン環及び1級アミノ基を分子構造中に有する化合物）、及び、アルコキシ基含有芳香環変性ノボラック樹脂（ホルムアルデヒドでフェノール核及びアルコキシ基含有芳香環が連結された多価フェノール化合物）等の多価フェノール化合物が挙げられる。

10

## 【0034】

本発明においては、貯蔵安定性と硬化性とのバランスの優れたものを得る観点から、前記（B-4）成分で用いるフェノール樹脂として、数平均分子量が750～1200であるフェノール樹脂を使用することが好ましい。

## 【0035】

前記（B-4）におけるフェノール樹脂の使用量は、前記（B-1）成分、前記（B-2）成分、前記（B-3）成分である変性アミン100質量部に対して10～100質量部であることが好ましく、特に、20～60質量部であることが好ましい。10質量部未満では十分な硬化性が得られず、100質量部を超えた場合には、硬化物の物性が低下するおそれがある。

20

## 【0036】

前記潜在性硬化剤の中で、市販品としては、アデカハードナー EH-3636AS（株式会社ADEKA製；ジシアンジアミド型潜在性硬化剤）、アデカハードナー EH-4351S（株式会社ADEKA製；ジシアンジアミド型潜在性硬化剤）、アデカハードナー EH-5011S（株式会社ADEKA製；イミダゾール型潜在性硬化剤）、アデカハードナー EH-5046S（株式会社ADEKA製；イミダゾール型潜在性硬化剤）、アデカハードナー EH-4357S（株式会社ADEKA製；ポリアミン型潜在性硬化剤）、アデカハードナー EH-5057P（株式会社ADEKA製；ポリアミン型潜在性硬化剤）、アデカハードナー EH-5057PK（株式会社ADEKA製；ポリアミン型潜在性硬化剤）、アミキュアPN-23（味の素ファインテクノ株式会社製；アミンアダクト系潜在性硬化剤）、アミキュアPN-40（味の素ファインテクノ株式会社製；アミンアダクト系潜在性硬化剤）、アミキュアVDH（味の素ファインテクノ株式会社製；ヒドラジド系潜在性硬化剤）、フジキュアFXR-1020（株式会社T&K TOKA製；潜在性硬化剤）等が挙げられる。

30

## 【0037】

前記（B）潜在性硬化剤の使用量は、特に限定されるものではないが、（A）エポキシ樹脂100質量部に対して1～200質量部であることが好ましく、3～150質量部であることがより好ましい。硬化剤の使用量が1質量部未満の場合には、硬化反応が進行することがなく、200質量部を超えて使用した場合には物性を低下させるおそれがある。

40

## 【0038】

本発明においては、前記（B）潜在性硬化剤と共に、必要に応じて公知の硬化促進剤を併用することができる。これらの硬化促進剤の具体例としては、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類；テトラフェニルホスホニウムプロマイド等のホスホニウム塩；2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール等のイミダゾール類；前記イミダゾール類と、トリメリット酸、イソシアヌル酸、ホウ素等との塩であるイミダゾール塩類；ベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等のアミン類；トリメチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩類；3-（p-クロロフェニル）-1,1-ジメチルウレア、3-（3,4-ジクロ

50

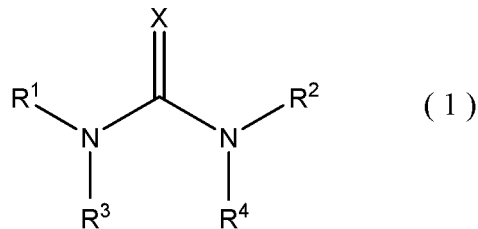
ロフェニル) - 1, 1 - ジメチルウレア、3 - フェニル - 1, 1 - ジメチルウレア、イソホロンジイソシアネート - ジメチルウレア、トリレンジイソシアネート - ジメチルウレア等のウレア類；及び、三フッ化ホウ素と、アミン類やエーテル化合物等との錯化合物等が挙げられる。これらの硬化促進剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。硬化促進剤の含有量は適宜設定することができる。

【0039】

本発明に使用される(C)下記式(1)で表される化合物について説明する。

【0040】

【化5】



(式中、Xは酸素原子又は硫黄原子を表し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水素、アルキル基又はアリール基を表し、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基若しくはアリール基を表すか、又はこれらが連結して環構造を形成できる二価の基を表す。)

【0041】

前記式(1)で表される化合物は、特定の構造を有するウレア化合物及びチオウレア化合物であり、このような化合物をエポキシ樹脂等の硬化性樹脂を含む硬化性樹脂組成物に添加することによって、硬化性樹脂組成物の硬化収縮を抑制することができる。

【0042】

前記式(1)中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>で表されるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第二ブチル、第三ブチル、アミル、イソアミル、第二アミル、第三アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2 - エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、シクロヘキシル、ベンジル、フェネチル、アリルなどの基が挙げられ、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>で表されるアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラセラン、フェナントレンなどが挙げられる。さらに前記アリール基は、前記に例示したアルキル基、アリール基により置換されていてもよい。

また、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>で表される、これらが連結して環構造を形成できる二価の基としては、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、シクロヘキシレン、フェニレン、ナフチレン、フェナントレン、アントラセニレン等の基が挙げられ、これらが酸素、硫黄、窒素などを含むヘテロ環を形成するものであってもよく、さらに環構造を形成できる基中の水素原子が前記に例示したアルキル基、アリール基；フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子；フルオロメチル、クロロメチル等のハロアルキル基；ニトリル基により置き替えられたものでもよい。

【0043】

前記式(1)で表される化合物のより具体的な態様としては、例えば、下記に示した化合物が挙げられる。

【0044】

10

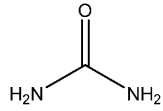
20

30

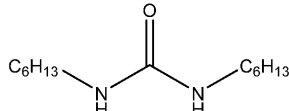
40

50

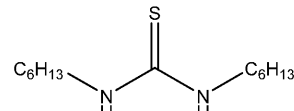
## 【化6】



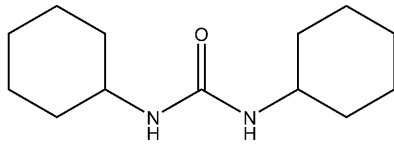
U-1



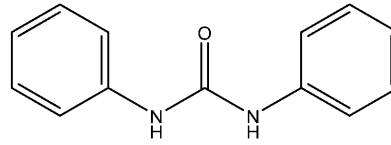
U-2



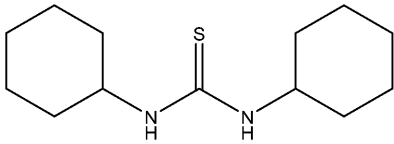
U-3



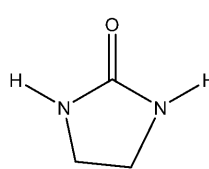
U-4



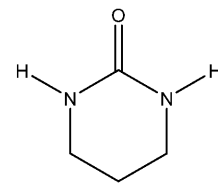
U-5



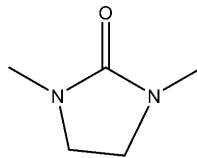
U-6



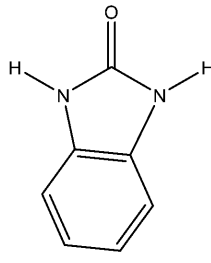
U-7



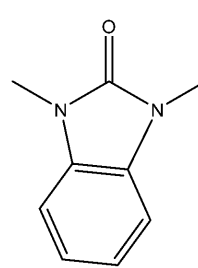
U-8



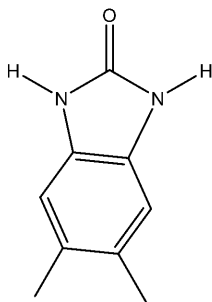
U-9



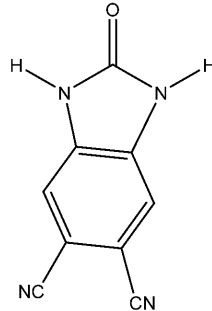
U-10



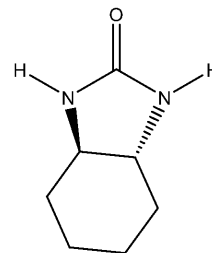
U-11



U-12



U-13



U-14

## 【0045】

前記に例示した化合物の中でも、前記式 U-1、U-4、U-5、U-6、U-10、U-12 及び U-13 が、硬化収縮抑制効果に優れることから好ましい。

## 【0046】

前記(C)成分の使用量は、前記(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計量100質量部に対して、0.1~10質量部であることが好ましく、0.5~5質量部であることがより好ましい。0.1質量部未満の使用では、硬化収縮抑制効果を十分に発揮することができず、10質量部を超えて使用した場合には硬化物の物性に悪影響を与えるおそれがある。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、各種添加剤を含有させることができる。前記添加剤としては、ピフェノール等のフェノール化合物；モノアルキルグリシジルエーテル等の反応性希釈剤；ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ベンジルアルコール、コルタール等の非反応性の希釈剤（可塑剤）；溶融シリカ、結晶シリカ等のシリカ；水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、モリブデン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸ケイ素、ケイ酸カルシウム、チタン酸カリウム、ベリリア、ジルコニア、ジルコン、フォステライト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニア等の粉体、又はこれらを球形化したビーズ、及びガラス繊維、パルプ繊維、合成繊維、セラミック繊維等の充填剤；ガラスクロス、アラミドクロス、カーボンファイバー等の補強材；顔料；

- アミノプロピルトリエトキシシラン、N - - (アミノエチル) - - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - - (アミノエチル) - N ' - - (アミノエチル) - - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - アニリノプロピルトリエトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 - ( 3 , 4 - エポキシシクロヘキシル ) エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、N - - ( N - ビニルベンジルアミノエチル ) - - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 - クロロプロピルトリメトキシシラン、 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤；キャンドリラワックス、カルナウバワックス、木ろう、イボタロウ、蜜ろう、ラノリン、鯨ろう、モンタンワックス、石油ワックス、脂肪族ワックス、脂肪族エステル、脂肪族エーテル、芳香族エステル、芳香族エーテル等の潤滑剤；増粘剤；チキソトロピック剤；酸化防止剤；光安定剤；紫外線吸収剤；消泡剤；防錆剤；コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ等の常用の添加剤を挙げることができる。

10

20

本発明においては、更に、キシレン樹脂、石油樹脂等の粘着性の樹脂類を併用することもできる。

【 0 0 4 8 】

本発明の硬化性樹脂組成物は、コンクリート、セメントモルタル、各種金属、皮革、ガラス、ゴム、プラスチック、木、布、紙等に対する塗料、あるいは接着剤等の広範な用途に使用することができる。特に、硬化収縮抑制効果に優れることから各種接着剤として好適に使用できる。

【 0 0 4 9 】

また、本発明は、( A ) エポキシ樹脂、又はこれと ( D ) シアネートエステル樹脂を含有する硬化性樹脂成分、及び ( B ) 潜在性硬化剤を含有する硬化性樹脂組成物に対し、さらに ( C ) 前記式 ( 1 ) で表される化合物を含有させることによって硬化性樹脂組成物の硬化収縮を抑制する方法を提供するものであるが、これらを用いて硬化性樹脂組成物を製造する方法に関しては特に制限されるものではなく、例えば、( A ) 成分と ( B ) 成分を混合する前に、( A ) 成分又は ( B ) 成分に ( C ) 成分を添加しておくこともできる。

30

【 実施例 】

【 0 0 5 0 】

次に、本発明を実施例及び比較例により、さらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

40

なお、以下の実施例等における%は、特に記載がない限り質量基準である。

【 0 0 5 1 】

[ 製造例 1 ] ( アミン系潜在性硬化剤の合成 )

フラスコに、ジェファーミン D 2 3 0 ( ハンツマン社の商品名；ポリエーテルポリアミン ) 2 3 0 g を仕込んで 6 0 に加温し、これにアデカレジン E P - 4 9 0 1 E ( ( 株 ) A D E K A の商品名；ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、エポキシ当量 1 7 0 ) 1 9 0 g を、系内温度が 1 0 0 ~ 1 1 0 に保たれるように少しずつ加えた。アデカレジン E P - 4 9 0 1 E を添加した後 1 4 0 に昇温し、1 . 5 時間反応させて変性ポリアミンを得た。

得られた変性ポリアミン 1 0 0 g に対して M P - 8 0 0 K ( 旭有機材株式会社製；フェノール樹脂、軟化点 1 0 0 ) 5 0 g を仕込み、1 8 0 ~ 1 9 0 、 3 0 ~ 4 0 トールで

50

1時間かけて脱溶媒を行った後、ジェットミルで粉碎し、アミン系潜在性硬化剤（E H - 1）を得た。

【0052】

[実施例1～6及び比較例1]

EP-4100L（ADEKA製；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、（A）成分）、前記EH-1（アミン系潜在性硬化剤、（B）成分）及びLECY（ロンザ社製；ビスフェノール型シアネートエステル樹脂、（D）成分）を1：1：1（質量比）で混合して（C）成分を含まない硬化性樹脂組成物を調製した。これを比較例1の硬化性樹脂組成物とした。

前記比較例1の硬化性樹脂組成物100質量部に、下記表1に示した（C）成分を3質量部配合して実施例1～6の硬化性樹脂組成物を得た。

10

また、前記比較例1の硬化性樹脂組成物100質量部に、下記表2に示した（C）成分を2.1質量部配合して実施例7の硬化性樹脂組成物を得た。

【0053】

（硬化収縮）

乾式自動密度計（島津製作所製：AccuPyc 1330）を用いて、表示温度が23～26の条件で行った。測定サンプル量は1gで行った。測定日に予めキャリブレーションを行い、標準球の密度を測定し、既知密度±0.002であることを確認した後、各サンプルの測定を行った。密度測定は20データを取り、その平均値を算出して密度とした。収縮率は硬化前後の密度より下記式により算出した。硬化条件は100で1時間

20

$$\text{収縮率}\% = [1 - (\text{硬化後密度}) / (\text{硬化前密度})] \times 100$$

【0054】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
（C）成分	U-1	U-4	U-6	U-10	U-12	U-13	—
硬化収縮（%）	-2.0	-2.2	-1.9	-0.2	-2.2	-1.2	-3.0

30

【0055】

【表2】

	実施例7
（C）成分	U-14
硬化収縮（%）	-1.4

【0056】

前記実施例により示された通り、本願発明の硬化性樹脂組成物は、硬化時の硬化収縮抑制に優れたものである。

40

【産業上の利用可能性】

【0057】

本発明によれば、特に、硬化収縮が抑制された硬化性樹脂組成物を提供することができ、例えば、精密部品に用いられるような接着剤などに好適に使用することができる。

50

## フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2014-506621(JP,A)  
特表2011-503315(JP,A)  
特表2007-504341(JP,A)  
特開昭54-026000(JP,A)  
特開2018-080310(JP,A)  
特開昭57-167370(JP,A)  
特開2009-013205(JP,A)  
特開平01-158038(JP,A)  
特開2004-238555(JP,A)  
特開2011-074298(JP,A)  
国際公開第2009/157147(WO,A1)  
特開2002-037983(JP,A)  
特開平08-231684(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C08G 59/40  
C08L 63/00  
C08K 5/21  
CAplus/REGISTRY(STN)