

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4967390号
(P4967390)

(45) 発行日 平成24年7月4日(2012.7.4)

(24) 登録日 平成24年4月13日(2012.4.13)

(51) Int.Cl. F I
CO8G 18/32 (2006.01) C O 8 G 18/32 B
CO8G 18/72 (2006.01) C O 8 G 18/72 Z

請求項の数 3 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2006-70979 (P2006-70979)
 (22) 出願日 平成18年3月15日(2006.3.15)
 (65) 公開番号 特開2007-246654 (P2007-246654A)
 (43) 公開日 平成19年9月27日(2007.9.27)
 審査請求日 平成21年3月4日(2009.3.4)

(73) 特許権者 000006714
 横浜ゴム株式会社
 東京都港区新橋5丁目36番11号
 (74) 代理人 100080159
 弁理士 渡辺 望稔
 (74) 代理人 100090217
 弁理士 三和 晴子
 (72) 発明者 畑中 真里子
 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株
 式会社 平塚製造所内
 (72) 発明者 山本 正樹
 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株
 式会社 平塚製造所内

審査官 前田 孝泰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分子内の少なくとも一部のイソシアネート基が第二級炭素、または芳香環を含まない第三級炭素に結合した構造を有するウレタンプレポリマー(A)と、融点が65以上のアミン化合物(B)と、ケチミン化合物(C)とを含有し、

前記ウレタンプレポリマー(A)のイソシアネート基の数に対する、前記アミン化合物(B)のアミノ基および前記ケチミン化合物(C)のケチミン結合の合計数の比が、0.5~2である硬化性樹脂組成物。

【請求項2】

分子内の少なくとも一部のイソシアネート基が第二級炭素、または芳香環を含まない第三級炭素に結合した構造を有するウレタンプレポリマー(A)と、融点が65以上のアミン化合物(B)と、ケチミン化合物(C)と、エポキシ樹脂(D)とを含有し、

前記ウレタンプレポリマー(A)のイソシアネート基および前記エポキシ樹脂(D)のエポキシ基の合計数に対する、前記アミン化合物(B)のアミノ基および前記ケチミン化合物(C)のケチミン結合の合計数の比が、0.5~2である硬化性樹脂組成物。

【請求項3】

前記ウレタンプレポリマー(A)が、テトラメチルキシリレンジイソシアネートと、ポリオール化合物との反応により得られるものである請求項1または2に記載の硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

10

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

シーリング材や接着剤等の分野において、ウレタンプレポリマーとケチミン化合物とを含有する硬化性樹脂組成物が使用されている（例えば、特許文献1参照。）。

ケチミン化合物は大気中の湿気等の水分により加水分解されてアミノ基を生じ、このアミノ基とウレタンプレポリマー中のイソシアネート基とが反応する。そのため、上記硬化性樹脂組成物は一液型とすることができ、同時に優れた硬化性を有する。

10

【0003】

また、ウレタンプレポリマーと比較的融点が高い固形アミンとを含有する熱硬化性樹脂組成物が知られている（例えば、特許文献2参照。）。この熱硬化性樹脂組成物は、常温ではアミン化合物とウレタンプレポリマーとの反応を抑制できるため一液型として使用でき、更に、加熱により比較的速やかに硬化できる。

【0004】

【特許文献1】特開2001-81307号公報

【特許文献2】特許第3321273号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0005】

しかしながら、硬化剤としてケチミン化合物を用いる場合は、ケチミン化合物の加水分解速度が比較的遅いため、接着発現に時間がかかる。特に、低湿度環境下で使用される場合や金属同士を貼り合わせる場合等に接着発現の遅延が問題となる。

一方、硬化剤として高融点アミンを用いる場合は、一液型としたときの貯蔵安定性が十分ではない。また、完全に硬化させるためには数十分～数時間程度の加熱時間が必要である。

したがって、製造ラインにおいてこれらの硬化性樹脂組成物を接着剤として用いる場合、接着発現までの時間が長い、または完全に硬化させるまで加熱する必要があるため、生産性を低下させる要因となっていた。

30

【0006】

そこで、本発明は、貯蔵安定性に優れ、また、接着発現が早く、常温でも硬化可能であり、ライン生産性を向上し得る硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、硬化剤としてケチミン化合物と、融点が65以上のアミン化合物とを特定の量含有すると、加熱により速やかに接着発現してある程度の接着性を発揮でき、常温でも完全に硬化できるので、短時間で仮止めでき、仮止めした部材は移送可能となるためライン生産性を向上できることを知見した。また、高融点アミンのみを用いる場合よりも貯蔵安定性に優れることを知見した。更に、ケチミン化合物のみを用いる場合よりも可使時間を長くできることを知見した。

40

また、本発明者は、ウレタンプレポリマーとして、分子内の少なくとも一部のイソシアネート基が第二級炭素、または芳香環を含まない第三級炭素に結合した構造を有するウレタンプレポリマーを用いると、貯蔵安定性に優れる硬化性樹脂組成物となることを知見した。

また、本発明者は、更にエポキシ樹脂を含有すると、接着性により優れる硬化性樹脂組成物となることを知見した。

本発明者は、これらの知見に基づき本発明を完成させた。

【0008】

即ち、本発明は下記(1)～(3)を提供する。

50

(1) 分子内の少なくとも一部のイソシアネート基が第二級炭素、または芳香環を含まない第三級炭素に結合した構造を有するウレタンプレポリマー(A)と、融点が65以上のアミン化合物(B)と、ケチミン化合物(C)とを含有し、

前記ウレタンプレポリマー(A)のイソシアネート基の数に対する、前記アミン化合物(B)のアミノ基および前記ケチミン化合物(C)のケチミン結合の合計数の比が、0.5~2である硬化性樹脂組成物。

(2) 分子内の少なくとも一部のイソシアネート基が第二級炭素、または芳香環を含まない第三級炭素に結合した構造を有するウレタンプレポリマー(A)と、融点が65以上のアミン化合物(B)と、ケチミン化合物(C)と、エポキシ樹脂(D)とを含有し、

前記ウレタンプレポリマー(A)のイソシアネート基および前記エポキシ樹脂(D)のエポキシ基の合計数に対する、前記アミン化合物(B)のアミノ基および前記ケチミン化合物(C)のケチミン結合の合計数の比が、0.5~2である硬化性樹脂組成物。

(3) 前記ウレタンプレポリマー(A)が、テトラメチルキシリレンジイソシアネートと、ポリオール化合物との反応により得られるものである上記(1)または(2)に記載の硬化性樹脂組成物。

【発明の効果】

【0009】

本発明の硬化性樹脂組成物は、貯蔵安定性に優れ、また、接着発現が早く、常温でも硬化可能であり、ライン生産性を向上し得る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明をより詳細に説明する。

本発明の硬化性樹脂組成物の第1態様(以下、「第1態様の組成物」という。)は、分子内の少なくとも一部のイソシアネート基が第二級炭素、または芳香環を含まない第三級炭素に結合した構造を有するウレタンプレポリマー(A)と、融点が65以上のアミン化合物(B)と、ケチミン化合物(C)とを含有し、上記ウレタンプレポリマー(A)のイソシアネート基の数に対する、上記アミン化合物(B)のアミノ基および上記ケチミン化合物(C)のケチミン結合の合計数の比が、0.5~2である硬化性樹脂組成物である。

【0011】

<ウレタンプレポリマー(A)>

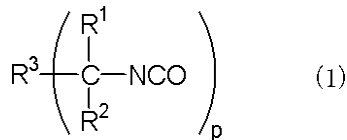
第1態様の組成物に用いられるウレタンプレポリマー(A)は、分子内の少なくとも一部のイソシアネート基が第二級炭素、または芳香環を含まない第三級炭素に結合した構造を有するウレタンプレポリマーである。

ウレタンプレポリマー(A)は、分子内の少なくとも一部のNCO基が第二級炭素、または芳香環を含まない第三級炭素に結合した構造を有しているため、得られる硬化性樹脂組成物の貯蔵安定性が良好となり、また、硬化後の耐熱性および耐水性も良好となる。これらの特性により優れる点から、分子内のNCO基の50モル%以上が第二級炭素、または芳香環を含まない第三級炭素に結合した構造を有していることが好ましく、分子内の全てのNCO基が第二級炭素、または芳香環を含まない第三級炭素に結合した構造を有していることがより好ましい。

ウレタンプレポリマー(A)としては、具体的には、例えば、好ましくは下記式(1)で表されるウレタンプレポリマーが挙げられ、より好ましくはテトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)と、ポリオール化合物との反応により得られるウレタンプレポリマーが挙げられる。

【0012】

【化1】



【0013】

上記式(1)中、 p は2以上の整数を表し、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に、O、NおよびSからなる群より選択される少なくとも1種のヘテロ原子を含んでいてもよい有機基であり、 R^2 は水素原子であってもよい。また、複数の R^1 および R^2 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。更に、 R^2 が水素原子である場合においては、 R^1 と R^2 の一部とが結合して環を形成していてもよい。

10

【0014】

ここで、上記有機基としては、具体的には、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基等の炭化水素基；O、NおよびSからなる群より選ばれるヘテロ原子を少なくとも1つ有する基(例えば、エーテル、カルボニル、アミド、尿素基(カルバミド基)、ウレタン結合等)を含む有機基等が挙げられる。これらのうち、 R^1 および R^2 で表される有機基は、アルキル基であることが好ましく、具体的には、メチル基であることがより好ましい。

【0015】

上記ウレタンプレポリマー(A)を生成するポリイソシアネート化合物としては、具体的には、TMXDI、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジフェニルメタンジイソシアネートの水素添加物(水添MDI)、トリレンジイソシアネートの水素添加物(水添TDI)等が好適に例示される。

20

これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

中でも、得られる硬化性樹脂組成物の貯蔵安定性により優れる点から、TMXDIがより好ましい。

【0016】

上記ウレタンプレポリマー(A)の原料に用いられるポリオール化合物は、炭化水素の複数個の水素をヒドロキシ基で置換したアルコール類である。例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のアルキレンオキシドの少なくとも1種を、分子中に活性水素を2個以上有する活性水素含有化合物に付加重合させた生成物が挙げられる。

30

【0017】

上記活性水素含有化合物としては、例えば、多価アルコール類、アミン類、アルカノールアミン類、多価フェノール類等が挙げられる。

多価アルコール類としては、具体的には、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、グリセリン、ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

アミン類としては、具体的には、例えば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。

40

アルカノールアミン類としては、具体的には、例えば、エタノールアミン、プロパノールアミン等が挙げられる。

多価フェノール類としては、具体的には、例えば、レゾルシン、ビスフェノール類等が挙げられる。

【0018】

上記ポリオール化合物としては、具体的には、例えば、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシブチレングリコール等のポリエーテル系ポリオール；ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオール等のポリオレフィン系ポリオール；アジペート系ポリオール；ラクトン系ポリオール；ヒマシ油等のポリエステル系ポリオール等が挙げられる

50

。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0019】

上記ポリオール化合物は、重量平均分子量が500～10000程度であるのが好ましく、2000～6000程度であるのがより好ましい。

【0020】

ウレタンプレポリマー(A)の製造時におけるポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを混合する割合は、ポリオール化合物のヒドロキシ基の数に対するポリイソシアネート化合物のイソシアネート基の数の比(NCO/OH)が、1.0以上であるのが好ましく、1.5～2.0であるのがより好ましい。

10

【0021】

ウレタンプレポリマー(A)の製造は、通常のウレタンプレポリマーと同様に行うことができ、通常、所定量比のポリイソシアネート化合物およびポリオール化合物を混合し、常圧下、60～100で、加熱攪拌することによって行うことができる。

【0022】

<アミン化合物(B)>

第1態様の組成物に用いられるアミン化合物(B)は、融点が65以上のアミノ基を有する化合物である。アミン化合物(B)が有する「アミノ基」とは、アミノ基(-NH₂)またはイミノ基(-NH-)を意味する。

本明細書中の「融点」は、1atmのもと、自動融点測定装置により測定された値である。

20

【0023】

アミン化合物(B)は、融点が65以上のものであれば特に限定されず、用途や使用環境等に応じて適宜選択できるが、貯蔵安定性と硬化性とのバランスに優れる点から、融点が65～180のアミン化合物が好ましく、融点が70～160のアミン化合物がより好ましい。

【0024】

アミン化合物(B)は、常温下では固体として存在し、ウレタンプレポリマー(A)との反応が抑制されるため、1液型の硬化性樹脂組成物とすることができる。また、アミン化合物(B)は融点が65以上なので、夏季においても貯蔵安定性のある程度維持できる。

30

また、アミン化合物(B)は加熱により融解され、ウレタンプレポリマー(A)と反応する。この融解、反応に要する時間は、通常、大気中の湿気によりケチミン化合物が加水分解してウレタンプレポリマーと反応する時間よりも短く、短時間加熱することで所定の接着性を発現できる。

【0025】

アミン化合物(B)としては、具体的には、例えば、1,12-ジアミノドデカン(T_m=70)、2,4-ジアミノトルエン(T_m=100)、ジアミノフェニルメタン(T_m=89)、4,4-ジアミノジフェニルメタン(T_m=91)等が挙げられる。また、市販品を用いることもでき、具体的には、例えば、アミキュアUDH(味の素社製、T_m=160)、アミキュアPN-23(T_m=105)、アミキュアMY-24(T_m=120)、アミキュアVDH(T_m=160)等が挙げられる。

40

これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

これらのアミン化合物の中でも、貯蔵安定性および接着性に優れる点から、アミキュアUDH、1,12-ジアミノドデカンが好ましい。

【0026】

<ケチミン化合物(C)>

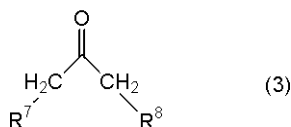
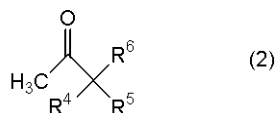
ケチミン化合物(C)としては、ケチミン結合(N=C)を有する化合物であれば特に限定されないが、具体的には、例えば、下記式(2)で表されるケトンおよび/または下記式(3)で表されるケトンと、ポリアミンとを反応させて得られうるケチミン化合物が

50

好適に挙げられる。

【 0 0 2 7 】

【 化 2 】



【 0 0 2 8 】

式中、 R^4 は炭素原子数1～6のアルキル基を表す。 R^5 はメチル基またはエチル基を表す。 R^6 は水素原子、メチル基またはエチル基を表す。 R^7 および R^8 は、それぞれ独立に、炭素原子数1～6のアルキル基を表す。

【 0 0 2 9 】

上記式(2)で表されるケトンは、ケチミン化された際にケチミン結合を構成する炭素原子(ケチミン炭素原子)の隣の炭素原子の一方が、2個または3個の置換基を有しており、いわば分岐炭素原子となっている。上記式(2)で表されるケトンは、このようにケチミン炭素原子が、嵩高い基とメチル基とを有するため、硬化性と可使時間とがいずれも好適範囲になる。

また、上記式(3)で表されるケトンは、ケチミン炭素原子の両隣(位)の炭素原子が、いずれも分岐炭素原子ではないが、いずれも炭素原子数1～6のアルキル基と結合している。位の炭素原子は分岐していることが好ましい。上記式(3)で表されるケトンは、このようにケチミン炭素原子が2個の炭素原子数2～7のアルキル基を有するため、硬化性と可使時間とがいずれも好適範囲になる。

これに対し、ケチミン炭素原子に分岐炭素原子でない炭素原子と、メチル基とが結合している場合(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルn-プロピルケトン、メチルイソブチルケトン)には、反応性が高すぎるため可使時間が短くなり、実用的でない。

【 0 0 3 0 】

上記式(2)で表されるケトンとしては、例えば、メチルt-ブチルケトン(MTBK)、メチルイソプロピルケトン(MIPK)、メチルシクロヘキシルケトンが挙げられる。

上記式(3)で表されるケトンとしては、例えば、ジエチルケトン、エチルプロピルケトン、エチルブチルケトン、ジプロピルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトンが挙げられる。

【 0 0 3 1 】

ポリアミンは、特に限定されず、例えば、メタフェニレンジアミン、オルトフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、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、ジアミノジエチルジフェニルメタン等の芳香族ポリアミン；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、1,2-プロパンジアミン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、デュボン・ジャパン社製のMPMD、メタキシリレンジアミン等の脂肪族ポリアミン；N-アミノエチルピペラジン、3-ブトキシイソプロピルアミン等の主鎖にエーテル結合を有するモノアミンや、サンテクノケミカル社製のジェファーミンEDR148に代表されるポリエーテル骨格のジアミン；イソホロンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1-シクロヘキシルアミノ-3-アミノプロパン、3-アミノメチル-3,3,5-トリメチル-シクロヘキシルアミン等の脂環式ポリアミン；三井化学社製のNBDAに代表されるノルボルナン骨格のジアミン；ポリアミドの分子末端にアミノ基を有するポリアミドアミン；2,5-ジメチル-2,

10

20

30

40

50

5 - ヘキサメチレンジアミン、メンセンジアミン、1, 4 - ビス(2 - アミノ - 2 - メチルプロピル)ピペラジン、ポリプロピレングリコール(P P G)を骨格に持つサンテクノケミカル社製のジェファーミンD 2 3 0、ジェファーミンD 4 0 0等が具体例として挙げられる。

【0032】

中でも、アミノ基が芳香環に直結しないポリアミン、即ち、脂肪族ポリアミンが、加水分解後のアミンの活性が高く、硬化が速い点で好ましい。例えば、メタキシリレンジアミン、1, 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサン、ノルボルナンジアミン、P P G骨格のポリアミン(サンテクノケミカル社のジェファーミンシリーズ)、ポリアミドアミンが挙げられる。

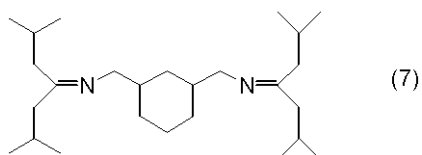
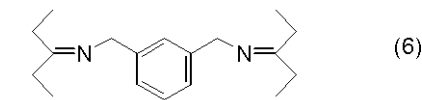
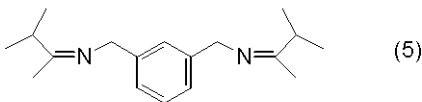
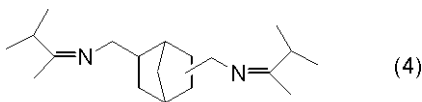
10

【0033】

上述したケトンとポリアミンとを適宜組み合わせ、ケチミンを得ることができる。好適なケチミンとしては、ノルボルナンジアミンとメチルイソプロピルケトンとから得られる下記式(4)で表されるケチミン、メタキシリレンジアミンとメチルイソプロピルケトンとから得られる下記式(5)で表されるケチミン、メタキシリレンジアミンとジエチルケトンとから得られる下記式(6)で表されるケチミン、1, 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサンとジイソブチルケトンとから得られる下記式(7)で表されるケチミンが挙げられる。

【0034】

【化3】



20

30

【0035】

ケチミンは、例えば、ケトンとポリアミンとを無溶媒下、または、ベンゼン、トルエン、キシレン等の溶媒存在下、加熱還流させ、脱離してくる水を共沸により除きながら反応させることにより得ることができる。

【0036】

第1態様の組成物は、ケチミン化合物(C)の加水分解触媒を含有するのが好ましい態様の1つである。

40

上記加水分解触媒は、特に限定されず、その具体例としては、2 - エチルヘキサン酸、オレイン酸等のカルボン酸類；ポリリン酸、エチルアシッドホスフェート、プチルアシッドホスフェート等のリン酸類；ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート等の有機金属類等が挙げられる。

このような加水分解触媒を含有していれば、ケチミン化合物の湿気(水)による加水分解が促進され、作業性および密着性のバランスが向上するため好ましい。

上記加水分解触媒の含有量は、ケチミン化合物(C)100質量部に対して0.01~30質量部であるのが好ましく、0.1~20質量部であるのがより好ましい。

【0037】

50

第1態様の組成物中、ウレタンプレポリマー(A)のイソシアネート基の数に対する、アミン化合物(B)のアミノ基およびケチミン化合物(C)のケチミン結合の合計数の比((アミノ基+ケチミン結合)/イソシアネート基)は、硬化性に優れる点から、0.5~2であり、0.7~1.5が好ましく、0.8~1.1がより好ましい。

【0038】

また、第1態様の組成物中のアミン化合物(B)のアミノ基の数に対するケチミン化合物(C)のケチミン結合の数の比(ケチミン結合/アミノ基)は、用途および使用環境等に応じて適宜選択することができ、特に限定されないが、貯蔵安定性と硬化性のバランスに優れる点から、0.1~9が好ましく、0.4~3がより好ましい。

【0039】

第1態様の組成物は、更に、硬化触媒を含有することが好ましい。

上記硬化触媒は、特に限定されないが、具体的には、例えば、ジメチルスズジラウレート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズ等のスズカルボン酸塩類、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類、アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類、オクタン酸鉛、オクタン酸ビスマス等のオクタン酸金属塩等の金属触媒が挙げられる。

【0040】

このほかに、ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン等のモノアミン類、N,N,N,N-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N,N-テトラメチルプロパン-1,3-ジアミン、N,N,N,N-テトラメチルヘキサン-1,6-ジアミン等のジアミン類、N,N,N,N-ペンタメチルジエチレントリアミン、N,N,N,N,N-ペンタメチルジプロピレントリアミン等のトリアミン類、N-メチルモルホリン、N,N-ジメチルピペラジン、N-メチル-N-(2-ジメチルアミノ)-エチルピペラジン等の環状アミン類、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエトキシエタノール、N,N,N-トリメチルアミノエチルエタノールアミン等のアルコールアミン類、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、エチレングリコールビス(3-ジメチル)アミノプロピルエーテル等のエーテルアミン類等のアミン系触媒、またはこれらの塩化合物も挙げられる。

【0041】

このような硬化触媒の中でも、スズカルボン酸塩類、チタン酸エステル類等の金属触媒が好ましい。金属触媒は、少量を配合することで十分な触媒効果が得られるからである。

硬化触媒の含有量は、ウレタンプレポリマー(A)100質量部に対して0.001~1質量部が好ましい。

【0042】

第1態様の組成物は、必要に応じて、本発明の目的を損わない範囲で、充填剤、反応遅延剤、老化防止剤、酸化防止剤、顔料(染料)、可塑剤、揺変性付与剤、紫外線吸収剤、難燃剤、溶剤、界面活性剤(レベリング剤を含む)、分散剤、脱水剤、接着付与剤、帯電防止剤等の各種添加剤等を含有することができる。

【0043】

充填剤としては、各種形状の有機または無機の充填剤が挙げられる。具体的には、例えば、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、溶融シリカ；ケイソウ土；酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛；ろう石クレー、カオリンクレー、焼成クレー；カーボンブラック；これらの脂肪酸処理物、樹脂酸処理物、ウレタン化合物処理物、脂肪酸エステル処理物が挙げられる。

【0044】

10

20

30

40

50

反応遅延剤としては、具体的には、例えば、アルコール系等の化合物が挙げられる。

【0045】

老化防止剤としては、具体的には、例えば、ヒンダードフェノール系等の化合物が挙げられる。

酸化防止剤としては、具体的には、例えば、ブチルヒドロキシトルエン（BHT）、ブチルヒドロキシアニソール（BHA）等が挙げられる。

【0046】

顔料としては、具体的には、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、群青、ベンガラ、リトボン、鉛、カドミウム、鉄、コバルト、アルミニウム、塩酸塩、硫酸塩等の無機顔料；アゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、キナクリドンキノン顔料、ジオキサジン顔料、アントラピリミジン顔料、アンサンスロン顔料、インダンスロン顔料、フラバンスロン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、ジケトピロロピロール顔料、キノナフタロン顔料、アントラキノン顔料、チオインジゴ顔料、ベンズイミダゾロン顔料、イソインドリン顔料、カーボンブラック等の有機顔料等が挙げられる。

10

【0047】

可塑剤としては、具体的には、例えば、ジオクチルフタレート（DOP）、ジブチルフタレート（DBP）；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル；リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル；アジピン酸プロピレングリコールポリエステル、アジピン酸ブチレングリコールポリエステル等が挙げられる。

20

【0048】

揺変性付与剤としては、具体的には、例えば、エアロジル（日本エアロジル（株）製）、ディスパロン（楠本化成（株）製）等が挙げられる。

接着付与剤としては、具体的には、例えば、テルペン樹脂、フェノール樹脂、テルペン-フェノール樹脂、ロジン樹脂、キシレン樹脂等が挙げられる。

【0049】

難燃剤としては、具体的には、例えば、クロロアルキルホスフェート、ジメチル・メチルホスホネート、臭素・リン化合物、アンモニウムポリホスフェート、ネオペンチルプロマイド-ポリエーテル、臭素化ポリエーテル等が挙げられる。

帯電防止剤としては、一般的に、第四級アンモニウム塩；ポリグリコール、エチレンオキサイド誘導体等の親水性化合物等が挙げられる。

30

【0050】

第1態様の組成物の製造方法は、特に限定されないが、例えば、反応容器にウレタンプレポリマー（A）、アミン化合物（B）およびケチミン化合物（C）ならびに必要なに応じて配合される加水分解触媒、硬化触媒および各種添加剤等を入れ、減圧下で混合ミキサー等のかくはん機を用いて十分に混練する方法を用いることができる。

【0051】

第1態様の組成物の使用方法は、特に限定されないが、例えば、接着剤として使用する場合は、本発明の組成物を介して部材同士を貼り合せた後、オープン等によりアミン化合物（B）の融点以上に加熱して仮止めを行った後、室温下でケチミン化合物（C）の作用により完全に硬化させる方法が挙げられる。

40

【0052】

上述したように、本発明の第1態様の組成物は、貯蔵安定性に優れる。また、接着発現が早く、常温でも硬化可能である。そのため、第1態様の組成物によれば、短時間で部材同士を仮止めでき、仮止めされた部材は移送可能となり、移送中や仮止め後の工程においてケチミン化合物（C）の作用により完全硬化できるので、ライン生産性を向上できる。

【0053】

第1態様の組成物は、その用途を特に制限されないが、例えば、接着剤、シーリング材、成形材、ポッティング材、工場におけるライン張り等に好適に用いることができる。

【0054】

50

本発明の第2態様の硬化性樹脂組成物（以下、「第2態様の組成物」という。）は、分子内の少なくとも一部のイソシアネート基が第二級炭素、または芳香環を含まない第三級炭素に結合した構造を有するウレタンプレポリマー（A）と、融点が65以上のアミン化合物（B）と、ケチミン化合物（C）と、エポキシ樹脂（D）とを含有し、上記ウレタンプレポリマー（A）のイソシアネート基および上記エポキシ樹脂（D）のエポキシ基の合計数に対する、上記アミン化合物（B）のアミノ基および上記ケチミン化合物（C）のケチミン結合の合計数の比が、0.5～2である硬化性樹脂組成物である。

【0055】

第2態様の組成物に用いられるウレタンプレポリマー（A）、アミン化合物（B）およびケチミン化合物（C）は、上述した第1態様の組成物に用いられるものと同様である。

10

【0056】

第2態様の組成物に用いられるエポキシ樹脂（D）は、少なくとも1つのエポキシ基を有する化合物である。具体的には、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ヘキサヒドロビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールA、ピロカテコール、レゾルシノール、クレゾールノボラック、テトラプロモビスフェノールA、トリヒドロキシビフェニル、ビスレゾルシノール、ビスフェノールヘキサフルオロアセトン、テトラメチルビスフェノールF、ビキシレノール、ジヒドロキシナフタレン等の多価フェノールとエピクロルヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテル型；グリセリン、ネオペンチルグリコール、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、ヘキシレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の脂肪族多価アルコールとエピクロルヒドリンとの反応によって得られるポリグリシジルエーテル型；p-オキシ安息香酸、-オキシナフトエ酸等のヒドロキシカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテルエステル型；フタル酸、メチルフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、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、エンドメチレンヘキサヒドロフタル酸、トリメリット酸、重合脂肪酸等のポリカルボン酸から誘導されるポリグリシジルエステル型；アミノフェノール、アミノアルキルフェノール等から誘導されるグリシジリアミノグリシジルエーテル型；アミノ安息香酸から誘導されるグリシジリアミノグリシジルエステル型；アニリン、トルイジン、トリプロムアニリン、キシリレンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、ビスアミノメチルシクロヘキサン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン等から誘導されるグリシジリアミン型；さらにエポキシ化ポリオレフィン、グリシジルヒダントイン、グリシジルアルキルヒダントイン、トリグリシジルシアヌレート等が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を用いることができる。

20

30

【0057】

また、エポキシ樹脂（D）は、少なくとも1つの芳香環を有するのが、耐熱性等に優れる点から好ましい。特に、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型エポキシ化合物が、入手の容易さおよび硬化物の性質（性能）のバランスが良好であることから好ましい。

【0058】

エポキシ樹脂（D）の含有量は、貯蔵安定性と接着性とのバランスに優れる点から、ウレタンプレポリマー（A）100質量部に対して、1～100質量部が好ましく、1～50質量部がより好ましく、3～20質量部が更に好ましい。

40

【0059】

第2態様の組成物中、ウレタンプレポリマー（A）のイソシアネート基およびエポキシ樹脂（D）のエポキシ基の合計数に対する、アミン化合物（B）のアミノ基およびケチミン化合物（C）のケチミン結合の合計数の比（（アミノ基+ケチミン結合）/（イソシアネート基+エポキシ基））は、硬化性に優れる点から、0.5～2であり、0.7～1.5が好ましく、0.8～1.0がより好ましい。

【0060】

また、第2態様の組成物中、アミン化合物（B）のアミノ基の数に対するケチミン化合

50

物（C）のケチミン結合の数の比（ケチミン結合／アミノ基）は、用途および使用環境等に応じて適宜選択することができ、特に限定されないが、貯蔵安定性と硬化性のバランスに優れる点から、0.1～9が好ましく、0.4～3がより好ましい。

【0061】

第2態様の組成物は、必要に応じて、加水分解触媒、硬化触媒、その他各種添加剤を含有することができる。これらは、第1の組成物に用いられるものと同様である。

【0062】

第2態様の組成物の製造方法、使用方法および用途は、第1態様の組成物と基本的に同様である。

【0063】

第2態様の組成物は、基本的に上述した第1態様の組成物と同様の効果を有するが、更にエポキシ樹脂（D）を含有するため、接着性により優れる。

【実施例】

【0064】

以下、実施例を示して、本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

<実施例1～13および比較例1～12>

下記第1表の各成分を、第1表に示す組成で、かくはん機を用いて混合し、第1表に示される各組成物を得た。

なお、第1表に示す各ウレタンプレポリマーおよびエポキシ樹脂の配合量は、質量部で表される。また、第1表に示す各アミン化合物およびケチミン化合物の配合量は、各ウレタンプレポリマーのイソシアネート基およびエポキシ樹脂のエポキシ基の合計数（エポキシ樹脂を用いていない場合はイソシアネート基の数）に対する、各アミン化合物のアミノ基の数またはケチミン化合物のケチミン結合の数の比（当量）で表される。

得られた各組成物について、下記の方法により、貯蔵安定性、可使時間、初期硬化性、放置後硬化性および接着性を評価した。

結果を第1表に示す。

【0065】

（貯蔵安定性）

製造直後の各組成物について、23における粘度をE型粘度計で測定し、これを初期粘度とした。

また、得られた各組成物を製造直後に容器に充填して窒素置換した後、密閉し、23で2ヶ月放置した。その後、この組成物について、23における粘度をE型粘度計で測定し、これを放置後の粘度とした。

測定された各粘度から、初期粘度に対する放置後の粘度の増粘率（倍）を算出した。

【0066】

（可使時間）

得られた各組成物をビード状に塗布して、23、55%RHにて、表面のタックがなくなるまでの時間（タックフリータイム）を測定した。タックフリータイムが長い方が可使時間は長いと言える。

【0067】

（初期硬化性）

得られた各組成物を3mm厚に塗布して、オープンにて80で10分間加熱した後、各組成物の硬化状態を評価した。

表面にタックがなく断面に未硬化部分がない場合を「○」、表面にタックがなく断面に未硬化部分がある場合を「△」、表面にタックがある場合または表面に皮膜が形成されていない場合を「×」とした。

【0068】

（放置後硬化性）

得られた各組成物を3mm厚に塗布して、オープンにて80で10分間加熱し、更に

10

20

30

40

50

、 23 、 55%RHで24時間放置した後、各組成物の硬化状態を評価した。
評価基準は、初期硬化性のものと同様である。

【0069】

(接着性)

JIS K6850 - 1999に準じて、引張速度5mm/分で引張剪断強度を測定した。

被着材として、アルミ板(100×25×1.5mm)を、陽極酸化処理したもの2枚を用い、接合部の長さは12.5mmとした。

硬化は、80℃で10分間加熱し、更に、23 、 55%RHで24時間放置して行われた。接着後の組成物の厚さは1mmだった。

【0070】

【表 1】

第1表(その1)

	実 施 例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
TMXDIレポリマー	100	100	70	30	70	70	70	70	70	100	100	70	70
MDIレポリマー													
エポキシ樹脂			30	70	30	30	30	30	30			30	30
ヘキサメチレンジアミン($T_m=40^\circ\text{C}$)									0.7				
1,12-ジアミノドデカン($T_m=70^\circ\text{C}$)								0.7					
2,4-ジアミノトルエン($T_m=100^\circ\text{C}$)													
ヒドラジド系アミン($T_m=160^\circ\text{C}$)	0.1	0.3	0.3	0.3	0.5	0.7	0.9			0.6	0.15	0.6	0.15
ケチミン化合物	0.9	0.7	0.7	0.7	0.5	0.3	0.1	0.3	0.3	1.4	0.35	1.4	0.35
貯蔵安定性 [23°C×2月後増粘](倍)	1.1	1.2	1.4	1.7	1.3	1.2	1.4	1.4	1.5	1.4	1.1	1.5	1.2
タックフリータイム[23°C, 55%RH](時間)	3	4	5	>12	5	>12	>12	>12	>12	2	>12	3	>12
初期硬化性(80°C×10分)	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
放置後硬化性 (80°C×10分+23°C, 55%RH×24時間)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
接着性(N/mm ²)	0.7	0.6	1.2	2.1	1.5	1.6	1.7	1.5	1.4	0.8	0.6	1.4	1.1

【表 2】

	比較例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
TMXDIプレポリマー	100	100	100	70		100	100	100	70	70	70	70
MDIプレポリマー				30	100				30	30	30	30
エポキシ樹脂												
ヘキサメチレンジアミン($T_m=40^\circ\text{C}$)						0.3					0.7	
1,12-ジアミノドデカン($T_m=70^\circ\text{C}$)	1.0	1.0		1.0								
2,4-ジアミノトルエン($T_m=100^\circ\text{C}$)			1.0		0.3		0.9	0.1	0.9	0.1		
ヒドラジド系アミン($T_m=160^\circ\text{C}$)					0.7	0.7	2.1	0.3	2.1	0.3	0.3	1.0
ケチミン化合物												
貯蔵安定性 [23°C × 2月後増粘] (倍)	1.4	1.4	1.4	1.8	>2	>2	>2	1.1	>2	1.3	>5	1.1
タックフリータイム [23°C, 55%RH] (時間)	>12	>12	>12	>12	-	-	1	1	2	3	1	1.5
初期硬化性 (80°C × 10分)	△	△	△	△	-	-	△	△	△	△	×	×
放置後硬化性 (80°C × 10分 + 23°C, 55%RH × 24時間)	△	△	△	△	-	-	△	△	△	△	×	○
接着性 (N/mm ²)	-	-	-	-	-	-	1.2	0.5	1.3	0.6	-	1.3

第1表(その2)

【0072】

上記第1表中の各成分は下記のとおりである。

10

20

30

40

50

・TMXDIPレポリマー：ポリプロピレングリコール（エクセノール3020、旭硝子社製）と、ポリプロピレントリオール（エクセノール5030、旭硝子社製）とを質量比1/1で混合し、 $\text{NCO/OH} = 2.0$ となる量のTMXDIPを添加し、80 で8時間かくはんして得られたウレタンプルポリマー（ $\text{NCO}\% = 2.2\%$ ）

・MDIPレポリマー：ポリプロピレングリコール（エクセノール3020、旭硝子社製）と、ポリプロピレントリオール（エクセノール5030、旭硝子社製）とを質量比1/1で混合し、 $\text{NCO/OH} = 2.0$ となる量のMDIPを添加し、80 で2時間かくはんして得られたウレタンプルポリマー（ $\text{NCO}\% = 2.32\%$ ）

・エポキシ樹脂（ビスフェノールA型エポキシ樹脂）：YD-128、東都化成社製

・ヘキサメチレンジアミン：関東化学社製、融点40

・1,12-ジアミノドデカン：関東化学社製、融点70

・2,4-ジアミノトルエン：関東化学社製、融点100

・ヒドラジド系アミン（7,11-オクタデカジエン-1,18-ジカルボヒドラジド）：アミキュアUDH、味の素社製、融点160

・ケチミン化合物：ヘキサメチレンジアミン（HMDA、関東化学社製）と、メチルイソプロピルケトン（MIPK、クラレ社製）とを1/4の当量比で混合し、生成する水を除去しながら、160 で20時間加熱攪拌して得られたケチミン化合物

【0073】

第1表に示す結果から明らかなように、ケチミン化合物を含有しない組成物（比較例1～4）は、初期硬化性は良好で接着発現が早いですが、放置後硬化性は十分ではなかった。また、融点が40 のアミン化合物を含有する組成物（比較例11）は、貯蔵安定性が低く、可使時間が短く、更に、硬化性および接着性も低かった。

一方、実施例1～13は、貯蔵安定性に優れ、初期硬化性が良好で接着発現が早く、室温で放置して完全に硬化でき、接着性にも優れていた。特に、エポキシ樹脂を含有するものは高い接着性を有していた。

10

20

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-081307(JP,A)
特開2003-048938(JP,A)
特許第3321273(JP,B2)
国際公開第95/026374(WO,A1)
特開昭61-055109(JP,A)
特表平11-508557(JP,A)
特開2001-064344(JP,A)
特開2001-187862(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00 - 59/72
C08L 75/00 - 75/16
C08L 63/00 - 63/10
C09J175/00 - 175/16
C09J163/00 - 163/10
CA/REGISTRY(STN)