



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115003726 B

(45) 授权公告日 2023. 12. 05

(21) 申请号 202180011418.0

(22) 申请日 2021.03.16

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 115003726 A

(43) 申请公布日 2022.09.02

(30) 优先权数据  
2020-054329 2020.03.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2022.07.28

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2021/010589 2021.03.16

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02021/193233 JA 2021.09.30

(73) 专利权人 株式会社艾迪科  
地址 日本东京都

(72) 发明人 远藤刚 上山润二 小川亮

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002  
专利代理师 周欣

(51) Int.Cl.  
C08G 59/40 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 103261263 A, 2013.08.21  
JP 2009013205 A, 2009.01.22  
CN 103228696 A, 2013.07.31  
CN 101861345 A, 2010.10.13

审查员 马玉玲

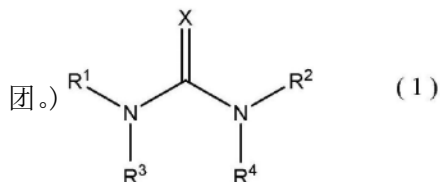
权利要求书4页 说明书11页

## (54) 发明名称

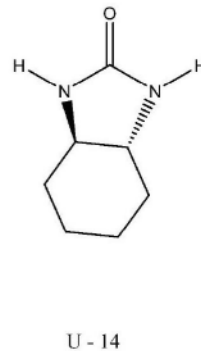
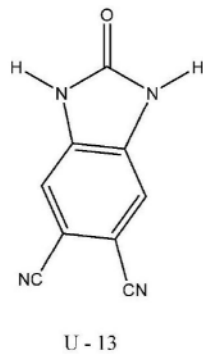
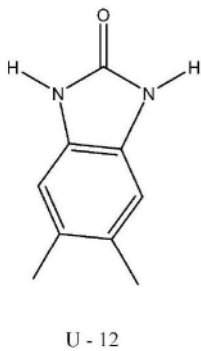
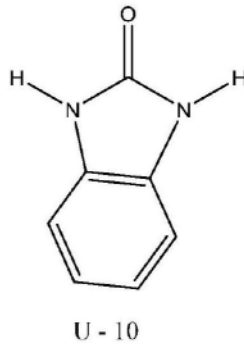
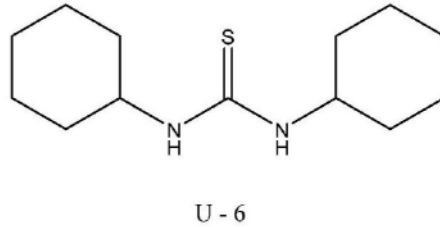
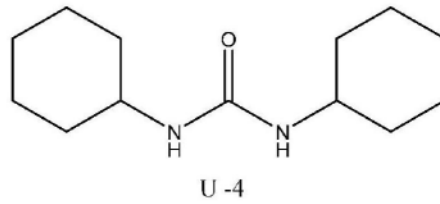
固化性树脂组合物及抑制固化性树脂组合物的固化收缩的方法

## (57) 摘要

本发明的目的在于提供抑制了固化收缩的固化性树脂组合物。本发明为含有(A)环氧树脂、(B)潜伏性固化剂及(C)下述式(1)所表示的化合物的固化性树脂组合物。(式中,X表示氧原子或硫原子,R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>分别独立地表示氢、烷基或芳基,R<sup>3</sup>及R<sup>4</sup>分别独立地表示氢原子、烷基或芳基、或表示它们连结而能够形成环结构的二价的基

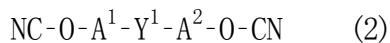


1. 一种固化性树脂组合物,其含有(A)环氧树脂、(B)潜伏性固化剂及(C)成分,所述(C)成分为选自下述式U-4、U-6、U-10、U-12、U-13及U-14中的至少一种,



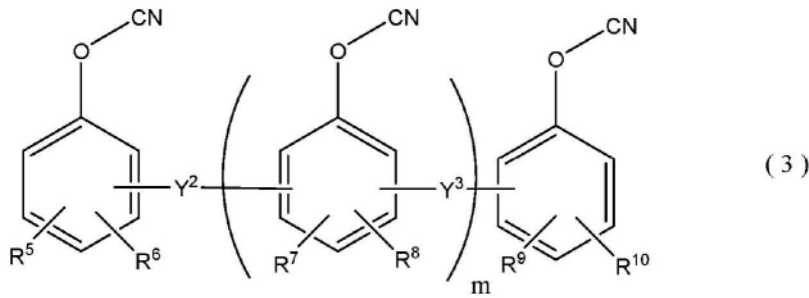
2. 根据权利要求1所述的固化性树脂组合物,其中,进一步含有(D)氰酸酯树脂。

3. 根据权利要求2所述的固化性树脂组合物,其中,作为(D)成分的氰酸酯树脂包含选自下述式(2)所表示的化合物及下述式(3)所表示的化合物、以及它们的聚合物组成的组中的至少一种,



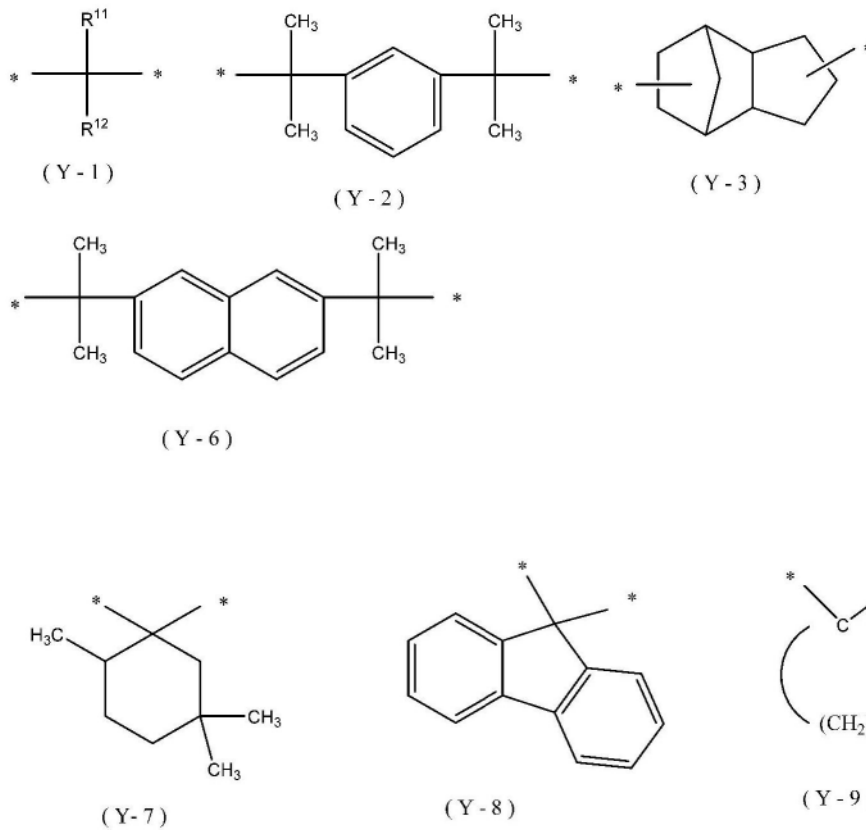
式中, $Y^1$ 表示非取代或氟取代的二价的烃基、-O-、-S-或单键, $A^1$ 及 $A^2$ 分别独立地表示非

取代或被1~4个烷基取代的亚苯基,



式中,  $m$ 为1以上的整数,  $Y^2$ 及 $Y^3$ 分别独立地表示非取代或氟取代的二价的烃基,  $R^5 \sim R^{10}$ 分别独立地表示氢原子或碳数1~4的烷基。

4. 根据权利要求3所述的固化性树脂组合物, 其中, 所述式(2)中的 $Y^1$ 以及所述式(3)中的 $Y^2$ 及 $Y^3$ 分别独立地为选自下述式(Y-1)~(Y-3)、(Y-6)~(Y-9)中的至少一种,



式中,  $n$ 为4~12的整数,  $R^{11}$ 及 $R^{12}$ 分别独立地表示氢原子、或者非取代或氟取代的甲基, \*表示键合点。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的固化性树脂组合物, 其中, 作为(B)成分的潜伏性固化剂为含活泼氢的胺系潜伏性固化剂。

6. 根据权利要求5所述的固化性树脂组合物, 其中, 所述含活泼氢的胺系潜伏性固化剂包含选自胍化合物中的至少一种。

7. 根据权利要求5所述的固化性树脂组合物, 其中, 所述含活泼氢的胺系潜伏性固化剂包含选自(B-1)使具有1个以上的活泼氢的胺化合物与环氧化合物反应而成的改性胺、(B-2)使具有1个以上的活泼氢的胺化合物与异氰酸酯化合物反应而成的改性胺、(B-3)使具有1个以上的活泼氢的胺化合物与环氧化合物与异氰酸酯化合物反应而成的改性胺、及(B-4)

含有选自 (B-1)、(B-2) 或 (B-3) 中的至少一种改性胺和酚醛树脂的潜伏性固化剂中的至少一种。

8. 根据权利要求2~4中任一项所述的固化性树脂组合物,其中,作为(D)成分的氰酸酯树脂的含量相对于作为(A)成分的环氧树脂100质量份为10~1000质量份。

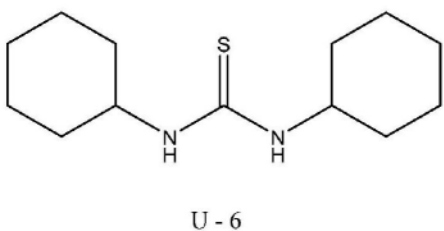
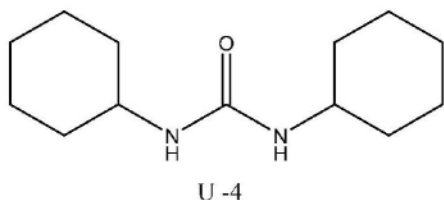
9. 根据权利要求1~4中任一项所述的固化性树脂组合物,其中,作为(B)成分的潜伏性固化剂的含量相对于作为(A)成分的环氧树脂100质量份为1~100质量份。

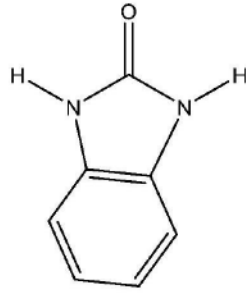
10. 根据权利要求1~4中任一项所述的固化性树脂组合物,其中,所述(C)成分的含量相对于作为(A)成分的环氧树脂及作为(B)成分的潜伏性固化剂的合计100质量份为0.5~20质量份。

11. 权利要求1~10中任一项所述的固化性树脂组合物的固化物。

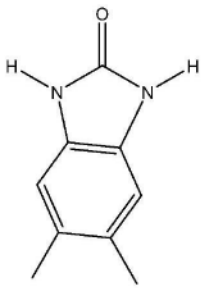
12. 一种抑制由固化性树脂组合物生成的固化物的收缩的方法,其在(C)成分的存在下进行含有(A)环氧树脂及(B)潜伏性固化剂的固化性树脂组合物的固化,

所述(C)成分为选自下述式U-4、U-6、U-10、U-12、U-13及U-14中的至少一种,

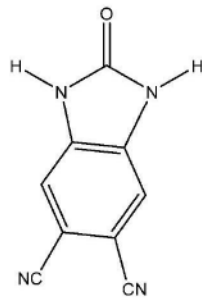




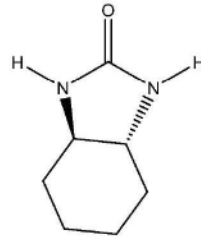
U - 10



U - 12



U - 13



U - 14

13. 根据权利要求12所述的抑制由固化性树脂组合物生成的固化物的收缩的方法,其中,所述固化性树脂组合物进一步含有(D)氰酸酯树脂。

## 固化性树脂组合物及抑制固化性树脂组合物的固化收缩的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及固化性树脂组合物,详细而言,涉及含有环氧树脂、潜伏性固化剂及特定的脲化合物的抑制了固化收缩的固化性树脂组合物。

### 背景技术

[0002] 环氧树脂在涂料、粘接剂、各种成形材料等工业上被广泛使用。

[0003] 进而,在将现有的环氧树脂仅单独或混合使用时不充分的情况等下,将环氧树脂与氰酸酯树脂混合而成的氰酸酯-环氧复合树脂组合物由于为高耐热性,因此作为有用的材料被经常使用。

[0004] 例如在专利文献1~5等中,提出了包含氰酸酯树脂、环氧树脂及潜伏性固化剂的树脂组合物。

[0005] 然而,含有环氧树脂等而得到的固化性树脂组合物有可能产生因在固化时发生固化收缩而在固化后产生龟裂、或产生翘曲等问题。

[0006] 为了抑制固化收缩而进行了各种研究,例如在专利文献6~8中提出了使用二氧化硅填料的方法,但其效果还不能够令人满意。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2001-302767号公报

[0010] 专利文献2:日本特开昭60-250026号公报

[0011] 专利文献3:W099/05196

[0012] 专利文献4:US9601401

[0013] 专利文献5:US9382459

[0014] 专利文献6:US2019/0185711

[0015] 专利文献7:日本特开2006-307141号公报

[0016] 专利文献8:日本特开2019-156991号公报

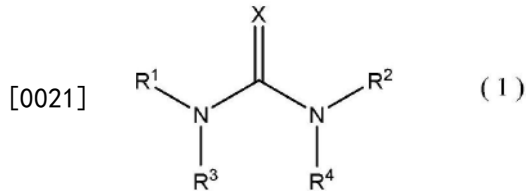
### 发明内容

[0017] 因此,本发明所要解决的课题是提供抑制了固化收缩的固化性树脂组合物。

[0018] 于是,本发明人等进行深入研究,发现含有环氧树脂、潜伏性固化剂、及特定的脲化合物或硫脲化合物的固化性树脂组合物可达成上述目的,从而达到本发明。

[0019] 即,本发明提供一种固化性树脂组合物,其含有(A)环氧树脂、(B)潜伏性固化剂及(C)下述式(1)所表示的化合物。

[0020] [化学式1]



[0022] (式中, X表示氧原子或硫原子, R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>分别独立地表示氢、烷基或芳基, R<sup>3</sup>及R<sup>4</sup>分别独立地表示氢原子、烷基或芳基、或表示它们连结而能够形成环结构的二价的基团。)

[0023] 此外, 本发明提供上述固化性树脂组合物的固化物。

[0024] 进而, 本发明提供一种方法, 其在上述(C)成分的存在下进行含有(A)环氧树脂及(B)潜伏性固化剂的固化性树脂组合物的固化, 抑制由该固化性树脂组合物生成的固化物的收缩。

[0025] 根据本发明, 由于能够抑制固化性树脂组合物的固化收缩, 因此能够将它们作为粘接剂、涂料、成型品来应用。

### 具体实施方式

[0026] 以下, 对本申请发明的固化性树脂组合物进行说明。

[0027] 作为本发明中使用的(A)环氧树脂, 可列举出氢醌、间苯二酚、焦儿茶酚、间苯三酚等单核多元酚化合物的聚缩水甘油醚化物; 二羟基萘、联苯酚、亚甲基双酚(双酚F)、亚甲基双(邻甲酚)、亚乙基双酚、异亚丙基双酚(双酚A)、异亚丙基双(邻甲酚)、四溴双酚A、1,3-双(4-羟基枯基苯)、1,4-双(4-羟基枯基苯)、1,1,3-三(4-羟基苯基)丁烷、1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷、硫代双酚、磺基双酚、氧代双酚、线型酚醛清漆、邻甲酚线型酚醛清漆、乙基苯酚线型酚醛清漆、丁基苯酚线型酚醛清漆、辛基苯酚线型酚醛清漆、间苯二酚线型酚醛清漆、萘烯酚等多核多元酚化合物的聚缩水甘油醚化物; 乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、硫代甘醇、二环戊二烯二甲醇、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷(氢化双酚A)、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、双酚A-环氧烷烃加成物等多元醇化合物的聚缩水甘油醚化物; 马来酸、富马酸、衣康酸、琥珀酸、戊二酸、辛二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、二聚物酸、三聚物酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸、均苯三甲酸、均苯四甲酸、四氢邻苯二甲酸、桥亚甲基四氢邻苯二甲酸等脂肪族、芳香族或脂环族多元酸的缩水甘油酯化物; 甲基丙烯酸缩水甘油酯的均聚物或共聚物; N,N-二缩水甘油基苯胺、双(4-(N-甲基-N-缩水甘油基氨基)苯基)甲烷、二缩水甘油基邻甲苯胺、N,N-双(2,3-环氧丙基)-4-(2,3-环氧丙氧基)-2-甲基苯胺、N,N-双(2,3-环氧丙基)-4-(2,3-环氧丙氧基)苯胺、N,N,N',N'-四(2,3-环氧丙基)-4,4-二氨基二苯基甲烷等具有缩水甘油基氨基的环氧化合物; 乙烯基环己烯二环氧化物、环戊二烯二环氧化物、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯、3,4-环氧-6-甲基环己基甲基-6-甲基环己烷羧酸酯、双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯等环状烯烃化合物的环氧化物; 环氧化聚丁二烯、环氧化苯乙烯-丁二烯共聚物等环氧化共轭二烯聚合物; 异氰脲酸三缩水甘油酯等杂环化合物。

[0028] 此外, 这些环氧树脂可以以通过异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物而进行内部交联而成的形态、或以多元的活泼氢化合物(多元酚、多胺、含羰基的化合物、多磷酸酯等)高分子量化而成的形态使用。

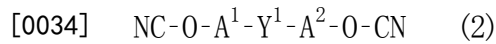
[0029] 这些环氧树脂可以单独使用, 也可以将2种以上并用。

[0030] 本发明的固化性树脂组合物可以与(A)环氧树脂一起使用其他的固化性树脂,尤其是从得到高耐热性的组合物的观点出发,优选使用(D)氰酸酯树脂。

[0031] 上述(D)氰酸酯树脂只要是具有2个以上氰酸酯基的化合物即可,可以以对分子结构、分子量等没有特别限制的方式使用。

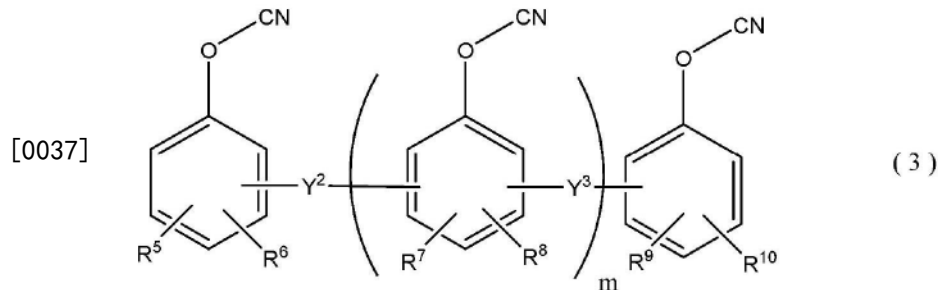
[0032] 作为上述氰酸酯树脂,例如可列举出下述式(2)所表示的化合物及下述式(3)所表示的化合物、以及它们的聚合物,优选使用选自它们组成的组中的至少一种。这里,作为聚合物,可列举出氰酸酯树脂自聚合而得到的物质、通过氰酸酯基的一部分发生三嗪化等而高分子量化而得到的物质等。

[0033] [化学式2]



[0035] (式中, $Y^1$ 表示非取代或氟取代的二价的烃基、-O-、-S-或单键, $A^1$ 及 $A^2$ 分别独立地表示非取代或被1~4个烷基取代的亚苯基。)

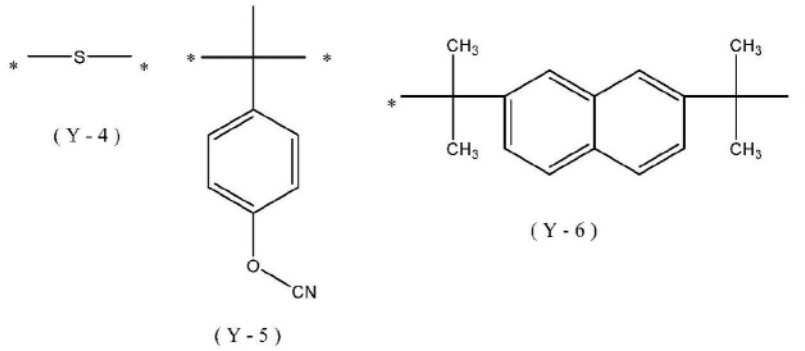
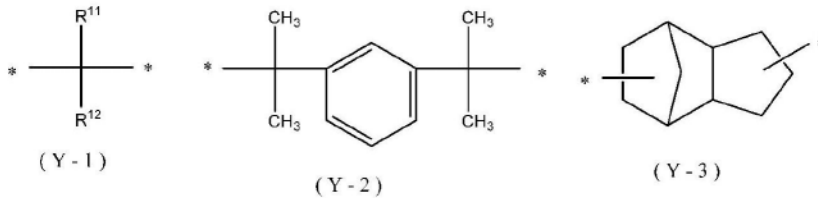
[0036] [化学式3]



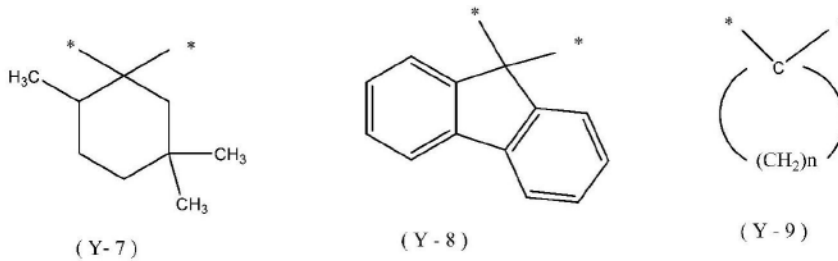
[0038] (式中, $m$ 为1以上的整数, $Y^2$ 及 $Y^3$ 分别独立地表示非取代或氟取代的二价的烃基, $R^5$ ~ $R^{10}$ 分别独立地表示氢原子或碳数1~4的烷基。)

[0039] 上述式(2)中的 $Y^1$ 以及上述式(3)中的 $Y^2$ 及 $Y^3$ 优选为具有下述式(Y-1)~(Y-9)中的任一者所表示的结构的基团。

[0040] [化学式4]



[0041]



[0042] (式中,  $n$  为 4~12 的整数,  $R^{11}$  及  $R^{12}$  分别独立地表示氢原子、或者非取代或氟取代的甲基, \* 表示键合点。)

[0043] 示出了上述具体例子的氰酸酯树脂中, 上述式 (2) 所表示的化合物由于固化性、固化收缩抑制效果的平衡良好, 因此优选。

[0044] 在本发明的固化性树脂组合物中, 从可得到取得平衡的固化性树脂组合物出发, 优选相对于 (A) 环氧树脂 100 质量份使用 10~1000 质量份、优选 20~500 质量份的 (D) 氰酸酯树脂。

[0045] 作为本发明中使用的 (B) 潜伏性固化剂, 例如可列举出草酸二酰肼、丙二酸二酰肼、琥珀酸二酰肼、戊二酸二酰肼、己二酸二酰肼、辛二酸二酰肼、壬二酸二酰肼、癸二酸二酰肼、邻苯二甲酸二酰肼等二元酸二酰肼; 双氰胺、苯并胍胺、乙酰胍胺等胍化合物; 三聚氰胺; 胺与羧酸的脱水缩合物、胺与环氧化物的加成物、胺与异氰酸酯的加成物、胺的迈克尔加成物、胺的曼尼希反应产物、胺与脲的缩合物、胺与酮的缩合物等改性胺等。

[0046] 上述潜伏性固化剂中, 可列举出双氰胺、苯并胍胺、乙酰胍胺等胍化合物; (B-1) 使具有 1 个以上活泼氢的胺化合物与环氧化合物反应而成的改性胺、(B-2) 使具有 1 个以上活泼氢的胺化合物与异氰酸酯化合物反应而成的改性胺、(B-3) 使具有 1 个以上活泼氢的胺化合物与环氧化合物与异氰酸酯化合物反应而成的改性胺、及 (B-4) 含有选自 (B-1)、(B-2) 或 (B-3) 中的至少一种改性胺和酚醛树脂而成的组合物等胺系潜伏性固化剂作为优选的例子。

[0047] 作为上述具有 1 个以上活泼氢的胺化合物, 例如可列举出乙二胺、1,2-二氨基丙

烷、1,3-二氨基丙烷、1,3-二氨基丁烷、1,4-二氨基丁烷、六亚甲基二胺等亚烷基二胺类；二亚乙基三胺、三亚乙基三胺、四亚乙基五胺等聚烷基多胺类；1,4-二氨基环己烷、1,3-二氨基环己烷、1,3-二氨基甲基环己烷、1,2-二氨基环己烷、1,4-二氨基-3,6-二乙基环己烷、4,4'-二氨基二环己基甲烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、4,4'-二氨基二环己基丙烷、双(4-氨基环己基)砜、4,4'-二氨基二环己基醚、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、异佛尔酮二胺、降冰片烯二胺等脂环式多胺类；间苯二甲基二胺、二氨基二苯基甲烷、二氨基二苯基砜、二乙基甲苯二胺、1-甲基-3,5-二乙基-2,4-二氨基苯、1-甲基-3,5-二乙基-2,6-二氨基苯、1,3,5-三乙基-2,6-二氨基苯、3,3'-二乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,5,3',5'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷等芳香族多胺类；苯并胍胺、乙酰胍胺等胍胺类；2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-异丙基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-氨基丙基咪唑等咪唑类；草酸二酰肼、丙二酸二酰肼、琥珀酸二酰肼、戊二酸二酰肼、己二酸二酰肼、辛二酸二酰肼、壬二酸二酰肼、癸二酸二酰肼、邻苯二甲酸二酰肼等二酰肼类；N,N-二甲基氨基乙基胺、N,N-二乙基氨基乙基胺、N,N-二异丙基氨基乙基胺、N,N-二烯丙基氨基乙基胺、N,N-苄基甲基氨基乙基胺、N,N-二苄基氨基乙基胺、N,N-环己基甲基氨基乙基胺、N,N-二环己基氨基乙基胺、N-(2-氨基乙基)吡咯烷、N-(2-氨基乙基)哌啶、N-(2-氨基乙基)吗啉、N-(2-氨基乙基)哌嗪、N-(2-氨基乙基)-N'-甲基哌嗪、N,N-二甲基氨基丙基胺、N,N-二乙基氨基丙基胺、N,N-二异丙基氨基丙基胺、N,N-二烯丙基氨基丙基胺、N,N-苄基甲基氨基丙基胺、N,N-二苄基氨基丙基胺、N,N-环己基甲基氨基丙基胺、N,N-二环己基氨基丙基胺、N-(3-氨基丙基)吡咯烷、N-(3-氨基丙基)哌啶、N-(3-氨基丙基)吗啉、N-(3-氨基丙基)哌嗪、N-(3-氨基丙基)-N'-甲基哌啶、4-(N,N-二甲基氨基)苄基胺、4-(N,N-二乙基氨基)苄基胺、4-(N,N-二异丙基氨基)苄基胺、N,N-二甲基异佛尔酮二胺、N,N-二甲基双氨基环己烷、N,N,N'-三甲基乙二胺、N'-乙基-N,N-二甲基乙二胺、N,N,N'-三甲基乙二胺、N'-乙基-N,N-二甲基丙二胺、N'-乙基-N,N-二苄基氨基丙基胺；N,N-(双氨基丙基)-N-甲基胺、N,N-双氨基丙基乙基胺、N,N-双氨基丙基丙基胺、N,N-双氨基丙基丁基胺、N,N-双氨基丙基戊基胺、N,N-双氨基丙基己基胺、N,N-双氨基丙基-2-乙基己基胺、N,N-双氨基丙基环己基胺、N,N-双氨基丙基苄基胺、N,N-双氨基丙基烯丙基胺、双(3-(N,N-二甲基氨基丙基))胺、双(3-(N,N-二乙基氨基丙基))胺、双(3-(N,N-二异丙基氨基丙基))胺、双(3-(N,N-二丁基氨基丙基))胺等。

[0048] 作为上述环氧化合物，例如可列举出氢醌、间苯二酚、焦儿茶酚、间苯三酚等单核多元酚化合物的聚缩水甘油醚化物；二羟基萘、联苯酚、亚甲基双酚(双酚F)、亚甲基双(邻甲酚)、亚乙基双酚、异亚丙基双酚(双酚A)、异亚丙基双(邻甲酚)、四溴双酚A、1,3-双(4-羟基枯基苯)、1,4-双(4-羟基枯基苯)、1,1,3-三(4-羟基苯基)丁烷、1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷、硫代双酚、磺酰基双酚、氧代双酚、线型酚醛清漆、邻甲酚线型酚醛清漆、乙基苯酚线型酚醛清漆、丁基苯酚线型酚醛清漆、辛基苯酚线型酚醛清漆、间苯二酚线型酚醛清漆、萘烯酚等多核多元酚化合物的聚缩水甘油醚化物；乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、聚乙二醇、硫代二甘醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、双酚A-环氧烷烃加成物等多元醇类的聚缩水甘油醚化物；马来酸、富马酸、衣康酸、琥珀酸、戊二酸、辛二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、二聚物酸、三聚物酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸、均苯三甲酸、均苯四甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、桥亚甲基四氢邻苯二甲酸等脂肪族、

芳香族或脂环族多元酸的缩水甘油酯类；甲基丙烯酸缩水甘油酯的均聚物或共聚物；N,N-二缩水甘油基苯胺、双(4-(N-甲基-N-缩水甘油基氨基)苯基)甲烷、二缩水甘油基邻甲苯胺等具有缩水甘油基氨基的环氧化合物；乙烯基环己烯二环氧化物、二环戊二烯二环氧化物、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯、3,4-环氧-6-甲基环己基甲基-6-甲基环己烷羧酸酯、双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯等环状烯烃化物的环氧化物；环氧化聚丁二烯、环氧化苯乙烯-丁二烯共聚物等环氧化共轭二烯聚合物、异氰脲酸三缩水甘油酯等杂环化合物。

[0049] 作为上述异氰酸酯化合物，例如可列举出2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、苯二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、四甲基苯二甲基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、1,5-四氢萘二异氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基-4,4'-二异氰酸酯、二茴香胺二异氰酸酯、四甲基苯二甲基二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯；异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、反式-1,4-环己基二异氰酸酯、降冰片烯二异氰酸酯等脂环式二异氰酸酯；四亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-和/或2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯等脂肪族二异氰酸酯；上述例示的二异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚物、缩二脲三聚物、三羟甲基丙烷加合物；三苯基甲烷三异氰酸酯、1-甲基苯-2,4,6-三异氰酸酯、二甲基三苯基甲烷四异氰酸酯等。

[0050] 这些异氰酸酯化合物可以以碳二亚胺改性、异氰脲酸酯改性、缩二脲改性等形式来使用，也可以以通过各种封端剂封端而成的封端异氰酸酯的形式来使用。

[0051] 在作为上述(B-1)成分的改性胺中，具有1个以上活泼氢的胺化合物和环氧化合物的使用量优选为环氧化合物的环氧基相对于胺化合物的活泼氢1当量成为0.1~1.1当量的量、特别是成为0.2~0.9当量的量。

[0052] 在作为上述(B-2)成分的改性胺中，具有1个以上活泼氢的胺化合物和异氰酸酯化合物的使用量优选为异氰酸酯化合物的异氰酸酯基相对于胺化合物的活泼氢1当量成为0.1~1.1当量的量、特别是成为0.2~0.9当量的量。

[0053] 在作为上述(B-3)成分的改性胺中，具有1个以上活泼氢的胺化合物、环氧化合物及异氰酸酯化合物的使用量优选为环氧化合物的环氧基及异氰酸酯化合物的异氰酸酯基的合计量相对于胺化合物的活泼氢1当量成为0.1~1.1当量的量、特别是成为0.2~0.9当量的量。

[0054] 在环氧化合物和/或异氰酸酯化合物相对于具有1个以上活泼氢的胺化合物的量低于下限值的情况下，有可能保存稳定性降低，在超过其上限值而使用的情况下有可能固化性降低。

[0055] 特别是对于这些改性胺，含有活泼氢的改性胺由于固化性、固化物性优异，因此优选。

[0056] 即，在本发明中，上述(B)潜伏性固化剂优选为含活泼氢的胺系潜伏性固化剂。

[0057] 作为上述(B-1)、(B-2)及(B-3)成分的改性胺的制造方法没有特别限定，可列举出根据需要使用溶剂在常温~140℃的加热下使具有1个以上活泼氢的胺化合物与环氧化合物和/或异氰酸酯化合物反应1~10小时的方法。

[0058] 在作为上述(B-3)成分的改性胺中，优选在使胺化合物与环氧化合物反应后使多异氰酸酯化合物反应。

[0059] 在上述改性胺的制造中使用溶剂的情况下,也可以在反应结束后将溶剂在加热下、通过常压或减压而除去。

[0060] 此外,这些改性胺中,固体的改性胺也可以使用利用喷射磨等粉碎机进行粉碎而得到的物质。

[0061] 作为上述改性胺的制造中使用的上述溶剂,可列举出甲乙酮、甲基戊基酮、二乙酮、丙酮、甲基异丙基酮、丙二醇单甲基醚乙酸酯、环己烷等酮类;四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、丙二醇单甲基醚等醚类;乙酸乙酯、乙酸正丁酯等酯类;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃;四氯化碳、氯仿、三氯乙烯、二氯甲烷等卤代脂肪族烃;氯苯等卤代芳香族烃。

[0062] 作为上述(B-4)成分中使用的酚醛树脂,例如可列举出线型酚醛清漆树脂、甲酚线型酚醛清漆树脂、芳香族烃甲醛树脂改性酚醛树脂、二环戊二烯苯酚加成型树脂、苯酚芳烷基树脂(Xyloc resins)、萘酚芳烷基树脂、三苯酚基甲烷树脂、四苯酚基乙烷树脂、萘酚线型酚醛清漆树脂、萘酚-苯酚共缩合线型酚醛清漆树脂、萘酚-甲酚共缩合线型酚醛清漆树脂、联苯改性酚醛树脂(通过双亚甲基而连结有苯酚核的多元酚化合物)、联苯改性萘酚树脂(通过双亚甲基而连结有苯酚核的多元萘酚化合物)、氨基三嗪改性酚醛树脂(在分子结构中具有苯酚骨架、三嗪环及伯氨基的化合物)、及含烷氧基的芳香环改性线型酚醛清漆树脂(通过甲醛而连结有苯酚核及含烷氧基的芳香环的多元酚化合物)等多元酚化合物。

[0063] 本发明中,从得到贮藏稳定性与固化性的平衡优异的组合物的观点出发,作为上述(B-4)成分中使用的酚醛树脂,优选使用数均分子量为750~1200的酚醛树脂。

[0064] 上述(B-4)中的酚醛树脂的使用量相对于作为上述(B-1)成分、上述(B-2)成分、上述(B-3)成分的改性胺100质量份优选为10~100质量份,特别优选为20~60质量份。低于10质量份时得不到充分的固化性,在超过100质量份的情况下,有可能固化物的物性降低。

[0065] 上述潜伏性固化剂中,作为市售品,可列举出Adeka Hardener EH-3636AS(株式会社ADEKA制;双氰胺型潜伏性固化剂)、Adeka Hardener EH-4351S(株式会社ADEKA制;双氰胺型潜伏性固化剂)、Adeka Hardener EH-5011S(株式会社ADEKA制;咪唑型潜伏性固化剂)、Adeka Hardener EH-5046S(株式会社ADEKA制;咪唑型潜伏性固化剂)、Adeka Hardener EH-4357S(株式会社ADEKA制;多胺型潜伏性固化剂)、Adeka Hardener EH-5057P(株式会社ADEKA制;多胺型潜伏性固化剂)、Adeka Hardener EH-5057PK(株式会社ADEKA制;多胺型潜伏性固化剂)、Amicure PN-23(Ajinomoto Finetechno株式会社制;胺加合系潜伏性固化剂)、Amicure PN-40(Ajinomoto Finetechno株式会社制;胺加合系潜伏性固化剂)、Amicure VDH(Ajinomoto Finetechno株式会社制;酰肼系潜伏性固化剂)、Fujicure FXR-1020(株式会社T&K TOKA制;潜伏性固化剂)等。

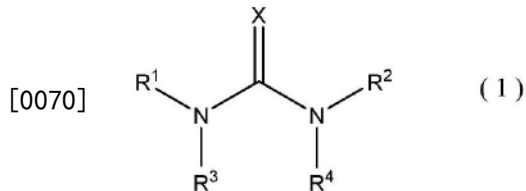
[0066] 上述(B)潜伏性固化剂的使用量没有特别限定,但相对于(A)环氧树脂100质量份优选为1~200质量份,更优选为3~150质量份。在固化剂的使用量低于1质量份的情况下,固化反应不会进展,在超过200质量份而使用的情况下有可能使物性降低。

[0067] 本发明中,可以与上述(B)潜伏性固化剂一起根据需要并用公知的固化促进剂。作为这些固化促进剂的具体例子,可列举出三苯基膦等膦类;四苯基溴化磷等磷盐;2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑等咪唑类;上述咪唑类与偏苯三酸、异氰脲酸、硼等的盐即咪唑盐类;苄基二甲基胺、2,4,6-三(二甲基

氨基甲基)苯酚等胺类;三甲基氯化铵等季铵盐类;3-(对氯苯基)-1,1-二甲基脲、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲、3-苯基-1,1-二甲基脲、异佛尔酮二异氰酸酯-二甲基脲、甲苯二异氰酸酯-二甲基脲等脲类;及三氟化硼与胺类、醚化合物等的络合物等。这些固化促进剂可以单独使用,也可以将2种以上并用。固化促进剂的含量可以适当设定。

[0068] 对本发明中使用的(C)下述式(1)所表示的化合物进行说明。

[0069] [化学式5]



[0071] (式中,X表示氧原子或硫原子, $R^1$ 及 $R^2$ 分别独立地表示氢、烷基或芳基, $R^3$ 及 $R^4$ 分别独立地表示氢原子、烷基或芳基、或表示它们连结而能够形成环结构的二价的基团。)

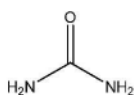
[0072] 上述式(1)所表示的化合物为具有特定的结构的脲化合物及硫脲化合物,通过将这样的化合物添加到包含环氧树脂等固化性树脂的固化性树脂组合物中,能够抑制固化性树脂组合物的固化收缩。

[0073] 上述式(1)中,作为 $R^1 \sim R^4$ 所表示的烷基,例如可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、仲戊基、叔戊基、己基、庚基、辛基、异辛基、2-乙基己基、壬基、异壬基、癸基、环己基、苄基、苯乙基、烯丙基等基团,作为 $R^1 \sim R^4$ 所表示的芳基,可列举出苯基、萘基、蒽基、菲基等。进而上述芳基也可以被上述例示的烷基、芳基取代。

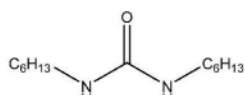
[0074] 此外,作为 $R^3$ 及 $R^4$ 所表示的它们连结而能够形成环结构的二价的基团,例如可列举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、环亚己基、亚苯基、亚萘基、亚菲基、亚蒽基等基团,也可以是它们形成含有氧、硫、氮等的杂环的基团,还可以是能够形成环结构的基团中的氢原子被上述例示的烷基、芳基;氟、氯、溴等卤素原子;氟甲基、氯甲基等卤代烷基;腈基取代而得到的基团。

[0075] 作为上述式(1)所表示的化合物的更具体的方式,例如可列举出下述所示的化合物。

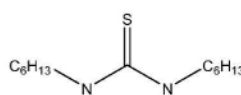
[0076] [化学式6]



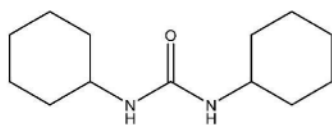
U - 1



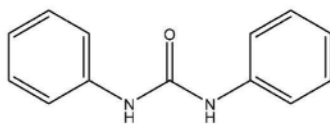
U - 2



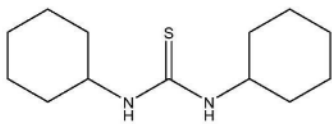
U - 3



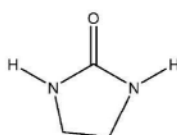
U - 4



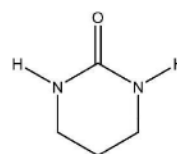
U - 5



U - 6

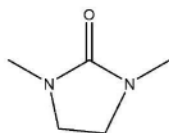


U - 7

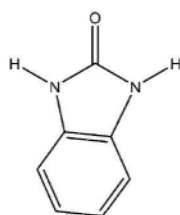


U - 8

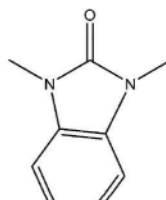
[0077]



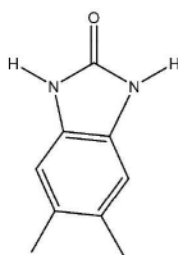
U - 9



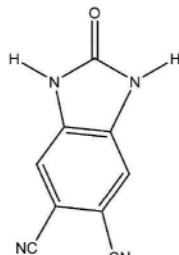
U - 10



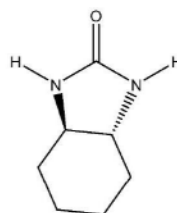
U - 11



U - 12



U - 13



U - 14

[0078] 上述例示的化合物中,上述式U-1、U-4、U-5、U-6、U-10、U-12及U-13由于固化收缩抑制效果优异,因此优选。

[0079] 上述(C)成分的使用量相对于上述(A)成分、(B)成分及(C)成分的合计量100质量份,优选为0.1~10质量份,更优选为0.5~5质量份。低于0.1质量份的使用时,无法充分发挥固化收缩抑制效果,在超过10质量份而使用的情况下,有可能对固化物的物性造成不良影响。

[0080] 在本发明的树脂组合物中,可以根据需要含有各种添加剂。作为上述添加剂,可列举出联苯酚等酚化合物;单烷基缩水甘油醚等反应性稀释剂;邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、苄醇、煤焦油等非反应性的稀释剂(增塑剂);熔融二氧化硅、结晶二氧化硅等二氧化硅;氢氧化镁、氢氧化铝、钼酸锌、碳酸钙、碳酸硅、硅酸钙、钛酸钾、氧化铍、氧化锆、锆石、镁橄榄石、块滑石、尖晶石、莫来石、氧化钛等粉体、或将它们球形化而得到的珠及玻璃纤维、纸浆纤维、合成纤维、陶瓷纤维等填充剂;玻璃布、芳纶布、碳纤维等增强材料;颜料;γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-β-(氨基乙基)-γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-β-(氨基乙

基)-N'-β-(氨基乙基)-γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、γ-苯胺基丙基三乙氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、β-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、N-β-(N-乙烯基苄基氨基乙基)-γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-氯丙基三甲氧基硅烷、γ-巯基丙基三甲氧基硅烷等硅烷偶联剂;小烛树蜡、巴西棕榈蜡、木蜡、白蜡、蜂蜡、羊毛脂、鲸蜡、褐煤蜡、石油蜡、脂肪族蜡、脂肪族酯、脂肪族醚、芳香族酯、芳香族醚等润滑剂;增稠剂;触变剂;抗氧化剂;光稳定剂;紫外线吸收剂;消泡剂;防锈剂;胶体二氧化硅、胶体氧化铝等常用的添加剂。

[0081] 本发明中,也可以进一步并用二甲苯树脂、石油树脂等粘合性的树脂类。

[0082] 本发明的固化性树脂组合物可以用于针对混凝土、水泥砂浆、各种金属、皮革、玻璃、橡胶、塑料、木、布、纸等的涂料或粘接剂等广泛的用途。特别是由于固化收缩抑制效果优异,因此可以适宜作为各种粘接剂来使用。

[0083] 此外,本发明提供通过相对于包含含有(A)环氧树脂或其和(D)氰酸酯树脂的固化性树脂成分、及(B)潜伏性固化剂的固化性树脂组合物进一步含有(C)上述式(1)所表示的化合物来抑制固化性树脂组合物的固化收缩的方法,但是,关于使用它们来制造固化性树脂组合物,没有特别限制,例如也可以在将(A)成分与(B)成分混合之前,在(A)成分或(B)成分中添加(C)成分。

[0084] 实施例

[0085] 接着,对本发明通过实施例及比较例进一步进行详细说明,但本发明不受这些实施例的任何限定。

[0086] 需要说明的是,以下的实施例等中的%只要没有特别记载则为质量基准。

[0087] [制造例1](胺系潜伏性固化剂的合成)

[0088] 在烧瓶中投入JEFFAMINE D230(HUNTSMAN公司的商品名;聚醚多胺)230g并加温至60℃,向其中按照系统内温度保持在100~110℃的方式一点一点地添加ADEKA RESIN EP-4901E((株)ADEKA的商品名;双酚F型环氧树脂、环氧当量170)190g。添加ADEKA RESIN EP-4901E后升温至140℃,反应1.5小时而得到改性多胺。

[0089] 相对于所得到的改性多胺100g投入MP-800K(旭有机材株式会社;酚醛树脂、软化点100℃)50g,以180~190℃、30~40托用1小时进行脱溶剂后,通过喷射磨进行粉碎,得到胺系潜伏性固化剂(EH-1)。

[0090] [实施例1~6及比较例1]

[0091] 将EP-4100L(ADEKA制;双酚A型环氧树脂、(A)成分)、上述EH-1(胺系潜伏性固化剂、(B)成分)及LECY(Lonza公司制;双酚型氰酸酯树脂、(D)成分)以1:1:1(质量比)混合而制备不含(C)成分的固化性树脂组合物。将其设定为比较例1的固化性树脂组合物。

[0092] 在上述比较例1的固化性树脂组合物100质量份中配合3质量份下述表1中所示的(C)成分而得到实施例1~6的固化性树脂组合物。

[0093] 此外,在上述比较例1的固化性树脂组合物100质量份中配合2.1质量份下述表2中所示的(C)成分而得到实施例7的固化性树脂组合物。

[0094] (固化收缩)

[0095] 使用干式自动密度计(岛津制作所制:AccuPyc 1330),以显示温度为23~26℃的条件来进行。测定样品量以1g来进行。在测定日预先进行校准,测定标准球的密度,确认为

已知密度±0.002后,进行了各样品的测定。密度测定取20个数据,算出其平均值作为密度。收缩率由固化前后的密度通过下述式来算出。固化条件在100℃下以1小时实施。将评价结果示于下述表1及表2中。

[0096] 收缩率% = (1 - (固化后密度) / (固化前密度)) × 100

[0097] 表1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	比较例 1
[0098] (C) 成分	U-1	U-4	U-6	U-10	U-12	U-13	-
固化收缩 (%)	-2.0	-2.2	-1.9	-0.2	-2.2	-1.2	-3.0

[0099] 表2

[0100]	实施例7
(C) 成分	U-14
固化收缩 (%)	-1.4

[0101] 如通过上述实施例所示的那样,本申请发明的固化性树脂组合物固化时的固化收缩抑制优异。

[0102] 产业上的可利用性

[0103] 根据本发明,特别是能够提供抑制了固化收缩的固化性树脂组合物,例如可以适宜地用于精密部件中使用的粘接剂等。