

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 59/40 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01817073.0

[45] 授权公告日 2006年7月26日

[11] 授权公告号 CN 1266186C

[22] 申请日 2001.12.17 [21] 申请号 01817073.0

[30] 优先权

[32] 2000.12.18 [33] JP [31] 383380/2000

[32] 2001.3.2 [33] JP [31] 58696/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2001/011072 2001.12.17

[87] 国际公布 WO2002/050155 日 2002.6.27

[85] 进入国家阶段日期 2003.4.9

[71] 专利权人 小西株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 远藤刚 三田文雄 堀井久一

铃木坚太郎 松浦信辉

审查员 芮定坤

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 樊卫民 杨青

权利要求书 7 页 说明书 23 页

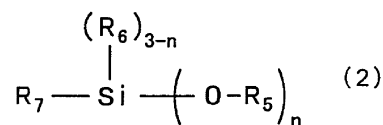
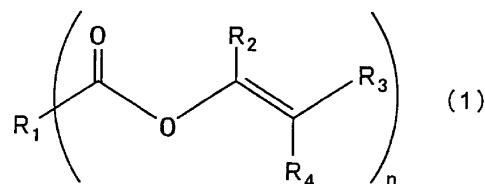
[54] 发明名称

单组分湿气硬化型环氧树脂组合物

[57] 摘要

一种单组分湿气硬化型环氧树脂组合物，具有平衡的相反特性，即，具有优良的储存稳定性而不损害快速硬化性，并可以在室温硬化。该组合物是一种单组分湿气硬化型环氧树脂组合物，含有：

(a) 从由化学式(1)表示的羧酸乙烯酯化合物和由化学式(2)表示的在有机基团中具有环氧基的甲硅烷化合物中选择的一种或两种或多种化合物；从酮亚胺化合物及咪唑烷化合物中选择的一种或两种或多种化合物；和环氧树脂。式(1)中，R₁、R₂、R₃和R₄各自为氢原子或有机基团，它们可以相同或不同，n为1或更大的整数；式(2)中，R₅和R₆各自为烷基，它们可以相同或不同，R₇为具有环氧基团的有机基团，n为1-3的整数。



1. 一种单组分湿气硬化型环氧树脂组合物，含有：

5 (a) 从由下面的化学式（1）表示的羧酸乙烯酯化合物和由下面的化学式（2）表示的在有机基团中具有环氧基的甲硅烷基化合物中选择的一种或两种或多种化合物；

10 (b) 从由下面的化学式（4）表示的酮亚胺化合物及由下面的化学式（5）表示的噁唑烷化合物中选择的一种或两种或多种化合物，其中化学式（4）表示的酮亚胺化合物通过下面的化学式（3）表示的羰基化合物与具有伯氨基的胺化合物的反应而得到，化学式（5）表示的噁唑烷化合物通过羰基化合物与氨基醇化合物的脱水缩合而得到；
和

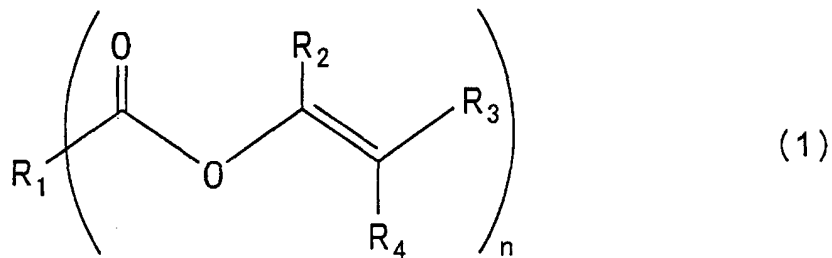
(c) 环氧树脂，

15 其中，羧酸乙烯酯化合物对环氧树脂的量对于每摩尔环氧基为 1-30 摩尔%，

甲硅烷基化合物对环氧树脂的量对于 100 重量份的环氧树脂为 10-60 重量份，

酮亚胺化合物与环氧化合物的混合比根据酮亚胺化合物水解而生成的胺化合物中活泼氢的当量为环氧基当量的 0.5-2.0 倍来确定，

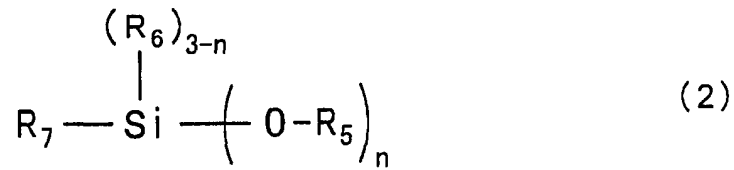
20 噁唑烷化合物对于环氧化合物的量，对于每个环氧化物的重量为 190 的 100 重量份环氧树脂，为 10-40 重量份，



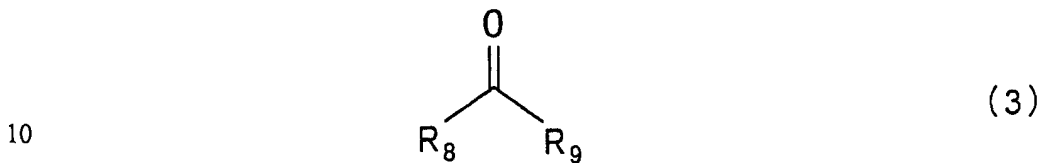
式中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自为氢原子或有机基团，

R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以相同或不同，和

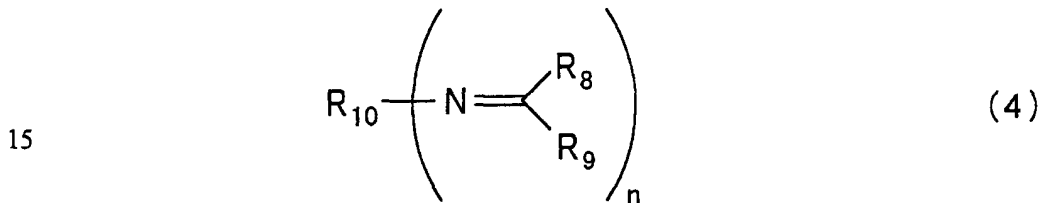
n 为 1 或更大的整数，



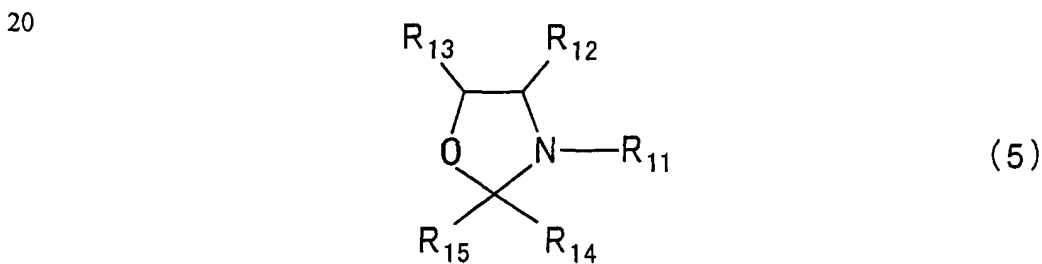
- 5 式中 R_5 和 R_6 各自为烷基，它们可以相同或不同，
 R_7 为具有环氧基团的有机基团，
 n 为 1-3 的整数，



10 式中 R_8 和 R_9 各自为烷基，它们可以相同或不同，



15 式中 R_{10} 为除去胺化合物的伯氨基的残基，
 R_8 和 R_9 各自为烷基，它们可以相同或不同，
 n 为 1 或更大的整数，



20 25 式中 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自为氢原子或有机基团。

2. 一种单组分湿气硬化型环氧树脂组合物，含有：

(a) 由下面的化学式 (1) 表示的羧酸乙烯酯化合物；

(b) 从由下面的化学式 (4) 表示的酮亚胺化合物和由下面的化学

30 式 (5) 表示的噁唑烷化合物中选择的一种或两种或多种化合物，其

中化学式(4)表示的酮亚胺化合物通过由下面的化学式(3)表示的羰基化合物与具有伯氨基的胺化合物的反应而得到,化学式(5)表示的噁唑烷化合物通过羰基化合物与氨基醇化合物的脱水缩合而得到;和

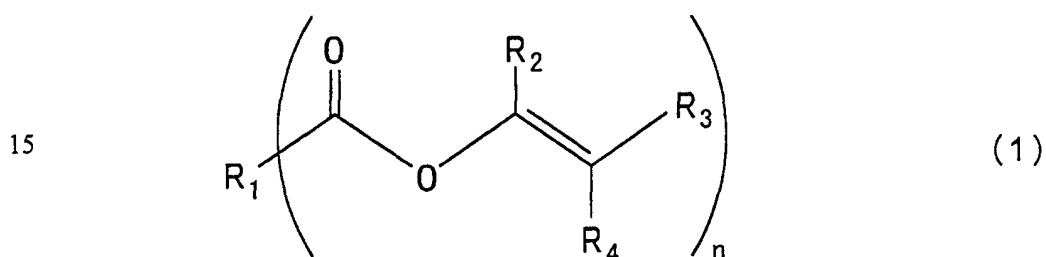
5 (c) 环氧树脂,

其中,

羧酸乙烯酯化合物对环氧树脂的量对于每摩尔环氧基为 1-30 摩尔%,

10 酮亚胺化合物与环氧化合物的混合比根据酮亚胺化合物水解而生成的胺化合物中活泼氢的当量为环氧基当量的 0.5-2.0 倍来确定,

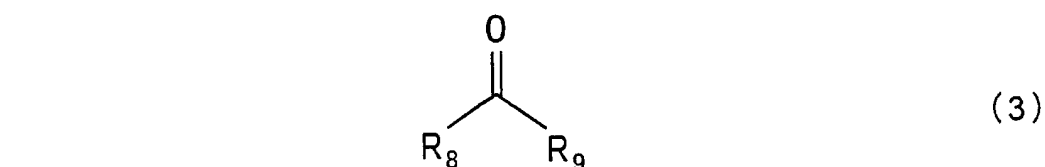
噁唑烷化合物对于环氧化合物的量,对于每个环氧化物的重量为 190 的 100 重量份环氧树脂,为 10-40 重量份,



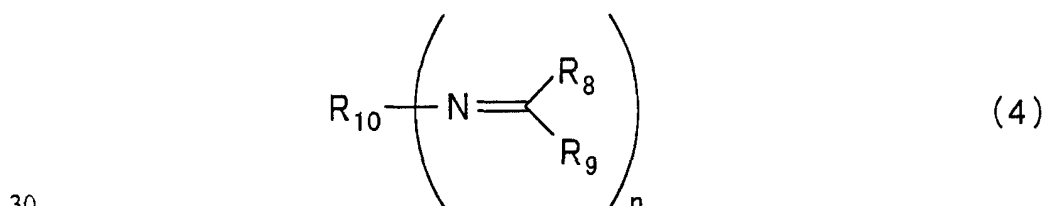
式中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自为氢原子或有机基团,

R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以相同或不同, 和

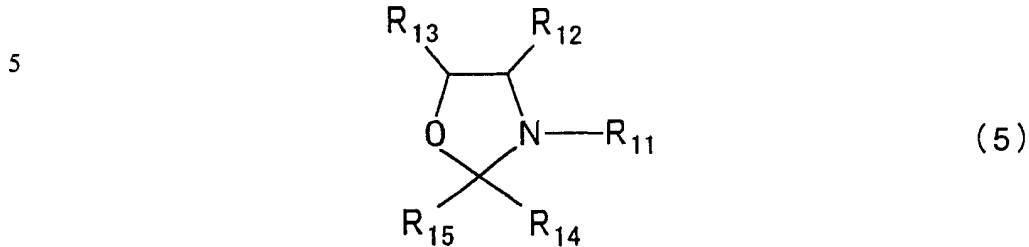
20 n 为 1 或更大的整数,



式中 R_8 和 R_9 各自为烷基, 它们可以相同或不同,



式中 R_{10} 为除去胺化合物的伯氨基的残基，
 R_8 和 R_9 各自为烷基，它们可以相同或不同，
 n 为 1 或更大的整数，和



式中 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自为氢原子或有机基团。

10

3. 一种单组分湿气硬化型环氧树脂组合物，含有：

由下面的化学式 (2) 表示的在有机基团中具有环氧基的甲硅烷基化合物；

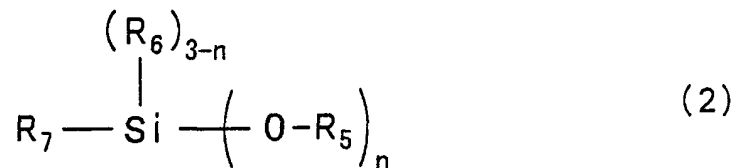
由下面的化学式 (4) 表示的酮亚胺化合物；和
 环氧树脂，

15

其中，甲硅烷基化合物对环氧树脂的量对于 100 重量份的环氧树脂为 10-60 重量份，

酮亚胺化合物与环氧化合物的混合比根据酮亚胺化合物水解而生成的胺化合物中活泼氢的当量为环氧基当量的 0.5-2.0 倍来确定，

20

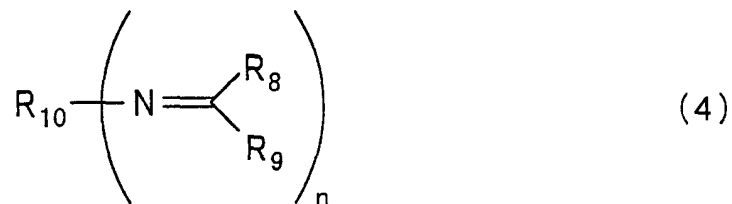


式中 R_5 和 R_6 各自为烷基，它们可以相同或不同，

25

R_7 为具有环氧基团的有机基团，和
 n 为 1-3 的整数，

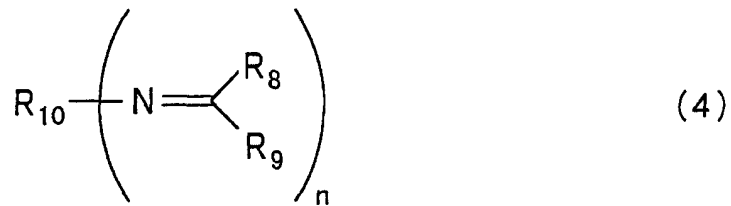
30





5

式中 R_8 和 R_9 各自为烷基，它们可以相同或不同，



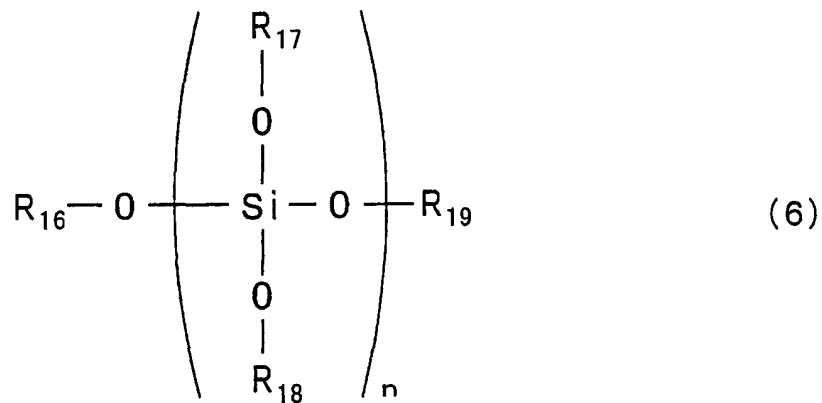
10

式中 R_{10} 为除去胺化合物的伯氨基的残基，

R_8 和 R_9 各自为烷基，它们可以相同或不同，

n 为 1 或更大的整数，和

15



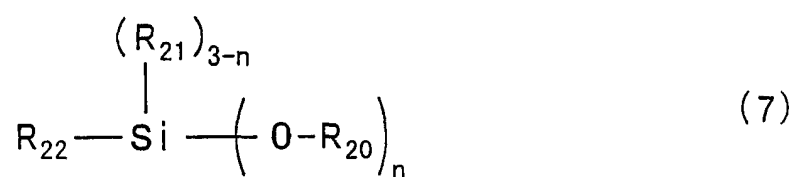
20

式中 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 和 R_{19} 各自为烷基，

25

它们可以相同或不同，

n 为 1 或更大的整数，



30

式中 R_{20} 和 R_{21} 各自为烷基，它们可以相同或不同，
 R_{22} 为有机基团，和
 n 为 1-3 的整数。

单组分湿气硬化型环氧树脂组合物

5 技术领域

本发明涉及具有优良的硬化特性和良好的储存稳定性的单组分湿气硬化型环氧树脂组合物。特别地，本发明涉及具有优良的硬化特性和良好的储存稳定性、适合作为单组分室湿气硬化型环氧树脂粘合剂、单组分室湿气硬化型环氧树脂腻子材料、单组分室湿气硬化型环氧树脂漆、单组分室湿气硬化型环氧树脂涂层材料和单组分室湿气硬化型环氧封装材料的单组分湿气硬化型环氧树脂组合物。

背景技术

环氧树脂组合物的物理强度和粘着力优良，广泛用作粘合剂、腻子材料、漆和涂层材料。由于传统的环氧树脂组合物使用高反应性的胺化合物作为硬化剂，因此它是双组分型，特征在于在即将使用双组分型之前将环氧树脂和硬化剂混合在一起。但是，由于双组分环氧树脂组合物需要诸如计量和混合的作业，因此作业性差。另外，由于作业的复杂性，双组分环氧树脂组合物还存在诸如计量误差和混合不当的问题。此外，由于双组分型中的化学反应由混合启动，因此双组分环氧树脂组合物还存在其可以使用的时间受限的问题。

因此，对单组分环氧树脂组合物进行了大量研究，并且对于使用湿气水解型潜在硬化剂，特别是使用酮亚胺化合物和噁唑烷化合物的单组分环氧树脂组合物，已知有许多技术。特别地，从工业角度考虑，已经公开了许多对于使用由甲基异丁基酮作为羰基组合物而得到的酮亚胺化合物的单组分环氧树脂组合物的技术。

酮亚胺化合物和噁唑烷化合物是公知的环氧树脂和异氰酸酯封端的尿烷预聚物的潜在硬化剂。以下将说明含有作为潜在硬化剂的酮亚

胺化合物和噁唑烷化合物、及环氧树脂的组合物的反应机理。首先，作为第一步反应，酮亚胺化合物与空气中的湿气反应并水解，从而生成具有活泼氢的伯胺化合物。噁唑烷化合物与空气中的湿气反应，生成仲氨基醇。因此，第一步反应是潜在硬化剂被湿气水解的过程。随后，作为第二步反应，生成的具有活泼氢的胺化合物与环氧树脂反应，并且通过该机理，环氧树脂组合物硬化。因此，第二步反应是水解的潜在硬化剂与环氧树脂发生化学反应的过程。即，含有潜在硬化剂和环氧树脂的组合物的反应机理是两步反应，包括潜在硬化剂与湿气的反应和胺化合物与环氧树脂的反应。在这两个过程中，对于含有这些潜在硬化剂及环氧树脂的组合物的最为重要的方面是（1）潜在硬化剂如酮亚胺化合物的水解进行得越快，可以得到更快的硬化性，和（2）由水解而得的胺化合物的反应性越高，越容易得到诸如快速硬化性和高强度等的物理性质。但是，当使用快速水解的酮亚胺化合物时，在单组分环氧树脂的制造或储存过程中酮亚胺化合物易于水解，从而难以得到良好的储存稳定性。因此，现有技术的限制是，考虑到储存稳定性，不得不依赖于使用由对环氧树脂具有高反应性的胺化合物得到的、水解性低的酮亚胺化合物的手段。因此，由于存在提高快速硬化性对储存稳定性造成损害的两难境地，在含有酮亚胺化合物和环氧树脂的组合物中同时获得快速硬化性和实用的储存稳定性的技术还没有发现。

同时，近来，在 WO98/31722 中公开了通过使用由具有空间位阻的羰基化合物得到的特定酮亚胺化合物提高储存稳定性的技术。该特定的酮亚胺化合物水解性低，因为空间结构使水几乎不能与具有水解性的部位接触。因此，酮亚胺化合物存在传统的问题，即尽管它可以赋予良好的储存稳定性，但其不能赋予好的硬化特性如快速硬化性。即，当使用特定的酮亚胺化合物时，出现环氧树脂组合物的硬化进行缓慢，从而初期粘合强度和机械强度缓慢地生效的问题。达到实用的物性需要长时间硬化，因此酮亚胺化合物实际上不令人满意。因此，该技术也不是能够同时获得实用的硬化特性和储存稳定性的技术。

即，它是属于现有技术的技术手段。

因此，如果在含有作为潜在硬化剂的酮亚胺化合物或噁唑烷化合物、及环氧树脂的组合物中发现具有优良的储存稳定性和优良的硬化特性的组合物，它就成为使用这些组合物的粘合剂、腻子材料、漆、涂层材料和封装材料的基础技术，从而这样的组合物在工业中的有用性显著提升。

这样，本发明的目的是提供一种单组分湿气硬化型环氧树脂组合物，它可以室温硬化并具有平衡的相反性能，即特别优良的储存稳定性而不损害硬化性，并具有优良的深硬化性（deep curability）。

本发明的公开

本发明者为实现上述目的进行了深入细致的研究。结果他们发现，一种含有羧酸乙烯酯化合物或具有环氧基的硅烷化合物、及酮亚胺化合物或噁唑烷化合物的单组分湿气硬化型环氧树脂组合物具有特别优良的储存稳定性。他们还发现，当在含有被空气中的湿气水解而生成胺化合物的酮亚胺化合物或噁唑烷化合物的单组分湿气硬化型环氧树脂组合物中加入羧酸乙烯酯化合物或具有环氧基团的甲硅烷基化合物时，可以进一步改善储存稳定性，而不损害硬化特性，如粘合性能和机械强度的上升。另外他们发现，含有具有环氧基的甲硅烷基化合物的环氧树脂组合物具有格外优良的深硬化性。确认了该技术具有不是阻碍而是同时实现上述实用的硬化特性和储存稳定性的功能。更具体地，尽管现有技术存在提高储存稳定性必须以牺牲硬化特性为代价的困境，但上面的技术被确认是消除这种困境的技术。

也就是说，本申请的发明基于两种效果，即在酮亚胺化合物或噁唑烷化合物与制造时或在容器中储存时进入的水分反应之前，加到前述的环氧树脂组合物中的含有环氧基团的甲硅烷基化合物将水分除去，从而使酮亚胺化合物或噁唑烷化合物稳定存在的效果，和环氧基

团与胺化合物反应，从而提高储存稳定性，但不损害硬化物的物性的效果。另外，本申请的发明也基于下面的效果：加到上述环氧树脂组合物中的羧酸乙烯酯阻碍在容器中储存时酮亚胺化合物或噁唑烷化合物水解生成的胺化合物的活泼氢，从而进一步改善储存稳定性。这两种技术是实现具有实用的硬化特性和优良储存稳定性的期望目的的技术。各技术作用于构成酮亚胺化合物或噁唑烷化合物与环氧树脂的两步反应的不同反应，各技术单独也有提高储存稳定性的效果。另外，由于各技术在不同反应中表现其提高储存稳定性的效果而不抵消效果，因此通过同时使用这两项技术可进一步提高储存稳定性。

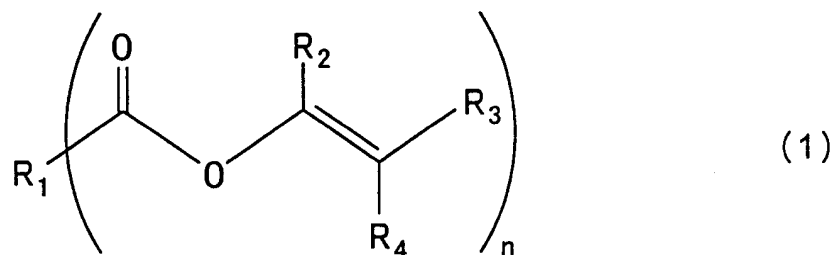
10

基于这些发现，本发明者对具有这样的性能的化合物的类型、这些化合物与环氧树脂的配合量以及合成这些化合物的技术进行了广泛研究。结果他们成功地开发出了一种单组分湿气硬化型环氧树脂组合物，使用它，即使长时间储存也不产生问题，也不损害初期粘合强度、粘合强度和机械强度的上升速度，并完成了本发明。

15

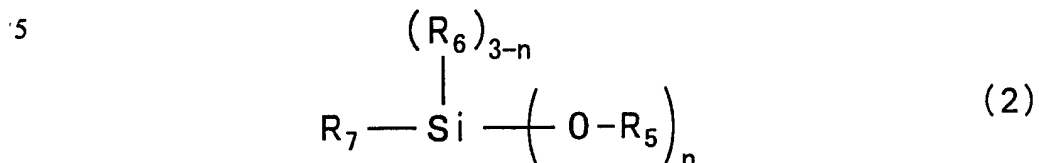
作为实现上述目的的本发明的手段，第一发明是一种单组分湿气硬化型环氧树脂组合物，其含有：从由下面的化学式（1）表示的羧酸乙烯酯化合物和由下面的化学式（2）表示的在有机基团中具有环氧基的甲硅烷基化合物中选择的一种或两种或多种化合物；从由下面的化学式（4）表示的酮亚胺化合物及由下面的化学式（5）表示的噁唑烷化合物中选择的一种或两种或多种化合物，其中化学式（4）表示的酮亚胺化合物通过下面的化学式（3）表示的羰基化合物与具有伯氨基的胺化合物的反应而得到，化学式（5）表示的噁唑烷化合物通过羰基化合物与氨基醇化合物脱水缩合而得到；和环氧树脂，

25

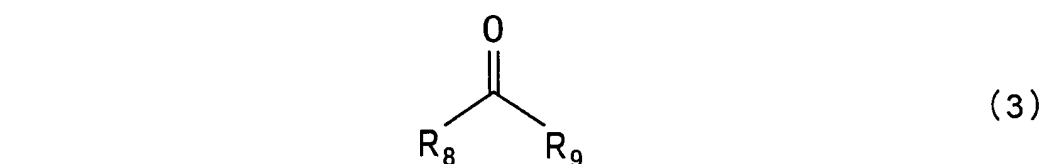


30

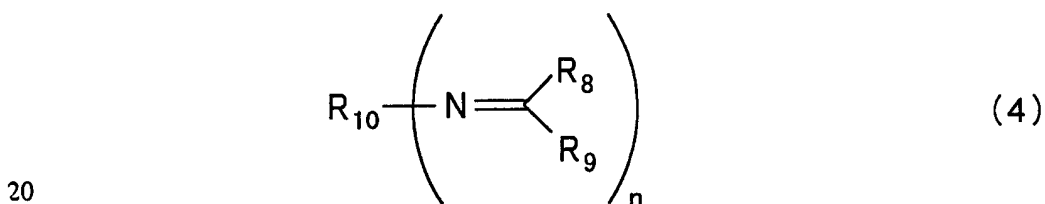
式中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自为氢原子或有机基团，它们可以相同或不同， n 为 1 或更大的整数，



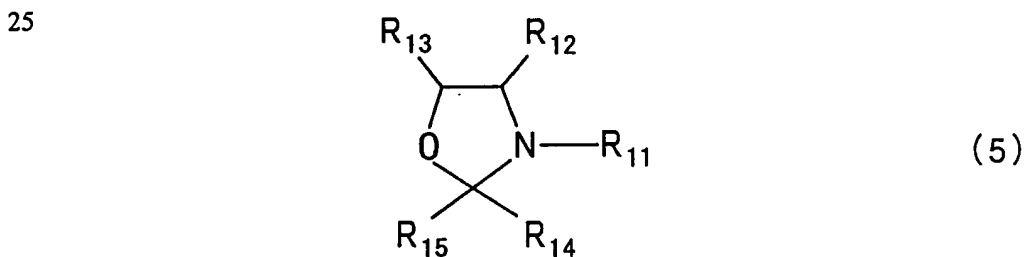
式中 R_5 和 R_6 各自为烷基，它们可以相同或不同，
10 R_7 为具有环氧基团的有机基团，
 n 为 1-3 的整数，



式中 R_8 和 R_9 各自为烷基，它们可以相同或不同，



式中 R_{10} 为除去胺化合物的伯氨基的残基，
 R_8 和 R_9 各自为烷基，它们可以相同或不同，
25 n 为 1 或更大的整数，



30 式中 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自为氢原子或有机基团。

本发明中具有环氧基团的甲硅烷基化合物是由上面的化学式(2)表示的化合物,它具有可水解的烷氧基甲硅烷基基团,该基团包括 Si-O 键,及环氧基团。烷氧基甲硅烷基部位引起与水的脱醇反应,从而消耗水。甲硅烷基化合物与储存时进入组合物体系中的少量水在酮亚胺化合物与水反应之前发生反应,从而防止了酮亚胺化合物的水解。由于酮亚胺化合物在储存时水解及产生胺化合物被防止,因此提高了储存稳定性。在使用粘合剂组合物时,甲硅烷基化合物与水快速反应。但此时,由于大量水进入体系,本发明中由上面的化学式(4)表示的酮亚胺化合物因其高水解性而与水快速反应。即,这意味着为得到实用的物性,本发明的组合物不需要长时间硬化。

另外,在这样的甲硅烷基化合物中,除可水解的 Si-O 键外,环氧基也起反应位的作用。因此,在分子中具有更多可交联的部位。因此,更快速地形成更复杂的交联结构,并且即使是预定时间的硬化后,也可以在更深的部分发生硬化。即,这意味着它具有优良的深硬化性。该技术具有不是阻碍而是同时实现上述的实用硬化特性和储存稳定性的功能。

本发明中使用的羧酸乙烯酯化合物是由上面的化学式(1)表示的化合物,它具有 C=C-O-C=O 键。该部位与胺化合物反应,生成酰胺化合物。羧酸乙烯酯化合物与酮亚胺化合物或噁唑烷化合物被储存时进入组合物体系中的少量水水解而产生的少量胺化合物反应,生成与环氧树脂反应性低的酰胺化合物,从而提高储存稳定性。在使用粘合剂组合物时,羧酸乙烯酯化合物也与胺化合物反应。但是,由于它的量小而水解产生的胺化合物的量大,因此对硬化特性没有影响。也就是说,这意味着可以提高储存稳定性而不损害使用时的硬化特性。

通过在单组分环氧树脂组合物中混合上述的羧酸乙烯酯化合物,可以急剧提高储存稳定性。

本发明中使用的酮亚胺化合物是由上面的化学式（4）表示的化合物，它具有可水解的 C=N 双键。该部位与水反应而被水解为具有伯氨基的胺化合物和具有两个相同或不同烷基的羰基化合物。在单组分湿气硬化型环氧树脂组合物中，生成的胺化合物与环氧树脂反应，从而硬化该组合物。

本发明中使用的噁唑烷化合物是由上面的化学式（5）表示的可水解的环状化合物，在同一个碳上具有 O 原子和 N 原子。该部位与水反应而被水解成仲氨基醇（secondary aminoalcohol）和具有两个相同或不同烷基的羰基化合物。在单组分湿气硬化型环氧树脂组合物中，生成的胺化合物与环氧树脂反应，从而硬化该组合物。

第二发明是一种单组分湿气硬化型环氧树脂组合物，含有：
由上面的化学式（1）表示的羧酸乙烯酯化合物；
从由上面的化学式（4）表示的酮亚胺化合物和由上面的化学式（5）表示的噁唑烷化合物中选择的一种或两种或多种化合物，其中化学式（4）表示的酮亚胺化合物通过由上面的化学式（3）表示的羰基化合物与具有伯氨基的胺化合物的反应而得到，化学式（5）表示的噁唑烷化合物通过羰基化合物与氨基醇化合物的脱水缩合而得到；
和
环氧树脂。

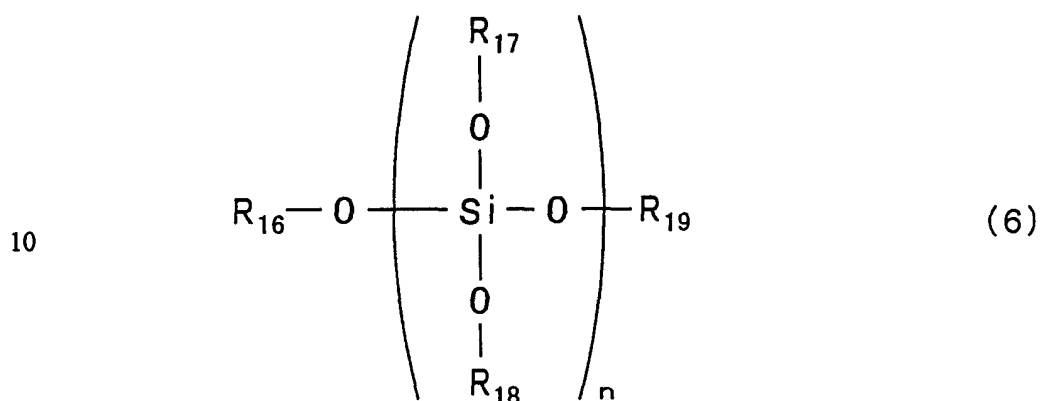
第三发明是一种单组分湿气硬化型环氧树脂组合物，含有：由上面的化学式（2）表示的在有机基团中具有环氧基的甲硅烷基化合物；由上面的化学式（4）表示的酮亚胺化合物；和环氧树脂。

第四发明是一种单组分湿气硬化型环氧树脂组合物，含有：
由上面的化学式（1）表示的羧酸乙烯酯化合物；
从由下面的化学式（6）表示的甲硅烷基化合物和由下面的化学

式(7)表示的甲硅烷基化合物中选择的一种或两种或多种化合物;

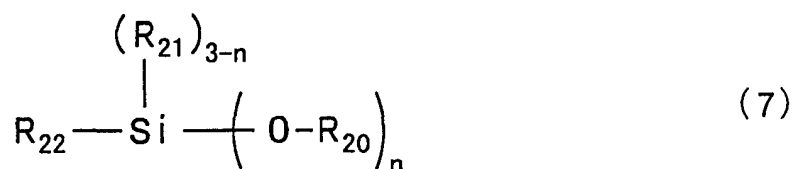
由上面的化学式(4)表示的酮亚胺化合物,它通过由上面的化学式(3)表示的羰基化合物与具有伯氨基的胺化合物的反应而得到;
和

5 环氧树脂:



式中 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 和 R_{19} 各自为烷基,它们可以相同或不同,

15 n 为 1 或更大的整数,



式中 R_{20} 和 R_{21} 各自为烷基,它们可以相同或不同,

R_{22} 为有机基团,

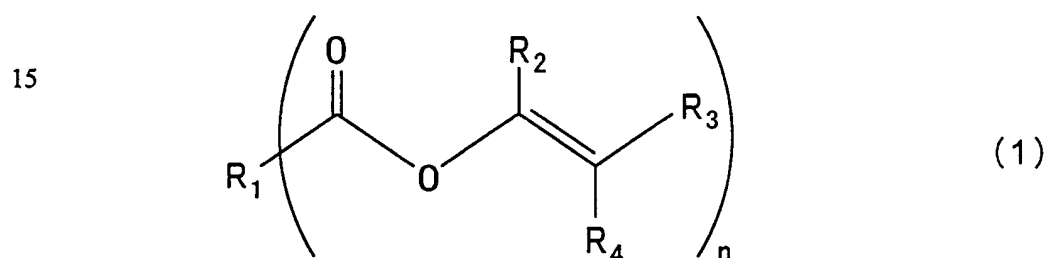
n 为 1-3 的整数。

25 由于这些甲硅烷基化合物具有可水解的烷氧基甲硅烷基基团,因此它们可以抑制酮亚胺化合物或噁唑烷化合物与制造或储存时进入的水反应。也就是说,本发明的组合物是单组分湿气硬化型环氧树脂组合物,为了表现出令人满意的强度,该组合物不需要长时间硬化。

30 实施发明的最佳方式

以下将详细说明本发明的实施方式。

5 本发明中使用的羧酸乙烯酯可以是由下面的化学式(1)表示的具有羧酸乙烯酯基团的任意化合物。由下面的化学式(1)表示的化合物的具体例子包括乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙
 10 烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、肉豆蔻酸乙烯酯、棕榈酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、环己烷羧酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、一氯乙酸乙烯酯、己二酸二乙烯酯、甲基丙烯酸乙烯酯、巴豆酸乙烯酯、山梨酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯和肉桂酸乙烯酯。不用说，本发明中使用的羧酸乙烯酯
 15 不限于这些羧酸乙烯酯，并且可以组合使用两种或多种羧酸乙烯酯。

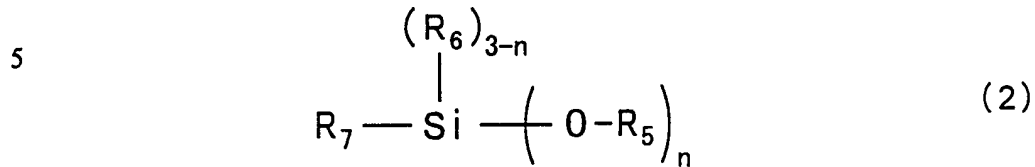


20 式中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自为氢原子或有机基团，它们可以相同或不同， n 为 1 或更大的整数。

25 这些羧酸乙烯酯与胺化合物的反应性高。因此，被储存时进入的水水解而产生的胺化合物在与环氧树脂反应之前与羧酸乙烯酯反应，从而防止粘度上升这个品质方面的问题。

30 本发明中使用的在有机基团中具有环氧基的甲硅烷基化合物可以是由下面的化学式(2)表示的分子中具有环氧基和烷氧基甲硅烷基的任何化合物。其具体例子包括由下面的化学式(8)表示的 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷，和由下面的化学式(9)表示的 γ -环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷。其工业品可以分别例举 KBM403 和 KBE403 (SHIN-

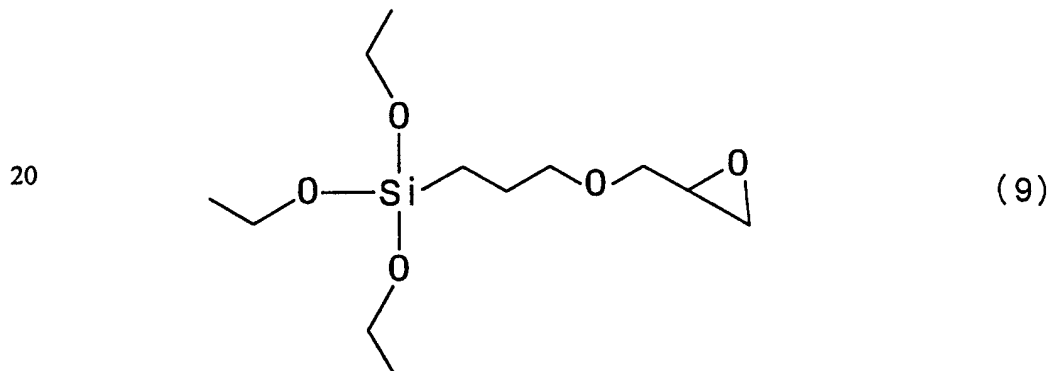
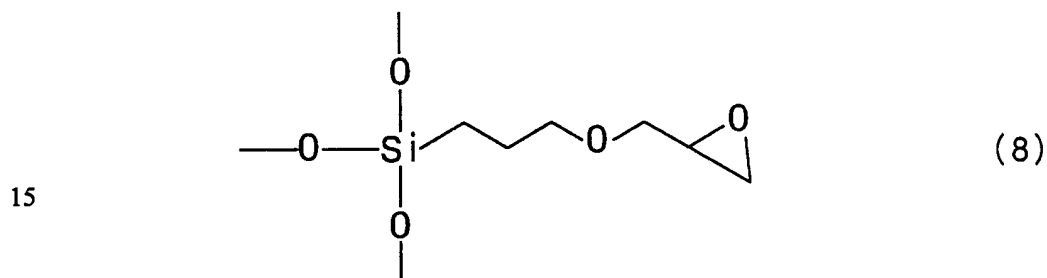
ETSU CHEMICAL CO., LTD.的产品), 但不限于它们。不用说, 由下面的化学式(2)表示的化合物可以组合两种或多种使用, 也可以与由上面的化学式(6)或(7)表示的甲硅烷基化合物组合使用:



式中 R_5 和 R_6 各自为烷基, 它们可以相同或不同,

R_7 为具有环氧基团的有机基团,

10 n 为 1-3 的整数,

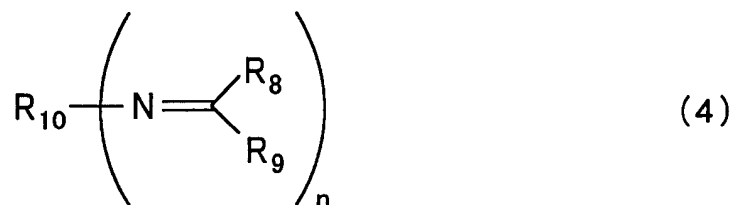


25 本发明中使用的酮亚胺化合物是由下面的化学式(4)表示的可水解的化合物, 它在碳原子和氮原子之间具有双键。该酮亚胺化合物是通过羰基的碳原子上键合两个相同或不同烷基的羰基化合物与具有伯氨基的胺化合物的反应而得到的化合物。酮亚胺化合物可以是具有由化学式(4)表示的结构任何化合物。其具体例子包括由下面的

30 化学式(10)表示的 N,N'-二(1,3-二甲基亚丁基)-1,3-双氨甲基环己烷

和由下面的化学式(11)表示的 N,N'-二(1,3-二甲基亚丁基)-间苯二甲撑二胺。这些物质分别是 1,3-双氨甲基环己烷与甲基异丁基酮的脱水缩合物, 及间苯二甲撑二胺与甲基异丁基酮的脱水缩合物。

5

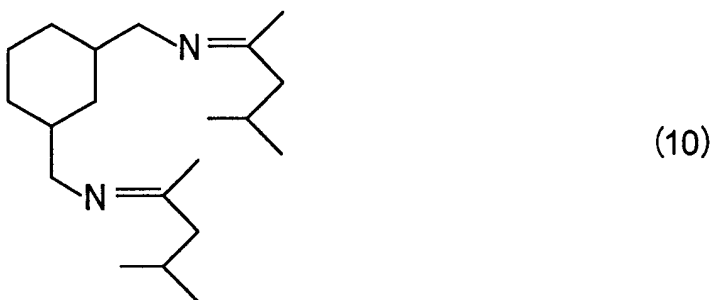


式中 R_{10} 为除去胺化合物的伯氨基的残基,

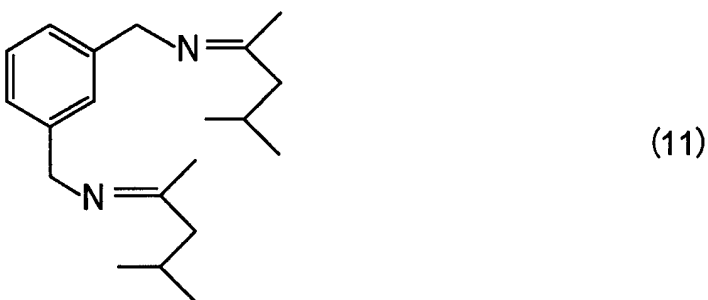
10

R_8 和 R_9 各自为选自烷基的基团, 它们可以相同或不同,
 n 为 1 或更大的整数,

15



20



25

作为本发明中使用的酮亚胺化合物的原料的羰基化合物可以由下面的化学式(3)表示的在羰基的碳原子上键合了两个相同或不同烷基的任何羰基化合物。其具体例子包括丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲基异丙基酮和甲基异戊基酮。

30

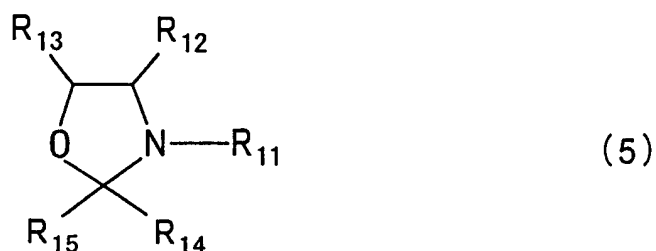


式中 R_8 和 R_9 各自为烷基，它们可以相同或不同。

5 作为本发明中使用的酮亚胺化合物的原料的胺化合物可以是具有伯氨基的任何化合物。其具体例子包括但不限于 1,2-乙二胺、二亚乙基三胺、1,3-双氨基甲基环己烷、降冰片烷二胺、间苯二甲撑二胺、异佛尔酮二胺、双(4-氨基环己基)甲烷、具有聚氧乙烯 (polyoxylene) 骨架的多胺、N- β (氨基乙基) γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N- β (氨基乙基) γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷和 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷。优选分子中具有两个或多个伯氨基的胺化合物，因为可以得到优良的机械强度。

15 酮亚胺化合物可以通过任何制备方法制备。例如，可以通过在不存在溶剂或存在非质子溶剂（如己烷、环己烷、甲苯或苯）的条件下将上面的羰基化合物与上面的胺化合物混合，加热混合物使其回流，并通过共沸除去生成的水。作为用作原料的羰基化合物和胺化合物，可以使用选自多种羰基化合物中的一种或两种或多种及选自多种胺化合物中的一种或两种或多种。

20 本发明中使用的特定的噁唑烷化合物是由下面的化学式 (5) 表示的可水解的化合物，它在同一个碳原子具有 N 原子和 O 原子。噁唑烷化合物是通过在羰基的 C 原子上键合了两个相同或不同烷基的羰基化合物与仲氨基醇化合物的反应而得到的化合物。特定的噁唑烷化合物可以是具有由下面的化学式 (5) 表示的结构任何化合物：



30

式中 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自为氢原子或有机基团。

作为本发明中使用的噁唑烷化合物的原料的羰基化合物可以是由下面的化学式 (3) 表示的在羰基的碳原子上键合了相同或不同烷基的任何羰基化合物。这样的羰基化合物的具体例子包括丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲基异丙基酮、甲基异戊基酮、二乙基酮、二丙基酮、二丁基酮、乙基丙基酮和乙基丁基酮。



式中 R_8 和 R_9 各自为烷基，它们可以相同或不同，

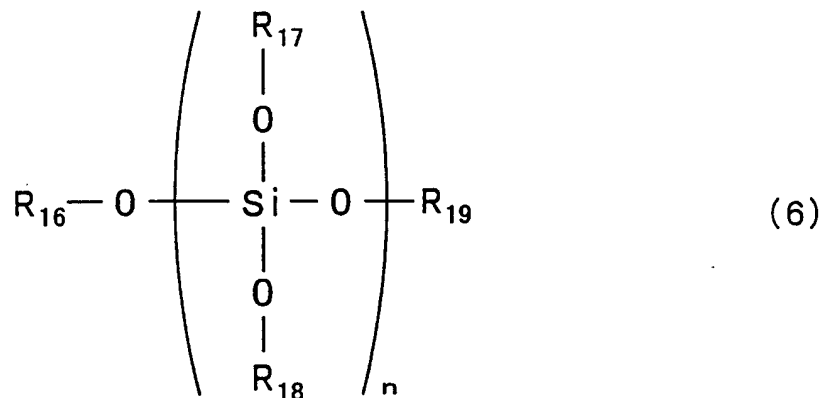
作为在本发明中使用的噁唑烷化合物的原料的氨基醇可以是具有仲乙醇胺结构的任何化合物。其具体例子但不限于 N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺、N-丙基乙醇胺、N-乙基-2-甲基乙醇胺和二乙醇胺。其中，优选 N-甲基乙醇胺和 N-乙基乙醇胺，因为它们与环氧树脂的反应性高。

噁唑烷化合物可以通过任何制备方法制备。例如，在不存在溶剂或在非质子溶剂（如己烷、环己烷、甲苯或苯）存在下，将上述的羰基化合物与上述的氨基醇化合物混合，将混合物加热回流，并通过共沸除去生成的水。作为用作原料的羰基化合物和氨基醇化合物，可以使用从多种羰基化合物中选择的一种或两种或多种化合物、及从多种氨基醇化合物中选择的一种或两种或多种化合物。

另外，不用说，在单组分环氧树脂组合物中，可以使用两种或更多种上述的酮亚胺化合物和上述的噁唑烷化合物。此外，只要不损害硬化特性和储存稳定性，也可以使用其他潜在硬化剂。

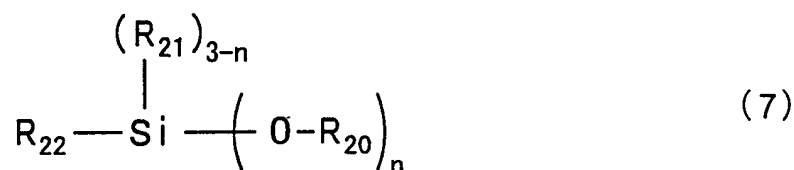
环氧树脂可以是具有能够与酮亚胺化合物或噁唑烷化合物在使用时水解生成的胺化合物反应的环氧基的任何环氧树脂。例举的环氧树脂包括通过联苯、双酚 A、双酚 F、双酚 AD 和双酚 S 与表氯醇反应得到的联苯环氧树脂、双酚 A 环氧树脂、双酚 F 环氧树脂、双酚 AD 环氧树脂和双酚 S 环氧树脂；由这些环氧树脂的加氢或加溴得到的环氧树脂；缩水甘油酯环氧树脂；酚醛环氧树脂；尿烷改性的含有尿烷键的环氧树脂；通过间二甲苯二胺或乙内酰脲的环氧化得到的含氮环氧树脂；和橡胶改性的含有聚丁二烯或 NBR 的环氧树脂。环氧树脂不限于这些，并且可以组合使用两种或更多种环氧树脂。

本发明中使用的甲硅烷基化合物可以由下面的化学式 (6) 或 (7) 表示的具有烷氧基甲硅烷基基团的任何化合物。由下面的化学式 (6) 表示的化合物的具体例子包括单体如四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷和四丁氧基硅烷、及它们的聚合物。由下面的化学式 (7) 表示的化合物的具体例子包括具有诸如烷基、乙烯基、环氧基、异氰酸酯基和酮亚胺基等有机基团的硅烷偶联剂。硅烷偶联剂的具体例子包括二甲基二甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基甲基二乙氧基硅烷和 γ -异氰酸丙酯基三乙氧基硅烷。不用说，硅烷偶联剂不限于上面列举的那些，并且可以组合使用两种或更多种硅烷偶联剂。



式中 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 和 R_{19} 各自为烷基，它们可以相同或不同，

n 为 1 或更大的整数，



式中 R_{20} 和 R_{21} 各自为烷基，它们可以相同或不同，

R_{22} 为有机基团，

n 为 1-3 的整数。

至于本发明的羧酸乙烯酯对环氧树脂的量，优选对于每摩尔环氧基为 1-30 摩尔%。当该量高于上述范围时，羧酸乙烯酯通过与由酮亚胺化合物或噁唑烷化合物生成的胺化合物反应而阻碍与环氧树脂的反应。当该量低于上述范围时，羧酸乙烯酯不能与酮亚胺化合物或噁唑烷化合物被储存时进入的少量水水解而生成的胺化合物充分反应，因此不能提高储存稳定性。该量优选在上述范围内，因为可以得到实用的储存稳定性。更优选该量为 5-15 摩尔%，因为可以得到理想的储存稳定性。

至于本发明中使用的由上面的化学式 (2)、(6) 或 (7) 表示的甲硅烷基化合物相对于环氧树脂的量，它根据使用的甲硅烷基化合物的类型变化。但是，对于 100 重量份环氧树脂，优选甲硅烷基化合物的量不低于 10 重量份。当该量低于上述范围时，甲硅烷基化合物的量太小而不能充分消耗储存时进入组合物体系中的少量水及抑制酮亚胺化合物或噁唑烷化合物的水解，从而不能得到实用的储存稳定性。优选该量在上述范围内，因为可以得到实用的储存稳定性。优选该量不小于 30 重量份，因为可以得到最优良的储存稳定性。

本发明的酮亚胺化合物与环氧化合物的混合比根据酮亚胺化合物水解而生成的胺化合物中活泼氢的当量及环氧化合物中环氧基的当量

来确定。也就是说，酮亚胺化合物水解生成的胺化合物中活泼氢的当量优选为环氧基当量的 0.5-2.0 倍。当该混合比低于上述范围时，环氧基变得过量，硬化产物中不能进行充分的交联，不能得到实用的机械强度。当该混合比高于上述范围时，水解生成的胺化合物变得过量，
5 即，活泼氢变得过量，此时也由于相同的原因而不能得到实用的机械强度。该混合比优选在上述范围内，因为可以得到具有实用的机械强度的交联结构。混合比更优选为 0.8-1.2 倍，因为可以得到具有作为粘合剂组合物的更佳机械强度的理想交联结构。

10 至于本发明中噁唑烷化合物对于环氧化合物的量，对于每个环氧化物的重量为 190 的 100 重量份环氧树脂，优选为 10-40 重量份。当该量低于上述范围时，环氧基变得过量，硬化产物中不能进行充分的交联，不能得到实用的机械强度。当该量高于上述范围时，水解生成的胺化合物变得过量，即，活泼氢变得过量，此时也因为相同的原因
15 而不能得到实用的机械强度。该量优选在上述范围内，因为可以得到具有实用的机械强度的交联结构。更优选该量为 20-30 重量份，因为可以得到具有作为粘合剂组合物的更佳机械强度的理想交联结构。

20 除上述的化合物外，本发明的组合物还可以含有填料如碳酸钙或氧化钛；偶联剂如乙氧基硅烷或乙烯基硅烷；增塑剂；触变性赋予剂；颜料；染料；防老化剂；抗氧剂；防静电剂；阻燃剂；粘着赋予剂(adhesion imparting agent)；分散剂；溶剂等，它们的量为不损害本发明效果的量。此时，尽可能地去掉上述的成分中可能含有的水分的影响对储存稳定性产生好的效果。

25 本发明的组合物的制备方法没有特别的限制，但优选在氮气或减压下，使用搅拌机如混合机充分捏合其原料。制备方法的一例如下所述。在配备有搅拌器、冷凝器、加热器、低压脱水器、和氮气流装置的密闭式加工釜中投入环氧树脂。使用氮气流装置，在氮气回流下
30 按需要在环氧树脂中加入改性剂或添加剂，并将其混合均匀。然后，

最终加入选自酮亚胺化合物和咪唑烷化合物的一种或两种或更多种化合物并混合均匀，从而得到单组分湿气硬化型粘合剂组合物。然后，将单组分湿气硬化型粘合剂组合物投入氮气置换的密闭容器中，从而成为终产品。当改性剂或添加剂中含有水时，组合物在储存过程中容易硬化，储存稳定性易于劣化。因此，优选事先从改性剂或添加剂中除去水。可以在改性剂或添加剂加入前除去水，或可以在其加入环氧树脂中后通过加热或减压除去水。

实施例

以下，基于实施例说明本发明。但是，本发明不应限于这些实施例。

[酮亚胺化合物的合成]

(合成例 1)

在烧瓶中加入 142 克 1,3-双氨甲基环己烷(Mitsubishi Gas Chemical Company Inc.的产品，商品名：1,3-BAC)及 3 倍摩尔当量的甲基异丁基酮 300 克，通过共沸除去生成的水的同时在甲苯与甲基异丁基酮回流的温度(120-150℃)下反应 20 小时。然后，馏出过量的甲基异丁基酮和甲苯，得到酮亚胺化合物 A。

(合成例 2)

除用 154 克降冰片烷二胺(Mitsui Chemicals, Inc.的产品，商品名：NBDA)作为胺化合物外，按照与合成例 1 同样的方式得到了酮亚胺化合物 B。

(实施例 1)

将 100 重量份环氧树脂(YUKA SHELL EPOXY CO., LTD.(公司名变为：Japan Epoxy Resins)的产品，商品名：Epikote 828)、40 重量份重质碳酸钙(NITTO FUNKA KOGYO CO., LTD 的产品，商品名：NS100)、和 80 重量份经表面处理的碳酸钙(MARUO CALCIUM CO.,

LTD 的产品，商品名：MS700）在 100℃下、15 托的减压条件下加热 2 小时，并搅拌混合直到混合物变得均匀。混合物变得均匀后，将其冷却到室温。然后，在混合物中加入 30 重量份噁唑烷化合物（San-Apro Ltd.的产品，商品名：MS-PLUS）作为环氧树脂的硬化剂、和 6.6 重量份丁酸乙烯酯作为稳定剂，减压下搅拌所得的混合物，得到单组分湿气硬化型环氧树脂组合物。

（实施例 2）

除使用 40 重量份环氧基硅烷偶联剂（SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.的产品，商品名：KBM403）代替丁酸乙烯酯作为稳定剂外，按照与实施例 1 同样的方式得到了单组分湿气硬化型环氧树脂组合物。

（实施例 3）

除使用 45 重量份酮亚胺化合物 A 代替噁唑烷化合物作为潜在硬化剂外，按照与实施例 1 同样的方式得到了单组分湿气硬化型环氧树脂组合物。

（实施例 4）

除使用 45 重量份酮亚胺化合物 A 代替噁唑烷化合物作为潜在硬化剂外，按照与实施例 2 同样的方式得到了单组分湿气硬化型环氧树脂组合物。

（实施例 5）

除使用 6.6 重量份丁酸乙烯酯作为稳定剂外，按照与实施例 4 同样的方式得到了单组分湿气硬化型环氧树脂组合物。

（实施例 6）

除使用酮亚胺化合物 B 代替酮亚胺化合物 A 作为潜在硬化剂外，按照与实施例 5 同样的方式得到了单组分湿气硬化型环氧树脂组合物。

(实施例 7)

除添加 10 重量份噁唑烷化合物代替将作为潜在硬化剂的酮亚胺
化合物 A 的量减至 30 重量份外，按照与实施例 5 同样的方式得到了
5 单组分湿气硬化型环氧树脂组合物。

(实施例 8)

除使用 40 重量份硅酸乙酯 (Toshiba Silicones Co., Ltd 的产品，
商品名：TSL8124) 作为稳定剂外，按照与实施例 3 同样的方式得到
10 了单组分湿气硬化型环氧树脂组合物。

(实施例 9)

除使用 13.1 重量份月桂酸乙烯酯代替丁酸乙烯酯作为稳定剂外，
按照与实施例 8 同样的方式得到了单组分湿气硬化型环氧树脂组
15 合物。

(比较例 1)

除不使用丁酸乙烯酯外，按照与实施例 1 同样的方式得到了单组
分湿气硬化型环氧树脂组合物。
20

(比较例 2)

除不使用丁酸乙烯酯外，按照与实施例 3 同样的方式得到了单组
分湿气硬化型环氧树脂组合物。

25 使用实施例 1-9 和比较例 1 和 2 的单组分湿气硬化型环氧树脂组
合物进行了以下试验。结果如表 1-2 所示。

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
环氧树脂	Epikote 828	100	100	100	100	100
重质碳酸钙	NS100	40	40	40	40	40
处理的碳酸钙	MS700	80	80	80	80	80
噁唑烷化合物	MS-PLUS	30	30			
酮亚胺化合物 A	1,3-BAC-MIBK			45	45	
酮亚胺化合物 B	NBDA-MIBK					45
乙烯基酯化合物 A	丁酸乙烯酯	6.6			6.6	6.6
乙烯基酯化合物 B	月桂酸乙烯酯					
硅酸乙酯	TSL8124					
环氧基硅烷化合物	KBM403		40	40	40	40
粘着性		5.8	5.6	7.5	7.9	9.2
(灰浆弯曲粘着强度)	23°C, 7 天后	内聚破坏	内聚破坏	内聚破坏 部分灰浆破坏	灰浆破坏	灰浆破坏
上段: N/mm ²						
下段: 破坏状态						
深硬化性	23°C, 7 天后	良	优	可接受	良	良
	20°C, 2 月后	优	优	优	优	优
	20°C, 4 月后	优	优	良	良	优
稳定性	20°C, 6 月后	可接受	可接受	可接受	可接受	优

- 在各种硬化条件下，在灰浆弯曲粘着试验（参照 JIS A6024 粘着性）中测定粘着性。
- 通过将组合物加入深容器中但不其中混入空气，使组合物在 23°C 硬化 1 周，测定除未硬化的组合物外的硬化物层的厚度，测定深硬化性。
- 通过将一试样放入密闭筒（cartridge）中，并测定在各温度条件下储存时的粘度，测定稳定性。

表 2

	实施例 7	实施例 8	实施例 9	比较例 1	比较例 2
环氧树脂	Epikote 828	100	100	100	100
重质碳酸钙	NS100	40	40	40	40
处理的碳酸钙	MS700	80	80	80	80
噁唑烷化合物	MS-PLUS	10		30	
酮亚胺化合物 A	1,3-BAC-MIBK	30	45		45
酮亚胺化合物 B	NBDA-MIBK				
乙烯基酯化合物 A	丁酸乙烯酯	6.6	6.6		
乙烯基酯化合物 B	月桂酸乙烯酯		13.1		
硅酸乙酯	TSL8124		40		
环氧基硅烷化合物	KBM403				
粘着性 (灰浆弯曲粘着强度) 上段: N/mm ² 下段: 破坏状态	23°C, 7 天后	8.0	6.5	5.5	6.4
		灰浆破坏	内聚破坏 部分灰浆破坏	内聚破坏	内聚破坏 部分灰浆破坏
深硬化性	23°C, 7 天后	良	可接受	良	可接受
	20°C, 2 月后	优	优	不可接受	不可接受
	20°C, 4 月后	优	优	不可接受	不可接受
	20°C, 6 月后	优	优	不可接受	不可接受
稳定性		优	优	不可接受	不可接受
		优	优	不可接受	不可接受
		优	优	不可接受	不可接受
		优	优	不可接受	不可接受

- 在各种硬化条件下, 在灰浆弯曲粘着试验 (参照 JIS A6024 粘着性) 中测定粘着性。
- 通过将组合物加入深容器中但不在其中混入空气, 使组合物在 23°C 硬化 1 周, 测定除未硬化的组合物外的硬化物层的厚度, 测定深硬化性。
- 通过将 1 个试样放入密闭筒 (cartridge) 中, 并测定在各温度条件下储存时的粘度, 测定稳定性。

(粘着性)

在各种硬化条件下，根据灰浆弯曲粘着试验的 JIS A6024（参照粘着性），测定粘着性。即，根据 JIS A6024（建筑修补用的注入环氧树脂）中粘着强度试验的标准条件（在 23℃下硬化 7 天）进行测定。

5 它的单位为 N/mm^2 ，并显示了当时的破坏状态。

(深硬化性)

10 将单组分湿气硬化型环氧树脂组合物加到深容器中，不在其中混入空气，使其在 23℃下硬化 1 周。测定了除未硬化的组合物外的硬化物层的厚度。比较硬化物层的厚度，并按以下“优”、“良”、“可接受”和“不可接受”四个等级进行评价。

优： $2.0 \leq 23^\circ\text{C}$ 下硬化 7 天后硬化物的厚度(mm)

良： $1.0 \leq 23^\circ\text{C}$ 下硬化 7 天后硬化物的厚度(mm) < 2.0

15 可接受： $0.5 \leq 23^\circ\text{C}$ 下硬化 7 天后硬化物的厚度(mm) < 1.0

不可接受： 23°C 下硬化 7 天后硬化物的厚度(mm) < 0.5

20 对于本发明中深硬化性的特性值，从实用角度考虑，评价为“优”的特性值最优，然后是评价为“良”的特性值。评价为“可接受”的特性值比评价为“优”和“良”的差，但仍然具有实用性。但是，“不可接受”表示特性值最差，缺乏实用性。

(稳定性)

25 通过将一个试样放在筒中，测定在各种温度条件下储存时的粘度，测定其稳定性。即，将单组分湿气硬化型环氧树脂组合物填充和密封在筒(cartridge)中，并在 23℃放置各种时限，然后测定其粘度。然后，将稳定性与刚制备后的粘度比较，并按以下“优”、“良”、“可接受”、“不可接受”四级进行评价。粘度是在 23℃下使用 BH 型粘度计以 10r/min 进行测定。

30

优： $(\text{放置后的粘度})/(\text{刚制备后的粘度})\leq 1.5$

良： $1.5 < (\text{放置后的粘度})/(\text{刚制备后的粘度}) \leq 2$

可接受： $2 < (\text{放置后的粘度})/(\text{刚制备后的粘度}) \leq 3$

不可接受： $3 < (\text{放置后的粘度})/(\text{刚制备后的粘度})$

5

对于本发明中稳定性的特性值，从实用性角度考虑，评价为“优”的特性值最优，然后是评价为“良”的特性值。评价为“可接受”的特性比评价为“优”和“良”的差，但仍然具有实用性。但是，“不可接受”表示特性值最差，缺乏实用性。

10

从实施例 1 和 2 与比较例 1 的比较明显可知，实施例的单组分湿气硬化型环氧树脂组合物具有与比较例的单组分湿气硬化型环氧树脂组合物同等的粘着性。另外，可以理解，由于实施例的单组分湿气硬化型环氧树脂组合物的储存稳定性优于比较例的单组分湿气硬化型环氧树脂组合物，因此仅提高了储存稳定性而不损害粘着性。

15

另外，从实施例 3-9 与比较例 2 的比较明显可知，实施例的单组分湿气硬化型环氧树脂组合物具有与比较例的单组分的湿气硬化型环氧树脂化合物等同或更佳的粘着性。另外，可以理解，由于实施例的单组分湿气硬化型环氧树脂组合物的储存稳定性优于比较例的单组分湿气硬化型环氧树脂组合物，因此仅提高了储存性而不损害粘着性。此外，从实施例 5-7 可以看出，通过同时使用羧酸乙烯酯和环氧基硅烷作为稳定剂，可以提高储存稳定性和内部硬化性而不损害硬化特性。

20

25 工业利用的可能性

如上所述，本发明的单组分湿气硬化型环氧树脂化合物为室湿气硬化型粘合剂组合物，它具有平衡的相反特性，即，显著提高储存性而不损害快速硬化性。因此，本发明的单组分湿气硬化型环氧树脂组合物适合有效用于使用传统双组分环氧树脂的用途，如使用该组合物的粘合剂、腻子材料、漆、涂层材料和封装材料。

30