

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97148530 C86 59/66 (2006.01)
 ※申請日期：97年12月12日 ※IPC分類： C8L 63/0 (2006.01)
 一、發明名稱：C9J 163/0 (2006.01)

(中) 環氧樹脂硬化劑與其製造方法及環氧樹脂組成物
 (英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 昭和電工股份有限公司
 (英) SHOWA DENKO K. K.
 代表人：(中) 1. 高橋 恭平
 (英) 1. TAKAHASHI, KYOHEI
 地 址：(中) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號
 (英) 13-9, Shibadaimon 1-chome, Minato-ku, Tokyo 1058518 Japan
 國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 浦川 慶史
 (英) URAKAWA, YOSHIFUMI
 國 籍：(中) 日本
 (英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 宮田 英雄
 (英) MIYATA, HIDEO
 國 籍：(中) 日本
 (英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 山上 功
 (英) YAMAGAMI, ISAO
 國 籍：(中) 日本
 (英) JAPAN

4. 姓 名：(中) 室伏 克己
 (英) MUROFUSHI, KATSUMI
 國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/12/13 ; 2007-322329 ☒ 有主張優先權

(英) JAPAN

四、聲明事項：◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/12/13 ; 2007-322329 ☒ 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於含有在相對於硫醇基（-SH）為 α 位的碳原子上具有支鏈（取代基）的硫醇化合物之環氧樹脂的硬化劑及使用其之環氧樹脂組成物，更詳細而言，係關於具有合適的使用壽命，且保存安定性亦優異的環氧樹脂硬化劑、及使用其之環氧樹脂組成物。

【先前技術】

1 分子中具有 2 個以上的硫醇基之化合物，因為藉由混合環氧樹脂、或胺基甲酸乙酯樹脂等而容易反應成為硬化物，故廣泛地使用於密封材、塗料、接著劑等。例如「總論環氧樹脂（第 1 卷 基礎編 12003 年 11 月 19 日發行）」的 204 頁中，記載著作為低溫硬化劑之各種的聚硫醇系硬化劑。惟，先前技術的聚硫醇系環氧硬化劑，雖然低溫硬化性高，但於常溫與環氧化合物及硬化助劑混合的環氧樹脂組成物時，其使用壽命短至 3 分鐘~5 分鐘，會有在調製組成物期間就開始硬化的缺點。

此外，硫醇基因為對於各種官能基具有高反應性，故會有無法獲得保存安定性之問題。

作為環氧樹脂的硬化劑所使用之含有硫醇基的化合物，先前技術使用具有 1 級硫醇基的化合物。惟，具有 1 級硫醇基之化合物，藉由胺觸媒使硬化被促進，但有使用壽命太短，而使用條件受到限制的課題。

(1) 特開平 8-269203 號公報中，揭示使主鏈上具有聚醚部分，末端具有 3 個以上的羥基之多元醇，加成表鹵醇而得到的鹵素末端聚醚聚合物；與使氫硫化鹼及/或多硫化鹼，於醯胺類中進行反應而得到的含有硫醇基的聚醚聚合物。

含有此聚醚聚合物之環氧樹脂組成物表現出優良的硬化性，但使用此環氧樹脂組成物作為環氧樹脂的硬化劑，因為使用壽命太短，在混合環氧樹脂與硬化劑之硫醇化合物的期間就開始硬化，故使用條件受到限定。此外，未記載關於環氧樹脂組成物的保存安定性，於長期保存時，會有在保存中就開始硬化的疑慮。

(2) WO99/54373 號公報中所記載之使用含有雜環的化合物之環氧樹脂硬化組成物，雖然具有低溫硬化性及於常溫的速硬化性，但因為其適用期短而作業性差。

(3) 特公平 4-21693 號公報中，揭示藉由使 3 或 4 官能性鹵素化烷基及 2 官能性鹵素化烷基的混合物與多硫化鹼進行反應而得到的共聚合物，聚合時多官能性單體為全單體的 20~60mol%，且 2~30 質量%的末端含有硫醇基之環氧樹脂硬化用的液狀多硫聚合物。此液狀多硫聚合物藉由與胺併用，與先前技術的多硫聚合物比較下顯示出硬化速度快速，但使用壽命短，又所得到的硬化物，雖然耐衝擊性及耐藥品性等優異，但因為臭氣發生故在作業性上具有課題。

[專利文獻 1]特開平 8-269203 號公報

[專利文獻 2]國際公開第 99/54373 號公報

[專利文獻 3]特公平 4-21693 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

本發明的目的，係提供具有合適的使用壽命，具有保存安定性，又硬化後所得到的環氧樹脂硬化物的耐水性、硬度優良的環氧樹脂的硬化劑，進一步地提供含有此硬化劑的組成物。

[用於解決課題之手段]

鑑於上述目的經過精心檢討的結果，本發明者等人，發現在相對於硫醇基（-SH）為 α 位的碳原子上具有支鏈（取代基）之硫醇化合物，係具有合適的使用壽命，且保存安定性亦優異的環氧樹脂的硬化劑，並且硬化後所得到的環氧樹脂硬化物的耐水性、硬度優良，而可解決上述課題。

此外，發現藉由併用含有至少 1 個羥基之硫醇化合物可控制使用壽命。

亦即，本發明歸納為如下述。

[1]一種環氧樹脂硬化劑，其特徵係含有在相對於硫醇基為 α 位的碳原子上具有至少一個取代基之硫醇化合物（P）。

[2]如 [1]所記載之環氧樹脂硬化劑，其中前述硫醇化

合物 (P) 係相對於硫醇基為 α 位的碳原子上所具有的取代基的至少一個為烷基。

[3]如[2]所記載之環氧樹脂硬化劑，其中前述烷基為碳數 1~10 的直鏈或支鏈的烷基。

[4]如[1]~[3]中任 1 項所記載之環氧樹脂硬化劑，其中前述硫醇化合物 (P) 為含有至少 2 個硫醇基之化合物。

[5]如[1]~[4]中任 1 項所記載之環氧樹脂硬化劑，其中前述硫醇化合物 (P) 為下述一般式 (1) 所表示，

[化 1]



(式 (1) 中，X 為可具有取代基之碳數最多為 20 之 m 價的脂肪族或芳香族殘基；

R^1 及 R^2 各自獨立地為氫原子或碳數為 1~10 的烷基；

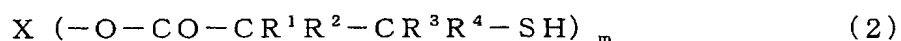
R^3 及 R^4 各自獨立地為氫原子或碳數為 1~10 的烷基，其中至少 1 個係碳數為 1~10 的烷基；

n 為 0~4 的整數；

m 為 2~8 的整數)。

[6]如[1]~[4]中任 1 項所記載之環氧樹脂硬化劑，其中前述硫醇化合物 (P) 為下述一般式 (2) 所表示，

[化 2]



(式(2)中，X 為可具有取代基之碳數最多為 20 的 m 價的脂肪族或芳香族殘基；

R^1 及 R^2 各自獨立地為氫原子或碳數為 1~10 的烷基；

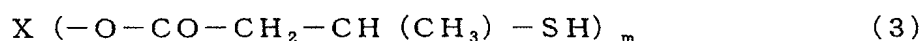
R^3 及 R^4 各自獨立地為氫原子或碳數為 1~10 的烷基，

其中至少 1 個係碳數為 1~10 的烷基；

m 為 2~8 的整數)。

[7]如[1]~[4]中任 1 項所記載之環氧樹脂硬化劑，其中前述硫醇化合物(P)為下述一般式(3)所表示，

[化 3]



(式(3)中，X 為可具有取代基之碳數最多為 20 的 m 價的脂肪族或芳香族殘基；

m 為 2~8 的整數)。

[8]如[1]~[7]所記載之環氧樹脂硬化劑，其中前述硫醇化合物(P)之以每 1 個硫醇基的分子量所定義的硫醇當量為 100~500。

[9]如[5]~[7]所記載的環氧樹脂硬化劑，其中前述 X 具有取代基，其中至少 1 個為羥基。

[10]如[9]所記載之環氧樹脂硬化劑，其中前述硫醇化

合物 (P) 之以每 1 個羟基的分子量所定義的羟基當量為 100~1000。

[11]如[5]~[10]所記載之環氧樹脂硬化劑，其中前述硫醇化合物 (P) 為由乙二醇雙 (3-氫硫基丁酸酯)、1,2-丙二醇雙 (3-氫硫基丁酸酯)、1,3-丙二醇雙 (3-氫硫基丁酸酯)、1,4-丁二醇雙 (3-氫硫基丁酸酯)、2,2-雙 (3-(3-氫硫基丁酰氧基)-2-羟基丙基氧基苯基) 丙烷、甘油參 (3-氫硫基丁酸酯)、三羥甲基丙烷參 (3-氫硫基丁酸酯)、三羥甲基丙烷雙 (3-氫硫基丁酸酯)、三羥甲基乙烷雙 (3-氫硫基丁酸酯)、季戊四醇雙 (3-氫硫基丁酸酯)、三羥甲基乙烷參 (3-氫硫基丁酸酯)、季戊四醇參 (3-氫硫基丁酸酯)、參 (3-氫硫基丁酰氧基乙基) 三聚異氰酸酯、參 (2-羟基乙基) 三聚異氰酸酯加成 2 個 3-氫硫基丁酸的化合物、季戊四醇肆 (3-氫硫基丁酸酯)、二季戊四醇五 (3-氫硫基丁酸酯)、雙酚 A 二羟基乙基醚-3-氫硫基丁酸酯、4,4'-(9-亞苄基) 雙 (2-苯氧基乙基 (3-氫硫基丁酸酯))、乙二醇雙 (3-氫硫基戊酸酯)、三羥甲基丙烷參 (3-氫硫基戊酸酯)、三羥甲基丙烷雙 (3-氫硫基戊酸酯)、季戊四醇雙 (3-氫硫基戊酸酯)、季戊四醇參 (3-氫硫基戊酸酯)、季戊四醇肆 (3-氫硫基戊酸酯)、乙二醇雙 (3-氫硫基異戊酸酯)、三羥甲基丙烷雙 (3-氫硫基異戊酸酯)、季戊四醇雙 (3-氫硫基異戊酸酯)、三羥甲基丙烷參 (3-氫硫基異戊酸酯)、季戊四醇參 (3-氫硫基異戊酸酯)、及季戊四醇肆 (3-氫硫基異戊酸酯)

）所成的群所選出的至少 1 種的化合物。

[12]一種環氧樹脂組成物，其特徵係含有多元環氧化合物、與[1]~[11]中任 1 項所記載之環氧樹脂硬化劑。

[13]如[12]所記載之環氧樹脂組成物，其中前述多元環氧化合物，為多元醇的縮水甘油醚化合物。

[14]一種接著劑，其特徵係含有多元環氧化合物、硬化助劑、及[1]~[11]中任 1 項所記載的環氧樹脂硬化劑。

[15]一種環氧樹脂硬化劑的製造方法，其特徵係使多元醇、與下述一般式（4）

[化 4]



（式中， R^1 及 R^2 各自獨立地為氫原子或碳數為 1~10 的烷基； R^3 及 R^4 各自獨立地為氫原子或碳數為 1~10 的烷基，其中至少 1 個係碳數為 1~10 的烷基； R^5 為氫原子、或具有直鏈、支鏈或環狀結構之碳數 1~12 的脂肪族基、或具有芳香環之有機基； n 為 0~4 的整數）

所表示的硫醇化合物（Q）進行反應。

[發明的效果]

依據本發明，藉由使用在相對於硫醇基（-SH）為 α 位的碳上具有支鏈（取代基）之硫醇化合物，可提供具有合適的使用壽命，且具有優良的保存安定性之環氧樹脂硬

化劑。此外，前述硫醇化合物之外，可藉由使用上述一般式（1）所示，X 具有至少一個的羥基作為取代基之硫醇化合物，可進行使用壽命的調整。製造此環氧樹脂硬化劑時，藉由於減壓狀態進行反應而可降低臭氣。且依據本發明，可提供可形成耐水性、硬度優良的環氧樹脂硬化物之環氧樹脂組成物。

[實施發明之最佳形態]

以下，詳細地說明關於本發明的實施形態。

[I]環氧樹脂硬化劑

本願的環氧樹脂硬化劑，含有在相對於硫醇基為 α 位的碳原子上具有至少一個取代基之硫醇化合物（以下，亦稱為硫醇化合物（P））。此處，在相對於硫醇基為 α 位的碳原子上具有至少一個取代基之意，係指相對於硫醇基為 α 位的碳原子係第 2 級碳原子或第 3 級碳原子。此外，相對於硫醇基為 α 位之意，係指硫醇基直接鍵結的碳原子的位置。

此取代基的至少一個為烷基較佳。此烷基為碳數 1~10 的直鏈或支鏈的烷基更佳。

此外，硫醇化合物（P）係含有至少 2 個硫醇基較佳。

本發明的硫醇化合物（P），例如具有下述一般式（1）所表示的結構，硫醇基的 α 位的碳原子上具有取代基。

[化 5]



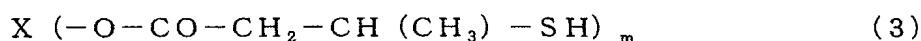
(式(1)中，X為可具有取代基之碳數最多為20的m價的脂肪族或芳香族殘基； R^1 及 R^2 各自獨立地為氫原子或碳數為1~10的烷基； R^3 及 R^4 各自獨立地為氫原子或碳數為1~10的烷基，其中至少1個為碳數1~10的烷基；n為0~4的整數；m為2~8的整數)。

上述一般式(1)中， R^1 及 R^2 為氫原子或碳數1~10的烷基。 R^1 及 R^2 係由耐水性與肖氏D硬度的均衡觀點而言為氫原子或碳數1~6的烷基較佳，氫原子或碳數1~4的烷基為更佳，氫原子或碳數1或2又更佳。

上述一般式(1)中， R^3 及 R^4 為氫原子或碳數為1~10的烷基，其中至少1個係碳數為1~10的烷基；亦即，上述一般式(1)所表示的硫醇化合物(P)為2級或3級的硫醇。 R^3 及 R^4 由使用壽命與保存安定性的均衡的觀點而言，任一方皆為氫原子或碳數1~6的烷基較佳，氫原子或碳數1~4的烷基更佳，氫原子或碳數1或2的烷基又更佳。

例如， R^1 及 R^2 皆為氫原子， R^3 及 R^4 的任一方為氫原子，另一方為甲基之化合物，亦即下述一般式(3)

[化 6]



(式(3)中，X 為可具有取代基之碳數最多為 20 的 m 價的脂肪族或芳香族殘基，m 為 2~8 的整數)

所表示的化合物，由使用壽命與保存安定性的平衡及耐水性與肖氏 D 硬度等的特性為優良之理由，又由可藉由對 α, β -不飽和酮進行 SH 基的加成反應而製造之製法上的理由而言較佳。

上述一般式(1)中，X 為可具有取代基之碳數最多為 20 的 m 價的脂肪族或芳香族殘基；X 係由耐水性及硬度的觀點而言，為碳數 1~15 較佳，碳數 1~12 更佳，碳數 1~9 又更佳。X 不具有取代基時，碳數 1~6 之 2~4 價的脂肪族烴基為特別佳。

X 具有取代基時，作為此取代基，可列舉例如包括羥基、烷基、亞烷基、芳基、羧基、羰基、胺基、硝基、或者醚鍵、酯鍵或胺基甲酸乙酯鍵等之官能基等，此等中以羥基為特別佳。X 具有取代基時，此取代基的數目，並沒有特別的限制，但以 1~3 個較佳。X 具有取代基時，具有 1~3 個羥基作為取代基，碳數 1~6 之 2~4 價的脂肪族殘基為特別佳。

X 具有取代基時，其中的 X 的價數，係從 X 不具有取代基時之價數只減掉此取代基數之數。例如硫醇化合物(P)為具有 4 個羥基之化合物所衍生時，此硫醇化合物(P

) 中殘存 1 個羥基作為取代基時，X 的價數為 3 價。

此外，X 亦有表示醚鍵、酯鍵、胺基甲酸乙酯鍵等的情況。

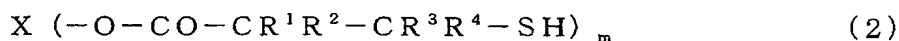
含有硫醇化合物 (P) 之環氧樹脂硬化劑，與先前技術的環氧樹脂硬化劑比較，使用壽命較長。

硫醇化合物 (P) 係可組合 2 種以上後使用，例如 X 不具有羥基作為取代基之硫醇化合物 (P)，併用 X 所具有的取代基中的至少一個為羥基之硫醇化合物 (P)，雖然因為前者的硫醇化合物 (P) 的效果而使用壽命被延長，但因為後者的硫醇化合物 (P) 的效果而使其被延長的時間變短。亦即，藉由併用後者的硫醇化合物 (P)，可控制使用壽命的延長幅度，而可調整使用壽命。此時，前者可稱為硬化劑，後者可稱為硬化助劑。

m 為 2~8 的整數，m 由使用壽命與保存安定性的平衡的觀點而言，為 2~6 較佳，2~4 為更佳。

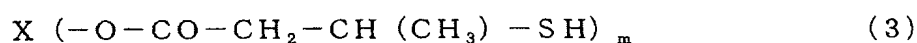
n 為 0~4 的整數，n 係由可謀求耐水性的提昇及肖氏 D 硬度的提昇而言，為 1 較佳。此外，n 為 1，由原料取得的容易性的觀點而言亦較佳。亦即，以下述一般式 (2) 所表示的化合物為佳，又以下述一般式 (3) 所示的化合物較佳。

[化 7]



(式(2)中, X 為可具有取代基之碳數最多為 20 的 m 價的脂肪族或芳香族殘基; R^1 及 R^2 各自獨立地為氫原子或碳數為 1~10 的烷基; R^3 及 R^4 各自獨立地為氫原子或碳數為 1~10 的烷基, 其中至少 1 個為碳數 1~10 的烷基; m 為 2~8 的整數)。

[化 8]



(式(3)中, X 為可具有取代基之碳數最多為 20 的 m 價的脂肪族或芳香族殘基, m 為 2~8 的整數)

作為硫醇化合物(P)的具體例子,

列舉乙二醇雙(3-氫硫基丁酸酯)、1,2-丙二醇雙(3-氫硫基丁酸酯)、1,3-丙二醇雙(3-氫硫基丁酸酯)、1,4-丁二醇雙(3-氫硫基丁酸酯)、2,2-雙(3-(3-氫硫基丁醯氧基)-2-羥基丙基氧基苯基)丙烷、甘油參(3-氫硫基丁酸酯)、三羥甲基丙烷參(3-氫硫基丁酸酯)、三羥甲基丙烷雙(3-氫硫基丁酸酯)、三羥甲基乙烷雙(3-氫硫基丁酸酯)、季戊四醇雙(3-氫硫基丁酸酯)、三羥甲基乙烷參(3-氫硫基丁酸酯)、季戊四醇參(3-氫硫基丁酸酯)、參(3-氫硫基丁醯氧基乙基)三聚異氰酸酯、參(2-羥基乙基)三聚異氰酸酯加成 2 個 3-氫硫基丁酸之化合物、季戊四醇肆(3-氫硫基丁酸酯)、二季戊四醇五(3-氫硫基丁酸酯)、雙酚 A 二羥基乙基醚-3-氫硫基丁酸

酯、4,4'-(9-亞苄基)雙(2-苯氧基乙基(3-氫硫基丁酸酯))；

乙二醇雙(3-氫硫基戊酸酯)、三羥甲基丙烷參(3-氫硫基戊酸酯)、三羥甲基丙烷雙(3-氫硫基戊酸酯)、季戊四醇雙(3-氫硫基戊酸酯)、季戊四醇參(3-氫硫基戊酸酯)、季戊四醇肆(3-氫硫基戊酸酯)；

乙二醇雙(3-氫硫基異戊酸酯)、三羥甲基丙烷雙(3-氫硫基異戊酸酯)、季戊四醇雙(3-氫硫基異戊酸酯)、三羥甲基丙烷參(3-氫硫基異戊酸酯)、季戊四醇參(3-氫硫基異戊酸酯)、及季戊四醇肆(3-氫硫基異戊酸酯)等。作為前述參(2-羥基乙基)三聚異氰酸酯加成2個3-氫硫基丁酸之化合物，可列舉例如3-氫硫基丁酸2-[3-(2-羥基)-5-(2-(3-氫硫基丁醯氧基)乙基)-2,4,6-三氧-[1,3,5]triazinane-1-基]乙基酯等。

藉由使用硫醇化合物(P)作為環氧樹脂的硬化劑，可得到具有較合適的使用壽命，且保存安定性亦優異，耐水性、硬度亦優良的硬化物。此外，藉由併用具有至少1個羥基之硫醇化合物(P)，可控制使用壽命的延長幅度，而可調整使用壽命。亦即，由本發明的硬化物所成的各種製品達成高品質。

作為具有至少1個羥基之硫醇化合物(P)，

列舉甘油雙(3-氫硫基丁酸酯)、三羥甲基丙烷雙(3-氫硫基丁酸酯)、三羥甲基乙烷雙(3-氫硫基丁酸酯)、季戊四醇雙(3-氫硫基丁酸酯)、季戊四醇參(3-氫硫

基丁酸酯)、二季戊四醇五(3-氫硫基丁酸酯)、參(2-羥基乙基)三聚異氰酸酯加成2個3-氫硫基丁酸之化合物;

三羥甲基丙烷雙(3-氫硫基戊酸酯)、季戊四醇雙(3-氫硫基戊酸酯)、季戊四醇參(3-氫硫基戊酸酯);

三羥甲基丙烷雙(3-氫硫基異戊酸酯)、季戊四醇雙(3-氫硫基異戊酸酯)、及季戊四醇參(3-氫硫基異戊酸酯)等。作為前述參(2-羥基乙基)三聚異氰酸酯加成2個3-氫硫基丁酸之化合物,可列舉例如3-氫硫基丁酸2-[3-(2-羥基)-5-(2-(3-氫硫基丁醯氧基)乙基)-2,4,6-三氧-[1,3,5]triazinane-1-基]乙基酯等。較佳可列舉季戊四醇參(3-氫硫基丁酸酯)、及三羥甲基丙烷雙(3-氫硫基丁酸酯)。此等可1種單獨使用,亦可以任意比例組合2種以上後使用。

硫醇化合物(P)的硫醇當量,並沒有特別的制限,但較佳為100~500,更佳為100~400,又更佳為100~300。

硫醇當量之意,每1個硫醇基之分子量。硫醇當量,係藉由碘滴定法進行測量,具體而言,使硫醇化合物(P)0.2g溶解於氯仿20ml,再添加異丙醇10ml、水20ml、澱粉指示藥1ml後,用碘溶液滴定而測量。

硫醇化合物(P)的羥基當量,亦沒有特別的制限,但較佳為100~1000,更佳為100~800,又更佳為100~600。

羥基當量之意，係指每 1 個羥基之分子量。羥基當量，係藉由乙醯氯-氫氧化鉀滴定法進行測量，具體而言，將硫醇化合物（P）的羥基，於吡啶中，使用乙醯氯進行乙醯化後，將過剩的試藥用水分解，將生成的乙酸用氫氧化鉀/甲醇溶液滴定而測量。

本發明相關的環氧樹脂硬化劑，可僅由上述硫醇化合物而成，此外亦可含有其他硬化劑成分。作為其他硬化劑成分，可列舉例如聚胺、聚醯胺胺、酸酐、雙氰胺、酚、咪唑等。

[II]環氧樹脂硬化劑的製造方法

本發明的環氧樹脂硬化劑所使用的硫醇化合物（P），例如使（i）多元醇，與（ii）相對於硫醇基的 α 位的碳原子上具有取代基，且含有氧羰基或羰基氧基之硫醇化合物（Q）（以下，亦僅稱為「硫醇化合物（Q）」），用（iii）酸觸媒或無觸媒進行反應而得到。

（i）本發明所使用的多元醇，為下述一般式（5）所示。

[化 9]



式（5）中之 X，與前述（1）式中之 X 的定義相同；
t 為 2~8 的整數。

作為如此的多元醇，具體而言可列舉乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚丙二醇、新戊醇、1,2-丙烷二醇、1,3-丙烷二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,2-戊烷二醇、1,3-戊烷二醇、2,3-戊烷二醇、1,4-戊烷二醇、1,5-戊烷二醇、1,6-己烷二醇、1,9-壬烷二醇、三環癸烷二甲醇、（2,2-雙（2-羥基乙氧基苯基）丙烷）、雙酚 A 環氧化物加成物、雙酚 F 環氧化物加成物、雙酚 S 環氧化物加成物、1,4-環己烷二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,2-己烷二醇、1,3-己烷二醇、2,3-己烷二醇、1,4-己烷二醇、2,4-己烷二醇、3,4-己烷二醇、1,5-己烷二醇、2,5-己烷二醇、1,6-己烷二醇、9,9-雙[4-（2-羥基乙基）苯基]芴等之 2 價的醇；

甘油、二甘油、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、二-三羥甲基丙烷、參（2-羥基乙基）三聚異氰酸酯、己烷三醇、山梨糖醇、季戊四醇、二季戊四醇、蔗糖等之 3 價以上的醇。

上述之中，由使用壽命及硬度的觀點而言，3 價以上的醇較佳。

再者，上述多元醇為 3 價以上時，至少 2 個的羥基可與硫醇化合物（Q）進行反應，羥基亦可殘留。

此外，可使用多元胺取代多元醇，作為其具體例子，可列舉三乙醇胺、乙撐二胺、二乙撐三胺、三乙撐四胺、四乙撐五胺、1,6-六甲撐二胺、1,8-八甲撐二胺、1,12-十二甲撐二胺、o-苯撐二胺、m-苯撐二胺、p-苯撐二

胺、o-苯二甲撐二胺、m-苯二甲撐二胺、p-苯二甲撐二胺、蓋烷二胺、雙（4-胺基-3-甲基環己基）甲烷、異佛爾酮二胺、1,3-二胺基環己烷、螺縮醛系二胺等。

（ii）本發明所使用的硫醇化合物（Q），係在相對於硫醇基為 α 位的碳原子上具有取代基，且含有氧羰基或羰基氧基之硫醇化合物。此等中，相對於硫醇基為 α 位的碳原子的取代基的至少一個為烷基之化合物較佳，而且，其烷基為碳數 1~10 的直鏈或支鏈的烷基較佳。

如此的化合物，例如下述一般式（4）所示。

[化 10]



（式中， R^1 及 R^2 各自獨立地為氫原子或碳數為 1~10 的烷基； R^3 及 R^4 各自獨立地為氫原子或碳數為 1~10 的烷基；其中至少 1 個係碳數為 1~10 的烷基； R^5 為氫原子、或具有直鏈、支鏈或環狀結構之碳數 1~12 的脂肪族基、或具有芳香環之有機基； n 為 0~4 的整數。）

（4）式中的 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 、以及 n ，與前述（1）式中之 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 、以及 n 的定義相同。

R^5 係氫原子、或具有直鏈、支鏈或環狀結構之碳數 1~12 的脂肪族基、或具有芳香環之有機基。由反應性之觀點而言， R^5 為氫原子或具有直鏈或支鏈結構之碳數 1~6 的脂肪族基較佳， R^5 為氫原子或具有直鏈或支鏈結構之碳數

1~4 的脂肪族基更佳， R^5 為氫原子或具有直鏈結構之碳數為 1 或 2 的脂肪族基又更佳。

作為上述硫醇化合物（Q），具體而言，可列舉 2-氫硫基丙酸、3-氫硫基酪酸、2-氫硫基異酪酸、3-氫硫基異酪酸、3-氫硫基-3-甲基酪酸、2-氫硫基吉草酸、4-氫硫基吉草酸、3-氫硫基異吉草酸、3-氫硫基丁酸甲基、3-氫硫基丁酸乙酯、4-氫硫基吉草酸甲基、4-氫硫基吉草酸乙酯、3-氫硫基異吉草酸甲基、3-氫硫基異吉草酸甲基、2-氫硫基丙酸乙酯等。

此外，硫醇化合物（Q）可含有 2 個以上的硫醇基。

使上述多元醇與硫醇化合物（Q）進行反應時的莫耳比，通常相對於多元醇中的羥基 1mol，可使用 1~1.5mol 的硫醇化合物（Q），但羥基殘留亦可時並沒有特別的限制。

（iii）製造本發明的硫醇化合物（P）時，可使用酸觸媒。藉由使用酸觸媒，可加速反應速度。

作為酸觸媒，並沒有特別的制限，但以質子酸較佳，可使用例如 p-甲苯磺酸、萘磺酸、苄烷磺酸、苯磺酸、o-甲苯磺酸、甲烷磺酸、乙烷磺酸、丁烷磺酸、異丁烷磺酸、三氟甲烷磺酸、硫酸、鹽酸、磷酸、乙酸、三氟乙酸、H 型離子交換樹脂等。

此等的酸觸媒可 1 種單獨使用，亦可組合 2 種以上。酸觸媒的添加量，係相對於多元醇 1mol 為 0.1~15mol% 較佳，更佳為 0.5~10mol%。超過 15mol% 則反應時可能引起

副反應，未達 0.1mol%則無法得到使反應速度變快速的觸媒效果。

使上述多元醇與硫醇化合物（Q）進行反應時，於減壓進行時，通常不需要溶劑，與副產物之水或醇共沸時等，必要時可使用。

於常壓使其反應時，可使用各種的溶劑，作為其具體例子，甲苯、二甲苯、乙基苯、氯苯、二氯苯、三氯苯等。此等的溶劑可 1 種單獨使用，亦可以任意的比例組合 2 種以上後使用。

該反應溶劑的使用量並沒有特別的限制，但相對於多元醇 10 質量份可使用 5~200 質量份，較佳為 10~100 質量份。

本發明係可使反應在低於大氣壓的壓力下，亦即減壓條件下進行。藉由於減壓條件進行反應，可去除臭氣成分，其結果，可降低含有硫醇化合物（P）的硬化劑的臭氣。

此外，藉由使其為減壓，可一邊蒸餾去除副產物之水或醇一邊進行反應，藉由促進反應，可謀求反應時間的短縮、生產性的提高。

反應壓力為低壓較佳，具體而言以 1~400mmHg 使其反應較佳，更佳為 1~300mmHg。

再者，硫醇化合物（P）的製造，不限於減壓條件，亦可於常壓進行。

上述多元醇與硫醇化合物（Q）的反應中之反應溫度

，為 $80\sim 160^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $100\sim 140^{\circ}\text{C}$ 。

藉由以上述的條件進行反應，副反應受到抑制而可以良好的產率、純度得到硫醇化合物（P）。

[III]環氧樹脂組成物

本發明的環氧樹脂組成物，含有成為主劑的多元環氧化合物之（A）環氧樹脂及上述（B）環氧樹脂硬化劑，再含有（C）硬化助劑。

（B）環氧樹脂硬化劑，係含有前述硫醇化合物（P）。此硫醇化合物（P），可作為（A）環氧樹脂的硬化劑使用。

作為（A）環氧樹脂，具體而言可列舉雙酚 A、鹵素化雙酚 A、雙酚 F、鹵素化雙酚 F、間苯二酚、氫醌、鄰苯二酚、4,4'-二羥基聯苯、1,5-羥基萘等之多元酚、乙二醇、丙二醇、甘油等之多元醇及氧苯甲酸、苯二甲酸等之芳香族二羧酸加成表氯醇而得到的環氧樹脂，但並不限定於此等。作為（A）環氧樹脂，特別是以多元醇的縮水甘油醚化合物較適合。

市售之環氧樹脂製品，可列舉例如日本環氧樹脂（股）製之 EPIKOTE828、1001、801、806、807、152、604、630、871、YX8000、YX8034、YX4000、卡助拉 E10P、大日本油墨化學工業（股）製之 EPICLON830、835LV、HP4032D、703、720、726、HP820、（股）ADEKA 製之 EP4100、EP4000、EP4080、EP4085、EP4088、EPU6、

EPR4023、EPR1309、EP49-20、Nagase ChemteX（股）製 Denacol EX411、EX314、EX201、EX212、EX252、EX111、EX146、EX721、信越化學工業（股）製 KBM403、KBE402 等，但並不限定於此等。此等可各自 1 種單獨使用，亦可以任意的比例組合 2 種以上後使用。

本發明的環氧樹脂組成物中，爲了促進（A）環氧樹脂與（B）環氧樹脂硬化劑所含有的硫醇化合物（P）的硬化反應，可加入（C）硬化助劑。

作爲上述（C）硬化助劑，可使用鹼性化合物。作爲鹼性化合物的具體例子，可列舉三甲基胺、三乙基胺、四乙基甲撐二胺、四甲基丙烷-1,3-二胺、四甲基己烷-1,6-二胺、五甲基二乙撐三胺、五甲基二丙撐三胺、雙（2-二甲基胺基乙基）醚、乙二醇（3-二甲基）胺基丙基醚、二甲基胺基乙醇、二甲基胺基乙氧基乙醇、N,N,N'-三甲基胺基乙基乙醇胺、二甲基環己基胺、N,N-二甲基胺基甲基酚、N,N-二甲基丙基胺、N,N,N',N'-四甲基六甲撐二胺、N-甲基哌啶、N,N'-二甲基哌嗪、N,N-二甲基苈基胺、二甲基胺基甲基酚、2,4,6-參（二甲基胺基甲基）酚、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一碳烯-7、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]-壬烯-5、6-二丁基胺基-1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-十一碳烯-7、1,2-二甲基咪唑、二甲基哌嗪、N-甲基-N'-（2-二甲基胺基）-乙基哌嗪、N-甲基嗎啉、N-（N',N'-二甲基胺基）乙基）嗎啉、N-甲基-N'-（2-羥基乙基）嗎啉、三乙撐二胺、及六甲撐四胺等。此等之中以 3 級胺較佳，特別佳爲 N,N-二甲

基苄基胺、及 2,4,6-參（二甲基胺基甲基）酚。此等 1 種單獨使用，亦可以任意的比例組合 2 種以上後使用。

作為上述（C）硬化助劑，可使用含磷原子之化合物。作為含磷原子之化合物的具體例子，可列舉乙基磷、苯基磷、二甲基磷、二苯基磷、三甲基磷、三乙基磷、三丁基磷、三苯基磷、參（p-甲苯基）磷、參（烷基苯基）磷、參（烷氧基苯基）磷、磷酸三甲基、磷酸三乙基、磷酸三苯基、磷酸三烷基、四苯基磷、四苯基硼酸酯、及 1,4-雙（二苯基磷基）丁烷等，但並不限定於此等。此等 1 種單獨使用，亦可以任意的比例組合 2 種以上後使用。

作為市售的硬化助劑製品，可列舉例如日本環氧樹脂（股）製 EPICURE 3010、四國化成工業（股）製的咪唑化合物 2PZ、2PHZ、2P4MHZ、C17Z、2MZ-A、2E4MZ-CNS、2MA-OK、Ajinomoto-Fine-Techno（股）製阿米求亞 PN23、PN31、PN40J、PN-H、MY24、MY-H、（股）ADEKA 製 EH-3293S、EH-3366S、EH-3615S、EH-4070S、EH-4342S、EH-3731S、旭化成 chemicals（股）製 Novacure HX-3742、HX-3721、富士化成工業（股）製 FXE-1000、FXR-1030、FXR-1080、FXR-1110 等，但並不限定於此等。

本發明的環氧樹脂組成物中（A）環氧樹脂、（B）硬化劑、及（C）硬化助劑的摻合量並沒有特別的限制，可因應用途而適當決定。（A）環氧樹脂的使用量，相對於（B）硬化劑的硫醇基 1mol，較佳係環氧基 0.6~1.7mol，

更佳為環氧基 0.7~1.5mol，又更佳為 0.7~1.3mol。

(C) 硬化助劑的使用量，相對於 (B) 硬化劑 100 質量份，較佳為 0.01~15 質量份，更佳為 0.05~10 質量份，又更佳為 0.05~5 質量份。硬化助劑的使用量超過 15 質量份則會有刺激臭變強，作業性變差的情況。

本發明的環氧樹脂組成物，必要時，可含有 (a) 熱塑性樹脂、(b) 脫臭劑、(c) 矽烷偶合劑、鈦偶合劑等之密著性提昇劑、(d) 阻胺類、氫醌類、阻酚類等之抗氧化劑、(e) 二苯甲酮類、苯並三唑類、水楊酸酯類、金屬錯鹽類等之紫外線吸收劑、(f) 金屬皂類、重金屬 (例如鋅、錫、鉛、鎘等) 之無機及有機鹽類、有機錫化合物等之安定劑、(g) 苯二甲酸酯、磷酸酯、脂肪酸酯、環氧化大豆油、蓖麻油、流動鏈烷屬烴烷基多環芳香族烴等之可塑劑、(h) 鏈烷屬烴蠟、微晶蠟、聚合蠟、蜂蠟、鯨蠟低分子量聚烯烴等之蠟類、(i) 苧基醇、焦油、瀝青等之非反應性稀釋劑、(j) 低分子脂肪族縮水甘油醚、芳香族單縮水甘油醚等或 (甲基) 丙烯酸酯類等之反應性稀釋劑、(k) 碳酸鈣、高嶺土、滑石、雲母、膨潤土、黏土、絹雲母、玻璃纖維、碳纖維、芳香族聚醯胺 (aramide) 纖維、尼龍纖維、丙烯基纖維、玻璃粉、玻璃球 (Glass Balloon)、shirasu balloon、石炭粉、丙烯基樹脂粉、酚樹脂粉、金屬粉末、陶瓷粉末、沸石、板岩粉等之填充劑、(l) 碳黑、氧化鈦、紅色氧化鐵、帕拉紅、深藍色等之顏料或染料、(m) 乙酸乙酯、甲苯、醇

類、醚類、酮類等之溶劑、(n)發泡劑、(o)矽烷偶合劑、單異氰酸酯化合物、碳化二亞胺化合物等之脫水劑、(p)防靜電劑、(q)抗菌劑、(r)防黴劑、(s)黏度調製劑、(t)香料、(u)難燃劑、(v)塗平劑、(w)分散劑、及(x)自由基聚合開始劑等。此等 1 種單獨使用，亦可以任意的比例組合 2 種以上後使用。

本發明的環氧樹脂組成物的調製方法，只要是可混合、分散所使用的材料之方法即可，並沒有特別的限制，認為有例如以下的方法。

(1) 於玻璃燒杯、罐、塑膠杯、鋁杯等之適當的容器中，用攪拌棒、刮刀等進行混練。

(2) 用雙螺旋螺帶葉片、聞式葉片等進行混練。

(3) 用行星式混合機進行混練。

(4) 用玻璃珠研磨機進行混練。

(5) 用 3 輥機進行混練。

(6) 用擠壓機型混練擠壓機進行混練。

本發明的使用方法並沒有特別的限定，但亦可使用例如 5~40℃ 的常溫、40~200℃ 的高溫條件的任一者。溫度高者，使用壽命短縮，而且硬化速度可快速，故可以短時間得到硬化物，但因為有著色等的疑慮，故 5~100℃ 較佳，5~40℃ 為更佳。

本發明的環氧樹脂組成物及其硬化物，可使用於(a)重防蝕塗料、防蝕塗覆劑、灌塗地板用塗覆劑、外裝用塗料、汽車用塗料、粉體塗料、底層塗料等之塗料。塗覆

劑、(b) 結構用接著劑、彈性接著劑、溶劑型反應性接著劑、黏接著劑、感壓接著劑等之接著劑、(c) 密封劑、(d) 混泥土用補修注入劑、(e) 纖維強化層合物等之層合物用基質樹脂、(f) 注型絕緣材、半導體用封閉劑、層間絕緣材、阻蝕刻材、阻鍍敷、阻焊等之電子學用材料、(g) 修補劑 (repairing putty)、及 (h) 其他含浸、注入、成型等。

例如藉由混合前述的多元環氧化合物、硬化助劑、及環氧樹脂硬化劑可得到接著劑。

【實施方式】

[實施例]

以下，藉由實施例及比較例更詳細地說明本發明，但本發明不因爲此等的記載而受到任何限制。

實施例中之「份」之意爲「質量份」。

(合成例 1)

[季戊四醇肆(3-氫硫基丁酸酯)(PE4MB)及季戊四醇參(3-氫硫基丁酸酯)(PE3MB)的混合物的合成]

將季戊四醇(東京化成工業(股)製) 12.5 g (91.8 mmol)、3-氫硫基丁酸(淀化學(股)製) 51.0 g (424 mmol)、p-甲苯磺酸·1 水合物(純正化學(股)製) 0.93 g (4.89 mmol) 裝入於 200 mL 容量日本茄型燒瓶，裝置冷卻管、餾出水凝汽閥裝置及真空幫浦。

一邊攪拌內容物一邊將燒瓶內減壓至 10mmHg，加熱至 90℃。從迴流開始至 4 小時後昇溫至 100℃，再於 15 分鐘後昇溫至 110℃，在此狀態下使其反應 2.5 小時後，冷卻至室溫。添加甲苯 100mL 後，以純水 100mL 進行 2 次洗淨，接著，將甲苯溶液用飽和碳酸氫鈉水溶液 100mL 進行 2 次中和洗淨，更用純水 100mL 進行 2 次洗淨。蒸餾去除甲苯，進行真空乾燥，得到淡黃色液體的硬化劑 1。此硬化劑 1 的組成，為 PE4MB：91.5%、PE3MB：3.9%、其他：季戊四醇雙（3-氫硫基丁酸酯）、PE3MB 的 p-甲苯磺酸加成物、3-氫硫基丁酸的二硫化物、PE4MB 的 3-氫硫基丁酸加成物。此處 PE4MB 的 3-氫硫基丁酸加成物之意，係指「3-（3-氫硫基丁醯基磺胺基）丁酸 3-（3-氫硫基丁醯氧基）-2,2-雙-（3-氫硫基丁醯氧基甲基）丙基酯；3-氫硫基丁酸的二硫化物之意，係指 3-（2-羧基-1-甲基-乙基二磺胺基）-丁酸。此外，此合成液 1 中 PE4MB 及 PE3MB 的產量為 48.9g，產率為 97.8%。所得到的硬化劑 1 中所含有的 PE4MB 的硫醇當量為 136g/eq.，PE3MB 的硫醇當量為 146g/eq.。此外，PE3MB 的羥基當量為 443g/eq.。

（合成例 2）

[三羥甲基丙烷參（3-氫硫基丁酸酯）（TPMB）的合成]

將三羥甲基丙烷（東京化成工業（股）製）13.4g（100mmol）、3-氫硫基丁酸（淀化學（股）製）37.8g（

315mmol)、p-甲苯磺酸·1水合物(東京化成工業(股)製)1.80g(9.45mmol)、甲苯100g裝入於200mL容量日本茄型燒瓶,裝置Dean-Stark裝置及冷卻管。一邊攪拌內容物一邊加熱至110℃。從反應開始放冷至32小時後,用純水進行2次洗淨後,用飽和碳酸氫鈉水溶液100mL中和反應液。而且,將反應液用純水進行1次洗淨後,蒸餾去除甲苯,進行真空乾燥,得到無色透明液體的硬化劑2。此硬化劑2中TPMB的產量為42.4g,產率為96.3%。所得到的硬化劑2中所含有的TPMB的硫醇當量為144g/eq。

以下,列舉關於性能評估。

實施例所使用的材料如下述。

EP828:日本環氧樹脂(股)製、雙酚A型縮水甘油醚、商品名「EPIKOTE828(註冊商標)」、環氧當量186g/eq。

硬化劑1:以上述合成例1所得到的PE4MB及PE3MB為主成分的混合物

硬化劑2:以上述合成例2所得到的TPMB為主成分的混合物

PE4MB:將季戊四醇肆(3-氫硫基丁酸酯)、上述合成例1所得到的混合物用矽膠柱色譜儀經由分離純化所得到的物質

PE3MB:將季戊四醇參(3-氫硫基丁酸酯)、上述合成例1所得到的混合物用矽膠柱色譜儀經由分離純化所得

到的物質

QX40：日本環氧樹脂（股）製、4官能脂肪族聚硫醇（1級硫醇）、季戊四醇 肆（3-氫硫基丙酸酯）、商品名「EPICURE QX40（註冊商標）」、硫醇當量 127g/eq.

3-800：日本環氧樹脂（股）製、聚硫醇、聚[氧（甲基-1,2-乙烷二基）],a-氫—w—（2-羥基—3-氫硫基丙氧基）-a,a',a"-醚 with 2-（羥基甲基）-2-甲基-1,3-丙烷二醇、商品名「卡普求兒（註冊商標）3-800」、硫醇當量 296g/eq.

3010：日本環氧樹脂（股）製、2,4,6-參（二甲基胺基甲基）酚、商品名「EPICURE 3010（註冊商標）」

TETA：東京化成工業（股）製、三乙撐四胺

DMBA：東京化成工業（股）製、N,N-二甲基苄基胺

[1]使用壽命

（實施例 1）

將相對於作為（A）環氧樹脂之 100 質量份的 EP828，為 70 質量份之作為（B）硬化劑之合成例 1 所得到的硬化劑 1、及 10 質量份之作為（C）硬化助劑之 3010，以 25℃加入混合，測量硬化開始的時間。因為反應熱而組成物的溫度變成 60℃時作為硬化開始。從開始混合時點至硬化開始的時點為止的時間作為使用壽命，列示於表 1。

（比較例 1）

於實施例 1 中，除了使用 70 質量份的 QX40，取代硬化劑 1 以外，與實施例 1 同樣地測量使用壽命列示於表 1。

[表 1]

	實施例 1	比較例 1
使用壽命（分鐘）	14	3

表 1 之本發明的實施例 1，係硬化開始的時間為 15 分鐘以下，而且因為具有適度的使用壽命而作業性優良。另一方面，比較例 1 係使用壽命太短，因為於混合環氧樹脂與硬化劑之硫醇化合物期間就開始硬化，故作業性差，使用條件受到限制。

（實施例 2~7）

關於具有表 2 所示的組成之各組成物，與實施例 1 同樣地測量使用壽命，列示於表 2。摻合數值的單位為質量份。

[表 2]

		實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7
環氧樹脂	EP828	100	100	100	100	100	100
硬化劑	PE4MB	56	57.4	58.8	60.2	61.6	63
	PE3MB	14	12.6	11.2	9.8	8.4	7
硬化助劑	3010	10	10	10	10	10	10
使用壽命(分鐘)		5.7	7.0	7.7	8.7	9.7	11.0

由表 2 得知，具有 1 個羥基之 PE3MB 的含量愈多則使用壽命的延長幅度變短，其結果係藉由使 PE4MB 與

PE3MB 混合後使用，可控制使用壽命。

[2] 60℃ 保存安定性

(實施例 8 及 9、比較例 2 及 3)

將具有表 3 所示的組成之各組成物放至被設定於 60℃ 的恆溫器，計算出於 60℃ 達到硬化為止的日數，作為 60℃ 保存安定性列示於表 3。摻合數值的單位為質量份。組成物的黏度變成於 25℃ 為 1000Pa·s 以上的時間點，作為硬化的時間點。再者，日數之值愈大顯示出保存安定性愈優異。

[表 3]

		實施例 8	實施例 9	比較例 2	比較例 3
環氧樹脂	EP828	100		100	
硬化劑	硬化劑 1	70	70		
	QX40			70	70
硬化助劑	TETA		10		10
60℃ 保存安定性(天)		25 以上	25 以上	10	11

由表 3 得知，使用含有本發明的 2 級硫醇之 PE3MB 及 PE4MB 之硬化劑 1 的實施例 8 及 9，於 60℃ 具有優異的保存安定性。由此得知，可混合硬化劑與環氧樹脂、或硬化劑與硬化助劑作為 1 液進行保存。

另一方面，得知使用 1 級硫醇之 QX40 的比較例 2 及 3，保存安定性差，使用壽命的短縮與保存安定性無法兼具。

[3]耐水性

(實施例 10 及 11、比較例 4 及 5)

[硬化物的調製]

將具有表 4 所示的組成之各組成物，依據 JIS-K7209，流入於 50mm 徑、厚度 3mm 的模型中，以 25℃使其硬化 24 小時而得到硬化物。

將上述[硬化物的調製]所得到的硬化物，於設定於 98℃的恆溫水槽中浸漬 24 小時間後，從恆溫水槽取出，充分地擦掉表面的水分後測量重量 (M2)，由重量 (M2) 與浸漬前的重量 (M1) 藉由 (6) 式算出吸水率 (α)，列示於表 4。摻合數值的單位為質量份。再者，此吸水率 (α) 的值小者，耐水性顯示出優良。

[數 1]

$$\alpha (\%) = (M2 - M1) / M1 \times 100 \quad (6)$$

[表 4]

		實施例 10	實施例 11	比較例 4	比較例 5
環氧樹脂	EP828	100	100	100	100
硬化劑	硬化劑 1	70			
	硬化劑 2		80		
	QX40			70	
	3-800				160
硬化助劑	DMBA	3.5	3.5	3.5	3.5
吸水率 (%)		3.2	2.6	5.3	7.1

由實施例 10 及 11，得知由含有含 2 級硫醇的 PE3MB 及 PE4MB 之硬化劑 1 之組成物所形成的硬化物及由含有含 2 級硫醇的 TPMB 之硬化劑 2 之組成物所形成的硬化物，與如比較例所示的先前技術的硫醇化合物比較，吸水率小，耐水性優異。

[4]肖氏 D 硬度（實施例 12、比較例 6）

與前述[硬化物的調製]同樣作法，由具有表 5 所表示的組成之組成物得到硬化物。依據 JIS-Z2246，使用（有）今井精機公司製卡達沙試驗機肖氏式 DD 型測量所得到的硬化物的肖氏 D 硬度，列示於表 5。摻合數值的單位為質量份。此外，關於經由[3]之吸水率測定後的肖氏 D 硬度亦同樣地測量，列示於表 5。再者，顯示出肖氏 D 硬度的值愈大愈具有硬度。

[表 5]

		實施例 12	比較例 6
環氧樹脂	EP828	100	100
硬化劑	硬化劑 1	70	
	QX40		70
硬化助劑	DMBA	3.5	3.5
肖氏 D 硬度	吸水前	72.7	71.8
	吸水後	53.8	11.9

由表 5 得知，由使用含有實施例 12 所示的 PE3MB 及 PE4MB 之硬化劑 1 之組成物所形成的硬化物的吸水率測量

前的肖氏 D 硬度，與由使用 QX40 的組成物所形成的硬化物的肖氏 D 硬度同等。另一方面，吸水率測量後，由使用硬化劑 1 的組成物所形成的硬化物者，肖氏 D 硬度較大、優良，相對於此，由使用 QX40 的組成物所形成的硬化物，與吸水率測量前比較，肖氏 D 硬度顯著地降低。

[5]拉伸剪斷接著強度（實施例 13、比較例 7）

藉由將表 6 所示的各成分以 25℃混合，調製接著劑，將此接著劑依據 JIS-K6850，於寬度 20mm、厚度 1mm 的 2 片的鋅鍍敷鋼板間，以接著部分的長度成為 12.5mm 的方式進行塗布而使其接著。將 7 天後的拉伸剪斷接著強度用萬能試驗機進行測量，列示於表 6，摻合數值的單位為質量份。再者，顯示出拉伸剪斷強度的值愈大則接著強度愈強。

[表 6]

		實施例 13	比較例 7
環氧樹脂	EP828	100	100
硬化劑	硬化劑 1	70	
	QX40		70
硬化助劑	3010	10	10
拉伸剪斷強度 (MPa)		10	10

由表 6 得知，使用實施例 13 所示之含有 PE3MB 及 PE4MB 的硬化劑 1 所調製的接著劑的拉伸剪斷接著強度，與使用 QX40 所調製的接著劑的拉伸剪斷接著強度同等。

[產業上的可利用性]

本發明的硫醇化合物（P），具有作為環氧樹脂硬化劑為合適的使用壽命，具有優良的保存安定性。此外，與一般式（1）所表示之 X 具有至少一個羥基作為取代基的硫醇化合物（P）併用，令使用壽命的延長幅度縮短，結果可控制在較合適的使用壽命。

而且，本發明的環氧樹脂硬化劑，藉由用減壓條件進行製造而降低臭氣，使其硬化後所得到的環氧樹脂硬化物的耐水性或硬度亦優良。亦即，本發明的環氧樹脂硬化劑係作業性與信賴性優異，可作為輸送機器、電機器、電子機器產業等之接著、封閉、注型、成型、塗裝、塗覆材等使用，適合作為要求速硬化性之電子零件的實裝、組立用的接著劑、封閉劑。

五、中文發明摘要

發明之名稱：環氧樹脂硬化劑與其製造方法及環氧樹脂組成物

本發明的目的在於提供一種作為環氧樹脂的硬化劑，具有合適的使用壽命，且具有優良的保存安定性，並且硬化後所得到的環氧樹脂硬化物的耐水性、硬度優良的環氧樹脂硬化劑。本發明其特徵係含有在相對於硫醇基為 α 位的碳原子上具有取代基的 2 級或 3 級的支鏈硫醇化合物之環氧樹脂硬化劑、及含有多元環氧化合物與前述環氧樹脂硬化劑之環氧樹脂組成物。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

十、申請專利範圍

1. 一種環氧樹脂硬化劑，其特徵係含有在相對於硫醇基為 α 位的碳原子上具有至少一個取代基之硫醇化合物（P）。

2. 如申請專利範圍第 1 項之環氧樹脂硬化劑，其中前述硫醇化合物（P）係相對於硫醇基為 α 位的碳原子上所具有的取代基的至少一個為烷基。

3. 如申請專利範圍第 2 項之環氧樹脂硬化劑，其中前述烷基為碳數 1~10 的直鏈或支鏈的烷基。

4. 如申請專利範圍第 1~3 項中任 1 項之環氧樹脂硬化劑，其中前述硫醇化合物（P）為含有至少 2 個硫醇基之化合物。

5. 如申請專利範圍第 1~4 項中任 1 項之環氧樹脂硬化劑，其中前述硫醇化合物（P）為下述一般式（1）所表示，

[化 1]



（式（1）中，X 為可具有取代基之碳數最多為 20 的 m 價的脂肪族或芳香族殘基；

R^1 及 R^2 各自獨立地為氫原子或碳數為 1~10 的烷基；

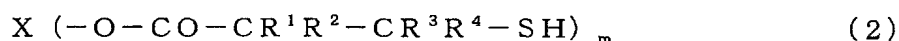
R^3 及 R^4 各自獨立地為氫原子或碳數為 1~10 的烷基，其中至少 1 個係碳數為 1~10 的烷基；

n 為 0~4 的整數；

m 為 2~8 的整數）。

6. 如申請專利範圍第 1~4 項中任 1 項之環氧樹脂硬化劑，其中前述硫醇化合物（P）為下述一般式（2）所表示，

[化 2]



（式（2）中，X 為可具有取代基之碳數最多為 20 的 m 價的脂肪族或芳香族殘基；

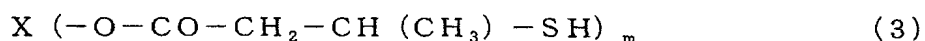
R¹ 及 R² 各自獨立地為氫原子或碳數為 1~10 的烷基；

R³ 及 R⁴ 各自獨立地為氫原子或碳數為 1~10 的烷基，其中至少 1 個係碳數為 1~10 的烷基；

m 為 2~8 的整數）。

7. 如申請專利範圍第 1~4 項中任 1 項之環氧樹脂硬化劑，其中前述硫醇化合物（P）為下述一般式（3）所表示，

[化 3]



（式（3）中，X 為可具有取代基之碳數最多為 20 的 m 價的脂肪族或芳香族殘基；

m 爲 2~8 的整數)。

8. 如申請專利範圍第 1~7 項中任 1 項之環氧樹脂硬化劑，其中前述硫醇化合物 (P) 之以每 1 個硫醇基的分子量所定義的硫醇當量爲 100~500。

9. 如申請專利範圍第 5~7 項中任 1 項之環氧樹脂硬化劑，其中前述 X 具有取代基，其中至少 1 個爲羥基。

10. 如申請專利範圍第 9 項之環氧樹脂硬化劑，其中前述硫醇化合物 (P) 之以每 1 個羥基的分子量所定義的羥基當量爲 100~1000。

11. 如申請專利範圍第 5~10 項中任 1 項之環氧樹脂硬化劑，其中前述硫醇化合物 (P) 爲由乙二醇雙 (3-氫硫基丁酸酯)、1,2-丙二醇雙 (3-氫硫基丁酸酯)、1,3-丙二醇雙 (3-氫硫基丁酸酯)、1,4-丁二醇雙 (3-氫硫基丁酸酯)、2,2-雙 (3- (3-氫硫基丁醯氧基) -2-羥基丙基氧基苯基) 丙烷、甘油參 (3-氫硫基丁酸酯)、三羥甲基丙烷參 (3-氫硫基丁酸酯)、三羥甲基丙烷雙 (3-氫硫基丁酸酯)、三羥甲基乙烷雙 (3-氫硫基丁酸酯)、季戊四醇雙 (3-氫硫基丁酸酯)、三羥甲基乙烷參 (3-氫硫基丁酸酯)、季戊四醇參 (3-氫硫基丁酸酯)、參 (3-氫硫基丁醯氧基乙基) 三聚異氰酸酯、參 (2-羥基乙基) 三聚異氰酸酯加成 2 個 3-氫硫基丁酸的化合物、季戊四醇肆 (3-氫硫基丁酸酯)、二季戊四醇五 (3-氫硫基丁酸酯)、雙酚 A 二羥基乙基醚-3-氫硫基丁酸酯、4,4'-(9-亞苄基) 雙 (2-苯氧基乙基 (3-氫硫基丁酸酯))、乙二醇雙 (3-

氫硫基戊酸酯)、三羥甲基丙烷參(3-氫硫基戊酸酯)、三羥甲基丙烷雙(3-氫硫基戊酸酯)、季戊四醇雙(3-氫硫基戊酸酯)、季戊四醇參(3-氫硫基戊酸酯)、季戊四醇肆(3-氫硫基戊酸酯)、乙二醇雙(3-氫硫基異戊酸酯)、三羥甲基丙烷雙(3-氫硫基異戊酸酯)、季戊四醇雙(3-氫硫基異戊酸酯)、三羥甲基丙烷參(3-氫硫基異戊酸酯)、季戊四醇參(3-氫硫基異戊酸酯)、及季戊四醇肆(3-氫硫基異戊酸酯)所成的群所選出的至少1種的化合物。

12. 一種環氧樹脂組成物，其特徵係含有多元環氧化合物、與申請專利範圍第1~11項中任1項之環氧樹脂硬化劑。

13. 如申請專利範圍第12項之環氧樹脂組成物，其中前述多元環氧化合物，為多元醇的縮水甘油醚化合物。

14. 一種接著劑，其特徵係含有多元環氧化合物、硬化助劑、及申請專利範圍第1~11項中任1項之環氧樹脂硬化劑。

15. 一種環氧樹脂硬化劑的製造方法，其特徵係使多元醇、與下述一般式(4)

[化 4]



(式中， R^1 及 R^2 各自獨立地為氫原子或碳數為1~10的烷

基； R^3 及 R^4 各自獨立地為氫原子或碳數為 1~10 的烷基，其中至少 1 個係碳數為 1~10 的烷基； R^5 為氫原子、或具有直鏈、支鏈或環狀結構之碳數 1~12 的脂肪族基、或具有芳香環之有機基； n 為 0~4 的整數）

所表示的硫醇化合物（ Q ）進行反應。

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無