



(51) 国際特許分類6 C08G 59/50, 59/40, C08L 63/00, C08K 5/37	A1	(11) 国際公開番号 WO97/06198 (43) 国際公開日 1997年2月20日 (20.02.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/01556 (22) 国際出願日 1995年8月4日 (04.08.95) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭電化工業株式会社 (ASAHI DENKA KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒116 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 Tokyo, (JP) セカ ソシエテ アノニム(CECA SOCIETE ANONYME)[FR/FR] 92800 ピュトー クール ミシュレ 4-8 Puteaux, (FR) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 日置 晃(HIOKI, Akira)[JP/JP] 森尾和彦(MORIO, Kazuhiko)[JP/JP] 〒116 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内 Tokyo, (JP) 河村徹志(KAWAMURA, Tetsushi)[JP/JP] 〒164 東京都中野区本町1丁目32-28-805 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 越場 隆(KOSHIBA, Takashi) 〒101 東京都千代田区東神田1-10-7 篠田ビル7階 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, US, UZ, VN, ARIPO特許 (KE, MW, SD, SZ, UG), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: CURABLE EPOXY RESIN COMPOSITION WHICH GIVES FLEXIBLE CURED ARTICLE (54) 発明の名称 可撓性のある硬化物を与える硬化性エポキシ樹脂組成物 (57) Abstract A curable epoxy resin composition which gives flexible cured articles, comprises: (A) an epoxy resin; (B) a monothiol compound; and (C) a curing agent for epoxy resins selected from the groups consisting of an amine-base curing agent, a modification thereof and a polythiol-base curing agent, and further contains, when the curing agent (C) is neither the amine-base one nor the modification thereof, (D) at least one catalyst that promotes the reaction of an epoxy group with a mercapto group.		

(57) 要約

(a) エポキシ樹脂 (A) と、(b) 1 個のメルカプト基を有するモノチオール化合物 (B) と、(c) アミン化合物硬化剤 (C-1) および変性物 (C-2) およびポリチオール化合物硬化剤 (C-3) からなる群の中から選択されるエポキシ樹脂硬化剤 (C) と、エポキシ樹脂硬化剤 (C) としてアミン化合物硬化剤 (C-1) およびその変性物を使用しない場合には少なくとも一種の (d) エポキシ基とメルカプト基との反応を促進する触媒 (D) をさらに含む、可撓性のある硬化物を与える硬化性エポキシ樹脂組成物。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	SD	スーダン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロヴァキア
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドヴァ共和国	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド		ヴィア共和国	TG	トーゴ
CA	カナダ	IL	イスラエル	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MR	モリタニア	TR	トルコ
CH	スイス	JP	日本	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	US	アメリカ合衆国
CU	キューバ	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム

明細書

可撓性のある硬化物を与える硬化性エポキシ樹脂組成物

技術分野

本発明は、低粘度で、硬化速度が速く、しかも所望の可撓性を有する硬化物を与える硬化性エポキシ樹脂組成物に関するものである。

背景の技術

エポキシ樹脂は、塗料、電機、土木建築、接着などの用途に幅広く使用されているが、通常ビスフェノール A 型エポキシ樹脂をポリアミンで硬化した場合、可撓性が不足し、常温ではある程度の可撓性を有していても、低温では可撓性を失い、硬く、脆くなる傾向がある。かかる可撓性を改良するために、種々の可撓性を付与するエポキシ樹脂、硬化剤および添加成分物が開発され、実用化されている。かかる可撓性を付与するエポキシ樹脂としては、例えばダイマー酸のグリシジルエステル、ビスフェノール側鎖型エポキシ樹脂、長鎖ポリオールグリシジルエーテル、合成ゴム変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ポリサルファイド変性エポキシ樹脂等が開発されているが、ダイマー酸のグリシジルエステルは耐アルカリ性に劣り、又ビスフェノール A ベース側鎖型可撓性エポキシ樹脂は、低温領域および長期屋外に放置した場合の可撓性に問題があり、更に長鎖ポリオールグリシジルエーテルは、硬化性および硬化物の耐水性が不十分であり、更にまた合成ゴム変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂は、低温では可撓性を失い、剝離強度が著しく減少する傾向がある。また、前記の可撓性を

付与する硬化剤として、例えばポリアミドポリアミン、ブロックイソシアネート末端プレポリマー、ポリオキシアルキレンジアミン又はトリアミン等が開発されており、これらを使用することにより、エポキシ樹脂硬化物にある程度の可撓性を付与することは出来るが、混合して使用する際の粘度を余り低く出来ず、また非常に大きな可撓性を付与することは出来ない。

さらに、可撓性を付与する添加成分としては、例えばナイロン、ポリビニルアセタール、ポリイソブテン、1, 4-シスポリブタジエン、ニトリルゴム、クロロプレングム等の合成ゴム、ポリ(エチルビニルエーテル)、エチレンビニルエステル加水分解共重合物、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン酢酸ビニル無水マレイン酸ターポリマー、変性シリコン樹脂等を使用する方法が知られており、これらを使用すれば、ある程度の可撓性を付与するにしても、これらの高分子物質をエポキシ樹脂と均一に混合することは困難を伴い、又エポキシ樹脂の粘度を上昇させ、使用の際の作業性等に問題がある。

本発明の目的は、本発明は、低粘度で、硬化速度が速く、しかも所望の可撓性を有する硬化物を与える硬化性エポキシ樹脂組成物を提供することにある。

発明の開示

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は下記(a)～(c)を必須構成要素として含む：

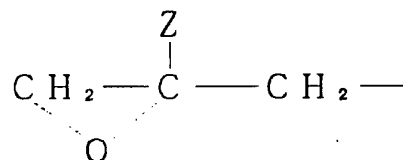
- (a) エポキシ樹脂(A)、
- (b) 1つのメルカプト基を有するモノチオール化合物(B)、
- (c) アミン化合物硬化剤(C-1)、その変性物(C-2)およびポリチオール化合物硬化剤(C-3)からなる群から選ばれたエポキシ樹脂硬化剤(C)。

そして、エポキシ樹脂硬化剤（C）としてアミン化合物硬化剤（C-1）及びその変性物（C-2）を使用しない場合には少なくとも一種の下記（d）をさらに含む：

（d）エポキシ基とメルカプト基との反応を促進する触媒（E）。

発明を実施するための最良の形態

本発明に使用される上記エポキシ樹脂（A）としては、塗料、接着剤、シーリング材等に使用しうる各種のエポキシ樹脂を挙げることができる。かかるエポキシ樹脂は、一般式：



（ここで、Zは水素原子、メチル基、エチル基等を表す）

で表される置換または非置換のグリシジル基を分子内に平均1個より多く有するエポキシ樹脂であり、例えばグリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジルアミン基、グリシジルイミン基を分子内に平均1個より多く有するエポキシ樹脂を挙げることが出来る。

前記のグリシジルエーテル基を分子内に平均1個より多く有するエポキシ樹脂（A-1）としては下記を挙げることができる：

- （1）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、グリセリン、トリメチロールプロパンの如き多価アルコールのポリグリシジルエーテル（A-1-1）、
- （2）例えばレゾルシノール、ハイドロキノン、パイロカテコール、フロログルシノール、1，5-ジヒドロキシナフタレン、2，7-ジヒドロキシナフタレン、2，6-ジヒドロ

キシナフタレン等の単核多価フェノールのポリグリシジルエーテル (A-1-2)、

- (3) 例えば 2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビス-(2-ヒドロキシフェニル)-メタン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-メタン、ビス-(4-ヒドロキシ-2, 6-ジメチル-3-メトキシフェニル)-メタン、1, 1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-エタン、1, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-エタン、1, 1-ビス-(4-ヒドロキシ-2-クロルフェニル)-エタン、1, 1-ビス-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-エタン、1, 3-ビス-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス-(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス-(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス-(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス-(2-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシナフチル)-プロパン、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-ペンタン、3, 3-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-ペンタン、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプタン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-メタン、1, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-1, 2-ビス-(フェニル)-プロパン、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニル-プロパンのようなビス-(ヒドロキシフェニル)-アルカンあるいは 4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、2, 4'-ジヒ

ドロキシビフェニルのようなジヒドロキシビフェニルある
 いはビスー（４－ヒドロキシフェニル）－スルホン、２，
 ４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、クロル－２，４
 －ジヒドロキシジフェニルスルホン、５－クロル－２，４
 －ジヒドロキシジフェニルスルホン、５－クロル－４，４’
 －ジヒドロキシジフェニルスルホン、３’－クロル－４，
 ４’－ジヒドロキシジフェニルスルホンのようなジ－（ヒ
 ドロキシフェニル）－スルホン－あるいはビスー（４－ヒ
 ドロキシフェニル）－エーテル、４，３’－（または４，
 ２’－または２，２’）ジヒドロキシジフェニル－エー
 テル、４，４’－ジヒドロキシ－２，６－ジメチルジフェ
 ニル－エーテル、ビスー（４－ヒドロキシ－３－イソプロ
 ピルフェニル）－エーテル、ビスー（４－ヒドロキシ－３
 －クロルフェニル）－エーテル、ビスー（４－ヒドロキシ
 －３－フルオロフェニル）－エーテル、ビスー（４－ヒド
 ロキシ－３－ブロムフェニル）－エーテル、ビスー（４－
 ヒドロキシナフチル）－エーテル、ビスー（４－ヒドロキ
 シ－３－クロルナフチル）－エーテル、ビスー（２－ヒド
 ロキシビフェニル）－エーテル、４，４’－ジヒドロキシ
 －２，６－ジメトキシジフェニル－エーテル、４，４’－
 ジヒドロキシ－２，５－ジエトキシジフェニル－エーテル
 のようなジ－（ヒドロキシフェニル）－エーテル、あるい
 は１，１－ビスー（４－ヒドロキシフェニル）－２－フェ
 ニルエタン、１，３，３－トリメチル－１－（４－ヒドロ
 キシフェニル）－６－ヒドロキシインダン、２，４－ビス
 ー（４－ヒドロキシフェニル）－４－メチルペンタン等の
 多核二価フェノールのポリグリシジルエーテル（Ａ－１－
 ３）、

- (4) 例えば 1, 4-ビス-(4-ヒドロキシベンジル)-ベンゼン、1, 4-ビス-(4-ヒドロキシベンジル)-テトラメチルベンゼン、1, 4-ビス-(4-ヒドロキシベンジル)-テトラエチルベンゼン、1, 4-ビス-(4-ヒドロキシクロミル)-テトラエチルベンゼン等のその他の多核二価フェノールのポリグリシジルエーテル (A-1-4)、
- (5) 例えばフェノール類とカルボニル化合物の初期縮合物 (例えばフェノール樹脂初期縮合物、フェノール-アクロレイン縮合反応生成物、フェノール-グリオキサール縮合反応生成物、フェノール-ペンタンジアル縮合反応生成物、レゾルシノール-アセトン縮合反応生成物、キシレン-フェノール-ホルマリン初期縮合物)、フェノール類とポリクロルメチル化芳香族化合物の縮合生成物等の多核多価フェノールのポリグリシジルエーテル (A-1-5)、
- (6) 例えば前記の (1)~(5) に例示された多価アルコール、単核多価フェノール、多核二価フェノール、多核多価フェノール等に例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加せしめ、そのヒドロキシル基をグリシジルエーテル化して得られるポリグリシジルエーテル (A-1-6)。

前記のグリシジルエステル基を分子内に平均 1 個より多く有するエポキシ樹脂 (A-2) としては、例えば脂肪族ポリカルボン酸、芳香族カルボン酸のポリグリシジルエステル、アクリル酸のグリシジルエステルの単独重合体あるいは共重合体等があげられる。

前記のグリシジルアミノ基またはグリシジルイミノ基を分子内に平均 1 個より多く有するエポキシ樹脂 (A-3) としては、

例えばアニリンまたはベンゼン核にアルキル置換基を有するアニリン等の芳香族アミン、該芳香族アミンと例えばホルムアルデヒド等のアルデヒドとの初期縮合物、該芳香族アミンと該アルデヒドとフェノール類との初期縮合物のアミン基をグリシジルアミノ基あるいはグリシジルイミノ基に変換したポリグリシジル化合物等が挙げられる。

前記のエポキシ樹脂の中で好ましいものの一群は前記(6)に例示された多核二価フェノールのポリグリシジルエーテル(A-1-3)及び前記(3)に例示された多核二価フェノールに例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加せしめ、そのヒドロキシル基をグリシジルエーテル化して得られるポリグリシジルエーテル(A-1-6)であり、前記の一群の中で特に好ましいものの一群は、前記(3)に例示された多核二価フェノールのポリグリシジルエーテル(A-1-3)の中のビスー(ヒドロキシフェニル)ーアルカンのポリグリシジルエーテルである。

これらのエポキシ樹脂は1種だけを単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、また、上記エポキシ樹脂と相溶する樹脂と併用してもよい。かかる樹脂としては例えば合成ゴム変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ポリサルファイド変性エポキシ樹脂、リン酸変性エポキシ樹脂、キレート化能を有するエポキシ樹脂等の変性エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂等の熱硬化性樹脂や例えばポリエステル樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体、チオコール樹脂、石炭・石油樹脂、変性ブタジエンーアクリロニトリル樹脂、酢酸ビニル樹脂等があげられる。

本発明で使用される1個のメルカプト基を有するモノチオー

ル化合物 (B) としては、例えば 1 個のメルカプト基 ($-SH$) を有する脂肪族、脂環族、芳香族、異環族の化合物および高分子化合物を使用することができる。かかるモノチオール化合物 (B) の中で、好ましい一群は、例えば 1 個のメルカプト基を有する有機カルボン酸 (B-1-1) とモノヒドロキシル化合物 (B-1-2) とのエステル化合物 (B-1) である。前記有機カルボン酸 (B-1-1) としては、例えばメルカプト酢酸、 β -メルカプトプロピオン酸、 α -メルカプト安息香酸、チオグリコール酸等があげられ、また、前記モノヒドロキシル化合物 (B-1-2) としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、メトキシブチルアルコールがあげられる。

前記モノチオール化合物 (B) の中で、好ましい他の一群は、例えば 1 個のメルカプト基を有するヒドロキシル化合物 (B-2-1) とモノカルボン酸 (B-2-2) とのエステル化合物 (B-2) である。

前記モノヒドロキシル化合物 (B-2-1) としては、例えば 2-メルカプトエタノール、1-メルカプト-2-プロパノール、2-メルカプトイソプロパノール、3-メルカプトプロパノール、4-メルカプトブタノール、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール、1-フェニル-2-メルカプトエタノール、 α -メルカプトフェノール等が挙げられ、また、前記モノカルボン酸 (B-2-2) としては、例えば酢酸、プロピオン酸、アクリル酸、メタクリル酸、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸等の脂肪族モノカルボン酸；例えば安息香酸、フェニル酢酸、ケイ皮酸等の芳香族モノカルボン酸；その他のモノカルボン酸があげられる。

さらに、前記モノチオール化合物 (B) の中で、好ましい他

の一群は、モノエポキシ化合物（B-3-1）と硫化水素又はジメルカプタン（B-3-2）との反応によって得られるモノチオール化合物（B-3）である。前記のモノエポキシ化合物（B-3-1）としては、例えばオレフィンオキサイド、グリシジルメタクリレート、オクチレンオキサイド、アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、シクロヘキセンビニルモノオキサイド、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、ジペンテンモノオキサイド、p-ブチルフェノールグリシジルエーテル、 α -ピネンオキサイド、クレジルグリシジルエーテル、t-カルボン酸のグリシジルエステル、3-（ペンタデシル）フェニルグリシジルエーテル等があげられ、また、前記ジメルカプタン（B-3-2）としては、例えば下記のポリチオール化合物硬化剤（C-3）として例示されたジメルカプタン化合物が挙げられる。

さらに、前記モノチオール化合物（B）の中で好ましい他の一群は、モノヒドロキシル化合物（B-4-1）にエピクロルヒドリンを反応せしめた後に硫化水素を反応せしめて得られるモノチオール化合物（B-4）である。前記モノヒドロキシル化合物（B-4-1）としては、例えばn-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、s-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、3-メチル-3-メトキシ-1-ブタノール、高級アルコール、エチレングリコールモノフェニルエーテル等の脂肪族モノヒドロキシ化合物；例えばフェノール、クレゾール、ノニルフェノール、p-t-ブチルフェノール、p-オクチルフェノール、イソプロペニルフェノール、p-（ α -クミル）フェノール、フェノキシエタノール、トリベンジルフェノール等の芳香族モノヒドロキシ化合物；例えばテトラヒドロフルフリルアルコール、（ヒドロキ

シ) エチルピペラジン、ピリジンメタノール、フルフリルアルコール等のその他のモノヒドロキシ化合物；例えば前記モノヒドロキシ化合物にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加して得られるモノヒドロキシ化合物；例えば下記に例示されるようなポリヒドロキシ化合物と有機カルボン酸との部分エステルで水酸基を一個有するもの等が挙げられる。

さらにまた、前記モノチオール化合物 (B) の中で好ましい他の一群は式： $R-SH$ (R：置換又は非置換のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基) で示されるモノチオール化合物 (B-5) であり、かかるモノチオール化合物 (B-5) としては、例えばエチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、ブチルメルカプタン、*t*-ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、*t*-ノニルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、ヘキサデシルメルカプタン、オクタデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン；例えばシクロヘキシルメルカプタン等のシクロアルキルメルカプタン；例えばベンジルメルカプタン、4-クロロベンジルメルカプタン、ドデシルベンジルメルカプタン、 α -メルカプトトルエン、3-メルカプトージフェニルメタン等のアリールメルカプタン等のその他のメルカプタンが挙げられる。

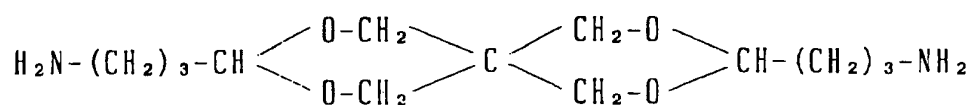
本発明では、エポキシ樹脂の希釈剤として例えばオレフィンオキサイド、グリシジルメタクリレート、オクチレンオキサイド、アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンモノオキサイド、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、*p*-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、

クレジルグリシジルエーテル、 α -ピネンオキサイド等のモノエポキシ化合物；例えばブタジエンオキサイド、ジメチルペンタンジオキサイド、ジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジ-ないしポリ-エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジ-ないしポリ-プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、リモネンジオキサイド、レゾルシンジグリシジルエーテル、2, 6-ジグリシジルフェニルグリシジルエーテル、2, 4-ジグリシジルフェニルグリシジルエーテル等のジ-ないしポリ-エポキシ化合物の如き反応性希釈剤、例えばジブチルフタレート、グリコールエーテル-エステル、スチレン、フェノール類等の非反応性希釈剤等も使用できる。

次に、本発明で使用されるエポキシ樹脂硬化剤（C）は、アミン化合物硬化剤（C-1）およびその変性物（C-2）並びにポリチオール化合物硬化剤（C-3）からなる群から選ばれる。前記アミン化合物硬化剤（C-1）の具体例としては、例えばエチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、2-メチル-2, 4-ジアミノペンタン、 $H_2N(CH_2)_n-CH(CH_3)NH_2$ （ $n: 1 \sim 8$ の整数）等の脂肪族ジアミン、例えばジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ヘキサメチレンヘプタミン、ジ（ヘキサメチレン）

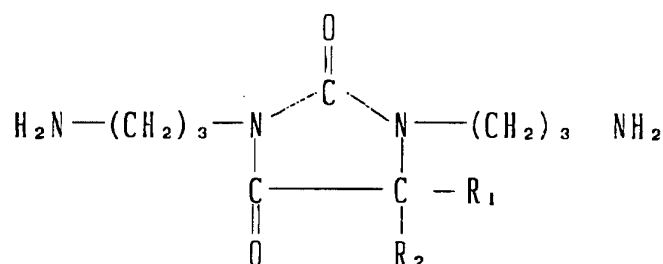
トリアミン、トリ（ヘキサメチレン）テトラミン、テトラ（ヘキサメチレン）ペンタミン、トリプロピレンテトラミン、テトラプロピレンペンタミン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、テトラ（アミノメチル）メタン、テトラキス（2-アミノエチルアミノメチル）メタン、トリエチレン-ビス（トリメチレン）ヘキサミン等のアルキレンポリアミンまたはポリアルキレンポリアミン、例えば1, 3-ジアミノメチルナフタレン、1, 4-ジアミノメチルナフタレン、4, 4'-ジアミノメチルビフェニル、オルト-、メタ-またはパラ-キシリレンジアミン（ ω , ω' -ジアミノキシレン）等の芳香族環構造を有する脂肪族性ジアミン、例えば1, 3-ジアミノシクロペンタン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1-シクロヘキシルアミノ-3-アミノプロパン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン（イソホロンジアミン）、1, 8-ジアミノ-8-メンタン、ビス-（4-アミノシクロヘキシル）メタン、ジ-（アミノシクロヘキシル）スルホン、2, 2'-ビス-（4-アミノシクロヘキシル）プロパン、1, 3-ジ-（アミノシクロヘキシル）プロパン、1, 3-ビス-（アミノメチル）シクロヘキサン、1, 2-ビス-（アミノメチル）シクロヘキサン、4-イソプロピル-1, 2-ジアミノシクロヘキサン、2, 4-ジアミノ-シクロヘキサン、N, N'-ジエチル-1, 4-ジアミノシクロヘキサン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、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ビス-（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタン等の脂環式構造を含む脂肪族性アミン、例えばN-アミノエチルピペラジン、1, 4-ビス

- (3-アミノプロピル) ピペラジン、3, 9-ビス- (3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10- テトラオキサスピロ (5, 5) ウンデカン等の複素環構造を含む脂肪族性アミン、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、2, 4-
 トルエンジアミン、4-クロロ-オルトフェニレンジアミン、
 メタアミノベンジルアミン、4-メトキシ-6-メチル-メタ
 フェニレンジアミン、ベンジジン、4, 4'-ジアミノジフェ
 ニルメタン、2, 4, 6-トリ (ジメチルアミノメチル) フェ
 ノール、2, 2'-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、4,
 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジ
 フェニルスルホン、ビス (3, 4'-ジアミノフェニル) スルホン、
 ジアミノジトリルスルホン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノ
 ン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタ
 ン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタ
 ン、2, 4'-ジアミノジフェニル、3, 3'-ジメチル-4,
 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-
 ジアミノビフェニル等の芳香族アミン等がある。その他のア
 ミンとしては、例えば分子内にスピロ環を含む下記に示す特異
 な構造のジアミンである3, 9-ビス (3-アミノプロピル)
 -2, 4, 8, 10-テトラスピロ [5. 5] ウンデカン (A
 T U) :



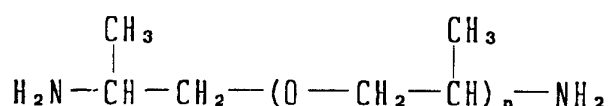
[A T Uは融点47～48℃、活性水素当量68. 6であるが、
 市販品はエポメートの商標で、種々変成された液状硬化剤と
 なっている]、上記構造の化合物の誘導体、エポキシ付加物、
 アクリロニトリル付加物、下記の構造のヒダントイン環を持つ

ジアミン：

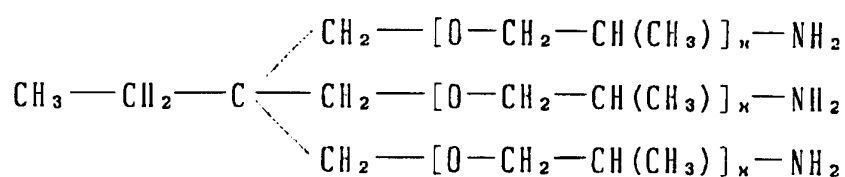


(R_1 , R_2 は水素原子または低級アルキル基)

主鎖にエーテル結合を持つジーおよびトリアミン〔これら一連のジアミンとしてはポリオキシプロピレン鎖のアミンで、下記の構造



のものがあり、具体的には、三井テキサコ（株）のポリエーテルジアミン：D-230, D-400, D-2000（D-の後の数字は、ほぼ分子量を表している）および下記のT-403のトリアミンがあり、



また、ポリオキシエチレン鎖のジアミン：ED-600, ED-900, ED-2000もある〕、さらには、例えばジシアンジアミド、グアニジン、ポリカルボン酸ヒドラジッドあるいはイミダゾールおよびイミダゾール誘導体等の潜在性硬化剤も使用できる。

前記アミン化合物硬化剤の変性物（C-2）の具体例としては前記の具体例として示されるアミン化合物を下記の（1）～（5）

に示された変性方法によって変性した変性物あるいはそれらの混合物等が挙げられる：

- (1) フェノール類とカルボニル基を有する化合物を反応させるマンニッヒ変性方法
- (2) エポキシ化合物を反応させるエポキシ化合物付加変性方法
- (3) 置換又は非置換のアクリル化合物を反応させるマイケル付加変性方法
- (4) ポリカルボン酸を反応させるポリアミド化変性方法
- (5) ケトン化合物を反応させるケチミン化変性方法

上記マンニッヒ変性方法に使用されるフェノール類としては、例えばフェノール、アルキル置換フェノール、クレゾール、ハロゲン置換フェノール、アニソール、ビスフェノール-A、ビスフェノール-Fおよびそれらの混合物等が代表例として挙げられ、またマンニッヒ変性方法に使用されるカルボニル基を有する化合物としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトンおよびそれらの混合物等が代表例として挙げられ、それぞれについて、その他のフェノール類およびその他のカルボニル化合物も使用できる。

上記エポキシ化合物付加変性方法で使用されるエポキシ化合物としては、例えば前記のエポキシ樹脂(A)として例示された各種のエポキシ樹脂や前記のエポキシ樹脂の反応性希釈剤として例示された各種のエポキシ化合物等が挙げられ、マイケル付加変性方法に使用される置換または非置換のアクリル化合物としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、アクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等が代表例として挙げられ、それぞれについて、その他のエポキシ化合物およびその他の置換または非置換のアクリル化

合物も使用できる。さらに、上記ポリアミド化変性方法で使用できるポリカルボン酸としては例えばモノマー酸、ダイマー酸、トリマー酸、トール油脂肪酸、フタル酸、マレイン酸等が代表例として挙げられ、その他のポリカルボン酸も使用できる。

次に、前記ポリチオール化合物硬化剤 (C-3) は、少なくとも2個のメルカプト基 (-SH) を有するポリチオール化合物であり、かかるポリチオール化合物硬化剤 (C-3) として、好ましい一群は、少なくとも1個のメルカプト基を有する有機カルボン酸 (C-3-1-1) とポリヒドロキシル化合物 (C-3-1-2) とのエステル化合物 (C-3-1) である。かかる有機カルボン酸 (C-3-1-1) としては、前記有機カルボン酸 (B-1-1) として例示されているところの、1個のメルカプト基を有する有機カルボン酸及び例えばジメルカプト化脂肪族カルボン酸等の少なくとも2個以上のメルカプト基を含有する有機カルボン酸が挙げられ、前記ポリヒドロキシル化合物 (C-3-1-2) としては、例えばエチレングリコール、ジェチレングリコール、ポリ(オキシエチレン)グリコール、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、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレングリコール、プロパン-1, 3-ジオール、ブタン-1, 4-ジオール、ポリオキシブチレングリコール、ペンタン-1, 5-ジオール、ヘキサン-1, 6-ジオール、ヘキサン-2, 4, 6-トリオール、ヘキサン-1, 2, 6-トリオール、ヘキサン-1, 2, 5-トリオール、グリセリン、1, 1, 1-トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット、ポリ(エピクロルヒドリン)、ソルビット、マンニットおよび前記の多価アルコールに例えばエチレンオキシドまたは/およびプロピレンオキシド等のアルキレンオキサイドを付加させて得られるポリオキシアルキレン

ポリオール等が挙げられる。

また、前記ポリチオール化合物硬化剤 (C-3) として、好ましい他の一群は、1 個以上のメルカプト基を有するヒドロキシル化合物 (C-3-2-1) とポリカルボン酸 (C-3-2-2) とのエステル化合物 (C-3-2) である。前記ヒドロキシル化合物 (C-3-2-1) としては、前記モノヒドロキシル化合物 (B-2-1) として例示された、1 個のメルカプト基を有するヒドロキシル化合物及びその他の 1 個以上のメルカプト基を有するヒドロキシル化合物を使用でき、前記ポリカルボン酸 (C-3-2-2) としては、例えばマレイン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、メチルコハク酸、ブタン-1, 2, 3-トリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、フマル酸、イタコン酸、アルケニル置換コハク酸、マレイン化脂肪酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ベンゼントリカルボン酸等が挙げられる。

さらに、前記ポリチオール化合物系硬化剤 (C-3) として好ましい他の一群は、ポリエポキシ化合物 (C-3-3-1) と硫化水素又はポリチオール化合物 (C-3-3-2) との反応によって得られるポリチオール化合物 (C-3-3) であり、かかるポリエポキシ化合物 (C-3-3-1) としては、前記エポキシ樹脂の具体例として例示されたポリエポキシ化合物や後記エポキシ樹脂希釈剤として例示されたポリエポキシ化合物等が挙げられ、前記ポリチオール化合物 (C-3-3-2) としては、本明細書に記載された各種のポリチオール化合物を使用することができる。

更に、前記ポリチオール化合物系硬化剤 (C-3) の中で、好ましい他の一群は、前記ポリヒドロキシル化合物 (C-3-4-1) にエピクロルヒドリンを反応せしめた後に硫化水素を

反応せしめて得られるポリチオール化合物（C-3-4）であり、前記ポリヒドロキシル化合物（C-3-4-1）としては、前記ポリヒドロキシル化合物（C-3-1-2）として例示された化合物が挙げられる。さらにまた、前記ポリチオール化合物硬化剤（C-3）の中で、好ましい他の一群は、例えばジチオテレフタル酸、2, 2'-ジメルカプトジエチルエーテル、液状ポリスルフィド樹脂、メルカプタン基を末端に有するポリオキシアルキレンポリオール、ビス（ジクロロエチル）ホルマールと多硫化ソーダとの反応によって得られるポリチオール化合物（C-3-5）等が挙げられる。

本発明で使用されるエポキシ基とメルカプタン基との反応を促進する触媒（D）は、前記のエポキシ樹脂硬化剤（B）としてアミン化合物硬化剤（C-1）を使用する場合においては本発明の組成物の必須成分ではないが、エポキシ樹脂硬化剤（B）としてポリチオール化合物硬化剤（C-3）を使用する場合は必須成分である。かかる触媒（D）としては、前記のエポキシ樹脂硬化剤（C）として例示されたアミン化合物硬化剤の他に、例えばジ-n-ブチルアミン、N-メチルシクロヘキシルアミン、ピペリジン、 α -ピコリン、ジメチルアミノメチルフェノール、ジメチルアミノ-p-クレゾール、N, N'-ジメチルエチレンジアミン、ビス（4-メチルアミノシクロヘキシル）メタン、ピペラジン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルペンチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルベンジルアミン、ピリジン、N, N, N', N'-テトラキス（2-シアノエチル）エチレンジアミン、ビス（4-ジメチルアミノシクロヘキシル）メタン、2-（ジメチルアミノメチル）フェノー

ル、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、N, N-ジメチルプロパン-1, 3-ジアミン、4-アミノピリジン、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-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、N-メチルピペラジン、N, N, N'-トリメチルエチレンジアミン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N, N'-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザシクロ(2, 2, 2)オクタン、ピリジン等のアミン化合物が挙げられる。

モノチオール化合物(B)の配合量は、硬化物に要求される可撓性との関係で幅広い範囲で選択しうるが、前記エポキシ樹脂(A)に含まれるエポキシ基1当量に対して、前記モノチオール化合物(B)に含まれる活性水素が、0.01~0.8当量となる量が好ましく、特に0.1~0.5当量となるような量が好ましい。前記の配合量が少なすぎると硬化物の可撓性が小さくなり、多すぎると所望の一定の機械的な強度を有するような硬化物が得られない。

また、エポキシ樹脂硬化剤(C)の配合量は、エポキシ樹脂(A)に含まれるエポキシ基1当量に対して、エポキシ樹脂硬化剤(B)に含まれる活性水素が0.2~2.0当量となるような量が好ましく、特に0.5~1.5当量となるような量が好ましい。前記の配合量が少なすぎると硬化が遅くなり、多すぎると所望する可撓性の硬化物が得られないので好ましくない。

さらに、触媒(D)の配合量は、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物に含有されるモノチオール化合物(B)及び/又はポリチオール化合物硬化剤(D-2)の量に応じて選択すればよ

いが、エポキシ樹脂 100 重量部に対して 0.1～10 重量部、特に 1～7 重量部が好ましい。

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、特に吸湿ないし吸着材料を配合して、その吸湿ないし吸着機能を損なうことなく、保持する硬化物を製造するのに適している。かかる本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物に配合し得る吸湿ないし吸着材料（E）としては、例えば活性炭、活性アルミナ、シリカゲル；例えばフィリップサイト、ハーモトーム、メルリノイト、ジスモンディン、アミサイト、ガローナイト、ゴビンサイト、アナルサイム、ワイラカイト、ボーリンジャイト、ローモンタイト、ユガワラライト、シャバサイト、ウィルヘンダーソナイト、グメリナイト、フォージャサイト、エリオナイト、オフレタイト、レビィン、マッザイト、ナトロライト、テトラソーダフッ石、バラソーダフッ石、メソライト、スコレサイト、トムソナイト、ゴンナルダイト、エディングトナイト、モルデナイト、ダッキャルダイト、エピステイルバイト、フェリエライト、ビキタイト、ヒューランダイト、クリノプチロライト、スティルバイト、ステレライト、バレライト、バリューステライト、カウレサイト、グースクリーカイト、ポルーサイト、アシュクロフィン等の天然ゼオライト；例えばゼオライト A、ゼオライト NA、ゼオライト X、ゼオライト Y、ゼオライト Q、ZSM-5、ゼオライト ZK-4、ゼオライト ZK-5、ゼオライト Z-14US、ゼオライト B、ゼオライト Ω 、ゼオライト S、ゼオライト R、ゼオライト G、ゼオライト D、ゼオライト T、ゼオライト L、ゼオライト W、ゼオライト C 等の合成ゼオライト；例えばポリアクリル酸塩架橋体、デンプン-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト重合体の中和物、アクリル酸エステル-酢酸ビニル共重合体のケン

化物、架橋ポリビニルアルコール変性物、部分中和ポリアクリル酸架橋体、架橋イソブチレンー無水マレイン酸共重合体等の吸湿性ポリマー；例えばモンモリロナイト、パイロフィライト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト等の活性白土等のその他の吸湿ないし吸着材料があげられる。これらの吸湿ないし吸着材料の中で、好ましいものは吸湿性のみならず、吸着性も有している材料で、特に好ましいものは活性炭とゼオライトである。なお、前もって何らかの成分を吸着させた前記の吸着材料も使用することもできる。

前記の吸湿ないし吸着材料（E）の配合量は、エポキシ樹脂 100 重量部に対して 10～200 重量部が好ましく、特に 20～100 重量部が好ましい。この配合量が少なすぎると、所望の硬化物の吸湿性能は充分発揮されず、逆に多すぎると、所望の機械的強度等の物性を有する硬化物が得られない。

本発明組成物はその他の無機充填剤を含有することが出来、かかる無機充填剤としては、例えばエポキシ樹脂系の塗料、接着剤、シーリング材等に使用しうる充填剤が使用でき、かかる無機充填剤としては、例えば二酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム等の無機酸化物、硫酸バリウム等の無機硫酸塩、炭酸カルシウム、シリカ、クレー、タルク等があげられる。また、顔料分散性を向上するための、例えば界面活性剤等の助剤や消泡を目的とした消泡剤も使用することができ、その使用量が少なければ、本発明のエポキシ樹脂組成物の目的とする性能を損なうことはない。

さらに、本発明のエポキシ樹脂組成物にはその他の添加剤も使用でき、かかる添加剤としては、例えば弁柄、黄鉛、黄色酸化鉄、チタン白、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の着色顔料；例えばクロム酸系、モリブデン酸系、リ

ン酸系、ホウ酸系、フェライト系、鉛酸化物系等の防錆顔料；例えばガラスフレーク、ステンレスフレーク、アルミフレーク等のリン片状顔料；例えばアスベスト、植物繊維、ガラスファイバー、カーボンファイバー、合成繊維等の繊維物質；例えば亜酸化銅、トリフェニル錫ハイドロオキシド、ビスートリブチル錫- α 、 α' -ジブロモサクシネート、その他の有機防汚剤等の防汚剤；例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸等のキレート化剤；例えば銅粉末、銅合金粉末、亜鉛粉末、アルミニウム粉末、鉄粉等の金属粉末；例えば γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジクロロシラン、 γ -クロロプロピルメチルジアルコキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリアルコキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジアルコキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(ポリエチレンジアミノ)プロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、メチルアミノエトキシプロピルジアルコキシシラン、N'-ビニルベンジル-N-トリメトキシシリルプロピルエチレンジアミン塩等のシランカップリング剤；その他の添加剤として沈降・タレ防止剤、増粘剤、防菌・防黴剤、導電剤、難燃剤、可塑剤、安定剤等が挙げられる。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、例えば吸湿ないし吸着材料、無機充填剤、希釈剤等を、サンドミル、三本ロール等の分散機で予めエポキシ樹脂と混合し、それらを均一に分散せしめてエポキシ樹脂混合物を調製し、これとは別に、モノチオール化合物（B）とエポキシ樹脂硬化剤（C）と必要なら、その他の成分を均一に混合してエポキシ樹脂硬化剤混合物を調製して置いて、使用時に上記のエポキシ樹脂混合物と上記のエポキシ樹脂硬化剤混合物をミキサーで混合することによって調製することができる。また、例えば吸湿ないし吸着材料、無機充填剤、希釈剤等は一部ないし全部をエポキシ樹脂硬化剤混合物に予め混合してもよい。

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、例えばシーリング材、コーティング剤、キャストリング剤、モールドディング剤、ディッピング材、接着剤として使用でき、また、吸湿ないし吸着材料を配合して、その硬化物が有する吸放湿機能、脱臭機能、徐放機能、吸脱着機能を利用した種々の用途に使用することができる。

以下、本考案を実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

実施例－１～７および比較例１

予めモノチオール化合物とエポキシ樹脂硬化剤と、触媒を均一に混合して、エポキシ樹脂硬化剤混合物を調製し、この混合物とエポキシ樹脂とをミキサーで混合して、表－１に示される成分と配合量からなる本発明のエポキシ樹脂組成物を得た。

各組成物の硬化時間を表－１中に示す。表－１では、硬化前の配合物 50 g スケールでの室温のゲル化時間を「ゲル化時間 A」、ゲル化試験器を用いて少量薄膜状態での各温度でのゲル

化時間を「ゲル化時間 B」として表している。

なお、ゲル化時間 B は日新化学株式会社製の G T - D 型ゲル化試験器を用いて評価した。この装置は発熱体平板とその温度制御部とで構成され、約 0.2 g の未硬化のエポキシ樹脂を所定温度に制御した発熱体平板に付着させ、ゲル化したか否かを適時熱伝導性の悪い器具（例えば、木製棒）を用いて判別し、ゲル化した時点までの経過時間をゲル化時間とした。

表 - 1

	実施例							比較例 1
	1	2	3	4	5	6	7	
エポキシ樹脂 (1)	100	100	100	100	100	100	100	100
モノチール化合物 (1)	30	30	30	30	30	30	30	0
エポキシ樹脂硬化剤 (1)	45	45	45	45	45	45	45	60
アミン触媒 (1)	10	5	2	5	2	5	2	5
吸湿ないし吸着材料 (1)	0	0	0	45	45	0	0	0
(2)	0	0	0	0	0	20	20	0
ゲル化時間 A (分)	18	24	42	—	—	—	—	7
ゲル化時間 B (分)								
(60℃)	10.0	11.8	17.0	11.8	—	20.7	—	—
(100℃)	—	2.3	2.6	1.8	—	3.4	—	—
(150℃)	—	0.5	0.8	0.5	0.7	0.7	1.4	—

表 - 1 の各種成分は次の通り：

エポキシ樹脂 (1) : ビスフェノール - F 型エポキシ樹脂
(旭電化工業社製 E P - 4 9 0 1)

- モノチオール化合物(1) : 2-エチルヘキシル・メルカプトプロピオネート
- エポキシ樹脂硬化剤(1) : ポリチオール系硬化剤
(旭電化工業社製EH-317)
- アミン触媒(1) : 3級アミン触媒
(旭電化工業社製EHC-30)
- 吸湿ないし吸着材料(1) : 4A合成ゼオライト粉末
- 吸湿ないし吸着材料(2) : 活性炭粉末

実施例 8～13、比較例 2～3

実施例 1～7 と同様にして表-2 に示された成分と配合量からなる本発明のエポキシ樹脂組成物を得た。可撓性を評価すべく各組成物の引張り試験、DSC法によりガラス転移温度を求めた。結果を表-2 中に示す。また、モノチオール化合物を含まない系を比較例として示す。モノチオール化合物の添加により各組成物に可撓性が付与されることが確認された。

表-2 の各種成分は次の通りである：

- エポキシ樹脂(1) : 表-1 のエポキシ樹脂(1) と同じ。
- エポキシ樹脂(2) : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂
(旭電化工業社製EP-4100)
- モノチオール化合物(1) : 表-1 のモノチオール化合物(1) と同じ。
- モノチオール化合物(2) : オクチルメルカブタン
- モノチオール化合物(3) : ベンジルメルカブタン
- モノチオール化合物(4) : メルカプトブチル・プロピオネート
- エポキシ樹脂硬化剤(1) : 表-1 のエポキシ樹脂硬化剤(1) と同じ。
- エポキシ樹脂硬化剤(2) : ポリアミドアミン系エポキシ樹脂硬化剤 (旭電化工業社製EH-351)

エポキシ樹脂硬化剤(3) : 変性脂肪族アミン系エポキシ樹脂硬化剤(旭電化工業社製EH-253)

アミン触媒(1) : 表-1のアミン触媒(1)と同じ。

アミン触媒(2) : 3級アミン触媒
(ローム&ハース社製DMP-20)

アミン触媒(3) : N, N'-ジメチルアミノメチルフェノール。

吸湿ないし吸着材料(1) : 表-1の吸湿ないし吸着材料(1)と同じ。

吸湿ないし吸着材料(2) : 表-1と吸湿ないし吸着材料(2)と同じ。

なお、上記および下記実施例で用いる樹脂組成物で、本発明により可撓化をしない場合の引張強度、伸び、引張弾性率、 T_g は以下の通りである。

A. エポキシ樹脂(1)(旭電化工業社製EP-4901)/エポキシ樹脂硬化剤(1)(旭電化工業社製EH-317)/アミン触媒(1)(旭電化工業社製EHC-30) :

引張強度 : 630 Kgf/cm²

伸び : 3.2 %

引張弾性率 : 10,000 Kgf/cm²

T_g : 46.0 °C

B. エポキシ樹脂(2)(旭電化工業社製EP-4100)/エポキシ樹脂硬化剤(2)(旭電化工業社製EH-351)/アミン触媒(1)(旭電化工業社製EHC-30) :

引張強度 : 506 Kgf/cm²

伸び : 1.8 %

引張弾性率 : 384,000 Kgf/cm²

T_g : 48.7 °C

C. エポキシ樹脂(2)(旭電化工業社製EP-4100)/エポキシ樹脂硬化剤(3)(旭電化工業社製EH-253)/

アミン触媒(1) (旭電化工業社製 E H C - 3 0) :

引張強度 : 528 Kg_f/cm²

伸び : 1.5 %

引張弾性率 : 170,000 Kg_f/cm²

T_g : 41.4 °C

表 - 2

	実施例						比較例	
	8	9	10	11	12	13	2	3
エポキシ樹脂 (1) (2)	100 0	100 0	100 0	0 100	0 100	0 100	100 0	0 100
モノチオール化合物 (1) (2) (3) (4)	30 0 0 0	0 20 0 0	0 0 0 22	30 0 0 0	30 0 15 0	30 0 0 22	0 0 0 0	0 0 0 0
エポキシ樹脂硬化剤 (1) (2) (3)	45 0 0	0 38 0	0 0 30	45 0 0	0 38 0	0 0 30	60 0 0	60 0 0
アミン触媒 (1) (2) (3)	5 0 0	5 0 0	5 0 0	0 0 5	0 0 5	0 0 5	0 5 0	5 0 0
吸湿ないし吸着材料(1)	45	45	45	0	0	0	0	0
引張り強度 (Kg _f /cm ²)	120	203	140	110	158	110	604	656
伸び率 (%)	10	9	3	9	8	3	8.8	5.6
引張弾性率 (tf/cm ²)	2.0	2.2	4.3	1.9	1.9	3	17	18
ガラス転移温度 (°C)	14.0	29.4	33.1	18.2	30.0	35.4	45.4	46.2

実施例 14 ～ 19

実施例 8 ～ 13 と同様にして表 - 3 に示された成分と配合量からなる本発明のエポキシ樹脂組成物を得た。実施例 8 ～ 13 と同じく、引張り試験、ガラス転移温度の結果を表 - 3 中に示す。

表 - 3

実施例 No.	14	15	16	17	18	19
エポキシ樹脂 (1)	100	100	100	0	0	0
エポキシ樹脂 (2)	0	0	0	100	100	100
モノオール化合物 (1)	30	30	30	0	0	0
モノオール化合物 (2)	0	0	0	20	0	0
モノオール化合物 (3)	0	0	0	0	15	0
モノオール化合物 (4)	0	0	0	0	0	22
エポキシ樹脂硬化剤 (1)	45	0	0	45	0	0
エポキシ樹脂硬化剤 (2)	0	38	0	0	38	0
エポキシ樹脂硬化剤 (3)	0	0	30	0	0	30
アミン触媒 (1)	0	0	0	5	5	5
アミン触媒 (2)	5	5	5	0	0	0
吸湿性材料 (2)	0	0	0	20	20	20
引張強度 (Kgf/cm ²)	55	153	170	168	112	105
伸び (%)	225	24.1	6.1	175	5.3	3.2
引張弾性率 (Kgf/cm ²)	16.9	637	2814	2035	2758	3011
ガラス転移温度 (℃)	12.9	23.4	26.9	18.0	30.0	38.7

表 - 3 の各種成分は次の通りである：

エポキシ樹脂 (1) : 表 - 1 のエポキシ樹脂 (1) と同じ。

エポキシ樹脂 (2) : 表 - 2 のエポキシ樹脂 (2) と同じ。

モノチオール化合物(1) : 表-1のモノチオール化合物(1)
と同じ。

モノチオール化合物(2) : 表-2のモノチオール化合物(2)
と同じ。

モノチオール化合物(3) : 表-2のモノチオール化合物(3)
と同じ。

モノチオール化合物(4) : 表-2のモノチオール化合物(4)
と同じ。

エポキシ樹脂硬化剤(1) : 表-1のエポキシ樹脂硬化剤(1)
と同じ。

エポキシ樹脂硬化剤(2) : 表-2のエポキシ樹脂硬化剤(2)
と同じ。

エポキシ樹脂硬化剤(3) : 表-2のエポキシ樹脂硬化剤(3)
と同じ。

アミン触媒(1) : 表-1のアミン触媒(1)と同じ。

アミン触媒(2) : 表-2のアミン触媒(2)と同じ。

吸湿ないし吸着材料(2) : 表-1の吸湿ないし吸着材料(2)
と同じ。

実施例 20～25、比較例 4～5

実施例 1～7と同様にして表-4に示された成分と配合量からなる本発明のエポキシ樹脂組成物を得た。これら組成物を50×50×3 mmの板に加工し、J I S K 7 2 0 9に準拠して吸水性の評価を行った結果を表-4中に示す。

吸水性評価は23℃の水中での吸水率、及び沸騰水中での吸水率について行った。ここで、吸水率は単位表面積あたりの重量変化量 (mg/cm²) として定義される。

表では乾燥させた試験片を沸騰水中に30分間浸漬した後の

吸水率を「吸水率 A」、乾燥させた試験片を 23℃ のイオン交換水に 24 時間浸漬した後の吸水率を「吸水率 B」として表してある。

これにより、吸湿材を添加したエポキシ樹脂組成物の吸水性の増大が確認され、さらに、可撓性を有したエポキシ樹脂においてその効果が著しいことが確認された。ただし、実施例 25 において吸水性ポリマーが試験中に溶出したためにこの組成物については吸水率は低めの値で得られている。

表 - 4

	実施例						比較例	
	20	21	22	23	24	25	4	5
エポキシ樹脂 (1)	100	100	100	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂硬化剤 (1)	45	45	45	45	45	45	60	60
モノチオール化合物 (1)	30	30	30	30	30	30	0	0
アミン触媒 (1)	5	5	5	5	5	5	5	5
吸湿しないし 吸着材料								
(1)	45	120	0	0	0	0	0	45
(2)	0	0	20	0	0	0	0	0
(3)	0	0	0	20	0	0	0	0
(4)	0	0	0	0	20	0	0	0
(5)	0	0	0	0	0	20	0	0
吸水率 A (mg/cm ²)	6.54	11.4	3.65	4.50	4.26	>63	2.49	3.35
吸水率 B (mg/cm ²)	2.19	4.35	0.92	1.30	1.19	—	0.38	0.82

表 - 4 の各主成分は次の通りである：

エポキシ樹脂 (1) : 表 - 1 のエポキシ樹脂 (1) と同じ。

エポキシ樹脂硬化剤 (1) : 表 - 1 のエポキシ樹脂硬化剤 (1) と

同じ。

モノチオール化合物(1) : 表-1のモノチオール化合物(1) と同じ。

アミン触媒(1) : 表-1のアミン触媒(1) と同じ。

吸湿ないし吸着材料(1) : 表-1の吸湿ないし吸着材料(1) と同じ。

吸湿ないし吸着材料(2) : 表-1の吸湿ないし吸着材料(2) と同じ。

吸湿ないし吸着材料(3) : シリカゲル粉末。

吸湿ないし吸着材料(4) : 活性アルミナ粉末

吸湿ないし吸着材料(5) : 吸水性ポリマー粉末。

産業上の利用可能性

本発明によれば、エポキシ樹脂組成物へモノチオール化合物の配合により所望の可撓性を有する樹脂組成物を与え、更に添加される吸湿ないし吸着材料の特性により吸放湿機能、脱臭機能、徐放機能、吸脱着機能を有する硬化物を与える、例えばコーティング材、シーリング材、接着剤等に有用な組成物を得ることができる。

請求の範囲

1. (a) エポキシ樹脂 (A) と、(b) 1 個のメルカプト基を有するモノチオール化合物 (B) と、(c) アミン化合物硬化剤 (C-1) および変性物 (C-2) およびポリチオール化合物硬化剤 (C-3) からなる群の中から選択されるエポキシ樹脂硬化剤 (C) とを含み、エポキシ樹脂硬化剤 (C) としてアミン化合物硬化剤 (C-1) およびその変性物を使用しない場合には少なくとも一種の (d) エポキシ基とメルカプト基との反応を促進する触媒 (D) をさらに含むことを特徴とする可撓性のある硬化物を与える硬化性エポキシ樹脂組成物。
2. エポキシ樹脂 (A) のエポキシ基 1 当量に対してモノチオール化合物 (B) に含まれる活性水素が 0.01~0.8 当量で、エポキシ樹脂硬化剤 (C) に含まれる活性水素が 0.2~2.0 当量である請求項 1 に記載の組成物。
3. エポキシ樹脂 (A) のエポキシ基 1 当量に対してモノチオール化合物 (B) に含まれる活性水素が 0.1~0.5 当量で、エポキシ樹脂硬化剤 (C) に含まれる活性水素が 0.5~1.5 当量である請求項 1 に記載の組成物。
4. 1 個のメルカプト基を有するモノチオール化合物 (B) が、
 - ① 1 個のメルカプト基を有する有機カルボン酸 (B-1-1) とモノヒドロキシル化合物 (B-1-2) とのエステル化合物 (B-1)、
 - ② 1 個のメルカプト基を有するヒドロキシル化合物 (B-2-1) とモノカルボン酸 (B-2-2) とのエステル化合

物 (B-2)、

- ③ モノエポキシ化合物 (B-3-1) と硫化水素又はジメルカプタン (B-3-2) との反応によって得られるモノチオール化合物 (B-3)、
- ④ モノヒドロキシル化合物 (B-4-1) にエピクロルヒドリンを反応せしめた後に硫化水素を反応せしめて得られるモノチオール化合物 (B-4)、および
- ⑤ 式: $R-SH$ (R: 置換又は非置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基) で表されるモノチオール化合物 (B-5)

からなる群の中から選択されたモノチオール化合物である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

5. 吸湿ないし吸着材料 (E) をさらに含む請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

6. エポキシ樹脂 (A) 100 重量部に対して、吸湿ないし吸着材料 (E) を 10 ~ 200 重量部含有する請求項 5 に記載の組成物。

7. 吸湿ないし吸着材料 (E) が活性炭、活性アルミナ、ゼオライト、シリカゲル、吸湿性高分子物質からなる群の中から選択される吸湿材料または吸着材料である請求項 5 または 6 に記載の組成物。

8. 吸湿ないし吸着材料 (E) が活性炭または／およびゼオライトである請求項 7 に記載の組成物。

9. エポキシ樹脂硬化剤 (C) が、メルカプタン化合物硬化剤

(C-3)である請求項5～8のいずれか一項に記載の組成物。

10. エポキシ樹脂硬化剤(C)が、

- ① 少なくとも1個のメルカプト基を有する有機カルボン酸
(C-3-1-1)とポリヒドロキシル化合物(C-3-1-2)とのエステル化合物(C-3-1)、
- ② 1個以上のメルカプト基を有するヒドロキシル化合物(C-3-2-1)とポリカルボン酸(C-3-2-2)とのエステル化合物(C-3-2)、
- ③ ポリエポキシ化合物(C-3-3-1)と硫化水素又はポリチオール化合物(C-3-3-2)との反応によって得られるポリチオール化合物(C-3-3)、
- ④ 上記ポリヒドロキシル化合物(C-3-4-1)にエピクロルヒドリンを反応せしめた後に硫化水素を反応せしめて得られるポリチオール化合物(C-3-4)、および
- ⑤ その他のポリチオール化合物(C-3-5)

からなる群の中から選択されたポリチオール化合物硬化剤である請求項5～8のいずれか一項に記載の組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01556

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08G59/50, C08G59/40, C08L63/00, C08K5/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08G59/00-72, C08L63/00-10, C08K5/37, C08K3/00-40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 61-133228, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), June 20, 1986 (20. 06. 86), Claim (Family: none)	1 - 10
A	JP, 52-109553, A (Nisso Kenzai Kogyo K.K.), September 13, 1977 (13. 09. 77), Claim (Family: none)	1 - 10
A	JP, 61-197623, A (Ajinomoto Co., Inc.), September 1, 1986 (01. 09. 86), Claim (Family: none)	1 - 10
A	JP, 59-232117, A (Toray Thiokol Co., Ltd.), December 26, 1984 (26. 12. 84), Claim (Family: none)	1 - 10
A	JP, 61-66762, A (Smar Corp.), April 5, 1986 (05. 04. 86), Claim, line 18, upper left column to line 3, lower left column, page 5 (Family: none)	5 - 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

November 1, 1995 (01. 11. 95)

Date of mailing of the international search report

November 28, 1995 (28. 11. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01556

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 60-106826, A (Denki Kagaku Kogyo K.K.), June 12, 1985 (12. 06. 85), Claim, line 17, lower right column, page 2 to line 7, lower left column, page 3 (Family: none)	5 - 10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. C08G59/50, C08G59/40, C08L63/00, C08K5/37		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. C08G59/00-72, C08L63/00-10, C08K5/37, C08K3/00-40		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用する電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 61-133228, A (日立化成工業株式会社), 20. 6月. 1986 (20. 06. 86), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP, 52-109553, A (日曹建材工業株式会社), 13. 9月. 1977 (13. 09. 77), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP, 61-197623, A (味の素株式会社),	1-10
☒ C欄の続きにも文献が列举されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日
01. 11. 95		28.11.95
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 富士良宏 電話番号 03-3581-1101 内線 3459

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	1. 9月. 1986 (01. 09. 86), 特許請求の範囲 (ファミリーなし) JP, 59-232117, A (東レチオコール株式会社), 26. 12月. 1984 (26. 12. 84), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP, 61-66762, A (ソマール株式会社), 5. 4月. 1986 (05. 04. 86), 特許請求の範囲, 第5頁左上欄第18行-同左下欄第3行目 (ファミリーなし)	5-10
A	JP, 60-106826, A (電気化学工業株式会社), 12. 6月. 1985 (12. 06. 85), 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第17行目-第3頁左下欄 第7行目 (ファミリーなし)	5-10