



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116848105 A

(43) 申请公布日 2023. 10. 03

(21) 申请号 202280010118.5

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(22) 申请日 2022.01.25

专利代理师 周欣

(30) 优先权数据

2021-016043 2021.02.03 JP

(51) Int.Cl.

C07D 405/12 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.07.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/002585 2022.01.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/168665 JA 2022.08.11

(71) 申请人 株式会社艾迪科

地址 日本东京都

(72) 发明人 玉祖健一

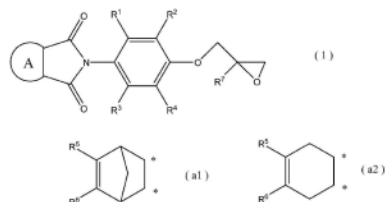
权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

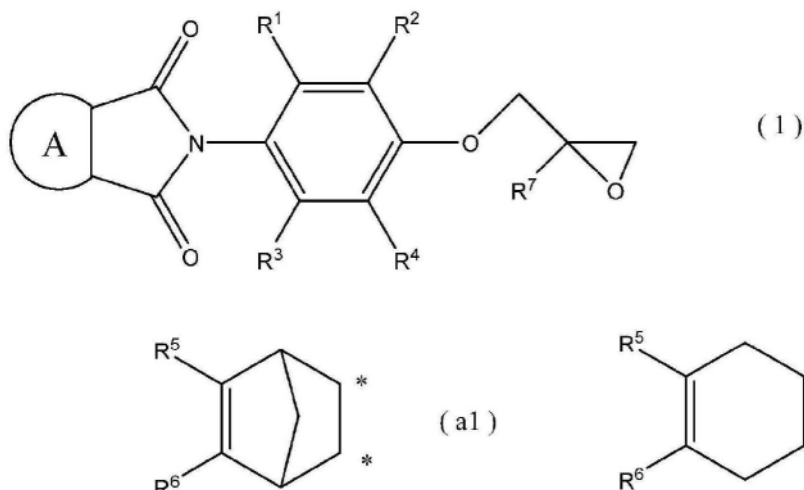
新型化合物及含有该化合物的固化性树脂
组合物

(57) 摘要

本发明的目的在于提供可得到固化性与贮藏稳定性的平衡优异的固化性树脂组合物的材料。本发明为下述式(1)所表示的化合物。式中， $R^1 \sim R^4$ 分别独立地表示氢原子、碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、卤素原子、羟基、硝基、腈基， $R^5 \sim R^7$ 分别独立地表示氢原子或甲基，环A表示(a1)或(a2)，且在*处与酰亚胺环形成稠环。

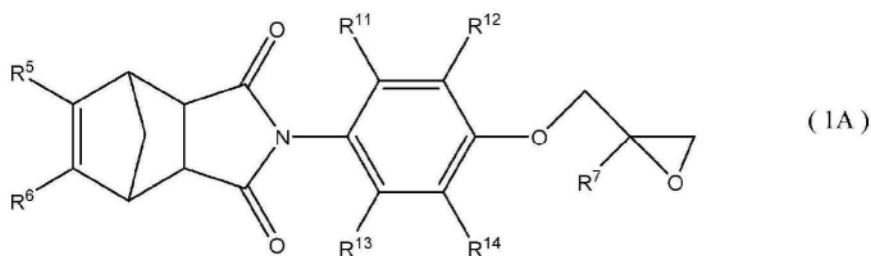


1. 一种化合物,其以下述式(1)表示,



式中, $R^1 \sim R^4$ 分别独立地表示氢原子、碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、卤素原子、羟基、硝基、腈基, $R^5 \sim R^7$ 分别独立地表示氢原子或甲基,环A表示(a1)或(a2),且在*处与酰亚胺环形成稠环。

2. 根据权利要求1所述的化合物,其中,所述化合物以下述式(1A)表示,



式中, $R^5 \sim R^7$ 及 $R^{11} \sim R^{14}$ 分别独立地表示氢原子或甲基。

3. 一种固化性树脂组合物,其含有作为(A)成分的环氧树脂、作为(B)成分的固化剂、及作为(C)成分的权利要求1或2所述的化合物。

4. 根据权利要求3所述的固化性树脂组合物,其中,作为(B)成分的固化剂含有咪唑系固化剂。

5. 根据权利要求3或4所述的固化性树脂组合物,其中,作为(B)成分的固化剂的含量相对于作为(A)成分的环氧树脂100质量份为0.01~100质量份。

6. 根据权利要求3~5中任一项所述的固化性树脂组合物,其中,作为(C)成分的化合物的含量相对于作为(B)成分的固化剂100质量份为1~2000质量份。

7. 权利要求3~6中任一项所述的固化性树脂组合物的固化物。

8. 根据权利要求3~6中任一项所述的固化性树脂组合物,其为单液固化型。

新型化合物及含有该化合物的固化性树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及新型化合物及固化性树脂组合物。详细而言,涉及具有环氧基的新型的酰亚胺化合物,此外,涉及含有环氧树脂、固化剂及该化合物的固化性树脂组合物。

背景技术

[0002] 环氧树脂作为涂料、粘接剂、各种成形材料等的成分在工业上被广泛使用。

[0003] 在将环氧树脂用于上述用途的情况下,通常与固化剂组合使用,作为该固化剂,已知有酸酐系固化剂、胺系固化剂、酚系固化剂等各种固化剂。

[0004] 上述固化剂根据用途而分开使用,例如咪唑系固化剂与加聚型固化剂不同,由于为阴离子聚合型固化剂,因此通过少量的添加而能够固化,此外为低挥发性且毒性低的方面也是有用的,因此可以适宜用于电气・电子部件。

[0005] 然而,在将环氧树脂固化剂单独使用的情况下,难以取得固化性与贮藏稳定性的平衡。为了提高贮藏稳定性,例如在专利文献1中提出了将咪唑化合物与环氧树脂的反应产物用于环氧基固化系统,在专利文献2中提出了由改性咪唑、改性胺及苯酚化合物形成的环氧树脂用固化剂组合物。

[0006] 然而,在进行这些各种改性的情况下,改性物的粘度上升,操作、作业性受损等,未得到能够令人满意的改性物。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:美国专利4066625号

[0010] 专利文献2:日本特开2007-297493号公报

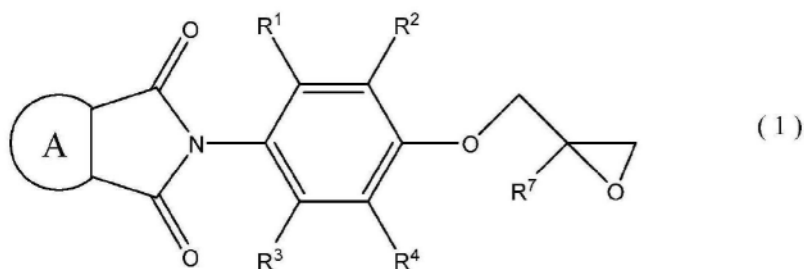
发明内容

[0011] 因此,本发明所要解决的课题是提供可得到固化性与贮藏稳定性的平衡优异的固化性树脂组合物的材料。

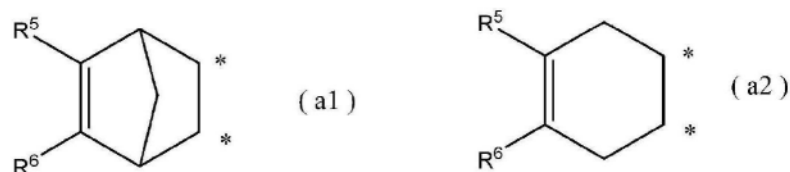
[0012] 本发明者们进行了深入研究,结果发现:具有酰亚胺部位和环氧基部位的特定的化合物可调整固化性树脂组合物的固化性与贮藏稳定性的平衡,从而达到本发明。

[0013] 即,本发明是下述式(1)所表示的化合物。

[0014] [化学式1]



[0015]



[0016] 式中, $R^1 \sim R^4$ 分别独立地表示氢原子、碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、卤素原子、羟基、硝基、腈基, $R^5 \sim R^7$ 分别独立地表示氢原子或甲基, 环A表示(a1)或(a2), 在*处与酰亚胺环形成稠环。

[0017] 此外, 本发明为一种固化性树脂组合物, 其含有作为(A)成分的环氧树脂、作为(B)成分的固化剂、及作为(C)成分的上述化合物。

[0018] 根据本发明, 能够提供固化性优异、并且贮藏稳定性优异的固化性树脂组合物。本发明的固化性树脂组合物可以适宜作为单液固化型的固化性树脂组合物来使用。

附图说明

[0019] 图1是表示实施例1中制造的化合物的GPC测定结果的图。

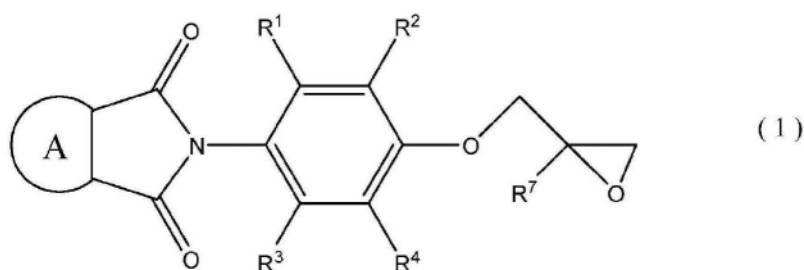
[0020] 图2是表示实施例1中制造的化合物的 ^1H -NMR测定结果的图。

具体实施方式

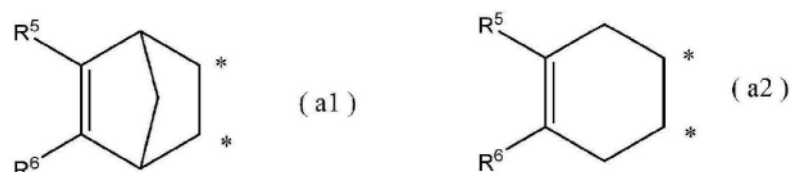
[0021] 以下, 对本发明的化合物进行说明。

[0022] 本发明的化合物为下述式(1)所表示的化合物。

[0023] [化学式2]



[0024]



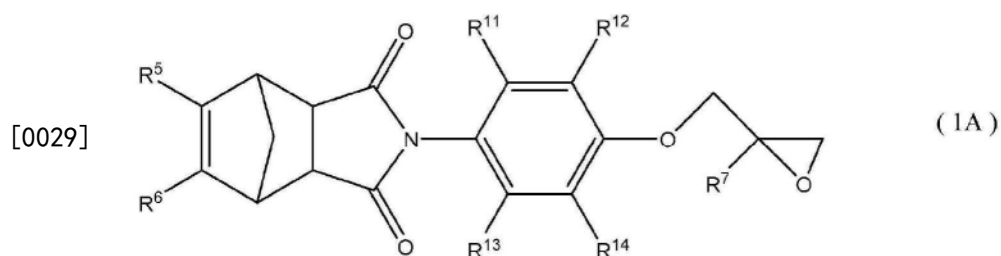
[0025] 式中, $R^1 \sim R^4$ 分别独立地表示氢原子、碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、卤素

原子、羟基、硝基、腈基, $R^5 \sim R^7$ 分别独立地表示氢原子或甲基, 环A表示(a1)或(a2), 且在*处与酰亚胺环形成稠环。

[0026] 作为上述式(1)中的 $R^1 \sim R^4$ 所表示的碳数1~10的烷基, 例如可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、异壬基、癸基及异癸基等, 作为碳数1~10的烷氧基, 例如可列举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基及癸氧基等, 作为卤素原子, 例如可列举出氟、氯、溴及碘等。

[0027] 上述式(1)所表示的化合物中, 从可得到贮藏稳定性与固化性的平衡优异的固化性树脂组合物的方面出发, 优选环A为(a1)、 $R^1 \sim R^4$ 为氢原子或甲基的下述化合物(1A)。

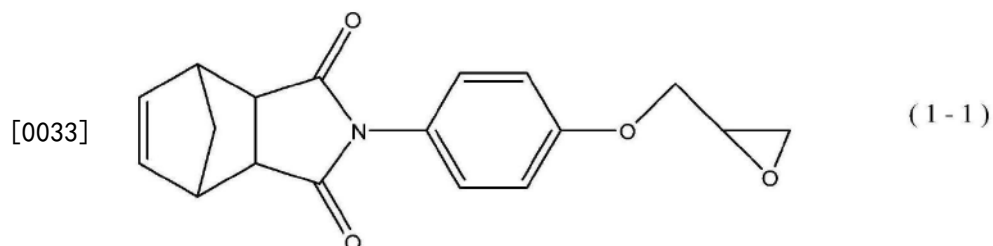
[0028] [化学式3]



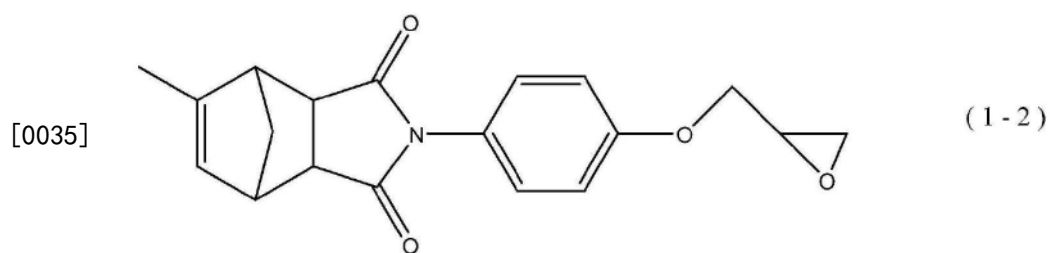
[0030] 式中, $R^5 \sim R^7$ 及 $R^{11} \sim R^{14}$ 分别独立地表示氢原子或甲基。

[0031] 以下示出特别优选的化合物的具体例子。

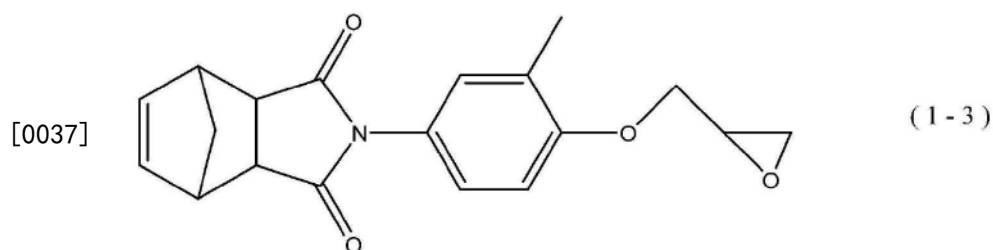
[0032] [化学式4]



[0034] [化学式5]

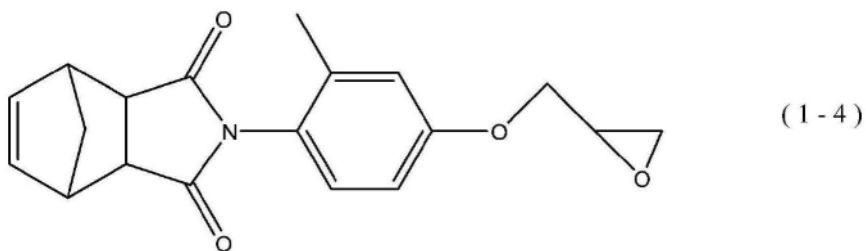


[0036] [化学式6]



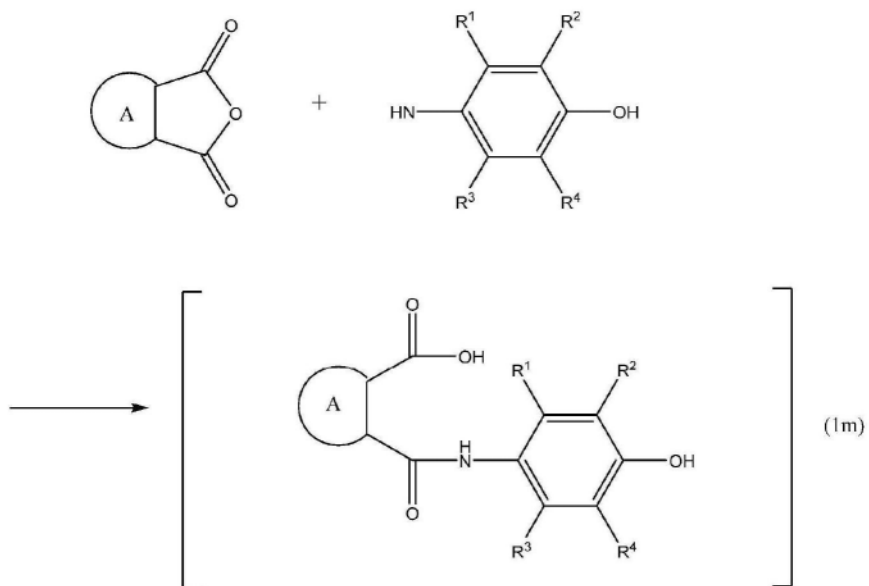
[0038] [化学式7]

[0039]

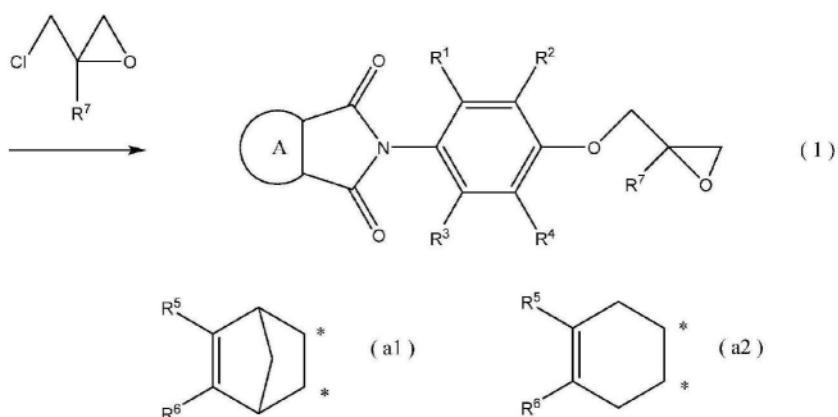
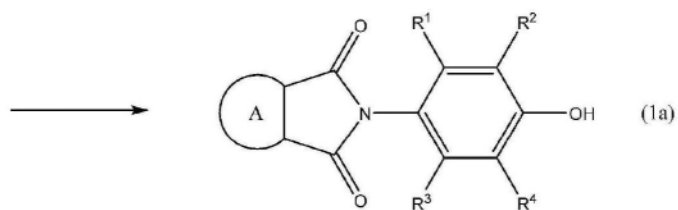


[0040] 本发明的化合物没有特别限定,但例如可以按照下述方案来制造。

[0041] [化学式8]



[0042]



[0043] 式中的各符号与上述式(1)中的各符号相同。

[0044] 上述式(1a)所表示的苯酚化合物可以通过使用具有环A的酸酐和氨基苯酚系化合物进行通常的酰亚胺化反应来制造。作为进行酰亚胺化反应的方法,例如可列举出以下的方法。

[0045] (1) 使具有环A的酸酐和氨基苯酚系化合物以150℃以下的低温、具体而言0~120℃、优选40~100℃的条件反应来合成酰胺酸化合物(1m),接着将温度提高至100~200℃而进行酰亚胺化反应的方法(热酰亚胺化)

[0046] (2) 与上述(1)同样地操作来合成酰胺酸化合物(1m),接着使用醋酸酐等酰亚胺化剂在化学上进行酰亚胺化反应的方法(化学酰亚胺化)

[0047] (3) 与上述(1)同样地操作来合成酰胺酸化合物,接着在催化剂的存在下或不存在下、在共沸脱水用溶剂中进行加热回流而进行酰亚胺化反应的方法(共沸脱水闭环法)

[0048] 这些方法中优选(1)的方法。

[0049] 上述酰亚胺化反应优选在有机溶剂中进行。作为所使用的有机溶剂,没有特别限制,但例如可列举出戊烷、己烷、庚烷、环己烷等饱和烃类;苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等芳香族烃类;二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷、氯苯、二氯苯等卤代烃类;二乙基醚、二异丙基醚、1,2-二甲氧基乙烷、双(2-甲氧基乙基)醚、1,2-双(2-甲氧基乙氧基)乙烷、双(2-(2-甲氧基乙氧基)乙基)醚、四氢呋喃、1,3-二噁烷、1,4-二噁烷、茴香醚等醚类;苯酚、邻氯苯酚、间氯苯酚、对氯苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、2,3-二甲苯酚、2,4-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚、2,6-二甲苯酚、3,4-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚等酚类;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、N,N-二甲基甲氧基乙酰胺、六甲基磷酰胺等酰胺类;N-甲基-2-吡咯烷酮、N-甲基己内酰胺等内酰胺类;二甲基亚砷、二苯基亚砷、二甲基砷、二苯基砷、环丁砷等含硫溶剂类、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮等。这些有机溶剂可以单独使用,也可以将2种以上混合使用。

[0050] 有机溶剂的使用量没有特别限制,但相对于具有环A的酸酐和氨基苯酚系化合物的合计1质量份为1~10000质量份,优选为10~500质量份。上述酰亚胺化反应优选将原料溶解于有机溶剂中后在溶液中进行,但也可以以浆料状态进行。

[0051] 酰亚胺化反应也可以在有机碱催化剂或酸催化剂的存在下进行。

[0052] 作为上述有机碱催化剂,例如可列举出三乙基胺、三丁基胺、三戊基胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺、吡啶、 α -皮考啉、 β -皮考啉、 γ -皮考啉、2,4-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、喹啉及异喹啉等,但优选吡啶及 γ -皮考啉。这些有机碱催化剂可以单独使用,也可以将2种以上组合使用。

[0053] 作为上述酸催化剂,例如可列举出盐酸、氢溴酸、氢碘酸、硫酸、无水硫酸、硝酸、磷酸、亚磷酸、磷钨酸、磷钼酸等无机酸类;甲烷磺酸、乙烷磺酸、三氟甲烷磺酸、苯磺酸、对甲苯磺酸等磺酸类;醋酸、草酸等羧酸类;氯醋酸、二氯醋酸、三氯醋酸、氟醋酸、二氟醋酸、三氟醋酸等卤代羧酸类;二氧化硅、氧化铝、活性白土等固体酸类;阳离子型离子交换树脂等。特别是硫酸、磷酸及对甲苯磺酸是适宜的。这些酸催化剂可以单独使用,也可以将2种以上组合使用。此外这些酸催化剂也可以为与二胺化合物的盐。

[0054] 催化剂的使用量只要反应速度实质上提高则没有特别限制,但相对于具有环A的酸酐及氨基苯酚系化合物的合计1摩尔为0.001~10摩尔,优选为0.005~5摩尔,进一步优选为0.01~1摩尔。

[0055] 得到酰胺酸化合物的反应与酰亚胺化反应的合计的反应时间根据所使用的原料的种类、有机溶剂的种类、催化剂的种类、共沸脱水用溶剂的种类、量、及反应温度等而不同,但作为标准,为1~24小时,通常为数小时。在直接进行热酰亚胺化时,作为标准,将反应

进行至馏出的水基本达到理论量为止。

[0056] 得到酰胺酸化合物的反应及酰亚胺化反应中的反应压力没有特别限制,但通常设定为大气压即可。反应气氛没有特别限制,但通常为空气、氮、氦、氩或氙气氛,优选作为不活泼气体的氮及氩气氛。

[0057] 由具有环A的酸酐与氨基苯酚系化合物的反应混合物来离析式(1a)所表示的苯酚化合物的方法没有特别限定,但在目标物从反应溶剂析出的情况下,只要通过过滤或离心分离进行离析即可。另一方面,在目标物溶解于反应溶剂中的情况下,只要在减压下将溶剂蒸馏除去、或在反应混合物中添加适当的不良溶剂、或将反应混合物排出到不良溶剂中等而使其析出,通过过滤或离心分离进行离析即可。

[0058] 在需要将离析的式(1a)所表示的苯酚化合物进一步纯化的情况下,只要采用作为常规方法而已知的方法进行纯化即可,作为该方法,可列举出蒸馏纯化法、再结晶法、柱色谱法、淤泥处理(sludge treatment)及活性炭处理等。

[0059] 作为由上述式(1a)所表示的苯酚化合物来制造作为目标物的式(1)所表示的化合物的方法,可列举出使用了环氧氯丙烷、甲基环氧氯丙烷(以下,总称为“环氧氯丙烷”)的通常的缩水甘油醚化反应。

[0060] 缩水甘油醚化反应通过在碱存在下、进而根据需要在催化剂存在下、使上述式(1a)所表示的苯酚化合物与过量的环氧氯丙烷反应来进行。通常,在50~80℃的反应温度下、30~250Torr的减压条件下进行反应。此外,反应时间通常为2~30小时。

[0061] 作为缩水甘油醚化反应中使用的碱,例如可列举出氢氧化钠、氢氧化钾及氢氧化钙等。

[0062] 此外,作为缩水甘油醚化反应中使用的催化剂,可列举出路易斯酸及层间移动催化剂等。

[0063] 作为上述路易斯酸,例如可列举出三氟化硼、氯化锡及氯化锌等。

[0064] 作为上述层间移动催化剂,例如可列举出四甲基氯化铵、四丁基溴化铵、甲基三辛基氯化铵、甲基三癸基氯化铵、N,N-二甲基氯化吡咯烷鎓、N-乙基-N-甲基碘化吡咯烷鎓、N-丁基-N-甲基溴化吡咯烷鎓、N-苄基-N-甲基氯化吡咯烷鎓、N-乙基-N-甲基溴化吡咯烷鎓、N-丁基-N-甲基溴化吗啉鎓、N-丁基-N-甲基碘化吗啉鎓、N-烯丙基-N-甲基溴化吗啉鎓、N-甲基-N-苄基氯化哌啶鎓、N-甲基-N-苄基溴化哌啶鎓、N,N-二甲基碘化哌啶鎓、N-甲基-N-乙基乙酸哌啶鎓及N-甲基-N-乙基碘化哌啶鎓等,但优选四甲基氯化铵。

[0065] 缩水甘油醚化反应中的环氧氯丙烷的使用量相对于上述式(1a)所表示的苯酚化合物的羟基1摩尔,优选为1摩尔以上、特别是2~10摩尔的范围,碱的使用量相对于上述式(1a)所表示的苯酚化合物的羟基1摩尔,优选为0.1~2.0摩尔、特别是0.3~1.5摩尔。在使用层间移动催化剂的情况下,相对于上述式(1a)所表示的苯酚化合物,优选使用0.01~10质量%、特别是0.2~2质量%。

[0066] 缩水甘油醚化反应也可以使用烃类、醚类及酮类等有机溶剂来进行,但也可以以过量的环氧氯丙烷作为溶剂来进行。

[0067] 在缩水甘油醚化反应结束后,将未反应的环氧氯丙烷通过在减压下进行蒸馏除去等方法而除去,将残渣溶解于酮类等有机溶剂中,用纯水进行水洗而脱盐,由此得到作为目标物的上述式(1)所表示的化合物。

[0068] 接着,对本发明的固化性树脂组合物进行说明。

[0069] 本发明的固化性树脂组合物含有作为(A)成分的环氧树脂、作为(B)成分的固化剂、及作为(C)成分的上述式(1)所表示的化合物。

[0070] 作为(A)成分的环氧树脂只要是在分子中具有至少2个环氧基即可,可以对分子结构、分子量等没有特别限制地使用。

[0071] 作为上述环氧树脂,可列举出氢醌、间苯二酚、焦儿茶酚及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)、乙叉基双酚、异丙叉基双酚(双酚A)、异丙叉基双(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、苯酚酚醛清漆、邻甲酚酚醛清漆、乙基苯酚酚醛清漆、丁基苯酚酚醛清漆、辛基苯酚酚醛清漆、间苯二酚酚醛清漆及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、山梨糖醇及双酚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、四氢邻苯二甲酸及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及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-环氧基丙基)-4-(2,3-环氧基丙氧基)-2-甲基苯胺、N,N-双(2,3-环氧基丙基)-4-(2,3-环氧基丙氧基)苯胺及N,N,N',N'-四(2,3-环氧基丙基)-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-环氧基-6-甲基环己基甲基-6-甲基环己烷羧酸酯及双(3,4-环氧基-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;环氧化聚丁二烯及环氧化苯乙烯-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。此外,这些环氧树脂也可以以通过末端异氰酸酯的预聚物而内部交联的形式、此外通过多价的活泼氢化合物(多元酚、多胺、含羰基的化合物、多磷酸酯等)而高分子量化的形式来使用。环氧树脂可以单独使用,也可以将2种以上并用。

[0072] 作为(B)成分即固化剂,例如可列举出酸酐系固化剂、酚系固化剂、胺系固化剂、聚硫醇系固化剂及咪唑系固化剂等。

[0073] 作为上述酸酐系固化剂,例如可列举出降冰片烯二酸酐、邻苯二甲酸酐、马来酸酐、甲基降冰片烯二酸酐、琥珀酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐-马来酸酐加成物、二苯甲酮四羧酸酐、偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐及氢化甲基纳迪克酸酐等。

[0074] 作为上述酚系固化剂,例如可列举出苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、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树脂)、萘酚芳烷基树脂、三羟苯基甲烷(trisphenylol methane)树脂、四羟苯基乙烷(tetraphenylol ethane)树脂、萘酚酚醛清漆树脂、萘酚-苯酚共缩合酚醛清漆树脂、萘酚-甲酚共缩合酚醛清漆树脂、联苯改性酚醛树脂(酚核通过双亚甲基连结而成的多元酚化合

物)、联苯改性萘酚树脂(酚核通过双亚甲基连结而成的多元萘酚化合物)、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酚醛清漆树脂(酚核及含烷氧基的芳香环通过甲醛连结而成的多元酚化合物)等多元酚化合物。

[0075] 作为上述胺系固化剂,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、六亚甲基二胺及间二甲苯二胺等亚烷基二胺类;二亚乙基三胺、三亚乙基三胺及四亚乙基五胺等多烷基多胺类;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、异佛尔酮二胺及降冰片烯二胺等脂环式多胺类;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'-二氨基二苯基甲烷及3,5,3',5'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷等芳香族多胺类;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;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、癸二酸二酰肼及邻苯二甲酸二酰肼等二元酸二酰肼;双氰胺、苯并胍胺及乙酰胍胺等胍化合物;三聚氰胺等。

[0076] 此外,也可以使用将上述胺类改性而得到的改性胺系固化剂。作为改性方法,可列举出与羧酸的脱水缩合、与环氧树脂的加成反应、与异氰酸酯的加成反应、迈克尔加成反应、曼尼希反应、与尿素的缩合反应、及与酮的缩合反应等。

[0077] 作为上述胺类的改性中可使用的羧酸,例如可列举出马来酸、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、六氢邻苯二甲酸及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等。

[0078] 作为上述胺类的改性中可使用的环氧化合物,例如可列举出作为上述(A)成分即环氧树脂所例示的环氧化合物。

[0079] 作为上述胺类的改性中可使用的异氰酸酯化合物,例如可列举出2,4-甲苯撑二异氰酸酯、2,6-甲苯撑二异氰酸酯、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及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-环己基二异氰酸酯及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及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、缩二脲三聚物及三羟甲基丙烷加合物等;三苯基甲烷三异氰酸酯、1-甲基苯-2,4,6-三异氰酸酯及二甲基三苯基甲烷四异氰酸酯等。进而这些异氰酸酯化合物也可以以碳二亚胺改性、异氰脲酸酯改性、缩二脲改性等改性物的形式使用,也可以以通过各种封端剂而封端的封端异氰酸酯的形式使用。

[0080] 作为上述聚硫醇系固化剂,例如可列举出季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(巯基乙酸酯)、二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)、二季戊四醇六(3-巯基丁酸酯)、1,3,4,6-四(2-巯基乙基)-1,3,4,6-四氮杂八氢戊搭烯-2,5-二酮、1,3,5-三(3-巯基丙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、4-巯基甲基-1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷、4,8-、4,7-或5,7-二巯基甲基-1,11-二巯基-3,6,9-三硫杂十一烷及1,3,4,6-四(2-巯基乙基)甘脲等。

[0081] 作为上述咪唑系固化剂,例如可列举出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、1-苯基甲基-2-咪唑、1-苯基甲基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-苯基甲基-2-苯基咪唑、1-丁氧基羰基乙基-2-甲基咪唑、1-丁氧基羰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-丁氧基羰基乙基-2-苯基咪唑、1-(2-乙基己基)羰基乙基-2-甲基咪唑、1-(2-乙基己基)羰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-(2-乙基己基)羰基乙基-2-苯基咪唑、1-辛氧基羰基乙基-2-甲基咪唑、1-辛氧基羰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-辛氧基羰基乙基-2-苯基咪唑、己二醇·双(2-甲基咪唑基乙烷酸)酯、己二醇·双(2-乙基-4-甲基咪唑基乙烷酸)酯、己二醇·双(2-苯基咪唑基乙烷酸)酯、癸二醇·双(2-甲基咪唑基乙烷酸)酯、癸二醇·双(2-乙基-4-甲基咪唑基乙烷酸)酯、癸二醇·双(2-苯基咪唑基乙烷酸)酯、三环戊烷二甲醇·双(2-甲基咪唑基乙烷酸)酯、三环戊烷二甲醇·双(2-乙基-4-甲基咪唑基乙烷酸)酯、三环戊烷二甲醇·双(2-苯基咪唑基乙烷酸)酯、1-(2-羟基萘基甲基)-2-甲基咪唑、1-(2-羟基萘基甲基)-2-乙基-4-甲基咪唑、1-(2-羟基萘基甲基)-2-苯基咪唑及咪唑硅烷(例如四国化成工业制;2MUSIZ)等,它们也可以以与偏苯三酸、异氰脲酸及硼等的盐的形式使用。此外,也可以使用将这些咪唑化合物与上述改性胺系固化剂同样地改性而得到的改性咪唑系固化剂。

[0082] 作为可作为(B)成分使用的固化剂的市售品,例如可列举出Adeka Hardener EH-3636AS、Adeka Hardener EH-4351S(ADEKA制;双氰胺型潜伏性固化剂)、Adeka Hardener EH-5011S、Adeka Hardener EH-5046S(ADEKA制;咪唑型潜伏性固化剂)、Adeka Hardener EH-4357S、Adeka Hardener EH-5057P、Adeka Hardener EH-5057PK(ADEKA制;多胺型潜伏性固化剂)、Amicure PN-23、Amicure PN-40(Ajinomoto Finetechno制;胺加合系潜伏性固

化剂)、Amicure VDH(Ajinomoto Finetechno制;酰肼系潜伏性固化剂)、Fujicure FXR-1020(T&K TOKA制;潜伏性固化剂)、CUREZOL(四国化成工业制;咪唑系固化剂)、TS-G(四国化成工业制;聚硫醇系固化剂)、DPMP、PEMP(SC有机化学制;聚硫醇系固化剂)及PETG(淀化学制;聚硫醇系固化剂)等。

[0083] 固化剂可以单独使用,也可以将2种以上并用。

[0084] 本发明中优选咪唑系固化剂,尤其是2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑等未改性化合物能够以比较少量的使用而固化,并且在与其他的固化剂组合的情况下还能够发挥作为固化促进剂的效果,因此优选。

[0085] 固化剂的配合量没有特别限定,但相对于作为(A)成分的环氧树脂100质量份优选为1~70质量份,更优选为1~50质量份,特别优选为3~30质量份。

[0086] 本发明中,可以根据需要将上述固化剂与公知的环氧树脂固化促进剂并用。作为固化促进剂,例如可列举出三苯基膦等膦类;四苯基溴化磷等磷盐;苄基二甲基胺及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-二甲基脲及甲苯撑二异氰酸酯-二甲基脲等脲类;三氟化硼与胺类的络合物、及三氟化硼与醚化合物的络合物等。这些固化促进剂可以单独使用,也可以将2种以上并用。环氧树脂固化促进剂的含量可以没有特别限制地根据固化性树脂组合物的用途而适当设定。

[0087] 本发明的固化性树脂组合物含有作为(C)成分的上述式(1)所表示的化合物。

[0088] 特别是作为(C)成分含有上述式(1-1)~(1-4)所表示的化合物中的至少1种由于可得到固化性及贮藏稳定性优异的固化性树脂组合物,因此优选。

[0089] (C)成分的含量相对于(B)成分100质量份优选为1~2000质量份,更优选为10~1000质量份,进一步优选为30~500质量份。(C)成分的含量低于1质量份时,有时无法得到固化性树脂组合物的稳定性赋予效果,在超过2000质量份的情况下有可能对固化性造成不良影响。

[0090] 在本发明的固化性树脂组合物中,可以含有磷系抗氧化剂、酚系抗氧化剂及硫系抗氧化剂等抗氧化剂。

[0091] 作为上述磷系抗氧化剂,例如可列举出亚磷酸三苯酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三(二壬基苯基)酯、亚磷酸三(单、二混合壬基苯基)酯、亚磷酸双(2-叔丁基-4,6-二甲基苯基)·乙酯、酸式亚磷酸二苯基酯、亚磷酸2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛基酯、亚磷酸二苯基癸基酯、亚磷酸苯基二异癸基酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸三(2-乙基己基)酯、亚磷酸三癸基酯、亚磷酸三月桂酯、酸式亚磷酸二丁酯、酸式亚磷酸二月桂酯、三硫代亚磷酸三月桂酯、双(新戊二醇)·1,4-环己烷二甲基二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、苯基-4,4'-异丙叉基二苯酚·季戊四醇二亚磷酸酯、四(C12-15混合烷基)-4,4'-异丙叉基二苯基亚磷酸酯、双[2,2'-亚甲基双(4,6-二戊基苯基)]·异丙叉基二苯基亚磷酸酯、氢化-4,4'-异丙叉基二苯酚聚亚磷酸酯、双(辛基苯基)·双[4,4'-正丁叉基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)]·1,6-己二醇·二亚磷酸酯、四(十三烷基)·4,4'-丁叉基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)二亚磷酸酯、六(十三烷基)·1,1,3-三(2-甲基-5-叔丁基-4-羟基苯基)丁烷·三亚膦酸酯、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧

化物及2-丁基-2-乙基丙二醇·2,4,6-三叔丁基苯酚单亚磷酸酯等。

[0092] 作为上述酚系抗氧化剂,例如可列举出2,6-二叔丁基-对甲酚、2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚、硬脂基(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、二硬脂基(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)膦酸酯、十三烷基·3,5-二叔丁基-4-羟基苄基硫代乙酸酯、硫代二亚乙基双[(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、4,4'-硫代双(6-叔丁基-间甲酚)、2-辛基硫基-4,6-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-s-三嗪、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、双[3,3-双(4-羟基-3-叔丁基苯基)丁酸]乙二醇酯、4,4'-丁叉基双(4,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-乙叉基双(4,6-二叔丁基苯酚)、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、双[2-叔丁基-4-甲基-6-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苄基)苯基]对苯二甲酸酯、1,3,5-三(2,6-二甲基-3-羟基-4-叔丁基苄基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯、1,3,5-三[(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基乙基]异氰脲酸酯、四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、2-叔丁基-4-甲基-6-(2-丙烯酰氧基-3-叔丁基-5-甲基苄基)苯酚、3,9-双[2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基氢化肉桂酰氧基)-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷]及三乙二醇双[β -(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯]等。

[0093] 作为上述硫系抗氧化剂,例如可列举出硫代二丙酸的二月桂酯、二肉豆蔻酯、肉豆蔻基硬脂酯、二硬脂酯等二烷基硫代二丙酸酯类、及季戊四醇四(β -十二烷基巯基丙酸酯)等多元醇的 β -烷基巯基丙酸酯类等。

[0094] 在本发明的固化性树脂组合物中,可以含有紫外线吸收剂及受阻胺系光稳定剂等光稳定剂。

[0095] 作为上述紫外线吸收剂,例如可列举出2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮、2-羟基-4-叔丁基-4'-(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基乙氧基)二苯甲酮及5,5'-亚甲基双(2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮)等2-羟基二苯甲酮类;2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羟基-3-十二烷基-5-甲基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3-叔丁基-5-C7~9混合烷氧基羰基乙基苯基)三唑、2-(2-羟基-3,5-二枯基苯基)苯并三唑、2,2'-亚甲基双(4-叔辛基-6-苯并三唑基苯酚)及2-(2-羟基-3-叔丁基-5-羧基苯基)苯并三唑的聚乙二醇酯等2-(2-羟基苯基)苯并三唑类;2-(2-羟基-4-己氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪及2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪等2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪类;水杨酸苯酯、间苯二酚单苯甲酸酯、2,4-二叔丁基苯基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、2,4-二叔戊基苯基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯及十六烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯等苯甲酸酯类;2-乙基-2'-乙氧基草酰苯胺及2-乙氧基-4'-十二烷基草酰苯胺等取代草酰苯胺类;乙基- α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸酯及甲基-2-氰基-3-甲基-3-(对甲氧基苯基)丙烯酸酯等氰基丙烯酸酯类等。

[0096] 作为上述受阻胺系光稳定剂,例如可列举出2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基硬脂酸酯、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基硬脂酸酯、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基苯甲酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁

烷四羧酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)·双(十三烷基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)·双(十三烷基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-2-丁基-2-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯、1-(2-羟基乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇/琥珀酸二乙酯缩聚物、1,6-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基氨基)己烷/二溴乙烷缩聚物、1,6-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基氨基)己烷/2,4-二氯-6-吗啉代-s-三嗪缩聚物、1,6-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基氨基)己烷/2,4-二氯-6-叔辛基氨基-s-三嗪缩聚物、1,5,8,12-四[2,4-双(N-丁基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基)-s-三嗪-6-基]-1,5,8,12-四氮杂十二烷、1,5,8,12-四[2,4-双(N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基)-s-三嗪-6-基]-1,5,8,12-四氮杂十二烷、1,6,11-三[2,4-双(N-丁基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基)-s-三嗪-6-基氨基]十一烷及1,6,11-三[2,4-双(N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基)-s-三嗪-6-基氨基]十一烷等。

[0097] 在本发明的固化性树脂组合物中,可以含有硅烷偶联剂。

[0098] 作为上述硅烷偶联剂,例如可列举出 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及 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷等。

[0099] 在本发明的固化性树脂组合物中,可以含有填充剂。

[0100] 作为上述填充剂,例如可列举出熔融二氧化硅及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、二氧化锆、锆石、镁橄榄石、块滑石、尖晶石、莫来石及二氧化钛等粉体、以及将它们球形化而得到的珠;玻璃纤维、纸浆纤维、合成纤维及陶瓷纤维等纤维等。

[0101] 在本发明的固化性树脂组合物中,可以含有各种溶剂、优选有机溶剂。

[0102] 作为上述有机溶剂,例如可列举出四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷及1,2-二乙氧基乙烷等醚类;异丁醇、正丁醇、异丙醇、正丙醇、戊基醇、苄基醇、糠醇及四氢糠醇等醇类;甲乙酮、甲基异丙基酮及甲基丁基酮等酮类;苯、甲苯及二甲苯等芳香族烃;三乙基胺、吡啶、二噁烷及乙腈等。

[0103] 在本发明的固化性树脂组合物中,可以根据需要含有其他的各种添加剂。

[0104] 作为上述添加剂,可列举出联苯酚等苯酚化合物;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、苄基醇及煤焦油等非反应性的稀释剂(增塑剂);玻璃布、芳纶布、碳纤维等增强材料;颜料;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、芳香族酯及芳香族醚等润滑剂;增稠剂;触变剂;消泡剂;防锈剂;胶体二氧化硅及胶体氧化铝等常用的添加剂。本发明中,也可以进一步并用氰酸酯树脂、二甲苯树脂及石油树脂等粘合性的树脂类。

[0105] 本发明的固化性树脂组合物由于可以调整固化性、贮藏稳定性的平衡,因此可以作为单液固化型的固化性树脂组合物来使用。作为本发明的固化性树脂组合物的用途,没有特别限制,但例如可列举出电子部件粘接剂、电子部件密封材料、铸塑材料、涂料及结构粘接剂等。

[0106] 实施例

[0107] 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。

[0108] (实施例1)

[0109] 向具备转子、温度计、迪安-斯塔克装置的烧瓶中,投入降冰片烯二羧酸酐65.7g (0.4mol)、对氨基苯酚43.7g (0.4mol)、二甲苯350g,在100℃下搅拌2小时。向其中加入对甲苯磺酸3.4g (0.02mol)、N-甲基吡咯烷酮50g,升温,用4小时进行回流脱水。冷却至室温,添加水500mL并搅拌。将固体滤出用甲醇/甲苯进行再结晶,进一步将结晶滤出,得到紫色的结晶(熔点251℃)。

[0110] 向具备转子、温度计、迪安-斯塔克装置的烧瓶中投入所得到的紫色的结晶25.5g (0.1mol)、环氧氯丙烷46.3g (0.5mol),升温至溶液回流为止,从滴液漏斗用1小时滴加48%氢氧化钠水溶液8.3g (0.1mol)。进一步搅拌2小时,冷却至室温为止。将反应溶液用蒸馏水50g洗涤,将环氧氯丙烷在减压下蒸馏除去。添加甲苯100g将残渣溶解,用蒸馏水50g进行洗涤。将甲苯蒸馏除去而得到淡褐色的粘稠的液体。

[0111] 所得到的粘稠的液体放置1天后,成为熔点100℃的淡褐色的结晶。使用其来实施GPC测定及¹H-NMR测定。将其结果分别示于图1及图2中。此外,所得到的淡褐色的结晶的环氧基当量为413g/eq. (理论值:311g/eq.)。

[0112] 由这些结果确认,所得到的淡褐色的结晶为上述式(1-1)所表示的化合物。

[0113] (实施例2~7)

[0114] 如表1中所示的那样,使用作为(A)成分的环氧树脂的Adeka Resin EP-4100E (ADEKA制;双酚A型环氧树脂)、作为(B)成分的固化剂的2-乙基-4-甲基咪唑(2E4MZ)或Adeka Hardener EH-2021 (ADEKA制;加合型咪唑)、作为(C)成分的通过上述实施例1得到的化合物来制造固化性树脂组合物,进行了贮藏稳定性及固化性的评价。

[0115] (比较例1)

[0116] 除了未使用通过上述实施例1得到的化合物以外,与实施例2同样地操作来制造固化性树脂组合物,进行了贮藏稳定性及固化性的评价。

[0117] (贮藏稳定性)

[0118] 贮藏稳定性的评价通过将固化性树脂组合物放入烧杯中在常温下静置,确认至凝胶化为止的天数来进行。如果在3天以内未凝胶化则判断在实用上没有问题,贮藏稳定性优异。

[0119] (固化性)

[0120] 固化性的评价通过在玻璃板上用棒涂机涂布固化性树脂组合物,确认在150℃、加热2小时时的固化状况来进行。将没有粘性的组合物设定为○,将有粘性的组合物设定为△,将为液状的组合物设定为×。在○及△的情况下,判断为固化性优异。

[0121] 表1

[0122]

		实施例						比较例
		2	3	4	5	6	7	1
(A)	EP-4100E (g)	100	100	100	100	100	100	100
(B)	2E4MZ (g)	5	5	5				5
	EH-2021 (g)				10	10	10	
(C)	实施例 1 的化合物 (g)	100	25	10	100	25	10	
评价	贮藏稳定性 (天)	15	8	5	20	10	7	1
	固化性	△	○	○	△	○	○	○

[0123] 通过上述实施例1,得到作为新型化合物的上述式(1-1)所表示的化合物。如表1中所示的那样,显然将该化合物与环氧树脂、固化剂组合而得到的固化性树脂组合物与未使用该化合物的固化性树脂组合物相比固化性及贮藏稳定性优异。

[0124] 产业上的可利用性

[0125] 根据本发明,特别是能够提供固化性、贮藏稳定性优异的单液固化型的固化性树脂组合物,例如可以适宜用于电子部件粘接剂、电子部件密封材料、铸塑材料、涂料、结构粘接剂等。

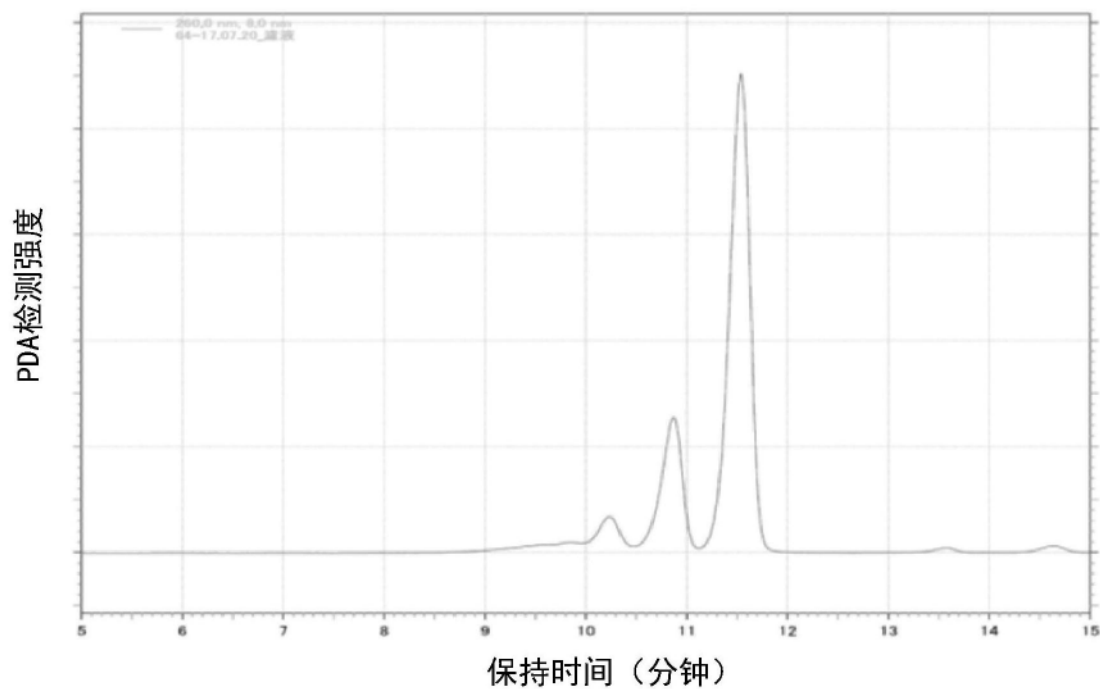


图1

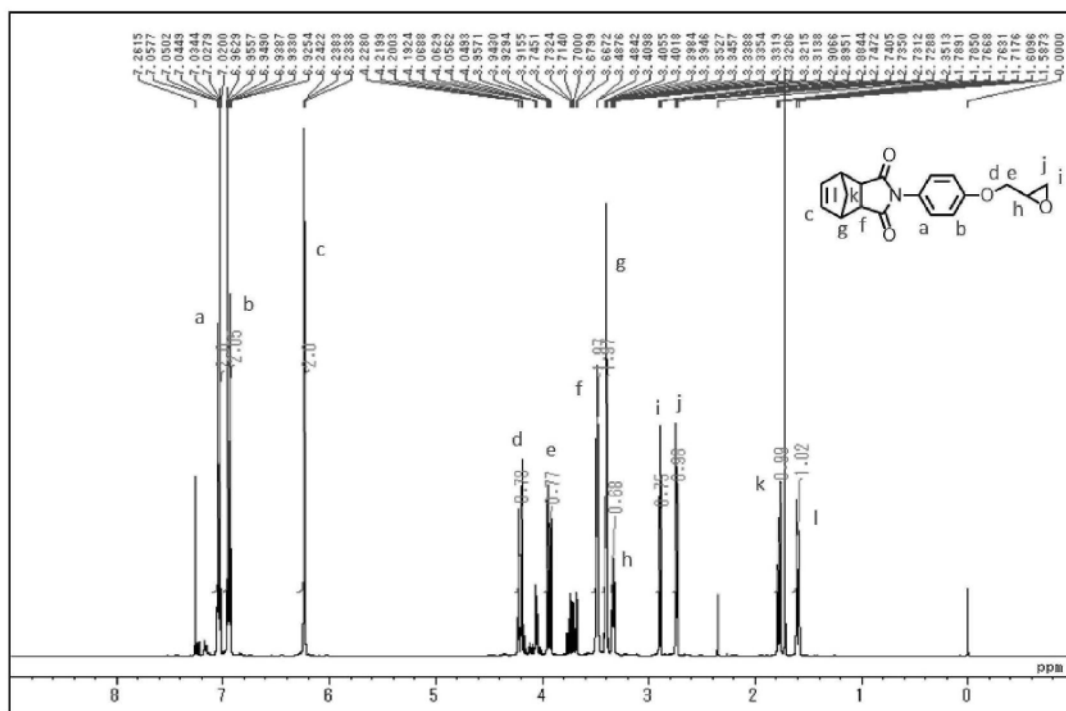


图2