



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109415494 B

(45) 授权公告日 2021.11.09

(21) 申请号 201780040750.3

(22) 申请日 2017.06.23

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109415494 A

(43) 申请公布日 2019.03.01

(30) 优先权数据
2016-129764 2016.06.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.12.28

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2017/023183 2017.06.23

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/003688 JA 2018.01.04

(73) 专利权人 思美定株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 矢野慎吾 吉川聪 冈村直实

(74) 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所
(普通合伙) 11216

代理人 刘卓然

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

(56) 对比文件
JP 特开2011-178871 A, 2011.09.15
JP 特开2008-156482 A, 2008.07.10
JP 昭63-273625 A, 1988.11.10
EP 2062929 A1, 2009.05.27

审查员 王欢

权利要求书1页 说明书18页

(54) 发明名称

二液型环氧树脂组合物

(57) 摘要

本申请提供一种新型固化性组合物,其是使用了环氧树脂和具有交联性硅基的有机聚合物的二液型固化性组合物,没有固化延迟或者没有主剂的粘度上升、凝胶化或不溶物的析出等主剂的劣化等、贮存稳定性优异。另外,提供一种即使为了改善深部固化性而添加水,贮存稳定性也优异的新型固化性组合物。二液型环氧树脂组合物的主剂含有:(A)环氧树脂;(B)具有Si-F键的化合物;以及(C)不具有选自由伯氨基、仲氨基、以及巯基构成的组中的至少一种基团的烷氧基硅烷,另外,二液型环氧树脂组合物的固化剂含有:(D)具有交联性硅基的有机聚合物;以及(E)叔胺化合物。

1. 一种二液型环氧树脂组合物,其中,
主剂含有:
 - (A) 环氧树脂;
 - (B) 具有Si-F键的化合物;以及
 - (C) 不具有选自由伯氨基、仲氨基、以及巯基构成的组中的至少一种基团的烷氧基硅烷,固化剂含有:
 - (D) 具有交联性硅基的有机聚合物;以及
 - (E) 叔胺化合物。
2. 根据权利要求1所述的二液型环氧树脂组合物,其中,所述(E)叔胺化合物为具有活性氢基的叔胺化合物。
3. 根据权利要求1或2所述的二液型环氧树脂组合物,其中,所述主剂还含有(F)水。
4. 根据权利要求1或2所述的二液型环氧树脂组合物,其中,所述固化剂还含有(G)增粘剂。
5. 一种二液型环氧树脂组合物的固化方法,其具备:混合工序,将权利要求1~4中任一项所述的所述主剂与所述固化剂混合;以及固化工序,使所述主剂与所述固化剂的混合物固化。
6. 一种固化物,其是权利要求1~4中任一项所述的二液型环氧树脂组合物的固化物。
7. 一种产品,其具备权利要求1~4中任一项所述的二液型环氧树脂组合物的固化物。

二液型环氧树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种二液型环氧树脂组合物。特别是,本发明涉及一种贮存稳定性优异的二液型环氧树脂组合物。

背景技术

[0002] 环氧树脂在机械特性、电气特性、热特性、耐化学品性、以及粘接强度等方面优异,被用于粘接剂、涂料、电气电子用绝缘材料等广泛领域。虽然环氧树脂具有这样优异的特性,但固化物脆,在用于粘接剂的情况下,存在剥离强度小的缺点。

[0003] 作为改善该缺点的组合物,在专利文献1中公开了一种使用了环氧树脂和具有交联性硅基的有机聚合物的固化性组合物。由于环氧树脂与环氧树脂固化剂混合时会进行固化,因此大多制备为将环氧树脂和环氧树脂固化剂制成独立成分的二液型组合物。由此,在使用环氧树脂和具有交联性硅基的有机聚合物的固化性组合物中,考虑制成如下二液型固化性组合物:将主剂制成含有环氧树脂和具有交联性硅基的有机聚合物的缩合催化剂(以下,也将具有交联性硅基的有机聚合物的缩合催化剂称为硅烷醇缩合催化剂)的组合物,将固化剂制成含有环氧树脂固化剂和具有交联性硅基的有机聚合物的组合物。

[0004] 但是,在专利文献2~4中记载了:这样的二液型固化性组合物存在贮存后固化速度降低(以下,也将贮存后固化速度降低称为固化延迟)的问题。进而,本发明人等发现了:含有环氧树脂和硅烷醇缩合催化剂的主剂存在贮存后产生粘度上升、凝胶化或者不溶物的析出等劣化的问题。这样的劣化使主剂的处理、与固化剂的均匀混合变得困难。

[0005] 在专利文献2~4中公开了为了防止固化延迟而在主剂中使用特定的锡化合物作为硅烷醇缩合催化剂的组合物和在主剂中使用羧酸、酸性填充剂的组合物。

[0006] 另一方面,具有交联性硅基的有机聚合物通常大多因空气中的水分而固化。因此,含有具有交联性硅基的有机聚合物的固化性组合物从与空气接触的表面起进行固化,固化到组合物的深部需要花费时间(以下,将固化性组合物的深部的固化容易度称为深部固化性)。在专利文献5~7中公开了一种固化性组合物,其为了在使用了环氧树脂和具有交联性硅基的有机聚合物的二液型固化性组合物中改善深部固化性,在含有环氧树脂的主剂中预先添加了水。然而,如专利文献7、第[0005]段所记载的那样,添加了水的主剂存在贮存时产生环氧树脂与水分离等劣化的问题。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开昭61-247723号公报

[0010] 专利文献2:日本特开平02-140269号公报

[0011] 专利文献3:日本特开平02-145674号公报

[0012] 专利文献4:日本特开平02-145675号公报

[0013] 专利文献5:日本特开昭63-273625号公报

[0014] 专利文献6:日本特开平09-279047号公报

- [0015] 专利文献7:日本特开2002-309077号公报
[0016] 专利文献8:日本特开2008-156482号公报
[0017] 专利文献9:国际公开W02008-032539号公报

发明内容

[0018] 发明要解决的问题

[0019] 本发明所要解决的问题在于,提供一种新型固化性组合物,其是使用了环氧树脂和具有交联性硅基的有机聚合物的二液型固化性组合物,贮存后没有固化延迟或者贮存后没有主剂的粘度上升、凝胶化或不溶物的析出等主剂的劣化等、贮存稳定性优异。本发明的其它问题在于,提供一种即使为了改善深部固化性而添加水,贮存稳定性也优异的新型固化性组合物。

[0020] 技术方案

[0021] 用于具有交联性硅基的有机聚合物的硅烷醇缩合催化剂熟知有锡化合物。在专利文献1~7中也主要使用锡化合物。本发明人等发现了:当作为硅烷醇缩合催化剂,不使用锡化合物,而是使用专利文献8、专利文献9所公开的具有Si-F键的化合物时,能够解决所述问题。即,本发明涉及如下固化性组合物以及相关的发明。

[0022] (1) 一种二液型环氧树脂组合物,其中,主剂含有:(A) 环氧树脂;(B) 具有Si-F键的化合物;以及(C) 不具有选自伯氨基、仲氨基、以及巯基构成的组中的至少一种基团的烷氧基硅烷,固化剂含有:(D) 具有交联性硅基的有机聚合物;以及(E) 叔胺化合物。

[0023] (2) 根据(1)所述的二液型环氧树脂组合物,其中,所述(E)叔胺化合物为具有活性氢基的叔胺化合物。

[0024] (3) 根据(1)或(2)所述的二液型环氧树脂组合物,其中,所述主剂还含有(F)水。

[0025] (4) 根据(1)~(3)中任一项所述的二液型环氧树脂组合物,其中,所述固化剂还含有(G)增粘剂。

[0026] (5) 一种二液型环氧树脂组合物的固化方法,其具备:混合工序,将(1)~(4)中任一项所述的所述主剂与所述固化剂混合;以及固化工序,使所述主剂与所述固化剂的混合物固化。

[0027] (6) 一种固化物,其是(1)~(4)中任一项所述的二液型环氧树脂组合物的固化物。

[0028] (7) 一种产品,其具备(1)~(4)中任一项所述的二液型环氧树脂组合物的固化物。

[0029] 有益效果

[0030] 本发明的二液型固化性组合物具有如下效果:贮存后不产生固化延迟或者没有主剂的粘度上升、凝胶化或不溶物的析出等主剂的劣化等、贮存稳定性优异。另外,还具有如下效果:即使为了改善深部固化性而在主剂中添加水,贮存稳定性也优异。

具体实施方式

[0031] [(A) 环氧树脂]

[0032] 作为(A)环氧树脂,可以使用各种环氧树脂。例如,可列举出:双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚AD型环氧树脂、双酚S型环氧树脂或将这些氢化后的环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、脂环式环氧树脂、脂肪族环氧树脂、线性酚醛

(novolac)型环氧树脂、具有氨基甲酸酯键的氨基甲酸酯改性环氧树脂、氟化环氧树脂、橡胶改性环氧树脂(例如由聚丁二烯、苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、丁腈橡胶(NBR)及CTBN中的任一种橡胶改性后的环氧树脂等)、四溴双酚A的缩水甘油醚等阻燃型环氧树脂等。这些环氧树脂可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0033] 在这些环氧树脂中,从作业性、固化性、粘接强度、被粘物通用性、耐水性、耐久性等的平衡的观点考虑,优选为双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚AD型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、将这些氢化后的环氧树脂,更优选为双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂,最优选为双酚A型环氧树脂。

[0034] (A) 环氧树脂的分子量没有特别限制,但数均分子量优选为300以上1000以下,更优选为350以上600以下。另外,从处理容易度的方面考虑,优选使用在常温下为液态的环氧树脂。

[0035] [(B) 具有Si-F键的化合物]

[0036] (B) 具有Si-F键的化合物与(E)成分的叔胺化合物一起作为(D)具有交联性硅基的有机聚合物的固化催化剂发挥作用。作为(B)具有Si-F键的化合物,低分子化合物以及高分子化合物均可以使用。进而,优选为具有Si-F键的有机化合物,具有Si-F键的有机聚合物的安全性高,因此更优选。

[0037] 作为(B)具有Si-F键的化合物的例子,可列举出具有式(1)所示的基团(以下,也将式(1)所示的基团称为氟硅烷基)的化合物。在专利文献5中公开了具有氟硅烷基的化合物的例子。

[0038] $-\text{SiF}_a\text{R}_b^1\text{Z}_c \cdot \cdot \cdot$ (1)

[0039] (式(1)中, R^1 表示取代或未取代的碳原子数1~20的烃基、或 $\text{R}_3^2\text{SiO}-$ (R^2 为碳原子数1~20的取代或未取代的烃基或氟原子)所示的有机硅烷氧基。 a 为1~3的整数。 Z 为羟基或氟以外的其它水解性基团, b 为0~2中的任一个, c 为0~2中的任一个, $a+b+c$ 为3。在存在多个 R^1 、 R^2 以及 Z 的情况下,它们可以相同也可以不同。)

[0040] 作为 Z 所示的水解性基团,从水解性稳定且易于处理的观点考虑,优选为烷氧基。 R^1 优选为甲基。

[0041] 若举例示出氟硅烷基,则优选为除了氟以外不具有水解性基团的硅基、 R^1 为甲基的氟硅烷基,更优选为三氟硅烷基、甲基二氟硅烷基。

[0042] 作为具有氟硅烷基的化合物,无机化合物、有机化合物均可以使用。作为有机化合物,低分子化合物、高分子化合物均可以使用。作为具有氟硅烷基的有机化合物的例子,可列举出具有式(2)所示的氟硅烷基的化合物。

[0043] $\text{P}(\text{SiF}_a\text{R}_b^1\text{Z}_c)_n \cdot \cdot \cdot$ (2)

[0044] (式(2)中, P 为 n 价的有机基团, n 为1以上的整数且优选为1以上5以下, R^1 、 a 、 b 以及 c 分别与式(1)相同, a 优选为2或3。)作为式(2)所示的低分子化合物的例子,可列举出:乙烯基三氟硅烷、苯基三氟硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三氟硅烷、十八烷基三氟硅烷、乙烯基二氟甲氧基硅烷、苯基二氟甲氧基硅烷、氟二甲基苯基硅烷等。

[0045] 作为具有氟硅烷基的高分子化合物的例子,可列举出式(2)中 P 为高分子残基的化合物。作为这样的化合物,可以使用专利文献5所记载的各种具有氟硅烷基的有机聚合物(以下,也将具有氟硅烷基的有机聚合物称为氟化聚合物)。

[0046] 氟化聚合物可以是氟硅烷基及主链骨架为相同种类的单一的聚合物,即每一个分子的氟硅烷基的数目、其键合位置、以及氟硅烷基所具有的F的数目、以及主链骨架为相同种类的单一的聚合物,也可以是它们的任一个或全部不同的多种聚合物的混合物。这些氟化聚合物均能够适合用作二液型环氧树脂组合物的主剂成分。

[0047] 作为氟化聚合物的主链骨架,从处理容易度、物性好的观点考虑,优选为:聚氧亚丙基、聚氧四亚甲基、聚氧亚乙基-聚氧亚丙基共聚物等聚氧亚烷基系聚合物;(甲基)丙烯酸酯系聚合物等,更优选为聚氧亚烷基系聚合物,最优选为聚氧亚丙基。

[0048] 氟化聚合物可以为直链状,或者也可以具有支链。氟化聚合物的数均分子量优选为3000以上100000以下,更优选为3000以上50000以下,特别优选为3000以上30000以下。如果数均分子量小于3000,则在固化物的伸长率特性的方面有不适合的倾向,如果大于100000,则因变为高粘度而在作业性的方面有不适合的倾向。在此,数均分子量为GPC中的聚苯乙烯换算分子量。

[0049] 在(B)具有Si-F键的化合物中,氟化聚合物的安全性高,因此优选。(B)具有Si-F键的化合物的配合比例没有特别限制,但相对于(D)具有交联性硅基的有机聚合物100质量份,优选为0.01~80质量份,更优选为0.05~20质量份。在将氟化聚合物等数均分子量3000以上的高分子化合物用作(B)成分的情况下,相对于(D)具有交联性硅基的有机聚合物100质量份,优选为0.01质量份以上80质量份以下,更优选为0.01质量份以上30质量份以下,进一步优选为0.05质量份以上20质量份以下。在将数均分子量小于3000的具有氟硅烷基的低分子化合物(例如,具有氟硅烷基的无机硅化合物、具有氟硅烷基的低分子有机硅化合物等)用作(B)成分的情况下,相对于(D)具有交联性硅基的有机聚合物100质量份,优选为0.01质量份以上10质量份以下,更优选为0.05质量份以上5质量份以下。

[0050] [(C)不具有伯氨基等的烷氧基硅烷]

[0051] 作为(C)成分的不具有选自伯氨基、仲氨基以及巯基构成的组中的至少一种基团的烷氧基硅烷具有防止本发明的环氧树脂的固化延迟、主剂的劣化的作用。产生这样的作用的理由不清楚。(B)成分的具有Si-F键的化合物在存在水分时进行水解,烷氧基硅烷也进行水解。由此,也认为:(C)成分的烷氧基硅烷作为脱水剂发挥作用,将存在于主剂中的微量的水分去除,防止(B)成分的具有Si-F键的化合物进行水解,由此,防止环氧树脂的固化延迟、主剂的劣化。但是,如下所述,即使在主剂中添加作为(F)成分的水,也能够防止固化延迟、主剂的劣化。因此,推测为:并非基于(C)成分的作为脱水剂的功能而能够防止固化延迟、主剂的劣化。

[0052] 作为(C)成分的烷氧基硅烷,可以使用作为不含有伯氨基、仲氨基、巯基的含烷氧基硅烷的各种硅烷偶联剂。例如,可列举出:3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、环氧丙氧基辛基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷等含环氧基的硅烷类;3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷等含乙烯基型不饱和基团的硅烷类;3-氯丙基三甲氧基硅烷等含氯原子的硅烷类;3-异氰酸酯丙基三甲氧基硅烷等含异氰酸酯的硅烷类;己基三甲氧基硅烷等烷基硅烷类;苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷等含苯基的硅烷类;三(3-三甲氧基硅烷基丙基)异氰脲酸酯等含异氰脲酸酯基的硅烷类;3-脲基丙基三甲氧基硅烷等含脲基的硅烷类等。需要说明的是,即使形

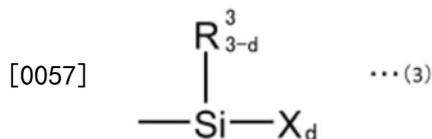
式上为伯氨基、仲氨基,但在脲基(-NHCONH₂)、酰胺基(-CONH₂)等氮原子键合有羰基的情况下,不包含于本发明的氨基中。另外,也可以使用上述硅烷类的反应物、将上述硅烷类部分缩合的缩合物。作为反应物、缩合物,可列举出:1摩尔3-氨基丙基三甲氧基硅烷与2摩尔3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷的反应物等、氨基硅烷与环氧硅烷的反应物;氨基硅烷与异氰酸酯硅烷的反应物;各种硅烷偶联剂的部分缩合物等。在此情况下,需要使反应物中实质上不残留伯氨基、仲氨基以及巯基。优选为烷氧基硅烷基具有三甲氧基硅烷基、三乙氧基硅烷基、二甲氧基硅烷基、二乙氧基硅烷基的硅化合物,更优选为三甲氧基硅烷基、三乙氧基硅烷基、二甲氧基硅烷基,最优选为三甲氧基硅烷基。

[0053] (C)成分的烷氧基硅烷的配合比例没有特别限制,但相对于(D)具有交联性硅基的有机聚合物100质量份,优选为0.2质量份以上20质量份以下,更优选为0.3质量份以上15质量份以下,进一步优选为0.5质量份以上10质量份以下。这些(C)成分的烷氧基硅烷可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0054] [(D)具有交联性硅基的有机聚合物]

[0055] (D)具有交联性硅基的有机聚合物的交联性硅基为具有键合于硅原子的羟基或水解性基团、且能够通过形成硅氧烷键而交联的基团。水解性基团不含氟原子。作为交联性硅基,例如优选为通式(3)所示的基团。

[0056] [化学式1]



[0058] 式(3)中,R³表示有机基团。需要说明的是,R³优选为碳原子数1~20的烃基。其中,R³特别优选为甲基。R³可以具有取代基。X表示羟基或水解性基团,在X存在两个以上的情况下,多个X可以相同,也可以不同。d为1、2或3的整数。从考虑固化性、得到具有充分的固化速度的二液型环氧树脂组合物的观点考虑,在式(3)中,d优选为2以上,更优选为3。从得到具有充分的柔性的二液型环氧树脂组合物的观点考虑,d优选为2。

[0059] 作为X所示的水解性基团,若为F原子以外则并不特别限定。例如,可列举出:烷氧基、酰氧基、酮肟酯基、氨氧基、烯氧基等。其中,从水解性稳定且易于处理的观点考虑,优选烷氧基。在烷氧基中,碳原子数少的基团的反应性较高,按照甲氧基>乙氧基>丙氧基的顺序,碳原子数越多,反应性越低。可以根据目的、用途来选择,但通常使用甲氧基、乙氧基。

[0060] 作为交联性硅基,例如可列举出:三甲氧基硅烷基、三乙氧基硅烷基等三烷氧基硅烷基(-Si(OR)₃)、甲基二甲氧基硅烷基、甲基二乙氧基硅烷基等二烷氧基硅烷基(-SiR³(OR)₂)。在此,R为甲基、乙基等烷基。三烷氧基硅烷基比二烷氧基硅烷基的反应性更大,能够制备快速固化性的组合物。另外,二烷氧基硅烷基比三烷氧基硅烷基更稳定,因此能够制备稳定的组合物。

[0061] 交联性硅基可以使用一种,也可以并用两种以上。交联性硅基可以键合于主链或侧链、或者主链和侧链双方。从二液型环氧树脂组合物的固化物的拉伸特性等固化物的物性优异的观点考虑,优选交联性硅基存在于分子链末端。在(D)成分的有机聚合物中,交联性硅基优选在一分子有机聚合物中平均存在1.0个以上5个以下,更优选存在1.1~3个。

[0062] 作为(D)具有交联性硅基的有机聚合物的主链骨架的例子,可列举出:聚氧亚烷基

系聚合物；聚烯烃系聚合物、氢化聚烯烃系聚合物等烃系聚合物；聚酯系聚合物；(甲基)丙烯酸酯系聚合物等乙烯基系聚合物；使有机聚合物中的乙烯基单体进行聚合而得到的接枝聚合物等。这些骨架可以单独包含在(D)具有交联性硅基的有机聚合物中，也可以嵌段或不规则地含有两种以上。

[0063] 聚异丁烯、氢化聚异戊二烯、氢化聚丁二烯等饱和烃系聚合物、聚氧亚烷基系聚合物、(甲基)丙烯酸酯系聚合物的玻璃化转变温度较低，得到的固化物的脆性得到很好地改善，因此优选。聚氧亚烷基系聚合物以及(甲基)丙烯酸酯系聚合物的透湿性高、深部固化性优异，因此特别优选。

[0064] 主链骨架为氧亚烷基系聚合物且末端具有交联性硅基的聚合物本质上是具有通式(4)所示的重复单元的聚合物。

[0065] $-R^4-O-\cdot\cdot\cdot(4)$

[0066] (式中， R^4 为碳原子数1~14的直链状或支链亚烷基，优选为碳原子数2~4的直链状或支链亚烷基。)

[0067] 作为通式(4)所示的重复单元的具体例，可列举出： $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ， $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ ， $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 等。具有交联性硅基的聚氧亚烷基系聚合物的主链骨架可以仅由一种重复单元形成，也可以由两种以上的重复单元形成。特别优选由以氧亚丙基为主成分的聚合物形成的主链骨架。

[0068] 具有交联性硅基的聚氧亚烷基系聚合物的数均分子量的下限优选为15000，进一步优选为18000，更优选为20000。若分子量增高，则聚合物的粘度上升，二液型环氧树脂组合物的粘度也上升，因此也优选为部分地含有数均分子量低于15000的聚合物的聚合物。另外，数均分子量的上限为50000，进一步优选为40000。需要说明的是，数均分子量为依据凝胶渗透色谱法得到的聚苯乙烯换算分子量。在数均分子量低于15000的情况下，有时拉伸模量、断裂时伸长率不充分，若超过50000，则有时组合物的粘度变大，作业性降低。

[0069] 当在聚氧亚烷基系聚合物中使交联性硅基的含量适度降低时，固化物的交联密度降低，因此，成为更柔软的固化物，模量特性减小并且断裂时伸长率特性增大。在聚氧亚烷基系聚合物中，交联性硅基优选在一分子聚合物中平均存在1.2个以上2.8个以下，更优选存在1.3个以上2.6个以下，进一步优选存在1.4个以上2.4个以下。若分子中所含的交联性硅基的数量少于1个，则固化性变得不充分，另外，若过多，则网眼结构变得过密，因此变得无法显示出良好的机械特性。而且，在主链骨架为直链的双官能的聚合物的情况下，该聚合物的交联性硅基优选在一分子聚合物中平均存在1.2个以上且少于1.9个，更优选存在1.25个以上1.8个以下，进一步优选存在1.3个以上且少于1.7个。

[0070] 具有交联性硅基的聚氧亚烷基系聚合物可以为直链状也可以具有支链。从减小拉伸模量的观点考虑，具有交联性硅基的聚氧亚烷基系聚合物优选为直链状的聚合物。特别是，在制造无增塑配合的二液型环氧树脂组合物的情况下，优选为直链状。另外，具有交联性硅基的聚氧亚烷基系聚合物的分子量分布(M_w/M_n)为2以下，特别优选为1.6以下。

[0071] 作为聚氧亚烷基系聚合物的合成法，例如可列举出利用KOH之类的碱催化剂的聚合法，例如利用双金属氰化物络合物催化剂的聚合法等，但并未特别限定。根据利用双金属氰化物络合物催化剂的聚合法，能够得到数均分子量为6000以上、 M_w/M_n 为1.6以下的高分子量且分子量分布窄的聚氧亚烷基系聚合物。

[0072] 在聚氧亚烷基系聚合物的主链骨架中也可以含有氨基甲酸酯键成分等其它成分。作为氨基甲酸酯键成分,例如可列举出:甲苯二异氰酸酯等芳香族系聚异氰酸酯;由异佛尔酮二异氰酸酯等脂肪族系聚异氰酸酯与具有羟基的聚氧亚烷基系聚合物的反应而得到的成分。

[0073] 通过使分子中具有不饱和基团、羟基、环氧基或异氰酸酯基等官能团的聚氧亚烷基系聚合物与具有对该官能团具有反应性的官能团及交联性硅基的化合物反应,能够向聚氧亚烷基系聚合物导入交联性硅基(以下称为高分子反应法)。

[0074] 作为高分子反应法的例子,可列举出:使具有交联性硅基的氢化硅烷、具有交联性硅基的巯基化合物作用于含不饱和基团的聚氧亚烷基系聚合物而氢化硅烷化、巯基化,得到具有交联性硅基的聚氧亚烷基系聚合物的方法。对于含不饱和基团的聚氧亚烷基系聚合物而言,可以使具有羟基等官能团的有机聚合物与具有对该官能团显示出反应性的活性基团及不饱和基团的有机化合物反应而得到。

[0075] 另外,作为高分子反应法的其它例子,可列举出:使末端具有羟基的聚氧亚烷基系聚合物与具有异氰酸酯基及交联性硅基的化合物反应的方法;使末端具有异氰酸酯基的聚氧亚烷基系聚合物与具有羟基、氨基等活性氢基及交联性硅基的化合物反应的方法。若使用异氰酸酯化合物,则能够容易地得到具有交联性硅基的聚氧亚烷基系聚合物。

[0076] 具有交联性硅基的聚氧亚烷基系聚合物可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0077] 作为构成(甲基)丙烯酸酯系聚合物的主链的(甲基)丙烯酸酯系单体,可以使用各种单体。例如,可列举出:(甲基)丙烯酸系单体;(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等(甲基)丙烯酸烷基酯系单体;脂环式(甲基)丙烯酸酯系单体;芳香族(甲基)丙烯酸酯系单体;(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯等(甲基)丙烯酸酯系单体; γ -(甲基丙烯酰氧丙基)三甲氧基硅烷等含硅烷基的(甲基)丙烯酸酯系单体等。

[0078] 在(甲基)丙烯酸酯系聚合物中,也可以将乙烯基系单体与(甲基)丙烯酸酯系单体一起共聚。若举例示出乙烯基系单体,则可列举出苯乙烯、马来酸酐、醋酸乙烯酯等。另外,作为单体单元(以下,也称为其它单体单元),除了这些以外,也可以含有丙烯酸。

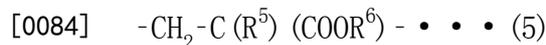
[0079] 这些可以单独使用,也可以共聚多种。从产物的物性等观点考虑,优选由(甲基)丙烯酸系单体形成的聚合物。另外,更优选使用一种或两种以上的(甲基)丙烯酸烷基酯单体,根据需要并用其它(甲基)丙烯酸单体而成的(甲基)丙烯酸酯系聚合物。进而,通过并用具有交联性硅基的(甲基)丙烯酸酯系单体,能够控制(甲基)丙烯酸酯系聚合物中硅基的数量。由于粘接性良好,因此特别优选由甲基丙烯酸酯单体形成的甲基丙烯酸酯系聚合物。另外,在提供低粘度化、柔性的情况下,优选适当使用丙烯酸酯单体。需要说明的是,(甲基)丙烯酸表示丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

[0080] (甲基)丙烯酸酯系聚合物的制造方法例如可以使用利用了自由基聚合反应的自由基聚合法。作为自由基聚合法,可列举出:使用聚合引发剂而使规定的单体单元共聚的自由基聚合法(游离基聚合法,Free Radical Polymerization);能向末端等受控位置导入交联性硅基的控制自由基聚合法。但是,通过使用偶氮系化合物、过氧化物等作为聚合引发剂的游离基聚合法得到的聚合物的分子量分布的值一般大至2以上,粘度变高。因此,在得到分子量分布窄、粘度低,以高比例在分子链末端具有交联性硅基的(甲基)丙烯酸酯系聚合物的情况下,优选使用控制自由基聚合法。

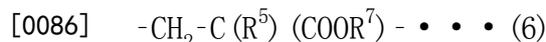
[0081] 作为控制自由基聚合法,可列举出使用了具有特定的官能团的链转移剂的游离基聚合法、活性自由基聚合法。优选采用原子移动自由基聚合法 (Atom Transfer Radical Polymerization; ATRP) 等活性自由基聚合法。需要说明的是,作为合成主链骨架为(甲基)丙烯酸酯系聚合物,且其一部分为遥爪聚合物的聚合物(以下,称为“伪遥爪聚合物”)的反应,可列举出使用了具有交联性硅基的硫醇化合物的反应、使用了具有交联性硅基的硫醇化合物及茂金属化合物的反应。

[0082] 这些具有交联性硅基的有机聚合物可以单独使用,也可以并用两种以上。具体而言,可以使用将选自具有交联性硅基的聚氧亚烷基系聚合物、具有交联性硅基的饱和烃系聚合物、以及具有交联性硅基的(甲基)丙烯酸酯系聚合物构成的组中的两种以上混合而成的有机聚合物。特别是,将具有交联性硅基的聚氧亚烷基系聚合物与具有交联性硅基的(甲基)丙烯酸酯系聚合物混合而成的有机聚合物具有优异的特性。若应用于本发明的二液型环氧树脂组合物,则能够提高最大载荷时的伸长率以及粘接力。

[0083] 作为将具有交联性硅基的聚氧亚烷基系聚合物与具有交联性硅基的(甲基)丙烯酸酯系聚合物混合而成的有机聚合物的制造方法,可列举出各种方法。例如,可列举出如下方法:在具有交联性硅基、分子链实质上包含通式(5):



[0085] (式中, R^5 表示氢原子或甲基, R^6 表示碳原子数1~5的烷基。优选列举出碳原子数1~2的烷基。需要说明的是, R^6 可以单独使用,也可以混合两种以上)所示的(甲基)丙烯酸酯单体单元和通式(6):



[0087] (式中, R^5 与上述相同, R^7 表示碳原子数6以上的烷基。优选列举出2-乙基己基、硬脂基等碳原子数8~20的长链烷基。需要说明的是, R^7 可以单独使用,也可以混合两种以上。)所示的(甲基)丙烯酸酯单体单元的共聚物中混合具有交联性硅基的聚氧亚烷基系聚合物而进行制造。

[0088] 此处,“实质上”是指存在于共聚物中的式(5)及式(6)的单体单元的合计大于50质量%。式(5)及式(6)的单体单元的合计优选为70质量%以上。另外,式(5)的单体单元与式(6)的单体单元的存在比以质量比计优选为95:5~40:60,进一步优选为90:10~60:40。

[0089] 具有交联性硅基的(甲基)丙烯酸酯系聚合物的数均分子量优选为600以上10000以下,更优选为1000以上5000以下,进一步优选为1000以上4500以下。通过将数均分子量设为该范围,与具有交联性硅基的聚氧亚烷基系聚合物的相容性提高。具有交联性硅基的(甲基)丙烯酸酯系聚合物可以单独使用,也可以并用两种以上。对于具有交联性硅基的聚氧亚烷基系聚合物与具有交联性硅基的(甲基)丙烯酸酯系聚合物的配合比没有特别限制,但相对于(甲基)丙烯酸酯系聚合物与聚氧亚烷基系聚合物的合计100质量份,(甲基)丙烯酸酯系聚合物优选在10~60质量份的范围内,更优选在20~50质量份的范围内,进一步优选在25~45质量份的范围内。若(甲基)丙烯酸酯系聚合物大于60质量份,则粘度变高,操作性恶化,因此不优选。

[0090] 进而,在本发明中,也可以使用将具有交联性硅基的饱和烃系聚合物与具有交联性硅基的(甲基)丙烯酸酯系共聚物混合而成的有机聚合物。作为混合具有交联性硅基的(甲基)丙烯酸酯系共聚物而得到的有机聚合物的制造方法,除此以外,还可以利用在具有

交联性硅基的有机聚合物的存在下聚合(甲基)丙烯酸酯系单体的方法。

[0091] 相对于(A)环氧树脂100质量份,(D)具有交联性硅基的有机聚合物的配合比例为20质量份以上1000质量份以下,优选为50质量份以上500质量份以下,更优选为70质量份以上200质量份以下。

[0092] [(E)叔胺化合物]

[0093] (E)叔胺化合物作为(A)环氧树脂的固化催化剂发挥作用。另外,也与(B)具有Si-F键的化合物一起作为(D)具有交联性硅基的有机聚合物的硅烷醇缩合催化剂发挥作用。作为环氧树脂的固化剂,已知有多官能胺、酸酐等各种固化剂,但为了在本发明中有效地改善固化物的脆度,将(E)叔胺化合物用作(A)环氧树脂的固化催化剂。若使用叔胺化合物,则环氧基进行开环反应,具有交联性硅基的有机聚合物的固化物变成连续相,环氧树脂固化物变成岛相(粒子)。根据该海岛结构,可推定为固化物能够兼具柔性和韧性。另外,(E)叔胺化合物为开环反应催化剂,因此添加少量即可。需要说明的是,伯胺固化剂、仲胺固化剂与环氧基进行加成反应,与环氧基等摩尔键合,因此需要使用大量的固化剂,并且也难以生成海岛结构,故不优选。

[0094] 如上所述,(E)叔胺化合物也作为(D)具有交联性硅基的有机聚合物的硅烷醇缩合催化剂发挥作用。然而,若单独为(E)叔胺化合物,则作为缩合催化剂的活性小,与(B)成分的具有Si-F键的化合物一起呈现缩合催化剂活性。因此,在本发明的固化剂中,即使(D)具有交联性硅基的有机聚合物与(E)叔胺化合物共存,(D)成分实质上也不会固化。

[0095] 作为(E)叔胺化合物的例子,可列举出:N,N'-二甲基哌嗪等脂环族胺类;苄基二甲基胺、2-(二甲基氨基甲基)苯酚、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚等脂肪芳香族胺类;吗啉、N-甲基吗啉等具有醚键的胺类;三乙醇胺等含羟基的胺类;使胺类与环氧化合物进行反应而得到的环氧改性胺、使胺类与福尔马林、酚类进行反应而得到的曼尼希改性胺、迈克尔加成改性胺、酮亚胺等改性胺类;2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚的2-乙基己酸盐等胺盐等。另外,也可列举出至少具有一个叔氨基的作为强碱性的脍化合物。在此,脍化合物是指下述通式(7)所示的化合物。

[0096] $R^8N=CR^9-NR^{10}_2 \cdot \cdot \cdot (7)$

[0097] (R^8 、 R^9 以及两个 R^{10} 分别独立地为氢原子或有机基团。另外, R^8 与 R^{10} 可以共同形成环结构。)

[0098] 例如,可列举出:咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑类;2-甲基咪唑啉、2-苯基咪唑啉等咪唑啉类;1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一碳烯-7(DBU)、6-(二丁基氨基)-1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一碳烯-7(DBA-DBU)、1,5-二氮杂双环[4,3,0]壬烯-5(DBN)等环状脍类;DBU-苯酚盐、DBU-辛酸盐、DBU-对甲苯磺酸盐、以及DBU-苯酚酚醛清漆(phenol novolak)树脂盐等脍盐类等。这些叔胺化合物可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0099] 从(A)环氧树脂的固化催化剂的观点考虑,优选的是,将具有活性氢的叔胺化合物用作(E)叔胺化合物,或者与(E)叔胺化合物一起使用具有活性氢的化合物。活性氢具有提高叔胺化合物的活性、加快反应速度的效果。反应速度的加快效果的顺序为:酚类>酸>醇。需要说明的是,在与(E)叔胺化合物一起并用具有活性氢的化合物的情况下,既可以将具有活性氢的化合物添加到固化剂也可以添加到主剂,但优选添加到固化剂。作为具有活性氢的基团的例子,可列举出:酚性羟基;醇性羟基;羧基、磺基等酸性基团等。可示出:像2-(二

甲基氨基甲基)苯酚、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚这样在上述的(E)叔胺化合物的具体例中还具有活性氢的叔胺化合物。其中,2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚为最优的叔胺化合物。作为具有活性氢的化合物的例子,可列举出:烷基酚等酚类;四氢邻苯二甲酸等含羧酸基团的化合物。

[0100] 从(D)具有交联性硅基的有机聚合物的硅烷醇缩合催化剂的观点考虑,由于叔胺化合物中共轭酸的pKa值显示出11以上的值的强碱化合物以及强碱化合物的盐显示出高催化剂活性,因此优选。作为这样的化合物的例子,可列举出脒化合物、脒盐化合物等。特别是,DBU、DBA-DBU、DBN等环状脒类的共轭酸的pKa值为12以上,因此更优选,最优为DBU、DBN。

[0101] 另外,也可以使用脒盐化合物。作为用于脒盐化合物的脒类,优选为环状脒类。作为用于脒盐化合物的酸,优选为羧酸、羧酸酐、磺酸,从增粘率低、稳定性好的观点考虑,更优选为羧酸。从(A)环氧树脂的固化催化剂作用大的观点考虑,优选使用苯酚盐。

[0102] 需要说明的是,在(D)具有交联性硅基的有机聚合物具有反应性高的交联性硅基(例如,三甲氧基硅烷基)的情况下,即使不使用强碱化合物、强碱化合物的盐,也能够使用非强碱的叔胺化合物来使(D)成分固化。

[0103] 从(A)环氧树脂的固化催化剂与(D)具有交联性硅基的有机聚合物的硅烷醇缩合催化剂的双方的观点考虑,作为(E)叔胺化合物,优选将2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚等具有活性氢的叔胺化合物与DBU(1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一碳烯-7)等强碱或者其盐进行并用。

[0104] 相对于(A)环氧树脂100质量份,(E)叔胺化合物的配合比例优选为1质量份以上60质量份以下,更优选为2质量份以上50质量份以下,进一步优选为4质量份以上40质量份以下。

[0105] 在作为(E)成分而将具有活性氢的叔胺化合物与强碱或者其盐并用的情况下,相对于(A)环氧树脂100质量份,具有活性氢的叔胺化合物优选为1质量份以上60质量份以下,更优选为2质量份以上50质量份以下,进一步优选为4质量份以上40质量份以下,相对于(D)具有交联性硅基的有机聚合物100质量份,强碱或者其盐优选为0.1质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上20质量份以下,最优为0.5质量份以上10质量份以下。另外,对于(B)具有Si-F键的化合物与强碱或者其盐的配合比例而言,(B)成分:强碱或者其盐以质量比计优选为1:0.001~1:20,更优选为1:0.005~1:10。

[0106] [其它配合物]

[0107] 在本发明的二液型环氧树脂组合物中,可以根据需要使用其它配合物。作为其它配合物,可列举出:(F)水、(G)增粘剂、作为环氧树脂固化剂的除(E)成分以外的化合物、作为硅烷醇缩合催化剂的除(E)成分以外的化合物、填充剂、稀释剂、紫外线吸收剂、抗老化剂、增塑剂、触变剂、阻燃剂、赋粘剂、防流挂剂、物性调整剂、着色剂。另外,可以混合相容的其它聚合物。

[0108] [(F)水]

[0109] 在本发明的环氧树脂组合物中,可以为了改善深部固化性而添加水。若预先添加水,则表面与深部同时开始固化,改善了深部固化性。水既可以添加到主剂也可以添加到固化剂,但优选添加到主剂。在本发明中,即使在主剂中添加水,也没有水等的分离、增粘、凝

胶化,主剂不会劣化。

[0110] 相对于(A)环氧树脂、(B)具有Si-F键的化合物、以及(C)成分的烷氧基硅烷的合计100质量份,(F)水的使用量优选在0.1质量份以上10质量份以下的范围使用,更优选为0.3质量份以上7质量份以下。

[0111] [(G)增粘剂]

[0112] 在本发明的环氧树脂组合物中,可以添加(G)增粘剂。通过添加(G)增粘剂,能使固化物相对于金属、塑料、玻璃等各种被粘物的粘接性提高。(G)增粘剂既可以添加到主剂,也可以添加到固化剂。作为(G)增粘剂,可以使用各种硅烷偶联剂。需要说明的是,用于主剂的(C)成分的烷氧基硅烷可举例示出硅烷偶联剂。可推测为:在作为(C)成分而使用硅烷偶联剂的情况下,这些硅烷偶联剂也作为增粘剂发挥作用。

[0113] 作为(G)增粘剂的例子,可列举出:3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、1,3-二氨基异丙基三甲氧基硅烷等含氨基的硅烷类;3-三甲氧基硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙胺等含酮亚胺基的硅烷类;3-巯基丙基三甲氧基硅烷等含巯基的硅烷类、以及(C)成分的烷氧基硅烷中举例示出的硅烷偶联剂等。

[0114] 作为(G)增粘剂,从能够进一步提高粘接性的观点考虑,优选为含氨基的硅烷类、含酮亚胺基的硅烷类、含氨基的硅烷与环氧硅烷的反应物、含氨基的硅烷与异氰酸酯硅烷的反应物,更优选为含氨基的硅烷类、含氨基的硅烷与环氧硅烷的反应物,最优选为含氨基的硅烷类。

[0115] 具有伯氨基、仲氨基或者巯基的烷氧基硅烷,特别是具有伯氨基的烷氧基硅烷作为增粘剂是有效的。在使用这些烷氧基硅烷较为理想的情况下,添加到固化剂中。

[0116] (G)增粘剂的配合比例没有特别限制,但相对于(D)具有交联性硅基的有机聚合物100质量份,优选为0.2质量份以上20质量份以下,更优选为0.3质量份以上15质量份以下,进一步优选为0.5质量份以上10质量份以下。这些(G)增粘剂可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0117] 作为环氧树脂固化剂的除(E)成分以外的化合物,可以选择使用一种或多种通常市售的环氧树脂固化剂。作为这样的固化剂的例子,可列举出:脂环族胺、含芳香环的脂肪族胺、芳香族胺、改性胺等伯胺;直链仲胺等仲胺;芳香族酸酐、环状脂肪族酸酐、脂肪族酸酐等酸酐类;聚酰胺树脂、有机酸酐肼、合成树脂初始缩合物、聚乙烯基苯酚等其它固化剂;对氨基进行酮亚胺化后的化合物等。但是,作为环氧树脂固化剂的除(E)成分以外的化合物应该在达成本发明的目的、效果的范围内使用。

[0118] 作为硅烷醇缩合催化剂的除(E)成分以外的化合物的例子,可列举出:二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、氧化二辛基锡与硅酸盐化合物的反应物、氧化二丁基锡与邻苯二甲酸酯的反应物等有机锡化合物;羧酸锡、羧酸铋、羧酸铁等羧酸金属盐;脂肪族胺类、芳香族胺类;叔碳酸等羧酸;双(乙酰乙酸乙酯)钛酸二异丙酯等钛化合物、铝化合物类等烷氧基金属;无机酸;三氟化硼乙胺络合物等三氟化硼络合物;单乙酰丙酮二(乙酰乙酸乙酯)合铝等金属螯合物等。其中,优选有机锡化合物。但是,作为硅烷醇缩合催化剂的除(E)成分以外的化合物应该在达成本发明的目的、效果的范围内使用。

[0119] 作为填充剂的例子,可列举出:气相二氧化硅(fumed silica)、沉淀二氧化硅、硅酸酐、以及炭黑等增强性填充剂;碳酸钙、碳酸镁、硅藻土、煅烧粘土、粘土、滑石、固化钛、膨润土、有机膨润土、氧化铁、氧化锌、活性锌白、希拉斯中空球(shirasu balloons)等填充剂;玻璃纤维、以及长丝(filament)等纤维状填充剂等。

[0120] 在使用这些填充剂而得到高强度的固化物的情况下,优选主要使用选自气相二氧化硅、炭黑、以及表面处理微细碳酸钙等中的填充剂。另外,在得到低强度且高伸长率的固化物的情况下,优选主要使用选自氧化钛、碳酸钙、碳酸镁、以及白砂中空球等中的填充剂。这些填充剂可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0121] 当本发明的环氧树脂组合物的固化物长时间暴露于高温下时,有时未反应的交联性硅烷基的反应进一步进行而使交联密度过高,固化物变硬而使伸长率降低(以下,将这样的现象称为过度固化)。含有填充剂中的碳酸钙等金属碳酸盐和本发明的(A)~(E)成分的组合物具有不会过度固化的优点。虽然能够防止过度固化的理由不清楚,但可认为这是由于根据下述的机理而使在固化后也残留的(B)具有Si-F键的化合物失活。

[0122] [化学式2]



[0125] 从能够作为金属碳酸盐而提高耐热性的观点考虑,优选为碳酸镁、碳酸钙、碳酸钡、碳酸锌,更优选为碳酸镁、碳酸钙,最优选为碳酸钙。另外,金属碳酸盐的平均粒径优选为0.01 μm 以上100 μm 以下,更优选为0.01 μm 以上10 μm 以下。进而,作为金属碳酸盐,例如也可以使用:通过脂肪酸、树脂酸、硅烷偶联剂等进行了表面处理的金属碳酸盐。

[0126] 作为碳酸钙的例子,可列举出:重质碳酸钙、沉淀碳酸钙(轻质碳酸钙)、胶体碳酸钙。从作业性、触变性更优异的观点考虑,优选并用重质碳酸钙以及经过表面处理的胶体碳酸钙。

[0127] 金属碳酸盐的配合比例没有特别限制,但相对于(D)具有交联性硅基的有机聚合物100质量份,优选配合1质量份以上250质量份以下,更优选配合10质量份以上200质量份以下。这些金属碳酸盐可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0128] 通过配合稀释剂,能够调整粘度等物性。作为稀释剂的例子,可以使用:正链烷烃、异链烷烃等饱和烃系溶剂、Linealene Dimer(出光兴产株式会社商品名)等 α -烯烃衍生物、芳香族烃系溶剂、醇系溶剂、酯系溶剂、柠檬酸乙酰基三乙酯等柠檬酸酯系溶剂、酮系溶剂等各种溶剂。

[0129] 若考虑到本发明的环氧树脂组合物的安全性、稀释效果双方,则稀释剂优选为饱和烃系溶剂,更优选为正链烷烃、异链烷烃。正链烷烃、异链烷烃的碳原子数优选为10~16。

[0130] 若使用紫外线吸收剂,则能够防止本发明的固化物的光劣化,改善耐候性。作为紫外线吸收剂的例子,可列举出:苯并三唑系、三嗪系、二苯甲酮系、苯甲酸酯系等紫外线吸收剂。

[0131] 若使用抗老化剂,则能够防止本发明的环氧树脂组合物的热劣化,改善耐热性。例如,可列举出:胺-酮系等抗老化剂、芳香族仲胺系抗老化剂、苯并咪唑系抗老化剂、硫脲系抗老化剂、亚磷酸系抗老化剂等。

[0132] 若使用增塑剂,则能够提高固化物的伸长率物性,能够对硬度进行调整而进行低

模量化。作为增塑剂的例子,可列举出:邻苯二甲酸二辛酯等邻苯二甲酸酯类;己二酸二辛酯等脂肪族二元酸酯类;二醇酯类;脂肪族酯类;磷酸酯类;聚酯系增塑剂类;聚丙二醇、其衍生物等聚醚类;烃系增塑剂类;氯化石蜡类;低分子量的丙烯酸酯聚合物等。这些增塑剂可以单独使用,也可以并用两种以上。特别是,若使用丙烯酸酯聚合物,则能够改善固化物的耐候性。

[0133] 作为触变剂的例子,可列举出:胶体二氧化硅等无机触变剂;有机膨润土、改性聚酯多元醇、脂肪酸酰胺等有机触变剂;氢化蓖麻油衍生物、脂肪酸酰胺蜡、硬脂酸铝、硬脂酸钡等。

[0134] 作为阻燃剂的例子,可列举出:氢氧化铝、氢氧化镁等金属氢氧化物;红磷、聚磷酸铵等磷系阻燃剂;三氧化锑等金属氧化物系阻燃剂;溴系阻燃剂;氯系阻燃剂等。

[0135] 从改善与被粘物的润湿性、提高剥离强度的观点考虑,赋粘剂是优选的。作为赋粘剂的例子,可列举出:石油树脂系,松香/松香酯系、丙烯酸树脂系、萘烯树脂、氢化萘烯树脂或其酚醛树脂共聚物、苯酚/苯酚酚醛清漆树脂系等赋粘树脂等。

[0136] [二液型环氧树脂组合物的固化方法]

[0137] 本发明的二液型环氧树脂组合物的固化方法具备:准备主剂和固化剂的工序;将主剂与固化剂混合的工序;以及使主剂与固化剂的混合物固化的工序。在固化工序中,以促进固化为目的,也可以包含对主剂与固化剂的混合物进行加热的加热工序。通过固化方法而使二液型环氧树脂组合物固化,得到二液型环氧树脂组合物的固化物。

[0138] [二液型环氧树脂组合物的应用领域等]

[0139] 本发明的二液型环氧树脂组合物能够用作粘接剂、灌封材料、涂层材料、密封材料、粘合材料、涂料、油灰材料和/或底层涂料等。由于本发明的二液型环氧树脂组合物的粘接性、贮存稳定性、固化性优异,因此特别优选用于粘接剂。另外,本发明的二液型环氧树脂组合物能够用于各种电气/电子领域用、汽车用、建筑物用、土木用等。

[0140] 实施例

[0141] (合成例1:聚氧亚烷基聚合物(1)的合成)

[0142] 使分子量约3000的聚氧亚丙基二醇和分子量约3100的聚氧亚丙基三醇的混合物与粉末苛性钠、扩链剂的溴氯甲烷、以及烯丙基化剂的烯丙基氯反应,得到了数均分子量16000的具有支链的烯丙基醚基末端聚氧亚丙基。在精制处理后,使作为氢化硅烷基化合物的甲基二甲氧基硅烷在铂催化剂的存在下进行反应,得到了末端具有甲基二甲氧基硅烷基、在一分子中平均具有1.8个交联性硅基的聚氧亚烷基聚合物(1)。需要说明的是,数均分子量为:作为送液系统而使用东曹制HLC-8120GPC、色谱柱使用东曹制TSK-GELH类型、溶剂使用THF而测定出的聚苯乙烯换算分子量。需要说明的是,下述合成例中的数均分子量也与上述同样地进行了测定。

[0143] (合成例2:聚氧亚烷基聚合物(2)的合成)

[0144] 将丙二醇作为引发剂,在六氰基钴酸锌-甘醇二甲醚络合物催化剂的存在下,使环氧丙烷反应,得到了数均分子量20000的羟基末端聚氧亚丙基。向该羟基末端聚氧亚丙基聚合物添加NaOCH₃的甲醇溶液并蒸馏去除甲醇,进一步添加烯丙基氯而将末端的羟基取代为烯丙基。在脱盐精制处理后,使作为氢化硅烷基化合物的甲基二甲氧基硅烷在铂催化剂的存在下进行反应,得到了末端具有甲基二甲氧基硅烷基、在一分子中平均具有1.6个交联性

硅基的聚氧亚烷基聚合物(2)。

[0145] (合成例3:聚氧亚烷基聚合物(3)的合成)

[0146] 将分子量约3000的聚氧亚丙基三醇作为引发剂,在六氰基钴酸锌-甘醇二甲醚络合物催化剂的存在下,使环氧丙烷反应,得到了数均分子量25000的一部分有支链的羟基末端聚氧亚丙基。向该羟基末端聚氧亚丙基聚合物添加NaOCH₃的甲醇溶液并蒸馏去除甲醇,进一步添加烯丙基氯而将末端的羟基取代为烯丙基。在脱盐精制处理后,使作为氢化硅烷基化合物的三甲氧基硅烷在铂催化剂的存在下进行反应,得到了末端具有三甲氧基硅烷基、在一分子中平均具有1.8个交联性硅基的聚氧亚烷基聚合物(3)。

[0147] (合成例4:丙烯酸聚合物(1)的合成)

[0148] 向具备搅拌装置、氮气导入管、温度计以及回流冷凝器的烧瓶投入甲苯43g,加热至110℃。然后,用4小时滴加溶解了丙烯酸丁酯6.0g、甲基丙烯酸甲酯66g、甲基丙烯酸硬脂基酯13g、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷5.4g、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷7.0g、以及甲苯23g的混合物以及作为聚合引发剂的偶氮二异丁腈2.6g的溶液后,使其反应2小时。在反应结束后,使用蒸发器来去除甲苯,得到了在一分子中具有1.75个交联性硅基的数均分子量2200的丙烯酸聚合物(1)。

[0149] (合成例5:氟化聚合物的合成)

[0150] 将分子量约2000的聚氧亚丙基二醇作为引发剂,在六氰基钴酸锌-甘醇二甲醚络合物催化剂的存在下,使环氧丙烷反应,得到了数均分子量15000的羟基末端聚氧亚丙基。向该羟基末端聚氧亚丙基聚合物添加NaOCH₃的甲醇溶液并蒸馏去除甲醇,进一步添加烯丙基氯而将末端的羟基取代为烯丙基。在脱盐精制处理后,使作为氢化硅烷基化合物的甲基二甲氧基硅烷在铂催化剂的存在下进行反应,得到了末端具有甲基二甲氧基硅烷基、在一分子中平均具有1.7个交联性硅基的聚氧亚烷基聚合物(4)。

[0151] 接着,使用BF₃二乙醚络合物2.4g、脱水甲醇1.6g、具有交联性硅基的聚氧亚烷基聚合物(4) 100g、甲苯5g,依照日本特开2009-215330的合成例6的方法,得到了末端具有氟硅烷基的聚氧亚烷基系聚合物(以下称为氟化聚合物)。测定所得的氟化聚合物的¹H-NMR光谱(使用Shimazu公司制的NMR400,在CDCl₃溶剂中进行测定),其结果是,与作为原料的具有交联性硅基的聚氧亚烷基聚合物(4)的硅烷基亚甲基(-CH₂-Si)对应的峰(m, 0.63ppm)消失,在低磁场侧(0.7ppm~)出现宽峰。

[0152] (实施例1~19、比较例1~7)

[0153] 以表1所示的配合比例将各配合物质混合,在25℃下进行脱气搅拌,制备出主剂以及固化剂。在这些实施例、比较例中,在组合物中未添加水。针对所得的主剂以及固化剂,对下述的各项目进行了测定。将结果示于表1。需要说明的是,在表1以及后述的表2中,各配合物质的配合量的单位为“g”。

[0154] 1) 表干时间(TFT)

[0155] 依照JIS A 1439 5.19,对刚将主剂以及固化剂混合后的固化性组合物的指触干燥时间(初始的表干时间)进行了测定(测定条件:23℃50%RH)。另外,将主剂填充到玻璃瓶中,放置于调整为50℃的热风循环式干燥机内。经过4周后,对刚将主剂以及固化剂混合后的固化性组合物的指触干燥时间(经过50℃×4W后的表干时间)进行了测定(测定条件:23℃50%RH)。然后,将经过50℃×4W后的表干时间除以初始的表干时间,计算出表干时间的

延迟率。评价基准如下所述。

[0156] 将贮存4周后的TFT延迟率小于1.2的情况评价为“◎”，将1.2以上1.4以下的情况评价为“○”，将1.5以上的情况评价为“×”。

[0157] 2) 主剂的贮存稳定性

[0158] 在制备主剂后，以23℃50%RH静置24小时，然后依照JIS K6833，使用BH型旋转粘度计对主剂的粘度进行了测定。将所得的粘度设为初始粘度(测定条件:23℃50%RH)。另外，将主剂填充到玻璃瓶中，放置于调整为50℃的热风循环式干燥机内。经过4周后，以23℃50%RH静置24小时，然后与上述同样地对粘度进行测定，将该粘度设为50℃×4W的粘度(即，贮存后的粘度)。然后，根据贮存后的粘度和初始粘度计算出增粘率，以下述评价基准进行了评价。

[0159] 将增粘率小于1.3的情况评价为“◎”，将1.3以上且小于1.5的情况评价为“○”，将1.5以上且小于2.0的情况评价为“△”，将2.0以上的情况以及分离/沉降的情况评价为“×”。需要说明的是，“分离/沉降”是指，环氧树脂组合物分离为上层和下层，比重高的成分集中于下层部而形成浑浊的状态。

[0160] 3) 固化剂的贮存稳定性

[0161] 在制备固化剂后，以23℃50%RH静置24小时，然后与主剂同样地对初始粘度进行了测定。另外，将固化剂填充到玻璃瓶中，放置于调整为50℃的热风循环式干燥机内。经过4周后，以23℃50%RH静置24小时，然后与主剂的情况同样地对粘度进行测定，将该粘度设为50℃×4W的粘度(即，贮存后的粘度)。然后，根据贮存后的粘度和初始粘度计算出增粘率，以下述评价基准进行了评价。

[0162] 将增粘率小于1.3的情况评价为“◎”，将1.3以上1.9以下的情况评价为“○”，将2.0以上的情况评价为“×”。

[0163] 4) 深部固化性

[0164] 将主剂与固化剂混合，使混合物流入到直径30mm×深度7mm的聚乙烯制容器中，在23℃50%RH环境下进行了载置。在涂布后，按规定时间对距离组合物表面的固化深度进行了测定。评价基准如下所述。

[0165] 将以23℃经过1天而固化了5mm以上的情况评价为“◎”，将以23℃经过1周而固化了5mm以上的情况评价为“○”，将以23℃经过1周而固化了小于5mm的情况评价为“△”，将以23℃经过1周而没有固化的情况评价为“×”。

- [0169] ※A2商品名“ADEKA RESIN ED-506”,(株)ADEKA制,数均分子量约620。
- [0170] ※A3商品名“ADEKA RESIN EP-4080E”,(株)ADEKA制,数均分子量约350。
- [0171] ※B' 1商品名“NEOSTANN S-1”,日东化成株式会社制。
- [0172] ※B' 2商品名“NEOSTANN U220H”,日东化成株式会社制。
- [0173] ※C1商品名“信越SILICONE KBM-403”,信越化学工业(株)制。
- [0174] ※C2商品名“信越SILICONE KBM-1003”,信越化学工业(株)制。
- [0175] ※C3商品名“信越SILICONE KBM-103”,信越化学工业(株)制。
- [0176] ※C4商品名“信越SILICONE KBM-503”,信越化学工业(株)制。
- [0177] ※C5商品名“信越SILICONE KBM-5103”,信越化学工业(株)制。
- [0178] ※C6商品名“信越SILICONE KBM-303”,信越化学工业(株)制。
- [0179] ※C7商品名“信越SILICONE KBM-4803”,信越化学工业(株)制。
- [0180] ※C8在50℃下使1摩尔氨基硅烷(3-氨基丙基三甲氧基硅烷)与2摩尔环氧硅烷(3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷)反应一周而得到的、实质上不残留伯氨基以及仲氨基的反应产物。
- [0181] ※C9商品名“信越SILICONE KBM-585”,信越化学工业(株)制。
- [0182] ※C10商品名“信越SILICONE KBM-202SS”,信越化学工业(株)制。
- [0183] ※C11商品名“信越SILICONE KBM-402”,信越化学工业(株)制。
- [0184] ※C12商品名“信越SILICONE KBE402”,信越化学工业(株)制。
- [0185] ※C13商品名“信越SILICONE KBE403”,信越化学工业(株)制。
- [0186] ※C' 1商品名“信越SILICONE KBM-803”,信越化学工业(株)制。
- [0187] ※C' 2商品名“信越SILICONE KBM-903”,信越化学工业(株)制。
- [0188] ※C' 3商品名“Dynasylan 1189”,Evonik制。
- [0189] ※D1二甲氧基硅烷基末端聚异丁烯(PIB)聚合物,商品名“EPION EP-505S”,(株)KANEKA制。
- [0190] ※E1商品名“VERSAMINE EH-30”,COGNIS JAPAN(株)制。
- [0191] ※E2DBU,SAN-APRO(株)制。
- [0192] ※G1商品名“信越SILICONE KBM-603”,信越化学工业(株)制。
- [0193] 根据表1,明显可知如下观点。
- [0194] (1) 实施例1~19的组合物与使用锡化合物作为硅烷醇缩合催化剂的比较例1~3的组合物相比,贮存后表干时间优异,另外,也没有主剂的劣化。
- [0195] (2) 实施例1~19的组合物与没有使用(C)成分的硅烷化合物的比较例4的组合物、使用了除(C)成分以外的硅烷化合物的比较例5~7的组合物相比,没有主剂的劣化。
- [0196] (实施例20~23,比较例8~9)
- [0197] 除了将实施例中的配合物质变更为表2所示以外,与实施例1~19同样地制备出主剂以及固化剂。在这些实施例、比较例中,在组合物中添加了水。针对所得的主剂以及固化剂,与实施例1~19同样地测定出特性。将结果示于表2。
- [0198] [表2]

	配合物质	通用名称	实施例				比较例	
			20	21	22	23	8	9
主剂	(A)环氧树脂	双酚 A 型环氧树脂※A1	100	100	100	100	100	100
	(B)具有 Si-F 键的化合物	氟化聚合物(合成例 5)	4	4	4	4	-	4
	(B')锡系固化催化剂	双乙酰丙酮基二丁基锡※B' 2	-	-	-	-	4.8	-
	(C)不具有伯氨基等的烷氧基硅烷	3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷※C1	1	0.5	-	-	1	-
		苯基三甲氧基硅烷※C3	-	-	1	-	-	-
		3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷※C4	-	-	-	1	-	-
(F)水	水	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
固化剂	(D)含交联性硅基的有机聚合物	聚氧亚烷基聚合物(1)(合成例 1)	90	90	90	90	90	90
	(E)叔胺化合物	2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚※E1	8	8	8	8	8	8
		1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一碳烯-7(DBU) ※E2	1	1	1	1	-	1
(G)增粘剂	N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷※G1	2	2	2	2	2	2	
评价	表干时间(分钟)	初始	9.5	9	8.5	9.5	8.5	12
		50°C×4W	8	10	9.5	9	24	>60.0
		延迟率	0.8	1.1	1.1	0.9	2.8	>5.0
		判定	◎	◎	◎	◎	×	×
	主剂的粘度(Pa·s/23°C)	初始	9.4	12.6	10.5	11.4	7.2	14
		50°C×4W	12	13.8	13.6	12.7	分离沉降	60.4
		增粘率	1.3	1.1	1.3	1.1	-	4.3
		判定	○	◎	○	◎	×	×
	固化物的粘度(Pa·s/23°C)	初始	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2
		50°C×4W	21.2	21.2	21.2	21.2	18.3	21.2
		增粘率	1.2	1.2	1.2	1.2	1	1.2
		判定	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	深部固化性		◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0200] 表2的实施例和比较例的组合物在主剂中添加了水。由此,这些组合物的深部固化性优异,这是理所应当的。根据表2,除了深部固化性以外,明显可知如下观点。

[0201] (3) 实施例20~23的组合物与使用锡化合物作为硅烷醇缩合催化剂的比较例8的组合物相比,贮存后的表干时间优异,另外,也没有主剂的劣化。

[0202] (4) 实施例20~23的组合物与没有使用(C)成分的硅烷化合物的比较例9的组合物相比,贮存后表干时间优异,另外,没有主剂的劣化。

[0203] (5) 比较例9的组合物为在比较例4的组合物(表1)中进一步添加了水的组合物。比较例9中贮存后的表干时间与比较例4相比大幅降低。相对于此,实施例20的组合物为在实施例1的组合物(表1)中进一步添加了水的组合物。实施例20中贮存后的表干时间与实施例1为同等水平。如此,即使本发明的组合物添加水,贮存稳定性也没有变化,但比较例的组合物若添加水,则贮存稳定性大幅降低。这表示:在添加了水的情况下,(C)成分的硅烷化合物大大防止了贮存后的表干时间的恶化。