



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112955515 B

(45) 授权公告日 2023.04.14

(21) 申请号 201980070110.6

(22) 申请日 2019.11.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112955515 A

(43) 申请公布日 2021.06.11

(30) 优先权数据
2018-210877 2018.11.08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.04.23

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/043676 2019.11.07

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/095995 JA 2020.05.14

(73) 专利权人 株式会社艾迪科
地址 日本东京都

(72) 发明人 太田启介 稻留将人 石神有香子
小川亮 永松保

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

专利代理师 张楠

(51) Int.Cl.
C09J 11/06 (2006.01)
C09J 11/08 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/58 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2018163104 A1, 2018.06.14
WO 2008157571 A2, 2008.12.24
US 5278257 A, 1994.01.11

审查员 杨芳

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

固化性树脂组合物

(57) 摘要

本发明的课题在于提供保持与作为铁彼此的粘接剂使用的结构材料用粘接剂同等的性能、并且也能够粘接铁以外的材料、进而在高温及低温的环境下也能够保持粘接能力的结构材料接合用粘接剂。本发明为一种固化性树脂组合物，其是包含(A)环氧树脂、(C)封端氨基甲酸酯及(D)胺系潜在性固化剂的固化性树脂组合物，(C)封端氨基甲酸酯是使(C-4)封端剂与具有末端异氰酸酯基的氨基甲酸酯聚合物反应而得到的物质，所述氨基甲酸酯聚合物是使(C-1)聚异氰酸酯、(C-2)二醇、(C-3)包含至少三个与异氰酸酯基反应的基团的支化剂反应而得到的。

CN 112955515 B

1. 一种固化性树脂组合物,其是包含(A)环氧树脂、(C)封端氨基甲酸酯及(D)胺系潜在性固化剂的固化性树脂组合物,

(C)封端氨基甲酸酯是通过使(C-4)封端剂与具有末端异氰酸酯基的氨基甲酸酯聚合物反应而得到的物质,所述氨基甲酸酯聚合物是使(C-1)聚异氰酸酯、(C-2)二醇、(C-3)包含至少三个与异氰酸酯基反应的基团的支化剂反应而得到的,

(C-1)成分中的异氰酸酯基的摩尔数(NCO基数)与(C-2)成分中的羟基和(C-3)成分中的与异氰酸酯基反应的基团的合计的摩尔数(NCO反应基数)之比(NCO基数/NCO反应基数)为1.4~1.6,

在(C-2)成分中的羟基与(C-3)成分中的与异氰酸酯基反应的基团的合计的摩尔数中,(C-3)成分中的与异氰酸酯基反应的基团的摩尔数的比例为10~41%。

2. 根据权利要求1所述的固化性树脂组合物,其包含(B)橡胶成分。

3. 根据权利要求1或2所述的固化性树脂组合物,其中,(C-2)二醇为选自以水或丙二醇作为引发剂的环氧丙烷加成聚合物、及聚丁二醇中的至少1种。

4. 根据权利要求1或2所述的固化性树脂组合物,其中,(C-3)成分为具有至少三个羟基的化合物。

5. 根据权利要求1或2所述的固化性树脂组合物,其中,(C-3)成分为选自甘油的环氧丙烷加成物、及三羟甲基丙烷的环氧丙烷加成物中的至少1种。

6. 一种结构材料接合用粘接剂,其含有权利要求1~5中任一项所述的固化性树脂组合物。

7. 一种固化物,其是使权利要求1~5中任一项所述的固化性树脂组合物固化而成的。

固化性树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及包含环氧树脂、封端氨基甲酸酯、胺系潜在性固化剂的固化性树脂组合物。

背景技术

[0002] 结构材料接合技术的应用产业涉及运输设备领域(汽车、铁路车辆、飞机等)、能源领域(发电厂等)及基础设施领域(桥梁、建筑物等)等多方面。在汽车产业中,迄今为止,以铁为中心的材料一直被用于车身或发动机中,但出于CO₂等排放气体的限制、燃料效率的提高等,一直在寻求考虑了环境和安全的材料,作为代替铁的材料,正积极地进行铝、树脂材料等材料开发。铝除了与铁相比比重小至约1/3、进而热传导系数高、耐腐蚀性良好这样的特征以外,与树脂材料相比,在再循环性优异的方面是备受瞩目的材料。作为铝以外的代替铁的树脂材料,可列举出相对于不饱和聚酯或聚氨酯树脂、环氧树脂以玻璃纤维或碳纤维等纤维材料增强而得到的纤维强化材料(FRP)等。

[0003] 环氧树脂在涂料、铸型材、粘接剂、土木建筑等工业上广泛的用途中被使用,但并用了聚氨酯树脂的末端异氰酸酯基(NCO基)以封端剂封端的封端氨基甲酸酯的树脂组合物具有高的粘接力,作为结构材料接合用的粘接剂被使用(例如专利文献1、2等)。然而,使用了上述的文献中记载的树脂组合物的结构材料接合用粘接剂虽然关于铁彼此的粘接性良好,但是在除此以外的构件的粘接性方面存在课题。

[0004] 作为能够与铁以外的材料粘接的粘接剂,已知有并用赋予了挠性的改性环氧树脂和封端氨基甲酸酯的钢材与FRP材的粘接方法(例如专利文献3等)。就该方法而言,是以一定程度赋予固化物的柔软性并且控制弹性模量而提高与FRP材的粘接强度的方法,但高温时及低温时的粘接保持力存在课题,作为在夏季等暴露于高温的环境、北欧或北美的冬季那样的低温环境下使用的材料,并不令人满意。

[0005] 还已知有通过在环氧树脂、封端氨基甲酸酯中添加其他成分的方法来提高粘接剂的品质的方法,通过添加利用芳香族异氰酸酯与脂肪族胺的反应而得到的尿素衍生物作为触变剂,提供了高强度、高粘接的粘接剂(例如专利文献4等)。然而,就这些方法而言,虽然耐冲击性、拉伸物性、剪切强度等各物性良好,但是在相对于上述的异种材料的粘接性或高温时及低温时的粘接保持力方面存在课题。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平03-220221号公报

[0009] 专利文献2:US20090131605

[0010] 专利文献3:日本特开2017-088736号公报

[0011] 专利文献4:US20050159511

发明内容

[0012] 本发明所要解决的课题是提供一种用于结构材料接合用粘接剂的树脂组合物,其能够保持与作为铁彼此的粘接剂使用的结构材料用粘接剂同等的性能,并且也能够粘接铁以外的材料,进而在高温及低温的环境下也能够保持粘接能力。

[0013] 本发明人们进行了深入研究,发现了一种固化性树脂组合物,其通过并用特定的支化剂作为封端氨基甲酸酯的材料,从而相对于铁以外的材料的粘接性良好,具有高的柔软性,并且在从低温至高温的广泛的温度区域中能够粘接,从而完成了本发明。即,本发明为一种固化性树脂组合物,其是包含(A)环氧树脂、(C)封端氨基甲酸酯及(D)胺系潜在性固化剂的固化性树脂组合物,其中,(C)封端氨基甲酸酯是使(C-4)封端剂与具有末端异氰酸酯基的氨基甲酸酯聚合物反应而得到的物质,所述氨基甲酸酯聚合物是使(C-1)聚异氰酸酯、(C-2)二醇、(C-3)包含至少三个与异氰酸酯基反应的基团的支化剂反应而得到的,(C-1)成分中的异氰酸酯基的摩尔数相对于将(C-2)成分中的羟基的摩尔数及(C-3)成分中的与异氰酸酯基反应的基团的摩尔数合计的摩尔数之比为1.2以上且低于1.8,将(C-2)成分中的羟基的摩尔数及(C-3)成分中的与异氰酸酯基反应的基团的摩尔数合计的摩尔数中的(C-2)成分中的羟基的摩尔数为1~50%。

[0014] 发明效果

[0015] 本发明的效果在于提供铁以外的材料也能够粘接、在高温及低温的环境下也能够保持粘接能力的固化性树脂组合物、及使用了该树脂组合物的结构材料接合用粘接剂。本发明的结构材料接合用粘接剂由于固化物的弹性模量与伸长率的平衡良好、高温及低温的环境下粘接性优异,因此能够应用于使用了铝或FRP等材料的汽车、铁路车辆、飞机等各种运输设备。

具体实施方式

[0016] 本发明的固化性树脂组合物的特征在于,其包含(A)环氧树脂、(C)封端氨基甲酸酯及(D)胺系潜在性固化剂,(C)封端氨基甲酸酯是使聚异氰酸酯、二醇、支化剂以特定的比率反应而成的。

[0017] 作为本发明中的(A)环氧树脂,可以使用公知的环氧树脂,可列举出例如氢醌、间苯二酚、焦儿茶酚、间苯三酚等单核多元酚化合物的聚缩水甘油醚化合物;二羟基萘、联苯酚、亚甲基双酚(双酚F)、亚甲基双(邻甲酚)、亚乙基双酚、异亚丙基双酚(双酚A)、异亚丙基双(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、氧代双苯酚、线型酚醛清漆、邻甲酚酚醛清漆、乙基线型酚醛清漆、丁基线型酚醛清漆、辛基线型酚醛清漆、间苯二酚酚醛清漆、萘烯酚等多核多元酚化合物的聚缩水甘油醚化合物;乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、聚乙二醇、硫代二甘醇、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、双酚A-环氧烷烃加成物等多元醇类的聚缩水甘油醚;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、二聚酸、三聚酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸、均苯三酸、均苯四酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、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类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-环氧丙基)-4-(2,3-环氧丙氧基)-2-甲基苯胺、N,N-双(2,3-环氧丙基)-4-(2,3-环氧丙氧基)苯胺、N,N,N',N'-四(2,3-环氧丙基)-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、二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-6-甲基环己基甲基-6-甲基环己烷羧酸酯、双(3,4-环氧-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、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。

[0018] 另外,作为(A)环氧树脂,可以使用对环氧树脂赋予氨基甲酸酯骨架而得到的氨基甲酸酯改性环氧树脂。上述氨基甲酸酯改性环氧树脂是分子内具有环氧基和氨基甲酸酯键的环氧树脂,可以通过例如使具有异氰酸酯基的化合物与分子内具有羟基的环氧化合物反应而得到,可以通过日本特开2016-210922号公报等中记载的公知的方法而得到。

[0019] 本发明中,在这些环氧树脂中,从固化物的物性或粘接性变得良好、进而获得容易且廉价的方面出发,优选多核多元酚化合物的聚缩水甘油醚化合物、及多元醇类的聚缩水甘油醚,特别优选双酚A二缩水甘油醚、及双酚F二缩水甘油醚。

[0020] 本发明中的(C)封端氨基甲酸酯是通过使(C-4)封端剂与具有末端异氰酸酯基的氨基甲酸酯聚合物反应而得到的物质,所述氨基甲酸酯聚合物是使(C-1)聚异氰酸酯、(C-2)二醇、(C-3)包含至少三个与异氰酸酯基反应的基团的支化剂反应而得到的。

[0021] 即,本发明中的(C)封端氨基甲酸酯是具有用(C-4)封端剂将(C-1)聚异氰酸酯、(C-2)二醇、(C-3)包含至少三个与异氰酸酯基反应的基团的支化剂制成的具有末端异氰酸酯基的氨基甲酸酯聚合物的末端异氰酸酯基进行封端而得到的结构的物质。

[0022] 作为上述(C-1)聚异氰酸酯,只要是分子内具有至少两个异氰酸酯基的化合物即可,可列举出例如苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、四甲基苯二甲基二异氰酸酯等脂肪族或含脂肪族环式结构的二异氰酸酯等。它们可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。它们中,从耐候性优异、能够廉价获得的方面考虑,优选脂肪族或含脂肪族环式结构的二异氰酸酯,更优选六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯。

[0023] 作为上述(C-2)二醇,只要是分子内具有两个羟基的化合物即可,可列举出聚酯二醇、聚碳酸酯二醇、聚醚二醇。

[0024] 作为上述聚酯二醇,可列举出例如将低分子量的二醇与二羧酸进行酯化反应而得到的化合物、将 ϵ -己内酯、 γ -戊内酯等环状酯化合物进行开环聚合反应而得到的化合物、及它们的共聚聚酯等。

[0025] 作为可作为上述聚酯二醇的原料使用的低分子量的二醇,可列举出例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,5-己二醇、1,6-己二醇、2,5-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-甲基-1,8-辛二醇等脂肪族二醇;1,4-环己烷二甲醇、氢化双酚A等含脂肪族环式结构的二醇;及双酚A、双酚A的环氧烷烃加成物、双酚S、双酚S的环氧烷烃加成物

等双酚型二醇等。它们可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0026] 作为可作为上述聚酯二醇的原料使用的二羧酸,可列举出例如琥珀酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸、二聚酸的脂肪族二羧酸;1,4-环己烷二羧酸等脂环族二羧酸;邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,4-萘二羧酸、2,3-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、联苯二羧酸等芳香族二羧酸;及它们的酐、或酯衍生物等。它们可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0027] 作为上述聚碳酸酯二醇,可以使用例如使碳酸酯和/或光气与二醇反应而得到的聚碳酸酯二醇。作为上述碳酸酯,可列举出例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二苯酯、碳酸二萘酯、碳酸苯基萘酯等。

[0028] 作为可作为上述聚酯二醇的原料使用的二醇,可列举出例如作为上述聚酯二醇的原料使用的低分子量的二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等聚醚多元醇、聚六亚甲基己二酸酯、聚六亚甲基琥珀酸酯、聚己内酯等聚酯多元醇等。它们可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0029] 作为上述聚醚二醇,可列举出例如以多元醇或多胺等作为引发剂的环氧烷烃加成聚合物、使环状醚化合物开环聚合而得到的物质等。

[0030] 作为上述环氧烷烃,可以使用例如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、氧化苯乙烯、环氧氯丙烷、四氢呋喃等。

[0031] 作为上述引发剂,可以使用例如水、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,5-己二醇、1,6-己二醇、2,5-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、乙二胺、1,2-二氨基丙烷、1,3-二氨基丙烷、1,2-二氨基丁烷、1,3-二氨基丁烷、1,4-二氨基丁烷、磷酸、酸性磷酸酯等。

[0032] 作为上述环状醚化合物,可列举出四氢呋喃、环氧乙烷、环氧丙烷、氧杂环丁烷、四氢吡喃、氧杂环庚烷、1,4-二噁烷等。

[0033] 本发明中,在这些二醇中,从低温时的粘接性优异等方面出发,优选聚醚二醇,更优选以水或丙二醇作为引发剂的环氧丙烷加成聚合物、及使四氢呋喃进行开环聚合而得到的物质(聚丁二醇),特别优选聚丁二醇。

[0034] 从树脂组合物的粘接性与制造的氨基甲酸酯聚合物的粘度的平衡的观点出发,(C-2)二醇的数均分子量优选为500~10000,更优选为1000~5000,优选为2000~4000。需要说明的是,数均分子量可以通过凝胶渗透色谱法(GPC),利用以聚苯乙烯作为分子量标准的公知的方法进行测定。

[0035] 上述(C-3)成分是具有至少三个与异氰酸酯基反应的基团的支化剂。这里,所谓与异氰酸酯基反应的基团是例如羟基、氨基、巯基、羧基等。本发明中,从异氰酸酯基的反应性及树脂组合物的性能等的平衡的观点出发,优选羟基、氨基,特别优选羟基。

[0036] 作为具有至少三个羟基的支化剂,可列举出例如三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、二(三羟甲基)丙烷、三(三羟甲基)丙烷、1,2,6-己烷三醇、三乙醇胺、三异丙醇胺、季戊四醇、二季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖等及在这些化合物上加成环氧乙烷、环氧丙烷等环氧烷烃而得

到的化合物等。它们可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0037] 加成上述环氧烷烃而得到的化合物也可以使用市售品,可列举出例如株式会社艾迪科制的ADEKA Polyether系列的AM-302、AM-502、AM-702、GM-30、GR-2505、GR-3308、G-300、G-400、G-700、G-1500、G-3000B、G-4000、T-400等。

[0038] 作为具有至少三个氨基的支化剂,可列举出三聚氰胺、聚醚多胺等。作为以聚醚多胺市售的支化剂,可列举出Huntsman公司制的Jeffamine系列的T-403、T-3000、T-5000等。它们可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0039] 本发明中,在这些支化剂中,从树脂组合物的粘接性与氨基甲酸酯聚合物的制造的容易性的平衡的观点出发,优选具有至少三个羟基的支化剂,更优选三羟甲基丙烷、山梨糖醇、甘油的环氧丙烷加成物、及三羟甲基丙烷的环氧丙烷加成物,从能够使封端氨基甲酸酯的粘度降低且作业性变得良好的方面考虑,特别优选甘油的环氧丙烷加成物、及三羟甲基丙烷的环氧丙烷加成物。

[0040] 作为上述(C-4)封端剂,可列举出例如丙二酸二酯(丙二酸二乙酯等)、乙酰丙酮、乙酰乙酸酯(乙酰乙酸乙酯等)等活性亚甲基化合物;丙酮肟(acetooxime)、甲乙酮肟(MEK肟)、甲基异丁基酮肟(MIBK肟)等肟化合物;甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、庚醇、己醇、辛醇、2-乙基己醇、异壬醇、硬脂醇等一元醇或它们的异构体;甲基甘醇、乙基甘醇、乙基二甘醇、乙基三甘醇、丁基甘醇、丁基二甘醇等甘醇衍生物;二环己基胺等胺化合物;苯酚、甲酚、乙基苯酚、正丙基苯酚、异丙基苯酚、丁基苯酚、叔丁基苯酚、辛基苯酚、壬基苯酚、十二烷基苯酚、环己基苯酚、氯苯酚、溴苯酚、对枯基苯酚、腰果酚、2-烯丙基苯酚、对甲氧基苯酚、邻甲氧基苯酚、2,4-二甲氧基苯酚、2,6-二甲氧基苯酚、异丁子香酚、4-(二甲基氨基)苯酚等一元酚类;间苯二酚、儿茶酚、氢醌、双酚A、二烯丙基双酚A、双酚S、双酚F、萘酚、对叔丁基儿茶酚、2,4-二羟基二苯甲酮等二元酚类; ϵ -己内酰胺等。它们中,特别是使用选自自由二环己基胺、二元酚类、一元酚类及 ϵ -己内酰胺构成的组中的至少1种化合物从可靠地得到具有强粘接性的固化性树脂组合物的方面出发优选,更优选一元酚类,进一步优选叔丁基苯酚、壬基苯酚、十二烷基苯酚、对枯基苯酚、腰果酚、2-烯丙基苯酚及对甲氧基苯酚。

[0041] 在本发明中使用的(C)封端氨基甲酸酯中,上述(C-1)~(C-4)成分的配合量的设定从树脂组合物的粘接性的观点出发是重要的。

[0042] (C-1)成分中的异氰酸酯基的摩尔数(NCO基数)与(C-2)成分中的羟基和(C-3)成分中的与异氰酸酯基反应的基团的合计的摩尔数(NCO反应基数)之比(NCO基数/NCO反应基数)为1.2以上且低于1.8,优选为1.3~1.7,更优选为1.4~1.6。在上述比小于1.2的情况下,使(C-1)~(C-3)成分反应而得到的氨基甲酸酯聚合物的分子量变得过大,粘度也变得非常大,因此不优选,进而小于1的情况下,由于氨基甲酸酯聚合物中的异氰酸酯基变得不存在,因此变得无法使封端剂反应,无法制造封端氨基甲酸酯。另外,在上述比为1.8以上的情况下,由于所得到的封端氨基甲酸酯的分子量变小,树脂组合物的固化物的拉伸物性、剪切物性等各物性、粘接性降低,因此不优选。

[0043] 将(C-2)成分中的羟基与(C-3)成分中的与异氰酸酯基反应的基团合计后的基团的摩尔数中的(C-3)成分中的与异氰酸酯基反应的基团的摩尔数的比例((支化剂中的NCO反应基数)/(除封端剂以外的NCO反应基的总摩尔数) \times 100)为1~50%,从树脂组合物的固化物的柔软性、高温时的物性保持的观点出发,优选为5~45%,更优选为10~41%。在上述

比例低于1%的情况下,固化物的高温时的物性保持变差,在多于50%的情况下,封端氨基甲酸酯的粘度显著上升,封端氨基甲酸酯的制造变得困难。

[0044] (C-4)成分即封端剂的使用量相对于通过使(C-1)成分、(C-2)成分、(C-3)成分反应而得到的具有末端异氰酸酯基的氨基甲酸酯聚合物中的异氰酸酯基1摩尔为0.8~1.2摩尔,优选为0.9~1.1摩尔,更优选为0.95~1.05摩尔。氨基甲酸酯聚合物中的异氰酸酯基浓度(NCO%)的测定可以依据JIS K 1603-1来测定,通过将所得到的NCO%(质量%)进行摩尔换算,求出氨基甲酸酯聚合物中的NCO基的摩尔数。

[0045] 作为本发明中的(C)封端氨基甲酸酯的使用量,从固化物的粘接性与柔软性的平衡的观点出发,相对于(A)成分与(C)成分的合计质量,优选为5~60质量%,更优选为7~50质量%,更优选为10~40质量%。

[0046] 作为本发明中的(D)胺系潜在性固化剂,可列举出双氰胺、改性多胺、酰肼类、4,4'-二氨基二苯基砵、三氟化硼胺络合盐、脲类及三聚氰胺等。它们可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0047] 其中,所谓潜在性固化剂与在室温(25℃等)下反应的通常的固化剂不同,是指在室温下不反应、或者反应非常少、可通过加热等而使反应引发的固化剂。

[0048] 作为上述改性多胺,可列举出胺类的环氧加成改性物、胺类的酰胺化改性物、胺类的丙烯酸酯改性物、胺类的异氰酸酯改性物、胺类的曼尼希化改性物等。

[0049] 作为上述改性多胺中使用的胺类,可列举出例如乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、聚氧丙二胺、聚氧丙烯三胺等脂肪族多胺;异佛尔酮二胺、薄荷烯二胺、双(4-氨基-3-甲基二环己基)甲烷、二氨基二环己基甲烷、双(氨基甲基)环己烷、N-氨基乙基哌嗪、3,9-双(3-氨基丙基)-2,4,8,10-四氧杂螺(5.5)十一烷等脂环式多胺;间苯二胺、对苯二胺、甲苯-2,4-二胺、甲苯-2,6-二胺、均三甲苯-2,4-二胺、均三甲苯-2,6-二胺、3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺、3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺等单核多胺;联苯二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、2,5-萘二胺、2,6-萘二胺等芳香族多胺;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-氨基丙基咪唑等咪唑类。

[0050] 上述胺类的环氧加成改性物可以通过使上述胺类与苯基缩水甘油醚类、丁基缩水甘油醚类、双酚A-二缩水甘油醚类、双酚F-二缩水甘油醚类、或羧酸的缩水甘油酯类等各种环氧树脂通过常规方法反应来制造。

[0051] 上述胺类的酰胺化改性物可以通过使上述胺类与己二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、二聚酸等羧酸通过常规方法反应来制造。

[0052] 上述胺类的丙烯酸改性物可以通过使上述胺类与丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯等丙烯酸酯化合物通过常规方法反应来制造。

[0053] 上述胺类的异氰酸酯改性物可以通过使上述胺类与作为上述(C-1)聚异氰酸酯而例示的异氰酸酯化合物通过常规方法反应来制造。

[0054] 上述胺类的曼尼希化改性物可以通过使上述胺类与甲醛等醛类、及苯酚、甲酚、二甲苯酚、叔丁基苯酚、间苯二酚等在芳香环上具有至少一个与醛的反应性部位的酚类通过常规方法反应来制造。

[0055] 作为上述酰肼类,可列举出草酸二酰肼、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、邻苯二甲酸二酰肼等。

[0056] 作为上述脲类,可列举出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、甲苯二异氰酸酯-二甲基脲等。

[0057] 作为(D)胺系潜在性固化剂,为了提高组合物的贮藏稳定性,也可以并用酚醛树脂。作为酚醛树脂,可列举出例如间苯二酚、儿茶酚、双酚A、双酚F、取代或非取代的联苯酚等在1分子中具有2个酚性羟基的化合物;使苯酚、甲酚、二甲苯酚、间苯二酚、儿茶酚、双酚A、双酚F、苯基苯酚、氨基苯酚等苯酚化合物及选自 α -萘酚、 β -萘酚、二羟基萘等萘酚类化合物构成的组中的至少一种酚性化合物与甲醛、乙醛、丙醛、苯甲醛、水杨醛等醛化合物在酸性催化剂下缩合或共缩合而得到的酚醛清漆型酚醛树脂;由上述酚性化合物和二甲氧基对二甲苯、双(甲氧基甲基)联苯等合成的苯酚芳烷基树脂、萘酚芳烷基树脂等芳烷基型酚醛树脂;对苯二甲基和/或间苯二甲基改性酚醛树脂;三聚氰胺改性酚醛树脂;萘烯改性酚醛树脂;由上述酚性化合物和二环戊二烯通过共聚而合成的二环戊二烯型酚醛树脂及二环戊二烯型萘酚树脂;环戊二烯改性酚醛树脂;多环芳香环改性酚醛树脂;联苯型酚醛树脂;使上述酚性化合物与苯甲醛、水杨醛等芳香族醛化合物在酸性催化剂下缩合或共缩合而得到的三苯基甲烷型酚醛树脂;将它们2种以上共聚而得到的酚醛树脂等。这些酚醛树脂可以单独使用,也可以将2种以上组合使用。

[0058] 本发明中,在这些胺系潜在性固化剂中,使用选自双氰胺、作为多胺类使用了咪唑类的环氧改性多胺(环氧改性咪唑类)及脲类构成的组中的至少一种化合物由于获得容易且廉价,可获得具有高密合性的固化性树脂组合物,因此优选,更优选使用双氰胺、3-苯基-1,1-二甲基脲。

[0059] 作为本发明中的(D)胺系潜在性固化剂的使用量,相对于(A)环氧树脂与(C)封端氨基甲酸酯的合计质量100质量份,优选1~30质量份,从组合物的粘度与固化性的平衡出发,更优选为5~15质量份。

[0060] 本发明的树脂组合物除了包含上述(A)成分、(C)成分及(D)成分以外,还可以包含(B)橡胶成分。通过使树脂组合物中含有(B)橡胶成分,能够进一步提高树脂组合物的粘接性。本发明中,所谓(B)橡胶成分是具有使异戊二烯、丁二烯、苯乙烯、丙烯腈、氯丁二烯等单体聚合而成的骨架的成分,可列举出液状橡胶和粉末状橡胶。

[0061] 上述液状橡胶例如可列举出聚丁二烯、丙烯腈丁二烯橡胶(NBR)、在两末端具有羧基的丁二烯-丙烯腈橡胶(CTBN)、在两末端具有氨基的丁二烯-丙烯腈橡胶(ATBN)、使CTBN和/或ATBN与环氧树脂反应而得到的橡胶改性环氧树脂等。

[0062] 作为上述粉末状橡胶,可列举出例如丙烯腈丁二烯橡胶(NBR)、羧酸改性NBR、氢化NBR、芯壳型橡胶、苯乙烯丁二烯橡胶、丙烯酸橡胶等。

[0063] 上述芯壳型橡胶是粒子具有芯层和壳层的橡胶,例如可列举出外层的壳层由玻璃状聚合物、内层的芯层由橡胶状聚合物构成的2层结构、或外层的壳层由玻璃状聚合物、中间层由橡胶状聚合物、芯层由玻璃状聚合物构成的3层结构的橡胶等。玻璃状聚合物例如由甲基丙烯酸甲酯的聚合物、丙烯酸甲酯的聚合物、苯乙烯的聚合物等构成,橡胶状聚合物层例如由丙烯酸丁酯聚合物(丁基橡胶)、硅橡胶、聚丁二烯等构成。

[0064] 本发明中,在这些橡胶成分中,从进一步提高树脂组合物的粘接性的观点出发,优

选液状橡胶、芯壳型橡胶,更优选CTBN、或者使CTBN和/或ATBN反应而得到的橡胶改性环氧树脂。

[0065] 作为本发明中的(B)橡胶成分的使用量,从树脂组合物的粘接性与作业性的平衡的观点出发,相对于(A)环氧树脂与后述的(C)封端氨基甲酸酯的合计质量100质量份,优选为5~60质量份,更优选为10~40质量份。

[0066] 本发明的固化性树脂组合物根据需要也可以含有上述成分以外的添加剂。作为上述添加剂,可列举出例如邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、苜基醇、煤焦油等非反应性的稀释剂(增塑剂);玻璃纤维、纸浆纤维、合成纤维、陶瓷纤维等纤维质填充材;玻璃布/芳族聚酰胺布、碳纤维等增强材;颜料; 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 -苜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-乙烯基苜基氨基乙基)- 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、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷等硅烷偶联剂;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、芳香族醚等润滑剂;增稠剂;触变剂;抗氧化剂;光稳定剂;紫外线吸收剂;阻燃剂;消泡剂;防锈剂;胶体二氧化硅、胶体氧化铝等常用的添加物。本发明中,也可以进一步含有二甲苯树脂、石油树脂等粘合性的树脂类。

[0067] 本发明的固化性树脂组合物例如可以作为汽车、车辆(新干线、电车等)、土木、建筑、船舶、飞机、航天产业领域等的结构材料接合用粘接剂来使用。另外,作为结构材料接合用粘接剂以外的用途,也可以作为一般办公用、医疗用、电子材料用的粘接剂来使用。作为电子材料用的粘接剂,可列举出积层基板等多层基板的层间粘接剂、芯片粘接剂、底层填充剂等半导体用粘接剂、BGA增强用底层填充剂、各向异性导电性膜(ACF)、各向异性导电性膏糊(ACP)等安装用粘接剂等。

[0068] 作为使用上述结构材料接合用粘接剂的构件,为金属、被覆金属、铝、塑料、FRP等,本发明的结构材料接合用粘接剂是与以往的粘接剂相比相对于铁以外的构件的粘接性优异、特别是与铝的粘接性良好的材料。

[0069] 实施例

[0070] 以下通过实施例对本发明具体地进行说明。

[0071] 实施例中使用的原料如下所述。

[0072] (C-1)成分

[0073] IPDI:异佛尔酮二异氰酸酯

[0074] HDI:六亚甲基二异氰酸酯

[0075] (C-2)成分

[0076] PTMG-2000:聚丁二醇(数均分子量2000、Mitsubishi Chemical株式会社制)

[0077] (C-3)成分

[0078] G-3000B:甘油的环氧丙烷加成物(数均分子量3000、株式会社艾迪科制)

[0079] TMP:三羟甲基丙烷

[0080] Boltorn H-2004:具有6个羟基的数均分子量3200的化合物、Perstorp公司制

[0081] G-700:甘油的环氧丙烷加成物(数均分子量700、株式会社艾迪科制)

- [0082] 山梨糖醇
- [0083] (C-4) 成分
- [0084] PTBP:对叔丁基苯酚
- [0085] PCP:对枯基苯酚(Sasol公司制)
- [0086] PMP:对甲氧基苯酚(东京化成工业株式会社制)
- [0087] (A) 成分
- [0088] EP-4100E:双酚A型环氧树脂(环氧当量:190g/eq.、株式会社艾迪科制)
- [0089] (B) 成分
- [0090] EPR-1630:橡胶改性环氧树脂(环氧当量:900g/eq.、株式会社艾迪科制)
- [0091] (D) 成分
- [0092] DICY:双氰胺
- [0093] Fenuron:3-苯基-1,1-二甲基脲
- [0094] 其他成分
- [0095] RY-200S:疏水性气相二氧化硅(Nippon Aerosil株式会社制)
- [0096] [制造例1封端氨基甲酸酯BU-1的合成]
- [0097] 在安装有蛇形冷凝管(Dimroth condenser)、搅拌叶片、氮气管线的1L的五口可分离圆底烧瓶中,加入300.0g(羟基摩尔数:0.306摩尔)作为(C-2)成分的PTMG-2000、3.96g(羟基摩尔数:0.089摩尔)作为(C-3)成分的TMP、68.2g(异氰酸酯基摩尔数:0.612摩尔)作为(C-1)成分的IPDI,使其在100~110℃下反应3小时。确认NCO%为2.45质量%,添加32.6g(0.217摩尔)作为(C-4)成分的PTBP,进一步在90~100℃下反应3小时。通过IR吸收光谱确认NCO的吸收已消失而结束反应,得到封端氨基甲酸酯BU-1。
- [0098] [制造例2封端氨基甲酸酯BU-2的合成]
- [0099] 在安装有蛇形冷凝管、搅拌叶片、氮气管线的1L的五口可分离圆底烧瓶中,加入300.0g(羟基摩尔数:0.306摩尔)作为(C-2)成分的PTMG-2000、27.0g(羟基摩尔数:0.054摩尔)作为(C-3)成分的Boltorn H-2004、51.5g(异氰酸酯基摩尔数:0.612摩尔)作为(C-1)成分的HDI,使其在100~110℃下反应3小时。确认NCO%为2.79质量%,添加37.8g(0.252摩尔)作为(C-4)成分的PTBP,进一步在90~100℃下反应3小时。通过IR吸收光谱确认NCO的吸收已消失而结束反应,得到封端氨基甲酸酯BU-2。
- [0100] [制造例3封端氨基甲酸酯BU-3的合成]
- [0101] 在安装有蛇形冷凝管、搅拌叶片、氮气管线的1L的五口可分离圆底烧瓶中,加入300.0g(羟基摩尔数:0.306摩尔)作为(C-2)成分的PTMG-2000、1.7g(羟基摩尔数:0.054摩尔)作为(C-3)成分的山梨糖醇、51.5g(异氰酸酯基摩尔数:0.612摩尔)作为(C-1)成分的HDI,使其在100~110℃下反应3小时。确认NCO%为2.99质量%,添加37.8g(0.252摩尔)作为(C-4)成分的PTBP,进一步在90~100℃下反应3小时。通过IR吸收光谱确认NCO的吸收已消失而结束反应,得到封端氨基甲酸酯BU-3。
- [0102] [制造例4封端氨基甲酸酯BU-4的合成]
- [0103] 在安装有蛇形冷凝管、搅拌叶片、氮气管线的1L的五口可分离圆底烧瓶中,加入300.0g(羟基摩尔数:0.306摩尔)作为(C-2)成分的PTMG-2000、9.47g(羟基摩尔数:0.212摩尔)作为(C-3)成分的TMP、56.6g(异氰酸酯基摩尔数:0.673摩尔)作为(C-1)成分的HDI,使

其在100~110℃下反应3小时。确认NCO%为1.78质量%，添加23.3g (0.155摩尔) 作为(C-4)成分的PTBP,进一步在90~100℃下反应3小时。通过IR吸收光谱确认NCO的吸收已消失而结束反应,得到封端氨基甲酸酯BU-4。

[0104] [制造例5封端氨基甲酸酯BU-5的合成]

[0105] 在安装有蛇形冷凝管、搅拌叶片、氮气管线的1L的五口可分离圆底烧瓶中,加入300.0g (羟基摩尔数:0.306摩尔) 作为(C-2)成分的PTMG-2000、5.2g (羟基摩尔数:0.116摩尔) 作为(C-3)成分的TMP、68.2g (异氰酸酯基摩尔数:0.612摩尔) 作为(C-1)成分的IPDI,使其在100~110℃下反应3小时。确认NCO%为2.13质量%，添加28.5g (0.190摩尔) 作为(C-4)成分的PTBP,进一步在90~100℃下反应3小时。通过IR吸收光谱确认NCO的吸收已消失而结束反应,得到封端氨基甲酸酯BU-5。

[0106] [制造例6封端氨基甲酸酯BU-6的合成]

[0107] 在安装有蛇形冷凝管、搅拌叶片、氮气管线的1L的五口可分离圆底烧瓶中,加入300.0g (羟基摩尔数:0.306摩尔) 作为(C-2)成分的PTMG-2000、0.7g (羟基摩尔数:0.016摩尔) 作为(C-3)成分的TMP、42.0g (异氰酸酯基摩尔数:0.499摩尔) 作为(C-1)成分的HDI,使其在100~110℃下反应3小时。确认NCO%为2.17质量%，添加26.7g (0.178摩尔) 作为(C-4)成分的PTBP,进一步在90~100℃下反应3小时。通过IR吸收光谱确认NCO的吸收已消失而结束反应,得到封端氨基甲酸酯BU-6。

[0108] [制造例7封端氨基甲酸酯BU-7的合成]

[0109] 在安装有蛇形冷凝管、搅拌叶片、氮气管线的1L的五口可分离圆底烧瓶中,加入300.0g (羟基摩尔数:0.306摩尔) 作为(C-2)成分的PTMG-2000、29.9g (羟基摩尔数:0.119摩尔) 作为(C-3)成分的G-700、68.5g (异氰酸酯基摩尔数:0.615摩尔) 作为(C-1)成分的IPDI,使其在100~110℃下反应3小时。确认NCO%为2.17质量%，添加28.5g (0.190摩尔) 作为(C-4)成分的PTBP,进一步在90~100℃下反应3小时。通过IR吸收光谱确认NCO的吸收已消失而结束反应,得到封端氨基甲酸酯BU-7。

[0110] [制造例8封端氨基甲酸酯BU-8的合成]

[0111] 在安装有蛇形冷凝管、搅拌叶片、氮气管线的1L的五口可分离圆底烧瓶中,加入300.0g (羟基摩尔数:0.306摩尔) 作为(C-2)成分的PTMG-2000、4.1g (羟基摩尔数:0.016摩尔) 作为(C-3)成分的G-700、61.0g (异氰酸酯基摩尔数:0.547摩尔) 作为(C-1)成分的IPDI,使其在100~110℃下反应3小时。确认NCO%为2.17质量%，添加47.9g (0.225摩尔) 作为(C-4)成分的PCP,进一步在90~100℃下反应3小时。通过IR吸收光谱确认NCO的吸收已消失而结束反应,得到封端氨基甲酸酯BU-8。

[0112] [制造例9封端氨基甲酸酯BU-9的合成]

[0113] 在安装有蛇形冷凝管、搅拌叶片、氮气管线的1L的五口可分离圆底烧瓶中,加入300.0g (羟基摩尔数:0.306摩尔) 作为(C-2)成分的PTMG-2000、29.9g (羟基摩尔数:0.119摩尔) 作为(C-3)成分的G-700、68.5g (异氰酸酯基摩尔数:0.615摩尔) 作为(C-1)成分的IPDI,使其在100~110℃下反应3小时。确认NCO%为2.17质量%，添加23.5g (0.190摩尔) 作为(C-4)成分的PMP,进一步在90~100℃下反应3小时。通过IR吸收光谱确认NCO的吸收已消失而结束反应,得到封端氨基甲酸酯BU-9。

[0114] [制造例10封端氨基甲酸酯BU-10的合成]

[0115] 在安装有蛇形冷凝管、搅拌叶片、氮气管线的1L的五口可分离圆底烧瓶中,加入300.0g(羟基摩尔数:0.294摩尔)作为(C-3)成分的G-3000B、66.4g(异氰酸酯基摩尔数:0.596摩尔)作为(C-1)成分的IPDI,使其在100~110℃下反应3小时。确认NCO%为3.46质量%,添加45.4g(0.302摩尔)作为(C-4)成分的PTBP,进一步在90~100℃下反应3小时。通过IR吸收光谱确认NCO的吸收已消失而结束反应,得到封端氨基甲酸酯BU-10。

[0116] [制造例11封端氨基甲酸酯BU-11的合成]

[0117] 在安装有蛇形冷凝管、搅拌叶片、氮气管线的1L的五口可分离圆底烧瓶中,加入300.0g(羟基摩尔数:0.306摩尔)作为(C-2)成分的PTMG-2000、68.2g(异氰酸酯基摩尔数:0.612摩尔)作为(C-1)成分的IPDI,使其在100~110℃下反应3小时。确认NCO%为3.49质量%,添加46.0g(0.306摩尔)作为(C-4)成分的PTBP,进一步在90~100℃下反应3小时。通过IR吸收光谱确认NCO的吸收已消失而结束反应,得到封端氨基甲酸酯BU-11。

[0118] [制造例12封端氨基甲酸酯BU-12的合成]

[0119] 在安装有蛇形冷凝管、搅拌叶片、氮气管线的1L的五口可分离圆底烧瓶中,加入300.0g(羟基摩尔数:0.306摩尔)作为(C-2)成分的PTMG-2000、44.3g(异氰酸酯基摩尔数:0.398摩尔)作为(C-1)成分的IPDI,使其在100~110℃下反应3小时。确认NCO%为1.12质量%,添加13.8g(0.092摩尔)作为(C-4)成分的PTBP,进一步在90~100℃下反应3小时。通过IR吸收光谱确认NCO的吸收已消失而结束反应,得到封端氨基甲酸酯BU-12。

[0120] [制造例13封端氨基甲酸酯BU-13的合成]

[0121] 在安装有蛇形冷凝管、搅拌叶片、氮气管线的1L的五口可分离圆底烧瓶中,加入300.0g(羟基摩尔数:0.306摩尔)作为(C-2)成分的PTMG-2000、1.54g(羟基摩尔数:0.034摩尔)作为(C-3)成分TMP、51.5g(异氰酸酯基摩尔数:0.612摩尔)作为(C-1)成分的HDI,使其在100~110℃下反应3小时。确认NCO%为1.80质量%,添加40.9g(0.272摩尔)作为(C-4)成分的PTBP,进一步在90~100℃下反应3小时。通过IR吸收光谱确认NCO的吸收已消失而结束反应,得到封端氨基甲酸酯BU-13。

[0122] 本制造例中的(C-1)成分中的异氰酸酯基的摩尔数(NCO基数)与(C-2)成分中的羟基和(C-3)成分中的与异氰酸酯基反应的基团的合计的摩尔数(NCO反应基数)之比(NCO基数/NCO反应基数)为1.8。

[0123] [制造例14封端氨基甲酸酯BU-14的合成]

[0124] 在安装有蛇形冷凝管、搅拌叶片、氮气管线的1L的五口可分离圆底烧瓶中,加入300.0g(羟基摩尔数:0.306摩尔)作为(C-2)成分的PTMG-2000、13.9g(羟基摩尔数:0.310摩尔)作为(C-3)成分TMP、106.4g(异氰酸酯基摩尔数:0.955摩尔)作为(C-1)成分的IPDI,在100~110℃下开始反应。然而,在反应途中体系内的粘度上升,利用搅拌叶片的搅拌未顺利进行,之后的封端化的反应也无法进行,无法制造封端氨基甲酸酯BU-14。

[0125] 本制造例中的支化剂率(将(C-2)成分中的羟基与(C-3)成分中的与异氰酸酯基反应的基团合计后的基团的摩尔数中的(C-3)成分中的与异氰酸酯基反应的基团的摩尔数的比例)×100(%))为50.3%。

[0126] 上述制造例10~13中得到的封端氨基甲酸酯BU-10~BU-13为本发明中使用的封端氨基甲酸酯的范围外的比较用的样品。

[0127] 对于上述制造例1~13中得到的封端氨基甲酸酯BU-1~BU-13,利用CAP2000+H(锥

板型粘度计、BROOKFIELD公司制),在100℃下以转速为100ppm的条件测定粘度。将结果示于表1、表2中。

[0128] [实施例1]

[0129] 将70g的EP-4100E、30g的封端氨基甲酸酯BU-1、7g的DICY、25g的碳酸钙、1g的Fenuron、1g的RY-200S加入500ml一次性杯中,在25℃下用刮铲搅拌5分钟后,使用行星式搅拌机进一步搅拌,得到固化性树脂组合物。对于所得到的固化性树脂组合物,如下所述测定弹性模量、最大点伸长率、T型剥离强度。将结果示于表1中。

[0130] <弹性模量、最大点伸长率>

[0131] 使树脂组合物以180℃、30分钟固化后,按照依据JIS K 7161-1的方法制作试验片,测定弹性模量、最大点伸长率。由于在结构材料接合用粘接剂的用途中,要求柔软的物性,因此将1000MPa以下的试验片设定为佳品,关于最大点伸长率,将10%以上的试验片设定为佳品。

[0132] <T型剥离强度>

[0133] 作为被粘材,在一侧使用铁,在另一侧使用铝,按照JIS K 6854-3,使树脂组合物以180℃、30分钟固化后,测定80℃下的T型剥离强度。

[0134] 另外,作为被粘材,使用铁,按照JIS K 6854-3,使树脂组合物以180℃、30分钟固化后,测定-40℃下的T型剥离强度。

[0135] [实施例2~4、实施例6~9、比较例1~4]

[0136] 除了将封端氨基甲酸酯如表1、表2中记载的那样变更以外,进行与实施例1同样的操作,得到固化性树脂组合物。对所得到的固化性树脂组合物,分别测定弹性模量、最大点伸长率、T型剥离强度。将结果示于表1中。

[0137] [实施例5]

[0138] 将60g的EP-4100E、10g的EPR-1630、30g的封端氨基甲酸酯BU-5、7g的DICY、25g的碳酸钙、1g的Fenuron、1g的RY-200S加入500ml一次性杯中,在25℃下用刮铲搅拌5分钟后,使用行星式搅拌机进一步搅拌,分别得到固化性树脂组合物。对所得到的固化性树脂组合物,如下所述测定弹性模量、最大点伸长率、T型剥离强度。将结果示于表1中。

[0139] [表1]

[0140]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9
封端氨基甲酸酯	BU-1	BU-2	BU-3	BU-4	BU-5	BU-6	BU-7	BU-8	BU-9
NCO index	1.55	1.70	1.70	1.30	1.45	1.55	1.45	1.70	1.45
支化剂率(%)	23	15	15	41	28	5	28	5	28
粘度(mPa·s)	34000	12000	13500	90000	74900	17100	21400	12000	21100
弹性模量(MPa)	880	1000	980	680	750	680	980	880	970
最大点伸长率	29	17	19	42	34	32	31	31	28
剥离强度(KN/m) (Fe/Al, 80℃)	3.83	3.90	3.75	3.80	4.30	3.40	3.80	3.80	4.40
剥离强度(KN/m) (Fe/Fe, -40℃)	14.2	12.7	11.8	13.7	15.1	13.6	14.5	13.8	15.3
综合评价	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格

[0141] [表2]

[0142]

	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
封端氨基甲酸酯	BU-10	BU-11	BU-12	BU-13
NCO index	2.03	2.00	1.30	1.80
支化剂率 (%)	0	0	0	10
粘度 (mPa·s)	1050	6125	45000	8400
弹性模量 (MPa)	2100	1500	750	1500
最大点伸长率 (%)	4	12	52	13
剥离强度 (KN/m) (Fe/Al, 80°C)	4.3	1.0	0.8	3.7
剥离强度 (KN/m) (Fe/Fe, -40°C)	11.8	10.8	10.7	9.9
综合评价	不合格	不合格	不合格	不合格

[0143] 在表1、表2中,所谓NCO index表示制造分别使用的封端氨基甲酸酯时的(C-1)成分中的异氰酸酯基的摩尔数(NCO基数)与(C-2)成分中的羟基和(C-3)成分中的与异氰酸酯基反应的基团的合计的摩尔数(NCO反应基数)之比(NCO基数/NCO反应基数),所谓支化剂率(%)表示将(C-2)成分中的羟基与(C-3)成分中的与异氰酸酯基反应的基团合计后的基团的摩尔数中的(C-3)成分中的与异氰酸酯基反应的基团的摩尔数的比例((支化剂中的NCO反应基数/除封端剂以外的NCO反应基的总摩尔数)×100)。

[0144] 由表1、表2的结果获知,本发明的固化性树脂组合物是在弹性模量、最大点伸长率方面良好的树脂组合物,由于相对于铁、铝的T型剥离强度也良好,因此获知相对于铁、铝的粘接性优异。获知未使用本发明的固化性树脂组合物的试验片在弹性模量、最大点伸长率、T型剥离强度的任一评价中,均未获得令人满意的结果。