

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7202136号
(P7202136)

(45)発行日 令和5年1月11日(2023.1.11)

(24)登録日 令和4年12月27日(2022.12.27)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 G 59/68 (2006.01)	C 0 8 G 59/68
C 0 9 J 163/00 (2006.01)	C 0 9 J 163/00
C 0 9 J 11/06 (2006.01)	C 0 9 J 11/06
C 0 9 J 7/10 (2018.01)	C 0 9 J 7/10
C 0 9 J 201/00 (2006.01)	C 0 9 J 201/00

請求項の数 7 (全16頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2018-194969(P2018-194969)	(73)特許権者	000000033 旭化成株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(22)出願日	平成30年10月16日(2018.10.16)	(74)代理人	100079108 弁理士 稲葉 良幸
(65)公開番号	特開2020-63200(P2020-63200A)	(74)代理人	100109346 弁理士 大貫 敏史
(43)公開日	令和2年4月23日(2020.4.23)	(74)代理人	100117189 弁理士 江口 昭彦
審査請求日	令和3年7月15日(2021.7.15)	(74)代理人	100134120 弁理士 内藤 和彦
		(72)発明者	山本 久尚 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内
		(72)発明者	羽根田 剛

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 N - アルキル置換アミノピリジン・フタル酸塩及びそれを含むエポキシ樹脂組成物

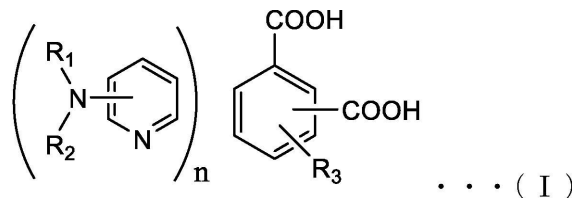
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) エポキシ樹脂と、

(B) 下記一般式(I)

【化1】



10

(式中、R₁およびR₂は炭素数1~12の脂肪族炭化水素基を示し、R₃は水素または炭素数1~6の炭化水素基を示し、nは1または2の整数である。)

で表わされる、N - アルキル置換ジメチルアミノピリジン・イソフタル酸塩と、
を含有する、エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】

前記N - アルキル置換ジメチルアミノピリジン・イソフタル酸塩の融点が80 以上である、請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】

前記N - アルキル置換ジメチルアミノピリジン・イソフタル酸塩のメチルエチルケトンに

20

対する溶解性が 80 において 5 % 以下である、請求項 1 又は 2 に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】

(C) 熱可塑性樹脂

をさらに含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】

(D) 有機溶媒

をさらに含有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】

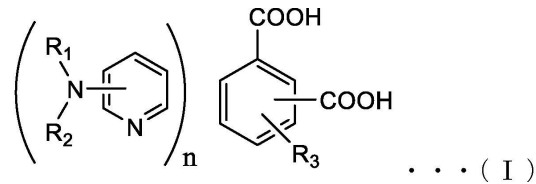
請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載のエポキシ樹脂組成物を加熱して得られる接着フィルム。

10

【請求項 7】

下記一般式 (I)

【化 2】



20

(式中、 R_1 および R_2 は炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基を示し、 R_3 は水素または炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基を示し、 n は 1 または 2 の整数である。)

で表わされる、N - アルキル置換ジメチルアミノピリジン・イソフタル酸塩を含むエポキシ樹脂硬化触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エポキシ樹脂に配合した場合に、室温での保存安定性に優れ、かつ優れた硬化性、強靭性及び接着性を示す N - アルキル置換アミノピリジン・フタル酸塩に関する。さらには該 N - アルキル置換アミノピリジン・フタル酸塩を配合してなるエポキシ樹脂組成物に関する。

30

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂は、その硬化物が、電気的特性、機械的特性、耐熱性、耐薬品性及び接着性等に優れた性能を有することから、電子・電気部品用絶縁材料、接着剤及び塗料等の幅広い用途に利用されている。現在、一般的に使用されている液状エポキシ樹脂組成物においては、使用直前に、エポキシ樹脂成分と硬化剤成分とを均一混合する、いわゆる二液型エポキシ樹脂組成物と呼ばれるタイプが多い。二液型エポキシ樹脂組成物は、室温或いはそれよりも低い温度条件下でも硬化可能であり、多種多様な特性を発現させ易く、ミクロな部分まで均質な硬化物を得ることが容易である。その反面、エポキシ樹脂成分と硬化剤成分とを別個に保管し、使用直前に、これら二つの成分を正確に計量し、十分に均一混合する必要がある為に、保管やその取扱いが煩雑であるという難点がある。

40

【0003】

また、二液型液状エポキシ樹脂組成物においては、エポキシ樹脂成分と硬化剤成分との配合物は可使用時間が限られており、予め大量に混合しておくことはできないため、使用の都度の配合頻度が多くなり、作業効率低下は避けられない。その上、この配合物は、ポットライフが短く、長時間の保管ができないため、使用残りの配合済の樹脂組成物は廃棄せねばならず、無用のコスト増加・廃棄物発生観点からも問題がある。

このような二液型エポキシ樹脂組成物の問題点を解決する為、これまでに、幾つかの一液型エポキシ樹脂組成物用の潜在性硬化剤が提案されてきた。例えば、ジシアンジアミド、

50

B F 3 アミン錯体及びイミダゾール化合物誘導体等の潜在性硬化剤を、エポキシ樹脂に配合したものが実用化されている。

しかし、これら潜在性硬化剤は、一般的に150以上の高い硬化温度を必要とし、硬化に高温又は長時間が必要であり、硬化促進剤の併用などにより、硬化温度を低下させようとする貯蔵安定性が損なわれる。また、それらの硬化物は脆弱であったり、接着性が低いものであった(特許文献1)。

また近年、フィルム状成形品や、樹脂を基材に含浸した形態の製品の用途が広がりつつある。そのような使用形態の場合、有機溶剤や反応性希釈剤等を含有した配合物として取り扱う場合が多く、従来型の潜在性硬化剤をかかると配合品の硬化剤として用いた場合、潜在性硬化剤が有機溶剤や反応性希釈剤に溶解してしまうため十分な貯蔵安定性が得られず、貯蔵安定性の面から改善が求められていた。

上記観点から、比較的低い温度で硬化し、強靱性の高い硬化物を形成する硬化触媒として、ジメチルアミノピリジンを用いて硬化する技術が報告されている(非特許文献1、非特許文献2)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開昭50-25700号公報

【非特許文献】

【0005】

【文献】Polymer Engineering and Science、46巻、第3号、351頁(2006年)

ネットワークポリマー、第33巻、6号、323頁(2012年)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、非特許文献1及び非特許文献2に記載された組成物は、室温においても硬化反応が進行するため、十分な保存安定性が発現されない。また、その組成物をフィルム状に加工する際には、組成物を溶媒に溶解して薄膜状にした後に加熱して溶媒を蒸発させる工程を必要とするが、従来の硬化触媒は溶媒に溶解してしまうため、溶媒蒸発工程で硬化反応が進行してしまい、硬化性フィルムを得ることができない。

上記事情に鑑み、本発明が解決しようとする課題は、エポキシ樹脂に配合した場合に、優れた室温での保存安定性と比較的低い硬化温度での良好な硬化性を示し、優れた強靱性や接着性を示すエポキシ樹脂硬化触媒を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するために、発明者らは鋭意検討した。その結果、特定の構造を有するN-アルキル置換アミノピリジン・フタル酸塩をエポキシ樹脂硬化触媒として用いることで、上記課題を解決できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0008】

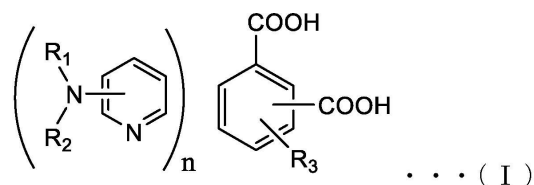
すなわち、本発明は、以下のとおりである。

[1]

下記一般式(I)

【0009】

【化1】



10

20

30

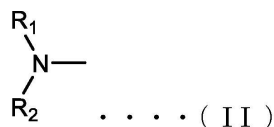
40

50

(式中、 R_1 および R_2 は炭素数1～12の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基を示し、更に式中、

【0010】

【化2】



【0011】

は、 R_1 と R_2 が相互に結合して複素環を形成してもよい。 R_3 は水素または炭素数1～6の炭化水素基を示し、 n は1または2の整数である。) 10

で表わされる、N-アルキル置換アミノピリジン・フタル酸塩。

[2]

融点が80以上である、上記[1]に記載のN-アルキル置換アミノピリジン・フタル酸塩。

[3]

メチルエチルケトンに対する溶解性が80において5%以下である、上記[1]または[2]に記載のN-アルキル置換アミノピリジン・フタル酸塩。

[4]

上記[1]～[3]のいずれか記載のN-アルキル置換アミノピリジン・フタル酸塩を含むエポキシ樹脂硬化触媒。 20

[5]

(A)エポキシ樹脂と、
(B)上記[1]～[3]のいずれか記載のN-アルキル置換アミノピリジン・フタル酸塩と、
を含有する、エポキシ樹脂組成物。

[6]

(C)熱可塑性樹脂
をさらに含有する、上記[5]に記載のエポキシ樹脂組成物。

[7]

(D)有機溶媒
をさらに含有する、上記[5]または[6]に記載のエポキシ樹脂組成物。 30

[8]

上記[5]～[7]のいずれか記載のエポキシ樹脂組成物を加熱して得られる接着フィルム。

【発明の効果】

【0012】

本発明の化合物を含むエポキシ樹脂組成物は、保存安定性に優れるとともに低温で優れた硬化性を示し、その硬化物は優れた強靭性や接着性を有する。

【図面の簡単な説明】 40

【0013】

【図1】実施例1のBDMAP-IPAの 1H -NMRチャートを示す。

【図2】実施例1のBDMAP-IPAの単結晶構造解析反射パターンを示す。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の実施の形態(以下、「本実施形態」という。)について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

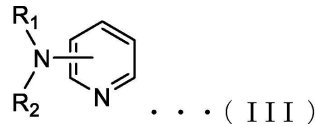
【0015】

<N-アルキル置換アミノピリジン構造>

本実施形態におけるN - アルキル置換アミノピリジン・フタル酸塩のN - アルキル置換アミノピリジン構造は、下記式 (I I I) で表される。

【 0 0 1 6 】

【 化 3 】



【 0 0 1 7 】

(式中、 R_1 および R_2 は炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基を示し、 R_1 と R_2 は相互に結合して複素環を形成してもよい。) で表わされる。

10

【 0 0 1 8 】

R_1 および R_2 の炭素数が少ないほど硬化性が高まる傾向にあり、炭素数が多いほど硬化物の耐水性が高まる傾向にある。 R_1 および R_2 は、用途に応じて適宜設計することができる。

【 0 0 1 9 】

本実施形態のN - アルキル置換アミノピリジン・フタル酸塩中のN - アルキル置換アミノピリジン構造としては、例えば、4 - ジメチルアミノピリジン、4 - ジエチルアミノピリジン、4 - ジプロピルアミノピリジン、4 - ジブチルアミノピリジン、4 - ジベンジルアミノピリジン、4 - ジヘキシルアミノピリジン、4 - ジヘキシルアミノピリジン、4 - ジオクチルアミノピリジン、4 - ジノニルアミノピリジン、4 - ジデシルアミノピリジン、4 - ウンデシルアミノピリジン、4 - ドデシルアミノピリジン、4 - ジベンジルアミノピリジン、4 - ジフェニルアミノピリジン、4 - ピロリジノピリジン、4 - ピペリジノピリジン、4 - モルホリノピリジン、3 - ジメチルアミノピリジン、2 - ジメチルアミノピリジン、2 - ピロリジノピリジン、4 - メチルエチルアミノピリジン、4 - メチルプロピルアミノピリジン、4 - メチルベンジルアミノピリジン等が挙げられ、上記の中でも、エポキシ樹脂に配合した際の硬化性と保存安定性の観点から、4 - ジメチルアミノピリジン、4 - ピロリジノアミノピリジン、またはこれらの併用が特に好ましい。

20

【 0 0 2 0 】

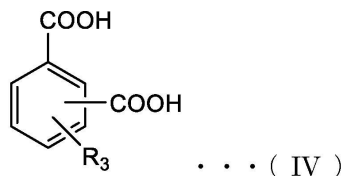
< フタル酸構造 >

30

本実施形態のN - アルキル置換アミノピリジン・フタル酸塩のフタル酸構造は下記的一般式 (I V) で表される。

【 0 0 2 1 】

【 化 4 】



【 0 0 2 2 】

式中、 R_3 は水素または炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基を示す。

40

【 0 0 2 3 】

R_3 の炭素数が少ないほど有機溶媒への溶解性が低くなり、エポキシ樹脂組成物の保存安定性が高まる傾向にある。一方、炭素数が多いほど硬化物の耐水性が高まる傾向にある。 R_3 は、用途に応じて適宜設計することができる。

【 0 0 2 4 】

フタル酸構造としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5 - ターシャリーブチルイソフタル酸、5 - メチルイソフタル酸、4 - ターシャリーブチルイソフタル酸、4 - メチルイソフタル酸、4 - ターシャリーブチルフタル酸、4 - メチルフタル酸、3 - ターシャリーブチルフタル酸、3 - メチルフタル酸、2 - ターシャリーブチルテレ

50

フタル酸、2-メチルテレフタル酸、3-ターシャリーブチルテレフタル酸、3-メチルテレフタル酸等が挙げられ、上記の中でも、硬化性と保存安定性の観点から、イソフタル酸、5-メチルイソフタル酸が好ましく、イソフタル酸が特に好ましい。

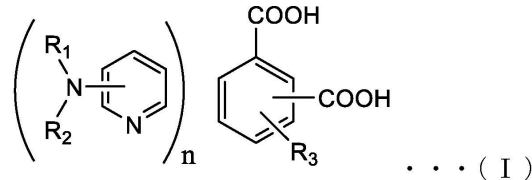
【0025】

< N-アルキル置換アミノピリジン・フタル酸塩 >

本実施形態のN-アルキル置換アミノピリジン・フタル酸塩は、下記一般式(1)で表される。

【0026】

【化5】



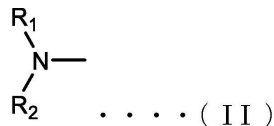
10

【0027】

(式中、R₁およびR₂は炭素数1~12の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基を示し、更に式中、

【0028】

【化6】



20

【0029】

は、R₁とR₂が相互に結合して複素環を形成してもよい。R₃は水素または炭素数1~6の炭化水素基を示し、nは1または2の整数である。)

【0030】

< n数 >

一般式(I)中のnは、1または2の整数である。nが2である場合、硬化反応に寄与する窒素原子の含有率が高まるため好ましい。

30

【0031】

N-アルキル置換アミノピリジン・フタル酸塩の具体例としては、ビス(4-ジメチルアミノピリジン)・イソフタル酸塩(BDMA P-I P A)、ビス(4-ジメチルアミノピリジン)・フタル酸塩(BDMA P-P A)、ビス(4-ジメチルアミノピリジン)・テレフタル酸塩(BDMA P-T P A)、4-ジメチルアミノピリジン・イソフタル酸塩、4-ジメチルアミノピリジン・フタル酸塩、4-ジメチルアミノピリジン・テレフタル酸塩、ビス(4-ピロリジノアミノピリジン)・イソフタル酸塩、ビス(4-ピロリジノアミノピリジン)・フタル酸塩、ビス(4-ピロリジノアミノピリジン)・テレフタル酸塩、4-ピロリジノアミノピリジン・イソフタル酸塩、4-ピロリジノアミノピリジン・フタル酸塩、4-ピロリジノアミノピリジン・テレフタル酸塩等が挙げられ、特にビス(4-ジメチルアミノピリジン)・イソフタル酸塩(BDMA P-I P A)が、良好な保存安定性と硬化性を示す傾向にあるため好ましい。

40

【0032】

このようなN-アルキル置換アミノピリジン・フタル酸塩は、結晶中でフタル酸のカルボン酸とN-アルキル置換アミノピリジンのN原子の距離が3オングストローム以下と小さく、高い結合エネルギーを示すため、メチルエチルケトン(以下、「MEK」ともいう。)などの有機溶媒に対する溶解性が低い傾向にある。結晶中でのフタル酸のカルボン酸とN-アルキル置換アミノピリジンのN原子の距離は、リガク社製R-AXIS RAPID-II等を用いた単結晶構造解析により測定することができる。

50

【 0 0 3 3 】

< 融点 >

本実施形態の N - アルキル置換アミノピリジン・フタル酸塩は、室温で液状または固形であるが、融点が 80 以上であり、室温で固形であると、エポキシ樹脂組成物の保存安定性が優れる傾向にある。N - アルキル置換アミノピリジン・フタル酸塩の融点は、保存安定性の観点から、より好ましくは 100 以上であり、さらに好ましくは 150 以上である。

【 0 0 3 4 】

< 溶解度 >

本実施形態の N - アルキル置換アミノピリジン・フタル酸塩は、80 におけるメチルエチルケトンへの溶解性が低いほど、有機溶媒を含有するエポキシ樹脂組成物を薄膜状にキャストした後、加熱して MEK を蒸発させる過程で組成物に溶解する量が低く、得られるエポキシ樹脂組成物の保存安定性が良好となる傾向にある。

上記観点から、本実施形態の N - アルキル置換アミノピリジン・フタル酸塩は、MEK に対する溶解性が 80 において 5 % 以下であること好ましく、より好ましくは 1 % 以下、さらに好ましくは 0.1 % 以下、特に好ましくは 0.01 % 以下である。

【 0 0 3 5 】

< (A) エポキシ樹脂 >

本実施形態におけるエポキシ樹脂組成物は、(A) エポキシ樹脂と、上述した (B) N - アルキル置換アミノピリジン・フタル酸塩と、を含有する。

(A) 成分のエポキシ樹脂としては、特に限定されず、1 分子中に 1 個以上のエポキシ基を有する化合物の例としてはフェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール類またはブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール等のグリシジル化合物等が例示され、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有する汎用的なエポキシ樹脂としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、カテコール、レゾルシン、ビスフェノール A、ビスフェノール F 等のフェノール類および/またはナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド基を有する化合物とを酸性またはアルカリ性触媒の存在下で縮合または共縮合させて得られるノボラック樹脂をエポキシ化したフェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂；ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S、アルキル置換または非置換のビスフェノール、スチルベン系フェノール類等をエポキシ化したビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂；フェノール類および/またはナフトール類とジメトキシパラキシレンやビス(メトキシメチル)ビフェニルから合成されるフェノールアララルキル樹脂、ナフトールアララルキル樹脂、ビフェニルアララルキル樹脂等をエポキシ化したフェノールアララルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアララルキル型エポキシ樹脂、ビフェニルアララルキル型エポキシ樹脂；ブタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のアルコール類のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸等のカルボン酸類のグリシジルエステル型エポキシ樹脂；アニリン、イソシアヌル酸等の窒素原子に結合した活性水素をグリシジル基で置換したグリシジル型またはメチルグリシジル型エポキシ樹脂；分子内のオレフィン結合をエポキシ化して得られるビニルシクロヘキセンジエポキシド、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3, 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2 - (3, 4 - エポキシ)シクロヘキシル - 5, 5 - スピロ(3, 4 - エポキシ)シクロヘキサン - m - ジオキサン等の脂環型エポキシ樹脂；パラキシリレン及び/又はメタキシリレン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル；テルペン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル；フェノール類および/またはナフトール類とジシクロペンタジエンから合成される、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型ナフトール樹脂のグリシジルエーテル；シクロペンタジエン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル；多環芳香環変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル；ナフタレン環含有フ

10

20

30

40

50

エノール樹脂のグリシジルエーテル；ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂；
ヒドロキノン型エポキシ樹脂；トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂；オレフィン結
合を過酢酸等の過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂；ジフェニルメタン型エ
ポキシ樹脂；硫黄原子含有エポキシ樹脂等が挙げられる。上記の中でも、硬化性と透明性
のバランスの観点から、ビスフェノールA型およびビスフェノールF型のエポキシ樹脂が
好ましい。

【0036】

これらのエポキシ樹脂は、単独で用いても2種類以上を混合してもよい。また、有姿の
まま使用してもよく、適宜溶剤や添加材などを添加してもよく、市販品を使用してもよい。

【0037】

<(C) 熱可塑性樹脂>

本実施形態におけるエポキシ樹脂組成物には、本発明の効果が発揮される範囲内で、硬
化物への可撓性の付与、樹脂組成物をコーティングする際の良い加工性を維持する等の
観点から、熱可塑性樹脂をさらに含有させることができる。熱可塑性樹脂としては、例え
ば、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹
脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂等を挙げることができる。これらの熱
可塑性樹脂は、いずれか1種を使用しても2種以上を混合して用いてもよい。熱可塑性樹
脂は、可撓性の付与やコーティング時のはじき防止の観点から、重量平均分子量が30,
000以上であることが好ましく、50,000以上であることがより好ましい。一方で
、重量平均分子量が大きすぎると、エポキシ樹脂との相溶性が低下する傾向があること等
から、重量平均分子量は1,000,000以下であることが好ましく、800,000
以下であることがより好ましい。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロ
マトグラフィにより測定することができる。

【0038】

<(D) 有機溶媒>

本実施形態におけるエポキシ樹脂組成物は、本発明の効果が発揮される範囲内で、適宜
有機溶剤を含有させることができる。そのような有機溶剤としては、アセトン、メチルエ
チルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセ
テート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルピトールアセテート
等の酢酸エステル類、セロソルブ、ブチルカルピトール等のカルピトール類、トルエン、
キシレン等の芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メ
チルピロリドン等を挙げることができる。上記の中でも、MEK、酢酸エチル、DMF等
が、溶解性が高く、またフィルム化する工程等において揮発し易い傾向にあるため好まし
い。有機溶剤は、いずれか1種を単独で使用しても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0039】

<粒径>

本実施形態におけるN-アルキル置換アミノピリジン・フタル酸塩が固形の場合、その
粒径が小さいほど得られるエポキシ樹脂組成物の硬化性が優れ、より均一な硬化物を形成
する傾向にあるため好ましい。そのような観点から、好ましい粒径は100 μ m以下であ
り、より好ましくは50 μ m以下、さらに好ましくは10 μ m以下、さらにより好ましく
は5 μ m以下であり、特に好ましくは3 μ m以下である。

【0040】

<硬化剤>

本実施形態におけるエポキシ樹脂組成物には、さらに(E)エポキシ樹脂用の硬化剤を
添加することができる。エポキシ樹脂用硬化剤としては、フェノール樹脂系硬化剤、アミ
ン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、ジシアンジアミドなどが挙げられる。

【0041】

フェノール樹脂系硬化剤としては、特に限定されず、一般に硬化剤として使用される1
分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有する汎用的なフェノール樹脂を用いることが
可能であり、例えば、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビス

10

20

30

40

50

フェノールF、置換または非置換のビフェノール等の1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物；フェノール、クレゾール、キシレノール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェニルフェノール、アミノフェノール等のフェノール類および/またはナフトール、ジヒドロキシナフトレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等から合成されるノボラック型フェノール樹脂；フェノール類および/または又はナフトール類とジメトキシパラキシレンやビス(メトキシメチル)ビフェニルから合成されるフェノールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、ビフェニルアラルキル樹脂等のアラルキル型フェノール樹脂；パラキシリレンおよび/またはメタキシリレン変性フェノール樹脂；メラミン変性フェノール樹脂；テルペン変性フェノール樹脂；フェノール類および/またはナフトール類とジシクロペンタジエンから合成される、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型ナフトール樹脂；シクロペンタジエン変性フェノール樹脂；多環芳香環変性フェノール樹脂；ビフェニル型フェノール樹脂；トリフェニルメタン型フェノール樹脂などが挙げられる。

10

【0042】

アミン系硬化剤としては、特に限定されず、汎用的な芳香族アミン、脂肪族アミンなどを用いることが可能であり、例えば、トリエチレントトラアミン、テトラエチレンペンタミン、m-キシレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミンなどの脂肪族ポリアミン、イソフォロンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ノルボルネンジアミン、1,2-ジアミノシクロヘキサンなどの脂環式ポリアミン、N-アミノエチルピペラジン、1,4-ビス(2-アミノ-2-メチルプロピル)ピペラジンなどのピペラジン型のポリアミン、ジエチルトルエンジアミン、ジメチルチオトルエンジアミン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルジフェニルメタン、ビス(メチルチオ)トルエンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、トリメチレンビス(4-アミノベンゾエート)、ポリテトラメチレンオキシド-ジ-p-アミノベンゾエート、ポリオキシテトラメチレンビス(p-アミノベンゾエート)などが挙げられる。

20

【0043】

酸無水物系硬化剤としては、特に限定されず、汎用的な酸無水物を用いることが可能であり、例えば、ヘキサヒドロフタル酸無水物、3-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、1-メチルノルボルナン-2,3-ジカルボン酸無水物、5-メチルノルボルナン-2,3-ジカルボン酸無水物、ノルボルナン-2,3-ジカルボン酸無水物、1-メチルナジック酸無水物、5-メチルナジック酸無水物、ナジック酸無水物、フタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、3-メチルテトラヒドロフタル酸無水物、4-メチルテトラヒドロフタル酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物等が挙げられる。

30

【0044】

上記硬化剤の中でも、硬化物に無色透明性を求める場合は、酸無水物を用いることが好ましい。また、3-メチルテトラヒドロフタル酸無水物、4-メチルテトラヒドロフタル酸無水物、5-メチルナジック酸無水物は、耐熱性と透明性に優れるため特に好ましい。硬化剤は、単独で用いても、2種類以上を混合して使用してもよい。また、有姿でそのまま使用してもよく、適宜有機または無機溶剤、熱可塑性樹脂などの添加材等を添加して使用してもよい。

40

【0045】

<添加量>

本実施形態におけるN-アルキル置換アミノピリジン・フタル酸塩は、成分(A)エポキシ樹脂の硬化触媒として、或いは他の硬化剤と併用した場合の硬化促進剤としても使用することができる。従って、以下に説明する他の成分の存在又は不存在によって、その添加量を適宜調節することが好ましい。本実施形態の(B)N-アルキル置換アミノピリジ

50

ン・フタル酸塩の添加量は、樹脂が硬化しさえすれば特に限定はされないが、以下に説明する硬化剤を含まない系においては、成分(A)100重量部に対して0.05~25重量部であることが好ましい。(B)成分の添加量が0.05重量部よりも多いと十分な硬化性が得られる傾向にあり、25重量部よりも少ないと貯蔵安定性が良好となる傾向にある。このような観点から、N-アルキル置換アミノピリジン・フタル酸塩の添加量は、好ましくは0.1~15重量部であり、より好ましくは1~10重量部であり、さらに好ましくは2~8重量部である。

【0046】

<硬化剤の硬化促進剤>

一方、本実施形態におけるN-アルキル置換アミノピリジン・フタル酸塩は、硬化剤と併用する場合、硬化促進剤として良好な性能を発揮できるという観点から、その添加量は成分(A)100重量部に対して0.02~15重量部であることが好ましく、より好ましくは0.05~10重量部であり、さらに好ましくは0.1~5重量部であり、特に好ましくは0.5~3重量部である。

【0047】

<その他添加剤>

本実施形態におけるエポキシ樹脂組成物は、本発明の効果が発揮される範囲内で、上述した成分以外の有機および/又は無機の添加剤を含有することができる。そのような有機添加剤としては、例えば、シリコンパウダー、ナイロンパウダー、フッ素パウダー等の有機充填剤、オルベン、ベントン等の増粘剤、シリコン系、フッ素系、高分子系の消泡剤又はレベリング剤、トリアゾール化合物、チアゾール化合物、トリアジン化合物、ポルフィリン化合物等の密着性付与剤等を挙げることができる。

【0048】

無機添加剤としては、例えば、熔融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、窒化アルミニウムなどが挙げられる。これらの無機充填剤は、シランカップリング剤などのカップリング剤で表面処理されていてもよい。その他、エポキシ樹脂組成物に、イオントラップ剤、離型剤、カーボンブラックなどの顔料などを添加してもよく、エポキシ樹脂以外の樹脂を含むこともできる。

【0049】

<調合方法>

本実施形態におけるエポキシ樹脂組成物の混合、混練方法としては特に限定されないが、例えば、攪拌翼つき反応器、プラネタリミキサー、ニーダー、ロール、ホモディスパー、イクストルラーダー等を用いる方法が挙げられ、均一な組成の樹脂組成物が得られる観点から、2本ないし3本ロール、ホモディスパーを用いることが好ましい。

【0050】

また、本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、例えば、有機溶剤に樹脂組成物を溶解したワニス調製し、支持体上にワニスを塗布し、更に加熱、あるいは熱風吹きつけ等によって有機溶剤を乾燥させて樹脂組成物層を形成させることによって製造することができる。このときの乾燥条件としては特に制限はないが、50~100℃で3~30分の範囲で行うと、生産性が高く工業的に好適である傾向にあるため好ましい。

【0051】

<エポキシ樹脂硬化物>

本実施形態においてエポキシ樹脂硬化物とは、上述したエポキシ樹脂組成物を特定の条件下で加熱することによってエポキシ樹脂の流動性がなくなり、硬化した固形物のことをいう。エポキシ樹脂硬化物は、エポキシ樹脂組成物を、硬化温度60~250℃程度で硬化時間30秒~15時間加熱することにより得ることができる。硬化温度が低いほどエポキシ樹脂硬化物の靱性が高く被着体との接着性が高い傾向があるため好ましい。硬化温度は、好ましくは80~180℃、より好ましくは100~150℃、さらに好ましくは120~130℃である。硬化時間は短いほど工業的に好ましく、硬化時間が長いほど硬化反応が完全に進行するため好ましい。このような観点から、硬化時間は、好ましく

10

20

30

40

50

は1分～5時間、より好ましくは5分～1時間、さらに好ましくは10分～20分である。

【0052】

<接着フィルム>

本実施形態のエポキシ樹脂組成物を加熱することにより接着フィルムを得ることができる。

接着フィルムの作製方法は特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂組成物を溶剤に分散させてワニス状のエポキシ樹脂組成物を得た後、このワニス状のエポキシ樹脂組成物を離型剤で処理されたPETフィルムの離型処理面上にダイコーターにて均一に塗布し、乾燥させることにより得ることができる。

このときの乾燥時間および乾燥温度は、50～100 で、5分～60分乾燥させることが好ましい。

【実施例】

【0053】

以下、実施例及び比較例を示して本発明の実施形態を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例及び比較例により何ら限定されるものではない。

【0054】

実施例及び比較例で用いた材料(原料)は以下の通りである。

<エポキシ樹脂>

828EL(ジャパンエポキシレジン社製):液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量185g/eq

<熱可塑性樹脂(フェノキシ樹脂)>

YX6954(ジャパンエポキシレジン社製):高耐熱型フェノキシ樹脂、重量平均分子量40,00035wt%固形分のMEK溶液に調製して使用

【0055】

実施例及び比較例における各物性の測定方法は以下の通りである。

<融点>

日立製作所社製TG/DTA7220を用いて、10 /分の昇温速度で25 から250 まで測定し、DTA曲線の吸熱ピークの頂点を融点とした。

【0056】

<粒径>

日本レーザー社製のレーザー回折式粒子径分布測定装置HELLOS/BF-Mを使用し、乾式法にて測定した。

【0057】

<硬化性>

エポキシ樹脂組成物を所定条件で硬化し、硬化前後の発熱量より求めた。

発熱量は日立製作所社製TG/DTA7220を用いて、10 /分の昇温速度で25 から250 まで測定し、硬化前後の発熱量より反応率(=(硬化前発熱量-硬化後発熱量)/硬化前発熱量*100)を求めた。反応率が高いほど硬化性に優れることを示す。

【0058】

<保存安定性>

エポキシ樹脂組成物を25 または5 の温度で所定の期間保存した前後の粘度を測定し、粘度の上昇率(=保存後粘度/初期粘度)で評価した。粘度の上昇率が小さいほど保存安定性が良好であることを示す。保存後試料の粘度が測定範囲上限(3000Pas)を超えた場合は「ゲル化」とした。

【0059】

<MEK安定性>

エポキシ樹脂組成物にMEKを添加して固形分濃度80%に調製して得られたワニスを、5 で1週間保存した前後の粘度を測定し、粘度上昇率(=保存後粘度/初期粘度)で評価した。粘度の上昇率が小さいほど保存安定性が良好であることを示す。保存後試料の粘度が測定範囲上限(3000Pas)を超えた場合は「ゲル化」とした。

10

20

30

40

50

【0060】

<フィルム安定性>

フィルムを5で7日間保存し、保存試験前後の発熱量より求めた。

発熱量は日立製作所製TG/DTA7220を用いて、10/分の昇温速度で25から250まで測定し、保存試験前後の発熱残存率(=保存後発熱量/保存前発熱量*100)を求めた。発熱残存率が70%以上の時に、30%以上70%未満の時に、30%未満の時に×とした。

【0061】

<粘度測定>

エポキシ樹脂組成物の粘度は東機産業社製TV-22型粘度計により、コーンロータを用いて25で測定した。

【0062】

<接着性試験>

JIS K6850に従って以下の条件で測定した。

試験装置：インストロン型引張試験機(AG-20/50KINIS MO、島津製作所社製)

被着体：軟鋼板、サイズ(25mmX100mmX3.2mm)

接着面積：12.5mmX25.0mm

クロスヘッドスピード：50mm/min、最大荷重：1t

【0063】

<破壊靱性値>

強靱性は破壊靱性試験で評価した。破壊靱性値が大きいほど強靱であることを示す。

破壊靱性値は、ASTM E399-83に従って三点曲げ試験で測定した。

【0064】

<単結晶構造解析>

単結晶構造解析はリガク社製R-AXIS RAPID-IIを用い、X線源Cu-K、励起電圧は電圧50kV、電流40mA、露光時間120秒、 $2\theta = 11 \sim 136^\circ$ の条件で測定した。

【0065】

<実施例1>

ナス型フラスコに4-ジメチルアミノピリジン244重量部、イソフタル酸166重量部とメタノール120重量部を加え均一に溶解させた後、オイルバスを130に設定したエバポレーターで減圧下溶媒を留去させ405重量部の4-ジメチルアミノピリジンとイソフタル酸の2:1モル比の塩(以下「BDMA P-I P A」)を得た。BDMA P-I P Aの¹H NMRチャートを図1に示した。

得られたBDMA P-I P Aは室温で固体であり、200以下に融点は検出されなかった。

また、単結晶構造解析反射パターンを図2に示した。4-ジメチルアミノピリジン中の窒素原子とイソフタル酸中のカルボン酸の水素原子の距離は1.5オングストロームであり、密度汎関数法による計算ではその水素結合エネルギーは90kJ/molであった。

80でのMEK溶解性は0.1%であった。

【0066】

<実施例2>

実施例1で得られたBDMA P-I P Aをメノウ乳鉢で粉碎して平均粒径23μmの粉体を得て、エポキシ樹脂組成物の調製に用いた。液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(828EL、ジャパンエポキシレジン社製)100重量部に、BDMA P-I P A8重量部をロール分散させエポキシ樹脂組成物を調製した。接着性試験は接着面積が12.5mmx25.0mmとなるよう軟鋼板を重ね、Wクリップにて固定した後、硬化させて接着性試験サンプルを作製し評価した。評価結果を表1に示した。

【0067】

10

20

30

40

50

< 比較例 1 >

B D M A P - I P A 8 重量部の代わりに 4 - ジメチルアミノピリジン (D M A P) 5 重量部を用いたこと以外は実施例 2 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製した。評価結果を表 1 に示した。

【 0 0 6 8 】

【 表 1 】

		実施例 2	比較例 1
硬化触媒		B D M A P - I P A	D M A P
硬化性		9 8 %	9 8 %
保存安定性@ 2 5 ° C	2 4 時間後	1 . 2 倍	ゲル化
保存安定性@ 5 ° C	7 日後	1 . 5 倍	ゲル化
ME K 安定性@ 5 ° C	7 日後	1 . 8 倍	ゲル化
破壊靱性試験 K _{1c}		1 . 2	1 . 0
接着性試験		1 2 M P a	1 3 M P a

硬化条件：1 5 0 ° C、5 分

【 0 0 6 9 】

< 実施例 3 > エポキシ樹脂フィルムの調製

液状ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン社製「 8 2 8 E L 」) 1 0 0 質量部とフェノキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン社製「 Y X 6 9 5 4 」) の 3 5 w t % 固形分の ME K 溶液 6 0 質量部を配合し、高速回転ミキサーにて混合した。

この混合系に、B D M A P - I P A 8 重量部及び ME K 2 0 質量部を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、ワニス状のエポキシ樹脂組成物を得た。次に、このワニス状のエポキシ樹脂組成物を離型剤で処理された P E T フィルム (厚さ 3 8 μ m) の離型処理面上に、乾燥後の樹脂組成物層の厚さが 4 0 μ m になるよう、ダイコーターにて均一に塗布し、8 0 ° C で 5 分間乾燥させることにより、エポキシ樹脂フィルムを得た。

一方、ワニス状のエポキシ樹脂組成物を軟鋼板 (2 5 m m × 1 0 0 m m × 3 . 2 m m) 上に塗布し、8 0 ° C で 5 分間乾燥させた後、接着面積が 1 2 . 5 m m × 2 5 . 0 m m となるよう軟鋼板を重ね、W クリップにて固定した後、1 3 0 ° C、1 5 分で硬化させて接着性試験サンプルを作製し、接着性を評価した。評価結果を表 2 に示した。

【 0 0 7 0 】

< 比較例 2 > エポキシ樹脂フィルムの調製

B D M A P - I P A 8 重量部の代わりに 4 - ジメチルアミノピリジン (D M A P) 5 重量部を用いたこと以外は実施例 3 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製した。評価結果を表 2 に示した。

【 0 0 7 1 】

【 表 2 】

		実施例 3	比較例 2
硬化触媒		B D M A P - I P A	D M A P
接着性試験		2 0 M P a	3 M P a
フィルム安定性		○	×

硬化条件：1 5 0 ° C、5 分

【 0 0 7 2 】

以上の結果から、本発明の化合物を含むエポキシ樹脂組成物は、保存安定性に優れるとともに低温で優れた硬化性を示し、その硬化物は優れた強靱性や接着性を有していること

が分かる。

【産業上の利用可能性】

【0073】

本発明のエポキシ樹脂組成物は保存安定性、硬化性に優れ、その硬化物が強靱性と接着性に優れるため、例えば、各種の小型の電気・電子部品や半導体部品の樹脂封止に有用である。さらには、有機溶媒に難溶であるためにフィルム状接着剤用途に適用できる。

10

20

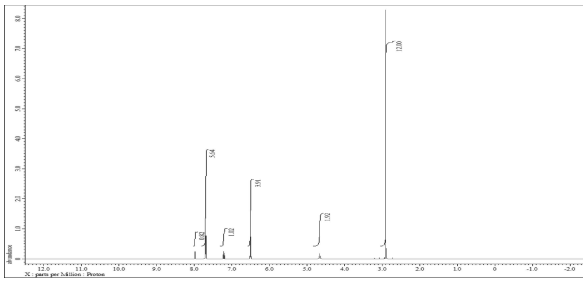
30

40

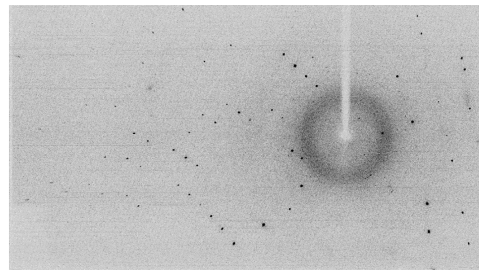
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 7 D 213/74 (2006.01)
C 0 7 C 63/28 (2006.01)

F I

C 0 7 D 213/74
C 0 7 C 63/28

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

審査官 高森 ひとみ

(56)参考文献

特表平07-503469(JP,A)
特開2013-079321(JP,A)
欧州特許出願公開第00538931(EP,A1)
米国特許出願公開第2004/0234773(US,A1)
特開2016-027097(JP,A)
特開2009-227947(JP,A)
特開2006-152088(JP,A)
中国特許出願公開第108342049(CN,A)
特開2003-261650(JP,A)

STEWART,J.J. , Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters , Journal of Molecular Modeling , 2013年 , Vol.19, No.1 , pp.1-32 , DOI : 10.1007/s00894-012-1667-x
MOHAMED,S. et al. , Salt or Cocrystal? A New Series of Crystal Structures Formed from Simple Pyridines and Carboxylic Acids , Crystal Growth & Design , 2009年 , Vol.9, No.6 , pp.2881-2889 , DOI : 10.1021/cg9001994

(58)調査した分野 (Int.Cl. , DB名)

C 0 7 C
C 0 8 G
C 0 7 D
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)