(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3563154号
(P3563154)
(45)発行日　平成16年9月8日(2004.9.8)　(24)登録日　平成16年6月11日(2004.6.11)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08G 59/54　C08G 59/54
C07C 275/28　C07C 275/28

請求項の数 4　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願平7-127362
(22)出願日　平成7年4月28日(1995.4.28)
(65)公開番号　特開平8-301988
(43)公開日　平成8年11月19日(1996.11.19)
審査請求日　平成14年4月23日(2002.4.23)

(73)特許権者　000005315
保土谷化学工業株式会社
神奈川県川崎市幸区堀川町６６番地２
(72)発明者　神保　進
神奈川県横浜市鶴見区大黒町７番４３号
保土谷化学工業株式会社鶴見工場内

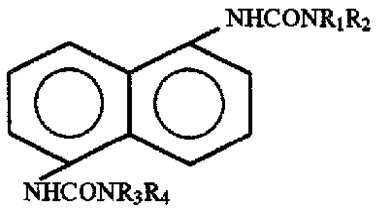
審査官　加賀　直人

(56)参考文献　特開平０６－２２０１６９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08G 59/00-59/72
C07C275/28-275/42

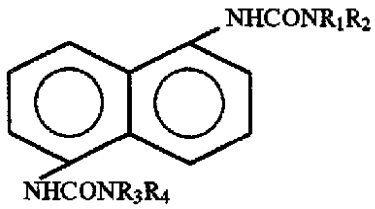
(54)【発明の名称】エポキシ樹脂用硬化促進剤

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
一般式［化１］
【化１】



（式中、R_1、R_2、R_3およびR_4は炭素数１～３の低級アルキル基を表し、それぞれは同一であっても異なっていても良い）で表される化合物をエポキシ樹脂の硬化に用いることを特徴とする、エポキシ樹脂用硬化促進剤。
【請求項２】
前記した一般式［化１］で表される化合物が１，５－ビス（３，３－ジメチルウレイド）ナフタレンである、請求項１記載のエポキシ樹脂用硬化促進剤。
【請求項３】
前記した一般式［化１］で表される化合物が１，５－ビス（３，３－ジエチルウレイド）ナフタレンである、請求項１記載のエポキシ樹脂用硬化促進剤。

【請求項４】
一般式［化１］
【化２】



（式中、R_1、R_2、R_3およびR_4は炭素数１～３の低級アルキル基を表し、それぞれは同一であっても異なっていても良い）で表される化合物をエポキシ樹脂用硬化促進剤として使用することを特徴とする、エポキシ樹脂硬化促進方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、エポキシ樹脂およびジシアンジアミドからなる系に添加すると、エポキシ樹脂を低温で硬化させることのできる、分子中にハロゲン原子を含有しないエポキシ樹脂用硬化促進剤に関する。
【０００２】
【従来の技術】
エポキシ樹脂は、接着性、機械強度、電気絶縁性等に優れ、さらに基体樹脂、硬化剤、変性剤、促進剤などの組合せにより、多様な用途に適合し、その機能を持たせることができる。そのため多くの分野で用いられている。例えば塗料、接着剤、電子材料用封止剤および炭素繊維複合材料（以後ＣＦＲＰと略称する）など多岐にわたっており、近年多くの分野で多様化し高度化する要求性能に対応するべく研究開発が進められている。
【０００３】
一般に用いられているエポキシ樹脂組成物は、二液性である。主剤と硬化剤とを別々に保管し使用時に混合する。室温でも硬化する反面、作業者の配合ミス発生の可能性、可使時間の制約などの欠点を有する。これらの欠点を解決するために、一液性エポキシ樹脂用の潜在性硬化剤（エポキシ樹脂と室温付近では反応せず、所定の温度に加熱すると速やかに反応しうる硬化剤）が開発されている。この種の潜在性硬化剤としては、エポキシ樹脂に分散させ、加熱溶解させる型の化合物が知られている。その代表的なものとしてジシアンジアミドがある。しかしながらこのものは硬化が遅く、高温で硬化させる必要がある。一方、応用の範囲を広げるためには、硬化温度を低くしなければならない。硬化温度の低下は省エネルギーにつながるという利点も有する。このため、ジシアンジアミドに不足している性質を付加できるような、硬化促進剤の出現が望まれている。
【０００４】
現在知られている硬化促進剤としては、尿素化合物、イミダゾール化合物などがあり、具体的には３－（３，４－ジクロロフェニル）－１，１－ジメチル尿素（以後ＤＣＭＵと略称する）、２－メチルイミダゾールなどが代表的化合物として知られている。しかしながら硬化剤の存在によって、エポキシ樹脂組成物の反応性が増加し、エポキシ樹脂組成物の保存安定性は逆に低下するので、未だに硬化性と保存安定性とを同時に満足させるものはなく、また電子材料用封止剤のように金属腐食の点から、ハロゲン原子を含有する化合物は問題点を有しており、この分野においても現在多くの検討がなされている。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
上記したような各種要求に対していくつかの発明が行なわれている。特公昭６２－４４７６８号公報には、炭素繊維強化エポキシ樹脂組成物の硬化促進剤としてＤＣＭＵを用い、硬化樹脂の耐熱性を損なうことなく、低温硬化性、保存安定性等を改善している。しかし

ながら、ＤＣＭＵは分子中にハロゲン原子を有しているため、電子材料分野への使用には問題があり、他に環境問題もある。特開平５－３１０８９０号公報には複合材料用プリプレグについて、同様に上記尿素化合物が使用されている。この場合もやはり、電子材料分野への使用には問題があり、他に環境問題もある。

【０００６】

上記事項に鑑み、本発明の目的は、エポキシ樹脂、ジシアンジアミドをベースとした熱硬化性組成物に添加する硬化促進剤であって、化合物中にハロゲン原子を含まず、保存安定性が良く、低温硬化性の優れたエポキシ樹脂用硬化促進剤を提供することにある。

【０００７】

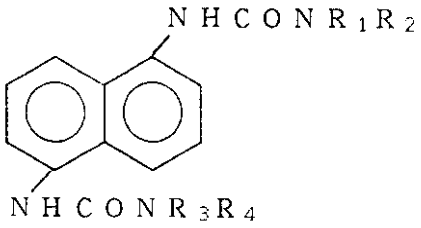
【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために種々の尿素誘導体について検討を行なった結果、一群の尿素誘導体が化合物中にハロゲン原子を含まず、保存安定性が良く、低温硬化性を有するエポキシ樹脂用硬化促進剤に適していることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【０００８】

すなわち本発明は、一般式［化１］

【化３】



（式中、R_1、R_2、R_3およびR_4は炭素数１～３の低級アルキル基を表し、それぞれは同一であっても異なっていても良い）で表される化合物をエポキシ樹脂の硬化に用いることを特徴とする、エポキシ樹脂用硬化促進剤であり、また、この化合物をエポキシ樹脂用硬化促進剤として使用することを特徴とするエポキシ樹脂硬化促進方法である。

【０００９】

本発明において、一般式［化１］表される尿素誘導体は、以下の反応によって製造することができる。一つの方法は、ナフチレン－１，５－ジイソシアナートに、所望のアルキル基を有するジ低級アルキルアミンを、化学量論量以上で反応させることによって製造する方法である。別の方法は、ナフチレン－１，５－ジアミンに、所望のアルキル基を有するＮ，Ｎ－ジ低級アルキルカルバモイルクロライドを、有機塩基または無機塩基の存在下および／または相間移動触媒の存在下に、化学量論量以上で不活性有機溶媒中で反応させることによって製造する方法である。

【００１０】

本発明の尿素誘導体において、一般式［化１］で使用したR_1ないしR_4の低級アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。

【００１１】

本発明の尿素誘導体の具体例としては、次の化合物を挙げることができる。

（１）　１，５－ビス（３，３－ジメチルウレイド）ナフタレン
（２）　１，５－ビス（３，３－ジエチルウレイド）ナフタレン
（３）　１，５－ビス（３，３－ジプロピルウレイド）ナフタレン
（４）　１，５－ビス（３，３－ジイソプロピルウレイド）ナフタレン
（５）　１，５－ビス（３－エチル－３－メチルウレイド）ナフタレン

（６）　１，５－ビス（３－メチル－３－プロピルウレイド）ナフタレン
（７）　１，５－ビス（３－イソプロピル－３－メチルウレイド）ナフタレン
（８）　１，５－ビス（３－エチル－３－プロピルウレイド）ナフタレン
（９）　１，５－ビス（３－エチル－３－イソプロピルウレイド）ナフタレン
（１０）　１，５－ビス（３－イソプロピル－３－プロピルウレイド）ナフタレン
（１１）　１－（３，３－ジメチルウレイド）－５－（３，３－ジエチルウレイド）ナフタレン
（１２）　１－（３，３－ジメチルウレイド）－５－（３，３－ジプロピルウレイド）ナフタレン
（１３）　１－（３，３－ジメチルウレイド）－５－（３－エチル－３－メチルウレイド）ナフタレン

【００１２】
本発明の尿素誘導体による硬化促進効果は、一般に市販されているエポキシ樹脂とジシアンジアミドに本発明の硬化促進剤を添加した樹脂組成物によって、達成することができる。またこの場合に、他の硬化促進剤を樹脂組成物中に混合して使用することもできる。

【００１３】
本発明で使用されるエポキシ樹脂としては、公知の各種エポキシ樹脂すべてが使用可能であり、特に限定されない。好ましいタイプとしては、２個以上のエポキシ基が隣接するものが挙げられる。具体的にはビスフェノールＡジグリシジルエーテル（シェル化学（株）製のＥｐ－８０８、Ｅｐ－８２７、Ｅｐ－８２８等）が挙げられる。

【００１４】
本発明の硬化促進剤は、（Ａ）エポキシ樹脂、（Ｂ）ジシアンジアミド（Ｃ）硬化促進剤とを配合し、示差走査熱量計（以下ＤＳＣと略称する）を使用して反応熱を測定することによって、容易にその硬化促進剤の効果を評価をすることができる。（Ａｄｖ．ｐｏｌｙｍ．Ｓｏｃ．７２，１１２～１５４）

【００１５】
本発明にかかわるエポキシ樹脂の配合割合は、Ｂ成分がＡ成分に対して２～１５重量部、好ましくは３～１２重量部である。Ｂ成分が２重量部より少なくなると硬化性が悪くなり、Ｂ成分が１５重量部を越えると耐熱性が低下する。

【００１６】
本発明の硬化促進剤の配合割合は、Ａ成分に対して１～２０重量部、好ましくは３～１２重量部である。１重量部以下では低温硬化性が悪くなり、２０重量部を越えると耐熱性が低下する。

【００１７】
本発明のエポキシ樹脂組成物は、その目的に応じて次のような他の添加剤を併用して使用することができる。例えば、可塑剤、有機溶媒、粘度調整剤、流動調整剤、充填剤、増量剤、顔料、染料、殺微生物剤、酸化防止剤等である。

【００１８】
【実施例】
以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

［実施例１］１，５－ビス（３，３－ジメチルウレイド）ナフタレンの製造方法
コンデンサー、温度計、かきまぜ装置が付属している１リットルの四ツ口フラスコ中に、トルエン３００ｍｌと５０重量％のジメチルアミン水溶液１０２．９ｇ（１．１４３モル）とを仕込み、この中にナフチレン－１，５－ジイソシアナート１００ｇ（０．４７６モル）をトルエン５００ｍｌに完全に溶解させた溶液を、かく拌下で　１５～２０℃、３０分で滴下した。滴下終了後ゆっくりと昇温し、５０℃で５時間反応させた。析出した結晶をろ過、水洗、乾燥した。得量１３９ｇ（収率９７％）であった。

元素分析値は次の通りであった。

	C	H	N
理論値	64.00	6.67	18.67
実験値	64.03	6.65	18.70

ＩＲ（ＫＢｒ）測定の結果、ν（Ｃ＝Ｏ）は１６４２ｃｍ$^{-1}$であった。また、２２８０ｃｍ$^{-1}$の－ＮＣＯ吸収は認められなかった。

【００１９】

［実施例２］１，５－ビス（３，３－ジエチルウレイド）ナフタレンの製造方法

実施例１と同様の装置に、トルエン３００ｍｌとジエチルアミン８３．６ｇ（１．１４３モル）とを仕込み、この中にナフチレン－１，５－ジイソシアナート１００ｇ（０．４７６モル）を、トルエン５００ｍｌに完全に溶解させた溶液を、かく拌下で１５～２０℃、３０分で滴下した。滴下終了後ゆっくりと昇温し、５０℃で５時間反応させた。析出した結晶をろ過、水洗、乾燥した。得量１５３．０ｇ（収率９８％）であった。融点（ＤＳＣ）２２３℃。

元素分析値は次の通りであった。

	C	H	N
理論値	65.85	7.32	17.07
実験値	65.80	7.33	17.05

ＩＲ（ＫＢｒ）測定の結果、ν（Ｃ＝Ｏ）は１６２２ｃｍ$^{-1}$であった。また、２２８０ｃｍ$^{-1}$の－ＮＣＯ吸収は認められなかった。

【００２０】

［実施例３］

エポキシ樹脂（エピコート－８２８、油化シェルエポキシ品）１０ｇ、ジシアンジアミド（Ｄｙｈａｒｄ　１００Ｓ　ＳＫＷ、ＴＲＯＳＴＢＥＲＧ品）０．７ｇ、さらに硬化促進剤として、実施例１で製造した１，５－ビス（３，３－ジメチルウレイド）ナフタレン０．７ｇを加えて、室温で良く混合分散させ、この組成物をＤＳＣを用いて測定したところ、１４９℃に発熱ピークが認められ、この温度で硬化したことを示した。結果を［表１］に示す。

【００２１】

［実施例４］

実施例３と同様の方法で実施し、硬化促進剤の量を変化させて測定した。結果を［表１］に示す。

【００２２】

［実施例５］

実施例３の硬化促進剤の代わりに実施例２で製造した１，５－ビス（３，３－ジエチルウレイド）ナフタレン０．７ｇを加えて、実施例３と同様の方法で実施した。結果を［表１］に示す。

【００２３】

［実施例６］

実施例５と同様の方法で実施し、硬化促進剤の量を変化させて測定した。結果を［表１］に示す。

【００２４】

［比較例１］

硬化促進剤を使用せずに、エポキシ樹脂（エピコート－８２８、油化シェルエポキシ品）１０ｇとジシアンジアミド（Ｄｙｈａｒｄ　１００Ｓ　ＳＫＷ、ＴＲＯＳＴＢＥＲＧ品）０．７ｇとを室温で良く混合分散させ、この組成物をＤＳＣを用いて測定したところ、１９９℃に発熱ピークが認められ、この温度で硬化したことを示した。結果を［表１］に示す。

【００２５】
［比較例２］
実施例３の硬化促進剤の代わりに、ＤＣＭＵ（保土谷化学品）０．７ｇを使用し、実施例２と同様の方法で実施して測定した。結果を［表１］に示す。
【００２６】
【表１】

［表１］

	エポキシ樹脂（ｴﾋﾟｺｰﾄ-828）	ジシアンジアミド（Dyhard 100S）	硬化促進剤	硬化促進剤中ハロゲン原子	混合組成物の経時変化	硬化温度（℃）
実施例－３	１０ｇ	０．７ｇ	実施例１の尿素誘導体０．７ｇ	無し	室温２カ月経時後増粘無し	１４９
実施例－４	同上	０．８ｇ	同　上０．８ｇ	無し	同上	１４８
実施例－５	同上	０．７ｇ	実施例２の尿素誘導体０．７ｇ	無し	同上	１７１
実施例－６	同上	０．８ｇ	同　上１．０ｇ	無し	同上	１６９
比較例－１	同上	0.7g	無　し	－	同上	１９９
比較例－２	同上	同上	ＤＣＭＵ０．７ｇ	有り	同上	１５３

【００２７】

【発明の効果】
本発明の尿素誘導体をエポキシ樹脂用硬化促進剤に使用することによって、エポキシ樹脂を低温で硬化させることができ、また、エポキシ樹脂の保存安定性を向上させることができる。さらに、分子中にハロゲン原子を含有しないため、本発明にかかわるエポキシ樹脂は塗料、接着剤、ＣＦＲＰ、特に電子材料用封止剤として優れた性質を発揮する。