

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5148292号
(P5148292)

(45) 発行日 平成25年2月20日(2013.2.20)

(24) 登録日 平成24年12月7日(2012.12.7)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 59/50 (2006.01) C08G 59/50

C08G 59/10 (2006.01) C08G 59/10

C08J 3/22 (2006.01) C08J 3/22 C F C

請求項の数 38 (全 48 頁)

(21) 出願番号 特願2007-556890 (P2007-556890)
 (86) (22) 出願日 平成19年1月31日 (2007.1.31)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2007/051595
 (87) 国際公開番号 WO2007/088889
 (87) 国際公開日 平成19年8月9日 (2007.8.9)
 審査請求日 平成20年7月29日 (2008.7.29)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-27073 (P2006-27073)
 (32) 優先日 平成18年2月3日 (2006.2.3)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-169786 (P2006-169786)
 (32) 優先日 平成18年6月20日 (2006.6.20)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 309002329
 旭化成イーマテリアルズ株式会社
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番
 地
 (74) 代理人 100079108
 弁理士 稲葉 良幸
 (74) 代理人 100109346
 弁理士 大貫 敏史
 (74) 代理人 100117189
 弁理士 江口 昭彦
 (74) 代理人 100134120
 弁理士 内藤 和彦
 (72) 発明者 近藤 義公
 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤、マスター・バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物、一液性エポキシ樹脂組成物、および加工品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エポキシ樹脂用硬化剤 (H) を出発材料として形成されるコア (C) と、当該コア (C) を被覆するシェル (S) とを有するマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤であって、

前記エポキシ樹脂用硬化剤 (H) は、アミンアダクト (A) を主成分とし、当該アミンアダクト (A) は、エポキシ樹脂 (e 1) とアミン化合物との反応により得られるものであり、

前記エポキシ樹脂用硬化剤 (H) の平均粒径は、0.3 μm を超えて 1.2 μm 以下であり、かつ前記エポキシ樹脂用硬化剤 (H) の平均粒径の 0.5 倍以下で定義される小粒径エポキシ樹脂用硬化剤の含有比率は、0.1% ~ 1.5% であり、

前記シェル (S) は、波数 1630 ~ 1680 cm⁻¹ の赤外線を吸収するウレア結合基 (x) と、波数 1680 ~ 1725 cm⁻¹ の赤外線を吸収するビュレット結合基 (y) と、波数 1730 ~ 1755 cm⁻¹ の赤外線を吸収するウレタン結合基 (z) とを少なくとも表面に有することを特徴とするマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤。

【請求項 2】

前記エポキシ樹脂用硬化剤 (H) の比表面積は、1 ~ 2.5 m² / g である請求項 1 記載のマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤。

【請求項 3】

前記シェル (S) は、その構造にウレア結合を有するが、エステル結合を有しない請求

項 1 又は 2 に記載のマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤。

【請求項 4】

前記エポキシ樹脂用硬化剤 (H) の平均粒径は、0.3 μm を超えて 10 μm 以下であり、

前記シェル (S) は、その構造にウレア結合を有するがエステル結合を有さず、かつ、前記エポキシ樹脂用硬化剤 (H) の平均粒径に対する当該シェル (S) の厚みの比は、100 : 1.5 ~ 100 : 18 であることを特徴とする 請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤。

【請求項 5】

前記シェル (S) は、その構造にウレア結合を有するが、カルボン酸エステル結合を有しない請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤。 10

【請求項 6】

前記エポキシ樹脂用硬化剤 (H) は、更に低分子アミン化合物 (B) を含む請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤。

【請求項 7】

前記低分子アミン化合物 (B) は、イミダゾ - ル類である請求項 6 に記載のマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤。

【請求項 8】

前記エポキシ樹脂用硬化剤 (H) は 25 で固体状である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤。 20

【請求項 9】

前記シェル (S) は、イソシアネ - ト化合物、活性水素化合物、エポキシ樹脂用硬化剤 (h 2)、エポキシ樹脂 (e 2)、及び前記低分子アミン化合物 (B) よりなる群から選択された 2 種以上を原料として得られる反応生成物を含む請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤。

【請求項 10】

前記エポキシ樹脂用硬化剤 (H)、前記エポキシ樹脂 (e 1)、又は前記エポキシ樹脂 (e 2) の含有する全塩素量が 2500 ppm 以下である請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤と、エポキシ樹脂 (e 3) とを、(マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤) : (エポキシ樹脂 (e 3)) (質量比) として 100 : 0.1 ~ 100 : 1000 の配合比で含むマスターバッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物。 30

【請求項 12】

前記エポキシ樹脂 (e 3) の含有する全塩素量が 2500 ppm 以下である請求項 11 に記載のマスターバッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物。

【請求項 13】

前記エポキシ樹脂 (e 3) におけるジオ - ル末端成分の存在割合が、当該エポキシ樹脂 (e 3) の基本構造成分の 0.001 ~ 30 質量 % である請求項 11 又は 12 に記載のマスターバッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物。 40

【請求項 14】

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤と、エポキシ樹脂 (e 3) と、高溶解性エポキシ樹脂 (G) とを含み、当該マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤が、当該エポキシ樹脂 (e 3)、及び / 又は高溶解性エポキシ樹脂 (G) の中に分散配合されたマスターバッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物であって、

前記高溶解性エポキシ樹脂 (G) の基本構造の溶解度パラメ - タ - は 8.65 ~ 11.00 であり、当該基本構造の硬化後の架橋間分子量は 105 ~ 150 であり、且つジオ - ル末端成分の存在割合は基本構造成分に対して 0.01 ~ 20 質量 % であり、

前記マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤と、前記エポキシ樹脂 (e 3) とを、(50

マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤) : (エポキシ樹脂(e3)) (質量比)として100:0.1~100:1000の配合比で含み、

前記エポキシ樹脂(e3)と、前記高溶解性エポキシ樹脂(G)とを、(エポキシ樹脂(e3)):(高溶解性エポキシ樹脂(G)) (質量比)として100:0.1~100:99の配合比で含み、且つ、

全塩素量が2500 ppm以下であることを特徴とするマスターバッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物。

【請求項15】

更に、酸無水物類、フェノール類、ヒドラジド類、及びグアニジン類よりなる群から選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂用硬化剤(h3)、又は、環状ホウ酸エステル化合物を含む請求項11~14のいずれか1項に記載のマスターバッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物。10

【請求項16】

前記環状ホウ酸エステル化合物は、2,2'-オキシビス(5,5'-ジメチル-1,3,2-ジオキサボリナン)である請求項15に記載のマスターバッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物。

【請求項17】

前記環状ホウ酸エステル化合物の含有率が0.001~10質量%である請求項15又は16に記載のマスターバッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物。20

【請求項18】

請求項11~17のいずれかに記載のマスターバッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物と、エポキシ樹脂(e4)とを、(マスターバッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物):(エポキシ樹脂(e4)) (質量比)として100:0.001~100:1000の配合比で含む一液性エポキシ樹脂組成物。20

【請求項19】

更に、酸無水物類、フェノール類、ヒドラジド類、及びグアニジン類よりなる群から選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂用硬化剤(h3)、又は、環状ホウ酸エステル化合物を含む請求項18に記載の一液性エポキシ樹脂組成物。

【請求項20】

前記環状ホウ酸エステル化合物が、2,2'-オキシビス(5,5'-ジメチル-1,3,2-ジオキサボリナン)である請求項19に記載の一液性エポキシ樹脂組成物。30

【請求項21】

前記環状ホウ酸エステル化合物の含有率が0.001~10質量%である請求項19又は20に記載の一液性エポキシ樹脂組成物。

【請求項22】

請求項11~17のいずれかに記載のマスターバッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物、又は、請求項18~21のいずれかに記載の一液性エポキシ樹脂組成物を用いてなる加工品。

【請求項23】

請求項11~17のいずれかに記載のマスターバッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物、又は、請求項18~21のいずれかに記載の一液性エポキシ樹脂組成物を用いてなるペースト状組成物。40

【請求項24】

請求項11~17のいずれかに記載のマスターバッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物、又は、請求項18~21のいずれかに記載の一液性エポキシ樹脂組成物を用いてなるフィルム状組成物。

【請求項25】

請求項11~17のいずれかに記載のマスターバッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物、又は、請求項18~21のいずれかに記載の一液性エポキシ樹脂組成物を用いてなる接着剤。50

【請求項 2 6】

請求項 1 1 ~ 1 7 のいずれかに記載のマスター バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物、又は、請求項 1 8 ~ 2 1 のいずれかに記載の一液性エポキシ樹脂組成物を用いてなる接合用ペースト。

【請求項 2 7】

請求項 1 1 ~ 1 7 のいずれかに記載のマスター バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物、又は、請求項 1 8 ~ 2 1 のいずれかに記載の一液性エポキシ樹脂組成物を用いてなる接合用フィルム。

【請求項 2 8】

請求項 1 1 ~ 1 7 のいずれかに記載のマスター バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物、又は、請求項 1 8 ~ 2 1 のいずれかに記載の一液性エポキシ樹脂組成物を用いてなる導電性材料。

10

【請求項 2 9】

請求項 1 1 ~ 1 7 のいずれかに記載のマスター バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物、又は、請求項 1 8 ~ 2 1 のいずれかに記載の一液性エポキシ樹脂組成物を用いてなる異方導電性材料。

【請求項 3 0】

請求項 1 1 ~ 1 7 のいずれかに記載のマスター バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物、又は、請求項 1 8 ~ 2 1 のいずれかに記載の一液性エポキシ樹脂組成物を用いてなる異方導電性フィルム。

20

【請求項 3 1】

請求項 1 1 ~ 1 7 のいずれかに記載のマスター バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物、又は、請求項 1 8 ~ 2 1 のいずれかに記載の一液性エポキシ樹脂組成物を用いてなる絶縁性材料。

【請求項 3 2】

請求項 1 1 ~ 1 7 のいずれかに記載のマスター バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物、又は、請求項 1 8 ~ 2 1 のいずれかに記載の一液性エポキシ樹脂組成物を用いてなる封止材料。

【請求項 3 3】

請求項 1 1 ~ 1 7 のいずれかに記載のマスター バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物、又は、請求項 1 8 ~ 2 1 のいずれかに記載の一液性エポキシ樹脂組成物を用いてなるコティング用材料。

30

【請求項 3 4】

請求項 1 1 ~ 1 7 のいずれかに記載のマスター バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物、又は、請求項 1 8 ~ 2 1 のいずれかに記載の一液性エポキシ樹脂組成物を用いてなる塗料組成物。

【請求項 3 5】

請求項 1 1 ~ 1 7 のいずれかに記載のマスター バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物、又は、請求項 1 8 ~ 2 1 のいずれかに記載の一液性エポキシ樹脂組成物を用いてなるブリプレグ。

40

【請求項 3 6】

請求項 1 1 ~ 1 7 のいずれかに記載のマスター バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物、又は、請求項 1 8 ~ 2 1 のいずれかに記載の一液性エポキシ樹脂組成物を用いてなる熱伝導性材料。

【請求項 3 7】

請求項 1 1 ~ 1 7 のいずれかに記載のマスター バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物、又は、請求項 1 8 ~ 2 1 のいずれかに記載の一液性エポキシ樹脂組成物を用いてなる燃料電池用セパレータ材。

【請求項 3 8】

請求項 1 1 ~ 1 7 のいずれかに記載のマスター バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物、

50

又は、請求項 18～21のいずれかに記載の一液性エポキシ樹脂組成物を用いてなるフレキシブル配線基板用オーバーコート材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なエポキシ樹脂用硬化剤、およびそれを用いた一液性エポキシ樹脂組成物等に関する。

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂は、その硬化物が、機械的特性、電気的特性、熱的特性、耐薬品性、および接着性等の点で優れた性能を有することから、塗料、電気電子用絶縁材料、接着剤等の幅広い用途に利用されている。 10

ここで、このような用途に利用されるエポキシ樹脂組成物としては、使用時にエポキシ樹脂と硬化剤の二成分を混合して硬化させる、いわゆる二成分系エポキシ樹脂組成物（または、「二液性エポキシ樹脂組成物」と記載することがある。）が一般的である。しかし、二液性エポキシ樹脂組成物は、室温で良好に硬化し得る反面、エポキシ樹脂と硬化剤とを別々に保管することが必要であったり、使用時には両者を計量した後に混合することが必要であったりする。また、エポキシ樹脂と硬化剤とを混合した後の使用可能な時間が限定されるため、両者を予め大量に混合しておくことができない。即ち、従来の二液性エポキシ樹脂組成物は、保管の容易性や取り扱い性、配合頻度（製造効率）の観点から、なお改良の余地を有していた。 20

【0003】

また、いくつかの一成分系エポキシ樹脂組成物（または、「一液性エポキシ樹脂組成物」と記載することがある。）が提案されている。このような一液性エポキシ樹脂組成物としては、例えば、ジシアソニアミド、BF₃-アミン錯体、アミン塩、変性イミダゾ-ル化合物等の潜在性硬化剤を、エポキシ樹脂に配合したものが挙げられる。

しかし、これらの一液性エポキシ樹脂組成物は、貯蔵安定性に優れているものは硬化性に劣る傾向となり（硬化のために高温または長時間が必要とされる）、硬化性に優れるものは貯蔵安定性に劣る傾向となる（-20といつた低温での貯蔵が必要とされる）。例えば、ジシアソニアミドを配合した一液性エポキシ樹脂組成物は、常温保存の場合に6カ月以上の貯蔵安定性を実現し得る。しかし、かかる一液性エポキシ樹脂組成物は、170 30

以上といつた高い硬化温度を必要とする場合がある。ここで、このような一液性エポキシ樹脂組成物に硬化促進剤を配合すると、硬化温度は130程度にまで低下し得る。しかし、室温での貯蔵安定性が低下する傾向となるため、低温での貯蔵が必要となる。即ち、高い硬化性と、優れた貯蔵安定性とを両立し得る一液性エポキシ樹脂組成物が強く求められていた。

【0004】

そして、このような事情のもと、アミン系硬化剤を含むコアを特定のシェルで被覆した、いわゆるマイクロカプセル型の硬化剤が提案されている（例えば、特許文献1、特許文献2等参照）。かかるマイクロカプセル型の硬化剤は、良好な硬化性と貯蔵安定性とを両立させ得る硬化剤である。 40

【0005】

【特許文献1】特開平1-70523号公報

【特許文献2】特開2005-344046号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、近年、特に電子機器分野において、一液性エポキシ樹脂組成物における貯蔵安定性と、より良好な反応急峻性との両立が、より高度な次元で求められている。即ち、回路の高密度化や接続信頼性の向上、モバイル機器の軽量化、生産性の大幅な改善等 50

といった観点から、接続材料の一つとして用いられる一液性エポキシ樹脂組成物については、貯蔵安定性を損なわずに反応急峻性を一層向上させることが望ましい。

本発明は、貯蔵安定性に優れ、しかも反応急峻性に優れるマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤等を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、例えば、エポキシ樹脂用硬化剤(H)を出発材料として形成されるコア(C)と、当該コア(C)を被覆するシェル(S)とを有するマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤を形成するに際して、エポキシ樹脂用硬化剤(H)の平均粒径と、小粒径エポキシ樹脂用硬化剤の含有比率とを特定範囲に規定して他の構成要件と組み合わせることにより上記課題を解決し得ることを知見し、本発明を完成するに至った。 10

【0008】

即ち、本発明は、以下のマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤、マスタ - バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物、一液性エポキシ樹脂組成物、および一液性エポキシ樹脂組成物を用いた加工品を提供する。

[1] エポキシ樹脂用硬化剤(H)を出発材料として形成されるコア(C)と、当該コア(C)を被覆するシェル(S)とを有するマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤であって、

前記エポキシ樹脂用硬化剤(H)は、アミンアダクト(A)を主成分とし、当該アミンアダクト(A)は、エポキシ樹脂(e 1)とアミン化合物との反応により得られるものであり、 20

前記エポキシ樹脂用硬化剤(H)の平均粒径は、0 . 3 μm を超えて12 μm 以下であり、かつ前記エポキシ樹脂用硬化剤(H)の平均粒径の0 . 5倍以下で定義される小粒径エポキシ樹脂用硬化剤の含有比率は、0 . 1 % ~ 15 % であり、

前記シェル(S)は、波数1630 ~ 1680 cm⁻¹ の赤外線を吸収する結合基(x)と、波数1680 ~ 1725 cm⁻¹ の赤外線を吸収する結合基(y)と、波数1730 ~ 1755 cm⁻¹ の赤外線を吸収する結合基(z)とを少なくとも表面に有することを特徴とするマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤。

[2] エポキシ樹脂用硬化剤(H)を出発材料として形成されるコア(C)と、当該コア(C)を被覆するシェル(S)とを有するマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤であって、 30

前記エポキシ樹脂用硬化剤(H)は、アミンアダクト(A)を主成分とし、当該アミンアダクト(A)は、エポキシ樹脂(e 1)とアミン化合物との反応により得られるものであり、

前記エポキシ樹脂用硬化剤(H)の平均粒径は、0 . 3 μm を超えて12 μm 以下であり、かつ前記エポキシ樹脂用硬化剤(H)の比表面積は、1 ~ 25 m² / g であり、

前記シェル(S)は、波数1630 ~ 1680 cm⁻¹ の赤外線を吸収する結合基(x)と、波数1680 ~ 1725 cm⁻¹ の赤外線を吸収する結合基(y)と、波数1730 ~ 1755 cm⁻¹ の赤外線を吸収する結合基(z)とを少なくとも表面に有することを特徴とするマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤。 40

[3] 前記シェル(S)は、その構造にウレア結合を有するが、エステル結合を有しない[1] 又は[2]に記載のマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤。

[4] エポキシ樹脂用硬化剤(H)を出発材料として形成されるコア(C)と、当該コア(C)を被覆するシェル(S)とを有するマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤であって、

前記エポキシ樹脂用硬化剤(H)は、アミンアダクト(A)を主成分とし、当該アミンアダクト(A)は、エポキシ樹脂(e 1)とアミン化合物との反応により得られるものであり、

前記エポキシ樹脂用硬化剤(H)の平均粒径は、0 . 3 μm を超えて10 μm 以下であ 50

り、

前記シェル(S)は、その構造にウレア結合を有するがエステル結合を有さず、かつ、前記エポキシ樹脂用硬化剤(H)の平均粒径に対する当該シェル(S)の厚みの比は、100:1.5~100:18であることを特徴とするマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤。

[5] 前記シェル(S)は、その構造にウレア結合を有するが、カルボン酸エステル結合を有しない[1]~[4]のいずれかに記載のマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤。

[6] 前記エポキシ樹脂用硬化剤(H)は、更に低分子アミン化合物(B)を含む[1]~[5]のいずれかに記載のマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤。 10

[7] 前記低分子アミン化合物(B)は、イミダゾ - ル類である[6]に記載のマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤。

[8] 前記エポキシ樹脂用硬化剤(H)は25で固体状である[1]~[7]のいずれかに記載のマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤。

[9] 前記シェル(S)は、イソシアネ - ト化合物、活性水素化合物、エポキシ樹脂用硬化剤(h 2)、エポキシ樹脂(e 2)、及び前記低分子アミン化合物(B)よりなる群から選択された2種以上を原料として得られる反応生成物を含む[1]~[8]のいずれかに記載のマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤。

[10] 前記エポキシ樹脂用硬化剤(H)、前記エポキシ樹脂(e 1)、又は前記エポキシ樹脂(e 2)の含有する全塩素量は2500 ppm以下である[1]~[9]のいずれかに記載のマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤。 20

[11] [1]~[10]のいずれかに記載のマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤と、エポキシ樹脂(e 3)とを、(マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤) : (エポキシ樹脂(e 3)) (質量比)として100:0.1~100:1000の配合比で含むマスタ - バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物。

[12] 前記エポキシ樹脂(e 3)の含有する全塩素量は2500 ppm以下である[11]に記載のマスタ - バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物。

[13] 前記エポキシ樹脂(e 3)におけるジオ - ル末端成分の存在割合は、当該エポキシ樹脂(e 3)の基本構造成分の0.001~30質量%である[11]又は[12]に記載のマスタ - バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物。 30

[14] マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤と、エポキシ樹脂(e 3)と、高溶解性エポキシ樹脂(G)とを含み、当該マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤が、当該エポキシ樹脂(e 3)、及び / 又は高溶解性エポキシ樹脂(G)の中に分散配合されたマスタ - バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物であって、

前記マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤は、エポキシ樹脂用硬化剤(H)を出発材料として形成されるコア(C)と当該コア(C)を被覆するシェル(S)とを有し、当該エポキシ樹脂用硬化剤(H)は、アミンアダクト(A)と低分子アミン化合物(B)とを主成分とし、当該アミンアダクト(A)は、エポキシ樹脂(e 1)とアミン化合物との反応により得られるものであり、且つ当該エポキシ樹脂用硬化剤(H)の平均粒径は0.3 μ mを超えて12 μ m以下であり。 40

前記高溶解性エポキシ樹脂(G)の基本構造の溶解度パラメ - タ - は8.65~11.00であり、当該基本構造の硬化後の架橋間分子量は105~150であり、且つジオ - ル末端成分の存在割合は基本構造成分に対して0.01~20質量%であり、

前記マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤と、前記エポキシ樹脂(e 3)とを、(マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤) : (エポキシ樹脂(e 3)) (質量比)として100:0.1~100:1000の配合比で含み、

前記エポキシ樹脂(e 3)と、前記高溶解性エポキシ樹脂(G)とを、(エポキシ樹脂(e 3)) : (高溶解性エポキシ樹脂(G)) (質量比)として100:0.1~100:99の配合比で含み、且つ、

全塩素量が2500 ppm以下であることを特徴とするマスタ - バッチ型エポキシ樹脂 50

用硬化剤組成物。

[15] 更に、酸無水物類、フェノ・ル類、ヒドラジド類、及びグアニジン類よりなる群から選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂用硬化剤(h 3)、又は、環状ホウ酸エステル化合物を含む[11]～[14]のいずれかに記載のマスタ・バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物。

[16] 前記環状ホウ酸エステル化合物は、2，2' - オキシビス(5，5' - ジメチル-1，3，2 - ジオキサボリナン)である[15]に記載のマスタ・バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物。

[17] 前記環状ホウ酸エステル化合物の含有率は0.001～10質量%である[15]又は[16]に記載のマスタ・バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物。 10

[18] [11]～[17]のいずれかに記載のマスタ・バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物と、エポキシ樹脂(e 4)とを、(マスタ・バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物)：(エポキシ樹脂(e 4))(質量比)として100：0.001～100：100の配合比で含む一液性エポキシ樹脂組成物。

[19] 更に、酸無水物類、フェノ・ル類、ヒドラジド類、及びグアニジン類よりなる群から選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂用硬化剤(h 3)、又は、環状ホウ酸エステル化合物を含む[18]に記載の一液性エポキシ樹脂組成物。

[20] 前記環状ホウ酸エステル化合物は、2，2' - オキシビス(5，5' - ジメチル-1，3，2 - ジオキサボリナン)である[19]に記載の一液性エポキシ樹脂組成物。 20

[21] 前記環状ホウ酸エステル化合物の含有率は0.001～10質量%である[19]又は[20]に記載の一液性エポキシ樹脂組成物。

[22] [11]～[17]のいずれかに記載のマスタ・バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物、又は、[18]～[21]のいずれかに記載の一液性エポキシ樹脂組成物を用いてなる加工品。

[23] ペ - スト状組成物、フィルム状組成物、接着剤、接合用ペ - スト、接合用フィルム、導電性材料、異方導電性材料、異方導電性フィルム、絶縁性材料、封止材料、コ - ティング用材料、塗料組成物、プリプレグ、熱伝導性材料、燃料電池用セパレ - タ材、及びフレキシブル配線基板用オ - バ - コ - ト材よりなる群から選択される[22]記載の加工品。 30

【発明の効果】

【0009】

本発明のマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤は、貯蔵安定性に優れ、しかも反応急峻性に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明を実施するための最良の形態(以下、発明の実施の形態)について詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【0011】

(I)マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤

本実施の形態のマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤は、以下の(I-1)～(I-3)のいずれかの特徴を有する。

(I-1)エポキシ樹脂用硬化剤(H)を出発材料として形成されるコア(C)と、当該コア(C)を被覆するシェル(S)とを有するマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤であって、前記エポキシ樹脂用硬化剤(H)は、アミンアダクト(A)を主成分とし、当該アミンアダクト(A)は、エポキシ樹脂(e 1)とアミン化合物との反応により得られるものであり、前記エポキシ樹脂用硬化剤(H)の平均粒径は、0.3 μmを超えて12 μm以下であり、かつ前記エポキシ樹脂用硬化剤(H)の平均粒径の0.5倍以下で定義される小粒径エポキシ樹脂用硬化剤の含有比率は、0.1%～15%であり、前記シェル

(S)は、波数 $1630\sim1680\text{ cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基(x)と、波数 $1680\sim1725\text{ cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基(y)と、波数 $1730\sim1755\text{ cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基(z)とを少なくとも表面に有する。

(I-2)エポキシ樹脂用硬化剤(H)を出発材料として形成されるコア(C)と、当該コア(C)を被覆するシェル(S)とを有するマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤であって、前記エポキシ樹脂用硬化剤(H)は、アミンアダクト(A)を主成分とし、当該アミンアダクト(A)は、エポキシ樹脂(e1)とアミン化合物との反応により得られるものであり、前記エポキシ樹脂用硬化剤(H)の平均粒径は、 $0.3\mu\text{m}$ を超えて $12\mu\text{m}$ 以下であり、かつ前記エポキシ樹脂用硬化剤(H)の比表面積は、 $1\sim25\text{ m}^2/\text{g}$ であり、前記シェル(S)は、波数 $1630\sim1680\text{ cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基(x)と、波数 $1680\sim1725\text{ cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基(y)と、波数 $1730\sim1755\text{ cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基(z)とを少なくとも表面に有する。
10

(I-3)エポキシ樹脂用硬化剤(H)を出発材料として形成されるコア(C)と、当該コア(C)を被覆するシェル(S)とを有するマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤であって、前記エポキシ樹脂用硬化剤(H)は、アミンアダクト(A)を主成分とし、当該アミンアダクト(A)は、エポキシ樹脂(e1)とアミン化合物との反応により得られるものであり、前記エポキシ樹脂用硬化剤(H)の平均粒径は、 $0.3\mu\text{m}$ を超えて $10\mu\text{m}$ 以下であり、前記シェル(S)は、その構造にウレア結合を有するがエステル結合を有さず、かつ、前記エポキシ樹脂用硬化剤(H)の平均粒径に対する当該シェル(S)の厚みの比は、 $100:1.5\sim100:18$ である。
20

【0012】

〔コア(C)〕

本実施の形態におけるコア(C)は、エポキシ樹脂用硬化剤(H)を出発材料として形成される。また、エポキシ樹脂用硬化剤(H)は、アミンアダクト(A)を主成分として含む。そして、当該アミンアダクト(A)は、エポキシ樹脂(e1)とアミン化合物との反応により得られる。

なお、本実施の形態において「主成分」とは、特定成分の総量が、当該特定成分の含まれる組成物中に占める割合が50質量%以上、好ましくは60質量%以上、より好ましくは80質量%以上であり、100質量%以上であっても良いことを意味する。
30

【0013】

上記エポキシ樹脂(e1)としては、モノエポキシ化合物、及び多価エポキシ化合物が挙げられる。モノエポキシ化合物と多価エポキシ化合物とを併用することも可能である。

モノエポキシ化合物としては、例えば、ブチルグリシジルエーテル、ヘキシリグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、パラ-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、パラキシリルグリシジルエーテル、グリシジルアセテート、グリシジルブチレート、グリシジルヘキソエート、グリシジルベンゾエート等が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を併用することができる。

【0014】

多価エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールAD、テトラメチルビスフェノールS、テトラプロモビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールA、テトラフルオロビスフェノールA等のビスフェノール類をグリシジル化したビスフェノール型エポキシ樹脂；

ビフェノール、ジヒドロキシナフタレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等の他の2価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂；

1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4,4-(1-(4-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル)エチリデン)ビスフェノール等のトリスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂；
40
50

1 , 1 , 2 , 2 , - テトラキス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン等のテトラキスフェノ - ル類をグリシジル化したエポキシ樹脂 ;

フェノ - ルノボラック、クレゾ - ルノボラック、ビスフェノ - ル A ノボラック、臭素化フェノ - ルノボラック、臭素化ビスフェノ - ル A ノボラック等のノボラック類をグリシジル化したノボラック型エポキシ樹脂等 ;

多価フェノ - ル類をグリシジル化したエポキシ樹脂 ;

グリセリンやポリエチレングリコ - ル等の多価アルコ - ルをグリシジル化した脂肪族エ - テル型エポキシ樹脂 ;

p - オキシ安息香酸、 - オキシナフトエ酸等のヒドロキシカルボン酸をグリシジル化したエ - テルエステル型エポキシ樹脂 ;

フタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸をグリシジル化したエステル型エポキシ樹脂 ;

4 , 4 - ジアミノジフェニルメタンや m - アミノフェノ - ル等のアミン化合物のグリシジル化物 ;

トリグリシジルイソシアヌレ - ト等のアミン型エポキシ樹脂等のグリシジル型エポキシ樹脂 ;

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 - ト等の脂環族エポキサイド ;

等が挙げられる。これらは 1 種を単独で、又は 2 種以上を併用することができる。

【 0015 】

ここで、エポキシ樹脂 (e 1) としては、エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性をより高める観点から、多価エポキシ化合物が好ましい。多価エポキシ化合物としては、アミンアダクトの生産性の観点 (生産性が圧倒的に高い) から、グリシジル型エポキシ樹脂が好ましい。中でも、硬化物の接着性や耐熱性をより向上させる観点から、多価フェノ - ル類をグリシジル化したエポキシ樹脂、特にビスフェノ - ル型エポキシ樹脂が好ましい。より具体的には、ビスフェノ - ル A をグリシジル化したエポキシ樹脂、又はビスフェノ - ル F をグリシジル化したエポキシ樹脂が好適である。ビスフェノ - ル A をグリシジル化したエポキシ樹脂がより好ましい。これらは単独で使用しても併用しても良い。

【 0016 】

上記エポキシ樹脂 (e 1) に含まれる全塩素量としては、硬化性と貯蔵安定性のバランスの取れたエポキシ樹脂組成物を得る観点から、好ましくは 2500 ppm 以下、より好ましくは 2000 ppm 以下、より好ましくは 1500 ppm 以下、より好ましくは 800 ppm 以下、より好ましくは 400 ppm 以下、より好ましくは 180 ppm 以下、より好ましくは 100 ppm 以下、より好ましくは 80 ppm 以下、更に好ましくは 50 ppm 以下である。

また、上記エポキシ樹脂 (e 1) に含まれる全塩素量としては、シェル形成反応のコントロ - ルを容易にする観点から、好ましくは 0.01 ppm 以上、より好ましくは 0.02 ppm 以上、より好ましくは 0.05 ppm 以上、より好ましくは 0.1 ppm 以上、より好ましくは 0.2 ppm 以上、更に好ましくは 0.5 ppm 以上である。また、上限として好ましくは 200 ppm 以下、より好ましくは 80 ppm 以下、更に好ましくは 50 ppm 以下である。全塩素量が 0.1 ppm 以上であることにより、シェル形成反応が硬化剤表面で効率よく行われ、貯蔵安定性に優れたシェルを得ることができる。

【 0017 】

ここで、本実施の形態における「全塩素量」とは、化合物又は組成物中に含まれる有機塩素及び無機塩素の総量のことであり、化合物又は組成物に対する質量基準の値である。

そして、エポキシ樹脂 (e 1) に含まれる全塩素量は、つぎのような方法により測定される。まず、キシレンを用いて、エポキシ樹脂組成物からエポキシ樹脂を抽出する (エポキシ樹脂が無くなるまで洗浄と濾過を繰り返す)。次に、ろ液を 100 以下で減圧留去し、測定対象としてのエポキシ樹脂を得る。得られたエポキシ樹脂試料 1 ~ 10 g を、滴定量が 3 ~ 7 ml になるよう精秤し、25 ml のエチレングリコ - ルモノブチルエ - テル

10

20

30

40

50

に溶解させる。これに 1 規定 KOH のプロピレングリコ - ル溶液 25 ml を加えて 20 分間煮沸し、煮沸後のエポキシ樹脂溶液を硝酸銀水溶液で滴定する。全塩素量は、当該滴定量を用いて計算により得られる。

【 0018 】

一方、全塩素の内、1, 2 - クロロヒドリン基に含まれる塩素は一般に加水分解性塩素と呼ばれる。上記エポキシ樹脂(e 1)に含まれる加水分解性塩素量としては、高い硬化性と貯蔵安定性とを両立させると共に、得られる硬化物の優れた電気特性を確保する観点から、好ましくは 50 ppm 以下、より好ましくは 20 ppm 以下、更に好ましくは 10 ppm 以下、下限として好ましくは 0.01 ppm 以上、好ましくは 0.05 ppm 以上である。10

なお、当該加水分解性塩素量は、つぎのような方法により測定される。まず、上記全塩素量の測定と同様にして測定対象としてのエポキシ樹脂を得る。得られたエポキシ樹脂試料 3 g を 50 ml のトルエンに溶解させる。これに 0.1 規定 KOH のメタノ - ル溶液 20 ml を加えて 15 分間煮沸し、煮沸後のエポキシ樹脂溶液を硝酸銀水溶液で滴定する。加水分解性塩素量は、当該滴定量を用いて計算により得られる。

【 0019 】

上記アミン化合物としては、例えば、少なくとも 1 個の一級アミノ基および / または二級アミノ基を有するが三級アミノ基を有さない化合物、少なくとも 1 個の三級アミノ基と少なくとも 1 個の活性水素基を有する化合物、等が挙げられる。20

少なくとも 1 個の一級アミノ基および / または二級アミノ基を有するが三級アミノ基を有さない化合物としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、エタノ - ルアミン、プロパノ - ルアミン、シクロヘキシルアミン、イソホロンジアミン、アニリン、トルイジン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の、三級アミノ基を有さない第一アミン類；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジベンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジメタノ - ルアミン、ジエタノ - ルアミン、ジブロパノ - ルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ピペリジン、ピペリドン、ジフェニルアミン、フェニルメチルアミン、フェニルエチルアミン等の、三級アミノ基を有さない第二アミン類；等が挙げられる。これらは 1 種を単独で、又は 2 種以上を併用することができる。30

【 0020 】

また、少なくとも 1 個の三級アミノ基と少なくとも 1 個の活性水素基を有する化合物において、活性水素基としては、一級アミノ基、二級アミノ基、水酸基、チオ - ル基、カルボン酸、ヒドラジド基が例示される。

そして、少なくとも 1 個の三級アミノ基と少なくとも 1 個の活性水素基を有する化合物としては、2 - ジメチルアミノエタノ - ル、1 - メチル - 2 - ジメチルアミノエタノ - ル、1 - フエノキシメチル - 2 - ジメチルアミノエタノ - ル、2 - ジエチルアミノエタノ - ル、1 - ブトキシメチル - 2 - ジメチルアミノエタノ - ル、メチルジエタノ - ルアミン、トリエタノ - ルアミン、N - - ヒドロキシエチルモルホリン等のアミノアルコ - ル類；2 - (ジメチルアミノメチル) フエノ - ル、2 , 4 , 6 - トリス (ジメチルアミノメチル) フエノ - ル等のアミノフェノ - ル類；40

2 - メチルイミダゾ - ル、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾ - ル、2 - ウンデシリイミダゾ - ル、2 - ヘプタデシリイミダゾ - ル、2 - フェニルイミダゾ - ル、1 - アミノエチル - 2 - メチルイミダゾ - ル、1 - (2 - ヒドロキシ - 3 - フエノキシプロピル) - 2 - メチルイミダゾ - ル、1 - (2 - ヒドロキシ - 3 - フエノキシプロピル) - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾ - ル、1 - (2 - ヒドロキシ - 3 - ブトキシプロピル) - 2 - メチルイミダゾ - ル、1 - (2 - ヒドロキシ - 3 - ブトキシプロピル) - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾ - ル等のイミダゾ - ル類；

1 - (2 - ヒドロキシ - 3 - フエノキシプロピル) - 2 - フェニルイミダゾリン、1 - (2 - ヒドロキシ - 3 - ブトキシプロピル) - 2 - メチルイミダゾリン、2 - メチルイミダ

ゾリン、2,4-ジメチルイミダゾリン、2-エチルイミダゾリン、2-エチル-4-メチルイミダゾリン、2-ベンジルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-(o-トリル)-イミダゾリン、テトラメチレン-ビス-イミダゾリン、1,1,3-トリメチル-1,4-テトラメチレン-ビス-イミダゾリン、1,1,3-トリメチル-1,4-テトラメチレン-ビス-4-メチルイミダゾリン、1,3,3-トリメチル-1,4-テトラメチレン-ビス-4-メチルイミダゾリン、1,2-フェニレン-ビス-イミダゾリン、1,3-フェニレン-ビス-イミダゾリン、1,4-フェニレン-ビス-イミダゾリン、1,4-フェニレン-ビス-4-メチルイミダゾリン等のイミダゾリン類；

ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジプロピルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジエチルアミノエチルアミン、ジブチルアミノエチルアミン、N-メチルピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、ジエチルアミノエチルピペラジン等の三級アミノアミン類；

2-ジメチルアミノエタンチオ-ル、2-メルカプトベンゾイミダゾ-ル、2-メルカプトベンゾチアゾ-ル、2-メルカプトピリジン、4-メルカプトピリジン等のアミノメルカプタン類；N,N-ジメチルアミノ安息香酸、N,N-ジメチルグリシン、ニコチン酸、イソニコチン酸、ピコリン酸等のアミノカルボン酸類；

N,N-ジメチルグリシンヒドラジド、ニコチン酸ヒドラジド、イソニコチン酸ヒドラジド等のアミノヒドラジド類；

等が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を併用することができる。

【0021】

上記アミン化合物としては、貯蔵安定性と硬化性のバランスにより優れる観点から、少なくとも1個の三級アミノ基と少なくとも1個の活性水素基を有する化合物が好ましい。中でも、イミダゾ-ル類がより好ましく、2-メチルイミダゾ-ル、2-エチル-4-メチルイミダゾ-ルが特に好ましい。

【0022】

上記アミンアダクト(A)は、上述のようなエポキシ樹脂(e1)とアミン化合物との反応により得られる。

ここで、エポキシ樹脂(e1)とアミン化合物との配合比(当量比)は、エポキシ樹脂(e1)のエポキシ基のモル数に対するアミン化合物自体のモル数(当量)として、好ましくは0.5当量～1.0当量、より好ましくは0.8当量～5当量、更に好ましくは0.95当量～4当量である。上記当量比を0.5以上にすることにより、得られるマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤の硬化性をより高めることができる。また、上記当量比を0.5以上とすることは、得られるエポキシ樹脂用硬化剤(H)の平均粒径や小粒径エポキシ樹脂用硬化剤の含有比率を効果的に制御する観点から好適である。一方、上記当量比を1.0以下とすることは、未反応のアミン化合物の回収を経済的に行う観点から有利である。なお、未反応のアミン化合物の回収は、上記エポキシ樹脂用硬化剤(H)に含まれる低分子アミン化合物(B)の含量を調整する際に行われる。

【0023】

また、上記アミンアダクト(A)は、必要に応じて溶剤の存在下において、例えば50～250の温度で0.1～1.0時間、エポキシ樹脂(e1)とアミン化合物とを反応させることで得ることができる。

【0024】

上述のとおり、エポキシ樹脂用硬化剤(H)は、上記アミンアダクト(A)を主成分として含む。ここで、エポキシ樹脂用硬化剤(H)には、上記アミンアダクト(A)以外の硬化剤が含まれていても良い。

上記アミンアダクト(A)以外の硬化剤としては、例えば、カルボン酸化合物、スルホン酸化合物、イソシアネ-ト化合物及び尿素化合物よりなる群から選択された1種又は2種以上の化合物と、上記アミンアダクト(A)の原料として記載したアミン化合物との反

10

20

30

40

50

応物；

無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、メチルナジック酸等の酸無水物系硬化剤；

フェノ - ルノボラック、クレゾ - ルノボラック、ビスフェノ - ルAノボラック等のフェノ - ル系硬化剤；

プロピレングリコ - ル変性ポリメルカプタン、トリメチロ - ルプロパンのチオグルコン酸エステル、ポリスルフィド樹脂等のメルカブタン系硬化剤；

トリフルオロボランのエチルアミン塩等のハロゲン化ホウ素塩系硬化剤；

1 , 8 - ジアザビシクロ(5 , 4 , 0) - ウンデカ - 7 - エンのフェノ - ル塩等の四級アンモニウム塩系硬化剤；

3 - フェニル - 1 , 1 - ジメチルウレア等の尿素系硬化剤；

トリフェニルホスфин、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレ - ト等のホスфин系硬化剤；

等が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を併用することができる。

【0025】

なお、上記カルボン酸化合物としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、ダイマ - 酸等が挙げられる。また、スルホン酸化合物としては、例えば、エタンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸等が挙げられる。尿素化合物としては、例えば、尿素、メチル尿素、ジメチル尿素、エチル尿素、t - プチル尿素等が挙げられる。イソシアネ - ト化合物としては、例えば、脂肪族ジイソシアネ - ト、脂環式ジイソシアネ - ト、芳香族ジイソシアネ - ト、脂肪族トリイソシアネ - ト、ポリイソシアネ - ト等が挙げられる。

また、上記脂肪族ジイソシアネ - トとしては、例えば、エチレンジイソシアネ - ト、プロピレンジイソシアネ - ト、ブチレンジイソシアネ - ト、ヘキサメチレンジイソシアネ - ト、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネ - ト等が挙げられる。上記脂環式ジイソシアネ - トとしては、例えば、イソホロンジイソシアネ - ト、4 , 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネ - ト、ノルボルナンジイソシアネ - ト、1 , 4 - イソシアナトシクロヘキサン、1 , 3 - ビス(イソシアナトメチル) - シクロヘキサン、1 , 3 - ビス(2 - イソシアナトプロピル - 2イル) - シクロヘキサン等が挙げられる。上記芳香族ジイソシアネ - トとしては、例えば、トリレンジイソシアネ - ト、4 , 4' - ジフェニルメタンジイソシアネ - ト、キシレンジイソシアネ - ト、1 , 5 - ナフタレンジイソシアネ - ト等が挙げられる。上記脂肪族トリイソシアネ - トとしては、例えば、1 , 6 , 11 - ウンデカントリイソシアネ - ト、1 , 8 - ジイソシアネ - ト - 4 - イソシアネ - トメチルオクタン、1 , 3 , 6 - トリイソシアネ - トメチルヘキサン、2 , 6 - ジイソシアナトヘキサン酸 - 2 - イソシアナトエチル、2 , 6 - ジイソシアナトヘキサン酸 - 1 - メチル - 2 - イソシアネ - トエチル等が挙げられる。更に、上記ポリイソシアネ - トとしては、例えば、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネ - トや上記ジイソシアネ - ト化合物より誘導されるポリイソシアネ - ト等が挙げられる。上記ジイソシアネ - トより誘導されるポリイソシアネ - トとしては、例えば、イソシアヌレ - ト型ポリイソシアネ - ト、ビュレット型ポリイソシアネ - ト、ウレタン型ポリイソシアネ - ト、アロハネ - ト型ポリイソシアネ - ト、カルボジイミド型ポリイソシアネ - ト等が挙げられる。

【0026】

一方、エポキシ樹脂用硬化剤(H)としては、得られるマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤の低温硬化性と貯蔵安定性とをより良好に両立させる観点から、アミンアダクト(A)と低分子アミン化合物(B)とを主成分として含有することが好ましい。

ここで、このような低分子アミン化合物(B)としては、上記アミンアダクト(A)の原料の例として挙げたアミン化合物の1種又は2種以上を使用することができる。中でも、イミダゾ - ル類が好ましく用いられる。

また、このような低分子アミン化合物(B)が、アミンアダクト(A)と低分子アミン化合物(B)との総量中に占める割合としては、好ましくは0 . 0 0 1 ~ 3 質量%、好ま

10

20

30

40

50

しくは0.01~2.5質量%である。当該割合を0.001質量%以上とすることにより、シェル(S)の形成反応において、緻密なシェルを形成することができ、貯蔵安定性、耐溶剤性の高いマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤を得ることができるというメリットがある。一方、3質量%を超えると、シェル(S)の形成反応の制御を安定して行うことが困難になる場合がある。

【0027】

本実施の形態における上記(I-1)又は(I-2)の特徴を有するマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤において、エポキシ樹脂用硬化剤(H)の平均粒径は、0.3μmを超えて12μm以下、好ましくは0.4μm以上11μm以下、より好ましくは0.5μm以上5μm以下である。一方、上記(I-3)の特徴を有するマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤において、エポキシ樹脂用硬化剤(H)の平均粒径は、0.3μmを超えて10μm以下、好ましくは0.4μm以上10μm以下、より好ましくは0.5μm以上5μm以下である。10

平均粒径を0.3μm以上とすることにより、コアシェル構造(コア(C)をシェル(S)で被覆した構造)を有するマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤を良好に実現することができる。即ち、良好な貯蔵安定性が実現される。また、平均粒径を0.3μm以上とすることにより、コア(C)を被覆するシェル(S)に適切な硬度を付与し得る。即ち、使用時においてシェル(S)のカプセル化環境が速やかに解除され得、良好な反応急峻性が実現され得る。また、平均粒径を12μm以下、又は10μm以下とすることにより、使用時においてエポキシ樹脂がより均一に硬化することとなり、硬化物の物性を良好に維持し得る。更に、平均粒径が5μm以下とすれば、使用時におけるエポキシ樹脂が、更に均一に硬化され得る。20

【0028】

また、本実施の形態における上記(I-1)の特徴を有するマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤において、エポキシ樹脂用硬化剤(H)の平均粒径の0.5倍以下で定義される小粒径エポキシ樹脂用硬化剤の含有比率(以下、「小粒径含有率」と略記することがある。)としては0.1%~15%、好ましくは0.1%~13%、より好ましくは0.1%~10%である。

上記小粒径含有率を15%以下とすることは、潜在性や耐溶剤性を良好に実現させる観点から好ましい。中でも、アミンアダクト(A)と低分子アミン化合物(B)とを主成分とするエポキシ樹脂用硬化剤(H)の平均粒径を0.3μmを超えて12μm以下とし、かつ、上記小粒径含有率を0.1%~15%とすることで、潜在性、長期貯蔵安定性、耐溶剤性に極めて優れ、硬化性が高いだけでなく、極めて優れた反応急峻性を発現し、しかも得られる硬化物の物性に優れる、マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤を実現し得る。30

【0029】

ここで、エポキシ樹脂用硬化剤(H)の平均粒径や小粒径含有率を調整する方法としては、いくつかの方法が挙げられる。このような方法としては、例えば、塊状のエポキシ樹脂用硬化剤について、粉碎の精密な制御を行う方法、粉碎として粗粉碎と微粉碎を行い、さらに精密な分級装置により所望の範囲のものを得る方法、溶解させたエポキシ樹脂用硬化剤を噴霧乾燥させる装置の条件を制御する方法などがある。40

粉碎する装置としてはボルミル、アトライタ、ビズミル、ジェットミルなど、必要に応じて使用できるが、衝撃式粉碎装置を用いることが多い。ここで用いられる衝撃式粉碎装置としては、例えば、旋回式流粉体衝突型ジェットミル、粉体衝突型カウンタ-ジェットミルなどのジェットミルが挙げられる。ジェットミルは、空気などを媒体とした高速のジェット流により、固体材料同士を衝突させて微粒子化する装置である。粉碎の精密な制御方法としては、粉碎時の温度、湿度、単位時間当たりの粉碎量などを制御することがあげられる。

粉碎品の精密な分級方法としては、粉碎した後に、分級により所定サイズの粉粒体を得るために、篩(例えば325メッシュや250メッシュなどの標準篩)や分級機を用いて分50

級する方法や、その粒子の比重に応じて、風力による分級を行う方法がある。このような微粒子除去の目的として使用できる分級機としては、一般には湿式分級機よりも乾式分級機のほうが優れている。例えば、日鉄鉱業（株）製のエルボ・ジェット、ホソカワミクロン（株）製のファインシャ・プセパレ・タ・、三協電業（株）製のバリアブルインパクタ・、セイシン企業（株）製のスペディッククラシファイア、日本ドナルドソン（株）製のドナセレック、安川商事（株）製のワイエムマイクロカセット、日清エンジニアリング（株）製のタ・ボクラシファイア、その他各種エア・セパレ・タ・、ミクロンセパレ・タ・、ミクロブレックス、アキュカットなどの乾式分級装置などが使用できるがこれらに限定されるわけではない。

噴霧乾燥装置としては、通常のスプレ・ドライ装置が挙げられる。

10

【0030】

また、エポキシ樹脂用硬化剤（H）の平均粒径や小粒径含有率を調整する方法としては、特定の平均粒径と特定の小粒径含有率とを有するエポキシ樹脂用硬化剤（H）を複数種個別に形成し、それらを適宜混合する方法を用いることもできる。混合されたものは、更に分級され得る。.

このような粉体の混合を目的として使用する混合機としては、混合する粉体の入った容器本体を回転させる容器回転型、粉体の入った容器本体は回転させず機械攪拌や気流攪拌で混合を行う容器固定型、粉体の入った容器を回転させ、他の外力を使用して混合を行う複合型が挙げられる。

【0031】

20

なお、本実施の形態において「平均粒径」とは、メジアン径で定義される平均粒径を意味する。より具体的には、HORIBA LA-920（堀場製作所（株）製 粒度分布計 HORIBA LA-920）を用い、レ・ザ・回析・光散乱法で測定されるストクス径を指す。

また、本実施の形態において「小粒径含有率」とは、上記平均粒径を測定する際の粒径・頻度ヒストグラムから算出される。

更に、エポキシ樹脂用硬化剤（H）の形状は特に制限は無く、球状、顆粒状、粉末状、不定形いずれでも良い。中でも、一液性エポキシ樹脂組成物の低粘度化の観点から、形状としては球状が好ましい。なお「球状」とは、真球は勿論の事、不定形の角が丸みを帯びた形状をも包含する。

30

【0032】

また、本実施の形態における上記（I-2）の特徴を有するマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤において、エポキシ樹脂用硬化剤（H）の比表面積としては $1 \sim 25 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $1.5 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好ましくは $2 \sim 15 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、更に好ましくは $2.5 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。

上記比表面積を $25 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下とすることは、潜在性や耐溶剤性を良好に実現させる観点から好ましい。一方、比表面積が $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上とすることは、平均粒径を所望の範囲で得る観点から好適である。また、反応急峻性、均質な硬化物を得る観点、更には、組成物を配合する際に大粒径の2次粒子が生成することを防止する観点から好適である。即ち、コア（C）の出発材料であるエポキシ樹脂用硬化剤（H）の粒子の比表面積を $1 \sim 25 \text{ m}^2 / \text{g}$ とすることで、潜在性、長期貯蔵安定性、耐溶剤性に極めて優れ、硬化性が高いだけでなく、極めて優れた反応急峻性を発現し、硬化物は優れた物性となる、マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤を実現することができる。

40

【0033】

ここで、本実施の形態における「比表面積」とは、窒素／ヘリウムガスを用いた BET 吸着等温式に基づく測定方法により測定された比表面積をいう。

また、エポキシ樹脂用硬化剤（H）の比表面積を調整する方法としては、いくつかの方法が挙げられる。例えば、上記小粒径含有率が高いほど比表面積が多くなる傾向にあるため、分級装置により小粒径の粒子を除去することで相対的に比表面積を制御する方法や、粉碎する方式において粒子表面に比較的微小な表面の凹凸や亀裂が生じやすい対抗式の粉

50

碎装置ではなく、粉碎粒子表面の凹凸が少なく亀裂も生じにくい旋回式の粉碎装置を用いる等、粉碎方式を選択する方法などがある。更に、アミンアダクト（A）を得る際のエポキシ樹脂（e1）とアミン化合物との反応条件を選択する方法も有効である。当該反応における当量比、反応温度、時間、精製方法等を適切に制御することにより、エポキシ樹脂用硬化剤（H）を粉碎する際に、粒子が凝集したり、サブミクロンサイズの粒子が大量発生したり、粉碎粒子表面の微細孔や微小亀裂が多数発生したりすることを防止し得、所望の平均粒径や小粒径含有率、比表面積を有するエポキシ樹脂用硬化剤（H）を良好に形成し得る。

【0034】

なお、上記エポキシ樹脂用硬化剤（H）としては、貯蔵安定性の高いエポキシ樹脂組成物を得る観点から、25で固体状であることが好ましい。即ち、エポキシ樹脂用硬化剤（H）の軟化点としては、好ましくは25を超える150以下、より好ましくは40以上、更に好ましくは60以上である。

また、上記エポキシ樹脂用硬化剤（H）に含まれる全塩素量としては、硬化性と貯蔵安定性のバランスの高いエポキシ樹脂組成物を得る観点から、好ましくは2500ppm以下、より好ましくは2000ppm以下、より好ましくは1500ppm以下、より好ましくは800ppm以下、より好ましくは400ppm以下、より好ましくは180ppm以下、より好ましくは100ppm以下、より好ましくは80ppm以下、更に好ましくは50ppm以下である。

また、上記エポキシ樹脂用硬化剤（H）に含まれる全塩素量としては、シェル形成反応のコントロールを容易にする観点から、好ましくは0.01ppm以上、より好ましくは0.02ppm以上、より好ましくは0.05ppm以上、より好ましくは0.1ppm以上、より好ましくは0.2ppm以上、更に好ましくは0.5ppm以上である。また、上限として好ましくは200ppm以下、より好ましくは80ppm以下、更に好ましくは50ppm以下である。全塩素量が0.1ppm以上であることにより、シェル形成反応が硬化剤表面で効率よく行われ、貯蔵安定性に優れたシェルを得ることができる。

【0035】

〔シェル（S）〕

本実施の形態におけるマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤は、上述のようなコア（C）と、当該コア（C）を被覆するシェル（S）とを有する。また、上記シェル（S）としては、イソシアネート化合物、活性水素化合物、エポキシ樹脂用硬化剤（h2）、エポキシ樹脂（e2）、及び前記低分子アミン化合物（B）よりなる群から選択された2種以上を原料として得られる反応生成物を含むことが好適である。

ここで、イソシアネート化合物としては、上記エポキシ樹脂用硬化剤（H）に含まれていても良い、上記アミンアダクト（A）以外の硬化剤の原料として説明したイソシアネート化合物が使用できる。

【0036】

上記活性水素化合物としては、例えば、水、少なくとも1個の一級アミノ基および/または二級アミノ基を有する化合物、少なくとも1個の水酸基を有する化合物等を挙げることができる。

少なくとも1個の一級アミノ基および/または二級アミノ基を有する化合物としては、脂肪族アミン、脂環式アミン、芳香族アミンを使用することができる。

脂肪族アミンとしては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン等のアルキルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のアルキレンジアミン；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等のポリアルキレンポリアミン；ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシエチレンジアミン等のポリオキシアルキレンポリアミン類；等が挙げられる。

10

20

30

40

50

脂環式アミンとしては、例えば、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペニチルアミン、シクロヘキシリルアミン、イソホロンジアミン等が挙げられる。

芳香族アミンとしては、アニリン、トルイジン、ベンジルアミン、ナフチルアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等が挙げられる。

【0037】

一方、少なくとも1個の水酸基を有する化合物としては、アルコ-ル化合物とフェノ-ル化合物等が挙げられる。

アルコ-ル化合物としては、例えば、メチルアルコ-ル、プロピルアルコ-ル、ブチルアルコ-ル、アミルアルコ-ル、ヘキシリルアルコ-ル、ヘプチルアルコ-ル、オクチルアルコ-ル、ノニルアルコ-ル、デシリルアルコ-ル、ウンデシリルアルコ-ル、ラウリルアルコ-ル、ドテシリルアルコ-ル、ステアリルアルコ-ル、エイコシリルアルコ-ル、アリルアルコ-ル、クロチルアルコ-ル、プロパルギルアルコ-ル、シクロペンタノ-ル、シクロヘキサノ-ル、ベンジルアルコ-ル、シンナミルアルコ-ル、エチレングリコ-ルモノメチルエ-テル、エチレングリコ-ルモノエチルエ-テル、ジエチレングリコ-ルモノブチル等のモノアルコ-ル類；

エチレングリコ-ル、ポリエチレングリコ-ル、プロピレングリコ-ル、ポリプロピレングリコ-ル、1，3-ブタンジオ-ル、1，4-ブタンジオ-ル、水添ビスフェノ-ルA、ネオペンチルグリコ-ル、グリセリン、トリメチロ-ルプロパン、ペントエリスリトル等の多価アルコ-ル類；

少なくとも1個のエポキシ基を有する化合物と、少なくとも1個の水酸基、カルボキシリ基、一級または二級アミノ基、メルカプト基を有する化合物との反応により得られる、二級水酸基を1分子中に2個以上有する化合物等の多価アルコ-ル類；

等が挙げられる。これらのアルコ-ル化合物においては、第一、第二、または第三アルコ-ルのいずれでもよい。

フェノ-ル化合物としては、例えば、石炭酸、クレゾ-ル、キシレノ-ル、カルバクロ-ル、モチ-ル、ナフト-ル等のモノフェノ-ル類、カテコ-ル、レゾルシン、ヒドロキノン、ビスフェノ-ルA、ビスフェノ-ルF、ピロガロ-ル、フロログルシン等の多価フェノ-ル類を挙げられる。

これら少なくとも1個の水酸基を有する化合物としては、潜在性や耐溶剤性の観点から、多価アルコ-ル類や多価フェノ-ル類等が好ましく、多価アルコ-ル類が特に好ましい。

【0038】

上記エポキシ樹脂用硬化剤(h2)としては、上述したエポキシ樹脂用硬化剤(H)と同様の硬化剤を用いることができる。なお、エポキシ樹脂用硬化剤(h2)は、上記エポキシ樹脂用硬化剤(H)と同一であっても、異なっていてもよいが、同一であることが好ましい。

【0039】

また、エポキシ樹脂(e2)としては、上述したエポキシ樹脂(e1)と同様のエポキシ樹脂、中でも、多価エポキシ化合物を好ましく用いることができる。なお、エポキシ樹脂(e2)は、上記エポキシ樹脂(e1)や後述するエポキシ樹脂(e3)と同一であっても、異なっていてもよい。エポキシ樹脂(e2)としては、複数種を併用することも可能である。

ここで、エポキシ樹脂は、通常、分子内に塩素が結合した不純末端を有するが、このような不純末端は硬化物の電気特性に悪影響を及ぼす。そこで、上記エポキシ樹脂(e2)に含まれる全塩素量としては、好ましくは2500ppm以下、より好ましくは1500ppm以下、更に好ましくは500ppm以下である。

【0040】

上記のようなイソシアネ-ト化合物、活性水素化合物、エポキシ樹脂用硬化剤(h2)、エポキシ樹脂(e2)、及び前記低分子アミン化合物(B)よりなる群から選択された2種以上を原料として行う反応条件としては、特に限定されるものではないが、通常、-

10

20

30

40

50

10 ~ 150 の温度範囲で、10分~12時間の反応時間である。

イソシアネ-ト化合物と活性水素化合物とを用いる場合の配合比は、(イソシアネ-ト化合物中のイソシアネ-ト基) : (活性水素化合物中の活性水素) (当量比)として、好ましくは1:0.1~1:1000の範囲である。

エポキシ樹脂用硬化剤(h2)とエポキシ樹脂(e2)とを用いる場合の配合比は、(エポキシ樹脂用硬化剤(h2)):(エポキシ樹脂(e2))(質量比)として、好ましくは1:0.001~1:1000、より好ましくは1:0.01~1:100である。

【0041】

上記反応は、必要により分散媒中で行なうことができる。分散媒としては、溶媒、可塑剤、樹脂類等が挙げられる。

溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット、ナフサ等の炭化水素類；

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；

酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、プロピレングリコ-ルモノメチルエチルエ-テルアセテ-ト等のエステル類；

メタノ-ル、イソプロパノ-ル、n-ブタノ-ル、ブチルセロソルブ、ブチルカルビト-ル等のアルコ-ル類；

水等が挙げられる。

可塑剤としては、例えば、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)等のフタル酸ジエステル系可塑剤；

アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)等の脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤；

リン酸トリクレジル等のリン酸トリエステル系可塑剤；

ポリエチレングリコ-ルエステル等のグリコ-ルエステル系可塑剤；

等が挙げられる。

樹脂類としては、例えば、シリコ-ン樹脂類、エポキシ樹脂類、フェノ-ル樹脂類等が挙げられる。

【0042】

中でも、エポキシ樹脂(e2)とエポキシ樹脂硬化剤(h2)との反応は、通常-10~150、好ましくは0~100の温度範囲で、1~168時間、好ましくは2時間~72時間の反応時間で行われる。また、分散媒として好ましくは、溶媒、可塑剤等が用いられる。

なお、溶媒、可塑剤としては、前述のイソシアネ-ト化合物、活性水素化合物、エポキシ樹脂用硬化剤(h2)、エポキシ樹脂(e2)、低分子アミン化合物(B)のいずれか2種、またはそれ以上の反応で使用できる溶媒や、可塑剤の例として挙げたものが使用できる。

【0043】

なお、上記のような反応生成物が、上記シェル(S)中に占める割合としては、通常1質量%以上、好ましくは50質量%以上であり、100質量%であっても良い。

【0044】

本実施の形態におけるマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤において、コア(C)を被覆するようにシェル(S)を形成する方法としては、例えば、以下のような方法を採用することができる。

(a) : シェル(S)成分を分散媒である溶剤に溶解し、エポキシ樹脂用硬化剤(H)の粒子を分散媒に分散させ、シェル(S)成分の溶解度を下げて、エポキシ樹脂用硬化剤(H)の表面にシェル(S)を析出させる方法。

(b) : コア(C)の出発材料であるエポキシ樹脂用硬化剤(H)の粒子を分散媒に分散させ、この分散媒にシェルを形成する材料を添加して出発材料粒子上に析出させる方法。

(c) : 分散媒にシェルを形成する材料の原料を添加し、出発材料粒子の表面を反応の場として、そこでシェル形成材料を生成する方法。

【0045】

ここで、上記(b)、(c)の方法は、反応と被覆を同時に行うことができるので好ましい。なお、分散媒としては、溶媒、可塑剤、樹脂等が挙げられる。また、溶媒、可塑剤、樹脂としては、上記反応生成物を得る際に使用できる溶媒、可塑剤、樹脂の例として挙げたものが使用できる。

また、分散媒としてエポキシ樹脂を用いると、シェル形成と同時に、マスタ - バッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物を得ることができると好適である。

なお、シェル(S)の形成反応は、通常、-10 ~ 150、好ましくは0から100の温度範囲で、10分~72時間、好ましくは30分~24時間の反応時間で行われる。

【0046】

そして、本実施の形態における上記(I-3)の特徴を有するマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤において、前記エポキシ樹脂用硬化剤(H)の平均粒径に対する当該シェル(S)の厚みの比は、100:1.5~100:18、好ましくは100:1.8~100:15、より好ましくは100:2~100:10である。

前記エポキシ樹脂用硬化剤(H)の平均粒径を100として、シェル(S)の厚み比を1.5以上とすることにより、マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤の貯蔵安定性が向上する。また、当該厚み比を18以下とすることにより、マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤の反応急峻性を維持し、また、これを用いて得たマスタ - バッチ型硬化剤組成物の貯蔵安定性や取り扱い性を維持し得る。

【0047】

ここで、本実施の形態における「シェル(S)の厚み」は、透過型電子顕微鏡により測定された値である。

また、上記厚み比を調整する方法としては、例えば、シェル(S)を形成する材料の仕込み量をコントロ - ルする方法、シェル(S)の皮膜の隙間から染み出してくるエポキシ樹脂用硬化剤(H)とシェル(S)を形成するときに反応するエポキシ樹脂(e2)との反応を制御する方法などが挙げられる。また、前述のコア(C)を被覆するようにシェル(S)を形成する方法において、シェル(S)を形成する材料の添加する割合を制御する方法、シェル(S)を形成する温度および/または時間を制御する方法も採用することができる。

【0048】

本実施の形態における上記(I-1)~(I-3)の特徴を有するマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤において、シェル(S)はいずれも、波数1630~1680cm⁻¹の赤外線を吸収する結合基(x)と、波数1680~1725cm⁻¹の赤外線を吸収する結合基(y)と、波数1730~1755cm⁻¹の赤外線を吸収する結合基(z)とを少なくとも表面に有するものである。結合基(x)のうち、特に有用なものとしてはウレア結合を挙げることができる。また、結合基(y)のうち、特に有用なものとしてはビュレット結合を挙げることができる。更に、結合基(z)のうち特に有用なものとしてはウレタン結合を挙げることができる。

ここで、上記結合基(x)、(y)および(z)が存在することについては、赤外分光度計(特に、フ - リ工変換式赤外分光光度計、以下「FT - IR」と記載することがある)を用いて赤外線吸収を測定することにより確認できる。また、結合基(x)、(y)および(z)がシェル(S)の少なくとも表面に有することについては、顕微FT - IR(顕微分光法を用いたFT - IR)を用いて確認することができる。

【0049】

ここで、上記シェル(S)が有する、波数1630~1680cm⁻¹の赤外線を吸収する結合基(x)と波数1680~1725cm⁻¹の赤外線を吸収する結合基(y)および波数1730~1755cm⁻¹の赤外線を吸収する結合基(z)は、それぞれ1~1000meq/kg、1~1000meq/kgおよび1~200meq/kgの範囲の濃度を有していることが好ましい。ここで言う濃度とは、マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤に対する値である。

10

20

30

40

50

結合基(x)の濃度が 1 m e q / k g 以上の場合、機械的剪断力に対して高い耐性を有するカプセル型硬化剤を得るのに有利である。また、 1 0 0 0 m e q / k g 以下の場合、高い硬化性を得るのに有利である。さらに好ましい結合基(x)の濃度範囲は 1 0 ~ 3 0 0 m e q / k g である。

結合基(y)の濃度が 1 m e q / k g 以上の場合、機械的剪断力に対して高い耐性を有するカプセル型硬化剤を得るのに有利である。また、 1 0 0 0 m e q / k g 以下の場合、高い硬化性を得るのに有利である。さらに好ましい結合基(y)の範囲は 1 0 ~ 2 0 0 m e q / k g である。

結合基(z)の濃度が 1 m e q / k g 以上の場合、機械的剪断力に対して高い耐性を有するシェルを形成するのに有利である。また、 2 0 0 m e q / k g 以下の場合、高い硬化性を得るのに有利である。さらに好ましい結合基(z)の濃度範囲は、 5 ~ 1 0 0 m e q / k g である。
10

【 0 0 5 0 】

上記シェル(S)が有する結合基(x)と結合基(y)の濃度の合計に対する結合基(z)結合基の濃度の比としては、質量比で 1 0 0 / 1 ~ 1 0 0 / 1 0 0 である。この範囲において貯蔵安定性と硬化性が良好に両立し得る。好ましくは 1 0 0 / 2 ~ 1 0 0 / 8 0 、より好ましくは 1 0 0 / 5 ~ 1 0 0 / 6 0 、一層好ましくは 1 0 0 / 1 0 ~ 1 0 0 / 5 0 である。結合基(x)、結合基(y)および結合基(z)の濃度の定量および濃度の比は、特許文献 1 に開示された方法で行うことができる。

【 0 0 5 1 】

また、シェル(S)が有する結合基(x)、結合基(y)および結合基(z)の存在域の合計厚みとしては、平均層厚で 5 ~ 1 0 0 0 n m が好ましい。 5 n m 以上で貯蔵安定性を得ることができ、 1 0 0 0 n m 以下で実用的な硬化性を得すことができる。なお、ここでいう層の厚みは、透過型電子顕微鏡により測定することができる。特に好ましい結合基の合計厚みは、平均層厚で 1 0 ~ 1 0 0 n m である。
20

【 0 0 5 2 】

上記シェル(S)は、その構造にウレア結合を有するが、エステル結合を有しないことが好ましく、特にカルボン酸エステル結合を有しないことが好ましい。カルボン酸エステル結合を有しない場合、湿度が高い状態において、カルボン酸エステル結合が加水分解反応を起こしてシェル(S)を損ない、保存安定性を低下させることを防止し得る。また、エポキシ樹脂組成物の硬化後における、硬化物物性の低下を防止し得る。
30

また、上記シェル(S)は、潜在性や耐溶剤性の観点から、その構造にピュレット結合とウレタン結合を有することが好ましい。

【 0 0 5 3 】

(I I) マスタ - バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物

本実施の形態のマスタ - バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物は、以下の(I I - 1)、(I I - 2)のいずれかの特徴を有する。

(I I - 1) 上述したマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤と、エポキシ樹脂(e 3)とを、(マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤) : (エポキシ樹脂(e 3)) (質量比)として 1 0 0 : 0 . 1 ~ 1 0 0 : 1 0 0 0 の配合比で含む。
40

(I I - 2) 上述したマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤と、エポキシ樹脂(e 3)と、高溶解性エポキシ樹脂(G)とを含み、当該マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤が、当該エポキシ樹脂(e 3)、及び / 又は高溶解性エポキシ樹脂(G)の中に分散配合されたマスタ - バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物であって、

前記高溶解性エポキシ樹脂(G)の基本構造の溶解度パラメ - タ - は 8 . 6 5 ~ 1 1 . 0 0 であり、当該基本構造の硬化後の架橋間分子量は 1 0 5 ~ 1 5 0 であり、且つジオ - ル末端成分の存在割合は基本構造成分に対して 0 . 0 1 ~ 2 0 質量 % であり、前記マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤と、前記エポキシ樹脂(e 3)とを、(マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤) : (エポキシ樹脂(e 3)) (質量比)として 1 0 0 : 0 . 1 ~ 1 0 0 : 1 0 0 0 の配合比で含み、前記エポキシ樹脂(e 3)と、前記高溶解性エ
50

ポキシ樹脂(G)とを、(エポキシ樹脂(e 3)) : (高溶解性エポキシ樹脂(G))(質量比)として 100 : 0 . 1 ~ 100 : 99 の配合比で含み、且つ全塩素量が 2500 ppm 以下である。

【 0054 】

上記エポキシ樹脂(e 3)としては、上記エポキシ樹脂(e 1)と同様のエポキシ樹脂を用いることができる。中でも、多価エポキシ化合物を好適に用いることができる。複数種を併用することも可能である。

特に、これらの中で、得られる硬化物の接着性や耐熱性の点から、多価フェノ - ル類をグリシジル化したエポキシ樹脂が好ましく、特に、ビスフェノ - ル型エポキシ樹脂が好ましい。とりわけ、ビスフェノ - ル A のグリシジル化物とビスフェノ - ル F のグリシジル化物が好ましい。
10

【 0055 】

また、本実施の形態において、上述したマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤と、エポキシ樹脂(e 3)との配合比は、(マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤) : (エポキシ樹脂(e 3))(質量比)として通常 100 : 0 . 1 ~ 100 : 1000 、好ましくは 100 : 1 ~ 100 : 100 である。

【 0056 】

なお、前述のように、エポキシ樹脂の分子内の塩素が結合した不純末端は硬化物の電気特性に悪影響を及ぼすので、上記エポキシ樹脂(e 3)に含まれる全塩素量は、好ましくは 2500 ppm 以下、より好ましくは 1500 ppm 以下、更に好ましくは 500 ppm 以下である。
20

また、同様の観点から、マスタ - バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物の全体に含まれる全塩素量も、 2500 ppm 以下であることが好ましい。

【 0057 】

更に、上記エポキシ樹脂(e 3)のジオ - ル末端不純成分が、エポキシ樹脂(e 3)の基本構造成分中に占める割合は、好ましくは 0 . 001 ~ 30 質量 % 、より好ましくは 0 . 01 ~ 25 質量 % 、より好ましくは 0 . 1 ~ 20 質量 % 、より好ましくは 0 . 5 ~ 18 質量 % 、更に好ましくは 1 . 2 ~ 15 質量 % である。

ここで、ジオ - ル末端不純成分とは、どちらか一方、または両方の末端のエポキシ基が開環して、1 , 2 - グリコ - ルを形成した構造をもつエポキシ樹脂のことをいう。参考文献として、エポキシ樹脂技術協会刊行の「総説 エポキシ樹脂 第1巻基礎編 I 」を挙げる。エポキシ樹脂(e 3)の基本構造成分およびジオ - ル末端不純成分の分析方法については、同じくエポキシ樹脂技術協会刊行の「総説 エポキシ樹脂 第1巻基礎編 I 」において引用されている文献に記載の方法を参考に分析を行う。
30

そして、エポキシ樹脂(e 3)のジオ - ル末端不純成分がエポキシ樹脂(e 3)の基本構造成分中に占める割合を 30 質量 % 以下とすることにより、硬化物の耐水性を向上させ得る。また、 0 . 001 質量 % 以上とすることにより、エポキシ樹脂組成物の硬化性を向上させ得る。

なお、上記エポキシ樹脂(e 3)のジオ - ル末端不純成分がエポキシ樹脂(e 3)の基本構造成分中に占める割合は、実施例の項に記載の方法により得た値である。
40

【 0058 】

一方、上記(II - 2)の特徴を有するマスタ - バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物は、基本構造の溶解度パラメ - タ - が 8 . 65 ~ 11 . 00 であり、当該基本構造の硬化後の架橋間分子量が 105 ~ 150 であり、且つジオ - ル末端成分の存在割合が基本構造成分に対して 0 . 01 ~ 20 質量 % である高溶解性エポキシ樹脂(G)を含む。

ここで、上記基本構造の溶解度パラメ - タ - とは、高溶解性エポキシ樹脂(G)の基本構造のエポキシ基が開裂していない状態の構造に対して、表 1 に示されたパラメ - タ - を下記式(1)に代入することにより算出される値である。

【 0059 】

【数1】

$$S P \text{ 値} = \frac{F_i \text{ の合計値}}{\text{分子量}} \quad \text{式 (1)}$$

【0060】

【表1】

構造	F _i	構造	F _i
-CH ₃	147.3	-OH	225.84
-CH ₂ -	131.5	-H(酸性)	-50.47
>CH-	85.99	-OH(芳香環)	170.99
>C<	38.52	-NH ₂	226.56
CH ₂ =	126.54	-NH-	180.03
-CH=	121.53	C≡N	254.56
>C=	84.51	-NCO	358.66
-CH=(芳香環)	117.12	-S-	209.42
-C=(芳香環)	98.12	Cl ₂	342.67
-O-(エーテル、アセタール)	114.98	C1、1級	205.06
-O-(エポキシ)	176.20	C1、2級	208.27
-COO-	326.58	C1、芳香環	161.0
>C=O	262.96	Br	257.8
-CHO	292.64	Br、芳香環	205.60
(CO) ₂ O	567.29	F	41.33

10

20

30

【0061】

本実施の形態において用いられる、基本構造の溶解度パラメータ - タ - が 8.65 ~ 11.00 となる高溶解性エポキシ樹脂 (G) としてより具体的には、例えば、1,2-ジヒドロキシベンゼン、1,3-ジヒドロキシベンゼン、1,4-ジヒドロキシベンゼン、3-メチル-1,2-ジヒドロキシベンゼン、4-メチル-1,2-ジヒドロキシベンゼン、2-メチル-1,3-ジヒドロキシベンゼン、4-メチル-1,3-ジヒドロキシベンゼン、2-メチル-1,4-ジヒドロキシベンゼン、3-エチル-1,2-ジヒドロキシベンゼン、4-エチル-1,2-ジヒドロキシベンゼン、2-エチル-1,3-ジヒドロキシベンゼン、4-エチル-1,3-ジヒドロキシベンゼン、2-エチル-1,4-ジヒドロキシベンゼン、3-プロピル-1,2-ジヒドロキシベンゼン、4-プロピル-1,2-ジヒドロキシベンゼン、2-プロピル-1,3-ジヒドロキシベンゼン、4-プロピル-1,3-ジヒドロキシベンゼン、2-プロピル-1,4-ジヒドロキシベンゼン、3-イソプロピル-1,2-ジヒドロキシベンゼン、4-イソプロピル-1,2-ジヒドロキシベンゼン、2-イソプロピル-1,3-ジヒドロキシベンゼン、4-イソプロピル-1,3-ジヒドロキシベンゼン、2-イソプロピル-1,4-ジヒドロキシベンゼン、3-タ-シャリブチル-1,2-ジヒドロキシベンゼン、4-タ-シャリブチル-1,2-ジヒドロキシベンゼン、2-タ-シャリブチル-1,3-ジヒドロキシベンゼン、4-タ-

40

50

シャリブチル - 1 , 3 - ジヒドロキシベンゼン、2 - タ - シャリブチル - 1 , 4 - ジヒドロキシベンゼン、3 - ブチル - 1 , 2 - ジヒドロキシベンゼン、4 - ブチル - 1 , 2 - ジヒドロキシベンゼン、2 - ブチル - 1 , 3 - ジヒドロキシベンゼン、4 - ブチル - 1 , 3 - ジヒドロキシベンゼン、2 - ブチル - 1 , 4 - ジヒドロキシベンゼン、1 , 2 - ジヒドロキシナフタレン、1 , 3 - ジヒドロキシナフタレン、1 , 4 - ジヒドロキシナフタレン、1 , 6 - ジヒドロキシナフタレン、1 , 7 - ジヒドロキシナフタレン、1 , 8 - ジヒドロキシナフタレン、2 , 3 - ジヒドロキシナフタレン、2 , 4 - ジヒドロキシナフタレン、2 , 6 - ジヒドロキシナフタレン、2 , 7 - ジヒドロキシナフタレン、1 , 8 - ジヒドロキシナフタレンのグリシジル化合物などが挙げられる。中でも、1 , 3 - ジヒドロキシベンゼン、2 - メチル - 1 , 4 - ジヒドロキシベンゼン、2 - タ - シャリブチル - 1 , 4 - ジヒドロキシベンゼンなどが好ましい。
10

【0062】

また、上記高溶解性エポキシ樹脂（G）について、当該基本構造の硬化後の架橋間分子量は105～150、好ましくは107～145、より好ましくは108～140、より好ましくは109～130、更に好ましくは110～120である。

上記架橋間分子量を150以下とすることは、硬化物の耐熱性を確保する観点、及び硬化時の硬化収縮を小さくして被着体同士の接着力を確保する観点から好適である。一方、上記架橋間分子量を105以上とすることは、硬化物が脆弱になることを防止する観点から好適である。

なお、上記架橋間分子量は、高溶解性エポキシ樹脂の基本構造式の単量体分子量を、基本構造式に含まれるエポキシ基の数で除した値で算出される。
20

【0063】

更に、上記高溶解性エポキシ樹脂（G）について、ジオ - ル末端成分の存在割合は、基本構造成分に対して0.01～20質量%、好ましくは0.01～15質量%、より好ましくは0.1～10質量%、更に好ましくは0.2～8質量%である。

当該存在割合を20質量以下とすることは、硬化物の耐水性を低下させない観点から好適である。一方、0.01質量%以上とすることは、エポキシ樹脂組成物の硬化性を低下させない観点から好適である。

なお、上記ジオ - ル末端成分の存在割合は、実施例の項に記載の方法により算出される。
30

【0064】

本実施の形態において、上述したエポキシ樹脂（e3）と、上記高溶解性エポキシ樹脂（G）との配合比は、（エポキシ樹脂（e3））：（高溶解性エポキシ樹脂（G））（質量比）として通常100：0.1～100：99、好ましくは100：5～100：60、より好ましくは100：10～100：50、更に好ましくは100：15～100：40である。

エポキシ樹脂（e3）100質量部に対する高溶解性エポキシ樹脂（G）の配合量を0.1質量部以上とすることは、低温硬化性と貯蔵安定性とを充分に発揮させる観点から好適である。一方、99質量部以下とすることは、吸水率の上昇を抑制する観点から好適である。
40

【0065】

なお、上記マスター - バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物には、例えば、增量剤、補強材、充填材、顔料、導電微粒子、有機溶剤、反応性希釈剤、非反応性希釈剤、樹脂類、結晶性アルコ - ル、カップリング剤等、その他の添加剤、環状ホウ酸エステル化合物を含有させることができる。

充填剤としては、例えば、コ - ルタ - ル、ガラス纖維、アスベスト纖維、ほう素纖維、炭素纖維、セルロ - ス、ポリエチレン粉、ポリプロピレン粉、石英粉、鉱物性ケイ酸塩、雲母、アスベスト粉、スレ - ト粉が挙げられる。

顔料としては、例えば、カオリン、酸化アルミニウム三水和物、水酸化アルミニウム、チョ - ク粉、石こう、炭酸カルシウム、三酸化アンチモン、ペントン、シリカ、エアロゾ
50

ル、リトポン、バライト、二酸化チタン等が挙げられる。

導電微粒子としては、例えば、カ - ボンブラック、グラファイト、カ - ボンナノチューブ、フラ - レン、酸化鉄、金、銀、アルミニウム粉、鉄粉、ニッケル、銅、亜鉛、クロム、半田、ナノサイズの金属結晶、金属間化合物等を挙げることができる。

これらはいずれもその用途に応じて有効に用いられる。

【0066】

また、上記有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。

反応性希釈剤としては、例えば、ブチルグリシジルエ - テル、N , N ' - グリシジル - o - トルイジン、フェニルグリシジルエ - テル、スチレンオキサイド、エチレングリコ - ルジグリシジルエ - テル、プロピレングリコ - ルジグリシジルエ - テル、1 , 6 - ヘキサンジオ - ルジグリシジルエ - テル等が挙げられる。10

非反応性希釈剤としては、例えば、ジオクチルフタレ - ト、ジブチルフタレ - ト、ジオクチルアジベ - ト、石油系溶剤等が挙げられる。

樹脂類としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエ - テル樹脂、メラミン樹脂やウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、アルキッド変性エポキシ樹脂等の変性エポキシ樹脂が挙げられる。

結晶性アルコ - ルとしては、例えば、1 , 2 - シクロヘキサンジオ - ル、1 , 3 - シクロヘキサンジオ - ル、1 , 4 - シクロヘキサンジオ - ル、ペンタエリスリト - ル、ソルビト - ル、ショ糖、トリメチロ - ルプロパンが挙げられる。20

【0067】

また、上記その他の添加剤としては、エポキシ樹脂用硬化剤(h3)が挙げられる。

このようなエポキシ樹脂用硬化剤(h3)としては、上述したエポキシ樹脂用硬化剤(H)と同様のアミン系エポキシ樹脂用硬化剤の他、一般にエポキシ樹脂用硬化剤として使用されるあらゆるエポキシ樹脂用硬化剤が使用できる。中でも、接着強度、Tg、配合容易性等の観点から、酸無水物類系硬化剤、フェノ - ル類系硬化剤、ヒドラジド類系硬化剤、およびグアニジン類系硬化剤よりなる群より選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂用硬化剤が好ましい。

【0068】

上記酸無水物類系硬化剤としては、例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水 - 3 - クロロフタル酸、無水 - 4 - クロロフタル酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、無水コハク酸、無水メチルコハク酸、無水ジメチルコハク酸、無水ジクロ - ルコハク酸、メチルナジック酸、ドテシルコハク酸、無水クロレンデックク酸、無水マレイン酸等が挙げられる。30

フェノ - ル類系硬化剤としては、例えば、フェノ - ルノボラック、クレゾ - ルノボラック、ビスフェノ - ルAノボラック等が挙げられる。

ヒドラジド類系硬化剤としては、例えば、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドテレフタル酸ジヒドラジド、p - オキシ安息香酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、フェニルアミノプロピオン酸ヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド等が挙げられる。40

グアニジン類系硬化剤としては、例えば、ジアンジアミド、メチルグアニジン、エチルグアニジン、プロピルグアニジン、ブチルグアニジン、ジメチルグアニジン、トリメチルグアニジン、フェニルグアニジン、ジフェニルグアニジン、トルイルグアニジン等が挙げられる。

なお、エポキシ樹脂用硬化剤(h3)は、コア(C)の出発材料であるエポキシ樹脂用硬化剤(H)と同一であってもよいが、組成物の配合容易性の観点から、異なっている方が好ましい。また、上記その他の添加剤が上記マスター - パッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物、または、後述する一液性エポキシ樹脂組成物中に占める割合は、通常30質量%未満である。50

【0069】

上記環状ホウ酸エステル化合物は、マスタ - バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物の貯蔵安定性を向上させ得る。

ここで、環状ホウ酸エステル化合物とは、ホウ素が環式構造に含まれているものを意味する。このような環状ホウ酸エステル化合物としては、中でも、2,2'-オキシビス(5,5'-ジメチル-1,3,2-オキサボリナン)が好ましい。

なお、環状ホウ酸エステル化合物が、上記マスタ - バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物、または、後述する一液性エポキシ樹脂組成物中に占める割合は、通常0.001~10質量%である。

【0070】

10

上記マスタ - バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物の製造方法としては、例えば、マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤を、三本口 - ル等を用いてエポキシ樹脂(e3)、またはエポキシ樹脂(e3)と高溶解性エポキシ樹脂(G)中に分散させる方法や、エポキシ樹脂(e3)、またはエポキシ樹脂(e3)と高溶解性エポキシ樹脂(G)の中でエポキシ樹脂用性硬化剤(H)の表面にシェル(S)の生成反応を行い、マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤を得ると同時に、マスタ - バッチ型エポキシ樹脂硬化剤を得る方法等が挙げられる。後者が、生産性が高く好ましい。

また、高溶解性エポキシ樹脂(G)を配合する方法としては、エポキシ樹脂(e3)と高溶解性エポキシ樹脂(G)を予め均一に混合しておく方法、マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤をエポキシ樹脂(e3)に分散させたエポキシ樹脂組成物に後から添加して均一に分散・混合する方法、エポキシ樹脂中でエポキシ樹脂用性硬化剤(H)の表面にシェル(S)の生成反応を行い、マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤を得ると同時に、マスタ - バッチ型エポキシ樹脂硬化剤を得る方法においてエポキシ樹脂にエポキシ樹脂(e3)と高溶解性エポキシ樹脂(G)の混合樹脂を用いる方法等が挙げられる。

20

【0071】

(I I I) 一液性エポキシ樹脂組成物

本実施の形態の一液性エポキシ樹脂組成物は、上記マスタ - バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物と、エポキシ樹脂(e4)とを含むものである。

ここで、エポキシ樹脂(e4)としては、上述したエポキシ樹脂(e1)と同様のエポキシ樹脂用硬化剤を用いることができる。中でも、多価エポキシ化合物を好適に用いることができる。

30

エポキシ樹脂(e4)の配合比としては、(マスタ - バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物):(エポキシ樹脂(e4))(質量比)として通常100:0.001~100:1000、好ましくは100:0.01~100:1000である。

なお、一液性エポキシ樹脂組成物の製造方法としては、前述のマスタ - バッチ型エポキシ樹脂硬化剤組成物の、製造方法の例として挙げた方法が利用できる。

【0072】

40

本実施の形態のマスタ - バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物や一液性エポキシ樹脂組成物は、ペ - スト状、フィルム状の形態を具備することができ、あらゆる用途(加工品)に利用できる。

特に、接着剤および/または接合用ペ - スト、接合用フィルムの他に、導電材料、異方導電材料、絶縁材料、封止材、コ - ティング材、塗料組成物、プリプレグ、熱伝導性材料、燃料電池用シ - ル材等として有用である。

【0073】

50

接着剤および/または接合用ペ - スト、接合用フィルムとしては、例えば、液状接着剤やフィルム状接着剤、ダイポンディング材等に有用である。フィルム状接着剤の製造方法としては、例えば、特開昭62-141083号公報や、特開平05-295329号公報等に記載された方法がある。より具体的には、固形エポキシ樹脂、液状エポキシ樹脂、さらに固形のウレタン樹脂を、例えば50質量%になるようにトルエンに溶解・混合・分散させた溶液を作成する。得られた溶液に本実施の形態のマスタ - バッチ型エポキシ樹脂

用硬化剤組成物を溶液に対して例えは30質量%添加・分散させたワニスを調製する。このワニスを、例えは、厚さ50μmの剥離用ポリエチレンテレフタレート基材に、ワニス中のトルエンを乾燥した後に塗膜の厚さが30μmとなるように塗布する。ワニス中のトルエンを乾燥させることにより、常温では不活性であり、加熱することにより潜在性硬化剤の作用により接着性を発揮する、接合用フィルムを得ることができる。

【0074】

導電材料としては導電フィルム、導電ペースト等がある。異方導電材料としては、異方導電性フィルム、異方導電性ペースト等がある。その製造方法としては、例えは、特開平01-113480号公報に記載された方法がある。より具体的には、例えは、前述の接合用フィルムの製造において、ワニスの調製時に導電材料や異方導電材料を混合・分散して、剥離用の基材に塗布後、乾燥することにより製造することができる。導電粒子としては半田粒子、ニッケル粒子、ナノサイズの金属結晶、金属の表面を他の金属で被覆した粒子、銅と銀の傾斜粒子等の金属粒子や、例えは、スチレン樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂等の樹脂粒子に金、ニッケル、銀、銅、半田等の導電性薄膜で被覆を施した粒子等が使用される。一般に導電粒子は1~20μm程度の球形の微粒子である。フィルムにする場合の基材としては、例えは、ポリエステル、ポリエチレン、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン等の基材がある。これらの基材に導電性粒子を含むワニス溶剤を塗布後、ワニス中の溶剤を乾燥させ、異方導電性フィルムを得る方法等がある。

【0075】

絶縁材料としては、絶縁接着フィルム、絶縁接着ペーストがある。前述の接合用フィルムを用いることで、絶縁材料である絶縁接着フィルムを得ることができる。また、封止材料を用いる他、前述の充填剤のうち、絶縁性の充填剤を一液性エポキシ樹脂組成物に配合することで、絶縁接着ペーストを得ることができる。

【0076】

封止材としては、固体封止材や液状封止材、フィルム状封止材等がある。液状封止材は、アンダーフィル材、ポッティング材、ダム材等として有用である。封止材の製造方法としては、例えは、特開平5-43661号公報、特開2002-226675号公報等の記載がある。より具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、硬化剤として例えは酸無水物、硬化剤として無水メチルヘキサヒドロフタル酸、さらに球状溶融シリカ粉末を加えて均一に混合し、それに本発明で得られたマスター・バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物を加え均一に混合することにより封止材を得ることができる。

【0077】

コティング用材料としては、例えは電子材料のコティング材、プリント配線板のカバーアンダーフィル材、プリント基板の層間絶縁用樹脂組成物等が挙げられる。コティング用材料の製造方法としては、例えは、特公平4-6116号公報や、特開平7-304931号公報、特開平8-64960号公報、さらに特開2003-246838等に記載の各種方法がある。より具体的には、充填剤からシリカ等を選定してフィラーハニカルとして、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のほかフェノキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂等を配合し、さらに本実施の形態のマスター・バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物を配合し、メチルエチルケトン(MEK)で50%の溶液を調製する。これをポリイミドフィルム上に50μmの厚さでコティングし、銅箔を重ねて、60~150度でラミネートする。当該ラミネートを180~200度で加熱硬化させることにより、層間をエポキシ樹脂組成物によりコティングされた積層板を得ることができる。

【0078】

塗料組成物の製造方法としては、例えは特開平11-323247号公報、特開2005-113103号公報等に記載された方法がある。より具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂に、二酸化チタン、タルク等を配合し、混合溶剤としてメチルイソブチルケトン(MIBK)/キシレンの1:1混合溶剤を添加、攪拌、混合して主剤とする。これに本実施の形態のマスター・バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物を添加し、均一に分散さ

10

20

30

40

50

せることにより、エポキシ塗料組成物を得ることができる。

【0079】

プリプレグの製造方法としては、例えば、特開平09-71633号公報、WO98/44017号パンフレット等に記載された方法のように、エポキシ樹脂組成物を補強基材に含浸し、加熱して得る方法がある。なお、含浸させるワニスの溶剤としては、メチルエチルケトン、アセトン、エチルセルソルブ、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等があげられる。これらの溶剤はプリプレグ中に残存しないことが好ましい。なお、補強基材の種類は特に限定しないが、例えば、紙、ガラス布、ガラス不織布、アラミド布、液晶ポリマー等が例として挙げられる。樹脂組成物分と補強基材の割合も特に限定されないが、通常、プリプレグ中の樹脂分が20~80質量%となるように調製するのが好ましい。10

【0080】

熱伝導性材料の製造方法としては、例えば、特開平06-136244号公報、特開平10-237410号公報、特開2000-3987号公報等に記載された方法がある。より具体的には、熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂、硬化剤としてフェノールノボラック硬化剤、さらに熱伝導フィラ-としてグラファイト粉末を配合して均一に混練する。これに本発明のマスタ-バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物を配合して熱伝導性樹脂ペーストを得ることができる。

【0081】

燃料電池用シ-ル材の製造方法としては、特開2002-332328号、特開2004-75954号等に記載された方法がある。より具体的には、導電性材料として人造黒鉛材料、熱硬化性樹脂として液状エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、レゾ-ル型フェノ-ル樹脂、ノボラック型フェノ-ル樹脂を用いて、ミキサ-で原料を混合する。得られた混合物に、本実施の形態のマスタ-バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物を添加し、均一に分散させることにより燃料電池用シ-ル材成型材料組成物を得る。この成型材料組成物を金型温度170~190、成型圧力150~300kg/cm²で圧縮成型することで、実用的な導電性に優れ、かつ、ガス不透過性も良好で、成型加工性に優れた、燃料電池用シ-ル材を得ることができる。20

【0082】

フレキシブル配線基板用オ-バ-コ-ト材の製造方法としては、WO00/64960号、特開2006-137838号等に記載された方法がある。より具体的には、エポキシ樹脂、およびエポキシ樹脂と反応するカルボキシリ変性されたポリブタジエンならびにゴム粒子等を、適宜フレキシブル配線基板用オ-バ-コ-ト材を調製する原料としてエポキシ樹脂に配合し、硬化促進剤として本発明のマスタ-バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物を添加し、均一に分散させてエポキシ樹脂組成物を得る。このエポキシ樹脂組成物これをM E Kに溶解分散させて、固形分濃度が30質量%のフレキシブル配線基板用オ-バ-コ-ト材溶液を調製する。さらに、ジカルボン酸としてコハク酸を純水に溶解して、5質量%水溶液としてフレキシブル配線基板用オ-バ-コ-ト材溶液に添加する。厚さ65μmのポリイミドフィルムに対して、前記オ-バ-コ-ト材溶液を乾燥後の膜厚が25μmとなるように塗布し、さらに150、20分間乾燥することにより、フレキシブル配線基板用オ-バ-コ-ト材を得ることができる。3040

【実施例】

【0083】

次に、実施例及び比較例を挙げて本実施の形態をより具体的に説明するが、本実施の形態はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0084】

[製造例 1 - 1 ~ 1 - 7]

表2に示す溶媒中、表2に示す反応溶液濃度、反応温度条件にてエポキシ樹脂とアミン化合物とを反応させた。その後、減圧下で溶剤を留去することにより、アミンアダクト(A)、又はアミンアダクト(A)と低分子アミン化合物(B)とを主成分とする、塊状の50

エポキシ樹脂用硬化剤 h - 1 ~ h - 7 を得た。なお、得られた塊状のエポキシ樹脂用硬化剤 h - 1 ~ h - 7 の評価結果を表 2 に併記した。

【0085】

【表 2】

配合(当量)*		製造例					
エポキシ樹脂	e 1 - 1	1 - 1	1 - 2	1 - 3	1 - 4	1 - 5	1 - 6
	e 1 - 2	1.5	1		1.5	1	1
	e 1 - 3		1	0.5			5.5
アミン化合物	2-メチルミダゾール トリエチレントラシン N-メチル-N-ベタノン	1		1			
					1.2	0.7	3
溶媒		2					1
				1.8			
反応溶液濃度			2-ブロバノール/トキソノブ ソノブヒレクタリコ ムモナチエーテル =1/1/1	n-ブタノール/n-ブタノ エイ =1/1	n-ブタノール/n-ブタノ エイ =1/1	n-ブタノール/n-ブタノ エイ =1/1	n-ブタノール/n-ブタノ エイ =1/1
反応温度		樹脂分50%	樹脂分50%	樹脂分50%	樹脂分50%	樹脂分50%	樹脂分50%
		80°C	80°C	80°C	80°C	80°C	80°C
エポキシ樹脂用硬化剤 低分子アミン 化合物(B) の含量	記号	h - 1	h - 2	h - 3	h - 4	h - 5	h - 6
	性状(25°C)	固体	固体	固体	固体	固体	固体
	10ppm以下	トリエチレントラシン 0.3質量%	N-メチルビペラジン 0.8質量%	2-メチルミダゾール 0.4質量%	2-メチルミダゾール 0.5質量%	2-メチルミダゾール 5質量%	2-メチルミダゾール 0.1質量%

e 1 - 1 : ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (エポキシ当量185g/当量、全塩素量140

e 1 - 2 : ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (エポキシ当量470g/当量、全塩素量130

e 1 - 3 : タレソールノバラック型エポキシ樹脂 (エポキシ当量215g/当量、全塩素量1500ppm)

*) 表中の配合(当量)は、エポキシ樹脂のエポキシ基のモル数と、アミン化合物自身のモル数との量比を意味する。

*) 表中の「樹脂分」とは、エポキシ樹脂とアミン化合物との合計分を意味する。

【0086】

50

30

40

10

20

〔低分子アミン化合物（B）の含量〕

高速液体クロマトグラフィ（HPLC）により、クロマトグラム（HPLC分析チャート）を得た。分析装置としては、東ソ-製AS-8021、検出器UV-8020を用いた。カラムとしてはミリポア社製のノバパックC-18を使用した。移動相は水／アセトニトリル=70/30~0/100とした（グラジェントをかけた）。検出波長は254 nmとした。各配合において使用される溶媒を用い、低分子アミン化合物（B）の含量を定量するための検量線を作成した。かかる検量線を用いて、低分子アミン化合物（B）の含量を定量した。

【0087】

〔製造例2-1〕

10

攪拌装置、温度計を備えた2リットルの三つ口フラスコに、tert-ブチルハイドロキノン166g（1モル）、エピクロルヒドリン1850g（20モル）、グリシド-ル296g（4モル）、テトラメチルアンモニウムクロライド0.55gを仕込み、加熱還流下で2時間付加反応させた。次いで内容物を60℃に冷却し、水分除去装置を装着してから、48.5%水酸化ナトリウムを183g（2.2モル）加えた。反応温度55~60℃、減圧度100~150mmHgで生成する水を連続的に共沸除去させ、留出液のうちエピクロルヒドリン層を反応系にもどしながら閉環反応を行わせた。生成水が56.5mlに達した点を反応終了点とした。その後、減圧ろ過、水洗を繰り返し、さらに減圧蒸留により残存エピクロルヒドリンを回収し粗エポキシ樹脂を得た。

得られた粗エポキシ樹脂を繰返し減圧蒸留にかけ、高溶解性エポキシ樹脂G-1を得た。得られた高溶解性エポキシ樹脂G-1の評価結果を表3に示す。

20

【0088】

〔製造例2-2〕

tert-ブチルハイドロキノン166g（1モル）の代わりにレゾルシン110g（1モル）を使用した以外は製造例2-1と同様に行い、高溶解性エポキシ樹脂G-2を得た。得られた高溶解性エポキシ樹脂G-2の評価結果を表3に示す。

【0089】

〔製造例2-3〕

反応時にグリシド-ルを添加しなかった以外は製造例2-1と同様に行い、高溶解性エポキシ樹脂G-3を得た。得られた高溶解性エポキシ樹脂G-3の評価結果を表3に示す。

30

【0090】

〔製造例3-1〕

48.5%水酸化ナトリウムを158g（1.9モル）とした以外は製造例2-1と同様に行い、高溶解性エポキシ樹脂G-4を得た。得られた高溶解性エポキシ樹脂G-4の評価結果を表3に示す。

【0091】

〔製造例3-2〕

48.5%水酸化ナトリウムを173g（2.1モル）とした以外は製造例2-1と同様に行い、高溶解性エポキシ樹脂G-5'を得た。この高溶解性エポキシ樹脂G-5'を酸により加水分解して、高溶解性エポキシ樹脂G-5を得た。得られた高溶解性エポキシ樹脂G-5の評価結果を表3に示す。

40

【0092】

【表3】

高溶解性エポキシ樹脂 (G)	G-1	G-2	G-3	G-4	G-5
エポキシ当量 [g]	155	115	113	122	148
ジオール末端不純成分量 [質量%]	13	12	3	10	30
全塩素量 [ppm]	670	600	600	12000	1900
加水分解性塩素量 [ppm]	25	18	30	1100	150
溶解度パラメーター	8.65	8.75	8.75	8.75	8.75
架橋間分子量	139	111	111	111	111
粘度 [mPa·s]	750	110	100	120	150

10

【0093】

〔エポキシ当量 (g)〕

1 当量のエポキシ基を含むエポキシ樹脂の質量 (g) であり、JIS K-7236に準拠して求めた。

〔ジオール末端不純成分量 (質量%)〕

エポキシ樹脂を、以下の方法で分析して定量した。まず、高速液体クロマトグラフィ (HPLC) により、クロマトグラム (HPLC分析チャート) を得た。分析装置としては、東ソ-製AS-8021、検出器UV-8020を用いた。カラムとしてはミリポア社製のノバパックC-18を使用した。移動相は水 / アセトニトリル = 70 / 30 ~ 0 / 100とした (グラジェントをかけた)。検出波長は254 nmとした。エポキシ樹脂の両方の末端構造の違いによる分離条件を選定して、分離液について切り替え弁を使用して分取した。分取した分離液をフラクションごとに減圧、留去し、残渣を質量分析計 (MS) で分析した。MSスペクトルにより、基準ピクの質量数に18の差があるものどうしひいて、18小さいものを基本構造成分、18大きいものをジオール末端不純成分とした。HPLC分析チャート上のジオール末端不純成分ピクの強度を示す面積と、基本構造成分を示すピク強度の面積比から、エポキシ樹脂中の基本構造成分に対する、ジオール末端不純成分の含有率を求めた。

20

〔全塩素量 (ppm)〕

試料1~10 gを滴定量が3~7 mlになるよう精秤した。これを、25 mlのエチレングリコールモノブチルエーテルに溶解し、更に1規定KOHのプロピレングリコール溶液25 mlを加えて20分間煮沸した後、硝酸銀水溶液で滴定した。

30

〔加水分解性塩素量 (ppm)〕

試料3 gを50 mlのトルエンに溶解し、これに0.1規定KOHのメタノール溶液20 mlを加えて15分間煮沸した後、硝酸銀水溶液で滴定した。

〔溶解度パラメータ〕

高溶解性エポキシ樹脂の基本構造のエポキシ基が開裂していない状態の構造に対して、上記表1に示されたパラメータを上記式(1)に代入することにより算出された値である。

40

〔架橋間分子量〕

高溶解性エポキシ樹脂の基本構造式の単量体の分子量を、基本構造式に含まれるエポキシ基の数で除した値で算出した値である。

〔粘度 (mPa·s)〕

25でB型粘度計 (回転粘度計として、Bookfield型粘度計) を使用して測定した値である。

【0094】

〔製造例4-1~4-5〕

製造例1-1で得た塊状のエポキシ樹脂用硬化剤 (h-1) を、公知の条件で粗碎・粉

50

碎・分級等する。例えば、まず、粉碎機「ロ - トプレックス」(ホソカワミクロン社製)により、0.1~2mm程度に粗碎する。次に、得られた粗碎物を、5.0kg/Hrの供給量で、気流式ジェットミル(日清エンジニアリング社製、CJ25型)に供給し、0.6MPa・sの粉碎圧で粉碎する。次に、粉碎物を空気分級機「タ - ボクラシファイア」(日清エンジニアリング社製)により分級する。このように粉碎と分級操作を最適に組み合わせることにより、表4に示す種々の平均粒径及び小粒径含有率を備えたエポキシ樹脂用硬化剤(H)を得た。なお、エポキシ樹脂用硬化剤H-1を得るに際しては、粉碎前に2-メチルイミダゾールを添加した。添加方法としては、塊状のエポキシ樹脂用硬化剤(h-1)100質量部を溶融し、これに0.9質量部の2-メチルイミダゾールを均一に混合し、室温に冷却する方法を用いた。

10

【0095】

【表4】

エポキシ樹脂用硬化剤(H)	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5
原料	塊状のエポキシ樹脂用硬化剤(h-1)				
平均粒径(μm)	1.2	5.1	3.2	1.1	14.0
小粒子含有率(%)	5%	9%	13%	21%	8%

20

【0096】

〔平均粒径(μm)、小粒径含有率(%)〕

試料4mgを界面活性剤(三井サイテック(株)製、エアロゾルOT-75)のシクロヘキサン溶液32g(界面活性剤の濃度:1質量%)に入れ、超音波洗浄器(本田電子(株)製、MODEL W-211)で5分超音波照射した。このときの超音波洗浄器内の水温は19±2に調整した。得られた分散液を一部取り、粒度分布計(堀場製作所(株)製、HORIBA LA-920)にて、平均粒径の測定、及び粒度分布の測定(小粒径含有率の測定)を行なった。

【0097】

〔実施例1~4、比較例1~2〕

30

表4に示すエポキシ樹脂用硬化剤(H)を用い、表5に示す配合にてマスタ - バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤を得た。得られたマスタ - バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤の評価結果を表5に併記した。なお、特に明示しない評価方法については、上記いずれかの製造例と同様である。

【0098】

【表5】

配合(質量部)		実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
エポキシ樹脂用硬化剤(H)	H-1	100	100				
	H-2			100			
	H-3				100		
	H-4					100	
	H-5						100
エポキシ樹脂(e3-1)		200	200	200	200	200	200
イソシアネート化合物	MR200	8	8			200	200
	TDI			6			
	MDI				5		
水(活性水素化合物)		0.5	0.5	1	1	0.5	1.5
環状ホウ酸エステル化合物		-	1	-	-	-	-
シェル形成条件		40℃ 3時間 + 50℃ 20時間	40℃ 3時間 + 40℃ 24時間	40℃ 3時間 + 40℃ 40時間	40℃ 3時間 + 50℃ 20時間	40℃ 3時間 + 50℃ 20時間	40℃ 3時間 + 50℃ 20時間
結合基(x)、(y)、(z)の有無		有	-	-	-	-	-
評価	長期貯蔵安定性	◎	○	◎	○	×	○
	硬化性	○	○	○	○	○	×
	耐溶剤性	○	○	◎	○	×	△

ポキシ樹脂(e3-1) : ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂(エポキシ当量175g/当量、ジオール末端不純成分量8質量%、全塩素量:1200ppm)

MR-200: 日本ポリウレタン社製ポリメチレンフェニレンポリイソシアネート

TDI: トリレンジイソシアネート

MDI: 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

環状ホウ酸エステル化合物: 2, 2'-オキシビス(5, 5'-ジメチル-1, 3, 2-オキサボリナン)

【0099】

[結合基(x)、(y)、(z)の有無]

マスター・バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物を、キシレンを用いて、エポキシ樹脂がなくなるまで洗浄と濾過を繰り返した後、キシレンが無くなるまでシクロヘキサンで洗浄と濾過を繰り返した。その後、40℃で真空乾燥してその質量を求めた(マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤の分離)。さらに、マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤を、メタノールを用いて、エポキシ樹脂硬化剤がなくなるまで洗浄とろ過を繰り返し、50℃以下の温度でメタノールを完全に除去乾燥した(マイクロカプセル型エポキシ樹脂硬

10

20

30

40

50

化剤からカプセル膜の分離）。分離したカプセル膜を40で真空乾燥して、得られたカプセル膜サンプル3gをメノウ乳鉢で粉碎した。その後、その粉碎物2mgを臭化カリウム(KBr)粉末50mgとともに粉碎・混合して、錠剤成型機を用いてFT-IR測定用錠剤を作成した。この錠剤を用いて、日本分光(株)社製FT/IR-410により赤外線スペクトルを得た。得られたスペクトルチャートと、標準IRスペクトル線とを比較することにより、カプセル膜中の結合基(x)、(y)、(z)の存在を確認した。

なお、標準IRスペクトル線を得る方法としては、まず、特許文献1に開示されている、1630～1680cm⁻¹の吸収帯を持つ結合基(x)を有するが、(y)および(z)を有しないモデル化合物(M1)、同様に1680～1725cm⁻¹の吸収帯を持つ結合基(y)を有するが、結合基(x)および(z)を有しないモデル化合物(M2)、1730～1755cm⁻¹の吸収帯を持つ結合基(z)を有するが、結合基(x)および(y)を有しないモデル化合物(M3)を準備する。そして、モデル化合物(M1)、(M2)、(M3)それぞれを任意の割合で、精密に秤量して混合した混合物を、KBr粉末とともに粉碎して錠剤成型機を用いてFT-IR測定用検量サンプル錠剤を調製する。モデル化合物(M1)の1630～1680cm⁻¹の吸収帯のスペクトル、モデル化合物(M2)および(M3)についても、それぞれの実測スペクトルにより、結合基(x)、(y)、(z)についての標準IRスペクトルを作成することができる。測定の際、日本分光(株)社製FT/IR-410を使用した。

【0100】

〔長期貯蔵安定性〕

マスタ-バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤を40で2週間保存した前後の粘度を測定し、粘度上昇倍率で評価した。保存後の粘度上昇率が10倍以上またはゲル化した場合を×、5倍以上10倍未満を、2倍以上5倍未満を、2倍未満をとした。なお、粘度は、25でBM型粘度計を使用して測定した。

【0101】

〔硬化性(反応急峻性-1)〕

まず、マスタ-バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤30部を、ビスフェノ-ルA型エポキシ樹脂(エポキシ当量189g/当量、全塩素量1200ppm;以下エポキシ樹脂(e4)と称す)100部と混合し、一液性エポキシ樹脂組成物を製造した。

この一液性エポキシ樹脂組成物について、Thermo ELECTORON CORPORATION製のレオメータ-(Rheo Stress 5600)を用いて、昇温速度5/minの条件での粘度-温度曲線を得た。そして、40の粘度測定値と、粘度上昇率が20%/min以上の硬化開始温度となる温度と粘度を測定した。

40と硬化開始温度の粘度測定値を比較して、粘度変化率が5%未満で、かつ硬化開始温度が130以下のものを、5%以上から20%未満増粘した場合で硬化開始温度が130以下のものを、5%以上から20%未満増粘した場合で硬化開始温度が130を超えて150以下のものを×、20%以上増粘したものを××とした。

【0102】

〔耐溶剤性〕

まず、マスタ-バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤30部を上記エポキシ樹脂(e4)100部と混合し、一液性エポキシ樹脂組成物を製造した。

この一液性エポキシ樹脂組成物に酢酸エチル/トルエン=1/1質量比の混合溶媒を不揮発分が70%となるように混合し、25で1時間静置したものと、40で1時間静置したものの2つのサンプルを準備した。耐溶剤性の評価として、JISのC-6521に依拠したゲル化試験機によるゲル化までの時間について、次のように測定して評価した。即ち、ゲル板を120に保ち、その板上に0.4mlの試料を載置し、載置後かきまぜ棒でかき混ぜ、糸が引かなくなるまでの時間、すなわちゲル化までの時間(秒)を測定する。このとき、前述の(混合溶媒との混合)サンプルを用いて、25 1時間静置したサンプルと40 1時間静置したサンプルとのゲル化までの時間の差を求めた。混合溶媒に対する耐溶剤性が高いものほど、25 1時間静置したサンプルと40 1時間静置し

10

20

30

40

50

たサンプルとでゲル化までの時間の差が生じない。耐溶剤性に劣るものは、25に比較して40でのゲル化までの時間が短くなる。ゲル化までの時間の差が10%未満なら、10~20%未満なら、20~40%未満なら、40%以上なら×、40~1時間静置後、一液性エポキシ樹脂組成物がゲル化した場合には×とした。

【0103】

表5の結果から、以下の事項を読み取ることができる。

(1) 平均粒径と小粒径含有率とが特定の範囲に設定されたエポキシ樹脂用硬化剤(H)を出発材料とし、これを特定のシェル(S)により被覆したマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤は、反応急峻性に優れる硬化性と、高い長期貯蔵安定性・耐溶剤性を発揮するエポキシ樹脂用硬化剤組成物を実現し得る。10

(2) シェル(S)を形成する材料として活性水素化合物の使用量が多いこと、及び、平均粒径がより大きいことは、耐溶剤性の向上に寄与し得る。

【0104】

[製造例5-1~5-6]

表6に示す原料に公知の粗碎・粉碎・分級処理を行い、エポキシ樹脂用硬化剤H-6~H-11を得た。なお、エポキシ樹脂用硬化剤H-6を得るに際しては、粉碎前に2-メチルイミダゾールを添加した。添加方法としては、塊状のエポキシ樹脂用硬化剤(h-1)100質量部を溶融し、これに0.9質量部の2-メチルイミダゾールを均一に混合し、室温に冷却する方法を用いた。得られたエポキシ樹脂用硬化剤H-6~H-11の性状、及び平均粒径を表6に併記した。なお、特に明示しない評価方法については、上記いずれかの製造例、実施例、又は比較例と同様である。20

【0105】

【表6】

エポキシ樹脂用硬化剤(H)		H-6	H-7	H-8	H-9	H-10	H-11
原料	塊状のエポキシ樹脂用硬化剤	h-1	h-2	h-3	h-4	h-5	h-6
	備考(低分子アミン化合物(B)の含量)	2-メチルイミダゾールが10ppm以下	トリエチレンテトラミン0.3質量%	N-メチルビペラジン0.8質量%	2-メチルイミダゾール0.4質量%	2-メチルイミダゾール0.5質量%	2-メチルイミダゾール5質量%
平均粒径(μm)		2.5	2.0	1.9	14	1.0	2.5
性状(25°C)		固体	—	—	—	—	—

【0106】

[実施例5~7, 比較例3~5]

表6に示すエポキシ樹脂用硬化剤(H)を用い、表7に示す配合にてマスタ-バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤を得た。得られたマスタ-バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤の評価結果を表7に併記した。特に明示しない評価方法については、上記いずれかの製造例、実施例、又は比較例と同様である。30

【0107】

10

20

30

40

【表7】

配合(質量部)		実施例			比較例		
		5	6	7	3	4	5
エポキシ樹脂用硬化剤(H)	H-6	100					
	H-7		100				
	H-8			100			
	H-9				100		
	H-10					50	
	H-11						50
エポキシ樹脂(e3-2)		200	200	200	200	200	200
イソシアネート化合物	MR200	8	10		3		7
	TDI					28	
	MDI			4			
活性水素化合物	水	0.5	2	0.5	0.5	1	
	Diol-400						1
環状ホウ酸エステル化合物		0	0	0.3	0	0	0
シェル形成条件		40℃ 3時間 + 50℃ 8時間	40℃ 3時間 + 50℃ 8時間	40℃ 3時間 + 50℃ 8時間	40℃ 3時間 + 50℃ 8時間	40℃ 3時間 + 50℃ 8時間	40℃ 3時間 + 50℃ 8時間
シェル	結合基(x)、 (y)、(z)の有無	有	有	有	有	有	有
	カルボン酸エステル結合の有無	無	無	無	無	無	有
	シェルの厚み比	100:3.8	100:4.5	100:2.5	100:1.2	100:25	100:3.3
評価	全塩素量(ppm)	1200	1300	1500	1100	1800	1200
	貯蔵安定性	○	◎	○	△	△	△
	反応急峻性-2	○	○	○	△	×	○
	加湿時貯蔵安定性	○	○	○	△	△	×

エポキシ樹脂(e3-2)：ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂(エポキシ当量175g/当量、ジオール末端不純成分量8質量%、全塩素量:1100ppm)

MR-200：日本ポリウレタン社製ポリメチレンフェニレンポリイソシアネート

TDI：トリレンジイソシアネート

MDI：4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

Diol-400：三井武田ケミカル製ポリエステル型ポリオール

環状ホウ酸エステル化合物：2,2'-オキシビス(5,5'-ジメチル-1,3,2-オキサボリナン)

【0108】

[カルボン酸エステル結合の有無]

核磁気共鳴スペクトルの測定装置として、Bruker社製DSX400(磁場:400MHz)を使用した。測定条件は、観測測定核種¹³C、パルスプログラムCPSEL

10

20

30

40

50

T I C S、パルス条件（繰り返し時間5秒、プロトンの90度パルス5.2マイクロ秒、コントラクト時間1ミリ秒）、マジックアングルスピニング5000Hzとした。メタクリル酸メチルポリマーのC13核磁気共鳴スペクトルをモデル化合物として、165から175ppmに現れるエステル基のカルボニル炭素によるピ-ク高さと、28から38ppmに現れるメチレン鎖のピ-ク高さの比が、モデル化合物と比較して10分の1以下である場合、カルボン酸エステル基のカルボニル炭素がない（カルボン酸エステル結合が無い）と判定した。

[シェルの厚み比]

まず、マスター・バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物を、変性脂肪族アミン硬化剤を用いて、40～12時間かけてマイクロカプセルを保持した状態で硬化させた。その後、更に120～24時間かけて、上記組成物を完全に硬化させた。クライオウルトラミクロトームを用いて、この硬化物から超薄片試料を作成し、透過型電子顕微鏡（TEM）観察により、エポキシ樹脂中のマイクロカプセル型硬化剤のシェルの厚みを観察・測定した。コアの出発原料であるエポキシ樹脂用硬化剤（H）の平均粒径を100とした場合のシェルの厚み比に換算した。

[全塩素量（ppm）]

マスター・バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物を、キシレンを用いて、エポキシ樹脂が無くなるまで繰り返し洗浄、ろ過した。次に濾液を100以下で減圧留去し、エポキシ樹脂を得た。得られたエポキシ樹脂試料1～10gを滴定量が3～7mlになるよう精秤した。これを、25mlのエチレングリコールモノブチルエーテルに溶解し、更に1規定KOHのプロピレングリコール溶液25mlを加えて20分間煮沸した後、硝酸銀水溶液で滴定した。

[貯蔵安定性]

マスター・バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤を40～で1週間保存した前後の粘度を測定し、粘度上昇倍率で評価した。保存後の粘度上昇率が10倍以上またはゲル化した場合を×、5倍以上10倍未満を、2倍以上5倍未満を、2倍未満をとした。なお、粘度は、25～でBM型粘度計を使用して測定した。

[反応急峻性-2]

マスター・バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物を、昇温速度5/minの条件で昇温させながら、Thermo ELECTRON CORPORATION製のレオメータ-（Rheo Stress 5600）を用いて粘度を40～から5～毎に測定し、粘度-温度曲線を作成した。この粘度-温度曲線を用いて、各温度T()における粘度上昇率(%)を以下の式から求め、100%となる温度Tを硬化開始温度（Th）とした。

$$= ((T - T + 5) / T) \times 100$$

ここで、TはTh()における粘度(mPa·s)、T+5はT+5()における粘度(mPa·s)を示す。

次いで、粘度変化率(R)を以下の式から求めた。

$$R = (Th / 40) \times 100$$

ここで、ThはTh()における粘度(mPa·s)、40は40～における粘度(mPa·s)を示す。

このようにして求めた硬化開始温度（Th）、粘度変化率（R）から、反応急峻性を以下のように分類して判定した。

(A) R < 300%の場合

$$Th < 130 : :$$

$$130 \quad Th < 150 : :$$

$$150 \quad Th < 180 : :$$

(B) 300% R < 1000%の場合

$$Th < 130 : :$$

$$130 \quad Th < 150 : x$$

10

20

30

40

50

150 T h < 180 : ×
 (C) 1000% R、または、180 T h : ×××

【加湿時貯蔵安定性】

マスタ - バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤を30湿度85%の恒温恒湿状態で6時間保持した後、40で1週間保存した前後の粘度を測定し、粘度上昇倍率で評価した。保存後の粘度上昇率が10倍以上または硬化剤がゲル化した場合を×、5倍以上10倍未満を、2倍以上5倍未満を、2倍未満とした。なお、粘度は、25でBM型粘度計を使用して測定した。

【0109】

表7の結果から、以下の事項を読み取ることができる。

(1) 平均粒径が特定の範囲に設定されたエポキシ樹脂用硬化剤(H)を出発材料とし、これを特定の厚み比を有する特定のシェル(S)により被覆したマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤は、反応急峻性に優れる硬化性と、高い貯蔵安定性、加湿時貯蔵安定性を発揮するエポキシ樹脂用硬化剤組成物を実現し得る。

【0110】

【製造例6-1~6-7】

表8に示す原料に公知の粗碎・粉碎・分級処理を行い、エポキシ樹脂用硬化剤H-12~H-18を得た。なお、エポキシ樹脂用硬化剤H-12を得るに際しては、粉碎前に2-メチルイミダゾールを添加した。添加方法としては、塊状のエポキシ樹脂用硬化剤(h-1)100質量部を溶融し、これに0.9質量部の2-メチルイミダゾールを均一に混合し、室温に冷却する方法を用いた。得られたエポキシ樹脂用硬化剤H-12~H-18の性状等を表8に併記した。なお、特に明示しない評価方法については、上記いずれかの製造例、実施例、又は比較例と同様である。

【0111】

【表8】

エポキシ樹脂用硬化剤(H)		H-12	H-13	H-14	H-15	H-16	H-17	H-18
原料	塊状のエポキシ樹脂用硬化剤	h-1	h-2	h-3	h-4	h-5	h-6	h-7
	備考(低分子アミン化合物(B)の含量)	2-メチルイミダゾールが10ppm以下	トリエチレンテトラミン0.3質量%	N-メチルピペラジン0.8質量%	2-メチルイミダゾール0.4質量%	2-メチルイミダゾール0.5質量%	2-メチルイミダゾール5質量%	2-メチルイミダゾール0.1質量%
平均粒径(μm)		2.2	3.8	5.5	2.6	1.8	10.5	1.2
小粒径含有率(%)		13	11	14	9	12	4	14
比表面積(m²/g)		4.5	3.7	3.2	4.2	7.5	0.9	31.5
性状(25°C)		固体	固体	固体	固体	固体	固体	固体

【0112】

【比表面積】

株式会社マウンテック製の全自動BET比表面積測定装置HM model-1201を用いて、窒素ガス/ヘリウムガス=30/70(体積比)の混合ガスを吸着ガスとして用いて、比表面積を測定した。

【0113】

【実施例8~12, 比較例6~8】

表8に示すエポキシ樹脂用硬化剤(H)を用い、表9に示す配合にてマスタ - バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤を得た。得られたマスタ - バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤の評価結果を表9に併記した。なお、特に明示しない評価方法については、上記いずれかの製造例、実施例、又は比較例と同様である。

10

20

30

40

50

【0114】

【表9】

配合(質量部)		実施例					比較例		
		8	9	10	11	12	6	7	8
エポキシ樹脂用硬化剤(H)	H-12	100							
	H-13		100						
	H-14			100					
	H-15				100				
	H-16					100			
	H-17						100		
	H-18							100	100
エポキシ樹脂(e3-1)		200	200	200	200	200	200	200	200
イソシアネート化合物	MR200	5	5		7		7		
	TDI					9			
	MDI			5				12	12
活性水素化合物	水	0.5	1.5	1	1	1	0.5	1	
	Dio1-400								1
シェル形成条件		40℃ 3時間 + 50℃ 8時間	40℃ 3時間 + 40℃ 24時間	40℃ 3時間 + 40℃ 40時間	40℃ 3時間 + 50℃ 20時間	40℃ 3時間 + 50℃ 20時間	40℃ 3時間 + 50℃ 8時間	40℃ 3時間 + 50℃ 8時間	40℃ 3時間 + 50℃ 8時間
シェル	結合基(x)、(y)、(z)の有無	有	有	有	有	有	有	有	有
	カルボン酸エステル結合の有無	無	無	無	無	無	無	無	有
評価	全塩素量(ppm)	1500	1400	1100	1300	1200	1300	1400	1400
	貯蔵安定性	○	◎	◎	○	○	△	△	×
	耐溶剤性	◎	○	◎	○	○	△	××	×
	反応急峻性-3	○	○	○	○	○	×	△	××
	加温時貯蔵安定性	○	○	○	○	○	△	△	×

エポキシ樹脂(e3-1)：ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂(エポキシ当量175g/当量、ジオール末端不純成分量8質量%、全塩素量:1400ppm)

MR-200: 日本ポリウレタン社製ポリメチレンフェニレンポリイソシアネート

TDI: トリレンジイソシアネート

MDI: 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

Dio1-400: 三井武田ケミカル製ポリエステル型ポリオール

【0115】

〔反応急峻性-3〕

マスタ-バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤について、Thermo ELECTRON CORPORATION製のレオメータ-(Rheo Stress 5600)を用いて、測昇温速度5 / minの条件での粘度-温度曲線を得た。40 の粘度測定値と、粘度上昇率が20%/min以上の硬化開始温度となる温度と粘度を測定した。40 の粘度測定値(A)と硬化開始温度の粘度測定値(B)を比較して、次の式より、粘度変化率を求めた。

$$\text{粘度変化率}(\%) = ((A - B) / A) * 100$$

粘度変化率が300%未満で、かつ硬化開始温度が130 以下のものを、300%以上から1000%増粘した場合で硬化開始温度が130 以下のものを、300%以上から1000%増粘した場合で硬化開始温度が130 を超えて170 以下のものを×、1000%以上増粘したものを××とした。

10

20

30

40

50

【0116】

表9の結果から、以下の事項を読み取ることができる。

(1) 平均粒径と比表面積とが特定の範囲に設定されたエポキシ樹脂用硬化剤(H)を出発材料とし、これを特定のシェル(S)により被覆したマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤は、優れた反応急峻性、高い貯蔵安定性、耐溶剤性、加湿時貯蔵安定性を発揮するエポキシ樹脂用硬化剤組成物を実現し得る。

【0117】**[実施例13～15、比較例9～10]**

製造例1-1で得た塊状のエポキシ樹脂用硬化剤(h-1)を公知の条件で粉碎して、軟化点97¹⁰、平均粒径2.5μmのエポキシ樹脂用硬化剤H-19を得た。なお、軟化点は、JIS K-7234(環球法)に準拠して測定した。

次いで、上記エポキシ樹脂用硬化剤H-19を用い、表10に示す配合にてマスタ-バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤を得た。得られたマスタ-バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤の評価結果を表10に併記した。なお、特に明示しない評価方法については、上記いずれかの製造例、実施例、又は比較例と同様である。

【0118】

【表 10】

配合(質量部)		実施例			比較例	
		13	14	15	9	10
エポキシ樹脂用硬化剤(H)	H-19	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂(e3-3)		160	160	160	160	160
イソシアネート化合物	MR200		6		7	7
	TDI	8				
	MDI			8		
活性水素化合物	水	1.5	1.5	1	0.5	0.5
シェル形成条件		室温 3時間 + 50℃ 8時間	40℃ 3時間 + 50℃ 24時間	40℃ 3時間 + 50℃ 24時間	40℃ 3時間 + 50℃ 8時間	40℃ 3時間 + 50℃ 8時間
高溶解性エポキシ樹脂	G-1	50				
	G-2		50			
	G-3			50		
	G-4				50	
	G-5					50
シェル	結合基(x)、(y)、(z)の有無	有	有	有	有	有
評価	全塩素量(ppm)	700	680	680	2600	1400
	貯藏安定性	○	○	○	△	○
	反応急峻性-3	◎	◎	◎	△	△
	硬化物耐水性	○	○	○	△	×
	耐溶剤性	◎	○	◎	△	○
	硬化性	○	○	○	△	△

平均粒径 2.5 μm、軟化点 97°C、低分子アミン化合物(2-メチルイミダゾール)の含有率 0.9 質量%

エポキシ樹脂(e3-3) : ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂(SP: 9.040、架橋間分子量 156、全塩素量: 300 ppm)

MDI : 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

【0119】

〔硬化物耐水性〕

マスター・バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤(F)30部を、エポキシ樹脂(e4)100部と混合、一液性エポキシ樹脂組成物を製造する。この一液性エポキシ樹脂組成物に酢酸エチル/トルエン = 1 / 1 質量比の混合溶媒を不揮発分が 70% となるように混合し、25で1時間静置した。これを乾燥後の膜厚が 50 μ となる様に塗布、70で5分間加熱乾燥し、組成物中の溶剤を除去し、一液性エポキシ樹脂組成物からなるフィルムサンプルを得た。このフィルムサンプルを厚さ 1.2 mm のステンレス板(ステンレス板のグレード; SUS304)に挟み、200 のホットプレート上で 30 kg/cm²、20 秒間熱圧着を行った。その後、温度 85、湿度 85% の状態で 8 hr 保持した前後の引張りせん断接着強さの測定を行い、接着強さの低下が 25% 以内のものを、25% 以上

40

50

10

20

30

低下しているものを×とした。

【0120】

[製造例 7 - 1 ~ 7 - 1]

表11に示す原料に公知の粗碎・粉碎・分級処理を行い、エポキシ樹脂用硬化剤H-20～H-23を得た。なお、エポキシ樹脂用硬化剤H-20を得るに際しては、粉碎前に2-メチルイミダゾールを添加した。添加方法としては、塊状のエポキシ樹脂用硬化剤(h-1)100質量部を溶融し、これに0.9質量部の2-メチルイミダゾールを均一に混合し、室温に冷却する方法を用いた。得られたエポキシ樹脂用硬化剤H-20～H-23の性状等を表11に併記した。なお、特に明示しない評価方法については、上記いずれかの製造例、実施例、又は比較例と同様である。

10

【0121】

【表11】

エポキシ樹脂用硬化剤(H)		H-20	H-21	H-22	H-23
原料	塊状のエポキシ樹脂用硬化剤	h-1	h-5	h-6	h-7
	備考(低分子アミン化合物(B)の含量)	2-メチルイミダゾールが10ppm以下	2-メチルイミダゾール0.5質量%	2-メチルイミダゾール5質量%	2-メチルイミダゾール0.1質量%
平均粒径(μm)		1.1	2.5	10.5	1.2
小粒径含有率(%)		21	14	4	14
比表面積(m ² /g)		28.4	4.3	0.9	31.0
性状(25°C)		固体	固体	固体	固体

20

【0122】

[実施例 16～24、比較例 11～16]

30

表12、13に示す配合にてエポキシ樹脂用硬化剤(H)、エポキシ樹脂(e3-1～e3-2)、イソシアネート化合物及び活性水素化物を配合し、表12、13に示すシェル形成条件にて反応を行なった。更に、高溶解性エポキシ樹脂(製造例2-1～2-3、3-1～3-2で製造したエポキシ樹脂)を配合して、マスタ-バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤を得た。得られたマスタ-バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤の評価結果を表12、13に併記した。特に明示しない評価方法については、上記いずれかの製造例、実施例、又は比較例と同様である。

【0123】

【表12】

配合(質量部)		実施例								
		16	17	18	19	20	21	22	23	24
エポキシ樹脂用硬化剤(H)	H-12	100	100					100	100	100
	H-13			100						
	H-14				100					
	H-15					100				
	H-16						100			
エポキシ樹脂(e3-1)		200		200	200	200	200			
エポキシ樹脂(e3-2)			160					160	160	160
イソシアネート化合物	MR200		8	5		7			10	
	TDI	8					9	8		
	MDI				5					11
活性水素化合物	水	1.5	1.5	1.5	1	1	1	1.5	1.5	1
環状ホウ酸エステル化合物		—	—	0.3	—	—	0.3	0.5	—	—
シェル形成条件		40℃ 3時間 + 50℃ 8時間	40℃ 3時間 + 50℃ 8時間	40℃ 3時間 + 50℃ 24時間	40℃ 3時間 + 50℃ 24時間	40℃ 3時間 + 50℃ 20時間	40℃ 3時間 + 50℃ 20時間	40℃ 3時間 + 50℃ 8時間	40℃ 3時間 + 50℃ 24時間	40℃ 3時間 + 50℃ 20時間
高溶解性エポキシ樹脂	G-1		50					50		
	G-2								50	
	G-3									50
シェル	結合基(x)、(y)、(z)の有無	有	有	有	有	有	有	有	有	有
	カルボン酸エステル結合の有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	シェルの厚み比	100:8.8	100:9.5	100:4.5	100:5.6	100:7.5	100:11.0	100:8.0	100:13.5	100:10.8
評価	全塩素量(p.p.m.)	1500	750	1400	1100	1300	1200	700	680	680
	貯蔵安定性	○	◎	○	○	○	◎	◎	◎	◎
	反応急峻性-2	○	◎	○	◎	○	○	◎	◎	◎
	反応急峻性-3	○	◎	○	◎	○	○	◎	◎	◎
	加温時貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐溶剤性	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	○	◎
	硬化性	◎	◎	○	◎	○	○	○	○	○
	硬化物耐水性	○	○	○	○	○	○	○	○	○

エポキシ樹脂(e3-1) : ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂(エポキシ当量175g/当量、ジオール末端不純成分量8質量%、全塩素量:1400p.p.m.)

エポキシ樹脂(e3-2) : ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂(エポキシ当量175g/当量、ジオール末端不純成分量8質量%、全塩素量:1100p.p.m.)

環状ホウ酸エステル化合物: 2, 2'-オキシビス(5, 5'-ジメチル-1, 3, 2-オキサボリナン)

MR-200: 日本ポリウレタン社製ポリメチレンフェニレンポリイソシアネート

TDI: トリレンジイソシアネート

MDI: 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

Diol-400: 三井武田ケミカル製ポリエステル型ポリオール

【0124】

10

20

30

40

【表13】

配合(質量部)		比較例					
		11	12	13	14	15	16
エポキシ樹脂用硬化剤(H)	H-20	100					
	H-21		100			100	100
	H-22			100			
	H-23				100		
エポキシ樹脂(e3-1)		200	200	200	200		
エポキシ樹脂(e3-2)						160	160
イソシアネート化合物	MR200	8	7	12		7	7
	TDI						
	MDI				15		
活性水素化合物	水	1.5		0.5	1	0.5	0.5
	Diol-400		1				
シェル形成条件		40℃ 3時間 + 50℃ 8時間	40℃ 3時間 + 50℃ 8時間	40℃ 3時間 + 50℃ 8時間	40℃ 3時間 + 50℃ 8時間	40℃ 3時間 + 50℃ 8時間	40℃ 3時間 + 50℃ 8時間
高溶解性エポキシ樹脂	G-4					50	
	G-5						50
シェル	結合基(x)、(y)、(z)の有無	有	有	有	有	有	有
	カルボン酸エステル結合の有無	無	有	無	無	無	無
	シェルの厚み比	100:10.0	100:3.3	100:20	100:15	100:3.5	100:5.6
評価	全塩素量(ppm)	1200	1200	1300	1400	2600	1400
	貯蔵安定性	△	△	×	△	△	○
	反応急峻性-2	×	×	△	△	△	○
	反応急峻性-3	△	△	×	△	△	△
	加湿時貯蔵安定性	○	×	△	△	△	△
	耐溶剤性	△	△	×	△	△	○
	硬化性	△	△	△	△	△	△
	硬化物耐水性	○	○	○	○	△	×

エポキシ樹脂(e3-1) : ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂(エポキシ当量175g/当量、ジオール末端不純成分量8質量%、全塩素量:1400ppm)

エポキシ樹脂(e3-2) : ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂(エポキシ当量175g/当量、ジオール末端不純成分量8質量%、全塩素量:1100ppm)

MR-200: 日本ポリウレタン社製ポリメチレンフェニレンポリイソシアネート

TDI: トリレンジイソシアネート

MDI: 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

Diol-400: 三井武田ケミカル製ポリエステル型ポリオール

【0125】

[導電性フィルムの作製の実施例]

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(旭化成ケミカルズ社製、AER-2603)15質量部、フェノールノボラック樹脂(昭和高分子社製、商品名「BRG-558」)6質量

10

20

30

40

50

部、合成ゴム（日本ゼオン社製、商品名「ニポ - ル 1072」、重量平均分子量30万）4質量部を、メチルエチルケトンとブチルセロソルブアセテ - トの1：1（質量比）混合溶剤20質量部に溶解した。この溶液に銀粉末74質量部を混合し、さらに三本口 - ルにより混練した。これにさらに実施例16で得られたマスタ - バッヂ型エポキシ樹脂用硬化剤を30質量部加えて、さらに均一に混合し、導電性接着剤を得た。得られた導電性接着剤を厚さ40μmのポリプロピレンフィルム上にキャストして、80°で60分間、乾燥半硬化させ、厚さ35μmの導電性接着剤層を有する導電性フィルムを得た。この導電性フィルムを用い、80°のヒ - トロック上でシリコンウェハ - 裏面に導電性接着剤層を転写した。さらにシリコンウェハ - をフルダイシングし、ヒ - トロック上でリ - ドフレ - ムに導電性接着剤付半導体チップを、200°、2分間の条件で接着硬化させたところ、チップに導電性の問題がなかった。

【0126】

[導電性ペ - ストの作製の実施例]

100質量部のエポキシ樹脂（e4）に、実施例16で得られたマスタ - バッヂ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物30質量部、平均粒径が14μm、アスペクト比が11の鱗片状銀粉（徳力化学研究所（株）製）150質量部、及び平均粒径が10μm、アスペクト比が9の鱗片状ニッケル粉（高純度化学（株）製、商品名「N110104」）60質量部を添加し、均一になるまで攪拌後、三本口 - ルで均一に分散して導電ペ - ストとした。得られた導電ペ - ストを、厚さ1.4mmのポリイミドフィルム基板上にスクリ - ン印刷した後、200°で1時間、加熱硬化させた。得られた配線板の導電性を測定した結果、導電性ペ - ストとして有用なものであった。

【0127】

[異方導電性フィルムの作製の実施例]

ビスフェノ - ルA型エポキシ樹脂（旭化成ケミカルズ社製、AER6097、エポキシ当量42500g / eq）40質量部、フェノキシ樹脂（東都化成製、YP - 50）30質量部を酢酸エチル30部に溶解し、異方導電性フィルムの原料であるワニスを得た。そのワニスに、実施例16で得られたマスタ - バッヂ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物30質量部と、粒径8μmの導電粒子（金メッキを施した架橋ポリスチレン）5質量部とを加え、均一に混合し、一液性エポキシ樹脂組成物を得た。得られた一液性エポキシ樹脂組成物をポリエステルフィルム上に塗布し、70°で酢酸エチルを乾燥除去し、異方導電性フィルムを得た。

得られた異方導電性フィルムをICチップとテスト用基板の電極間に挟み、200°のホットプレ - ト上で30kg / cm²、20秒間熱圧着を行った。ICチップとテスト用基板の電極間が接合し、導通がとれ、異方導電性材料として有用であった。

【0128】

[異方導電性ペ - ストの作製の実施例]

ビスフェノ - ルA型エポキシ樹脂（旭化成ケミカルズ社製、AER6091、エポキシ当量480g / eq）50質量部、ビスフェノ - ルA型エポキシ樹脂（旭化成ケミカルズ製AER2603）50質量部、導電粒子としてミクロパ - ルAu - 205（積水化学社製、比重2.67）5質量部を混合後、実施例16で得られたマスタ - バッヂ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物を30質量部加えて、さらに均一に混合し、異方導電性ペ - ストを得た。得られた異方導電性ペ - ストを、酸化インジウムスズ（ITO）電極を有する低アルカリガラス上に塗布した。230°のセラミックツ - ルで、30秒間、2MPaの圧力を試験用TAB（Tape Automated Bonding）フィルムと圧着し貼り合わせを行った。隣接するITO電極間の抵抗値を測定したところ、異方導電性ペ - ストとして有用であった。

【0129】

[絶縁性ペ - ストの作製の実施例]

ビスフェノ - ルF型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ株式会社製、商品名「YL983U」）100質量部、ジシアソニアミド4質量部、シリカ粉末100質量部、希釈剤と

10

20

30

40

50

してフェニルグリシジルエ - テル 10 質量部、および有機リン酸エステル（日本化薬社製、商品名「PM - 2」）1 質量部を十分混合した後、さらに三本口 - ルで混練した。さらに、そこに実施例 16 で得られたマスタ - バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物を 30 質量部加えて、さらに均一に混合し、減圧脱泡および遠心脱泡処理を行い、絶縁性ペ - ストを製造した。得られた絶縁性ペ - ストを用いて、半導体チップを樹脂基板に 200 度で 1 時間加熱硬化させて接着したところ、絶縁性ペ - ストとして有用であった。

【0130】

[絶縁性フィルムの作製の実施例]

フェノキシ樹脂（東都化成株式会社製、商品名「YP - 50」）180 質量部、クレゾ - ルノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量 200 g / eq、日本化薬株式会社製、商品名「EOCN - 1020 - 80」）40 質量部、球状シリカ（平均粒径：2 μm、アドマテック株式会社製、商品名 SE - 5101）300 質量部、メチルエチルケトン 200 質量部を調合し、均一分散させた。これに実施例 16 で得られたマスタ - バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物を 250 質量部加え、さらに攪拌・混合して、エポキシ樹脂組成物を含む溶液を得る。得られた溶液を、離型処理を施したポリエチレンテレフタレ - ト上に、乾燥後の厚さが 50 μm になるように塗布し、熱風循環式乾燥機の中で加熱乾燥を行い、半導体接着用の絶縁性フィルムを得た。得られた半導体接着用の絶縁性フィルムを 5 インチのウェハサイズよりも大きく支持基材ごとに切断し、バンプ電極付きウェハの電極部側に樹脂フィルムを合わせる。次に、離型処理付き支持基材を上にして熱圧着器で、バンプ電極付きウェハを用いて絶縁性フィルムを挟み、70 、 1 MPa 、加圧時間 10 秒で真空中加熱圧着し接着樹脂付きウェハを得る。続いて、ダイシングソ - (DISCO 製、DAD - 2H6M) を用いてスピンドル回転数 30,000 rpm、カッティングスピード 20 mm / sec で切断分離した個片の接着フィルム付き半導体素子に樹脂剥がれがないか観察した。得られたフィルムは絶縁性フィルムとして有用なものであった。

【0131】

[封止材の作製の実施例]

ビスフェノ - ル A 型エポキシ樹脂（旭化成ケミカルズ社製、AER 6091、エポキシ当量 480 g / eq）50 質量部、ビスフェノ - ル A 型エポキシ樹脂（旭化成ケミカルズ社製、AER 2603）50 質量部、硬化剤として無水フタル酸を主成分とする HN - 2200（日立化成工業（株）製）40 質量部、平均粒径 16 μm の球状溶融シリカ 80 質量部を均一に分散、配合した。これに実施例 16 で得られたマスタ - バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物を 5 質量部加えてエポキシ樹脂組成物を得る。得られたエポキシ樹脂組成物をプリント配線基板上に厚さ 60 μm になるように 1 cm 角に塗布し、110 10 分、オ - ブンで加熱して半硬化させた。その後、厚さ 370 μm 、 1 cm 角のシリコンチップを半硬化させたエポキシ樹脂組成物の上に乗せ、荷重を加えてバンプとチップの電極を接触・保持しつつ 220 度で 1 時間、完全硬化処理を行った。得られたエポキシ樹脂組成物からなる封止材は、外観およびチップの導通に問題のない有用なものであった。

【0132】

[コ - ティング材の作製の実施例]

30 質量部のエポキシ樹脂（e4）、フェノキシ樹脂として YP - 50 を 30 質量部（東都化成製）、メトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂のメチルエチルケトン溶液（荒川化学工業（株）製、商品名「コンポセラン E 103」）を 50 質量部、これに実施例 16 で得られたマスタ - バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物を 30 質量部加えて、メチルエチルケトンで 50 質量 % に希釀・混合させた溶液を調製した。調製した溶液を、剥離 PET（ポリエチレンテレフタレ - ト）フィルム（パナック（株）製、SG - 1）上に、ロ - ルコ - タ - を用いて塗布し、150 度で 15 分、乾燥、硬化させ、膜厚 100 μm の剥離フィルム付き半硬化樹脂膜（ドライフィルム）を作製した。得られたドライフィルムを先の銅張り積層板上に 120 度、10 分間、6 MPa で加熱圧着した後、室温に戻して剥離フィルムを除去し、200 度で 2 時間硬化させたところ、層間絶縁用のコ - ティング材として有用なものが得られた。

10

20

30

40

50

【0133】

[塗料組成物の作製の実施例]

ビスフェノ - ル A 型エポキシ樹脂（旭化成ケミカルズ社製、A E R 6 0 9 1、エポキシ当量 4 8 0 g / e q) 5 0 質量部に、二酸化チタン 3 0 質量部、タルク 7 0 質量部を配合し、混合溶剤として M I B K / キシレンの 1 : 1 混合溶剤 1 4 0 質量部を添加、攪拌、混合して主剤とした。これに実施例 1 6 で得られたマスタ - バッヂ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物を 3 0 質量部添加し、均一に分散させることにより、エポキシ塗料組成物として有用なものが得られた。

【0134】

[プリプレグの作製の実施例]

1 3 0 のオイルバス中のフラスコ内にノボラック型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業社製、E P I C L O N N - 7 4 0) 1 5 質量部、ビスフェノ - ル F 型エポキシ樹脂（J E R 社製、エピコ - ト 4 0 0 5) 4 0 質量部、ビスフェノ - ル A 型液状エポキシ樹脂（旭化成ケミカルズ社製、A E R 2 6 0 3) 3 0 質量部を溶解・混合し 8 0 まで冷やした。さらに実施例 1 6 で得られたマスタ - バッヂ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物を 1 5 質量部加えて、十分、攪拌して混合した。室温に冷ました前記樹脂組成物を離型紙上にドクタ - ナイフを用いて樹脂目付 1 6 2 g / m² で塗布し、樹脂フィルムとした。次に、この樹脂フィルム上に弾性率 2 4 トン / mm² の炭素繊維を 1 2 . 5 本 / インチで平織りした三菱レイヨン製カーボンファイバー - (C F) クロス（型番：T R 3 1 1 0 、目付 2 0 0 g / m²) を重ねて樹脂組成物を炭素繊維クロスに含浸させた後、ポリプロピレンフィルムを重ねて表面温度 9 0 の口 - ル対の間を通して、クロスプリプレグを作製した。樹脂の含有率は 4 5 質量 % だった。得られたプリプレグを、繊維方向を揃えてさらに積層し、硬化条件 1 5 0 × 1 時間で成形を行い、炭素繊維を補強繊維とする繊維強化樹脂（F i b e r Reinforced Plastics、以下「F R P」とする）成形体を得た。作製したプリプレグは有用なものであった。

【0135】

[熱伝導性エポキシ樹脂組成物の作製の実施例]

ビスフェノ - ル A 型エポキシ樹脂（旭化成ケミカルズ社製、A E R 2 6 0 3) 1 0 0 質量部、エポキシ樹脂用硬化剤としてフェノ - ルノボラック樹脂（荒川化学工業（株）製、商品名「タマノル 7 5 9 」）のメチルエチルケトン 5 0 % 溶液 4 0 質量部、鱗片状グラファイト粉末（ユニオンカ - バイト社製、商品名 H O P G) 1 5 質量部を均一になるまで攪拌後、3 本口 - ルで均一に分散させた。これにさらに、実施例 1 6 で得られたマスタ - バッヂ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物を 1 5 質量部加えて、十分、攪拌して混合した。得られた導電ペ - ストを用いて、C u リ - ドフレ - ム上に半導体チップ（1 . 5 mm 角、厚み 0 . 8 mm) をマウントし、1 5 0 で 3 0 分間加熱硬化させて評価用サンプルを得た。得られたサンプルの熱伝導性についてレ - ザフラッシュ法により測定した。すなわち、測定した熱拡散率 、比熱 C p 、密度 から、式、K = $\frac{1}{\rho C_p}$ より熱伝導率 K を求めた。K は $5 \times 1 0 ^{-3} \text{ C a l / cm \cdot sec}$ 以上あり、熱伝導性ペ - ストとして有用なものであった。

【0136】

[燃料電池用シ - ル材の作製の実施例]

ビフェニル型エポキシ樹脂 3 , 3 ' , 5 , 5 ' - テトラメチル - 4 , 4 ' - ジヒドロキシビフェニルグリシジルエ - テル（ジャパンエポキシレジン製、エピコ - ト Y X - 4 0 0 0 (エポキシ当量 1 9 5) 1 0 0 質量部、フェノ - ルノボラック樹脂（大日本インキ製、T D - 2 1 3 1) 6 0 質量部、ビスフェノ - ル A 型エポキシ樹脂（旭化成ケミカルズ製、A E R 2 6 0 3) 1 0 質量部、人造黒鉛（エスイ - シ - 社製、商品名 S G P 、平均粒径 7 5 μ m) 8 0 0 質量部、離型剤（ステアリン酸カルシウム）、滑剤（カルナバワックス）を配合した原料をミキサ - で混合した。これに実施例 1 6 で得られたマスタ - バッヂ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物を 1 0 質量部加えて、3 本口 - ルで均一に混合した。得られた材料を燃料電池用セパレ - タ材用金型を用いて、成型圧力 2 5 M P a 、成型温度 1 5 0

10

20

30

40

50

、成型時間15分で加圧成型して評価用サンプルを得た。得られた燃料電池用セパレ-タ材の曲げ強さをJIS K 7203に準じて測定したところ、50MPaの曲げ強さを示した。また、ガス透過性を窒素ガスを用いて、JIS K7126A法により測定したところ、ガス透過率は $0.6 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot 24\text{時間} \cdot \text{atm}$ であり、燃料電池用セパレ-タ材として有用なものであった。

【0137】

[フレキシブル配線基板用オ-バ-コ-ト材の作製の実施例]

日本曹達製のポリブタジエンジカルボン酸樹脂「C-1000」とビスフェノ-ル型エポキシ樹脂との反応によりエポキシ樹脂変性された樹脂「EPB-13」(エポキシ当量700g/eq.、粘度800P)を50質量部、エポキシ基と反応する樹脂として、日本曹達製のマレイン化変性ポリブタジエン樹脂「BN-1015」(酸当量145g/eq.)を70質量部、硬化促進剤として実施例16で得られたマスター・バッチ型エポキシ樹脂用硬化剤組成物を5質量部、ゴム微粒子としてJSR製「EXR-91」を3質量部配合して、3本ロールで均一に混合した。さらにメチルエチルケトン(MEK)を200質量部加えてミキサ-で均一になるまで攪拌混合して溶解分散させ、オ-バ-コ-ト用接着剤溶液を得る。幅35mm×長さ60mm×厚さ65μmのポリイミドフィルムに対して、前記接着剤溶液を乾燥後の膜厚が25μmとなるように塗布し、さらに150、20分間乾燥することにより、フレキシブル配線基板用オ-バ-コ-ト材サンプルを得た。得られたポリイミドフィルムを180°屈曲させたときのクラック発生の有無、および湿度50%、150°で8時間処理したときのポリイミドフィルムの反りを測定したところ、フレキシブル配線基板用オ-バ-コ-ト材として有用なものであった。

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 内田 浩司
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(72)発明者 大海 一洋
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

審査官 藤本 保

(56)参考文献 国際公開第2005/095486 (WO, A1)
国際公開第2007/037378 (WO, A1)
国際公開第2004/037885 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G59/00-59/72