

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3589463号
(P3589463)

(45) 発行日 平成16年11月17日(2004.11.17)

(24) 登録日 平成16年8月27日(2004.8.27)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 8 G 59/20

C O 8 G 59/20

C O 8 G 59/42

C O 8 G 59/42

C O 9 J 163/00

C O 9 J 163/00

請求項の数 6 (全 7 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平7-504343 (86) (22) 出願日 平成6年7月11日(1994.7.11) (65) 公表番号 特表平8-512354 (43) 公表日 平成8年12月24日(1996.12.24) (86) 国際出願番号 PCT/EP1994/002301 (87) 国際公開番号 W01995/002622 (87) 国際公開日 平成7年1月26日(1995.1.26) 審査請求日 平成13年5月10日(2001.5.10) (31) 優先権主張番号 090,856 (32) 優先日 平成5年7月12日(1993.7.12) (33) 優先権主張国 米国(US)</p>	<p>(73) 特許権者 シエル・インターナショナル・リサーチ・ マートスハツペイ・ベー・ヴェー オランダ国、ザ・ハーグ・エヌ・エルー2 596・ハー・エル、カレル・ファン・ビ ユラントラーン・30 (74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (74) 代理人 弁理士 中村 至 (74) 代理人 弁理士 船山 武</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂およびエポキシ化ポリジエンの相容性配合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

均質混合物を作製するに十分な相容性を有する重合体配合物であって、
 アルカリ反応条件下での1個以上のヒドロキシ基を含む芳香族化合物とエピクロロヒドリンとの反応で得られる硬化可能な芳香族エポキシ樹脂、
 式：



(式中、Yはカップリング剤またはカップリング単量体または重合開始剤であり、AおよびBは共役ジエン単量体の単独重合体ブロック、共役ジエン単量体の共重合体ブロック、ジエン単量体およびモノアルケニル芳香族炭化水素単量体の共重合体ブロック、またはモノアルケニル芳香族炭化水素単量体の単独重合体ブロックであり得る重合体ブロックであり、そしてAブロックの分子量は100から3,000の範囲、Bブロックの分子量は1,000から15,000の範囲であり、nは0より大きく、rは0または1、mは0以上、n+mは1から100の範囲、pおよびqは0または1であり、そしてエポキシ化レベルが0.1~3meq/gである)

で示され、エポキシ樹脂とエポキシ化ポリジエン重合体との合計重量の60%以下の量のエポキシ化ポリジエン重合体、
 ポリカルボン酸もしくはその無水物の硬化剤、および
 トリアルキルアミン、ヒドロキシ含有化合物およびイミダゾールから選択した硬化促進剤を含むことを特徴とする重合体配合物。

【請求項 2】

エポキシ化ポリジエン重合体が、1種以上の共役ジオレフィン単量体を含みかつ各腕の分子量が1,500から15,000である4個以上の腕を有する、ランダムにエポキシ化された星形重合体であることを特徴とする請求項1に記載の配合物。

【請求項 3】

ポリカルボン酸もしくはその無水物の硬化剤が無水フタル酸、置換無水フタル酸および無水ヒドロフタル酸からなる群から選択してなることを特徴とする請求項2に記載の配合物。

【請求項 4】

ポリカルボン酸もしくはその無水物の硬化剤が無水ドデセニル琥珀酸および無水ヘキサヒドロフタル酸からなる群から選択してなることを特徴とする請求項2に記載の配合物。 10

【請求項 5】

硬化促進剤がベンジルジメチルアミンであることを特徴とする請求項1に記載の配合物。

【請求項 6】

請求項1～5に記載する重合体配合物の構造用接着剤としての使用方法。

【発明の詳細な説明】

本発明はエポキシ樹脂およびエポキシ化ポリジエン重合体の相容性配合物に関する。より詳細には、本発明は、無水物硬化剤で相容化されかつ硬化される、エポキシ樹脂およびエポキシ化ポリジエンの配合物に関する。

アルカリ反応条件でエピクロロヒドリンと1個以上の水酸基が含まれる化合物との反応により作製された、グリシジルエーテル等のエポキシ樹脂が接着剤、特に構造用接着剤に有用であることは公知のことである。このようなエポキシ樹脂は米国特許第5,169,910号に記載されている。構造用接着剤は被着体間に恒久的耐力接合を形成するために使用される結合剤で、一般的には高い強度、良好な接着性および耐環境性のような特性が要求される。このようなエポキシ樹脂を含む構造用接着剤には欠点があり、可撓性がなく耐衝撃性が低いことである。 20

低粘度のエポキシ化ポリジエン重合体が接着剤として有用であることもまた公知である。このような重合体は米国特許第5,229,464号に開示されている。この重合体は比較的高い可撓性および耐衝撃性を有する。

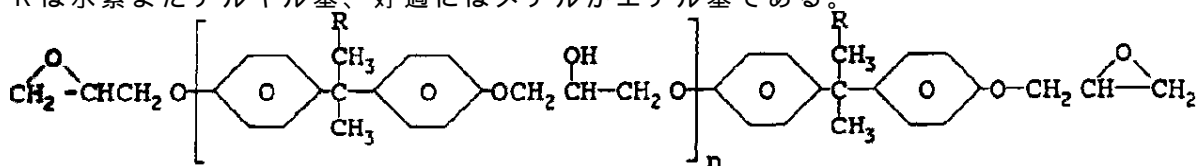
エポキシ樹脂をポリジエンに配合させて両重合体の所望の特性、すなわち良好な可撓性および耐衝撃性と共に高い強度を有する配合物が得られるならこれは有益なことである。しかし、このタイプのエポキシ樹脂はポリジエンとの相容性がないことが解っている。この点を下記実施例でより詳細に検討する。エポキシ樹脂およびエポキシ化ポリジエンで相容性の配合物が作製できるならこれが有益なことは明白である。本発明は、これら2つの重合体が無水物硬化剤を添加することにより相容化されかつ硬化される配合物を提供するものである。 30

従って、本発明は、硬化可能な芳香族エポキシ樹脂、エポキシ化ポリジエン、および無水物またはポリカルボン酸の硬化剤を含み、均質な混合物を作製するに十分な相容性を有する重合体配合物に関する。好適には、硬化促進剤を配合物に添加してこの配合物を硬化させる。硬化剤が存在すると、配合物は93から178のオープン中で焼成することにより硬化され得る。 40

好適なエポキシ樹脂は、アルカリ反応条件下でエピクロロヒドリンと1個以上のヒドロキシル基を有する芳香族化合物との反応で作製したグリシジルエーテルである。好適なエポキシ化ポリジエン重合体は、エポキシ化が比較的少量であり低分子量、低粘度の重合体である。適当な無水物硬化剤には、無水フタル酸、置換無水フタル酸および無水ヒドロフタル酸からなる群から選択したものが含まれる。好適な無水物硬化剤には無水ドデセニル琥珀酸および無水ヘキサヒドロフタル酸がある。

本発明の組成物にはエポキシ樹脂が含まれている。組成物のエポキシ樹脂成分は、平均して1分子あたり1個以上のビシナルエポキシド基を有し、1個以上の芳香族基を有し、かつ実質的に硬化反応を妨害しない置換基を有していてもよい硬化可能な樹脂であればよい 50

。 適当なエポキシ樹脂には、アルカリ反応条件下でエピクロロヒドリンと1個以上のヒドロキシル基を有する芳香族化合物との反応で作製されたグリシジルエーテルが含まれる。水酸基含有化合物がビスフェノールAである場合に得られるエポキシ樹脂生成物は下記の構造を有する。nは0以上の数で、通常0から10の範囲、好適には0から2であり、そしてRは水素またアルキル基、好適にはメチルかエチル基である。



10

その他の適当なエポキシ樹脂は、エピクロロヒドリンを、レゾルシノール、フロログルシノール等の単環式ジヒドロキシおよびトリヒドロキシフェノール化合物、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタンおよび4,4'-ジヒドロキシビフェニル等の特定の多環式ポリヒドロキシフェノール化合物、または1,4-ブタンジオールおよびグリセロール等の脂肪族ポリオールと反応させて作製することができる。

本発明の組成物に適するエポキシ樹脂の分子量は概ね86から10,000の範囲内、好適には200から1500である。市販のエポキシ樹脂にはEPONがある。エピクロロヒドリンと2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノール-A)との反応生成物であって、分子量は400、エポキシ当量(ASTM D-1652)が185~192で、n値(前記の式から)が0.2であるResin 828は、その低粘度と入手容易性により現在では好適なエポキシ樹脂である。

20

エチレン不飽和を含む重合体は、1個以上のオレフィン(特にジエン)を、単独でまたは1種以上のアルケニル芳香族炭化水素単量体と共重合させることにより作製できる。共重合体は線状、星形またはラジアル形ばかりでなく、ランダム、テーパー、ブロック形またはこれらの組み合わせであってもよい。

エチレン不飽和を含むか、または芳香族不飽和とエチレン不飽和との両方を含む重合体は、アニオン重合開始剤または重合触媒を使用して作製できる。これらの重合体はバルク、溶液またはエマルジョンの技術を使用して作製できる。いずれにしても、少なくともエチレン不飽和を含む重合体は概して小片、粉末、ペレット等の固体で回収されるが、本発明のように液体でも回収できる。エチレン不飽和を含む重合体、および芳香族不飽和とエチレン不飽和の両方を含んだ重合体が数社の製造業者から市販されている。

30

一般に溶液アニオン重合法を採用するとき、共役ジエンおよびアルケニル芳香族炭化水素の共重合体は、同時にまたは逐次的に重合されるべき単量体(類)を、IA金属、そのアルキル、アミド、シラノラート、ナフタリド、ビフェニルまたはアントラセニル誘導体等のアニオン重合開始剤と接触させて作製する。適当な溶剤中において-150から300の温度範囲、好適には0から100の範囲内で有機アルカリ金属化合物(ナトリウムかカリウム)を使用することが望ましい。特に有効なアニオン重合開始剤は一般式：



を有する有機リチウム化合物である。式中、Rは1から20個の炭素原子を有する脂肪族、脂肪族、芳香族またはアルキル置換芳香族炭化水素基を表わし、nは1から4の整数である。

40

アニオン重合され得る共役ジエンには、1,3-ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、メチルペンタジエン、フェニルブタジエン、3,4-ジメチル-1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン等の4から24個の炭素原子を含む共役ジエンが含まれる。イソプレンおよびブタジエンは、その低価格および入手容易性から、本発明での使用に好適な共役ジエン単量体である。共重合できるアルケニル芳香族炭化水素には、スチレン、種々のアルキル置換スチレン、アルコキシ置換スチレン、ビニルナフタレン、アルキル置換ビニルナフタレン等のビニルアリール化合物が含まれる。

これら重合体は、水素添加の有無に拘わらず、エポキシ化され、そして重合体1グラムあ

50

たりエポキシドが0.1から3ミリ当量(0.1~3meqエポキシド/g)となるレベルまでエポキシ化することが望ましい。好適なエポキシ化重合体は10,000と333の間のエポキシド当量を有する。

好適には、エポキシ化ポリジエンは式：



で示される。式中、Yはカップリング剤、カップリング単量体または重合開始剤であり、AおよびBは共役ジエン単量体の単独重合体ブロック、共役ジエン単量体の共重合体ブロック、ジエン単量体とモノアルケニル芳香族炭化水素単量体の共重合体、またはモノアルケニル芳香族炭化水素単量体の単独重合体ブロックであり得る重合体ブロックであり得る。そしてAブロックの分子量は100から3,000、Bブロックの分子量は1,000から15,000で、nは0より大きく、rは0から1、mは0以上で、n+mは1から100の範囲、pおよびqは0または1であり得る。

10

これらポリマーは米国特許第5,229,464号に詳細に記載されており、参照により本明細書中に含まれるものとする。一般的に、AブロックはBブロックの場合より高い割合で高置換脂肪族二重結合を有するべきである。

1種以上の共役ジエン単量体からランダムにエポキシ化された星形重合体は各腕の分子量が1,500から15,000である4つの腕を有する。星形重合体にはジ-、トリ-またはテトラ置換オレフィンエポキシド(1,1-ジ置換、1,2-ジ置換、1,1,2-トリ置換および1,1,2,2-テトラ置換オレフィンエポキシド)が重合体1グラムあたり0.05から5ミリ当量の割合で含まれていた。

20

下記実施例で詳述するように、エポキシ樹脂およびエポキシ化重合体の配合物には相容性がない。本発明では、相容性とは外観が均質である十分に分散された二相以上の混合物が作製できることを意味する。本発明者らは、このような配合物はこれに無水物硬化剤を添加することにより相容化できることを知見したのである。一般的にこのような無水物硬化剤は1個以上の無水物官能基を含んだ化合物として記載されている。最も普通に使用されている無水物は芳香族または脂環式構造を有する。その例として無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ナド酸メチル、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸および無水ドデセニル琥珀酸が挙げられる。さらに多官能カルボン酸も同様な性能を有する。好適な無水物硬化剤は脂肪族の性質を有するものであり、これによりエポキシ化ポリジエンとの相容性が改善される。無水ドデセニル琥珀酸および無水テトラヒドロフタル酸は、エポキシ樹脂およびエポキシ化ポリジエンの配合物の相容化に十分に有効であることが解った。

30

相容化剤がまた配合材料の硬化剤であることは非常に好都合なことである。これで余分な材料の使用が省略され、一段階で相容化と硬化とが実施できることになる。この配合物を硬化させるには硬化促進剤を添加せねばならない。適当な硬化促進剤にはトリアルキルアミン、ヒドロキシ含有化合物およびイミダゾールが含まれる。ベンジルジメチルアミンは本発明の配合物の硬化にうまく作用することが解った。

本発明の配合物の硬化は下記条件、すなわち硬化温度93~232で、良好な硬化物を得るに十分な時間、通常20分から4時間かけて実施すべきである。

本発明の硬化された配合物は構造用接着組成物に使用できる。エポキシ樹脂をこのような組成物に使用することは知られている。本発明の配合物はより可撓性であり、かつ構造用接着剤に使用する際は、エポキシ樹脂のみを使用する構造用接着剤より高い耐衝撃性を有していなければならない。

40

種々のタイプの増量剤が構造用接着組成物に使用されている。多くの増量剤が使用できる。適当なものは炭酸カルシウム、粘土、タルク、酸化亜鉛、二酸化チタン等である。増量剤の量は通常、使用する増量剤の種類および接着剤の用途によるが、配合物の溶媒を除いた部分に対して0から65重量%の範囲である。殊に好適なものは二酸化チタンである。従来公知の安定剤もまた接着組成物に配合され得る。これらは製品寿命期間内の例えば酸素、オゾンおよび紫外線照射に対する保護のためである。

実施例 1

50

204はスチレンを38.7%含んだ、線状イソプレン - スチレン / ブタジエン - イソプレン分子からなっている。これらを部分的に水素添加した後1.0meq/g程度までエポキシ化した。205はイソプレン - ブタジエンの星形重合体で、これには6%のジビニルベンゼン (DVB) がカップリングされている。これもまた部分的に水素添加した後0.8meq/gの程度までエポキシ化した。103は放射状イソプレン - ブタジエン重合体で、四塩化ケイ素を使用してカップリングし、エポキシ化された。103について2種の変形を作製し、103Aは0.4meq/gレベルまでエポキシ化し、103Bを1.0meq/gレベルまでエポキシ化した。前記のエポキシ化ポリジエン重合体をEPON 828樹脂 (EPONは商標) およびEPON 825樹脂と配合した。前者樹脂は前記のとおりであり、825は828の高純度物質である。エポキシ化ポリジエン重合体を90、75、50、25および10%だけ含む配合物を作製した。その結果を下記第I表に示す。

第I表 相容性の結果

成分1			
成分2	103A	204	205
EPON 828	90, 75, 50, 25, 10%	90, 75, 50, 25, 10%	90, 75, 50, 25, 10%
	混和せず	混和せず	混和せず
EPON 825	90, 75, 50, 25, 10%	90, 75, 50, 25, 10%	90, 75, 50, 25, 10%
	混和せず	混和せず	混和せず

各エポキシ化ポリジエン重合体につき作製した6つの配合物はすべて混和しなかったことがこの結果から解る。明らかに、これら2つのタイプの重合体は非常に相容性に乏しいことを示している。

実施例 2

実施例1からのEPON 828樹脂およびポリマー103Aの数個の配合物を作製した。化学量論量の無水ヘキサヒドロフタル酸 (HHPA) を相容化および硬化剤として添加し、さらに重合体100部あたり1部 (pph) のベンジルジメチルアミン (BDMA) を硬化促進剤として添加した。下記混合手順で行った。すなわち、エポキシ樹脂、エポキシ化ポリジエンおよび無水物をビーカーに入れ、空気ミキサーで攪拌しつつ88 に加熱した。均質な混合物が得られたらすぐに、BDMAを添加して、加熱を止めた。BDMAを添加すると僅かな発熱がみられた。温度が低下し始めるまで攪拌を続けた。混合物を真空オープン中で脱気させた。121 で45分間、その後178 で3時間15分間焼成して硬化させた。その結果を下記第II表に示してある。

第II表

	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
EPON 828	100	80	60	40	20	0
ポリマー103A	0	20	40	60	80	100
HHPA	82	67	53	39	24	10
外観	優秀	優秀	良好	不良	混合	優秀
	透明	不透明	不透明	不透明	不可	透明

“優秀”と記載した配合物は均質であって明らかな相分離の形跡がなかった。“良好”と

10

20

30

40

50

記載した配合物は僅かに粘着性で、表面に少量の相分離の形跡があった。“不良”と記載した配合物は一見して相分離していた。

配合物はエポキシ化ポリジエン重合体含量が60%までは相容性であり硬化可能であったことが解る。80%のポリマー103Aでは配合物は混合できなかった。

実施例 3

EPON 828樹脂と実施例 1 に記載のエポキシ化ポリジエン重合体との配合物を、エポキシ樹脂80重量% / エポキシ化ポリジエン樹脂20重量%の割合で作製した。化学量論量の無水ドデセニル琥珀酸を相容化および硬化剤として添加した。100部あたり1部のベンジルジメチルアミンを重合促進剤（触媒）として添加した。硬化反応を実施例 2 に記載すると同じ手順で実施した。トルエン溶解物はすべてエポキシ化ジエンと見做し、ゲルをトルエン不溶分として測定した。その結果を下記の表にしてある。

第 III 表

エポキシ化ポリジエン重合体	204	103A	205	103B
		(0.4meq/g エポキシ)	(1.0meq/g エポキシ)	
ゲル中のエポキシ化ポリジエン部分 (重量%)	69	25	84	87

103Aエポキシ化ポリジエン重合体を含む配合物は特に十分に硬化しなかったが、その他は十分に相容化しかつ非常によく硬化したことが解る。103Aが十分に硬化しなかったのは分子に少数のエポキシ基があるためである。

実施例 4

実施例 1 に記載するエポキシ化ポリジエン重合体とEPON 828との配合物を、エポキシ樹脂80重量% / エポキシ化ポリジエン樹脂20重量%の割合で作製した。化学量論量の無水ヘキサヒドロフタル酸を相容化および硬化剤として添加した。100部あたり1部のベンジルジメチルアミンを硬化促進剤（触媒）として添加した。硬化反応を実施例 2 に記載すると同じ手順で実施した。その結果を下記の表に示す。

第 IV 表

エポキシ化ポリジエン重合体	204	103A	205	103B
		(0.4meq/g エポキシ)	(1.0meq/g エポキシ)	
ゲル中のエポキシ化ポリジエン部分 (重量%)	22	68	66	75

線状重合体（204）は特に十分に硬化しなかったが、その他の3つの重合体は十分に相容化し非常によく硬化したことが解る。

フロントページの続き

- (72)発明者 デイルマン, スティーブン・ハワード
アメリカ合衆国、ワイオミング・98290、スノーミツシユ、ワンハンドレットナインス・アベ
ニュー・サウスイースト・4214
- (72)発明者 マスイー, マイケル・アレン
アメリカ合衆国、テキサス・77469、リッチモンド、オールド・デイキシー・ドライブ・24
11
- (72)発明者 エリクソン, ジェームス・ロバート
アメリカ合衆国、テキサス・77450、カティー、チャペル・グレン・20715

審査官 小林 均

- (56)参考文献 特開平05-070665(JP, A)
特開昭62-070476(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08G 59/20 - 59/38
C08G 59/42
C09J163/00 - 163/10