

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5933707号  
(P5933707)

(45) 発行日 平成28年6月15日(2016.6.15)

(24) 登録日 平成28年5月13日(2016.5.13)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 18/58 (2006.01)  
C08G 59/20 (2006.01)C08G 18/58  
C08G 59/20

請求項の数 18 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2014-517384 (P2014-517384)  
 (86) (22) 出願日 平成23年7月4日 (2011.7.4)  
 (65) 公表番号 特表2014-520903 (P2014-520903A)  
 (43) 公表日 平成26年8月25日 (2014.8.25)  
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2011/076822  
 (87) 国際公開番号 WO2013/003999  
 (87) 国際公開日 平成25年1月10日 (2013.1.10)  
 審査請求日 平成26年4月25日 (2014.4.25)

(73) 特許権者 515160552  
 ブルー キューブ アイピー エルエルシ  
 ー  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674  
 ミッドランド ダウ・センター 203  
 O  
 (74) 代理人 100092783  
 弁理士 小林 浩  
 (74) 代理人 100120134  
 弁理士 大森 規雄  
 (74) 代理人 100187964  
 弁理士 新井 剛  
 (74) 代理人 100104282  
 弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱硬化性エポキシ系の強化剤用付加体

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- (a) 脂肪族エポキシ樹脂、および
- (b) イソシアネート化合物

の反応生成物からなる液体付加体であって、

前記イソシアネート化合物が、2つを超えるイソシアネート基を有する多官能性イソシアネート化合物であり、

(a) と (b) の重量比が、成分 (a) に対して 60 ~ 98 の間であり、成分 (b) に対して 40 ~ 2 の間である、付加体。

## 【請求項 2】

前記エポキシ樹脂が、ポリエーテルグリコールエポキシ樹脂を含む、請求項 1 に記載の付加体。

## 【請求項 3】

前記ポリエーテルグリコールエポキシ樹脂が、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、およびそれらの混合物を含む、請求項 2 に記載の付加体。

## 【請求項 4】

- (c) 触媒を含む、請求項 1 に記載の付加体。

## 【請求項 5】

前記ポリエーテルグリコールエポキシ樹脂が、ポリプロピレングリコールジグリシジル

10

20

エーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、およびそれらの組合せからなる群から選択される、請求項2に記載の付加体。

【請求項6】

前記触媒が、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、イミダゾール誘導体、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU)、2-メチルイミダゾール-エポキシ付加体、イソシアネート-アミン付加体、およびそれらの組合せからなる群から選択される、請求項4に記載の付加体。

【請求項7】

(a) 請求項1に記載の付加体、(b) 少なくとも1つのエポキシ樹脂、および(c) 少なくとも1つの硬化剤を含む組成物。 10

【請求項8】

前記少なくとも1つのエポキシ樹脂が、脂肪族エポキシを含む、請求項7に記載の組成物。

【請求項9】

前記エポキシ樹脂が、100~1000のエポキシド当量(EEW)を有する、請求項7に記載の組成物。

【請求項10】

前記イソシアネート化合物が、100~500のイソシアネート当量(IEW)を有する、請求項7に記載の組成物。 20

【請求項11】

前記組成物中に存在する前記付加体の量が、総有機化合物の重量に対して、0.1重量パーセント~40重量パーセントを占める、請求項7に記載の組成物。

【請求項12】

前記少なくとも1つのエポキシ樹脂が、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルの誘導体、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテルの誘導体、多官能エポキシ、およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項7に記載の組成物。

【請求項13】

成分(a)および(b)と硬化剤(c)とのモル比が、50:1~1:2である、請求項7に記載の組成物。 30

【請求項14】

(a) ポリエーテルグリコールエポキシ樹脂、および  
(b) イソシアネート化合物

からなる反応混合物を反応させるステップを含み、

前記イソシアネート化合物が、2つを超えるイソシアネート基を有する多官能性イソシアネート化合物であり、

(a)と(b)の重量比が、成分(a)に対して60~98の間であり、成分(b)に対して40~2の間である、付加体を調製するための方法。

【請求項15】

(a) 請求項1に記載の付加体、  
(b) 少なくとも1つのエポキシ樹脂、および  
(c) 少なくとも1つの硬化剤

を混合させるステップを含む、組成物を調製するための方法。

【請求項16】

請求項7に記載の組成物を硬化させることによって作製される物品。

【請求項17】

複合材、コーティングフィルム、またはカプセル封止材料からなる群から選択される、請求項16に記載の物品。

【請求項18】

50

50 ~ 250 の  $T_g$  を有する、請求項 16 に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱硬化性エポキシ系で使用される強化剤用付加体、および強化剤を含む組成物に関し、より具体的には、本発明は、付加体を含有し、前記付加体が強化剤として使用されるオキサゾリドン環、および前記付加体から作製される組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂組成物は、良好な耐熱性および機械的特性から様々な用途において広く使用してきた。典型的なエポキシ樹脂組成物からの透明キャストサンプルは、十分に硬化すると、130 を超えるガラス転移温度 ( $T_g$ )、ならびに共に 3 GPa を超える引張弾性率および曲げ弾性率を有することができる。しかし、硬化後のエポキシ組成物の強靭性は通常は低く、この脆弱性のために、ある特定の用途におけるエポキシ組成物の使用が大幅に制限されてきた。たとえば、メチルテトラヒドロフタル酸無水物 (MTHPA) を用いた硬化液状エポキシ樹脂 (LER) の耐衝撃性は、電鋳または複合材などの多くの用途において約  $8 \text{ kJ/m}^2$  である。理想的な耐衝撃性は、 $10 \text{ kJ/m}^2$  より高いべきである。

【0003】

耐衝撃性を改善するために、柔軟剤として軟質主鎖ポリマーを使用することが当業界ではよく知られている。たとえば、無水物を含む電鋳用硬化系では、ポリエーテルグリコールが広く使用されている。残念ながら、そのような柔軟剤は  $T_g$  を著しく低下させる、たとえば、エポキシに 5 % 重量のポリエーテルグリコールを加えると、 $T_g$  を 20 も減少させ、弾性率を 10 % 減少させる場合がある。代替手法はエポキシド官能化ポリエーテルグリコールを使用することである。より高い官能性は、 $T_g$  を 120 より高く維持するのに役立つ。しかし、 $T_g$  は、130 を超えることが要求される一方、耐衝撃性は、エポキシ化ポリエーテルグリコールの添加によっても改善されない。

【0004】

柔軟剤以外では、耐衝撃性を改善するために、強化剤と呼ばれる分相材料がエポキシ組成物、特に纖維強化複合材に組み込まれてきた。これらのタイプの強化剤は、非相溶 (分相) 粒子としてマトリックス中に分散され、貫入が大きな欠陥になる前にその粒子が貫入の成長を止めると見込まれる。カルボキシル末端ブタジエン - アクリロニトリルゴム (CTBN)、またはコアシェルゴム (CSR) は、複合材用途における主要な 2 種の強化剤である。通常、CTBN と CSR は、高い  $T_g$  を維持するには、柔軟剤より良好であるが、これら両方は弾性率を低減させる。5 % 用量レベルで CTBN と CSR は、その弾性率を 15 ~ 20 % 低減させる場合がある。CTBN と CSR の別の欠点は、両化合物の非常に高い粘度、およびエポキシ組成物に対する不適合であり、これが加工を非常に難しくさせているので、品質一貫性はコントロールするのが困難である。これは、分相した材料を含む試料の試験結果の偏差が広いことから分かる。分相に因る不透明な外観も、複合材に対する目視検査を非常に難しくしている。

【0005】

エポキシ組成物用強化剤として、FORTEGA (商標) 100 シリーズなどの両親媒性ブロックコポリマーを使用することも知られている。そのような両親媒性ブロックコポリマーは、加工を容易にするために低粘度で作ることができ、硬化プロセス中に相が分離する。しかし、そのような両親媒性ブロックコポリマーによる弾性率は、まだ満足なものではない。

【0006】

したがって、当業界で必要とするものは、韌性を改善する一方、 $T_g$  と弾性率の両方を低減させずに維持できるような、異なった、より良好なエポキシ組成物用強化剤である。

【発明の概要】

10

20

30

40

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明の一態様は、

- (a) ポリエーテルグリコールエポキシ樹脂、および
- (b) イソシアネート化合物

の反応生成物を含む、またはこれからなる、またはこれから本質的になる付加体を対象とする。

## 【0008】

本発明の別の態様は、

- (a) 上述のような付加体、
- (b) 少なくとも 1 つのエポキシ樹脂、および
- (c) 少なくとも 1 つの硬化剤

を含む、またはこれらからなる、またはこれらから本質的になる組成物を対象とする。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0009】

【図1】 D E R (商標) 736 および P A P I 27 のマススペクトルと比較した例 X Q R - 19 のマススペクトルを示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0010】

本発明では、脂肪族エポキシ化合物およびイソシアネートを使用して得られるオキサゾリドン環含有付加体を、エポキシ組成物用強化剤として試験された。結果から、本発明の実施例によって、Tg および弾性率を損失なく維持したままで耐衝撃性を改善できることが分かった。

## 【0011】

以下の詳細な説明の中では、本発明の具体的な実施形態が、本発明の好ましい実施形態に関連して説明される。しかしながら、以下の説明が特定の実施形態または本技術の特定の使用に特異的である程度に、単なる例示を意図し、例示的実施形態の簡潔な説明を単に提供するだけである。したがって、本発明は、以下に説明する具体的な実施形態に限定されるものではなく、本発明は、むしろ添付の特許請求の範囲の真の範囲に含まれる代替物、変形物、および均等物のすべてを含むものである。

## 【0012】

特に明記をしない限り、化合物または成分に対する言及は、その化合物または成分自体、ならびに複数の化合物の混合物または組合せなど、他の化合物または成分と組み合わせた化合物または成分を含む。

## 【0013】

本明細書で使用する場合、単数形の「a」、「a n」および「t h e」は、特に文脈で明らかに指示されない限り複数への言及も含む。

## 【0014】

組成物

ある実施形態では、本発明は、

- (a) オキサゾリドン環含有付加体の 1 つまたは複数のエポキシ樹脂、
- (b) 1 つまたは複数のエポキシ樹脂、および
- (c) 1 つまたは複数の硬化剤

の混合物を含む、これらからなる、またはこれらから本質的になる組成物を含む。

## 【0015】

オキサゾリドン環含有付加体

本発明の熱硬化性樹脂の調製では、組成物は、成分 (a) としてオキサゾリドン環含有付加体からなる少なくとも 1 つまたは複数の特別なエポキシ樹脂を含むことができる。

## 【0016】

たとえば、付加体は、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレン

10

20

30

40

50

グリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルおよび他の脂肪族エポキシ、ポリイソシアネート、ならびにそれらの混合物の反応生成物を含むことができる。

【0017】

1つの実施形態では、オキサゾリドン環含有付加体(a)は、  
(i)少なくとも1つのエポキシ化合物、および  
(ii)少なくとも1つのイソシアネート化合物  
の反応生成物を含むことができる。

【0018】

たとえば、エポキシ化合物(i)は、脂肪族エポキシを含むことができる。イソシアネート化合物(ii)は、たとえばポリメリックイソシアネートを含むことができる。イソシアネートは、2つ以上のイソシアネートの混合物として使用することができる。 10

【0019】

イソシアネートは、イソシアネートの異性体の任意の混合物、たとえばMDIの2,4-異性体および2,6-異性体の混合物、またはTDIの任意の2,2'-異性体、2,4'-異性体および4,4'-異性体の混合物とすることもできる。

【0020】

市販されている、本発明に好適なジイソシアネートの例には、たとえば、The Dow Chemical Companyから入手可能なISONATE(商標)M124、ISONATE(商標)M125、ISONATE(商標)、OP50、PAPI27、VORONATE(商標)M229、およびVORANATE(商標)T-80が含まれる。 20

【0021】

付加体を含有するオキサゾリドンを作るために、触媒または触媒の混合物を使用することができる。本発明に好適なより好ましい触媒としては、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU)、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール(2-PhI)を含むイミダゾール誘導体、ホスホニウム、および30アンモニウム塩、ならびにそれらの任意の混合物などのアミン含有化合物が含まれる。本発明で使用される最も好ましい触媒は、2-PhIおよびDBUである。考慮された反応温度(すなわち、約150～約200)のもとでは両方の触媒によって、高いパーセンテージのオキサゾリドン環(たとえば、オキサゾリドン転化の約95%超)、および低いパーセンテージのイソシアヌレート環(たとえば、イソシアヌレート転化の5%未満)が産生されることが明らかになっている。 30

【0022】

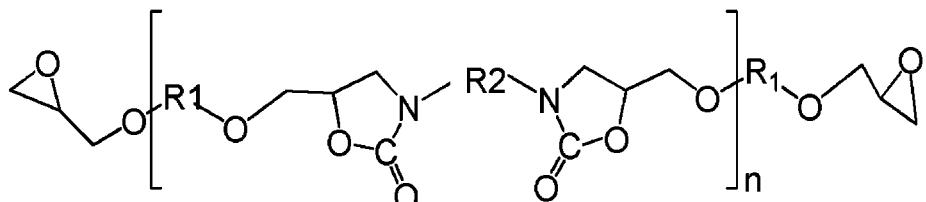
本発明に使用される触媒の量は、エポキシ樹脂組成物の総重量に対して約10～約50000ppm、好ましくは約50～約100000ppmの間、より好ましくは約100～約5000ppmの間、最も好ましくは約200～約2000ppmの間とすることができる。

【0023】

別の実施形態では、オキサゾリドン環含有付加体(a)は、式I：

【0024】

【化1】



(R1：脂肪族鎖またはポリオール鎖

R2：フェニルまたはポリメリックフェニル環構造

n : 少なくとも 1 の整数であり、ある実施形態では、n は 1 ~ 4 の間の整数である ) の化合物を含むことができる。

【 0 0 2 5 】

オキサゾリドン環含有付加体 (a) の特別なエポキシの濃度は、総有機化合物の重量に対して約 0.1 重量パーセント (w t %) ~ 約 40 w t % の間、好ましくは約 0.2 w t % ~ 約 30 w t % の間、より好ましくは約 1 w t % ~ 約 20 w t % の間とすることができる。

【 0 0 2 6 】

エポキシ樹脂 (複数可)

本発明の熱硬化性樹脂の調製では、組成物は、成分 (b) として少なくとも 1 つまたは複数のエポキシ樹脂を含むことができる。エポキシ樹脂は、少なくとも 1 つのビシナルエポキシ基を含む化合物である。エポキシ樹脂は、飽和または不飽和でもよく、脂肪族、環状脂肪族または複素環でもよく、また置換されていてもよい。エポキシ樹脂は、モノマー性またはポリマー性であってもよい。本発明で有用なエポキシ樹脂は、当技術分野で知られている任意のエポキシ樹脂から選択することができる。

10

【 0 0 2 7 】

本発明の成分 (b) として本明細書で開示される諸実施形態の中で使用されるエポキシ樹脂は、違ったものでもよく、また従来の、市販されているエポキシ樹脂を含めてもよく、これらエポキシ樹脂は、単独で使用することも、2 つ以上を組み合わせて使用することもできる。本明細書の中で開示される組成物のためにエポキシ樹脂を選択する際、最終製品の特性を考慮するだけでなく、粘度および樹脂組成物の加工に影響を及ぼす可能性のある他の諸特性も考慮すべきである。

20

【 0 0 2 8 】

当業者に知られている特に好適なエポキシ樹脂は、多官能のアルコール、フェノール、環状脂肪族カルボン酸、芳香族アミンまたはアミノフェノールのエピクロロヒドリンとの反応生成物に基づいている。いくつかの非限定的実施形態は、たとえば、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ビスフェノール F ジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、およびパラ - アミノフェノールのトリグリシジルエーテルを含む。当業者に知られている他の好適なエポキシ樹脂には、エピクロロヒドリンの o - クレゾールとの反応生成物、およびそれzelfフェノールノボラックが含まれる。2 つ以上のエポキシ樹脂の混合物を使用することも可能である。

30

【 0 0 2 9 】

本発明においてエポキシ樹脂組成物の調製に有用なエポキシ樹脂は、市販されている製品から選択することができる。たとえば、The Dow Chemical Company から入手可能な D. E. R. (商標) 331、D. E. R. (商標) 332、D. E. R. (商標) 334、D. E. R. (商標) 580、D. E. N. (商標) 431、D. E. N. (商標) 438、D. E. R. (商標) 736、または D. E. R. (商標) 732、または XZ 92447.00、または XZ 97104.00、または XZ 92486.00、または XZ 92766.00 は、使用することができる。本発明の例示として、エポキシ樹脂成分 (a) は、液体エポキシ樹脂、すなわち 175 ~ 185 のエポキシド当量、9.5 Pa - s の粘度、および 1.16 g / cc の密度を有する D. E. R. (商標) 383 (ビスフェノール A のジグリシジルエーテル) でもよい。エポキシ樹脂成分として使用可能な他の市販のエポキシ樹脂は、D. E. R. (商標) 330、D. E. R. (商標) 354、または D. E. R. (商標) 332 でもよい。

40

【 0 0 3 0 】

成分 (b) として有用な他の好適なエポキシ樹脂は、たとえば、米国特許第 3,018,262 号、第 7,163,973 号、第 6,887,574 号、第 6,632,893 号、第 6,242,083 号、第 7,037,958 号、第 6,572,971 号、第 6,153,719 号、および第 5,405,688 号、PCT 公開 WO 2006/052727、米国特許出願公開第 20060293172 号、第 20050171237 号、

50

第 2 0 0 7 / 0 2 2 1 8 9 0 A 1 号に開示されており、これらはそれぞれ参照により本明細書に組み込まれる。

【 0 0 3 1 】

1 つの好ましい実施形態では、本発明の組成物中で有用なエポキシ樹脂には、任意の芳香族もしくは脂肪族のグリシジルエーテルもしくはグリシジルアミン、または環状脂肪族のエポキシ樹脂が含まれる。

【 0 0 3 2 】

たとえば、1 つの実施形態では、エポキシ樹脂 ( b ) には、限定されるものではないが脂肪族エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、ビスフェノール A エポキシ樹脂、ビスフェノール F エポキシ樹脂、フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾール - ノボラックエポキシ樹脂、ビフェニルエポキシ樹脂、多官能性エポキシ樹脂、ナフタレンエポキシ樹脂、ジビニルベンゼンジオキシド、2 - グリシジルフェニルグリシジルエーテル、ジシクロペニタジエン型エポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂、多芳香族樹脂型エポキシ樹脂、およびそれらの混合物が含まれる。

【 0 0 3 3 】

本発明の組成物には、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル、ビスフェノール F のジグリシジルエーテル、環状脂肪族エポキシ、多官能エポキシ、または反応性希釈剤および非反応性希釈剤を有する樹脂などの他の樹脂を含めることができる。

【 0 0 3 4 】

一般的に、本発明において使用されるエポキシ樹脂の選択は、用途に依存する。しかし、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル ( D G E B A ) およびその誘導体は、特に好ましい。他のエポキシ樹脂は、限定されるものではないが、ビスフェノール F エポキシ樹脂、ノボラックエポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、直鎖脂肪族および環状脂肪族エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノール A エポキシ樹脂、ならびにそれらの組合せの群から選択することができる。

【 0 0 3 5 】

エポキシ樹脂 ( b ) の濃度は、組成物の総重量に対して約 0 重量パーセント～約 9 9 重量パーセントの間、好ましくは約 2 0 重量パーセント～約 8 0 重量パーセントの間、より好ましくは約 3 0 重量パーセント～約 6 0 重量パーセントの間とすることができる。

【 0 0 3 6 】

硬化剤 ( 複数可 )

本発明の最も幅の広い表現では、硬化剤 ( キュアリング剤または架橋剤 ) またはキュアリング剤ブレンドが、成分 ( c ) として本発明において使用される。一般に、当技術分野で知られていてエポキシ樹脂硬化に適した任意の硬化剤を使用することができる。選択の硬化剤は、用途要求に依存する可能性がある。本発明において有用な硬化剤には、限定するものではないが、たとえば、ジアンジアミド、置換されたグアニジン、フェノール、アミノ、ベンゾオキサジン、無水物、アミドアミン、ポリアミド、ポリアミン、芳香族アミン、ポリエステル、ポリイソシアネート、ポリメルカプタン、尿素ホルムアルデヒドおよびメラミンホルムアルデヒド樹脂、ならびにそれらの混合物を含めることができる。

【 0 0 3 7 】

たとえば、1 つの実施形態では、硬化剤 ( c ) には、無水物硬化剤またはアミン硬化剤が含まれる。無水物硬化剤には、限定するものではないが、無水フタル酸および誘導体、ナジック酸無水物および誘導体、トリメリット酸無水物および誘導体、ピロメリット酸無水物および誘導体、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物および誘導体、ドデセニルコハク酸無水物および誘導体、ポリ ( エチルオクタデカン二酸 ) 無水物および誘導体、ならびに同種のものが含まれ、これらは単独で使用することも、それらを混合して使用することもできる。ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、ナジック酸無水物、およびメチルナジック酸無水物は、本発明にとって特に好適である。アミン硬化剤には、限定するものではないが、ジシジアミド ( dicy diamide ) ( D I C Y ) 、エチレンジアミン ( E

10

20

30

40

50

D A )、ジエチレントリアミン ( D E T A )、トリエチレンテトラミン ( T E T A )、トリメチルヘキサンジアミン ( T M D A )、ヘキサメチレンジアミン ( H M D A )、N - ( 2 - アミノエチル ) - 1 , 3 - プロパンジアミン ( N 3 - A m i n e )、N , N ' - 1 , 2 - エタンジイルビス - 1 , 3 - プロパンジアミン ( N 4 - a m i n e )、ジプロピレントリアミン、m - キシリレンジアミン ( m X D A )、イソホロンジアミン ( I P D A )、ジアミノジフェニルメタン ( D D M )、ジアミノジフェニルスルホン ( D D S )、2 - エチル - 6 - メチルアニリン ( M E A )が含まれる。

【 0 0 3 8 】

硬化剤 ( c ) の濃度は、組成物の総重量に対して約 0 重量パーセント～約 9 9 重量パーセントの間、好ましくは約 3 重量パーセント～約 6 0 重量パーセントの間、より好ましくは約 1 0 重量パーセント～約 5 0 重量パーセントの間とすることができる。 10

【 0 0 3 9 】

組成物中のエポキシ成分 [ 成分 ( a ) および ( b ) ] と硬化剤 ( c ) のモル比は、1 つ の実施形態では約 5 0 : 1 ～約 1 : 2 の間、別の実施形態では約 3 0 : 1 ～約 1 : 2 の間 20 、さらに別の実施形態では約 2 0 : 1 ～約 1 : 1 . 5 の間、さらに別の実施形態では約 1 0 : 1 ～約 1 : 1 . 2 5 の間で選択されるモル比とすることができます。

【 0 0 4 0 】

任意選択成分 - 促進剤 ( 複数可 ) / 触媒

所望であれば、本発明の組成物は、エポキシ樹脂とアミン置換芳香族スルホン酸アミドとの間の反応に対して、1 つまたは複数の促進剤または触媒を含むことができる。好適な促進剤または触媒としては、たとえば、2 - メチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - イソプロピルイミダゾール、1 - プロピルイミダゾール、2 - ヘプタデシルイミダゾール、ベンジルジメチルアミン、エチルトリフェニルホスホニウムアセテート、エチルトリフェニルホスホニウムクロライド、エチルトリフェニルホスホニウムプロマイド、エチルトリフェニルホスホニウムヨージド、エチルトリフェニルホスホニウムジアセテート ( エチルトリフェニルホスホニウムアセテート酢酸錯体 )、エチルトリフェニルホスホニウムテトラハロボレート、テトラブチルホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムアセテート、テトラブチルホスホニウムジアセテート ( テトラブチルホスホニウムアセテート酢酸錯体 )、テトラブチルホスホニウムテトラハロボレート、ブチルトリフェニルホスホニウムテトラブロモビスフェネート、ブチルトリフェニルホスホニウムビスフェネート、ブチルトリフェニルホスホニウム重炭酸塩、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムテトラハロボレート、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムテトラハロボレート、トリエチルアミン、トリブロピルアミン、トリブチルアミン、2 - メチルイミダゾール、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアンモニウムクロライド、トリエチルアンモニウムプロマイド、トリエチルアンモニウムヨージド、トリエチルアンモニウムテトラハロボレート、トリブチルアンモニウムクロライド、トリブチルアンモニウムプロマイド、トリブチルアンモニウムヨージド、トリブチルアンモニウムテトラハロボレート、N , N ' - ジメチル - 1 , 2 - ジアミノエタン - テトラハロホウ酸錯体、それらの混合物、および同種のものが挙げられる。 40

【 0 0 4 1 】

任意選択の促進剤または触媒の濃度は、組成物の重量に対して約 0 w t % ～約 1 0 w t % の間、好ましくは約 0 w t % ～約 8 w t % の間、より好ましくは約 0 w t % ～約 2 w t % の間とすることができます。

【 0 0 4 2 】

任意選択成分 - 充填剤 ( 複数可 )

組成物中に任意選択成分として充填剤を使用することができます。組成物が無機充填剤を含む場合、無機充填剤は、任意の無機充填剤の中から選択することができ、好ましくはシリカ、タルク、石英、雲母、および水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、またはベ 50

ーマイトなどの難燃性充填剤の中から選択することができる。

【0043】

無機充填剤の濃度は、組成物の総重量に対して、約0%～約95%の間、好ましくは約0%～約90%の間、より好ましくは約0%～約80%の間で選択されることが好ましい。少なくとも1つの無機充填剤粒子の平均寸法は、約1mm未満、好ましくは約100ミクロン未満、より好ましくは約50ミクロン未満、さらにより好ましくは約10ミクロン未満、および約2nm超、好ましくは約10nm超、より好ましくは約20nm超、さらにより好ましくは約50nm超であることが好ましい。

【0044】

任意選択の充填剤の濃度は、組成物の重量に対して、約0wt%～約95wt%の間、好ましくは約0wt%～約90wt%の間、より好ましくは約0wt%～約80wt%の間と選択することができる。

【0045】

任意選択成分 - 溶剤（複数可）

組成物中に任意選択として溶剤を使用することができる。溶剤(f)としては、限定されるものではないが、メチルエチルケトン(MEK)、ジメチルホルムアミド(DMF)、エチルアルコール(EOH)、プロピレングリコールメチルエーテル(PM)、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PMA)、およびそれらの混合物が挙げられる。

【0046】

任意選択の溶剤の濃度は、組成物の総重量に対して、約0wt%～約80wt%の間、好ましくは約0重量パーセント～約60重量パーセントの間、より好ましくは約0重量パーセント～約50重量パーセントの間と選択することができる。

【0047】

任意選択成分 - 強化用纖維（複数可）

本発明の配合物中に任意選択の組成物として強化用纖維を使用することもできる。強化用纖維は、限定されるものではないが、ガラス纖維、カーボン纖維、およびセルロース纖維と選択することができる。

【0048】

任意選択の強化用纖維の濃度は、組成物の総重量に対して、約0重量パーセント～約95重量パーセントの間、好ましくは約0重量パーセント～約90重量パーセントの間、より好ましくは約0重量パーセント～約80重量パーセントの間と選択することができる。

【0049】

他の任意選択成分

熱硬化性組成物は、エポキシ樹脂(b)と異なり、また硬化剤(c)と異なる第2の熱硬化性樹脂をさらに含むことができる。熱硬化性組成物は、少なくとも1つの溶剤をさらに含むことができる。本発明による熱硬化性組成物は、追加の難燃剤、オキサゾリドン環含有付加体(a)と異なる追加の強化剤、硬化阻害剤、湿潤剤、着色剤、熱可塑性物質、加工助剤、染料、紫外線遮断化合物、および蛍光性化合物から選択される1つまたは複数の添加物をさらに含むことができる。このリストは例示を目的とするもので、限定しようとするものではない。

【0050】

本発明の組成物に添加できる他の任意選択成分のいずれかの濃度は、組成物の重量に対して、約0重量パーセント～約20重量パーセントの間、好ましくは約1重量パーセント～約15重量パーセントの間、より好ましくは約2重量パーセント～約10重量パーセントの間と選択することができる。

【0051】

硬化プロセス

本発明の組成物は、次の条件で硬化することができる：型の中で、50～100で0.5～3時間、100～150で0.5～3時間、および160～200で0.5～

10

20

30

40

50

3時間。より高い硬化後 $T_g$ を有する硬化済み製品には、より長い硬化時間および/またはより高い硬化温度が必要なこともあります。硬化温度および硬化時間は、様々な用途で必要とされる硬化剤および触媒のレベルに依存する。硬化条件は、本説明に限定されるものではない。

【0052】

製品

硬化済み製品および特性

本発明の熱硬化製品（すなわち、硬化する組成物から作製された架橋済み製品）は、従来のエポキシ硬化樹脂に比べていくつかの改善された特性を示している。たとえば、本発明の硬化済み製品は、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が、1つの実施形態では約80～約250、別の実施形態では約100～約200、さらに別の実施形態では約120～約170、さらに別の実施形態では約130～約150になり得る。

【0053】

本発明の熱硬化製品は、約3,200 MPa超、好ましくは約2,900 MPa～約4,000 MPa、より好ましくは約3,000 MPa～約3,500 MPaの曲げ弾性率を示す。

【0054】

本発明の熱硬化製品は、約130 MPa超、好ましくは約110 MPa～約150 MPa、より好ましくは約120 MPa～約140 MPaの曲げ強度値を示す。

【0055】

本発明の熱硬化製品は、約2,900 MPa超、好ましくは約2,700 MPa～約4,000 MPa、より好ましくは約2,800 MPa～約3,500 MPaの引張弾性率値を示す。

【0056】

本発明の熱硬化製品は、約85 MPa超、好ましくは約75 MPa～約100 MPa、より好ましくは約80 MPa～約90 MPaの引張強度値を示す。

【0057】

最終用途

本発明の硬化性組成物は、従来の硬化性エポキシ樹脂が使用されている熱硬化系で使用することができる。本発明の配合物を使用できる用途のいくつかの非限定的例としては、たとえば、フィラメントワインディング、引き抜き成形、樹脂トランスファ成形、真空支援注入（vacuum assisted infusion）、およびプリプレグプロセスを含む様々な適用方法から作製される纖維強化複合材が挙げられる。別の領域には、キャスティング、ポッティング、および自動加圧ゲル化（APG）などを含む適用方法による、電気絶縁およびカプセル封止がある。組成物は、道路舗装および土木工学用ポッティング材料として使用することもできる。噴霧、ローラー、浸漬などのような適当な適用方法により、組成物は、船舶、海上コンテナ、機械装置、構造用鉄骨、および自動車を含む多種多様な最終用途向けのコーティングとしても使用することができる。

【実施例】

【0058】

以下の実施例および比較例は、本発明を詳細にさらに説明するが、その範囲を限定するのみなすべきではない。

【0059】

以下の実施例で使用される様々な用語および名称を本明細書の以下で説明する。

【0060】

D.E.R.（商標）383樹脂は、181のEEWを有するビスフェノール-Aジグリシジルエーテルであり、The Dow Chemical Companyから市販されている。

【0061】

「例XQR-19」は、The Dow Chemical Companyによって

10

20

30

40

50

合成されるオキサゾリドン環含有付加体である。

【0062】

Fortegra(登録商標)-100は、The Dow Chemical Companyから市販されているブロックコポリマーである。

【0063】

「MTHPA」は、メチルテトラヒドロフタル酸無水物を表し、Alpharm Fine Chemical Companyから市販されている。

【0064】

エチルトリフェニルホスホニウムアセテート溶液(メタノール中で70%固形分)は、Deepwater Chemical Companyから市販されている。

10

【0065】

以下の標準分析器および方法は、実施例で使用される。

【0066】

エポキシド当量

エポキシド当量(EEW)は、ASTM方法D1652を使用して決定された。EEWは、エポキシドをその場で生成した臭化水素酸と反応させることによって決定される。臭化水素酸は、過剰な臭化テトラエチルアンモニウムに過塩素酸を加えることによって発生する。方法は電位差滴定であり、この場合、滴定されるサンプルの電位は、過塩素酸を加えると臭化水素酸がエポキシドによって消費されるまで、ゆっくりと上昇する。反応が完了すると電位の急上昇が起こり、そのことは、存在するエポキシドの量を示す。

20

【0067】

ガラス転移温度

ガラス転移温度(Tg)は、示差走査熱量測定法(DSC)によって測定された。ほぼ5~10mgのサンプルをN2下でオートサンプラを備えるTA Instrument DSC Q2000上で、開口アルミニウムパンに入れ分析した。DSCによるTg測定は、30~220、10/分; 30~250、10/分; 2サイクルで行った。

【0068】

機械的特性

機械的特性は、測定器としてInstron 5566およびResil Impactor(Ceast 6960)を用いて試験した。次の試験方法を使用した:

30

引張試験: ISO 527 試験速度: 5mm/分; ゲージ長: 50mm。

曲げ試験: ISO 178 試験速度: 2mm/分; 支持スパン: 64mm。

衝撃試験: ISO 179 支持スパン: 62mm; 振り子エネルギー: 2J。

【0069】

機械的特性測定は、各測定項目について、各配合物につき異なる2つの時間で10個のパネルによって実施する。結果は、統計的手法を用いて、各時間測定と試験パネル調製のばらつき効果を含むJMPソフトウェアによって分析する。したがって、統計ソフトウェアからの順位付け結果には、最後に全試験結果を基準として、平均値比較およびばらつき比較が含まれる。順位付け結果の中では、異なる順位付け文字/レベルは、結果が有意に異なるレベルであることを示す一方、同じ順位付け文字は、結果の数自体がなおも異なっているとしても、結果が同じレベルであることを示すが、測定系のばらつきを考慮すると、比較結果は、やはり同じ順位付け文字に基づく同じレベルである。順位付け序列に関して、AはBより良好であり、BはCより良好であり、CはDより良好である。

40

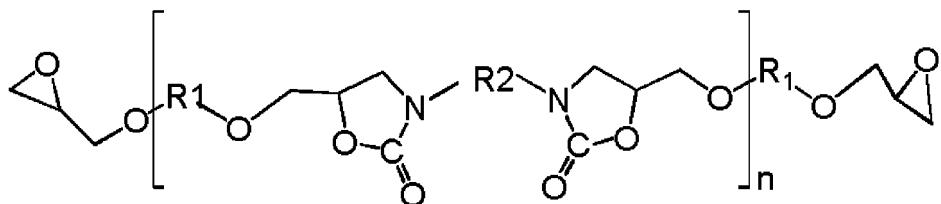
【実施例1】

【0070】

脂肪族エポキシ化合物およびイソシアネートによって得られるオキサゾリドン環含有付加体(式Iに示される通りの付加体の一般的な化学構造)

【0071】

【化2】



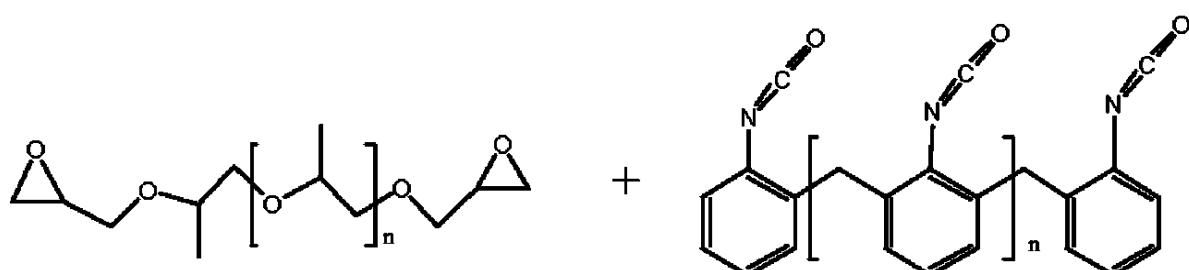
を、複合材用途向け配合物中の強化剤として使用した。

【0072】

本実施例で使用したオキサゾリドン環含有付加体は、例XQR-19であり、これは、  
実験室規模で合成した。例XQR-19のEEWは313である。例XQR-19を調製  
するために使用する反応スキームは、以下のスキームI：

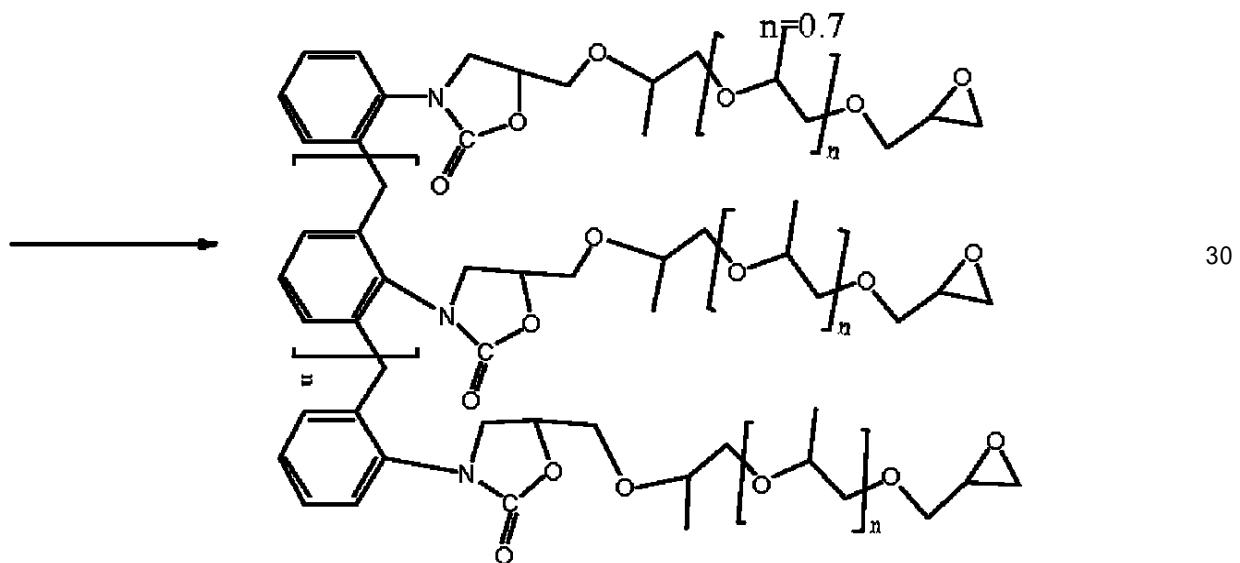
【0073】

【化3】



DER732又はDER736

PAPI27



に示される。

【0074】

例XQR-19は、次のように調製した。

【0075】

1Lの四つ口ガラス反応器をMEKで洗浄して、乾燥させた。N<sub>2</sub>バージを開始して、  
N<sub>2</sub>雰囲気を得た。反射装置および温度調節器をガラス反応器に接続した。

【0076】

D.E.R.（商標）736 870グラム量を反応器に加え、最大限の攪拌で温度を  
125±5に上昇させ、痕跡量の水を中和するためにPAPI27 8.5g（全体の  
5%）を均質に混合されるまで加えた。

【0077】

次いで、混合物を135まで加熱し、DBU（1500ppm）を混合物が均質にな  
るまで加えた。

10

20

30

40

50

るまで加えた。

【0078】

油浴温度を170に設定した。反応物温度が145～150に達したら、PAPI 27 25.5グラム（全体の15%）を加え、強い発熱反応を開始させて、温度を170超に上昇させた。

【0079】

追加のPAPI 27 136グラム（全体の80%）を1～3.5時間以内に加えた。反応温度を170～180の間で保持した。PAPI 27の追加後、混合物は、追加の0.5時間の間、170～180の間の温度で反応し続けた。溶融粘度測定およびEEW滴定のためにサンプルを得た。

10

【0080】

サンプルが理論的EEW値に達するまで反応を継続し、測定のため30分毎にサンプルを採取した。

【0081】

図1を参照すると、DER852のFTIRスペクトルにて分かるように、-OCN基（約2248cm<sup>-1</sup>）が消滅し、複数のオキサゾリドン環（1751cm<sup>-1</sup>）を產生しており、オキサゾリドン環構造を形成するエポキシとNCO基との間の反応を示した。参照により本明細書に組み込まれる米国特許第5,112,932号の実施例で証明されているように、オキサゾリドン環は、IRスペクトルのこの区域に出現する。

【0082】

20

本実施例で使用された別のエポキシ樹脂は、D.E.R.（商標）383である。D.E.R.（商標）383のEEWは、試験の結果181であった。

【0083】

3つの配合物（実施例1ならびに比較例AおよびB）を表Iに示す。例XQR-19とブレンドしているD.E.R.（商標）383は、実施例1でエポキシ部分として使用し、またD.E.R.（商標）383は、比較例AおよびB用のエポキシ部分として使用した。ブロックコポリマーのFortegra-100は、比較例Bで強化剤として使用した。配合物中で、MTHPAを硬化剤として使用し、またエチルトリフェニルホスホニウムアセテート溶液（メタノール中で70%固体分）を触媒として使用した。成形装置によって作製した透明キャスト品の標準試験パネルを、機械的特性について試験した。配合物のサンプルは、型の中で、100で2時間、120で2時間、および160で2時間硬化し、次いで、熱的特性および機械的特性試験のため、型を外した。

30

【0084】

透明キャストサンプルの性能も表Iに示す。Tgは、N<sub>2</sub>雰囲気下のDSCによって、第1サイクルを30～220、10/分、第2サイクルを30～250、10/分で測定した。

【0085】

【表1】

表I

配合物および複合材用エポキシ/無水物系の特性

	EEW	HEW	実施例1	比較例A	比較例B	比較例C	比較例D
DER 383	181		47.57	53.22	48.31	49.47	51.28
DER 736	190				5.02		
Fortegra 100						7.03	3.59
例XQR-19	313		7.04				
MTHPA		166	44.99	46.37	46.26	43.10	44.72
30%メタノール中の70%エチルトリフェノールホスホニウムアセテート			0.4	0.4	0.4	0.4	0.41
上記の例は、すべて重量パーセンテージを基準にしており、硬化剤の量はEEW/HEW=1:0.95の当量比によって算出される							
プロセス:100°C、2時間+160°C、2時間							
Tg(°C)			130	138	129	133	134
引張試験							
降伏点伸び(%)-平均値		5.4	4.9	53	4.7	4.9	
降伏点引張強度(MPa)-平均値		86	93	86	74	81	
自動ヤング率(MPa)-平均値		2901	3044	2889	2473	2712	
衝撃強度(KJ/m <sup>2</sup> )-平均値		10.7	8.7	8.5	14.4	13.8	
曲げ試験							
降伏点応力(MPa)-平均値		134	139	127	116	118	
降伏点曲げ歪み(%)-平均値		6.4	6.5	6.3	5.7	6.2	
自動ヤング率(MPa)-平均値		3229	3260	3114	2782	2999	
順位付け							
降伏点引張強度	B	A	B	D	C		
降伏点伸び	A	A	A	B	A		
引張自動ヤング率	B	A	B	D	C		
衝撃強度	B	C	C	A	A		
曲げ強度	B	A	C	D	D		
曲げ歪み	A	A	A	B	C		
曲げ自動ヤング率	A	A	B	D	C		

## 【0086】

上記の結果は、比較例Aである基準配合物と比較すると、XQR-19は、衝撃強度を8.7KJ/m<sup>2</sup>から10.7KJ/m<sup>2</sup>へ改善することができ、これは7.04%の追加で約23%の上昇であり、またこのことはCからBへの有意なレベル上昇であることを示していた。引張強度、伸び、自動ヤング率、曲げ歪み、曲げ応力のような特性は、ほぼ同じレベルに維持されていたが、138から130へ約8のTgの低下があった。

10

20

30

40

50

比較例 B と比較すると、XQR-19 は、8.5 KJ/m<sup>2</sup> から 10.7 KJ/m<sup>2</sup> への、より良好な衝撃強度特性をもたらすことができ、これは約 26% の上昇であり、このことは有意なレベル上昇である。一方、引張強度、伸び、自動ヤング率、曲げ歪み、曲げ応力および Tg のような特性は、同じレベルに保たれていた。比較例 C および比較例 D と比較すると、XQR-19 は、有意なレベルの改善とともに、より高い引張強度、曲げ強度、伸び、および弾性率特性を示した一方、Tg および衝撃強度はわずかにより低かった。本明細書に開示するすべての事項は、単なる例示と解釈すべきであって、求める保護の範囲を限定すると解釈すべきものではないことを意図している。さらに、本発明の方法は、参考する表を含め上述した具体的な例によって限定されるべきではない。むしろ、これらの例および参考する表は、本発明の方法を説明するものである。

10

以下に、本願の当初の特許請求の範囲に記載された発明を付記する。

[1] (a) 脂肪族エポキシ樹脂、および  
(b) イソシアネート化合物

の反応生成物から本質的になる液体付加体であって、前記付加体の粘度が、約 25 において約 60 Pa·s 未満である付加体。

[2] 前記エポキシ樹脂が、ポリグリコールエポキシ樹脂を含む、[1] に記載の付加体。

[3] 前記ポリグリコールエポキシ樹脂が、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、およびそれらの混合物を含む、[1] に記載の付加体。

[4] 前記イソシアネート化合物が、2 つ以上のイソシアネート基を有する、[1] に記載の付加体。

20

[5] 前記イソシアネート化合物が、多官能性イソシアネート化合物である、[1] に記載の付加体。

[6] 前記多官能性イソシアネート化合物が、2 つを超えるイソシアネート基を有する、[3] に記載の付加体。

[7] (c) 触媒を含む、[1] に記載の付加体。

[8] (a) と (b) の重量比が、成分 (a) に対して 60 ~ 98 の間であり、成分 (b) に対して 40 ~ 2 の間である、[1] に記載の付加体。

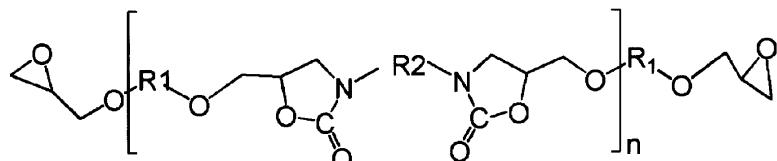
[9] 前記イソシアネート化合物が、MDI、TDI、水素化MDI、水素化TDI、およびそれらの組合せからなる群から選択される、[1] に記載の付加体。

30

[10] 前記ポリグリコールエポキシ樹脂が、ポリプロピレングリコールジグリシルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシルエーテル、およびそれらの組合せからなる群から選択される、[1] に記載の付加体。

[11] 式 I :

【化 4】



40

(式中、R1 は、脂肪族鎖およびポリオール鎖からなる群から選択され、R2 は、フェニル環構造およびポリメリックフェニル環構造からなる群から選択され、n は、1 より大きい整数である)

の化合物を含む、[1] に記載の付加体。

[12] 前記触媒が、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、イミダゾール誘導体、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン (DBU)、2-メチルイミダゾール-エポキシ付加体、イソシアネート-アミン付加体、およびそれらの組合せからなる群から選択される、[7] に記載の付加体。

50

[ 1 3 ] ( a ) [ 1 ] に記載の付加体、( b ) 少なくとも 1 つのエポキシ樹脂、および ( c ) 少なくとも 1 つの硬化剤を含む組成物。

[ 1 4 ] 前記少なくとも 1 つのエポキシ樹脂が、脂肪族エポキシを含む、[ 1 3 ] に記載の組成物。

[ 1 5 ] 前記エポキシ樹脂が、約 1 0 0 ~ 約 1 0 0 0 のエポキシド当量 ( EEW ) を有する、[ 1 3 ] に記載の組成物。

[ 1 6 ] 前記イソシアネート化合物が、約 1 0 0 ~ 約 5 0 0 のイソシアネート当量 ( IEW ) を有する、[ 1 3 ] に記載の組成物。

[ 1 7 ] 前記組成物中に存在する前記付加体の量が、総有機化合物の重量に対して、約 0 . 1 重量パーセント ~ 約 4 0 重量パーセントを占める、[ 1 3 ] に記載の組成物。

10

[ 1 8 ] 前記少なくとも 1 つのエポキシ樹脂が、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル、ビスフェノール A のジグリシジルエーテルの誘導体、ビスフェノール F のジグリシジルエーテル、ビスフェノール F のジグリシジルエーテルの誘導体、多官能エポキシ、およびそれらの混合物からなる群から選択される、[ 1 3 ] に記載の組成物。

[ 1 9 ] 成分 ( a ) および ( b ) と硬化剤 ( c ) とのモル比が、約 5 0 : 1 ~ 約 1 : 2 である、[ 1 3 ] に記載の組成物。

[ 2 0 ] ( a ) ポリグリコールエポキシ樹脂、および ( b ) イソシアネート化合物

から本質的になる反応混合物を反応させるステップを含む、付加体を調製するための方法。

20

[ 2 1 ] ( a ) [ 1 ] に記載の付加体、

( b ) 少なくとも 1 つのエポキシ樹脂、および

( c ) 少なくとも 1 つの硬化剤

を混合させるステップを含む、組成物を調製するための方法。

[ 2 2 ] [ 1 3 ] に記載の組成物を硬化させることによって作製される物品。

[ 2 3 ] 複合材、コーティングフィルム、またはカプセル封止材料からなる群から選択される、[ 2 0 ] に記載の物品。

[ 2 4 ] 約 5 0 ~ 約 2 5 0 の Tg を有する、[ 2 1 ] に記載の複合材。

-

【図1】

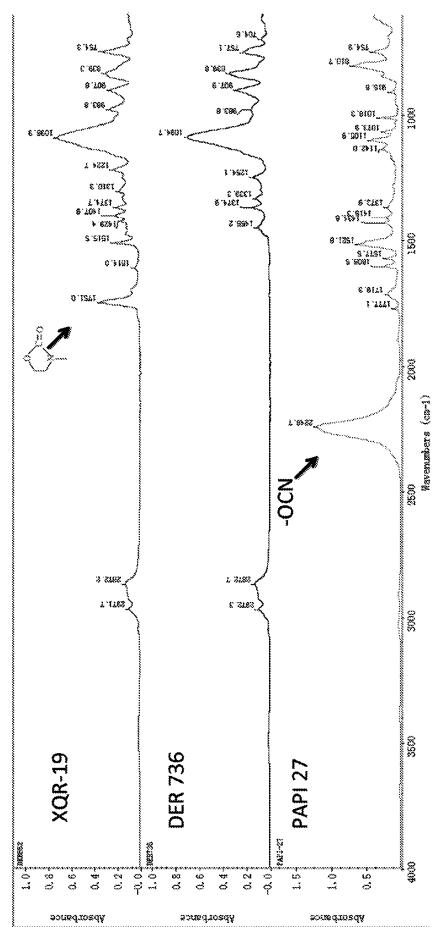


Figure 1

---

フロントページの続き

(72)発明者 フェン , ヤンリ  
中華人民共和国 シャンハイ 200237 , イースト チャイナ ユニバーシティ オブ サイ  
エンス アンド テクノロジー , ナンバー 130

(72)発明者 ガン , ジョセフ  
フランス国 エフ - 67100 , ストラスブール , ル スタエデル , 58

(72)発明者 ザン , イ ウェイン  
中華人民共和国 シャンハイ 200042 , チャンシュ ロード レーン 999 , ナンバー  
32 , 1エー

(72)発明者 ヤン , ピン パトリック  
中華人民共和国 シャンハイ 201203 , バオチエン ロード , レーン 158 , ナンバー  
15 シンチェン アパートメント , ルーム 406

審査官 藤本 保

(56)参考文献 特開平01-020227 (JP, A)  
国際公開第2010/101745 (WO, A1)  
特開平10-273515 (JP, A)  
特開平06-329750 (JP, A)  
特表2009-517355 (JP, A)  
特開平08-109245 (JP, A)  
特開昭60-020922 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C08G18/58  
C08G59/00 - 59/72