

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-519888

(P2008-519888A)

(43) 公表日 平成20年6月12日(2008.6.12)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8L 63/00	(2006.01)	CO8L 63/00	A	4J002
CO8L 71/02	(2006.01)	CO8L 71/02		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2007-541254 (P2007-541254)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成17年11月2日 (2005.11.2)</p> <p>(85) 翻訳文提出日 平成19年7月6日 (2007.7.6)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/US2005/039965</p> <p>(87) 国際公開番号 W02006/052729</p> <p>(87) 国際公開日 平成18年5月18日 (2006.5.18)</p> <p>(31) 優先権主張番号 60/626, 607</p> <p>(32) 優先日 平成16年11月10日 (2004.11.10)</p> <p>(33) 優先権主張国 米国 (US)</p> <p>(31) 優先権主張番号 60/704, 760</p> <p>(32) 優先日 平成17年8月2日 (2005.8.2)</p> <p>(33) 優先権主張国 米国 (US)</p>	<p>(71) 出願人 502141050 ダウ グローバル テクノロジーズ イン コーポレイティド 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 204 0</p> <p>(71) 出願人 302009246 リージェンツ オブ ザ ユニバーシティ - オブ ミネソタ アメリカ合衆国 55455-2020 ミネソタ州, ミネアポリス, オーク スト リート エス. イー. 200, ユニバーシ ティー ゲートウェイ 600</p> <p>(74) 代理人 100099759 弁理士 青木 篤</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 両親媒性ブロックコポリマーにより韌性を付与したエポキシ樹脂

(57) 【要約】

(a) 熱硬化性エポキシ樹脂、及び (b) 当該エポキシ樹脂組成物が硬化する際に、得られた硬化したエポキシ樹脂組成物の韌性が増加するような、少なくとも一つのエポキシ樹脂混和性ブロックセグメントと、少なくとも一つのエポキシ樹脂非混和性ブロックセグメントとを含む両親媒性ブロックコポリマー (ここで、前記非混和性ブロックセグメントは、当該非混和性ブロックセグメントのポリエーテル構造が少なくとも4個の炭素原子を有する条件の下、ポリエーテル構造を少なくとも一つ含むアルキレンオキシドモノマー単位を少なくとも一つ又は二つ以上含み、) を含む硬化性エポキシ樹脂組成物。上記両親媒性ブロックコポリマーは、PEO-PBOジブロックコポリマー又はPEO-PBO-PEOTリブロックコポリマー等の全てポリエーテルのブロックコポリマーであることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) エポキシ樹脂；及び

(b) 当該エポキシ樹脂組成物が硬化する際に、得られた硬化したエポキシ樹脂組成物の靱性が増加するような、少なくとも一つのエポキシ樹脂混和性ブロックセグメントと、少なくとも一つのエポキシ樹脂非混和性ブロックセグメントとを含む両親媒性ブロックコポリマー、ここで、前記非混和性ブロックセグメントは、当該非混和性ブロックセグメントのポリエーテル構造が少なくとも4個の炭素原子を有する条件の下、ポリエーテル構造を少なくとも一つ含むアルキレンオキシドモノマー単位を少なくとも一つ又は二つ以上含む；

10

を含む硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】

前記両親媒性ブロックコポリマーが、少なくとも一つのエポキシ樹脂混和性ブロックセグメントと、少なくとも一つのエポキシ樹脂非混和性ブロックセグメントとを含む両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーであり、前記混和性ブロックセグメントが、ポリエーテル構造を少なくとも一つ含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーが、ジブロック、直鎖トリブロック、直鎖テトラブロック、高次の複数ブロック構造、分岐鎖ブロック構造、又は星型ブロック構造から成る群から選択される、請求項 2 に記載の組成物。

20

【請求項 4】

前記混和性ブロックセグメントが、ポリエチレンオキシドブロック、プロピレンオキシドブロック、又はポリ(エチレンオキシド - c o - プロピレンオキシド)ブロックを含む；そして前記非混和性ブロックセグメントが、ポリブチレンオキシドブロック、ポリヘキシレンオキシドブロック、ポリドデシレンオキシドブロック、又はポリヘキサデシレンオキシドブロックを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記両親媒性ブロックコポリマーの前記混和性セグメントの少なくとも一つがポリ(エチレンオキシド)であり；そして前記両親媒性ブロックコポリマーの前記非混和性セグメントの少なくとも一つがポリ(ブチレンオキシド)である、請求項 1 に記載の組成物。

30

【請求項 6】

前記両親媒性ブロックコポリマーが、ポリ(エチレンオキシド) - b - ポリ(ブチレンオキシド)又はポリ(エチレンオキシド) - b - ポリ(ブチレンオキシド) - b - ポリ(エチレンオキシド)である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記両親媒性ブロックコポリマーが、ポリ(エチレンオキシド) - b - ポリ(ヘキシレンオキシド)である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記両親媒性ブロックコポリマーが、2つ又は3つ以上のブロックコポリマーの混合物である、請求項 1 に記載の組成物。

40

【請求項 9】

前記両親媒性ブロックコポリマーが、1000 ~ 30,000 の分子量を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 10】

前記両親媒性ブロックコポリマーの前記混和性セグメント：前記両親媒性ブロックコポリマーの前記非混和性セグメントの比率が、10 : 1 ~ 1 : 10 である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 11】

前記両親媒性ブロックコポリマーが、当該組成物の重量に基づいて、0.1重量% ~ 50重量%の量で存在する、請求項 1 に記載の組成物。

50

【請求項 1 2】

前記エポキシ樹脂が、多価アルコールのポリグリシジルエーテル、多価フェノールのポリグリシジルエーテル、ポリグリシジリアミン、ポリグリシジリアミド、ポリグリシジリイミド、ポリグリシジリヒダントイン、ポリグリシジリチオエーテル、エポキシ化脂肪酸又は乾性油、エポキシ化ポリオレフィン、エポキシ化不飽和二酸エステル、エポキシ化不飽和ポリエステル、及びそれらの混合物から成る群から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 3】

前記エポキシ樹脂が、多価アルコールのグリシジルポリエーテル、又は多価フェノールのグリシジルポリエーテルである、請求項 1 に記載の組成物。

10

【請求項 1 4】

前記エポキシ樹脂が、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シルカルボキシレート、1, 2 - エポキシ - 4 - ビニルシクロヘキサン、ビス(7 - オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタ - 3 - イルメチルヘキサン二酸エステル、3, 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレートメチルエステル、及びそれらの混合物から成る群から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 5】

ホモポリマーを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 6】

ホモポリマーのブロックコポリマーに対する重量比が、0.1 ~ 300 である、請求項 5 に記載の組成物。

20

【請求項 1 7】

前記エポキシ非混和性ブロックセグメントと同一組成のホモポリマーを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 8】

前記エポキシ混和性ブロックセグメントと同一組成のホモポリマーを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 9】

前記エポキシ非混和性ブロック中で混和性を有し、従って、熱硬化網目の中で前記非混和性ブロックのモルホロジーを変化させるポリマーを包含する、請求項 1 に記載の組成物。

30

【請求項 2 0】

前記ブロックコポリマーのミセルのサイズを変化させることができるポリマーを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 2 1】

前記エポキシが 150 ~ 3000 のエポキシド当量を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 2 2】

硬化触媒を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 2 3】

硬化剤を含む、請求項 1 に記載の組成物。

40

【請求項 2 4】

光開始剤化合物を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 2 5】

顔料を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 2 6】

(a) エポキシ樹脂；及び

(b) 当該エポキシ樹脂組成物が硬化する際に、得られた硬化したエポキシ樹脂組成物の靱性が増加するような、少なくとも一つのエポキシ樹脂混和性ブロックセグメントと、少なくとも一つのエポキシ樹脂非混和性ブロックセグメントとを含む両親媒性ブロックコ

50

ポリマー、ここで、前記非混和性ブロックセグメントは、当該非混和性ブロックセグメントのポリエーテル構造が少なくとも4個の炭素原子を有する条件の下、ポリエーテル構造を少なくとも一つ含むアルキレンオキシドモノマー単位を少なくとも一つ又は二つ以上含む：

を混合することを含む硬化性エポキシ樹脂の調製法。

【請求項27】

請求項1に記載の組成物を含む複合材料。

【請求項28】

請求項1に記載の組成物を含む積層板。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、ブロックコポリマーで変性したエポキシ樹脂に関する。さらに詳細には、本発明は、硬化したエポキシ樹脂の耐破壊性又は靱性を向上させるために、両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーで変性したエポキシ樹脂に関する。

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂は、一般的に、ハードナー又は硬化剤を用いて硬化させ、そして硬化した場合に、当該樹脂は、耐熱性及び耐薬品性で知られている。硬化エポキシ樹脂はまた、良好な機械的特性を示すが、しかし、それらは靱性に欠け、硬化する際に極めて脆くなる傾向がある。樹脂の靱性の不足は、架橋密度又は樹脂のT_gが増すにつれて特にその傾向が強くなる。

20

【0003】

エポキシ樹脂は、特に、靱性を含む耐薬品性及び耐熱性を改良するために広く研究されている。これまで、硬化したエポキシの靱性を改良するための試みにおいて、種々の組成及びサイズのゴム微粒子を、エポキシ樹脂に添加している。主として、エポキシ化合物に靱性を付与するための試みは、カルボキシル基末端ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー等の液状ゴムを用いることに主眼が置かれてきた。しかし、適合性を確実にし、かつ硬化特性を最適化するために、最初に、上記ゴムをエポキシ樹脂と予備反応させなければならない。

30

【0004】

近年、エポキシ樹脂に種々のブロックコポリマーを添加することによりエポキシ樹脂の耐破壊性又は靱性を向上させることに関する、いくつかの研究がある。以前の研究の多くは、エポキシ混和性ブロックがポリ(エチレンオキシド)(PEO)であり、非混和性ブロックが飽和ポリマー系炭化水素である、エポキシ混和性ブロックとエポキシ非混和性ブロックとを有する両親媒性ジブロックコポリマーを使用することに主眼を置いている。公知のブロックコポリマー材料は、魅力的な特性の硬化(set)を有するプレート化エポキシを提供する上で効果を発揮するが、一部の用途において用いるには余りにも高価すぎる。

40

【0005】

例えば、Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2001, 39(23), 2996~3010には、ポリ(エチレンオキシド)-b-ポリ(エチレン-alt-プロピレン)(PEO-PEP)ジブロックコポリマーを使用することにより、硬化したエポキシ系中にミセル構造体が提供され、そしてベシクル及び球状ミセルに自己組織化したブロックコポリマーが、4官能性芳香族アミン硬化剤と硬化させたモデルのビスフェノールAエポキシの耐破壊性を大きく上げることができることが開示されている。

【0006】

そして、Journal of the American Chemical Society, 1997, 119(11), 2749~2750には、両親媒性PEO-P

50

EP及びポリ(エチレンオキシド) - b - ポリ(エチルエチレン)(PEO - PEE)ジブロックコポリマーを用いてもたらされた自己組織化微構造を有するエポキシ系が記載されている。これらのブロックコポリマー含有系は自己組織化特性を示す。

【0007】

ブロックの一つにエポキシ反応性官能基を導入する他のブロックコポリマーは、ナノ構造化エポキシ熱硬化樹脂を達成するためのエポキシ樹脂用の変性剤として用いられてきた。例えば、Macromolecules, 2000, 33(26)9522~9534には、本質的に両親媒性であり、樹脂が硬化する際にブロックの一つがエポキシマトリクス中で反応できるような様式で設計された、ポリ(エポキシイソプレン) - b - ポリブタジエン(BIx_n)及びポリ(アクリル酸メチル - co - メタクリル酸グリシジル) - b - ポリイソプレン(MG - I)ジブロックコポリマーの使用が記載されている。また、Journal of Applied Polymer Science, 1994, 54, 815には、ポリ(カプロラクトン) - b - ポリ(ジメチルシロキサン) - b - ポリ(カプロラクトン)トリブロックコポリマーのサブミクロンスケールの分散液を有するエポキシ系が記載されている。

10

【0008】

上述の既知のジブロック及びトリブロックコポリマーの一部は、エポキシ樹脂の靱性を改良するために有用であるが、上記既知のブロックコポリマーの調製は複雑である。既知のブロックコポリマーは合成するために多段階を必要とし、従って、商業的な観点から経済的には魅力的でない。

20

【0009】

熱硬化性エポキシ樹脂を変性してナノ構造化エポキシ熱硬化樹脂を形成するための、さらに他の自己組織化両親媒性ブロックコポリマーは公知である。例えば、Macromolecules, 2000, 33, 5235~5244及びMacromolecules, 2002, 35, 3133~3144には、ジブロック含有混合物中の分散相の平均サイズがほぼ10~30nmである、ポリ(エチレンオキシド) - b - ポリ(プロピレンオキシド)(PEO - PPO)ジブロック及びポリ(エチレンオキシド) - b - ポリ(プロピレンオキシド) - b - ポリ(エチレンオキシド)(PEO - PPO - PEO)トリブロックを、メチレンジアニリンと硬化させたエポキシに添加することが記載されている。そして、PEO - PPO - PEOトリブロック等のポリエーテルブロックコポリマーはまた、日本国特許出願公開第H9 - 324110号明細書に開示されているように、エポキシ樹脂と用いられることが知られている。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上述の既知のジブロック及びトリブロックコポリマーの一部は、エポキシ樹脂の靱性を改良するために有用であるが、樹脂の全ての他の決定的な特性を保持しながら、一部の用途において用いられるエポキシ樹脂の靱性をさらに高めるための必要性がなお存在する。

【0011】

従って、既知のブロックコポリマーのいかなる不利益もなしで、自己組織化法により熱硬化性エポキシ樹脂の靱性を改良するために有用である別のブロックコポリマーを提供することが望まれている。

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、

(a) エポキシ樹脂；及び

(b) 当該エポキシ樹脂組成物が硬化する際に、得られた硬化したエポキシ樹脂組成物の靱性が増加するような、少なくとも一つのエポキシ樹脂混和性ブロックセグメントと、少なくとも一つのエポキシ樹脂非混和性ブロックセグメントとを含む両親媒性ブロックコポリマーであって、前記非混和性ブロックセグメントが、当該非混和性ブロックセグメン

50

トのポリエーテル構造が少なくとも4個の炭素原子を有する条件の下、ポリエーテル構造を少なくとも一つ含むアルキレンオキシドモノマー単位を少なくとも一つ又は二つ以上含むもの：

を含む硬化性エポキシ樹脂組成物に向けられている。

【0013】

本発明の実施形態の一つは、少なくとも一つのエポキシ樹脂混和性ブロックセグメントと、少なくとも一つのエポキシ樹脂非混和性ブロックセグメントとを含む両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーにより改良されるエポキシ樹脂に向けられており、ここでは、上記混和性ブロックセグメントと上記非混和性ブロックセグメントの両方が、ポリエーテル構造を少なくとも一つ含む。

10

【0014】

エポキシ樹脂に韌性を付与するために本発明の両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーを用いることの有利な特徴の一部には、例えば、(1)両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーの自己組織化特性、(2)ナノメートルの長さスケールにおいて集まるためのブロックコポリマーの能力、(3)樹脂モノマーマトリクス全体にわたる極めて均一な分散を作り出すためのブロックコポリマーの能力、及び(4)韌性を付与した結果を達成するために、低充填濃度においてブロックコポリマー韌性付与剤(toughening agent)を用いるための能力が含まれる。

【0015】

本発明の両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーを用いることの利点の一部には、例えば、(1)ガラス転移温度、弾性率及び粘度等のホスト樹脂の他の基本性質に悪影響を与えないこと、ホスト樹脂の韌性を改良するためのブロックコポリマーの能力、(2)一部の用途において決定的である外観等のある種の美的性質を保持するための樹脂の能力、及び(3)適切に設計されたコポリマー構造により、樹脂それ自体の硬化の前又はその際に、一致してかつ再現可能にモルホロジーを作り出すための能力が含まれる。

20

【0016】

本発明は、樹脂系用の韌性付与剤として、ポリエーテルブロックコポリマー等の両親媒性ブロックコポリマーで変性したエポキシ樹脂モノマー系を含む、韌性を改良した組成物を含む。これらの変性したエポキシ樹脂は、硬化させると、弾性率及びガラス転移温度(T_g)挙動のほんの僅かな変化を伴うだけで固有の破壊韌性(K_{1C}により規定される)が大きく向上する。

30

【0017】

ナノスケールの自己組織化モルホロジーを有するテンプレート化熱硬化エポキシポリマーは、改良された韌性、及び弾性率及びT_g等の材料特性保持の魅力的な組合せを示す。熱硬化エポキシポリマーは、例えば、コポリマーが自己組織化を受けることができるエポキシ樹脂モノマーマトリクス中に両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーを分散させ、次に樹脂を硬化させて調製することができる。

【0018】

界面活性剤様モルホロジーを示す自己組織化樹脂は、極めて低い(例えば、1~5重量%)ブロックコポリマー充填量において、破壊韌性が向上する。樹脂モノマーと混合する場合、自己組織化できる両親媒性ブロックコポリマーは、硬化の前に樹脂/硬化剤混合物と混和性を有するブロックを少なくとも一つと、硬化の前に樹脂/硬化剤混合物と非混和性のブロックを少なくとも一つを有しなければならない。

40

【0019】

本発明の実施形態の一つは、エポキシ樹脂系中で自己組織化する、全てのポリエーテルブロックコポリマー、例えば、ポリ(エチレンオキシド)-b-(ブチレンオキシド)(PEO-PBO)に基づくもの等のジブロックコポリマーを調製することに向けられている。十分に長いブチレンオキシドブロック長(例えば、M_n=1000以上)で、これらのブロック構造は、エポキシ樹脂モノマーを球状ミセル等のミセル構造体にテンプレート化する際に有効であることが見出された。

50

【0020】

本発明において有用な両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーには、エチレンオキシド（EO）等のアルキレンオキシドから誘導された少なくとも一つのエポキシ混和性ポリエーテルブロックセグメントと、少なくとも3個超の炭素原子を有するアルキレンオキシド、例えば、ブチレンオキシド（BO）として一般に知られる1,2-エポキシブタンから誘導される少なくとも一つのエポキシ非混和性ポリエーテルブロックセグメントとを含む1種又は2種以上のポリエーテルブロックコポリマーが含まれる。

【0021】

非混和性ブロックセグメントはまた、一緒に共重合して非混和性ブロックセグメントを与える C_4 以上の炭素系類似モノマー（carbon analogue monomer）の混合物を含んで成ることができる。樹脂非混和性ブロックセグメント中で、 C_4 以上のアルキレンオキシドを使用すると、対応する C_3 のアルキレンオキシド系類似体と同一又はそれ以上の性能が得られる。非混和性ブロックはまた、EO等の低分子量モノマーを含有することができる。ポリエーテルブロックコポリマーは、少なくとも一つのエポキシ樹脂混和性ポリエーテルブロックセグメント（E）と、少なくとも一つのエポキシ樹脂非混和性ポリエーテルブロックセグメント（M）とを含有する。

【0022】

本発明のポリエーテルブロックコポリマー成分は、少なくとも2つ又は3つ以上の両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーセグメントを含有することができる。両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーの例は、ジブロック（EM）；直鎖トリブロック（EME又はMEM）；直鎖テトラブロック（EMEM）；高次の複数ブロック構造（EMEM）_xE又は（MEME）_xM（式中、Xは、1～3の範囲の整数である。）；分岐鎖ブロック構造；又は星型ブロック構造；及びそれらの任意の組合せから成る群から選択することができる。分岐鎖ブロック構造又は星型ブロック構造から成る両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーは、少なくとも一つのエポキシモノマー混和性ブロックと、少なくとも一つのエポキシモノマー非混和性ブロックとを含む。

【0023】

エポキシ樹脂混和性ポリエーテルブロックセグメント（E）の例には、ポリエチレンオキシドブロック、プロピレンオキシドブロック、ポリ（エチレンオキシド-co-プロピレンオキシド）ブロック、ポリ（エチレンオキシド-ran-プロピレンオキシド）ブロック、及びそれらの混合物が含まれる。好ましくは、本発明において有用なエポキシ樹脂混和性ポリエーテルブロックセグメントは、ポリエチレンオキシドブロックである。

【0024】

一般に、本発明において有用なエポキシ樹脂非混和性ポリエーテルブロックセグメント（M）は、 $C_4 \sim C_{20}$ の炭素原子数を有するエポキシ化-オレフィンである。エポキシ樹脂非混和性ポリエーテルブロックセグメント（M）の例には、ポリブチレンオキシドブロック、1,2-エポキシヘキサンから誘導されるポリヘキシレンオキシドブロック、1,2-エポキシドデカンから誘導されるポリドデシレンオキシドブロック、及びそれらの混合物が含まれる。好ましくは、本発明において有用なエポキシ樹脂非混和性ポリエーテルブロックセグメントは、ポリブチレンオキシドブロックである。

【0025】

本発明の別の実施形態では、ポリエーテルブロックコポリマーが多ブロックコポリマー構造を有する場合に、E及びMに加えて他のブロックセグメントがブロックコポリマー中に存在することができる。ブロックコポリマーの他の混和性セグメントの例には、ポリエチレンオキシド、ポリメチルアクリレート、及びそれらの混合物が含まれる。ブロックコポリマーの他の非混和性セグメントの例には、ポリエチレンプロピレン（PEP）、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリジメチルシロキサン、ポリブチレンオキシド、ポリヘキシレンオキシド、ポリエチルヘキシルメタクリレート等のポリアルキルメチルメタクリレート、及びそれらの混合物が含まれる。

【0026】

10

20

30

40

50

本発明の実施において用いることができる両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーには、例えば、ジブロックコポリマー、直鎖トリブロック、直鎖テトラブロック、高次の複数ブロック構造、分岐鎖ブロック構造、又は星型ブロック構造が含まれるが、それらに限定されるものではない。例えば、ポリエーテルブロックコポリマーは、ポリ(エチレンオキシド)ブロック、ポリ(プロピレンオキシド)ブロック、又はポリ(エチレンオキシド-c o -プロピレンオキシド)ブロック；及び例えば、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシドデカン、又は1, 2-エポキシヘキサデカンブロック等のC₄以上の炭素類似物ブロックに基づくアルキレンオキシドブロックを含むことができる。アルキレンオキシドブロックの他の例には、Arkemaから市販されているC10~C30+オレフィンを含むエポキシ化-オレフィン、Vikolox(商標)が含まれる。

10

【0027】

本発明において有用な好適なブロックコポリマーの好ましい例には、例えば、ポリ(エチレンオキシド)-b-ポリ(ブチレンオキシド)(PEO-PBO)等の両親媒性ポリエーテルジブロックコポリマー；又は例えば、ポリ(エチレンオキシド)-b-ポリ(ブチレンオキシド)-b-ポリ(エチレンオキシド)(PEO-PBO-PEO)等の両親媒性ポリエーテルトリブロックコポリマーが含まれる。

【0028】

本発明において用いられる両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーは、両方のブロック長の結合に関して、1,000~30,000の数平均分子量(M_n)を有することができる。好ましくは、ポリエーテルブロックコポリマーの平均分子量は2,000~20,000であり、最も好ましくは、ポリエーテルブロックコポリマーの分子量は、3,000~20,000である。非混和性ブロックが極めて低い溶解度パラメータ(ポリマーの炭化水素)を有するブロックコポリマーに由来する先行技術の材料は、硬化の前にマイクロ相分離を起こす。一方、本発明のポリエーテル含有ブロック構造は、好ましい分子量において、硬化の前にマイクロ相分離するか、又は硬化工程が行われている間にミセルを形成するかのどちらかであることができる。

20

【0029】

ブロックコポリマーの組成は、エポキシ樹脂混和性ポリアルキレンオキシドブロック90%及びエポキシ樹脂非混和性ポリアルキレンオキシドブロック10%から、エポキシ樹脂混和性ポリアルキレンオキシドブロック10%及びエポキシ樹脂非混和性ポリアルキレンオキシドブロック90%の範囲にわたることができる。

30

【0030】

各ブロックセグメントのそれぞれに由来する少量のホモポリマーが、本発明の最終両親媒性ポリエーテルブロックコポリマー中に存在してもよい。例えば、混和性又は非混和性ブロックの構造に類似又は同一のホモポリマーを1重量%~50重量%、好ましくは1重量%~10重量%を、ブロックコポリマーの性能に悪影響を及ぼすことなく、エポキシモノマー系及び両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーを含む本発明の組成物に添加することができる。

【0031】

さらに、相分離したブロックコポリマーのエポキシ非混和性成分中で混和性を有するホモポリマー(又は他の添加剤)を、熱硬化樹脂の性能を実際に改良するためにより大量に添加(例えば、50重量%超)することができる。例えば、0.5~4.0の上記ホモポリマー又は他の添加剤のブロックコポリマーに対する重量比、好ましくは1.0~2.0の重量比を用いて、熱硬化樹脂の靱性を改良することができる。

40

【0032】

本発明のエポキシ樹脂組成物中に用いられる両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーの量は、ポリマーの当量、並びに組成物から製造される生成物の所望の特性を含む多様なファクターに応じて決まる。一般に、本発明において用いられる両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーの量は、硬化コーティングの重量に基づいて、0.1重量%~30重量

50

%、好ましくは0.5重量%～10重量%、最も好ましくは1重量%～5重量%であることができる。

【0033】

本発明の両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーは、エポキシ樹脂の韌性又は耐破壊性を、好ましくは低充填率（例えば、5重量%未満）のブロックコポリマーで向上させることが好ましい。一般に、1重量%～5重量%のポリエーテルブロックコポリマーを、エポキシ樹脂組成物に添加することにより、対照品の韌性の1.5倍～2.5倍の係数で組成物の韌性を向上させる。

【0034】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂と混合した両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーを少なくとも1種又は2種以上含むことができる。加えて、2種又は3種以上の異なる両親媒性ブロックコポリマーを、当該ブロックコポリマーの1種がポリエーテルブロックコポリマーである限り、本発明のブロックコポリマー成分を製造するために一緒に混合することができる。1種超のブロックコポリマーを、ナノ構造のさらなる制御、すなわち、形状及び寸法を得るために混合することができる。

10

【0035】

樹脂組成物中に用いられるポリエーテルブロックコポリマーに加えて、他の両親媒性ブロックコポリマーも、本発明の樹脂組成物中の第2のブロックコポリマー成分として用いることができる。本発明の実施において用いることができる、本発明のポリエーテルブロックコポリマー以外のさらなる両親媒性ブロックコポリマーの例には、例えば、ポリ（エチレンオキシド）-b-ポリ（エチレン-alt-プロピレン）（PEO-PEP）、ポリ（イソブレン-エチレンオキシド）ブロックコポリマー（PI-b-PEO）、ポリ（エチレン・プロピレン-b-エチレンオキシド）ブロックコポリマー（PEP-b-PEO）、ポリ（ブタジエン-b-エチレンオキシド）ブロックコポリマー（PB-b-PEO）、ポリ（イソブレン-b-エチレンオキシド-b-イソブレン）ブロックコポリマー（PI-b-PEO-PI）、ポリ（イソブレン-b-エチレンオキシド-b-メタクリル酸メチル）ブロックコポリマー（PI-b-PEO-b-PMMA）、及びそれらの混合物が含まれるが、それらに限定されるものではない。一般に、樹脂組成物中に用いられる第2の両親媒性ブロックコポリマーの量は、0.1重量%～30重量%であることができる。

20

30

【0036】

本発明のポリエーテルブロックコポリマーは、あるブロックセグメントの非混和性と他のブロックセグメントの混和性ととのバランスによりもたらされたミセル化により、液状樹脂マトリクス中に好ましくは「テンプレート」を形成する、均一に分散しかつ均一に調整したナノサイズ構造体を提供する。上記ミセル構造体は、硬化エポキシ熱硬化樹脂中に保存されるか、又は硬化工程の間に形成され、Tg、弾性率及び他の特性を、未変性のエポキシ熱硬化樹脂と同レベルに維持しながら、改良された韌性、改良された耐破壊性、耐衝撃性を示すエポキシ熱硬化性材料を製造する。

【0037】

ナノテンプレート化樹脂のミセルモルホロジーは、例えば、球状、ウォーム様（worm-like）、及びベシクルであることができる。ミセルモルホロジーは、有利には低濃度（例えば、5重量%未満）のブロックコポリマーで得られる；すなわち、モルホロジーの特徴は、互いに結び付けられていないか、又は3次元格子中に詰められている。より高濃度における自己組織化構造体はまた、ナノメートルサイズスケールにおいて格子相互作用によりお互いに結び付いた球状、円筒型、又はラメラモルホロジーの特徴を形成することができる。

40

【0038】

ブロックコポリマーが、ウォーム様、ベシクル又は球状ミセルモルホロジー等のナノスケールモルホロジーに自己組織化する場合に、耐破壊性が増すと思われる。いずれのミセルモルホロジーが、どのように、異なる樹脂中で生ずるかを予測できるのかについては、

50

もしあったとしても十分に理解されてはいない。しかし、自己組織化モルホロジーを決める要因の一部には、例えば、(i)ブロックコポリマー中のモノマーの選択、(ii)ブロックコポリマー中の非対称度、(iii)ブロックコポリマーの分子量、(iv)エポキシ樹脂の組成、及び(v)樹脂用の硬化剤の選択を挙げることができると思われる。ナノスケールモルホロジーは、本発明のエポキシ樹脂生成物中で韌性を付与する上で重要な役割を演じていることは明らかである。

【0039】

本発明の実施形態の一つの実例として、エポキシ樹脂を、ポリエーテルブロックコポリマー、例えば、PBOがジブロックコポリマーのエポキシ非混和性の疎水性の軟質成分であり、そしてPEOがジブロックコポリマーのエポキシ混和性成分である、ポリ(エチレンオキシド) - b - ポリ(ブチレンオキシド) (PEO - PBO)ジブロックコポリマーと混合することができる。PEO - PBOジブロックコポリマーを含む硬化性エポキシ樹脂組成物により、硬化したエポキシ樹脂本体の耐衝撃性が向上する。

10

【0040】

PEO - PBOブロックコポリマーは、一般に、化学式 $(PEO)_x - (PBO)_y$ (式中、添字 x 及び y は、それぞれ、各ブロック中のポリエチレンオキシド及びポリブチレンオキシドのモノマー単位の数であり、そして正の数である) により示すことができる。一般に、 x は 15 ~ 85 であることが好ましく、構造部分 $(PEO)_x$ の分子量は 750 ~ 100,000 であることが好ましい。添字 y は 15 ~ 85 であることが好ましく、構造部分 $(PBO)_y$ により表される分子量は、1,000 ~ 30,000 であることが好ましい。また、単一の PEO - PBOジブロックコポリマーを、単独で用いることができ、あるいは1種超の PEO - PBOジブロックコポリマーを混合して、同様に用いることができる。

20

【0041】

本発明の実施形態の一つにおいて、ジブロックコポリマーが PEO 20% 及び PBO 80% ~ PEO 80% 及び PBO 20% を有し；そして 2000 以上の PBO の分子量 (M_n) 及び 750 以上の PEO の分子量のブロックサイズを有し；そして種々の自己組織化モルホロジーを付与する PEO - PBO ブロックコポリマーが用いられる。例えば、本発明は、球状ミセルを与える 2,500 ~ 3,900 の PBO ブロック長を有するジブロックを含む。本発明の別の例には、ウォーム様ミセルを与える 6,400 の PBO セグメントを有するジブロックが含まれる。本発明のさらに別の例は、凝集したベシクルモルホロジーを与える短い ($M_n = 750$) PEO ブロックセグメントを有するジブロックである。

30

【0042】

本発明のさらに別の例には、PBOホモポリマーが別個のマクロ相を形成することなく、ミセル中に隔離される球状ミセルを与える低分子量 PBOホモポリマーとの PEO - PBOジブロックの混合物が含まれ；PBOホモポリマーは、ジブロックの存在なしで添加された場合にマクロ相分離を起こす。

【0043】

次に、本発明のさらに別の例は、ポリヘキシレンオキシド (PHO)ホモポリマーを、両親媒性ジブロックコポリマーポリ(ヘキシレンオキシド) - ポリ(エチレンオキシド) (PHO - PEO) と混合することである。PHO - PEOジブロックは、自己組織化して、硬化剤と硬化させたエポキシ樹脂(ビスフェノールAエポキシ樹脂等)中に球状ミセルを形成する。ジブロックの球状ミセルのサイズは、ジブロックをPHOホモポリマーで変性することにより、例えば、20 ~ 30 nm から 0.5 ~ 10 μ m に大きくすることができる。エポキシ樹脂の破壊脆性を、ジブロックコポリマーの球状ミセルのサイズを変化又は修正することにより調整することができる。

40

【0044】

本発明のさらに別の例には、必要とされるよりも少量の両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーを用いて、両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーと、両親媒性ブロックコ

50

ポリマーのエポキシ非混和性成分中に混和できる添加剤とを組み合わせ、硬化したエポキシ樹脂の耐破壊性又は靱性を向上させることが含まれる。上記添加剤には、例えば、スクアラン、ドデカン又はポリテトラヒドロフランが含まれる。

【0045】

一般に、本発明において用いられる両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーを、一種のモノマーが重合して初期ブロックを調製し、続いて第2のモノマー種を単に導入し、次に、重合工程が完了するまで第1のブロックコポリマーの末端上に重合させる単一の連続重合工程において調製することができる。

【0046】

別個にブロックを製造することもまた可能であり、第1のブロックを調製し、次に、第2の合成段階において、第1のブロックの末端上に第2のブロックを重合させる。二種のブロック断片の溶解度の違いは十分であり、当該ブロックコポリマーを、多様なエポキシ材料を変性するために用いることができる。

10

【0047】

上記ブロックコポリマーを、ナトリウム、カリウム又はセシウム等のI族金属により穏やかにしたアニオン重合により調製することができる。上記重合を、そのまま又は溶媒を用いて行うことができる。上記重合反応の温度は、例えば、大気圧から、僅かに大気圧を超える圧力において、70 ~ 140 であることができる。ブロックコポリマーの合成は、例えば、Whitmarsh, R. H., In Nonionic Surfactants Polyoxalkylene Block Copolymers; Nace, V. M., Ed.; Surfactant Science Series; Vol. 60; Marcel Dekker, N. Y., 1996; Chapter 1に記載されるように行うことができる。

20

【0048】

好ましい実施形態において、ブロックコポリマーのブロックセグメントを、1, 2 - エポキシアルケンの開環重合により調製する。

【0049】

熱硬化材料は、3次元網目を形成するために、共有結合を介して互いに結合した可変長のポリマー鎖から形成されると定義する。熱硬化エポキシ材料は、例えば、熱硬化性エポキシ樹脂を、アミン種等の硬化剤と反応させて得ることができる。

30

【0050】

本発明に有用なエポキシ樹脂には、多様なエポキシ化合物が含まれる。一般的に、エポキシ化合物は、ポリエポキシドとも称されるエポキシ樹脂である。本明細書において有用なポリエポキシドは、モノマー性（例えば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ノボラック系エポキシ樹脂、及びトリスエポキシ樹脂）、高分子量の改良樹脂（例えば、ビスフェノールAを用いて改良したビスフェノールAのジグリシジルエーテル）又は重合した不飽和のモノエポキシド（例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル等）、ホモポリマー又はコポリマーであることができる。最も望ましくは、エポキシ化合物は、平均して1分子当たり少なくとも一つのペンダント又は末端1, 2 - エポキシ基（すなわち、隣接エポキシ基）を含む。

40

【0051】

本発明において有用なポリエポキシドの例には、多価アルコール及び多価フェノール両方のポリグリシジルエーテル、ポリグリシジルアミン、ポリグリシジルアミド、ポリグリシジリミド、ポリグリシジルヒダントイン、ポリグリシジルチオエーテル、エポキシ化脂肪酸又は乾性油、エポキシ化ポリオレフィン、エポキシ化不飽和二酸エステル (epoxidized di-unsaturated acid esters)、エポキシ化不飽和ポリエステル、及びそれらの混合物が含まれる。

【0052】

多価フェノールから調製される多くのポリエポキシドには、例えば、米国特許第4, 431, 782号明細書に開示されてポリエポキシドが含まれる。ポリエポキシドは1価、

50

2価及び3価のフェノールから調製することができ、そしてノボラック樹脂を含むことができる。ポリエポキシドには、エポキシ化シクロオレフィン、並びにアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル及びアリルグリシジリエーテルのポリマー及びコポリマーである高分子量のポリエポキシドが含まれる。好適なポリエポキシドは、米国特許第3,804,735号明細書、同第3,892,819号明細書、同第3,948,698号明細書、同第4,014,771号明細書、及び同第4,119,609号明細書；及びLee及びNevilleのHandbook of Epoxy Resins, Chapter 2, McGraw Hill, N.Y. (1967)に開示されている。

【0053】

本発明は、一般的に、ポリエポキシドに適用できるが、好ましいポリエポキシドは、150~3,000のエポキシド当量(E E W)、好ましくは170~2,000のE E Wを有する、多価アルコール又は多価フェノールのグリシジルポリエーテルである。これらのポリエポキシドは、通常、少なくとも2モルのエピハロヒドリン又はグリセロールジハロヒドリンを、1モルの多価アルコール又は多価フェノールと、当該ハロヒドリンと結合させるために十分な量の苛性アルカリとを反応させることにより製造される。当該生成物は、1を超えるエポキシド基、すなわち、1を超える1,2-エポキシ当量の存在を特徴とする。

【0054】

本発明に有用なポリエポキシドはまた、脂環式ジエン誘導エポキシドであることができる。これらのポリエポキシドを、熱、カチオン又は光開始(例、UV開始硬化)のいずれかを用いて硬化させることができる。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シルカルボキシレート、1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン、ビス(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタ-3-イルメチルヘキサン二酸エステル、3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートメチルエステル、及びそれらの混合物等のDow Chemical Companyにより製造され市販されるいくつかの脂環式エポキシドがある。

【0055】

上記ポリエポキシドはまた、反応希釈剤として、ブチル及びそれ以上の高級脂肪族グリシジリエーテル、フェニルグリシジリエーテル、又はクレシルグリシジリエーテル等の少量のモノエポキシドを含むことができる。上記反応希釈剤は、通常、ポリエポキシド配合物に添加されて、それらの使用粘度を下げ、そして配合物に一層良好な基材へのヌレ性を付与する。技術上公知であるように、モノエポキシドは、ポリエポキシド配合物の化学量論性に影響を与え、そしてその変化を反映させるために硬化剤の量及び他のパラメータの調整がなされる。

【0056】

一般に、本発明に用いられるポリエポキシドの量は、30重量%~99重量%の範囲にあることができる。

【0057】

本発明に有用な任意成分の一つは、硬化剤であることができる。本発明において有用な硬化剤成分(ハードナー又は架橋剤とも称される)は、エポキシ樹脂の反応性エポキシ基と反応性を有する活性基を有する任意の窒素含有化合物であることができる。上記硬化剤の化学的性質は、エポキシ樹脂に関する前述の書籍に記載されている。

【0058】

本発明に有用な硬化剤には、アミン及びそれらの誘導体等の窒素含有化合物；カルボン酸基末端ポリエステル、無水物、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、アミノ-ホルムアルデヒド樹脂、フェノール、ビスフェノールA及びクレゾールノボラック、フェノール末端エポキシ樹脂等の酸素含有化合物；ポリスルフィド、ポリメルカプタン等の硫黄含有化合物；及び第3級アミン、ルイス酸、ルイス塩基等の触媒硬化剤、及び2以上の上記硬化剤の組合せが含まれる。

【0059】

実際に、例えば、ポリアミン、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルスルホン及びこれらの異性体、アミノベンゾエート、種々の酸無水物、フェノール・ノボラック樹脂及びクレゾールノボラック樹脂を、本発明に用いることができるが、本発明はこれらの化合物の使用に限定されるものではない。

【0060】

一般に、本発明において用いられる硬化剤の量は、1重量%～70重量%の範囲にあることができる。

【0061】

本発明に有用な別の任意成分は、硬化触媒である。硬化触媒を、エポキシ樹脂成分に添加することができる、あるいは硬化触媒を、硬化性組成物中に混合することができる。硬化触媒の例には、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体；第3級アミン；有機金属塩；及びカチオン光開始剤、例えば、Ciba-Geigyから市販されるIrgacure（商標）250等のジアリールヨードニウム塩、又はDow Chemical Companyから市販されるCyracure[®]6992等のトリアリールスルホニウム塩が含まれる。

10

【0062】

硬化触媒は、硬化性組成物の全体重量に基づいて、0～6重量部の量で用いられるのが一般的である。

【0063】

本発明に従う硬化性エポキシ樹脂組成物はまた、充填剤、染料、顔料、チキソトロップ剤、光開始剤、潜在性触媒、抑制剤、溶媒、界面活性剤、流動性制御剤、安定剤、処理を促進する希釈剤、付着促進剤、軟質化剤、他の韌性付与剤、及び難燃剤等の添加剤を含有することができる。

20

【0064】

エポキシ樹脂組成物中に用いられる所望の添加剤の量は、一般に、最終配合物及び最終用途によって決まり、0重量%～70重量%であることができる。

【0065】

本発明の韌性を付与した混合物又は組成物の調製において、当該成分を、好ましくは液状である硬化性組成物を生成させるための条件において、当業界に公知の手段により一緒に混合する。本発明の硬化性両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーで変性したエポキシ樹脂組成物を、組成物中の全ての成分を任意の順序で一緒に混合することにより製造することができる。

30

【0066】

あるいは、本発明の硬化性樹脂組成物を、エポキシ樹脂成分及びブロックコポリマー成分を含む第1の組成物；及び硬化剤成分を含む第2の組成物を調製することにより製造することができる。樹脂組成物を製造する上で有用な全ての他の成分は、同一組成物中に存在することができる、あるいは一部は第1の組成物中に、そして一部は第2の組成物中に存在することができる。次に、第1の組成物を、第2の組成物と混合して、硬化性樹脂組成物を形成する。次に、当該硬化性樹脂組成物の混合物を硬化させて、樹脂熱硬化材料を生成させる。

40

【0067】

任意に、中性溶媒を、ブロックコポリマー、エポキシ樹脂及び硬化剤の均一混合を促進するために、混合物中で用いることができる。本発明で用いられる好ましい任意の溶媒には、例えば、アセトン及びメチルエチルケトン（MEK）を含まれうる。さらに、他の溶媒選択物もまた、当該溶媒が全ての成分を溶解する限り用いることができる。

【0068】

上記変性したエポキシ樹脂組成物を調製する方法の時間及び温度は重要ではないが、しかし、一般に、上記成分を、完全な均一性が得られるまでの十分な時間の間、10～60、好ましくは20～60、さらに好ましくは25～40の温度で混合することができる。

50

【0069】

エポキシ樹脂、硬化剤、ブロックコポリマー及び組成物中に存在する任意の他の変性剤の混合物を、当業界により実施される一般的な方法に従って硬化させることができる。硬化温度は、一般に、10 ~ 200 の範囲にあることができるが、これらの方法には、室温硬化（例えば、20）から、熱、放射線又はエネルギー源の組合せを用いた高温硬化（例えば、100 ~ 200）が含まれる。

【0070】

一般に知られているように、硬化時間は、数秒（例えば、カチオン光硬化のケース）から数時間又は数日の範囲にわたることができる。上記硬化性組成物を、1段階又は複数段階で硬化させることができ、あるいは上記硬化性組成物を、初期硬化サイクル後、異なる温度又はエネルギー源を用いてポストキュアさせることができる。

10

【0071】

本発明のポリエーテルブロックコポリマーを含む硬化性エポキシ樹脂組成物は、例えば、複合材料又は積層板を調製するための多様な用途に用いることができる。

【実施例】

【0072】

以下の例は、本発明を説明するために与えられ、本発明の範囲を限定するものとして解釈されるべきでない。特に示さない限り、全ての部及び百分率は重量による。

【0073】

例において用いられる原料の一部は以下の通りであった：

20

D. E. R. 383は、180のEEWを有し、そしてDow Chemical Companyから市販されるエポキシ樹脂である。

D. E. R. 560は、455のEEWを有し、そしてDow Chemical Companyから市販されるエポキシ樹脂である。

Durite（商標）SD 1731は、硬化剤として用いられ、そしてBorden Chemicalから市販されるフェノールノボラックである。

【0074】

例1~4及び比較例A

パートA：PBOホモポリマーの合成

ブチレンオキシド（BO）モノマーをC₆H₂に曝露し、次に、当該BOモノマーを、精製用フラスコ中において、24時間、次に追加の2時間にわたり、それぞれ、室温（25）でジブチルマグネシウムに曝露することにより、BOモノマーを精製した。フラスコ内の雰囲気、3回の凍結融解サイクルにより脱酸素し、次に、当該BOモノマーを予備乾燥したクリーンピュレット中に蒸留させた。

30

【0075】

重合反応を、アルゴン雰囲気下で、乾燥した1リットル（L）反応器中で進行させた。気密シリンジを用いて、200mLの純粋なテトラヒドロフラン（THF）中に溶解している共重合開始剤、2-メトキシエタノール0.156mL（0.002モル）を、当該反応器に添加した。2-メトキシエタノールとTHFとの得られた溶液を、溶液中のわずかなグリーンカラーが30分間にわたり残るまで、カリウムナフタレニドにより滴定した。当該溶液は、重合開始剤カリウム・2-メトキシエタノールがTHF中に不溶性なので曇っていた。

40

【0076】

BOモノマー220g（g）を溶液に添加して重合反応を行った；溶液の緑色が消え、そして1時間後に溶液が透明になり、重合が進んでいることが示された。重合を50で72時間にわたり進行させた。重合反応を酸性メタノールにより終結させた。

【0077】

得られたポリマーを濃縮し、そしてクロロホルム中に再溶解させ、KCl塩を抽出するために蒸留水で洗浄し、次に、残留ナフタレン及び他の残留溶媒等の残留物を除去するために減圧乾燥させた。得られたPBOホモポリマーは、無色の注ぎ込み可能な液状ポリマ

50

であった。ゲル透過クロマトグラフィー (GPC) による分析により、ポリブチレンオキシド (PBO) 最終ホモポリマーの分子量が、50%のBOモノマー転化率で $M_n = 21,000$ g/mol であることが示された。

【0078】

パートB(1) : PBOホモポリマーからのPBO-PEOジブロックコポリマーの合成

上記パートAにおいて調製したPBO (10.87g、21,000g/mol) を THF 300 mL に溶解させた。得られた溶液を、溶液中に安定した明るい色が現れるまでカリウムナフタレニドで滴定した。30分後、エチレンオキシド (EO) モノマー 3.47g を溶液に添加した。EO と PBO との間の重合反応を12時間にわたり進めた。当該重合反応をメタノール性 HCl により停止させた。GPC 結果により、得られた十分に精製したジブロックコポリマーの分子量は、 $M_n = 28,300$ g/mol であることが示された。

【0079】

パートB(2) : PEOホモポリマーからPEO-PBOジブロックコポリマーの合成

ポリエーテルジブロックコポリマーをトルエンに溶解させ、そして乾燥させた事前形成させたポリエチレングリコールモノメチルエーテルから調製し、次に、カリウムナフタレニドにより脱プロトン化し、そしてブチレンオキシド重合を開始するために用いた。

【0080】

PEO-PBOジブロックコポリマーの代表的な合成を、テフロン (登録商標) コーティングされたマグネチックスターラー及び隔壁を有する隔壁ポートを備えた250 mL の丸底フラスコ内で行った。当該フラスコを、強制換気オープン中で115 °Cにおいて乾燥させ、そして乾燥窒素流下で冷却させた。次に、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル (MPEG、 $M_n = 2,000$ 、Aldrich Chemical) 15g を、当該フラスコに添加し、当該フラスコにDean-Starkトラップ及び還流冷却器を備え付けた。乾燥トルエン (Fisher Scientific、活性アルミナ上を通して乾燥させた) 100 mL を当該フラスコに添加し、そして窒素下で当該フラスコを125 °Cに加熱してトルエン/水共沸混合物を除去した。50 mL の蒸留液を除去した後、別のトルエン100 mL を当該フラスコに添加し、そして別の蒸留液105 mL を除去した。

【0081】

カリウムナフタレニドを、ガラススターラー及び隔壁を有する隔壁ポートを備えた100 mL 丸底フラスコに調製し、強制換気オープン中で乾燥させ、乾燥窒素流下で冷却させた。この乾燥フラスコを、窒素を満たしたグローブバッグ中に置き、そしてカリウム金属 (Aldrich Chemical、A.W. 39.10、12.8ミリモル) 0.5g を、ナフタレン (Aldrich Chemical、F.W. 128.17、14.8ミリモル) 1.9g 及び乾燥THF (Aldrich Chemical、使用前にアルミナ上を通した) 50 mL と併せて上記フラスコに添加した。当該フラスコ内の混合物を窒素下で一晩攪拌したところ、ダークグリーンに変色した。

【0082】

混合物の試料1 mL をフラスコから取り出し、0.1 N の HCl 溶液 2.3 mL (濃度 0.23 N) を用いて、フェノールフタレイン終点まで滴定した。

【0083】

29 mL のカリウムナフタレニド溶液を40 °CでMPEGトルエン溶液に添加した。当該溶液が溶液に入ると、グリーンカラーが消えた (6.7モルのKを、7.5モルのOH末端鎖に添加した)。次に、ブチレンオキシド (1,2-エポキシブタン、Aldrich Chemical、99%、窒素下でCaH₂から蒸留分離した) 65.4g を、カニューレにより上記フラスコに添加し、そして混合物を65 °Cに加熱した。生じた重合反応を68時間にわたり進行させ、その後、熱を除去し、そして2 mL 濃縮HCl を含有する100 mL メタノールを用いて、反応を中和させた。

【0084】

溶媒を、得られたポリマーから回転蒸発により除去した。得られたPEO-PBOポリマーは、ポリスチレン標準と比較して、GPCにより測定された $M_n = 11,350$ g/molの分子量を有し、そして $^1\text{H NMR}$ 分析により決定されたように、ポリエチレンオキシド20重量%であった。

【0085】

パートB(3)：直接ブロック共重合によるPBO-PEOジブロックコポリマーの合成

ポリエチレンオキシド-b-ポリブチレンオキシドコポリマーの合成を、5ガロンの反応器中で行った。ジエチレングリコールモノメチルエーテルを、120 で水酸化カリウムと反応させ、そして水を減圧下で除去(カールフィッシャー滴定により200 ppmまで低下)することにより、触媒化重合開始剤を調製した。

【0086】

上記調製の触媒化重合開始剤(123.9 g;ジエチレングリコールモノメチルエーテル約1モル)を120 に加熱した。ブチレンオキシド(BO)(5355 g;74.38モル)を、反応温度を120 に保持するように上記反応器中にゆっくりと供給した。添加が完了した後、反応器中の圧力がそれ以上低下しなくなるまで混合物を熟成させた。反応混合物の一部を取り出し、反応器中に3052 gの生成物を残した。ブチレンオキシド(1585 g;22.01モル)を、反応温度を120 に保持する速度でゆっくりとさらに添加した。添加が完了した後に、当該混合物を、再度圧力が安定するまで熟成させた。

【0087】

エチレンオキシド(1830 g;41.59)を、上記で調製したブチレンオキシドブロックポリマー(4016 g)に、反応温度を120 に保持するようにゆっくりと添加した。添加が完了した後、圧力が安定するまで混合物を熟成させた。次に、十分な氷酢酸を混合物に添加して混合物のpHを6~7(ASTM E70-90)とした。次に、生成物を、移送ライン中での生成物の固化を防ぐために生成物温度を50 より高く保持しながら、移送ラインを通して貯蔵容器に移した。最終生成物、PEO-PBOブロックコポリマーは、ポリマーOH末端基滴定(ASTM D4274-94, Method D)により測定される数平均分子量5397を有していた。

【0088】

パートD：ブロックコポリマーで変性したエポキシ樹脂の成形

アセトン溶媒として用い、PBO-PEO、D.E.R.*383エポキシ樹脂、及びDurite SD 1731を含有する部分を以下のように調製する。

【0089】

段階1.上記パートB(2)で調製したPBO-PEOジブロックコポリマー(2 g)、及びアセトン(23 mL)を共攪拌した。上記ジブロックコポリマーをアセトン中に完全に溶解させた後、Durite SD 1731フェノールノボラック(14 g)及びD.E.R.*383エポキシ樹脂(24 g)を、アセトン/PBO-PEOジブロック溶液に添加した。得られた溶液を、溶液が均一になるまで攪拌した。

【0090】

段階2.上記溶液を減圧乾燥して、溶液中に存在するアセトン溶媒を除去した。当該溶液を50 で30分間、次に75 で2時間、そして次に100 で30分間加熱することにより、当該溶液を減圧乾燥させた。

【0091】

段階3.熱い(145)混合物を、使用直前に乾燥テトラフルオロエチレン剥離スプレーコーティングを用いて処理した予熱した金型(150)、当該金型の内面に注いだ。上記エポキシ樹脂を150 で少なくとも12時間硬化させた。得られた変性したエポキシプラークを、オープンが室温まで冷却した後に金型から取り外し、そして当該エポキシプラークを、220 で2時間にわたり、減圧下でポストキュアさせた。試験用部品を、当該エポキシプラークから部品を機械加工して得た。

【0092】

10

20

30

40

50

部品を、ASTM D5045の方法に従って試験し、破壊靱性、又は限界応力強度ファクター (K_{1c}) 及びヤング率を測定し、それらからひずみエネルギー放出速度 (G_c) を計算した。Instron試験システムModel 1101を用いて、実験を行った。

【0093】

表1は、種々のEO-PBOブロックコポリマー変性剤を伴った、一部変性させたエポキシに関する機械的特性を提供する。

【0094】

【表1】

10

表1 PBO-PEOで変性したD. E. R. *383及びD. E. R. *560エポキシの機械的特性

樹脂組成	例1	例2	例3	例4	比較例A
成分					
エポキシ	D. E. R. *383	D. E. R. *383	D. E. R. *383	D. E. R. *383: D. E. R. *560 (1:1)	D. E. R. *383
ジブロックコポリマー変性剤	EO ₁₁₃ BO ₈₀	EO ₁₁₃ BO ₉₁	EO ₁₁₃ BO ₁₀₈	EO ₁₁₃ BO ₉₁	なし
EO体積分率	0.45	0.42	0.38	0.42	—
特性					
ヤング率 (Pa×10 ⁻⁹)	2.24	2.65	2.26	3.07	2.5
K _{1c} (MPa/m ^{1/2})	0.9407	1.063	1.1075	1.0768	0.52
G _c (J/m ²)	305	380	527	335	81.2

20

30

【0095】

例5

この例5において、ブロックコポリマー/ホモポリマーで変性したエポキシ樹脂の成形品を調製した。

D. E. R. *383エポキシ樹脂、Durite SD 1731硬化剤、PEO-PBOジブロックコポリマー、2-エチル-4-メチルイミダゾール触媒、及びポリブチレンオキsidを含む部分を、分散溶媒としてTHFを用いて調製した。

【0096】

77.5gのD. E. R. *383及び45.4gのDurite SD 1731を、テフロン(登録商標)製スターラーを備えた500mLの丸底フラスコ中で計量した。60mLのTHFを、上記フラスコに添加して、D. E. R. *383及びDurite SD 1731を溶解させた。次に、6.1gの上記パートB(3)で調製したPEO-PBOジブロックコポリマー(Mn=5400g/モル、PEO34重量%)及び2.5gのポリブチレンオキsid(Mn=1900)を、最初にTHF中に溶解させ、次に、得られた溶液をエポキシ/硬化剤溶液に添加した。

40

【0097】

得られたモノマー混合物を、83℃で5~6時間にわたり脱ガス化して残留溶媒を除去した。次に、1.26gの2-エチル-4-メチルイミダゾール触媒を混合物に添加した

50

。次に、得られたモノマー混合物を、加熱した（100）金型中に注ぎ、次に、窒素パージしたオープン中に置き、そして硬化サイクル（100 で1時間、125 で1時間、及び150 で2時間）により加熱した。シリコンゴムガスケットにより分離され、そしてC型クランプにより保持される研磨されたステンレス鋼板から金型を調製した。当該金型の内面を、得られた成形品が金型に付着することを防止するために、FreeKote 44-NC (Loctite) 離型剤を用いて処理した。

【0098】

上記方法により製造したポリマーの透明な成形品は、約5インチ（12.7cm）×6インチ（15.2cm）×1/8インチ（0.32cm）の寸法を有していた。十分に硬化させた成形品は、動的機械分析により測定された148.5 のガラス転移温度と、1.85 MPa/m^{1/2}の限界応力強度ファクター（K_{1c}）を有していた。

10

【0099】

例6～8及び比較例A

例6及び7におけるブロックコポリマーを、ヘキシレンオキシド（HO）モノマーをブチレンオキシド（BO）モノマーの代わりに用いることを除いて、上記例1のパートA及びパートB（1）の手順を用いて製造した。例8は、2つの別個のPHO-PEOジブロックコポリマーの混合物であった。比較例Aは、未変性のエポキシ樹脂（DER-383）であった。これらの例の機械的特性を以下の表2に示す。例8は、例6及び7に示されるような個々のブロックコポリマーに対するモルホロジー及び最終特性の性能を制御するために、二つのブロックコポリマーをどのように混合することができるかについて示している。

20

【0100】

【表2】

表2 PHO-PEOで変性したD. E. R. *383の機械的特性

樹脂組成	例6	例7	例8	比較例A
成分				
エポキシ	D. E. R. * 383	D. E. R. * 383	D. E. R. * 383	D. E. R. *383
ジブロックコポリマー 変性剤	EO ₆ HO ₂₇	EO ₃₆ HO ₉₁	EO ₆ HO ₂₇ を20重量%、 EO ₃₆ HO ₉₁ を80重量%	なし
EO体積分率	0.11	0.41	—	—
硬化したエポキシ中の ブロックコポリマーの 全重量%	5	5	5	0
特性				
ミセルモルホロジー	ベシクル	球状	ウォーム様	—
K _{1c} (MPa/m ^{1/2})	1.26	0.61	2.16	0.52
G _c (J/m ²)	920	160	1830	81.2

30

40

【0101】

例9～13及び比較例A

例9～13において、ブロックコポリマーミセルサイズを、PHOホモポリマーを添加して変性し、そして当該変性したブロックコポリマーの性能を測定した。例10～13において用いたPHOホモポリマーを、例1のパートAの方法により調製し、Mn2,00

50

0 g / モルを得た。例 9 ~ 13 の P H O - P E O ブロックコポリマーを、P H O ホモポリマー ($M_n = 2000$ g / モル) から開始した例 1 のパート B (1) の方法を用いて調製した。上記 P H O - P E O ブロックコポリマーは、30 重量 % のエチレンオキシドを含んでいた。P H O ホモポリマーの例と混合した P H O - P E O ブロックコポリマーの機械的特性の結果を、以下の表 3 に示す。

【 0 1 0 2 】

【 表 3 】

表 3 P H O - P E O / P H O ホモポリマーで変性した D . E . R . * 3 8 3 の機械的特性

樹脂組成	例 9	例 10	例 11	例 12	例 13	比較例 A
成分						
エポキシ	D . E . R . * 383	D . E . R . * 383	D . E . R . * 383	D . E . R . * 383	D . E . R . * 383	D . E . R . * 383
P H O の、P H O - P E O に対する重量比	0	1	2	30	300	なし
ブランク中の P H O 及び P H O - P E O ポリマーの結合重量 %	5	5	5	5	5	-
特性						
球状ミセル径	23 ~ 30 nm	30 ~ 50 nm	0.1 ~ 1 μ m	0.5 ~ 3 μ m	0.5 ~ 10 μ m	-
G_c (J / m ²)	1160	1300	1420	777	444	81.2

10

20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 0 3 】

【 図 1 】 図 1 は、ジブロックにおいて種々の体積分率のエチレンオキシド (E O) を有する 5 重量 % のポリ (エチレンオキシド) - b - ポリ (ブチレンオキシド) (P E O - P B O) ジブロックを有するフェノールノボラック (Durite SD 1731) を用いて硬化させた D . E . R . * 3 8 3 エポキシ樹脂の、ひずみエネルギー解放率 (G_c) (白抜き の 四角形) 及び限界応力拡大係数 (K_{1c}) (中実の円) を示すグラフ説明図である。図 1 に示される点線は、ブロックコポリマー添加剤を用いないフェノールノボラック硬化エポキシの (G_{1c}) を示している。

30

【 0 1 0 4 】

【 図 2 】 図 2 は、図 1 における体積分率 $f_{EO} 0.11$ に対応する P E O - P B O ジブロックを有するエポキシを硬化させて調製した、硬化した D . E . R . * 3 8 3 / フェノールノボラック (Durite SD 1731) エポキシ配合物中の自己組織化ベシクル状ミセルの透過型電子顕微鏡 (T E M) 像である。

40

【 0 1 0 5 】

【 図 3 】 図 3 は、図 1 における体積分率 $f_{EO} 0.18$ に対応する P E O - P B O ジブロックを有するエポキシを硬化させて調製した、硬化した D . E . R . * 3 8 3 / フェノールノボラック (Durite SD 1731) エポキシ配合物中の自己組織化ウォーム様ミセルの T E M 像である。

【 0 1 0 6 】

【 図 4 】 図 4 は、図 1 における体積分率 $f_{EO} 0.25$ に対応する P E O - P B O ジブロックを有するエポキシを硬化させて調製した、硬化した D . E . R . * 3 8 3 / フェノールノボラック (Durite SD 1731) エポキシ配合物中の自己組織化球状ミセル

50

のTEM像である。

【 図 1 】

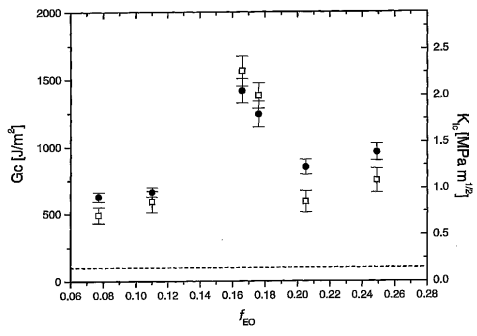


Figure 1

【 図 2 】

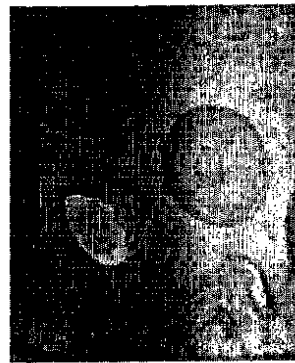


Figure 2

【 図 3 】

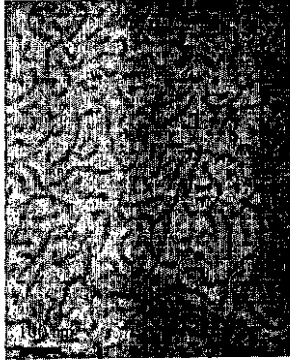


Figure 3

【 図 4 】

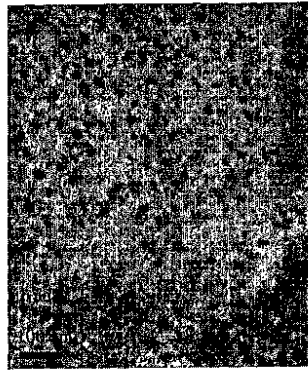


Figure 4

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No .../US2005/039965
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08L63/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JUNXIAN WU, YONATHAN S THIO, FRANK S. BATES: "Structure and Properties of PBO?PEO Diblock Copolymer Modified Epoxy" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: PART B: POLYMER CHEMISTRY, vol. 43, 2005, pages 1950-1965, XP002367969 page 1952 - page 1953	1-6, 9, 11-13, 21, 23, 26-28
A	WO 96/11238 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V) 18 April 1996 (1996-04-18) the whole document	1-28
A	US 5 140 069 A (MUELHAUPT ET AL) 18 August 1992 (1992-08-18) the whole document	1-28
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
E earlier document but published on or after the international filing date	*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.	
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*&* document member of the same patent family	
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 15 February 2006	Date of mailing of the international search report 28/02/2006	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Marquis, D	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
/US2005/039965

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004/034124 A1 (COURT FRANCOIS ET AL) 19 February 2004 (2004-02-19) the whole document	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

/US2005/039965

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9611238 A	18-04-1996	BR 9509292 A	07-07-1998
		CN 1160413 A	24-09-1997
		DE 69507823 D1	25-03-1999
		DE 69507823 T2	08-07-1999
		EP 0785971 A1	30-07-1997
		ES 2127567 T3	16-04-1999
		JP 10506950 T	07-07-1998
US 5140069 A	18-08-1992	CA 2010649 A1	24-08-1990
		EP 0384896 A1	29-08-1990
		JP 2248423 A	04-10-1990
US 2004034124 A1	19-02-2004	AT 286524 T	15-01-2005
		AU 6244601 A	11-12-2001
		CA 2410674 A1	06-12-2001
		CN 1441830 A	10-09-2003
		DE 60108244 D1	10-02-2005
		EP 1290088 A1	12-03-2003
		ES 2236236 T3	16-07-2005
		FR 2809741 A1	07-12-2001
		WO 0192415 A1	06-12-2001
		JP 2003535181 T	25-11-2003
		PT 1290088 T	31-05-2005

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敬

(74)代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(72)発明者 バテス, フランク エス.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 4 1 6, セント ルイス パーク, シダー レイク アベニュー
4 0 2 5

(72)発明者 ハーン, スティーブン エフ.

アメリカ合衆国, テキサス 7 7 5 6 6, レイク ジャクソン, ローズマリー レーン 3 1 3
Fターム(参考) 4J002 CD01W CD04W CD07W CD13W CD17W CH02X FD097 FD146 FD156 GF00