(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2017-535652
(P2017-535652A)
(43)公表日　平成29年11月30日(2017.11.30)

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
C08G 59/70 (2006.01)	C08G 59/70	4J036

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 32 頁）

(21)出願番号	特願2017-526105 (P2017-526105)
(86)(22)出願日	平成27年11月18日 (2015.11.18)
(85)翻訳文提出日	平成29年5月15日 (2017.5.15)
(86)国際出願番号	PCT/US2015/061243
(87)国際公開番号	WO2016/081546
(87)国際公開日	平成28年5月26日 (2016.5.26)
(31)優先権主張番号	62/082,180
(32)優先日	平成26年11月20日 (2014.11.20)
(33)優先権主張国	米国 (US)

(71)出願人　502141050
ダウ　グローバル　テクノロジーズ　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　２０４０
(74)代理人　100092783
弁理士　小林　浩
(74)代理人　100095360
弁理士　片山　英二
(74)代理人　100120134
弁理士　大森　規雄
(74)代理人　100128484
弁理士　井口　司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】促進剤組成物

(57)【要約】
エポキシ樹脂配合物用の促進剤組成物であって、前記促進剤組成物は、（ｉ）少なくとも一つの遷移金属錯体及び（ｉｉ）塩のカチオンが非求核性アニオンを持った金属またはオニウムカチオンである少なくとも一つの塩を含み；そして硬化性エポキシ樹脂組成物は、（Ａ）少なくとも一つのエポキシ熱硬化性樹脂、（Ｂ）少なくとも一つの硬化剤及び（Ｃ）上記促進剤を含み；硬化性エポキシ樹脂組成物は、上記促進剤を含み；そして硬化された熱硬化物が上記硬化性エポキシ樹脂組成物から製造される。
【選択図】図１

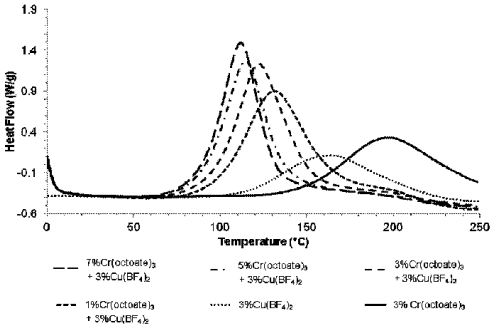


Fig. 1

【特許請求の範囲】
【請求項１】
エポキシ樹脂配合物用の促進剤組成物であって、該促進剤組成物は、
（ｉ）少なくとも一つの遷移金属錯体を含み、ここで前記遷移金属錯体は：
（ａ）遷移金属イオン；及び
（ｂ）配位子を含み、ここで前記配位子は酸素ドナー配位子であり；及び
（ｉｉ）少なくとも一つの塩を含み；ここで前記塩は：
（ｃ）カチオンを含み、ここで前記カチオンは金属イオンまたはオニウムイオンを含み；及び
（ｄ）アニオンを含み、ここで前記アニオンが非求核性アニオンを含む、促進剤組成物。
【請求項２】
前記遷移金属イオン、成分（ａ）は、クロム（ＩＩＩ）、Ｚｎ（ＩＩ）、モリブデン（ＩＩ）またはそれらの混合物であり、　前記酸素ドナー配位子、成分（ｂ）は、β－ジケトンまたは有機酸に由来するカルボキシレートイオンに由来し、前記カルボキシレートイオンは、置換または非置換の、炭素原子C_2－C_{20}を含む直鎖または分枝鎖のアラルキルまたはアルキルカルボキシレート；置換または非置換のアリールカルボン酸；またはそれらの混合物である有機酸に由来し、及び　少なくとも一つの遷移金属錯体の濃度は、全促進剤組成物を参照して０．０１重量％～１５重量％である、請求項１に記載の促進剤組成物。
【請求項３】
前記少なくとも一つの遷移金属錯体は、オクタン酸クロム（ＩＩＩ）、２－エチルヘキサン酸クロム（ＩＩＩ）、酢酸クロム（ＩＩＩ）、ヘプタン酸クロム（ＩＩＩ）、配合されたカルボン酸クロム（ＩＩＩ）錯体、オクタン酸亜鉛（ＩＩ）、酢酸亜鉛（ＩＩ）、オクタン酸モリブデン（ＩＩＩ）またはそれらの混合物である、請求項１に記載の促進剤組成物。
【請求項４】
前記塩のカチオン、成分（ｃ）は、金属イオンであり、そして前記金属イオンの金属は、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、スズ、アンチモン、カドミウム、鉛、ビスマスまたはそれらの混合物である、請求項１に記載の促進剤組成物。
【請求項５】
前記塩のカチオン、成分（ｃ）は、オニウムカチオンであり、前記オニウムイオンは、アルキル、アラルキルまたはアリールアンモニウムイオン；アルキル、アラルキルまたはアリールホスホニウムイオンまたはそれらの混合物である、請求項１に記載の促進剤組成物。
【請求項６】
前記塩の非求核性アニオン、成分（ｄ）は、BF_4^-、PF_6^-、AsF_6^-、SbF_6^-、$FeCl_4^-$、$SnCl_6^-$、$BiCl_5^-$、AlF_6^-、$GaCl_4^-$、InF_4^-、TiF_6^-、ZrF_6^-、ClO_4^-、$(CH_3)_2(C_6H_5)_2B^-$、$(C_6H_5)_4B^-$、$(C_4H_7)_4B^-$またはそれらの混合物である、請求項１に記載の促進剤組成物。
【請求項７】
少なくとも一つの塩の前記濃度は、全促進剤組成物を参照して０．０１重量％～１５重量％である、請求項１に記載の促進剤組成物。
【請求項８】
さらに可溶化剤を含み、前記可溶化剤は、アルコール、グリコール、グリコールエーテル、ケトンまたはそれらの混合物である、請求項１に記載の促進剤組成物。
【請求項９】
（ｉ）少なくとも一つの遷移金属錯体；及び

（ｉｉ）少なくとも一つの塩を混合することを含む、請求項１～８のいずれか一項に記載の促進剤組成物を調製する方法。
【請求項１０】
（Ａ）少なくとも一つのエポキシ樹脂；
（Ｂ）少なくとも一つの硬化剤；及び
（Ｃ）請求項１～８のいずれか一項に記載の促進剤組成物を含む、
硬化性エポキシ樹脂組成物。
【請求項１１】
（Ａ）少なくとも一つのエポキシ樹脂；
（Ｂ）少なくとも一つの硬化剤；及び
（Ｃ）請求項１～８のいずれか一項に記載の促進剤組成物を混合することを含む、硬化性エポキシ樹脂組成物を調製する方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、迅速硬化性エポキシ樹脂組成物用の新規な促進剤、及び硬化された熱硬化物品の製造に有用な硬化性エポキシ樹脂組成物などの熱硬化性樹脂組成物用のそのような促進剤の使用に関する。
【背景技術】
【０００２】
エポキシ樹脂組成物などの熱硬化性樹脂用の「促進剤」または「触媒」は、エポキシドの硬化剤との硬化反応に触媒作用する化合物または化合物の混合物として定義され、より正確には、そのような「促進剤」は反応を促進し、そして促進剤を含まない組成物よりも反応が低温でまたは短時間で行われるのを可能にする。アミンの反応性は、一般に、以下の順序：脂肪族アミン、脂環式アミン及び芳香族アミンで減少する。熱硬化物樹脂とアミン硬化剤との間の硬化反応をスピードアップする必要性は常にある；しかしながら、最も遅い硬化アミン、すなわち、芳香族アミンをエポキシ樹脂組成物と共に使用する場合にはその必要性は最も重大である。
【０００３】
しかしながら、エポキシ樹脂と芳香族アミン硬化剤との間の低い反応性の故に、高い硬化温度及び長い硬化時間が一般に高性能架橋ポリマー材料を製造するために必要とされる。硬化温度及び硬化時間を増やすことは、加工コストを増大させ、引抜成形、樹脂トランスファー成形（ＲＴＭ）、プリプレグ及び圧縮成形などのいくつかの重要な複合体製造技術における芳香族アミン硬化剤の適用を制限する。
【０００４】
硬化時間を短縮し及び／または硬化温度を下げるために、多くの触媒または促進剤が、エポキシ樹脂の、フェノール、イミダゾール、フッ化ホウ素－アミン錯体、テトラフルオロホウ酸亜鉛、テトラフルオロホウ酸銅、亜リン酸トリフェニル、π電子受容体及びトリアルキルスルホニウム塩などのアミン硬化剤との硬化に使用される。
【０００５】
例えば、米国特許第５，５４１，０００号には、１０℃／分（℃／ｍｉｎ）の走査速度を用いる示差走査熱量測定（ＤＳＣ）によって決定されるように、組成物の硬化発熱ピーク温度を硬化促進剤無しの対応する組成物に対して８～１６パーセント（％）（例えば、１９～２８℃）だけ低下させることができるπ電子受容体を含む硬化促進剤化合物が開示されている。
【０００６】
米国特許第４，４４７，５８６号には、エポキシ樹脂及びヒンダード芳香族ジアミンを含む硬化性組成物の硬化を促進することができるテトラフルオロホウ酸銅水溶液が開示さ

れている。しかしながら、上記特許に記載されている硬化プロセスは、１７７℃で少なくとも１時間の硬化時間を必要とする。１時間未満の硬化時間を達成するために、前記特許は１９０～１９５℃の硬化温度が必要であることを開示している。

【０００７】

米国特許第４，５５４，３４２号には、エポキシ及び芳香族アミン組成物用の促進剤として使用することができる低い求核性のアニオンを含むトリアルキルスルホニウム塩が開示されている。上記特許に開示されている促進剤はまた、８０℃で２時間の硬化時間続けて１５０℃で２時間の硬化時間などの高温での長い硬化時間を必要とする。

【０００８】

米国特許第６，３５９，１４７号には、カルボン酸、無水物、イミド、ラクトン及び炭酸エステルでのエポキシの重合に触媒作用することができるカルボン酸クロム（ＩＩＩ）が開示されている；そしてそのような触媒はプレポリマー、ポリマー及び熱硬化物を製造することに使用することができることを開示している。しかしながら、上記特許は、エポキシドとアミンとの間の反応を促進するためのカルボン酸クロム（ＩＩＩ）の適用性を示していない。

【０００９】

上記の先行技術文献のいずれも、遷移金属錯体も、塩のカチオンが金属または相乗的組合せで非求核性アニオンとのオニウムカチオンである塩も両方含む促進剤を開示していない。加えて、上記の先行文献のいずれも、１０℃／分の走査速度、または１５０～１６０℃で１時間未満の硬化時間を用いるＤＳＣによって測定したように、２０％よりも低い発熱開始温度をもたらすエポキシと芳香族アミン硬化剤の反応性を増加させるように設計された促進剤を開示していない。

【００１０】

したがって、エポキシとアミン硬化剤との間、特にエポキシと芳香族アミン硬化剤との間の反応を有利にかつ容易に促進することができ、配合物が硬化される時、得られる硬化された熱硬化物が、例えばガラス転移温度（Ｔｇ）及び機械的特性を含む性能特性のバランスを保持するように硬化性配合物中で使用することができる促進剤を提供することが望まれている。

【発明の概要】

【００１１】

一つの実施形態は、迅速硬化性エポキシ樹脂組成物用の相乗的促進剤に向けられ、ここで前記促進剤組成物は少なくとも二つの成分、すなわち、（ｉ）遷移金属錯体及び（ｉｉ）塩の組合せを含み；ここで前記遷移金属錯体成分（ｉ）は、（ａ）遷移金属イオン及び（ｂ）配位子を含み、ここで前記遷移金属イオン、成分（ａ）は、クロム（ＩＩＩ）、Ｚｎ（ＩＩ）またはモリブデン（ＩＩＩ）であり得て、そして前記配位子、成分（ｂ）は、オクトエートまたは２－エチル－ヘキサノエートなどの有機酸に由来するカルボキシレートイオンであり得る。例えば、遷移金属錯体は、オクタン酸クロム（ＩＩＩ）、オクタン酸亜鉛（ＩＩ）、またはオクタン酸モリブデン（ＩＩＩ）であり得る。

【００１２】

塩促進剤組成物の成分（ｉｉ）は、（ｃ）カチオンが金属イオンまたはオニウムイオンを含むカチオン；及び（ｄ）アニオンが非求核性アニオンを含むアニオンを含む。例えば、塩の金属カチオン、成分（ｃ）は、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｚｎ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｎｉなどの遷移金属を含み；そして塩のオニウムイオン、成分（ｃ）は、例えば、アルキル、アラルキルまたはアリールアンモニウムイオン；またはアルキル、アラルキルまたはアリールホスホニウムイオンであり得る。塩の非求核性アニオン、成分（ｄ）は、例えば、BF_4^-、PF_6^-、AsF_6^-、SbF_6^-等であり得る。

【００１３】

別の実施形態は、（Ａ）少なくとも一つのエポキシ樹脂、（Ｂ）少なくとも一つの硬化剤、例えば、ここで前記硬化剤はジエチルトルエンジアミン（ＤＥＴＤＡ）などのアミンであり、及び（Ｃ）少なくとも一つの促進剤組成物を含む硬化性エポキシ樹脂組成物に向

けられ、ここで前記促進剤組成物は本発明の上記促進剤組成物であることを含む。エポキシ樹脂組成物中で本発明の促進剤を使用することにより、長いポットライフ、室温での良好なレイテンシー（例えば、約２０℃～約２５℃に）、低い毒性、低い粘度及び優れた機械的特性などのエポキシ樹脂組成物の他の品質特性を保持しながらエポキシ樹脂組成物を極めて迅速に硬化させることができる。促進剤がエポキシドと硬化剤の間の硬化反応をいかにスピードアップするかを決定する容易な方法は、５℃／分または１０℃／分の走査速度でＤＳＣを使用し、そして促進されたシステムの熱流－温度曲線を促進されていないシステムと比較することを含む。

【００１４】

例えば、硬化促進剤を含む硬化性エポキシ樹脂組成物の発熱ピーク温度は、硬化促進剤無しの対応する組成物に対して、５３℃超（１８７℃～１３４℃、２８％の減少）だけ低下させることができる。例えば、（硬化剤中で５％クロム（オクトエート）$_3$及び３％Ｃｕ（BF_4）$_2$）などの好ましい促進剤負荷条件下では、発熱ピーク温度は７２℃（１８７℃～１１５℃、３９％の減少）だけ低下する。上記の発熱低下効果は、５℃／分の走査速度でＤＳＣを用いて決定することができる。本発明の促進剤中に存在する二つの成分：（ｉ）遷移金属錯体及び（ｉｉ）塩のカチオンが金属または非求核性アニオンを持ったオニウムカチオンである塩の組合せによって達成される顕著かつ予想外の相乗効果がある。成分（ｉ）または（ｉｉ）のいずれか単独では、エポキシ－アミン組成物の反応性に著しい促進効果をもたらさない。例えば、遷移金属錯体単独ではエポキシ－アミン反応を促進することができない；そして塩のカチオンが金属または非求核性アニオンを持ったオニウムカチオンである塩単独では、組成物の発熱ピーク温度を５３℃（２８％）より多くは下げることができない。

【００１５】

エポキシ樹脂化合物とアミン硬化剤とを含む硬化性組成物；及び本発明の上記促進剤は、硬化性組成物に対して劇的な促進効果を付与することができる。上記促進剤を用いる硬化プロセスの劇的な促進は、促進剤組成物中に存在する二つの成分（例えば、塩のカチオンが金属または非求核性アニオンを持ったオニウムカチオンである塩と組み合わせた遷移金属錯体）の相乗効果である。上記の成分の組合せを持った促進剤は、公知の促進剤とは異なる挙動を示す。そして、上記促進剤を含む硬化性樹脂組成物の発熱ピーク温度は、促進剤無しの対応する樹脂組成物に対して、例えば一つの実施形態では約２３℃より多く、そして例えば別の実施形態では約５３℃より多く下げることができる。硬化性樹脂組成物の発熱ピーク温度を約２３℃より多く低下させる現象は、他の公知の促進剤ではこれまで達成されておらずまたは報告されていない。

【００１６】

成分（ｉ）、遷移金属錯体（例えば、カルボン酸クロム（ＩＩＩ））、と成分（ｉｉ）、非求核性アニオンを持った塩との間の相乗効果に対する機構はまだ完全に理解されていないが；錯体の遷移金属（クロム（ＩＩＩ））が硬化プロセスを開始させるためにエポキシド基と配位するために占有されていない配位部位を提供することが理論付けられている。おそらく塩のカチオン部分もまたこのプロセスに関与する。次いで、非求核性アニオンは、生成された中間体を安定化させそしてエポキシドアミン反応を促進する。上に記載の成分（ｉ）及び（ｉｉ）を一緒に持った促進剤は、成分単独のいずれかより多くエポキシ硬化反応をスピードアップすることができる。

【００１７】

一つの実施形態では、促進剤は、（ｉ）遷移金属錯体（例えば、オクタン酸クロム（ＩＩ）またはオクタン酸亜鉛（ＩＩ）、またはオクタン酸モリブデン（ＩＩＩ）などの、クロム（ＩＩＩ）、亜鉛（ＩＩ）、モリブデン（ＩＩＩ）カルボキシレート）及び（ｉｉ）塩のカチオンが非求核性アニオン（例えば、Ｚｎ（BF_4）$_2$またはＣｕ（BF_4）$_2$）を持った金属またはオニウムカチオンである塩を含み、エポキシ－アミン組合せの反応に触媒作用することができ、ここでアミンは、例えば、アリール脂肪族アミン、脂肪族アミン、複素環アミン、脂環式アミン、ポリエーテルアミン、芳香族アミン、及びそれらの

組合せを含むことができる。

【００１８】

別の実施形態は、上記促進剤組成物を調製するプロセスに向けられる。さらに別の実施形態は、上記硬化性組成物または配合物を調製するプロセスに向けられる。そして他の実施形態は、上記硬化性組成物または配合物から製造された、複合体などの硬化された熱硬化物製品及びそのプロセスに向けられる。

【００１９】

以下の図面は、本発明の非限定的な実施形態を図示する。以下の図に関して、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）熱流－温度曲線は、５℃／分の走査速度に基づいて記録される。別段の記載がない限り、促進剤濃度は、硬化剤中の重量パーセントを指し；そしてエポキシドアミン当量比は１である。

【図面の簡単な説明】

【００２０】

【図１】図１は、ＤＳＣによって測定した促進剤Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$及びクロム（オクトエート）$_3$を持ったＤ．Ｅ．Ｒ．３８３／ジエチルトルエンジアミン（ＤＥＴＤＡ）の発熱ピークを示すグラフ図である。図１において、「３％クロム（オクトエート）$_3$＋３％Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$」は、ＤＥＴＤＡ硬化剤中の３重量％（ｗｔ％）のクロム（オクトエート）$_3$と３％のＣｕ（ＢＦ$_4$）$_2$を指す。

【図２】図２は、１％Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$と１％クロム（オクトエート）$_3$によって触媒作用された様々な化学量論比のＤ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡを持った硬化ポリマーのＴｇを示す概略図である（ＴｇはＤＳＣによって解析される）。

【図３】図３は、促進剤１％Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$と１％クロム（オクトエート）$_3$を持ったＤ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡの動的機械的熱分析（ＤＭＴＡ）を示すグラフ図である。

【図４】図４は、ＤＳＣによって測定した、促進剤１％Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$と１％クロム（オクトエート）$_3$を持ったＤ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡの発熱ピークを示すグラフ図である。

【図５】図５は、ＤＳＣによって測定した、促進剤１％Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$と１％クロム（オクトエート）$_3$を持ったＤ．Ｅ．Ｎ．４３１／ＤＥＴＤＡの発熱ピークを示すグラフ図である。

【図６】図６は、ＤＳＣによって測定した、促進剤１％Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$と１％クロム（オクトエート）$_3$を持ったＤ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＡＮＣＡＭＩＮＥ（商標）Ｚの発熱ピーク及びＴｇを示すグラフ図である。

【発明を実施するための形態】

【００２１】

実施形態は、得られる熱硬化物の優れた機械的及び化学的特性を依然として維持しながらエポキシとアミン硬化剤との間の反応を著しくスピードアップすることができる、促進剤を提供することに関する。例えば、実施形態は、芳香族アミン硬化剤（例えば、ＤＥＴＤＡ）を使用して良好な耐薬品性を持った高Ｔｇ架橋ポリマーの形成を可能にするエポキシ樹脂組成物を提供することに関する。芳香族アミン硬化剤を使用する架橋ポリマーは、油井キャスティング、地熱配管、化学配管及びタンク用途、フィラメントワインディング、樹脂トランスファー成形、プリプレグ加工、圧縮成形などの様々な複合加工技術において一般的に使用することができる。アミン硬化剤はまた、長いポットライフ、良好なレイテンシー、低い毒性、低い粘度及び湿気に対する非感受性などの、様々な有益な特性を示す。

【００２２】

用語

本明細書中の「迅速硬化性」とは、組成物を硬化させることに関して、エポキシドの硬化剤との硬化反応を、１６０℃までの硬化温度で短時間（例えば、数分から約６０分未満）行うことができることを意味する。

【００２３】
ＤＳＣスキャンから決定されるような「開始温度」は、本明細書において、発熱ピークの外接ベースラインとの正接の公差部を意味する。
【００２４】
本明細書中の「エポキシ－芳香族アミン組成物の反応性への有意な促進効果」とは、組成物を硬化させることに関して、エポキシドの硬化剤との反応を硬化させるための温度または時間を著しく低下させることを意味する。例えば、下記の実施例２では、硬化反応の発熱ピーク温度を７２℃（１８７℃～１１５℃、３９％の減少）だけ下げることができ、そして硬化反応の開始温度を５４℃（１４４℃～９０℃、３７．５％の減少）だけ下げることができる。
【００２５】
本明細書の「ポットライフ」とは、組成物の初期粘度が、より低い粘度（例えば、＜１０００ｍＰａ・ｓ）製品に対して２倍、または４倍になるのにかかる時間を意味する。タイミングは、組成物の成分が混合された瞬間から開始し、そして粘度は室温で測定される。組成物に関連して、本明細書の「長いポットライフ」は、エポキシ樹脂、硬化剤及び促進剤を含む、配合物の粘度がゆっくりと増加することを意味する。例えば、以下に記載する実施例２では、Ｄ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡ／Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$及びクロム（オクトエート）$_3$のポットライフは３時間（ｈｒ）を超えており、ゲル化時間は約４０時間であることが分かった。
【００２６】
本明細書中の「ゲル化時間」とは、組成物を硬化させることに関して、混合物が流動することができないことを意味し、そして分子用語においてゲル化時間は、無限のネットワークが形成されるポイントを指す。エポキシ樹脂組成物のゲル化時間は、ガードナースタンダードモデルゲルタイマー（２５℃での混合物のゲル化時間）及びゲルノームゲルタイマー（８０℃及び１００℃での混合物のゲル化時間）によって決定される。
【００２７】
本明細書中の「レイテンシー」とは、硬化剤に関して、硬化剤は室温ではエポキシとの非常に低いまたは限定された反応性を示すが、前記硬化剤は高温ではエポキシと反応することを意味する。例えば、下記の実施例２において、２５℃でのＤ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡの促進剤［Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$及びクロム（オクトエート）$_3$］とのゲル化時間は約４０時間であるが、１５０℃でのゲル化時間はわずか５９秒である。このエポキシ樹脂組成物は良好なレイテンシーを示す。
【００２８】
流体の粘度は、せん断応力または引張応力による徐々の変形に対する流体の抵抗の尺度である。本明細書中の「低粘度」は、組成物に関して、組成物の粘度が少なくとも５０℃で１０００ｍＰａ・ｓより低いことを意味する。例えば、実施例２に示される組成物Ｄ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡの、促進剤Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$及びクロム（オクトエート）$_3$との粘度は、５０℃で約３５５ｍＰａ・ｓ未満である。
【００２９】
本明細書中の「優れた機械的特性」とは、組成物に関して、高い引張強度、引張弾性率、引張歪み、破壊靭性などを意味する。例えば、以下に記載する実施例１において、エポキシ／芳香族アミン／促進剤の組成物は、２．６ＧＰａの引張弾性率、５６ＭＰａの引張強度、０．５ＭＰａ・ｍ$^{1/2}$の破壊靭性を持った優れた機械的特性を示す。
【００３０】
その最も広い範囲において、本発明は、少なくとも二つの成分を含む促進剤組成物を含み：それは（ｉ）（ａ）遷移金属の錯体化合物と（ｂ）配位子；ここで前記遷移金属は、クロム（ＩＩＩ）、亜鉛（ＩＩ）及びＭｏ（ＩＩＩ）であってよく、そして前記配位子は、オクトエートまたはアセチルアセトネート（例えば、オクタン酸クロム（ＩＩＩ）またはアセチルアセトネートクロム（ＩＩＩ））または亜鉛（ＩＩ）遷移金属及びオクトエート配位子（例えば、オクタン酸亜鉛）などの酸素ドナー配位子であり；そして（ｉｉ）塩

であり、ここで塩のカチオン、成分（ｃ）、は金属またはオニウムカチオンであり、そして塩のアニオン、成分（ｄ）、は非求核性アニオン（例えば、Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$またはＺｎ（ＢＦ$_4$）$_2$）である。本発明の新規な促進剤は、エポキシ樹脂とアミンの間の硬化反応をスピードアップするのに、そして硬化性熱硬化性樹脂組成物に使用するのに有利に用いることができる。

【００３１】

一般に、促進剤組成物の少なくとも一つの遷移金属錯体は、カルボン酸クロム（ＩＩＩ）、Ｃｒ（ＯＯＣＲ）$_3$であり、ここでＲは炭素原子２～約２０のアルキル、アリール、アルカリール及びアラルキル基である。

【００３２】

促進剤は、遷移金属イオンと配位子からなる遷移金属錯体（ｉ）を含む。遷移金属イオンは、クロム（ＩＩＩ）、Ｚｎ（ＩＩ）またはモリブデン（ＩＩＩ）であってよい。促進剤組成物の配位子成分は、カルボキシレートなどの酸素ドナー配位子を含むことができる。カルボキシレートは、それらがそれらの水素イオンを失った後のカルボン酸に由来する。カルボン酸には、例えば、一つ以上の以下の化合物が挙げられ：それらはＣ$_2$－Ｃ$_{20}$の、置換及び非置換の、直鎖及び分枝鎖の、酢酸、プロピオン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸または安息香酸などの芳香族酸などのアルキル、アリール及びアラルキルカルボン酸；及びそれらの混合物である。酸素ドナー配位子はまた、アセチルアセトンなどのβ－ジカルボニル型化合物も含む。アセチルアセトンが水素イオンを失う時、アニオンは、遷移金属錯体の配位子成分であるアセチルアセトネートと呼ばれる形成する。遷移金属錯体の配位子成分はまた、エチレンジアミン、ジエチレントリアミンなどの窒素ドナー配位子またはトリエタノールアミンなどの混合窒素及び酸素ドナーであってもよい。

【００３３】

一つの好ましい実施形態において、本発明に有用なカルボン酸クロム（ＩＩＩ）化合物は、オクタン酸クロム（ＩＩＩ）、２－エチルヘキサン酸クロム（ＩＩＩ）、酢酸クロム（ＩＩＩ）、ヘプタン酸クロム（ＩＩＩ）、アセチルアセトネートクロム（ＩＩＩ）、オクタン酸亜鉛（ＩＩ）または２－エチルヘキサン酸亜鉛（ＩＩ）、２－エチルヘキサン酸モリブデン（ＩＩＩ）及びそれらの混合物を含んでもよい。市販の（Ｄｉｍｅｎｓｉｏｎ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｙｓｔｅｍｓ）Ｈｙｃａｔ３０００Ｓなどの配合されたクロム（ＩＩＩ）オクタン酸の使用も適している。Ｈｙｃａｔ３０００Ｓが、フェノール成分及びアミン成分とともに活性化されたカルボン酸クロム（ＩＩＩ）を含むことが製造業者から知られている。

【００３４】

一般に、本発明で使用される遷移金属錯体化合物の量は、例えば、樹脂－硬化剤－促進剤組成物の総重量に基づいて、一つの実施形態では０．０１重量％～約１５重量％、別の実施形態では約０．０５重量％～約１０重量％；さらに別の実施形態では約０．１重量％～約５重量％；さらに別の実施形態では約０．５重量％～約２．５重量％である。遷移金属錯体の濃度が上記の濃度（例えば、０．０１重量％）未満である時、化合物はエポキシ－アミン反応をスピードアップすることができない。

【００３５】

促進剤は、成分（ｉｉ）として、塩のカチオンが金属またはオニウムカチオンでありそして塩のアニオンが非求核性アニオンである塩を含む。金属はリチウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、スズ、アンチモン、カドミウム、鉛、ビスマスであり、そしてオニウムイオンはアルキル、アラルキルまたはアリールアンモニウムまたはホスホニウムイオンであり得る。塩の非求核性アニオンは、例えば、ＢＦ$_4^-$、ＰＦ$_6^-$、ＡｓＦ$_6^-$、ＳｂＦ$_6^-$、ＦｅＣｌ$_4^-$、ＳｎＣｌ$_6^-$、ＢｉＣｌ$_5^-$、ＡｌＦ$_6^-$、ＧａＣｌ$_4^-$、ＩｎＦ$_4^-$、ＴｉＦ$_6^-$、ＺｒＦ$_6^-$、またはＣｌＯ$_4^-$であり得る。他の好適なアニオンとしては、例えば、（ＣＨ$_3$）$_2$（Ｃ$_6$Ｈ$_5$）$_2$Ｂ$^-$、（Ｃ$_6$Ｈ$_5$）$_4$Ｂ$^-$、及び（Ｃ$_4$Ｈ$_7$）$_4$Ｂ$^-$が挙げられる。本発明において有用な塩は、結晶水を含んでも含まなくてもよい。一つの好ましい実施形態

では、本発明に有用な塩としては、Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$またはＺｎ（ＢＦ$_4$）$_2$またはそれらの混合物を挙げ得る。

【００３６】

一般に、本発明において有用な塩の量は、樹脂－硬化剤－促進剤組成物の総重量に基づいて、例えば、一つの実施形態では０．０１重量％～約１５重量％、別の実施形態では約０．０５重量％～約１０重量％；さらに別の実施形態では約０．１重量％～約５重量％；そしてさらに別の実施形態では約０．５重量％～約２．５重量％である。塩の濃度が上記の濃度（例えば＜０．０１重量％）未満である時、前記化合物はエポキシ－アミン反応をスピードアップすることができない。しかしながら、前記化合物の濃度が上記の濃度（例えば＞１５％）より高い時、前記化合物はエポキシ－アミン組成物中に溶解することができない。

【００３７】

別の実施形態において、促進剤中のカルボン酸クロム（ＩＩＩ）成分（ｉ）、及び促進剤中の塩、成分（ｉｉ）の化学量論比は、約０．０１：１～約１００：１、好ましくは０．１：１０～約２５：１、より好ましくは約１：１０～約１０：１の範囲である。

【００３８】

促進剤錯体を形成するために使用することができるオプションの成分は、周囲温度または室温で成分（ｉ）及び（ｉｉ）に対して本質的に不活性な任意の可溶化剤、溶媒または希釈剤を含む。適切なそのような溶媒または希釈剤としては、例えば、アルコール、エステル、グリコールエーテル、ケトン、脂肪族及び芳香族炭化水素、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールモノエーテル、その組合せなどが挙げられる。特にそのような溶媒または希釈剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、第３級ブタノール、第３級アミルアルコール、グリセリン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ブチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールｎ－ブチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、ジエチレングリコールｎ－ブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールｎ－ブチルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールｎ－ブチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ（エチレングリコール）メチルエーテル及びその組合せなどが挙げられる。水の使用は、本発明では好ましくない。

【００３９】

一般に、本発明で使用される溶媒または希釈剤化合物の量は、樹脂－硬化剤－促進剤組成物の全重量を基準にして、一つの実施形態では０重量％～約２０重量％、別の実施形態では約０．０１重量％～約１０重量％、そしてさらに別の実施形態では０．１重量％～約５重量％、そしてさらに別の実施形態では０．１重量％～約２重量％である。

【００４０】

一般に、本発明の促進剤組成物は、遷移金属錯体（成分（ｉ））、塩のカチオンが金属またはオニウムカチオンでありそして塩のアニオンは非求核性アニオンである塩（成分（ｉｉ））、そして（ｉｉｉ）場合により、所望されかつ上記に記載した任意の他のオプションの成分を混合することにより製造される。

【００４１】

本発明の促進剤を製造するために使用される方法は、促進剤成分を硬化剤またはエポキシ樹脂またはエポキシ樹脂硬化剤混合物中にブレンドまたは混合することを含む。好ましい方法は、促進剤成分を硬化剤に混合することである。混合プロセス中に、オプションの溶媒を、均質配合物または均質硬化剤促進剤混合物または均質エポキシド促進剤混合物を得る目的で促進剤の成分の溶解を促進するために使用し得る。

【００４２】

本発明の促進剤を調製するために使用するプロセスは、上記遷移金属錯体、上記塩及び任意の他のオプションの成分を、一つの実施形態では約－１０℃～約１００℃、別の実施形態では約１０℃～約８０℃、そしてさらに別の実施形態では約０℃～約６０℃の温度でブレンドまたは混合することを含む。

【００４３】

例えば、前記プロセスは、一つの実施形態では、約１ｐｓｉｇ（６．９ｋＰａ）～約１５０ｐｓｉｇ（１，０３４．２ｋＰａ）；別の実施形態では約５ｐｓｉｇ（３４．５ｋＰａ）～約８０ｐｓｉｇ（５５１，６ｋＰａ）；さらに別の実施形態では約１０ｐｓｉｇ（６８．９ｋＰａ）～約２０ｐｓｉｇ（１３７．９ｋＰａ）の圧力で実施することができる。

【００４４】

前記促進剤組成物を製造するためのプロセスの時間は一般に、一つの実施形態では約０．０１時間～約２０時間、別の実施形態では約０．１時間～約１０時間、そしてさらに別の実施形態では約１時間～約２時間であってもよい。

【００４５】

本発明の促進剤組成物の調製、及び／またはその任意の工程は、バッチまたは連続プロセスであってよい。反応を実施するために使用される装置は、当業者に知られている装置を含む。

【００４６】

本発明のプロセスによって調製された促進剤組成物製品は、相乗的で、予想外のかつユニークな特性を持った新規な組成物である。例えば、本発明の促進剤は、長いポットライフ、室温での良好なレイテンシー、低毒性、低粘度、耐薬品性及び優れた機械的特性などの他の特性を保持しながら、エポキシ－アミンの極めて迅速な硬化をもたらすことができることが分かった。驚くべきことに、一つの実施形態では、本発明の促進剤は、硬化性エポキシ－芳香族アミン組成物の発熱ピーク温度を７２℃（１８７℃～１１５℃、３９％の減少）だけ低下させることができる。

【００４７】

前述のように、本発明の一つの実施形態では、硬化剤は、促進剤を硬化製品または硬化性熱硬化物を製造するために通常の硬化剤を使用して典型的に硬化されるエポキシ樹脂配合物に使用することができる。しかしながら、本発明の好ましい実施形態は、エポキシ樹脂とアミン硬化剤との間の硬化反応を促進することである。例えば、促進剤を含む硬化性エポキシ樹脂組成物は：（Ａ）少なくとも一つのエポキシ樹脂；（Ｂ）少なくともアミンなどの一つの硬化剤；（Ｃ）本発明の促進剤；及び（Ｄ）場合により任意の他の所望の添加剤を含む。

【００４８】

本発明の硬化性配合物は、成分（Ａ）として少なくとも一つのエポキシ樹脂を含む。本明細書で使用されるエポキシ樹脂は、少なくとも二つのエポキシド基を含むモノマー、オリゴマーまたはポリマー化合物であってもよい。エポキシ樹脂は、脂肪族、脂環式、芳香族、環式、複素環式またはそれらの混合物であってもよい。エポキシ樹脂は、飽和であっても不飽和であってもよい。エポキシ樹脂は、置換されていても置換されていなくてもよい。本発明において有用なエポキシ樹脂の広範な列挙は、Ｌｅｅ，Ｈ．ａｎｄ　Ｎｅｖｉｌｌｅ，Ｋ．著「Ｈａｎｄｂｏｏｋ　ｏｆ　Ｅｐｏｘｙ　Ｒｅｓｉｎｓ」ＭｃＧｒａｗ－Ｈｉｌｌ　Ｂｏｏｋ　Ｃｏｍｐａｎｙ、ニューヨーク、１９６７年、第２章、２５７－３０７頁に見られ；参照により本明細書に組み込まれる。

【００４９】

本発明の本明細書に開示された実施形態で使用される、エポキシ樹脂は、変えることができ、従来のかつ市販のエポキシ樹脂を含んでもよい。本明細書で用いられる樹脂組成物のエポキシ樹脂成分は、単独で用いられる単独のエポキシ樹脂化合物を用いてもよいし、または組み合わせて用いられる２種以上のエポキシ化合物の混合物であってもよい。ポリエポキシドとも呼ばれる、エポキシ樹脂は、平均して、分子当たり一つ以上の未反応エポ

キシド単位を有する生成物であってもよい。本明細書に開示された組成物のためのエポキシ樹脂の選択において、最終生成物の特性、及び樹脂組成物の加工に影響を与え得る粘度及び他の特性が考慮されるべきである。

【００５０】

本発明の組成物に利用される適切な従来のエポキシ樹脂化合物は、例えば、エピハロヒドリンと（１）フェノールまたはフェノール型化合物、（２）アミン、または（３）カルボン酸の反応に基づく反応生成物などの、当分野で公知のプロセスによって調製し得る。本明細書で使用される適切な従来のエポキシ樹脂はまた、不飽和化合物の酸化から調製することもできる。例えば、本明細書で使用されるエポキシ樹脂は、エピクロルヒドリンの多官能アルコール、フェノール、ビスフェノール、ハロゲン化ビスフェノール、水素化ビスフェノール、ノボラック樹脂、ｏ－クレゾールノボラック、フェノールノボラック、ポリグリコール、ポリアルキレングリコール、脂環族、カルボン酸、芳香族アミン、アミノフェノールまたはそれらの組合せとの反応生成物を含む。エポキシ化合物の調製は、例えばＫｉｒｋ－Ｏｔｈｍｅｒ著、「Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ　ｏｆ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ」、第３版、第９巻、２６７－２８９頁に記載されている。

【００５１】

一つの実施形態では、エポキシ樹脂を製造するためにエピハロヒドリンと反応するために有用なフェノール、フェノール型または多価フェノール化合物は、例えば、分子当たり平均１を超える芳香族ヒドロキシル基を有する多価フェノール化合物、例えば、ジヒドロキシフェノール；ビフェノール；ビスフェノールＡ、ビスフェノールＡＰ（１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－フェニルエタン）、ビスフェノールＦ、またはビスフェノールＫなどのビスフェノール；テトラメチルテトラブロモビフェノールまたはテトラメチルトリブロモビフェノールなどのハロゲン化ビフェノール；テトラブロモビスフェノールＡ、テトラクロロビスフェノールＡなどのハロゲン化ビスフェノール類；テトラメチルビフェノールなどのアルキル化ビフェノール；アルキル化ビスフェノール；トリスフェノール；フェノール－ホルムアルデヒドノボラック樹脂、アルキル置換フェノール－ホルムアルデヒド樹脂、フェノール－ヒドロキシベンズアルデヒド樹脂、アルキル化フェノール－ヒドロキシベンズアルデヒド樹脂またはクレゾール－ヒドロキシベンズアルデヒドなどのフェノール－アルデヒドノボラック樹脂（すなわち、フェノールと単純アルデヒド、好ましくはホルムアルデヒドとの反応生成物）；ハロゲン化フェノール－アルデヒドノボラック樹脂；置換フェノール－アルデヒドノボラック樹脂；フェノール－炭化水素樹脂；置換フェノール－炭化水素樹脂；炭化水素－フェノール樹脂；炭化水素ハロゲン化フェノール樹脂；炭化水素－アルキル化フェノール樹脂；レゾルシノール；カテコール；ヒドロキノン；ジシクロペンタジエン－フェノール樹脂；ジシクロペンタジエン置換フェノール樹脂；またはそれらの組合せを含む。

【００５２】

別の実施形態では、エピハロヒドリンと反応してエポキシ樹脂を調製するのに有用な適切なアミンとしては、例えば、ジアミノジフェニルメタン、アミノフェノール、キシレンジアミン、アニリン、またはそれらの組合せが挙げられる。

【００５３】

さらに他の実施形態では、エポキシ樹脂を製造するためにエピハロヒドリンと反応するのに有用な好適なカルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ－及び／またはヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、イソフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、またはそれらの組合せが挙げられる。

【００５４】

本発明において有用なエポキシ樹脂のいくつかの非限定的な実施形態としては、例えば、トリメチルプロパンエポキシドなどのエピハロヒドリンとポリグリコールの反応から調製される脂肪族エポキシド；ジグリシジル－１，２－シクロヘキサンジカルボキシレート、またはそれらの混合物；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；レゾルシノールジグリシジルエーテル；パラ－アミノフェノールのトリグリシジルエーテル；テトラブロモビスフェノールＡのジグリシジルエーテルなどのハロゲン（例えば、塩素または臭素）含有エポキシ樹脂；エポキシ化フェノールノボラック；エポキシ化ビスフェノールＡノボラック；オキサゾリドン変性エポキシ樹脂、エポキシ末端ポリオキサゾリドン；及びそれらの混合物が挙げられる。

【００５５】

本発明の組成物において利用される適切な市販のエポキシ樹脂化合物は、例えば、エポキシ樹脂のＤ．Ｅ．Ｒ．（商標）３００シリーズ、Ｄ．Ｅ．Ｎ．（商標）４００シリーズ、Ｄ．Ｅ．Ｒ．（商標）５００シリーズ、Ｄ．Ｅ．Ｒ．（商標）６００シリーズ及びＤ．Ｅ．Ｒ．（商標）７００シリーズなどのＴｈｅ Ｄｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙから市販されているエポキシ樹脂であってよい。本発明において有用なビスフェノールＡベースのエポキシ樹脂の例は、Ｔｈｅ Ｄｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙから市販されている、Ｄ．Ｅ．Ｒ．（商標）３００シリーズ及びＤ．Ｅ．Ｒ．（商標）６００シリーズなどの市販の樹脂を含む。本発明において有用なエポキシノボラック樹脂の例には、Ｔｈｅ Ｄｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙから市販されているＤ．Ｅ．Ｎ．（商標）４００シリーズなどの市販の樹脂を含む。

【００５６】

例えば、本発明の一つの例示的な実施形態として、エポキシ樹脂は、約１７５～約１８５のエポキシ当量（ＥＥＷ）、約９．５Ｐａ・ｓの粘度、約１．１６ｇ／ｃｃの密度を有するＤ．Ｅ．Ｒ．３８３ビスフェノールＡのジグリシジルエーテル（ＤＧＥＢＡ）などの、液体エポキシ樹脂であってよい。前記エポキシ樹脂成分に使用することができる他の市販のエポキシ樹脂は、Ｄ．Ｅ．Ｒ．３３０、Ｄ．Ｅ．Ｒ．３５４、Ｄ．Ｅ．Ｒ．３３２またはそれらの混合物であってよい。

【００５７】

成分（Ｉ）として有用な他の好適なエポキシ樹脂は、例えば、米国特許第３，０１８，２６２号；第７，１６３，９７３号；６，８８７，５７４号；６，６３２，８９３号；６，２４２，０８３号；７，０３７，９５８号；６，５７２，９７１号；６，１５３，７１９号；及び５，４０５，６８８号；ＰＣＴ公開ＷＯ２００６／０５２７２７号；米国特許出願公開第２００６／０２９３１７２号及び第２００５／０１７１２３７号に記載されており、それらの各々は、参照により本明細書に組み込まれる。本発明の組成物に使用するのに適したエポキシ樹脂及びそれらの前駆体の例はまた、例えば、米国特許第５，１３７，９９０号及び第６，４５１，８９８号にも記載されていて、それらは、参照により本明細書に組み込まれる。

【００５８】

本発明の組成物に使用することができるエポキシ樹脂の好ましい例としては、分子当たり少なくとも二つのエポキシド基を有する脂肪族及び芳香族エポキシ樹脂の両方が挙げられる。硬化性エポキシ樹脂配合物を調製するのに有用な好ましいエポキシ樹脂化合物のいくつかの非限定的な例としては、例えば、それらに限定されるものではないが、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、フェノールノボラック、脂環式、ビフェノールエポキシ樹脂、ジビニルアレーンジオキシド；多価アルコールとエピクロロヒドリンとの付加生成物；及びそれらの混合物が挙げられる。

【００５９】

一般に、本発明で使用されるエポキシ樹脂化合物の濃度は、樹脂組成物中の成分の総重量に基づいて、一つの実施形態では約１重量％～約９９重量％、別の実施形態では約１０重量％～約９０重量％、さらに別の実施形態では約３０重量％～約９０重量％、そしてさらに別の実施形態では約４０重量％～約８５重量％の範囲に一般にあり得る。

【００６０】

一般に、硬化剤（または架橋剤ともいう）、（Ｂ）成分をエポキシ樹脂、（Ａ）成分、とブレンドし、そして上記促進剤をブレンド物に加えて本発明の硬化性組成物または配合物を調製する。次いで硬化性配合物を硬化させて硬化製品または熱硬化性物を形成するこ

とができる。

【００６１】

好ましい実施形態では、本発明において有用な硬化剤としては、芳香族アミン、アリール脂肪族アミン、脂肪族アミン、複素環式アミン、脂環式アミン、ポリエーテルアミン、及びそれらの組合せが挙げられる。例えば、芳香族アミン硬化剤は、芳香環構造の炭素原子に直接結合した二つ以上の第１級または第２級アミノ基を有するそれらの芳香族化合物を含み得る。硬化性組成物に有用な芳香族アミン硬化剤の代表的な例としては、それらに限定されるものではないが、ジエチルトルエンジアミン；４，４’－ジアミノジフェニルエーテル；３，３’－ジアミノジフェニルスルホン；１，２－、１，３－、及び１，４－ベンゼンジアミン；ビス（４－アミノフェニル）メタン；ビス（４－アミノフェニル）スルホン；１，３－キシレンジアミン、１，２－ジアミノ－３，５－ジメチルベンゼン；４，４’－ジアミノ－３，３’－ジメチルビフェニル；４，４’－メチレンビス（２，６－ジメチルアニリン）；１，３－ビス－（ｍ－アミノフェノキシ）ベンゼン；９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン；４，４’－ジアミノジフェニルスルフィド；１，４－ビス（ｐ－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（ｐ－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－プロパンジオール－ビス（４－アミノベンゾエート）；及びそれらの混合物が挙げられる。

【００６２】

本発明において有用なアリール脂肪族アミンの例としては、それらに限定されるものではないが、ｍ－キシリレンジアミン（ＭＸＤＡ）；ｐ－キシリレンジアミン；及びそれらの混合物が挙げられる。

【００６３】

本発明において有用な脂肪族アミンの例としては、それらに限定されるものではないがエチレンジアミン（ＥＤＡ）；ジエチレントリアミン（ＤＥＴＡ）；トリエチレンテトラミン（ＴＥＴＡ）；トリメチルヘキサンジアミン（ＴＭＤＡ）；ヘキサメチレンジアミン（ＨＭＤＡ）；Ｎ－（２－アミノエチル）－１，３－プロパンジアミン（Ｎ３－アミン）；Ｎ、Ｎ’－１，２－エタンジイルビス－１，３－プロパンジアミン（Ｎ４－アミン）；ジプロピレントリアミン；及びそれらの混合物が挙げられる。

【００６４】

本発明において有用な複素環式アミンの例としては、それらに限定されるものではないが、Ｎ－アミノエチルピペラジン（ＮＡＥＰ）；３，９－ビス（３－アミノプロピル）２，４，８，１０－テトラオキサスピロ（５，５）ウンデカン；及びそれらの混合物が挙げられる。

【００６５】

本発明において有用な脂環式アミンの例としては、それらに限定されるものではないが、１，３－ビスアミノシクロヘキシルアミン（１，３－ＢＡＣ）；イソホロンジアミン（ＩＰＤ）；４，４’－メチレンビスシクロヘキサンアミン；ビス－（ｐ－アミノシクロヘキシル）メタン（ＰＡＣＭ）及びそれらの混合物が挙げられる。

【００６６】

本発明において有用なポリエーテルアミンの例としては、それに限定されるものではないが、アルコキシ基がオキシエチレン、オキシプロピレン、オキシ－１，２－ブチレン、オキシ－１，４－ブチレンまたはそれらのコポリマーであるポリエーテルアミンが含まれる。例えば、本発明において有用なポリエーテルアミンには、それらに限定されないが、４，７－ジオキサデカン－１，１０－ジアミン；１－プロパンアミン，２，１－エタンジイルオキシ））ビス（ジアミノプロピル化ジエチレングリコール）（ＡＮＣＡＭＩＮＥ（登録商標）１９２２Ａ）；ポリ（オキシ（メチル－１，２－エタンジイル））；アルファ－（２－アミノメチルエチル）オメガ－（２－アミノメチルエトキシ）（ＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（登録商標）Ｄ－２３０，Ｄ－４００）；トリエチレングリコールジアミン及びオリゴマー（ＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（登録商標）ＸＴＪ－５０４、ＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（登録商標）ＸＴＪ－５１２）；ポリ（オキシ（メチル－１，２－エタンジイル））、アルファ，

アルファ’－（オキシジ－２，１－エタンジイル）ビス（オメガ－（アミノメチルエトキシ））（ＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（登録商標）ＸＴＪ－５１１）；ビス（３－アミノプロピル）ポリテトラヒドロフラン３５０；ビス（３アミノプロピル）ポリテトラヒドロフラン７５０；ポリ（オキシ（メチル－１，２－エタンジイル））；２－エチル－２－（ヒドロキシメチル）－１，３－プロパンジオールを持ったａ－ヒドロ－ｗ－（２－アミノメチルエトキシ）エーテル（ＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（登録商標）Ｔ－４０３）；ジアミノプロピルジプロピレングリコール；及びそれらの混合物が挙げられる。

【００６７】

一般に、本発明の硬化性配合物に使用される硬化剤の量は、硬化性組成物の最終用途に依存する。例えば、一つの例示的な実施形態として、硬化剤の濃度は、硬化性配合物中の成分の重量に基づいて、一つの実施形態では約１重量％～約９９重量％、別の実施形態では約５重量％～約８０重量％、そしてさらに別の実施形態では約１５重量％～約６０重量％に一般にあり得る。

【００６８】

一般に、好ましい一つの実施形態では、本発明の硬化性配合物に使用される硬化剤の量は、例えば、エポキシ当量当たり約０．７当量～エポキシ当量当たり約１．８当量、そして別の実施形態ではエポキシ当たり約０．９当量～エポキシ当量当たり約１．３当量であり得る。

【００６９】

本発明の硬化性樹脂組成物を調製する際には、上記の促進剤組成物を成分（Ｃ）として樹脂配合物に添加する。促進剤は、本発明において、エポキシ樹脂とアミン硬化剤との間の反応を促進しスピードアップするのに有用である。

【００７０】

一般に、硬化性組成物中に使用される促進剤の量は、例えば、一つの実施形態では０．０１重量％～約１５重量％（組成物全体の重量に基づいて）、別の実施形態では約０．０５重量％～約５重量％；さらに別の実施形態では約０．１重量％～約２重量％；さらに別の実施形態では約０．４重量％～約１重量％である。促進剤のレベルは、最終アプリケーションで適切な加工を可能にするように調整することができる。

【００７１】

本発明の硬化性組成物に添加し得る他のオプションの化合物は、硬化性組成物及び熱硬化物を調製するための当業者に公知の樹脂配合物に通常使用される化合物を含み得る。例えば、オプションの成分は、適用特性（例えば、表面張力調整剤または流動助剤）、信頼性特性（例えば、接着促進剤）、反応速度、反応の選択性、及び／または触媒の寿命を高めるために組成物に添加することができる化合物を含むことができる。

【００７２】

本発明の硬化性組成物に添加することができる他のオプションの化合物または添加剤としては、例えば、他の助触媒、離型剤；配合物の粘度をさらに下げるための溶剤、硬化性配合物中の他の成分とブレンドすることができるフェノール樹脂などの他の樹脂、付加硬化剤、充填剤、顔料、強化剤、流動性調整剤、接着促進剤、希釈剤、安定剤、可塑剤、触媒脱活性剤、難燃剤、及びそれらの混合物を挙げ得る。

【００７３】

一般に、他の任意の成分または添加剤の量は、本発明で使用される時、例えば、一つの実施形態では０重量％～約７０重量％、別の実施形態では約０．０１重量％～約４０重量％、さらに別の実施形態では約０．１重量％～約１０重量％、さらに別の実施形態では約０．２重量％～約５重量％である。

【００７４】

本発明の硬化性配合物を調製するプロセスは、（Ａ）エポキシ樹脂化合物；（Ｂ）硬化剤；（Ｃ）上記の促進剤；（Ｄ）場合により、所望されかつ上記に記載されたような任意の他のオプションの成分を混合すること含む。上記成分は任意の順序で混合物に添加することができる。例えば、本発明の硬化性樹脂組成物の調製は、公知の混合装置において、

上記エポキシ樹脂、上記促進剤、上記硬化剤及び場合により任意の他の所望の添加剤をブレンドすることにより達成される。強化剤、流動改質剤、または接着改質剤などの、上記のオプションの添加剤のいずれかを、混合中または混合前に組成物に添加して配合物を形成し得る。別の実施形態では、本発明の硬化性樹脂配合物を調製の間に、まず上記の促進剤（Ｃ）を硬化剤（Ｂ）と、次いでエポキシ樹脂（Ａ）と混合し、続いて任意のオプションの添加剤と混合することができる。

【００７５】

硬化性配合物の全ての化合物は、典型的には、特定の用途のための所望のバランスの特性を有する有効な硬化性エポキシ樹脂配合物の調製を可能にする温度で混合され分散される。例えば、全ての成分の混合中の温度は、一般に、一つの実施形態では約－１０℃～約１５０℃、別の実施形態では約０℃～約８０℃、さらに別の実施形態では約０℃～約６０℃、そしてさらに別の実施形態では約０℃～約２５℃である。より低い混合温度は、組成物中のエポキシドと硬化剤との反応を最小にして組成物のポットライフを最大にするのを助ける。

【００７６】

本発明の硬化性配合物の調製、及び／またはそのいずれかの工程は、バッチまたは連続プロセスであってもよい。前記プロセスで使用される混合装置は、当業者に周知の任意の容器及び補助装置であってよい。

【００７７】

硬化性配合物の利点のいくつかは、例えば、低粘度、長いポットライフ、良好なレイテンシー、高いＴｇ及び優れた機械的特性を含み得る。例えば、上記プロセスによって調製された硬化性エポキシ配合物は、有利に低粘度、例えば２５℃で約２，０００ｍＰａ・ｓ以下の粘度を示す。一般的に、硬化性配合物の粘度は、一つの実施形態では約５００ｍＰａ・ｓ～約２０，０００ｍＰａ・ｓ、別の実施形態では約５００ｍＰａ・ｓ～約１０，０００ｍＰａ・ｓ、さらに別の実施形態では２５℃で約５００ｍＰａ・ｓ～約５，０００ｍＰａ・ｓである。

【００７８】

同様に、例えば、本発明の促進剤を用いる上記の方法によって製造された硬化性配合物は、２５℃で約４０時間以上（≧）の長いポットライフを有利に示す。一般に、硬化性配合物のポットライフは、一つの実施形態では２５℃で約０．１時間～約６０時間、別の実施形態では２５℃で約１時間～約４０時間、そしてさらに別の実施形態では２５℃で約３時間～２０時間であり得る。

【００７９】

硬化性配合物は、硬化した時、硬化性配合物から作られた繊維強化複合材などの硬化された熱硬化物に、優れた可撓性、耐衝撃性、耐薬品性及び本発明の硬化エポキシ樹脂－アミン組成物中の促進剤の存在に起因し得る耐湿性などの他の特性を与える。硬化された熱硬化物製品の特性は、以下でより詳細に議論される。

【００８０】

本発明の別の実施形態は、上述の硬化性樹脂配合物を硬化させて熱硬化物または硬化物品を形成することを含む。例えば、熱硬化性組成物または硬化性樹脂配合物の硬化は、樹脂組成物を硬化させるのに十分な所定の温度及び時間で行い得る。

【００８１】

例えば、配合物を硬化させる温度は、一つの実施形態では一般に約３０℃～約１８０℃；別の実施形態では約８０℃～約１７０℃；そしてさらに別の実施形態では約１２０℃～約１６０℃であり、そして硬化時間は、一つの実施形態では約１０秒（ｓ）～約４時間、別の実施形態では約２分（ｍｉｎ）～約２時間、そしてさらに別の実施形態では約２分～約１時間の間に選択することができる。約１０秒（ｓ）以下では、従来の処理条件下で十分な反応を保証するには時間が短すぎる可能性があり；約４時間を超えると、時間が長すぎて実用的または経済的でない可能性がある。

【００８２】

本発明の促進剤（（ｉ）遷移金属錯体（例えば、オクタン酸クロム（ＩＩＩ））と（ｉｉ）塩のカチオンが、非求核性アニオン（例えば、Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$またはＺｎ（ＢＦ$_4$）$_2$を持った金属またはオニウムカチオンである塩を含む促進剤錯体）を一つの成分として有する本発明の硬化性組成物は、様々な用途のための硬化された熱硬化物製品を製造するのに使用し得る。本発明の硬化製品（すなわち、硬化性配合物から作られた架橋製品）は、従来の促進剤を含む硬化性組成物から作られた従来の硬化された熱硬化物に比べていくつかの改良されたかつ有益な性能特性を示す。促進剤が硬化性組成物または配合物に使用される時、硬化性配合物は、例えば、より高いＴｇ及びより良好な機械的特性などの有益な性能特性を持った結果として生じる硬化組成物を提供する。

【００８３】

例えば、本発明の硬化製品は、高いＴｇを有利に有し得る。一般に、本発明の硬化製品は、一般に、一つの実施形態では約６０℃～約２９０℃、別の実施形態では約１２０℃～約２３０℃、そしてさらに別の実施形態では約１５０℃約２００℃の間のガラス転移温度を示す。硬化製品のＴｇは、後述の本明細書の実施例に記載の方法によって測定することができる。

【００８４】

本発明の促進剤を含む硬化性組成物を使用して見出された別の利点は、前記組成物から作られた硬化された熱硬化物の熱的及び機械的特性のいくつかが湿気に対して無反応であること、すなわち、硬化された熱硬化物が湿気にさらされた場合；または例えば結晶水を含む成分を使用することにより、水が配合物中に導入された場合、硬化された熱硬化物の熱的及び機械的特性は変化しない。有利には、組成物の特性は一般に組成物の湿分含量に関係しない。

【００８５】

さらに別の利点は、硬化性組成物が様々な複合体製造プロセスにおいて適切なマトリックスであるため、繊維を細断または整列させた、ガラスまたは炭素繊維の存在下で、組成物を硬化させることができることである。

【００８６】

本発明の促進剤は、エポキシ樹脂－硬化剤硬化性組成物または配合物用の促進剤として使用することができ、エポキシ樹脂と硬化剤との間の反応を促進する。次に、本発明の促進剤を含む硬化性エポキシ樹脂配合物は、従来のエポキシ樹脂が使用される熱硬化物システムに使用し得る。例えば、本発明の促進剤を含むエポキシ樹脂配合物が使用され得る用途のいくつかの非限定的な例としては、例えば、複合材料、コーティング、接着剤、インク、カプセル化、キャスティング、及び伝統的に熱硬化樹脂及び硬化剤を含む任意の他の用途が挙げられる。

【００８７】

本発明の促進剤を含む硬化性エポキシ樹脂配合物から作られる硬化製品の有益な特性はまた、硬化性配合物及び硬化製品の所望の最終用途を決定するために測定及び評価することもできる。一つの好ましい実施形態では、触媒作用を受けたエポキシ－芳香族アミンは、例えば、繊維強化複合材料の製造において使用することができ、湿式レイアップ、注入、フィラメントワインディング、引抜成形、樹脂トランスファー成形（ＲＴＭ）、プリプレグプロセス、射出成形及び圧縮成形が含まれる。繊維強化複合材を製造するために使用される繊維補強は、典型的には、例えば繊維またはマットなどのガラス、炭素繊維及びアラミド繊維である。

【実施例】

【００８８】

以下の実施例及び比較例はさらに、本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲を限定するものではない。

【００８９】

以下の実施例では、例えば、以下のような様々な用語及び名称が使用される：

「ＤＥＴＤＡ」は、ジエチルトルエンジアミンを表す。

「ＤＳＣ」は、示差走査熱量測定を表す。
「ＤＭＴＡ」は、動的機械的熱分析を表す。
「ＤＯＥ」は、実験の設計を表す。
【００９０】
Ｄ．Ｅ．Ｒ．３８３は、１７３－１８３のＥＥＷを有するエポキシ樹脂であり、Ｔｈｅ Ｄｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙから市販されている。
【００９１】
Ｄ．Ｅ．Ｎ．４３１は、１７２－１７９のＥＥＷを有するエポキシノボラック樹脂であり、Ｔｈｅ Ｄｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙから市販されている。
【００９２】
ＡＮＣＡＭＩＮＥ（登録商標）Ｚは、エポキシ樹脂の硬化剤として使用される芳香族アミン（１，３－フェニレンジアミンと４，４’－ジアミノジフェニルメタン）のブレンドであり、Ａｉｒ Ｐｒｏｄｕｃｔｓから市販されている。
【００９３】
ＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（登録商標）Ｄ２３０はポリエーテルアミンであり、Ｈｕｎｔｓｍａｎ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎから市販されている。
【００９４】
$Cu(BF_4)_2$は、銅（ＩＩ）テトラフルオロボレート水和物であり、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ Ｃｈｅｍｉｃａｌから市販されている。
【００９５】
$Zn(BF_4)_2$は、亜鉛（ＩＩ）テトラフルオロボレート水和物であり、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ Ｃｈｅｍｉｃａｌから市販されている。
【００９６】
$Cr(acac)_3$は、クロム（ＩＩＩ）アセチルアセトネートであり、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ Ｃｈｅｍｉｃａｌから市販されている。
【００９７】
$クロム(オクトエート)_3$は２－エチルヘキサン酸クロム（ＩＩＩ）であり、Ａｌｆａ Ａｅｓａｒ、Ｔｈａ Ｓｈｅｐｈｅｒｄ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙ、または、Ｄｉｍｅｎｓｉｏｎ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｙｓｔｅｍｓから市販されている。
【００９８】
以下の実施例では、標準的な分析装置及び方法が使用され、例えば：
【００９９】
示差走査熱量測定
示差走査熱量測定（ＤＳＣ）分析は、オートサンプラー及び冷蔵チラーシステム（ＲＳＣ）を持ったTAインスツルメントからのＱ２０００モデルＤＳＣを用いて行われる。約１０グラム（ｇ）の配合されたサンプルを、ＦｌａｃｋＴｅｋミキサーを用いて混合物を（毎分２，２００回転（ｒｐｍ）で２分間）混合した。次いで、得られた試料の５～１０ミリグラム（ｍｇ）を密封アルミニウムパン（密封アルミニウムパンはＴＡインスツルメントから部品番号：ＴＡ９００７９３－９０１／９００７９４－９０１で購入）に移した。パンを密封し、自動サンプルトレイに置いた。ＤＳＣ分析の方法（当業者に公知の方法）の簡単な説明は以下の通りである：
【０１００】

【表１】

ステージ	条件
1	０℃で平衡化
2	傾斜５．００°Ｃ／分～２５０°Ｃ
3	サイクル１の終了をマーク
4	等温線@２５０℃１０分間
5	３０．００℃で平衡
6	サイクル２の終了をマーク
7	傾斜１０．００°Ｃ／分～２５０°Ｃ
8	方法の終了

【０１０１】
動的機械的熱解析
ガラス転移温度（Ｔｇ）を、TAインスツルメント社のレオメータ（モデル：ＡＲＥＳ）を用いて、動的機械熱分析（ＤＭＴＡ）によって測定した。長方形のサンプル（約６．３５ｃｍ×１．２７ｃｍ×０．３２ｃｍ）を固体状態の固定具に置き、振動ねじり荷重をかけた。試料は、３℃／分の速度及び１ヘルツ（Ｈｚ）の周波数で約２５℃～約３００℃に熱的に上昇させた。
【０１０２】
機械的特性（引張及び破壊靭性）
引張試験は、ＡＳＴＭ Ｄ６３８（タイプＩ）法を用いて行った。材料の破壊靭性（K_{1C}）は、ねじ駆動材料試験機（インストロンモデル５５６７）によってＡＳＴＭ Ｄ５０４５に従って測定した。コンパクトテンションジオメトリを使用した。
【０１０３】
実施例１－Ｃｕ（BF_4）$_2$及びクロム（オクトエート）$_3$促進剤の合成
Ｃｕ（BF_4）$_2$及びクロム（オクトエート）$_3$の促進剤を以下の一般的手順を用いて；及び実施例２及び実施例３に記載の配合物のための量及び化合物を用いて合成した。
【０１０４】
銅（ＩＩ）テトラフルオロボレート（Ｃｕ（BF_4）$_2$）水和物は、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ Ｃｈｅｍｉｃａｌから入手した。Ｃｕ（BF_4）$_2$は７０－８０℃で２－３時間激しく撹拌しながらクロム（オクトエート）$_3$と結合させた。１：１，１：３，１：５，１：７，３：１，３：５及び３：７の混合比を持ったＣｕ（BF_4）$_2$／クロム（オクトエート）$_3$の種々の混合物を得て、エポキシアミン組成物用の促進剤として評価した。
【０１０５】
実施例２－Ｃｕ（BF_4）$_2$及びクロム（オクトエート）$_3$を用いるビスフェノールＡ／芳香族アミン反応のジグリシジルエーテルの促進
本発明のエポキシ、芳香族アミン及び促進剤を含む硬化性組成物の例を表Ｉに示す。この実施例で使用した促進剤は、実施例１に記載したように調製した促進剤であり、Ｃｕ（BF_4）$_2$及びクロム（オクトエート）$_3$の混合物である。促進剤を、まずＤＥＴＤＡに

溶解して、次いで触媒化された芳香族アミンとして使用した（パートＢ）。ビスフェノールＡのジグリシジルエーテル（Ｄ．Ｅ．Ｒ．３８３）をエポキシ樹脂として使用した（パートＡ）。表Ｉに示すように、促進剤を持ったエポキシ樹脂及び芳香族アミンを１：１の化学量論比で混合した。

【０１０６】

【表Ｉ】

表Ｉ－硬化性組成物

パートＡ				
		等価重量	重量比	重量
D.E.R.383		180.5	100	80.5 g
パートＢ				
DETDA		44.6	98	19.1 g
$Cu(BF_4)_2$			1	0.2 g
クロム（オクトエート）$_3$			1	0.2 g
合計		45.5	100	100.0 g
１：１化学量論的混合比／phr				25.2
デザインミックス／phr				24.2
Ａ：Ｂ化学量論比				104 %

【０１０７】

芳香族アミンの種々の促進剤との反応性を試験するために、促進剤、Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$及びクロム（オクトエート）$_3$を持ったＤ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡの発熱ピークを図１及び表ＩＩに示すようにＤＳＣによって測定した。図１は、ＤＳＣによって測定した促進剤Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$及びクロム（オクトエート）$_3$を持ったＤ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡの発熱ピークを示す。「３％クロム（オクトエート）$_3$及び３％Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$」は、ＤＥＴＤＡ硬化剤中の３％クロム（オクトエート）$_3$及び３重量％のＣｕ（ＢＦ$_4$）$_2$を指す。３％Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$を持ったＤ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡの発熱ピーク温度は１６４℃である。１％、３％、５％～７％のクロム（オクトエート）$_3$を３％Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$を持ったＤＥＴＤＡに添加した後、発熱ピークは１６４℃から１１２℃に徐々にシフトした。発熱ピークは非常にシャープで、速い反応を示した。促進剤としてクロム（オクトエート）$_3$及びＣｕ（ＢＦ$_4$）$_2$の混合物を持った硬化したＤ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡ系のＴｇは、１８０℃～２００℃の範囲で高いままであった。

【０１０８】

比較として、クロム（オクトエート）$_3$のみをＣｕ（ＢＦ$_4$）$_2$を添加しないで促進剤

として使用した時、発熱ピーク温度は１９４℃と高く、Ｄ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡは２５０℃で完全に硬化することはできず、クロム（オクトエート）$_3$自体は反応に触媒作用することができないことを意味した。優れた触媒活性は、二つの成分、クロム（オクトエート）$_3$及びＣｕ（ＢＦ$_4$）$_2$の相乗効果によるものである。

【０１０９】

実施例３－促進剤成分Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$及びクロム（オクトエート）$_3$の濃度が開始温度及び発熱ピーク温度に及ぼす影響

実験計画（ＤＯＥ）を、芳香族アミン硬化剤中の促進剤組成物を用いて行った。非常に少量の促進剤（１％クロム（オクトエート）$_3$及び１％Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$）でさえ、硬化促進剤無しの対応する組成物と比較して、発熱ピーク温度を５３℃（１８７℃～１３４℃、２８％の減少）だけ下げることができ、そして開始温度を４１℃（１４４℃～１０３℃、２８％の減少）だけ下げることができる。促進剤を持った樹脂のエンタルピー及びＴｇは、促進剤無しの樹脂よりわずかに高い。

【０１１０】

【表ＩＩ】

表ＩＩ－熱的性質対ＤＳＣによって測定されたＣｕ（ＢＦ$_4$）$_2$及びクロム（オクトエート）$_3$濃度

D.E.R.383 / DETDA				
触媒	Tg (°C)	開始温度 (°C)	発熱ピーク温度 (°C)	エンタルピー (J/g)
無触媒	175	144	187	373
1%$Cu(BF_4)_2$	186	111	180	350
3%$Cu(BF_4)_2$	198	114	164	434
3%クロム（オクトエート）$_3$	156	148	194	216
*1%$Cu(BF_4)_2$ 1%クロム（オクトエート）$_3$	196	103	134	397
1%$Cu(BF_4)_2$ 2%クロム（オクトエート）$_3$	192	100	126	417
1%$Cu(BF_4)_2$ 3%クロム（オクトエート）$_3$	180	94	124	384
1%$Cu(BF_4)_2$ 5%クロム（オクトエート）$_3$	179	88	118	382
3%$Cu(BF_4)_2$ 1%クロム（オクトエート）$_3$	198	98	133	438
3%$Cu(BF_4)_2$ 3%クロム（オクトエート）$_3$	204	96	123	430
3%$Cu(BF_4)_2$ 5%クロム（オクトエート）$_3$	192	90	115	414
3%$Cu(BF_4)_2$ 7%クロム（オクトエート）$_3$	191	89	112	423

＊　１％Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$－１％クロム（オクトエート）$_3$は、ＤＥＴＤＡ中で１重量％Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$及び１重量％クロム（オクトエート）$_3$を指す。

【０１１１】
実施例４－様々なＣｕ（ＢＦ$_4$）$_2$及びクロム（オクトエート）$_3$促進剤濃度での配合物のゲル化時間

樹脂の促進剤とのレイテンシー及び反応性をさらに調べるために、種々の促進剤を持ったＤ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡのゲル化時間を、表ＩＩＩに示すように、２５℃及び１００℃で測定した。促進剤を持ったＤ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡの２５℃でのゲル化時間は、３０時間超であり、この樹脂系は依然として良好なポットライフ及びレイテンシーを有することを示した。１００℃でのゲル化時間は、１％Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$を持ったＤ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡについては９６分であった。Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$とクロム（オクトエート）$_3$の混合物を促進剤として使用した場合、１００℃でのゲル化時間は、促進剤として１％Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$と１％クロム（オクトエート）$_3$では１８分に低下し、そして１％Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$及び２％クロム（オクトエート）$_3$ではわずか６分に低下した。高温（１５０℃）では、１％Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$及び２％クロム（オクトエート）$_3$を持ったＤ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡのゲル化時間はわずか５９秒であった。この実施例の結果はさらに、本発明の新規な促進剤がＤ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡの反応性を有意に改善し得ることを実証した。

【０１１２】
【表ＩＩＩ】
表ＩＩＩ－様々な促進剤を持ったD.E.R.383／ＤＥＴＤＡのゲル化時間

D.E.R.383/DETDA			
触媒	２５℃でのゲル化時間（時間）	１００℃でのゲル化時間（分）	１５０℃でのゲル化時間（秒）
3%$Cu(BF_4)_2$	10.5	54	431
1%$Cu(BF_4)_2$ 1%クロム（オクトエート）$_3$	49.8	18	198
1%$Cu(BF_4)_2$ 2%クロム（オクトエート）$_3$	39.8	6	59

【０１１３】
実施例５－エポキシアミン化学量論のＣｕ（ＢＦ$_4$）$_2$及びクロム（オクトエート）$_3$を用いるＴｇに対する効果

エポキシのホモ重合は、通常、Ｔｇ及び機械的特性の低下をもたらす。ＤＳＣで示される促進反応がエポキシのホモ重合の促進によるものであるかどうかを決定するために、以下の解析を行った：促進剤として１％Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$及び１％クロム（オクトエート）$_3$を用いて、硬化ポリマーのＴｇを、Ｄ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡの種々の化学量論比で測定した。促進剤がエポキシのホモ重合のみに触媒作用する場合、硬化ポリマーのＴｇは、Ｄ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡの化学量論比の影響を受けないであろう。

【０１１４】
図２は、１％Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$及び１％クロム（オクトエート）$_3$によって触媒作用を受けた種々の化学量論比のＤ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡを持った硬化ポリマーのＴｇを示す。ＴｇをＤＳＣによって分析した。図２に示すように、約１：１の化学量論比を持ったＤ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡは、最も高いＴｇを提供し、それは本発明の新規な促進剤がエポキシのホモ重合を促進するよりはむしろエポキシと硬化剤との間の反応性を改善するという発見を支持する。

【０１１５】
実施例６－Ｄ．Ｅ．Ｒ３８３．ＤＥＴＤＡ及びＣｕ（ＢＦ$_4$）$_2$及びクロム（オクトエ

ート）$_3$促進剤を使用する透明キャストの調製及び機械的特性
新規な促進剤を持った硬化したＤ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡ系の機械的特性を、透明キャスティングプラークを作ることによって試験した。硬化条件は、樹脂を１００℃で１時間及び１８０℃で１時間硬化させることを含む。製品、３％Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$を持ったＤＥＴＤＡをベンチマークとして使用した（硬化条件：１００℃で１時間及び１８０℃で２時間）。新規な促進剤を持ったＤ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡの引張弾性率、破壊靭性（Ｋ$_{1c}$）及びＴｇ（ＴａｎΔ）の特性は、促進剤として３％Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$を持ったＤ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡを含む系の特性に匹敵し、引っ張り強さはやや低下した。全体として、本発明の促進剤は、より高いＴｇ及び高い弾性率を持った硬化エポキシの形成をもたらす。図３は、促進剤１％Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$及び１％クロム（オクトエート）$_3$を持ったＤ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡのＤＭＴＡを示す。

【０１１６】
【表ＩＶ】
表ＩＶ－Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$及びクロム（オクトエート）$_3$促進剤を持ったD.E.R.383／ＤＥＴＤＡの機械的性質。

特性	D.E.R.383/DETDA	
	促進剤としての 3%Cu(BF4)2	促進剤としての 1%Cu(BF4)2 及び 1%Cr(オクトエート)3
引張強度	68.5 MPa	56.1 MPa
引張弾性率	2.61 GPa	2.60 GPa
K1c	0.45 MPa·m$^{1/2}$	0.50 MPa·m$^{1/2}$
Tg (TanΔ)	202 °C	206 °C

【０１１７】
実施例７－Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$及びクロム（オクトエート）$_3$を用いるノボラック樹脂／ＤＥＴＤＡ反応の促進
この実施例７では、実施例１－－Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$及びクロム（オクトエート）$_3$）－－に記載されたように調製された本発明の促進剤を使用して、芳香族アミン、ＤＥＴＤＡ硬化剤、及びエポキシノボラック樹脂、Ｄ．Ｅ．Ｎ．４３１との間の反応を促進した。Ｄ．Ｅ．Ｎ．４３１は、１７２－１７９のＥＥＷを有するエポキシノボラック樹脂であり、Ｔｈｅ Ｄｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙから市販されている。図４は、ＤＳＣによって測定したように、促進剤、１％Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$及び１％クロム（オクトエート）$_3$を持ったＤ．Ｅ．Ｎ．４３１／ＤＥＴＤＡの発熱ピークを示す。図４に示すように、Ｄ．Ｅ．Ｎ．４３１をＤＥＴＤＡ硬化剤で硬化させ、そして１％クロム（オクトエート）$_3$及び１％Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$を含む促進剤を使用する時、促進剤の使用は樹脂組成物の発熱ピーク温度を、促進剤として１％のＣｕ（ＢＦ$_4$）$_2$のみを持った対応する樹脂組成物と比較して、４５℃（１７６℃～１３１℃、２６％の減少）だけ下げることができる。

【０１１８】
実施例８－Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$及びクロム（オクトエート）$_3$の促進剤の合成
Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$及びクロム（オクトエート）$_3$の促進剤は、以下の一般的手順を用いて；そして本明細書の以下の実施例９に記載の配合物のための量及び化合物を使用して合成した。

【０１１９】
亜鉛（ＩＩ）テトラフルオロボレート（Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$）水和物及びジエチレングリコールを、シグマアルドリッチから入手した。Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$を２５℃で２分間激しく撹拌しながらクロム（オクトエート）$_3$及びジエチレングリコールと結合させた。促進剤系におけるＺｎ（ＢＦ$_4$）$_2$、クロム（オクトエート）$_3$及びジエチレングリコールの重量百分率は、それぞれ４０％、４０％及び２０％であった。Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$とクロム（オクトエート）$_3$／ジエチレングリコールの調製された混合物は、エポキシ－芳香族アミン反応用の促進剤として使用される。この実施例８では、Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$及びクロム（オクトエート）$_3$が促進剤用の必須成分であり、ジエチレングリコールは担体溶媒である。

【０１２０】
実施例９－Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$及びクロム（オクトエート）$_3$促進剤を用いるビスフェノールＡ／ＤＥＴＤＡ反応のジグリシジルエーテルの促進
この実施例９では、亜鉛（ＩＩ）テトラフルオロボレート（Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$）を促進剤としてクロム（オクトエート）$_3$と一緒に使用した。促進剤は、実施例８に記載されるように調製した。図４は、ＤＳＣによって測定された促進剤１％Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$及び１％クロム（オクトエート）$_3$を持ったＤ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡの発熱ピークを示す。図５に示すように、１％Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$及び１％クロム（オクトエート）$_3$を含む促進剤は、触媒を含まないまたは１％Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$だけの対応する樹脂配合物と比較して、エポキシ－芳香族アミン反応を著しくスピードアップすることができる。

【０１２１】
実施例１０－Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$及びクロム（オクトエート）$_3$促進剤を用いるビスフェノールＡ／ＡＮＣＡＭＩＮＥ（登録商標）Ｚ反応のジグリシジルエーテルの促進
ジエチルトルエンジアミン（ＤＥＴＤＡ）に加えて、ＡＮＣＡＭＩＮＥ（登録商標）Ｚであるとして示される一つの実施例と共に、他の芳香族アミンも同様に試験された。ＡＮＣＡＭＩＮＥ（登録商標）Ｚは、芳香族アミンのブレンド（１，３－フェニレンジアミンと４，４’－ジアミノジフェニルメタン）であり、Ａｉｒ Ｐｒｏｄｕｃｔｓから市販されている。図６は、ＤＳＣによって測定された促進剤１％Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$及び１％クロム（オクトエート）$_3$を持ったＤ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＡＮＣＡＭＩＮＥ（登録商標）Ｚの発熱ピークを示す。促進剤（１％Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$及び１％クロム（オクトエート）$_3$）は、樹脂組成物の発熱ピーク温度を４４℃（１４２℃～９８℃に、３１％の減少）だけ下げることができ、ならびに樹脂組成物の開始温度を４６℃（１０１℃～５５℃に、４５％の減少）だけ下げることができる。

【０１２２】
実施例１１－Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$及びクロム（オクトエート）$_3$を用いるビスフェノールＡ／ＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（登録商標）Ｄ２３０（ポリエーテルアミン）反応のジグリシジルエーテルの促進
この実施例１１では、Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$及びクロム（オクトエート）$_3$の促進剤を、実施例８に示した手順を用いて；及び以下に記載する配合物用の量及び化合物を用いて合成した。

【０１２３】
本発明のエポキシ、ポリエーテルアミン及び促進剤を含む硬化性組成物の例を表ＶＩに示す。本実施例で使用した促進剤は、実施例８に記載したように調製された促進剤であり、Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$とクロム（オクトエート）$_3$との混合物である。この例で使用されるポリエーテルアミンは、Ｈｕｎｔｓｍａｎ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎから市販されているＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（登録商標）Ｄ２３０である。前記促進剤は、まずポリエーテルアミンに溶解され、触媒化されたポリエーテルアミン（パートＢ）として使用される。ビスフェノールＡのジグリシジルエーテル（Ｄ．Ｅ．Ｒ．３８３）をエポキシ樹脂として使用した（パートＡ）。表ＶＩに示すように、促進剤を持ったエポキシ樹脂とポリエーテルアミンを１：１の化学量論比で混合した。

【０１２４】
促進剤（Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$及びクロム（オクトエート）$_3$）有り無しのＤ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＪＥＦＦＡＭＩＮＥ（登録商標）Ｄ２３０の１００℃でのゲル化時間及び発熱ピークを測定して、反応性を試験した。表ＶＩＩに示すように、促進剤（Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$及びクロム（オクトエート）$_3$）は、１００℃で７分３０秒から３分５０秒までゲル化時間を短縮することができる。一方、前記促進剤は、発熱ピーク温度を１５℃（１２９℃～１１４℃に、１１．６％の減少）だけ下げ、そして開始温度を２５℃（８９℃～６５℃に、２８℃％の減少）だけ下げることができる。

【０１２５】
【表ＶＩ】
表ＶＩ硬化性組成物

パートＡ			
	等価重量	重量比	重量
D.E.R.383	180.5	100 %	22.22
PART B			
Jeffamine® D230	60	95 %	7.38
2%Cr(オクトエート)$_3$		2 %	0.16 g
2%Zn(BF$_4$)$_2$		2 %	0.16 g
1% ジエチルグリコール		1 %	0.08 g
合計	63.2	100 %	7.78 g
合計			30 g
1:1 化学量論的混合比/ phr			35.0
デザイン混合比/ phr			35.0
A:B 化学量論比			100.0 %

【０１２６】
【表ＶＩＩ】
表ＶＩＩ－ＤＳＣによって測定された促進剤２％Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$と２％クロム（オクトエート）$_3$を持ったD.E.R.383／JEFFAMINE（登録商標）D230のゲル化時間及び熱的性質

D.E.R.383/Jeffamine® D230					
促進剤	100 °C でのゲル化時間	Tg	開始温度	開始温度ピーク	エンタルピー
促進剤無し	7 分 30 秒	92 °C	89 °C	129 °C	422 J/g
2%Zn(BF$_4$)$_2$ 2%Cr(オクトエート)$_3$	3 分 50 秒	93 °C	65 °C	114 °C	327 J/g

【０１２７】

実施例１２－Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$及びＣｒ（ａｃａｃ）$_3$の促進剤の合成

この実施例１２では、Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$及びＣｒ（ａｃａｃ）$_3$の促進剤を以下の一般的手順を用いて；及び以下に記載する配合物用の量及び化合物を用いて合成した。

【０１２８】

クロム（オクトエート）$_3$に加えて、他のカルボン酸クロム（ＩＩＩ）も、例としてアセチルアセトネートクロム（ＩＩＩ）と共に試験した。アセチルアセトネートクロム（ＩＩＩ）（Ｃｒ（ａｃａｃ）$_3$）は、シグマアルドリッチケミカルから市販されている。亜鉛（ＩＩ）テトラフルオロボレート（Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$）水和物、クロム（ＩＩＩ）アセチルアセトネート（Ｃｒ（ａｃａｃ）$_3$）及びジエチレングリコールは、シグマアルドリッチから得られる。Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$を、２５℃で１時間激しく撹拌しながらＣｒ（ａｃａｃ）$_3$及びジエチレングリコールと混合した。促進剤系におけるＺｎ（ＢＦ$_4$）$_2$、Ｃｒ（ａｃａｃ）$_3$及びジエチレングリコールの重量百分率は、それぞれ３３．３％、３３．３％及び３３．３％である。Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$、Ｃｒ（ａｃａｃ）$_3$及びジエチレングリコールの調製された混合物は、エポキシ－芳香族アミン反応の促進剤として使用された。この例では、Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$及びＣｒ（ａｃａｃ）$_3$は促進剤の必須成分であり、ジエチレングリコールは担体溶媒である。

【０１２９】

実施例１３－Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$及びＣｒ（ａｃａｃ）$_3$を用いるＤ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡ反応の促進

１％Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$と１％Ｃｒ（ａｃａｃ）$_3$の組合せを、Ｄ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡ反応のための促進剤として使用した。表ＶＩＩＩは、ＤＳＣによって測定した、促進剤（対照）無しの及び促進剤１％Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$及び１％Ｃｒ（ａｃａｃ）$_3$を持ったＤ．Ｅ．Ｒ．３８３／ＤＥＴＤＡの熱的性質を示す。促進剤（１％Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$及び１％Ｃｒ（ａｃａｃ）$_3$）は、樹脂組成物の発熱ピーク温度を３９℃（１８７℃～１４８℃に、２１％の減少）だけ、樹脂組成物の開始温度を６７℃（１４４℃～７７℃に、４６．５％の減少）だけ下げる。

【０１３０】

【表ＶＩＩＩ】

表ＶＩＩＩ－ＤＳＣによって測定された促進剤１％Ｚｎ（ＢＦ$_4$）$_2$及び１％Ｃｒ（ａｃａｃ）$_3$を持ったD.E.R.383／ＤＥＴＤＡの熱的性質

D.E.R. 383 / DETDA				
促進剤	Tg (℃)	開始温度 (℃)	発熱ピーク温度 (℃)	エンタルピー (J/g)
促進剤無し	175	144	187	373
1%Zn(BF4)2 1%Cr(acac)3	194	77	148	382

【０１３１】

上記の実施例に示すように、カルボン酸クロム（ＩＩＩ）（例えば、クロム（オクトエート）$_3$）及び塩のカチオンが金属またはオニウムカチオンまたはエポキシ－アミン樹脂用の非求核性アニオン（例えば、Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$またはＺｎ（ＢＦ$_4$）$_2$）を含む、本発明の新規な促進剤は、硬化した材料の優れた機械的及び化学的特性を維持しながらエポキシと芳香族アミンとの反応を劇的にスピードアップすることができる。本発明の促進剤は、アミンが硬化剤として利用される時、硬化プロファイルを著しく短くし、処理コストを低減することができ、そしてアミン硬化剤の適用領域を広げることができる。

【０１３２】

実施例１４－ＤＥＲ３８３及びＤＥＴＤＡ反応中の促進剤無し、クロム（オクトエート

）$_3$、Ｚｎ（オクトエート）$_2$、Ｍｏ（オクトエート）$_3$と組み合わせた、Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$またはＣｕ（ＢＦ$_4$）$_2$のみを用いるピーク発熱温度の比較

先行技術では、実験条件例えばＤＳＣ走査速度が、得られる生成物のＴｇ及び発熱開始温度に影響を及ぼす可能性があることが知られている。本発明の開発中、５℃／分の走査速度を使用した。しかしながら、比較目的のために、１０℃／分で走査速度でＤＳＣ実験を行うことは従来技術では一般的であるので、この実施例は１０℃／分の走査速度で決定した発熱ピーク温度を記述し比較する。

【０１３３】

ＤＥＲ３８３及びＤＥＴＤＡを、表Ｉに記載したように１：１化学量論的混合比で使用した。促進剤を表ＩＸにリストした濃度でＤＥＴＤＡ中に混合した。Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$単独では、無触媒系と比較してピーク発熱温度が１７％しかシフトしなかった。しかしながら、Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$と種々のオクトエートの組合せを使用すると、無触媒系と比較してピーク発熱において著しいシフト、すなわちクロム（オクタン酸）$_3$では４２％、Ｚｎ（オクタン酸）$_2$では２５％、Ｍｏ（オクタン酸）$_3$では２５％をもたらした。しかし発熱をＣｕ（ＢＦ$_4$）$_2$単独で触媒化された反応と比較した場合、ピーク発熱のシフトもまた特筆すべきものであった。この場合、ピーク発熱のシフトは、クロム（オクタン酸）$_3$では３０％、Ｚｎ（オクタン酸）$_2$では１０％そしてＭｏ（オクタン酸）$_3$では９％であった。これらのシフトは、Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$とオクタン酸の組合せを用いると、Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$単独よりも速い促進剤が得られることを説明している。この実施例の結果を表ＩＸに記載する。

【０１３４】

【表ＩＸ】

表ＩＸ－ＤＳＣによって１０℃／分の走査速度で決定定された、様々な促進剤を用いるD.E.R.383及びＤＥＴＤＡの硬化反応のピーク発熱温度の比較

$Cu(BF_4)_2$ (w %)	オクトエート (w %)	ピーク発熱温度 (°C)	%無触媒からの 減少	% 触媒化 $Cu(BF_4)_2$ からの減少
無し	無し	208		
3	無し	173	17	
3	5%Cr(オクトエート)$_3$	121	42	30
3	5% Zn(オクトエート)$_2$	155	25	10
3	5% Mo(オクトエート)$_3$	157	25	9

【０１３５】

実施例１５－１５０℃の硬化温度でのＣｕ（ＢＦ$_4$）$_2$またはＣｕ（ＢＦ$_4$）$_2$とクロム（オクトエート）$_3$によって触媒化されたＤＥＲ３８３－ＤＥＴＤＡ系のＴｇの比較

ＤＥＲ３８３及びＤＥＴＤＡを表１に記載のように１：１当量比で混合した。この混合物を二つの方法で触媒化した、一つは０．６％Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$でそしてもう一つは０．６％Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$及び２％のクロム（オクタン酸）$_3$であり、ここでパーセンテージは全組成物を指す。ＤＥＲ３８３－ＤＥＴＤＡ－促進剤混合物の１０ｇ部分をアルミニウム皿に入れ、１５０℃オーブン中で５，１０及び６０分間硬化させた。硬化された熱硬化物のＴｇをＤＳＣ（１０℃／分の走査速度）で測定し、表Ｘにリストした。表Ｘのデータが図示するように、Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$とクロム（オクタン酸）$_3$の併用は、硬化反応を著しくスピードアップし、６０分の硬化時間後でさえ、Ｃｕ（ＢＦ４）$_2$のみの使用と比較して、５７℃高いＴｇを提供した。Ｃｕ（ＢＦ$_4$）$_2$単独で同じＴｇに達するためには、より長い硬化時間またはより高い温度が必要であろう。

【０１３６】

【表Ｘ】

表Ｘ－１５０℃での様々な時間硬化させたD.E.R.383－ＤＥＴＤＡ熱硬化物のＴｇ

硬化時間（分）	5	10	60
ガラス転移温度	Tg (°C)	Tg (°C)	Tg (°C)
0.6% $Cu(BF_4)_2$	51	94	109
0.6% $Cu(BF_4)_2$ 2% Cr(オクトエート)$_3$	144	148	166

【図１】

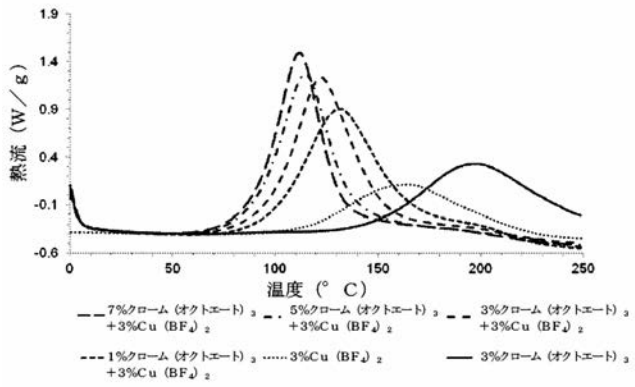


図１

【図２】

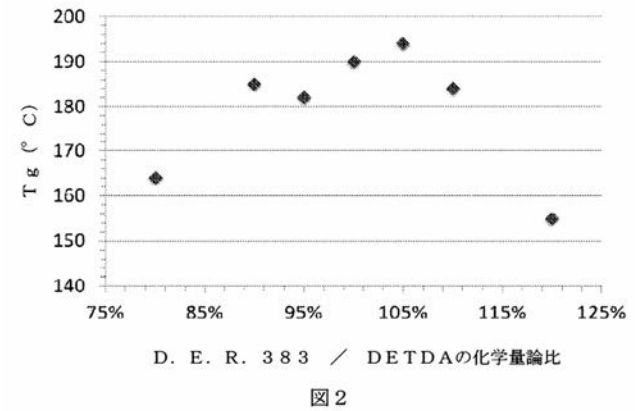


図２

【図３】

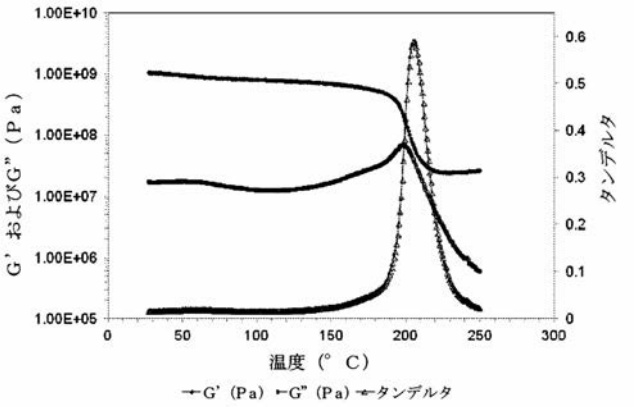


図３

【図４】

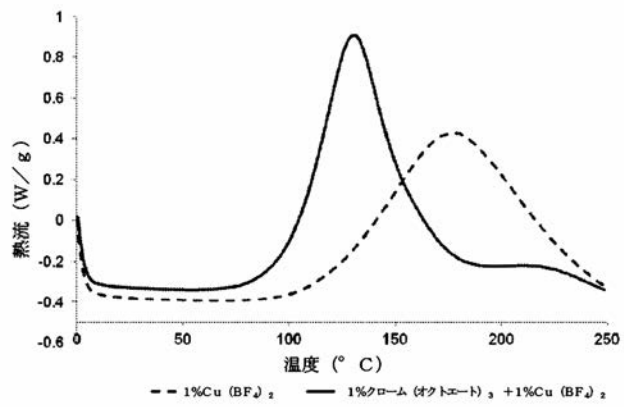


図4

【図５】

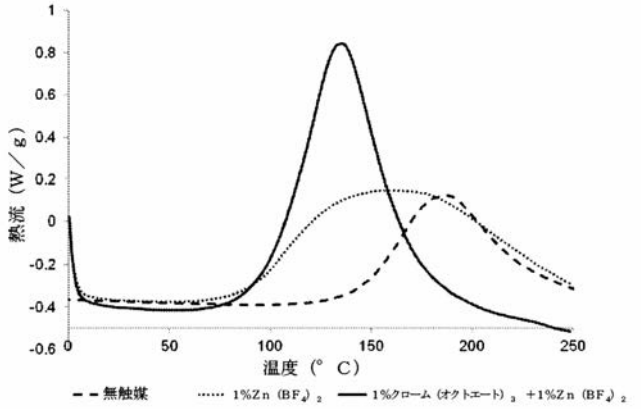


図5

【図６】

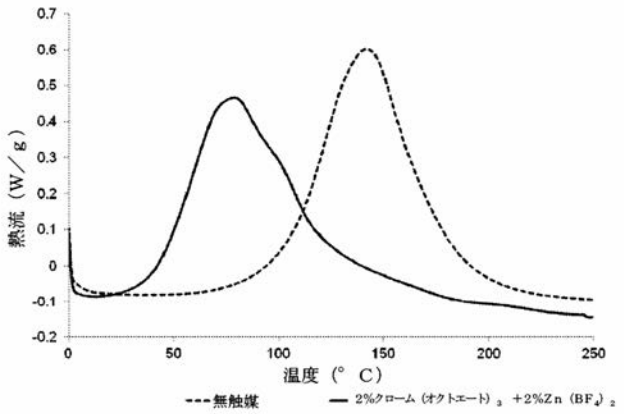


図6

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2015/061243

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G59/50 C08G59/68 C08G59/72
ADD.

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)
C08G

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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2001/018122 A1 (YUYAMA MASAHIRO [JP] ET AL) 30 August 2001 (2001-08-30) examples 1-5 claims 1-9 page 2, paragraph [0019] claims 1-23	1-11
A	US 5 541 000 A (HARDY LESLIE C [US] ET AL) 30 July 1996 (1996-07-30) cited in the application examples 1-6 tables I-V claims 1-19	1-11
A	WO 02/00757 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 3 January 2002 (2002-01-03) tables 1-20 examples 1-53	1-11

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] 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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 February 2016	01/03/2016

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Popescu, Teodora

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2015/061243

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 4 725 652 A (BERTRAM JAMES L [US] ET AL) 16 February 1988 (1988-02-16) claims 1-96 examples 1-25 -----	1-11

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2015/061243

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2001018122 A1	30-08-2001	KR 20010076404 A	11-08-2001
		TW 593616 B	21-06-2004
		US 2001018122 A1	30-08-2001
US 5541000 A	30-07-1996	AU 8070494 A	14-03-1995
		CA 2168018 A1	23-02-1995
		EP 0719293 A1	03-07-1996
		JP H09501714 A	18-02-1997
		US 5541000 A	30-07-1996
		WO 9505411 A2	23-02-1995
WO 0200757 A1	03-01-2002	AT 285429 T	15-01-2005
		AU 1443801 A	08-01-2002
		DE 60016980 D1	27-01-2005
		DE 60016980 T2	15-12-2005
		EP 1297049 A1	02-04-2003
		JP 4828775 B2	30-11-2011
		JP 2004502002 A	22-01-2004
		KR 20030017563 A	03-03-2003
		US 6635689 B1	21-10-2003
		US 2004048943 A1	11-03-2004
		WO 0200757 A1	03-01-2002
US 4725652 A	16-02-1988	IN 167850 B	29-12-1990
		JP S632967 B2	21-01-1988
		JP S61501212 A	19-06-1986
		US 4594291 A	10-06-1986
		US 4725652 A	16-02-1988

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

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

(74)代理人 100104282
弁理士 鈴木 康仁
(72)発明者 ホイフェン・キアン
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５８４ パーランド ペイジウッド・ドライブ ３７０７
(72)発明者 ゲイリー・エイ・ハンター
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５６６ レイク・ジャクソン メスキート・ストリート １１７
(72)発明者 ギョンイ・グルヤス
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５６６ レイク・ジャクソン ティンバークリーク・ドライブ ３０５

Ｆターム(参考) 4J036 AA01 AJ17 DC38 GA15 JA01 JA06 JA11