

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-209663

(P2013-209663A)

(43) 公開日 平成25年10月10日(2013. 10. 10)

(51) Int.Cl.
C08G 59/50 (2006.01)F 1
C08G 59/50テーマコード (参考)
4 J 0 3 6

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2013-121657 (P2013-121657)	(71) 出願人	000000387
(22) 出願日	平成25年6月10日 (2013. 6. 10)		株式会社 A D E K A
(62) 分割の表示	特願2009-118250 (P2009-118250) の分割	(74) 代理人	100087631
原出願日	平成21年5月15日 (2009. 5. 15)		弁理士 滝田 清暉
		(74) 代理人	100136342
			弁理士 中村 成美
		(72) 発明者	小川 亮
			埼玉県久喜市菖蒲町昭和沼20番地
		(72) 発明者	山田 慎介
			埼玉県久喜市菖蒲町昭和沼20番地
		Fターム(参考)	4J036 AD08 CB05 CD07 DA10 DC03 DC09 DC41 HA05 HA09

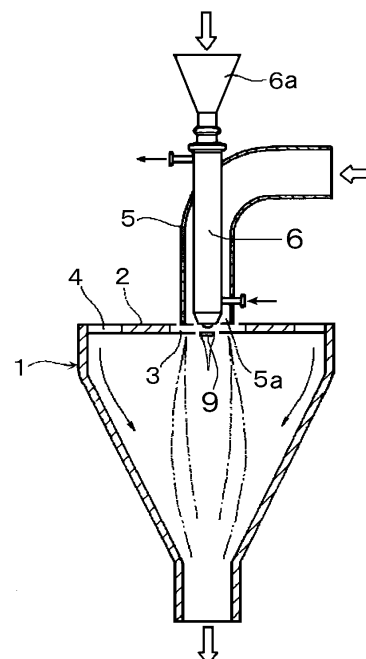
(54) 【発明の名称】 球状アミン系潜在性硬化剤の製造方法及び製造装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 密に包装することができ、輸送コストを下げる
ことのできる球状アミン系潜在性硬化剤の製造方法、及
び、該製造方法に適した装置を提供する。

【解決手段】 固体状アミン系潜在性硬化剤を粉碎してな
る非球状の粉体を、個々の粉体粒子が変形可能となるよ
うに加熱処理することを特徴とする、球状アミン系潜在
性硬化剤の製造方法。加熱処理が、アミン系潜在性硬化
剤の融点以上の熱風によってなされる球状アミン系潜在
性硬化剤の製造方法。非球状アミン系潜在性硬化剤を球
形化処理するための装置。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体状アミン系潜在性硬化剤を粉砕してなる非球状の粉体を、個々の粉体粒子が変形可能となるように加熱処理することを特徴とする、球状アミン系潜在性硬化剤の製造方法。

【請求項 2】

上記加熱処理が、前記アミン系潜在性硬化剤の融点以上の熱風によってなされる、請求項 1 に記載された球状アミン系潜在性硬化剤の製造方法。

【請求項 3】

前記加熱処理が、前記アミン系潜在性硬化剤の融点より 1 ～ 5 ℃ 低い温度まで加熱する予備加熱工程と、融点以上に加熱する工程を含む、請求項 1 又は 2 に記載された球状アミン系潜在性硬化剤の製造方法。

【請求項 4】

非球状アミン系潜在性硬化剤を球形化処理するための装置であって、該装置が、処理槽と、該処理槽の上部から処理槽内部に向けて配された、非球状アミン系潜在性硬化剤の融点以上の熱風を噴射する熱風噴射ノズルと、該熱風噴射ノズルの出口部の内部に配置された、原料の非球状アミン系潜在性硬化剤を噴射する、温度センサを内壁表面のいずれかの箇所にも有する原料噴射ノズルと、前記熱風噴射ノズル内の熱風によって、前記原料噴射ノズルの内壁が非球状アミン系潜在性硬化剤の融点以上に上昇することを防止する断熱機構、及び、前記原料噴射ノズルの内壁の温度を前記融点より 1 ～ 5 ℃ 下がった温度となるように、原料の噴射量によって該温度を制御する制御装置とからなることを特徴とする、球状アミン系潜在性硬化剤の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は球状アミン系潜在性硬化剤の製造方法に関し、特に、固体状のアミン系潜在性硬化剤を粉砕してなる非球状アミン系潜在性硬化剤を加熱処理することを特徴とする球状アミン系潜在性硬化剤の製造方法、及び該方法に好適な製造装置に関する。

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂は、各種基材への接着性に優れており、また、エポキシ樹脂を硬化剤で硬化させた硬化物は、耐熱性、耐薬品性、電気特性、機械特性などが比較的優れているため、塗料、接着剤、各種成形材料等の幅広い用途において賞用されている。

【0003】

従来、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂組成物は、使用直前に硬化剤や硬化促進剤を添加する二成分系組成物が主流であった。この二成分系組成物は、常温のみならず低温においても硬化させることができるという特徴を有しているが、その反面、使用直前に計量・混合しなければならない上、ゲル化して使用できなくなるまでの可使用時間が短く、自動機械への適用が困難である等、その使用条件が制限されるという欠点を有している。このような問題点を解決する観点から、一成分系熱硬化性樹脂組成物が望まれている。

【0004】

このような一成分系熱硬化性樹脂組成物を得るためには、室温では反応せず、加熱により反応を開始して硬化するという性質を有する硬化剤である、いわゆる潜在性硬化剤が必要である。

上記のエポキシ樹脂用潜在性硬化剤としては、例えば、ジシアンジアミド、二塩基酸ジヒドラジド、三フッ化ホウ素アミン錯塩、グアナミン類、メラミン、イミダゾール類等が提案されている。しかしながら、例えば、ジシアンジアミド、メラミン、グアナミン類をエポキシ樹脂と混合したものは、貯蔵安定性には優れているものの、硬化させるには、150℃以上の高温と長時間の硬化時間が必要であるという欠点を有している。

また、これらのエポキシ樹脂用潜在性硬化剤と硬化促進剤を併用して硬化時間を短縮することも広く行われているが、この場合には貯蔵安定性が著しく損なわれるという欠点が

10

20

30

40

50

生じる。

一方、二塩基酸ジヒドラジドやイミダゾール類の場合には比較的低温で硬化させることができるが、貯蔵安定性に乏しいという欠点がある。また、三フッ化ホウ素アミン錯塩の場合には、貯蔵安定性に優れると共に硬化時間も短いという長所があるが、耐水性に劣る上、金属に対する腐食性を有する等の欠点がある。

【0005】

上記のような潜在性硬化剤よりも、硬化性及び貯蔵安定性に優れた潜在性硬化剤として、従来、アミン化合物とエポキシ樹脂のアダクト物などに代表される、相分離を利用した固体状潜在性硬化剤が提案されている。しかしながらこの場合には、形状が破碎状などの非球形であるため、それらを配合した硬化性樹脂組成物の流動性が低下するという欠点があった。

10

【0006】

このような欠点が改善されたアミン化合物とエポキシ樹脂のアダクト物として、アミン化合物とエポキシ化合物との有機溶媒中における付加反応に際して、アミン化合物とエポキシ化合物は溶解するが、反応後の付加体は溶解しないような有機溶媒を選択すると共に適当な分散安定剤を共存させてなる、球状の潜在性硬化剤が知られている（特許文献1）。しかしながら、この方法によって得られた球状アミン系潜在性硬化剤の場合には、比較的粒径が揃っており粒度分布が小さい（図2参照）ために、包装や輸送時に嵩高となって不経済であるだけでなく、2官能以上のエポキシ樹脂を使用する場合には活性水素を1個しか持たないアミン化合物に使用が制限されるなどの欠点があった。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特許第3098760号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

したがって本発明の第1の目的は、包装や輸送時のコストを下げることのできる、球状アミン系潜在性硬化剤の製造方法を提供する事にある。

本発明の第2の目的は、2官能以上のエポキシ樹脂を使用する場合であっても活性水素を1個しか持たないアミン化合物に限定されることのない、球状アミン系潜在性硬化剤の製造方法を提供する事にある。

30

本発明の第3の目的は、非球状アミン系潜在性硬化剤を原料として球状アミン系潜在性硬化剤を製造するのに好適な装置を提供する事にある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者等は、上記の諸目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、非球状のアミン系潜在性硬化剤を該硬化剤の融点以上の温度迄加熱処理することによって、保存安定性及流動性が改善された任意の球状アミン系潜在性硬化剤を得ることができることを見出し、本発明に到達した。

40

【0010】

即ち、本発明は、固体状アミン系潜在性硬化剤を粉碎してなる非球状の粉体を、個々の粉体粒子が変形可能となるように加熱処理することの特徴とする、球状アミン系潜在性硬化剤の製造方法、及び、該方法に好適な装置である。

本発明においては、上記加熱処理が、前記固体状アミン系潜在性硬化剤の融点以上の熱風によってなされることが好ましく、特に、前記加熱処理が、前記アミン系潜在性硬化剤の融点より1～5℃低い温度まで加熱する予備加熱工程と、融点以上に加熱する工程を含むことが好ましい。

【発明の効果】

【0011】

50

本発明の球状アミン系潜在性硬化剤は、前記特許文献 1 に記載された球状潜在性硬化剤の粒度分布（図 2 参照）よりも元来広い粒度分布を有する、従来の非球状アミン系潜在性硬化剤（図 1 参照）を原料としているため、上記公知の球状潜在性硬化剤の粒度分布よりも粒度分布が広く（本願図 2 参照）、密に包装することができるので輸送コストを下げるることができる。また、本発明の球状アミン系潜在性硬化剤を用いた熱硬化性樹脂組成物は、流動性及び安定性に優れるので、例えば、コンクリート、セメントモルタル、各種金属、皮革、ガラス、ゴム、プラスチック、木、布、紙等に対する塗料あるいは接着剤等の広範な用途に使用することができ、特に、高い耐熱性と優れた接着性を有するため、半導体の保護封止や電子部品の接着等の電子材料用途や自動車材料用途に好適に使用される。

【図面の簡単な説明】

10

【0012】

【図 1】本発明の球状アミン系潜在性硬化剤を製造する装置における、処理槽付近の概念図である。

【図 2】製造例 1 で製造した非球状アミン系潜在性硬化剤の写真代用図面である。

【図 3】製造例 4 で製造した球状アミン系潜在性硬化剤の写真代用図面である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の球状のアミン系潜在性硬化剤を製造するに際する、粉碎して得られた非球状のアミン系潜在性硬化剤の原料粉体（以下単に原料とする。）を加熱する手段は特に限定されるものではないが、処理槽と、該処理槽の上部から処理槽内部に向けて配された、非球状アミン系潜在性硬化剤の融点以上の熱風を噴射する熱風噴射ノズルと、該熱風噴射ノズルの出口部の内部に配置された、原料の非球状アミン系潜在性硬化剤を噴射する、温度センサを内壁表面のいずれかの箇所には有する原料噴射ノズルと、前記熱風噴射ノズル内の熱風によって、前記原料噴射ノズルの内壁が非球状アミン系潜在性硬化剤の融点以上に上昇することを防止する断熱機構、及び、前記原料噴射ノズルの内壁の温度を前記融点より 1 ～ 5℃下がった温度となるように、原料の噴射量によって該温度を制御する制御装置とからなる製造装置を用いることが好ましい。

20

【0014】

図 1 は、本発明の装置における、処理槽付近の概略図の 1 例である。符号 1 は下部に至るに従って小径となるテーパ状をなした処理槽である。この槽の中で非球状潜在性硬化剤の角を溶融して球状にするために、非球状の原料が一定の時間滞留することができれば良く、特にテーパ状でなければならないというものではないが、製造容易性の観点から、通常はテーパ状とする。符号 2 は該処理槽の上部から熱風が逃げないように設けられた天板、符号 3 は熱風及び原料を導入するための開口、符号 4 は、処理槽下部から熱風が吹き出されるように、処理槽上部に設けられた外気の取り入れ口であり、符号 5 は熱風噴射ノズル、5a は熱風出口、符号 6 は原料供給ノズル、6a は原料を供給するホッパーである。前記外気の取り入れ口は、取り入れられる外気が乱流とならないように一定の幅を有する円環状に設けられることが好ましい。

30

【0015】

処理槽 1 の上部中央に設けられた噴射ノズルの内部には、外壁部に断熱機構を有し、内壁のいずれかの箇所には温度センサを有する原料噴射ノズル 6 が配されている。原料の非球状アミン系潜在性硬化剤は、空気と共に、該ノズルから噴射される。原料は、熱風噴射ノズル 5 内を通過する際に予備加熱されるが、噴射される前にその融点以上に加熱されないように、前記断熱機構によって温度上昇が抑制される。

40

【0016】

本発明においては、噴射前の原料温度を、非球状アミン系潜在性硬化剤の融点未満 5℃以内に調整するので、処理槽の大きさを小型にすることができる。なお、上記の温度の調整を、前記したように、原料の流量を調整することによって行うことが好ましい。この調整は、原料ノズル内壁に設けた温度センサによって検知された温度と原料搬送空気の圧力

50

を、図示しない自動制御装置の入力信号及び出力信号として使用することによって容易に実施することができる。

【0017】

本発明においては、原料噴射ノズル6の下方に、その原料噴射ノズル6から噴射される非球状アミン系潜在性硬化剤を衝突によって分散させる衝突部材9を設けても良い。衝突部材9の形状は特に限定されず、例えば、円盤状であっても、上端が尖る円錐形のものや円錐台形のもの、或いは、上下が円錐形となったものであっても良い。本発明の装置は、例えば特許第3964547号或いは特開2004-276016に示されるような装置に、前記原料噴射ノズルの内壁を非球状アミン系潜在性硬化剤の融点未満の1～5℃に維持する温度制御を、原料の噴射量を調節することによって実行するための制御装置を付加することによって得ることができるが、ニューマチック工業（株）製のメテオレインボー等の、公知の熱風式表面処理装置を用いて本発明の方法を実施することも可能である。

10

【0018】

本発明に使用される非球状のアミン系潜在性硬化剤としては、ジシアンジアミド、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン；酸無水物；シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド等の二塩基酸ジヒドラジド；メラミン；アミン化合物のエポキシアダクト等が挙げられる。

【0019】

本発明においては、特に、非球状アミン系潜在性硬化剤として、活性水素を1個以上持つポリアミン化合物（A-1）とエポキシ化合物（A-2）を反応させてなる変性アミン（A）を含有する潜在性硬化剤を用いることが、硬化性に優れるので好ましい。

20

【0020】

上記ポリアミン化合物（A-1）としては、例えば、エチレンジアミン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノブタン、1, 4-ジアミノブタン等のアルキレンジアミン類；ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン等のポリアルキルポリアミン類；1, 3-ジアミノメチルシクロヘキサン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノ-3, 6-ジエチルシクロヘキサン、イソホロンジアミン等の脂環式ポリアミン類；m-キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族ポリアミン類；ベンゾグアナミン、アセトグアナミンなどのグアナミン類；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、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-アミノプロピルイミダゾール等のイミダゾール類；シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド等のジヒドラジド類；N, N-ジメチルアミノエチルアミン、N, N-ジエチルアミノエチルアミン、N, N-ジイソプロピルアミノエチルアミン、N, N-ジアリルアミノエチルアミン、N, N-ベンジルメチルアミノエチルアミン、N, N-ジベンジルアミノエチルアミン、N, N-シクロヘキシルメチルアミノエチルアミン、N, N-ジシクロヘキシルアミノエチルアミン、N-(2-アミノエチル)ピロリジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、N-(2-アミノエチル)モルホリン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)-N'-メチルピペラジン、N, N-ジメチルアミノプロピルアミン、N, N-ジエチルアミノプロピルアミン、N, N-ジイソプロピルアミノプロピルアミン、N, N-ジアリルアミノプロピルアミン、N, N-ベンジルメチルアミノプロピルアミン、N, N-ジベンジルアミノプロピルアミン、N, N-シクロヘキシルメチルアミノプロピルアミン、N, N-ジシクロヘキシルアミノプロピルアミン、N-(3-アミノプロピル)ピロリジン、N-(3-アミノプロピル)ピペリジン、N-(3-アミノプロピル)モルホリン、N-(3-アミ

30

40

50

ノプロピル) ピペラジン、N-(3-アミノプロピル)-N'-メチルピペリジン、4-(N, N-ジメチルアミノ) ベンジルアミン、4-(N, N-ジエチルアミノ) ベンジルアミン、4-(N, N-ジイソプロピルアミノ) ベンジルアミン、N, N, -ジメチルイソホロンジアミン、N, N-ジメチルビスアミノシクロヘキサン、N, N, N'-トリメチルエチレンジアミン、N'-エチル-N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N, N'-トリメチルエチレンジアミン、N'-エチル-N, N-ジメチルプロパンジアミン、N'-エチル-N, N-ジベンジルアミノプロピルアミン; N, N-(ビスアミノプロピル)-N-メチルアミン、N, N-ビスアミノプロピルエチルアミン、N, N-ビスアミノプロピルプロピルアミン、N, N-ビスアミノプロピルブチルアミン、N, N-ビスアミノプロピルペンチルアミン、N, N-ビスアミノプロピルヘキシルアミン、N, N-ビスアミノプロピル-2-エチルヘキシルアミン、N, N-ビスアミノプロピルシクロヘキシルアミン、N, N-ビスアミノプロピルベンジルアミン、N, N-ビスアミノプロピルアリルアミン、ビス〔3-(N, N-ジメチルアミノプロピル)〕アミン、ビス〔3-(N, N-ジエチルアミノプロピル)〕アミン、ビス〔3-(N, N-ジイソプロピルアミノプロピル)〕アミン、ビス〔3-(N, N-ジブチルアミノプロピル)〕アミン等が挙げられる。

10

【0021】

本発明において、ポリアミン化合物(A-1)として活性水素を2個以上持つポリアミン化合物(A-1-2)を用いた場合には、低温硬化性に優れるので特に好ましい。

20

【0022】

上記活性水素を2個以上持つポリアミン化合物(A-1-2)としては、例えば、前記、エチレンジアミン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノブタン、1, 4-ジアミノブタン等のアルキレンジアミン類; ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミンなどのポリアルキルポリアミン類; 1, 3-ジアミノメチルシクロヘキサン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノ-3, 6-ジエチルシクロヘキサン、イソホロンジアミン等の脂環式ポリアミン類; m-キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族ポリアミン類; ベンゾグアナミン、アセトグアナミン等のグアナミン類; 2-アミノプロピルイミダゾール等のイミダゾール類; シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド等のジヒドラジド類; N, N-ジメチルアミノエチルアミン、N, N-ジエチルアミノエチルアミン、N, N-ジイソプロピルアミノエチルアミン、N, N-ジアリルアミノエチルアミン、N, N-ベンジルメチルアミノエチルアミン、N, N-ジベンジルアミノエチルアミン、N, N-シクロヘキシルメチルアミノエチルアミン、N, N-ジシクロヘキシルアミノエチルアミン、N-(2-アミノエチル)ピロリジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、N-(2-アミノエチル)-N'-メチルピペラジン、N, N-ジメチルアミノプロピルアミン、N, N-ジエチルアミノプロピルアミン、N, N-ジイソプロピルアミノプロピルアミン、N, N-ジアリルアミノプロピルアミン、N, N-ベンジルメチルアミノプロピルアミン、N, N-ジベンジルアミノプロピルアミン、N, N-シクロヘキシルメチルアミノプロピルアミン、N, N-ジシクロヘキシルアミノプロピルアミン、N-(3-アミノプロピル)ピロリジン、N-(3-アミノプロピル)ピペリジン、N-(3-アミノプロピル)モルホリン、N-(3-アミノプロピル)ピペラジン、N-(3-アミノプロピル)-N'-メチルピペリジン、N, N-ジメチルイソホロンジアミン、N, N-ジメチルビスアミノシクロヘキサン; N, N-(ビスアミノプロピル)-N-メチルアミン、N, N-ビスアミノプロピルエチルアミン、N, N-ビスアミノプロピルプロピルアミン、N, N-ビスアミノプロピルブチルアミン、N, N-ビスアミノプロピルペンチルアミン、N, N-ビスアミノプロピルヘキシルアミン、N, N-ビスアミノプロピル-2-エチルヘキシルアミン、N, N-ビスアミノプロピルシクロヘキ

30

40

50

シルアミン、N，N－ビスアミノプロピルベンジルアミン、N，N－ビスアミノプロピルアリルアミン、ビス〔3－（N，N－ジメチルアミノプロピル）〕アミン、ビス〔3－（N，N－ジエチルアミノプロピル）〕アミン、ビス〔3－（N，N－ジイソプロピルアミノプロピル）〕アミン、ビス〔3－（N，N－ジブチルアミノプロピル）〕アミン等が挙げられる。

【0023】

前記エポキシ化合物（A－2）としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ピロカテコール、フロログルクシノールなどの単核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化合物；ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノール、メチレンビスフェノール（ビスフェノールF）、メチレンビス（オルトクレゾール）、エチリデンビスフェノール、イソプロピリデンビスフェノール（ビスフェノールA）、イソプロピリデンビス（オルトクレゾール）、テトラブロモビスフェノールA、1，3－ビス（4－ヒドロキシクミルベンゼン）、1，4－ビス（4－ヒドロキシクミルベンゼン）、1，1，3－トリス（4－ヒドロキシフェニル）ブタン、1，1，2，2－テトラ（4－ヒドロキシフェニル）エタン、チオビスフェノール、スルホビスフェノール、オキシビスフェノール、フェノールノボラック、オルソクレゾールノボラック、エチルフェノールノボラック、ブチルフェノールノボラック、オクチルフェノールノボラック、レゾルシンノボラック、テルペンフェノールなどの多核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化合物；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ポリグリコール、チオジグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ビスフェノールA－エチレンオキシド付加物などの多価アルコール類のポリグリシジルエーテル；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、コハク酸、グルタル酸、スベリン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸、トリマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、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等の脂肪族、芳香族又は脂環族多塩基酸のグリシジルエステル類及びグリシジルメタクリレートの単独重合体若しくは共重合体；N，N－ジグリシジルアニリン、ビス（4－（N－メチル－N－グリシジルアミノ）フェニル）メタン、ジグリシジルオルトトルイジン等のグリシジルアミノ基を有するエポキシ化合物；ビニルシクロヘキサジエポキシド、ジシクロペンタジエンジエポキシド、3，4－エポキシシクロヘキシルメチル－3，4－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3，4－エポキシ－6－メチルシクロヘキシルメチル－6－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3，4－エポキシ－6－メチルシクロヘキシルメチル）アジペート等の環状オレフィン化合物のエポキシ化物；エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレン－ブタジエン共重合体等のエポキシ化共役ジエン重合体、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環化合物が挙げられる。

これらのエポキシ樹脂の中でも、液状のビスフェノール型エポキシ樹脂を使用することが、より優れた性能のものが得られるので好ましい。

【0024】

本発明においては、ポリアミン化合物（A－1）の1モルに対し、エポキシ化合物（A－2）のエポキシ基が0.1～2.0当量となる量、特に0.2～1.5当量となる量反応させることが好ましい。

【0025】

本発明においては、非球状アミン系潜在性硬化剤として、前記した活性水素を1個以上持つポリアミン化合物（A－1）とエポキシ化合物（A－2）を反応させてなる変性アミン（A）と共にフェノール樹脂（B）を含有してなる潜在性硬化剤を使用することが、特に安定性に優れた球状アミン系潜在性硬化剤が得られるので好ましい。

【0026】

上記フェノール樹脂（B）としては、フェノール類とアルデヒド類より合成されるフェノール樹脂があり、前記フェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、n－プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、ブチルフェノール、

第三ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、シクロヘキシルフェノール、クロロフェノール、プロモフェノール、レゾルシン、カテコール、ハイドロキノン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-チオジフェノール、ジヒドロキシジフェニルメタン、ナフトール、テルペンフェノール、フェノール化ジシクロペンタジエン等が挙げられ、前記アルデヒド類としては、ホルムアルデヒドが挙げられる。

【0027】

本発明においては、貯蔵安定性と硬化性とのバランスの優れたものを得る観点から、フェノール樹脂(B)として、数平均分子量が750~1200であるものを使用することが好ましい。

10

【0028】

上記のフェノール樹脂(B)の使用量は、(A)成分100質量部に対して10~100質量部であることが好ましく、特に、20~60質量部であることが好ましい。10質量部未満では十分な硬化性が得られず、100質量部を超えた場合には、硬化物の物性が低下するため好ましくない。

【0029】

本発明においては、非球状アミン系潜在性硬化剤として、活性水素を1個以上持つポリアミン化合物(A-1)、有機ポリイソシアネート化合物(A-3)及び、必要に応じて更にエポキシ化合物(A-2)を反応させて得られる潜在性硬化剤を使用する場合も、硬化性と硬化物の物性のバランスに優れるため、本発明の好ましい実施態様である。

20

【0030】

前記有機ポリイソシアネート化合物(A-3)としては、脂肪族、脂環式及び芳香族ポリイソシアネートが挙げられる。具体的には、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートエステル、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が挙げられる。

30

【0031】

ここで潜在性硬化剤の保存安定性を向上させる観点から、活性水素を1個以上持つアミン化合物(A-1)のアミノ基1個に対し、有機ポリイソシアネート(A-3)のNCO基が0.1~2個となるように反応させることが好ましく、特に、0.5~1個となる量の有機ポリイソシアネート(A-3)を使用することが好ましい。NCO基の使用量が0.1個未満では保存安定性が低下するおそれがあり、2個より多く使用した場合には、硬化性に悪影響を与えるおそれがあるので好ましくない。

【0032】

また、更にエポキシ化合物(A-2)を使用する場合には、(A-1)成分中のNH₂基1個に対し、(A-2)成分中のエポキシ基が0.9個以下、好ましくは0.01~0.5個の範囲で使用される。0.9個を超えて使用した場合には、硬化性が低下するおそれがあるので好ましくない。

40

【0033】

本発明の製造方法又は装置によって得られた球状アミン系潜在性硬化剤を用いる熱硬化性脂組成物には、エポキシ樹脂、(メタ)アクリル樹脂、シアネート樹脂、マレイミド樹脂、オキセタン樹脂等、アミン化合物と重合反応したりアミン化合物によって重合が活性化されたりするような化合物を用いることが出来る。

【0034】

本発明においては更に、カルボキシル基含有ポリエステル、環状エステル化合物、カルボジイミド樹脂等、上記した重合性化合物と反応し得る化合物を併用することも出来る。

50

【0035】

また、本発明の製造方法又は装置によって得られた球状アミン系潜在性硬化剤を用いる熱硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、ガラス繊維、炭素繊維、セルロース、ケイ砂、セメント、カオリン、クレー、水酸化アルミニウム、ベントナイト、タルク、シリカ、微粉末シリカ、二酸化チタン、カーボンブラック、グラファイト、酸化鉄、瀝青物質、金属粒子、金属で被覆された樹脂粒子等の充填剤若しくは顔料；増粘剤；チキソトロピック剤；難燃剤；消泡剤；防錆剤；コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ等の常用の添加物を含有させても良く、更に、キシレン樹脂、石油樹脂等の粘着性の樹脂類を含有させることもできる。

【0036】

本発明の製造方法又は装置によって得られた熱硬化性樹脂組成物は、例えば、コンクリート、セメントモルタル、各種金属、皮革、ガラス、ゴム、プラスチック、木、布、紙等に対する塗料或いは接着剤等の、広範な用途に使用することができ、特に、高い耐熱性と優れた接着性を有するため、半導体の保護封止や電子部品の接着等の電子材料用途や自動車材料用途に好適に使用される。

【0037】

以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0038】

製造例 1（非球状アミン系潜在性硬化剤の製造）

アミンとしてイソホロンジアミン 352 g を使用し、アデカレジン EP-4100E（（株）ADEKA の商品名；ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、エポキシ当量 190）580 g [イソホロンジアミン 1 モルに対するアデカレジン EP-4100E のエポキシ当量；1.47] と反応させて、変性ポリアミンを得た。得られた変性ポリアミン 100 g に対してフェノール樹脂 30 g を仕込み、180～190℃、30～40 トールで 1 時間かけて脱溶媒した後粉碎し、融点 93℃の、非球状アミン系潜在性硬化剤（HEH-1）を得た。

【0039】

製造例 2（非球状アミン系潜在性硬化剤の合成）

アミンとして 2-エチル-4-メチルイミダゾール 190 g を使用し、アデカレジン EP-4100E（（株）ADEKA の商品名；ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、エポキシ当量 190）409 g [2-エチル-4-メチルイミダゾールの活性水素当量：前記アデカレジン EP-4100E のエポキシ当量；1:1.24] と反応させて、変性イミダゾールを得た。得られた変性イミダゾールの IR 吸収スペクトルを測定したところ、原料で確認される、N-H 基に基づく 3200～3075 cm⁻¹ の吸収の消失が確認された。次に、上記変性イミダゾール 100 g に対してフェノール樹脂 30 g を仕込み、180～190℃、30～40 トールで 1 時間かけて脱溶媒した後粉碎し、融点 109℃の非球状アミン系潜在性硬化剤（HEH-2）を得た。

【0040】

製造例 3（非球状アミン系潜在性硬化剤の合成）

イソブタノール 162.5 g、キシレン 162.5 g、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン（DMAPA）357 g（1.75 モル）、及び 1,2-プロパンジアミン（1,2-DAP）222 g（3 モル）を仕込み、60～70℃で 30 分間混合攪拌した。次いで、ジグリシジルトルイジン（GOT）540 g（2 モル）を滴下し、2 時間還流熟成した後、イソホロンジイソシアネート（IPDI）67 重量%のキシレン溶液 1166 g（3.5 モル）を滴下した。滴下終了後昇温して、140～150℃で 2 時間還流熟成を行った後、IR を測定してイソシアネートの吸収である 2250 cm⁻¹ の吸収が消えたことを確認した。次いで、200℃まで昇温して 2 時間常圧脱溶剤を行い、さらに 190～200℃、50～60 mmHg で 1 時間減圧脱溶剤を行った後粉碎し、融点 111℃の非球状アミン系潜在性硬化剤（HEH-3）を得た。

10

20

30

40

50

【0041】

製造例4（球状アミン系潜在性硬化剤の製造）

原料供給機、振動フィーダー、サイクロン式捕集機、集塵機、ブロア、エチレングリコール50%水溶液の冷却ジャケットへの循環装置を付帯した、熱風式表面処理装置（商品名：メテオレインボーMR-10、日本ニューマチック工業株式会社製）を用いて、製造例1で得られた非球状アミン系潜在性硬化剤（HEH-1）（図2）を瞬間加熱処理し、球状アミン系潜在性硬化剤（REH-1）（図3）を得た。回収率は89%であった。処理条件は表1に示した通りである。

【0042】

製造例5（球状アミン系潜在性硬化剤の製造）

製造例2で得られた非球状アミン系潜在性硬化剤（HEH-2）を用いて、表1の条件で処理し、球状アミン系潜在性硬化剤（REH-2）を得た。回収率は、86%であった。

【0043】

製造例6（球状アミン系潜在性硬化剤の製造）

製造例3で得られた非球状アミン系潜在性硬化剤（HEH-3）を用いて、表1の条件で処理し、球状アミン系潜在性硬化剤（REH-3）を得た。回収率は、94%であった。

【0044】

【表1】

	製造例		
	4	5	6
原料	HEH-1	HEH-2	HEH-3
原料供給速度(kg/h)	4.4	2.5	2.7
熱風量(L/min)	900	850	900
原料噴射ノズル流量(L/min)	50	50	50
エア流量(L/min)	250	230	250
冷却ジャケット液温度(℃)	25	25	25
熱風設定温度(℃)	300	270	340

【0045】

上記製造例で得られた非球状又は球状アミン系潜在性硬化剤、ビスフェノール型エポキシ樹脂（（株）ADEKA社製；EP-4901L、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、エポキシ当量156：EP）及び球状シリカ（（株）アドマテックス社製；SE6053-SEF：平均粒径1.6 μ m、比表面積5.0m²/g：SiO₂）を、表2及び3に示した如く配合し、攪拌・混合・分散して、実施例及び比較例の樹脂組成物を得た。得られた各樹脂組成物に対して以下の試験を実施した。

【0046】

<粘度>

ブルックフィールドE型回転粘度計を用いて、0.2rpm及び2.0rpmで、25℃における粘度を測定した。また、[0.2rpm粘度]/[2.0rpm粘度]をTI値として揺変性の評価を行った。

【0047】

<硬化性>

SIIナノテクノロジーズ社製示差走査熱量計DSC6220を用いて、昇温速度10℃/分、走査温度範囲25～300℃としてDSCチャートを測定した。

【0048】

【表2】

	実施例			比較例		
	1-1	1-2	1-3	1-1	1-2	1-3
REH-1	50					
REH-2		20				
REH-3			20			
HEH-1				50		
HEH-2					20	
HEH-3						20
EP	100	100	100	100	100	100
SiO ₂	0	0	0	0	0	0
評価結果						
粘度 (Pa・s)						
0.2rpm	93.5	11.8	2.25	571	23.1	3.93
2.0rpm	68.2	11.4	2.8	197	13	3.4
TI値 (0.2/2.0)	1.4	1	0.8	2.9	1.8	1.2
硬化性 (DSC)						
発熱開始(℃)	71.8	122	92.4	71.9	122.1	90.6
発熱終了(℃)	186.3	148.8	271.1	188.2	149.1	270.1
総発熱量(mJ/mg)	165	440	441	185	446	438

【0049】

【表 3】

	実施例		比較例	
	2-1	2-2	2-1	2-2
REH-1	16.7			
REH-3		8.3		
HEH-1			16.7	
HEH-3				8.3
EP	33.3	41.6	33.3	41.6
SiO ₂	50	50	50	50
評価結果				
粘度 (mPa・s)				
0.2 rpm	49	15.2	95.1	57.4
2.0 rpm	18.8	14.1	30.7	25.2
TI 値 (0.2/2.0)	2.6	1.1	3.1	2.3
硬化性 (DSC)				
発熱開始(℃)	71.1	93.1	70.8	90.1
発熱終了(℃)	185.5	267.9	187.8	268.9
総発熱量(mJ/mg)	84.5	207	87.5	204

【0050】

上記表 2 及び 3 の結果から明らかなように、非球状硬化剤を使用した場合（比較例 1-1～1-3、2-1～2-2）と比較して、球状硬化剤を使用した場合（実施例 1-1～1-3、2-1～2-2）には、硬化性についての性能を保持したまま、粘度及び揺変性を低く抑えることができることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0051】

本発明によって、粒度分布が広く、密に包装することができる球状アミン系潜在性硬化剤を製造することができるので、輸送コストを下げるだけでなく、本発明の製造方法又は装置によって得られた球状アミン系潜在性硬化剤を用いた熱硬化性樹脂組成物は流動性及び安定性に優れ、例えば、コンクリート、セメントモルタル、各種金属、皮革、ガラス、ゴム、プラスチック、木、布、紙等に対する塗料あるいは接着剤などの広範な用途に使用することができるので、本発明は産業上極めて有意義である。

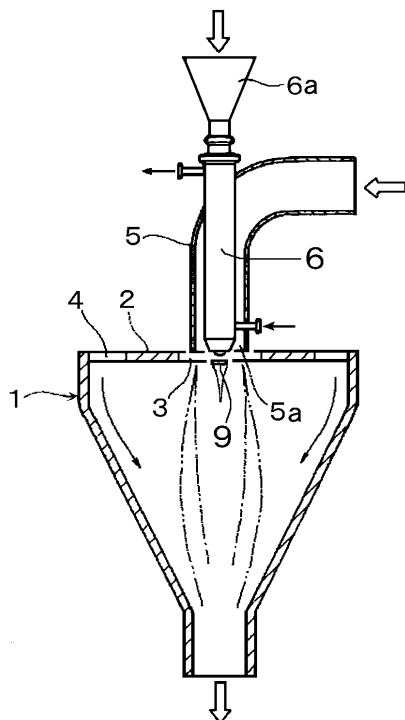
【符号の説明】

【 0 0 5 2 】

- 1 処理槽
- 2 天板
- 3 開口
- 4 外気の取り入れ口
- 5 熱風噴射ノズル
- 5 a 熱風出口
- 6 原料噴射ノズル
- 6 a 原料ホッパー
- 9 衝突部材

10

【 図 1 】



【図 2】

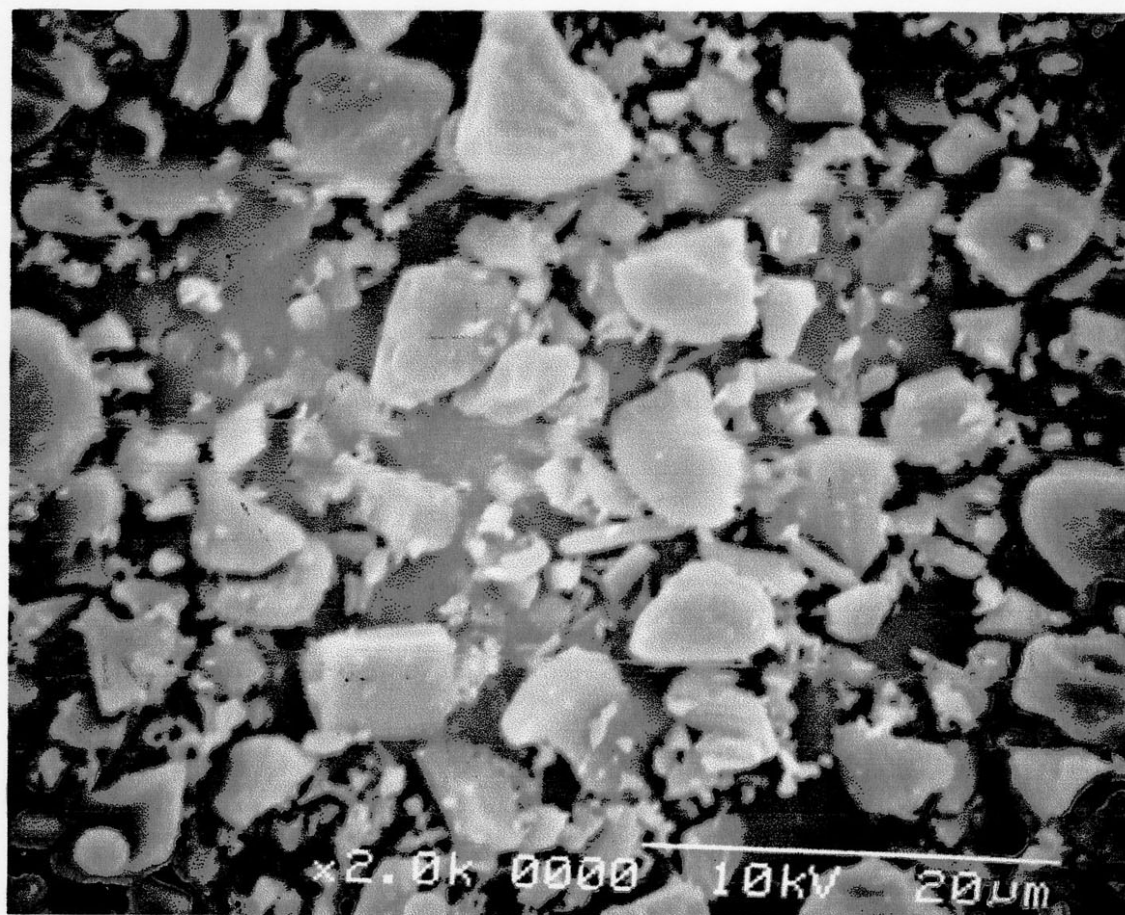


図. HEH-1

【図 3】

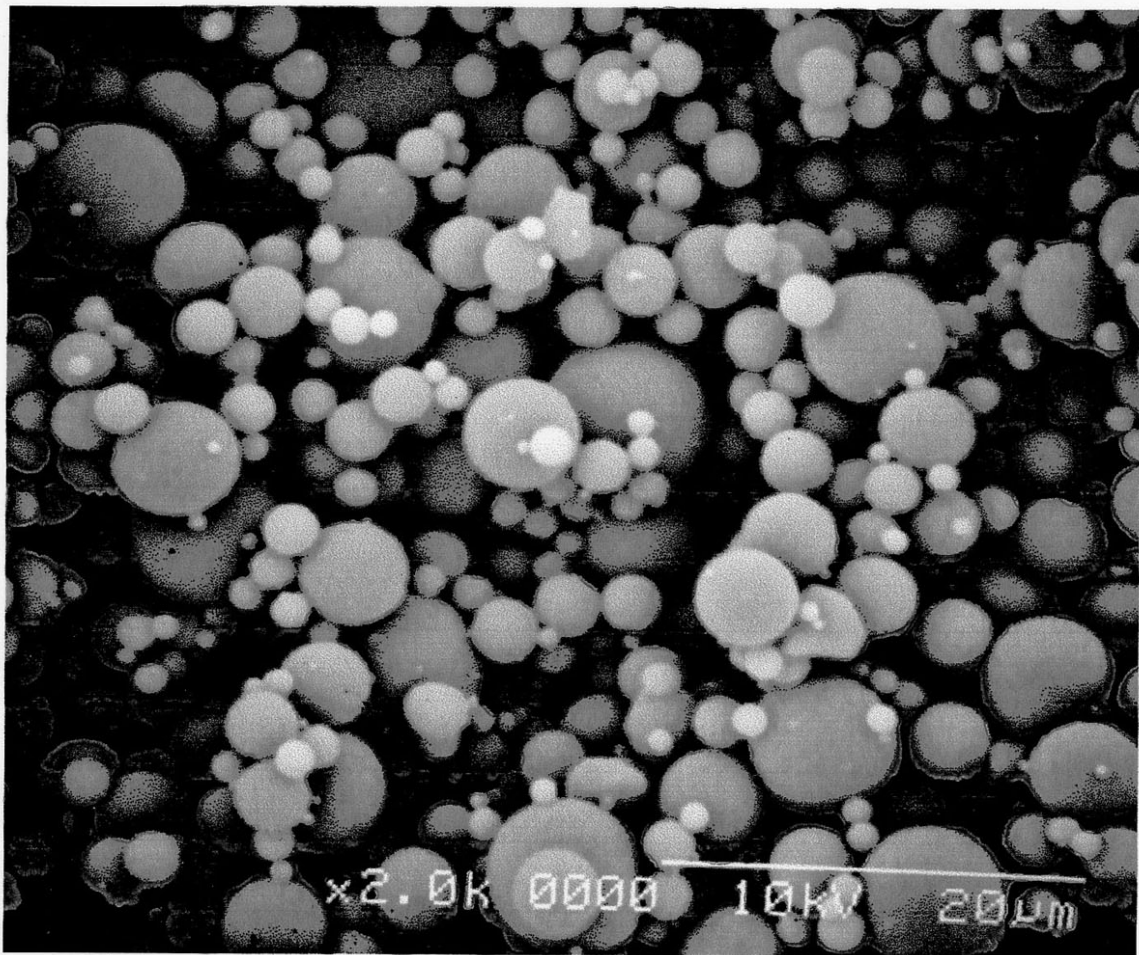


図. REH-1