(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2009 年2 月12 日 (12.02.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/019906 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/70 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C08K 5/54 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/055008

(22) 国際出願日: 2008 年3 月18 日 (18.03.2008)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2007-203384 2007 年8 月3 日 (03.08.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニーケミカル＆インフォメーションデバイス株式会社 (SONY CHEMICAL & INFORMATION DEVICE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目１１番２号 ゲートシティ大崎イーストタワー８階 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 神谷 和伸 (KAMIYA, Kazunobu) [JP/JP]; 〒3228502 栃木県鹿沼市さつき町１２－３ ソニーケミカル＆インフォメーションデバイス株式会社 鹿沼事業所第２工場内 Tochigi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 田治米国際特許事務所 (TAJIME & TAJIME); 〒2140034 神奈川県川崎市多摩区三田１－２６－２８ ニューウェル生田ビル２０１号室 Kanagawa (JP).

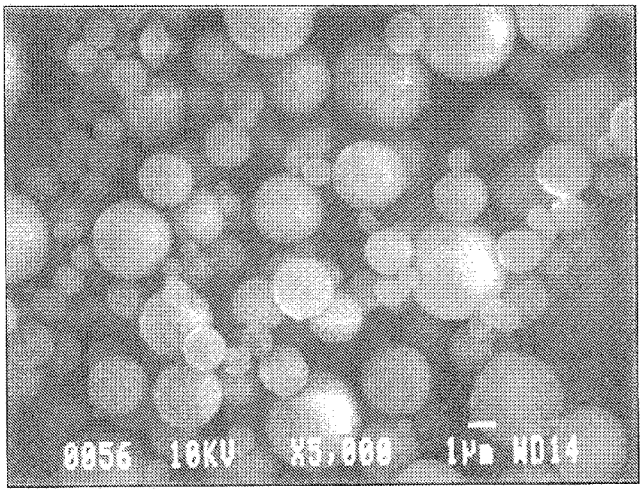
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,

[続葉有]

(54) **Title:** LATENT HARDENER

(54) **発明の名称:** 潜在性硬化剤

[図2]



(57) **Abstract:** A microencapsulated aluminum chelate type latent hardener which is improved in latency and rapid-curing properties even when a silane coupling agent is used in a reduced amount. It is a latent hardener comprising: a porous resin obtained by subjecting a polyfunctional isocyanate compound to interfacial polymerization in the presence of a crosslinking agent; and an aluminum-chelating agent and colloidal silica which are held in the porous resin. This latent hardener is produced by mixing an aluminum-chelating agent, colloidal silica, a polyfunctional isocyanate compound, and a crosslinking agent with a volatile organic solvent, introducing this liquid mixture into an aqueous phase containing a dispersant, and heating the resultant mixture with stirring to conduct interfacial polymerization.

(57) **要約:** シランカップリング剤の使用量を抑制した場合であっても、潜在性と速硬化特性とが改善されるマイクロカプセル型のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、アルミニウムキレート剤とコロイダルシリカとが、多官能イソシアネート化合物を架橋剤の存在下で界面重合させて得た多孔性樹脂に

[続葉有]

WO 2009/019906 A1

ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

保持されてなるものである。この潜在性硬化剤は、アルミニウムキレート剤とコロイダルシリカと多官能イソシアネート化合物と架橋剤とを、揮発性有機溶剤に混合し、得られた混合液を、分散剤を含有する水相に投入し、加熱撹拌することにより界面重合させることにより製造される。

明 細 書

潜在性硬化剤

技術分野

[0001] 本発明は、熱硬化型樹脂組成物を、比較的低温でその硬化を開始させることができる潜在性硬化剤、その製造方法、それを含有する良好な貯蔵安定性を有する熱硬化型樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 熱硬化型樹脂組成物、例えば熱硬化型エポキシ樹脂組成物は、種々の接着材料、成形材料等として汎用されているが、その硬化剤の一つとして、潜在性イミダゾール系硬化剤が用いられている。この潜在性イミダゾール系硬化剤は、通常の保存状態では硬化能を示さないので、熱硬化型エポキシ樹脂組成物を良好な取り扱い性と良好な保存安定性を有する一液型硬化組成物とするために広く用いられている。このような潜在性イミダゾール硬化剤の代表的な例としては、エポキシ樹脂を硬化させる能力を有するイミダゾール化合物粒子の表面をエポキシ樹脂硬化物で被覆したマイクロカプセル型のものが知られている。

[0003] しかし、このようなマイクロカプセル型の潜在性イミダゾール硬化剤は、その被覆が機械的にも熱的にも比較的安定しているので、硬化反応を開始させるためには180℃以上に加熱加圧する必要があり、近年の低温硬化型のエポキシ樹脂組成物には適用が困難であった。

[0004] このため、近年の低温硬化型のエポキシ樹脂組成物に適用できる硬化剤として、アルミニウムキレート剤が注目されている。アルミニウムキレート剤の場合、示差走査熱分析(DSC測定(昇温速度5℃／分))による硬化開始温度が一般に約150℃以上ではあるが、シラノール基を有するシランカップリング剤の存在下では硬化開始温度が低下する。しかし、アルミニウムキレート剤をシランカップリング剤と併用した場合、硬化開始温度が30℃以下となってしまい、アルミニウムキレート剤を潜在性硬化剤として使用することができないという問題があった。

[0005] そこで、多官能イソシアネート化合物を界面重合させて得た多孔性樹脂にアルミニ

ウムキレート剤を保持させることにより調製されたマイクロカプセル型のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤が提案されている(特許文献1)。このマイクロカプセル型のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、期待した低温速硬化特性を発現するためには、シランカップリング剤と併用することが必要とされている。

[0006] 特許文献1:特開2006－70051号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] ところで、特許文献1に記載のマイクロカプセル型のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤の場合、従来のイミダゾール系潜在性硬化剤に比べて良好な低温速硬化特性を発現しているが、市場からは更に高度な低温速硬化特性を発現することが求められている。例えば、DSC測定における硬化開始温度と発熱ピーク温度とをそれぞれ約10℃ほど高温側にシフトさせ、潜在性を高めることや、また、DSC測定における発熱ピーク強度を約数十%高め、速硬化特性を改善することが求められている。

[0008] また、マイクロカプセル型のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤と熱硬化性エポキシ樹脂とを含有する熱硬化性樹脂組成物にシランカップリング剤を配合する場合、意図した硬化特性を実現するためには、ある程度の量のシランカップリング剤を熱硬化性樹脂組成物に配合する必要があるが、シランカップリング剤は常温で比較的低い粘度の液状であるため、熱硬化性樹脂組成物をフィルムに成膜する場合やペーストとして使用する場合には樹脂組成物の粘度の調節が困難になる場合があった。このため、低温速硬化特性を損なわずに、シランカップリング剤の使用量を削減することも求められている。

[0009] 本発明の目的は、以上の従来の技術の課題を解決しようとするものであり、シランカップリング剤の使用量を削減した場合であっても、潜在性と速硬化特性とが改善されたマイクロカプセル型のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤、その製造方法、及びその潜在性硬化剤を含有する熱硬化型樹脂組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、界面重合法を利用して、アルミニウムキレート剤とコロイダルシリカとを、架橋剤の存在下で多官能イソシアネート化合物を界面重合させて得られる多孔性

樹脂に保持させることにより上述の目的を達成できることを見出し、本発明を完成させた。

[0011] 即ち、本発明は、アルミニウムキレート剤とコロイダルシリカとが、多官能イソシアネート化合物を架橋剤の存在下で界面重合させて得た多孔性樹脂に保持されてなることを特徴とする潜在性硬化剤を提供する。

[0012] また、本発明は、上述の潜在性硬化剤の製造方法であって、アルミニウムキレート剤とコロイダルシリカと多官能イソシアネート化合物と架橋剤とを、揮発性有機溶剤に混合し、得られた混合液を、分散剤を含有する水相に投入し、加熱撹拌することにより界面重合させることを特徴とする製造方法を提供する。

[0013] 更に、本発明は、上述の潜在性硬化剤とシランカップリング剤と熱硬化型樹脂とを含有することを特徴とする熱硬化型樹脂組成物を提供する。

発明の効果

[0014] 本発明の潜在性硬化剤は、低温速硬化特性を実現可能なアルミニウムキレート剤を使用しているので、この潜在性硬化剤を配合した熱硬化型樹脂組成物に良好な低温速硬化特性を付与することができる。また、アルミニウムキレート剤が、架橋剤の存在下でイソシアネート化合物を界面重合させて得た多孔性樹脂に保持されているので、この潜在性硬化剤を熱硬化型樹脂組成物に配合しても(一液化した状態でも)、熱硬化型樹脂組成物の貯蔵安定性を大きく向上させることができる。しかも、アルミニウムキレート剤は、それに対し良好な反応性を示すシラノール基を表面に有するコロイダルシリカと併用されているので、シランカップリング剤の使用量を削減しても、低温速硬化特性が低下しない。

[0015] また、本発明の潜在性硬化剤の製造方法によれば、アルミニウムキレート剤とコロイダルシリカと多官能イソシアネート化合物と架橋剤とを揮発性有機溶剤に混合し、得られた混合液を、分散剤を含有する水相に投入し、加熱撹拌することにより界面重合させているので、潜在性硬化剤の硬化条件を比較的容易にコントロールすることが可能である。

図面の簡単な説明

[0016] [図1A]図1Aは潜在性硬化剤粒子の電子顕微鏡写真である。

[図1B]図1Bは図1Aの潜在性硬化剤粒子の中心付近の拡大電子顕微鏡写真である。

[図2]図2は実施例1の潜在性硬化剤の電子顕微鏡写真である。

[図3]図3はDSC測定1の測定図である。

[図4]図4はDSC測定2の測定図である。

[図5A]図5Aは比較例2の潜在性硬化剤の電子顕微鏡写真である。

[図5B]図5Bは比較例2の潜在性硬化剤の電子顕微鏡写真である。

[図6]図6はDSC測定3の測定図である。

符号の説明

[0017] 1…潜在性硬化剤

2…多孔性樹脂マトリックス

3…孔

発明を実施するための最良の形態

[0018] 本発明の潜在性硬化剤は、アルミニウムキレート剤とコロイダルシリカとが、架橋剤の存在下で多官能イソシアネート化合物を界面重合させて得た多孔性樹脂に保持されてなるものである。

[0019] 本発明の潜在性硬化剤においては、アルミニウムキレート剤とコロイダルシリカとからなるコアの周囲を多孔性樹脂のシェルで被覆した単純な構造のマイクロカプセルではなく、潜在性硬化剤1の電子顕微鏡写真(図1A)とその中心付近の拡大電子顕微鏡写真(図1B)に示すように、多孔性樹脂マトリックス2中に存在する微細な多数の孔3にアルミニウムキレート剤とコロイダルシリカとが保持された構造となっている。

[0020] ここで、本発明の潜在性硬化剤1は、界面重合法を利用して製造されるため、その形状は球状であり、その粒子径は硬化特性及び分散性の点から、好ましくは0．5～100μmであり、また、孔3の大きさは硬化特性及び潜在性の点から、好ましくは5～150nmである。

[0021] また、潜在性硬化剤1は、使用する多孔性樹脂の架橋度が小さすぎるとその潜在性が低下し、大きすぎるとその熱応答性が低下する傾向があるので、使用目的に応じて、架橋度が調整された多孔性樹脂を使用することが好ましい。ここで、多孔性樹

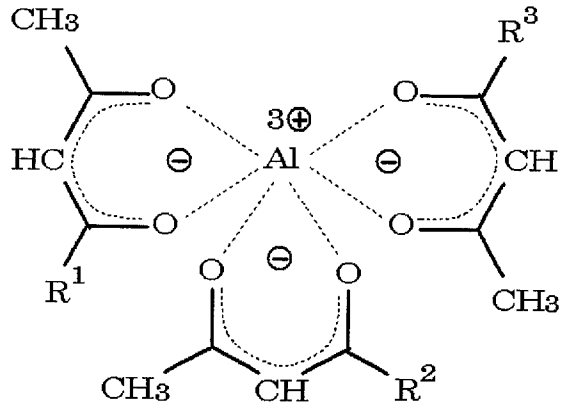
脂の架橋度は、微少圧縮試験により計測することができる。また、架橋度の調整は、使用する架橋剤の種類や量を調整することにより行うことができる。

[0022] 本発明の潜在性硬化剤1は、その界面重合時に使用する有機溶剤を実質的に含有していないこと、具体的には、有機溶剤含有量が1ppm以下であることが硬化性能の安定性の点で好ましい。

[0023] また、本発明の潜在性硬化剤1における多孔性樹脂とアルミニウムキレート剤との含有量は、アルミニウムキレート剤の含有量が少なすぎると熱応答性が低下し、多すぎると潜在性が低下するので、多孔性樹脂100質量部に対しアルミニウムキレート剤を、好ましくは10～200質量部、より好ましくは10～150質量部である。一方、潜在性硬化剤1におけるコロイダルシリカの含有量は、少なすぎると潜在性が低下し、多すぎると熱応答性が低下するので、アルミニウムキレート剤100質量部に対し、好ましくは1～100質量部、より好ましくは1～50質量部である。

[0024] 本発明の潜在性硬化剤において、アルミニウムキレート剤としては、式(1)に表される、3つのβ－ケトエノラート陰イオンがアルミニウムに配位した錯体化合物が挙げられる。

[0025] [化1]



(1)

[0026] ここで、R^1、R^2及びR^3は、それぞれ独立的にアルキル基又はアルコキシル基である。アルキル基としては、メチル基、エチル基等が挙げられる。アルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、オレイルオキシ基が挙げられる。

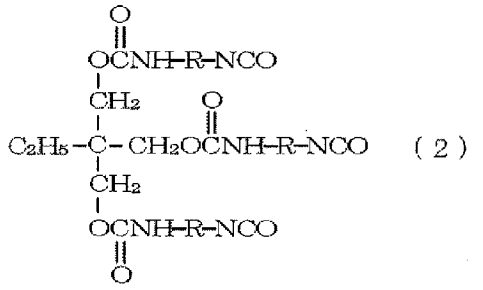
[0027] 式(1)で表されるアルミニウムキレート剤の具体例としては、アルミニウムトリス(アセ

チルアセトネート)、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス(オレイルアセトアセテート)、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。中でも、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)が好ましい。

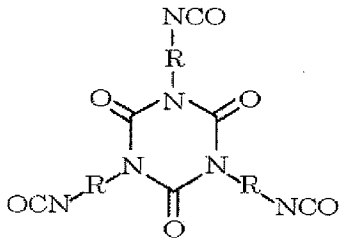
[0028] コロイダルシリカとして、平均一次粒子径が10～100nmのシリカ微粒子であって、水に分散し得る親水性を有し、水に等倍希釈した際に水相がpH2～5を示すものを好ましく使用することができ、市販品を使用することができる。市販品としては、EAC－ST(日産化学工業(株))等を例示することができる。なお、コロイダルシリカの親水性の程度は表面のシラノール基の存在量に影響を受け、その量が増加すると親水性が高まり、逆に減少すると親水性が低下する傾向がある。

[0029] 本発明の潜在性硬化剤の多孔性樹脂を構成する多官能イソシアネート化合物は、好ましくは一分子中に2個以上のイソシアネート基、好ましくは3個のイソシアネート基を有する化合物である。このような3官能イソシアネート化合物の更に好ましい例としては、トリメチロールプロパン1モルにジイソシアネート化合物3モルを反応させた式(2)のTMPアダクト体、ジイソシアネート化合物3モルを自己縮合させた式(3)のイソシアヌレート体、ジイソシアネート化合物3モルのうちの2モルから得られるジイソシアネートウレアに残りの1モルのジイソシアネートが縮合した式(4)のビュウレット体が挙げられる。

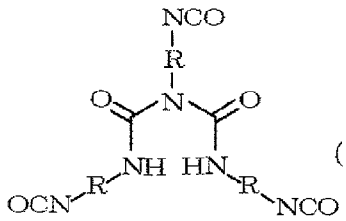
[0030] [化2]



（2）



（3）



（4）

[0031] 上記(2)～(4)において、置換基Rは、ジイソシアネート化合物のイソシアネート基を除いた部分である。このようなジイソシアネート化合物の具体例としては、トルエン2，4－ジイソシアネート、トルエン2，6－ジイソシアネート、m－キシリ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、ヘキサヒドロ－m－キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンジフェニル－4，4’－ジイソシアネートが挙げられる。

[0032] また、本発明の潜在性硬化剤の多孔性樹脂を構成する架橋剤は、前述したように多孔性樹脂の架橋度を調整するために用いられる。架橋剤としては、イソシアネート基と反応しうる官能基を2以上有する化合物、例えば、2以上の水酸基を有するポリオール化合物(エチレングリコール、グリセリン等)、2以上のアミノ基を有するポリアミン化合物(例えば、エチレンジアミン等)、2以上のラジカル重合性基を有する2官能以上のラジカル重合性モノマー(例えば、ジビニルベンゼン等)を挙げることができる。中でも、潜在性の点で2官能以上のラジカル重合性モノマーが好ましく、ジビニルベンゼンが特に好ましい。

[0033] 多孔性樹脂における多官能イソシアネート化合物と架橋剤との存在割合は、達成すべき潜在性と速硬化特性、使用する多官能イソシアネート化合物や架橋剤の種類に応じて変わるが、多官能イソシアネート化合物100質量部に対し、架橋剤を好ましくは10～80質量部、より好ましくは20～50質量部である。

[0034] このような架橋剤と多官能イソシアネート化合物とを界面重合させて得られる多孔性樹脂は、界面重合の間にイソシアネート基の一部が加水分解を受けてアミノ基となり、そのアミノ基とイソシアネート基とが反応して尿素結合を生成してポリマー化するものであり、多孔性ポリウレアである。このような多孔性樹脂とその孔に保持されたアルミニウムキレート剤とコロイダルシリカとからなる潜在性硬化剤は、硬化のために加熱されると、明確な理由は不明であるが、保持されているアルミニウムキレート剤がコロイダルシリカに接触し、更に併存しているシランカップリング剤や熱硬化型樹脂と接触できるようになり、硬化反応を進行させることができると考えられる。

[0035] なお、本発明の潜在性硬化剤の構造上、その最表面にもアルミニウムキレート剤が存在することになると思われるが、界面重合の際に系内に存在する水により不活性化し、アルミニウムキレート剤は多孔性樹脂の内部で保持されたものだけが活性を保持していることになり、結果的に得られる硬化剤は潜在性を獲得できたものと考えられる。

[0036] 本発明の潜在性硬化剤は、アルミニウムキレート剤とコロイダルシリカと多官能イソシアネート化合物と架橋剤とを揮発性有機溶剤に混合し、得られた混合液(界面重合の際に油相となる)を、分散剤を含有する水相に投入し、加熱撹拌することにより界面重合させることを特徴とする製造方法により製造することができる。

[0037] この製造方法においては、まず、アルミニウムキレート剤とコロイダルシリカと多官能イソシアネート化合物と架橋剤とを揮発性有機溶剤に混合し、界面重合における油相となる混合液を調製する。ここで、揮発性有機溶剤を使用する理由は以下の通りである。即ち、通常の界面重合法で使用するような沸点が300℃を超える高沸点溶剤を用いた場合、界面重合の際に有機溶剤が揮発しないために、イソシアネートと水との接触確率が増大せず、それらの間での界面重合の進行度合いが不十分となるからである。そのため、界面重合させても良好な保形性の重合物が得られ難く、また、得られた場合でも重合物に高沸点溶剤が取り込まれたままとなり、熱硬化型樹脂組成物に配合した場合に、高沸点溶剤が熱硬化型樹脂組成物の硬化物の物性に悪影響を与えるからである。このため、この製造方法においては、油相を調製する際に使用する有機溶剤として、揮発性のものを使用する。

[0038] このような揮発性有機溶剤としては、アルミニウムキレート剤と多官能イソシアネート化合物と架橋剤とに対する良溶媒(それぞれの溶解度が好ましくは0．1g／ml(有機溶剤)以上)であって、水に対しては実質的に溶解せず(水の溶解度が0．5g／ml(有機溶剤)以下)、大気圧下での沸点が100℃以下のものが好ましい。このような揮発性有機溶剤の具体例としては、アルコール類、酢酸エステル類、ケトン類等が挙げられる。中でも、高極性、低沸点、貧水溶性の点で低級アルキル酢酸エステル類が好ましく、酢酸エチルが特に好ましい。

[0039] 揮発性有機溶剤の使用量は、アルミニウムキレート剤とコロイダルシリカと多官能イソシアネート化合物と架橋剤との合計量100質量部に対し、少なすぎると潜在性が低下し、多すぎると熱応答性が低下するので、好ましくは100～500質量部である。

[0040] なお、揮発性有機溶剤の使用量範囲内において、揮発性有機溶剤の使用量を比較的多く使用すること等により、油相となる溶液の粘度を下げることができる。粘度を下げると撹拌効率が向上するため、反応系における油相滴をより微細化かつ均一化することが可能になり、結果的に得られる潜在性硬化剤の粒子径をサブミクロン～数ミクロン程度の大きさに制御しつつ、粒度分布を単分散とすることが可能となる。油相となる溶液の粘度は1～2．5mPa・sに設定することが好ましい。

[0041] アルミニウムキレート剤とコロイダルシリカと多官能イソシアネート化合物と架橋剤とを揮発性有機溶剤に混合する際には、大気圧下、室温で混合撹拌するだけでもよいが、必要に応じ、加熱してもよい。

[0042] 次に、この製造方法においては、界面重合の際に油相となる混合液を、分散剤を含有する水相に投入し、加熱撹拌することにより界面重合させる。ここで、分散剤としては、ポリビニルアルコール(PVA)、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン等の通常の界面重合法において使用されるものを使用することができる。分散剤の使用量は、通常、水相の0．1～10．0質量%である。

[0043] 油相の水相に対する配合量は、油相が少なすぎると多分散化し、多すぎると微細化により凝集が生ずるので、水相100質量部に対し、好ましくは5～70質量部である。

[0044] 界面重合における乳化条件としては、油相の大きさが好ましくは0．5～100μmと

なるような撹拌下（撹拌装置ホモジナイザー；撹拌速度8000rpm以上）で、通常、大気圧下、温度30～80℃、撹拌時間2～12時間、加熱撹拌するという条件等を挙げることができる。

[0045] 界面重合終了後に、重合体微粒子を濾別し、乾燥することにより本発明の潜在性硬化剤を得ることができる。

[0046] また、多官能イソシアネート化合物等を含有する混合液を水相に乳化分散する際に、分散剤としてPVAを用いた場合、PVAの水酸基と多官能イソシアネート化合物が反応してしまうため、副生成物が異物として潜在性硬化剤粒子の周囲を付着してしまったり、粒子形状そのものが異形化してしまったりする。この現象を防ぐためには、多官能イソシアネート化合物と水との反応性を促進すること、あるいは多官能イソシアネート化合物とPVAとの反応性を抑制することが挙げられる。

[0047] 多官能イソシアネート化合物と水との反応性を促進するためには、アルミニウムキレート剤の配合量を多官能イソシアネート化合物の質量で好ましくは1／2以下、より好ましくは1／3以下とする。これにより、多官能イソシアネート化合物と水とが接触する確率が高くなり、PVAが油相滴表面に接触する前に多官能イソシアネート化合物と水とが反応し易くなる。

[0048] また、多官能イソシアネート化合物とPVAとの反応性を抑制するためには、油相中のアルミニウムキレート剤の配合量を増大させることが挙げられる。具体的には、アルミニウムキレート剤の配合量を多官能イソシアネート化合物の質量で好ましくは等倍以上、より好ましくは1．0～2．0倍とする。これにより、油相滴表面におけるイソシアネート濃度が低下する。さらに多官能イソシアネート化合物は水酸基よりも加水分解により形成されるアミンとの反応（界面重合）速度が大きいため、多官能イソシアネート化合物とPVAとの反応確率を低下させることができる。

[0049] 以上説明した本発明の製造方法によれば、多官能イソシアネート化合物や架橋剤の種類や使用量、アルミニウムキレート剤やコロイダルシリカの種類や使用量、界面重合条件を変化させることにより、潜在性硬化剤の潜在性や速硬化特性をコントロールすることができる。例えば、重合温度を低くすると硬化温度を低下させることができ、反対に、重合温度を高くすると硬化温度を上昇させることができる。

[0050] 本発明の潜在性硬化剤は、従来のイミダゾール系潜在性硬化剤と同様の用途に使用することができ、好ましくは、シランカップリング剤と熱硬化型樹脂と併用することにより、低温速硬化性の熱硬化型樹脂組成物を与えることができる。

[0051] 熱硬化型樹脂組成物における潜在性硬化剤の含有量は、少なすぎると十分に硬化せず、多すぎるとその組成物の硬化物の樹脂特性(例えば、可撓性)が低下するので、熱硬化型樹脂100質量部に対し1～70質量部、好ましくは1～50質量部である。

[0052] シランカップリング剤は、特開2002－212537号公報の段落0007～0010に記載されているように、アルミニウムキレート剤と共働して熱硬化性樹脂(例えば、熱硬化性エポキシ樹脂)のカチオン重合を開始させる機能を有する。このような、シランカップリング剤としては、分子中に1～3の低級アルコキシ基を有するものであり、分子中に熱硬化性樹脂の官能基に対して反応性を有する基、例えば、ビニル基、スチリル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基等を有していてもよい。なお、アミノ基やメルカプト基を有するシランカップリング剤は、本発明の潜在性硬化剤がカチオン型硬化剤であるため、アミノ基やメルカプト基が発生したカチオン種を実質的に捕捉しない場合に使用することができる。

[0053] このようなシランカップリング剤の具体例としては、ビニルトリス(β－メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ－スチリルトリメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、β－(3, 4－エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N－β－(アミノエチル)－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、N－β－(アミノエチル)－γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、N－フェニル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－クロロプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0054] 熱硬化型樹脂組成物におけるシランカップリング剤の含有量は、少なすぎると低硬化性となり、多すぎるとその組成物の硬化物の樹脂特性(例えば、保存安定性)が低下するので、潜在性硬化剤100質量部に対し50～1500質量部、好ましくは300～

1200質量部である。

[0055] 熱硬化型樹脂としては、熱硬化型エポキシ樹脂、熱硬化型尿素樹脂、熱硬化型メラミン樹脂、熱硬化型フェノール樹脂等を使用することができる。中でも、硬化後の接着強度が良好な点を考慮すると、熱硬化型エポキシ樹脂を好ましく使用することができる。

[0056] このような熱硬化型エポキシ樹脂としては、液状でも固体状でもよく、エポキシ当量が通常100～4000程度であって、分子中に2以上のエポキシ基を有するものが好ましい。例えば、ビスフェノールA型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、エステル型エポキシ化合物、脂環型エポキシ化合物等を好ましく使用することができる。また、これらの化合物にはモノマーやオリゴマーが含まれる。

[0057] 本発明の熱硬化型樹脂組成物には、必要に応じてシリカ、マイカなどの充填剤、顔料、帯電防止剤などを含有させることができる。

[0058] 本発明の熱硬化型樹脂組成物は、潜在性硬化剤、シランカップリング剤、熱硬化型樹脂及び必要に応じて添加される他の添加剤とを、常法に従って均一に混合撹拌することにより製造することができる。

[0059] このようにして得られた本発明の熱硬化型樹脂組成物は、硬化剤が潜在化しているので、一剤型であるにも拘わらず、保存安定性に優れている。また、潜在性硬化剤が従来より少ない量のシランカップリング剤と共働して、熱硬化型樹脂を低温速硬化でカチオン重合させることができる。

実施例

[0060] 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

[0061] 実施例1

蒸留水800質量部と、界面活性剤(ニューレックスR－T、日油(株))0．05質量部と、分散剤としてポリビニルアルコール(PVA－205、(株)クラレ)4質量部とを温度計を備えた3リットルの界面重合容器に入れ、均一に混合した。この混合液に、更に、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)の24％イソプロパノール溶液(アルミキレートD、川研ファインケミカル(株))35質量部と、ジビニルベ

ンゼン20質量部と、コロイダルシリカ(EAC－ST、日産化学工業(株))15質量部と、メチレンジフェニル－4，4'－ジイソシアネート(3モル)のトリメチロールプロパン(1モル)付加物(D－109、三井武田ケミカル(株))50質量部、重合開始剤(パーロイルL、日油(株))0．2質量部とを、酢酸エチル70質量部に混合した油相を投入し、ホモジナイザー(11000rpm／10分)で乳化混合後、80℃で6時間界面重合させた。

[0062] 反応終了後、重合反応液を室温まで放冷し、界面重合粒子を濾過により濾別し、乾燥することにより粒径10μm程度の球状の実施例1の潜在性硬化剤80質量部を得た。得られた潜在性硬化剤の電子顕微鏡写真を図2に示す。真球状のマイクロカプセル粒子であることが観察される。

[0063] 得られた潜在性硬化剤2質量部に、脂環型エポキシ樹脂(CEL－2021P、ダイセル化学工業(株))90質量部及びシランカップリング剤(KBM－5103、信越化学工業(株))12質量部を均一に混合することにより実施例1の熱硬化型エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0064] 実施例2

コロイダルシリカを30質量部使用すること以外は、実施例1の操作を繰り返すことにより、粒径10μm程度の球状の潜在性硬化剤80質量部を得、更に実施例2の熱硬化型エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0065] 比較例1

コロイダルシリカを使用しないこと以外は、実施例1の操作を繰り返すことにより、粒径10μm程度の球状の潜在性硬化剤80質量部を得、更に比較例1の熱硬化型エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0066] ＜DSC測定1＞

実施例1、2及び比較例1で得られた熱硬化型エポキシ樹脂組成物を、示差走査熱分析装置(DSC)(DSC6200、セイコーインスツル(株))を用いて熱分析した。得られた結果を表1及び図3に示す。ここで、潜在性硬化剤の硬化特性に関し、発熱開始温度は硬化開始温度を意味しており、発熱ピーク温度は最も硬化が活性となる温度を意味しており、発熱ピーク強度は発熱ピーク温度におけるピーク強度を意味しており、そして発熱ピーク面積は発熱量を意味している。

[0067] [表1]

	ｺﾛｲﾀﾞﾙｼﾘｶ 配合量(質量部)	発熱開始 温度(℃)	発熱ピーク 温度(℃)	発熱ピーク 強度(mW)	発熱ピーク 面積(J/g)
比較例1	0	52.8	80.3	10.56	506
実施例1	15	63.1	93.6	15.17	489
実施例2	30	63.2	90.2	18.11	504

[0068] 表1及び図3に示すように、コロイダルシリカを配合して製造した実施例1及び2の潜在性硬化剤は、コロイダルシリカを配合せずに製造した比較例1の潜在性硬化剤に比べ、発熱開始温度と発熱ピーク温度とが約10℃も高温側にシフトしており、潜在性が改善されたことがわかる。しかも、発熱ピーク強度も、比較例1の場合に比べ、コロイダルシリカの配合量の増大に応じて実施例1の場合は約50%、実施例2の場合は約80%も高まっており、速硬化特性も改善されていることがわかる。

[0069] 実施例3

実施例2の潜在性硬化剤2質量部に、脂環型エポキシ樹脂(CEL－2021P、ダイセル化学工業(株))90質量部及びシランカップリング剤(KBM－5103、信越化学工業(株))2質量部を均一に混合することにより実施例3の熱硬化型エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0070] ＜DSC測定2＞

実施例3で得られた熱硬化型エポキシ樹脂組成物を、示差走査熱分析装置(DSC)(DSC6200、セイコーインスツル(株))を用いて熱分析した。得られた結果を表2及び図4に示す。なお、表2及び図4には、実施例2で得られた熱硬化型エポキシ樹脂組成物のデータを参考のために併せて記載する。

[0071] [表2]

	ｼﾗﾝｶｯﾌﾟﾘﾝｸﾞ剤 配合量(質量部)	発熱開始 温度(℃)	発熱ﾋﾟｰｸ 温度(℃)	発熱ﾋﾟｰｸ 強度(mW)	発熱ﾋﾟｰｸ 面積(J/g)
実施例2	12	63.2	90.2	18.11	504
実施例3	2	65.5	93.6	12.24	512

[0072] 表2及び図4に示すように、コロイダルシリカを配合して製造した実施例2及び3の潜在性硬化剤は、シランカップリング剤の使用量を12質量部(実施例2)からその1／6

の2質量部(実施例3)に大きく減少させた場合、発熱ピーク強度は30%ほどしか減少せず、著しい速硬化特性の低下が抑制された。しかもピークシフトが抑制されているので、潜在性には変化がもたらされなかったことが解る。

[0073] 比較例2(架橋剤を使用しない例)

蒸留水800質量部と、界面活性剤(ニューレックスR－T、日油(株))0.05質量部と、分散剤としてポリビニルアルコール(PVA－205、(株)クラレ)4質量部とを温度計を備えた3リットルの界面重合容器に入れ、均一に混合した。この混合液に、更に、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)の24%イソプロパノール溶液(アルミキレートD、川研ファインケミカル(株))14質量部と、コロイダルシリカ(EAC－ST、日産化学工業(株))30質量部と、メチレンジフェニル－4,4'－ジイソシアネート(3モル)のトリメチロールプロパン(1モル)付加物(D－109、三井武田ケミカル(株))11質量部とを、酢酸エチル60質量部に混合した油相を投入し、ホモジナイザー(11000rpm／10分)で乳化混合後、80℃で6時間界面重合させた。

[0074] 反応終了後、重合反応液を室温まで放冷し、界面重合粒子を濾過により濾別し、乾燥することにより潜在性硬化剤10質量部を得た。得られた潜在性硬化剤の電子顕微鏡写真を図5Aと図5Bに示す。真球状ではない異形形状のマイクロカプセル粒子であることが観察される。

[0075] 得られた潜在性硬化剤2質量部に、脂環型エポキシ樹脂(CEL－2021P、ダイセル化学工業(株))90質量部及びシランカップリング剤(KBM－5103、信越化学工業(株))12質量部を均一に混合することにより比較例2の熱硬化型エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0076] 比較例3(架橋剤を使用しない例)

比較例2で製造した異形形状のマイクロカプセル粒子の潜在性硬化剤を使用し、シランカップリング剤の量を2質量部とする以外は、比較例2の操作を繰り返すことにより、比較例3の熱硬化型エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0077] ＜DSC測定3＞

比較例2及び比較例3で得られた熱硬化型エポキシ樹脂組成物を、示差走査熱分析装置(DSC)(DSC6200、セイコーインスツル(株))を用いて熱分析した。得られ

た結果を表3及び図6に示す。

[0078] [表3]

	ｼﾗﾝｶｯﾌﾟﾘﾝｸﾞ剤配合量(質量部)	発熱開始温度(℃)	発熱ﾋﾟｰｸ温度(℃)	発熱ﾋﾟｰｸ強度(mW)	発熱ﾋﾟｰｸ面積(J/g)
比較例2	12	59.9	155.2	1.41	243
比較例3	2	62.0	146.6	1.84	312

[0079] 表3及び図6に示すように、コロイダルシリカを配合した潜在性硬化剤であるが、架橋剤を使用しない場合には、シランカップリング剤の使用量を12質量部(比較例2)又はその1／6の2質量部(比較例3)としても、DSCチャートに突出したピークが観察されず、潜在性に問題があったことが解る。

産業上の利用可能性

[0080] 本発明のアルミニウムキレート系潜在性硬化剤は、比較的低温で短時間の条件でエポキシ樹脂などの熱硬化型樹脂を硬化させることができるので、種々の接着材料(例えば電子部品用途の接着剤)、成形材料等となる熱硬化型樹脂組成物の硬化剤として有用である。

請求の範囲

[1] アルミニウムキレート剤とコロイダルシリカとが、多官能イソシアネート化合物を架橋剤の存在下で界面重合させて得た多孔性樹脂に保持されてなることを特徴とする潜在性硬化剤。

[2] 該架橋剤が、2官能以上のラジカル重合性モノマーである請求項1記載の潜在性硬化剤。

[3] 該ラジカル重合性モノマーが、ジビニルベンゼンである請求項2記載の潜在性硬化剤。

[4] アルミニウムキレート剤が、配位子であるβ－ケトエノラート陰イオンがアルミニウムに配位した錯体化合物である請求項1～3のいずれかに記載の潜在性硬化剤。

[5] 該錯体化合物が、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)である請求項4記載の潜在性硬化剤。

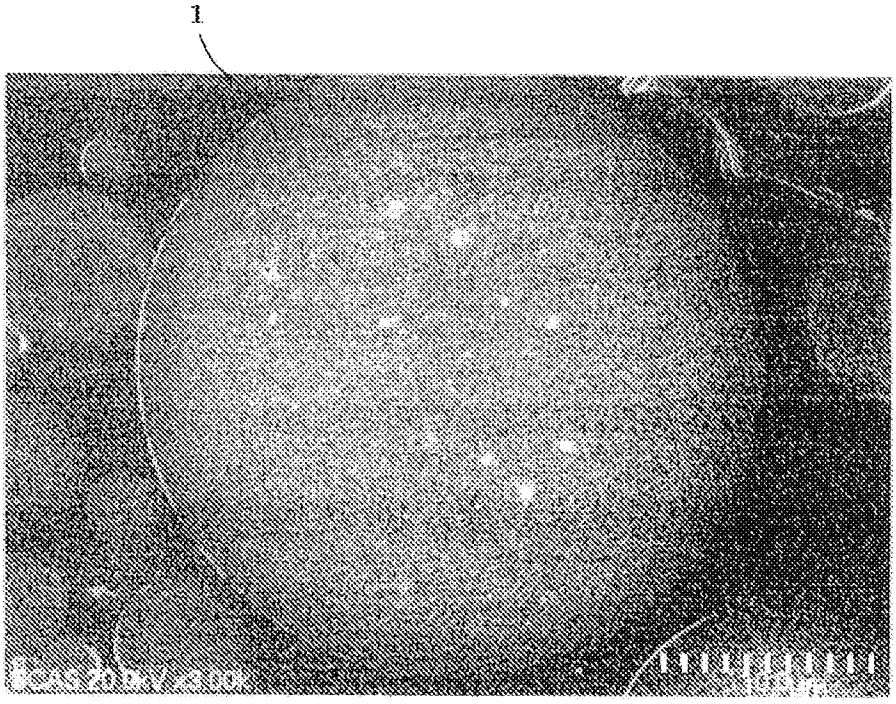
[6] 請求項1記載の潜在性硬化剤の製造方法であって、アルミニウムキレート剤とコロイダルシリカと多官能イソシアネート化合物と架橋剤とを、揮発性有機溶剤に混合し、得られた混合液を、分散剤を含有する水相に投入し、加熱撹拌することにより界面重合させることを特徴とする製造方法。

[7] 揮発性有機溶剤が、低級アルキル酢酸エステル類である請求項6記載の製造方法。

[8] 請求項1～5のいずれかに記載の潜在性硬化剤とシランカップリング剤と熱硬化型樹脂とを含有することを特徴とする熱硬化型樹脂組成物。

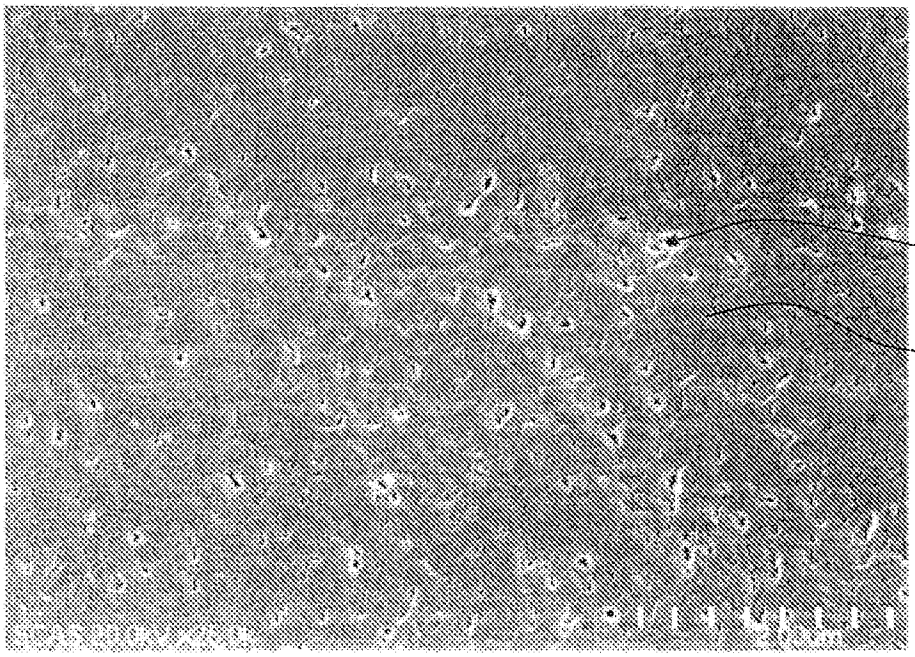
[9] 熱硬化型樹脂が熱硬化型エポキシ樹脂である請求項8記載の熱硬化型樹脂組成物。

[図1A]



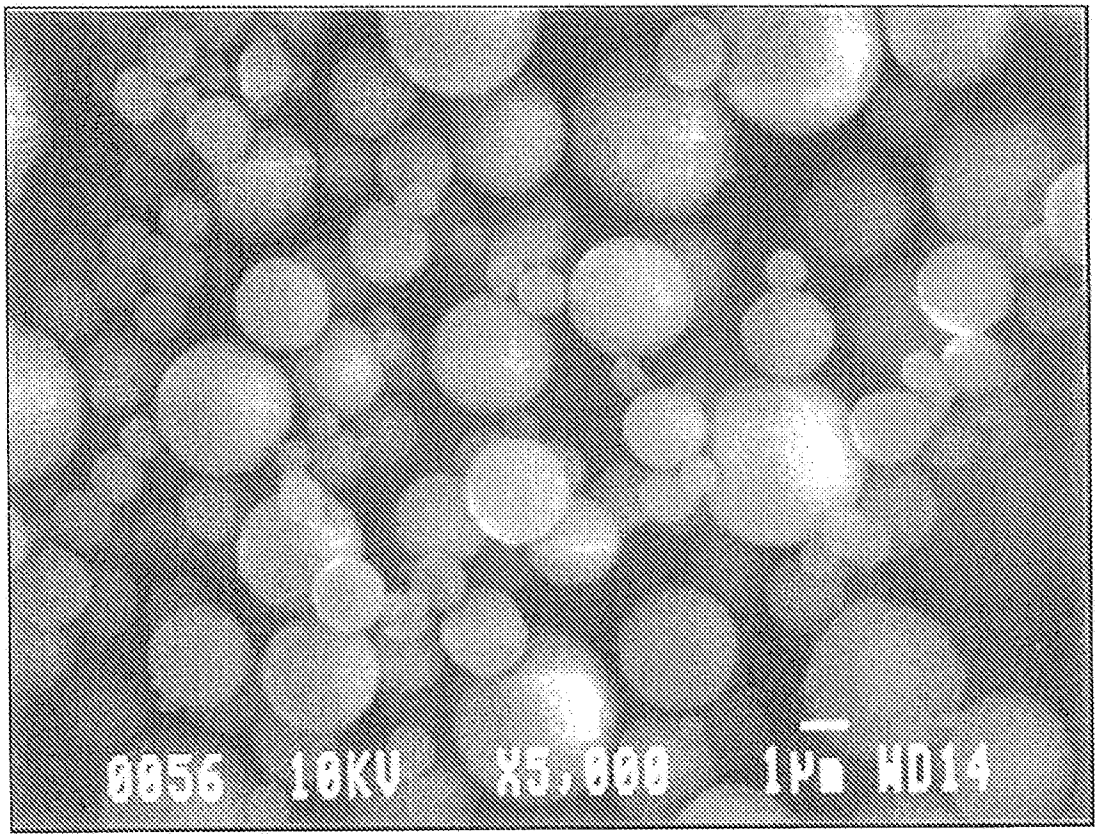
×3000

[図1B]

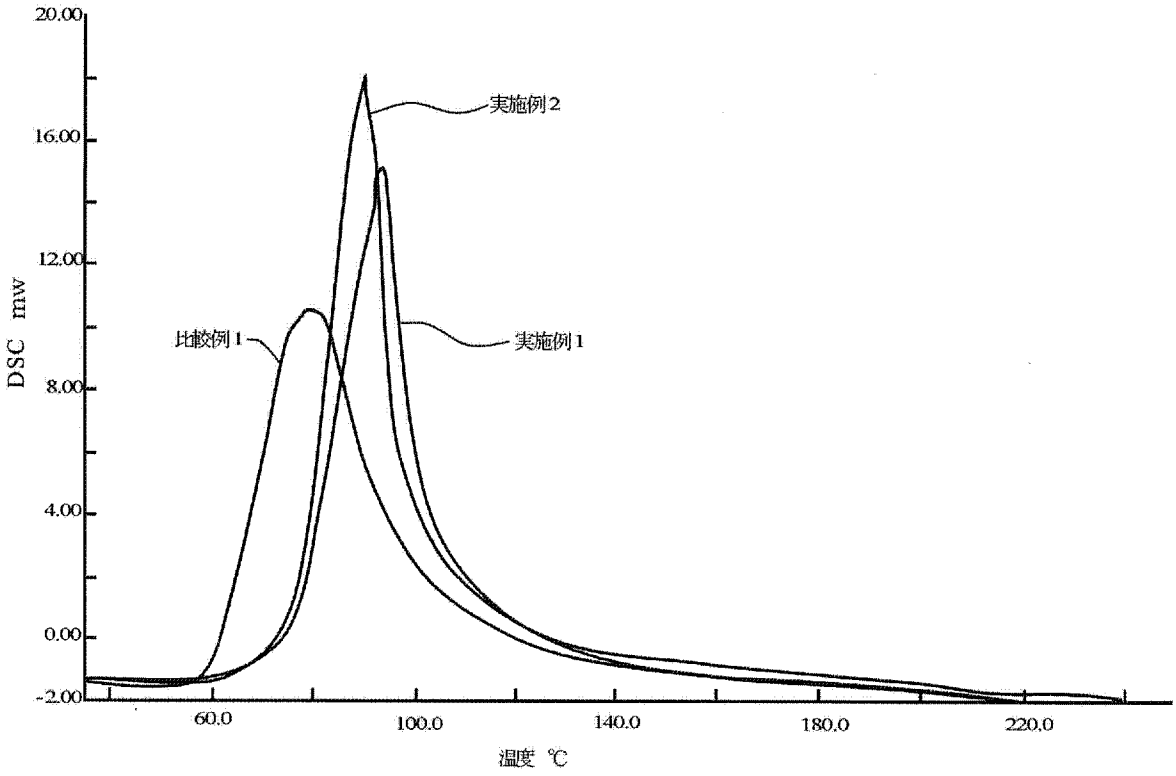


×25000

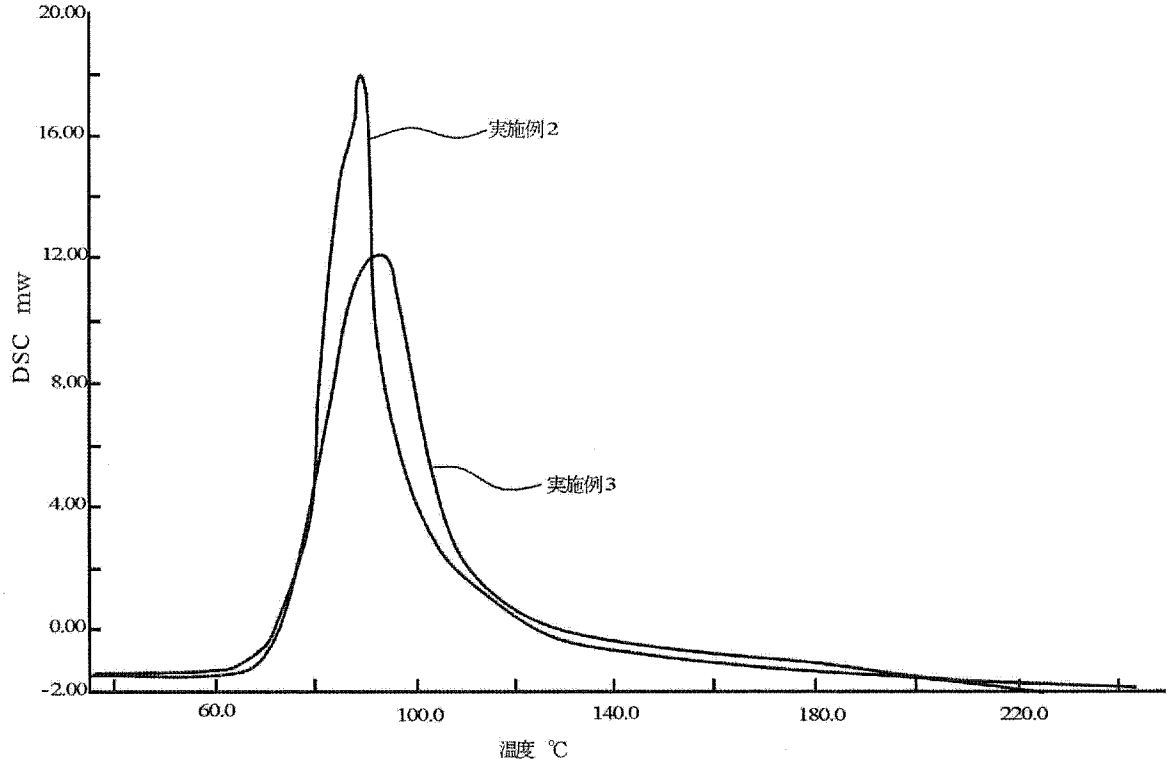
[図2]


0056 10KV X5,000 1μm HD14

[図3]

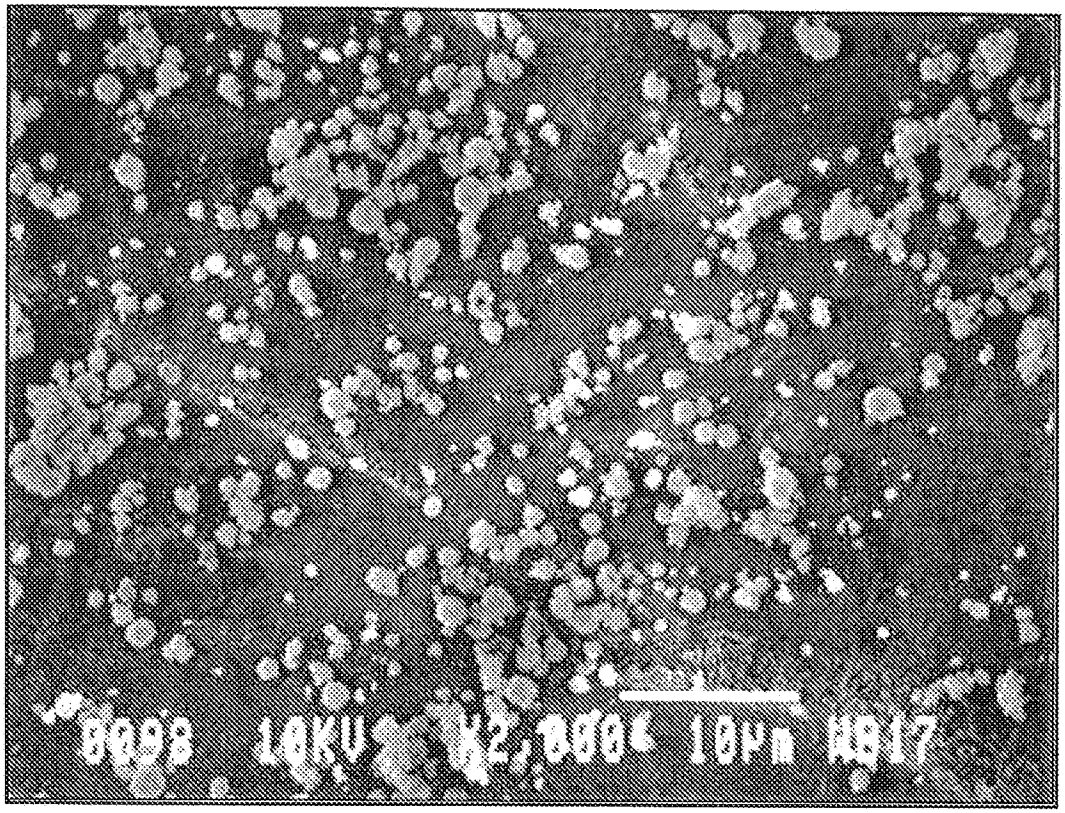

20.00
16.00
12.00
8.00
4.00
0.00
-2.00
DSC mw
実施例2
比較例1
実施例1
60.0
100.0
140.0
180.0
220.0
温度 ℃

[図4]

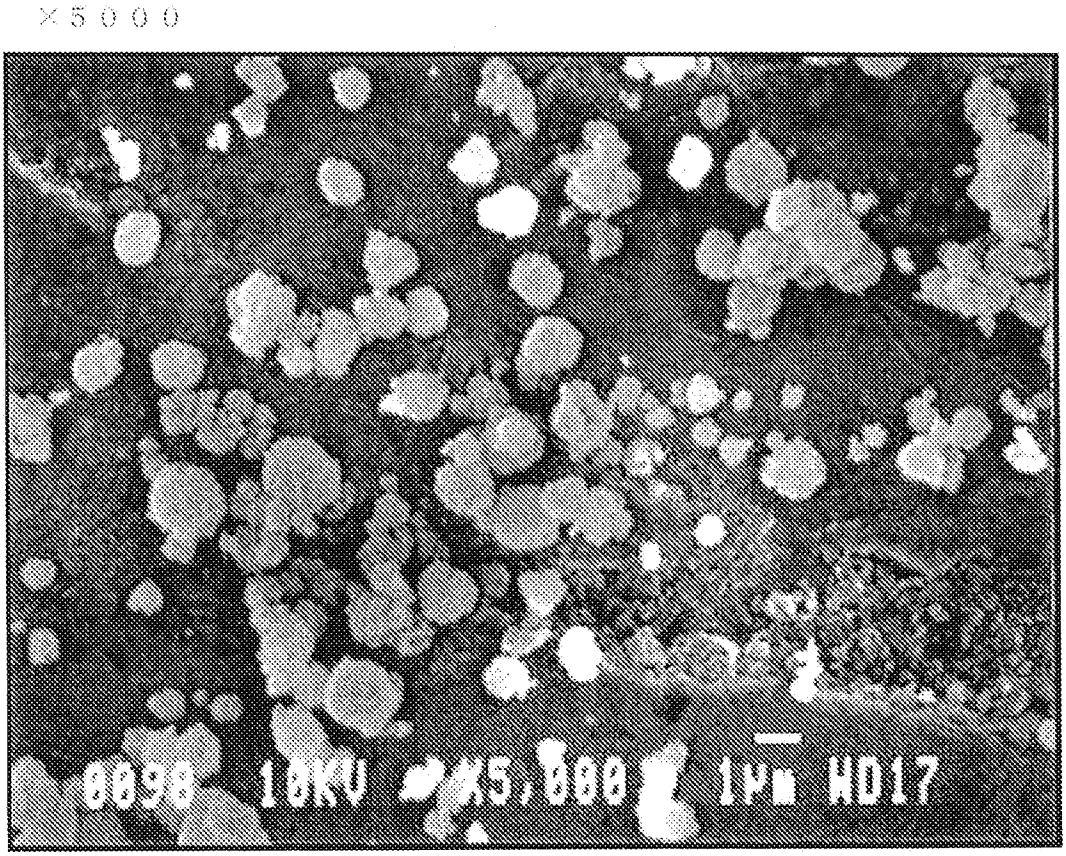

20.00
16.00
12.00
8.00
4.00
0.00
-2.00
DSC mw
実施例2
実施例3
60.0
100.0
140.0
180.0
220.0
温度 ℃

[図5A]

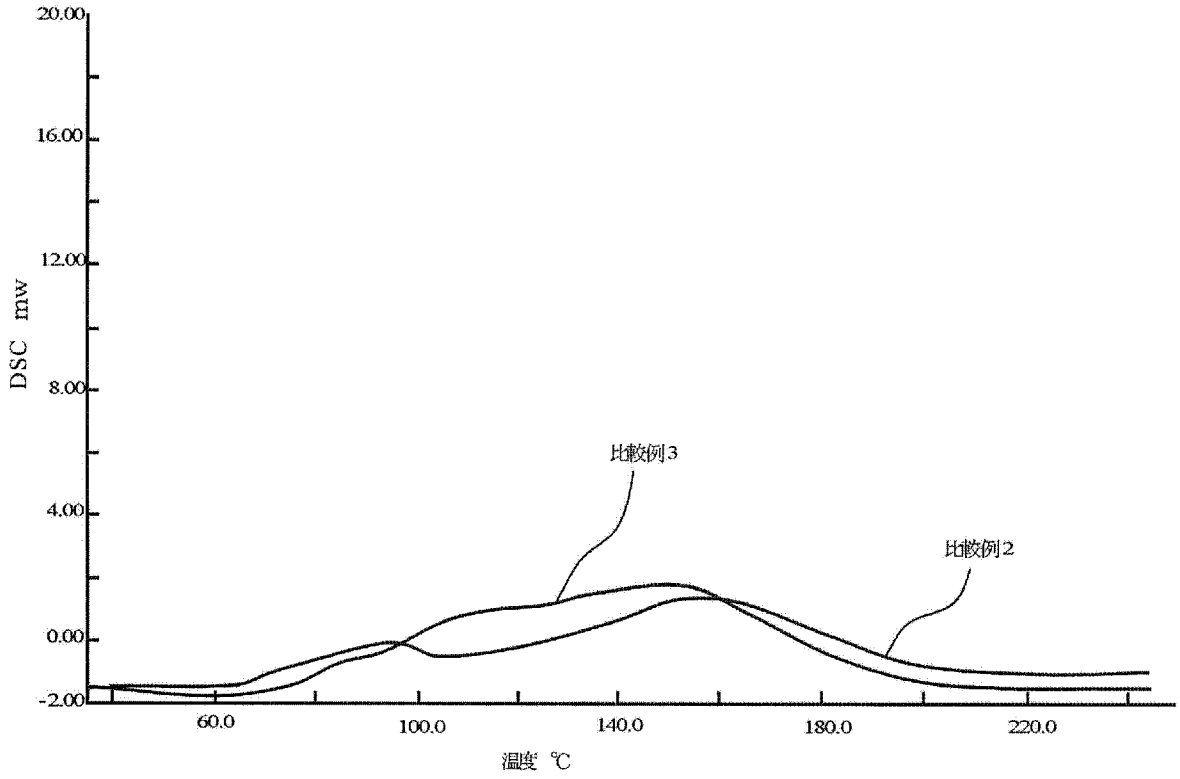
／２０００


0008 10kV X2,000 10μm H817

[図5B]


×5000
0098 10kV ×5,000 1μm HD17

[図6]


20.00
16.00
12.00
8.00
4.00
0.00
-2.00
DSC mw
比較例3
比較例2
60.0
100.0
140.0
180.0
220.0
温度 ℃

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/055008

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G59/70(2006.01)i, *C08K5/54*(2006.01)i, *C08L63/00*(2006.01)i

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)
C08G59/00-59/72, C08K5/54, C08L63/00-63/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-316259 A (Sony Chemical & Information Device Corp.), 24 November, 2006 (24.11.06), Claims 1, 3, 4, 9; Par. No. [0068] & WO 2006-109831 A1	1-9
A	JP 2006-193578 A (Sony Chemicals Corp.), 27 July, 2006 (27.07.06), Claims 1, 4, 5, 8, 9 & WO 2006-075415 A1	1-9
A	JP 2006-070051 A (Sony Chemicals Corp.), 16 March, 2006 (16.03.06), Claims & US 2007-0010636 A1 & EP 001666516 A1	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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
06 June, 2008 (06.06.08)	17 June, 2008 (17.06.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０５５００８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/70(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/00-59/72, C08K5/54, C08L63/00-63/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	JP 2006-316259 A（ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社）2006.11.24,【請求項１】、【請求項３】、【請求項４】、【請求項９】、【００６８】 & WO 2006-109831 A1	１－９
A	JP 2006-193578 A（ソニーケミカル株式会社）2006.07.27,【請求項１】、【請求項４】、【請求項５】、【請求項８】、【請求項９】 & WO 2006-075415 A1	１－９

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０６．０６．２００８	国際調査報告の発送日 １７．０６．２００８
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　３７６６ 川上　智昭 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	JP 2006-070051 A（ソニーケミカル株式会社）2006.03.16, 【特許請求の範囲】 & US 2007-0010636 A1 & EP 001666516 A1	１－９