

(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2010-90295

(P2010-90295A)

(43) 公開日 平成22年4月22日(2010.4.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 59/40 (2006.01)	C O 8 G 59/40	4 F O 7 O
C O 8 J 3/12 (2006.01)	C O 8 J 3/12 C F C Z	4 J O 3 4
C O 8 G 18/00 (2006.01)	C O 8 G 18/00 A	4 J O 3 6

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2008-262479 (P2008-262479)	(71) 出願人	000000387
(22) 出願日	平成20年10月9日 (2008. 10. 9)		株式会社A D E K A
			東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
		(74) 代理人	100087631
			弁理士 滝田 清暉
		(74) 代理人	100136342
			弁理士 中村 成美
		(72) 発明者	大八木 敦士
			埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和20番地 株
			式会社A D E K A 内
		(72) 発明者	佐藤 大輔
			埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和20番地 株
			式会社A D E K A 内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 粉末状エポキシ樹脂用潜在性硬化剤の製造方法、その方法によって得られた粉末状エポキシ樹脂用潜在性硬化剤、及び該粉末状エポキシ樹脂用潜在性硬化剤を含有してなる硬化性エポキシ樹脂

(57) 【要約】

【課題】 保存安定性に優れると共に加熱硬化性にも優れたエポキシ樹脂用潜在性硬化剤を提供すること

【解決手段】 少なくとも下記 (A) ～ (E) の工程を有する、粉末状エポキシ樹脂用潜在性硬化剤の製造方法。

(A) : 溶媒 (a 1) 中において、アミン化合物 (a 2) とエポキシ樹脂 (a 3) 及び／又はポリイソシアネート (a 4) とを加熱反応させる工程、

(B) : 前記溶媒 (a 1) を除去し、前記アミン化合物 (a 2) とエポキシ樹脂 (a 3) 及び／又はポリイソシアネート化合物 (a 4) とを反応させて得られた固形物 (b 1) を取り出す工程、

(C) : 前記固形物 (b 1) を、体積平均粒径が 0. 1 ～ 1 0 μ m となるように粉碎して、融点が 6 0 ° C 以上の微粉末 (c 1) を得る工程、

(D) : 溶媒 (d 1) に前記微粉末 (c 1) を添加し分散させた後、水、ポリイソシアネート (d 2) 及びエポキシ樹脂 (d 3) を更に添加して加熱反応させ、前記微粉末 (c 1) の表面を処理する工程、

(E) : 前記微粉末 (c 1) の表面処理物として添加した、水、ポリイソシアネート (d 2) 及びエポキシ樹脂 (d 3) を、ろ過及び洗浄して除去し、乾燥する工程。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも下記 (A) ~ (E) の工程を有する工程によって、体積平均粒径が 0.1 ~ 10 μm のエポキシ樹脂用潜在性硬化剤を調製することを特徴とする、粉末状エポキシ樹脂用潜在性硬化剤の製造方法；

(A) : 溶媒 (a 1) 中において、アミン化合物 (a 2) とエポキシ樹脂 (a 3) 及び／又はポリイソシアネート (a 4) とを加熱反応させる工程、

(B) : 前記溶媒 (a 1) を除去し、前記アミン化合物 (a 2) とエポキシ樹脂 (a 3) 及び／又はポリイソシアネート化合物 (a 4) とを反応させて得られた融点が 60 $^{\circ}\text{C}$ 以上の固形物 (b 1) を取り出す工程、

(C) : 前記固形物 (b 1) を体積平均粒径が 0.1 ~ 10 μm となるように粉碎して、微粉末 (c 1) を得る工程、

(D) : 溶媒 (d 1) に前記微粉末 (c 1) を添加し分散させた後、水、ポリイソシアネート (d 2) 及びエポキシ樹脂 (d 3) を更に添加して加熱反応させ、前記微粉末 (c 1) の表面を処理する工程、

(E) : 前記微粉末 (c 1) の表面処理物として添加した、水、ポリイソシアネート (d 2) 及びエポキシ樹脂 (d 3) を、ろ過及び洗浄して除去し、乾燥する工程。

【請求項 2】

前記固形物 (b 1) が活性水素を有する、請求項 1 に記載された粉末状エポキシ樹脂用潜在性硬化剤の製造方法。

【請求項 3】

前記溶媒 (a 1) が、非極性芳香族有機溶剤及びアルコール系有機溶剤の中から選択される少なくとも 1 種の溶剤；前記アミン化合物 (a 2) が、アルキレンジアミン類、ポリアルキルポリアミン類、脂環式ポリアミン類、芳香族ポリアミン類、イミダゾール類、及びジヒドラジド類からなる群の中から選択された少なくとも 1 種のアミン化合物；前記エポキシ樹脂 (a 3) 及びエポキシ樹脂 (d 3) が、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、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、多価アルコール類のポリグリシジルエーテル化合物、脂肪族、芳香族または脂環族多塩基酸のグリシジルエステル類、グリシジルメタクリレートの単独重合体または共重合体、グリシジルアミノ基を有するエポキシ化合物、環状オレフィン化合物のエポキシ化合物、エポキシ化共役ジエン重合体、及びエポキシ化複素環化合物からなる群の中から選択された少なくとも 1 種のエポキシ樹脂であり；前記ポリイソシアネート化合物 (a 4) 及びポリイソシアネート化合物 (d 2) が、プロパン-1, 2-ジイソシアネート、2, 3-ジメチルブタン-2, 3-ジイソシアネート、2-メチルペンタン-2, 4-ジイソシアネート、オクタン-3, 6-ジイソシアネート、3, 3-ジニトロペンタン-1, 5-ジイソシアネート、オクタン-1, 6-ジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、トリレンジイソシアネート (TDI)、キシリレンジイソシアネート、メタテトラメチル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 (3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート)、1, 3-又は 1, 4-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート (MDI)、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート (水添 MDI)、水添トリレンジイソシアネート、及びこれらが三量化してなるイソシアヌル体からなる群の中から選択された少なくとも 1 種のポリイソシアネート化合物である、請求項 1 又は 2 に記載された粉末状エポキシ樹脂用潜在性硬化剤の製造方法。

【請求項 4】

前記 (a 3) 及び／又は (a 4) 成分を、前記 (a 2) 成分 1 モルに対して 0.1 ~ 5 当量使用すると共に、前記 (a 1) 成分を、(a 2)、(a 3) 及び (a 4) 成分の総量 100 質量部に対して 1 ~ 10, 000 質量部使用する、請求項 1 ~ 3 の何れかに記載された、粉末状エポキシ樹脂用潜在性硬化剤の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 5】

前記（a 3）及び／又は（d 3）成分が液状のビスフェノール型エポキシ樹脂であり、前記（a 4）及び／又は（d 2）成分が、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、及びジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート（水添MDI）の中から選択された少なくとも1種である、請求項1～4の何れかに記載された、粉末状エポキシ樹脂用潜在性硬化剤の製造方法。

【請求項 6】

前記溶媒（d 1）が、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素及び脂環式炭化水素の中から選択される少なくとも1種の溶剤である、請求項1～5の何れかに記載された、粉末状エポキシ樹脂用潜在性硬化剤の製造方法。

10

【請求項 7】

前記工程（D）における水の使用量が、前記微粉末（c 1）100質量部に対して1～20質量部である、請求項1～6の何れかに記載された、粉末状エポキシ樹脂用潜在性硬化剤の製造方法。

【請求項 8】

前記工程（D）における前記（d 2）成分の使用量が、前記微粉末（c 1）100質量部に対して5～100質量部である、請求項1～7の何れかに記載された、粉末状エポキシ樹脂用潜在性硬化剤の製造方法。

【請求項 9】

前記工程（D）における前記（d 3）成分の使用量が、前記微粉末（c 1）100質量部に対して1～50質量部である、請求項1～8の何れかに記載された、粉末状エポキシ樹脂用潜在性硬化剤の製造方法。

20

【請求項 10】

請求項1～9の製造方法によって得られたことを特徴とする、粉末状エポキシ樹脂用潜在性硬化剤。

【請求項 11】

請求項10に記載された、粉末状エポキシ樹脂用潜在性硬化剤を含有してなることを特徴とする、硬化性エポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は粉末状エポキシ樹脂用潜在性硬化剤の製造方法に関し、特に、エポキシ及び／又はポリイソシアネート変性アミンの微粉末を、水、ポリイソシアネート及びエポキシ樹脂との反応物で表面処理をして得られることを特徴とする、保存安定性、加熱硬化性に優れた粉末状エポキシ樹脂用潜在性硬化剤の製造方法。

【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。

40

【0003】

従来、エポキシ樹脂組成物は、使用直前に硬化剤や硬化促進剤を添加する二成分系が主流であった。二成分系は、常温あるいは低温において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だけでなく、可使時間が短く、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消するために、一成分硬化性エポキシ樹脂組成物が望まれている。

【0004】

このような一成分硬化性樹脂組成物を得るためには、室温では反応しないが、加熱によ

50

り反応を開始し硬化する性質を有する硬化剤、いわゆる潜在性硬化剤が必要である。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、150℃以上の高温で長時間硬化させる必要があるという欠点を有している。また、これらの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、貯蔵安定性が著しく損なわれるという欠点が生じる。一方、二塩基酸ジヒドラジドやイミダゾール類は比較的低温で硬化する一方、貯蔵安定性に乏しい。三フッ化ホウ素アミン錯塩は、貯蔵安定性に優れ硬化時間は短いという長所があるものの耐水性に劣る上、金属に対する腐食性を持つ等それぞれに欠点を有している。

10

【0005】

また、アミンエポキシアダクトなどのアミン系硬化剤をポリイソシアネートで表面処理した、マイクロカプセル型のエポキシ樹脂用潜在性硬化剤が数多く提案されているが、未だ、保存安定性、加熱硬化性などの性能面において十分満足できるものは得られていない。

【0006】

例えば、特開平9-3164号公報には、硬化剤をコア成分、熱可塑性樹脂をシェル成分とするマイクロカプセル型硬化剤（特許文献1）や、開平4-314724号公報には、1級アミノ基または2級アミノ基を有する化合物と3級アミノ基を有するが1級アミノ基および2級アミノ基を有さない化合物の混合物からなる微粉末とイソシアネート化合物を反応させてなるエポキシ樹脂硬化剤（特許文献1）、或いは、アミン化合物とエポキシ化合物から合成される固体付加体で形状が球状となったエポキシ樹脂用粉体硬化剤（特許文献3）が提案されている。しかしながら、これらの何れの場合も、保存安定性のみならず加熱硬化性にも優れたものを提供するには至っていない。

20

【特許文献1】特開平9-3164号公報

【特許文献2】特開平4-314724号公報

【特許文献3】特許3098760号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

したがって本発明の第1の目的は、保存安定性に優れると共に加熱硬化性にも優れたエポキシ樹脂用潜在性硬化剤を製造する方法を提供することにある。

本発明の第2の目的は、保存安定性に優れると共に加熱硬化性にも優れたエポキシ樹脂用潜在性硬化剤を提供することにある。

更に本発明の第3の目的は、保存安定性及び施工性に優れると共に、耐熱性、耐薬品性、電気特性、機械特性にも優れた、硬化性エポキシ樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は、上記の目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、アミン化合物とエポキシ樹脂及び／又はポリイソシアネートとを加熱反応させ、得られた固形物を粉碎して得られた微粉末を、水、ポリイソシアネート及びエポキシ樹脂との反応物で表面処理することによって、保存安定性のみならず加熱硬化性にも優れた粉末状エポキシ樹脂用潜在性硬化剤を製造することができることを見出し、本発明に到達した。

40

【0009】

即ち本発明は、少なくとも下記（A）～（E）の工程を有する工程によって、体積平均粒径が0.1～10μmのエポキシ樹脂用潜在性硬化剤を調製することの特徴とする、粉末状エポキシ樹脂用潜在性硬化剤の製造方法、該製造方法によって得られた粉末状エポキシ樹脂用潜在性硬化剤、及び該粉末状エポキシ樹脂用潜在性硬化剤を含有してなる硬化性エポキシ樹脂組成物である。

（A）：溶媒（a1）中において、アミン化合物（a2）とエポキシ樹脂（a3）及び／

50

又はポリイソシアネート（a 4）とを加熱反応させる工程、

（B）：前記溶媒（a 1）を除去し、前記アミン化合物（a 2）とエポキシ樹脂（a 3）及び／又はポリイソシアネート化合物（a 4）とを反応させて得られた融点が60℃以上の固形物（b 1）を取り出す工程、

（C）：前記固形物（b 1）を体積平均粒径が0.1～10 μmとなるように粉碎して、微粉末（c 1）を得る工程、

（D）：溶媒（d 1）に前記微粉末（c 1）を添加し分散させた後、水、ポリイソシアネート（d 2）及びエポキシ樹脂（d 3）を更に添加して加熱反応させ、前記微粉末（c 1）の表面を処理する工程、

（E）：前記微粉末（c 1）の表面処理物として添加した、水、ポリイソシアネート（d 2）及びエポキシ樹脂（d 3）を、ろ過及び洗浄して除去し、乾燥する工程。

10

【0010】

本発明においては、前記固形物（b 1）が活性水素を有することが好ましく、そのためには、前記溶媒（a 1）が、非極性芳香族有機溶剤及びアルコール系有機溶剤の中から選択される少なくとも1種の溶剤であると共に、前記アミン化合物（a 2）が、アルキレンジアミン類、ポリアルキルポリアミン類、脂環式ポリアミン類、芳香族ポリアミン類、イミダゾール類、及びジヒドラジド類からなる群の中から選択された少なくとも1種のアミン化合物；前記エポキシ樹脂（a 3）及びエポキシ樹脂（d 3）が、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、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、多価アルコール類のポリグリシジルエーテル化合物、脂肪族、芳香族または脂環族多塩基酸のグリシジルエステル類、グリシジルメタクリレートの単独重合体または共重合体、グリシジリアルミノ基を有するエポキシ化合物、環状オレフィン化合物のエポキシ化物、エポキシ化共役ジエン重合体、及びエポキシ化複素環化合物からなる群の中から選択された少なくとも1種のエポキシ樹脂であり；前記ポリイソシアネート化合物（a 4）及びポリイソシアネート化合物（d 2）が、プロパン-1, 2-ジイソシアネート、2, 3-ジメチルブタン-2, 3-ジイソシアネート、2-メチルペンタン-2, 4-ジイソシアネート、オクタン-3, 6-ジイソシアネート、3, 3-ジニトロペンタン-1, 5-ジイソシアネート、オクタン-1, 6-ジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、トリメチル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、トリレンジイソシアネート（TDI）、キシリレンジイソシアネート、メタテトラメチル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（3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート）、1, 3-又は1, 4-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート（MDI）、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート（水添MDI）、水添トリレンジイソシアネート、及びこれらが三量化してなるイソシアヌル体からなる群の中から選択された少なくとも1種のポリイソシアネート化合物であることが好ましい。

20

30

また、前記（a 3）及び／又は（a 4）成分を、前記（a 2）成分1モルに対して0.1～5当量使用すると共に、前記（a 1）成分を、（a 2）、（a 3）及び（a 4）成分の総量100質量部に対して1～10, 000質量部使用することが好ましい。

40

【0011】

更に、本発明においては、前記（a 3）及び／又は（d 3）成分が液状のビスフェノール型エポキシ樹脂であり、前記（a 4）及び／又は（d 2）成分が、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、及びジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート（水添MDI）の中から選択された少なくとも1種であることが好ましく、前記溶媒（d 1）が、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素及び脂環式炭化水素の中から選択される少なくとも1種の溶剤であることが好ましい。

また、前記工程（D）における水の使用量は、前記微粉末（c 1）100質量部に対して1～20質量部であることが好ましく、前記工程（D）における前記（d 2）成分の使

50

用量は、前記微粉末（c 1）100質量部に対して5～100質量部であることが好ましく、（d 3）成分の使用量は、前記微粉末（c 1）100質量部に対して1～50質量部であることが好ましい。

【発明の効果】

【0012】

本発明の製造方法によって得られる粉末状エポキシ樹脂用潜在性硬化剤は、保存安定性と共に加熱硬化性にも優れているので、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、あるいは接着剤などの広範な用途に使用することができる。また、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物は、高い耐熱性のみならず優れた接着性と電気特性を有するため、特に、半導体保護のための封止や電子部品の接着などの電子材料用途、或いは自動車用材料の用途に好適である。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の工程（A）において使用される溶媒（a 1）としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の非極性溶剤、及び、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類などがあげられる。

【0014】

また本発明においては、アミン化合物（a 2）として、一つ以上の1級アミノ基もしくは2級アミノ基を有するアミン化合物を使用することができる。このようなアミン化合物としては、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；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；アジピン酸ジヒドラジド等のジヒドラジド類等があげられる。

20

30

【0015】

本発明において使用されるエポキシ樹脂（a 3）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）、テトラプロモビスフェノールA、1，3-ビス（4-ヒドロキシミルベンゼン）、1，4-ビス（4-ヒドロキシミルベンゼン）、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

40

50

、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、芳香族または脂環族多塩基酸のグリシジルエステル類およびグリシジルメタクリレートの単独重合体または共重合体；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合物；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あげられる。

10

本発明においては、これらのエポキシ樹脂の中でも、特に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、より優れた性能の硬化物を得るという観点から好ましい。

【0016】

本発明で使用されるポリイソシアネート（a4）としては、例えば、プロパン－1，2－ジイソシアネート、2，3－ジメチルブタン－2，3－ジイソシアネート、2－メチルペンタン－2，4－ジイソシアネート、オクタン－3，6－ジイソシアネート、3，3－ジニトロペンタン－1，5－ジイソシアネート、オクタン－1，6－ジイソシアネート、1，6－ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、トリレンジイソシアネート（TDI）、キシリレンジイソシアネート、メタテトラメチル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（3－イソシアネートメチル－3，5，5－トリメチルシクロヘキシルイソシアネート）、1，3－又は1，4－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、ジフェニルメタン－4，4’－ジイソシアネート（MDI）、ジシクロヘキシルメタン－4，4’－ジイソシアネート（水添MDI）、水添トリレンジイソシアネート等、及びこれらの混合物があげられる。これらのポリイソシアネートは、三量化してなるイソシアヌル体であってもよい。

20

本発明においては、これらのポリイソシアネートの中でも特に、1，6－ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ジシクロヘキシルメタン－4，4’－ジイソシアネート（水添MDI）が好ましく使用される。

30

【0017】

本発明の製造方法における工程（A）においては、ポリアミン化合物（a2）1モルに対し、エポキシ樹脂（a3）及び／又はポリイソシアネート（a4）を0.1～5当量使用することが好ましく、特に、0.5～2当量使用することが好ましい。また、溶剤（a1）の使用量は、（a2）、（a3）及び（a4）成分の総量100質量部に対して1～1000質量部使用することが好ましく、特に、10～1000質量部使用することが好ましい。

エポキシ樹脂（a3）を使用した場合には、アミン化合物（a2）のN－H基1当量に対してエポキシ基が1当量未満となるような量を使用することが、表面に活性水素を有する固形物（b1）を得る観点から特に好ましい。

40

一方、ポリイソシアネート（a4）を使用する場合には、アミン化合物（a2）の1級及び2級アミノ基の1当量に対し、イソシアネート基を1当量未満使用することによって、同様に、表面に活性水素を有する固形物（b1）を得ることができる。

表面に活性水素を有する固形物（b1）は、（D）工程における表面処理を十分に行う観点から好ましい。

【0018】

本発明の製造方法における工程（A）の加熱反応は、40～150℃で1～20時間、好ましくは、60～120℃で2～15時間実施される。この加熱反応後に行われる、前

50

記溶剤（a 1）を除去する工程（B）は、常圧あるいは減圧下において、100～250℃、好ましくは、150～230℃で実施される。

上記工程（A）においては、融点が60℃以上の固形物を得るために、アミン化合物（a 2）、エポキシ樹脂（a 3）及び／又はポリイソシアネート（a 4）の各使用比率を適宜調整する。

【0019】

上記のようにして得られた固形物（b 1）を粉砕する工程（C）は、例えば、ジェットミル粉砕機を用いて行われる。本発明においては微粉末（c 1）の体積平均粒径が0.1～10μmとなるように粉砕する必要がある。微粉末（c 1）の体積平均粒径が0.1μm未満であると、本発明の粉末状エポキシ樹脂用潜在性硬化剤をエポキシ樹脂と配合したときの貯蔵安定性が悪くなり、10μmを越えると硬化性が低下する。

【0020】

本発明の工程（D）において使用される溶媒（d 1）としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、アミルベンゼン、ドデシルベンゼン、スチレン、デカリン、テトラリン等の芳香族炭化水素；プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、石油エーテル等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素等、及びこれらの混合物があげられる。本発明においては特に、これらの芳香族、脂肪族または脂環式炭化水素を使用することによって良好な粉末を得ることができる。

【0021】

工程（D）における溶媒（d 1）の使用量は、微粉末（c 1）100質量部に対し、10～1000質量部であることが好ましく、特に、50～700質量部であることが好ましい。

【0022】

また、工程（D）において使用されるポリイソシアネート（d 2）は、前述したポリイソシアネート（a 4）と同様であり、例えば、プロパン-1, 2-ジイソシアネート、2, 3-ジメチルブタン-2, 3-ジイソシアネート、2-メチルペンタン-2, 4-ジイソシアネート、オクタン-3, 6-ジイソシアネート、3, 3-ジニトロペンタン-1, 5-ジイソシアネート、オクタン-1, 6-ジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、トリメチル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、トリレンジイソシアネート（TDI）、キシリレンジイソシアネート、メタテトラメチル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（3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート）、1, 3-又は1, 4-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート（MDI）、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート（水添MDI）、水添トリレンジイソシアネート等、及びこれらの混合物があげられる。これらのポリイソシアネートは、三量化してなるイソシアヌル体であってもよい。これらのポリイソシアネートの中でも、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート（水添MDI）が、特に好ましく使用される。

【0023】

工程（D）において使用されるエポキシ樹脂（d 1）は、前述したエポキシ樹脂（a 3）と同様であり、例えば、ヒドロキノン、レゾルシン、ピロカテコール、フロログルキ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）、テトラプロモビスフェノールA、1, 3-ビス（4-ヒドロキシシクロミルベンゼン）、1, 4-ビス（4-ヒドロキシシクロミルベンゼン）、1, 1, 3-トリリス（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、ヘキサングリオール、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、芳香族または脂環族多塩基酸のグリシジルエステル類およびグリシジルメタクリレートの単独重合体または共重合体；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ンエポキシド、ジシクロペンタンジエンエポキシド、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あげられる。

10

20

本発明においては、これらのエポキシ樹脂の中でも特に、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を得ることができるので好ましい。

【0024】

本発明の工程(D)における水の使用量は、微粉末(c1)100質量部に対して1~20質量部であることが好ましく、特に、2~10質量部であることが好ましい。水の使用量が1質量部未満である場合には、表面処理量が少なすぎて貯蔵安定性が低下する。一方、水の使用量が20質量部を超える場合には、ポリイソシアネートと水の反応が速すぎて微粉末の表面処理が適正に行われなため、貯蔵安定性が低下するので好ましくない。

30

【0025】

本発明の工程(D)におけるポリイソシアネートの添加量(d2)は、微粉末(c1)100質量部に対し、5~100質量部であることが好ましく、特に、10~50質量部であることが好ましい。ポリイソシアネート(d2)の添加量が5質量部未満であると、表面処理量が不十分となるので貯蔵安定性が低下する。一方、ポリイソシアネートの添加量が50質量部を超えると表面処理量が多くなりすぎて、本発明の潜在性硬化剤が、硬化剤としての性能を十分に発揮することができなくなるため好ましくない。

【0026】

本発明の工程(D)におけるエポキシ樹脂(d3)の添加量は、微粉末(c1)100質量部に対し、1~50質量部であることが好ましく、特に、5~20質量部であることが好ましい。エポキシ樹脂(d3)の添加量が1質量部未満であると表面処理量が少なすぎて不十分となるので貯蔵安定性が低下する。エポキシ樹脂(d3)の添加量が50質量部を超えると、エポキシ樹脂(d3)の自己重合反応が起こって表面処理反応が実質的に行えなくなるので好ましくない。

40

【0027】

また、本発明の工程(A)においては、アミン化合物(a2)とエポキシ樹脂(a3)及び/又はポリイソシアネート(a4)とを反応させる際に、追加のアミン化合物(a2')とブロック化イソシアネート(a5)とを更に添加して加熱反応させることもできる。上記アミン化合物(a2')としては、前記アミン化合物(a2)で例示した化合物等があげられる。

50

【0028】

上記ブロック化イソシアネート（a5）は、ポリイソシアネート（a4）として例示した前記化合物のような化合物を、下記に例示するようなブロック化剤でブロック化したものである。該ブロック化剤としては、例えば、マロン酸ジエステル（マロン酸ジエチルなど）、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル（アセト酢酸エチルなど）等の活性メチレン化合物；アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム（MEKオキシム）、メチルイソブチルケトオキシム（MIBKオキシム）等のオキシム化合物；メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ヘプチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、イソノニルアルコール、ステアシルアルコール等の一価アルコールまたはこれらの異性体；メチルグリコール、エチルグリコール、エチルジグリコール、エチルトリグリコール、ブチルグリコール、ブチルジグリコール等のグリコール誘導体；ジシクロヘキシルアミン等のアミン化合物；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、ブromoフェノール、レゾルシン、カテコール、ハイドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、ナフトール等のフェノール類；ε-カプロラクトンなどがあげられる。

10

上記ブロック化イソシアネートを得るためのブロック化は、公知のブロック化反応によって行うことができる。上記ブロック化反応におけるブロック化剤の添加量は、遊離のイソシアネート基に対して、通常1当量以上2当量以下であることが好ましく、特に1.05～1.5当量であることが好ましい。

20

【0029】

本発明においては、工程（A）において更に安定剤を添加することもできる。上記安定剤としては、例えば、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリフェニル等のホウ酸エステル；アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、サチリル酸等のポリカルボン酸などの中から、適宜1種以上を選択して使用することができる。

【0030】

本発明の製造方法により得られた本発明の粉末状エポキシ樹脂用潜在性硬化剤は、ポリエポキシ化合物を主成分とする主剤と組合せて使用される。特に、貯蔵安定性に優れるので、一成分硬化型の、硬化性樹脂組成物用の潜在性硬化剤として使用するのに好適である。

30

【0031】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物に使用されるポリエポキシ化合物としては、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romoビスフェノールA、1,3-ビス（4-ヒドロキシミルベンゼン）、1,4-ビス（4-ヒドロキシミルベンゼン）、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、ヘキサングリコール、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

40

50

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、芳香族または脂環族多塩基酸のグリシジルエステル類およびグリシジルのメタクリレート、の単独重合体または共重合体；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；ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ジシクロペンタンジエポキシド、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合物；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等があげられる。また、これらのエポキシ樹脂は、末端がイソシアネートであるプレポリマーによって内部架橋されたものであっても、多価の活性水素化合物（多価フェノール、ポリアミン、ポリリン酸エステル等）で高分子量化されたものであってもよい。

【0032】

また、上記ポリエポキシ化合物は、エポキシ当量が100～2000であることが好ましく、特に150～1500のものが好ましい。上記エポキシ当量が100未満であると、硬化性が低下するおそれがあり、2000よりも大きい場合には、十分な塗膜物性が得られないおそれがあるので好ましくない。

【0033】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、取り扱いを容易とするために種類の溶剤に溶解して用いることができる。上記溶剤としては、前述した溶媒（a1）及び（d1）の溶剤の他、例えば、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、ジエチルケトン、アセトン、メチルイソプロピルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類；テレピン油、D-リモネン、ピネン等のテルペン系炭化水素油；ミネラルスピリット、スワゾール#310（コスモ松山石油（株））、ソルベッソ#100（エクソン化学（株））などの高沸点パラフィン系溶剤などがあげられる。

【0034】

上記有機溶剤の使用量は、ポリエポキシ化合物100質量部に対して0～40質量部であることが好ましく、特に、0～20重量部であることが好ましい。上記有機溶剤の使用量が200重量部を越えた場合には、揮発した有機溶剤による危険性、有害性などが生じるため好ましくない。

【0035】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物には、反応性あるいは非反応性希釈剤を併用することもできる。上記反応性希釈剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、プロピルフェノール、p-第三ブチルフェノール、p-第三アミルフェノール、ヘキシルフェノール、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、オクタデシルフェノールあるいはテルペンフェノール等のモノグリシジルエーテルなどのモノグリシジルエーテル化合物があげられる。また、前記非反応性希釈剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ベンジルアルコール等があげられる。

【0036】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物中における、ポリエポキシ化合物と本発明の潜在性硬化剤組成物の使用量は、前者のエポキシ当量と後者の活性水素当量が等しくなるように使用されることが好ましいが、その量は必要に応じて適宜変更することができる。本発明においては、ポリエポキシ化合物と硬化剤中の主成分との使用比率（前者：後者、質量基準）を、90～10：10～90の範囲で調整することが好ましい。

10

20

30

40

50

【0037】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物には、硬化性を向上させるために、硬化促進剤を併用することが好ましい。このような硬化促進剤としては、例えば、トリメチルアミン、エチルジメチルアミン、プロピルジメチルアミン、N，N'－ジメチルピペラジン、ピリジン、ピコリン、1，8－ジアザビスシクロ（5，4，0）ウンデセン－1（DBU）、ベンジルジメチルアミン、2－（ジメチルアミノメチル）フェノール（DMP－10）、2，4，6－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール（DMP－30）などの第三アミン類；フェノールノボラック、o－クレゾールノボラック、p－クレゾールノボラック、t－ブチルフェノールノボラック、ジシクロペンタジエンクレゾールなどのフェノール類；p－トルエンスルホン酸、チオシアン酸の1－アミノピロリジン塩（大塚化学（株）製；NR－S）などがあげられる。

10

【0038】

上記の硬化促進剤の使用量は、固形分に対して、1～30質量％であることが好ましく、特に、2～20質量％であることが好ましい。

【0039】

（本発明の潜在性硬化剤と併用してもよいという趣旨にしました）

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物には、本発明の潜在性硬化剤と共に、エポキシ樹脂用の硬化剤として通常使用する硬化剤を併用することができる。特に、ジシアンジアミド；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；メラミンなどのいわゆる潜在性硬化剤が好適である。

20

【0040】

また、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物には、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、瀝青物質などの充填剤もしくは顔料；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、常用される添加物を含有させてもよい。更に、キシレン樹脂や石油樹脂等の、粘着性の樹脂類を併用することもできる。

30

【0041】

本発明のエポキシ樹脂用硬化剤組成物は、ポリエポキシ化合物を主体とする主剤と組合せて、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；包装用粘着テープ、粘着ラベル、冷凍食品ラベル、リムーバブルラベル、POSラベル、粘着壁紙、粘着床材の粘着剤；アート紙、軽量コート紙、キャストコート紙、塗工板紙、カーボンレス複写機、含浸紙等の加工紙；天然繊維、合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維等の収束剤、ほつれ防止剤、加工剤等の繊維処理剤；シーリング材、セメント混和剤、防水材等の建築材料などの広範な用途に使用することができるだけでなく、半導体保護のための封止や電子部品の接着などの電子材料用途、自動車用材料の用途にも好適である。

40

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

【実施例1】

【0042】

イソブタノール523g中に、アジピン酸ジヒドラジド412g及びジメチルアミノプロピルアミン241gを溶解させ、次いで、70～120℃でイソホロンジイソシアネートの67質量％キシレン溶液789gを添加した。1時間熟成反応を行わせた後、190℃で減圧して脱溶剤を行い、融点120℃の固形物(A)を得た。得られた固形物(A)を粉碎し、体積平均粒径が5μmの粉末(A-1)を得た。

次に、メチルシクロヘキサン141.7g中に粉末A-1を70g添加して分散させた後、水2.0g、

50

イソホロンジイソシアネート12.6g、及びアデカレジンEP-4080E（（株）ADEKA製、水素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂の商品名：エポキシ当量215）7.0gを添加して、50℃で4時間熟成反応を行わせた後、濾過、洗浄、乾燥工程を経て、体積平均粒径6 μmの粉末(A-2)を得た。

【実施例2】

【0043】

キシレン210gにイソホロンジイソシアネート466gを溶解させ、70℃でメチルエチルケトンオキシム374gを添加した後、1時間熟成反応を行わせてイソホロンジイソシアネートのメチルエチルケトンオキシムブロック体(B)を得た。

一方、キシレン500gに1,2-ジアミノプロパン111gを溶解させ、110℃でGOT（日本化薬（株）製：何の略称ですか？）298gを添加して1時間熟成させた。その後、ジメチルアミノプロピルアミン188g及び先に調製したブロック体Bを1050g添加し、130℃で更に1時間熟成させた。次いで、180℃で減圧脱溶剤を行い、融点が125℃の固形物(C)を得た。得られた固形物(C)を粉砕して、体積平均粒径が5 μmの粉末(C-1)を得た。

次に、メチルシクロヘキサン141.7g中に粉末C-1を70g添加して分散させた後、水2.0g、イソホロンジイソシアネート12.6g、及びアデカレジンEP-4080E（（株）ADEKA製、水素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂の商品名、エポキシ当量215）7.0gを添加した。50℃で4時間熟成反応を行わせた後、濾過、洗浄、乾燥工程を経て、体積平均粒径が6 μmの粉末(C-2)を得た。

【実施例3】

【0044】

メチルシクロヘキサン141.7g中に、実施例1で調製した粉末A-1を70g添加し、分散させた後、水4.0g、イソホロンジイソシアネート25.2g、及びアデカレジンEP-4080E（（株）ADEKA製、水素化ビスフェノール型BPAエポキシ樹脂の商品名、エポキシ当量215）14.0gを添加し、50℃で4時間熟成反応を行わせた。次いで、濾過、洗浄、及び乾燥工程を経て、体積平均粒径が6 μmの粉末(A-3)を得た。

【実施例4】

【0045】

実施例3で使用した(A-1)の代わりに、実施例2で調製した(C-1)を用いた他は実施例3と同様にして、体積平均粒径が6 μmの粉末(C-3)を得た。

【0046】

比較例1

メチルシクロヘキサン141.7g中に、実施例1で調製した粉末(A-1)を70g添加して分散させた後、イソホロンジイソシアネート12.6g及びアデカレジンEP-4080E（（株）ADEKA製、水素化ビスフェノール型BPAエポキシ樹脂の商品名、エポキシ当量215）7.0gを添加し、50℃で4時間熟成反応を行わせた。次いで、濾過、洗浄、及び乾燥工程を経て、体積平均粒径が6 μmの粉末(A-4)を得た。

【0047】

比較例2

比較例1で使用した(A-1)の代わりに(C-1)を用いた他は、実施例3と同様にして体積平均粒径が6 μmの粉末(C-4)を得た。

【0048】

比較例3

メチルシクロヘキサン141.7g中に粉末(A-1)を70g添加して分散させた後、水2.0g及びイソホロンジイソシアネート12.6gを添加し、50℃で4時間熟成反応を行わせた。次いで、濾過、洗浄、及び乾燥工程を経て、体積平均粒径が6 μmの粉末(A-5)を得た。

【0049】

比較例4

比較例3で使用した(A-1)の代わりに(C-1)を用いた他は、実施例3と同様にして体積平均粒径が6 μmの粉末(C-5)を得た。

【実施例 5】

【0050】

エポキシ樹脂 EP-4901E（（株）ADEKA 製、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂の商品名：エポキシ当量 170）に、上記実施例 1～4 及び比較例 1～4 で得られた潜在性硬化剤を、下記〔表 1〕に示したように配合した後、80℃で 1 時間、3 時間及び 6 時間経過後の増粘率（%）を測定した。また、150℃におけるゲルタイム（秒）を別途測定した。

【0051】

〔表 1〕

No.	実施例				比較例					
	5-1	5-2	5-3	5-4	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6
EP-4901E ^{※1}	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
A-2	20									
A-3		20								
C-2			20							
C-3				20						
A-1					20					
A-4						20				
A-5							20			
C-1								20		
C-4									20	
C-5										20
増粘率 (%)	80℃, 1時間後	102	102	101	101	200	135	ゲル化	220	220
	80℃, 3時間後	105	103	103	104	—	500	180	—	540
	80℃, 6時間後	110	107	110	107	—	1200	250	—	1300
ゲルタイム (150℃, 秒)		48	50	30	90	40	45	46	70	75

※1 （株）ADEKA 製 ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 エポキシ当量 170

【実施例 6】

【0052】

エポキシ樹脂 EP-4901E（（株）ADEKA 製、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂の商品名：エポキシ当量 170）に、上記実施例 1～4 及び比較例 1～4 で得られた潜在性硬化剤、及びメチルテトラヒドロフタル酸無水物を、下記〔表 2〕に示したように配合した後、80℃で 1 時間、3 時間及び 6 時間経過後の増粘率（%）を測定した。

【0053】

〔表 2〕

No.	実施例				比較例					
	6-1	6-2	6-3	6-4	6-1	6-2	6-3	6-4	6-5	6-6
EP-4901E ^{※1}	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Me-THPA ^{※2}	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86
A-2	5									
A-3		5								
C-2			5							
C-3				5						
A-1					5					
A-4						5				
A-5							5			
C-1								5		
C-4									5	
C-5										5
増粘率 (%)	80℃, 1時間後	120	116	130	125	ゲル化	180	300	ゲル化	250
	80℃, 3時間後	155	142	180	170	700	ゲル化	—	ゲル化	ゲル化
	80℃, 6時間後	300	255	500	520	—	ゲル化	—	—	—

※2：Me-THPA：メチルテトラヒドロフタル酸無水物

【0054】

表 1 及び 2 の結果から明らかなように、アミン化合物のエポキシ樹脂又はポリイソシアネート変性微粒子を、水、ポリイソシアネート及びエポキシ樹脂で表面処理して得られる本発明の粉末状潜在性硬化剤は、保存安定性に優れると共に、加熱硬化性にも優れることが実証された。これに対して、単なるアミン化合物のエポキシ樹脂又はポリイソシアネート変性微粒子、アミン化合物のエポキシ樹脂又はポリイソシアネート変性微粒子をポリイソシアネート及びエポキシ樹脂で表面処理して得られる粉末状潜在性硬化剤、あるいは、アミン化合物のエポキシ樹脂又はポリイソシアネート変性微粒子を水及びポリイソシアネートで表面処理して得られる粉末状潜在性硬化剤は、保存安定性に劣ることが明らかであ

10

20

30

40

50

る。

【産業上の利用可能性】

【0055】

本発明のエポキシ樹脂用潜在性硬化剤は保存安定性に優れると共に加熱硬化性にも優れ、これを用いた本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、保存安定性及び施工性に優れると共に、耐熱性、耐薬品性、電気特性、機械特性にも優れているので、エポキシ樹脂の一般的用途のみならず、半導体保護のための封止や電子部品の接着などの電子材料用途、更には自動車用材料の用途にも好適であるので、産業上極めて有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 馬場 一孝

埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和沼 2 0 番地 株式会社 A D E K A 内

(72)発明者 藤田 祐輔

埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和沼 2 0 番地 株式会社 A D E K A 内

F ターム(参考) 4F070 AA46 AA53 AB10 AB11 DA43 DB03 DB06 DB10 DC07 DC11
4J034 BA02 BA08 CA15 CA17 CB03 CB07 CC03 CC05 CC12 CC23
CC26 CC28 CC34 CC44 CC45 CC52 CC61 CC62 CC67 CD09
CE03 DA08 DK05 DK06 DK08 HA01 HA07 HA15 HB05 HB11
HC03 HC12 HC17 HC22 HC35 HC46 HC52 HC61 HC64 HC67
HC71 HC73 HD03 HD05 HD07 HD12 HD15 JA14 JA27 LA07
LA24 LA32 LB05 QA03 QC04 RA17
4J036 AA01 AB00 AC00 AD01 AH00 AJ09 AK02 AK11 DA10 DC02
DC27 KA05

(54)【発明の名称】粉末状エポキシ樹脂用潜在性硬化剤の製造方法、その方法によって得られた粉末状エポキシ樹脂用潜在性硬化剤、及び該粉末状エポキシ樹脂用潜在性硬化剤を含有してなる硬化性エポキシ樹脂組成物