

(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2017-501265

(P2017-501265A)

(43) 公表日 平成29年1月12日(2017.1.12)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
CO8G 59/40 (2006.01) CO8G 59/40 4 J O 3 6

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2016-536884 (P2016-536884)	(71) 出願人	502141050
(86) (22) 出願日	平成26年12月2日 (2014.12.2)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(85) 翻訳文提出日	平成28年6月6日 (2016.6.6)		エルシー
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/067995		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(87) 国際公開番号	W02015/094629		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開日	平成27年6月25日 (2015.6.25)		0
(31) 優先権主張番号	61/917, 482	(74) 代理人	100092783
(32) 優先日	平成25年12月18日 (2013.12.18)		弁理士 小林 浩
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(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	100104282
			弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

本発明のプロセスが進行するにつれて起こる、少なくとも2つの異なる別個の種類 of 化学反応、例えば、以下の2つの反応：(1)メタクリル化またはアクリル化ポリオール of フリーラジカル重合、及び(2)エポキシ - 硬化剤反応を含む、二重硬化システム。本発明の二重硬化システムは、有利に、メタクリル化またはアクリル化ポリオール of 第1の硬化反応に続いて、第2のエポキシ - 硬化剤熱硬化反応をもたらし、約5%を超える伸び特性を呈する硬化した熱硬化物を形成する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の化合物、

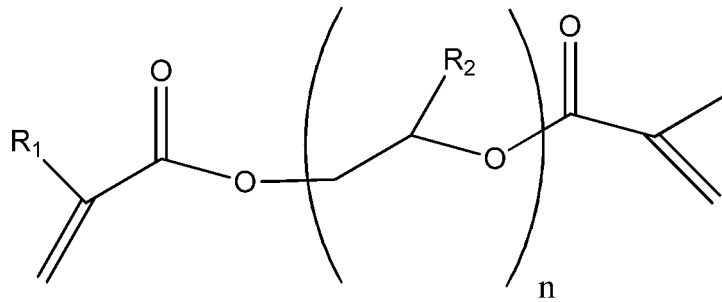
- (I) 少なくとも1つのメタクリル化またはアクリル化ポリオール化合物、
- (II) 少なくとも1つのフリーラジカル開始剤、
- (III) 少なくとも1つのエポキシ化合物、及び
- (IV) 少なくとも1つの硬化剤、の混合物を含む硬化性エポキシ樹脂組成物であって

前記硬化性組成物が硬化され、前記少なくとも1つのメタクリル化またはアクリル化ポリオールが、フリーラジカル重合によって最初に硬化する第1の硬化反応に続いて、前記少なくとも1つのエポキシ化合物が、縮合反応によって前記少なくとも1つの硬化剤で硬化する第2の硬化反応が起こり、5%を超える伸び特性を有する熱硬化物をもたらす、前記硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】

前記少なくとも1つのメタクリル化またはアクリル化ポリオール化合物が、以下の構造 (I) に記載される化学構造によって表される化合物であり、

【化 1】



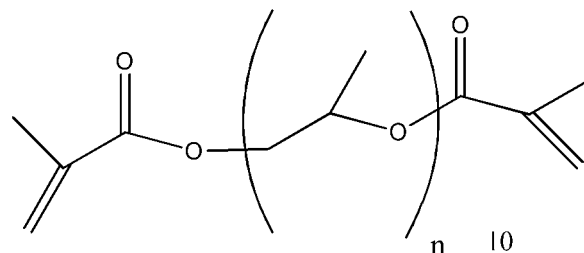
構造 (I)

式中、 R_1 が、H または CH_3 であり得、 R_2 が、H、 CH_3 、またはそれらの高級同族体もしくは混合物であり得、 n が、3 ~ 約 30 の整数であり得る、請求項 1 に記載の前記硬化性組成物。

【請求項 3】

前記少なくとも1つのメタクリル化ポリオール化合物が、以下の構造 (II) または構造 (III) に記載される化学構造によって表される化合物であり、

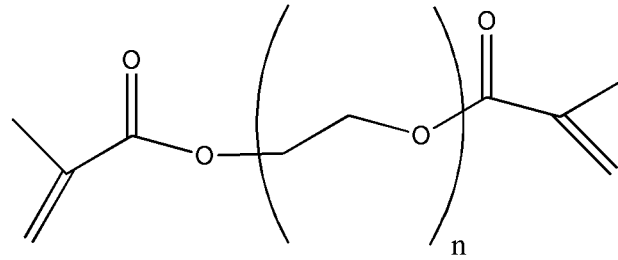
【化 2】



構造 (II)

式中、 n が、3 ~ 約 10 の整数であり得、

【化 3】



構造 (I I I)

10

式中、 n が、3～約10の整数であり得る、請求項1に記載の前記硬化性組成物。

【請求項4】

構造 (I I) 及び構造 (I I I) において、 n が7であり、前記少なくとも1つのメタクリル化ポリオール化合物が、ポリプロピレングリコールジメタクリレートである、請求項3に記載の前記硬化性組成物。

【請求項5】

前記少なくとも1つのフリーラジカル開始剤が、熱開始剤またはUV開始剤である、請求項1に記載の前記硬化性組成物。

【請求項6】

前記少なくとも1つのフリーラジカル開始剤が、UV光開始剤であり、前記UV光開始剤が、2,2-ジメトキシ2-フェニルアセトフェノンである、請求項1に記載の前記硬化性組成物。

20

【請求項7】

前記少なくとも1つのエポキシ化合物が、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルである、請求項1に記載の前記硬化性組成物。

【請求項8】

前記少なくとも1つの硬化剤が、アミン硬化剤である、請求項1に記載の前記硬化性組成物。

【請求項9】

前記少なくとも1つの硬化剤が、脂肪族ポリアミン、アリアル脂肪族ポリアミン、環状脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、複素環式ポリアミン、ポリアルコキシポリアミン、フェナルカミン、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項1に記載の前記硬化性組成物。

30

【請求項10】

前記少なくとも1つの硬化剤が、無水物である、請求項1に記載の前記硬化性組成物。

【請求項11】

少なくとも1つの硬化触媒をさらに含む、請求項1に記載の前記硬化性組成物。

【請求項12】

(a) 少なくとも1つのメタクリル化またはアクリル化ポリオール化合物、

(b) 少なくとも1つのフリーラジカル開始剤、

(c) 少なくとも1つのエポキシ化合物、及び

(d) 少なくとも1つの硬化剤、の反応生成物を含む、熱硬化生成物であって、

40

前記反応生成物が反応され、前記少なくとも1つのメタクリル化またはアクリル化ポリオールが、フリーラジカル重合によって最初に硬化する第1の硬化反応に続いて、前記少なくとも1つのエポキシ化合物が、縮合反応によって前記少なくとも1つの硬化剤で硬化する第2の硬化反応が起こり、前記熱硬化生成物が、5%を超える伸び特性を有する、前記熱硬化生成物。

【請求項13】

熱硬化生成物を調製するためのプロセスであって、

50

(A) 以下の成分、

(a) 少なくとも1つのメタクリル化またはアクリル化ポリオール化合物、

(b) 少なくとも1つのフリーラジカル開始剤、

(c) 少なくとも1つのエポキシ化合物、及び

(d) 少なくとも1つの硬化剤、を混合するステップと、

(B) ステップ(A)の組成物を硬化して、

(i) 第1の硬化反応であって、

(a) 前記メタクリル化またはアクリル化ポリオール化合物を、

(b) 前記フリーラジカル開始剤によって重合してネットワークを形成することを

含む、第1の硬化反応、及び

(i i) その後、第2の硬化反応であって、

(c) 前記エポキシ化合物、及び

(d) 前記硬化剤を反応させてエポキシ-硬化剤熱硬化物を形成することを含む、

第2の硬化反応によって熱硬化物を形成するステップと、を含み、

ステップ(B i)の前記第1の硬化反応において形成された前記ネットワークが、ステップ(B i i)の前記第2の硬化反応の前記エポキシ-硬化剤熱硬化物の形成中に、ステップ(B i i)の前記第2の硬化反応において形成された前記エポキシ-硬化剤熱硬化物からの相分離を受け、前記熱硬化生成物が、5%を超える伸び特性を有する、前記プロセス。

【請求項14】

請求項13に記載のプロセスによって調製される、硬化した熱硬化物品。

【請求項15】

複合材を含む、請求項14に記載の前記硬化した熱硬化物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱硬化物を製造するための新規の硬化性エポキシ樹脂組成物、具体的には、高い伸び及び高い弾性率などの有用な機械的特性を有する熱硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

これまで、エポキシ熱硬化物の伸び特性を向上させる試みにおいて様々な方法が使用されてきた。例えば、米国特許第7,157,143号は、硬化時に、5パーセント(%)~51%の範囲の破断伸びと共に、1.9ksi(13MPa)~60ksi(414MPa)の範囲の低い弾性率、例えば、ヤング率を有する熱硬化物をもたらす、2成分エポキシ接着剤硬化性組成物を開示している。米国特許第7,157,143号に記載される硬化性組成物の成分として、(1)ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、(2)ポリプロピレングリコールから作製されたエポキシ樹脂、(3)アクリレート、(4)フェノール、及び(5)アミン硬化剤が挙げられる。アミン硬化剤は、例えば、商品名Versamid 140で市販されている市販のトリエチレンテトラアミン硬化剤などのトリエチレンテトラアミンであり得る。米国特許第7,157,143号に開示される硬化性組成物は、硬化したときに、低い弾性率(強度)を有する熱硬化物をもたらし、そのような低弾性率の熱硬化物は、圧力容器、風車の翼などのための複合材のような強度に基づく用途には好適でない場合がある。

【0003】

米国特許第5,679,719号は、(1)エポキシ樹脂、(2)硬化剤、(3)オレフィン系モノマー、(4)光開始剤、及び(5)過酸化物を含む硬化性組成物からフィラメントワインディング繊維/樹脂複合材を調製するための方法を開示する。米国特許第5,679,719号に開示される方法は、低い粘度(例えば、2000センチポアズ以下の粘度)及び長いポットライフ(例えば、周囲温度~60の範囲の温度で少なくとも2時間のポットライフ)を有する硬化性組成物を得ることに焦点を当てている。低い粘度及

10

20

30

40

50

び長いポットライフは、硬化性組成物がフィラメントワインディング操作に好適であるために、硬化性組成物が有していなければならない特性である。米国特許第5,679,719号は、硬化時に高い伸びを呈する熱硬化物をもたらす硬化性組成物、または高い伸びを有する熱硬化物のいずれの利点も開示していない。

【発明の概要】

【0004】

本発明は、硬化性組成物が、その硬化性組成物の硬化機序を活性化したときに、少なくとも2つの硬化反応を受ける、多重硬化システムを対象とする。例えば、硬化性組成物が2つの硬化反応を受け、組成物を完全に硬化して熱硬化物を形成するとき、この組成物は、「二重硬化システム」と称され得る。

10

【0005】

本発明の二重硬化システムは、本発明の硬化性組成物の硬化プロセスが進行するにつれて起こる、少なくとも2つの異なる別個の種類の種類化学反応を含む。例えば、本発明の二重硬化システムは、少なくとも(1)メタクリル化またはアクリル化ポリオールフリーラジカル重合、及び(2)エポキシ化合物と硬化剤との間の硬化反応(例えば、エポキシ樹脂-硬化剤縮合反応)を含む。本発明のプロセスにおいて、メタクリル化またはアクリル化ポリオールは、エポキシ-硬化剤熱硬化反応が起こる前に、フリーラジカル重合を介して最初に硬化する。本発明のプロセスにおいて、重合したメタクリル化またはアクリル化ポリオールは、それ自体のネットワークを形成し、エポキシ-硬化剤熱硬化ネットワーク形成中に相分離を受ける。

20

【0006】

本発明により、1つの実施形態は、(a)メタクリル化またはアクリル化ポリオール、(b)フリーラジカル開始剤、(c)エポキシ樹脂、及び(d)硬化剤を含む硬化性システムまたは組成物を対象とする。有利に、本発明の硬化性組成物は、硬化時に、本質的に「二重硬化」プロセスを受け、第1に、未反応のエポキシ樹脂-硬化剤ブレンドで膨潤、膨張、または飽和されたネットワークをもたらすためのメタクリル化またはアクリル化ポリオール成分の重合反応、その後第2に、メタクリル化またはアクリル化ポリオールネットワークをエポキシ樹脂-アミン反応生成物から相分離させる、エポキシ樹脂成分の、アミン硬化剤などの硬化剤成分との反応を含む。本発明の硬化性組成物を硬化させることから生じる最終の硬化した熱硬化生成物は、熱硬化物中に第2相を形成する、架橋されたメタクリル化またはアクリル化ポリオールを有するエポキシ熱硬化物を含む。

30

【0007】

本発明の別の実施形態は、上記の硬化性組成物を調製するためのプロセスを含む。

【0008】

本発明のさらに別の実施形態は、上記の硬化性組成物から調製された熱硬化生成物、及びそのような熱硬化物を調製するためのプロセスを対象とする。

【0009】

本発明の硬化したエポキシ熱硬化物は、有益に、従来のエポキシ-硬化剤熱硬化物では見出されない、高い弾性率及び例になく/予想外に高い伸びの組み合わせを有する。典型的に、従来のエポキシ熱硬化物は、高い弾性率と低い伸び、または低い弾性率と高い伸びを有し得るが、高い弾性率及び高い伸びの両方を有することができない。しかしながら、本発明のエポキシ熱硬化物は、驚くべきことに、高い弾性率及び高い伸びの両方を有する。

40

【0010】

本発明の硬化性組成物及び熱硬化物の別の利点として、例えば、本硬化性組成物は非常に低い粘度(例えば、約200 mPa·s未満の粘度)を有することができ、これにより硬化性組成物がより容易に加工できるようになることが挙げられる。硬化性組成物のさらに別の利点は、硬化性組成物の反応性が、操作者によって「調整」され得ることである。本発明の硬化性組成物に特徴的な「調整可能な反応性」は、本明細書において、硬化性組成物に関して、異なる効率性を有するフリーラジカル開始剤を使用することによって、及

50

び/または異なる反応性の硬化剤を使用することによって(例えば、トリエチレンテトラアミンなどのアミン硬化剤は、速い反応をもたらすが、メチレンジアニリンなどのアミン硬化剤は、非常に遅い反応をもたらす)、硬化性組成物の硬化プロファイルを変更する能力として定義され得る。

【0011】

上記の硬化性組成物から調製された熱硬化物は、複合材を生成するためなど、様々な高強度用途において有用であり得る。

【発明を実施するための形態】

【0012】

その最も広い範囲において、本発明は、以下の化合物、すなわち、(I)少なくとも1つのメタクリル化またはアクリル化ポリオール化合物、(II)少なくとも1つのフリーラジカル開始剤、(III)少なくとも1つのエポキシ化合物、及び(IV)少なくとも1つの硬化剤の混合物を含む硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させ、その後、二重硬化機序またはプロセスを介して硬化性組成物を硬化させることによって調製された高い伸びを有する熱硬化物をもたらす。本明細書において「二重硬化システム、配合物、または組成物」は、組成物に関して、組成物の上記の成分を混合したときに、(1)フリーラジカル硬化、及び(2)エポキシ-硬化剤縮合硬化などの2つの異なる機序または反応を介して、組成物が硬化され得る硬化性組成物を意味する。

10

【0013】

硬化性組成物の成分が相互に反応するにつれて、すなわち、組成物が硬化プロセスを進行するにつれて、第1の硬化反応が起こり、少なくとも1つのメタクリル化またはアクリル化ポリオールが、(i)熱硬化または(ii)少なくとも1つのフリーラジカル開始剤で硬化するフリーラジカル重合硬化のいずれかによって最初に硬化する。上記の第1の硬化反応において、硬化したメタクリル化またはアクリル化ポリオールは、ネットワークをもたらす。その後、第1の硬化現象に続いて第2の硬化反応が起こり、少なくとも1つのエポキシ化合物が、第2に、少なくとも1つの硬化剤で熱により硬化して熱硬化ネットワークを形成する。第1の硬化反応においてそれ自体のネットワークを形成する重合したメタクリル化またはアクリル化ポリオールは、その後、エポキシ-硬化剤熱硬化物の形成中に相分離を受ける。得られる硬化した熱硬化物は、有益に、高い伸び特性を有する。本明細書において「高い伸び」は、組成物に関して、約5%を超える(>)伸び特性を意味する。硬化した熱硬化物の伸び特性は、例えば、ASTM D-638に記載の方法を使用して測定され得る。

20

30

【0014】

本明細書において「相分離」または「相分離する」は、組成物に関して、別個の二次相を形成する硬化性組成物の作用を指し、この二次相の寸法は、ナノメートルからマイクロメートル範囲の範囲内であり得、これらの寸法は、走査電子顕微鏡法(SEM)及び透過電子顕微鏡法(TEM)などの様々な分析的技法によって測定され得る。

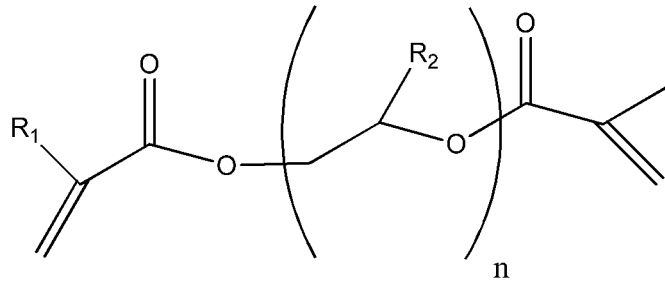
【0015】

本発明の硬化性組成物は、第1の成分(I)として、メタクリレート基(メタクリル化またはアクリル化ポリオール)でキャップされた少なくとも1つのポリオールを含んでよい。好ましくは、本発明において有用なメタクリル化またはアクリル化ポリオールは、エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤の存在下で硬化中に相分離することができる。一実施形態では、メタクリル化またはアクリル化ポリオールは、以下の構造(I)に示されるような一般化学構造を有する。

40

【0016】

【化 1】



構造 (I)

10

【0017】

上記の一般構造 (I) において、R₁ は、H または CH₃ であり得、R₂ は、H、CH₃、またはそれら的高级同族体もしくは混合物であり得、n は、3 ~ 約 30 の整数であり得る。

【0018】

一実施形態では、本発明において有用なメタクリル化またはアクリル化ポリオールは、上記の構造 (I) により示されるように、例えば、当該技術分野において既知の従来方法を使用してメタクリル化またはアクリル化ポリオールを生成することによって、例えば、(1) 参照により本明細書に組み込まれる、米国特許出願公開第 2012/0245246 A 1 号に記載されるように、p-トルエンスルホン酸の存在下でポリエーテルポリオールをメタクリル酸と反応させること、または (2) 参照により本明細書に組み込まれる、欧州特許第 0173085 B 1 号に開示されるように、ポリオールをジイソシアネートと反応させ、その後、得られた反応生成物をヒドロキシアルキルメタクリレートと反応させることによって得ることができる。当該技術分野において既知の他の従来方法が、本発明において有用なメタクリル化またはアクリル化ポリオールを調達するために使用され得る。別の実施形態では、本発明において有用なメタクリル化またはアクリル化ポリオールは、上記の構造 (I) によって示されるように、業界内で既知の様々な製造業者から商業的に入手され得る。

20

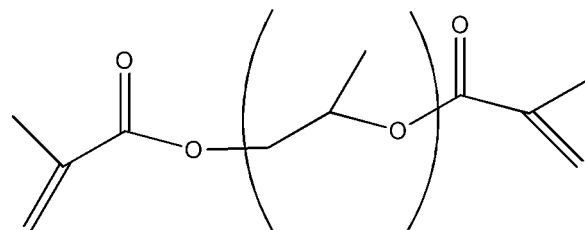
【0019】

好ましい一実施形態では、本発明において有用なメタクリル化ポリオールは、例えば、以下の構造 (II) に記載される化学構造によって一般に表される生成物を含み得る。

30

【0020】

【化 2】



構造 (II)

40

【0021】

上記の構造 (II) において、n は、3 ~ 約 10 の整数であり得る。本発明の例示の一実施形態として、上記の構造 (II) は、例えば、商品名 SR 644 として Sartomer から市販されているポリプロピレングリコールジメタクリレート (式中、n = 7) を含んでよい。

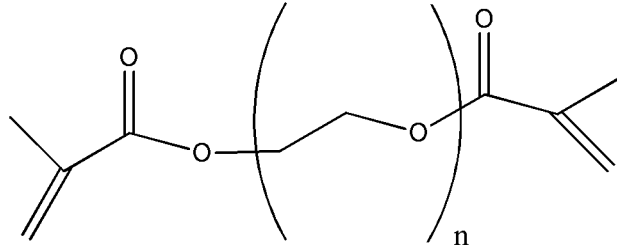
【0022】

50

別の好ましい実施形態では、本発明において有用なメタクリル化ポリオールは、例えば、以下の構造（III）に記載される化学構造によって一般に表される生成物を含み得る。

【0023】

【化3】



10

構造（III）

【0024】

上記の構造（III）において、 n は、構造（I）に関して記載されるものと同じであり得、つまり、 n は、3～約10の整数であり得る。本発明の例示の一実施形態として、上記の構造（III）は、例えば、商品名SR 603としてSartomerから市販されているポリエチレングリコールジメタクリレート（式中、 $n=7$ ）を含んでよい。

20

【0025】

本発明において使用されるメタクリル化またはアクリル化ポリオールの濃度は、（1）メタクリル化またはアクリル化ポリオールを硬化させる、及び（2）硬化したときに、ネットワークを形成し、アミンなどの硬化剤によるエポキシ樹脂の硬化中に相分離するのに十分でなければならない。例えば、メタクリル化またはアクリル化ポリオールの濃度は、一般に、一実施形態では約7重量パーセント（重量%）～約25重量%、別の実施形態では約9重量%～約20重量%、さらに別の実施形態では約10重量%～約15重量%の範囲内であり得る。7重量%よりも低い濃度で、得られる硬化した熱硬化物は、高い伸びを呈さず、25重量%よりも高い濃度で、得られる硬化した熱硬化物の機械的特性が減少し始め得る。

30

【0026】

本発明において成分（II）として有用なフリーラジカル開始剤は、例えば、熱フリーラジカル開始剤（すなわち、加熱時にフリーラジカルを生成する開始剤）、UVフリーラジカル開始剤（すなわち、UV光吸収によってフリーラジカルを生成する開始剤）、またはそれらの組み合わせを含み得る。

【0027】

広範囲の従来の熱的フリーラジカル開始剤は、当該技術分野において既知であり、本発明において使用され得る。一実施形態では、本発明において有用な熱的フリーラジカル開始剤化合物は、例えば、例えばメチルエチルケトン過酸化物、ベンゾイル過酸化物、クメン過酸化物、またはそれらの混合物などの過酸化物；例えば、クミルペルオキシネオデカノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルペルオキシネオデカノエート、またはそれらの混合物などのペルオキシアルカノエート、及び上記開始剤の任意の組み合わせを含み得る。Akzo Nove1から入手可能な商品名Trigonoxとして販売されている開始剤などの広範囲の市販の開始剤を、本発明において使用することもできる。

40

【0028】

広範囲の従来の紫外（UV）光により促進されるフリーラジカル開始剤は、当該技術分野において既知であり、本発明において使用され得る。UVフリーラジカル開始剤の使用は、熱的フリーラジカル開始剤の使用に対する代替実施形態であり、第1の硬化反応中に硬化性組成物を熱的に硬化させる。本発明の二重硬化反応の第1の硬化反応を生成することは、UVにより促進されるフリーラジカル開始剤を使用して、硬化性組成物中に存在す

50

るメタクリル化またはアクリル化ポリオールフリーラジカル重合を促進することを含む。例えば、フリーラジカル開始剤は、UV光開始剤であり得、このUV光開始剤は、UV光条件下で使用されて第1の硬化反応を受け、メタクリル化またはアクリル化ポリオールを硬化させることができる。第1の硬化反応機序は、後次の第2の硬化反応中に相分離し得るネットワークをもたらす。

【0029】

本発明のUV硬化性組成物を形成することにおいて有用なメタクリル化またはアクリル化ポリオールは、例えば、上記のメタクリル化またはアクリル化ポリオールのうちのいずれかであり得る。本発明のUV硬化性組成物を形成することにおいて有用なUVフリーラジカル開始剤は、例えば、2,2-ジメトキシ2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトンなどの開始剤、及びそれらの混合物であり得る。例えば、Sigma Aldrichから入手可能な広範囲の市販の開始剤を本発明において使用することもできる。

10

【0030】

UVフリーラジカル開始剤を使用してフリーラジカル重合を促進する代替実施形態を介して硬化性組成物を硬化させるとき、上記の二重硬化システムにおいて使用されるUVフリーラジカル開始剤の濃度は、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との間の後次の第2の硬化反応中に相分離するネットワークを提供するのに十分でなければならない。例えば、UVフリーラジカル開始剤の濃度は、一般に、一実施形態では約0.1重量%~約4重量%、別の実施形態では約0.1重量%~約3重量%、さらに別の実施形態では約0.1重量%~約2重量%の範囲内であり得る。0.1重量%よりも低い濃度で、及び4重量%よりも高い濃度で、得られる硬化した熱硬化物は、高い伸びを呈しない。

20

【0031】

本発明の硬化性組成物は、多種多様な従来のエポキシ化合物から、成分(III)として少なくとも1つのエポキシ樹脂化合物を含んでよい。硬化性組成物は、例えば、最終の硬化した熱硬化物中にエポキシマトリックスを形成することができ、硬化したメタクリル化またはアクリル化ポリオール相を硬化したエポキシマトリックスから相分離させることができる、少なくとも1つのエポキシ化合物を含んでよい。本発明の硬化性組成物において有用なエポキシ樹脂は、1つ以上の異なるエポキシ化合物、例えば、芳香族グリシジルエーテル、脂肪族グリシジルエーテル、環状脂肪族グリシジルエーテル、及びジビニルベンゼン二酸化物などのジビニルアレーン二酸化物を含んでよい。一実施形態では、例えば、本発明の硬化性組成物は、液体エポキシ樹脂(LEP)などの少なくとも1つのエポキシ樹脂化合物を含んでよい。

30

【0032】

本発明の硬化性組成物に使用されるエポキシ化合物の他の実施形態は、例えば、単独で使用される単一エポキシ化合物、または参照により本明細書に組み込まれる、Lee, H. and Neville, K., Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, 第2章, 2-1~2-27頁に記載されるエポキシ化合物のうちの一つかなどの、当該技術分野において既知の2つ以上のエポキシ化合物の組み合わせであってよい。好ましい実施形態では、エポキシ化合物は、例えば、多官能性アルコール、フェノール、環状脂肪族カルボン酸、芳香族アミン、またはアミノフェノールの、エピクロロヒドリンとの反応生成物に基づくエポキシ樹脂を含んでよい。いくつかの非限定的実施形態として、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールF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、及びパラアミノフェノールのトリグリシジルエーテルが挙げられる。当該技術分野において既知の他の好適なエポキシ樹脂として、例えば、エピクロロヒドリンの、o-クレゾールノボラック、炭化水素ノボラック、及びフェノールノボラックとの反応生成物が挙げられる。エポキシ化合物は、市販のエポキシ樹脂生成物、例えば、The Dow Chemical Companyから入手可能なD.E.R.(商標)331、D.E.R.332、D.E.R.354、D.E.R.580

40

50

、D.E.N.(商標)425、D.E.N.431、D.E.N.438、D.E.R.736、またはD.E.R.732エポキシ樹脂などから選択されてもよい。

【0033】

別の実施形態では、本発明の硬化性組成物は、少なくとも1つの低粘度エポキシ樹脂化合物を成分(I)として含み、最終硬化性配合物中にエポキシマトリックスを形成し得る。例えば、本発明において有用な低粘度液体エポキシ樹脂化合物は、すべてが参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第8,497,387号、Maurice Marksにより2012年6月15日に出願された米国仮特許出願第61/660403号、及びStephanie Potisekらにより2012年10月26日に出願された米国仮特許出願第61/718752号に記載されるエポキシ化合物を含んでよい。

10

【0034】

好ましい実施形態では、本発明において有用なエポキシ樹脂は、例えば、液体エポキシ樹脂であり得、ビスフェノール-Aジグリシジルエーテル(BADGE)、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、及びそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。本発明において有用なビスフェノールAジグリシジルエーテルの実施例として、The Dow Chemical Companyから市販されているD.E.R.331及びD.E.R.383が挙げられるが、これらに限定されない。本発明において有用なエポキシノボラック樹脂の実施例として、The Dow Chemical Companyから市販されているD.E.R.354、D.E.N.425、D.E.N.431、及びD.E.N.438が挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0035】

一般に、本発明の硬化性組成物に使用されるエポキシ化合物の量は、例えば、硬化性組成物の総重量に基づいて、一実施形態では約10重量%~約95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10重量%~約80重量%、なおも別の実施形態では約10重量%~約70重量%の範囲内であってよい。なおもさらなる別の実施形態では、本発明の硬化性組成物に使用されるエポキシ化合物の濃度は、例えば、約30重量%~約92重量%の範囲内であってよい。

【0036】

一般に、硬化剤(硬化剤(hardener)または架橋剤とも称される)は、本発明の硬化性組成物中の成分(IV)として使用される。硬化剤は、例えば、エポキシ樹脂系組成物を硬化するために好適な当該技術分野において既知の、任意の従来の硬化剤を含んでよい。さらに、硬化剤は、硬化性組成物の硬化反応に有害に影響することなく、硬化性組成物中に存在する他の化合物と混合することができなければならない。硬化剤は、上記のように第2の硬化反応をもたらすこともできなければならない。例えば、本発明の硬化性組成物において有用な硬化剤は、無水物、アミン、フェノール、及びそれらの組み合わせから選択されてよいが、これらに限定されない。

30

【0037】

無水物は、無水物基、例えば、同じ酸素原子に結合された2つのアシル基を有する化合物である。無水物は、対称性であり得るか、または混合され得る。対称性無水物は、同一のアシル基を有する。混合無水物は、異なるアシル基を有する。本発明において有用な無水物は、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、ナジック酸メチル無水物、メチルブテニルテトラヒドロフタル酸無水物、及びそれらの組み合わせからなる群から選択され得る。

40

【0038】

本発明において有用なアミン硬化剤の実施例として、脂肪族ポリアミン、アリアル脂肪族ポリアミン、環状脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、複素環式ポリアミン、ポリアルコキシポリアミン、フェナルカミン、及びそれらの組み合わせを挙げることができるが、これらに限定されない。好ましい実施形態では、ポリアルコキシポリアミンのアルコキシ基は、例えば、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

50

シ - 1 , 4 - ブチレン、またはそれらのコポリマー、及びそれらの混合物であり得る。

【 0 0 3 9 】

本発明において有用な脂肪族ポリアミンの実施例として、エチレンジアミン (E D A) 、ジエチレントリアミン (D E T A) 、トリエチレントトラミン (T E T A) 、テトラエチレンペンタミン (T E P A) 、トリメチルヘキサレンジアミン (T M D A) 、ヘキサメチレンジアミン (H M D A) 、 N - (2 - アミノエチル) - 1 , 3 - プロパンジアミン (N 3 - 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 (N 4 - アミン) 、ジプロピレントリアミン、及びそれらの混合物を挙げることができるが、これらに限定されない。

【 0 0 4 0 】

本発明において有用なアリアル脂肪族ポリアミンの実施例として、 m - キシレンジアミン (m X D A) 、 p - キシレンジアミン、及びそれらの混合物を挙げることができるが、これらに限定されない。

【 0 0 4 1 】

本発明において有用な環状脂肪族ポリアミンの実施例として、 1 , 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサン (1 , 3 - B A C) 、イソホロンジアミン (I P D A) 、 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、 1 , 2 - ジアミノシクロヘキサン (1 , 2 - D A C H) 、及びそれらの混合物を挙げることができるが、これらに限定されない。

【 0 0 4 2 】

本発明において有用な芳香族ポリアミンの実施例として、 m - フェニレンジアミン、ジアミノフェニルメタン (D D M) 、ジアミノジフェニルスルホン (D D S) 、及びそれらの組み合わせを挙げることができるが、これらに限定されない。

【 0 0 4 3 】

一般に、本発明の硬化性組成物中に使用される硬化剤の量は、硬化性組成物から作製された熱硬化物の最終使用に依存する。例えば、例示の一実施形態として、硬化性組成物を使用して複合材を調製するとき、硬化剤の濃度は、一般に、一実施形態では約 3 重量 % ~ 約 5 0 重量 % 、別の実施形態では約 5 重量 % ~ 約 5 0 重量 % 、さらに別の実施形態では約 1 0 重量 % ~ 約 4 5 重量 % 、なおも別の実施形態では約 1 5 重量 % ~ 約 4 0 重量 % 、なおもさらなる別の実施形態では約 2 0 重量 % ~ 約 3 5 重量 % 、及びなおもさらなる別の実施形態では約 2 0 重量 % ~ 約 3 0 重量 % の硬化剤であり得る。上記の重量 % 範囲は、化学量論的平衡を有するように、 1 等量のエポキシに対して約 1 等量の硬化剤に対応する。これらの範囲より上では、未反応の硬化剤が存在し (すなわち、全てのエポキシが消費される) 、これらの範囲より下では、未反応のエポキシが存在する (すなわち、不十分な硬化剤) 。

【 0 0 4 4 】

本発明の硬化性組成物に追加され得る随意の化合物として、硬化性組成物及び熱硬化物を調製するために当業者に既知の樹脂配合物中で通常使用される化合物を挙げることができる。さらに、本発明の硬化性組成物に追加され得る随意の化合物として、硬化性組成物の特性に有害に影響しない 1 つ以上の随意の化合物を挙げることができる。

【 0 0 4 5 】

例えば、本発明の硬化性組成物に追加され得る随意の化合物として、反応性及び非反応性希釈剤、配合物のエポキシ樹脂とブレンドされ得るフェノール樹脂などの本発明のエポキシ化合物とは異なる他の樹脂、他のエポキシ樹脂硬化剤、それ自体がネットワークを形成すると共に、第 2 のエポキシ - 硬化剤反応中に相分離する他のメタクリレート、強化剤、充填剤、硬化触媒、脱型剤、他の加速剤、配合物の粘度をさらに低下させるための溶剤、顔料、流れ調整剤、接着促進剤、安定剤、可塑剤、触媒不活性剤、難燃剤、それらの混合物を挙げることができる。

【 0 0 4 6 】

より好ましい実施形態では、本発明の硬化性組成物は、エポキシ化合物 (I I I) とは

10

20

30

40

50

別個の異なる第2のエポキシ化合物、硬化剤組成物（IV）とは別個の異なる第2の硬化剤、充填剤、反応性希釈剤、柔軟剤、加工助剤、強化剤、及びそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの化合物をさらに含んでよい。

【0047】

例えば、好ましい一実施形態では、硬化性組成物は、例えば、クレシルグリシジルエーテル（CGE）、p.t.-ブチルフェニルグリシジルエーテル（ptBPE）、C12/C14グリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル（BDDGE）、ヘキサジオール-ジグリシジルエーテル（HDDGE）、C13/C15アルコールグリシジルエーテルなどの分岐グリシジルエーテル、パーサチック酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル、及びそれらの混合物などの反応性希釈剤で随意に希釈され得る。

10

【0048】

一般に、随意の成分の量は、本発明において使用されるとき、例えば、一実施形態では0重量%～約10重量%、別の実施形態では約0.01重量%～約10重量%、さらに別の実施形態では約0.01重量%～約8重量%、なおも別の実施形態では約0.1重量%～約5重量%、なおもさらなる別の実施形態では約0.5重量%～約4重量%であってよい。

【0049】

本発明の硬化性樹脂配合物、システム、または組成物を提供するプロセスは、硬化性組成物のときに上述される、メタクリル化またはアクリル化ポリオール、フリーラジカル開始剤、エポキシ樹脂、及びアミン硬化剤を混合することを含んでよい。その後、上記の硬化性樹脂組成物は、本発明において成分（II）として有用なフリーラジカル開始剤が、熱的フリーラジカル開始剤（すなわち、加熱時にフリーラジカルを生成する開始剤）を含むときに、硬化性組成物が2つの別個の熱硬化反応を受けるように、熱的に硬化される。

20

【0050】

代替として、上記の硬化性樹脂組成物の成分が混合されて反応混合物をもたらした後、その混合物は、少なくとも2つの別個の硬化反応の組み合わせを介して硬化され、第1の硬化反応は、本発明において成分（II）として有用なフリーラジカル開始剤が、UVフリーラジカル開始剤（すなわち、UV光吸収によってフリーラジカルを生成する開始剤）を含み、メタクリル化またはアクリル化ポリオールのフリーラジカル重合を促進するとき、UVフリーラジカル重合を介して起こり、第2の硬化反応は、エポキシ化合物とエポキシ硬化剤との間の熱縮合硬化を介して起こる。上記の随意の添加剤のうちのいずれかを、硬化性組成物に追加することもできる。随意の成分、例えば、硬化触媒及び熟練者に既知の他の添加剤が、様々な最終使用用途のために硬化性組成物中で使用され得る。例えば、硬化触媒が使用されるとき、硬化性組成物中の硬化触媒の濃度は、約0.01重量%～約10重量%であってよい。

30

【0051】

例えば、本発明の硬化性樹脂配合物は、既知の混合装置内で、メタクリル化またはアクリル化ポリオール、フリーラジカル開始剤、エポキシ樹脂、硬化剤を上記のように含む組成物の成分、及び随意に任意の他の所望の添加剤をブレンドすることによって調製される。任意の随意の添加剤、例えば、硬化触媒は、混合中または混合前に組成物に添加され、硬化性組成物を形成し得る。

40

【0052】

硬化性配合物の全ての化合物は、典型的に、特定の用途に対して所望の特性の平衡を有する有効な硬化性組成物の調製を可能にする温度で混合及び分散される。例えば、全ての成分の混合中の温度は、一般に、一実施形態では約0～約100、別の実施形態では約15～約50であってよい。

【0053】

本発明の硬化性配合物の調製、及び/またはそのステップのうちのいずれかは、バッチまたは連続プロセスであってよい。このプロセスで使用される混合装置は、当業者に周知

50

の任意の容器及び補助装置であってよい。

【0054】

本発明の硬化性エポキシ樹脂配合物または組成物は、有利に、低粘度を呈し、したがってこの組成物は、低粘度硬化性組成物が操作を通じて組成物を加工するのを容易にするために必要とされるプロセスに好適である。例えば、注入及びフィラメントワインディングによってプリプレグ及び複合材を製造するなどの最終使用用途は、本発明のものなどの低粘度組成物から利益を享受するであろう。

【0055】

一実施形態では、本発明の低粘度硬化性組成物は、一般に、25 で約500 mPa-s 未満の粘度を有する。別の実施形態では、硬化性組成物の粘度は、25 で、約10 mPa-s ~ 約500 mPa-s、さらに別の実施形態では約10 mPa-s ~ 約200 mPa-s、さらに別の実施形態では約10 mPa-s ~ 約100 mPa-s、なおもさらに別の実施形態では約10 mPa-s ~ 約50 mPa-s、なおもさらに別の実施形態では約10 mPa-s ~ 約25 mPa-s の範囲であり得る。液体エポキシ樹脂を使用して本発明の硬化性組成物、例えば、DVBDOなどのジビニルアレン二酸化物を調製するとき、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、有利に、25 で約0.001 Pa-s ~ 約0.1 Pa-s の範囲内の低粘度を呈する。DVBDO自体は、非常に低い液体粘度（例えば、約20 mPa-s 未満）を有し、故に、DVBDOを低粘度硬化性エポキシ組成物の調製において特に有用にする。

【0056】

硬化性組成物の第1及び第2の硬化反応を伴う本発明の組成物の硬化は、第1の硬化反応におけるフリーラジカル重合硬化と、第2の硬化反応における熱縮合硬化との組み合わせを含む。この実施形態では、例えば、フリーラジカル開始剤は、硬化性組成物中に存在し、硬化性組成物を熱曝露またはUV曝露に供することによって、第1の硬化反応におけるメタクリル化またはアクリル化ポリオールフリーラジカル重合を促進する。第2の硬化反応において、エポキシ樹脂の縮合及び硬化は、熱硬化方法によって起こる。

【0057】

前述のように、硬化性組成物の第1及び第2の硬化反応を開始する一実施形態は、上記の硬化性樹脂組成物を熱硬化させて、熱硬化物または硬化した組成物を形成することを含む。硬化性組成物を硬化させるための二重硬化プロセスは、第1及び第2の硬化反応を介して組成物を硬化させるのに十分な既定温度で既定の期間に実行されてよい。場合によって、硬化は、配合物中に使用される硬化剤に依存し得る。

【0058】

熱硬化を介して硬化性組成物の第1及び第2の硬化反応を開始する実施形態では、本発明の硬化性樹脂配合物、システム、または組成物をもたらすプロセスは、最初に、メタクリル化またはアクリル化ポリオールを含む硬化性組成物の成分、フリーラジカル開始剤、エポキシ樹脂化合物、硬化剤、及び上記の随意の化合物のうちのいずれかを混合することと、その後、硬化させるために硬化性組成物を熱的熱源に供することとを含んでよい。この実施形態では、硬化温度は、第1の硬化反応に続いて、エポキシ及び硬化剤が第2の硬化反応を受ける第2の硬化反応を受けるように、メタクリル化またはアクリル化ポリオールをもたらすのに十分でなければならない。例えば、一般に、本発明の第1及び第2の硬化反応は、硬化性組成物を、一実施形態では少なくとも約25 を超える、別の実施形態では約30 を超える、さらに別の実施形態では約25 ~ 約200、なおも別の実施形態では約30 ~ 約200 の温度に熱的に加熱することによって実行される。

【0059】

別の実施形態では、硬化性組成物の熱硬化は、多段階で異なる温度で実行され得る。例えば、一実施形態では、メタクリル化またはアクリル化ポリオールを硬化する第1の硬化反応は、メタクリル化またはアクリル化ポリオールを含有する硬化性組成物を、少なくとも一実施形態では約30 を超える、別の実施形態では約30 ~ 約150、さらに別の実施形態では約25 ~ 約80 の温度に加熱することによって、メタクリル化または

アクリル化ポリオールを熱硬化させることを含む。その後、エポキシ樹脂が硬化剤で硬化される本発明のプロセスの次の第2の硬化反応は、一実施形態では約70 を超える、別の実施形態では約30 ~ 約250 、さらに別の実施形態では約60 ~ 約200 の温度で熱的に実行され得る。

【0060】

一般に、硬化性組成物の硬化プロセスに対する硬化時間は、一実施形態では約1分~約10時間の間、別の実施形態では約5分~約7時間の間、さらに別の実施形態では約10分~約4時間の間で選択されてよい。約1分の期間を下回ると、時間が短すぎて、従来の加工条件下で十分な反応を保證することができない場合があり、約10時間を超えると、時間が長すぎて実践的または経済的でない場合がある。

10

【0061】

UV曝露と熱硬化との組み合わせを介して硬化性組成物の第1及び第2の硬化反応を開始する実施形態では、それぞれ、硬化性組成物を硬化させるための二重硬化プロセスは、既定温度で既定期間に、組成物中の第1の硬化反応を介してメタクリル化またはアクリル化ポリオールを硬化させるのに十分なUV条件に対して、及び既定温度で既定期間に、組成物中の第2のエポキシ-硬化剤反応を介してエポキシを硬化させるのに十分な熱的条件に対して実行されてよい。この実施形態では、本発明の硬化性樹脂配合物、システム、または組成物をもたらすプロセスは、最初に、メタクリル化またはアクリル化ポリオールを含む硬化性組成物の成分、UVフリーラジカル開始剤、エポキシ樹脂化合物、硬化剤、及び上記の随意の化合物のうちのいずれかを混合することと、その後、硬化性組成物をUV光源に曝露して硬化性組成物の第1の硬化反応を行うことと、その後、硬化性組成物を熱源に曝露して硬化性組成物の第2の硬化反応を行うこととを含んでよい。

20

【0062】

第1の硬化反応におけるメタクリル化またはアクリル化ポリオールのUVフリーラジカル重合のためのプロセス条件は、例えば、一実施形態では約100ナノメートル~約400ナノメートル、別の実施形態では約200ナノメートル~約350ナノメートルの波長でUV光を使用することを含む。硬化性組成物は、例えば、約0 ~ 約70 の温度で、及び例えば、約1分~約60分の時間の間にUV光と接触され得る。

【0063】

組成物中の第2のエポキシ-硬化剤反応を介してエポキシを硬化剤で硬化させるのに十分な熱的条件は、硬化性組成物を、例えば、一実施形態では一般に約10 ~ 約250 、別の実施形態では約60 ~ 約200 、さらに別の実施形態では約90 ~ 約175 の温度で加熱することを含む。

30

【0064】

上記の随意の化合物のうちのいずれかは、上記の随意の化合物が、UVフリーラジカル開始剤硬化反応または熱硬化反応に有害に影響しない限り、第1及び/または第2の硬化反応中に本発明の硬化性組成物に追加されてよい。

【0065】

本発明の硬化した生成物または熱硬化物（すなわち、硬化性組成物から作製された架橋生成物）は、いくつかの有益な機械的及び熱的特性を示す。例えば、本発明の硬化した生成物は、有利に、高い伸び特性及び高い弾性率を有してよい。

40

【0066】

例えば、本発明の硬化した生成物は、一般に、一実施形態では>約5%伸び、別の実施形態では>約10%伸びの破断伸びを呈する。さらに別の実施形態では、本発明の硬化した生成物は、>約5%伸び~約80%の伸び、さらに別の実施形態では>約10%伸び~約70%の伸びの破断伸びを有する。硬化した生成物の伸び特性は、例えば、ASTM D-638に記載の方法によって測定され得る。

【0067】

本発明の硬化性組成物を硬化させることから生成された熱硬化物は、一実施形態では約0.5 GPa~約5 GPa、別の実施形態では約1 GPa~約4 GPa、さらに別の実施

50

形態では約 1 . 5 G P a ~ 約 3 G P a の引張弾性率を呈する。

【 0 0 6 8 】

本発明の硬化性組成物を硬化させることから生成された熱硬化物は、一実施形態では約 2 0 M p a ~ 約 9 0 M p a 、別の実施形態では約 2 5 M p a ~ 約 8 0 M p a 、さらに別の実施形態では約 3 0 M p a ~ 約 7 0 M p a の引張強度を呈する。

【 0 0 6 9 】

本発明の硬化性組成物を硬化させることから生成された熱硬化物は、一実施形態では約 5 % ~ 約 1 0 0 % 、別の実施形態では約 5 % ~ 約 8 0 % 、さらに別の実施形態では約 5 % ~ 約 4 0 % の破断ひずみを呈する。

【 0 0 7 0 】

本発明の硬化性組成物を硬化させることから生成された熱硬化物は、一実施形態では約 3 0 ~ 約 2 5 0 、別の実施形態では約 5 0 ~ 約 2 4 0 、さらに別の実施形態では約 6 0 ~ 約 2 3 0 の D S C により測定される T g を呈する。

【 0 0 7 1 】

本発明の硬化性組成物は、特性の組み合わせ及び平衡を呈するため、硬化性組成物が硬化されたとき、得られる熱硬化生成物は、順番に、加工性、T g、及び機械的性能などの固有かつ有益な特性を呈する。例えば、硬化性組成物は、有利に、低い粘度を有し、したがって、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、例えば注入及びフィラメントワインディングプロセスによる複合材製造に好適である。

【 0 0 7 2 】

好ましい実施形態では、本発明の硬化性組成物を使用して、プリプレグ及び複合材などの硬化した熱硬化生成物を製造してもよい。本発明の硬化性組成物は、キャピラリーアンダーフィル配合物及び導電性接着剤配合物などの電子用途を含む用途において使用されてもよい。硬化性組成物は、導電性接着剤 (E C A) 配合物、インク及びコーティング用などの UV 硬化配合物、ラミネート用途、及び他のコーティング用途に使用されてもよい。

【 実施例 】

【 0 0 7 3 】

以下の実施例及び比較例は、本発明をさらに詳細に説明しているが、その範囲を制限すると解釈されるものではない。

【 0 0 7 4 】

以下の実施例に使用される様々な用語及び名称は、本明細書において以下のように説明される。

【 0 0 7 5 】

I M A - P 4 0 0 は、S R - 6 4 4、メタクリル化ポリオールであり、このポリオールは、分子量 4 0 0 のポリプロピレンオキシドであり、S a r t o m e r から市販されている。

【 0 0 7 6 】

M A - E 4 0 0 は、S R 6 0 3、メタクリル化ポリオールであり、このポリオールは、分子量 4 0 0 のポリエチレンオキシドであり、S a r t o m e r から市販されている。

【 0 0 7 7 】

A i r s t o n e 7 8 0 E は、ビスフェノール A 系エポキシ樹脂及び 1 , 4 - ブタノールのジグリシジルエーテルの混合物であり、T h e D o w C h e m i c a l C o m p a n y から市販されている。

【 0 0 7 8 】

A i r s t o n e 7 8 6 H は、T h e D o w C h e m i c a l C o m p a n y から市販されているアミンである。

【 0 0 7 9 】

T r i g o n o x 2 3 は、A k z o N o b e l から市販されているフリーラジカル開始剤である。

【 0 0 8 0 】

10

20

30

40

50

Syna Epoxy 21は、環状脂肪族エポキシ樹脂(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)であり、Synasiaから市販されている。

【0081】

「NMA」は、ナジック酸メチル無水物の頭文字であり、Dixie Chemical Company (USA)から市販されている。

【0082】

Voranol 8000は、The Dow Chemical Companyから市販されているポリエーテルポリオールである。

【0083】

1-メチルイミダゾールは、Aldrichから市販されている。

【0084】

以下の標準分析装置及び方法が実施例において使用される。伸び率、引張弾性率、引張強度、及び破断ひずみを含む硬化した生成物の特性は、Instron装置を使用してASTM D-638に記載される方法によって測定された。硬化した生成物のTg特性は、DSC方法またはDMTA方法によって、それぞれDSC Q200 TA器具またはArresレオメータ上で測定された。

【0085】

実施例1

Airstone 780E (128g)、Airstone 786H (40g)、MA-P400 (32g)、及びTrigonox 23 (1.6g)を、300mL (16オンス)のガラス瓶に追加した。得られた成分の混合物を十分混合して、透明な低粘度の液体混合物を得た。この液体混合物を遠心分離によって脱気した。その後、液体混合物を、50 に予熱した矩形の型(30cm x 20cm)に注いだ。この型をオープンに入れて80 で7時間(hr)加熱し、不透明な熱硬化物を生成した。この実施例1に記載されるように調製された結果として生じる不透明な熱硬化生成物を試験し、試験の結果を表Iに記載する。

【0086】

実施例2

Airstone 780E (138g)、Airstone 786H (42g)、MA-P400 (20g)、及びTrigonox 23 (1.6g)を300mLのガラス瓶に追加したことを除いて、実施例1に記載されるものと同じ手順を使用して、不透明な熱硬化生成物を調製した。この実施例の結果として得られた不透明な熱硬化生成物を試験した結果を表Iに記載する。

【0087】

実施例3

Airstone 780E (128g)、Airstone 786H (40g)、MA-E400 (32g)、及びTrigonox 23 (1.6g)を300mLのガラス瓶に追加したことを除いて、実施例1に記載されるものと同じ手順を使用して、不透明な熱硬化生成物を調製した。この実施例の結果として得られた不透明な熱硬化生成物を試験した結果を表Iに記載する。

【0088】

実施例4

D.E.R.383 (130g)、Airstone 786H (37.7g)、MA-P400 (32g)、及びTrigonox 23 (1.6g)を300mLのガラス瓶に追加したことを除いて、実施例1に記載されるものと同じ手順を使用して、不透明な熱硬化生成物を調製した。この実施例の結果として得られた不透明な熱硬化生成物を試験した結果を表Iに記載する。

【0089】

10

20

30

40

【表 I】

表I

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
組成	Airstone 780E、 Airstone 786H、 16% MA-P400	Airstone 780E、 Airstone 786H、 10% MA-P400	Airstone 780E、 Airstone 786H、 16% MA-E400	D. E. R. 383、 Airstone 786H、 16% MA-P400
特性				
視覚的特徴	不透明な 熱硬化物	不透明な 熱硬化物	不透明な 熱硬化物	不透明な 熱硬化物
引張弾性率 (Gpa)	2.3±0.08	2.6±0.05	2.1±0.02	2.4±0.05
引張強度 (Mpa)	48±0.9	52±0.9	46±0.4	50±0.8
破断ひずみ (%)	24±3	19±3.7	23±5	20±4
Tg[DSC] (°C)	77/90	94/94	85/93	101/108

10

20

【0090】

実施例5

D. E. R. 383 (19g)、Syna Epoxy 21 (44g)、NMA (76g)、Voranol 8000 (30g)、1-メチルイミダゾール (2g)、MA-P400 (30g)、及びTrigonox 23 (1.6g)を、300mLのガラス瓶に追加した。得られた成分の混合物を十分混合して、透明な低粘度の液体混合物を得た。この液体混合物を遠心分離によって脱気した。その後、液体混合物を、50 に予熱した矩形の型 (30cm×20cm) に注いだ。この型をオープンに入れて60 で7時間、続いて100 で30分間 (min)、150 で30分間、及び200 で30分間加熱し、不透明な熱硬化物を生成した。この実施例5に記載されるように調製された結果として生じる不透明な熱硬化生成物を試験し、試験の結果を表IIに記載する。

30

【0091】

【表 I I】

表II

	実施例5
組成	エポキシ樹脂、無水物、Voranol 8000、 1-メチルイミダゾール、MA-P400
特性	
視覚的特徴	不透明な熱硬化物
引張弾性率(Gpa)	1.2±0.02
引張強度(Mpa)	23±0.3
破断ひずみ(%)	6±0.06
Tg[DMTA](°C)	217

10

【0092】

比較例 A

20

D . E . R . 3 8 3 (1 3 0 g)、A i r s t o n e 7 8 6 H (3 7 . 7 g)、トリメチロールプロパントリメタクリレート (3 2 g)、及び T r i g o n o x 2 3 (1 . 6 g) を、3 0 0 m L のガラス瓶に追加した。得られた成分の混合物を十分混合して、透明な低粘度の液体混合物を得た。この液体混合物を遠心分離によって脱気した。その後、液体混合物を、5 0 に予熱した矩形の型 (3 0 c m × 2 0 c m) に注いだ。この型をオープンに入れて 8 0 で 7 時間加熱し、透明な熱硬化物を生成した。この比較例 A に記載されるように調製された結果として生じる透明な熱硬化生成物を試験し、試験の結果を表 I I I に記載する。

【0093】

比較例 B

30

D . E . R . 3 8 3 (1 3 0 g)、A i r s t o n e 7 8 6 H (3 7 . 7 g)、P E O - M A (3 2 g)、及び T r i g o n o x 2 3 (1 . 6 g) を 3 0 0 m L のガラス瓶に追加したことを除いて、比較例 A に記載されるものと同じ手順を使用して、不透明な熱硬化生成物を調製した。この実施例の結果として得られた不透明な熱硬化生成物を試験した結果を表 I I I に記載する。

【0094】

比較例 C

A i r s t o n e 7 8 0 E (1 5 3 g) 及び A i r s t o n e 7 8 6 H (4 7 g) を 3 0 0 m L のガラス瓶に追加したことを除いて、比較例 A に記載されるものと同じ手順を使用して、透明な熱硬化生成物を調製した。この実施例の結果として得られた透明な熱硬化生成物を試験した結果を表 I I I に記載する。

40

【0095】

比較例 D

A i r s t o n e 7 8 0 E (1 4 5 g)、A i r s t o n e 7 8 6 H (4 5 g)、M A - P 4 0 0 (1 0 g)、及び T r i g o n o x 2 3 (1 . 2 g) を 3 0 0 m L のガラス瓶に追加したことを除いて、比較例 A に記載されるものと同じ手順を使用して、不透明な熱硬化生成物を調製した。この実施例の結果として得られた不透明な熱硬化生成物を試験した結果を表 I I I に記載する。

【0096】

【表 I I I】

表III

	比較例A	比較例B	比較例C	比較例D
組成	D. E. R. 383、 Airstone 786H、 16% TMPTMA ^(a)	Airstone 780E、 Airstone 786H、 16% PEG-MA	Airstone 780E、 Airstone 786H	Airstone 780E、 Airstone 786H、 5% MA-P400
特性				
視覚的特徴	透明な熱硬化物	不透明な熱硬化物	透明な熱硬化物	不透明な熱硬化物
引張弾性率 (Gpa)	3.2±0.05	2.2±0.05	3.0±0.04	2.9±0.07
引張強度 (Mpa)	80±0.1	44±1	70±0.4	65±0.8
破断ひずみ (%)	5.0±0.05	10±3	9±1	8.7±2.6
Tg[DSC] (°C)	93/97	82/87	94/77	85/91

^(a)トリメチロールプロパントリメタクリレート

【0097】

比較例 E

D. E. R. 383 (23g)、Syna Epoxy 21 (54g)、NMA (93g)、Voranol 8000 (30g)、及び1-メチルイミダゾール (2g) を300mLのガラス瓶に追加した。得られた成分の混合物を十分混合して、透明な低粘度の液体混合物を得た。この液体混合物を遠心分離によって脱気した。その後、液体混合物を、50 に予熱した矩形の型 (30cm×20cm) に注いだ。この型をオープンに入れて60 で7時間、続いて100 で30分間、150 で30分間、及び200 で30分間加熱し、不透明な熱硬化物を生成した。この不透明な熱硬化物の機械的特性を、ASTM D-638に記載される手順により測定し、この比較例Eにおいて調製された不透明な熱硬化生成物のそのような測定の結果を表IVに記載する。

【0098】

10

20

30

【表 I V】

表IV

	比較例E
組成	エポキシ樹脂、無水物、Voranol 8000、 1-メチルイミダゾール
特性	
視覚的特徴	不透明な熱硬化物
引張弾性率(Gpa)	1.7±0.03
引張強度(Mpa)	27±1
破断ひずみ(%)	2.5±0.2
Tg[DMTA](°C)	224

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2014/067995

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08J3/24 C08L83/00 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) C08J C08G C08F C08K C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where 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	DATABASE WPI Week 200439 Thomson Scientific, London, GB; AN 2004-414070 XP002736083, -& JP 2004 099786 A (OSAKA CITY) 2 April 2004 (2004-04-02)	1-5,7-14
Y	abstract; example 1 paragraphs [0012], [0014]	6,15
Y	Robert Slone: "ACRYLIC ESTER POLYMERS" In: "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 26 April 2010 (2010-04-26), XP055170225, DOI: 10.1002/0471440264.pst007.pub2, page 19	6
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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
17 February 2015		25/02/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Dalet, Pierre

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2014/067995

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PHAM ET AL: "Epoxy Resins", 1 January 2004 (2004-01-01), ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY,, PAGE(S) 1 - 127, XP007920796, pages 678-679 -----	15

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2014/067995

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2004099786 A	02-04-2004	JP 4114048 B2 JP 2004099786 A	09-07-2008 02-04-2004

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

(72)発明者 クリシュナン・カルナカラン
 アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レイク・ジャクソン ディアーウッド・ドライブ 501

(72)発明者 マーヴィン・エル・デットロフ
 アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レイク・ジャクソン ベースウッド・ストリート 205

(72)発明者 ニヒル・ケイ・イー・ヴァルギーズ
 アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レイク・ジャクソン ローズマリー・レーン 305

(72)発明者 ハ・キュー・ファム
 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 322

Fターム(参考) 4J036 AA01 AA05 AB09 AD08 CB05 CD03 DC01 DC02 DC06 DC09
 DC10 DC40 FB03 FB12 JA01 JA06