

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4008768号
(P4008768)

(45) 発行日 平成19年11月14日(2007.11.14)

(24) 登録日 平成19年9月7日(2007.9.7)

(51) Int. Cl. F I
CO8G 59/56 (2006.01) CO8G 59/56
CO8G 59/62 (2006.01) CO8G 59/62

請求項の数 21 外国語出願 (全 16 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2002-180082 (P2002-180082) (22) 出願日 平成14年6月20日 (2002.6.20) (65) 公開番号 特開2003-40976 (P2003-40976A) (43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13) 審査請求日 平成17年6月2日 (2005.6.2) (31) 優先権主張番号 09/887450 (32) 優先日 平成13年6月21日 (2001.6.21) (33) 優先権主張国 米国 (US)</p>	<p>(73) 特許権者 590000824 ナショナル スターチ アンド ケミカル インベストメント ホールディング コ ーポレイション アメリカ合衆国, デラウェア 19720 , ニューキャッスル, ユニケマ ブールバ ード 1000 (74) 代理人 100077517 弁理士 石田 敬 (74) 代理人 100092624 弁理士 鶴田 準一 (74) 代理人 100108110 弁理士 日野 あけみ (74) 代理人 100082898 弁理士 西山 雅也</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潜伏性硬化触媒を製造するための溶媒型製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) アミン化合物および溶媒の初期仕込み溶液を供給し、
 (b) 初期仕込み溶液を 40 ~ 150 の温度に加熱し、
 (c) エポキシおよび溶媒の混合物を初期仕込み溶液に添加して付加物を形成し、
 (d) 付加物から本質的にすべての溶媒を除去し、
 (e) 付加物を 120 ~ 250 の温度に加熱し、付加物にフェノール樹脂を添加する、
 工程を含むエポキシ樹脂系用の硬化剤の調製のための方法。

【請求項2】

(a) エポキシおよび溶媒の初期仕込み溶液を供給し、
 (b) 初期仕込み溶液を 40 ~ 150 の温度に加熱し、
 (c) アミン化合物および溶媒の混合物を初期仕込み溶液に添加して付加物を形成し、
 (d) 付加物から本質的にすべての溶媒を除去し、
 (e) 付加物を 120 ~ 250 の温度に加熱し、付加物にフェノール樹脂を添加する、
 工程を含むエポキシ樹脂系用の硬化剤の調製のための方法。

【請求項3】

前記アミン化合物が、2 - メチルイミダゾール、2 , 4 - ジメチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、4 , 5 - ジメチルイミダゾール、2 , 4 , 5 - トリメ

チルイミダゾール、2 - プロピル - 4 , 5 - ジメチルイミダゾール、2 - シクロヘキシル - 4 - メチルイミダゾール、2 - ブトキシ - 4 - アリルイミダゾール、2 - オクチル - 4 - ヘキシルイミダゾール、2 - エチル - 4 - フェニルイミダゾール、4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾール、2 - プチル - 5 - メチルイミダゾール、2 , 5 - ジクロル - 4 - エチルイミダゾール、2 - メチルイミダゾリン、N - メチルピペラジン、アナピシン、3 , 5 - ジメチルピラゾール、テトラメチルキニジン、プリン、1 , 2 , 4 - トリアゾールおよびそれらの混合物から本質的になる群から選択される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記アミン化合物がイミダゾールである請求項 3 に記載の方法。

10

【請求項 5】

前記イミダゾールが 2 - メチルイミダゾールである請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記溶媒が、4 - メチル - 2 - ペンタノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン、アセトン、酢酸 n - ブチル、酢酸イソブチル、酢酸エチル、酢酸メチル、テトラヒドロフラン、1 , 4 - ジオキサソ、2 - エトキシエタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、メチルフェニルエーテル、トルエン、p - キシレン、ベンゼン、シクロヘキサソ、塩化メチレン、クロロホルム、トリクロルエチレン、クロルベンゼン、ピリジンおよびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

20

【請求項 7】

前記溶媒が 4 - メチル - 2 - ペンタノンである請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記エポキシが、n - ブチルグリシジルエーテル、スチレンオキシド、フェニルグリシドエーテル、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、ビスフェノール S ジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジル、イソシアヌル酸トリグリシジル、トリグリシジル p - アミノフェノール、テトラグリシジル m - キシレンジアミン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、クレゾールノボラックポリグリシジルエーテル、フェノールノボラックポリグリシジルエーテルおよびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

30

【請求項 9】

前記プロセスを通して組成物を攪拌するさらなる工程を含む請求項 3 に記載の方法。

【請求項 10】

前記混合物を前記初期仕込み溶液に添加する前に初期仕込み溶液を加熱するさらなる工程を含む請求項 3 に記載の方法。

【請求項 11】

前記初期仕込み溶液を 114 ~ 118 の温度に加熱する請求項 3 に記載の方法。

【請求項 12】

前記付加物を 150 ~ 160 範囲の温度に加熱する請求項 3 に記載の方法。

【請求項 13】

40

- (a) イミダゾールおよび溶媒の初期仕込み溶液を供給し、
- (b) 初期仕込み溶液を 40 ~ 150 の温度に加熱し、
- (c) エポキシおよび溶媒の混合物を初期仕込み溶液に添加し、
- (d) 付加物から溶媒を除去し、
- (e) 付加物を 120 ~ 250 の温度に加熱し、付加物にフェノール樹脂を添加する

工程を含むエポキシ樹脂系用の硬化剤の調製のための方法。

【請求項 14】

前記イミダゾールが 2 - メチルイミダゾールである請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

50

(a) アミン化合物および溶媒の初期仕込み溶液を供給し、
 (b) 初期仕込み溶液を 40 ~ 150 の温度に加熱し、
 (c) エポキシおよび溶媒の混合物を初期仕込み溶液に添加して付加物を形成し、
 (d) 付加物にフェノール樹脂および溶媒を添加し、
 (e) 付加物から本質的にすべての溶媒を除去し、
 (f) 付加物を 120 ~ 250 の温度に加熱する、
 工程を含むエポキシ樹脂系用の硬化剤の調製のための方法。

【請求項 16】

(a) アミン化合物および溶媒の初期仕込み溶液を供給し、
 (b) 初期仕込み溶液を 40 ~ 150 の温度に加熱し、
 (c) エポキシおよび溶媒の混合物を初期仕込み溶液に添加して付加物を形成し、
 (d) 付加物にフェノール樹脂を添加し、
 (e) 付加物から本質的にすべての溶媒を除去し、
 (f) 付加物を 120 ~ 250 の温度に加熱する、
 工程を含むエポキシ樹脂系用の硬化剤の調製のための方法。

10

【請求項 17】

(a) アミン化合物、フェノール樹脂および溶媒の初期仕込み溶液を供給し、
 (b) 初期仕込み溶液を 40 ~ 150 の温度に加熱し、
 (c) エポキシおよび溶媒の混合物を初期仕込み溶液に添加して付加物を形成し、
 (d) 付加物から本質的にすべての溶媒を除去し、
 (e) 付加物を 120 ~ 250 の温度に加熱する、
 工程を含むエポキシ樹脂系用の硬化剤の調製のための方法。

20

【請求項 18】

(a) アミン化合物および溶媒の初期仕込み溶液を供給し、
 (b) 初期仕込み溶液を 40 ~ 150 の温度に加熱し、
 (c) ビスフェノール A、エポキシおよび溶媒の溶液を緩やかな添加で初期仕込み溶液に
 添加して付加物を形成し、
 (d) 付加物から本質的にすべての溶媒を除去し、
 (e) 付加物を 120 ~ 250 の温度に加熱し、
 (f) 付加物にフェノールノボラック樹脂を添加する、
 工程を含むエポキシ樹脂系用の硬化剤の調製のための方法。

30

【請求項 19】

(a) アミン化合物、ビスフェノール A および溶媒の初期仕込み溶液を供給し、
 (b) 初期仕込み溶液を 40 ~ 150 の温度に加熱し、
 (c) エポキシおよび溶媒の溶液を緩やかな添加で初期仕込み溶液に添加して付加物を形
 成し、
 (d) 付加物から本質的にすべての溶媒を除去し、
 (e) 付加物を 120 ~ 250 の温度に加熱し、
 (f) 付加物にフェノールノボラック樹脂を添加する、
 工程を含むエポキシ樹脂系用の硬化剤の調製のための方法。

40

【請求項 20】

(a) エポキシ、ビスフェノール A および溶媒の初期仕込み溶液を供給し、
 (b) 初期仕込み溶液を 40 ~ 150 の温度に加熱し、
 (c) アミン化合物および溶媒の溶液を緩やかな添加で初期仕込み溶液に添加して付加物
 を形成し、
 (d) 付加物から本質的にすべての溶媒を除去し、
 (e) 付加物を 120 ~ 250 の温度に加熱し、および
 (f) 付加物にフェノールノボラック樹脂を添加する、
 工程を含むエポキシ樹脂系用の硬化剤の調製のための方法。

【請求項 21】

50

- (a) エポキシおよび溶媒の初期仕込み溶液を供給し、
 - (b) 初期仕込み溶液を 40 ~ 150 の温度に加熱し、
 - (c) アミン化合物、ビスフェノール A、および溶媒の溶液を緩やかな添加で初期仕込み溶液に添加して付加物を形成し、
 - (d) 付加物から本質的にすべての溶媒を除去し、
 - (e) 付加物を 120 ~ 250 の温度に加熱し、および
 - (f) 付加物にフェノールノボラック樹脂を添加する、
- 工程を含むエポキシ樹脂系用の硬化剤の調製のための方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は硬化性エポキシ樹脂組成物を製造するための新規な溶媒型製法に関する。

【0002】

【従来の技術】

エポキシ樹脂から調製される物品は優れた接着性、機械特性、熱特性、耐化学性および耐電気特性を有する。これらの特性は、塗料、接着剤、および電気および電子絶縁材などの品目における幅広い物品の商業用途をもたらしてきた。こうした用途に用いられるエポキシ樹脂配合物は、1成分系または2成分系のいずれかであり得る。

【0003】

1成分系は多くの理由により極めて望ましい。例えば、1成分系は、製造者および消費者にとって2成分系に必要とされる複雑な梱包を避け、2成分系の追加混合工程を避け、不正確な混合工程の可能性を避けることを可能とする。1成分系のさらなる利点には、不完全な混合を介しての特性変化の減少、および、しばしば、より長いポットライフが挙げられる。

【0004】

アミン化合物および特にイミダゾールは、イミダゾールにより硬化される生成物が一般に極めて望ましい化学的および物理的特性を示すので、エポキシ樹脂用の硬化剤として広く用いられる。殆どの第三窒素含有硬化剤のように、イミダゾールは室温においてさえエポキシ樹脂系と極めて速やかに反応する。得られる触媒は一般に約70 ~ 140 の融点を有する熱可塑性固形物である。触媒は繰り返して融解し、放置して冷却し再固化することが可能である。これらの触媒は、加熱される場合、硬化し難いかまたは架橋を受け難い。最も都合のいいことには、触媒は200メッシュスクリーンを通過することができるもののような微細に分割された粉末として提供される。さらに、得られる触媒は、ジシアンジアミドなどの追加の硬化剤と組合される場合に相乗効果を発揮する。

【0005】

エポキシ樹脂およびイミダゾール化合物との反応剤としてのフェノールノボラック樹脂の使用は、極めて有利である。フェノール樹脂の追加から得られる組成物は、フェノール樹脂なしに比べて5倍に至るまでの長い貯蔵寿命を有する。この改善は、ノボラックフェノール樹脂、およびオキシラン基およびイミノ窒素間の付加反応生成物間の酸-塩基複合体の形成、または多塩の形成により達成されると信じられる。イミダゾールとの反応に最も有利であるエポキシ樹脂は、約170 ~ 約2000のエポキシド当量重量および好ましくは約140 未満の融点を有するものである。エポキシ樹脂は、1:1 ~ 2:1のオキシラン基対イミダゾール化合物分子の比率を提供するのに十分に用いられることが望ましい。オキシラン基のより大きな相対量は、熱により活性化することが過度に困難である熱硬化性または高融点反応生成物をもたらす。オキシラン基のより小さな相対量は、70 未満の温度で融解するか、または残留イミダゾールの高い割合を含有する反応生成物をもたらす、その結果、触媒のより短い貯蔵寿命を招く。

【0006】

エポキシ樹脂と共に含まれるフェノール樹脂の量は、イミダゾール1分子当り1.5当量と同じ量のものであってよい。さらに好ましくは、フェノールノボラック樹脂対イミダゾ

10

20

30

40

50

ールの比率は、約 0.7 ~ 1.5 の範囲内にあり、最適比率は約 1 : 1 である。

【0007】

米国特許第 4,066,625 号には、エポキシ、イミダゾールおよびフェノール樹脂を含む単一触媒が開示されている。種々の成分と共に触媒の成分間の反応に関する過程および反応機構は、その特許に記載されている。米国特許第 4,066,625 号は本明細書においてその全部を参考により包含する。これらの開示された方法には溶媒は全く用いられていない。エポキシおよびイミダゾールを結合するその特許の溶媒なしの方法は、数分以内に極めて高い発熱を生じる。その結果として、その触媒の製造法は極めて危険であり、イミダゾールをエポキシに添加する間を通して嚴重な注意を要する。従って、溶媒を用い、エポキシにイミダゾールを添加する間の高発熱の危険性を排除する触媒の製造法を提供することは、望ましいことであろう。

10

【0008】

【発明が解決しようとする課題および課題を解決するための手段】

本発明は極端な発熱を生ずることなしに触媒を製造するための方法を提供する。本発明の方法は、アミン化合物硬化剤を溶媒と混合し、混合物を加熱し、エポキシ/溶媒混合物を緩やかに添加し、溶媒を除去し、次に残留組成物を加熱することを含む。加熱の後に、フェノール樹脂を加えて最終触媒を製造する。最終触媒は、アミン化合物、エポキシ、フェノール樹脂および残留溶媒を含む。また、本方法はアミン化合物をエポキシに添加するというように逆にすることも可能である。或いは、エポキシ樹脂は溶媒およびイミダゾールの初期仕込み溶液に対して緩やかに添加することが可能である。フェノール樹脂は、初期仕込み溶液に添加するか、または緩やかにエポキシ樹脂と一緒に添加するかのいずれかであることが可能である。

20

【0009】

エポキシ樹脂との使用のための触媒は、イミダゾールとエポキシ樹脂の結合時の発熱を排除する方法を介して製造することが可能である。触媒製造用出発材料として選択しようとするイミダゾールおよびエポキシ成分は、触媒としての得られる付加物の望ましい特性に対して選択される。一般に重要であり考慮されるべき特性には、アニオン重合による硬化反応を促進する触媒の化学構造、触媒の融点、溶融状態での硬化されるエポキシ樹脂との触媒の相溶性、その迅速な硬化性およびその添加の効果（最少量の添加で高硬化反応性）が挙げられる。

30

【0010】

付加物の製造方法に関する出発点は、アミン化合物またはエポキシのいずれかを溶媒と混合することである。広範囲のアミン対溶媒比を用いることが可能である一方で、アミンおよび溶媒を約 1 : 1 の比率で混合することは最も好ましい。好ましくは、アミン化合物が出発材料として用いられる。あらゆるアミン化合物が本発明のために用いることが可能である一方で、特定のアミン化合物の選択は組み合わせようとするエポキシ化合物のタイプにより決定される。単官能性エポキシ化合物と共に分子中に少なくとも一つの活性アミノ-水素を有するあらゆるタイプのアミン化合物を用いることが可能である一方で、多官能性エポキシ化合物と組み合わせることができるアミンは、エポキシ基との付加反応に寄与するその分子中にただ一つの活性アミノ-水素、すなわち第二アミノ基を有するアミン化合物である。第三アミノ基の存在が付加物の硬化反応に寄与するアミノ基の濃度を増大させるために、すなわち、換言すれば硬化剤の効果を増大させるために望ましいので、少なくとも一つの第三アミノ基を有する、すなわち、活性水素を全く持たない化合物の使用も可能である。組み合わせに対するこの条件が合致する場合、1、2またはそれ以上の種類のアミン化合物のあらゆる組み合わせを用いることが可能である。

40

【0011】

用いることが可能である代表的なアミンには、2-メチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、4,5-ジメチルイミダゾール、2,4,5-トリメチルイミダゾール、2-プロピル-4,5-ジメチルイミダゾール、2-シクロヘキシル-4-メチルイミダゾール、2-ブトキシ-4-アリルイミダゾ

50

ール、2 - オクチル - 4 - ヘキシルイミダゾール、2 - エチル - 4 - フェニルイミダゾール、2 - ブチル - 5 - メチルイミダゾール、2, 5 - ジクロル - 4 - エチルイミダゾール、4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾールなどのイミダゾール、2 - メチルイミダゾリンなどのイミダゾリン；N - メチルピペラジンなどのピペラジン、アナピシンなどのアナピシン、3, 5 - ジメチルピラゾールなどのピラゾール、テトラメチルキニジンおよびプリンなどのプリン類、および1, 2, 4 - トリアゾールなどのトリアゾールが挙げられる。

【0012】

アミン化合物が選択されるとすぐに、溶媒をそのアミン化合物に添加する。溶媒は、アミン化合物またはエポキシ化合物出発材料を溶解し、溶解しない粒子の形態で付加物を沈殿させることができるものが望ましい。一般に、物質は類似の極性を有する溶媒中に溶解することができる。溶媒の極性レベルは、多くの場合、単位 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ を有する溶解パラメーターにより表される。エポキシ化合物の溶解パラメーターの典型的な範囲は $8 \sim 11 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ であり、アミン化合物のそれは8以上である。アミン化合物/エポキシ化合物付加物の溶解度は11 ~ 16である。従って、本発明の望ましい沈殿または分散付加反応を達成するために、 $8 \sim 11$ の溶解パラメーターを有する溶媒を用いることが適切である。

10

【0013】

用いることが可能である代表的な溶媒には、4 - メチル - 2 - ペンタノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン、アセトン、酢酸n - ブチル、酢酸イソブチル、酢酸エチル、酢酸メチル、テトラヒドロフラン、1, 4 - ジオキサソ、2 - エトキシエタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、メチルフェニルエーテル、トルエン、p - キシレン、ベンゼン；シクロヘキサン、塩化メチレン、クロロホルム、トリクロルエチレン、クロルベンゼンおよびピリジンが挙げられる。これらの溶媒は個別にまたは2以上の溶媒の混合物において用いることが可能である。2以上の溶媒が混合されて溶解パラメーターを望ましい範囲内に持ってくる場合、 $8 \sim 11$ の範囲外の溶解パラメーターを有する溶媒を用いることも可能である。しかし、用いようとする溶媒の正確な溶解パラメーターはアミン化合物およびエポキシ化合物の化学構造に応じて自然に異なってくることがあり得るので、それぞれ個々の状況に対して正確な選択をなすことが肝要である。

20

【0014】

アミンおよび溶媒の混合後に、組成物を加熱する。組成物は約 $40 \sim 150$ °C、好ましくは約 $114 \sim 118$ °C に加熱される。組成物がこの温度に達するとすぐに、エポキシと溶媒の混合物を緩やかに添加する。上述の溶媒はエポキシとの混合用にも用いることが可能である。エポキシ対溶媒の多様な比率を用いることが可能である一方で、約1 : 2の溶媒対エポキシ比率を用いることが好ましい。あらゆる種類のエポキシ化合物を付加物を製造するために用いることができる。代表的なエポキシ化合物には、n - ブチルグリシジルエーテル、スチレンオキシドおよびフェニルグリシジルエーテルなどの単官能性エポキシ化合物、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、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、およびフタル酸ジグリシジルなどの2官能性エポキシ化合物、イソシアヌル酸トリグリシジル、トリグリシジルp - アミノフェノールなどの3官能性エポキシ化合物、テトラグリシジルm - キシレンジアミンおよびテトラグリシジルジアミノジフェニルメタンなどの4官能性エポキシ化合物並びにクレゾールノボラックポリグリシジルエーテルおよびフェノールノボラックポリグリシジルエーテルなどのより多官能性の化合物が挙げられる。また、エポキシ化合物の選択は、それと組み合わせようとしているアミン化合物のタイプにより決定される。従って、ただ一つの活性水素を有するアミン化合物があらゆる種類のエポキシ化合物と結合することができる一方で、単官能性エポキシ化合物だけは、2以上の活性水素を有するアミン化合物とのみ組み合わせることができる。

30

40

【0015】

アミン化合物/溶媒とエポキシ/溶媒混合物を組み合わせた後、溶媒は組成物中から除去

50

される。溶媒の除去はトラップおよび/または真空の使用を含むあらゆる方法により実施することが可能である。本質的にすべての溶媒を除去することが好ましいが、しかし、おそらく組成物は少量の残留溶媒を含有する傾向にある。溶媒が除去されるとすぐに、組成物を約 120 ~ 250、最も好ましくは約 160 の温度に加熱する。

【0016】

工程中の種々のポイントで、望ましいフェノール樹脂を混合物に添加して最終付加物を製造することが可能である。フェノールノボラック樹脂は溶媒除去の前または後に添加することが可能であるか、またはそれらは溶媒と共に添加することが可能である。代替手順において、フェノールノボラック樹脂は初期仕込み溶液に添加することが可能である。イミダゾール化合物およびエポキシ樹脂と有利に反応して特に有利な硬化剤を形成するフェノールノボラック樹脂は、いわゆる「2工程」樹脂、すなわち、1分子当たり少なくとも2個のフェノール基を含有するフェノールノボラックであり、通常、酸性触媒を使用してフェノールおよびホルムアルデヒドを1対1より大きいモル比で反応させることにより得られる。

10

【0017】

商業的に市販されているフェノールノボラック樹脂の例には、Durez 12686 (Oxychem)、HRJ-2190 (Schenectady)、SP-560 (Schenectady)、HRJ-2606 (Schenectady)、HRJ-1166 (Schenectady)、HRJ-11040 (Schenectady)、HRJ-2210 (Schenectady)、CRJ-406 (Schenectady)、HRJ-2163 (Schenectady)、HRJ-10739 (Schenectady)、HRJ-13172 (Schenectady)、HRJ-11937 (Schenectady)、HRJ-2355 (Schenectady)、SP-25 (Schenectady)、SP-1068 (Schenectady)、CRJ-418 (Schenectady)、SP-1090 (Schenectady)、SP-1077 (Schenectady)、SP-6701 (Schenectady)、HRJ-11945 (Schenectady)、SP-6700 (Schenectady)、HRJ-11995 (Schenectady)、SP-553 (Schenectady)、HRJ-2053 (Schenectady)、SP-560 (Schenectady) がある。得られる触媒の特性は成分および成分の比率を変えることにより変更が可能であることを留意することは重要である。

20

30

【0018】

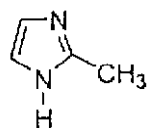
【実施例】

本発明は以下の実施例によりさらに詳しく説明することができる。

【0019】

実施例1：2リットル4口丸底フラスコに、温度制御器に接続した熱電対、還流コンデンサー、500 mL 添加漏斗および機械式攪拌器を取り付けた。フラスコに以下の構造式

【化1】



40

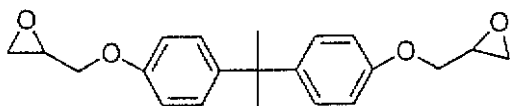
を有する2-メチルイミダゾール(2MZ)90.36gおよび溶媒4-メチル-2-ペンタノン(MIBK)90.36gを仕込んだ。2MZは室温では溶解しないので、混合物を攪拌し、約117 に加熱した。攪拌された混合物は約100 で均質となった。

【0020】

以下の構造式

50

【化2】

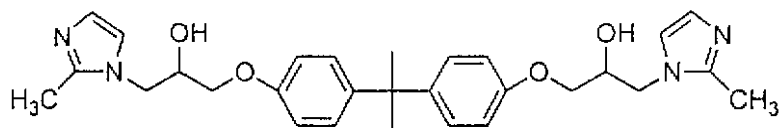


を有するEPON樹脂834 (Shell) 305.45gを別のオープンの中で50の温度において融解した。

【0021】

溶解樹脂をMIBK152.3gと混合し、漏斗中に置いた。攪拌を継続している間、温度は約20分間にわたり漏斗からの滴状発熱性添加により117 ~ 123の間を保った。初期仕込み物がイミダゾール/溶媒混合物を含み、エポキシ/溶媒混合物が初期仕込み物に添加される場合、および初期仕込み物がエポキシ/溶媒混合物を含み、イミダゾール/溶媒混合物が初期仕込み物に添加される場合での結果は実質的に同一であることを留意することは重要である。添加の間に、不溶性の白/ピンク色の付加物が、約半分の添加が完了した後に粘性塊として沈殿し始めた。添加により以下の構造式を有するエポキシ/イミダゾール付加物が生成した。

【化3】



【0022】

添加完了直後に、ディーン-スターク (Dean-Stark) トラップを装置に添加し、温度設定を160に上げ、溶媒を還流で除去した。ディーン-スタークトラップを排出させ、組成物温度が150に達するように約28インチの真空に引いた。残留付加物を真空下160に加熱してできるだけ多くの残留溶媒を除去した。溶媒が除去されるにつれて、組成物の色はピンクから赤、茶へと変わった。約160での2時間後に真空を解除し、Durez 12686フェノール樹脂206.12gを約10分間にわたり添加した。この時間は攪拌器上の負担物を溶解し最小化するための時間を与えるために選択された。反応をさらに約160で約5時間にわたり続けた。次に、攪拌を停止し、暗褐色の組成物をアルミニウムパンの中に注ぎ込み、室温に冷却し、以下の特性(触媒が粉碎され63umシーブを通して選別された後に測定される)を有する触媒の定量的な収量を得た。触媒の軟化点を示差走査熱量測定(DSC)により測定し、73.47であることが見出された。触媒の融点もDSCにより測定し、約111 ~ 約116の範囲にあることが決定された。

【0023】

これらの測定後、触媒対エポキシ樹脂(Nizet-R-1(Ciba))1:4の比率で配合物を調製し、硬化挙動を測定した。配合物を1時間にわたり175に加熱して硬化膜を形成し、次に熱機械的分析により硬化膜を測定することによりTgを測定した。標準触媒/エポキシ樹脂配合物の硬化挙動およびTgを表1に提示する。

【0024】

【表1】

10

20

30

40

表 1 : 標準触媒の特性

ピーク温度 (°C)	発熱量 (J/g)	T _g (°C)
128.69	-285.60	136.20

【 0 0 2 5 】

上述の触媒の製造方法は、極めて制御性が高く安全であり、規模の経済を生み出す方法である。以下の実施例に示すように、触媒の特性は工程中の変動により変性することが可能である（比較の目的のために、実施例 1 の結果は標準触媒からの結果に関し、他の実施例の結果は変性触媒の結果に関する）。

【 0 0 2 6 】

実施例 2 : 実施例 1 の方法を用いて触媒を製造し試験したが、しかし 2 M Z / エポキシ樹脂の比率は 1 . 8 : 1 . 4 に低減した。この方法から得られる変性触媒は暗褐色のもろい塊であった。変性触媒の熱特性を表 2 に提示する。

【 0 0 2 7 】

【 表 2 】

表 2 : 変性触媒の熱特性

触媒	軟化点 (°C)	融点 (°C)
標準	73.47	111~116
変性	86.65	135~138

【 0 0 2 8 】

エポキシ樹脂添加の後、硬化挙動および T_g を表 3 に示すように測定した。

【 表 3 】

表 3 : 変性触媒の特性

触媒	ピーク温度 (°C)	発熱量 (J/g)	T _g (°C)
標準	128.69	-285.60	136.20
変性	130.49	-194.43	129.50

【 0 0 2 9 】

表 2 および 3 に示すように、変性触媒の軟化点および融点は標準触媒のそれらよりも高かった。加えて、ピーク温度および T_g は標準および変性触媒に対して実質的に類似している一方で、変性触媒の発熱量は標準触媒のそれよりも実質的に低かった。

【 0 0 3 0 】

実施例 3 : 実施例 1 の方法を用いて触媒を製造し試験したが、しかし 2 M Z の代わりに 4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾール (4 M 2 P Z) を用いた。4 M 2 P Z は 2 M Z の融点よりも 40 高い融点を有する。4 M 2 P Z 対ビス - エポキシ (N i z e t - R - 1) の比率は 1 . 8 : 1 . 0 であった。変性触媒の熱特性を表 4 に提示する。

【 0 0 3 1 】

【表 4】

表 4 : 変性触媒の熱特性

触媒	軟化点 (°C)	融点 (°C)
標準	73.47	111~116
変性	87.27	121~123

10

【0032】

エポキシ樹脂添加の後、硬化挙動および T_g を表 5 に示すように測定した。

【表 5】

表 5 : 変性触媒の特性

触媒	ピーク温度 (°C)	発熱量 (J/g)	T _g (°C)
標準	128.69	-285.60	136.20
変性	129.83	-287.60	127.16

20

【0033】

表 4 および 5 に示すように、この変性触媒のすべての特性は標準触媒の特性に類似している。

【0034】

実施例 4 : 実施例 1 の方法を用いて触媒を製造したが、しかし EPON 834 の代りに EPON 834 よりも高い軟化点を持つエポキシである EPON 1002F (Shell) を用いた。標準触媒の熱特性を表 6 に提示する。

30

【表 6】

表 6 : 変性触媒の熱特性

触媒	軟化点 (°C)	融点 (°C)
標準	73.47	111~116
変性	81.54	109~119

40

【0035】

エポキシ樹脂添加の後、硬化挙動および T_g を表 7 に示すように測定した。

【表 7】

表 7 : 変性触媒の特性

触媒	ピーク温度 (°C)	発熱量 (J/g)	T _g (°C)
標準	128.69	-285.60	136.20
変性	129.70	-380.30	132.60

【 0 0 3 6 】

表 6 および 7 は、変性触媒の多くの特性が標準触媒の特性に類似している一方で、変性触媒の発熱量は標準触媒のそれよりも実質的に高いことを示す。

【 0 0 3 7 】

実施例 5 : 4 種の異なるノボラック樹脂を試験用に用いた。各樹脂に対する理論的な既知の熱特性を表 8 に示す。

【 表 8 】

表 8 : ノボラック樹脂の熱特性

ノボラック	理論融点 (°C)	観察された 融点 (°C)	軟化点 (°C)
Durez 12686	67~75	70~81	39.40
HRJ-2190	108~112	94~102	56.50
HRJ-2606	189	163~167	105.60
SP-560	151	149~153	105.60

【 0 0 3 8 】

実施例 1 の方法を用いて 4 種類の異なる触媒を製造したが、しかしそれぞれが表 8 からの異なる樹脂の一つを用いた。得られる触媒の熱特性を表 9 に提示する。

【 表 9 】

表 9 : 触媒の熱特性

ノボラック	軟化点 (°C)	融点 (°C)
Durez 12686	73.47	111~116
HRJ-2190	84.90	117~124
SP-560	75.46	121~130
HRJ-2606	102.26	136~144

【 0 0 3 9 】

触媒対樹脂 (N i z e t - R - 1) 1 : 4 の比率で配合物を調製し、硬化挙動を測定した

10

20

30

40

50

。配合物を 175 に加熱して硬化フィルムを形成し、次に熱機械的分析により硬化フィルムを測定することにより T_g を測定した。結果を表 10 に示す。

【表 10】

表 10：触媒の硬化挙動およびガラス転移温度

ノボラック	ピーク温度 (°C)	発熱量 (J/g)	T _g (°C)
Durez 12686	128.70	-285.60	136.20
HRJ-2190	133.70	-184.40	133.80
SP-560	122.60	-341.30	127.00
HRJ-2606	130.70	-230.20	137.70

10

【0040】

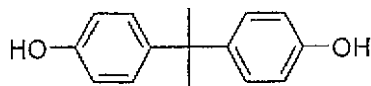
表 10 に示される結果として、ピーク温度および発熱量は配合物間でかなり一致しているが、ノボラックの融点または軟化点の関数ではないことを示す。同様に、T_g の結果は、ノボラックの融点と硬化エポキシの T_g 間の相関を示さない。

20

【0041】

実施例 6：以下の構造式

【化 4】



を有するビスフェノール A、および臭素化ビスフェノール A を、フェノール系添加剤の酸性度を上げるにより硬化温度を上げることを目指して、より酸性度の低い Durez 12686 フェノールノボラックに対する代替品として個別に触媒に添加した。実施例 1 で述べた標準手順におけるように、ビスフェノール A および臭素化ビスフェノール A を溶媒の除去後に Epon 834 / 2MZ 付加物中に配合した。これら反応のもろくて褐色の生成物を粉碎し、63 μm スクリーンを用いて選別し、軟化点および融点を測定した。表 11 に、変性触媒の熱特性を標準触媒のそれらと比較した。臭素化ビスフェノール A を含有する変性触媒の評価は材料の悪臭により除外した。

30

【0042】

【表 11】

表 1 1 : 変性触媒の熱特性

フェノール系	軟化点 (°C)	融点 (°C)
Durez 12686 (標準)	73.47	111~116
ビスフェノールA	54.87	83~91
臭素化ビスフェノールA	入手不可	入手不可

10

【 0 0 4 3 】

表 1 1 に示すように、触媒の軟化点および融点は D u r e z 1 2 6 8 6 に代るビスフェノールAの置換により有意に低下した。各変性触媒に対する配合物を、それぞれ 1 : 4 の質量比率でビス - エポキシ (N i z e t - R - 1) を用いて調製し、硬化挙動および T g を表 1 2 に示すように測定した。臭素化ビスフェノールA含有変性触媒の T g の評価は材料の悪臭により除外した。

【 0 0 4 4 】

20

【表 1 2】

表 1 2 : 変性触媒の特性

フェノール系	ピーク温度 (°C)	発熱量 (J/g)	T g (°C)
Durez 12686 (標準)	126.70	-373.00	123.60
ビスフェノールA	124.10	-372.80	118.40
臭素化ビスフェノールA	128.02	-312.20	入手不可

30

【 0 0 4 5 】

表 1 2 に示すように、D u r e z 1 2 6 8 6 に代るビスフェノールAの置換はほんの僅かしか配合物のピーク温度を下げなかった。臭素化ビスフェノールAの置換は、ビスフェノールA触媒のそれよりも高く、標準触媒のそれに極めて近いピーク温度を持つ触媒を生成した。両方の変性触媒に対する発熱量は標準触媒の発熱量に実質的に類似であった。ビスフェノールA変性触媒の T g は標準触媒の T g よりも僅かに低かった。

40

【 0 0 4 6 】

実施例 7 : E P O N 8 3 4 とビスフェノールAを 9 0 でそのまま混合することにより標準代替触媒の例を製造した。2 M Z を混合物に添加して、2 2 0 もの高温に達する極端な発熱を生じるエポキシノイミダゾール付加物を生成する。この標準触媒の軟化点は、D S C により測定して約 5 4 ~ 6 9 . 9 の範囲にある。融点は、フィッシャー - ジョンズ (F i s h e r - J o h n s) 融点装置により測定して、約 9 6 ~ 1 0 9 の範囲にある。発熱が鎮まる時に、フェノール樹脂 (D u r e z 1 2 6 8 6) を 2 1 0 で反応物中に配合して前の実施例のそれとは異なる標準触媒を形成する (この触媒の結果は表 1 3 および

50

14に溶媒なし製法として示される)。溶媒型製法は4種の異なるやり方でこの方法に適用して、反応制御、増大した安全性および規模の経済性の利点を生み出すことが可能である。

【0047】

第1の代替アプローチには、ビスフェノールAおよびEPON834をMIBK中に溶解することが含まれる。次に、得られる組成物を約114に加熱した2MZ/MIBK初期仕込み溶液に緩やかに添加してエポキシ/イミダゾール付加物を形成した(この代替法の結果は緩やかな添加製法中のビスAとして示される)。

【0048】

第2の代替アプローチには、2MZ/MIBK初期仕込み溶液中にビスフェノールAを包含し、次に約114の温度で初期仕込み溶液にEPON834/MIBK溶液を緩やかに添加してエポキシ/イミダゾール付加物を形成することが含まれる(この代替法の結果は初期仕込み製法中のビスAとして示される)。

【0049】

第3の代替法において、初期仕込み溶液はエポキシ/溶媒/ビスフェノールA混合物を含み、イミダゾール/溶媒混合物を緩やかな添加を介して初期仕込み溶液に添加する。

【0050】

第4の代替法において、初期仕込み溶液はエポキシ/溶媒混合物を含み、イミダゾール/溶媒/ビスフェノールA混合物を緩やかな添加を介して初期仕込み溶液に添加する。

【0051】

すべての4代替法に対する結果は実質的に類似であり、成分は實際上あらゆる望ましい順番で溶液に添加することが可能である。望ましいフェノール樹脂を工程中の種々のポイントで混合物に添加して最終付加物を生成することが可能である。フェノールノボラック樹脂を溶媒除去の前か後に添加することが可能であるか、またはそれらを溶媒と共に添加することが可能である。標準触媒および最初の2代替法を介して製造された触媒の熱特性を表13に示す。

【0052】

4代替法のいずれをも用いることが可能である一方で、例えば、第2代替法により調製した例は以下のように調製した。4-メチル-2-ペンタノン(MIBK)(102.00g)、ビスフェノールA(42.98g)および2-メチルイミダゾール(38.15g)を、温度制御器に接続した熱電対、還流コンデンサー、250mL添加漏斗および機械式攪拌器を取り付けた1リットル4口丸底フラスコ中に仕込んだ。温度を114(温度制御器設定点)まで上げる時に、攪拌混合物は100近くで均質になった。EPON樹脂834(129.03g)をMIBK75g中に溶解することにより調製した溶液を添加漏斗中に入れた。攪拌を継続し、20分間にわたる添加漏斗からの滴状発熱性添加により温度を114~123の間に保った(穏やかな連続還流)。不溶性の白/ピンク色付加物が、約半分の添加が完了した後に粘性塊として沈殿し始めた。添加完了直後に、ディーン-スタークトラップを装置に添加し、温度設定点を160に上げ、溶媒を還流しながら除去した。ディーン-スタークトラップを排出させ、温度が150に達するように真空(約28インチ)に引いた。付加物を真空下160で加熱して残留MIBKを除去した。約160での2時間後に真空を解除し、Durez12686フェノール樹脂(44.10g)を約10分間にわたり添加して攪拌器上の負担物を溶解し最小化するための時間を与えた。反応をさらに約160で約5時間にわたり続けた。次に、攪拌を停止し、暗褐色の生成物をアルミニウムパンの中に注ぎ込み、室温に冷却し、定量的な収量を得た。

【0053】

【表13】

表 1 3 : 代替触媒の熱特性

製法	軟化点 (°C)	融点 (°C)
溶媒なし (6つの異なるバッチの範囲)	54.00~69.90	96~109
緩やかな添加におけるビスA	66.00	102~110
初期仕込みににおけるビスA	70.90	105~114

10

【 0 0 5 4 】

表 1 3 に示すように、溶媒型製法により製造された 2 触媒についての軟化点および融点は、溶媒なし製法により製造された触媒の軟化点および融点に極めて類似していた。次に、それぞれ 1 : 4 の質量比率でのビス - エポキシ (N i z e t - R - 1) を用いて溶媒型製法により製造された 2 触媒を配合した。この配合が完了すると、D S C を用いてピーク温度を測定した。ピーク温度測定の後、配合物の残分をアルミニウムパンの中に置き、175 で 2 時間にわたり加熱した。熱機械的分析を用いて得られた硬化エポキシ膜の T g を測定した。結果を表 1 4 に示す。

20

【 0 0 5 5 】

【表 1 4】

表 1 4 : 代替触媒の特性

製法	ピーク温度 (°C)	発熱量 (J/g)	T g (°C)
溶媒なし (6つの異なるバッチの範囲)	125.00~127.30	-357.00~ (-)435.80	121.30~ 128.40
緩やかな添加におけるビスA	128.16	-387.70	132.10
初期仕込みににおけるビスA	128.04	-336.20	130.50

30

【 0 0 5 6 】

表 1 4 に示すように、溶媒型製法により製造された触媒についての T g、ピーク温度および発熱量は、溶媒なし製法により製造された触媒のそれらに極めて類似している。

40

フロントページの続き

(74)代理人 100081330

弁理士 樋口 外治

(72)発明者 オサマ エム・ムーサ

アメリカ合衆国, ニュージャージー 08844, ヒルズボロー, メドウブルック ドライブ 2
4

(72)発明者 マイケル ジェイ・シプロ

アメリカ合衆国, ノースカロライナ 28147, サリスバリー, ウォーターフォード ドライブ
145

審査官 三谷 祥子

(56)参考文献 特開平01-190725(JP, A)

特開昭61-228018(JP, A)

特開昭61-236816(JP, A)

特開昭62-146915(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G