

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4843256号  
(P4843256)

(45) 発行日 平成23年12月21日(2011.12.21)

(24) 登録日 平成23年10月14日(2011.10.14)

(51) Int.Cl. F I  
**CO8G 59/50 (2006.01)** CO8G 59/50  
**CO9J 163/00 (2006.01)** CO9J 163/00

請求項の数 9 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2005-160790 (P2005-160790)	(73) 特許権者	504132032
(22) 出願日	平成17年6月1日(2005.6.1)		ヘクセル コンポジット、リミテッド
(65) 公開番号	特開2005-344112 (P2005-344112A)		イギリス国 ケムブリッジ、デクスフォード
(43) 公開日	平成17年12月15日(2005.12.15)	(74) 代理人	100066692
審査請求日	平成20年5月30日(2008.5.30)		弁理士 浅村 皓
(31) 優先権主張番号	0412196.8	(74) 代理人	100072040
(32) 優先日	平成16年6月2日(2004.6.2)		弁理士 浅村 肇
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100107504
			弁理士 安藤 克則
		(72) 発明者	フィリップ シー、ハドレー
			イギリス国、ケンブリッジシア、イーラー、 コロンビーナ ロード 29

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化促進剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1種のエポキシ樹脂成分、少なくとも1種のイミダゾール硬化剤、及び少なくとも1種の非ヒドロキシル含有のイミダゾール用硬化促進剤を含むエポキシ樹脂組成物であって、前記硬化促進剤はスルホンアミド、ベンズアミド、ならびに芳香族酸ヒドラジドの単独又は組み合わせとして選ばれ、

該スルホンアミドはN-メチルトルエンスルホンアミド、N-エチルトルエンスルホンアミド、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、N-ブチルベンゼンスルホンアミド、p-クロロベンゼンスルホンアミド、o-トルエンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミドおよびビス(ヒドロキシエチル)トルエンスルホンアミドから単独または組み合わせとして選ばれ、

前記芳香族酸ヒドラジドは安息香酸ヒドラジド、p-トルイル酸ヒドラジド、m-トルイル酸ヒドラジド、m-アニス酸ヒドラジド、2-クロロ安息香酸ヒドラジド、2-ニトロ安息香酸ヒドラジド、2-フロン酸ヒドラジドおよび1-ナフトエト酸ヒドラジドから単独または組み合わせとして選ばれるエポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】

前記樹脂成分が、少なくとも1種の液体及び/又は少なくとも1種の固体材料を含む請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

樹脂成分が、芳香族グリシジルエーテル、脂肪族グリシジルエーテル、グリシジリアミ

ン、及びグリシジルエステル<sub>1</sub>の単独又は組み合わせから選ばれる請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

イミダゾール硬化剤が、2 メチルイミダゾール、2 エチルイミダゾール、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、1, 2 ジメチルイミダゾール、2 エチル 4 メチルイミダゾール、2 フェニル 4 メチルイミダゾール、1 ベンジル 2 フェニルイミダゾール、1 ベンジル 2 メチルイミダゾール、1 シアノエチル 2 メチルイミダゾール、1 アミノエチル 2 メチルイミダゾールの単独又は組み合わせから選ばれる請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

10

【請求項 5】

イミダゾール硬化剤が、エポキシ樹脂組成物の約 0.1 ~ 約 30 重量%を構成する請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

硬化促進剤が、全組成物の 1 ~ 20 重量%を構成する請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

硬化エポキシ樹脂組成物の製造方法であって、イミダゾール硬化剤及び少なくとも 1 種のエポキシ樹脂成分を含む混合物を作成するステップ、前記混合物にイミダゾール用の非ヒドロキシル含有硬化促進剤を添加するステップ、及び熱を適用して組成物を硬化するステップを含む方法であって、前記硬化促進剤はスルホンアミド、ベンズアミド、ならびに芳香族酸ヒドラジドの単独又は組み合わせとして選ばれ、

20

該スルホンアミドは N-メチルトルエンスルホンアミド、N-エチルトルエンスルホンアミド、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、N-ブチルベンゼンスルホンアミド、p-クロロベンゼンスルホンアミド、o-トルエンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミドおよびビス(ヒドロキシエチル)トルエンスルホンアミドから単独または組み合わせとして選ばれ、

前記芳香族酸ヒドラジドは安息香酸ヒドラジド、p-トルイル酸ヒドラジド、m-トルイル酸ヒドラジド、m-アニス酸ヒドラジド、2-クロロ安息香酸ヒドラジド、2-ニトロ安息香酸ヒドラジド、2-フロン酸ヒドラジドおよび 1-ナフトエト酸ヒドラジドから単独または組み合わせとして選ばれる、製造方法。

30

【請求項 8】

圧力を適用して組成物を硬化する請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

少なくとも 1 種のエポキシ樹脂成分、少なくとも 1 種のイミダゾール硬化剤、及び少なくとも 1 種の非ヒドロキシル含有のイミダゾール用硬化促進剤を含むエポキシ樹脂接着剤であって、前記硬化促進剤はスルホンアミド、ベンズアミド、ならびに芳香族酸ヒドラジドの単独又は組み合わせとして選ばれ、

該スルホンアミドは N-メチルトルエンスルホンアミド、N-エチルトルエンスルホンアミド、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、N-ブチルベンゼンスルホンアミド、p-クロロベンゼンスルホンアミド、o-トルエンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミドおよびビス(ヒドロキシエチル)トルエンスルホンアミドから単独または組み合わせとして選ばれ、

40

前記芳香族酸ヒドラジドは安息香酸ヒドラジド、p-トルイル酸ヒドラジド、m-トルイル酸ヒドラジド、m-アニス酸ヒドラジド、2-クロロ安息香酸ヒドラジド、2-ニトロ安息香酸ヒドラジド、2-フロン酸ヒドラジドおよび 1-ナフトエト酸ヒドラジドから単独または組み合わせとして選ばれるエポキシ樹脂組成物である、エポキシ樹脂接着剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、エポキシ樹脂の硬化促進のために適した硬化促進剤、特に、エポキシ樹脂のイミダゾール硬化の促進に関するものである。

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂は、繊維強化複合材料のためのマトリックスとして広く用いられる。これらの集成材は、産業及びレジャー分野、航空宇宙及び輸送分野で構造部材として広く用いられる。また、エポキシ樹脂は、電子部品の絶縁及び固定用のカプセル化剤として、及び構造用接着剤として用いられる。

【0003】

エポキシ樹脂の硬化に使用できる、よく知られた多くの反応メカニズムが存在する。このようなメカニズムの一つは、エポキシ環の開環重合用の開始剤として作用する薬剤を使用することを含む。開環重合は、多くの化合物により開始でき、その化合物の一般例は、三級アミン及びイミダゾールを含む。

10

【0004】

イミダゾールは、エポキシ樹脂硬化剤として用いた時、顕著な利益をもたらす。イミダゾールの正しい選択は、寿命、反応のエンタルピー、反応速度、硬化温度、コスト、機械的性能、及び配合物粘度などで利益を与えることができる硬化条件を巧みに操ることを可能にする。

【0005】

ある分野では、比較的低温で、例えば60～80で急速に硬化し、しかも上記の特性を維持するエポキシ樹脂系を得ることが重要である。現在入手できるイミダゾール硬化エポキシ樹脂配合物の大多数は、実際に有用な時間尺度内で、低温で硬化できない。現存するイミダゾール/エポキシ化学を用いて、要求された硬化時間を満足させることが可能であるならば、多くの場合、硬化反応のより速い開始が有効である。これは、より速いゲル時間として操作され、樹脂又は集成体を構造的に迅速に固定するので好ましい。

20

【0006】

最近まで、イミダゾール エポキシ反応用の促進剤として作用できる化合物は入手できなかった。

【0007】

WO02/081540は、レジントランスファー成形(RTM)系でイミダゾール硬化促進剤としてアルコールの使用を開示している。しかし、アルコールは揮発性であるので、多くの用途、特に硬化前又は硬化中にアルコールが揮発する機会がある用途に対しては、促進剤としてアルコールを使用することは不適切である。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

したがって、樹脂の急速低温硬化を容易にする、エポキシ樹脂用イミダゾール硬化促進剤を提供することが本発明の一つの目的である。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の第一の観点によれば、少なくとも1種のエポキシ樹脂成分、少なくとも1種のイミダゾール硬化剤、及び少なくとも1種の非ヒドロキシル含有のイミダゾール用硬化促進剤を含むエポキシ樹脂組成物が提供される。

40

【0010】

本発明の組成物が、配合物の最高ガラス転移温度が硬化温度と一致しない系に使用できるのは好都合である。即ち、この配合物は、硬化温度が系に与えることができるよりも高いガラス転移温度をもつことが可能となり、この材料の熱力学的性質は、これらの促進剤を含有するために高められると思われる。これは、硬化樹脂のブランク又は積層物の動的機械的熱分析(DMTA)結果を参考にして証明され、この硬化樹脂は、室温からEの外挿された立ち上りTg(E' extrapolated onset Tg)に至る改良

50

されたモジュラスが維持されることを示し、かつこの配合物のピーク  $\tan \delta$  を超える温度で粘度減衰を殆んど示さない。注目される改良は、配合物に使用された促進剤の量、及びそれが特徴となる配合物の性質に係る。

【0011】

硬化促進剤の含有は、硬化促進剤を含まない組成物に比較してゲル時間が低減した組成物になることが判明した。これは、本発明の組成物が加工される課程で明らかな利点を提供する。

【0012】

本明細書では、ゲル化/ゲル時間は、未硬化樹脂組成物がもはや流動しなくなり、かつ内包容器の側面から離れる時間であると言える。

10

【0013】

液体及び/又は固体タイプのエポキシ樹脂が、本発明で用いることができる。これらの材料は、開環により重合することができるオキシラン環をもち、モノマータイプ及びポリマータイプの両者を含む。更に、これらの材料は、付属的に置換基官能性をもつことができる。

【0014】

このエポキシ樹脂成分は、少なくとも1種の液体タイプ及び/又は少なくとも1種の固体タイプのエポキシ樹脂を含むことができる。

【0015】

適切なエポキシ樹脂は、下記の任意のものを含み、それらは単独又は組み合わせて用いることができる：芳香族グリシジルエーテル、脂肪族グリシジルエーテル、グリシジルアミン、グリシジルエステル。

20

【0016】

適切な芳香族グリシジルエーテルは、下記の任意のものを含み、それらは単独又は組み合わせて用いることができる：ビスフェノールA、ビスフェノールF及びビスフェノールSのジグリシジルエーテル；フェノール、クレゾール、ビスフェノールA及びハロゲン化フェノールから得られたノボラックのグリシジルエーテル；テトラプロモビスフェノールAのジグリシジルエーテル；テトラプロモビスフェノールSのジグリシジルエーテル；レゾルシノール及びアルキル化レゾルシノールのジグリシジルエーテル；ヒドロキノンのジグリシジルエーテル；2,5-ジ tert-ブチルヒドロキノンのジグリシジルエーテル；1,1-メチレンビス(2,7-ジヒドロキシナフタレン)のテトラグリシジルエーテル；4,4'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-テトラメチルピフェニルのジグリシジルエーテル；1,6-ジヒドロキシナフタレンのジグリシジルエーテル；9,9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンのジグリシジルエーテル；グリシドール及びブチル化カテコールの反応生成物のジグリシジルエーテル；トリス(p-ヒドロキシフェニル)メタンのトリグリシジルエーテル；テトラキス(p-ヒドロキシフェニル)エタンのテトラグリシジルエーテル。

30

【0017】

適切な脂肪族グリシジルエーテルは、下記の任意のものを含み、それらは単独又は組み合わせて用いることができる：ジエポキシプロパン、ジエポキシブタン、ジエポキシヘキササン、ジエポキシオクタン、ネオペンチルグリコールのジグリシジルエーテル、シクロヘキサンジメタノールのジグリシジルエーテル、グリセロールのトリグリシジルエーテル、トリメチロールエタンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ペンタエリトリットのテトラグリシジルエーテル、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ノールカルボキシレート、ビニルシクロヘキサノールジエポキシド、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、ジシクロペンタンジエポキシド、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート。

40

【0018】

適切なグリシジルアミンは、下記の任意のものを含み、それらは単独又は組み合わせて

50

用いることができる：ジグリシジルアニリン、ジグリシジル *o*-トルイジン、ジアミノジフェニルメタンのテトラグリシジル誘導体、3,3'-ジエチル 4,4'-ジアミノジフェニルメタンのテトラグリシジル誘導体、*m*-キシレンジアミンのテトラグリシジル誘導体、1,3-ビス(ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、トリグリシジル *m*-アミノフェノール及びトリグリシジル *p*-アミノフェノール。

## 【0019】

適切なグリシジルエステルは、下記の任意のものを含み、それらは単独又は組み合わせて用いることができる：フタル酸のジグリシジルエステル、1,2-シクロヘキサジカルボン酸のジグリシジルエステル、テレフタル酸のジグリシジルエステル、及びヘキサヒドロフタル酸のジグリシジルエステル。

10

## 【0020】

本明細書でいうイミダゾール硬化剤、硬化促進剤、及びその他の追加的成分を考慮して、エポキシ樹脂は、組成物中に100%までの量で存在することが好ましい。それ故、典型的には、エポキシ樹脂は、組成物の約50~約99重量%を構成する。

## 【0021】

任意のイミダゾールから誘導された硬化剤が、本発明に用いることができる。特に好ましいイミダゾール硬化剤の例は、EP0906927B1に開示されている。

## 【0022】

特に適切なイミダゾール硬化剤は、下記の任意のものを含み、それらは単独又は組み合わせて用いることができる：イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、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、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル 4-メチルイミダゾール、2-フェニル 4-メチルイミダゾール、1-ベンジル 2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル 2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル 2-メチルイミダゾール、1-アミノエチル 2-メチルイミダゾールなど。

20

## 【0023】

イミダゾール硬化剤は、好ましくは、エポキシ樹脂組成物の約0.1~約30重量%を構成する。

## 【0024】

潜伏性イミダゾールの使用は、それがあつる程度の室温寿命を提供するという付加的な利点をもたらす。本明細書でいう室温は、約20~約30を意味する。

30

## 【0025】

本発明での使用に適したイミダゾール硬化促進剤は、スルホンアミド、ベンズアミド及び/又は芳香族酸ヒドラジドを含む。これらの材料がイミダゾール硬化を促進する正確なメカニズムは、明白でないが、これらの材料が樹脂配合物の溶解特性を変更することにより、又は硬化メカニズム中に形成されたある種の反応中間体を安定化することにより、エポキシの硬化を促進することができると考えられる。

## 【0026】

特に適切なスルホンアミドは、下記の任意のものを含み、それらは単独又は組み合わせて用いることができる：N-メチルトルエンスルホンアミド、N-エチルトルエンスルホンアミド、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、N-ブチルベンゼンスルホンアミド、*p*-クロロベンゼンスルホンアミド、*o*-トルエンスルホンアミド、*p*-トルエンスルホンアミド、及びビス(ヒドロキシエチル)トルエンスルホンアミド。

40

## 【0027】

特に適切なベンズアミドは、下記の任意のものを含み、それらは単独又は組み合わせて用いることができる：N-メチルベンズアミド及びN-メチルトルアミド。

## 【0028】

特に適切な芳香族酸ヒドラジドは、下記の任意のものを含み、それらは単独又は組み合わせて用いることができる：安息香酸ヒドラジド、*p*-トルイル酸ヒドラジド、*m*-トルイル酸ヒドラジド、*m*-アニス酸ヒドラジド、2-クロロ安息香酸ヒドラジド、2-ニト

50

ロ安息香酸ヒドラジド、2 フロン酸ヒドラジド及び1 ナフトエト酸ヒドラジド。

【0029】

イミダゾール硬化促進剤は、好ましくは、エポキシ樹脂組成物の約1～約20重量%、より好ましくは、約5～約15重量%、最も好ましくは、約7～約13重量%を構成する。

【0030】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、性能向上剤又は変性剤を付加的に含むことができ、これらは単独又は組み合わせて用いることができる。これらは、シリカ、アルミナなどの無機充填剤；追加の促進剤；熱可塑性物質及びコアシェルゴム；発泡性であってもよい難燃剤；湿潤剤；顔料/染料；紫外線吸収剤；強化粒子及び粘度変性剤を含むが、これに限定されない。

10

【0031】

本発明の第二の観点では、エポキシ樹脂組成物の製造方法であって、イミダゾール硬化剤及び少なくとも1種のエポキシ樹脂成分を含む混合物を作成するステップ、非ヒドロキシル含有のイミダゾール硬化促進剤を前記混合物に添加するステップ、及び熱を適用してこの系を硬化させるステップを含む方法が提供される。

【0032】

また、好ましくは、この系の硬化は圧力の適用を含む。好都合なことに、本発明は、配合物に熱を適用することにより、急速ゲル化及び急速硬化系をもたらす。この変性は、低い硬化温度を考慮できるようになる。

20

【0033】

好都合なことに、本発明の系は、80 で2時間の硬化サイクルを用いて硬化できる。硬化促進剤が存在しないイミダゾール含有マトリックスの典型的な硬化サイクルが、65 で12～16時間、及び80 で4時間であることは注目に値する。明らかに、本発明の系は、より効率的な方法である。

【0034】

本発明のエポキシ樹脂の系は、レジントランスファー成形(RTM)、バキュームアシストレジントランスファー成形(VaRTM)、リキッドレジン注入(LRI)などに対する一成分又は多成分系に；従来デリバリーの又はカートリッジデリバリーのペースト接着剤などの接着剤技術に；成分カプセル化に；及び繊維強化樹脂集成体のマトリックス(プリプレグ)として有益性が見出されると考察される。このマトリックス樹脂組成物は、繊維に完全又は部分的に含浸させるなどの方法で繊維状ウェブに適用できる。これに代わり、この樹脂組成物は、繊維に接触しているが、繊維に浸透していない単独層の形態であってもよい。これらは、例示であって、本発明の用途を限定しない。

30

【0035】

更に代わるものとして、この樹脂組成物は、接着特性を有するものでもよい。この接着剤は、フィルム、ペースト、粉末又は液体の形態であってもよい。

【0036】

本発明の更なる観点によれば、少なくとも1種のエポキシ樹脂成分、少なくとも1種のイミダゾール硬化剤、及び少なくとも1種の非ヒドロキシル含有のイミダゾール用硬化促進剤を含むエポキシ樹脂接着剤が提供される。

40

【0037】

一つの接着剤の形態では、この樹脂組成物は、薄いフィルム形態をとることができる。代わって、この組成物は、一又は二成分ペーストの形態をとることができ、これは、ポットから、機械化された動力デリバリーポンプから、及びカートリッジ装置によるデリバリーを含む多くの手段でデリバリー(deliver)できる。

【0038】

この樹脂組成物用のエポキシ樹脂、イミダゾール硬化剤及びイミダゾール硬化促進剤は、本明細書で上に述べた通りである。

【0039】

50

ここでは、以下の実施例を参照して、実施例により本発明を説明する。

【0040】

全ての混合は、室温で手作業により行い、均一混合が得られるまで続けた。

【実施例】

【0041】

(実施例1)

欧州特許0906927B1の課題である潜伏性イミダゾール硬化剤であり、キュラテ  
イブIでもある、1.0gの1 (1 イミダゾリル) 2 ヒドロキシオクタデカンを  
、オランダ国、ロッテルダム、レゾリューションレシン社が供給するビスフェノールAの  
ジグリシジルエーテルである、8.0gのエピコート828に添加し、この混合物に1. 10  
0gの特定イミダゾール硬化促進剤を添加してテストサンプルを供給した。全ての促進剤  
は、英国、ジリングラム、アルドリッチケミカル社から入手した。各テストサンプルをゲル  
時間試験に供した。この試験は、上記のテストサンプルの10gを用い、サーモスタット  
付のオイルバス中で、80で行った。ゲル時間は、液体テストサンプルが弾性体になる  
時間を手作業で測定した。

10

【0042】

対照サンプル(特定のイミダゾール+樹脂、促進剤添加しない)を、テストサンプルの  
各セットと共に試験に供した。ゲル時間は、各セットについて、促進されたゲル時間を対  
照サンプルのゲル時間で除して規格化した。

【0043】

C u r a t i v e Iを0.50gの2 フェニルイミダゾール(アルドリッチケミカ  
ル社、ジリングラム、英国)で置き換え、0.94gのイミダゾール硬化促進剤を添加して  
、ゲル試験の第二シリーズを実施した。

20

【0044】

両実験の結果を下の表1に示す。対照サンプル中の各イミダゾール濃度は、促進剤を用  
いず、25~30分の対象サンプル系のゲル時間となるように選択した。

【0045】

【表 1】

表 1

硬化促進剤	対照を基準にしたゲル時間	
	キュラティブI	2-フェニルイミダゾール
なし(対照)	1	1
N-メチルトルエンスルホンアミド	0.56	0.79
メタンスルホンアミド	0.61	
N-エチルトルエンスルホンアミド	0.67	0.88
N-ブチルベンゼンスルホンアミド	0.67	
ベンゼンスルホンアミド	0.65	1.08
p-クロロベンゼンスルホンアミド	0.54	0.96
o-トルエンスルホンアミド	0.69	
p-トルエンスルホンアミド	0.58	0.92
ビス(ヒドロキシエチル)トルエンスルホンアミド	0.81	
ナフトスルタム	0.89	
エチレンビスステアロアミド	1.04	
バレロラクタム	1	
ラウロラクタム	0.96	

## 【0046】

表1は、テストしたスルホンアミドのほとんどのものが、ある程度の硬化促進を与えることを示した。しかし、表の最後の3例から判るように、単純アミドは樹脂の硬化を促進しなかった。

## 【0047】

(実施例2)

1.0gのキュラティブIを8.0gのエピコート828に添加した。この混合物に1.0gの特定のイミダゾール硬化促進剤を加えてテストサンプルを提供した。

## 【0048】

このテストサンプルを用いて上記のゲル試験を行った。その結果を表2に示す。

## 【0049】

10

20

30

40

【表 2】

表 2

硬化促進剤	対照を基準にしたゲル時間
安息香酸ヒドラジド	0.38
p-トルイル酸ヒドラジド	0.42
m-トルイル酸ヒドラジド	0.40
m-アニス酸ヒドラジド	0.40
2-クロロ安息香酸ヒドラジド	0.41
2-ニトロ安息香酸ヒドラジド	0.39
2-フロン酸ヒドラジド	0.39
1-ナフトエト酸ヒドラジド	0.45
N-メチルベンズアミド	0.83
N-メチルトルアミド	0.82

10

20

## 【0050】

低モル質量のヒドラジドは、ベンズアミド又はスルホンアミドより、硬化促進に対して顕著な効果をもつことが理解できる。

30

## 【0051】

(実施例3)

示差走査熱量測定法(DSC)の検討を行い、硬化促進剤を含有する配合物の転化速度を試験した。例として、下記の配合物を動的及び等温DSCの検討に供した。LY1556は、英国、ダックスフォード、ハンツマンアドバンスドマテリアル社が販売するエポキシ樹脂である。

## 【0052】

【表 3】

表 3

添加剤	配合A	配合B
LY1556	8.43 g	9.7 g
2-フェニルイミダゾール	0.30 g	0.3 g
N-エチルトルエンスルホンアミド (ETS)	1.27 g	-

10

## 【0053】

Mettler Toledo 示差走査熱量測定装置 (DSC)、型式 DSC 822E を用いて、各配合物から全反応エンタルピーを測定した。評価は、動的モードで、 $-35 \sim +250$  まで  $20$  /分の加熱昇温速度で行った。配合Aは、 $360$  J/g の全反応エンタルピーを有することが判り、一方配合Bは、 $15\%$  多い樹脂が存在するにもかかわらず、 $310$  J/g の反応エンタルピーを有することが判った。理論に束縛されることを望まないが、これは、恐らく促進剤がより高度な反応を助長していることを指摘できる。これらのエンタルピーを起りうる全反応の尺度として考慮して、等温 DSC 試験を  $80$  の典型的硬化温度で行った。

20

## 【0054】

別の実施例を用いて、かつ促進剤の効果を更に証明するために、表4に示した配合について動的 DSC 分析を実施した。

## 【0055】

## 【表 4】

表 4.

添加剤	配合 C	配合 D	配合 E	配合 F
LY1556	9.0 g	7.73 g	8.73 g	-
キュラティブI	1.0 g	1.0 g	-	5.0 g
ETS	-	1.27 g	1.27 g	5.0 g

30

40

## 【0056】

配合E及びFは、反応が起きたことを示さなかった(化学反応に寄与できる吸熱的又は発熱的变化がない)。これは、(a) 促進剤が、これらの条件化で、単独でエポキシ樹脂を硬化する潜在能力をもたないこと、及び(b) キュラティブIと促進剤の認識可能な反応がないことを示す。配合Fは、溶融現象(硬化剤及び促進剤の両者の溶融を含む)に寄与できる吸熱を示す。配合Eは、促進剤が樹脂に全て溶解している故、認識可能な溶融現象を示さない。配合Cの動的 DSC 分析は、キュラティブIの融解に対応する溶融吸熱とそれに続く硬化発熱を示す。この発熱の立ち上がりは  $120$  であり、ピークは  $146$  である。全エネルギー放出量は、約  $400$  J/g のオーダーであり、反応プロフィールは

50

、210 前に完了するようには思われない。配合Dに関しては、DSCは、類似した溶融転位を報じている。反応の立ち上がりは、配合Aより約20 低く、反応プロファイルは異なる形である。この発熱の主ピークは、137 に現れ、混合物中の反応に関与するエポキシ含有量が低いにもかかわらず、この時の全エネルギー放出量は、450 J/gのオーダーである。反応プロファイルは、配合Cより狭く、全ての測定可能な硬化は、この動的分析では190 までに完了している。

【0057】

以下の図面を参照して、例示のために、本発明を更に説明する：図1は、全エンタルピーの百分率として表わした、促進剤を含有する配合物の転化度を時間に対して示したグラフである。

10

【0058】

図1は、反応が、促進剤が存在しない場合に比較して、存在することにより著しく速く進行することは明らかであり、非促進サンプルが95%転化点到達に要する時間の半分より少ない時間で95%転化を達成することを示す。大きくなった反応速度は、試験の初期から明らかであり、しかも、これが、反応の後半のステージ(60%転化超)でも明らかであり、このステージでは、反応速度が、非促進配合では次第に小さくなる代わりに、継続して高くなる。

【0059】

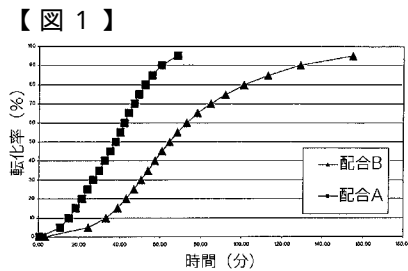
上記実施例は、例示のためであることは当然理解されるべきである。多くの変性及び変更が可能である。

20

【図面の簡単な説明】

【0060】

【図1】促進剤を含有する配合物の転化率を時間に対して示した説明図である。



---

フロントページの続き

- (72)発明者 ミシェル エム . アイアンズ  
イギリス国、ケンブリッジシア、ソハム、 ウェスト ドライブ ガーデنز 97
- (72)発明者 ジョン コーセ  
イギリス国、ケンブリッジ、ウェスト ウラッティング バイキング クローズ 4

審査官 柴田 昌弘

- (56)参考文献 特開昭61-151229(JP,A)  
特開昭61-183317(JP,A)  
特表平10-505121(JP,A)  
特開昭59-049224(JP,A)  
特開昭61-192721(JP,A)  
特開昭61-120826(JP,A)  
特開2001-011287(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 59/00 - 59/72  
C09J 163/00 - 163/10