

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5087817号
(P5087817)

(45) 発行日 平成24年12月5日 (2012. 12. 5)

(24) 登録日 平成24年9月21日 (2012. 9. 21)

(51) Int. Cl. F I
CO8J 9/04 (2006.01) CO8J 9/04 CFC
CO8G 59/14 (2006.01) CO8G 59/14

請求項の数 10 (全 11 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2005-37925 (P2005-37925) (22) 出願日 平成17年2月15日 (2005. 2. 15) (65) 公開番号 特開2006-225438 (P2006-225438A) (43) 公開日 平成18年8月31日 (2006. 8. 31) 審査請求日 平成19年9月10日 (2007. 9. 10)</p>	<p>(73) 特許権者 000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 (74) 代理人 100102369 弁理士 金谷 育 (72) 発明者 野呂 幸生 三重県四日市市塩浜町1番地 ジャパンエ ポキシレジン株式会社 開発研究所内 審査官 佐々木 秀次</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂系発泡体の製造方法及びエポキシ樹脂発泡体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分子内の水酸基の少なくとも1部がアセト酢酸エステル化された変性エポキシ樹脂(A-1)を少なくとも含むエポキシ樹脂組成物(A)と、アミン系硬化剤(X)よりなる硬化剤(B)とを配合してなるエポキシ樹脂組成物を硬化させる際に、エポキシ樹脂組成物(A)におけるアセトアセチル基と硬化剤(B)のアミン系硬化剤(X)との反応により低分子量化合物を生成させ、反応熱により該低分子量化合物を気化させて発泡させる事を特徴とするエポキシ樹脂発泡体の製造方法。

【請求項2】

エポキシ樹脂組成物(A)が、さらに分子内の水酸基の少なくとも1部がアセト酢酸エステル化された脂肪族ポリオールグリシジルエーテル化合物(A-2)及び分子内の水酸基の少なくとも1部がアセト酢酸エステル化された脂肪族ポリオール(A-3)から選ばれるいずれか一方又は両方を含む事を特徴とする請求項1記載のエポキシ樹脂発泡体の製造方法。

【請求項3】

生成する低分子化合物の量が、変性エポキシ樹脂(A-1)又は該変性エポキシ樹脂(A-1)と分子内の水酸基の少なくとも1部がアセト酢酸エステル化された脂肪族ポリオールグリシジルエーテル化合物(A-2)及び分子内の水酸基の少なくとも1部がアセト酢酸エステル化された脂肪族ポリオール(A-3)のいずれか一方又は両方の合計の100質量部に対して0.2~10質量部であることを特徴とする請求項1又は2に記載

10

20

のエポキシ樹脂発泡体の製造方法。

【請求項 4】

生成する低分子化合物が、水であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のエポキシ樹脂発泡体の製造方法。

【請求項 5】

前記エポキシ樹脂組成物 (A) におけるエポキシ基とアセトアセチル基の合計当量に対して、配合するアミン系硬化剤 (X) の当量比が 0 . 5 ~ 2 . 0 であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のエポキシ樹脂発泡体の製造方法。

【請求項 6】

前記エポキシ樹脂組成物 (A) 及びアミン系硬化剤 (X) のそれぞれの 25 での粘度が 0 . 1 ~ 3 0 P a / s であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のエポキシ樹脂発泡体の製造方法。

10

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法で製造されたエポキシ樹脂発泡体。

【請求項 8】

請求項 7 記載のエポキシ樹脂発泡体よりなる内装材。

【請求項 9】

請求項 7 記載のエポキシ樹脂発泡体よりなる断熱材。

【請求項 10】

請求項 7 記載のエポキシ樹脂発泡体よりなる補修材。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エポキシ樹脂発泡体の製造方法に関するものであり、特に、氷点付近から常温の雰囲気下において発泡剤の配合を必要とせず、又、発泡に際し特別な外部加熱工程をも必要とする事なく均一な気泡構造を有するエポキシ樹脂発泡体を提供するものである。本発明のエポキシ樹脂発泡体は、コンクリート、タイル、舗装路等の土木用補修剤、建築用断熱材、自動車、車両、航空機、ロケット等の内装材、及び電子材料用途等に好適である。

【背景技術】

30

【0002】

エポキシ樹脂は、耐食性、密着性、耐薬品性、電気絶縁性、可撓性等に優れており、塗料、土木、電材、接着用途などで幅広く利用されている。又、近年これらの特性を有するエポキシ樹脂を発泡させ、断熱性、遮音性、軽量性等を付加し、土木建築材料や各種補修剤、電車、自動車、航空機等の内装材等としての応用が広がりつつある。これらの用途では、その作業現場、製造工程において発泡体の製造、施工が望まれている。

【0003】

従来、エポキシ樹脂系発泡体の製造法としては、例えば、エポキシ樹脂にアゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系、ベンゼンスルホニルヒドラジド、p - トルエンスルホニルヒドラジド等のヒドラジド系に代表される有機化合物、重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム等の無機化合物、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素、アルコール類、ケトン類等の低沸点溶媒などを発泡剤として添加し、これを均一分散系とした後に各種の硬化剤や触媒と混合し、該混合系を加熱して発泡及び硬化を並行して行う方法が提案されている (特許文献 1 ~ 3) 。

40

【0004】

これらの方法は、上記発泡剤を均一分散化する工程、及び分解するための加熱工程を必要とし、氷点付近から常温雰囲気下で発泡体を製造することは極めて困難である。又、この方法において、均一で緻密な気泡構造を有する発泡体を製造するためには、発泡剤の添加量と分散レベル、その分解に伴う発熱温度、及び発泡時のエポキシ樹脂系組成物の粘度等の条件が最適に整わなければならない、それを現地施工規模で制御するのは非常に困難で

50

ある。従って、実際に得られる発泡体は発泡倍率や気泡構造において均一性、再現性に劣るといった問題点がある。

【0005】

又、エポキシ樹脂を機械的攪拌によって泡立てて発泡体を製造するいわゆる機械発泡法が提案されている（特許文献4、5）。

しかしながら、これらの方法では特殊な泡立て装置を要する上に、泡立てられた気泡がエポキシ樹脂の硬化過程で崩壊し易く、緻密且つ均一な気泡構造を有する発泡体を得ることは困難である。又、これらの方法においては、泡立てた気泡をエポキシ樹脂中で保持させるために高価な整泡剤等の添加剤を多量に添加する必要がありコスト高となる。

【0006】

更に、エポキシ樹脂中にガラスマイクロバルーン等の微小中空粒子を添加混合する方法も開示されている（特許文献6）。

この微小中空粒子の応用法も、上記機械発泡法の場合と同様に、高価な微小中空粒子を多量に添加するためにコスト的に不利となり、得られる発泡体の機械的強度等の諸物性も低いという欠点がある。又エポキシ樹脂中に該中空粒子を混合、分散させる際その剪断により粒子が破損し易い等の問題がある。

【特許文献1】特開平5-194780号公報

【特許文献2】特開平5-329976号公報

【特許文献3】特開2000-30947号公報

【特許文献4】米国特許第4546118号明細書

【特許文献5】特開2001-81223号公報

【特許文献6】米国特許第4410639号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、上述の諸問題を克服し、発泡剤を添加しなくても、又、外部加熱を加えなくても氷点付近から常温雰囲気下において均一且つ緻密な気泡構造を有するエポキシ樹脂発泡体を現場施工レベルで容易に製造、提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、このような現状に鑑み鋭意検討した結果、変性エポキシ樹脂とアミン系硬化剤を配合し、その硬化反応過程で生成する低分子量化合物を同じく硬化反応時の自己発熱により気化させる事なく均一且つ緻密な気泡構造を有するエポキシ樹脂発泡体を得られる事を見出し、本発明を完成したものである。本発明は、以下の各発明を包含する。

【0009】

(1) 分子内の水酸基の少なくとも1部がアセト酢酸エステル化された変性エポキシ樹脂(A-1)を少なくとも含むエポキシ樹脂組成物(A)と、アミン系硬化剤(X)よりなる硬化剤(B)とを配合してなるエポキシ樹脂組成物を硬化させる際に、エポキシ樹脂組成物(A)におけるアセトアセチル基と硬化剤(B)のアミン系硬化剤(X)との反応により低分子量化合物を生成させ、反応熱により該低分子量化合物を気化させて発泡させる事を特徴とするエポキシ樹脂発泡体の製造方法。

【0010】

(2) エポキシ樹脂組成物(A)が、さらに分子内の水酸基の少なくとも1部がアセト酢酸エステル化された脂肪族ポリオールグリシジルエーテル化合物(A-2)及び分子内の水酸基の少なくとも1部がアセト酢酸エステル化された脂肪族ポリオール(A-3)から選ばれるいずれか一方又は両方を含む事を特徴とする(1)記載のエポキシ樹脂発泡体の製造方法。

【0011】

(3) 生成する低分子量化合物の量が、変性エポキシ樹脂(A-1)、又は該変性エポキシ樹脂(A-1)と分子内の水酸基の少なくとも1部がアセト酢酸エステル化された脂肪族

10

20

30

40

50

ポリオールのグリシジルエーテル化合物(A-2)及び分子内の水酸基の少なくとも1部がアセト酢酸エステル化された脂肪族ポリオール(A-3)のいずれか一方又は両方の合計の100質量部に対して0.2~10質量部であることを特徴とする(1)又は(2)に記載のエポキシ樹脂発泡体の製造方法。

【0012】

(4)生成する低分子化合物が、水であることを特徴とする(1)~(3)のいずれかに記載のエポキシ樹脂発泡体の製造方法。

【0013】

(5)前記エポキシ樹脂組成物(A)におけるエポキシ基とアセトアセチル基の合計当量に対して、配合するアミン系硬化剤(X)の当量比が0.5~2.0である事を特徴とする(1)~(4)のいずれかに記載のエポキシ樹脂発泡体の製造方法。

10

【0014】

(6)前記エポキシ樹脂組成物(A)及びアミン系硬化剤(X)のそれぞれの25での粘度が0.1~30Pa/sである事を特徴とする(1)~(5)のいずれかに記載のエポキシ樹脂発泡体の製造方法。

【0015】

(7)上記(1)~(6)のいずれか1項に記載の方法で製造されたエポキシ樹脂発泡体。

【0016】

(8)上記(7)に記載のエポキシ樹脂発泡体よりなる内装材。

20

(9)上記(7)に記載のエポキシ樹脂発泡体よりなる断熱材。

(10)上記(7)に記載のエポキシ樹脂発泡体よりなる補修材。

【発明の効果】

【0017】

本発明により、氷点付近から常温雰囲気下において特別な装置を必要とすることなく、又、発泡剤の配合が不要で加熱工程をも必要とする事なく、容易に均一且つ緻密な気泡構造を有するエポキシ樹脂発泡体を得られるので、寒冷地においても現地施工、ライン生産が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明は、エポキシ樹脂組成物(A)と硬化剤(B)の反応により低分子量化合物を生成させ、反応熱により該低分子化合物を気化させ発泡させる事を特徴とするエポキシ樹脂発泡体の製造方法である。

30

【0019】

本発明の方法において、発熱的に反応して低分子量化合物を発生させるものであればどのようなエポキシ樹脂組成物(A)と硬化剤(B)の組み合わせであってもよい。発生する低分子量化合物は、発泡のし易さから沸点が120以下であり、分子量は100以下が好ましく、更に好ましくは80以下であり、最も好ましくは50以下である。具体例として、メタノール、エタノール、n-ブタノール、t-ブタノール等の低級アルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、水、二酸化炭素等が挙げられる。特に、発泡生成のし易さや安全性等の見地から水が最も望ましい。

40

【0020】

低分子化合物として水を発生させる本発明のエポキシ樹脂組成物(A)と硬化剤(B)の組み合わせ例として、分子内の水酸基の少なくとも1部がアセト酢酸エステル化された変性エポキシ樹脂(A-1)、又は変性エポキシ樹脂組成物(A-4)中に導入されたアセトアセチル基とアミンとの反応が挙げられる。この硬化反応過程で生成する水が、同時並行でエポキシ基を含めた硬化反応による自己発熱で水蒸気化する事によって発泡剤の役割を果たし、よって、均一且つ緻密な気泡構造を有するエポキシ樹脂発泡体が形成されるものである。

50

ただし、上記「変性エポキシ樹脂組成物（A - 4）」は、分子内の水酸基の少なくとも1部がアセト酢酸エステル化された変性エポキシ樹脂（A - 1）、又は、分子内の水酸基の少なくとも1部がアセト酢酸エステル化された脂肪族ポリオールのグリシジルエーテル化合物（A - 2）、及び分子内の水酸基の少なくとも1部がアセト酢酸エステル化された脂肪族ポリオール（A - 3）から選ばれるいずれか一方又は両方を前記変性エポキシ樹脂（A - 1）に配合してなる変性エポキシ樹脂組成物である。

【0021】

アセトアセチル基とアミンとの反応を下記に示す。

【化1】



10

【0022】

本発明の方法における発泡のメカニズムは、エポキシ樹脂組成物（A）中のアセトアセチル基の量（＝生成する水の量と等モル）と、アミン系硬化剤との反応による発熱量を制御し、それにより発泡速度及び発泡倍率が結果として制御されるものである。

【0023】

本発明に用いるエポキシ樹脂組成物（A）におけるエポキシ樹脂の基本骨格としては、ビスフェノールA、ハロゲン化ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、二塩基酸等のエステル型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂等の脂環式型エポキシ樹脂、tert-ブチルカテコール等の単核多価フェノール型エポキシ樹脂、テルペンジフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂などのアルキルフェノールノボラックエポキシ樹脂、ビスフェノールAのノボラックエポキシ樹脂、及びエポキシ樹脂と脂肪族モノカルボン酸を反応させて得られたヒドロキシ基導入エポキシ樹脂、エポキシ樹脂とモノフェノール類等を反応させて得られたヒドロキシ基導入エポキシ樹脂等が挙げられ、これらのエポキシ樹脂中の遊離水酸基の少なくとも1部がアセト酢酸エステル化された変性エポキシ樹脂（A - 1）が用いられる。

20

【0024】

これらの変性エポキシ樹脂（A - 1）は2種以上を組み合わせても良いし、未変性のエポキシ樹脂との組み合わせも可能である。特に好ましい変性エポキシ樹脂（A - 1）の形態としては、液状の変性エポキシ樹脂、キシレン、MEK、MIBK、シクロヘキサノン等により溶剤カットされた変性エポキシ樹脂、及びエマルジョン化タイプの変性エポキシ樹脂が挙げられる。

30

【0025】

本発明の変性エポキシ樹脂（A - 1）には、分子内の水酸基の少なくとも1部がアセト酢酸エステル化された脂肪族ポリオールのグリシジルエーテル化合物（A - 2）、及び分子内の水酸基の少なくとも1部がアセト酢酸エステル化された脂肪族ポリオール（A - 3）のどちらか一方又は両方を変性エポキシ樹脂（A - 1）に併用する事が出来る。

40

【0026】

分子内の水酸基の少なくとも1部がアセト酢酸エステル化された脂肪族ポリオールのグリシジルエーテル化合物（A - 2）としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、デカンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ネオベンチルグリコール等の直鎖又は分岐の低分子ポリオール、及びこれらのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加物等とエピクロルヒドリンの縮合反応により得られるグリシジルエーテル化合物が挙げられる。これらの分子内の水酸基の少なくとも1部がアセト酢酸エステル化された脂肪族ポリオールのグリシジルエーテル化合物は1種単独又は2種以上を組み合わせ使用しても良い。

50

【 0 0 2 7 】

一方の分子内の水酸基の少なくとも1部がアセト酢酸エステル化された脂肪族ポリオール(A-3)としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、デカンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジベンタエリスリトール、ネオペンチルグリコール等の直鎖又は分岐の低分子ポリオール、及びこれらのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加物等が挙げられ、同様にこれらを複数組み合わせても良い。

【 0 0 2 8 】

本発明におけるアセト酢酸エステル化の手法は、エポキシ樹脂、脂肪族ポリオールのグリシジルエーテル化合物類、及び脂肪族ポリオール類中の遊離水酸基とアセト酢酸エステル類とをエステル交換反応させてアセトアセチル基を導入するものであり、具体的には窒素ガス等の不活性気体の雰囲気下、80 ~ 180 で0.5時間~5時間反応させるのが好ましく、その際に、金属酸化物、金属塩化物、金属臭化物等のエステル交換触媒を用いることもできる。上記の反応においては、遊離水酸基とアセト酢酸エステル類との反応にともないアルコールが副生するためこれを常圧下又は減圧下にて回収してもよいし、目的によっては未回収のままでも使用してもよい。

【 0 0 2 9 】

本発明のアセト酢酸エステル化反応に用いるアセト酢酸エステル類としては、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸n-プロピル、アセト酢酸n-ブチル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸ターシャリーブチル、アセトプロピオン酸メチル、アセトプロピオン酸エチル、アセトプロピオン酸n-プロピル、アセトプロピオン酸n-ブチル、アセトプロピオン酸イソプロピル、アセトプロピオン酸ターシャリーブチル、ケトカブロン酸エチル等が挙げられる。特にアセト酢酸ターシャリーブチルは反応速度が速く、かつ副反応が少ないので最も好ましい。

【 0 0 3 0 】

上述したように、分子内の水酸基の少なくとも1部がアセト酢酸エステル化された変性エポキシ樹脂(A-1)と、分子内の水酸基の少なくとも1部がアセト酢酸エステル化された脂肪族ポリオールのグリシジルエーテル化合物(A-2)、及び分子内の水酸基の少なくとも1部がアセト酢酸エステル化された脂肪族ポリオール(A-3)のどちらか一方又は両方を配合する事により変性エポキシ樹脂組成物(A-4)が得られる。

【 0 0 3 1 】

これらの(A-2)、(A-3)は、官能基となるアセトアセチル基の導入個数を増やしてアミン系硬化剤(X)との硬化反応時に生成し発泡剤の働きを成す水の量を調整するものであり、且つ変性エポキシ樹脂組成物(A-4)の低粘化と低温速硬化性等の性能を付与するものである。

勿論、目的に応じてエポキシ樹脂中の分子内の水酸基の少なくとも1部がアセト酢酸エステル化された変性エポキシ樹脂(A-1)のみとアミン系硬化剤との混合によりエポキシ樹脂系発泡体を得ることも可能である。

【 0 0 3 2 】

本発明において、硬化反応時に生成させる水の量としては、変性エポキシ樹脂(A-1)又は変性エポキシ樹脂組成物(A-4)の100質量部に対して0.2~10質量部が好ましく、0.5~7質量部程度がより好ましい。水の量が0.2質量部未満では発泡が不可能となり、10質量部を越えると均一且つ緻密な気泡構造の制御、保持が困難となる。

尚、変性エポキシ樹脂(A-1)及び変性エポキシ樹脂組成物(A-4)中の理論生成水の量(g)は以下の式により算出した。

$$〔アセト酢酸エステル類の仕込み量(g) / アセト酢酸エステル類の分子量〕 \times 18$$

【 0 0 3 3 】

分子内の水酸基の少なくとも1部がアセト酢酸エステル化された変性エポキシ樹脂(A

10

20

30

40

50

- 1) と分子内の水酸基の少なくとも 1 部がアセト酢酸エステル化された脂肪族ポリオールのグリシジルエーテル化合物 (A - 2) の併用比率は特に限定されるものではないが、変性エポキシ樹脂 (A - 1) 100 質量部に対して (A - 2) 0 ~ 80 質量部が好ましく、60 質量部以下がより好ましい。80 質量部を越えて配合しても発泡倍率には限界が生じ、発泡硬化物の機械物性が低下するほかに低粘化、低温硬化性に際だった効果が発現なり、経済性の面からも望ましくない。

【 0034 】

また、分子内の水酸基の少なくとも 1 部がアセト酢酸エステル化された変性エポキシ樹脂 (A - 1) と分子内の水酸基の少なくとも 1 部がアセト酢酸エステル化された脂肪族ポリオール (A - 3) の比率も特に限定されるものではないが、変性エポキシ樹脂 (A - 1) 100 質量部に対して (A - 3) 0 ~ 40 質量部が好ましく、30 質量部以下がより好ましい。

【 0035 】

本発明の変性エポキシ樹脂 (A - 1)、又は変性エポキシ樹脂組成物 (A - 4) には、必要に応じてキシレン樹脂、石油樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂類、脂肪族ポリオール類、モノグリシジルエーテル類、ジオクチルフタレート、ベンジルアルコール、コールタール等の反応性または非反応性の希釈剤、p - トルエン sulfon 酸メチル等の硬化促進剤、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゼン sulfon 酸ニルヒドラジド、p - トルエン sulfon 酸ニルヒドラジド、重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類、アルコール類、ケトン類等の発泡剤、尿素、亜鉛化合物、鉛化合物等の発泡触媒、シリコン系、ノニオン系界面活性剤、リン酸化合物等の整泡剤、シランカップリング剤等の表面処理剤、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム等の金属酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、モンモリロナイト、タルク、マイカ、ハイドロタルサイト、シリカ、ガラス繊維、炭素繊維、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、鉄粉、アルミニウム粉、セメント、石材、木粉、などの充填剤、加硫ゴム、ポリサルファイド等の可とう性付与剤、二酸化チタン、カーボンブラック等の着色剤、及び各種顔料類、増粘剤、チキソトロピック剤、各種難燃剤、流れ調整剤、触媒、酸化防止剤、紫外線吸収剤等、常用の添加物を併用することができる。

【 0036 】

本発明の変性エポキシ樹脂 (A - 1)、又は変性エポキシ樹脂組成物 (A - 4) の硬化に用いられるアミン系硬化剤 (X) としては、変性ポリアミン類、脂肪族ポリアミン類、複素環式ポリアミン類、脂環式ポリアミン類、芳香族アミン類、ポリアミドアミン類、ケチミン類、ウレタンアミン類等、通常使用されるアミン系硬化剤の全てが適用出来る。勿論、これらの各種アダクト品やマンニツヒ変性品、マイケル付加変性品等も適用出来る。これらのアミン系硬化剤は 2 種類以上を組み合わせても良いし、必要に応じてイミダゾール類、ヒドラジド、ジシアンジアミド、メルカプタン類、酸末端ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、レゾール樹脂、アミノ樹脂、イソシアネート類等のアミン系硬化剤以外の硬化剤と併用する事も可能である。又、チオシアン酸塩類や第 3 級アミン類、芳香族エステル類、アクリレート類等の硬化促進剤、パラドデシルフェノール等の減粘剤等

も併用できる。

又、アミン系硬化剤でも骨格が長く分子量の大きなタイプを用いる事により発泡硬化物に可とう性を付与する事も可能となる。

【 0037 】

好ましいアミン系硬化剤 (X) としては、エポキシ基、アセトアセチル基との反応性が高い脂肪族ポリアミン類と脂環式ポリアミン類が挙げられ、特に好ましいものとしては、硬化剤自体が低粘度で反応性に優れ、水を蒸発させるに十分な発熱を示すメタキシレンジアミン (M X D A)、ノルボルネンジアミン (N B D A)、1, 3 ビスアミノメチルシクロヘキサン (1, 3 B A C) 等が挙げられる。

【 0038 】

前述の通り、本発明の発泡を制御する主要因は、変性エポキシ樹脂（A - 1）、又は変性エポキシ樹脂組成物（A - 4）中に導入されたアセトアセチル基の量とアミン系硬化剤（X）との反応による発熱量であり、更に詳しくは、アミン系硬化剤（X）との反応による発熱速度により可使視時間を、又発熱量により発泡速度、発泡倍率を制御するものである。

【0039】

変性エポキシ樹脂（A - 1）、又は変性エポキシ樹脂系組成物（A - 4）のエポキシ基とアセトアセチル基の合計当量に対するアミン系硬化剤（X）の配合当量比率は0.5～2.0が望ましく、特に好ましいのは1.0～1.5の範囲である。当量比率が0.5未満では発泡が不十分となり、2.0を超えるとアミンが余剰となり発泡の制御が困難となったり発泡硬化物のアミンブラッシュを招く恐れがある。

10

【0040】

本発明によるエポキシ樹脂発泡体を低温雰囲気下で得るには、基本材料となる変性エポキシ樹脂（A - 1）、又は変性エポキシ樹脂組成物（A - 4）とアミン系硬化剤（X）のそれぞれの粘度レベルも重要で、例えば0～5 雰囲気下において容易に混合攪拌、成型が可能な粘度レベルでないと良好な発泡硬化物は得られない。そのためには、変性エポキシ樹脂（A - 1）、又は変性エポキシ樹脂組成物（A - 4）とアミン系硬化剤（X）の25 での粘度がそれぞれ0.1～30 Pa・sである事が望ましい。30 Pa・sを超えると上述のハンドリング性能が不十分となり良好な発泡硬化物が得られない。

20

【0041】

本発明によるエポキシ樹脂発泡体の製造においては、その用途、目的により通常の発泡剤を添加する事も可能であり、又、外部加熱を加える事も可能である。

【実施例】

【0042】

以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。実施例及び比較例中の部は全て質量部を示す。

又、実施例、比較例で得られた変性エポキシ樹脂組成物A～Gの評価方法は以下の通りである。

【0043】

(1) エポキシ当量の測定は、JIS規格分析法K7236に準拠して測定した。

30

(2) 樹脂粘度は、E型回転粘度計を用いて25 での測定した。

(3) 生成する水の量（理論値g）は以下の式により算出し、これを樹脂100g当りに換算した。

(アセト酢酸エステル類の仕込み量(g) / アセト酢酸エステル類の分子量) × 18

(4) 発泡倍率は、発泡前の樹脂 + 硬化剤の混合体積と発泡後の体積の比で算出した。

【0044】

実施例1～2

温度計、攪拌装置、冷却管、窒素導入口及び溶剤回収装置を備えた1L丸底セパラブルフラスコに、表-1に示すエポキシ樹脂と配合剤を一括投入し、攪拌しながら130 での1時間反応した。その後、140 × 5トールの減圧条件下で1時間かけて副生したターシャリーブタノールとアセト酢酸ターシャリーブチルの残留分を回収してからシクロヘキサノン/キシレン = 1/1 溶媒に溶解し、樹脂濃度を30 wt %に調整した変性エポキシ樹脂（A - 1）、及び変性エポキシ樹脂組成物（A - 4）を得た。尚、アセト酢酸ターシャリーブチルによる変性量はエポキシ樹脂「E1256」（商品名、ジャパンエポキシレジン製、ビスフェノールA型フェノキシ樹脂、エポキシ当量：7800 g / eq）中の遊離水酸基の約50モル%をアセト酢酸エステル化変性する量に設定した。

40

上記により製造した（A - 1）、及び（A - 4）と表-1に示す硬化剤とを5 雰囲気下で200mlの紙製カップに計量し、これを1分間攪拌した後、紙製カップを内層する内径53ミリの透明円筒樹脂を被せて5 雰囲気下で1時間静止させ、発泡硬化物を取り出してその倍率、気泡構造の状態を評価した。その評価結果を表-1に示す。

50

尚、硬化剤 (X) の配合比率は、 (A - 1) 、及び (A - 4) 中のエポキシ基 + アセトアセチル基の合計当量に対して当量比 (1 . 0) とし、樹脂 / 硬化剤の総量が 1 0 0 g となる様に紙製カップに計量した。

【 0 0 4 5 】

実施例 3 ~ 8

温度計、攪拌装置、冷却管、窒素導入口及び溶剤回収装置を備えた 1 L 丸底セパラブルフラスコに、表 - 1 に示すエポキシ樹脂と配合剤を一括投入し、攪拌しながら 1 3 0 で 1 時間反応した。その後、1 4 0 × 5 トールの減圧条件下で 1 時間かけて副生したターシャリーブタノールとアセト酢酸ターシャリーブチルの残留分を回収して変性エポキシ樹脂組成物 (A - 4) を得た。尚、アセト酢酸ターシャリーブチルによる変性量は配合物中の全遊離水酸基の 9 5 モル % 以上をアセト酢酸エステル化変性する量に設定した。これらを実施例 1 と同様に 5 雰囲気下で発泡させ、その評価結果を表 - 1 に示す。

10

【 0 0 4 6 】

比較例 1

表 - 1 に示すエポキシ樹脂を加熱下でシクロヘキサノン / キシレン = 1 / 1 溶媒に溶解し、樹脂濃度を 3 0 w t % に調整した変性エポキシ樹脂 (A - 1) を得た。これに発泡剤としてアゾジカルボンアミド (A D C A) を添加して実施例 1 と同様に 5 雰囲気下で硬化剤を配合し、1 分間攪拌して評価した結果を表 - 1 に示す。

【 0 0 4 7 】

比較例 2

表 - 1 に示すエポキシ樹脂を加熱下でシクロヘキサノン / キシレン = 1 / 1 溶媒に溶解し、樹脂濃度を 3 0 w t % に調整した変性エポキシ樹脂 (A - 1) を得た。これに発泡剤として蒸留水を添加して実施例 1 と同様に 5 雰囲気下で硬化剤を配合し、1 分間攪拌して評価した結果を表 - 1 に示す。

20

【 0 0 4 8 】

比較例 3

温度計、攪拌装置、冷却管、窒素導入口及び溶剤回収装置を備えた 1 L 丸底セパラブルフラスコに、表 1 に示すエポキシ樹脂と配合剤を一括投入し、攪拌しながら 1 3 0 で 1 時間混合してエポキシ樹脂組成物を得た。これを実施例 1 と同様に 5 雰囲気下で硬化剤を配合し、1 分間攪拌して評価した結果を表 - 1 に示す。

30

【 0 0 4 9 】

比較例 4

比較例 3 で得たエポキシ樹脂組成物に蒸留水添加し、これを実施例 1 と同様に 5 雰囲気下で硬化剤を配合し、1 分間攪拌して評価した結果を表 - 1 に示す。

【 0 0 5 0 】

比較例 5

実施例 4 で得た変性エポキシ樹脂組成物 (A - 4) を用いて硬化剤 (X) の種類を酸無水物硬化剤「 Y H 3 0 0 」 (商品名、ジャパンエポキシレジン社製、3 - メチルテトラヒドロフタル酸無水物に変更した以外は実施例 4 と同様に評価してその評価結果を表 - 1 に示す。

40

【 0 0 5 1 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
<配合比率> (質量部)													
E1256(*1)	100	100							100	100			
E806(*2)			100	100	100	100	100				100	100	100
YX8000(*3)								100					
TMP-PGE (*4)				35	50	35		35			35	35	35
PG(*5)		15	15	15							15	15	15
TMP(*6)						15	30	15					
t-BAA(*7)	27	89	69	91	39	81	113	81	-	-	-	-	91
有機溶剤	267	379	-	-	-	-	-	-	233	233	-	-	-
発泡剤 ADCA(*8)	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-
蒸留水	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	5	-
<樹脂性状>													
樹脂濃度 (wt%)	30	30	100	100	100	100	100	100	30	30	100	100	100
エポキシ当量 (g/eq)	9,014	13,060	250	227	174	209	307	233	8,025	8,025	26,970	227	227
樹脂粘度 (Pa·s)	2.9	2.1	0.4	0.3	0.7	0.5	0.7	0.3	3.1	3.2	18.5	0.3	0.3
生成する水量 (g/100g)	0.8	1.9	5.2	5.2	2.6	4.8	6.8	4.8	0	5.0	0	5.0	5.2
<発泡品質>													
硬化剤	NBDA	NBDA	NBDA	NBDA	YH300 (*9)								
硬化剤配合比	当量比 1.0	当量比 1.0	当量比 1.0	当量比 1.0	当量比 1.0								
発泡倍率(倍)	1.4	1.7	3.1	3.7	2.1	2.8	2.4	3.2	-	-	-	-	-
気泡構造	○	○	○	○	○	○	○	○	×発泡 せず (硬化)	×発泡 せず (硬化)	×発泡 せず (硬化)	×発泡 せず (硬化)	×発泡せ ず (未硬化)

- * 1 E1256 : ジャパンエポキシレジン製ビスフェノールA型フェノキシ樹脂、エポキシ当量：7800g/eq
- * 2 E806 : ジャパンエポキシレジン製ビスフェノールF型液状樹脂、エポキシ当量：170g/eq
- * 3 YX8000 : ジャパンエポキシレジン製ビスフェノールA型水添エポキシ樹脂、エポキシ当量：205g/eq
- * 4 TMP-PGE : トリメチロールメタンポリグリシジルエーテル
- * 5 PG : プロピレングリコール
- * 6 TMP : トリメチロールメタン
- * 7 t-BAA : タンソール酢酸エステル
- * 8 ADCA : アゾジカルボンアミド
- * 9 YH300 : 3-メチルテトラヒドロフタル酸無水物 (ジャパンエポキシレジン社製)

【0052】

表1から明らかなように、本発明のエポキシ樹脂発泡体の製造方法によれば、5 という低温雰囲気下において、特別な装置を必要とすることなく、又、発泡剤の配合が不要で加熱工程をも必要とする事なく、容易に均一且つ緻密な気泡構造を有するエポキシ樹脂発泡体を形成することが可能である。

10

20

30

40

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平08-302049(JP,A)
特開平05-186625(JP,A)
特開平01-103633(JP,A)
特開2003-147191(JP,A)
特開2003-064152(JP,A)
特公昭45-033312(JP,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J9/04
C08G59/14