

(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2019-189833

(P2019-189833A)

(43) 公開日 令和1年10月31日(2019.10.31)

(51) Int.Cl.

C08G 59/50 (2006.01)

F1

C08G 59/50

テーマコード (参考)

4J036

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2018-87701 (P2018-87701)  
(22) 出願日 平成30年4月27日 (2018.4.27)(71) 出願人 000000033  
旭化成株式会社  
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号  
(74) 代理人 100079108  
弁理士 稲葉 良幸  
(74) 代理人 100109346  
弁理士 大貫 敏史  
(74) 代理人 100117189  
弁理士 江口 昭彦  
(74) 代理人 100134120  
弁理士 内藤 和彦  
(72) 発明者 前田 貴紀  
東京都千代田区神田神保町一丁目105番  
地 旭化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 せん断接着性に優れたエポキシ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤とを含むエポキシ樹脂組成物であって、前記エポキシ樹脂硬化剤が特定のアミン化合物A、又はエポキシ樹脂と、前記アミン化合物Aとの反応物であって、アミノ基を有するアミンアダクトADを含み、前記エポキシ樹脂組成物中の前記アミン化合物A及び前記アミンアダクトADのアミノ基を構成する窒素原子の含有量が0.5～3.0質量%である、エポキシ樹脂組成物。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

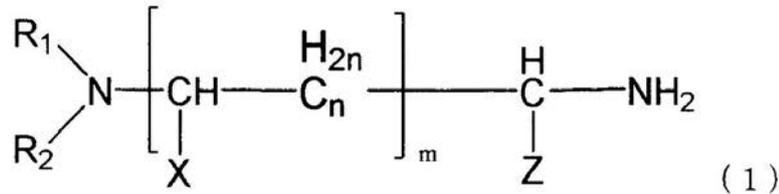
## 【請求項 1】

エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤とを含むエポキシ樹脂組成物であって、

前記エポキシ樹脂硬化剤が下記式(1)で表されるアミン化合物A、エポキシ樹脂と、前記アミン化合物Aとの反応物であって、アミノ基を有するアミンアダクトAD、又は、前記アミン化合物A又は前記アミンアダクトADと、前記アミン化合物A及びアミンアダクトAD以外のアミン化合物Bとを含み、

前記エポキシ樹脂組成物中の前記アミン化合物A、前記アミンアダクトAD、及び前記アミン化合物Bのアミノ基を構成する窒素原子の含有量が0.5～3.0質量%である、エポキシ樹脂組成物。

## 【化 1】



(式(1)中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ独立に、置換されていてもよい炭素数が1以上8以下のアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、又は、置換されていてもよいベンジル基を示し、 $X$ 及び $Z$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよい炭素数が1以上8以下のアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいシクロアルキル基、又は、置換されていてもよいベンジル基を示し、 $n$ は、0以上8以下の整数を示し、 $m$ は、0以上4以下の整数を示す。)

## 【請求項 2】

前記エポキシ樹脂組成物中のアミノ基を構成する窒素原子の含有量が0.5～2.0質量%である、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 3】

エポキシ樹脂硬化剤が、コアと、前記コアの表面を被覆するシェルとを有する請求項1又は2に記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 4】

前記コアが、前記アミン化合物A又は前記アミンアダクトADと、前記アミン化合物A及びアミンアダクトAD以外のアミン化合物Bとを含む請求項3に記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 5】

前記アミン化合物Bが硬化促進剤であり、前記コア中の硬化促進剤の含有量が5～20質量%である請求項4に記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、エポキシ樹脂組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂組成物は、電子機器、電気電子部品の絶縁材料、封止材料、接着剤、導電性材料等の幅広い用途に利用されている。特に電子機器は、高機能化、小型化、薄型化に伴い、半導体チップの小型集積化、回路の高密度化と共に、生産性の大幅な改善や、電子機器のモバイル用途における可搬性、信頼性の向上等が求められている。

## 【0003】

使用時にエポキシ樹脂と硬化剤との二成分を混合して硬化させる、いわゆる二成分系エポキシ樹脂組成物(以下、「二液性エポキシ樹脂組成物」と記載することがある。)にお

10

20

30

40

50

いて、エポキシ樹脂組成物を硬化させる方法として、液状のアミン系硬化剤を使用する方法が挙げられる。

【0004】

二液性エポキシ樹脂組成物は、上述のように液状のアミン系硬化剤を使用すると、低温で良好に硬化できる。しかしながら、エポキシ樹脂と硬化剤とを別々に保管する必要があり、使用時に両者を計量した上で迅速かつ均一に混合する必要がある。また、エポキシ樹脂と硬化剤とを一旦混合してしまうと、その後の可使用時間が限定されるため、両者を予め大量に混合できない。更に、従来公知の二液性エポキシ樹脂組成物は、保管容易性、取り扱い性、配合頻度（製造効率）、硬化性、及び硬化物の物性の全ての点において実用レベルでの要求を満たすことは困難である。

10

【0005】

これらの要求を満たすために、一成分系エポキシ樹脂組成物（以下、「一液性エポキシ樹脂組成物」と記載することがある。）が提案されている。

一液性エポキシ樹脂組成物として、例えば、ジシアンジアミド、 $\text{BF}_3$ -アミン錯体、アミン塩、変性イミダゾール化合物等の潜在性硬化剤を、エポキシ樹脂に配合した一液性エポキシ樹脂組成物が挙げられる。

このような一液性エポキシ樹脂組成物は、貯蔵安定性に優れている。しかしながら、このような一液性エポキシ樹脂組成物は、硬化性に劣るか、あるいは硬化性に優れていても貯蔵安定性に劣る傾向にある。

20

【0006】

これに対し、アミン系硬化剤を含むコアを特定のシェルで被覆したマイクロカプセル型硬化剤が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

また、電子部材等に用いるために耐クラック性を改良したエポキシ樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2014-51621号公報

【特許文献2】特開2016-130287号公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1には、貯蔵安定性及び低温硬化性を改善したエポキシ樹脂組成物が記載されている。特許文献2には、光透過性に優れ、クラック発生の少ない硬化物が得られるエポキシ樹脂組成物が記載されている。しかしながら、これらの文献に開示されているエポキシ樹脂組成物に接着性を一層向上させることが求められる。

【0009】

そこで本発明は、接着性に優れたエポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

40

本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意研究を重ねた結果、特定のアミン化合物又はアミノプロダクトを含み、アミノ基を構成する窒素原子の含有量を特定の範囲内とすると、得られるエポキシ樹脂組成物は、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

すなわち、本発明は、以下のとおりである。

[1]

エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤とを含むエポキシ樹脂組成物であって、

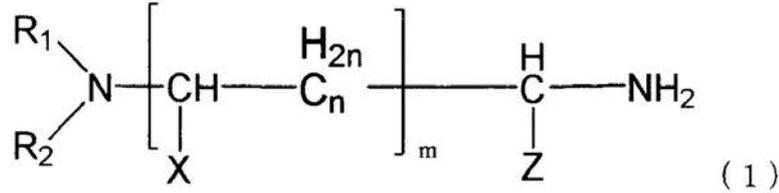
前記エポキシ樹脂硬化剤が下記式(1)で表されるアミン化合物A、エポキシ樹脂と、前記アミン化合物Aとの反応物であって、アミノ基を有するアミノアダクトAD、又は、

50

前記アミン化合物 A 又は前記アミンアダクト A D と、前記アミン化合物 A 及びアミンアダクト A D 以外のアミン化合物 B とを含み、

前記エポキシ樹脂組成物中の前記アミン化合物 A、前記アミンアダクト A D、及び前記アミン化合物 B のアミノ基を構成する窒素原子の含有量が 0.5 ~ 3.0 質量%である、エポキシ樹脂組成物。

【化 1】



10

(式(1)中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ独立に、置換されていてもよい炭素数が1以上8以下のアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、又は、置換されていてもよいベンジル基を示し、 $X$ 及び $Z$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよい炭素数が1以上8以下のアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいシクロアルキル基、又は、置換されていてもよいベンジル基を示し、 $n$ は、0以上8以下の整数を示し、 $m$ は、0以上4以下の整数を示す。)

【2】

前記エポキシ樹脂組成物中のアミノ基を構成する窒素原子の含有量が0.5 ~ 2.0質量%である、【1】のエポキシ樹脂組成物。

20

【3】

エポキシ樹脂硬化剤が、コアと、前記コアの表面を被覆するシェルとを有する【1】又は【2】のエポキシ樹脂組成物。

【4】

前記コアが、前記アミン化合物 A 又は前記アミンアダクト A D と、前記アミン化合物 A 及びアミンアダクト A D 以外のアミン化合物 B とを含む【3】のエポキシ樹脂組成物。

【5】

前記アミン化合物 B が硬化促進剤であり、前記コア中の硬化促進剤の含有量が5 ~ 20質量%である【4】のエポキシ樹脂組成物。

30

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、せん断接着性に優れたエポキシ樹脂組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明を実施するための形態(以下、「本実施形態」と言う。)について詳細に説明する。

本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない、本発明は、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

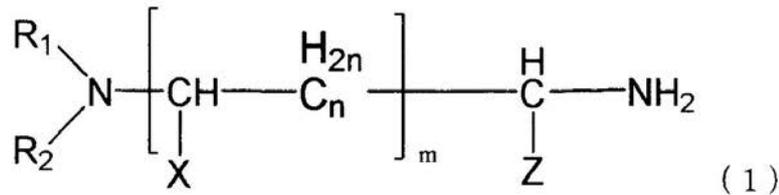
【0014】

40

〔エポキシ樹脂組成物〕

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤とを含む。エポキシ樹脂硬化剤は、下記式(1)で表されるアミン化合物 A、エポキシ樹脂と、アミン化合物 A との反応物であって、アミノ基を有するアミンアダクト A D、又は、前記アミン化合物 A 又は前記アミンアダクト A D と、前記アミン化合物 A 及びアミンアダクト A D 以外のアミン化合物 B とを含む。エポキシ樹脂組成物中のアミン化合物 A、アミンアダクト A D、及びアミン化合物 B のアミノ基を構成する窒素原子の含有量は、0.5 ~ 3.0 質量%である。

## 【化2】



## 【0015】

式(1)中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ独立に、置換されていてもよい炭素数が1以上8以下のアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、又は、置換されていてもよいベンジル基を示し、 $X$ 及び $Z$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよい炭素数が1以上8以下のアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいシクロアルキル基、又は、置換されていてもよいベンジル基を示し、 $n$ は、0以上8以下の整数を示し、 $m$ は、0以上4以下の整数を示す。

10

## 【0016】

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、上記構成を備えることにより、接着性に優れる。この要因は以下のように考えられるが、要因はこれに限定されない。すなわち、上記含有量が0.5質量%以上であると、エポキシ樹脂組成物は、十分に硬化し、十分な凝集力を発揮し、その結果、十分なせん断接着力を得ることができると考えられる。一方、上記含有量が3.0質量%以下であると、エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂中にエポキシ樹脂硬化剤を均一に分散させることが可能となり、均一な硬化物となり、内部応力を均一に分散することができ、その結果、十分なせん断接着力を得ることができると考えられる。すなわち、上記含有量が0.5~3.0質量%であると、エポキシ樹脂組成物は、十分に硬化し、アミン化合物中の柔軟な脂肪族鎖の多くが、硬化により形成される架橋構造(ネットワーク)に組み込まれることとなり、柔軟な硬化物となり、硬化時に発生する内部応力を緩和でき、その結果、せん断接着性を向上できると考えられる。

20

## 【0017】

本実施形態において、上記含有量の下限値は、0.5質量%であり、0.7質量%であることが好ましく、0.9質量%であることがより好ましく、1.0質量%であることが更に好ましく、1.1質量%であることが特に好ましく、上記含有量の上限値は、3.0質量%であり、2.8質量%であることが好ましく、2.6質量%であることがより好ましく、2.4質量%(好ましくは2.2質量%であり、より好ましくは2.0質量%)であることが更に好ましい。

30

## 【0018】

上記含有量は、0.5~2.0質量%であることにより、エポキシ樹脂組成物は、架橋密度が疎になる(小さくなる)ため、温度による主鎖の伸縮の寄与が少なくなり、その結果、フィルム状にした際の硬化物の反りを低減できるという利点も備える。

## 【0019】

(エポキシ樹脂)

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂を含有する。エポキシ樹脂は、本発明の効果を奏することができれば、以下に限定されるものではないが、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルピフェニル型エポキシ樹脂、テトラプロモピフェニル型エポキシ樹脂、ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、ベンゾフェノン型エポキシ樹脂、フェニルベンゾエート型エポキシ樹脂、ジフェニルスルフィド型エポキシ樹脂、ジフェニルスルホキシド型エポキシ樹脂、ジフェニルスルホン型エポキシ樹脂、ジフェニルジスルフィド型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ヒドロキノン型エポキシ樹脂、メチルヒドロキノン型エポキシ樹脂、ジブチルヒドロキノン型エポキシ樹脂、レゾルシン型エポキシ樹脂、メチルレゾルシン型エポキシ樹脂、カテコール型エポキシ樹脂、N

40

50

、N - ジグリシジルアニリン型エポキシ樹脂等の2官能型エポキシ樹脂類；N，N - ジグリシジルアミノベンゼン型エポキシ樹脂、o - (N，N - ジグリシジルアミノ)トルエン型エポキシ樹脂、トリアジン型エポキシ樹脂等の3官能型エポキシ樹脂類；テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジアミノベンゼン型エポキシ樹脂等の4官能型エポキシ樹脂類；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、プロモ化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等の多官能型エポキシ樹脂類；及び脂環式エポキシ樹脂類、これらのエポキシ樹脂をイソシアネート等で変性したエポキシ樹脂等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。

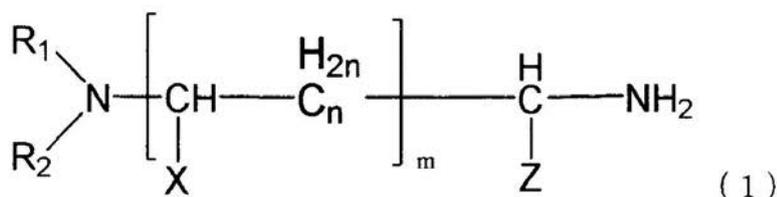
10

## 【0020】

(エポキシ樹脂硬化剤)

本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂硬化剤(硬化剤)を含有する。硬化剤は、下記式(1)で表されるアミン化合物A、又はエポキシ樹脂と、アミン化合物Aとの反応物であって、アミノ基を有するアミンアダクトADを含み、アミン化合物A及びアミンアダクトAD以外のアミン化合物Bを含む。アミン化合物Bとしては、後述するコアの項で例示するアミン化合物Bが挙げられる。

## 【化3】



20

## 【0021】

式(1)中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ独立に、置換されていてもよい炭素数が1以上8以下のアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、又は、置換されていてもよいベンジル基を示し、 $X$ 及び $Z$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよい炭素数が1以上8以下のアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいシクロアルキル基、又は、置換されていてもよいベンジル基を示し、 $n$ は、0以上8以下の整数を示し、 $m$ は、0以上4以下の整数を示す。

30

## 【0022】

式(1)中の $R_1$ 及び $R_2$ は、置換されていてもよい炭素数が1以上8以下のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、イソブチル基、 $n$ -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 $tert$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、イソヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基等が挙げられる。また、置換されてもよいシクロアルキル基としては、例えば、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

40

## 【0023】

式(1)中の $X$ 及び $Z$ として表される、置換されていてもよい炭素数が1以上8以下のアルキル基、及び、置換されていてもよいシクロアルキル基としては、各々、 $R_1$ 及び $R_2$ として表される、置換されていてもよい炭素数が1以上8以下のアルキル基、及び、置換されていてもよいシクロアルキル基で例示したものが挙げられる。また、置換されてもよいアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、 $o$ -キシリル基等が挙げられる。

## 【0024】

本実施形態のエポキシ樹脂組成物においては、硬化性及び硬化物の物性の観点から、下記式(1)で表されるアミン化合物は、N，N - ジメチルアミノプロピルアミン、N，N

50

- ジエチルアミノプロピルアミン、N, N - ジブチルアミノプロピルアミン、N, N - ジメチルアミノエチルアミン、N, N - ジエチルエチレンジアミン、N, N - ジイソプロピルエチレンジアミン、N, N - ジブチルエチレンジアミン、N, N - ジメチルアミノブチルアミン、N, N - ジプロピルアミノプロピルアミン、N, N - ジイソプロピルアミノプロピルアミン、4 - アミノ - 1 - ジエチルアミノペンタン、N, N - ジメチル - メタンジアミン、N, N - ビス(1 - メチルエチル) - 1, 3 - プロパンジアミン、N, N - ジメチル - 1, 2 - プロパンジアミン、及びN, N - ジメチル - 1, 1 - プロパンジアミンからなる群より選択される1種以上であることが好ましい。

【0025】

前記アミンアダクトADは、エポキシ樹脂と、アミン化合物(A)との反応物であって、アミノ基を有する。エポキシ樹脂としては、上述したエポキシ樹脂として例示したものが挙げられる。アミンアダクトの製造方法は特に限定されず、所望するアミンアダクトの構造等を考慮して、適宜好適な条件を選択することができる。

10

【0026】

アミンアダクトADの製造方法に関して、エポキシ樹脂とアミン化合物(A)の反応条件としては、必要に応じて溶剤の存在下において、50~250の温度で0.1~10時間反応させることが好ましい。溶剤としては、以下に限定されないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット、ナフサ等の炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)等のケトン類；酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類；メタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール等のアルコール類；水等が挙げられる。これらの溶剤は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。溶剤は、反応終了後、蒸留等により反応系から除去されることが好ましい。

20

【0027】

アミンアダクトADは、エポキシ樹脂と、熱硬化性液状樹脂とを低温において速やかに反応することにより得られる場合、接着性及び長期信頼性を発揮できるアミンアダクトADは、更に液状樹脂組成物の貯蔵安定性に寄与するマイクロカプセル型潜在性硬化剤のコアを被覆するシェル形成反応において、イソシアネート化合物、活性水素化合物、エポキシ樹脂、アミン化合物とともに反応する成分としても機能させることができる。すなわち、アミンアダクトは、後述するエポキシ樹脂用硬化剤の役割をも果たすことができる。アミンアダクトADとしては、エポキシ樹脂e1と炭素数1~15のアミン化合物Aとの反応により得られる、少なくとも1個の3級アミノ基を有するアミンアダクトd2を含有することが好ましく、アミン化合物Aが、少なくとも1個の3級アミノ基を有するものであることがより好ましい。

30

上述のように、アミンアダクトADは、分子中に少なくとも1個の3級アミノ基を有するアミンアダクトを含有したり、アミン化合物Aが分子中に少なくとも1個の2級アミノ基を有することにより、本実施形態のエポキシ樹脂組成物は、130の温度条件下での硬化性を一層向上できる。

【0028】

エポキシ樹脂硬化剤は、コアと、コアの表面を被覆するシェルとを有すること(例えば、コアと、コアの表面を被覆するシェルからなるカプセル型の形態)が好ましい。これにより、エポキシ樹脂組成物は、保存安定性を一層向上できる。

40

【0029】

(コア)

コアは、アミン化合物A又はアミンアダクトADと、アミン化合物A及びアミンアダクトAD以外のアミン化合物Bとを含むことが好ましい。これにより、エポキシ樹脂組成物の反応性が向上し、結果として、せん断接着性が向上する。

【0030】

(アミン化合物B)

50

アミン化合物 B としては、特に限定されるものではないが、例えば、3級アミノ基を含む低分子アミン化合物が挙げられる。3級アミノ基を有する低分子アミン化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、N, N - ジメチル - エチルアミン、N, N - ジメチル - プチルアミン、N, N - ジメチルデシルアミン、N, N - ジメチル - m - トルイジン、N, N - ジメチル - p - トルイジン、2, 6, 10 - トリメチル - 2, 6, 10 - トリアザウンデカン、N, N' - ジメチルピペラジン、1, 4 - ジアザビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタン、1 - アザビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタン - 3 - オン、1, 8 - ジアザビシクロ ( 5, 4, 0 ) - ウンデセン - 7, 1, 5 - ジアザビシクロ ( 4, 3, 0 ) - ノネン - 5, ヘキサメチレントトラミン等の3級アミン類；1 - メチルイミダゾール、1, 2 - ジメチルイミダゾール、1 - ビニルイミダゾール、1 - アリルイミダゾール、2 - メチル - 1 - ビニルイミダゾール、N - アセチルイミダゾール等のイミダゾール類；ジメチルアミノベンズヒドロール、ビス [ 4 - (ジメチルアミノ)フェニル ] メタン、4, 4' - ビス (ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、2 - ジエチルアミノ - N - ( 2, 6 - ジメチルフェニル ) アセトアミド等の芳香族3級アミン類；2 - ジメチルアミノピリジン、4 - ジメチルアミノピリジン等の3級アミノ基を有するアミノピリジン類等が挙げられる。これらのアミン化合物は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。

10

20

30

40

50

#### 【 0 0 3 1 】

アミン化合物 B は、硬化促進剤であり、コア中の硬化促進剤の含有量は、5 ~ 20 質量 % であることが好ましい。含有量が 5 質量 % 以上であることにより、エポキシ樹脂組成物は、反応性に一層優れ、かつ、硬化物の接着強度を一層向上できる。含有量が 20 質量 % 以下であることにより、硬化物が柔軟な脂肪族鎖を多く有するようになり、硬化時の内部応力が緩和し、その結果、接着強度を一層向上できる。なお、含有量は仕込み比から算出することができる。

#### 【 0 0 3 2 】

エポキシ樹脂硬化剤中のコアの平均粒径は、0.3  $\mu\text{m}$  を超えて 12  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。平均粒径が 0.3  $\mu\text{m}$  を超えることにより、エポキシ樹脂用硬化剤同士の凝集を一層防止でき、マイクロカプセル型潜在性硬化剤の形成が一層容易となり、エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性が実用上十分となる効果が得られる。平均粒径が 12  $\mu\text{m}$  以下であることにより、一層均質な硬化物を得ることができる。また、平均粒径が 12  $\mu\text{m}$  以下であることにより、希釈剤、充填剤、顔料、染料、流れ調整剤、増粘剤、強化剤、離型剤、湿潤剤、安定剤、難燃剤、界面活性剤、有機溶剤、導電性微粒子、結晶性アルコール、その他の樹脂類等を配合した際に大粒径の凝集物の生成を防止でき、硬化物の十分な長期信頼性が得られる。

#### 【 0 0 3 3 】

ここでいう平均粒径とは、メジアン径で定義される平均粒径を意味する。より具体的には、粒度分布計 ( 堀場製作所社製、「H O R I B A L A - 9 2 0」 ) を用い、レーザー回折・光散乱法で測定されるストークス径をいう。ここで、コアの平均粒径を制御する方法としては、特に限定されず、いくつかの方法が挙げられる。このような方法としては、例えば、塊状のエポキシ樹脂用硬化剤の粉碎工程において精密な制御を行う方法、塊状のエポキシ樹脂用硬化剤の粉碎工程として粗粉碎工程と微粉碎工程を行い、さらに精密な分級装置を用いて所望の平均粒径のものを分級して得る方法、塊状のエポキシ樹脂用硬化剤を溶媒に溶解させたエポキシ樹脂用硬化剤溶液を噴霧乾燥させる方法等が挙げられる。粉碎に用いる装置としては、例えば、ボールミル、アトライタ、ピーズミル、ジェットミル等を必要に応じて採用できるが、衝撃式粉碎装置を用いることが好ましい。前記衝撃式粉碎装置としては、例えば、旋回式流粉体衝突型ジェットミル、粉体衝突型カウンタージェットミル等のジェットミルが挙げられる。ジェットミルは、空気等を媒体とした高速のジェット流により、固体材料同士を衝突させて微粒子化する装置である。粉碎の精密な制御方法としては、粉碎時の温度、湿度、単位時間当たりの粉碎量等を制御する方法が挙げられる。粉碎品を精密に分級する方法としては、例えば、粉碎後、分級により所定の平均粒

径の粉粒体を得るため、篩（例えば、325メッシュや250メッシュ等の標準篩）や分級機を用いて分級する方法や、粒子の比重に応じて、風力による分級を行う方法等が挙げられる。使用する分級機としては、湿式分級機や乾式分級機が挙げられるが、一般には乾式分級機が好ましい。このような分級機としては、例えば、日鉄鉱業社製の「エルボージェット」、ホソカワミクロン社製の「ファインシャープセパレーター」、三協電業社製の「バリアブルインパクト」、セイシン企業社製の「スペディッククラシファイア」、日本ドナルドソン社製の「ドナセック」、安川商事社製の「ワイエムマイクロカセット」、日清エンジニアリング社製の「ターボクラシファイア」、その他各種エアーセパレータ、ミクロンセパレーター、マイクロブックス、アキュカット等の乾式分級装置等が挙げられるが、これらに限定されない。

10

#### 【0034】

粉碎ではなく、直接、粒子を造粒する方法としては、塊状のエポキシ樹脂用硬化剤を溶媒に溶解させたエポキシ樹脂用硬化剤溶液を噴霧乾燥させる方法が挙げられる。具体的には、コアを適当な有機溶剤に均一に溶解後、溶液状態で微小液滴として噴霧後に熱風等により乾燥する方法等が挙げられる。この場合の乾燥装置としては、通常のスプレードライ装置が挙げられる。また、コアを適当な有機溶剤に均一に溶解後、均一溶液を強撹拌しつつ、コアの貧溶媒を添加することで、コアを微小粒子の状態で析出させ、析出した粒子をろ過分離後、溶剤をコアの融点以下の低温で乾燥除去することにより、所望の粒径範囲のコアを得る方法も挙げられる。粒子状態となったコアの平均粒径を分級以外の手法で調整する方法としては、例えば、平均粒径が異なる複数の粒子を混合することで、平均粒径を調整する方法等が挙げられる。例えば、粉碎や分級が困難な大粒径のエポキシ樹脂用硬化剤の場合、それとは別の小粒径のエポキシ樹脂用硬化剤を添加し、混合することで、平均粒径を上記範囲となるエポキシ樹脂用硬化剤とすることもできる。このようにして得られたエポキシ樹脂用硬化剤については、必要に応じて、更に分級してもよい。このような粉体の混合を目的として使用する混合機としては、混合する粉体の入った容器本体を回転させる容器回転型混合機、粉体の入った容器本体は回転させず機械撹拌や気流撹拌で混合を行う容器固定型混合機、粉体の入った容器を回転させ、他の外力も使用して混合を行う複合型混合機等が挙げられる。

20

#### 【0035】

コアの形状は、以下に限定されず、例えば、球状、顆粒状、粉末状、不定形等のいずれでもよい。これらの中でも、エポキシ樹脂組成物の低粘度化の観点から、コアの形状は、球状であることが好ましい。なお「球状」とは、真球は勿論のこと、不定形の角が丸みを帯びた形状をも包含する。

30

#### 【0036】

エポキシ樹脂硬化剤は、好ましくは平均粒径0.3 $\mu$ mを超えて12 $\mu$ m以下であるコアと、コアの表面を、合成樹脂及び/又は無機酸化物を含むシェルによって被覆されている構造を有するものであることが好ましい。これらの中でも、シェルを構成する膜の安定性と加熱時の破壊し易さ、及び硬化物の均一性の観点から、合成樹脂を含むことが好ましい。

40

#### 【0037】

合成樹脂としては、以下に限定されるものではないが、例えば、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ナイロン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ウレタン系樹脂等が挙げられる。これらの中でも、合成樹脂は、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、ウレタン系樹脂が好ましい。

#### 【0038】

シェルに用いるエポキシ系樹脂としては、以下に限定されるものではないが、例えば、2以上のエポキシ基を持つエポキシ樹脂、2以上のエポキシ基を持つエポキシ樹脂と2以上の活性水素を持つ化合物との反応により生成する樹脂、2以上のエポキシ基を持つ化合物・活性水素1つと炭素-炭素2重結合とを持つ化合物との反応生成物等が挙げられる。これらの中でも、安定性と低温速硬化性の観点から、2以上のエポキシ基を持つ化合物と

50

2以上の活性水素を持つ化合物との反応により生成する樹脂、特にアミン系硬化剤と2つ以上のエポキシ基をもつエポキシ樹脂との反応生成物が好ましい。これらの中でも、膜の安定性と低温速硬化性の観点から、アミン系硬化剤とエポキシ樹脂との反応生成物が好ましい。

【0039】

フェノール系樹脂としては、以下に限定されるものではないが、例えば、フェノール・ホルムアルデヒド重縮合物、クレゾール・ホルムアルデヒド重縮合物、レゾルシノール・ホルムアルデヒド重縮合物、ビスフェノールA・ホルムアルデヒド重縮合物、フェノール・ホルムアルデヒド重縮合物のポリエチレンポリアミン変性物等が挙げられる。

【0040】

ポリエステル系樹脂としては、以下に限定されるものではないが、例えば、エチレングリコール・テレフタル酸・ポリプロピレングリコール重縮合物、エチレングリコール・ブチレングリコール・テレフタル酸重縮合物、テレフタル酸・エチレングリコール・ポリエチレングリコール重縮合物等が挙げられる。

【0041】

ポリエチレン系樹脂としては、以下に限定されるものではないが、例えば、エチレン・プロピレン・ビニルアルコール共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル・アクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0042】

ナイロン系樹脂としては、以下に限定されるものではないが、例えば、アジピン酸・ヘキサメチレンジアミン重縮合物、セバシン酸・ヘキサメチレンジアミン重縮合物、p-フェニレンジアミン・テレフタル酸重縮合物等が挙げられる。

【0043】

ポリスチレン系樹脂としては、以下に限定されるものではないが、例えば、スチレン・ブタジエン共重合体、スチレン・ブタジエン・アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル・スチレン・ジビニルベンゼン共重合体、スチレン・プロペニルアルコール共重合体等が挙げられる。

【0044】

ウレタン系樹脂としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ブチルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、フェニルイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート単量体、あるいはその縮合物、その重合体と、モノアルコール、多価アルコールの重縮合物等が挙げられる。これらの中でも、モノアルコール又は多価アルコールと、モノイソシアネート又は多価イソシアネートの付加生成物であるウレタン樹脂が好ましい。

【0045】

無機酸化物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、酸化ホウ素、ホウ酸エステル等のホウ素化合物、二酸化珪素、酸化カルシウム等が挙げられる。これらの中でも、膜の安定性と加熱時の破壊しやすさの観点から、酸化ホウ素が好ましい。

【0046】

また、硬化剤を構成するシェルとしては、イソシアネート化合物、活性水素化合物、エポキシ樹脂用硬化剤、エポキシ樹脂、及びアミン化合物のいずれか2種以上の反応生成物を含むことが好ましい。

【0047】

イソシアネート化合物としては、硬化剤のコアに含まれているものでもよい。

活性水素化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、水、少なくとも1個の1級アミノ基及び/又は2級アミノ基を有する化合物、少なくとも1個の水酸基を有する化合物等が挙げられる。また、活性水素化合物は、1種単独で、又は2種以上を組

10

20

30

40

50

み合わせて用いられる。

【0048】

少なくとも1個の1級アミノ基及び/又は2級アミノ基を有する化合物としては、脂肪族アミン、脂環式アミン、芳香族アミン等が挙げられる。

【0049】

脂肪族アミンとしては、以下に限定されるものではないが、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン等のアルキルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のアルキレンジアミン；ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン等のポリアルキレンポリアミン；ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシエチレンジアミン等のポリオキシアルキレンポリアミン類等が挙げられる。

10

【0050】

脂環式アミンとしては、以下に限定されるものではないが、例えば、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、イソホロンジアミン等が挙げられる。

【0051】

芳香族アミンとしては、以下に限定されるものではないが、例えば、アニリン、トルイジン、ベンジルアミン、ナフチルアミン、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が挙げられる。

【0052】

少なくとも1個の水酸基を有する化合物としては、アルコール化合物、フェノール化合物等が挙げられる。

20

【0053】

アルコール化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、メチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、ドテシルアルコール、ステアリルアルコール、エイコシルアルコール、アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパルギルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチル等のモノアルコール類；エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、水添ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール、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等の多価アルコール類；少なくとも1個のエポキシ基を有する化合物と、少なくとも1個の水酸基、カルボキシル基、1級アミノ基、2級アミノ基、又はチオール基を有する化合物との反応により得られる、2級水酸基を1分子中に2個以上有する化合物等の多価アルコール類等が挙げられる。これらのアルコール化合物においては、1級アルコール、2級アルコール、3級アルコールのいずれでもよい。

30

【0054】

フェノール化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、石炭酸、クレゾール、キシレノール、カルバクロール、モチール、ナフトール等のモノフェノール類、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ピロガロール、フロログルシン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の多価フェノール類等が挙げられる。

40

【0055】

これら少なくとも1個の水酸基を有する化合物としては、潜在性や耐溶剤性の観点から、好ましくは多価アルコール類や多価フェノール類であり、より好ましくは多価アルコール類である。

【0056】

50

上述したようなイソシアネート化合物、活性水素化合物、エポキシ樹脂用硬化剤、エポキシ樹脂、及びアミン化合物のいずれか2種、又はそれ以上の反応物を生成する反応条件としては、特に限定されないが、通常、 $-10 \sim 150$  の温度範囲で、10分間～12時間の反応時間である。

【0057】

イソシアネート化合物と活性水素化合物とを用いる場合の配合比は、(イソシアネート化合物中のイソシアネート基) : (活性水素化合物中の活性水素) (当量比) として、好ましくは1 : 0.1 ~ 1 : 1000の範囲である。

【0058】

前記反応は、必要により所定の分散媒中で行うことができる。分散媒としては、溶媒、可塑剤、樹脂類等が挙げられる。溶媒としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット、ナフサ等の炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)等のケトン類；酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、プロピレングリコールモノメチルエチルエーテルアセテート等のエステル類；メタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール等のアルコール類；水等が挙げられる。可塑剤としては、例えば、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシシル)等のフタル酸ジエステル系可塑剤；アジピン酸ジ(2-エチルヘキシシル)等の脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤；リン酸トリクレジル等のリン酸トリエステル系可塑剤；ポリエチレングリコールエステル等のグリコールエステル系可塑剤等が挙げられる。樹脂類としては、以下に限定されるものではないが、例えば、シリコーン樹脂類、エポキシ樹脂類、フェノール樹脂類等が挙げられる。

10

20

【0059】

上記の中でも、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との反応は、通常 $-10 \sim 150$ 、好ましくは $0 \sim 100$ の温度範囲で、1時間～168時間、好ましくは2時間～72時間の反応時間で行われる。また、分散媒としては、好ましくは溶媒、可塑剤である。

なお、上述したような反応生成物が、前記シェル(S)中に占める割合としては、通常1質量%以上であり、好ましくは50質量%以上であり、100質量%であってもよい。

【0060】

前記硬化剤において、コアの表面を被覆するシェルを形成させる方法としては、例えば、以下の(1)～(3)のような方法が挙げられる。

30

(1)分散媒である溶剤中に、シェルの成分と、平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$ を超えて $12 \mu\text{m}$ 以下であるエポキシ樹脂用硬化剤の粒子を溶解・分散させた後、分散媒中のシェルの成分の溶解度を下げて、エポキシ樹脂用硬化剤の粒子の表面にシェルを析出させる方法。

(2)平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$ を超えて $12 \mu\text{m}$ 以下であるエポキシ樹脂用硬化剤の粒子を分散媒に分散させ、この分散媒に上記のシェルを形成する材料を添加してエポキシ樹脂用硬化剤の粒子上に析出させる方法。

(3)分散媒に上記のシェルを形成する原材料成分を添加し、平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$ を超えて $12 \mu\text{m}$ 以下であるエポキシ樹脂用硬化剤の粒子の表面を反応の場として、そこでシェル形成材料を生成する方法。

40

ここで、前記(2)、(3)の方法は、反応と被覆を同時に行うことができるので好ましい。

【0061】

なお、分散媒としては、溶媒、可塑剤、樹脂等が挙げられる。

また、溶媒、可塑剤、樹脂としては、上述したイソシアネート化合物、活性水素化合物、エポキシ樹脂用硬化剤、エポキシ樹脂、及びアミン化合物のいずれか2種、又はそれ以上の反応生成物を得る際に使用できる溶媒、可塑剤、樹脂の例として挙げたものが使用できる。

【0062】

50

前記(2)、(3)の方法でシェルを形成した後、マイクロカプセル型潜在性硬化剤である硬化剤を分散媒より分離する方法は、特に限定されないが、シェルを形成した後の未反応の原料については、分散媒と共に分離・除去することが好ましい。このような方法として、ろ過により分散媒、及び未反応のシェル形成材料を除去する方法が挙げられる。

分散媒を除去した後、マイクロカプセル型潜在性硬化剤である硬化剤を洗浄することが好ましい。マイクロカプセル型潜在性硬化剤の洗浄により、マイクロカプセル型潜在性硬化剤の表面に付着している、未反応のシェルを形成する材料を除去できる。

洗浄の方法は特に限定されないが、ろ過による残留物の際に、分散媒又はマイクロカプセル型硬化剤を溶解しない溶媒を用いて洗浄することができる。ろ過や洗浄を行った後にマイクロカプセル型硬化剤を乾燥することで、マイクロカプセル型硬化剤を粉末状の形態で得ることができる。乾燥の方法は特に限定されないが、エポキシ樹脂用アミン系硬化剤の融点、又は軟化点以下の温度で乾燥することが好ましく、例えば減圧乾燥が挙げられる。マイクロカプセル型硬化剤を粉末状にすることで、エポキシ樹脂との配合作業を容易に適用することができる。また、分散媒としてエポキシ樹脂を用いると、シェル形成と同時に、エポキシ樹脂とマイクロカプセル型硬化剤からなる液状樹脂組成物を得ることができるため好適である。

#### 【0063】

なお、シェルの形成反応は、通常、 $-10 \sim 150$ 、好ましくは $0$  から $100$ の温度範囲で、 $10$ 分間 $\sim 72$ 時間、好ましくは $30$ 分間 $\sim 24$ 時間の反応時間で行われる。

#### 【0064】

また、シェルは、貯蔵安定性と反応性のバランスの観点から、波数 $1630 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ の赤外線吸収するウレア結合基と、波数 $1680 \sim 1725 \text{ cm}^{-1}$ の赤外線吸収するピュレット結合基と、波数 $1730 \sim 1755 \text{ cm}^{-1}$ の赤外線吸収するウレタン結合基とを有することが好ましい。ウレア結合基、ピュレット結合基、ウレタン結合基は、フーリエ変換式赤外分光光度計(以下、「FT-IR」という場合がある。)を用いて測定することができる。また、シェルが、ウレア結合基、ピュレット結合基、ウレタン結合基を有することは、顕微FT-IRにより確認することができる。具体的には、液状の本実施形態のエポキシ樹脂組成物を、変性脂肪族アミン硬化剤を用いて $40$ で $12$ 時間かけて硬化させ、その後、さらに $120$ で $24$ 時間かけて液状のエポキシ樹脂組成物を完全に硬化させる。その後、ウルトラマイクロームを用いて、得られた硬化物から厚さ $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の試料を作製し、FT-IRで、シェルの深さ方向を分析する。シェルの表面付近の観察により、ウレア結合基、ピュレット結合基、ウレタン結合基の存在を観察することができる。

#### 【0065】

また、シェルの厚みとしては、 $5 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ であることが好ましく、より好ましくは $10 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ である。シェルの厚みを $5 \text{ nm}$ 以上とすることで、本実施形態のエポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性を一層向上させることができる。また、シェルの厚みを $1000 \text{ nm}$ 以下とすることで、硬化性を一層向上させることができる。なお、ここでいう厚みは、平均層厚であり、透過型電子顕微鏡により測定することができる。

#### 【0066】

エポキシ樹脂 $100$ 質量部に対するエポキシ樹脂硬化剤の含有量は、特に限定されず、例えば、 $1 \sim 90$ 質量部であり、線膨張係数を低減できる観点から、 $5 \sim 70$ 質量部であることが好ましく、 $8 \sim 50$ 質量部であることがより好ましく、 $10 \sim 40$ 質量部であることが好ましく、 $10 \sim 20$ 質量部であることが更に好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0067】

以下、本実施形態について、具体的な実施例及び比較例を挙げて説明するが、本実施形態は、以下の実施例に限定されない。なお、実施例及び比較例において適用した測定方法を下記に示す。以下において特に断りのない限り、「部」は質量基準である。

10

20

30

40

50

## 【0068】

## 〔(1)貯蔵安定性〕

後述する実施例及び比較例にて得られたエポキシ樹脂組成物を、40℃で1週間保存した前後の粘度を、BM型粘度計(25℃)を用いて測定した。

保存前のエポキシ樹脂組成物の粘度に対する保存後のエポキシ樹脂組成物の粘度の割合(粘度上昇倍率)(=保存後の粘度/保存前の粘度)を算出し、以下の基準に基づき貯蔵安定性を評価した。

○：粘度上昇倍率が2倍未満であった場合。

△：粘度上昇倍率が2倍以上5倍未満であった場合。

×：粘度上昇倍率が5倍以上10倍未満であった場合。

××：粘度上昇倍率が10倍以上であった場合。

×××：保存後、エポキシ樹脂組成物が固化して、粘度測定が不可能であった場合。

10

## 【0069】

## (アミノ基窒素濃度)

JIS K7245:2000に準拠した手法により、過塩素酸を用いて、全アミノ基を構成する窒素原子の塩基性に対する電位差変化を、電位差滴定法を用いて測定することにより、アミンアダクト中のアミノ基を構成する窒素原子(アミノ基窒素)の含有量を定量した。

アミンアダクトサンプルについて、付加したアミン化合物Aの質量に応じて予め計算した適切な量を、100mlビーカーに0.0001gの桁まで秤量し、トルエン:1-ブタノール=1:1混合溶液に混合溶解した。(アミノ基窒素が1mmolの場合、滴定量は約10mlとなる)

20

上記ビーカーに酢酸50mlを加え、テフロン(登録商標)攪拌子を入れた。さらにアセトン20mlを加えた。電位差滴定装置にセットし、0.1mol/lの過塩素酸/酢酸溶液で、電位差滴定を行い、滴定終点の滴定量を求めた。

全アミノ基窒素の含有量は、以下の計算式により求めた。

全アミノ基窒素の含有量(質量%)

$$= \{ 0.014 \times 0.1 \times (v - v_0) \times f \times 100 \} / W$$

W；アミンアダクトのサンプル質量(g)

v；滴定量(ml)

30

v<sub>0</sub>；ブランク滴定量(ml)

f；過塩素酸/酢酸溶液のファクター

## 【0070】

## (せん断接着強度)

実施例及び比較例のエポキシ樹脂組成物を使用して、JIS K6850に準拠して試験片を作製した。また、被着体として、JIS C3141に準拠した幅25mm×長さ100mm×厚み1.6mmの被着体(冷間圧延鋼板)を用いた。内温が130℃で安定したESPEC株式会社製小型高温チャンバーST-110B2の中に、未硬化の試験片を入れて、15分間加熱を行い、せん断接着強度測定試験片を得た。15分後、構造体を小型高温チャンバーから取出し、室温環境下に放置し、室温になるまで冷やした。室温冷却後に、島津製作所製AGX-5kNXを使用して、ロードセル5kN、5mm/minの速さで、試験片の接着面が破断して、試験片が分離する最大荷重を測定し、分離した最大荷重を接着面積で割り返した値をせん断接着強度とした。得られたせん断接着強度から、以下の基準に基づきせん断接着性を評価した。

40

○：せん断接着強度が17MPa以上であった場合。

△：せん断接着強度が15MPa以上17MPa未満であった場合。

×：せん断接着強度が15MPa未満であった場合。

## 【0071】

## (線膨張係数)

実施例及び比較例のエポキシ樹脂組成物を使用して、JIS K7197に準拠して試

50

験片を作製した。

内温が150 で安定したESPEC株式会社製小型高温チャンバーST-110B2の中に、未硬化の試験片に入れて、60分間加熱を行い、せん断接着強度測定試験片を得た。

15分後、構造体を小型高温チャンバーから取出し、室温環境下に放置し、室温になるまで冷やした。

室温冷却後に、TA Instruments社製TMAQ400を使用して、5 / minの速さで、試験片厚みの変化を測定し、50 と70 の試験片厚みの差を温度差と室温での試験片厚みの積で割り線膨張係数とした。得られた線膨張係数から、以下の基準に基づき線膨張性を評価した。

○：線膨張係数が60 ppm / 未満であった場合。

△：線膨張係数が60 ppm / 以上70 ppm / 未満であった場合。

×：線膨張係数が70 ppm / 以上であった場合。

【0072】

[製造例1-1]

(アミンアダクト(AD-1)、及び当該アミン(A)を含有する硬化剤の製造)

1-ブタノールとトルエンとを1/1(質量比)の割合で混合した溶液605gに、アミン化合物(A)としてN,N-ジメチルアミノプロピルアミン(分子量102)403gを加え、攪拌して均一な溶液を作製した。

次いで、1-ブタノールとトルエンとを1/1(質量比)の割合で混合した溶液400gに、エポキシ当量が189g/eqであるビスフェノールA型エポキシ樹脂(三菱化学社製品「jER828」)800gと、エポキシ当量が475g/eqであるビスフェノールA型エポキシ樹脂(三菱化学社製品「jER1001」)800gを溶解させ、ビスフェノールA型エポキシ樹脂溶液を得た。

攪拌機、コンデンサー、温度制御用のOILバスを備えた反応容器において、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン溶液に対して、等圧滴下ロートを用いてビスフェノールA型エポキシ樹脂溶液を内温が50~90 の範囲において、5時間かけて滴下した。

滴下終了後、得られた反応溶液を80 で2時間加熱した。

その後、反応溶液を150 までさらに昇温した後、徐々に減圧して反応溶液から溶媒の一部を留去して、アミンアダクト(AD-1)と、アミン化合物(A)として未反応のN,N-ジメチルアミノプロピルアミンとからなる硬化剤(I)を2050g得た。

エポキシ樹脂用硬化剤(I)中のアミン化合物(A)(N,N-ジメチルアミノプロピルアミン)の含有量は、0.1質量%であった。

【0073】

[製造例1-2]

(アミンアダクト(AD-2)の製造)

キシレン100g及びイソプロピルアルコール100gの混合溶液中に、アミン化合物Aとして2-エチル-4-メチルイミダゾール(分子量110)110gを溶解した後、60~100 でエポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂(旭化成イマテリアルズ社製の「AER2603」、エポキシ当量189、全塩素量1800ppm、加水分解性塩素50ppm)189gを添加し、反応させた。

次いで、反応液を加熱減圧することで、溶媒であるキシレンとイソプロピルアルコールを反応液から留去するとともに、未反応のジエチレントリアミンの含有量が0.01質量%未満になるまで留去することにより、アミンアダクト(AD-2)263gを得た。

【0074】

[エポキシ樹脂用硬化剤のコアとなる硬化剤の作製]

[製造例2-1]

(エポキシ樹脂用硬化剤のコアとなる硬化剤(C-1)の製造)

製造例1-1で得られたアミンアダクト800gを165 加熱環境下で熔融し、200gのDABCO(東京化成社製1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン)を6

10

20

30

40

50

0 rpmで165、1時間攪拌混合を行い、フラスコから払い出すことによりブロック状のアミンダクト混合物を得た。

上記製造例1-1で作成したアミンダクトを粉砕機「ロートブックス」(ホソカワミクロン社製)により平均粒径が0.1~2mm程度になるまで粗砕し、粗粉物を得た。5.0kg/Hrの供給量で、得られた粗砕物を気流式ジェットミル(日清エンジニアリング社製、「CJ25型」)に供給し、0.6MPa・sの粉砕圧での粉砕を2回繰り返し、その後、空気分級機(日清エンジニアリング社製、「ターボクラシファイア」)により分級を行い、粗大粒子の除去を行うことで、エポキシ樹脂硬化剤のコア(C-1)を得た。

回収したコア(C-1)の電位差滴定によるアミノ基窒素の含有量は、5.5質量%であった。

【0075】

[製造例2-2]

DABCOの溶融混合工程を行わず、粉砕工程を実施した以外は製造例2-1と同様にしてエポキシ樹脂硬化剤のコア(C-2)を得た。回収したコア(C-2)の電位差滴定によるアミノ基窒素の含有量は、4.2質量%であった。

【0076】

[マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤を含有するマスターバッチ型硬化剤の製造例]

[製造例3-1]

分散媒を兼ねたビスフェノールA型エポキシ樹脂EP-1(三菱化学社製品「jER828」、エポキシ当量189g/eq)120gを用いた。

エポキシ樹脂EP-1中に、製造例2-1で得られたエポキシ樹脂硬化剤のコア(C-1)の微粉砕物100gを添加し、分散させた後、水1.0g、及びイソホロンジイソシアネート2.0gを添加し、25~50で3時間、反応させて、マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤を含有するマスターバッチ型硬化剤(H-1)を得た。

【0077】

[製造例3-2]

分散媒を兼ねたビスフェノールA型エポキシ樹脂EP-2(旭化成イーマテリアルズ社製品「AER2603」、エポキシ当量189g/eq、全塩素量1800ppm、加水分解性塩素量50ppm)200gを用いた。

エポキシ樹脂EP-2中に、製造例2-1で得られたエポキシ樹脂硬化剤のコア(C-1)の微粉砕物100gを添加し、分散させた後、水1.0g、及びトリレンジイソシアネート5.5gを添加し、40~50で2時間、反応させて、マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤を含有するマスターバッチ型硬化剤(H-2)を得た。

【0078】

[製造例3-3]

分散媒を兼ねたビスフェノールA型エポキシ樹脂EP-1100gを用いた。

エポキシ樹脂EP-1中に、製造例2-1で得られたエポキシ樹脂硬化剤のコア(C-1)の微粉砕物120gを添加し、分散させた後、水1.0g、及びトリレンジイソシアネート5.5gを添加し、40~50で2時間、反応させて、マイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤を含有するマスターバッチ型硬化剤(H-3)を得た。

【0079】

[製造例3-4]

エポキシ樹脂硬化剤のコア(C-1)の代わりに製造例2-2で得られたエポキシ樹脂硬化剤のコア(C-2)を用いた以外は製造例3-2と同様にしてマイクロカプセル型エポキシ樹脂用硬化剤を含有するマスターバッチ型硬化剤(H-4)を得た。

【0080】

[実施例1、2及び比較例1~3]

シンキー社製品「あわとり練太郎ARE-310」に、PP容器を取り付けた。マスタ

10

20

30

40

50

ーバッチ型硬化剤と、配合樹脂（三菱化学社製品のビスフェノール A 型エポキシ樹脂「j ER 8 2 8」、エポキシ当量 189 g / e q）とを表 1 に示す配合量にて配合し、2000 rpm で、攪拌 3 分間、脱泡 2 分間の設定で攪拌した。各配合物が混ざっていることを目視で確認した。各種物性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 1 】

【表 1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
マスターバッチ型硬化剤	H-1 3g	H-1 3g	H-2 3g	H-3 3g	H-4 3g
エポキシ樹脂	10g	0g	10g	0g	10g
アミノ基を構成する窒素原子の含有量	0.58	2.82	0.46	3.14	1.41
せん断接着強度	○	◎	×	×	×
線膨張係数	◎	○	×	○	◎
保存安定性	◎	◎	◎	○	◎

10

【産業上の利用可能性】

【 0 0 8 2 】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、電子機器、電気電子部品の絶縁材料、封止材料、接着剤、導電性材料等の幅広い用途において、産業上の利用可能性を有している。

---

フロントページの続き

(72)発明者 鬼塚 賢三

東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内

(72)発明者 小住 尚論

東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内

Fターム(参考) 4J036 AA01 AD08 DA06 DA09 DA10 DC03 DC04 DC06 DC18 DC46  
HA07 JA07