

(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2007-31476

(P2007-31476A)

(43) 公開日 平成19年2月8日(2007.2.8)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>CO8G 59/58</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 59/58		4FO71
<b>CO8J 5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8J 5/00	CFC	4J036
<b>CO8L 63/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 63:00		

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2005-212738 (P2005-212738)</p> <p>(22) 出願日 平成17年7月22日 (2005.7.22)</p>	<p>(71) 出願人 000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号</p> <p>(74) 代理人 100124970 弁理士 河野 通洋</p> <p>(72) 発明者 宮澤 賢史 千葉県市原市八幡海岸通12番地 大日本 インキ化学工業株式会社関東ポリマ関連技 術研究所内</p> <p>(72) 発明者 亀山 裕史 千葉県市原市八幡海岸通12番地 大日本 インキ化学工業株式会社関東ポリマ関連技 術研究所内</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成形材料用エポキシ樹脂組成物、その成形硬化物及び成形硬化物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 エポキシ樹脂 / 酸無水物硬化剤系で得られる硬化物の優れた機械的物性や耐熱性を発現させることが出来る低温硬化可能な成形材料用エポキシ樹脂組成物、その成形硬化物、及びその成形硬化物の製造方法を提供すること。

【解決手段】 エポキシ樹脂 (A) と酸無水物系硬化剤 (B) と硬化促進剤 (C) とを含有する成形材料用エポキシ樹脂組成物であり、前記硬化促進剤 (C) が 1, 2 - ジメチルイミダゾールであることを特徴とする成形材料用エポキシ樹脂組成物及びその成形硬化物、該成形用エポキシ樹脂組成物を注型し、70 ~ 100 で加熱硬化させることを特徴とする成形硬化物の製造方法。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

エポキシ樹脂 (A) と酸無水物系硬化剤 (B) と硬化促進剤 (C) とを含有する成形材料用エポキシ樹脂組成物であり、前記硬化促進剤 (C) が 1, 2 - ジメチルイミダゾールであることを特徴とする成形材料用エポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 2】

前記エポキシ樹脂 (A) と酸無水物系硬化剤 (B) との合計 100 重量部に対して、硬化促進剤 (C) を 0.4 ~ 1.5 重量部用いる請求項 1 記載の成形材料用エポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 3】

前記エポキシ樹脂 (A) がビスフェノール型液状エポキシ樹脂を含有するものである請求項 1 又は 2 記載の成形材料用エポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項記載の成形材料用エポキシ樹脂組成物を加熱成形硬化させたものであることを特徴とする成形硬化物。

## 【請求項 5】

エポキシ樹脂 (A) と酸無水物系硬化剤 (B) と 1, 2 - ジメチルイミダゾールとを含有する成形材料用エポキシ樹脂組成物を 70 ~ 100 で加熱硬化させることを特徴とする成形硬化物の製造方法。

## 【請求項 6】

成型型に注入して加熱硬化させる請求項 5 記載の成形硬化物の製造方法。

10

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、エポキシ樹脂 / 酸無水物硬化剤系で得られる硬化物の優れた機械的物性や耐熱性を発現させることが出来る低温硬化可能な成形材料用エポキシ樹脂組成物、その成形硬化物、及びその成形硬化物の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、エポキシ樹脂を酸無水物硬化剤で硬化させて得られる成形硬化物は、アミン類を硬化剤として得られた硬化物に比べて、熱変形温度が高く、電気特性、機械的特性等にも優れていることから、人造大理石、電気電子絶縁材料等として広く使用されている。しかしながら機械的物性・耐熱性に優れる硬化物を得るためには、100 を越える高温で長時間加熱する必要があり、低温硬化によるエネルギーの省力化が求められている。また、低温硬化システムは、安価な FRP 樹脂製の型を使用することが可能となると期待されている技術でもある。

## 【0003】

又、大型成形品は高温で長時間加熱することが可能な硬化炉が不足している等の設備的な問題により、現在はポットライフやかぶれ等の作業性に問題があるアミン類を硬化剤とする方法で行われているが、低温硬化可能な酸無水物硬化システムが完成すれば、該作業性の問題も解決が図れる点からも、低温硬化への開発要求は強い。

## 【0004】

これらの要求に対して、例えば、エポキシ樹脂 / 酸無水物硬化剤系の硬化促進剤として四級アンモニウム塩を用いることにより、硬化温度を 100 以下とすることが出来ることが提案されている (例えば、特許文献 1 参照。)。しかしながら、該四級アンモニウム塩は水溶液の状態でも市販されているものもありその水分の影響や、固形状態における吸湿による水分の影響により、硬化物の機械的特性の低下や、硬化物中のボイドの発生が生じるため、更なる改良が求められている。

30

40

50

## 【0005】

【特許文献1】特開2002-167424号公報(第3頁)

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

上記のような実情に鑑み、本発明は、エポキシ樹脂/酸無水物硬化剤系で得られる硬化物の優れた機械的物性や耐熱性を発現させることが出来る低温硬化可能な成形材料用エポキシ樹脂組成物、その成形硬化物、及びその成形硬化物の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

10

## 【0007】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、硬化促進剤として1,2-ジメチルイミダゾールを用いることにより硬化温度が低くても優れた機械的強度と耐熱性を有する成形硬化物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

## 【0008】

即ち、本発明は、エポキシ樹脂と酸無水物系硬化剤と硬化促進剤とを含有する成形材料用エポキシ樹脂組成物であり、前記硬化促進剤が1,2-ジメチルイミダゾールであることを特徴とする成形材料用エポキシ樹脂組成物、及びその成形硬化物を提供するものである。

## 【0009】

20

更に、本発明は、エポキシ樹脂と酸無水物系硬化剤と1,2-ジメチルイミダゾールとを含有する成形材料用エポキシ樹脂組成物を70~100で加熱硬化させることを特徴とする成形硬化物の製造方法をも提供するものである。

【発明の効果】

## 【0010】

本発明の成形材料用エポキシ樹脂組成物を用いることにより、エポキシ樹脂/酸無水物硬化剤系においても低温硬化条件で優れた機械的強度と耐熱性を有する成形硬化物を提供できる。また、本発明により大型成形品への適用も可能となり、トータルコストの低減にも有効である。

【発明を実施するための最良の形態】

30

## 【0011】

本発明で用いるエポキシ樹脂(A)は、その構造として特に限定されるものではなく、種々のものを使用することができるが、成形材料用として作業性に優れる点から室温で液状のエポキシ樹脂であることが好ましく、例えば、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂、ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂等のビスフェノール型液状エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂等の脂環式エポキシ樹脂、ターシャリーブチルカテコールとエピハロヒドリンとから誘導されるエポキシ樹脂等の2価フェノール型エポキシ樹脂、モノエポキシ化合物やアルコールエーテル型エポキシ樹脂等の反応性希釈剤と称されるものが挙げられ、単独でも、2種以上の混合物として使用しても良い。これらの中でも、得られる硬化物の機械的物性や耐熱性に優れる点から、ビスフェノール型液状エポキシ樹脂を含有することが好ましく、特にビスフェノールA型液状エポキシ樹脂を含有することが好ましい。

40

## 【0012】

又、前記エポキシ樹脂(A)として、種々の固形エポキシ樹脂を用いる場合には、前記した反応性希釈剤や液状エポキシ樹脂等を併用し、加熱混合して液状化する方法や、後述する酸無水物硬化剤と混合して液状化する等によって作業性を良好にすることが好ましい。

## 【0013】

本発明で用いる酸無水物硬化剤(B)としては、特に限定されるものではなく、例えば、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサ

50

ヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸等が挙げられ、単独でも、2種以上を混合して用いても良い。

【0014】

前記酸無水物硬化剤(B)の配合割合としては、得られる硬化物の耐熱性、特に耐熱水性に優れる点からエポキシ樹脂(A)のエポキシ基1当量に対して0.8~1.2当量、好ましくは0.95~1.05当量の範囲である。

【0015】

本発明で用いる硬化促進剤(C)としては、低温での硬化条件において機械的強度及び耐熱性を発現する硬化物が得られる点で1,2-ジメチルイミダゾールの使用が必須であり、本発明の効果を損なわない範囲において、その他のイミダゾール等を併用して用いることも可能である。

10

【0016】

前記硬化促進剤(C)の配合量としては、特に限定されるものではないが、一般的に硬化促進剤の配合量が多くなるほど、得られる硬化物の樹脂焼けやクラックを生じやすくなることが知られており、又、成形材料用エポキシ樹脂組成物のポットライフも短くなる等の理由から、エポキシ樹脂(A)と酸無水物硬化剤(B)との合計100重量部に対して、通常硬化促進剤(C)は0.4~1.5重量部の範囲で配合し、好ましくは0.5~1.0重量部の範囲で配合する。

【0017】

本発明の成形材料用エポキシ樹脂組成物としては、前記エポキシ樹脂(A)と前記酸無水物硬化剤(B)、前記硬化促進剤(C)とを用いること以外、何ら制限されるものではなく、本発明の効果を損なわない範囲において、必要に応じて、充填剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、離型剤、脱泡剤等の各種添加剤等を併用して用いても良い。

20

【0018】

本発明の成形材料用エポキシ樹脂組成物を得る方法としては特に限定されるものではなく、エポキシ樹脂(A)と酸無水物硬化剤(B)とを均一に混合した後、硬化促進剤(C)やその他の添加剤等を混合し、均一になるまで攪拌する方法、予めエポキシ樹脂(A)や酸無水物硬化剤(B)の一方に硬化促進剤(C)やその他の添加剤等を混合した後、その他の成分を所定量加え、均一になるまで混合する方法等が挙げられる。また、均一攪拌に伴って発生した泡を消滅させる方法としては、例えば、減圧下で一定時間放置後、徐々に復圧させる方法等が挙げられる。

30

【0019】

本発明の成形硬化物は、前記で得られた成形材料用エポキシ樹脂組成物を加熱硬化させることにより、容易に得ることが出来、その温度としては、通常70~100であり、80~100であることが好ましく、硬化時間としては通常3~8時間、好ましくは3~5時間である。その硬化方法としては特に限定されるものではなく、種々の素材、例えば、強化ガラス、金属又はFRPなどの樹脂によって予め造られた成形型に、均一に攪拌混合した本発明の成形材料用エポキシ樹脂組成物を注入する、いわゆる注型による硬化方法が挙げられる。このとき用いる成形型は、本発明の成形材料用エポキシ樹脂組成物が低温硬化可能であることから、高価な金型を用いる必要はなく、安価な材料からなる型でも使用可能であり、サイクル性にも富むことからトータルコストの削減が可能となるものである。

40

【実施例】

【0020】

以下に本発明を実施例により詳述するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中で特に断りのない限り、「部」「%」は重量基準である。

【0021】

実施例1

ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂EPICLON 850(大日本インキ化学工業

50

株式会社製、エポキシ当量 188 g / eq ) 100 g、ビスフェノール F 型液状エポキシ樹脂 E P I C L O N 830 (大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量 170 g / eq ) 28 g、反応性希釈剤 E P I C L O N 726 (大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量 154 g / eq ) 25 g、酸無水物硬化剤としてメチルテトラヒドロ無水フタル酸 E P I C L O N B - 570 (大日本インキ化学工業株式会社製、酸無水物当量 166 g / eq ) 143 g、1, 2 - ジメチルイミダゾール 1.5 g を 1 リットルのポリカップ (直径 12 cm、高さ 14 cm) に配合し、ヘラを用いて 1 分 30 秒間混合し、成形材料用エポキシ樹脂組成物 1 を得た。

#### 【0022】

次に、前記で得たエポキシ樹脂組成物 1 を入れたポリカップを 25 の内容積約 15 リットルのデシケ - タに入れ、真空ポンプにより真空脱泡を行った。 10

#### 【0023】

次にシリコン系離型剤 S H - 7020 (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製) により離型処理したガラス板 (300 mm x 300 mm) を型に用いて硬化物の作製を行った。まず 2 枚のガラス板にスペーサーとしてシリコン丸棒 3 mm を挟み込んだものを成形型として使用し、前記で得られた真空脱泡処理したエポキシ樹脂組成物 1 を注型した。これを 85 に制御された乾燥器に 5 時間放置し、成形体を取り出し、常温雰囲気中にて徐冷し約 3 mm 厚の物性測定用の硬化物を得た。

#### 【0024】

##### 比較例 1

実施例 1 において、1, 2 - ジメチルイミダゾールの代わりにジメチルベンジルアミンを用いる以外は実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂組成物 2 を配合し、実施例 1 と同様の硬化温度条件により約 3 mm 厚の物性測定用の硬化物を得た。 20

#### 【0025】

##### 比較例 2

比較例 1 のエポキシ樹脂組成物 2 を用いて硬化温度を 120 で 2 時間、後硬化として 150 で 3 時間とした以外は比較例 1 と同様にして約 3 mm 厚の物性測定用の硬化物を得た。

#### 【0026】

##### 比較例 3

実施例 1 において、1, 2 - ジメチルイミダゾールの代わりに 2 - エチル - 4 - イミダゾール (2 E 4 M Z) を用いる以外は実施例 1 と同様にして、エポキシ樹脂組成物 3 を配合し、実施例 1 と同様の硬化温度条件により約 3 mm 厚の物性測定用の硬化物を得た。 30

#### 【0027】

##### 比較例 4

実施例 1 において、1, 2 - ジメチルイミダゾールの代わりに塩化テトラメチルアンモニウム 50% (T M A C - 50) 水溶液を用いる以外は実施例 1 と同様にして、エポキシ樹脂組成物 4 を配合し、実施例 1 と同様の硬化温度条件により約 3 mm 厚の物性測定用の硬化物を得た。

#### 【0028】

得られた硬化物を用いて、下記により、熱変形温度の測定、引張り及び曲げ試験を行った。結果を表 1 に示す。 40

#### 【0029】

##### 熱変形温度の測定方法

前記で得られた約 3 mm の厚さを有する硬化物を 12.5 mm x 12.5 mm の大きさに切り出し、J I S K 7207 に従って、東洋精機社製の卓上型 H D T 試験機 C U - 6422P - T S 1 を用いて測定した。

#### 【0030】

##### 曲げ試験の方法

前記で得られた約 3 mm の厚さを有する成形硬化物を 25 mm x 75 mm の大きさに切 50

り出し、JIS K 6911に従って、島津製作所株式会社製のAUTOGRAPH AG-Iを用いて測定し、曲げ強度、曲げ弾性率を求めた。

【0031】

引張り試験の方法

前記で得られた約3mmの厚さを有する成形硬化物を180mm×20mmの大きさに切り出し、引張り試験片作製機（東測精密工業株式会社製）により試験片型を作製後、JIS K 6911に従って、A&Dテンシロン（RTC1350A）を用いて測定し、引張り強度、伸び率を求めた。

【0032】

【表1】

表1 組成物配合表及び硬化物物性

		実施例	比較例			
		1	1	2	3	4
球 <sup>o</sup> 樹脂 (A)	850	100	100	100	100	100
	830	28	28	28	28	28
	726	25	25	25	25	25
硬化剤 (B)	B-570	143	143	143	143	143
硬化促進剤 (C)	1,2-DMZ	1.5	—	—	—	—
	DMBA	—	1.5	1.5	—	—
	2E4MZ	—	—	—	1.5	—
	TMAC-50	—	—	—	—	1.5
球 <sup>o</sup> 樹脂組成物		1	2	2	3	4
硬化温度		85°C/5h	85°C/5h	120°C/2h 150°C/3h	85°C/5h	85°C/5h
物 性	熱変形温度(°C)	100	55	103	80	60
	曲げ強度(MPa)	145	100	143	120	80
	曲げ弾性率(MPa)	3350	3450	3330	3500	3750
	引張り強度(MPa)	87	45	85	65	40
	引張り伸び率(%)	5.4	1.4	5.2	2.0	1.8

10

20

30

【0033】

表1の脚注：

1, 2 - DMZ : 1, 2 - ジメチルイミダゾール

DMBA : ジメチルベンジルアミン

2E4MZ : 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール

TMAC - 50 : 塩化テトラメチルアンモニウム

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA42 AC09 AC12 AC19 AE02 AE03 AF13 AF45 BA02 BB01  
BB12 BC07  
4J036 AA01 AD08 DA05 DB15 DC40 HA12