

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5633743号
(P5633743)

(45) 発行日 平成26年12月3日(2014. 12. 3)

(24) 登録日 平成26年10月24日(2014. 10. 24)

(51) Int. Cl.	F I
CO8G 59/62 (2006.01)	CO8G 59/62
CO8G 59/50 (2006.01)	CO8G 59/50
CO8G 59/64 (2006.01)	CO8G 59/64
CO8G 59/68 (2006.01)	CO8G 59/68

請求項の数 12 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2010-545796 (P2010-545796)	(73) 特許権者	000214250
(86) (22) 出願日	平成22年1月8日(2010.1.8)		ナガセケムテックス株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/050172		大阪府大阪市西区新町1丁目1番17号
(87) 国際公開番号	W02010/079832	(74) 代理人	100104813
(87) 国際公開日	平成22年7月15日(2010.7.15)		弁理士 古谷 信也
審査請求日	平成24年12月21日(2012.12.21)	(72) 発明者	辻村 豊
(31) 優先権主張番号	特願2009-3427 (P2009-3427)		兵庫県たつの市龍野町中井236 ナガセケムテックス株式会社内
(32) 優先日	平成21年1月9日(2009.1.9)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
		審査官	中村 英司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可視光に対して透明性を有する熱可塑性エポキシ樹脂硬化物の製造方法及び熱可塑性エポキシ樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1分子中にエポキシ基を2つ有するエポキシ化合物(A)及び1分子中にフェノール性水酸基を2つ有する化合物(B)を、硬化促進剤(C)として下記一般式(1)で表される化合物の少なくとも1種を用いて硬化させることを特徴とする、可視光に対して透明性を有する熱可塑性エポキシ樹脂硬化物の製造方法。

$$R_n - NH_m \quad (1)$$

[式(1)中、Rは1価の基であり、窒素原子に対して 位に水酸基を有する炭素数2~10の飽和炭化水素基(ただし、炭素数3以上の場合は直鎖及び分枝鎖を含む。)を表す。nは1~3の整数であり、mは2~0の整数であり、かつ、n+m=3である。複数あるRは、それぞれ、同一でも異なってもよい。]

【請求項2】

前記エポキシ化合物(A)と前記化合物(B)との配合量は、エポキシ化合物(A)1モルに対して化合物(B)0.9~1.1モルである請求項1記載の製造方法。

【請求項3】

硬化促進剤(C)を、エポキシ化合物(A)100重量部に対して0.5~10重量部使用する請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】

1分子中にエポキシ基を2つ有するエポキシ化合物(A)及び1分子中にフェノール性水酸基を2つ有する化合物(B)を、硬化促進剤(C)として下記一般式(1)で表される

化合物の少なくとも1種を用いて硬化させることを特徴とする、可視光に対して透明性を有する熱可塑性エポキシ樹脂硬化物の製造方法であって、硬化促進剤(C)として、トリエタノールアミン及びトリエタノールアミンからなる群から選択される少なくとも1種の化合物と、トリペンチルアミン及びトリ-n-ブチルアミンからなる群から選択される少なくとも1種の化合物とを、エポキシ化合物(A)100重量部に対して合計0.01~10重量部含有する製造方法。

$R_n - NH_m$ (1)

[式(1)中、Rは1価の基であり、窒素原子に対して1位に水酸基を有していてもよい炭素数2~10の飽和炭化水素基(ただし、炭素数3以上の場合は直鎖及び分枝鎖を含む。)を表す。ただし、Rが水酸基を有していない場合は炭素数4~10である。nは1~3の整数であり、mは2~0の整数であり、かつ、 $n + m = 3$ である。複数あるRは、それぞれ、同一でも異なってもよい。]

【請求項5】

120~180にて硬化させる請求項1~4のいずれか記載の製造方法。

【請求項6】

5分~24時間硬化させる請求項5記載の製造方法。

【請求項7】

1分子中にエポキシ基を2つ有するエポキシ化合物(A)、1分子中にフェノール性水酸基を2つ有する化合物(B)、並びに、硬化促進剤(C)として下記一般式(1)で表される化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする、熱可塑性エポキシ樹脂組成物

$R_n - NH_m$ (1)

[式(1)中、Rは1価の基であり、窒素原子に対して1位に水酸基を有する炭素数2~10の飽和炭化水素基(ただし、炭素数3以上の場合は直鎖及び分枝鎖を含む。)を表す。nは1~3の整数であり、mは2~0の整数であり、かつ、 $n + m = 3$ である。複数あるRは、それぞれ、同一でも異なってもよい。]

【請求項8】

前記エポキシ化合物(A)と前記化合物(B)との配合量は、エポキシ化合物(A)1モルに対して化合物(B)0.9~1.1モルである請求項7記載の熱可塑性エポキシ樹脂組成物。

【請求項9】

硬化促進剤(C)を、エポキシ化合物(A)100重量部に対して0.5~10重量部使用する請求項7記載の熱可塑性エポキシ樹脂組成物。

【請求項10】

1分子中にエポキシ基を2つ有するエポキシ化合物(A)、1分子中にフェノール性水酸基を2つ有する化合物(B)、並びに、硬化促進剤(C)としてモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリ(2-ブタノール)アミン、トリ(t-ブタノール)アミン、トリ(3-メチル-2-ブタノール)アミン、トリ(2-ペンタノール)アミン、トリ(2-メチル-2-ブタノール)アミン、N-ブチルジエタノールアミン及びN,N-ジブチルエタノールアミンからなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とする熱可塑性エポキシ樹脂組成物。

【請求項11】

硬化促進剤(C)として、トリエタノールアミン及びトリエタノールアミンからなる群から選択される少なくとも1種の化合物を、エポキシ化合物(A)100重量部に対して0.5~10重量部含有する請求項10記載の熱可塑性エポキシ樹脂組成物。

【請求項12】

硬化促進剤(C)として、トリエタノールアミン及びトリエタノールアミンからなる群から選択される少なくとも1種の化合物を用いるとともに、トリペンチルアミン及びトリ-n-ブチルアミンからなる群から選択される少なくとも1種の化合物を用い、エポ

10

20

30

40

50

キシ化合物（A）100重量部に対してこれらを合計0.01～10重量部含有する請求項10記載の熱可塑性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、2官能エポキシ化合物と2官能フェノール化合物とを重合させる熱可塑性エポキシ樹脂硬化物の製造方法に関する。さらに詳細には、可視光に対して透明性を有する熱可塑性エポキシ樹脂硬化物の製造方法及び該製造方法に使用される可視光に対して透明性を有する熱可塑性エポキシ樹脂硬化物を与える組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性エポキシ樹脂は、直鎖状高分子量エポキシ重合体であり、加熱溶融させることが可能であり、通常の熱硬化性エポキシ樹脂では困難な可撓性、加工性、粘着性に優れ、また、リユース、リサイクル及び2次加工が可能となること等から、近年、種々の用途に用いられている（例えば、特許文献1～3参照）。

【0003】

熱可塑性エポキシ樹脂は、2官能エポキシ化合物と活性水素含有基を2つ含有する化合物、例えば、2官能フェノール化合物とを、エポキシ環の開環を伴う付加重合により鎖延長して生成する線状ポリマーである。しかしながら、2官能エポキシ化合物と活性水素含有基、例えば、フェノール性水酸基との反応によりアルコール性水酸基が生成するので、このアルコール性水酸基がエポキシ基と反応するならば分枝鎖構造を有するポリマーが生成する。このような構造を有するポリマーはゲル化し、また加熱によって溶融することが困難であり溶剤溶解性に劣り、熱可塑性樹脂としての性質を発揮しないものとなる。

【0004】

従来、2官能エポキシ化合物と2官能フェノール化合物との重合触媒としてアルカリ金属化合物が知られていた。しかしながら、その反応物はゲル化しやすいという問題があった。従って、2官能エポキシ化合物と2官能フェノール化合物とを重合させて熱可塑性ポリマーを得るための硬化促進剤としては、エポキシ基とエポキシ基との反応やエポキシ基とアルコール性水酸基との反応を抑えて、エポキシ基とフェノール性水酸基との反応を生じさせるものが望ましい。このような硬化促進剤としてリン系化合物やイミダゾール系化合物が示唆され、なかでも、硬化物の良好な熱可塑性を実現する観点からトリフェニルホスフィン（TPP）やトリ-*o*-トリルホスフィン（TOTP）等のリン系硬化促進剤が使用されていた（例えば、特許文献3参照）。

【0005】

しかしながら、2官能エポキシ化合物と2官能フェノール化合物とを重合させて熱可塑性エポキシ樹脂硬化物を製造するに際して、このような硬化促進剤を使用する場合、次のような問題が知られている。すなわち、理由は明らかではないが、このような化合物を使用すると、生成物が橙色～赤色に着色してしまい、用途が制限されてしまうのである。樹脂自体の着色の影響が小さい製品の分野においてはこのことが問題となることは少ない。しかしながら、外観に対する影響を考慮する必要がある製品等においては、樹脂自体の着色のために、従来の熱可塑性エポキシ樹脂組成物では充分に対応することができない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2001-335617

【特許文献2】特開平10-237271

【特許文献3】特開2006-321897

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

10

20

30

40

50

本発明の目的は、上述の現状に鑑みて、可視光に対して透明性を有するとともに良好な熱可塑性を実現する熱可塑性エポキシ樹脂硬化物の製造方法及び該製造方法に使用するための可視光に対して透明性を有する熱可塑性エポキシ樹脂硬化物を与える組成物を提供することにある。

【0008】

本発明者は上述の課題を解決するために鋭意検討したところ、リン系硬化促進剤である TPP と構造類似のトリフェニルアミン (TPA) は、熱可塑性エポキシ樹脂組成物を硬化させることができないことがわかった。また、トリエチルアミンも硬化促進剤として使用できないことが分かった。しかしながら、さらに検討の結果、意外なことに、ニトリロトリアルカノールや、ある種のトリアルキルアミンが、熱可塑性エポキシ樹脂組成物の硬化促進剤として有効であることを見出すとともに、このような硬化促進剤を使用すると、硬化物が着色しないことも見出した。これらの知見をもとにさらなる検討を行った結果、本発明に到達した。

【課題を解決するための手段】

【0009】

従って、本発明は、1分子中にエポキシ基を2つ有するエポキシ化合物 (A) 及び1分子中にフェノール性水酸基を2つ有する化合物 (B) を、硬化促進剤 (C) として下記一般式 (1) で表される化合物の少なくとも1種を用いて硬化させることを特徴とする、可視光に対して透明性を有する熱可塑性エポキシ樹脂硬化物の製造方法である。R_n-NH_m

(1) 式 (1) 中、R は1価の基であり、窒素原子に対して 1位に水酸基を有していてもよい炭素数 2 ~ 10 の炭化水素基 (ただし、炭素数 3 以上の場合は直鎖及び分枝鎖を含む。) を表す。ただし、R が水酸基を有していない場合は炭素数 3 ~ 10 である。n は 1 ~ 3 の整数であり、m は 2 ~ 0 の整数であり、かつ、n + m = 3 である。複数ある R は、それぞれ、同一でも異なっていてもよい。

【0010】

本発明はまた、上記製造方法に使用するための、1分子中にエポキシ基を2つ有するエポキシ化合物 (A)、1分子中にフェノール性水酸基を2つ有する化合物 (B)、並びに、硬化促進剤 (C) としてモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリ (2-ブタノール) アミン、トリ (t-ブタノール) アミン、トリ (3-メチル-2-ブタノール) アミン、トリ (2-ペンタノール) アミン、トリ (2-メチル-2-ブタノール) アミン、N-ブチルジエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリヘキシルアミン及びトリペンチルアミンからなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とする熱可塑性エポキシ樹脂組成物である。

【0011】

本発明はさらにまた、上記組成物を硬化させてなる、可視光に対して透明性を有する熱可塑性エポキシ樹脂硬化物でもある。

【発明の効果】

【0012】

本発明は、上述の構成により、可視光に対して透明性を有する熱可塑性エポキシ樹脂硬化物を得ることができる。なお、本発明において「可視光に対して透明性を有する」とは、厚さ 3 mm 程度の硬化物を白色光にて肉眼で観察した場合に無色透明であると観察されるか、又は、着色が観察されないことをいう。従って、必ずしも光学材料に要求される程度の無色透明性を有するとは限らないが、白色光の下で着色による製品の外観に影響を及ぼすことが事実上ない程度の無色性及び光線透過性を有する。また、本発明の硬化物の強度も、リン系硬化促進剤使用の場合と遜色ない強度を実現可能である。さらに、本発明の組成物は硬化速度も、実用上十分な速さを確保することができる。また、本発明の硬化物は、良好な熱可塑性を有する。

【図面の簡単な説明】

【0013】

10

20

30

40

50

【図1】A（実施例1）及びB（比較例4）の硬化物の外観を示す図面代用写真。

【発明を実施するための形態】

【0014】

1分子中にエポキシ基を2つ有するエポキシ化合物（A）としては、低分子量ジエポキシ化合物、例えば、カテコールジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、*t*-ブチルヒドロキノンジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエーテル等のベンゼン環を1個有する一核体芳香族ジエポキシ化合物類、ジメチロールシクロヘキサングリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3,4-エポキシシクロヘキセニルカルボキシレート、リモネンジオキシド等の脂環式エポキシ化合物類、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタンジグリシジルエーテル、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタンジグリシジルエーテル、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンジグリシジルエーテル等のビスフェノール型エポキシ化合物及びこれらが部分縮合したオリゴマー混合物（ビスフェノール型エポキシ樹脂ともいう。）、3,3,5,5-テトラメチルビス（4-ヒドロキシフェニル）メタンジグリシジルエーテル、3,3,5,5-テトラメチルビス（4-ヒドロキシフェニル）エーテルジグリシジルエーテル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、メチルヒドロキノンジグリシジルエーテル、2,5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノンジグリシジルエーテル、ビフェニル型又はテトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂類、ビスフェノールフルオレン型又はビスクレゾールフルオレン型エポキシ樹脂等を挙げることができる。これらは1種のみ使用してもよく又は2種以上使用してもよい。これらのうち、好ましくは、ビスフェノール型エポキシ樹脂である。

【0015】

エポキシ化合物（A）は、常温（25℃）で液状の化合物であればよい。また、固体の化合物であっても、溶剤を用いて溶液にして用いることができる。さらに、液状の化合物（B）に溶解することもできる。従って、エポキシ化合物の分子量の上限は特に定めないが、通常、オリゴマーの重量平均分子量は200～1500である。

【0016】

1分子中にフェノール性水酸基を2つ有する化合物（B）において、フェノール性水酸基とは、芳香環の水素原子に対して置換した水酸基をいう。上記化合物（B）としては、例えば、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、*t*-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン等のベンゼン環1個を有する一核体芳香族ジヒドロキシ化合物類、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールA）、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン（ビスフェノールAD）、ビス（ヒドロキシフェニル）メタン（ビスフェノールF）、ビスフェノールフルオレン、ビスクレゾールフルオレン等のビスフェノール類、ジヒドロキシナフタレン等の縮合環を有する化合物、ジアリルレゾルシン、ジアリルビスフェノールA、トリアリルジヒドロキシビフェニル等のアリル基を導入した2官能フェノール化合物等が挙げられる。これらは1種のみ使用してもよく又は2種以上使用してもよい。これらのうち、好ましくは、ビスフェノールA、ビスフェノールフルオレンである。

【0017】

上記化合物（B）は、常温（25℃）で液状の化合物であればよい。また、固体の化合物であっても、溶剤を用いて溶液にして用いることができる。さらに、液状のエポキシ化合物（A）に溶解することもできる。従って、化合物（B）の分子量の上限は特に定めないが、通常、上限は200～500程度である。

【0018】

上記エポキシ化合物（A）と上記化合物（B）との配合量は、エポキシ化合物（A）1モルに対して化合物（B）0.9～1.1モルが好ましく、0.95～1.05モルがより好ましい。

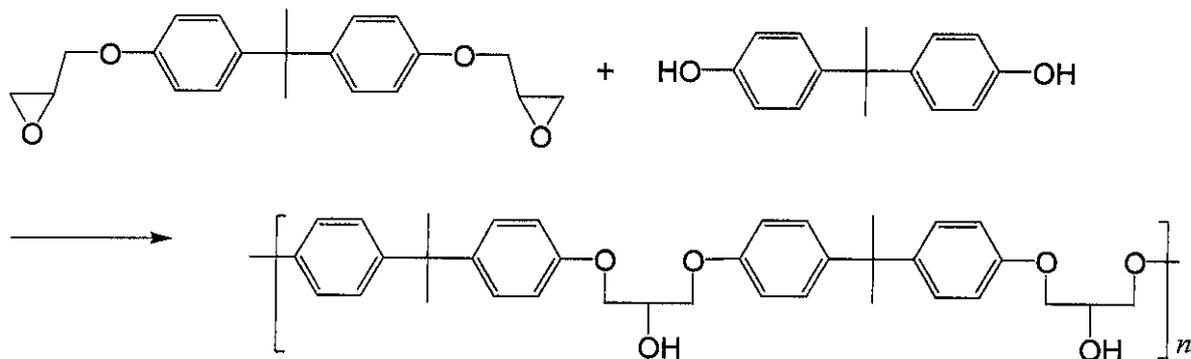
【0019】

上記エポキシ化合物（A）と化合物（B）とは、以下のスキームに例示するように、重付

加反応により直鎖状に重合することができる。熱可塑性エポキシ樹脂であるか否かは、硬化物の溶剤への可溶性、熱溶融性等で確かめることができる。

【0020】

【化1】



【0021】

硬化促進剤(C)としては、上記一般式(1)で表される化合物の少なくとも1種を用いる。このうち、上記一般式(1)中、Rが窒素原子に対して 位に水酸基を有する炭素数2~10の炭化水素基(ただし、炭素数3以上の場合には直鎖及び分枝鎖を含む。)を表すものが好ましく、より好ましくは炭素数2~6である。上記一般式(1)中、nが2又は3がより好ましく、nが3がさらに好ましい。

20

【0022】

硬化促進剤(C)としては、直鎖又は分枝鎖の、好ましくは飽和の、炭化水素鎖(例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、i-ペンチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、neo-ペンチル、n-ヘキシル、イソヘキシル、ネオヘキシル、n-ヘプチル

、2-ヘプチル、n-デシル等のアルキル基又は水酸基を有する場合はそれらアルキル基から水素原子を1個除いた炭化水素鎖。)を有するアルコールアミンやアルキルアルコールアミンが挙げられる。アルコールアミンとしては、具体的には、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリ(2-ブタノール)アミン、トリ(t-ブタノール)アミン、トリ(2-ペンタノール)アミン、トリ(3-メチル-2-ブタノール)アミン、トリ(2-メチル-2-ブタノール)アミン等を挙げることができる。これらのうち、好ましくは、トリエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンであり、トリエタノールアミンが反応速度が大きく、曲げ強度が高くなるのでさらに好ましい。

30

【0023】

アルキルアルコールアミンとしては、具体的には、例えば、N-ブチルジエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、4-(ブチルアミノ)-1-ブタノール、1-ジブチルアミノ-2-プロパノール、1-ジブチルアミノ-2-ブタノール等を挙げることができる。これらのうち、N-ブチルジエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミンが曲げ強度が高くなるので好ましく、N,N-ジブチルエタノールアミンはさらに硬化時間が短いという利点も有する。

40

【0024】

硬化促進剤(C)としては、上記アルコールアミンのうちから1種又は2種以上を使用してもよく、上記アルキルアルコールアミンのうちから1種又は2種以上を使用してもよく、または、上記アルコールアミンのうちから1種又は2種以上と上記アルキルアルコールアミンのうちから1種又は2種以上とを使用してもよい。

【0025】

50

硬化促進剤 (C) としては、また、上記一般式 (1) 中、R が水酸基を有していない直鎖又は分枝鎖の炭素数 3 ~ 10、好ましくは炭素数 3 ~ 6 の、好ましくは飽和の、1 価の炭化水素基 (例えば、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、sec - ブチル、t - ブチル、n - ペンチル、2 - ペンチル、3 - ペンチル、i - ペンチル、2 - メチルブチル、3 - メチルブチル、neo - ペンチル、n - ヘキシル、イソヘキシル、ネオヘキシル、n - ヘプチル、2 - ヘプチル、n - デシル等。) を表すものであってもよい。上記一般式 (1) 中、n は 2 又は 3 が好ましく、3 がより好ましい。このような化合物としては、直鎖又は分枝鎖のジアルキルアミンやトリアルキルアミンが好ましく挙げられる。具体的には、ジアルキルアミンとしては、例えば、ジイソブチルアミン、ジ - sec - ブチルアミン、ジイソペンチルアミン、N - sec - ブチルプロピルアミン、ジプロピルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジ (2 - エチルヘシキル) アミン、N - エチルヘシキルアミン等を挙げることができ、トリアルキルアミンとしては、例えば、トリプロピルアミン (直鎖。以下同様)、トリ - n - ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリペンチルアミン (直鎖。以下同様)、トリヘキシルアミン (直鎖。以下同様)、N, N - ジイソプロピルエチルアミン、トリイソペンチルアミン、N, N - ジメチル - n - オクチルアミン、N, N - ジメチルデシルアミン等を挙げることができる。これらは 1 種のみ又は 2 種以上を使用してもよい。これらのうち、好ましくは、トリプロピルアミン、トリ - n - ブチルアミン、トリペンチルアミン又はこれらの併用であり、トリ - n - ブチルアミン、トリペンチルアミン又はこれらの併用がより好ましく、トリ - n - ブチルアミンがさらに好ましい。

【0026】

硬化促進剤 (C) として上記一般式 (1) 中、R が窒素原子に対して 1 位に水酸基を有する炭素数 2 ~ 10 の炭化水素基を表すものを使用する場合、その使用量は、上記エポキシ化合物 (A) 100 重量部に対して、0.5 ~ 10 重量部、更には 1.5 ~ 6 重量部、特に 1.5 ~ 3 重量部であるのが、高分子量化の点から好ましい。

【0027】

硬化促進剤 (C) として上記一般式 (1) 中、R が水酸基を有していない炭素数 3 ~ 10 の 1 価の炭化水素基を表すものを使用する場合、その使用量は、上記エポキシ化合物 (A) 100 重量部に対して、0.01 ~ 10 重量部、更には 0.1 ~ 5 重量部、特に 0.1 ~ 3 重量部であるのが、高分子量化の点から好ましい。

【0028】

硬化促進剤 (C) としては、更に、安定した熱可塑性を与えること及び反応速度を上げるために、上記一般式 (1) 中、R が窒素原子に対して 1 位に水酸基を有する炭素数 2 ~ 10 の炭化水素基を表すものと、上記一般式 (1) 中、R が水酸基を有していない炭素数 3 ~ 10 の 1 価の炭化水素基を表すものとの併用であっても良い。この場合、上記一般式 (1) 中、R が窒素原子に対して 1 位に水酸基を有する炭素数 2 ~ 10 の炭化水素基を表すものと、上記一般式 (1) 中、R が水酸基を有していない炭素数 3 ~ 10 の 1 価の炭化水素基を表すものとの配合比は、重量比で 1 ~ 100 : 100 ~ 1 が好ましく、1 ~ 10 : 10 ~ 1 がより好ましい。また、上記一般式 (1) 中、R が窒素原子に対して 1 位に水酸基を有する炭素数 2 ~ 10 の炭化水素基を表すものと、上記一般式 (1) 中、R が水酸基を有していない炭素数 3 ~ 10 の 1 価の炭化水素基を表すものとの合計使用量は、上記エポキシ化合物 (A) 100 重量部に対して、0.01 ~ 10 重量部、更には 0.1 ~ 5 重量部、特に 1 ~ 3 重量部であるのが好ましい。

【0029】

また、本発明の目的を阻害しない範囲で、溶剤を粘度調節等の目的で使用してもよい。上記溶剤としては、例えば、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)、シクロヘキサノン等のケトン類、メチルセロソルブ、エチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル類がある。これらの中では、アセトンが加熱硬化時に揮散しやすい点から好ましい。使用量は樹脂成分 100 重量部に対し 0.1 ~ 15 重量部が好ましく、より好ましくは 4 ~ 8 重量部である。少なすぎるとフェノール類が析出し

、多すぎると重合後も樹脂中に溶剤が残留することによる物性低下が大きくなる。

【0030】

また、本発明の目的を阻害しない範囲で、所望により、着色剤、紫外線吸収剤、耐熱用酸化防止剤、耐光用酸化防止剤、靱性付与剤、可塑剤等を適宜配合してもよい。

【0031】

本発明の組成物は、上述の各成分を配合し、混合することにより得ることができる。その際、1液性組成物とすることもでき、2液性組成物とすることもできる。この場合において、上記硬化促進剤(C)は、エポキシ化合物(A)又は化合物(B)のいずれか、又は、両方に、添加しておくことができる。

【0032】

本発明の製造方法における硬化工程においては、使用する反応性化合物、硬化促進剤の種類にしたがって、硬化反応を生じさせる温度域が異なるが、通常、硬化温度としては、120～180、硬化時間としては、5分～24時間程度である。

【0033】

本発明の製造方法により、本発明の組成物を用いて可視光に対して透明性を有する熱可塑性エポキシ樹脂硬化物を得ることができる。該硬化物は熱溶解性、透明性、溶剤溶解性を有し、しかも、十分な曲げ強度を有することができる。

【実施例】

【0034】

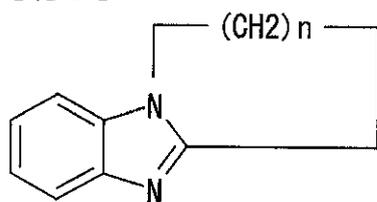
以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、以下の記載は専ら説明のためであって、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0035】

実施例1～9、比較例1～6 以下の表1に示す使用原料を同表記載の重量部にて混合して、熱可塑性エポキシ樹脂組成物を得た。なお、得られた組成物は、作製時及び室温に保管している状態では重合反応を生じなかった。表1中の略号の意味は以下のとおり。AER260：旭化成社製ビスフェノール型液状エポキシ樹脂(エポキシ当量：190g/eq)BPA：三井化学社製ビスフェノールA(水酸基当量：114g/eq)TOTP：北興化学工業社製トリ-*o*-トリルホスフィン(分子量：304)TPP：北興化学工業社製トリフェニルホスフィン(分子量：262)トリフェニルイミダゾール：2,4,5-トリフェニルイミダゾールTBZ：下記式で示される化合物においてn=3の化合物

【0036】

【化2】



【0037】

得られた組成物を直径18mmのアルミパンに入れ、130にて、トリエタノールアミン、トリスプロパノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンを使用した組成物についてはそれぞれ6時間、N-ブチルジエタノールアミンを使用した組成物については3時間、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリエチルアミン、TPP、TOTP、TBZ、トリフェニルイミダゾールを使用した組成物についてはそれぞれ1時間、の条件で、それぞれ硬化させた。硬化物について、外観、溶剤溶解性、分子量を下記の方法で評価した。また、実施例1、2、7及び比較例3、4について、得られた組成物を曲げ試験片作成用金型を用いて、同じ条件で硬化させ、曲げ試験片を作成した。曲げ強度を下記の方法で評価した。結果を表1に示した。ただし、トリフェニルアミンを使用した比較例1は、硬化物が得られなかったため、硬化時間を表中に示すことができなかった。また性能評価をしなかった。

【0038】

なお、得られた硬化物は、150～200 で1分間加熱させるだけで再溶融したため、容易に曲げ加工が可能であり、架橋構造を有さない直鎖状ポリマーであることが確認できた。

【0039】

曲げ強度： 静的な曲げ強度 (MPa) の測定 (実施例 1、2、7 及び比較例 3、4) は、インストロン万能材料試験機を用いて ASTM D - 790 に準じて3点曲げ試験を行った。試験片形状は、高さ $h = 6 \text{ mm}$ 、幅 $b = 13 \text{ mm}$ 、長さ $l = 120 \text{ mm}$ で曲げスパンは 100 mm である。測定温度は 25 である。外観： 硬化物 (直径 18 mm 、厚さ 3 mm) を白い紙の上に置き、自然光の下、目視観察により、透明性を観察した。実施例 1、比較例 4 について、硬化物の外観を図 1 に図面代用写真を示した。A (実施例 1) は透明であり、B (比較例 4) は赤く着色していた。溶剤溶解性： 硬化物を、テトラヒドロフランに溶解するか (評価) 否か (評価 \times) を観察した。溶解条件： 硬化物 / テトラヒドロフラン = 1 / 100 (重量比)。重量平均分子量： 硬化物をテトラヒドロフランに溶解し、GPC を用いてポリスチレン換算により分子量を測定した。測定条件： 40、流速 = 1 ml / min 。

10

【0040】

【表 1】

	実施例										比較例					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	
AEF280	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
BPA	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
トリエタノールアミン	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
トリアプロパノールアミン	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
モエタノールアミン	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
ジエタノールアミン	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
N-ブチルジエタノールアミン	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
トリネプロピルアミン	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
トリ-n-ブチルアミン	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	
トリペンチルアミン	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	
トリエキシルアミン	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	
トリアニルアミン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-	-	
トリエチルアミン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	
TPP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-	
TOTP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	
TBZ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	
トリアニルイミダゾール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	
硬化時間(h)	6	6	6	6	3	1	1	1	1	-	1	1	1	1	1	
外観	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	-	透明	橙色	赤色	赤色	淡黄色	
溶剤溶解性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	x	○	○	x	x	
重量平均分子量	23000	8200	12300	14700	35000	66000	64000	57100	53302	-	-	140000	90000	-	-	
曲げ強度(Mpa)	100	12	-	-	-	-	100	-	-	-	-	91	88	-	-	
備考	-	-	-	-	-	-	-	-	=	硬化せず	-	-	-	-	-	

【0041】

この結果より、本発明の製造方法で得られた硬化物は、熱溶解性、溶剤溶解性を有してお 50

り、熱可塑性エポキシ樹脂であることが明らかであった。また、透明性を有していることが示された。一方、トリフェニルアミン（比較例 1）を使用した場合は硬化物が得られず、トリエチルアミン（比較例 2）を使用した場合は、溶剤溶解性を示さなかった。T P P（比較例 3）、T O T P（比較例 4）を使用した硬化物は溶剤溶解性を示し、熱可塑性エポキシ樹脂が得られたことを示したが、着色を生じた。また、T B Z（比較例 5）やトリフェニルイミダゾール（比較例 6）を使用した硬化物は溶剤溶解性がなかった。

【 0 0 4 2 】

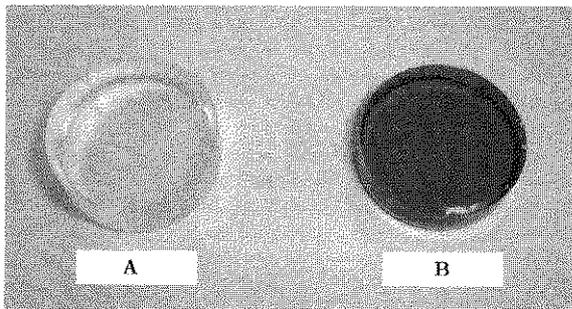
また、本発明の組成物を硬化した硬化物は、特にトリエタノールアミンおよびトリ - n - ブチルアミンを使用した硬化物は、曲げ強度が、従来のリン系硬化促進剤を使用した場合（比較例 3 及び 4）と比べて一層向上した値を示した。

10

【 0 0 4 3 】

本発明の組成物を用いた硬化物は、熱可塑性エポキシ樹脂としての物性を有するとともに、透明性を有するものであるため、電子部品用プラスチック、接着剤、塗料、多層フィルム、プラスチック成形体等の各種用途に使用することができ、また、透明な地色であるため、着色の自由度も増す。

【 図 1 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-327042(JP,A)
特開2006-036801(JP,A)
特開平10-237271(JP,A)
特開2001-348419(JP,A)
特開2006-321897(JP,A)
特開平10-077329(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 59/00

C08L 63/00