

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3749940号  
(P3749940)

(45) 発行日 平成18年3月1日(2006.3.1)

(24) 登録日 平成17年12月16日(2005.12.16)

(51) Int. Cl.	F I
CO8L 63/00 (2006.01)	CO8L 63/00 Z
CO8G 59/40 (2006.01)	CO8G 59/40
CO8G 73/06 (2006.01)	CO8G 73/06
CO8L 79/04 (2006.01)	CO8L 79/04 Z

請求項の数 4 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平8-526839	(73) 特許権者 スリーエム カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター
(86) (22) 出願日 平成8年1月16日(1996.1.16)	(74) 代理人 弁理士 石田 敬
(65) 公表番号 特表平11-501075	(74) 代理人 弁理士 吉田 維夫
(43) 公表日 平成11年1月26日(1999.1.26)	(74) 代理人 弁理士 戸田 利雄
(86) 国際出願番号 PCT/US1996/000544	(74) 代理人 弁理士 西山 雅也
(87) 国際公開番号 W01996/027640	
(87) 国際公開日 平成8年9月12日(1996.9.12)	
審査請求日 平成14年11月15日(2002.11.15)	
(31) 優先権主張番号 08/398,230	
(32) 優先日 平成7年3月3日(1995.3.3)	
(33) 優先権主張国 米国(US)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシシアネートエステル組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

環状脂肪族エポキシ樹脂と、  
シアネートエステル樹脂と、  
単一開始剤としてのブレンステッド酸と、  
ポリオールおよび前記開始剤用の安定化剤の少なくとも一つと、  
を含んでなる重合可能な組成物。

【請求項2】

B段階に部分硬化してなる請求項1記載の組成物。

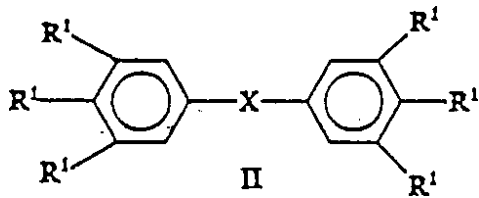
【請求項3】

前記エポキシ樹脂がモノ - またはジ - エポキシオリゴシロキサンである請求項1又は2記載の組成物。

【請求項4】

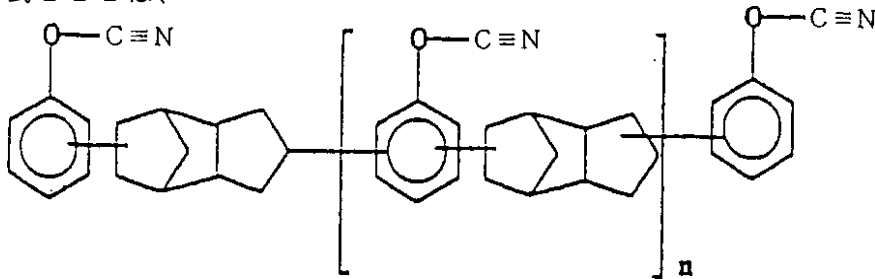
前記シアネートエステル樹脂は、式 I、II、III または IV を有し、式 I は、  

$$Q(OCN)_p \quad I$$
 で表され、p は 1 から 7 の整数、Q は (1) と (2) のうち少なくとも一つを含み、前記 (1) は炭素原子数 5 から 30 個のモノ -、ジ -、トリ - またはテトラ - 置換芳香族有機基、(2) は炭素原子数 7 から 20 個の脂肪族または多環式脂肪族モノ -、ジ -、トリ - またはテトラ - 置換有機基である；  
 式 II は、



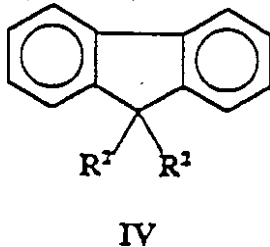
で表され、Xは単結合、炭素原子1から4個の低級アルキレン基、-S-またはSO<sub>2</sub>基であり、少なくとも1個のR<sup>1</sup>がシアネートエステル基であるという条件で、R<sup>1</sup>は独立に水素、炭素原子1から3個のアルキル基またはシアネートエステル基(-OC≡N)である；

式IIIは、

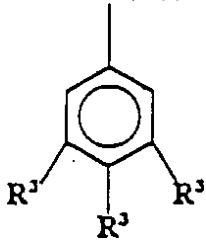


で表され、nは0から5の数である；

式IVは、



で表され、各R<sup>2</sup>は独立に、



であり、複数のR<sup>3</sup>が互いに少なくとも1つのシアネートエステル基を構成するという条件で、R<sup>3</sup>は独立に-H、炭素原子数1から5個の低級アルキル基、またはシアネートエステル基である請求項1~3のいずれか一項記載の組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 技術分野

本発明は、相互貫入ポリマー網目構造(IPN)へ硬化させる。ことのできる混合されたエポキシ樹脂とシアネートエステル樹脂組成物に関する。IPNは、高温安定性防振組成物、接着剤、研磨剤用のバインダー、および保護コーティングを提供するものである。

##### 背景技術

業界では、耐劣化性のある高温安定性材料を常に求めているこのような材料は、例えば、接着剤として、そして振動緩和の用途を有する。

IPNは既に関示されている。エポキシ樹脂とアクリレート樹脂の相互貫入ポリマー網目構造を含むエネルギー硬化可能組成物は、例えば、米国特許第5,262,232号および5,086,088号に記載されており、これらの組成物は、感圧接着剤および防振組成物として有用であると説明されている。しかし、これらの組成物の用途はより高温に限

10

20

30

40

50

られている。

多価フェノール類と臭化シアンと反応させて調製することのできるシアネートエステル（米国特許第3,553,244号に記載）は、高熱抵抗と同時にかなりの脆性を有する熱硬化性樹脂である。シアネートエステル樹脂とアクリレート樹脂の相互貫入ポリマー網目構造の柔軟性および中程度の高温での耐劣化性がかなり増大している。例えば、米国特許第5,331,018号を参照のこと。しかし、275 を超える温度での工業用途というのがより通常のこととなってきたおり、こういった温度において柔軟性と耐久性の両方を兼ね備えた材料が要望されている。

シアネートエステル樹脂とエポキシ樹脂の混合物は既に記載されている。例えば、米国特許第4,604,452号、4,785,075号、4,902,752号、4,983,683号、5,068,309号および5,149,863号には、シアネートエステル樹脂と多価フェノールのグリシジルエーテル（'452および'075）との混合物、またはシアネートエステル樹脂とポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアリールエーテル等エポキシ基封鎖の熱可塑性樹脂との混合物が記載されている（'752および'683）。様々な形態および特性を有する組成物が得られた。単一ポリマー網目構造またはポリマー混合物は得られたが、相互貫入ポリマー網目構造は開示されていない。

米国特許第4,797,454号には、エポキシおよびシアネート等の樹脂システムを強化するのに有用なシアネート官能性オキサゾリニルポリシロキサンが記載されている。オリゴマーエポキシ封鎖シロキサン（すなわち、グリシジルエーテル）をジシアネートと反応させて、樹脂添加剤を生成させる。グリシジルエーテルとシアネートとの交差反応が、エポキシ化合物の自己縮合より速いことが示されている。相互貫入ポリマー網目構造は形成されていない。

米国特許第4,956,393号には、シアネートエステル樹脂、エポキシ樹脂および組成物の高温硬化を促進するのに有効な触媒を含む熱硬化性シアネート接着剤組成物が記載されている。ポリシロキシおよび環状脂肪族エポキシ樹脂が共に開示されているものの、錫触媒、すなわち錫オクタノエートは重合化に望ましいとされているだけである（第7欄8-9行）。実施例9において、環状脂肪族エポキシ、シアネートエステルおよびポリイミドを含む非硬化組成物に非ブレンステッド酸開始剤を用いている。

米国特許第5,043,411号には、芳香族アミンまたは芳香族アミドで予め縮合させたエポキシ樹脂を含む熱硬化性シアネートエステル樹脂が記載されている。シアネートエステル重合の触媒として、ノニルフェノールに可溶性配位金属化合物が記載されているだけである。エポキシ縮合反応の触媒には、アミン塩、イミダゾール、第4級アミンまたは束縛された（hindered）フェノールが含まれる。相互貫入ポリマー網目構造は開示されていない。

米国特許第5,330,684号には、シアネートエステル樹脂、膜形成熱可塑性樹脂、環状脂肪族エポキシ含有エポキシ樹脂、有機金属触媒および導電性粒子を含むZ軸導電性接着剤組成物が記載されている。ブレンステッド酸は触媒として開示されていない。

#### 発明の開示

簡単に言うと、本発明は、環状脂肪族エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、任意でポリオール、開始剤としてブレンステッド酸および任意で開始剤用の安定化剤を含む重合可能組成物を提供するものである。

他の態様において、本発明は上述の重合可能組成物から調製された相互貫入ポリマー網目構造（IPN）を提供することができる。

更に他の態様において、環状脂肪族エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、任意でポリオール、およびカチオン性開始剤であるブレンステッド酸、任意で開始剤用の安定化剤の混和性混合物を重合する工程によりモノマーを重合してIPNを提供する方法を提供する。環状脂肪族エポキシおよびシアネートエステル樹脂の重合エネルギーは、樹脂を連続的に重合し、IPNを提供するように、少なくとも20異なる温度とする。環状脂肪族エポキシを硬化させるための初期温度とシアネートエステル樹脂を硬化させるための高めの温度は、硬化可能組成物および硬化方法により異なる。

10

20

30

40

50

開始剤としてブレーステッド酸を含む混合された環状脂肪族エポキシ樹脂とシアネートエステル樹脂は、異なる2つの温度（少なくとも20 違う）にすると、連続的に重合して、少なくとも300 の温度で少なくとも1時間は安定なIPNを提供できることを発見した。IPNはエポキシ-シアネート内部反応（交差反応）が基本的にない生成物である。ブレーステッド酸を開始剤として用いると、硬化生成物の高温安定性が確実に得られる相互貫入ポリマー網目構造を提供することを発見した。

本発明は、少なくとも300 の温度で、酸素なしで長時間安定な、有用な防振組成物、接着剤、研磨剤およびコーティング組成物を業界に提供するものである。これらの材料は、広い温度範囲で安定性を示す。意外なことに、通常、シアネートエステル樹脂が原因の脆性は、本発明のIPNでは見られない。それどころか、これらのIPNは高温（少なくとも300 ）でも柔軟性があり安定である。

10

本明細書において、

「ブレーステッド酸」とはプロトンを供与することのできる化合物であり、任意で加熱によりブレーステッド酸を生成することのできる化合物を含む。

「安定化剤」とは、ブレーステッド酸開始剤の活性をコントロールする添加剤である。

「連続重合」とは、低温で環状脂肪族エポキシを重合させた後、高温でシアネートエステルを重合させることを言う。

「相互貫入ポリマー網目構造」とは、それぞれが高度に架橋していて、環状脂肪族エポキシ-シアネートエステルの交差反応が基本的にない複数の内部メッシュポリマーのことである。

20

「B段階」とは、樹脂混合物中のすべての成分が完全に硬化していない場合に、少なくとも1つの成分の少なくとも一部分が硬化していることを言う。このような組成物はモノマーおよびポリマー材を含んでいる。

本発明の組成物は、環境上望ましい、溶剤不使用のプロセッシングを提供するものである。他の利点は、2液型液体前駆物質が、または「B段階」2液型組成物のいずれかとしてシアネートエステル-環状脂肪族エポキシを提供することのできる成分を連続熱硬化する点である。本発明の成分の他の望ましい特徴は、基本的に臭いがないことである。出発物質は、比較的高分子量を有することから、低い蒸気圧を示すものが好ましい。本発明の組成物は、周囲条件、すなわち酸素の存在下で処理できる点で有利である。さらに、本発明のIPNは、少なくとも300 の温度で少なくとも1時間柔軟性を保つ。このような材料は、防振組成物に特に有用である。

30

#### 【図面の簡単な説明】

図1は、比較例Aと実施例Bの2つの組成物について70から280 のDMA（動的機械分析）スキャンを示す。

図2は、グリシジルエポキシ樹脂C（非アニール）およびD（アニール）を含む比較例の組成物のDMAスキャンを示す。

図3は、比較例Iの-70から250 未満でのDMAスキャンEおよびFを示す。

図4は、比較例IIの-70から250 未満でのDMAスキャンG（非アニール）およびH（アニール）を示す。

図5は、本発明の譲受IIIの50 を超え、250 未満でのDMAスキャンI（非アニール）、J（中程度アニール）およびK（完全アニール）を示す。

40

図6は、比較例の組成物についての硬化発熱のDSCスキャンを示す。

図7は、本発明の組成物についての硬化発熱のDSCスキャンを示す。

図8は、比較例の組成物についての硬化発熱のDSCスキャンを示す。

図9は、本発明の組成物についての硬化発熱のDSCスキャンを示す。

発明を実施するための形態

本発明の組成物は、広い温度範囲において、優れた高温安定性および有用性を示す防振組成物、接着剤、研磨剤用バインダーおよびコーティング材料を提供するものであり、例えば、本発明のIPNを含む防振組成物は、約0 から少なくとも300 の温度範囲で安定である。

50

本発明の組成物は、ブレンステッド酸を単一触媒として用いる方法で連続して硬化する樹脂を含む。この触媒は、好ましくは室温またはその近傍の温度でエポキシ樹脂成分を活性化し、少なくとも20以上、好ましくは50以上、より好ましくは50から100でシアネート三量体をポリ(トリアジン)へ活性化する。ブレンステッド酸は、0から150という特定の温度範囲で環状脂肪族エポキシ重合をシアネートエステル重合より速く行うことがわかっている。硬化温度で明確に分離すると、プロセッシングや処理が行い易い。2液型システムを現場で混合および硬化させたり、少なくとも一部が硬化した環状脂肪族エポキシ樹脂および未硬化シアネートエステルを含む「B段階」フィルムを調製して、容易に現場へ移動することができる。そこで所望の形状に切断または形成して、製品素材の間に塗布して熱硬化させることができる。本発明の組成物は、製剤または使用の際に溶剤を使わないため環境上望ましい。個々の成分は通常臭いがなく、硬化が周囲の酸素により影響を受けない低い蒸気圧の液体であるため、公称の予防措置のみで取り扱い処理することができる。

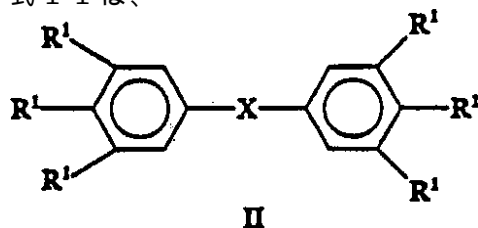
シアネートエステル樹脂は、それぞれ1つまたは好ましくは2つ以上の-O-CN官能基を有し、通常約50から約500、好ましくは約50から約250のシアネート等量を有するシアネートエステル化合物(モノマーおよびオリゴマー)を含む。モノマーおよびオリゴマーの分子量は、通常、約150から約2000である。分子量があまりに少ないと、シアネートエステルの結晶構造が溶解しにくいものとなる恐れがある。分子量があまりに多いと、シアネートエステルの他の樹脂との相溶性が悪くなる恐れがある。

本発明の好ましい組成物には、式I、II、IIIまたはIVで表される1つまたはそれ以上のシアネートエステルが含まれる。式Iは、



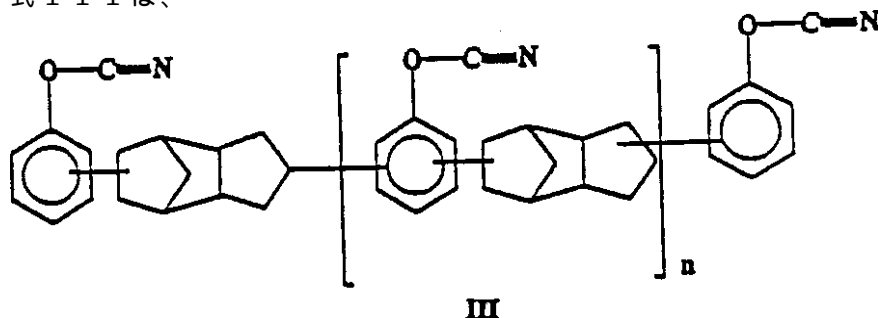
で表され、pは1から7、好ましくは2から7の整数、Qは炭素原子数5から30個の1価、2価、3価または4価の芳香族炭化水素および炭素原子数7から20個の脂肪族、環状脂肪族または多価環状脂肪族、1価または2価の炭化水素架橋基0から5個を含む。Qには、任意で、非過酸化酸素、硫黄、非ホスフィンリン、非アミノ窒素、ハロゲンおよび珪素から成る群から選択されるヘテロ原子を1から10個を含ませても良い。

式IIは、



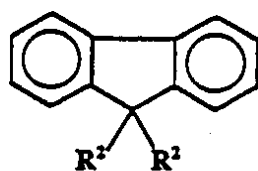
で表され、Xは単結合、炭素原子1から4個の低級アルキレン基、-S-またはSO<sub>2</sub>基であり、少なくとも1個のR<sup>1</sup>がシアネート基であるという条件で、R<sup>1</sup>は独立に水素、炭素原子1から3個のアルキル基またはシアネート基(-O-CN)である。好ましい化合物において、R<sup>1</sup>のうち少なくとも2つがシアネート基であり、他のR<sup>1</sup>基はH、メチルまたはシアネート基のいずれかである。

式IIIは、



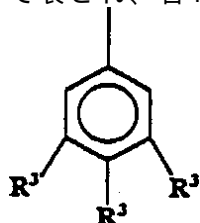
で表され、nは0から約5の数である。

式IVは、



IV

で表され、各  $R^2$  は独立に、



10

であり、複数の  $R^3$  が互いに少なくとも1つのシアネート基を構成するという条件で、 $R^3$  は独立にH、炭素原子数約1から約5個の低級アルキル基、またはシアネートエステル基であり、好ましくは水素、メチルまたはシアネートエステル基である。

有用なシアネートエステル化合物としては、下記のものが含まれるが、これに限られるものではない。

- 1, 3 - および 1, 4 - ジシアネートベンゼン;
- 2 - tert - ブチル - 1, 4 - ジシアネートベンゼン;
- 2, 4 - ジメチル - 1, 3 - ジシアネートベンゼン
- 2, 5 - ジ - tert - ブチル - 1, 4 - ジシアネートベンゼン;
- テトラメチル - 1, 4 - ジシアネートベンゼン;
- 4 - クロロ - 1, 3 - ジシアネートベンゼン;
- 1, 3, 5 - トリシアネートベンゼン;
- 2, 2' - および 4, 4' - ジシアネートビフェニル;
- 3, 3', 5, 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジシアネートビフェニル;
- 1, 3 - 、 1, 4 - 、 1, 5 - 、 1, 6 - 、 1, 8 - 、 2, 6 - および 2, 7 - ジシアネートナフタレン;
- 1, 3, 6 - トリシアネートナフタレン;
- ビス(4 - シアネートフェニル)メタン;
- ビス(3 - クロロ - 4 - シアネートフェニル)メタン;
- ビス(3, 5 - ジメチル - 4 - シアネートフェニル)メタン;
- 1, 1 - ビス(4 - シアネートフェニル)エタン;
- 2, 2 - ビス(4 - シアネートフェニル)プロパン;
- 2, 2 - ビス(3, 3 - ジブromo - 4 - シアネートフェニル)プロパン;
- 2, 2 - ビス(4 - シアネートフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン;
- ビス(4 - シアネートフェニル)エステル;
- ビス(4 - シアネートフェノキシ)ベンゼン;
- ビス(4 - シアネートフェニル)ケトン;
- ビス(4 - シアネートフェニル)チオエーテル;
- ビス(4 - シアネートフェニル)スルホン;
- トリス(4 - シアネートフェニル)フォスフェートおよび
- トリス(4 - シアネートフェニル)フォスフェート。

20

30

40

例えば、米国特許第3, 962, 184号に開示されているフェノール樹脂から誘導されたシアン酸エステル、米国特許第4, 022, 755号に開示されているノボラックから誘導されたシアネート化ノボラック樹脂、米国特許第4, 026, 913号に開示されているビスフェノールタイプポリカーボネートオリゴマーから誘導されたシアネート化ビスフェノールタイプポリカーボネートオリゴマー、米国特許第3, 595, 900号に開示

50

されているシアノ末端ポリアリーレンエーテル、米国特許第4,740,584号に開示されているオルト水素原子を含まないジシアネートエステル、米国特許第4,709,008号に開示されているジおよびトリシアネート混合物、米国特許第4,528,366号に開示されている多価環状脂肪族基含有多価芳香族シアネート、米国特許第3,733,349号に開示されているQUARTEX<sup>TM</sup>7187(ダウケミカル社製)フルオロカーボンシアネート、および米国特許第4,195,132号および4,116,946号に開示されているシアネートが有用である。

フェノール-ホルムアルデヒド前縮合物をハロゲン化シアン化物と反応させて得られる多価シアネート化合物も有用である。

好ましいシアネートエステル樹脂組成物の一例として、低分子量(Mn)オリゴマー、例えば、約250から約5000、すなわち、AroCy<sup>TM</sup>「B-30シアネートエステル半固体樹脂」等のビスフェノールAジシアネート；「AroCy<sup>TM</sup>M-30シアネートエステル半固体樹脂」等のテトラオ-メチルビスフェノールFジシアネートの低分子量オリゴマー；AriCy<sup>TM</sup>「T-30」等のチオジフェノールジシアネートの低分子量オリゴマーが挙げられる。これらはすべてチバガイギー社(ニューヨーク州、Hawthorne)より市販されている。

本発明に有用な環状エポキシ樹脂は、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ンカルボキシレート(ERL-4221)、2-(3,4-エポキシ)シクロヘキシルメチル-5,5'-スピロ(3,4-エポキシ)シクロヘキサン-m-ジオキサン(ERL-4234)およびビス((4-メチル-7-オキサバイシクロ(4.1.0)ヘプト-3-イル)メチル)アジペート(ERL-4299)から選択されるのが好ましい。これらはすべてユニオンカーバイド社(ニューヨーク州、Tarrytown)より入手可能である。

本発明に有用なその他の市販されている環状脂肪族エポキシとしては、ビニルシクロヘキセンモノオキサイド(ユニオンカーバイド社)、シクロヘキセンオキサイド(Aldrichケミカル社、ウィスコンシン州、Milwaukee)、ビニルシクロヘキセンジオキサイド(ERL 4206<sup>TM</sup>、ユニオンカーバイド社)およびリモネンオキサイド、リモネンジオキサイドおよび-ピネンオキサイド(これら3つは、Elf Atochem社(ペンシルバニア州、Philadelphia)より入手可能)が挙げられる。さらに、-ジ-(3,4-シクロヘキセン-2-エチル)テトラメチルジシロキサン、-ジ-(3,4-シクロヘキセン-2-エチル)ヘキサメチルトリシロキサン等の、-ジ-(3,4-シクロヘキセン-2-エチル)シロキサン、ならびに-3,4-シクロヘキセン-2-エチルペンタメチルジシロキサン等の-3,4-シクロヘキセン-2-エチルシロキサンを含む環状脂肪族モノ-および-エポキシオリゴシロキサンも有用である。これらのエポキシは、Crivelloらの方法(J.Poly.Sci.,A:Poly.Chem.28,PP479-503,1990年)により調製することができる。

任意で、本発明の組成物に、一般にポリオールとして知られている非環式脂肪族、環状脂肪族およびオリゴマーポリヒドロキシ化合物を含ませても良い。ポリオールは、ポリエポキシ樹脂と反応して、低分子量から中分子量のコポリマーが形成されるいわゆる「鎖伸長」エポキシを形成することが業界で知られている。これらの鎖伸長エポキシ樹脂は、それらの持つ熱安定性を損なうことなく、本発明の組成物に柔軟性および弾性を与えることができる。大量のアミン(すなわち、組成物全量の10重量%以上)は開始剤の作用を妨げるため、アミン鎖伸長剤は本発明では用いない方が好ましい。本発明において有用なポリオールは、好ましくは2から5個、より好ましくは2から4個のヒドロキシ基を有する。有用なポリオールとしては以下のものが含まれるが、これに限られるものではない。1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオールおよび2-エチル-1,6-ヘキサンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、トリメチロールエタン、ペンタエリトリール、キニトール、マンニト

10

20

30

40

50

ール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、グリセリン、2 - エチル - 2 - (ヒドロキシメチル) - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、ペンタエリトリトール、2 - エチル - 1, 3 - ペンタンジオールおよび 2, 2 - オキシジエタノール、ソルビトール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、1, 4 - ベンゼンジメタノール、2 - ブテン - 1, 4 - ジオールおよびポリアルコキシ化ビスフェノール A 誘導体。有用なポリオールの他の例は、米国特許第 4, 503, 211 号に開示されている。

有用な高分子量ポリオールとしては、ユニオンカーバイド社 (ニューヨーク州、Tarrytown) 製 Carbowax<sup>TM</sup> ポリエチレンオキサイド材等の分子量 200 から 20,000 のポリエチレンおよびポリエチレンオキサイドポリマー、ユニオンカーバイド社製 Tone<sup>TM</sup> ポリオール材等の分子量 200 から 5,000 のカプロラクトンポリオール、デュボン社 (デラウェア州、Wilmington) 製 Terathane<sup>TM</sup> 等の分子量 200 から 4,000 のポリテトラメチレンエーテルグリコール、Elf Atochem 社 (ペンシルバニア州、Philadelphia) 製 Polybd<sup>TM</sup> 等のヒドロキシ末端ポリブタジエン樹脂またはその他のメーカー製の等価物が挙げられる。BASF 社 (ニュージャージー州、Mount Olive) 製ポリ THF250<sup>TM</sup>、ポリ THF CD1000<sup>TM</sup> およびポリ THF CD2000<sup>TM</sup> 等のポリテトラメチレンエーテルグリコールは特に有用なポリオールである。ポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールは特に有用である。アルコール官能成分を材料の混合物として存在させることができる。これはポリヒドロキシ含有材料を含む。アルコールがある場合には、この組成物は、エポキシとヒドロキシ量が約 0.3 : 1 から 100 : 1、好ましくは約 0.5 : 1 から 2 : 1 となるような量とするのが好ましい。本発明の組成物中の (エポキシ樹脂と任意のポリオール) のシアネートエステル樹脂に対する比は、(40 から 80) から (60 から 20)、好ましくは (50 から 65) から (50 から 35) 重量パーセントである。

本発明に有用なブレンステッド酸開始剤としては、開始剤の不活性化およびカチオン性連鎖停止を防ぐために、アニオンが十分に非求核性、非塩基性、非還元性である強プロトン酸 (プロトン供与体) が挙げられる。こういった酸の共役塩基は、通常、ゼロ以下の pKa を有する。本発明に有用なブレンステッド酸としては以下の (1) から (6) が挙げられる。

(1) フルオロアルカンスルホン酸、または一般式 (RfSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y と一般式 (RfSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Q' のビス (フルオロアルキルスルフォニル) メタンの塩: 例えば、米国特許第 3, 907, 706 号および 4, 049, 861 号に記載されている。Rf は直鎖、分岐鎖または環状のフッ化された 1 価非芳香族飽和脂肪族基であり、炭素-炭素結合の骨組みを有するのが好ましい。Rf は完全にフッ化されていて炭素原子数 20 個未満、好ましくは炭素原子数 8 個未満、より好ましくは炭素原子数 1 から 3 個であるのが好ましい。

Y は水素、または窒素原子上に少なくとも 1 個の水素を有するアンモニウムカチオンである。

Q' は一般式 -NY- または -CR<sup>4</sup>Y- の 2 価の基であり、R<sup>4</sup> は H、Cl、Br、I、炭素原子数 1 から 19 個のアルキル、炭素原子数 3 から 20 個のアルケニル、炭素原子数 20 個まで (好ましくは炭素原子数 10 個まで) のアリール、炭素原子数 7 から 20 個のアルカリールまたは RfSO<sub>2</sub> から成る群より選択され、Y は上記で定義した通りである。

フルオロアルカンスルホン酸の塩において、Y は上記で定義したものであるのが好ましい。ビス (フルオロアルキルスルフォニル) メタンにおいて、Q' は -NH- および -CH (RfSO<sub>2</sub>)- から成る群より選択されるものであるのが好ましい。

(2) 酸生成エステル: 例えば上述の米国特許第 3, 907, 706 号に記載されている。熱分解する酸生成エステルは、第 3 級アルキルアルコールと、金属塩の金属カチオンとキレート錯体を形成する酸とのエステル化生成物であり、好ましくは以下の (a) と (b) を含む。

(a) 適した酸とエステル反応生成物を形成する第 3 級アルコール。t - ブタノール、1, 1 - ジメチルプロパノール、1 - メチル - 2 - エチルプロパノール、1, 1 - ジメチル - n - ブタノール、1, 1 - ジメチル - n - ペンタノール、1, 1 - ジフェニルエタノール

10

20

30

40

50



ル、1,1-ジベンジルエタノール等が含まれるがこれに限られるものではない。

(b) オキサール酸、リン酸、亜リン酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、グリコール酸、乳酸、ガンマ-ヒドロキシブチル酸、オキサール酢酸、酒石酸、ピルビン酸、アセトアセチル酸、メルカプトコハク酸、チオリン酸、クロム酸、バナジン酸および関連する酸から成る群から選択されるのが好ましい。

上記の熱分解性エステルと共に用いるのに有用な金属塩は、実質的にどんな金属を含むものでも良い。元素周期律表のアンモニウム、ゲルマニウム、アンチモンおよびポロニウムおよびその左側のすべての金属および希土類金属が本発明において作用する。「コットン・ウィルキンソン上級有機化学」(第2版、Wiley Interscience Publishers、1966年)の周期律表によれば、IA、IIA、VIA、VIII、IB、IIB、IIIB、IVBおよびVB、VIB(周期律表CAS版)属およびランタン、チタン、ジルコニウム、クロム、モリブデン、マンガン、セシウムおよびガドリニウムといった金属が好ましい。金属カチオンの対イオンは実質的に金属と一般に関連のある負に帯電した種であり、塩化物、臭化物、ヨウ化物、フッ化物、フルオロアルキルスルホン化物、およびスルホン酸、硫酸、ホスホン酸、リン酸等のミネラル酸から誘導された上述のフルオロアルキルスルホン酸とビス(フルオロアルキルスルフォニル)メタンから生成されたフルオロアルキルスルホン化物およびビス(フルオロアルキルスルフォニル)メタン化物が挙げられるが、これに限られるものではない。

(3) アンチモンヘキサフルオライドの芳香族アミン塩：例えば、米国特許第3,542,828号に記載されている。このような塩は、一般式 $(R^5)_3NH^+SbF_6^-$ の化合物を含むのが好ましい。ここで $R^5$ の少なくとも1つは水素でなく、独立にH、または同一または異なる炭素原子数1から20個のアルキル基および炭素原子数20個までのアリーール、アルカリール、アルコキシアリーールまたはハロアリーールである。ヘキサフルオロアンチモネート塩として有用な代表的なアミンとしては、アニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ヘキシルアミン、ノニルアミン、(トリクロロフェニル)アミン、トリトリルアミン等が挙げられるが、これに限られるものではない。アニルニウムヘキサフルオロアンチモネートはこのクラスの触媒として好ましい例である。

(4) アンチモンヘキサフルオライドのヒドロキシアミン塩：例えば、上述の米国特許第3,879,312号に記載されている。一般式 $R^6R^7N(OH)H^+SbF_6^-$ で表される。 $R^6$ はH、炭素原子数20個まで、好ましくは炭素原子数10個までのアルキル、アリーール、アラルキル、アルカリール基、 $R^7$ は炭素原子数20個まで、好ましくは炭素原子数10個までのアルキル、アリーール、アラルキル、アルカリール基である。好ましい基としては、トリルとベンジルが挙げられるが、ベンジルの方が特に好ましい。これらの触媒の例として、モノ-およびジフェニルヒドロキシアニルモニウム、モノ-およびジベンジルヒドロキシアニルモニウム、モノ-およびビス(m-クロロフェニル)ヒドロキシアニルモニウムおよびモノ-およびビス(p-トリル)ヒドロキシアニルモニウムのヘキサフルオロアンチモネートが挙げられる。ジベンジルヒドロキシアニルモニウムヘキサフルオロアンチモネートはこのクラスの触媒として最も好ましい。

(5) 一般式 $MF_mOR^8H^+$ の塩：アルコール $R^8OH$ とペルフルオロ基 $MF_m$ を含む機能上相補し合う化合物との一般的な反応により形成される。 $OR^8$ は好ましくは分子量(Mn)32から少なくとも約100,000の脂肪族または芳香族アルコールの残さであり、第1級または第2級ヒドロキシ官能価が少なくとも1、好ましくは少なくとも2である。Mはホウ素、アンチモン、砒素、リン等から成る群より選択される原子、mは原子Mの原子価である。このようなペルフルオロ化合物の代表例は $BF_3$ 、 $PF_5$ 、 $AsF_5$ 、 $SbF_5$ および関連の化合物等である。このクラスの化合物の例は、 $BF_3$ とメタノールの反応により形成される錯体である。

(6) 置換ペンタフルオロアンチモン酸と芳香族アミン(安定化剤として)の液体塩：例えば、上述の米国特許第4,503,211号に記載されている。芳香族アミンは、アニリンと束縛された(hindered)アミンから成る群より選択されるのが好ましい。束縛された(hindered)アミンは、以下の一般式で表される。

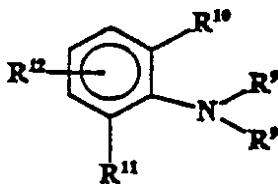
10

20

30

40

50



各  $R^9$  は独立に水素、炭素原子数 1 から約 10 個の第 1 級または第 2 級アルキル基、またはベンジルである。

$R^{10}$ 、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  は、独立に水素、炭素原子数 1 から 10 個のアルキル基、ベンジルまたは電子供与基である。束縛された (hindered) アミンにベンゾ基がなく、 $R^9$ 、 $R^{10}$  および  $R^{11}$  のうち少なくとも 1 つがアルキル基または電子供与基の場合には、 $R^{10}$  と  $R^{11}$  のうち少なくとも 1 つが  $R^{12}$  と共にベンゾ基を形成する。 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  および 1 つの  $R^9$  が水素の場合は、他の  $R^9$  は少なくとも 2 つ炭素原子を有するアルキル基である。

適した電子供与基としては、ヒドロキシ基、18 個までの炭素原子数およびアミン基を有する分岐、直鎖または環状アルキルまたはアルコキシ基が挙げられる。

置換ペンタフルオロアンチモン酸は、 $HSbF_5X$  で表すことができる。ここで  $X$  はハロゲン、ヒドロキシまたは  $-OR^{13}$  であり、 $OR^{13}$  は好ましくは分子量 (Mn) 32 から少なくとも約 100,000 の脂肪族または芳香族アルコールの残さであり、第 1 級または第 2 級ヒドロキシ官能価が少なくとも 1、好ましくは少なくとも 2 である。最も好ましいアルコールはジエチレングリコール、すなわち、最も好ましい  $OR^{13}$  基は、2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エトキシであり、最も好ましいこのクラスの触媒の例としては、アンチモンペンタフルオライド、ジエチレングリコール (DEG) および 2,6 - ジエチルアニリン (DEA) の等モル反応生成物である。

開始剤を重合可能組成物の 0.1 から 10 重量パーセント、好ましくは 0.5 から 5 パーセントの範囲で存在させることができる。任意で、早期硬化を抑制するために、効果量 (全組成物の 10 重量パーセント未満、好ましくは 0.1 ~ 8 重量パーセント) の芳香族アミンを安定化剤として触媒と共に用いることができる。

本発明の高温安定性樹脂は、一般に、シアネートエステル樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、好ましくはポリエーテルポリオールおよび適したブレンステッド酸の混和物より調製される。一実施例において、混合物は適した耐熱剥離ライナー上に拡散させて、90 ~ 150、好ましくは 100 ~ 125 で 1 ~ 15 分間、好ましくは 5 ~ 8 分間硬化させる。生成したフィルムは、切断または成形後、結合させる素材間に塗布することのできる柔軟で弾性のあるシートである。好ましくは 200 を超える温度でのこの後の加熱により、シアネートエステル成分が硬化し、本実施例において耐熱性の防振結合を生成する。硬化可能混合物を好ましい形またはキャビティへと鑄造して、組成物を適切に硬化させるために加熱することも本発明の範囲に含まれる。加熱は単一連続操作または時間的に分離された 2 つの独立した工程により行うことができる。開始剤は、環状脂肪族エポキシ樹脂とシアネートエステル樹脂の独立した重合を行わせるものである。最終的に、弾性のある高温保護コーティングは、基材に直接塗布された本発明の組成物を加熱することにより調製される。

本発明の IPN は、超高温緩和材、高温接着剤、高温研磨剤に用いるバインダーおよび高温保護コーティングを提供する。IPN には 2 つの内部網目成分があり、それぞれ強く架橋しており、溶剤に膨潤しない。

本発明の重合可能組成物は、2 液型組成物を含むキットとして提供することができる。第 1 パートは環状脂肪族エポキシ樹脂とシアネートエステル樹脂、第 2 パートはブレンステッド酸開始剤と任意でポリオールを含む。

本発明の目的および利点を以下の実施例によりさらに示すが、これらの実施例に示された特定の材料および量、そしてその他の条件や詳細は、不当に本発明を制限するものとは解釈されない。以下の実施例において、LAC は  $SbF_5$ 、ジエチレングリコール (DEG) および安定化剤として 2,6 - ジエチルアニリン (DEA) 1 : 1 : 2.93 重量比の混合物のことである。これらの調製は米国特許第 4,503,211 号の実施例 1 に記載

10

20

30

40

50

されている。

#### 実施例

##### 実施例 1 ブレーンステッドとルイス酸触媒による硬化の比較

、ジ - ( 3 , 4 - エポキシシクロヘキサン - 2 - エチル ) - テトラメチルジシロキサン 1 部、 - 3 , 4 - エポキシシクロヘキサン - 2 - エチルペンタメチルジシロキサン 8 部 ( これらはいずれも J. Poly. Sci. : A: Poly. Chem Vol. 28, p. 479-503, 1990 年 Crivello らによる方法で調製された )、酸化ビニルシクロヘキサン ( ユニオンカーバイド社 ( ニューヨーク州、Tarrytown ) 製 ) 8 部および酸化シクロヘキセン ( Aldrich Chemicals 社 ( ウィスコンシン州、Milwaukee ) 製 ) 4 部の溶液を攪拌し、室温で完全に混合して、予め 100 に熱してある B - 30 シアネートエステルオリゴマー ( チバガイギー社 ) ( ニューヨーク州、Ardsley ) 製 ) 21 部と混合した。混合物を攪拌して室温まで冷やし、そこから混合物の分取 ( 試料 B ) を取り、LAC の 1 部 ( 分取重量に対して ) と混合した。第 2 の分取 ( 試料 A ) を取り、ジシクロペンタジエニル鉄アンチモンヘキサフルオライド (  $Cp_2FeSbF_6$ 、ルイス酸開始剤 ) 1 部、3 - メチルテトラヒドロチオフェン - 1 , 1 - ジオキサイド ( Aldrich 社製 3 - メチルスルフォラン ) 40 重量 % と混合した。試料 A および B を 0 . 050 mm シリコン剥離コーティングポリエチレンテレフタレートシートの間にナイフコーティングし、このサンドイッチ構造体を、樹脂混合物が柔軟な自立形フィルムを形成するように、125 の対流オープンで 7 分間加熱した。剥離ライナーを取り除き、樹脂フィルムの試料を、樹脂フィルムクーポンと同じ大きさの 0 . 25 mm の厚さの 2 枚の鋼クーポンの間に挟まれた 51 × 12 . 5 mm のクーポンに切断し、20 mm の曲げ固定具を用いた Seiko Instruments DMS 110 レオメーターを用いて、固定層形状寸法の動的機械分析 ( DMA ) により分析した。試料 A および B を 260 で 2 時間アニールした。2 つの試料の接線デルタ値の DMA トレースを図 1 に示す。この試験は、ルイス酸触媒作用により、接線デルタ 0 . 06 である狭い温度範囲を呈する単一相形態となったことを示している。このように、防振組成物としてその用途に限られる。反対に、本発明により、樹脂混合物をブレーンステッド酸触媒作用により硬化させると、100 を超える温度範囲で接線デルタ 0 . 06 を示す。これらの試験はまた、本発明の組成物の優れた熱安定性を示すものであり、260 で 2 時間アニールしても、ブレーンステッド酸触媒作用により硬化させた混合物は優れた緩和を示した。

さらに、図 1 を見ると、試料 B が試料 A ( 比較例 ) より広い範囲にわたって望ましい緩和特性を有していることがわかる。接線デルタは材料の防振効果を示すものである。0 . 06 の接線デルタ値は、業界では、このような金属 - ポリマー - 金属複合物に最低限の適切な緩和を与えるものとされている。LAC 開始剤を等モル数の  $HC(SO_2CF_3)_3$  または  $HN(SO_2CF_3)_2$  と置き換えて本発明の範囲の望ましい特性を有する組成物を提供することができる。

シアネートエステル樹脂 QUARTEX7187 を B - 30 の代わりに用いて本発明の範囲の望ましい特性を有する組成物を提供することができる。

##### 実施例 2 グリシジルエーテルエポキシ樹脂 ( 比較例 ) の熱安定性

ネオペンチルグリコールグリシジルエーテル ( シェルケミカルズ社 ( テキサス州、Houston ) 製 Heloxy68 ) と B - 30 シアネートエステル樹脂 ( チバガイギー社 ( ニューヨーク州、Ardsley ) 製 ) の 1 対 1 混合物を攪拌し、5 重量 % の LAC と混合した。この混合物をマイヤー装置 ( # 28 ) により 0 . 20 mm ( 8 ミル ) の厚さの鋼シート上へコーティングし、第 2 の鋼シートですぐにカバーしてサンドイッチ形にした。このサンドイッチ構造体を 150 の対流オープンで 10 分間加熱し、そのサンドイッチ体から 51 × 12 mm のクーポンを切り取り、260 の対流オープンで 2 時間アニールし冷却した。試料を DMA レオメーター ( 実施例 1 と同様に ) で 4 回処理した。すなわち、周囲温度から 1 分間に 5 毎 250 まで上げてから、液体窒素で急激に冷却し、- 40 から 250 へ同じ加熱速度で 2 回サイクルを行い、その温度で 20 分間保持し、同じ範囲でサイクルを行い、50 分間保持し、その後 275 で周囲からタンジェントデルタを記録した。結果を図 2 に示す。樹脂は、4 回目のスキャンを行う時までに、防振能力を実質的に失って

10

20

30

40

50

しまったことがわかる。要するに、図2のスキアンCはアニーリングする前のデータであり、スキアンDデータは合計90分間の250のアニーリング後のデータである。スキアンDに示されるようにデータは乏しい熱安定性を示している。スキアンDにおいて、0.06以上の接線デルタ値を有する熱範囲はなかった。

### 実施例3 触媒の熱安定性に与える影響

本発明のプレーンステッド酸と従来のカチオン触媒とを用いて調製した環状脂肪族エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂およびポリオールポリマー網目構造の防振および熱安定性特性を比較するために、以下の比較試験を行った。

B-30シアネートエステル樹脂(チバガイギー社(ニューヨーク州、Ardsley)製)2部、ビス((4-メチル-7-オキサバイシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)メチル)アジペート(ユニオンカーバイド社(ニューヨーク州、Tarrytown)製 ERL-4299)1部およびポリテトラヒドロフランポリオール(BASF社(ニューヨーク州、Mount Olive)製ポリTHF CD1000<sup>TM</sup>ポリオール鎖伸長剤)1部の貯蔵溶液を調製した。貯蔵溶液100部を表1に示す量の各触媒と混合し、その混合物を2枚の0.05mm厚さの剥離コーティングポリ(エチレンテレフタレート)フィルム(Toyo Metallizing社(日本、東京)製)の間に0.1mmの厚さにナイフコーティングし、その混合物を以下の表1に示す温度と時間で加熱して「B段階」自立形フィルムに硬化させた。

表1

試薬	触媒	触媒量 (部)	温度 (℃)	「B段階」 硬化時間 (分)
I	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (b) (比較例)	1	135	4
II	亜鉛ナフタレート スルファニルアミ ド(c) (比較例)	1.3 (d) 2.2 (e)	135	60
III	LAC (a)(f)	5	125	7

(a) 上述のプレーンステッド酸触媒システム

(b) 米国特許第5,330,684号に記載

(c) 米国特許第5,043,411号に記載

(d) ストリームケミカル社(マサチューセッツ州、Newport)製  
鉍物油中の67%溶液

(e) 3-メチルスルフォランの最低量に溶解したもの

(f) LACの代替:  $\text{SbF}_5$ とジエチレングリコールまたはアニリニウムヘキサフルオロアンチモネートの反応生成物と等モルを用いて本発明の範囲内の望ましい特性を有する組成物とすることができる。

各試料についてほぼ同程度の硬化を得るための硬化時間および温度は、触媒の相対効果に

より異なった。

「B段階」フィルムをライナーから除去し、それぞれ約5cm×1.3cmの片に切り取り、同じ寸法の2枚の0.20mmの厚さの鋼シムの間に手でラミネートした。各サンドイッチ構造体に、20mmの曲げ固定具を備えたSeiko DMS-100器具を用いて、表2に示す温度サイクル体制で動的機械分析(DMA)を行った。スキャン2の間、「B段階」試料は硬化を続け、260で保持された30分間(スキャン2)の終わりには十分に硬化されたものとみなされた。得られた硬化ポリマーシステムの高温緩和および高温安定特性を比較するために、スキャン4および8から取られた $[C_5H_5Fe(CO_2)]_2$ と亜鉛ナフタレート-スルファニルアミド触媒システムおよびブレンステッド酸のそれぞれの接線デルタ対温度データを図3、4および5に示す。

表 2

スキャン	℃から	℃まで	速度 [℃ / 分]	保持 [分]
1	20	-80	50	15
2	-80	260	5	30
3	260	-80	50	15
4	-80	300	5	30
5	300	-80	50	15
6	-80	330	5	60
7	330	-80	50	15
8	-80	350	5	5
9	350	0	50	0

スキャンE(表1の試料I、スキャン手順4)は非アニール材を表し、スキャンF(表1の試料I、スキャン手順8)は表2に示した8スキャンサイクルでアニールした同一試料を表す。データは、比較アニール試料Iの熱安定性が乏しいことを示している。

スキャンG(表1の試料II、スキャン手順4)は非アニール材を表し、スキャンH(表1の試料II、スキャン手順8)は表2に示した8スキャンサイクルでアニールした同一試料を表す。試料IIの両方のスキャンは緩和用途としては狭い範囲を示す。

スキャンJ(表1の試料III、スキャン手順6)およびK(表1の試料III、スキャン手順8)は、優れた熱安定性を示す。両スキャンは、試料IIIの広い緩和用途を示す。スキャンI(表1の試料III、スキャン手順4)は非アニール試料を表す。スキャンI、JおよびKは同一試料(III)についてである。

図3、4および5の結果は、ブレンステッド酸触媒システム、LACを用いたときに(図5)得られるIPNシステムが優れた高温緩和特性を有することをはっきりと示している。良好な緩和材とするために、拡張された温度範囲において、接線を0.06以上とすべきである。本発明により調製されたIPNのみが所望の緩和特性を呈した。

図はまた、300を超える温度に繰り返しさらした後でも緩和能力が保持されているため、本発明のIPNシステムが優れた高温安定性を有していることも示している。このように、接線値が0.06に等しいかまたはそれ以上を有する曲線より下の領域は、図5において実質的に一定のままであるが、図3および4においては大幅に減少した。

実施例4 本発明のIPNからの接着剤の調製

ビスフェノール-Aジシアネート(B-30シアネートエステル樹脂)2部と、ビス(4-メチル-7-オキサバイシクロ(4.1.0)ヘプト-3-イル)メチル)アジペー

10

20

30

40

50

ト (ERL-4299) 2部と、ポリテトラメチレンエーテルグリコール (ポリTHF CD1000) ポリオール鎖伸長剤とを 30 g 含有する貯蔵溶液を調製し、均一な色となるまで LAC 触媒システム 1.5 g で攪拌した。この混合物を分割し、一部を鋼ストック (以下を参照のこと) へコーティングし、一部を 2 枚の Kapton<sup>TM</sup> ポリイミドフィルム (以下を参照のこと) の間にコーティングした。

LAC の代わりに、等モル数のアニリニウム C (SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、リチウムトリス (トリフルオロメチルスルフォニル) メチドおよびジ (tert-ブチル) オキサレート、またはジベンジルヒドロキシルアンモニウムヘキサフルオロアンチモネートを開始剤として用いて本発明の所望の特性を有する組成物を提供することができる。

#### 鋼に対する T 剥離接着

上記の混合物の一部をイソプロピルアルコールで予め清浄にしてある 0.02 cm の厚さの鋼シムストックの 15 × 30 cm のクーポンへ RDS 50 マイヤーロッドコーターを使ってコーティングした。予め洗浄した同じ寸法の第 2 の鋼片をコーティングしたシートに置き、このサンドイッチアセンブリを 125 ° のオーブンで 30 分間加熱した。室温まで冷やした後、2.54 cm 幅の片をラミネート構造体から切り取った。この片をインストロン引っ張り試験機 (型番 1122) のジョーに置いてその剥離力を測定した。クロスヘッド速度は 25.4 cm / 分であった。T 剥離接着力は 112 N / dm (2800 g / cm) であった。

#### Kapton<sup>TM</sup> (ポリイミド) に対する T 剥離接着

上記の混合物の一部を 2 枚の 10 cm × 60 cm の 0.005 cm Kapton<sup>TM</sup> フィルムの間にナイフコーティング (正味の厚さ 0.02 mm) した。このラミネートを 125 ° のオーブンで 30 分間加熱した。室温まで冷やした後、1.27 cm 片をラミネート構造体から切り取った。上述の試験による T 剥離接着力は 44 N / dm (1100 g / cm) であった。

本実施例のデータは、本発明の混合されたエポキシ樹脂 - シアネートエステル IPN が良好な接着剤であることを示している。

実施例 5 グリシジルエポキシ / シアネートエステル (比較例) と環状脂肪族エポキシ / エアネートエステル組成物の硬化プロファイルの比較

比較例 2 の混合物の分取を (コーティングの前に) DSC (示差走査熱量計) 分析のために分離した。図 6 に示す。用いた器具は Seiko DSC アナライザ型番 DSC 220C であった。試料を 1 分当たり 10 ° で加熱した。図 6 のスキャンによれば、グリシジルエポキシ樹脂とシアネートエステル樹脂の硬化発熱はほぼ完全に一致している。スキャンは、生成物の実質的な量がシアネートエステルとグリシジルエポキシのコポリマーであることを示している。

環状脂肪族エポキシ樹脂 ERL4299 とシアネートエステル樹脂 B-30 の 1 対 1 混合物を攪拌して 5 重量 % の LAC と混合した。前述の DSC 分析の器具および条件でこの混合物の DSC 分析を行った。スキャンを図 7 に示す。2 つのはっきりとしたピークを L と M としてある。低温ピーク L は環状脂肪族エポキシ重合に関係があり、高温ピーク M はシアネートエステル重合の発熱を表している。

#### 実施例 6

実施例 1 と同様に調製した試料 A および B の分取を Seiko DSC 220C 示差走査熱量計で分析した。加熱速度は 1 分当たり 10 ° であった。これらのスキャンを図 8 と 9 にそれぞれ示す。

図 8 (比較例) のスキャンによれば、ルイス酸が開始剤として存在すると、環状脂肪族エポキシ樹脂の硬化発熱がシアネートエステル樹脂のそれより明らかではない。スキャンは、生成物の実質的な量がシアネートエステルとグリシジルエポキシのコポリマーであることを示している。図 9 のスキャンには 2 つのはっきりとしたピークがあり N と O としてある。低温ピーク N は環状脂肪族エポキシ重合に関係があり、高温ピーク O はシアネートエステル重合の発熱を表している。

LAC 開始のエポキシ樹脂硬化および LAC 開始のシアネートエステル樹脂硬化の DSC

10

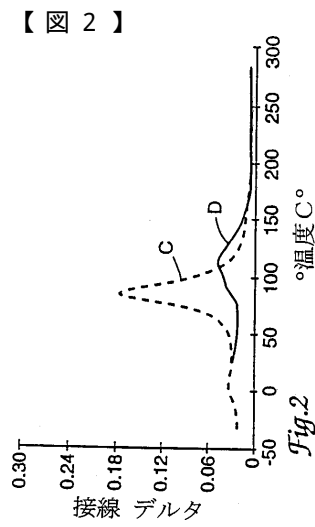
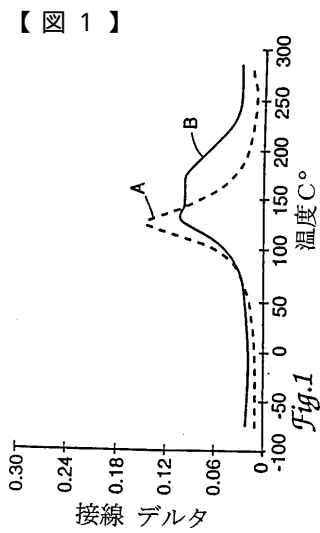
20

30

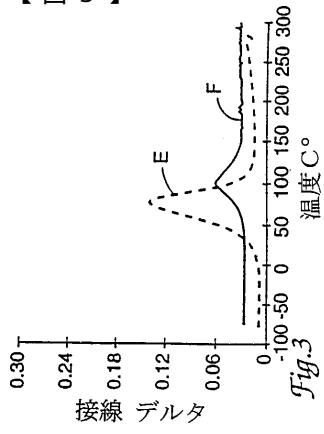
40

50

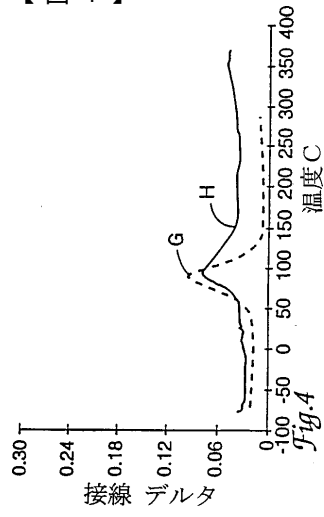
スキャンは図7と9のピークにより確認された。  
本発明の範囲および技術思想から逸脱しない限り、本発明の様々な変形および修正は当業者に明白であり、本発明はここに規定した実施例に不当に限定されないものとする。



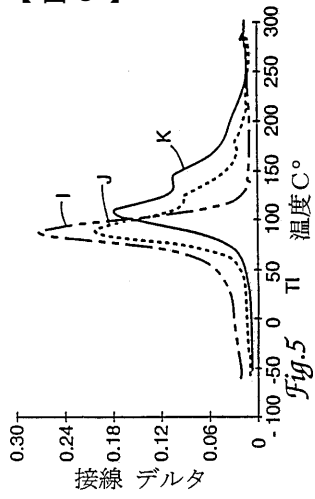
【 図 3 】



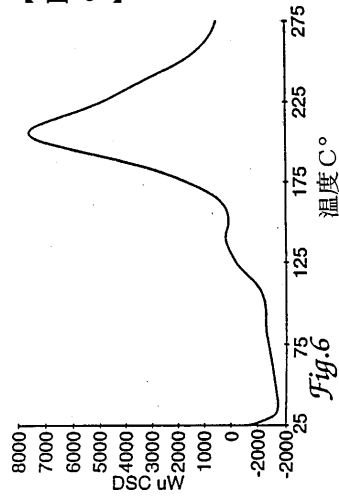
【 図 4 】



【 図 5 】

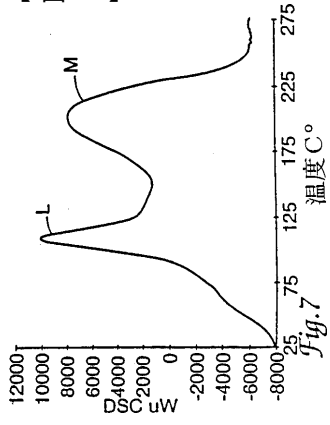


【 図 6 】

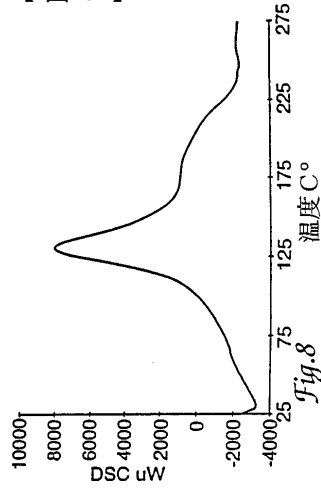




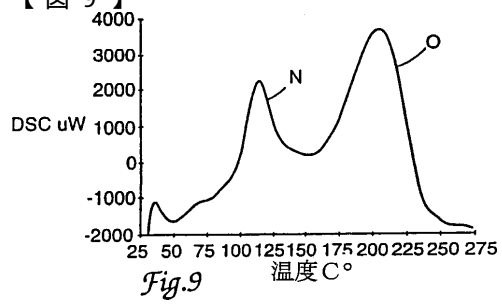
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ゴロディシャー, イリヤ  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427

(72)発明者 パラゾット, マイケル シー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427

審査官 加賀 直人

(56)参考文献 特開昭57-202342(JP, A)  
特開平03-058050(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 63/00 - 63/10

C08G 59/00 - 59/72

C08G 73/06 - 73/22

C08L 79/04 - 79/08