

(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2005-298788

(P2005-298788A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int. Cl.⁷
C08G 59/50F1
C08G 59/50テーマコード (参考)
4J036

審査請求 未請求 請求項の数 4 書面 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2004-148422 (P2004-148422)	(71) 出願人	304021831 国立大学法人 千葉大学 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号
(22) 出願日	平成16年4月15日 (2004.4.15)	(72) 発明者	阿久津 文彦 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 千 葉大学工学部共生応用化学科内
特許法第30条第1項適用申請有り 平成16年3月1 1日 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第84春 季年会(2004)講演予稿集2」に発表		(72) 発明者	吉岡 英哉 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 千 葉大学工学部内
		(72) 発明者	宮下 直樹 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 千 葉大学工学部内
		(72) 発明者	猪木 真理 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 千 葉大学工学部内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性・高強度エポキシ樹脂

(57) 【要約】

【課題】高い耐熱性または、および高い接着力を示すエポキシ樹脂硬化物を提供する。

【解決手段】エポキシ樹脂と、硬化剤であるポリアミノフェニルキノキサリンまたはポリアミノフェニルキノキサリンを含有する芳香族アミノ系硬化剤とを硬化させたエポキシ樹脂硬化物であって、樹脂中に3-置換キノキサリン構造を有することを特徴とするエポキシ樹脂硬化物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 (A) と芳香族アミン系硬化剤 (B) をエポキシ基とアミノ基をモル比 2 : 1 で配合したエポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】

芳香族アミン系硬化剤 (B) がポリアミノフェニルキノキサリンを 1 ~ 100 モル% 含有している請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】

前記ポリアミノフェニルキノキサリンが、6 - アミノ - 2, 3 - ビス (p - アミノフェニル) キノキサリン、6 - アミノ - 2, 3 - ビス (m - アミノフェニル) キノキサリンまたは 6 - アミノ - 2, 3 - ビス (アミノフェニル) キノキサリンであることを特徴とする請求項 2 に記載のエポキシ樹脂組成物。

10

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 記載のエポキシ樹脂組成物を硬化したエポキシ樹脂硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱性・高強度エポキシ樹脂に関するものである。

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂は接着性、接着強度、非収縮性、電気特性など優れているため、航空機、宇宙機器、自動車、スポーツ用品、レジャー用品などの用途で広く用いられている。

20

【0003】

一般的に、エポキシ樹脂の耐熱性を向上させるためには、硬化剤の構造中に芳香環を導入すれば効果があることがわかっている。従来、汎用のエポキシ樹脂の耐熱性硬化剤としては、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン (DDS) や 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン (DDM) が知られている (たとえば特許文献 1 参照)。これらの硬化剤を用いて製造されたエポキシ樹脂硬化物は熱変形温度が 196 および 156 で室温では十分な接着強度を示す。しかし、従来のエポキシ樹脂硬化物を高温にさらすと、その接着強度は 120 付近から急速に低下し、180 においては DDM 効果の場合で室温の 67%、DDS 効果の場合で室温の 54% にまで低下する。このように従来のエポキシ樹脂硬化物では熱変形温度、接着力ともに耐熱性が十分でないという問題があった。

30

【特許文献 1】特開平 7 - 258389 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、高い耐熱性または、および接着強度を示すエポキシ樹脂硬化物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、(1) エポキシ樹脂 (A) と芳香族アミン系硬化剤 (B) をエポキシ基とアミノ基をモル比 2 : 1 で配合したエポキシ樹脂組成物。(2) 芳香族アミン系硬化剤 (B) がポリアミノフェニルキノキサリンを 1 ~ 100 モル% 含有している (1) のエポキシ樹脂組成物。(3) 前記ポリアミノフェニルキノキサリンが、6 - アミノ - 2, 3 - ビス (p - アミノフェニル) キノキサリン、6 - アミノ - 2, 3 - ビス (m - アミノフェニル) キノキサリンまたは 6 - アミノ - 2, 3 - ビス (アミノフェニル) キノキサリンであることを特徴とする (2) のエポキシ樹脂組成物。(4) (1) ~ (3) のエポキシ樹脂組成物を硬化したエポキシ樹脂硬化物に関する。

40

【0006】

本発明に係るエポキシ樹脂硬化剤は、キノキサリン環を有するポリアミンであって、ア

50

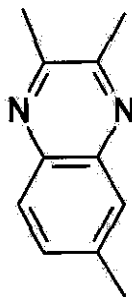
ミノ基として6-アミノおよびp-アミノまたはおよびm-アミノまたはおよびアミノフェニル基を有するか、キノキサリン環を含むポリアミンと芳香族アミン系硬化剤（DDS、DDMおよびエーテル変性芳香族アミンおよびこれらの誘導体など）と混合したものである。芳香族アミン系硬化剤としては、例えば、フェレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、2,2'-ビス-(アミノフェニル)プロパン、ジアミノジフェニルスルホン、トルエンジアミン等およびこれらの誘導体が挙げられ、単独または数種混合して使用することが出来る。

【0007】

本発明に係るエポキシ樹脂硬化物は、ポリアミノフェニルキノキサリンまたはポリアミノフェニルキノキサリンを含有する芳香族ポリアミンを硬化剤としエポキシ樹脂を硬化した硬化物であって、樹脂中に3置換キノキサリン構造を有することを特徴とする。3置換キノキサリン構造を下記に示す。

10

【化学1】



20

【発明の効果】

【0008】

本発明のエポキシ樹脂硬化剤は複素環を含み3置換構造を有しているため架橋密度が高くなり、高い熱変形温度およびまたは高い接着強度を達成することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

エポキシ樹脂として旭電化工業製EP-4100（ビスフェノールAのジグリシジルエーテル）を用意した。また、硬化剤として下記のものを用意した。

30

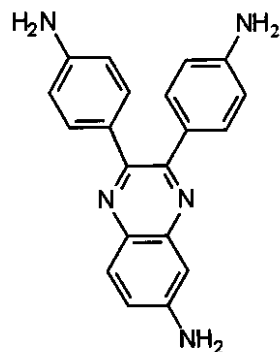
ABAPQ：6-アミノ-2,3-ビス(4-アミノフェニル)キノキサリン

p-ABAPQ：2,3-ビス(4-アミノフェニル)キノキサリン

DDS：4,4'-ジアミノジフェニルスルホン

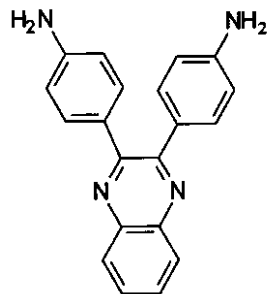
これらの硬化剤の化学式を下記に示す。

【化 2】



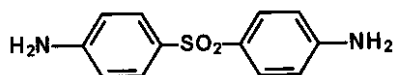
A B A P Q

10



p - B A P Q

20



D D S

【 0 0 1 0 】

上記エポキシ樹脂と各々の硬化剤をエポキシ基とアミノ基のモル比が 2 : 1 になるように混合し、加熱硬化してエポキシ樹脂硬化物を得た。

それぞれのエポキシ樹脂硬化物の熱変形温度を求めた。

熱変形温度は、JIS K - 7196 に従い、針入法による TMA (Thermo mechanical analysis) を行うことによって測定した。

【 0 0 1 1 】

また、上記のエポキシ樹脂と ABAPQ と DDS をモル比で 25 : 75、50 : 50、75 : 25 の割合で混合した硬化剤を調整し、エポキシ基とアミノ基のモル比が 2 : 1 になるように混合し、加熱硬化しエポキシ硬化物を得た。

それぞれのエポキシ硬化物の熱変形温度を TMA で測定した。

【 0 0 1 2 】

さらに、上記のエポキシ樹脂と各々の硬化剤をエポキシ基とアミノ基がモル比 2 : 1 になるように混合し、ステンレススチール製試験片に塗布した後、もう 1 枚のステンレススチール製試験片を圧着して加熱することにより接着した。これらの試料について引張試験を行うことにより、接着強度を測定した。

これらの結果を表 1 に示す。

30

40

【表 1】

	硬化剤		熱変形温度 (°C)	接着強度 (kgf/cm ²)		
				20°C	120°C	180°C
実施例 1	ABAPQ/DDS	100/0	252	221	145	123
実施例 2	ABAPQ/DDS	75/25	245	284	216	169
実施例 3	ABAPQ/DDS	50/50	226	390	292	219
実施例 4	ABAPQ/DDS	25/75	206	443	338	213
比較例	DDS		196	235	198	126
	p-BAPQ		221	264	253	247

10

【0013】

表 1 の実施例 1 ~ 4 から、A B A P Q の含有率の増加に伴い熱変形温度が著しく向上していることがわかる。また実施例 2 ~ 4 では熱変形温度が上昇しかつ接着強度が著しく改善されたことがわかる。本発明のエポキシ樹脂硬化物では 3 - 置換キノキサリン構造を有する A B A P Q を用いて架橋密度を上げたことによって、上記のような高い耐熱性・高い接着力が得られた。

【産業上の利用可能性】

【0014】

本発明のエポキシ樹脂硬化物は、他の特性を維持しつつ、熱変形温度または、および接着強度が改善されているので、航空機、宇宙機器、自動車、スポーツ用品、レジャー用品などで耐熱性、接着強度が要求される用途で使用されることが期待される。

20

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J036 AA01 AD01 AD08 DC03 DC05 DC10 DC38 DD04 JA06