

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3826334号
(P3826334)

(45) 発行日 平成18年9月27日(2006.9.27)

(24) 登録日 平成18年7月14日(2006.7.14)

(51) Int. Cl.

F I

CO8L 63/00 (2006.01)
CO8G 59/50 (2006.01)
CO8K 5/17 (2006.01)
CO8L 79/02 (2006.01)
CO9J 163/00 (2006.01)

CO8L 63/00
CO8G 59/50
CO8K 5/17
CO8L 79/02
CO9J 163/00

請求項の数 7 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-294831
(22) 出願日 平成9年10月13日(1997.10.13)
(65) 公開番号 特開平10-130463
(43) 公開日 平成10年5月19日(1998.5.19)
審査請求日 平成16年10月8日(2004.10.8)
(31) 優先権主張番号 9621196.6
(32) 優先日 平成8年10月11日(1996.10.11)
(33) 優先権主張国 英国(GB)

(73) 特許権者 300052420
ハンツマン アドバンスド マテリアルズ
(スイツァランド) ゲーエムペーハ
ー
HUNTSMAN ADVANCED M
ATERIALS (SWITZERLA
ND) GMBH
スイス国, 4057 バーゼル クリベッ
クシュトラーセ 200
(74) 代理人 100068618
弁理士 粁 経夫
(74) 代理人 100093193
弁理士 中村 壽夫
(74) 代理人 100104145
弁理士 宮崎 嘉夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化可能な樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) エポキシ樹脂と、
(B) エポキシ樹脂(A)の重量に基づいて、1ないし20重量%の量のチキソトロップ剤と、並びに
(C) エポキシ樹脂の100重量部あたり0.2ないし2重量部の量の、25000またはそれ以上の分子量を有する少なくとも1種のポリエチレンイミン及び
(D) アルキレンジアミン、ポリアルキレンポリアミン、ポリアルキレンポリアミンのN-ヒドロキシアルキル誘導体、ポリオキシアルキレンポリアミン、N,N-ジアルキルアルキレンジアミン、環に結合されたアミノ基またはアミノアルキル基を有する環式脂肪族アミン、芳香族アミン、エポキシ樹脂の脂肪族、環式脂肪族または脂肪族芳香族アミンとのアミン末端基で終了された付加物、N-アミノアルキル-ピペラジンおよびポリアミノアミドからなる群より選択される少なくとも2個のアミノ水素原子を有する少なくとも1種の他のアミンからなる硬化剤とからなり、(D)の量は(C)および(D)が一緒になってエポキシ樹脂(A)の1,2-エポキシド当量あたり0.75ないし1.25アミノ水素当量を供給する量である硬化可能なエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】

(A) は多価アルコールまたは多価フェノールのポリグリシジルエーテルである、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

10

20

(B)は親水性ヒュームドシリカである、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】

(B)の量は3ないし15重量%の量である、請求項1ないし3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項5】

(C)は25000ないし750000の分子量を有する、請求項1ないし4のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項6】

(A)エポキシ樹脂、(B)エポキシ樹脂(A)の重量に基づいて、1ないし20重量%の量の、請求項1、3および4のいずれか一項において特定されたチキソトロップ剤からなる第一部分と、並びに(C)請求項1および5のいずれか一項において特定された25000またはそれ以上の分子量を有する少なくとも1種のポリエチレンイミン及び(D)請求項1において特定された少なくとも2個のアミノ水素原子を有する少なくとも1種の他のアミン硬化剤からなる第二部分とからなる二成分パック。

【請求項7】

接着剤を使用して二つの表面を一緒に結合する方法であって、接着剤が請求項1ないし5のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物であることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は硬化可能なエポキシ樹脂組成物に関する。多くの用途において、樹脂成分と硬化剤成分の混合の際、たとえ全体的に非スランプ(non-s lump)である時点までに、ほぼ瞬間にテクスチャーの増加を生じ得るところのエポキシ樹脂組成物についての必要性が存在する。

そのような用途は広範囲にわたり、そしてなかならず接着剤、シーラント、マスチック、目止コンパウンド、コーキング材料、封入剤および表面コーティングを含む。

【0002】

そのようなエポキシ樹脂成分は例えばボトル、缶、チューブ、サッシェおよびドラムに計量分配され得、そして時には硬化剤成分とスティックまたはダイナミックミキサーヘッドを介して混合され得る。

【0003】

【従来の技術】

エポキシ/硬化剤組成物が、混合されそして垂直な表面上に水平に40mmまでおよびそれ以上の厚さで横向きに置かれたときに、スランプを示さないことが必要とされるところの切に要求される用途が存在する。

これらのエポキシ樹脂組成物は高粘度、チキソトロップ性または低粘度であることすらできるが、しかし依然としてそれらの成分の混合の際、素早く非スランプ特性を生じることが必要とされる。必要とされる程度のスランプは、たとえばほとんど正確に形状および寸法を保持する程度のものでさえ、組成物を造形オリフィスに通して押し出すことによって達成され得る。

【0004】

この非スランプテクスチャーの素早い獲得は、親水性ヒュームドシリカのようなチキソトロップ剤を樹脂中に拡散し、粘稠な、チキソトロップ性または低粘度の流れ組成物を与え、そしてその後本組成物を第一および/または第二アミノ基を含むアミン硬化剤と混合することによってしばしば得られる。生じたブレンドは、十分なチキソトロップ剤が使用されることを条件として、一般にそれらがゲル化および硬化するまで、それらの形状および非スランプ特性を保持する。しかしながら、多くのそのようなブレンドは、ゲル化の前に機械的応力を受けたとき、容易に変形し、構造を失い、そして応力が除かれた後でさえ実際に流れることが見いだされている。

【0005】

エポキシ樹脂ベースの接着剤、シーラントおよびマスチック等にとって、適用の速度が高くまた消費される体積が多い多くの用途が存在する。かかる場合において、樹脂および硬化剤をそれらの容器から、配給管を通してミキサーヘッドにポンプ送りまたは押出すことが常套の実用法であり、これによって二つの成分は完全に混合されそして排出される。

【0006】

いくつかの用途では、この排出された（樹脂および硬化剤の）混合物が、特定の形状または模様で適した表面に適用される（表面上に押出される）ことが望ましい。そのような用途について、排出された混合物はこの特定の形状または模様を、ゲル化またはさらに加工されるまで保持することが非常に望ましい。そのような方法において、樹脂および硬化剤は高剪断応力条件にさらされることがありうる。しかしながら、そのような応力は結果として、形状または模様の変形に導く可能性のある粘度の低下をおこすことがあり得る。そのような変形は垂れ（sag）またはスランプとして既知である。押出された形状特性の保持が必要とされるとき、排出過程の間のそのような初期の剪断は、押出された混合物の形状保持特性に有害な効果を奏する可能性がある。組成物が垂直な表面上に40mmまでおよびそれ以上の厚さにおいて水平に配置される条件下でさえ、エポキシ/硬化剤組成物がそのような剪断および混合後に、スランプを示さないことが必要とされる用途が存在する。またエポキシ樹脂および親水性シリカの混合物は、貯蔵で“老化する”ことも既知である。硬化剤成分との混合での望まれる非スランプおよび垂れ耐性特性は、時間につれて失われ得る。このスランプ/老化効果は、Technical Bulletin Pigments、第4版、1989（Degussa）、No. 27 - Aerosil（RTM）のSolvent Free Epoxy Resins、頁8および11において記載されている。

10

20

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

これらの因子、すなわち樹脂-親水性シリカ老化、前剪断（preshearing）応力の結果としての押出された形状の損失、機械的妨害の受けやすさは、単独または組み合わせられて、現在に至るまでこの種のエポキシ組成物の設計および配合について、重大な技術的課題を与えている。従って、予め決定された形状に（樹脂および硬化剤の混合物として）排出することができ、前剪断応力に対して丈夫で、改善された非スランプおよび垂れ耐性特性を有する、親水性シリカと組み合わせることができる硬化可能な樹脂組成物を開発することが望ましい。

30

【0008】

【課題を解決するための手段】

優れた非スランプ特性、機械的応力を受ける際の改善されたスランプ耐性、より長い後混合時間の後の良いスランプ耐性、親水性シリカと組み合わせたときの最初の混合の際並びに老化の際改善された非スランプおよび垂れ耐性を有するエポキシ樹脂組成物が、硬化剤成分としてポリエチレンイミンと少なくとも2個の水素原子を有する他のアミン硬化剤との混合物を使用することによって、製造されることができることが今や見いだされた。

【0009】

従って、本発明は一つの側面において、（A）エポキシ樹脂と、（B）チキソトロップ特性を引き起こすために十分な量のチキソトロップ剤と、および（C）少なくとも1種のポリエチレンイミン並びに（D）少なくとも2個のアミノ水素原子を有する少なくとも1種の他のアミンからなる硬化剤とからなり、（C）および（D）の組み合わせられた量はエポキシ樹脂の硬化を生じるために十分な量である硬化可能なエポキシ樹脂組成物を提供する。

40

【0010】

エポキシ樹脂（A）は、1種またはそれ以上のエポキシ樹脂からなり、該エポキシ樹脂はそれ自身で液体であるものであるか、または1種またはそれ以上のエポキシ樹脂の1種またはそれ以上の液体エポキシ樹脂との液体混合物であり得、またはエポキシ樹脂組成物において使用される慣用の希釈剤のような希釈剤中に溶解させられた1種またはそれ以上の

50

固体エポキシ樹脂であり得る。エポキシ樹脂は、多価アルコール、例えば 1, 4 - ブタンジオールもしくは 1, 3 - プロパンジオールのポリグリシジルエーテル、または、好ましくは、多価フェノール、例えばビス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン[ビスフェノール F]もしくは 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]のようなビスフェノールのポリグリシジルエーテル、またはホルムアルデヒドおよびフェノール自身もしくはクレゾールのようなフェノールから形成されたノボラック、または 2 種またはそれ以上のそのようなポリグリシジルエーテルの混合物であり得る。ビスフェノール A のポリグリシジルエーテル特に好まれる。エポキシ樹脂、特に固体エポキシ樹脂からなるものは、1 種またはそれ以上のエポキシ - 機能性希釈剤であって、通常モノエポキシド、またはノン - エポキシド希釈剤であり、硬化可能なエポキシ樹脂組成物において慣用的に使用されるものを含有し得る。

10

【0011】

チキソトロップ剤(B)は、好ましくは粒子間水素結合をそのチキソトロップ効果を達成するための大部分の力としてしていると考えられているチキソトロップ剤であって、特に疎水性ヒュームドシリカである。チキソトロップ特性を引き起こすために必要とされるチキソトロップ剤の量は、使用される特定のエポキシ樹脂および特定のチキソトロップ剤の性質に依存し得る。この量は一般に、エポキシ樹脂(A)の重量に基づいて 1 ないし 20 %、好ましくは 3 ないし 15 % である。

【0012】

ポリエチレンイミン(C)は 700 ないし 1000000 またはそれ以上、好ましくは 5000 ないし 750000、特に 25000 ないし 750000、特に約 750000 の分子量(Mw)を有し得る。そのようなポリエチレンイミンは市販で入手可能であるか、またはエチレンイミンから既知の方法によって製造され得る。

20

【0013】

ポリエチレンイミンの量は、一般に本発明のエポキシ樹脂組成物が組成物の配合後所望の時間の間に流れないように選択される。好ましくは、ポリエチレンイミンの量は、エポキシ樹脂組成物がその配合後少なくとも 60 分間流れないような量である。本発明のある特定の態様において、ポリエチレンイミンの量は、エポキシ樹脂組成物が、ある例においては数時間を必要とするそのゲル化の前に流れないような量である。与えられた時間について非流れ特性を与えるために必要とされるポリエチレンイミンの量は、単純な実験によって容易に決定されることができる。ここで記載された特に好ましい成分(A)、(B)および(D)を含有する本発明の組成物について、エポキシ樹脂の 100 重量部あたりポリアルキルイミン 0.2 ないし 2 重量部の量が好まれる。

30

【0014】

アミン硬化剤(D)としての使用のために適したアミンの例として、エポキシ樹脂のための硬化剤として既知な脂肪族、環式脂肪族、芳香族、芳香族脂肪族およびヘテロ環式アミンが言及され得、以下のものを含む。アルキレンジアミン、例えばエチレンジアミンまたはブタン - 1, 4 - ジアミン、ポリアルキレンポリアミン、例えばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペンタアミン、ジプロピレントリアミンまたはトリプロピレンテトラアミン、ポリアルキレンポリアミンの N - ヒドロキシアルキル誘導体、例えば N - (ヒドロキシエチル)ジエチレントリアミンまたはトリエチレンテトラアミンのモノ - N - 2 - ヒドロキシプロピル誘導体、ポリオキシアルキレンポリアミン、例えばポリオキシエチレン - およびポリプロピレン - ジアミンおよびトリアミン、N, N - ジアルキルアルキレンジアミン、例えば N, N - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジアミンまたは N, N - ジエチルプロパン - 1, 3 - ジアミン、環に結合されたアミノ基またはアミノアルキル基を有する環式脂肪族アミン、例えば 3 - アミノメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルアミン(イソフォロンジアミン)、芳香族アミン、例えばビス(4 - アミノフェニル)メタンまたはビス(4 - アミノフェニル)スルホン、エポキシ樹脂の上述で記載された脂肪族、環式脂肪族または脂肪族芳香族アミンとのアミン末端基で終了された付加物、N - アミノアルキル - ピペラジン、例えば N - (2 - アミノエチル)

40

50

ピペラジンまたはN - (3 - アミノプロピル) ピペラジン、およびポリアミノアミド、例えば上述されたようなポリアルキレンアミンの重合化された不飽和脂肪酸、例えば二量化または三量化されたリノールまたはリシノール酸のような重合化された植物油酸、またはそのようなアミンの2種またはそれ以上の混合物。

【 0 0 1 5 】

脂肪族および環式脂肪族アミン硬化剤は、通常組成物の成分 (D) としての使用のために好まれ、ポリアルキレンポリアミンのN - ヒドロキシアルキル誘導体、特にトリエチレンテトラアミンのモノ - N - 2 - ヒドロキシプロピル誘導体、および該誘導体とのポリアルキレンアミンおよび重合化された植物油酸のポリアミノアミド反応生成物との混合物、およびアミンおよびエポキシ基含有化合物のアミン官能反応生成物を包含する。(D) の量は好ましくは、(C) および(D) が一緒になってエポキシ樹脂(A) の1, 2 - エポキシド当量あたり約0.75ないし1.25アミノ水素当量を供給するような量である。

10

【 0 0 1 6 】

本発明のエポキシ樹脂組成物はまた、硬化可能なエポキシ樹脂組成物において慣用的に使用される促進剤および添加剤、例えば希釈剤、充填剤、繊維、顔料、染料、難燃剤、消泡剤、湿潤剤およびポリマー性強化剤の少量も含有し得る。

【 0 0 1 7 】

エポキシ樹脂組成物は、(A) および(B) の予備成形混合物を(C) および(D) の予備成形混合物と一緒に攪拌することによって都合よく形成され得る。それゆえ、組成物は2成分パックの形態において都合よく供給され得る。従って、本発明はまた(A) 上記されたような液体エポキシ樹脂並びに(B) 上記されたようなチキソトロップ剤からなる第一部分と、および(C) 上記されたようなポリエチレンイミン並びに(D) 上記されたような少なくとも2個の水素原子を有する少なくとも1種の他のアミン硬化剤とからなる第二部分からなる二成分パックをも供給する。所望により、第2部分はまたチキソトロップ剤(B) をも含有し得る。希釈剤のような所望の成分は第一部分または第二部分のいずれか一つ、またはその双方において存在し得る。

20

【 0 0 1 8 】

本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化は、特定の適用において慣用の習慣に従って生じさせることができる。一般に、組成物は室温または硬化を促進するための慣用の習慣に従う徐々に加熱された温度で、ゲル化(硬化)させられることができる。続いて、硬化の完成が室温、徐々に昇温された温度または必要とされる高温で生じる。

30

【 0 0 1 9 】

本発明のエポキシ樹脂組成物はあらゆる上述された適用において使用されることができる。それは任意に成形された組成物であって、ゲル化または硬化の前または後に特定の形態に成形された組成物を製造することが望まれる適用において使用され得る。それは接着剤として、特に接着剤が直立した、例えば垂直位置に保持されなければならない装飾建築パネルのような表面に適用されなければならないとき、特に有用である。従って、本発明はまた、接着剤を使用して二つの表面と一緒に結合する方法であって、接着剤が上記された本発明のエポキシ樹脂組成物であることを特徴とする方法をも提供する。

【 0 0 2 0 】

40

【 発明の実施の形態 】

本発明は以下の非限定的実施例によって説明され、全ての部は重量部を表す。

実施例 1

5.3モル/kgのエポキシド含有量を有するビスフェノールAの液体ポリグリシジルエーテル(100部)を、A380としてDegussaから入手可能な親水性ヒュームドシリカ(8部)と共に遊星形ミキサーにおいて10分間混合した。結果として生じた混合物に、BASFからLupasol Wとして入手可能な25000の分子量(Mw)を有するポリエチレンイミンX部、トリエチレンテトラアミンのN - 2 - ヒドロキシプロピル誘導体20 - X部(RTM)からなる硬化剤20部、およびベンジルアルコール(8.0部)の混合物20部を添加した。結果として生じた組成物を様々な時間間隔で(機械的

50

応力を適用した後に)スランプについて試験する部分に小分けした。対照標準として、ポリエチレンイミンではなくヒドロキシプロピル化トリエチレンテトラアミン硬化剤 20 部を含有することを除いて、同一な組成物を使用して実験を反復した。得られたスランプ耐性結果は以下のものであった。

【0021】

X (部)	初期混合後の時間	結果
0 (対照標準)	30分	スランプおよび流れ
0.2	60分	スランプ無し
0.65	75分	スランプ無し
1.1	75分	スランプ無し
2.0	75分	スランプ無し

10

【0022】

実施例 2

実施例 1 に従う組成物を、BASF から Lupasol P (RTM) として入手可能な 75000 の分子量を有するポリエチレンイミンを使用して製造した。結果として生じた組成物を各部分に小分けし、様々な時間間隔で(機械的応力を適用した後に)スランプについて試験した。対照標準として、ポリエチレンイミンではなくヒドロキシプロピル化トリエチレンテトラアミン硬化剤 20 部を含有することを除いて、同一な組成物を使用して実験を反復した。得られたスランプ耐性結果は以下のものであった。

20

【0023】

X (部)	初期混合後の時間	結果
0 (対照標準)	30分	スランプおよび流れ
0.2	60分	スランプ無し
0.65	75分	スランプ無し
1.1	75分	スランプ無し
2.0	75分	スランプ無し

30

【0024】

実施例 3

マスチック組成物(組成物 3A)を、5.3 モル/kg のエポキシド含有量を有するビスフェノール A の液体ポリグリシジルエーテル(100 部)、親水性ヒュームドシリカ A380 (9.2 部)、フライアッシュ充填剤(85.0 部)、トリエチレンテトラアミンのモノ-N-2-ヒドロキシプロピル誘導体(12.3 部)、ポリアルキレンポリアミンおよび Versamid 140 (RTM) として入手可能な重合化された植物油酸のポリアミノアミド反応生成物(16.4 部)、Lupasol WF (RTM) ポリエチレンイミン(1.5 部)、炭化水素希釈剤(14.0 部)、ベンジルアルコール(6.0 部)およびグリセロール(0.4 部)を共に混合することによって製造した。マスチック組成物をカートリッジに挿入し、様々な時間間隔の後、水平パネル上に 1 cm 高さのビーズとして押出した。その後パネルを垂直姿勢に置き、そしてビーズをスランプ挙動について試験した。

40

【0025】

比較目的のために、硬化剤としてポリエチレンイミンではなくヒドロキシプロピル化トリエチレンテトラアミン 13.8 部を含有することを除いて、組成物 3A と同様なマスチック組成物(組成物 3B)を使用して、実験を繰り返した。得られたスランプ耐性結果は以下のものである。

50

結果

初期混合後の時間	組成物 3 A	組成物 3 B
3 0 分	スランプ無し	スランプ無し
4 5 分	スランプ無し	スランプ (0. 5 c m)
6 0 分	スランプ無し	著しい流れ (7. 5 c m)
7 5 分	スランプ無し	著しい流れ (8. 0 c m)
9 0 分	スランプ無し	スランプ (4. 0 c m)
1 0 5 分	スランプ無し	スランプ (2. 0 c m)
1 2 0 分	スランプ無し	スランプ (1. 5 c m)
2 1 0 分	スランプ無し	スランプ (0. 5 c m)

10

【 0 0 2 6 】

7 5 分後、組成物 3 B (ポリエチレンイミン硬化剤無し) はスランプ挙動を示した。このスランプはヒドロキシプロピル化トリエチレントトラアミン硬化剤と樹脂の間の反応から結果として生じたものと思量される。本発明に従った組成物、組成物 3 A は、初期混合 (および排出および押出し) から 2 1 0 分後でさえ、スランプを示さなかった。

20

【 0 0 2 7 】

実施例 4

本実施例は、本発明に従うポリエチレンイミン硬化剤を伴うおよび伴わない樹脂組成物の性能について、貯蔵および前剪断の効果を説明する。

樹脂組成物 (4 A) を、5 . 3 モル / k g のエポキシド含有量を有するビスフェノール A の液体ポリグリシジルエーテル (1 0 0 部) 、親水性ヒュームドシリカ A 3 8 0 (8 . 0 部) およびベンジルアルコール (6 . 0 部) を共に混合することによって製造した。プレンドは注入可能な粘性液体であった。樹脂組成物 4 A をバッチに分け、そして以下の保存条件下で貯蔵した。

30

4 A (i) 2 3 で 7 日間 - すなわち新しい
4 A (i i) 2 3 で 3 0 0 日間 - 中程度老化した
4 A (i i i) 1 0 0 で 7 日間 - 2 3 で少なくとも 2 年間と等価であると考えられている加速された老化

【 0 0 2 8 】

3 種の硬化剤組成物 4 B、4 C および 4 D を製造した。これらの硬化剤は以下のものである。

組成物 4 B - トリエチレントトラアミンのモノ - N - 2 - ヒドロキシプロピル誘導体

組成物 4 C - ベンジルアルコール (0 . 8 部) 中の分子量 2 5 0 0 0 のポリエチレンイミンの 5 0 % 溶液と混合された組成物 4 B (1 0 . 0 部)

40

組成物 4 D - ベンジルアルコール中の分子量 7 5 0 0 0 0 のポリエチレンイミンの 5 0 % 溶液と混合された組成物 4 B (1 0 . 0 部)

試験組成物を、試験樹脂 4 A (i)、4 A (i i) および 4 A (i i i) のそれぞれと、試験硬化剤組成物 4 B、4 C および 4 D と混合することによって製造した。疑わしさを無くするために、硬化組成物 (4 B、4 C および 4 D) を "新しい" 条件、すなわち 2 3 の 7 日間の貯蔵後において混合した。

【 0 0 2 9 】

組成物 4 A (i)、(i i) および (i i i) と組成物 4 B、4 C および 4 D との混合物についての前剪断の効果について定量的な測定を得るために、それぞれの混合物を、T A

50

instruments CSL² 500 Carri-Med Rheometerで直径2cm、2度角コーンを使用して、ステップドランプ(steppe d r a m p)を用いた流れ方法を使用して、100sec⁻¹でのマーカ-を用いておよび用いずに、1分間試験した。その後、これらの混合物それぞれの降伏点(降伏応力Yとして表され、またパスカルPaにおいて測定される。)を、剪断応力に対する粘度のプロットから決定した。

【0030】

そのような降伏点(Y)測定は、混合された組成物それぞれの個々の凝集強さ、および混合された組成物それぞれの非垂れ/非スランプおよび形状保持特性を示す相対確度を、表面に最初に排出された時およびその後の双方で表す。

10

これらの測定の結果を以下の表Iに示す。

表I

樹脂老化条件

4A(i) または(ii)	4A(i)	4A(ii)	4A(iii)
または(iii) 100	前剪断	前剪断	前剪断
部あたりの部	無し	無し	無し
	Y(Pa)	Y(Pa)	Y(Pa)
組成物4B 19.0	800	650	520
組成物4C 20.7	800	500	800
組成物4D 20.7	1500	800	1700

20

【0031】

これらの測定は、ポリエチレンイミン硬化剤が存在しない組成4Bおよび4A(i)の混合物(すなわち新しい樹脂)の降伏応力は、分子量25000のポリエチレンイミンを含有する硬化剤の、組成4Cおよび4A(i)の混合物の降伏応力に匹敵することを示している。ポリエチレンイミン硬化剤を伴わない混合系(混合物4B/4A(i)、4B/4A(ii)、4B/4A(iii))の降伏応力は、前剪断された樹脂4Aの貯蔵条件に比例して減少する。組成物4B/4A(ii)は、4B/4A(i)より低い降伏応力を有し、そして4B/4A(iii)は、0のさらに低い降伏強度を有する。すなわち自由流れ液体である。

30

【0032】

比較して、分子量25000のポリエチレンイミン硬化剤との混合物は、前剪断無しにおいて、4A(ii)および4A(iii)と組み合わせられたとき、すばらしい性能を表す。さらに、既に議論されたように、4A(i)、(ii)または(iii)と混合されたときの組成物4Bの性能は不満足である、なぜならばその初期スランプ耐性は、混合後であるがゲル化前の機械的攪拌で失われるからである。本発明に従う組成物、組成物4C/4A(i)、4C/4A(ii)、4C/4A(iii)および4D/4A(i)、4D/4A(ii)、4D(iii)はポリエチレンイミンの無い系を超える改良された降伏応力特性を表す。

40

【0033】

加えて、表Iの結果は、貯蔵および剪断の全ての条件下で分子量750000のポリエチレンイミンを含有する硬化剤(4Dとの組成物)を用いて得られた改良された降伏強度を、分子量25000を有するポリエチレンイミン硬化剤を含有する系、および非ポリエチレンイミン硬化剤系の双方に対して説明する。このデータは、樹脂/硬化剤組成物の大きな延長部または異形材が、樹脂老化および/または貯蔵条件の範囲にわたって非垂れであ

50

ってまた改良された押出し形状保持を表すことを必要とされる用途において、約 2 5 0 0 0 ないし約 7 5 0 0 0 0、特に約 2 5 0 0 0 より大きく約 7 5 0 0 0 0 まで、また特に約 7 5 0 0 0 0 の分子量を有するポリエチレンイミン硬化剤は、良い非垂れ／スランプ耐性性能を提供する最も高い可能性を有することを示すと考えられる。これらの結果はさらに、高分子量ポリエチレンイミンの非垂れ性能の利点が、混合物がスタチックおよびダイナミックミキサー等において遭遇するのと同等の高い剪断力を受けるとき、より明らかになることを示す。

【 0 0 3 4 】

実施例 5

本実施例は、エポキシ親水性シリカブレンドにテクスチャー、流れおよび垂れ耐性を与えることにおける、高分子量ポリエチレンイミンの有効性をさらに説明する。本実施例において、それらを区別するために、2 種の試験ポリエチレンイミンを単独ですなわち、補助硬化剤無しで使用した。比較のために、標準硬化剤も同様な添加水準で使用された。樹脂組成物 5 A を、5 . 3 モル / k g のエポキシド含有量を有するビスフェノール A の液体ポリグリシジルエーテル (1 0 0 部)、親水性ヒュームドシリカ A 3 8 0 (4 . 0 部) およびベンジルアルコール (8 . 0 部) と共に混合することによって製造した。ブレンドは自由流れ液体であった。

【 0 0 3 5 】

組成物 5 A 1 0 0 g を、2 3 で頂面が開口している円筒形容器において保存した。添加されたものは以下のものである。

組成物 5 B - 約 7 5 0 0 0 0 の分子量を有するトリエチレンテトラアミンのモノ - N - 2 - ヒドロキシル誘導体 - 0 . 1 8 g。これは最も満足な性能を与えるために適当である

組成物 5 C - 分子量 2 5 0 0 0 のポリエチレンイミン - 0 . 1 8 g

組成物 5 D - 分子量 7 5 0 0 0 0 のポリエチレンイミンのベンジルアルコール中の 5 0 % 溶液 - 0 . 3 6 g

これらの秤量された量のそれぞれを、3 0 秒間手作業で完全に混合した。結果は以下のようであった。

組成物 5 A と 5 B - 軟質、非流れテクスチャー、スパチュラの攪拌で非スランプ

組成物 5 A と 5 C - 軟質、流れおよびスパチュラの攪拌でスランプ

組成物 5 A と 5 D - 軟質、非流れテクスチャー、スパチュラの攪拌で非スランプ

【 0 0 3 6 】

3 0 分後、これらの混合物それぞれを 3 0 秒間再攪拌し、以下の結果を有した。

組成物 5 A と 5 B - とても容易に流れる

組成物 5 A と 5 C - 徐々に流れ、またスパチュラの攪拌でスランプ

組成物 5 A と 5 D - 非流れまたはスパチュラの攪拌でスランプを伴う軟質テクスチャー

【 0 0 3 7 】

これらの結果は、親水性ヒュームドシリカ含有エポキシ樹脂を用いたポリエチレンイミン硬化剤の改良されたスランプ性能を、低分子量アミン硬化剤単独によって表されたものに対して説明する。結果はまた、親水性シリカと組み合わされた分子量 7 5 0 0 0 0 のポリエチレンイミンは、分子量 2 5 0 0 0 のポリエチレンイミンに対して改善された性能を有することも表す。

【 0 0 3 8 】

実施例 6

本実施例は、最初の混合の時点、および混合物が混合され、定められた時間 (1 5 分) の間放置されその後再び混合されるという処方の方での、様々な樹脂 / 硬化剤混合物のスランプおよび / または流れ特性における差異を説明する。この放置、混合、評価方法を樹脂および硬化剤の 3 種の混合物について反復した。

【 0 0 3 9 】

10

20

30

40

50

加えて、実施例 6 の樹脂混合物は異なる貯蔵処方（23 および 100）を異なる時間期間（0 日、1 日、2 日、4 日、8 日、16 日）で受けたので、“新しい”樹脂（すなわち初期混合によって入手可能な樹脂 / 0 日経過）と“新しい”硬化剤からなる樹脂 / 硬化剤混合物、並びに“老化した”樹脂と“新しい”硬化剤からなる樹脂 / 硬化剤混合物を製造することが可能となった。これら様々な試験混合物によって表されたスランプまたは流れ特性の目視による評価によって、樹脂部分が 2 種の貯蔵条件下（23 および 100）で“老化した”試料の、形状保持能力（非スランプ性能）を比較することが可能である。

【0040】

樹脂混合物 A

10

ビス A 液体エポキシ樹脂

重量部

100.0

（モルあたり 5.3 エポキシ当量）

ベンジルアルコール

8.0

親水性ヒュームドシリカ

8.0

Aerosil A 380 (RTM)

20

樹脂（混合物 A）をバッチに分割し、密閉容器中で 100 および 23 で 2、4、8 および 16 日の期間貯蔵した。疑わしさを無くするために、ここでの 1 日は約 24 時間に等しい。

【0041】

硬化剤

重量部

1) モノヒドロキシプロピル化トリエチレンテトラアミン

22.0

2) モノヒドロキシプロピル化トリエチレンテトラアミン

20.4

分子量 25000 のポリエチレンジイミン

1.6

3) モノヒドロキシプロピル化トリエチレンテトラアミン

20.4

分子量 75000 のポリエチレンジイミン

1.6

ベンジルアルコール

1.6

30

【0042】

様々な時間間隔で樹脂混合物 A の試料をそれぞれの硬化剤（1、2 または 3）と個々に 23 で混合し、そしてその後それぞれの樹脂 / 硬化剤混合物を、初期混合の後、およびゲル化を最初に示す点まで 15 分おきの物理的妨害の後の双方で、スランプ特性について目視によって評価した。スランプまたは流れ特性の存在を目視によって観察および記録した。

40

容器の側面（Z）上で樹脂 / 硬化剤混合物を予め決定された形状（X）に成形することによって混合した後、スランプおよび流れを定性的に決定した。それぞれの樹脂 / 硬化剤混合物を、その後初期成形（0 日 / 初期混合）についてスランプまたは流れ能力を評価した。

【0043】

固体表面上に圧縮された樹脂 / 硬化剤ビーズの“実寿命”圧縮経験を模擬するために、実施例 6 の試験樹脂 / 硬化剤混合物に、形状（X）に前成形された樹脂 / 硬化剤混合物にスパチュラ形状の捺印（またはスタンプ）を作り出すような、スパチュラの（手による）機

50

械的圧縮による機械的妨害を受けさせる。この捺印された（機械的に妨害された）樹脂／硬化剤混合物をその後、形状 X に再成形した。但しそれは既にスランプもまた流れもしていない。この方法を 4 回反復し、そして引き続いて、これらのスタンプおよび再成形された混合物についての、スランプまたは流れの目視による評価を、1 時間（60 分）までそれぞれ 15 分後（最初の混合から）に行った。

【0044】

この出願の図 I、II および III は、容器 Z 中の形状 X の成形された混合物、容器 Z 中の捺印および成形された樹脂／硬化剤混合物の断面図、および容器 Z 中の捺印および成形された樹脂の平面図を説明する。

これら試験それぞれのために使用された樹脂／硬化剤混合物の量は 10 g であり、また透明プラスチック容器（Z）の上部の直径は 4 cm であった。 10

【0045】

使用された混合比

	I	II	III
樹脂 A	100.0 重量部	100.0 重量部	100.0 重量部
硬化剤 1	18.6 重量部	—	—
硬化剤 2	—	19.0 重量部	—
硬化剤 3	—	—	20.3 重量部

20

【0046】

これらの貯蔵試験の結果を表 II、III および IV に示す。

表 I I

樹脂A+硬化剤1

(i) 貯蔵温度 23℃

混合物 I

貯蔵時間 (日)

	0	1	2	4	8	16
混合後のスランプ	—	—	—	—	—	—
混合+機械的妨害後のスランプ						
(a) 15分	—	—	—	—	—	—
(b) 30分	スランプスランプスランプスランプスランプスランプ					
(c) 45分	流れ	流れ	流れ	流れ	流れ	流れ
(d) 60分	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化

10

(i i) 貯蔵温度 100℃

混合物 I

貯蔵時間 (日)

	0	1	2	4	8	16
混合後のスランプ	—	スランプスランプスランプスランプスランプ				
混合+機械的妨害後のスランプ						
(a) 15分	—	流れ	流れ	流れ	流れ	流れ
(b) 30分	流れ	流れ	流れ	流れ	流れ	流れ
(c) 45分	流れ	流れ	流れ	流れ	流れ	流れ
(d) 60分	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化

20

30

【 0 0 4 7 】

表 I I I

樹脂A+硬化剤2

(i) 貯蔵温度 23℃

混合物 I I

貯蔵時間 (日)

	0	1	2	4	8	16
混合後のスランプ	—	—	—	—	—	—
混合+機械的妨害後のスランプ						
(a) 15分	—	—	—	—	—	—
(b) 30分	—	—	—	—	—	—
(c) 45分	—	—	—	—	—	—
(d) 60分	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化

10

(i i) 貯蔵温度 100℃

混合物 I I

貯蔵時間 (日)

	0	1	2	4	8	16
混合後のスランプ	—	僅かに	スランプ	スランプ	スランプ	スランプ
混合+機械的妨害後のスランプ						
(a) 15分	—	僅かに	スランプ	スランプ	スランプ	スランプ
(b) 30分	—	僅かに	スランプ	スランプ	スランプ	スランプ
(c) 45分	—	僅かに	スランプ	スランプ	スランプ	スランプ
(d) 60分	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化

20

30

【 0 0 4 8 】

表 I V

樹脂A+硬化剤3

(i) 貯蔵温度23℃

混合物 I I I

貯蔵時間 (日)

	0	1	2	4	8	16
混合後のスランプ	—	—	—	—	—	—
混合+機械的妨害後のスランプ						
(a) 15分	—	—	—	—	—	—
(b) 30分	—	—	—	—	—	—
(c) 45分	—	—	—	—	—	—
(d) 60分	—	—	—	—	—	—

10

(i i) 貯蔵温度100℃

混合物 I I I

貯蔵時間 (日)

	0	1	2	4	8	16
混合後のスランプ	—	—	—	—	—	—
混合+機械的妨害後のスランプ						
(a) 15分	—	—	—	—	—	—
(b) 30分	—	—	—	—	—	—
(c) 45分	—	—	—	—	—	—
(d) 60分	—	—	—	—	—	—

20

30

【0049】

ここで得られた結果は、混合後およびゲル化の前の改良されたスランプ耐性の付与のための、標準のポリエチレンポリアミン型エポキシ硬化剤に対する、本発明のポリエチレンジイミン硬化剤の利点を説明する。

表 I I I は、約 25000 の分子量を有するポリエチレンジイミン硬化剤（硬化剤 2）の含有により、ポリエチレンポリアミン型エポキシ硬化剤に対する、通常条件下（23℃）でのすばらしい非スランプ性能、および昇温貯蔵温度条件下（100℃）での約 1 または 2 日にわたる改良されたスランプ耐性が提供されることを説明する。

40

【0050】

表 I V は、約 75000 の分子量を有するポリエチレンジイミン硬化剤（硬化剤 3）の含有により、ポリエチレンポリアミン型エポキシおよび分子量 25000 のポリエチレンジイミン硬化剤に対する、温度および貯蔵の条件にわたるすばらしい非スランプ性能利点が提供されることを説明する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】容器 Z 中の形状 X の成形された混合物の図である。

【図 2】容器 Z 中の捺印および成形された樹脂 / 硬化剤混合物の断面図である。

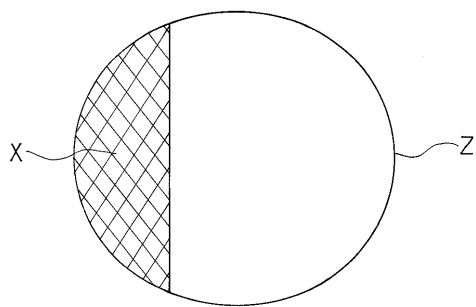
【図 3】容器 Z 中の捺印および成形された樹脂の平面図である。

【符号の説明】

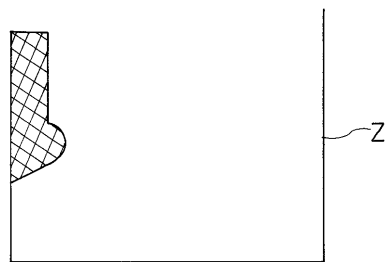
50

X 予め決定された形状
Z 容器

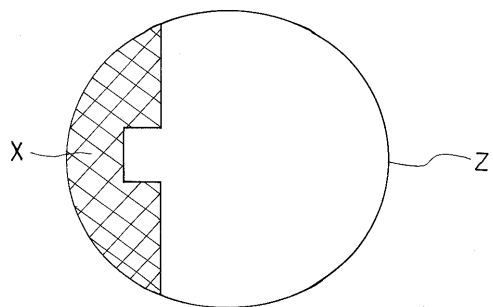
【図 1】



【図 3】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 9 J 179/02 (2006.01) C 0 9 J 179/02

(74)代理人 100104385

弁理士 加藤 勉

(72)発明者 バリー ジェームズ ハイエス
イギリス国,シービー3 7エッチイー,ケンブリッジ,リトル エパースデン,ハイ ストリ-
ト,ウエストランズ

(72)発明者 ケビン ブライアン ハットン
イギリス国,シーエム2 3 4ジェーエッチ,ハートフォードシア,ビショップズ ショートフォ-
ード,トーレイ パーク,ルッシュレイ グリーン2 8

審査官 加賀 直人

(56)参考文献 特開昭6 0 - 1 0 4 1 7 3 (J P , A)
特開平0 6 - 3 4 5 9 4 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C08L 63/00-63/10

C08G 59/00-59/72

C09J163/00-163/10

C09J179/02