

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3742102号

(P3742102)

(45) 発行日 平成18年2月1日(2006.2.1)

(24) 登録日 平成17年11月18日(2005.11.18)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 G 59/50 (2006.01)
B 3 2 B 27/38 (2006.01)
C O 8 G 59/44 (2006.01)
C O 8 L 63/00 (2006.01)

C O 8 G 59/50
 B 3 2 B 27/38
 C O 8 G 59/44
 C O 8 L 63/00

請求項の数 14 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平7-523680
 (86) (22) 出願日 平成7年3月8日(1995.3.8)
 (65) 公表番号 特表平9-510248
 (43) 公表日 平成9年10月14日(1997.10.14)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1995/003072
 (87) 国際公開番号 W01995/024433
 (87) 国際公開日 平成7年9月14日(1995.9.14)
 審査請求日 平成14年1月21日(2002.1.21)
 (31) 優先権主張番号 08/212,632
 (32) 優先日 平成6年3月11日(1994.3.11)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者
 レイケム・コーポレーション
 アメリカ合衆国94025-1164カリ
 フォルニア州 メンロ・パーク、コンス
 テーション・ドライブ 300番 メ
 イル・ストップ120/6600、インテ
 レクチュアル・プロパティ・ロー・デパ
 ートメント
 (74) 代理人
 弁理士 青山 稔
 (74) 代理人
 弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性ポリマー組成物および基材保護における使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

20 で液体であり、
 (1) エポキシ樹脂を含んでなる樹脂成分25～60重量%、
 (2) (a) (i) 当量に基づいて総硬化剤の50%を越え、(ii) 脂環式アミンまたは芳香族アミンである第一成分、
 (b) (i) 当量に基づいて総硬化剤の10～45%であり、(ii) ポリアミドアミンである第二成分
 を含んでなる硬化剤5～25重量%、ならびに
 (3) 不活性無機充填剤20～65重量%、
 を含んでなる硬化性ポリマー組成物。

【請求項2】

硬化剤が、第三級アミンである第三成分をさらに含む請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

硬化剤がさらにブレンステッド塩基を含む請求項1に記載の組成物。

【請求項4】

無機充填剤が、(a) 平均粒子寸法5 μm未満を有し、(b) 硫酸バリウム、リトボン、二酸化チタン、マイカ、またはそれらの混合物を含んでなる請求項1、2、または3に記載の組成物。

【請求項5】

エポキシ樹脂と硬化剤との化学量論比が、 $1 : 0.8 \sim 1 : 1.5$ である請求項1または2に記載の組成物。

【請求項6】

組成物が60（140°F）より高い引火点を有する請求項1、2、または3に記載の組成物。

【請求項7】

金属基材に保護被膜を適用する方法であって、

（A）金属基材に、請求項1に記載の硬化性ポリマー組成物を適用する、

（B）最も内側の層および最も外側の層を有する多層ポリマー被膜を、硬化性組成物上に、その最も内側の層がその組成物と緊密接触するように適用し、その最も内側の層は、前記硬化性組成物と相互作用することができる未硬化ポリマー熱活性シーラントを含む、

（C）前記の最も内側の層と前記組成物との間の緊密接触を維持しつつ、前記硬化性組成物を硬化させる、

ことを含んでなる方法。

【請求項8】

熱活性シーラントがホットメルト接着剤を含んでなる請求項7に記載の方法。

【請求項9】

ポリマー被膜が熱回復性物品である請求項7に記載の方法。

【請求項10】

金属基材を保護するアセンブリであって、

（A）金属基材、

（B）硬化され、硬化前に20において液体である請求項1に記載の組成物を含んでなる、基材と接触する第一層、

（C）第一層と接触し、第一層と相互作用し、ホットメルト接着剤を含んでなる第二層、

（D）第二層と接触し、ポリマー被膜である第三層、

を有してなるアセンブリ。

【請求項11】

ホットメルト接着剤が、ポリアミド、エチレンコポリマー、またはエチレンターポリマーに基づくものである請求項8に記載の方法。

【請求項12】

硬化性組成物を適用する前に、基材を120以下の温度に加熱する請求項7に記載の方法。

【請求項13】

硬化性組成物を適用する前に、基材を100以下の温度に加熱する請求項12に記載の方法。

【請求項14】

エポキシ樹脂がビスフェノールAを含んでなる請求項1に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

発明の背景

発明の分野

本発明は、硬化性ポリマー組成物およびその組成物を基材、特に金属パイプを保護するために使用する方法に関する。

従来の技術

金属パイプ、パイプジョイントおよびパイプラインのような基材を、腐蝕、磨耗による機械的損傷、または太陽、土壌、湿気、またはその他の要素への暴露による崩壊から保護するために、パイプの外面に保護被膜を適用することができる。その保護層はポリマーであることが多く、マスチック層で被覆され、次にパイプに適用されるポリマーテープの形態であってもよいし、パイプに吹き付けまたは塗布されるポリマー層の形態であってもよいし、または工場で適用された融着エポキシ被膜の形態であってもよい。または、保護層は、熱回復性物品の形態、即ち、パイプまたは基材上で回復するスリーブ、シートまたはテ

10

20

30

40

50

ープのような熱収縮性ポリマー物品の形態であってもよい。そのような熱回復性物品は、パイプが修復または更新されるとき、例えば２本のパイプが互いに接着されるときにできるパイプ溶接部またはジョイントを保護するのに特に有用である。熱回復性物品を使用することによって、困難で、時間を要し、技能に左右される作業を必要とせずに、現場で保護を提供することができる。

パイプと熱回復性物品との間の付着を強化するために、パイプおよび熱回復性物品の両方に結合することができる熱活性シーラントまたはマスチックを使用するのが一般的である。シーラントまたはマスチックは、基材と接触する物品の表面に適用される層の形態であることが多い。一般にトーチまたはその他の熱源によってこの物品に熱が適用されると、熱活性シーラントが活性化され、この物品が回復する。ポリマー物品と基材との間の強力な接着がこのようにして形成される。熱活性シーラントの代わりに、またはそれに加えて、エポキシのような硬化性ポリマー組成物の形態であることが多いプライマー層を基材に適用して、熱回復性層の基材への付着を向上させることができる。

パイプ被覆のための硬化性エポキシプライマーが既知である。米国特許第 3 8 7 6 6 0 6 号 (Kehr) (そこに開示の内容は本発明の一部を構成するものとする) は、多価フェノールのポリグリシジルエーテル、ジヒドラジド、および硫酸バリウム、炭酸カルシウムまたはマイカのような充填剤を含む熱硬化性エポキシ樹脂を開示している。この塗料は、熱湯に暴露されたときに、基材への高い付着性を有し、また、室温および 60 において良好な陰極剥離性能も示す。しかし、この塗料は、予熱された基材に適用される粉末の形態である。そのような粉末を現場でパイプまたはパイプジョイントに均一に適用することは困難であり、複雑な装置および比較的高い温度を必要とする。

米国特許第 4 7 3 2 6 3 2 号および第 4 9 9 7 6 8 5 号 (Pieslakら) (それらに開示の内容は本発明の一部を構成するものとする) は、基材に保護塗料を適用する方法を開示している。この方法は、約 20 で液体であり、樹脂成分および硬化剤を含んでなり、約 80 以下の温度で 24 時間以内に実質的な程度に硬化する硬化性ポリマー組成物を基材に適用することを含む。熱活性シーラントの最も内側の層を有するポリマー被覆層が、硬化性組成物の上に適用され、この硬化性組成物が次に、最も内側の層と緊密接触する間に硬化される。得られる被膜は、基材および熱回復性物品の両方に高い付着性を有し、高い陰極剥離性能を示す。しかし、各用途における特定の必要条件を満たすように硬化性組成物を選択する必要がある、単一の組成物を広範囲な温度用途に使用することはできない。

発明の要旨

硬化剤に特定のアミン混合物を組み込むことによって製造することができる、広範囲な温度条件下で基材上のプライマーとして使用するのに適している組成物を我々は発見した。さらに、いくつかの従来の組成物と異なり、本発明の組成物は、比較的揮発性の硬化剤を含み、従って、硬化の間に蒸発することがない。このことは、輸送、取り扱い、および使用の間に特別な予防措置をとる必要がないことを意味する。第一の要旨において、本発明は、20 において液体であり、

- (1) エポキシ樹脂を含んでなる樹脂成分 25 ~ 60 重量% ;
 - (2) (a) 脂環式アミンまたは芳香族アミンである第一成分、および
 - (b) ポリアミドアミンである第二成分、
- を含んでなる硬化剤 5 ~ 25 重量% ; ならびに
- (3) 不活性無機充填剤 20 ~ 65 重量% ;

を含んでなる硬化性ポリマー組成物を開示している。

本発明の組成物は、パイプのような基材を環境から保護するためのポリマー被膜と共に使用するとき、特に有用である。この組成物は、基材と、実質的に未硬化の間に硬化性組成物に適用される保護被膜との間に、優れた付着性を与える。保護被膜の最も内側の層、一般に接着剤が、硬化性組成物が硬化される間に、硬化性組成物と緊密接触に保たれる。緊密接触の結果、本発明の硬化性組成物および接着剤層が、相互作用することができる。従って、本発明の第二の要旨は、基材に保護被膜を適用する方法を提供することであり、この方法は、

10

20

30

40

50

- (A) 本発明の第一の要旨による硬化性ポリマー組成物を基材に適用する；
(B) 最も内側の層および最も外側の層を有する多層ポリマー被膜を、その硬化性組成物上に、その最も内側の層がその組成物と緊密接触するようにして適用し、その最も内側の層は、その硬化性組成物と相互作用することができる未硬化ポリマー熱活性シーラントを含んでなる；
(C) 前記の最も内側の層と前記組成物との間に緊密接触を維持しつつ、その硬化性組成物を硬化させる；
ことを含んでなる方法である。

第三の要旨において、本発明は基材を保護するアセンブリを提供するが、このアセンブリは、

10

- (A) 基材；
(B) 本発明の第一の要旨の硬化組成物を含んでなる基材と接触する第一層；
(C) 第一層と接触して、それと相互作用し、ホットメルト接着剤を含んでなる第二層；
(D) 第二層と接触し、ポリマー被膜である第三層；
を有してなる。

【図面の簡単な説明】

本発明が図面中に例示されており、図1は、熱回復性物品が回復後に基材に配置されている本発明のアセンブリの斜視図を示す。

図2は、本発明の物品の図1の2-2の線に沿った断面図を示す。

20

発明の詳細な説明

適切な手段、例えば、ブラッシング、ペインティング、吹付または浸漬によって、基材に容易に適用できるように、本発明の組成物は、未硬化状態において、20で液体である。この未硬化組成物の粘度は、ASTM-D1084（その記載の内容は本発明の一部を構成する）により25で測定すると、30,000～70,000センチポイズである。本出願において、「硬化性組成物」は「プライマー」とも呼ばれる。

本明細書において、硬化性組成物の重量%の記載は全て、未硬化の組成物に対しての記載である。

硬化性組成物は、エポキシ樹脂を含んでなる樹脂成分を硬化性組成物25～60重量%、好ましくは30～55重量%、特に35～50重量%を含む。適切なエポキシ樹脂は、ビスフェノールAエポキシ樹脂、およびノボラックエポキシ樹脂、またはそれらのブレンドを含む。ビスフェノールAジグリシジルエーテルポリマーと、4-グリシジルオキシ-N-N-ジグリシジルアニリンに基づく多官能価樹脂約10%の混合物である改質エポキシ樹脂が特に好ましい。そのような好ましい物質は、Ciba-Geigyによって、商品名Araldite（登録商標）XULY 366として販売されている。樹脂成分およびエポキシ樹脂が20において液体であるのが好ましい。エポキシ樹脂に加えて、樹脂成分は、非揮発性可塑剤、例えばフタル酸ジブチル、官能化エポキシ希釈剤、またはエポキシ樹脂の混合物を含んでいてもよい。

30

硬化性組成物はまた、少なくとも2つの成分を含んでなる硬化剤を5～25重量%、好ましくは10～20重量%含む。第一の成分は、脂環式アミンまたは芳香族アミンである。適している脂環式アミンの例は、4,4'-メチレン-ビス-(2-エチル-6-メチルシクロヘキシルアミン)、1,3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、およびメタンジアミンである。市販されている脂環式アミンは、Amicure（登録商標）PACMとしてPacific Anchorから入手のジシクロヘキシルメタアミン-4,4'-ジアミン、および商品名Ancamine（登録商標）1770、2049、2167Xおよび2264XとしてPacific Anchorから入手できるその他の脂環式アミンである。適切な芳香族アミンの例は、4,4'-メチレン-ビス-(2,6-ジエチルアニリン)、4,4'-メチレン-ビス-(2-イソプロピル-6-メチルアニリン)、4,4'-メチレン-ビス-(2,6-ジイソプロピルアニリン)、4,4'-メチレンジアニリン、m-フェニレン-ジアミン、および4,4'-メチレン-ビス-(2-エチル-6-メチルアニリン)、およびこれらのアミンのブレ

40

50

ンドである。市販されている芳香族アミンは、Rhone-Poulencから入手のCMD（登録商標）8401、およびUniroyal Chemicalsから入手のTonox（登録商標）60-40を含む。脂環式アミンまたは芳香族アミンのどちらが使用されるかは、使用可能な硬化条件および硬化組成物の所望の特性に依存する。例えば、芳香族アミンは、高温、即ち一般に125よりも高い温度においてのみエポキシ樹脂をよく硬化し、一方、未改質脂環式アミンは僅かに高い温度、例えば50～80においてのみエポキシ樹脂をよく硬化する。一般に、第一成分は主要成分であり、即ち当量ベースにおいて、硬化剤中、50%を越える、好ましくは60%を越える主要成分である。

第二成分はポリアミドアミンである。この成分は、ポリマー被膜の最も内側の層を形成するポリマー熱活性シーラント、例えばホットメルト接着剤への高い付着性を提供する。ポリアミドアミンは一般に、比較的低い温度において、例えば室温において、硬化する。適切なポリアミドアミンは、Henkelから商品名Versamid、例えば、Versamid（登録商標）140、125、115および150として入手され、Pacific Anchorから商品名Ancamide、例えば、Ancamide（登録商標）260A、350A、375A、400として入手される。第二成分は一般に、当量に基づいて、総硬化剤の10～45%、好ましくは15～40%、特に25～40%を構成する。

第一および第二成分はどちらも反応性硬化剤である。最適混合比よりも少なく用いられている場合でさえも、組成物が確実に硬化するように、硬化剤は触媒硬化剤である第三成分を含むことが多い。適切な触媒硬化剤は、金属アルコキシド、イソシアヌレート、および遊離アミン基を含む物質のような陰イオン触媒である。特に好ましい触媒硬化剤は、第三級アミンである。適切な第三級アミンの例は、ピリジン、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、ベンジルジメチルアミン、トリエチレンジアミン、および1-メチルイミダゾールである。商業的に入手できる第三級アミン（2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール）は、Pacific Anchorから商品名Ancamine K54として入手できる。第三級アミンは、比較的低い配合量、即ち、硬化性組成物に対して10重量%未満、好ましくは5重量%未満、特に3重量%未満、とりわけ2重量%未満、さらには1重量%未満で存在するのが好ましい。さらに、第三級アミンの揮発性の悪影響を最少限にするために、存在する第三級アミンが比較的低い揮発性であること、例えば、比較的高い分子量および/または低い蒸気圧を有することが好ましい。

硬化剤の量は、エポキシ樹脂対硬化剤の理論比が1:0.8～1:1.5、好ましくは1:0.9～1:1.3、特に1:1になるように選択される。さらに、硬化剤の量および硬化剤ブレンドは、硬化性組成物が約24時間以内に、80以下の温度で、実質的な程度に硬化することができるように、選択される。「実質的な程度に硬化性である」とは、その組成物が、完全に硬化した状態の少なくとも50%、好ましくは少なくとも55%、特に少なくとも65%、とりわけ少なくとも80%に硬化していることを意味する。本発明の組成物は、1時間以内に、例えば2分～30分間で、80において、実質的な程度に硬化するのが好ましい。この比較的急速な硬化は、短時間で基材に確実に強く結合するという点で有益であり、このことはこの分野において重要なことである。

硬化剤が、ブレンステッド塩基である少なくとも1種の物質を含んでなるのが好ましい場合が多い。ブレンステッド塩基は、プロトン、即ち水素イオンを受容できる分子物質である。硬化性ポリマー組成物が結果として塩基性の組成物になるとき、強い結合および陰極剥離抵抗が得られることが見出された。硬化組成物の塩基性を確実なものにするために、ブレンステッド塩基の過剰量、即ち組成物の硬化に必要な量より過剰の量、を使用するのが好ましい。本発明の組成物に対し、ブレンステッド塩基は一般に、組成物の硬化に必要な量の少なくとも0.01モル過剰量、好ましくは0.01～2モル過剰量が加えられる。あまりに多くのブレンステッド塩基の存在によって悪い影響を受ける2つの特性である、適度な硬さまたは陰極剥離抵抗を有さない硬化ポリマー組成物が生成されないように、ブレンステッド塩基の量を制御しなければならない。さらに、過剰のブレンステッド塩基の存在によって硬化ポリマー組成物のTgが低下するので、その過剰量は、結合および陰極剥離抵抗を高めるが、その用途に必要なTgよりも低いTgに低下させることがないよ

10

20

30

40

50

うな量に制限する必要がある。ほとんどの用途に対して、Tgは少なくとも80、好ましくは少なくとも90、特に少なくとも100であるのが好ましい。一般に、高いTgを有する硬化性組成物は、高い温度においてより優れた性能を示す。

硬化性組成物中にはまた、不活性無機充填剤が、総硬化性組成物中20～65重量%、好ましくは25～60重量%、特に30～55重量%の量で存在する。一般に、不活性充填剤の配合量が多ければ多いほど、より高い陰極剥離抵抗が得られる。組成物中の充填剤の量を制限する要因は、組成物の粘度である。無機充填剤は、硫酸バリウム、リトポン（即ち、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、および硫化亜鉛の混合物）、マイカ、および二酸化チタンのうちの1つまたはそれ以上を含んでもよい。良好な混合を行うために、充填剤の粒子寸法は、5μm未満、好ましくは3μm未満、特に2μm未満、例えば1～2μmであるのが好ましい。不活性充填剤の分散を補助するために、カップリング剤または分散剤で被覆してもよい。

10

硬化性組成物はまた、他の添加剤を、硬化性組成物の最大10重量%、好ましくは最大8重量%、特に最大6重量%まで含むことができる。そのような添加剤は、チキソトロップ剤（例えば、クレー）、顔料（例えば、カーボンブラックまたは二酸化チタン）、カップリング剤（例えば、シラン）、界面活性剤、分散剤、安定剤、加工助剤、金属奪活剤、粘着付与剤、定着剤、ヒドロキシ化合物（例えば、脂肪族アルコールまたは水）、および他の試剤を含む。さらに、硬化性組成物の最大5重量%までが溶媒であってもよい。硬化の間に溶媒を蒸発させるのに要する時間を最少限にするために、溶媒が、硬化性組成物の5重量%未満、特に3重量%未満、とりわけ2重量%未満、例えば0～2重量%で存在するのが好ましい。しかし、ある種の用途に対しては、硬化性組成物を適用するのに適した粘度にするために溶媒が必要とされることもある。

20

硬化性組成物は、基材に適用する前に混合される。混合は、いずれかの都合の良い方法によって行うことができる。硬化性組成物の有効保存寿命を最大限にするために、硬化性組成物を二液形態で供給するのが好ましい場合が多い。通常、第一液（即ち、A液）にエポキシ樹脂および第二液（即ち、B液）に硬化剤を含む二液は、基材に適用する直前に、現場で組み合わせることができる。二液のうちのいずれか一方または両方が、不活性無機充填剤およびその他の添加剤を含んでもよい。混合を容易にするために、二液が比較的等しい粘度を有するのが好ましいことが多い。さらに、二液の均質な混合が行われたときに、例えば、混合された組成物が均質な色になったときに、分かり易いように、この二液は異なる顔料を含むことができる。この組成物が二液から成るとき、二液の混合比は用途に応じて調節されるが、一般に、A液：B液が、40重量部：100重量部～100重量部：10重量部、好ましくは100重量部：100重量部～100重量部：25重量部である。一液、二液、またはそれ以上の液のいずれにおいても、未硬化状態の硬化性組成物は、ASTM D-93（密閉カップ法）（そこに記載の内容は本発明の一部を構成するものとする）、または同等の方法によって測定したところ、60（140°F）より高い、好ましくは93（200°F）より高い引火点を有する。この高引火点によって、特別な予防措置を要することなく、硬化性組成物を輸送することができる。

30

本発明の組成物によって保護される基材は、好ましくは細長い基材であり、特に、パイプラインまたはチューブのような円筒形の基材である。基材は、金属、例えば、鉄、鋼、または合金鋼であるのが好ましい。本発明の方法は、基材上のポリマー被膜に付着するのに使用することができ、また、露出金属基材を保護するのに使用することができる。硬化性組成物は、1つまたはそれ以上の被膜として基材に適用することができる。それに続く被膜を、先の被膜に直接適用してもよいし、またはそれと緊密接触するポリマー層に適用してもよい。硬化性組成物は、硬化後に、0.05～0.76mm（0.002～0.030インチ）、好ましくは0.05～0.64mm（0.002～0.025インチ）、特に0.05～0.25mm（0.002～0.010インチ）、とりわけ0.08～0.18mm（0.003～0.007インチ）の被膜を与える量で適用される。

40

硬化性組成物を適用する前に、基材を、高くても120、好ましくは高くても100、特に高くても90、とりわけ高くても80の温度に予め加熱しておいてもよい。高

50

すぎる予熱温度は、硬化性組成物の硬化速度があまりに速くなり、硬化性組成物がポリマー被膜の最も内側の層と相互作用する程度が制限されるので、望ましくない。予熱は、トーチまたはその他の外部熱源によって行うことができ、または、基材が充填パイプラインである場合には、パイプライン中の熱媒液またはその他の物質によって行うことができる。

硬化性組成物は、実質的な程度に硬化される前に、即ち、実質的に未硬化である間に、1つまたはそれ以上のポリマー層を含むポリマー被膜によって覆われる。このポリマー被膜は、いずれかの適切な方法、例えば、押出、吹付、ラッピング、収縮、プレス、塗装、浸漬、または静電塗装によって、適用することができる。

ある種の用途に対しては、単一ポリマー層が適していることもあるが、特にパイプラインのような基材を保護するためには、ポリマー被膜が2つまたはそれ以上の層を含むのが好ましい。2つの層が存在する場合には、最も内側の層が硬化性組成物と接触する。ポリマー被膜を構成する層は、同じまたは異なる物質であってもよく、また、同じまたは異なる物理的および化学的特性を有していてもよい。一般に、これらの層は、異なる結果を得るために異なっているのが好ましい。例えば、最も内側の層は一般に、硬化性組成物と相互作用することができる未硬化ポリマー熱活性シーラントである。好ましい熱活性シーラントはホットメルト接着剤である。このホットメルト接着剤は、腐蝕保護被膜を金属に結合させるのに一般に使用されるシーラントであり、特に、パイプラインを腐蝕、磨耗、または衝撃損傷から保護するために陰極保護されるパイプラインに被膜を結合させるのに一般に使用されるシーラントである。そのようなホットメルト接着剤は、熱可塑性ポリアミド、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリスルフィドに基づく接着剤を含む。特に、ポリアミド、エチレンコポリマー、またはエチレンターポリマーに基づくホットメルト接着剤が好ましい。特に好ましくは、エチレンコポリマーまたはエチレンターポリマー、例えば、エチレンと、酢酸ビニル、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸またはアクリル酸エチルのようなアクリル酸アルキルのうちの1種またはそれ以上とのコポリマーまたはターポリマー、を含むホットメルト接着剤である。比較的高温において、例えば100℃以上において保護が必要とされる場合、米国特許出願第07/984806 (Pieslakら、1992年12月3日出願)、および国際特許出願第PCT/US93/11686 (Raychem Corporation、1993年12月2日出願)(それらに開示の内容は本発明の一部を構成するものとする)に記載のように、この接着剤がポリプロピレンまたは改質ポリプロピレンを含むのが好ましい。この接着剤は、様々な添加剤、例えば、ワックス、ゴム、安定剤、および顔料をも含むことができる。最も内側の層は一般に、例えば、塗装、吹付、またはその他の都合の良い方法によって、最も外側の層の1つの表面に適用される。

最も外側の層は好ましくは予備成形物品である。特に、最も外側の層が、スリーブ、シート、チューブ、またはテープの形態の熱回復性ポリマー、物品であるのが好ましい。この物品のポリマー材料は、所望の寸法回復性を高めるために、製造工程の間に架橋されている。熱回復性物品を製造する1つの方法は、ポリマー材料を所望の熱安定形態に成形し、続いてポリマー材料を架橋し、その物品をポリマー結晶融点(または、非晶質材料の場合は、ポリマーの軟化点)よりも高い温度に加熱し、物品を変形し、物品の変形した状態が維持されるように、変形状態の間に物品を冷却することを含む。使用の際、物品の変形状態が熱不安定性であるので、トーチまたはその他の熱源による熱の適用によって物品が元の熱安定形をとり、また、多くの用途に対して、この物品は基材上に収縮するように設計される。最も外側の層は、基材の環境保護層として機能し、最も外側の層が溶融または流動しない温度において硬化性組成物が硬化できるようにすることが重要である。最も外側の層は好ましくはポリエチレンまたはポリプロピレンのようなポリオレフィンを含むが、ある種の適用に対しては、アクリルゴム、EPDM、ニトリルゴム、またはブチルゴムのようなエラストマーまたはゴムを使用することもできる。最も内側の層と同様に、最も外側の層は、添加剤、例えば、ワックス、ゴム、安定剤、架橋促進剤、および顔料を含むことができる。

10

20

30

40

50

本発明の硬化性組成物は、高い陰極剥離抵抗を与えるのに特に有用である。陰極剥離は、スチールパイプ中の鉄の腐蝕を防止するためにパイプに適用される印加電流によって生じる。パイプに保護被膜を結合するために使用される多くの接着性組成物は、印加電流によって悪い影響を受ける。その結果、結合が弱まり、接着剤がパイプから剥がれ、パイプ表面のセグメントを環境の腐蝕条件に暴露させる。

本発明の硬化性組成物は、本発明のアセンブリを製造するために使用することができる。パイプまたはパイプジョイントのような長い基材であることが多い基材を、本発明の硬化性組成物を含む第一層で少なくとも部分的に被覆する。この第一層は、ホットメルト接着剤のような熱活性シーラントである第二層と接触し、好ましくはそれによって完全に取り囲まれるかまたは被覆される。一般に硬化性組成物の硬化の間に生じる相互作用によって、第二層が第一層と相互作用して強い結合を形成する。第二層は、ポリマー被膜である第三層と接触し、好ましくはそれによって完全に取り囲まれるかまたは被覆される。このポリマー被膜は、テープ、スリーブ、チューブ、シート、フィルム、またはその他の自己支持層の形態であってもよい。ポリマー被膜は、既に予備成形され、回復時に基材の形状に適合することができる熱回復性物品であることが多い。使用を容易にするために、第二層が第一層と接触する前に、例えばペインティングまたはブラッシングによって、第二層が第三層に接着されることが多い。

図1が本発明のアセンブリを示している図面によって、本発明を例示する。ポリマーチューブの形態の熱回復性物品2が、パイプである基材4の上に回復されている。このパイプを、硬化性組成物6から形成されるプライマー層で被覆する。熱回復性物品2の一部であってもよい接着剤層8が、硬化性組成物6と、熱回復性物品2の支持層10との間に存在する。

図2に示されているのは、図1の2-2の線に沿った断面図である。この図には、プライマー層6、接着剤層8、およびポリマー支持層10が示されている。

本発明を下記実施例によって例示する。

実施例1～8

各実施例に対して表Iに示されている成分を、エポキシ樹脂100g(A液)と所定量の予め混合された残りの成分(B液)とを重量%で示された割合でブレンドすることによって混合して、硬化性組成物を製造した。各組成物を基材に塗り、熱機械分析装置(TMA)によってガラス転移温度を測定する前に、室温(25℃)で7日間、80℃で16時間、または120℃で16時間硬化させた。

各硬化性組成物の性能を、ASTM G-42(そこに記載の内容は本発明の一部を構成するものとする)の手順に従って、陰極剥離抵抗に関して測定した。この試験において、外径57mm(2.25インチ)、長さ0.3メートル(12インチ)を有する新たにショットブラastingされたスチールパイプを、80℃に予熱し、硬化性組成物をパイプ表面に塗った。高密度ポリエチレン、エチレン/アクリル酸メチルコポリマー、エチレン-プロピレンジエンゴム(EPM)、カーボンブラック、および酸化防止剤を含んでなる組成物から作られる熱収縮性外層を、エチレン、アクリル酸エチル、およびアクリル酸のターポリマーを含んでなるホットメルト接着剤で被覆し、被覆されたパイプに適用し、プロパン Torch で加熱することによって回復させた。浸漬されるパイプ末端を、水密エンドキャップで密封した。パイプの中央に6mm(0.24インチ)の穴(塗り落ち)を、支持層および接着剤を貫いて(パイプは貫かない)開け、その場所でパイプの金属表面を露出させた。次に、このパイプを、水および、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、および炭酸ナトリウム各1重量%を含む電解質溶液に浸漬した。1.5ボルトの電位をパイプに適用し、そうすることによって、電気防食陽極をも含む電解質溶液中でこのパイプを陰極にした。このサンプルおよび電解質溶液を30日間80℃に維持した。次にこのパイプを取り出し、塗り落ちの周囲の領域を検査して、剥離の程度を測定した。塗り落ちの周囲の剥離領域のおよその半径を、ミリメートル(mm)で測定し、記録した。

高濃度の不活性充填剤を含む組成物は、高い陰極剥離性能を示した。即ち、剥離半径が25mm未満であった。

10

20

30

40

50

表 I

| 材料／試験 | 実施例 | | | | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| エポキシ樹脂1 | 45.1% | 67.9% | 63.2% | 48.8% | 66.2% | 46.5% | 50.0% | 61.2% |
| アミン1 | 6.1% | 3.2% | 3.9% | 5.1% | 6.9% | 2.9% | 2.4% | 8.3% |
| アミン2 | 14.3% | 18.2% | 22.1% | 11.9% | 16.1% | 16.2% | 13.4% | 19.4% |
| 充填剤1 | 30.9% | 6.1% | 6.6% | 31.0% | 6.3% | 30.7% | 30.9% | 7.0% |
| 添加剤 | 3.6% | 4.6% | 4.2% | 3.2% | 4.5% | 3.7% | 3.3% | 4.1% |
| 理論比 | 1:1.3 | 1:1 | 1:1.3 | 1:1 | 1:1 | 1:1.3 | 1:1 | 1:1.3 |
| B液(グラム) | 121.5 | 47.3 | 58.3 | 105.0 | 51.0 | 114.9 | 100.0 | 63.4 |
| 80℃でのCD(mm) | 19.5 | 55.5 | 73.5 | 14 | 37 | 22.5 | 17.5 | 62.5 |
| Tg(7日/25℃) | 44.3 | 46.3 | 49.4 | 41.0 | 42.8 | 45.8 | 44.1 | 47.5 |
| Tg(16時間/80℃) | 94.2 | 98.2 | 97.7 | 95.5 | 94.9 | 94.9 | 95.9 | 96.4 |
| Tg(16時間/120℃) | 96.2 | 144.4 | 113.9 | 135.1 | 138.8 | 111.9 | 141.4 | 106.6 |

表 I の注：

エポキシ樹脂 1 は、Ciba-Geigyによって商品名Araldite(登録商標) XULY 366 として販売されているビスフェノール A ジグリシジルエーテルポリマーと 4-グリシジルオキシ-N-N-ジグリシジルアニリンに基づく約 10% の多官能価樹脂の混合物である。これは A 液である。

アミン 1 は、Henkelによって商品名Versamid(登録商標) 140として販売されているポリアミドアミンである。

アミン 2 は、Rhone-Poulencによって商品名CMD(登録商標) 8401として販売されている芳香族アミンである。

充填剤 1 は、Whittaker, Clark & Danielsによって販売されている粒子寸法 5 μm 未満を有する硫酸バリウム (バライト) である。

添加剤は、チキソトロップ、カーボンブラック、アミノシラン、流れ調製/均展剤、および試薬アルコールの混合物である。

理論比は、エポキシ樹脂対硬化剤の理論比である。

B 液は、A 液 100 g に加えられた B 液の合計量 (g) である。

80℃における CD は、80℃における陰極剥離を測定するために行われた試験の半径 (mm) である。

Tg は、異なる条件下で硬化した後の組成物のガラス転移温度を表す。

実施例 9 (比較例)

従来の融着エポキシ粉末と比較した本発明の組成物の性能を試験するために、米国特許第 3 8 7 6 6 0 6 号 (Kehr, 1 9 7 5 年 4 月 8 日) (そこに開示された内容は本発明の一部を構成するものとする) の実施例 1 に従って、組成物を製造した。約 42.6 重量% ポリグリシジルエーテル、0.4% 流れ調製剤、0.4% 触媒 (2, 4, 6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール)、2.1% 顔料 (酸化クロムおよび二酸化チタン)、0.1% ハロゲン化フタロシアニン、51.1 重量% 硫酸バリウム、および 3.3% アゼライ

ックジヒラジド (azelaic dihydrazide) を含む組成物を粉末形態で製造し、230 に予熱したパイプ上に被覆した。この粉末が直ぐに融着して中実被膜を形成した。このパイプを前記ASTM G-42の手順に従って、3つの異なる条件下(60、6ボルトで6日間; 60、1.5ボルトで30日間; 80、1.5ボルトで30日間)で試験した。表I Iに示される結果は、3つの条件全てにおいて被膜が崩壊し、非常にふくれを生じたために、被膜をパイプから完全にはがすことができたことを示す。

実施例10～13

実施例1～8の手順に従い、表I I Iに示される硬化性組成物を製造した。実施例12は比較例である。各組成物は、エポキシ樹脂を含むA液、硬化剤を含むB液の二液から構成された。これらの組成物を、60 試験のために60 に予熱し、80 試験のために80 に予熱したパイプに塗布し、前記の接着剤で被覆されたポリエチレン被覆層で被覆した。60 における試験では、接着剤層はエチレン、酢酸ビニル、およびメタクリル酸のターポリマーを含み、80 における試験では、接着剤はポリエチレン、アクリル酸エチル、およびアクリル酸のターポリマーを含んでいた。次に、陰極剥離性能を実施例9と同様の条件下で測定した。表I Iに示される結果は、本発明の組成物が、60 および80 において総体的に高い性能を有することを示す。25mm未満の陰極剥離半径は、高性能であると見なされた。

実施例10および13に関して、23、60、および80 における剥離強さを、ASTM D-1000の開示(そこに記載の内容は本発明の一部を構成するものとする)に従って測定した。さらに、実施例10に関して、米国特許出願第07/984806号および国際特許出願第PCT/US93/11686号に記載のように、ポリプロピレンに基づく接着剤およびポリプロピレン被覆層を使用して、110 で試験を行った。剥離試験において、硬化性組成物および回復した接着剤被覆ポリマー被覆層を有するパイプを、幅25mm(1インチ)の試験片に切断した。各試験片をパイプの方向に平行に切断して、Instron(登録商標)テスターのジョーに締め付けられる自由端を形成した。サンプルを、テスターの熱室中で所望の温度(23、60、80、または110)に平衡させた後、Instron(登録商標)テスターのジョー分離速度を51mm/分(2インチ/分)に設定した。パイプから層を剥離するのに必要とされた力の量を、ポンド/線インチ(pli)として記録した。結果を表I Vに示す。1つを除く全ての場合において、ポリマー被覆層への接着破損があった。「AP」で示される1つの例外は、プライマーへの接着破損を示した。

表I I
陰極剥離の結果(半径(mm))

| 試験条件 | 実施例 | | | | |
|-----------------|-------|----|-----|-----------------|----|
| | 9 | 10 | 11 | 12 ⁺ | 13 |
| 60°C/6ボルト/6日 | B, D* | 6 | AP* | 11 | - |
| 60°C/1.5ボルト/30日 | B, D | 7 | AP | 12 | 11 |
| 80°C/1.5ボルト/30日 | TD | 13 | 20 | TD | 16 |

* I Iの注:

Bは、被膜のふくれを示す。

Dは、被膜の何らかの崩壊を示す。

TDは、被膜の全体的崩壊およびパイプからの完全な剥離を示す。

APは、プライマーへの接着破損を示す。

⁺は、比較例を示す。

10

20

30

40

表 I I I
配合 (重量%)

| 物質 | 実施例 | | | |
|-----------|---------|---------|--------|--------|
| | 10 | 11 | 12 | 13 |
| エポキシ樹脂 1 | 50.0 | 50.0 | | 47.8 |
| エポキシ樹脂 2 | | | 51.3 | |
| アミン 1 | 5.0 | 11.6 | | 4.6 |
| アミン 2 | | 5.0 | | |
| アミン 3 | | | 23.7 | |
| アミン 4 | | | 4.9 | |
| アミン 5 | 9.8 | | | 9.0 |
| アミン 6 | 1.0 | | | 0.9 |
| 充填剤 1 | 30.4 | 30.3 | | 31.9 |
| 充填剤 2 | | | 15.7 | 3.8 |
| 添加剤 1 | 3.8 | 3.1 | | 2.0 |
| 添加剤 2 | | | 4.4 | |
| 充填剤 1 の所在 | 100%B | 100%B | | 34.2%A |
| | | | | 65.8%B |
| 充填剤 2 の所在 | | | 100%A | 100%A |
| A/B混合比 | 100/100 | 100/100 | 100/40 | 100/60 |

10

20

表 I I I の注:

エポキシ樹脂 1 は、Ciba-Geigyによって商品名Araldite(登録商標) XULY 366として販売されているビスフェノールAジグリシジルエーテルポリマーと4-グリシジルオキシ-N-N-ジグリシジルアニリンに基づく約10%の多官能価樹脂の混合物である。

30

エポキシ樹脂 2 は、Shellによって商品名Epon(登録商標) 828として販売されているビスフェノールAエポキシ樹脂である。

アミン 1 は、Henkelによって商品名Versamid(登録商標) 140として販売されているポリアミドアミンである。

アミン 2 は、Rhone-Poulencによって商品名CMD(登録商標) 8401として販売されている芳香族アミンである。

アミン 3 は、Henkelによって商品名Versamid(登録商標) 125として販売されているポリアミドアミンである。

40

アミン 4 は、DMA PA (ジメチルアミノプロピルアミン) である。

アミン 5 は、Pacific Anchorによって商品名Amicure(登録商標) PACMとして販売されている脂環式アミン、ジシクロヘキシルメタアミン-4, 4'-ジアミンである。

アミン 6 は、Pacific Anchorによって商品名Ancamine(登録商標) K54として販売されている第三級アミン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノー

ルである。

充填剤1は、Whittaker, Clark & Danielsによって販売されている粒子寸法5 μm 未満を有する硫酸バリウム（バライト）である。

充填剤2は、Sachtleben Chemie GmbHによって販売されている粒子寸法5 μm 未満を有するリトポンである。

添加剤1は、チキソトロップ、カーボンブラック、アミノシラン、流れ調製／均展剤、および試薬アルコールの混合物である。

添加剤2は、カーボンブラック、シラン、および流れ調製／均展剤の混合物である。

10

充填剤1の所在は、充填剤1が二液硬化性組成物のA液またはB液のいずれに存在するかを示す。

充填剤2の所在は、充填剤2が二液硬化性組成物のA液またはB液のいずれに存在するかを示す。

A／B混合比は、B液の重量部と混合されたA液の重量部を意味する。

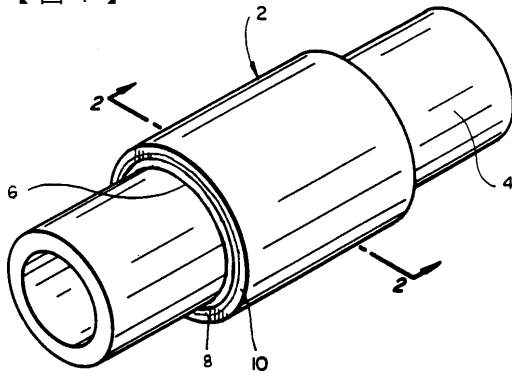
表 I V

剥離強さ（ポンド／線インチ）

20

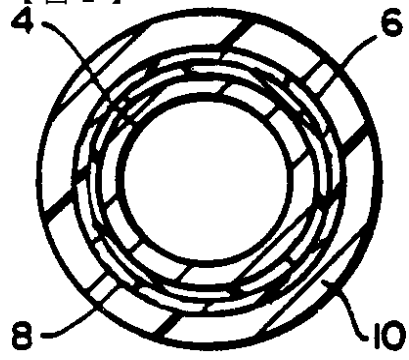
| 実施例 | 60℃サンプル | | 80℃サンプル | | 110℃サンプル | |
|-----|---------|-----|---------|-----|----------|------|
| | 23℃ | 60℃ | 23℃ | 80℃ | 23℃ | 110℃ |
| 10 | 22.5AP | 1.1 | 14.5 | 2.2 | 20.2 | 0.7 |
| 14 | 25.0 | 0.7 | 18.7 | 1.2 | - | - |

【図 1】



FIG_1

【図 2】



FIG_2

フロントページの続き

- (72)発明者 リンド, ジェイムズ
アメリカ合衆国 9 4 5 3 9 カリフォルニア州 フレモント、ミッション・クリーク・コート 6 6 6
番
- (72)発明者 ピースラック, ジョージ
アメリカ合衆国 9 4 0 2 5 カリフォルニア州 アサートン、ヘザー・ドライブ 1 9 9 番
- (72)発明者 グローバー, レオン・シー
アメリカ合衆国 9 4 0 2 5 カリフォルニア州 ロス・アルトス、バッキンガム・ドライブ 1 1 3 1
番

審査官 加賀 直人

- (56)参考文献 特開平 0 4 - 2 7 5 3 8 3 (J P , A)
特開昭 6 1 - 1 3 3 1 7 4 (J P , A)
特開平 0 1 - 1 7 2 4 6 9 (J P , A)
特開昭 5 9 - 2 2 2 2 7 5 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08G 59/00 - 59/72
B32B 27/38
C08L 63/00 - 63/10