

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-500835
(P2024-500835A)

(43)公表日 令和6年1月10日(2024.1.10)

(51)国際特許分類		F I	テーマコード (参考)	
C 0 8 G	59/17 (2006.01)	C 0 8 G	59/17	4 H 0 1 7
C 0 9 J	163/10 (2006.01)	C 0 9 J	163/10	4 J 0 3 6
C 0 9 J	163/00 (2006.01)	C 0 9 J	163/00	4 J 0 3 8
C 0 9 D	163/00 (2006.01)	C 0 9 D	163/00	4 J 0 4 0
C 0 9 D	163/10 (2006.01)	C 0 9 D	163/10	
		審査請求 未請求 予備審査請求 未請求	(全27頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	特願2023-537525(P2023-537525)	(71)出願人	391008825	
(86)(22)出願日	令和3年12月13日(2021.12.13)		ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・	
(85)翻訳文提出日	令和5年6月20日(2023.6.20)		ウント・コムパニー・コマンディットゲ	
(86)国際出願番号	PCT/EP2021/085486		ゼルシャフト・アウフ・アクチェン	
(87)国際公開番号	WO2022/135997		Henkel AG & Co. KGaA	
(87)国際公開日	令和4年6月30日(2022.6.30)		ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘ	
(31)優先権主張番号	20215950.5		ンケルシュトラッセ 67	
(32)優先日	令和2年12月21日(2020.12.21)		Henkelstrasse 67, D	
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		-40589 Duesseldorf	
			, Germany	
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA	(74)代理人	100145403	
	,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(		弁理士 山尾 憲人	
	AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A	(74)代理人	100104592	
	T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR		弁理士 森住 憲一	
	,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,	(74)代理人	100162710	
	最終頁に続く			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 2成分（2 K）エポキシ調製物

(57)【要約】

本発明は、第1成分の重量に基づき、

a) i) 80～100重量%の、少なくとも1つの部分的（メタ）アクリル化エポキシ樹脂と、

a) i i) 0～20重量%の、前記樹脂 a) i) とは異なる少なくとも1つのエポキシ樹脂

とを含む第1成分、および、

b) エポキシ基に対して、反応性のある少なくとも2つのアミン水素を有する少なくとも1つのポリアミンを含む第2成分、

を含み、

前記少なくとも1つのポリアミン（b）のアミン水素当量と前記第1成分（a）のエポキシ基およびアクリレート基の合計当量との比が0.5：1～1.05：1であることを特徴とする、2成分（2 K）硬化性組成物を対象とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 成分の重量に基づき、

a) i) 80～100 重量%の、少なくとも 1 つの部分的 (メタ) アクリル化エポキシ樹脂と、

a) ii) 0～20 重量%の、前記樹脂 a) i) とは異なる少なくとも 1 つのエポキシ樹脂

とを含む第 1 成分、および、

b) エポキシ基に対して、反応性のある少なくとも 2 つのアミン水素を有する少なくとも 1 つのポリアミンを含む第 2 成分、

を含み、

前記少なくとも 1 つのポリアミン (b) のアミン水素当量と前記第 1 成分 (a) のエポキシ基およびアクリレート基の合計当量との比が 0.5 : 1～1.05 : 1 であることを特徴とする、2 成分 (2 K) 硬化性組成物。

【請求項 2】

前記第 1 成分が、該成分の重量に基づき、

a) i) 85～100 重量%の、少なくとも 1 つの部分的 (メタ) アクリル化エポキシ樹脂と、

a) ii) 0～15 重量%の、前記樹脂 a) i) とは異なる少なくとも 1 つのエポキシ樹脂

と含む、請求項 1 に記載の 2 成分 (2 K) 硬化性組成物。

【請求項 3】

前記第 1 成分が、該成分の重量に基づき、

a) i) 90～100 重量%の、少なくとも 1 つの部分的 (メタ) アクリル化エポキシ樹脂と、

a) ii) 0～10 重量%の、前記樹脂 a) i) とは異なる少なくとも 1 つのエポキシ樹脂

と含む、請求項 1 に記載の 2 成分 (2 K) 硬化性組成物。

【請求項 4】

前記部分的 (メタ) アクリル化エポキシ樹脂におけるエポキシ基と (メタ) アクリレート基との比が 1 : 1～1 : 3 である、請求項 1～3 のいずれかに記載の 2 成分 (2 K) 硬化性組成物。

【請求項 5】

前記部分的 (メタ) アクリル化エポキシ樹脂におけるエポキシ基と (メタ) アクリレート基との比が 1 : 1～1 : 2 である、請求項 4 に記載の 2 成分 (2 K) 硬化性組成物。

【請求項 6】

前記部分的 (メタ) アクリル化エポキシ樹脂が、25℃で測定したとき 1000～100000 センチポイズ (cps)、好ましくは 2500～75000 cps の範囲の粘度を有する液体である、請求項 1～5 のいずれかに記載の 2 成分 (2 K) 硬化性組成物。

【請求項 7】

前記成分 a) i) が、500 g / eq 未満のエポキシ当量を有するジエポキシド化合物から選択される少なくとも 1 つの部分的 (メタ) アクリル化樹脂を含む、請求項 1～6 のいずれかに記載の 2 成分 (2 K) 硬化性組成物。

【請求項 8】

前記成分 a) i) が、ビスフェノール A 系ジグリシジルエーテル；水素化ビスフェノール A 系ジグリシジルエーテル；ビスフェノール A エピクロロヒドリン系エポキシ樹脂；ビスフェノール F ジグリシジルエーテル；および、水素化ビスフェノール F 系ジグリシジルエーテルからなる群から選択される少なくとも 1 つの部分的 (メタ) アクリル化樹脂を含む、請求項 1～7 のいずれかに記載の 2 成分 (2 K) 硬化性組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 9】

前記少なくとも 1 つのポリアミンが、 150 g/eq 以下のアミン水素当量重量を有する、請求項 1～8 のいずれかに記載の 2 成分（2 K）硬化性組成物。

【請求項 10】

前記少なくとも 1 つのポリアミンが、1 つの第 1 級アミノ基および少なくとも 1 つの第 2 級アミノ基を有する、請求項 1～9 のいずれかに記載の 2 成分（2 K）硬化性組成物。

【請求項 11】

第 1 成分の重量に基づき、

a) i) $80\sim 100$ 重量%の、少なくとも 1 つの部分的（メタ）アクリル化エポキシ樹脂と、

a) ii) $0\sim 20$ 重量%の、前記樹脂 a) i) とは異なる少なくとも 1 つのエポキシ樹脂

とを含む第 1 成分、および、

b) エポキシ基に対して反応性のある少なくとも 2 つのアミン水素を有する少なくとも 1 つのポリアミンを含む第 2 成分、

からなり、

前記少なくとも 1 つのポリアミン（b）のアミン水素当量と前記第 1 成分（a）のエポキシ基およびアクリレート基の合計当量との比が $0.5:1\sim 1.05:1$ であることを特徴とする、2 成分（2 K）硬化性組成物。

【請求項 12】

前記少なくとも 1 つのポリアミン（b）のアミン水素当量と、前記第 1 成分（a）のエポキシ基およびアクリレート基の合計当量との比が、 $0.8:1\sim 1.0:1$ であることを特徴とする、請求項 1～11 のいずれかに記載の 2 成分（2 K）硬化性組成物。

【請求項 13】

請求項 1～12 のいずれかに記載の 2 成分（2 K）硬化性組成物から得られる硬化物。

【請求項 14】

コーティング、接着剤または封止剤としての、請求項 13 に記載の硬化反応生成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、部分的（メタ）アクリル化エポキシ樹脂に基づく 2 成分（2 K）硬化性組成物に関する。より詳細には、本発明は、速いゲル化時間を有する 2 成分（2 K）硬化性組成物であって、第 1 成分中に部分的（メタ）アクリル化エポキシ樹脂を含み、第 2 成分中にアミン官能性硬化剤を含むことを特徴とする 2 成分（2 K）硬化性組成物を対象とする。

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂には、主に、樹脂、改質剤、架橋剤（または硬化剤）の特定の選択により、硬化したエポキシ樹脂の特性を調整して特定の性能特性を達成し得ることに基づいて、広範な用途が見出されている。

【0003】

多用途性が認められている、適切に硬化したエポキシ樹脂は、とりわけ、優れた耐薬品性、特にアルカリ性環境に対する優れた耐薬品性；高い引張強度および圧縮強度；高い疲労強度；硬化時の低収縮率；幅広い温度範囲での硬化性能；電気絶縁特性および経年劣化または環境暴露におけるそれらの保持などを含む、複数の他の特性を有する。

【0004】

ある種の状況において、上記利点を得るためにエポキシ樹脂の使用は有益であり得るが、公知のエポキシ樹脂系はゲル化、すなわち液状から固体状挙動への移行が十分に速くないため、実際にはその使用が困難なことがある。例えば、エポキシ樹脂系を垂直な基材や

10

20

30

40

50

水平な基材の下面に堆積させる場合、急速なゲル化が必要である。そうでないと、樹脂系が十分に硬化して自重に耐えられるようになる前に、基材表面から滴り落ちたり、流れ落ちたりする。同様に、硬化性組成物を基材上に層状に堆積させる積層造形法においては、堆積後に得られる層状構造の崩壊を防ぐために、ゲル化が十分に速いことが要求される。

【0005】

このような場合、エポキシ樹脂系および／または基材の温度を上げることにより、硬化性組成物のゲルタイムを短縮し得る。しかしながら、熱を加えること自体や、十分に短いゲルタイムを得るために必要な高温を加えることは、必ずしも実用的ではない可能性がある。そこで、本発明者は、低温で速やかに反応する特定のエポキシ樹脂と硬化剤とを選択することにより、ゲルタイムを短縮することに着目している。

10

【0006】

このような硬化性組成物について、ゲル化は不均一なプロセスであると考えられている。重合が進むと、未反応のモノマーにより膨潤した架橋ポリマーコイルの形態でマイクロゲルが得られ得る。これらのポリマーコイルの寸法と濃度は、成長する分子が系のすべての境界を相互接続するのに十分な質量に達するまで増加し、これをマクロゲル化 (macro-gelation) と呼ぶ。短いゲル化時間を特徴とする硬化スケジュールを有するとされる硬化性組成物は、既にある著者が提示している。

【0007】

欧州特許出願公開第0502611号 (Morton International Incorporated) は、(a) 2以上のエポキシ官能性を有するエポキシ基含有樹脂100重量部、(b) 前記エポキシ基含有樹脂用のルイス塩基硬化剤1～100重量部、(c) 2以上のアクリレート官能性を有する成分10～100重量部、および(d) 2以上のメルカプタン官能性を有する成分5～100重量部、を含み、前記成分(c) および(d) が、少なくとも4.5以上のアクリレート官能性とメルカプタン官能性との和を有し、前記ルイス塩基(b) の存在下での前記成分(a) の実質的な硬化前に、前記ルイス塩基(b) の存在下で前記成分(c) および(d) が急速にゲル化する、2成分(2K) 硬化性エポキシ組成物を記載する。その組成物においては、成分(a) および(c) が一緒に包装され、前記成分(b) および(d) が一緒に包装される。

20

【0008】

米国特許出願公開第2017/369635号 (Colson等) は、第1成分においてa1) 1分子あたり平均1.8～6個のエポキシ基および150～300のエポキシ当量を有するエポキシ樹脂；a2) 成分a1) 100重量部に対して3～20重量部の、1分子あたり平均2～8個のアクリレート基および80～250のアクリレート基当量を有するポリアクリレート；および、a3) 成分a1) の100重量部に対して0～10重量部の、1分子あたり平均2～8個のメタクリレート基および95～265のメタクリレート基当量を有するポリメタクリレート；並びに、第2成分において、b1) 1分子あたり平均2～8個のアミン水素および15～100のアミン水素当量を有するアミン硬化剤；および、b2) 1分子あたり平均2～8個のチオール基および50～300のチオール基当量を有するチオール硬化剤、を含む2成分(2K) エポキシ樹脂系を開示している。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】 欧州特許出願公開第0502611号明細書

【特許文献2】 米国特許出願公開第2017/369635号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

前述した文書はいずれも複雑な処方を示す。当該技術において、エポキシ樹脂をベースとし、短い硬化時間を示すが、硬化物がその物理化学的特性に関して損なわれない、代替の、理想的にはあまり複雑でない硬化性組成物を調製する必要があると考えられている。

50

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の第1の態様によれば、第1成分の重量に基づき、

a) i) 80～100重量%の、好ましくは90～100重量%の、少なくとも1つの部分的(メタ)アクリル化エポキシ樹脂と、

a) ii) 0～20重量%の、好ましくは0～10重量%の、前記樹脂a) i)とは異なる少なくとも1つのエポキシ樹脂

とを含む第1成分、および、

b) エポキシ基に対して、反応性のある少なくとも2つのアミン水素を有する少なくとも1つのポリアミンを含む第2成分、

を含み、

前記少なくとも1つのポリアミン(b)のアミン水素当量と前記第1成分(a)のエポキシ基およびアクリレート基の合計当量との比が0.5:1～1.05:1、好ましくは0.8:1～1.0:1であることを特徴とする、2成分(2K)硬化性組成物が提供される。

【0012】

本明細書で定義される硬化性組成物は、25℃で測定したとき10分未満の、例えば5分未満のゲルタイムを達成できる。

【0013】

一実施形態において、前記または各部分的(メタ)アクリル化エポキシ樹脂a) i)におけるエポキシ基と(メタ)アクリレート基との比は、1:1～1:3、例えば1:1～1:2である。付加的にまたは代替的に、部分的(メタ)アクリル化エポキシ樹脂a) i)は、25℃で測定したとき1000～1000000センチポイズ(cps)、例えば2500～750000cpsの範囲の粘度を有する液体であることが好ましい。

【0014】

組成物の成分a) i)が、少なくとも1つの部分的(メタ)アクリル化エポキシ樹脂を含み、前記エポキシ樹脂が、500g/eq未満のエポキシ当量を有するジエポキシド化合物から選択されることが好ましい。特に、前記成分a) i)が少なくとも1つの部分的(メタ)アクリル化エポキシ樹脂を含む場合、速いゲルタイムが達成されている。ここで、前記エポキシ樹脂は、ビスフェノールA系ジグリシジルエーテル；水素化ビスフェノールA系ジグリシジルエーテル；ビスフェノールAエピクロロヒドリン系エポキシ樹脂；ビスフェノールFジグリシジルエーテル；および水素化ビスフェノールF系ジグリシジルエーテルからなる群から選択される。

【0015】

本発明の第2の態様によれば、本明細書の上記におよび添付の特許請求の範囲に定義される2成分(2K)硬化性組成物から得られる硬化物が提供される。また、本発明は、硬化した反応生成物のコーティング剤、接着剤または封止剤としての使用を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0016】

<定義>

本明細書で使用される時、単数形「a」、「an」と「the」は、文脈で明確に指示されていない限り、複数の指示対象が含まれる。

【0017】

本明細書で使用される「含む」(comprising、comprises)および「含まれる」(comprised of)という用語は、「含む」(including、includes、containingまたはcontains)と同義であり、包括的またはオープンエンドであり、追加の、引用されていない部材、要素、または方法工程を排除しない。使用される場合、「からなる」(consisting of)という表現は、クローズされ、全ての追加要素を排除する。さらに、「consisting essentially of」という表現は、追加の物質的要素を排除するが、発明の性質を実質的に変えない非物質的要素を含めることは可能とする。

【0018】

量、濃度、寸法、その他のパラメータを範囲、好ましい範囲、上限値、下限値、または好ましい上限値と限界値の形態で表す場合、任意の上限または好ましい値と任意の下限または好ましい値とを組み合わせることによって得られる任意の範囲も、得られた範囲が文脈において明確に言及されているかどうかに関わらず、具体的に開示されていると理解されるべきである。

【0019】

さらに、標準的な理解によれば、「0～x」として表される重量範囲は、具体的には0重量%を含む。該範囲によって定義される成分は、組成物に存在しないか、または組成物中にx重量%以下の量まで存在し得る。同様に、「y～100重量%」と表される重量範囲は、具体的には100重量%を含み、その範囲によって定義される成分は、存在する唯一の成分であり得る。

10

【0020】

単語「好ましい」(preferred)、「好ましくは」(preferably)、「望ましくは」(desirably)および「特に」(particularly)、およびそれらの類義語は、ある状況下で特定の利益をもたらす可能性のある本開示の実施態様に注意を向けるために、本明細書で頻繁に使用される。しかしながら、1つまたは複数の好ましい(preferable)、好ましい(preferred)、望ましい(desirable)、または特定の実施態様の記載は、他の実施態様が有用ではないという意味を含むのではなく、それらの他の実施態様を本開示の範囲から除外することを意図するものではない。

20

【0021】

本願において使用される場合、「may」という単語は、義務的な意味ではなく、許容的な意味で使用される。つまり、可能性があることを意味する。

【0022】

本明細書で使用される場合、室温は23℃プラスもしくはマイナス2℃である。本明細書で使用される場合、「周囲条件」は、組成物が配置されている、またはコーティング層または該コーティング層の基材が配置されている周囲の温度および圧力を意味する。

【0023】

本明細書で使用される場合、「等量(eq.)」という用語は、化学表記でよくあるように、反応に存在する反応性基の相対数に関する。

30

【0024】

本明細書で使用される用語「等量」は、分子量を該当する官能基数で割ったものを意味する。従って、「エポキシ当量」(EEW)とは、1当量のエポキシを含む樹脂のグラム単位の重量を意味する。同様に、「アミン水素当量」(AHEW)は、1つのアミン水素を含む有機アミンの重量(グラム)である。

【0025】

本明細書で使用される場合、用語「単官能性」は、1つの重合可能部位を有することを意味する。本明細書で使用される場合、用語「多官能性」は、2つ以上の重合可能部位を有することを意味する。

【0026】

本明細書で使用される場合、用語「エポキシド」は、少なくとも1つの環状エーテル基、すなわち、エーテル酸素原子が2つの隣接する炭素原子に結合し、それによって環状構造を形成する基、の存在を特徴とする化合物を示す。この用語は、モノエポキシド化合物、ポリエポキシド化合物(2つ以上のエポキシド基を有する)、およびエポキシド末端プレポリマーを包含することを意図している。用語「モノエポキシド化合物」は、1つのエポキシ基を有するエポキシド化合物を示すことを意味する。用語「ポリエポキシド化合物」は、少なくとも2つのエポキシ基を有するエポキシド化合物を示すことを意味する。用語「ジエポキシド化合物」は、2つのエポキシ基を有するエポキシド化合物を示すことを意味する。

40

【0027】

50

エポキシドは非置換であってもよいが、不活性に置換されていてもよい。例示的な不活性置換基としては、塩素、臭素、フッ素およびフェニルが挙げられる。

【0028】

本明細書で使用される場合、「(メタ)アクリル」は「アクリル」および／または「メタクリル」を指す短縮形である。従って、用語「(メタ)アクリレート」は、アクリレートとメタクリレートをまとめて指す。

【0029】

本明細書で使用される場合、「 C_1-C_n アルキル」基とは、1～n個の炭素原子を含む一価の基を指す。これは、アルカンの基であり、直鎖および分岐鎖有機基を含む。従って、「 C_1-C_8 アルキル」基とは、1～8個の炭素原子を含む一価の基を指し、これはアルカンの基であり、直鎖および分岐鎖の有機基を含む。アルキル基の例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、および2-エチルヘキシルが挙げられるが、これらに限定されない。本発明において、このようなアルキル基は、非置換であってもよく、ハロゲン、ヒドロキシ、ニトリル($-CN$)、アミドおよびアミノ($-NH_2$)から選択される1以上の置換基で置換されていてもよい。該当する場合、所定の置換基を選択することが明細書に特筆される。

10

【0030】

「 C_3-C_{30} シクロアルキル」という用語は、3～30個の炭素原子を有する、置換されていてもよい、飽和、単環式、二環式または三環式炭化水素基を意味すると理解される。一般に、3～10個の炭素原子を含むシクロアルキル基(C_3-C_{18} シクロアルキル基)を選択することが特筆される。シクロアルキル基の例としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、アダマンタン、およびノルボルナンが挙げられる。本発明において、このようなシクロアルキル基は、無置換であってもよいし、ハロゲン、 C_1-C_6 アルキルおよび C_1-C_6 アルコキシから選ばれる1以上の置換基で置換されていてもよい。

20

【0031】

本明細書で使用される場合、「アラルキル基」などで、単独でまたはより大きな部分の一部として用いられる「 C_6-C_{18} アリール」基は、単環式環系が芳香族である、または二環式若しくは三環式環系の環の少なくとも1つが芳香族である、置換されていてもよい、単環式、二環式および三環式環系を指す。二環式および三環式環系としては、ベンゾ縮合した2～3員の炭素環式環が挙げられる。本発明において、このようなアリール基は、無置換であってもよいし、ハロゲン、 C_1-C_6 アルキルおよび C_1-C_6 アルコキシから選ばれる1以上の置換基で置換されていてもよい。例示的なアリール基としては、フェニル；(C_1-C_4)アルコキシフェニル、例えばメトキシフェニルなど；(C_1-C_4)アルキルフェニル、例えばトリルおよびエチルフェニルなど；インデニル；ナフタレニル、テトラヒドロナフチル、テトラヒドロインデニル；テトラヒドロアントラセニル；およびアントラセニルが挙げられる。フェニル基の選択を特筆し得る。

30

【0032】

本明細書で使用される場合、「 C_2-C_{12} アルケニル」は2～12個の炭素原子と少なくとも1単位のエチレン性不飽和を有するヒドロカルビル基を指す。アルケニル基は、直鎖、分岐鎖または環状であってもよく、置換されていてもよい。「アルケニル」という用語はまた、当業者によって理解されるように、「シス」および「トランス」構成、または「E」および「Z」構成を有する基を包含する。しかしながら、一般に、2～10(C_2-C_{10})または2～8(C_2-C_8)個の炭素原子を含む非置換のアルケニル基の選択が特筆される。前記 C_2-C_{12} アルケニル基の例としては、 $-CH=CH_2$ ； $-CH=CHCH_3$ ； $-CH_2CH=CH_2$ ； $-C(=CH_2)(CH_3)$ ； $-CH=CHCH_2CH_3$ ； $-CH_2CH=CHCH_3$ ； $-CH_2CH_2CH=CH_2$ ； $-CH=C(CH_3)_2$ ； $-CH_2C(=CH_2)(CH_3)$ ； $-C(=CH_2)CH_2CH_3$ ； $-C(CH_3)=CHCH_3$ ； $-C(CH_3)CH=CH_2$ ； $-CH=CHCH_2CH_2CH_3$ ； $-CH_2$

40

50

$\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$; $-\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$; $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3$; $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$; $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$; 1-シクロペント-1-エニル; 1-シクロペント-2-エニル; 1-シクロペント-3-エニル; 1-シクロヘキス-1-エニル; 1-シクロヘキス-2-エニル; および 1-シクロヘキシル-3-エニルが挙げられるが、これらに限定されない。

【0033】

本明細書で使用される場合、「アルキルアリール」はアルキル置換アリール基を指し、「置換アルキルアリール」は上記のように1以上の置換基をさらに有するアルキルアリール基を指す。さらに、本明細書で使用される場合、「アラルキル」は上記で定義したアリール基で置換されたアルキル基を意味する。例示的なアラルキル基には、ベンジル、4-メトキシベンジルおよびフェネチルが含まれる。

10

【0034】

本明細書で使用される用語「ヘテロ」は、N、O、SiおよびSなどの1以上のヘテロ原子を含む基または部分を指す。従って、例えば、「複素環式」は環構造の一部として、例えば、N、O、SiまたはSを有する環状基を指す。「ヘテロアルキル」および「ヘテロシクロアルキル」部分は、それぞれ、それらの構造の一部としてN、O、SiまたはSを含む上記で定義したアルキル基およびシクロアルキル基である。

【0035】

本明細書で使用される場合、用語「触媒量」は、明示される場合を除き、反応物に対する触媒の準化学量(sub-stoichiometric amount)をいう。

20

【0036】

本明細書で使用される場合、「第1級アミノ基」は、有機基に結合した NH_2 基を指し、「第2級アミノ基」は、2つの有機基に結合したNH基を指し、これらはまた共に環の一部であってもよい。したがって、用語「第三級アミン」は、窒素原子が水素原子に結合していない部位を有する窒素を指す。ここで用いられる場合、用語「アミン水素」は、第1級および第2級アミノ基の水素原子を指す。

【0037】

本明細書で使用される場合、「無水」は関連する組成物が0.25重量%未満の水を含むことを意味する。例えば、組成物は0.1重量%未満の水を含み得るか、または完全に水を含まなくてもよい。用語「本質的に溶媒を含まない」は、関連する組成物が0.25重量%未満の溶媒を含むことを意味すると類推されるべきである。

30

【0038】

本明細書で言及されている分子量は、ASTM 3536に準拠した、ポリスチレン校正標準を用いたゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定できる。

【0039】

本明細書に記載のコーティング組成物の粘度は、特に明記しない限り、25℃および50%相対湿度(RH)の標準条件でブルックフィールド粘度計を使用して測定される。ブルックフィールド粘度計の校正方法、スピンドルタイプおよび回転速度は、測定する組成に適したものを製造者の指示に従い選択される。

40

【0040】

本明細書において、「ゲルタイム」は、特に明記しない限り、混合成分が25℃でゲル化点に達するのに要する時間を意味する。本明細書で使用する場合、「ゲル化点」は、混合物の貯蔵弾性率がその損失弾性率を上回る点である。

【0041】

特に明記しない限り、用語「粒子径」は、粒子の最大軸を意味する。一般に球状粒子の場合、最大軸は直径である。

【0042】

本明細書で使用される場合、用語「平均粒子径」(D_{50})は、試料粒子の体積の50%が言及される D_{50} 値よりも大きく、試料粒子の体積の50%が言及される D_{50} 値よ

50

り小さくなる粒子径を指す。同様に、使用される場合、用語「D90」は、試料粒子の体積の90%がより言及されるD90値より小さく、試料粒子の体積の10%が言及されるD90値より大きくなる粒子径を指す。

【0043】

本明細書で引用したすべての文献は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【0044】

＜第1成分＞

a) i) 部分的アクリル化エポキシ樹脂

組成物の第1成分は、第1成分の重量に基づき、80～100重量%の、a) i) 少なくとも1つの部分的（メタ）アクリル化エポキシ樹脂を含む。第1成分は、例えば、85～100重量%または90～100重量%の、a) i) 前記少なくとも1つの部分的（メタ）アクリル化エポキシ樹脂を含み得る。

10

【0045】

この成分に含まれる前記各部分的（メタ）アクリル化エポキシ樹脂は、下記条件：エポキシド基と（メタ）アクリレート基との比が1：1～1：3、好ましくは1：1～1：2である；および、樹脂が、25℃で測定した粘度が1000～1000000センチポイズ（cps）の範囲、例えば2500～750000cpsである液体である、の少なくとも一方、好ましくは両方で特徴づけられるべきである。

【0046】

当該技術分野で知られているように、部分的（メタ）アクリル化エポキシ樹脂 a) i) は、適当なエポキシド化合物とアクリル酸またはメタクリル酸との反応によって得ることができるため、該樹脂は、分子の末端に（メタ）アクリルオキシ基を、分子の主鎖にβ-ヒドロキシ基を必ず含む。

20

【0047】

反応物であるエポキシド化合物は、その分子内に2個以上のエポキシ基を有している必要がある。本発明を限定する意図はないが、適切なポリエポキシド化合物は液体であってよく、100～700g/eq、例えば120～320g/eqのエポキシ当量重量を有することが好ましい。また一般に、500g/eq未満、さらには400g/eqのエポキシ当量重量を有するジエポキシド化合物が好ましい。これは、低分子量のエポキシ樹脂の製造において精製工程がより限定されるため、主にコスト面で有利になる。

30

【0048】

成分 a) i) を形成するために反応させ得るポリエポキシド化合物の種類または群の例として、多価アルコールおよび多価フェノールのグリシジルエーテル；ポリカルボン酸のグリシジルエステル；および、エポキシ化ポリエチレン性不飽和炭化水素が挙げられる。

【0049】

適当なジグリシジルエーテル化合物は、本質的に芳香族、脂肪族または脂環式化合物であってよく、そのようなものは二価フェノールおよび二価アルコールから誘導可能である。そのようなジグリシジルエーテルの有用な分類は、以下の通りである：脂肪族および脂環式ジオールのジグリシジルエーテル、例えば1,2-エタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、1,12-ドデカンジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサジメタノール；レゾルシノールジグリシジルエーテル；ピロカテコー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；ビスフェノールA系ジグリシジルエーテル；水添ビスフェノールA系ジグリシジルエーテル；ビスフェノールAエピクロロヒドリン系エポキシ樹脂；ビスフェノールFジグリシジルエーテル；水添ビスフェノールF系ジグリシジルエーテル；4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン（ビスフェノールS）ジグリシジルエーテル；ポリアルキレングリコール系ジグリシジルエーテル、特にポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル；およびポリカーボネートジオール系グリシジルエーテル。また、言及し得る他の好適なジエポキシドには、以下のものがある：二重不飽和脂肪酸C1～C18アルキルエステルのジエポキシ

40

50

シド；ダイマー酸ジグリシジルエステル；オーフタル酸ジグリシジル；イソフタル酸ジグリシジル；テレフタル酸ジグリシジルエステル；テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル；ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル；アジピン酸ジグリシジルエステル；ブタジエンジボキシド；ポリブタジエンジグリシジリエーテル；ビニルシクロヘキセンジボキシド；および、リモネンジボキシド。

【0050】

本発明において有用性を有するさらなる例示的なポリエポキシド化合物としては、以下のものが挙げられる：フェノールノボラック型エポキシ樹脂；クレゾールノボラック型エポキシ樹脂；ジグリシジリエーテル；グリシジルグリシデート；グリセロールポリグリシジリエーテル；ビス（2，3-エポキシ-2-メチルプロピル）エーテル；トリメチロールエタントリグリシジリエーテル；トリメチロールプロパンポリグリシジリエーテル；ペンタエリスリトールポリグリシジリエーテル；ジグリセロールポリグリシジリエーテル、ポリグリセロールポリグリシジリエーテル；ソルビトールポリグリシジリエーテル；プロポキシ化グリセロールポリグリシジリエーテル；ひまし油のポリグリシジリエーテル、エポキシ化プロピレングリコールジオレート、1，2-テトラデカン酸化物、内部エポキシ化1，3-ブタジエンホモポリマー。

10

【0051】

部分的（メタ）アクリル化エポキシ樹脂a）i）を調製する際に使用できる例示的な市販のポリエポキシド化合物として、これらに限定されるものではないが、ノボラック樹脂、例えばHexionから入手可能なEPIKOTE（商標）およびEPON（商標）シリーズの樹脂、および、Dow Chemical Companyから入手可能なDEN（商標）438；ビスフェノールAエポキシ樹脂、例えばDER（商標）331およびDER（商標）383；ビスフェノールFエポキシ樹脂、例えばDER（商標）354；および、ビスフェノールA／Fエポキシ樹脂ブレンド、例えばDER（商標）353など、が挙げられる。

20

【0052】

エポキシド化合物またはアクリル酸若しくはメタクリル酸を含む化合物との反応は、望ましくはバルクで行われるが、場合により適当な不活性溶媒中で行うことができ、その例として、酢酸ブチル、トルエン、シクロヘキサンまたはそれらの混合物を挙げ得る。一般に、反応温度は60～150℃であり、30分～3時間にわたり加熱される。しかしながら、当業者であれば、反応するエポキシド化合物の分子量に応じて、適切な加熱条件を選択できる。さらに、反応は、特に以下に挙げ得る適切な触媒の存在下で行われる：3級アミン；テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムクロリドおよびテトラブチルアンモニウムブロミドなどの4級アンモニウム塩；アルカリ金属水酸化物；カルボン酸のアルカリ金属塩；メルカプタン；ジアルキルスフィド；スルホニウム化合物；ホスホニウム化合物；およびホスフィン。このような化合物の触媒量もまた、当業者によって決定され得るが、典型的には、エポキシド化合物の重量に基づき、0.01～5重量%の範囲であろう。

30

【0053】

部分的（メタ）アクリル化エポキシ樹脂の望ましくない重合を防止するために、上述の反応は、少なくとも1つの重合禁止剤の存在下で実施され得る。前記少なくとも1つの重合禁止剤は、典型的には、全反応混合物の0.0005～0.25重量%であってもよい。また、単独または組み合わせて使用できる例示的な重合禁止剤には、これらに限定されるものではないが、EP 1935860 A1；EP 0965619 A；DE 10 201 1 077 248 B1；DE 199 56 509；および、DE 19531649 A1に記載されるものが挙げられる。

40

エポキシド化合物と（メタ）アクリル酸は、所望の（メタ）アクリル化度に基づき、およそ化学量論的な比で反応させるべきである。したがって、本明細書では、反応物は、エポキシ当量あたり0.50～0.75当量の（メタ）アクリル酸を供給する必要がある。反応中のエポキシ基の変換は、いずれにしても、DIN 16945の樹脂、硬化剤および

50

促進剤、並びに触媒樹脂の試験（１９８９－０３）に従って、エポキシ基の滴定により連続的に測定され、前記エポキシ基の少なくとも５０％が反応するまで反応を継続すべきである。

【００５４】

上述した反応とは別に、化合物 a) i) を商業的に調達することができる。市販の部分的（メタ）アクリル化エポキシ樹脂の例としては、これらに限定されるものではないが、日本化成株式会社製の４ＨＢＡＧＥ（４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートグリシジルエーテル）などが挙げられる。また、上述した市販品としては、これらに限定されるものではないが、新中村化学株式会社製のＥＡ－１０１０Ｎ、ＥＡ－１０１０ＬＣ、ＥＡ－１０１０ＮＴ（部分的（メタ）アクリル化ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂）；D a i c e l A l l n e x 社製のＵＶＡＣＵＲＥ１５６１、ＵＣＢ R a d c u r e 社製のＥＢＥＣＲＹＬ（登録商標）６００、６０５、６０８、３７００、３７０１、３７０１－２０Ｔ、３７０８、３７２０、３７２０－ＨＤ２０、３７２０－ＴＭ２０、３７２０－ＴＭ４０、３７２０－ＴＰ２５、３７２０－ＴＰ４０、３６０５および３７３０－ＴＰ２０などのＥＢＥＣＲＹＬ（登録商標）樹脂；および、香川化学株式会社製のＥＮＡまたはＥＮＣ（部分的（メタ）アクリル化ノボラック型エポキシ樹脂）、が挙げられる。

10

【００５５】

a) i) 他の成分

２成分（２Ｋ）組成物の第１成分は、任意に前記第１成分の重量に基づき２０重量％までの量で、化合物 a) i) として先に定義されたものに対する補助的エポキシド化合物を含んでもよい。前記補助的エポキシ化合物 a) i i) は、例えば、組成物の第１成分の０～１５重量％、好ましくは０～１０重量％、より好ましくは０～５重量％を構成し得る。

20

【００５６】

本明細書で使用されるエポキシ樹脂としては、単官能性エポキシ樹脂、多官能性（マルチまたはポリ官能性）エポキシ樹脂、およびそれらの組み合わせを挙げることができる。エポキシ樹脂は、純粋な化合物であってもよいが、同様に、１分子あたり異なる数のエポキシ基を有する化合物の混合物などのエポキシ官能性化合物の混合物であってもよい。エポキシ樹脂は、飽和もしくは不飽和、脂肪族、脂環式、芳香族または複素環式であってもよく、置換されていてもよい。さらに、エポキシ樹脂は、モノマーまたはポリマーであってもよい。

30

【００５７】

本発明を限定する意図なしに、例示的なモノエポキシド化合物としては、以下が挙げられる。アルキレンオキシド；エポキシ置換脂環式炭化水素、例えばシクロヘキセンオキシド、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、（＋）－シス－リモネンオキシド、（＋）－シス、トランス－リモネンオキシド、（－）－シス、トランス－リモネンオキシド、シクロオクテンオキシド、シクロドデセンオキシドおよびα－ピネンオキシドなど；エポキシ置換芳香族炭化水素；一価アルコールまたはフェノールのモノエポキシ置換アルキルエーテル、例えば脂肪族、脂環式および芳香族アルコールのグリシジルエーテルなど；モノカルボン酸のモノエポキシ置換アルキルエステル、例えば脂肪族、脂環式および芳香族モノカルボン酸のグリシジルエステルなど；他のカルボキシ基がアルカノールでエステル化されている、ポリカルボン酸のモノエポキシ置換アルキルエステル；エポキシ置換モノカルボン酸のアルキルおよびアルケニルエステル；他のＯＨ基がカルボン酸またはアルコールでエステル化またはエーテル化されている多価アルコールのエポキシアルキルエーテル；および、他のＯＨ基がカルボン酸またはアルコールでエステル化またはエーテル化されている、多価アルコールおよびエポキシモノカルボン酸のモノエステル。

40

【００５８】

例として、以下のグリシジルエーテルを、本明細書で用いるのに特に適したモノエポキシド化合物として挙げ得る。メチルグリシジルエーテル；エチルグリシジルエーテル；プロピルグリシジルエーテル；ブチルグリシジルエーテル；ペンチルグリシジルエーテル；ヘキシルグリシジルエーテル；シクロヘキシルグリシジルエーテル；オクチルグリシジル

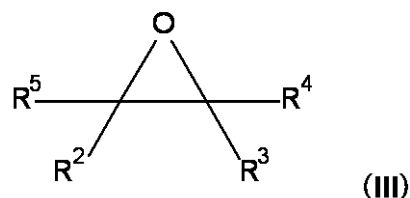
50

エーテル；2-エチルヘキシルグリシジルエーテル；アリルグリシジルエーテル；ベンジルグリシジルエーテル；フェニルグリシジルエーテル；4-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル；1-ナフチルグリシジルエーテル；2-ナフチルグリシジルエーテル；2-クロロフェニルグリシジルエーテル；4-クロロフェニルグリシジルエーテル；4-ブロモフェニルグリシジルエーテル；2, 4, 6-トリクロロフェニルグリシジルエーテル；2, 4, 6-トリブロモフェニルグリシジルエーテル；ペンタフルオロフェニルグリシジルエーテル；o-クレシルグリシジルエーテル；m-クレシルグリシジルエーテル；および、p-クレシルグリシジルエーテル。

【0059】

重要な一実施態様において、モノエポキシド化合物は、本明細書の以下の式（III）に適合する。

10



（式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は同じでも異なってもよく、独立して、水素、ハロゲン原子、 C_1-C_8 アルキル基、 C_3-C_{10} シクロアルキル基、 C_2-C_{12} アルケニル、 C_6-C_{18} アリアル基または C_7-C_{18} アラルキル基から選択される。ただし、 R^3 および R^4 の少なくとも1つは水素ではない。）

20

【0060】

R^2 、 R^3 および R^5 は水素であり、 R^4 はフェニル基または C_1-C_8 アルキル基であることが好ましく、より好ましくは C_1-C_4 アルキル基である。

【0061】

この実施態様を考慮して、例示的なモノエポキシドとしては、エチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシド（プロピレンオキシド）；1, 2-ブチレンオキシド；シス-2, 3-エポキシブタン；トランス-2, 3-エポキシブタン；1, 2-エポキシペンタン；1, 2-エポキシヘキサン；1, 2-ヘブチレンオキシド；デセンオキシド；ブタジエンオキシド；イソブレンオキシド；およびスチレンオキシドが挙げられる。

30

【0062】

本発明において、エチレンオキシド；プロピレンオキシド；シクロヘキセンオキシド；（+）-シス-リモネンオキシド（+）-シス、トランス-リモネンオキシド；（-）シス、トランス-リモネンオキシド；シクロオクテンオキシド；および、シクロドデセンオキシドからなる群から選択される少なくとも1つのモノエポキシド化合物を使用することに言及する。

【0063】

この場合もやはり、本発明を限定する意図なしに、適当なポリエポキシ化合物は、液体、固体、または溶媒中の溶液であり得る。さらに、このようなポリエポキシド化合物は、100～700 g/eq、例えば、120～320 g/eqのエポキシド当量を有すべきである。さらに、一般的に、500 g/eq未満、さらに400 g/eq未満のエポキシド当量を有するジエポキシド化合物が好ましい。これは主にコストの観点からのものであり、それらの製造などで、低分子量エポキシ樹脂が精製においてより限定された処理を必要とするからである。

40

【0064】

本発明において重合され得るポリエポキシ化合物の種類または群の例として、多価アルコールおよび多価フェノールのグリシジルエーテル；ポリカルボン酸のグリシジルエステル；および、エポキシ化ポリエチレン系不飽和炭化水素を挙げ得る。

【0065】

50

適当なジグリシジルエーテル化合物は、本来は芳香族、脂肪族、または脂環式であり得、そのようなものは、二価フェノールおよび二価アルコールから誘導できる。そして、このようなジグリシジルエーテルの有用な分類は、脂肪族および脂環式ジオールのジグリシジルエーテル、例えば 1, 2-エタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 12-ドデカンジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサジメタノール；レゾルシノールジグリシジルエーテル；ピロカテコー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；ビスフェノール A 系ジグリシジルエーテル；ビスフェノール A エピクロロヒドリン系エポキシ樹脂；ビスフェノール F ジグリシジルエーテル；ポリアルキレングリコール系ジグリシジルエーテル、特に、ポリ
10
プロピレングリコールジグリシジルエーテル；および、ポリカーボネートジオール系グリシジルエーテルである。さらに言及し得る他の適当なジエポキシドとしては、二重不飽和脂肪酸 C₁-C₁₈ アルキルエステルのジエポキシド；ダイマー酸ジグリシジルエステル；ジグリシジローフタレート；ジグリシジリソフタレート；テトラフタル酸ジグリシジ
10
ルエステル；テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル；ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル；アジピン酸ジグリシジルエステル；ブタジエンジエポキシド；ポリブタジエンジグリシジルエーテル；ビニルシクロヘキセンジエポキシド；および、リモネンジエポキシドが挙げられる。

【0066】

本発明において有用性を有するさらなる例示的なポリエポキシド化合物としては、ジグリシジルエーテル；グリシジルグリシデート；グリセロールポリグリシジルエーテル；ビス(2, 3-エポキシ-2-メチルプロピル)エーテル；トリメチロールエタントリグリシ
20
ジルエーテル；トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル；ペンタエリトリールポリグリシジルエーテル；ジグリセロールポリグリシジルエーテル；ポリグリセロールポリグリシジルエーテル；ソルビトールポリグリシジルエーテル；プロポキシ化グリセロールポリグリシジルエーテル；ヒマシ油のポリグリシジルエーテル；エポキシ化プロピレングリ
20
コールジオレート；1, 2-テトラデカンオキシド；および内部エポキシ化 1, 3-ブタジエンホモポリマーが挙げられる。

【0067】

また、非常に好ましいポリエポキシ化合物の例としては、Shell Chemical Company から入手可能な Heloxy (商標) Modifier Numbers 32、44、56、67、68、69、71、84、107 および 505 として入手可能な可撓性エポキシ樹脂；Hexion から入手可能な EPIKOTE (商標) および EPON (商標) シリーズの樹脂、ならびに Dow Chemical Company から入手できる DEN (商標) 438 などのエポキシノボラック樹脂；ビスフェノール A エ
30
ポキシ樹脂、例えば DER (商標) 331 および DER (商標) 383 など；ビスフェノール F エポキシ樹脂、例えば、DER (商標) 354 など；ビスフェノール A / F エポキシ樹脂ブレンド、例えば DER (商標) 353 など；脂肪族グリシジルエーテル、例えば DER (商標) 736 など；ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、例えば DER (商標) 732 など；固体のビスフェノール A エポキシ樹脂、例えば DER (商標) 661 および DER (商標) 664 UE など；ビスフェノール A 固体エポキシ樹脂の溶液、例えば DER (商標) 671-X75 など；ヒマシ油トリグリシジルエーテル、例えば ERISSYS (商標) GE-35H など；ポリグリセロール-3-ポリグリシジルエーテル、例えば ERISSYS (商標) GE-38 など；ソルビトールグリシジルエーテル、例えば ERISSYS (商標) GE-60；および、Elf Atochem から入手できる Poly BD 600、Poly BD 650、Vikoflex (商標) 4050 および Vikoflex (商標) 5075 など、が挙げられる。

【0068】

上記とは別に、特定の実施態様においては、組成物は、以下の式を有するグリシドキシアルキルアルコキシシランを含み得る。

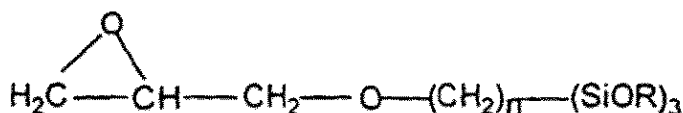
10

20

30

40

50



〔式中、各 R は、独立して、メチルまたはエチルから選択され、n は 1 ～ 10 である。〕
【0069】

例示的なエポキシ官能性シランには、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシメチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシメチルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、および、8-グリシドオキシオクチルトリメトキシシランが含まれるが、これらに限定されない。存在する場合、エポキシ官能性シランは、エポキシ化合物の総重量に基づいて、10重量%未満、好ましくは5重量%未満、または2重量%未満を構成するのがよい。

10

【0070】

上記の組成範囲に基づき、組成物の第1成分は、化合物 a) i) から独立して構成されていても、化合物 a) i) とエポキシド化合物 a) ii) との組み合わせから構成されていてもよいことは明らかである。しかしながら、ある実施態様においては、成分 a) i) および a) ii) について上記で定義した組成範囲を満たす限り、第1成分中にさらなる樹脂成分および／または補助成分が存在してよい。この点で、本発明は、硬化性組成物の第1成分が、オキセタン；環状カーボネート；環状無水物；およびラクトンからなる群から選択される1個以上の環状モノマーをさらに含むことを排除しない。以下の引用文献の開示は、好適な環状カーボネート官能性化合物を開示する上で参考となり得る：米国特許第3,535,342号、米国特許第4,835,289号、米国特許第4,892,954号、英国特許出願公開第1,485,925号、および、欧州特許出願公開第0119840号。しかしながら、そのような環状モノマーは、第1成分中のエポキシド官能性化合物の総重量に基づき、10重量%未満、好ましくは7.5重量%未満、または、5重量%未満を構成すべきである。

20

【0071】

<第2成分>

硬化性成分は、b) エポキシ基に対して反応性のある少なくとも2つのアミン水素原子を有する少なくとも1つのポリアミンを含む。エポキシ基に対して反応性のある少なくとも2つのアミン水素を有する少なくとも1つのポリアミンは、特に、第一級アミン基および／または第二級アミン基を含み、150g/eq以下、好ましくは125g/eq以下、より好ましくは100g/eq以下のアミン水素当量を有する。

30

【0072】

単独でまたは組み合わせて使用し得る適切なポリアミンには、以下が含まれるが、これらに限定されない。

【0073】

i) 以下の例を挙げ得る脂肪族、脂環式またはアリール脂肪族の第一級ジアミン：2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミン；1,3-ペンタンジアミン (DAMP)；1,5-ペンタンジアミン；1,5-ジアミノ-2-メチルペンタン (MPMD)；2-ブチル-2-エチル-1,5-ペンタンジアミン (C11-ネオジアミン)；1,6-ヘキサジアミン (ヘキサメチレンジアミン、HMDA)；2,5-ジメチル-1,6-ヘキサジアミン；2,2,4-および／または2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン；1,7-ヘプタンジアミン；1,8-オクタンジアミン；1,9-ノナンジアミン；1,10-デカンジアミン；1,11-ウンデカンジアミン；1,12-ドデカンジアミン；1,2-、1,3-および1,4-ジアミノシクロヘキサン；ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン；ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン；ビス(4-アミノ-3-エチルシクロヘキシル)メタン；ビス(4-アミノ-3,5-ジメチル

40

50

シクロヘキシル)メタン;ビス(4-アミノ-3-エチル-5-メチルシクロヘキシル)メタン;1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン(イソホロンジアミン、IPDA);2-および/または4-メチル-1,3-ジアミノシクロヘキサン;1,3-ビス(アミノメチル)-シクロヘキサン;1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン;2,5(2,6)-ビス(アミノメチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプタン(ノルボルナンジアミン、NBDA);3(4),8(9)-ビス(アミノメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]-デカン(TCDA-ジアミン);1,4-ジアミノ-2,2,6-トリメチルシクロヘキサン(TMCD A);1,8-メンタンジアミン;3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン;および、1,3-ビス(アミノメチル)ベンゼン(MXDA)。

10

【0074】

i i)以下の具体例を挙げ得る、2つまたは3つの第一級脂肪族アミン基を有する第三級アミン基含有ポリアミン:N、N'-ビス(アミノプロピル)-ピペラジン;N、N-ビス(3-アミノプロピル)メチルアミン;N、N-ビス(3-アミノプロピル)エチルアミン;N、N-ビス(3-アミノプロピル)プロピルアミン;N、N-ビス(3-アミノプロピル)シクロヘキシルアミン;N、N-ビス(3-アミノプロピル)-2-エチル-ヘキシルアミン;トリス(2-アミノエチル)アミン;トリス(2-アミノプロピル)アミン;トリス(3-アミノプロピル)アミン;および、天然脂肪酸に由来する脂肪アミンの二重シアノエチル化およびそれに次ぐ還元からの生成物、例えば、Triameen(登録商標)Y12DおよびTriameen(登録商標)YT(Akzo Nobel製)として市販されている、N、N-ビス(3-アミノプロピル)ドデシルアミンおよびN、N-ビス(3-アミノプロピル)獣脂アルキルアミンなど。

20

【0075】

i i i)以下の特定の例を挙げ得る、エーテル基含有脂肪族第一級ポリアミン:ビス(2-アミノエチル)エーテル;3,6-ジオキサオクタン-1,8-ジアミン;4,7-ジオキサデカン-1,10-ジアミン;4,7-ジオキサデカン-2,9-ジアミン;4,9-ジオキサドデカン-1,12-ジアミン;5,8-ジオキサドデカン-3,10-ジアミン;4,7,10-トリオキサトリデカン-1,13-ジアミン、および、これらのジアミンの高級オリゴマー;ビス(3-アミノプロピル)ポリテトラヒドロフラン、および、他のポリテトラヒドロフランジアミン;1,4-ジメチロールシクロヘキサンのプロポキシ化およびそれに次ぐアミノ化から得られる脂環式エーテル基含有ジアミン、例えば、Jeffamine(登録商標)RFD-270(Huntsman製)として市販されている材料など;ポリオキシアルキレンジオールおよびポリオキシアルキレントリオールのアミノ化から生成物として得られ、Jeffamine(登録商標)(Huntsman製)、ポリエーテルアミン(BASF製)、またはPCAmine(登録商標)(Nitroil製)の名称のもと入手可能なポリオキシアルキレンジアミンまたはポリオキシアルキレントリアミン。Jeffamine(登録商標)D-230、Jeffamine(登録商標)D-400、Jeffamine(登録商標)D-600、Jeffamine(登録商標)D-2000、Jeffamine(登録商標)D-4000、Jeffamine(登録商標)T-403、Jeffamine(登録商標)T-3000、Jeffamine(登録商標)T-5000、Jeffamine(登録商標)EDR-104、Jeffamine(登録商標)EDR-148、および、Jeffamine(登録商標)EDR-176、並びに、BASFまたはNitroil製の対応するアミンの使用が特に好適であり得る。

30

40

【0076】

i v)以下の例を挙げ得る、第二級アミン基を有する第一級ジアミン:3-(2-アミノエチル)アミノプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン(BHMT);ジエチレントリアミン(DETA);トリエチレンテトラミン(TETA);テトラエチレンペンタミン(TEPA);ペンタエチレンヘキサミン(PEHA);直鎖ポリエチレンアミンの高級同族体、例えば5~7個のエチレンアミン単位を有するポリエチレンポリ

50

ミン（いわゆる「高エチレンポリアミン」、H E P A）など；少なくとも2つの第一級アミン基を有する第一級ジアミンおよびポリアミンの多段階シアノエチル化またはシアノブチル化およびそれに次ぐ水素化からの生成物、例えば、ジプロピレントリアミン（D P T A）、N-（2-アミノエチル）-1, 3-プロパンジアミン（N 3-アミン）、N、N'-ビス（3-アミノプロピル）エチレンジアミン（N 4-アミン）、N、N'-ビス（3-アミノプロピル）-1, 4-ジアミノブタン、N 5-（3-アミノプロピル）-2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、N 3-（3-アミノペンチル）-1, 3-ペンタンジアミン、N 5-（3-アミノ-1-エチルプロピル）-2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、または、N、N'-ビス（3-アミノ-1-エチルプロピル）-2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン。

10

【0077】

v) 以下の例を挙げ得る、1つの第一級アミノ基および少なくとも1つの二級アミノ基を有するポリアミン：N-ブチル-1, 2-エタンジアミン；N-ヘキシル-1, 2-エタンジアミン；N-（2-エチルヘキシル）-1, 2-エタンジアミン；N-シクロヘキシル-1, 2-エタンジアミン；4-アミノメチル-ピペリジン；N-（2-アミノエチル）ピペラジン（N-A E P）；N-メチル-1, 3-プロパンジアミン；N-ブチル-1, 3-プロパンジアミン；N-（2-エチルヘキシル）-1, 3-プロパンジアミン；N-シクロヘキシル-1, 3-プロパンジアミン；3-メチルアミノ-1-ペンチルアミン；3-エチルアミノ-1-ペンチルアミン；3-シクロヘキシルアミノ-1-ペンチルアミン；脂肪ジアミン、例えばN-ココアルキル-1, 3-プロパンジアミン；1：1のモル比で反応した、第一級脂肪族ジアミンと、アクリロニトリル、マレイン酸若しくはフマル酸ジエステル、シトラコン酸ジエステル、アクリル酸およびメタクリル酸エステル、アクリル酸およびメタクリル酸アミドおよびイタコン酸ジエステルとのマイケル型付加反応からの生成物；アルデヒドまたはケトンによる第一級ポリアミンの部分還元的アルキル化からの生成物、特に2つの第一級アミン基を有する前述のポリアミン、特に1, 6-ヘキサレンジアミン、1, 5-ジアミノ-2-メチルペンタン、1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1, 3-ビス（アミノメチル）ベンゼン、B H M T、D E T A、T E T A、T E P A、D P T A、N 3-アミンおよびN 4-アミンのN-モノアルキル化生成物（ここで、好ましいアルキル基は、ベンジル、イソブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシルである）；および、部分的スチレン化ポリアミン、例えばG a s k a m i n e（登録商標）240（M i t s u b i s h i G a s C h e m i c a l 製）として市販されているものなど。

20

30

【0078】

v i) 二級ジアミン、特に、2つの第一級アミン基を有する前述のポリアミン、特に1, 6-ヘキサレンジアミン、1, 5-ジアミノ-2-メチルペンタン、1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（アミノメチル）-シクロヘキサン、1, 3-ビス（アミノメチル）ベンゼン、B H M T、D E T A、T E T A、T E P A、D P T A、N 3-アミンまたはN 4-アミンのN、N'-ジアルキル化生成物（ここで、好ましいアルキル基は、2-フェニルエチル、ベンジル、イソブチル、ヘキシルおよび2-エチルヘキシルである）。

40

【0079】

v i i) 以下で挙げ得る芳香族ポリアミン：m-およびp-フェレンジアミン、4, 4'-、2, 4'-および2, 2'-ジアミノジフェニルメタン；3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン（M O C A）；2, 4-および2, 6-トリレンジアミン；3, 5-ジメチルチオ-2, 4-および-2, 6-トリレンジアミンの混合物（A l b e r m a r l e から E t h a c u r e（登録商標）300として入手可能）；3, 5-ジエチル-2, 4-および-2, 6-トリレンジアミン（D E T D A）の混合物；3, 3'-、5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン（M-D E A）；3, 3'-、5, 5'-テトラエチル-2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン（M-C D E A）；3, 3'-ジイソプロピル-5, 5'-ジメチル-4, 4'-ジアミ

50

ノジフェニルメタン (M-MIPA) ; 3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン (M-DIPA) ; 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン (DDS) ; 4-アミノ-N-(4-アミノフェニル)ベンゼンスルホンアミド ; 5, 5'-メチレンジアントラニル酸 ; ジメチル-(5, 5'-メチレンジアントラニレート) ; 1, 3-プロピレン-ビス(4-アミノベンゾエート) ; 1, 4-ブチレン-ビス(4-アミノベンゾエート) ; ポリテトラメチレンオキシド-ビス(4-アミノベンゾエート) (Air ProductsからVersalink (登録商標)として入手可能) ; 1, 2-ビス(2-アミノフェニルチオ)エタン、2-メチルプロピル-(4-クロロ-3, 5-ジアミノベンゾエート) ; および、tert-ブチル-(4-クロロ-3, 5-ジアミノベンゾエート)。

10

【0080】

viii) 記載の構成が、一価若しくは多価カルボン酸、またはそのエステル若しくは無水物の、特に二量体脂肪酸の反応生成物、および脂肪族、脂環式または芳香族ポリアミン、例えばDETAまたはTETAなどのポリアルキレンアミンの反応生成物を含むポリアミドアミン。市販のポリアミドアミンには以下のものが含まれる：Versamid (登録商標) 100、125、140、および150 (Cognis製) ; Aradur (登録商標) 223、250、および848 (Huntsman製) ; Euretek (登録商標) 3607および530 (Huntsman製) ; および、Beckopox (登録商標) EH651、EH654、EH655、EH661およびEH663 (Cytec製)。

20

【0081】

少なくとも2つの第一級脂肪族アミン基を有する前述のポリアミンの中で好ましいものは、イソホロンジアミン (IPDA) ; ヘキサメチレンジアミン (HMDA) ; 1, 3-ビス(アミノ-メチル)シクロヘキサン ; 1, 4-ビス(アミノ-メチル)シクロヘキサン ; ビス(4-アミノ-シクロヘキシル)メタン ; ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン ; NBDA ; および、最大500 g/molの数平均分子量 (Mn) を有するエーテル基含有ポリアミンである。前記エーテル基含有ポリアミンの中で特に好ましいのは、Jeffamine (登録商標) D-230およびD-600 (Huntsmanから入手可能) である。

【0082】

1つの第1級アミノ基と少なくとも1つの第2級アミノ基とを有する前記ポリアミンの中で好ましいのは、4-アミノメチル-ピペリジンおよびN-(2-アミノエチル)ピペラジン (N-AEP) である。

30

【0083】

硬化性組成物を調製する場合、全体的に、
前記少なくとも1つのポリアミン (b) の活性水素当量と、
前記第1成分 (a) のエポキシ基およびアクリレート基の合計当量とが、
0.5 : 1 ~ 1.05 : 1 の、例えば0.8 : 1 ~ 1.0 : 1 の比率であることを特徴とする。

【0084】

<添加剤および助剤成分>
本発明で得られる上記組成物は、通常、これらの組成物に向上した特性を与え得る助剤および添加剤をさらに含む。例えば、助剤および添加剤は、向上した弾性特性 ; 向上した弾性回復 ; より速い硬化時間 ; および、低残留タックのうちの1以上を付与し得る。このような助剤および添加剤のうち、互いに独立して、2成分 (2K) 組成物の一つの成分 (液) または両方の成分 (液) に含まれ得るものは、触媒、可塑剤 ; 紫外線安定剤などの安定剤 ; 酸化防止剤 ; 強化材 ; 導電性フィラー ; 非導電性フィラー ; 反応性希釈剤 ; 乾燥材 ; 接着促進剤 ; 殺菌剤 ; 難燃剤 ; レオロジー助剤 ; 着色顔料もしくはカラーペースト ; および / または、場合によりさらに、少量の非反応性希釈剤である。

40

【0085】

50

完全を期すために、一般に、エポキシ反応性基を含む補助材料および添加剤は、2成分(2K)組成物の第2成分、硬化剤成分に配合されることに留意されたい。エポキシ基を含む材料または硬化剤と反応する材料は、一般に2成分(2K)組成物の第1成分、エポキシ含有成分に配合される。非反応性材料は、第1成分および第2成分のいずれか一方または両方に配合できる。

【0086】

好適な触媒は、触媒量で存在する場合に、エポキシ基とアミン基との反応を促進する物質である。本発明で使用する触媒を限定する意図はないが、以下の好適な触媒を挙げることができる：i) 酸または酸に加水分解可能な化合物、特にa) 有機カルボン酸、例えば、酢酸、安息香酸、サリチル酸、2-ニトロ安息香酸および乳酸など；b) 有機スルホン酸、例えば、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸および4-ドデシルベンゼンスルホン酸など；c) スルホン酸エステル；d) 無機酸、例えばリン酸など；e) ルイス酸化合物、例えばBF₃アミン錯体、SbF₆スルホニウム化合物、ビスアレーン鉄錯体；f) プレンステッド酸化合物、例えばペンタフルオロアンティモン酸錯体など；および、e) 前述の酸および酸エステルの混合物；ii) 3級アミン、例えば1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、ベンジルジメチルアミン、α-メチルベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、イミダゾール(N-メチルイミダゾール、N-ビニルイミダゾールおよび1,2-ジメチルイミダゾールを含む)、およびこれらの3級アミンの塩；iii) 第4級アンモニウム塩、例えば、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド；iv) アミジン類、例えば、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデクー7-エン；v) グアニジン類、例えば、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン；vi) フェノール類、特にビスフェノール類；vii) フェノール樹脂；viii) マンニヒ塩基；および、ix) ホスファイト類、例えば、ジ-およびトリフェニルホスファイト。

【0087】

本発明の目的のための「可塑剤」は、組成物の粘度を低下させ、その加工性を促進する物質である。本明細書において、可塑剤は、組成物の総重量に基づいて、最大10重量%または最大5重量%を構成してよく、好ましくは、ポリジメチルシロキサン(PDMS)；ジウレタン；単官能性、直鎖または分岐鎖C₄-C₁₆アルコールのエーテル、例えばCetiol OE (Cognis Deutschland GmbH、デュッセルドルフから入手可能) など；アビエチン酸、酪酸、チオ酪酸、酢酸、プロピオン酸エステルおよびクエン酸のエステル；ニトロセルロースおよびポリ酢酸ビニルに基づくエステル；脂肪酸エステル；ジカルボン酸エステル；OH基を有するまたはエポキシ化された脂肪酸のエステル；グリコール酸エステル；安息香酸エステル；リン酸エステル；スルホン酸エステル；トリメリット酸エステル；エポキシ化可塑剤；ポリエーテル可塑剤、例えば末端キャップされたポリエチレンまたはポリプロピレングリコールなど；ポリスチレン；炭化水素可塑剤；塩素化パラフィン；および、それらの混合物からなる群から選択される。原則として、フタル酸エステルを可塑剤として使用できるが、これらは毒性の可能性があるため好ましくないことに留意されたい。可塑剤は、1以上のポリジメチルシロキサン(PDMS)を含む、またはからなることが好ましい。

【0088】

本発明の目的のための「安定剤」は、酸化防止剤、紫外線安定剤または加水分解安定剤として理解すべきである。本明細書において、安定剤は、組成物の総重量に基づいて、全体として最大10重量%または最大5重量%を構成し得る。本明細書での使用に適した安定剤の標準的な市販例としては、立体障害フェノール；チオエーテル；ベンゾトリアゾール；ベンゾフェノン；ベンゾエート；シアノアクリレート；アクリレート；ヒンダードアミン光安定剤(HALS)型のアミン；リン；硫黄；および、それらの混合物が挙げられる。

【0089】

本発明のそれらの組成物は、場合により、エポキシ樹脂マトリックス中に分散されたコ

アシェル粒子の形態の強化ゴムを含み得る。用語「コアシェルゴム」またはCSRは、弾性のまたはゴム状ポリマーを主成分として含むポリマーによって形成されたゴム粒子コアと、該コア上に、グラフト重合されたポリマーによって形成されたシェル層とを示すものとして、当該分野におけるその標準的な意味に従って使用される。シェル層は、グラフト重合工程においてゴム粒子コアの表面を部分的にまたは完全に覆う。重量で、コアはコアシェルゴム粒子の少なくとも50重量%を構成しなければならない。

【0090】

コアのポリマー材料は、0℃以下、好ましくは-20℃以下、より好ましくは-40℃以下、さらにより好ましくは-60℃以下のガラス転移温度(T_g)を有する。シェルのポリマーは、ガラス転移温度(T_g)が室温より高く、好ましくは30℃より高く、より好ましくは50℃より高い非弾性、熱可塑性もしくは熱硬化性ポリマーである。

10

【0091】

本発明を限定する意図なしに、コアは、ジエンホモポリマー、例えば、ブタジエンもしくはイソプレンのホモポリマー；ジエンコポリマー、例えば、ブタジエンもしくはイソプレンと、1以上のエチレン性不飽和モノマー、例えば、ビニル芳香族モノマー、(メタ)アクリロニトリルもしくは(メタ)アクリレートなどとのコポリマー；(メタ)アクリル酸エステルモノマーに基づくポリマー、例えばポリブチルアクリレートなど；および、ポリシロキサンエラストマー、例えばポリジメチルシロキサンおよび架橋ポリジメチルシロキサンなど、から構成され得る。

【0092】

同様に、本発明を限定する意図なしに、シェルは、(メタ)アクリレート、例えばメチルメタクリレート；ビニル芳香族モノマー、例えばスチレンなど；シアン化ビニル、例えばアクリロニトリルなど；不飽和酸および無水物、例えばアクリル酸など；および、(メタ)アクリルアミドから選択される1以上のモノマーのポリマーまたはコポリマーから構成され得る。シェルで使用されるポリマーまたはコポリマーは、金属カルボン酸塩の形成、特に二価の金属カチオンの塩の形成を介してイオンの架橋された酸基を有し得る。シェルポリマーもしくはコポリマーはまた、1分子あたり2つ以上の二重結合を有するモノマーによって共有結合により架橋され得る。

20

【0093】

含まれるコアシェルゴム粒子は、10nm~300nm、例えば50nm~200nmの平均粒度(d₅₀)を有することが好ましい。該粒度は、粒度分布中の粒子の直径または最大寸法を指し、動的光散乱によって測定される。

30

【0094】

本出願は、剪断強度、剥離強度および樹脂破壊靱性などの、得られる硬化生成物の重要な特性のバランスを提供するために、組成物中における、異なる粒子径を有する2種のコアシェルゴム(CRS)粒子の存在を排除しない。本実施態様において、より小さな含有粒子(1st CRSタイプ)は、10nm~100nmの平均粒子径を有してよく、より大きな含有粒子(2nd CRSタイプ)は、120nm~300nm、例えば150nm~300nmの平均粒子径を有してよい。小さいコアシェルゴム粒子は、典型的には、重量ベースで大きい粒子よりも過剰に用いられるべきである。例えば、3:1~5:1の、小さいCSR粒子と大きいCSR粒子との重量比を採用し得る。

40

【0095】

コアシェルゴムは、市販の製品から選択でき、その例としては、ダウケミカル社から入手可能なParaloid EXL2650A、EXL2655およびEXL2691A；株式会社カネカから入手可能なKane Ace（登録商標）MXシリーズ、特にMX120、MX125、MX130、MX136、MX551、MX553；および、三菱レイヨンから入手可能なMETABLEN SX-006が挙げられる。

【0096】

コアシェルゴム粒子は、組成物の総重量に基づいて0~10重量%の量で、例えば0~5重量%の量で組成物に含まれるのがよい。

50

【0097】

上述したように、本発明の組成物はフィラーをさらに含んでいてよい。本発明において適当なフィラーは、例えば、チョーク、石灰粉、沈殿および／または発熱性ケイ酸、ゼオライト、ベントナイト、炭酸マグネシウム、珪藻岩、アルミナ、粘土、タルク、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、砂、石英、フリント、雲母、ガラス粉末およびその他の粉碎鉱物物質が挙げられる。有機フィラーを使用してもよく、特にカーボンブラック、グラファイト、木質繊維、木粉、おがくず、セルロース、綿、パルプ、綿、木片、刻みわら、チャフ、粉碎したクルミ殻、およびその他の刻み繊維が挙げられる。短繊維、例えばガラス繊維、ガラスフィラメント、ポリアクリロニトリル、炭素繊維、ケブラー繊維ポリエチレン繊維なども添加できる。アルミニウム粉末も、フィラーとして同様に好適である。

10

【0098】

発熱性および／または沈殿ケイ酸は、有利には $10 \sim 90 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する。それらが使用される場合、本発明の組成物の粘度のさらなる増加は引き起こさず、硬化組成物の強化に寄与する。

【0099】

同様に、より高い、有利には $100 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に $110 \sim 170 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する発熱性および／または沈殿ケイ酸をフィラーとして使用することが考えられる。より大きなBET比表面積のために、より少ない重量比のケイ酸によって硬化組成物を強化する効果が達成される。

【0100】

20

フィラーとしても適当なのは、鉱物シェルまたはプラスチックシェルを有する中空球である。これらは、例えば、Glass Bubbles（登録商標）の商品名で市販されている中空のガラス球であってよい。プラスチックベースの中空球、例えばExpancel（登録商標）やDualite（登録商標）などを使用してもよく、欧州特許第0520426号明細書に記載されている。それらは無機または有機物質で構成されており、それぞれ1mm以下、好ましくは $500 \mu\text{m}$ 以下の直径を有する。

【0101】

組成物にチキソトロピーを与えるフィラーは、多くの用途に好適であり得る。このようなフィラーは、レオロジー助剤、例えば水添ヒマシ油、脂肪酸アミド、またはPVCなどの膨潤性プラスチックとしても記載されている。

30

【0102】

本発明の組成物中に存在するフィラーの総量は、組成物の総重量に基づいて、好ましくは $0 \sim 30$ 重量%、より好ましくは $0 \sim 20$ 重量%である。硬化性組成物の所望の粘度は、通常、添加されるフィラーの総量を決定し、チューブなどの適当な分注装置から容易に押し出し可能であるために、硬化性組成物は、 $3000 \sim 1000000$ 、好ましくは $5000 \sim 250000 \text{ mPa s}$ の粘度を有すべきであると提示される。

【0103】

本発明の組成物には、硬化した接着剤の基材表面への接着性を高めるのに役立つ、金属キレート特性を有する化合物を使用し得ることに留意されたい。さらに、接着促進剤として好適なものとして、King Industries社からK-FLEX XM-B301の商品名で販売されているアセト酢酸官能性改質樹脂が挙げられる。

40

【0104】

好適な顔料の例としては、二酸化チタン、酸化鉄、またはカーボンブラックが挙げられる。

【0105】

保存可能期間をさらに延ばすために、しばしば、乾燥剤を用いて本発明の組成物を水分浸透に対してさらに安定化することが推奨される。また、反応性希釈剤を使用することによって、特定の用途のために本発明の接着剤または封止組成物の粘度を下げる必要性も時折存在する。存在する反応性希釈剤の総量は、通常、組成物の総重量に基づいて、 15 重量%以下、好ましくは $1 \sim 5$ 重量%である。

50

【0106】

本発明の組成物中の溶媒および非反応性希釈剤の存在もまた、これによってその粘度を有効に抑えることができる場合、排除されない。例えば、説明用のみであるが、組成物は以下の1以上を含み得る。キシレン；2-メトキシエタノール；ジメトキシエタノール；2-エトキシエタノール；2-プロポキシエタノール；2-イソプロポキシエタノール；2-ブトキシエタノール；2-フェノキシエタノール；2-ベンジルオキシエタノール；ベンジルアルコール；エチレングリコール；エチレングリコールジメチルエーテル；エチレングリコールジエチルエーテル；エチレングリコールジブチルエーテル；エチレングリコールジフェニルエーテル；ジエチレングリコール；ジエチレングリコール-モノメチルエーテル；ジエチレングリコール-モノエチルエーテル；ジエチレングリコール-モノ-
n-ブチルエーテル；ジエチレングリコールジメチルエーテル；ジエチレングリコールジエチルエーテル；ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル；プロピレングリコールブチルエーテル；プロピレングリコールフェニルエーテル；ジプロピレングリコール；ジプロピレングリコールモノメチルエーテル；ジプロピレングリコールジメチルエーテル；ジプロピレングリコールジ-n-ブチルエーテル；N-メチルピロリドン；ジフェニルメタン；ジイソプロピルナフタレン；石油留分、例えばSolve s s o（登録商標）製品（エクソン社から入手可能）など；アルキルフェノール、例えばtert-ブチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、および8, 11, 14-ペンタデカトリエニルフェノールなど；スチレン化フェノール；ビスフェノール；芳香族炭化水素樹脂、特にフェノール基を含むもの、例えばエトキシ化もしくはプロポキシ化フェノール
など；アジペート；セバケート；フタレート；ベンゾエート；有機リン酸もしくはスルホン酸エステル；およびスルホンアミド。

10

20

【0107】

上記とは別に、前記溶媒および非反応性希釈剤は、組成物の総重量に基づいて、全体として10重量%未満、特に5重量%未満または2重量%未満を構成することが好ましい。

【0108】

<2成分組成物の例示的な実施態様>

本発明の例示的な実施態様において、2成分（2K）組成物は、

第1成分の重量に基づき、

a) i) 80~100重量%の、ビスフェノールA系ジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノールA系ジグリシジルエーテル、ビスフェノールAエピクロロヒドリン系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系ジグリシジルエーテルおよび水素化ビスフェノールF系ジグリシジルエーテルからなる群から選ばれる、少なくとも1つの部分的（メタ）アクリル化エポキシ樹脂、ここで、前記部分的（メタ）アクリル化エポキシ樹脂におけるエポキシ基と（メタ）クリレート基の比は1:1~1:2である、および、

30

a) ii) 0~20重量%の、前記樹脂a) i)とは異なる少なくとも1つのエポキシ樹脂

を含む第1成分、並びに、

b) エポキシ基に対して、反応性のある少なくとも2つのアミン水素を有する少なくとも1つのポリアミンを含む第2成分、

40

を含み、

前記硬化性組成物は、少なくとも1つのポリアミン（b）のアミン水素当量と前記第1成分のエポキシ基およびアクリレート基の合計当量との比が0.8:1~1.0:1であることを特徴とする。

【0109】

この例示的な実施態様の組成物は、25℃で測定するとき、5分未満の速いゲルタイムを有することが実証された。

【0110】

<方法および適用>

2成分（2K）硬化性組成物を形成するために、反応性成分は一緒にされ、その硬化を

50

誘発するような方法で混合される。反応性化合物は、均一な混合物を生成するために十分なせん断力の下で混合する必要がある。これは、特別な条件や特別な機器がなくても達成できると考えられる。しかし、適当な混合装置としては、磁気攪拌棒装置；ワイヤー泡立て器；オーガー；パッチミキサー；プラネタリーミキサー；C. W. Brabender または Banbury（登録商標）型ミキサー；および、高せん断ミキサー、例えばブレード型混合機およびロータリーインペラーなどを挙げ得る。

【0111】

通常2リットル未満の容量が用いられる小規模な適用の場合、2成分（2K）組成物の好ましいパッケージは、2つの管状チャンバーが互いに並んでまたは互いに内側に配置され、ピストンで密閉されている、サイドバイサイドダブルカートリッジまたは同軸カートリッジである。これらのピストンを駆動することにより、密接に取り付けられた静的または動的ミキサーを有利に用いて、成分をカートリッジから押し出すことができる。より大規模な適用の場合、組成物の二つの成分は、ドラムまたはペール缶に有利に貯蔵できる。この場合、その二つの成分は、液圧プレスを用いて、特にフォロワプレートを経由して押し出され、パイプラインを通じて混合装置に供給され、このことによって硬化剤とバインダー成分との微細で均質性の高い混合を確保し得る。いずれにせよ、いかなるパッケージについても、両成分を長期間、理想的には12か月間以上保存できるように、第1成分を気密および防湿シールで密封配置することが重要である。

【0112】

本発明に適し得る二成分分注装置および方法の非限定的な例としては、米国特許第6, 129, 244号および米国特許第8, 313, 006号に記載されているものが挙げられる。

【0113】

2成分（2K）硬化性組成物は、初期粘度（混合直後、例えば混合後最大2分までに測定した粘度）が25℃で100000mPa・s未満、例えば50000mPa・s未満になるように広範に調製する必要がある。上記の粘度特性とは別に、またはそれに加えて、2成分（2K）組成物は、混合およびその後の硬化時に気泡（泡）がないように調製しなければならない。

【0114】

本発明の組成物の硬化は、-10℃～120℃、好ましくは0℃～70℃、特に20℃～60℃の範囲内の温度で行うことができる。適切な温度は、存在する特定の化合物および所望の硬化速度に依存し、必要に応じて簡単な予備試験を用いて、当業者によって個々に決定することができる。当然、10℃～35℃、あるいは20℃～30℃の温度での硬化は、通常的环境温度から大幅に加熱または冷却する必要がないため、特に有利である。しかしながら、適用し得る場合、2成分（2K）組成物の各成分から形成される混合物の温度を、マイクロ波誘導を含む従来手段を用いて、混合温度および／または塗布温度より高くしてもよい。

【0115】

本発明による硬化性組成物は、特に、ワニス；インク；繊維および／または粒子の結合剤；ガラスのコーティング；石灰および／またはセメント結合プラスター、石膏含有表面、繊維セメント建築材料およびコンクリートなどの鉱物建築材料のコーティング、封止および接着；チップボード、繊維ボードおよび紙などの木材および木製材料のコーティング、封止および接着；金属表面のコーティング；アスファルトおよびアスファルト含有舗道のコーティング；種々のプラスチック表面のコーティング、封止および接着；並びに、革および織物のコーティング、において有用性を見出し得る。

【0116】

特に好ましい実施態様において、本発明の組成物を基材に塗布して、付着性の高い耐摩耗性コーティングを作製する。接着は常温で行える場合が多く、硬化後に有効な耐摩耗性を得ることができる。さらに、機械構造物、または床もしくは舗道の表面に接着する場合、コーティング組成物は該表面に腐食保護を提供でき、その表面が特定構造の操作または

10

20

30

40

50

効率に有害となる化合物と接触するのを防ぐことができる。

【0117】

上述した各用途において、組成物は、従来の塗布方法、例えば、ハケ塗り；組成物が無溶剤である場合の4つの塗布ロール装置、または溶剤含有組成物用の2つの塗布ロール装置を使用するロールコーティング；ドクターブレード塗布；印刷方法；および、空気噴霧スプレー、空気支援スプレー、無気噴霧および高容量低圧噴霧などの噴霧方法などが挙げられるがこれらに限定されない噴霧方法によって塗布できる。コーティングおよび接着用途には、組成物を10～500 μm の湿潤膜厚で表面に塗布することが推奨される。この範囲内でより薄い層に塗布することはより経済的であり、コーティング用途においてはサンディングを必要とするような厚い硬化領域が生じる可能性を低減する。しかしながら、不連続な硬化膜の形成を回避するために、より薄いコーティングまたは層を塗布する際には、高精度の制御を行わなければならない。

10

【0118】

完全を期すために、本発明は「フィルム接着剤」の形態のエポキシ接着剤の調製を排除するものではないことに留意されたい。エポキシ樹脂、硬化剤、その他の所望の成分を混合したプレポリマーをポリマーフィルム基材にコーティングとして塗布し、巻き取り、各成分間の化学反応を抑制するために十分に低い温度で保管される。必要な場合、フィルム状接着剤を低温環境から取り出して金属や複合部材に適用し、バックングを剥離して組み立てを完了し、オープンやオートクレーブで硬化させる。

20

【0119】

本開示の様々な特徴および実施形態は、代表的であり限定的でないことを意図する以下の実施例で説明される。

【実施例】

【0120】

実施例において、以下の市販製品を使用した。

HCT-1：香川化学株式会社から入手可能な50%アクリル化ビスフェノールA型エポキシ樹脂（CAS No. 55127-80-5、オキシラン、2,2'-((1-メチルエチリデン)ビス(4,1-フェニレンオキシメチレン)ビス-、ホモポリマー、ジ-2-プロペノエート)。

Uvacure 1561：Daicel Allnex社から入手可能な50%アクリル化ビスフェノールA型エポキシ樹脂（CAS No. 55127-80-5、オキシラン、2,2'-((1-メチルエチリデン)ビス(4,1-フェニレンオキシメチレン)ビス-、ホモポリマー、ジ-2-プロペノエート)。

30

Jer 828：三菱化学から入手可能なビスフェノールA型エポキシ樹脂。

Ancamine 2678：Evonik社から入手可能なアミン硬化剤（AHEW 30 g/eq.）。

NAEP：Nouryonから入手可能なN-(2-アミノエチル)ピペラジン（AHEW 43 g/eq.）。

【0121】

上述した成分を用いて、以下の表1に示す6つの調製物を調製した。表に記載される重量%は、組成物の総重量に基づくものである。

40

【0122】

【表 1】

成分		実施例1 (重量%)	実施例2 (重量%)	比較例1 (重量%)	実施例3 (重量%)	実施例4 (重量%)	比較例2 (重量%)
第1成分	HCT-1	88			82		
	Uvacure 1561		88			82	
	JER828			86			81
第2成分	Ancamine 2678	12	12	14			
	N-AEP				18	18	19

10

【0 1 2 3】

次いで、以下の試験方法を用いて、2成分調製物の特性を評価した。

【0 1 2 4】

ゲルタイム試験方法：各比率の第1成分、樹脂成分および第2成分を合計10gディスプレイカーに量り取り、十分に混合してゲルタイムの測定を開始した。ゲルタイムは、ASTM D 2471（熱硬化性樹脂のゲルタイムの標準試験方法）に従い、25℃で測定した。結果を表2に示す。

【0 1 2 5】

20

【表 2】

試験条件	実施例1 (重量%)	実施例2 (重量%)	比較例1 (重量%)	実施例3 (重量%)	実施例4 (重量%)	比較例2 (重量%)
ゲルタイム (分)	2	2	60	3	3	34

【0 1 2 6】

示される通り、本発明に従う2成分組成物は、25℃におけるゲルタイムが5分未満であることを特徴とする。

【0 1 2 7】

30

前述の説明および実施例を考慮して、添付の請求項の範囲から逸脱することなく、その等価な変更を行い得ることは、当業者にとって明らかであろう。

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2021/085486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G59/17 C08G59/50 C09J163/00 C09J163/10 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G C09J C09D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 195 04 528 A1 (SANDOZ AG [DE]) 24 August 1995 (1995-08-24) example 9 claims 1,3 -----	1-14
X	WO 2017/201362 A1 (IDEAPAIN INC [US]) 23 November 2017 (2017-11-23) example 6 claims 1,4,5,7 paragraphs [0083], [0104] -----	1-14
A	WO 2018/129685 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; ABLESTIK SHANGHAI LTD [CN] ET AL.) 19 July 2018 (2018-07-19) claims 1,2,7,8,9,14,15 example 4 page 7, lines 1-16 -----	1-14
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 February 2022		Date of mailing of the international search report 24/02/2022
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Schlicke, Benedikt

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International application No	
Information on patent family members				PCT/EP2021/085486	
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19504528	A1	24-08-1995	DE	19504528 A1	24-08-1995
			FR	2716202 A1	18-08-1995
			GB	2286592 A	23-08-1995
			IT	RM950085 A1	15-08-1996
			JP	H07286034 A	31-10-1995

WO 2017201362	A1	23-11-2017	AU	2017268409 A1	06-12-2018
			CA	3024534 A1	23-11-2017
			EP	3458261 A1	27-03-2019
			US	2019153250 A1	23-05-2019
			WO	2017201362 A1	23-11-2017

WO 2018129685	A1	19-07-2018	CN	110168039 A	23-08-2019
			JP	2020506254 A	27-02-2020
			KR	20190103352 A	04-09-2019
			TW	201831641 A	01-09-2018
			WO	2018129685 A1	19-07-2018

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C O 9 K3/10 (2006.01)

F I

C O 9 K3/10L

テーマコード (参考)

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,K
E,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,N
G,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,
TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. ケブラー

弁理士 梶田 真理奈

(72)発明者 チェン, チュンフー

神奈川県川崎市中原区今井上町10-1-501

Fターム (参考)

4H017AA04AB08AC16AD02

4J036AA05AB01AD08AD21AE07AF06AF08AJ05AJ07AJ08

AJ09AJ11AJ12AJ15AJ24CA21DC03DC04DC09DC14

4J038DB001DB191JB04JB05KA08KA10MA14

4J040EC001EC201HC04HC05JA13KA31KA42LA01