

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6312711号
(P6312711)

(45) 発行日 平成30年4月18日 (2018. 4. 18)

(24) 登録日 平成30年3月30日 (2018. 3. 30)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 G 59/50 (2006. 01) C O 8 G 59/50
C O 9 J 163/00 (2006. 01) C O 9 J 163/00
C O 9 J 11/06 (2006. 01) C O 9 J 11/06

請求項の数 16 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2015-556432 (P2015-556432)
 (86) (22) 出願日 平成26年1月15日 (2014. 1. 15)
 (65) 公表番号 特表2016-507622 (P2016-507622A)
 (43) 公表日 平成28年3月10日 (2016. 3. 10)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2014/050714
 (87) 国際公開番号 W02014/121987
 (87) 国際公開日 平成26年8月14日 (2014. 8. 14)
 審査請求日 平成28年10月11日 (2016. 10. 11)
 (31) 優先権主張番号 13154220.1
 (32) 優先日 平成25年2月6日 (2013. 2. 6)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 13174322.1
 (32) 優先日 平成25年6月28日 (2013. 6. 28)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 501073862
 エボニック デグサ ゲーエムベーハー
 Evonik Degussa GmbH
 ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハ
 ウザー シュトラッセ 1-11
 Rellinghauser Stras
 se 1-11, D-45128 Es
 sen, Germany
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
 ンハルト
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

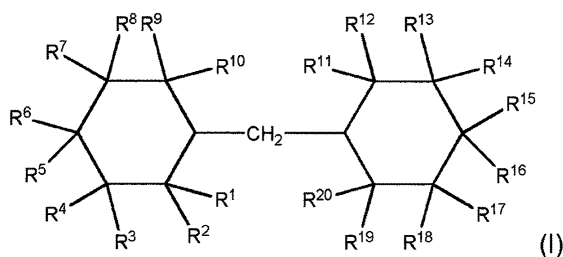
(54) 【発明の名称】 破壊靱性が高い硬化性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1種のエポキシ樹脂、開鎖ポリアミン、及び式(I)の化合物

【化 1】



10

を含有する硬化性組成物であって、
 前記式中、

基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、及び R^{20} はそれぞれ相互に独立して、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、及びアミンを含む群から選択され、

ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} を含む群のうち、少なくとも1つの基はアミンであり、かつ R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、

20

R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、及び R^{20} を含む群のうち、少なくとも1つの基はアミンであり、

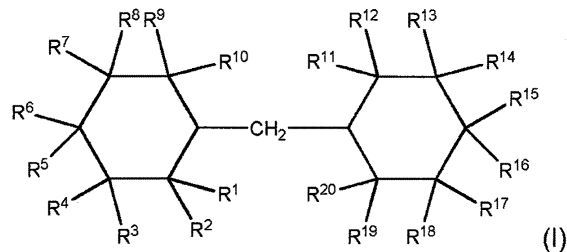
前記エポキシ樹脂は、1分子あたりエポキシ基を2個有しており、

前記開鎖ポリアミンは、炭素原子と水素原子のみから成る炭素鎖を有する脂肪族骨格に、第一級アミノ基を少なくとも2個有する、前記組成物、ただし、少なくとも1種の第一級ジアミンと少なくとも1種の芳香族モノエポキシドとの少なくとも1種の付加体を含有する組成物を除く。

【請求項2】

エポキシ樹脂を硬化させるための、開鎖ポリアミン、及び式(I)の化合物：

【化2】



を含有する硬化剤組合せ物の使用であって、

前記式中、

基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、及び R^{20} はそれぞれ相互に独立して、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、及びアミンを含む群から選択され、

ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} を含む群のうち、少なくとも1つの基はアミンであり、かつ R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、及び R^{20} を含む群のうち、少なくとも1つの基はアミンであり、

前記開鎖ポリアミンは、炭素原子と水素原子のみから成る炭素鎖を有する脂肪族骨格に、第一級アミノ基を少なくとも2個有する、前記使用。

【請求項3】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} を含む群のうちただ1つの基がアミンであり、かつ R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、及び R^{20} を含む群のうちただ1つの基がアミンである、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項4】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} を含む群のうちただ1つの基がアミンであり、かつ R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、及び R^{20} を含む群のうちただ1つの基がアミンであり、かつその他の基がそれぞれ水素である、請求項1、又は請求項3に記載の硬化性組成物。

【請求項5】

前記式(I)の化合物が、ジアミノジシクロヘキシルメタンである、請求項1、又は請求項3から4までのいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項6】

前記開鎖ポリアミンが、全長が4～8個の炭素原子である置換若しくは非置換の炭素鎖を有する、請求項1、又は請求項3から5までのいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項7】

前記開鎖ポリアミンが、式 $H_2N-(CH_2)_z-NH_2$ を有し、 z が2～12である、請求項1、又は請求項3から5までのいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項8】

10

20

30

40

50

前記開鎖ポリアミンが、ヘキサメチレンジアミン、又はトリメチルヘキサメチレンジアミンである、請求項 1、又は請求項 3 から 5 までのいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 9】

前記式 (I) の化合物対前記開鎖ポリアミンの質量比が、少なくとも 50 : 50 である、請求項 1、又は請求項 3 から 8 までのいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 10】

前記式 (I) の化合物対前記開鎖ポリアミンの質量比が、70 : 30 から 90 : 10 である、請求項 9 に記載の硬化性組成物。

【請求項 11】

前記エポキシ樹脂が、ビスフェノール A - ジグリシジルエーテル、及びビスフェノール F - ジグリシジルエーテルを含む群から選択されている、請求項 1、又は請求項 3 から 10 までのいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 12】

さらに、反応促進剤、反応性希釈剤、溶剤、顔料、充填材、難燃剤、及び添加剤を含む群から選択されるさらなる物質を少なくとも 1 種含有する、請求項 1、又は請求項 3 から 11 までのいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 13】

さらに反応性希釈剤を含有し、前記エポキシ樹脂対前記反応性希釈剤の質量比が、75 : 25 から 95 : 5 である、請求項 1、又は請求項 3 から 12 までのいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 14】

表面を被覆するため、又はテキスタイルの平面構造体を含浸するための方法であって、以下の工程 (a) 及び (b) :

(a) 請求項 1、又は請求項 3 から 13 までのいずれか 1 項に記載の硬化性組成物を塗布する工程、及び

(b) 硬化させる工程、
を有する、前記方法。

【請求項 15】

請求項 1、又は請求項 3 から 13 までのいずれか 1 項に記載の硬化性組成物を硬化した硬化物。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の硬化物を含有する、表面、繊維複合材、被覆、又は接着剤。

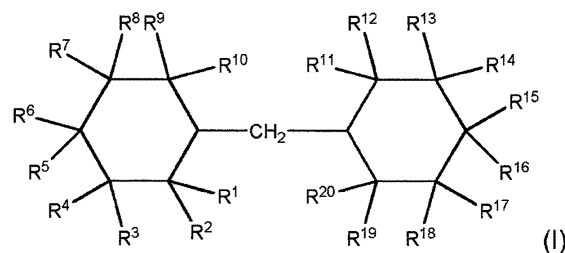
【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エポキシ樹脂少なくとも 1 種、開鎖ポリアミン、及び式 (I) の化合物 :

【化 1】



を含有する硬化性の、又は硬化された組成物に関し、

前記式中、基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、及び R^{20} はそれぞれ相互に独立して、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、及びアミンを含む群から選択され、

ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} を含む群のうち、少なくとも1つの基はアミンであり、かつ R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、及び R^{20} を含む群のうち、少なくとも1つの基はアミンである。本発明はまた、脂肪族ジアミンと、前記式(I)の化合物を含む硬化剤組合せ物を、エポキシ樹脂硬化のために用いる使用、(a) 硬化性組成物を塗布する工程、及び(b) 硬化させる工程を有する、表面を被覆するため、又はテキスタイルの平面構造体を含浸するための方法、並びに硬化された組成物を含有する、表面、繊維複合材、被覆、又は接着剤に関する。

【0002】

エポキシ樹脂は、1分子当たりエポキシ基を2個以上有する、ポリマー構成要素である。この樹脂が一連の硬化剤と反応することによって、架橋ポリマーとなり、これは工業的に大きな需要がある。これらのポリマーは熱硬化性であることがあり、例えば土木工学（土木建築）、特に工業的な床面被覆、封止剤、及びコンクリート補修製品、コンポジット（繊維複合材）、注封材料、塗料、及び接着剤で使用される。樹脂と硬化剤の概観、また土木工学分野におけるこれらの使用（特性含む）については、H. Schuhmann著、「Handbuch Betonschutz durch Beschichtungen」、Expert Verlag刊、1992年、p.396～428に記載されている。コンポジット分野用の樹脂と硬化剤の使用については、P.K.Mallik著、「Fiber-Reinforced Composites, Materials, Manufacturing, and Design」、CRC Press刊、p.60～76に記載されている。

【0003】

エポキシ樹脂はしばしば、硬化され、架橋された形のみならず、硬化性組成物として、又はこのような組成物の個別の構成成分として販売される（これを利用者が所望の硬化開始直前に初めて1つに合わせる）。硬化性混合物は、1分子当たり反応性エポキシ基を少なくとも2個有するエポキシ樹脂を少なくとも1種、並びに硬化剤（しばしば1種以上のポリアミン）を少なくとも1種含有する。さらには多くの用途のために、助剤としての補助構成成分、例えば反応性希釈剤、触媒、顔料、難燃剤、溶剤、充填材、添加剤などが推奨される。適切な非反応性構成成分は従来技術に記載されており、例えばM. A. Boyle、C. J. Martin、及びJ. D. Neuner著、「Epoxy Resins, Composites, Vol 21」、ASM Handbook ASM International、2001年、p.78～89に記載されている。

【0004】

硬化されたエポキシ樹脂組成物の特性が、硬化剤として用いるアミンの選択によって大きく影響を受けることを、従来技術は教示している。イソホロンジアミン（＝IPD、もっとも広く普及している脂環式アミン硬化剤）を用いることによって、比較的ガラス転移温度（ T_g ）が高い硬化された組成物につながるが、条件によっては破壊靱性が相対的に低くなる。これに対して、硬化剤として開鎖ポリアミンを用いることにより、硬化された組成物において破壊靱性は高くなるが、ガラス転移温度が明らかに低くなる。

【0005】

破壊靱性が高く、ガラス転移温度が可能な限り低下していない、硬化性エポキシ樹脂組成物に対する需要は大きい。破壊靱性の向上はさらに、硬化された組成物の機械的なその他の特性（例えば弾性率、曲げ強度、及び耐腐食性、及び耐薬品性）に関する著しい欠点とは、結びついていないのが望ましい。最後に、アミン硬化剤の選択により、まだ硬化していない組成物の加工性と関連する特性（例えば粘性若しくは反応性）が影響を受ける。

【0006】

従来技術では、エポキシ樹脂を硬化させるために、アミン硬化剤2種の組み合わせ、特に開鎖ポリアミン（例えばポリエーテルアミン）とIPDとの組み合わせを用いることが、特に有利とされている。開鎖ポリアミンの含分は、ガラス転移温度が用途に応じて選択可能な臨界値を下回らないように調整できる。破壊靱性は、開鎖ポリアミンとIPDとの選択した比から得られるが、開鎖ポリアミンの量によって特定された値を超えることは無い。

【0007】

こうした背景のもと本発明の課題は、開鎖ポリアミンと、別種のアミン硬化剤との硬化剤組合せ物を提供することであり、この組合せ物は、硬化性組成物中でエポキシ樹脂と作用し、硬化されたエポキシ樹脂組成物は、できるだけ高いガラス転移温度で、特に高い破壊靱性を有するものである。

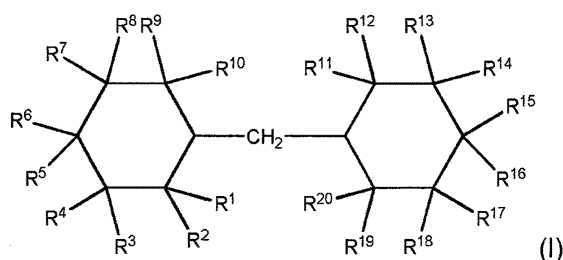
【0008】

上記課題、及びその他の課題は、本願の対象、特に従属請求項の対象によって解決され、その実施形態は従属請求項から得られる。

【0009】

第一の態様において、本発明の課題は、少なくとも1種のエポキシ樹脂、開鎖ポリアミン、及び下記式(I)の化合物を含有する硬化性の、又は硬化された組成物によって解決される：

【化2】



前記式中、基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、及び R^{20} はそれぞれ相互に独立して、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、及びアミンを含む群から選択され、

ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} を含む群のうち、少なくとも1つの基はアミンであり、かつ R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、及び R^{20} を含む群のうち、少なくとも1つの基はアミンであり、

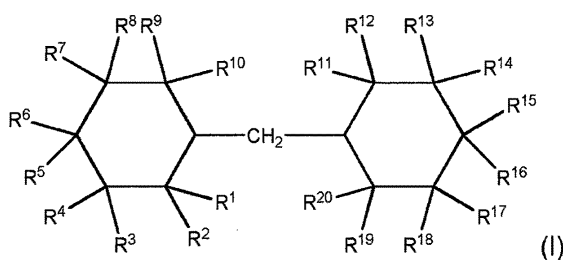
前記エポキシ樹脂は好ましくは、1分子当たりエポキシ基を2個有し、特に好ましくは、ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル、及びビスフェノールF-ジグリシジルエーテルを含む群から選択されており、

開鎖ポリアミンは好ましくは、炭素原子と水素原子のみから成る炭素鎖を有する脂肪族骨格に、第一級アミノ基を少なくとも2個有する。

【0010】

第二の態様において、本発明の課題は、エポキシ樹脂硬化のために硬化剤組合せ物を用いることによって解決され、この組合せ物は、開鎖ポリアミン、及び下記式(I)の化合物を含有し：

【化3】



前記式中、基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、及び R^{20} はそれぞれ相互に独立して、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、及びアミンを含む群から選択され、

ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} を含む群のうち、少なくとも1つの基はアミンであり、かつ R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、及び R^{20} を含む群のうち、少なくとも1つの基はアミンであり、

開鎖ポリアミンは、炭素原子と水素原子のみから成る炭素鎖を有する脂肪族骨格に、第一級アミノ基を少なくとも2個有する。

【0011】

第一若しくは第二の態様の第一の実施形態において、本発明の課題は、硬化性の、若しくは硬化された組成物、又は使用によって解決され、ここで R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} を含む群のうち、ただ1つの基がアミンであり、かつ R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、及び R^{20} を含む群のうち、ただ1つの基がアミンである。

10

【0012】

第一若しくは第二の態様の第二の実施形態（第一の実施形態の実施形態の1つでもある）において、本発明の課題は、硬化性の、若しくは硬化された組成物、又は使用によって解決され、ここで R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} を含む群のうち、ただ1つの基がアミンであり、かつ R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、及び R^{20} を含む群のうち、ただ1つの基がアミンであり、その他の基はそれぞれ、水素である。

20

【0013】

第一若しくは第二の態様の第三の実施形態（第一若しくは第二の実施形態の実施形態の1つでもある）において、本発明の課題は、硬化性の、若しくは硬化された組成物、又は使用によって解決され、ここで式（I）の化合物は、ジアミノジシクロヘキシルメタンである。

【0014】

第一若しくは第二の態様の第四の実施形態（第一から第三の実施形態の実施形態の1つでもある）において、本発明の課題は、硬化性の、若しくは硬化された組成物、又は使用によって解決され、前記開鎖ポリアミンが、全長が4～8個、好ましくは6個の炭素原子である置換若しくは非置換の炭素鎖を有し、前記炭素鎖は好ましくは、アルキル基によって置換されている。

30

【0015】

第一若しくは第二の態様の第五の実施形態（第一から第四の実施形態の実施形態の1つでもある）において、本発明の課題は、請求項1から6までのいずれか一項に記載の硬化性の、若しくは硬化された組成物、又は使用によって解決され、ここで開鎖ポリアミンは、式 $H_2N-(CH_2)_z-NH_2$ を有し、 z が2～12である。

【0016】

第一若しくは第二の態様の第六の実施形態（第一から第五の実施形態の実施形態の1つでもある）において、本発明の課題は、硬化性の、若しくは硬化された組成物、又は使用によって解決され、ここで開鎖ポリアミンは、ヘキサメチレンジアミン、又はトリメチルヘキサメチレンジアミンである。

40

【0017】

第一若しくは第二の態様の第七の実施形態（第一から第六の実施形態の実施形態の1つでもある）において、本発明の課題は、硬化性の、若しくは硬化された組成物、又は使用によって解決され、ここで式（I）の化合物対開鎖ポリアミンの質量比は、少なくとも50：50である。

【0018】

第一若しくは第二の態様の第八の実施形態（第一から第七の実施形態の実施形態の1つでもある）において、本発明の課題は、硬化性の、若しくは硬化された組成物、又は使用によって解決され、ここで式（I）の化合物対開鎖ポリアミンの質量比は、70：30から90：10である。

50

【 0 0 1 9 】

第一若しくは第二の態様の第九の実施形態（第一から第八の実施形態の実施形態の1つでもある）において、本発明の課題は、硬化性の、若しくは硬化された組成物によって解決され、ここでエポキシ樹脂は、ビスフェノール A - ジグリシジルエーテル、ビスフェノール F - ジグリシジルエーテル、分子量が 7 0 0 ~ 5 0 0 0 の連鎖延長されたビスフェノール A 樹脂、エポキシ化されたノボラック（Novolak）、トリグリシジル - p - アミノフェノール、テトラグリシジルメチレンジアニリン、及びヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、及び脂環式型をベースとするエポキシ樹脂を含む群から選択される。

【 0 0 2 0 】

第一の態様の第十の実施形態（第一から第九の実施形態の実施形態の1つでもある）において、本発明の課題は、硬化性組成物によって解決され、当該組成物はさらに、反応促進剤、好ましくは有機酸若しくは第三級アミンの群からの反応促進剤、反応性希釈剤、好ましくは単官能性若しくは多官能性の室温で液状のエポキシ化合物の群からの反応性希釈剤、溶剤、顔料、難燃剤、充填材、及び添加剤を含む群から選択されるさらなる物質を少なくとも1種、含有する。

10

【 0 0 2 1 】

第一の態様の第十一の実施形態（第一から第十の実施形態の実施形態の1つでもある）において、本発明の課題は、硬化性組成物によって解決され、当該組成物はさらに、反応性希釈剤を含有し、ここでエポキシ樹脂対反応性希釈剤の質量比は、7 5 : 2 5 から 9 5 : 5、好ましくは 8 0 : 2 0 から 9 0 : 1 0 である。

20

【 0 0 2 2 】

第三の態様において本発明の課題は、以下の工程（a）及び（b）：

（a）本発明の第一の態様による硬化性組成物を塗布する工程、及び

（b）硬化させる工程

を有する表面を被覆するための、又はテキスタイルの平面構造体を含浸するための方法によって解決される。

【 0 0 2 3 】

第四の態様において本発明の課題は、本発明の第一の態様による硬化された組成物を含有する、表面、繊維複合材、被覆、又は接着剤によって解決される。

【 0 0 2 4 】

本発明は、硬化性組成物において、イソホロンジアミン（IPD）を式（I）の化合物に置き換え、補助硬化剤として開鎖ポリアミン、及びエポキシ樹脂とともに用いることにより、硬化された組成物が、明らかに有利な材料特性（特に、明らかにより高いガラス転移温度で、明らかにより高い破壊靱性）を有することにつながるという発明者らの意外の知見に基づく。

30

【 0 0 2 5 】

本発明による硬化性の、又は硬化された組成物はまず、エポキシ樹脂を含有する。好ましい実施形態において、ここで用いるように「エポキシ樹脂」という用語は、硬化剤（好ましくはアミン硬化剤）と反応可能なエポキシ基を少なくとも2個有する有機化合物を言う。エポキシ樹脂は好ましくは、ビスフェノール A - ジグリシジルエーテル、ビスフェノール F - ジグリシジルエーテル、及び脂環式型をベースとするエポキシ樹脂を含む群から選択される。脂環式型とは例えば、3, 4 - エポキシシクロヘキシルエポキシエタン、又は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である。本発明により使用可能なエポキシ樹脂のさらなる例には、分子量が 7 0 0 ~ 5 0 0 0 の連鎖延長されたビスフェノール A 樹脂、エポキシ化されたノボラック、トリグリシジル - p - アミノフェノール、テトラグリシジルメチレンジアニリン、及びヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステルが含まれる。好ましい実施形態においてエポキシ樹脂は、炭素 - 炭素結合が同一分子内でより大きな脂肪族環の一部では無いエポキシ基を、少なくとも2個有する。ビスフェノール A をベースとするエポキシ樹脂、及びビスフェノール F をベースとするエポキシ樹脂が、本発明によれば特に好ましい。従来技術には、

40

50

多数のさらなる適切な開鎖エポキシドが記載されている（例えばUS 6,248,204）。このような化合物は、市販で手に入る。本発明による組成物はまた、エポキシ樹脂を1種より多く含有することもできる。硬化性組成物が反応性成分以外に、さらなる添加剤（例えば溶剤若しくは充填材）を含有する場合、エポキシ樹脂及びアミン硬化剤の合計割合は、組成物に対して好ましくは少なくとも1、5、10、20、30、40、50、60、70、80、90、又は99質量%である。エポキシ樹脂は好ましくは、1分子当たりエポキシ基を1.5～2.5個、さらに好ましくは2個有する。さらに好ましい実施形態では、1分子あたりエポキシ基を平均で1.5～2.5個、さらに好ましくは1.8～2.2個、最も好ましくは2個有するエポキシ樹脂を1種より多く含有する混合物を使用する。さらに好ましい実施形態において少なくとも1種のエポキシ樹脂は、ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル、及びビスフェノールF-ジグリシジルエーテルを含む群から選択される。

10

【0026】

本発明による硬化性の、又は硬化された組成物は、2種ある必須アミン硬化剤の1つとして、開鎖ポリアミンを含有する。好ましい実施形態において、ここで用いるように「開鎖ポリアミン」とは、エポキシ反応性アミノ基を少なくとも2個、好ましくはちょうど2個有する、直鎖構造の有機化合物であると理解され、ここで置換及び分枝は、例えば1個以上のアルキル基によって可能となる。ポリアミンがアミノ基をちょうど2個有する場合、そのうちの少なくとも1個が第一級アミノ基であるのが好ましい。開鎖アミンの骨格は、脂肪族のものであってよいが、また1種以上の第二級アミンから成る骨格を有するポリエーテル又はポリアミンであってもよい。従来技術には、多数のさらなる適切な開鎖ポリアミンが記載されている（例えばUS 6,248,204）。

20

【0027】

特に好ましい実施形態において「開鎖ポリアミン」とは、脂肪族骨格に第一級アミノ基を少なくとも2個、好ましくはちょうど2個有する化合物であるか、又はこれらのアミノ基と脂肪族骨格とから成る化合物であり、ここで脂肪族骨格とは好ましくは、分枝鎖状若しくは直鎖状の、しかしながら環状ではない炭化水素鎖であり、ここで炭化水素鎖は、炭素原子と水素原子のみから成るものである。

【0028】

非常に好ましい実施形態において開鎖ポリアミンは、ヘキサメチレンジアミン、又はトリメチルヘキサメチレンジアミンである。これは、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、若しくは2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミンであるか、又は特に好ましくは、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミンと、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミンとの混合物であり得る。

30

【0029】

本発明による硬化性組成物については、使用するエポキシ樹脂全体を含有するエポキシ樹脂割合と、使用するアミン硬化剤全体を含有する硬化剤割合との比率を、本発明による組成物に対して、エポキシ基とアミノ基が化学量論的な比で存在するように、また、化学量論を下回る比、若しくは上回る比で存在するように選択できる。反応の時間的な推移という観点で、潜在性が望ましい場合には、化学量論を下回る比（すなわち、エポキシ基が過剰で存在）が好ましい。

40

【0030】

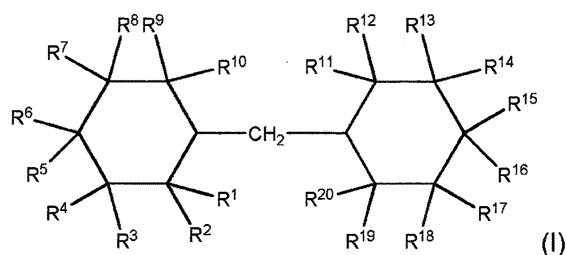
硬化性の、又は硬化された組成物が、エポキシ樹脂、硬化剤、及びさらなる物質を「含有する」とは、好ましい実施形態において、ここで用いるように、硬化性の（すなわちまだ反応していない、又はまだ完全には反応していない）組成物の場合には、相応する物質を遊離した、反応性の形態で含有するということであり、硬化された組成物の場合には、構成成分が反応した形で、硬化の際に生じる架橋されたポリマーの構成成分として含まれているということである。本発明による硬化された組成物は例えばまた、遊離アミノ基を有せずに、樹脂成分のエポキシ基と反応したアミノ基を有する開鎖ポリアミンを含有する。

50

【 0 0 3 1 】

本発明による硬化性の、又は硬化された組成物は、2種ある必須アミン硬化剤のうち第二のものとして、式(I)の化合物を含有する：

【化4】



10

前記式中、基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、及び R^{20} はそれぞれ相互に独立して、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、及びアミンを含む群から選択され、

ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} を含む群のうち、少なくとも1つの基はアミンであり、かつ R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、及び R^{20} を含む群のうち、少なくとも1つの基はアミンである。好ましい実施形態において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} を含む群のうち、1つの基だけがアミンであり、かつ R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、及び R^{20} を含む群のうち、1つの基だけがアミンである。ここで特に好ましい実施形態では、基 R^2 、 R^4 、 R^6 、 R^8 、 R^{10} 、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{16} 、 R^{18} 、及び R^{20} は全て、水素である。

20

【 0 0 3 2 】

最も好ましい実施形態において、式(I)の化合物は、ジアミノジシクロヘキシルメタンである。このジアミノジシクロヘキシルメタンには、一連の様々な異性体と、これらの混合物が含まれる。特に好ましい実施形態においてジアミノジシクロヘキシルメタンは、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンである。様々な異性体が様々な製造元から、市販名「PACM」として混合物の形で市販されており、これらは本発明におけるジアミノジシクロヘキシルメタンとして使用可能であり、こうした混合物は例えば、トランス、トランス-ジアミノジシクロヘキシルメタンを15～60質量%、シス、トランス-ジアミノジシクロヘキシルメタンを30～60質量%、シス、シス-ジアミノジシクロヘキシルメタンを5～40質量%、オルト、パラ-ジアミノジシクロヘキシルメタンを1～10質量%含有する。本発明による使用には、上記異性体のいずれも適している。特に好ましくは、トランス、トランス-ジアミノジシクロヘキシルメタン、又はシス、トランス-ジアミノジシクロヘキシルメタンを本発明に従い、式(I)の化合物として使用する。トランス、トランス-ジアミノジシクロヘキシルメタン、シス、トランス-ジアミノジシクロヘキシルメタン、シス、シス-ジアミノジシクロヘキシルメタン、又はオルト、パラ-ジアミノジシクロヘキシルメタンとは異なる異性体を含む混合物を使用することができる。好ましい実施形態では式(I)の化合物として、ジアミノジシクロヘキシルメタンの異性体混合物を使用し、ここでトランス、トランス-ジアミノジシクロヘキシルメタンの異性体の割合は17～24質量%であり、特に好ましくはシス、トランス-ジアミノジシクロヘキシルメタン、シス、シス-ジアミノジシクロヘキシルメタン、及び2, 4-ジアミノジシクロヘキシルメタンの割合が、40～45質量%、20～25質量%、又は10～14質量%である。相応する異性体混合物は、「Vestamin PACM」という市販名で手に入る。

30

40

【 0 0 3 3 】

式(I)の化合物は市販で手に入るか、又は相応する芳香族前駆体から水素化によって

50

得られる。水素化のための適切な方法は、EP 1 519 912に記載されている。

【0034】

開鎖ポリアミンは好ましくは、全長が1個、2個、3個、4個、5個、6個、7個、8個、10個、11個、12個、13個、14個、15個、16個、17個、18個、19個、又は20個（好ましくは4～8個、最も好ましくは6個）の炭素原子である置換若しくは非置換の炭素鎖を有する。置換された炭素鎖の場合、この置換基は好ましくは、アルキル置換基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、及びイソプロピルである。

【0035】

開鎖ポリアミンは好ましくは、式 $H_2N - (CH_2)_z - NH_2$ の化合物であり、ここで z は1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、12、13、14、15、16、17、18、19、又は20であり、好ましくは2～12である。

10

【0036】

式(I)の化合物、及び開鎖ポリアミンは好ましくは、相互に任意の質量比で使用するのではなく、式(I)の化合物を優位に含有する混合物で使用する。式(I)の化合物対開鎖ポリアミンの質量比は、好ましくは50超：50、好ましくは60：40から95：5、さらに好ましくは65：35から92.5：7.5、最も好ましくは70：30から90：10である。好ましい実施形態において、化合物(I)対開鎖ポリアミンの比は、50超：50であり、組成物における化合物(I)の質量は、開鎖ポリアミンの質量を上回る。組成物中において例えば、化合物(I)が51質量部、そして開鎖ポリアミンが50質量部、含有されていてよい。

20

【0037】

本発明による硬化性組成物は、エポキシ樹脂、開鎖ポリアミン、及び式(I)の化合物以外に、反応性希釈剤を含有するのが好ましい。反応性希釈剤は、製造、均質化、加工、又は使用に適切な粘度の調整に役立つことがある。反応性希釈剤は好ましくは、単官能性、二官能性、若しくは多官能性の、室温で液状のエポキシ化合物から成る群から、例えばブチルグリシドエーテル、フェニルグリシドエーテル、パーサチック酸のグリシドエーテル、 $C_{12} \sim C_{14}$ グリシドエーテル、 $C_{13} \sim C_{15}$ グリシドエーテル、p-t-ブチルフェニルグリシドエーテル、1,6-ヘキサジグリシドエーテル、1,4-ブタンジグリシドエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシドエーテル、グリセリントリグリシドエーテル、ペンタエリトロポリグリシドエーテル、トリメチロールプロパントリグリシドエーテル、及びクレシルグリシドエーテルから成る群から選択される。

30

【0038】

反応性希釈剤をエポキシ樹脂に対して、組成物が加工可能であるように十分に反応性希釈剤を含有する混合比で使用する場合が有利である。エポキシ樹脂対反応性希釈剤の質量比は好ましくは、75：25から95：5、さらに好ましくは80：20から90：10である。

【0039】

さらに好ましい実施形態において、本発明による硬化性組成物は、少なくとも1種の反応促進剤を含有し、この反応促進剤は好ましくは、有機酸若しくは第三級アミン、例えばサリチル酸、アミノエチルピペラジン、トリス-(N,N-ジメチルアミノメチル)フェノールの群から選択される。さらなる適切な反応促進剤は、従来技術に記載されている（例えばUS 3,261, 809）。

40

【0040】

さらなる好ましい実施形態において、本発明による硬化性組成物は、少なくとも1種の溶剤（例えばキシレン、アセトン、又は酢酸ブチル）を含有する。

【0041】

さらなる好ましい実施形態において、本発明による硬化性の、又は硬化された組成物は、顔料、充填材、及び/又は添加剤を含有する。

【0042】

表面を本発明による硬化性の、若しくは硬化された組成物で被覆したい場合、又はテキ

50

スタイルの平面構造体を本発明による硬化性の、若しくは硬化された組成物で含浸したい場合にはまず、液状の、まだ硬化状態では無い組成物を、表面又はテキスタイルの平面構造体に塗布する。この塗布には、表面のみと接触させること（例えば刷毛塗り）、また対象物全体の処理（例えば浸漬若しくは流し塗り）も含まれることがある。硬化性の、又は硬化された組成物は、様々な材料製の多くの表面を処理するために適している。同様に、様々なテキスタイルの平面構造体を含浸することができる。好ましい実施形態において、「テキスタイルの平面構造体」とは、ここで用いるように、エポキシ樹脂組成物で濡らすことができる繊維製のあらゆる構造体であると理解され、例えば織布、多軸繊維布、一方向性（UD）繊維布、UDテープ、不織布（例えばフリース）、紙、ガラスファイバーマット、及び連続（ローピング）マットである。これらの繊維は例えば、ガラス、炭素、アラミド、若しくはバサルト、又は他の天然繊維（例えば木綿若しくは麻）から成っている。

10

【0043】

本発明による方法の工程b)における、本発明による硬化性組成物の硬化は、選択した硬化性の各組成物の硬化が可能な条件で進める。これらの条件は、具体的な組成に従って調整でき、当業者は自身の専門知識に基づき、又は型にはまった実験をすることによって、適切な条件を容易に見出すことができる。例えば高温と反応促進剤の存在が、組成物の硬化を促進する。さらなる方法、また硬化を制御するために留意すべき要因は、従来技術に、例えばLee & Neville著、"Handbook of Epoxy resins"、McGraw Hill Inc.刊、1967年、Chapter 6 'Characterization of Epoxy-Resin Curing Agent Systems', p. 6-1から6-20に記載されている。

20

【0044】

本発明を以下の図及び実施例によりさらに説明するが、これによって本発明が何らかの制限を受けることはなく、ここから本発明のさらなる特徴、実施形態、態様、及び利点を読み取ることができる。

【0045】

実施例

以下の実施例により、開鎖ポリアミン、及び式(I)の化合物を含有する本発明による硬化剤組合せ物を用いた場合、意外なことに、硬化したエポキシドの破壊靱性が、他の材料特性（例えばガラス転移温度T_g、強度、及び弾性率）については同等の値のまま、大きく向上することが分かる。開鎖ポリアミンとしては、トリメチルヘキサメチレンジアミン（VESTAMIN TMD、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミンと2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミンとの混合物）、ヘキサメチレンジアミン（HDA）、又はDytec-A（2 - メチル - 1, 5 - ペンタンジアミン、Invista社の市販品）を使用する。式(I)の化合物としては、4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン（PACM）を使用する。さらに、VESTAMIN IPD（イソホロンジアミン）、及びEPIKOTE Resin 828、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルを使用する。

30

【0046】

試験の実施：

必要であればまず、硬化剤混合物を製造し（ガラス製ピーカー、マグネチックスターラー）、エポキシ樹脂含分と合わせる。この調製物を、Hauschild社のDAC600.1 VAC-P型スピードミキサーにより1000回転/分で20秒間、そして1500回転/分で100秒間、真空下で混合する。こうして得られた脱気した混合物を、硬化温度（この例では120）に予熱した2つの鋼製型（寸法は200×200×6mmと、200×200×4mm）に注ぐ。型の表面を事前に、離型剤のACMOScoat 82-7008で処理した。続いて、樹脂/硬化剤混合物が充填された型を120で30分、空気強制循環式乾燥機に放置して、硬化させる。硬化終了後、炉のスイッチを切り、扉を開けて、型を冷却する。4mmのプレートについて、DSC測定により加熱速度10K/分でガラス転移温度（T_g）を測定し、DIN EN ISO 178に従って曲げ強度を測定する。6mmのプレートについて、ASTM D 5045（Wが35mmのCT試験体）に従い破壊靱性（K1c）を、DE 100 23 752に記載

40

50

した手法で測定する。

【表 1】

結果

調合物	PACM 100 828	PACM / TMD 80:20 828	PACM / TMD 70:30 828	PACM/HDA 80:20 828	PACM / Dytec-A 80:20 828	IPD 100 828	IPD / TMD 80:20 828	TMD 100 828
組成 (g)	比較例 1	例 1	例 2	例 3	例 4	比較例 2	比較例 3	比較例 4
Vestamin PACM	100	80	70	80	80			
Vestamin TMD		20	30				20	100
Vestamin IPD						100	80	
HDA				20				
Dytec A					20			
EPIKOTE828	358	381	393	416	416	441	448	475
Tg (DSC) 120°Cで 30 分硬化後	134°C	130°C	129°C	129°C	134°C	129°C	117°C	104°C
K _{1c} [MN/m ^{3/2}] 120°Cで 30 分硬化後	0,79	0,90	1,00	1,00	1,0	0,64	0,64	1,4
曲げ試験 DIN EN ISO 178								
曲げ強度 [Mpa]	110	112	108	101	o	130	113	87
破断点伸び [%] 又は 最大伸び率 [%]	6,2	6,6	7,0	7,1	o	6,2	5,7	7,1
弾性率 [MPa]	2572	2587	2602	2510	o	2896	2707	2673

HDA は、Sigma Aldrich 社から購入した

EPIKOTE 828 は、Momentive 社から購入した

【 0 0 4 7 】

結果の考察：

Vestamin TMDで硬化させたエポキシ樹脂調製物は、硬化させた調製物の破壊靱性は高い

10

20

30

40

50

が、Tgが低いことが分かった（比較例4）。Vestamin PACM又はVestamin IPDで硬化させた組成物の破壊靱性を、これらの硬化剤とVestamin TMDを有する適切な調製物によって改善しようとする試験の場合、意外なことに、PACMベースの調製物では破壊靱性（K1c）と破断点伸びが上昇する一方、ガラス転移温度は著しく低下しないことが判明した。同様に、曲げ強度と曲げ弾性率は、試験変動の範囲内でほぼ同一である（例1及び2）。同様の効果が、開鎖ポリアミンとしてHDAを用いた場合にも観察できる（例3）。しかしながらVestamin IPDとVestamin TMDから、割合的には同一（ここでは80：20質量部）の硬化剤混合物を作成した場合、破壊靱性について改善は見られないが、予測されたように熱的特性（ガラス転移温度）と機械的特性の明らかな低下が見られた（比較例3）。

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 13179541.1

(32)優先日 平成25年8月7日(2013.8.7)

(33)優先権主張国 欧州特許庁(EP)

(72)発明者 マーティナ オアテルト

ドイツ連邦共和国 デュルメン ミューレンブローク 7

(72)発明者 ディアク フクスマン

ドイツ連邦共和国 ハルタン・アム・ゼー ツム ゼーブリック 3 5

(72)発明者 アイケ ラングカーベル

ドイツ連邦共和国 ヴェークベアク シュテフヒェンスヴェーク 7

(72)発明者 ブリッタ コールシュトルーク

ドイツ連邦共和国 グラートベック エンフィールドシュトラッセ 7 8

(72)発明者 カタリーナ カーンズ

ドイツ連邦共和国 マール ベアクシュトラッセ 1 8 6

審査官 海老原 えい子

(56)参考文献 国際公開第2012/174989(WO, A1)

国際公開第2014/108305(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 59/50

CAplus/REGISTRY(STN)