

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5889341号
(P5889341)

(45) 発行日 平成28年3月22日 (2016. 3. 22)

(24) 登録日 平成28年2月26日 (2016. 2. 26)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 81/00 (2006. 01)

C O 8 G 81/00

C O 8 G 18/50 (2006. 01)

C O 8 G 18/50

A

C O 8 G 59/50 (2006. 01)

C O 8 G 59/50

C O 9 D 171/00 (2006. 01)

C O 9 D 171/00

C O 9 D 179/02 (2006. 01)

C O 9 D 179/02

請求項の数 10 (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願2013-556635 (P2013-556635)
 (86) (22) 出願日 平成24年2月3日 (2012. 2. 3)
 (65) 公表番号 特表2014-506953 (P2014-506953A)
 (43) 公表日 平成26年3月20日 (2014. 3. 20)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/023763
 (87) 国際公開番号 W02012/121822
 (87) 国際公開日 平成24年9月13日 (2012. 9. 13)
 審査請求日 平成27年1月29日 (2015. 1. 29)
 (31) 優先権主張番号 11157025.5
 (32) 優先日 平成23年3月4日 (2011. 3. 4)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100162640
 弁理士 柳 康樹

最終頁に続く

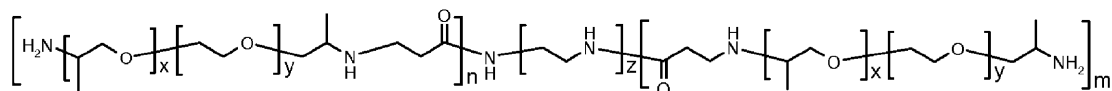
(54) 【発明の名称】 ポリエーテルハイブリッドエポキシ硬化剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 V :

【化 1】

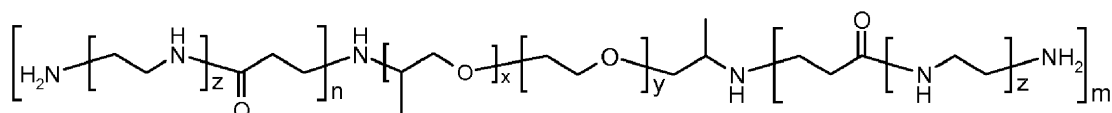


(式 V)

(式中、 $x + y$ は、 $3 \sim 10$ の整数であり、 z は、 $3 \sim 10$ の整数であり、 m 及び n は、 $0 \sim 2$ であり、 $m + n = 0, 1$ を満たす)、又は

一般式 I V :

【化 2】

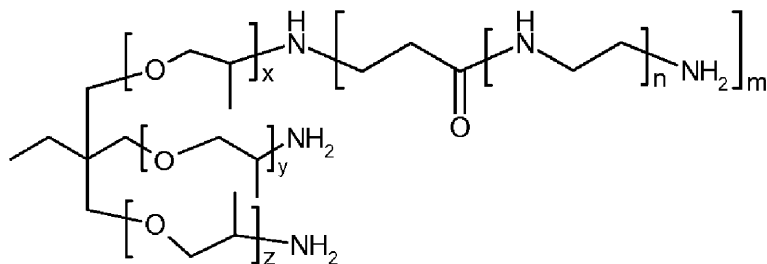


(式 I V)

(式中、 $x + y$ は、3 ~ 10 の整数であり、 z は、3 ~ 10 の整数あり、 m 及び n は、0 ~ 2 であり、 $m + n = 0, 1$ を満たす)、もしくは、

一般式 V I :

【化 3】



(式 V I)

(式中、 x 、 y 及び z は、それぞれ 3 ~ 10 の整数であり、 n は、3 ~ 10 の整数であり、 $m = 0, 1$ を満たす) で表される化合物である、ポリエーテル - アミド - アミン化合物。

【請求項 2】

ポリエーテルアミンとアルキルアクリレート及びポリアルキレンイミンとの 2 段階反応によってポリエーテル - アミド - アミン化合物を合成する方法であって、

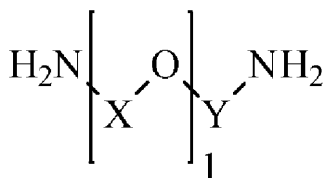
前記ポリエーテルアミン及び前記ポリアルキレンイミンが、少なくとも 1 つの一級又は二級アミン基を有し、

第 1 の段階が、前記ポリエーテルアミンと前記アルキルアクリレートとの反応を含み、

第 2 の段階が、前記ポリアルキレンイミンと前記第 1 の段階の生成物との反応を含み、

前記ポリエーテルアミンが、一般式 I a :

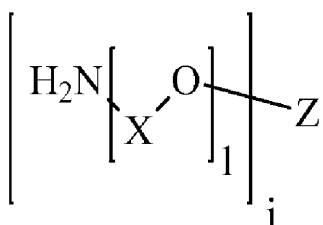
【化 4】



(式 I a)

又は、一般式 I b :

【化 5】



(式 I b)

(式中、 X 、 Y は独立して、アルキレン又はアリーレンから選択される、置換又は非置換の分枝状又は非分枝状の二価基であり、 Z は、置換又は非置換の分枝状又は非分枝状の i 価アルキル、アリール残基であり、 i は、1 ~ 5 の整数であり、 1 は、2 ~ 200 の整数である) で表される化合物であり、

前記ポリアルキレンイミンが、一般式 I I :

10

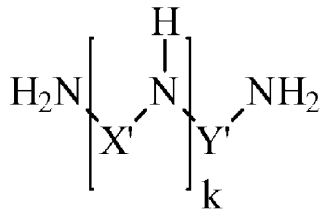
20

30

40

50

【化 6】



(式 I I)

10

(式中、X'、Y'は独立して、アルキレン又はアリーレンから選択される分枝状又は非分枝状の二価基であり、kは、2～100の整数である)を有し、

前記ポリエーテルアミン：前記アルキルアクリレートとのモル比が10：1～1：4の範囲であり、かつ/又は前記アルキルアクリレート：前記ポリアルキレンイミンの比が5：1～1：1の範囲である、方法。

【請求項 3】

硬化剤としての、請求項1に記載のポリエーテル - アミド - アミン化合物の使用。

【請求項 4】

硬化性化合物と、硬化剤としての少なくとも1つの請求項1に記載のポリエーテル - アミド - アミン化合物と、を含む、硬化性組成物。

20

【請求項 5】

前記組成物が、使用前に混合される第1の部分と第2の部分とを含み、

前記硬化性化合物が前記第1の部分に存在し、前記硬化剤が前記第2の部分に存在する、請求項4に記載の硬化性組成物。

【請求項 6】

前記硬化性組成物が、反応性修飾剤、反応性希釈剤、油変位剤、腐食阻害剤、酸化防止剤、充填剤、可塑剤、安定剤、分子ふるい、更なる硬化剤及び加速剤を含む群から選択される少なくとも1つの物質を含む、請求項4又は5に記載の硬化性組成物。

【請求項 7】

請求項4～6のいずれか一項に記載の硬化性組成物の反応生成物を含む、硬化済み組成物。

30

【請求項 8】

基材の表面をコーティングする方法であって、

請求項4～6のいずれか一項に記載の硬化性組成物を提供することと、

前記基材の表面を前記硬化性組成物で少なくとも部分的に被覆することと、

前記硬化性組成物を硬化させることと、を含む、方法。

【請求項 9】

少なくとも2つの基材を接着する方法であって、

請求項4～6のいずれか一項に記載の硬化性組成物を提供することと、

一方又は両方の前記基材の表面を前記硬化性組成物で少なくとも部分的に被覆することと、

40

前記基材の表面の前記硬化性組成物で被覆された部分において接触するように、前記基材を突き合わせることを、

前記硬化性組成物を硬化させることと、を含む、方法。

【請求項 10】

前記硬化性組成物が、噴霧、ブラッシング、塗装、ディップコーティング、フローコーティング、ナイフコーティング、ローラーコーティング又はバーコーティングによって前記基材の表面に適用される、請求項8又は9に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

50

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、ポリエーテル - アミド - アミン化合物に関し、これは、特にエポキシ又はイソシアネート系のための硬化剤として特に有用である。また、本発明は、2段階反応によってポリエーテル - アミド - アミン化合物を合成する方法に関する。本発明の別の目的は、本発明の少なくとも1つのポリエーテル - アミド - アミン化合物を含有する硬化性組成物、及び基材の表面をコーティングする方法、又はこのような硬化性組成物を用いて少なくとも2つの基材を接着する方法、又は硬化済み樹脂、シーラント、若しくは複合材を提供する方法である。

【0002】

10

現在、多くの油及びガスのパイプラインは、保護されないままであるか、あるいは、パイプの表面に保護コーティングを適用して、保存、敷設及び作業中パイプラインを保護している。このような保護コーティングは、多くの場合、薄膜エポキシ又は融合接着エポキシを含む。油及びガスのパイプラインを最初に大量に設置したとき、含まれるガス及び液体の非腐食性により、これらパイプの内部保護は必要ないと考えられていた。しかし、最近30年間で、薄い内部コーティング又はライニングによって得られる利点により、油及びガスのパイプラインへの内部ライニングの適用の実施が普及し始めた。

【0003】

この目的のための液体、低温硬化、及び無溶媒コーティング組成物が、欧州特許出願公開第0999245A1号に記載されている。このコーティング組成物は、液体硬化剤又は硬膜剤と共に液体エポキシ樹脂を含み、このために、脂環式ポリアミン付加物、又は液体ポリアミドと脂環式ポリアミン付加物とのブレンドが提案されている。しかし、この明細書に提示されている硬化剤は、全ての局面で要求を満たす訳ではないことが見出されている。例えば、この明細書に記載されている成分の接着特性は、パイプラインの敷設において用いられる一部の基材にとって十分ではないことが見出されている。更に、硬化済み組成物の可撓性も、場合によっては不十分である。

20

【0004】

欧州特許出願公開第0379107A2号には、一級及び/又は二級アミン基を保有するポリアミドアミンが、エポキシ基含有組成物用の硬化剤として開示されている。この硬化剤は、二炭素酸の基とオキシアルキレン基、又はこれら二炭素酸と少なくとも2つの縮合可能なアミノ基を含有するポリアミンとのエステルから、組成物の重縮合によって得られる。この種の硬化剤は、上記脂環式ポリアミン硬化剤の問題点の一部を克服することができるが、これらポリアミドアミン硬化剤は、パイプラインコーティング組成物用の硬化剤に関する全ての要求を満たすことができる訳ではない。1つの局面は、これら組成物が、特に二酸とポリアミン組成物との反応の場合、合成がかなり困難であり、反応生成物の不所望の黄変を導く恐れのある高温が典型的に必要なことである。他方では、ジエステルを出発物質として用いる場合、エステル基の反応性が高いことから、末端基の両方が常にポリアミンと反応するという問題がある。したがって、この反応は、常に、多くの場合室温において液体ではない高分子量硬化剤を導く。好ましくは低温硬化条件を用いて、コーティングが非常に薄く且つ滑らかな層に適用され得ることがパイプラインコーティング組成物にとって必要な特性であるので、低粘度のコーティング組成物が望ましく、これは、通常、硬化剤が固体である場合に実現がより困難である。

30

40

【0005】

商品名Ancamide(登録商標)として販売されている他の硬化剤が当該技術分野において既知である。これら硬化剤は、一部の局面において優れた特性を示すが、かなり高価であり、市場における入手可能性が限られている。

【0006】

したがって、本発明の目的は、より容易に調製することができ、且つ好ましくは室温において液体状態である、エポキシ系用の硬化剤として用いることができる組成物を提供することである。更に、この組成物は、硬化性エポキシ系と混合した場合、より粘度の低い

50

硬化性組成物を導くはずである。

【 0 0 0 7 】

この目的は、ポリエーテルアミンとアルキルアクリレート及びポリアルキレンイミンとの２段階反応によって得ることができるポリエーテル - アミド - アミン化合物であって、ポリエーテルアミン及びポリアルキレンイミンが、少なくとも１つの一級又は二級アミン基を有する、化合物によって解決され、第１の段階は、ポリエーテルアミンとアルキルアクリレートとの反応を含み、第２の段階が、ポリアルキレンイミンと第１の段階の生成物との反応を含む。

【 0 0 0 8 】

本発明に係る組成物は、液体の（２５において）低粘度の硬化性エポキシ組成物の配合を可能にし、これは、結果として、例えばガス又は油のパイプライン用のパイプをコーティングするために用いられる薄いコーティングの調製を可能にする。

10

【 0 0 0 9 】

低粘度は、このような硬化剤を含む硬化性組成物をパイプの表面に噴霧することによって適用できるという更なる利点を有する。これは、薄いコーティングの調製を可能にするだけでなく、そのコーティングは、厚さのばらつきの点でも非常に均一である。これに加えて、コーティングの表面粗さが比較的小さく、これは、ガス又は油のパイプラインの内側の滑らかなコーティングが、実際、そのパイプラインを通して輸送されるガス又は流体の逆圧を低下させることが見出されているので、特に有用である。なお、輸送路は、典型的に、数百又は数千キロメートルの長さであることに留意すべきである。

20

【 0 0 1 0 】

本発明の別の目的は、ポリエーテルアミンとアルキルアクリレート及びポリアルキレンイミンとの２段階反応によって得ることができるポリエーテル - アミド - アミン化合物を合成する方法であって、ポリエーテルアミン及びポリアルキレンイミンが、少なくとも１つの一級又は二級アミン基を有し、第１の段階が、ポリエーテルアミンとアルキルアクリレートとの反応を含み、第２の段階が、ポリアルキレンイミンと第１の段階の生成物との反応を含む、方法である。

【 0 0 1 1 】

この調製方法は、反応物質の比を調節するだけで、異なる構造の組成物を合成することができるので、特に実用的であることが見出されている。例えば、２つの末端に存在する一級アミン基を有するポリエーテル - アミンの１モルは、１モルのメチル - アクリレート又は２モルのメチル - アクリレートと反応することができる。第１の場合は１つだけ、第２の場合は両方の、ポリエーテル - アミンの末端に存在するアミン基が、アクリレート付加によって修飾される。修飾された基のみが第２の段階でポリアルキレンイミンと反応することができるので、ポリエーテルアミンのアルキルアクリレートに対する比は、最終ポリエーテル - アミド - アミンの構造に影響を与えることが可能である。したがって、本発明の方法は、欧州特許出願公開第 0 3 7 9 1 0 7 A 2 号に記載されている方法に比べて、広範囲にわたる硬化剤を調製することを可能にし、これは、この硬化剤が、下流の使用分野により適応し得ることを意味する。

30

【 0 0 1 2 】

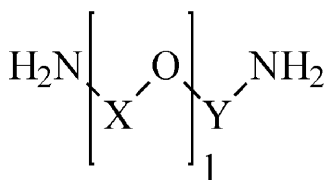
本発明の化合物及び調製方法の更なる実施形態によれば、第１の反応段階は、アザ - マイケル付加を介して実施される、かつ／又は第２の段階は、縮合反応として実施される。

40

【 0 0 1 3 】

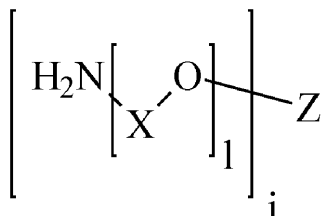
本発明の好ましい実施形態によれば、ポリエーテルアミンは、一般式 I a 又は I b :

【化 1】



(式 I a)

10



(式 I b)

20

(式中、X、Yは独立して、アルキレン又はアリーレンから選択される、置換又は非置換の分枝状二価基、特に、エチレン、n - プロピレン、i - プロピレン、n - ブチレン、i - ブチレン、t - ブチレン、フェニレン、トリレン、又はキシリレンであり、Zは、置換又は非置換の分枝状又は非分枝状のi価アルキル、アリール残基であり、iは、1 ~ 5、好ましくは2又は3の整数であり、1は、2 ~ 200、好ましくは2 ~ 150、より好ましくは3 ~ 10の整数である)を有する。

【0014】

式I a及びI bのポリエーテルアミンに関して、Xは、同じ分子中の異なる基を意味し得ることを理解すべきである。例えば、Xは、ポリエーテルアミンが、例えば、(Et - O)_n - (iPr - O)_mの種類のポリエーテル骨格を有するようなエチル及びイソプロピルであり得る。

30

【0015】

特に有用なポリエーテルアミン組成物は、Huntzmanから商品名JEFFAMINE(登録商標)として入手可能なものである。これらjeffamineは、直鎖、分枝状であってよく、又は、櫛状構造を有してもよい。これらは、例えば、D - 230、D - 400、D - 2000、及びD - 4000等の直鎖JEFFAMINE(登録商標)Dシリーズであり、数字は、それぞれの物質のおおよその分子量を表す。また、ポリエーテルアルキレン鎖が2つの異なるエーテル基、すなわち、エチル - エーテル及びイソプロピルエーテル基から構成されるという点で、JEFFAMINE(登録商標)Dシリーズとは異なるJEFFAMINE(登録商標)Dも有用である。また、JEFFAMINE(登録商標)T - 403及びT - 5000、並びにXDJ - 509等の櫛状構造を有するJEFFAMINE(登録商標)化合物も有用である。

40

【0016】

本発明の非常に好ましい実施形態によれば、ポリエーテルアミンは、少なくとも1つの末端に存在するイソプロピルアミン、イソブチルアミン、又はt - ブチルアミン基を含む。これは、これら構造では、アルキルアクリレートのアルキルエステル側との縮合反応のような、アルキルアクリレートとの第1の反応段階において観察される副反応が少ないので、特に好ましい。末端に存在するアミン基は、これら置換基によって立体的に遮蔽され

50

るので、アザ - マイケル付加を可能にしながら、エステル縮合の可能性を低下させると考えられる。

【 0 0 1 7 】

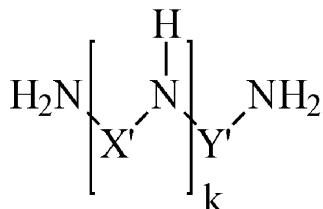
本発明の更なる開発は、アルキルアクリレートのアルキル残基が、10個以下、特に1～5個の炭素原子を有し、好ましくは、アルキル残基は、メチル又はエチル残基であることを特徴とする。特にメチル又はエチル残基の形態のこれらアルキル基は、メタノール又はエタノールの形態の優れた脱離基を表す。これによって、典型的に縮合反応である第2の反応段階においてこれら置換基を容易に除去できる。

【 0 0 1 8 】

本発明の別の実施形態によれば、ポリアルキレンイミンは、一般式 I I :

10

【 化 2 】



(式 I I)

20

(式中、X'、Y'は独立して、アルキレン又はアリーレンから選択される分枝状又は非分枝状の二価基、特に、エチレン、n-プロピレン、i-プロピレン、ブチレン、i-ブチレン、フェニレン、トリレン、又はキシリレンであり、kは、2～100、好ましくは3～10の整数である)を有する。

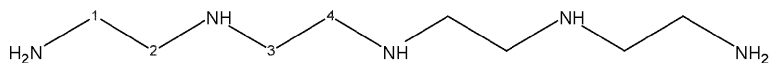
【 0 0 1 9 】

しかし、工業的实施では、ポリエチレンイミンの等級は、複雑な混合物であることが多いことに留意すべきである。したがって、TEPA、例えば、以下の化合物が存在することが知られている：

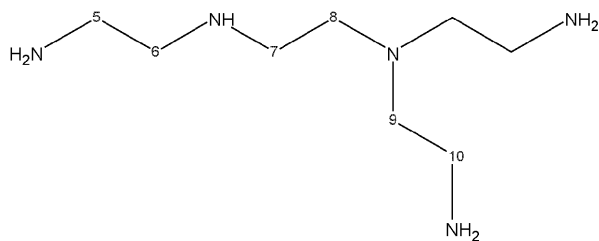
30

【化 3】

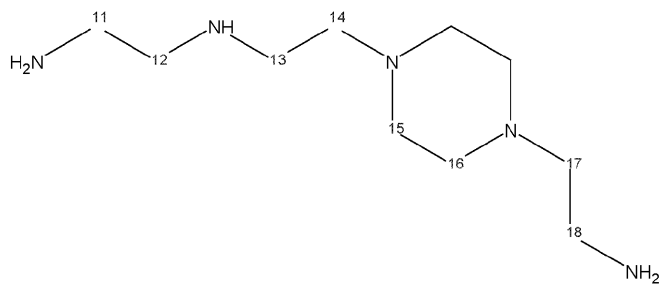
A : T E P A



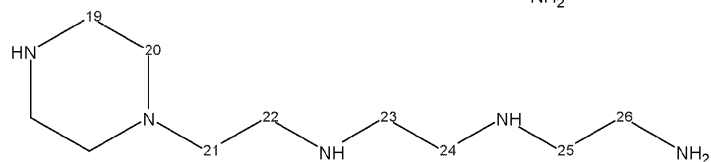
B : A E T E T A



C : A P E E D A



D : P E D E T A

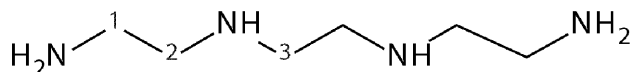


【 0 0 2 0 】

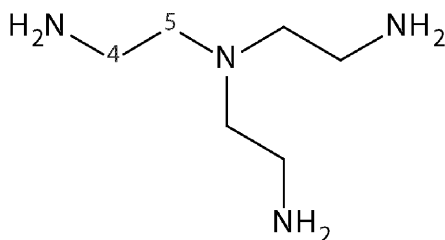
ここでは、理想の T E P A 構造 A は、全体のわずか 3 0 ~ 5 0 % でしかないことが多い。
別の例を、T E T A を用いて提示する：

【化 4】

A : T E T A

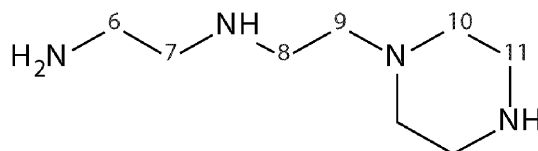


B :

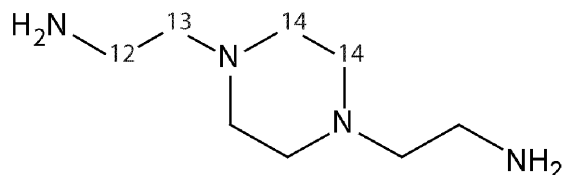


10

C :



D :



20

【 0 0 2 1 】

ここでは、理想の T E T A 構造 A は、全体のわずか 5 0 ~ 7 0 % でしかないことが多い。

【 0 0 2 2 】

したがって、本発明の状況では、このような技術的混合物を用いてもよいことを理解すべきである。

30

【 0 0 2 3 】

前述のポリアルキレンイミンが特に好ましい。その理由は、2つの末端に存在する一級アミン基を有するという事実によって、ポリエーテルアミン - アルキルアクリレート - 付加物との縮合反応が、好ましくは、これら末端基で生じ、典型的には、ポリアルキレンイミンの鎖内の反応性の低い二級アミンとは生じないためである。

【 0 0 2 4 】

本発明の別の好ましい実施形態は、ポリエーテルアミン：アルキルアクリレートのモル比が、1 0 : 1 ~ 1 : 4、特に 2 : 1 ~ 1 : 3 の範囲である、かつ / 又はアルキルアクリレート：ポリアルキレンイミンの比が、5 : 1 ~ 1 : 1、特に 3 : 1 ~ 1 : 1 の範囲であることによって表される。

40

【 0 0 2 5 】

これらモル比の別の例は、ポリエーテルアミン：アルキルアクリレートの比が、1 . 5 : 1 ~ 1 : 1 . 5 若しくは 1 . 2 : 1 ~ 1 : 1 . 2 である、かつ / 又はアルキルアクリレート：ポリアルキレンイミンの比が、1 . 5 : 1 ~ 1 : 1 若しくは 1 . 2 : 1 ~ 1 : 1 である。

【 0 0 2 6 】

比が非整数として選択される場合、反応によって、異なって置換された分子の混合物が生じる。例えば、ポリエーテルアミン：アルキルアクリレートの比が 1 : 1 . 2 であると、付加物 - 混合物が導かれ、ここでは、可能性のある副反応を考慮せずに、ポリエーテルアミンの約 8 0 % に、1 分子のアルキルアクリレートが付加され、残りの 2 0 % に、2 分

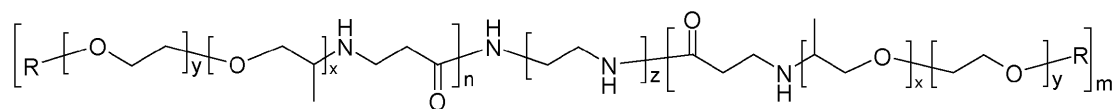
50

子のアルキルアクリレートが付加される。ポリアルキレンイミンとの縮合反応後、異なっ
て置換されたポリエーテル - アミド - アミン化合物の対応する混合物が導かれるので、反
応物質の比を変化させることによって、得られる硬化剤の特性を柔軟に変化させることが
できる。

【 0 0 2 7 】

本発明によれば、化合物は、一般式 I I I :

【化 5】

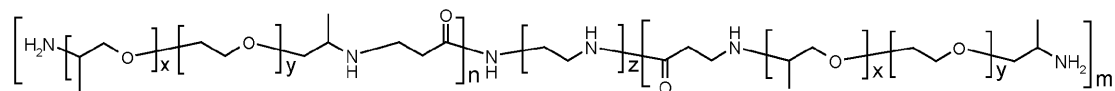


10

(式 I I I)

(式中、 $x : 1 \sim 200$ 、 $y : 0 \sim 200$ 、 $z : 1 \sim 100$ 、 m 、 $n : 0 \sim 2$ 、 $m + n$
 $0 \sim 1$ 、 $R =$ 一価の一級脂肪族若しくは芳香族残基、又はアミノ残基、特に、エチル、
 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 s -ブチル、又は t -ブチル残基であるか、
あるいはエチルアミン、 n -プロピルアミン、イソ-プロピルアミン、 n -ブチルアミン
、 s -ブチルアミン、又は t -ブチルアミン残基である)、特に、一般式 V :

【化 6】



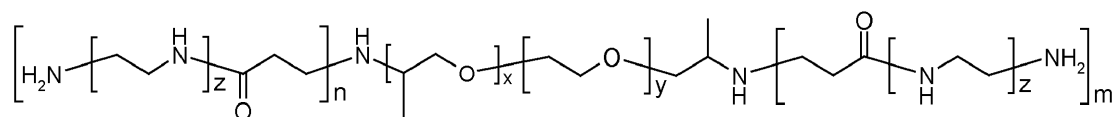
20

(式 V)

(式中、 $x : 1 \sim 200$ 、 $y : 0 \sim 200$ 、 $z : 1 \sim 100$ 、 m 、 $n : 0 \sim 2$ 、 $m + n$
 $0 \sim 1$)、

又は一般式 I V 若しくは V I :

【化 7】



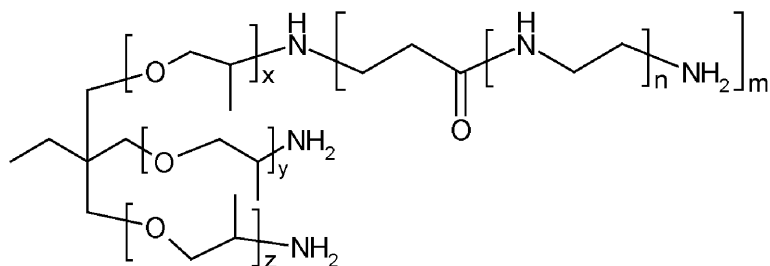
(式 I V)

(式中、 $x : 1 \sim 200$ 、 $y : 0 \sim 200$ 、 $z : 1 \sim 100$ 、 m 、 $n : 0 \sim 2$ 、 $m + n$
 $0 \sim 1$)、

30

40

【化 8】



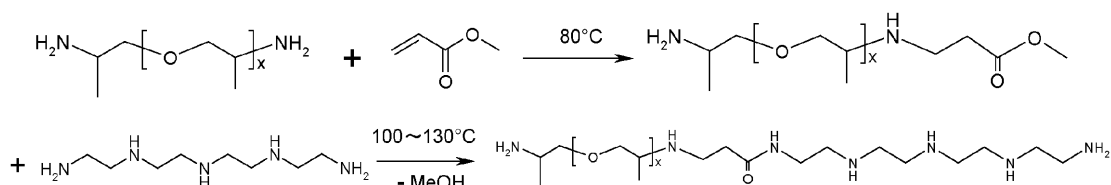
(式VI)

(式中、 x 、 y 、 z : 1 ~ 200、 n : 1 ~ 100、 m : 0 . 1) を有することが更に好ましい。

【0028】

以下に、代表的な反応スキームを示す。

【化 9】



【0029】

上に説明した通り、成分の比に応じて、式IV又はVに属するポリエーテル - アミド - アミン化合物が得られる。式III又はVIでは、反応は、それぞれ一官能性、三官能性ポリエーテルアミンで出発する。

【0030】

第1の反応段階は、室温から100以下、一方では60 ~ 90で行ってよく、特に約80が好ましい。

【0031】

第2の反応段階では、反応温度を用いて、ポリエーテルアミンのアミン基に対する反応の選択性を変化させることができる。一方、80 ~ 約130の温度では、ほとんど、一級アミン基が反応し、130超の温度では、二級アミン基も反応する。一般的に、反応を一級アミンに限らなければならない場合、130以下、特に70又は80 ~ 130の反応温度が好ましい。

【0032】

また、反応のために様々なポリエーテルアミン化合物の混合物を用いることによって、前述の成分の混合物を生成することも可能である。無論、前述の化合物を別々の反応で調製し、硬化組成物として用いられる後続段階でそれらを混合することも可能である。

【0033】

したがって、本発明はまた、特にエポキシ又はイソシアネート系のための硬化剤としての本発明に係るポリエーテル - アミド - アミン化合物の使用を目的とする。

【0034】

本発明の別の実施形態は、硬化性化合物、好ましくはエポキシ又はイソシアネート樹脂と、硬化剤としての本発明に係る少なくとも1つのポリエーテル - アミド - アミン化合物とを含む硬化性組成物、特に、コーティング、樹脂、シーラント、構造用接着剤、又は複合材組成物である。

【0035】

本発明に係る硬化性組成物は、一部分、又は二部分以上の形態であってよい。一部分硬化性組成物の耐用寿命を延ばすために、例えば、コーティングによってポリエーテル - ア

10

20

30

40

50

ミド - アミン硬化剤を不活化することが望ましい。しかし、好ましくは、本発明の硬化性組成物は、使用前に混合される第 1 の部分と少なくとも第 2 の部分とを含む。エポキシ基と硬化剤との反応性のために、エポキシ樹脂は、硬化性組成物の使用に先立って、第 2 の部分における硬化剤から第 1 の部分において分離される。

【 0 0 3 6 】

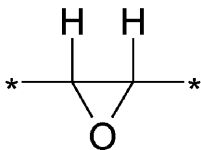
この第 1 の部分は、エポキシ樹脂に加えて、エポキシ樹脂と反応しないか又はエポキシ樹脂の一部としか反応しない他の構成成分を含むことができる。同様に、第 2 の部分は、硬化剤と反応しないか又は硬化剤の一部としか反応しない他の構成成分を含むことができる。場合により、本発明の反応性液体改質剤は、典型的に、硬化剤との早発反応を回避するために、第 1 の部分に添加される。強化剤、及び油変位剤等の他の追加の構成成分は、第 1 の部分、第 2 の部分、又は第 1 の部分及び第 2 の部分の両方に含むことができる。第 1 の部分及び第 2 の部分が一緒に混合されると、様々な構成成分が反応して、硬化済み接着剤又はコーティング組成物を形成する。

10

【 0 0 3 7 】

第 1 の部分に含まれるエポキシ樹脂は、1 分子当たり少なくとも 1 個のエポキシ官能基（すなわち、オキシラン基）を含有する。本明細書で使用するとき、用語「オキシラン基」は、以下の式（V I I）に係る二価の基を指す：

【 化 1 0 】



20

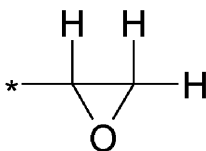
(V I I)

アスタリスクは、オキシラン基の、別の基との結合部位を示す。オキシラン基がエポキシ樹脂の末端位置にある場合、オキシラン基は、典型的には水素原子に結合している。

【 0 0 3 8 】

30

【 化 1 1 】



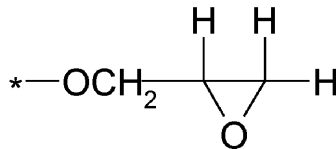
(V I I a)

40

この末端オキシラン基は、多くの場合、グリシジル基の一部である。

【 0 0 3 9 】

【化 1 2】



(V I I b)

10

エポキシ樹脂は、多くの場合、1分子当たり少なくとも1個のオキシラン基を有し、また多くの場合、1分子当たり少なくとも2個のオキシラン基を有する。例えば、エポキシ樹脂は、1分子当たり1～10個、2～10個、1～6個、2～6個、1～4個、又は2～4個のオキシラン基を有することができる。オキシラン基は、通常、グリシジル基の一部である。

【0040】

エポキシ樹脂は、硬化前に所望の粘度特性をもたらし、硬化後に所望の機械的特性をもたらすように選択される単一材料又は複数の材料の混合物であることができる。エポキシ樹脂が複数の材料の混合物である場合、混合物中のエポキシ樹脂のうちの少なくとも1つは、典型的には、1分子当たり少なくとも2個のオキシラン基を有するように選択される。例えば、混合物中の第1のエポキシ樹脂は2～4個のオキシラン基を有することができ、混合物中の第2のエポキシ樹脂は1～4個のオキシラン基を有することができる。これらの例のうちのいくつかでは、第1のエポキシ樹脂は2～4個のグリシジル基を有する第1のグリシジルエーテルであり、第2のエポキシ樹脂は1～4個のグリシジル基を有する第2のグリシジルエーテルである。

20

【0041】

オキシラン基ではないエポキシ樹脂分子の部分（すなわち、エポキシ樹脂分子からオキシラン基を除いたもの）は、芳香族、脂肪族又はこれらの組み合わせであることができ、直鎖、分枝状、環状又はこれらの組み合わせであることができる。エポキシ樹脂の芳香族及び脂肪族部分は、ヘテロ原子又は、オキシラン基と反応性ではない他の基を含むことができる。すなわち、エポキシ樹脂は、ハロ基、エーテル結合基中のようなオキシ基、チオエーテル結合基中のようなチオ基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、カルボニルイミノ基、ホスホノ基、スルホノ基、ニトロ基、ニトリル基及びこれらに類するものを含むことができる。エポキシ樹脂はまた、ポリジオルガノシロキサン系材料等のシリコーン系材料であることができる。

30

【0042】

エポキシ樹脂は任意の好適な分子量を有することができるが、重量平均分子量は、通常、少なくとも100グラム/モル、少なくとも150グラム/モル、少なくとも175グラム/モル、少なくとも200グラム/モル、少なくとも250グラム/モル、又は少なくとも300グラム/モルである。重量平均分子量は、最大50,000グラム/モルであることができ、又は高分子エポキシ樹脂については更に大きくてもよい。重量平均分子量は多くの場合、最大40,000グラム/モル、最大20,000グラム/モル、最大10,000グラム/モル、最大5,000グラム/モル、最大3,000グラム/モル、又は最大1,000グラム/モルである。例えば、重量平均分子量は、100～50,000グラム/モルの範囲、100～20,000グラム/モルの範囲、10～10,000グラム/モルの範囲、100～5,000グラム/モルの範囲、200～5,000グラム/モルの範囲、100～2,000グラム/モルの範囲、200～2,000グラム/モルの範囲、100～1,000グラム/モルの範囲、又は200～1,000グラム/モルの範囲であることができる。

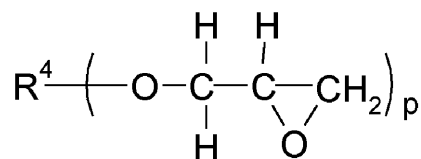
40

【0043】

50

好適なエポキシ樹脂は、典型的には、室温（例えば、約 20 ～ 約 25 ）で液体である。しかしながら、好適な溶媒中に可溶であるエポキシ樹脂もまた使用することができる。ほとんどの実施形態では、エポキシ樹脂はグリシジルエーテルである。代表的なグリシジルエーテルは、式（V I I I）を有することができる。

【化 1 3】



(V I I I)

式（V I I I）中、 R^4 基は、芳香族、脂肪族又はこれらの組み合わせである p 価の基である。 R^4 基は、直鎖、分枝状、環状又はこれらの組み合わせであることができる。 R^4 基は、場合により、ハロ基、オキシ基、チオ基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、カルボニルイミノ基、ホスホノ基、スルホノ基、ニトロ基、ニトリル基及びこれらに類するものを含むことができる。変数 p は任意の好適な 1 以上の整数であることができるが、 p は、多くの場合、2 ～ 4 の範囲の整数である。

【0 0 4 4】

いくつかの代表的な式（V I I I）のエポキシ樹脂では、変数 p は 2 に等しく（すなわち、エポキシ樹脂はジグリシジルエーテルである）、 R^4 は、アルキレン（すなわち、アルキレンは、アルカンの二価ラジカルであり、アルカン - ジイルと呼ぶことができる）、ヘテロアルキレン（すなわち、ヘテロアルキレンは、ヘテロアルカンの二価ラジカルであり、ヘテロアルカン - ジイルと呼ぶことができる）、アリーレン（すなわち、アリーレン化合物の二価ラジカル）又はこれらの混合物を含む。好適なアルキレン基は、多くの場合、1 ～ 20 個の炭素原子、1 ～ 12 個の炭素原子、1 ～ 8 個の炭素原子、又は 1 ～ 4 個の炭素原子を有する。好適なヘテロアルキレン基は、多くの場合、2 ～ 50 個の炭素原子、2 ～ 40 個の炭素原子、2 ～ 30 個の炭素原子、2 ～ 20 個の炭素原子、2 ～ 10 個の炭素原子、又は 2 ～ 6 個の炭素原子を有する。ヘテロアルキレン中のヘテロ原子は、オキシ、チオ、又は -NH- 基から選択することができるが、多くの場合、オキシ基である。好適なアリーレン基は、多くの場合、6 ～ 18 個の炭素原子、又は 6 ～ 12 個の炭素原子を有する。例えば、アリーレンは、フェニレンであることができる。 R^4 基は更に、場合により、ハロ基、オキシ基、チオ基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、カルボニルイミノ基、ホスホノ基、スルホノ基、ニトロ基、ニトリル基及びこれらに類するものを含むことができる。変数 p は、通常、2 ～ 4 の範囲の整数である。

【0 0 4 5】

一部の式（V I I I）のエポキシ樹脂はジグリシジルエーテルであり、式中、 R^4 は、（a）アリーレン基、又は（b）アルキレン、ヘテロアルキレン若しくはこれらの両方と組み合わせたアリーレン基を含む。 R^4 基は更に、ハロ基、オキシ基、チオ基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、カルボニルイミノ基、ホスホノ基、スルホノ基、ニトロ基、ニトリル基及びこれらに類するもの等の任意の基を含むことができる。これらのエポキシ樹脂は、例えば、少なくとも 2 個のヒドロキシル基を有する芳香族化合物を過剰なエピクロロヒドリンと反応させることにより、調製することができる。有用な、少なくとも 2 個のヒドロキシル基を有する芳香族化合物の例としては、レゾルシノール、カテコール、ヒドロキノ、 p , p' - ジヒドロキシジベンジル、 p , p' - ジヒドロキシフェニルスルホン、 p , p' - ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2' - ジヒドロキシフェニルスルホン、及び p , p' - ジヒドロキシベンゾ - フェノンが挙げられるが、これらに限定されない。更に他の例としては、ジヒドロキシジフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニルジメ

10

20

30

40

50

チルメタン、ジヒドロキシジフェニルエチルメチルメタン、ジヒドロキシジフェニルメチルプロピルメタン、ジヒドロキシジフェニルエチルフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニルプロピレンフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニルブチルフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニルトリルエタン、ジヒドロキシジフェニルトリルメチルメタン、ジヒドロキシジフェニルジシクロヘキシルメタン、及びジヒドロキシジフェニルシクロヘキサンの、2, 2', 2, 3', 2, 4', 3, 3', 3, 4', 及び4, 4' 異性体が挙げられる。

【0046】

一部の市販の式(VIII)のジグリシジルエーテルエポキシ樹脂は、ビスフェノールAから誘導される(すなわち、ビスフェノールAは、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタンである)。例としては、Hexion Specialty Chemicals, Inc. (Houston, TX) から商品名EPON(例えば、EPON 828、EPON 872及びEPON 1001)で入手可能なもの、Dow Chemical Co. (Midland, MI) から商品名DER(例えば、DER 331、DER 332及びDER 336)で入手可能なもの、並びに、大日本インキ化学工業株式会社(日本、千葉)から商品名EPICLON(例えば、EPICLON 850)で入手可能なものが挙げられるが、これらに限定されない。他の市販のジグリシジルエーテルエポキシ樹脂は、ビスフェノールFから誘導される(すなわち、ビスフェノールFは、2, 2'-ジヒドロキシジフェニルメタンである)。例としては、Dow Chemical Co. から商品名DER(例えば、DER 334)で入手可能なもの、及び、大日本インキ化学工業株式会社から商品名EPICLON(例えば、EPICLON 830)で入手可能なものが挙げられるが、これらに限定されない。

【0047】

他の式(VIII)のエポキシ樹脂は、ポリ(アルキレンオキシド)ジオールのジグリシジルエーテルである。これらのエポキシ樹脂は、ポリ(アルキレングリコール)ジオールのジグリシジルエーテルと呼ぶことができる。変数pは2に等しく、R⁴は、酸素ヘテロ原子を有するヘテロアルキレンである。ポリ(アルキレングリコール)は、コポリマー又はホモポリマーであることができる。例としては、ポリ(エチレンオキシド)ジオールのジグリシジレステル、ポリ(プロピレンオキシド)ジオールのジグリシジレステル、及びポリ(テトラメチレンオキシド)ジオールのジグリシジレステルが挙げられるが、これらに限定されない。このタイプのエポキシ樹脂は、約400グラム/モル、約600グラム/モル、又は約1000グラム/モルの重量平均分子量を有する、ポリ(エチレンオキシド)ジオールから又はポリ(プロピレンオキシド)ジオールから誘導されるもの等のPolysciences, Inc. (Warrington, PA) から市販されている。

【0048】

エポキシ樹脂は2~4個のグリシジル基を有するポリエーテルポリオールを含むことが好ましく、好ましくは、エポキシ樹脂は2~4個のグリシジル基を有するポリ-THFグリシジルエーテルを含む。

【0049】

更に他の式(VIII)のエポキシ樹脂は、アルカンジオールのジグリシジルエーテルである(R⁴はアルキレンであり、変数pは2に等しい)。例としては、1, 4-ジメタノールシクロヘキシルのジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、及びHexion Specialty Chemicals, Inc. (Columbus, OH) からEPONEX 1510の商品名で市販されているもの等の水素添加ビスフェノールAから形成される脂環式ジオールのジグリシジルエーテルが挙げられる。

【0050】

更に他のエポキシ樹脂としては、少なくとも2個のグリシジル基を有するシリコーン樹脂、及び少なくとも2個のグリシジル基を有する難燃性エポキシ樹脂(例えば、Dow

10

20

30

40

50

Chemical Co. (Midland, MI) から商品名 DER 580 で市販されているもの等の少なくとも 2 個のグリシジル基を有する臭素化ビスフェノール型エポキシ樹脂) が挙げられる。

【0051】

エポキシ樹脂は、多くの場合、複数の材料の混合物である。例えば、エポキシ樹脂は、硬化に先立って、所望の粘度又は流動特性を提供する混合物であるように選択することができる。混合物は、より低い粘度を有する反応性希釈剤と呼ばれる少なくとも 1 つの第 1 のエポキシ樹脂と、より高い粘度を有する少なくとも 1 つの第 2 のエポキシ樹脂と、を含むことができる。反応性希釈剤は、エポキシ樹脂混合物の粘度を低下させる傾向を有し、多くの場合、飽和している分岐状主鎖か又は飽和若しくは不飽和である環状主鎖かのいずれかを有する。

10

【0052】

反応性希釈剤の例としては、レゾルシノールのジグリシジルエーテル、シクロヘキサンジメタノールのジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールのジグリシジルエーテル、及びトリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテルが挙げられるが、これらに限定されない。シクロヘキサンジメタノールのジグリシジルエーテルは、Hexion Specialty Chemicals (Columbus, OH) から商品名 HELOXY MODIFIER 107 で、及び、Air Products and Chemical Inc. (Allentown, PA) から商品名 EPODIL 757 で市販されている。

20

【0053】

他の反応性希釈剤は、様々なモノグリシジルエーテルのように、1 個の官能基のみ (すなわち、オキシラン基) を有する。一部の代表的なモノグリシジルエーテルとしては、1 ~ 20 個の炭素原子、1 ~ 12 個の炭素原子、1 ~ 8 個の炭素原子、又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基を持つアルキルグリシジルエーテルが挙げられるが、これらに限定されない。一部の代表的なモノグリシジルエーテルは、Air Products and Chemical, Inc. (Allentown, PA) から商品名 EPODIL で市販されており、例えば、EPODIL 746 (2 - エチルヘキシルグリシジルエーテル)、EPODIL 747 (脂肪族グリシジルエーテル)、及び EPODIL 748 (脂肪族グリシジルエーテル) である。

30

【0054】

ほとんどの実施形態では、エポキシ樹脂は、1 つ以上のグリシジルエーテルを含み、エポキシアルカン及びエポキシエステルを含まない。しかしながら、エポキシアルカン及びエポキシエステルは、油変位剤として硬化性組成物中に含むことができる。

【0055】

硬化性接着剤又はコーティング組成物は、典型的には、第 1 の部分と第 2 の部分との合計重量に基づいて (すなわち、硬化性組成物の総重量に基づいて) 少なくとも 20 重量パーセントのエポキシ樹脂を含む。例えば、硬化性組成物は、少なくとも 25 重量パーセント、少なくとも 30 重量パーセント、少なくとも 40 重量パーセント、又は少なくとも 50 重量パーセントのエポキシ樹脂を含むことができる。硬化性組成物は、多くの場合、最大 90 重量パーセントのエポキシ樹脂を含む。例えば、硬化性組成物は、最大 80 重量パーセント、最大 75 重量パーセント、最大 70 重量パーセント、最大 65 重量パーセント、又は最大 60 重量パーセントのエポキシ樹脂を含むことができる。一部の代表的な硬化性組成物は、20 ~ 90 重量パーセント、20 ~ 80 重量パーセント、20 ~ 70 重量パーセント、30 ~ 90 重量パーセント、30 ~ 80 重量パーセント、30 ~ 70 重量パーセント、30 ~ 60 重量パーセント、40 ~ 90 重量パーセント、40 ~ 80 重量パーセント、40 ~ 70 重量パーセント、50 ~ 90 重量パーセント、50 ~ 80 重量パーセント、又は 50 ~ 70 重量パーセントのエポキシ樹脂を含有する。

40

【0056】

本発明に係る硬化性組成物は、更なる成分、例えば、反応性修飾剤、反応性希釈剤、油

50

変位剤、腐食阻害剤、酸化防止剤、充填剤、可塑剤、安定剤、分子ふるい、更なる硬化剤、及び加速剤を含む群から選択される少なくとも１つの物質を含んでよい。組成物が二部分形態である場合、これらの更なる物質は、第１及び／又は第２の部分中に存在してよい。

【００５７】

本発明の硬化剤と同様に、接着剤の２つの部分が混合される前の不所望の硬化反応を避けるために、接着剤の第１の部分に添加すべきである場合、更なる硬化剤は、ブロックするか又はコアシェル中に存在する必要がある。その他の場合、更なる硬化剤は、接着剤組成物の第２の部分に存在する。

【００５８】

更なる硬化剤は、少なくとも２個の一級アミノ基、少なくとも２個の二級アミノ基、又はこれらの組み合わせを有する。すなわち、硬化剤は、式 - NR^{21}H (式中、 R^{21} は、水素、アルキル、アリール、又はアルキルアリールから選択される) の基を少なくとも２個有する。好適なアルキル基は、多くの場合、１～１２個の炭素原子、１～８個の炭素原子、１～６個の炭素原子、又は１～４個の炭素原子を有する。アルキル基は、環状、分枝状、直鎖、又はこれらの組み合わせであることができる。好適なアリール基は、通常、フェニル基のように６～１２個の炭素原子を有する。好適なアルキルアリール基は、アリールで置換されたアルキルか又はアルキルで置換されたアリールかのいずれかであることができる。上記と同じアリール及びアルキル基をアルキルアリール基で用いることができる。

【００５９】

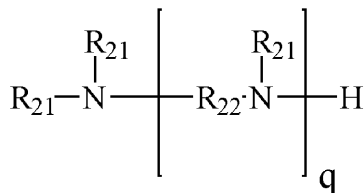
硬化性組成物の第１の部分と第２の部分と一緒に混合すると、硬化剤の一級及び／又は二級アミノ基は、エポキシ樹脂のオキシラン基と反応する。この反応は、オキシラン基を開環させ、エポキシ樹脂に硬化剤を共有結合する。この反応により、式 - $\text{C}(\text{OH})\text{H}-\text{CH}_2-\text{NR}^{21}-$ の二価の基が形成される。

【００６０】

硬化剤から少なくとも２個のアミノ基を除いたもの(すなわち、アミノ基ではない硬化剤の部分)は、任意の好適な芳香族基、脂肪族基、又はこれらの組み合わせであることができる。一部のアミン硬化剤は式(ⅠⅤ)を有するが、但し、少なくとも２個の一級アミノ基(すなわち、 $-\text{NH}_2$ 基)、少なくとも２個の二級アミノ基(すなわち、 $-\text{NHR}^{21}$ 基、式中、 R^{21} は、アルキル、アリール、又はアルキルアリールに等しい)、又は少なくとも１個の一級アミノ基、及び少なくとも１個の二級アミノ基が存在するという更なる限定を有する。

【００６１】

【化１４】



(ⅠⅩ)

各 R^{22} は独立して、アルキレン、ヘテロアルキレン、又はこれらの組み合わせである。好適なアルキレン基は、多くの場合、１～１８個の炭素原子、１～１２個の炭素原子、１～８個の炭素原子、１～６個の炭素原子、又は１～４個の炭素原子を有する。好適なヘテロアルキレン基は、２個のアルキレン基の間に位置する少なくとも１個のオキシ、チオ又は $-\text{NH}-$ 基を有する。好適なヘテロアルキレン基は、多くの場合、２～５０個の炭素原子、２～４０個の炭素原子、２～３０個の炭素原子、２～２０個の炭素原子、又は２～

10個の炭素原子を有し、最大20個のヘテロ原子、最大16個のヘテロ原子、最大12個のヘテロ原子、又は最大10個のヘテロ原子を有する。ヘテロ原子は、多くの場合、オキシ基である。変数 q は少なくとも1に等しい整数であり、最大10若しくはそれ以上、最大5、最大4、又は最大3であることができる。各 $R^{2,1}$ 基は独立して、水素、アルキル、アリール、又はアルキルアリールである。 $R^{2,1}$ に好適なアルキル基は、多くの場合、1~12個の炭素原子、1~8個の炭素原子、1~6個の炭素原子、又は1~4個の炭素原子を有する。アルキル基は、環状、分枝状、直鎖、又はこれらの組み合わせであることができる。 $R^{2,1}$ に好適なアリール基は、多くの場合、フェニル基のように、6~12個の炭素原子を有する。 $R^{2,1}$ に好適なアルキルアリール基は、アリールで置換されたアルキルか又はアルキルで置換されたアリールかのいずれかであることができる。上記と同じアリール及びアルキル基をアルキルアリール基で用いることができる。

10

【0062】

一部のアミン硬化剤は、アルキレン基から選択される $R^{2,2}$ 基を有することができる。例としては、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、プロピレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、ヘキサエチレンヘプタミン、ヘキサメチレンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタメチレンジアミン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(イソホロンジアミンとも呼ばれる)、アミノエチルピペラジン及びこれらに類するものが挙げられるが、これらに限定されない。他のアミン硬化剤は、酸素ヘテロ原子を有するヘテロアルキレンのように、ヘテロアルキレン基から選択される $R^{2,2}$ 基を有することができる。例えば、硬化剤は、アミノエチルピペラジン、4,7,10-トリオキサトリデカン-1,13-ジアミン(TTD)(TCI America(Portland, OR)から入手可能)、又はポリ(エチレンオキシド)ジアミン、ポリ(プロピレンオキシド)ジアミン等のポリ(アルキレンオキシド)ジアミン(ポリエーテルジアミンとも呼ばれる)、又はこれらのコポリマーといった化合物であることができる。市販のポリエーテルジアミンは、Huntsman Corporation(The Woodlands, TX)から商品名JEFFAMINEで市販されている。

20

【0063】

更に他のアミン硬化剤は、ポリアミン(すなわち、ポリアミンは、一級アミノ基及び二級アミノ基から選択される少なくとも2個のアミノ基を有するアミンを指す)を別の反応物質と反応させて、少なくとも2個のアミノ基を有するアミン含有付加物を形成することにより、形成することができる。例えば、ポリアミンは、エポキシ樹脂と反応して、少なくとも2個のアミノ基を有する付加物を形成することができる。高分子ジアミンがジカルボン酸と、ジアミンとジカルボン酸のモル比2:1以上で反応する場合、2個のアミノ基を有するポリアミドアミンを形成することができる。別の例では、高分子ジアミンが2個のグリシジル基を有するエポキシ樹脂と、ジアミンとエポキシ樹脂のモル比2:1以上で反応する場合、2個のアミノ基を有するアミン含有付加物を形成することができる。高分子ジアミンのモル過剰が多くの場合用いられ、その結果、硬化剤は、アミン含有付加物と未使用(未反応)の高分子ジアミンの両方を含む。例えば、ジアミンと2個のグリシジル基を有するエポキシ樹脂とのモル比は、2.5:1超、3:1超、3.5:1超、又は4:1超であることができる。エポキシ樹脂を使用して硬化性組成物の第2の部分の中にアミン含有付加物を形成する場合でも、更なるエポキシ樹脂は、硬化性組成物の第1の部分に存在する。

30

40

【0064】

硬化剤は、複数の材料の混合物であることができる。例えば、硬化剤は、硬化済み接着剤組成物の可撓性を高めるために添加される高分子材料である第1の硬化剤と、硬化済み接着剤組成物のガラス転移温度を変更するために添加される第2の硬化剤とを含むことができる。

【0065】

硬化性組成物は、通常、硬化性組成物の総重量に基づいて少なくとも3重量パーセント

50

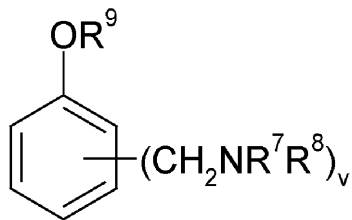
の硬化剤を含有する。例えば、総硬化性組成物は、少なくとも3重量パーセント、少なくとも5重量パーセント、又は少なくとも10重量パーセントの硬化剤を含有することができる。接着剤組成物は、典型的には、最大35重量パーセント、最大25重量パーセント、最大20重量パーセント、又は最大15重量パーセントの硬化剤を含む。例えば、硬化性組成物は、3～35重量パーセント、3～25重量パーセント、3～20重量パーセント、3～15重量パーセント、3～10重量パーセント、5～35重量パーセント、5～25重量パーセント、5～20重量パーセント、又は5～15重量パーセントの硬化剤を含有することができる。

【0066】

更なる硬化剤は、典型的には、第2の硬化剤と考えられるこれらの他の硬化剤を含んでよいが、それは、式 -NHR²¹ の基を少なくとも2個有する硬化剤と比較して、これらが、室温にてエポキシ樹脂のオキシラン環とそれほど反応性ではないためである。これら第2の硬化剤は、多くの場合、イミダゾール若しくはその塩、イミダゾリン若しくはその塩、又は三級アミノ基で置換されたフェノールである。三級アミノ基で置換された好適なフェノールは、式 (IXa) を有することができる。

【0067】

【化15】



(IXa)

式 (IXa) 中、各 R⁷ 及び R⁸ 基は独立して、アルキルである。変数 v は、2 又は 3 に等しい整数である。R⁹ 基は、水素又はアルキルである。R⁷、R⁸ 及び R⁹ に好適なアルキル基は、多くの場合、1～12個の炭素原子、1～8個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有する。1つの代表的な式 (IXa) の第2の硬化剤は、Air Products Chemicals, Inc. (Allentown, PA) から商品名 ANCAMINE K54 で市販されているトリス-2,4,6-(ジメチルアミノメチル)フェノールである。

【0068】

本発明によれば、更なる硬化剤は、反応性希釈能等の他の機能を有する物質から選択してよい。反応性希釈剤としても機能する更なる硬化剤の例は、1-(2-アミノエチル)ピペラジン (AEP) 及び 4-(3-アミノプロピル)モルホリン (APM) である。

【0069】

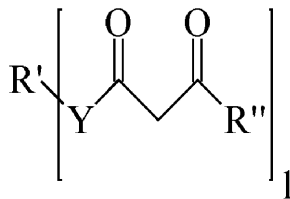
任意の第2の硬化剤は、エポキシ樹脂及び反応性液体改質剤と共に硬化性組成物の第1の部分に存在してもよく、あるいは、硬化剤と共に硬化性組成物の第2の部分に存在してもよい。第2の硬化剤の量は、典型的には、硬化性組成物の総重量に基づいて、最大6重量パーセント、最大5重量パーセント、又は最大4重量パーセントである。第1の部分の中に含まれる場合、第2の硬化剤は、第1の部分の総重量に基づいて、0～15重量パーセントの範囲、0.5～10重量パーセントの範囲、又は1～5重量パーセントの範囲の量で存在することができる。第2の部分(硬化剤側)の中に含まれる場合、第2の硬化剤は、第2の部分の総重量に基づいて、0～5重量パーセントの範囲、0.5～5重量パーセントの範囲、又は1～5重量パーセントの範囲の量で存在することができる。

【0070】

反応性液体改質剤は、硬化済み状態の組成物の可撓性を向上させるために、耐衝撃性を更に向上させるために、強化剤の効果を向上させるために、又はこれらの組み合わせのために硬化性組成物に添加される。反応性液体改質剤は、式 (X) であってよい。

【 0 0 7 1 】

【 化 1 6 】



10

(X)

基 R' は、水素又はアルキルである。式 (V) における R' に好適なアルキル基は、多くの場合、1 ~ 10 個の炭素原子、1 ~ 8 個の炭素原子、1 ~ 6 個の炭素原子、又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する。アルキル基は、直鎖、分枝状、環式、又はこれらの組み合わせであることができる。多くの実施形態では、R² はメチルである。すなわち、反応性液体改質剤の末端基は、アセトアセトキシ基であることができる。R' 基は、少なくとも 8 個の炭素原子を有する脂肪族基である。この脂肪族基は、少なくとも 1 個のアルケン - ジイル基と少なくとも 1 個の二価オキシラン基とを有する。Y は、O、S、又は NH を表し、1 は、1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 3 の整数である。

20

【 0 0 7 2 】

式 (X) の反応性液体改質剤は、例えば、アルキルアセトアセトキシ化合物を、少なくとも 2 個のヒドロキシル基、少なくとも 1 個のアルケン - ジイル基、及び少なくとも 1 個の二価オキシラン基を有する高分子材料と反応させることにより、調製することができる。アルキルアセトアセトキシ基と反応するこの高分子材料は、典型的には、少なくとも 1 個の炭素 - 炭素二重結合と、少なくとも 1 個のオキシラン基と、末端ヒドロキシル基とを有する。この高分子材料は、多くの場合、(1) 1, 3 - アルカンジエンを重合し、次に (2) 得られたポリ (1, 3 - アルカンジエン) 中の炭素 - 炭素二重結合を部分的にエポキシ化することにより形成される。別の方法としては、この高分子材料は、(1) 1, 3 - アルカンジエンから選択される第 1 のモノマーと、1, 3 - アルカンジエンと反応できる炭素 - 炭素二重結合を少なくとも 1 個有する第 2 のモノマーとを含む重合可能な組成物を重合し、次に (2) 得られた共重合性材料 (すなわち、コ - ポリ (1, 3 - アルカンジエン)) 中の炭素 - 炭素二重結合を部分的にエポキシ化することにより、形成することができる。部分的にエポキシ化された高分子材料は、典型的には、末端ヒドロキシル基を有する。一部の代表的な部分的にエポキシ化された高分子材料は、末端ヒドロキシル基で部分的にエポキシ化されたポリ (ブタジエン) である。

30

【 0 0 7 3 】

ポリ (1, 3 - アルカンジエン) 又はコ - ポリ (1, 3 - アルカンジエン) は、任意の好適な分子量を有することができる。一部の好適な高分子材料は、少なくとも 200 グラム / モル、少なくとも 250 グラム / モル、少なくとも 500 グラム / モル、少なくとも 750 グラム / モル、又は少なくとも 1,000 グラム / モルである数平均分子量を有する。数平均分子量は、多くの場合、最大 10,000 グラム / モル、最大 5,000 グラム / モル、最大 3,000 グラム / モル、又は最大 2,000 グラム / モルである。例えば、数平均分子量は、200 ~ 5,000 グラム / モルの範囲、500 ~ 3,000 グラム / モルの範囲、1000 ~ 3,000 グラム / モルの範囲であることができる。

40

【 0 0 7 4 】

ポリ (1, 3 - アルカンジエン) 又はコ - ポリ (1, 3 - アルカンジエン) のエポキシ

50

当量は、任意の好適な値であることができる。一部のこのような高分子材料は、少なくとも150グラム/当量、少なくとも200グラム/当量、少なくとも250グラム/当量、又は少なくとも300グラム/当量に等しいエポキシ当量を有する。エポキシ当量は、多くの場合、最大1,000グラム/当量又はそれ以上、最大800グラム/当量、又は最大600グラム/当量である。例えば、エポキシ当量は、150~1,000グラム/当量の範囲、200~800グラム/当量の範囲、又は200~600グラム/当量の範囲であることができる。

【0075】

一部の好適な部分的にエポキシ化されたポリ(ブタジエン)材料は、Sartomer (Exton, PA) から商品名POLY BD (例えば、POLY BD 600、POLY BD 605、POLY BD 600E、及びPOLY BD 605E) で市販されている。

10

【0076】

部分的にエポキシ化された高分子材料(例えば、部分的にエポキシ化されたポリ(1,3-アルカンジエン)又はコ-ポリ(1,3-アルカンジエン))は、多くの場合、2個の末端ヒドロキシル基を有する。部分的にエポキシ化された高分子材料の反応物は、J. S. Witzemanらによる論文、J. Org. Chem., 56(5), 1713~1718, 1991に記載のように、アルキルアセトアセトキシ化合物と反応させることができる。部分的にエポキシ化された高分子材料のヒドロキシル基は、アルキルアセトアセトキシ基と反応して式(V)の化合物を形成する。好適なアルキルアセトアセトキシ化合物は、多くの場合、三級ブチル基等の三級炭素原子を有するアルキル基を有する。

20

【0077】

あるいは、式(V)の反応性液体改質剤は、R. J. Clemensによる論文、Chem. Rev., 86, 241(1986)に記載されているように、ジケトンヒドロキシル官能性材料と反応させることにより調製することができる。

【0078】

式(X)の反応性液体改質剤は、典型的には、エポキシ樹脂とは反応性ではないが、硬化剤とは反応性である。反応性液体改質剤は通常、第2の部分の硬化剤との早発反応を最小限にするために、硬化性組成物の第1の部分に添加される。反応性液体改質剤は、典型的には、第2の硬化剤と室温では反応性ではなく、硬化性組成物の第1の部分の中で第2の硬化剤と混合することができる。

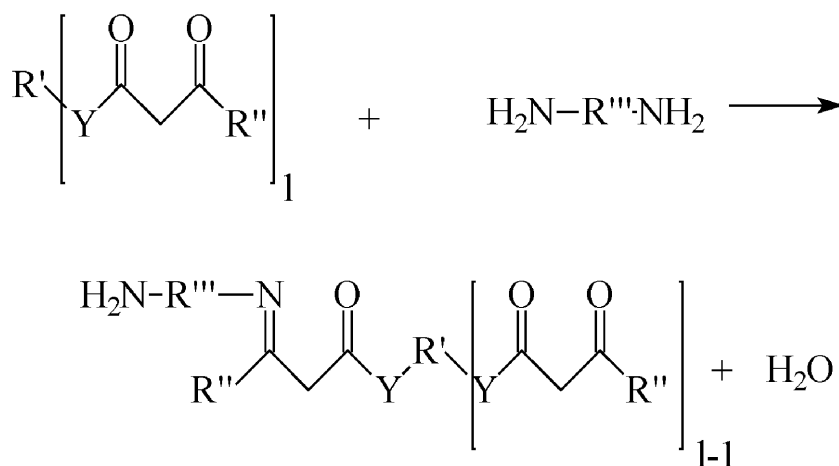
30

【0079】

反応性液体改質剤は、一級アミノ基、二級アミノ基、又は一級アミノ基と二級アミノ基との混合物を有する硬化剤と反応することができる。一級アミノ基又は二級アミノ基は、反応性液体改質剤の末端カルボニル基と反応することができる。単純化を目的として、硬化剤の1個の一級アミノ基($H_2N-R'''-NH_2$)又は本発明に係る硬化剤の、反応性液体改質剤の1個の末端カルボニル基との反応を、以下の反応に示す。

【0080】

【化 17】



10

【0081】

硬化剤と反応性液体改質剤とのこの反応は、典型的には、硬化剤とエポキシ樹脂との反応よりも速い速度で生じる。反応性液体改質剤との反応により消費されない任意の硬化剤は、その後、エポキシ樹脂と反応することができる。

【0082】

硬化性組成物は、多くの場合、硬化性組成物の総重量に基づいて、少なくとも3重量パーセントの反応性液体改質剤を含有する。反応性液体改質剤は、多くの場合、硬化性組成物の総重量に基づいて、少なくとも4重量パーセント、少なくとも5重量パーセント、少なくとも7重量パーセント、又は少なくとも10重量パーセントに等しい量で存在する。硬化性組成物は、多くの場合、最大20重量パーセントの反応性液体改質剤を含有する。この量は、最大18重量パーセント、最大15重量パーセント、又は最大12重量パーセントであることができる。例えば、反応性液体改質剤は、多くの場合、硬化性組成物の総重量に基づいて、3～20重量パーセント、4～20重量パーセント、4～15重量パーセント、4～12重量パーセント、4～10重量パーセント、又は5～10重量パーセントの範囲である。

20

【0083】

硬化性組成物中の硬化剤の硬化反応が室温にて生ずる場合、アミン水素当量とエポキシ当量の比は、多くの場合、少なくとも0.5:1、少なくとも0.8:1、又は少なくとも1:1である。この比は、最大2:1又は最大1.5:1であることができる。例えば、この比は、0.5:1～2:1の範囲、0.5:1～1.5:1の範囲、0.8:1～2:1の範囲、0.8:1～1.5:1の範囲、0.8:1～1.2:1の範囲、0.9:1～1.1:1の範囲、又は約1:1であることができる。この比は、多くの場合、エポキシ樹脂と反応性液体改質剤の両方と反応するのに十分なアミン硬化剤が存在するように選択される。

30

【0084】

硬化温度が高温（例えば、100よりも高い、又は120よりも高い、又は150よりも高い温度）にて生じる場合でも、しかしながら、少量のアミン硬化剤が多くの場合使用される。硬化性接着剤又はコーティング組成物中の硬化剤の量は、多くの場合、反応性液体改質剤と、及びエポキシ樹脂の一部と反応するのに十分なモル量で存在する。例えば、アミン水素当量とエポキシ当量との比は、多くの場合、1:1未満であり、例えば、0.2:1～0.8:1の範囲、0.2:1～0.6:1の範囲、又は0.3:1～0.5:1の範囲である。硬化剤と反応しない任意のエポキシ樹脂は、高温で単独重合する傾向を有する。

40

【0085】

硬化済み組成物は、反応性液体改質剤が硬化性組成物中に含まれる場合、衝撃を受けてもひび割れ又は破断が生じにくくなる。すなわち、反応性液体改質剤は、典型的には、硬

50

化済み組成物の衝撃剥離強度を改善する。硬化済み組成物が接着剤である場合、これは特に有用である。衝撃剥離強度は、通常、13ニュートン毎ミリメートル(N/mm)超、15N/mm超、20N/mm超、25N/mm超、又は30N/mm超である。

【0086】

エポキシ樹脂、硬化剤、反応性液体改質剤、及び強化剤に加えて、硬化性組成物は、場合により、硬化性組成物に可溶である油変位剤を更に含むことができる。油変位剤は、エポキシ樹脂と反応性液体改質剤とを含有する硬化性組成物の第1の部分に、硬化剤を含有する硬化性組成物の第2の部分に、又は第1の部分と第2の部分の両方に添加することができる。油変位剤は、硬化済み組成物と、炭化水素含有物質で汚染された基材の表面との間の接着を促進するために、添加することができる。

10

【0087】

本明細書で使用する時、用語「炭化水素含有物質」は、加工、取り扱い、保存、又はこれらの組み合わせの際に、基材の表面を汚染する場合のある様々な物質を指す。炭化水素含有材料の例としては、鉱油、油脂、乾燥潤滑剤、深絞り加工油、腐食保護剤、潤滑剤、ワックス、及びこれらに類するものが挙げられるが、これらに限定されない。基材の表面は、炭化水素含有物質に加えて他の汚染物質を含有する場合がある。理論に束縛されるものではないが、油変位剤は、炭化水素含有物を基材表面から硬化性組成物のバルクに移動させるのを促進し得る。この基材表面からの移動は、結果として、接着結合強度を高めることになり得る。十分な接着結合強度は、多くの場合、熱硬化工程を必要とせずを得ることができる。

20

【0088】

場合により存在する油変位剤は、通常、室温で液体である。これら油変位剤は、典型的には、適用時に、硬化性組成物との相溶性、及び得られる硬化済み組成物との相溶性の両方を維持しながら、基材表面における炭化水素含有物質を分離又は変位することができる。好適な油変位剤は、多くの場合、炭化水素含有物質の表面張力よりも低い表面張力と、炭化水素含有物質の溶解度パラメータと同様の溶解度パラメータとを有する。

【0089】

油変位剤は、通常、最大35ダイン毎センチメートル(ダイン/cm)の表面張力を有する。例えば、表面張力は、最大35ダイン/cm、最大32ダイン/cm、最大30ダイン/cm、又は最大25ダイン/cmであることができる。表面張力は、多くの場合、少なくとも15ダイン/cm、少なくとも18ダイン/cm、又は少なくとも20ダイン/cmである。例えば、表面張力は、15~35ダイン/cmの範囲、15~32ダイン/cmの範囲、15~30ダイン/cmの範囲、20~35ダイン/cmの範囲、20~30ダイン/cmの範囲、25~35ダイン/cmの範囲、又は25~30ダイン/cmの範囲であることができる。表面張力は、例えば、F. K. Hansenらによる論文J. Coll. and Inter. Sci., 141, 1~12 (1991)に特定されているような、いわゆる垂滴試験(垂滴形状分析法とも呼ばれる)を用いて測定することができる。

30

【0090】

基材表面上の炭化水素含有物質が既知である場合、油変位剤は、炭化水素含有物質の表面張力よりも低い表面張力を有するように選択することができる。より具体的には、油変位剤は、炭化水素含有物質の表面張力よりも少なくとも2.5ダイン/cm低い表面張力を有するように選択することができる。例えば、油変位剤の表面張力は、炭化水素含有物質の表面張力よりも少なくとも4.0ダイン/cm低い、少なくとも8.0ダイン/cm低い、又は少なくとも12.0ダイン/cm低いものであり得る。

40

【0091】

多くの実施形態では、油変位剤の溶解度パラメータは、 $6 \sim 12 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ の範囲である。例えば、溶解度パラメータは、 $7 \sim 12 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ の範囲、 $8 \sim 12 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ の範囲、 $7 \sim 10.5 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ の範囲、 $7 \sim 9 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ の範囲、又は $7.5 \sim 9 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}$

50

¹・⁵の範囲であることができる。溶解度パラメータは、D. W. van Krevelenにより書籍 *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure: Their Numerical Estimation and Prediction Form Additive Group Contributions*, 4th edition, pp. 200~225, 1990 (Elsevier in Amsterdam, The Netherlands 出版) に記載されている方法を用いて、ChemSW, Inc. (Fairfield, CA) から商品名 MOLECULAR MODELING PROで市販されているソフトウェアから計算することができる。

【0092】

10

特定の用途に好適な油変位剤を同定するために、経験的方法を用いることができる。例えば、およそ20~100マイクロリットルの油変位剤候補を、炭化水素含有物質の被膜で被覆された基材の表面上に静かに堆積することができる。好適な油変位剤候補は、典型的には、広がり、炭化水素含有物質の被膜を破裂させる。理論に束縛されるものではないが、好適な油変位剤は、炭化水素含有物質を少なくとも部分的に溶解する、かつ/又は少なくとも部分的に炭化水素含有物質の中に拡散する、と考えられる。好適な油変位剤の液滴は、炭化水素含有物質を衝撃域から外へ押し出す傾向を有する。

【0093】

経験的方法は可能性のある油変位剤の比較的迅速な同定を促進できるが、このような試験を通過する全ての化合物が他の考慮点に基づいて油変位剤として上手く使用できるわけではない。例えば、一部の化合物は被膜破裂を引き起こし得るが、硬化性組成物中で過度に揮発性であり、あるいは、油変位剤として有効であるように硬化性組成物との好適な相溶性を有さない。

20

【0094】

多くの様々な部類の化合物が油変位剤に好適である。好適なタイプの化合物としては、グリシジルエステル、環状テルペン、環状テルペンオキシド、モノエステル、ジエステル、トリエステル、トリアルキルホスフェート、エポキシアルカン、アルキルメタクリレート、ビニルアルキルエステル、アルカン及びアルコールが挙げられるが、これらに限定されない。油変位剤は、典型的には、グリシジルエーテルではない。

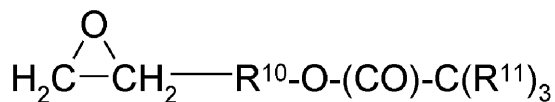
【0095】

30

一部の油変位剤は、式(XI)のグリシジルエステルである。

【0096】

【化18】



(XI)

40

式(XI)中、R¹⁰基は、1~18個の炭素原子、1~12個の炭素原子、1~10個の炭素原子、1~8個の炭素原子、1~6個の炭素原子、又は1~4個の炭素原子を有するアルキレンである。一部の代表的な式(XI)の化合物では、R¹⁰基はメチレンである。各R¹¹基は独立して、1~12個の炭素原子、1~10個の炭素原子、1~8個の炭素原子、1~6個の炭素原子、又は1~4個の炭素原子を有する、直鎖又は分枝状アルキルである。1つの代表的な式(XI)の化合物は、Hexion Specialty Chemicals (Columbus, OH) から商品名 CARDURA N10で市販されている。この油変位剤は、10個の炭素原子を有する高度に分枝した三級カルボン酸(ネオデカン酸)のグリシジルエステルである。

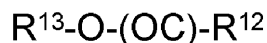
50

【 0 0 9 7 】

一部の油変位剤は、エステルである。好適なモノエステルは、式 (X I a) を有することができる。

【 0 0 9 8 】

【 化 1 9 】



(X I a)

10

式 (X I a) 中、 R^{13} 基は、通常、1 ~ 20 個の炭素原子、1 ~ 18 個の炭素原子、1 ~ 12 個の炭素原子、又は 1 ~ 8 個の炭素原子を有する、直鎖又は分岐状アルキルである。 R^{12} 基は、アルキル、アルケン - イル (すなわち、アルケン - イルは、アルケンの一価ラジカルである)、アリール、又はアリールアルキルである。 R^{12} に好適なアルキル及びアルケン - イル基は、多くの場合、6 ~ 20 個の炭素原子、8 ~ 20 個の炭素原子、8 ~ 18 個の炭素原子、又は 8 ~ 12 個の炭素原子を有する。アルキル及びアルケン - イルは、非置換であることができ、又はヒドロキシ基、アミノ基、アリール基、若しくはアルキルアリール基で置換することができる。好適なアミノ基置換体は、式 - N (R^1)₂ (式中、各 R^1 は独立して、水素、アルキル、アリール又はアルキルアリールである) を有する。 R^1 、 R^{12} に好適なアリール基及び置換体は、多くの場合、6 ~ 12 個の炭素原子を有する。アリール基は、多くの場合、フェニルである。 R^1 に好適なアルキル基は、多くの場合、1 ~ 10 個の炭素原子、1 ~ 6 個の炭素原子、又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する。 R^1 、 R^{12} に好適なアリールアルキル基及び置換体は、多くの場合、1 ~ 12 個の炭素原子、1 ~ 8 個の炭素原子、又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル部分と、フェニルのような 6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリール部分とを有する。代表的な式 (X I a) の油変位剤としては、メチルオレエート等のアルキルオレエート、及びイソデシルベンゾエート等のアルキルベンゾエートが挙げられるが、これらに限定されない。

20

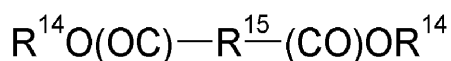
【 0 0 9 9 】

油変位剤としての使用に好適なジエステルは、式 (X I b) を有することができる。

30

【 0 1 0 0 】

【 化 2 0 】



(X I b)

式 (X I b) 中、各 R^{14} 基は独立して、3 ~ 20 個の炭素原子、3 ~ 18 個の炭素原子、3 ~ 12 個の炭素原子、又は 3 ~ 8 個の炭素原子等の少なくとも 3 個の炭素原子を有する直鎖又は分岐状アルキルである。 R^{15} 基は、アルカン - ジイル (すなわち、アルカン - ジイルは、アルカンの二価ラジカルであり、アルキレンとも呼ぶことができる)、ヘテロアルカン - ジイル (すなわち、ヘテロアルカン - ジイルは、ヘテロアルカンの二価ラジカルであり、ヘテロアルケンとも呼ぶことができる)、又はアルケン - ジイル (すなわち、アルケン - ジイルは、アルケンの二価ラジカルである) である。アルカン - ジイル、ヘテロアルカン - ジイル、及びアルケン - ジイルは、少なくとも 2 個の炭素原子を有し、多くの場合、2 ~ 20 個の炭素原子、2 ~ 16 個の炭素原子、2 ~ 12 個の炭素原子、又は 2 ~ 8 個の炭素原子を有する。ヘテロアルキレン - ジイル中のヘテロ原子は、オキシ、チオ、又は - NH - であり得る。アルカン - ジイル、ヘテロアルカン - ジイル、及びアルケン - ジイルは、非置換であることができ、又はヒドロキシ基、アミノ基、アリール基

40

50

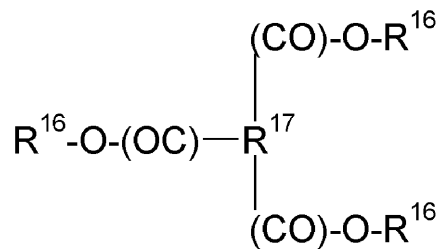
、若しくはアルキルアリアル基で置換することができる。好適なアミノ基置換体は、式 - $N(R^1)_2$ (式中、 R^1 は、水素、アルキル、アリアル、又はアルキルアリアルである) を有する。 R^1 に好適なアリアル基及び置換体は、多くの場合、フェニル基のように、6 ~ 12 個の炭素を有する。 R^1 に好適なアルキルアリアル基及び置換体は、多くの場合、1 ~ 12 個の炭素原子、1 ~ 8 個の炭素原子、又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル部分と、フェニルのような 6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリアル部分とを有する。 R^1 に好適なアルキル基は、多くの場合、1 ~ 12 個の炭素原子、1 ~ 8 個の炭素原子、又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する。代表的な式 (V I I) のジエステルとしては、ジエチルヘキシルマレエート等のジアルキルマレエート、ジイソブチルアジペート等のジアルキルアジペート、ジイソブチルスクシナート等のジアルキルスクシナート、ジイソブチルグルタレート等のジアルキルグルタレート、ジブチルフマレート等のジアルキルフマレート、及びジブチルグルタメート等のジアルキルグルタメートが挙げられるが、これらに限定されない。

【0101】

油変位剤としての使用に好適なトリエステルは、式 (X I c) を有することができる。

【0102】

【化21】



(X I c)

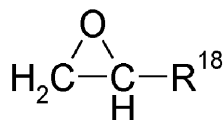
式 (X I c) 中、各 R^{16} 基は独立して、3 ~ 20 個の炭素原子、3 ~ 18 個の炭素原子、3 ~ 12 個の炭素原子、又は 3 ~ 8 個の炭素原子等の少なくとも 3 個の炭素原子を有する直鎖又は分岐状アルキルである。 R^{17} 基は、アルカン - トリイル (すなわち、アルカン - トリイルは、アルカンの三価ラジカルである)、ヘテロアルカン - トリイル (すなわち、ヘテロアルカン - トリイルは、ヘテロアルカンの三価ラジカルである)、又はアルケン - トリイル (すなわち、アルケン - トリイルは、アルケンの三価ラジカルである) である。アルカン - トリイル、ヘテロアルカン - トリイル、及びアルケン - トリイルは、少なくとも 2 個の炭素原子を有し、多くの場合、2 ~ 20 個の炭素原子、2 ~ 16 個の炭素原子、2 ~ 12 個の炭素原子、又は 2 ~ 8 個の炭素原子を有する。ヘテロアルキレン - ジイル中のヘテロ原子は、オキシ、チオ、又は - NH - であり得る。アルカン - トリイル、ヘテロアルカン - トリイル、及びアルケン - トリイルは、非置換であることができ、又はヒドロキシル基、アミノ基、アリアル基又、若しくはアルキルアリアル基で置換することができる。好適なアミノ基置換体は、式 - $N(R^1)_2$ (式中、 R^1 は、水素、アルキル、アリアル、又はアルキルアリアルである) を有する。 R^1 に好適なアリアル基及び置換体は、多くの場合、フェニル基のように、6 ~ 12 個の炭素を有する。 R^1 に好適なアルキルアリアル基及び置換体は、多くの場合、1 ~ 12 個の炭素原子、1 ~ 8 個の炭素原子、又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル部分と、フェニルのような 6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリアル部分とを有する。 R^1 に好適なアルキル基は、多くの場合、1 ~ 12 個の炭素原子、1 ~ 8 個の炭素原子、又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する。代表的な式 (X I c) の化合物としては、トリブチルシトレート等のトリアルキルシトレートが挙げられるが、これに限定されない。

【0103】

油変位剤は、式 (X I d) のエポキシアルカンから選択することができる。

【0104】

【化22】



(X I d)

10

式 (X I d) 中、 R^{18} 基は、アルキル又はペルフルオロアルキルである。アルキル又はペルフルオロアルキル基は、直鎖、分枝状、環状、又はこれらの組み合わせであることができる。アルキル又はペルフルオロアルキル基は、多くの場合、3 ~ 20 個の炭素原子、4 ~ 20 個の炭素原子、4 ~ 18 個の炭素原子、4 ~ 12 個の炭素原子、又は 4 ~ 8 個の炭素原子等の少なくとも 3 個の炭素原子を有する。代表的な式 (I X) の化合物としては、1 H, 1 H, 2 H - ペルフルオロ (1, 2 - エポキシ) ヘキサン、3, 3 - ジメチル - 1, 2 - エポキシブタン、1, 2 - エポキシオクタン、1, 2 - エポキシヘキサン、1, 2 - エポキシブタン、1, 2 - エポキシドデカン、1, 2 - エポキシデカン、及び 1, 2 - エポキシシクロペンタンが挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0105】

油変位剤としての使用に好適な環状テルペンとしては、リモネン、 α - ピネン、 β - ピネン、1, 8 - シネオール、及びこれらに類するものが挙げられるが、これらに限定されない。好適な環状テルペンオキシドとしては、リモネンオキシド及び α - ピネンオキシドが挙げられるが、これらに限定されない。

【0106】

油変位剤としての使用に好適なトリアルキルホスフェートは、多くの場合、2 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基を持つ。一部の代表的なトリアルキルホスフェートとしては、トリプロピルホスフェート、トリエチルホスフェート、及びトリブチルホスフェートが挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0107】

油変位剤として使用できるアルキルメタクリレートは、多くの場合、少なくとも 4 個の炭素原子、少なくとも 6 個の炭素原子、又は少なくとも 8 個の炭素原子を有するアルキル基を含む。例えば、このアルキル基は、6 ~ 20 個の炭素原子、6 ~ 18 個の炭素原子、6 ~ 12 個の炭素原子、又は 6 ~ 10 個の炭素原子を有することができる。アルキルメタクリレート中のアルキルは、環状、直鎖、分枝状、又はこれらの組み合わせであることができる。例としては、メタクリル酸イソデシル、3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキシルメタクリレートが挙げられるが、これらに限定されない。

【0108】

油変位剤としての使用に好適なビニルアルキルエステルは、多くの場合、少なくとも 2 個の炭素原子、少なくとも 4 個の炭素原子、又は少なくとも 6 個の炭素原子を有するアルキル基を有する。例えば、このアルキル基は、2 ~ 20 個の炭素原子、4 ~ 20 個の炭素原子、4 ~ 18 個の炭素原子、4 ~ 12 個の炭素原子、又は 4 ~ 8 個の炭素原子を有することができる。ビニルアルキルエステル中のアルキルは、環状、直鎖、分枝状、又はこれらの組み合わせであることができる。例としては、10 個の炭素原子を有する高度に分枝したカルボン酸のビニルエステルである VEOVA 10 が挙げられるが、これに限定されない。VEOVA 10 は、Hexion Specialty Chemicals (Columbus, OH) の商品名である。

40

【0109】

油変位剤として使用できるアルキルトリアルコキシシラン化合物は、多くの場合、1 ~

50

10個の炭素原子、2～10個の炭素原子、又は2～6個の炭素原子を有するアルキル基を含む。アルキル基は、非置換であることができ、又は、一級アミノ基等のアミノ基で置換することができる。アルコキシ基は、多くの場合、1～6個の炭素原子、1～4個の炭素原子、又は1～3個の炭素原子を有する。例としては、3-アミノプロピルトリエトキシシランが挙げられるが、これに限定されない。

【0110】

油変位剤として使用できるアルカンは、多くの場合、少なくとも6個の炭素原子を含有する。例えば、このアルカンは、少なくとも8個の炭素原子、少なくとも10個の炭素原子、又は少なくとも12個の炭素原子を有することができる。例としては、n-ヘプタン、n-デカン、n-ウンデカン、及びn-ドデカンが挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0111】

油変位剤として使用できるアルコールは、多くの場合、少なくとも6個の炭素原子、少なくとも8個の炭素原子、又は少なくとも12個の炭素原子を含有する。例としては、1-オクタノール、2-オクタノール、及び1-デカノールが挙げられるが、これらに限定されない。

【0112】

表1には、代表的な油変位剤についての表面張力値及び溶解度パラメータ値を挙げている。

【0113】

20

【表 1】

表 1：各種油変位剤の特徴

油変位剤	表面張力 (ダイン/cm)	溶解度パラメータ (cal ^{0.5} /cm ^{1.5})
1H, 1H, 2H-ペルフルオロ(1, 2-エポキシ)ヘキサン	15.6	9.43
3-[2-(ペルフルオロヘキシル)エトキシ]1, 2-エポキシプロパン	18.3	9.17
3, 3-ジメチル-1, 2-エポキシブタン	21.4	8.11
1, 2-エポキシオクタン	23.2	8.12
1, 2-エポキシヘキサン	23.9	8.31
1, 2-エポキシブタン	24.3	8.31
1, 2-エポキシデカン	25.1	8.08
1, 2, 7, 8-ジエポキシオクタン	26.6	9.07
1, 2-エポキシデカン	27.8	8.10
1, 2-エポキシシクロペンタン	30.4	9.13
シクロヘキセンオキシド	31.6	8.93
n-デカン	22.7	7.41
n-ヘプタン	20.3	7.19
1-オクタノール	25.2	9.66
2-オクタノール	26.5	9.57
3-アミノプロピルトリエトキシシラン	23.5	9.37
VEOVA 10	23.8	8.42
a-ピネン	26.3	8.06
b-ピネン	27.8	8.33
リモネン	26.9	8.02
1, 8-シネオール	29.3	8.65
b-ピネンオキシド	30.2	9.00
リモネンオキシド	31.4	8.80
a-ピネンオキシド	31.4	8.89
オレイン酸メチル	29.0	8.19
イソデシルベンゾエート	29.6	9.19
アジピン酸ジメチル	31.2	9.58
マレイン酸ジブチル	27.6	9.08
フマル酸ジブチル	28.7	9.08
ジエチルヘキシルマレアート	25.6	8.60
クエン酸トリエチル	32.1	11.10
クエン酸トリブチル	26.9	10.24
リン酸トリブチル	26.9	9.17
CARDURA N-10	28.9	8.84
3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルメタクリレート	26.7	8.10
1, 3-ビス(グリシドキシプロピル)-テトラメチルジシロキサン	30.4	8.63
2, (3, 4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリメトキシシラン	31.2	8.70

【0114】

硬化性組成物は、多くの場合、硬化性組成物の総重量に基づいて少なくとも0.01重量パーセントの油変位剤を含有する。その量は、多くの場合、少なくとも0.05重量パーセント、少なくとも0.1重量パーセント、少なくとも0.2重量パーセント、少なくとも0.5重量パーセント、又は少なくとも1重量パーセントである。硬化性組成物は、最大25重量パーセント、最大20重量パーセント、最大15重量パーセント、又は最大10重量パーセントの油変位剤を含むことができる。多くの実施形態では、油変位剤は、0.1～25重量パーセントの範囲、0.5～20重量パーセントの範囲、1～20重量パーセントの範囲、1～10重量パーセントの範囲、又は2～10重量パーセントの範囲の量で存在する。

【0115】

一部の硬化性組成物は、硬化性組成物の総重量に基づいて、少なくとも20重量パーセントのエポキシ樹脂と、少なくとも3重量パーセントの硬化剤と、少なくとも5重量パーセントの反応性液体改質剤と、少なくとも5重量パーセントの強化剤と、少なくとも0.1重量パーセントの油変位剤とを含有する。一部の代表的な硬化性組成物は、硬化性組成物の総重量に基づいて、20～90重量パーセントのエポキシ樹脂と、3～30重量パーセントの硬化剤と、3～20重量パーセントの反応性液体改質剤と、5～55重量パーセントの強化剤と、0.1～25重量パーセントの油変位剤とを含有する。他の代表的な硬化性組成物は、20～70重量パーセントのエポキシ樹脂と、3～20重量パーセントの硬化剤と、4～15重量パーセントの反応性液体改質剤と、5～40重量パーセントの強化剤と、0.5～20重量パーセントの油変位剤とを含有する。更に他の代表的な硬化性組成物は、30～60重量パーセントのエポキシ樹脂と、5～20重量パーセントの硬化剤と、4～10重量パーセントの反応性液体改質剤と、5～30重量パーセントの強化剤と、1～10重量パーセントの油変位剤とを含有する。これらの量は、硬化性組成物の総重量に基づく。

10

【0116】

充填剤等の他の任意成分を硬化性組成物に添加することができる。充填剤は、硬化性組成物の第1の部分に、硬化性組成物の第2の部分に、又は硬化性組成物の第1の部分と第2の部分の両方に添加することができる。充填剤は、多くの場合、接着を促進するため、腐食耐性を改善するため、組成物のレオロジー特性を制御するため、硬化中の収縮を低減するため、硬化を加速するため、汚染物質を吸収するため、耐熱性を改善するため、又はこれらの組み合わせのために添加される。充填剤は、無機材料、有機材料、又は無機材料及び有機材料を含有する複合材料であることができる。充填剤は、任意の好適な寸法及び形状を有することができる。一部の充填剤は、球、楕円、板形状を有する粒子の形状である。他の充填剤は、繊維形状である。

20

【0117】

一部の充填剤は、繊維ガラス（例えば、グラスウール及びガラス長繊維）、鉱物綿（例えば、岩綿及びスラグウール）、及び耐火性セラミック繊維等の無機繊維である。一部の代表的な無機繊維としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 の混合物、又はこれらの組み合わせが挙げられる。無機繊維は、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、他の酸化物、又はこれらの混合物を更に含むことができる。代表的な無機繊維は、Lapinus Fibres BV (Roermond, オランダ) から商品名COATFORCE（例えば、COATFORCE CF50及びCOATFORCE CF10）で市販されている。他の代表的な無機繊維は、ウォラストナイト（すなわち、ケイ酸カルシウム）から調製することができる。

30

【0118】

他の繊維は、アラミド繊維、及びポリエチレン繊維等のポリオレフィン繊維等の有機繊維である。これらの有機繊維は、未処理であることができ、又は、これらの疎水性若しくは親水性を変化させるために処理することができる。例えば、一部の有機繊維は、これらを疎水性にするために、又はこれらの疎水性を高めるために、特別処理される。繊維をフィブリル化することができる。代表的なポリオレフィン繊維としては、EP Minerals (Reno, NV) から商品名SYLOTHIX（例えば、SYLOTHIX 52及びSYLOTHIX 53）で入手可能なもの、EP Mineralsから商品名ABROTHIX（例えば、ARBOOTHIX PE100）で入手可能なもの、MiniFIBERS, Inc. (Johnson City, TN) から商品名SHORT STUFF（例えば、SHORT STUFF ESS2F及びSHORT STUFF ESS5F）で入手可能なもの、並びにEnhance/Fluoro-Seal, Limited (Houston, TX) から商品名INHANCE（例えば、INHANCE PEF）で入手可能なもの等の高密度ポリエチレン繊維が挙げられる。代表的なアラミド繊維は、Enhance/Fluoro-Seal, Ltd. (Houston, TX) から商品名INHANCE（例えば、INHANCE KF）で市販されている。

40

50

【 0 1 1 9 】

他の好適な充填剤としては、シリカ - ゲル、ケイ酸カルシウム、硝酸カルシウム、リン酸カルシウム、モリブデン酸カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、ヒュームドシリカ、ベントナイト、有機粘土等の粘土、アルミニウム三水和物、マグネシウム二水和物、ガラス微小球、中空ガラス微小球、高分子微小球、及び中空高分子微小球が挙げられる。充填剤はまた、酸化第二鉄、レンガ粉、カーボンブラック、酸化チタン、及びこれらに類するもの等の顔料を挙げることができる。これらの充填剤のいずれかは、硬化性又は硬化済み組成物との相溶性を高めるために表面改質することができる。

【 0 1 2 0 】

代表的な充填剤としては、W . R . G r a c e (C o l u m b i a , M D) から商品名 S H I E L D E X (例えば、S H I E L D E X A C 5) で市販されている合成非晶質シリカと水酸化カルシウムとの混合物、C a b o t G m b H (H a n a u , ドイツ) から商品名 C A B - O - S I L (例えば、C A B - O - S I L T S 7 2 0) で入手可能である疎水性表面を調製するためにポリジメチルシロキサンで処理したヒュームドシリカ、D e g u s s a (D u s s e l d o r f , ドイツ) から商品名 A E R O S I L (例えば、A E R O S I L V P - R - 2 9 3 5) で入手可能な疎水性ヒュームドシリカ、C V P S . A . (フランス) からのガラスビーズクラス I V (2 5 0 ~ 3 0 0 マイクロメートル)、及び N a b a l t e c G m b H (S c h w a n d o r f , ドイツ) から商品名 A P Y R A L 2 4 E S F で入手可能なエポキシシラン官能化 (2 重量パーセント) アルミニウム三水和物が挙げられる。

【 0 1 2 1 】

一部の実施形態では、親油性表面を有する充填剤が、硬化性組成物中に含まれる。理論に束縛されるものではないが、これらの充填剤は、基材の表面にある炭化水素含有物質の少なくとも一部を吸収して、基材に対する接着を強化すると考えられる。

【 0 1 2 2 】

硬化性組成物は、任意の好適な量の充填剤を含有することができる。多くの実施形態では、硬化性組成物は、硬化性組成物の総重量に基づいて 0 . 0 1 ~ 5 0 重量パーセントの充填剤を含有する。例えば、その量は、0 . 5 ~ 5 0 重量パーセントの範囲、1 ~ 4 0 重量パーセントの範囲、1 ~ 3 0 重量パーセントの範囲、1 ~ 2 0 重量パーセントの範囲、1 ~ 1 0 重量パーセントの範囲、5 ~ 3 0 重量パーセントの範囲、又は 5 ~ 2 0 重量パーセントの範囲であることができる。

【 0 1 2 3 】

硬化性組成物は、任意の数の他の任意成分を含むことができる。例えば、追加の接着促進剤を添加することができる。代表的な接着促進剤としては、様々なシラン化合物が挙げられるが、これらに限定されない。接着促進剤に好適である一部のシラン化合物は、硬化性組成物中の 1 種以上の構成成分と反応できるアミノ基又はグリシジル基を有する。他の代表的な接着促進剤としては、米国特許第 6 , 6 3 2 , 8 7 2 号 (P e l l e r i t e ら) に記載されているもの等の様々なキレート剤及び株式会社 A d e k a (日本、東京) から商品名 E P - 4 9 - 1 0 N 及び E P - 4 9 - 2 0 で入手可能なもの等の様々なキレート変性エポキシ樹脂が挙げられる。

【 0 1 2 4 】

溶媒を硬化性組成物中に含ませることができる。溶媒は、典型的には、硬化性組成物と相溶性であるように選択される。溶媒は、硬化性組成物の第 1 の部分若しくは第 2 の部分のいずれかの粘度を低下させるために添加することができ、又は硬化性組成物中に含まれる様々な構成成分のうちの 1 つと共に添加することができる。溶媒の量は、典型的には最小限にされ、多くの場合、硬化性組成物の総重量に基づいて 1 0 重量パーセント未満である。溶媒は、多くの場合、硬化性組成物の総重量に基づいて、8 重量パーセント未満、6 重量パーセント未満、4 重量パーセント未満、2 重量パーセント未満、1 重量パーセント未満、又は 0 . 5 重量パーセント未満である。好適な有機溶媒としては、硬化性組成物に可溶であり、硬化中又は硬化後に除去されて、硬化済み組成物を形成できるものが挙げら

れる。代表的な有機溶媒としては、トルエン、アセトン、様々なアルコール、及びキシレンが挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 1 2 5 】

硬化性組成物は、典型的には、第 1 の部分と第 2 の部分の形状である。第 1 の部分は、典型的には、エポキシ樹脂、反応性液体改質剤、及び、エポキシ樹脂又は反応性液体改質剤のいずれにも反応しない他の構成成分を含む。第 2 の部分は、典型的には、硬化剤、及び、典型的には硬化剤と反応しない任意の他の構成成分を含む。強化剤及び油変位剤はそれぞれ、独立して、第 1 の部分又は第 2 の部分のいずれかに添加することができる。各部分の構成成分は、典型的には、各部分内の反応性を最小限にするように選択される。

【 0 1 2 6 】

別の方法としては、硬化性組成物は、追加の構成成分を含有できるか、又は硬化性組成物の構成成分を更に分離できるように、第 3 の部分として更なる部分を含むことができる。例えば、エポキシ樹脂は第 1 の部分にあることができ、硬化剤は第 2 の部分にあることができ、反応性液体改質剤は第 3 の成分にあることができる。強化剤及び油変位剤はそれぞれ独立して、第 1 の、第 2 の、又は第 3 の成分のいずれかにあることができる。

【 0 1 2 7 】

硬化性組成物の様々な部分を一緒に混合して、硬化済み組成物を形成する。これらの部分は、典型的には、硬化性組成物の使用直前に一緒に混合される。混合物中に含まれる各部分の量は、オキシラン基のアミン水素原子に対する所望のモル比、及び反応性液体改質剤のアミン水素原子に対する所望のモル比をもたらしように、選択することができる。

【 0 1 2 8 】

硬化性組成物は、室温にて硬化することができ、室温にて及び続いて高温（例えば、100 超、120 超、又は150 超）にて硬化することができ、又は高温にて硬化することができる。一部の実施形態では、接着剤は、室温にて少なくとも3時間にわたって、少なくとも6時間にわたって、少なくとも12時間にわたって、少なくとも18時間にわたって、少なくとも24時間にわたって、少なくとも48時間にわたって、又は少なくとも72時間にわたって、硬化することができる。他の実施形態では、組成物は、室温にて任意の好適な長さの時間にわたって硬化し、続いて、例えば、180 にて最長10分にわたって、最長20分にわたって、最長30分にわたって、最長60分にわたって、最長120分にわたって、又は更には120分超にわたって等、高温にて更に硬化することができる。

【 0 1 2 9 】

組成物は、短時間熱硬化した後、所望の凝集強度に達し得る。凝集強度は、多くの場合、同一又は異なる条件下での更なる硬化中に増加させることができ、この種の硬化は、本明細書では部分硬化と呼ばれる。原理上は、部分硬化は任意の種類の加熱を用いて実施することができる。一部の実施形態では、誘導硬化（例えば、局部誘導硬化又は環誘導硬化）が部分硬化のために使用され得る。誘導硬化は、硬化済み組成物の近傍に交流が流れる誘導コイルを配置することによって、電導材料中に熱を発生させるための、電力を使用した非接触式加熱法である。ワークコイル内の交流は、被加工物中に循環電流を発生させる電磁場を確立する。この被加工物中の循環電流は、材料の固有抵抗に逆らって流れ、熱を発生する。誘導硬化装置は、例えば、IFF - GmbH (Ismaining, Germany) からのEWSを市販品として入手可能である。誘導硬化は、例えば、80 ~ 180 の範囲の温度にて、最長120秒、最長90秒、最長60秒、最長45秒、又は最長30秒の曝露時間で生じることができる。更なる実施形態では、この組成物は、誘導硬化に続いて、室温、高温又はこれらの両方で更に硬化させてもよい。

【 0 1 3 0 】

硬化済み接着剤組成物は、多くの場合、1つ以上の基材と頑強な接合を形成する。接合は、典型的には、重ね剪断試験で試験した際にその接合が高剪断力値にて粘着して離れる場合、並びに、T剥離試験で試験した際に高いT剥離強度値が得られる場合に、頑強であると考えられる。接着は以下の3つの異なるモードで離れ得る、(1)凝集破壊モードで

10

20

30

40

50

、接着剤が、両方の金属表面に付着した接着剤の接着部分を残して裂ける、(2)接着破壊モードで、どちらかの金属表面から接着剤が引き離される、又は(3)接着及び凝集破壊の組み合わせ(すなわち、組み合わせ破壊モード)。

【0131】

硬化済み接着剤組成物は、典型的には、きれいな金属表面に、並びに、様々な油及び潤滑剤等の炭化水素含有物質で汚染された金属表面に、接着することができる。硬化済み接着剤組成物は、多くの場合、重ね剪断力強度により測定されると、少なくとも2500 psi (17.2 MPa)の凝集強度を有する。例えば、重ね剪断強度は、少なくとも3000 psi (20.7 MPa)、少なくとも3200 psi (22.1 MPa)、又は少なくとも3500 psi (24.1 MPa)であることができる。

10

【0132】

硬化済み接着剤組成物は、接合する2つの部分の間(すなわち、2つの基材の2つの表面の間)に硬化性接着剤組成物を適用し、接着剤を硬化させて接着された接着部を形成することにより、溶接体又は機械的締結具を補助する又は完全に省くために使用されてもよい。その上に本発明の接着剤を適用することができる好適な基材としては、金属(例えば、スチール、鉄、銅、アルミニウム、又はこれらの合金)、炭素繊維、ガラス繊維、ガラス、エポキシ繊維複合材料、木材、及びこれらの混合物が挙げられる。一部の実施形態では、基材の少なくとも1つは金属である。他の実施形態では、基材の両方が金属である。

【0133】

基材の表面は、硬化性接着剤又はコーティング組成物の適用前に洗浄してもよい。しかしながら、組成物はまた、表面上に炭化水素含有物質を有する基材に適用される場合の用途においても有用である。特に、硬化性組成物は、例えば、ミリング油、切削流体、及び引抜油等の様々な油及び潤滑剤で汚染された鋼表面に適用され得る。

20

【0134】

接着剤結合の領域では、硬化性接着剤組成物は、液体、ペースト、スプレー、又は加熱時に液化できる固体として適用することができる。適用は、連続性ビーズとして、又は有用な接着形成をもたらす点、縞、対角線若しくは任意の他の幾何形状として、であり得る。一部の実施形態では、硬化性接着剤組成物は、液体又はペーストの形態である。

【0135】

硬化済み接着剤組成物は、溶接又は機械的締結により増強することができる。溶接は、点溶接、連続シーム溶接、又は接着剤組成物と組み合わせることが可能な任意のその他の溶接技術によって行い、機械的にしっかりと接合を形成することができる。

30

【0136】

硬化済み接着剤組成物は、構造用接着剤として使用され得る。特に、それらは、船、航空機、又は車及びモーターバイク等のモータークラフト車の組立等の機体組立における構造用接着剤として使用してよい。特に、接着剤組成物は、周辺部フランジ接着剤として、又は本体フレーム構成体の中に使用されてもよい。接着剤組成物はまた、建築用途で構造用接着剤として、又は様々な家庭及び産業用途で構造用接着剤として使用してもよい。

【0137】

また、本発明は、基材の表面、特にパイプ又はパイプラインの内面をコーティングする方法であって、以下を含む方法を目的とする：

40

- ・本発明に係る硬化性組成物を提供することと、
- ・基材の表面を硬化性組成物で少なくとも部分的に被覆することと、
- ・硬化性組成物を硬化させること。

【0138】

本発明の別の実施形態は、少なくとも2つの基材を接着する方法であって、以下を含む方法を目的とする：

- ・本発明に係る硬化性組成物を提供することと、
- ・一方又は両方の基材の表面を硬化性組成物で少なくとも部分的に被覆することと、
- ・基材を、硬化性組成物で被覆された表面部分と接触させることと、

50

・硬化性組成物を硬化させること。

【0139】

本発明のコーティング方法又は接着方法では、硬化性組成物は、噴霧、ブラッシング、塗装、ディップコーティング、フローコーティング、ナイフコーティング、ローラーコーティング、バーコーティングによって基材の表面に適用してよい。

【0140】

硬化性組成物を二部分組成物として用いる場合、硬化性組成物を提供することは、適切な比率で硬化性組成物の第1及び第2の部分の混合することを含む。

【0141】

本発明の目的及び利点は、以下の実施例によって更に例示されるが、これらの実施例において列挙された特定の材料及びその量は、他の諸条件及び詳細と同様に本発明を過度に制限するものと解釈されるべきではない。これらの実施例は、単に例示目的のものであって、添付の「特許請求の範囲」を限定することを意味するものではない。

【0142】

以下の材料を用いた：

AEP：1 - (2 - アミノエチル) ピペラジン

APM：(4 - (3 - アミノプロピル) モルホリン

BHT：2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、Aldrichから入手可能

DBTDL：ジブチルスズラウレート

DBU：1, 8 - ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ - 7 - エン、Aldrichから入手可能

EP2306 SF：エポキシベース、3M Northallertonから入手可能

Jeffamine：ポリエーテルアミン、Huntsmanから入手可能

MA：メチルアクリレート

PEI：ポリエチレンイミン

PAI：ポリアルキレンイミン

TEPA：テトラエチレンペンタミン、Huntsman又はDow Chemical Companyから入手可能

【0143】

試験方法の説明：

粘度測定：

Brookfield粘度計synchro - electricモデルLVFを用いて、粘度を測定した。スピンドル及び回転速度は、添付の表に示す通り選択した。試験溶液を水浴中で23℃にてプレコンディショニングした。スピンドルを粘度計に取り付け、溶液の表面がスピンドル上の印に到達するまで溶液に浸漬した。選択したレベルに回転速度を設定した後、測定を開始した。粘度の値は、1分後に目盛で読み取った。実際の粘度の値は、粘度計の目盛で読み取った値に、機器における較正係数、並びに用いたスピンドル、速度、及び粘度計のモデルと相関するファインダーカードにおける較正係数を乗じることによって計算した。

【0144】

ショアD：

10gのEP2306 SFエポキシ樹脂(3Mから入手可能)と2.7gのエポキシ硬化剤とを、スパチュラを用いて1分間混合し、この混合物を直径45mm及び高さ15mmの円形のプラスチック蓋に注ぐことによって、試験試料を調製した。試験試料を約3時間室温で維持し、次いで、換気したオープン内で50℃にて16時間加熱した。試験試料を室温まで冷却し、次いで、ショアDデュロメータ(Hildebrandから市販、DIN 50505 ASTM D 2240 Iso 868)を用いて、ショアD硬度を手動で試験した。ショアD値については、同じ試験試料における6つの測定値の平均

をとった。

【0145】

光沢：

5 gのEP2306 SFエポキシ樹脂（3Mから入手可能）と1.35 gのエポキシ硬化剤とを、スパチュラを用いて1分間混合し、この混合物を、500 μmのバーコーター（RK Print Coat Instruments Ltd. から入手可能なKバー）を用いて80 μmのPESフィルムの5 cm x 10 cm片にコーティングすることによって、試験試料を調製した。試験試料を約3時間室温で維持し、次いで、換気したオープン内で50 °にて16時間加熱した。室温まで冷却した後、60 °の照明角度を用いて、「Super 3 Gloss」メータ（Braive Instrumentsから入手した）を用いて光沢を測定した。光沢値については、同じ試験試料における3つの測定値の平均をとった。

10

【0146】

可撓性：

ASTM D522-93a（2008年再認可）、「Standard Test Methods for Mandrel Bend Test of Attached Organic Coatings」に従って、Elcometer 1510円錐形マンドレル曲げ試験機を用いてコーティングの可撓性を測定した。この試験は、更に「円錐形マンドレル曲げ試験」とも呼ばれる。

【0147】

具体的な実施例に説明する通り試験コーティング組成物を調製し、幅100 mm（4インチ）、長さ150 mm（6インチ）、及び厚さ0.8 mmの冷延鋼ストリップにコーティングした。コーティングは、100 μm（4.0 mil）の均一な厚さを有していた。コーティングを50 °で16時間硬化させ、次いで、23 ± 2 °（73.5 ± 3.5 °F）及び相対湿度50 ± 5 %で24時間コンディショニングした。ASTM D522に詳細に記載の通り、一端において長さ8インチ（200 mm）、直径3 mm（1/8インチ）、他端において直径3.8 mm（1 1/2インチ）の滑らかな鋼の金属製円錐を備えるSheen製の801、円錐形マンドレル試験装置を用いて、同じ環境で試験を実施した。

20

【0148】

以下に、本発明に係るポリエーテル - アミド - アミン化合物の幾つかの例を提示する。

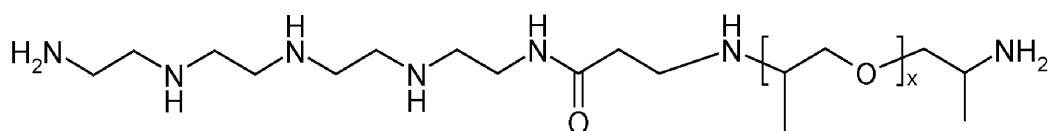
30

【実施例】

【0149】

実施例CA-1：Jeffamine D400 / MA / TEPAモル比1 / 1 / 1
アミン（NH）当量W：～82

【化23】



40

（式中、x：5～6）

基本処方：155105-21-1

【0150】

工程1

500 mLの重合瓶に、170.2 gのJeffamine D-400（0.43 mol）、36.6 gのメチルアクリレート（0.43 mol）、62 mgの2,6-ジ-
t-ブチル-4-メチルフェノール（BHT；300 ppm）、及び0.292 gの1,
8-ジアザビスクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン（DBU）を順次充填した。重合瓶を密閉し、予熱したlaunder-o-meterにて85 °で16時間処理した。

50

NMR分光法によって、アザ - マイケル付加反応工程が完了したことが確認された。

【0151】

工程2

アミド化工程のために、85.1gのテトラエチレンペンタミン(TEPA; 0.43モル)を反応混合物に添加した。瓶を窒素でパージし、密閉し、予熱したlaunder-o-meterにて80で48時間処理した。

【0152】

NMRによって、反応が完了したことが示された(99%のメチルエステル変換)。反応中に生成されたメタノールをBuchiro-タリーエバポレータを用いて留去した。透明で黄色がかった半粘着性の液体が得られた。

10

【0153】

生成物をAMP又は別の反応性希釈剤で更に希釈して、粘度を更に低下させてもよい。

CA-1 30% AMP: 30%のAMPを含む製剤

CA-1 50% AMP: 50%のAMPを含む製剤

【0154】

異なる反応温度の評価(工程2):

工程1: 155105-101

500mLの重合瓶に、320gのJeffamine D-400(0.80mol)、68.8gのメチルアクリレート(0.80mol)、0.117gの2,6-ジ-
t-ブチル-4-メチルフェノール(BHT; 300ppm)、及び0.523gの1,
8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU)を順次充填した。重合
瓶を密閉し、予め加熱したlaunder-o-meterにて80で6時間処理した。
NMR分光法によって、アザ - マイケル付加反応が完了したことが確認された。

20

【0155】

工程2: 155105-103

80における反応

工程1で得られた243.4gの生成物(0.50モル)及び100gのテトラエチレンペンタミン(TEPA; 0.50モル)を、500mLの重合瓶に充填した。瓶を窒素でパージし、密閉し、予熱したlaunder-o-meterにて80で処理した。

【0156】

NMRのフォローアップは、約70時間後に反応が完了したことを示した(98%メチルエステル変換)。次いで、反応中に生成されたメタノールをBuchiro-タリーエバポレータを用いて留去した。透明で黄色い半粘着性の液体が得られた。

30

【0157】

C13 NMRは、反応生成物が二級アミンから100%になっていたことを示した(一級アミンとメチルエステルとの反応)。

【0158】

105における反応

工程1で得られた243.4gの生成物(0.50モル)及び100gのテトラエチレンペンタミン(TEPA; 0.50モル)を、加熱マントル、機械的攪拌器、温度計、及びDean-Stark凝縮器を備える500mLの3つ口フラスコに充填した。反応混合物を窒素流下で105まで加熱した。生成されたメタノールをDean-Stark凝縮器で回収した。

40

【0159】

反応のNMRフォローアップは、本質的に定量的変換(99%メチルエステル変換)を得るには105で約18時間の反応時間が必要であることを示した。

【0160】

反応中に生成された残りのメタノールをBuchiro-タリーエバポレータを用いて留去した。透明で黄色い半粘着性の液体が得られた。

【0161】

50

C 1 3 N M R は、反応生成物が 9 2 % の二級アミド（一級アミンとメチルエステルとの反応）及び 8 % の三級アミド（二級アミンとメチルエステルとの反応）からなっていたことを示した。

【 0 1 6 2 】

1 3 0 における反応

工程 1 で得られた 2 4 3 . 4 G の生成物（ 0 . 5 0 モル）及び 1 0 0 g のテトラエチレンペンタミン（ T E P A ; 0 . 5 0 モル）を、加熱マントル、機械的攪拌器、温度計、及び D e a n - S t a r k 凝縮器を備える 5 0 0 m L の 3 つ口フラスコに充填した。反応混合物を窒素流下で 1 3 0 まで加熱した。生成されたメタノールを D e a n - S t a r k 凝縮器で回収した。

10

【 0 1 6 3 】

反応の N M R フォローアップは、本質的に定量的変換（ 9 8 % メチルエステル変換）を得るには 1 3 0 で約 6 時間の反応時間が必要であることを示した。反応中に生成された残りのメタノールを B u c h i ロータリーエバポレータを用いて留去した。透明で黄色い半粘着性の液体が得られた。

【 0 1 6 4 】

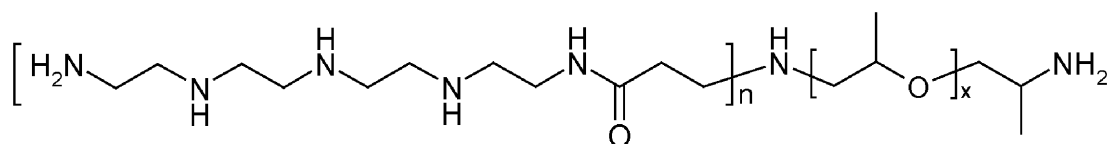
C 1 3 N M R は、反応生成物が 8 2 % の二級アミド（一級アミンとメチルエステルとの反応）及び 1 8 % の三級アミド（二級アミンとメチルエステルとの反応）からなっていたことを示した。

【 0 1 6 5 】

実施例 C A - 2 : 1 5 5 1 0 5 - 1 1 3 - 3 : J e f f a m i n e D 4 0 0 / M A / T E P A モル比 1 / 1 . 2 / 1 . 2

アミン（ N H ）当量 W : : ~ 8 0

【 化 2 4 】



（式中、 n : 1 . 2 ）

30

【 0 1 6 6 】

工程 1 : 1 5 5 1 0 5 - 1 0 9

5 0 0 m L の重合瓶に、 3 0 7 . 7 g の J e f f a m i n e D - 4 0 0 （ 0 . 7 7 m o l ）、 7 9 . 4 g のメチルアクリレート（ 0 . 9 2 m o l ）、 0 . 1 1 6 g の 2 , 6 - ジ - t . ブチル - 4 - メチルフェノール（ B H T ; 3 0 0 p p m ）、及び 0 . 5 4 2 g の 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカ - 7 - エン（ D B U ）を順次充填した。重合瓶を密閉し、予熱した l a u n d e r - o - m e t e r にて 8 0 で 6 時間処理した。N M R 分光法によって、アザ - マイケル付加反応が完了したことが確認された。

【 0 1 6 7 】

工程 2 : 1 5 5 1 0 5 - 1 1 3 - 3

40

工程 1 で得られた 2 0 0 G の生成物及び 1 2 0 g のテトラエチレンペンタミン（ T E P A ; 0 . 6 0 モル）を、加熱マントル、機械的攪拌器、温度計、及び D e a n - S t a r k 凝縮器を備える 5 0 0 m L の 3 つ口フラスコに充填した。反応混合物を窒素流下で 1 3 0 まで加熱した。生成されたメタノールを D e a n - S t a r k 凝縮器で回収した。

【 0 1 6 8 】

N M R 分光法は、 6 時間後に反応が完了したことを示した（ 9 8 . 5 % のメチルエステル変換）。反応中に生成された残りのメタノールを B u c h i ロータリーエバポレータを用いて留去した。透明で黄色い半粘着性の液体が得られた。

【 0 1 6 9 】

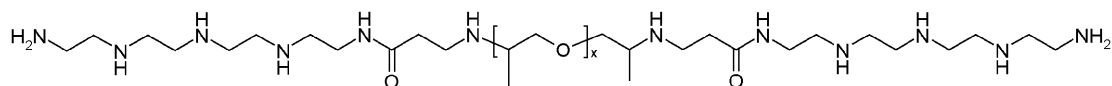
実施例 C A - 3 : 1 5 5 1 0 5 - 9 0 : J e f f a m i n e D 4 0 0 / M A / T E P

50

A モル比 1 / 2 / 2

アミン (NH) 当量 W . : ~ 7 6

【化 2 5】



【0170】

工程 1 :

加熱マントル、機械的攪拌器、温度計、Dean - Stark凝縮器、及び塩化カルシウム管を備える 1 L の 3 つ口フラスコに、347.8 g の Jeffamine D - 400 (0.87 mol)、149.6 g のメチルアクリレート (1.74 mol)、0.149 g の 2,6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール (BHT; 300 ppm)、及び 0.845 g の 1,8 - ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデカ - 7 - エン (DBU) を順次充填した。成分を 80 で 8 時間反応させた。

10

【0171】

工程 2 :

冷却後、347.8 g のテトラエチレンペンタミン (TEPA; 1.74 モル) を充填し、反応混合物を窒素流下で 135 まで加熱した。生成されたメタノールを Dean - Stark凝縮器で回収した。6 時間後、NMR 分光法によって示された通り、反応が完了していた (99% メチルエステル変換)。反応中に生成された残りのメタノールを Bu 20

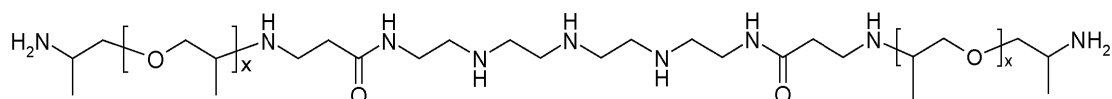
20

【0172】

実施例 CA - 4 : 155105 - 69 : Jeffamine D400 / MA / TEPA
A モル比 2 / 2 / 1

アミン (NH) 当量 W . : ~ 123

【化 2 6】



30

【0173】

工程 1 :

加熱マントル、機械的攪拌器、温度計、Dean - Stark凝縮器、及び塩化カルシウム管を備える 1 L の 3 つ口フラスコに、571.4 g の Jeffamine D - 400 (1.43 mol)、122.9 g のメチルアクリレート (1.43 mol)、0.208 g の 2,6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール (BHT; 300 ppm)、及び 0.837 g の 1,8 - ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデカ - 7 - エン (DBU) を順次充填した。成分を 80 で 6 時間反応させた。

【0174】

工程 2 :

冷却後、142.9 g のテトラエチレンペンタミン (TEPA; 0.714 モル) を充填し、反応混合物を窒素流下で 135 まで加熱した。生成されたメタノールを Dean - Stark凝縮器で回収した。12 時間後、NMR 分光法によって示された通り、反応が完了していた (99% メチルエステル変換)。反応中に生成された残りのメタノールを Bu 40

40

【0175】

試験結果 :

ポリエーテル - アミド - アミン化合物 CA - 1 ~ CA - 4 の粘度を以下の表 2 に示す :

【0176】

50

【表 2】

(表 2)

硬化剤	Nbk番号	比Jeff. D400/MA/ TEPA	% AMP	粘度 (mPa. s)	スピンドル	rpm
CA-1	155105-101(Rx @ 130°C)	1/1/1	なし	597	2	12
CA-1	155105-101(Rx @ 130°C)	1/1/1	25%	113	1	12
CA-2	155105-113-3	1/1. 2/1. 2	なし	1277	2	12
CA-3	155105-90	1/2/2	なし	3441	2	6
CA-3	155105-90	1/2/2	25%	319	2	6
CA-4	155105-69	2/2/1	なし	1568	2	12
CA-4	155105-69	2/2/1	25%	167	2	12

10

【0177】

これらデータは、本発明の大部分の硬化剤が、低い～かなり低い粘度を有するので、低VOCエポキシコーティング及び樹脂の周囲温度硬化に特に有用になることを示す。所望により、アミノプロピルモルホリン (AMP) 又はピペラジン等の反応性希釈剤を添加して、粘度を更に低下させてもよい。

【0178】

ガスパイプラインのための「ゼロVOC含量流動有効コーティング」の使用：

手順：

100gのエポキシ樹脂EP2306 SF (3Mから入手可能)と27gの硬化剤とを混合することによって、ゼロVOC含量流動有効ガスパイプラインコーティング製剤を調製した。樹脂混合物を、500μのコーティングバーを用いてPESフィルム上にコーティングした。フィルムを、16時間強制空気オープン内で50にて硬化させた。

20

【0179】

結果：

【表 3】

nbk番号155105-21-1の硬化剤CA-1を試験に用いた。

試験番号	硬化剤の種類	共硬化剤	50°Cで16時間硬化後のコーティング特性		
			60° 光沢	ショアD	可撓性 (円錐形マンドレル試験)
# 1	82. 5% Ancamide 2443	17. 5% Ancamine 2422	97	76	13mm Øの曲げに合格
# 2	70% CA-1+30% AMP	なし	89	85	13mm Øの曲げに合格
# 3	50% CA-1+50% AMP	なし	97	82	13mm Øの曲げに合格

30

【0180】

nbk番号155105-113-3の硬化剤CA-2を試験に用いた。#5では、CA-2を、15%の反応性希釈剤AMPと合わせた。#6及び#7では、CA-2を、反応性希釈剤AMP及びJeffamine共硬化剤と合わせた。

【0181】

40

【表 4】

試験番号	硬化剤の種類	共硬化剤	50°Cで16時間硬化後のコーティング特性	
			ショアD	60° 光沢
# 4	82. 5% Ancamide 2443	17. 5% Ancamine 2422	82	95
# 5	85% CA-2+15% AMP	なし	82	87
# 6	65% CA-2+15% AMP	20% Jeffamine D400	79	91
# 7	65% CA-2+15% AMP	20% Jeffamine D230	72	97

【0182】

上記結果は、新規ポリエーテル-アミド-アミン化合物硬化剤がエポキシ化合物と反応

50

して、Ancamide 2443 / Ancamine 2422 硬化剤を用いて得られる、従来のコーティングに匹敵する、良好な硬度及び優れた可撓性を有する光沢コーティングが得られることを示す。

フロントページの続き

- (72)発明者 オーデナート, フランス エー.
ベルギー, ピー - 1831 ディーゲム, ヘルメスラーン 7
- (72)発明者 ハッチンソン, マーティン エー.
イギリス, ブラックネル パークシャー アールジー 12 8エイチティー, ケイン ロード
, スリーエム センター
- (72)発明者 ロビンソン, イアン
イギリス, ブラックネル パークシャー アールジー 12 8エイチティー, ケイン ロード
, スリーエム センター

審査官 岡 崎 忠

- (56)参考文献 特開2004-089787(JP, A)
米国特許第04240804(US, A)
特開2004-027058(JP, A)
特表平08-503512(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 81/00 - 81/02
18/00 - 18/87
59/00 - 59/72
C09D 171/00 - 171/14
179/00 - 179/08