

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5814364号
(P5814364)

(45) 発行日 平成27年11月17日(2015.11.17)

(24) 登録日 平成27年10月2日(2015.10.2)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 G 59/50 (2006.01) C O 8 G 59/50
C O 9 D 163/00 (2006.01) C O 9 D 163/00
C O 9 D 7/12 (2006.01) C O 9 D 7/12
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 3 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-518627 (P2013-518627)
(86) (22) 出願日 平成23年6月29日(2011.6.29)
(65) 公表番号 特表2013-535525 (P2013-535525A)
(43) 公表日 平成25年9月12日(2013.9.12)
(86) 国際出願番号 PCT/US2011/042315
(87) 国際公開番号 W02012/003204
(87) 国際公開日 平成24年1月5日(2012.1.5)
審査請求日 平成26年6月3日(2014.6.3)
(31) 優先権主張番号 61/359,474
(32) 優先日 平成22年6月29日(2010.6.29)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(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 100099759
弁理士 青木 篤
(74) 代理人 100077517
弁理士 石田 敬
(74) 代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人 100146466
弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 呈色エポキシ樹脂及びその方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アミン系硬化剤と第 1 染料とを含み、第 1 色を有する第 1 成分と、硬化性エポキシ樹脂と第 2 染料とを含み、第 2 色を有する第 2 成分と、を含み、前記第 1 染料と前記第 2 染料のうちの少なくとも 1 つが(i)造塩発色性染料及び(ii)一級アミンと組み合わせたときに色変化を起こす染料より選ばれ、前記第 1 色及び第 2 色が視覚的に異なり、前記第 1 成分と前記第 2 成分とが混合されて混合物を形成し、この混合物が前記第 1 色及び第 2 色とは視覚的に異なる第 3 色を有し、前記混合物が硬化したときに、この硬化した混合物が第 4 色を有し、この第 4 色が前記第 1 色、第 2 色及び第 3 色と視覚的に異なる、エポキシ組成物。

【請求項 2】

前記アミン系硬化剤が、式：



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^4 は、互いに独立して水素、直鎖若しくは分枝のアルキル又は直鎖若しくは分枝のポリオキシアルキル部分を表わし、 R^3 は、直鎖若しくは分枝の少なくとも 5 個の炭素原子を有するアルキル、アルキルアミン、ポリアミノアルキル、ポリアミドアルキル、アルキルエーテル又はポリオキシアルキル残基を表わす) から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

アミン系硬化剤及び第 1 染料を含み、第 1 色を有する第 1 成分を、硬化性エポキシ樹脂

及び第 2 染料を含み、第 2 色を有する第 2 成分と混合して、第 3 色を形成し、この混合物を硬化させて第 4 色を形成することを含み、前記第 1 色、第 2 色、第 3 色、及び第 4 色は色が視覚的に異なり、前記第 1 染料と前記第 2 染料のうちの少なくとも 1 つが(i)造塩発色性染料及び(ii)一級アミンと組み合わせたときに色変化を起こす染料より選ばれる、2 成分エポキシ組成物の混合及び硬化を示す方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

エポキシ樹脂系の少なくとも硬化剤中の染料について記述される。一実施形態において、アミン系硬化剤と染料とを含む、エポキシ硬化剤成分の貯蔵寿命指示組成物が記述される。別の実施形態において、アミン系硬化剤と第 1 染料とを含む第 1 成分と、硬化性エポキシ組成物と第 2 染料とを含む第 2 成分と、を含む、2 成分エポキシ樹脂が記述される。

10

【背景技術】

【0002】

市販の 2 成分エポキシ系は、デュアルカートリッジシステムにパッケージ化されており、適量の硬化性エポキシ樹脂及びエポキシ硬化剤を分配する。分配された硬化性エポキシ樹脂と硬化剤とを混合して接触させ、硬化剤と硬化性エポキシ樹脂とを反応させると、硬化する。

【0003】

20

エポキシ系の最高の性能特性を得るためには、硬化性エポキシ樹脂と硬化剤とが適切に混合されて硬化することが重要である。

【0004】

硬化性エポキシ樹脂と硬化剤の色及び粘度は多くの場合類似しているため、混合の完全性を検出するのは難しいことがある。更に、混合後に、ゲル化が起こるまでの間にエポキシ系を取り扱うことができる（例えば、注ぎ込んで作業するなど）。よって、エポキシ系が十分に硬化した時点を知ることが有用である。

【0005】

従来的には、完全な混合及び／又は硬化を示すために、硬化性エポキシ樹脂又は硬化剤のいずれか 1 つに単一の染料を添加している。例えば、米国特許第 3,773,706 号 (Dunn) は、硬化を示すためにフェノサフラニン染料を硬化性エポキシ系に添加することについて記述している。英国特許第 927,541 号は、トリフェニルメタン又はアントラキノン染料を硬化性エポキシ樹脂に添加して、色の均一性に基づき完全な混合を示し、この色がゲル化により再び色を変化させることについて記述している。米国特許第 4,160,064 号 (Hodiffr) は、完全な混合の判定に役立てるため、硬化性エポキシ樹脂に着色剤を添加することによって、潜在的に一過性の色を付与し、混合物が硬化するとこの色が本質的に無色になることについて記述している。

30

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

40

エポキシ樹脂系の成分に複数の別々の変化が起こった時をユーザーに示すような、改善された 2 成分エポキシ樹脂系の供給に対する需要が存在する。

【0007】

一態様において、アミン系硬化剤と第 1 染料とを含み、第 1 色を有する第 1 成分と、硬化性エポキシ樹脂と第 2 染料とを含み、第 2 色を有する第 2 成分と、を含む、エポキシ組成物が記述される。

【0008】

別の態様において、アミン系硬化剤と、(i)カチオン性トリアリールメタン染料(カチオン性トリアリールメタン染料は、可逆的に一級アミンと反応する)、(ii)水溶液中で測定したときに、pH が 7 ~ 12 の色遷移範囲を有する造塩発色性染料、又は(i

50

i i) これらの組合せ、の中から選択される染料と、を含む、貯蔵寿命指示組成物が記述される。

【0009】

更に別の態様において、アミン系硬化剤及び第1染料を含み、第1色を有する第1成分を、硬化性エポキシ樹脂及び第2染料を含み、第2色を有する第2成分と混合して、第3色を形成し、この混合物を硬化させて第4色を形成し、第1色、第2色、第3色、及び第4色は色が視覚的に異なるような、2成分エポキシ組成物の混合及び硬化を示す方法が記述される。

【0010】

上記の概要は、各実施形態を説明することを目的とするものではない。本発明の1つ以上の実施形態の詳細を以下の説明文においても記載する。他の特徴、目的、及び利点は、説明文及び「特許請求の範囲」から明らかとなるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施例18～21についてのデルタE対時間を示すグラフ。

【図2】実施例18～21についてのデルタH対時間を示すグラフ。

【図3】実施例22及び23について、630nmでの透過率対時間のグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本明細書において使用するときの用語、「a」、「an」、及び「the」は、互換可能なものとして使用され、1つ以上を意味する。

【0013】

用語「及び/又は」は、生じ得る、述べられている場合の1つ又は両方を指すために用いられ、例えば、A及び/又はBは、(A及びB)並びに(A又はB)の両方を含む。

【0014】

「対応する他方の成分」は、2成分エポキシ系の他方の成分を指し、例えば、議論がエポキシ硬化剤を含む第1成分についてのものである場合、「対応する他方の成分」は硬化性エポキシ樹脂を含む第2成分であり、又はその逆である。

【0015】

本明細書においては更に、端点によって表わされる範囲には、その範囲内に含まれる全ての数値が含まれる(例えば、1～10には、1.4、1.9、2.33、5.75、9.98などが含まれる)。

【0016】

本明細書においては更に、「少なくとも1」の記載には、1以上の全ての数値が含まれる(例えば、少なくとも2、少なくとも4、少なくとも6、少なくとも8、少なくとも10、少なくとも25、少なくとも50、少なくとも100など)。

【0017】

本開示は、ユーザーに対し視覚的インジケータとして作用し得るような、呈色染料を含む2成分エポキシ樹脂系を目的とする。例えば、この視覚的インジケータは、第1成分と第2成分とを区別し、又は硬化した組成物と第2成分とを区別することができる。この視覚的インジケータは、製品中に変化が起こった時をユーザーに示すものとしても使用することができる。例えばこのような変化は、エポキシ樹脂系がいつゲル化したかを識別するための、エポキシ硬化剤の活性、又はエポキシ樹脂系の硬化進行のモニタリングに関係し得る。

【0018】

貯蔵寿命指示組成物

一実施形態において、本開示は、エポキシ硬化剤及び染料を含む貯蔵寿命指示組成物を目的とする。従来、アミン系硬化剤を用いたエポキシ樹脂系において、エポキシ硬化剤は透明かつ無色か、又は不透明かつ無色か、又はそれらのバリエーションである。硬化剤はアミン系であるため、アミンの分子量に依存して、アミンは、空気中の二酸化炭素及び/

10

20

30

40

50

又は水に曝露することで劣化し、赤い外観を生じる傾向を有し得る。この赤い外観は、皮膜又は結晶質固体の存在として視覚的に観察され得る。結果として生じる分解生成物が経時変化しつつある材料中に可溶性である場合、この赤い色は見えにくい可能性がある。よって、経時変化とともに色を変化させ得るエポキシ硬化剤を有することは、有利であり得る。この色の変化は、エポキシ硬化剤がもはや有効ではないか、又は硬化のための活性がない可能性を示し得る。よって、本開示はアミン系エポキシ硬化剤と染料とを含む、エポキシ硬化剤の貯蔵寿命指示組成物を提供する。

【0019】

理論により制限されるのを望むものではないが、エポキシ硬化剤中の一級アミンが二酸化炭素に曝露すると、劣化してカルバミン酸アンモニウム形態となり、これはエポキシ硬化剤のpHを変化させ得る。よって、貯蔵寿命指示組成物において有用な染料には、(i)劣化によるエポキシ硬化剤のpH変化に重なる色遷移範囲を有した染料、又は(ii)エポキシ硬化剤中の一級アミンと可逆的に反応する染料が挙げられる。

【0020】

pH指示染料(本明細書において造塩発色性染料とも呼ばれる)は、そのプロトン化した種が異なる色を有する酸又は塩基である。エポキシ硬化剤が劣化する際のpH変化は、一般的により酸性になるため、染料は、この同じpH近辺の色遷移範囲を有するように選択すべきである。この染料は酸性又は塩基性であり、系のpHに応じて、複数の種の染料(例えば、酸、共役酸、塩基、共役塩基)が見出され得る。ヘンダーソン・ハッセルバルヒの式 $pH = pKa + \log(\text{共役塩基濃度} / \text{酸濃度})$ によってわかるように、共役塩基に対する酸の比が等しい場合、 $pH = pKa$ である。よって、染料のpH遷移範囲の推定値は、そのpKaから論理的に得られる。染料の色変化範囲(例えばpKaによって推定される)が、劣化したエポキシ硬化剤のpH変化に近いほど、貯蔵寿命指示が正確になる。

【0021】

pH指示染料に関連した実施形態において、エポキシ硬化剤のpH変化範囲内(例えば、エポキシ硬化剤のpHの少なくとも0.5pH単位範囲以内、1pH単位範囲以内、又は2pH単位範囲以内)に色指示範囲を有する染料を選択し得る。例えば、pH10~12を有するエポキシ硬化剤が空気に曝露している場合、エポキシ硬化剤中の一級アミンが二酸化炭素と反応し、カルバミン酸アンモニウムを形成する。これにより酸性化し、劣化した組成物のpHをおそらく8~10に変化させる。よって、水溶液中で測定したpHが7~9の間の色遷移範囲を有する(すなわち色が変化する)造塩発色性染料を選択し得る。エポキシ硬化剤のpHは、選択したアミンと硬化剤組成物によって、これより塩基性が強い場合も弱い場合もあり、造塩発色性染料は、染料の指示範囲が上述のように適正なpH範囲内になるように選択される。エポキシ硬化剤の貯蔵寿命を指示するのに使用できる造塩発色性染料には、クレゾールレッド、チモールブルー、及びエリオクロムブラックTが挙げられる。

【0022】

硬化剤中のアミンと反応する染料に関する実施形態において、この染料は、一級アミンと可逆的に反応するように選択することができる。一実施形態において、一級アミンと可逆的に反応する染料は、一級アミンを含む試験サンプルにその染料を追加するとその色が現れることによって、選択される。典型的には、観察される色はその染料に対して知られているものではなく、一実施形態において、この染料は無色である。次にサンプルに二酸化炭素を加えると、結果として色が現れる。最初の試験サンプルの色と最後の試験サンプルの色が違う場合、その染料は、一級アミンと可逆的な反応をしたと言われる。一級アミンと可逆的に反応する染料には、例えばパテントブルーVなどのカチオン性トリアリールメタン化合物が挙げられ得る。

【0023】

一実施形態において、貯蔵寿命を示すよう、染料の組合せを硬化剤に添加してもよい。

【0024】

10

20

30

40

50

4 色変化組成物

別の一実施形態において本開示は、ユーザーが組成物の色の観察に基づいて、その組成物が何であるかを知ることができるような、「雄弁な (speaking)」エポキシ系を目的とする。例えばユーザーは、エポキシ硬化剤、エポキシ硬化性樹脂、初期混合成分、及び硬化した混合物を、それぞれ好ましいように区別することが可能となるはずである。この実施形態において、2成分エポキシ樹脂には、エポキシ硬化剤及び第1染料を含む第1成分と、硬化性エポキシ樹脂及び第2染料を含む第2成分と、が含まれる。

【0025】

本開示において、硬化性エポキシ樹脂を含む成分は、好ましくは、エポキシ硬化剤を含む成分とは異なる色である。この2つの成分を混合することによって、第3の色が形成される。この第3の色は、加算的なものである場合があり (例えば、黄色と青を混合することで緑になる)、又は加算的なものでない場合もある (例えば、黄色と青で赤になる)。混合物が硬化すると、第4の色が形成される。有利なようにエポキシ樹脂の両成分に異なる染料を添加することで、ユーザーが視覚的に、その組成物が何であるかを識別する (例えば、硬化剤と、硬化性エポキシ樹脂と、硬化したエポキシ樹脂と、を識別する)、及び/又は硬化反応の度合を識別する (例えば、硬化性エポキシ樹脂が十分にゲル化及び/又は硬化した時点を識別する) ことができる。

【0026】

理論により制限されるのを望むものではないが、少なくとも3つの異なる染料の組合せを使用して、4つの異なる色を達成することができると考えられる。

【0027】

一実施形態において、2成分硬化エポキシ樹脂系は、第1成分 (すなわち硬化剤) 又は第2成分 (すなわち硬化性エポキシ樹脂) のうちの少なくとも1つの成分に、カチオン性トリアリールメタン化合物を含む。この実施形態において、カチオン性トリアリールメタン化合物は一級アミンと可逆的に反応する。対応する他方の成分中の染料は、特に制限されない。例えば、対応する他方の成分中の染料も、カチオン性トリアリールメタン染料であり得るが、異なる化学構造を有したものであってもよい。別の一例において、非カチオン性トリアリールメタン染料を他方の成分に添加してもよく、これは、色指示範囲に特に制限されない。例えば、1つの成分 (硬化剤又は硬化性エポキシ樹脂のいずれか) がパテントブルーVを含み、他方の成分がクレゾールレッドを含む。第1及び第2成分には、例えば成分の視覚的判定を改善し、及び/又は様々な色変化間の区別を可能にするような、異なる色を有するように、染料を選択すると、ユーザーにとって有用であり得る。

【0028】

推測に束縛されるのを望むものではないが、トリアリールメタン化合物は、pHとは独立に、可逆的又は不可逆的のいずれかで、エポキシ硬化剤中の成分と反応し得る。

【0029】

別の一実施形態において、2成分硬化性エポキシ樹脂系は、トリアリールメタン化合物を含まない。この実施形態において、少なくとも1つの成分 (硬化性エポキシ樹脂と硬化剤のいずれか) が造塩発色性染料を含み、混合した組成物が硬化するに従ってその色が変わる。換言すれば、造塩発色性染料は、ゲル化又は硬化するにつれて、その混合組成物のpH遷移範囲における色変化を有する。硬化中に、硬化剤中の一級アミンが反応して三級アミンを形成し、複合物のpHは塩基性が弱くなる。一実施形態において、造塩発色性染料は少なくとも2つのpKaを有し、すなわち2つの色変化範囲を有する。対応する他方の成分中の染料は、その色指示範囲に特に制限されないが、その対応する他方の成分中の染料の色は、様々な色変化の相互間で視覚的に区別が可能なように、好ましくは異なる色であるべきである。そのような造塩発色性染料には、メチルレッド、メチルオレンジ、クレゾールレッド、エリオクロムブラックT、チモールブルー、プロモチモールブルー、及び当該技術分野において既知のその他の造塩発色性染料が挙げられる。

【0030】

一実施形態において、第1造塩発色性染料を含み、第1色遷移範囲を有しているアミン

10

20

30

40

50

系硬化剤と、第2造塩発色性を含み、第2色遷移範囲を有している硬化性エポキシ樹脂と、が使用され得る。代表的な造塩発色性染料には、色遷移範囲が7～10のものが含まれ得る。

【0031】

一実施形態において、初期混合組成物はpH 12を上回っている可能性があり、硬化した組成物はpH 7～9であり得る。ここで、硬化性エポキシ樹脂にはクレゾールレッド(pH約7.2未満で黄色、pH約8.8超で赤紫)を、硬化剤にはメチルレッド(pH約4.4未満で赤、pH約6.2超で黄色)を含めることができる。ここで、硬化剤とメチルレッドを含む第1成分は黄色であり、硬化性エポキシ樹脂とクレゾールレッドを含む第2成分は、視覚的に異なる色の黄色である。この2つの成分を併せて混合すると、灰色の混合物が得られる。この混合物がゲル化及び/又は硬化すると、ピンク色になる。

10

【0032】

特定の一実施形態において、2成分エポキシ系が、少なくとも2つの色遷移範囲を有する造塩発色性染料を含み、第1色遷移範囲又は第2色遷移範囲のうちの少なくとも1つが、水溶液中で測定したときにpH 7～9の範囲である。そのような染料の具体的な例としては、クレゾールレッド、エリオクロムブラックT、チモールブルー、及びプロモチモールブルーが挙げられる。

【0033】

これに匹敵する染料の組合せの追加例は、後述の実施例に示されている。

【0034】

20

後述の実施例に見られるように、染料の選択と、それがどの成分に添加されるか(エポキシ硬化剤か硬化性エポキシ樹脂か)によって、混合と硬化の際に異なる色が生じ得る。例えば、染料Aを第1成分に添加し、染料Bを第2成分に添加すると、混合時に灰色を呈し、硬化時にピンク色を呈し得るが、染料Bを第1成分に添加し、染料Aを第2成分に添加すると、混合時に黄色を呈し、硬化時には視覚的に劇的な変化を起こさない可能性がある。

【0035】

染料

本明細書で開示される染料は、溶液に溶解することによって材料を着色するのに使用される化合物である。顔料は、材料中に懸濁して材料に色を付与するもので、例えば、カーボンブラック、二酸化チタンなどの化合物が含まれる。本開示の目的において、顔料は「染料」という用語の範疇には含まれない。しかしながら、染料の色を覆い隠すものでない限り、エポキシ組成物に添加してもよい。

30

【0036】

本開示に使用され得る染料には、可視光スペクトル(すなわち400～800nm)において光を吸収又は放射し、組成物のpHの変化によって、又はエポキシ樹脂系組成物内の反応性化合物の生成若しくは消費によって色変化を呈するものが含まれる。

【0037】

例えば、アゾ化合物及びトリアリールメタン化合物などの、当該技術分野において既知の染料が、本開示に有用であり得る。代表的な染料には、例えば、造塩発色性染料、及びエポキシ樹脂系組成物内の反応性化合物(例えば、一級アミン)と組み合わせたときに色変化を起こす染料が挙げられる。

40

【0038】

造塩発色性染料は、pHが変化したときに色が変化する染料である。この色変化は、典型的には、物質が溶液中に存在する水素イオン又は水酸化物イオンと結合したときに、共役結合系における変化が生じ、これにより光の吸収が変わることによって可視色の変化が生じる。造塩発色性染料には、例えばメチルレッド、クレゾールレッド、エリオクロムブラックT、チモールブルー、プロモチモールブルーなどの、当該技術分野において既知のものが含まれ得る。

【0039】

50

エポキシ樹脂系内の反応性化合物と反応しやすい染料には、例えば、エポキシ硬化剤内又は硬化性エポキシ樹脂内のいずれかの化合物と反応し、これによって共役結合系に変化をもたらし、光の吸収を変えて可視色の変化をもたらしようなものが挙げられる。この相互作用は不可逆的であっても可逆的であってもよく、すなわち、この染料は再生して元の色に戻り得る。そのような染料には、例えば、パテントブルーV、バイオレットブルー6B、及びブリリアントグリーンなどのカチオン性トリアリールメタン染料が挙げられる。

【0040】

染料の遊離塩基又は塩の形態を選択して、関心対象の組成物中における染料の溶解度を最適化することができる。一実施形態において、この染料の形態は、反応速度、又は例えば、混合、硬化、及び/若しくは経時変化に応じて組成物の色変化を示す染料の能力に影響を与えることがある。例えば、一実施形態において、染料はナトリウム塩の形態であり得る。別の一実施形態において、染料はカルシウム塩の形態であり得る。

10

【0041】

本開示は、アミン系エポキシ樹脂系における可視色変化を目的とする。本開示の一実施形態において、可視色変化は、適切に硬化するエポキシ硬化剤と、経時変化又は梱包の瑕疵（例えば、密封の割れ若しくは破損）によって劣化したエポキシ硬化剤との間で観察され得る。本開示の別の一実施形態において、可視色変化は、第1成分（本明細書において「第1色」と呼ばれる）、第2成分（本明細書において「第2色」と呼ばれる）、第1成分と第2成分との初期混合組成物（本明細書において「第3色」と呼ばれる）、及び十分に硬化した混合生成物（本明細書において「第4色」と呼ばれる）の間で観察され得る。本明細書において使用される「可視色変化」とは、色が十分に異なることを意味し、裸眼で容易に見ることができるか、又は所望により分光光度計若しくは比色計で容易に判別できるものであり得る。

20

【0042】

色の違いは、1つ以上の着色した組成物（無色の組成物も含む）を、成分の色と硬化段階（例えば、硬化していないものと硬化しているもの）の色を近似している参照標準色（例えば、印刷されたカード又はラベルなど）と比較することによって、裸眼で容易に観察することができる。

【0043】

所与の組成物において染料により示される色変化の程度は、検出装置により正確に測定又は識別可能な変化の量であればよい。分光光度計などの装置は、かなり小さな色変化も再現性を伴って検出できると理解されている。一方、人間の目は、特に照明が変化すると、小さな色変化に気付く、あるいは「記憶する」ことができない場合がある。しかしながら、2つの色を直接比較する場合（例えば、参照標準色を用い、並べて比較する場合）、非常に小さな色の違いを検出することができる。

30

【0044】

好ましくは、この色変化は、並べて比較する参照なしで観察可能である。すなわち、観察者が、色の違いを検出し認識することができる。例えば、エポキシ硬化剤の新しいサンプルと経時変化したサンプルとの間、又は混合したエポキシ樹脂系と硬化したエポキシ樹脂系との間の違いを、検出し認識することができる。しかしながら、色変化の認識を容易にするために参照標準を使用できることも、想定に含まれる。観察者は、組成物の色を参照色標準と比較することができる。これにより観察者は、色の変化をより容易に検出することが可能になる。参照標準は、例えば、別個の色「チップ」又は印刷カードとして提供され得る。このチップ又はカードを、関心対象の組成物に対して保持し、並べて比較することができる。

40

【0045】

本明細書で開示される色変化は、成分の可視色変化を目的とする。色は、3つの別個の属性、すなわち色相、彩度、明度からなる。色相は、知覚される対象物の色、例えば、赤、黄色、青、緑などである。彩度（又は飽和度）は、色の鮮やかさであり、例えば、鈍い色（灰色）から鮮やかな色（飽和した色）までである。明度（lightness）（又はv a l

50

ue) は、色の明るさの度合であり、例えば、白から黒までである。本明細書で使用されるとき、「色変化」とは、裸眼で見える色の変化である。より好ましくは、色変化は、色相の変化に関する(赤から緑、青から黄色など)。これらの色変化は、裸眼で視覚的に観察することができ、及び好ましくは裸眼で視覚的に観察されるが、機器を使用して、色変化をより正確に判定することができる。色変化は、CIELAB又はCIELCH色空間を使用して定量化することができる。CIELAB色空間では、 L^* は明度を、 a^* は赤/緑を、 b^* は青/黄色を定義する。一実施形態において、 $L^* a^* b^*$ 色空間で観察された色変化とは、 E が1、2、3、5、6、8、10、20、30、又は更には40を超えることを意味し、 E^*_{ab} は、 L^* の変化の2乗と、 a^* の変化の2乗と、 b^* の変化の2乗と、を加えた和の平方根に等しい。CIELCH色空間では、 L^* は明度を定義し、 C^* は彩度を定義し、 h は色相角である。一実施形態において、 $L^* C^* h$ 色空間における色変化とは、 H が1、2、3、5、6、8、10、20、30、40、又は更には50を超えることを意味し、 H は、 E^* の変化の2乗から、 L^* の変化の2乗と C の変化の2乗とを加えた和を差し引いた差の平方根に等しい。一実施形態において、CMC許容差を使用して、視覚的評価と測定された色差との間によりよい一致をもたらすことができる。CMC許容差系は、標準色の周囲の楕円形を画定する数学的計算であり、これにより形状が変化し、人間の目に見える色変化によりよく一致する。例えば、人間の目は明度よりも彩度の変化に対してより感度が高く、これがCMC許容差に考慮される。

【0046】

第1及び第2成分中の染料は、変化の視覚的指示をもたらすのに十分な量で存在しているべきである。必要な染料の量は、組成物の天然色、及び色変化の望ましい量(例えば、検出器が鋭敏である場合は色変化が少なく済み、色変化が見えにくい場合はより多くの変化が必要になり得る)などの、数多くの要素に依存する。加えて、必要な染料の量は、染料の着色強度にも依存する。染料は、組成物を効果的に着色するのに十分な着色強度を有しているべきであり、必要な色変化をもたらすべきである。着色強度の一般的な測定は、染料の「吸光係数」である。一般に、吸光係数が高いほど、分子当たりの着色寄与が大きい。望ましい。吸光係数の低い染料は、望ましくないが、それにもかかわらず採用されることがあり、その場合はある程度高い濃度で使用される。本開示について、染料の量は好ましくは、組成物の色に対する染料の寄与が、裸眼で容易に観察できるような十分な量であるべきである。この組成物は、組成物の合計重量(例えば、貯蔵寿命指示組成物の場合は、合計重量とはエポキシ硬化剤の重量であり、4色変化組成物の場合は、合計重量とはエポキシ樹脂系の合計重量である)に対して、0.0001%、0.001%、0.005%、0.01%、0.05%、0.1%、又は更には0.5%から、0.75%、1.0%、1.5%、2.0%、3.0%、4.0%、4.5%又は更には5.0%までの間で含まれ得る。

【0047】

低い分子吸光係数を有する染料の場合、したがって、高い分子吸光係数を有する染料と同じ色強度を達成するには、より多くの量の染料が必要になることが、染料化学技術分野業者には理解されよう。

【0048】

加えて、この染料(液体又は固体であり得る)は、着色される組成物に可溶性であるべきである。本明細書で使用される「可溶性」染料とは、望ましい使用条件下で初期又は未硬化組成物(例えば組成物中に存在する溶解共力剤又は表面活性剤など、任意の可溶化剤)と混合すると、溶解して均質に着色した組成物を形成するような染料である。そのような使用条件には、温度(例えば、組成物の使用及び硬化中に遭遇した温度範囲を上回る)、時間(例えば、組成物が未硬化状態にある時間の長さ)、及び濃度(例えば、組成物の硬化指示染料の濃度)が挙げられる。

【0049】

染料含有組成物は、所望により、1つ以上の好適な助溶剤を含み得る。助溶剤は、染料及び/又はその他の補助剤を組成物中に溶かすのを容易にし、反応物の均一な混合を容易

10

20

30

40

50

にし、又は組成物の粘度若しくは流動性を調整するために、採用され得る。硬化性エポキシ樹脂及び／又はエポキシ硬化剤と共に使用するのに好適な助溶剤には、芳香族炭化水素（例えば、キシレン及びトルエン）、脂肪族炭化水素（例えば、ヘキサン及び石油スピリット）、ハロゲン化炭化水素（例えば、クロロベンゼン及びトリクロロエタン）が挙げられる。溶媒は、可視光に対して透過性であることが望ましい。一実施形態において、組成物は約 70、40、又は更には 10 重量パーセントの助溶剤を含む。

【0050】

一実施形態において、染料は、助溶剤の存在なしに、関心対象の組成物中に可溶性である。

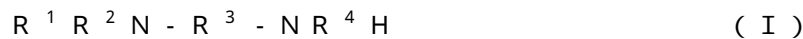
【0051】

エポキシ硬化剤

本開示において好適な硬化剤は、一級又は二級の直鎖又は分枝状の長鎖アミンであり、一級アミンが好ましい。一実施形態において、硬化剤は、約 150 g / モルを上回る、例えば、200 ~ 700 g / モルの分子量を有する。典型的には、硬化剤は、3000 g / モル未満の分子量を有する。

【0052】

好適な硬化剤の例としては、一般式



（式中、 R^1 、 R^2 及び R^4 は、互いに独立して水素、直鎖若しくは分枝のアルキル又は直鎖若しくは分枝のポリオキシアルキル部分を表わす）に従うようなものが挙げられる。

【0053】

残基 R^1 、 R^2 、 R^4 は、約 1 ~ 25 個の炭素原子を含有する炭化水素又は 3 ~ 25 個の炭素原子を含有するポリエーテルを含有してよい。 R^1 、 R^2 及び R^4 の残基のうち、好ましくはその 1 つ、より好ましくはその 2 つ、最も好ましくはその全てが水素である。

【0054】

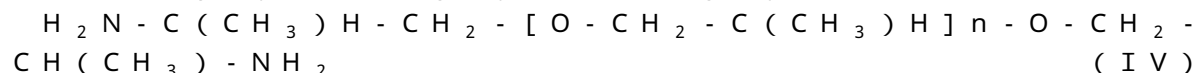
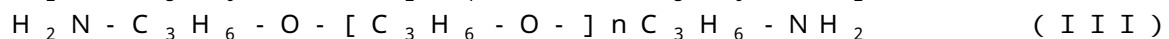
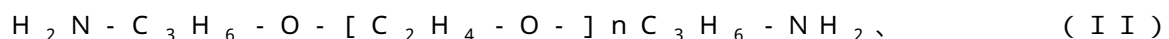
R^3 は、直鎖若しくは分枝の少なくとも 5 個の炭素原子を有するアルキル、アルキルアミン、ポリアミノアルキル、ポリアミドアルキル、アルキルエーテル又はポリオキシアルキル残基を表わす。

【0055】

好ましくは、 R^3 はポリエーテルであり、硬化剤は、ポリプロピレンオキシド又はポリエチレンオキシドから誘導可能なポリエーテルアミンを含むポリエーテルアミン又はポリエーテルジアミンである。 R^3 は、二量体又は三量体のカルボン酸をポリエーテルアミンと反応させることによって誘導可能なものを含む、ポリアミドアミン又はポリアミドジアミンであってもよい。

【0056】

使用可能な好適なポリエーテルアミンとしては、一般式、



に対応するものが挙げられるが、これらに限定されない。式中、 n は 1 ~ 34 の範囲であり、例えば 1、2、3、4、5、又は 1 ~ 2（例えば、1.5 又は 1.7）、2 ~ 3（例えば、2.5 又は 2.7）、3 ~ 4（例えば、3.5 又は 3.7）、4 ~ 5（例えば、4.5 又は 4.7）、又は n は 31、32、33、若しくは 31 ~ 33 である。

【0057】

好適なアミンは、商品名「PC AMINE DA」として Nitroil (Germany) から、又は商品名「JEFFAMINE」として Huntsman (Belgium) から入手可能である。特に好ましい硬化剤は、4, 7, 10 - トリオキサトリデカン - 1, 13 - ジアミン (TTD) である。TTD は、例えば、BASF 社又は Nitro

10

20

30

40

50

oil 社から市販されている。

【0058】

硬化剤の組み合わせ、例えば、2つ以上のポリエーテルジアミンの組み合わせもまた好適である。一実施形態において、硬化剤は、式(II)、(III)又は(IV)による硬化剤のうちの少なくとも1つを含む。

【0059】

硬化剤組成物における1つ以上の硬化剤は、約10～約50重量%の量で存在してよく、好ましくは約15～約45重量%の量で存在し得る。いくつかの実施形態において、硬化剤は、その化学量論的比率よりも多い量で合計組成物中に存在してもよい。すなわち、硬化剤は、アミン活性水素対エポキシ官能基のモル比が1.0より大(典型的には1.10～1.30)であってよい。

10

【0060】

更なる実施形態では、硬化剤に加えて、硬化を促進するための1つ以上の金属塩触媒を含む組成物が提供される。使用可能な好適な触媒は当該技術分野において既知であり、第I族金属、第II族金属又はランタノイドの塩が挙げられ、アニオンは、ニトレート、ヨウ化物、チオシアネート、トリフレート、アルコキシド、パークロレート、スルホネート、及びこれらの水和物から選択される。

【0061】

ほとんどの用途について、触媒は、エポキシ樹脂系の総重量を基準にして、約0.05～15重量%未満で使用されるであろう。

20

【0062】

硬化性エポキシ樹脂

本開示の組成物において有用な硬化性エポキシ樹脂としては、1つ以上の多官能性グリシジルエーテルを含有するモノマーなどのエポキシ官能化モノマーから誘導されるようなものが挙げられる。

【0063】

硬化性エポキシ樹脂の典型的なモノマーには、二価アレン、脂肪族ジオール、又は脂環式ジオールのグリシジルエーテルが挙げられる。脂肪族ジオールのグリシジルエーテルとしては、例えば、ポリオキシアリキレングリコールのジグリシジルエーテルなどの1つ以上の末端エポキシ基を有する直鎖又は分枝状高分子エポキシドが挙げられる。

30

【0064】

芳香族グリシジルエーテルの例としては、2個のヒドロキシ基を含むアレン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ようなものが挙げられるが、これらに限定されない。本明細書において参照される場合、2個のヒドロキシ基を含むアレンは、エピクロロヒドリン(epichlorhydrin)と反応可能な2個の水素原子を有するアレンである。有用な2個のヒドロキシ基を含むアレンの例としては、レゾルシノール、カテコール、ヒドロキノン、及び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、p, p'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ジナフチルメタンを含む多核フェノール、並びに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エタン、ジヒドロキシジフェニルトリエチルメチルメタン、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。

40

【0065】

エポキシ樹脂の好ましい例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF又はその両方から誘導可能な1つ以上の反復単位を有するようなものが挙げられる。エポキシ樹脂の

50

その他の好ましい例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF又はその両方とエピクロロヒドリンとにより調製することができるようなものが挙げられる。エポキシ樹脂は、約170～約10,000、好ましくは約200～約3,000g/モルの範囲の分子量を有してよい。樹脂の平均的エポキシ官能基数は、典型的には、1又は2よりも多く、4よりも少ない。ノボラックタイプの樹脂も採用することができる。

【0066】

いくつかの実施形態において、硬化性エポキシ樹脂は、その化学量論的比率よりも多い量で合計組成物中に存在してもよい。すなわち、硬化性エポキシ樹脂は、アミン活性水素対エポキシ官能基のモル比が1.0より小さくてもよい(典型的には1.10～1.30)。

10

【0067】

本発明で有用な市販の芳香族及び脂肪族エポキシドの例としては、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(例えば、商品名「EPON 828」、「EPON 1001」、「EPON 1310」及び「EPON 1510」(Hexion Specialty Chemicals GmbH (Rosbach, Germany)、並びに「DER-331」、「DER-332」、及び「DER-334」(Dow Chemical Co)として入手可能))；ビスフェノールFのジグリシジルエーテル(例えば、EPICLON 830 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.))、並びに難燃性エポキシ樹脂(例えば、臭素化ビスフェノール型エポキシ樹脂である「DER 580」(Dow Chemical Co))が挙げられる。

20

【0068】

添加剤

染料の他に、硬化剤成分及び/又は硬化性エポキシ樹脂成分には、強化剤、反応性希釈剤、レオロジー調節剤、接着促進剤、顔料、難燃剤、抗酸化剤、及び/又は耐紫外線剤などの充填剤が含まれ得る。充填剤の最適量は、硬化剤及び/若しくは硬化性エポキシ樹脂中、又は硬化性組成物全体中にある、他の成分の量と特性に依存する。最適量は、所定の実験、例えば、組成物のブルックフィールド粘度、又は硬化済み組成物の特性を測定することによって決定することができる。

【0069】

代表的な強化剤としては、ブタジエン-(アクリロ)ニトリルゴム(BNR)が挙げられる。BNRは、1,2-ブタジエン及び/又は1,3-ブタジエン、並びに例えば2-プロペンニトリル(アクリロニトリル)などのニトリル官能部含有オレフィンから誘導される反復単位を含むコポリマーである。

30

【0070】

典型的なBNRは、80,000より大きく、600,000Pa・s(パスカル秒)未満のブルックフィールド粘度(27℃)を有する。好ましくはBNRは、低粘度(27℃で約100,000～約300,000Pa・sのブルックフィールド粘度)を有する。BNRは、周囲条件にて固体又は液体であってよい。ブタジエンアクリロニトリルゴムは、好ましくはアミンで末端処理されている。好適なBNRは、例えば、Emerald Performance Materialsから商品名「HYCAR」として市販されている。

40

【0071】

反応性希釈剤を添加することにより、接着剤組成物の流動特性を制御することができる。好ましくは、希釈剤は硬化剤の一部である。好適な希釈剤は少なくとも1つの反応性末端部分、好ましくは飽和又は不飽和の環状骨格鎖を有し得る。好ましい反応性末端エーテル部分としては、グリシジルエーテルが含まれる。好適な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、1,4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジジオールのジグリシジルエーテル、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。市販されている反応性希釈剤には、例えば、

50

商品名「HELOXY MODIFIER 107」(Hexion(Netherlands))、「EPODIL 757」(Air Products(Allentown, PA(USA)))、「EPILOX P13-26」(Leuna Harze(Germany))が挙げられる。

【0072】

希釈剤の最適量は、硬化剤又は全組成物中に存在するその他の成分の量及び特性に依存する。最適量は、所定の実験、例えば、硬化剤のブルックフィールド粘度を測定することによって決定することができる。

【0073】

レオロジー調整剤の典型例としては、シリカゲル、ケイ酸カルシウム、リン酸塩、モリブデン酸塩、ヒュームドシリカ、ベントナイト若しくはウォラストナイトなどの粘土、有機粘土、アルミニウム三水和物、中空ガラス微小球、中空高分子微小球及び炭酸カルシウムが挙げられるが、これらに限定されない。市販のレオロジー調整剤としては、例えば、「SHIELD EX AC5」(Grace Davison(Columbia, MD/USA)) (合成非晶質シリカ、水酸化カルシウム混合物)；CAB-O-SIL TS 720 (Cabot GmbH(Hanau, Germany)) (ポリジメチルシロキサンポリマーで処理された疎水性ヒュームドシリカ)；ガラスビーズ・クラスIV (250~300マイクロメートル) Micro-billes de verre 180/300 (CVP S.A.(France))；ガラスバブルK37 (3M Deutschland GmbH(Neuss, Germany))、MINSIL SF 20 (Minco Inc.(510 Midway, Tennessee, USA)) (アモルファスシリカ)；APYRAL 24 ESF (Nabaltec GmbH(Schwandorf, Germany)) (アモルファス、ヒュームドシリカ)；AEROSIL (商標) R. 202 (Degussa(Germany)) (処理済みヒュームドシリカ)が挙げられる。

【0074】

難燃剤の例としては、アルミニウム三水和物、又は水酸化マグネシウム、赤燐、及びポリリン酸アンモニウムが挙げられるがこれらに限定されない。市販製品の例としては、Portaflame SG40 (Ankerpoort(Netherlands))、アルミニウム三水和物、エポキシシラン官能化(2重量%)アルミニウム三水和物が挙げられる。

【0075】

色素としては、無機又は有機色素を挙げてよい。典型例としては、酸化第二鉄、れんが粉、カーボンブラック、酸化チタンなどが挙げられるが、これらに限定されない。顔料は、本明細書に記述されているように、本開示の色変化を覆い隠すものでない限り、存在し得る。

【0076】

接着促進剤、例えば、シラン含有化合物が含まれていてもいなくてもよい。市販の接着促進剤の一例としては、シランZ-6040 (-グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン) (DOW-Corning(Seneffe, Belgium))が挙げられる。

【0077】

適用と混合

染料は、染料粉末と共に成分を激しく攪拌若しくはすりつぶすことによって、又は個々の成分を染料の溶液と混合することによって、硬化性エポキシ樹脂及び/又は硬化剤に組み込まれ得る。例えば、溶媒中の溶液と共に、成分中に組み込まれる。好適な溶媒には、ケトン(例えば、メチルエチルケトン)、ポリエチレングリコール、及びポリカーボネートが挙げられる。そのような溶液は、できる限り濃縮すべきであり、例えば2~20%の濃度とする。

【0078】

10

20

30

40

50

硬化剤及び硬化性エポキシ樹脂組成物は、カートリッジ内に収容され、例えば、共通ノズルを通じて同時に２つの成分を押し出すことによって、硬化性組成物へと変換され得る。前駆体組成物は、室温で適用してよい。

【 0 0 7 9 】

硬化剤及び硬化性エポキシ樹脂組成物又は硬化性組成物を、望む表面に適用するには、例えば、手動式アプリータ又は空気式アプリータを用いて実行することができる。手動式及び空気式アプリータは、例えば、３Ｍ社（Ｓｔ．Ｐａｕｌ、ＭＮ、ＵＳＡ）からのＥＰＸ手動式又はＥＰＸ空気式アプリータとして入手可能である。

【 0 0 8 0 】

硬化は、室温にて実施してよい。所望により加熱してよいが、加熱は必須ではない。

10

【 0 0 8 1 】

硬化性エポキシ樹脂を硬化剤と混合するのは、既知の方法で行う。硬化性エポキシ樹脂と硬化剤との比は、体積又は重量比で４：１～１：４であってよく、好ましくは２：１であり、最も好ましくは１：１である。混合物は、攪拌器又は混合スクリューで、手動又は機械的に達成することができる。ユーザーは、混合物が混合及び／又は硬化の完全度を視覚的に評価できるように、硬化性エポキシ樹脂と硬化剤とを混合したいと考える可能性がある。

【 0 0 8 2 】

硬化性エポキシ樹脂の硬化剤による硬化は、当該技術分野において既知の通常手段によって起こる。例えば、化合物は室温で０．５～１０時間かけて硬化され得、又は高温（例えば３０～１７０）で５～６０分かけて硬化され得る。

20

【 0 0 8 3 】

２成分エポキシ樹脂系に染料を添加することにより、この通常採用される硬化手順又は反応成分が変えられるべきではない。

【 0 0 8 4 】

本開示の項目

項目１．アミン系硬化剤と第１染料とを含み、第１色を有する第１成分と、硬化性エポキシ樹脂と第２染料とを含み、第２色を有する第２成分と、を含む、エポキシ組成物。

【 0 0 8 5 】

項目２．前記第１色及び第２色が視覚的に異なる、項目１に記載の組成物。

30

【 0 0 8 6 】

項目３．第１成分と第２成分とが混合されて混合物を形成し、混合物が第３色を有する、項目１又は２に記載の組成物。

【 0 0 8 7 】

項目４．第３色が、第１色及び第２色とは視覚的に異なる、項目３に記載の組成物。

【 0 0 8 8 】

項目５．第３色が、第１色と第２色との視覚的な加算ではない、項目４に記載の組成物。

【 0 0 8 9 】

項目６．混合物が硬化し、その硬化した混合物が第４色を有する、項目３～５のいずれか一項に記載の組成物。

40

【 0 0 9 0 】

項目７．第４色が、第１色、第２色、及び第３色と視覚的に異なる、項目６に記載の組成物。

【 0 0 9 1 】

項目８． L^*C^*h 色空間で計算した場合の色差が、少なくとも１である H を有する、項目７に記載の組成物。

【 0 0 9 2 】

項目９． $L^*a^*b^*$ 色空間で計算した場合の色差が、少なくとも１である E を有する、項目７又は８に記載の組成物。

50

【 0 0 9 3 】

項目 1 0 . 第 1 染料が、トリアリールメタン化合物、アゾ化合物、及びこれらの組合せのうちの少なくとも 1 つである、項目 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【 0 0 9 4 】

項目 1 1 . 第 2 染料が、トリアリールメタン化合物、アゾ化合物、及びこれらの組合せのうちの少なくとも 1 つであり、ただし第 1 染料と第 2 染料が同じではない、項目 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の組成物。

【 0 0 9 5 】

項目 1 2 . 第 1 染料と第 2 染料のうちの少なくとも 1 つが、カチオン性トリアリールメタン化合物である、項目 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の組成物。

10

【 0 0 9 6 】

項目 1 3 . カチオン性トリアリールメタン化合物が、一級アミンと可逆的に反応する、項目 1 2 に記載の組成物。

【 0 0 9 7 】

項目 1 4 . 第 1 染料と第 2 染料のうちの少なくとも 1 つが造塩発色性染料であり、水溶液中で pH 7 ~ 9 の範囲の色遷移範囲を含む、項目 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の組成物。

【 0 0 9 8 】

項目 1 5 . 第 1 染料がパテントブルー V である、項目 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の組成物。

20

【 0 0 9 9 】

項目 1 6 . 第 2 染料がクレゾールレッドである、項目 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の組成物。

【 0 1 0 0 】

項目 1 7 . 第 2 染料がエリオクロムブラック T である、項目 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の組成物。

【 0 1 0 1 】

項目 1 8 . 第 1 染料がプロモチモールブルーである、項目 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の組成物。

【 0 1 0 2 】

項目 1 9 . 第 2 染料がメチルレッドである、項目 1 ~ 1 1 又は項目 1 5 のいずれか一項に記載の組成物。

30

【 0 1 0 3 】

項目 2 0 . アミン系硬化剤が、式：



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^4 は、互いに独立して水素、直鎖若しくは分枝のアルキル又は直鎖若しくは分枝のポリオキシアルキル部分を表わす) から選択される、項目 1 ~ 1 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【 0 1 0 4 】

項目 2 1 . 硬化性エポキシ樹脂が、ビスフェノール A とエピクロロヒドリンの反応生成物を含む、項目 1 ~ 2 0 のいずれか一項に記載の組成物。

40

【 0 1 0 5 】

項目 2 2 .

アミン系硬化剤及び第 1 造塩発色性染料を含み、第 1 造塩発色性染料が第 1 色遷移範囲を有する第 1 成分と、第 2 造塩発色性染料を含む硬化性エポキシ樹脂を含み、第 2 色遷移範囲を有する第 2 成分と、を含む、2 成分エポキシ組成物。

【 0 1 0 6 】

項目 2 3 . 第 1 色遷移範囲又は第 2 色遷移範囲のうちの少なくとも 1 つが、水溶液中で測定したときに 7 ~ 9 である、項目 2 2 に記載の 2 成分エポキシ組成物。

【 0 1 0 7 】

50

項目 2 4 . 第 1 造塩発色性染料と第 2 造塩発色性染料のうちの少なくとも 1 つが、クレゾールレッド、エリオクロムブラック T、チモールブルー、プロモチモールブルー、及びこれらの組合せのうちの少なくとも 1 つである、項目 2 2 ~ 2 3 のいずれか一項に記載の 2 成分エポキシ組成物。

【 0 1 0 8 】

項目 2 5 .

アミン系硬化剤と、(i) カチオン性トリアリールメタン染料 (カチオン性トリアリールメタン染料は、可逆的に一級アミンと反応する)、(i i) 水溶液中で測定したときに、p H が 7 ~ 1 2 の色遷移範囲を有する造塩発色性染料、又は (i i i) これらの組合せ、の中から選択される染料と、を含む、貯蔵寿命指示組成物。

10

【 0 1 0 9 】

項目 2 6 . 前記アミン系硬化剤が、式：



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^4 は、互いに独立して水素、直鎖若しくは分枝のアルキル又は直鎖若しくは分枝のポリオキシアリル部分を表わす) から選択される、項目 2 5 に記載の貯蔵寿命指示組成物。

【 0 1 1 0 】

項目 2 7 . 染料が、クレゾールレッド、チモールブルー、パテントブルー V、エリオクロムブラック T、プロモチモールブルー、及びこれらの組合せのうちの少なくとも 1 つである、項目 2 4 又は 2 5 に記載の貯蔵寿命指示組成物。

20

【 0 1 1 1 】

項目 2 8 . アミン系硬化剤及び前記染料を含む組成物が初期色を有し、アミン系硬化剤の経時変化に伴い第 2 色を有する、項目 2 5 ~ 2 7 のいずれか一項に記載の貯蔵寿命指示組成物。

【 0 1 1 2 】

項目 2 9 . 第 2 色と初期色とが視覚的に異なる色である、項目 2 8 に記載の貯蔵寿命指示組成物。

【 0 1 1 3 】

項目 3 0 . $L^* C^* h$ 色空間で計算した場合の色差が、少なくとも 1 である H を有する、項目 2 9 に記載の貯蔵寿命指示組成物。

30

【 0 1 1 4 】

項目 3 1 . $L^* a^* b$ 色空間で計算した場合の色差が、少なくとも 1 である E を有する、項目 2 9 に記載の貯蔵寿命指示組成物。

【 0 1 1 5 】

項目 3 2 . アミン系硬化剤及び第 1 染料を含み、第 1 色を有する第 1 成分を、硬化性エポキシ樹脂及び第 2 染料を含み、第 2 色を有する第 2 成分と混合して、第 3 色を形成し、この混合物を硬化させて第 4 色を形成し、第 1 色、第 2 色、第 3 色、及び第 4 色は色が視覚的に異なるような、2 成分エポキシ組成物の混合及び硬化を示す方法。

【 0 1 1 6 】

項目 3 3 . $L^* C^* h$ 色空間で計算した場合の色差が、少なくとも 1 である H を有する、項目 3 2 に記載の方法。

40

【 0 1 1 7 】

項目 3 4 . $L^* a^* b$ 色空間で計算した場合の色差が、少なくとも 1 である E を有する、項目 3 2 に記載の方法。

【 0 1 1 8 】

項目 3 5 . アミン系硬化剤が、式：



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^4 は、互いに独立して水素、直鎖若しくは分枝のアルキル又は直鎖若しくは分枝のポリオキシアリル部分を表わす) から選択される、項目 3 2 ~ 3 4 のいずれか一項に記載の方法。

50

【 0 1 1 9 】

項目 3 6 , 硬化性エポキシ樹脂が、ビスフェノール A とエピクロロヒドリンの反応生成物を含む、項目 3 1 ~ 3 5 のいずれか一項に記載の方法。

【実施例】

【 0 1 2 0 】

本開示の利点及び実施形態を以降の実施例によって更に例示するが、これら実施例において列挙される特定の材料及びそれらの量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を不当に制限するものと解釈されるべきではない。これらの実施例では、全ての比率、割合及び比は、特に断らないかぎり重量に基づいたものである。

【 0 1 2 1 】

材料はいずれも、例えば、Sigma - Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) から市販されているものか、あるいは特に断らない又は明らかでない限り、当業者には既知のものである。

【 0 1 2 2 】

【表 1】

表 1 材料

名称	供給元
硬化性樹脂	ビスフェノール-Aのジグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、分子量700グラム/モル未満、商品名「EPIKOTE 828」として Hexion Specialty Chemicals GmbH (Rosbach, Germany) から販売
TTD	4, 7, 10-トリオキサトリデカン-1, 13-ジアミン, BASF (Ludwigshafen, Germany) から入手可能
硬化性樹脂2	ポリアミド樹脂、商品名「VERSAMID 140」としてBASF (Ludwigshafen, Germany) から販売
ポリエーテルアミン	3, 3'-エチレンジオキシビス (プロピルアミン)、商品名「JEFFAMINE ED-176」としてHuntsman Holland B. V (Rozenburg, The Netherlands) から販売
硬化剤	2, 4, 6-トリ (ジメチルアミノメチル) フェノール、商品名「AMCAMINE K54」としてAir Products and Chemicals Inc. (Allentown, PA) から販売
エポキシ硬化剤	ブタジエン系コア/シエルポリマー (37重量%) をエポキシ樹脂 (ビスフェノールAのジグリシジルエーテル) 中に分散、商品名「KANE ACE MX-257」としてKANEKA Belgium N. V. (Westerlo-Oevel, Belgium) から販売
モノマー	トリメチロールプロパントリアクリレート、商品名「SR351」としてStartomer Co. Inc. (Exton, PA) から販売
水酸化アルミニウム	水酸化アルミニウム、商品名「APYRAL 24 ATH」としてNabaltec AG (Schwandorf, Germany) から販売
アクリル酸	水アクリル酸、BASF (Ludwigshafen, Germany) から販売
シリカ	疎水性ヒュームドシリカ、ポリメチルシリキサンで処理済み、商品名「AEROSIL R202」としてEvonik Degussa GmbH (Hanau, Germany) から販売
シリカ2	ヒュームドシリカ、商品名「AEROSIL 200」としてEvonik Degussa GmbH (Hanau, Germany) から販売
ガラスビーズ	ガラスビーズ (200~300nm)、CVP SAS (Linselles Cedex, France) から入手可能
染料1	フリアントグリーン、[4-[4-(ジエチルアミノ) フェニル]-フェニルメチリデン] シクロヘキサ-2, 5-ジエン-1-イルリデン] - ジエチルアザニウム：硫酸、Merck KGaA (Darmstadt, Germany) から入手可能
染料3	プロモチモールブルー、2-プロモ-4-[3-(3-プロモ-4-ヒドロキシ-2-メチル-5-プロパン-2-イルフェニル) - 1, 1-ジオキソベンゾ] [c] オキサチオール-3-イル] -3-メチル-6-プロパン-2-イルフェノール、Fluka Chemie AG (Buchs, Switzerland) から入手可能
染料4	エリオクロムブラックT、ナトリウム (4Z) -4-[1-(ヒドロキシ-ナフタレン-2-イル) ヒドラジニリデン] -7-ニトロ-3-オキソナフタレン-1-スルホネート、Merck KGaA (Darmstadt, Germany) から入手可能
染料6	メチルバイオレット6B、[4-[ビス (4-ジメチルアミノフェニル) -メチリデン] シクロヘキサ-2, 5-ジエン-1-イルリデン] - ジメチルアザニウムクロリド、Fluka Chemie AG (Buchs, Switzerland) から入手可能
染料7	メチルオレンジ、ナトリウム4-(4-ジメチルアミノフェニル) ジアゼニルベンゼンスルホネート、Fluka Chemie AG (Buchs, Switzerland) から入手可能
染料8	メチルレッド、2-(4-ジメチルアミノフェニル) ジアゼニル安息香酸ナトリウム塩、Merck KGaA (Darmstadt, Germany) から入手可能
染料9	クレゾールレッド、4-[3-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) -1, 1-ジオキソベンゾ] [c] オキサチオール-3-イル] -2-メチルフェノール、Fluka Chemie AG (Buchs, Switzerland) から入手可能
染料10	バテントブルーV (FBL5)、カルシウム4-[4-(ジエチルアザニウム) フェニル] - (4-ジエチルアザニウムイリデン) シクロヘキサ-2, 5-ジエン-1-イルリデン] メチル] -6-ヒドロキシベンゼン-1, 3-ジスルホネート、Ciba Specialty Chemicals (Basel, Switzerland) から入手可能
染料11	チタンイエロー-G、ナトリウム6-メチル-2-[4-[2-[4-(6-メチル-7-スルホナート-1, 3-ベンゾチアゾル-2-イル) フェニル] イミノ] ヒドラジニル] フェニル] -1, 3-ベンゾチアゾル-7-スルホネート、Fluka Chemie AG (Buchs, Switzerland) から入手可能
染料12	チモールブルー、4-[3-(4-ヒドロキシ-2-メチル-5-プロパン-2-イルフェニル) -1, 1-ジオキソベンゾ] [c] オキサチオール-3-イル] -5-メチル-2-プロパン-2-イルフェノール、Fluka Chemie AG (Buchs, Switzerland) から入手可能
染料13	バテントブルーV (FBL5)、ナトリウム4-[4-(ジエチルアザニウム) フェニル] - (4-ジエチルアザニウムイリデン) シクロヘキサ-2, 5-ジエン-1-イルリデン] メチル] -6-ヒドロキシベンゼン-1, 3-ジスルホネート、Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Riedstrasse 2, 89555 Steinheim, Germany) から入手可能

成分A (アミン系硬化剤) の調製：20 g のTTDを、10重量% (2.0 g) のシリカと、ミキサー (商品名「DAC 150 FV SPEED MIXER」としてHau s ch i l d E n g i n e e r i n g (H a m m, G e r m a n y) から販売) を用いて3500rpmで2分間混合する。次に、染料を5mgずつ加え、色の良好な視覚的印象が達成されるまで加える。各追加の後に、混合物を再びミキサーを使って3500rpmで1分間混合する。

10

20

30

40

50

【0123】

成分B（エポキシ硬化性樹脂）の調製：20gの硬化性樹脂を、10重量%（2.0g）のシリカと、ミキサー（商品名「DAC 150 FV SPEEDMIXER」としてHauschild Engineering（Hamm、Germany）から販売）を用いて3500rpmで2分間混合する。次に、染料を5mgずつ加え、色の良好な視覚的印象が達成されるまで加える。各追加の後に、混合物を再びミキサーを使って3500rpmで1分間混合する。

【0124】

成分Cの調製：約51重量%の硬化性樹脂2、約10重量%のポリエーテルアミン、約3.4重量%の硬化剤、約5重量%のシリカ2、約30重量%の水酸化アルミニウム、及び約1重量%のガラスビーズを一緒に合わせ、ミキサー（商品名「DAC 150 FV SPEEDMIXER」としてHauschild Engineering（Hamm、Germany）から販売）を用いて3500rpmで2分間混合する。次に、染料を5mgずつ加え、色の良好な視覚的印象が達成されるまで加える。各追加の後に、混合物を再びミキサーを使って3500rpmで1分間混合する。

【0125】

成分Dの調製：約31重量%の硬化性樹脂、約10.5重量%のエポキシ強化剤、約26重量%のモノマー、約6重量%のシリカ、約0.2重量%のアクリル酸、約25重量%の水酸化アルミニウム、及び約1%のガラスビーズを一緒に合わせ、ミキサー（商品名「DAC 150 FV SPEEDMIXER」としてHauschild Engineering（Hamm、Germany）から販売）を用いて3500rpmで2分間混合する。次に、染料を5mgずつ加え、色の良好な視覚的印象が達成されるまで加える。各追加の後に、混合物を再びミキサーを使って3500rpmで1分間混合する。

【0126】

実験1～4（Ex. 1～4）及び比較例A～F（CE A～F）：0.25グラムの成分Aを、（イソプロピルアルコールで）きれいにしたばかりのガラス基材上に置き、これを、内部が富二酸化炭素雰囲気（窒素）の密封したガラス容器内に補完し、湿気の多い周囲空気を模する。そのような環境を作り出すため、濃塩酸2滴を20gの固体炭酸カルシウムに加える。1時間毎に、炭酸塩に対し酸を2滴追加する。5時間後、追加を止め、サンプルを一晩置く。最初と、試験期間中にわたって定期的に、サンプルの視覚的評価を行う。結果を表2に示す。Ex. 1は急速に色が変わったが、Ex. 2～4では色変化は時間経過に従い、もっとゆるやかであった。

【0127】

【表2】

表2

	使用した染料	初期の色	24時間後の色
CE A	1	透明、無色	透明、無色
CE B	6	透明、無色	透明、無色
CE C	7	透明、鮮やかな黄色	透明、鮮やかな黄色
Ex. 1	9	透明、オレンジ色	透明、深い紫色
Ex. 2	12	透明、薄い黄色	透明、薄い青色
CE D	3	透明、青色	透明、青色
Ex. 3	4	透明、濃い青色	透明、薄い黄色
CE E	11	透明、黄色	透明、黄色
CE F	8	透明、黄色	透明、黄色
Ex. 4	10	透明、無色	透明、青色

実験5～17（Ex. 5～17）及び比較例G～AD（CE G～AD）：成分A及び

Bを、成分Aが1部、成分Bが3部の重量比で、印刷されていない白いトランプカードの上に置いた。この2つをスパチュラを用いて混合し、周囲環境で少なくとも24時間置いた。最初と、再度約24時間後に、混合したサンプルの視覚的評価を行った。表3に、各染料を含む成分A及びBの色を示す。表4に、2成分エポキシ樹脂の混合及び硬化の結果を示す。

【0128】

【表3】

表3

染料	成分Aの色（全サンプルが透明）	成分Bの色（全サンプルが不透明）
1	試験せず	青緑色
3	鮮やかな青色	鮮やかな黄色
4	鉄灰色	バラ色
7	試験せず	黄色
8	淡い黄色	鮮やかなオレンジ色
9	オレンジ色	淡い黄色
10	無色	鮮やかな青色
11	淡い黄橙色	淡い黄色

10

20

【0129】

【表 4】

表 4

	成分 A 染料	成分 B 染料	混合－最初の色 (不透明)	混合－24 時間後の色 (不透明)
E x. 5	1 0	8	黄色	緑色
E x. 6	1 0	1	無色	鮮やかな青色
C E G	1 0	7	黄色	濃い緑色
E x. 7	1 0	9	灰色	鮮やかな青色
C E H	1 0	4	青紫色－スライドは異なって見える	
C E I	1 1	7	黄色	
C E J	1 1	4	青紫色	
C E K	1 1	8	黄色	
E x. 8	1 1	1 0	無色	鮮やかな青色
E x. 9	9	1	オフホワイト	ピンク
C E L	9	7	黄橙色	
C E M	9	3	青紫色	
C E N	9	4	青紫色	
C E O	9	1 1	黄橙色	
C E P	9	8	黄色	
E x. 1 0	9	1 0	オフホワイト	緑青色
C E Q	3	1	褪せた青色	
C E R	3	7	黄緑色	
E x. 1 1	3	9	灰色	ピンク
C E S	3	4	青紫色	
C E T	3	1 1	緑色	
E x. 1 2	3	8	黄緑色	黄色
E x. 1 3	3	1 0	褪せた青色	鮮やかな青色
C E U	8	1	黄色	
C E V	8	7	黄色	
E x. 1 4	8	9	灰色	ピンク
C E W	8	3	青色	
C E X	8	4	青紫色	
C E W	8	1 1	黄色	
E x. 1 5	8	1 0	無色	緑青色
C E Z	4	1	褪せた紫色	
C E A A	4	7	緑色	
E x. 1 6	4	9	灰色	ピンク
C E A B	4	3	青色	
C E A C	4	1 1	緑色	
C E A D	4	8	緑色	
E x. 1 7	4	1 0	褪せた青色	鮮やかな青色

実施例 18：上述の成分 C の調製物を、染料 10 を 0.25 重量% 使用して調製した。
 上述の成分 D の調製物を、染料 8 を 0.18 重量% 使用して調製した。

【0130】

実施例 19：上述の成分 C の調製物を、染料 13 を 0.25 重量% 使用して調製した。
 上述の成分 D の調製物を、染料 8 を 0.18 重量% 使用して調製した。

【0131】

10

20

30

40

50

実施例 20：上述の成分 C の調製物を、染料 10 を 0.25 重量% 使用して調製した。
 上述の成分 D の調製物を、染料 8 を 0.14 重量% 使用して調製した。

【0132】

実施例 21：上述の成分 C の調製物を、染料 13 を 0.25 重量% 使用して調製した。
 上述の成分 D の調製物を、染料 8 を 0.14 重量% 使用して調製した。

【0133】

実施例 18 ~ 20 のそれぞれについて、5 g の成分 C をアルミニウム皿に秤量し、5.5 g の成分 D を第 2 の皿に秤量した。成分 D を成分 C に加え、約 2 分間混合した。このサンプルを次に、透明なパースペクス片の上にすばやく広げ、これを手早くサンプルホルダーに取り付け、白色のスペクトラロン標準を後ろに取り付け、次に UV - Vis 分光光度計（商品名「VARIAN CARY 500」として Varian Inc. (Palo Alto, CA) から販売）で測定した。波長 360 nm ~ 780 nm を 10 nm 刻みでスキャンした。最初のサンプルを測定した後、30 分間にわたり約 1 分に 1 回、サンプルを採取し、次に少なくとも 15 時間にわたって 30 分毎に 1 回採取した。最後に、最初の測定から 24 時間後及び 48 時間後にスペクトルを測定した。ASTM method E308 を使用して、時間に対する E 及び H の色差を計算した。E (E_a, E_b) の結果を図 1 に、H の結果を図 2 に示す。

【0134】

実施例 20 も、4 色の变化について調べた。まず、成分 C を透明なパースペクス片の上に広げ、これを手早くサンプルホルダーに取り付け、白色のスペクトラロン標準を後ろに取り付け、UV - Vis 分光光度計で測定し、L^{*}a^{*}b^{*} 及び L^{*}c^{*}h^{*} 値を決定した。成分 D について、同じ手順を行った。次に成分 C と D とを混合し、すぐに、上述のように UV - Vis で測定した。混合したサンプルを次に、硬化後に再試験した（約 48 時間後）。結果を以下の表 5 に示す。

【0135】

【表 5】

表 5

	成分 D	成分 C	混合後	硬化後
L [*]	74.20	48.62	59.62	40.65
a [*]	0.75	54.54	-4.67	-17.46
b [*]	23.00	32.22	54.90	20.77
C _{ab} [*]	23.01	63.35	55.10	27.13
H _{ab} [*]	1.54	0.53	-1.49	-0.87

実施例 22：10 重量% のシリカ及び 0.25 重量% の染料 10 を有するポリエーテルアミンを含むサンプルを、ペイントブラシを使用して透明なパースペクススライド上に広げた。同様の厚さのサンプルを確保するため、ガラススライドのエッジを使用して、層を「均一にした」。このサンプルをすぐに、Varian Cary 500 UV / Vis 分光光度計の透過モードを使用して、試験を行った。波長 360 nm ~ 780 nm を 10 nm 刻みでスキャンした。終点に達するまで、10 分毎にスペクトルを採取した。透過の最大の変化は 630 nm で生じたため、630 nm での透過率を、各採取について時間経過に対してプロットした。結果を図 3 に示す。

【0136】

実施例 23：10 重量% のシリカ及び 0.25 重量% の染料 13 を有するポリエーテルアミンを含むサンプルを採取し、実施例 22 の記述に従って試験した。結果を図 3 に示す。

【0137】

本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく本発明に予測可能な改変及び変更を行いう

ることは当業者には明らかであろう。本発明は、説明を目的として本出願に記載される各実施形態に限定されるべきものではない。本発明の実施態様の一部を以下の項目 [1] - [3 6] に記載する。

[1]

アミン系硬化剤と第 1 染料とを含み、第 1 色を有する第 1 成分と、硬化性エポキシ樹脂と第 2 染料とを含み、第 2 色を有する第 2 成分と、を含む、エポキシ組成物。

[2]

前記第 1 色及び第 2 色が視覚的に異なる、項目 1 に記載の組成物。

[3]

前記第 1 成分と前記第 2 成分とが混合されて混合物を形成し、前記混合物が第 3 色を有する、項目 1 又は 2 に記載の組成物。

10

[4]

前記第 3 色が、前記第 1 色及び前記第 2 色とは視覚的に異なる、項目 3 に記載の組成物。

[5]

前記第 3 色が、前記第 1 色と前記第 2 色との視覚的な加算ではない、項目 4 に記載の組成物。

[6]

前記混合物が硬化し、前記硬化した混合物が第 4 色を有する、項目 3 ~ 5 のいずれかに記載の組成物。

20

[7]

前記第 4 色が、前記第 1 色、前記第 2 色、及び前記第 3 色と視覚的に異なる、項目 6 に記載の組成物。

[8]

L^*C^*h 色空間で計算した場合の前記色差が、少なくとも 1 である H を有する、項目 7 に記載の組成物。

[9]

$L^*a^*b^*$ 色空間で計算した場合の前記色差が、少なくとも 1 である E を有する、項目 7 又は 8 に記載の組成物。

[1 0]

前記第 1 染料が、トリアリールメタン化合物、アゾ化合物、及びこれらの組合せのうちの少なくとも 1 つである、項目 1 ~ 9 のいずれかに記載の組成物。

30

[1 1]

前記第 2 染料が、トリアリールメタン化合物、アゾ化合物、及びこれらの組合せのうちの少なくとも 1 つである、項目 1 ~ 9 のいずれかに記載の組成物。

[1 2]

前記第 1 染料と前記第 2 染料のうちの少なくとも 1 つが、カチオン性トリアリールメタン化合物である、項目 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の組成物。

[1 3]

前記カチオン性トリアリールメタン化合物が、一級アミンと可逆的に反応する、項目 1 2 に記載の組成物。

40

[1 4]

前記第 1 染料と前記第 2 染料のうちの少なくとも 1 つが造塩発色性染料であり、水溶液中で pH 7 ~ 9 の範囲の色遷移範囲を含む、項目 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の組成物。

[1 5]

前記第 1 染料がパテントブルー V である、項目 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の組成物。

[1 6]

前記第 2 染料がクレゾールレッドである、項目 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の組成物。

[1 7]

前記第 2 染料がエリオクロムブラック T である、項目 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の組成

50

物。

[1 8]

前記第 1 染料がプロモチモールブルーである、項目 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の組成物

。

[1 9]

前記第 2 染料がメチルレッドである、項目 1 ~ 1 1 又は項目 1 5 のいずれかに記載の組成物。

[2 0]

前記アミン系硬化剤が、式：



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^4 は、互いに独立して水素、直鎖若しくは分枝のアルキル又は直鎖若しくは分枝のポリオキシアルキル部分を表わす) から選択される、項目 1 ~ 1 9 のいずれかに記載の組成物。

[2 1]

前記硬化性エポキシ樹脂が、ビスフェノール A とエピクロロヒドリンの反応生成物を含む、項目 1 ~ 2 0 のいずれかに記載の組成物。

[2 2]

アミン系硬化剤及び第 1 造塩発色性染料を含み、前記第 1 造塩発色性染料が第 1 色遷移範囲を有する第 1 成分と、第 2 造塩発色性染料を含む硬化性エポキシ樹脂を含み、第 2 色遷移範囲を有する第 2 成分と、を含む、2 成分エポキシ組成物。

[2 3]

前記第 1 色遷移範囲又は前記第 2 色遷移範囲のうちの少なくとも 1 つが、水溶液中で測定したときに 7 ~ 9 である、項目 2 2 に記載の 2 成分エポキシ組成物。

[2 4]

前記第 1 造塩発色性染料と前記第 2 造塩発色性染料のうちの少なくとも一方が、クレゾールレッド、エリオクロムブラック T、チモールブルー、プロモチモールブルー、及びこれらの組合せのうちの少なくとも 1 つである、項目 2 2 ~ 2 3 のいずれかに記載の 2 成分エポキシ組成物。

[2 5]

アミン系硬化剤と、(i) カチオン性トリアリールメタン染料 (カチオン性トリアリールメタン染料は、可逆的に一級アミンと反応する)、(i i) 水溶液中で測定したときに pH が 7 ~ 1 2 の色遷移範囲を有する造塩発色性染料、又は (i i i) これらの組合せ、の中から選択される染料と、を含む、貯蔵寿命指示組成物。

[2 6]

前記アミン系硬化剤が、式：



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^4 は、互いに独立して水素、直鎖若しくは分枝のアルキル又は直鎖若しくは分枝のポリオキシアルキル部分を表わす) から選択される、項目 2 5 に記載の貯蔵寿命指示組成物。

[2 7]

前記染料が、クレゾールレッド、チモールブルー、パテントブルー V、エリオクロムブラック T、プロモチモールブルー、及びこれらの組合せのうちの少なくとも 1 つである、項目 2 5 又は 2 6 に記載の貯蔵寿命指示組成物。

[2 8]

前記アミン系硬化剤及び前記染料を含む前記組成物が初期色を有し、前記アミン系硬化剤の経時変化に伴い第 2 色を有する、項目 2 5 ~ 2 7 のいずれかに記載の貯蔵寿命指示組成物。

[2 9]

前記第 2 色と前記初期色とが視覚的に異なる色である、項目 2 8 に記載の貯蔵寿命指示組成物。

10

20

30

40

50

[3 0]

L * C * h 色空間で計算した場合の前記色差が、少なくとも 1 である H を有する、項目 2 9 に記載の貯蔵寿命指示組成物。

[3 1]

L * a * b * 色空間で計算した場合の前記色差が、少なくとも 1 である E を有する、項目 2 9 に記載の貯蔵寿命指示組成物。

[3 2]

アミン系硬化剤及び第 1 染料を含み、第 1 色を有する第 1 成分を、硬化性エポキシ樹脂及び第 2 染料を含み、第 2 色を有する第 2 成分と混合して、第 3 色を形成し、この混合物を硬化させて第 4 色を形成し、前記第 1 色、第 2 色、第 3 色、及び第 4 色は色が視覚的に異なるような、2 成分エポキシ組成物の混合及び硬化を示す方法。

10

[3 3]

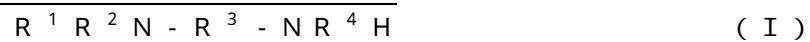
L * C * h 色空間で計算した場合の前記色差が、少なくとも 1 である H を有する、項目 3 2 に記載の方法。

[3 4]

L * a * b * 色空間で計算した場合の前記色差が、少なくとも 1 である E を有する、項目 3 2 に記載の方法。

[3 5]

前記アミン系硬化剤が、式：



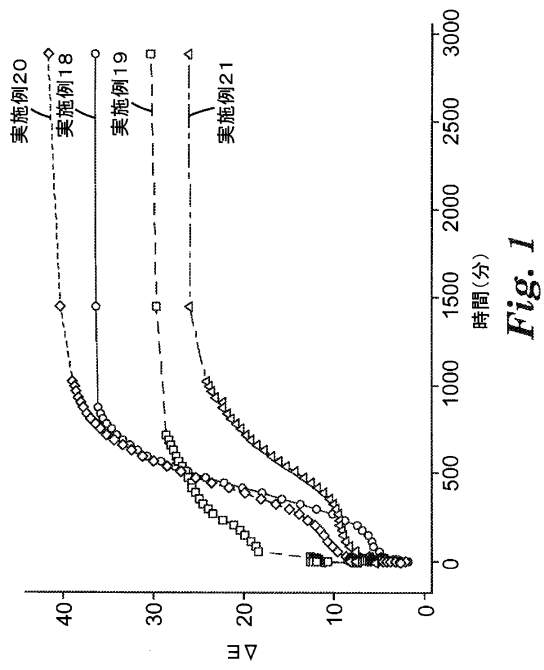
20

(式中、R¹、R²及びR⁴は、互いに独立して水素、直鎖若しくは分枝のアルキル又は直鎖若しくは分枝のポリオキシアリル部分を表わす) から選択される、項目 3 2 ~ 3 4 のいずれかに記載の方法。

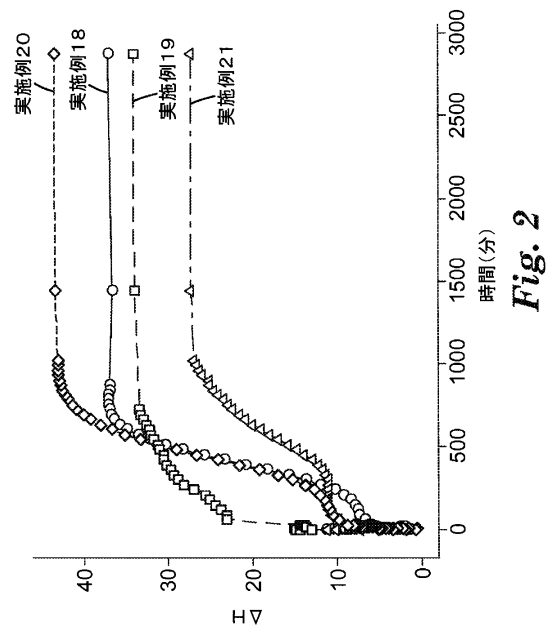
[3 6]

前記硬化性エポキシ樹脂が、ビスフェノール A とエピクロロヒドリンの反応生成物を含む、項目 3 0 ~ 3 4 のいずれかに記載の方法。

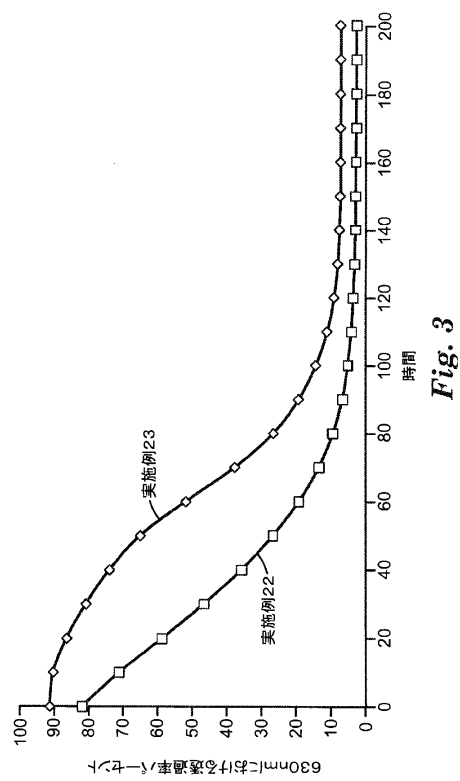
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 B 67/20 (2006.01) C 0 9 B 67/20 F

(74)代理人 100111903
弁理士 永坂 友康

(74)代理人 100128495
弁理士 出野 知

(72)発明者 エイドリアン テー . ユング
ドイツ連邦共和国, 4 1 4 5 3 ノイス, カール シュルツ シュトラッセ 1

審査官 赤澤 高之

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 G 5 9 / 0 0 - 5 9 / 7 2
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8