

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5576496号  
(P5576496)

(45) 発行日 平成26年8月20日(2014.8.20)

(24) 登録日 平成26年7月11日(2014.7.11)

(51) Int.Cl.		F I
<b>CO8G 59/40</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 59/40
<b>CO8K 5/16</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 5/16
<b>CO9D 7/12</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9D 7/12
<b>CO9D 163/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9D 163/00

請求項の数 10 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2012-538808 (P2012-538808)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成22年11月12日 (2010.11.12)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2013-510922 (P2013-510922A)		エルシー
(43) 公表日	平成25年3月28日 (2013.3.28)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(86) 国際出願番号	PCT/US2010/002963		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開番号	W02011/059500		0
(87) 国際公開日	平成23年5月19日 (2011.5.19)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成25年11月11日 (2013.11.11)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	61/281, 161	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成21年11月13日 (2009.11.13)		弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100173107
			弁理士 胡田 尚則

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硬化性組成物であって、  
芳香族エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物、及びそれらの組合せからなる群から選択されるエポキシ化合物；及び

トリメチロールプロパンオクタデカエトキシレートのトリグリシジルエーテルを含む反応性希釈剤；

を含む樹脂成分と、

エポキシ化合物と、アリール脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミン、及びこれらの組合せからなる群から選択される第1アミンとの組み合わせから形成されるアダクト；及び

ホルムアルデヒドと、フェノール化合物と、アリール脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミン、及びこれらの組合せからなる群から選択される第2アミンとの反応から形成されるマンニヒ塩基；

を含む硬化剤成分と、

を含む硬化性組成物。

【請求項 2】

前記フェノール化合物がモノフェノール、ジフェノール、ポリフェノール、及びこれらの組合せからなる群から選択される、請求項 1 記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

前記エポキシ化合物が芳香族エポキシ化合物であり；前記第1アミンが、イソホロンジアミン、m-キシレンジアミン、及びこれらの組合せからなる群から選択され；前記第2アミンがイソホロンジアミンであり；そして前記フェノール化合物がパラ-ターシャリーブチルフェノールである、請求項2記載の硬化性組成物。

【請求項4】

前記反応性希釈剤が前記樹脂成分の総重量の60重量パーセント未満であり；前記アダクトが前記硬化剤成分の10重量パーセントから90重量パーセントであり；そして前記マンニヒ塩基は、前記硬化剤成分の10重量パーセントから90重量パーセントであって、前記アダクトの重量パーセントと前記マンニヒ塩基の重量パーセントとが前記硬化剤成分の100重量パーセントに等しくなる、請求項1～3のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

10

【請求項5】

前記マンニヒ塩基が、25 において100mPa・s～10000mPa・sの粘度及び60g/eq～180g/eqの水素当量を有し；前記アダクトが、25 において500mPa・s～50000mPa・sの粘度及び60g/eq～100g/eqの水素当量を有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項6】

前記硬化性組成物が、25 で1000mPa・s～10000mPa・sの粘度；及び15分～90分のポットライフを有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

20

【請求項7】

基材と該基材上のコーティングとを含み、前記コーティングが請求項1記載の硬化性組成物の硬化組成物を含む、物品。

【請求項8】

前記アダクトが、エポキシ化合物と、イソホロンジアミン、m-キシレンジアミン、及びこれらの組合せからなる群から選択される第1アミンとの組み合わせから形成され；前記マンニヒ塩基がホルムアルデヒド、パラ-ターシャリーブチルフェノール、及びイソホロンジアミンの反応によって形成される、請求項7記載の物品。

【請求項9】

前記アダクトが前記硬化剤成分の10重量パーセントから90重量パーセントを構成し；そして前記マンニヒ塩基が、前記硬化剤成分の10重量パーセントから90重量パーセントを構成し、前記アダクトの重量パーセントと前記マンニヒ塩基の重量パーセントとが前記硬化剤成分の100重量パーセントに等しくなる、請求項7記載の物品。

30

【請求項10】

前記硬化組成物が、40 ～80 のガラス転移温度；及び、ショアD硬さスケールで76～84の硬さを有する、請求項7～9のいずれか1項記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、硬化性組成物、特に樹脂成分と硬化剤成分を含む硬化性組成物に関する。

40

【背景技術】

【0002】

エポキシ系は、互いに化学反応して硬化エポキシ（これは硬質で熱硬化性（duroplastic）の材料である）を形成する2つの成分からなる。第1の成分はエポキシ樹脂であり、第2の成分は硬化剤（curing agent）（しばしば硬化剤（hardener）と呼ばれる）である。エポキシ樹脂は、エポキシ基を含む物質または混合物である。硬化剤には、エポキシ樹脂のエポキシ基と反応性のある化合物が含まれる。

【0003】

エポキシ樹脂は、エポキシ基と硬化剤の化合物との化学反応により、架橋（硬化ともいう）することができる。この硬化は、エポキシ樹脂（これは比較的低い分子量を有する）

50

を、硬化剤の化合物の化学的な付加により、相対的に高い分子量へと転化する。さらに、硬化剤は、硬化エポキシの多くの性質に寄与し得る。

【0004】

しかしながら、硬化剤のいくつかのものは、遊離した（アルカリ）フェノール及び／又は揮発性有機化合物（ベンジルアルコールなど）を最大で50重量パーセントまで含むという欠点がある。揮発性有機化合物は、地域によりさまざまな用語で定義される。例えば、欧州連合では、揮発性有機化合物の1つの定義は、101.3キロパスカルの標準大気圧で測定した初留点が摂氏250度以下の有機化合物である。

【0005】

近年、環境上の懸念と政府規制に起因して、最小限の揮発性有機化合物を含み及び／又は政府規制に適合した硬化性エポキシ系の開発に、さらなる努力がなされてきている。

10

【0006】

上記したように、エポキシ樹脂は、特定の性質を発揮させるために架橋することができる。架橋の間にブラッシング（blushing）が起こる場合がある。ブラッシングは、しばしば白化（whitening）ともいわれるが、大気中の水又は多孔質基材から大気中の二酸化炭素とともに生じる水などの水分が、アミン化合物を含む硬化剤を有する硬化性組成物と反応した場合に生じ得る。硬化性組成物の表面のアミン化合物は、水及び二酸化炭素と結合してカルバメートを生成することができる。このアミン化合物は、エポキシ樹脂のエポキシ基と反応することが意図されていたものであるが、消費されてしまい、したがって硬化の間ですべてのエポキシ樹脂が架橋できるわけではないこととなる。ブラッシングは、ク

20

【発明の概要】

【0007】

本開示は、硬化性組成物の1又は複数の実施形態を提供する。1又は複数の実施形態について、硬化性組成物は樹脂成分と硬化剤成分を含む。樹脂成分には、エポキシ化合物と反応性希釈剤を含む。エポキシ化合物は、芳香族エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物、及びそれらの組合せからなる群から選択される。反応性希釈剤には、ポリマーグリシジルエーテルが含まれる。硬化剤成分にはアダクト及びマンニヒ塩基が含まれる。

30

【0008】

1又は複数の実施形態において、本開示は、基材と基材上のコーティングとを含む物品を提供し、ここにおいて該コーティングは、本明細書中で記載する硬化性組成物から得られた硬化組成物を含む。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本明細書において「ポリマー」及び「高分子の（polymeric）」とは、主として低モル質量単位（モノマー）の繰り返しによって生じる構造を有する化合物をいい、該化合物の重量の50パーセント超はポリマー分子からなっている。「ポリマー分子」は、少なくとも3つのモノマー単位の配列を含む分子であり、これらのモノマー単位は少なくとも1つの他のモノマー単位又は他の反応物と共有結合している。同じ分子量を示す分子の量は、物質の50重量パーセント未満のである。

40

【0010】

本明細書において「揮発性有機化合物」とは、101.3キロパスカルの標準大気圧で測定した初留点が摂氏250度以下の有機化合物である。

【0011】

50

本明細書において「ポットライフ」とは、所定の温度で、樹脂成分と硬化剤成分の混合物が特定の応用に使用可能であり続ける時間をいう。ポットライフを決定する1つの方法は、樹脂成分と硬化剤成分の混合物100グラムを容器内に配置することを含む。コイル状のスチールワイヤが該混合物の中をゆっくりした速度で上下動する。混合物の粘度が硬化の間上昇し、硬化反応の過程で混合物が粘稠になると、ワイヤはもはや混合物中を動くことができなくなり、混合物と容器は持ち上げられてスイッチを作動させる。ポットライフは、樹脂成分と硬化剤成分が混合された時点で始まってスイッチが作動した時点で終わる時間と定義することができる。

【0012】

本開示の硬化性組成物は、樹脂成分と硬化剤成分を含む。1又は複数の実施形態において、樹脂成分はエポキシ化合物を含むが、これは炭素鎖又は炭素環状系における2つの隣接する又は非隣接の炭素原子に直接結合する酸素原子を含む化合物をいう。

【0013】

エポキシ化合物は、芳香族エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物、及びそれらの組合せからなる群から選択される。芳香族エポキシ化合物の非制限的な例には、ヒドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ノボラック、テトラブロモビスフェノールA、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、及び1,6-ジヒドロキシナフタレンなどのポリフェノールの、グリシジルエーテル化合物が含まれる。

【0014】

脂環式エポキシ化合物の非制限的な例には、少なくとも1つの脂環式環を有するポリオールのポリグリシジルエーテル、又は、シクロヘキセン環若しくはシクロペンテン環を含む化合物を酸化剤によりエポキシ化して得られるシクロヘキセンオキシド若しくはシクロペンテンオキシドを含む化合物が含まれる。いくつかの非制限的な特定の例には、以下のものが含まれる。水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル；3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート；3,4-エポキシ-1-メチルシクロヘキシル-3,4-エポキシ-1-メチルヘキサンカルボキシレート；6-メチル-3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-6-メチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート；3,4-エポキシ-3-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-3-メチルシクロヘキサンカルボキシレート；3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキサンカルボキシレート；ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジパート；メチレン-ビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)；2,2-ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロパン；ジシクロペンタジエンジエポキシド；エチレン-ビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)；ジオクチルエポキシヘキサヒドロフタレート；及び、ジ-2-エチルヘキシルエポキシヘキサヒドロフタレート。

【0015】

脂肪族エポキシ化合物の非制限的な例には、脂肪族ポリオールのポリグリシジルエステル又はそのアルキレンオキシドアダクト、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートをビニル重合して合成されるホモポリマー、及び、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートと他のビニルモノマーをビニル重合して合成されるコポリマーが含まれる。いくつかの非制限的な特定の例には、以下のものが含まれる。ポリオールのグリシジルエーテル、例えば、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル；1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル；グリセリンのトリ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；ソルビトールのテトラグリシジルエーテル；ジペンタエリトリトールのヘキサグリシジルエーテル；ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル；及び、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル；1種、2種、又は3種以上のアルキレンオキシドをプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリンなどの脂肪族ポリオール

10

20

30

40

50

に添加して得られるポリエーテルポリールの、ポリグリシジルエーテル；及び、脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル。

【0016】

1又は2以上の実施形態において、樹脂成分はさらに反応性希釈剤を含む。反応性希釈剤は、硬化の過程で硬化剤成分との化学反応に加わり、硬化組成物内に組み込まれるものである。反応性希釈剤はまた、種々の応用のために、硬化性組成物の粘度及び/又は硬化特性を変えるために用いることもできる。いくつかの応用のために、反応性希釈剤は低粘度を与えて、硬化性組成物の流動特性に影響し、ポットライフを延ばし、及び/又は接着特性を改善することができる。1又は2以上の実施形態において、反応性希釈剤は樹脂成分の総重量の60重量パーセント未満である。

10

【0017】

1又は2以上の実施形態において、反応性希釈剤は高分子グリシジルエーテルである。ポリマージグリシジルエーテルは、エピクロルヒドリンと反応してグリシジルエーテルを形成したポリアルキレンオキシドを含む単位から形成される。グリシジルエーテルは、アリルグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル、及びそれらの組み合わせからなる群から選択することができる。しばしば、高分子グリシジルエーテルは、モノーないしポリーヒドロキシル化合物とアルキレンオキシドとの反応、ポリエーテルポリオール反応生成物のエピクロルヒドリンによるグリシジルエーテルへの転化、そしてその後続く、先の中間体の水性水酸化ナトリウム(NaOH)溶液による処理によって、形成することができる。高分子グリシジルエーテルは、平均分子量が650~1450である。高分子グリシジルエーテルの非限定的な例には、トリメチロールプロパンオクタデカエトキシレートのトリグリシジルエーテルが含まれる。

20

【0018】

1又は2以上の実施形態において、硬化剤成分はアダクトを含む。アダクトは、上述したいくつかのアダクトではないアミンと比べて、吸湿性が少なく、より低い蒸気圧を有しており、ブラッシングを防止するのに役立ち得る。

【0019】

アダクトは、2以上の別々の化合物の組み合わせによって形成される。化合物は、化学結合した2種以上の元素の原子又はイオンによって構成される物質をいう。ここで、組み合わせられる2つの別々の化合物は、エポキシ化合物と第1アミンである。アミンはN-H部分を有する化合物である。アダクトは、エポキシ化合物と第1アミンとの付加反応の反応生成物である。2つの別々の化合物は結合一体化して結合性に変化が生じるが、これらの化合物内の原子の減少は生じない。1又は2以上の実施形態において、アダクトを形成する場合のエポキシ化合物の第1アミンに対する当量比は1対1が採用される。実施形態においては、アダクトを形成する場合のエポキシ化合物の第1アミンに対する当量比がこれに限定されるものではなく、他の当量比も可能である。1又は2以上の実施形態において、アダクトは、硬化剤成分の総重量の10重量パーセントから90重量パーセントである。

30

【0020】

1又は2以上の実施形態において、第1アミンは、脂肪族ポリアミン、アリアル脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミン、芳香族ポリアミン、複素環式ポリアミン、ポリアルコキシポリアミン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される。ポリアルコキシポリアミンのアルコキシ基は、オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシ-1,2-ブチレン、オキシ-1,4-ブチレン又はこれらのコポリマーである。

40

【0021】

脂肪族ポリアミンの非限定的な例には、エチレンジアミン(EDA)、ジエチレントリアミン(DETA)、トリエチレントトラミン(TETA)、トリメチルヘキサンジアミン(TMDA)、ヘキサメチレンジアミン(HMDA)、N-(2-アミノエチル)-1,3-プロパンジアミン(N<sub>3</sub>-アミン)、N,N'-1,2-エタンジイルビス-1,

50

3 - プロパンジアミン (N<sub>4</sub> - アミン)、及びジプロピレントリアミンが含まれる。アール脂肪族ポリアミンの非限定的な例には、m - キシレンジアミン (m X D A)、及び p - キシレンジアミンが含まれる。脂環式ポリアミンの非限定的な例には、1, 3 - ビスアミノシクロヘキシルアミン (1, 3 - B A C)、イソホロンジアミン (I P D A)、及び 4, 4' - メチレンビスシクロヘキサンジアミンが含まれる。芳香族ポリアミンの非限定的な例には、m - フェレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン (D D M)、及びジアミノジフェニルスルホン (D D S) が含まれる。複素環式ポリアミンの非限定的な例には、N - アミノエチルピペラジン (N A E P)、及び 3, 9 - ビス (3 - アミノプロピル) 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ (5, 5) ウンデカンが含まれる。ポリアルコキシポリアミンであってアルコキシ基がオキシエチレン、オキシプロピレン、オキシ - 1, 2 - ブチレン、オキシ - 1, 4 - ブチレン、又はそれらのコポリマーであるものの非限定的な例には、4, 7 - ジオキサデカン - 1, 10 - ジアミン, 1 - プロパンアミン, 2, 1 - エタンジイルオキシ) ビス (ジアミノプロピル化ジエチレングリコール) (A N C A M I N E (登録商標) 1 9 2 2 A); ポリ (オキシ (メチル - 1, 2 - エタンジイル))、アルファ - (2 - アミノメチルエチル) オメガ - (2 - アミノメチルエトキシ) (J E F F A M I N E (登録商標) D - 2 3 0、D - 4 0 0); トリエチレングリコールジアミン及びオリゴマー (J E F F A M I N E (登録商標) X T J - 5 0 4、J E F F A M I N E (登録商標) X T J - 5 1 2)、ポリ (オキシ (メチル - 1, 2 - エタンジイル))、アルファ, アルファ' - (オキシジ - 2, 1 - エタンジイル) ビス (オメガ - (アミノメチルエトキシ)) (J E F F A M I N E (登録商標) X T J - 5 1 1); ビス (3 - アミノプロピル) ポリテトラヒドロフラン 3 5 0; ビス (3 - アミノプロピル) ポリテトラヒドロフラン 7 5 0; ポリ (オキシ (メチル - 1, 2 - エタンジイル)), a - ヒドロ - w - (2 - アミノメチルエトキシ) エーテルと 2 - エチル - 2 - (ヒドロキシメチル) - 1, 3 - プロパンジオール (J E F F A M I N E (登録商標) T - 4 0 3)、及びジアミノプロピルジプロピレングリコールが含まれる。

#### 【0022】

アダクトは、500 m P a · s ~ 50000 m P a · s の粘度を有していてもよい。アダクトは、60 グラム・パー・当量 (g / e q) ~ 200 g / e q の水素当量を有していてもよい。粘度及び / 又は水素当量は、少なくとも一部分は、エポキシ化合物と第1アミンの初期モル比に依存し得る。しかしながら、実施形態は、これらの値に限定されるものではなく、他の粘度及び / 又は水素当量も可能である。いくつかの応用において、アダクトは 3000 m P a · s ~ 7000 m P a · s の粘度を有し得る。

#### 【0023】

上述のように、硬化剤成分はマンニヒ塩基を含む。マンニヒ塩基は、アルデヒド、フェノール化合物、及び第2アミンの反応の反応生成物である。アルデヒドの非限定的な例にはホルムアルデヒドが含まれる。第2アミンは、本明細書に記載される第1アミンと同じアミン及び / 又はグループから独立に選択できる。

#### 【0024】

1 又は 2 以上の実施形態において、マンニヒ塩基を形成するために用いられるフェノール化合物の非制限的な例には、モノフェノール、例えばフェノール、オルト -、メタ - 又はパラ - クレゾール、異性体のキシレノール、パラ - ターシャリーブチルフェノール、パラ - ノニルフェノール、 - ナフトール及び - ナフトール、並びにこれらの組合せが含まれる。フェノール化合物には、ジ - 及びポリ - フェノール、例えばレゾルシノール、ヒドロキノ、4, 4' - ジオキシジフェニル、4, 4' - ジオキシジフェニルエーテル、4, 4' - ジオキシジフェニルスルホン、4, 4' - ジオキシジフェニルメタン、ビスフェノール A、及びそれらの組合せが含まれ得る。フェノール化合物には、ノボラックとして知られるフェノールとホルムアルデヒドとの縮合生成物が含まれ得る。

#### 【0025】

マンニヒ塩基は、硬化性組成物が迅速硬化時間を有するようにするのに役立つ。本明細書において迅速硬化時間とは 120 分以下の硬化時間をいう。例えば、迅速硬化時間は

10

20

30

40

50

、硬化性組成物が - 5 ~ 5 0 の温度で硬化させた場合に 5 分 ~ 1 2 0 分となり得る。さらにマンニヒ塩基は、望ましい機械的強度及び硬度特性、並びに望ましい化学的抵抗性をもたらすのに役立つ。

【 0 0 2 6 】

1 又は 2 以上の実施形態において、マンニヒ塩基は硬化剤成分の総重量の 1 0 ~ 9 0 重量パーセントであり、アダクトの重量パーセントとマンニヒ塩基の重量パーセントとが硬化剤成分の 1 0 0 重量パーセントに等しくなるようにする。1 又は 2 以上の実施形態において有用なフェノール及び / 又はアミンの例は、T r a m o n t i n i , M a u r i l i o , 「アドバンス イン ザ ケミストリー オブ マンニヒ ベース (Advances in the Chemistry of Mannich Bases)」S y n t h e s e s , 1 9 7 3 : 7 0 3 - 7 7 5、に見出すことができ、参照により本明細書に組み込まれる。

10

【 0 0 2 7 】

マンニヒ塩基は、1 0 0 m P a ・ s ~ 1 0 0 0 0 m P a ・ s の粘度 ; 6 0 g / e q ~ 2 0 0 g / e q の水素当量 ; 2 5 で 5 分 ~ 6 0 分のポットライフを有し得る。マンニヒ塩基の粘度、水素当量及び / 又はポットライフは、少なくとも部分的に、エポキシ化合物と第 2 アミンの初期モル比に依存し得る。しかしながら、実施形態はこれらの数値に限定されるものではなく、マンニヒ塩基の粘度、水素当量及び / 又はポットライフとして他の数値も可能である。いくつかの応用では、マンニヒ塩基の粘度は 3 0 0 0 m P a ・ s ~ 7 0 0 0 m P a ・ s であり得る。

【 0 0 2 8 】

1 又は 2 以上の実施形態において、硬化性組成物は揮発性有機化合物を含まない。硬化性組成物は 2 5 で 1 0 0 0 m P a ・ s ~ 1 0 0 0 0 m P a ・ s の粘度を有し得る。硬化性組成物は 2 5 で 1 5 分 ~ 6 0 分のポットライフを有し得る。いくつかの実施形態では、硬化性組成物は 2 5 で 1 5 分 ~ 9 0 分のポットライフを有し得る。しかしながら、実施形態はこれらの数値に限定されるものではなく、硬化性組成物の粘度及び / 又はポットライフとして他の数値も可能である。いくつかの実施形態では、硬化性組成物は 2 0 0 0 m P a ・ s ~ 8 0 0 0 m P a ・ s の粘度を有し得る。

20

【 0 0 2 9 】

1 又は 2 以上の実施形態において、硬化性組成物は添加剤を含むことができる。添加剤の非限定的な例には、非反応性変性剤などの変性剤、促進剤、溶媒や垂れ防止剤などの流れ調整剤、顔料、補強剤、充填剤、エラストマー、安定剤、増量剤、可塑剤、及び難燃剤が含まれ、用途に依存する。1 又は 2 以上の実施形態において、硬化性組成物は追加的な硬化剤を含むことができる。追加的な硬化剤は、アミン、無水物、カルボン酸、フェノール、チオール、及びこれらの組み合わせからなる群から選択することができる。

30

【 0 0 3 0 】

硬化性組成物はコーティングとして有利である。コーティングは、本明細書で説明するような樹脂成分と硬化剤成分との反応により得られる硬化組成物を含み得る。硬化性組成物は基材に適用しその上で硬化させることができる。例えば、基材は、金属、プラスチック、ガラス繊維、又はその他の硬化性組成物が接着できる材料であってよい。硬化性組成物はさまざまな手段、例えば浸漬、吹付け、ロール塗り、又はその他の手段で基材に適用することができる。基材上のコーティングは、物品、例えば液体を保持するために用いられる被覆した容器など、を形成するために有用であり得る。例えば、被覆した容器の実施形態には、携帯用水容器及び / 又はワイン発酵タンク / 容器が含まれ得る。いくつかの実施形態では、基材上のコーティングの厚さは 0 . 2 ミリメートル ( m m ) から 5 m m であり得る。しかしながら、実施形態はこの数値に限定されるものではなく、コーティングの厚さとして他の数値も可能である。

40

【 0 0 3 1 】

1 又は 2 以上の実施形態において、硬化性組成物は、ショア D 硬さスケールで 7 6 ~ 8 4 の硬さを有する硬化組成物を生成するように、硬化させることができる。硬さは A S T M D 2 2 4 0 によって決定することができる。1 又は 2 以上の実施形態において、硬化

50

組成物は、40 ~ 80 のガラス転移温度を有する。しかしながら、実施形態はこれらの数値に限定されるものではなく、ショアD硬さスケールの硬さで他の数値、及び/又は、他のガラス転移温度も可能である。

【実施例】

【0032】

実施例

以下に樹脂成分、反応性希釈剤、及び硬化剤成分を含む硬化性組成物の例を示すが、これらは本開示の範囲を説明するためのものであって、限定的なものではない。他に指示のない限り、すべての部及びパーセンテージは重量によるものである。他に指示のない限り、すべての機器及び化学品は市販のものである。

10

材 料

イソホロンジアミン (IPDA), Evonik Industries から入手可能。

パラ-ターシャリーブチルフェノール (PTBP), SI Group (登録商標), Inc. から入手可能。

ホルムアルデヒド, Brenntag から入手可能。

D.E.R.TM 331, (芳香族エポキシ化合物), ザ・ダウ・ケミカル・カンパニーから入手可能。

メタ-キシレンジアミン (MXDA), 三菱ガス化学株式会社から入手可能。

ジエチレントリアミン (DETA), Delamine B.V. から入手可能。

トリメチルヘキサンジアミン (TMDA), Evonik Industries から入手可能。

20

JEFFAMINE (登録商標) D-230 ポリオキシプロピレンジアミン (D-230), Huntsman International LLC から入手可能。

オルト-クレシル (モノ) グリシジルエーテル (OC-MGE), UPPC GmbH から入手可能。

スチレン化フェノール (Sanko SP(SP)), (非反応性変性剤), Sanko Europe GmbH から入手可能。

ジイソプロピルナフタレン (Ruetasolv DI), (非反応性変性剤), RKS GmbH から入手可能。

30

POLYPOX (登録商標) E403, (芳香族エポキシ化合物), ザ・ダウ・ケミカル・カンパニーから入手可能。

POLYPOX (登録商標) VE101592, (トリメチロールプロパンオクタデカエトキシレート) のトリグリシジルエーテルである高分子グリシジルエーテルの反応性希釈剤), UPPC GmbH から入手可能。

POLYPOX (登録商標) IH7009, (ポリアミン), UPPC GmbH から入手可能。

DOWANOL (登録商標) TpnB (TpnB), (トリプロピレングリコール n-ブチルエーテル), (非反応性変性剤) ザ・ダウ・ケミカル・カンパニーから入手可能。

40

NOVARES LS500 (LS500), (非反応性変性剤), Ruetgers Vft から入手可能。

UCAR (登録商標) Filmer IBT (IBT), (非反応性変性剤), ケミカルアブストラクトサービス (CAS) レジストリ番号 25265-77-4, ザ・ダウ・ケミカル・カンパニーから入手可能。

酢酸, 分析グレード, Merck KGaA から入手可能。

エタノール, 分析グレード, Merck KGaA から入手可能。

人工的ワイン (artificial wine), 酢酸含有量が5重量パーセント (wt%) のピネガー3容量パーセント (vol%) と、エタノール14vol% と、水83vol% の混合物。

50

硫酸，分析グレード，Merck KGaAから入手可能。

水酸化ナトリウム，分析グレード，Merck KGaAから入手可能。

B.P.G 5b，メタノール（分析グレード，Merck KGaAから入手可能）48 vol%と、イソプロパノール（分析グレード，Merck KGaAから入手可能）48 vol%と、水4 vol%の混合物。

ガソリン，Esso (Exxon)から入手可能。

キシレン，分析グレード，Merck KGaAから入手可能。

メチルイソブチルケトン（MIBK），分析グレード，Merck KGaAから入手可能。

脱イオン水。

10

### 【0033】

#### マンニツヒ塩基の調製

マンニツヒ塩基1から10を以下のようにして調製した：メカニカルスターラー（mechanical stirrer）と、加熱ジャケットと、温度計と、ライプツィッヒ型水平式冷却器（Liebig type horizontal cooler）を備えた三口フラスコを用いて、マンニツヒ塩基を調製した。IPDAを最初にフラスコに加えた。次に、PTBPを90 でIPDAに溶解した。20 wt%のホルムアルデヒド溶液を滴状でフラスコに加え、それと同時に一方で、水（ホルムアルデヒド溶液から取り込まれたもの）を、約101.3 kPaの圧力下に100 ~ 135 に加熱することによって除去した。ホルムアルデヒド溶液の添加が完了したときに、得られた生成物を90 まで冷却した。続いて、得られた生成物を90 20  
で5分間（min）保持し、100ミリバール（mbar）の真空を適用した。次に、生成物を135 まで加熱した。生成物を蒸留して含水量を0.5 wt%未満とした。その後、生成物を40 に冷却した。表1に、それぞれのマンニツヒ塩基を調製するために使用した成分とそれらのモル量とを示す。表1には、各マンニツヒ塩基1 - 10の調製の間に留去した水のグラム数も示す。

### 【0034】

#### 【表1】

表1

成分	マンニツヒ塩基1	マンニツヒ塩基2	マンニツヒ塩基3	マンニツヒ塩基4	マンニツヒ塩基5	マンニツヒ塩基6	マンニツヒ塩基7	マンニツヒ塩基8	マンニツヒ塩基9	マンニツヒ塩基10
PTBP (モル)	1.12	0.37	0.37	0.75	1.12	0.75	0.75	1.12	1.12	0.9
IPDA (モル)	0.7	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	0.7	1.4	1.4	1.4
ホルムアルデヒド (モル)	0.35	0.7	0.35	0.35	0.35	0.7	0.35	0.7	1.05	0.6
留去した水 (グラム)	42.81	91.6	46.1	47.2	47.9	91.65	95.13	95.12	141.88	77.78

30

40

### 【0035】

マンニツヒ塩基1 - 10の種々の特性が決定され、その結果が表2に示される。以下の結果が含まれる；各マンニツヒ塩基の構成成分によって決定され、ミリグラム水酸化カリウム・パー・グラム（mg KOH / g）で示した、各マンニツヒ塩基のアミン価の理論値；DIN 16945に従い決定され、mg KOH / gで示した、各マンニツヒ塩基のアミン価の測定値；wt%で示した、各マンニツヒ塩基の含水量；mPa・sで示した、各マンニツヒ塩基の25 における粘度；mPa・sで示した、各マンニツヒ塩基の40 に 50

おける粘度；各マンニッヒ塩基の25における屈折率；分単位で示した、各マンニッヒ塩基のポットライフであって、この場合それぞれのマンニッヒ塩基はD・E・R・（商標）331（1エポキシ当量：1アミン当量）と混合される；各マンニッヒ塩基の構成成分によって決定され、グラム・パー・当量（g/eq）で示した、各マンニッヒ塩基の水素当量。

【0036】

【表2】

表2

性質	マンニッヒ塩基1	マンニッヒ塩基2	マンニッヒ塩基3	マンニッヒ塩基4	マンニッヒ塩基5	マンニッヒ塩基6	マンニッヒ塩基7	マンニッヒ塩基8	マンニッヒ塩基9	マンニッヒ塩基10
アミン価理論値 (mgKOH/g)	272	524	531	447	386	441	336	382	378	405
アミン価測定値 (mgKOH/g)	272	535	525	455	390	439	340	386	380	398
含水量 (wt%)	0.35	0.50	0.40	0.36	0.50	0.22	0.40	0.27	-	-
25℃での粘度 (mPa·s)	-	13000	500	1600	5600	32000	-	70000	-	16500
40℃での粘度 (mPa·s)	30000	2100	130	310	630	3500	10700	6600	125000	2000
25℃での屈折率	1.5274	1.5137	1.5056	1.5111	1.5166	1.5183	1.5233	1.5216	1.5267	1.5172
ポットライフ (分)	25	168	83	43	27	64	31	44	129	44
水素当量 (g/eq)	121	62	57	68	78	74	96	84	92	79

【0037】

アダクトの調製

アダクト1から8を以下のようにして調製した：アミンをフラスコに加え、フラスコの内容物を反応温度の90に加熱した。フラスコ内容物は、D-230を入れたときに反応温度の140に加熱した。次にエポキシ化合物を滴状で攪拌しつつフラスコに加えた。フラスコ内容物を反応温度の±5以内に維持した。エポキシ化合物の添加が完了した1時間後にフラスコ内容物を40に冷却した。表3に、それぞれのアダクトを調製するために使用した成分とそれらのモル量とを示す。

【0038】

10

20

30

40

【表 3】

表 3

成分	アダクト 1	アダクト 2	アダクト 3	アダクト 4	アダクト 5	アダクト 6	アダクト 7	アダクト 8
D. E. R. (商標) 331 (モル)	1	1.28	0.75	0.7	0.75	-	-	-
oC-MGE (モル)	-	-	-	-	-	-	1.25	-
ptBP-MGE (モル)	-	-	-	-	-	1.25	-	1.25
MXDA (モル)	4	-	-	-	-	-	-	-
DETA (モル)	-	5.11	-	-	-	-	-	-
TMDA (モル)	-	-	3	-	-	-	-	-
D-230 (モル)	-	-	-	2.79	-	2.5	2.5	-
IPDA (モル)	-	-	-	-	3	-	-	2.5

## 【 0 0 3 9 】

アダクト 1 - 8 の種々の特性が決定され、その結果が表 4 に示される。以下の結果が含まれる；mPa・s で示した、各アダクトの 25 における粘度；mPa・s で示した、各アダクトの 50 における粘度；グラム・パー・当量 (g/eq) で示した、各アダクトの水素当量。

## 【 0 0 4 0 】

【表 4】

表 4

性質	アダクト 1	アダクト 2	アダクト 3	アダクト 4	アダクト 5	アダクト 6	アダクト 7	アダクト 8
25℃での 粘度 (mPa・s)	20500	7000	1700	2300	-	211	150	3460
50℃での 粘度 (mPa・s)	-	-	-	-	29000	-	-	-
水素当量 (g/eq)	65	43.5	64	102	74	109	101	82

## 【 0 0 4 1 】

## 硬化剤の調製

マンニヒ塩基 5 及びマンニヒ塩基 8 を、前に調製したアダクトのいくつかと組み合わせて、表 5 に示すように硬化剤成分 1 から 12 を用意した。表 5 には、各硬化剤成分に使用したマンニヒ塩基 5 の wt % とマンニヒ塩基 8 の wt % を示す。表 5 には、各硬化剤成分に使用した非反応性変性剤である Sanko SP と Ruetasolv DI の wt % も示す。

【 0 0 4 2 】

【 表 5 】

表 5

成分	硬化剤成分1	硬化剤成分2	硬化剤成分3	硬化剤成分4	硬化剤成分5	硬化剤成分6	硬化剤成分7	硬化剤成分8	硬化剤成分9	硬化剤成分10	硬化剤成分11	硬化剤成分12
マンニツヒ塩基5	50%	50%	50%	50%	-	-	-	50%	33%	40%	40%	40%
マンニツヒ塩基8	-	-	-	-	50%	50%	50%	-	-	-	-	-
アダクト (wt%)	アダクト1 (50%)	アダクト2 (50%)	アダクト3 (50%)	アダクト4 (50%)	アダクト2 (50%)	アダクト3 (50%)	アダクト4 (50%)	アダクト1 (25%)	アダクト3 (33%)	アダクト3 (40%)	アダクト4 (40%)	アダクト3 (20%)
アダクト (wt%)	-	-	-	-	-	-	-	アダクト3 (25%)	-	-	-	アダクト1 (20%)
Sanko SP (非反応性変性剤) (wt%)	-	-	-	-	-	-	-	-	33%	-	-	-
Ruetasolv DI (非反応性変性剤) (wt%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20%	20%	20%

10

20

【 0 0 4 3 】

硬化剤成分1 - 12の種々の特性が決定され、その結果が表6A - 6Dに示される。表6Aは、グラム・パー・当量 (g / eq) で示した、各硬化剤成分の水素当量；mPa・sで示した、各硬化剤成分の25℃における粘度；及び、mPa・sで示した、各硬化剤成分の50℃における粘度、を示す。表6Bは、100グラムのD・E・R・(商標)331と混合した各硬化剤成分のグラム数；及び、分単位で示した、混合物のポットライフ、を示す。表6Cは、100グラムのPOLYPOX (登録商標) E403と混合した各硬化剤成分のグラム数；及び、分単位で示した、混合物のポットライフ、を示す。表6Dは、100グラムのD・E・R・(商標)331 / POLYPOX (登録商標) VE101592 (80wt% : 20wt%) と混合した各硬化剤成分のグラム数；及び、分単位で示した、Row 6. 8の混合物のポットライフ、を示す。

30

【 0 0 4 4 】

【 表 6 】

表 6 A

性質	硬化剤成分1	硬化剤成分2	硬化剤成分3	硬化剤成分4	硬化剤成分5	硬化剤成分6	硬化剤成分7	硬化剤成分8	硬化剤成分9	硬化剤成分10	硬化剤成分11	硬化剤成分12
水素当量 (g/eq)	71	56	70	88	57	73	92	71	105	87	110	88
25℃での粘度 (mPa・s)	9300	4700	2360	2900	11800	5900	5900	4550	13700	700	835	1200
40℃での粘度 (mPa・s)	1600	1100	565	630	2350	1200	1100	-	-	-	-	-

40

【 0 0 4 5 】

【表 7】

表 6 B

性質	硬化剤成分1	硬化剤成分2	硬化剤成分3	硬化剤成分4	硬化剤成分5	硬化剤成分6	硬化剤成分7	硬化剤成分8	硬化剤成分9	硬化剤成分10	硬化剤成分11	硬化剤成分12
D. E. R. (商標) 331の100グラム当たりの硬化剤成分のグラム数	39	31	39	48	31	40	51	-	-	-	-	-
硬化剤成分+樹脂混合物のポットライフ(分)	35	28	34	69	33	42	103	-	-	-	-	-

10

【 0 0 4 6 】

【表 8】

表 6 C

性質	硬化剤成分1	硬化剤成分2	硬化剤成分3	硬化剤成分4	硬化剤成分5	硬化剤成分6	硬化剤成分7	硬化剤成分8	硬化剤成分9	硬化剤成分10	硬化剤成分11	硬化剤成分12
POLYPOX (登録商標) E403の100グラム当たりの硬化剤成分のグラム数	-	-	36	46	-	-	-	37	55	45	57	46
硬化剤成分+樹脂混合物のポットライフ(分)			48	135				44	27	67	235	63

20

【 0 0 4 7 】

【表 9】

表 6 D

性質	硬化剤成分1	硬化剤成分2	硬化剤成分3	硬化剤成分4	硬化剤成分5	硬化剤成分6	硬化剤成分7	硬化剤成分8	硬化剤成分9	硬化剤成分10	硬化剤成分11	硬化剤成分12
D. E. R. (商標) 331/POLYPOX (登録商標) VE101592の80wt%・20wt%ブレンド100グラム当たりの硬化剤成分のグラム数	-	-	33	41	-	-	-	33	49	-	-	-
硬化剤成分+樹脂混合物のポットライフ(分)	-	-	51	149	-	-	-	48	29	-	-	-

30

40

【 0 0 4 8 】

実施例 1 - 17

芳香族樹脂化合物 D . E . R . ( 商 標 ) 3 3 1 及 び 高 分 子 グ リ シ ジ ル エ ー テ ル P O L Y P O X ( 登 録 商 標 ) V E 1 0 1 5 9 2 を 混 合 し て 樹 脂 成 分 を 用 意 し 、 こ れ を 次 に マ ン ニ ッ

50

ヒ塩基とアダクトと、そしていくつかの実施例についてはさらに非反応性変性剤と混合して、表7Aの実施例1から17で示すとおり硬化性組成物を形成した。各実施例において樹脂成分の合計は100グラムであった。表7Aは各実施例における樹脂成分のwt%を示す。樹脂成分は、表7Aに示す量のマンニツヒ塩基、アダクト、そして非反応性変性剤と混合された。表7Aには、マンニツヒ塩基、アダクト、及び非反応性変性剤それぞれの、これらの合計質量に対するwt%を示す。

【0049】

【表10】

表7A

実施例 番号	D. E. R. (商標) 331 (芳香族エポキシ化合物) POLYPOX (登録商標) VE101592 (ポリマーのグリシジルエーテルの 反応性希釈剤)		マンニツヒ塩基+アダクト+変性剤の グラム数	マンニツヒ 塩基	アダクト			非反応性変性剤			
	樹脂成分の wt%			マンニツヒ塩基5	アダクト1	アダクト3	アダクト4	Sanko SP	Ruetasolv DI	UCAR (商標) Fimer IBT	DOWANOL (登録商標) TriB
				wt% マンニツヒ塩基/アダクト/非反応性変性剤							
実施例1	80	20	33	50	-	50	-	-	-	-	-
実施例2	80	20	33	50	50	-	-	-	-	-	-
実施例3	80	20	50	33.3	33.3	-	-	33.3	-	-	-
実施例4	80	20	49	33.3	-	33.3	-	33.3	-	-	-
実施例5	80	20	33	50	25	25	-	-	-	-	-
実施例6	80	20	50	33.3	16.7	16.7	-	33.3	-	-	-
実施例7	80	20	41	40	-	40	-	-	-	20	-
実施例8	80	20	55	30	-	30	-	-	-	40	-
実施例9	80	20	41	40	-	40	-	-	-	-	20
実施例10	80	20	55	30	-	30	-	-	-	-	40
実施例11	80	20	62	33.3	-	-	33.3	33.3	-	-	-
実施例12	80	20	50	41	-	-	41	-	18	-	-
実施例13	80	20	52	40	-	-	40	-	-	20	-
実施例14	80	20	69	30	-	-	30	-	-	40	-
実施例15	80	20	52	40	-	-	40	-	-	-	20
実施例16	80	20	57	30	-	-	30	-	-	-	40
実施例17	80	20	41	50	-	-	50	-	-	-	-

【0050】

比較例A - Y

芳香族樹脂化合物POLYPOX(登録商標)E403を、マンニツヒ塩基とアダクトと、さらにいくつかの例についてはさらに非反応性変性剤と混合して、表7Bの比較例A

10

20

30

40

50

- Yで示すと通りの硬化性組成物を形成した。各比較例において芳香族エポキシ化合物は100グラムであった。表7Bは各比較例における樹脂成分のwt%を示す。樹脂成分は、表7Bに示す量のマンニヒ塩基、アダクト、そして非反応性変性剤と混合された。表7Bには、マンニヒ塩基、アダクト、及び非反応性変性剤それぞれの、これらの合計質量に対するwt%を示す。

【0051】

【表 1 1】

表 7 B

比較例 番号	POLYPOX (登録商標) E403 (芳香族エポキシ化合物)	マンニッヒ塩基+アダクト+変性剤の グラム数	マンニッヒ 塩基	アダクト				非反応性変性剤					
			マンニッヒ塩基 5	アダクト 1	アダクト 2	アダクト 3	アダクト 4	SP	LS500	Ruefasolv DI	IBT	TpnB	
樹脂成分の wt%			wt% マンニッヒ塩基/アダクト/非反応性変性剤										
比較例 A	100	36	50	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-
比較例 B	100	29	50	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 C	100	37	50	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 D	100	55	33.3	33.3	-	-	-	33.3	-	-	-	-	-
比較例 E	100	44	33.3	-	33.3	-	-	33.3	-	-	-	-	-
比較例 F	100	55	33.3	-	-	33.3	-	33.3	-	-	-	-	-
比較例 G	100	37	50	25	-	25	-	-	-	-	-	-	-
比較例 H	100	58	33.3	16.7	-	16.7	-	33.3	-	-	-	-	-
比較例 I	100	52	33.3	-	16.7	16.7	-	33.3	-	-	-	-	-
比較例 J	100	55	31.7	-	15.8	15.8	-	31.7	5	-	-	-	-
比較例 K	100	60	31.7	-	-	31.7	-	31.7	5	-	-	-	-
比較例 L	100	49	31.7	-	31.7	-	-	-	5	-	-	-	-
比較例 M	100	45	40	-	-	40	-	-	-	20	-	-	-
比較例 N	100	46	40	20	-	20	-	-	-	20	-	-	-
比較例 O	100	45	40	-	-	40	-	-	-	-	20	-	-
比較例 P	100	61	30	-	-	30	-	-	-	-	40	-	-
比較例 Q	100	45	40	-	-	40	-	-	-	-	-	-	20
比較例 R	100	61	30	-	-	30	-	-	-	-	-	-	40
比較例 S	100	46	50	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-
比較例 T	100	69	33.3	-	-	-	33.3	33.3	-	-	-	-	-
比較例 U	100	57	33.3	-	-	-	40	-	-	20	-	-	-
比較例 V	100	57	40	-	-	-	40	-	-	-	20	-	-
比較例 W	100	76	30	-	-	-	30	-	-	-	40	-	-
比較例 X	100	57	40	-	-	-	40	-	-	-	-	-	20
比較例 Y	100	76	30	-	-	-	30	-	-	-	-	-	40

【 0 0 5 2 】

表 7 A の実施例及び表 7 B の比較例の特性が決定され、その結果が表 8 A、8 B、9 A、及び 9 B に示される。これらの表は、mPa・s で表わした硬化剤成分と非反応性変性剤（存在する場合）の 25 における粘度と、特定の相対湿度で数時間（h）硬化した後に ASTM D2240 により決定したショア D 硬さを示す。23 での硬化は相対湿度 50

10

20

30

40

50

パーセントで起こり、13 での硬化は相対湿度 80 パーセントで起こり、7 での硬化は相対湿度 65 パーセントで起こったものである。

【 0 0 5 3 】

【 表 1 2 】

表 8 A

実施例 番号	硬化剤成分+ 非反応性 変性剤の粘度 (mPa·s)	23℃での硬化後の ショアD硬さ							13℃での 硬化後の ショアD硬さ		7℃での 硬化後の ショアD硬さ	
		4.5 h	5.0 h	6.0 h	6.5 h	7.0 h	8.0 h	24 h	8.0 h	24 h	8.0 h	24 h
実施例 1	2360	-	13	-	28	-	45	76	-	65	-	75
実施例 2	9300	-	22	-	46	-	62	78	-	71	-	71
実施例 3	-	32	-	64	-	70	71	78	37	74	38	72
実施例 4	13700	-	-	37	-	49	56	74	25	66	28	68
実施例 5	-	-	-	23	-	40	56	76	-	66	-	64
実施例 6	-	23	-	55	-	60	61	77	33	56	48	70
実施例 7	1300	-	-	-	-	-	10	68	-	48	-	30
実施例 8	620	-	-	-	-	-	-	45	-	21	-	20
実施例 9	585	-	-	-	-	-	10	63	-	38	-	25
実施例 10	175	-	-	-	-	-	-	25	-	10	-	-

10

20

30

【 0 0 5 4 】

【表 13】

表 8 B

比較例 番号	硬化剤成分+ 非反応性 変性剤の粘度 (mPa·s)	23℃での硬化後の シヨアド硬さ							13℃での 硬化後の シヨアド硬さ		7℃での 硬化後の シヨアド硬さ	
		4.5 h	5.0 h	6.0 h	6.5 h	7.0 h	8.0 h	24 h	8.0 h	24 h	8.0 h	24 h
比較例 A	2360	-	-	16	-	35	58	79	-	74	-	71
比較例 B	4700	20	-	44	-	55	68	79	-	72	10	74
比較例 C	9300	13	-	43	-	55	72	79	-	70	13	73
比較例 D	-	-	59	70	-	-	74	74	35	70	45	69
比較例 E	-	-	53	65	-	-	70	74	23	72	43	73
比較例 F	13700	-	38	53	-	-	64	72	23	73	18	72
比較例 G	4500	-	-	43	-	61	63	78	-	67	-	75
比較例 H	-	49	-	66	-	70	72	79	26	72	24	73
比較例 I	-	50	-	65	-	72	73	78	27	75	38	75
比較例 J	-	40	-	61	-	63	65	76	14	69	15	68
比較例 K	-	27	-	50	-	57	58	76	13	63	20	65
比較例 L	-	53	-	69	-	72	73	80	25	75	18	77
比較例 M	700	-	-	-	-	18	25	73	-	56	-	61
比較例 N	1200	-	-	-	-	32	41	82	-	68	-	71
比較例 O	1300	-	-	-	-	15	25	73	-	62	-	58
比較例 P	620	-	-	-	-	-	-	47	-	28	-	23
比較例 Q	585	-	-	-	-	-	20	68	-	48	-	54
比較例 R	175	-	-	-	-	-	-	28	-	10	-	11

10

20

30

40

【 0 0 5 5 】

【表 1 4】

表 9 A

実施例 番号	硬化剤成分+ 非反応性 変性剤の粘度 (mPa·s)	23℃での硬化後の ショアD硬さ				13℃での硬化後の ショアD硬さ				7℃での硬化後の ショアD硬さ		
		16 h	18 h	24 h	48 h	16 h	18 h	24 h	48 h	18 h	24 h	48 h
実施例 1 1	-	56	63	67	74	23	28	45	72	24	34	64
実施例 1 2	910	17	22	38	71	-	-	-	38	-	-	28
実施例 1 3	1300	16	20	39	67	-	-	-	38	-	-	28
実施例 1 4	550	-	-	14	35	-	-	-	-	-	-	-
実施例 1 5	600	-	12	25	60	-	-	-	20	-	-	18
実施例 1 6	155	22	25	49	73	-	-	-	48	-	-	22

10

20

【 0 0 5 6 】

【表 1 5】

表 9 B

比較例 番号	硬化剤成分+ 非反応性 変性剤の粘度 (mPa·s)	23℃での硬化後の ショアD硬さ				13℃での硬化後の ショアD硬さ				7℃での硬化後の ショアD硬さ		
		16 h	18 h	24 h	48 h	16 h	18 h	24 h	48 h	18 h	24 h	48 h
比較例 S	2900	58	62	65	80	-	-	20	71	-	20	71
比較例 T	-	61	63	73	78	25	25	52	70	-	42	67
比較例 U	835	-	25	48	74	-	-	9	53	-	9	52
比較例 V	1300	22	25	49	73	-	-	-	48	-	-	22
比較例 W	550	-	-	12	38	-	-	-	12	-	-	-
比較例 X	600	-	14	30	67	-	-	-	24	-	-	12
比較例 Y	155	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-

30

40

【 0 0 5 7 】

50

上述の実施例及び比較例のいくつかについてT<sub>g</sub>を測定した。結果を表10A及び10Bに示す。前記実施例及び比較例は、Mettler Toledo DSC 822 (メトラー・トレド社 (Mettler Toledo Inc.) から入手可能) により熱分析した。活性 (active) ガラス転移温度 (T<sub>gA</sub>) は20 ~ 120 の範囲で測定した。潜在 (potential) ガラス転移温度 (T<sub>gP</sub>) は、Deutsches Institut für Normung (DIN) 又はドイツ規格協会のDIN 65467に従って、180 で10分間の後硬化の後で20 ~ 130 の範囲で、加熱速度15ケルビン/分で測定した。

【0058】

【表16】

10

表10A

実施例番号	T <sub>gA</sub> (°C)	T <sub>gP</sub> (°C)
実施例1	54.9	63.0
実施例2	53.9	64.1
実施例3	48.9	59.5
実施例5	55.3	66.4
実施例6	47.8	54.2
実施例11	43.3	51.4
実施例12	41.7	51.0
実施例13	40.4	49.8
実施例15	42.1	55.2

20

【0059】

【表17】

表10B

比較例番号	T <sub>gA</sub> (°C)	T <sub>gP</sub> (°C)
比較例A	59.5	72.7
比較例B	61.8	81.5
比較例D	52.3	57.2
比較例E	55.9	62.2
比較例F	53.0	55.1
比較例G	59.4	79.8
比較例H	51.6	55.4
比較例I	53.9	58.3
比較例M	51.3	58.5
比較例O	47.5	57.2
比較例Q	44.8	58.1
比較例R	39.1	49.3
比較例S	57.0	65.7
比較例T	46.9	52.1
比較例U	39.5	57.0
比較例X	41.2	52.2

30

40

50

## 【0060】

POLYPOX（登録商標）IH7009と混合したPOLYPOX（登録商標）E403（エポキシ1当量に対してアミン1当量）（以下、比較例Z）、比較例A、及び比較例Mについての化学的抵抗性を、ショアD硬さ試験（ASTM D2240）及びショアD硬さスケールでの硬さの変化のパーセントを決定することにより、評価した。比較例A及びMは、比較例Zとは異なり、本明細書に開示されるマンニヒ塩基とアダクトを含む硬化剤成分を有する。硬さの変化のパーセントが相対的に小さいと、より大きい化学的抵抗性を示し、硬さの変化のパーセントが相対的に大きいと、より小さい化学的抵抗性を示した。化学的抵抗性の試験には、5wt%の酢酸溶液や15wt%のエタノール溶液や人工的ワインを含む、種々の溶液が使用された。それぞれの硬化体の、溶液に接触する前のショアD硬さが測定され、表11に初期硬さとして示される。

10

## 【0061】

比較例Z、比較例A、及び比較例Mそれぞれの試料について、溶液で飽和させた綿パッドを試料にあててパッドと試料を覆うことによって、溶液に168h接触させた。接触後24h、接触後48h、及び接触後168hに試料のショアD硬さを測定した。ショアD硬さの測定値を表11に示す。ショアD硬さの変化のパーセントは、表11においてパーセント % ショア硬さとして示されるが、初期硬さと、溶液に168h接触させた後の硬さである最終硬さの初期硬さに対する割合とにより、決定した。ショアD硬さの変化のパーセントは、 $(1 - (\text{最終硬さ} / \text{初期硬さ})) \times 100$ として計算し、硬さ変化のパーセントが負であることは、初期硬さの値が最終硬さの値よりも大きいことを示す。

20

## 【0062】

## 【表18】

表11

比較例 番号	初期 ショアD 硬さ	酢酸				エタノール				人工的ワイン			
		24 h	48 h	168 h	%Δ ショアD 硬さ	24 h	48 h	168 h	%Δ ショアD 硬さ	24 h	48 h	168 h	%Δ ショアD 硬さ
比較例 Z	81	66	63	55	-32.10	79	79	78	-3.70	77	75	77	-4.90
比較例 A	78	77	75	74	-5.10	79	79	77	-1.30	77	77	77	-1.30
比較例 M	79	74	74	72	-8.86	77	77	78	-1.27	77	77	78	-1.27

30

## 【0063】

表11のデータが示すように、比較例A及び比較例Mはともに、酢酸、エタノール、及び人工的ワインと168h接触した後の硬さの相対的なパーセントの変化に示されるとおり、比較例Zと比べた場合に、改善された化学的抵抗性を有する。

40

## 【0064】

80wt% D.E.R.（商標）331と20wt% POLYPOX（登録商標）VE101592混合物をPOLYPOX（登録商標）IH7009と組み合わせた（エポキシ1当量に対してアミン1当量）場合（以下、比較例AA）、前述した実施例17、及び実施例1についての化学的抵抗性を、20wt%の硫酸溶液、20wt%の水酸化ナトリウム溶液、B.P.G 5b、5wt%酢酸溶液、10wt%酢酸、ガソリン、キシレン、MIBK、15wt%エタノール溶液、人工的ワインなどの、種々の溶液に化学的に接触させることにより評価した。それぞれの硬化体の、溶液に接触する前のショアD硬さが測定され、表12に初期硬さとして示される。

## 【0065】

50

各試料は、表 1 2 に示される時間、溶液と接触させた。ショア D 硬さの測定値が得られ、結果が表 1 2 に示される。ショア D 硬さの変化のパーセントが、上述のようにして決定され、表 1 2 に示される。

【 0 0 6 6 】

【 表 1 9 】

表 1 2

溶液		比較例 A A	実施例 1 7	実施例 1
		(初期ショア D 硬さ 81)	(初期ショア D 硬さ 81)	(初期ショア D 硬さ 82)
硫酸	24 h 後のショア D 硬さ	76	78	82
	48 h 後のショア D 硬さ	76	78	81
	168 h 後のショア D 硬さ	71	75	81
	% Δ ショア D 硬さ	-12. 35	-7. 41	-1. 22
水酸化 ナトリウム	24 h 後のショア D 硬さ	81	81	82
	48 h 後のショア D 硬さ	81	81	82
	168 h 後のショア D 硬さ	81	80	81
	% Δ ショア D 硬さ	0. 00	-1. 23	-1. 22
B. P. G 5b	24 h 後のショア D 硬さ	71	71	74
	48 h 後のショア D 硬さ	67	69	72
	168 h 後のショア D 硬さ	61	62	69
	% Δ ショア D 硬さ	-24. 69	-23. 46	-15. 85
酢酸 5%	24 h 後のショア D 硬さ	63	70	77
	48 h 後のショア D 硬さ	56	67	75
	168 h 後のショア D 硬さ	42	60	69
	% Δ ショア D 硬さ	-48. 15	-25. 93	-15. 85
酢酸 10%	24 h 後のショア D 硬さ	56	68	72
	48 h 後のショア D 硬さ	48	62	69
	168 h 後のショア D 硬さ	28	51	58
	% Δ ショア D 硬さ	-65. 43	-37. 04	-29. 27
ガソリン	24 h 後のショア D 硬さ	82	80	80
	48 h 後のショア D 硬さ	81	80	80
	168 h 後のショア D 硬さ	81	79	80
	% Δ ショア D 硬さ	0. 00	-2. 47	-2. 44
キシレン	24 h 後のショア D 硬さ	70	65	69
	48 h 後のショア D 硬さ	67	60	68
	168 h 後のショア D 硬さ	59	50	61
	% Δ ショア D 硬さ	-27. 16	-38. 27	-25. 61
メチルイソブチルケトン	24 h 後のショア D 硬さ	75	65	67
	48 h 後のショア D 硬さ	73	60	67
	168 h 後のショア D 硬さ	65	54	59
	% Δ ショア D 硬さ	-19. 75	-33. 33	-28. 05
エタノール 15%	24 h 後のショア D 硬さ	79	78	81
	48 h 後のショア D 硬さ	78	78	80
	168 h 後のショア D 硬さ	76	79	80
	% Δ ショア D 硬さ	-6. 17	-2. 47	-2. 44
人工的ワイン	24 h 後のショア D 硬さ	78	78	82
	48 h 後のショア D 硬さ	77	78	82
	168 h 後のショア D 硬さ	76	79	81
	% Δ ショア D 硬さ	-6. 17	-2. 47	-1. 22

【 0 0 6 7 】

表 1 2 のデータによれば、実施例 1 7 と実施例 1 の両者は、硫酸、B. P. G 5 b、

10

20

30

40

50

5 w t % 酢酸溶液、10 w t % 酢酸溶液、15 w t % エタノール溶液、人工的ワインに168 h 接触させた後の硬さの相対的な変化のパーセントに示されるように、比較例 A A と比べて改善された化学的抵抗性を示す。

## フロントページの続き

- (74)代理人 100111903  
弁理士 永坂 友康
- (74)代理人 100128495  
弁理士 出野 知
- (74)代理人 100093665  
弁理士 蛭谷 厚志
- (72)発明者 マルクス シュレーツ  
ドイツ連邦共和国, 8 8 4 1 6 オクセンハウゼン, ビーベラッハー シュトラーセ 2 2
- (72)発明者 エファ - マリア ミハルスキ  
ドイツ連邦共和国, 7 6 5 4 7, バーデン - ビュルテンブルク, ジンツハイム, タンネベーク, 4  
4
- (72)発明者 クラウス ラインホルト  
ドイツ連邦共和国, 8 9 2 5 0 ゼンデン - ビツィクハウゼン, パンダムベーク 2
- (72)発明者 クリスティーナ フリツェ  
ドイツ連邦共和国, 8 8 4 3 6 エバーハルツェル, トウルペンベーク 1

審査官 米村 耕一

- (56)参考文献 国際公開第2006/016625(WO, A1)  
特開平08-198942(JP, A)  
特開2002-080564(JP, A)  
特開2000-044653(JP, A)  
特開平08-100050(JP, A)  
特開2000-273151(JP, A)  
特開2006-206675(JP, A)  
特開2004-149696(JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K 3/00 - 13/08  
C08L 1/00 - 101/14  
C08G 59/40  
C09D 7/12  
C09D 163/00