

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5194109号
(P5194109)

(45) 発行日 平成25年5月8日(2013.5.8)

(24) 登録日 平成25年2月8日(2013.2.8)

(51) Int. Cl.	F I
CO8G 59/50 (2006.01)	CO8G 59/50
CO8G 59/20 (2006.01)	CO8G 59/20
CO9K 3/10 (2006.01)	CO9K 3/10 F
	CO9K 3/10 L

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2010-506350 (P2010-506350)	(73) 特許権者	502328466
(86) (22) 出願日	平成20年2月28日 (2008.2.28)		ピーアールシーデソト インターナショナル, インコーポレイティド
(65) 公表番号	特表2010-526174 (P2010-526174A)		アメリカ合衆国 カリフォルニア 91203 グレンデール サン・フェルナンド・ロード 5430
(43) 公表日	平成22年7月29日 (2010.7.29)	(74) 代理人	100078282
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/055264		弁理士 山本 秀策
(87) 国際公開番号	W02008/137199	(74) 代理人	100062409
(87) 国際公開日	平成20年11月13日 (2008.11.13)		弁理士 安村 高明
審査請求日	平成21年12月18日 (2009.12.18)	(74) 代理人	100113413
(31) 優先権主張番号	60/915,166		弁理士 森下 夏樹
(32) 優先日	平成19年5月1日 (2007.5.1)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	11/772,842		
(32) 優先日	平成19年7月3日 (2007.7.3)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

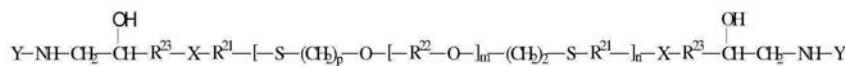
(54) 【発明の名称】 ポリチオエーテルを含むシーラント組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

構造：

【化 10】



を有する、アミン/ヒドロキシキャップされたポリチオエーテルであって、式中、

各 R²¹ は独立に、C₂-10n-アルキレン基；C₂-6分枝アルキレン基；C₆-8シクロアルキレン基；C₆-10アルキルシクロアルキレン基；複素環基；または - [(- CHR³ -)_s - X^{''} -]_q - (- CHR³ -)_r - を示し、ここで、s は、2 から 6 までの範囲の値を有する整数であり、q は、1 から 5 までの範囲の値を有する整数であり、r は、2 から 10 までの範囲の値を有する整数であり、R³ は水素もしくはメチルであり、かつ X^{''} は、O、S もしくは - NR - を示し、ここで、R は、アルキル基を示し；

各 R²² は独立に、C₂-6n-アルキレン基、C₃-6分枝アルキレン基、C₆-8シクロアルキレン基、C₆-10アルキルシクロアルキレン基、または - [- (CHR³)_p - X['] -]_q - (CHR³)_r - 基であり、ここで、p は独立に、2 から 6 までの範囲の整数から選択され、q は独立に、1 から 5 までの整数から選択され、かつ r は独立に 2 から 10 までの範囲の整数から選択され、X['] は、O、S または - NR⁴ - であり、R⁴ は、H および - CH₃ から選択され；

p は、2 から 6 までの整数であり；

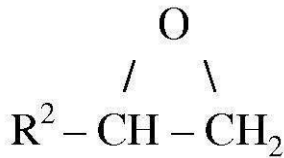
10

20

mは、0から50までの範囲の値を有する有理数であり；

各R^{2 3}は、式I I I：

【化5】



III

のモノエポキシドから誘導される二価の連結基であり；

式中、R²は、3個から20個までの炭素原子を有するアルキレン基またはオキシア
ルキレン基である末端オレフィン基を含み、そして該モノエポキシドは、-CH₂-CH₂-R²'-CH(OH)-CH₂-の部分を提供し、式中、R²'は、R²の残基であり、そしてR^{2 3}は、基-CH₂-CH₂-R²'-を示し；

nは、1から60までの整数であり；

-X-は、-S-であり；そして

各Yは、独立して、1つまたは複数の芳香環を含む一級アミン基を含有する部分である、

アミン/ヒドロキシキャップされたポリチオエーテル。

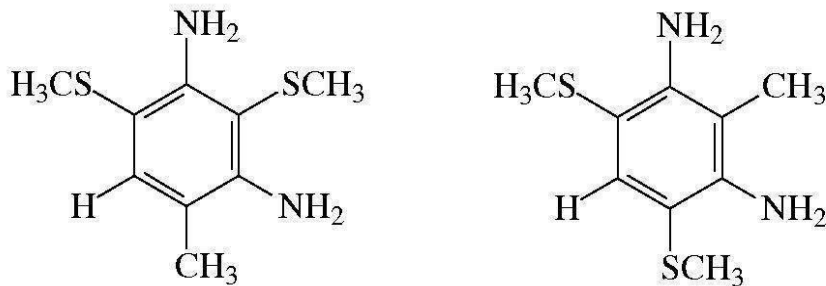
【請求項2】

少なくとも1つのYが、ベンゼンジアミン-ビス(メチルチオ)-の異性体から誘導される、請求項1に記載のアミン/ヒドロキシキャップされたポリチオエーテル。

【請求項3】

ベンゼンジアミン-ビス(メチルチオ)-の前記異性体が、以下の構造：

【化11】



のうちの少なくとも1つを含む、請求項2に記載のアミン/ヒドロキシキャップされたポリチオエーテル。

【請求項4】

前記ポリチオエーテルが、アミンとエポキシキャップされたポリチオエーテルとの反応生成物であり、前記エポキシキャップされたポリチオエーテルは、ジチオールとジオレフィンとモノエポキシオレフィンとの反応生成物である、請求項1に記載のアミン/ヒドロキシキャップされたポリチオエーテル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願への相互参照

この出願は、米国特許出願第11/369,490号の一部継続であり、米国特許出願第11/369,490号は、米国特許出願第10/617,582号の継続であり、これらは、共に参考として本明細書に援用される。この出願はまた、2007年5月1日出願された、米国仮特許出願第60/915,166号(これは、参考として本明細書に援用される)の利益を主張する。

【0002】

10

20

30

40

50

発明の分野

本発明は一般に、エポキシキャップされた (epoxy-capped) ポリチオエーテル、ヒドロキシ/アミンキャップされたポリチオエーテル、およびそのようなポリチオエーテルの硬化性組成物に関する。

【背景技術】

【0003】

航空用途および航空宇宙用途において使用されるシーラント、コーティングおよび接着剤は、柔軟性、燃料耐性および高温耐性を示すことが望ましい。一般に、これらの特性は、ポリチオエーテルの連結をポリマー樹脂の骨格内に組み込むことによって達成することができる。

10

【0004】

柔軟性、燃料耐性のエポキシ末端 (epoxy-terminated) ポリスルフィドが、開発されており、これらは、良好な燃料耐性を示す。典型的には、これらの化合物は、エピクロロヒドリンを反応物質として使用して形成される。エピクロロヒドリンは、極めて有毒であり、エピクロロヒドリンを使用するエポキシ末端ポリスルフィドの合成からは、腐食性、加水分解性の塩素 (「HYC」) が、望ましくない副産物として発生する。さらに、エピクロロヒドリンを使用して形成された化合物には、未反応のエピクロロヒドリンが組み込まれ、これは、十分に洗浄することによって除去しなければならない。典型的には、そのようなエポキシ末端ポリスルフィドは、25 で約30ポアズという比較的高い粘度、および広いエポキシ当量範囲を示す。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

環境に適した、毒性のある副産物を生じない方法によって合成された、柔軟性、燃料耐性および高温耐性が改善されたエポキシキャップされたポリチオエーテルならびにエポキシキャップされたポリチオエーテルの組成物が求められている。さらに、制御された、狭いエポキシ当量範囲を有するエポキシキャップされたポリチオエーテルを製造することが望ましい。

【0006】

オレフィン基を含むモノエポキシドの二重結合を横切るチオール付加によって形成した、本発明のエポキシキャップされたポリチオエーテルは、柔軟性、燃料耐性があり、この高変換合成 (high-conversion synthesis) では、加水分解性の塩素が発生することはなく、エピクロロヒドリンの使用を回避する。本発明のエポキシキャップされたポリチオエーテルは、制御された、狭いエポキシ当量分布を示す。

30

【0007】

また、本発明は、そのようなエポキシキャップされたポリチオエーテルから形成したアミン/ヒドロキシキャップされたポリチオエーテルも対象とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

航空用途および航空宇宙用途のための既知のエポキシドの制限に対処するために、エポキシキャップされたポリチオエーテル、およびエポキシキャップされたポリチオエーテルの硬化性組成物を提供する。

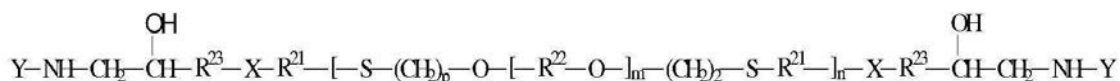
40

本発明は、例えば、以下を提供する。

(項目1)

構造:

【化10】



を有する、アミン/ヒドロキシキャップされたポリチオエーテルであって、式中、

50

各 R^{21} は独立に、 $C_{2-10}n$ -アルキレン基； C_{2-6} 分枝アルキレン基；アルキレンオキシ基； C_{6-8} シクロアルキレン基； C_{6-10} アルキルシクロアルキレン基；複素環基；または $-[(CHR^3)_s - X]_q - (CHR^3)_r -$ を示し、ここで、 s は、2 から 6 までの範囲の値を有する整数であり、 q は、1 から 5 までの範囲の値を有する整数であり、 r は、2 から 10 までの範囲の値を有する整数であり、 R^3 は水素もしくはメチルであり、かつ X は、 O 、 S もしくは $-NR_2 -$ を示し、ここで、 R は、アルキル基を示し；

各 R^{22} は独立に、二価の連結基であり；

p は、2 から 6 までの整数であり；

m は、0 から 50 までの範囲の値を有する有理数であり；

各 R^{23} は、二価の連結基であり；かつ

n は、1 から 60 までの整数である、

アミン/ヒドロキシキャップされたポリチオエーテル。

(項目 2)

少なくとも 1 つの Y が、1 つまたは複数の芳香環を含む一級アミン基を含有する部分である、項目 1 に記載のアミン/ヒドロキシキャップされたポリチオエーテル。

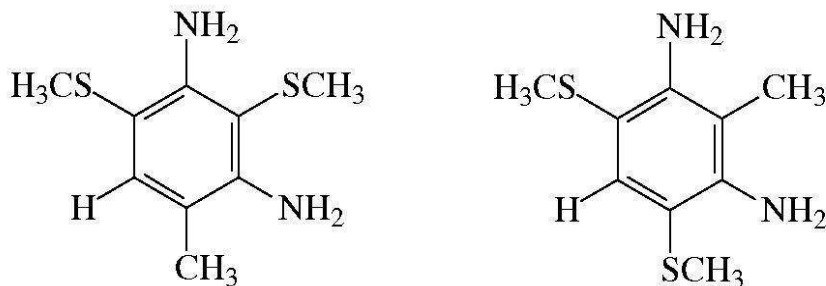
(項目 3)

少なくとも 1 つの Y が、ベンゼンジアミン - ビス (メチルチオ) - の異性体から誘導される、項目 2 に記載のアミン/ヒドロキシキャップされたポリチオエーテル。

(項目 4)

ベンゼンジアミン - ビス (メチルチオ) - の前記異性体が、以下の構造：

【化 11】



のうちの少なくとも 1 つを含む、項目 3 に記載のアミン/ヒドロキシキャップされたポリチオエーテル。

(項目 5)

前記ポリチオエーテルが、アミンとエポキシキャップされたポリチオエーテルとの反応生成物であり、前記エポキシキャップされたポリチオエーテルは、ジチオールとジオレフィンとモノエポキシオレフィンとの反応生成物である、項目 1 に記載のアミン/ヒドロキシキャップされたポリチオエーテル。

【0009】

本発明の 1 つの態様は、式 I：

【0010】

【化 1】



[式中、

R^1 は、 $C_{2-6}n$ -アルキレン、 C_{3-6} 分枝アルキレン、 C_{6-8} シクロアルキレン、 C_{6-10} アルキルシクロアルキレン、 $-[(CHR^3)_p - X]_q - (CHR^3)_r -$ (ただし、

10

20

30

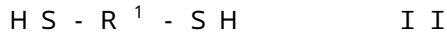
40

50

各 R^3 は独立に、H および CH_3 から選択され；
 各 X は独立に、O、S、 $-NH-$ および $-NR^4-$ から選択され；
 R^4 は、H および $-CH_3$ から選択され；
 p は、2 から 6 までの整数であり；
 q は、1 から 5 までの整数であり；かつ
 r は、2 から 10 までの整数である) からなる群から選択され；
 かつ各 R^2 は、二価の連結基である]
 の構造を有するエポキシキャップされたポリチオエーテルを提供する。

【0011】

本発明の第2の態様は、nモルの式II：



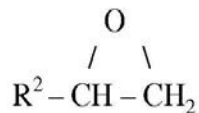
[式中、 R^1 は、上記に記載した意味を有する]

の構造を有する化合物を、

n + 1モルの式III：

【0012】

【化2】



[式中、 R^2 は、二価の連結基を形成する]

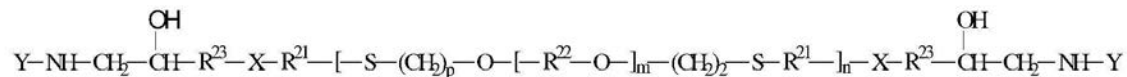
の構造を有する化合物と反応させることによって形成したエポキシキャップされたポリチオエーテルを提供する。

【0013】

本発明の第3の態様は、本発明のエポキシキャップされたポリチオエーテルの硬化性組成物を提供する。本発明の第4の態様は、

【0014】

【化3】



[式中、

各 R^{21} は独立に、 $C_{2-10}n$ -アルキレン基； C_{2-6} 分枝アルキレン基；アルキレンオキシ基； C_{6-8} シクロアルキレン基； C_{6-10} アルキルシクロアルキレン基；複素環基；または $- [(- CHR^3 -)_s - X -]_q - (- CHR^3 -)_r - \{$ ただし、sは、2から6までの範囲の値を有する整数であり、qは、1から5までの範囲の値を有する整数であり、rは、2から10までの範囲の値を有する整数であり、 R^3 は水素もしくはメチルであり、かつXは、O、Sもしくは $-NR_2-$ (ただし、Rは、アルキル基を示す)を示す}を示し；

各 R^{22} は独立に、二価の連結基であり；

pは、2から6までの整数であり；

mは、0から50までの範囲の値を有する有理数であり；

各 R^{23} は、二価の連結基であり；かつ

nは、1から60までの整数である]

の構造を有する、アミン/ヒドロキシキャップされたポリチオエーテルを提供する。

【0015】

前記の一般的な説明および以下の詳細な説明の両方は、例示および説明のためのものに過ぎず、請求する本発明を制限するものではないことを理解されたい。

【発明を実施するための形態】

【0016】

10

20

30

40

50

別段の記載がない限り、明細書および特許請求の範囲において使用する成分 (i n g r e d i e n t)、反応条件等の分量を表す全ての数は、全ての場合において、用語「約 (a b o u t)」によって加減されると理解されたい。したがって、そうでないとの記載がない限り、以下の明細書および添付の特許請求の範囲に記載する数値パラメータは、本発明によって得ようとする所望の特性に依存して変化させることができる近似値である。最低限でも、均等論の、特許請求の範囲に対する適用を制限しようとする試みとしてではなく、各数値パラメータは少なくとも、報告されている有効桁数に照らし、通常の上捨五入法を適用することによって解釈されるべきである。

【 0 0 1 7 】

本発明に従って、1つの実施形態は、式 I :

【 0 0 1 8 】

【化 4】



[式中、

R^1 は、 C_{2-6n} -アルキレン、 C_{3-6} 分枝アルキレン、 C_{6-8} シクロアルキレン、 C_{6-10} アルキルシクロアルキレン、 $-\left[-(\text{CHR}^3)\right]_p-\text{X}-\left]_q-\left(\text{CHR}^3\right)_r-$ (ただし、

各 R^3 は独立に、Hおよび $-\text{CH}_3$ から選択され；

各 X は独立に、O、S、 $-\text{NH}-$ および $-\text{NR}^4-$ から選択され；

R^4 は、Hおよび $-\text{CH}_3$ から選択され；

p は、2 から 6 までの整数であり；

q は、1 から 5 までの整数であり；かつ

r は、2 から 10 までの整数である) からなる群から選択され；

かつ各 R^2 は、二価の連結基、典型的には、3個から20個までの炭素原子を含有するアルキレンまたはオキシアルキレンである]

の構造を有するエポキシキャップされたポリチオエーテルを提供する。

【 0 0 1 9 】

R^1 は典型的には、少なくとも2つのチオール基を有する化合物、モノマーまたはポリマーから誘導される。特定の実施形態では、ポリチオールは、式 II :



[式中、 R^1 は、 C_{2-6n} -アルキレン基；例えば、ヒドロキシル基、およびメチル基もしくはエチル基等のアルキル基であってよい1つまたは複数のペンダント基を有する C_{3-6} 分枝アルキレン基；アルキレンオキシ基； C_{6-8} シクロアルキレン基； C_{6-10} アルキルシクロアルキレン基；または $-\left[-(\text{CHR}^3)\right]_p-\text{X}-\left]_q-\left(\text{CHR}^3\right)_r-$ 基 (p は独立に、2 から 6 までの範囲の整数から選択され、q は独立に、1 から 5 までの整数から選択され、かつ r は独立に 2 から 10 までの範囲の整数から選択され、かつ R^3 は、水素もしくはメチルである) であってよい]

の構造を有するジチオールを含む。

【 0 0 2 0 】

その他の実施形態では、ジチオールは、炭素骨格中に、1つまたは複数のヘテロ原子置換基を含むことができる。すなわち、ジチオール中、X は、O、S 等のヘテロ原子、もしくはその他の二価のヘテロ原子ラジカル；二級アミン基もしくは三級アミン基、すなわち、 $-\text{NR}^4-$ (ただし、 R^4 は、水素もしくはメチルであってよい)；またはその他の置換されている三価のヘテロ原子を含む。特定の実施形態では、X は、O または S であってよく、したがって、 R^1 は、 $-\left[-(\text{CHR}^3)\right]_p-\text{O}-\left]_q-\left(\text{CHR}^3\right)_r-$ 、または $-\left[(\text{CHR}^3)\right]_p-\text{S}-\left]_q-\left(\text{CHR}^3\right)_r-$ である。特定の実施形態では、p および r は等しい。特定の実施形態では、p および r の両方が、2 の値を有する。

10

20

30

40

50

【0021】

特定の実施形態では、ジチオールは、ジメルカプトジエチルスルフィド(DMDS) ($p = 2, r = 2, q = 1, X = S$)、ジメルカプトジオキサオクタン(DMDO) ($p = 2, q = 2, r = 1, X = O$)、および1, 5-ジメルカプト-3-オキサペンタン ($p = 2, r = 2, q = 1, X = O$)を含むことができる。特定の実施形態では、ジチオールは、炭素骨格中のヘテロ原子置換基、およびペンダントメチル基等のペンダントアルキル基の両方を含むことができる。炭素骨格中のヘテロ原子置換基、およびペンダントアルキル基の両方を有するジチオールの例として、 $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CH_2CH_2-SH$ および $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH_2-SH$ 等のメチル置換DMDS、ならびに $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CH(CH_3)CH_2-SH$ および $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH(CH_3)-SH$ 等のジメチル置換DMDSが挙げられる。

10

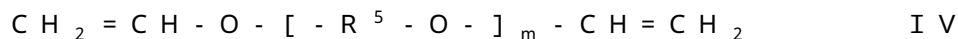
【0022】

式Iの構造を有するエポキシキャップされたポリチオエーテルの特定の実施形態では、 R^1 は、 $C_2 - 6n$ -アルキレン基、例えば、1, 2-エチレンジチオール、1, 3-プロピレンジチオール、1, 4-ブチレンジチオール、1, 5-ペンチレンジチオールまたは1, 6-ヘキシレンジチオールであってよい。その他の実施形態では、 R^1 は、1つまたは複数のペンダント基を有する $C_3 - 6$ 分枝アルキレン基、例えば、1, 2-プロピレンジチオール、1, 3-ブチレンジチオール、2, 3-ブチレンジチオール、1, 3-ペンチレンジチオールおよび1, 3-ジチオ-3-メチルブチレンであってよい。その他の実施形態では、 R^1 は、 $C_6 - 8$ シクロアルキレン基または $C_6 - 10$ アルキルシクロアルキレン基、例えば、ジペンチレンジメルカプタンおよびエチルシクロヘキシレンジチオール(ECHDT)であってよい。

20

【0023】

式IIの構造を有するポリチオールは、例えば、ジビニルエーテルまたはジビニルエーテルの混合物を、過剰量のジチオールまたはジチオールの混合物と反応させることによって調製することができる。特定の実施形態では、 $n + 1$ モルの式IIの構造を有するポリチオールまたは式IIの構造を有する少なくとも2つのポリチオールの混合物を、 n モルの式IV:



30

[式中、 R^5 は、 $C_2 - 6n$ -アルキレン基、 $C_3 - 6$ 分枝アルキレン基、 $C_6 - 8$ シクロアルキレン基、 $C_6 - 10$ アルキルシクロアルキレン基および $- [- (CHR^3)_p - X -]_q - (CHR^3)_r -$ 基(ただし、 X, R^3, p, q および r は、上記の記載に従うことができる)、かつ m は、1から10までの有理数であってよい)を含む]

の構造を有するポリビニルエーテルと反応させる。

【0024】

ポリビニルエーテルは、少なくとも1つのアルキレンオキシ基、好ましくは、1つから4つまでのアルキレンオキシ基を有する化合物、すなわち、 m が、1から4までの整数である化合物等を含むことができる。別の実施形態では、 m は、2から4までの整数である。特定の実施形態では、ポリビニルエーテルは、ポリビニルエーテルの混合物を含む。そのような混合物は、1分子当たりのアルキレンオキシ基の数の整数ではない平均値によって特徴付けられる。したがって、式IV中の m はまた、0と10.0との間、その他の実施形態では、1.0と10.0との間、さらにその他の実施形態では、1.0と4.0との間、その上さらにその他の実施形態では、2.0と4.0との間の有理数の値をとることができる。

40

【0025】

ポリビニルエーテルモノマーは、ジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル(EG-DVE)、ブタンジオールジビニルエーテル(BD-DVE)、ヘキサジオールジビニルエーテル(HD-DVE)、ジエチレングリコールジビニルエーテル(DEG-DVE)、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコール

50

ジビニルエーテルおよびポリテトラヒドロフリルジビニルエーテル等のジビニルエーテルモノマー；トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のトリビニルエーテルモノマー；ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル等の四官能性のビニルエーテルモノマー；ならびにそれらの混合物を含むことができる。特定の実施形態では、ポリビニルエーテルモノマーは、アルキレン基、ヒドロキシ基、アルケンオキシ基およびアミン基から選択される1つまたは複数のペンダント基をさらに含むことができる。

【0026】

式IIの構造を有するポリチオールは、ビニルシクロヘキセン等のオレフィン基を有する化合物を反応させることによって調製することができる。

【0027】

特定の実施形態では、 R^5 が、 $C_2 - 6$ 分枝アルキレンであるポリビニルエーテルを、ポリヒドロキシ化合物をアセチレンと反応させることによって調製することができる。この型の例示的な化合物は、 R^5 が、 $-CH(CH_3)-$ 等のアルキル置換メチレン基である化合物、例えば、PLURIO L (登録商標)のブレンド、例えば、PLURIO L (登録商標) E - 200ジビニルエーテル(BASF Corp. 製) ($R^5 =$ エチレン、および $m = 3.8$)等、または R^5 が、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 等のアルキル置換エチレンである化合物、例えば、DPE (登録商標) - 2およびDPE (登録商標) - 3を含めた、DPE (登録商標)ポリマーのブレンド(International Specialty Products 製)を含む。

【0028】

式IIの構造を有するポリチオールを調製するための、ジチオールとポリビニルエーテルとの間の反応が、米国特許第5,912,319号に記載されている。

【0029】

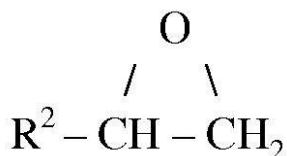
式IIの構造を有するポリチオールを調製するための、ジチオールとポリビニルエーテルとの間の反応は、触媒の存在下で起こり得る。触媒は、フリーラジカル触媒であっても、イオン触媒であっても、または紫外線放射であってもよい。好ましくは、触媒は、酸性化合物および塩基性化合物を含まず、分解時に酸性化合物も塩基性化合物も生じない。フリーラジカル触媒の例には、Vazo (登録商標) - 57 (Du Pont 製)、Vazo (登録商標) - 64 (Du Pont 製)、Vazo (登録商標) - 67 (Du Pont 製)、V - 70 (登録商標) (Wako Specialty Chemicals 製)、およびV - 65B (登録商標) (Wako Specialty Chemicals 製)を含めた、アゾ系触媒がある。その他のフリーラジカル触媒の例には、t-ブチルペルオキシド等のアルキルペルオキシドがある。

【0030】

R^2 は、二価の連結基である。特定の実施形態では、 R^2 は、式III:

【0031】

【化5】



III

[式中、 R^2 は、例えば、オレフィン基等のスルフィドに対して反応性がある基を含む]の構造を有するモノエポキシドから誘導することができる。オレフィン基は、3個から20個までの炭素原子、好ましくは、3個から5個までの炭素原子を有するアルキレン基またはオキシアルキレン基であってよい。特定の実施形態では、式IIIの構造を有するモノエポキシドは、アリルグリシジルエーテル、1,2-エポキシ-5-ヘキセン、1,2-エポキシ-7-オクテン、1,2-エポキシ-9-デセン、4-ビニル-1-シクロヘキセン1,2-エポキシド、ブタジエンモノエポキシド、イソプレンモノエポキシドおよびリモンモノエポキシドを含む。

10

20

30

40

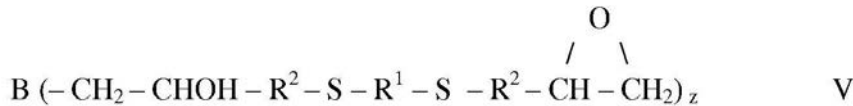
50

【 0 0 3 2 】

本発明に従って、別の実施形態は、式 V :

【 0 0 3 3 】

【 化 6 】



[式中、R¹ および R² は、上記の記載に従い、B は、多価のラジカルであり、かつ z は、B の原子価に対応する数である]

の構造を有するエポキシキャップされたポリチオエーテルを提供する。

10

【 0 0 3 4 】

B は、z 価の基であり、多官能化物質 (polyfunctionalizing agent) を示す化合物 B' から誘導される。多官能化物質は、エポキシ基に対して反応性がある 2 つより多い部分を有する化合物を指す。特定の実施形態では、多官能化物質は、3 つから 6 つまでのそのような反応性部分を含む。典型的には、B は、「z 価」の多官能化物質を意味し、ただし、z は、反応性部分の数、したがって、多官能性のエポキシキャップされたポリチオエーテルを含む個別の分枝の数である。

【 0 0 3 5 】

式 V の構造を有するエポキシキャップされたポリチオエーテルの特定の実施形態では、多官能化物質は、z = 3 の三官能化物質 (trifunctionalizing agent) である。式 V の材料の特定の実施形態では、多官能化物質の官能基は、酸性基、アミン基、無水物基およびチオール基から選択される。また、混合型の官能性を有する多官能化物質も使用することができる。多官能化物質の例として、トリメリト酸およびトリカルバリル酸等のトリカルボン酸；米国特許第 4, 366, 307 号、米国特許第 4, 609, 762 号および米国特許第 5, 225, 472 号に記載されているもの等のポリチオール；ならびにジエチレントリアミンおよびトリエチレンテトラアミン等のトリアミンが挙げられる。

20

【 0 0 3 6 】

また、様々な官能性を有する多官能化物質の混合物も、式 V の構造を有するエポキシキャップされたポリチオエーテルの調製において使用することができる。特定の実施形態では、特定の量の三官能化物質の使用によって、2.05 から 3.0 までの平均官能基を有するエポキシキャップされたポリチオエーテルを得る。その他の平均官能基を、四官能性の多官能化物質またはより高い原子価を有する多官能化物質を使用することによって達成することができる。得られるエポキシキャップされたポリチオエーテルの平均官能基はまた、当業者であれば分かるであろうが、化学量論等の要因によっても影響を受けるであろう。

30

【 0 0 3 7 】

式 I の構造を有する本発明の二官能性のエポキシキャップされたポリチオエーテルは、n モルの式 I I の構造を有するジチオールと、n + 1 モルの式 I I I の構造を有するモノエポキシドとの反応によって形成することができる。ジチオールをモノエポキシドと、約 40 から約 100 まで、典型的には、約 60 から 80 までの温度において反応させることができる。ジチオールおよびモノエポキシドを、約 10 時間から約 36 時間まで、典型的には、約 12 時間から 24 時間までの間反応させることができる。ジチオールは、少なくとも 2 つのチオール基を有する任意の化合物、ポリマーまたはモノマーであってよく、以前に記載された例示的なポリチオール化合物のいずれをも含む。特定の実施形態では、式 I I の構造を有するモノエポキシドは、1 つのエポキシ基および 1 つのオレフィン基を含む。モノエポキシドは、以前に記載された例示的なモノエポキシドのいずれであってもよい。

40

【 0 0 3 8 】

50

場合により、反応は、触媒の存在下で起こる。例として、フリーラジカル触媒、イオン触媒および紫外線放射が挙げられる。特定の実施形態では、触媒は、酸性化合物および塩基性化合物を含まず、分解時に酸性化合物も塩基性化合物も生じない。好ましくは、触媒は、フリーラジカル触媒、すなわち、上記に記載したもの等であってよい。

【0039】

本発明の別の実施形態に従って、式Vの構造を有する多官能性のエポキシキャップされたポリチオエーテルを、少なくとも1つのポリチオール、少なくとも1つのポリエポキシド、および少なくとも1つの多官能化物質を、適切な化学量論量で反応させることによって形成することができる。ポリチオール、ポリエポキシドおよび多官能化物質の例として、上記に記載したものが挙げられる。場合により、反応は、上記に記載したように、触媒の存在下で起こる。

10

【0040】

上記に記載したエポキシキャップされたポリチオエーテルは、硬化剤と組み合わせて、硬化性組成物を形成することができる。上記で記載したエポキシキャップされたポリチオエーテルはまた、その他の樹脂および硬化剤と組み合わせても、硬化性組成物を形成することができる。特定の実施形態では、本発明の硬化性組成物は、0.2重量%から10重量%までの少なくとも1つの上記に記載したエポキシキャップされたポリチオエーテル、少なくとも1つの硬化剤、および少なくとも1つの樹脂を含み、この場合の重量パーセントは、硬化性組成物の全重量に基づく。

【0041】

20

硬化剤という用語は、エポキシキャップされたポリチオエーテルのエポキシ基と反応して、架橋を形成する材料を指す。硬化剤の例として、ポリ酸硬化剤、ポリアミン硬化剤、ポリ無水物硬化剤およびポリチオール硬化剤が挙げられる。ポリ酸硬化剤は、1分子当たり2つ以上の酸性基を有する化合物を指し、これらの基は、エポキシキャップされたポリチオエーテルと反応して、架橋した組成物を形成する。酸性官能基は、カルボン酸またはスルホン酸であってよい。好ましくは、ポリ酸硬化剤は、1分子当たり少なくとも2つのカルボキシル基を有するカルボキシル末端化合物であってよい。ポリ酸硬化剤の例として、アクリルポリマー、ポリエステルおよびポリウレタン等のカルボン酸基を含有するポリマー；ならびにエステル基を含有するオリゴマー等のオリゴマー、さらにモノマーが挙げられる。

30

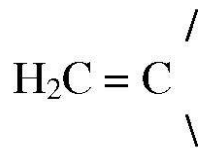
【0042】

カルボン酸を含有するアクリルポリマーの例には、(a)少なくとも1つのカルボン酸を含有するエチレン不飽和モノマーと、(b)カルボン酸基を有しない異なるエチレン不飽和モノマーとのコポリマーがある。特定の実施形態では、モノマー(a)およびモノマー(b)の量は、ポリ酸アクリルポリマーの酸価が、30から150まで、好ましくは、60から120までであるように選択される。カルボン酸を含有するアクリルモノマーの例には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸およびマレイン酸の部分エステルがある。その他のモノマー構成成分(component)(b)は、

【0043】

【化7】

40



の基によって特徴付けられ、これは、スチレン、アルファ-メチルスチレン等のアルファ置換低級アルキルスチレン、メチルメタクリレート、メチルアクリレートおよびエチルアクリレート等のアクリル酸およびメタクリル酸のアルキルエステル、ならびにこれらの材料の混合物であってよい。

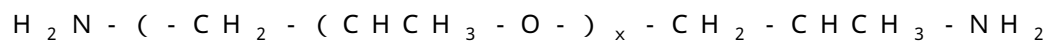
【0044】

50

その他の実施形態では、ポリ酸硬化剤は、開鎖、環状、飽和、不飽和および芳香族の酸を含めて、5個から20個までの炭素原子を有するモノマー性のポリカルボン酸であってよい。適切なモノマー性ポリカルボン酸の例として、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸およびフタル酸が挙げられる。

【0045】

ラジカルが窒素原子につながっている1級および2級のジアミンまたはポリアミンを含めた、ポリアミン硬化剤は、飽和もしくは不飽和、脂肪族、脂環式、芳香族、芳香族置換脂肪族、脂肪族置換芳香族または複素環であってよい。その他の実施形態では、ポリアミン硬化剤は、混合型アミンを含むことができ、この場合、例えば、芳香族基、脂肪族基、および酸素基、硫黄基、ハロゲン基または窒素基等の、炭素原子につながっているその他の非反応性の基等、ラジカルが異なる。適切な脂肪族ジアミンおよび脂環式ジアミンの例として、1,2-エチレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、1,8-p-メンタンジアミン、イソホロンジアミン、プロパン-2,2-シクロヘキシルアミンおよびメタン-ビス-(4-シクロヘキシルアミン)、ならびに



(式中、xは、1から10までである)が挙げられる。

【0046】

ポリアミン硬化剤には、フェニレンジアミンおよびトルエンジアミン、すなわち、例えば、o-フェニレンジアミンおよびp-トリレンジアミン等、ならびにそれらのN-アルキル誘導体およびN-アリアル誘導体、すなわち、例えば、N,N'-ジメチル-o-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-p-トリル-m-フェニレンジアミン、およびp-アミノ-ジフェニルアミン等がある。

【0047】

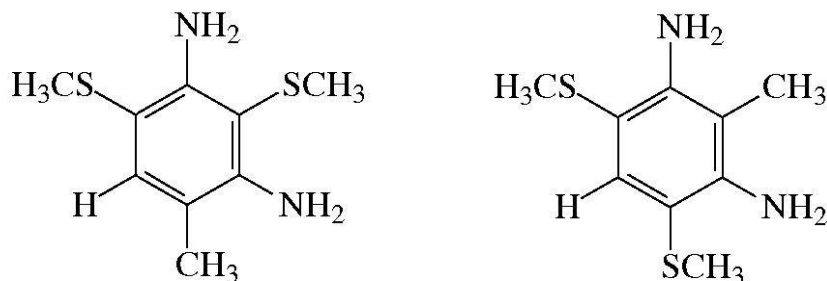
ポリアミン硬化剤は、芳香環が原子価結合によってつながっている多環芳香族ジアミン、すなわち、例えば、4,4'-ビフェニルジアミン、メチレンジアニリンおよびモノクロロメチレンジアニリン等であってよい。

【0048】

ポリアミン硬化剤は、ベンゼンジアミン-ビス(メチルチオ)-の異性体、すなわち、1,3-ベンゼンジアミン-4-メチル-2,6-ビス(メチルチオ)-、および1,3-ベンゼンジアミン-2-メチル-4,6-ビス(メチルチオ)-等を含む、硫黄を含有するポリアミンであってよい。これらの構造を以下に示す。

【0049】

【化8】



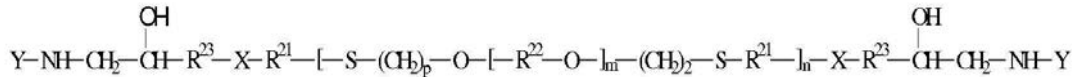
そのような硫黄を含有するポリアミンは、Albemarle Corporationから商標名Ethacure 300の下で市販されている。

【0050】

結果として、本発明の特定の実施形態は、

【0051】

【化9】



[式中、

各 R^{21} は独立に、 $C_{2-10}n$ -アルキレン基； C_{2-6} 分枝アルキレン基；アルキレンオキシ基； C_{6-8} シクロアルキレン基； C_{6-10} アルキルシクロアルキレン基；複素環基；または $-[(CHR^3)_s-X]_q-(CHR^3)_r-$ {ただし、 s は、2から6までの範囲の値を有する整数であり、 q は、1から5までの範囲の値を有する整数であり、 r は、2から10までの範囲の値を有する整数であり、 R^3 は、水素またはメチルであり、 X は、 O 、 S または $-NR_2-$ (ただし、 R は、アルキル基を示す) を示す} を示し；各 R^{22} は独立に、二価の連結基であり； p は、2から6までの整数であり； m は、0から50までの範囲の値を有する有理数であり； n は、1から60までの整数であり；各 R^{23} は、二価の連結基であり；かつ n は、1から60までの整数である。特定の実施形態では、各 Y は独立に、ベンゼンジアミン-ビス(メチルチオ)-から誘導される]

10

の構造を有する、アミン/ヒドロキシキャップされたポリチオエーテルを対象とする。

【0052】

本発明のエポキシキャップされたポリチオエーテルおよび/またはアミン/ヒドロキシキャップされたポリチオエーテルは、シーラント、コーティングおよび接着剤等の硬化性組成物中で、単独でまたはその他の樹脂と組み合わせてのいずれかで使用することができる。特定の実施形態では、本発明の硬化性組成物は、特異的な用途について、適切であれば、充填材および添加剤を含むことができる。

20

【0053】

充填材は、望ましい物性を与える、すなわち、例えば、衝撃強度を増加させる、粘度を制御する、電気特性を改変する、または比重を低下させる等のために、本発明の硬化性組成物に添加することができる。航空用途および航空宇宙用途のための本発明の硬化性組成物において有用な充填材には、カーボンブラック、炭酸カルシウム、シリカおよびポリマーの粉末等の当技術分野で通常使用されるものがある。例示的な充填材として、Siperнат (登録商標) D-13 疎水性沈降シリカ (Degussa 製)、Winnofil (登録商標) SPM 沈降炭酸カルシウム (Solvay Chemicals 製)、TS-270 (Cabot Corporation 製)、二酸化チタン (DuPont 製)、水酸化アルミニウム、および Orgasol (登録商標) 1002D Nat1 超微細ポリアミド粉末 (Atofina Chemicals 製) が挙げられる。特定の実施形態では、充填材は、硬化性組成物の不揮発性構成成分の5重量%から60重量%までを構成する。

30

【0054】

本発明の硬化性組成物は通常、以下から選択される少なくとも1つの添加剤を含む：可塑剤、顔料、硬化促進剤、接着促進剤、チキソトロピー付与剤 (thixotropic agent)、難燃剤、マスキング剤、抗酸化剤および界面活性剤。添加剤は、硬化性組成物中に、硬化性組成物の全量に基づいて、0.1重量%から40重量%までの量で存在してよい。

40

【0055】

可塑剤は、以下のうちの少なくとも1つを含むことができる：フタル酸エステル、塩素化パラフィンおよび水素化テルフェニル。有用な可塑剤の例として、HB-40 (登録商標) 改変ポリフェニル (Solutia, Inc. 製) およびキリ油 (Campbell & Co. 製) が挙げられる。特定の実施形態では、可塑剤は、硬化性組成物の全量の1重量%から40重量%まで、より典型的には、硬化性組成物の全量の1重量%から8重量%までを構成する。

【0056】

50

本発明の硬化性組成物は、少なくとも1つの顔料を含むことができる。顔料の例として、以下のうちの少なくとも1つが挙げられる：カーボンブラック、金属酸化物および炭酸カルシウム。顔料等級のカーボンブラックは一般に、Regal（登録商標）660R（Cabot Corporation製）等、低い構造および粒子サイズによって特徴付けられる。Brilliant 1500（Aldrich Chemical製）は、顔料等級、すなわち、99.995+ %の炭酸カルシウムの例である。特定の実施形態では、顔料は、硬化性組成物の全量の0.1重量%から10重量%までを構成する。その他の実施形態では、顔料は、硬化性組成物の全量の0.1重量%から5重量%までを構成する。

【0057】

10

本発明の硬化性組成物は、推奨された手順に従って、特定の実施形態では、周囲温度で硬化させる。「硬化性」は、1つまたは複数の化学反応を経て、要素の構成成分（constituent component）の間に安定な共有結合を形成する能力を指す。硬化性組成物は、通常では、50 から100 まで、より典型的には、60 から75 までの最低温度において、硬化し得る。

【実施例】

【0058】

ここで、本発明の特異的な実施形態を詳細に参照する。好ましい実施形態に関して、本発明の特定の実施形態について説明するが、本発明の実施形態を、それらの好ましい実施形態に限定するものではないことを理解されたい。それどころか、代替形態、改変形態、および均等物を、添付の特許請求の範囲によって定義する本発明の実施形態の精神および範囲の内に含むことができるものとして網羅することを意図する。

20

【0059】

以下の試験を使用して、本発明の特定の硬化性組成物を特徴付けた。

【0060】

耐薬品性を、ASTM D1308、24時間スポット試験に従って決定した。

【0061】

硬度を、MMS 332 4.4.18およびAMS 3277 4.5.5に従って決定した。

【0062】

30

粘度を、MMS 332 4.4.4およびAMS 3277 4.5.8に従って決定した。

【0063】

臭気を、経験的に決定した。

【0064】

色を、ガードナー法に従って決定した。

【0065】

エポキシ当量を、ASTM 1652に従って決定した。

【0066】

引張強度を、ASTM D412に従って決定した。

40

【0067】

伸びを、ASTM D412に従って決定した。

【0068】

（実施例1）

253.4 g（1.39モル）のジメルカプトジオキサオクタン（DMDO）を、窒素雰囲気下で、1リットルの4つ首フラスコに添加した。フラスコの内容物を攪拌しながら50 まで加熱し、146.6 g（0.93モル）のジエチレングリコールジビニルエーテル（DEG-DVE）を、1時間かけて添加した。反応混合物の温度を70 まで上昇させ、0.05 gのフリーラジカル開始剤Vazo（登録商標）67（2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、Du Pont製）を添加した。反応混合物の温度を

50

、70 にさらに1時間維持した。DEG-DVEのDMDOとの反応の完了は、420のメルカプタン当量の値によって示された。アリルグリシジルエーテル(AGE)(110.87g、0.97モル、化学量論より2%過剰)を、70 で1時間かけて添加し、反応混合物を、70 でさらに1時間加熱した。次いで、Vazo(登録商標)67を10回に分けて(各0.165g)、70 で3時間置きに添加した。Vazo(登録商標)67の添加に続いて、反応混合物を、70 で5時間加熱した。次いで、反応混合物を、70 / 4 ~ 5 mmHgで3時間脱気して、淡黄色、5.0のポアズの粘度、および563のエポキシ当量の値を示す、液体のエポキシキャップされたポリチオエーテルを得た。反応の収率は、508.7g(100%)であった。

【0069】

(実施例2)

62.17g(モル)のDMDOを、窒素雰囲気下で、250mlの3つ首フラスコに添加した。DMDOを攪拌しながら60 まで加熱し、44.88g(モル)のDEG-DVEを、反応混合物に、50分間の期間にわたり添加し、その間、反応温度を60 ~ 70 に維持した。反応混合物を、70 でさらに4時間加熱した。Vazo(登録商標)67を2回に分けて(各0.036g)、反応混合物に1.5時間置きに添加し、70 で1.5時間加熱した。反応混合物のメルカプタン当量の値は、890であった。Vazo(登録商標)67をさらに1回(0.036g)添加し、反応混合物をさらに1.5時間加熱した。893のメルカプタン当量の値が、DEG-DVEのDMDOとの反応の完了を示した。AGE(13.21g、0.116モル、化学量論より2%過剰)を、70 °で1回で添加し、反応混合物を2時間加熱した。Vazo(登録商標)67を8回に分けて(各0.035g)、70 で3時間置きに添加し、加熱をさらに4時間継続した。この段階で、反応混合物のメルカプタン当量の値は、28,642であった。反応を完了させるために、追加の4.8g(0.042モル、化学量論より38%過剰)のAGEを添加し、反応混合物を70 で1時間加熱した。Vazo(登録商標)67を2回に分けて(各0.036g)、3時間置きに添加した。Vazo(登録商標)67の添加に続いて、反応混合物を、70 で5時間加熱した。次いで、反応混合物を、70 / 4 ~ 5 mmHgで2時間脱気して、淡黄色、26ポアズの粘度、および1,217のエポキシ当量の値を示す、若干かすんだ、液体のエポキシキャップされたポリチオエーテルを得た。反応の収率は、120.0g(100%)であった。

【0070】

硬化性組成物1を、12.5重量部の実施例1のエポキシキャップされたポリチオエーテル、37.5重量部のEpon828、28から29重量部のEpi-Cure3155、および0.5重量部のDMP30を組み合わせることによって調製した。硬化性組成物1を、68°Fの温度で1週間硬化させた。硬化させた組成物1の特性の概要を、表1に示す。

【0071】

10

20

30

【表 1】

表1: 硬化させた組成物1の特性

特性	組成物1
物理的状态	透明な琥珀色の液体
臭気	無し
色	最大3
25°Cにおける粘度(ポアズ)	5
比重	1.13
エポキシ当量の値	530-650
Tg, DSC (°C)	-42.0 ± 1.0
ゲル化時間(分)	196
エポキシ/ECAとの適合性	良好
HYC	無し
耐薬品性: (24時間スポット試験) 10% H ₂ SO ₄ 10% 酢酸 10% HCl 2% HNO ₃ 10% NaOH Skydrol キシレン	極めて良好 極めて良好 極めて良好 やや黄変 極めて良好 極めて良好 極めて良好
硬度、鉛筆	2H
引張強度	1125 pli
伸び	2.07%

10

20

30

硬化性組成物 1 は、硬化させると、航空燃料および航空宇宙燃料に対する極めて良好な耐性を含めて、極めて良好な耐薬品性を示す。

【 0 0 7 2 】

硬化性組成物 1 の粘度は、25 の温度において5ポアズであり、エピクロロヒドリンを使用して製造されたエポキシ末端ポリスルフィドの6分の1である。本発明のエポキシキャップされたポリチオエーテルの低い粘度は、エピクロロヒドリンを使用して製造されたエポキシ末端ポリスルフィドを用いて調製した同等の組成物と比較して、処方物を生成する場合に、より大きな自由度をもたらす。その他の望ましい属性には、1.13という低い比重、530から650までの低いエポキシ当量があり、かつこのエポキシキャップされたポリチオエーテルは、アミンおよびその他のエポキシ化合物に適合する。

40

【 0 0 7 3 】

(実施例 3)

アミンキャップされたポリチオエーテルの合成

3リットルの4つ首フラスコに、1703.46(1.51モル)の実施例1の生成物および647.49(3.02モル)のHuntsman Inc.製のジアミンであるEthacure 300を仕込んだ。内容物を、真空下(10mmHg)で15分間混合した。Polycat 8(0.47g、0.0037モル)を添加し、混合物を84~92で10時間加熱した。生成物は、淡褐色であり、6ポアズの粘度を示した。

50

フロントページの続き

- (72)発明者 ラオ, チャンドラ ビー.
アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 1 3 5 5, バレンシア, ピア ブラバ 2 5 5 6 3
- (72)発明者 ギルモア, ジョン アール.
アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 1 3 5 4, バレンシア, リバー トレイル レーン 2
8 0 7 9

審査官 中村 英司

- (56)参考文献 特開昭62-226955(JP,A)
米国特許出願公開第2007/0287810(US,A1)
国際公開第2005/014564(WO,A1)
特開2009-280617(JP,A)
特表2002-509965(JP,A)
特開2009-209377(JP,A)
特表2006-526693(JP,A)
特開2009-155658(JP,A)
国際公開第2008/137198(WO,A1)
特開2001-011156(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 59/00- 59/72
C08L 63/00- 63/10