

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6463723号
(P6463723)

(45) 発行日 平成31年2月6日(2019.2.6)

(24) 登録日 平成31年1月11日(2019.1.11)

(51) Int.Cl.	F 1
C08G 75/045 (2016.01)	C08G 75/045
C08L 81/02 (2006.01)	C08L 81/02
C08K 3/00 (2018.01)	C08K 3/00
C09K 3/10 (2006.01)	C09K 3/10 F

請求項の数 7 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2016-500637 (P2016-500637)
(86) (22) 出願日	平成26年3月5日(2014.3.5)
(65) 公表番号	特表2016-512278 (P2016-512278A)
(43) 公表日	平成28年4月25日(2016.4.25)
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/020587
(87) 国際公開番号	W02014/164103
(87) 国際公開日	平成26年10月9日(2014.10.9)
審査請求日	平成29年2月28日(2017.2.28)
(31) 優先権主張番号	61/779,485
(32) 優先日	平成25年3月13日(2013.3.13)
(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 敏
(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】アルキン系結合を有する放射線硬化性ポリチオエーテル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

4 W / c m²、10 ~ 180 秒間の照射量で放射線を照射して DSC で測定した時に、
-63 以上、-55 未満の Tg を有するポリチオエーテルポリマーに放射線硬化可能
な組成物であって、

- a) 少なくとも 1 つのジチオールモノマーと、
- b) 少なくとも 1 つのジエンモノマーと、
- c) 少なくとも 2 つのエチン基を含む少なくとも 1 つのポリインモノマーと、
- d) 少なくとも 1 つの光開始剤と、を含む、組成物。

【請求項 2】

4 W / c m²、10 ~ 180 秒間の照射量で放射線を照射して DSC で測定した時に、
-63 以上、-55 未満の Tg を有するポリチオエーテルポリマーに放射線硬化可能
な組成物であって、

- a) 少なくとも 1 つのジチオールモノマーと、
- b) 少なくとも 1 つのジエンモノマーと、
- c) 少なくとも 1 つのジインモノマーと、
- d) 少なくとも 1 つの光開始剤と、を含む、組成物。

【請求項 3】

4 W / c m²、10 ~ 180 秒間の照射量で放射線を照射して DSC で測定した時に、
-63 以上、-55 未満の Tg を有するポリチオエーテルポリマーに放射線硬化可能

10

20

な組成物であって、

- f) 少なくとも 1 つのチオール末端ポリチオエーテルポリマーと、
- g) 少なくとも 1 つのジインモノマーと、
- h) 少なくとも 1 つの光開始剤と、を含む、組成物。

【請求項 4】

ポリチオエーテルポリマーに放射線硬化可能な組成物であって、

- f) 少なくとも 1 つのチオール末端ポリチオエーテルポリマーと、
- g) 少なくとも 1 つのジインモノマーと、
- h) 少なくとも 1 つの光開始剤と、を含み、

前記少なくとも 1 つのチオール末端ポリチオエーテルポリマーがペンダント基としてヒドロキシ基を含む、組成物。 10

【請求項 5】

放射線硬化してジェット燃料耐性ポリチオエーテルポリマーシールを形成するシーラント組成物であって、

- a) 少なくとも 1 つのジチオールモノマーと、
- b) 少なくとも 1 つのジエンモノマーと、
- c) 少なくとも 2 つのエチン基を含む少なくとも 1 つのポリインモノマーと、
- d) 少なくとも 1 つの光開始剤と、を含む、組成物。

【請求項 6】

放射線硬化してジェット燃料耐性ポリチオエーテルポリマーシールを形成するシーラント組成物であって、 20

- f) 少なくとも 1 つのチオール末端ポリチオエーテルポリマーと、
- g) 少なくとも 1 つのジインモノマーと、
- h) 少なくとも 1 つの光開始剤と、を含む、組成物。

【請求項 7】

j) 少なくとも 1 つのナノ粒子である充填剤を更に含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

(関連出願の相互参照)

本出願は、2013年3月13日に出願された米国仮出願第61/779485号の優先権を主張するものであり、この開示は、参照によってその全体が本明細書に組み込まれる。

【0002】

(発明の分野)

本開示は、特定のポリチオエーテルポリマー、ポリチオエーテルポリマーに放射線硬化可能な組成物、並びに、これを含むシール及びシーラントに関する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

40

【0003】

簡潔には、本開示は、ポリチオエーテルポリマーに放射線硬化可能な組成物を提供し、その組成物は、a) 少なくとも 1 つのジチオールモノマーと、b) 少なくとも 1 つのジエンモノマーと、c) 少なくとも 2 つのエチン基を含む少なくとも 1 つのポリインモノマーと、d) 少なくとも 1 つの光開始剤と、を含む。いくつかの実施形態において、組成物は、e) 少なくとも 1 つのエポキシ樹脂を更に含んでよい。

【0004】

別の態様において、本開示は、a) 少なくとも 1 つのジチオールモノマーと、b) 少なくとも 1 つのジエンモノマーと、c) 少なくとも 1 つのジインモノマーと、d) 少なくとも 1 つの光開始剤と、を含む、ポリチオエーテルポリマーに放射線硬化可能な組成物を提 50

供する。いくつかの実施形態において、組成物は、e)少なくとも1つのエポキシ樹脂を更に含んでよい。

【0005】

別の態様において、本開示は、f)少なくとも1つのチオール末端ポリチオエーテルポリマーと、g)少なくとも1つのジインモノマーと、h)少なくとも1つの光開始剤と、を含む、ポリチオエーテルポリマーに放射線硬化可能な組成物を提供する。いくつかの実施形態において、チオール末端チオエーテルポリマーは、ヒドロキシ基をペンドント基として含む。

【0006】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載される組成物は、充填剤を、いくつかの実施形態においてはナノ粒子充填剤を更に含んでよい。いくつかの実施形態において、組成物は、炭酸カルシウムを更に含んでよい。いくつかの実施形態において、組成物は、ナノ粒子である炭酸カルシウムを更に含んでよい。10

【0007】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載される組成物は、硬化の際に視覚的に色が変化する。いくつかの実施形態において、本明細書に記載される組成物は、化学線光源によって硬化可能である。いくつかの実施形態において、本明細書に記載される組成物は、青色光源によって硬化可能である。いくつかの実施形態において、本明細書に記載される組成物は、UV光源によって硬化可能である。20

【0008】

別の態様において、本開示は、本明細書に記載される組成物のいずれかを含むシーラントを提供する。いくつかの実施形態では、シーラントは透明である。いくつかの実施形態では、シーラントは半透明である。

【0009】

別の態様において、本開示は、本明細書に記載されるいずれかの放射線硬化性組成物の放射線硬化によって得られるポリチオエーテルポリマーを提供する。いくつかの実施形態において、ポリチオエーテルポリマーは、-55未満のT_gを有する。いくつかの実施形態において、自動車技術者協会(SAE)国際規格AS5127/1に従って測定するとき、ポリチオエーテルポリマーは、体積膨潤が30%未満かつ重量増加が20%未満であることを特徴とする、高いジェット燃料耐性を呈する。30

【0010】

別の態様において、本開示は、本明細書に記載されるポリチオエーテルポリマーのいずれかを含むシールを提供する。いくつかの実施形態では、シールは透明である。いくつかの実施形態では、シールは半透明である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本開示は、低T_gで、かつジェット燃料等の溶媒(solvents)に対する高耐性といった特徴によって、シーラント材料として特に有用であり得る、アルキン結合を含む放射線硬化性ポリチオエーテルポリマーを提供する。

【0012】

いくつかの実施形態において、本開示は、ラジカル光開始剤を含むメルカプタンをベースとするポリチオエーテル系シーラントに関する。いくつかの実施形態において、本開示は、UV/LED照射源による1工程の数秒間のプロセスにおいて必要に応じて硬化させることができるシーラントに関する。いくつかの実施形態では、シーラントは充填剤を含む。いくつかの実施形態では、シーラントは充填剤を含まない。いくつかの実施形態において、シーラント配合物は、メルカプタン系モノマー(ジチオール等)又はオリゴマー(直鎖状ポリチオエーテル又はポリスルフィド等)、ジエン又はジビニルエーテル、ジイン、及びラジカル光開始剤(Irgacure 819等)を含有する。いくつかの実施形態において、シーラント配合物は、エポキシ樹脂を含む。いくつかの実施形態において、シーラント配合物は、炭酸カルシウム又はナノ粒子である炭酸カルシウムを含む。40450

n m 付近の光への曝露によって、これらの化合物は、低いガラス転移温度（-60 程度）及び燃料耐性を有するゴムに数秒で硬化可能である。結果として、本シーラント配合物の使用は、製造を迅速にする可能性を有する。

【0013】

いくつかの実施形態において、本開示によるシーラントは、長い塗布耐用期間及び必要に応じた硬化の両方を提供することができる。いくつかの実施形態では、本開示によるシーラントは良好な溶媒及び燃料耐性を呈する。いくつかの実施形態では、本開示によるシーラントは良好な耐熱性を呈する。

【0014】

いくつかの実施形態では、ユーザーは本開示によるシーラントを1成分液体配合物として、密閉を必要とする構造物に適用する。いくつかの実施形態では、ユーザーは本開示によるシーラントを多成分液体配合物として、密閉を必要とする構造物に適用する。いくつかの実施形態では、ユーザーが電磁波（EM）の外部照射源を適用するまで、シーラントは液体状で使用可能なままである。任意の適切なEM照射源を使用することができ、最も典型的には化学線、青色及び/又はUV放射線から選択される。外部EM照射源を適用すると、液体シーラントは硬化するか又は架橋する。いくつかの実施形態において、シーラントは、少なくとも部分的エラストマー性固体に1分未満で硬化するか又は架橋する。

10

【0015】

本開示は、シーラントにおいて、特に航空宇宙業界で有用である。

【0016】

20

本開示の目的及び利点は以下の実施例によって更に例証されるが、これらの実施例に引用される具体的な物質及びそれらの量、並びにその他の条件及び詳細は、本開示を過度に制限すると解釈されるべきではない。

【実施例】

【0017】

特に記載のない限り、全ての試薬はSigma-Aldrich Company (St. Louis, Missouri) から得られたか、若しくは入手可能であるか、又は既知の方法で合成してもよい。特に報告のない限り、全ての比は、重量パーセント基準である。

【0018】

30

以下の略号を用いて実施例を説明する。

【0019】

【表1】

$^{\circ}\text{C}$	摂氏温度
cm :	センチメートル
LED :	発光ダイオード
mm :	ミリメートル
nm :	ナノメートル
T_g :	ガラス転移温度
W :	ワット

40

【0020】

材料

実施例に使用される試薬に対する略語は以下のとおりである。

【0021】

【表2】

DMDO :	Arkona, Inc. (King of Prussia, Pennsylvania) から入手した 1, 8-ジメルカブト-3, 6-ジオキサオクタン	
DVE-2 :	BASF Corp. (Florham Park, New Jersey) から入手したジエチレングリコールジビニルエーテル	
DVE-3 :	Ashland Specialty Ingredients (Wilmington, Delaware) から入手した商品名「RAPID-CURE DVE-3」のトリエチレングリコールジビニルエーテル	10
E-8220 :	Emerald Performance Materials, LLC (Cuyahoga Falls, Ohio) から入手した商品名「EPALLOY 8220」のビスフェノールFのジグリシジルエーテル	
HDY :	GFS Chemicals, Inc. (Powell, Ohio) から入手した 1, 6-ヘプタジイン	
I-819 :	BASF Corp. (Florham Park, New Jersey) から入手した商品名「IRGACURE 819」のフェニルビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) ホスフィンオキシド	
NCC :	Solvay Chemicals, Inc. (Houston, Texas) から入手した商品名「SOCAL 31」のナノ粒子(70~100nm) である炭酸カルシウム	20
ODY :	ChemSampCo, Inc. (Trenton, New Jersey) から入手した 1, 7-オクタジイン	
PTE :	以下のように調製した液体ポリチオエーテルポリマー空気駆動式攪拌機、温度計、及び冷却器を備えた 5 リットルの丸底フラスコに、167.1 グラム(0.51モル)のE-8220 及び 164.1 グラム(9.0 モル)のDMDO を添加した。数分の攪拌後、混合物は 45°Cまで発熱した。更に 30 分後、フラスコの温度を 75°Cに上げ、142.8. 1 グラム(7.1 モル)のDVE-3、50.7 グラム(0.2 モル)のTAC、及び 13.1 グラム(0.07 モル)のVAZO-67 の混合物を滴下にて添加した。実質的に完了するまで反応を進め、3,300 グラムのポリチオエーテルポリマーを得た。	30
TAC :	Sartomer, Inc. (Exton, Pennsylvania) から入手したトリアリルシアヌレート	
VAZO-67 :	E.I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware) から入手した商品名「VAZO-67」の 2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)	

【0022】

40

(実施例1)

次のように、硬化性ポリチオエーテル組成物を調製した。40mLのアンバーガラスバイアルに 7.000 グラムの DMDO、5.212 グラムの DVE-2、0.125 グラムの I-819、及び 0.251 グラムの HDY を 21℃で入れた。次いで、バイアルを密封し、I-819 が溶解するまで 10 分間、実験室用ローラーミル上に置いた。

【0023】

(実施例2)

樹脂及び開始剤を溶解させた後、1 分間の高速ミキサーによりその組成物中に 1.888 グラムの NCC を均一に分散させ、実施例1に概ね説明したように硬化性ポリチオエーテル組成物を調製した。

50

【0024】

(実施例3)

H D Yの代わりに0.289グラムのO D Yを用いて、実施例1に概ね説明したように硬化性ポリチオエーテル組成物を調製した。

【0025】

(実施例4)

樹脂及び開始剤を溶解させた後、1分間の高速ミキサーによりその組成物中に1.894グラムのN C Cを均一に分散させ、実施例3に概ね説明したように硬化性ポリチオエーテル組成物を調製した。

【0026】

10

(実施例5)

40mLのアンバーガラスバイアルに10.000グラムのP T E、0.102グラムのI - 819、及び0.172グラムのH D Yを21で入れた。次いで、バイアルを密封し、I - 819が溶解するまで12時間、実験室用ローラーミル上に置いた。

【0027】

(実施例6)

樹脂及び開始剤を溶解させた後、1分間の高速ミキサーによりその組成物中に1.545グラムのN C Cを均一に分散させ、実施例5に概ね説明したように硬化性ポリチオエーテル組成物を調製した。

【0028】

20

(実施例7)

H D Yの代わりに0.198グラムのO D Yを用いて、実施例5に概ね説明したように硬化性ポリチオエーテル組成物を調製した。

【0029】

(実施例8)

樹脂及び開始剤を溶解させた後、1分間の高速ミキサーによりその組成物中に1.545グラムのN C Cを均一に分散させ、実施例7に概ね説明したように硬化性ポリチオエーテル組成物を調製した。

【0030】

30

(実施例9)

I - 819の量を0.250グラムに増加し、実施例3に概ね説明したように硬化性ポリチオエーテル組成物を調製した。

【0031】

(実施例10)

樹脂及び開始剤を溶解させた後、1分間の高速ミキサーによりその組成物中に1.913グラムのN C Cを均一に分散させ、実施例9に概ね説明したように硬化性ポリチオエーテル組成物を調製した。

【0032】

サンプルを、公称2cm×2cmで様々な高さのシリコーンゴム型に21で注ぎ、表1に記載される時間、次の化学線光源のうち1つに曝露することによって硬化した。

40

4W/cm²、395nm LED、Phoseon Technology(Hillisboro, Oregon)から入手したモデル「STARFIRE MAX」、距離2.54cm、又は

455nm LED、Clearstone Technologies, Inc. (Minneapolis, Minnesota)から入手したモデル「CF2000」、距離0.635cm

【0033】**試験方法**

以下の試験方法を用いて、硬化後の試料を評価した。

ショアA硬度：Rex Gauge Company, Inc. (Buffalo G

50

rove, Illinois) から入手したモデル「1600」硬度計を用いて測定した。

T_g : TA Instruments (New Castle, Delaware) から入手したモデル「DSC Q2000」示差走査熱量計を用いて測定した。

ジェット燃料耐性：自動車技術者協会 (SAE) 国際規格 AS5127/1 に従って測定し、試料を 60 度でジェット基準液タイプ1 (JRF1) に 7 日間含浸した後、サンプルの膨潤百分率及び重量増加百分率を判定した。JRF1 の組成は、SAE 規格 AMS2629 によって定められている。

色の変化：Hunter Associates Laboratory, Inc. (Reston, Virginia) から入手したモデル「MINISCAN XE PL US D/8S」測色計をモード D65/10* で用いて、硬化の前及び後に測定した。
10

【0034】

表1に記載した結果は、厚さ及びショアA硬度については測定した3つのサンプルの平均値、 T_g については2つのサンプルの平均値を表す。選択した実施例にはまた、ジェット燃料耐性試験も行い、表2に報告した。色の変化の測定値は3つの読み取り値の平均値として、L* a* b* 及び E 値として表し、表3に記載した。

【0035】

【表3】

表1

実施例	光源	硬化時間 (秒)	厚さ (mm)	ショアA硬度 (%)	T_g (°C)
1	STARFIRE MAX	≥180	硬化不十分－測定せず		
2	STARFIRE MAX	60	2.1	35.6	-63.0
3	STARFIRE MAX	≥180	硬化不十分－測定せず		
3	CF2000	30	11.1	42.0	-60.8
4	STARFIRE MAX	10	2.2	54.0	-62.7
4	CF2000	30	4.3	60.0	-61.9
5	STARFIRE MAX	≥180	硬化不十分－測定せず		
6	STARFIRE MAX	180	2.3	48.6	-59.7
7	STARFIRE MAX	180	2.5	41.4	-60.1
7	CF2000	30	3.4	43.0	-58.6
8	STARFIRE MAX	15	2.0	59.8	-59.7
8	CF2000	30	4.4	46.0	-59.6

20

【0036】

【表4】

30

表2

実施例	ジェット燃料耐性試験		
	体積膨潤百分率	重量増加百分率	乾燥時重量損失百分率
2	21	13	3.8
4	22	14	3.2
8	25	17	3.6

40

【0037】

【表5】

表3

実施例	硬化工程	L*	a*	b*	ΔE
9	前	88.35	-11.44	25.57	16.79
	後	86.82	-4.39	10.41	
10	前	84.82	-11.81	19.80	14.37
	後	83.80	-4.76	7.32	

10

【0038】

本開示の様々な修正及び変更は、本開示の範囲及び原理から逸脱することなしに当業者には明白であり、また、本開示は、本明細書に記載した例示的な実施形態に不当に制限されるものではないと理解すべきである。本発明の実施態様の一部を以下の項目[1] - [22]に記載する。

[項目1]

ポリチオエーテルポリマーに放射線硬化可能な組成物であって、

a)少なくとも1つのジチオールモノマーと、

b)少なくとも1つのジエンモノマーと、

c)少なくとも2つのエチル基を含む少なくとも1つのポリインモノマーと、

d)少なくとも1つの光開始剤と、を含む、組成物。

20

[項目2]

ポリチオエーテルポリマーに放射線硬化可能な組成物であって、

a)少なくとも1つのジチオールモノマーと、

b)少なくとも1つのジエンモノマーと、

c)少なくとも1つのジインモノマーと、

d)少なくとも1つの光開始剤と、を含む、組成物。

[項目3]

e)少なくとも1つのエポキシ樹脂を更に含む、項目1又は2に記載の組成物。

30

[項目4]

ポリチオエーテルポリマーに放射線硬化可能な組成物であって、

f)少なくとも1つのチオール末端ポリチオエーテルポリマーと、

g)少なくとも1つのジインモノマーと、

h)少なくとも1つの光開始剤と、を含む、組成物。

[項目5]

前記少なくとも1つのチオール末端ポリチオエーテルポリマーがペンダント基としてヒドロキシ基を含む、項目4に記載の組成物。

[項目6]

i)少なくとも1つの充填剤を更に含む、項目1～5のいずれか一項に記載の組成物。

40

[項目7]

j)少なくとも1つのナノ粒子である充填剤を更に含む、項目1～6のいずれか一項に記載の組成物。

[項目8]

k)炭酸カルシウムを更に含む、項目1～7のいずれか一項に記載の組成物。

[項目9]

l)ナノ粒子である炭酸カルシウムを更に含む、項目1～8のいずれか一項に記載の組成物。

[項目10]

硬化の際に視覚的に色が変化する、項目1～9のいずれか一項に記載の組成物。

[項目11]

50

化学線光源によって硬化可能である、項目 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の組成物。

[項目 1 2]

青色光源によって硬化可能である、項目 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の組成物。

[項目 1 3]

UV 光源によって硬化可能である、項目 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の組成物。

[項目 1 4]

項目 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載の組成物を含むシーラント。

[項目 1 5]

項目 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載の組成物のいずれかの放射線硬化により得られる、分枝状ポリチオエーテルポリマー。

10

[項目 1 6]

- 5 5 未満の Tg を有する、項目 1 6 に記載の分枝状ポリチオエーテルポリマー。

[項目 1 7]

自動車技術者協会 (S A E) 国際規格 AS 5 1 2 7 / 1 に従って測定するとき、体積膨潤が 3 0 % 未満かつ重量増加が 2 0 % 未満であることを特徴とする、高いジェット燃料耐性を呈する、項目 1 5 又は 1 6 のいずれか一項に記載の分枝状ポリチオエーテルポリマー。

。

[項目 1 8]

項目 1 5 ~ 1 7 のいずれか一項に記載の分枝状ポリチオエーテルポリマーを含む、シール。

20

[項目 1 9]

透明である、項目 1 4 に記載のシーラント。

[項目 2 0]

半透明である、項目 1 4 に記載のシーラント。

[項目 2 1]

透明である、項目 1 7 に記載のシール。

[項目 2 2]

半透明である、項目 1 7 に記載のシール。

フロントページの続き

(74)代理人 100202418
弁理士 河原 肇
(74)代理人 100173107
弁理士 胡田 尚則
(74)代理人 100128495
弁理士 出野 知
(72)発明者 イエ シュヨン
アメリカ合衆国, ミネソタ 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
(72)発明者 ロビン イー. ライト
アメリカ合衆国, ミネソタ 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
(72)発明者 ジョナサン ディー. ズック
アメリカ合衆国, ミネソタ 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
(72)発明者 スザン イー. デモス
アメリカ合衆国, ミネソタ 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

審査官 中村 英司

(56)参考文献 特開平01-282220(JP, A)
米国特許第05115032(US, A)
国際公開第2013/021494(WO, A1)
米国特許出願公開第2013/0137817(US, A1)
特開昭62-232424(JP, A)
特開平02-055732(JP, A)
特開平02-055731(JP, A)
特開平06-306172(JP, A)
特開平01-306424(JP, A)
特開平09-241589(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 75/045
C09K 3/10