

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6054524号
(P6054524)

(45) 発行日 平成28年12月27日 (2016.12.27)

(24) 登録日 平成28年12月9日 (2016.12.9)

(51) Int. Cl. F I
CO8G 65/48 (2006.01) CO8G 65/48
CO8K 5/41 (2006.01) CO8K 5/41
CO8L 81/02 (2006.01) CO8L 81/02

請求項の数 10 (全 56 頁)

(21) 出願番号	特願2015-518593 (P2015-518593)	(73) 特許権者	502328466
(86) (22) 出願日	平成25年6月21日 (2013.6.21)		ビ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2015-520293 (P2015-520293A)		アメリカ合衆国 カリフォルニア 91342, シルマー, サン フェルナンド
(43) 公表日	平成27年7月16日 (2015.7.16)		ロード 12780
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/046948	(74) 代理人	100078282
(87) 国際公開番号	W02013/192480		弁理士 山本 秀策
(87) 国際公開日	平成25年12月27日 (2013.12.27)	(74) 代理人	100113413
審査請求日	平成27年2月4日 (2015.2.4)		弁理士 森下 夏樹
(31) 優先権主張番号	13/529, 237	(72) 発明者	アンダーソン, ローレンス ジー.
(32) 優先日	平成24年6月21日 (2012.6.21)		アメリカ合衆国 ペンシルベニア 15101, アリソン パーク, ノーサンプ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		トン ドライブ 4119
(31) 優先権主張番号	13/659, 152		
(32) 優先日	平成24年10月24日 (2012.10.24)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

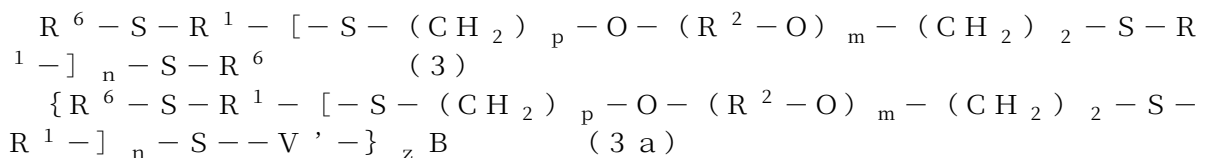
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含硫ポリマー組成物のためのマイケル付加硬化化学

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも2つの末端マイケル受容体基を含むポリチオエーテル付加物であって、ここで、該ポリチオエーテル付加物が、式(3)のポリチオエーテル付加物、式(3a)のポリチオエーテル付加物およびその組合せ:



(式中:

各 R^1 は独立して、 $C_2 \sim 10$ アルカンジイル、 $C_6 \sim 8$ シクロアルカンジイル、 $C_6 \sim 10$ アルカンシクロアルカンジイル、 $C_5 \sim 8$ ヘテロシクロアルカンジイル、および $[-CHR^3-]_s-X-$ q $[-CHR^3-]_r$ から選択され、ここで:

s は 2 ~ 6 の整数であり;

q は 1 ~ 5 の整数であり;

r は 2 ~ 10 の整数であり;

各 R^3 は独立して、水素およびメチルから選択され;

各 X は独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、ならびに $-NHR-$ (式中、R は水素およびメチルから選択される) から選択され;

各 R^2 は独立して、 $C_1 \sim 10$ アルカンジイル、 $C_6 \sim 8$ シクロアルカンジイル、 C_6

10

20

$\sim_{1-4}$ アルカンシクロアルカンジイル、および $[-CHR^3-]_s-X-[-CHR^3-]_r$ から選択され、ここで、 s 、 q 、 r 、 R^3 および X は、 R^1 について規定したとおりであり；

m は 0 ～ 50 の整数であり；

n は 1 ～ 60 の整数であり；

p は 2 ～ 6 の整数であり；

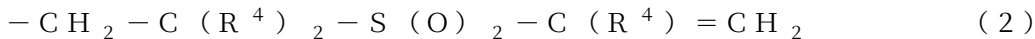
B は、 z 価のビニル末端型多官能化剤 $B(-V)_z$ のコアを表し、ここで：

z は 3 ～ 6 の整数であり；

各 V は、末端ビニル基を含む基であり；

各 $-V'$ は $-V$ とチオールの反応に由来するものであり；

各 R^6 が、式 (2)：



(式中、各 R^4 は独立して、水素および C_{1-3} アルキルから選択される)

の構造を有する)

から選択される、

ポリチオエーテル付加物。

【請求項 2】

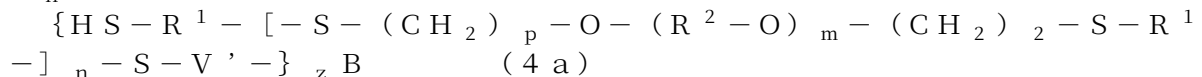
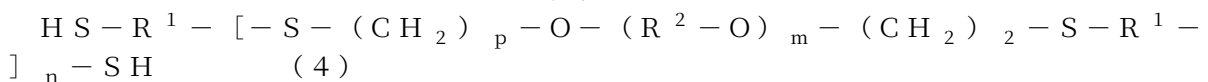
前記付加物が、(a) ポリチオエーテルポリマー；および

(b) マイケル受容体基と該ポリチオエーテルポリマーの末端基と反応性である基とを有する化合物

を含む反応体の反応生成物を含む、請求項 1 に記載のポリチオエーテル付加物。

【請求項 3】

前記ポリチオエーテルポリマーが、式 (4) のポリチオエーテルポリマー、式 (4a) のポリチオエーテルポリマーおよびその組合せ：



(式中：

各 R^1 は独立して、 C_{2-10} アルカンジイル、 C_{6-8} シクロアルカンジイル、 C_{6-14} アルカンシクロアルカンジイル、 C_{5-8} ヘテロシクロアルカンジイル、および $[-CHR^3-]_s-X-[-CHR^3-]_r$ から選択され、ここで：

s は 2 ～ 6 の整数であり；

q は 1 ～ 5 の整数であり；

r は 2 ～ 10 の整数であり；

各 R^3 は独立して、水素およびメチルから選択され；

各 X は独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、および $-NHR-$ (式中、 R は水素およびメチルから選択される) から選択され；

各 R^2 は独立して、 C_{1-10} アルカンジイル、 C_{6-8} シクロアルカンジイル、 C_{6-14} アルカンシクロアルカンジイル、および $[-CHR^3-]_s-X-[-CHR^3-]_r$ から選択され、ここで、 s 、 q 、 r 、 R^3 および X は、 R^1 について規定したとおりであり；

m は 0 ～ 50 の整数であり；

n は 1 ～ 60 の整数であり；

p は 2 ～ 6 の整数であり；

B は、 z 価のビニル末端型多官能化剤 $B(-V)_z$ のコアを表し、ここで：

z は 3 ～ 6 の整数であり；

各 $-V$ は、末端ビニル基を含む基であり；

各 $-V'$ は $-V$ とチオールの反応に由来するものである)

から選択されるポリチオエーテルを含むものである、請求項 2 に記載のポリチオエーテル

10

20

30

40

50

付加物。

【請求項 4】

マイケル受容体基と前記ポリチオエーテルポリマーの末端基と反応性である基とを有する化合物がジビニルスルホンを含むものである、請求項 2 に記載のポリチオエーテル付加物。

【請求項 5】

(a) 請求項 1 に記載のポリチオエーテル付加物；および

(b) マイケル受容体基と反応性である少なくとも 2 つの末端基を含む硬化剤を含む組成物。

【請求項 6】

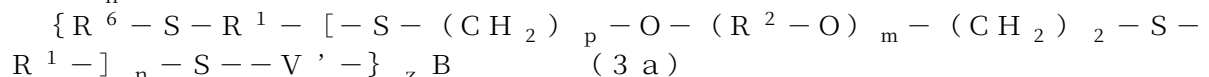
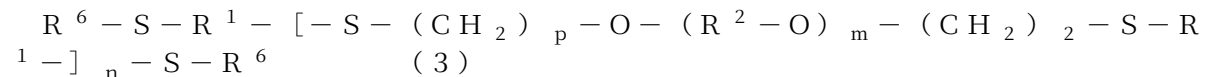
前記硬化剤が、マイケル受容体基と反応性の少なくとも 2 つの末端基を含む含硫ポリマーを含むものである、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 7】

ポリエポキシ、アリルイソシアネート、3-イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネート、トルエンジイソシアネート、少なくとも 2 つの末端マイケル受容体基を含むポリスルフィド付加物、およびイソシアネート官能性ポリマーから選択される化合物を含む、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 8】

(a) 少なくとも 2 つのマイケル受容体基を含む含硫付加物であって、ここで、該含硫付加物が、式 (3)、式 (3a) およびその組合せ：



(式中：

各 R^1 は独立して、 $C_2 \sim 10$ アルカンジイル、 $C_6 \sim 8$ シクロアルカンジイル、 $C_6 \sim 10$ アルカンシクロアルカンジイル、 $C_5 \sim 8$ ヘテロシクロアルカンジイル、および $[-CHR^3 -]_s - X - [-CHR^3 -]_r$ から選択され、ここで：

s は 2 ～ 6 の整数であり；

q は 1 ～ 5 の整数であり；

r は 2 ～ 10 の整数であり；

各 R^3 は独立して、水素およびメチルから選択され；

各 X は独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、ならびに $-NHR-$ (式中、 R は水素およびメチルから選択される) から選択され；

各 R^2 は独立して、 $C_1 \sim 10$ アルカンジイル、 $C_6 \sim 8$ シクロアルカンジイル、 $C_6 \sim 14$ アルカンシクロアルカンジイル、および $[-CHR^3 -]_s - X - [-CHR^3 -]_r$ から選択され、ここで、 s 、 q 、 r 、 R^3 および X は、 R^1 について規定したとおりであり；

m は 0 ～ 50 の整数であり；

n は 1 ～ 60 の整数であり；

p は 2 ～ 6 の整数であり；

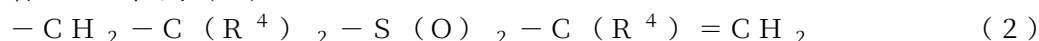
B は、 z 個のビニル末端型多官能化剤 $B(-V)_z$ のコアを表し、ここで：

z は 3 ～ 6 の整数であり；

各 V は、末端ビニル基を含む基であり；

各 $-V'$ は $-V$ とチオールとの反応に由来するものであり；

各 R^6 が、式 (2)：



(式中、各 R^4 は独立して、水素および $C_1 \sim 3$ アルキルから選択される)

の構造を有する)

から選択される、含硫付加物；

10

20

30

40

50

(b) マイケル受容体基と反応性の少なくとも2つの末端基を含む含硫ポリマー；および

(c) 少なくとも2つのマイケル受容体基を有するモノマー型化合物を含む組成物。

【請求項9】

制御放出アミン触媒を含む、請求項5および8のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項10】

前記制御放出アミン触媒が、ブロック型アミン触媒およびアミン触媒を含むマトリックス封入体から選択される、請求項9に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本願は、2012年10月24日に出願された、米国出願第13／659,152号および2012年6月21日に出願された、米国出願第13／529,237号の利益を主張する。

(分野)

本開示は、航空宇宙産業用のシーラント用途に有用な、含硫ポリマー、例えばポリチオエーテルおよびポリスルフィドを含む組成物におけるマイケル付加硬化化学の使用に関する。また、本開示は末端マイケル受容体基を有する含硫付加物およびその組成物にも関する。

20

【背景技術】

【0002】

(背景)

航空宇宙産業および他の用途に有用なシーラントは、厳しい機械的、化学的および環境的要件を満足するものでなければならない。シーラントは、さまざまな表面、例えば、金属表面、プライマーコーティング、中間コーティング、仕上げコーティング、および経年コーティングに適用され得る。米国特許第6,123,179号に記載のものなどのシーラントでは、硬化生成物を得るためにアミン触媒が使用される。かかる系は典型的には2時間超で硬化し、多くの用途で許容され得る耐燃料油性および耐熱性が示されているが、より速い硬化速度および改善された性能が望ましい。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】米国特許第6,123,179号明細書

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

(概要)

マイケル付加硬化化学は、アクリル系のポリマー系において多くの場合で使用されており、米国特許第3,138,573号に開示されているようにポリスルフィド組成物における使用に適合している。含硫ポリマーに対するマイケル付加硬化化学の適用は、硬化速度がより速く、性能、例えば耐燃料油性および耐熱性が向上した硬化型シーラントが得られるだけでなく、シーラントの伸びなどの物性も改善される。

40

【0005】

また、長いポットライフと制御された硬化速度を有する組成物は、制御放出アミン触媒を使用することにより実現される。このような系では、強塩基または第1級アミンなどの高速反応速度をもたらすアミン触媒が組成物中に保護または封入され、分散される。例えば紫外放射線、湿気または温度に曝露されると触媒性アミンが放出され、マイケル付加反応を触媒する。特定の実施形態において、該系では2時間より長く12時間までのポットライフが得られ、有効可使時間後、24～72時間以内に硬化する。

50

【0006】

第1の態様において、少なくとも2つの末端マイケル受容体基を含むポリチオエーテル付加物を提供する。

【0007】

第2の態様において、マイケル受容体基と反応性の少なくとも2つの末端基を含むポリチオエーテルポリマーを含む組成物；および少なくとも2つのマイケル受容体基を有する化合物を提供する。

【0008】

第3の態様において、本開示により提供されるポリチオエーテル付加物およびマイケル受容体基と反応性である少なくとも2つの末端基を含む硬化剤を含む組成物を提供する。

10

【0009】

第4の態様において、(a) 本開示により提供される含硫付加物；(b) マイケル受容体基と反応性の少なくとも2つの末端基を含む含硫ポリマー；および(c) 少なくとも2つのマイケル受容体基を有するモノマー型化合物を含む組成物を提供する。

【0010】

第5の態様において、(a) 本開示により提供される含硫マイケル受容体付加物；および(b) ヒドロキシル基と該含硫マイケル受容体付加物の末端基と反応性である基とを有する化合物を含む反応体の反応生成物を含むヒドロキシル末端型含硫付加物を提供する。

【0011】

第6の態様において、(a) 本開示により提供されるヒドロキシル末端型含硫付加物；および(b) ポリイソシアネート硬化剤を含む組成物を提供する。

20

【0012】

第7の態様において、(a) 本開示により提供される含硫マイケル受容体付加物；および(b) アミン基と該含硫マイケル受容体付加物の末端基と反応性である基とを有する化合物を含む反応体の反応生成物を含むアミン末端型含硫付加物を提供する。

【0013】

第8の態様において、(a) 本開示により提供されるアミン末端型含硫付加物；および(b) ポリイソシアネート硬化剤を含む組成物を提供する。

【0014】

第9の態様において、本開示により提供される組成物を含む硬化型シーラントを提供する。

30

【0015】

第10の態様において、本開示により提供される組成物で封止された開口部を提供する。

【0016】

第11の態様において、(a) シーラントとして配合された本開示により提供される組成物を、開口部が画定された少なくとも1つの表面に適用すること；(b) 開口部が画定された該表面を組み立てること；および(c) 該組成物を硬化させ、封止開口部をもたらすことを含む開口部の封止方法を提供する。

【0017】

40

第12の態様において、(a) マイケル受容体基と反応性の少なくとも2つの末端基を含む化合物；(b) 少なくとも2つのマイケル受容体基を有する化合物；および(c) 制御放出アミン触媒を含むものであり、ここで、(a) と (b) の少なくとも一方がポリチオエーテルポリマーを含むものである組成物を提供する。

第13の態様において、(a) マイケル受容体基と反応性の少なくとも2つの末端基を含む化合物；(b) 少なくとも2つのマイケル受容体基を有する化合物；および(c) 制御放出アミン触媒を含むものであり、ここで、(a) と (b) の少なくとも一方がポリチオエーテルポリマーを含むものである組成物の使用方法を提供する。

本発明の好ましい実施形態によれば、例えば、本発明は以下の項目を提供する。

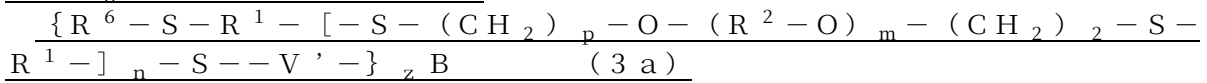
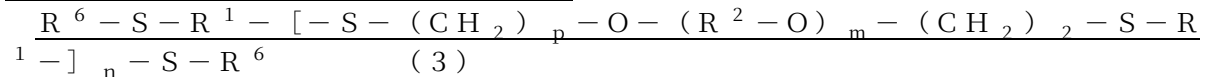
(項目1)

50

少なくとも2つの末端マイケル受容体基を含むポリチオエーテル付加物。

(項目2)

前記ポリチオエーテル付加物が、式(3)のポリチオエーテル付加物、式(3a)のポリチオエーテル付加物およびその組合せ：



(式中：

各 R^1 は独立して、 $\text{C}_{2 \sim 10}$ アルカンジイル、 $\text{C}_{6 \sim 8}$ シクロアルカンジイル、 $\text{C}_{6 \sim 10}$ アルカンシクロアルカンジイル、 $\text{C}_{5 \sim 8}$ ヘテロシクロアルカンジイル、および $[-(\text{CHR}^3 -)]_s - \text{X} -]_q - (\text{CHR}^3 -)_r -$ から選択され、ここで：

s は2～6の整数であり；

q は1～5の整数であり；

r は2～10の整数であり；

各 R^3 は独立して、水素およびメチルから選択され；

各 X は独立して、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、ならびに $-\text{NHR}-$ （式中、 R は水素およびメチルから選択される）から選択され；

各 R^2 は独立して、 $\text{C}_{1 \sim 10}$ アルカンジイル、 $\text{C}_{6 \sim 8}$ シクロアルカンジイル、 $\text{C}_{6 \sim 14}$ アルカンシクロアルカンジイル、および $[-(\text{CHR}^3 -)]_s - \text{X} -]_q - (\text{CHR}^3 -)_r -$ から選択され、ここで、 s 、 q 、 r 、 R^3 および X は、 R^1 について規定したとおりであり；

m は0～50の整数であり；

n は1～60の整数であり；

p は2～6の整数であり；

B は、 z 価のビニル末端型多官能化剤 $\text{B}(-\text{V})_z$ のコアを表し、ここで：

z は3～6の整数であり；

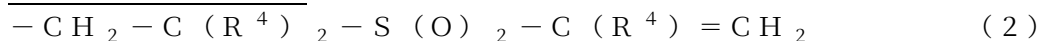
各 V は、末端ビニル基を含む基であり；

各 $-\text{V}'-$ は $-\text{V}$ とチオールとの反応に由来するものであり；

各 R^6 は独立して、末端マイケル受容体基を含む部分である）から選択される、項目1に記載のポリチオエーテル付加物。

(項目3)

各 R^6 が、式(2)：



(式中、各 R^4 は独立して、水素および $\text{C}_{1 \sim 3}$ アルキルから選択される)の構造を有する、項目2に記載のポリチオエーテル付加物。

(項目4)

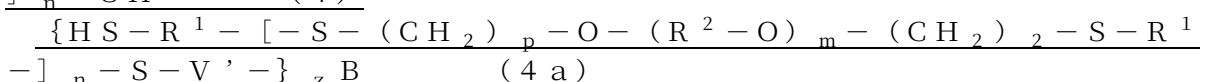
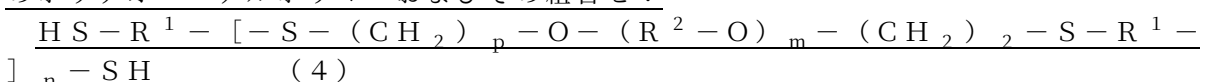
前記付加物が、(a)ポリチオエーテルポリマー；および

(b)マイケル受容体基と前記ポリチオエーテルポリマーの末端基と反応性である基とを有する化合物

を含む反応体の反応生成物を含む、項目1に記載のポリチオエーテル付加物。

(項目5)

前記ポリチオエーテルポリマーが、式(4)のポリチオエーテルポリマー、式(4a)のポリチオエーテルポリマーおよびその組合せ：



(式中：

各 R^1 は独立して、 $\text{C}_{2 \sim 10}$ アルカンジイル、 $\text{C}_{6 \sim 8}$ シクロアルカンジイル、 $\text{C}_{6 \sim 10}$

10

20

30

40

50

～_{1 4} アルカンシクロアルカンジイル、C₅～₈ ヘテロシクロアルカンジイル、および
[(－CHR³－)_s－X－]_q－ (－CHR³－)_r－から選択され、ここで：

s は 2 ～ 6 の整数であり；

q は 1 ～ 5 の整数であり；

r は 2 ～ 10 の整数であり；

各 R³ は独立して、水素およびメチルから選択され；

各 X は独立して、－O－、－S－、および－NHR－（式中、R は水素およびメチル
から選択される）から選択され；

各 R² は独立して、C₁～₁₀ アルカンジイル、C₆～₈ シクロアルカンジイル、C₆
～_{1 4} アルカンシクロアルカンジイル、および
[(－CHR³－)_s－X－]_q－ (－CHR³－)_r－から選択され、ここで、s、q、r、R³ および X は、R¹ について規
定したとおりであり；

m は 0 ～ 50 の整数であり；

n は 1 ～ 60 の整数であり；

p は 2 ～ 6 の整数であり；

B は、z 価のビニル末端型多官能化剤 B (－V)_z のコアを表し、ここで：

z は 3 ～ 6 の整数であり；

各－V は、末端ビニル基を含む基であり；

各－V' は－V とチオールとの反応に由来するものである）

から選択されるポリチオエーテルを含むものである、項目 4 に記載のポリチオエーテル付
加物。

(項目 6)

マイケル受容体基と前記ポリチオエーテルポリマーの末端基と反応性である基とを有す
る化合物がジビニルスルホンを含むものである、項目 4 に記載のポリチオエーテル付加物
。

(項目 7)

(a) マイケル受容体基と反応性の少なくとも 2 つの末端基を含むポリチオエーテルポ
リマー；および

(b) 少なくとも 2 つのマイケル受容体基を有する化合物
を含む組成物。

(項目 8)

少なくとも 2 つのマイケル受容体基を有する化合物が 400 ダルトン未満の分子量を有
するものである、項目 7 に記載の組成物。

(項目 9)

マイケル受容体基と反応性の少なくとも 2 つの末端基を含むポリチオエーテルポリマー
が項目 1 に記載のポリチオエーテル付加物を含むものである、項目 7 に記載の組成物。

(項目 10)

(a) 項目 1 に記載のポリチオエーテル付加物；および

(b) マイケル受容体基と反応性である少なくとも 2 つの末端基を含む硬化剤
を含む組成物。

(項目 11)

前記硬化剤が、マイケル受容体基と反応性の少なくとも 2 つの末端基を含む含硫ポリマ
ーを含むものである、項目 10 に記載の組成物。

(項目 12)

ポリエポキシ、チオール基と反応性であり、かつマイケル受容体基とは低反応性である
イソシアネート基を有するポリイソシアネート、およびポリスルフィド付加物から選択さ
れる化合物を含む、項目 10 に記載の組成物。

(項目 13)

(a) 少なくとも 2 つのマイケル受容体基を含む含硫付加物；

(b) マイケル受容体基と反応性の少なくとも 2 つの末端基を含む含硫ポリマー；およ

び

(c) 少なくとも2つのマイケル受容体基を有するモノマー型化合物を含む組成物。

(項目14)

制御放出アミン触媒を含む、項目7、10および13のいずれか1項に記載の組成物。

(項目15)

前記制御放出アミン触媒が、ブロック型アミン触媒およびアミン触媒を含むマトリックス封入体

から選択される、項目7、10および13のいずれか1項に記載の組成物。

【図面の簡単な説明】

10

【0018】

【図1】図1は、実施例29において、材料を熱に曝露した後、その硬度の値を測定した結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【0019】

(詳細説明)

(定義)

以下の説明のために、本開示により提供される実施形態には、そうでないことを明示している場合を除き、種々の択一的なバリエーションおよび工程シーケンスが想定され得ると理解されたい。さらに、実施例以外、またはそうでないことを記載している場合以外、例えば、本明細書および特許請求の範囲で用いている成分の量を示す数値はすべて、すべての場合において用語「約」によって修飾されていると理解されたい。したがって、そうでないことを記載していない限り、以下の明細書および添付の特許請求の範囲に示された数値パラメータは、得ようとする所望の特性に応じて異なり得る近似値である。控えめに言っても、特許請求の範囲の範囲に均等論を適用することを制限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、報告した有効数字の数値に鑑みて通常の丸め手法を適用することにより解釈されたい。

20

【0020】

本発明の広い範囲を示す数値範囲およびパラメータが近似値であるとはいえ、具体的な実施例に示した数値は可能な限り厳密に報告している。しかしながら、数値はいずれも、それぞれの試験測定値にみられる標準偏差に必然的に由来する一定の誤差を内在的に含んでいる。

30

【0021】

また、本明細書に記載の任意の数値範囲には、該範囲に包含されるあらゆる下位範囲が含まれることを意図していることを理解されたい。例えば、「1～10」の範囲には、記載の最小値約1～記載の最大値約10の間（両端を含む）の、すなわち、約1に等しいまたは約1より大きい最小値および約10に等しいまたは約10より小さい最大値を有するあらゆる下位範囲が含まれることを意図する。また、本出願において、「または／もしくは」の使用は、そうでないことを特別に記載していない限り、一部の特定の場合で「および／または」が明示的に使用されている場合であっても「および／または」を意味している。

40

【0022】

2つの文字間または記号間でないダッシュ（「—」）は、置換基の結合点または2個の原子間を示すために用いている。例えば、—CONH₂は別の化学部分に該炭素原子によって結合される。

【0023】

「アルカンジイル」は、例えば1～18個の炭素原子（C_{1～18}）、1～14個の炭素原子（C_{1～14}）、1～6個の炭素原子（C_{1～6}）、1～4個の炭素原子（C_{1～4}）、または1～3個の炭化水素原子（C_{1～3}）を有する二原子団の飽和型の分枝鎖または直鎖、非環式炭化水素基をいう。分枝アルカンジイルは最低3個の炭素原子を有する

50

ことは認識されよう。特定の実施形態では、アルカンジイルは $C_{2 \sim 14}$ アルカンジイル、 $C_{2 \sim 10}$ アルカンジイル、 $C_{2 \sim 8}$ アルカンジイル、 $C_{2 \sim 6}$ アルカンジイル、 $C_{2 \sim 4}$ アルカンジイル、特定の実施形態では $C_{2 \sim 3}$ アルカンジイルである。アルカンジイル基の例としては、メタンジイル($-CH_2-$)、エタン-1, 2-ジイル($-CH_2CH_2-$)、プロパン-1, 3-ジイルならびにイソプロパン-1, 2-ジイル(例えば、 $-CH_2CH_2CH_2-$ および $-CH(CH_3)CH_2-$)、ブタン-1, 4-ジイル($-CH_2CH_2CH_2CH_2-$)、ペンタン-1, 5-ジイル($-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$)、ヘキサン-1, 6-ジイル($-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$)、ヘプタン-1, 7-ジイル、オクタン-1, 8-ジイル、ノナン-1, 9-ジイル、デカン-1, 10-ジイル、ドデカン-1, 12-ジイルなどが挙げられる。

10

【0024】

「アルカンシクロアルカン」は、1つまたは1つより多くのシクロアルキルおよび／またはシクロアルカンジイル基と1つまたは1つより多くのアルキルおよび／またはアルカンジイル基を有する飽和炭化水素基をいい、ここで、シクロアルキル、シクロアルカンジイル、アルキルおよびアルカンジイルは本明細書に定義したとおりである。特定の実施形態では、各シクロアルキルおよび／またはシクロアルカンジイル基(1つまたは複数)は $C_{3 \sim 6}$ 、 $C_{5 \sim 6}$ 、特定の実施形態ではシクロヘキシルまたはシクロヘキサジイルである。特定の実施形態では、各アルキルおよび／またはアルカンジイル基(1つまたは複数)は $C_{1 \sim 6}$ 、 $C_{1 \sim 4}$ 、 $C_{1 \sim 3}$ 、特定の実施形態ではメチル、メタンジイル、エチルまたはエタン-1, 2-ジイルである。特定の実施形態では、アルカンシクロアルカン基は $C_{4 \sim 18}$ アルカンシクロアルカン、 $C_{4 \sim 16}$ アルカンシクロアルカン、 $C_{4 \sim 12}$ アルカンシクロアルカン、 $C_{4 \sim 8}$ アルカンシクロアルカン、 $C_{6 \sim 12}$ アルカンシクロアルカン、 $C_{6 \sim 10}$ アルカンシクロアルカン、特定の実施形態では $C_{6 \sim 9}$ アルカンシクロアルカンである。アルカンシクロアルカン基の例としては、1, 1, 3, 3-テトラメチルシクロヘキサンおよびシクロヘキシルメタンが挙げられる。

20

【0025】

「アルカンシクロアルカンジイル」は二原子団のアルカンシクロアルカン基をいう。特定の実施形態では、アルカンシクロアルカンジイル基は $C_{4 \sim 18}$ アルカンシクロアルカンジイル、 $C_{4 \sim 16}$ アルカンシクロアルカンジイル、 $C_{4 \sim 12}$ アルカンシクロアルカンジイル、 $C_{4 \sim 8}$ アルカンシクロアルカンジイル、 $C_{6 \sim 12}$ アルカンシクロアルカンジイル、 $C_{6 \sim 10}$ アルカンシクロアルカンジイル、特定の実施形態では $C_{6 \sim 9}$ アルカンシクロアルカンジイルである。アルカンシクロアルカンジイル基の例としては、1, 1, 3, 3-テトラメチルシクロヘキサン-1, 5-ジイルおよびシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイルが挙げられる。

30

【0026】

「アルカンアレーン」は、1つまたは1つより多くのアリールおよび／またはアレーンジイル基と1つまたは1つより多くのアルキルおよび／またはアルカンジイル基を有する炭化水素基をいい、ここで、アリール、アレーンジイル、アルキルおよびアルカンジイルは本明細書に定義したものである。特定の実施形態では、各アリールおよび／またはアレーンジイル基(1つまたは複数)は $C_{6 \sim 12}$ 、 $C_{6 \sim 10}$ 、特定の実施形態ではフェニルまたはベンゼンジイルである。特定の実施形態では、各アルキルおよび／またはアルカンジイル基(1つまたは複数)は $C_{1 \sim 6}$ 、 $C_{1 \sim 4}$ 、 $C_{1 \sim 3}$ 、特定の実施形態ではメチル、メタンジイル、エチルまたはエタン-1, 2-ジイルである。特定の実施形態では、アルカンアレーン基は $C_{4 \sim 18}$ アルカンアレーン、 $C_{4 \sim 16}$ アルカンアレーン、 $C_{4 \sim 12}$ アルカンアレーン、 $C_{4 \sim 8}$ アルカンアレーン、 $C_{6 \sim 12}$ アルカンアレーン、 $C_{6 \sim 10}$ アルカンアレーン、特定の実施形態では $C_{6 \sim 9}$ アルカンアレーンである。アルカンアレーン基の例としてはジフェニルメタンが挙げられる。

40

【0027】

「アルカンアレーンジイル」は二原子団のアルカンアレーン基をいう。特定の実施形態では、アルカンアレーンジイル基は $C_{4 \sim 18}$ アルカンアレーンジイル、 $C_{4 \sim 16}$ アル

50

カンアレーンジイル、 $C_4 \sim 12$ アルカンアレーンジイル、 $C_4 \sim 8$ アルカンアレーンジイル、 $C_6 \sim 12$ アルカンアレーンジイル、 $C_6 \sim 10$ アルカンアレーンジイル、特定の
実施形態では $C_6 \sim 9$ アルカンアレーンジイルである。アルカンアレーンジイル基の例と
してはジフェニルメタン-4, 4'-ジイルが挙げられる。

【0028】

「アルケニル」基は基 $(R)_2C=C(R)_2$ をいう。特定の実施形態では、アルケニル基は構造 $-RC=C(R)_2$ を有し、この場合、該アルケニル基は末端基であり、より
大きな分子に結合される。かかる実施形態では、各Rは、例えば、水素および $C_1 \sim 3$ アル
キルから選択され得る。特定の実施形態では各Rが水素であり、アルケニル基が構造 $-CH=CH_2$ を有する。

10

【0029】

「アルコキシ」は $-OR$ 基をいい、式中、Rは本明細書に定義したアルキルである。アル
コキシ基の例としては、メトキシ、エトキシ、 n -プロポキシ、イソプロポキシ、およ
び n -ブトキシが挙げられる。特定の実施形態では、アルコキシ基は $C_1 \sim 8$ アルコキシ
、 $C_1 \sim 6$ アルコキシ、 $C_1 \sim 4$ アルコキシ、特定の実施形態では $C_1 \sim 3$ アルコキシで
ある。

【0030】

「アルキル」は、例えば1~20個の炭素原子、1~10個の炭素原子、1~6個の炭
素原子、1~4個の炭素原子、または1~3個の炭素原子を有する一原子団の飽和型の分
枝鎖または直鎖、非環式炭化水素基をいう。分枝アルキルは最低3個の炭素原子を有する
ことは認識されよう。特定の実施形態では、アルキル基は $C_2 \sim 6$ アルキル、 $C_2 \sim 4$ アル
キル、特定の実施形態では $C_2 \sim 3$ アルキルである。アルキル基の例としては、メチル
、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、tert-ブチ
ル、 n -ヘキシル、 n -デシル、テトラデシルなどが挙げられる。特定の実施形態では、
アルキル基は $C_2 \sim 6$ アルキル、 $C_2 \sim 4$ アルキル、特定の実施形態では $C_2 \sim 3$ アル
キルである。分枝アルキルは少なくとも3個の炭素原子を有することは認識されよう。

20

【0031】

「アレーンジイル」は、二原子団の単環式または多環式の芳香族基をいう。アレーンジ
イル基の例としてはベンゼン-ジイルおよびナフタレン-ジイルが挙げられる。特定の
実施形態では、アレーンジイル基は $C_6 \sim 12$ アレーンジイル、 $C_6 \sim 10$ アレーンジイル
、 $C_6 \sim 9$ アレーンジイル、特定の実施形態ではベンゼン-ジイルである。

30

【0032】

「シクロアルカンジイル」は、二原子団の飽和型単環式または多環式の炭化水素基をい
う。特定の実施形態では、シクロアルカンジイル基は $C_3 \sim 12$ シクロアルカンジイル、
 $C_3 \sim 8$ シクロアルカンジイル、 $C_3 \sim 6$ シクロアルカンジイル、特定の実施形態では $C_5 \sim 6$
シクロアルカンジイルである。シクロアルカンジイル基の例としては、シクロヘキ
サン-1, 4-ジイル、シクロヘキサン-1, 3-ジイル、およびシクロヘキサン-1,
2-ジイルが挙げられる。

【0033】

「シクロアルキル」は、飽和型の単環式または多環式の炭化水素の一原子団の基をいう
。特定の実施形態では、シクロアルキル基は $C_3 \sim 12$ シクロアルキル、 $C_3 \sim 8$ シクロ
アルキル、 $C_3 \sim 6$ シクロアルキル、特定の実施形態では $C_5 \sim 6$ シクロアルキルである
。

40

【0034】

「ヘテロアルカンジイル」は、1個または1個より多くの炭素原子がヘテロ原子(N、
O、SまたはPなど)で置き換えられているアルカンジイル基をいう。ヘテロアルカンジ
イルの特定の実施形態では、ヘテロ原子がNおよびOから選択される。

【0035】

「ヘテロシクロアルカンジイル」は、1個または1個より多くの炭素原子がヘテロ原子
(N、O、SまたはPなど)で置き換えられているシクロアルカンジイル基をいう。ヘテ

50

ロシクロアルカンジイルの特定の実施形態では、ヘテロ原子がNおよびOから選択される。

【0036】

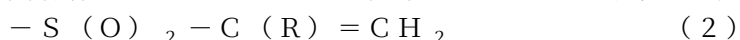
「ヘテロアレーンジイル」は、1個または1個より多くの炭素原子がヘテロ原子（N、O、SまたはPなど）で置き換えられているアレーンジイル基をいう。ヘテロアレーンジイルの特定の実施形態では、ヘテロ原子がNおよびOから選択される。

【0037】

「ヘテロシクロアルカンジイル」は、1個または1個より多くの炭素原子がヘテロ原子（N、O、SまたはPなど）で置き換えられているシクロアルカンジイル基をいう。ヘテロシクロアルカンジイルの特定の実施形態では、ヘテロ原子がNおよびOから選択される。

【0038】

「マイケル受容体」は、電子求引基（ケトン、ニトロ、ハロ、ニトリル、カルボニル、またはニトロ基など）に近接している活性型アルケン（アルケニル基など）をいう。マイケル受容体は当該技術分野でよく知られている。「マイケル受容体基」は、活性型アルケニル基および電子求引基をいう。特定の実施形態では、マイケル受容体基が、ビニルケトン、ビニルスルホン、キノン、エナミン、ケチミン、オキサゾリジン、およびアクリレートから選択される。マイケル受容体の他の例はMatherら, Prog. Polym. Sci. 2006, 31, 487-531に開示されており、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、アクリルアミド、マレイミド、アルキルメタクリレート、シアノアクリレートが挙げられる。他のマイケル受容体としては、ビニルケトン、 α , β -不飽和アルデヒド、ビニルホスホネート、アクリロニトリル、ビニルピリジン、特定のアゾ化合物、 β -ケトアセチレンおよびアセチレンエステルが挙げられる。特定の実施形態では、マイケル受容体基はビニルケトンに由来するものであり、式(2)：



(式中、各Rは独立して、水素、フッ素および $C_1 \sim 3$ アルキルから選択される)の構造を有する。特定の実施形態では各Rが水素である。特定の実施形態では、マイケル受容体またはマイケル受容体基にアクリレートは包含されない。「マイケル受容体化合物」は、少なくとも1つのマイケル受容体を含む化合物をいう。特定の実施形態では、マイケル受容体化合物がジビニルスルホンであり、マイケル受容体基がビニルスルホニル ($-S(O)_2-CH=CH_2$) である。

【0039】

本明細書で用いる場合、「ポリマー」はオリゴマー、ホモポリマーおよびコポリマーをいう。特に記載のない限り、分子量は、例えば、ポリスチレン標準を用いて当該技術分野で認知された様式でゲル浸透クロマトグラフィーによって測定されるポリマー物質の数平均分子量であり、「Mn」で表示している。

【0040】

「置換されている」とは、基の1個または1個より多くの水素原子が各々、独立して、同じまたは異なる置換基（1つまたは複数）で置き換えられていることをいう。特定の実施形態では、置換基が、ハロゲン、 $-S(O)_2OH$ 、 $-S(O)_2$ 、 $-SH$ 、 $-SR$ (式中、Rは $C_1 \sim 6$ アルキルである)、 $-COOH$ 、 $-NO_2$ 、 $-NR_2$ (式中、各Rは独立して水素および $C_1 \sim 3$ アルキルから選択される)、 $-CN$ 、 $=O$ 、 $C_1 \sim 6$ アルキル、 $-CF_3$ 、 $-OH$ 、フェニル、 $C_2 \sim 6$ ヘテロアルキル、 $C_5 \sim 6$ ヘテロアリール、 $C_1 \sim 6$ アルコキシ、ならびに $-COR$ (式中、Rは $C_1 \sim 6$ アルキルである) から選択される。特定の実施形態では、置換基が $-OH$ 、 $-NH_2$ および $C_1 \sim 3$ アルキルから選択される。

【0041】

次に、末端マイケル受容体基を有する含硫付加物、ポリマー、組成物および方法の特定の実施形態について記載する。開示した実施形態は特許請求の範囲の限定を意図するものではない。そうではなく、特許請求の範囲は、あらゆる択一例、修正例および均等物を包

10

20

30

40

50

含していることを意図する。

含硫付加物

【0042】

本開示により提供される含硫付加物は末端マイケル受容体基を含むものである。本明細書において有用な含硫ポリマーとしては、例えば、ポリチオエーテル、ポリスルフィドおよびその組合せが挙げられる。好適なポリチオエーテルの例は米国特許第6,123,179号に開示されている。好適なポリスルフィドの例は米国特許第4,623,711号に開示されている。特定の実施形態では、含硫付加物が二官能性のものであり得、特定の実施形態では、2より大きい、例えば、3、4、5または6の官能部数を有するものであり得る。含硫付加物は、2.05～6、2.1～4、2.1～3、2.2～2.8、特定の実施形態では2.4～2.6の平均官能部数を特徴とする種々の官能部を有する含硫付加物の混合物を含むものであってもよい。含硫付加物は少なくとも2つの末端マイケル受容体基を有し、特定の実施形態では、2つのマイケル受容体基、3、4、5または6つのマイケル受容体基を有する。含硫付加物は、例えば2.05～6、2.1～4、2.1～3、2.2～2.8、特定の実施形態では2.4～2.6の平均マイケル受容体官能部数を特徴とする異なる数の末端マイケル受容体基を有する付加物の組合せを含むものであってもよい。

10

【0043】

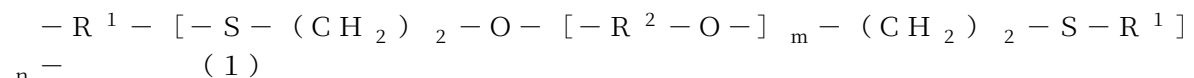
特定の実施形態では、含硫付加物が、少なくとも2つの末端マイケル受容体基を有するポリチオエーテルを特徴とするポリチオエーテル付加物を含むものである。

20

【0044】

特定の実施形態では、含硫付加物が：

(a) 式(1)：



(式中、(i) 各 R^1 は独立して、 $C_{2 \sim 10}$ の n -アルカンジイル基、 $C_{3 \sim 6}$ の分枝アルカンジイル基、 $C_{6 \sim 8}$ シクロアルカンジイル基、 $C_{6 \sim 10}$ アルカンシクロアルカンジイル基、複素環式基、 $- [(-CHR^3 -)_p - X -]_q - (CHR^3)_r -$ 基から選択され、ここで、各 R^3 は独立して、水素およびメチルから選択され；(ii) 各 R^2 は独立して、 $C_{2 \sim 10}$ の n -アルカンジイル基、 $C_{3 \sim 6}$ の分枝アルカンジイル基、 $C_{6 \sim 8}$ シクロアルカンジイル基、 $C_{6 \sim 14}$ アルカンシクロアルカンジイル基、複素環式基、および $- [(-CH_2 -)_p - X -]_q - (CH_2)_r -$ 基から選択され；(iii) 各 X は独立して、O、S、および $-NR^6 -$ 基（ここで、 R^6 はHおよびメチル基から選択される）から選択され；(iv) m は0～50の範囲であり；(v) n は1～60の範囲の整数であり；(vi) p は2～6の範囲の整数であり；(vii) q は1～5の範囲の整数であり；(viii) r は2～10の範囲の整数である）の構造を含む主鎖；ならびに(b) 少なくとも2つの末端マイケル受容体基を含むポリチオエーテル付加物を含むものである。

30

【0045】

式(1)の化合物の特定の実施形態では、 R^1 が $- [(-CHR^3)_s - X -]_q - (CHR^3)_r -$ であり、式中の各 X が独立して $-O-$ および $-S-$ から選択される。 R^1 が $- [(-CHR^3)_s - X -]_q - (CHR^3)_r -$ である特定の実施形態では各 X が $-O-$ であり、特定の実施形態では各 X が $-S-$ である。

40

【0046】

式(1)の化合物の特定の実施形態では、 R^1 が $- [(-CH_2)_s - X -]_q - (CH_2)_r -$ であり、式中の各 X が独立して、 $-O-$ および $-S-$ から選択される。 R^1 が $- [(-CH_2)_s - X -]_q - (CH_2)_r -$ である特定の実施形態では各 X が $-O-$ であり、特定の実施形態では各 X が $-S-$ である。

【0047】

特定の実施形態では、式(3a)の R^1 が $- [(-CH_2 -)_p - X -]_q - (CH_2)_r -$

50

) r であり、式中の p が 2 であり、 X が O であり、 q が 2 であり、 r が 2 であり、 R^2 がエタンジイルであり、 m が 2 であり、 n が 9 である。

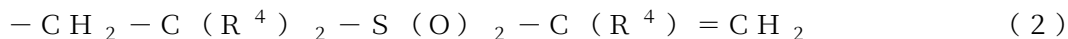
【0048】

マイケル受容体基は当該技術分野でよく知られている。特定の実施形態では、マイケル受容体基は、電子求引基（エノン、ニトロ、ハロ、ニトリル、カルボニル、またはニトロ基など）に近接している活性型アルケン（アルケニル基など）を含むものである。特定の実施形態では、マイケル受容体基が、ビニルケトン、ビニルスルホン、キノン、エナミン、ケチミン、アルジミンおよびオキサゾリジンから選択される。特定の実施形態では、各マイケル受容体基が同じものであり得、特定の実施形態では、少なくともいくつかのマイケル受容体基が異なっている。

10

【0049】

特定の実施形態では、マイケル受容体基はビニルスルホンに由来するものであり、式（2）：

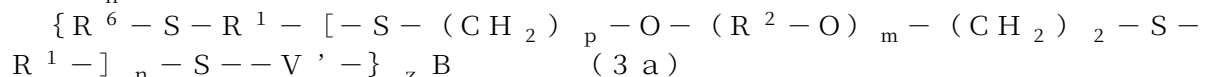
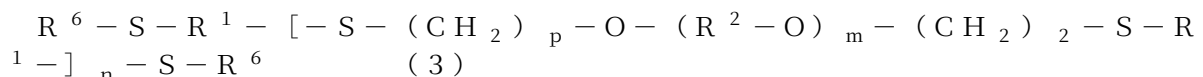


（式中、各 R^4 は独立して、水素および $C_1 \sim 3$ アルキルから選択される）の構造を有する。式（2）の特定の実施形態では、各 R^4 が水素である。

【0050】

含硫付加物がポリチオエーテル付加物を含むものである特定の実施形態では、該ポリチオエーテル付加物が、式（3）のポリチオエーテル付加物、式（3a）のポリチオエーテル付加物およびその組合せ：

20



（式中：

各 R^1 は独立して、 $C_2 \sim 10$ アルカンジイル、 $C_6 \sim 8$ シクロアルカンジイル、 $C_6 \sim 10$ アルカンシクロアルカンジイル、 $C_5 \sim 8$ ヘテロシクロアルカンジイル、および $[-CHR^3-]_s-X-$ q $-(CHR^3)-r$ から選択され、ここで：

s は 2 ～ 6 の整数であり；

q は 1 ～ 5 の整数であり；

r は 2 ～ 10 の整数であり；

各 R^3 は独立して、水素およびメチルから選択され；

各 X は独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、ならびに $-NHR-$ （式中、 R は水素およびメチルから選択される）から選択され；

30

各 R^2 は独立して、 $C_1 \sim 10$ アルカンジイル、 $C_6 \sim 8$ シクロアルカンジイル、 $C_6 \sim 14$ アルカンシクロアルカンジイル、および $[-CHR^3-]_s-X-$ q $-(CHR^3)-r$ から選択され、ここで、 s 、 q 、 r 、 R^3 および X は、 R^1 について規定したとおりであり；

m は 0 ～ 50 の整数であり；

n は 1 ～ 60 の整数であり；

p は 2 ～ 6 の整数であり；

B は、 z 個のビニル末端型多官能化剤 $B(-V)_z$ のコアを表し、ここで：

z は 3 ～ 6 の整数であり；

各 V は、末端ビニル基を含む基であり；

各 $-V'-$ は $-V$ とチオールとの反応に由来するものであり；

各 R^6 は独立して、末端マイケル受容体基を含む部分である）から選択される。

40

【0051】

式（3）の特定の実施形態および式（3a）では、 R^1 が $[-(CH_2)_p-X-]_q-(CH_2)_r$ であり、式中の p が 2 であり、 X が $-O-$ であり、 q が 2 であり、

50

r が 2 であり、 R^2 がエタンジイルであり、 m が 2 であり、 n が 9 である。

【0052】

式 (3) および式 (3a) の特定の実施形態では、 R^1 が、 $C_2 \sim 6$ アルカンジイルおよび $[-(CHR^3)_s - X -]_q - (CHR^3)_r -$ から選択される。

【0053】

式 (3) および式 (3a) の特定の実施形態では、 R^1 は $[-(CHR^3)_s - X -]_q - (CHR^3)_r -$ 、特定の実施形態では、 X が $-O-$ であり、特定の実施形態では、 X が $-S-$ である。

【0054】

R^1 が $[-(CHR^3)_s - X -]_q - (CHR^3)_r -$ である式 (3) および式 (3a) の特定の実施形態では、 p が 2 であり、 r が 2 であり、 q が 1 であり、 X が $-S-$ であり；特定の実施形態では、式中の p が 2 であり、 q が 2 であり、 r が 2 であり、 X が $-O-$ であり；特定の実施形態では、 p が 2 であり、 r が 2 であり、 q が 1 であり、 X が $-O-$ である。

【0055】

R^1 が $[-(CHR^3)_s - X -]_q - (CHR^3)_r -$ である式 (3) および式 (3a) の特定の実施形態では各 R^3 が水素であり、特定の実施形態では少なくとも 1 つの R^3 がメチルである。

【0056】

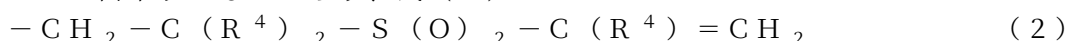
式 (3) および式 (3a) の付加物の特定の実施形態では各 R^1 が同じであり、特定の実施形態では少なくとも 1 つの R^1 が異なっている。

【0057】

式 (3) および式 (3a) の付加物の特定の実施形態では、各 R^6 は独立して、ビニルケトン、ビニルスルホン、キノン、エナミン、ケチミン、アルジミンおよびオキサゾリジンから選択される。特定の実施形態では、各マイケル受容体基が同じものであり得、特定の実施形態では、少なくともいくつかのマイケル受容体基が異なっている。

【0058】

式 (3) および式 (3a) の付加物の特定の実施形態では、各 R^6 が独立してビニルスルホンに由来するものであり、式 (2)：



(式中、各 R^4 は独立して、水素および $C_1 \sim 3$ アルキルから選択される) の構造を有する。各 R^6 が式 (2) の一部分である式 (3) および式 (3a) の化合物の特定の実施形態では、各 R^4 が水素である。

【0059】

特定の実施形態では、含硫付加物が、少なくとも 2 つの末端マイケル受容体基を含むポリスルフィド付加物を含むものである。

【0060】

本明細書で用いる場合、ポリスルフィドという用語は、ポリマー主鎖内および／またはポリマー鎖のペンダント位置に 1 つまたは 1 つより多くのジスルフィド結合、すなわち $[S-S]$ 結合を含むポリマーをいう。特定の実施形態では、ポリスルフィドポリマーは 2 つまたは 2 つより多くの硫黄-硫黄結合を有する。好適なポリスルフィドは、例えば、Akzo Nobel および東レ・ファインケミカルから ThioKool-LP および Thioplast (登録商標) の名称で市販されているものである。Thioplast (登録商標) 製品は、例えば 1, 100 未満から 8, 000 を超えるものまでの範囲の広範な分子量で入手可能であり、分子量は 1 モルあたりの平均分子量 (単位: グラム) である。一部の場合では、ポリスルフィドは 1, 000 ~ 4, 000 の数平均分子量を有する。また、この製品の架橋密度も、使用される架橋剤の量に応じて種々である。この製品の $-SH$ 含有量、すなわちチオールまたはメルカプタン含有量も種々であり得る。ポリスルフィドのメルカプタン含有量および分子量によりポリマーの硬化速度が影響され得、硬化速度は分子量とともに増大する。

10

20

30

40

50

【0061】

本開示により提供される特定の実施形態では、ポリスルフィド組成物は：(a) 90モルパーセント～25モルパーセントの式 $\text{HS}(\text{RSS})_m\text{R-SH}$ のメルカプタン末端型ジスルフィドポリマー；および(b) 10モルパーセント～75モルパーセントの式 $\text{HS}(\text{RSS})_n\text{R-SH}$ のジエチルホルマールメルカプタン末端型ポリスルフィドポリマーを含むものであり、式中、Rは $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-$ であり；Rは、2～12個の炭素原子のアルキル、4～20個の炭素原子のアルキルチオエーテル、4～20個の炭素原子と1個の酸素原子のアルキルエーテル、4～20個の炭素原子と2～4個の酸素原子（これらは各々、他方と、少なくとも2個の炭素原子によって隔離されている）のアルキルエーテル、6～12個の炭素原子の脂環式、および芳香族低級アルキルから選択される二価の構成員であり；mおよびnの値は、ジエチルホルマールメルカプタン末端型ポリスルフィドポリマーおよびメルカプタン末端型ジスルフィドポリマーが1,000ダルトン～4,000ダルトン、例えば1,000ダルトン～2,500ダルトンの平均分子量を有するようなものである。かかるポリマー混合物は、米国特許第4,623,711号の第4欄、18行目～第8欄、35行目（この記載箇所は引用により本明細書に組み込まれる）に記載されている。一部の場合では、上記の式のRが $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ； $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-$ ； $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-$ ； $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-$ ；または $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ である。

10

【0062】

特定の実施形態では、含硫付加物が、少なくとも2つの末端マイケル受容体基を含むポリチオエーテル付加物、少なくとも2つの末端マイケル受容体基を含むポリスルフィド付加物またはその組合せを含むものである。

20

【0063】

特定の実施形態では、本開示により提供される含硫マイケル受容体付加物は：(a) 含硫ポリマー；および(b) マイケル受容体基と該含硫ポリマーの末端基と反応性である基とを有する化合物を含む反応体の反応生成物を含むものである。

【0064】

特定の実施形態では、含硫ポリマーが、ポリチオエーテルおよびポリスルフィドならびにその組合せから選択される。特定の実施形態では含硫ポリマーがポリチオエーテルを含むものであり、特定の実施形態では含硫ポリマーがポリスルフィドを含むものである。含硫ポリマーは、異なるポリチオエーテルおよび／またはポリスルフィドの混合物を含むものであってもよく、ポリチオエーテルおよび／またはポリスルフィドは同じ官能部を有するものであっても異なる官能部を有するものであってもよい。特定の実施形態では、含硫ポリマーは2～6、2～4、2～3、特定の実施形態では2.05～2.5の平均官能部数を有する。例えば、含硫ポリマーは、二官能性含硫ポリマー、三官能性含硫ポリマーおよびその組合せから選択され得る。

30

【0065】

特定の実施形態では、含硫ポリマーは末端に、化合物(b)の末端反応性基と反応性である基を有する。特定の実施形態では、マイケル受容体基を有する化合物は2つのマイケル受容体基を有し、含硫ポリマーの末端基はチオール基などのマイケル受容体基と反応性である。含硫ポリマーは末端チオール基、末端アルケニル基、または末端エポキシ基を含むものであり得る。

40

【0066】

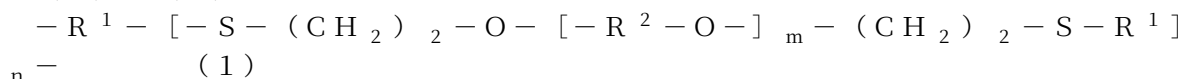
特定の実施形態では、含硫ポリマーはチオール末端型である。チオール官能性ポリチオエーテルの例は、例えば米国特許第6,172,179号に開示されている。特定の実施形態では、チオール官能性ポリチオエーテルはPermapol（登録商標）P3.1E（PRC-DeSoto International Inc.（Sylmar, CA）製）を含むものである。

【0067】

特定の実施形態では、含硫ポリマーが：

50

(a) 式 (1) :



(式中 :

(i) 各 R^1 は独立して、 $C_{2 \sim 10}$ の n -アルカンジイル基、 $C_{3 \sim 6}$ の分枝アルカンジイル基、 $C_{6 \sim 8}$ シクロアルカンジイル基、 $C_{6 \sim 10}$ アルカンシクロアルカンジイル基、複素環式基、 $[-(CHR^3 -)_p - X -]_q - (CHR^3)_r -$ 基から選択され、ここで、各 R^3 は水素およびメチルから選択され；

(ii) 各 R^2 は独立して、 $C_{2 \sim 10}$ の n -アルカンジイル基、 $C_{3 \sim 6}$ の分枝アルカンジイル基、 $C_{6 \sim 8}$ シクロアルカンジイル基、 $C_{6 \sim 14}$ アルカンシクロアルカンジイル基、複素環式基、および $[-(CH_2 -)_p - X -]_q - (CH_2)_r -$ 基から選択され；

(iii) 各 X は独立して、 O 、 S 、および $-NR^6 -$ 基（ここで、 R^6 は H およびメチル基から選択される）から選択され；

(iv) m は $0 \sim 50$ の範囲であり；

(v) n は $1 \sim 60$ の範囲の整数であり；

(vi) p は $2 \sim 6$ の範囲の整数であり；

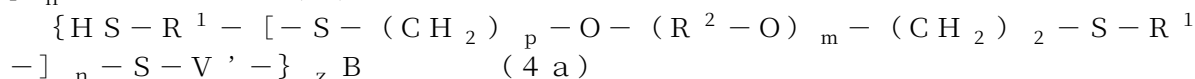
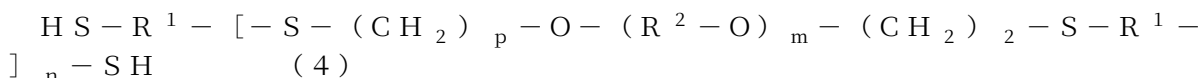
(vii) q は $1 \sim 5$ の範囲の整数であり；

(viii) r は $2 \sim 10$ の範囲の整数である）

の構造を含む主鎖を含むポリチオエーテルを含むものである。

【0068】

特定の実施形態では、含硫ポリマーが、式 (4) のポリチオエーテル、式 (4a) のポリチオエーテルおよびその組合せ：



(式中 :

各 R^1 は独立して、 $C_{2 \sim 10}$ アルカンジイル、 $C_{6 \sim 8}$ シクロアルカンジイル、 $C_{6 \sim 14}$ アルカンシクロアルカンジイル、 $C_{5 \sim 8}$ ヘテロシクロアルカンジイル、および $[-(CHR^3 -)_s - X -]_q - (CHR^3)_r -$ から選択され、ここで：

s は $2 \sim 6$ の整数であり；

q は $1 \sim 5$ の整数であり；

r は $2 \sim 10$ の整数であり；

各 R^3 は独立して、水素およびメチルから選択され；

各 X は独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、ならびに $-NHR-$ （式中、 R は水素およびメチルから選択される）から選択され；

各 R^2 は独立して、 $C_{1 \sim 10}$ アルカンジイル、 $C_{6 \sim 8}$ シクロアルカンジイル、 $C_{6 \sim 14}$ アルカンシクロアルカンジイル、および $[-(CHR^3 -)_s - X -]_q - (CHR^3)_r -$ から選択され、ここで、 s 、 q 、 r 、 R^3 および X は R^1 について規定したとおりであり；

m は $0 \sim 50$ の整数であり；

n は $1 \sim 60$ の整数であり；

p は $2 \sim 6$ の整数であり；

B は、 z 価のビニル末端型多官能化剤 $B(-V)_z$ のコアを表し、ここで：

z は $3 \sim 6$ の整数であり；

各 V は、末端ビニル基を含む基であり；

各 $-V' -$ は $-V$ とチオールとの反応に由来するものである）から選択されるポリチオエーテルを含むものである。

【0069】

10

20

30

40

50

式(4)の特定の実施形態および式(4a)では、 R^1 が $-(CH_2)_p-X-$
 $-(CH_2)_r-$ であり、式中の p が2であり、 X が $-O-$ であり、 q が2であり、
 r が2であり、 R^2 がエタンジイルであり、 m が2であり、 n が9である。

【0070】

式(4)および式(4a)の特定の実施形態では、 R^1 が、 $C_2 \sim 6$ アルカンジイルお
 よび $-(CHR^3)_s-X-$ $-(CHR^3)_r-$ から選択される。

【0071】

式(4)および式(4a)の特定の実施形態では、 R^1 が $-(CHR^3)_s-X-$
 $-(CHR^3)_r-$ であり、特定の実施形態では X が $-O-$ であり、特定の実施形態
 では X が $-S-$ である。

10

【0072】

R^1 が $-(CHR^3)_s-X-$ $-(CHR^3)_r-$ である式(4)および式(4a)の特定の実施形態では、 p が2であり、 r が2であり、 q が1であり、 X が $-S-$
 であり；特定の実施形態では、式中の p が2であり、 q が2であり、 r が2であり、 X が
 $-O-$ であり；特定の実施形態では、 p が2であり、 r が2であり、 q が1であり、 X が
 $-O-$ である。

【0073】

R^1 が $-(CHR^3)_s-X-$ $-(CHR^3)_r-$ である式(4)および式(4a)の特定の実施形態では各 R^3 が水素であり、特定の実施形態では少なくとも1つの
 R^3 がメチルである。

20

【0074】

式(4)および式(4a)の特定の実施形態では、各 R^1 が同じであり、特定の実施形
 態では少なくとも1つの R^1 が異なっている。

【0075】

種々の方法がかかるポリチオエーテルの調製に使用され得る。好適なチオール官能性ポリ
 チオエーテルの例、およびその作製方法は、米国特許第6,172,179号の第2欄
 , 29行目~第4欄, 22行目；第6欄, 39行目~第10欄, 50行目；および第11
 欄, 65行目~第12欄, 22行目（列挙した箇所は引用により本明細書に組み込まれる
 ）に記載されている。かかるチオール官能性ポリチオエーテルは二官能性の、すなわち、
 2つのチオール末端基を有する線状ポリマーであってもよく、多官能性（すなわち、分枝
 状ポリマーは3つまたは3つより多くのチオール末端基を有する）であってもよい。好適
 なチオール官能性ポリチオエーテルは、例えば、Permapol（登録商標）P3.1
 EとしてPRC-DeSoto International Inc.（Sylmar
 , CA）から市販されているものである。

30

【0076】

好適なチオール官能性ポリチオエーテルは、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り作製され
 得る。例えば、チオール官能性ポリチオエーテルの調製における使用に適したジチオール
 としては、式(5)を有するもの、本明細書に開示した他のジチオール、または本明細書
 に開示した任意のジチオールの組合せが挙げられる。

40

【0077】

特定の実施形態では、ジチオールが、式(5)：



(式中：

R^1 は $C_2 \sim 6$ アルカンジイル、 $C_6 \sim 8$ シクロアルカンジイル、 $C_6 \sim 10$ アルカン
 シクロアルカンジイル、 $C_5 \sim 8$ ヘテロシクロアルカンジイル、および $-(CHR^3)_s-X-$
 $-(CHR^3)_r-$ から選択され；

ここで：

各 R^3 は独立して、水素およびメチルから選択され；

各 X は独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、ならびに $-NR-$ （式中、 R は水素およびメチル

50

から選択される) から選択され;

s は 2 ~ 6 の整数であり;

q は 1 ~ 5 の整数であり;

r は 2 ~ 10 の整数である)

の構造を有する。

【0078】

式 (5) のジチオールの特典の実施形態では、 R^1 が $[-(CHR^3)_s - X -]_q - (CHR^3)_r -$ である。

【0079】

式 (5) の化合物の特典の実施形態では、X が $-O-$ および $-S-$ から選択され、したがって、式 (5) の $[-(CHR^3)_s - X -]_q - (CHR^3)_r -$ が $[-(CHR^3)_p - O -]_q - (CHR^3)_r -$ または $[-(CHR^3)_p - S -]_q - (CHR^3)_r -$ である。特典の実施形態では p と r が等しく、例えば、式中の p と r がともに 2 である。

【0080】

式 (5) のジチオールの特典の実施形態では、 R^1 が、 $C_2 \sim 6$ アルカンジイルおよび $[-(CHR^3)_s - X -]_q - (CHR^3)_r -$ から選択される。

【0081】

特典の実施形態では、 R^1 が $[-(CHR^3)_s - X -]_q - (CHR^3)_r -$ であり、特典の実施形態では X が $-O-$ であり、特典の実施形態では X が $-S-$ である。

【0082】

R^1 が $[-(CHR^3)_s - X -]_q - (CHR^3)_r -$ である特典の実施形態では、p が 2 であり、r が 2 であり、q が 1 であり、X が $-S-$ であり；特典の実施形態では、式中の p が 2 であり、q が 2 であり、r が 2 であり、X が $-O-$ であり；特典の実施形態では、p が 2 であり、r が 2 であり、q が 1 であり、X が $-O-$ である。

【0083】

R^1 が $[-(CHR^3)_s - X -]_q - (CHR^3)_r -$ である特典の実施形態では、各 R^3 が水素であり、特典の実施形態では少なくとも 1 つの R^3 がメチルである。

【0084】

好適なジチオールの例としては、例えば、1, 2-エタンジチオール、1, 2-プロパンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 3-ブタンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、2, 3-ブタンジチオール、1, 3-ペンタンジチオール、1, 5-ペンタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 3-ジメルカプト-3-メチルブタン、ジペンテンジメルカプタン、エチルシクロヘキシルジチオール (ECHDT)、ジメルカプトジエチルスルフィド、メチル置換ジメルカプトジエチルスルフィド、ジメチル置換ジメルカプトジエチルスルフィド、ジメルカプトジオキサオクタン、1, 5-ジメルカプト-3-オキサペンタンおよび前述の任意のものの組合せが挙げられる。ポリチオールは、低級 (例えば、 $C_1 \sim 6$) アルキル基、低級アルコキシ基およびヒドロキシル基から選択される 1 つまたは 1 つより多くのペンダント基を有するものであってもよい。好適なアルキルペンダント基としては、例えば、 $C_1 \sim 6$ の線状アルキル、 $C_3 \sim 6$ の分枝アルキル、シクロペンチル、およびシクロヘキシルが挙げられる。

【0085】

好適なジチオールの他の例としては、ジメルカプトジエチルスルフィド (DMDS) (式 (5) において R^1 が $[-(CH_2)_p - X -]_q - (CH_2)_r -$ であり、式中の p が 2 であり、r が 2 であり、q が 1 であり、X が $-S-$ である)；ジメルカプトジオキサオクタン (DMDO) (式 (5) において R^1 が $[-(CH_2)_p - X -]_q - (CH_2)_r -$ であり、式中の p が 2 であり、q が 2 であり、r が 2 であり、X が $-O-$ である)；および 1, 5-ジメルカプト-3-オキサペンタン (式 (5) において R^1 が $[-(CH_2)_p - X -]_q - (CH_2)_r -$ であり、式中の p が 2 であり、r が 2 であり、q が 1 であり、X が $-O-$ である) が挙げられる。また、炭素主鎖とペンダント

10

20

30

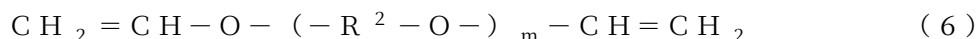
40

50

アルキル基（メチル基など）の両方にヘテロ原子を含むジチオールを使用することも可能である。かかる化合物としては、例えば、メチル置換DMD S、例えば、 $\text{HS}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$ 、 $\text{HS}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$ ならびにジメチル置換DMD S、例えば、 $\text{HS}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{SH}$ および $\text{HS}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{SH}$ が挙げられる。

【0086】

ポリチオエーテルおよびポリチオエーテル付加物の調製のための好適なジビニルエーテルとしては、例えば、式（6）：



10

（式中、式（6）の R^2 は、 $\text{C}_2 \sim 6$ の n -アルカンジイル基、 $\text{C}_3 \sim 6$ の分枝アルカンジイル基、 $\text{C}_6 \sim 8$ シクロアルカンジイル基、 $\text{C}_6 \sim 10$ アルカンシクロアルカンジイル基、および $[-(\text{CH}_2)_p-\text{O}-]_q-(\text{CH}_2)_r-$ から選択され、ここで、 p は2～6の範囲の整数であり、 q は1～5の整数であり、 r は2～10の整数である）

のジビニルエーテルが挙げられる。式（6）のジビニルエーテルの特定の実施形態では、 R^2 が $\text{C}_2 \sim 6$ の n -アルカンジイル基、 $\text{C}_3 \sim 6$ の分枝アルカンジイル基、 $\text{C}_6 \sim 8$ シクロアルカンジイル基、 $\text{C}_6 \sim 10$ アルカンシクロアルカンジイル基、特定の実施形態では $[-(\text{CH}_2)_p-\text{O}-]_q-(\text{CH}_2)_r-$ である。

【0087】

20

好適なジビニルエーテルとしては、例えば、少なくとも1つのオキシアルカンジイル基、例えば1～4つのオキシアルカンジイル基を有する化合物、すなわち、式（6）の m が1～4の範囲の整数である化合物が挙げられる。特定の実施形態では、式（6）の m が2～4の範囲の整数である。また、1分子あたりのオキシアルカンジイル単位の数整数でない平均値を特徴とする市販のジビニルエーテル混合物を使用することも可能である。したがって、式（6）の m はまた、0～10.0、例えば、1.0～10.0、1.0～4.0、または2.0～4.0の範囲の有理数の値もとる得る。

【0088】

好適なジビニルエーテルの例としては、例えば、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）（式（6）の R^2 がエタンジイルであり、 m が1である）、ブタンジオールジビニルエーテル（BD-DVE）（式（6）の R^2 がブタンジイルであり、 m が1である）、ヘキサジオールジビニルエーテル（HD-DVE）（式（6）の R^2 がヘキサンジイルであり、 m が1である）、ジエチレングリコールジビニルエーテル（DEG-DVE）（式（4）の R^2 がエタンジイルであり、 m が2である）、トリエチレングリコールジビニルエーテル（式（14）の R^2 がエタンジイルであり、 m が3である）、テトラエチレングリコールジビニルエーテル（式（6）の R^2 がエタンジイルであり、 m が4である）、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、ポリテトラヒドロフリルジビニルエーテル；トリビニルエーテルモノマー、例えば、トリメチロールプロアントリビニルエーテル；四官能性エーテルモノマー、例えば、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル；および2種類または2種類より多くのかかるポリビニルエーテルモノマーの組合せが挙げられる。ポリビニルエーテルは、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基およびアミン基から選択される1つまたは1つより多くのペンダント基を有するものであってもよい。

30

40

【0089】

特定の実施形態では、式（6）の R^2 が $\text{C}_3 \sim 6$ の分枝アルカンジイルであるジビニルエーテルは、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り調製され得る。この型のジビニルエーテルの例としては、式（6）の R^2 がアルキル置換メタンジイル基、例えば $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ である化合物（例えば、Pluriol（登録商標）ブレンド、例えば、Pluriol（登録商標）E-200ジビニルエーテル（BASF Corp., Parsippany, NJ）、これは、式（6）の R^2 がエタンジイルであり

50

、 m が3、8である)またはアルキル置換エタンジイル(例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ である化合物、例えば、DPEポリマーブレンド、例えば、DPE-2およびDPE-3(International Specialty Products, Wayne, NJ))が挙げられる。

【0090】

他の有用なジビニルエーテルとしては、式(6)の R^2 がポリテトラヒドロフリル(ポリ-THF)またはポリオキシアルカンジイルである、例えば、平均約3個のモノマー単位を有するものである化合物が挙げられる。

【0091】

2種類または2種類より多くの型の式(6)のポリビニルエーテルモノマーを使用して10
もよい。したがって、特定の実施形態では、式(5)の2種類のジチオールと式(6)の1種類のポリビニルエーテルモノマー、式(5)の1種類のジチオールと式(6)の2種類のポリビニルエーテルモノマー、式(5)の2種類のジチオールと式(6)の2種類のジビニルエーテルモノマー、ならびに式(5)および式(6)の一方または両方の2種類より多くの化合物を用いてさまざまなチオール官能性ポリチオエーテルが作製され得る。

【0092】

特定の実施形態では、ポリビニルエーテルモノマーは、チオール官能性ポリチオエーテルを調製するために使用される反応体の20~50モルパーセント未満、特定の実施形態では30~50モルパーセント未満を構成する。

【0093】

本開示により提供される特定の実施形態では、ジチオールおよびジビニルエーテルの相20
対量は、末端チオール基を有するポリチオエーテルが得られるように選択される。したがって、式(5)のジチオールまたは式(5)の少なくとも2種類の異なるジチオールの混合物を、式(6)のジビニルエーテルまたは式(6)の少なくとも2種類の異なるジビニルエーテルの混合物と、ビニル基に対するチオール基のモル比が1:1よりより大きくなる、例えば、1.1~2.0:1.0となるような相対量で反応させる。

【0094】

ジチオールとジビニルエーテルの化合物との反応はフリーラジカル触媒によって触媒され得る。好適なフリーラジカル触媒としては、例えば、アゾ化合物、例えばアゾビスニトリル、例えばアゾ(ビス)イソブチロニトリル(AIBN)；有機過酸化物、例えば、過30
酸化ベンゾイルおよび過酸化 t -ブチル；ならびに無機過酸化物、例えば、過酸化水素が挙げられる。触媒はフリーラジカル触媒、イオン触媒または紫外放射線であり得る。特定の実施形態では、触媒は、酸性または塩基性の化合物を含んでおらず、分解時に酸性または塩基性の化合物を生じない。フリーラジカル触媒の例としては、アゾ型触媒、例えば、Vazo(登録商標)-57(Du Pont)、Vazo(登録商標)-64(Du Pont)、Vazo(登録商標)-67(Du Pont)、V-70(登録商標)(Wako Specialty Chemicals)、およびV-65B(登録商標)(Wako Specialty Chemicals)が挙げられる。他のフリーラジカル触媒の例はアルキル過酸化物、例えば、過酸化 t -ブチルである。また、反応を、カチオン光開始部分を伴って、またはなしのいずれかでの紫外光の照射によって行なっても40
よい。

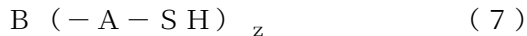
【0095】

本開示により提供されるチオール官能性ポリチオエーテルは、式(5)の少なくとも1種類の化合物と式(6)の少なくとも1種類の化合物を合わせた後、適切な触媒を添加し、反応を30℃~120℃(70℃~90℃など)の温度で2~24時間(2~6時間など)の時間行なうことにより調製され得る。

【0096】

本明細書に開示しているように、チオール末端型ポリチオエーテルは多官能性ポリチオエーテルを含むものであってもよい、すなわち、2.0より大きい平均官能部数を有するものであってもよい。好適な多官能性チオール末端型ポリチオエーテルとしては、例えば50

、式（７）：



の構造を有するものが挙げられ、式中：（i）Aは、例えば式（１）の構造を含むものであり、（i i）Bは、多官能化剤のz価の残基を表し；（i i i）zは、2.0より大きい平均値、特定の実施形態では2～3の間の値、2～4の間の値、3～6の間の値を有し、特定の実施形態では3～6の整数である。

【0097】

かかる多官能性チオール官能性ポリマーの調製における使用に適した多官能化剤としては、三官能化剤、すなわちzが3である化合物が挙げられる。好適な三官能化剤としては、例えば、トリアリルシアヌレート（TAC）、1, 2, 3-プロパントリチオール、イソシアヌレート含有トリチオールおよびその組合せ（米国特許出願公開公報第2010/0010133号の段落[0102]～[0105]（この記載箇所は引用により本明細書に組み込まれる））に開示）が挙げられる。他の有用な多官能化剤としては、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ならびに米国特許第4, 366, 307号；同第4, 609, 762号；および同第5, 225, 472号に記載のポリチオールが挙げられる。また、多官能化剤の混合物を使用してもよい。

【0098】

結果として、本開示により提供される実施形態における使用に適したチオール官能性ポリチオエーテルは広範な平均官能部数を有し得る。例えば、三官能化剤により、2.05～3.0、例えば2.1～2.6の平均官能部数もたらされ得る。より広範な平均官能部数は、四官能性またはより高次官能性の多官能化剤を使用することにより得られ得る。また、官能部数は、当業者に理解されるように化学量論などの係数に影響され得る。

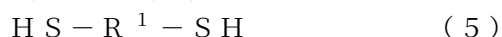
【0099】

2.0より大きい官能部数を有するチオール官能性ポリチオエーテルは、米国特許出願公開公報第2010/0010133号に記載の二官能性チオール官能性ポリチオエーテルと同様の様式で調製され得る。特定の実施形態では、ポリチオエーテルは、（i）本明細書に記載の1種類または1種類より多くのジチオールを、（i i）本明細書に記載の1種類または1種類より多くのジビニルエーテルおよび（i i i）1種類または1種類より多くの多官能化剤と合わせるにより調製され得る。次いで混合物を、任意選択で適当な触媒の存在下で反応させると、2.0より大きい官能部数を有するチオール官能性ポリチオエーテルが得られ得る。

【0100】

したがって、特定の実施形態では、チオール末端型ポリチオエーテルは：

（a）式（５）：



（式中：

R¹はC₂～₆アルカンジイル、C₆～₈シクロアルカンジイル、C₆～₁₀アルカンシクロアルカンジイル、C₅～₈ヘテロシクロアルカンジイル、および—[—(CHR³)_s—X—]_q—(CHR³)_r—から選択され；ここで：

各R³は独立して、水素およびメチルから選択され；

各Xは独立して、—O—、—S—、—NH—、ならびに—NR—（式中、Rは水素およびメチルから選択される）から選択され；

sは2～6の整数であり；

qは1～5の整数であり；

rは2～10の整数である）

のジチオール；および

（b）式（６）：



（式中：

各R²は独立して、C₁～₁₀アルカンジイル、C₆～₈シクロアルカンジイル、C₆

10

20

30

40

50

～_{1 4} アルカンシクロアルカンジイル、および $-(CHR^3-)_s-X-(CHR^3-)_r-$ から選択され、ここで、s、q、r、R³ および X は上記に規定したとおりであり；

m は 0 ～ 50 の整数であり；

n は 1 ～ 60 の整数であり；

p は 2 ～ 6 の整数である）

のジビニルエーテル

を含む反応体の反応生成物を含むものである。

そして、特定の実施形態では、該反応体に (c) 多官能性化合物、例えば、多官能性化合物 B $-(V)_z$ (式中、B、-V および z は本明細書に規定のとおりである) が含まれる。

10

【0101】

本開示により提供されるチオール末端型ポリチオエーテルは、分子量分布を有するチオール末端型ポリチオエーテルである。特定の実施形態では、有用なチオール末端型ポリチオエーテルは、500 ダルトン～20,000 ダルトン、特定の実施形態では2,000 ダルトン～5,000 ダルトン、特定の実施形態では3,000 ダルトン～4,000 ダルトンの範囲の数平均分子量を示すものであり得る。特定の実施形態では、有用なチオール末端型ポリチオエーテルは1～20、特定の実施形態では1～5の範囲の多分散度 (M_w/M_n ；重量平均分子量/数平均分子量) を示すものである。チオール末端型ポリチオエーテルの分子量分布はゲル浸透クロマトグラフィーによって特性評価され得る。

20

【0102】

特定の実施形態では、本開示により提供されるチオール官能性ポリチオエーテルは、スルホン、エステルおよび/またはジスルフィド結合が本質的にないもの、またはないものである。本明細書で用いる場合、「スルホン、エステルおよび/またはジスルフィド結合が本質的にない」とは、チオール官能性ポリマー内の結合のうちスルホン、エステルおよび/またはジスルフィド結合は2モルパーセント未満であることを意味する。結果として、特定の実施形態では、得られるチオール官能性ポリチオエーテルもスルホン、エステルおよび/またはジスルフィド結合が本質的にない、またはないものである。

【0103】

含硫マイケル受容体付加物を調製するためには、含硫ポリマー (本明細書に開示したものなど) を、(b) 該含硫ポリマーの末端基と反応性である基とマイケル受容体基とを有する化合物と反応させ得る。

30

【0104】

特定の実施形態では、マイケル受容体基が、ビニルケトン、ビニルスルホン、キノン、エナミン、ケチミン、アルジミンおよびオキサゾリジンから選択される。特定の実施形態では、マイケル受容体基がビニルケトン、特定の実施形態ではビニルスルホン、例えばジビニルスルホンである。マイケル受容体基を有する化合物がジビニルスルホンである実施形態では、含硫ポリマーがチオール末端型、例えば、チオール末端型ポリチオエーテル、チオール末端型ポリスルフィドまたはその組合せであり得る。

【0105】

含硫ポリマーと、マイケル受容体基と該含硫ポリマーの末端基と反応性である基とを有する化合物との反応は、適切な触媒の存在下で行なわれ得る。

40

【0106】

特定の実施形態では、本開示により提供される組成物にアミン触媒などの触媒を含める。例えば、含硫ポリマーがチオール末端型であり、該化合物が二官能性マイケル受容体である実施形態では、反応はアミン触媒の存在下で行なわれ得る。好適なアミン触媒の例としては、例えば、トリエチレンジアミン (1,4-ジアザビシクロ [2.2.2] オクタン、DABCO)、ジメチルシクロヘキシルアミン (DMCHA)、ジメチルエタノールアミン (DMEA)、ビス (2-ジメチルアミノエチル) エーテル、N-エチルモルホリン、トリエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデセン-7 (DB

50

U)、ペンタメチルジエチレントリアミン(PMDETA)、ベンジルジメチルアミン(BDMA)、N,N,N'-トリメチル-N'-ヒドロキシエチルビス(アミノエチル)エーテル、およびN'-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)-N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミンが挙げられる。

組成物

【0107】

マイケル付加化学反応は、含硫ポリマーと併用して硬化性組成物を得るためにさまざまな様式で使用され得る。例えば、本開示により提供される硬化性組成物は(a)含硫ポリマーおよびマイケル受容体硬化剤；(b)含硫マイケル受容体付加物およびマイケル受容体基と反応性である少なくとも2つの末端基を含む硬化剤；または(c)含硫ポリマーおよびモノマー型マイケル受容体と含硫マイケル受容体付加物の組合せを含む硬化剤を含むものであり得る。

10

含硫ポリマーおよびマイケル受容体硬化剤

【0108】

特定の実施形態では、本開示により提供される組成物は、含硫ポリマーとマイケル受容体硬化剤を含むものである。含硫ポリマーは、マイケル受容体と反応性の末端基を有するポリチオエーテルもしくは該ポリチオエーテルの組合せ；マイケル受容体と反応性の末端基を有するポリスルフィドもしくは該ポリスルフィドの組合せ；または前述の任意のものの組合せであり得る。特定の実施形態では、含硫ポリマーがチオール末端型である。かかる実施形態では、マイケル受容体は多官能性であり、含硫ポリマーの末端基と反応性のマイケル受容体基を有する。

20

【0109】

特定の実施形態では、含硫ポリマーが、チオール末端型ポリチオエーテル、例えば、本明細書に開示したいずれかのチオール末端型ポリチオエーテル、例えば式(1)のチオール末端型ポリチオエーテルを含むものである。特定の実施形態では、含硫ポリマーが、チオール末端型ポリチオエーテル、例えば式(4)、式(4a)のチオール末端型ポリチオエーテルまたはその組合せを含むものである。特定の実施形態では、含硫ポリマーが、二官能性含硫ポリマー、三官能性含有ポリマーおよびその組合せから選択される。特定の実施形態では、チオール末端型ポリマーが2~3、特定の実施形態では2.2~2.8の平均官能部数を有する含硫ポリマーの混合物を含むものである。特定の実施形態では、チオール末端型ポリチオエーテルがPermapol(登録商標)3.1E(PRC-Desoto International製)を含むものである。

30

【0110】

多官能性マイケル受容体は少なくとも2つのマイケル受容体基を有するものである。多官能性マイケル受容体は、2~6、2~4、2~3、特定の実施形態では2.05~2.5の平均マイケル受容体官能部数を有するものであり得る。特定の実施形態では、多官能性マイケル受容体は二官能性、例えば、ジビニルケトンおよびジビニルスルホンである。2より大きい官能部数を有するマイケル受容体は、マイケル受容体基と多官能化剤(本明細書に開示したものなど)の末端基と反応性の基とを有する化合物を、適切な反応条件を用いて反応させることにより調製され得る。

40

【0111】

マイケル受容体が硬化剤として使用される特定の実施形態では、マイケル受容体の分子量は600ダルトン未満、400ダルトン未満、特定の実施形態では200ダルトン未満である。

【0112】

特定の実施形態では、マイケル受容体が組成物の約0.5wt%~約20wt%、約1wt%~約10wt%、約2wt%~約8wt%、約2wt%~約6wt%、特定の実施形態では約3wt%~約5wt%を構成しており、ここで、wt%は組成物の乾燥固形分の総重量に対するものである。

含硫マイケル受容体付加物および硬化剤

50

【0113】

特定の実施形態では、組成物は、本開示により提供される含硫マイケル受容体付加物と含硫ポリマー硬化剤を含むものである。

【0114】

かかる組成物において、含硫付加物は、本明細書に開示したいずれかのものを含むものである。特定の実施形態では、含硫付加物がポリチオエーテル付加物を含むものであり、特定の実施形態では、ポリチオエーテル付加物が2～3、2.2～2.8、特定の実施形態では2.4～2.6の平均官能部数を有する。特定の実施形態では、含硫付加物が2の平均官能部数を有する。

【0115】

特定の実施形態では、含硫マイケル受容体付加物が式(3)、式(3a)の化合物またはその組合せを含むものであり、含硫ポリマー硬化剤が式(4)、式(4a)のポリチオエーテルまたはその組合せを含むものである。特定の実施形態では、該含硫付加物が、Permapol(登録商標)3.1Eのマイケル受容体付加物を含むものである。特定の実施形態では、含硫ポリマー硬化剤がPermapol(登録商標)3.1Eを含むものである。

【0116】

特定の実施形態では、含硫マイケル受容体付加物が式(3)、式(3a)の化合物またはその組合せを含むものであり、含硫ポリマー硬化剤がポリスルフィドを含むものである。特定の実施形態では、該含硫付加物がPermapol(登録商標)3.1Eのマイケル受容体付加物を含むものである。特定の実施形態では、含硫ポリマーが、Thiokol-LP(登録商標)ポリスルフィド、Thioplast(登録商標)ポリスルフィドおよびその組合せから選択されるポリスルフィドを含むものである。

【0117】

かかる組成物において、該付加物のマイケル受容体基が含硫ポリマーの末端基と反応性である。例えば、マイケル受容体基が、例えばマイケル受容体基である活性型アルケニル基であり得、含硫ポリマーが末端チオール基を含むものである。

【0118】

硬化剤として使用される含硫ポリマーは、マイケル受容体基と反応性の少なくとも2つの末端基を含むものである。かかる組成物に硬化剤として使用される含硫ポリマーは、ポリチオエーテル(例えば、本明細書に開示したいずれかのもの)、ポリスルフィド(例えば、本明細書に開示したいずれかのもの)またはその組合せを含むものであり得る。含硫ポリマーは、約2の平均官能部数または約2～約6、例えば約2～約4もしくは約2～約3の任意の官能部数を有するものであり得る。

【0119】

特定の実施形態では、含硫ポリマー硬化剤が、チオール末端型ポリチオエーテル、例えばPermapol(登録商標)3.1Eなどを含むものである。特定の実施形態では、含硫ポリマーが、チオール末端型ポリスルフィド、例えば、Thiokol-LP(登録商標)ポリスルフィド、Thioplast(登録商標)ポリスルフィドまたはその組合せなどを含むものである。

【0120】

かかる実施形態では、硬化剤として使用する場合、含硫ポリマーは組成物の約20wt%～約90wt%、約30wt%～約80wt%、約40wt%～約60wt%、特定の実施形態では約50wt%を構成し、ここで、wt%は組成物の乾燥総重量に対するものである。

【0121】

かかる実施形態では、含硫マイケル受容体付加物は組成物の約20wt%～約90wt%、約30wt%～約80wt%、約40wt%～約60wt%、特定の実施形態では約50wt%を構成し、ここで、wt%は組成物の乾燥総重量に対するものである。

【0122】

含硫マイケル受容体付加物と含硫ポリマー硬化剤を含む組成物に、アミン触媒（例えば、本明細書に開示したいずれかのもの）などの触媒を含めてもよい

【0123】

特定の実施形態では、組成物はポリチオエーテル付加物と硬化剤を含むものである。ポリチオエーテル付加物としては本明細書に開示したいずれかのもの、例えば、式（3）、式（3a）のポリチオエーテル付加物およびその組合せが挙げられる。

【0124】

かかる組成物の特定の実施形態では、該組成物は、本開示により提供される含硫マイケル受容体付加物と、マイケル受容体基と反応性の少なくとも2つの末端基を含む含硫ポリマー、モノマー型チオール、ポリチオール、ポリアミン、ブロック型ポリアミンおよび前述の任意のものの組合せから選択される硬化剤とを含むものである。特定の実施形態では、硬化剤が、マイケル受容体基と反応性の少なくとも2つの末端基を含む含硫ポリマーを含むもの；特定の実施形態ではモノマー型チオール；特定の実施形態ではポリチオール；特定の実施形態ではポリアミン；特定の実施形態ではブロック型ポリアミンである。かかる組成物の特定の実施形態では、硬化剤が、マイケル受容体基と反応性の少なくとも2つの末端基を含む含硫ポリマーを含むものであり、マイケル受容体基と反応性の少なくとも2つの末端基を有する化合物が、モノマー型チオール、ポリチオール、ポリアミン、ブロック型ポリアミンおよび前述の任意のものの組合せから選択される。

【0125】

特定の実施形態では、マイケル受容体基と反応性の少なくとも2つの末端基を含む含硫ポリマーが、マイケル受容体基と反応性の少なくとも2つの末端基を含むポリチオエーテルポリマー、マイケル受容体基と反応性の少なくとも2つの末端基を含むポリスルフィドポリマーおよびその組合せから選択される。特定の実施形態では、マイケル受容体基と反応性の末端基が末端チオール基である。かかる実施形態では、チオール末端型ポリチオエーテルは、式（4）のポリチオエーテル、式（4a）のポリチオエーテルおよびその組合せから選択され得る。特定の実施形態では、含硫ポリマー硬化剤が、チオール末端型ポリスルフィド、例えば、Thiokol-LP（登録商標）およびThioplast（登録商標）ポリスルフィドポリマーなどを含むものである。

【0126】

一部の特定の組成物では、硬化剤がモノマー型チオールを含むものである。モノマー型チオールとは、少なくとも2つの末端チオール基を有する化合物をいう。モノマー型チオールの例としては、式（5）のジチオールが挙げられる。ポリチオールとは、末端チオール基と主鎖内にチオール基を有する高分子量化合物をいう。

【0127】

ポリアミンの例としては、例えば、脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミン、芳香族ポリアミンおよびその混合物が挙げられる。特定の実施形態では、ポリアミンに、第1級アミン（ $-NH_2$ ）、第2級アミン（ $-NH-$ ）およびその組合せから独立して選択される少なくとも2つの官能基を有するポリアミンが包含され得る。特定の実施形態では、ポリアミンは少なくとも2つの第1級アミン基を有するものである。

【0128】

特定の実施形態では、ポリアミンが含硫ポリアミンである。好適な含硫ポリアミンの例は、異性体のベンゼンジアミンービス（メチルチオ）ー、例えば、構造：

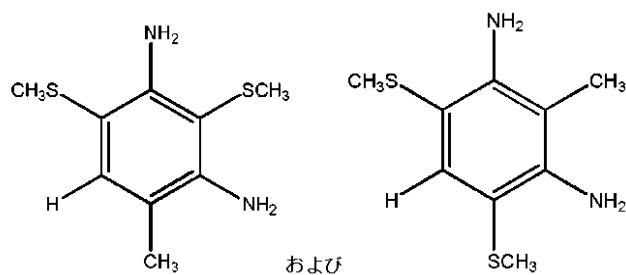
10

20

30

40

【化 1】



を有する 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)-である。

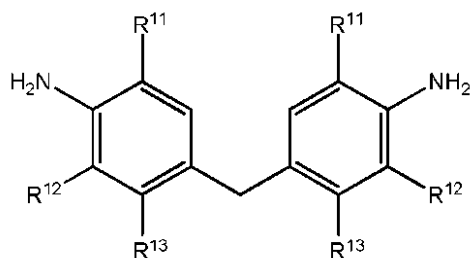
【0129】

かかる含硫ポリアミンは、例えば、Albemarle Corporationから商標名 Ethacure (登録商標) 300 で市販されている。

【0130】

また、好適なポリアミンとしては、例えば、下記の構造：

【化 2】



(式中、各 R^{11} および各 R^{12} は独立して、メチル、エチル、プロピルおよびイソプロピル基から選択され、各 R^{13} は独立して、水素および塩素から選択される) を有するポリアミンも挙げられる。好適なアミン含有硬化剤の例としては、Lonza Ltd. (Basel, Switzerland) 製の以下の化合物：Lonzacure (登録商標) M-DIPA、Lonzacure (登録商標) M-DMA、Lonzacure (登録商標) M-MEA、Lonzacure (登録商標) M-DEA、Lonzacure (登録商標) M-MIPA、Lonzacure (登録商標) M-CDEA が挙げられる。

【0131】

特定の実施形態では、ポリアミンは、ジアミン、例えば、4, 4'-メチレンビス(3-クロロ-2, 6-ジエチルアニリン) (Lonzacure (登録商標) M-CDEA)、2, 4-ジアミノ-3, 5-ジエチルトルエン、2, 6-ジアミノ-3, 5-ジエチルトルエンおよびその混合物(集合的に、ジエチルトルエンジアミンまたは DETDA)、含硫ジアミン、例えば、Ethacure (登録商標) 300、4, 4'-メチレンビス-(2-クロロアニリン) ならびにその混合物を含むものである。他の好適なジアミンとしては、4, 4'-メチレンビス(ジアルキルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジメチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジエチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-エチル-6-メチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジイソプロピルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-イソプロピル-6-メチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジエチル-3-クロロアニリン) および前述の任意のものの組合せが挙げられる。

【0132】

さらに、好適なポリアミンの例としては、エチレンアミン、例えば、エチレンジアミン

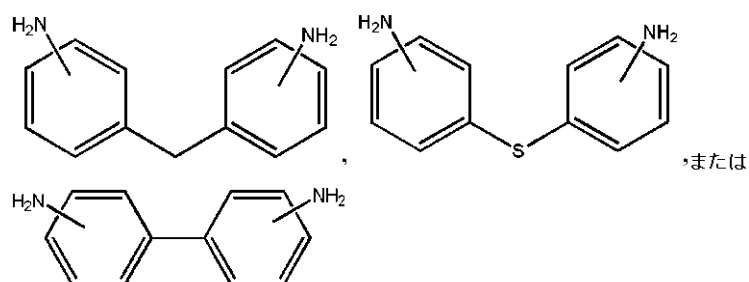
(EDA)、ジエチレントリアミン(DETA)、トリエチレンテトラミン(TETA)、テトラエチレンペンタミン(TEPA)、ペンタエチレンヘキサミン(PEHA)、ピペラジン、モルホリン、置換モルホリン、ピペリジン、置換ピペリジン、ジエチレンジアミン(DEDA)、2-アミノ-1-エチルピペラジンおよびその組合せが挙げられる。特定の実施形態では、ポリアミンが、 $C_1 \sim 3$ ジアルキルトルエンジアミンの1種類または1種類より多くの異性体、例えば、3,5-ジメチル-2,4-トルエンジアミン、3,5-ジメチル-2,6-トルエンジアミン、3,5-ジエチル-2,4-トルエンジアミン、3,5-ジエチル-2,6-トルエンジアミン、3,5-ジイソプロピル-2,4-トルエンジアミン、3,5-ジイソプロピル-2,6-トルエンジアミンおよびその組合せから選択され得る。特定の実施形態では、ポリアミンが、メチレンジアニリン、トリメチレングリコールジ(パラ-アミノベンゾエート)およびその組合せから選択され得る。

10

【0133】

特定の実施形態では、ポリアミンが、構造：

【化3】



20

を有する化合物を含むものである。

【0134】

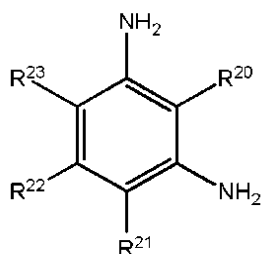
特定の実施形態では、ポリアミンが、1種類または1種類より多くのメチレンビスアニリン、1種類または1種類より多くのアニリンスルフィドおよび／または1種類または1種類より多くのビアニリンを含むものであり、これは、例えば、米国特許出願公開公報第2011/0092639号(これは引用により本明細書に組み込まれる)の段落[0072]に開示された一般構造で表されるものであり得る。

30

【0135】

特定の実施形態では、ポリアミンが、一般構造：

【化4】



40

(式中、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は独立して、 $C_1 \sim 3$ アルキル、 CH_3-S- およびハロゲン(限定されないが塩素または臭素など)から選択される)で表される化合物を含むものである。特定の実施形態では、すぐ上の構造で表されるポリアミンは、式中の R^{23} がメチルであり、 R^{20} と R^{21} が各々、エチルであり、 R^{22} が水素であるジエチルトルエンジアミン(DETDA)であり得る。特定の実施形態では、ポリアミンが4,4'-メチレンジアニリンである。

50

【0136】

ブロック型ポリアミンの例としては、ケチミン、エナミン、オキサゾリジン、アルジミンおよびイミダゾリジンが挙げられる。特定の実施形態では、ブロック型ポリアミンが Vestamin (登録商標) A 139 である。

含硫ポリマー付加物、含硫ポリマー、および少なくとも2つのマイケル受容体基を有する化合物

【0137】

特定の実施形態では、組成物は含硫ポリマーと含硫マイケル受容体付加物を含むものである。特定の実施形態では、組成物は含硫ポリマー、多官能性マイケル受容体、および含硫マイケル受容体付加物を含むものである。

10

【0138】

かかる組成物において、含硫ポリマーは、マイケル受容体基と反応性の少なくとも2つの末端基を含むものである。かかる組成物において、含硫ポリマーは、ポリチオエーテルポリマー、ポリスルフィドポリマーまたはその組合せ、例えば、本開示により提供される適当なポリチオエーテルポリマーまたはポリスルフィドポリマーから選択され得る。

【0139】

特定の実施形態では、含硫ポリマーは、末端基が多官能性マイケル受容体および含硫マイケル受容体付加物と反応性であるように選択される。特定の実施形態では、含硫ポリマーが、末端チオール基、例えば、本明細書に開示したいずれかのチオール末端型ポリチオエーテル、チオール末端型ポリスルフィドおよびその組合せを含むものである。

20

【0140】

かかる組成物の特定の実施形態では、含硫ポリマー付加物が、本開示により提供されるポリチオエーテルポリマー付加物、本開示により提供されるポリスルフィドポリマー付加物またはその組合せを含むものである。

【0141】

組成物が多官能性のモノマー型マイケル受容体を含むものである場合、少なくとも2つのマイケル受容体基を有する任意の適当なモノマー型マイケル受容体、例えば、ジビニルスルホンまたは他のマイケル受容体（例えば、本明細書に開示したいずれかのもの）などが使用され得る。

【0142】

特定の実施形態では、含硫ポリマーが、式(3)、式(3a)のポリチオエーテルおよびその組合せから選択され；多官能性マイケル受容体付加物が、式(4)、式(4a)の付加物およびその組合せから選択され；多官能性のモノマー型マイケル受容体が、2つまたは2つより多くの活性型アルケニル基を有する化合物、例えば、ビニルケトンまたはジニルスルホン（ジビニルスルホンなど）から選択される。

30

【0143】

かかる実施形態では、多官能性マイケル受容体およびマイケル受容体付加物が組成物の 10 wt % ~ 90 wt %、20 wt % ~ 80 wt %、30 wt % ~ 70 wt %、特定の実施形態では 40 wt % ~ 60 wt % を構成し、ここで、wt % は組成物の乾燥固形分の総重量に対するものである。

40

【0144】

含硫ポリマー、多官能性マイケル受容体および含硫ポリマー付加物を含む組成物にアミン触媒（例えば、本明細書に開示したいずれかのもの）などの触媒を含めてもよい。

エポキシブレンド

【0145】

特定の実施形態では、本開示により提供される組成物がエポキシ硬化剤を含むものである。したがって、マイケル受容体硬化剤、含硫ポリマー硬化剤および／または含硫マイケル受容体付加物硬化剤に加えて、組成物は1種類または1種類より多くのポリエポキシ硬化剤を含むものであり得る。好適なエポキシの例としては、例えば、ポリエポキシ樹脂、例えば、ヒダントインジエポキシド、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル、ビ

50

スフェノールーFのジグリシジルエーテル、ノボラック（登録商標）型エポキシド、例えば、DEN^{T M} 438（Dow製）、特定のエポキシ化不飽和樹脂および前述の任意のものの組合せが挙げられる。ポリエポキシドとは、2つまたは2つより多くの反応性エポキシ基を有する化合物をいう。

【0146】

特定の実施形態では、ポリエポキシ硬化剤はエポキシ官能性ポリマーを含むものである。好適なエポキシ官能性ポリマーの例としては、米国特許出願第13/050,988号に開示されたエポキシ官能性ポリホルマールポリマーおよび米国特許第7,671,145号に開示されたエポキシ官能性ポリチオエーテルポリマーが挙げられる。一般に、硬化剤として使用する場合、エポキシ官能性ポリマーは約2,000ダルトン未満、約1,500ダルトン未満、約1,000ダルトン未満、特定の実施形態では約500ダルトン未満の分子量を有するものである。

10

【0147】

かかる組成物において、エポキシは組成物の約0.5wt%～約20wt%、約1wt%～約10wt%、約2wt%～約8wt%、約2wt%～約6wt%、特定の実施形態では約3wt%～約5wt%を構成し、ここで、wt%は組成物の固形分の総重量に対するものである。

イソシアネートブレンド

【0148】

特定の実施形態では、本開示により提供される組成物がイソシアネート硬化剤を含むものである。したがって、マイケル受容体硬化剤、含硫ポリマー硬化剤および／または含硫マイケル受容体付加物硬化剤に加えて、組成物は、チオール基と反応性であるがマイケル受容体基（ビニルスルホン基など）とは反応性でない1種類または1種類より多くのポリイソシアネート硬化剤を含むものであり得る。好適なイソシアネート硬化剤の例としては、アリルイソシアネート、3-イソプロペニル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネート、トルエンジイソシアネートおよび前述の任意のものの組合せが挙げられる。イソシアネート硬化剤は市販されており、例えば、商標名Baydur（登録商標）（Bayer Material Science）、Desmodur（登録商標）（Bayer Material Science）、Solubond（登録商標）（DSM）、ECCO（ECCO）、Vestanat（登録商標）（Evonik）、Irodur（登録商標）（Huntsman）、Rhodocoat^{T M}（Perstorp）、およびVanchem（登録商標）（V. T. Vanderbilt）の製品が挙げられる。特定の実施形態では、ポリイソシアネート硬化剤は、チオール基と反応性であり、かつマイケル受容体基とは低反応性であるイソシアネート基を含むものである。

20

30

【0149】

特定の実施形態では、イソシアネート硬化剤はイソシアネート官能性ポリマーを含むものである。好適なイソシアネート官能性ポリマーの例としては、米国特許出願第13/051,002号に開示されたイソシアネート官能性ポリホルマールポリマーが挙げられる。一般に、硬化剤として使用する場合、イソシアネート官能性ポリマーは約2,000ダルトン未満、約1,500ダルトン未満、約1,000ダルトン未満、特定の実施形態では約500ダルトン未満の分子量を有するものである。

40

【0150】

かかる組成物において、エポキシは組成物の約0.5wt%～約20wt%、約1wt%～約10wt%、約2wt%～約8wt%、約2wt%～約6wt%、特定の実施形態では組成物の約3wt%～約5wt%を構成し、ここで、wt%は組成物の固形分の総重量に対するものである。

ヒドロキシルおよびアミン硬化

【0151】

また、本開示により提供される含硫マイケル受容体付加物を、特定の用途および硬化化学反応における使用のために修飾してもよい。例えば、スプレーシール用途では、加熱な

50

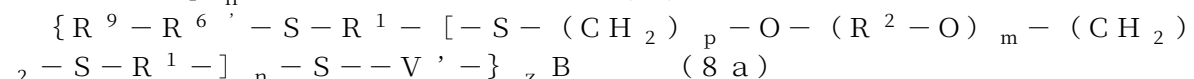
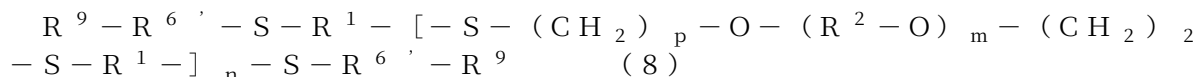
しでの急速硬化が必要とされる。エポキシ硬化剤を使用するアミン系の系は、かかる用途に十分に適している。したがって、含硫マイケル受容体付加物は、末端マイケル受容体基を例えばヒドロキシル基またはアミン基で修飾またはキャッピングすることにより他の硬化化学に適合させ得る。

【0152】

ヒドロキシル末端型含硫付加物は、本開示により提供される含硫マイケル受容体付加物（式（1）、式（3）または式（3a）の付加物など）と、末端チオール基および末端ヒドロキシル基を有する化合物とを反応させることにより調製され得る。特定の実施形態では、末端チオール基および末端ヒドロキシル基を有する化合物が構造 $\text{HS}-\text{R}^{11}-\text{OH}$ を有するものであり、式中、 R^{11} は、 $\text{C}_2 \sim 6$ アルカンジイル、 $\text{C}_6 \sim 8$ シクロアルカンジイル、 $\text{C}_6 \sim 10$ アルカンシクロアルカンジイル、 $\text{C}_5 \sim 8$ ヘテロシクロアルカンジイル、 $\text{C}_6 \sim 8$ アレーンジイル、 $\text{C}_6 \sim 10$ アルカンアレーンジイル、 $\text{C}_5 \sim 8$ ヘテロアレーンジイル、および $[-(\text{CHR}^3)_s-\text{X}-]_q-(\text{CHR}^3)_r-$ から選択され、ここで、 q 、 r 、 s 、 X および R^3 は式（5）について規定したとおりである。特定の実施形態では、含硫付加物が *Permapol*（登録商標）3.1E から誘導されるものである。反応は、触媒の存在下で約 25°C ～ 約 50°C の温度にて行なわれ得る。

【0153】

特定の実施形態では、ヒドロキシル末端型含硫付加物が、式（8）のヒドロキシル末端型ポリチオエーテル付加物、式（8a）のヒドロキシル末端型ポリチオエーテル付加物およびその組合せ：



（式中：

各 R^1 は独立して、 $\text{C}_2 \sim 10$ アルカンジイル、 $\text{C}_6 \sim 8$ シクロアルカンジイル、 $\text{C}_6 \sim 10$ アルカンシクロアルカンジイル、 $\text{C}_5 \sim 8$ ヘテロシクロアルカンジイル、および $[-(\text{CHR}^3)-]_s-\text{X}-]_q-(\text{CHR}^3)-]_r-$ から選択され、ここで：

s は 2 ～ 6 の整数であり；

q は 1 ～ 5 の整数であり；

r は 2 ～ 10 の整数であり；

各 R^3 は独立して、水素およびメチルから選択され；

各 X は独立して、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、ならびに $-\text{NHR}-$ （式中、 R は水素およびメチルから選択される）から選択され；

各 R^2 は独立して、 $\text{C}_1 \sim 10$ アルカンジイル、 $\text{C}_6 \sim 8$ シクロアルカンジイル、 $\text{C}_6 \sim 14$ アルカンシクロアルカンジイル、および $[-(\text{CHR}^3)-]_s-\text{X}-]_q-(\text{CHR}^3)-]_r-$ から選択され、ここで、 s 、 q 、 r 、 R^3 および X は、 R^1 について規定したとおりであり；

m は 0 ～ 50 の整数であり；

n は 1 ～ 60 の整数であり；

p は 2 ～ 6 の整数であり；

B は、 z 個のビニル末端型多官能化剤 $B(-V)_z$ のコアを表し、ここで：

z は 3 ～ 6 の整数であり；

各 V は、末端ビニル基を含む基であり；

各 $-V'$ は $-V$ とチオールの反応に由来するものであり；

各 $-\text{R}^{6'}$ は $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^4)_2-\text{S}(\text{O})_2-\text{C}(\text{R}^4)_2-\text{CH}_2-$ （ここで、各 R^4 は独立して水素および $\text{C}_1 \sim 3$ アルキルから選択される）であり；

各 R^9 は、末端ヒドロキシル基を有する部分である）を含むものである。

【0154】

式(8)および式(8a)の特定の実施形態では、 R^9 が $-S-R^{11}-OH$ (式中、 R^{11} は本明細書に規定している)である。

【0155】

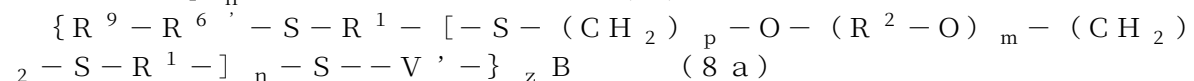
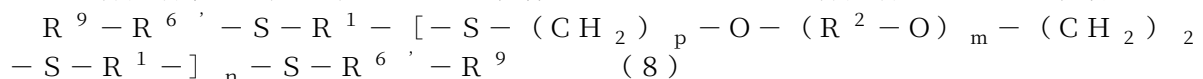
特定の実施形態では、組成物が、1種類または1種類より多くのヒドロキシル末端型含硫付加物と1種類または1種類より多くのポリイソシアネート硬化剤を含むものである。好適なイソシアネート硬化剤の例としては、トルエンジイソシアネートおよび前述の任意のものの組合せが挙げられる。イソシアネート硬化剤は市販されており、例えば、商標名 Baydur (登録商標) (Bayer Material Science)、Desmodur (登録商標) (Bayer Material Science)、Solubond (登録商標) (DSM)、ECCO (ECCO)、Vestanat (登録商標) (Evonik)、Irodur (登録商標) (Huntsman)、RhodocoatTM (Perstorp)、および Vanchem (登録商標) (V. T. Vanderbilt) の製品が挙げられる。

【0156】

アミン末端型含硫付加物は、本開示により提供される含硫マイケル受容体付加物(式(1)、(3)または(3a)の付加物など)と、末端チオール基および末端アミン基を有する化合物とを反応させることにより調製され得る。特定の実施形態では、末端チオール基および末端ヒドロキシル基を有する化合物が構造 $HS-R^{11}-N(R^{12})H$ を有するものであり、式中、 R^{11} は、 $C_2 \sim 6$ アルカンジイル、 $C_6 \sim 8$ シクロアルカンジイル、 $C_6 \sim 10$ アルカンシクロアルカンジイル、 $C_5 \sim 8$ ヘテロシクロアルカンジイル、 $C_6 \sim 8$ アレーンジイル、 $C_6 \sim 10$ アルカンアレーン (alkanerene) ジイル、 $C_5 \sim 8$ ヘテロアレーンジイル、および $[-(CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$ から選択され、ここで、 q 、 r 、 s 、 X および R^3 は式(5)について規定したとおりである。特定の実施形態では R^{12} が水素および $C_1 \sim 3$ アルキルから選択され、特定の実施形態では R^{12} が水素である。特定の実施形態では、含硫付加物が Permapol (登録商標) 3.1E から誘導されるものである。反応は、触媒の存在下で約 $25^\circ C$ ~ 約 $50^\circ C$ の温度にて行なわれ得る。

【0157】

特定の実施形態では、アミン末端型含硫付加物が、式(8)のアミン末端型ポリチオエーテル付加物、式(8a)のアミン末端型ポリチオエーテル付加物およびその組合せ：



(式中：

各 R^1 は独立して、 $C_2 \sim 10$ アルカンジイル、 $C_6 \sim 8$ シクロアルカンジイル、 $C_6 \sim 10$ アルカンシクロアルカンジイル、 $C_5 \sim 8$ ヘテロシクロアルカンジイル、および $[-(CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$ から選択され、ここで：

s は 2 ~ 6 の整数であり；

q は 1 ~ 5 の整数であり；

r は 2 ~ 10 の整数であり；

各 R^3 は独立して、水素およびメチルから選択され；

各 X は独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、ならびに $-NHR-$ (式中、 R は水素およびメチルから選択される) から選択され；

各 R^2 は独立して、 $C_1 \sim 10$ アルカンジイル、 $C_6 \sim 8$ シクロアルカンジイル、 $C_6 \sim 14$ アルカンシクロアルカンジイル、および $[-(CHR^3)_s-X-]_q-(CHR^3)_r-$ から選択され、ここで、 s 、 q 、 r 、 R^3 および X は、 R^1 について規定したとおりであり；

m は 0 ~ 50 の整数であり；

n は 1 ~ 60 の整数であり；

10

20

30

40

50

p は 2 ～ 6 の整数であり；

B は、z 個のビニル末端型多官能化剤 B (－V)_z のコアを表し、ここで：

z は 3 ～ 6 の整数であり；

各 V は、末端ビニル基を含む基であり；

各－V'－は－V とチオールとの反応に由来するものであり；

各－R⁶－は－CH₂－C(R⁴)₂－S(O)₂－C(R⁴)₂－CH₂－（ここで、各 R⁴ は独立して水素および C₁ ～ C₃ アルキルから選択される）であり；

各 R⁹－は、末端アミン基を有する部分である）を含むものである。

【0158】

特定の実施形態では、R⁹ が HS－R¹¹－N(R¹²)H であり、式 (8) および式 (8a) の特定の実施形態では R⁹ が－S－R¹¹－NH₂ である。

【0159】

特定の実施形態では、組成物が、1 種類または 1 種類より多くのアミン末端型含硫付加物と 1 種類または 1 種類より多くのポリイソシアネート硬化剤（本明細書に開示したいずれかのものなど）を含むものである。

組成物

【0160】

本開示により提供される組成物に 1 種類または 1 種類より多くの触媒を含めてもよい。マイケル受容体（活性型アルケニル基など）とチオール基との反応における使用に適切な触媒としては、アミンなどの塩基触媒が挙げられる。好適なアミン触媒の例としては、例えば、トリエチレンジアミン（1，4－ジアザビシクロ〔2.2.2〕オクタン、DABCO）、ジメチルシクロヘキシルアミン（DMCHA）、ジメチルエタノールアミン（DEMEA）、ビス（2－ジメチルアミノエチル）エーテル、N－エチルモルホリン、トリエチルアミン、1，8－ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデセン－7（DBU）、ペンタメチルジエチレントリアミン（PMDETA）、ベンジルジメチルアミン（BDMA）、N，N，N'－トリメチル－N'－ヒドロキシエチル－ビス（アミノエチル）エーテル、および N'－（3－（ジメチルアミノ）プロピル）－N，N－ジメチル－1，3－プロパンジアミンが挙げられる。

【0161】

エポキシを含む組成物では、該組成物に塩基触媒、例えばアミン触媒（本明細書に開示したいずれかのものなど）が含まれ得る。

【0162】

特定の実施形態では、本開示により提供される組成物が 1 種類または 1 種類より多くの接着促進剤を含むものである。1 種類または 1 種類より多くのさらなる接着促進剤は、組成物の 0.1 wt % ～ 15 wt %、5 wt % 未満、2 wt % 未満、特定の実施形態では組成物の乾燥総重量に対して 1 wt % 未満の量で存在させ得る。接着促進剤の例としては、フェノール系（Methylon（登録商標）フェノール系樹脂など）、ならびにオルガノシラン、例えば、エポキシ、メルカプトまたはアミノ官能性シラン（Silquest（登録商標）A－187 および Silquest（登録商標）A－1100 など）が挙げられる。他の有用な接着促進剤は当該技術分野で知られている。

【0163】

本開示により提供される組成物に 1 種類または 1 種類より多くの異なる型のフィラーを含めてもよい。好適なフィラーとしては当該技術分野で一般的に知られているもの、例えば、無機フィラー（カーボンブラックおよび炭酸カルシウム（CaCO₃）など）、シリカ、ポリマー粉末、ならびに軽量フィラーが挙げられる。好適な軽量フィラーとしては、例えば、米国特許第 6,525,168 号に記載のものが挙げられる。特定の実施形態では、組成物は、該組成物の乾燥総重量に対して 5 wt % ～ 60 wt %、10 wt % ～ 50 wt %、特定の実施形態では 20 wt % ～ 40 wt % のフィラーまたはフィラーの組合せを含むものである。本開示により提供される組成物に、さらに、1 種類または 1 種類より

10

20

30

40

50

多くの着色剤、チキソトロップ剤、促進剤、難燃剤、接着促進剤、溶剤、マスキング剤、または前述の任意のものの組合せを含めてもよい。認識され得ようが、組成物に使用されるフィラーおよび添加剤は互いに、ならびにポリマー成分、硬化剤およびまたは触媒と適合性であるように選択され得る。

【0164】

特定の実施形態では、本開示により提供される組成物は低密度フィラー粒子を含むものである。本明細書で用いる場合、低密度とは、かかる粒子に関して用いている場合、該粒子が0.7以下、特定の実施形態では0.25以下、特定の実施形態では0.1以下の比重を有していることを意味する。好適な軽量フィラー粒子は、多くの場合、2つのカテゴリー：マイクロスフィアとアモルファス粒子に含まれる。マイクロスフィアの比重は0.1~0.7の範囲であり得、例えば、ポリスチレンフォーム、ポリアクリレートとポリオレフィンのマイクロスフィア、ならびに5~100ミクロンの範囲の粒径および0.25の比重を有するシリカマイクロスフィア（Eccospheres（登録商標））が挙げられる。他の例としては、5~300ミクロンの範囲の粒径および0.7の比重を有するアルミナ／シリカマイクロスフィア（Fillite（登録商標））、約0.45~約0.7の比重を有するケイ酸アルミニウムマイクロスフィア（Z-Light（登録商標））、0.13の比重を有する炭酸カルシウムコートポリビニリデンコポリマーマイクロスフィア（Dualite（登録商標）6001AE）、ならびに約40μmの平均粒径および0.135g/ccの密度を有する炭酸カルシウムコートアクリロニトリルコポリマーマイクロスフィア（Dualite（登録商標）E135など）（Henkel）が挙げられる。組成物の比重を下げるのに好適なフィラーとしては、例えば、中空マイクロスフィア、例えば、Expancel（登録商標）マイクロスフィア（AkzoNobel製）またはDualite（登録商標）低密度ポリマーマイクロスフィア（Henkel製）が挙げられる。特定の実施形態では、本開示により提供される組成物は、薄層コーティングでコートされた外側表面を含む軽量フィラー粒子（米国特許出願公開公報第2010/0041839号の段落[0016]~[0052]（この記載箇所は引用により本明細書に組み込まれる）に記載のものなど）を含むものである。

【0165】

特定の実施形態では、低密度フィラーは組成物の2wt%未満、1.5wt%未満、1.0wt%未満、0.8wt%未満、0.75wt%未満、0.7wt%未満、特定の実施形態では組成物の0.5wt%未満を構成しており、ここで、wt%は組成物の乾燥固形分の総重量に対するものである。

【0166】

特定の実施形態では、本開示により提供される組成物が、組成物の比重の低減に有効な少なくとも1種類のフィラーを含むものである。特定の実施形態では、組成物の比重は0.8~1.0、0.7~0.9、0.75~0.85、特定の実施形態では0.8である。特定の実施形態では、組成物の比重が約0.9未満、約0.8未満、約0.75未満、約0.7未満、約0.65未満、約0.6未満、特定の実施形態では約0.55未満である。

【0167】

特定の実施形態では、本開示により提供される組成物が導電性フィラーを含むものである。導電性およびEMI／RFIシールド有効性は、導電材料をポリマー中に組み込むことにより組成物に付与され得る。導電要素としては、例えば、金属または金属めっきの粒子、布、メッシュ、繊維およびその組合せが挙げられ得る。金属は、例えば、フィラメント、粒子、薄片または球体の形態であり得る。金属の例としては、銅、ニッケル、銀、アルミニウム、スズおよびスチールが挙げられる。ポリマー組成物にEMI／RFIシールド有効性を付与するために使用され得る他の導電材料としては、炭素またはグラファイトを含む導電粒子または導電繊維が挙げられる。また、導電ポリマー、例えば、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリ（p-フェニレン）ビニレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレン、およびポリアセチレンも使用され得る。

【0168】

非導電性フィラーの例としては、例えば限定されないが、炭酸カルシウム、雲母、ポリアミド、ヒュームドシリカ、モレキュラーシーブス粉末、マイクロスフィア、二酸化チタン、白亜、アルカリブラック (alkaline black)、セルロース、硫化亜鉛、重晶石、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ土類金属水酸化物などの材料が挙げられる。またフィラーとしては、高バンドギャップ材料、例えば、硫化亜鉛および無機バリウム化合物も挙げられる。特定の実施形態では、導電性主剤組成物には、該主剤組成物の総重量に対して 2 wt % ~ 10 wt % の範囲の量の非導電性フィラーが含まれ得、特定の実施形態では 3 wt % ~ 7 wt % の範囲であり得る。特定の実施形態では、硬化剤組成物には、該硬化剤組成物の総重量に対して 6 wt % 未満の範囲、特定の実施形態では 0.5 % ~ 4 % (重量基準) の範囲の量の非導電性フィラーが含まれ得る。

10

【0169】

ポリマー組成物に導電性および EMI / RF I シールド有効性を付与するために使用されるフィラーは当該技術分野でよく知られている。導電性フィラーの例としては、導電性の貴金属系フィラー、例えば、純銀；貴金属めっき貴金属、例えば、銀めっき金；貴金属めっき非貴金属、例えば、銀めっき銅、ニッケルまたはアルミニウム、例えば、銀めっきアルミニウムコア粒子または白金めっき銅粒子；貴金属めっきのガラス、プラスチックまたはセラミック、例えば、銀めっきガラスマイクロスフィア、貴金属めっきアルミニウムまたは貴金属めっきプラスチックマイクロスフィア；貴金属めっき雲母；および他のかかる貴金属導電フィラーが挙げられる。また、非貴金属系材料も使用され得、例えば、非貴金属めっき非貴金属、例えば、銅コート鉄粒子またはニッケルめっき銅；非貴金属、例

20

【0170】

本開示の組成物に使用される導電性フィラーの形状およびサイズは、該硬化組成物に EMI / RF I シールド有効性が付与される任意の適切な形状およびサイズであり得る。例えば、フィラーは、導電性フィラーの製造に一般的に使用される任意の形状のもの、例えば、球体、薄片、小板、粒子、粉末、不定形、繊維などであり得る。本開示の一部の特定のシーラント組成物では、主剤組成物は、Ni コートグラファイトを粒子、粉末または薄片として含むものであり得る。特定の実施形態では、主剤組成物中の Ni コートグラファイトの量は、該主剤組成物の総重量に対して 40 wt % ~ 80 wt % の範囲であり得、特定の実施形態では 50 wt % ~ 70 wt % の範囲であり得る。特定の実施形態では、導電性フィラーが Ni 繊維を含むものであり得る。Ni 繊維は 10 μm ~ 50 μm の範囲の直径を有し、250 μm ~ 750 μm の範囲の長さを有するものであり得る。主剤組成物には、例えば、該主剤組成物の総重量に対して 2 wt % ~ 10 wt %、特定の実施形態では 4 wt % ~ 8 wt % の範囲の量の Ni 繊維が含まれ得る。

30

【0171】

また、炭素繊維、特にグラファイト化炭素繊維も、本開示の組成物に導電性を付与するために使用され得る。気相熱分解法によって形成され、熱処理によってグラファイト化され、中空または充実性であり、0.1 ミクロン ~ 数ミクロンの範囲の繊維直径を有する炭素繊維が高い導電性を有する。米国特許第 6,184,280 号に開示されているように、0.1 μm 未満 ~ 数十ナノメートルの外径を有する炭素のマイクロファイバー、ナノチューブまたは炭素フィブリルが導電性フィラーとして使用され得る。本開示の導電組成物に好適なグラファイト化炭素繊維の一例としては、0.00055 $\Omega\text{-cm}$ の電気抵抗を有する 0.921 μm 直径の円形繊維である PANEX 30MF (Zoltek Companies, Inc., St. Louis, MO) が挙げられる。

40

【0172】

導電性フィラーの平均粒径は、ポリマー系組成物に導電性が付与されるのに有用な範囲

50

内であり得る。例えば、特定の実施形態では1種類または1種類より多くのフィラーの粒径が $0.25\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ の範囲であり得、特定の実施形態では $0.25\mu\text{m}\sim 75\mu\text{m}$ の範囲であり得、特定の実施形態では $0.25\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ の範囲であり得る。特定の実施形態では、本開示の組成物は、 $1000\sim 11500\text{mg/g}$ のヨウ素吸収(J $0/84-5$ 試験方法)および $480\sim 510\text{cm}^3/100\text{g}$ の細孔容積(DBP吸収, KTM 81-3504)を特徴とする導電性カーボンブラックKetjen Black EC-600 JD(Akzo Nobel, Inc., Chicago, IL)を含むものであり得る。特定の実施形態では、導電性カーボンブラックフィラーがBlack Pearls 2000(Cabot Corporation, Boston, MA)である。

10

【0173】

特定の実施形態では、導電性ポリマーを用いて本開示の組成物の導電性が付与されるか、または導電性が改良され得る。芳香族基に内に組み込まれているか、または二重結合に隣接している硫黄原子を有するポリマー、例えば、ポリフェニレンスルフィドおよびポリチオフェンは導電性であることが知られている。他の導電性ポリマーとしては、例えば、ポリピロール、ポリアニリン、ポリ(p-フェニレン)ビニレンおよびポリアセチレンが挙げられる。特定の実施形態では、主剤組成物を構成する含硫ポリマーがポリスルフィドおよび/またはポリチオエーテルであり得る。そのため、含硫ポリマーに、芳香族硫黄基および共役二重結合に隣接する硫黄原子、例えば、ビニルシクロヘキセンジメルカプトジオキサオクタン基を含めて本開示の組成物の導電性を向上させてもよい。

20

【0174】

本開示の組成物に1種類より多くの導電性フィラーを含めてもよく、該1種類より多くの導電性フィラーは、同じ材料および/または形状であっても異なる材料および/または形状であってもよい。例えば、シーラント組成物は、導電性Ni繊維および粉末、粒子または薄片の形態の導電性Niコートグラファイトを含むものであり得る。導電性フィラーの量および型は、硬化させると、 $0.50\Omega/\text{cm}^2$ 未満のシート抵抗(4点抵抗)、特定の実施形態では $0.15\Omega/\text{cm}^2$ 未満のシート抵抗を示すシーラント組成物が得られるように選択され得る。また、フィラーの量および型は、本開示のシーラント組成物を用いて開口部が封止されるように $1\text{MHz}\sim 18\text{GHz}$ の周波数範囲で有効なEMI/RFIシールドが得られるように選択され得る。

30

【0175】

異種金属表面および本開示の導電組成物の電解腐食は、該組成物に腐食抑制剤を添加すること、および/または適切な導電フィラーを選択することにより最小限にされるか、または防止され得る。特定の実施形態では、腐食抑制剤としては、クロム酸ストロンチウム、クロム酸カルシウム、クロム酸マグネシウムおよびその組合せが挙げられる。米国特許第5,284,888号および米国特許第5,270,364号には、アルミニウムおよびスチール表面の腐食を抑制するための芳香族トリアゾールの使用が開示されている。特定の実施形態では、犠牲酸素スカベンジャー、例えばZnが腐食抑制剤として使用され得る。特定の実施形態では、腐食抑制剤が導電性組成物の総重量の10重量%未満を構成し得る。特定の実施形態では、腐食抑制剤が導電性組成物の総重量の2重量%~8重量%の範囲の量を構成し得る。また、異種金属表面間の腐食は、組成物を構成する導電フィラーの型、量および特性の選択によっても最小限にされるか、または防止され得る。

40

【0176】

特定の実施形態では、含硫ポリマーおよび/または含硫ポリマー付加物が組成物の約50wt%~約90wt%、約60wt%~約90wt%、約70wt%~約90wt%、特定の実施形態では、組成物の約80wt%~約90wt%を構成しており、ここで、wt%は組成物の乾燥固形分の総重量に対するものである。

【0177】

また、組成物に、所望により任意の数の添加剤を含めてもよい。好適な添加剤の例としては、可塑剤、顔料、界面活性剤、接着促進剤、チキソトロップ剤、難燃剤、マスキング

50

剤、および促進剤（アミンなど、例えば、1，4－ジアザ－ビシクロ〔2．2．2〕オクタン，DABCO（登録商標））ならびに前述の任意のものの組合せが挙げられる。使用する場合、添加剤は組成物中に、例えば約0％～60重量％の範囲の量で存在させ得る。特定の実施形態では、添加剤は組成物中に約25％～60重量％の範囲の量で存在させ得る。

制御放出触媒を含む組成物

【0178】

かかる組成物に対するさらなる改善として、ポットライフを長くすること、および硬化速度を制御することが望ましい。これらおよび他の特性は制御放出アミン触媒を使用することにより得られ得る。したがって、本開示により提供される組成物は（a）マイケル受容体基と反応性の少なくとも2つの末端基を含む化合物；（b）少なくとも2つのマイケル受容体基を有する化合物；および（c）制御放出アミン触媒を含むものであり、ここで、（a）と（b）の少なくとも一方がポリチオエーテルポリマーを含むものである。

10

【0179】

制御放出アミン触媒が光分解、加水分解、加熱または超音波による機構によって放出される系を開示する。いずれか1つの機構によってアミン触媒が放出されると、触媒性アミンは、末端にマイケル受容体基と反応性の基（末端チオール基など）を有する化合物と、少なくとも2つのマイケル受容体基を有する化合物とのマイケル付加反応を触媒する。マイケル受容体基と反応性の少なくとも2つの末端基を有する化合物は、小分子（400ダルトン未満の分子量を有する分子など）、含硫ポリマー（ポリチオエーテルなど）またはその組合せであり得る。少なくとも2つのマイケル受容体基を有する化合物は小分子であり得る、および／またはマイケル受容体付加物であり得る。好適なマイケル受容体付加物の1つは、末端にマイケル受容体基を有するポリチオエーテルなどの含硫化合物を含むものである。特定の実施形態では、末端にマイケル受容体基と反応性の基を有する化合物および少なくとも2つのマイケル受容体基を有する化合物の少なくとも一方がポリチオエーテルを含むものである。

20

【0180】

特定の実施形態では、長いポットライフと制御された硬化速度を有する組成物は、制御放出アミン触媒を使用することにより実現され得る。このような系では、強塩基または第1級アミンなどの高速反応速度をもたらすアミン触媒が組成物中に保護または封入され、分散される。例えば紫外放射線、湿気または温度に曝露されると触媒性アミンが放出され、マイケル付加反応を触媒する。特定の実施形態では、系により2時間より長く12時間までのポットライフがもたらされ、有効可使時間後、24～72時間以内に硬化する。

30

【0181】

特定の実施形態では、組成物が：（a）マイケル受容体基と反応性の少なくとも2つの末端基を含む化合物；（b）少なくとも2つのマイケル受容体基を有する化合物；および（c）制御放出アミン触媒を含むものであり、ここで、（a）と（b）の少なくとも一方がポリチオエーテルポリマーを含むものである。

【0182】

特定の実施形態では、（a）マイケル受容体基と反応性の少なくとも2つの末端基を含む化合物；（b）少なくとも2つのマイケル受容体基を有する化合物；および（c）制御放出アミン触媒を含むものであり、ここで、（a）と（b）の少なくとも一方がポリチオエーテルポリマーを含むものである組成物の使用方法を提供する。

40

制御放出アミン触媒

【0183】

制御放出アミン触媒は、化学的または物理的のいずれかによって放出されるまで活性をほとんどまたは全く有しないものである。特定の実施形態では、制御放出アミン触媒は、紫外放射線、熱、超音波処理または湿気に曝露されると放出され得る。

【0184】

紫外放射線または湿気によって放出される制御放出アミン触媒の場合、該アミン触媒は

50

、紫外放射線または湿気に曝露されると反応して反応性アミン触媒を放出またはブロック解除するブロック基を含むものである。マトリックス封入体の系では、アミン触媒は結晶性または半結晶性ポリマーの側鎖間に閉じ込められている。高温でポリマーが溶融するとアミン触媒は該組成物中に拡散され、反応を触媒する。

【0185】

特定の実施形態では、制御放出アミン触媒は制御放出アミン触媒を含む。特定の実施形態では、制御放出アミン触媒は制御放出第1級アミン触媒、制御放出第2級アミン触媒または制御放出第3級アミン触媒であり得る。好適な第1級アミン触媒の例としては、例えばC₃~₁₀脂肪族第1級アミン、例えば、ヘプタンアミン、ヘキシルアミンおよびオクタミンが挙げられる。好適な第2級アミン触媒の例としては、例えば、脂環式ジアミン（Jefflink（登録商標）754など）および脂肪族ジアミン（Clearlink（登録商標）1000など）が挙げられる。好適な第3級アミン触媒の例としては、例えば、N,N-ジメチルエタノールアミン（DMEA）、ジアミノビスクロオクタン（DABCO）、トリエチレンジアミン（TEDA）、ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテル（BDMAEE）、N-エチルモルホリン、N,N'-ジメチルピペラジン、N,N'-N',N'-ペンタメチル-ジエチレントリアミン（PMDETA）、N,N'-ジメチルシクロヘキシルアミン（DMCHA）、N,N-ジメチルベンジルアミン（DMBA）、N,N-ジメチルセチルアミン、N,N,N',N',N'-ペンタメチル-ジプロピレントリアミン（PMDPTA）、トリエチルアミン、および1-(2-ヒドロキシプロピル)イミダゾールが挙げられる。他の好適なアミン触媒としては、アミジン触媒、例えば、テトラメチル（tetramethy）グアニジン（TMG）、ジアザ（diza）ビスクロノネン（DBN）、ジアザビスクロウンデセン（DBU）およびイミダゾール；ならびに二環式グアニジン、例えば、1,5,7,9-トリアザビスクロ[4.4.0]デス-5-エン（TBD）および1,5,7,9-トリアザビスクロ[4.4.0]デス-5-エン、7-メチル（MTBD）が挙げられる。

【0186】

特定の実施形態では、アミン触媒が、DBU、DABCO、IPDA、C₆~₁₀第1級アミンおよび前述の任意のものの組合せから選択される。

【0187】

組成物に1種類または1種類より多くの異なる型のアミン触媒を含めてもよい。

【0188】

放出されると、本開示により提供される制御放出アミン触媒は、マイケル受容体基と反応性である少なくとも2つの末端基を含む化合物と少なくとも2つのマイケル受容体基を含む化合物との反応を触媒する。

【0189】

本開示により提供される制御放出組成物において、該組成物のポットライフは、触媒が放出されなければ2週間より長いものであり得る。触媒が化学的、光化学的または物理的機構のいずれかによって放出されると、硬化時間は72時間未満、60時間未満、48時間未満、36時間未満、特定の実施形態では24時間未満であり得る。加熱なしで周囲湿気の存在下での硬化時間は数日間（例えば7日間など）であり得る。

感光性制御放出アミン触媒

【0190】

本開示により提供される一部の特定組成物は感光性触媒を含むものである。かかる系では、UV放射線によりブロック型アミン触媒がブロック解除され、該触媒によりマイケル受容体基と反応性である少なくとも2つの末端基を含む化合物と少なくとも2つのマイケル受容体基を含む化合物とのマイケル付加反応が触媒される。特定の実施形態では、UV放射線により反応が開始され、反応は経時的に（例えば、数時間など）行なわれる。低速硬化は、表面接着を改善するため、およびポットライフを長くして長時間の可使用時間を得るために有用であり得る。

【0191】

感光性アミンは、アミンに結合している感光性部分を含むものである。

【0192】

特定の実施形態では、感光性触媒はCGI 90 (BASF)を含むものであり、これは、UV活性化後に第3級アミンである1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)ノン-5-エン(DBN)を生成させる。他の好適な感光性アミンは国際特許出願公開公報番号WO 2003/033500およびこれに挙げられた文献に開示されている。

【0193】

感光性アミン触媒を含む組成物において、感光性アミン触媒は、組成物の0.1wt%~5wt%、組成物の0.3wt%~2wt%、特定の実施形態では組成物の0.5wt%~組成物の1wt%を構成し得る。

10

湿気放出アミン触媒

【0194】

特定の実施形態では、制御放出アミン触媒は湿気放出型ブロック型アミン触媒を含むものである。かかる系では、ブロック型アミン触媒は、湿気の下でブロック解除型となり、マイケル付加反応を触媒し得るアミン触媒を放出し得る。湿気放出ブロック型アミン触媒の例としては、ケチミン、エナミン、オキサゾリジン、アルジミンおよびイミダゾリジンが挙げられる。湿気の下で、ブロック基、例えばケタミン、エナミン、オキサゾリジン、アルジミンもしくはイミダゾリジンブロック基(1つまたは複数)が水と反応し、触媒性アミン触媒とケトンまたはアルコールをもたらす。

20

【0195】

特定の実施形態では、湿気放出型アミン触媒を含む組成物には0.1wt%~2wt%の水分、0.2wt%~1.5wt%の水分、特定の実施形態では0.5wt%~1wt%の水分が含まれる。該組成物は低温、例えば0℃未満、-20℃未満、または特定の実施形態では-40℃未満の温度で保存される。組成物を適用前および/または適用中に加熱する場合は、水分によってブロック型アミンがブロック解除され、マイケル付加反応を触媒する。

【0196】

特定の実施形態では、湿気放出型ブロック型アミン触媒は第1級アミン、第2級アミン、特定の実施形態では第3級アミンを放出するものである。特定の実施形態では、湿気放出型ブロック型アミン触媒がVestamin(登録商標)A139であり、これはブロック型脂環式ジアミンである。特定の実施形態では、ブロック解除型アミンがイソホロンジアミン(IPDA)である。

30

【0197】

湿気放出型アミン触媒を含む組成物において、湿気放出型アミン触媒は組成物の0.1wt%~4wt%、組成物の0.5wt%~3wt%、特定の実施形態では組成物の1wt%~組成物の2wt%を構成し得る。

【0198】

特定の実施形態において、本開示により提供される組成物における湿気放出型アミン触媒(wt%)に対する水分wt%の比(wt%/wt%)は1~4、1~2、特定の実施形態では1~1であり得る。

40

【0199】

湿気放出型ブロック型アミン触媒を含む組成物は、低温保存することに加え、例えば周囲湿気に対する曝露が抑制されるように保存され得る。

マトリックス封入

【0200】

マトリックス封入は、液状または固形物質の液滴または粒子を結晶性ポリマーの側鎖間に閉じ込めるプロセスである。温度を上げるにつれて、結晶性ポリマーは非晶質になり、該液滴または粒子を媒体中に放出する。本開示により提供されるマトリックス封入体は、アミン触媒を含む液滴または粒子が組み込まれた結晶性マトリックス材料を含むものである。したがって、反応の速度は、結晶性ポリマーからのアミン触媒の加熱依存性拡散によ

50

ってある程度、制御される。結晶性ポリマーは、シャープで明確な融点を有するものであってもよく、融点範囲を示すものであってもよい。マイケル付加組成物に使用されるアミン触媒の封入のためのワックス状ポリマーの使用は、米国特許出願公開公報第2007/0173602号に開示されている。

【0201】

好適なマトリックス封入体の例としてはIntelimer（登録商標）ポリマー（Air Products）、例えば、Intelimer（登録商標）13-1およびIntelimer（登録商標）13-6が挙げられる。Intelimer（登録商標）ポリマーの特性は、Thermoset Resin Formulators Associationの会議（Chicago, IL, 2008年9月15～16日）で提示されたLowryら、Cure evaluation of Intelimer（登録商標）latent curing agents for thermoset resin applicationsに開示されている。

10

【0202】

マトリックス封入体は、アミン触媒が短時間の高温曝露後、例えば10分未満、5分未満または2分未満の間、放出されるように選択され得る。この短時間の温度エクスカージョンの間に、アミン触媒がマトリックスから放出され、反応性ポリマー成分中に拡散する。組成物は、硬化プロセス中に加熱してもよく、周囲温度で放置してもよい。周囲温度で放置する場合、放出型アミン触媒組成物は、2時間未満、4時間未満、特定の実施形態では6時間未満で硬化し得る。

20

【0203】

アミン触媒はマトリックス封入体内に、該マトリックス封入体の溶融温度より高い温度でブレンドし、混合物を急速に冷却し、固形物を粉末に磨砕することにより組み込まれ得る。特定の実施形態では、平均粒径が200 μm未満、150 μm未満、100 μm未満、50 μm未満、特定の実施形態では25 μm未満である。

【0204】

特定の実施形態では、組成物に0.1 wt %～25 wt %、1 wt %～15 wt %、特定の実施形態では5 wt %～10 wt %のアミン触媒含有マトリックス封入体が含まれ得る。これは、約0.01 wt %～2 wt %、0.05 wt %～1.5 wt %、特定の実施形態では0.5 wt %～1 wt %のアミン触媒に相関している。

30

【0205】

特定の実施形態では、本開示により提供される組成物における使用に適したマトリックス封入体は、マトリックスポリマーのwt %に対して1～15、2～10、特定の実施形態では5～8の比（wt % / wt %）のwt %のアミン触媒を含むものである。

【0206】

含硫化合物、多官能性マイケル受容体および含硫付加物を含む組成物は、制御放出触媒（例えば、本明細書に開示したいずれかのもの）を含むものである。

使用

【0207】

本開示により提供される組成物は、例えばシーラント、コーティング、封入体、および注封用組成物に使用され得る。シーラントには、動作条件（湿気および温度など）に耐える能力を有し、物質（水、燃料、ならびに他の液体およびガスなど）の伝播を少なくとも一部阻止する膜を生成し得る組成物が包含される。コーティング組成物には、例えば基材の特性（外観、接着、濡れ性、耐食性、耐摩耗性、耐燃料油性および／または耐擦過性など）を改善するために基材の表面に塗布される被覆剤が包含される。注封用組成物には、電子アセンブリに衝撃および振動に対する抵抗性をもたらし、ならびに湿気および腐食性因子を排除するために有用な材料が包含される。特定の実施形態では、本開示により提供されるシーラント組成物は、例えば、航空宇宙産業用シーラントとして、および燃料タンクの内層として有用である。

40

【0208】

50

特定の実施形態では、シーラントなどの組成物はマルチパック組成物、例えば2パック組成物として提供され得、この場合、1つのパッケージに本開示により提供される1種類または1種類より多くのチオール末端型ポリチオエーテルを含め、第2のパッケージに本開示により提供される1種類または1種類より多くの多官能性含硫エポキシを含める。所望により、または必要に応じて添加剤および／または他の材料をいずれかのパッケージに添加してもよい。この2つのパッケージは、使用前に合わせて混合され得る。特定の実施形態では、該1種類または1種類より多くのチオール末端型ポリチオエーテルとエポキシの混合物のポットライフは少なくとも30分間、少なくとも1時間、少なくとも2時間、特定の実施形態では2時間超であり、ここで、ポットライフは、混合した組成物が混合後、シーラントとしての使用に適した状態で維持されている期間をいう。

10

【0209】

二成分系組成物では、1種類または1種類より多くの制御放出アミン触媒がいずれかの成分または両方の成分に含められ得る。特定の実施形態では、制御放出触媒が第3成分であり得、使用前にポリチオエーテル成分およびマイケル受容体成分と混合される。特定の実施形態では、組成物は一成分系組成物として提供される。かかる一成分系組成物は、制御放出触媒が実質的に放出されないような条件下で維持および保存される。例えば、感光性触媒を含む組成物はUV放射線からシールドされ得、湿気放出触媒は湿気および凍結から封止され得、マトリックス封入体を含む組成物は、該マトリックス封入体ポリマーの融解温度より下の温度で保存され得る。

20

【0210】

シーラントなどの本開示により提供される組成物は任意のさまざまな基材に適用され得る。組成物が適用され得る基材の例としては、金属、例えば、チタン、ステンレス鋼、およびアルミニウム（これらはいずれも、陽極酸化処理、プライマー処理、有機被覆処理またはクロメート被覆処理がなされたものであってもよい）；エポキシ；ウレタン；グラファイト；繊維ガラス複合材；Kevlar（登録商標）；アクリル樹脂；ならびにポリカーボネートが挙げられる。特定の実施形態では、本開示により提供される組成物は、基材上のコーティング、例えばポリウレタンコーティングに適用され得る。

【0211】

本開示により提供される組成物は基材の表面上または下層上に、当業者に知られた任意の適当なコーティング法によって直接適用され得る。

30

【0212】

さらに、本開示により提供される組成物を用いて開口部を封止するための方法を提供する。この方法は、例えば、本開示により提供される組成物を表面に適用して開口部を封止すること、および該組成物を硬化させることを含むものである。特定の実施形態では、開口部を封止するための方法は、（a）本開示により提供されるシーラント組成物を、開口部が画定された1つまたは1つより多くの表面に適用すること、（b）開口部が画定された該表面を組み立てること、および（c）該シーラントを硬化させ、封止開口部をもたらすことを含む。

【0213】

特定の実施形態では、該組成物は周囲条件下で硬化し得るものであり、この場合、周囲条件は20℃～25℃の温度および大気湿度をいう。特定の実施形態では、該組成物は、0℃～100℃の温度および0%の相対湿度～100%の相対湿度の湿度を包含する条件下で硬化し得る。特定の実施形態では、該組成物は高温、例えば少なくとも30℃、少なくとも40℃、特定の実施形態では少なくとも50℃で硬化し得る。特定の実施形態では、該組成物は室温、例えば25℃で硬化し得る。特定の実施形態では、該組成物は、紫外放射線などの化学線に曝露されると硬化し得る。また、認識されようが、該方法は、航空宇宙ビークル、例えば飛行機および航空宇宙ビークルの開口部を封止するためにも使用され得る。

40

【0214】

特定の実施形態では、該組成物は、約200°F未満の温度で約2時間未満、約4時間

50

未満、約6時間未満、約8時間未満、特定の実施形態では約10時間未満で不粘着硬化物となる。

【0215】

本開示の硬化性組成物を用いて存続可能な封止部が形成されるまでの時間は、当業者に認識され得、かつ適用可能は基準および規格の要件によって規定され得るいくつかの要素に依存し得る。一般に、本開示の硬化性組成物は混合および表面への適用後、24時間～30時間以内に接着強度を発現し、十分な接着強度の90%が2日～3日で発現する。一般に、本開示の硬化型組成物の十分な接着強度ならびに他の特性は、混合および表面への硬化性組成物の適用後、7日間以内に充分に発現された状態になる。

【0216】

硬化型シーラントなどの本明細書に開示した硬化型組成物は、航空宇宙産業用途における使用に許容され得る特性を示す。一般に、航空機および航空宇宙産業用途に使用されるシーラントは以下の特性：米国航空宇宙材料仕様書(AMS) 3265Bの基材上で、JRF中に7日間浸漬後、およびAMS 3265B試験規格に従う3%NaCl溶液中に浸漬後、乾燥条件下で測定時、20ポンド／リニア” (pli) より大きい剥離強度；300ポンド／平方” (psi) ～400psiの引張強度；50ポンド／リニア” (pli) より大きい引裂強度；250%～300%の伸び；および40 (デュロメーターA) より大きい硬度を示すものであることが望ましい。航空機および航空宇宙産業用途に適したこれらおよび他の硬化型シーラントの特性はAMS 3265B (その全体が引用により本明細書に組み込まれる) に開示されている。また、硬化させた場合、航空機および飛行機用途に使用される本開示の組成物は、60℃ (140 °F) および周囲圧でJRFタイプ1中に1週間の浸漬後、25%より大きくない体積膨潤パーセントを示すものであることも望ましい。他のシーラント用途には他の特性、範囲および／または閾値が適切であり得る。

【0217】

したがって、特定の実施形態では、本開示により提供される組成物は耐燃料油性である。本明細書で用いる場合、用語「耐燃料油性の」とは、組成物が、基材に適用して硬化させた場合、ASTM D792 (米国材料試験協会) またはAMS 3269 (米国航空宇宙材料仕様書) に記載のものと同様の方法に従って140 °F (60℃) および周囲圧でジェットリファレンスフルイッド (Jet Reference Fluid) (JRF) タイプI中に1週間浸漬後、40%以下、一部の 경우에는 25%以下、一部の 場合には 20%以下、また他の場合には 10%以下の体積膨潤パーセントを示す硬化生成物 (シーラントなど) をもたらし得ることを意味する。耐燃料油性の測定に使用されるジェットリファレンスフルイッドJRFタイプIは以下の組成：トルエン：28±1容量%；シクロヘキサン (“technical”)：34±1容量%；イソオクタン：38±1容量%；およびターシャリージブチルジスルフィド：1±0.005容量%を有するものである (AMS 2629, 1989年7月1日発行, §3.1.1など参照, SAE (Society of Automotive Engineersから入手可能))。

【0218】

特定の実施形態では、本明細書において提供する組成物により、AMS 3279, §3.3.17.1, 試験手順AS5127/1, §7.7に記載の手順に従って測定したとき、少なくとも100%引張伸びおよび少なくとも400psiの引張強度を示す硬化生成物 (シーラントなど) が得られる。

【0219】

特定の実施形態では、組成物により、SAE AS5127/1パラグラフ7.8に記載の手順に従って測定したとき200psiより大きい、例えば少なくとも220psi、少なくとも250psi、一部の 場合には 少なくとも 400psiのラップ剪断強度を示す硬化生成物 (シーラントなど) が得られる。

【0220】

特定の実施形態では、本開示により提供される組成物を含む硬化型シーラントは、AM

10

20

30

40

50

S 3277に示された航空宇宙産業用シーラントの要件を満たす、またはそれを超えるものである。

【0221】

また、本開示により提供される組成物で封止される開口部、例えば航空宇宙ビークルの開口部も開示する。

【0222】

特定の実施形態では、本開示により提供される導電性シーラント組成物は、500°Fで24時間の曝露後、室温で測定したとき、以下の特性：1オーム／平方メートル（square）未満の表面抵抗率、200psiより大きい引張強度、100%より大きい伸び、および100%の凝集破壊（MIL-C-27725により測定時）を示すものである。

10

【0223】

特定の実施形態では、本開示により提供される硬化型シーラントは、室温で2日間、140°Fで1日、および200°Fで1日硬化させた場合、以下の特性：49度の乾燥硬度、428psiの引張強度、および266%の伸び；ならびにJRF中で7日後、36度の硬度、312psiの引張強度、および247%の伸びを示すものである。

【0224】

特定の実施形態では、本開示により提供される組成物は、10より大きい、20より大きい、30より大きい、特定の実施形態では40より大きいショアA硬度（7日間の硬化）；10psiより大きい、100psiより大きい、200psiより大きい、特定の実施形態では500psiより大きい引張強度；100%より大きい、200%より大きい、500%より大きい、特定の実施形態では1,000%より大きい伸び；およびJRF（7日間）への曝露後20%未満の膨潤を示すものである。

20

【実施例】

【0225】

（実施例）

本開示により提供される実施形態を、以下の実施例を参照しながらさらに例示する。実施例には、一部の特定の含硫ポリマー、マイケル受容体付加物、ならびに含硫ポリマー、マイケル受容体付加物およびマイケル受容体を含む組成物の合成、特性および使用を記載している。当業者には、材料および方法の両方に対して、本開示内容の範囲を逸脱することなく多くの変形が行なわれ得ることが自明であろう。

30

実施例1

モノマー型ジビニルスルホンで硬化させたポリチオエーテル

【0226】

樹脂混合物Aを調製するため、米国特許第6,172,179号に記載の型のチオール末端型ポリチオエーテル（平均チオール官能部数：2.05～2.95, PRC-Desoto International, Inc. (Sylmar, CA) から市販）、HB-40可塑剤（Solutia Inc.）、DABCO（登録商標）33LV（Huntsman）、Winnofil（登録商標）SPM（Solvay）、Sipernat（登録商標）D13（Evonik）およびキリ油（Alnor Oil Company, Inc.）を、Max 300（FlackTek）ジャー内に、表1に示した順序および量で添加した。材料は、DAC 600.1 FVZミキサー（FlackTek）で45秒間混合した。次いで、ビニルスルホン（Aldrich）（4.99g）を樹脂混合物Aに添加し、1分間混合した。混合物を即座にポリエチレンシート上に流し、平たく圧延して1/8"シートを形成した。試料を室温で2週間硬化させた。次いで、このシート材を硬度、引張強度、伸び、および流体抵抗について試験した。結果を表2に示す。

40

【表 1 A】

表1. 樹脂混合物Aの成分

樹脂混合物A	
材料	量(g)
ポリチオエーテル*	140. 05
HB-40	1. 18
DABCO(登録商標)33LV	1. . 58
Winnofil(登録商標)SPM	43. 08
Sipernat(登録商標)D13	9. 11

10

**米国特許第6, 172, 179号に記載の型のチオール末端型ポリチオエーテル, 平均チオール官能部数:2. 05~2. 95, PRC-Desoto International, Inc. (Sylmar, CA)から市販.

【表 2 A】

表2. 試験した特性、方法および結果.

記	試験	結果
デュロメーター (ショアA)	ASTM D2240	53
伸び	ASTM D412	390%
引張強度	ASTM D412	3006 Kpas
膨潤, 蒸留水	SAE AS5271/1 7. 4	8. 3%
膨潤, 3%NaCl	SAE AS5271/1 7. 4	3%
膨潤, JRF	SAE AS5271/1 7. 4	16. 7%

20

30

実施例 2

モノマー型ジビニルスルホンで硬化させたポリスルフィドポリマー

【0 2 2 7】

混合は蓋付きの60 gのプラスチック容器内で行なった。ジビニルスルホン(1. 22 g)、トリエチレンジアミン(0. 17 g)およびThiokol LP-32(33. 01 g, 液状ポリスルフィドポリマー(東レ・ファインケミカル製))を、この60 gの容器に添加した。容器をミキサー(DAC 600 FVZ)内に入れ、2, 300 rpmで60秒間混合した。混合材料を、このプラスチック容器内部で室温にて7日間硬化させた。7日後、硬化した材料の硬度は、ASTM D 2240による測定で14度(ショアA)であった。

40

実施例 3

モノマー型ジビニルスルホンで硬化させたポリチオエーテル

【0 2 2 8】

ジビニルスルホン(3. 05 g)、トリエチレンジアミン(0. 39 g)およびPermapol(登録商標)P3. 1E(74. 7 g, チオール末端型ポリチオエーテルポリマー, PRC-Desoto International, Inc. (Sylmar, CA)製)をプラスチック容器に添加した。容器をミキサー(DAC 600 FVZ)内に入れ、2, 300 rpmで60秒間混合した。

50

【0229】

混合材料の一部を、このプラスチック容器内部で室温にて7日間硬化させた。7日後、硬化した材料の硬度は、ASTM D 2240による測定で42度（ショアA）であった。

【0230】

混合材料の第2の一部分を、12"×18"×1/4"の平坦なガラス基材上に流し、押圧して一様な1/8"厚シートを形成した。このシートを周囲条件で7日間硬化させた。硬化したシートは696 psiの引張強度および933%の伸びを有していた。引張強度および伸びはASTM D412に従って測定した。

実施例4

ジビニルスルホンで硬化させたポリチオエーテル

【0231】

ジビニルスルホン（3.05 g）、トリエチレンジアミン（0.62 g）、Permapol（登録商標）P3.1E（74.70 g、チオール末端型ポリチオエーテルポリマー、PRC-Desoto International, Inc.（Sylmar, CA）製）、および炭酸カルシウム（48.50 g）を100グラムのプラスチック容器に添加した。この容器をミキサー（DAC 600 FVZ）内に入れ、2,300 rpmで60秒間混合した。

【0232】

混合材料の一部を、このプラスチック容器内部で室温にて7日間硬化させた。7日後、硬化した材料の硬度は、ASTM D 2240による測定で25度（ショアA）であった。

【0233】

混合材料の第2の一部分を、12"×18"×1/4"の平坦なガラス基材上に流し、押圧して一様な1/8"厚シートを形成した。このシートを周囲条件で7日間硬化させた。硬化したシートは546 psiの引張強度および1,077%の伸びを有していた。引張強度および伸びはASTM D412に従って測定した。

実施例5

ジビニルスルホン末端型ポリチオエーテル付加物の合成

【0234】

メカニカルスターラーを取り付けた300 mL容3つ口丸底フラスコ内に、チオール末端型ポリチオエーテルポリマー Permapol（登録商標）P3.1E（149.40 g、PRC-Desoto International, Inc.（Sylmar, CA）製）、ジビニルスルホン（12.18 g）、およびトリエチレンジアミン（0.81 g）を室温で添加した。混合物を10分間攪拌し、309.0ポイズの粘度を有するジビニルスルホン末端型ポリチオエーテル付加物を得た。粘度は、スピンドル#6, 50 RPMでCAP 2000粘度計によって測定した。

実施例6

チオール末端型ポリスルフィドポリマーで硬化させたポリチオエーテルマイケル受容体付加物

【0235】

混合は、蓋付きの60グラムのプラスチック容器内で行なった。実施例5の付加物（9.27 g）およびThiokol LP-980（5.90 g、液状ポリスルフィドポリマー、東レ・ファインケミカル製）をこの60グラムの容器に添加した。この容器をミキサー（DAC 600 FVZ）内に入れ、2,300 rpmで60秒間混合した。混合材料を、このプラスチック容器内部で室温にて7日間硬化させた。7日後、硬化した材料の硬度は11度（ショアA）であった。硬化した材料のジェットリファレンスフルイッドタイプI（JRFタイプI）中での体積膨潤割合は19.20%であった。硬度およびジェットリファレンスフルイッドタイプI（JRFタイプI）中での体積膨潤割合はそれぞれ、ASTM D 2240およびSAE AS5127/1セクション7.4に従って

10

20

30

40

50

測定した。

実施例 7

チオール末端型ポリスルフィドポリマーで硬化させたポリチオエーテルマイケル受容体付加物

【0236】

混合は蓋付きの60gのプラスチック容器内で行なった。実施例5の付加物(9.27g)およびThiokol LP-32(9.17g, 液状ポリスルフィドポリマー, 東レ・ファインケミカル製)を、この60gの容器に添加した。容器をミキサー(DAC 600 FVZ)内に入れ、2,300rpmで60秒間混合した。混合材料を、このプラスチック容器内部で室温にて7日間硬化させた。7日後、硬化した材料の硬度は24度(ショアA)である。硬化した材料のジェットリファレンスフルイッドタイプI(JRFタイプI)中での体積膨潤割合は18.81%である。硬度およびジェットリファレンスフルイッドタイプI(JRFタイプI)中での体積膨潤割合はそれぞれ、ASTM D 2240およびSAE AS5127/1セクション7.4に従って測定した。

10

実施例 8

チオール末端型ポリスルフィドポリマーで硬化させたポリチオエーテルマイケル受容体付加物

【0237】

混合は蓋付きの60gのプラスチック容器内で行なった。実施例5の付加物(9.27g)およびThiokol LP-12(9.17g, 液状ポリスルフィドポリマー, 東レ・ファインケミカル製)を、この60gの容器に添加した。容器をミキサー(DAC 600 FVZ)内に入れ、2,300rpmで60秒間混合した。混合材料を、このプラスチック容器内部で室温にて7日間硬化させた。7日後、硬化した材料の硬度は25度(ショアA)である。硬化した材料のジェットリファレンスフルイッドタイプI(JRFタイプI)中での体積膨潤割合は19.41%である。硬度およびジェットリファレンスフルイッドタイプI(JRFタイプI)中での体積膨潤割合はそれぞれ、ASTM D 2240およびSAE AS5127/1セクション7.4に従って測定した。

20

実施例 9

チオール末端型ポリスルフィドポリマーで硬化させたポリチオエーテルマイケル受容体付加物

【0238】

混合は蓋付きプラスチック容器内で行なった。実施例5の付加物(74.13g)およびThioplast(登録商標)G4(19.12g, 液状ポリスルフィドポリマー, Akzo Nobel製)を、この容器に添加した。容器をミキサー(DAC 600 FVZ)内に入れ、2,300rpmで60秒間混合した。混合材料の一部を、このプラスチック容器内部で室温にて7日間硬化させた。7日後、硬化した材料の硬度は25度(ショアA)である。硬化した材料のジェットリファレンスフルイッドタイプI(JRFタイプI)中での体積膨潤割合は18.70%である。硬度およびジェットリファレンスフルイッドタイプI(JRFタイプI)中での体積膨潤割合はそれぞれ、ASTM D 2240およびSAE AS5127/1セクション7.4に従って測定した。

30

40

【0239】

混合材料の第2の一部分を、12"×18"×1/4"の平坦なガラス基材上に流し、押圧して様な1/8"厚シートを形成した。このシートを周囲条件で7日間硬化させた。硬化したシートは92psiの引張強度および181%の伸びを有していた。引張強度および伸びはASTM D412に従って測定した。

実施例 10

チオール末端型ポリスルフィドポリマーで硬化させたポリチオエーテルマイケル受容体付加物

【0240】

混合は蓋付きプラスチック容器内で行なった。実施例5の付加物(74.13g)およ

50

びThioplast（登録商標）G21（48.80g，液状ポリスルフィドポリマー，Akzo Nobel製）を、この容器に添加した。容器をミキサー（DAC 600 FVZ）内に入れ、2,300rpmで60秒間混合した。混合材料の一部を、このプラスチック容器内部で室温にて7日間硬化させた。7日後、硬化した材料の硬度は32度（ショアA）である。硬化した材料のジェットリファレンスフルイッドタイプI（JRFタイプI）中での体積膨潤割合は18.48%である。硬度およびジェットリファレンスフルイッドタイプI（JRFタイプI）中での体積膨潤割合はそれぞれ、ASTM D 2240およびSAE AS5127／1セクション7.4に従って測定した。

【0241】

混合材料の第2の一部分を、12"×18"×1／4"の平坦なガラス基材上に流し、押圧して様な1／8"厚シートを形成した。このシートを周囲条件で7日間硬化させた。硬化したシートは88psiの引張強度および107%の伸びを有していた。引張強度および伸びはASTM D412に従って測定した。

10

実施例11

チオール末端型ポリスルフィドポリマーで硬化させたポリチオエーテルマイケル受容体付加物

【0242】

混合は蓋付きプラスチック容器内で行なった。実施例5の付加物（55.60g）およびThiokol LP-2（57.48g，液状ポリスルフィドポリマー，東レ・ファインケミカル製）を、この容器に添加した。容器をミキサー（DAC 600 FVZ）内に入れ、2,300rpmで60秒間混合した。混合材料の一部を、このプラスチック容器内部で室温にて7日間硬化させた。7日後、硬化した材料の硬度は33度（ショアA）である。硬化した材料のジェットリファレンスフルイッドタイプI（JRFタイプI）中での体積膨潤割合は18.06%である。硬度およびジェットリファレンスフルイッドタイプI（JRFタイプI）中での体積膨潤割合はそれぞれ、ASTM D 2240およびSAE AS5127／1セクション7.4に従って測定した。

20

【0243】

混合材料の第2の一部分を、12"×18"×1／4"の平坦なガラス基材上に流し、押圧して様な1／8"厚シートを形成した。このシートを周囲条件で7日間硬化させた。硬化したシートは108psiの引張強度および113%の伸びを有していた。引張強度および伸びはASTM D412に従って測定した。

30

実施例12

チオール末端型ポリチオエーテルポリマーで硬化させたポリチオエーテルマイケル受容体付加物

【0244】

混合は蓋付きプラスチック容器内で行なった。実施例5の付加物（32.56g）およびPermapol（登録商標）P3.1E（29.96g，チオール末端型ポリチオエーテルポリマー，PRC-Desoto International Inc.（Sylmar, CA）製）、およびトリエチレンジアミン（0.31g）を、この容器に添加した。容器をミキサー（DAC 600 FVZ）内に入れ、2,300rpmで60秒間混合した。混合材料の一部を、このプラスチック容器内部で室温にて7日間硬化させた。7日後、硬化した材料の硬度は31度（ショアA）である。硬度はASTM D 2240に従って測定した。

40

【0245】

混合材料の第2の一部分を、12"×18"×1／4"の平坦なガラス基材上に流し、押圧して様な1／8"厚シートを形成した。このシートを周囲条件で7日間硬化させた。硬化したシートは446psiの引張強度および504%の伸びを有していた。引張強度および伸びはASTM D412に従って測定した。

実施例13

チオール末端型ポリチオエーテルポリマーで硬化させたポリチオエーテルマイケル受容

50

体付加物

【0246】

シーラントを、表1に示す組成に従って作製した。

【表1B】

表1:実施例13の配合物

組成	仕込み重量, g
実施例5の付加物	34.17
Permapol(登録商標)P3.1E	29.96
カーボンブラック	20.00
トリエチレンジアミン	0.32

10

【0247】

混合は、蓋付きの100グラムのプラスチック容器内で行なった。実施例5の付加物（34.17g）、Permapol（登録商標）P3.1E（29.96g、チオール末端型ポリチオエーテルポリマー、PRC-Desoto International Inc.（Sylmar, CA）製）、カーボンブラック（20.00g）、およびトリエチレンジアミン（0.32g）を、この100グラムの容器に添加した。容器をミキサー（DAC 600 FVZ）内に入れ、2,300rpmで60秒間混合した。混合材料の一部を、このプラスチック容器内部で室温にて7日間硬化させた。7日間の硬化後、硬化した材料の硬度は、ASTM D 2240による測定で43度（ショアA）である。

20

【0248】

混合材料の第2の一部分を、12"×18"×1/4"の平坦なガラス基材上に流し、押圧して一様な1/8"厚シートを形成した。このシートを周囲条件で7日間硬化させた。硬化したシートは1810psiの引張強度および950%の伸びを有していた。引張強度および伸びはASTM D412に従って測定した。

実施例14

チオール末端型ポリチオエーテルポリマー（低密度）で硬化させたポリチオエーテルマイケル受容体付加物

30

【0249】

シーラントを、表2に示す組成に従って作製した：

【表2B】

表2:実施例14の配合物.

組成	仕込み重量, g
実施例5の付加物	34.17
Permapol(登録商標)P3.1E	29.96
カーボンブラック	7.20
トリエチレンジアミン	0.32
Dualite(登録商標)E135-040D	7.20

40

【0250】

混合は、蓋付きの100グラムのプラスチック容器内で行なった。実施例5の付加物（34.17g）、Permapol（登録商標）P3.1E（29.96g、チオール末端型ポリチオエーテルポリマー、PRC-Desoto International Inc.（Sylmar, CA）製）、カーボンブラック（7.20g）、トリエチレンジアミン（0.32g）およびDualite（登録商標）E135-040D（7.20g、Henkel製）を、この100グラムの容器に添加した。容器をミキサー（DAC 600 FVZ）内に入れ、2,300rpmで60秒間混合した。混合材料の一部を、このプラスチック容器内部で室温にて7日間硬化させた。7日後、硬化した材料の硬

50

度は、ASTM D 2240による測定で35度（ショアA）である。

【0251】

混合材料の第2の一部分を、12"×18"×1/4"の平坦なガラス基材上に流し、押圧して様な1/8"厚シートを形成した。このシートを周囲条件で7日間硬化させた。硬化したシートは252psiの引張強度および772%の伸びを有していた。引張強度および伸びはASTM D412に従って測定した。推定比重は0.706であった。

実施例15

チオール末端型ポリチオエーテル／エポキシブレンドで硬化させたポリチオエーテルマイケル受容体付加物

【0252】

混合は蓋付きの60gのプラスチック容器内で行なった。実施例5の付加物（16.28g）およびPermapol（登録商標）P3.1E（29.96g、チオール末端型ポリチオエーテルポリマー、PRC-Desoto International Inc.（Sylmar, CA）製）、トリエチレンジアミン（0.23g）、およびNovalac（登録商標）DENTM431（1.75g、エポキシ樹脂、Dow Chemical（Midland, MI）製）をこの60グラムの容器に添加した。この容器をスピードミキサー（DAC 600 FVZ）内に入れ、2,300rpmで60秒間混合した。混合材料の一部を、このプラスチック容器内部で室温にて7日間硬化させた。7日間の硬化後、硬化した材料の硬度は、ASTM D 2240による測定で35度（ショアA）である。

【0253】

混合材料の第2の一部分を、12"×18"×1/4"の平坦なガラス基材上に流し、押圧して様な1/8"厚シートを形成した。このシートを周囲条件で7日間硬化させた。硬化したシートは228psiの引張強度および276%の伸びを有していた。引張強度および伸びはASTM D412に従って測定した。

実施例16

チオール末端型ポリチオエーテル／イソシアネートブレンドで硬化させたポリチオエーテルマイケル受容体付加物

【0254】

混合は蓋付きの60グラムのプラスチック容器内で行なった。実施例5の付加物（33.04g）、Permapol（登録商標）P3.1E（38.05g、チオール末端型ポリチオエーテルポリマー、PRC-Desoto International Inc.（Sylmar, CA）製）、およびイソシアネート末端型プレポリマー（5.0g、米国特許出願第13/050,988号の実施例5）。この容器をスピードミキサー（DAC 600 FVZ）内に入れ、2,300rpmで60秒間混合した。混合材料の一部を、このプラスチック容器内部で室温にて7日間、硬化させた。7日間の硬化後、硬化した材料の硬度は、ASTM D 2240による測定で35度（ショアA）であった。

【0255】

混合材料の第2の一部分を、12"×18"×1/4"の平坦なガラス基材上に流し、押圧して様な1/8"厚シートを形成した。このシートを周囲条件で7日間硬化させた。硬化したシートは、309psiの引張強度および576%の伸びを有する。引張強度および伸びはASTM D412によって測定した。

実施例17

結果のまとめ

【0256】

実施例1～16に示した硬化組成物の特性を表3にまとめる。一般に、航空宇宙産業用のシーラント用途のためには、硬化した組成物が約10度（ショアA）より大きい硬度、約10psiより大きい引張強度、約100%より大きい伸び、および約20容積%未満のJRF膨潤を示すことが望ましい。実施例13および14にはフィラーが含まれている

10

20

30

40

50

が、その他の組成物はポリマーのみを含有するものであることに注目されたい。ポリマーのみを含有する組成物では、該組成物が80psiより大きい引張強度および100%より大きい伸びを示すことが一般的に望ましい。

【表3】

表3. 組成物の特性のまとめ.

実施例	ポリマー	硬化剤	7日間の硬化でのショアA硬度	引張強度 (psi)	伸び(%)	JRF膨潤 (vol%)
1	PTE*	DVS**	—†	—	—	—
2	PTE	DVS	14	—	—	—
3	PTE	DVS	42	696	933	—
4	PTE	DVS	25	546	1077	—
5				—	—	—
6	PTE付加物	PS [§] LP-980	11	—	—	19.2
7	PTE付加物	PS LP-32	24	—	—	18.8
8	PTE付加物	PS LP-12	25	—	—	19.4
9	PTE付加物	PS G4	25	92	181	18.7
10	PTE付加物	PS G21	32	88	107	18.5
11	PTE付加物	PS LP-2	33	108	113	18.1
12	PTE付加物	PTE	31	446	504	—
13	PTE付加物	PTE	43	1810	950	—
14	PTE付加物	PTE(低密度)	35	252	772	—
15	PTE付加物	PTE エポキシ ブレンド	35	228	276	—
16	PTE付加物	PTEイソシアネート ブレンド	35	309	576	—

*ポリチオエーテル.

**ジビニルスルホン.

§ポリスルフィド.

†測定されず.

実施例18

ジアミンで硬化させたポリチオエーテルマイケル受容体付加物

【0257】

実施例5のジビニルスルホン末端型ポリチオエーテル付加物(83.99g)、イソホロンジアミン(4.26g)、Cab-O-Sil(登録商標)M5(3.68g)およびトリエチレンジアミン(0.69g)をプラスチック容器に添加した。容器をミキサー(DAC 600 FVZ)内に入れ、内容物を2,300rpmで60秒間混合した。混合材料の一部を、このプラスチック容器内部で室温にて7日間硬化させた。7日後、硬化した材料の硬度は、ASTM D 2240による測定で、24度(ショアA)であった。

【0258】

混合材料の第2の一部分を、12"×18"×1/4"の平坦なガラス基材上に流し、押圧して一様な1/8"厚シートを形成した。このシートを周囲条件で7日間硬化させた。硬化したシートは562psiの引張強度および1170%の伸びを有していた。引張

強度および伸びはASTM D412に従って測定した。

実施例 19

ジアミンで硬化させたポリチオエーテルマイケル受容体付加物

【0259】

実施例5のジビニルスルホン末端型ポリチオエーテル付加物(83.99g)、イソホロンジアミン(4.26g)およびCab-O-Sil M5(3.68g)をプラスチック容器に添加した。容器をミキサー(DAC 600 FVZ)内に入れ、内容物を2,300rpmで60秒間混合した。混合材料の一部を、このプラスチック容器内部で室温にて7日間硬化させた。7日後、硬化した材料の硬度は、ASTM D 2240による測定で、20度(ショアA)であった。

10

【0260】

混合材料の第2の一部分を、12"×18"×1/4"の平坦なガラス基材上に流し、押圧して様な1/8"厚シートを形成した。このシートを周囲条件で7日間硬化させた。硬化したシートは420psiの引張強度および1209%の伸びを有していた。引張強度および伸びはASTM D412に従って測定した。

実施例 20

ブロック型ジアミンで硬化させたポリチオエーテルマイケル受容体付加物

【0261】

実施例5の付加物(16.80g)、Vestamin(登録商標)A 139(1.39g, Evonik製)およびトリエチレンジアミン(0.27g)をプラスチック容器に添加した。容器をミキサー(DAC 600 FVZ)内に入れ、2,300rpmで60秒間混合した。混合材料の一部を、このプラスチック容器内で周囲条件にて5週間硬化させた。5週間後、混合材料は硬化しており、固形エラストマーを形成していた。

20

実施例 21

封入型触媒の調製

【0262】

9.3グラムのIntelimer(登録商標)13-6(Air Products and Chemicals(Allentown, PA)製)と0.7グラムのイソホロンジアミン(3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルアミン, Vestamin(登録商標)IPD, Evonik Industries)を80℃で30分間ブレンドした。混合物を室温まで急速に冷却し、次いで磨砕して25ミクロンの平均粒径を有する粉末にした。

30

実施例 22

封入型触媒の調製

【0263】

9.0グラムのIntelimer(登録商標)13-1(Air Products and Chemicals(Allentown, PA)製)と1.0グラムのイソホロンジアミンを80℃で30分間ブレンドした。混合物を室温まで急速に冷却し、次いで磨砕して粉末にした。

実施例 23

封入型触媒の調製

【0264】

9.5グラムのIntelimer(登録商標)13-1(Air Products and Chemicals(Allentown, PA)製)と0.5グラムのイソホロンジアミンを80℃で30分間ブレンドした。混合物を室温まで急速に冷却し、次いで磨砕して粉末にした。

40

実施例 24

ビニルスルホンキャップ型ポリチオエーテル付加物の合成

【0265】

メカニカルスターラーを取り付けた300mL容3つ口丸底フラスコ内に、チオール末

50

端型ポリチオエーテルポリマー Permapol (登録商標) P3.1E (149.40 g, PRC-Desoto International, Inc. (Sylmar, CA) 製)、ジビニルスルホン (12.18 g)、およびトリエチレンジアミン (0.81 g) を室温で添加した。混合物を10分間攪拌し、309.0ポイズの粘度を有するビニルスルホン末端型ポリチオエーテル付加物を得た。粘度は、スピンドル#6, 50RPMでCAP2000粘度計を用いて測定した。

実施例25

ポリチオエーテルポリマーの合成

【0266】

2L容フラスコ内で、524.8g (3.32mol) のジエチレングリコールジビニルエーテル (DEG-DVE) と706.7g (3.87mol) のジメルカプトジオキサオクタン (DMDO) を19.7g (0.08mol) のトリアリルシアヌレート (TAC) とともに混合し、77℃まで加熱した。この加熱反応混合物に、4.6g (0.024mol) のアゾビスニトリル (azobisisnitrile) フリーラジカル触媒 (Vazo (登録商標) 67, 2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル), DuPont から市販) を添加した。反応を、2時間後、実質的に終了するまで進行させ、-68℃のT_g および65ポイズの粘度を有する1,250g (0.39mol, 収率100%) の液状ポリチオエーテル樹脂を得た。この樹脂はほのかに黄色であり、臭気は少なかった。

10

【0267】

ポリチオエーテルの合成および他の好適なポリチオエーテルは米国特許第6,172,179号に開示されている。

20

実施例26

封入型触媒の調製

【0268】

9.5グラムのIntelimer (登録商標) 13-1 (Air Products and Chemicals (Allentown, PA) 製) と0.5グラムのイソホロンジアミンを80℃で30分間ブレンドした。混合物を室温まで急速に冷却し、次いで磨砕して粉末にした。

実施例27 熱誘発型放出マトリックス封入

30

【0269】

混合は蓋付きプラスチック容器内で行なった。実施例24のポリチオエーテル付加物 (20g)、T-5314 (32g, 実施例25に記載のポリマー (PRC-Desoto International, Inc. (Sylmar, CA) 製) を含むチオール末端型中間体)、および実施例21のマトリックス封入型触媒 (1.86g) を、この容器に添加した。容器をミキサー (DAC 600 FVZ) 内に入れ、2,300rpmで10秒間混合した。混合物の一部分を表1に記載の加熱スケジュールに従って加熱し、混合物の別の一部分を周囲条件で維持した。試料の物理的状态を表1に示す。

【表 1 C】

表1

実施例27の組成物	
加熱スケジュール	試料の物理的状態
加熱なし	48時間、液状のまま
180° F／5分	加熱後4時間で硬化
200° F／5分	加熱後4時間で硬化

10

実施例 2 8

マトリックス封入

【0270】

混合は蓋付きプラスチック容器内で行なった。実施例 2 4 のポリチオエーテル付加物（20 g）、T-5314（32 g，実施例 2 5 に記載のポリマー（PRC-Desoto International, Inc.（Sylmar, CA）製）を含むチオール末端型中間体）、および実施例 2 2 の封入型触媒（1.86 g）を、この容器に添加した。容器をミキサー（DAC 600 FVZ）内に入れ、材料を2,300 rpmで10秒間混合した。混合物の一部分を表 2 に記載の加熱スケジュールに従って加熱し、混合物の別の一部分を周囲条件で維持した。試料の物理的状態を表 2 に示す。

20

【表 2 C】

表2

実施例28の組成物	
加熱スケジュール	試料の物理的状態
加熱なし	24時間、液状のまま
160° F／5分	加熱後4時間で硬化
170° F／5分	加熱後4時間で硬化

30

実施例 2 9

マトリックス封入体

【0271】

混合は蓋付きプラスチック容器内で行なった。実施例 2 4 のポリチオエーテル付加物（53.79 g）、Permapol（登録商標）P3.1E（53.27 g，実施例 2 5 に記載のチオール末端型ポリマー，PRC-Desoto International, Inc.（Sylmar, CA）製）、シリカ（7.28 g）、および実施例 2 3 の封入型触媒（13.45 g）を、この容器に添加した。容器をミキサー（DAC 600 FVZ）内に入れ、2,300 rpmで30秒間混合した。混合材料の一部を5つの別個の金属缶に移した。各缶には約11グラムの混合材料を入れた。5つの缶のうち3つを炉内で、図 1 に示す種々の温度および時間で加熱した。5つの缶のうち2つは、赤外線ヒーターによってそれぞれ3分間および5分間、加熱した。この材料を熱に曝露した後、その

40

50

硬度の値を測定した。図1に結果を示す。

【0272】

混合材料の第2の一部分を周囲条件に4日間曝露した。4日後、混合材料はまだ加工可能な状態であった。

実施例30

マトリックス封入体—超音波放出

【0273】

混合は蓋付きプラスチック容器内で行なった。実施例24のポリチオエーテル付加物(11.76g)、Permapol(登録商標)P3.1E(1.65g, 実施例25に記載のチオール末端型ポリマー, PRC-Desoto International, Inc. (Sylmar, CA)製)、Cab-O-Sil(登録商標)M5(1.46g)、および実施例23の封入型触媒(2.69g)を、この容器に添加した。容器をミキサー(DAC 600 FVZ)内に入れ、2,300rpmで30秒間混合した。混合材料の一部を、2枚のアルミニウムプレート(各プレートは3インチ×3インチ×0.001インチの寸法を有する)間に配置した。この2枚のプレート間の間隔は0.002インチにした。間に混合材料を有するアルミニウムプレートの組を、超音波発生装置(2000X型, Emerson Industrial Automation (Danbury, CT)製)のホーンと20KHzで3秒間、接触して配置した。この後、2枚のアルミニウムプレート間の混合物は、2日間で硬化した。

【0274】

混合材料の第2の一部分を周囲条件に4日間曝露した。4日後、混合材料はまだペースト状のままであった。

実施例31

感光性触媒

【0275】

混合は蓋付きプラスチック容器内で行なった。実施例24のポリチオエーテル付加物(50.39g)、Permapol(登録商標)P3.1E(46.74g, 実施例25に記載のチオール末端型ポリマー, PRC-Desoto International, Inc. (Sylmar, CA)製)、およびCGI 90触媒(1.86g, 感光性アミン, BASF製)を、この容器に添加した。容器をハイスピードミキサー(DAC 600 FVZ)内に入れ、材料を2,300rpmで10秒間混合した。混合材料の一部を、このプラスチック容器内部で室温にて4日間放置した。4日後、混合物はまだ液状のままであり、硬化は観察されなかった。

【0276】

混合材料の第2の一部分を、12インチ×18インチ×1/4インチの平坦なガラス基材上に流し、押圧しておよそ1/8インチ厚の様なシートを形成した。このシートを、Phoseon Firefly UV光(Phoseon Technology, Hillsboro, OR)製)を用いてUVエネルギーに60秒間曝露した。このシートを周囲条件で7日間硬化させた。硬化したシートは605psiの引張強度、987%の伸びおよび35Aの硬度を有していた。引張強度および伸びはASTM D412に従って測定し、硬度はASTM D 2240に従って測定した。

実施例32

湿気放出触媒

【0277】

混合は蓋付きプラスチック容器内で行なった。実施例24のポリチオエーテル付加物(16.80g)、Permapol(登録商標)P3.1E(15.22g, 実施例25に記載のチオール末端型ポリマー, PRC-Desoto International, Inc. (Sylmar, CA)製)、およびVestamin(登録商標)A 139(0.32g, ブロック型イソホロンジアミン, Evonikから市販)を、この容器に添加した。容器をミキサー(DAC 600 FVZ)内に入れ、2,300rpmで

30秒間混合した。混合材料の一部を、このプラスチック容器内部で（湿気曝露なし）室温にて1日そのままにした。1日後、混合物はまだ液状のままであり、硬化は観察されなかった。

【0278】

混合材料の第2の一部分を周囲条件に曝露し、周囲条件で8時間硬化させた。混合材料は固形エラストマーとして硬化した。

比較例33

非封入型トリエチルアミンを触媒として使用したマイケル付加

【0279】

混合は蓋付きプラスチック容器内で行なった。実施例24のポリチオエーテル付加物（8.40g）、Permapol（登録商標）P3.1E（7.61g、実施例25に記載のチオール末端型ポリマー、PRC-Desoto International, Inc.（Sylmar, CA）製）、および、Cab-O-Sil（登録商標）M5（0.66g）およびトリエチルアミン（0.16g）を、この容器に添加した。容器をミキサー（DAC 600 FVZ）内に入れ、2,300rpmで30秒間混合した。

10

【0280】

混合材料を周囲条件で硬化させた。混合材料は5週間で固形エラストマーとして硬化した。しかしながら、硬化ポリマーの表面は粘着性であった。

比較例34

非封入型IPDAを触媒として使用したマイケル付加

20

【0281】

混合は蓋付きプラスチック容器内で行なった。実施例24のポリチオエーテル付加物（8.40g）、Permapol（登録商標）P3.1E（7.61g、実施例25に記載のチオール末端型ポリマー、PRC-Desoto International, Inc.（Sylmar, CA）製）、およびイソホロンジアミン（0.16g）を、この容器に添加した。容器をミキサー（DAC 600 FVZ）内に入れ、2,300rpmで30秒間混合した。

【0282】

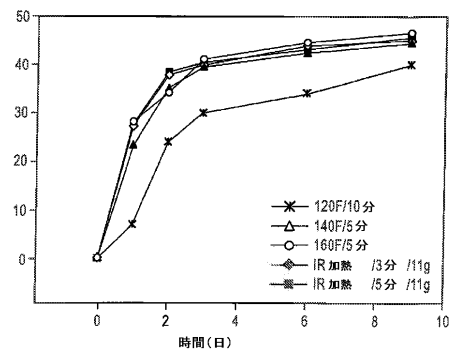
混合材料を周囲条件で硬化させた。混合材料は2時間以内に固形エラストマーとして硬化した。

30

【0283】

最後に、本明細書に開示した実施形態の実施の択一的な様式があることに留意されたい。したがって、本発明の実施形態は例示的であって限定的でないといみなされたい。さらに、特許請求の範囲は本明細書に示した詳細事項に限定されず、その全範囲およびその均等物に権利が及ぶ。

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 カイ, ジュエシャオ
アメリカ合衆国 カリフォルニア 91381, スティーブンソン ランチ, ブルックス サ
ークル 26504
- (72)発明者 イトウ, マーフィー
アメリカ合衆国 カリフォルニア 90232, カルバー シティ, シェボーン ドライブ
3315
- (72)発明者 ケレジャン, ラケル
アメリカ合衆国 カリフォルニア 91202, グレンデール, ウェスト ドライデン スト
リート 321 ナンバー3
- (72)発明者 リン, レネ
アメリカ合衆国 カリフォルニア 91381, スティーブンソン ランチ, ワートン ドラ
イブ 25440

審査官 岸 智之

- (56)参考文献 特表2000-509758 (JP, A)
国際公開第2012/021793 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 65/48
C08K 5/41
C08L 81/02
CAplus/REGISTRY (STN)