

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7562511号
(P7562511)

(45)発行日 令和6年10月7日(2024.10.7)

(24)登録日 令和6年9月27日(2024.9.27)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 G 59/68 (2006.01)	C 0 8 G 59/68
C 0 8 G 59/50 (2006.01)	C 0 8 G 59/50
C 0 8 G 59/64 (2006.01)	C 0 8 G 59/64
C 0 9 D 163/00 (2006.01)	C 0 9 D 163/00
C 0 9 D 7/61 (2018.01)	C 0 9 D 7/61

請求項の数 14 (全27頁)

(21)出願番号	特願2021-510087(P2021-510087)	(73)特許権者	506416400 シーカ テクノロジー アクチェンゲゼル シャフト スイス国, ツェーハー - 6 3 4 0 パー ル, ツガーシュトラッセ 5 0
(86)(22)出願日	令和1年9月30日(2019.9.30)	(74)代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(65)公表番号	特表2022-501455(P2022-501455 A)	(74)代理人	100123582 弁理士 三橋 真二
(43)公表日	令和4年1月6日(2022.1.6)	(74)代理人	100123593 弁理士 関根 宣夫
(86)国際出願番号	PCT/EP2019/076491	(74)代理人	胡田 尚則
(87)国際公開番号	WO2020/070082	(74)代理人	100116975 弁理士 礪山 朝美
(87)国際公開日	令和2年4月9日(2020.4.9)		
審査請求日	令和4年9月21日(2022.9.21)		
(31)優先権主張番号	18197977.4		
(32)優先日	平成30年10月1日(2018.10.1)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		

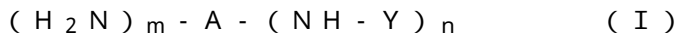
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルキル化アミンを含むエポキシ樹脂の硬化用促進剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硝酸カルシウム、少なくとも一種のエポキシ樹脂、及び下記式 (I) の少なくとも一種のアミンを含む組成物：



(式中、

mは0又は1であり、nは1又は2であり、かつ(m+n)は2であり、

Aは、2～10個の炭素原子を有するアルキレン基であり、かつ

Yは、1～20個の炭素原子を有するアラルキル基である)。

【請求項 2】

硝酸カルシウムが水溶液の形態であることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

第一級及び/又は第二級アミノ基を有する存在するすべてのアミン100重量部当たり、0.1～20重量部のカルシウムが存在することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

Aが、1,2-エチレン、1,2-プロピレン、1,3-シクロヘキシレンビス(メチレン)、又は1,3-フェニレンビス(メチレン)であることを特徴とする、請求項 1～3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

Yが、2 - エチルヘキシル、2 - フェニルエチル、ベンジル、1 - ナフチルメチル、及びシクロヘキシルメチルから選択される基であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項6】

m及びnが、それぞれ1であることを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項7】

前記式(I)の前記アミンが、N - ベンジルエタン - 1, 2 - ジアミン、又はN - ベンジルプロパン - 1, 2 - ジアミンであることを特徴とする、請求項1～6のいずれか一項に記載の組成物。

10

【請求項8】

エポキシ基1モル当たり、0.1～1.2モルの前記式(I)のアミン由来のアミン水素が存在することを特徴とする、請求項1～7のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項9】

さらなる促進剤、反応性希釈剤、さらなるアミン、シンナー、及び充填材から選択される少なくとも一種のさらなる構成成分を追加で含むことを特徴とする、請求項1～8のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項10】

2, 4, 6 - トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールを含むことを特徴とする、請求項1～9のいずれか一項に記載の組成物。

20

【請求項11】

2, 2(4), 4 - トリメチルヘキサン - 1, 6 - ジアミン、1, 2 - 、1, 3 - 又は1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、1, 3 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(4 - アミノシクロヘキシル)メタン、1 - アミノ - 3 - アミノメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサン、2(4) - メチル - 1, 3 - ジアミノシクロヘキサン、1, 3 - ビス(アミノメチル)ベンゼン、200～500g/molの範囲内の平均分子量 M_n を有するポリオキシプロピレンジアミン、3 - (3 - (ジメチルアミノ)プロピルアミノ)プロピルアミン、ビス(6 - アミノヘキシル)アミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジプロピレントリアミン、N - (2 - アミノエチル)プロパン - 1, 3 - ジアミン、N, N' - ビス(3 - アミノプロピル)エチレンジアミン、これらと又はさらなるポリアミンとモノエポキシド又はジエポキシドとの付加物、及びマンニヒ塩基からなる群から選択される少なくとも一種のさらなるアミンを含むことを特徴とする、請求項1～10のいずれか一項に記載の組成物。

30

【請求項12】

ベンジルアルコール、スチレン化フェノール、エトキシ化フェノール、フェノール基を含有する芳香族炭化水素樹脂、ジイソプロピルナフタレン、及びカルダノールからなる群から選択される少なくとも一種のシンナーを含むことを特徴とする、請求項1～11のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項13】

以下の工程を含む、コーティング法：

(i) 請求項1～12のいずれか一項に記載の組成物の成分を混合すること、

(ii) ポットライフ中に混合した前記組成物を基材に適用すること、

続いて、混合した前記組成物を硬化させること。

40

【請求項14】

以下の工程を含む、結合方法：

(i) 請求項1～12のいずれか一項に記載の組成物の成分を混合すること、

(ii) ポットライフ中に、混合した前記組成物を、

- 互いに結合すべき基材の少なくとも一方に適用し、かつ前記基材を接合して、オープンタイム内に結合を形成すること、又は

50

- 2つ又はそれを超える基材間のキャビティ又は隙間に適用し、かつ任意選択で前記オープンタイム内に、前記キャビティ又は隙間にアンカーを挿入すること、
続いて、混合した前記組成物を硬化させること。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エポキシ樹脂組成物用促進剤、及び、特にコーティングとしてのその使用の分野に関する。

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂系コーティングが建築業において広く用いられている。これらは液体樹脂と硬化剤成分とからなり、塗布に先だって混合され、次いで、約5～35の範囲内の周囲温度で硬化して強度及び安定性が高い素材が形成される。このようなエポキシ樹脂組成物はヘーズ、斑点、粗度又は粘着性などの表面欠陥に対する傾向を有し、これは「ブラッシング」とも呼ばれる。ブラッシングが、空気中の二酸化炭素(CO₂)と塩を形成する、硬化剤成分中に存在するアミンにより引き起こされ、特に高温及び低温で生じる。特に、フロアコーティングなどの審美的な要求がなされるコーティング用途においては、ブラッシング-関連表面欠陥の発生はきわめて不利益であり、通常は、欠陥個所又は多くの場合コーティング全体の面倒な補修又は上塗りが必要である。

【0003】

塗布が容易となり、及び、基材表面において良好な濡れ性が得られるよう、シンナーを用いてエポキシ樹脂組成物の粘度が下げられる。同時に、シンナーはまた、ブラッシングの影響の受けやすさをも低減させる。ベンジルアルコールなどの通例用いられるシンナーは揮発性の化合物(VOC又はSVOC)であって、硬化に際して高分子マトリックス中に取り込まれることはなく、それ故、排出される結果となる。消費者による需要が高まっている低排出製品について、これは、シンナーを少量でしか使用し得ないか、又は、まったく使用し得ないことを意味する。

【0004】

ブラッシングを低減するため、反応性希釈剤として、欧州特許第2,151,461号明細書、欧州特許第2,943,464号明細書、国際公開第2016/023839号パンフレット、欧州特許第3,138,863号明細書又は欧州特許第3,144,335号明細書に記載されているとおり、硬化剤成分においてアルキル化アミンを用いることが可能である。しかしながら、アルキル化アミンは、硬化の遅延をもたらす。促進のために、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール又はサリチル酸などの、低温硬化性エポキシ樹脂組成物用として公知である促進剤を使用することが可能である。しかしながら、これらを用いた場合においても、特に低温時における初めの24時間以内における硬化速度はなお不満足である。

【0005】

欧州特許第0,471,988号明細書、欧州特許第0,697,426号明細書及び欧州特許第1,319,677号明細書には、アミンを有するエポキシ樹脂の硬化に係る促進剤としての硝酸カルシウムが記載されている。しかしながら、低温又はアルキル化アミンのいずれも使用されていない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、良好な加工性を有し、湿潤及び低温条件下においても、迅速に硬化し、ブラッシング-関連表面欠陥を伴わず、同時に、機械的に高品質で黄変の傾向が低いコーティングがもたらされる低排出性エポキシ樹脂コーティングを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

10

20

30

40

50

本目的は、請求項 1 に記載されている、硝酸カルシウム、少なくとも 1 種のエポキシ樹脂及び式 (I) の少なくとも 1 種のアミンを含む組成物によって達成される。これまでに、N - ベンジルエタン - 1 , 2 - ジアミンなどのアルキル化アミンの促進剤として硝酸カルシウムを用いることは記載されていない。意外なことに、硝酸カルシウムにより、初めの 2 4 時間以内における湿潤及び低温条件下での特に迅速な硬化が可能となり、これは、アルキル化アミノ基を有する式 (I) のアミンにおいて特に要求されている。このように、コーティングは、例えば塗布後初めの 2 4 時間以内といったわずかな時間の後にその上を歩行することが可能であり、例えばオーバーコート又はシーリングといったさらなる処理が可能である。しかも、湿潤及び低温条件下においても、光沢性の高い審美的に好ましい表面が得られる。

10

【 0 0 0 8 】

記載の組成物により、良好な加工性及びより長いポットライフを有する低排出性エポキシ樹脂生成物が実現され、これは、特に湿潤及び低温条件下においても、迅速に硬化すると共に、すぐにその上を歩行することが可能であり、同時に、表面品質が高く、及び、黄変の傾向が低い機械的に高品質の素材がもたらされる。このようなエポキシ樹脂生成物は、特にフロア用といったコーティングとして特に好適である。

【 0 0 0 9 】

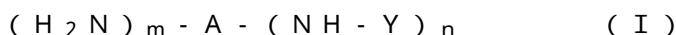
本発明のさらなる態様は、さらなる独立請求項の主題である。本発明の特に好ましい実施形態は、従属請求項の主題である。

【 発明を実施するための形態 】

20

【 0 0 1 0 】

本発明は、硝酸カルシウム、少なくとも一種のエポキシ樹脂、及び下記式 (I) の少なくとも一種のアミンを含む組成物を提供する：



(式中、

m は 0 又は 1 であり、n は 1 又は 2 であり、かつ (m + n) は 2 であり、

A は、任意選択で窒素原子又は環式若しくは芳香族成分を含有し、かつ 2 ~ 1 0 個の炭素原子を有するアルキレン基であり、かつ

Y は、1 ~ 2 0 個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル又はアラルキル基である)。

30

【 0 0 1 1 】

「第一級アミノ基」とは、1 個の有機基に結合すると共に 2 個の水素原子を有するアミノ基を指し；「第二級アミノ基」とは、一緒になって環の一部でもあり得る 2 個の有機基に結合すると共に 1 個の水素原子を有するアミノ基を指し；及び、「第三級アミノ基」とは、その 2 個又は 3 個が 1 つ以上の環の一部でもあり得る 3 個の有機基に結合すると共に水素原子をまったく有さないアミノ基を指す。

【 0 0 1 2 】

「アミン水素」とは、第一級及び第二級アミノ基の水素原子を指す。

【 0 0 1 3 】

「アミン水素換算重量」とは、1 モル当量のアミン水素を含有するアミン又はアミン含有組成物の質量を指す。

40

【 0 0 1 4 】

ポリアミン又はポリエポキシドなどの「ポリ」から始まる物質名は、形式的な意味で、1 分子当たり、その名称中に現れる官能基を 2 個以上含有する物質を指す。

【 0 0 1 5 】

「シンナー」とは、エポキシ樹脂中に可溶であり、粘度を低減させ、及び、硬化プロセス中においてエポキシ樹脂ポリマーに化学的に取り込まれない物質を指す。

【 0 0 1 6 】

「分子量」は、分子のモル質量 (g / m o l) を指す。「平均分子量」は、オリゴマー系又は高分子分子の多分散混合物の数平均 M_n を指し、これは、典型的には、標準として

50

のポリスチレンに対してゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定される。

【0017】

「ポットライフ」とは、エポキシ樹脂組成物が加工性である期間、すなわち、成分を混合してから、十分に易流動性状態にあって基材の表面を濡らすことが可能である混合組成物の塗布までの間の可能な限り最長の時間を指す。

【0018】

接着剤の「オープンタイム」とは、接着剤の塗布と、結合されるべき部品の接続との間における、粘着性の結合が可能である最長の期間を指す。

【0019】

「室温」とは、23 の温度を指す。

【0020】

硝酸カルシウム $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ は、組成物中において、無水物形態で、又は、四水和物として存在又は使用し得る。硝酸カルシウムはまた、硝酸のカルシウム塩として、又は、石灰の硝酸塩として称される。これは、式（I）のアミンを含むエポキシ樹脂の硬化において、組成物中において促進剤として作用する。

【0021】

液体である溶液の形態、室温における硝酸カルシウムの使用が好ましい。

【0022】

特に、硝酸カルシウムは、水又はアルコール中の溶液の形態で用いられる。好適なアルコールは、特に、メタノール、エタノール、異性体プロパノール又はブタノール、ベンジルアルコール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルである。

【0023】

水又はエタノール中の溶液形態での硝酸カルシウムの使用が特に好ましい。

【0024】

もっとも好ましくは、硝酸カルシウムは、水溶液の形態であるか、又は、水溶液として用いられる。

【0025】

硝酸カルシウムの溶液は、用いられる溶媒中における溶解度に従って、10%～80重量%の範囲内の濃度を有することが好ましい。

【0026】

硝酸カルシウムの水溶液は、30%～70重量%、特に40%～70重量%の範囲内の濃度を有することが好ましい。

【0027】

組成物は、存在する第一級及び/又は第二級アミノ基を有するすべてのアミン100重量部当たり、0.1～20、好ましくは0.2～10、より好ましくは0.3～7、特に0.5～5重量部のカルシウムが存在するような量の硝酸カルシウムを含有することが好ましい。

【0028】

硝酸カルシウムは、唯一の促進剤として存在してもよく、又は、エポキシ樹脂組成物中において典型的に用いられるさらなる促進剤と組み合わせられて用いられてもよい。

【0029】

好適なエポキシ樹脂は、特に、液体エポキシ樹脂、又は、2種以上の液体エポキシ樹脂を含有する混合物である。

【0030】

10

20

30

40

50

「液体エポキシ樹脂」とは、25 未満のガラス転移温度を有する工業用ポリエポキシドを指す。

【0031】

好適な液体エポキシ樹脂は、特に、対応するオレフィンの酸化から、又は、エピクロロヒドリンと対応するポリオール、ポリフェノール又はアミンとの反応から公知の様式で得られる。

【0032】

好適な液体エポキシ樹脂は、特に芳香族エポキシ樹脂、特に以下のグリシジルエーテルである：

- ビスフェノールA、ビスフェノールF又はビスフェノールA/Fであって、ここで、Aはアセトンを表し、及び、Fは、ホルムアルデヒドを表し、これらは、これらのビスフェノールを調製するための反応体とされる。ビスフェノールFの場合、位置異性体が存在していてもよく、特に2,4'-又は2,2'-ヒドロキシフェニルメタンから誘導され得る。

10

- レゾルシノール、ハイドロキノン又はカテコールなどのジヒドロキシベンゼン誘導体；

- ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン(ビスフェノールC)、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-t-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン(ビスフェノールB)、3,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、3,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、2,4-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(ビスフェノールZ)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(ビスフェノールTMC)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,4-ビス[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン(ビスフェノールP)、1,3-ビス[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン(ビスフェノールM)、4,4'-ジヒドロキシジフェニル(DOD)、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(2-ヒドロキシナフタ-1-イル)メタン、ビス(4-ヒドロキシナフタ-1-イル)メタン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル又はビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのさらなるビスフェノール又はポリフェノール；

20

- ノボラックであって、特にフェノール又はクレゾールと、ホルムアルデヒド又はパラホルムアルデヒド又はアセトアルデヒド又はクロトンアルデヒド又はイソブチルアルデヒド又は2-エチルヘキサナル又はベンズアルデヒド又はフルフラールとの縮合物であるもの；

30

- アニリン、トルイジン、4-アミノフェノール、4,4'-メチレンジフェニルジアミン、4,4'-メチレンジフェニルジ(N-メチル)アミン、4,4'-[1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン(ビスアニリンP)又は4,4'-[1,3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン(ビスアニリンM)などの芳香族アミン。

40

【0033】

さらなる好適な液体エポキシ樹脂は、特に以下のものである脂肪族又は脂環式ポリエポキシドである：

- 飽和又は不飽和、分岐又は不分岐、環式又は開環鎖である、二-、三-又は四官能性C₂~C₃₀アルコールのグリシジルエーテル、特にエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、ポリプロピレング

50

リコール、ジメチロールシクロヘキサン、ネオペンチルグリコール、ジブromoネオペンチルグリコール、ヒマシ油、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ソルビトール又はグリセロール、又は、アルコキシル化グリセロール又はアルコキシル化トリメチロールプロパン；

- 水素化ビスフェノールA、F若しくはA/F液体樹脂、又は、水素化ビスフェノールA、F若しくはA/Fのグリシジル化生成物；

- トリグリシジルシアヌレート若しくはトリグリシジルイソシアヌレート、又は、エピクロロヒドリンとヒダントインとの反応生成物などのアミド又は複素環式窒素塩基のN-グリシジル誘導体。

- 特に、ビニルシクロヘキセン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロドデカジエン、シクロドデカトリエン、イソプレン、1,5-ヘキサジエン、ブタジエン、ポリブタジエン又はジビニルベンゼンなどの、オレフィンの酸化に由来するエポキシ樹脂。

10

【0034】

好ましいエポキシ樹脂は、ビスフェノール系液体樹脂、特に、ビスフェノールAジグリシジルエーテル及びノ又はビスフェノールFジグリシジルエーテルであって、例えばOlin、Huntsman又はMomentiveにより市販されているものである。これらの液体樹脂は、エポキシ樹脂に対して低い粘度を有すると共に、硬化した時にコーティングとして良好な特性を有する。これらは、固体ビスフェノールA樹脂又はノボラックグリシジルエーテルを一定割合で含有していてもよい。

20

【0035】

組成物はさらに、式(I)の少なくとも1種のアミンを含む。

【0036】

Aは、1,2-エチレン、1,2-プロピレン、1,3-プロピレン、1,4-ブチレン、1,3-ブチレン、2-メチル-1,2-プロピレン、1,3-ペンチレン、1,5-ペンチレン、2,2-ジメチル-1,3-プロピレン、1,6-ヘキシレン、2-メチル-1,5-ペンチレン、1,7-ヘプチレン、1,8-オクチレン、2,5-ジメチル-1,6-ヘキシレン、1,9-ノニレン、2,2(4),4-トリメチル-1,6-ヘキシレン、1,10-デシレン、1,11-ウンデシレン、2-ブチル-2-エチル-1,5-ペンチレン、1,12-ドデシレン、1,2-シクロヘキシレン、1,3-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレン、(1,5,5-トリメチルシクロヘキサン-1-イル)メタン-1,3,4(2)-メチル-1,3-シクロヘキシレン、1,3-シクロヘキシレンビス(メチレン)、1,4-シクロヘキシレンビス(メチレン)、1,3-フェニレンビス(メチレン)、1,4-フェニレンビス(メチレン)、3-アザ-1,5-ペンチレン、3,6-ジアザ-1,8-オクチレン、3,6,9-トリアザ-1,11-ウンデシレン、3-アザ-1,6-ヘキシレン及び3,7-ジアザ-1,9-ノニレンからなる群から選択される二価の基であることが好ましい。これらの式(I)のアミンは、特に容易に工業的に入手可能である。

30

【0037】

これらのうち、1,2-エチレン、1,2-プロピレン、2-メチル-1,5-ペンチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,3-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレン、(1,5,5-トリメチルシクロヘキサン-1-イル)メタン-1,3,4(2)-メチル-1,3-シクロヘキシレン、1,3-シクロヘキシレンビス(メチレン)、1,4-シクロヘキシレンビス(メチレン)、1,3-フェニレンビス(メチレン)、1,4-フェニレンビス(メチレン)、3-アザ-1,5-ペンチレン、3,6-ジアザ-1,8-オクチレン、3,6,9-トリアザ-1,11-ウンデシレン、3-アザ-1,6-ヘキシレン又は3,7-ジアザ-1,9-ノニレンが好ましい。

40

【0038】

より好ましくは、基Aは窒素原子を含まない。このような組成物は、ブラッシング効果に対する感度が特に低い。

50

【 0 0 3 9 】

特に、Aは、それ故、1, 2 - エチレン、1, 2 - プロピレン、1, 3 - プロピレン、1, 4 - ブチレン、1, 3 - ブチレン、2 - メチル - 1, 2 - プロピレン、1, 3 - ペンチレン、1, 5 - ペンチレン、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロピレン、1, 6 - ヘキシレン、2 - メチル - 1, 5 - ペンチレン、1, 7 - ヘプチレン、1, 8 - オクチレン、2, 5 - ジメチル - 1, 6 - ヘキシレン、1, 9 - ノニレン、2, 2 (4) , 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキシレン、1, 10 - デシレン、1, 11 - ウンデシレン、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 5 - ペンチレン、1, 12 - ドデシレン、1, 2 - シクロヘキシレン、1, 3 - シクロヘキシレン、1, 4 - シクロヘキシレン、(1, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサン - 1 - イル) メタン - 1, 3, 4 (2) - メチル - 1, 3 - シクロヘキシレン、1, 3 - シクロヘキシレンビス (メチレン) 、 1, 4 - シクロヘキシレンビス (メチレン) 、 1, 3 - フェニレンビス (メチレン) 及び 1, 4 - フェニレンビス (メチレン) からなる群から選択される二価の基である。

10

【 0 0 4 0 】

もっとも好ましくは、Aは、1, 2 - エチレン、1, 2 - プロピレン、1, 3 - シクロヘキシレンビス (メチレン) 又は 1, 3 - フェニレンビス (メチレン) である。これらの式 (I) のアミンは、比較的粘度が低く、及び、特に良好な表面を有するコーティングが得られる。

【 0 0 4 1 】

1, 2 - エチレンが特に好ましい。これらの式 (I) のアミンは、特に粘度が低く、特に容易に入手可能であり、及び、特に迅速な硬化が得られる。

20

【 0 0 4 2 】

1, 2 - プロピレンもまた好ましい。これらの式 (I) のアミンは、特に粘度が低く、及び、特に良好な表面が得られる。

【 0 0 4 3 】

Yは、好ましくは、ヘキシル、2 - エチルヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、又は、任意選択により置換された 1 - フェニルエチル、2 - フェニルエチル、ベンジル、ナフチルメチル、シクロヘキシルメチル又は 2 - シクロヘキシルエチル基である。

【 0 0 4 4 】

より好ましくは、Yは、2 - エチルヘキシル、2 - フェニルエチル、ベンジル、1 - ナフチルメチル及びシクロヘキシルメチルから選択される基である。これらの式 (I) のアミンは、比較的粘度が低く、及び、特に良好な表面が得られる。

30

【 0 0 4 5 】

もっとも好ましくは、Yはベンジルである。これらの式 (I) のアミンは、特に迅速な硬化及びきわめて良好な表面が得られる。

【 0 0 4 6 】

式 (I) のアミンは、N - ベンジルエタン - 1, 2 - ジアミン、N, N' - ジベンジルエタン - 1, 2 - ジアミン、N - (1 - ナフチルメチル) エタン - 1, 2 - ジアミン、N - シクロヘキシルメチルエタン - 1, 2 - ジアミン、N - ベンジルプロパン - 1, 2 - ジアミン、N, N' - ジベンジルプロパン - 1, 2 - ジアミン、N - ベンジル - 1, 3 - ビス (アミノメチル) ベンゼン、N, N' - ジベンジル - 1, 3 - ビス (アミノメチル) ベンゼン、N - (2 - エチルヘキシル) - 1, 3 - ビス (アミノメチル) ベンゼン、N, N' - ビス (2 - エチルヘキシル) - 1, 3 - ビス (アミノメチル) ベンゼン、N - (2 - フェニルエチル) - 1, 3 - ビス (アミノメチル) ベンゼン (スチレン化 1, 3 - ビス (アミノメチル) ベンゼンの構成成分、三菱ガス化学株式会社から G a s k a m i n e (登録商標) 240として入手可能)、N - ベンジルジエチレントリアミン、N - ベンジルトリエチレンテトラミン、N¹, N⁴ - ジベンジルトリエチレントトラミン、N - ベンジルテトラエチレンペンタミン、N¹, N⁵ - ジベンジルテトラエチレンペンタミン、N' - ベンジル - N - (3 - アミノプロピル) エチレンジアミン、N'' - ベンジル - N, N' - ビス (3 - ア

40

50

ミノプロピル)エチレンジアミン及びN'', N'''-ジベンジル-N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミンからなる群から選択されることが好ましい。

【0047】

m及びnのそれぞれが1である式(I)のアミンが好ましい。これらの式(I)のアミンにより、特に迅速な硬化が可能となる。

【0048】

このような式(I)のアミンは、任意選択により、追加で、ジアルキル化アミン、すなわち、mが0であり、及び、nが2である式(I)のアミンを一定の割合で含有する。ここで、モノアルキル化アミン(n及びmは共に1)と、ジアルキル化アミン(nは2)との重量比は、好ましくは少なくとも50/50、特に少なくとも65/35である。

10

【0049】

特に好ましい式(I)のアミンは、N-ベンジルエタン-1, 2-ジアミン又はN-ベンジルプロパン-1, 2-ジアミンである。

【0050】

N-ベンジルエタン-1, 2-ジアミンは、任意選択により、N, N'-ジベンジルエタン-1, 2-ジアミンを一定の割合で含有する。N-ベンジルプロパン-1, 2-ジアミンは、任意選択により、N, N'-ジベンジルプロパン-1, 2-ジアミンを一定の割合で含有する。

【0051】

最も好ましい式(I)のアミンはN-ベンジルエタン-1, 2-ジアミンである。これは、任意選択により、2種のアミンの合計に基づいて、35重量%以下のN, N'-ジベンジルエタン-1, 2-ジアミンを含有する。これにより、特に迅速な硬化が得られる。

20

【0052】

少なくとも1種のアミンによる式A(NH₂)₂の少なくとも1種のアミンの部分的アルキル化に由来する反応混合物の構成成分として式(I)のアミンを用いることが好ましい。

【0053】

好ましくは、アルキル化は還元性アルキル化であり、ここで、用いられるアルキル化剤はアルデヒド又はケトン及び水素である。

【0054】

還元性アルキル化を好適な触媒の存在下で実施することが好ましい。好ましい触媒は、パラジウム炭素(Pd/C)、プラチナ炭素(Pt/C)、アダムス触媒又はラネーニッケル、特にパラジウム炭素又はラネーニッケルである。

30

【0055】

分子水素が用いられる場合、還元性アルキル化は、加圧装置において5~150bar、特に10~100barの水素圧力で行われる。これは、パッチ式プロセスで、又は、好ましくは連続プロセスで実施することが可能である。

【0056】

還元性アルキル化は、40~120、特に60~100の範囲内の温度で実施されることが好ましい。

40

【0057】

特にエタン-1, 2-ジアミン又はプロパン-1, 2-ジアミンなどの低揮発性ジアミンの場合、これは、アルデヒド又はケトンと比して化学量論的過剰量で用いられることが好ましく、アルキル化の後、未転換のジアミンは、特にストリッピングにより、反応混合物から少なくとも部分的に除去される。所望の場合には、反応混合物は、次いで、特に、蒸留によって、モノアルキル化アミン、少なくとも部分的にジアルキル化アミンを遊離させることによりさらに精製し得る。

【0058】

式(I)のアミンは、エポキシ基1モル当たり、0.1~1.2、好ましくは0.2~1、特に0.2~0.8molの式(I)のアミン由来のアミン水素となるような量で存

50

在することが好ましい。エポキシ基 1 モル当たり式 (I) のアミン由来のアミン水素が 1 mol 未満である場合には、エポキシ基と反応性であるさらなるアミンが含まれることが好ましい。

【 0 0 5 9 】

好ましくは、硝酸カルシウムによって硬化が促進されるエポキシ樹脂及び式 (I) のアミンのいずれも、水中のエマルジョンの形態ではない。特に、少なくとも 1 種のエポキシ樹脂、式 (I) の少なくとも 1 種のアミン及び硝酸カルシウムを含む反応混合物は水系ではない。反応混合物は、5 重量%未満、より好ましくは 1 重量%未満の水を含有することが好ましい。このような反応混合物は、きわめて高い疎水性及びきわめて安定な素材を実現する。

10

【 0 0 6 0 】

硝酸カルシウム、少なくとも 1 種のエポキシ樹脂及び式 (I) の少なくとも 1 種のアミンのみならず、組成物は、さらなる促進剤、反応性希釈剤、さらなるアミン、シンナー及び充填材から選択される少なくとも 1 種のさらなる構成成分を追加で含むことが好ましい。

【 0 0 6 1 】

エポキシ樹脂組成物は、好ましくは、

- エポキシ樹脂、及び任意選択により、少なくとも 1 種の反応性希釈剤を含む樹脂成分、並びに

- 式 (I) のアミン、及び任意選択により、さらなるアミンを含む硬化剤成分、を含み、ここで、硝酸カルシウム、さらなる促進剤及び/又はシンナーは、樹脂成分及び/若しくは硬化剤成分の構成成分として、又は、さらなる成分の構成成分として存在し得る。

20

【 0 0 6 2 】

好ましいさらなる促進剤は、酸、又は、酸に加水分解可能である化合物、特に、酢酸、安息香酸、サリチル酸、2 - ニトロ安息香酸、乳酸などの有機カルボン酸、メタンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸又は 4 - ドデシルベンゼンスルホン酸などの有機スルホン酸、スルホン酸エステル、特にリン酸などの他の有機酸又は無機酸、又は前述の酸及び酸エステルの混合物；特に、1, 4 - ジアザビシクロ [2 . 2 . 2] オクタン、ベンジルジメチルアミン、 β -メチルベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノプロピルアミンなどの第三級アミン、特に、N - メチルイミダゾール、N - ビニルイミダゾール又は 1, 2 - ジメチルイミダゾールなどのイミダゾール、このような第三級アミンの塩、第四級アンモニウム塩、特にベンジルトリメチル塩化アンモニウム、特に 1, 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカ - 7 - エンなどのアミジン、特に 1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジンなどのグアニジン、フェノール、特にビスフェノール、フェノール樹脂、又は、特に、2 - (ジメチルアミノメチル)フェノール、2, 4, 6 - トリス (ジメチルアミノメチル)フェノールなどの第三級アミノ基を有するマンニヒ塩基、又は、フェノール、ホルムアルデヒド及び N, N - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジアミンのポリマー、特にジ - 又はトリフェニル亜リン酸塩などの亜リン酸塩、又は、メルカプト基を有する化合物である。

30

【 0 0 6 3 】

好ましい促進剤は、酸、第三級アミン、又は、第三級アミノ基を有するマンニヒ塩基である。サリチル酸又は 2, 4, 6 - トリス (ジメチルアミノメチル)フェノールが特に好ましい。

40

【 0 0 6 4 】

組成物は、2, 4, 6 - トリス (ジメチルアミノメチル)フェノールを、好ましくは 0 . 1 / 1 ~ 5 / 1、特に 0 . 2 / 1 ~ 2 / 1 の硝酸カルシウム対 2, 4, 6 - トリス (ジメチルアミノメチル)フェノールの重量比で含むことが好ましい。このような組み合わせにより、温かい周囲条件及び低温周囲条件下で迅速に硬化して、特に高い最終硬度が達成されるエポキシ樹脂組成物が得られる。

【 0 0 6 5 】

50

好ましい反応性希釈剤は、エポキシ基、特にブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジ - 又はトリグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、グアヤコールグリシジルエーテル、4 - メトキシフェニルグリシジルエーテル、p - n - ブチルフェニルグリシジルエーテル、p - t - ブチルフェニルグリシジルエーテル、4 - ノニルフェニルグリシジルエーテル、4 - ドデシルフェニルグリシジルエーテル、カルダノールグリシジルエーテル、ベンジルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、2 - エチルヘキシルグリシジルエーテル、又は、特に、C₈ - ~ C₁₀ - 若しくはC₁₂ - ~ C₁₄ - 若しくはC₁₃ - ~ C₁₅ - アルキルグリシジルエーテルなどの天然アルコールのグリシジルエーテルを含有する反応性希釈剤である。

10

【0066】

好ましいさらなるアミンは、少なくとも2個、特に少なくとも3個のアミン水素を有する脂肪族、脂環式又はアラリファティック (a r a l i p h a t i c) ポリアミンであって、特に、2, 2 - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジアミン、ペンタン - 1, 3 - ジアミン (D A M P)、ペンタン - 1, 5 - ジアミン、1, 5 - ジアミノ - 2 - メチルペンタン (M P M D)、2 - ブチル - 2 - エチルペンタン - 1, 5 - ジアミン (C 1 1 ネオジアミン)、ヘキサン - 1, 6 - ジアミン、2, 5 - ジメチルヘキサン - 1, 6 - ジアミン、2, 2 (4)、4 - トリメチルヘキサン - 1, 6 - ジアミン (T M D)、ヘプタン - 1, 7 - ジアミン、オクタン - 1, 8 - ジアミン、ノナン - 1, 9 - ジアミン、デカン - 1, 10 - ジアミン、ウンデカン - 1, 11 - ジアミン、ドデカン - 1, 12 - ジアミン、1, 2 - 、 1, 3 - 又は 1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、1, 3 - ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、1, 4 - ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、ビス (4 - アミノシクロヘキシル) メタン、ビス (4 - アミノ - 3 - メチルシクロヘキシル) メタン、ビス (4 - アミノ - 3 - エチルシクロヘキシル) メタン、ビス (4 - アミノ - 3, 5 - ジメチルシクロヘキシル) メタン、ビス (4 - アミノ - 3 - エチル - 5 - メチルシクロヘキシル) メタン、1 - アミノ - 3 - アミノメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサン (イソホロンジアミン又は I P D A)、2 (4) - メチル - 1, 3 - ジアミノシクロヘキサン、2, 5 (2, 6) - ビス (アミノメチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン (N B D A)、3 (4)、8 (9) - ビス (アミノメチル) トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² , ⁶] デカン、1, 4 - ジアミノ - 2, 2, 6 - トリメチルシクロヘキサン (T M C D A)、メンタン - 1, 8 - ジアミン、3, 9 - ビス (3 - アミノプロピル) - 2, 4, 8, 10 - テトラオキソスピロ [5 . 5] ウンデカン、1, 3 - ビス (アミノメチル) ベンゼン (M X D A)、1, 4 - ビス (アミノメチル) ベンゼン、ビス (2 - アミノエチル) エーテル、3, 6 - ジオキサオクタン - 1, 8 - ジアミン、4, 7 - ジオキサデカン - 1, 10 - ジアミン、4, 7 - ジオキサデカン - 2, 9 - ジアミン、4, 9 - ジオキサドデカン - 1, 12 - ジアミン、5, 8 - ジオキサドデカン - 3, 10 - ジアミン、4, 7, 10 - トリオキサトリデカン - 1, 13 - ジアミン、又は、これらのジアミンの高級オリゴマー、ビス (3 - アミノプロピル) ポリテトラヒドロフラン又は他のポリテトラヒドロフランジアミン、1, 4 - ジメチロールシクロヘキサンのプロポキシ化及びその後のアミノ化に由来する脂環式ジアミン含有エーテル基 (特に J e f f a m i n e (登録商標) R F D - 2 7 0 (H u n t s m a n 製) として入手可能であるもの)、又はポリオキシアリキレンジ - 又は - トリアミン (特に J e f f a m i n e (登録商標) D - 2 3 0、J e f f a m i n e (登録商標) D - 4 0 0、J e f f a m i n e (登録商標) D - 2 0 0 0、J e f f a m i n e (登録商標) E D R - 1 0 4、J e f f a m i n e (登録商標) E D R - 1 4 8、J e f f a m i n e (登録商標) E D R - 1 7 6、J e f f a m i n e (登録商標) T - 4 0 3、J e f f a m i n e (登録商標) T - 3 0 0 0、J e f f a m i n e (登録商標) T - 5 0 0 0 (すべて H u n t s m a n 製) として入手可能であるもの)、又は、B A S F 若しくは N i t r o i l 製の対応するアミン、2 - アミノエチルピペラジン、3 - ジメチルアミノプロピルアミン (D M A P A)、3 - (3 - (ジメチルアミノ) プロピルアミノ) プ

20

30

40

50

ロピルアミン (DMA P A P A)、ビス (6 - アミノヘキシル) アミン (B H M T)、ジエチレントリアミン (D E T A)、トリエチレントトラミン (T E T A)、テトラエチレンペンタミン (T E P A)、ペンタエチレンヘキサミン (P E H A) 又は線状ポリエチレンアミンの高級同族体、ジプロピレントリアミン (D P T A)、N - (2 - アミノエチル) プロパン - 1, 3 - ジアミン (N 3 アミン)、N, N' - ビス (3 - アミノプロピル) エチレンジアミン (N 4 アミン)、N, N' - ビス (3 - アミノプロピル) - 1, 4 - ジアミノブタン、N 5 - (3 - アミノプロピル) - 2 - メチルペンタン - 1, 5 - ジアミン、N 3 - (3 - アミノペンチル) ペンタン - 1, 3 - ジアミン、N 5 - (3 - アミノ - 1 - エチルプロピル) - 2 - メチルペンタン - 1, 5 - ジアミン、N, N' - ビス (3 - アミノ - 1 - エチルプロピル) - 2 - メチルペンタン - 1, 5 - ジアミン、上記のもの若しくはさらなるポリアミンとエポキシド若しくはエポキシ樹脂との付加物、特に、ジエポキシド若しくはモノエポキシド又はポリアミドアミンとの付加物、特に、モノ - 若しくは多塩基性カルボン酸又はそのエステル若しくは無水物、特にダイマー脂肪酸と、化学量論的過剰量で用いられる脂肪族、脂環式又は芳香族ポリアミン、特にポリアルキレンアミン、例えば D E T A 若しくは T E T A、又は、マンニツヒ塩基、特にフェナルカミンとの反応生成物、すなわち、フェノール、特にカルダノールと、アルデヒド、特にホルムアルデヒドとの反応生成物、及び、ポリアミンなどのものである。

10

【0067】

好ましくは、組成物は、TMD、1, 2 -、1, 3 - 又は 1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、1, 3 - ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、1, 4 - ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、ビス (4 - アミノシクロヘキシル) メタン、IPDA、2 (4) - メチル - 1, 3 - ジアミノシクロヘキサン、MXDA、200 ~ 500 g / mol の範囲内の平均分子量 M_n を有するポリオキシプロピレンジアミン、DMA P A P A、B H M T、D E T A、T E T A、T E P A、P E H A、D P T A、N 3 アミン、N 4 アミン、これら又はさらなるポリアミンとモノ - 又はジエポキシド及びマンニツヒ塩基との付加物からなる群から選択される少なくとも 1 種のさらなるアミンを含む。

20

【0068】

これらのうち、TMD、1, 3 - ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、IPDA、MXDA、B H M T、D E T A、T E T A、T E P A、P E H A、D P T A、N 3 アミン、N 4 アミン、又は、これらとモノ - 若しくはジエポキシドとの付加物、特に、これらと、ビスフェノール A 若しくはビスフェノール F ジグリシジルエーテルとの付加物が好ましい。このようなアミンの追加の使用で、特に高い硬度又は特に高いガラス転移温度が可能となる。

30

【0069】

これらのうち、特に、エポキシ樹脂接着剤における使用について、DMA P A P A がさらに好ましい。これは、特に高い強度及び結合力をもたらす。

【0070】

これらのうち、MPMD 又はプロパン - 1, 2 - ジアミンとクレジルグリシジルエーテル、特にオルト - クレジルグリシジルエーテルとの付加物がさらに好ましい。付加物の形成は、クレジルグリシジルエーテルに対する過剰量の MPMD 又はプロパン - 1, 2 - ジアミンで行われることが好ましく、付加物を形成しなかったアミンは、蒸留によって反応後に除去されることが好ましい。

40

【0071】

好ましくは、組成物は、上記のさらなるアミンの 2 種以上の組み合わせを含んでもよい。

【0072】

特に好ましいさらなるアミンは IPDA である。このアミンは広く入手可能であり、これにより、高い硬度及び高いガラス転移温度を有するエポキシ樹脂生成物が得られる。

【0073】

加えて、さらなるアミンは、より好ましくは T E T A 又は T E P A 又は N 4 アミンであ

50

る。これらのアミンは広く入手可能であると共に安価であり、これにより、特に速硬化性であり、高い硬度及び高いガラス転移温度を有するエポキシ樹脂組成物が得られる。

【0074】

好ましくは、組成物はまた、このようなさらなるアミンの2種以上の組み合わせを含んでいてもよい。

【0075】

このようなさらなるアミンは、式(I)のアミン由来のアミン水素1モル当たり、0.1~10、好ましくは0.2~5molのさらなるアミン由来のアミン水素となるような量で用いられることが好ましい。

【0076】

好適なシンナーは、特に、キシレン、2-メトキシエタノール、ジメトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-プロポキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジフェニルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジフェニルメタン、ジイソプロピルナフタレン、鉱油画分、例えばSolvesso(登録商標)グレード(Exxon製)、t-ブチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、カルダノール(その主構成成分として3-(8,11,14-ペンタデカトリエニル)フェノールを含有するカシューナットシェル油由来)、スチレン化フェノール、ビスフェノール、芳香族炭化水素樹脂(特にフェノール基を含有するタイプ)、アルコキシ化フェノール、特にエトキシ化又はプロポキシ化フェノール、特に2-フェノキシエタノールなどのアルキルフェノール、アジピン酸塩、セバシン酸塩、フタル酸塩、安息香酸塩、有機リン酸若しくはスルホン酸エステル又はスルホンアミドである。

【0077】

好ましいシンナーは、200超の沸点を有する。

【0078】

シンナーは、好ましくは、ベンジルアルコール、スチレン化フェノール、エトキシ化フェノール、フェノール基を含有する芳香族炭化水素樹脂、特にNovares(登録商標)LS500、LX200、LA300又はLA700グレード(Ruetgers製)、ジイソプロピルナフタレン及びカルダノールからなる群から選択される。

【0079】

ベンジルアルコールが特に好ましい。

【0080】

フェノール基を含有するシンナーもまた促進剤として有効である。

【0081】

組成物は、少量のシンナーのみを含有していることが好ましい。25重量%未満、より好ましくは15重量%未満、特に10重量%未満のシンナーが含有されていることが好ましい。これにより、低排出性又は無排出性のエポキシ樹脂生成物が得られる。

【0082】

好適な充填材は、特に、任意選択により特にステアリン酸塩といった脂肪酸でコーティングされた重質若しくは沈降炭酸カルシウム、重晶石(重晶石)、タルク、石英粉末、珪砂、炭化ケイ素、黒雲母、苦灰石、珪灰石、カオリン、雲母(カリウムケイ酸アルミニウム)、分子ふるい、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、シリ

10

20

30

40

50

カ、セメント、石膏、フライアッシュ、カーボンブラック、グラファイト、アルミニウム、銅、鉄、亜鉛、銀若しくは鋼などの金属粉末、PVC粉末又は中空ビーズである。

【0083】

炭酸カルシウム、石英粉末及び珪砂が好ましい。

【0084】

組成物は、任意選択により、さらなる助剤及び添加剤、特に以下のものを含む：

- 反応性希釈剤、特に既述のもの、又は、エポキシ化大豆油若しくはアマニ油、アセト酢酸基を含有する化合物、特にアセトアセチル化ポリオール、ブチロラクトン、炭酸塩、アルデヒド、イソシアネート又は反応性基を有するシリコーン；

- 溶媒；

- さらなるアミン、特に、特にベンジルアミン若しくはフルフリルアミンなどのモノアミン、又は、特に、4, 4' -、2, 4' 及び/若しくは2, 2' - ジアミノジフェニルメタン、2, 4 - 及び/若しくは2, 6 - トリレンジアミン、3, 5 - ジメチルチオ - 2, 4 - トリレンジアミン及び/若しくは3, 5 - ジメチルチオ - 2, 6 - トリレンジアミン、3, 5 - ジエチル - 2, 4 - トリレンジアミン及び/若しくは3, 5 - ジエチル - 2, 6 - トリレンジアミンなどの芳香族ポリアミン；

-メルカプト基を有する化合物、特に液体メルカプタン - 末端ポリスルフィドポリマー、メルカプタン - 末端ポリオキシアルキレンエーテル、メルカプタン - 末端ポリオキシアルキレン誘導体、チオカルボン酸のポリエステル、2, 4, 6 - トリメルカプト - 1, 3, 5 - トリアジン、トリエチレングリコールジメルカプタン又はエタンジチオール；

- ポリマー、特にポリアミド、ポリスルフィド、ポリビニルホルマール (P V F)、ポリビニルブチラール (P V B)、ポリウレタン (P U R)、カルボキシル基を有するポリマー、ポリアミド、ブタジエン - アクリロニトリルコポリマー、スチレン - アクリロニトリルコポリマー、ブタジエン - スチレンコポリマー、特にエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、イソプレン、酢酸ビニル若しくはアルキル (メタ) アクリレートを含む群に由来する不飽和モノマーのホモ - 若しくはコポリマー、特にクロロスルホン化ポリエチレン若しくはフッ素含有ポリマー又はスルホンアミド - 変性メラミン；

- 繊維、特にガラスファイバー、炭素繊維、金属繊維、セラミック繊維、又は、ポリアミド繊維若しくはポリエチレン繊維などのポリマー繊維；

- 顔料、特に二酸化チタン、酸化鉄又は酸化クロム (I I I) ；

- レオロジー変性剤、特に増粘剤又は沈降防止剤；

- 接着向上剤、特にオルガノアルコキシシラン；

- 難燃性物質、特に、既述の水酸化アルミニウム又は水酸化マグネシウム充填材、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、硼酸 (B (O H)₃)、硼酸亜鉛、リン酸亜鉛、硼酸メラミン、メラミンシアヌレート、ポリリン酸アンモニウム、メラミンリン酸塩、ピロリン酸メラミン、ポリ臭化ジフェニルオキシド又はジフェニルエーテル、特に、ジフェニルクレジルリン酸塩、レゾルシノールビス (ジフェニルホスフェート)、レゾルシノールジホスフェートオリゴマー、テトラフェニルレゾルシノールジホスフェイト、エチレンジアミンジホスフェート、ビスフェノール A ビス (ジフェニルホスフェート)、トリス (クロロエチル) リン酸塩、トリス (クロロプロピル) リン酸塩、トリス (ジクロロイソプロピル) リン酸塩、トリス [3 - プロモ - 2, 2 - ビス (プロモメチル) プロピル] リン酸塩などのリン酸塩、テトラプロモビスフェノール A、ビスフェノール A のビス (2, 3 - ジプロモプロピルエーテル)、臭素化エポキシ樹脂、エチレンビス (テトラプロモフタルイミド)、エチレンビス (ジプロモノルボルナンジカルボキシイミド)、1, 2 - ビス (トリプロモフェノキシ) エタン、トリス (2, 3 - ジプロモプロピル) イソシアヌレート、トリプロモフェノール、ヘキサプロモシクロドデカン、ビス (ヘキサクロロシクロペンタジエノ) シクロオクタン又はクロロパラフィン；又は

- 添加剤、特に分散パラフィンワックス、フィルム形成助剤、湿潤剤、均展剤、脱泡剤、脱気剤、酸化、熱、光若しくはUV放射線に対する安定剤、又は殺生剤。

【0085】

10

20

30

40

50

組成物は、さらなる助剤、並びに、添加剤、特に顔料、湿潤剤、均展剤及び/又は脱泡剤を含むことが好ましい。

【0086】

組成物において、エポキシ基の数に対するエポキシ基に対して反応性である基の数の比は、0.5 ~ 1.5、特に0.7 ~ 1.2の範囲内であることが好ましい。

【0087】

組成物中に存在する第一級及び第二級アミノ基、並びに、エポキシ基に対して反応性であるいずれかの存在する他の基は、エポキシ基と反応して、その開環（付加反応）をもたらす。主にこの反応の結果、組成物は重合し、これにより硬化する。

【0088】

組成物の樹脂成分及び硬化剤成分は個別の容器に保管される。組成物のさらなる構成成分が樹脂成分又は硬化剤成分の構成成分として存在していてもよく；エポキシ基に対して反応性であるさらなる構成成分は、硬化剤成分の構成成分であることが好ましい。さらなる構成成分が、専用の個別の成分として存在していることも同様に可能である。

【0089】

樹脂成分又は硬化剤成分の保管に好適な容器は、特に、バット、ペール缶、バッグ、バケツ、缶、カートリッジ又はチューブである。この成分は保管可能であり、これは、数ヶ月から1年間又はそれ以上の間、使用に関連する程度にそれぞれの特性に変化が生じることなく、使用前に保管が可能であることを意味する。エポキシ樹脂組成物の使用のために、成分は、塗布の直前又はその最中に互いに混合される。樹脂成分と硬化剤成分との混合比は、エポキシ基に対して反応性である硬化剤成分の基が、上記のとおり、樹脂成分のエポキシ基に対して好適な比であるように選択されることが好ましい。重量部で、樹脂成分と硬化剤成分との混合比は、典型的には、1 : 10 ~ 10 : 1の範囲内である。

【0090】

成分は好適な方法により混合され；この混合は、連続的に、又は、バッチ式で行われ得る。混合が塗布の直前に行われない場合、成分の混合と塗布との間における時間が長くなりすぎないように、及び、塗布がポットライフの期間中に行われるよう気を付けなければならない。混合は、特に、周囲温度、典型的には約5 ~ 40、好ましくは約10 ~ 35の範囲内で行われる。

【0091】

化学反応による硬化は、上記のとおり、2つの成分の混合により開始する。硬化は、典型的には、0 ~ 150の範囲内の温度で進行する。硬化は周囲温度で進行することが好ましく、典型的には、数日間から数週間にわたる。この期間は、温度、構成成分の反応性、及び、その化学量論を含む要因に応じ、並びに、促進剤の存在に応じる。

【0092】

組成物は少なくとも1種の基材に塗布され、以下の基材が特に好適である：

- ガラス、ガラスセラミック、コンクリート、乳鉢、セメントスクリード、繊維セメント、レンガ、タイル、石膏及び花崗岩又は大理石などの天然石；

- PCC（ポリマー - 変性セメント乳鉢）又はECC（エポキシ樹脂 - 変性セメント乳鉢）系補修又は均展化合物；

- 亜鉛めっき又はクロム - めっき金属などの表面品質向上金属又は合金を含む、アルミニウム、鉄、鋼、銅、他の非鉄金属などの金属又は合金；

- アスファルト又はビチューメン；

- 皮革、生地、紙、木材、例えばフェノール系、メラミン若しくはエポキシ樹脂といった樹脂と接着された木質材料、樹脂生地複合体、又は、さらなるいわゆるポリマー複合体；

- 各事例において、未処理であるか、又は、例えばプラズマ、コロナ若しくは火炎により表面処理されている、硬質及び可撓性PVC、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、PMMA、ABS、SAN、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、PUR、POM、TPO、PE、PP、EPM又はEPDMなどのプラスチック；

- 炭素繊維強化プラスチック（CFP）、ガラスファイバー強化プラスチック（GFP

10

20

30

40

50

)及びシート成形化合物(SMC)などの繊維強化プラスチック;

-特にEPS、XPS、PUR、PIR、岩綿、ガラスウール又は気泡ガラス製の遮蔽フォーム;

-コーティング又は塗布された基材、特に塗布されたタイル、コーティングされたコンクリート、粉末コーティングされた金属若しくは合金、又は、塗布された金属シート;

-コーティング、塗料又はワニス、特にコーティングされたフロアであって、さらなるフロア被覆層でオーバーコートされたもの。

【0093】

必要である場合には、基材は、特に物理的及び/又は化学的クリーニング法により、又は、活性化剤若しくはプライマーの塗布により、塗布の前に前処理が可能である。

10

【0094】

上記の組成物の硬化により硬化組成物が得られる。

【0095】

上記の組成物は、コーティング、プライマー、接着剤、シーラント、封入化合物、キャスト樹脂として、又は、特に、CFRP若しくはGFRPなどの繊維複合体用マトリックスとして有利に使用される。「コーティング」という用語はまた、プライマー、塗料、ワニス及びシーラントを包含する。

【0096】

組成物はコーティング又は接着剤として用いられることが好ましい。

【0097】

上記の組成物は、より好ましくはコーティングとして用いられる。ここで、コーティングとは、ある領域に塗布されるすべての種類のカバー、特にフロアカバー、塗料、ワニス、シーラント、プライマー又は保護コーティング、特に、頑丈な腐食保護のためのものを意味すると理解される。

20

【0098】

組成物は、オフィス、産業ホール、体育館若しくは冷却空間などの屋内用、又は、バルコニー、テラス、駐車デッキ、橋若しくは屋根などの屋外用のフロアカバー又はフロアコーティングとして、コンクリート、セメント、金属、プラスチック又は木材用であって、例えば、木材構造物、車両、載荷場、タンク、サイロ、シャフト、パイプライン、機械又は鋼製構造物(例えば船舶、栈橋、海洋プラットフォーム、ロックゲート、水力発電所、河川構造物、水泳プール、風力タービン、橋、煙突、クレーン又は矢板壁)の表面シーリング用の保護コーティングとして、又は、アンダーコート、プライマーコート若しくは耐食プライマーとして、又は、表面の疎水化のためのものとして特に好適である。

30

【0099】

特に、上記の組成物は、例えばEmicode(EC1 Plus)、AgBB、DIBt、Der Blaue Engel、AFSSET、RTS(M1)及びUS Green Building Council(LEED)に従って、環境品質シールを有する低排出性コーティングにおいて有利に用いられる。

【0100】

コーティングとしての使用について、組成物は、低粘度及び良好な均展性を有する流体コンシステンシーを有利に有する。混合組成物は、ポットライフの期間中において、典型的には、約50µm~約5mmの層を有する薄膜として、典型的には周囲温度で基材の表面に塗布される。塗布は、特に、コーティングされる基材上に注ぎ出し、その後、例えば塗工バー又はクシメ鏝を用いて均質にならずにより行われる。塗布はまた、例えば鋼への耐食コーティングとして、ブラシ若しくはローラ、又は、スプレー塗布の形態で行うことが可能である。典型的には、硬化は、広く多様な異なる基材に対して良好な接着性を有する、実質的に均質で、光沢があり、及び、非粘着性の高硬度のフィルムをもたらす。

40

【0101】

本発明はさらに、以下の工程を含むコーティング法を提供する:

(i)上記の組成物の成分を混合すること、

50

(i i) ポットライフ中に混合した上記組成物を基材に適用すること、
続いて、混合した上記組成物を硬化させること。

【 0 1 0 2 】

完全に、又は、部分的に硬化した組成物にさらなるコーティングを塗布することが可能であり、この場合、前記さらなる層は、同様に、エポキシ樹脂組成物、又は、他の材料、特にポリウレタン又はポリウレアコーティングであり得る。

【 0 1 0 3 】

既述の組成物を接着剤として使用することも特に好ましい。接着剤として用いられる場合、成分を混合した後、これは、典型的には、構造的に粘特性を有するペースト状のコンシステンシーを有する。塗布においては、混合した接着剤は、ポットライフ中に互いに結合されるべき基材の少なくとも一方に塗布され、2つの基材が接続されて、接着剤のオープンタイム内に接着性の結合が形成される。

【 0 1 0 4 】

混合した接着剤は、特に、ブラシ、ロール、スパチュラ、ドクターブレード若しくはコテによって、又は、チューブ、カートリッジ若しくは計量装置から塗布される。

【 0 1 0 5 】

接着剤は、建築業における使用について、特に、鋼構成材又は炭素繊維強化複合プラスチック (C F R P) 製の構成材による建築構造物の強化について、特に橋若しくはコンクリートタワーといった結合されたプレキャストコンクリートコンポーネントを含む構造物について (例えば、風力タービン、シャフト、パイプライン又はトンネル)、又は、結合された天然石、セラミック構成材、又は、繊維セメント、鋼、鋳鉄、アルミニウム、木材若しくはポリエステル製の部品を含む構造物について、穿孔中のアンカー又は棒鋼のアンカー、例えば、手すり、高欄若しくは戸枠の固定について、特に、コンクリート維持管理における縁、孔若しくは結合部の充填などの補修について、又は、ポリ塩化ビニル (P V C)、可塑性付与されたポリオレフィン (C o m b i f l e x (登録商標)) 若しくは接着変性クロロスルホン化ポリエチレン (H y p a l o n (登録商標)) のフィルムのコンクリート又は鋼に対する結合について特に好適である。

【 0 1 0 6 】

さらなる使用分野は、特に接着剤乳鉢、アセンブリ接着剤、特に C R P 又は鋼構成材のコンクリート、れんが積み又は木材に対する結合のためのものなどの強化接着剤として、例えば橋構成材、サンドイッチ構成材接着剤、ファサード構成材接着剤、強化用接着剤、車体構造用接着剤又は風力タービンのロータブレード用のハーフシェル (h a l f - s h e l l) 接着剤のための構成材接着剤としての建築業又は製造業における構造結合に関する。

【 0 1 0 7 】

このようなエポキシ樹脂接着剤は、同様に、亀裂、クラック又はドリルホールなどのキャビティの充填に好適であり、ここで、接着剤は、キャビティに充填又は注入されて、硬化後にキャビティを満たし、及び、キャビティのフランクと、嵌合されているように互いに結合するか又は付着する。

【 0 1 0 8 】

本発明は、以下の工程を含む結合方法をさらに提供する：

(i) 上記の組成物の成分を混合すること、

(i i) ポットライフ中に、混合した上記組成物を、

- 互いに結合すべき基材の少なくとも一方に適用し、かつこれらの基材を接合してオープンタイム内に結合を形成すること、又は

- 2つ又はそれを超える基材間のキャビティ又は隙間に適用し、かつ任意選択でオープンタイム内に、このキャビティ又は隙間にアンカーを挿入すること、

続いて、混合した上記組成物を硬化させること。

【 0 1 0 9 】

ここで、「アンカー」とは、より具体的には、鉄筋、寸切ボルト又はボルトを指す。ア

10

20

30

40

50

ンカーは特に、その一部が嵌合されているように結合していると共に、その一部が突出して施工荷重を支えることが可能であるように壁、天井又は基礎に接着剤により結合又はアンカーされる。

【0110】

同等又は異なる基材を結合し得る。

【0111】

上記の組成物の塗布及び硬化、又は、コーティング法若しくは結合方法により、組成物でコーティング又は結合された物品が得られる。この物品は、建築構造物若しくはその一部、特に地上若しくは地下の建築構造物、オフィス、産業用ホール、スポーツホール、冷凍室、サイロ、橋、屋根、階段、バルコニー、テラス若しくは駐車デッキであり得、又は、工業製品又は消費者商品であってもよく、特に栈橋、海洋プラットフォーム、ロックゲート、クレーン、隔壁、パイプライン若しくは風力タービンのロータブレード、又は、特に、自動車、トラック、鉄道車両、船舶、航空機若しくはヘリコプターなどの輸送手段、又は、それらの設置可能なコンポーネントであり得る。

10

【0112】

それ故、本発明はさらに、既述のコーティング法から、又は、既述の結合方法から得られる物品を提供する。

【0113】

上記の組成物は、有利な特性のために特筆すべきものである。特にコーティングとして容易且つ良好な加工性を有し、迅速に硬化し、並びに、特に湿潤及び低温条件下においても、すぐにその上を歩行可能であり、及び/又は、すぐに加工可能である。特に、良好な表面及び低い黄変の傾向を有する機械的に高品質なコーティングが達成されている。

20

【実施例】

【0114】

本明細書中以下において、実施例を示すが、これらは、記載されている本発明を明らかにすることが意図するものである。当然のように、本発明は、これらの記載されている実施例には限定されない。

【0115】

「AHEW」は、アミン水素換算重量を表す。

【0116】

「EEW」は、エポキシ換算重量を表す。

30

【0117】

「標準気象条件」とは、 23 ± 1 の温度及び $50 \pm 5\%$ の相対空気湿度を指す。

【0118】

計測方法の説明：

粘度を、恒温化 Rheotec RC30 コーン - プレート粘度計 (コーン径 50 mm、コーン角度 1° 、コーン先端プレート距離 0.05 mm、せん断速度 10 s^{-1}) で計測した。

【0119】

アミン値を、滴定 (酢酸中の 0.1 N HClO_4 対クリスタルバイオレット) により測定した。

40

【0120】

用いた物質及び略語：

Sikafloor (登録商標) - 264N (A) Sikafloor (登録商標) - 264N 成分 A (RAL 5005)、エポキシ樹脂フロアコーティングの充填顔料樹脂成分、EEW 450 g / 当量 (Sika 製)

B - EDA N - ベンジルエタン - 1, 2 - ジアミン、以下に記載のとおり調製、AHEW 50.1 g / 当量

B - PDA N - ベンジルプロパン - 1, 2 - ジアミン、以下に記載のとおり調製、AHEW 54.8 g / 当量

50

T E T A トリエチレンテトラミン、A H E W 約 2 8 g / 当量 (技術グレード、H u n t s m a n 製)

付加物 - 1 プロピレン - 1 , 2 - ジアミン及び技術グレード o - クレジルグリシジルエーテルの付加物、以下に記載のとおり調製、A H E W 9 0 g / 当量

J e f f a m i n e (登録商標) D - 2 3 0 平均分子量約 2 4 0 g / m o l のポリオキシプロピレンジアミン、A H E W 6 0 g / 当量 (H u n t s m a n 製)

硝酸 C a 溶液 5 0 重量 % の水中の硝酸カルシウム四水和物

A n c a m i n e (登録商標) K 5 4 2 , 4 , 6 - トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール (A i r P r o d u c t s 製)

【 0 1 2 1 】

N - ベンジルエタン - 1 , 2 - ジアミン (B - E D A) :

最初に、丸底フラスコに 1 8 0 . 3 g (3 m o l) のエチレン - 1 , 2 - ジアミンを、窒素雰囲気下に室温で仕込んだ。よく攪拌しながら、1 0 6 . 0 g (1 m o l) のベンズアルデヒドの 1 2 0 0 m l のイソプロパノール中の溶液をゆっくりと滴下し、混合物を 2 時間攪拌した。次いで、反応混合物を、連続水素化装置中において、P d / C 固定床触媒と共に、8 0 b a r の水素圧力、8 0 の温度及び 5 m l / 分の流量で水素化した。反応を監視するために、赤外分光法を用いて、約 1 6 6 5 c m ⁻¹ のイミンバンドが消失したかどうかを確認した。その後、水素化溶液をロータリーエバポレータにおいて 6 5 で濃縮して、未反応のエチレン - 1 , 2 - ジアミン、水及びイソプロパノールを除去した。このようにして得た反応混合物は、6 7 8 m g K O H / g のアミン値を有する清透で、薄い黄色がかかった液体であった。5 0 g のこの液体を 8 0 、減圧下に蒸留し、3 1 . 3 g の留出物を、6 0 ~ 6 5 の蒸気温度及び 0 . 0 6 m b a r で収集した。2 0 で 8 . 3 m P a · s の粘度、7 5 0 m g K O H / g のアミン値、及び、G C による測定で 9 7 % 超の純度を有する無色の液体が得られた。

【 0 1 2 2 】

N - ベンジルプロパン - 1 , 2 - ジアミン (B - P D A) :

最初に、丸底フラスコに、4 4 4 . 8 g (6 m o l) のプロパン - 1 , 2 - ジアミンを窒素雰囲気下に室温で仕込んだ。よく攪拌しながら、2 1 2 . 2 g (2 m o l) のベンズアルデヒドの 1 , 5 0 0 m l のイソプロパノール中の溶液をゆっくりと滴下し、混合物を 2 時間攪拌した。次いで、反応混合物を、連続水素化装置中において、P d / C 固定床触媒と共に、9 0 b a r の水素圧力、8 5 の温度及び 5 m l / 分の流量で水素化した。反応を監視するために、赤外分光法を用いて、約 1 6 6 5 c m ⁻¹ のイミンバンドが消失したかどうかを確認した。その後、水素化溶液をロータリーエバポレータにおいて 6 5 で濃縮して、未反応のプロパン - 1 , 2 - ジアミン、イソプロパノール及び水を除去した。清透で薄い黄色がかかった液体が得られた。3 0 0 g のこの液体を 8 0 、減圧下に蒸留し、2 3 7 . 5 g の留出物を、6 0 ~ 6 5 の蒸気温度及び 0 . 0 8 m b a r で収集した。6 8 2 m g K O H / g のアミン値を有する無色の液体を得たところ、これは、¹ H N M R によると、約 2 / 1 の比及び 9 7 % 超の G C 純度を有する、N ¹ - ベンジルプロパン - 1 , 2 - ジアミン及び N ² - ベンジルプロパン - 1 , 2 - ジアミンの混合物であった。

【 0 1 2 3 】

付加物 - 1 :

窒素雰囲気下で最初に仕込んだ 4 . 1 5 k g のプロパン - 1 , 2 - ジアミンを 7 0 に加熱し、次いで、よく攪拌しながら、反応混合物を 7 0 ~ 8 0 の温度として、2 . 9 3 k g の A r a l d i t e (登録商標) D Y - K (o - クレジルグリシジルエーテル、技術グレード、H u n t s m a n 製) を徐々に添加した。8 0 で 1 時間後、反応混合物を冷却し、揮発性構成成分を、薄膜蒸発器 (0 . 5 ~ 1 m b a r 、ジャケット温度 1 1 5) によって蒸留することにより除去した。

【 0 1 2 4 】

エポキシ樹脂組成物の生成 :

実施例 1 ~ 1 7 :

10

20

30

40

50

各実施例について、表 1 ~ 3 に示す硬化剤成分の構成要素を遠心ミキサ (Speed Mixer (商標) DAC 150、FlackTek Inc.) により示した量 (重量部) で混合し、水分を排除しながら保管した。

【0125】

用いた樹脂成分は、表 1 ~ 3 に示した量 (重量部) で、Sika floor (登録商標) - 264N comp. A (青) (Sika 製) であった。

【0126】

次いで、各組成物の 2 つの成分を遠心ミキサにより処理して均質な液体を得、これを以下のとおり直ぐにテストした：

混合から 10 分後に、粘度を 20 で計測した (「粘度 (10')」)。

10

【0127】

ショア D 硬度 ~ DIN 53505 の測定のために、各事例において 2 つの円柱状の試験片 (直径 20 mm、厚さ 5 mm) を作成した。一方を標準気象条件下で保管し、硬度を 1 日後及び 2 日後に計測し (1 d SCC 及び 2 d SCC) ; 他方を 8 及び 80 % 相対湿度で保管し、硬度を 1 日後及び 2 日後に低温状態で計測した (1 d 8 ° / 80 % 及び 2 d 8 ° / 80 %)。

【0128】

第 1 のフィルムコーティングをガラスプレートに 500 µm の層厚で塗布し、これを標準気象条件下で保管 / 硬化を行った。ケーニツヒ硬度 (ケーニツヒペンデュラム硬度、DIN EN ISO 1522 に従って計測) を、1 日後 (「ケーニツヒ硬度 (1 d SCC)」)、2 日後 (「ケーニツヒ硬度 (2 d SCC)」)、4 日後 (「ケーニツヒ硬度 (4 d SCC)」)、7 日後 (「ケーニツヒ硬度 (7 d SCC)」) 及び 14 日後 (「ケーニツヒ硬度 (14 d SCC)」) にこのフィルムで測定した。14 日後、フィルムの外観を評価した (表中において「外観 (SCC)」と示す)。構造を伴わずに、光沢があって非粘着性の表面を有している場合には、フィルムを「良好」と記載した。「構造」とは、表面上のいずれかの種類のマーク又はパターンを指す。構造を伴わない非粘着性の表面を有するが、光沢が低減しているフィルムは「マット」と記載した。

20

【0129】

第 2 のフィルムコーティングをガラスプレートに 500 µm の層厚で塗布し、これを、塗布の直後に、8 及び 80 % 相対湿度で 7 日間保管 / 硬化を行い、次いで、標準気象条件下に 2 週間保管 / 硬化を行った。塗布から 24 時間後、濡れたスポンジを下に配置したポリプロピレン製のボトルトップをフィルム上に置いた。さらに 24 時間後、スポンジ及びボトルトップを取り外し、これをフィルム上の新たな場所に配置し、ここから、次いで、24 時間後にボトルトップを取り外し、再度フィルム上に置き、これを合計で 4 回行った。次いで、外観 (SCC) に係る記載と同じく、このフィルムの外観を評価した (表中において「外観 (8 ° / 80 %)」と示す)。ここでは、各事例において、濡れたスポンジ又はその上のボトルトップによってフィルムに形成された視認可能なマーク数及び種類をも報告した。白色の斑点の数を「ブラッシング」として報告した。塗布の 24 時間後に適用した最初のボトルトップが沈み込むことによって形成されたいずれかのリング状のインプレッションの強度を「リング」として報告した。このようなリング状のインプレッションは、コーティングが、その上を歩行することは可能になっていなかったことを示す。このように硬化したフィルムにおいて、各事例において、8 及び 80 % 相対湿度 (「ケーニツヒ硬度で 7 日後に (7 d 8 ° / 80 %)」)、次いで、さらに 2 日後に SCC で (「ケーニツヒ硬度 (+ 2 d SCC)」)、7 日後に SCC で (「ケーニツヒ硬度 (+ 7 d SCC)」)、及び、14 日後に SCC で (「ケーニツヒ硬度 (+ 14 d SCC)」) 再度ケーニツヒ硬度を測定した。

30

40

【0130】

また、黄変の程度として、耐候試験機中においてストレスをかけた後の色の変化を測定した。このために、さらなるフィルムをガラスプレートに 500 µm の層厚で塗布し、これを標準気象条件下に 2 週間保管 / 硬化を行い、次いで、Q - SUN Daylight

50

- Q光学フィルタ及び340nmで0.51W/m²の光強度を有するキセノンランプを備えるモデルQ-Sun Xenon Xe-1耐候試験機において、65の温度で、72時間(Q-Sun(72h))ストレスをかけた。次いで、対応するストレスをかけていないフィルムに対するストレスをかけたフィルムの色差Eを、シリコン光電ダイオード検出器、光源A、色空間計測インターフェースCIE L*a*b*C*H*を備える、Shenzhen 3NH Technology Co.LTD製のNH310色彩計を用いて測定した。5以下のE値はわずかな黄変を表す。

【0131】

結果を表1～3に報告する。

【0132】

「(Ref.)」と付記した実施例は比較例である。

【0133】

10

20

30

40

50

【表 1】

実施例	1 (Ref.)	2	3 (Ref.)	4 (Ref.)	5	6 (Ref.)
樹脂組成: Sikafloor®-264N (A)	450.0	450.0	450.0	450.0	450.0	450.0
硬化剤組成:						
B-EDA	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1	50.1
硝酸 Ca 溶液	-	2.0	-	-	2.0	-
サリチル酸 ¹	-	-	2.0	-	-	2.0
Ancamine® K54	-	-	-	2.0	2.0	2.0
粘度(10') [Pa·s]	2.2	2.6	2.6	2.2	2.4	2.5
ショア D (1d SCC)	74	78	77	80	78	78
(2d SCC)	77	80	80	80	80	80
ショア D (1d 8°/80%)	29	61	51	45	62	53
(2d 8°/80%)	68	75	74	72	64	74
ケーニツヒ h. [s] (1d SCC)	63	78	67	97	104	95
[s] (2d SCC)	88	104	104	118	140	132
(4d SCC)	99	120	115	130	147	139
(7d SCC)	115	121	131	126	151	157
(14d SCC)	118	126	140	137	156	162
外観(SCC)	良好	良好	良好	良好	良好	良好
Q-SUN (72 h) ΔE	2.9	2.7	5.4	3.8	4.7	6.4
ケーニツヒ h. [s](7d 8°/80%)	17	21	20	25	24	27
[s](+2d SCC)	35	38	42	55	57	56
(+7d SCC)	52	53	59	70	76	76
(+14d SCC)	67	67	78	89	93	95
外観(8°/80%)	良好	良好	マット	マット	良好	マット
ブラッシング	3	3	3	3	3	3
リング	平均	なし	強	わずか	なし	わずか

表 1: 実施例 1~6 の組成及び特性。

¹ B-EDA 中に溶解

【 0 1 3 4 】

10

20

30

40

50

【表 2】

実施例	7 (Ref.)	8	9	10 (Ref.)	11	12 (Ref.)
樹脂組成: Sikafloor®-264N (A)	450.0	450.0	450.0	450.0	450.0	450.0
硬化剤組成:						
B-EDA	50.1	50.1	50.1	50.1	42.6	42.6
TETA	-	-	-	-	4.2	4.2
ベンジルアルコール	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
硝酸 Ca 溶液	-	2.0	2.0	-	2.0	-
Ancamine® K54	-	-	2.0	2.0	2.0	2.0
粘度(10') [Pa·s]	1.4	1.9	1.5	1.4	1.7	1.4
ショア D (1d SCC)	48	52	53	64	60	70
(2d SCC)	64	64	72	73	74	76
ショア D (1d 8°/80%)	8	33	23	13	43	32
(2d 8°/80%)	57	69	64	70	73	72
ケーニツヒ h. [s] (1d SCC)	17	34	48	41	63	62
[s] (2d SCC)	46	56	78	81	91	90
(4d SCC)	45	73	98	192	105	105
(7d SCC)	73	85	104	109	122	113
(14d SCC)	92	104	113	113	136	125
外観(SCC)	良好	良好	良好	良好	良好	良好
Q-SUN (72 h) ΔE	2.7	4.0	4.7	3.4	4.2	2.1
ケーニツヒ h. [s](7d 8°/80%)	7	10	13	10	17	15
[s] (+2d SCC)	14	20	21	18	39	42
(+7d SCC)	14	24	39	35	65	67
(+14d SCC)	35	43	60	60	87	85
外観(8°/80%)	良好	良好	良好	良好	良好	良好
ブラッシング	1	0	1	1	1	1
リング	平均	なし	なし	わずか	なし	なし

表 2: 実施例 7~12 の組成及び特性。

【 0 1 3 5 】

10

20

30

40

50

【表 3】

実施例	13	14 (Ref.)	15	16	17 (Ref.)
樹脂組成: Sikafloor®-264N (A)	450.0	450.0	450.0	450.0	450.0
硬化剤組成:					
B-EDA	32.6	-	-	-	-
B-PDA	-	54.8	54.8	54.8	54.8
付加物-1	13.5	-	-	-	-
Jeffamine® D-230	12.0	-	-	-	-
硝酸 Ca 溶液	2.0	-	2.0	2.0	-
Ancamine® K54	2.0	-	-	2.0	2.0
粘度(10') [Pa·s]	2.9	1.9	1.9	1.7	1.3
ショア D (1d SCC)	71	53	73	70	64
(2d SCC)	76	74	79	77	76
ショア D (1d 8°/80%)	5	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
(2d 8°/80%)	58	29	60	62	48
ケーニツヒ h. [s] (1d SCC)	68	85	94	104	108
[s] (2d SCC)	113	144	154	184	175
(4d SCC)	154	164	175	189	189
(7d SCC)	168	188	202	204	200
(14d SCC)	193	193	204	208	204
外観(SCC)	良好	良好	良好	良好	良好
Q-SUN (72 h) ΔE	5.9	1.9	3.5	4.6	4.1
ケーニツヒ h. [s](7d 8°/80%)	23	53	62	69	67
[s] (+2d SCC)	67	134	147	148	146
(+7d SCC)	80	140	157	168	165
(+14d SCC)	84	140	158	169	165
外観(8°/80%) ブラッシング リング	良好 1 わずか	良好 1 強	良好 1 わずか	良好 1 わずか	マツ 2 強

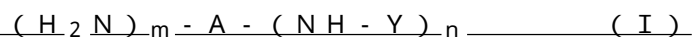
表 3: 実施例 13~17 の組成及び特性。

「n.m.」は「計測不可」を意味する(軟らかすぎる)

本開示は、下記の態様を含む：

< 態様 1 >

硝酸カルシウム、少なくとも一種のエポキシ樹脂、及び下記式 (I) の少なくとも一種のアミンを含む組成物：



(式中、

m は 0 又は 1 であり、n は 1 又は 2 であり、かつ (m + n) は 2 であり、

A は、任意選択で窒素原子又は環式若しくは芳香族成分を含有し、かつ 2 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキレン基であり、かつ

10

20

30

40

50

Yは、1～20個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル又はアラルキル基である)。

< 態様 2 >

硝酸カルシウムが水溶液の形態であることを特徴とする、態様 1 に記載の組成物。

< 態様 3 >

第一級及び/又は第二級アミノ基を有する存在するすべてのアミン100重量部当たり、0.1～20、好ましくは0.2～10、より好ましくは0.3～7、特に0.5～5重量部のカルシウムが存在することを特徴とする、態様 1 又は 2 に記載の組成物。

< 態様 4 >

Aが、1,2-エチレン、1,2-プロピレン、1,3-シクロヘキシレンビス(メチレン)、又は1,3-フェニレンビス(メチレン)であることを特徴とする、態様 1～3のいずれか一項に記載の組成物。

10

< 態様 5 >

Yが、2-エチルヘキシル、2-フェニルエチル、ベンジル、1-ナフチルメチル、及びシクロヘキシルメチルから選択される基であることを特徴とする、態様 1～4のいずれか一項に記載の組成物。

< 態様 6 >

m及びnが、それぞれ1であることを特徴とする、態様 1～5のいずれか一項に記載の組成物。

< 態様 7 >

前記式(I)の前記アミンが、N-ベンジルエタン-1,2-ジアミン、又はN-ベンジルプロパン-1,2-ジアミンであることを特徴とする、態様 1～6のいずれか一項に記載の組成物。

20

< 態様 8 >

エポキシ基1モル当たり、0.1～1.2、好ましくは0.2～1、特に0.2～0.8モルの前記式(I)のアミン由来のアミン水素が存在することを特徴とする、態様 1～7のいずれか一項に記載の組成物。

< 態様 9 >

さらなる促進剤、反応性希釈剤、さらなるアミン、シンナー、及び充填材から選択される少なくとも一種のさらなる構成成分を追加を含むことを特徴とする、態様 1～8のいずれか一項に記載の組成物。

30

< 態様 10 >

2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールを含むことを特徴とする、態様 1～9のいずれか一項に記載の組成物。

< 態様 11 >

2,2(4),4-トリメチルヘキサン-1,6-ジアミン、1,2-,1,3-又は1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、2(4)-メチル-1,3-ジアミノシクロヘキサン、1,3-ビス(アミノメチル)ベンゼン、200～500g/molの範囲内の平均分子量 M_n を有するポリオキシプロピレンジアミン、3-(3-(ジメチルアミノ)プロピルアミノ)プロピルアミン、ビス(6-アミノヘキシル)アミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジプロピレントリアミン、N-(2-アミノエチル)プロパン-1,3-ジアミン、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン、これらと又はさらなるポリアミンとモノエポキシド又はジエポキシドとの付加物、及びマンニヒ塩基からなる群から選択される少なくとも一種のさらなるアミンを含むことを特徴とする、態様 1～10のいずれか一項に記載の組成物。

40

< 態様 12 >

ベンジルアルコール、スチレン化フェノール、エトキシ化フェノール、フェノール基

50

を含有する芳香族炭化水素樹脂、ジイソプロピルナフタレン、及びカルダノールからなる群から選択される少なくとも一種のシンナーを含むことを特徴とする、態様 1 ~ 1.1 のいずれか一項に記載の組成物。

< 態様 1.3 >

以下の工程を含む、コーティング法：

(i) 態様 1 ~ 1.2 のいずれか一項に記載の組成物の成分を混合すること、

(i i) ポットライフ中に混合した前記組成物を基材に適用すること、

続いて、混合した前記組成物を硬化させること。

< 態様 1.4 >

以下の工程を含む、結合方法：

(i) 態様 1 ~ 1.2 のいずれか一項に記載の組成物の成分を混合すること、

(i i) ポットライフ中に、混合した前記組成物を、

- 互いに結合すべき基材の少なくとも一方に適用し、かつ前記基材を接合して、オープンタイム内に結合を形成すること、又は

- 2つ又はそれを超える基材間のキャビティ又は隙間に適用し、かつ任意選択で前記オープンタイム内に、前記キャビティ又は隙間にアンカーを挿入すること、

続いて、混合した前記組成物を硬化させること。

< 態様 1.5 >

態様 1.3 又は 1.4 に記載の方法により得られる物品。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 エディス カセミ
スイス国, 8046 チューリッヒ, レルヒェンライン 8
- (72)発明者 アンドレアス クラマー
スイス国, 8008 チューリッヒ, バルグリストシュトラッセ 106
- (72)発明者 ウルスラ シュタデルマン
スイス国, 8046 チューリッヒ, イン ベーデン 49
- (72)発明者 ウルシュ ブルクハルト
スイス国, 8049 チューリッヒ, アッカーシュタインシュトラッセ 207
- 審査官 松村 駿一
- (56)参考文献 特表2017-530213(JP,A)
特開平08-169938(JP,A)
国際公開第2017/037069(WO,A1)
特開昭58-108221(JP,A)
特開平06-228270(JP,A)
特表2010-516844(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08G 59/68
C08G 59/50
C08G 59/64
C09D 163/00
C09D 7/61