

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-516064

(P2008-516064A)

(43) 公表日 平成20年5月15日(2008.5.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 63/00 (2006.01)	CO8L 63/00 C	4J002
CO8K 5/13 (2006.01)	CO8K 5/13	4J038
CO9J 163/00 (2006.01)	CO9J 163/00	4J040
CO9J 11/06 (2006.01)	CO9J 11/06	
CO9J 4/00 (2006.01)	CO9J 4/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-536063 (P2007-536063)
 (86) (22) 出願日 平成17年10月10日 (2005.10.10)
 (85) 翻訳文提出日 平成19年6月11日 (2007.6.11)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2005/010884
 (87) 国際公開番号 W02006/040108
 (87) 国際公開日 平成18年4月20日 (2006.4.20)
 (31) 優先権主張番号 102004049717.6
 (32) 優先日 平成16年10月11日 (2004.10.11)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

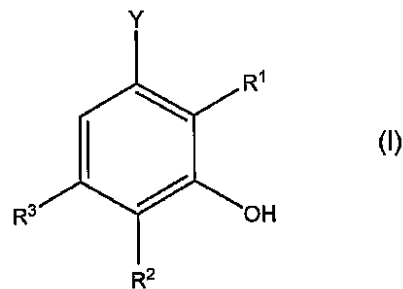
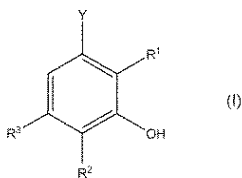
(71) 出願人 391008825
 ヘンケル コマンディットゲゼルシャフト
 アウフ アクチエン
 Henkel KGaA
 ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘ
 ンケルシュトラッセ 67
 Henkelstrasse 67, D-
 40589 Duesseeldorf, G
 ermany
 (74) 代理人 100081422
 弁理士 田中 光雄
 (74) 代理人 100101454
 弁理士 山田 卓二
 (74) 代理人 100083356
 弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐老化性被覆剤および接着剤複合材料

(57) 【要約】

本発明は、硬化性成分および一般式 (I) :



〔式中、Y = カルボキシル基、カルボキシレート基、またはヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基および/またはカルボキシレート基によって場合により置換されてよい直鎖あるいは分枝アルキル基；R¹，R²，およびR³ = (互いに独立して) HまたはOHであって、R¹およびR³は同時にはヒドロキシル基でない〕で示されるm - ヒドロキシベンゼン誘導体を含んでなり、

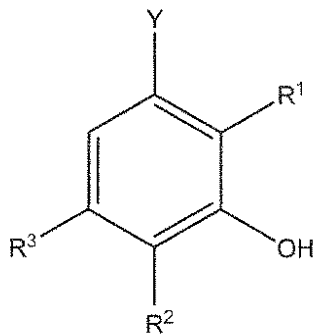
但し、硬化性成分が多成分エポキシベースの系の熱硬化性成分である場合、硬化性組成物は銅族および亜鉛族の遷移金属酸化物を含有せず、および、硬化性成分がエ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硬化性成分および一般式 (I) :

【化 1】



(I)

10

〔式中、Yは、カルボキシ基、カルボキシレート基またはヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基および/またはカルボキシレート基によって場合により置換されていてよい直鎖あるいは分枝アルキル基であり；

R¹、R²、およびR³は、互いに独立して、同じまたは異なる、水素またはヒドロキシ基であって、R¹およびR³は同時にはヒドロキシ基でない〕

で示される少なくとも一つのm-ヒドロキシベンゼン誘導体を含んでなり、

但し、硬化性成分が多成分エポキシベースの系の熱硬化性成分である場合、硬化性組成物は銅族および亜鉛族の遷移金属酸化物を含有せず、および、硬化性成分がエポキシ系熱硬化性成分である場合、それは自己硬化性成分ではない、硬化性組成物。

【請求項 2】

放射線、熱、触媒的に、または化学的硬化剤によって硬化可能であることを特徴とする、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

化学的硬化剤は、硬化性成分と反応して組成物を硬化させるものである、請求項 2 に記載の硬化性組成物。

【請求項 4】

硬化性成分は、エポキシ化合物、(メタ)アクリル酸およびそのエステル、およびポリオールからなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 5】

硬化性成分は、アミン硬化性エポキシ化合物またはポリイソシアネート硬化性ポリオールであることを特徴とする、請求項 4 に記載の硬化性組成物。

【請求項 6】

エポキシ化合物は、ビスフェノール A - エピクロロヒドリン付加物であることを特徴とする、請求項 5 に記載の硬化性組成物。

【請求項 7】

一分子中に少なくとも 2 個の窒素原子と少なくとも 2 個の活性アミノ水素原子を有するポリアミンを硬化剤として使用することを特徴とする、請求項 5 および 6 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 8】

基 R¹、R² または R³ の 1 個または 2 個はヒドロキシ基であることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 9】

一般式 (I) の化合物は、全硬化性組成物に基づき 10 重量%より少ない量で存在することを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の硬化性組成物。

50

【請求項 10】

一般式 (I) の化合物は、全硬化性組成物に基づき 0.5 ~ 9 重量%、好ましくは 2 ~ 6 重量% の量で存在することを特徴とする、請求項 9 に記載の硬化性組成物。

【請求項 11】

一般式 (I) の化合物は、鉄 (III) と相互作用していることを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 12】

一般式 (I) の化合物は、鉄 (III) 錯体の形で存在することを特徴とする、請求項 11 に記載の硬化性組成物。

【請求項 13】

硬化性組成物は、被覆組成物または接着剤であることを特徴とする、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 14】

低温硬化性であることを特徴とする、請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 15】

100 より低い温度で硬化性であることを特徴とする、請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 16】

15 と 95 の間の温度で硬化性であることを特徴とする、請求項 15 に記載の硬化性組成物。

【請求項 17】

100 未満で硬化性であって、硬化性成分としてエポキシ化合物、および硬化剤として少なくとも 2 個のアミノ基を有するアミンを含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載の硬化性組成物。

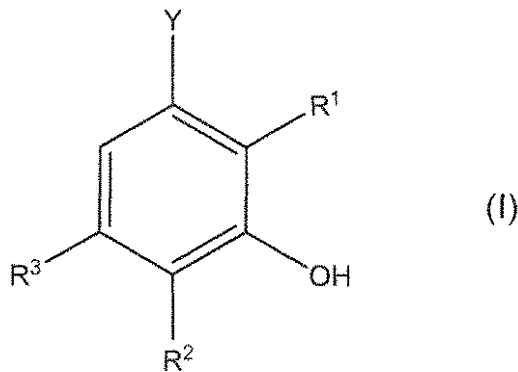
【請求項 18】

Y はカルボキシル基であることを特徴とする、請求項 17 に記載の硬化性組成物。

【請求項 19】

一般式 (I) :

【化 2】



〔式中、Y は、カルボキシル基、カルボキシレート基またはヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基および / またはカルボキシレート基によって場合により置換されていてよい直鎖あるいは分枝アルキル基であり；

R¹, R², および R³ は、互いに独立して、同じまたは異なる、水素またはヒドロキシル基であって、R¹ および R³ は同時にはヒドロキシル基でない〕

で示される m - ヒドロキシベンゼン誘導体の、被覆材または接着剤における老化抑制剤としての使用であって、

但し、被覆材または接着剤がその硬化性成分として多成分エポキシベースの系の熱硬化性成分を有する場合、被覆材または接着剤は銅族および亜鉛族の遷移金属酸化物を含有せ

10

20

30

40

50

ず、および、被覆材または接着剤がその硬化性成分としてエポキシ系熱硬化性成分を有する場合、それは自己硬化性成分ではない、使用。

【請求項 20】

前記一般式 (I) の化合物は、鉄 (III) と相互作用していることを特徴とする、請求項 19 に記載の使用。

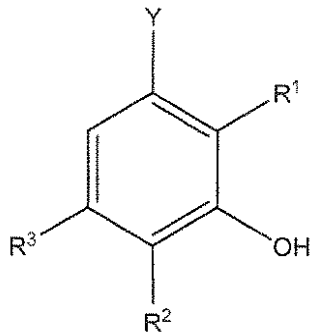
【請求項 21】

前記一般式 (I) の化合物は、鉄 (III) 錯体の形で存在することを特徴とする、請求項 20 に記載の使用。

【請求項 22】

基材を硬化性組成物で被覆することを含む方法であって、該硬化性組成物は、硬化性成分および一般式 (I) :

【化 3】



〔式中、Y は、カルボキシル基、カルボキシレート基またはヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基および / またはカルボキシレート基によって場合により置換されていてよい直鎖あるいは分枝アルキル基であり；

R¹, R², および R³ は、互いに独立して、同じまたは異なる、水素またはヒドロキシル基であって、R¹ および R³ は同時にはヒドロキシル基でない〕

で示される少なくとも一つの m - ヒドロキシベンゼン誘導体を含んでなり、

但し、硬化性成分が多成分エポキシベースの系の熱硬化性成分である場合、硬化性組成物は銅族および亜鉛族の遷移金属酸化物を含有せず、および、硬化性成分がエポキシ系熱硬化性成分である場合、それは自己硬化性成分ではない、方法。

【請求項 23】

硬化性組成物は硬化剤を含むか、または、熱 - または放射線 - 硬化性であって、これを硬化する、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

硬化性組成物は硬化剤を含むか、または熱硬化性であって、硬化性被覆物が 2 つの基材間に配置されるように更なる基材を接触させ、および、更なる段階で被覆物を硬化させる、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

使用する基材は金属基材である、請求項 22 ~ 24 のいずれかに記載の方法。

【請求項 26】

金属基材は、アルミニウム、スチール、銅、またはそれらの合金からなる群から選択され、当該金属基材は、亜鉛めっきされ、または油脂加工されたものであってよい、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

前記一般式 (I) の化合物は、鉄 (III) と相互作用していることを特徴とする、請求項 22 ~ 26 のいずれかに記載の方法。

【請求項 28】

前記一般式 (I) の化合物は、鉄 (III) 錯体の形で存在することを特徴とする、請求項 27 に記載の硬化性組成物。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化状態において、特に湿潤環境において、耐老化性である硬化性組成物に関する。より詳しくは、本発明は、耐老化性を付与する添加剤を含んでなる被覆材および接着剤、並びに、これらの添加剤の被覆材および接着剤における使用に関する。

【背景技術】

【0002】

表面被覆材の基材表面への接着は、被覆材の耐久機能にとって極めて重要である。この点で、とりわけ、最高の耐久性で2つの基材を互いに結合させるための接着剤に対して、
10 厳しい要求が課される。そのような接着剤の接着強度は、接着剤と接着剤が塗布されるべき基材の間の適合性、即ち、接着剤と基材間の接着力に依存する。しかし、その上、接着強度は、接着剤自体の粘着力によっても決まる。接着剤の組成物における僅かな変更でさえ、接着強度の激しい低下を引き起こすことがあり、それ故に、接着剤を完全に使用できなくなるか、若しくは、そのような接着剤を用いて形成された接着を弱め、或いは、これを完全に破壊されさえすることがある。

【0003】

したがって、接着剤をまさに処方する際に、当該接着剤に供給される個々の成分がその接着強度に悪影響を及ぼさないようにしておくことが必要である。さらに、環境影響の結果として、それ故に接着剤の老化の結果として、接着層は、一定期間にわたって、もはや
20 2つの成分の強固な接合を確保できない程度に、その接着強度の減損を被り得る。

【0004】

例えばエポキシ樹脂接着剤を使用する金属の構造接着などにおける、特に、硬化工ポキシ樹脂の金属への接着は、老化過程の結果として、特に水分の影響下で著しく低下する。

【0005】

特定の原因は接着層への水の移行であって、それによって、接着剤の金属表面への接着が低下する。

【0006】

高湿度条件下で接着を促進させるために、一般的にはプライマー（下塗り）と称されるもので、メタリックな表面に前処理がなされる。これもやはり、さらなる作業ステップを
30 必要とし、接着剤結合に関わる作業工程を引き延ばし、コストアップを生じさせる。その上、多くの場合、例えば車体修理領域での事故修理などでは、これらの前処理方法は限られた程度でしか使用できない。このことは、特に、車体修理構造物においてよく用いられるスチールまたはアルミニウム部品について当てはまるが、それは、二成分形エポキシ樹脂接着剤のスチールまたはアルミニウムへの接着は、特に基材前処理が不十分な場合には、非常に劣ることが多いからである。

【0007】

これらの老化過程の結果、接着剤は、柔軟性、粘着力または接着性、若しくは一以上の他の重要な特性を失うことがある。

【0008】

とりわけ接着剤が屋外で使用される場合には、確実に、接着強度の損失につながる、例えば水分によってもたらされる変化が全く起こらないか、または、避けられないほど僅かな程度でしか起こらないようにすることが必要である。

【0009】

この必要性は、水分などの環境条件の影響下でさえ改善された長期的安定性を接着層に与えるべく提案される様々な可能性を導いてきた。

【0010】

従って、例えば、先行技術には、典型的な条件下でのアルミニウム表面への接着が充分である熱硬化性エポキシ樹脂接着剤が開示されている。しかし、これらの接着剤に影響を及ぼす不都合な結果は、厳しい条件下での用途にとっては耐老化性が充分でないというこ
50

とである。

【 0 0 1 1 】

GB 2 222 592 Aには、ポリヒドロキシ化ベンゼン誘導体による金属表面の前処理が記載されている。この更なる作業ステップを避けるために、ある場合には、接着剤組成物を添加剤と混合することも推奨される。従って、GB 2 222 592 Aには、金属表面を、熱硬化性一成分形の系、即ち、化学的硬化剤などの更なる成分を添加せずに熱への暴露により自己硬化する系で被覆することが記載されるとともに、少なくとも100の温度でそのような系を硬化させ、該組成物はポリヒドロキシ化ベンゼン誘導体を含み得ることが記載されている。

【 0 0 1 2 】

耐老化性を向上させるために、熱硬化性組成物において、金属酸化物をポリヒドロキシアール化合物と組み合わせて使用することは、EP 0 458 521 A2から既知であるが、やはり、硬化させるためには少なくとも100の温度が必要とされる。EP 0 458 521 A2は、EP 0 458 521 A2の請求項1に従って使用すべき金属酸化物を、例えば組成物の揺変性などのような他の機能を有する酸化物が、または、充填剤として働く酸化物から範囲限定するものである。使用すべき金属酸化物として、EP 0 458 521は、周期律表の遷移金属（特に銅および亜鉛の下位群のもの）の酸化物を包含する。しかし、そのような遷移金属酸化物を用いることは、様々な理由、とりわけ経済的な理由で望ましくない。

【 0 0 1 3 】

JP 08198945（抄録）には、芳香族ヒドロキシ化合物と充填剤を含むアミン硬化性エポキシ樹脂が開示されている。

【 0 0 1 4 】

WO 00/34405 Aには、芳香族カルボン酸とヒドロキシ含有ポリマーを含み、接着剤組成物が耐食性を持つように、後者が必然的に少量のカルボキシ官能性モノマー単位を含む接着剤組成物が開示されている。

【 0 0 1 5 】

WO 03/014236 A2には、キレート特性を有する化合物を含む結合剤成分が記載されている。キレート特性を有する開示の化合物は、とりわけ、アミノ基またはメルカプト基を含有する化合物である。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 6 】

本発明を基礎付ける課題は、多数の基材上（特に金属）への下塗りを行わずに使用できるとともに、基材への優れた接着性、並びに、優れた粘着力を備える接着剤を提供することによって、とりわけ、厳しい条件下（厳しい水分など）でさえ、接着組立物の耐老化性を増進することであった。また、例えば添加剤を遷移金属酸化物（特に、銅族と亜鉛族の酸化物）と組み合わせて使用せずに済ませ得ること、更には、二成分形接着剤系、即ち、通常、熱がなくても硬化する系において使用し得ることも、企図するものである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 7 】

驚くべきことに、一般式（I）：

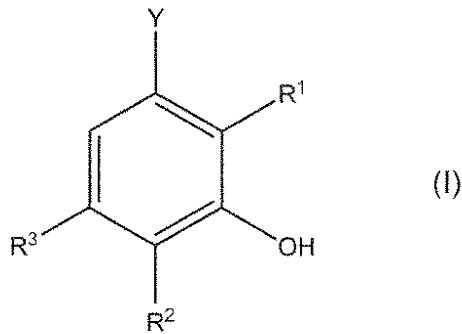
10

20

30

40

【化 1】



10

〔式中、Yは、カルボキシル基、カルボキシレート基またはヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基および/またはカルボキシレート基によって場合により置換されていてよい直鎖あるいは分枝アルキル基であり；

R¹、R²、およびR³は、互いに独立して、同じまたは異なる、水素またはヒドロキシル基であって、R¹およびR³は同時にはヒドロキシル基でない〕

で示されるm-ヒドロキシベンゼン誘導体であって、但し、硬化性成分が多成分エポキシベースの系の熱硬化性成分である場合、硬化性組成物は銅族および亜鉛族の遷移金属酸化物を含有せず、および、硬化性成分がエポキシ系熱硬化性成分である場合、それは自己硬化性成分ではないものは、接着組立物および被覆物の耐老化性を増進するのに著しく適していることが判明した。

20

【0018】

先行技術から既知のいずれの文献にも、本発明の実用にとって、上記化合物の1-Y-3-ヒドロキシ置換パターンが重要であることについて、教示がないことはもちろんのこと、認識すらなされていない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

特に好適な老化抑制剤は、基R¹、R²またはR³の1個または2個がヒドロキシル基を表すものである。

30

【0020】

Yがカルボキシル基またはカルボキシレート基を表す適当な老化抑制剤の例は、特に、3-ヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシサリチル酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、および3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸、並びにそれらの塩である。適当な塩は、特に、上記酸のナトリウム塩およびカリウム塩などのアルカリ金属塩、またはアンモニウム塩である。

【0021】

Yが直鎖あるいは分枝アルキル基を表す適当な老化抑制剤の例は、特に、アルキル基が1~12個、より好ましくは1~6個、最も好ましくは1~4個の炭素原子を含有するものである。メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、およびtert-ブチル基は、特に好適である。これらは、好ましくは、さらに置換された形態であってよく、好ましくは、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、およびカルボキシレート基の群から選択される基を1以上もってよい。例としては、3-エチルフェノール、5-(ヒドロキシメチル)ベンゼン-1,3-ジオール、4-イソブチルベンゼン-1,2-ジオールまたは4-アラニルベンゼン-1,2-ジオールを挙げることができる。

40

【0022】

例えば、接着剤または被覆材などの硬化性組成物における、上述した老化抑制剤の本発明による使用だけでなく、こうして得られた硬化性組成物も、本発明によって提供される。

50

【 0 0 2 3 】

上述した老化抑制剤を例えば接着剤または被覆材などの硬化性組成物において本発明により使用する場合、および、このようにして得られた硬化性組成物のいずれにおいても、一般式 (I) の化合物は鉄 (I I I) と相互作用していることが好ましく、上記した一般式 (I) の化合物は鉄 (I I I) 錯体の形で存在すると特に好ましい。本明細書において本発明として記載された方法にも、同じことが当てはまる。

【 0 0 2 4 】

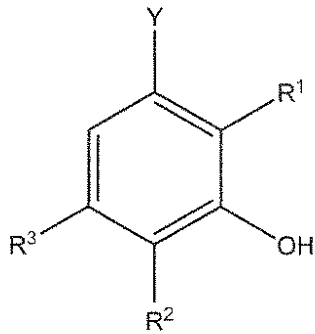
これに関連して、一般式 (I) の老化抑制剤が本発明の範囲内のどこで用いられようと、これらの抑制剤は鉄 (I I I) と相互作用しているのが特に好ましく、上記した一般式 (I) の化合物は鉄 (I I I) 錯体の形で存在すると特に好ましい、とすることができる。

10

【 0 0 2 5 】

従って、本発明によると、
硬化性成分および一般式 (I) :

【 化 2 】



(I)

20

〔式中、Yは、カルボキシル基、カルボキシレート基またはヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基および/またはカルボキシレート基によって場合により置換されていてよい直鎖あるいは分枝アルキル基であり；

R¹、R²、およびR³は、互いに独立して、同じまたは異なる、水素またはヒドロキシル基であって、R¹およびR³は同時にはヒドロキシル基でない〕

30

で示される少なくとも一つのm-ヒドロキシベンゼン誘導体を含んでなり、

但し、硬化性成分が多成分エポキシベースの系の熱硬化性成分である場合、硬化性組成物は銅族および亜鉛族の遷移金属酸化物を含有せず、および、硬化性成分がエポキシ系熱硬化性成分である場合、それは自己硬化性成分ではない、硬化性組成物が、本発明によって提供される。

【 0 0 2 6 】

一般式 (I) の化合物が鉄 (I I I) と相互作用していることは、本発明の好適な態様であるとされ、上記した一般式 (I) の化合物は鉄 (I I I) 錯体の形で存在すると、特に好適である。

40

【 0 0 2 7 】

本発明の組成物中に含まれる硬化性成分は、放射線、熱、触媒的に、または化学的硬化剤によって硬化させることができるものであって、例えば、エポキシ化合物、(メタ)アクリレート(この用語はアクリレートとメタクリレートの両者を表す)、(メタ)アクリル酸またはポリオール硬化 (polyolhaertende) ポリイソシアネートを含んでなる。

【 0 0 2 8 】

多成分系として知られる系、換言すると、一以上の硬化性成分のほかに一以上の硬化剤を含み、その殆どは常温硬化性 (kalthaertend) である系のなかで、二成分形の系は最も重要である。そのような二成分形の系では、硬化性成分は、通常、化学的硬化剤によって硬化し得るものである。

50

【 0 0 2 9 】

二成分形エポキシ接着剤は、例えばアミン硬化性エポキシ系であってよく、その硬化成分はエポキシ成分であり、硬化剤はアミンである。

【 0 0 3 0 】

そのような系におけるエポキシ成分としては、平均して1分子あたり少なくとも2個のエポキシド基を有するポリエポキシドを用いるのが通例である。これらのエポキシ化合物は、飽和または不飽和のいずれであってもよく、脂肪族、脂環式、芳香族またはヘテロ環式であってもよく、ヒドロキシル基を含有してもよい。

【 0 0 3 1 】

これらのエポキシ成分は、多価の、好ましくは二価の、アルコール、フェノール、これらのフェノールの水素化生成物および/またはノボラック(1価または多価フェノールとアルデヒド、とりわけホルムアルデヒドとの、酸性触媒の存在下での反応生成物)に基づくポリグリシジルエーテルであることが好ましい。

【 0 0 3 2 】

多価アルコールのポリグリシジルエーテルもまた適当である。そのような多価アルコールの例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール($n = 1 \sim 20$)、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、グリセロール、および2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンを挙げることができる。

【 0 0 3 3 】

エピクロロヒドリンまたは同様のエポキシ化合物と、脂肪族、脂環式または芳香族ポリカルボン酸、例えばシュウ酸、コハク酸、アジピン酸、グルタル酸、フタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、および二量化リノレン酸とを反応させることによって得られるポリカルボン酸のポリグリシジルエーテルを使用することも可能である。例えば、ジグリシジルアジペート、ジグリシジルフタレート、およびジグリシジルヘキサヒドロフタレートが挙げられる。

【 0 0 3 4 】

特に適当なエポキシ化合物は、エピクロロヒドリンとビスフェノールAまたはビスフェノールFとの間の反応生成物に基づく化合物である。

【 0 0 3 5 】

適当なエポキシ化合物の詳細な目録は、A. M. Paquin、「Epoxydverbindungen und Epoxydharze」ハンドブック、Springer-Verlag、ベルリン1958年、第V章、第308~461頁、並びに、Lee, Neville「エポキシ樹脂ハンドブック」、1967年、第2章、第2-1~2-33頁に見出される。

【 0 0 3 6 】

二成分形エポキシ系においてアミン硬化剤として使用されるのは、第1級および/または第2級アミンである。アミンとして、1分子あたりに少なくとも2個の窒素原子と少なくとも2個の活性アミノ水素原子を有するポリアミンを使用することが好ましい。脂肪族、芳香族、脂肪族-芳香族、脂環式、およびヘテロ環式のジアミン並びにポリアミンを使用することができる。

【 0 0 3 7 】

適当なアミン硬化剤の例として、直鎖あるいは分枝ポリアルキレンアミン、例えばエチレンジアミン、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、1,2-プロピレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、1,5-ペンタンジアミン、1,3-ペンタンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、3,3,5-トリメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、3,5,5-トリメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、ビス(3-アミノプロピル)アミン、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)-1,2-エタンジアミン、N

10

20

30

40

50

- (3-アミノプロピル)-1,2-エタンジアミン; 脂環式ポリアミン、例えば1,2-ジアミノシクロヘキサン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、アミノエチルピペラジン、ポリ(アルキレンオキシド)ジアミン; およびトリアミン、例えばJeffamine D-230、Jeffamine D-400、Jeffamine D-2000、Jeffamine D-4000、Jeffamine T-403、Jeffamine EDR-148、Jeffamine EDR-192、Jeffamine C-346、Jeffamine ED-600、Jeffamine ED-900、およびJeffamine ED-2001; 芳香族ポリアミン、例えばメタキシレンジアミン、フェレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、トルエンジアミン、イソホロンジアミン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、2,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、メチレン架橋ポリ(シクロヘキシル芳香族)アミン混合物(MBPAAとしても知られる)、並びにポリアミノアミドを挙げることができる。

10

【0038】

硬化成分が(メタ)アクリレートまたは(メタ)アクリル酸である場合、通常、例えば過酸化物、ヒドロ過酸化物またはアゾ化合物などのフリーラジカル形成物質によって開始され、および/または光化学的に、光開始剤と紫外線を組み合わせることによって誘導されるフリーラジカル重合によって、硬化を行う。

20

【0039】

しかし、イオン重合、とりわけ適当な塩基によるアニオン重合も可能である。ある場合には、単に大気中の水分が侵入するだけでも重合が起こる。

【0040】

本発明の老化抑制剤は、ポリウレタン接着剤系において使用することもできる。この場合の硬化は、特に、ポリイソシアネート(好ましくはジイソシアネート)と、ポリオール(とりわけジオール)を重縮合することによって起こる。

【0041】

ポリイソシアネートは、少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物である。使用するポリイソシアネートは、芳香族イソシアネートであることが好ましく、その例は、2,4'-/4,4'-異性体の異性体混合物としての純異性体、またはカルボジイミドで液化されたジフェニルメタンジイソシアネート(即ち、MDI)であって、例えばIsolate 143 Lの商品名で知られるもの、のいずれかの形のジフェニルメタンジイソシアネートである。さらに、例えば、PAPIまたはDesmodur VKの商品名で入手可能な所謂「粗MDI」、即ち、MDIの異性体/オリゴマー混合物を使用することも可能である。さらには、準プレポリマーと称されるもの、即ち、MDIまたはトリレンジイソシアネート(TDI)と、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールまたはトリエチレングリコールなどの低分子量ジオールとの反応生成物を使用することも可能である。前述のイソシアネートは特に好適なイソシアネートであるが、例えば水素化MDI(H12MDI)、テトラメチルキシレンジイソシアネート(TM XD I)、1-イソシアナトメチル-3-イソシアナト-1,5,5-トリメチルシクロヘキサン(IPDI)、ヘキサン1,6-ジイソシアネート(HDI)、HDIのビウレット化生成物、HDIのイソシアヌレート化生成物またはダイマー脂肪酸ジイソシアネートなどのような脂肪族または脂環式のジ-またはポリイソシアネートを使用することも可能である。

30

40

【0042】

ポリオールは、少なくとも2個のヒドロキシル基を有する化合物である。適当なポリオールは、好ましくは、例えば、分子量の範囲が200~6000、好ましくは400~3000の範囲にある2官能性および/または3官能性ポリプロピレングリコールなどの、1分子あたり2個または3個のヒドロキシル基を有する液状ポリヒドロキシ化合物である。エチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダムおよび/またはブロックコポリマー

50

を用いることも可能である。好適に使用することのできる更なるポリエーテルポリオール
の群は、ポリテトラメチレングリコールであって、これらは、例えばテトラヒドロフラン
の酸性重合によって製造され、ポリテトラメチレングリコールの分子量範囲は好ましくは
200～6000の間、より好ましくは400～4000の範囲にある。また、ポリオール
として適当なものは、ジカルボン酸および/またはトリカルボン酸（例えばアジピン酸
、セバシン酸、グルタル酸）と低分子量ジオールおよび/またはトリオール（例えばエチ
レングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコー
ル、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、グリセ
ロールまたはトリメチロールプロパン）を縮合することによって製造し得る液状ポリ
エステルである。用いることのできるポリオールの更なる群は、カプロラクトンまたはバ
レロラクトンなどのラクトンに基づくポリエステルである。しかし、油脂化学由来のポリ
エステルポリオールを用いることも可能である。この種のポリエステルポリオールは、例
えば、少なくともあるオレフィン性不飽和脂肪酸を含む脂肪混合物のエポキシ化トリグリ
セリドを、1～12個の炭素原子を有する一以上のアルコールで完全開環し、次いでトリ
グリセリド誘導体を部分エステル交換してアルキル基中に1～12個の炭素原子を有する
アルキルエステルポリオールとすることによって製造することができる。更なる適当なポ
リオールは、ポリカーボネートポリオールおよび二量体ジオール、並びに、特に、ヒマシ
油およびその誘導体である。例えば「ポリBD」の商品名で入手可能な種類のヒドロキシ
官能性ポリブタジエンも、本発明の組成物のためのポリオールとして使用することができ
る。

10

20

【0043】

上述した典型的な系とは無関係に、接着剤系とは独立して、老化抑制剤を本発明に従っ
て使用することができる。上述のように、エポキシベースの系だけでなく、ポリウレタン
または（メタ）アクリレート接着剤系も、特に適当である。

【0044】

熱硬化性の一成分形および/または二成分形の系、即ち、硬化温度が100 以上であ
る接着剤系において使用することは可能であるが、本発明の老化抑制剤の特別な利点は、
二成分形の系であっても、例えば100 より低い温度、好ましくは15 ～95 の間
の温度、より好ましくは50～90 で、その活性を発現することにある。特に、本発明
に従って使用し得る老化抑制剤を含んでなるエポキシ-ポリアミンベースの二成分形の系
は、顕著な耐老化性を示す。

30

【0045】

硬化性組成物を基準にして10重量%未満の少量の添加剤でさえ、通常は、本発明に従
い耐老化性を増進させるのに充分である。しかし、特定の場合には、0.1重量%程度
の極めて少量であっても、本発明による特性を発現するのに充分であることがある。硬化性
組成物を基準に、0.5～9重量%、より好適には2～8重量%、最も好適には2～6重
量%使用することが好ましい。

【0046】

老化抑制剤は、硬化性成分と予備混合してもよいし、あるいは、硬化のために化学的硬
化成分を要する場合には、抑制剤を該硬化成分と混合することによって、本発明の硬化性
組成物に供給してもよい。しかし、二成分形の系では、老化抑制剤は、両方の成分中に存
在してもよいし、加工時間が許す場合には、2つの成分を混合後にだけこれを二成分形の
系に添加してもよい。

40

老化抑制剤は、2成分より多くを含む系で使用することもできる。例えば、老化抑制剤
を、2以上の硬化性成分および/または2以上の硬化剤を有する系において、同様に使用
することができる。

【0047】

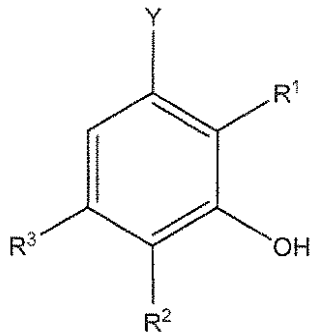
硬化性組成物は、被覆材または接着剤であることが好ましい。組成物の際立った特徴は
、老化抑制剤のための補助成分としての遷移金属酸化物は、本発明に従って活性である必
要がないことである。

50

【 0 0 4 8 】

本発明はさらに、
 基材を硬化性組成物で被覆することを含む方法であって、該硬化性組成物は、硬化性成分
 および一般式 (I) :

【化 3】



(I)

10

〔式中、Yは、カルボキシ基、カルボキシレート基またはヒドロキシ基、アミノ基、
 カルボキシ基および/またはカルボキシレート基によって場合により置換されていてよ
 い直鎖あるいは分枝アルキル基であり；

R¹、R²、およびR³は、互いに独立して、同じまたは異なる、水素またはヒドロキ
 シル基であって、R¹およびR³は同時にはヒドロキシ基でない〕
 で示される少なくとも一つのm-ヒドロキシベンゼン誘導体を含んでなり、

20

但し、硬化性成分が多成分エポキシベースの系の熱硬化性成分である場合、硬化性組成
 物は銅族および亜鉛族の遷移金属酸化物を含有せず、および、硬化性成分がエポキシ系熱
 硬化性成分である場合、それは自己硬化性成分ではない、方法を提供する。

【 0 0 4 9 】

本発明の方法において使用する硬化性組成物は、好ましくは、化学的硬化剤によって、
 または、熱あるいは放射線によって硬化可能なものであって、付与後に硬化される。

【 0 0 5 0 】

接着組立物を製造するためにその方法を用いる場合、硬化性組成物は、好ましくは、化
 学的硬化剤を含み、および/または熱によって硬化可能である。その場合、基材上に存在
 する被覆物を、その硬化前に、硬化性被覆物が2つの基材間に来るように、さらなる基材
 と接触させ、さらなるステップにおいてその被覆物を硬化する。

30

【 0 0 5 1 】

本発明の方法において使用する基材は、原則として、例えば、金属基材、プラスチック
 、ガラスおよびセラミック基材、または木材などのような、あらゆる所望の基材であり得
 る。用いる基材は、好ましくは、例えば、軽金属、アルミニウム、銅、または、例えば、
 Z E スチール、Z E P スチールあるいはリン酸化スチールなどのスチールのような金属基
 材であって、金属基材を、それらの合金の形で、または、亜鉛めっきされた形あるいは油
 状で用いることも可能である。

【 0 0 5 2 】

以下の実施例は、本発明を説明することを目的とするものである。

40

【実施例】

【 0 0 5 3 】

エポキシ系組成物エポキシ系組成物の常温硬化 (Kalt haertung)

硬化性結合剤成分として、ビスフェノール A とエピクロロヒドリンから形成された数平
 均分子量が約 7 0 0 g / m o l のエポキシ樹脂 (D . E . R . 3 3 1 P、D o w C h e
 m i c a l C o m p a n y から入手可能) を、および、硬化剤として、分子量が 4 0 0
 g / m o l の末端ジアミノ官能性ポリプロピレングリコール (J e f f a m i n (登録商
 標) D 4 0 0、H u n t s m a n C h e m i c a l C o m p a n y から入手可能) を

50

用いて、エポキシ接着剤を製造した。本発明の組成物は、さらに、3, 4, 5 - トリヒドロキシ安息香酸（実施例 2 a を参照）を老化抑制剤として含有する。こうして製造された接着剤を、洗浄および脱脂された寸法 100 × 25 mm（接着面積 25 × 10 mm）の Z E 鋼板（すなわち、それぞれアルミニウムパネルまたは C R S 鋼板）を接着するのに使用し、接着パネルを 90 または 80 で 180 分間、硬化させた。その後、接着パネルについて、接着物の引張剪断強度（D I N 53283、「D e t e r m i n a t i o n o f t h e b o n d s t r e n g t h o f a d h e s i v e b o n d s w i t h a s i n g l e o v e r l a p」に準じて測定、速度 100 mm / 分）を調べた。同様に作製した更なる試験片に、70 で湿熱試験を施し、これを取り出した直後に、湿潤状態で、その引張剪断強度を調べた。

10

【0054】

蒸留水で湿らせた紙タオルに試験片を包むことによって、湿熱試験を行った。その後、この処理物をアルミホイルに封入し、密閉したプラスチック容器中で 70 にて 1 週間、2 週間または 4 週間、保管した。対応する貯蔵時間の後、試料を取り出し、- 20 で冷凍し、解凍し、その直後に室温でその引張剪断強度を調べた。

【0055】

表 1 から明らかのように、既述したのと同じ結合剤および硬化剤に基づく本発明のエポキシ接着剤（実施例 2 b および 2 c ）をさらに提供した。本発明の組成物は、3, 4, 5 - トリヒドロキシ安息香酸（実施例 2 a ）に代えて、3, 4 - ジヒドロキシフェニルアラニン（実施例 2 b ）または 3, 4 - ジヒドロキシフェニルアラニンに加えて F e (I I I)（実施例 2 c ）を、老化抑制剤として含む。

20

【0056】

実施例 2 b および 2 c に従って製造した接着剤を、洗浄および脱脂された寸法 100 × 25 mm（接着面積 25 × 10 mm）の C R S 鋼板を接着するのに用い、これを 90 で 180 分間硬化させた。接着パネルについて、接着物の引張剪断強度の検討を、既述のようにして行った（D I N 53282、「D e t e r m i n a t i o n o f t h e b o n d s t r e n g t h o f a d h e s i v e b o n d s w i t h a s i n g l e o v e r l a p」、速度 100 mm / 分）。この結果を表 4 に示す。

実施例 2 b および 2 c について、さらに同様にして作製した試験片に、70 での湿熱試験を施し、これを取り出した直後に、湿潤状態で、その引張剪断強度を調べた。この結果も表 4 に示す。

30

【0057】

既述したのと同様にして、湿熱試験を行った。

【0058】

実施例 2 c で使用する老化抑制剤 [3, 4 - ジヒドロキシフェニルアラニン + F e (I I I)] を製造するために、3, 4 - ジヒドロキシフェニルアラニン 0.035 mol を室温でエタノール 100 ml へ導入した。次いで、F e (I I I) 硝酸塩 0.038 mol のエタノール溶液約 50 ml を攪拌しながら添加した。

約 15 分後、強烈に着色した沈殿物が生成する。さらに 15 分後、この沈殿物を濾過によって分離し、エタノールで洗浄し、次いで、乾燥棚中で乾燥した。

40

【0059】

以下の表中に示した接着剤を製造することによって、本発明による接着剤の活性を試験した。

【0060】

【表 1】

	D. E. R. [®] 331 P [重量%]	Jeffamin [®] D400 [重量%]	3,4,5-トリ ヒドロキシ 安息香酸 [重量%]	3,4-ジヒドロ キシフェニル アラニン [重量%]	3,4-ジヒドロキ シフェニルアラ ニン+Fe(III) [重量%]
実施例 1*	62.2	37.8	-	-	-
実施例 2a	59.1	35.9	5.00	-	-
実施例 2b	59.1	35.9	-	5.00	-
実施例 2c	59.1	35.9	-	-	5.00

*実施例 1 は本発明によらない。

10

【 0 0 6 1 】

【表 2】

表 2

Z E 鋼板による接着組立物の湿熱 (H & H) 処理後での引張剪断強度 (MP a)

	実施例 1	実施例 2 a (本発明)	
	90° Cでの硬化	90° Cでの硬化	80° Cでの硬化
0日間湿熱	18.8	22.8	19.8
7日間湿熱	6.6	21.1	19.9
14日間湿熱	5.8	21.6	18.1
28日間湿熱	2.8	21.1	19.4

20

【 0 0 6 2 】

【表 3】

表 3

アルミニウムによる接着組立物の湿熱 (H & H) 処理後での引張剪断強度 (MP a)

	実施例 1	実施例 2 a (本発明)	
	90° Cでの硬化	90° Cでの硬化	80° Cでの硬化
0日間湿熱	14.2	13.7	11.7
7日間湿熱	5.4	12.6	10.0
14日間湿熱	4.4	11.1	8.9
28日間湿熱	4.1	12.0	8.2

30

【 0 0 6 3 】

【表 4】

表 4

C R S 鋼板による接着組立物の高温および硬質 (湿熱) 処理後の引張剪断強度 (MP a)

	実施例 1	実施例 2 a (本発明)		実施例 2 b (本発明)	実施例 2 c (本発明)
	90°Cでの硬化	90°Cでの硬化	80°Cでの硬化	90°Cでの硬化	90°Cでの硬化
0日間湿熱	17.1	22.8	16.8	24.2	24.2
7日間湿熱	3.7	22.2	18.1	15.7	16.3
14日間湿熱	2.1	21.2	17.1	13.3	16.7
28日間湿熱	2.1	20.8	18.4	12.1	15.2

40

【 0 0 6 4 】

銅族および亜鉛族の遷移金属酸化物を添加しない、二成分形エポキシ系組成物の 1 2 0 での熱硬化

表 5 および 6 に記載の実験を行う目的で、異なった本発明および本発明によらない添加

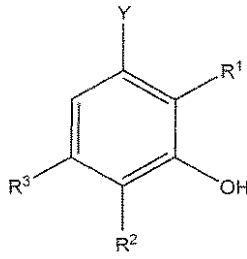
50

剤によって、表 1 に対応する組成物を製造し、これを脱脂したアルミニウム試験部材 A 1 6 0 1 6 (1 0 0 × 2 5 × 0 . 8 mm) へ付与し、1 2 0 で 1 時間硬化させ、ある場合には、湿熱条件下で保存した。表 5 は本発明の添加剤の使用を示し、表 6 は本発明によらない添加剤の使用を示すものである。

【 0 0 6 5 】

【 表 5 】

表 5

本発明による添加剤 (5 重量%)					
湿熱 (日数)					
	湿熱条件下で老化させた後の引張剪断強度 [MP a]				
	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
	Y=COOH	Y=COOH	Y=COOH	Y=COOH	Y=CH ₂ CH(NH ₂)(COOH)
R ¹ =R ² =R ³ =H	R ¹ =H R ² =R ³ =OH	R ² =R ³ =H R ¹ =OH	R ¹ =R ² =H R ³ =OH	R ¹ =R ³ =H R ² =OH	
0	13.6	14.6	14.9	14.6	16.4
7	13.1	12.1	13.4	12.5	13.5
14	12.6	12.2	12.2	11.6	12.7
28	12.3	12.4	10.7	11.3	11.2

10

20

【 0 0 6 6 】

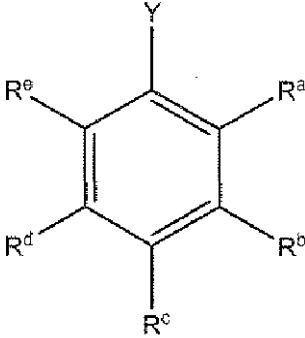
湿熱条件下で28日間老化させた後でさえ、本発明による添加剤を用いて製造した接着剤の引張剪断強度は、その初期値をかなり下回る程度である(表 5)。これとは対照的に、本発明によらない添加剤を用いた場合の引張剪断強度の値は、湿熱条件下で7日間老化後にして、既に、本発明による添加剤を用いて28日間老化させたものより低くなっている(表 5 と表 6 を比較されたい)。

30

【 0 0 6 7 】

【表 6】

表 6

本発明によらない添加剤 (5重量%)							
湿熱 (日数)							
	湿熱条件下で老化させた後の引張剪断強度 [MPa]						
	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
	Y=COOH	Y=COOH	Y=COOH	Y=COOH	Y=COOH	Y=COOH	Y=H
添加剤なし	R ^a =R ^b =R ^c =R ^d =R ^e =H	R ^a =OH R ^b = R ^c =R ^d =R ^e =H	R ^a =OH R ^b =R ^c =R ^d =R ^e =H	R ^a =R ^b =OH R ^c =R ^d =R ^e =H	R ^a =R ^b =R ^c =OH R ^d =R ^e =H	R ^a =R ^b =R ^c =OH R ^d =R ^e =H	R ^a =R ^b =R ^c =OH R ^d =R ^e =H
0	15.4	13.1	13.5	13.8	14.5	13.7	12.7
7	8.9	8.7	11.4	9.2	10.9	8.6	8.6
14	9.2	6.8	9.4	8.5	8.9	8.3	5.8
28	8.7	7.2	9.1	8.1	8.1	9.8	4.1

10

20

【0068】

ポリウレタン系組成物

硬化性結合剤成分として、ヒドロキシル含有有機化合物 Macroplast UK 8202 (密度: $1.45 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$; 粘度 (ブルックフィールド RVT、20): $27000 \pm 4000 \text{ mPas}$; 製造業者: Henkel KGaA)、および、硬化剤として、イソシアネート Macroplast UK 5400 (密度: $1.22 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$; 粘度 (ブルックフィールド RVT、20): $250 \pm 100 \text{ mPas}$; 製造業者: Henkel KGaA) を用いて、PU 接着剤を製造した。本発明の組成物は、さらに、3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸を老化抑制剤として含有する。このような方法で製造した接着剤を、クロム不含有前処理を施した寸法が $100 \times 25 \text{ mm}$ (接着面積 $25 \times 10 \text{ mm}$) のアルミニウムパネルを接着するのに使用した。得られた試験片を 20 で 14 日間保存した。次いで、接着パネルについて、接着物の引張剪断強度 (DIN 53283、「Determination of the bond strength of adhesive bonds with a single overlap」に準じて測定、速度 100 mm/分) を調べた。同様に作製した更なる試験片に、70 で湿熱試験を施し、これを取り出した直後に、湿潤状態で、その引張剪断強度を調べた。

30

40

【0069】

【表 7】

表 7

	Macroplast UK 8202	Macroplast UK 5400	3,4,5-トリヒドロキシ 安息香酸
実施例15	80.0重量%	20.0重量%	-
実施例16	71.5重量%	25.0重量%	3.5重量%

* 実施例 15 は本発明によらない。

【0070】

Macroplast UK 8202、Macroplast UK 5400、および3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸は、20 で混ぜ合わせた。用いた硬化剤の追加量は、実施例3と比較して、用いたベンゼン誘導体を、そのヒドロキシル価に基づき、硬化剤の当量（そのNCO価に基づく）で補うように計算した。

【0071】

【表 8】

表 8

アルミニウムによるPU接着組立物の湿熱（H&H）処理後の引張剪断強度（MPa）

	実施例15	実施例16(本発明)
0日間湿熱	13.0	13.0
7日間湿熱	1.3	13.4
14日間湿熱	0.5	7.8
28日間湿熱	0.8	2.6

10

20

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/EP2005/010884
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08G59/62 C09J163/00 C09D163/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G C09J C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 806 486 A (ENDRISS G, DT ET AL) 23 April 1974 (1974-04-23) example 27	1, 2, 8-10, 13-15, 18, 19, 22-25
X	EP 1 074 571 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD) 7 February 2001 (2001-02-07) paragraph '0016!	1, 2, 4, 8, 9, 13, 18, 19, 22-26
X	US 6 653 371 B1 (BURNS BARRY E ET AL) 25 November 2003 (2003-11-25) examples 4, 36, 33	1, 2, 4, 8, 9, 13, 18, 19, 22-26
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents:		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
E earlier document but published on or after the international filing date		*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*G* document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
1 December 2005	08/12/2005	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Marquis, D	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/010884

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 222 592 A (* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 14 March 1990 (1990-03-14) example 5	1,2,4,8, 9,13,18, 19,22-26
A	WO 03/014236 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; SCHOENFELD, RAINER; SCHREIBER) 20 February 2003 (2003-02-20) the whole document	1-28
A	EP 0 458 521 A (ICI AUSTRALIA OPERATIONS PROPRIETARY LIMITED) 27 November 1991 (1991-11-27) the whole document	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP2005/010884

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3806486	A	23-04-1974	AT 318111 B	25-09-1974
			BE 780942 A1	20-09-1972
			CH 578609 A5	13-08-1976
			DE 2113631 A1	12-10-1972
			ES 400629 A1	16-03-1975
			FR 2130460 A5	03-11-1972
			GB 1391722 A	23-04-1975
			IT 950266 B	20-06-1973
			NL 7203711 A	22-09-1972
			ZA 7201891 A	27-12-1972
EP 1074571	A	07-02-2001	DE 60018651 D1	21-04-2005
			JP 2001106770 A	17-04-2001
			SG 92727 A1	19-11-2002
			US 6562482 B1	13-05-2003
US 6653371	B1	25-11-2003	NONE	
GB 2222592	A	14-03-1990	NONE	
WO 03014236	A	20-02-2003	DE 10138127 A1	27-02-2003
			EP 1412437 A2	28-04-2004
			US 2005129955 A1	16-06-2005
EP 0458521	A	27-11-1991	AU 7711891 A	21-11-1991
			CA 2042659 A1	18-11-1991
			JP 4227984 A	18-08-1992
			US 5258427 A	02-11-1993
			ZA 9103689 A	29-04-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/010884

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C08G59/62 C09J163/00 C09D163/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C09J C09D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Belr. Anspruch Nr.
X	US 3 806 486 A (ENDRISS G,DT ET AL) 23. April 1974 (1974-04-23) Beispiel 27	1,2, 8-10, 13-15, 18,19, 22-25
X	EP 1 074 571 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD) 7. Februar 2001 (2001-02-07) Absatz '0016!	1,2,4,8, 9,13,18, 19,22-26
X	US 6 653 371 B1 (BURNS BARRY E ET AL) 25. November 2003 (2003-11-25) Beispiele 4,36,33	1,2,4,8, 9,13,18, 19,22-26
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 1. Dezember 2005		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 08/12/2005
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Marquis, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/010884

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 222 592 A (* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 14. März 1990 (1990-03-14) Beispiel 5	1,2,4,8, 9,13,18, 19,22-26
A	WO 03/014236 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; SCHOENFELD, RAINER; SCHREIBER) 20. Februar 2003 (2003-02-20) das ganze Dokument	1-28
A	EP 0 458 521 A (ICI AUSTRALIA OPERATIONS PROPRIETARY LIMITED) 27. November 1991 (1991-11-27) das ganze Dokument	1-28

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/010884

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3806486	A	23-04-1974	AT 318111 B	25-09-1974
			BE 780942 A1	20-09-1972
			CH 578609 A5	13-08-1976
			DE 2113631 A1	12-10-1972
			ES 400629 A1	16-03-1975
			FR 2130460 A5	03-11-1972
			GB 1391722 A	23-04-1975
			IT 950266 B	20-06-1973
			NL 7203711 A	22-09-1972
			ZA 7201891 A	27-12-1972
EP 1074571	A	07-02-2001	DE 60018651 D1	21-04-2005
			JP 2001106770 A	17-04-2001
			SG 92727 A1	19-11-2002
			US 6562482 B1	13-05-2003
US 6653371	B1	25-11-2003	KEINE	
GB 2222592	A	14-03-1990	KEINE	
WO 03014236	A	20-02-2003	DE 10138127 A1	27-02-2003
			EP 1412437 A2	28-04-2004
			US 2005129955 A1	16-06-2005
EP 0458521	A	27-11-1991	AU 7711891 A	21-11-1991
			CA 2042659 A1	18-11-1991
			JP 4227984 A	18-08-1992
			US 5258427 A	02-11-1993
			ZA 9103689 A	29-04-1992

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
C 0 9 J 175/04	(2006.01)	C 0 9 J 175/04	
C 0 9 J 163/02	(2006.01)	C 0 9 J 163/02	
C 0 9 D 4/00	(2006.01)	C 0 9 D 4/00	
C 0 9 D 7/12	(2006.01)	C 0 9 D 7/12	
C 0 9 D 163/00	(2006.01)	C 0 9 D 163/00	
C 0 9 D 163/02	(2006.01)	C 0 9 D 163/02	
C 0 9 D 175/04	(2006.01)	C 0 9 D 175/04	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100104592

弁理士 森住 憲一

(72) 発明者 オラフ・ランメルショップ

ドイツ連邦共和国デー - 4 7 8 2 9 クレーフェルト、オイティナー・シュトラッセ 3 2 番

(72) 発明者 シュテューヴェ・デーリング

ドイツ連邦共和国デー - 4 0 5 9 1 デュッセルドルフ、ケルナー・ラントシュトラッセ 2 1 8 番

(72) 発明者 ミヒャエル・クックス

ドイツ連邦共和国デー - 4 0 7 8 9 モンハイム、ホルツヴェーク 2 3 番

(72) 発明者 アンドレアス・フェレンツ

ドイツ連邦共和国デー - 4 0 2 2 3 デュッセルドルフ、コペルニクスシュトラッセ 4 2 番

(72) 発明者 シュテファン・クライリング

ドイツ連邦共和国デー - 3 5 4 5 2 ホイヒェルハイム、アウフ・デム・プファンシュティール 1 1 番

F ターム(参考) 4J002 CD011 CD021 CD031 CD051 EJ066 FD036 GH00 GJ01

4J038 DB001 DB061 DG051 DG261 FA081 FA111 JA64 JB01 JB04 KA03

KA04 NA09 NA11 NA12 NA14 NA26 PA17 PA19 PB07 PC02

4J040 EC001 EC061 EF051 EF281 FA091 FA131 HB38 HC01 HC06 JB02

JB08 KA12 KA13 KA14 KA15 KA16 LA06 LA07 MA02 MB03

NA15 NA16

【要約の続き】

ポキシ系熱硬化性成分である場合、上記は自己硬化性成分ではない、硬化性組成物に関する。本発明はさらに、被覆材および接着剤における老化抑制剤としての m - ヒドロキシベンゼン誘導体の使用、並びに基材を被覆または接着するための方法に関する。