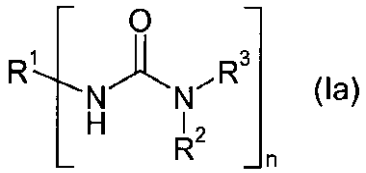
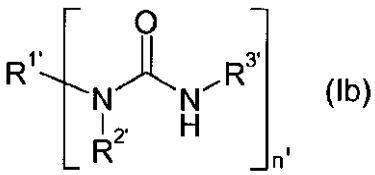
【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第３区分
【発行日】平成25年9月5日(2013.9.5)

【公表番号】特表2011-503315(P2011-503315A)
【公表日】平成23年1月27日(2011.1.27)
【年通号数】公開・登録公報2011-004
【出願番号】特願2010-533591(P2010-533591)
【国際特許分類】
Ｃ０８Ｇ　59/40　(2006.01)
Ｃ０９Ｊ　11/06　(2006.01)
Ｃ０９Ｊ 163/00　(2006.01)
Ｃ０９Ｊ　5/06　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｃ０８Ｇ　59/40
Ｃ０９Ｊ　11/06
Ｃ０９Ｊ 163/00
Ｃ０９Ｊ　5/06

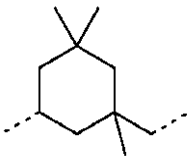
【誤訳訂正書】
【提出日】平成25年7月16日(2013.7.16)
【誤訳訂正１】
【訂正対象書類名】特許請求の範囲
【訂正対象項目名】全文
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
ａ）一分子あたりに、平均で1より多くのエポキシド基を有する、少なくとも1つのエポキシ樹脂A；
ｂ）昇温した温度にて活性化される、アミン、アミド、カルボン酸無水物、またはポリフェノールである、少なくとも1つのエポキシ樹脂硬化剤B；及び
ｃ）下式（Ia）または（Ib）：
【化１】


(Ia)


(Ib)

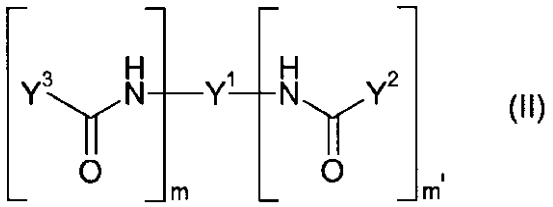
[式中、R^1は、n価の脂肪族基、脂環式基、またはアラルキル基であり；
R^2及びR^3は、それぞれが互いに独立に、アルキル基もしくはアラルキル基であるか、あるいは、一緒になって、5乃至8の環原子を有する、任意選択で置換されていてもよい複素環の一部である、3乃至20の炭素原子を有する二価の脂肪族基であり；
$R^{1'}$は、n’価の脂肪族基、脂環式基、またはアラルキル基であり；
$R^{2'}$は、アルキル基またはアラルキル基またはアルキレン基であり；
$R^{3'}$は、それぞれが独立に、アルキル基またはアラルキル基であり；
n及びn’は、それぞれが1乃至4である]
の少なくとも1つの反応促進剤C

を含む、車両構造におけるボディーシェル接着剤用及び／又は金属構造物のキャビティー補強のための構造用発泡体製造用の一成分型熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
【請求項２】
少なくとも1つの靭性改良剤Dを更に含むことを特徴とする、請求項１に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
【請求項３】
nが1または2であることを特徴とする、請求項１または２に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
【請求項４】
R^1が、
4乃至10の炭素原子を有するアルキレン基であるか、または、
下式：
【化２】



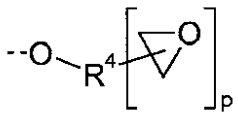
で表される基であるか、または、
脂肪族ジイソシアネートまたはアラルキルジイソシアネートのビウレットもしくはイソシアヌレートからそのイソシアネート基を除いた後の基であるか、または、
キシリレン基であるか
のいずれかであることを特徴とする、請求項１～３のいずれか一項に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
【請求項５】
硬化剤Bが、ジアミノジフェノールスルホン、アジピン酸ジヒドラジド、無水トリメリット酸誘導体、ノボラック類、及びジシアンジアミドからなる群から選択されることを特徴とする、請求項１乃至４のいずれか一項に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
【請求項６】
有機カルボン酸を含まないことを特徴とする、請求項１乃至５のいずれか一項に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
【請求項７】
靭性改良剤Dを含み、前記靭性改良剤Dが、ブロックポリウレタンポリマー類、液状ゴム類、エポキシ樹脂改質液状ゴム類、及びコア-シェルポリマー類からなる群より選択されることを特徴とする、請求項２乃至６のいずれか一項に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
【請求項８】
靭性改良剤Ｄを含み、前記靭性改良剤Dが、その末端にカルボキシル基または（メタ）アクリレート基またはエポキシド基を有するアクリロニトリル／ブタジエンコポリマーである液状ゴム、あるいはその誘導体であることを特徴とする、請求項２乃至７のいずれか一項に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
【請求項９】
靭性改良剤Dを含み、前記靭性改良剤Dが、下式（II）：

【化３】



(II)

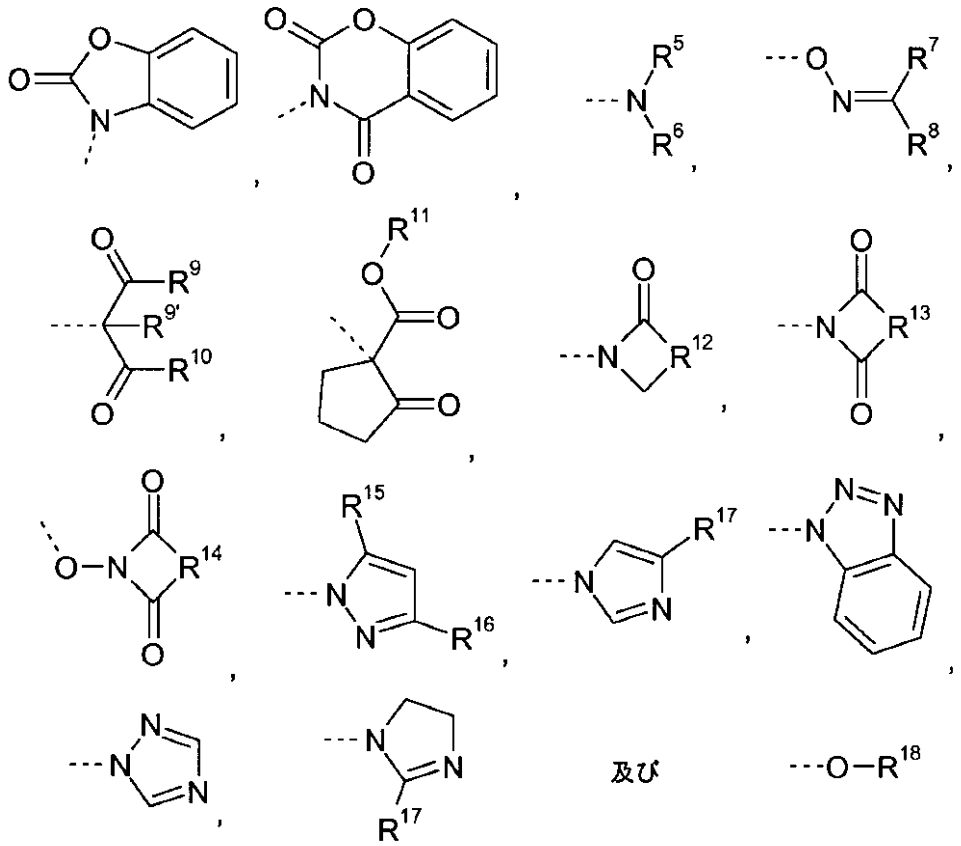
[式中、
Y^1は、、末端にm+m’のイソシアネート基を有する直鎖状または分枝状のポリウレタンポリマーPU1からその全ての末端イソシアネート基を除いた後の基であり；
Y^2は、それぞれ独立に、100℃より高い温度で除去されるブロック基であり；
Y^3は、それぞれ独立に、下式（II’’）：
【化４】



(II')

（式中、
R^4は、、第一級もしくは第二級ヒドロキシル基を含む、脂肪族、脂環式、芳香族、またはアラルキルエポキシド基から、そのヒドロキシル基及びエポキシド基を除いた後の基であり；
pは、1、2、または3であり；
m及びm’は、それぞれが0乃至8であり、但し、m+m’が2乃至8であることを条件とする）の基である]
のブロックポリウレタンポリマーであることを特徴とする、請求項２乃至８のいずれか一項に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
【請求項１０】
Y^2が、下式：

【化５】



[式中、
R^5、R^6、R^7、及びR^8は、それぞれが互いに独立に、アルキルまたはシクロアルキルまたはアリールまたはアラルキルまたはアリールアルキル基であるか、あるいは、
R^5とR^6とが共に、またはR^7とR^8とが共に、所望により置換されていてもよい4乃至7員環の一部を成し；
R^9、$R^{9'}$、及びR^{10}は、それぞれが、互いに独立に、アルキルまたはアラルキルまたはアリールまたはアリールアルキル基であるか、あるいはアルキルオキシまたはアリールオキシまたはアラルキルオキシ基であり；
R^{11}は、アルキル基であり；
R^{12}、R^{13}、及びR^{14}は、それぞれが、互いに独立に、任意選択により二重結合を有していてもよく又は置換されていてもよい、2乃至5の炭素原子を有するアルキレン基であり、あるいはフェニレン基または水素化フェニレン基であり；
R^{15}、R^{16}、及びR^{17}は、それぞれが、互いに独立に、Hであるか、またはアルキル基であるか、またはアリール基もしくはアラルキル基であり；
R^{18}は、アラルキル基であるか、または、任意選択により芳香族水酸基を含んでいてもよい、単環もしくは多環の置換もしくは非置換の芳香族基である]
からなる群より選択される基であることを特徴とする、請求項９に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項１１】
mが0以外であることを特徴とする、請求項９または１０に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。

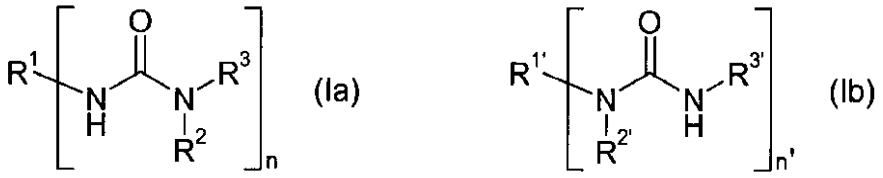
【請求項１２】
少なくとも1つの化学発泡剤を、組成物全質量に基づいて0.1乃至3質量％の量で含むことを特徴とする、請求項１乃至１１のいずれか一項に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項１３】
エポキシ樹脂Aの割合が、組成物全質量の10乃至85質量％であることを特徴とする、請求

項１乃至１２のいずれか一項に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
【請求項１４】
昇温した温度にて活性化されるエポキシ樹脂硬化剤Bの量が、エポキシ樹脂Aの質量に基づいて、0.1乃至30質量％であることを特徴とする、請求項１乃至１３のいずれか一項に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
【請求項１５】
反応促進剤Cの量が、エポキシ樹脂Aの質量に基づいて、0.01乃至6.0質量％であることを特徴とする、請求項１乃至１４のいずれか一項に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
【請求項１６】
靭性改良剤Ｄを含み、前記靭性改良剤Dの割合が、組成物全質量の0.1乃至50質量％であることを特徴とする、請求項２乃至１５のいずれか一項に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
【請求項１７】
請求項１乃至１６のいずれか一項に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物の、車両構造における熱硬化性一成分型ボディーシェル接着剤としての使用。
【請求項１８】
請求項１乃至１６のいずれか一項に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物中における、熱硬化性エポキシ樹脂組成物の衝撃靭性を増大させるための、式（Ia）または（Ib）の反応促進剤の使用。
【請求項１９】
車両構造におけるボディーシェル接着における、金属の接着方法であって、前記金属を、請求項１乃至１６のいずれか一項に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物と接触させること、及び、100乃至220℃の温度での、一つもしくは複数の硬化工程を含むことを特徴とする接着方法。
【請求項２０】
車両構造におけるボディーシェル接着における、金属の接着方法であって、前記金属を、請求項１乃至１６のいずれか一項に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物と接触させること、及び、接着後に、接着された前記金属を、－40乃至120℃の温度で使用することを特徴とする、請求項１９に記載の接着方法。
【請求項２１】
請求項１９または２０に記載の方法により得られる、接着された物品。
【請求項２２】
金属構造物のキャビティー補強のための構造用発泡体の製造のための、請求項１乃至１６のいずれか一項に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物の使用。
【請求項２３】
請求項１乃至１６のいずれか一項に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物で、金属構造物のキャビティを少なくとも部分的に充填し、接着された物質を100乃至220℃の温度に加熱することによって得られる、発泡物品。
【請求項２４】
請求項２３に記載の発泡物品を含む、車両または車両部品。
【誤訳訂正２】
【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】全文
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【発明の詳細な説明】
【発明の名称】非芳香族尿素を反応促進剤として含む熱硬化性エポキシ樹脂組成物
【技術分野】
【０００１】
本発明は、熱硬化性エポキシ樹脂組成物、特に、耐衝撃性熱硬化性エポキシ樹脂組成物

の分野、特に、ボディーシェル接着剤としての使用のため、及び、構造用発泡体の製造のための前記組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
熱硬化性エポキシは、既知の樹脂組成物である。これまでかなりの間、エポキシ樹脂組成物の大変な欠点、すなわち、硬化したエポキシ樹脂組成物に圧力下において亀裂をもたらすかまたは破壊をもたらす、その脆性を、排除するかまたは少なくとも大幅に軽減するための試みがなされている。これは既に、耐衝撃性改良剤の添加またはエポキシ樹脂の化学的改質によって試みられている。
【０００３】
熱硬化性エポキシ樹脂組成物の重要な使用分野の一つは、車両構造、特に、接着または、ボディーシェル構造におけるキャビティーの発泡充填にある。いずれの場合も、エポキシ樹脂組成物が適用された後に、ボディーはカソード浸漬塗装オーブン中で、更に硬化し、且つ、必要に応じて熱硬化性エポキシ樹脂組成物を発泡させる操作で加熱される。
【０００４】
通常、迅速な硬化は、エポキシ樹脂のための熱活性化硬化剤に加えて、反応促進剤の使用によって可能になる。反応促進剤の重要な一カテゴリーは、尿素である。反応促進剤として尿素を含んでよい耐衝撃性熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、例えば、WO-A-2004/055092、WO-A-2005/007720、及びWO-A-2007/003650より既知である。
【０００５】
しかしながら、現在の市場においては、カソード浸漬塗装オーブンの温度を低下させる試みが開始されている。然るに、市場では、比較的に低温で、換言すれば、150乃至170℃の温度で、僅かな時間のみで、典型的には10乃至15分後に、硬化する熱硬化性エポキシ樹脂組成物への大きな需要が存在する。したがって、その構造のために著しく反応性の高い芳香族尿素が使用される。このような次第であるが、この種の芳香族反応促進剤の使用により、熱硬化性エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性に多大な問題がもたらされることが判明している。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】WO-A-2004/055092
【特許文献２】WO-A-2005/007720
【特許文献３】WO-A-2007/003650
【非特許文献】
【０００７】
【非特許文献１】Rompp, CD Rompp Chemie Lxikon, Version 1, Stuttgart/New York, Georg Thieme Verlag 1995
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
したがって、本発明の目的は、一方では室温において優れた貯蔵安定性を有し、他方では160乃至170℃、典型的には165℃の温度で迅速な硬化を示す、熱硬化性エポキシ樹脂組成物、特に、高耐衝撃性熱硬化性エポキシ樹脂組成物を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
この目的は、驚くべきことに、請求項１に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を利用することにより達成された。このエポキシ樹脂組成物は、特に有効に、一成分型熱硬化性接着剤として、特に、車両構造における熱硬化性一成分型ボディーシェル接着剤として、並びに被覆の、特に、塗料の製造のために、並びにキャビティーの、特に金属構造の補強のための構造用発泡体の製造のために、使用可能である。

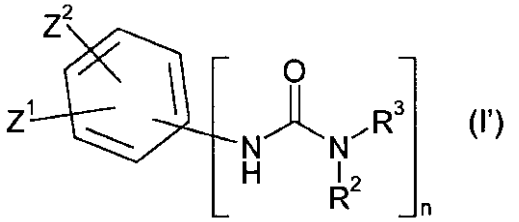
【００１０】
非常に驚くべきことに、式（Ia）または（Ib）の反応促進剤の使用により、熱硬化性エポキシ樹脂組成物の衝撃靱性に増大がもたらされることが更に判明している。このことは、既にかなり程度の衝撃靱性（例えば、ISO11343の衝撃強度として測定）を有する熱硬化性エポキシ樹脂組成物の場合にも該当する。
【００１１】
本発明の別の態様は、別の従属請求項の主題である。本発明の特に好ましい実施態様は、前記従属請求項の主題である。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
本発明は、
ａ）一分子あたりに、平均で1より多くのエポキシド基を有する、少なくとも1つのエポキシ樹脂A；
ｂ）昇温した温度にて活性化される、アミン、アミド、カルボン酸無水物、またはポリフェノールである、少なくとも1つのエポキシ樹脂硬化剤B；及び
ｃ）下式（Ia）または（Ib）：
【化１】



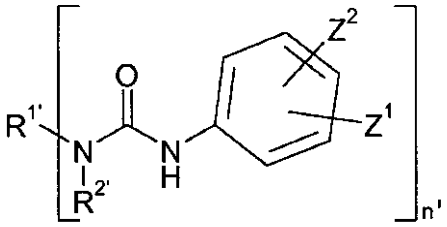
[式中、R^1は、H、またはn価の脂肪族基、脂環式基、またはアラルキル基であり；
R^2及びR^3は、それぞれが互いに独立にアルキル基もしくはアラルキル基であるか、あるいは、一緒になって、5乃至8、好ましくは6の環原子を有する、任意選択で置換されていてもよい複素環の一部である、3乃至20の炭素原子を有する二価の脂肪族基である]
の少なくとも1つの反応促進剤C
を含む、熱硬化性エポキシ樹脂組成物に関する。最後に、ｎは、1乃至4、特に、1または2である。
【００１３】
反応促進剤Cについての式（Ib）においては、$R^{1'}$は、n’価の脂肪族基、脂環式基、またはアラルキル基である。$R^{2'}$は、アルキル基またはアラルキル基またはアルキレン基である。$R^{3'}$は、それぞれ独立に、Hまたはアルキル基またはアラルキル基である。最後に、n’は、1乃至4、特に1または2である。
【００１４】
基の定義における「互いに独立に」または「それぞれ独立に」なる語は、式中で同等に言及されている、2つもしくはそれ以上存在する基が、それぞれの場合に異なる定義を有してよいことを意味する。
【００１５】
「芳香脂肪族（アラルキル基）」とは、本明細書中においては、アラルキル基、すなわち、アリール基で置換されたアルキル基であると理解される（Rompp, CD Rompp Chemie Lexikon, Version 1, Stuttgart/New York, Georg Thieme Verlag 1995を参照されたい）。
【００１６】
本発明には、R^1がHでない場合には、R^1は、n価の脂肪族基、脂環式基、またはアラルキル基であって、芳香族または複素芳香族基ではないことが必須である。換言すれば、反応促進剤Cは、特に、式（I’）を有しない。
【００１７】

R^{3}’がHでない場合には、R^{3}’は、芳香族または複素芳香族基ではないこと、すなわち、反応促進剤Cが、特に、式（I’’）を有しないこともまた必須である。

【化２】



(I')



(I'')

式中、Z^{1}及びZ^{2}は、Hまたは所望の有機基である。

【００１８】

芳香族基R^{1}を有する反応促進剤Cは、貯蔵安定性ではないこと、すなわち、これらが、短時間の間に、熱硬化性エポキシ樹脂組成物の粘度を、その組成物の取り扱いに関する限り、もはや無視できない程度に増大させることが判明している。

【００１９】

R^{1}は、特に、式（III）の脂肪族、脂環族、または芳香脂肪族のモノ-、ジ-、トリ-もしくはテトラ-イソシアネート基からそのn個のイソシアネート基が除去された後の基である。

$R^{1}[NCO]_{n}$ （III）

【００２０】

この、式（III）のモノ-、ジ-、トリ-もしくはテトラ-イソシアネートは、単量体モノ-、ジ-、トリ-もしくはテトラ-イソシアネートであるか、または、一つもしくは複数の単量体ジ-もしくはトリ-イソシアネートの二量体もしくはオリゴマーであり、二量体もしくはオリゴマーは、特に、ビウレット、イソシアヌレート、及びウレトジオンである。

【００２１】

適当な単量体モノイソシアネートは、アルキルイソシアネート、例えば、ブチルイソシアネート、ペンチルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、オクチルイソシアネート、デシルイソシアネート、及びドデシルイソシアネート、更に、シクロヘキシルイソシアネート、メチルシクロヘキシルイソシアネート、及びベンジルイソシアネートである。

【００２２】

特に適当な単量体ジイソシアネートは、1,4-ブタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（TMDI）、2,5-もしくは2,6-ビス（イソシアナトメチル）ビシクロ[2.2.1]ヘプタン、ジシクロヘキシルメチルジイソシアネート（H_{12}MDI）、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）、及びm-キシリレンジイソシアネート（XDI）、及び水素化m-キシリレンジイソシアネート（H_{8}XDI）である。

【００２３】

特に適当な二量体もしくはオリゴマーは、HDIビウレット、HDIイソシアヌレート、IPDIビウレット、IPDIイソシアヌレート、HDIジウレトジオン、IPDIイソシアヌレートである。

【００２４】

この種の二量体もしくはオリゴマーは、市販品として入手可能であり、例えば、Desmodur N-100（Bayer）、Luxate HDB 9000（Lyondell）、Desmodur N-3300（Bayer）、Desmodur N-3600（Bayer）、Luxate HT 2000（Lyondell）、Desmodur N-3400（Bayer）、Luxate HD 100（Lyondell）、Desmodur Z 4470（Bayer）、Vestanat T 1890/100（Huls）、またはLuxate IT 1070（Lyondell）である。

【００２５】

むろん、記載したジ-もしくはトリ-イソシアネートの適当な混合物もまた使用可能である。

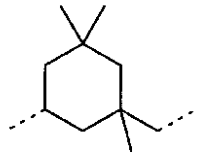
【００２６】

R^1は、特に、

4乃至10の炭素原子を有するアルキレン基、特に、ヘキサメチレン基であるか、または、

下式：

【化３】



で表される基であるか、または、

脂肪族ジイソシアネートまたはアラルキルジイソシアネートのビウレットもしくはイソシアヌレートからそのイソシアネート基を除いた後の基であるか、または、

キシリレン基、特に、m-キシリレン基であるか

のいずれかである。

R^1として特に好ましいものは、HDI、IPDI、HDIビウレット、及びXDIからそのNCO基を除いた後の基である。

【００２７】

R^2及びR^3は、特に適切には、一緒になって、ブチレン、ペンタメチレン、またはヘキサメチレン基、好ましくはペンタメチレン基を形成する。

好ましくは、R^2及びR^3は、それぞれが互いに独立に、1乃至5の炭素原子を有するアルキル基、特に、それぞれが互いに独立に、メチル、エチル、またはプロピル基であり、好ましくはそれぞれがメチル基である。

【００２８】

一実施態様においては、R^1はHである。これは、R^2及びR^3が、それぞれ互いに独立に、メチル、エチル、またはプロピル基、好ましくは、それぞれメチル基である場合に好ましい。

特に好ましいR^1は、n価の脂肪族基、脂環式基、またはアラルキル基である。

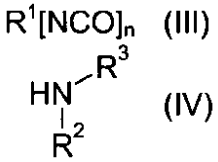
【００２９】

$R^{1'}$は、第一には、特に、1,4-ジアミノブタン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、2,5-もしくは2,6-ビス（アミノメチル）ビシクロ[2.2.1]ヘプタン、ジシクロヘキシルメチルジアミン、m-テトラメチルキシリレンジアミン、及びm-キシリレンジアミン、水素化m-キシリレンジアミン、エチレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、及び1,2-プロパンジアミンからなる群より選択されるジアミンからその二つのアミノ基を除いた後の基である。

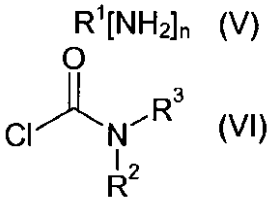
【００３０】

$R^{2'}$は、第一には、特に、C_1-C_{10}アルキル基、または7ないし20の炭素原子を有するアラルキル基であり、好ましくは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、またはペンチル基である。

【００３１】
$R^{1'}$は、第二には、特に、エチレン、プロピレン、ブチレン、メチルエチレン、または、1,2-ジメチルエチレン基である。
$R^{2'}$は、第二には、特に、エチレン、プロピレン、ブチレン、メチルエチレン、または、1,2-ジメチルエチレン基である。
二つのアルキレン基、$R^{1'}$及び$R^{2'}$は、尿素窒素原子と共に、環、特に、ピペラジン、または、2,3,5,6-テトラメチルピペラジンまたはホモピペラジン（1,4-ジアザシクロヘプタン）を形成する。
【００３２】
$R^{3'}$は、特に、ブチルイソシアネート、ペンチルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、オクチルイソシアネート、デシルイソシアネート、及びドデシルイソシアネート、更に、シクロヘキシルイソシアネート、メチルシクロヘキシルイソシアネート、及びベンジルイソシアネートからなる群より選択される単量体モノイソシアネートである。
【００３３】
式（Ia）の反応促進剤Cは、式（III）の、脂肪族、脂環式、もしくはアラルキルのモノ-、ジ-、トリ-、もしくはテトラ-イソシアネートと式（IV）の第二級アミンとの反応による合成によって容易に入手可能である。
【化４】

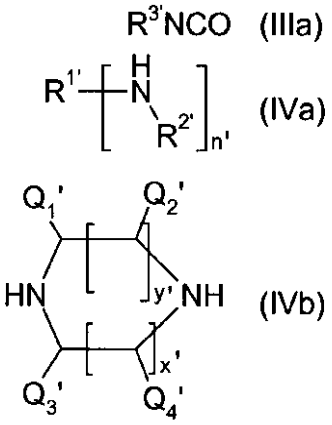


【００３４】
合成の第二の変形では、式（Ia）の反応促進剤Cは、式（V）の第一級脂肪族アミン、脂環式アミン、もしくはアラルキルアミンと式（VI）の化合物との反応により調製される。
【化５】



【００３５】
後者の変形は、式（III）のポリイソシアネートが入手不可能であるか、または市販品として入手困難である場合に、特に有利である。
【００３６】
式（Ib）の反応促進剤Cは、式（IIIa）の、脂肪族イソシアネート、脂環式モノイソシアネート、もしくはアラルキルモノイソシアネートと式（IVa）または（IVb）の第二級アミンとの反応による合成によって容易に入手可能である。

【化６】



【００３７】

式（IVb）においては、ｘ’及びｙ’は、それぞれが互いに独立に、1、2、3、4、または5であり、置換基Q^1’、Q^2’、Q^3’、及びQ^4’は、互いに独立に、それぞれがH、またはC_1乃至C_5アルキル基である。好ましくは、ｘ’及びｙ’は、1または2であり、好ましくは、それぞれ1であり、換言すれば、式（IVb）の第二級アミンは、好ましくは、ピペラジン、または2,3,5,6-テトラメチルピペラジンまたはホモピペラジン（1,4-ジアザシクロヘプタン）、より好ましくは、ピペラジンまたは2,3,5,6-テトラメチルピペラジンである。

【００３８】

式（IVa）の第二級アミンは、その転換において、特に式R^1’$[NH_2]_n$’の第一級アミンのアルキル化により容易に調製しうる。

【００３９】

式（IVa）の特に好ましいアミンは、N,N’-ジメチル-1,2-ジアミノシクロヘキサン、N,N’-ジメチルエチレンジアミン、N,N’-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、ビス-イソプロピル化IPDA（Jefflink 754（Huntsman））、N,N’-ジイソブチルエチレンジアミン、及びN-エチル-N’-メチルエチレンジアミンからなる群より選択される。

【００４０】

反応促進剤Cは、特に、1000g/mol未満、特に、80乃至800g/molの分子を有する。分子量がこれより大なる場合は、反応促進効果は低減され、使用に必要な量は著しく増大するが、これは逆に、機械特性の低下をもたらしうる要因である。

【００４１】

反応促進剤Cの量は、エポキシ樹脂Aの質量に基づいて、有利には、0.01乃至6.0質量％、特に、0.02乃至4.0質量％、好ましくは、0.02乃至2.0質量％である。

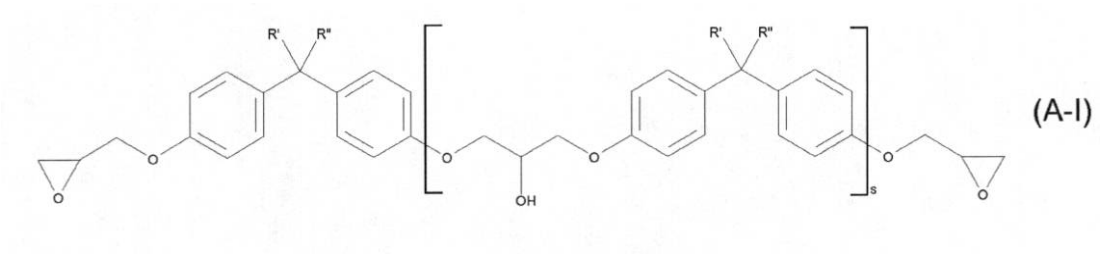
【００４２】

熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、一分子あたりに、平均で1より多くのエポキシド基を有する、少なくとも1つのエポキシ樹脂Aを更に含む。エポキシド基は、好ましくは、グリシジルエーテル基の形態をとる。一分子あたりに、平均で1より多くのエポキシド基を有するエポキシ樹脂Aは、好ましくは、液状エポキシ樹脂または固体エポキシ樹脂である。「固体エポキシ樹脂」なる語は、エポキシド分野の当業者には周知であり、「液状エポキシ樹脂」と対比して使用される。固体樹脂のガラス転移温度は室温より高く、このことは、固体樹脂が、室温で流動可能な粒子に粉砕可能であることを意味する。

【００４３】

好ましい固体エポキシ樹脂は、以下の式（A-I）：

【化７】



(A-I)

を有する。

この式においては、置換基R’及びR’’は、互いに独立に、HまたはCH_3である。

更にまた、指数sは、1.5より大きく、特に2乃至12である。

【００４４】

この種の固体エポキシ樹脂は、例えば、Dow社またはHuntsman社またはHexion社より市販品として入手可能である。

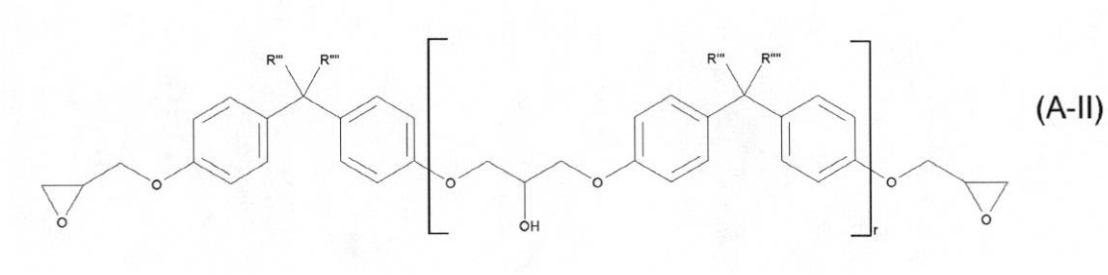
【００４５】

指数sが1乃至1.5である、式（A-I）の化合物は、当業者には、準固体エポキシ樹脂と称される。本発明の目的のためには、これらは固体樹脂と同様であるとみなされる。しかしながら、狭義のエポキシ樹脂、換言すれば、指数sが1.5より大きいエポキシ樹脂が好ましい。

【００４６】

好ましい液体エポキシ樹脂は、下式（A-II）：

【化８】



(A-II)

を有する。

この式においては、置換基R’’’及びR’’’’は、互いに独立に、HまたはCH_3である。 更にまた、指数rは、0乃至1である。好ましくは、rは0.2未満である。

【００４７】

したがって、かかる樹脂は、好ましくは、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル（DGEBA）、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、及びビスフェノールA/Fのジグリシジルエーテル（「A/F」なる記号は、本明細書中では、その調製に反応剤として使用されるアセトンとホルムアルデヒドとの混合物を意味する）である。この種の液状樹脂としては、例えば、Araldite（登録商標）GY 250、Araldite（登録商標）PY 304、Araldite（登録商標）GY 282（Huntsman）、またはD.E.R.（登録商標）331またはD.E.R.（登録商標）330（Dow）またはEpikote 828（Hexion）等が入手可能である。

【００４８】

エポキシ樹脂Aは、好ましくは、式（A-II）の液状エポキシ樹脂である。より好ましい実施態様では、熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、式（A-II）の少なくとも一つの液状エポキシ樹脂を含むのみならず、式（A-I）の少なくとも一つの固体エポキシ樹脂をも含む。

【００４９】

エポキシ樹脂Aの割合は、組成物の質量の、好ましくは、10乃至85質量％、特に好ましくは、15乃至70質量％、好ましくは、15乃至60質量％である。

【００５０】

熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、昇温した温度にて活性化される、アミン、アミド、カ

ルボン酸無水物、またはポリフェノールである、少なくとも一つのエポキシ樹脂硬化剤Bを更に含む。

【００５１】

アミンには、第四級形態、例えば、アミンのハロゲン化ホウ素-アンモニウム塩が含まれると見なされる。

【００５２】

この種の硬化剤は、当業者には周知である。好ましいアミンは、ビグアニドまたは3,3’-もしくは4,4’-ジアミノジフェノールスルホン、またはこれらの混合物である。好ましいアミドは、アジピン酸またはセバシン酸のジヒドラジドである。好ましいカルボン酸無水物は、ピロメリット酸二無水物、またはピロメリット酸二無水物のイミダゾールとの塩であって、市販品として入手可能なもの、例えば、Degussa社製のVestagon（登録商標）B55；トリメリット酸無水物またはトリメリット酸無水物の誘導体であって、市販品として入手可能なもの、例えば、Huntsman社製のAradur（登録商標）3380である。好ましいポリフェノールは、フェノールノボラックまたはクレゾールノボラックであって、市販品として入手可能なもの、例えば、Huntsman社製のAradur（登録商標）3082である。

【００５３】

かかる硬化剤は、特に、ジアミノジフェノールスルホン、アジピン酸ジヒドラジド、トリメリット酸無水物の誘導体、ノボラック、及びジシアンジアミドからなる群より選択される硬化剤Bの一つである。

【００５４】

最も好ましい硬化剤Bは、ジシアンジアミドである。

昇温した温度にて活性化されるエポキシ樹脂硬化剤Bの量は、有利には、エポキシ樹脂Aの質量に基づいて、0.1乃至30質量％、特に、0.2乃至10質量%である。

【００５５】

熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、好ましくは、少なくとも一つの靱性改良剤Dをさらに含む。

「靱性改良剤」とは、本明細書中では、0.1乃至50質量％、特に、0.5乃至40質量％の低レベルでの、エポキシ樹脂マトリックスへの添加であっても、靱性の著しい増大を生み出し、これにより、マトリックスが破裂もしくは破断するまでにより大きな、曲げ、引張、衝撃、もしくはショック応力を示すことができる。

【００５６】

靱性改良剤Dは、固体もしくは液体の靱性改良剤であってよい。

【００５７】

第一の実施態様では、固体靱性改良剤は、有機のイオン交換型薄層ミネラルである。この種の靱性改良剤は、例えば、US5,707,439またはUS6,197,849に記載されている。特に適当なこの種の固体靱性改良剤は、当業者には、有機粘土またはナノ粘土の用語で公知であり、例えば、Tixogel（登録商標）またはNanofil（登録商標）（Sudchemie）、Cloisite（登録商標）（Southern Clay Products）またはNanomer（登録商標）（Nanocor Inc.）またはGaramite（登録商標）（Southern Clay Products）のグループ名の下で市販品として入手可能である。

【００５８】

第二の実施態様では、固体靱性改良剤は、ブロックコポリマーである。こうしたブロックコポリマーは、例えば、メタクリル酸エステルとオレフィン二重結合を含む少なくとも一つの別のモノマーとの、アニオン重合または制御されたフリーラジカル重合から得られる。オレフィン二重結合を含む好ましいモノマーは、特に、前記二重結合が、ヘテロ原子または少なくとも一つの別の二重結合と直接共役しているものである。特に適当なものは、スチレン、ブタジエン、アクリロニトリル、及び酢酸ビニルを包含する群より選択されるモノマーである。好ましいのは、例えば、GE Plastics社よりGELOY 1020の名称で入手可能な、アクリルエステル／スチレン／アクリロニトリルコポリマー（ASA）である。

【００５９】

特に好ましいブロックコポリマーは、メチルメタクリレート、スチレン、及びブタジエンのブロックコポリマーである。この種のブロックコポリマーは、例えば、Arkema社製、品番SBMのトリブロックコポリマーとして入手可能である。

【００６０】

第三の実施態様では、固体靱性改良剤は、コア-シェルポリマーである。コア-シェルポリマーは、弾性のコアポリマーと剛性のシェルポリマーとを含む。特に適当なコア-シェルポリマーは、弾性のアクリレートポリマーもしくはブタジエンポリマーのコアと、これを囲む、剛性熱可塑性ポリマーの剛性シェルとを含む。このコア-シェル構造は、ブロックコポリマーの分離により自然形成されるか、または、ラテックスまたは懸濁重合及びこれに次ぐグラフト化としての重合手順によってもたらされる。好ましいコア-シェルポリマーは、いわゆるMBSポリマーであり、これらは、Atofina社製のClearstrength（登録商標）、Rohm and Haas社製のParaloid（登録商標）、またはZeon社製のF-351（登録商標）の商品名の下に市販品として入手可能である。

【００６１】

特に好ましいのは、既に乾燥ポリマーラテックスの形態である、コア-シェルポリマー粒子である。その例は、ポリシロキサンコア及びアクリレートシェルを有するWacker社製のGENIOPERL M23A、Eliokem社製のNEPシリーズの放射線架橋ゴム粒子、あるいは、Lanxess社製のNanoprene、またはRohm and Haas社製のParaloidである。

【００６２】

コア-シェルポリマーの更なる同等の例は、ドイツのNanoresins AG社によりAlbidur（登録商標）の名称の下に提供されている。

【００６３】

第四の実施態様では、固体靱性改良剤は、固体カルボキシル化ニトリルゴムと過剰のエポキシ樹脂との固体反応生成物である。

【００６４】

液体靱性改良剤は、好ましくは、ポリウレタンポリマーに基づく、液状ゴムもしくは液体靱性改良剤である。

【００６５】

第一の実施態様では、液状ゴムは、カルボキシル基または（メタ）アクリレート基またはエポキシド基を末端に有するアクリロニトリル／ブタジエンコポリマー、あるいはその誘導体である。

【００６６】

この種の液状ゴムは、例えば、ドイツ国のNanoresins AG社によりHycar（登録商標）CTBN及びCTBNX及びETBNの名称の下に市販品として入手可能である。適当な誘導体は、特に、エポキシド基を含むエラストマー改質ポリマーであって、Polydis（登録商標）の製品ラインから、好ましくは、Polydis（登録商標）36の製品ラインから、Struktol(登録商標)（Schill+Seilacher Group、ドイツ国）から、あるいはAlbipox（Nanoresins、ドイツ国）の製品ラインから、市販品として入手可能である。

【００６７】

第二の実施態様では、この液状ゴムは、液体エポキシ樹脂と完全に混和性であって、且つ、エポキシ樹脂マトリックスが硬化されて初めて分離してマイクロ液滴を形成する、液状ポリアクリレートゴムである。この種の液状ポリアクリレートゴムは、例えば、Rohm and Haas社から20208-XPAの品番の下に入手可能である。

【００６８】

第三の実施態様では、この液状ゴムは、カルボキシル基またはエポキシド基を末端に有するポリエーテルアミドである。この種のポリアミドは、アミノ末端ポリエチレンエーテルまたはポリプロピレンエーテルであって、例えば、Huntsman社によりJeffamine(登録商標)の名称の下に市販されている種類のものとジカルボン酸無水物との反応、並びにこれに続いて、例えば、DE2123033の実施例13及び実施例15に記載の種類のエポキシ樹脂との反応から、特に調製される。ジカルボン酸無水物に代えて、ヒドロキシ安息香酸またはヒ

ドロキシベンゾエートを使用することも可能である。

【００６９】

当業者には、むろん、液状ゴムの混合物、特に、カルボキシル-もしくはエポキシド-末端アクリロニトリル／ブタジエンコポリマーまたはこれらの誘導体の混合物もまた使用可能であることが明らかである。

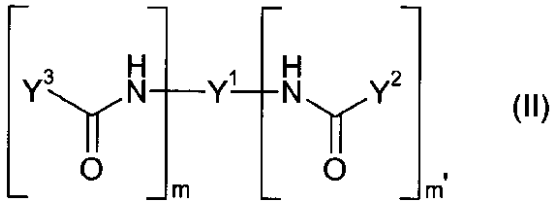
【００７０】

靱性改良剤Dは、好ましくは、ブロックポリウレタンポリマー、液状ゴム、エポキシ樹脂改質液状ゴム類、及びコア-シェルポリマー類からなる群より選択される。

【００７１】

好ましい一実施態様においては、靱性改良剤Dは、下式（II）：

【化９】



(II)

で表されるブロックポリウレタンポリマーである。

式中、m及びm’は、それぞれが0乃至8であり、但し、m+m’が2乃至8であることを条件とする。

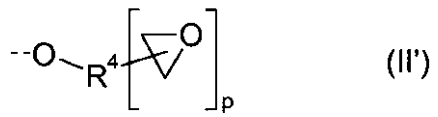
さらにまた、Y^1は、、末端にm+m’のイソシアネート基を有する直鎖状または分枝状のポリウレタンポリマーPU1からその全ての末端イソシアネート基を除いた後の基である。

Y^2は、それぞれ独立に、100℃より高い温度で除去されるブロック基である。

【００７２】

Y^3は、それぞれ独立に、下式（II’’）：

【化１０】



(II')

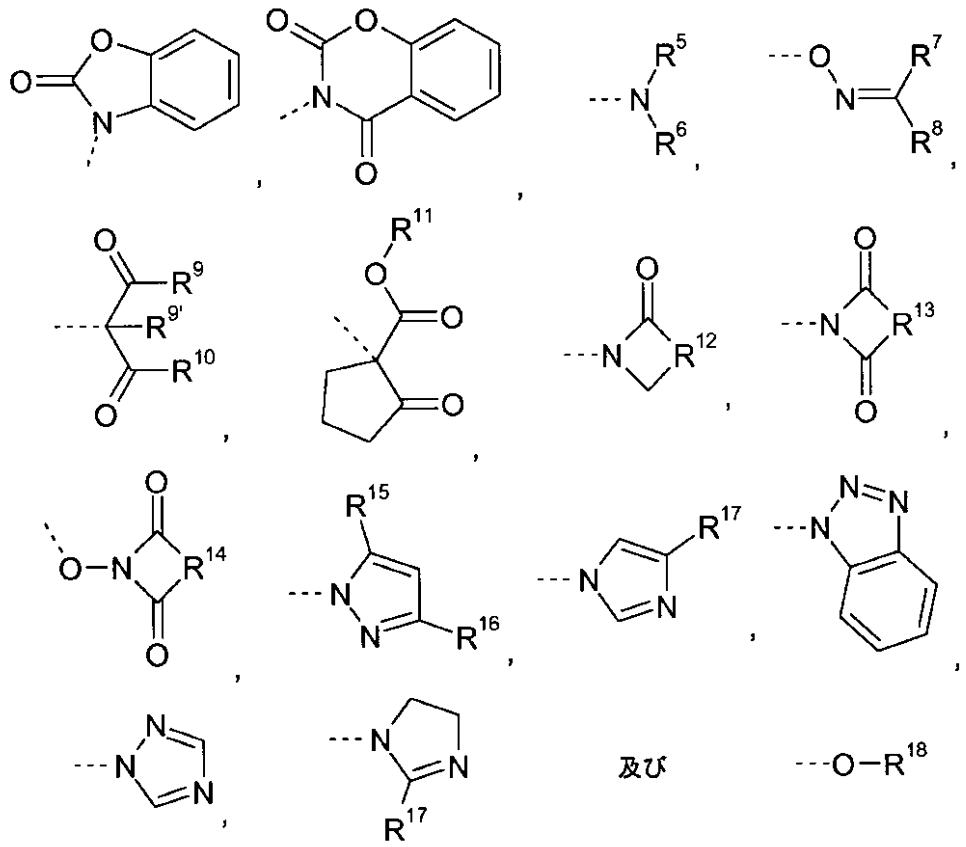
で表される基である。

この式中、R^4は、、第一級もしくは第二級ヒドロキシル基を含む、脂肪族、脂環式、芳香族、またはアラルキルエポキシド基から、そのヒドロキシル基及びエポキシド基を除いた後の基でありであり、pは、1、2、または3である。

【００７３】

Y^2は、特に、それぞれ独立に、下式：

【化１１】



からなる群より選択される置換基である。

【００７４】

これらの基においては、R^5、R^6、R^7、及びR^8は、それぞれが互いに独立に、アルキルまたはシクロアルキルまたはアラルキルまたはアリールアルキル基であるか、あるいは、R^5とR^6とが共に、またはR^7とR^8とが共に、所望により置換されていてもよい4乃至7員環の一部を成す。

さらにまた、R^9、$R^{9'}$、及びR^{10}は、それぞれが、互いに独立に、アルキルまたはアラルキルまたはアリールアルキル基であるか、あるいはアルキルオキシまたはアリールオキシまたはアラルキルオキシ基であり、R^{11}は、アルキル基である。

【００７５】

R^{13}及びR^{14}は、それぞれが、互いに独立に、任意選択により二重結合を有していてもよくまたは置換されていてもよい、2乃至5の炭素原子を有するアルキレン基であり、あるいはフェニレン基または水素化フェニレン基であり、R^{15}、R^{16}、及びR^{17}は、それぞれが、互いに独立に、Hであるか、またはアルキル基であるか、またはアリール基もしくはアラルキル基である。

【００７６】

最後に、R^{18}は、アラルキル基であるか、または、任意選択により芳香族水酸基を含んでいてもよい、単環もしくは多環の置換もしくは非置換の芳香族基である。

【００７７】

本明細書中の式における破線は、各場合において、かかる置換基と結合している分子の残部との間の結合を表す。

【００７８】

R^{18}として考慮されるのは、特に、先ず、フェノール類またはビスフェノール類からヒドロキシル基を除いたものである。こうしたフェノール類及びビスフェノール類の好ましい例は、特に、フェノール、クレゾール、レゾルシノール、ピロカテコール、カルダノール（3-ペンタデセニルフェノール（Cashew Nut Shell Oil由来））、ノニルフェノール、

スチレンまたはジシクロペンタジエンと反応させたフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、及び2,2’-ジアリルビスフェノールAである。

R^{18}としてさらに考慮されるのは、特に、ヒドロキシベンジルアルコール及びベンジルアルコールからヒドロキシル基を除いた後の基である。

【００７９】

R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、$R^{9'}$、R^{10}、R^{11}、R^{15}、R^{16}、またはR^{17}が、アルキル基である場合には、これは特に、直鎖状または分枝状のC_1-C_{20}アルキル基である。

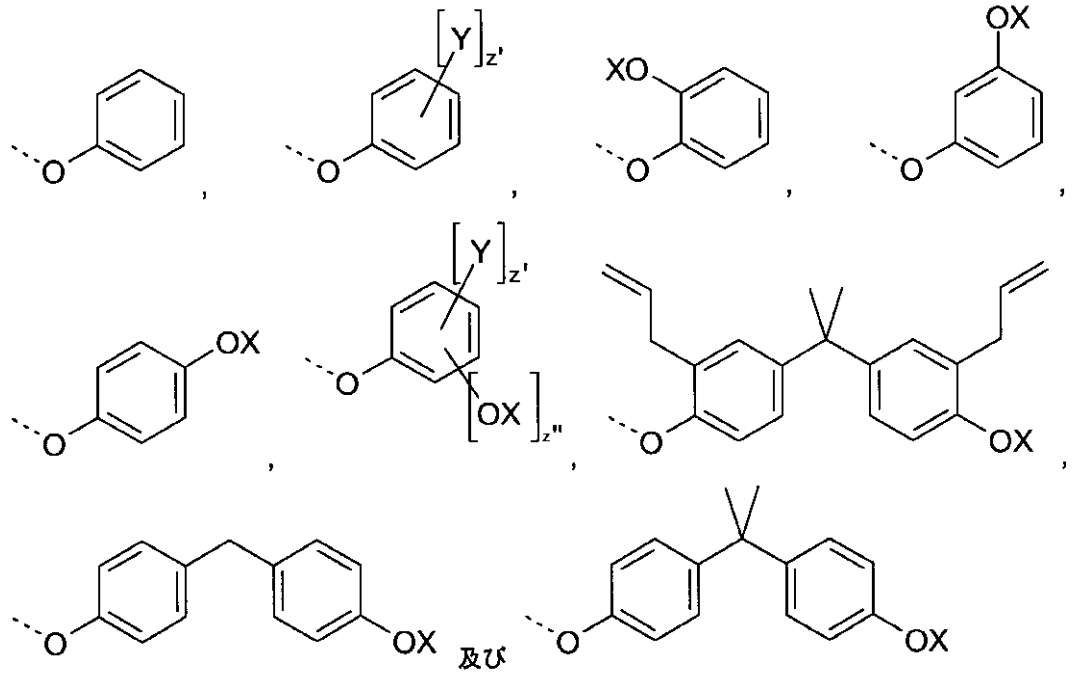
R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、$R^{9'}$、R^{10}、R^{15}、R^{16}、R^{17}、またはR^{18}が、アラルキル基である場合には、前記基は、特に、メチレン結合芳香族基、特に、ベンジル基である。

R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、$R^{9'}$、またはR^{10}が、アルキルアリール基である場合は、これは、特に、フェニレン結合C_1-C_{20}アルキル基、例えば、トリルまたはキシリルである。

【００８０】

特に好ましいY^2基は、下式：

【化１２】



で表される基からなる群より選択される基である。

前記Y基は、1乃至20の炭素原子、特に、1乃至15の炭素原子を有する、飽和またはオレフィン不飽和炭化水素である。好ましいYは、特に、アリル、メチル、ノニル、ドデシル、または１乃至3の二重結合を有する不飽和のC_{15}アルキル基である。

X基は、Hであるか、または、アルキル、アリール、もしくはアラルキル基、特に、H またはメチルである。

指数z’及びz’’は、0、1、2、3、4、または5であって、z’+z’’の合計が1乃至5であることを条件とする。

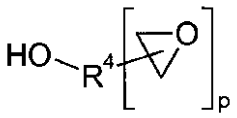
【００８１】

式（II）のブロックポリウレタンポリマーは、イソシアネート基末端の直鎖状もしくは分枝状ポリウレタンポリマーPU1と１つもしくは複数のイソシアネート反応性化合物Y^2H及び／またはY^3Hとから調製される。2つ以上のこうしたイソシアネート反応性化合物が使用される場合は、反応は、順次に、またはこれら化合物の混合物と行うことができる。

【００８２】

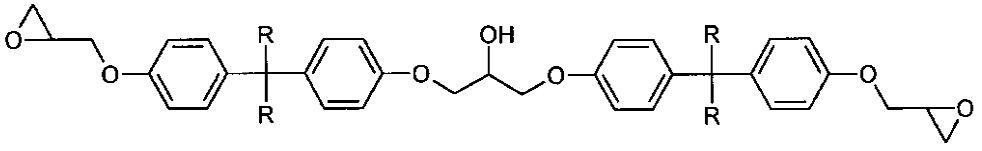
反応は、全てのNCO基を確実に反応させるために、1つもしくは複数のイソシアネート反応性化合物Y^2H及び／またはY^3Hが、化学量論的に、または化学量論的に過剰に、使用されるように行われる。

【００８３】
イソシアネート反応性化合物Y^3Hは、式（IIIa）のモノヒドロキシルエポキシド化合物である。
【化１３】



(IIIa)

【００８４】
こうした2つ以上のモノヒドロキシルエポキシド化合物が使用される場合には、反応は、順次に、またはこれらの化合物の混合物と行うことができる。
【００８５】
式（IIIa）のモノヒドロキシルエポキシド化合物は、1、2、または3つのエポキシド基を有する。このモノヒドロキシルエポキシド化合物（IIIa）のヒドロキシル基は、第一級または第二級のヒドロキシル基を表すことができる。
【００８６】
この種のモノヒドロキシルエポキシド化合物は、例えば、ポリオールとエピクロロヒドリンとを反応させることによって製造することができる。反応手順に応じて、多官能アルコールとエピクロロヒドリンとの反応は、対応するモノヒドロキシルエポキシド化合物を、副生成物として、様々な濃度で、更に生成させる。これらの化合物は、典型的な分離操作を利用して単離することができる。しかしながら、一般的には、ポリオールのグリシジル化反応において得られ、またグリシジルエーテルを生成するための完全な反応及び部分的な反応を行ったポリオールを含む生成物混合物を使用すれば十分である。こうしたヒドロキシル含有エポキシドの例は、ブタンジオールモノグリシジルエーテル（ブタンジオールジグリシジルエーテル中に含まれる）、ヘキサンジオールモノグリシジルエーテル（ヘキサンジオールジグリシジルエーテル中に含まれる）、シクロヘキサンジメタノールグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル（トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル中に混合物として存在している）、グリセロールジグリシジルエーテル（グリセロールトリグリシジルエーテル中に混合物として存在している）、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル（ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル中に混合物として存在している）である。好ましいのは、通例通り調製されたトリメチロールプロパントリグリシジルエーテル中に比較的に高い割合で生成する、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテルを使用することである。
【００８７】
しかしながら、別の、同等のヒドロキシル含有エポキシド、特に、グリシドール、3-グリシジルオキシベンジルアルコール、またはヒドロキシメチルシクロヘキセンオキシドを使用してもよい。更に、ビスフェノールA（R=CH_3）とエピクロロヒドリンとから調製される市販の液状エポキシ樹脂中に約15％存在する、式（IIIb）のβ-ヒドロキシエーテル、及び、ビスフェノールF（R=H）またはビスフェノールAとビスフェノールFとの混合物とエピクロロヒドリンとの反応において生成する、対応する式（IIIb）のβ-ヒドロキシエーテルも好ましい。
【化１４】



(IIIb)

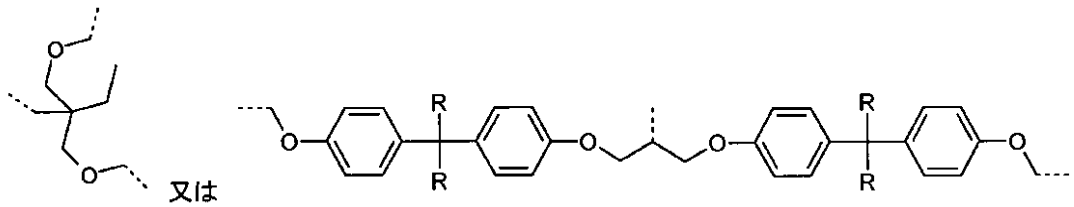
【００８８】
更に、高純度蒸留液状エポキシ樹脂の調製中に得られる、蒸留残渣もまた好ましい。こ

れらの蒸留残渣は、市販の未蒸留液状エポキシ樹脂と比べて、ヒドロキシル含有エポキシドを3倍までの高濃度で含む。更にまた、（ポリ）エポキシドと欠乏量の単官能求核試薬、例えばカルボン酸、フェノール類、チオール、または第二級アミンとの反応により調製される、β-ヒドロキシエーテル基を有する様々なエポキシドもまた使用可能である。

【００８９】

R^4基は、より好ましくは、下記のいずれかの式の三価の基である。

【化１５】



式中、Rはメチルまたは Hである。

【００９０】

式（IIIa）のモノヒドロキシルエポキシド化合物の遊離の第一級もしくは第二級OH官能基により、不均衡に過剰のエポキシド成分を使用する必要なしに、ポリマーの末端イソシアネート基との反応を有効に行うことができる。

【００９１】

Y’のベースとなるポリウレタンポリマーPU1は、少なくとも1つのジイソシアネートまたはトリイソシアネート、及び、末端のアミノ、チオール、もしくはヒドロキシル基を有する少なくとも1つのポリマーQ_{PM}、及び／または、任意選択により置換されていてもよいポリフェノールQ_{PP}から、調製することができる。

【００９２】

本明細書全般において、「ポリイソシアネート」、「ポリオール」、「ポリフェノール」、及び「ポリメルカプタン」における接頭語「ポリ」は、それぞれの官能基を、形式上、二つ以上含む分子を示す。

【００９３】

適当なジイソシアネートは、例えば、脂肪族、脂環式、芳香族、またはアラルキルのジイソシアネート、特に、一般に市販の製品、例えば、メチレンジフェニルジイソシアネート（MDI）、1,4-ブタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、トルエンジイソシアネート（TDI）、トリジンジイソシアネート（TODI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（TMDI）、2,5-もしくは2,6-ビス（イソシアナトメチル）ビシクロ[2.2.1]ヘプタン、1,5-ナフタレンジイソシアネート（NDI）、ジシクロヘキシルメチルジイソシアネート（H_{12}MDI）、p-フェニレンジイソシアネート（PPDI）、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）等、並びにこれらの二量体である。好ましいのは、HDI、IPDI、MDI、またはTDIである。

【００９４】

適当なトリイソシアネートは、例えば、脂肪族、脂環式、芳香族、またはアラルキルのジイソシアネートの三量体もしくはビウレット、特に、先の段落に記載したジイソシアネートのイソシアヌレート及びビウレットである。

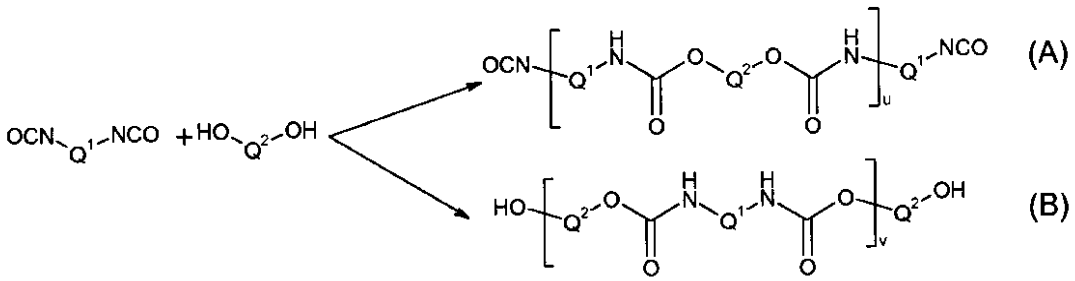
ジ-もしくはトリ-イソシアネートの適当な混合物もまた使用することができる。末端アミノ、チオール、もしくはヒドロキシル基を有するポリマーQ_{PM}としての、特段の適合性は、2つもしくは3つの末端アミノ、チオール、もしくはヒドロキシル基を有するポリマーQ_{PM}が有する。

【００９５】

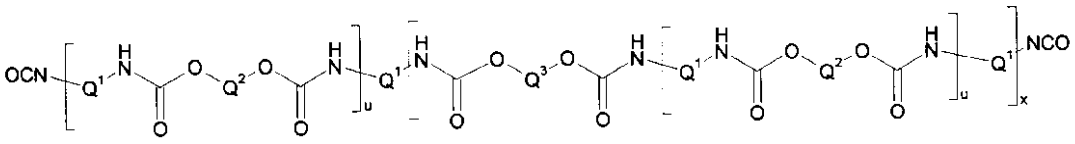
ポリマーQ_{PM}は、有利には、NCO反応性基１当量当たり300乃至6000、特に、600乃至4000、好ましくは、700乃至2200g／当量の当量質量を有する。

【００９６】
ポリマーQ_{PM}としての適合性は、ポリオールにあり、その例は、以下の市販の通常のポリオールまたはこれらのあらゆる所望の混合物である。
・ポリエーテルポリオールともいわれるポリオキシアルキレンポリオールであって、エチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、オキセタン、1,2-もしくは2,3-ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン、またはこれらの混合物の重合生成物であって、任意選択により2つもしくは3つの活性水素原子を有する出発分子、例えば、水、または2つもしくは3つのOH基を有する化合物を用いて重合させたもの（低度の不飽和（ASTM D-2849-69によって測定され、ポリオール1gあたりの不飽和のミリグラム当量（meq/g）で報告される）を有し、例えば、二重金属シアニド錯体触媒（DMC触媒と略称）といわれるものを用いて調製される、ポリオキシアルキレンポリオールと、より高い不飽和度を有し、アニオン性触媒、例えば、NaOH、KOH、もしくはアルカリ金属アルコキシドを用いて調製される、ポリオキシアルキレンポリオールとの両方を使用することができる。特段の適合性は、0.02meq/g未満の不飽和度を有し、且つ1000乃至30000ダルトンの範囲の分子量を有する、ポリオキシプロピレンジオール及びトリオール、ポリオキシブチレンジオール及びトリオール、400乃至8000ダルトンの分子量を有するポリオキシプロピレンジオール及びトリオール、並びに、「EO末端封止」（エチレンオキシド末端封止）されたポリオキシプロピレンジオールもしくはトリオールである。後者は、特に、例えば、ポリプロポキシル化が終了した後に、純粋ポリオキシプロピレンポリオールをエチレンオキシドでアルコキシル化することによって得られ、結果として第一級ヒドロキシル基を含む、ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンポリオールである）；
・ヒドロキシ末端ポリブタジエンポリオール、例えば、1,3-ブタジエン及びアリルアルコールの重合、またはポリブタジエンの酸化によって調製されるもの、並びにその水素化生成物；
・スチレン-アクリロニトリルグラフト化ポリエーテルポリオール、例えば、Lupranol（登録商標）の名称の下にElastogran社によって供給される種類のもの；
・ポリヒドロキシ末端アクリロニトリル／ブタジエンコポリマー、例えば、カルボキシ末端アクリロニトリル／ブタジエンコポリマー（ドイツのNanoresins AG社よりHycar（登録商標）CTBNの名称の下に市販品として入手可能なもの）とエポキシドまたはアミノアルコールとから調製可能な種類のもの；
・ポリエステルポリオール、例えば、二価ないし三価のアルコール、例えば、1,2-エタンジオール、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセロール、1,1,1-トリメチロールプロパンまたは上記アルコール類の混合物と、有機ジカルボン酸またはこれらの無水物またはエステル、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、及びヘキサヒドロフタル酸、あるいは前記の酸類の混合物とから調製されるもの、並びにラクトン、例えば、ε-カプロラクトンに由来するポリエステルポリオール；
・ポリカーボネートポリオール、例えば、上記アルコール類（ポリエステルポリオールの合成に使用されるもの）とジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネート、またはホスゲンとの反応から得られる種類のもの。
【００９７】
有利なポリマーQ_{PM}は、300乃至6000g／OH当量、特に、600乃至4000g／OH当量、好ましくは、700乃至2200g／OH当量のOH当量を有する、1つもしくは複数の官能性を有するポリオールである。更に有利には、ポリオールは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールブロックコポリマー、ポリブチレングリコール、ヒドロキシル末端ポリブタジエン、ヒドロキシル末端ブタジエンアクリロニトリルコポリマー、ヒドロキシル末端合成ゴム、これらの水素化生成物、並びにこれら記載したポリオールの混合物からなる群より選択される。

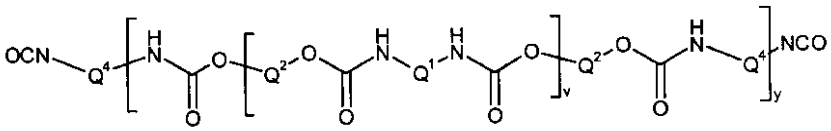
【００９８】
更にまた、ポリマーQ_{PM}としては、二官能もしくはより多官能のアミノ末端のポリエチレンエーテル、ポリプロピレンエーテル、例えば、Huntsman社によりJeffamine（登録商標）の名称の下で市販されている種類のもの、二官能もしくはより多官能のアミノ末端のポリブチレンエーテル、ポリブタジエン、ブタジエン／アクリロニトリルコポリマー、例えば、ドイツ国のNanoresins AG社よりHycar（登録商標）ATBNの名称の下に市販されている種類のもの、並びに、アミノ末端合成ゴム、あるいは、これら言及した成分の混合物を使用することも可能である。
【００９９】
所定の応用のための、適当なポリマーQ_{PM}には、特に、ヒドロキシル含有ポリブタジエンまたはポリイソプレン、あるいはこれらの部分的もしくは完全に水素化された反応生成物が含まれる。
【０１００】
さらに、ポリマーQ_{PM}は、当業者には公知の、ポリアミン、ポリオールと、ポリイソシアネート、特に、ジアミン、ジオールと、ジイソシアネートとの反応によるやりかたで実施可能な方法で鎖延長されていてもよい。
【０１０１】
ジイソシアネート及びジオールを例にとり、また、選択される化学量論によって、前記の反応の生成物は、下記の通り、式（Ａ）または（Ｂ）の種である。
【化１６】



Q^1及びQ^2の基は、二価の有機基であり、指数u及びvは、化学量論比によって、1から典型的には5まで変わる。
【０１０２】
これらの式（A）または（B）の種は、その後、順に、更に反応させることができる。かくして、例えば、式（A）の種及び二価の有機基Q^3を有するジオールから、下式：
【化１７】



の鎖延長されたポリウレタンポリマーPU1を生成させることができる。
【０１０３】
式（B）の種及び二価の有機基Q^4を有するジイソシアネートから、下式：
【化１８】



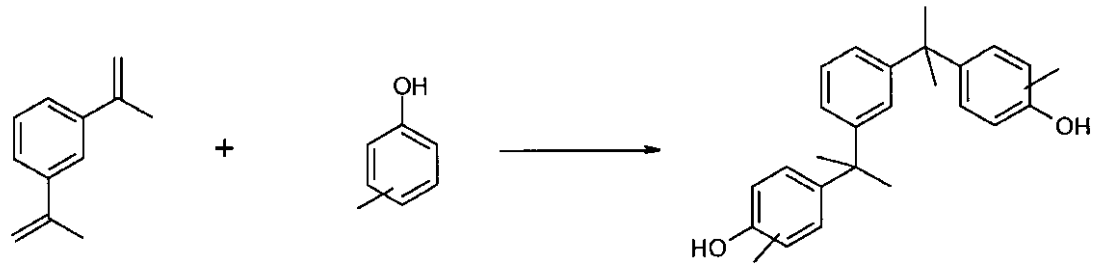
で表される、鎖延長されたポリウレタンポリマーPU1を生成させることができる。
指数x及びyは、化学量論比によって、1から典型的には5まで変わり、特に、1または2である。
【０１０４】
さらにまた、式（A）の種は式（B）の種と反応させることもでき、NCO基を含む鎖延長されたポリウレタンポリマーPU1をもたらす。
【０１０５】
鎖延長のために特に好ましいのは、ジオール及び／またはジアミン及びジイソシアネートである。当業者には、むろん、より官能性の高いポリオール、例えば、トリメチロールプロパンまたはペンタエリスリトール、または、より官能性の高いポリイソシアネート、例えば、ジイソシアネートのイソシアヌレートもまた、鎖延長のために使用可能であることが明らかである。
【０１０６】
一般的にポリウレタンポリマーPU1の場合に、また、特に鎖延長されたポリウレタンポリマーの場合には、有利には、ポリマーが過剰に高い粘度を有しないことが、特に、鎖延長のために比較的に高い官能性の化合物が使用された場合には確実にされるべきである。これは、高粘度により、式（II）のポリマーを生成する反応が妨げられ、且つ／または組成物の適用が妨げられるためである。
【０１０７】
好ましいポリマーQ_{PM}は、600乃至6000ダルトンの分子量を有するポリマーであり、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールブロックポリマー、ポリブチレングリコール、ヒドロキシル末端ポリブタジエン、ヒドロキシル末端ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、及びこれらの混合物からなる群より選択される。特に好ましいポリマーQ_{PM}は、C_2-C_6アルキレン基を有するかまたは混合C_2-C_6アルキレン基を有し、且つ、アミノ基、チオール基、または、好ましくは、ヒドロキシル基を末端に有する、α,ω-ジヒドロキシポリアルキレングリコールである。特に好ましいのは、ポリプロピレングリコールまたはポリブチレングリコールである。更に、特に好ましいのは、ヒドロキシル基末端ポリオキシブチレンである。
【０１０８】
ポリフェノールQ_{PP}として特に適当なものは、ビス-、トリス-及びテトラフェノール類である。これらは、純粋フェノールを意味するのみならず、適当であれば、置換フェノールをも意味する。置換の性質は、非常に広範に亘ってよい。本明細書中での言及は、特に、フェノール性OH基が結合した芳香核での直接置換についてである。更にまた、フェノール類とは、単核芳香族のみならず、多核もしくは縮合芳香族、あるいは複素環式芳香族であって、それぞれ、芳香族または複素環式芳香族部分に直接結合したフェノール性OH基を含むものをも意味する。
【０１０９】
こうした置換基の性質及び位置は、とりわけ、ポリウレタンポリマーPU1の生成に必要なイソシアネートとの反応に影響を及ぼす。
【０１１０】
特に適当なのは、ビス-及びトリス-フェノールである。適当なビスフェノールまたはトリスフェノールの例には、1,4-ジヒドロキシベンゼン、1,3-ジヒドロキシベンゼン、1,2-ジヒドロキシベンゼン、1,3-ジヒドロキシトルエン、3,5-ジヒドロキシトルエン、3,5-ジヒドロキシベンゾエート、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（＝ビスフェノールA）、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン（＝ビスフェノールF）、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン（＝ビスフェノールS）、ナフトレゾルシノール、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシアントラキノン、ジヒドロキシビフェニル、3,3-ビス（p-ヒドロキシフェニル）フタリド、5,5-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダン、フェノールフタレイン、フルオロセイン、4,4’-[ビス（ヒドロキシフェニル）-1,3-フェニレンビス（1-メチルエチリデン）]（＝ビスフェノールM）、4,4’-[ビス

（ヒドロキシフェニル）-1,4-フェニレンビス（1-メチルエチリデン）]（＝ビスフェノールP）、2,2’-ジアリルビスフェノールA、フェノール類もしくはクレゾール類とジイソプロピリデンベンゼンとを反応させることにより調製されるジフェノール類及びジクレゾール類、フロログルシノール、没食子酸エステル、2.0乃至3.5のOH官能性を有するフェノールノボラックもしくはクレゾールノボラック、並びに前記の化合物の全異性体が含まれる。

【０１１１】

フェノール類もしくはクレゾール類とジイソプロピリデンベンゼンとを反応させることによって調製される、好ましいジフェノール類及びジクレゾール類は、例としてクレゾールの場合に対応する、下記：

【化１９】



の化学構造式を有する。

【０１１２】

特に好ましいのは、低揮発性のビスフェノール類である。もっとも好ましいのは、ビスフェノールM、ビスフェノールS、及び2,2’-ジアリルビスフェノールAである。

好ましくは、Q_{PP}は、2または3のフェノール基を含む。

【０１１３】

第一の実施態様では、ポリウレタンポリマーPU1は、少なくとも1つのジイソシアネートまたはトリイソシアネートと、末端アミノ、チオール、またはヒドロキシル基を有するポリマーQ_{PM}とから調製される。ポリウレタンポリマーPU1は、ポリウレタン分野の当業者には公知の方式で、特に、ポリマーQ_{PM}のアミノ、チオール、もしくはヒドロキシル基に対して、化学量論的に過剰量のジイソシアネートもしくはトリイソシアネートを使用することによって調製される。

【０１１４】

第二の実施態様では、ポリウレタンポリマーPU1は、少なくとも1つのジイソシアネートまたはトリイソシアネートと、任意選択により置換されていてもよいポリフェノールQ_{PP}とから、調製される。ポリウレタンポリマーPU1は、ポリウレタン分野の当業者には公知の方法で、特に、ポリフェノールQ_{PP}のフェノール基に対して、化学量論的に過剰量のジイソシアネートもしくはトリイソシアネートを使用することによって調製される。

【０１１５】

第三の実施態様では、ポリウレタンポリマーPU1は、少なくとも1つのジイソシアネートまたはトリイソシアネートと、末端アミノ、チオール、またはヒドロキシル基を有するポリマーQ_{PM}と、任意選択により置換されていてもよいポリフェノールQ_{PP}から、調製される。少なくとも1つのジイソシアネートまたはトリイソシアネートと、末端アミノ、チオール、またはヒドロキシル基を有するポリマーQ_{PM}、及び／または、任意選択により置換されていてもよいポリフェノールQ_{PP}からのポリウレタンポリマーPU1の調製のためには、様々な可能性がある。

【０１１６】

「ワンポット法」といわれる第一の方法では、少なくとも1つのポリフェノールQ_{PP}と少なくとも1つのポリマーQ_{PM}との混合物を、少なくとも1つのジイソシアネートもしくはトリイソシアネートと、イソシアネート過剰にて反応させる。

【０１１７】

「2工程法I」といわれる第二の方法では、少なくとも1つのポリフェノールQ_{PP}を、少なくとも1つのジイソシアネートもしくはトリイソシアネートと、イソシアネート過剰にて反応させ、その後、少なくとも1つのポリマーQ_{PM}の化学当量未満の量と反応させる。

【０１１８】

「2工程法II」といわれる第三の方法では、少なくとも1つのポリマーQ_{PM}を、少なくとも1つのジイソシアネートもしくはトリイソシアネートと、イソシアネート過剰にて反応させ、その後、少なくとも1つのポリフェノールQ_{PP}の化学当量未満の量と反応させる。

【０１１９】

上記3つの方法は、イソシアネート末端ポリウレタンポリマーPU1をもたらすが、これは、同一の組成を有する一方で、その構成単位の配列において相違してもよい。これら全ての方法が適当であるが、「2工程法II」が好ましい。

【０１２０】

上述したイソシアネート末端ポリウレタンポリマーPU1が、二官能性成分から合成される場合、ポリマーQ_{PM}／ポリフェノールQ_{PP}の当量比は、好ましくは1.50より大きく、ポリイソシアネート／（ポリフェノールQ_{PP}＋ポリマーQ_{PM}）の当量比は、好ましくは1.20より大きいことが判明している。

【０１２１】

使用される成分の平均官能性が2より大きい場合、分子量の増大は、純粋に二官能性である場合よりも迅速である。当業者には、想定しうる当量比に対する制限が、選択されたポリマーQ_{PM}、ポリフェノールQ_{PP}、ポリイソシアネート、または前記の二つ以上の成分が2より大きな官能性を有するか否かに大きく左右されることが明らかである。したがって、様々な当量比を設定することができるが、その制限は生成するポリマーの粘度によって決定され、また、これは各場合毎に実験的に決定されねばならない。

【０１２２】

ポリウレタンポリマーPU1は、好ましくは、弾性を有し、0℃未満のガラス転移温度を示す。

【０１２３】

式（II）の末端ブロックポリウレタンポリマーは、弾性を有すると有利であり、更に、液状エポキシ樹脂中に可溶性または分散性であると有利である。

式（II）において、mは、好ましくは、0以外である。

【０１２４】

特に好ましいのは、熱硬化性エポキシ樹脂組成物の構成成分として、同時に2つ以上の靱性改良剤Dが存在することである。特に好ましくは、熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、式（II）の少なくとも1つのブロックポリウレタンポリマー、並びに少なくとも1つのコア-シェルポリマー、及び／または1つのカルボキシル-もしくは（メタ）アクリレート-もしくはエポキシド-基末端アクリロニトリル／ブタジエンコポリマー、あるいはこれらの誘導体を含む。

【０１２５】

靱性改良剤Dの割合は、有利には、組成物の質量の0.1乃至50質量％、特に、0.5乃至30質量％である。

【０１２６】

更に好ましい実施態様では、組成物は、少なくとも1つの充填剤Fを更に含む。本明細書中では、かかる充填剤は、好ましくは、カーボンブラック、マイカ、タルク、カオリン、珪灰石、長石、閃長岩、緑泥石、ベントナイト、モンモリロナイト、炭酸カルシウム（沈降もしくは粉砕）、ドロマイト、石英、シリカ（ヒュームドもしくは沈降）、クリストバライト、酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、中空セラミックビーズ、中空ガラスビーズ、中空有機ビーズ、ガラスビーズ、及び有色顔料である。充填剤Fとしては、有機被覆形態のみならず、未被覆の市販品として入手可能な形態及び当業者に公知の形態が挙げられる。

【０１２７】

全充填剤Fの合計割合は、全組成物の質量に基づいて、有利には2乃至50質量％、好ましくは3乃至35質量％、特に5乃至25質量％である。

【０１２８】

別の好ましい実施態様では、上記組成物は、化学発泡剤H、例えば、Akzo Nobel社よりExpancel（登録商標）、またはChemtura社よりCelogen（登録商標）、またはドイツのLermann & Voss社よりLuvopor（登録商標）の商品名の下に入手可能な種類のものを含む。発泡剤Hの割合は、有利には、組成物の重量に基づいて、0.1乃至3質量％である。

【０１２９】

更に好ましい一実施態様では、前記組成物は、エポキシド基を有する少なくとも1つの反応性希釈剤Gを更に含む。これらの反応性希釈剤Gは、特に、

・単官能性の飽和もしくは不飽和の、分枝状もしくは非分枝状の、環状もしくは開鎖の、C_4-C_{30}アルコールのグリシジルエーテル、例えば、ブタノールグリシジルエーテル、ヘキサノールグリシジルエーテル、2-エチルヘキサノールエーテル、アリルグリシジルエーテル、テトラヒドロフルフリル及びフルフリルグリシジルエーテル、トリメトキシシリルグリシジルエーテル等、

・二官能性の飽和もしくは不飽和の、分枝状もしくは非分枝状の、環状もしくは開鎖の、C_2-C_{30}アルコールのグリシジルエーテル、例えば、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、及びオクタンジオールのグリシジルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル等、

・三官能性もしくは多官能性の飽和もしくは不飽和の、分枝状もしくは非分枝状の、環状もしくは開鎖のアルコールのグリシジルエーテル、例えば、エポキシ化ヒマシ油、エポキシ化トリメチロールプロパン、エポキシ化ペンタエリスリトール、あるいは、脂肪族ポリオール、例えば、ソルビトール、グリセロール、トリメチロールプロパンのポリグリシジルエーテル等、

・フェノール化合物とアニリン化合物とのグリシジルエーテル、例えば、フェニルグリシジルエーテル、クレゾールグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェノールグリシジルエーテル、3-n-ペンタデセニルグリシジルエーテル（カシューナッツシェルオイル由来）、N,N-ジグリシジルアニリン等、

・エポキシ化アミン、例えば、N,N-ジグリシジルシクロヘキシルアミン等、

・エポキシ化モノカルボン酸もしくはジカルボン酸、例えば、グリシジルネオデカノエート、グリシジルメタクリレート、グリシジルベンゾエート、ジグリシジルフタレート、テトラヒドロフタレート、及びヘキサヒドロフタレート、ダイマー脂肪酸のジグリシジルエステル等、

・低分子量ないし高分子量のエポキシ化二官能性もしくは三官能性ポリエーテルポリオール、例えば、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等、

である。

【０１３０】

特に好ましいのは、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、及びポリエチレングリコールジグリシジルエーテルである。

【０１３１】

エポキシド基を有する反応性希釈剤Gの合計割合は、全組成物の質量に基づいて、0.1乃至20質量％、好ましくは、0.5乃至8質量％である。

【０１３２】

前記組成物は、更なる成分、特に、触媒、熱安定剤、及び／または光安定剤、チキソ性付与剤、可塑剤、溶媒、有機もしくは無機の充填剤、発泡剤、及び、染料及び顔料を含んでよい。

【０１３３】

熱硬化性エポキシ樹脂組成物が、有機カルボン酸を含まないことが有利であると判明し

ている。

【０１３４】

本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、一成分型接着剤としての使用に特に適当であることが明らかになった。かくして、更なる態様では、本発明は、一成分型熱硬化性接着剤として、特に、車両構造における一成分型熱硬化性ボディーシェル接着剤としての上記熱硬化性エポキシ樹脂組成物の使用を提供する。この種の一成分型接着剤は、その使用に広範な可能性を有する。特に、これによれば、高い衝撃靱性が際立つ、熱硬化性一成分型接着剤を実現することができる。こうした接着剤は、熱安定性物質の接着に必要とされる。熱安定性物質とは、少なくとも硬化時間中、100乃至220℃、好ましくは120乃至200℃の硬化温度において寸法的に安定である物質を意味する。これらの物質は、特に、金属及びプラスチック、例えば、ABS、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、複合材料、例えば、SMC、不飽和ポリエステルGRP、複合エポキシド材料、または複合アクリレート材料である。好ましいのは、少なくとも1つの物質が金属である応用である。特に好ましい使用は、同様もしくは相違する物質の接着、特に、自動車工業におけるボディーシェル構造におけるものである。好ましい金属は、主に鋼鉄、特に、電気亜鉛メッキ、溶融亜鉛メッキ、及び油脂加工された鋼鉄、ボナジンク被覆鋼鉄、及びレトロスペクティブにリン酸化された鋼鉄、更にアルミニウム、特に、自動車製造において典型的に見られるものである。

【０１３５】

本発明の熱硬化性組成物に基づく接着剤を用いれば、高い衝撃靱性と、優れた貯蔵安定性と低い硬化温度との所望の組み合わせを達成することができる。これらの品質に加えて、この組成物は、高い機械的数値を有する。特に、85℃より上、特に100℃以上のガラス転移温度を達成可能なことが判明しており、このことは、特に、高い作業温度を伴う応用のためには特に重要である。

【０１３６】

したがって、別の態様では、本発明は、熱安定性物質の接着方法であって、これらの物質を上述のエポキシ樹脂組成物と接触させることを含み、且つ、100乃至220℃、好ましくは、120乃至200℃の温度で硬化させる1つもしくは複数の工程を含む方法を提供する。特に、この種の接着剤を、接着しようとする物質と、10乃至80℃、特に10乃至60℃の温度でまず接触させ、その後、典型的には100乃至220℃、好ましくは120乃至200℃の温度で硬化させる。

【０１３７】

特に、熱硬化性エポキシ樹脂組成物が、アンダーベイク条件といわれる条件下でも硬化可能であること、すなわち、上記組成物は、170℃未満の温度でさえも優れた機械的硬化特性を達成することが判明している。例えば、この種の組成物を用いれば、僅か165℃にて、特に160℃にて、10分間加熱することによって、15MPaより高いの、特に、19MPaより高い引張剪断強度値（測定の詳細については、実施例を参照されたい）が得られること、並びに、これらの値が180℃にて30分間での硬化の値と僅かしか相違しないことが明らかになっている。

【０１３８】

接着の後、接着させた物質は、-40乃至120℃、好ましくは-40乃至110℃、特に-40乃至100℃の温度で使用してよい。

【０１３９】

熱安定性物質の接着のためのこの種の方法は、接着結合した物品を作り出し、このことが本発明の更なる態様を構成する。この種の物品は、好ましくは、車両または、車両中もしくは車両表面への設置のための部品である。

【０１４０】

むろん、本発明の組成物を用いれば、熱硬化性接着剤と共に、シーラントまたは塗装を実現することができる。更にまた、本発明の組成物は、自動車製造のみならず、別の分野の応用にも適当である。特に注目すべきは、輸送手段、例えば、ボート、トラック、バス、または鉄道車両などの組み立てにおいて、あるいは、消費財、例えば、洗濯機の組み立

てにおける関連する応用である。

【０１４１】

説明した熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、好ましくは、優れた機械特性、特に高い引張強度及び高い衝撃靱性を示し、且つ、比較的に高温で比較的に長時間に亘っても優れた貯蔵安定性を有し、それにもかかわらず、150乃至170℃、特に、160乃至170℃の温度で顕著な硬化を示す。

【０１４２】

更にまた、高いガラス転移温度、典型的には95℃より高いガラス転移温度を有する接着剤を得ることが可能である。

【０１４３】

典型的には、ISO11343に準拠して測定して、23℃にて40Jより大きい、場合によっては43Jより大きい破壊エネルギーを有する組成物が配合されうる。

【０１４４】

本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物の特に好ましい一つの応用は、車両組み立てにおける熱硬化性ボディーシェル接着剤としてのその応用である。

【０１４５】

更にまた、説明した上記熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、キャビティー、特に金属構造物の補強のための構造用発泡体の製造のために使用可能であることが判明している。この場合は、上記組成物は、化学発泡剤Hを含む。

【０１４６】

加熱すると、化学発泡剤は初めに気体を放出し、それによって上記組成物と共に発泡体を形成し、次に、そのエポキシ樹脂組成物が硬化する。

【０１４７】

この種の熱硬化性組成物によるキャビティーの少なくとも部分的な充填、及び、接着された物質の、100乃至220℃、好ましくは120乃至200℃の温度への加熱により、発泡した物品が製造される。

【０１４８】

特に、この操作により、この方法で発泡させた物品を含む車両または車両部品が製造される。

【０１４９】

全く驚くべきことに、上述した式（Ia）または（Ib）の反応促進剤の使用により、熱硬化性エポキシ樹脂組成物の衝撃靱性の増大がもたらされることが更に判明している。これは特に、非常に高いレベルの衝撃靱性を既に有する熱硬化性エポキシ樹脂組成物の場合もそうである。したがって、例えば、ISO11343に準拠して25℃にて測定される、およそ14Jの衝撃剥離強度を既に有する熱硬化性エポキシ樹脂組成物において、15％より大きな、所定の場合においては23％よりも大きな増大を達成することが可能である。

【０１５０】

これが特に驚くべきである理由は、非常に類似した構造を有し、且つ、場合によっては同一の実験式をもってさえいる脂肪族反応促進剤が、この効果を示さないためである。式（Ia）または（Ib）に適合しない芳香族反応促進剤、例えば、3,3’-（4-メチル-1,3-フェニレン）ビス（1,1-ジメチルウレア）は、この効果を、式（Ia）または（Ib）の反応促進剤と同程度には示さず、そのうえ、貯蔵安定性の低下をもたらす。

【実施例】

【０１５１】

エポキシ樹脂のための硬化剤

N,N-ジメチルウレア（＝1,1-ジメチルウレア）（「asym DMH」）

ｎ＝1、R^1＝H、R^2＝R^3＝CH_3

N,N-ジメチルウレアは、スイス国のAldrich社より入手した。

N’,N’-ジメチル-N-ブチルウレア（＝3-ブチル-1,1-ジメチルウレア）（「BuDMH」）

ｎ＝1、R^1＝n-ブチル、R^2＝R^3＝CH_3

50mlのテトラヒドロフラン（THF）及び、エタノール中のジメチルアミンのおよそ33％強度の溶液（Fluka）20.0g（約146 mmolのアミン）を、還流コンデンサーを取り付けた100mlの二口フラスコに仕込んだ。次に、30分間に亘り、14.5 gのブチルイソシアネート（Fluka）（約146 mmolのNCO）をゆっくりと滴下により添加したところ、僅かな発熱反応が生じた。周囲温度で3時間撹拌した後、真空下、80℃にて、回転式エバポレーターで溶媒を除去した。これにより、約21.0 gの僅かに黄味を帯びた低粘度の液体が得られた。この所望の付加体を、これ以外の精製はせずに次の操作に使用した。

【０１５２】

ヘキサメチレンビス（1,1-ジメチルウレア）（＝1,1’-（ヘキサン-1,6-ジイル）ビス（3,3-ジメチルウレア））（「HDIDMH」）

ｎ＝2、R^1＝-$(CH_2)_6$-、R^2＝R^3＝CH_3

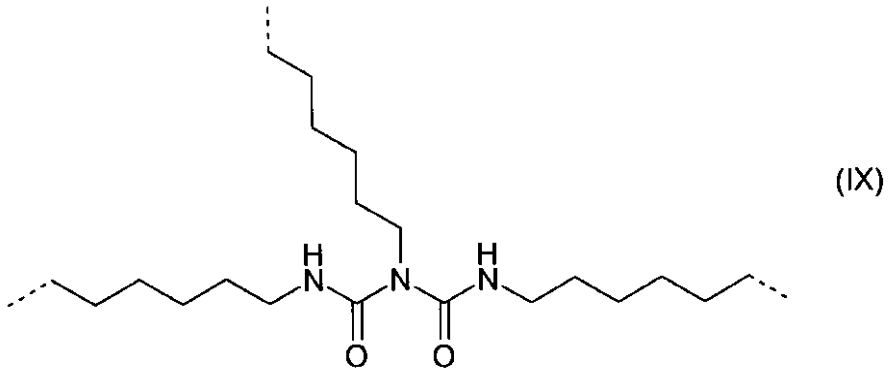
50 mlのTHF及び、エタノール中のジメチルアミンのおよそ33％強度の溶液（Fluka）20.0 g（約146 mmolのアミン）を、還流コンデンサーを取り付けた100mlの二口フラスコに仕込んだ。次に、30分間に亘り、10.0 gのヘキサメチレンジイソシアネート（Fluka）（約119 mmolのNCO）をゆっくりと滴下により添加したところ、僅かな発熱反応が生じ、すぐに白色固体が沈降した。周囲温度で2時間撹拌した後、その懸濁液を濾過した。濾過生成物を、各回に20 mlのTHFを用いて3回洗浄した。得られた粗製の生成物を、真空下、80℃にて3時間に亘って乾燥させた。所望の生成物が、12.3 gの白色粉末の形態で得られた。

【０１５３】

ジメチルウレアとのDesmodur N-100との付加体（「N100DMH」）

ｎ＝3、R^1＝式（IX）、R^2＝R^3＝CH_3

【化２０】



(IX)

30 mlのTHF及び、エタノール中のジメチルアミンのおよそ33％強度の溶液（Fluka）20.0 g（約146 mmolのアミン）を、還流コンデンサーを取り付けた100 mlの二口フラスコに仕込んだ。次に、30分間に亘り、20 mlのTHF中のヘキサメチレンジイソシアネート三量体であるDesmodur N-100（Bayer社）18.7 g（約118 mmolのNCO）をゆっくりと滴下により添加したところ、僅かな発熱反応が起こった。周囲温度で2時間撹拌した後、まず、窒素気流下で100℃にて、溶媒並びに過剰のジメチルアミンを蒸発させて酸性水を入れた気体洗浄瓶に集め、次に、真空下、80℃にて回転式エバポレーターで更に乾燥させた。そのフラスコからのデカンテーションにより、約21.5 gの実質的に無色の高粘度の生成物が得られた。その所望の付加体を、これ以外の精製はせずに次の操作に使用した。

【０１５４】

ベンジルジメチルウレア（「BzDMH」）

ｎ＝1、R^1＝-(CH_2)-C_6H_5、R^2＝R^3＝CH_3

15.0 g（139.5 mmol）のN,N-ジメチルカルバモイルクロライド及び80 mlのジオキサンを、還流コンデンサーを取り付けた250 mlの二口フラスコに仕込んだ。次に、13.66 g（135 mmol）のトリエチルアミン及び14.89 g（139 mmol）のベンジルアミンを添加した。発熱反応が治まった後に、その混合物を90℃にて5時間に亘り撹拌したところ、この間に僅かに橙色の懸濁液が迅速に生じた。得られた懸濁液を熱いまま濾過した。その溶液を冷却

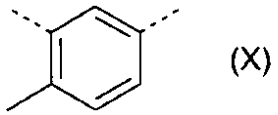
するにつれて発生した濁りを、更に濾過によって除去した。溶媒を、60℃にて回転式エバポレーターで除去した。これにより、上記の、14.0 gの僅かに橙色のワックス状固体が得られた。

【０１５５】

3,3’-（4-メチル-1,3-フェニレン）ビス（1,1-ジメチルウレア）（「TDIDMH」）

ｎ＝2、R^1＝式（X）、$R^2=R^3=CH_3$

【化２１】



3,3’-（4-メチル-1,3-フェニレン）ビス（1,1-ジメチルウレア）は、スイス国のFluka社より入手した。

【０１５６】

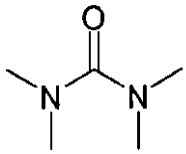
N,N’-ジメチルウレア（＝1,3-ジメチルウレア）（「sym DMH」）

ｎ＝1、$R^1=CH_3$、$R^2=H$、$R^3=CH_3$

N,N’-ジメチルウレアは、スイス国のFluka社より入手した。

N,N,N’,N’-テトラメチルウレア（＝1,1,3,3-テトラメチルウレア）（「TMH」）

【化２２】



N,N,N’,N’-テトラメチルウレアは、スイス国のFluka社より入手した。

【０１５７】

【表１】

D.E.R.330（ビスフェノールＡジグリシジルエーテル＝「DGEBA」）	Dow
Polypox R7（tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル）（＝「Polypox」）	UPPC
Polydis 3614、エポキシ樹脂変性 CTBN（＝「Polydis」）	Struktol
ジシアンジアミド（＝「Dicy」）	Degussa
Poly THF 2000（二官能性ポリブチレングリコール） （OH 当量＝約 1000g/OH 当量）	BASF
Liquiflex H（ヒドロキシ末端ポリブタジエン） （OH 当量＝約 1230g/OH 当量）	Krahn
イソホロンジシアネート（＝「IPDI」）	Evonik
Cardolite NC-700（Cardanol、メタ置換アルケニル-モノ-フェノール）	Cardolite

表１．使用した原材料

【０１５８】

靱性改良剤（「D-1」）の調製

150 gのpoly-THF 2000（OH価57 mg/g KOH）及び150 gのLiquiflex H（OH価46 mg/g KOH）を、真空下、105℃にて、30分間乾燥させた。温度が90℃にまで低下したところで、61.5 gのIPDI及び0.14 gのジブチル錫ジラウレートを添加した。反応を、真空下、90℃にて、NCO含量が2.0時間後に3.10 %で一定になるまで続けた（理論NCO含量：3.15 %）。次に

、96.1 gのCardanolをブロック化剤として添加した。真空下、105℃にて、NCO含量が3.5時間後に0.1%未満に低下するまで撹拌を続けた。この形態の生成物を、靱性改良剤D-1として使用した。

【０１５９】

組成物の調製

表２の詳細にしたがって、参照組成物Ref.1乃至Ref.4及び本発明による組成物1、2、3、4、及び5を調製した。参照実施例には、各場合において、反応促進剤のないもの（Ref.1）または式（Ia）に適合しない反応促進剤を使用したものがある一方、実施例1、2、3、4、及び5では適合するものを使用した。使用した反応促進剤の量は、尿素基の合計濃度が一定になるように算出した。

【０１６０】

試験方法：

引張剪断強度（TSS）（DIN EN 1465）

上記組成物及び、100×25×0.8 mmの寸法を有する電気亜鉛メッキされたDC04鋼鉄（eloZn）から試験片を製造し、その接着面積は25×10 mmで、層厚さは0.3 mmであった。硬化は、180℃にて30分間（「TSS_{180}」）、または165℃にて10分間（「TSS_{165}」）、強制空気循環式オーブン中で行った。測定は、室温に冷却した後、一日後に、100mm／分の引張速度で行った。

【０１６１】

衝撃剥離エネルギー（ISO11343）

上記組成物及び、90×20×0.8 mmの寸法を有する電気亜鉛メッキされたDC04鋼鉄（eloZn）とから試験片を製造し、その接着面積は20×30 mmで、層厚さは0.3mmだった。硬化は、180℃にて30分間行った。衝撃剥離エネルギーは、各場合に23℃で測定した。引張速度は2 m/sであった。ジュール単位で報告される破壊エネルギー（「FE」）は、測定曲線の下の面積である（ISO11343に準拠して25乃至90％）。

【０１６２】

参照実施例Ref.1に対する衝撃靱性における増大として、下式にしたがって表中の「Δ_{FE}」値を決定した。

Δ_{FE}＝[FE/FE（Ref.1）]－1

【０１６３】

粘度

接着剤試料は、Bohlin CVO 120プレート／プレート粘度計（直径25mm、ギャップ寸法1mm）、周波数5 Hz、0.01偏位、温度23-53℃、10℃／分で測定した。この場合の粘度は、測定プロットからの25℃における複素粘度として測定した。

【０１６４】

その調製の後、上記接着剤を25℃にて1日間、または60℃にて1週間に亘って貯蔵した。これらを室温に冷却した後、粘度を測定し、表２に「Visc（1d、25℃）」または「Visc（1w、60℃）」と示した。粘度増大（Δ_{visc}）を、下式：

[Visc（1w、60℃）」／Visc（1d、25℃）]－１

にしたがって算出した。

【０１６５】

これら試験の結果を表２にまとめる。

【表２】

	Ref.1	Ref.2	Ref.3	Ref.4	1	2	3	4	5
DGEBA [pbw[1]]	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
Polypox [pbw[1]]	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Polydis [pbw[1]]	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
D-1 [pbw[1]]	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
Dicy [pbw[1]]	4.01	4.01	4.01	4.01	4.01	4.01	4.01	4.01	4.01
TDIDMH [pbw[1]]		0.51							
TMH [pbw[1]]			0.45						
sym-DMH [pbw[1]]				0.34					
asym-DMH [pbw[1]]					0.34				
BuDMH [pbw[1]]						0.56			
HDIDMH [pbw[1]]							0.50		
N100DMH [pbw[1]]								0.79	
BzDMH [pbw[1]]									0.69
充填剤混合物 [pbw[1]]	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0
TTS_{180} [MPa]	21.4	21.7	21.4	21.7	21.7	22.2	22.0	21.8	22.4
TTS_{165} [MPa]	n.m.[2]	20.1	n.m.[2]	n.m.[2]	19.8	21.2	21.1	21.0	21.1
FE [J]	14.2	16.1	13.9	14.4	16.5	17.5	17.4	16.3	17.3
Δ_{FE}[%]		13	-2	1	16	23	23	15	22
Visc (1d, 25°C)[mPas]	395	350	345	360	255	310	360	320	335
Visc (1w, 60°C)[mPas]	395	1340	420	455	305	325	370	335	405
Δ_{visc} [%]		283	22	26	20	5	3	5	21

表２．組成物及び結果

[1]pbw＝重量部

[2]n.m.＝測定不可能

【０１６６】

参照実施例Ref.1、Ref.3、及びRef.4は、オーブンからの取り出しの後の、固定クランプ取り外し時に、試料が既に崩壊するという、165℃での不適当な硬化を示す。したがって、引張剪断強度を測定することは不可能であった。これらの場合には、接着剤は、室温への冷却後でさえも低粘度のものであった。芳香族基をもつ尿素に基づくRef.2は、165℃でさえも優れた硬化挙動を示すが、非常に低い貯蔵安定性を示す。

【０１６７】

本発明による実施例1、2、3、4、及び5は、165℃での硬化後でさえも優れた機械特性、並びに優れた貯蔵安定性を示す。

さらにまた、参照実施例Ref.1と参照実施例Ref.4または実施例1との比較からは、既に

高度の衝撃靱性を有する接着剤中に、式（Ia）の反応促進剤を使用した場合には衝撃靱性に更に急激な増大を達成することができる一方で、式（Ia）に適合しない、対応する脂肪族反応促進剤の場合にはそうでないことが明らかである。芳香族反応促進剤の場合（Ref. 2）には、衝撃靱性にこの種の増大が実際に見られたが、同程度ではなかった。