

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5368362号
(P5368362)

(45) 発行日 平成25年12月18日 (2013.12.18)

(24) 登録日 平成25年9月20日 (2013.9.20)

(51) Int.Cl.

C O 8 G 59/40 (2006.01)

F I

C O 8 G 59/40

請求項の数 11 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2010-98630 (P2010-98630)
 (22) 出願日 平成22年4月22日 (2010.4.22)
 (65) 公開番号 特開2010-261032 (P2010-261032A)
 (43) 公開日 平成22年11月18日 (2010.11.18)
 審査請求日 平成22年4月22日 (2010.4.22)
 (31) 優先権主張番号 12/432,095
 (32) 優先日 平成21年4月29日 (2009.4.29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 12/609,068
 (32) 優先日 平成21年10月30日 (2009.10.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 591035368
 エア プロダクツ アンド ケミカルズ
 インコーポレイテッド
 AIR PRODUCTS AND CH
 EMICALS INCORPORATE
 D
 アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレ
 ンタウン ハミルトン ブールヴァード
 7201
 7201 Hamilton Boule
 vard, Allentown, Pe
 nnsylvania 18195-15
 01, USA
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イミダゾールおよび1- (アミノアルキル) イミダゾール-イソシアネート付加物を含む速硬化性エポキシ組成物

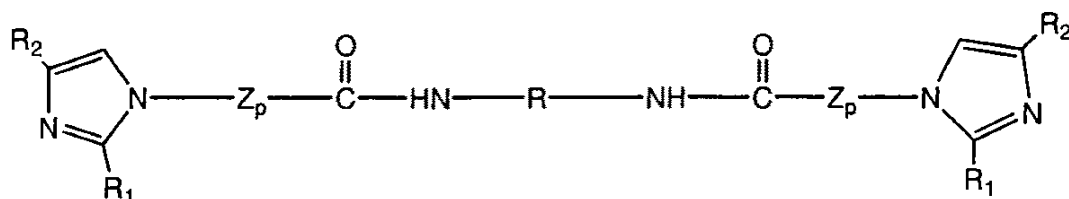
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1つのイミダゾールと、2-8個のメチレン単位を有する少なくとも1つのポリメチレンジイソシアネートおよび少なくとも1つのポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)からなる群から選択された少なくとも1つのポリマーとの反応生成物を含むイミダゾール-イソシアネート付加物を含むエポキシ硬化剤と、少なくとも1つのエポキシ樹脂との接触生成物を含む硬化性エポキシ組成物であって、

前記イミダゾール-イソシアネート付加物が、式A：

【化1】



A

(式中、Zは $(CH_2)_n-NH$ 、pは0~1そしてnは3~8であり、Rは2.1~3.5のイソシアネート官能価を有するポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)の多価残基であり、そしてR₁およびR₂は独立して水素、C₁-C₂₀の直鎖又は分岐のアルキル、C₆-C₁₀のアリール、アルキルアリール又はアリールアルキル、あるいはC₅-C₆の脂環式基を示す。)によって表される、エポキシ組成物。

【請求項2】

100%固形のエポキシ組成物である請求項1に記載のエポキシ組成物。

【請求項3】

20~80質量%固形の水性エポキシ組成物である請求項1に記載のエポキシ組成物。

【請求項4】

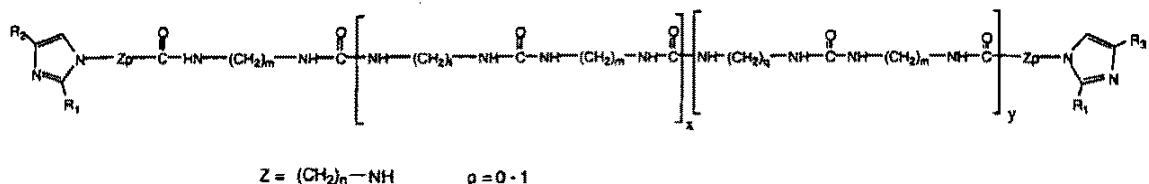
少なくとも1つの促進剤をさらに含む、請求項1に記載のエポキシ組成物。

【請求項5】

少なくとも1つのイミダゾールと、少なくとも1つのジアミンと、2-8個のメチレン単位を有する少なくとも1つのポリメチレンジイソシアネートとの反応生成物を含むイミダゾール-イソシアネート付加物を含むエポキシ硬化剤と、少なくとも1つのエポキシ樹脂との接触生成物を含む硬化性エポキシ組成物であって、

前記イミダゾール-イソシアネート付加物が、式：

【化2】



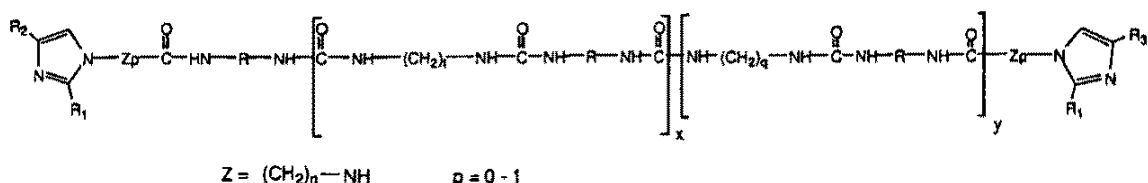
(式中、x = 1~10、y = 1~10、lは2~10、mは2-8、nは3~8、qは2~10であり、そしてR₁、R₂およびR₃は独立して水素、C₁-C₂₀の直鎖又は分岐のアルキル、C₆-C₁₀のアリール、アルキルアリール又はアリールアルキル、あるいはC₅-C₆の脂環式基を示す。)によって表される、エポキシ組成物。

【請求項6】

少なくとも1つのイミダゾールと、少なくとも1つのジアミンと、2-8個のメチレン単位を有する少なくとも1つのポリメチレンジイソシアネートおよび少なくとも1つのポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)からなる群から選択された少なくとも1つのポリマーとの反応生成物を含むイミダゾール-イソシアネート付加物を含むエポキシ硬化剤と、少なくとも1つのエポキシ樹脂との接触生成物を含む硬化性エポキシ組成物であって、

前記イミダゾール-イソシアネート付加物が、

【化3】



(式中、x = 1~10、y = 1、lは2~10、nは3~8、qは2~10であり、Rは $(CH_2)_m$ (mは2-8)又は2.1~3.5のイソシアネート官能価を有するポリメ

10

20

30

40

50

チレンポリ(フェニルイソシアネート)の多価残基であり、そして R_1 、 R_2 および R_3 は独立して水素、 C_1-C_{20} の直鎖又は分岐のアルキル、 C_6-C_{10} のアリール、アルキルアリール又はアリールアルキル、あるいは C_5-C_6 の脂環式基を示す。)によって表される、エポキシ組成物。

【請求項7】

発熱の初め(T_i)と終わり(T_f)との差がDSC分析法で測定して70未満である請求項1のエポキシ組成物を加熱そして硬化することを含むエポキシ組成物に速硬性プロファイルを提供する方法。

【請求項8】

発熱の初め(T_i)と終わり(T_f)との差がDSC分析法で測定して70未満である請求項4のエポキシ組成物を加熱そして硬化することを含むエポキシ組成物に速硬性プロファイルを提供する方法。

【請求項9】

少なくとも1つのイミダゾールと、少なくとも1つのジアミンと、2-8個のメチレン単位を有する少なくとも1つのポリメチレンジイソシアネートおよび少なくとも1つのポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)からなる群から選択された少なくとも1つのポリマーとの反応生成物を含むイミダゾール-イソシアネート付加物を含むエポキシ硬化剤と、少なくとも1つのエポキシ樹脂との接触生成物を含む硬化性エポキシ組成物であって、前記ジアミンが、1,6-ヘキサレンジアミンを含む、エポキシ組成物。

【請求項10】

少なくとも1つのイミダゾールと、少なくとも1つのジアミンと、2-8個のメチレン単位を有する少なくとも1つのポリメチレンジイソシアネートおよび少なくとも1つのポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)からなる群から選択された少なくとも1つのポリマーとの反応生成物を含むイミダゾール-イソシアネート付加物を含むエポキシ硬化剤と、少なくとも1つのエポキシ樹脂との接触生成物を含む硬化性エポキシ組成物であって、前記ジアミンが、1,4-ブタンジアミンを含む、エポキシ組成物。

【請求項11】

少なくとも1つのイミダゾールと、少なくとも1つのジアミンと、2-8個のメチレン単位を有する少なくとも1つのポリメチレンジイソシアネートおよび少なくとも1つのポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)からなる群から選択された少なくとも1つのポリマーとの反応生成物を含むイミダゾール-イソシアネート付加物を含むエポキシ硬化剤と、少なくとも1つのエポキシ樹脂との接触生成物を含む硬化性エポキシ組成物であって、前記ポリマーが、2.1~3.5のイソシアネート官能価を有するポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)を含む、エポキシ組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エポキシ硬化剤、硬化性エポキシ組成物およびその使用方法に関する。

【背景技術】

【0002】

エポキシをベースとした接着剤は自動車、エレクトロニクス、航空宇宙および一般の産業の様々な用途に用いられている。それは、はんだ付け、溶接、びょう、くぎ、ねじおよびボルトのような従来の接着系を上回って提供する利益のために、これらの系に次第に取って代っている。これらの利益のいくつかとして、ダメージを与えることなく同種および異種の基材を接着すること、広い領域にわたるストレスの良好な分散、良好な疲労抵抗および雑音抵抗と耐振性が挙げられる。自動車およびエレクトロニクスの特定の用途において、速硬性(又は素早い硬化)接着系はサイクルタイム削減およびコスト削減にとって極めて望ましい。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 3 】

一液型エポキシをベースとした接着剤系は、二液型系と関連する混合工程、塗布するために必要な時間および貯蔵と輸送を取り除くために二液型系よりも好適である。一液型の系の例が米国特許第 4 7 9 7 4 5 5 号明細書に記載されていて、参照により本明細書に組み込まれる。

【 0 0 0 4 】

本発明は、100%固形エポキシ組成物および水をベースとする組成物、特に一液型100%固形エポキシ組成物を含むエポキシ樹脂用の潜在硬化剤に関する。「潜在」硬化剤とは、通常の周囲条件下では配合したエポキシ系が不活性のままであるが高温ではエポキシ樹脂と直ちに反応する硬化剤である。「一液型」エポキシ組成物は、典型的にはエポキシ樹脂、硬化剤および任意的に硬化促進剤および添加剤および充填材の配合物である。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

本発明は、イミダゾールと2-8個のメチレン単位を有するポリメチレンジイソシアネートとの又は2.1~3.5のイソシアネート官能価を有するポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)との反応生成物を含むイミダゾール-イソシアネート付加物およびそのエポキシ硬化剤としての使用法、すなわち熱硬化性一液型エポキシ樹脂組成物における潜在硬化剤を提供するものである。一液型エポキシ樹脂組成物は、本発明の潜在硬化剤、任意的であるが好適に硬化剤用促進剤、およびエポキシ樹脂を含んでいる。

【 0 0 0 6 】

20

本発明の1つの態様において、イミダゾール-イソシアネート付加物は、1-(アミノアルキル)イミダゾール-イソシアネート付加物でありそして他の態様においてイミダゾール-イソシアネート付加物は1-(3-アミノプロピル)イミダゾール付加物である。

【 0 0 0 7 】

また、本発明は、イミダゾールおよび1-(アミノアルキル)イミダゾールとポリメチレンジイソシアネート、例えばヘキサメチレンジイソシアネートとのおよび2.1~3.5のイソシアネート官能価を有するポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)との反応生成物を含むイミダゾール-イソシアネートおよび1-(アミノアルキル)イミダゾール-イソシアネート付加物、および熱硬化性一液型エポキシ樹脂組成物における唯一の潜在硬化剤として低温および高温で各々速硬性(又は素早い硬化性)を有するエポキシ硬化剤としてのその使用法を提供する。

30

【 0 0 0 8 】

1つの態様において、本発明は、1-(アミノアルキル)イミダゾール-イソシアネート付加物硬化剤として、1-(3-アミノプロピル)イミダゾールとポリメチレンジイソシアネート、例えばヘキサメチレンジイソシアネートとのおよび2.1~3.5のイソシアネート官能価を有するポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)との反応生成物を含む1-(3-アミノプロピル)イミダゾール-イソシアネート付加物を提供する。

【 0 0 0 9 】

本発明の他の態様において、一液型エポキシ樹脂組成物は、1-(アミノアルキル)イミダゾール-イソシアネート付加物およびエポキシ樹脂を含む。

40

【 0 0 1 0 】

1つの態様において、本発明は、エポキシ硬化剤としてのイミダゾール-イソシアネート付加物および一液型熱硬化性エポキシ組成物、例えば100%固形組成物および水性組成物におけるその使用法を導く。他の態様において、本発明は、エポキシ硬化剤としての1-(アミノアルキル)イミダゾール-イソシアネート付加物および一液型熱硬化性エポキシ組成物、例えば100%固形組成物および水をベースとする組成物におけるその使用法を導く。

【 0 0 1 1 】

本発明のすべての態様において、本明細書に記述されるように、イミダゾール-イソシアネート付加物は、1-(アミノアルキル)イミダゾール-イソシアネート付加物であり得

50

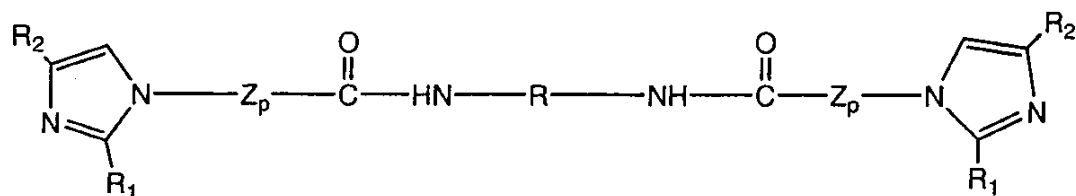
て、そしてすべての態様においてイミダゾール-イソシアネート付加物は 1 - (3 - アミノプロピル) イミダゾール-イソシアネート付加物であり得る。これらの付加物は、イミダゾールとポリメチレンジイソシアネートと又は 2 . 1 ~ 3 . 5 のイソシアネート官能価を有するポリメチレンポリ (フェニルイソシアネート) と反応させることにより生成される。

【 0 0 1 2 】

本発明のさらなる態様において、前記イミダゾール-イソシアネート付加物は、式 A :

【 0 0 1 3 】

【 化 1 】



A

【 0 0 1 4 】

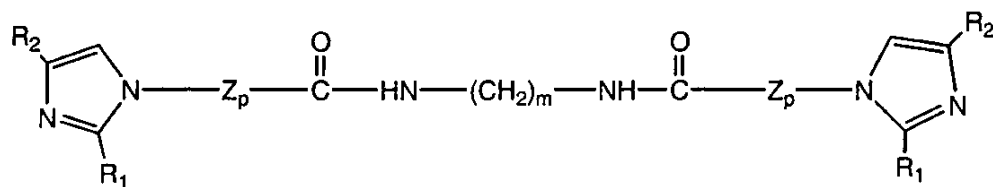
(式中、Z は $(CH_2)_n - NH$ 、p は 0 ~ 1 として n は 3 ~ 8 であり、R は $(CH_2)_m$ (m は 2 - 8) 又は 2 . 1 ~ 3 . 5 のイソシアネート官能価を有するポリメチレンポリ (フェニルイソシアネート) の多価残基であり、そして R₁ および R₂ は独立して水素、C₁ - C₂₀ の直鎖又は分岐のアルキル、C₆ - C₁₀ のアリール、アルキルアリール又はアリールアルキル、あるいは C₅ - C₆ の脂環式基を示す。)
によって表される。

【 0 0 1 5 】

本発明のさらなる態様において、イミダゾール-イソシアネート付加物は、式 B :

【 0 0 1 6 】

【 化 2 】



B

【 0 0 1 7 】

(式中、Z は $(CH_2)_n - NH$ 、p は 0 ~ 1 として n は 3 ~ 8 であり、そして R₁ および R₂ は独立して水素、C₁ - C₂₀ の直鎖又は分岐のアルキル、C₆ - C₁₀ のアリール、アルキルアリール又はアリールアルキル、あるいは C₅ - C₆ の脂環式基を示し、そして m は 2 - 8 である。)
によって表される。

【 0 0 1 8 】

また、本発明は、少なくとも 1 つのイミダゾール、少なくとも 1 つのイソシアネートおよび少なくとも 1 つのジアミンの反応生成物を含むイミダゾール-イソシアネート付加物

10

20

30

40

50

、およびエポキシ硬化剤、すなわち熱硬化性エポキシ樹脂組成物における潜在硬化剤としてのその使用法を提供する。適したジアミンの例として、直鎖又は分岐のアルキルジアミン、例えばエチレンジアミン、ヘキサレンジアミン、ブタンジアミン、オクタメチレンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、脂環式基ジアミン、例えばイソホロンジアミン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス-アミノ(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、アリール脂肪族ジアミン、例えばキシレンジアミン、芳香族ジアミン、例えばフェニレンジアミン、トルエンジアミン、ジアミノピリジン、ジアニシドジアミノジフェニルメタン、ジエチルトルエンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、エーテルジアミンおよびポリエーテルジアミン、例えばジアミノフェニルエーテル、トリエチレングリコールジアミンおよびアルファ-(2-アミノメチルエチル)オメガ-(2-アミノメチルエトキシ)およびそれらの混合物が挙げられる。一液型エポキシ樹脂組成物の場合、組成物は、本発明の潜在硬化剤、任意的に硬化剤用促進剤、およびエポキシ樹脂の接触生成物を含む。

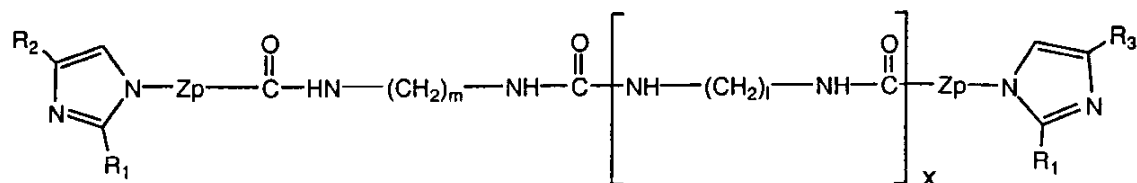
10

【0019】

本発明の他の態様において、イミダゾール-イソシアネート付加物は次の式：

【0020】

【化3】



20



【0021】

(式中、 $x = 0 \sim 10$ 、 n は $3 \sim 8$ 、 m は $2 \sim 8$ 、 l は $2 \sim 10$ でありそして R_1 および R_2 は独立して水素、 $C_1 \sim C_{20}$ の直鎖又は分岐のアルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ のアリール、アルキルアリール又はアリールアルキル、あるいは $C_5 \sim C_6$ の脂環式基を示す。)によって表される。

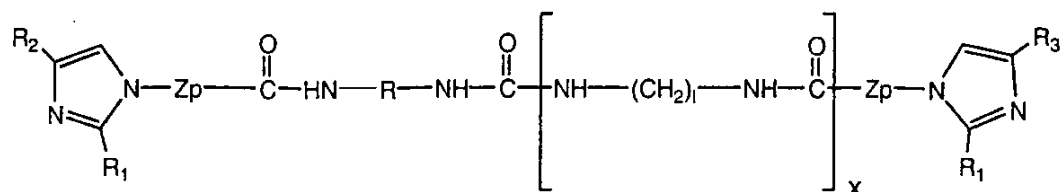
30

【0022】

本発明の他の態様において、イミダゾール-イソシアネート付加物は式：

【0023】

【化4】



40



【0024】

(式中、 $x = 0 \sim 10$ 、 n は $3 \sim 8$ 、 l は $2 \sim 10$ であり、 R は $(\text{CH}_2)_m$ (m は $2 \sim$

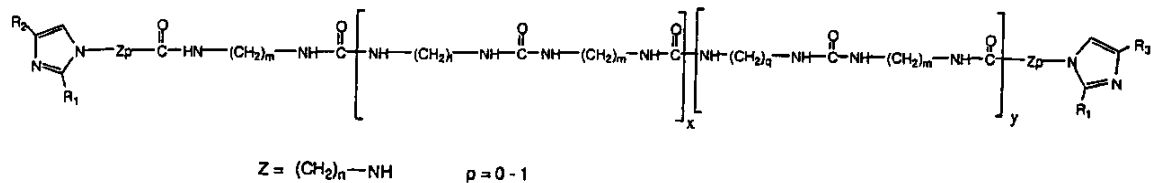
50

8) 又は 2, 1 ~ 3, 5 のイソシアネート官能価を有するポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)の多価残基であり、そして R_1 および R_2 は独立して水素、 $C_1 - C_{20}$ の直鎖又は分岐のアルキル、 $C_6 - C_{10}$ のアリール、アルキルアリール又はアリールアルキル、あるいは $C_5 - C_6$ の脂環式基を示す。) によって表される。

本発明の他の態様において、イミダゾール-イソシアネート付加物は式：

【0025】

【化5】



10

【0026】

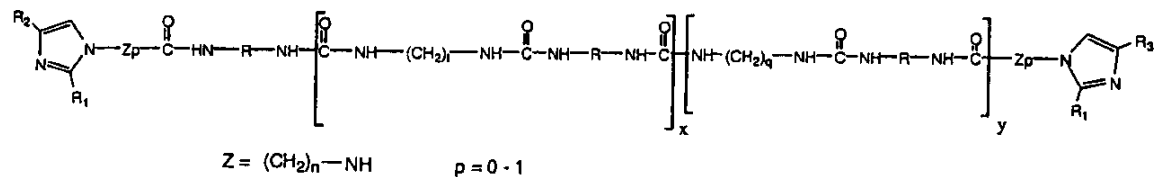
(式中、 $x = 0 \sim 10$ 、 $y = 0 \sim 10$ 、 l は $2 \sim 10$ 、 m は $2 \sim 8$ 、 n は $3 \sim 8$ 、 q は $2 \sim 10$ でありそして R_1 および R_2 は独立して水素、 $C_1 - C_{20}$ の直鎖又は分岐のアルキル、 $C_6 - C_{10}$ のアリール、アルキルアリール又はアリールアルキル、あるいは $C_5 - C_6$ の脂環式基を示す。) によって表される。

20

本発明のさらなる態様において、イミダゾール-イソシアネート付加物は式：

【0027】

【化6】



30

【0028】

(式中、 $x = 0 \sim 10$ 、 $y = 0 \sim 1$ 、 n は $3 \sim 8$ 、 q は $2 \sim 10$ であり、 R は $(CH_2)_m$ (m は $2 \sim 8$) 又は 2, 1 ~ 3, 5 のイソシアネート官能価を有するポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)の多価残基であり、そして R_1 および R_2 は独立して水素、 $C_1 - C_{20}$ の直鎖又は分岐のアルキル、 $C_6 - C_{10}$ のアリール、アルキルアリール又はアリールアルキル、あるいは $C_5 - C_6$ の脂環式基を示す。) によって表される。

40

本明細書に開示されているように、本発明のすべての態様は、他の全ての開示された態様および個々の本発明の態様および全ての可能性のあるそれらの組み合わせと組み合わせられることを意味している。

【0029】

用語の「接触生成物」は、成分が任意の順番、任意のやり方、そして任意の長さの時間の間一緒に接触される組成物を記述するために本明細書において用いられる。例えば、複数の成分は混ぜ合わせ又は混合によって接触され得る。さらに、任意の成分の接触は、本明細書に記載される組成物又はエポキシ配合物の任意の他の成分の存在下あるいは不存在下に起こり得る。加えて、複数の成分と一緒に接触させると、2つ以上の成分は反応して

50

他の成分を形成し得る。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】図1は、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール-ヘキサメチレンジイソシアネート付加物の示差走査熱量計の硬化プロファイルである。

【図2】図2は、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール-ポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)付加物の示差走査熱量計の硬化プロファイルである。

【図3】図3は、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール-フェニルイソシアネート付加物の示差走査熱量計の硬化プロファイルである。

【図4】図4は、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール-シクロヘキシルイソシアネート付加物の示差走査熱量計の硬化プロファイルである。

10

【図5】図5は、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール-トルエンジイソシアネート付加物の示差走査熱量計の硬化プロファイルである。

【図6】図6は、2-エチル-4-メチルイミダゾール-ヘキサメチレンジイソシアネート付加物の示差走査熱量計の硬化プロファイルである。

【図7】図7は、イミダゾール-ヘキサメチレンジイソシアネート付加物の示差走査熱量計の硬化プロファイルである。

【図8】図8は、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール-ヘキサメチレンジイソシアネート-1,6-ヘキサンジアミン付加物の示差走査熱量計の硬化プロファイルである。

【図9】図9は、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール-ヘキサメチレンジイソシアネート-1,6-ヘキサンジアミン-1,4-ブタンジアミン付加物の示差走査熱量計の硬化プロファイルである。

20

【発明を実施するための形態】

【0031】

本発明は、1-(アミノアルキル)イミダゾール-イソシアネート付加物および特に1-(3-アミノプロピル)イミダゾール-イソシアネート付加物を含めてイミダゾール-イソシアネート付加物、および硬化性エポキシ樹脂組成物における硬化剤としてのその使用方法に関する。また、本発明は、少なくとも1つのイミダゾール、少なくとも1つのイソシアネートおよび少なくとも1つのジアミンを接触させることにより得られるイミダゾール-イソシアネート付加物、および硬化性エポキシ樹脂組成物における硬化剤としてのその使用

30

【0032】

本発明の様々な態様の中には以下：

- ・熱硬化される一液型エポキシ組成物用の硬化剤
- ・イミダゾール-イソシアネート付加物、任意に促進剤、およびエポキシ樹脂を含み低温および/又は高温硬化そして貯蔵性を与える一液型100%固形エポキシ組成物
- ・イミダゾール-イソシアネート付加物、任意に促進剤、およびエポキシ樹脂を含み低温および/又は高温硬化そして貯蔵性を与える一液型水ベースのエポキシ組成物が含まれる。

【0033】

本発明によるイミダゾール-イソシアネート付加物の属性である速硬性、又は素早い硬化は、ビスフェノールA樹脂のポリグリシジルエーテル(Epon 828)と10phr(樹脂100質量部当たりの質量部)の硬化剤を含むエポキシ配合物におけるエポキシ硬化剤としてイミダゾール-イソシアネート付加物の示差走査熱量計(DSC)による硬化プロファイルを測定することにより確定される。得られる混合物を、高せん断力ウル羽根混合機を用いて2分間十分に混ぜ合わせる。調製直後に、発熱の初め(T_i)と終わり(T_f)とを確定するためにDSCにより混合物を分析する。DSC分析は材料からの約10~15mgの試料を10/分の昇温速度を用いて行う。本発明による速硬性に対して、 $T_f - T_i$ の値は1つの態様においては約70 未満、他の態様においては約60 未満そして好適な態様においては50 未満である。

40

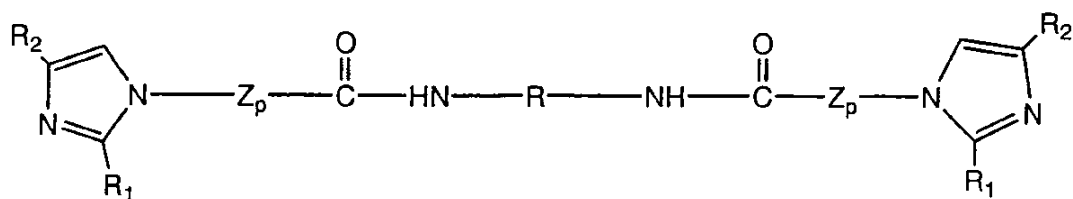
50

【 0 0 3 4 】

本発明の 1 つの態様において、イミダゾール-イソシアネート付加物は式 A :

【 0 0 3 5 】

【 化 7 】



10

A

【 0 0 3 6 】

(式中、Z は $(CH_2)_n - NH$ 、p は 0 ~ 1 として n は 3 ~ 8 であり、R は $(CH_2)_m$ (m は 2 - 8) 又は 2 . 1 ~ 3 . 5 のイソシアネート官能価を有するポリメチレンポリ (フェニルイソシアネート) の多価残基であり、そして R₁ および R₂ は独立して水素、C₁ - C₂₀ の直鎖又は分岐のアルキル、C₆ - C₁₀ のアリール、アルキルアリール又は

20

アリールアルキル、あるいは C₅ - C₆ の脂環式基を示す。)

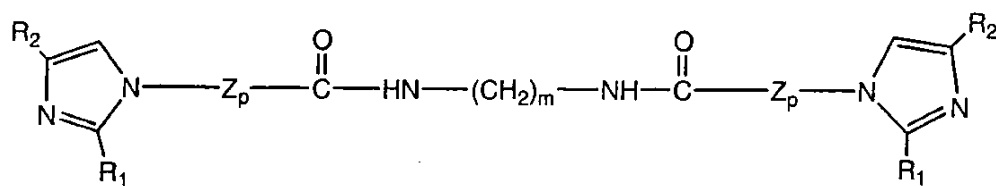
によって表される。

【 0 0 3 7 】

本発明の他の態様において、イミダゾール-イソシアネート付加物は式 B :

【 0 0 3 8 】

【 化 8 】



30

B

【 0 0 3 9 】

(式中、Z は $(CH_2)_n - NH$ 、p は 0 ~ 1 として n は 3 ~ 8 であり、そして R₁ および R₂ は独立して水素、C₁ - C₂₀ の直鎖又は分岐のアルキル、C₆ - C₁₀ のアリール、アルキルアリール又はアリールアルキル、あるいは C₅ - C₆ の脂環式基を示し、そして m は 2 - 8 である。)

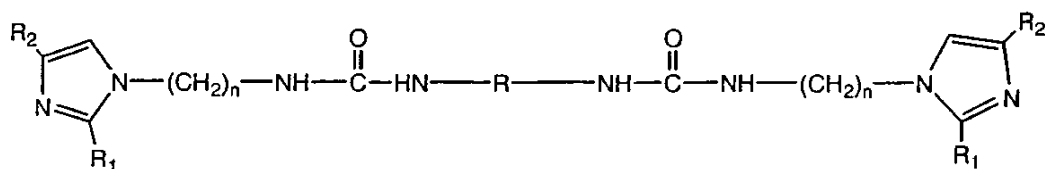
40

によって表される。

【 0 0 4 0 】

本発明の 1 つの態様として、エポキシ配合物で用いる 1 - (アミノアルキル) イミダゾール-イソシアネート付加物は式 C :

【化 9】



C

10

【0041】

(式中、Rは $(CH_2)_m$ (mは2-8)又は2, 1~3, 5のイソシアネート官能価を有するポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)の多価残基であり、 R_1 および R_2 は独立して水素、 C_1-C_{20} の直鎖又は分岐のアルキル、 C_6-C_{10} のアリール、アルキルアリール又はアリールアルキル、あるいは C_5-C_6 の脂環式基を示し、nは3~8である。)

によって表される。

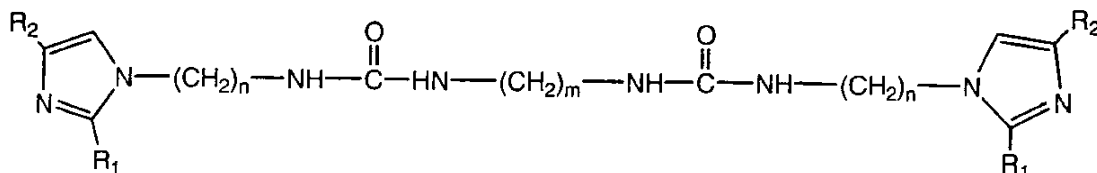
【0042】

本発明のさらなる態様において、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール-イソシアネート付加物は式D:

20

【0043】

【化10】



D

30

【0044】

(式中、 R_1 および R_2 は独立して水素、 C_1-C_{20} の直鎖又は分岐のアルキル、 C_6-C_{10} のアリール、アルキルアリール又はアリールアルキル、あるいは C_5-C_6 の脂環式基を示し、mは2-8そしてnは3である。)

によって表される。

【0045】

前述の態様において、独立して又は組み合わせてmは3-6そしてnは3-6である。

40

【0046】

前述のすべての態様の他の態様に対して、Rはブタンジイル、ヘキサンジイル、オクタンジイル又は2, 1~3, 5のイソシアネート官能価を有するポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)の多価残基を表わし、そして R_1 および R_2 置換基は水素、 C_1-C_4 の直鎖又は分岐のアルキル、 C_6-C_8 のアリール、アルキルアリール又はアリールアルキル、特に水素、メチルおよびエチルを表わす群から個々に又は組み合わせて選択される。

【0047】

前述の各態様のさらに他の態様において、Rはヘキサンジイル又は2, 1~3, 5のイソシアネート官能価を有するポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)の多価残基を

50

表わし、そして R_1 および R_2 置換基は水素、 $C_1 - C_4$ の直鎖又は分岐のアルキル、 $C_6 - C_8$ のアリール、アルキルアリール又はアリールアルキル、特に水素、メチルおよびエチルからなる群から個々に又は組み合わせて選択される。

【0048】

適したアルキル基として、例えばメチル、エチル、 n -およびイソプロピル、 n -、 i s
o-、 s ec-および t er t -ブチル、2-エチルヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル
およびヘプタデシルが挙げられる。適したアリール基として、フェニルおよびナフチルが
挙げられる。適したアリールアルキル基として、ベンジルおよびフェニルエチルが挙げ
られる。適したアルキルアリール基として、トリル、キシリルおよびエチルフェニルが挙げ
られる。適した $C_5 - C_6$ の脂環基として、シクロペンチルおよびシクロヘキシルが挙げ
られる。

10

【0049】

本発明の様々な態様の他の態様において、 R_1 および R_2 は独立して水素、メチル、エ
チル、直鎖又は分岐のプロピル又はブチル、ベンジル、フェニルエチル、シクロペンチル
およびシクロヘキシルを表わす。本発明の様々な態様の他の態様において、 R_1 および R_2
は独立して水素、メチル、又はエチルを表わす。本発明の様々な態様の他の態様におい
て、 R_1 および R_2 は水素を表わす。

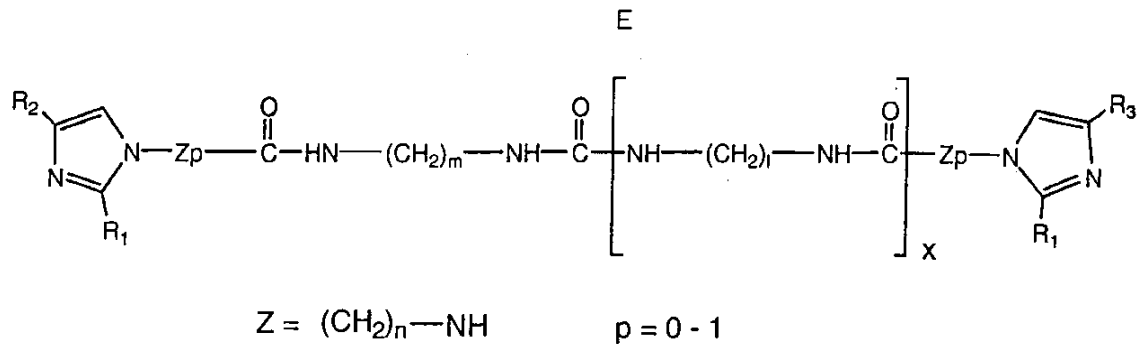
【0050】

本発明の他の態様において、イミダゾール-イソシアネート付加物は次の式 E :

20

【0051】

【化11】



30

【0052】

(式中、 $x = 0 \sim 10$ 、 n は3~8、 m は2~8、 l は2~10でありそして R_1 および
 R_2 は独立して水素、 $C_1 - C_{20}$ の直鎖又は分岐のアルキル、 $C_6 - C_{10}$ のアリール、
アルキルアリール又はアリールアルキル、あるいは $C_5 - C_6$ の脂環式基を示す。)
によって表される。

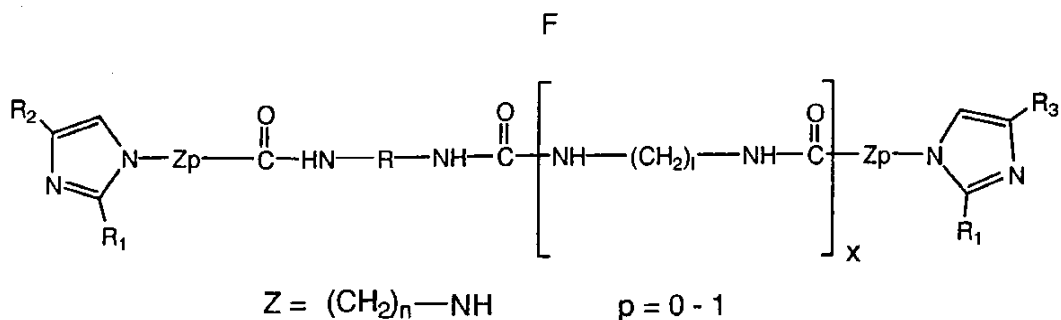
【0053】

40

本発明の他の態様において、イミダゾール-イソシアネート付加物は式 F :

【0054】

【化 1 2】



10

【 0 0 5 5】

(式中、 $x = 0 \sim 10$ 、 n は $3 \sim 8$ 、 l は $2 \sim 10$ であり、 R は $(\text{CH}_2)_m$ (m は $2 \sim 8$)又は $2, 1 \sim 3, 5$ のイソシアネート官能価を有するポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)の多価残基であり、そして R_1 および R_2 は独立して水素、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ の直鎖又は分岐のアルキル、 $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ のアリール、アルキルアリール又はアリールアルキル、あるいは $\text{C}_5 - \text{C}_6$ の脂環式基を示す。)

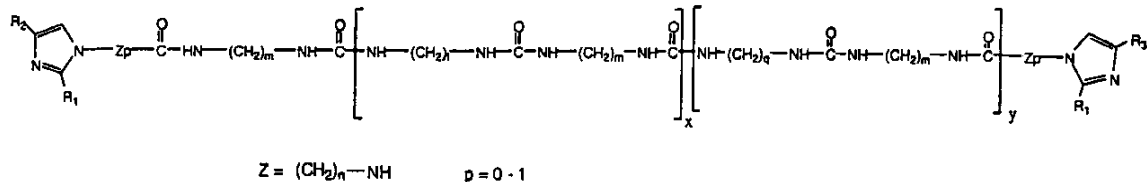
によって表される。

20

本発明の他の態様において、イミダゾール-イソシアネート付加物は式 G :

【 0 0 5 6】

【化 1 3】



30

【 0 0 5 7】

(式中、 $x = 0 \sim 10$ 、 $y = 0 \sim 10$ 、 l は $2 \sim 10$ 、 m は $2 \sim 8$ 、 n は $3 \sim 8$ 、 q は $2 \sim 10$ であり、 R_1 および R_2 は独立して水素、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ の直鎖又は分岐のアルキル、 $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ のアリール、アルキルアリール又はアリールアルキル、あるいは $\text{C}_5 - \text{C}_6$ の脂環式基を示す。)

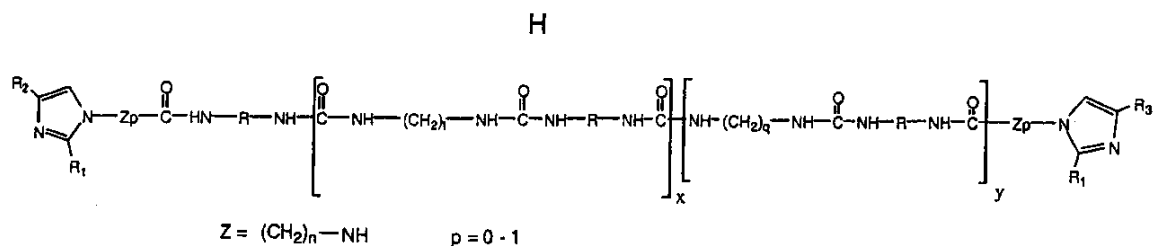
によって表される。

本発明のさらなる態様において、イミダゾール-イソシアネート付加物は式 H :

【 0 0 5 8】

40

【化 1 4】



10

【0059】

(式中、 $x = 0 \sim 10$ 、 $y = 0 \sim 1$ 、 l は $2 \sim 10$ 、 n は $3 \sim 8$ 、 q は $2 \sim 10$ であり、 R は $(\text{CH}_2)_m$ (m は $2 \sim 8$)又は $2, 1 \sim 3, 5$ のイソシアネート官能価を有するポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)の多価残基であり、そして R_1 および R_2 は独立して水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ の直鎖又は分岐のアルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ のアリール、アルキルアリール又はアリールアルキル、あるいは $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$ の脂環式基を示す。)

によって表される。

【0060】

上記化学式における R の1つの態様において、 R は $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ のアルカンジイルである

20

【0061】

上記化学式における R の他の態様において、 R は、尿素官能基を与えるためにイソシアネート官能基がイミダゾールの窒素原子と反応した、 $2, 1 \sim 3, 5$ のイソシアネート官能価を有するポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)の多価残基である。

【0062】

本明細書に開示されているように、本発明のすべての態様は、他のすべての他の態様および本発明の態様を個々にそしてそれらの可能性のあるすべての態様を組み合わせる。そのような組み合わせは、当業者であれば本発明についての本明細書から明らかであろう。

30

【0063】

1-(アミノアルキル)イミダゾール-イソシアネート付加物および特に1-(3-アミノプロピル)イミダゾール-イソシアネート付加物を含むイミダゾール-イソシアネート付加物は、化学者に周知のそして文献、例えば米国特許第4797455号に報告されている反応によるか、又は極性溶媒、例えばアセトニトリル中で適したイミダゾールと適したポリイソシアネート、例えばポリメチレンジイソシアネート又はポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)とを反応させることにより製造され得る。付加物の製造に用いるのに適したイミダゾールおよびイソシアネートは市販されている。イミダゾールおよびイソシアネートはシグマ-アルドリッチから購入し得る。

【0064】

本発明の1つの態様において、適したイミダゾール-イソシアネート付加物としては、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、およびポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)とイミダゾール類、例えばイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-プロピルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾールおよび1-(アミノアルキル)イミダゾール類、例えば2-メチル-1-(3-アミノプロピル)イミダゾール、2-エチル-1-(3-アミノプロピル)イミダゾール、2-フェニル-1-(3-アミノプロピル)イミダゾール、2-エチル-4-メチル-1-(3-アミノプロピル)イミダゾールとの付加物が挙げられる。好適なイミダ

40

50

ゾール-イソシアネート付加物としては、イミダゾールおよび2-エチル-4-メチルイミダゾール-ヘキサメチレンジイソシアネートおよびポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)付加物、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール-ヘキサメチレンジイソシアネート付加物および1-(3-アミノプロピル)イミダゾール-ポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)付加物が挙げられる。

【0065】

少なくとも1つのジアミンを含む反応生成物を用いる本発明の1つの態様において、適したジアミンの例としては、直鎖又は分岐のアルキルジアミン、例えばエチレンジアミン、ヘキサレンジアミン、ブタレンジアミン、オクタメチレンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、脂環式基ジアミン、例えばイソホロンジアミン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス-アミノ(4-アミノ-3メチルシクロヘキシル)メタン、アリアル脂肪族ジアミン、例えばキシレンジアミン、芳香族ジアミン、例えばフェレンジアミン、トルエンジアミン、ジアミノピリジン、ジアニシドジアミノジフェニルメタン、ジエチルトルエンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、エーテルアミンおよびポリエーテルアミン、例えばジアミノフェニルエーテル、トリエチレングリコールジアミンおよびアルファ-(2-アミノメチルエチル)オメガ-(2-アミノメチルエトキシ)およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つが挙げられる。そのようなジアミンはエア-プロダクツアンドケミカルズ社、ハンツマン、バسف、バイエル、三菱化学、エポニクを含む様々なサプライヤーから市販されている。イミダゾールとジアミンとの合計量とポリイソシアネートとの割合は、典型的には1:0.5~1:1.5、好適には0.9:1.1である。イミダゾールとジアミンとの割合は、典型的には10~1:10、好適には4:1である。イミダゾール-イソシアネート付加物は、一液型エポキシ組成物、例えば接着剤、粉体塗料を含む化粧塗料および保護塗料、フィラメントワインディング、プリント基板および他のエポキシ用途におけるエポキシ硬化剤として用いられ得る。典型的には、100pbwのエポキシ樹脂当たり0.5~10質量部(pbw)のイミダゾール-イソシアネート付加物が、好適には100pbwのエポキシ樹脂当たり2~6pbwのイミダゾール-イソシアネート付加物がエポキシ組成物中で用いられる。

【0066】

イミダゾール-イソシアネート付加物のエポキシ硬化剤は、1分子当たり1つより多い1,2-エポキシ基を含有するポリエポキシ化合物であるエポキシ樹脂と組み合わせられる。このようなエポキシドは、エポキシ技術分野で周知でありそしてC. A. May編集のエポキシ樹脂の化学と技術(9~289頁)(Marcel Dekker、1988年)のY. Tanakaの「エポキシドの合成と物性」に記載されている。具体例としては、米国特許第5599855号(Col 5/6~6/20)に開示されているエポキシドが挙げられる。好適なポリエポキシ化合物はビスフェノールAのグリシジルエーテル、ビスフェノールAの高度ジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、およびエポキシノボラック樹脂である。液状エポキシ樹脂および固形エポキシ樹脂のいずれも一液型エポキシ組成物で適切に用いられる。粉体塗料であれば固形エポキシ樹脂とイミダゾール-イソシアネート付加物および任意に促進剤を含み得る。

【0067】

イミダゾール-イソシアネート付加物から製造されるエポキシ組成物は、溶媒、充填材、顔料、顔料分散剤、レオロジー変性剤、チクソトロピー、流れ助剤および平滑化助剤、および消泡剤を含む塗布膜配合技術分野の当業者に周知の多種多様の成分を配合し得る。

【0068】

1~90質量%の有機溶媒、又は100質量%の固形エポキシ組成物、あるいは水ベースの、すなわち水性の、20~80質量%の固形分を含有するエポキシ組成物を含む一液型エポキシ組成物が用いられ得る一方で、エポキシ組成物は好適には100質量%固形分である。

【0069】

10

20

30

40

50

本発明のエポキシ組成物は、スプレー、はけ塗り、ローラー、塗装ミットなどを含むあらゆる技術によって塗料として塗布され得る。当技術分野でよく理解されている適切な表面前処理を行えば、多くの基材が本発明の塗料の適用に適する。そのような基材として、限定されないが多くの種類の金属、特に鋼およびアルミニウム、そしてコンクリートが挙げられる。

【0070】

本発明の一液型エポキシ組成物は、約80 ~ 約240 の範囲の高温、好適には120 ~ 160 の硬化温度で硬化され得る。

【実施例】

【0071】

10

実施例 A

凝縮器、滴下ポートおよび熱電対を取り付け、マントルヒーターの上に置いた三つ口フラスコに、50 g (0.4 モル) の 1-(3-アミノプロピル)イミダゾールと 250 mL のアセトニトリルとを加え、そして70 ~ 80 に加熱した。この混合液に50 mL のアセトニトリルに溶解した33.6 g (0.2 モル) のヘキサメチレンジイソシアネートを滴下して加えた。白色の沈殿物が生成した。添加後、混合物を70 ~ 80 で1時間混合し、次いで室温に冷却した。白色固形物をろ過し、そしてアセトニトリルで洗浄した。

【0072】

実施例 B

実施例 A の手順に従って、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール(63 g : 0.5 モル)とポリメチレンポリフェニルイソシアネート(82.9 g : 0.3 モル)とを反応させた。固形生成物として1-(3-アミノプロピル)イミダゾール-ポリメチレンポリフェニルイソシアネート付加物を得た。

20

【0073】

実施例 C

実施例 A の手順に従って、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール(62.59 g : 0.5 モル)とフェニルイソシアネート(59.5 g : 0.5 モル)とを反応させた。固形生成物として1-(3-アミノプロピル)イミダゾール-フェニルイソシアネート付加物を得た。

【0074】

30

実施例 D

実施例 A の手順に従って、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール(30 g : 0.24 モル)とシクロヘキシルイソシアネート(30 g : 0.24 モル)とを反応させた。粘稠で透明な黄色生成物として1-(3-アミノプロピル)イミダゾール-シクロヘキシルイソシアネート付加物を得た。

【0075】

実施例 E

実施例 A の手順に従って、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール(63 g : 0.5 モル)とトルエンジイソシアネート(46.1 g : 0.26 モル)とを反応させた。固形生成物として1-(3-アミノプロピル)イミダゾール-トルエンジイソシアネート付加物を得た。

40

【0076】

実施例 F

実施例 A の手順に従って、2-エチル-4-メチルイミダゾール(22 g : 0.2 モル)とヘキサメチレンジイソシアネート(16.8 g : 0 ~ 1 モル)とを反応させた。固形生成物として2-エチル-4-メチルイミダゾール-ヘキサメチレンジイソシアネート付加物を得た。

【0077】

実施例 G

実施例 A の手順に従って、イミダゾール(13.2 g : 0.2 モル)とヘキサメチレン

50

ジイソシアネート（16.8 g：0～1モル）とを反応させた。固形生成物としてイミダゾール-ヘキサメチレンジイソシアネート付加物を得た。

【0078】

実施例 H

実施例 A の手順に従って、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール（312 g：2.5モル）、1,6-ヘキサンジアミン（63 g：0.54モル）およびヘキサメチレンジイソシアネート（300 g：1.78モル）を反応させた。固形生成物として1-(3-アミノプロピル)イミダゾール-1,6-ヘキサンジアミン-ヘキサメチレンジイソシアネート付加物を得た。表1はマトリックス支援レーザー脱離イオン化法（MALDI）質量分析（MS）分析の成分分散を示す。

【0079】

【表1】

Table 1. 成分分布 (A=1-(3-アミノプロピル)イミダゾール; B=ヘキサメチレンジイソシアネート; C=1,6-ヘキサンジアミン)

Product	%
A-B-A	49
A-B-C-B-A	21
A-B-C-B-C-B-A	15
A-B-C-B-C-B-C-B-A	7
A-B-C-B-C-B-C-B-C-B-A	5
A-B-C-B-C-B-C-B-C-B-C-B-A	3

【0080】

実施例 I

実施例 A の手順に従って、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール（261 g：2.09モル）、1,6-ヘキサンジアミン（39 g：0.34モル）、1,4-ブタンジアミン（9.9 g：0～1.1モル）およびヘキサメチレンジイソシアネート（250 g：1.49モル）を反応させた。固形生成物として1-(3-アミノプロピル)イミダゾール-1,6-ヘキサンジアミン-1,4-ブタンジアミン-ヘキサメチレンジイソシアネート付加物を得た。表2はマトリックス支援レーザー脱離イオン化法（MALDI）質量分析（MS）分析の成分分布を示す。

【0081】

【表 2】

成分分布 (A=1-(3-アミノプロピル)イミダゾール; B=ヘキサメチレンジイソシアネート
; C=1, 6-ヘキサンジアミン; D=1, 4-ブタンジアミン)

Product	%
A-B-A	42.0
A-B-D-B-A	7.1
A-B-C-B-A	23.8
A-B-D-B-D-B-A	0.5
A-B-C-B-D-B-A	6.4
A-B-C-B-C-A	10.4
A-B-C-B-D-B-D-A	0.6
A-B-C-B-C-B-D-A	3.3
A-B-C-B-C-B-C-A	3.6
A-B-C-B-C-D-B-D-B-A	0.4
A-B-C-B-C-B-C-D-B-A	1.1
A-B-C-B-C-B-C-B-C-A	0.7
A-B-C-B-C-B-C-B-C-D-B-A	0.1

【0082】

実施例 A - I のイミダゾール-イソシアネート付加物を、エポキシ硬化剤としての硬化プロファイルのために示差走査熱量測定 (DSC) により検査した。エポキシ配合物はビスフェノール A 樹脂のポリグリシジルエーテル (Epon 828) と 10 phr (樹脂 100 部当たりの質量部) の硬化剤を含んでいた。得られた混合物を高せん断カウル翼混合機により 2 分間十分に混ぜ合わせた。混合物の調製直後に、混合物を DSC により分析して開始温度 (T_o)、反応熱 (H)、最大発熱 (T_{max})、発熱の初め (T_i) および終わり (T_f) を測定した。DSC 分析は材料からの約 10 ~ 15 mg の試料を 10 / 分の昇温速度を用いて行った。得られた結果を表 3 に示す。

【0083】

【表 3】

実施例	T_0 (°C)	T_{max} (°C)	T_i (°C)	T_f (°C)	$T_f - T_i$ (°C)	ΔH (J/g)
A	129	140	121	156	35	419
B	181	190	162	220	58	368
C	110	127	97	187	90	352
D	84	106	49	182	133	288
E	117	138	96	229	133	412
F	127	135	100	169	69	485
G	124	137	98	165	67	513
H	121	141	113	181	68	303
I	119	139	116	177	61	381

10

【0084】

図1、2、6、7、8および9に、発熱の初めと終わりとの小さい差 ($T_f - T_i$) になる狭いピークによって示されるように、ヘキサメチレンジイソシアネートから得られた1-(3-アミノプロピル)イミダゾールとその1,6-ヘキサジアミンおよび1,4-ブタンジアミンとの混合物、2-エチル-4-メチルイミダゾールおよびイミダゾールの両付加物は、低温（例えば、120～130）で速硬性、又は素早い硬化のプロファイルを有していることが認められ、そして1-(3-アミノプロピル)イミダゾール-ポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)付加物は高温（190）で速硬性、又は素早い硬化のプロファイルを有していた。他のすべての付加物は、図3～5に示すように、幅広い硬化プロファイルを示した。

20

【0085】

速硬性、又は素早い硬化のプロファイルは、サイクルタイムの低減およびコストの削減が重要である大規模用途では非常に重要である。

30

【0086】

本発明は、本発明のいくつかの態様の説明として意図される実施例に開示された特定の態様に範囲が限定されずそして、機能的に均等である任意の態様は本発明の範囲内である。本明細書に示されそして記載されているものに加えられる本発明の様々な修正は、当業者にとっては明らかとなり得てそして特許請求の範囲の請求項の範囲内となることを意図されている。

(態様)

(態様1)

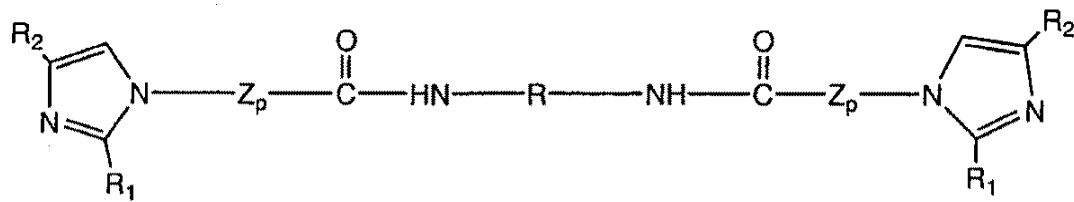
イミダゾールと2-8個のメチレン単位を有するポリメチレンジイソシアネート又は2,1-3,5のイソシアネート官能価を有するポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)との反応生成物を含むイミダゾール-イソシアネート付加物を含むエポキシ硬化剤。

40

(態様2)

前記イミダゾール-イソシアネート付加物が、式A：

【化 4】



A

10

(式中、Zは $(CH_2)_n-NH$ 、pは0~1そしてnは3~8であり、Rは $(CH_2)_m$ (mは2~8)又は2,1~3,5のイソシアネート官能価を有するポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)の多価残基であり、そしてR₁およびR₂は独立して水素、C₁-C₂₀の直鎖又は分岐のアルキル、C₆-C₁₀のアリール、アルキルアリール又はアリールアルキル、あるいはC₅-C₆の脂環式基を示す。)

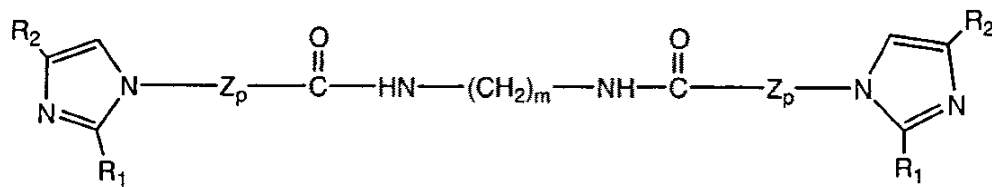
によって表される請求項1に記載のエポキシ硬化剤。

(態様3)

前記イミダゾール-イソシアネート付加物が、式B:

20

【化 5】



B

30

(式中、Zは $(CH_2)_n-NH$ 、pは0~1そしてnは3~8であり、そしてR₁およびR₂は独立して水素、C₁-C₂₀の直鎖又は分岐のアルキル、C₆-C₁₀のアリール、アルキルアリール又はアリールアルキル、あるいはC₅-C₆の脂環式基を示し、そしてmは2~8である。)

によって表される請求項1に記載のエポキシ硬化剤。

(態様4)

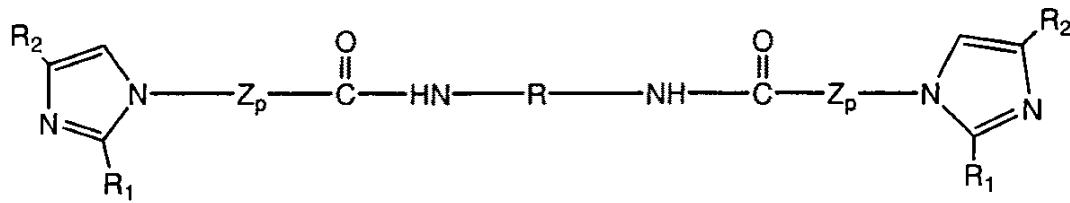
エポキシ樹脂と、イミダゾールと2~8個のメチレン単位を有するポリメチレンジイソシアネート又は2,1~3,5のイソシアネート官能価を有するポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)および任意に少なくとも1つのジアミンとの反応生成物であるイミダゾール-イソシアネート付加物を含むエポキシ硬化剤との接触生成物を含む硬化性エポキシ組成物。

40

(態様5)

前記イミダゾール-イソシアネート付加物が、式A:

【化 6】



A

10

(式中、Zは $(CH_2)_n-NH$ 、pは0~1そしてnは3~8であり、Rは $(CH_2)_m$ (mは2~8)又は2,1~3,5のイソシアネート官能価を有するポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)の多価残基であり、そして R_1 および R_2 は独立して水素、 C_1-C_{20} の直鎖又は分岐のアルキル、 C_6-C_{10} のアリール、アルキルアリール又はアリールアルキル、あるいは C_5-C_6 の脂環式基を示す。)

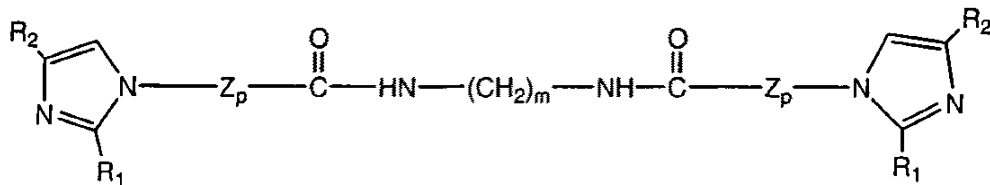
によって表される請求項4に記載の硬化性エポキシ組成物。

(態様6)

前記イミダゾール-イソシアネート付加物が、式B:

20

【化 7】



B

30

(式中、Zは $(CH_2)_n-NH$ 、pは0~1そしてnは3~8であり、そして R_1 および R_2 は独立して水素、 C_1-C_{20} の直鎖又は分岐のアルキル、 C_6-C_{10} のアリール、アルキルアリール又はアリールアルキル、あるいは C_5-C_6 の脂環式基を示し、そしてmは2~8である。)

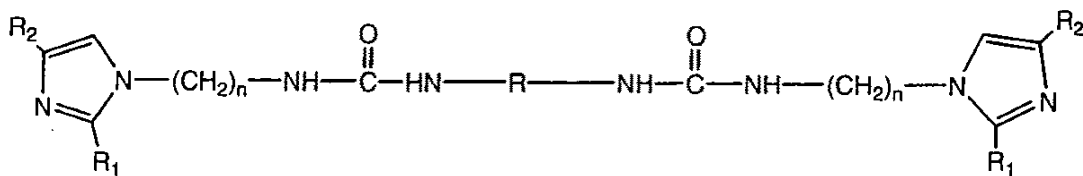
によって表される請求項4に記載の硬化性エポキシ組成物。

(態様7)

前記イミダゾール-イソシアネート付加物が、式C:

40

【化 8】



C

10

(式中、Rは $(CH_2)_m$ (mは2-8)又は2, 1~3, 5のイソシアネート官能価を有するポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)の多価残基であり、そしてR₁およびR₂は独立して水素、C₁-C₂₀の直鎖又は分岐のアルキル、C₆-C₁₀のアリール、アルキルアリール又はアリールアルキル、あるいはC₅-C₆の脂環式基を示し、nは3~8である。)

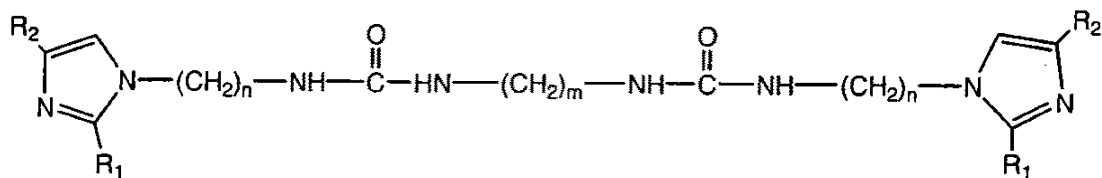
によって表される1-(アミノアルキル)イミダゾール-イソシアネート付加物である請求項4に記載の硬化性エポキシ組成物。

(態様8)

前記イミダゾール-イソシアネート付加物が、式D:

20

【化 9】



D

30

(式中、R₁およびR₂は独立して水素、C₁-C₂₀の直鎖又は分岐のアルキル、C₆-C₁₀のアリール、アルキルアリール又はアリールアルキル、あるいはC₅-C₆の脂環式基を示し、mは2-8そしてnは3である。)

によって表される1-(アミノアルキル)イミダゾール-イソシアネート付加物である請求項4に記載の硬化性エポキシ組成物。

(態様9)

Rが $(CH_2)_m$ (mは3-6)で、nが3-6である請求項5に記載のエポキシ組成物。

40

(態様10)

Rが2, 1~3, 5のイソシアネート官能価を有するポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)の多価残基である請求項5に記載のエポキシ組成物。

(態様11)

100%固形のエポキシ組成物である請求項4に記載のエポキシ組成物。

(態様12)

20~80質量%固形の水性エポキシ組成物である請求項4に記載のエポキシ組成物。

(態様13)

mが6である請求項9に記載のエポキシ組成物。

(態様14)

50

n が 3 である請求項 9 に記載のエポキシ組成物。

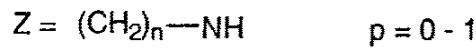
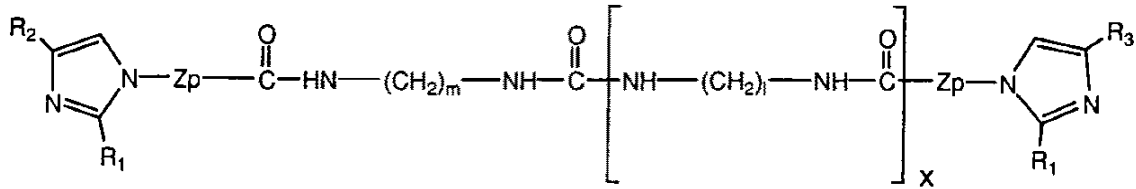
(態 様 1 5)

エポキシ樹脂、潜在熱活性化硬化剤および任意に潜在硬化剤用の促進剤を含み、前記潜在硬化剤が少なくとも 1 つのイミダゾール、少なくとも 1 つのポリイソシアネートおよび少なくとも 1 つのジアミンの反応生成物を含むイミダゾール-イソシアネート付加物を含む熱硬化性一液型エポキシ組成物。

(態 様 1 6)

前記イミダゾール-イソシアネート付加物が、次式：

【化 1 0】

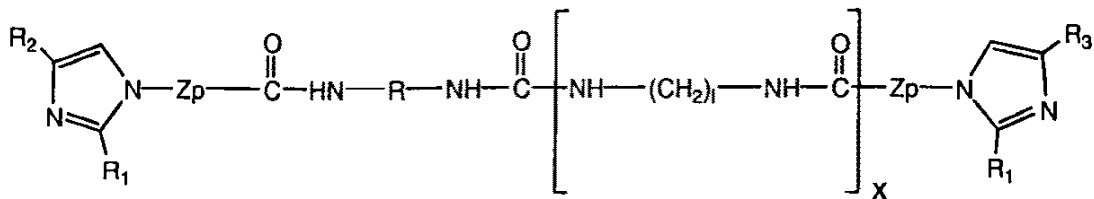


(式 中 、 x = 0 ~ 1 0 、 n は 3 ~ 8 、 m は 2 ~ 8 、 l は 2 ~ 1 0 で あり 、 そ し て R₁ お よ び R₂ は 独 立 し て 水 素 、 C₁ - C₂₀ の 直 鎖 又 は 分 岐 の ア ル キ ル 、 C₆ - C₁₀ の ア リ ー ル 、 ア ル キ ル ア リ ー ル 又 は ア リ ー ル ア ル キ ル 、 あ る い は C₅ - C₆ の 脂 環 式 基 を 示 す 。)

(態 様 1 7)

前記イミダゾール-イソシアネート付加物が、式：

【化 1 1】

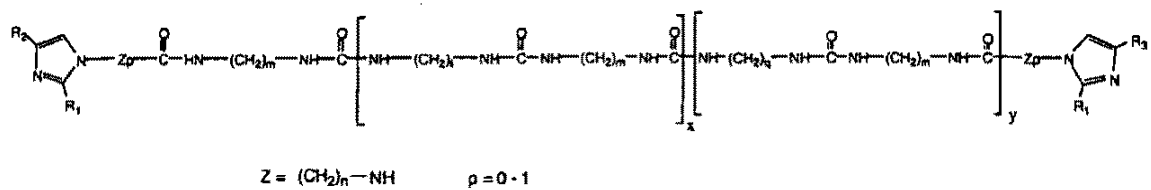


(式 中 、 x = 0 ~ 1 0 、 n は 3 ~ 8 、 l は 2 ~ 1 0 で あり 、 R は (C H₂)_m (m は 2 - 8) 又 は 2 . 1 ~ 3 . 5 の イ ソ シ ア ネ ー ト 官 能 価 を 有 す る ポ リ メ チ レ ン ポ リ (フ ェ ニ ル イ ソ シ ア ネ ー ト) の 多 価 残 基 で あり 、 そ し て R₁ お よ び R₂ は 独 立 し て 水 素 、 C₁ - C₂₀ の 直 鎖 又 は 分 岐 の ア ル キ ル 、 C₆ - C₁₀ の ア リ ー ル 、 ア ル キ ル ア リ ー ル 又 は ア リ ー ル ア ル キ ル 、 あ る い は C₅ - C₆ の 脂 環 式 基 を 示 す 。)

(態 様 1 8)

前記イミダゾール-イソシアネート付加物が、式：

【化 1 2】



(式中、 $x = 0 \sim 10$ 、 $y = 0 \sim 10$ 、 l は $2 \sim 10$ 、 m は $2-8$ 、 n は $3 \sim 8$ 、 q は $2 \sim 10$ であり、そして R_1 および R_2 は独立して水素、 C_1-C_{20} の直鎖又は分岐のアルキル、 C_6-C_{10} のアリール、アルキルアリール又はアリールアルキル、あるいは C_5-C_6 の脂環式基を示す。)

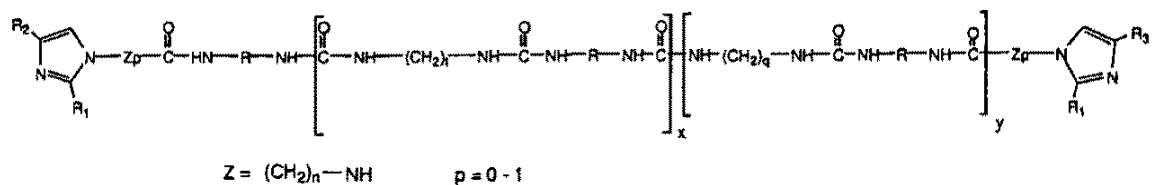
10

によって表される請求項 15 に記載の組成物。

(態様 19)

前記イミダゾール-イソシアネート付加物が、

【化 1 3】



20

(式中、 $x = 0 \sim 10$ 、 $y = 0 \sim 1$ 、 l は $2 \sim 10$ 、 n は $3 \sim 8$ 、 q は $2 \sim 10$ であり、 R は $(CH_2)_m$ (m は $2-8$) 又は $2, 1 \sim 3, 5$ のイソシアネート官能価を有するポリメチレンポリ(フェニルイソシアネート)の多価残基であり、そして R_1 および R_2 は独立して水素、 C_1-C_{20} の直鎖又は分岐のアルキル、 C_6-C_{10} のアリール、アルキルアリール又はアリールアルキル、あるいは C_5-C_6 の脂環式基を示す。)

30

によって表される請求項 15 に記載の組成物。

(態様 20)

発熱の初め (T_i) と終わり (T_f) との差が DSC 分析法で測定して 70 未満である請求項 4 のエポキシ組成物を加熱そして硬化することを含むエポキシ組成物に速硬性プロファイルを提供する方法。

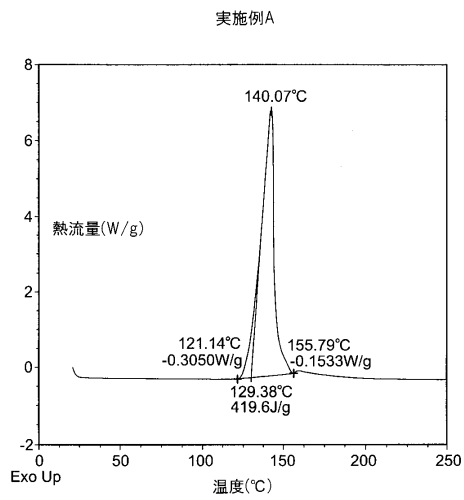
(態様 21)

発熱の初め (T_i) と終わり (T_f) との差が DSC 分析法で測定して 70 未満である請求項 15 のエポキシ組成物を加熱そして硬化することを含むエポキシ組成物に速硬性プロファイルを提供する方法。

40

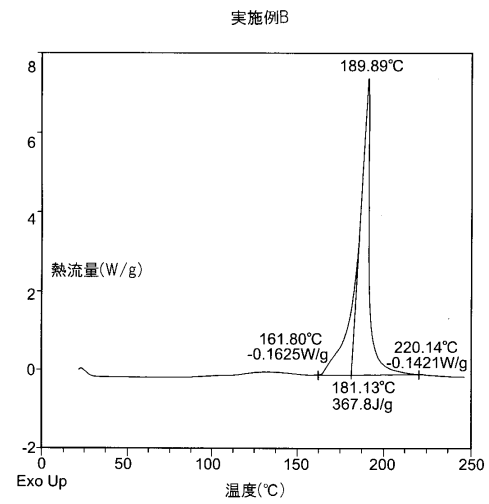
【図 1】

図1



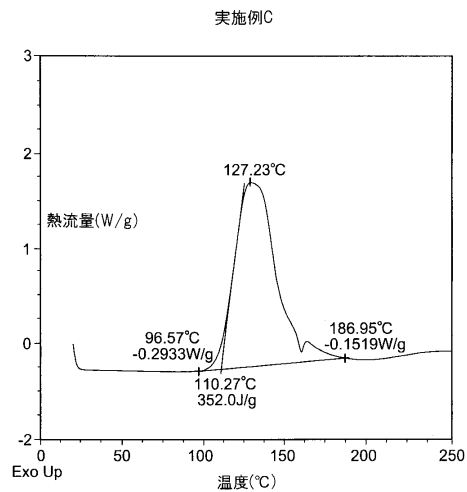
【図 2】

図2



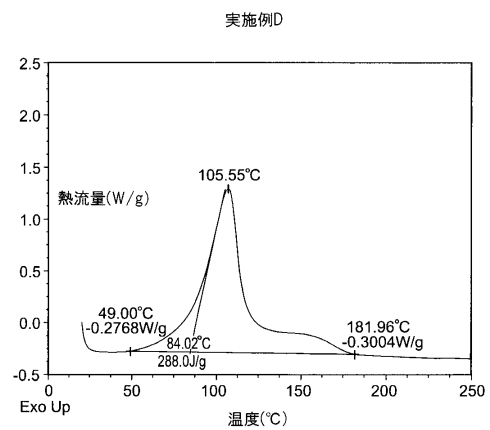
【図 3】

図3



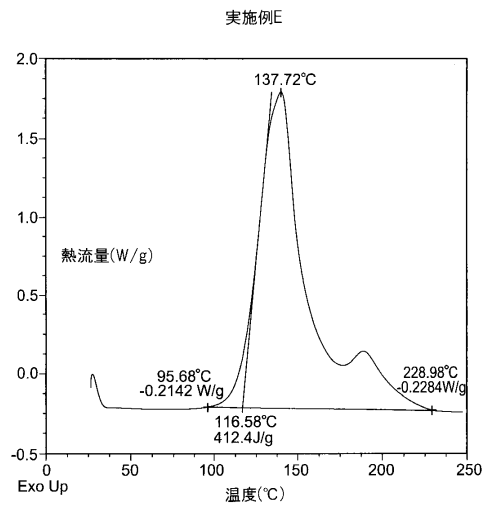
【図 4】

図4



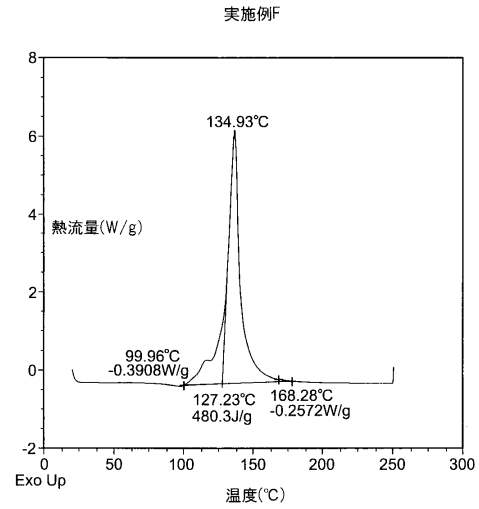
【図 5】

図5



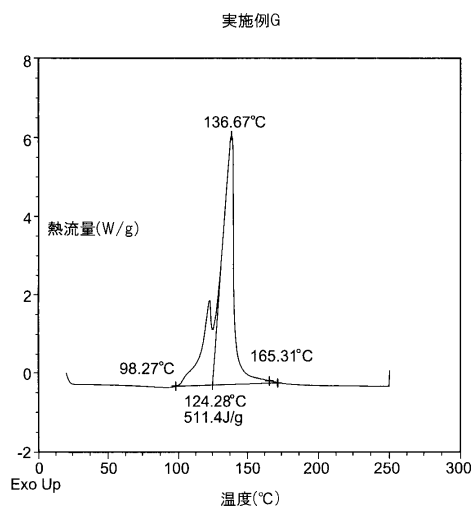
【図 6】

図6



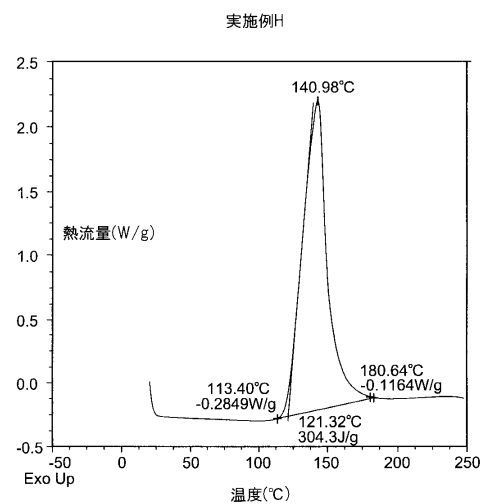
【図 7】

図7



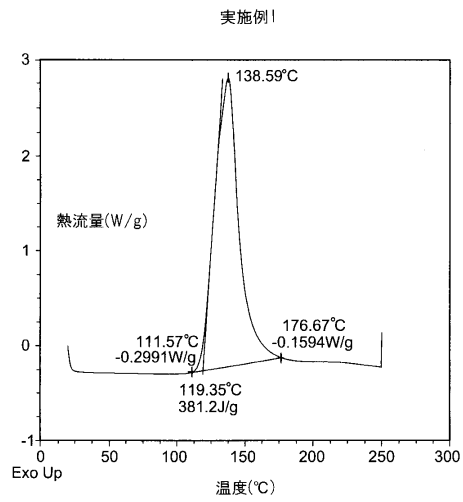
【図 8】

図8



【図 9】

図9



フロントページの続き

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敬

(74)代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 マウ リン フー

アメリカ合衆国, カリフォルニア 94709, パークレー, シャタック アベニュー 1709,
アパートメント 113

(72)発明者 ガミニ アナンダ ベダージ

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18017, ベツレヘム, アシュレイ レーン 4608

(72)発明者 アットアイ ハウスセイン アブドウラザク

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18104, アレンタウン, イブニング スター テラス 3
618

審査官 中村 英司

(56)参考文献 特開昭63-178125(JP, A)

特開昭63-223027(JP, A)

特開2000-290257(JP, A)

特開平04-314724(JP, A)

特開昭59-227925(JP, A)

特開昭64-066172(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 59/00

C08L 63/00