

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5035785号
(P5035785)

(45) 発行日 平成24年9月26日 (2012.9.26)

(24) 登録日 平成24年7月13日 (2012.7.13)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 59/56 (2006.01)

C O 8 G 59/56

C O 8 L 63/00 (2006.01)

C O 8 L 63/00

C

C O 9 D 163/00 (2006.01)

C O 9 D 163/00

C O 9 D 175/04 (2006.01)

C O 9 D 175/04

C O 9 J 163/00 (2006.01)

C O 9 J 163/00

請求項の数 8 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-557940 (P2001-557940)
 (86) (22) 出願日 平成13年1月23日 (2001.1.23)
 (65) 公表番号 特表2003-522237 (P2003-522237A)
 (43) 公表日 平成15年7月22日 (2003.7.22)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2001/000697
 (87) 国際公開番号 W02001/057110
 (87) 国際公開日 平成13年8月9日 (2001.8.9)
 審査請求日 平成20年1月16日 (2008.1.16)
 (31) 優先権主張番号 00810087.7
 (32) 優先日 平成12年1月31日 (2000.1.31)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 300052420
 ハンツマン アドバンスド マテリアルズ
 (スイツァランド) ゲーエムベーハ
 ー
 HUNTSMAN ADVANCED M
 ATERIALS (SWITZERLA
 ND) GMBH
 スイス国, 4057 バーゼル クリベッ
 クシュトラーセ 200
 (74) 代理人 100068618
 弁理士 萼 経夫
 (74) 代理人 100093193
 弁理士 中村 壽夫
 (74) 代理人 100104145
 弁理士 宮崎 嘉夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 分子あたり少なくとも 2 個のエポキシ基を含むエポキシド、
 (B) 4, 7, 10 - トリオキサ - 1, 13 - トリデカンジアミン、シクロヘキシルアミン、4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルジシクロヘキシルメタン、2, 2 - ビス(4 - アミノシクロヘキシル)プロパン又は 2, 2 - ビス(4 - アミノ - 3 - メチルシクロヘキシル)プロパンである、1 級又は 2 級アミン、及び

(C) トルエンジイソシアネートメチレン尿素 2 量体、イソホロンジイソシアネート 3 量体、2, 4 - トルエンジイソシアネート、2, 6 - トルエンジイソシアネート、2, 3 - トルエンジイソシアネート、3, 4 - トルエンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2' - ジフェニルメタンジイソシアネート、p - フェニレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート及び 4, 4' - メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート) からなる群より選択される、少なくとも 2 個のイソシアネート基を含むソリッド化合物を含み、

成分(A)のエポキシ基当り 0.05 ないし 0.5 のイソシアネート基が存在する量で成分(C)を適用するエポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】

成分(A)のエポキシ基当り 0.05 ないし 0.6 のアミン水素原子が存在する量で成分(B)を適用する請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

成分 (A) はジグリシジルエーテル又はジグリシジルエステルである請求項 1 又は 2 記載の組成物。

【請求項 4】

成分 (A) はビスフェノール A 又はビスフェノール F のジグリシジルエーテルである請求項 1 又は 2 記載の組成物。

【請求項 5】

(A) 分子あたり少なくとも 2 個のエポキシ基を含むエポキシド、
(B) 4, 7, 10 - トリオキサ - 1, 13 - トリデカンジアミン、シクロヘキシルアミン、4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルジシクロヘキシルメタン、2, 2 - ビス(4 - アミノシクロヘキシル)プロパン又は 2, 2 - ビス(4 - アミノ - 3 - メチルシクロヘキシル)プロパンである、1 級又は 2 級アミン、及び

(C) トルエンジイソシアネートメチレン尿素 2 量体、イソホロンジイソシアネート 3 量体、2, 4 - トルエンジイソシアネート、2, 6 - トルエンジイソシアネート、2, 3 - トルエンジイソシアネート、3, 4 - トルエンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2' - ジフェニルメタンジイソシアネート、p - フェニレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート及び 4, 4' - メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)からなる群より選択される、少なくとも 2 個のイソシアネート基を含むソリッド化合物

を混合し、そして該混合物の粘度が最初の粘度よりも少なくとも 10 % 高くなるまで前記混合物を < 50 の温度にて反応させることを含むゲル、ペースト又は粉体の形態の 1 成分熱硬化性エポキシ樹脂組成物の製造方法であって、

成分 (A) のエポキシ基当り 0.05 ないし 0.5 のイソシアネート基が存在する量で成分 (C) を適用する方法。

【請求項 6】

成分 (A) のエポキシ基当り 0.05 ないし 0.6 のアミン水素原子が存在する量で成分 (B) を適用する請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

保護コーティング又は接着剤として請求項 5 又は 6 に記載の方法により得られる前記 1 成分熱硬化性エポキシ樹脂組成物の使用。

【請求項 8】

請求項 5 又は 6 に記載の方法により得られる前記 1 成分熱硬化性エポキシ樹脂組成物を 60 ないし 180 にて硬化することにより得られる架橋された生成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、異なる反応性を有する 2 つの硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物、1 成分熱硬化性樹脂組成物の製造方法、保護コーティング又は接着剤としての前記 1 成分熱硬化性樹脂組成物の使用及び前記 1 成分熱硬化性樹脂組成物を硬化することにより得られる架橋された生成物に関する。

【0002】**【従来の技術】**

産業界は、貯蔵安定性があり、使用が複雑ではなく、そしてずっと増加する種々のたやすく適合されうる特性を与える簡単な方法で調製され得る新規材料を探し続けている。

【0003】

その万能性及び多様性の為に、エポキシを基材とする系は接着剤及び複合材料の為に重要な基礎となる樹脂であり、そして用途の多分野において最も有益である(航空機、自動車、工業、消費者)。エポキシ系によってなされる主要な反応は、アミン、酸、無水物等との付加型(触媒されたか又はされない)のものである。配合は、1 成分型(エポキシ樹脂

10

20

30

40

50

及び硬化剤の安定化された混合物が関与する)又は2成分型(反応物は使用直前にエポキシ樹脂と混合される)のものである。1成分型は包装の浪費をより少なく使用しやすい;しかしながら、使用前に貯蔵寿命が短くならないように早期反応が起こらないように大変に注意することが必要である。アミン凝固系及び潜在的な硬化剤を含むエポキシ樹脂及び硬化剤組成物から調製され得る慣習的なホットメルト及び熱硬化性粉体エポキシ樹脂組成物は、米国特許第5,708,120号公報、WO97/19124号公報及びWO97/19125号公報に開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

イソシアネートはまた、ヒドロキシ基、アミノ基及び他の活性水素原子含有基と急速な求核的付加反応を受ける能力により、このようにウレタン及び尿素生成物を生成するので非常に興味深い。1成分系でイソシアネートを使用する為に、尿素又はウレタンの外殻を有する安定化された/不活性化されたイソシアネート分散体又は粉体を生成することが例えば米国特許第4,483,974号公報から良く知られている。米国特許第4,067,843号公報は、ポリイソシアネート及びヒドロキシ末端化されたポリジエンのすでに共重合された混合物からの粒状のフェノール性ウレタン化合物の調製を記載している。これら粒体は熱硬化性接着剤として有益である。潜在的な硬化剤としてアミン又は無水物を含む慣習的なエポキシ系は、最終的な硬化は比較的高い温度において(180ないし220)実施される不利を有している。

【0005】

エポキシ樹脂、ポリアミン又はポリオールと固体イソシアネートの混合物は、周囲温度においてゲル化するか又は凝固し、そして60ないし180の温度範囲において完全に硬化され得る非常に適合性であり貯蔵安定性である1成分組成物を形成することが分かっている。

【0006】

【課題を解決するための手段】

したがって、本発明は、(A)分子あたり少なくとも2個のエポキシ基を含むエポキシド、(B)分子あたり少なくとも2個のヒドロキシ基を含むポリオール又は分子あたり少なくとも2個のアミノ-水素原子を含む1級又は2級アミン、及び(C)少なくとも2個のイソシアネート基を含むソリッド化合物を含む組成物に関する。

【0007】

本発明に記載の組成物の調製の為の成分(A)として適切なのは、エポキシ樹脂技術において慣習的に使用されるエポキシ樹脂である。エポキシ樹脂の例は:

I)分子中に少なくとも2個のカルボキシル基を有する化合物とエピクロロヒドリン又はβ-メチルエピクロロヒドリンとの反応によってそれぞれ得られるポリグリシジル及びポリ-(β-メチルグリシジル)-エステル。前記反応は塩基の存在下で有利に行われる。分子中に少なくとも2個のカルボキシル基を有する化合物として、脂肪族ポリカルボン酸が使用され得る。そのようなポリカルボン酸の例は、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸及び2量体化又は3量体化されたりノール酸である。

しかしながら、脂環式ポリカルボン酸、例えばテトラヒドロフタル酸、4-メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及び4-メチルヘキサヒドロフタル酸をまた使用することができる。

芳香族ポリカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸がまた使用され得る。

【0008】

II)少なくとも2個の遊離アルコール性ヒドロキシ基及び/又はフェノール性ヒドロキシ基を有する化合物を、アルカリ条件下又は酸性触媒の存在下でエピクロロヒドリン又はβ-メチルエピクロロヒドリンと反応させ、その後のアルカリ処理により得られるポリグリシジル又はポリ(β-メチルグリシジル)エーテル。

そのようなグリシジルエーテルは、例えば、非環式アルコールから、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール又は高級ポリ（オキシエチレン）グリコール、プロパン - 1, 2 - ジオール又はポリ（オキシプロピレン）グリコール、プロパン - 1, 3 - ジオール、ブタン - 1, 4 - ジオール、ポリ（オキシテトラメチレン）グリコール、ペンタン - 1, 5 - ジオール、ヘキサン - 1, 6 - ジオール、ヘキサン - 2, 4, 6 - トリオール、グリセロール、1, 1, 1 - トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、ソルビトール、及びまたポリエピクロロヒドリンから誘導される。

そのような他のグリシジルエーテルは、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、ビス（4 - ヒドロキシシクロヘキシル）メタン又は2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシシクロヘキシル）プロパンのような脂環式アルコールから、又はN, N - ビス（2 - ヒドロキシエチル）アニリン又はp, p' - ビス（2 - ヒドロキシエチルアミノ）ジフェニルメタンのような芳香族基及び/又は他の官能基を含むアルコールから誘導される。

ジグリシジルエーテルは、単核フェノール、例えばレゾルシノール又はヒドロキノン、又は多核フェノール、例えばビス - （4 - ヒドロキシフェニル）メタン、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、ビス（4 - ヒドロキシフェニル）スルホン、1, 1, 2, 2 - テトラキス（4 - ヒドロキシフェニル）エタン、2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）プロパン又は2, 2 - ビス（3, 5 - ジブromo - 4 - ヒドロキシフェニル）プロパンを基礎とされ得る。

グリシジルエーテルの調製の為にさらに適するヒドロキシ化合物は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、クロラール又はフルフラルデヒドのようなアルデヒドと、非置換又は塩素原子若しくは炭素原子数1ないし9のアルキル基で置換されたフェノール又はビスフェノール、例えばフェノール、4 - クロロフェノール、2 - メチルフェノール又は4 - 第三ブチルフェノールとの縮合によって得られるノボラックである。

【0009】

III) エピクロロヒドリンと少なくとも2個のアミン水素原子を含有するアミンとの反応生成物の脱塩酸によって得られるポリ（N - グリシジル）化合物。これらアミンは、例えば、アニリン、n - ブチルアミン、ビス（4 - アミノフェニル）メタン、m - キシリレンジアミン又はビス（4 - メチルアミノフェニル） - メタンである。

しかしながら、ポリ（N - グリシジル）化合物はまた、トリグリシジリソシアヌレート、エチレン尿素又は1, 3 - プロピレン尿素のようなシクロアルキレン尿素のN - N' - ジグリシジル誘導体、及び5, 5 - ジメチルヒダントインのようなヒダントインのジグリシジル誘導体を含む。

【0010】

IV) ジチオール、例えばエタン - 1, 2 - ジオール又はビス（4 - メルカプトメチルフェニル）エーテルから誘導されたポリ - （S - グリシジル） - 化合物、例えばジ - S - グリシジル誘導体。

【0011】

V) 脂環式エポキシ樹脂、例えばビス（2, 3 - エポキシシクロペンチル）エーテル、2, 3 - エポキシシクロペンチルグリシジルエーテル、1, 2 - ビス - （2, 3 - エポキシシクロペンチルオキシ）エタン、又は3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキサカルボキシレート。

【0012】

択一的に、1, 2 - エポキシ基が異なったヘテロ原子及び/又は官能基に結合されているエポキシ樹脂が使用され得る；このような化合物は、例えば、4 - アミノフェノールのN, N, O - トリグリシジル誘導体、サリチル酸のグリシジルエーテル - グリシジルエステル、N - グリシジル - N' - （2 - グリシジルオキシプロピル） - 5, 5 - ジメチルヒダントイン及び2 - グリシジルオキシ - 1, 3 - ビス - （5, 5 - ジメチル - 1 - グリシジルヒダントイニ - 3 - イル）プロパンを含む。

【0013】

本発明に記載の組成物の調製の為に、ジグリシジルエーテル又はエステルを使用すること

10

20

30

40

50

が好ましい。

【0014】

成分(A)としてとりわけ好ましいのは、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル及びビスフェノールFのジグリシジルエーテルである。

【0015】

本発明に記載の混合物の成分(B)は、言及したように、少なくとも2個のヒドロキシ基を有するいかなるポリオール又は少なくとも2個のアミノ水素原子を有するいかなるアミンであり得る。

【0016】

適切なポリオールは脂肪族及び芳香族ポリオールである。

10

【0017】

適切な脂肪族ポリオールの例は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロパン-1, 3-ジオール、ブタン-1, 4-ジオール、ペンタン-1, 5-ジオール、ヘキサン-1, 6-ジオール、ヘキサン-1, 2, 3-トリオール、グリセリン、1, 1, 1-トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール及びソルビトールである。

【0018】

適当な芳香族ポリオールは、例えば、レゾルシノール、ヒドロキノン、N, N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)アニリン、p, p-ビス-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-ジフェニルメタン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-メタン、4, 4'-ジヒドロキシ
20
ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-スルホン、1, 1, 2, 2-テトラキス-(4-ヒドロキシフェニル)-エタン、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2, 2-ビス-(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、フェノールノボラック及びクレゾールノボラックである。

【0019】

成分(B)としてのアミンは、ビス-(4-アミノフェニル)-メタン、アニリン/ホルムアルデヒド樹脂、ベンジルアミン、n-オクチルアミン、プロパン-1, 3-ジアミン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、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)-メチルアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサン-1, 6-ジアミン、m-キシレンジアミン、1, 2-及び1, 4-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-(4-アミノ-3-メチル-シクロヘキシル)-メタン、2, 2-ビス-(4-アミノシクロヘキシル)-プロパン、ピペラジン、3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルアミン(イソホロンジアミン)、ポリアミノイミダゾリン、ポリアミノアミド、ポリオキシアلكレンアミン(例えば、ジェファミン(Jeffamines:登録商標:Texaco製)、1, 14-ジアミノ-4, 11-ジオキサテトラデカン、ジブロピレントリアミン、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、N, N'-ジシクロヘキシル-1, 6-ヘキサレンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N-ジメチル-1, 3-ジアミノプロパン、2級ポリオキシプロピレン-ジアミン及び-トリアミン、2, 5-ジアミノ-2, 5-ジメチルヘキサン、ビス-(アミノメチル)-トリシクロペンタジエン、m-アミノベンジルアミン、1, 8-ジアミノ-p-メンタン、ビス-(4-アミノ-3, 5-ジメチルシクロヘキシル)-メタン、1, 3-ビス-(アミノメチル)-シクロヘキサン、ジペンチルアミン、ビス-(4-アミノ-3, 5-ジエチルフェニル)-メタン、3, 5-ジエチルトルエン-2, 4-ジアミン及び3, 5-ジエチルトルエン-2, 6-ジアミンのような脂肪族、脂環式、芳香族及びヘテロ環式アミンであってもよい。

30

40

【0020】

米国特許第5, 275, 853号公報に開示されるポリエーテルアミンはまた、本発明に

50

記載の組成物中の成分 (B) として適切である。

【 0 0 2 1 】

好ましくは、成分 B は、脂肪族又は脂環式アミンである。

【 0 0 2 2 】

シクロヘキシルアミン、 4 , 4 ' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、 4 , 4 ' - ジアミノ - 3 , 3 ' - ジメチルジシクロヘキシルメタン、 2 , 2 - ビス (4 - アミノシクロヘキシル) プロパン又は、 2 , 2 - ビス (4 - アミノ - 3 - メチルシクロヘキシル) プロパンが特に好ましい。

【 0 0 2 3 】

成分 C は、室温においてソリッドであるイソシアネート基含有化合物又はイソシアネート基含有化合物の混合物である。好ましくは成分 C は粉体の形態で適用される。

10

【 0 0 2 4 】

本発明に記載の組成物中で成分 (C) として有益なポリイソシアネートは、低粘度脂肪族、脂環式又は芳香族イソシアヌレート及びそれらの混合物である。

【 0 0 2 5 】

好ましくは、成分 C は、ジイソシアネート単量体、ジイソシアネート二量体、ジイソシアネート三量体又はジイソシアネートと脂肪族ジオールのソリッド反応生成物である。

【 0 0 2 6 】

適切なポリイソシアネートの例は、 2 , 4 - ジフェニルメタンジイソシアネート、 4 , 4 - ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサン - 1 , 6 - ジイソシアネート、シクロヘキサン - 1 , 2 - ジイソシアネート、シクロヘキサン - 1 , 3 - ジイソシアネート、シクロヘキサン - 1 , 4 - ジイソシアネート、 4 , 4 ' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、トルエン - 2 , 4 - ジイソシアネート、トルエン - 2 , 6 - ジイソシアネート、ナフタレン - 1 , 4 - ジイソシアネート、 4 , 4 ' - ジフェニルエーテルジイソシアネート、 4 , 4 ' - ジフェニルスルホンジイソシアネート、 2 , 2 - ビス (4 - イソシアネートフェニル) プロパン及び 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ジフェニルメタンテトライソシアネートである。

20

ポリオール - 変性されたポリイソシアネート及び液体ポリイソシアネートと高分子量ポリイソシアネート又はカルボジイミドポリイソシアネートとの混合物がまた適用され得る。さらに適切なポリイソシアネートは、上述の多価イソシアネートの二量体及び三量体であり；そのようなポリイソシアネートは、末端位置で遊離のイソシアネート基を有し、そして一つ又はそれ以上のメチレン尿素及び / 又はイソシアヌレート環を含む。

30

【 0 0 2 7 】

特に好ましいポリイソシアネートは、 2 , 4 - トルエンジイソシアネート、 2 , 6 - トルエンジイソシアネート、 2 , 3 - トルエンジイソシアネート、 3 , 4 - トルエンジイソシアネート、 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート、 2 , 2 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート、 p - フェニレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート及び 4 , 4 ' - メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート) である。

【 0 0 2 8 】

本発明に記載の硬化性組成物において、成分 (A) 、 (B) 及び (C) の相対量は、広範囲内で変化し得る。

40

意図的に、成分 (B) は、成分 (A) のエポキシ基あたり 0 . 0 5 ないし 0 . 6 0 、好ましくは 0 . 1 ないし 0 . 4 のヒドロキシ基又はアミン水素原子がそれぞれ存在するような量で適用される。

硬化された生成物の架橋度は成分 (C) の量により調節され得る。好ましくは、本発明に記載の組成物は、成分 (A) のエポキシ基あたり 0 . 0 5 ないし 1 . 0 0 、好ましくは 0 . 1 ないし 0 . 5 のイソシアネート基が存在するような量で成分 (C) を含む。

【 0 0 2 9 】

本発明に記載の組成物は、適当な場合には、イミダゾール又はベンジルジメチルアミンの

50

ような他の促進剤を含んでもよい。

【0030】

さらに、硬化性混合物は、金属粉、木粉、ガラス粉、ガラスビーズ、半金属酸化物及び金属酸化物、例えば SiO_2 （アエロジル、石英、石英粉、石英材粉、熔融シリカ粉）、コランダム及び酸化チタン、窒化ケイ素、窒化臭素及び窒化アルミニウムのような半金属酸化物及び金属窒化物、半金属炭化物及び炭化金属炭化物（ SiC ）、金属炭酸塩（ドロマイト、アミン21k、 CaCO_3 ）、金属硫酸塩（パライト、石膏）、無機充填剤及びゼオライト（とりわけ分子ふるい）、タルク、雲母、カオリン、珪灰石、ベントナイト他のような主としてケイ酸塩系由来の天然又は合成鉱物のような充填剤を含んでもよい。

【0031】

上述の添加剤の他に、硬化性混合物はさらに慣習的な添加剤、例えば抗酸化剤、光安定剤、軟化剤、着色剤、顔料、チキソトロップ剤、靱性向上剤、消泡剤、静電防止剤、流動促進剤及び離型助剤を含有することができる。

【0032】

本発明に記載の組成物は、手による混合により又は既知の混合装置、例えば攪拌機、混練機又はローラーによって調製され得る。固体エポキシ樹脂の場合においては、分散はまた溶融物中で行われ得る。分散の間の温度は混合工程の間に早期硬化が生じないように選択される。最適な硬化条件はミクロゲル、窒素含有塩基の型と量、エポキシ樹脂及び分散形態に依存して、そして各々の場合において既知の方法を使用して当業者により決定され得る。

【0033】

異なる反応性の二つの硬化剤の使用により、本発明に記載の組成物は2段階工程で硬化され得る。混合後、エポキシ樹脂（A）は室温において又は少し上昇した温度においてポリオール又はポリアミン（B）と反応し；粘度の増加はそれ故このいわゆるB - 段階硬化の範囲を特定する。室温で硬化する段階により得られる生成物は一般的に、良好な粘着性を示しそして優れた貯蔵安定性を示す。

より高温（60ないし180）を要求する第2の硬化段階において、第1の硬化段階の間に形成した第2ヒドロキシ基は成分（C）のイソシアネート基と反応する。このC - 段階硬化により得られた架橋された生成物は、優れた重ねせん断強さを特徴とする。

【0034】

本発明はさらに、請求項1に記載の成分（A）、（B）及び（C）を混合し、そして該混合物の粘度が最初の粘度よりも少なくとも10%高くなるまで前記混合物を<50の温度にて反応させることからなるゲル、ペースト又は粉体の形態にある1成分熱硬化性樹脂組成物の製造方法に関する。

【0035】

B - 段階硬化により得られる貯蔵安定性の1成分樹脂組成物は特に、保護コーティング又は接着剤として有益である。

【0036】

本発明はさらに、60ないし180において1成分熱硬化性樹脂組成物を硬化することにより得られる架橋された生成物に関する。

【0037】

本発明を例示する実施例において、そしてそれゆえその範囲を制限するものとして示すものではないが、以下の成分が使用される：

エポキシ樹脂1：5.395当量/kgの平均エポキシ当量を有する液体ビスフェノールAジグリシジルエーテル

エポキシ樹脂2：5.95当量/kgの平均エポキシ当量を有する液体ビスフェノールFジグリシジルエーテル

アミン1：4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン アミン2：シクロヘキシルアミン

アミン3：4,7,10-トリオキサ-1,13-トリデカンジアミン（商品名 Q19

10

20

30

40

50

262)

イソシアネート1：トルエンジイソシアネートメチレン尿素2量体（商品名 デスモジュール TT (Desmodur TT)、NCO含量 ~ 24重量%）

イソシアネート2：イソホロンジイソシアネート3量体（商品名 ベスタネート (Vestanate)、NCO含量 ~ 17重量%）

【0038】

【実施例】

実施例1（比較）：

100gのエポキシ樹脂1を6gのアミン1とブレンドする。該混合物を完全に手で攪拌し、そして24時間後に該混合物は良好な粘着性を示す清澄な粘性のある液体となり、そして経時安定性を示す。

10

【0039】

実施例2：

100gのエポキシ樹脂1を6gのアミン1と手で混合する。その後、17.5gのイソシアネート1粉体を添加しそして該混合物を3本ロールミルを2周期通す。24時間置くと、良好な粘着性及び高い貯蔵安定性を示す白色の粘性の液体が得られる。

【0040】

実施例3：

100gのエポキシ樹脂1、6gのアミン1及び14gのイソシアネート1粉体の混合物を実施例2に示すとおりに加工する。その生成物は良好な粘着性及び高い貯蔵安定性を示す粘性の液体である。

20

【0041】

実施例4：

100gのエポキシ樹脂1、6gのアミン1及び10.5gのイソシアネート1粉体の混合物を実施例2に示すとおりに加工する。その生成物は良好な粘着性及び高い貯蔵安定性を示す粘性の液体である。

【0042】

実施例5（比較）：

100gのエポキシ樹脂1及び8gのアミン1のブレンドを完全に混合し、そして24時間置く。生じた生成物は殆ど粘着性を示さない高い粘性の清澄な液体である。

30

【0043】

実施例6：

100gのエポキシ樹脂1、8gのアミン1及び23.4gのイソシアネート1粉体のブレンドを手で混合しそして3本ロールミルを2周期通す。生じた生成物は粘着性を示さない白色の高い粘性の液体である。

実施例1ないし6において得られたゲル化した生成物から、アルミニウム板（L165）を使用して120 において30分間硬化することにより重ねせん断の試料を3組作成する。結果を表1に要約する。

【表1】

表 1 :

例	重ねせん断強さ [N/mm ²]
1	0.02
2	12.07
3	10.97
4	10.48
5	0.64
6	16.55

10

データは、潜在的イソシアネート架橋剤を含む試料は比較例 1 及び 5 よりも統計的に有意に高い重ねせん断強さを見せることを示している。

【 0 0 4 4 】

実施例 7 - 1 4 :

エポキシ樹脂 1、アミン 1 及びイソシアネート 2 のブレンドを調製しそして実施例 2 に記載されたとおりに加工する。イソシアネート 2 はペレット形態で供給されそしてコーヒー豆粉砕機を通す（白色粉体、形状が不規則な、平均粒径およそ 100 μm）。生じた生成物はミルク様の粘性のペーストである。

20

実施例 7 ないし 1 4 において得られたゲル化された生成物から、アルミニウム板（L 1 6 5）を使用して 6 0 及び 8 0 においてそれぞれ 1 6 時間硬化することにより重ねせん断の試料を 3 組作成する。結果を表 2 に要約する。

【表 2】

表 2:

例	7	8	9	1 0	1 1	1 2	1 3	1 4
エポキシ樹脂 1 [g]	100	100	100	100	100	100	100	100
HY 2954 [g]	6	6	6	6	8	8	8	8
イソシアネート 2 [g]	8.93	13.46	17.93	22.40	11.93	17.93	23.93	29.93
重ねせん断強さ [N/mm ²]								
16h/60°C	3.55	2.74	1.74	0.42	3.67	4.02	4.81	4.97
16h/80°C	6.47	6.17	6.01	1.95	3.32	5.23	4.99	5.29

30

【 0 0 4 5 】

実施例 1 5（比較）:

1 0 0 g のエポキシ樹脂 1 及び 5 . 8 7 g のアミン 3 の混合物を調製しそして実施例 1 に記載されたとおりに加工する。生じた生成物は清澄な粘性の液体である。この組成物を用いて作成しそしてそれぞれ 6 0 及び 8 0 にて硬化した重ねせん断の試料は、該試料がまだ湿って粘着性があるので結果を出していない。

40

【 0 0 4 6 】

実施例 1 6 :

1 0 0 g のエポキシ樹脂 1、5 . 8 7 g のアミン 3 及び 1 8 . 6 g のイソシアネート 1 粉体の混合物を調製しそして実施例 2 に記載されたとおりに加工する。生じた生成物は白色の粘性の液体である。

この組成物を硬化することから得られた試料の重ねせん断のデータを表 3 に与える。

【表 3】

50

表 3 :

硬化条件	重ねせん断強さ [N/mm ²]
4h/60℃	0.037
16h/60℃	0.728
1h/80℃	1.64
2h/80℃	1.57
3h/80℃	2.90
4h/80℃	3.32
16h/80℃	4.41

10

【 0 0 4 7 】

実施例 10 の組成物を異なった温度で 30 分間硬化し、そして以下の重ねせん断値を得る
:

【表 4】

表 4 :

硬化温度	重ねせん断強さ [N/mm ²]
60℃	—
80℃	1.10
100℃	2.28
120℃	2.67
140℃	2.85
160℃	2.93
180℃	3.39

20

30

【 0 0 4 8 】

実施例 17 (比較) :

50 g のエポキシ樹脂 1、50 g のエポキシ樹脂 2 及び 6 . 7 3 のアミン 1 の混合物を調製しそして実施例 1 に記載されたとおりに加工する。生じた生成物は清澄な粘性の液体である。それぞれ 60 及び 80 にて 16 時間硬化した試料は、該試料がまだ湿って粘着性があるので重ねせん断値を測定し得ない。

【 0 0 4 9 】

40

実施例 18 :

50 g のエポキシ樹脂 1、50 g のエポキシ樹脂 2 及び 6 . 7 3 のアミン 1 及び 19 . 7 g のイソシアネート 1 粉体の混合物を調製しそして実施例 2 に記載されたとおりに加工する。生じた生成物は白色の粘性の液体である。硬化した生成物の重ねせん断データを表 5 に要約する。

【表 5】

表 5 :

硬化条件	重ねせん断強さ [N/mm ²]	硬化条件	重ねせん断強さ [N/mm ²]
1h/60℃	5.18	30 分/60℃	1.57
2h/60℃	7.64	30 分/80℃	9.59
3h/60℃	8.12	30 分/100℃	10.85
4h/60℃	8.86	30 分/120℃	10.59
16h/60℃	11.19	30 分/140℃	8.29
1h/80℃	10.13	30 分/160℃	5.82
2h/80℃	12.31	30 分/180℃	2.82
3h/80℃	12.58		
4h/80℃	12.97		
16h/80℃	13.59		

10

20

【 0 0 5 0 】

実施例 1 9 ないし 2 7 :

エポキシ樹脂 1、アミン 1、アミン 2 及びイソシアネート 1 のブレンドを調製しそして実施例 2 に記載されたとおりに加工する。生じた生成物は固体であり；1 9 は清澄である一方、2 0 ないし 2 7 は白色である。実施例を 6 0 及び 8 0 にて 1 6 時間硬化しそして以下の重ねせん断データを得る：

【表 6】

30

表 6:

例	1 9	2 0	2 1	2 2	2 3	2 4	2 5	2 6	2 7
エポキシ樹脂 1 [g]	100	100	100	100	100	100	100	100	100
アミン 1 [g]	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6
アミン 2 [g]	6	6	6	6	6	6	6	6	6
イソシアネート 1 [g]	0	5.2	10.4	15.6	20.8	25.4	31.2	41.6	52.0
重ねせん断強さ [N/mm ²]									
1h/60℃	0.49	0.57	0.62	—	0.50	—	0.41	0.24	0.60
1h/80℃	0.29	0.55	0.63	—	0.80	—	1.27	0.94	1.18
1h/120℃	0.55	1.33	1.19		2.60		3.27	2.31	1.57

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 J 175/04 (2006.01) C 0 9 J 175/04

(74)代理人 100104385

弁理士 加藤 勉

(72)発明者 シム チョウ

イギリス国 ケンブリッジ シービー 4 1 アールピー チェスタートン ザ グリーン 5

(72)発明者 アンソニー ディーン バッグ

イギリス国 ケンブリッジ シービー 3 8 ティーダブリュ バーヒル ザ スピニー 1 2 0

審査官 久保 道弘

(56)参考文献 特開平 0 2 - 2 8 9 6 0 9 (J P , A)
特開平 0 8 - 3 2 5 3 4 9 (J P , A)
特開平 0 4 - 0 8 8 0 1 1 (J P , A)
特開昭 6 1 - 2 3 5 4 2 2 (J P , A)
特開昭 6 2 - 1 3 8 5 2 0 (J P , A)
特開平 0 5 - 2 9 5 0 7 7 (J P , A)
特開平 0 9 - 1 5 7 3 5 4 (J P , A)
特開昭 5 9 - 0 6 2 6 2 0 (J P , A)
特開昭 6 2 - 1 9 5 0 1 3 (J P , A)
特開昭 6 2 - 2 7 0 6 5 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08G 59/00-59/00

C08L 1/00-101/14

C09D 163/00、175/04

C09J 163/00、175/04