

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6049632号
(P6049632)

(45) 発行日 平成28年12月21日 (2016.12.21)

(24) 登録日 平成28年12月2日 (2016.12.2)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 K 3 / 1 0 (2 0 0 6 . 0 1)

C O 9 K 3 / 1 0 L

B O 5 D 7 / 2 4 (2 0 0 6 . 0 1)

C O 9 K 3 / 1 0 D

B O 5 D 7 / 2 4 3 O 1 N

B O 5 D 7 / 2 4 3 O 2 U

請求項の数 23 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2013-545256 (P2013-545256)	(73) 特許権者	504274505
(86) (22) 出願日	平成23年12月19日 (2011.12.19)		シーカ・テクノロジー・アーゲー
(65) 公表番号	特表2014-507497 (P2014-507497A)		スイス・CH-6340・パール・ツァーゲルシュトラッセ・50
(43) 公表日	平成26年3月27日 (2014.3.27)	(74) 代理人	100108453
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/073218		弁理士 村山 靖彦
(87) 国際公開番号	W02012/084806	(74) 代理人	100064908
(87) 国際公開日	平成24年6月28日 (2012.6.28)		弁理士 志賀 正武
審査請求日	平成26年12月8日 (2014.12.8)	(74) 代理人	100089037
(31) 優先権主張番号	10196683.6		弁理士 渡邊 隆
(32) 優先日	平成22年12月23日 (2010.12.23)	(74) 代理人	100110364
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 実広 信哉
		(72) 発明者	アントニオ・フォシ
			スイス・CH-8049・チューリッヒ・インビスビュールシュトラッセ・134
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜の迅速な形成と高い引張強度を有する加熱硬化シーラント組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱硬化シーラント組成物であって、

- 分子あたり平均 2 以上のエポキシ基を有する、少なくとも 1 つのエポキシ樹脂 (A)
- ジシアンジアミドまたはルイス酸のアミン複合体から成る群から選択される少なくとも 1 つの熱活性化硬化剤または促進剤 (B)
- イソシアネート基を有する、少なくとも 1 つのポリウレタンポリマー (P U P)、および
- 少なくとも 1 つのポリアルジミン (P A)

を含み、

エポキシ樹脂 (A) の、イソシアネート基を含有するポリウレタンポリマー (P U P) に対する重量比が、 0 . 1 ~ 0 . 5 であることを特徴とする、熱硬化シーラント組成物。

【請求項 2】

エポキシ樹脂 (A) の、イソシアネート基を含有するポリウレタンポリマー (P U P) に対する重量比が、 0 . 1 5 ~ 0 . 4 であることを特徴とする、請求項 1 に記載の熱硬化シーラント組成物。

【請求項 3】

エポキシ樹脂 (A) の、イソシアネート基を含有するポリウレタンポリマー (P U P) に対する重量比が、 0 . 2 ~ 0 . 3 であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の熱硬化シーラント組成物。

【請求項 4】

ポリアルジミン (P A) が、アルジミノ基の数の、イソシアネート基の数に対する比が、0.2 ~ 0.8 であるような量で、シーラント組成物中に存在することを特徴とする、請求項 1 に記載の熱硬化シーラント組成物。

【請求項 5】

ポリアルジミン (P A) が、アルジミノ基の数の、イソシアネート基の数に対する比が、0.3 ~ 0.7 であるような量で、シーラント組成物中に存在することを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の熱硬化シーラント組成物。

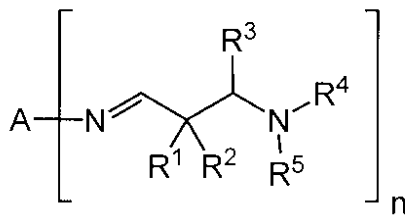
【請求項 6】

ポリアルジミン (P A) がアルジミノ基の炭素に対して α 位置の炭素原子上に水素原子を有していないことを特徴とする、請求項 5 に記載の熱硬化シーラント組成物。

【請求項 7】

ポリアルジミン (P A) が式 (I)

【化 1】



(式中 A は n 個の一級脂肪アミノ基の除去後アミンのラジカルを表し、活性水素原子を含まず、n は 2 または 3、または 4 または 5 を表し、

R^1 および R^2 は、互いに独立して、それぞれ、1 ~ 12 の炭素原子を有する一価炭化水素ラジカルを表すか、または

一緒に、5 ~ 8 の炭素原子を有する、置換されたまたは置換されていない炭素環状環の部分である、4 ~ 12 炭素原子を有する二価炭化水素ラジカルを表すかのいずれかであり

R^3 は、1 ~ 12 炭素原子を有する、水素原子、またはアルキル基、またはアラルキル基またはアルコキシカルボニル基を表し、

R^4 および R^5 は、互いに独立して、それぞれ、エーテル酸素または四級アミン窒素の形態で、ヘテロ原子を含む、1 ~ 20 炭素原子を有する一価脂肪族、シクロ脂肪族またはアラ脂肪族ラジカルを表すか、または

一緒に、5 ~ 8 の環原子を有する置換されたまたは置換されていないヘテロ環状環の部分である、3 ~ 20 炭素原子を有する二価脂肪族ラジカルを表すかのいずれかであり、本環は、酸素または三級アミン窒素のいずれかの形状で、窒素原子に加えて、さらなるヘテロ原子を含む)

を有することを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の熱硬化シーラント組成物。

【請求項 8】

ポリアルジミン (P A) が、前記式 (I) において、

n が 2 または 3 を表す、

R^1 および R^2 が、一緒に、6 炭素原子を有する、置換されたまたは置換されていない炭素環状環の部分である、4 ~ 12 炭素原子を有する二価炭化水素ラジカルを表す、

R^4 および R^5 が、一緒に、6 炭素原子を有する、置換されたまたは置換されていないヘテロ環状環の部分である、3 ~ 20 炭素原子を有する二価脂肪族ラジカルを表し、本環は、エーテル酸素または三級アミン窒素のいずれかの形状で、窒素原子に加えて、さらなるヘテロ原子を含む、

の一つ以上を満たすことを特徴とする、請求項 7 に記載の熱硬化シーラント組成物。

【請求項 9】

ジシアンジアミドが $1.2 \mu\text{m}$ 未満の平均粒子サイズを有することを特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の熱硬化シーラント組成物。

【請求項 10】

ジシアンジアミドが $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の平均粒子サイズを有することを特徴とする、請求項 9 に記載の熱硬化シーラント組成物。

【請求項 11】

ジシアンジアミドが $5 \sim 9 \mu\text{m}$ の平均粒子サイズを有することを特徴とする、請求項 9 または 10 に記載の熱硬化シーラント組成物。

【請求項 12】

シーラント組成物がアルジミノ基の加水分解を促進する少なくとも 1 つの触媒 (KA) をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の熱硬化シーラント組成物。

10

【請求項 13】

シーラント組成物が、グアナミン類、グアニジン類、アミノグアニジン類およびこれらの誘導体；置換尿素ならびにイミダゾール類、イミダゾリン類、アミドアミン類およびイミノアミン類から成る群から選択される、少なくとも 1 つの熱活性化硬化剤または促進剤 (B') をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の熱硬化シーラント組成物。

【請求項 14】

前記置換尿素が、3 - (3 - クロロ - 4 - メチルフェニル) - 1, 1 - ジメチル尿素 (クロロトルロン)、p - クロロフェニル - N, N - ジメチル尿素 (モノロン)、3 - フェニル - 1, 1 - ジメチル尿素 (フェヌロン) または 3, 4 - ジクロロフェニル - N, N - ジメチル尿素 (ジウロン)、N', N' - ジメチル尿素、N' - イソブチル - N', N' - ジメチル尿素、及び 1, 1' - (ヘキサン - 1, 6 - ジイル) - ビス - (3, 3' - ジメチル尿素) から選択される、請求項 13 に記載の熱硬化シーラント組成物。

20

【請求項 15】

硬化剤または促進剤 (B') が、無水フタル酸と一級アミノ基を有するポリアミンとの反応から得ることができる一級アミノ基を有するアミドアミンであることを特徴とする、請求項 13 または 14 に記載の熱硬化シーラント組成物。

【請求項 16】

前記ポリアミンが、ジエチレントリアミン (DETA) またはトリエチレンテトラミン (TETA) である、請求項 15 に記載の熱硬化シーラント組成物。

30

【請求項 17】

請求項 1 から 16 のいずれか一項に記載の熱硬化シーラント組成物を基質の表面に適用することによって得るコートされた基質。

【請求項 18】

シーリングのための方法であって、

i) 前記シーラント組成物 (4) の表面 (5) の一部が、空気と接触できるように、請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に規定される熱硬化シーリング化合物組成物を、基質 (S) (2) に適用すること、

40

ii) 空気に接触したシーラント組成物の表面上に膜 (7) を形成すること、

iii) 120°C より高い温度までシーラント組成物を加熱して、完全に硬化したシーラント組成物 (9) を形成すること、

の段階を含むシーリングのための方法。

【請求項 19】

前記 iii) において、シーラント組成物の加熱が $160 \sim 220^\circ\text{C}$ までである、請求項 18 に記載のシーリングのための方法。

【請求項 20】

段階 ii) と段階 iii) 間で、段階 iia) :

iia) 塗料 (12) を、前記シーラント組成物に適用すること、

50

を実施することを特徴とする、請求項 18 または 19 に記載のシーリングのための方法。

【請求項 21】

前記塗料 (12) が、CDC 塗料である、請求項 20 に記載のシーリングのための方法。

【請求項 22】

段階 iii) を CDC オープン中で実施することを特徴とする、請求項 18 ~ 21 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 23】

段階 i) 中の前記熱硬化シーラント組成物 (4) を、基質 (S) (2) の 2 つの表面と前記第二基質 (S2) (3) によって隣接されるギャップ (13) へ、またはギャップ内へ適用し、前記第二基質 (S2) (3) が、前記基質 (S) と同一の物質または異なる物質からなることを特徴とする、請求項 18 ~ 22 のいずれか一項に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、とりわけ自動車のボディーワークのためのシーラントの領域に関する。

【背景技術】

【0002】

個々の金属プレートは、自動車のボディーワークにおいて一緒に連結される。このために使用される金属プレートは、可能な限り腐食を減少させるために油脂加工される。このために必要な金属プレートは、とりわけパンチングによって適した形状に切断され、ついで成型される。切断表面は、切断によって、ほとんどまたは全くオイルコーティングを有しない。

20

【0003】

車体は、典型的には、車体のアセンブリの最後に、CDC 溶液槽 (CDC = カソードディップコーティング) を通過させるため、CDC 塗料と呼ばれるものでコートされ、ついで CDC オープン中で乾燥される。全表面積にわたる良好な CDC コーティングは、腐食耐性に対して明かに寄与するため、車の長期利用の基礎を形成する。しかしながら、CDC コーティングが、とりわけシート金属プレートの切断表面上には全く沈着しないか、または非常に薄くしか沈着しないことが発見されており、それがこれらの局所がなぜ特に重要であるかの理由である。したがって、これらの切断表面および / または切断エッジへシーラントを適用するに先だつての試みが存在してきた。しかしながら、ここでそのようなシーラントを利用する際に、しばしば問題が発生した。いくつかの場合において、シーラントは、切断表面近くの油でコートされた領域に接着しない。シーラントを適用する前に、これらの領域にて油が取り除かれた場合、問題が切断表面からシーラントのエッジに単にシフトするだけで、実際には、この問題を解決することに対する実行可能なアプローチではない。他の場合、シーラントが、洗浄および CDC 溶液槽を通して通過する時に、シーラントがまだ十分には硬化せず、洗浄の間、または CDC 溶液槽中で溶解し、一方で CDC 溶液槽の望まない汚染を引き起こし、他方で、シーラントの弱体化の原因となる。この問題を解決するために、国際特許第 2008 / 077918 A1 号パンフレットはすでに、UV 架橋または熱架橋シーラントまたは 2 コンポーネントシーラントを、エポキシ樹脂シーラントまたはポリウレタンシーラントまたは (メソ) アクリレートシーラントの形態で使用すべきであると提案した。しかしながら、これは、熱架橋または UV 架橋に対する生産ラインに追加の装置を加えなければならない、という主要な不利益を有し、および / またはポットライフおよび / または 2 コンポーネントシーラントの正確な投与で問題が発生しうる。さらに、2 コンポーネントシーラントに対する適用インストールは、単一コンポーネントシーラントに対するものと比較して、獲得および維持がかなり高価になる。

30

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的はしたがって、塗料溶液槽中に浸す前に、熱または UV 照射で硬化する必

50

要がなく、それでも強度を迅速に確立する、油でコートしたシート金属によく接着する単一コンポーネントシーリング組成物を利用可能にすることである。

【0005】

請求項1に記載の熱硬化シーラント組成物が本目的を達成することが、驚くべきことに発見された。

【0006】

熱硬化シーラント組成物は、二重の硬化機構をもつ。一方で、空気および/または大気湿度との接触において、ポリイソシアネートのポリアルジミンとの反応による、膜の迅速な形成があり、これによって、シーラントは損傷を受けずにCDC溶液槽を通過することが確実に可能になる。塗料は、高品質適用にて、シーラント上に沈着してよい。他の段階において、シーラントは、CDCオープン中に行き渡っているような熱によって硬化し、完全に硬化したシーラントを形成するようになり、このシーラントは、高い引張強度を有する。

【0007】

熱硬化シーラント組成物はしたがって、特に車体におけるシーラントとしての利用に好適である。

【0008】

本発明のさらなる様態は、さらなる独立請求項の主題である。本発明のとりわけ好ましい実施形態は、従属請求項の主題である。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、

- 分子あたり平均で2以上のエポキシ基を有する、少なくとも1つのエポキシ樹脂(A)
- ジシアンジアミドまたはルイス酸のアミン複合体から成る群から選択される少なくとも1つの熱活性化硬化剤または促進剤(B)
- イソシアネート基を有する、少なくとも1つのポリウレタンポリマー(PUP)、ならびに
- 少なくとも1つのポリアルジミン(PA)

【0010】

本明細書にて語句「ポリマー」は、一方で、化学的に均一であるが、ポリマー化の程度、分子量および鎖長に関して異なり、多重反応(重合化、多重添加、多重濃縮)によって合成される巨大分子の一群を意味する。他方、本語句はまた、多重反応からの巨大分子、すなわち反応、例えば先に決定された分子上の官能基の添加または置換によって得られた化合物の一群の誘導体で、化学的に均一であるか、または化学的に異質であってよい、誘導体を含む。本語句は、さらに、プレポリマーと呼ばれるもの、すなわちその官能基が、巨大分子の構造に含まれる、反応性オリゴマー前駆体も含む。

【0011】

語句「ポリウレタンポリマー」には、ジイソシアネート多重添加工程と呼ばれるものによって合成されたすべてのポリマーが含まれる。これにはまた、ほとんど、または全くウレタン基を含まないポリマーも含まれる。ポリウレタンポリマーの例には、ポリエーテルポリウレタン、ポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリ尿素、ポリ尿素、ポリエステルポリ尿素、ポリイソシアヌレートおよびポリカルボジイミドが含まれる(Houben Weyl "Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], " Thieme Verlag, Stuttgart 1987, Vol. E20, page 1561)。

【0012】

本明細書中ポリイソシアネート、ポリアルジミン、ポリアミン、ポリオール、ポリメルカプタンまたはポリグリシジルエーテルのような、「ポリ-」で始まる物質名は、分子あ

10

20

30

40

50

たり、またそれらの名前中にあらわれる、2つまたはそれ以上の官能基を正式に含む物質を意味する。

【0013】

本明細書中、語句「分子量」は、平均分子量 M_n を意味する。

【0014】

本明細書の室温は、25 の温度であると理解される。

【0015】

本明細書中、A、PI、PA、A、B、B'、PUP、PAM、ALD、Y1、Y2、C、F、SM、G、KA、KN、R、S、S2 などのような太字でマークされた指定は、読み取りおよび同定における理解を促進するためのみに使用される。

10

【0016】

本明細書中語句「輸送手段」は、水、陸および空による輸送の任意の手段を意味すると理解される。そのような輸送の方法には、特に船、自動車、バス、車、トラックのような車輪付き輸送手段、ストリートカーおよび線路輸送手段のようなレール輸送手段が含まれる。

【0017】

本明細書中語句「一級アミノ基」は、有機ラジカルに結合した NH_2 基の形態での、アミノ基を意味する。その結果として、「一級アミン」は、一級アミノ基を有する分子である。

【0018】

20

語句「二級アミノ基」は、窒素原子が、一緒に環の部分でもあってよい2つの有機ラジカルに結合する、アミノ基を意味する。結果として、「二級アミン」は、二級アミノ基を有する分子である。

【0019】

語句「三級アミノ基」は、3つの有機ラジカルが2つと一緒に、環の部分であってもよいように、窒素原子が、3つの有機ラジカルに結合する(=三級アミン窒素)、アミノ基を意味する。結果として、「三級アミン」は、三級アミノ基を有する分子である。

【0020】

「脂肪族」は、窒素原子が、脂肪族、環状脂肪族またはアラ脂肪族ラジカルに排他的に結合する、アミンまたはアミノ基を意味する。

30

【0021】

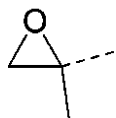
語句「エポキシド基」または「エポキシ基」は、構造エレメント

【化1】



または

【化2】



40

を意味すると理解される。

【0022】

「グリシジルエーテル」は、2,3-エポキシ-1-プロパノール(グリシドール)のエーテルを意味する。

【0023】

各場合で、本明細書中の式中の点線は、それぞれの置換基とそれぞれの分子ラジカル間の結合を表す。

50

【 0 0 2 4 】

熱硬化シーラント組成物は、単独コンポーネント組成物である。

【 0 0 2 5 】

本明細書中の「単独コンポーネント」組成物は、組成物のすべての成分が、同一の容器内で一緒に混合され、保存され、室温にて長時間にわたる保存にて安定である硬化可能な組成物を意味し、したがってこれらは、保存によるそれらの利用特性または適用特性において、ほとんどまたは全く明確な変化をもたず、そのような組成物は、湿度および／または熱の働きによって適用に続いて硬化する。

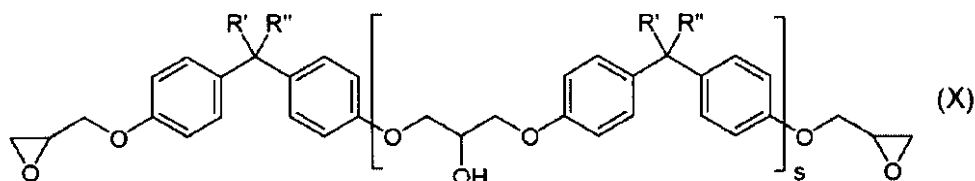
【 0 0 2 6 】

分子あたり平均 2 以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 (A) は好ましくは、液体エポキシ樹脂または固体エポキシ樹脂である。語句「固体エポキシ樹脂」は、エポキシ化学における当業者によく公知であり、「液体エポキシ樹脂」と反対で使用される。固体樹脂のガラス遷移温度は、室温より高く、すなわち、室温にて、注ぐことが可能なバルク粉末へ細かく砕くことが可能である。

【 0 0 2 7 】

好ましい固体エポキシ樹脂は、式 (X)

【 化 3 】



を持ち、式中置換基 R' および R'' は、互いに独立して、 H または CH_3 を表す。さらに、指標 s は、 > 1.5 、とりわけ $2 \sim 12$ の値を表す。

【 0 0 2 8 】

そのような固体エポキシ樹脂は、例えば Dow、Huntsman または Hexion から市販されている。

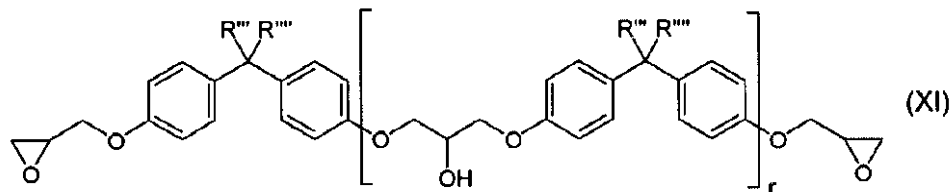
【 0 0 2 9 】

$1 \sim 1.5$ の指標 s をもつ式 (X) の化合物が、半固体エポキシ樹脂として当業者に公知である。本発明に関して、これらはまた、固体樹脂として考慮される。しかしながら、より狭い意味でのエポキシ樹脂、すなわち指標 s が > 1.5 の値を持つものが好ましい。

【 0 0 3 0 】

好ましい液体エポキシ樹脂は、式 (XI)

【 化 4 】



を持ち、式中置換基 R''' および R'''' は、互いに独立して H または CH_3 を表す。さらに、指標 r は、 $0 \sim 1$ の値を表すが、 r は好ましくは 0.2 より小さい値を表す。

【 0 0 3 1 】

したがって、これらは好ましくは、ビスフェノール A (DGEBA) の、ビスフェノール F の、ビスフェノール A / F のジグリシジルエーテルである (記号表記 A / F は本明細書で、その合成における反応物として使用される、ホルムアルデヒドとのアセトンの混合物を意味する)。そのような液体樹脂を、例えば、Araldite (登録商標) GY 250、Araldite (登録商標) PY 304、Araldite (登録商標) GY 2

10

20

30

40

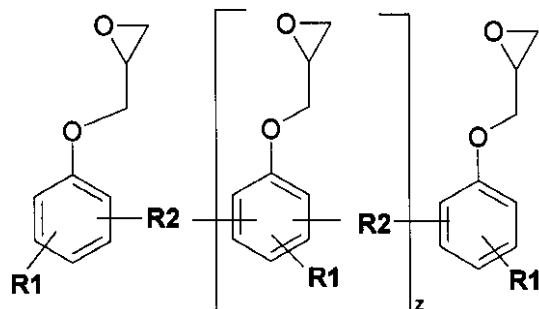
50

82 (Huntsman) または D.E.R.TM 331 または D.E.R.TM 330 (Dow) または Epikote 828 (Hexion) として入手する。

【0032】

さらに、ノボラクスと呼ばれるものも、エポキシ樹脂 (A) として好適である。これらは、とりわけ以下の式を持ち、

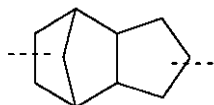
【化5】



10

式中 R2 =

【化6】



20

または CH₂、R1 = H または メチル および z = 0 ~ 7 である。

【0033】

これらはとりわけフェノールまたはクレソールノボラクスである (R2 = CH₂)。

【0034】

そのようなエポキシ樹脂は、Huntsman よりブランド名 EPN または ECN ならびに Tactix (登録商標) 556 下で、または Dow Chemical より D.E.N.TM 製品シリーズとして市販されている。

【0035】

エポキシ樹脂 (A) は好ましくは、式 (XI) の液体エポキシ樹脂である。より好ましい実施形態において、熱硬化エポキシ樹脂組成物は、少なくとも1つの式 (XI) の液体エポキシ樹脂、ならびに少なくとも1つの式 (X) の固体エポキシ樹脂を含む。

30

【0036】

エポキシ樹脂 (A) は典型的には、熱硬化シーラント組成物の重量に基づき、1重量% ~ 50重量%、とりわけ3重量% ~ 30重量%、好ましくは5重量% ~ 20重量%の量で使用される。

【0037】

エポキシ樹脂 (A) の、イソシアネート基含有ポリウレタンポリマー (PUP) に対する重量比は、好ましくは0.1 ~ 0.5、とりわけ0.15 ~ 0.4、好ましくは0.2 ~ 0.3である。

40

【0038】

さらに、熱硬化シーラント組成物は、エポキシ樹脂に対して、ジシアンジアミド類またはルイス酸のアミン複合体類から成る群から選択される、少なくとも1つの熱活性化硬化剤または促進剤 (B) も含む。ジシアンジアミド類およびルイス酸のアミン複合体類は、どちらも、エポキシ樹脂の存在下で、室温にて、ほとんど安定である。高温においてのみ、これらは活性となり、エポキシ樹脂の硬化を導く。活性化温度は、使用する熱活性化硬化剤または促進剤 (B) に依存し、典型的には、120 より高い。

【0039】

ジシアンジアミド類またはルイス酸のアミン複合体の形式をした、エポキシ樹脂用の熱

50

活性化硬化剤は、本発明にとって不可欠な要素である。ジシアンジアミド類およびルイス酸のアミン複合体は、エポキシ化学分野の当業者には知られたエポキシ樹脂用の熱活性化硬化剤または促進剤であるが、驚くべきことに、それらをポリイソシアネートの混合物に添加することは、膜形成ならびに付着および引張強度に対して極めて有利な効果を持つことも発見された。

【0040】

ジシアンジアミドは、微細に分割された形態で存在すること、および12 μm未満、とりわけ1~10 μm、好ましくは5~9 μmの平均粒子サイズを有することが好ましい。粒子サイズは、スクリーニングによって決定される。

【0041】

前記ルイス酸のアミン複合体類は、アミンとルイス酸との間で形成される複合体である。好適なアミンには、とりわけ、130 g/mol未満、とりわけ40~110 g/mol、好ましくは40~90 g/molの分子量を持つアミンが含まれる。これらは、とりわけ、三級または二級アミン類である。好適な三級アミンには、とりわけ、トリエチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミンまたはジメチルプロピルアミンのようなトリアルキルアミンが含まれる。さらに、ジメチルベンジルアミンまたはジメチルアミノピリジンのような芳香族三級アミン類、ならびにピリジンのような窒素芳香族アミン類もまた好適である。

【0042】

二級アミンにはとりわけ、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、またはジブチルアミンのようなジアルキルアミン類、ならびにピロリジン、ピペリジンまたはモルホリンのような環状脂肪族二級アミン類が含まれる。

【0043】

ルイス酸は、とりわけボロン三ハロゲン化物、とりわけBCl₃またはBF₃であってよい。BCl₃が好ましい。

【0044】

(Emerald Performance Materialsより) OMICURE™ BCl-120として入手可能な、BCl₃ジエチルアミン複合体およびBCl₃アミン複合体の両方が、とりわけ好適なルイス酸のアミン複合体であることが証明されてきた。

【0045】

ジシアンジアミドおよび/またはルイス酸のアミン複合体類は、典型的に、熱硬化シーラント組成物の重量に基づき、0.05重量%~7重量%、とりわけ0.1重量%~5重量%、好ましくは、0.25重量%~2重量%の量で使用される。

【0046】

熱硬化シーラント組成物はまた、イソシアネート基を有する、少なくとも1つのポリウレタンポリマー(PUP)を含む。

【0047】

好適なポリウレタンポリマー(PUP)は、特に少なくとも1つのポリイソシアネートとの少なくとも1つのポリオールとの反応によって得ることが可能である。本反応は、従来の方法、例えば、50~100の温度にて、任意に好適な触媒の共同利用によって、ポリオールおよびポリイソシアネートを反応させることによって実施可能であり、ポリイソシアネートは、そのイソシアネート基が、ポリオールのヒドロキシル基に対して、化学量論的に過剰に存在するように投与される。ポリイソシアネートは有利に、1.3~5のNCO/OH比、とりわけ1.5~3が維持されるように有利に投与される。語句「NCO/OH比」は、使用されるヒドロキシル基の数に対して、使用されるイソシアネート基の数の比を意味する。0.5~15重量%、とりわけ好ましくは0.5~5重量%の遊離イソシアネート基含量が、ポリオールのすべてのヒドロキシル基の反応後、ポリウレタンポリマー(PUP)中で好ましく維持される。

【0048】

ポリウレタンポリマー（PUP）は任意に、可塑剤の同時利用で合成されてよく、そこで使用される可塑剤は、イソシアネートと反応性である任意の基を含まない。

【0049】

例えば、以下の市販されているポリオールまたはその混合物が、ポリウレタンポリマー（PUP）の合成のために、ポリオールとして使用されてよい。

- 例えば水、アンモニア、または例えば 1, 2 - エタンジオール、1, 2 - プロパンジオール、および 1, 3 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、異性体ジプロピレングリコール類およびトリプロピレングリコール類、異性体ジプロピレングリコール類およびトリプロピレングリコール類、異性体ブタンジオール類、ペンタジオール類、ヘキサジオール類、ヘプタンジオール類、オクタンジオール類、ノナンジオール類、デカンジオール類、ウンデカンジオール類、1, 3 - および 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノール A、水素添加ビスフェノール A、1, 1, 1 - トリメチロールエタン、1, 1, 1 - トリメチロールプロパン、グリセロール、アニリンならびに以上で列記した化合物の混合物などの種々の OH または NH 基を有する化合物のような、2 またはそれ以上の活性水素原子を有する開始分子の補助により任意に重合化される、エチレンオキシド、1, 2 - プロピレンオキシド、1, 2 - または 2, 3 - ブチレンオキシド、オキセタン、テトラヒドロフランまたはその混合物の重合化産物である、ポリエーテルポリオール類またはオリゴエテロール類としても知られているポリオキシアルキレンポリオール類。二重金属シアニド複合体触媒（DMC 触媒）とよばれるものの補助で合成された、（ASTM D - 2849 - 69 にしたがって測定し、ポリオールのグラムあたりの不飽和ミリ等量（meq / g）で与えられる）低度の不飽和を有するポリオキシアルキレンポリオール類、ならびに、NaOH、KOH、CsOH またはアルカリアルコキシド類のような、アニオン触媒の補助で合成された、より高度の不飽和を有するポリオキシアルキレンポリオール類を使用することも可能である。ポリオキシアルキレンジオール類またはポリオキシアルキレントリオール類、とりわけポリオキシエチレンジオール類およびトリオール類ならびにポリオキシプロピレンジオール類およびトリオール類がとりわけ好適である。0.02 meq / g より小さい不飽和度を有し、1000 ~ 30,000 g / mol の範囲内の分子量を有するポリオキシアルキレンジオール類およびトリオール類、ならびに 400 ~ 8000 g / mol の分子量を有するポリオキシプロピレンジオール類およびトリオール類がとりわけ好適である。エチレンオキシド末端化（EO 末端キャップ、エチレンオキシド末端キャップ）ポリオキシプロピレンポリオール類と呼ばれるものがまた特に好適である。後者は、例えばエチレンオキシドとのポリプロポキシ化反応の最終後、純粋なポリオキシプロピレンポリオール類、とりわけポリオキシプロピレンジオール類およびトリオール類のさらなるアルコキシ化によって得られる、特別なポリオキシプロピレンポリオキシエチレンポリオール類であり、したがって一級ヒドロキシル基を含む。

- スチレンアクリロニトリル移植またはアクリロニトリルメチルメタクリレート移植ポリエーテルポリオール類。

- 公知の方法によって、とりわけ、ヒドロキシカルボン酸の多重濃縮または脂肪族および / または芳香族ポリカルボン酸の、2 またはそれ以上の価数を有するアルコールとの多重濃縮によって合成された、オリゴエステルとしても公知のポリエステルポリオール。

【0050】

好適なポリエステルポリオールには、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、トリメチルアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、ジメル脂肪酸、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジメチルテレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、トリメリット酸およびトリメリット無水物、または以上で言及した酸の混合物のような、有機ジ - またはトリカルボン酸、とりわけジカルボン酸との混合物またはその無水物またはエステルで、とりわけ例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、3

- メチル - 1 , 5 - ヘキサンジオール、 1 , 6 0 ヘキサンジオール、 1 , 8 - オクタンジオール、 1 , 1 0 - デカンジオール、 1 , 1 2 - ドデカンジオール、 1 , 1 2 - ヒドロキシステアリルアルコール、 1 , 4 0 シクロヘキサンジメタノール、二量体脂肪酸ジオール（ジメルジオール）、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、グリセロール、 1 , 1 , 1 - トリメチロールプロパン、または以上で言及したアルコールのような、とりわけ二価～三価、とりわけ二価アルコールアルコールから合成されたもの、ならびに例えば以上で言及した二価または三価アルコールのような ϵ - カプロラクトンおよび開始物のようなラクトンのポリエステルポリマーが含まれる。

【 0 0 5 1 】

とりわけ好適なポリエステルポリオール類は、ポリエステルジオール類である。

- 例えば炭酸ジアルキル、炭酸ジアリールまたはフォスゲンと、（ポリエステルポリオールの合成のために使用される）以上で言及したアルコールを反応させることによって、入手可能なもののようなポリカーボネートポリオール類。

- 少なくとも 2 つのヒドロキシル基を有し、以上で記述した型のポリエーテル、ポリエステルおよび / またはポリカーボネート構造を有する少なくとも 2 つの異なるブロックを有するブロックされたコポリマー類、とりわけポリエーテルポリエステルポリオール類。

- ポリアクリレートおよびポリメタクリレートポリオール類。

- ポリヒドロキシ官能基脂肪および油、例えば天然油および油、とりわけヒマシ油、または天然脂肪および油の化学改変によって得られたオレオ化学ポリオール類と呼ばれるもの、例えば不飽和油のエポキシ化と、続くカルボン酸および / またはアルコールでの環開化によって得られるエポキシポリエステル類および / またはエポキシポリエーテル類、または不飽和油のハイドロホルミル化および水素添加によって得られたポリオール類、またはアルコール分解またはオゾン分解のような分解工程と、続く化学結合、例えば得られた分解産物またはその誘導体のトランスエステル化または二量体化による天然脂肪から得たポリオール類。天然脂肪および油の好適な分解産物には、とりわけ脂肪酸および脂肪アルコール類ならびに脂肪酸エステル類、とりわけ、例えばヒドロキシ脂肪酸エステル類を形成するために、ヒドロホルミル化および水素添加によって誘導可能なメチルエステル類（FAME）が含まれる。

- 例えば、ポリヒドロキシ官能基ポリオルフィン類、ポリイソブチレン類、ポリイソブレン類、ポリヒドロキシ官能基エチレンポリピレン、エチレンブチレンまたは会社 K r a t o n P o l y m e r s によって産出されたもののような、エチレンプロピレンジエンコポリマー類、例えば、とりわけアニオンポリマー化によって合成されてもよい、ジエン類のポリヒドロキシ官能性ポリマー類、とりわけ 1 , 3 - ブタジエン、 1 , 3 - ブタジエンまたはジエン混合物のようなジエン類のポリヒドロキシ官能性コポリマー類、およびスチレン、アクリロニトリル、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、イソブチレンおよびイソブレンのようなビニルモノマー類、例えばエポキシ類またはアミノアルコール類および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類（例えば N a n o r e s i n s A G、Germany および / または E m e r a l d P e r f o r m a n c e M a t e r i a l s L L C からのブランド名 H y p r o（登録商標）（以前は H y c a r（登録商標））C T B N および C T B N X および E T B N 下で市販されている）から合成可能なもののような、ポリヒドロキシ官能性アクリロニトリルブタジエンコポリマー類、ならびに水素添加ポリヒドロキシ官能性ポリマー類またはジエン類のコポリマー類。

【 0 0 5 2 】

以上で言及したポリオール類は好ましくは、 2 5 0 ~ 3 0 , 0 0 0 g / m o l、とりわけ 4 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0 g / m l の平均分子量を持ち、これらは好ましくは、 1 . 6 ~ 3 の範囲で、平均 O H 官能性を持つ。

【 0 0 5 3 】

好ましいポリオール類には、ポリエーテルポリオール類、ポリエステルポリオール類、ポリカーボネートポリオール類、ポリアクリレートポリオール類およびポリ炭化水素ポリオール類、好ましくはジオール類およびトリオール類が含まれる。とりわけ好ましいのは

、ポリ炭化水素ポリオール類、とりわけポリヒドロキシ官能基ポリオレフィン類およびジエン類、とりわけ 1, 3 - ブタジエンのポリヒドロキシ官能基ポリマー類である。

【 0 0 5 4 】

上述したポリオール類に加えて、例えば 1, 2 - エタンジオール、1, 2 - プロパンジオールおよび 1, 3 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、異性体ジプロピレングリコール類およびトリプロピレングリコール類、異性体ブタンジオール類、ペンタンジオール類、ヘキサンジオール類、ヘプタンジオール類、オクタンジオール類、ノナンジオール類、デカンジオール類、ウンデカンジオール類、1, 3 - および 1, 4 - シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノール A、二量体脂肪アルコール類、1, 1, 1 - トリメチロールエタン、1, 1, 1 - トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトールのような少量の低分子二価または多価ポリオール類、キシロール、ソルビトールまたはマンニトールのような糖アルコール類、スクロースのような糖類、他の高価アルコール類、以上で言及した二価および多価アルコール類の低分子アルコキシ化産物、以上で言及したアルコール類の混合物が、ポリウレタンポリマー (P U P) の合成で使用されてもよい。同様に、3 より大きな平均 O H 官能性を有する少量のポリマー、例えば糖ポリオール類を使用してよい。

10

【 0 0 5 5 】

芳香族または脂肪族ポリイソシアネート類、とりわけジイソシアネート類を、イソシアネート基を含むポリウレタンポリマー (P U P) の合成のために、ポリイソシアネートとして使用する。

20

【 0 0 5 6 】

好適な芳香族ポリイソシアネート類には、2, 4 - および 2, 6 - トルイレンジイソシアネートのような一量体ジ - またはトリイソシアネート類、およびこれらの異性体の任意の混合物 (T D I)、4, 4' - 、2, 4' - 、および 2, 2' - ジフェニルメタンジイソシアネートおよびこれらの異性体の任意の混合物 (M D I)、M D I および M D I 相同体の混合物 (ポリマー M D I または P M D I)、1, 3 - および 1, 4 - フェニレンジイソシアネート、2, 3, 5, 6 - テトラメチル - 1, 4 - ジイソシアナトベンゼン、ナフタレン 1, 5 - ジイソシアネート (N D I)、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジイソシアナトジフェニル (T O D I)、ジアニシジンジイソシアネート (D A D I)、1, 3, 5 - トリス - (イソシアナトメチル) ベンゼン、トリス - (4 - イソシアナトフェニル) - メタン、トリス - (4 - イソシアナトフェニル) - チオホスフェート、以上で言及したイソシアネート類のオリゴマーおよびポリマー、ならびに以上で言及したイソシアネート類の任意の混合物が含まれる。M D I および T D I が好ましい。

30

【 0 0 5 7 】

好適な脂肪族ポリイソシアネート類には、とりわけ、1, 4 - テトラメチレンジイソシアネート、2 - メチルペンタメチレン 1, 5 - ジイソシアネート、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート (H D I)、2, 2, 4 - および 2, 4, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート (T M D I)、1, 10 - デカメチレンジイソシアネート、1, 12 - ドデカメチレンジイソシアネート、リシンおよびリシンエステルジイソシアネート、シクロヘキサン 1, 3 - および 1, 4 - ジイソシアネート、1 - メチル - 2, 4 - および - 2, 6 - ジイソシアネートシクロヘキサン、およびこれらの異性体の任意の混合物 (H T D I または H₆ T D I)、1 - イソシアナト - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチルシクロヘキサン (= イソフォロンジイソシアネートまたは I P D I)、ペルヒドロ - 2, 4' - および - 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート (H M D I または H₁₂ M D I)、1, 4 - ジイソシアナト - 2, 2, 6 - トリメチル - シクロヘキサン (T M C D I)、1, 3 - および 1, 4 - ビス - (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、m - および p - キシレンジイソシアネート (m - および p - X D I)、m - および p - テトラメチル - 1, 3 - および - 1, 4 - キシレンジイソシアネート (m - および p - T M X D I)、ビス - (1 - イソシアナト - 1 - メチルエチル) ナフタレンのような一量体ジ - またはトリイソシアネート類、3, 6 - ビス - (9 - イソシアナトノイル

40

50

) - 4, 5 - ジ - (1 - ヘプテニル) シクロヘキサン (ジメリルジイソシアネート)、 α , α , α' , α' , α'' , α'' - ヘキサメチル - 1, 3, 5 - メシチレントリイソシアネートのような二量体および三量体脂肪酸イソシアネート類、以上で言及したイソシアネート類のオリゴマーおよびポリマー、ならびに以上で言及したイソシアネートの任意の混合物が含まれる。HDI および IPDI が好ましい。

【 0 0 5 8 】

芳香族イソシアネート芳香族基を有するポリウレタンポリマー類 (PUP) が好ましい。

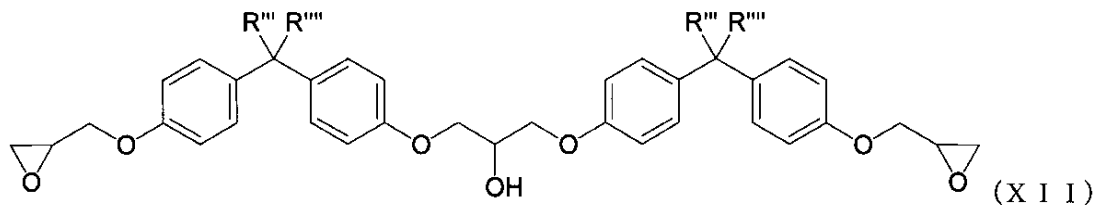
【 0 0 5 9 】

イソシアネート基を含有するポリウレタンポリマー類 (PUP) の量は、典型的には、熱硬化シーラント組成物の重量に基づき、10重量% ~ 70重量%、とりわけ15重量% ~ 50重量%、好ましくは20重量% ~ 40重量%である。

【 0 0 6 0 】

イソシアネート基を含むポリウレタンポリマー (PUP) はとりわけ好ましくは、分子あたり平均1以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 (A) の存在下、とりわけプレミックス (VM) 中の式 (XI) の液体エポキシ樹脂の存在下で合成される。プレミックス (VM) にはまた、イソシアネート基を含むポリウレタンポリマー (PUP) とエポキシ樹脂 (A) に加えて、エポキシ樹脂 (A) 中で発生するヒドロキシ官能基基質、とりわけ式 (XII) の化合物とともに、特定の量の、イソシアネート基を含むポリウレタンポリマー (PUP) の反応産物および/または同様なものを合成するために使用されるポリイソシアネート類も含まれることが、当業者にとって明かである。

【 化 7 】



【 0 0 6 1 】

プレミックス (VM) はしたがって、イソシアネート基とエポキシ基の両方を含む。

【 0 0 6 2 】

熱硬化シーラント組成物はまた、少なくとも1つのポリアルジミン (PA) も含む。

【 0 0 6 3 】

ポリアルジミン類 (PA) は、2またはそれ以上の一級アミノ基とアルデヒド類を有するポリアミン類 (PAM) から合成可能である。

【 0 0 6 4 】

とりわけ好適な2つまたはそれ以上の一級アミノ基を有する好適なポリアミン類 (PAM) には、

- 脂肪族、環状脂肪族またはアラ脂肪族ジアミン類、例えばエチレンジアミン、1, 2 - プロパンジアミン、1, 3 - プロパンジアミン、2 - メチル - 1, 2 - プロパンジアミン、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジアミン、1, 3 - ブタンジアミン、1, 4 - ブタンジアミン、1, 3 - ペンタンジアミン (DAMP)、1, 5 - ペンタンジアミン、1, 5 - ジアミノ - 2 - メチルペンタン (MPMD)、1, 6 - ヘキサンジアミン、2, 5 - ジメチル - 1, 6 - ヘキサンジアミン、2, 2, 4 - および 2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミン (TMD)、1, 7 - ヘプタンジアミン、1, 8 - オクタンジアミン、1, 9 - ノナンジアミン、1, 10 - デカンジアミン、1, 11 - ウンデカンジアミン、1, 12 - ドデカンジアミン、およびメチル - ビス - (3 - アミノプロピル) アミン、1, 2 - 、1, 3 - および 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、ビス -

(4 - アミノ - 3 - エチルシクロヘキシル) メタン、ビス - (4 - アミノ - 3 , 5 - ジメチルシクロヘキシル) メタン、ビス - (4 - アミノ - 3 - エチル - 5 - メチルシクロヘキシル) メタン (M - M E C A)、1 - アミノ - 3 - アミノメチル - 3 , 5 , 5 - トリメチルシクロヘキサン (= イソホロンジアミンまたは I P D A)、2 - および 4 - メチル - 1 , 3 - ジアミノシクロヘキサンおよびその混合物、1 , 3 - および 1 , 4 - ビス - (アミノメチル) シクロヘキサン、2 , 5 (2 , 6) - ビス - (アミノ - メチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン (N B D A)、3 (4)、8 (9) - ビス - (アミノメチル) - トリシクロ - [5 . 2 . 1 . 0 ² . 6] デカン、1 , 4 - ジアミノ - 2 , 2 , 6 - トリメチルシクロヘキサン (T M C D A)、3 , 9 - ビス - (3 - アミノプロピル) - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラオキサスピロ [5 . 5] ウンデカンならびに 1 , 3 - および 1 , 4 - キシレンジアミン、

10

- エーテル基を含む脂肪族ジアミン類、例えばビス - (2 - アミノエチル) エーテル、3 , 6 - ジオキサオクタン - 1 , 8 - ジアミン、4 , 7 - ジオキサデカン - 1 , 10 - ジアミン、4 , 7 - ジオキサデカン - 2 , 9 - ジアミン、4 , 9 - ジオキサドデカン - 1 , 12 - ジアミン、5 , 8 - ジオキサドデカン - 3 , 10 - ジアミンおよびこれらのジアミン類のより高度なオリゴマー類、ビス - (3 - アミノプロピル) ポリテトラヒドロフラン類および例えば 350 ~ 5200 の範囲の分子量を有する他のポリテトラヒドロフランジアミン類ならびにポリオキシアルキレンジアミン類。後者は典型的には、ポリオキシアルキレンジオール類のアミン化の産物であり、例えば、名前 J e f f a m i n e (登録商標) (H u n t s m a n C h e m i c a l s より) 下、名前 ポリエーテルアミン (B A S F より) 下、または名前 P C A m i n e (登録商標) (N i t r o i l より) 下入手可能である。特に好適なポリオキシアルキレンジアミン類には、J e f f a m i n e (登録商標) D - 230、J e f f a m i n e (登録商標) D - 400、J e f f a m i n e (登録商標) D - 2000、J e f f a m i n e (登録商標) D - 4000、J e f f a m i n e (登録商標) X T J - 511、J e f f a m i n e (登録商標) E D - 600、J e f f a m i n e (登録商標) E D - 900、J e f f a m i n e (登録商標) E D - 2003、J e f f a m i n e (登録商標) X T J - 568、J e f f a m i n e (登録商標) X T J - 569、J e f f a m i n e (登録商標) X T J - 523、J e f f a m i n e (登録商標) X T J - 536、J e f f a m i n e (登録商標) X T J - 542、J e f f a m i n e (登録商標) X T J - 559、ポリエーテルアミン D 230、ポリエーテルアミン D 400 および ポリエーテルアミン D 2000、P C A m i n e (登録商標) D A 250、P C A m i n e (登録商標) D A 400、P C A m i n e (登録商標) D A 650 および P C A m i n e (登録商標) D A 2000 が含まれる。

20

30

- 4 - アミノメチル - 1 , 8 - オクタンジアミン、1 , 3 , 5 - トリス (アミノメチル) ベンゼン、1 , 3 , 5 - トリス - (アミノメチル) シクロヘキサンのような脂肪族トリアミン類。

- 典型的には、ポリオキシアルキレントリオール類のアミン化の産物であり、例えば、J e f f a m i n e (登録商標) T - 403、J e f f a m i n e (登録商標) T - 5000 ; ポリエーテルアミン T 403、ポリエーテルアミン T 5000 ; および P C A m i n e (登録商標) T A 403、P C A m i n e (登録商標) T A 5000 のようなブランド名 J e f f a m i n e (登録商標) (H u n t s m a n C h e m i c a l s より) 下、名前 ポリエーテルアミン (B A S F より) 下、または名前 P C A m i n e (登録商標) (N i t r o i l より) 下入手可能である、一級ポリオキシアルキレントリアミン類。

40

【 0065 】

好ましいポリアミン類 (P A M) には、1 , 6 - ヘキサメチレンジアミン、M P M D、D A M P、I P D A、T M D、1 , 3 - キシレンジアミン、1 , 3 - ビス - (アミノメチル) シクロヘキサン、ビス - (4 - アミノシクロヘキシル) メタン、ビス - (4 - アミノ - 3 - メチル - シクロヘキシル) メタン、(84)、8 (9) - ビス - (アミノメチル

50

トリスクロ - [5 . 2 . 1 . 0 ² , 6] デカン、1, 2 -、1, 3 - および 1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、1, 4 - ジアミノ - 2, 2, 6 - トリメチルシクロヘキサン、3, 6 - ジオキサオクタン - 1, 8 - ジアミン、4, 7 - ジオキサデカン - 1, 10 - ジアミン、4 - アミノメチル - 1, 8 - オクタンジアミンおよび 2 または 3 アミノ基を有するポリオキシアルキレンポリアミン類、とりわけブランド名 *Jeffamine* (登録商標) 下入手可能な *Huntsman* からの製品 D - 230、D - 400、D - 2000、T - 403 および T - 5000 ならびに *BASF* または *Nitroil* からの同様の化合物、ならびに以上で言及したポリアミン類の混合物からなる群より選択されるポリアミン類が含まれる。上述したジアミン類がとりわけ好ましいポリアミン類 (PAM) である。

【0066】

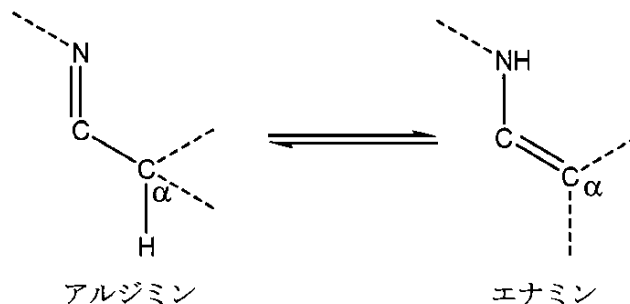
10

本質的に、いずれのアルデヒド類も前記アルデヒド類として好適である。

【0067】

ポリアルジミン (PA) がアルジミノ基の炭素に対して α 位置の炭素原子上に水素原子を有していないと、有利であることが判明している。そのようなアルジミンは、炭素に対して α 位置に水素原子を有するアルジミンとは対照的に、互変異性型 (エナミン) を形成できない (以下の式を参照されたい)。

【化8】



20

【0068】

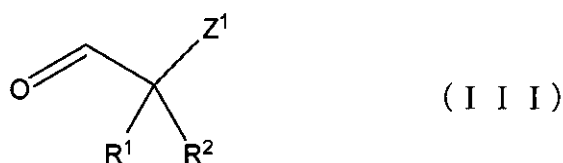
保管時に特に安定な組成物が α 位置に水素を有さない、そのようなポリアルジミンによって得られることも判明した。

30

【0069】

そのようなポリアルジミン類は、式 (I I) または (I I I) の式およびアルデヒド類に従って、2 またはそれ以上の一級アミノ基を有するポリアミン類 (PAM) から合成することができる。

【化9】



40

式中 R^1 および R^2 は、互いに独立して、それぞれ 1 ~ 12 炭素原子を有する一価炭化水素ラジカルを表し、または R^1 および R^2 は一緒に、5 ~ 8 炭素原子、好ましくは 6 炭素原子を有する、任意に置換された炭素環状環の一部である、4 ~ 12 炭素原子を有する二価炭化水素ラジカルを表す。

【0070】

さらに、 Z^1 は、少なくとも 1 つのヘテロ原子、とりわけエーテル基、カルボニル基も

50

しくはエステル基の形式での酸素、またはとりわけ第三級アミノ基の形式での窒素を任意で有する、1～3炭素原子を有する一価炭化水素ラジカルを表す。

【0071】

さらに、Z²は、5～8原子、好ましくは6原子の環の大きさを有する置換または未置換のアリール基またはヘテロアリール基を表すか、または

【化10】



10

を表し、

式中R⁸は、水素原子、またはアルコキシ基、または少なくとも6炭素原子を有する置換もしくは未置換のアルケニル基もしくはアリールアルケニル基を表す。

【0072】

そのような式(II)のアルデヒドの例としては、ベンズアルデヒド、2-および3-および4-トルアルデヒド、4-エチル、4-プロピル、4-イソプロピルおよび4-ブチルベンズアルデヒド、2,4-ジメチルベンズアルデヒド、2,4,5-トリメチルベンズアルデヒド、4-アセトキシベンズアルデヒド、4-アニスアルデヒド、4-エトキシベンズアルデヒド、異性ジ-およびトリアルコキシベンズアルデヒド、2-, 3-および4-ニトロベンズアルデヒド、2-, 3-および4-ホルミルピリジン、2-フルフルアルデヒド、2-チオフェンカルボアルデヒド、1-および2-ナフチルアルデヒド、3-および4-フェニロキシベンズアルデヒド、キノリン2-カルボアルデヒドならびにその3-, 4-, 5-, 6-, 7-および8-位置異性体、ならびにアントラセン9-カルボアルデヒド、さらにグリオキサルおよびグリオキサル酸メチルエステルなどのグリオキサル酸エステル、シンナムアルデヒドおよび置換されたシンナムアルデヒドなどの芳香族アルデヒドが挙げられる。

20

【0073】

式(III)のアルデヒドの例としては、例えばピバルアルデヒド (= 2, 2-ジメチルプロパナール)、2, 2-ジメチルブタナール、2, 2-ジエチルブタナール、1-メチルシクロペンタンカルボアルデヒド、1-メチルシクロヘキサンカルボアルデヒド、2, 2-ジメチル-3-フェニルプロパナールおよび2, 2-ジメチル-3-p-トルイルプロパナール; 2-ヒドロキシ-2-メチルプロパナールのエステル類ならびにプロパノール、イソプロパノール、ブタノールおよび2-エチルヘキサノールなどのアルコール類; 2-ホルミル-2-メチルプロピオン酸または3-ホルミル-3-メチル酪酸などのエステル類ならびにプロパノール、イソプロパノール、ブタノールおよび2-エチルヘキサノールなどのアルコール類; 2-ヒドロキシ-2-メチルプロパナールならびに酪酸、イソ酪酸および2-エチルヘキサン酸などのカルボン酸のエステル類; ならびに2, 2-二置換3-ヒドロキシプロパナール、ブタナールまたは類似のより高級なアルデヒド、とりわけ2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロパナールのエーテル類およびエステル類

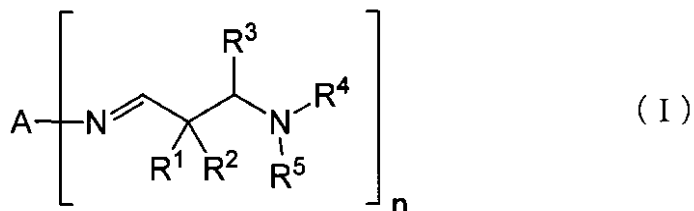
30

40

【0074】

式(I)のポリアルジミンは、以下のとき、特に好適であることが証明された:

【化 1 1】



式中 A は n 個の一級脂肪族アミノ基の除去後のアミンのラジカルを表し、前記ラジカルは活性水素原子を1つも含まないものとする。さらに、n は 2 または 3 または 4 または 5、好ましくは 2 または 3 を表す。さらに、R¹ および R² は、互いに独立して、それぞれ 1 ~ 12 炭素原子を有する一価炭化水素ラジカルを表し、または R¹ および R² は一緒に、5 ~ 8 炭素原子、好ましくは 6 炭素原子を有する、任意に置換された炭素環状環の一部である、4 ~ 12 炭素原子を有する二価炭化水素ラジカルを表す。

【0075】

R³ は、水素原子、またはとりわけ 1 ~ 12 炭素原子を有するアルキル基もしくはアラルキル基もしくはアルコキシカルボニル基を表す。

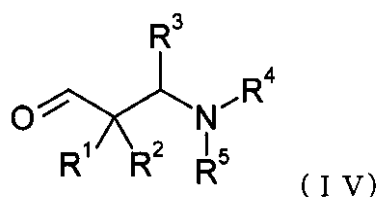
【0076】

R⁴ および R⁵ は、互いに独立して、それぞれ、エーテル酸素または三級アミン窒素の形式でヘテロ原子を任意で含む、1 ~ 20 炭素原子を有する一価脂肪族、環付き脂肪族または芳香脂肪族ラジカルを表す、または R⁴ および R⁵ は一緒に、5 ~ 8 環原子、好ましくは 6 環原子を有する、任意に置換された複素環の一部である、3 ~ 20 炭素原子を有する二価脂肪族ラジカルを表し、この環は、また、窒素原子に加えて、エーテル酸素または三級アミン窒素の形式で他のヘテロ原子も含む。

【0077】

さらに、式 (I) のアルジミンを合成するために、少なくとも 1 つの式 (IV) の立体障害脂肪族アルデヒド (ALD) が利用され、

【化 1 2】



式中 R¹、R²、R³、R⁴ および R⁵ が以上で既に与えられた意味を持ち、

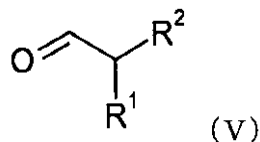
R¹ および R² は好ましくはそれぞれメチル基を表し、R³ は好ましくは水素原子を表す。

R⁴ および R⁵ は好ましくは、互いに独立して、それぞれ、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、2 - エチルヘキシル、シクロヘキシルまたはベンジルを表し、または一緒に - 窒素原子を含んで - 環、とりわけピロリジン、ピペリジン、モルホリンまたは N - アルキルピペラジン環を形成し、そこで本環は任意に置換される。

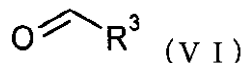
【0078】

式 (IV) のアルデヒド (ALD) を、とりわけ、技術文献より公知であるような、そしてしたがって Mannich 塩基ともよばれる、Mannich 反応または Mannich 反応に対して類似の α - アミノアルキル化の産物として得ることが可能である。式 (V) のアルデヒド (Y1)、式 (VI) のアルデヒド (Y2) および式 (VII) の二級芳香族アミン (C) を反応させ、水を除去して、アルデヒド (ALD) を形成する。

【化 1 3】

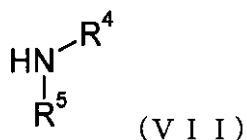


【化 1 4】



10

【化 1 5】



式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、以上で既に与えられた意味を持つ。

20

【0079】

本反応は、遊離試薬、すなわち式(V)のアルデヒド(Y1)、式(VI)のアルデヒド(Y2)およびアミン(C)のいずれかとで実施してよく、または試薬を、部分的または完全な誘導された形態で使用してよい。したがって、アルデヒド(Y1)は、エノラートとして、エノールエーテルとして、とりわけシリレノールエーテルとして、またはエナミンとして使用してよい。アルデヒド(Y2)は、例えばオリゴマーの形態で、-とりわけホルムアルデヒドの場合、1,3,5-トリオキサンとして、またはパラホルムアルデヒドとして-または水和物、ヘミアセタール、アセタール、N,O-アセタール、アミナルまたはヘミアミナルとして使用してよい。最後に、二級脂肪族アミン(C)は塩の形態、とりわけ塩酸アミンとして、または硫酸アミンとして、またはシリルアミンとして、使用してよい。遊離形態での試薬の一部として、および誘導形態中一部として使用すること、または誘導形態のみでそれらを使用することが可能である。誘導形態で試薬を使用する時、アルデヒド(ALD)はまた、誘導形態、例えばいくつかの環境下塩として得られる。この場合、好適な検査によって式(IV)にしたがった遊離形態に変換されうる。さらに、条件に依存して、そのような変換反応において、ルイス酸または触媒のような添加物を利用することが好ましい。

30

【0080】

さらに、反応を、ワンポット反応として実施してよく、そこではすべての3つの試薬が同時に互いに反応可能であり、または段階手順を、互いにまず2つの試薬を反応させ、ついで得られた中間体を第三試薬と反応させることによって選択してよく、そこで中間体は単離されてよく、または単離されなくてよい。好適であるそのような中間体には、とりわけ、二級脂肪族アミン(C)の塩との、遊離または誘導形態でのアルデヒド(Y2)の反応から得られ、遊離または誘導形態でアルデヒド(Y1)と反応して、相当する式(IV)のアルデヒド(ALD)の塩を形成可能である、イミニウム塩が含まれる。そのような段階手順は、より穏やかな反応条件を許容し、したがって、より高い産物収率を与えることにおいて有益であり得る。

40

【0081】

さらに、反応を溶媒、とりわけ水またはアルコールのような極性溶媒を用いて実施してよく、または反応を溶媒を用いることなしに実施してよい。

【0082】

50

好ましい特定の実施形態において、反応を、遊離形態にてすべての試薬にて、ワンポット反応として実施し、アルデヒド (ALD) を、反応が完了した後に蒸留によって精製する。任意の有機溶媒を使用しないことが好ましい。

【0083】

例えば、以下のアルデヒドが、式 (V) のアルデヒド (Y1) として好適である。イソブチルアルデヒド、2 - メチルブチルアルデヒド、2 - エチルブチルアルデヒド、2 - メチルパレルアルデヒド、2 - エチルカプロアルデヒド、シクロペンタンカルボキシアリデヒド、シクロヘキサンカルボキシアリデヒド、1, 2, 3, 6 - テトラヒドロベンズアルデヒド、2 - メチル - 3 - フェニルプロピオンアルデヒド、2 - フェニルプロピオンアルデヒド、およびジフェニルアセトアルデヒド。イソブチルアルデヒドが好ましい。

10

【0084】

式 (VI) のアルデヒド (Y2) の好適な例には、以下のアルデヒドが含まれる。ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、ベンズアルデヒドおよび置換ベンズアルデヒドならびにグリオキシル酸エステル、とりわけグリオキシル酸エチルエステル。ホルムアルデヒドが好ましい。

【0085】

式 (VII) の好適なアミン類 (C) の例には、以下の二級脂肪族アミン類が含まれる。ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ - sec - ブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジ - (2 - エチルヘキシル) アミン、ジシクロヘキシルアミン、N - メチルブチルアミン、N - エチルブチルアミン、N - メチルシクロヘキシルアミン、N - エチルシクロヘキシルアミン、ジ - 2 - メトキシエチルアミン、ピロリジン、ピペリジン、N - メチルベンジルアミン、N - イソプロピルベンジルアミン、N - tert - ブチルベンジルアミン、ジベンジルアミン、モルホリン、2, 6 - ジメチルモルホリン、ビス - (3 - ジメチルアミノプロピル) アミン、N - メチルまたは N - エチルピペラジン。

20

【0086】

アミン (C) の好ましい例には、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、N - メチルシクロヘキシルアミン、N - メチルベンジルアミン、N - イソプロピルベンジルアミン、N - tert - ブチルベンジルアミン、ジベンジルアミン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、2, 6 - ジメチルモルホリン、N - メチル - および N - エチルピペラジンが含まれる。

30

【0087】

アルデヒド (ALD) は、好ましくは、式 (V) のアルデヒド (Y1) としてイソブチルアルデヒド、式 (VI) のアルデヒド (Y2) としてホルムアルデヒド、および式 (VII) のアミン (C) としてジメチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、N - メチルシクロヘキシルアミン、N - メチルベンジルアミン、N - イソプロピルベンジルアミン、N - tert - ブチルベンジルアミン、ジベンジルアミン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、2, 6 - ジメチルモルホリン、N - メチルおよび N - エチルピペラジンからなる群より選択されるアミン類の1つの反応によって合成される。

40

【0088】

好ましいアルデヒド (ALD) には、2, 2 - ジメチル - 3 - ジメチルアミノプロパナール、2, 2 - ジメチル - 3 - ジエチルアミノプロパナール、2, 2 - ジメチル - 3 - ジブチル - アミノプロパナール、2, 2 - ジメチル - 3 - (N - ピロリジノ) プロパナール、2, 2 - ジメチル - 3 - (N - ピペリジノ) プロパナール、2, 2 - ジメチル - 3 - (N - モルホリノ) プロパナール、2, 2 - ジメチル - 3 - (N - (2, 6 - ジメチル) - モルホリノ) プロパナール、2, 2 - ジメチル - 3 - (N - (4 - メチルピペラジノ)) プロパナール、2, 2 - ジメチル - 3 - (N - (4 - エチルピペラジノ)) プロパナール、2, 2 - ジメチル - 3 - (N - ベンジルメチルアミノ) プロパナール、2, 2 - ジメチル

50

ル - 3 - (N - ベンジルイソプロピルアミノ) プロパナールおよび 2 , 2 - ジメチル - 3 - (N - シクロヘキシルメチルアミノ) プロパナールが含まれる。好ましいアルデヒド (A L D) は、比較的低い塩基性を有する。

【 0 0 8 9 】

式 (I) のアルジミン類は、水を除去した濃縮反応中、ポリアミン類 (P A M) をアルデヒド類 (A L D) と反応させることによって、すでに上記したように、2 つまたはそれ以上の一級アミノ基を有するポリアミン類 (P A M) と、式 (I V) のアルデヒド類 (A L D) から直接合成可能である。

【 0 0 9 0 】

式 (I) のポリアルジミンを使うと、熱硬化シーラント組成物の貯蔵安定性の向上を達成しうることが明らかになった。

10

【 0 0 9 1 】

ポリアルジミン (P A) は、典型的には、熱硬化シーラント組成物の重量に基づいて、0 . 3 ~ 1 0 重量 %、とりわけ 0 . 5 ~ 5 重量 %、好ましくは 1 ~ 3 重量 % の量で使用される。

【 0 0 9 2 】

さらに、ポリアルジミン (P A) は好ましくは、アルジミノ基の数の、イソシアネート基の数に対する比が、0 . 2 ~ 0 . 8、とりわけ 0 . 3 ~ 0 . 7 であるような量で、シーラント組成物中に存在する。

【 0 0 9 3 】

20

本明細書で記述した熱硬化シーラント組成物は、必要に応じてさらなる成分を含んでよい。とりわけ、これらには、充填剤 (F)、ポリイソシアネート類 (P I)、エポキシ基を含む反応性希釈液 (G)、熱活性化硬化剤または促進剤 (B ') および触媒、安定剤、とりわけ熱および / または光安定剤、チキソトロピー剤、可塑剤、溶媒、発泡剤、染料および色素、腐食抑制剤、界面活性剤、泡抑制剤、接着促進剤および衝撃強度改良剤 (S M) が含まれる。

【 0 0 9 4 】

充填剤 (F) は好ましくは、ミカ、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 (チョーク、沈殿または粉末)、白雲石、クォーツ、ケイ酸 (発熱性または沈殿)、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、セラミック空洞ビーズ、ガラス空洞ビーズ、有機空洞ビーズ、ガラスビーズ、カーボンブラック、グラファイト、金属粉末、電気的伝導性のある微細粉碎ポリマーまたは着色染料である。カーボンブラックおよびグラファイト、金属粉末または微細粉碎された電気的伝導ポリマー類などの他の電気的伝導性の添加物は、C D C 塗料の手段によるコーティングにおいて、シーラント組成物の特定の伝導度を導き、被覆性に有利な効果を持つため、とりわけ充填剤として好適である。

30

【 0 0 9 5 】

好適な充填剤 (F) には、市販されており、当業者に公知の、有機的にコートした、およびコートしていない形態両方が含まれる。

【 0 0 9 6 】

40

総充填剤 (F) の総量は、総組成物の重量に基づいて、好ましくは 3 ~ 5 0 重量 %、とりわけ 5 ~ 3 5 重量 %、特に 5 ~ 2 5 重量 % である。

【 0 0 9 7 】

ポリイソシアネート類 (P I) は、単量体ジイソシアネートのオリゴマーまたは誘導体であり、とりわけ、熱硬化シーラント組成物中、架橋剤として、および / または接着促進剤として働きうる H D I、I P D I、T D I および M D I である。好適なポリイソシアネート類 (P I) には、例えば D e s m o d u r (登録商標) N 1 0 0 および N 3 2 0 0 (B a y e r から) として市販されている、H D I ビウレット、例えば T o l o n a t e (登録商標) H D B および H D B - L V (R h o d i a から) および D u r a n a t e (登録商標) 2 4 A - 1 0 0 (A s a h i K a s e i から)、例えば D e s m o d u r (登

50

録商標) N3300、N 3600およびN 3790 BA(すべてBayerから)、Tolonate(登録商標) HDT、HDT-LVおよびHDT-LV2(Rhodiaから)、Duranate(登録商標) TPA-100およびTHA-100(Asahi Kaseiから)およびCoronate(登録商標) HX(Nippon Polyurethaneから)として、HDIイソシアヌレート類、例えばDesmodur(登録商標) N3400(Bayerから)としてHDIウレトジオン類、例えばDesmodur(登録商標) XP2410(Bayerから)として、HDIイミノオキサジアジンジオン類、例えばDesmodur(登録商標) VP LS 2102(Bayerから)としてHDIアロファネート、例えば、Desmodur(登録商標) Z 4470(Bayerから)として溶液にて、またはVestanat(登録商標) T1890/100(Evonikから)として固体形態で、IPDIイソシアヌレート類、Desmodur(登録商標) IL(Bayerから)としてTDIオリゴマー類、ならびに例えばDesmodur(登録商標) HL(Bayerから)として、TDI/HDIに基づいた混合イソシアヌレート類が含まれる。さらに、MDIのMDI誘導体との混合物である、例えば、Desmodur(登録商標) CD、Desmodur(登録商標) PF、Desmodur(登録商標) PC(すべてBayerから)のようなブランド名で公知の、MDIカルボジイミド類および/またはMDIウレトニミン類またはMDIウレタン類、およびDesmodur(登録商標) VL、Desmodur(登録商標) VL50、Desmodur(登録商標) VL R10、Desmodur(登録商標) VL R20およびDesmodur(登録商標) VKS 20F(すべてBayerから)、Isonate(登録商標) M 309、Voramate(登録商標) M 229およびVoramate(登録商標) M 580(すべてDowから)またはLupranat(登録商標) M10 R(BASFから)のようなブランド下入手可能な、MDIとMDI相同体の混合物(ポリマーMDIまたはPMDI)である、室温にて液体であるMDIの形態(「改変MDI」と呼ばれる)がまた好適である。

【0098】

室温にて液体であるMDIの形態は、ポリイソシアネート(PI)ならびにHDIのオリゴマー、IPDIおよびTDI、とりわけイソシアヌレートとビウレットでとして好ましい。

【0099】

エポキシ基を含む反応性希釈液(G)にはとりわけ、

- とりわけ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グリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、テトラヒドロフルフリルおよ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からなる群より選択される、単官能基飽和または不飽和分岐または未分岐環状または開放鎖C₄~C₃₀アルコールのグリシジルエーテル類。
- とりわけ、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサングリコール、オクタングリコールグリシジルエーテル、シクロヘキサングリシジルエーテルおよびネオペンチルグリコールグリシジルエーテルからなる群より選択される、二官能基飽和または不飽和分岐または未分岐環状または開放鎖C₂~C₃₀アルコールのグリシジルエーテル類。
- 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またはソルビトール、グリセロールまたはトリメチロールプロパンのような脂肪族ポリオール類のポリグリシジルエーテルのような、三または多官能基飽和または不飽和分岐または未分岐環状または開放環アルコールのグリシジルエーテル類。
- とりわけ、フェニルグリシジルエーテル、クレシ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-ペンタデシルグリシジルエーテル(カシューナッツシェル油から)、N,N-ジグリシジルアニリンおよびp-アミノフェノールのトリグリシジルからなる群より選択される、フェノールおよびアニリン化合物のグリシジルエーテル類。

- N , N - ジグリシジルシクロヘキシルアミンのようなエポキシジ化アミン類。
- とりわけ、ネオデカノン酸グリシジルエステル、メタクリル酸グリシジルエステル、安息香酸グリシジルエステル、フタル酸、テトラ - およびヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル、および二量体脂肪酸のジグリシジルエステル類、ならびにテレフタル酸とトリメリット酸グリシジルエステルからなる群より選択される、エポキシジ化モノ - またはジカルボン酸。
- エポキシジ化二または三官能基低～高分子ポリエーテルポリオール類、とりわけポリエチレングリコールジグリシジエーテル類またはポリプロピレングリコールジグリシジエーテル類。

【 0 1 0 0 】

10

ヘキサンジオールジグリシジエーテル、クレシルグリシジエーテル、p - t e r t - ブチルフェニルグリシジエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジエーテルおよびポリエチレングリコールジグリシジエーテルがとりわけ好ましい。

【 0 1 0 1 】

エポキシ基を含む反応性希釈液 (G) の総量は、総組成物重量に基づいて、有利に 0 . 1 ~ 2 0 重量 %、好ましく 1 ~ 8 重量 % である。

【 0 1 0 2 】

熱活性化硬化剤または促進剤 (B ') は、とりわけグアナミン類、グアニジン類、アミノグアニジン類およびこれらの誘導体；置換尿素類、イミダゾール類およびイミダゾール塩類、イミダゾリン類、アミドアミン類、イミノアミン類である。

20

【 0 1 0 3 】

特に好ましい熱活性化硬化剤または促進剤 (B ') には、置換尿素、とりわけ 3 - (3 - クロロ - 4 - メチルフェニル) - 1 , 1 - ジメチル尿素 (クロロトルオン) またはアリルジメチル尿素、とりわけ p - クロロフェニル - N , N - ジメチル尿素 (モヌロン)、3 - フェニル - 1 , 1 - ジメチル尿素 (フェヌロン) または 3 , 4 - ジクロロフェニル - N , N - ジメチル尿素 (ジウロン)、N ' , N ' - ジメチル尿素、N ' - イソブチル - N ' , N ' - ジメチル尿素、1 , 1 ' - (ヘキサン - 1 , 6 - ジイル) - ビス - (3 , 3 ' - ジメチル尿素) ならびにイミダゾール類およびイミダゾール塩類が含まれる。

【 0 1 0 4 】

一級アミノ基を有するアミドアミン、とりわけ無水フタル酸と一級アミノ基を有するポリアミン、とりわけジエチレントリアミン (D E T A) またはトリエチレントトラアミン (T E T A) との反応によって得られるものも、また、熱活性化硬化剤または促進剤 (B ') として特に好ましい。

30

【 0 1 0 5 】

他のとりわけ好ましい実施形態において、熱硬化シーラント組成物はさらに、アルジミノ基の加水分解を促進する少なくとも 1 つの触媒 (K A) を含む。そのような触媒 (K A) には、とりわけ、酸、例えば安息香酸、サリチル酸または 2 - ニトロ安息香酸のような有機カルボン酸、無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸および無水ヘキサヒドロメチルフタル酸のような無水有機カルボン酸、有機カルボン酸のシリルエステル、メタンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸または 4 - ドデシルベンゼンスルホン酸のような有機スルホン酸、スルホン酸エステル類、他の有機または無機酸、または上述した酸および酸エステルの混合物が含まれる。サリチル酸または 2 - ニトロ安息香酸が、触媒 (K A) として最も好ましく使用される。

40

【 0 1 0 6 】

さらに、熱硬化シーリング組成物がさらに、イソシアネート基の反応を促進する少なくとも 1 つの触媒 (K N) を含む場合、とりわけ有利である。イソシアネート基の反応を促進するそのような触媒 (K N) には、とりわけ、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジクロライド、ジブチル錫ジアセチルアセトネートおよびジオクチル錫ジラウレートのようなオルガノ錫化合物、ビスマストリオクトエートおよびビスマストリス - ネオデカノエートのようなビスマス化合物、および 2 , 2 ' - ジモルホリノジ

50

エチルエーテルおよび 1, 4 - ジアザピシクロ [2 . 2 . 2] オクタンのような三級アミノ基を含む化合物が含まれる。

【 0 1 0 7 】

さらに、熱硬化シーラント組成物がさらに、少なくとも 1 つのレオロジー調整剤 (R) を含む場合特に有利である。そのようなレオロジー調整剤 (R) には、とりわけ濃厚剤またはチキソトロピー剤、例えば尿素化合物、ポリアミドワックス、ペントナイト類または焼成シリカが含まれる。

【 0 1 0 8 】

さらに、熱硬化シーラント組成物が、さらに、少なくとも 1 つの衝撃強度改良剤 (S M) を含む場合、特に有利である。とりわけ、ヒドロキシ官能基ポリエポキシと反応したポリウレタンポリマー、とりわけそれらの式 (I) によって、米国特許第 2 0 0 9 / 0 2 8 8 7 6 6 A 1 号明細書または米国特許第 2 0 1 0 / 0 0 3 5 0 4 1 A 1 号明細書中、式 (I I) によって開示されたもの (これらの特許の全内容が本明細書にて参考文献によって含まれている) が、とりわけ好適な衝撃強度改良剤 (S M) として証明されてきた。とりわけ、イソシアネート基含有ポリウレタンポリマー (P U P) の、エポキシ樹脂 (A) を有するヒドロキシ官能基基質との反応産物、これらの反応産物は、以上ですでに記述されたプレミックス中で形成され、とりわけ式 (X I I) の化合物がまた、そのような衝撃強度改良剤 (S M) の例である。

【 0 1 0 9 】

熱硬化シーラント組成物が好ましくは、本質的に、すなわちとりわけ 9 5 重量 % を超える量の、

- 分子あたり平均 2 以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 (A)
- ジシアンジアミドまたはルイス酸のアミン複合体
- イソシアネート基を含むポリウレタンポリマー (P U P)
- ポリアルジミン (P A)
- フィルタ (F)
- エポキシ基を含む反応性希釈液 (G)
- 熱活性化硬化剤または促進剤 (B ')
- 可塑剤
- アルジミノ基の加水分解を促進する触媒 (K A)
- イソシアネート基の反応を促進する触媒 (K N)
- レオロジー調整剤 (R)
- 衝撃強度改良剤 (S M)

からなる。

【 0 1 1 0 】

本発明中のエポキシ樹脂 (A)、熱活性化可能硬化剤または促進剤 (B)、イソシアネート基を有するポリウレタンポリマー (P U P)、ポリアルジミン (P A)、充填剤 (F)、エポキシ基を含む反応性希釈液 (G)、熱活性化硬化剤または促進剤 (B)、触媒 (K A)、触媒 (K N) およびレオロジー調整剤 (R) がそれぞれ異なる基質であることは自明である。

【 0 1 1 1 】

1 つの実施形態において、組成物はさらに、とりわけ組成物の重量に基づき、0 . 1 重量 % ~ 3 重量 % の量で、少なくとも 1 つの物理的または化学的発泡剤を含む。好ましい発泡剤は、とりわけ 1 0 0 ~ 2 0 0 の温度まで熱した時に気体を放出する、化学的発泡剤である。

【 0 1 1 2 】

これらは、例えばアゾ化合物、ヒドラジン誘導体、セミカルバジドまたはテトラゾールのような、発熱発泡剤であってよい。分解においてエネルギーを放出する、アゾジカルボンアミドおよびオキソ - ビス - ベンゼンスルホニルヒドラジドが好ましい。重炭酸ナトリウム / クエン酸混合物のような吸熱発泡剤もまた好適である。そのような化学的発泡剤は

、例えば会社Chemturaからブランド名CelogenTM下入手可能である。会社Akzo Nobelによってブランド名ExpancelTM下販売されているもののような、物理的発泡剤も好適である。

【0113】

とりわけ好適な発泡剤は、会社Akzo Nobelからのブランド名ExpancelTM、または会社ChemturaからのCelogenTM下入手可能であるものである。

【0114】

熱硬化シーラント組成物は、湿気のない状態で調製され、保存される。保存にて安定であり、すなわちその利用に関して関連する程度の適用特性にて、またはその特性にて任意の変化なしに、好適なパッケージまたは形態、例えばドラム、バッグまたはカートリッジ中、湿気なしにて数ヶ月、または数年またはそれ以上の期間保存可能である。保存安定性は通常、粘度を測定することによって決定される。

10

【0115】

以上で詳細に記述した熱硬化シーラント組成物が、シーラントとしての利用に対して非常に好適である。

【0116】

熱硬化シーラント組成物は、膜の迅速な形成および高い引張強度という普通ない組合せによって特徴付けられる。熱硬化シーラント組成物は、好ましくは、120分より短い、とりわけ10～100分間、とりわけ好ましくは20～90分の膜形成時間、ならびにDIN EN ISO 527に従う測定で2.5MPaを超える、とりわけ2.8MPaを超える、特に好ましくは2.9MPaを超える引張強度を有する。

20

【0117】

本発明の文脈中、膜形成時間は、以下の「実施例」セクションにて詳細に記述された方法によって決定される。

【0118】

さらに、熱硬化シーラント組成物は、熱によって硬化された後、概して弾性であり、きわめて良好な衝撃強度を持ちうる。これは、使用の間に、衝撃または移動に曝露されるシールの場合にとりわけ有利である。

【0119】

30

迅速な膜形成と高い強度というこの組み合わせにより、熱硬化シーラント組成物が、車体ワークにて、とりわけエンジンスペース中またはドア、トランクリッド、テールゲートまたはフードに対する、シーラントとして利用可能であること可能にする。とりわけ、これは、国際特許第2008/077918 A1号パンフレットで開示されたもののような、フランジ折りたたみシール中のシーラントとして利用してよい。

【0120】

本発明の他の様態において、以下の段階を含むシーリングのための方法が開示される。
i) シーラント組成物の表面の一部が、空気と接触できるように、以上で記述したような、熱硬化シーリング化合物組成物を、基質(S)に適用すること、
ii) 空気に接触したシーラント組成物の表面上に膜を形成すること、
iii) 120より高い温度、とりわけ160～220までシーラント組成物を加熱して、硬化したシーラント組成物を形成すること。

40

【0121】

基質(S)に対して好適な物質には、とりわけ金属、とりわけ自動車の車体の構造にて使用される金属が含まれる。これらは、とりわけスチール、特に電解メッキした、フレームメッキした、油脂加工スチール、Bonazicコートスチールおよび結果としてリン酸塩スチール、またはアルミニウム中、とりわけ自動車エンジニアリングにて典型的に発生するバリエーション中で含まれる。これらには、スチールプレートまたはとりわけアルミニウムプレートが含まれる。

【0122】

50

適用、すなわち沈着が、好ましくは自動で、とりわけビーズの形態にて実施される。しかしながら、シーラント組成物をまた、スプレーしてよい。> 200 mm/s などの速度での渦適用、フラットスチームスプレー、ミニフラットスチームスプレーおよび薄スチームスプレーのような他の適用方法も考えられる。さらに、へらまたは絵筆による適用されたシーラント組成物の手動適用または手動再加工もまた可能である。

【0123】

したがって、他の様態において、本発明はまた、以上で詳細に記述されたような熱硬化シーラント組成物を、基質の表面に適用することによって得たコートされた基質にも関する。

【0124】

とりわけ好ましい実施形態において、熱硬化シーラント組成物を、油脂加工スチールプレートに適用する。そのような基質に良好に接着し、膜を迅速に発達させる組成物の利点が、結果として、熱硬化シーラント組成物を、塗料とともに迅速にコート可能であるという事実となる。

【0125】

したがって、段階 i i) と段階 i i i) との間で、段階 i i a) を実施することが好ましい。

i i a) 塗料、とりわけ C D C 塗料を、シーラント組成物に適用すること。

【0126】

自動車エンジニアリングの当業者は、C D C 溶液槽中のシート金属に適用した染色を意味する、C D C 塗料のコンセプトに非常に精通している (C D C = カソードディップコーティング)。

【0127】

段階 i i i) は、好ましくは C D C オープン中で実施される。

【0128】

熱硬化シーラント組成物を熱することによって、シーラント組成物が、その最終強度を受領するように、さらに硬化が発生する。

【0129】

熱硬化シーラント組成物が、とりわけギャップをシーリングするために好適である。

【0130】

したがって、熱硬化シーラント組成物が、段階 i) 中のギャップ中適用される、またはギャップに適用されることが好ましく、前記ギャップが、基質の 2 つの表面 (S) および第二表面 (S 2) によって隣接され、第二基質 (S 2) が、基質 (S) と同様の物質または異なる物質からなる。

【0131】

熱硬化シーラント組成物は、とりわけ、シート金属の 1 つのプレートが、第二プレート上に突起する領域で適用され、したがって、切断表面および / または切断エッジをむき出しにする。熱硬化シーラント組成物を、本切断エッジおよび切断表面をカバーするように適用する。シーラント組成物はしたがって、ギャップをカバーするだけでなく、切断エッジもカバーし、それによって両方に対して腐食保護を提供可能とする。

【0132】

したがって、シールされた物品が、以上で記述した方法によって得られる。

【0133】

本発明は、図面の補助により、好ましい例示的实施形態に基づいて、以下でより詳細に記述され、本発明の直接の理解に関して必須の要素のみが、本明細書で示されることが指摘されるべきである。同一の要素が、異なる図面中、同一の参照番号を用いて同定される。さらに、本明細書で示された図は、大きさに対する任意の参照なしの、略図ダイアグラムであることが指摘されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【0134】

10

20

30

40

50

【図 1】2つのシート金属の連結部を通した、略図的横断面を示している。

【図 2】本発明にしたがったシーラントの利用なしに、C D C 塗料での処理の後、連結部を通した、略図的横断面を示している。

【図 3】シーラントの適用後、連結部を通した、略図的横断面を示している。

【図 4】本発明にしたがったシーラントを用いた、C D C 塗料での処理後、連結部を通した、略図的横断面を示している。

【図 5】本発明にしたがったシーラントを用いた C D C 塗料での処理、および熱処理後、連結部を通した、略図的横断面を示している。

【発明を実施するための形態】

【0135】

10

図 1、3、4 および 5 はまた、シーリングのための方法の個々の中間段階を示している。

【0136】

図 1 は、例えば接着剤またはスポット溶接によって一緒に連結される 2 つの基質 (S) 2、(S 2) 3 を略図的に示している。本明細書特定の実施形態が、シート金属 (S) 2、(S 2) 3 の 2 つの重なり合ったプレートからなる連結を示している。シート金属のプレート間にギャップ 13 が存在する。プレートを、表面にて油脂処理する。第一プレート (S) 2 は、切断表面 10 を持つ。切断表面はもはや、切断操作により、シート金属表面上任意の油を持たない。

【0137】

20

図 2 は、先行技術にしたがったアプローチが有する主な問題の 1 つを示している。図 2 は、塗料 12、とりわけ C D C 塗料 12 が、本発明にしたがったシーラントの利用なしに、連結 1' に適用された、図 1 で示したものと同様の連結を略図的に示している。単純化するために、塗料の適用が、連結の 1 つの側面上のみで示される。塗料が沈着しておらず、金属がカバーされていない場所が、とりわけ切断エッジ 11 上で形成される。本切断エッジ 11 は、切断表面 10 の一部であり、もはや油コーティングはない。

【0138】

図 3 は、本発明にしたがった熱硬化シーラント組成物 4 が、シーラント組成物の表面 5 の一部が、空気 6 と接触するように、段階 i) にて、基質 (S) 2、すなわち第一シート金属に適用される、図 1 にて示されたような、連結 1 を略図的に示している。加えて、シーラントは、第二シート金属プレートにまた適用される方法で適用された。ついで、段階 ii) にて、膜 7 が、空気 6 と接触するシーラント組成物の表面上で形成される。

30

【0139】

図 4 は、塗料 12、とりわけ C D C 塗料 12 がここで、段階 ii) に続いて、段階 iia) にて適用される、図 3 と関連して以上で記述されたような連結 1 を略図的に示している。単純化するために、塗料の適用は、図 2 でも示したように、連結の 1 つの側上でのみ示している。塗料 12 は、連結本体の表面 (外表面、すなわち塗料溶液槽に曝露される) を完全にカバーする。とりわけ、2つの基質が完全に保護されるように、切断エッジ 11 ならびに切断表面 10 を完全にカバーしている。

【0140】

40

最後に、図 5 は、シーラント組成物がここで、続くさらなる段階 iii) にて、140

以上、とりわけ 160 ~ 200 の温度まで熱せられる、図 4 に関連して記述したような連結 1 を略図的に示している。本加熱は、熱源 8 によって実施され、C D C オープンによって略図的にここで表される。シーラント組成物 4 は、加熱の結果として硬化され、完全に硬化されたシーラント組成物 9 を形成する。シールされた物品 14 がしたがって形成される。シート金属の切断エッジ 11 と切断表面 10 が、このシールされた物品中、腐食培地の効果からよく、そして確実に保護される。

【0141】

実施例

以下に示した実施例は、本発明を説明するためのみに役立つ。

50

【 0 1 4 2 】

図 1 は、使用した原材料の一覧を記載している。

【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	
Poly bd (登録商標) R-45HTLO (ヒドロキシル末端ポリブタジエン) (OH 等価重量= 約 1200 g/Eq)	Arkema	10
イソホロンジイソシアネート (= "IPDI")	Evonik	
1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチル シクロヘキサン (イソホロンジアミン= "IPDA")	Evonik	20
Omicure (登録商標) BC-120 (= "BC120") (BC13 アミン複合体)	Emerald Performance Materials	30
ジシアンジアミド (= "Dicy") (微粒化: 粒子サイズ: 98% < 6 μ m)	Evonik	40

表 1 使用した原材料

【 0 1 4 3 】

エポキシ樹脂と、イソシアネート基を有するポリウレタンポリマーを含むプレミックスを調製すること: VM1

417.5 g の Poly bd (登録商標) R-45HTLO および 154.2 g の DGEBA を、80 にて in vacuo で、328.6 g のジイソデシルフタレート (

D I D P) と一緒に攪拌した。0 . 8 g の触媒溶液 (ジイソノニルフタレート中、1 0 ジブチル錫ジラウレート (D B T D L) 重量 %) を加えた。次に、9 8 . 9 g の I P D I を、攪拌しながら加え、混合物を 2 時間、8 0 にて攪拌した。形成されたポリウレタンポリマーとエポキシ樹脂のプレミックスは、1 . 6 重量 % の N C O 含量および 0 . 8 2 m o l E q / k g のエポキシ含量を有した。V M 1 として同定されたプレミックスをそのまま使用した。

【 0 1 4 4 】

ポリアルジミン P A - 1 を調製すること

丸底フラスコに、窒素大気下、1 4 . 5 5 g の I P D A でチャージした。激しく攪拌しながら、3 0 . 0 0 g の 2 , 2 - ジメチル - 3 - (N - モルホリノ) プロパナールを、滴下漏斗より加えた。次に、揮発性成分を i n v a c u o (1 0 m b a r 、 8 0) にて除去した。収量 : 8 . 2 9 m m o l N / g のアミン含量を有する 4 0 . 9 g の透明、無色油。

10

【 0 1 4 5 】

ポリアルジミン P A - 2 を調製すること

丸底フラスコを、窒素大気下、2 0 . 0 0 g の I P D A でチャージした。激しく攪拌し、氷で冷却する一方で、1 8 . 6 3 g のイソブチルアルデヒドを、滴下漏斗から加え、混合物をついで室温にて 3 0 分間攪拌した。次に、揮発性成分を i n v a c u o (1 0 m b a r 、 8 0) にて除去した。収量 : 7 . 1 7 m m o l N / g のアミン含量を有する 3 2 . 6 g の透明無色油。

20

【 0 1 4 6 】

熱硬化シーラント組成物を調製すること

表 2 にて重量あたりの部分で示唆した成分を用いて、種々の熱硬化シーラント組成物を、湿気なしで調製した。これらの調製の後、組成物を、防湿アルミニウムカートリッジ中にパッケージし、試験のために直接使用した。

【 0 1 4 7 】

測定方法

組成物の以下の特性を測定した。

【 0 1 4 8 】

膜の形成

膜形成時間 (「 S F T 」) を決定するために、室温でのシーラントを、およそ 3 m m の層厚中のカードボードに適用し、L D P E からなるピペットの手段によって、シーラントの表面上軽く傾く最初の時間、シーラントの残余物がピペット上の残らないまでの時間を標準気圧中で測定した (S T P ; 2 3 ± 1 、 5 0 ± 5 % 相対湿度) 。

30

【 0 1 4 9 】

引張強度

引張強度を求めるために、シーラントを P T F E シートに適用し、ついで 2 m m の層の厚さを得るように圧縮し、次に、1 7 5 にて 2 0 分間硬化させた。引張強度試験試料をこのように形成したフィルムからパンチングし、2 0 0 m m / 分の絞り率で、D I N E N 5 2 7 に従って、引張強度の決定に使用し、表 2 に示す結果を得た。試験試料を調製できなかった場合、表には「 x 」が示されている。

40

【 0 1 5 0 】

硬化

熱硬化シーラント組成物を、カートリッジにねじで留めたノズルを通じて、油脂加工した (3 g / m ²) 鋼板 (普通 めっき) (1 0 0 m m x 2 5 m m x 0 . 7 m m) に、三角のピースの形状に塗布する。ついでこれを 1 7 5 にて 3 5 分間硬化させる。ピースが室温まで冷却したら、直径 5 c m のマンドレルの上で曲げる。曲げの後、ピースを中央で裁断し、基質から手で剥がす (いずれの場合も、基質近くでピースを切り開くことが必要である) 。硬化が完全な場合、ピース全体が硬化し、表 2 および 3 には「完」の評価が与えられる。ピースの内部のシーラント材がまだ塗布した時点と同じくらい柔らかい場

50

合は、硬化がほとんど発生しておらず、表 2 および 3 には、「未」の評価が与えられる。内部のほんの少量の材料が硬化していない場合、硬化は不十分であり、表 2 および 3 には、「部分的」の評価が与えられる。

【表 2】

	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>R1</i>	<i>R2</i>	<i>R3</i>	<i>R4</i>	<i>R5</i>	<i>R6</i>	<i>R7</i>	<i>3</i>	<i>R8</i>	<i>R9</i>
<i>VM1</i>	47.7	47.7	47.7	47.7	47.7	47.7	47.7	47.7	47.7	47.7	47.7	47.7
<i>Dicy</i>	1.0									1.0		
<i>BC 120</i>		1.0										
DMA ¹				1.0								
2-メチル- イミダゾール					1.0							
PSA ²						1.0						
アジピン酸 ジヒドラジド							1.0					
アミドアミン ³								2.0	2.0			2.0
触媒 ⁴	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
<i>PA-1</i>										1.8	1.8	1.8
<i>PA-2</i>	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2				
チョーク	35.2	35.2	36.2	35.2	35.2	35.2	35.2	34.2	33.9	34.6	35.6	33.6
酸化 カルシウム	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
SiO ₂ ⁵	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
SFT ⁶ [分]	30	90	60	30	n.g. ⁷	30	90	120	>240	30	180	150
TS ⁸ [MPa]	3	3	x	x	x	x	x	2	1	3	x	2
硬化	完	完	未	未	部分的	未	未	完	完	完	未	完

表 2 組成物および特性

¹ DMA = N, N - ジメチル尿素

² PSA = 無水ピロメリト酸

³ アミドアミン = 無水フタル酸とジエチレントリアミンの 1 : 1 付加物

⁴ 触媒 = ジイソノニルフタル酸中 1 安息香酸重量 %

⁵ SiO₂ = 焼成シリカ

⁶ SET = 膜形成時間

⁷ n . m . = 測定なし

⁸ TS = 引張強度

10

20

30

40

50

【 0 1 5 1 】

表 2 は、ジシアンジアミドまたはルイス酸のアミン複合体を含む、本発明の実施例 1、2 および 3 が、膜の迅速な形成、高い引張強度、および良好な硬化の優れた組み合わせを有することを示している。エポキシ化学で使用する、他の熱活性化硬化剤または促進剤を含む比較実施例 R 1、R 2、R 3、R 4 および R 5 は、熱中硬化しない、または硬化が不完全である。アミドアミンを含み、そのアミドアミンが無水フタル酸とジエチレントリアミンの 1 : 1 付加物である一級アミノ基を含む比較実施例 R 6 または R 7 は、十分に硬化するが、膜の形成時間は長く、引張強度は低くなる。比較例 R 8 および R 9 と実施例 3 との比較は、また、ジシアンジアミドの存在しない状態またはルイス酸のアミン複合体がない状態 (R 8) では、熱硬化が全く起こらないことも示している。アミドアミンを加えることで良好な硬化に繋がるが、膜形成時間は長くなり、引張強度は低下する。

10

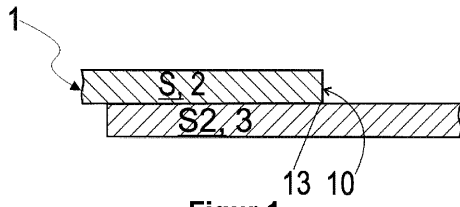
【 0 1 5 2 】

参照数字のリスト

- 1 , 1 ' 連結
- 2 , S 第一基質
- 3 , S 2 第二基質
- 4 熱硬化シーラント組成物
- 5 シーラント組成物の表面
- 6 空気
- 7 膜
- 8 熱源
- 9 硬化されたシーラント組成物
- 1 0 切断表面
- 1 1 切断エッジ
- 1 2 塗料、C D C 塗料
- 1 3 ギャップ
- 1 4 シールされた物品

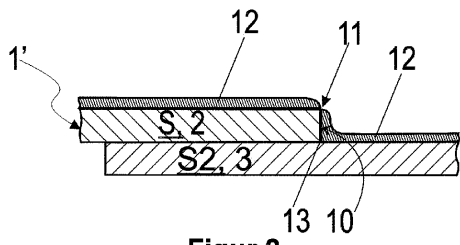
20

【図 1】



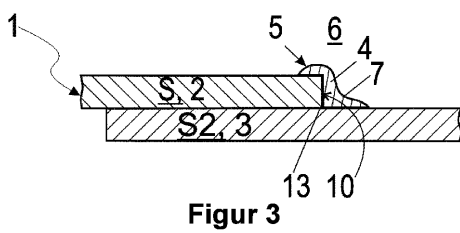
Figur 1

【図 2】



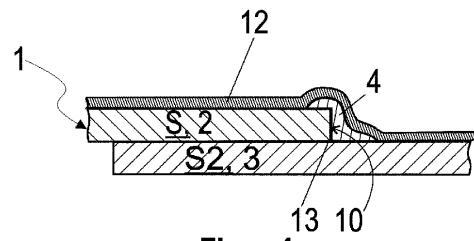
Figur 2

【図 3】



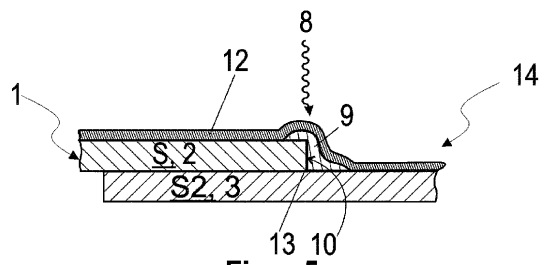
Figur 3

【図 4】



Figur 4

【図 5】



Figur 5

フロントページの続き

- (72)発明者 アンドレアス・クレイマー
スイス・CH - 8 0 0 6・チューリッヒ・メールリシュトラッセ・9 0
- (72)発明者 ジャン・オラフ・シュレンブルク
スイス・CH - 8 6 1 0・ウスター・グシュヴァーダーヴェーク・3 2
- (72)発明者 ミヒャエル・ガグゼル
スイス・CH - 8 6 1 0・ウスター・グシュヴァーダーヴェーク・8
- (72)発明者 ウルス・ブルクハルト
スイス・CH - 8 0 4 9・チューリッヒ・アッカーシュタインシュトラッセ・2 0 7

審査官 井上 恵理

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C 0 9 K	3 / 1 0 -	3 / 1 2
C 0 9 D	1 / 0 0 -	2 0 1 / 1 0
C 0 9 J	1 / 0 0 -	2 0 1 / 1 0
C 0 8 K	3 / 0 0 -	1 0 1 / 1 4
B 0 5 D	1 / 0 0 -	7 / 2 6