

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-502416

(P2015-502416A)

(43) 公表日 平成27年1月22日 (2015.1.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 59/56 (2006.01)	CO8G 59/56	4H017
CO8L 61/34 (2006.01)	CO8L 61/34	4J002
CO8G 14/073 (2006.01)	CO8G 14/073	4J033
CO9K 3/10 (2006.01)	CO9K 3/10 L	4J036
	CO9K 3/10 Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2014-538996 (P2014-538996)
(86) (22) 出願日 平成24年10月25日 (2012.10.25)
(85) 翻訳文提出日 平成26年6月25日 (2014.6.25)
(86) 国際出願番号 PCT/US2012/061865
(87) 国際公開番号 W02013/063236
(87) 国際公開日 平成25年5月2日 (2013.5.2)
(31) 優先権主張番号 61/552,494
(32) 優先日 平成23年10月28日 (2011.10.28)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 505005049
スリーエム イノベイティブ プロパティ
ズ カンパニー
アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
-3427, セント ポール, ポスト オ
フィス ボックス 33427, スリーエ
ム センター
(74) 代理人 100088155
弁理士 長谷川 芳樹
(74) 代理人 100107456
弁理士 池田 成人
(74) 代理人 100128381
弁理士 清水 義憲
(74) 代理人 100162352
弁理士 酒巻 順一郎

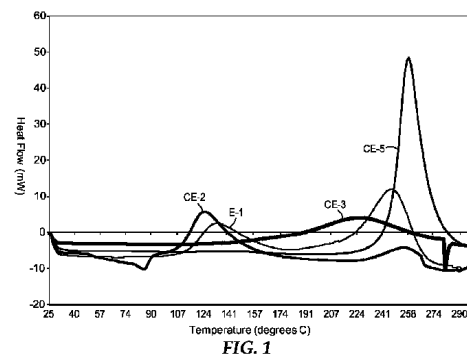
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ベンゾオキサジンのアミン/エポキシ硬化

(57) 【要約】

ベンゾオキサジン化合物と、エポキシ化合物とアミン化合物の混合物と、の反応から誘導される新規オリゴマー及びポリマーが開示される。この組成物は、コーティング、シーラント、接着剤及び多数の他の用途において有用である。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ベンゾオキサジンと、エポキシ化合物と、アミン化合物と、を含む硬化性組成物。

【請求項 2】

前記エポキシ化合物及びアミン化合物のうちの少なくとも 1 つが多官能性である、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

前記エポキシ化合物がポリエポキシ化合物である、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 4】

前記アミン化合物がポリアミンである、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

10

【請求項 5】

ポリエポキシ及びポリアミンを含む、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

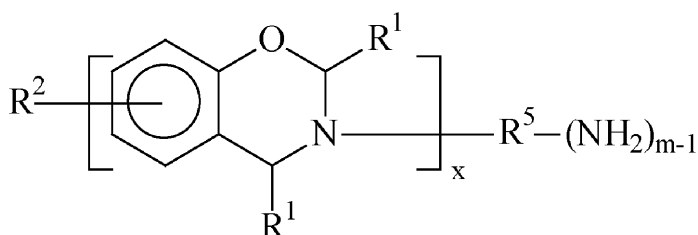
【請求項 6】

前記ベンゾオキサジンがポリベンゾオキサジンである、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 7】

前記ポリベンゾオキサジンが式：

【化 1】



20

を有し、式中、

R¹ のそれぞれは H 又はアルキル基であり、

R² は H、共有結合、又は多価（ヘテロ）ヒドロカルビル基であり、

R⁵ は価数 x を有する一級アミノ化合物の（ヘテロ）ヒドロカルビル残基であり、

30

m は 2 ～ 4 であり、

x は少なくとも 1 である、請求項 5 に記載の硬化性組成物。

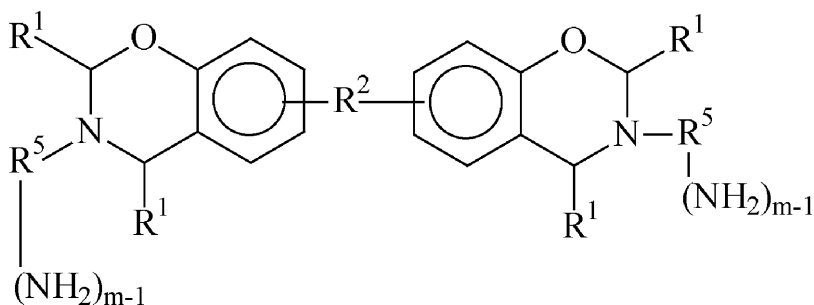
【請求項 8】

R⁵ がポリ（アルキレンオキシ）基である、請求項 6 に記載の硬化性組成物。

【請求項 9】

前記ポリベンゾオキサジン化合物が式：

【化 2】



40

を有し、R¹ のそれぞれは H 又はアルキル基であり、

R² は H、共有結合、又は二価（ヘテロ）ヒドロカルビル基であり、

m は 2 ～ 4 であり、

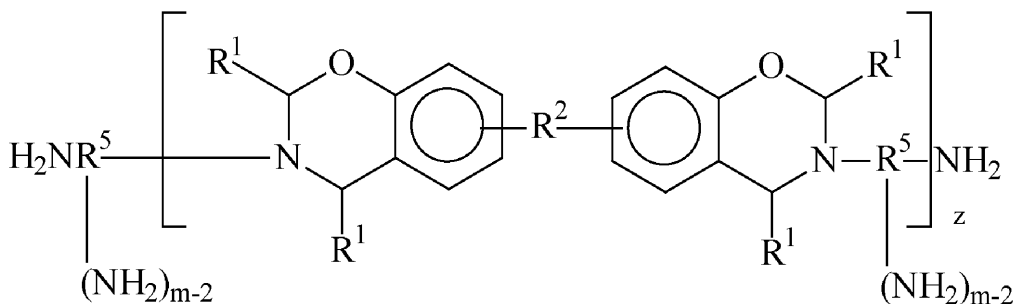
R⁵ は（ヘテロ）ヒドロカルビル基である、請求項 5 に記載の硬化性組成物。

50

【請求項 10】

前記ポリベンゾオキサジン化合物が式：

【化 3】



10

式中、

R¹ のそれぞれは H 又はアルキル基であり、

R² は、共有結合、又は二価（ヘテロ）ヒドロカルビル基であり、

m は 2 ～ 4 であり、

z は少なくとも 2 であり、

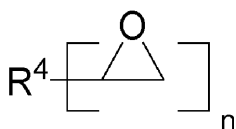
R⁵ は一級ジアミノ化合物の二価（ヘテロ）ヒドロカルビル基である、請求項 5 に記載の硬化性組成物。

20

【請求項 11】

前記エポキシ化合物が式

【化 4】



を有し、

式中、R⁴ は、価数 n を有する（ヘテロ）ヒドロカルビルであり、n は 1 ～ 6 である、請求項 2 に記載の硬化性組成物。

30

【請求項 12】

R⁴ が、1 ～ 30 個の炭素原子、及び場合により 1 ～ 4 個の酸素、窒素又はイオウのカテナリーヘテロ原子を有する、非ポリマー型脂肪族、脂環族、芳香族又はアルキル置換芳香族部分である、請求項 10 に記載の硬化性組成物。

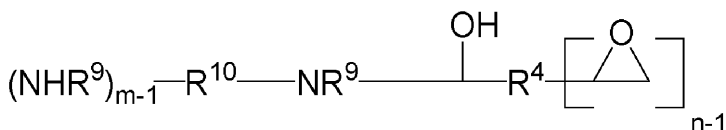
【請求項 13】

R⁴ がグリシジル基である、請求項 12 に記載の硬化性組成物。

【請求項 14】

前記エポキシ化合物と前記アミン化合物の反応生成物が式：

【化 5】



40

を有し、式中、R⁴ は、価数 n を有する（ヘテロ）ヒドロカルビルであり、n は 1 ～ 6 であり、

R⁹ は、H 又はアリール及びアルキルを含むヒドロカルビル基であり、

R¹⁰ は（ヘテロ）ヒドロカルビル基であり、

m は 1 ～ 6 である、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 15】

50

前記アミンが式：

$R^{10} (NHR^9)_p$ を有し、式中、

R^{10} は (ヘテロ) ヒドロカルビル基であり、

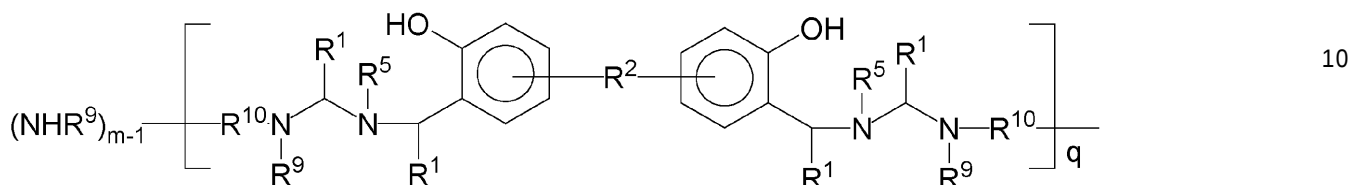
p は 1 ~ 6 であり、

各 R^9 は、H 又はヒドロカルビル基である、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

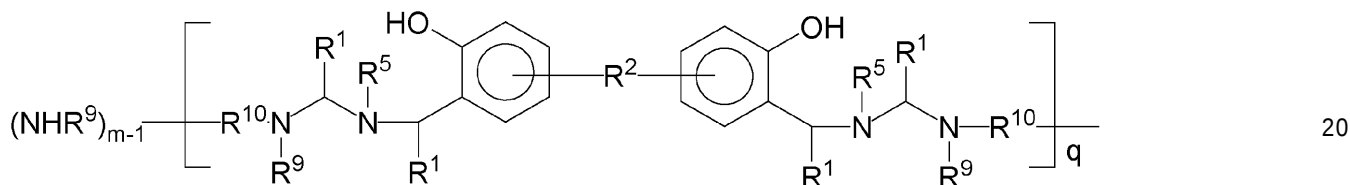
【請求項 16】

前記ベンゾオキサジンと前記アミン化合物の反応生成物が式：

【化 6】



又は



を有し、式中、

各 R^1 は、H 又はアルキル基であり、かつ脂肪族アルデヒドの残基であり、

R^2 は、H、共有結合、又は多価 (ヘテロ) ヒドロカルビル基、好ましくは H、共有結合、又は二価アルキル基であり、

R^5 は、一級アミノ化合物の (ヘテロ) ヒドロカルビル残基であり、

R^{10} は (ヘテロ) ヒドロカルビル基であり、

R^9 は、H 又はアリール及びアルキルを含むヒドロカルビル基であり、

m は 1 ~ 6 であり、

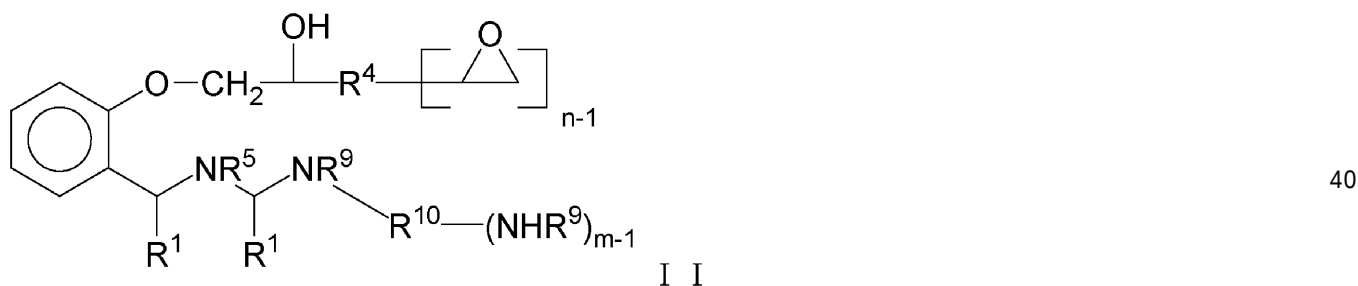
q は少なくとも 1 である、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

30

【請求項 17】

アミン / ベンゾオキサジン / エポキシ付加物が式：

【化 7】



を有し、式中、

各 R^1 は、H 又はアルキル基であり、かつ脂肪族アルデヒドの残基であり、

R^5 は、モノ - 又はポリアミンであってもよい、一級アミノ化合物の (ヘテロ) ヒドロカルビル残基であり、

R^{10} は (ヘテロ) ヒドロカルビル基であり、

R^9 は、H 又はアリール及びアルキルを含むヒドロカルビル基であり、

50

n は、1 ~ 6 であり、

m は 1 ~ 6 である、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 18】

エポキシ基とベンゾオキサジン基との合計に対するアミン基のモル比が 2 : 1 ~ 1 : 10 である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 19】

エポキシ基とベンゾオキサジン基との合計に対するアミン基のモル比が 1 : 1 ~ 1 : 2 である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 20】

前記組成物中のベンゾオキサジン当量に対するエポキシ当量の比が 50 : 1 ~ 1 : 5 である、請求項 1 に記載の組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、ベンゾオキサジン化合物と、アミン化合物とエポキシ化合物の混合物と、の反応から誘導される新規オリゴマー及びポリマーを目的とする。この組成物は、コーティング、シーラント、接着剤及び多数の他の用途において有用である。

【背景技術】

【0002】

ベンゾオキサジン及びベンゾオキサジンを含有する組成物は、既知である（例えば、米国特許第 5,543,516 号及び同第 6,207,786 号（Ishida, et al.; S. Rimdusit and H. Ishida, 「Development of New Class of Electronic Packaging Materials Based on Ternary Systems of Benzoxazine, Epoxy, and Phenolic Resins」, Polymer, 41, 7941~49 (2000) ; 及び H. Kimura, et al., 「New Thermosetting Resin from Bisphenol A-based Benzoxazine and Bisoxazoline」, J. Appl. Polym. Sci., 72, 1551~58 (1999) 参照）。

20

【0003】

30

米国特許第 4,501,864 号（Higginbottom）は、ポリ（3,4-ジヒドロ-3-置換-1,3-ベンゾオキサジン）と反応性ポリアミンとを含む硬化性組成物について報告しているが、このポリアミンは、少なくとも二官能性であり、その反応基は一級又は二級アミンであり、ポリ（ジヒドロベンゾオキサジン）は、約 1 当量の二級アミン、約 1 当量のフェノール、及び約 2 当量のホルムアルデヒドの反応生成物である。

【0004】

米国特許第 7,517,925 号（Dershem, et al.）は、ベンゾオキサジン化合物及びそれから調製される熱硬化性樹脂組成物について記載している。この組成物は、マイクロエレクトロニクスパッケージ内の界面における接着力を高めたり、硬化時の収縮を低減したり、熱膨張係数（CTE）を低下させたりするために有用であるとされている。

40

【0005】

米国特許第 7,053,138 号（Magendie, et al.）は、プリプレグ及びラミネートの製造におけるベンゾオキサジン、及び熱可塑性又は熱硬化性樹脂を含む組成物について記載している。この組成物から、高いガラス転移温度を有する防災積層樹脂が得られるとされている。

【0006】

米国特許第 6,376,080 号（Gallo）は、ベンゾオキサジン及び複素環式ジカルボン酸を含む成形組成物を、成形組成物を硬化させてポリベンゾオキサジンを形成するのに十分な温度まで加熱することを含む、ポリベンゾオキサジンを調製する方法につい

50

て記載している。この組成物は、硬化後の体積変化がほぼゼロであるとされている。

【0007】

米国特許第6,207,586号(Ishida, et al.)は、ベンゾオキサジンモノマーのポリマーへの重合は、オキサジン環を別の構造、例えば、直鎖ポリマー又はより大きな複素環に変換するイオン性開環重合であると考えられると記載している。連鎖移動工程は、生じるポリマーの分子量を制限し、いくつかの分岐を生じさせると考えられる。FTIR(フーリエ変換赤外)分析は、オキサジン環のポリマーへの変換をモニタして、異なる温度における重合速度を推定するために用いられることが多い。NMR(核磁気共鳴)分光法も、ベンゾオキサジンモノマーのポリマーへの変換をモニタするために用いることができる。

10

【0008】

エポキシ接着剤は、構造用接着剤用途で広く用いられており、要求の厳しい多くの工業用途に適している。しかし、エポキシは、制限された高温安定性、高吸湿性、収縮性、及び重合時の大きな発熱を含む、その用途を制限する多くの顕著な欠点を有する。

【0009】

エポキシにおける制限の多くを克服するために、ポリベンゾオキサジンが提案された。ポリベンゾオキサジンは、硬化時の発熱が少なく、収縮が少なく、より高い熱安定性を有し、副生成物が少なく、かつベンゾオキサジンから容易に調製することができ、ベンゾオキサジンは、高収率でアミン、ホルムアルデヒド、及びフェノールから容易に調製される。しかし、ポリベンゾオキサジンを調製する現在の方法は、比較的高い温度を必要とし、典型的には脆性で高度に架橋されたポリマーが生じる。

20

【0010】

重合温度を低下させようとする試みには、さまざまなフェノール又はルイス酸促進剤の添加、あるいはベンゾオキサジンとエポキシド又はフェノール-ホルムアルデヒド等の他のモノマーとの共重合が含まれていた。しかし、得られるポリベンゾオキサジン-エポキシハイブリッドは、エポキシの制限の多くを保持し続けており、かつエポキシの強靱性等の多くの望ましい特徴が失われている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本開示は、新規ベンゾオキサジン/エポキシ/アミン付加物を目的とする。更に、本開示は、ベンゾオキサジン化合物とエポキシ化合物の混合物を一級又は二級アミン化合物と反応させることを含む付加物の調製方法を目的とし、この反応によりオキサジン環の開環が生じ、結果としてアミノメチルアミノフェノール化合物の混合物が得られ、この混合物は更にエポキシ化合物と反応し得る。独立して、アミン化合物環はエポキシ環を開環する。本ベンゾオキサジン/エポキシ/アミン付加物は、硬化して、コーティング、シーラント、接着剤及び多くの他の用途において有用な硬化済み組成物を生じ得る。本開示は、ベンゾオキサジン化合物と、一級又は二級アミン化合物と、エポキシ化合物と、を含む硬化性組成物を更に提供し、これは硬化させると接着剤、コーティング及び結合用途において有用である。予期せぬことに、アミン化合物は独立して、ベンゾオキサジン及びエポキシ化合物の開環に寄与する。

30

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

ベンゾオキサジン/エポキシ/アミン付加物の調製プロセスにおいて、出発材料はそれぞれ一官能性又はそれ以上の官能性を有する。ベンゾオキサジンはモノ又はそれ以上のベンゾオキサジンであり得、アミン化合物はモノ又はそれ以上のアミンであり得、エポキシ化合物はモノ又はそれ以上のエポキシ化合物であり得る。エポキシ及びアミン化合物のうちの少なくとも1つは、多官能性化合物、すなわち、ポリエポキシ又はポリアミンでなければならない。

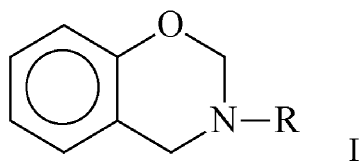
【0013】

50

本明細書で使用する時、用語「ベンゾオキサジン」は、特徴的なベンゾオキサジン環を有する化合物及びポリマーを含む。例示するベンゾオキサジン基において、Rは、モノ-又はポリアミンの残基である。

【0014】

【化1】



10

式中、Rは、(ヘテロ)アルキル及び(ヘテロ)アリール基を含む、(ヘテロ)ヒドロカルビル基を表す。

【0015】

本明細書で使用する時、「アルキル」は、直鎖、分岐鎖、及び環状アルキル基を含み、非置換及び置換アルキル基の両方を含む。特に指定がない限り、アルキル基は、典型的には、1~20個の炭素原子を含有する。本明細書で使用する時、「アルキル」の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、イソブチル、t-ブチル、イソプロピル、n-オクチル、n-ヘプチル、エチルヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、アダマンチル、及びノルボルニルなどが挙げられるが、これらに限定されない。特に注記がない限り、アルキル基は、一価又は多価であり得る。

20

【0016】

本明細書で使用する時、用語「ヘテロアルキル」は、独立してS、O、及びNから選択される1つ以上のヘテロ原子を有する直鎖、分岐鎖、及び環状アルキル基、非置換及び置換アルキル基の両方を含む。別途記載のない限り、ヘテロアルキル基は、典型的には、1~20個の炭素原子を含有する。「ヘテロアルキル」は、下記「ヘテロ(ヘテロ)ヒドロカルビル」の部分集合である。本明細書で使用する時、「ヘテロアルキル」の例としては、メトキシ、エトキシ、プロボキシ、3,6-ジオキサヘプチル、3-(トリメチルシリル)-プロピル、4-ジメチルアミノブタニル等が挙げられるが、これらに限定されない。特に注記がない限り、ヘテロアルキル基は、一価又は多価であり得る。

30

【0017】

本明細書で使用する時、「アリール」は、6~18個の環原子を含有する芳香族であり、縮合環を含有してもよく、これは、飽和であっても、不飽和であっても、芳香族であってもよい。アリール基の例としては、フェニル、ナフチル、ピフェニル、フェナンスリル、及びアントラシルが挙げられる。ヘテロアリールは、窒素、酸素、又は硫黄等の1~3個のヘテロ原子を含有するアリールであり、縮合環を含有してもよい。ヘテロアリールのいくつかの例は、ピリジル、フラニル、ピロリル、チエニル、チアゾリル、オキサゾリル、イミダゾリル、インドリル、ベンゾフラニル、及びベンズチアゾリルである。別途記載のない限り、アリール及びヘテロアリール基は、一価であっても多価であってもよい。

40

【0018】

本明細書で使用する時、「(ヘテロ)ヒドロカルビル」は、(ヘテロ)ヒドロカルビルアルキル及びアリール基、並びにヘテロ(ヘテロ)ヒドロカルビルヘテロアルキル及びヘテロアリール基を含み、後者は、エーテル又はアミノ基等の1つ以上のカテナリー酸素ヘテロ原子を含む。(ヘテロ)ヒドロカルビルは、所望により、エステル、アミド、尿素、ウレタン、及びカーボネート官能基を含む1つ以上のカテナリー(鎖内)官能基を含有してもよい。別途記載のない限り、非ポリマー(ヘテロ)ヒドロカルビル基は、典型的に、1~60個の炭素原子を含有する。本明細書で使用する時、このような(ヘテロ)ヒドロカルビルのいくつかの例は、上記「アルキル」、「ヘテロアルキル」、「アリール」、及び「ヘテロアリール」について記載したものに加えて、メトキシ、エトキシ、プロボ

50

キシ、4 - ジフェニルアミノブチル、2 - (2' - フェノキシエトキシ) エチル、3, 6 - ジオキサヘブチル、3, 6 - ジオキサヘキシル - 6 - フェニルが挙げられるが、これらに限定されない。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】実施例 E - 1、CE - 2、CE - 3 及び CE - 5 の DSC 硬化トレース。

【図2】実施例 E - 2、CE - 2、CE - 4 及び CE - 6 の DSC 硬化トレース。

【図3】超酸を加えた際の及び加えなかった際の、実施例 1、11 及び 12 の DSC 硬化トレース。

【図4】超酸を加えた際の及び加えなかった際の、実施例 2、13 及び 14 の DSC 硬化トレース。

10

【図5】実施例 18、19 及び 20 の損失正接データ。

【図6】実施例 E - 19 のアミン硬化済みエポキシ / ベンゾオキサジン組成物の 300 における等温質量損失。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本開示は、アミノ化合物と、ベンゾオキサジン化合物とエポキシ化合物の混合物と、の反応により調製される新規ベンゾオキサジン / エポキシ / アミン付加物を目的とする。この付加物は、アミンによるオキサジン環の開環及びアミノ化合物によるエポキシ基の開環から得られる特徴的な基を有するものとして特徴付けられる。ベンゾオキサジン / アミン付加物は、アミノメチルアミノフェノール化合物の混合物として説明され得、この混合物はオリゴマー又はポリマーであり得る。オキサジンの開環から生じるフェノール基は、更に反応して、エポキシ基を開環し得る。

20

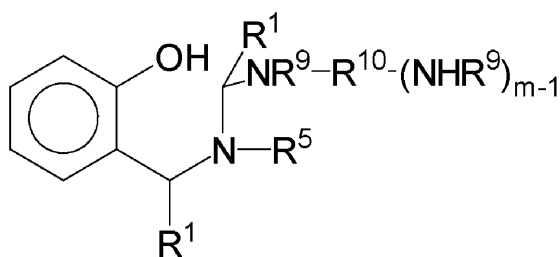
【0021】

例示されているベンゾオキサジン開環構造中で、 R^5 はモノ - 又はポリアミンの残基であり、 R^{10} はモノ - 又はポリチオール残基であり、及び R^1 はアルデヒドの残基である。

【0022】

【化2】

30



I I

式中、

各 R^1 は、H 又はアルキル基であり、かつ脂肪族アルデヒドの残基であり、

40

R^5 は、モノ - 又はポリアミンであってもよい、一級アミノ化合物の (ヘテロ) ヒドロカルビル残基であり、

R^9 は、H 又はアリール及びアルキルを含むヒドロカルビル基であり、

R^{10} は (ヘテロ) ヒドロカルビル基であり、

m は 1 ~ 6 である。

【0023】

- $NR^9 - R^{10} - (NHR^9)_m - 1$ 部分は、出発ベンゾオキサジン化合物及び独立してエポキシ化合物を開環及び硬化するのに使用されるアミノ化合物の残基を表すと理解される。

【0024】

50

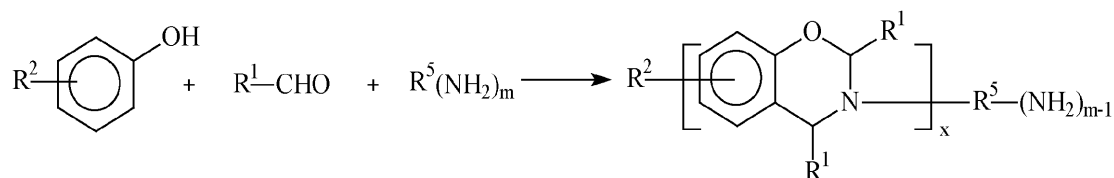
本明細書で使用する時、用語「残基」は、記述されている式中の結合している官能基又は結合している基を除去（又は反応）した後に残る基の（ヘテロ）ヒドロカルビル部分を定義するために用いられる。例えば、ブチルアルデヒド C_4H_9-CHO の「残基」は、一価アルキル C_4H_9- である。ヘキサメチレンジアミン $H_2N-C_6H_{12}-NH_2$ の残基は、二価アルキル $-C_6H_{12}-$ である。フェレンジアミン $H_2N-C_6H_4-NH_2$ の残基は、二価アリール $-C_6H_4-$ である。ジアミノポリエチレングリコール $H_2N-(C_2H_4O)_{1\sim20}-C_2H_4-NH_2$ の残基は、二価（ヘテロ）ヒドロカルビルポリエチレングリコール $-(C_2H_4O)_{1\sim20}-C_2H_4-$ である。

【0025】

ベンゾオキサジン-エポキシ付加物の調製では、任意のベンゾオキサジン化合物が使用され得る。ベンゾオキサジンは、フェノール化合物と脂肪族アルデヒドと一級アミン化合物とを組み合わせることによって調製することができる。参照により本明細書に組み込まれている、米国特許第5,543,516号 (Ishida) は、ベンゾオキサジンを形成する無溶媒法を記述している。米国特許第7,041,772号 (Aizawa et al.) は、フェノール化合物、アルデヒド化合物及び一級アミンを有機溶媒の存在下において反応させて、ベンゾオキサジン樹脂を合成する工程、及び生成される凝縮水及び有機溶媒を加熱及び減圧下で系から除去する工程を含む、ベンゾオキサジン樹脂を製造するための方法を述べている。一、二及びそれ以上の官能性のベンゾオキサジンを製造するための他の好適な反応スキームは、N. N. Ghosh et al., Polybenzoxazine - new high performance thermosetting resins: synthesis and properties, Prog. Polym. Sci. 32 (2007), pp. 1344~1391に記載されている。出発ベンゾオキサジン化合物を生成する1つの好適な方法は、以下の反応スキームによって示される。

【0026】

【化3】



III

式中、

各 R^1 は、H又はアルキル基であり、かつ脂肪族アルデヒドの残基であり、

R^2 は、H、共有結合、又は多価（ヘテロ）ヒドロカルビル基、好ましくはH、共有結合、又は二価アルキル基であり、

R^5 は、一級アミノ化合物 $R^5(NH_2)_m$ （式中、 m は1~6である）の（ヘテロ）ヒドロカルビル残基であり、

x は少なくとも1である。示された遊離アミノ基は更に反応して、追加のベンゾオキサジン基を生じ得ると理解される。

【0027】

単純化するためにモノフェノールを例示する。モノ-又はポリフェノール化合物を用いてよい。制限なく更に置換され得るフェノール化合物が望ましい。例えば、フェノール化合物の3、4、及び5位は、水素であってもよく、あるいはアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、アルコキシ、アルコキシアルキレン、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシル、ハロアルキル、カルボキシル、ハロ、アミノ、アミノアルキル、アルキルカルボニルオキシ、アルキルオキシカルボニル、アルキルカルボニル、アルキルカルボニルアミノ、アミノカルボニル

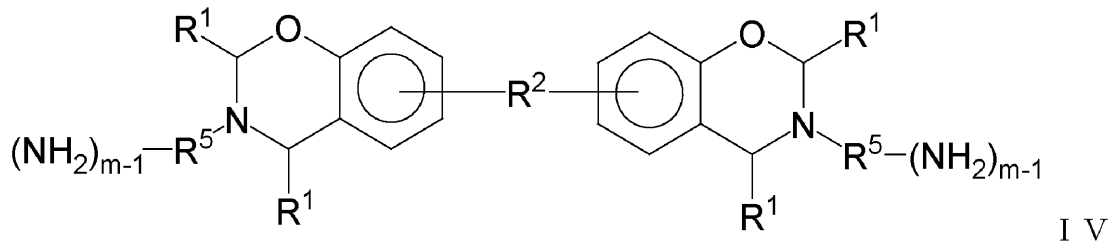
、アルキルスルホニルアミノ、アミノスルホニル、スルホン酸、又はアルキルスルホニル等の他の好適な置換基で置換されてもよい。ヒドロキシル基に対してオルト位のうちの少なくとも1つは、ベンゾオキサジン環形成を促進するために非置換であることが望ましい。

【0028】

式IIIの R^2 基に関しては、多数のフェノール化合物が想到される。 R^2 は、H、ビフェニル型フェノール化合物を表す共有結合「-」であってもよく、又は R^2 はアリール環を連結する二価脂肪族基であってもよい。例えば、 R^2 はビスフェノール-Aから誘導される二価イソプロピル基であってもよく、一般に以下の通りに図示される：

【0029】

【化4】



式中、

各 R^1 は、H又はアルキル基であり、かつ脂肪族アルデヒドの残基であり、

R^2 は、H、共有結合、又は多価（ヘテロ）ヒドロカルビル基、好ましくはH、共有結合、又は二価アルキル基であり、

R^5 は、一級アミノ化合物 $R^5(NH_2)_m$ （式中、 m は1～6である）の（ヘテロ）ヒドロカルビル残基である。示された遊離アミノ基は更に反応して、追加のベンゾオキサジン基を生じ得ると理解される。

【0030】

フェノール化合物のアリール環は、示されるフェニル環であってもよく、又はナフチル、ビフェニル、フェナンスリル、及びアントラシルから選択してもよい。フェノール化合物のアリール環は、窒素、酸素、又は硫黄等の1～3個のヘテロ原子を含有するヘテロアリール環を更に含んでもよく、縮合環を含有してもよい。ヘテロアリールのいくつかの例は、ピリジル、フラニル、ピロリル、チエニル、チアゾリル、オキサゾリル、イミダゾリル、インドリル、ベンゾフラニル、及びベンズチアゾリルである。

【0031】

一官能性フェノールの例としては、フェノール、クレゾール、2-プロモ-4-メチルフェノール、2-アリフェノール、4-アミノフェノール等が挙げられる。二官能性フェノール（ポリフェノール化合物）の例としては、フェノールフタレイン、ビフェノール、4-4'-メチレン-ジ-フェノール、4-4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビスフェノール-A、1,8-ジヒドロキシアントラキノン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,2'-ジヒドロキシアゾベンゼン、レゾルシノール、フルオレンビスフェノール等が挙げられる。三官能性フェノールの例は、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン等を含む。

【0032】

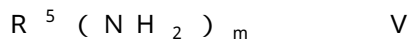
ベンゾオキサジン出発物質の調製において用いられるアルデヒド反応物質としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ポリオキシメチレン；並びに一般式 R^1CHO （式中、 R^1 は、H又はアルキル基である）を有するアルデヒドが挙げられ、このようなアルデヒドの混合物を含み、望ましくは、1～12個の炭素原子を有する。 R^1 基は、直鎖若しくは分枝鎖、環式若しくは非環式、飽和若しくは不飽和、又はこれらの組み合わせであってもよい。他の有用なアルデヒドとしては、クロトンアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、及びヘプタアルデヒドが挙げられる。

【 0 0 3 3 】

出発ベンゾオキサジンの調製において有用なアミノ化合物は、置換又は非置換、少なくとも1つの一級アミン基を有する一置換、二置換、又はより多置換の(ヘテロ)ヒドロカルビルアミンであってよい。アミンは、脂肪族又は芳香族アミンであってよい。それは、例えば、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、又はヘテロアラルキル等の基で置換されてもよい。アニリンなどの芳香族アミンから誘導されるベンゾオキサジンは、例えば、対応する反応温度により示されるように、脂肪族アミンから誘導されるベンゾオキサジンよりもチオール反応試薬に対して低反応性であるということが観察された。

【 0 0 3 4 】

出発ベンゾオキサジン化合物の調製において有用なアミンとしては、以下の式のもものが挙げられる：



【 0 0 3 5 】

例えば、(ヘテロ)ヒドロカルビルモノアミン及びポリアミンが挙げられる。 R^5 は、価数mを有する(ヘテロ)ヒドロカルビル基であってよく、かつ少なくとも1つの一級アミン基を有するモノ-、ジ-、又はより高級なアミンの残基である。 R^5 は、アルキル、シクロアルキル、又はアリールであってよく、mは1~4である。 R^5 は、好ましくは、一価及び多価(ヘテロ)ヒドロカルビルである(すなわち、1~30個の炭素原子を有するアルキル及びアリール化合物、あるいは1~20個のヘテロ原子の酸素を有するヘテロアルキル及びヘテロアリールを含む(ヘテロ)ヒドロカルビルから選択される)。一般に、芳香族アミンから誘導されるベンゾオキサジン(R^5 = アリール)は、より反応性である。

【 0 0 3 6 】

1つの実施形態では、 R^5 は、非ポリマー脂肪族、脂環式、芳香族又は1~30個の炭素原子を有するアルキル置換芳香族部分を含む。別の実施形態では、 R^5 は、ペンダント又は末端反応性-NH₂基を有するポリマーポリオキシアルキレン、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリ(メタ)アクリレート、ポリスチレン、又はポリシロキサンポリマーを含む。有用なポリマーとしては、例えば、アミン末端オリゴ-及びポリ-(ジアリール)シロキサン、並びに(ジアルキル)シロキサンアミノ末端ポリエチレン又はポリプロピレン、並びにアミノ末端ポリ(アルキレンオキシド)が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

任意の一級アミンを用いてよい。有用なモノアミンとしては、例えば、メチル-、エチル-、プロピル-、ヘキシル-、オクチル、ドデシル-、ジメチル-、メチルエチル-、及びアニリンが挙げられる。用語「ジ-又はポリアミン」は、少なくとも2つの一級アミン基を含有する有機化合物を指す。脂肪族、芳香族、脂環式、及びオリゴマー性のジ-及びポリアミンは、全て、本発明の実施において有用であると考えられる。有用なジ-又はポリアミンの代表的な部類は、4,4'-メチレンジアニリン、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、及びポリオキシエチレンジアミンである。有用なジアミンとしては、N-メチル-1,3-プロパンジアミン、N-エチル-1,2-エタレンジアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、ペンタエチレンヘキサアミン、エチレンジアミン、N-メチルエタノールアミン、及び1,3-プロパンジアミンが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

有用なポリアミンの例としては、少なくとも3つのアミン基を有するポリアミンであって、3つのアミノ基の少なくとも1つが一級であり、残りが、一級、二級、又はこれらの組み合わせであってよいポリアミンが挙げられる。例としては、 $H_2N(CH_2CH_2NH)_1 \sim 10H$ 、 $H_2N(CH_2CH_2CH_2CH_2NH)_1 \sim 10H$ 、 $H_2N(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH)_1 \sim 10H$ 、 $H_2N(CH_2)_3NHCH_2CH=CHCH_2NH(CH_2)_3NH$ 、 $H_2N(CH_2)_2$ 、 $H_2N(CH_2)_4NH(CH_2)_3NH_2$ 、

$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 、及び $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ 、並びに、エチレンイミン（すなわち、アジリジン）の直鎖又は分枝鎖（デンドリマーを含む）ホモポリマー及びコポリマーといったポリマーポリアミンが挙げられる。多くのこのような化合物は、例えば、Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) 又は Pfaltz and Bauer, Inc. (Waterbury, Conn) などの一般的な化学品供給元から入手することができるか、又は入手可能である。

【0039】

10

名称を挙げたものなどの、多くのジ - 及びポリアミンが市販されており、例えば Huntsman Chemical (Houston, Tex) から入手可能なものが挙げられる。最も好ましいジ - 又はポリアミンとしては、脂肪族ジ - 及びトリアミン又は脂肪族ジ - 若しくはポリアミン、より具体的には、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ドデカンジアミン等のような2又は3つの一級アミノ基を有する化合物が挙げられる。

【0040】

他の有用なアミンとしては、グリシン、アラニン、及びロイシンなどのアミノ酸、並びにこれらのメチルエステル、エタノールアミン、3 - アミノプロパノール、及び4 - アミノブタノールなどのアミノアルコール、エチレングリコール及びジエチレングリコールを含有するポリアミノエーテル (Jeffamine (商標) ジアミンなど)、並びにジアリルアミン及びアリルメチルなどのアルケニルアミンが挙げられる。

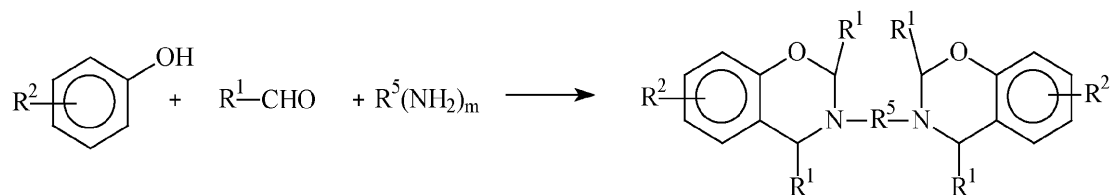
20

【0041】

モノアミンは、アルデヒド及びフェノール化合物と環化して、モノ - ベンゾオキサジン化合物を生成するが、ジ - 又はより高級なアミンは環化して、ジ - 及びポリ - ベンゾオキサジン化合物を生成することを理解されたい。例えば、ジアミン（以下のスキームVIにおいて $m = 2$ ）は、ジ - ベンゾオキサジンを生成する。

【0042】

【化5】



30

VI

式中、各 R^1 は、H又はアルキル基であり、かつ脂肪族アルデヒドの残基であり、
 R^2 は、H、共有結合、又は多価（ヘテロ）ヒドロカルビル基、好ましくはH、共有結合、又は二価アルキル基であり、
 R^5 は、一級アミノ化合物の（ヘテロ）ヒドロカルビル残基であり、
 m は2である。

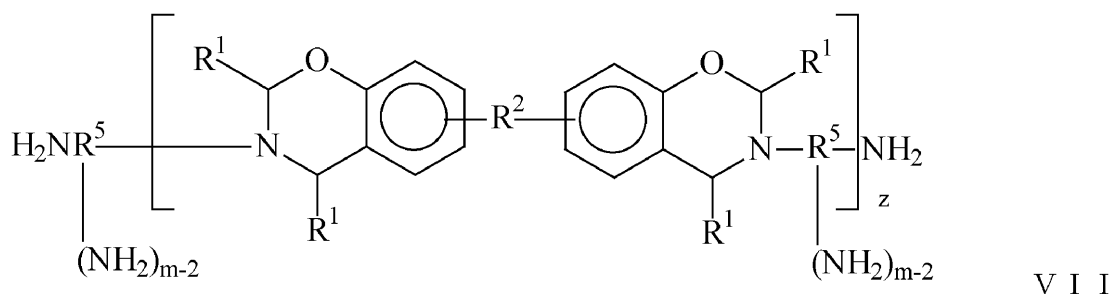
40

【0043】

ポリアミン及びポリフェノールが調製において使用される場合、ポリベンゾオキサジンが生じる。本明細書で使用するとき、用語「ポリベンゾオキサジン」は、ベンゾオキサジン環を2個以上有する化合物を指す。用語「ポリ（ベンゾオキサジン）」は、ベンゾオキサジン化合物の酸触媒開環及び単独重合から生じるポリマーを指す。

【0044】

【化 6】



10

式中、

R^1 のそれぞれは H 又はアルキル基であり、

R^2 は、共有結合、又は二価（ヘテロ）ヒドロカルビル基であり、

m は 2 ~ 4 であり、

z は少なくとも 2 であり、

R^5 は一級ジアミノ化合物の二価（ヘテロ）ヒドロカルビル基である。

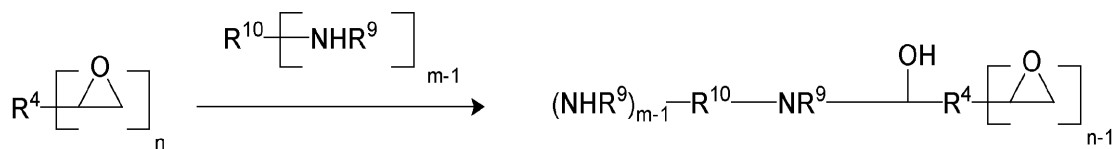
【0045】

付加物は、部分的には、以下のスキーム X I I I においてエポキシ化合物の開環により、形成される：

【0046】

20

【化 7】



式中、 R^4 は、価数 n を有する（ヘテロ）ヒドロカルビルであり、 n は 1 ~ 6 であり、

R^9 は、H 又はアリール及びアルキルを含むヒドロカルビル基であり、

R^{10} は（ヘテロ）ヒドロカルビル基であり、

m は 1 ~ 6 である。

30

【0047】

本発明の組成物において利用できるポリエポキシ化合物としては脂肪族及び芳香族ポリエポキシドが挙げられるが、グリシジル脂肪族エポキシドが好ましい。芳香族ポリエポキシドは、少なくとも 1 つの芳香環構造、例えばベンゼン環と、2 つ以上のエポキシ基とを含有する化合物である。好ましい芳香族ポリエポキシドとしては、多価フェノールのポリグリシジルエーテル（例えば、ビスフェノール A 誘導体樹脂、エポキシクレゾール - ノボラック樹脂、ビスフェノール F 誘導体樹脂、エポキシフェノール - ノボラック樹脂）及び芳香族カルボン酸のグリシジルエステルが挙げられる。最も好ましい芳香族ポリエポキシドは、多価フェノールのポリグリシジルエーテルである。

【0048】

40

本発明の組成物において利用できる脂肪族ポリエポキシドの代表例としては、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ンカルボキシレート、3, 4'-エポキシシクロヘキシルオキシラン、2 - (3', 4'-エポキシシクロヘキシル) - 5, 1H - スピロ - 3H - 4H - エポキシシクロヘキサン - 1, 3 - ジオキサン、ビス(3, 4'-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、リノール二量体酸のジグリシジルエステル、1, 4 - ビス(2, 3 - エポキシプロポキシ)ブタン、4 - (1, 2 - エポキシエチル) - 1, 2 - エポキシシクロヘキサン、2, 2 - ビス(3, 4 - エポキシシクロヘキシル)プロパン、グリセロールなどの脂肪族ポリオール、及びこれらの混合物が挙げられる。

50

【 0 0 4 9 】

本発明の組成物において利用できる芳香族ポリエポキシドの代表例としては、芳香族カルボン酸のグリシジルエステル（例えば、フタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、トリメリット酸トリグリシジルエステル及びピロメリット酸テトラグリシジルエステル及びこれらの混合物）、N - グリシジリアルミノベンゼン（例えば、N , N - ジグリシジルベンゼンアミン、ビス（N , N - ジグリシジル - 4 - アミノフェニル）メタン、1 , 3 - ビス（N , N - ジグリシジリアルミノ）ベンゼン及びN , N - ジグリシジル - 4 - グリシジリアルオキシベンゼンアミン及びこれらの混合物）、並びに、多価フェノールのポリグリシジル誘導体（例えば、2 , 2 - ビス - （4 - （2 , 3 - エポキシプロポキシ）フェニルプロパン）、多価フェノールのポリグリシジリエーテル（例えば、テトラキス（4 - ヒドロキシフェニル）エタン、ピロカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルメタン、4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルジメチルメタン、4 , 4 ' - ジヒドロキシ - 3 , 3 ' - ジメチルジフェニルメタン、4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルメチルメタン、4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルシクロヘキサン、4 , 4 ' - ジヒドロキシ - 3 , 3 ' - ジメチルジフェニルプロパン、4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルスルホン及びトリス - （4 ' - ヒドロキシフェニル）メタン）、ノボラックのポリグリシジリエーテル（酸触媒の存在下でのアルデヒドとの、一価又は多価フェノールの反応生成物）、及び米国特許第3 , 0 1 8 , 2 6 2号及び同第3 , 2 9 8 , 9 9 8号に記載の誘導体、並びに、Hand book of Epoxy Resins（Lee and Neville , McGraw - Hill Book Co . , New York（1967））に記載の誘導体、並びにこれらの混合物が挙げられる。

10

20

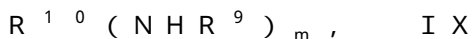
【 0 0 5 0 】

ポリエポキシ化合物の好ましい部類は、多価アルコール（特にポリフェノール）のポリグリシジリエーテルである。グリシジリアルエポキシ化合物は一般に、アミンに対して脂環式エポキシ化合物よりも反応性である。一部の好ましい実施形態では、エポキシ化合物は、一般に、170 ~ 約4 , 000、好ましくは170 ~ 1 , 000のエポキシ当量（EW）を有する。エポキシ当量（EW）は、エポキシ（オキシラン）官能基の1グラム当量を含有するエポキシ官能性化合物のグラム量として定義される。

【 0 0 5 1 】

ベンゾオキサジン環は、アミン化合物により更に開環される。有用なアミン化合物は、以下の式の一級及び二級アミンに対応する：

30



【 0 0 5 2 】

例えば、一級及び二級の、（ヘテロ）ヒドロカルビルモノアミン及びポリアミンが挙げられる。R¹⁰は、価数mを有する（ヘテロ）ヒドロカルビル基であってよく、かつ少なくとも1つの一級アミン基を有するモノ - 、ジ - 、又はより高級なアミンの残基である。R¹⁰は、アルキル、シクロアルキル、又はアリールであってよく、mは1 ~ 4である。R¹⁰は、好ましくは、一価及び多価（ヘテロ）ヒドロカルビルである（すなわち、1 ~ 30個の炭素原子を有するアルキル及びアリール化合物、あるいは1 ~ 20個のヘテロ原子の酸素を有するヘテロアルキル及びヘテロアリールを含む（ヘテロ）ヒドロカルビルから選択される）。各R⁹は独立して、H又はアリール及びアルキルを含むヒドロカルビル基であり、mは1 ~ 6である。

40

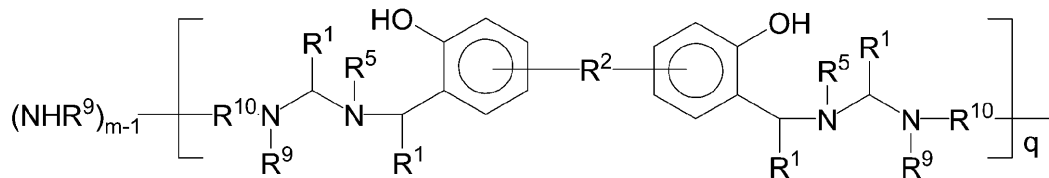
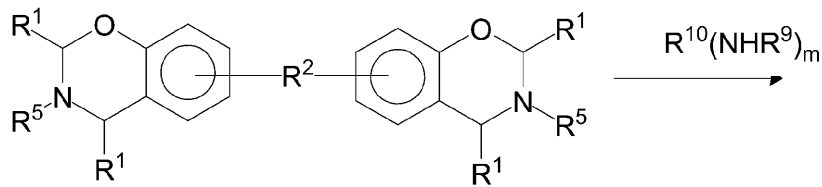
【 0 0 5 3 】

ベンゾオキサジンの調製（スキームVI、上記）において使用されるものに対応する一級及び二級アミンがまた、エポキシ化合物と組み合わせることにより開環反応において有用であることが当業者には明らかである。ベンゾオキサジン及びエポキシ環の開環において有用なアミン化合物としては、上記のものが挙げられる。脂肪族アミンは、芳香族アミンよりも反応性の強い求核剤であり、芳香族アミンよりも低温にてベンゾオキサジンを開環することが観察される。

【 0 0 5 4 】

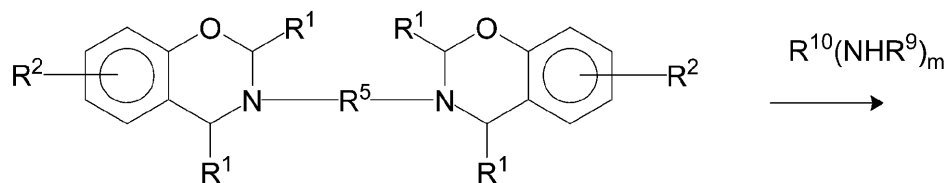
50

【化 8】

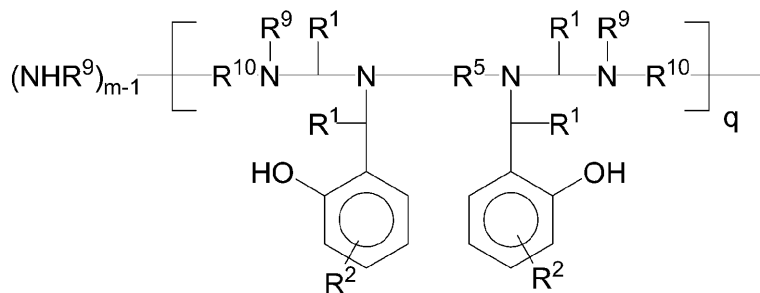


10

X
又は



20



30

X I

式中、

各 R^1 は、H 又はアルキル基であり、かつ脂肪族アルデヒドの残基であり、

R^2 は、H、共有結合、又は多価（ヘテロ）ヒドロカルビル基、好ましくは H、共有結合、又は二価アルキル基であり、

R^5 は、一級アミノ化合物の（ヘテロ）ヒドロカルビル残基であり、

R^8 は（ヘテロ）ヒドロカルビル基であり、

Z は - S - 又は - NR⁹ の混合物であり、式中、各 R^9 は H 又はアリール及びアルキルを含むヒドロカルビル基であり、

40

p は 1 ~ 6 であり、

q は少なくとも 1、好ましくは少なくとも 2 である。

【 0 0 5 5 】

開環の DSC 発熱データは、脂肪族アミンが芳香族アミンよりも反応性であると示唆する。芳香族アミンから誘導されるベンゾオキサジンは、一級脂肪族アミン求核剤により、100 ~ 130 の範囲で急激な発熱を伴って開環する。プレnstेटド酸を添加すると発熱ピークはより低温に移行し、この移行の程度は酸強度に関連する。それゆえに、ペンタハロアンチモネートなどの超酸を添加することで硬化ピークを 80 に近付けることが可能である。

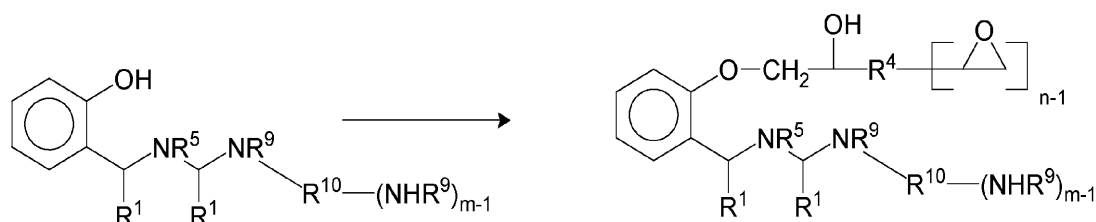
50

【 0 0 5 6 】

ベンゾオキサジン及びエポキシ環の開環に加えて、ベンゾオキサジンの開環からのフェノール中間体は更に反応して追加のエポキシ基を開環し得る。

【 0 0 5 7 】

【化 9】



10

X I I

【 0 0 5 8 】

スキーム X 及び X I 並びに本明細書に記載の他のスキームにおいて、生成物が遊離エポキシ（又はヒドロキシル）とアミン基の混合物を示すことに留意されたい。以降の反応に利用可能である、出発材料中に存在する全てのエポキシ及びアミン基を説明するのに、この表示が使用される。このように、ビス - ベンゾオキサジンと、アミン化合物（X I I）との反応が開始し、この初期の反応生成物は、追加のベンゾオキサジン基及び / 又はエポキシ基との更なる反応に利用可能であり得る、「m - 1」個のアミノ基を有する。独立して、アミン化合物（X I I）はエポキシ化合物（V I I）と反応し、この初期の反応生成物は、更なる反応に利用可能な「n - 1」個のエポキシ基及び「m - 1」個のアミン基を有する。更に、ポリアミンのために出発物質のベンゾオキサジンを調製し、そして、R⁵基を追加のベンゾオキサジン基に結合してもよい。

20

【 0 0 5 9 】

更に、組成物が少なくとも1つの多官能性エポキシ化合物又はアミン化合物を有すると、ポリマー反応生成物が生じることに留意されたい。

【 0 0 6 0 】

アミン、ベンゾオキサジン及びエポキシ化合物の混合物は、エポキシ基とベンゾオキサジン基との合計に対するアミン基のモル比が2 : 1 ~ 1 : 10、好ましくは1 : 1 ~ 1 : 2であるような量で使用される。混合物中のエポキシ当量とベンゾオキサジン当量の比は、50 : 1 ~ 1 : 5である。一級アミンは2モル当量を有し、二級アミンは1モル当量を有すると理解される。

30

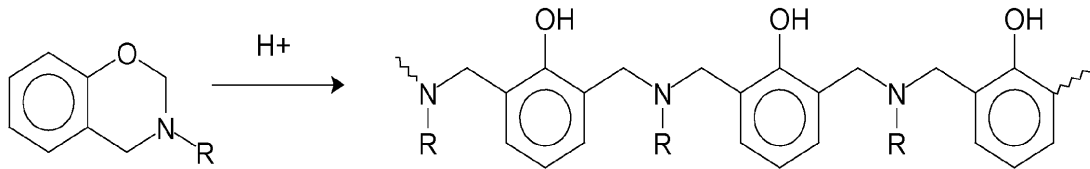
【 0 0 6 1 】

一部の実施形態では、未反応のベンゾオキサジンは、下記に示されるように、ベンゾオキサジン / エポキシ / アミン付加物及びポリ（ベンゾオキサジン）の共外延性の混合物又はポリマーネットワークを形成するので、過剰のベンゾオキサジンを有することが好ましい。このような実施形態では、ベンゾオキサジン基対アミンとエポキシ基の和のモル量比は、約1 : 1 : 1 ~ 50 : 1である。一般に、芳香族アミン（R = アリール）から誘導されるベンゾオキサジンは、脂肪族アミンよりも迅速に単独重合される。

40

【 0 0 6 2 】

【化 10】



XIII

【0063】

10

一部の実施形態では、過剰な未反応のエポキシはまた単独重合して、ベンゾオキサジン/エポキシ/アミン付加物及びポリ(エポキシド)の共外延性の混合物又はポリマーネットワークを形成するので、過剰のエポキシ化合物を有することが望ましい。このような実施形態では、エポキシ基対アミンとベンゾオキサジン基の和のモル量比は、約1:1:1~50:1である。

【0064】

スキームX及びXIの化合物は、ベンゾオキサジン化合物、アミン化合物及びエポキシ化合物を希釈せずに又は好適な溶媒中で組み合わせることにより、調製され得る。好適な溶媒としては反応試薬が好ましくは室温で溶解するものが挙げられる。溶媒は、反応試薬と非反応性であり、共反応試薬をその後に溶解するものを含んでもよい。好適な溶媒の例としてはブチルアセテート、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテルなどが挙げられる。チオール及びアミンに誘導される開環は発熱性であるので、加熱は通常不要である。

20

【0065】

所望ならば、酸触媒を使用して、ベンゾオキサジンの開環を促進してもよい。ルイス酸及びブレンステッド酸は、重合温度を低く始められること及び硬化に対応する発熱のピークの温度を低減することにより示されるように、ベンゾオキサジン及びエポキシ付加物のアミン硬化を促進する。好適な酸触媒としては、限定するものではないが、強い無機酸(例えば、塩酸、硫酸、リン酸及びこれらに類するもの)、及び有機酸(例えば、酢酸、パラ-トルエンスルホン酸及びシュウ酸)が挙げられる。酸触媒は、ベンゾオキサジン及びエポキシ反応試薬の量に対して2重量%以下、好ましくは1重量%以下、最も好ましくは0.5重量%以下の量で使用され得る。ペンタフルオロオロアンチモン酸のような超酸を使用して、ベンゾオキサジンの単独重合を生じさせてもよい。

30

【0066】

組成物は、コーティング(例えば、硬質表面コーティング及びパターンコーティング)として、接着剤(例えば、感圧接着剤及び構造接着剤)として、シーラントとして、並びに、電子装置及び他の基材用コーティングとして、使用され得る。未硬化又は部分的に硬化されている場合、ベンゾオキサジン組成物は、粘着性を含む感圧性接着特性を示す。一部の実施形態では、本開示は、その上にベンゾオキサジン-アミン/エポキシ付加物の硬化コーティングを有する基材を含むコーティングされた物品を提供する。

40

【0067】

組成物は、25~500マイクロメートル以上の有用な厚さで基材上にコーティングされてよい。コーティングは、ローラー、ディップ、ナイフ、又は押出コーティング等の任意の従来の手段によって行うことができる。硬化性組成物の溶液を用いてコーティングを促進してもよい。安定な厚さは、組成物の架橋前に所望のコーティング厚さを維持して、架橋組成物を形成するために必要である。

【0068】

有用な基材はどのような性質及び組成のものであってもよく、無機又は有機基材であってよい。有用な基材の代表的な例としては、セラミックス、ガラス、金属、天然及び人工石を含むシリカ質基材、織布及び不織布物品、熱可塑性及び熱硬化性を含む高分子材料(

50

例えば、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、スチレンアクリロニトリルコポリマー等のスチレンコポリマー、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート）、シリコン、塗料（アクリル樹脂ベースのもの等）、粉末コーティング（ポリウレタン又はハイブリッド粉末コーティング等）、及び木材、並びに前述の材料の複合材が挙げられる。

【0069】

本開示は、更に、接着テープの裏材等の好適な基材上に未硬化の又は部分的に硬化されたベンゾオキサジン組成物のコーティングを含む接着性物品を提供する。感圧接着性物品を調製するのに好ましい方法は、有用なコーティング粘度まで新規組成物を部分的に硬化させ、部分的に架橋された組成物を基材（例えば、テープの裏材）上にコーティングし、更に組成物を硬化させることを含む。有用なコーティング粘度は、一般的に、500～10,000cpsの範囲である。

10

【実施例】

【0070】

手順及び試験方法

特に指定される場合を除き、量は、当量（eq）で与えられる。当量は、反応分子のモル当たりの反応性基のモル数に基づく。したがって、2当量の二官能性反応物質は1モルのその反応物質を表し、1モルの三官能性反応物質は3当量のその反応物質を表す。触媒は、一官能性であるものとして、取り扱われる。

20

【0071】

所与の反応混合物の一部をアルミニウム製の開放DSCパンの中に配置し、示差走査熱量計（Seiko Instruments USA, Inc. (Torrance, California)）で25 から300 に10 /分で加熱して、示差走査熱量測定（DSC）を行った。重なり剪断力試験（OLS）を用いて、凝集力を測定した。重なり又は「重ね」剪断用試料は、Boeing Aircraft Company規格BAC-5555に従ってアノード処理された、4in×7in×0.063in（10cm×18cm×0.16cm）7075 T6裸アルミニウムを使用して作製した。アノード処理電圧は、22.5ボルトであった。試料は、ASTM試験方法D-1002に記載されているように作製した。具体的な熱コーティング条件は、各実施例において以下で説明するように変更した。

30

【0072】

一般に、約0.5in（1.3cm）×0.15mmの接着剤の細片を、スクレーパーを使用して、2つの被着材の各々の一端に適用した。直径75マイクロメートルのピアノ線3本をスペーサとして使用して、接着剤層の厚みを制御した。結合部を閉じ、縁部をテープ止めした。結合部をアルミホイルのシートと厚紙片との間に置いた。2枚の14lb（6.4kg）のスチールプレートを使用して圧力を印加し、接着剤を広げた。（各実施例に記載のように）接着剤を硬化させた後、大きい試料を幅1in（2.5cm）の小さい試料に細断し、0.5in²（3.2cm²）の接合領域を得た。6つのラップ剪断試料は、各々より大きな試料から得た。室温における破壊について、SINTECH引張試験機（MTS (Eden Prairie, Minnesota)）で、0.1in/分（0.25cm/分）のクロスヘッド変位速度を用いて結合を試験した。破壊荷重を記録した。接着面幅は、ノギスにて測定した。引用される重ね剪断力は、（2×破壊荷重）/（測定された幅）として計算される。平均（平均値）及び標準偏差は、6回の試験の結果から計算した。浮動ローラー剥離試験を用いて、接着剥離を判定した。

40

【0073】

下記の「Forest Products Laboratory (FPL) エッチング及びリン酸陽極酸化アルミニウム基材」における試験のために調製した長さ8インチ×幅3インチ×厚さ0.063インチ（長さ20.3cm×幅7.6cm×厚さ0.16cm）及び長さ10インチ×幅3インチ×厚さ0.025インチ（長さ25.4cm×幅7.6cm×厚さ0.064cm）の寸法の2024-T3裸アルミニウムのプライム処理

50

されたパネルを用いて、接着フィルムに対して浮動ローラー剥離 (FRP) 強度試験を行った。プライム処理されたパネルは、同じフィルム接着剤及び重なり剪断サンプルに使用される硬化サイクルを用いて共に接合され、次いで ASTM D - 3167 - 76 に従い以下の変更を加えて浮動ローラー剥離強度を評価した。0.5 インチ (1.27 cm) 幅の試験ストリップを、接合されたアルミニウムパネルの縦方向に沿って切り取った。6 インチ / 分 (15.2 cm / 分) の速度で作動する引張試験機を使用して、厚い基材から薄い基材を剥がし、結果を 1 インチ (2.54 cm) の幅に正規化した。

【0074】

Forest Products Laboratory (FPL) エッチング及びリン酸陽極酸化アルミニウム基材 (修正)

10

【0075】

上記のアルミニウム基材を以下のように処理してから接合した：

1) Martin Aerospace (Los Angeles, CA, USA) から入手可能な ISOPREP 44 のような苛性洗浄溶液中に $160 \pm 10^{\circ}\text{F}$ (71) にて 10 分間浸漬した。

2) シート (ラック内) を水道水のタンクに 10 分間浸した。

3) 水道水で 2 ~ 3 分間噴霧すすぎした。

4) 150°F (66°F) にて FPL エッチング (Forest Products Laboratory (Madison, Wisconsin, USA) により説明されているプロセスと同様の ASTM D - 2651 の最新版のセクション 7 による硫酸、ニクロム酸ナトリウム、及びアルミニウムの熱溶液; The Electrochemistry of the FPL (Forest Products Laboratory) Process and its Relationship to the Durability of Structural Adhesive Bonds, A. V. Pocius, The Journal of Adhesion, Volume 39, Issue 2 ~ 3, 1992 を参照されたい) のタンク内に 10 分間浸漬した。

20

5) 水道水で 3 ~ 5 分間噴霧すすぎした。

6) 周囲温度で 10 分間、次いで 150°F (71) の再循環する空気炉内で 30 分間ドリッブ乾燥させた。

【0076】

30

いずれの場合も、以下のようにパネルを更に処理した。エッチングしたパネルを、15 ボルトの電圧を 20 ~ 25 分間印加しながら 22 にてリン酸に浸漬することにより陽極酸化し、その後、水道水ですすいだ。ぬれたサンプル表面をほぼ水平にし、水膜を観察して、表面にぬれていない領域を生じる (これは表面の汚染を示す) 「水膜の破れ」がないかチェックした。この工程に続いて、室温にて 10 分間空気乾燥させ、強制空気オープン内で 66°F にて 10 分間オープン乾燥させた。処理から 24 時間以内に、得られた陽極酸化アルミニウムパネルをプライム処理した。陽極酸化パネルをアルミニウム用腐食抑制プライマー (3M Scotch-Weld (商標) Structural Adhesive Primer EW-5000、3M Company (St. Paul, Minnesota, USA) から入手可能) でプライム処理して、0.00010 ~ 0.00020 インチ (2.6 ~ 5.2 マイクロメートル) の乾燥プライマー厚さを得た。

40

【0077】

DMA サンプル調製

実施例 18 ~ 20 からの組成物をシリコン成形型に注型し、シリコン剥離ライナーでコーティングされた 2 枚の PET シートの間に挟んだ。この成形型は、動的機械分析用のサンプルを調製するために、厚さ約 1.5 mm の矩形に切断されたシート (幅約 5 mm × 長さ 30 mm) からなっていた。この組立体を次に 2 枚のガラスシートの間で型締めし、 100°F にて 60 分間、 180°F にて更に 60 分間硬化させておいた。型締めした組立体を次に室温に冷却し、次にサンプルを取り外し、Seiko DMS - 200 動的機械的分析装置の引張モードで 25°F ~ 300°F の温度範囲で 2 / 分にて加熱して処理した

50

。硬化したサンプルは、半透明で色がレモンイエローであった。

【 0 0 7 8 】

【 表 1 】

表 1 : 使用した材料

アミン-1(D230)	Jeffamine(登録商標)D230, Huntsman Chemical (The Woodlands, TX, USA)からのポリエーテルアミン。
アミン-2(IPDA)	BASF Corporation(Florham Park, NJ, USA)からのイソフェロンジアミン(Isopheronediamine)。
ベンゾオキサジン(BisABZ)	Araldite(登録商標)MT 35600, Huntsman Chemical (The Woodlands, TX, USA)からのビスフェノールAをベースとしたN-フェニルビスAベンゾオキサジン。
エポキシ-1(4221)	ERL 4221, Dow Chemical(Midland, MI, USA)からの脂環式エポキシ樹脂。
エポキシ-2(828)	EPON(商標)828, Hexion Specialty Chemicals (現在のMomentive Specialty Chemicals Inc.) (Columbus, OH, USA)からのビスフェノール-Aのジグリシジルエーテル(DGEBA)液体エポキシ樹脂。
エポキシ-3(MX-125)	KANE ACE(登録商標)MX-125, Kaneka Texas Corporation (Pasadena, TX, USA)からのコア-シェル粒子で強化したエポキシ-2。
エポキシ-4	DER6510-HT, Dow Chemical(Midland, MI, USA)からのグリシジリエポキシド樹脂。
Nacure(登録商標)7231	NACURE(登録商標)Super XC-7231触媒、エポキシ樹脂の急速硬化などの熱的に開始されるカチオン性重合のための六フッ化アンチモンアンモニウム「超酸」触媒。これは、King Industries Inc. (Norwalk, CT, USA)から入手可能である。
Paraloid(商標)2600	PARALOID(商標)EXL-2600, Dow Chemical Co. (Midland, MI, USA)からのブタジエンゴムをベースとした粉末形態のコア/シェル耐衝撃性改良剤。
p-TsOH	Sigma-Aldrich Corp. (St. Louis, MO, USA)から市販されているp-トルエンスルホン酸。
D230CS	Jeffamine(登録商標)D230中に予め分散されたParaloid(商標)2600コア-シェル(CS)粉末の1:1比の混合物

10

20

m o l = 官能基のモル(当量)

【 0 0 7 9 】

実施例(E)及び比較例(CE)を下表に要約し、以下のセクションでより詳細に説明する。

【 0 0 8 0 】

【 表 2 - 1 】

表 2 : 実施例(E)及び比較例(CE)の要約

サンプル	BisABZ (mol)	エポキシ (mol)	アミン (mol)	酸	1回目の発熱開始 (°C)	1回目の発熱ピーク (°C)	2回目の発熱開始 (°C)	2回目の発熱ピーク (°C)	放出された硬化エネルギー (J/g)
CE-1	4.4mg				188	240	—	—	326
CE-2	0.01		D230 0.01		86	125	221	256	250
CE-3		4221 0.01	D230 0.01		113	226	—	—	284
CE-4		828 0.01	D230 0.01		48	120	—	—	175
CE-5	0.01	4221 0.01			214	260	—	—	381
CE-6	0.01	828 0.01			203	278	—	—	257
E-1	0.01	4221 0.01	D230 0.01		90	133	182	248	272
E-2	0.01	828 0.01	D230 0.01		50	125	183	237	146
E-3	0.02	4221 0.01	D230 0.02		86	129	172	241	254
E-4	0.01	4221 0.02	D230 0.01		102	137	184	253	252
E-5	0.02	828 0.01	D230 0.03						
E-6	0.01	828 0.02	D230 0.03						
E-7	0.01	4221 0.01	D230 0.02		94	133	190	254	146
E-8	0.01	4221 0.01	D230 0.005		101	133	173	246	298
E-9	0.01	828 0.01	D230 0.02		50	124	221	255	225

40

【 0 0 8 1 】

50

【表 2 - 2】

(表 2 の続き)

サンプル	BisABZ (mol)	エポキシ (mol)	アミン (mol)	酸	1回目の 発熱開始 (°C)	1回目の 発熱ピーク (°C)	2回目の 発熱開始 (°C)	2回目の 発熱ピーク (°C)	放出された 硬化エネルギー (J/g)
E-10	0.01	828 0.01	D230 0.005		48	121	187	234	192
E-11	0.01	4221 0.01	D230 0.01	Nacure	74	123	—	—	248
E-12	0.01	4221 0.01	D230 0.01	p-TsOH	67	120	—	—	344
E-13	0.01	828 0.01	D230 0.01	Nacure	76	104	—	—	310
E-14	0.01	828 0.01	D230 0.01	p-TsOH	64	114	—	—	120
E-15	0.1	4221 0.1	D230 CS 0.1						
E-16	0.1	828 0.1	D230 CS 0.2						
E-17	0.1	MX-125 0.1	D230 CS 0.2						
E-18	0.1	4221 0.1	D230 0.1						
E-19	0.1	828 0.1	D230 0.2						
E-20	0.1	MX-125 0.1	D230 0.2						
E-21	0.1	MX-125 0.1	IPDA 0.05						
E-22	0.1	EPOXY-4 0.1	IPDA 0.05						
E-23	0.1	MX-125 0.1	D230 CS 0.2						
E-24	0.3	4221 0.3	D230 0.3						

10

20

【0082】

1. 実験

1.1 調製

比較例 1:

T A I n s t r u m e n t s (N e w c a s t l e , D E , U S A) の示差走査熱量計 (D S C) を用いて、10 / 分で、示差走査熱量計の受け皿上で4.4 mg のベンゾオキサジンのベンゾオキサジン (B i s A B Z) を加熱した。このベンゾオキサジンの単独重合の発熱開始は188 であり、そのピークは240 である。放出された総硬化エネルギーは、326 J / g であった。

30

【0083】

比較例 2: ベンゾオキサジン + D 2 3 0

2.31 g (0.01 mol) の細かく破碎したベンゾオキサジン粉末に1.15 g (0.01 mol) の J e f f a m i n e (登録商標) D 2 3 0 を加えた。この混合物を室温にて攪拌し、D S C のためにアリコートを取った。

【0084】

比較例 3: E P O X Y - 1 + D 2 3 0

1.25 g (0.01 mol) のエポキシ - 1 に1.15 g (0.01 mol) の J e f f a m i n e (登録商標) D 2 3 0 を加えた。この混合物を室温にて攪拌し、D S C のためにアリコートを取った。

40

【0085】

比較例 4: E P O X Y - 2 + D 2 3 0

1.78 g (0.01 mol) のエポキシ - 2 に1.15 g (0.01 mol) の J e f f a m i n e (登録商標) D 2 3 0 を加えた。この混合物を室温にて攪拌し、D S C のためにアリコートを取った。

【0086】

比較例 5: B i s A B Z + E P O X Y - 1

2.31 g (0.01 mol) の細かく破碎したベンゾオキサジン粉末に1.25 g (0.01 mol) のエポキシ - 1 を加えた。この混合物を室温にて攪拌し、D S C のためにアリコートを取った。

50

【0087】

比較例 6 : B i s A B Z + E P O X Y - 2

2.31 g (0.01 mol) の細かく破碎したベンゾオキサジン粉末に 1.87 g (0.01 mol) のエポキシ - 2 を加えた。この混合物を室温にて攪拌し、D S C のためにアリコートを取った。

【 0 0 8 8 】

実施例 1 : B i s A B Z + 4 2 2 1 + D 2 3 0

2.31 g (0.01 mol) の細かく破碎したベンゾオキサジン粉末及び 1.25 g (0.01 mol) のエポキシ - 1 に 1.15 g (0.01 mol) の J e f f a m i n e (登録商標) D 2 3 0 を加えた。この混合物を室温にて攪拌し、D S C のためにアリコートを取った。

10

【 0 0 8 9 】

実施例 2 : B i s A B Z + 8 2 8 + D 2 3 0

2.31 g (0.01 mol) の細かく破碎したベンゾオキサジン粉末及び 1.87 g (0.01 mol) のエポキシ - 2 に 1.15 g (0.01 mol) の J e f f a m i n e (登録商標) D 2 3 0 を加えた。この混合物を室温にて攪拌し、D S C 及び接着試験のためにアリコートを取った。

【 0 0 9 0 】

ベンゾオキサジンとエポキシの比 (B Z / E P) の変更

実施例 3 : 2 × B i s A B Z + 4 2 2 1 + 2 × D 2 3 0

4.62 g (0.02 mol) の細かく破碎したベンゾオキサジン粉末及び 1.25 g (0.01 mol) のエポキシ - 1 に 2.30 g (0.02 mol) の J e f f a m i n e (登録商標) D 2 3 0 を加えた。この混合物を室温にて攪拌し、D S C のためにアリコートを取った。

20

【 0 0 9 1 】

実施例 4 : B i s A B Z + 2 × 4 2 2 1 + D 2 3 0

2.31 g (0.01 mol) の細かく破碎したベンゾオキサジン粉末及び 2.50 g (0.02 mol) のエポキシ - 1 に 1.15 g (0.01 mol) の J e f f a m i n e (登録商標) D 2 3 0 を加えた。この混合物を室温にて攪拌し、D S C のためにアリコートを取った。

【 0 0 9 2 】

30

実施例 5 : 2 × B i s A B Z + 8 2 8 + 3 × D 2 3 0

4.62 g (0.02 mol) の細かく破碎したベンゾオキサジン粉末及び 1.87 g (0.01 mol) のエポキシ - 2 に 3.45 g (0.03 mol) の J e f f a m i n e (登録商標) D 2 3 0 を加えた。この混合物を室温にて攪拌し、D S C のためにアリコートを取った。

【 0 0 9 3 】

実施例 6 : B i s A B Z + 2 × 8 2 8 + 3 × D 2 3 0

2.31 g (0.01 mol) の細かく破碎したベンゾオキサジン粉末及び 3.74 g (0.02 mol) のエポキシ - 2 に 3.45 g (0.03 mol) の J e f f a m i n e (登録商標) D 2 3 0 を加えた。この混合物を室温にて攪拌し、D S C のためにアリコートを取った。

40

【 0 0 9 4 】

アミン比の変更

実施例 7 : B i s A B Z + 4 2 2 1 + 2 × D 2 3 0

2.31 g (0.01 mol) の細かく破碎したベンゾオキサジン粉末及び 1.25 g (0.01 mol) のエポキシ - 1 に 2.30 g (0.02 mol) の J e f f a m i n e (登録商標) D 2 3 0 を加えた。この混合物を室温にて攪拌し、D S C のためにアリコートを取った。

【 0 0 9 5 】

実施例 8 : B i s A B Z + 4 2 2 1 + 0.5 × D 2 3 0

50

2.31 g (0.01 mol) の細かく破碎したベンゾオキサジン粉末及び 1.25 g (0.01 mol) のエポキシ - 1 に 0.58 g (0.005 mol) の Jeffamine (登録商標) D230 を加えた。この混合物を室温にて攪拌し、DSC のためにアリコートを取った。

【0096】

実施例 9 : BisABZ + 828 + 2 × D230

2.31 g (0.01 mol) の細かく破碎したベンゾオキサジン粉末及び 1.87 g (0.01 mol) のエポキシ - 2 に 4.60 g (0.02 mol) の Jeffamine (登録商標) D230 を加えた。この混合物を室温にて攪拌し、DSC のためにアリコートを取った。

【0097】

実施例 10 : BisABZ + 828 + 0.5 × D230

2.31 g (0.01 mol) の細かく破碎したベンゾオキサジン粉末及び 1.87 g (0.01 mol) のエポキシ - 2 に 1.15 g (0.005 mol) の Jeffamine (登録商標) D230 を加えた。この混合物を室温にて攪拌し、DSC のためにアリコートを取った。

【0098】

図 1 の比較例 3 (CE - 3) についての示差走査熱量測定 (DSC) トレースは、一級脂肪族アミン (Jeffamine (登録商標) D230) の存在下で加熱された脂環式エポキシド ERL 4221 (化学量論比 1 : 1) を示す。発熱の開始は約 150 であり、約 225 にて広がったピークを有する。これに対し、同じアミンにより硬化させたベンゾオキサジンの発熱は 85 にて生じ、ピークは 125 である (トレース CE - 2)。

【0099】

2 種の熱硬化性物質が硬化剤不在下で加熱され (トレース CE - 5)、おそらくベンゾオキサジンが単独重合させられると、硬化の開始は 200 を超え、ピークは 250 よりも高い温度である。ここで、エポキシ開環に対して開かれている経路は、フェノール / フェノキシドの作用を介するもののみであり、そこではフェノールはベンゾオキサジン環の開環によってのみ生じる。放熱量は 400 J / g 近くであり、これはベンゾオキサジン環及びエポキシド環の両方を開環するエネルギーと一致している。

【0100】

3 つの成分すべてが化学量論的に等しい量で存在する場合、異なる 2 つの発熱が観察される：低い方は約 130 のピークを有し (実施例 1、トレース E - 1)、これは同じアミンによるベンゾオキサジンの硬化とうまく一致している。高い方の温度ピークは約 250 にて生じ、これは、フェノール又はアミン又は両方のいくつかの組み合わせのいずれかによる脂環式開環を示している。

【0101】

化学量の変更

エポキシドに対するベンゾオキサジン官能基の量を二倍にする (実施例 E - 1 に対する E - 3) ことで、低い方の温度の発熱をわずかに (4) 抑え、一方、二倍過剰なエポキシド (E - 1 に対する E - 4) は、同様に 4 だけ高温に発熱を移動する。同時に、どちらの場合も硬化中の放熱量は、同モル数の場合よりも低い。

【0102】

高い方の温度ピーク位置も、低い方の温度ピーク位置と同様に、ベンゾオキサジン : エポキシの比を変更することにより、影響を受ける。二倍量のエポキシドのピークでは、エポキシドを開環し得る種の数効果的に減少し、発熱はより高温に移動する。一方で、ベンゾオキサジンの比率を二倍にすることにより利用可能なフェノールの数を二倍すると、高温の発熱は 7 低く移動する。発熱量は影響されない。

【0103】

同時に、全体に対してベンゾオキサジンとエポキシ部分の比を固定し、利用可能なアミ

10

20

30

40

50

ンの量を変更すると、よりわずかな変化が生じる。利用可能なアミンの量を半分にすると、実施例 E - 1 に対する E - 8) と、低い方の温度での硬化の発熱において放出されるエネルギー量も半分に、一方で、高い方の温度での硬化で放出されるエネルギーは三分の一だけだが増加する。

【 0 1 0 4 】

この系が過剰なアミンで満たされている場合 (参照量の二倍、E 1 に対する E - 7) 、低い方の温度の D S C ピークに変化がないので低い方の温度での硬化は影響されないが、高い方の温度のピークは本質的に消え、2 6 0 よりも高い温度での急激な吸熱に至る。これはアミンの沸騰に関与し得る。

【 0 1 0 5 】

図 2 の比較例 4 (C E - 4) の D S C トレースは、D 2 3 0 アミンによるエポキシド E P O N (商標) 8 2 8 (ビスフェノール A のジグリシジルエーテル、D G E B A) の広い低温硬化を示す。その開始はわずかに室温よりも高く、ピークは 1 2 0 である。D G E B A と同じビスフェノール A をベースとしたベンゾオキサジンは、より急激な硬化を示し (トレース C E - 2) 、その高温プロファイルはエポキシド硬化のものと一致する。このピークの低温側の開始はより急激だが、それは、エポキシドと違って、ベンゾオキサジンが室温にて結晶性固体であり、8 5 近くで融点吸熱を呈する。硬化中に放出されるエネルギーは、同様である。わずかな違いはベンゾオキサジンの単独重合能である。2 5 0 よりも高いと、未反応で残っているベンゾオキサジン基の単独重合に起因するわずかなピークが存在する。

【 0 1 0 6 】

酸及び超酸硬化触媒の効果

酸又は「超酸」の存在により、エポキシ樹脂の硬化を促進できることが知られている。p - トルエンスルホン酸 (p - T s O H) 又は King I n d u s t r i e s の N a c u r e (登録商標) 7 2 3 1 のような酸硬化触媒を実施例 1 の脂環式エポキシド配合物及び実施例 2 からのグリシジルエポキシド配合物に加える効果は、下記に説明される。

【 0 1 0 7 】

実施例 1 1 : B i s A B Z + 4 2 2 1 + D 2 3 0 + N a c u r e (登録商標) 7 2 3 1
記載のように、実施例 1 の脂環式エポキシド配合物に超酸 N a c u r e (登録商標) 7 2 3 1 を加えた。2 . 3 1 g (0 . 0 1 m o l) の細かく破碎したベンゾオキサジン粉末及び、0 . 2 g (5 %) の N a c r e 7 2 3 1 を有する 1 . 2 5 g (0 . 0 1 m o l) のエポキシ - 1 に 1 . 1 5 g (0 . 0 1 m o l) の J e f f a m i n e (登録商標) D 2 3 0 を加えた。この混合物を室温にて攪拌し、D S C のためにアリコートを取った。

【 0 1 0 8 】

実施例 1 2 : B i s A B Z + 4 2 2 1 + D 2 3 0 + p - トルエンスルホン酸

記載のように、実施例 1 の脂環式エポキシド配合物に p - トルエンスルホン酸を加えた。2 . 3 1 g (0 . 0 1 m o l) の細かく破碎したベンゾオキサジン粉末及び、0 . 2 g (5 %) の p - トルエンスルホン酸を有する 1 . 2 5 g (0 . 0 1 m o l) のエポキシ - 1 に 1 . 1 5 g (0 . 0 1 m o l) の J e f f a m i n e (登録商標) D 2 3 0 を加えた。この混合物を室温にて攪拌し、D S C のためにアリコートを取った。

実施例 1、1 1 及び 1 2 についての D S C スキャンの比較を図 3 に示す。

【 0 1 0 9 】

実施例 1 3 : B i s A B Z + 8 2 8 + D 2 3 0 + N a c u r e (登録商標) 7 2 3 1

記載のように、実施例 2 のグリシジルエポキシド配合物に超酸 N a c u r e (登録商標) 7 2 3 1 を加えた。2 . 3 1 g (0 . 0 1 m o l) の細かく破碎したベンゾオキサジン粉末及び、0 . 2 g (5 %) の N a c u r e (登録商標) 7 2 3 1 を有する 1 . 8 7 g (0 . 0 1 m o l) のエポキシ - 2 に 1 . 1 5 g (0 . 0 1 m o l) の J e f f a m i n e (登録商標) D 2 3 0 を加えた。この混合物を室温にて攪拌し、D S C のためにアリコートを取った。

【 0 1 1 0 】

実施例 14 : B i s A B Z + 8 2 8 + D 2 3 0 + p - トルエンスルホン酸

記載のように、実施例 2 のグリシジルエポキシド配合物に p - トルエンスルホン酸を加えた。2.31 g (0.01 mol) の細かく破砕したベンゾオキサジン粉末及び、0.2 g (5 %) の p - トルエンスルホン酸を有する 1.87 g (0.01 mol) のエポキシ - 2 に 1.15 g (0.01 mol) の J e f f a m i n e (登録商標) D 2 3 0 を加えた。この混合物を室温にて攪拌し、D S C のためにアリコートを取った。

実施例 2、13 及び 14 の D S C スキャンの比較を図 4 に示す。

【 0 1 1 1 】

【表 3】

表 3 : 酸触媒を加えた際の及び加えなかった際のエポキシドアミンベンゾオキサジンの硬化についての D S C データの要約

試料ID	系/酸	開始(°C)	ピーク(°C)	ΔH Rxn(J/g)
実施例1	4221	90	133	272
実施例11	4221/Nacure 7231	74	123	248
実施例12	4221/p-TsOH	67	120	344
実施例2	828	88	125	168
実施例13	828/Nacure 7231	76	104	310
実施例14	828/p-TsOH	64	114	120

【 0 1 1 2 】

このデータは、(ルイス又はブレンステッド)酸を加えると、低い方の重合開始温度及び硬化に対応する発熱のピーク温度低下により示されるベンゾオキサジン + エポキシ付加物のアミン硬化が促進されることを示す。

【 0 1 1 3 】

特性、用途及び有用性

接着特性

新規アミン硬化性エポキシベンゾオキサジン組成物は、構造接着剤として特に有用である。下記の動的機械分析 (D M A) 及び熱重量分析 (T G A) の結果は材料の優れた熱特性を強調したが、重なりせん断及び剥離試験を更に行って、新規ベンゾオキサジンの接着特性を調査し、これらと当該技術分野におけるものとを比較した。

【 0 1 1 4 】

実施例 15 : B i s A B Z + 4 2 2 1 + D 2 3 0 C S

23.1 g (0.1 mol) のベンゾオキサジン粉末を 100 に加熱し、溶融させた。この溶融物に 100 に加熱した 12.5 g (0.1 mol) のエポキシ - 1 を加え、均一な混合物が得られるまで約 2 分間熱攪拌した。この混合物に 23 グラムの「D 2 3 0 C S」(室温にて機械的ミキサーにより、11.5 g (0.1 mol) の J e f f a m i n e (商標) D 2 3 0 中に予め分散した 11.5 グラムの P a r a l o i d (商標) 2 6 0 0 コア - シェル (C S) 粉末の混合物)を加えた。この混合物を加温しながら均一になるまで攪拌し、下記の手順を用いて接着試験するために接着フィルムを調製した。

【 0 1 1 5 】

実施例 16 : B i s A B Z + 8 2 8 + 2 × D 2 3 0 C S

23.1 g (0.1 mol) のベンゾオキサジン粉末を 100 に加熱し、溶融させた。この溶融物に 100 に加熱した 18.7 g (0.1 mol) のエポキシ - 2 を加え、均一な混合物が得られるまで約 2 分間熱攪拌した。この混合物に、室温にて機械的ミキサーにより 23 g (0.2 mol) の J e f f a m i n e (登録商標) D 2 3 0 中に予め分散した 23 グラムの P a r a l o i d (商標) 2 6 0 0 コア - シェル粉末の混合物 46 グラムを加えた。この混合物を加温しながら均一になるまで攪拌し、下記の手順を用いて接着試験するために接着フィルムを調製した。

【 0 1 1 6 】

実施例 17 : B i s A B Z + M X - 1 2 5 + 2 × D 2 3 0 C S

23.1 g (0.1 mol) のベンゾオキサジン粉末を100 にて加熱し、溶融させた。この溶融物に100 に加熱した24.9 g (0.1 mol) のエポキシ-3 (MX-125) を加え、均一な混合物が得られるまで約2分間熱撹拌した。この混合物に、室温にて機械的ミキサーにより23 g (0.2 mol) のJeffamine (登録商標) D230中に予め分散した23グラムのParaloid (商標) 2600コア-シェル粉末の混合物46グラムを加えた。この混合物を加温しながら均一になるまで撹拌し、下記の手順を用いて接着試験するために接着フィルムを調製した。

【0117】

フィルム調製

実施例15～17の組成物をシリコーン剥離ライナーでコーティングした2枚のポリエチレンテレフタレート (PET) シートの間に配置し、100 に予め熱したナイフコーターで対応するアリコートを引きことにより厚さ250マイクロメートルのフィルムを得た。このフィルムを室温に放冷し、約1週間にわたって硬化させた後、下記の接着試験を行った。

【0118】

脂環式エポキシドを採用した実施例15のフィルムは、DSC実験により予測された通り、最も長く液体のままであった。

【0119】

接着剤サンプルをすべて積層し、実施例15～17のフィルムを用いて下記のように試験した。

【0120】

【表4】

表4：アミンの接着特性の要約 硬化したベンゾオキサジン／エポキシド組成物

実施例#	重なり剪断 (psi) (平均、最大、標準偏差)	浮動ローラー剥離試験 (lb/in (kN/m)) (平均、最大、標準偏差)
実施例15(4221)	1969, 2536, 326 (13.6, 17.5, 2.2kPa)	12, 16, 2.4 (2.10, 2.80, 0.42)
実施例16(828)	5684, 5898, 194 (39.2, 40.7, 1.4kPa)	62, 75, 13 (10.9, 13.1, 2.28)
実施例17(MX-125)	5824, 6057, 145 (40.2, 41.8, 1.0kPa)	81, 86, 6.8 (14.2, 15.1, 1.19)

【0121】

熱特性及び熱機械特性

DMA (動的機械分析) :

追加のParaloid (商標) 2600コア-シェル粒子をアミンの中に組み合わせずに、実施例15～17の組成物を複製した：

【0122】

実施例18：BisABZ + 4221 + D230

23.1 g (0.1 mol) のベンゾオキサジン粉末を100 にて加熱し、溶融させた。この溶融物に100 に加熱した12.5 g (0.1 mol) のエポキシ-1を加え、均一な混合物が得られるまで約2分間熱撹拌した。この混合物に100 にて11.5 g (0.1 mol) のJeffamine (登録商標) D230を加えた。この混合物を加温しながら均一になるまで撹拌し、シリコーン成形型に配置して以下に説明するDMAサンプルを調製した。

【0123】

実施例19：BisABZ + 828 + 2 × D230

23.1 g (0.1 mol) のベンゾオキサジン粉末を100 にて加熱し、溶融させた。この溶融物に100 に加熱した18.7 g (0.1 mol) のエポキシ-2を加え、均一な混合物が得られるまで約2分間熱撹拌した。この混合物に100 にて23 g (

0.2 mol) の J e f f a m i n e (登録商標) D 2 3 0 を加えた。この混合物を加温しながら均一になるまで攪拌し、シリコン成形型に配置して以下に説明する D M A サンプルを調製した。

【0124】

実施例 20 : B i s A B Z + M X - 1 2 5 + 2 × D 2 3 0

23.1 g (0.1 mol) のベンゾオキサジン粉末を 100 にて加熱し、溶融させた。この溶融物に 100 に加熱した 24.9 g (0.1 mol のエポキシ) のエポキシ-3 を加え、均一な混合物が得られるまで約 2 分間熱攪拌した。この混合物に 100 にて 23 g (0.2 mol) の J e f f a m i n e (登録商標) D 2 3 0 を加えた。この混合物を加温しながら均一になるまで攪拌し、シリコン成形型に配置して以下に説明する D M A サンプルを調製した。

10

【0125】

図 5 のデータは、エポキシが主成分でない限り、エポキシドの性質 (脂環式対グリシジル) 並びにその構造が、そのエポキシドとベンゾオキサジンのアミン硬化混合物の得られるガラス転移に対して非常に限られた影響を有したことを示唆する。

【0126】

実施例 21 : B i s A B Z + M X 1 2 5 + 0.5 × I P D A

23.1 g (0.1 mol) のベンゾオキサジン粉末を 100 にて加熱し、溶融させた。この溶融物に 100 に加熱した 24.9 g (0.1 mol のエポキシ) のエポキシ-3 を加え、均一な混合物が得られるまで約 2 分間熱攪拌した。この混合物に 8.5 g (0.05 mol) の I P D A を加えた。この混合物を加温しながら均一になるまで攪拌し、シリコン成形型に配置して以下に説明する D M A サンプルを調製した。

20

実施例 21 の組成物の D M A トレースは、147 にて最大損失正接を示す。

【0127】

実施例 22 : B i s A B Z + D E R 6 5 1 0 H T + 0.5 × I P D A

23.1 g (0.1 mol) のベンゾオキサジン粉末を 100 にて加熱し、溶融させた。この溶融物に 100 に加熱した 42.5 g (0.1 mol のエポキシ) のエポキシ-4 を加え、均一な混合物が得られるまで約 2 分間熱攪拌した。この混合物に 8.5 g (0.05 mol) の I P D A を加えた。この混合物を加温しながら均一になるまで攪拌し、シリコン成形型に配置して以下に説明する D M A サンプルを調製した。

30

実施例 22 の組成物の D M A トレースは、150 にて最大損失正接を示す。

【0128】

熱重量分析 (T G A)

アミン硬化エポキシ-ベンゾオキサジン組成物の熱安定性は、通常使用される熱重量分析 (T G A) 法を用いる等温重量喪失実験により評価された。実施例 19 において調製され、D M A で評価された材料のアリコートは、200 ~ 300 の複数の温度にて等温アニーリングされ、図 6 に示されているように、2.5%、5% 及び 10% の質量損失に達した時間を各温度にて記録した。

【0129】

重合時の収縮

40

実施例 23

100 の 23.1 g (0.1 mol) の溶融ベンゾオキサジンに、100 に加熱した 24.9 g (0.1 mol) のエポキシ-3 を加え、均一な混合物が得られるまで攪拌した。これに、23 グラム (0.2 mol) の J e f f a m i n e (登録商標) D 2 3 0 中に分散した 23 g の P a r a l o i d (商標) コア-シェル強硬化剤の 100 の混合物を加えた。この混合物を均一になるまで攪拌し、次に、A S T M D 2 5 6 6 に従って成形型に配置した。次に成形型を 180 のオーブンの中に 2 時間配置した。次いで、サンプルを室温まで放冷し、サンプルを取り出してノギスで測定すると、実質上ゼロ収縮を示した。

【0130】

50

この材料は強靱化粒子を非常に多量に装填しており、これを除くために、実施例 2 4 に
おいてコア - シェル強靱化剤を全く有さない可変の別のサンプルを調製した。

【 0 1 3 1 】

実施例 2 4

1 0 0 の 6 9 . 3 g (0 . 3 m o l) の溶融ベンゾオキサジンに、1 0 0 に加熱し
た 5 6 . 1 g (0 . 3 m o l) のエポキシ - 2 を加え、均一な混合物が得られるまで撹拌
した。これに、1 0 0 に加熱した 6 9 グラム (0 . 6 m o l) の J e f f a m i n e (
登録商標) D 2 3 0 を加えた。この混合物を均一になるまで撹拌し、次に、A S T M D
2 5 6 6 に従って成型型に配置した。次に成型型を 1 8 0 のオープンの中に 2 時間配置
した。次に、サンプルを室温まで放冷し、サンプルを取り出してノギスで測定すると、1
0 インチ (2 5 . 4 c m) のサンプルについて 0 . 0 2 0 インチ (0 . 0 5 1 c m) 未満
の収縮を示した (0 . 2 %) 。これは、アミン硬化エポキシ (収縮を最小化するために高
装填された最良の組成物ですら、0 . 5 % 超の収縮を呈する) に比べて著しい改善である
。

10

【 0 1 3 2 】

本開示は以下の代表的実施形態を提供する。

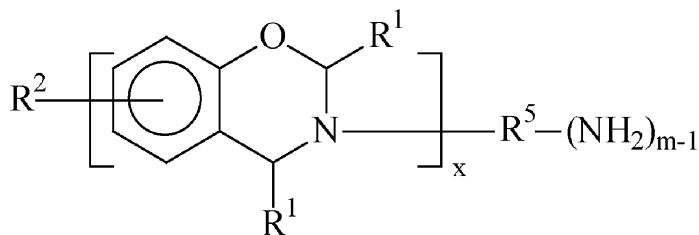
- 1 . ベンゾオキサジンと、エポキシ化合物と、アミン化合物と、を含む硬化性組成物。
- 2 . 上記エポキシ化合物及びアミン化合物のうちの少なくとも 1 つが多官能性である、
実施形態 1 の硬化性組成物。
- 3 . 上記エポキシ化合物がポリエポキシ化合物である、実施形態 1 の硬化性組成物。
- 4 . 上記アミン化合物がポリアミンである、実施形態 1 の硬化性組成物。
- 5 . ポリエポキシ及びポリアミンを含む、実施形態 1 の硬化性組成物。
- 6 . ベンゾオキサジンがポリベンゾオキサジンである、実施形態 1 ~ 5 のいずれかの硬
化性組成物。

20

7 . ポリベンゾオキサジンが式 :

【 0 1 3 3 】

【 化 1 1 】



30

を有し、式中、

R¹ のそれぞれは H 又はアルキル基であり、

R² は H、共有結合、又は多価 (ヘテロ) ヒドロカルビル基であり、

R⁵ は価数 x を有する一級アミノ化合物の (ヘテロ) ヒドロカルビル残基であり、

m は 2 ~ 4 であり、

x は少なくとも 1 である、実施形態 1 ~ 6 のいずれかの硬化性組成物。

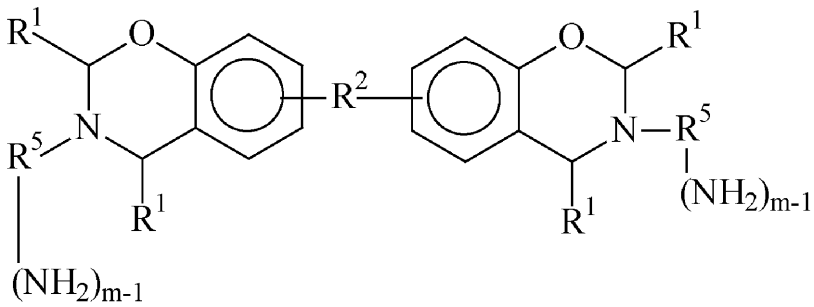
8 . R⁵ がポリ (アルキレンオキシ) 基である、実施形態 6 の硬化性組成物。

9 . ポリベンゾオキサジン化合物が式 :

【 0 1 3 4 】

40

【化 1 2】

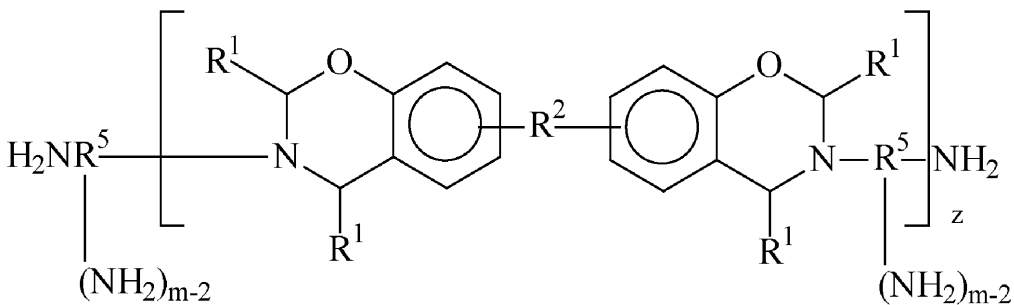


10

を有し、 R^1 のそれぞれは H 又はアルキル基であり、
 R^2 は H、共有結合、又は二価（ヘテロ）ヒドロカルビル基であり、
 m は 2 ~ 4 であり、
 R^5 は（ヘテロ）ヒドロカルビル基である、実施形態 6 の硬化性組成物。
 10. ポリベンゾオキサジン化合物が式：

【0 1 3 5】

【化 1 3】



20

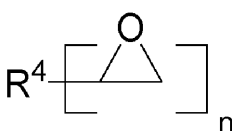
を有し、式中、
 R^1 のそれぞれは H 又はアルキル基であり、
 R^2 は、共有結合、又は二価（ヘテロ）ヒドロカルビル基であり、
 m は 2 ~ 4 であり、
 z は少なくとも 2 であり、
 R^5 は一級ジアミノ化合物の二価（ヘテロ）ヒドロカルビル基である、実施形態 6 の硬化性組成物。

30

11. エポキシ化合物が式：

【0 1 3 6】

【化 1 4】



40

を有し、
 式中、 R^4 は、価数 n を有する（ヘテロ）ヒドロカルビルであり、 n は 1 ~ 6 である、
 実施形態 1 ~ 10 のいずれかの硬化性組成物。

12. R^4 が、1 ~ 30 個の炭素原子、及び場合により 1 ~ 4 個の、酸素、窒素又はイオウのカテナリーヘテロ原子を有する、非ポリマー型脂肪族、脂環族、芳香族又はアルキル置換芳香族部分である、実施形態 11 の硬化性組成物。

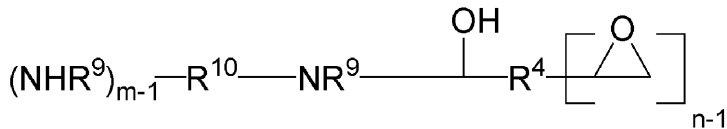
13. R^4 がグリシジル基である、実施形態 11 の硬化性組成物。

14. エポキシ化合物とアミン化合物の反応生成物が式：

【0 1 3 7】

50

【化 1 5】



を有し、式中、 R^4 は、価数 n を有する（ヘテロ）ヒドロカルビルであり、 n は 1 ~ 6 であり、

R^9 は、H 又はアリール及びアルキルを含むヒドロカルビル基であり、

R^{10} は（ヘテロ）ヒドロカルビル基であり、

m は 1 ~ 6 である、実施形態 1 ~ 13 のいずれかの硬化性組成物。

15. 上記アミンが式：

$R^{10}(NHR^9)_p$ を有し、式中、

R^{10} は（ヘテロ）ヒドロカルビル基であり、

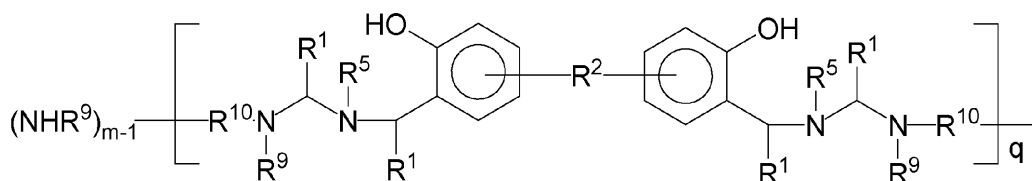
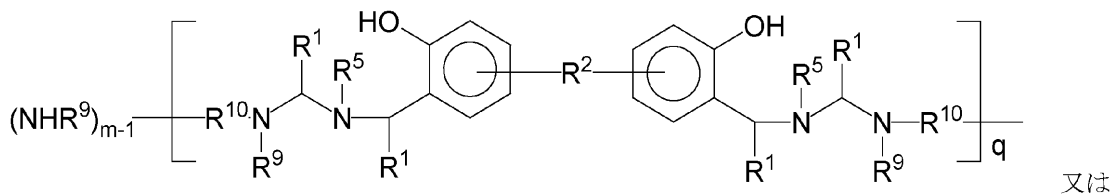
p は 1 ~ 6 であり、

各 R^9 は、H 又はヒドロカルビル基である、実施形態 1 ~ 14 のいずれかの硬化性組成物。

16. ベンゾオキサジンとアミン化合物の反応生成物が式：

【0138】

【化 16】



を有し、式中、

各 R^1 は、H 又はアルキル基であり、かつ脂肪族アルデヒドの残基であり、

R^2 は、H、共有結合、又は多価（ヘテロ）ヒドロカルビル基、好ましくは H、共有結合、又は二価アルキル基であり、

R^5 は、一級アミノ化合物の（ヘテロ）ヒドロカルビル残基であり、

R^{10} は（ヘテロ）ヒドロカルビル基であり、

R^9 は、H 又はアリール及びアルキルを含むヒドロカルビル基であり、

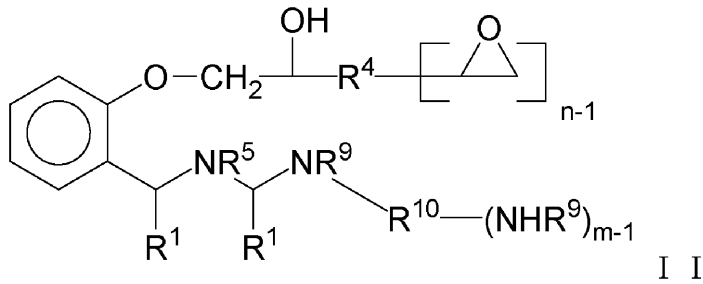
m は 1 ~ 6 であり、

q は少なくとも 1 である、実施形態 1 ~ 15 のいずれかの硬化性組成物。

17. アミン / ベンゾオキサジン / エポキシ付加物が式：

【0139】

【化 1 7】



10

を有し、
式中、

各 R^1 は、H 又はアルキル基であり、かつ脂肪族アルデヒドの残基であり、

R^5 は、モノ - 又はポリアミンであってもよい、一級アミノ化合物の（ヘテロ）ヒドロカルビル残基であり、

R^{10} は（ヘテロ）ヒドロカルビル基であり、

R^9 は、H 又はアリール及びアルキルを含むヒドロカルビル基であり、

n は 1 ~ 6 であり、

m は 1 ~ 6 である、実施形態 1 ~ 16 のいずれかの硬化性組成物。

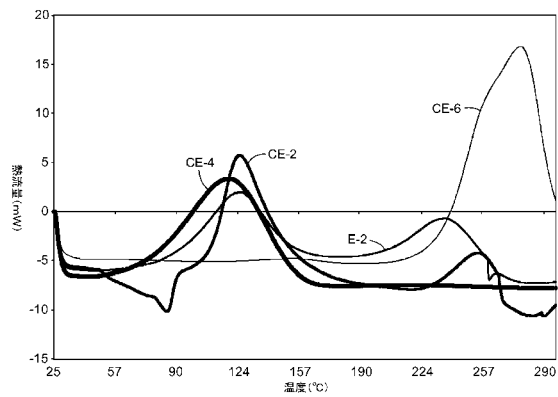
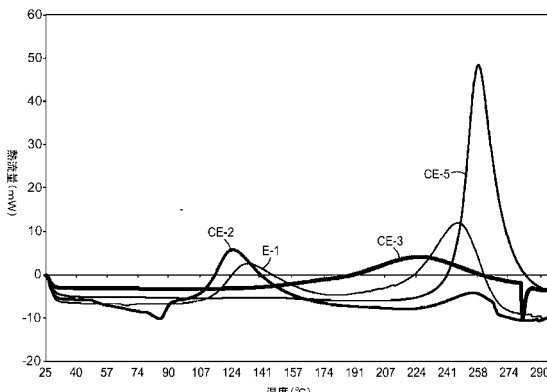
18. エポキシ基とベンゾオキサジン基との合計に対するアミン基のモル比が 2 : 1 ~ 1 : 10 である、実施形態 1 ~ 17 のいずれかの組成物。 20

19. エポキシ基とベンゾオキサジン基との合計に対するアミン基のモル比が 1 : 1 ~ 1 : 2 である、実施形態 1 ~ 18 のいずれかの組成物。

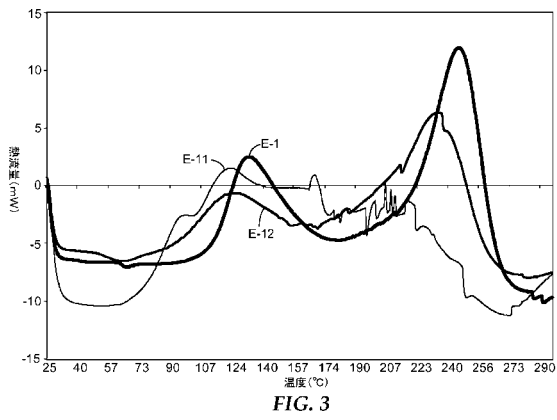
20. 組成物中のベンゾオキサジン当量に対するエポキシ当量の比が 50 : 1 ~ 1 : 5 である、実施形態 1 ~ 19 のいずれかの組成物。

【図 1】

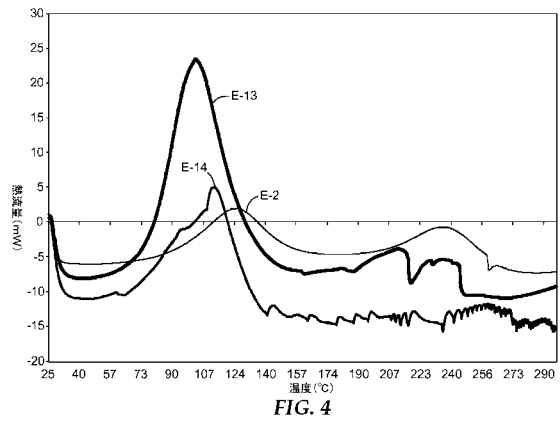
【図 2】



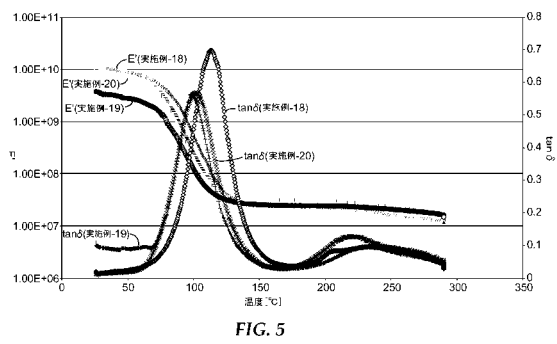
【 図 3 】



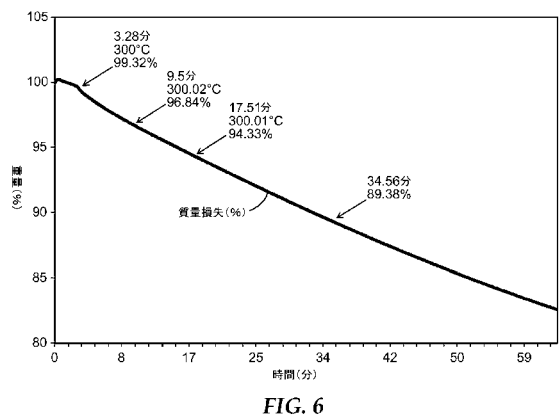
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2012/061865

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08L63/00 C08L79/02 C08L79/04
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2005/000955 A1 (HENKEL CORP [US]; LI WEI HELEN [US]; WONG RAYMOND S [US]; LEHMANN STAN) 6 January 2005 (2005-01-06) paragraphs [0001], [0009] - [0034], [0044] - [0049]; claims; examples 2,13,23;; tables 1,3c,5a -----	1-6, 11-20 7-10
X X,P	WO 2010/092723 A1 (FUJI HEAVY IND LTD) 19 August 2010 (2010-08-19) paragraphs [0001], [0005] - [0046]; claims; examples 1-3; table 1 & EP 2 397 521 A1 (JX NIPPON OIL & ENERGY CORP [JP]; FUJI HEAVY IND LTD [JP]) 21 December 2011 (2011-12-21) paragraphs [0001], [0007] - [0096]; claims; examples 1-3; table 1 -----	1-6, 11-20 1-6, 11-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier application or patent but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 January 2013

Date of mailing of the international search report

22/01/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Otegui Rebollo, Juan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/061865

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005000955	A1	06-01-2005	AT 437914 T 15-08-2009
		CN 1826376 A 30-08-2006	
		EP 1639038 A1 29-03-2006	
		ES 2330642 T3 14-12-2009	
		JP 4707662 B2 22-06-2011	
		JP 2007524728 A 30-08-2007	
		KR 20060035642 A 26-04-2006	
		US 7649037 B1 19-01-2010	
		US 2004261660 A1 30-12-2004	
		WO 2005000955 A1 06-01-2005	

WO 2010092723	A1	19-08-2010	CN 102439088 A 02-05-2012
		EP 2397521 A1 21-12-2011	
		KR 20110120314 A 03-11-2011	
		US 2011313080 A1 22-12-2011	
		WO 2010092723 A1 19-08-2010	

フロントページの続き

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

(72)発明者 ゴロディシャー, イルヤ
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72)発明者 サルニコフ, ディミトリー
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

(72)発明者 カルース, メアリー エム.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

F ターム(参考) 4H017 AA04 AB08 AB17 AC17 AD01
4J002 CC27W CC28W CD00X CD02X CD05X CH053 DD037 EL026 EN007 EN037
FD147 FD157 GH00 GJ01 GJ02
4J033 FA11 HB06 HB08 HB09
4J036 AA02 AC08 AD08 CB04 CB05 CB22 FB08 FB12 JA06 JA07