

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4188823号
(P4188823)

(45) 発行日 平成20年12月3日(2008. 12. 3)

(24) 登録日 平成20年9月19日(2008. 9. 19)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 59/50	(2006. 01)	C O 8 G 59/50
C O 9 D 163/00	(2006. 01)	C O 9 D 163/00
C O 9 D 183/16	(2006. 01)	C O 9 D 183/16
C O 9 J 163/00	(2006. 01)	C O 9 J 163/00
C O 9 J 183/16	(2006. 01)	C O 9 J 183/16

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2003-514064 (P2003-514064)
(86) (22) 出願日	平成14年7月16日(2002. 7. 16)
(65) 公表番号	特表2004-536196 (P2004-536196A)
(43) 公表日	平成16年12月2日(2004. 12. 2)
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/022589
(87) 国際公開番号	W02003/008514
(87) 国際公開日	平成15年1月30日(2003. 1. 30)
審査請求日	平成17年7月14日(2005. 7. 14)
(31) 優先権主張番号	60/306, 373
(32) 優先日	平成13年7月18日(2001. 7. 18)
(33) 優先権主張国	米国 (US)
(31) 優先権主張番号	10/195, 782
(32) 優先日	平成14年7月15日(2002. 7. 15)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	597164194
	クラリアント インターナショナル リミテッド
	スイス国、ツェーハー 4 1 3 2、ムッテンツ 1、ロートハウスシュトラッセ 6 1
(74) 代理人	100089705
	弁理士 社本 一夫
(74) 代理人	100140109
	弁理士 小野 新次郎
(74) 代理人	100075270
	弁理士 小林 泰
(74) 代理人	100080137
	弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂用ポリシラザン修飾ポリアミン硬化剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリシラザン及びポリアミンから本質的になる反応混合物から調製されるポリシラザン修飾ポリアミンを含むエポキシ樹脂用硬化剤であって、

該ポリシラザン 修飾ポリアミンのポリシラザン部分は、ケイ素 窒素結合の繰返し単位を特徴とし、そして該ポリシラザンを調製するために用いられたハロシラン化合物中のケイ素 水素結合の量に比べて減少した量のケイ素 水素結合を含んでいることを特徴とするエポキシ樹脂用硬化剤。

【請求項 2】

ポリシラザン及びポリアミンから本質的になる反応混合物から調製されるポリシラザン修飾ポリアミンを含むエポキシ樹脂用硬化剤であって、

該ポリシラザン 修飾ポリアミンを調製するために使用されるポリシラザンが、少なくとも一つのケイ素 水素結合と少なくとも一つのケイ素 ハライド結合を含んでいる出発化合物から、このポリシラザンに組込まれたケイ素 水素結合の量に比べて減少した量のケイ素 水素結合を含んでいること、さらに該ポリシラザンは、該出発化合物のケイ素 ハライド結合の完全なアンモノリシスから誘導される数よりも多い数のケイ素 窒素結合と、より多い量の窒素とを含んでいること、を特徴とするエポキシ樹脂用硬化剤。

【請求項 3】

ポリシラザン及びポリアミンから本質的になる反応混合物から調製されるポリシラザン修飾ポリアミンを含むエポキシ樹脂用硬化剤であって、

10

20

該ポリシラザン 修飾ポリアミンが、少なくとも一つの新しく生成したケイ素 窒素結合を含んでいることを特徴とするエポキシ樹脂用硬化剤。

【請求項 4】

ポリシラザン及びポリアミンから本質的になる反応混合物から調製されるポリシラザン修飾ポリアミンを含むエポキシ樹脂用硬化剤であって、

ポリアミンが、エチレンジアミン、ジエチレントリアミンおよびトリエチレントトラミンからなる群から選ばれる化合物であることを特徴とするエポキシ樹脂用硬化剤。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

技術的分野

本発明は、一般的には熱硬化性樹脂用の改良硬化剤またはキュアリング剤に関し、そしてより特定すれば、エポキシ樹脂用の新規のクラスのポリシラザン修飾ポリアミン硬化剤類、それらで調製された有用な組成物、反応混合物および反応生成物に関する。

【0002】

本発明の背景

エポキシ樹脂は、一般に、一以上のエポキシド、オキシランまたはエトキシレン基を含んでいる樹脂として規定することができる。これらの樹脂は、熱硬化性重合体として分類され、そしてほんの二三の例をあげると、接着剤、高性能コーティング、ポッティング用およびカプセル化用材料として、広く用いられる。エポキシ樹脂は、素晴らしい電気的性質、小さい収縮性、多くの金属に対する良好な接着性、耐湿性、さらに熱および機械的衝撃に対する耐久性を有している。エポキシ樹脂の二つの主要カテゴリーの中で、ビスフェノール A のジグリシジルエーテルのようなグリシジルエーテル系エポキシ樹脂とノボラック系エポキシ樹脂が特に最も普通に用いられるエポキシ類である。

20

【0003】

代表的な市販のビスフェノール A のジグリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂は、塩基性触媒の存在下でビスフェノール A とエピクロロヒドリンを反応させることにより合成される。この樹脂の性質は、この合成反応の化学量論比に依存する、普通重合度と呼ばれる高分子繰返し単位の数に依存するであろう。このタイプの多くの市販の製品では、この繰返し単位の数、一般に約 1 から約 25 の範囲である。

30

【0004】

ノボラック系エポキシ樹脂は、フェノール性ノボラック樹脂のグリシジルエーテル類である。このフェノール性ノボラック樹脂を製造するためには、酸性触媒の存在下で、過剰のフェノール類をホルムアルデヒドと反応させる。ノボラック系エポキシ樹脂は、水酸化ナトリウム触媒の存在下で、フェノール性ノボラック樹脂をエピクロロヒドリンと反応させることにより合成される。

【0005】

ノボラック系エポキシ樹脂中には、普通複数のエポキシド基が存在するので、マイクロエレクトロニクス封止用の成形用コンパウンドの調合で大きい橋架け密度の達成が可能で、その結果、それらの高温での優れた実用性能、素晴らしい成形性と機械的性質、素晴らしい電気的性質と耐熱および耐湿性が得られる。

40

【0006】

このようなエポキシ樹脂を、触媒を用いなくて、硬く、融解しない剛直な材料に転化させるためには、この樹脂を硬化剤でキュアする必要がある。このキュアリング工程は、そのエポキシ樹脂中のエポキシド基をキュアリング剤または硬化剤と反応させて、高度に橋架けされた三次元網目を形成させることを特徴とする化学反応である。

【0007】

アミン類が、最も普通に用いられる、エポキシ樹脂用のキュアリング剤または硬化剤である。特に、第 1 および第 2 アミン類がエポキシド基との反応性が大きい。第 3 アミンも、このキュアリング反応を接触または促進するのに有用である。

50

【 0 0 0 8 】

今日までのところ、親核性の有機ポリアミン類をエポキシ樹脂用硬化剤として利用するために、ポリシラザン類で修飾することが、明確に提示されたことはなかった。エポキシ樹脂を室温でキュアするために用いられるアミン硬化剤のバルクは、ポリアミン類を含んでいるから、このようなポリシラザン 修飾ポリアミン類をエポキシ樹脂の硬化に利用することは、広汎な有用性を持っていると考えられる。

【 0 0 0 9 】

ポリシラザン類は、ケイ素原子と窒素原子が交互に連結している繰返し単位を含んでいる重合体である。ポリシラザン類は全て、エポキシ樹脂のような各種の親電子性の有機物質と共反応(co-reaction)し得る反応性の Si-N 官能基を有している。ポリシラザンとエポキシ樹脂との直接反応は知られている。

【 0 0 1 0 】

これまで、例えば米国特許第5,616,650号明細書中に教示されているようなエポキシ樹脂とポリシラザンとの反応では、その反応方法は、そのエポキシ樹脂のオキシラン基とポリシラザンのケイ素 窒素結合が直接反応して、硬化された重合体を形成する条件で行われた。しかし、この反応が行われるには、普通、100 以上の熱が必要であった。しかし、室温で、硬化エポキシ樹脂中にポリシラザンを取込む方法が記載されたことはなかった。本発明の反応生成物を調製することにより、その反応生成物の有機アミン残基は、室温でそのエポキシ樹脂のオキシラン環と直接反応するので、エポキシ樹脂の硬化を有効に行わせるために利用できる。このようなより低い温度では、そのポリアミンとポリシラザンとの反応生成物に組込まれているポリシラザンのケイ素 窒素結合は、そのエポキシ樹脂のオキシラン環と反応しない。その代わり、この反応生成物の有機アミン基は、硬化を開始し、そして進行させる。このような新規の硬化反応は、複合重合体系を生成させ、その場合、その硬化されたエポキシ樹脂は、常用のポリアミンで硬化したエポキシ樹脂よりも、より高い温度で機械的諸性質を保持する大きい熱安定性、より高いチャー収率およびより良好な無機充填材および基板への接着性を示す。

【 0 0 1 1 】

シラザン類が、アルコール類、アミン類およびフェノール類のような親核性有機物質と反応することも示されている。

例えば、米国特許第5,089,552号明細書(発明者: Myers)は、熱的に安定なチャー収率の大きいポリシラゾキサン 修飾フェノール樹脂を生成するところの、各種のケイ素 窒素含有環状シラザン単量体とフェノール樹脂との“その場(in-situ)重合”を教示している。かくして、ポリシラザン類とポリフェノール類のOH基との反応は知られているが、ポリシラザン類とポリアミン類のNH₂またはNRH基との反応は知られていない。

【 0 0 1 2 】

米国特許第 6,310,168B1号明細書(発明者: Shimizu 達)は、アミンのぶら下がったポリシラザン類を生成するところの、様々なポリシラザン類と、アミン残基を含むヒドロキシル化合物との反応を教示しており、この場合、そのアミン残基含有ヒドロキシル化合物は、そのヒドロキシル基で、ポリシラザンと反応して、ケイ素 酸素結合を含む生成物を生成する。反応性がより小さい NH₂ またはNRH基との反応は起きない。

【 0 0 1 3 】

他方、米国特許第4,975,512号明細書は“改質された”(reformed)ポリシラザン類を調製するための、各種ポリシラザン類と単量体型の第1および第2アミン類またはヒドラジン類との反応を教示している。開示されたこの反応は、次式の化合物を含んでいる:



式中、Aは直結結合または NR₄ であり、R₄は、水素、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アラルキルまたは複素環式基であり、そしてR₃およびR₇は、独立に、水素、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アラルキルまたは複素環式基、から選ばれる。かくして、Aが直結結合の場合には、この化合物は、アンモニアあるいは、単一の反応性窒素基を含む簡単な第1または第2アミンである。Aが、規

10

20

30

40

50

定されているようなヒドロカルビル基または複素環式基の場合には、この化合物もまた、単一の反応性窒素基を含む簡単な第1、第2または第3アミンのいずれかである。Aが-NR₄である場合には、簡単な単量体型のアミンでもポリアミンでもない、ヒドラジン化合物になる。この反応は、Si-H結合を含むポリシラザンを必要とし、溶媒中で行われ、そして、その場で水素ガスを生成する脱水素的重縮合により進行するといわれている。

【0014】

米国特許第5,198,519号明細書は、(A)と(B)を反応させることによるポリシラザン類の調製を教示しており、ここで(A)は次の一般式：



で示される一以上のケイ素アミド単量体であり、式中、各Rは、独立に水素または炭化水素基から選ばれ、各R¹は、飽和炭化水素基であり、aは2~4の整数で、bは0~2の整数で、そしてaとbの和は4に等しく、そして(B)は一以上のポリアミンである。(A)がポリシラザンであることは決してない。

【0015】

シラザンは、形の上ではジシリルアミンであるが、それらのエポキシとの反応性は、有機アミンの反応性と平行でない。シラザン類は有機アミンのように塩基性でなく、そしてシラザンベース重合体のエポキシ樹脂との反応性は、主として、そのSi-N結合の極性とその酸素親和性に基づいており、米国特許第5,616,650、5,741,878、5,637,641、5,767,218、5,807,954、5,733,997、および5,750,628号明細書に教示されているように、高温でエポキシ樹脂のオキシラン基にSi-N結合が付加することにより多様なエポキシ樹脂との反応が可能である。しかし標準的には、ポリシラザンの窒素-ケイ素結合とエポキシ樹脂との反応はむしろ緩慢であり、十分な硬化を達成するには、普通、高い温度が必要である。関与するエポキシ樹脂の厳密な意味での種類にも依存するところの、その樹脂とポリシラザンとの相分離が、その反応および希望の硬化された複合エポキシ樹脂の生成を複雑なものにする。

【0016】

副反応も、ポリシラザンとエポキシ樹脂との反応を複雑にする可能性がある。本発明者は、シラザンベースの重合体がエポキシ樹脂用の硬化剤として用いられる場合に、Si-N結合と活性なヒドロキシル基との反応性も、固有の問題を生じる傾向があることを見いだした。このような反応中のオキシラン環の開環は、フリーのヒドロキシル基を発生し、それがSi-N結合と反応し、この反応混合物中でSi-O-C結合を生成する。この反応の工程で、そのポリシラザン内に、Si-NH₂末端基が生成する。このような基は、さらに、その反応混合物中に存在している、Si-NH-Si基または他のヒドロキシル基のいずれかと反応して、フリーのアモニアを生成し、それが、ガスとして発生し、そして硬化を危うくする。

【0017】

本発明の概要

驚くべきことに、本発明のポリシラザン修飾ポリアミン硬化剤が、エポキシ樹脂を硬化するために用いられると、得られる硬化樹脂は、対応する非修飾ポリアミン硬化剤を用いて硬化された同じエポキシ樹脂に比べて、向上した高温での性質、より高いチャー収率および多様な材料へのより良好な接着性、を示すことが見いだされた。

【0018】

それ故、本発明の主要な目的は、新規クラスのポリシラザン修飾エポキシ樹脂用硬化剤を、そしてより特定すれば、ポリアミンとポリシラザンとの反応で誘導され、その反応生成物が、少なくとも一つの新しく形成されたケイ素-窒素結合を有することの特徴とするエポキシ樹脂用硬化剤を提供することである。本明細書および特許請求の範囲中に出てくる“ポリシラザン”という用語が意味することの中には、シラザン・オリゴマ類およびより大きい分子量を有するポリシラザン類、さらにまたポリシロキサザン、ポリ(ウレア)シラザン類、ポリ(チオ)ウレアシラザン類およびポリ(ボロ)シラザン類、として知

10

20

30

40

50

られている重合体のクラスが含まれている。

【 0 0 1 9 】

本発明のさらなる目的は、一つのポリアミンとポリシラザンを含む反応混合物であって、その中のポリアミンが少なくとも二つの、そしてより望ましくは二つより多いアミン基を、そして第 1 および第 2 アミンから選ばれるアミン基を有している、反応混合物を提供することである。場合によっては、ポリアミンは、硬化を促進するために作用し得る第 3 アミンを含んでいてもよい。

【 0 0 2 0 】

また本発明のさらなる目的は、エポキシタイプの樹脂の硬化に有用な、前述のポリシラザン 修飾ポリアミン類を含んでいる物質の組成物を提供することである。さらにまた、その反応混合物およびそれらに対応する反応生成物も含まれ、その場合、その反応混合物は、ポリシラザン 修飾ポリアミン硬化剤と、一般に、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル(DGEBA) のようなエポキシ樹脂、さらにまた、二三の例をあげると、エポシキ・クレゾール・ノボラックおよびエポシキ・フェノール・ノボラックのようなノボラック・エポシキタイプの樹脂を含んでいる。

【 0 0 2 1 】

本発明は、製品に、優れた高温特性、改善されたチャー収率およびより良好な接着性のような改善された諸性質を付与するところの、本発明のポリシラザン 修飾ポリアミン硬化剤を用いて調製されたエポキシベースのコーティング、接着剤、構造材料などをも包含することを意図している。

【 0 0 2 2 】

推奨される実施態様の説明

本発明者は、ポリシラザンを直接エポキシ樹脂と反応させる時の上述の副反応を、さらにまた、ポリシラザンでエポキシ樹脂を硬化するために必要な熱の供給を、最初にポリシラザンをエポキシ樹脂用の常用の芳香族、脂肪族または脂環式ポリアミン硬化剤と反応させることにより回避できることを発見した。かくして、ポリシラザン 修飾アミン硬化剤を調製するために、第 1 または第 2 アミン基を含むエポキシ樹脂用の常用のポリアミン硬化剤が、ポリシラザンの存在下で加熱される。このようなポリアミン類は、標準的には次の構造を有している：



式中、A は多価の有機または無機の基であり追加の NH R 基を含んでいても、いなくてもよく、そして R¹ および R² は、独立に、水素、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、アルキルアミノ、アリール、アラルキルまたはアルキルシリルからなる群から選ばれる。かくして、R¹ および R² は、水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、デシル、ビニル、アリル、ブテニル、オクテニル、デセニル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、メチルアミノ、エチルアミノ、フェニル、トリル、キシリル、ナフチル、ベンジル、メチルシリル、エチルシリル、プロピルシリル、ブチルシリル、オクチルシリルまたはデシルシリルのような基であり得る。これらのアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アルキルアミノ、アラルキルおよびアルキルシリル基は、それぞれ場合により、塩素、臭素、よう素のようなハライド類；エトキシのようなアルコキシ基、そしてまた、アセチルおよびプロピオニルのようなアシル基などの、ヘテロ原子を含む一以上の置換基で置換されていてもよい。

【 0 0 2 3 】

本発明の趣旨で、本明細書および特許請求の範囲中に出てくる“ポリアミン”という用語は、複数（例えば、二以上）の NH R 基を含む単量体、オリゴマまたは高分子状化合物のいずれかを意味するものとする。芳香族、脂肪族及び脂環式ポリアミン類の代表的な例は、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン(DETA または DTA)、トリエチレントトラミン(TETA)またはヘキサメチレントトラミン、m-フェニレンジアミン(MPA)、ジアミノジフェニルスルホン(DADPS または DDS)および p,p'-メチレン・ジアニン(MDA) である。かくして、本発明の趣旨で、本明細書および特許請求の範囲中に出てくる“ポリアミン”とい

10

20

30

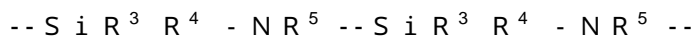
40

50

う用語は、三種のタイプのアミン全て、即ち、第1、第2および第3アミンを含めることを意図している。かくして、第1および第2アミン類は必要である一方、第3アミンは、硬化を促進することが切望される場合に用いられる。

【0024】

このポリアミンのポリシラザン部分は次の一般式で代表され得る：



式中、 R^3 、 R^4 および R^5 は、独立に、水素、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキルアミノ、アリール、アラルキルまたはアルキルシリルからなる群から選ばれる。かくして、 R^3 、 R^4 および R^5 は、水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、デシル、ビニル、アリル、ブテニル、オクテニル、デセニル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、メチルアミノ、エチルアミノ、フェニル、トリル、キシリル、ナフチル、ベンジル、メチルシリル、エチルシリル、プロピルシリル、ブチルシリル、オクチルシリル、またはデシルシリルのような基であり得る。これらのアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アルキルアミノ、アラルキルおよびアルキルシリル基は、それぞれ、場合により、一以上の置換基で置換されていてもよい。本発明の実施のために、本明細書および特許請求の範囲中に出てくる“ポリシラザン”という用語は、一般的な表現であって、複数のSi-N結合連鎖を含有する化合物を含み、そしてオリゴマおよび重合体を含み、そして純粋なポリシラザン類だけに限定するのではなく、ポリウレアシラザン類、ポリ(チオ)ウレアシラザン類、ポリボロシラザン類およびポリシロキサザン類、のような誘導体をも含むことを意図するものと理解される。また上述の重合体と他の無機または有機の部分との反応の結果得られる反応生成物であるところの、なお複数のSi-N連鎖結合を、さらにまた、そのケイ素および窒素原子上に異なる置換基を有する次のポリシラザン部分、を含んでいる複合重合体組成物をも包含している：



式中、 R^3 、 R^4 および R^5 は、上述の基と同じであり、そして R^6 、 R^7 および R^8 は、独立に R^3 、 R^4 および R^5 と同じような基から選ばれる。

【0025】

本発明の実施において使用するのに適した代表的なポリシラザン類は、“プレセラミック有機シラザン重合体”(“Preceramic Organosilazane Polymers”)という名称の米国特許第4,482,669号(1994年11月13日出願；発明者：Seyferth達)；“ポリジシラシクロブタシラザン類”(“Polydisilacyclobuta-silazanes”)という名称の米国特許第4,774,312号(1988年9月27日出願；発明者：Burns達)；“ヒドロシリル化反応の触媒となる金属化合物の存在下で橋架けできるポリシラザン組成物”(“Polysilazane Compositions which can Crosslink in the Presence of Metal Compound Catalyzing a Hydrosilylation Reaction”)という名称の米国特許第4,689,252号(1987年8月25日出願；発明者：Lebrun達)；“ポリシラザン類を製造する方法”(“Method of Producing Polysilazanes”)という名称の米国特許第4,612,383号(1986年9月16日出願；発明者：Laine達)；“ポリジシラザン類を製造する方法”(“Method of Making Polysilazanes”)という名称の米国特許第4,675,424号(1987年6月23日出願；発明者：King, III達)；“フリーラジカル発生剤を含み、そしてエネルギー注入により橋架けされ得るオルガノポリシラザン組成物”(“Organopolysilazane Composition Containing Free Radical Generators and Capable of Being Crosslinked by an Energy Input”)という名称の米国特許第4,722,988号(1988年2月2日出願；発明者：Porte達)；“フリーラジカル発生剤を含む、(チオ)アミド修飾シラザン重合体組成物”(“(Thio)amide-Modified Silazane Polymer Composition Containing a Free Radical Generator”)という名称の米国特許第5,155,181号(1992年10月13日出願；発明者：Schwark)；“有機アミド修飾ポリシラザン・セラミック前駆体”(“Organic Amide-Modified Polysilazane Ceramic Precursors”)という名称の米国特許第5,032,649号(1991年7月16日出願；発明者：Schwark)；“イソシアナートおよびイソチオシアナート修飾ポリシラザン・セラミック前駆体”(“Isocyanate-and Isothiocyanate-Modified Polysilazane Ceramic Precursors”)と

いう名称の米国特許第4,929,704号(1990年5月29日出願;発明者:Schwark);“イソシアナートおよびイソチオシアナート修飾ポリシラザンからの窒化ケイ素セラミックス”(“Silicon Nitride Ceramics from Isocyanate- and Isothiocyanate-Modified Polysilazane”)という名称の米国特許第5,001,090号(1991年3月19日出願;発明者:Schwark);“フリーラジカル発生剤を含む、架橋可能なポリ(チオ)尿素シラザン組成物”(“Crosslinkable Poly(thio)ureasilazane Composition Containing a Free Radical Generator”)という名称の米国特許第5,021,533号(1991年6月4日出願;発明者:Schwark);“炭化ケイ素と窒化ケイ素の均質な混合物の成形物品の製造”(“Production of Shaped Articles of Homogeneous Mixtures of Silicon Carbide and Nitride”)という名称の米国特許第3,853,567号(1974年12月10日出願;発明者:Verbeek);“焼成炭化ケイ素モノリス調製用バインダーとしてのボロシラザン類”(“Borosilazanes as Binders for the Preparation of Sintered Silicon Carbide Monoliths”)という名称の米国特許第5,164,344号(1992年11月17日出願;発明者:Zank);“ケイ素含有重合体のデヒドロカップリング処理とヒドロシリル化およびそれにより製造される化合物および物品”(“Dehydrocoupling treatment and hydrosilylation of silicon-containing polymers, and compounds and articles produced thereby”)という名称の米国特許第5,990,024号(1999年11月23日出願;発明者:Blum達);“硬化されたケイ素含有重合体の温度抵抗性および/または非湿潤性コーティング”(“Temperature-resistant and/or nonwetting coating of cured, silicon-containing polymers”)という名称の米国特許第5,919,572号(1999年7月6日出願;発明者:Blum達);“硬化されたケイ素含有重合体の温度抵抗性および/または非湿潤性コーティング”(“Temperature-resistant and/or nonwetting coatings of cured, silicon-containing polymers”)という名称の米国特許第5,405,655号(1995年4月11日出願;発明者:Blum達);“Si-N基を有する化合物を調製する方法および得られる製品”(“Method of forming compounds having Si-N groups and resulting products”)という名称の米国特許第4,788,309号(1988年11月29日出願;発明者:Laine達);“ポリシラザン類を製造する方法”(“Method of producing polysilazanes”)という名称の米国特許第4,612,383号(1986年9月16日出願;発明者:Laine達)、により教示されたポリシラザン類(これら特許明細書に含まれる引用文献に記載された重合体を含む)である。これら米国特許の全ての開示文献が、特定の、本明細書中に引用参照されている。

【0026】

本発明で利用するために特に推奨されるシラザン類およびポリシラザン類中の一つのグループが、米国特許第6,329,487号明細書(発明者:Abel達)中に説明されている。Abel達のシラザン/ポリシラザンは、そのポリシラザン類を調製するために用いたハロシラン出発化合物中に含まれていていたSi-H結合の量に比べて少ない数のSi-H結合を有するケイ素-窒素結合の繰返し単位を含むことを特徴としている。換言すれば、このポリシラザン類は、少なくとも一つのSi-H結合と少なくとも一つのSi-ハライド結合を含んでいる出発化合物からこのポリシラザンに組込まれたSi-H結合の量に比べて減少した量のSi-H結合を含んでおり、このポリシラザンはさらに、その出発化合物のSi-ハライド結合の完全なアンモノリスから他に何もなければ誘導されるであろうより多い数のSi-N結合と、より多い量の窒素を含んでいる。Si-H結合のこの低下は、出発化合物中に含まれていたSi-H結合の数に対して約10%~約90%の範囲であり得る。さらに、Si-H結合の減少に基本的に比例して、Si-N結合が比例的に増加することが見いだされた。この推奨されるポリシラザン類は、直鎖、分岐、梯子状、そして縮合環型の形態構造を含む数種の異なる構造を含んでいるが、ただし、これらのポリシラザン類に含まれる孤立環構造は、より初期のポリシラザン類より少ないと信じられる。

【0027】

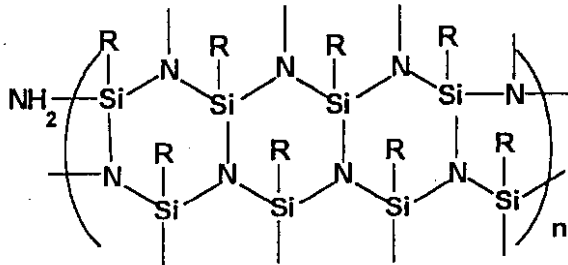
縮合六および八員環を有するポリシラザンの代表例が、下の構造(1)および(2)中に示されている。これらの構造は、米国特許第6,329,487号明細書に開示されている方法を用い、ハロシラン類を用いて調製された新規のポリシラザンの単なる代表例であり、こ

ここで、Rは、独立に、水素、置換または未置換アルキル、置換または未置換環状アルキル、置換または未置換アルケニルまたは置換または未置換アリール基から選ばれ、そして、nは1以上である。

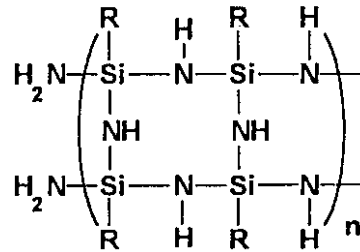
【0028】

【化1】

(1)



(2)



10

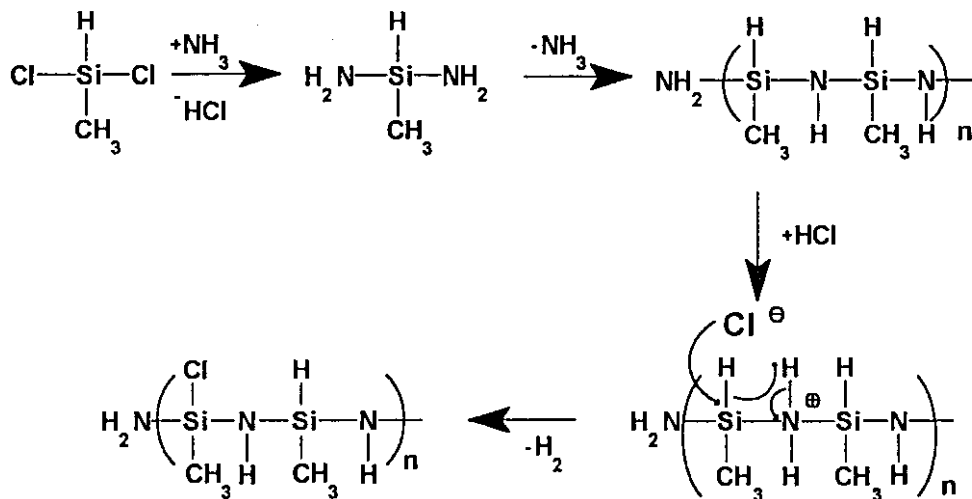
【0029】

Abel達のアンモノリシス生成物の生成に導く開始反応は、次の、メチルジクロロシランのようなSi-H結合を含む出発化合物を用いて、可能な機構的ルートを示す次のスキームで、一般的に代表させることができると信じられる：

20

【0030】

【化2】



30

【0031】

初期のアンモノリシス中に、そのケイ素-塩素結合はアンモノリシスを受け、ジアミノシランを生成し、これがさらに、数個のSi-N繰返し単位を含む直鎖分子に転化される。この直鎖構造は、その中に溶解したイオン化したハロゲン化アンモニウム塩を含んでいる無水の液体アンモニアの中で安定化される。次いで、このイオン化し溶解したハロゲン化アンモニウム塩が、酸触媒として作用して、Si-H結合を消失させ、その重合体の直鎖上に新しいケイ素-塩素結合を生成させる。次いで、この新しく発生したクロロシラン結合はさらにアンモノリシスを受ける。この反応は、殆ど全ての塩素ケイ素結合がアンモノリシスされるまで進行するであろう。

40

【0032】

この重合反応は、同じ反応器中で、そしてアンモノリシスに用いたのと同じ条件で、そして初期のシラザン・アンモノリシス生成物を単離することなく、行なうことが可能である。かくして、アンモノリシスと重合は、全て同時に起り得る。容易に分離する二つの

50

層が生成し、そして、そのポリシラザンは、この二つの層の一つとして比較的純粋な状態で、容易に単離される。

【 0 0 3 3 】

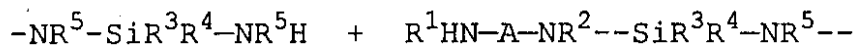
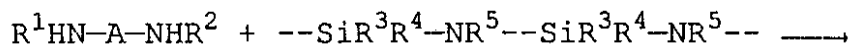
上述のように、本発明のポリシラザン 修飾ポリアミン硬化剤の合成で、出発原料として用いられるこの推奨されるクラスのポリシラザンは、米国特許第6 329,487 号明細書に詳細に開示されており、その内容は本明細書に参照引用されている。このようなポリシラザン類は、Kion Corporation, New York, , New York, からKion (登録商標) の商品名で、市場からも入手可能である。

【 0 0 3 4 】

何かの明確な理論と結び付くことを望むものではないが、それでも、本発明のポリシラザン 修飾ポリアミン硬化剤は、そのポリシラザンのケイ素原子の位置での、そのポリアミン上の第1または第2アミン基の親核的攻撃で形成される。反応の進行につれて、その高分子シラザン構造内のケイ素 窒素結合が開裂され、そして、その窒素原子が、このポリアミン構造に結合されている新しいケイ素 窒素結合で置換される。この反応は次のように示される

【 0 0 3 5 】

【 化 3 】



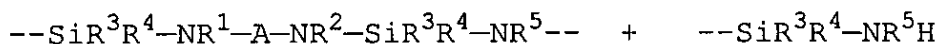
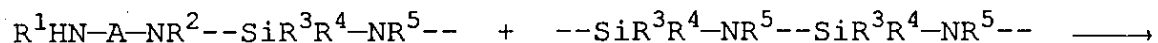
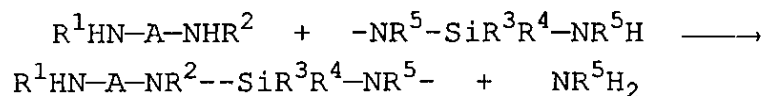
【 0 0 3 6 】

式中、 $R^1 \sim R^5$ の意味は、上で提示したのと同じである。

次いで、下に示されるように、追加の反応が起こり、このポリアミン構造にポリシラザンがさらに組込まれ、アンモニアガス $[NH_3]$ あるいは、元のポリアミン反応物より揮発性が高い単量体アミン $[NR^5H_2]$ が発生する。

【 0 0 3 7 】

【 化 4 】



【 0 0 3 8 】

このポリアミン中の有機アミン基の数 / このポリシラザン中のケイ素 窒素結合の数の比が、約 1 より小さい場合には、高分子シラザンセグメントは、最終組成物中に残ることが可能で、そのポリアミン分子をそのポリシラザン鎖に結付ける新しいケイ素 窒素結合を発生させるために、このポリアミン中の有機の第1または第2アミン基の全てが消費されるであろう。

【 0 0 3 9 】

しかし、推奨される一つの態様では、未反応組成物中のポリアミンからの有機アミン基の数 / 未反応組成物中のポリシラザンからのケイ素 窒素結合の数の比は、約 1 より大きい、または約 1 に等しい。このような場合には、このポリシラザンの高分子としての性質は完全に崩壊し、そして連続している Si N 結合は、最終組成物中には最早存在しないであろう。その代わりに、その最終組成物は、例を挙げて示すと、次のタイプの構造を含

んでいると考えられる：



式中、Aは有機の基で、 R^1 および R^2 は、独立に、水素、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、アルキルアミノ、アリールまたはアルキルシリルからなる群から選ばれる。このような場合には、このポリシラザンは、そのポリアミンの過剰な第1または第2アミン基の存在で反応し尽くされて、元のポリシラザンからの $\text{SiR}^3 \text{ R}^4$ 基だけは残るが、 NR^5 は、揮発性のアンモニアまたはアミン化合物として放出されて残らない。

【0040】

未反応組成物中のポリアミンからの有機アミン基の数/未反応組成物中のポリシラザンからのケイ素 窒素結合の数の比が、約2～約6であるポリシラザン修飾が、より望ましい。未反応組成物中のポリアミンからの有機アミン基の数/未反応組成物中のポリシラザンからのケイ素 窒素結合の数の比が、約3～約5であるポリシラザン修飾が、最も推奨される。このような場合には、エポキシ樹脂の迅速な室温硬化を有効に進めるために十分な有機の第1または第2アミン基が、修飾された組成物中に未反応のまま残る（反応されるポリアミンの量の中の有機アミン基の総数と反応するためには、不十分なポリシラザン構造が存在するため）。

10

【0041】

この方法では、アミン硬化剤にポリシラザンの有機シリルセグメントを組み込むために、そのポリアミンの親核性の有機第1または第2アミン基が、約25～約100の温度で、シラザン・ベース重合体の Si-N 結合部位でポリシラザンと反応される。約65～約90の温度が推奨されるが、約80～90の温度が最も望ましい。約100より高い温度は、その反応のアミン成分の蒸発が、しばしば起り得るので望ましくない。

20

【0042】

NH基または、Rが炭素数1～6の低級アルキルであるNR基がポリシラザンに組み込まれる場合、その反応が進行する時に激しい発泡が観測される。これは、ポリアミン組成物に $\text{SiR}^3 \text{ R}^4$ 部分を組み込むために反応が進行するにつれ、アンモニアまた第1アミン類がガスとして蒸発することに因る。ガスの発生がおさまると、その反応は完了し、次いでそのポリシラザン 修飾ポリアミン硬化剤は、エポキシ樹脂の硬化に直接用いられる。普通、この修飾された製品は、様々なポリアミン分子が $\text{SiR}^3 \text{ R}^4$ 基により結合されて分子量が増大することに因り、未修飾のポリアミンより粘度が大きい。この方法は、ポリアミン、ポリアミドまたはアミン ポリアミドエポキシ硬化剤を修飾するために用いられるが、ポリアミンエポキシ硬化剤の修飾が推奨される。

30

【0043】

エポキシ樹脂の硬化は、エポキシ樹脂に、この修飾 アミン硬化剤を、未修飾アミン硬化剤の製造業者が、但し書きなしに推奨している量より、比例的により多い量添加することにより（それにより、添加されたポリシラザン修飾剤の総重量で補正されるので）有効に行われる。

【0044】

本発明の実施に適したエポキシ樹脂は、上述のように、この技術分野で良く知られている。その全ては、“エポキシド基”または“オキシラン環”と呼ばれるタイプの反応基を特徴とする。この最も普通の、または常用のエポキシ樹脂は、ビスフェノール Aとエピクロロヒドリンとの反応生成物(DGEBA)として得られる。これら二つの反応物の比を変えることにより、粘度、分子量、および残存エポキシ基の数が異なる製品が得られる。ビスフェノール Aの化学修飾によっても生成物を変化させることができる。かくして、追加のエポキシ樹脂に含まれるのは、耐火性の臭素化変性製品、テトラグリシジルメチレンジアニリン(TGMDA)、多核フェノールエポキシ(PNP)、エポキシフェノール・ノボラックおよびエポキシクレゾール・ノボラック、電気的用途で特に利用される環式脂肪族エポキシ類(CA)、およびアラミド繊維と非常に相溶性の良いヒダントイン・エポキシ類(HY)である。

40

【0045】

50

上に説明した反応性のポリシラザン 修飾ポリアミン類から誘導される硬化エポキシ樹脂の有用性は変えられる。これらのエポキシ樹脂系は、硬く、強靱で、強くそして耐疲労性を有する。これらは、金属類を含む大半の材料に対する素晴らしい接着性、さらにはまたは小さい収縮性を有している。これらは、散逸係数の小さい良好な電気的性質を有している。これらは、良好な熱的および化学的（腐食）抵抗性を有し、そしてそれらの耐塩水性および耐候性により、それらは過酷な海洋環境に対し特に適合する。

【 0 0 4 6 】

上に説明したエポキシ樹脂組成物は、多様な方法で加工される。低粘度、例えば、約 1 ~ 10,000センチポイズの範囲の樹脂は、注型加工されるか、または、強化材を含浸処理するために用いられる。成形用コンパウンドは、射出 、加圧 またはトランスファー成形 10
できる。反応射出成型(RIM) 法で、急速反応システムを使用できる。

【 0 0 4 7 】

これらのエポキシ樹脂組成物の応用は、幾つかのカテゴリーに及ぶ。これらは工業用、建築用、船舶用、およびその他の用途用の保護コーティングに用いられる。溶媒系および無溶媒系の樹脂が、パイプ、タンク、ドラムおよび缶のライニング用に用いられる。これらの電気的および電子的用途は、トランジスタのような小さい素子のカプセル化（ポッティング）またはラミネート化プリント回路(PC)基板または集積回路(IC)の製造から、大型の戸外絶縁体までの範囲に及ぶ。これらは、充填材含有工業用フローリング用バインダーとして、または耐圧パイプおよびタンク、ロケットモータ - のケーシングおよび宇宙空間用構造部材のような物品の製造に用いられる繊維強化プラスチック(FRP) 用のマトリックス 20
としても役立つ。これらは、宇宙産業、自動車産業および建築工業における主要構造ジョイント用接着剤としても用いられる。

【 0 0 4 8 】

本発明の様々な態様を明確に説明するために、以下の実験が行われた。

実施例 1

1200グラムの市販の脂肪族ポリアミンエポキシ樹脂用硬化剤[Jeffco 3102: Jeffco Products 社、San Diego, Californiaから供給]を 2リットルの丸底フラスコに入れ、そして一定に攪拌しながら 110 まで加熱した。このポリアミンに、300.0 グラムの市販のポリシラザン[メチルジクロロシランとジメチルジクロロシランの共アンモノリシスにより合成される、KION（登録商標）ML85: Kion Corporation, 150 East 58th Street, New York, N 30
Y 10155 から供給された]を、この反応容器中に滴下することにより添加した。過剰のガスが発生するのを防ぐために、その添加速度を調節した。ポリシラザンを添加し終った後、その反応混合物を 110 で 2時間攪拌した。次いで、加熱を止め、このポリシラザン修飾ポリアミン反応生成物を室温まで放冷した。

【 0 0 4 9 】

実施例 2

2リットルの丸底フラスコ中で、160.6 グラムのKION（登録商標）ML85ポリシラザンを 642.2 グラムの市販の脂肪族ポリアミンエポキシ樹脂用硬化剤[Jeffco 3102: 上に説明]と混合した。この混合物を室温で、一晚攪拌した。激しいガスの発生が観測された。次いでこの混合物を、一定に攪拌しながら、ゆっくり92 まで加熱した。2 時間後、反応混合 40
物からのガスの発生が止み、そしてこの反応生成物を室温まで放冷した。冷却後、溶解している任意のアンモニアガスを除去するために、生成物をオイルポンプによる真空下に置いた。ガスの発生が止まったら、このポリシラザン 修飾ポリアミン反応生成物をスクリュキャップの付いたガラスビンに入れ貯蔵用のラベルを付けた。

【 0 0 5 0 】

実施例 3

2リットルの丸底フラスコ中で、200.03グラムの脂肪族ポリアミンエポキシ樹脂用硬化剤[Jeffco 3110] を66.68 グラムのKION（登録商標）ML85ポリシラザンと混合した。この混反応合物を室温で、全てのガス 放出が止むまで攪拌した。次いで、この反応混合物を、2 時間の間に110 まで加熱した。この温度では、反応フラスコから、若干のポリアミ 50

ン硬化剤の蒸発が観測された。この 2 時間後、この反応混合物を室温まで放冷し、そしてこのポリシラザン 修飾ポリアミン反応生成物をスクリーキャップの付いたガラスビンに入れ貯蔵用のラベルを付けた。

【 0 0 5 1 】

実施例 4

2 リットルの丸底フラスコ中で、200.23 グラムの環式脂肪族ポリアミンエポキシ樹脂硬化剤 [Jeffco 3163] を 66.74 グラムの KION (登録商標) ML85 ポリシラザンと混合した。この混合物を室温で、一晩攪拌した。激しいガスの発生が観測された。次いで、この混合物を、一定に攪拌しながら、ゆっくり 95 まで加熱した。2 時間後、反応混合物からのガスの発生が止み、そしてその反応生成物を室温まで放冷した。冷却後、溶解している任意のアンモニアガスを除去するために、生成物をオイルポンプによる真空下に置いた。ガスの発生が止まったら、このポリシラザン 修飾ポリアミン反応生成物をスクリーキャップの付いたガラスビンに入れ貯蔵用のラベルを付けた。

【 0 0 5 2 】

実施例 5

100mL の丸底フラスコに、10.24 グラムの Jeffco 3102 脂肪族ポリアミンエポキシ樹脂用硬化剤および 2.81 グラムの KION CERASET (登録商標) ポリ (ウレア) シラザン類を添加した。次いで、この混合物を激しく攪拌しながら 1 時間の間 110 に加熱し、その後のガスの発生を止むまで観測した。次いで、加熱を中止し、そして、このポリ (ウレア) シラザン 修飾ポリアミン反応生成物を室温まで放冷した。

【 0 0 5 3 】

実施例 6 1 3

ビスフェノール A のジグリシジルエーテルを含んでいる、12.0 グラムの EPON (登録商標) 828 エポキシ樹脂 [Resolution Performance Products 社、P.O.Box 4500, Houston, TX 77210 から供給] を、3.0 グラムの Jeffco 3102 脂肪族ポリアミンエポキシ樹脂用硬化剤 (Jeffco Products 社、5252 Kearny Villa Way, San Diego, CA 92123 から供給) と混合した。この混合物の各 1 グラムアリコート、を、別々に、次のような 8 枚の金属クーポンに適用した: 真鍮クーポン 1 枚、アルミニウムクーポン 1 枚および軟鋼クーポン 6 枚。真鍮クーポン、アルミニウムクーポンおよび 4 枚の軟鋼のクーポン上のアリコートは、ドロウダウン (draw down) させて 1 ミルの厚さの被膜にした。残りの 2 枚の軟鋼クーポン上のアリコートは、その 2 枚の既に処理した軟鋼クーポンに追加する軟鋼クーポンを接合するための接着剤として使用された。残りのエポキシ樹脂 / 硬化剤混合物は、直径 2 インチの型に注型された。全ての試料を室温で 8 時間放置して硬化させた。

【 0 0 5 4 】

直径 2 インチの型の中で硬化された樹脂から、硬くて透明な構造注型物が得られた。

全てのコート試料で、透明で、殆ど無色の付着性の被膜が得られた。

被覆した軟鋼クーポンの 1 枚と、接着結合させた軟鋼クーポン試料の一つとを、エアオープン中で、12 時間 200 に加熱した。被膜および接着ジョイント (接合部) で有意の分解が認められた。

【 0 0 5 5 】

コートした軟鋼のもう 1 枚のクーポンをエアオープン中で 2 時間 500 に加熱した。その被膜は黒変し、激しく膨れ、そして基材から剥がれた。

コートした軟鋼のさらにもう 1 枚のクーポン、およびコートした真鍮およびアルミニウムのクーポンをクロスハッチ接着試験 (crosshatch adhesion testing) に掛けた。軟鋼クーポンでは、クロスハッチされた被膜の 76% が残り、アルミニウムクーポンでは、クロスハッチされた被膜の 24% が残り、そして真鍮クーポンでは、クロスハッチされた被膜の 32% が残った。

【 0 0 5 6 】

接着結合された軟鋼クーポン試料は、幾分困難であったが、引き離すことができた。

実施例 1 4 2 1

12.0グラムのEPON (登録商標)828エポキシ樹脂を、実施例1で調製した4.0グラムのポリシラザン 修飾Jeffco 3102 エポキシ樹脂用硬化剤と混合した。この混合物の各1グラムアリコートをし、別々に、次のような8枚の金属クーポンに適用した：真鍮クーポン1枚、アルミニウムクーポン1枚および軟鋼クーポン6枚。その真鍮クーポン、そのアルミニウムクーポンおよび軟鋼クーポン4枚上のアリコートは、ドローダウン(draw down)させて1ミルの厚さの被膜にした。残りの2枚の軟鋼クーポン上のアリコートは、その2枚の既に処理した軟鋼クーポンに追加する軟鋼クーポンを接合するための接着剤として使用された。残りのエポキシ樹脂/硬化剤混合物は、直径2インチの型に注型された。全ての試料を室温で8時間の間硬化させた。

【0057】

直径2インチの型の中で硬化された樹脂から、硬くて透明な注型物が得られた。

全てのコート試料から、透明で、殆ど無色の付着性の被膜が得られた。

コートした軟鋼クーポンの1枚と、接着結合させた軟鋼クーポン試料の一つとを、エアークーブン中で、12時間200に加熱した。被膜および接着ジョイント(接合部)で極くわずかの分解が認められた。

【0058】

コートした軟鋼のもう1枚のクーポンをエアークーブン中で2時間500に加熱した。その被膜は黒変したが、膨れたり、基材から剥がれることは全くなかった。

コートした軟鋼のさらにもう1枚のクーポンおよびコートした真鍮およびアルミニウムのクーポンをクロスハッチ接着試験に掛けた。軟鋼クーポンでは、クロスハッチされた被膜の100%が残り、アルミニウムクーポンでは、クロスハッチされた被膜の40%が残り、そして真鍮クーポンでは、クロスハッチされたコーティングの100%が残った。

【0059】

この接着結合された軟鋼クーポン試料は、引離すことができなかった。

実施例22 29

12.0グラムの、水素化したビスフェノール Aのジグリシジルエーテルを含んでいるJeffco 1337 エポキシ樹脂を、3.0グラムのJeffco 3102 脂肪族ポリアミンエポキシ樹脂用硬化剤と混合した。この混合物の各1グラムアリコートをし、別々に、次のような8枚の金属クーポンに適用した：真鍮クーポン1枚、アルミニウムクーポン1枚および軟鋼クーポン6枚。その真鍮クーポン、そのアルミニウムクーポンおよび軟鋼クーポン4枚上のアリコートは、ドローダウンさせて1ミルの厚さの被膜にした。残りの2枚の軟鋼クーポン上のアリコートは、その2枚の既に処理した軟鋼クーポンに追加する軟鋼クーポンを接合するための接着剤として使用された。残りのエポキシ樹脂/硬化剤混合物を直径2インチの型に注型した。全ての試料を室温で8時間の間硬化させた。

【0060】

直径2インチの型の中で硬化された樹脂から、硬くて透明な構造注型物が得られた。

全ての被覆試料から、透明で、殆ど無色の付着性の被膜が得られた。被覆した軟鋼クーポンの1枚と、接着結合させた軟鋼クーポン試料の一つとを、エアークーブン中で12時間200に加熱した。被膜および接着ジョイント(接合部)で有意の分解が認められた。

【0061】

コートした軟鋼のもう1枚のクーポンをエアークーブン中で2時間500に加熱した。その被膜は黒変し、激しく膨れ、そして基材から剥がれた。

コートした軟鋼のさらにもう1枚のクーポン、およびコートした真鍮およびアルミニウムのクーポンをクロスハッチ接着試験に掛けた。軟鋼クーポンでは、クロスハッチされた被膜の52%が残り、アルミニウムクーポンでは、クロスハッチされた被膜の84%が残り、そして真鍮クーポンでは、クロスハッチされた被膜の8%が残った。

【0062】

接着結合された軟鋼クーポン試料は、容易に引き離すことができた。

実施例30 37

12.0グラムの、水素化したビスフェノール Aのジグリシジルエーテルを含んでいるJe

10

20

30

40

50

ffco 1337 エポキシ樹脂を、4.0 グラムの実施例 1 で調製された、ポリシラザン 修飾 Jeffco 3102 エポキシ樹脂用硬化剤と混合した。この混合物の各1グラムアリコート、別々に、次のような 8枚の金属クーポンに適用した：真鍮クーポン 1枚、アルミニウムクーポン 1枚および軟鋼クーポン 6枚。その真鍮クーポン、そのアルミニウムクーポンおよび軟鋼クーポン 4枚上のアリコートは、ドローダウンさせて 1ミルの厚さの被膜にした。残りの 2枚の軟鋼クーポン上のアリコートは、その 2枚の既に処理した軟鋼クーポンに追加する軟鋼クーポンを接合するための接着剤として使用された。残りのエポキシ樹脂 / 硬化剤混合物を直径 2インチの型に注型した。全ての試料を室温で 8時間の間硬化させた。

【 0 0 6 3 】

直径 2インチの型の中で硬化された樹脂から、硬くて透明な構造注型物が得られた。

10

全てのコート試料から、透明で、殆ど無色の付着性の被膜が得られた。

コートした軟鋼クーポンの 1枚と、接着結合させた軟鋼クーポン試料の 1枚とを、エアオーブン中で12時間 200 に加熱した。被膜および接着ジョイント（接合部）で極くわずかの分解が認められた。

【 0 0 6 4 】

コートした軟鋼のもう 1枚のクーポンをエアオーブン中で 2時間 500 に加熱した。その被膜は黒変したが、膨れることも、そして基材から剥がれることも全くなかった。

コートした軟鋼のさらにもう 1枚のクーポン、およびコートした真鍮およびアルミニウムのクーポン、これらのクーポンをクロスハッチ接着試験に掛けた。軟鋼クーポンでは、クロスハッチされた被膜の 100%が残り、アルミニウムクーポンでは、クロスハッチされた被膜の56%が残り、そして真鍮クーポンでは、クロスハッチされた被膜の100%が残った。

20

【 0 0 6 5 】

接着結合された軟鋼クーポンは、困難ではあるが、引き離すことができた。

実施例 3 8 4 5

12.0グラムの、ビスフェノール A のジグリシジルエーテルを含んでいるEPON（登録商標）828エポキシ樹脂を、3.0 グラムのJeffco 3163 脂環式ポリアミンエポキシ樹脂用硬化剤と混合した。この混合物の各 1 グラムアリコートを、別々に、次のような 8枚の金属クーポンに適用した：真鍮クーポン 1枚、アルミニウムクーポン 1枚および軟鋼クーポン 6枚。その真鍮クーポン、そのアルミニウムクーポンおよび軟鋼クーポン 4枚上のアリコートは、ドローダウンさせて 1ミルの厚さの被膜にした。残りの 2枚の軟鋼クーポン上のアリコートは、その 2枚の既に処理した軟鋼クーポンに追加する軟鋼クーポンを接合するための接着剤として使用された。残りのエポキシ樹脂 / 硬化剤混合物は、直径 2インチの型に注型された。全ての試料を室温で 24時間の間硬化させた。

30

【 0 0 6 6 】

直径 2インチの型の中で硬化された樹脂から、硬くて透明な構造注型物が得られた。

全ての被覆試料から、透明で、殆ど無色の付着性の被膜が得られた。

被覆した軟鋼クーポンの 1枚と、接着結合させた軟鋼クーポン試料の一つとを、エアオーブン中で、12時間 200 に加熱した。被膜および接着ジョイント（接合部）で有意の分解が認められた。

40

【 0 0 6 7 】

被覆した軟鋼のもう 1枚のクーポンをエアオーブン中で 2時間 500 に加熱した。その被膜は黒変し、激しく膨れ、そして基材から剥がれた。

接着結合された軟鋼クーポンは、困難ではあったが引離すことができた。

【 0 0 6 8 】

実施例 4 6 5 3

12.0グラムの、ビスフェノール A のジグリシジルエーテルを含んでいるEPON（登録商標）828エポキシ樹脂を、4.0 グラムの実施例 4 で調製された、ポリシラザン 修飾Jeffco 3163 脂環式ポリアミンエポキシ樹脂用硬化剤と混合した。この混合物の各 1 グラムアリコートを、別々に、次のような 8枚の金属クーポンに適用した：真鍮クーポン 1枚、アル

50

ミニウムクーポン 1枚および軟鋼クーポン 6枚。その真鍮クーポン、そのアルミニウムクーポンおよび軟鋼クーポン 4枚上のアリコートは、ドローダウンさせて 1ミルの厚さの被膜にした。残りの 2枚の軟鋼クーポン上のアリコートは、その 2枚の既に処理した軟鋼クーポンに追加する軟鋼クーポンを接合するための接着剤として使用された。残りのエポキシ樹脂 / 硬化剤混合物を直径 2インチの型に注型した。全ての試料を室温で24時間の間硬化させた。

【 0 0 6 9 】

直径 2インチの型の中で硬化された樹脂から、硬くて透明な構造注型物が得られた。

全ての被覆試料から、透明で、殆ど無色の付着性の被膜が得られた。

コートした軟鋼クーポンの 1枚と、接着結合させた軟鋼クーポン試料の一つとを、エア-オープン中で12時間 200 に加熱した。被膜および接着ジョイント（接合部）で極くわずかの分解が認められた。

【 0 0 7 0 】

コートした軟鋼のもう 1枚のクーポンをエア-オープン中で 2時間 500 に加熱した。その被膜は黒変したが、膨れることも、そして基材から剥がれることも全くなかった。

接着結合された軟鋼クーポン試料は、引き離すことができなかった。

【 0 0 7 1 】

実施例 5 4 6 1

12.0グラムの、水素化したビスフェノール A のジグリシジルエーテルを含んでいる Jeffco 1337 エポキシ樹脂を、3.0 グラムの Jeffco 3163 脂環式ポリアミンエポキシ樹脂用硬化剤と混合した。この混合物の各 1 グラムアリコートを、別々に、次のような 8枚の金属クーポンに適用した：真鍮クーポン 1枚、アルミニウムクーポン 1枚および軟鋼クーポン 6枚。その真鍮クーポン、そのアルミニウムクーポンおよび軟鋼クーポン 4枚上のアリコートは、ドローダウンさせて 1ミルの厚さの被膜にした。残りの 2枚の軟鋼クーポン上のアリコートは、その 2枚の既に処理した軟鋼クーポンに追加する軟鋼クーポンを接合するための接着剤として使用された。残りのエポキシ樹脂 / 硬化剤混合物を直径 2インチの型に注型した。全ての試料を室温で24時間の間硬化させた。

【 0 0 7 2 】

直径 2インチの型の中で硬化された樹脂から、硬くて透明な注型物が得られた。

全てのコート試料から、透明で、殆ど無色の付着性の被膜が得られた。

コートした軟鋼クーポンの 1枚と、接着結合させた軟鋼クーポン試料の一つとを、エア-オープン中で12時間 200 に加熱した。被膜および接着ジョイント（接合部）で有意の分解が認められた。

【 0 0 7 3 】

コートした軟鋼のもう 1枚のクーポンをエア-オープン中で 2時間 500 に加熱した。その被膜は黒変し、激しく膨れ、そして基材から剥がれた。

実施例 6 2 6 9

12.0グラムの、水素化したビスフェノール A のジグリシジルエーテルを含んでいる Jeffco 1337 エポキシ樹脂を、4.0 グラムの実施例 4 で調製された、ポリシラザン 修飾 Jeffco 3163 脂環式ポリアミンエポキシ樹脂用硬化剤と混合した。この混合物の各 1 グラムアリコートを、別々に、次のような 8枚の金属クーポンに適用した：真鍮クーポン 1枚、アルミニウムクーポン 1枚および軟鋼クーポン 6枚。その真鍮クーポン、そのアルミニウムクーポンおよび軟鋼クーポン 4枚上のアリコートは、ドローダウンさせて 1ミルの厚さの被膜にした。残りの 2枚の軟鋼クーポン上のアリコートは、その 2枚の既に処理した軟鋼クーポンに追加する軟鋼クーポンを接合するための接着剤として使用された。残りのエポキシ樹脂 / 硬化剤混合物を直径 2インチの型に注型した。全ての試料を室温で24時間の間硬化させた。

【 0 0 7 4 】

直径 2インチの型の中で硬化された樹脂から、硬くて透明な構造注型物が得られた。

全ての被覆試料から、透明で、殆ど無色の付着性の被膜が得られた。

コートした軟鋼クーポンの 1枚と、接着結合させた軟鋼クーポン試料の一つとを、エアーオープン中で12時間 200 に加熱した。被膜および接着ジョイント（接合部）で極くわずかの分解が認められた。

【 0 0 7 5 】

被覆した軟鋼のもう 1枚のクーポンをエアーオープン中で 2時間 500 に加熱した。その被膜は黒変したが、膨れることも、そして基材から剥がれることも全くなかった。

フロントページの続き

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100120754

弁理士 松田 豊治

(72)発明者 ルカックス,アレキサンダー,ザ・サード

アメリカ合衆国ペンシルベニア州19087,ウェイン,ランズドーン・アベニュー 214

審査官 守安 智

(56)参考文献 特開平05-339343(JP,A)

特開平01-138221(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C08G