

(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2021-512990

(P2021-512990A)

(43) 公表日 令和3年5月20日 (2021.5.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 59/46 (2006.01)	C08G 59/46	4J002
C08L 63/00 (2006.01)	C08L 63/00	4J036
C08K 3/22 (2006.01)	C08K 3/22	5H031
C08K 7/18 (2006.01)	C08K 7/18	5H040
C08K 9/06 (2006.01)	C08K 9/06	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 40 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2020-543015 (P2020-543015)
 (86) (22) 出願日 平成31年1月31日 (2019.1.31)
 (85) 翻訳文提出日 令和2年8月11日 (2020.8.11)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2019/050789
 (87) 国際公開番号 W02019/155327
 (87) 国際公開日 令和1年8月15日 (2019.8.15)
 (31) 優先権主張番号 62/629,347
 (32) 優先日 平成30年2月12日 (2018.2.12)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

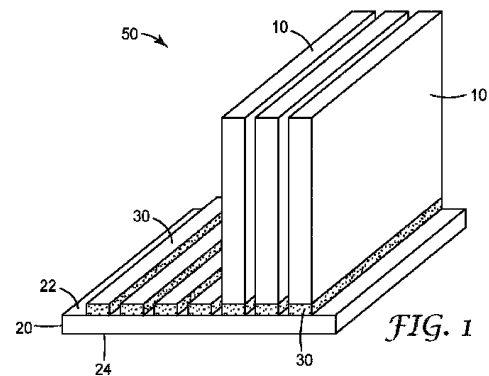
(71) 出願人 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100110803
 弁理士 赤澤 太朗
 (74) 代理人 100135909
 弁理士 野村 和歌子
 (74) 代理人 100133042
 弁理士 佃 誠玄
 (74) 代理人 100171701
 弁理士 浅村 敬一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物、それから製造された物品、並びにその製造方法及び使用

(57) 【要約】

硬化性組成物は、第1のポリアミドを含むポリアミド組成物を含む。第1のポリアミドは、その主鎖に三級アミドを含み、アミン末端化されている。硬化性組成物は、2~20個の炭素原子を含むアミノ官能性化合物、多官能性（メタ）アクリレート、エポキシ樹脂、及び無機充填剤を更に含む。無機充填剤は、硬化性組成物の総重量に基づいて、少なくとも25重量%の量で存在する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硬化性組成物であって、

第 1 のポリアミドを含むポリアミド組成物であって、前記第 1 のポリアミドが、その主鎖に三級アミドを含み、かつアミン末端化されている、ポリアミド組成物と、

2 ～ 20 個の炭素原子を含むアミノ官能性化合物と、

多官能性（メタ）アクリレートと、

エポキシ樹脂と、

前記硬化性組成物の総重量に基づいて、少なくとも 25 重量％の量で存在する、無機充填剤と

を含む硬化性組成物。

【請求項 2】

前記ポリアミド組成物が、前記硬化性組成物の総重量に基づいて、1 ～ 50 重量％の量で前記硬化性組成物中に存在する、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

前記アミノ官能性化合物が、前記硬化性組成物の総重量に基づいて、0.2 ～ 30 重量％の量で前記硬化性組成物中に存在する、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 4】

前記多官能性（メタ）アクリレートが、前記硬化性組成物の総重量に基づいて、2 ～ 50 重量％の量で前記硬化性組成物中に存在する、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 5】

前記エポキシ樹脂が、前記硬化性組成物の総重量に基づいて、0.2 ～ 50 重量％の量で前記硬化性組成物中に存在する、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 6】

三級アミドが、前記第 1 のポリアミドの前記主鎖に存在する総アミド含量に基づいて、少なくとも 50 モル％の量で前記第 1 のポリアミド中に存在する、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 7】

前記第 1 のポリアミド成分が、（i）二塩基酸と、（ii）二級ジアミン又は二級／一級ハイブリッドジアミンを含むジアミンと、の反応生成物を含む、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 8】

前記ポリアミド組成物が、第 2 のポリアミドを更に含み、前記第 2 のポリアミドが、多官能性ポリアミドアミンを含む、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 9】

前記第 1 のポリアミド成分が、前記ポリアミド組成物中のポリアミドの総重量に基づいて、少なくとも 50 重量％の量で前記ポリアミド組成物中に存在する、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 10】

ルイス酸を含む触媒を更に含む、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 11】

前記硬化性組成物が、硬化すると、（i）5.5％超の破断伸び、及び（ii）未処理アルミニウムに対する、2 ～ 20 N/mm² の重なり剪断強度を提供する、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 12】

前記硬化性組成物が、室温にて 10 分間以下で硬化すると、少なくとも 0.2 MPa の重なり剪断強度を示す、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 13】

前記硬化性組成物が、硬化すると、0.5 ～ 16 N/mm² の引張強度を提供する、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 14】

前記硬化性組成物が、硬化すると、6%超の破断伸びを提供する、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項 15】

前記硬化性組成物が、硬化すると、7%超の破断伸びを提供する、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項 16】

前記無機充填剤が、ATHを含む、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項 17】

前記無機充填剤が、アルミナを含む、請求項1に記載の硬化性組成物。

10

【請求項 18】

前記無機充填剤が、球状アルミナ粒子及び半球状アルミナ粒子を含む、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項 19】

前記無機充填剤が、シラン表面処理粒子を含む、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項 20】

前記硬化性組成物が、硬化すると、 $0.5 \sim 2 \text{ W} / (\text{m K})$ の熱伝導率を提供する、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項 21】

前記硬化性組成物が、硬化すると、少なくともUL94-HBの難燃性を提供する、請求項1に記載の硬化性組成物。

20

【請求項 22】

前記硬化性組成物が、硬化すると、 $5 \text{ kV} / \text{mm}$ 超の絶縁破壊強度及び少なくとも 1×10^9 オーム $\cdot\text{cm}$ の電気体積絶縁抵抗を提供する、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項 23】

結合基及び相溶化セグメントを含む分散剤を更に含む、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項 24】

前記アミノ官能性化合物が、ジアミンを含む、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項 25】

硬化組成物を含む物品であって、前記硬化組成物が、請求項1に記載の硬化性組成物の反応生成物である、物品。

30

【請求項 26】

前記硬化組成物が、5ミクロン～10000ミクロンの厚さを有する、請求項25に記載の物品。

【請求項 27】

表面を有する基材を更に含み、前記硬化組成物が、前記基材の前記表面上に配置されている、請求項25に記載の物品。

【請求項 28】

前記基材が、金属基材である、請求項27に記載の物品。

40

【請求項 29】

第1の基材と、第2の基材と、前記第1の基材と前記第2の基材との間に配置され、かつ前記第1の基材を前記第2の基材に接着する硬化組成物とを含む物品であって、前記硬化組成物が、請求項1に記載の硬化性組成物の反応生成物である、物品。

【請求項 30】

請求項1に記載の硬化性組成物の第1の層によって第1のベースプレートに接続された複数のバッテリーセルを含む、バッテリーモジュール。

【請求項 31】

バッテリーモジュールの製造方法であって、請求項1に記載の硬化性組成物の第1の層を、第1のベースプレートの第1の表面に適用することと、複数のバッテリーセルを、前

50

記第 1 の層に取り付けて、前記バッテリーセルを前記第 1 のベースプレートに接続することと、前記硬化性組成物を硬化させることとを含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般に、硬化性組成物に関する。このような硬化性組成物は、例えば、熱伝導性間隙充填剤 (thermally conductive gap filler) として使用してもよく、これはバッテリーアセンブリなどの電子用途での使用に好適であり得る。

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂又はポリアミド樹脂に基づく硬化性組成物が、当該技術分野において開示されている。このような硬化性組成物は、例えば、米国特許第 2, 705, 223 号及び米国特許第 6, 008, 313 号に記載されている。

【発明の概要】

【0003】

いくつかの実施形態において、硬化性組成物を提供する。硬化性組成物は、第 1 のポリアミドを含むポリアミド組成物を含む。第 1 のポリアミドは、その主鎖に三級アミドを含み、アミン末端化されている。硬化性組成物は、2~20 個の炭素原子を含むアミノ官能性化合物、多官能性 (メタ) アクリレート、エポキシ樹脂、及び無機充填剤を更に含む。無機充填剤は、硬化性組成物の総重量に基づいて、少なくとも 25 重量%の量で存在する。

【0004】

当業者は多くの他の修正形態及び実施形態を考案することができ、それらは本開示の原理の範囲及び趣旨の範疇であることを理解されたい。本明細書で使用される全ての科学用語及び技術用語は、別途明記しない限り、当該技術分野で通常使用される意味を有する。本明細書で与えられる定義は、本明細書で頻繁に用いる特定の用語の理解を助けるためのものであり、本開示の範囲の限定を意図するものではない。本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用するとき、単数形「a」、「an」及び「the」は、文脈上特に明示的に指示しない限り、複数の指示対象を有する実施形態を包含する。本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用するとき、用語「又は」は、文脈上特に明示的に指示しない限り、一般的に「及び／又は」を含む意味で使用される。

【図面の簡単な説明】

【0005】

【図 1】本開示のいくつかの実施形態による例示的なバッテリーモジュールのアセンブリを示す。

【図 2】図 1 に対応する組み立てられたバッテリーモジュールを示す。

【図 3】本開示のいくつかの実施形態による例示的なバッテリーサブユニットのアセンブリを示す。

【発明を実施するための形態】

【0006】

熱管理は、例えば、電気自動車 (EV) バッテリーアセンブリ、電力電子機器、電子パッケージング、LED、太陽電池、電気グリッドなどの多くの電子機器用途において重要な役割を果たす。特定の熱伝導性材料 (例えば、接着剤) は、良好な電気絶縁性、統合部品又は複雑な幾何学的形状に対する加工における実現可能性、及び異なる表面に対する良好な適合性/湿潤性、特に、アセンブリのための異なる基材に対して良好な接着性を有する一方で、熱を効率的に消散させる能力のために、これらの用途の魅力的な選択肢であり得る。

【0007】

EV バッテリーアセンブリにおける用途に関して、現在、熱伝導性材料を利用する 1 つのそのような用途は、間隙充填剤用途である。一般に、間隙充填剤用途の要件としては、

10

20

30

40

50

硬化前の低粘度を有することに加えて、高い熱伝導率、良好な重なり剪断接着強度、良好な引張強度、靱性の良好な破断伸び、及び良好な減衰性能が挙げられる。しかしながら、高い熱伝導率を達成するために、典型的には、大量の無機熱伝導性充填剤が組成物に添加される。しかしながら、熱伝導性充填剤の添加量が多いと、接着性能、靱性、減衰性能、及び粘度に対して有害な影響を有する。更に、間隙充填剤用途に有用な組成物は、業界の自動加工要件に適応するために、比較的速い硬化特性を有するべきである。例えば、約10分間以下で室温硬化させた後に十分なグリーン強度を達成する熱伝導性材料は、特に有利であり得る。

【0008】

E V熱接着性間隙充填剤用途で使用される多くの現在の組成物は、ポリウレタン硬化化学に基づく。これらのポリウレタン系材料は、それらを間隙充填剤材料として好適にする特性を示すことができるが、このような製品に使用されるイソシアネートは、安全性の懸念、並びに高温での不良な安定性をもたらす。

【0009】

無機熱伝導性充填剤の添加量が多いこと及びポリウレタン系組成物に関連する安全性の懸念に関連する上述の問題を解決するために、エポキシ樹脂、ポリアミド組成物、アミノ官能性化合物、及び多官能性（メタ）アクリレートを含む、所望の特性の良好なバランスを提供する硬化性組成物が発見されている。この硬化性組成物のポリアミドは、分枝鎖、非晶質であり、かつ水素結合を促進し、存在する充填剤の添加量が多いとき接着性を向上させることができる。本開示のポリアミドの独特の組み合わせは、少なくとも、（i）環境規制を妨害しないイソシアネートを含まない組成物であり、（ii）それらが様々な熱伝導性充填剤とのより良好な適合性を提供し、（iii）それらがアルミニウム及び鋼基材に対する優れた接着性を提供するために、これらの用途に対してポリウレタンを超える利点を有する。本開示の硬化性組成物はまた、約10分以下で室温硬化させた後に十分なグリーン強度を達成する。

【0010】

本明細書で使用される場合、

用語「室温」は、22℃～25℃の温度を指す。

【0011】

用語「硬化」及び「硬化性」は、通常、架橋性分子又は基を介した化学的共有結合によって、ポリマー鎖が一緒に結合されて、ネットワークポリマーが形成されることを指す。したがって、本開示において、用語「硬化」及び「架橋」を、互換的に使用することもできる。硬化ポリマー又は架橋ポリマーは、一般的に不溶性を特徴とするが、適切な溶媒の存在下では、膨潤性になる場合がある。

【0012】

用語「主鎖」は、ポリマーの主な連続鎖を指す。

【0013】

用語「脂肪族」は、C1～C40、好適にはC1～C30の、直鎖若しくは分枝鎖アルケニル、アルキル、又はアルキニルを指し、これは、O、N、又はSなどの1つ以上のヘテロ原子により中断若しくは置換されていてもよく、又はそうでなくともよい。

【0014】

用語「脂環式」は、環化脂肪族C3～C30、好適にはC3～C20基を指し、O、N、又はSなどの1つ以上のヘテロ原子によって中断されるものを指す。

【0015】

用語「アルキル」は、アルカンの基である一価の基を指し、直鎖、分枝鎖、環式、及び二環式のアルキル基並びにこれらの組み合わせである基を含み、これには非置換及び置換両方のアルキル基が含まれる。別段の指示がない限り、アルキル基は、典型的には、1～30個の炭素原子を有する。いくつかの実施形態において、アルキル基は、1～20個の炭素原子、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、1～4個の炭素原子、又は1～3個の炭素原子を有する。「アルキル基」の例としては、メチル、エチル、n-プロピル

10

20

30

40

50

、*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、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。

【0016】

用語「アルキレン」は、アルカンの基である二価の基を指し、直鎖、分枝鎖、環式、二環式、又はこれらの組み合わせである基を含む。別段の指示がない限り、アルキレン基は、典型的には、1～30個の炭素原子を有する。一部の実施形態において、アルキレン基は、1～20個の炭素原子、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有する。「アルキレン」基の例としては、メチレン、エチレン、1, 3-プロピレン、1, 2-プロピレン、1, 4-ブチレン、1, 4-シクロヘキシレン、及び1, 4-シクロヘキシルジメチレンが挙げられる。

10

【0017】

用語「芳香族」は、炭素環式芳香族基並びにヘテロ原子、O、N、又はSのうちの1つ以上を含有する複素環芳香族基の両方を含む、C₃～C₄₀、好適にはC₃～C₃₀の芳香族基、及びこれらの芳香族基のうちの1つ以上と一緒に縮合した縮合環系を指す。

【0018】

用語「アリール」は、芳香族の、及び任意に炭素環である、一価の基を指す。アリールは、少なくとも1つの芳香環を有する。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、飽和、又は芳香族であってもよい。任意に、芳香環は、芳香環に縮合された1つ以上の更なる炭素環を有し得る。別段の指示がない限り、アリール基は、典型的には、6～30個の炭素原子を有する。いくつかの実施形態において、アリール基は6～20個、6～18個、6～16個、6～12個、又は6～10個の炭素原子を有する。アリール基の例としては、フェニル、ナフチル、ピフェニル、フェナントリル、及びアントラシルが挙げられる。

20

【0019】

用語「アリーレン」は、芳香族であって、任意に炭素環である、二価の基を指す。アリーレンは、少なくとも1つの芳香環を有する。任意に、芳香環は、芳香環に縮合された1つ以上の更なる炭素環を有し得る。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、又は飽和であってもよい。特に明記しない限り、アリーレン基は、多くの場合、6～20個の炭素原子、6～18個の炭素原子、6～16個の炭素原子、6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有する。

30

【0020】

用語「アラルキル」は、アリール基で置換されたアルキル基である一価の基（例えば、ベンジル基など）を指す。用語「アルカリル」は、アルキル基で置換されたアリール基である一価の基（例えば、トリル基など）を指す。別段の指示がない限り、どちらの基においても、アルキル部分は多くの場合1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有し、アリール部分は多くの場合6～20個の炭素原子、6～18個の炭素原子、6～16個の炭素原子、6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有する。

【0021】

用語（メタ）アクリレートは、アクリレート又はメタアクリレートを意味する。

40

【0022】

明細書での参照文字の繰り返しの使用は、本開示の同じ又は類似の特徴部又は要素を表すことが意図されている。本明細書で使用する時、記号「～」は、数値範囲に適用されるとき、別途明記しない限り、範囲の端点を含む。端点による数の範囲の記述は、その範囲内の全ての数を含み（例えば、1～5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4及び5を含む）、かつその範囲内の任意の範囲を含む。

【0023】

いくつかの実施形態において、本開示は、ポリアミド組成物、エポキシ樹脂、アミノ官能性化合物、及び多官能性（メタ）アクリレートをブレンドすることによって配合された、充填剤添加熱伝導性硬化性組成物を提供する。組成物は、優れた引張強度、破断伸び、

50

及び重なり剪断強度、並びに裸アルミニウム及び鋼基材に対する優れた接着性を提供する。いくつかの実施形態において、本開示のポリアミドは、主鎖に三級アミドを含有してもよく、これは、金属基材への良好な接着性を維持しながら、水素結合及び架橋の体積密度を低減し、かつ鎖の柔軟性を提供することによって、室温での破断伸びを向上させることができる。いくつかの実施形態において、充填剤添加量が多い場合に粘度を低下させるために、ポリアミドの構造及び分子量も調整することができる。ポリアミド相溶性分散剤もまた、化合物の粘度を更に低減するために添加されてもよい。

【0024】

いくつかの実施形態において、本開示の硬化性組成物は、エポキシ組成物及びポリアミド組成物を含んでもよく、ポリアミド組成物は、その主鎖に1つ以上の三級アミドを有する1つ以上のポリアミドを含む。硬化性組成物は、アミノ官能性化合物及び多官能性アクリレートをも更に含んでもよい。

10

【0025】

いくつかの実施形態において、エポキシ組成物は、1つ以上のエポキシ樹脂を含んでもよい。好適なエポキシ樹脂のエポキシとしては、芳香族ポリエポキシド樹脂（例えば、少なくとも2つのエポキシド基を有する鎖延長ジエポキシド又はノボラックエポキシ樹脂）、芳香族モノマーエポキシド、芳香族モノマーモノエポキシド、脂肪族ポリエポキシド、又はモノマーエポキシドを挙げることができる。架橋性エポキシ樹脂は、典型的には、少なくとも2つのエポキシ末端基を有するであろう。芳香族ポリエポキシド又は芳香族モノマーエポキシドは、典型的には、ハロゲン（例えば、フルオロ、クロロ、ブromo、ヨード）、1～4個の炭素原子を有するアルキル（例えば、メチル又はエチル）、又は1～4個の炭素原子を有するヒドロキシアルキル（例えば、ヒドロキシメチル）で任意に置換される少なくとも1つの（いくつかの実施形態においては、少なくとも2つの、いくつかの実施形態においては、1～4つの範囲の）芳香環を含有する。2つ以上の芳香環を含有するエポキシ樹脂について、環は、例えば、ハロゲン（例えば、フルオロ、クロロ、ブromo、ヨード）によって任意に置換されていてもよい、1～4個の炭素原子を有する分枝鎖又は直鎖アルキレン基によって連結され得る。

20

【0026】

いくつかの実施形態において、本明細書に開示されるエポキシ組成物において有用な芳香族エポキシ樹脂の例には、ノボラックエポキシ樹脂（例えば、フェノールノボラック、オルトー、メター、若しくはパラクレゾールノボラック又はそれらの組み合わせ）、ビスフェノールエポキシ樹脂（例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ハロゲン化ビスフェノールエポキシ、及びそれらの組み合わせ）、レゾルシノールエポキシ樹脂、テトラキスフェニロールエタンエポキシ樹脂、並びにこれらのうちのいずれかの組み合わせを挙げることができる。有用なエポキシ化合物としては、二官能性フェノール化合物のジグリシジルエーテル（例えば、p, p'-ジヒドロキシジベンジル、p, p'-ジヒドロキシジフェニル、p, p'-ジヒドロキシフェニルスルホン、p, p'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ジナフチルメタン、及び2, 2', 2, 3', 2, 4', 3, 3', 3, 4', 及び4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタンの異性体、ジヒドロキシジフェニルジメチルメタン、ジヒドロキシジフェニルエチルメチルメタン、ジヒドロキシジフェニルメチルプロピルメタン、ジヒドロキシジフェニルエチルフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニルプロピルフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニルブチルフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニルトリルエタン、ジヒドロキシジフェニルトリルメチルメタン、ジヒドロキシジフェニルジシクロヘキシルメタン、及びジヒドロキシジフェニルシクロヘキサン）が挙げられる。いくつかの実施形態において、接着剤は、ビスフェノールジグリシジルエーテルが挙げられ、ビスフェノール（すなわち、 $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-$ ）は、非置換（例えば、ビスフェノールF）であってもよく、又はフェニル環若しくはメチレン基のいずれかは、1つ以上のハロゲン（例えば、フルオロ、クロロ、ブromo、ヨード）、メチル基、トリフルオロメチル基、若しくはヒドロキシメチル基で置換されてもよい。

30

40

50

【0027】

いくつかの実施形態において、本開示によるエポキシ組成物に有用な芳香族モノマージエポキシドの例としては、ビスフェノールA及びビスフェノールFのジグリシジルエーテル、並びにこれらの混合物が挙げられる。ビスフェノールエポキシ樹脂は、例えば、任意の望ましいエポキシ当量を有するように鎖延長されてもよい。エポキシ樹脂の鎖延長は、例えば、モノマージエポキシドを触媒の存在下でビスフェノールと反応させて直鎖ポリマーを作製することによって実施することができる。

【0028】

いくつかの実施形態において、芳香族エポキシ樹脂（例えば、ビスフェノールエポキシ樹脂又はノボラックエポキシ樹脂のいずれか）は、1当量当たり少なくとも150、170、200、又は225グラムのエポキシ当量を有し得る。いくつかの実施形態において、芳香族エポキシ樹脂は、1当量当たり、最大2000、1500、又は1000グラムのエポキシ当量を有し得る。いくつかの実施形態において、芳香族エポキシ樹脂は、1当量当たり150～2000、150～1000、又は170～900グラムの範囲のエポキシ当量を有し得る。いくつかの実施形態において、第1のエポキシ樹脂は、1当量当たり150～450、150～350、又は150～300グラムの範囲のエポキシ当量を有する。エポキシ当量は、例えば、エポキシ樹脂が、必要に応じて液体又は固体として使用され得るように選択されてもよい。

【0029】

いくつかの実施形態において、芳香族エポキシ樹脂に加えて又は代替として、本開示のエポキシ樹脂は、1つ以上の非芳香族エポキシ樹脂を含んでもよい。場合によっては、非芳香族エポキシ樹脂は、組成物の流動特性を制御するのに役立ち得る反応性希釈剤として有用であり得る。本開示による硬化性組成物において有用な非芳香族エポキシ樹脂は、任意に少なくとも1つの-O-が介在し、かつ任意にヒドロキシルで置換されていてもよい、1～20個の炭素原子を有する分枝鎖又は直鎖アルキレン基を含むことができる。いくつかの実施形態において、非芳香族エポキシは、複数(x)のオキシアルキレン基を有するポリ(オキシアルキレン)基OR¹を含むことができ、式中、各R¹は、独立に、C₂～C₅アルキレンであり、いくつかの実施形態においては、C₂～C₃アルキレンであり、xは、2～約6、2～5、2～4、又は2～3である。網状構造に架橋されるようになるために、有用な非芳香族エポキシ樹脂は、典型的には、少なくとも2つのエポキシ末端基を有するであろう。有用な非芳香族エポキシ樹脂の例としては、1つ以上のオキシアルキレン単位を含むジグリシジルエーテル化合物に基づくものなどのグリシジリエポキシ樹脂が挙げられる。これらの例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセオールトリグリシジルエーテル、プロパンジオールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、及びヘキサジオールジグリシジルエーテルから作製された樹脂が挙げられる。他の有用な非芳香族エポキシ樹脂としては、シクロヘキサジメタノールのジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールのジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、及び1,4-ブタンジオールのジグリシジルエーテルが挙げられる。

【0030】

本明細書に記載の架橋芳香族エポキシ（すなわち、エポキシポリマー）は、芳香族エポキシ樹脂を架橋することによって調製可能であると理解され得る。架橋芳香族エポキシは、典型的には、1つ以上のハロゲン（例えば、フルオロ、クロロ、プロモ、ヨード）、1～4個の炭素原子を有するアルキル基（例えば、メチル又はエチル）、又は1～4個の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基（例えば、ヒドロキシメチル）で任意に置換される少なくとも1つの（いくつかの実施形態においては、少なくとも2つの、いくつかの実施形態においては、1～4つの範囲の）芳香環（例えば、フェニル基）を含む繰り返し単位

10

20

30

40

50

を含有する。2つ以上の芳香環を含有する繰り返し単位について、環は、例えば、ハロゲン（例えば、フルオロ、クロロ、プロモ、ヨード）によって任意に置換されていてもよい、1～4個の炭素原子を有する分枝鎖又は直鎖アルキレン基によって連結され得る。

【0031】

いくつかの実施形態において、本開示のエポキシ樹脂は、室温で液体であり得る。本開示によるエポキシ組成物に有用ないくつかの硬化性エポキシ樹脂が市販され得る。例えば、様々な部類及びエポキシ当量のいくつかのエポキシ樹脂は、Dow Chemical Company, Midland, Mich.; Hexion, Inc., Columbus, Ohio; Huntsman Advanced Materials, The Woodlands, Tex.; CVC Specialty Chemicals Inc., Akron, Ohio (Emerald Performance Materialsから入手)；及びNan Ya Plastics Corporation, Taipei City, Taiwanから入手可能である。市販のグリシジルエーテルの例としては、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル（例えば、Hexion Inc. Columbus Ohioから商品名「EPON 828」、「EPON 1001」、「EPON 1310」、及び「EPON 1510」で入手可能なもの、Dow Chemical Co. から商品名「D. E. R.」（例えば、D. E. R. 331、332、及び334）で入手可能なもの、大日本インキ化学工業株式会社から商品名「EPICLON」（例えば、EPICLON 840及び850）で入手可能なもの、及びJapan Epoxy Resins Co., Ltd. から商品名「YL-980」で入手可能なもの）；ビスフェノールFのジグリシジルエーテル（例えば、大日本インキ化学工業株式会社から商品名「EPICLON」（例えば、「EPICLON 830」）で入手可能なもの）；ノボラック樹脂のポリグリシジルエーテル（例えば、Dow Chemical Co. から商品名「D. E. N.」（例えば、D. E. N. 425、431、及び438）で入手可能なもの、などのノボラックエポキシ樹脂）；及び難燃性エポキシ樹脂（例えば、Dow Chemical Co. から入手可能な臭素化ビスフェノール型エポキシ樹脂である「D. E. R. 580」）が挙げられる。市販の非芳香族エポキシ樹脂の例としては、商品名「HELOXY MODIFIER 107」でHexion Inc., Columbus Ohioから入手可能なシクロヘキサジメタノールのグリシジルエーテルが挙げられる。

【0032】

いくつかの実施形態において、本開示のエポキシ組成物は、（充填剤を含む）エポキシ組成物の総重量に基づいて、5重量%～40重量%、10重量%～30重量%、15重量%～30重量%、又は20重量%～30重量%の量でエポキシ樹脂を含んでもよい（又は充填剤を含まないエポキシ組成物については、更により高くても（最大95%、99%、又は100%）よい）。いくつかの実施形態において、本開示のエポキシ組成物は、エポキシ組成物の総重量に基づいて、少なくとも10重量%、少なくとも20重量%、少なくとも30重量%、少なくとも40重量%、又は少なくとも50重量%の量のエポキシ樹脂を含んでもよい。

【0033】

いくつかの実施形態において、ポリアミド組成物は、第1のポリアミド成分、及び任意に第2のポリアミド成分を含んでもよい。

【0034】

いくつかの実施形態において、第1のポリアミド成分は、その主鎖に1つ以上の三級アミドを含む1つ以上のポリアミドを含んでもよい。いくつかの実施形態において、三級ポリアミドは、ポリアミド主鎖中に存在する総アミド含量に基づいて、50～100モル%、70～100モル%、90～100モル%、50～99モル%、70～99モル%、90～99モル%、95～100モル%、又は95～99モル%、又は99～100モル%の量で、ポリアミドの主鎖中に存在し得る。いくつかの実施形態において、三級ポリアミドは、ポリアミド主鎖中に存在する総アミド含量に基づいて、少なくとも50モル%、少

なくとも70モル%、少なくとも90モル%、少なくとも95モル%、又は少なくとも99モル%の量で、ポリアミドの主鎖中に存在し得る。一般に、このような三級アミドの存在は、金属基材への良好な接着性を維持しながら、水素結合及び架橋の体積密度を低減することによって、室温での破断伸びを向上させると考えられている。

【0035】

第1のポリアミド成分のポリアミドは、三級アミドに加えて、その主鎖に二級アミドを含んでもよい。第1のポリアミド成分のポリアミドは、一級アミン末端及び二級アミン末端を含むアミン末端であってもよい。

【0036】

いくつかの実施形態において、第1のポリアミド成分のポリアミドは、室温で液体（例えば、約500～50,000cPの粘度を有する粘稠液体）であってもよい。

10

【0037】

いくつかの実施形態において、第1のポリアミド成分のポリアミドは、二塩基酸成分とジアミン成分との反応生成物（例えば、縮合重合による）を含んでもよい。

【0038】

いくつかの実施形態において、二塩基酸成分は、任意の長鎖二塩基酸（例えば、15個超の炭素原子を含む二塩基酸）を含んでもよい。二塩基酸成分は、短鎖二塩基酸（例えば、2～15個の炭素原子を含む二塩基酸）を更に含んでもよい。いくつかの実施形態では、長鎖二塩基酸は、二塩基酸成分の総モルに基づいて、80～100モル%、85～100モル%、90～100モル%、95～100モル%、80～99モル%、若しくは80～95モル%；又は、少なくとも80モル%、少なくとも90モル%、若しくは少なくとも95モル%の量で二塩基酸成分中に存在してもよい。いくつかの実施形態において、短鎖二塩基酸は、二塩基酸成分中に存在しなくてもよく、又は二塩基酸成分の総モルに基づいて、1～20モル%、1～15モル%、1～10モル%、又は1～5モル%の量で二塩基酸成分中に存在してもよい。

20

【0039】

いくつかの実施形態において、二塩基酸成分は、ジカルボン酸（例えば、ジカルボン酸二量体酸の形態）を含み得る。いくつかの実施形態において、ジカルボン酸は、少なくとも1つのアルキル又はアルケニル基を含んでもよく、3～30個の炭素原子を含有してもよく、2つのカルボン酸基を有することによって特徴付けられてもよい。アルキル又はアルケニル基は、分枝鎖であってもよい。アルキル基は、環状であってもよい。有用なジカルボン酸としては、プロパン二酸、ブタン二酸、ペンタン二酸、ヘキサン二酸、ヘプタン二酸、オクタン二酸、ノナン二酸、デカン二酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ヘキサデカン二酸、（Z）-ブタン二酸、（E）-ブテン二酸、ペント-2-エン二酸、ドデカ-2-エン二酸、（2Z）-2-メチルブタ-2-エン二酸、（2E, 4E）-ヘキサ-2, 4-ジエン二酸、及びセバシン酸を挙げることができる。フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、及び2, 6-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸を使用することができる。2つ以上のジカルボン酸の混合物を使用してもよく、これは、異なるジカルボン酸の混合物が、ポリアミドの構造規則性を破壊する助けとなり得るため、結果として得られるポリアミド成分における結晶化度を大幅に低減又は排除することができるためである。

30

40

【0040】

いくつかの実施形態において、ジカルボン酸二量体酸は、少なくとも1つのアルキル又はアルケニル基を含んでもよく、12～100個の炭素原子、16～100個の炭素原子、又は18～100個の炭素原子を含有してもよく、2つのカルボン酸基を有することによって特徴付けられる。二量体酸は、飽和でも、又は部分的に不飽和であってもよい。いくつかの実施形態において、二量体酸は、脂肪酸の二量体であってもよい。本明細書で使用される語句「脂肪酸」は、5～22個の炭素原子を含有し、末端カルボン酸基によって特徴付けられるアルキル基又はアルケニル基から構成される有機化合物を意味する。有用な脂肪酸は、「Fatty Acids in Industry: Processes

50

「Properties, Derivatives, Applications」, Chapter 7, pp 153-175, Marcel Dekker, Inc., 1989に開示されている。いくつかの実施形態において、二量体酸は、オレイン酸又はトール油脂肪酸などの18個の炭素原子を有する不飽和脂肪酸の二量体化によって形成され得る。二量体酸は、多くの場合、少なくとも部分的に不飽和であり、多くの場合、36個の炭素原子を含有する。二量体酸は、比較的高い分子量であってもよく、様々な比の様々な大きな又は比較的高い分子量の置換シクロヘキセンカルボン酸、主に炭素数36のジカルボン酸二量体酸を含む混合物から構成されてもよい。構成要素構造は、以下に示すように、非環式、環式（単環式若しくは二環式）又は芳香族であってもよい。

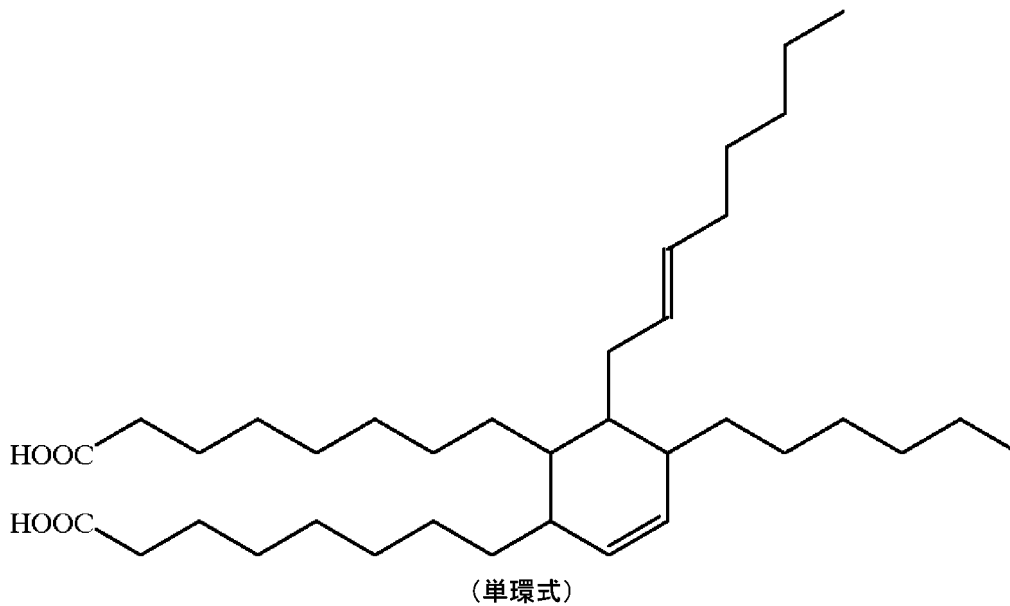
【化1】

10



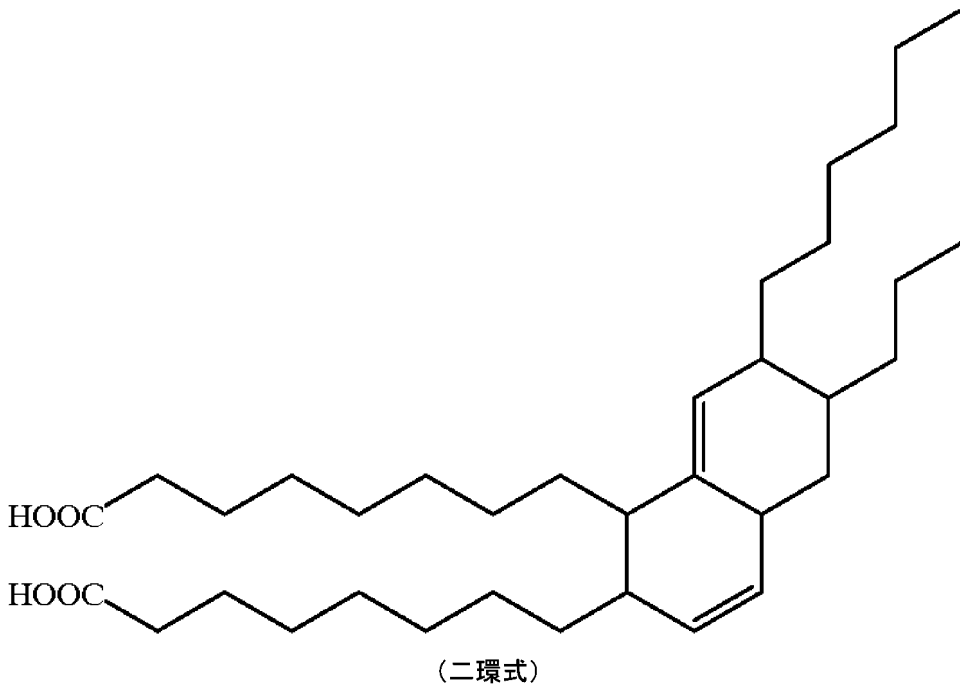
【化2】

20

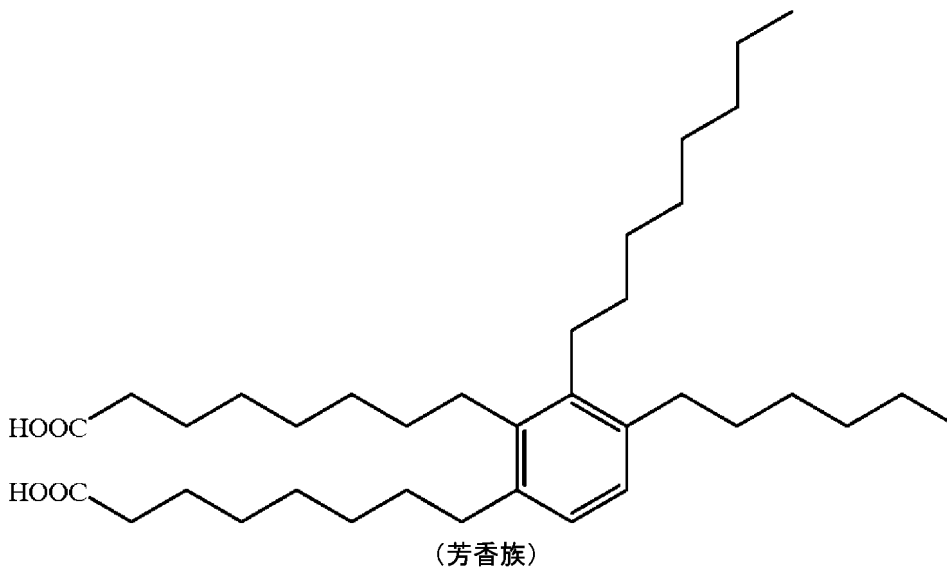


30

【化 3】



【化 4】



【0041】

二量体酸は、オレイン酸、リノール酸、大豆酸、又はトール油酸などの不飽和単官能性カルボン酸を、それらのオレフィン性不飽和基を通して、酸性粘土などの触媒の存在下で縮合させることによって調製することができる。二量体酸（名目上 C_{36} の二塩基酸）における様々な構造の分布は、それらの製造に使用される不飽和酸に依存する。典型的には、オレイン酸は、約38%の非環、約56%の単環及び二環、並びに約6%の芳香族を含有するジカルボン酸二量体酸を与える。大豆酸は、約24%の非環、約58%の単環及び二環、並びに約18%の芳香族を含有するジカルボン酸二量体酸を与える。トール油酸は、約13%の非環、約75%の単環及び二環、並びに約12%の芳香族を含有するジカルボン酸二量体酸を与える。二量体化手順はまた、三量体の酸を生成する。市販の二量体酸生成物は、典型的には、ある範囲のジカルボン酸含量を生成するために蒸留によって精製される。有用な二量体酸は、少なくとも80%のジカルボン酸、より好ましくは90%のジカルボン酸含量、更により好ましくは少なくとも95%のジカルボン酸含量を含有する。特定の用途では、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる米国特許第3,595,887号に開示されているように、不飽和の水素化を含む色低減技術によって二量体酸

10

20

30

40

50

を更に精製することが有利であり得る。水素化二量体酸はまた、高温での酸化安定性の増加をもたらし得る。他の有用な二量体酸は、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Organic Chemicals: Dimer Acids (ISBN 9780471238966), copyright 1999-2014, John Wiley and Sons, Inc. に開示されている。市販のジカルボン酸二量体酸は、例えば、商品名 EMPOL 1008 及び EMPOL 1061 (両方とも、BASF, Florham Park, New Jersey から) 並びに PRIPOL 1006、PRIPOL 1009、PRIPOL 1013、PRIPOL 1017 及び PRIPOL 1025 (全て、Croda Inc., Edison, New Jersey から) で入手可能である。

10

【0042】

いくつかの実施形態において、ジカルボン酸二量体酸の数平均分子量は、300 g/モル～1400 g/モル、300 g/モル～1200 g/モル、300 g/モル～1000 g/モル、又は更には 300 g/モル～800 g/モルであってもよい。いくつかの実施形態において、ジカルボン酸二量体酸中の炭素原子の数は、12～100、20～100、30～100、12～80、20～80、30～80、12～60、20～60、又は更には 30～60 であり得る。ジカルボン酸として含まれるジカルボン酸二量体酸のモル分率は、ポリアミド成分を形成するために使用されるジカルボン酸の総モルに基づいて、0.10～1.00 であってもよい。いくつかの実施形態において、ジカルボン酸として含まれるジカルボン酸二量体酸のモル分率は、ポリアミド成分を形成するために使用されるジカルボン酸の総モルに基づいて、0.10～1.00、0.30～1.00、0.50～1.00、0.70～1.00、0.80～1.00、0.90～1.00、0.10～0.98、0.30～0.98、0.50～0.98、0.70～0.98、0.80～0.98、又は更には 0.90～0.98 である。いくつかの実施形態において、ジカルボン酸として含まれるジカルボン酸二量体酸のモル分率は、ポリアミド成分を形成するために使用されるジカルボン酸の総モルに基づいて、1.00 である。2つ以上の二量体酸の混合物が使用されてもよい。

20

【0043】

いくつかの実施形態において、二塩基酸成分に加えて、第1のポリアミド成分の反応物は、1つ以上の三塩基酸を含んでもよい。

30

【0044】

いくつかの実施形態において、ジアミン成分は、1つ以上の二級ジアミン又は1つ以上の二級／一級ハイブリッドジアミン、及び任意に1つ以上の一級ジアミンを含んでもよい。

【0045】

いくつかの実施形態において、好適な二級又は二級／一級ハイブリッドアミンは、式：
 $R1-NH-R2-NH-R1$ を有することができ、

式中、R2は、

アルキレン (例えば、 $-CH_2CH_2CH_2-$)、

分枝鎖アルキレン ($-CH_2CH(Me)CH_2-$)、

シクロアルキレン (例えば、 $-シクロヘキシレン-CH_2-シクロヘキシレン-$)、

置換若しくは非置換アリーレン (例えば、 $-1,4-フェニレン-$)、

ヘテロアルキレン (例えば、 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ 又は任意の他のジェファミン (Jeffamine))、又は

ヘテロシクロアルキレン (例えば、 $-CH_2-$ フラン環 $-CH_2-$) であり、

各 R1 は、独立して、

直鎖又は分枝鎖アルキル (例えば、 $-Me$ 、 $-イソプロピル$)、

シクロアルキル (例えば、シクロヘキシル)、

アリール (例えば、 $-フェニル$)、

ヘテロアルキル (例えば、 $-CH_2CH_2-O-CH_3$)、

40

50

ヘテロアリアル（例えば、－２置換－ピリジル）、又は水素原子であり、

但し、両方の R 1 が水素原子ではないことを条件とし、あるいは

R 1 基は、アルキレン又は分枝鎖アルキレンであり、複素環式化合物（例えば、ピペラジン）を形成する。

【００４６】

好適な二級ジアミンとしては、例えば、ピペラジン、１，３－ジ－４－ピペリジルプロパン、シクロヘキサミン、及び４，４’－メチレンビス〔N－（１－メチルプロピル）を挙げることができる。いくつかの実施形態において、好適な二級／一級ハイブリッドジアミン（すなわち、二級アミン及び一級アミンを有するジアミン）には、例えば、アミノエチルピペラジンが挙げられる。いくつかの実施形態において、二級／一級ハイブリッドジアミンは存在しなくてもよく、又は二級若しくは二級／一級ハイブリッドアミンの総モルに基づいて、５０モル％未満、３０モル％未満、１０モル％未満、又は５モル％未満の量で存在してもよい。いくつかの実施形態において、好適な二級ジアミン又は二級／一級ハイブリッドジアミンの数平均分子量は、３０ｇ／モル～５０００ｇ／モル、３０ｇ／モル～５００ｇ／モル、又は５０ｇ／モル～１００ｇ／モルであってもよい。

10

【００４７】

いくつかの実施形態において、ジアミン成分は、二級又は二級／一級ハイブリッドアミンに加えて、脂肪族又は芳香族一級アミンなどの一級ジアミンを含んでもよい。好適な一級アミンとしては、例えば、エチレンジアミン、m－キシリレンジアミン、１，６－ヘキサレンジアミン、o－トルイジン、又は１，３－ベンゼンジメタンアミンが挙げられる。いくつかの実施形態において、好適な一級ジアミンの数平均分子量は、３０ｇ／モル～５０００ｇ／モル、３０ｇ／モル～５００ｇ／モル、又は５０ｇ／モル～１００ｇ／モルであってもよい。

20

【００４８】

いくつかの実施形態において、二級又は二級／一級ハイブリッドジアミンは、ジアミン成分の総モルに基づいて、５０～１００モル％、７０～１００モル％、９０～１００モル％、５０～９９モル％、７０～９９モル％、９０～９９モル％、９５～１００モル％、又は９５～９９モル％、又は９９～１００モル％の量で、ジアミン成分中に、単独で又は組み合わせ存在してもよい。いくつかの実施形態において、二級又は二級／一級ハイブリッドジアミンは、ジアミン成分の総モルに基づいて、少なくとも５０モル％、少なくとも７０モル％、少なくとも９０モル％、少なくとも９５モル％、又は少なくとも９９モル％の量で、ジアミン成分中に、単独で又は組み合わせ存在してもよい。

30

【００４９】

いくつかの実施形態において、一級アミンは、ジアミン成分中に存在しなくてもよく、又はジアミン成分の総モルに基づいて、１～１０モル％、又は１～５モル％の量でジアミン成分中に存在してもよい。いくつかの実施形態において、第１のポリアミド成分中のジアミンと二塩基酸とのモル比は、１～５、１～４、１．１～４、又は１．２～３であってもよい。

【００５０】

いくつかの実施形態において、第１のポリアミド成分のポリアミドは、上記の二塩基酸のうちの少なくとも１つと上記のジアミンのうちの少なくとも１つとの間の従来の縮合反応後に形成され得る。少なくとも２つの二塩基酸型と少なくとも１つのジアミンとの混合物、少なくとも２つのジアミン型と少なくとも１つの二塩基酸型との混合物、又は少なくとも２つの二塩基酸型と少なくとも２つのジアミン型との混合物が使用されてもよい。第１のポリアミド成分のポリアミドは、アミン末端であってもよく、又はアミン末端基を含んでもよい。アミン末端は、アミン基の酸基に対する適切な化学量論比、例えば、ポリアミドの合成中にジアミンと二塩基酸との適切な化学量論比を使用することによって得ることができる。

40

【００５１】

50

いくつかの実施形態において、ジアミン成分に加えて、第1のポリアミド成分の反応物は、1つ以上のトリアミンを含んでもよい。

【0052】

上述したように、本開示のポリアミド組成物は、第2のポリアミド成分を含んでもよい。いくつかの実施形態において、第2のポリアミド成分は、第1のポリアミド成分と異なってもよい。いくつかの実施形態において、第2のポリアミド成分は、米国特許第3,377,303号(Peermanら)に記載されているものなどの多官能性ポリアミドアミン又はホットメルト二量体酸系ポリアミドを含んでもよい。いくつかの実施形態において、好適な多官能性ポリアミドアミンとして、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる米国特許第2,705,223号(Renfrewら)に記載されているものが挙げられる。市販の多官能性ポリアミドアミンは、例えば、両方ともGabriel Chemicals, Akron, Ohioから商品名VERSAMID 150及びVERSAMID 115で入手可能である。市販のホットメルトポリアミドは、例えば、両方ともArizona Chemical, Jacksonville, Floridaから商品名UNI-REZ 2651及びUNI-REZ 2671で入手可能である。いくつかの実施形態において、第2のポリアミド成分のポリアミドは、室温で液体(例えば、500~50,000cPの粘稠液体)であってもよい。第2のポリアミド成分のポリアミドは、単独では、金属基材への良好な接着性を維持しながら、硬化性組成物の破断伸びを向上させるのに不十分であることが見出されたと理解されている。むしろ、主鎖に三級アミドを有するポリアミドがこれらの所望の属性を提供することが見出された。

【0053】

いくつかの実施形態において、本開示のポリアミド組成物は、ポリアミド組成物中のポリアミドの総重量に基づいて、50重量%~100重量%、75重量%~100重量%、95重量%~100重量%、50重量%~95重量%、又は75重量%~95重量%の量で第1のポリアミド成分を含むことができる。いくつかの実施形態において、本開示のポリアミド組成物は、ポリアミド組成物中のポリアミドの総重量に基づいて、少なくとも50重量%、少なくとも70重量%、少なくとも90重量%、又は少なくとも95重量%の量で第1のポリアミド成分を含むことができる。本開示のポリアミド組成物は、ポリアミド組成物中のポリアミドの総重量に基づいて、0.01重量%~50重量%、0.1重量%~25重量%、0.5重量%~10重量%、又は1~5重量%の量で第2のポリアミド成分を含むことができる。

【0054】

いくつかの実施形態において、本開示のポリアミド組成物は、ポリアミド組成物の総重量に基づいて、5重量%~40重量%、10重量%~30重量%、15重量%~30重量%、又は20重量%~30重量%の量でポリアミドを含んでもよい(又は充填剤を含まない硬化性組成物については、更により高くても(最大95%、99%、又は100%)よい)。

【0055】

いくつかの実施形態において、本開示の硬化性組成物は、少なくとも2つのアミノ基を有する1つ以上のアミノ官能性化合物を含み得る。いくつかの実施形態において、アミノ基は、一級アミノ、二級アミノ、又は三級アミノであってもよい。いくつかの実施形態において、アミノ官能性化合物は、2~20個、3~18個、又は4~15個の炭素原子を含み得る。いくつかの実施形態において、アミノ官能性化合物は、脂肪族、脂環式、又は芳香族ジアミンを含み得る。例示的な実施形態において、ジアミンは、30~600又は60~400の平均分子量を有する一級ジアミンを含み得る。いくつかの実施形態において、好適なジアミンとしては、1,3-ジアミノプロパン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン、1,10-デカメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、2-メチルペンタメチレンジアミンなどのアルキレンポリアミン; 1,4-, 1,3-, 及び1,2-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-, 2,4'-, 2'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3-アミノ

メチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルアミン、1, 4-、及び1, 3-ジアミノメチルシクロヘキサン、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、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタビス (メチルアミン) などの環式脂肪族ジアミン; メターキシレンジアミンなどの芳香族ジアミン; 並びにエタノールアミン、メチルイミノ-ビス (プロピル) アミン、アミノエチル-ピペラジン、ポリオキシエチレンジアミン、又はポリオキシプロピレンジアミン又はトリアミンなどの他のアミン硬化剤を挙げてもよい。

【0056】

いくつかの実施形態において、ジアミンに加えて、硬化組成物は、1つ以上のトリアミンを含んでもよい。

【0057】

いくつかの実施形態において、本開示の硬化性組成物は、1つ以上の多官能性 (メタ) アクリレート成分を含んでもよい。いくつかの実施形態において、多官能性 (メタ) アクリレート成分は、架橋剤として機能し得る。様々な実施形態において、多官能性 (メタ) アクリレートは、複数の (メタ) アクリロイル基を含んでもよく、ジ (メタ) アクリレート、トリ (メタ) アクリレート、テトラ (メタ) アクリレート、又はペンタ (メタ) アクリレートを含む。多官能性 (メタ) アクリレートは、例えば、(メタ) アクリル酸と多価アルコール (すなわち、少なくとも2つのヒドロキシル基を有するアルコール) とを反応させることにより形成することができる。多価アルコールは、2つ、3つ、4つ、又は5つのヒドロキシル基を有し得る。

【0058】

いくつかの実施形態において、多官能性 (メタ) アクリレート成分は、少なくとも2つの (メタ) アクリロイル基を含み得る。この種類の例示的な多官能性アクリレートとしては、1, 2-エタンジオールジアクリレート、1, 3-プロパンジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、1, 12-ドデカンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエチレン/ポリプロピレンコポリマージアクリレート、ポリブタジエンジ (メタ) アクリレート、プロポキシ化グリセリントリ (メタ) アクリレート、及びカプロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレートジアクリレートを挙げてもよい。いくつかの実施形態において、多官能性アクリレート成分は、3つ又は4つの (メタ) アクリロイル基を含んでもよい。この種類の例示的な多官能性アクリレートとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート (例えば、Cytac Industries, Inc. (Smyrna, GA) から商品名TMP TA-Nで、及びSartomerから商品名SR-351で市販されている)、ペンタエリスリトールトリアクリレート (例えば、Sartomerから商品名SR-444で市販されている)、トリス (2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート) トリアクリレート (例えば、Sartomerから商品名SR-368で市販されている)、ペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートとの混合物 (例えば、Allnexから商品名PETIAで市販されている)、ペンタエリスリトールテトラアクリレート (例えば、Sartomerから商品名SR-295で市販されている)、ジ-トリメチロールプロパントテトラアクリレート (例えば、Sartomerから商品名SR-355で市販されている)、又はエトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート (例えば、Sartomerから商品名SR-494で市販されている) を挙げてもよい。いくつかの実施形態において、多官能性アクリレート成分は、5つの (メタ) アクリロイル基を含んでもよい。この種類の例示的な多官能性アクリレートとしては、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート (例えば、Sartomerから商品名SR-399で市販されている) を挙げてもよい。

10

20

30

40

50

【0059】

いくつかの実施形態において、エポキシ組成物は、硬化性組成物の総重量に基づいて、0.2重量%～50重量%、0.5重量%～40重量%、1重量%～30重量%、1.5重量%～20重量%、又は2重量%～10重量%の量で、本開示の硬化性組成物中に存在し得る。いくつかの実施形態において、エポキシ組成物は、硬化性組成物の総重量に基づいて、少なくとも0.2重量%、少なくとも0.5重量%、少なくとも1重量%、少なくとも2重量%、少なくとも5重量%、又は少なくとも10重量%の量で、本開示の硬化性組成物中に存在し得る。いくつかの実施形態において、ポリアミド組成物は、硬化性組成物の総重量に基づいて、1重量%～50重量%、2重量%～40重量%、4重量%～30重量%、又は5重量%～20重量%の量で、本開示の硬化性組成物中に存在し得る。いくつかの実施形態において、ポリアミド組成物は、硬化性組成物の総重量に基づいて、少なくとも2重量%、少なくとも5重量%、少なくとも10重量%、又は少なくとも20重量%の量で、本開示の硬化性組成物中に存在し得る。

10

【0060】

いくつかの実施形態において、エポキシ組成物及びポリアミド組成物は、それぞれの成分の官能基の化学量論比に基づいて、硬化性組成物中に存在し得る。例えば、エポキシ組成物及びポリアミド組成物の相対量は、ポリアミド組成物のアミン水素（N-H）基又はアミン基とエポキシ組成物のオキシラン基との化学量論比（1：1）～（1：2）、又は（1：1）～（1：1.5）、又は（1：1）～（1：1.02）に基づくことができる。このような相対量を用いることは、これが、硬化組成物中の残留する未反応のポリアミド又はエポキシの量を低減でき、この残留成分が環境又は健康問題に移行するか、又はそれらをもたらし得るという点で有利であり得る。

20

【0061】

いくつかの実施形態において、短鎖ジアミンは、硬化性組成物の総重量に基づいて、0.2重量%～30重量%、0.5重量%～20重量%、1重量%～15重量%、1.5重量%～10重量%、又は2重量%～5重量%の量で、本開示の硬化性組成物中に存在し得る。いくつかの実施形態において、短鎖ジアミンは、硬化性組成物の総重量に基づいて、少なくとも0.2重量%、少なくとも0.5重量%、少なくとも1重量%、少なくとも1.5重量%、少なくとも2重量%、又は少なくとも10重量%の量で、本開示の硬化性組成物中に存在し得る。いくつかの実施形態では、多官能性アクリレートは、硬化性組成物の総重量に基づいて、0.5重量%～50重量%、1重量%～40重量%、2重量%～30重量%、又は4重量%～20重量%の量で、本開示の硬化性組成物中に存在し得る。いくつかの実施形態において、多官能性アクリレートは、硬化性組成物の総重量に基づいて、少なくとも0.5重量%、少なくとも1重量%、少なくとも2重量%、少なくとも4重量%、少なくとも10重量%、又は少なくとも20重量%の量で、本開示の硬化性組成物中に存在し得る。

30

【0062】

いくつかの実施形態において、本開示の硬化性組成物は、第1の部分が上記のエポキシ組成物及び多官能性アクリレートを含み、第2の部分が上記ポリアミド組成物及び短鎖ジアミンを含む、二成分組成物として提供され得る（例えば、パッケージ化されてもよい）。以下に更に詳細に記載される、硬化性接着剤組成物の他の成分（例えば、無機充填剤、強硬化剤、分散剤、触媒、酸化防止剤など）は、第1及び第2の部分の一方又は両方に含まれ得る。本開示は、第1のチャンバ及び第2のチャンバを備えるディスペンサを更に提供する。第1のチャンバは、第1の部分を含み、第2のチャンバは、第2の部分を含む。

40

【0063】

本開示の硬化性組成物は、硬化性組成物の総重量に基づいて、少なくとも25重量%、少なくとも35重量%、少なくとも45重量%、少なくとも50重量%、少なくとも55重量%、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、少なくとも80重量%の量の1つ以上の無機充填剤（例えば、熱伝導性無機充填剤）を含む。いくつかの実施形態において、無機充填剤添加量は、硬化性組成物の総重量に基づいて、25～95重量%、35～

50

90重量%、55～85重量%、又は70～85重量%であってもよい。

【0064】

一般に、任意の既知の熱伝導性充填剤を使用することができるが、ブレイクスルー電圧が懸念される場合には、電気絶縁性充填剤が好ましい場合がある。好適な電気絶縁性熱伝導性充填剤としては、酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、ケイ酸塩、ホウ化物、炭化物、及び窒化物などのセラミックが挙げられる。好適なセラミック充填剤としては、例えば、酸化ケイ素（例えば、ヒュームドシリカ）、酸化アルミニウム、三水酸化アルミニウム（ATH）、窒化ホウ素、炭化ケイ素、及び酸化ベリリウムが挙げられる。いくつかの実施形態において、熱伝導性充填剤は、ATHを含む。ATHは、イソシアネート種とのその反応性及び得られる配合物の難点のために、熱管理材料に一般的に用いられるポリウレタン系組成物においては一般的に使用されないが、本開示の硬化性組成物は、このような無機充填剤を欠点なしに組み込むことができることを理解されたい。いくつかの実施形態において、熱伝導性充填剤は、ヒュームドシリカを含む。他の熱伝導性充填剤としては、グラファイトなどの炭素系材料、並びにアルミニウム及び銅などの金属が挙げられる。

【0065】

熱伝導性充填剤粒子は、多数の形状、例えば、球体、不規則形状、板状、及び針状で利用可能である。平面貫通方向熱伝導率は、特定の用途において重要な場合がある。したがって、いくつかの実施形態において、概ね対称（例えば、球状又は半球状）充填剤が使用されてもよい。分散を容易にし、充填剤添加量を増加させるために、いくつかの実施形態において、熱伝導性充填剤は表面処理又はコーティングされてもよい。一般に、シラン、チタン酸塩、ジルコン酸塩、アルミン酸塩、及び有機酸化学薬品に基づくものを含む、任意の既知の表面処理及びコーティングが好適であり得る。いくつかの実施形態において、熱伝導性充填剤粒子は、シラン表面処理粒子（すなわち、表面結合有機シランを有する粒子）を含んでもよい。粉末取り扱いの目的のために、多くの充填剤は、結合剤を含むか、又は含まない多結晶粒塊又は凝集体として入手可能である。高熱伝導性配合を促進するために、いくつかの実施形態は、様々なサイズ及び混合物中の粒子及び凝集体の混合物を含んでもよい。

【0066】

いくつかの実施形態において、熱伝導性充填剤粒子は、球状アルミナ、半球状アルミナ、又は不規則形状アルミナを含む。いくつかの実施形態において、熱伝導性充填剤粒子は、球状アルミナ及び半球状アルミナを含む。

【0067】

いくつかの実施形態において、本開示のポリアミド（強硬化剤と考えることができる）に加えて、本開示の硬化性組成物はまた、1つ以上のエポキシ強硬化剤を含んでもよい。このような強硬化剤は、例えば、いくつかの硬化エポキシの特性（例えば、剥離強度）を改善するために有用であり得、それにより、破損において脆性破損を受けない。強硬化剤（例えば、エラストマー樹脂又はエラストマー充填剤）は、硬化性エポキシ及び最終的に架橋された網状組織に共有結合してもよく、又は共有結合しなくてもよい。いくつかの実施形態において、強硬化剤は、エポキシ末端化合物を含んでもよく、これは、ポリマー主鎖に組み込まれ得る。エラストマー変性剤とも称され得る有用な強硬化剤の例としては、ゴム状相と、重合ジエンゴム状コア及びポリアクリレート又はポリメタクリレートシェルを有するグラフトコポリマーなどの熱可塑性相の両方を有するポリマー化合物；ポリアクリレート又はポリメタクリレートシェルを有するゴム状コアを有するグラフトコポリマー；フリーラジカル重合性モノマー及びコポリマー安定剤からエポキシド中で *in situ* で重合したエラストマー粒子；ポリウレタン及び熱可塑性エラストマーなどのエラストマー分子；別個のエラストマー前駆体分子；エポキシ樹脂セグメントとエラストマーセグメントとを含む組み合わせ分子；並びにこのような別個の及び組み合わせ分子の混合物が挙げられる。組み合わせ分子は、エポキシ樹脂材料をエラストマーセグメントと反応させることによって調製することができ、反応物は、反応生成物上に反応性官能基、例えば未反応エポキシ基を残す。エポキシ樹脂における強硬化剤の使用は、C. K. R i e w及び

J. K. Gillham, American Chemical Society, Washington, 1984により編集された、「Rubbery-Modified Thermoset Resins」と題されたAdvances in Chemistry Series No. 208に記載されている。使用される強硬化剤の量は、所望の硬化樹脂の最終的な物理的特性に部分的に依存する。

【0068】

いくつかの実施形態において、本開示の硬化性組成物中の強硬化剤は、米国特許第3,496,250号(Czerwinski)に開示されるものなど、アクリル酸エステル若しくはメタクリル酸エステルのシェル、モノビニル芳香族炭化水素、又はこれらの混合物がグラフト化されている重合されたジエンゴム状主鎖又はコアを有する、グラフトコポリマーが挙げられる。ゴム状主鎖は、重合したブタジエン又はブタジエンとスチレンとの重合した混合物を含むことができる。重合メタクリル酸エステルを含むシェルは、低級アルキル(C₁~₄)メタクリレートであり得る。モノビニル芳香族炭化水素は、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、エチルビニルベンゼン、イソプロピルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、及びエチルクロロスチレンであり得る。

【0069】

有用な強硬化剤の更なる例は、アクリレートコア-シェルグラフトコポリマーであり、コア又は主鎖は、約0℃未満のガラス転移温度(T_g)を有するポリアクリレートポリマー、例えば、ポリ(メチルメタクリレート)などの約25℃超のT_gを有するポリメタクリレートポリマーシェルがグラフト化された、ポリ(ブチルアクリレート)又はポリ(イソオクチルアクリレート)などである。アクリルコア/シェル材料「コア」は、T_g<0℃を有するアクリルポリマーであると理解され、「シェル」はT_g>25℃を有するアクリルポリマーであると理解されるであろう。いくつかのコア/シェル強硬化剤(例えば、アクリルコア/シェル材料及びメタクリレート-ブタジエン-スチレン(MBS)コポリマーを含み、コアは架橋スチレン/ブタジエンゴムであり、シェルはポリメチルアクリレートである)は、例えば、Dow Chemical Companyから商品名「PARALOID」で市販されている。

【0070】

別の有用なコア-シェルゴムは、米国特許出願公開第2007/0027233号(Yamaguchiら)に記載されている。この文書に記載のコア-シェルゴム粒子は、架橋ゴムコア、ほとんどの場合、ブタジエンの架橋コポリマーであるコアと、好ましくはスチレン、メチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、及び任意にアクリロニトリルのコポリマーであるシェルとを含む。コア-シェルゴムは、ポリマー又はエポキシ樹脂中に分散させることができる。有用なコア-シェルゴムの例としては、Kaneka「KANE ACE MX 153」、Kaneka「KANE ACE MX 154」、Kaneka「KANE ACE MX 156」、Kaneka「KANE ACE MX 257」及びKaneka「KANE ACE MX 120」コア-シェルゴム分散体、並びにこれらの混合物が挙げられる、Kaneka KANE ACE 15及び120シリーズの製品が含まれる、株式会社Kanekaにより商品名Kaneka KANE ACEで販売されているものが挙げられる。製品は、エポキシ樹脂中に予め分散されたコア-シェルゴム(CSR)粒子を様々な濃度で含有する。例えば、「KANE ACE MX 153」コア-シェルゴム分散体は、33%のCSRを含み、「KANE ACE MX 154」コア-シェルゴム分散体は、40%のCSRを含み、「KANE ACE MX 156」コア-シェルゴム分散体は、25%のCSRを含む。

【0071】

他の有用な強硬化剤としては、Emerald Performance Materials, Akron, Ohioから商品名「HYPRO」(例えば、CTBN及びATBNグレード)で得られるものなどのカルボキシル末端及びアミン末端アクリロニトリル/ブタジエンエラストマー; Emerald Performance Material

10

20

30

40

50

1 s から商品名「HYPRO」（例えば、CTBグレード）で得られるものなどのカルボキシル末端及びアミン末端ブタジエンポリマー；上記のものはいずれかなどのアミン官能性ポリエーテル；並びに米国特許出願第2013/0037213号（Fr i c k ら）に記載されているものなどのアミン官能性ポリウレタンが挙げられる。

【0072】

いくつかの実施形態において、強硬化剤は、アクリルコア／シェルポリマー、スチレンーブタジエン／メタクリレートコア／シェルポリマー、ポリエーテルポリマー、カルボキシル末端若しくはアミノ末端アクリロニトリル／ブタジエン、カルボキシル化ブタジエン、ポリウレタン、又はこれらの組み合わせを含んでもよい。

【0073】

いくつかの実施形態において、強硬化剤（ポリアミドを除く）は、エポキシ組成物又は硬化性組成物のいずれか又は全ての総重量に基づいて、0.1～10重量%、0.1～5重量%、0.5～5重量%、1～5重量%、又は1～3重量%の量で硬化性組成物（又はエポキシ組成物）中に存在し得る。

【0074】

いくつかの実施形態において、本開示による硬化性組成物は、1つ以上の分散剤を含んでもよい。一般に、分散剤は、分散剤を含まない組成物中の無機充填剤粒子を安定化させるように作用する場合があります、粒子は凝集する場合があります、したがって組成物中の粒子の利益に悪影響を及ぼす可能性がある。好適な分散剤は、充填剤の特定の独自性及び表面化学に依存し得る。いくつかの実施形態において、本開示による好適な分散剤は、少なくとも結合基及び相溶化セグメントを含み得る。結合基は、粒子表面にイオン結合されてもよい。アルミナ粒子の結合基の例としては、リン酸、ホスホン酸、スルホン酸、カルボン酸、及びアミンが挙げられる。相溶化セグメントは、硬化性マトリックスと混和性であるように選択されてもよい。エポキシ樹脂及びアミドマトリックスの場合、有用な相溶化剤としては、ポリアルキレンオキシド、例えば、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンオキシド、並びにポリカプロラクトン、及びこれらの組み合わせを挙げることができる。市販の例としては、BYK W-9010（BYK Additives and Instruments）、BYK W-9012（BYK Additives and Instruments）、Disberbyk 180（BYK Additives and Instruments）、及びSolplus D510（Lubrizol Corporation）が挙げられる。いくつかの実施形態において、分散剤は、エポキシ組成物、ポリアミド組成物、又は硬化性組成物のいずれか又は全ての総重量に基づいて、0.1～10重量%、0.1～5重量%、0.5～3重量%、又は0.5～2重量%の量で硬化性組成物（又はエポキシ組成物又はアミド組成物）中に存在してもよい。

【0075】

いくつかの実施形態において、分散剤は、エポキシ、ポリアミド、又は硬化性組成物のいずれか又は全てに組み込む前に、無機充填剤と予混合されてもよい。このような予混合は、ニュートン流体のような充填された系を容易にするか、又は必ず減粘効果挙動を可能にすることができる。

【0076】

いくつかの実施形態において、本開示による硬化性組成物は、1つ以上の触媒を含んでもよい。一般に、触媒は、硬化性組成物の硬化を促進するように作用し得る。いくつかの実施形態において、触媒は、ルイス酸を含んでもよい。このようなルイス酸としては、金属塩、トリアルキルボレート（式B（OR）₃によって表されるものを含み、式中、各Rは、独立してアルキルである）などを含むトリオルガノボレート、及びこれらの組み合わせを含んでもよい。有用な金属塩としては、ルイス酸として作用する少なくとも1つの金属カチオンを含むものが挙げられる。好ましい金属塩としては、有機酸の金属塩（金属カルボン酸塩（脂肪族及び芳香族カルボン酸塩の両方を含む）、スルホン酸（トリフルオロメタンスルホン酸など）、鉱酸（硝酸など）、及びこれらの組み合わせが挙げられる。有用な金属カチオンとしては、少なくとも1つの空軌道を有するものが挙げられる。好適な

10

20

30

40

50

金属としては、カルシウム、亜鉛、鉄、銅、ビスマス、アルミニウム、マグネシウム、若しくはこれらの組み合わせ；カルシウム、亜鉛、ビスマス、アルミニウム、マグネシウム、若しくはこれらの組み合わせ；又はカルシウム、亜鉛、ビスマス、若しくはこれらの組み合わせ；又はカルシウム）が挙げられる。いくつかの実施形態において、触媒は、カルシウムトリフラート又は硝酸カルシウムを含んでもよい。あるいは、又はそれに加えて、いくつかの実施形態において、触媒は、リン酸；又はポリオキシアルキレンポリアミンで硬化された多価フェノールのポリグリシジルエーテルの硬化を促進するために相乗的なN-(3-アミノプロピル)ピペラジンとサリチル酸との組み合わせ（これは、参照により、その全体が本明細書に組み込まれる、米国特許第3,639,928号（Bentleyら）に論じられている）を含むことができる。いくつかの実施形態において、触媒は、エポキシ組成物、ポリアミド組成物、又は硬化性組成物のいずれか又は全ての総重量及び総体積に基づいて、100～10,000 ppm、又は200～5,000 ppmの量で硬化性組成物（又はエポキシ組成物又はアミド組成物）中に存在し得る。

10

【0077】

上記添加剤に加えて、第1及び第2の部分の一方又は両方に更なる添加剤を含めることができる。例えば、酸化防止剤／安定剤、着色剤、研磨顆粒、熱分解安定剤、光安定剤、導電性粒子、粘着付与剤、流動化剤、増粘剤、艶消し剤、不活性充填剤、結合剤、発泡剤、殺真菌剤、殺菌剤、界面活性剤、可塑化剤、及び当業者に既知のその他の添加剤のうちのいずれか又は全てが挙げられる。これらの添加剤は、存在する場合、それらに意図される目的に有効な量で添加される。

20

【0078】

いくつかの実施形態において、硬化すると（すなわち、硬化性組成物の反応生成物である硬化組成物）、本開示の硬化性組成物は、組成物を熱伝導性間隙充填剤として特に有用にする、熱特性、機械的特性、及びレオロジー特性を示し得る。例えば、本開示の硬化性組成物は、特定のEVバッテリーアセンブリ用途のための引張強度、破断伸び、及び重なり剪断強度の最適なブレンドを提供すると考えられる。

【0079】

いくつかの実施形態において、硬化組成物は、完全硬化系に対して0.8～1.5 mm／分の引張速度で、0.1～200%、0.5～175%、1～160%、又は5～160%の範囲の破断伸びを有してもよく（本出願の目的のために、破断伸び値は、ASTM D638-03、「Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics」に従って測定されるものである）、又は完全硬化系に対して0.8～1.5 mm／分の引張速度で、少なくとも5%、少なくとも5.5%、少なくとも6%、少なくとも7%、少なくとも10%、少なくとも50%、少なくとも100%、又は少なくとも150%の範囲の破断伸びを有してもよい。

30

【0080】

いくつかの実施形態において、硬化組成物は、完全硬化系に対して、1～30 N/mm²、2～30 N/mm²、1～25 N/mm²、4～20 N/mm²、6～20 N/mm²、2～16 N/mm²、又は3～8 N/mm²の範囲の裸アルミニウム基材上の重なり剪断強度を有することができる（本出願の目的のために、重なり剪断強度値は、EN 1465 Adhesives-Determination of tensile lap-shear strength of bonded assembliesに従って、未処理アルミニウム基材（すなわち、天然酸化物層以外の表面処理又はコーティングを有さないアルミニウム基材）上で測定されるものである）。

40

【0081】

いくつかの実施形態において、硬化組成物は、完全硬化系に対して1～10%ひずみ／分の引張速度で、0.5～16 N/mm²、1～10 N/mm²、又は2～8 N/mm²の範囲の引張強度を有してもよい（本出願の目的のために、引張強度値は、EN ISO 527-2の引張試験に従って測定されるものである）。

【0082】

50

いくつかの実施形態において、組成物は、室温で完全に硬化させるには10分～240時間、30分～72時間、若しくは1～24時間の範囲、又は100℃で完全に硬化させるには10分～6時間、10分～3時間、若しくは30分～60分の範囲、又は室温で完全に硬化させるには1～24時間、又は120℃で完全に硬化させるには10分～6時間、10分～3時間、若しくは30分～60分の範囲の硬化速度を有し得る。

【0083】

いくつかの実施形態において、組成物は、室温で10分未満、11分未満、15分未満、20分未満、又は30分未満のグリーン強度硬化速度を有し得る。本出願の目的のために、グリーン強度硬化速度は、重なり剪断強度上昇速度を基準にして概算され得る。この点に関して、いくつかの実施形態において、室温で10分間硬化させると、組成物は、少なくとも0.2MPa、少なくとも0.3MPa、少なくとも0.5MPa、又は少なくとも0.8MPaの重なり剪断強度を有し得る。本出願の目的のために、重なり剪断強度値は、EN1465に従って測定されるものである。

【0084】

いくつかの実施形態において、硬化すると、本開示の硬化性組成物は、1.0～5W/(m*K)、1.0～2W/(m*K)、又は1.4～1.8W/(m*K)の範囲の熱伝導率を有し得る（本出願の目的のために、熱伝導率値は、先ず、ASTM E1461-13、「Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method」に従って拡散率を測定し、次いで、測定された熱拡散率、熱容量、及び密度測定値から熱伝導率を、式：

$k = \alpha \cdot c_p \cdot \rho$ [式中、 k は熱伝導率(W/(mK))であり、 α は熱拡散率(mm²/s)であり、 c_p は比熱容量(J/K-g)であり、 ρ は密度(g/cm³)である]に従って熱伝導率を算出することによって決定するものである)。サンプルの熱拡散率は、Netzsch LFA467「HYPERFLASH」を用いて直接的に、及び標準に対して相対的に、それぞれ、ASTM E1461-13に従って測定し得る。サンプル密度は、幾何学的方法を使用して測定することができるが、特定の熱容量は、示差走査熱量測定を使用して測定することができる。)

【0085】

いくつかの実施形態において、エポキシ組成物とアミド組成物との混合から10分以内に、室温で測定した硬化性組成物/部分的硬化組成物の粘度は、100～50000ポアズの範囲であってもよく、60℃では100～50000ポアズの範囲であってもよい。更に、粘度に関して、室温で測定したエポキシ組成物の粘度(混合前)は、100～100000ポアズの範囲であってもよく、60℃では、10～100000ポアズの範囲であってもよく、室温で測定されるアミド組成物の粘度(混合前)は、100～100000ポアズの範囲であってもよく、60℃では、10～100000ポアズの範囲であってもよい(本出願の目的のために、粘度値は、10～500rad/秒の範囲の角周波数で、強制対流式オープン付属品を備えたARESレオメーター(TA Instruments, Wood Dale, IL, US)上の1%ひずみで、40mmの平行プレート形状を用いて測定されるものである)。

【0086】

本開示は、上記硬化性組成物、及び硬化性組成物の特定の構成成分の製造方法を更に目的とする。例えば、いくつかの実施形態において、上記の第1のポリアミド成分は、上記の二塩基酸のうちの1つ以上を上記のジアミンのうちの1つ以上と反応させることによって調製され得る。いくつかの実施形態において、反応は、50～300℃、75～250℃、又は100～225℃の範囲の温度で行われてもよい。いくつかの実施形態において、反応は、大気圧(760トル)又は300トル未満、100トル未満、50トル未満、又は30トル未満の圧力で行われてもよい。反応終了点は、水副生成物の発生の欠如によって決定され得る。反応はまた、トルエン、キシレンなどの異種水性共沸混合物を溶媒として使用して、水副生成物を除去してもよい。このような場合、反応がもはや水を生成しなくなると、共沸溶媒を生成物混合物から蒸留することが有利であり得る。このような蒸

留は、上述のように、大気圧又は真空下で実施され得る。ポリアミドは、上記のカルボン酸の対応する酸塩化物と上記のジアミンとの反応によって形成され得ることも当業者には既知である。このような場合、反応は、50℃未満の温度で、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、トリエチルアミンなどの非反応性無水溶媒中で実施され得る。このような場合、反応の終了時に溶媒を蒸留することが有利であり得る。触媒、消泡剤、又は酸化防止剤を含むことが望ましい場合がある。リン酸は、全反応物質質量に基づいて、5～500ppmで、触媒として使用することができる。Dow-Corning (Midland, NI, US) から1～100ppmで販売されているものなどのシリコーン消泡剤を用いてもよい。また、IRGANOXの商標名（例えば、IRGANOX1010又はIRGANOX1035）でBASF (Ludwigshafen, Germany) に

10

【0087】

いくつかの実施形態において、本開示の硬化性組成物は、先ず、エポキシ組成物の成分（任意の添加剤を含む）を混合し、別々に、アミド組成物の成分（任意の添加剤を含む）を混合することによって調製することができる。エポキシ組成物及びアミド組成物の両方の成分は、スピードミキサの使用を含む、任意の従来の混合技術を使用して混合されてもよい。分散剤が用いられる実施形態において、分散剤は、組成物に組み込む前に無機充填剤と予混合されてもよい。次に、エポキシ組成物とアミド組成物とを、任意の従来の混合技術を用いて混合して、硬化性組成物を形成してもよい。

20

【0088】

いくつかの実施形態において、本開示の硬化性組成物は、触媒又は他の硬化剤を使用せずに硬化することができる。一般に、硬化性組成物は、典型的な適用条件、例えば、高温又は化学線（例えば、紫外光）を必要とせずに室温で硬化し得る。いくつかの実施形態において、第1の硬化性組成物は、室温以下で硬化する。いくつかの実施形態では、フラッシュ加熱（例えば、IR光）を使用することができる。

【0089】

いくつかの実施形態において、本開示の硬化性組成物は、二成分組成物として提供されてもよい。一般に、二成分組成物の2つの成分は、結合される基材に適用される前に混合されてもよい。混合後、二成分組成物は、所望の取り扱い強度に到達し、最終的に所望の最終強度を達成することができる。硬化性組成物を適用することは、例えば、第1のチャンバと、第2のチャンバと、混合先端部とを含むディスペンサから硬化性組成物を分配することによって実施することができ、第1のチャンバが、第1の部分を含み、第2のチャンバが、第2の部分を含み、第1のチャンバ及び第2のチャンバが、混合先端部に連結されて、第1の部分及び第2の部分が、混合先端部を通して流れることを可能にする。

30

【0090】

本開示の硬化性組成物は、コーティング、成形物品、接着剤（構造及び半構造接着剤を含む）、磁気媒体、充填又は強化複合材、コーキング及び封止化合物、鋳造及び成形化合物、ポッティング及び封入化合物、含浸及びコーティング化合物、電子機器用の導電性接着剤、電子機器用保護コーティング、プライマー又は接着促進層、並びに当業者に既知である他の用途に有用であり得る。いくつかの実施形態において、本開示は、硬化性組成物の硬化コーティングを有する基材を含む物品を提供する。

40

【0091】

いくつかの実施形態において、硬化性組成物は、構造用接着剤として機能してもよく、すなわち、硬化性組成物は、硬化後に第1の基材を第2の基材に接合することができる。一般に、構造用接着剤の結合強度（例えば、剥離強度、重なり剪断強度、又は衝撃強度）は、初期硬化時間後に十分に構築され続ける。いくつかの実施形態において、本開示は、第1の基材と、第2の基材と、第1の基材と第2の基材との間に配置され、かつ第1の基材を第2の基材に接着する硬化組成物とを含む物品であって、硬化組成物が、本開示の硬化性組成物のいずれか1つによる硬化性組成物の反応生成物である、物品を提供する。い

50

くつかの実施形態において、第1及び／又は第2の基材は、金属、セラミック、及びポリマー、例えば熱可塑性樹脂のうちの少なくとも1つであってもよい。

【0092】

硬化性組成物は、5ミクロン～10000ミクロン、25マイクロメートル～10000マイクロメートル、100マイクロメートル～5000マイクロメートル、又は250マイクロメートル～1000マイクロメートルの範囲の有用な厚さで基材上にコーティングされてもよい。有用な基材は、任意の性質及び組成であってもよく、また無機又は有機であってもよい。有用な基材の代表的な例としては、セラミック、ガラスを含むケイ質基材、金属（例えば、アルミニウム又は鋼）、天然及び人工の石、織布及び不織布物品、熱可塑性及び熱硬化性を含むポリマー材料、（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、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレートなどのスチレンコポリマー）、シリコン、塗料（アクリル樹脂に基づくものなど）、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など）、及び木材、並びに前述の材料の複合体が挙げられる。

【0093】

別の態様では、本開示は、未硬化の、部分的に硬化された、又は完全に硬化された硬化性組成物のコーティングをその少なくとも1つの表面上に含む金属基材を含む、コーティングされた物品を提供する。基材が2つの主表面を有する場合、コーティングは、金属基材の一方又は両方の主表面上にコーティングすることができ、接合層、結束層、保護層、及びトップコート層などの追加の層を含むことができる。金属基材は、例えば、パイプ、容器、導管、ロッド、輪郭成形物品、シート又はチューブの内面及び外面のうちの少なくとも1つであり得る。

【0094】

いくつかの実施形態において、本開示は、本開示の未硬化の、部分的に硬化された、又は完全に硬化された硬化性組成物を含むバッテリーモジュールを更に対象とする。組み立て中の代表的なバッテリーモジュールの構成要素を図1に示し、組み立てられたバッテリーモジュールを図2に示す。バッテリーモジュール50は、複数のバッテリーセル10を第1のベースプレート20上に配置することによって形成され得る。概ね、例えば、ハードケース角型セル又はポーチ型セルを含む、いずれかの既知のバッテリーセルが使用されてもよい。特定のバッテリーモジュールに関連するセルの数、寸法、及び位置は、特定の設計及び性能要件を満たすように調整されてもよい。ベースプレートの構造及び設計は周知であり、意図される用途に好適な任意のベースプレート（典型的には、アルミニウム又は鋼から作製された金属ベースプレート）を使用することができる。

【0095】

バッテリーセル10は、本開示の実施形態のいずれかによる第1の硬化性組成物の第1の層30を介して第1のベースプレート20に接続することができる。硬化性組成物の第1の層30は、バッテリーセルがバッテリーモジュール内で組み立てられる第1のレベルの熱管理を提供することができる。電圧差（例えば、最大2.3ボルトの電圧差）がバッテリーセルと第1のベースプレートとの間で起こり得るため、ブレイクスルー電圧は、この層の重要な安全上のフィーチャであり得る。したがって、いくつかの実施形態において、セラミック（典型的には、アルミナ及び窒化ホウ素）のような電気絶縁性充填剤が、硬化性組成物での使用に好ましい場合がある。

【0096】

いくつかの実施形態において、層30は、図1に示すように、第1のベースプレート20の第1の表面22に適用された第1の硬化性組成物の個々のパターンを含んでもよい。例えば、バッテリーセルの所望のレイアウトに対する材料のパターンが、ベースプレートの表面に適用されてもよい（例えば、ロボットによって適用されてもよい）。いくつかの実施形態において、第1の層は、第1のベースプレートの第1の表面の全て又は実質的に全てを覆う第1の硬化性組成物のコーティングとして形成されてもよい。代替的な実施形態において、第1の層は、硬化性組成物をバッテリーセルに直接適用し、次いで、それら

を第1のベースプレートの第1の表面に取り付けることによって形成されてもよい。

【0097】

いくつかの実施形態において、硬化性組成物は、最大2mm、最大4mm、又は更にはそれ以上の寸法変動に適応する必要がある。したがって、いくつかの実施形態において、第1の硬化性組成物の第1の層は、少なくとも0.05mm厚、例えば、少なくとも0.1mm、又は更には少なくとも0.5mm厚であり得る。ブレークスルー電圧を高めるには、材料の電気的特性に応じて、より厚い層（例えば、いくつかの実施形態において、少なくとも1、少なくとも2、又は更には少なくとも3mm厚）が必要である場合がある。概ね、硬化性組成物を通じた熱伝導を最大化し、コストを最小限に抑えるために、硬化性組成物層は可能な限り薄くし、それでもなおヒートシンクとの良好な接触を確実にし

10

【0098】

第1の硬化性組成物が硬化すると、バッテリーセルはより堅固に定位置に保持される。硬化が完了すると、バッテリーセルは、図2に示すように、所望の位置に最終的に固定される。輸送及び更なるハンドリングのために、バンド40などの追加の要素を使用してセルを固定してもよい。

【0099】

概ね、硬化性組成物は、典型的な適用条件で、例えば、高温又は化学線（例えば、紫外光）を必要とせずに硬化することが望ましい。いくつかの実施形態において、第1の硬化性組成物は、室温で、又は30℃以下、例えば25℃以下、又は更には20℃以下で硬化する。

20

【0100】

いくつかの実施形態において、硬化までの時間は、60分以下、例えば40分以下、又は更には20分以下である。非常に急速な硬化（例えば、5分未満、又は更には1分未満）は、いくつかの用途に好適であり得るが、いくつかの実施形態において、バッテリーセルの配置及び再配置のための時間を見込むために、少なくとも5分、例えば少なくとも10分、又は更には少なくとも15分の開放時間が望ましい場合がある。概ね、白金などの高価な触媒を使用することなく、所望の硬化時間を達成することが望ましい。

【0101】

図3に示されるように、図1及び図2に関して図示及び説明されたものなどの複数のバッテリーモジュール50が組み立てられ、バッテリーサブユニット100が形成される。特定のバッテリーサブユニットに関連するモジュールの数、寸法、及び位置は、特定の設計及び性能要件を満たすように調整されてもよい。第2のベースプレートの構造及び設計は周知であり、意図される用途に好適な任意のベースプレート（典型的には金属ベースプレート）を使用することができる。

30

【0102】

個々のバッテリーモジュール50は、本開示の実施形態のいずれかによる硬化性組成物の第2の層130を介して、第2のベースプレート120上に配置され、第2のベースプレート120に接続され得る。

40

【0103】

第2の硬化性組成物の第2の層130は、第1のベースプレート20の第2の表面24（図1及び2を参照）と第2のベースプレート120の第1の表面122との間に配置され得る。第2の硬化性組成物は、バッテリーモジュールがバッテリーサブユニット内に組み立てられる第2のレベルの熱管理を提供し得る。このレベルでは、ブレークスルー電圧は必要条件でなくてもよい。したがって、いくつかの実施形態において、黒鉛及び金属充填剤などの導電性充填剤を、単独で、又はセラミックのような電気絶縁性充填剤と組み合わせて使用することができる。

【0104】

いくつかの実施形態において、第2の層130は、図3に示されるように、第2のベー

50

スプレート 120 の第 1 の表面 122 の全て又は実質的に全てを覆う第 2 の硬化性組成物のコーティングとして形成されてもよい。いくつかの実施形態において、第 2 の層は、第 2 のベースプレートの表面に適用される第 2 の硬化性組成物の個々のパターンを含んでもよい。例えば、バッテリーモジュールの所望のレイアウトに対応する材料のパターンが、第 2 のベースプレートの表面に適用されてもよい（例えば、ロボットによって適用されてもよい）。代替的な実施形態において、第 2 の層は、第 2 の硬化性組成物を第 1 のベースプレート 20 の第 2 の表面 24（図 1 及び 2 を参照）に直接適用し、次いでモジュールを第 2 のベースプレート 120 の第 1 の表面 122 に取り付けることによって形成されてもよい。

【0105】

10

組み立てられたバッテリーサブユニットを組み合わせて、更なる構造を形成してもよい。例えば、既知のように、バッテリーモジュールは、バッテリー制御ユニットなどの他の要素と組み合わせて、バッテリーシステム、例えば、電気自動車に使用されるバッテリーシステムを形成してもよい。いくつかの実施形態において、本開示による硬化性組成物の追加の層を、このようなバッテリーシステムのアセンブリに使用することができる。例えば、いくつかの実施形態において、本開示による熱伝導性間隙充填剤は、バッテリー制御ユニットを取り付け、冷却を補助するのに使用されてもよい。

【0106】

実施形態のリスト

20

1. 硬化性組成物であって、

第 1 のポリアミドを含むポリアミド組成物であって、第 1 のポリアミドが、その主鎖に三級アミドを含み、かつアミン末端化されている、ポリアミド組成物と、

2～20 個の炭素原子を含むアミノ官能性化合物と、

多官能性（メタ）アクリレートと、

エポキシ樹脂と、

硬化性組成物の総重量に基づいて、少なくとも 25 重量%の量で存在する、無機充填剤と

を含む硬化性組成物。

【0107】

2. ポリアミド組成物が、硬化性組成物の総重量に基づいて、1～50 重量%の量で硬化性組成物中に存在する、実施形態 1 に記載の硬化性組成物。

30

【0108】

3. アミノ官能性化合物が、硬化性組成物の総重量に基づいて、0.2～30 重量%の量で硬化性組成物中に存在する、実施形態 1 又は 2 に記載の硬化性組成物。

【0109】

4. 多官能性（メタ）アクリレートが、硬化性組成物の総重量に基づいて、2～50 重量%の量で硬化性組成物中に存在する、実施形態 1～3 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

【0110】

5. エポキシ樹脂が、硬化性組成物の総重量に基づいて、0.2～50 重量%の量で硬化性組成物中に存在する、実施形態 1～4 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

40

【0111】

6. 三級アミドが、第 1 のポリアミドの主鎖に存在する総アミド含量に基づいて、少なくとも 50 モル%の量で第 1 のポリアミド中に存在する、実施形態 1～5 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

【0112】

7. 第 1 のポリアミド成分が、(i) 二塩基酸と、(ii) 二級ジアミン又は二級／一級ハイブリッドジアミンを含むジアミンと、の反応生成物を含む、実施形態 1～6 のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物。

【0113】

50

8. ポリアミド組成物が、第2のポリアミドを更に含み、第2のポリアミドが、多官能性ポリアミドアミンを含む、実施形態1～7のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

【0114】

9. 第1のポリアミド成分が、ポリアミド組成物中のポリアミドの総重量に基づいて、少なくとも50重量%の量でポリアミド組成物中に存在する、実施形態1～8のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

【0115】

10. ルイス酸を含む触媒を更に含む、実施形態1～9のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

【0116】

11. 硬化性組成物が、硬化すると、(i) 5. 5%超の破断伸び、及び(ii) 未処理アルミニウムに対する、 $2 \sim 20 \text{ N/mm}^2$ の重なり剪断強度を提供する、実施形態1～10のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

【0117】

12. 硬化性組成物が、室温にて10分間以下で硬化すると、少なくとも0. 2 MPaの重なり剪断強度を示す、実施形態1～11のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

【0118】

13. 硬化性組成物が、硬化すると、 $0. 5 \sim 16 \text{ N/mm}^2$ の引張強度を提供する、実施形態1～12のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

【0119】

14. 硬化性組成物が、硬化すると、6%超の破断伸びを提供する、実施形態1～13のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

【0120】

15. 硬化性組成物が、硬化すると、7%超の破断伸びを提供する、実施形態1～14のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

【0121】

16. 無機充填剤が、ATHを含む、実施形態1～15のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

【0122】

17. 無機充填剤が、アルミナを含む、実施形態1～16のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

【0123】

18. 無機充填剤が、球状アルミナ粒子及び半球状アルミナ粒子を含む、実施形態1～17のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

【0124】

19. 無機充填剤が、シラン表面処理粒子を含む、実施形態1～18のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

【0125】

20. 硬化性組成物が、硬化すると、 $0. 5 \sim 2 \text{ W/(mK)}$ の熱伝導率を提供する、実施形態1～19のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

【0126】

21. 硬化性組成物が、硬化すると、少なくともUL94-HBの難燃性を提供する、実施形態1～20のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

【0127】

22. 硬化性組成物が、硬化すると、 5 kV/mm 超の絶縁破壊強度及び少なくとも 1×10^9 オーム $\cdot$ cmの電気体積絶縁抵抗を提供する、実施形態1～21のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

【0128】

23. 結合基及び相溶化セグメントを含む分散剤を更に含む、実施形態1～22のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

10

20

30

40

50

【0129】

24. アミノ官能性化合物が、ジアミンを含む、実施形態1～23のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

【0130】

25. 硬化組成物を含む物品であって、硬化組成物が、実施形態1～24のいずれか1つに記載の硬化性組成物の反応生成物である、物品。

【0131】

26. 硬化組成物が、5ミクロン～10000ミクロンの厚さを有する、実施形態25に記載の物品。

【0132】

27. 表面を有する基材を更に含み、硬化組成物が、基材の表面上に配置されている、実施形態25に記載の物品。

【0133】

28. 基材が、金属基材である、実施形態27に記載の物品。

【0134】

29. 第1の基材と、第2の基材と、第1の基材と第2の基材との間に配置され、かつ第1の基材を第2の基材に接着する硬化組成物とを含む物品であって、硬化組成物が、実施形態1～24のいずれか1つに記載の硬化性組成物の反応生成物である、物品。

【0135】

30. 実施形態1～24のいずれか1つに記載の硬化性組成物の第1の層によって第1のベースプレートに接続された複数のバッテリーセルを含む、バッテリーモジュール。

【0136】

31. バッテリーモジュールの製造方法であって、実施形態1～24のいずれか1つに記載の硬化性組成物の第1の層を、第1のベースプレートの第1の表面に適用することと、複数のバッテリーセルを、第1の層に取り付けて、バッテリーセルを第1のベースプレートに接続することと、硬化性組成物を硬化させることとを含む、方法。

【実施例】

【0137】

本開示の目的及び利点を、以下の比較例及び実施例によって更に説明する。特に注記がない限り、実施例及び明細書の残りの箇所における全ての部、百分率、比等は重量部で提供され、実施例において用いられる全ての試薬は、例えば、Sigma-Aldrich Corp., Saint Louis, MO, USなどの一般化学品供給業者から入手したものであるか、若しくは入手可能である。以下の略語を本明細書で使用する、すなわち、L=リットル、mL=ミリリットル、min=分、hr=時間、g=グラム、rpm=毎分回転数、 μm =マイクロメートル(10^{-6}m)、 $^{\circ}\text{C}$ =摂氏。

【0138】

調製手順

10

20

30

【表 1】

表 1. 使用した材料

	材料	目的	供給元	所在地
ポリアミド 1	液体ポリアミド	架橋剤／強硬化剤	以下に提供される合成手順	
ポリアミド 2	液体ポリアミド	架橋剤	以下に提供される合成手順	
ポリアミド 3	VERSAMID 150	架橋剤	Gabriel Chemicals	Akron, OH, US
アミン 1	DYTEK A	架橋剤	TCI	Portland, OR, US
アミン 2	エチレンジアミン	架橋剤	Alfa Aesar	Ward Hill, MA, US
アミン 3	TEPA	架橋剤	TCI	Portland, OR, US
アミン 4	mXDA	架橋剤	Acros Organics	New Jersey
充填剤 1	水酸化アルミニウム (ATH, D50=17 μ m)	熱伝導性充填剤	KC Industries	Korea
充填剤 2	水酸化アルミニウム (ATH, D50=10 μ m)	熱伝導性充填剤	Huber	Edison, New Jersey, US
充填剤 3	MARTOXID TM1250 アルミナ	熱伝導性充填剤	Huber	Edison, New Jersey, US
充填剤 4	BAK-40 球状アルミナ	熱伝導性充填剤	Bestry Performance Materials	China
充填剤 5	フェニルトリメトキシシランで処理したATH(D50=17 μ m)表面	熱伝導性充填剤	以下に提供される調製手順	
充填剤 6	A1230シランで処理したATH(D50=17 μ m)表面	熱伝導性充填剤	以下に提供される調製手順	
分散剤 1	SOLPLUS D510	分散剤	Lubrizol	Wickliffe, OH, US
促進剤 1	DBU	触媒	Evonik	Troy Hills, NJ, US
促進剤 2	硝酸カルシウム四水和物	触媒	Sigma Aldrich	St. Louis, MO, US
促進剤 3	カルシウムトリフレート	触媒	Sigma Aldrich	St. Louis, MO, US
エポキシ 1	EPON 828	架橋剤	Hexion	Columbus, OH, US
アクリレート 1	TMPTA	架橋剤	Sartomer	Exton, PA, US

【0139】

高熱伝導率及び高速硬化特性を有する二成分ポリアミド／エポキシ／アクリレート半構造接着剤を、表 1 に列挙した材料を使用して配合した。ポリアミド成分（A 部）は、1 つ以上のポリアミド、短鎖ジアミン、熱伝導性充填剤、分散剤、及び任意の鎖延長剤を含むものであった。エポキシ成分（B 部）は、芳香族エポキシ、多官能性アクリレート、及び熱伝導性充填剤から構成された。いくつかの実施例では、B 部は分散剤も含有していた。実施例 1 ～ 13 及び比較例 CE 1 ～ 7 の詳細な配合を、表 2、3 及び 4 に提供する。

【0140】

スピードミキサ（SPEEDMIXER DAC 150.1 FVZ-K, Flack Tek, Inc., Landrum, SC, US）を使用して、室温で 3000 rpm の速度を使用して、各部の樹脂と熱伝導性充填剤粉末を個別に 3 分間十分に混合した。分散剤を使用した場合、任意の他の成分を添加する前に、分散剤と熱伝導性充填剤との予混合（2000 rpm で 2 分間）を行った。

【0141】

A 部及び B 部を、官能基、すなわち、A 部についてはアミン基及び B 部についてはオキシラン基／アクリレート基の化学量論比に基づいて混合した。手混合又はスピード混合のいずれかをこの目的で使用した。各実施例及び比較例の A 部と B 部との重量比を、表 2、3 及び 4 に列挙する。

【0142】

各組成物中の充填剤の体積百分率は、充填剤の重量百分率及び成分の密度を使用して計算した。

【表 2】

表 2. ATH 充填剤を利用する比較例及び実施例の組成

	CE1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 7	実施例 8
	重量 %	重量 %	重量 %	重量 %	重量 %	重量 %	重量 %
A 部							
ポリアミド 1	18.22						
ポリアミド 2		16.53	16.15	15.25	16.1	11.5	11.5
ポリアミド 3	2.02	3.92	3.83	3.62	3.8	2.7	2.7
アミン 1		— — —	— — —	3.62	3.8	2.7	2.7
アミン 2		2.04	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —
アミン 3		— — —	2.5	— — —	— — —	— — —	— — —
充填剤 1	78.03	75.27	75.27	75.29	— — —	— — —	— — —
充填剤 2		— — —	— — —	— — —	75.1	— — —	— — —
充填剤 5		— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —
充填剤 6		— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —
充填剤 5		— — —	— — —	— — —	— — —	82.4	— — —
充填剤 8		— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	82.4
分散剤 1	1.56	1.51	1.51	1.51	0.38	— — —	— — —
促進剤 1	0.16						
促進剤 3		0.74	0.74	0.72	0.76	0.70	0.70
B 部							
エポキシ 1	18.7	4.59	4.59	4.59	5.0	8.0	8.0
アクリレート 1		8.68	8.68	8.68	9.5	15.1	15.1
充填剤 1	79.71	85.03	85.03	85.03	— — —	— — —	— — —
充填剤 2		— — —	— — —	— — —	85.1	— — —	— — —
充填剤 5		— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —
充填剤 6		— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —
充填剤 5		— — —	— — —	— — —	— — —	77.0	— — —
充填剤 6		— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	77.0
分散剤 1	1.59	1.7	1.7	1.7	0.43	— — —	— — —
A 部:B 部 (重量:重量)	2:1	0.9:1	0.92:1	0.98:1	1:1	2.26:1	2.26:1
充填剤の総重量 %	78.6	80.4	80.3	80.2	80.1	81.0	81.0

10

20

30

【表 3】

表3. アルミナ充填剤を利用する実施例の組成

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
A部					
ポリアミド2	16.1	16.1	15.4	14.6	12.1
ポリアミド3	3.8	3.8	3.7	3.5	2.9
アミン1	3.8	3.8	3.7	3.5	2.9
充填剤3	75.1	52.6	53.3	54.2	56.8
充填剤4	— — —	22.5	22.8	23.2	24.4
分散剤1	0.38	0.38	0.38	0.43	0.41
促進剤3	0.76	0.76	0.73	0.69	0.57
B部					
エポキシ1	5.0	5.0	4.7	4.5	3.7
アクリレート1	9.5	9.5	9.0	8.5	7.0
充填剤3	85.1	59.6	60.1	60.6	62.2
充填剤4	— — —	25.5	25.8	26.0	26.6
分散剤1	0.43	0.43	0.43	0.43	0.44
A部:B部(重量:重量)	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
充填剤の総重量%	80.1	80.1	81.0	82.0	85.0

10

20

【表 4】

表4. ATH充填剤を利用する実施例の組成

	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
	重量%	重量%	重量%	重量%
A部				
ポリアミド2	14.84	15.25	14.84	15.24
ポリアミド3	3.52	3.62	3.52	3.62
アミン1	— — —	3.62	— — —	3.62
アミン4	4.13	— — —	4.13	— — —
充填剤1	75.29	75.29	75.29	75.25
分散剤1	1.51	1.51	1.51	1.5
促進剤2	0.71	0.72	— — —	— — —
促進剤3	— — —	— — —	0.71	0.77
B部				
エポキシ1	4.59	4.59	4.59	8.16
アクリレート1	8.68	8.68	8.68	5.11
充填剤1	85.03	85.03	85.03	85.03
分散剤1	1.7	1.7	1.7	1.7
A部:B部(重量:重量)	1:1	0.98:1	1:1	0.83:1
充填剤の総重量%	80.1	80.2	80.1	81

30

40

【0143】

液体ポリアミド（ポリアミド1及びポリアミド2）の合成

ポリアミド1及び2の合成に使用した試薬の一覧を表5に示し、合成配合及び条件を表6に要約する。

【表 5】

表5. 液体ポリアミドの合成に使用された材料

	材料	説明	供給元	所在地
二塩基酸	PRIPOL 1013	二量体酸、長鎖二塩基酸(当量287.7)	Croda	Delaware,US
ジアミン1	エチレンジアミン	≥ 99%	Alfa Aesar	Haverhill,MA,US
ジアミン2	ピペラジン	99%	Sigma Aldrich	St. Louis, MO, US
触媒	リン酸	85%リン酸	J.T.Baker	Center valley, PA, US

【表 6】

表6. ポリアミド1及び2の合成用配合

	合成温度	真空	二塩基酸	ジアミン		触媒
			Pripol 1013	エチレンジアミン	ピペラジン	85%リン酸
ポリアミド1	225℃	完全真空	100モル%	5モル%	95モル%	300ppm
ポリアミド2	200℃	非真空	100モル%	5モル%	95モル%	300ppm

【0144】

液体ポリアミドの合成は、1 Lの反応器内で実施した。イソプロパノール（IPA）を使用して、原料を充填する前にケトルを洗浄し、続いて真空下で熱でチャンバを乾燥させた。目標バッチ温度を150℃に設定した。バッチ温度が150℃に達すると、バッチ温度設定値を177～182℃に上昇させて、蒸気をオーバーヘッドに到達させた。蒸気がオーバーヘッドに到達すると、オーバーヘッド温度は徐々に100℃に上昇した。蒸留からおよそ80～90%の理論量の水を回収した。ポリアミド1については、オーバーヘッド温度が低下した後、更に5分後、目標バッチ温度を225℃に設定した。オーバーヘッド温度は徐々に上昇し、次いで再び低下した。次いで、5分後、チャンバ内を完全に真空（1～2トル）にした。トルクは徐々に増加し、横ばいになった。トルクが横ばいになったら、チャンバを大気圧にベントさせた。約10ポンドの樹脂を、剥離ライナーで覆われたアルミニウムパンに排出した。ポリアミド2については、オーバーヘッド温度が低下した後、更に5分後、目標バッチ温度を200℃に設定し、1.5時間攪拌した。約10ポンドの樹脂を、剥離ライナーで覆われたアルミニウムパンに排出した。

【0145】

ポリアミド1は、ジアミンと二塩基酸とを、モル比2.5：1で用いて合成した。これにより、637.0 g／当量の当量分子量が得られ、ここで鎖はアミン末端化した。当量分子量は、滴定法によって測定されるアミン数によって変換する。約4グラムのサンプルを、100 mLのトルエン及び50 mLのIPA混合物中に溶解させ、続いて、酸含量についてはメタノール中の0.1 N TBAOHにより、又はアミン含量についてはIPA中の0.15 N HClにより滴定した。ポリアミド2は、ジアミンと二塩基酸とを、モル比1.7：1で用いて合成した。これにより、555.6 g／当量の当量分子量が得られ、ここで鎖はアミン末端化した。ポリアミド1及びポリアミド2の両方のアミン末端基は、95モル%の二級アミン及び5モル%の一级アミンから構成された。

【表 7】

表7. ポリアミド1及び2の特性

	ジアミド: 二塩基酸のモル比	当量Mn(g／当量)	25℃及び100rad／秒での粘度(ポアズ)
ポリアミド1	2.5	637	1666
ポリアミド2	1.7	555.6	2332

【0146】

充填剤5及び充填剤6の表面処理

酸性化条件下でATH表面をシランと反応させることにより、シラン官能化ATH充填剤を調製した。容量2 Lの3つ口フラスコに、エアモーターで駆動する攪拌棒とパドルとを取り付けた。150 mLのエタノール、50 mLのH₂O及び100 gのATH粒子（KC Corp, Koreaから入手可能なKH-17R）を攪拌しながらフラスコに添

加した。酢酸（約 1.5 mL）を用いて溶液の pH をおよそ 4.5 に調整し、1 グラムのシランを滴加した。2 種類のシランを使用した、すなわち、充填剤 6 の処理には S I L Q U E S T A - 1 2 3 0 (Momentive Performance Materials, Waterford, NY, US) を使用し、充填剤 5 にはフェニルトリメトキシシラン (Sigma-Aldrich Corporation, Saint Louis, MO, US) を使用した。溶液の温度を 65 °C に調整し、12 時間保持した。次いで、得られた生成物をブフナー漏斗に通して濾過し、エタノールで 3 回すすぎ、余分なシランを除去した。次いで、濾過した生成物を 120 °C で 2 時間乾燥させた。

【0147】

試験手順

A 部及び B 部のレオロジー

粘度は、強制対流式オープン付属品を装備した A R E S レオメーター (T A I n s t r u m e n t s , W o o d D a l e , I L , U S) 上の 1 % ひずみで平行プレート形状を使用して、25 °C で 10 ~ 500 rad / 秒の範囲の角度周波数で測定した。

【0148】

重なり剪断強度 (O L S)

2 つの 0.5 インチ (1.27 cm) 幅 × 4 インチ (10 cm) の長さ × 0.125 インチ (0.32 cm) 厚のアルミニウムクーポンを、メチルエチルケトン (M E K) を使用して洗浄し、そうでなければ未処理のままにした。1 つのクーポンの先端で、0.5 インチ × 0.5 インチ (1.27 cm × 1.27 cm) の正方形を混合ポリアミド / エポキシペーストで覆い、次いで反対側の先端方向に別のクーポンで積層して、アルミニウムクーポン間に約 10 ~ 30 ミル (0.25 ~ 0.76 mm) のペーストを得た。次いで、積層されたアルミニウムクーポンを次の条件セット、すなわち、室温で 24 時間、室温で 15 時間、100 °C で 1 時間、又は 120 °C で 1 時間、のいずれかで硬化させて、完全な硬化を得た。次いで、サンプルを、重なり剪断試験の前に、室温で 30 分間調整した。

【0149】

O L S 試験は、A S T M D 1 0 0 2 - 0 1、「Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal)」の手順に従って、I n s t r o n U n i v e r s a l T e s t i n g M a c h i n e m o d e l 1 1 2 2 (I n s t r o n C o r p o r a t i o n , N o r w o o d , M A , U S) 上で実施した。クロスヘッド試験速度は、0.05 インチ / 分とした。

【0150】

引張特性

引張試験では、混合されたペーストをドッグボーン形状のシリコンゴム成型型にプレスすることによって、ドッグボーン形状のサンプルを作製し、次いで、両面に剥離ライナーを用いて積層した。ドッグボーン形状は、中心直線領域において約 0.6 インチの長さ、最も狭い領域で約 0.2 インチの幅、及び約 0.06 ~ 0.1 インチの厚さを有するサンプルを与える。次いで、引張試験前に、サンプルを室温で 24 時間、室温で 15 時間、100 °C で 1 時間、又は 120 °C で 1 時間硬化させて、完全に硬化させた。

【0151】

引張試験は、A S T M D 6 3 8 - 0 3、「Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics」に従って、I n s t r o n U n i v e r s a l T e s t i n g M a c h i n e m o d e l 1 1 2 2 (I n s t r o n C o r p o r a t i o n , N o r w o o d , M A , U S) で引張試験を実施した。クロスヘッド試験速度は、0.05 インチ / 分とした。

【0152】

熱伝導率

熱伝導率測定では、混合されたペーストをディスク形状のシリコンゴム成型型にプレ

10

20

30

40

50

スすることによって、ディスク形状のサンプルを作製し、次いで、両面に剥離ライナーを用いて積層した。ディスク形状は、直径12.6mm及び厚さ2.2mmのサンプルを与える。次いで、サンプルを室温で24時間、室温で15時間、又は100℃で1時間硬化させて、完全な硬化を得た。

【0153】

比熱容量、 c_p を、Q2000示差走査熱量計(TA Instruments, Eden Prairie, MN, US)を使用して、方法標準としてサファイアを用いて測定した。

【0154】

サンプル密度を、幾何学的方法を使用して決定した。ディスク形状のサンプルの重量(m)を標準的な実験室天秤を用いて測定し、ディスクの直径(d)をキャリパーを使用して測定し、ディスクの厚さ(h)をMitutoyoマイクロメーターを用いて測定した。密度、 ρ は、 $\rho = m / (\pi \cdot h \cdot (d/2)^2)$ によって計算した。

【0155】

熱拡散率、 α (T)は、ASTM E1461-13、「Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method」に従って、LFA 467 HYPERFLASH Light Flash Apparatus (Netzsch Instruments, Burlington, MA, US)を使用して測定した。

【0156】

熱伝導率、 k は、熱拡散率、熱容量、及び密度測定値から次式に従って計算した：

$$k = \alpha \cdot C_p \cdot \rho$$

〔式中、 k は熱伝導率(W/(mK))であり、 α は熱拡散率(mm²/s)であり、 C_p は比熱容量(J/K-g)であり、 ρ は密度(g/cm³)である〕。

【0157】

難燃性

難燃性試験では、混合された未硬化のペーストを帯状のシリコンゴム成型型にプレスすることによって、帯状のサンプルを作製し、次いで、両面に剥離ライナーを用いて積層した。得られたサンプルは、約5インチ(12.7cm)の長さ、0.5インチ(1.27cm)の幅、及び0.06インチ(1.52mm)の厚さを有していた。次いで、難燃性試験前に、サンプルを室温で25時間、室温で24時間、100℃で1時間、又は120℃で1時間硬化させて、完全に硬化させた。水平試験構成及び垂直試験構成は両方とも、UL94「Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances」に概説された手順に従って、メタンガスを用いるバーナーを使用して実施した。

【0158】

絶縁破壊強度

絶縁破壊強度測定は、ASTM D149-09(2013)「Standard Test Method for Dielectric Breakdown Voltage and Dielectric Strength of Solid Electrical Insulating Materials at Commercial Power Frequencies」に従って、3~100kVのDC破壊及び1~50kV、60Hz範囲のAC破壊を試験するために特に設計されている、Phoenix Technologies Model 6TC4100-10/50-2/D149(Phoenix Technologies, Accident, MD, USから入手可能)を使用して行った。各測定は、表示した流体中にサンプルが浸漬された状態で実施した。平均破壊強度は、最大10点又はそれ以上のサンプルの測定値の平均に基づいていた。典型的には、60Hzの周波数及び毎秒500ボルトの上昇速度を、これらの試験に利用した。

10

20

30

40

50

【0159】

電気体積抵抗率

電氣的表面抵抗及び体積抵抗率は、ASTM D257-14、「Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials」の手順に従って、Keithley Model 6517 A電位計（Tektronix, Beaverton, OR, US）を用いて、100フェムトアンペアの分解能及び500ボルトの印加電圧で測定した。Keithley Model 8009 Resistivityテストフィクスチャを使用し、圧縮性の導電性ゴム電極を用い、およそ2.5インチの電極及びサンプルに対して1ポンドの電極加圧力を用いた。サンプルは、厚さおよそ18ミルであった。表面抵抗率の対応する検出閾値は、およそ 10^{17} オームである。各サンプルを1回測定し、60秒の通電時間を用いた。高抵抗率サンプルPTFE、低抵抗率サンプル（カプトン中に炭素をバルク装填した）、及び中等度抵抗率サンプル（紙）を、材料参照標準として使用した。試験方法要件の詳細な説明は、文書を参照のこと。

10

【0160】

結果

グリーン強度上昇

表8は、室温（RT）で10分後の裸アルミニウム基材上のOLS強度の結果を示す。表8の全ての材料には、2種類のポリアミド、すなわち、ポリアミド1又はポリアミド2のいずれかと組み合わさったポリアミド3が含まれている。室温で10分後、比較例CE1では重なり剪断強度は観察されず、実施例14のOLS強度は0.054MPaしかなかった。短い脂肪族ジアミンを含む実施例15は、周囲温度で10分後に、0.2MPaというわずかに高い改善されたOLSグリーン強度を示した。実施例3は、触媒としてカルシウムトリフレートを使用して、室温で10分後に0.50MPaのOLSグリーン強度を示す。実施例17と実施例3との比較は、TMPAT量を増加させることにより、室温にて10分間で0.04MPaから0.5MPaにOLS強度が改善していることを示す。

20

【表8】

表8. グリーン強度上昇：周囲温度で10分後の重なり剪断強度

30

実施例	アルミニウム上のOLS (MPa)
CE1	観察不可
実施例14	0.054
実施例15	0.2
実施例16	0.02
実施例17	0.04
実施例1	0.23
実施例2	0.37
実施例3	0.50

【0161】

硬化後の機械的性能及び接着性能

表9は、周囲温度（RT）で10分間及び24時間、120℃で1時間更に硬化させた後の機械的性能及び接着性能を示す。実施例3及び4の両方は、室温でのより長い硬化時間後及び120℃で1時間硬化させた後の、接着性の増加を示す。

40

【表 9】

表9. 粘度、接着性、及び機械的性能

		実施例3	実施例4
	粘度(ポアズ)10.0rad/秒、25℃	1508(A部);656(B部)	1513(A部);370(B部)
アルミニウム上の OLS(MPa)	室温で10分間	0.50	0.86
	室温で24時間	4.5	6.3
	120℃で1時間	6.1	10.9
引張強度(MPa)	室温で24時間	3.3	3.7
	120℃で1時間	4.7	8.6
破断伸び(%)	室温で24時間	8.1	7.8
	120℃で1時間	13.3	11.2
弾性率(MPa)	室温で24時間	75.0	82.3
	120℃で1時間	71.9	115.6

10

【0162】

表10では、未処理及び処理済みATH充填剤を使用して調製された組成物の機械的性能及び接着性能を比較する。表10中の全ての組成物を、120℃で1時間硬化させた。実施例7は、フェニルトリメトキシシランで表面処理されたATHを含み、実施例8はオリゴマー非反応性PEG鎖を含有するシランで表面処理されたATHを含み、実施例3で使用了ATHは表面処理されていなかった。実施例7及び8は、実施例3と比較して、より高い引張強度及び弾性率、並びに破断伸びの減少を示す。

【表10】

表10. 性能に対するATH表面改質の効果

	実施例3	実施例7	実施例8
OLS(MPa)	6.1	13.8	9.4
引張強度(MPa)	4.7	9.3	9.6
弾性率(MPa)	71.9	161	142
破断伸び(%)	13.3	7.8	9.7

20

【0163】

表11は、アルミナ充填剤を使用して調製した組成物の特性を要約する。実施例9は、半球状アルミナ、TM1250のみを含むが、実施例10～12は、TM1250と球状アルミナ、BAK40との組み合わせを使用する。全体的な充填剤の添加量が80.1重量%から82.0%に増加すると、OLS強度及び引張強度が増加し、破断伸びが減少した。

30

【表11】

表11. アルミナ充填剤を含む組成物の性能

		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
アルミナ上の OLS(MPa)	室温で10分間	0.47	0.55	0.68	0.77
	室温で24時間	5.8	6.9	6.9	8.3
	120℃で1時間	10.1	12.7	16.4	17.4
引張強度(MPa)	室温で24時間	6.4	5.1	5.8	5.9
	120℃で1時間	5.5	6.8	9.8	9.8
破断伸び(%)	室温で24時間	16.5	22.1	20.6	16.5
	120℃で1時間	26	19.5	20.8	16.1
弾性率(MPa)	室温で24時間	58.1	45	49.5	56.6
	120℃で1時間	28.4	47.2	58.7	75.1

40

【0164】

他の物理的特性：熱伝導率、難燃性、絶縁耐力、絶縁抵抗

表12は、完全に硬化したサンプルの熱特性及び燃焼性評価を要約する。実施例4は、実施例9よりも高い充填剤含量を有し、また、より高い熱伝導率も示した。充填剤の種類の組み合わせを含む実施例10は、実施例10と同じレベルで1種類の充填剤のみを含む実施例9よりも高い熱伝導率を示した。増加した量の充填剤を含有する実施例10～13もまた、熱伝導率量の増加を示した。

50

【表 1 2】

表 12. 完全硬化組成物の熱伝導率

	実施例4	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
熱拡散率 (mm^2/s)	0.71	0.47	0.53	0.52	0.57	0.72
密度 (g/mL)	1.82	2.50	2.45	2.49	2.62	2.74
熱容量 (J/K/g)	1.29	1.01	1.02	1.11	1.11	1.02
熱伝導率 $W/(mK)$	1.66	1.18	1.33	1.44	1.65	2.03
UL94分類	V0	n/a	HB	n/a	n/a	n/a

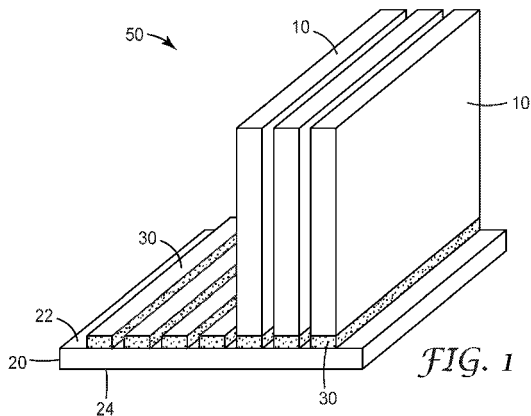
【0165】

実施例10の電気性能試験結果は、以下のとおりであった：絶縁破壊強度 = 19.1 kV/mm 、電気体積絶縁抵抗 = 9×10^{10} オーム。

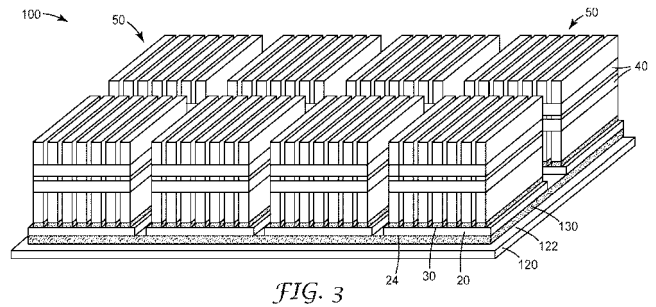
【0166】

当業者には、本開示の範囲及び趣旨から逸脱することのなく、本開示に対する様々な改変及び変更が明らかとなるであろう。本開示は、本明細書に記載した例示的な実施形態及び実施例によって不当に制限されることは意図していないこと、並びにそのような実施例及び実施形態は、以下のような本明細書に記載の特許請求の範囲によってのみ限定されることを意図した本開示の範囲内の例示としてのみ提示されることを理解されたい。本開示に引用される参考文献は全て、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

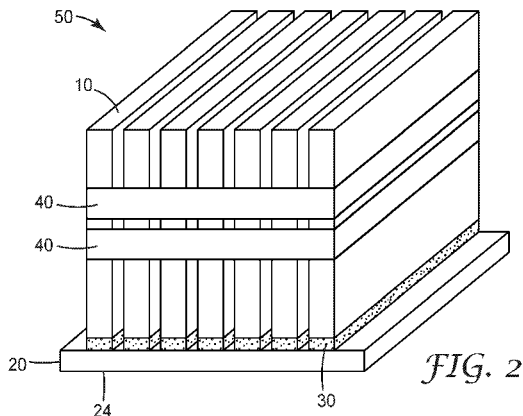
【図 1】



【図 3】



【図 2】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB19/50789

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC - C08G 59/44, 59/50, 59/54; C08L 63/00, 77/06, 79/02; C09D 177/06, 179/02 (2019.01) CPC - C08G 59/44, 59/50, 59/54; C08L 63/00, 77/06, 79/02; C09D 177/06, 179/02; C09K 3/10 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) See Search History document Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched See Search History document Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) See Search History document		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2013/0333840 A1 (AUDENAERT FA, et al.) 19 December 2013; paragraphs [0006]-[0009], [0016]-[0017], [0059], [0063], [0065], [0113]-[0115], [0117]-[0118], [0120], [0130]-[0138], [0173]	1-31
Y	US 6,500,912 B1 (CORLEY LS) 31 December 2002; column 1, lines 1-5; column 4, lines 2-32 and 50-53; column 5, lines 41-56 and 66-67; column 6, lines 2-3; column 7, lines 7-20; column 9, lines 51-61	1-5, 7-31
Y	US 2015/0252012 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 10 September 2015; paragraphs [0006], [0032], [0034]-[0038]	1, 6
Y	US 5,017,675 A (MARTEN M, et al.) 21 May 1991; abstract; table 3; column 11, lines 15-22 and 30-40	8, 11, 13-15
Y	US 2013/0255879 A1 (BIEBER PR, et al.) 3 October 2013; paragraphs [0002], [0040], [0123], [0128]	12
Y	WO 2018/005416 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 04 January 2018; page 12, lines 1-8, 24-25, and 31-32	17-18
Y	WO 2017/220137 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH) 28 December 2017; page 7, lines 9-17 and 26-30	19
☒ 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 18 July 2019 (18.07.2019)		Date of mailing of the international search report 06 AUG 2019
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer Shane Thomas Telephone No. PCT Helpdesk: 571-272-4300

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2019)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB19/50789

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2015/0299457 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES) 22 October 2015; paragraphs [0027], [0052], [0069]	20
Y	US 2009/0163615 A1 (HALAHMI I, et al.) 25 June 2009; paragraphs [0015]-[0016], [0018], [0034], [0218], [0282]	22
Y	US 2017/0198116 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 13 July 2017; paragraphs [0018], [0039]	23
Y	KR 101621991 B1 (LG CORP) 17 May 2016 (machine translation English); abstract; claims 1-2 and 13; page 4, sixth and ninth paragraphs; page 5, first and third paragraphs; page 6, first paragraph; page 7, third paragraph, page 10, second paragraph	30-31

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 50/20 (2021.01)	H O 1 M 2/10	E
H O 1 M 10/613 (2014.01)	H O 1 M 10/613	
H O 1 M 10/625 (2014.01)	H O 1 M 10/625	
H O 1 M 10/647 (2014.01)	H O 1 M 10/647	
H O 1 M 10/6554 (2014.01)	H O 1 M 10/6554	

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, KM, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

- (72)発明者 ヤオ, リー
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3-3 4 2 7, 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 カルグトカー, ラジディープ エス.
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3-3 4 2 7, 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 ベレス, マリオ エー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3-3 4 2 7, 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 マホニー, ウェイン エス.
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3-3 4 2 7, 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 ヒギンズ, ジェレミー エム.
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3-3 4 2 7, 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 バイアーマン, ブレット エー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3-3 4 2 7, 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) 4J002 CD001 CD051 DE146 DE147 DF018 DJ018 DK008 DM008 FA086 FA087
FB098 FD206 FD207 FD208 GQ00
4J036 AD08 DA05 DC21 FA03 FA05 FA10 FA14 FB13 FB14 JA08
JA15
5H031 AA09 KK01
5H040 AA28 AS07 AT02 AT04 AY09