

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6906448号
(P6906448)

(45) 発行日 令和3年7月21日 (2021.7.21)

(24) 登録日 令和3年7月1日 (2021.7.1)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 J	5/00	(2006.01)	C O 9 J	5/00
C O 9 J	163/00	(2006.01)	C O 9 J	163/00
C O 9 J	171/00	(2006.01)	C O 9 J	171/00
C O 9 J	133/04	(2006.01)	C O 9 J	133/04
C O 9 J	167/00	(2006.01)	C O 9 J	167/00

請求項の数 9 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-562617 (P2017-562617)
 (86) (22) 出願日 平成28年6月1日 (2016.6.1)
 (65) 公表番号 特表2018-524426 (P2018-524426A)
 (43) 公表日 平成30年8月30日 (2018.8.30)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/035170
 (87) 国際公開番号 W02016/196561
 (87) 国際公開日 平成28年12月8日 (2016.12.8)
 審査請求日 令和1年5月30日 (2019.5.30)
 (31) 優先権主張番号 62/171,032
 (32) 優先日 平成27年6月4日 (2015.6.4)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(73) 特許権者 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】 車両用ガラスにハードウェアを接合する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第2の基材に第1の基材を接合する方法であって、
 前記第1の基材及び前記第2の基材を用意することと、
 前記第1の基材又は前記第2の基材のいずれかの接合面上に接着剤層を配置すること
 であって、前記接着剤層は、周囲条件において寸法安定性がある紫外線硬化性組成物を含み
 、かつ紫外線の照射前に最大500%のクリープ試験結果を示す
 ことと、

前記接合面上に前記接着剤層を配置する前又は配置した後に、前記接着剤層に紫外線を
 照射して前記硬化性組成物の硬化をもたらすことと、

前記接着剤層によって前記第2の基材に接合されるように前記第1の基材を配置するこ
 とと、

前記接着剤層を硬化させることと、を含み、

前記紫外線硬化性組成物は、光重合開始剤を含み、

前記光重合開始剤は、アセトニトリル溶液中の0.03重量%の濃度において測定され
 る最高波長吸収ピークによって特徴付けられる紫外線吸収曲線を有し、前記紫外線の分光
 分布は、前記最高波長吸収ピークの波長から正にずれている、方法。

【請求項 2】

前記硬化性組成物は、

a) 25~80重量部の範囲内の1種以上のエポキシ樹脂と、

- b) 5 ~ 30 重量部の範囲内の1種以上の液体ポリエーテルポリオールと、
c) 10 ~ 50 重量部の範囲内の1種以上のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー又はその前駆体であって、a) ~ c) の合計は100 重量部である、1種以上のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー又はその前駆体と、
d) a) ~ c) の100部に対して0.1 ~ 5 重量部の範囲内の光重合開始剤と、を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記最高波長吸収ピークは、最大で395 nmの波長である、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

第2の基材に第1の基材を接合する方法であって、
前記第1の基材又は前記第2の基材のいずれかの接合面上に接着剤層を配置することであって、前記接着剤層は、

- a) 25 ~ 80 重量部の範囲内の1種以上のエポキシ樹脂と、
b) 5 ~ 30 重量部の範囲内の1種以上の液体ポリエーテルポリオールと、
c) 10 ~ 50 重量部の範囲内の1種以上のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー及びその前駆体であって、a) ~ c) の合計は100 重量部である、1種以上のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー及びその前駆体と、
d) a) ~ c) の100部に対して0.1 ~ 5 重量部の範囲内の光重合開始剤と、から構成される硬化性組成物を含む、ことと、

前記接合面上に前記接着剤層を配置する前又は配置した後に、前記接着剤層に紫外線を照射して前記硬化性組成物の硬化を開始することと、

前記接着剤層によって前記第2の基材に接合されるように前記第1の基材を配置することと、

前記接着剤層を硬化させることと、を含む、

前記光重合開始剤は、アセトニトリル溶液中の0.03重量%の濃度において測定される最高波長吸収ピークによって特徴付けられる紫外線吸収曲線を有し、前記紫外線の分光分布は、前記最高波長吸収ピークの波長から正にずれている、方法。

【請求項5】

第2の基材に第1の基材を接合する方法であって、
前記第1の基材又は前記第2の基材のいずれかの接合面上に接着剤層を配置することであって、前記接着剤層は、

- a) 1 ~ 50 重量部の範囲内の、(メタ)アクリレート樹脂から選択した1種以上の樹脂と、
b) 12 ~ 40 重量部の範囲内の1種以上のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー及びその前駆体と、
c) 20 ~ 75 重量部の範囲内の1種以上のエポキシ樹脂と、
d) 10 ~ 30 重量部の範囲内の1種以上のポリエーテルポリオールであって、a) ~ d) の合計は100 重量部である、1種以上のポリエーテルポリオールと、
e) a) ~ d) の100部に対して0.1 ~ 5 重量部の範囲内の光重合開始剤と、から構成される紫外線硬化性組成物を含む、ことと、

前記接合面上に前記接着剤層を配置する前又は配置した後に、前記接着剤層に紫外線を照射して前記硬化性組成物の硬化をもたらすことと、

前記接着剤層によって前記第2の基材に接合されるように前記第1の基材を配置することと、

前記接着剤層を硬化させることと、を含む、方法。

【請求項6】

前記光重合開始剤は、アセトニトリル溶液中の0.03重量%の濃度において測定される最高波長吸収ピークによって特徴付けられる紫外線吸収曲線を有し、前記紫外線の分光分布は、前記最高波長吸収ピークの波長から正にずれている請求項5に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 7】

第 2 の基材に第 1 の基材を接合する方法であって、

前記第 1 の基材又は前記第 2 の基材のいずれかの接合面上に接着剤層を配置することであって、前記接着剤層は、

- a) 15 ~ 50 重量部の範囲内の半結晶性ポリエステル樹脂と、
- b) 20 ~ 75 重量部の範囲内の 1 種以上のエポキシ樹脂と、
- c) 5 ~ 15 重量部の範囲内の 1 種以上の液体ポリエーテルポリオールと、
- d) 5 ~ 20 重量部の範囲内の 1 種以上のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー及びその前駆体であって、a) ~ d) の合計は 100 重量部である、1 種以上のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー及びその前駆体と、
- e) a) ~ d) の 100 部に対して 0.1 ~ 5 重量部の範囲内の光重合開始剤と、から構成される硬化性組成物を含む、ことと、

前記接合面上に前記接着剤層を配置する前又は配置した後に、前記接着剤層に紫外線を照射して前記硬化性組成物の硬化を開始することであって、前記光重合開始剤は、アセトニトリル溶液中の 0.03 重量%の濃度において測定される最高波長吸収ピークによって特徴付けられる紫外線吸収曲線を有し、前記紫外線の分光分布は前記最高波長吸収ピークの波長から正にずれている、ことと、

前記接着剤層によって前記第 2 の基材に接合されるように前記第 1 の基材を配置することと、

前記接着剤層を硬化させることと、を含む、方法。

【請求項 8】

第 2 の基材に第 1 の基材を接合する方法であって、

前記第 1 の基材又は前記第 2 の基材のいずれかの接合面上に接着剤層を配置することであって、前記接着剤層は、アセトニトリル溶液中の 0.03 重量%の濃度において測定される最高波長吸収ピークによって特徴付けられる紫外線吸収曲線を有する硬化性組成物を含む、ことと、

前記接合面上に前記接着剤層を配置する前又は配置した後に、前記接着剤層に紫外線を照射して前記硬化性組成物の硬化を開始することであって、前記紫外線の分光分布は、前記最高波長吸収ピークの波長から正にずれている、ことと、

前記接着剤層によって前記第 2 の基材に接合されるように前記第 1 の基材を配置することと、

前記接着剤層を硬化させることと、を含み、

紫外線源が、(a) 50 nm 又はそれ以下の狭い波長分布、(b) 分光分布が実質的に 280 nm 未満の波長を含まないこと、(c) 最高波長吸収ピークは最大で 395 nm の波長に位置すること、(d) 分光分布のピーク強度は 315 nm ~ 400 nm の範囲内の波長にあること、(e) 光重合開始剤の最高波長吸収ピークと前記紫外線源のピーク強度との間の波長の違いは 30 nm ~ 110 nm の範囲内であること、又は (f) (a) ~ (e) のいずれかの組み合わせ、のいずれかに特徴づけられる分光分布を有する紫外線をもたらず、方法。

【請求項 9】

紫外線源が、(a) 50 nm 又はそれ以下の狭い波長分布、(b) 分光分布が実質的に 280 nm 未満の波長を含まないこと、(c) 最高波長吸収ピークは最大で 395 nm の波長に位置すること、(d) 分光分布のピーク強度は 315 nm ~ 400 nm の範囲内の波長にあること、(e) 光重合開始剤の最高波長吸収ピークと前記紫外線源のピーク強度との間の波長の違いは 30 nm ~ 110 nm の範囲内であることの少なくとも 2 つの組み合わせに特徴づけられる分光分布を有する紫外線をもたらず、請求項 1、4、5、7 及び 8 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

〔 発明の分野 〕

本発明は、ガラス表面に構造物を接着させる方法に関し、より詳細には、車両用及び／又は建築用（以後車両用／建築用）ガラス表面に構造物（例えば、ハードウェア）を接着させる方法、更により詳細には、車両用ガラス表面例えば（例えば、自動車ウィンドシールド）にハードウェア（例えば、ブラケット）を接着させる方法に関する。

【 0 0 0 2 】

〔 背景 〕

最新の自動車のガラスウィンドシールドは多くの機能を果たしている。その１つは、自動車の乗員を風及び空中の破片から保護することである。もう一つは車両の構造物に強度を与えることである。またウィンドシールドを、各種の取り付け可能なデバイス（例えば、ミラー及びセンサ）に対する基材として用いることもある。新技術のおかげで、これらのデバイスは時間とともに数が増え高性能になりつつある。これらの自動車デバイスとしては、雨センサ、多機能力メラ、衝突回避センサ、及び車線逸脱カメラを挙げることができる。

10

【 0 0 0 3 】

これらのデバイスに適応するために、自動車製造業者（すなわち、相手先ブランド製造者又は「OEM」）はデバイス機能を集約にして、スペースを節約し、ドライバ及び他の乗員に対する視界障害を最小限にしようと努めている。よく知られている解決方法は、これらのデバイスを、ウィンドシールドの上部中央部分に接合された大きなブラケットに取り付けることである。これらのブラケットの付加的なサイズ及びそれらが携える重量によって、このようなハードウェアをガラス基材に永続的に接着させるための新しい技術的課題が持ち込まれた。

20

【 0 0 0 4 】

従来、ブラケットをガラスに接合することは、ウィンドシールド製造プロセスと同時に行なわれている。自動車ウィンドシールドを作製する際、薄いポリマー支持層（例えば、ポリビニルブチラル（PVB））を強化ガラスの２つの層の間に挟む。これらの層を次に、オートクレーブプロセス（すなわち、熱及び圧力を用いる特別な炉）を用いて互いに融合して、PVB層を活性化させ、ガラス層を互いに接合する。同じオートクレーピングプロセスを用いて、ブラケットをガラス表面に熱硬化性接着剤を用いて取り付けられている。これらの接着剤は全般的に、必要な最終接合強度を実現するためにある特定のオートクレーピング温度、圧力、及び時間プロファイルを必要とする。コストを最小限にするために、多くのウィンドシールドが単一のオートクレーブ内に充填され、プロセスはバッチとして実行される。

30

【 0 0 0 5 】

最新の自動車ではより大きいブラケットが用いられているが、製造困難を引き起こす可能性がある。そのサイズが原因で、オートクレーブ内のウィンドシールド間にはるかに大きい間隔が必要である。ウィンドシールドは小さい方が各オートクレーブに収まることができるため、効率が下がり、結果的にエネルギーが無駄となり、スループットが低下し、最終的にコストが増加する。

【 0 0 0 6 】

40

前述の問題に対する解決方法として、製造業者は、オートクレーピングの後にブラケットを接合することができる代替的な接合方法を検討している。しかしこれらの解決方法は、初期接合強度及び／又は必要な硬化時間に対するその独自の技術的課題を示している。例えば、従来の液状接着剤では、ガラスに接合するためにプライマーを混合して用いる必要があることが多い。多くの接着剤は、湿気硬化又は２段階硬化性ポリウレタンに基づいているが、接合したハードウェアが、硬化中にウィンドシールドに沿って滑るのを阻止するために必要な生強度もない。その結果、硬化する間に、ハードウェアをガラスにクランプするか又はテープで留めることが必要となる可能性があり、実施が煩雑である。

【 0 0 0 7 】

代替的な接着剤溶液（例えば、米国特許第 8 , 5 0 6 , 7 5 1 号（Vandalら）に

50

記載されているもの)では、接合用接着剤を、それをハードウェアに付与する前に冷却する必要がある。更に、接着剤を冷却貯蔵する要求があるためにプロセスフローが再び複雑になり、追加コストを招くことになる。

【0008】

[概要]

これらの問題点を自動車の文脈で説明しているが、他の車両マーケットにも関連性があり得る。近隣の車両マーケットとしては、例えば、航空機及び海上の用途を挙げることができる。

【0009】

本発明によりガラスにハードウェアを接合する方法によって、前述の問題を打開すること(例えば、下塗り、混合、固定、又はオートクレーピングを用いる必要がない)ができ、本発明から生じるプロセスフローによって、ウィンドシールド及び他のガラス製造業者が直面する痛みを和らげることができる。したがって、本発明を、ガラス基材の表面にハードウェア及びデバイスを取り付けるためのより効率的なプロセスを目的としていると理解することができる。

【0010】

本発明の第1の態様において、車両用ガラスにハードウェアを接合する方法が提供される。本方法は、第1のガラスシート(好ましくは強化ガラス)、ポリマー裏材、及び第2のガラスシート(好ましくは強化ガラス)を、オートクレーピングプロセスを介してこの順番に積層したものを含む車両用ガラスを用意することと、ハードウェア又は車両用ガラスのいずれかの接合面上に接着剤層を配置することと、接着剤層は、周囲条件において寸法安定性がある硬化性組成物を含む、ことと、接合面上に接着剤層を配置する前又は配置した後に、接着剤層に紫外線を照射して硬化性組成物の硬化を開始することと、ハードウェアを、接着剤層によって車両用ガラスに接合されるように配置することと、接着剤層を硬化させることと、を含む。

【0011】

本発明の第2の態様において、車両用ガラスにハードウェアを接合する方法が提供される。本方法は、ハードウェア又は車両用ガラスのいずれかの接合面上に接着剤層を配置することと、接着剤層は、a)約25~約80重量部の範囲内の1種以上のエポキシ樹脂と、b)約5~約30重量部の範囲内の1種以上の液体ポリエーテルポリオールと、c)約10~約50重量部の範囲内の1種以上のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー及びその前駆体と、a)~c)の合計は100重量部である、1種以上のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー及びその前駆体と、d)a)~c)の100部に対して約0.1~約5重量部の範囲内の光重合開始剤と、から構成される硬化性組成物を含む、ことと、接合面上に接着剤層を配置する前又は配置した後に、接着剤層に紫外線を照射して硬化性組成物の硬化を開始することと、ハードウェアを、接着剤層によって車両用ガラスに接合されるように配置することと、接着剤層を硬化させることと、を含む。

【0012】

本発明の第3の態様において、車両用ガラスにハードウェアを接合する方法が提供される。本方法は、ハードウェア又は車両用ガラスのいずれかの接合面上に接着剤層を配置することと、接着剤層は、a)約1~約50重量部の範囲内の(メタ)アクリレート樹脂から選択した1種以上の樹脂と、b)約12~約40重量部の範囲内の1種以上のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー又はその前駆体と、c)約20~約75重量部の範囲内の1種以上のエポキシ樹脂と、d)約10~約30重量部の範囲内の1種以上のポリエーテルポリオールと、e)a)~d)の合計は100重量部である、1種以上のポリエーテルポリオールと、e)a)~d)の100部に対して約0.1~約5重量部の範囲内の光重合開始剤と、から構成される硬化性組成物を含む、ことと、接合面上に接着剤層を配置する前又は配置した後に、接着剤層に紫外線を照射して硬化性組成物の硬化を開始することと、車両用/建築用ガラスに接着剤層を接触させることと、接着剤層を硬化させることと、を含む。

【 0 0 1 3 】

第4の態様において、車両用ガラスにハードウェアを接合する方法が、ハードウェア又は車両用ガラスのいずれかの接合面上に接着剤層を配置することであって、接着剤層は、a) 約15～約50重量部の範囲内の半結晶性ポリエステル樹脂と、b) 約20～約75重量部の範囲内の1種以上のエポキシ樹脂と、c) 約5～約15重量部の範囲内の1種以上の液体ポリエーテルポリオールと、d) 約5～約20重量部の範囲内の1種以上のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー及びその前駆体であって、a)～d)の合計は100重量部である、1種以上のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー及びその前駆体と、e) a)～d)の100部に対して約0.1～約5重量部の範囲内の光重合開始剤と、から構成される硬化性組成物を含む、ことと、接合面上に接着剤層を配置する前又は配置した後に、接着剤層に紫外線を照射して硬化性組成物の硬化を開始することとであって、光重合開始剤は、アセトニトリル溶液中の約0.03重量%の濃度において測定する最高波長吸収ピークによって特徴付けられる紫外線吸収曲線を有し、紫外線の分光分布は最高波長吸収ピークの波長から正にずれている、ことと、ハードウェアを、接着剤層によって車両用ガラスに接合されるように配置することと、接着剤層を硬化させることと、を含む。

10

【 0 0 1 4 】

第5の態様において、車両用ガラスにハードウェアを接合する方法が提供される。本方法は、ハードウェア又は車両用ガラスのいずれかの接合面上に接着剤層を配置することであって、接着剤層は、アセトニトリル溶液中の約0.03重量%の濃度において測定する最高波長吸収ピークによって特徴付けられる紫外線吸収曲線を有する光重合開始剤を含む、ことと、接合面上に接着剤層を配置する前又は配置した後に、接着剤層に紫外線を照射して硬化性組成物の硬化を開始することとであって、紫外線の分光分布は最高波長吸収ピークの波長から正にずれている、ことと、車両用ガラスに接着剤層を接触させることと、接着剤層を硬化させることと、を含む。

20

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 5 】

【図1】種々の典型的な実施形態によりガラスにハードウェアを接着させる方法を示す概略図である。

【図2】種々の典型的な実施形態によりガラスにハードウェアを接着させる方法を示す概略図である。

30

【図3】種々の典型的な実施形態によりガラスにハードウェアを接着させる方法を示す概略図である。

【図4】種々の典型的な実施形態によりガラスにハードウェアを接着させる方法を示す概略図である。

【図5】ガラスにハードウェアを接着させる典型的な方法により紫外線源の分光分布を示す図である。

【図6】典型的なカチオン性光重合開始剤に対する紫外線吸収曲線を示す図である。明細書及び図面で参照文字を繰り返して用いることは、開示内容の同じ又は類似の特徴部又は要素を表すことを目的としている。当然のことながら、当業者は他の多くの変更及び実施形態を考案することができ、これらは開示内容の原理の範囲及び趣旨に含まれる。図は一定の比率で描かれてはいない場合がある。

40

【 0 0 1 6 】

[定義]

本明細書で用いる場合、

「周囲条件」は温度が25 及び圧力が1気圧(101キロパスカル)を意味する。

【 0 0 1 7 】

「硬化する」は、モノマー及び/又はオリゴマーを架橋して共有接合ネットワークにするプロセスを指す。

【 0 0 1 8 】

50

「硬化されている」は、所定の材料がその対照とする用途ですぐに使用できるように十分に架橋されていることを意味する。

【 0 0 1 9 】

「ポリオール」は、2以上のヒドロキシル官能価を有する化合物を意味する。

【 0 0 2 0 】

「半結晶性」は、少なくともいくつかの結晶性ドメインを有することを意味する。

【 0 0 2 1 】

[詳細な説明]

本明細書において、説明及び実例として説明するのは、車両用ガラスにハードウェアを接合する改善された方法である。典型的な実施形態では、ハードウェアとしては以下のものを挙げることができる（しかし、これらに限定されない）。種々の構造物（例えば、サイド及びバックミラー、雨センサ、温度センサなど）を取り付けるためのボタン及びブラケット。車両用ガラス、典型的な実施形態としては以下のものを挙げることができる（しかし、これらに限定されない）。自動車、トラック、列車、モーターサイクル、航空機及び水上船舶（例えば、ボート及び船）において用いるウィンドシールド及び他の窓（例えば、天窓、横向きの窓、及び後ろ向きの窓）。また本発明は、建築用ガラス又は、ガラスに何か（例えば、ハードウェア）を接合する他の用途に対しても有用な場合がある。典型的な実施形態では、建築用ガラスは、住宅用又は商業用ビル（例えば、家、アパート、オフィスビル、レストラン、製造工場）における窓を含むことができる。

【 0 0 2 2 】

好ましい方法について本明細書で説明する。方法は、オートクレーブ処理される自動車ウィンドシールドを目的としているが、これらの方法が必然的にそのように限定されることは意図していない。提供される方法の一部又は全部は、他のタイプの車両用ガラス、又はより一般的にはガラス基材に接合することに良好に適している。

【 0 0 2 3 】

有用な実施形態では、ハードウェアは、ガラスウィンドシールドの湾曲した内面に接合するように適合された外部表面を有するブラケットを表す。このようなブラケットとしては、複数のアクセサリ（例えば、雨センサ、多機能カメラ、衝突回避センサ、車線逸脱カメラ、又は1つ以上の周囲ブラケットでさえ）を収容することができる大型のブラケットを挙げてもよい。更なるブラケットが、車両の側部及び後部窓に見られる強化ガラスに接合することに適合するものを含んでいてもよい。

【 0 0 2 4 】

代替的に、ハードウェアは、バックミラーと一緒にその関連するアクセサリのいずれかを取り付けるためのミラーボタンを表すことができる。

【 0 0 2 5 】

接合方法

図1に例示するのは、1つの典型的な実施形態により自動車ウィンドシールドにハードウェアを接合する典型的な方法である。図示したステップは単に、提供される方法を例証しているだけであり、網羅的である必要はない。また、この領域で実施する専門家の知識及び技量に従って、1つ以上の更なるステップを図1（及び図2～4の変形）に示すステップの前に、後に、又はそれらの間に挿入してもよい。

【 0 0 2 6 】

第1のステップ（本明細書では数字100によって指定する）は、合わせガラスの自動車ウィンドシールド、粉々になったときにまとまるタイプの安全ガラスを得るための層状構造のオートクレーピングを表している。

【 0 0 2 7 】

オートクレーピングは、物品を高圧に加圧された高温空気又は蒸気に暴露するプロセスである。ステップ100において、層状構造102をオートクレーブ104内に受け取る。オートクレーブ104は層状構造102の層を互いに積層するように動作する。図1に示すように、層状構造は一对の強化ガラス層106、106がポリマー中間層108の両

10

20

30

40

50

主表面上に配置されている。強化ガラスは、制御された熱又は化学処理によって処理されてその強度が標準ガラスと比べて増加しているガラスである。焼き戻しが、外側を向く表面を縮めて、内側を向く表面を引っ張ることによって作用する。

【0028】

ポリマー中間層108は典型的に、丈夫な可撓性ポリマー例えばポリビニルブチラール(「PVB」)又はエチレン酢酸ビニル(「EVA」)から形成される。

【0029】

オートクレーブ104によってもたらされる高温高压が、層106, 108, 106を互いに永続的に積層して合わせガラスとする。

【0030】

再び図1を参照して、ステップ110に示すのは、現在積層されている層状構造102上に接合されるべき接着剤層114が予め付与されたブラケット112を配置するプロセスである。図示するように、これは二段階プロセスである。

【0031】

第1に、接着剤層114に化学線(例えば、紫外線(「UV」)118)を照射して、接着剤層114中に硬化反応を起こす。図示するように、UV118が接着剤層114を通してブラケット112の下にある接合面116上に送られる。代替案として、ブラケットが硬化放射に対して半透明の材料から形成されているならば、UV118をブラケット自体を通して透過させることができる。

【0032】

第2に、ステップ110の第2の部分に示すように、ブラケット112と接着剤層114とをまとめて、オートクレーブ処理した層状構造102上に取り付けて、接合したアセンブリ119を形成する。接合したアセンブリ119において、接着剤層114はガラス層106のうちの1つに直接接触する。

【0033】

接着剤層114は好ましくは、ダイカットされた接着剤層である。任意的に、ダイカットされた接着剤層を、ブラケット112の接合面のフットプリントに一致するように適応させて、接着剤層114がブラケット112の周辺端部を越えて延びないようにすることができる。必要に応じて、2つ以上のダイカットされた接着剤層を接合面上に左右に配置してもよい。

【0034】

接着剤層114は、モノマー/オリゴマー及び好適な光重合開始剤の混合物であって、UVによって活性化させてモノマー成分を重合させることができる混合物を含む。このために、種々のUV光源を用いることができる。

【0035】

UV源の1つのタイプは比較的低光強度の供給源例えばブラックライトである。これは、波長範囲280nm~400nm上で概ね10mW/cm²以下である(測定は、米国標準技術局によって承認された手順に従って、例えば、UVIMAP(商標)UM365L-S放射計(製造元はElectronic Instrumentation & Technology, Inc、スターリング、バージニア州)を用いて行なう)。

【0036】

第2の、より高光強度のUV源は広域スペクトル水銀ランプである。これは、概ね10mW/cm²よりも大きい強度、好ましくは15~3000mW/cm²を実現することができる。例えば、600mW/cm²の強度及び約1秒間の露光時間を成功裏に使用することができる。強度の範囲は、0.1mW/cm²~6000mW/cm²、好ましくは0.5mW/cm²~3000mW/cm²とすることができる。

【0037】

第3のタイプの光源は発光ダイオード(「LED」)UV源である。LED系UV源は優位である。なぜならば、それはUV光を、ブラックライト及び水銀ランプと比べてはるかに狭い波長範囲に渡って発生させることができるからである。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 8 】

ステップ 1 2 0 において、接合したアセンブリ 1 1 9 内の接着剤層 1 1 4 の組成物が、時間とともに硬化（又は架橋）する。優位なことに、接着剤層 1 1 4 は粘着性及び寸法安定性が十分で、硬化反応が進むときに、ブラケット 1 1 2 をガラス層 1 0 6 にクランプするか又は任意の他のタイプのメカニズムを用いて固定する必要がない。

【 0 0 3 9 】

ステップ 1 1 0 における接着剤層 1 1 4 の照射は好ましくは、周囲条件下で接着剤層 1 1 4 の機能的硬化を実現するのに十分である。しかし選択肢として、機能的硬化に達するために必要な時間を、熱を用いて加速させることができる。これは典型的に、接合したアセンブリ 1 1 9 を炉内で所定の時間ベーキングすることによって行なわれる。

10

【 0 0 4 0 】

オニウム塩系光重合開始剤に対する後硬化バークを、少なくとも 2 分間、少なくとも 3 分間、又は少なくとも 5 分間続けることができる。上端では、後硬化バークを最大で 3 5 分間、最大で 2 5 分間、又は最大で 1 5 分間維持してもよい。後硬化バークの温度は例えば、少なくとも 3 5 °C、少なくとも 7 0 °C、又は少なくとも 9 0 °C とすることができる。この温度は最大で 1 8 0 °C、最大で 1 5 0 °C、又は最大で 1 2 0 °C とすることができる。

【 0 0 4 1 】

図 2 ~ 4 にそれぞれ示すのは、前述した接合方法に対する変形である。以下で違いを指摘するが、以下で明示的に規定されていない各方法の態様は、図 1 に示す接合方法に対して説明したものと実質的に同様とすることができる。

20

【 0 0 4 2 】

図 2 に例示するのは、同じオートクレーブ処理された合わせガラスに同じブラケット 1 1 2 を接合するステップ 1 1 0、1 2 0 に対する代替案である。第 1 に、ステップ 2 0 0 において、接着剤層 1 1 4 を最初にガラス層 1 0 6 と接触させて配置し、次に UV 1 1 8 を照射して接着剤の硬化を開始する。次に、ステップ 2 1 0 において、ブラケット 1 1 2 を接着剤層 1 1 4 と接触するように配置して、ステップ 2 2 0 に示す接合したアセンブリ 1 1 9 を得る。最後に、ステップ 2 3 0 において、接合したアセンブリ 1 1 9 の接着剤層 1 1 4 が時間とともに硬化する。

【 0 0 4 3 】

図 3 に例示するのは、図 1 のステップ 1 1 0、1 2 0 に対する別の代替案である。この変形のステップ 3 0 0 において、接着剤層 1 1 4 に、図示するように、スタンドアローン層として UV 光 1 1 8 を用いて照射する。任意的に（しかし図示せず）、接着剤層 1 1 4 を、照射の前後で取り外す剥離ライナ上に与えることができる。ステップ 3 1 0 において、接着剤層 1 1 4 を次に、ブラケット 1 1 2 及び層状構造 1 0 2 と接触させて配置し、それらを互いに接着させて、ステップ 3 3 0 に示す接合したアセンブリ 1 1 9 を得る。最後に、接合したアセンブリ 1 1 9 の接着剤層 1 1 4 が時間とともに硬化する（ステップ 3 3 0 に示す）。

30

【 0 0 4 4 】

図 4 に独立に示すのはガラスに対する別の接合方法である。ステップ 4 0 0 において、ブラケット 1 1 2 を接着剤層 1 1 4 を用いてガラス層 4 0 6 上に接着して、接合したアセンブリ 1 1 9 を形成する。接合したアセンブリ 1 1 9 に次に UV 光 1 1 8 を照射して、接着剤層 1 1 4 の硬化を開始する。後続のステップ 4 1 0 において、接着剤層 1 1 4 が時間とともに硬化する。

40

【 0 0 4 5 】

接着剤組成物

接着剤層を多くの有用な UV 活性化接着剤のいずれかから形成することができる。好ましい接着剤は、高い強度及び接着特性を有する構造的な接合用接着剤を含む。

【 0 0 4 6 】

UV 活性化接着剤は、硬化させるために熱を必要とすることはないが、前述したように、活性化後に熱を用いて硬化プロセスを加速することができる。構造的な接合用接着剤は

50

、ガラスにハードウェアを接合するのに有用であるが、1つ以上の基材を概ね互いに接合するときにも有効である可能性がある。

【0047】

好ましい実施形態では、接着剤をホットメルトプロセスを用いて調製することによって、揮発性溶媒が必要となることを回避する。これらの溶媒を用いることは望ましくないことが多い。なぜならば、調達に付随するコスト、これらの成分の取り扱い及び廃棄が発生するからである。

【0048】

ガラスにハードウェアを接合するために用いる接着剤層中の有用な成分を、以下の副題の下で列挙して説明する。

【0049】

テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレートコポリマー

ある実施形態では、接着剤はテトラヒドロフルフリル（THF）（メタ）アクリレートコポリマー成分を含んでいる。特に規定がない限り、THFアクリレート及びメタクリレートは、THFAと略する。より詳細には、それには、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、 $C_1 \sim C_8$ （メタ）アクリレートエステル及び任意のカチオン反応性官能性（メタ）アクリレートのコポリマーが含まれる。

【0050】

コポリマーは更に、 $C_1 \sim C_8$ アルキル（メタ）アクリレートエステルモノマーを含む。有用なモノマーとしては、すべての異性体を含む、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、及びオクチルアルコールのアクリレート及びメタクリレート、並びにこれらの混合物が挙げられる。アルコールは、 $C_3 \sim C_6$ アルカノールから選択され、ある実施形態ではアルカノールのモル平均炭素数（carbon number molar average）が $C_3 \sim C_6$ であることが好ましい。この範囲内で、コポリマーはエポキシ樹脂成分と十分に混和し、接着性の有効な全体バランス（重なり剪断接着を含む）を伴うUVISBTの処方が可能になることが分かっている。

【0051】

モル平均炭素数の計算は、各アルカノール（ $C_1 \sim C_8$ アルカノール）のモル数に各アルカノールの炭素数を乗じたものを合計し、結果をアルカノールの総モル数で割ることによって行なってもよい。すなわち、

$$\left[\left(\text{アルカノールのモル} \right) \times \left(\text{アルカノールに対する \# 炭素原子} \right) \right] / \# \text{アルカノール} \sim \text{のモル}.$$

【0052】

加えて、コポリマーはカチオン反応性モノマー（すなわち、カチオン反応性官能基を有する（メタ）アクリレートモノマー）を含んでいてもよい。このようなモノマーの例としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメチルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、及びトリメトキシシリルプロピルアクリレート等のアルコキシシリルアルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。

【0053】

重合性組成物の安定性を得るために、コポリマーは本質的に酸官能性モノマーを含んでいない。これが存在すると、紫外線硬化を行なう前にエポキシ樹脂の重合が始まる可能性がある。同様の理由により、コポリマーがアミン官能性モノマーを一切含有しないことが好ましい。更に、接着剤組成物のカチオン性硬化を抑制してしまうため、コポリマーが十分に塩基性である部分を有するアクリルモノマーを一切含有しないことが好ましい。

【0054】

THFAコポリマーは、概して、次の重合モノマー単位を含む。

（A）40～60重量%、好ましくは50～60重量%のテトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、（B）40～60重量%、好ましくは40～50重量%の $C_1 \sim C_8$ （好ましくは、 $C_3 \sim C_6$ ）アルキル（メタ）アクリレートエステルモノマー、（C）0

10

20

30

40

50

～ 10 重量%、好ましくは 1 ～ 5 重量%のカチオン反応性官能性モノマー、A) ～ C) の合計は 100 重量%である。

【0055】

接着剤組成物は、1 種以上の THFA コポリマーを、接着剤の所望の特性に応じて種々の量で含むことができる。望ましくは、接着剤組成物は 1 種以上の THFA コポリマーを、接着剤組成物中のモノマー/コポリマーの 100 部総重量に基づいて、15 ～ 50 部、好ましくは 25 ～ 35 部(重量で)の量で含んでいる。

【0056】

熱可塑性ポリエステル

提供する接着剤は 1 種以上の熱可塑性ポリエステルを含んでいてもよい。好適なポリエステル成分は、半結晶性ポリエステル並びに非晶質及び分岐ポリエステルを含む。

10

【0057】

熱可塑性ポリエステルは、ポリカプロラクトン及びポリエステル(ヒドロキシル及びカルボキシル終端を有する)を含んでいてもよく、室温で非晶質又は半結晶性であってもよい。より好ましいのは、室温で半結晶性のヒドロキシル基を末端とするポリエステルである。「非晶質」である材料は、ガラス転移温度は有しているが、示差走査熱量計(「DSC」)上で決定される測定可能な結晶融点を示さない。好ましくは、ガラス転移温度は約 100 未満である。「半結晶性」である材料は、DSC によって決定された結晶融点を示し、好ましくは最高融点が約 120 である。

【0058】

20

またポリマーにおける結晶化度は、それが冷却するときに、非晶質状態まで加熱されていたシートの混濁又は不透明さに反映される可能性がある。ポリエステルポリマーを加熱して熔融状態にし、ライナ上にナイフコーティングしてシートを形成すると、それは非晶質であり、シートは透明で光に対してかなり透過性があると見える。シート材料中のポリマーが冷却すると、結晶性ドメインが形成され、結晶化は、シートが混濁して半透明又は不透明な状態になることで特徴付けられる。種々の結晶化度を有する非晶質ポリマーと半結晶性ポリマーとの任意の適合する組み合わせで混合することによって、結晶化度をポリマー中で変えてもよい。非晶質状態まで加熱された材料は、使用又は応用する前に、その半結晶性状態に戻るまで十分な時間放置することが全般的に好ましい。シートの混濁によって、ポリマー中で結晶化がある程度起こったことを判定する好都合な非破壊の方法が得られる。

30

【0059】

ポリマーは、所定の温度における結晶化速度を増加させる成核剤を含んでいてもよい。有用な成核剤には微結晶ワックスが含まれる。好適なワックスには、14 個の炭素原子よりも長い長さの炭素鎖を含むアルコール(CAS # 71770-71-5)、又はエチレンホモポリマー(CAS # 9002-88-4)(Baker Hughes (ヒューストン、テキサス州)によって、UNILIN (商標) 700 として販売)を含めることができるであろう。

【0060】

好ましいポリエステルは室温で固体である。好ましいポリエステル材料は、数平均分子量が約 7,500 g/mol ～ 200,000 g/mol、より好ましくは、約 10,000 g/mol ～ 50,000 g/mol、最も好ましくは、約 15,000 g/mol ～ 30,000 g/mol である。

40

【0061】

本発明において有用なポリエステル成分は、ジカルボン酸(又はそれらのジエステル等価物)及びジオールの反応生成物を含む。二塩基酸(又はジエステル等価物)は、4 ～ 12 個の炭素原子を含む飽和脂肪酸(分岐、非分岐、又は環式材料(環内に 5 ～ 6 個の炭素原子を有する))を含む)及び/又は 8 ～ 15 個の炭素原子を含む芳香族酸とすることができる。好適な脂肪酸の例は以下の通りである。コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,12-ドデカン二酸、1,4-シ

50

クロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、2-メチルコハク酸、2-メチルペンタン二酸、3-メチルヘキサン二酸など。好適な芳香族酸としては以下が挙げられる。テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、4,4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルチオエーテルジカルボン酸、及び4,4'-ジフェニルアミンジカルボン酸。好ましくは、二塩基酸中の2つのカルボキシル基間の構造物は炭素及び水素のみを含み、より好ましくは、構造物はフェニレン基である。前述した二塩基酸のブレンドを用いてもよい。

【0062】

ジオールは、2～12個の炭素原子を有する分岐、非分岐状、及び環式脂肪族ジオールを含む。好適なジオールの例としては以下が挙げられる。エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、シクロブタン-1,3-ジ(2-エタノール)、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、及びネオペンチルグリコール。アルキレン基が2～9個の炭素原子（好ましくは2～4個の炭素原子）を含むポリ(オキシアルキレン)グリコールを含む長鎖ジオールを用いてもよい。前述したジオールのブレンドを用いてもよい。

【0063】

有用な市販のヒドロキシル基を末端とするポリエステル材料としては以下が挙げられる。Evonik Industries（エッセン、ノルトラインウェストファーレン、ドイツ）から入手可能な種々の飽和直鎖半結晶性コポリエステル、例えばDYNAPOL（商標）S1401、DYNAPOL（商標）S1402、DYNAPOL（商標）S1358、DYNAPOL（商標）S1359、DYNAPOL（商標）S1227、及びDYNAPOL（商標）S1229。Evonik Industriesから入手可能な有用な飽和直鎖非晶質コポリエステルとしては、DYNAPOL（商標）1313及びDYNAPOL（商標）S1430が挙げられる。

【0064】

接着剤は1種以上の熱可塑性ポリエステルを、接着剤層の所望の特性に応じて変化する量で含んでもよい。望ましくは、接着剤は、1種以上の熱可塑性ポリエステルを、接着剤組成物中のモノマー/コポリマーの総重量に基づいて最大で50重量パーセントの量で含む。存在するならば、1種以上の熱可塑性ポリエステルは好ましくは、接着剤組成物中のモノマー/コポリマーの総重量に基づいて、少なくとも5パーセント、少なくとも10パーセント、少なくとも12パーセント、少なくとも15パーセント、又は少なくとも20パーセント（重量で）の量で存在する。存在するならば、1種以上の熱可塑性ポリエステルは好ましくは、接着剤組成物中のモノマー/コポリマーの総重量に基づいて、最大で20パーセント、最大で25パーセント、最大で30パーセント、最大で40パーセント、又は最大で50パーセント（重量で）の量で存在する。

【0065】

エポキシ樹脂

好ましい実施形態では、接着剤は1種以上のエポキシ樹脂（エポキシド官能基によって特徴付けられるポリマー）を含む。本開示の組成物において有用なエポキシ樹脂又はエポキシドは、開環によって重合可能な少なくとも1のオキシラン環を有する（すなわち、平均のエポキシ官能性が1よりも大きい、好ましくは少なくとも2である）任意の有機化合物であってもよい。エポキシドは、モノマー若しくはポリマーの、脂肪族、脂環式、複素環式、芳香族、水素化、又はこれらの混合物であり得る。好ましいエポキシドは、1分子あたり1.5個よりも多くのエポキシ基、好ましくは1分子あたり少なくとも2個のエポキシ基を含有する。有用な材料は、典型的に重量平均分子量が150g/mol～10,000g/mol、より典型的に180g/mol～1,000g/molである。エポキシ樹脂の分子量は、通常、硬化接着剤が望ましい特性をもたらすように選択される。好適なエポキシ樹脂としては、末端エポキシ基を有する直鎖状ポリマーエポキシド（例えば、ポリオ

10

20

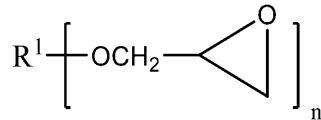
30

40

50

キシアルキレングリコールのジグリシジルエーテル)、骨格にエポキシ基を有するポリマーエポキシド(例えば、ポリブタジエンポリエポキシ)、及びペンダントエポキシ基を有するポリマーエポキシド(例、グリシジルメタクリレートポリマー又はコポリマー)、並びにこれらの混合物が挙げられる。エポキシド含有材料は、次の一般式を有する化合物を含む。

【化 1】



10

式中、 R^1 はアルキル、アルキルエーテル、又はアリール基であり、 n は 1 ~ 6 の範囲内である。

【0066】

エポキシ樹脂としては、芳香族グリシジルエーテル(例えば、多価フェノールを過度のエピクロロヒドリン、脂環式グリシジルエーテル、水素化グリシジルエーテル、及びこれらの混合物と反応させることによって調製したものなど)が挙げられる。このような多価フェノールとしては以下を挙げてもよい。レゾルシノール、カテコール、ヒドロキノ、及び多核フェノール例えば 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。

20

【0067】

また、多価フェノールホルムアルデヒド縮合生成物、及び反応性基としてエポキシ基又はヒドロキシ基だけを含有するポリグリシジルエーテルも有用である。有用な硬化性エポキシ樹脂は、例えば、Lee and Nevillによる「Handbook of Epoxy Resins」(McGraw-Hill Book Co., New York (1967))、及びEncyclopedia of Polymer Science and Technology(6, p. 322 (1986))を含む種々の刊行物にも記載されている。

30

【0068】

使用するエポキシ樹脂の選択は、その対象とする最終用途に依存する。例えば、接合ライン中でより大きな延性量が必要な場合には、可撓性骨格を伴うエポキシドが望ましい場合がある。ビスフェノールAのジグリシジルエーテル及びビスフェノールFのジグリシジルエーテル等の材料は、これらの材料が硬化によって達成する望ましい構造接着剤特性をもたらすことができ、一方、これらのエポキシの水素添加したバージョンは、油性表面を有する基材との適合性に有用であり得る。

40

【0069】

本開示において有用な市販のエポキシドの例としては以下が挙げられる。ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(例えば、商品名EPON(商標)828、EPON(商標)1001、EPON(商標)1004、EPON(商標)2004、EPON(商標)1510、及びEPON(商標)1310の下でMomentive Specialty Chemicals, Inc. (ウォーターフォード、ニューヨーク州)から入手可能なもの、及び商品名D.E.R.(商標)331、D.E.R.(商標)332、D.

50

E . R . (商 標) 3 3 4、及びD . E . N . (商 標) 4 3 9 の下でダウケミカル社 (ミッドランド、ミシガン州) から入手可能なもの)、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル (例えば、商品名A R A L D I T E (商 標) G Y 2 8 1 の下でH u n t s m a n C o r p o r a t i o n から入手可能である)、ジグリシジルエポキシ官能性を含むシリコン樹脂、難燃剤エポキシ樹脂 (例えば、商品名D . E . R . (商 標) 5 6 0 の下で、ダウケミカル社から入手可能な臭素化ビスフェノールタイプエポキシ樹脂)、及び1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル。

【0070】

少なくとも1つのグリシジルエーテル末端部分、好ましくは飽和若しくは不飽和環状骨格を有するエポキシ含有化合物は、任意に反応性希釈剤として組成物に添加されてよい。反応性希釈剤を、種々の目的で添加してもよい。例えば、組成物の粘度を制御すること、並びに硬化中に、硬化組成物をより可撓性にする、及び/又は組成物中の材料を相溶化させることなどの処理を助けるためである。

【0071】

そのような希釈剤の例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、レゾルシノールのジグリシジルエーテル、p-ターシャリ-ブチルフェニルグリシジルエーテル、クレシルグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールのジグリシジルエーテル、トリメチロールエタンのトリ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、トリグリシジルp-アミノフェノール、N,N'-ジグリシジルアニリン、N,N,N',N'-テトラグリシジルメタキシリレンジアミン、及び植物油のポリグリシジルエーテルが挙げられる。反応性希釈剤は、ヘロキシ (商 標) 1 0 7 及びC A R D U R A (商 標) N 1 0 として、Momentive Specialty Chemicals, Inc. から市販されている。組成物は、所望の重なり剪断、耐剥離性、及び衝撃強さを得ることを助ける強化剤を含んでいてもよい。

【0072】

接着剤組成物は望ましくは、エポキシ当量が100g/mol~1500g/molである1種以上のエポキシ樹脂を含む。より望ましくは、接着剤は、エポキシ当量が300g/mol~1200g/molである1種以上のエポキシ樹脂を含む。更にいっそう望ましくは、接着剤は2種以上のエポキシ樹脂を含む。少なくとも1種のエポキシ樹脂はエポキシ当量が300g/mol~500g/molであり、少なくとも1種のエポキシ樹脂はエポキシ当量が1000g/mol~1200g/molである。

【0073】

接着剤組成物は、1種以上のエポキシ樹脂を、構造用接着剤層の望ましい特性によって変動する量で含んでよい。望ましくは、接着剤組成物は、1種以上のエポキシ樹脂を、接着剤組成物の100部総重量に基づいて、少なくとも20、少なくとも25、少なくとも35、少なくとも40、少なくとも50部、又は少なくとも55重量部の量で含んでいる。望ましい実施形態では、1種以上のエポキシ樹脂が、接着剤組成物中のモノマー/コポリマーの100部総重量に基づいて、最大で45、最大で50部、最大で75部、又は最大で80重量部の量で存在する。

【0074】

ビニルエーテル

ビニルエーテルは、エポキシ樹脂と同様にカチオン重合性である異なる種類のモノマーを表す。これらのモノマーは、本明細書で開示するエポキシ樹脂の代替案として、又はそれと組み合わせて用いることができる。

【0075】

ビニルエーテルモノマーは、高電子密度の二重接合を有して、安定カルボカチオンを形成するため、このモノマーはカチオン重合において高反応性を有することができる。カチオン重合を抑止してしまうことを回避するために、ビニルエーテルモノマーを、窒素を含まないものに限定してもよい。その例としては以下が挙げられる。メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ターシャリ-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテ

10

20

30

40

50

ル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、及び1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル。ビニルエーテルモノマーの好ましい例としては以下が挙げられる。トリエチレングリコールジビニルエーテル及びシクロヘキサジメタノールジビニルエーテル（両方とも、商品名R A P I - C U R EでA s h l a n d , I n c .（コピントン、ケンタッキー州）から販売されている）。

【0076】

液体ポリエーテルポリオール

接着剤組成物は更に、1種以上の液体（周囲条件下で）のヒドロキシ官能性ポリエーテルを含むことができる。好ましくは、1種以上のヒドロキシ官能性ポリエーテルとしてはポリエーテルポリオールが挙げられる。ポリエーテルポリオールは、接着剤組成物中のモノマー/コポリマーの100部総重量に対して、少なくとも5部、少なくとも10部、又は最大で15部の量で存在することができる。いくつかの実施形態では、ポリエーテルポリオールは、接着剤組成物中のモノマー/コポリマーの100部総重量に対して、最大で15部、最大で20部、又は最大で30部の量で存在する。

【0077】

ヒドロキシ官能性ポリエーテルの例としては以下が挙げられる（しかしこれらに限定されない）。ポリオキシエチレン及びポリオキシプロピレングリコール；ポリオキシエチレン及びポリオキシプロピレントリオール及びポリテトラメチレンオキシドグリコール。

【0078】

提供する接合方法、ポリオキシアルキレンポリオールは硬化反応を遅延させるのに特に適しているため、接着剤組成物の開放時間を長くすることができる。本明細書で用いる場合、「開放時間（open time）」とは、接着剤組成物が照射された後の時間であって、その時間の間、接着剤組成物が第2の基材がそこに接合されるように十分に未硬化のままである時間を指す。

【0079】

接着剤組成物の開放時間は好ましくは、化学線の約 1.6 J/cm^2 のエネルギー線量に暴露した後に少なくとも2分間である。しかし、互いに接合すべき被着体の一方又は両方が、構造用接着剤層を暴露すべきUVに対して半透明であるならば、開放時間の関連性はそれほど重要ではない。これらの場合、UV照射を、被着体を互にくっつけた後に半透明基材を通して行なうことができる。アセンブリの両方の基材が不透明であるときには、接着剤に第2の基材を取り付ける前に、接着剤を化学線に暴露することができる。この場合、構造用接着剤層の好適な加工性を可能にするには、少なくとも2分の開放時間が望ましい。

【0080】

好適なヒドロキシ官能性ポリ（アルキレノキシ）化合物としては以下が挙げられる（しかし、これらに限定されない）。ポリテトラメチレンオキシドグリコールのPOLYME G（商標）シリーズ（Lyondellbasell, Inc（ジャクソン、テネシー州）から）、ポリテトラメチレンオキシドグリコールのTERATHANE（商標）シリーズ（Invista（ニューアーク、デラウェア州）から）、ポリテトラメチレンオキシドグリコールのPOLYTHF（商標）シリーズ（BASF SE（ルートウィヒスハーフェン、ドイツ）から）、ポリオキシプロピレンポリオールのARCOL（商標）シリーズ（Bayer MaterialScience LLC（ピッツバーグ、ペンシルベニア州）から）、及びポリエーテルポリオールのVORANOL（商標）シリーズ（ダウケミカル社（ミッドランド、ミシガン州）から）。

【0081】

ヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー

接着剤層は、少なくとも1つの、望ましくは少なくとも2つのヒドロキシル基を有する、少なくとも1種のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマーを更に含有する。本明細書で用いる場合、用語「ヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー」は、前述したポリエーテルポリオール（やはりヒドロキシル基を含む）を含まない。望ましくは、フィルム形成

ポリマーは、アミノ、及びメルカプト部分等の、その他の「活性水素」含有基を実質的に含まない。更に、フィルム形成ポリマー又はポリマーはまた望ましくは、実質的に基がない。これは熱的に不安定及び／又は光分解が不安定であるため、硬化中に化学線及び／又は熱に暴露しても化合物が分解しないことがある。

【0082】

ヒドロキシル含有フィルム形成ポリマーは、2つ以上の一級又は二級の脂肪族ヒドロキシル基（すなわちヒドロキシル基は非芳香族炭素原子に直接接合している）を含有する。いくつかの実施形態では、ヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマーは、ヒドロキシル価が少なくとも0.01である。ヒドロキシル基が、エポキシ樹脂とともにカチオン重合に参加すると考えられている。

10

【0083】

ヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマーを以下から選択してもよい。フェノキシ樹脂、エチレン酢酸ビニル（「EVA」）コポリマー（周囲条件下で固体である）、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエステルポリオール、及び周囲条件下で固体のポリビニルアセタール樹脂。ヒドロキシル基は、末端に位置してよいし、ポリマー又はコポリマーから懸垂してもよい。優位なことに、接着剤組成物にフィルム形成ポリマーを添加することによって、動的な重なり剪断強度を向上させ、及び／又は接着剤層の低温流を減少させることができる。

【0084】

ヒドロキシル含有フィルム形成ポリマーの1つの有用な分類は、ヒドロキシ含有フェノキシ樹脂である。望ましいフェノキシ樹脂としては、ジグリシジルビスフェノール化合物の重合から得られるものが挙げられる。典型的に、フェノキシ樹脂は数平均分子量が60,000g/mol未満であり、望ましくは20,000g/mol～30,000g/molの範囲内である。市販のフェノキシ樹脂としては以下が挙げられる（しかし、これらに限定されない）。PAPHEN（商標）PKHP-200（販売はInchem Corp.（ロックヒル、サウスカロライナ州））、ポリオキシアルキル化ビスフェノールAのSYNFAC（商標）シリーズ（Milliken Chemical、（スパータンバーグ、サウスカロライナ州））、例えばSYNFAC（商標）8009、8024、8027、8026、及び8031。

20

【0085】

別の有用な種類のヒドロキシル含有フィルム形成ポリマーは、EVAコポリマー樹脂のそれである。これらの樹脂には少量の遊離ヒドロキシル基が含まれること、及びEVAコポリマーはカチオン重合中に更に脱アセチル化されることが考えられる。ヒドロキシル含有EVA樹脂を、例えば、前駆体EVAコポリマーを部分的に加水分解することによって得ることができる。

30

【0086】

好適なエチレン酢酸ビニル共重合体樹脂としては、少なくとも28重量パーセントのビニルアセテートを含む熱可塑性EVAコポリマー樹脂が挙げられるが、これに限定されない。一実施形態では、EVAコポリマーには、熱可塑性コポリマーであって、コポリマーの少なくとも28重量パーセントのビニルアセテート、望ましくは、少なくとも40重量パーセントのビニルアセテート、より望ましくは、少なくとも50重量パーセントのビニルアセテート、更にいっそう望ましくは、少なくとも60重量パーセントのビニルアセテートを重量で含む熱可塑性コポリマーが含まれる。更なる実施形態では、EVAコポリマーには、コポリマー中のビニルアセテートの量が、28～99重量パーセントのビニルアセテート、望ましくは、40～90重量パーセントのビニルアセテート、より望ましくは、50～90重量パーセントのビニルアセテート、更にいっそう望ましくは、60～80重量パーセントビニルアセテートの範囲内で含まれている。

40

【0087】

市販のEVAコポリマーの例としては以下が挙げられる（しかし、これらに限定されない）。ELVAX（商標）シリーズ、例えばELVAX（商標）150、210、250

50

、260、及び265 (E. I. Du Pont de Nemours and Co. (ウィルミントン、デラウェア州) から)、ATEVA (商標) シリーズ (Celanese, Inc (アーピング、テキサス州) から) ; LEVAPREN (商標) 400 (Bayer Corp (ピッツバーグ、ペンシルベニア州) から) 例えば、LEVAPREN (商標) 450、452、及び456 (45重量パーセントビニルアセテート) ; LEVAPREN (商標) 500HV (50重量%のビニルアセテート) ; LEVAPREN (商標) 600HV (60重量パーセントのビニルアセテート) ; LEVAPREN (商標) 700HV (70重量パーセントのビニルアセテート) ; LEVAPREN (商標) KA8479 (80重量パーセントのビニルアセテート) (それぞれ Lanxess Corp. (ケルン、ドイツ) から)。

10

【0088】

更なる有用なフィルム形成ポリマーとしては以下が挙げられる。ポリカプロラクトンポリオールシリーズのTONE (商標) シリーズ (販売は、ダウケミカル)、ポリカプロラクトンポリオールのCAPA (商標) シリーズ (Perstorp Inc (Perstorp、スウェーデン)、及び飽和ポリエステルポリオールのDESMOPHEN (商標) シリーズ (Bayer Corporation (ピッツバーグ、ペンシルベニア州)、例えばDESMOPHEN (商標) 631A75。

【0089】

接着剤層は1種以上のヒドロキシル含有フィルム形成ポリマー樹脂を、構造用接着剤層の望ましい特性によって変動する量で含む。接着剤組成物は、1種以上のヒドロキシル含有フィルム形成ポリマー樹脂を、接着剤組成物中のモノマー/コポリマーの100部総重量に基づいて、量少なくとも10部、少なくとも15部、少なくとも20部、又は少なくとも25重量部の量で含むことができる。いくつかの実施形態では、1種以上のヒドロキシル含有フィルム形成ポリマー樹脂は、接着剤組成物中のモノマー/コポリマーの100部総重量に基づいて、最大で20部、最大で25部、又は最大で50部の量で存在することができる。

20

【0090】

光重合開始剤

有用な光重合開始剤には、i) 前駆体ポリマー (例えば、いくつかの実施形態では、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレートコポリマー) を重合させるために用いる光重合開始剤、及びii) 車両用ガラス又は任意の他の基材にハードウェアを接合する接着剤層を最終的に重合させるために用いるものが含まれる。

30

【0091】

前者に対する光重合開始剤としては、ベンゾインエーテル例えばベンゾインメチルエーテル及びベンゾインイソプロピルエーテル; 置換アセトフェノン、例えば2, 2ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタノン (IRGACURE (商標) 651 (BASF SE) 又はESACURE (商標) KB-1 (Sartomer Co. (ウェストチェスター、ペンシルベニア州)) として入手可能)、ジメトキシヒドロキシアセトフェノン; 置換-ケトール例えば2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノン; 2-ナフタレンスルホンクロライド等の芳香族スルホンクロライド; 並びに1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(O-エトキシ-カルボニル) オキシム等の光活性オキシムが挙げられる。これらのうちで特に好ましいものは、置換アセトフェノンである。

40

【0092】

好ましい光開始剤は、ノリッシュI開裂を起こして、アクリル二重結合への付加により開始可能なフリーラジカルを生成する、光活性化化合物である。このような光重合開始剤は好ましくは、前駆体ポリマー組成物の100部当たり0.1~1.0pbwの量で存在する。

【0093】

後者にとって特に有用な光重合開始剤はイオン性光酸発生剤を含む。これは、化学線に暴露されると酸を発生させる化合物である。これらはカチオン重合を開始させるために広

50

範囲に渡って用いられる。この場合、それらはカチオン性光重合開始剤と言う。

【0094】

有用なイオン性光酸発生剤としては以下が挙げられる。ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート(FP5034(商標)Hampford Research Inc、ストラトフォード、コネチカット州)、トリアリルスルフォニウム塩の混合物(ジフェニル(4-フェニルチオ)フェニルスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル)スルフィドヘキサフルオロアンチモネート)(SynaPI-6976(商標)として、Synasia Metuchen(ニュージャージー州)から入手可能)、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフラート、ビス(4-ターシャリ-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート、ビス(4-ターシャリ-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-ターシャリ-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-ターシャリ-ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフェニルボレート、ビス(4-ターシャリ-ブチルフェニル)ヨードニウムトシレート、ビス(4-ターシャリ-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフラート、([4-(オクチルオキシ)フェニル]フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート)、([4-(オクチルオキシ)フェニル]フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート)、(4-イソプロピルフェニル)(4-メチルフェニル)ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(Rhodorsil2074(商標)としてBluestar Silicones(イーストブランズウィック、ニュージャージー州)から入手可能)、ビス(4-メチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート(Omnica440(商標)としてIGM Resins Bartlett(イリノイ州)から入手可能)、4-(2-ヒドロキシ-1-テトラデシクロキシ)フェニル]フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート(CT-548(商標)としてChitec Technology Corp(台北、台湾)から入手可能)、ジフェニル(4-フェニルチオ)フェニルスホニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル)スルフィドビス(ヘキサフルオロホスフェート)、ジフェニル(4-フェニルチオ)フェニルスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル)スルフィドヘキサフルオロアンチモネート、及びこれらのトリアリルスルフォニウム塩のブレンド(Synasia(メタチェン、ニュージャージー州)から、SYNA(商標)PI-6992及びSYNA(商標)PI-6976(それぞれPF₆及びSbF₆塩に対する)として入手可能)。イオン性光酸発生剤の同様のブレンドが、Aceto Pharma Corporation(ポートワシントン、ニューヨーク州)から、UVI-6992及びUVI-6976として入手可能である。

【0095】

光重合開始剤は、コポリマーの所望の架橋度を引き起こすのに十分な量で用いる。所望の架橋度は、所望の接着性及び膜厚に応じて変わってもよい。所望の架橋度を達成するのに必要な光重合開始剤の量は、光重合開始剤の量子収量(吸収された光子当たりの放出された酸の分子の数)、ポリマーマトリックスの透過率、照射の波長及び継続時間、並びに温度に依存する。全般的に、光重合開始剤は、接着剤組成物中の全モノマー/コポリマーの100重量部に対して、少なくとも0.001部、少なくとも0.005部、少なくとも0.01部、少なくとも0.05部、少なくとも0.1部、又は少なくとも0.5部(重量で)の量で用いる。光重合開始剤は全般的に、接着剤組成物中の全モノマー/コポリマーの100重量部に対して、最大で5部、最大で3部、最大で1部、最大で0.5部、最大で0.3部、又は最大で0.1部(重量で)の量で用いる。

【0096】

任意的な添加剤

接着剤組成物は更に、多くの任意的な添加剤のうちのいずれかを含んでいてもよい。このような添加剤は、接着剤組成物中の1種以上の成分と同種又は異種であってもよい。異

種添加剤は特性が離散的（例えば、粒子）又は連続的であってもよい。

【0097】

前述の添加剤には、例えば、充填剤、安定剤、可塑剤、粘着付与剤、流れ調整剤、硬化速度抑制剤、接着促進剤（例えば、シラン及びチタン酸塩）、補助剤、衝撃改質剤、膨張性ミクロスフェア、熱伝導性粒子、導電性粒子など、例えばシリカ、ガラス、粘土、タルク、顔料、着色剤、ガラスビーズ又は泡、及び酸化防止剤を含めて、構造用接着剤層組成物の重量及び／又はコストを減らし、提供した方法において用いる接着剤組成物及び物品の粘度を調整し、及び／又は更なる強化を実現し、若しくは熱伝導率を変更して、より急速又は均一な硬化が実現され得るようにすることができる。

【0098】

いくつかの実施形態では、接着剤は1種以上の繊維強化材料を含む。優位なことに、繊維強化材料を用いると、構造用接着剤層の低温流特性を改善し、伸縮性を制限し、及び強度を向上させることができる。好ましくは、1種以上の繊維強化材料は、光重合開始剤を可能にするある程度の多孔性を有している。光重合開始剤は、概ね接着剤の全体に渡って分散され、UV光によって活性化されて、熱を用いる必要なく適切に硬化される。

【0099】

1種以上の繊維強化材は1種以上の繊維含有織物を含んでいてもよい。例えば、限定することなく、織布、不織布、編地、及び一方向配列の繊維である。1種以上の繊維強化材には不織布（例えばスクリム）を含むことができる。

【0100】

1種以上の繊維強化材を作るための材料は、前述した織物の1つに形成することができる任意の繊維形成材料を含んでいてもよい。好適な繊維形成材料としては以下が挙げられる（しかしこれらに限定されない）。ポリマー材料例えばポリエステル、ポリオレフィン、及びアラミド；有機材料例えば木材パルプ及び綿；無機材料例えばガラス、炭素、及びセラミック；コア構成要素（すなわち、前述した繊維のいずれか）とその上のコーティングとを有するコーティングされた繊維；及びそれらの組み合わせ。

【0101】

繊維強化材料の更なるオプション及び優位点が米国特許出願公開第2002/0182955号（We g l e w s k i ら）に説明されている。

【0102】

硬化条件

前述したように、モノマー混合物と光重合開始剤とに種々の活性化UV光源を用いて照射して、モノマー成分を重合させてもよい。

【0103】

発光ダイオードに基づく光源であれば、提供する接合方法に対して多くの驚くべき優位点が可能になる。これらの光源は単色とすることができる。単色は、本開示の目的上、分光分布が非常に狭い波長分布（すなわち、50nm範囲以下内に制限される）によって特徴付けられるという意味を含む。優位なことに、単色の紫外線であれば、照射されているコーティング及び基材に対する熱損傷又は有害な深UV効果を減らすことができる。より大規模な用途では、UV-LED源の電力消費量を小さくすることによって、省エネルギー及び環境影響の低減を可能にすることもできる。

【0104】

図5に示すのは、ピーク（数字500で指定）の特徴が波長（ピーク強度における）約365nmである典型的なUV-LED光源の分光分布である。図5に例示するように、UV-LED光源は365nm辺りの狭い波長範囲上で発光することができる。より一般的には、分光分布は、ピーク強度の波長として少なくとも315nm、少なくとも330nm、又は少なくとも350nmを示すことができる。いくつかの実施形態では、分光分布が示すピーク強度の波長は最大で400nm、最大で390nm、又は最大で380nmである。

【0105】

10

20

30

40

50

オプションとして、分光分布は閾値未満の波長での光出力を実質的に含まないことができる。閾値波長値は、例えば、280 nm、290 nm、又は300 nmとすることができる。後に詳細に説明するように、低波長カットオフであれば、接着剤層の厚さ寸法に沿って生じる接着剤重合においてより均一な動力学的を実現する際に優位となることができる。

【0106】

光重合開始剤の分光分布をUV光源の吸収スペクトルにマッチさせることが厳密すぎると、厚い接着剤層の硬化が劣ることになる可能性があることが見出された。理論に束縛されるものではないが、UV源のピーク出力を光重合開始剤の励起波長と位置を合わせることは望ましくない可能性があると考えられる。なぜならば、「スキン(skin)」層が形成される結果、モノマー混合物の粘度が劇的に増加し、利用できるモノマーが反応性ポリマー鎖末端にアクセスできることが徐々に妨げられるからである。このようにアクセスがない結果、未硬化の又は部分的にのみ硬化した接着剤の層がスキン層の真下にでき、続いて接着破壊となる。

10

【0107】

この技術的な問題は、UV光源として、分光分布が光重合開始剤が活性化される主要な励起波長からからずれているものを用いることによって軽減することができる。本明細書で用いる場合、分光分布と所定の波長との間で「ずれる」ということは、所定の波長が、UV光源の出力の強度が著しい波長と重ならないことを意味する。好ましい実施形態では、前述したずれは正のずれである(すなわち、分光分布が、光重合開始剤の主要な励起波長よりも高い波長に及ぶ)。

20

【0108】

本開示では、主要な励起波長を、光重合開始剤のUV吸収曲線における最高波長吸収ピーク(すなわち、最も高い波長に位置する極大吸収ピーク)において規定することができる。これは、アセトニトリル溶液中の0.03重量%の光重合開始剤濃度における分光計測によって決定される。典型的なUV吸収曲線を図6に示す。図では、光重合開始剤UVI-6976(Aceto Pharma Corporation)による種々の波長における光の吸収が規格化されている。光重合開始剤UVI-6976は、プロピレンカーボネート/アセトニトリル溶液中のトリアリールスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート塩の混合物を構成している。図6に示すように、最高波長吸収ピーク(数字600で指定)は約300 nmの波長に位置している。

30

【0109】

いくつかの実施形態では、最高波長吸収ピークは最大で395 nm、最大で375 nm、又は最大で360 nmの波長に位置している。

【0110】

典型的な実施形態では、光重合開始剤の最高波長吸収ピークとUV光源のピーク強度との間の波長の差は、30 nm~110 nm、好ましくは40 nm~90 nm、より好ましくは、60 nm~80 nmの範囲内である。

【0111】

光重合開始剤の十分な活性化を得るのに必要なUV暴露時間は特に限定されない。典型的に、接着剤層の紫外線への暴露を、暴露時間として少なくとも0.25秒、少なくとも0.35秒、少なくとも0.5秒、又は少なくとも1秒間行なう。接着剤層を紫外線に、暴露時間として最大で10分間、最大で5分間、最大で2分間、最大で1分間、又は最大で20秒間、暴露することができる。

40

【0112】

使用する照射時間に基づいて、UVは、機能的硬化を得るのに十分なエネルギー密度をもたらすであろう。いくつかの実施形態では、UVは、エネルギー密度として、少なくとも0.5 J/cm²、少なくとも0.75 J/cm²、又は少なくとも1 J/cm²を送出することができる。同じ又は代替的な実施形態において、UVは、エネルギー密度として、最大で15 J/cm²、最大で12 J/cm²、又は最大で10 J/cm²を送出す

50

ることができる。

【0113】

優位なことに、前述した硬化方法によって、UV光が、通常、従来の硬化方法を用いて実行できるであろう厚さよりも厚い厚さの接着剤を硬化させることができる可能性がある。より厚い接着剤、特に発泡接着剤として、非平面表面に押しつけられると圧縮及び/又は順応することができるものであれば、対向する粘着物表面間の間隙を橋渡しすることができる。これにより、接着剤は両方の表面を濡らして、強力で信頼性の高い(すなわち安定した)接合を得ることができる。

【0114】

車両用ガラスに接合すると、接合すべきハードウェアとガラスとの対向面の間に著しいトポロジーのミスマッチが起きることが多い。例えば、自動車のウィンドシールドは概して著しい湾曲を有しており、この湾曲は自動車の製造元及びモデルに基づいて著しく変わる可能性がある。用途によっては、ハードウェア及びガラスの両方上で適切な接着湿潤を得るために、接着剤層の最大厚さは少なくとも0.5ミリメートル、少なくとも0.6ミリメートル、又は少なくとも1ミリメートルでなければならない。

【0115】

接着性

得られる接着剤は、硬化したときに、好ましくは、重なり剪断強度(本明細書で説明する試験方法に基づく)が少なくとも0.75MPa、より好ましくは、少なくとも1.0MPa、最も好ましくは、少なくとも1.5MPaである。硬化接着剤が特に高い重なり剪断強度を有する場合、本明細書では構造用接着剤と言う。構造用接着剤は、重なり剪断強度が少なくとも3.5MPa、より好ましくは、少なくとも5MPa、最も好ましくは、少なくとも7MPaの硬化接着剤である。

【0116】

いくつかの実施形態では、接着剤層114は、硬化後に、以下のうちの少なくとも1つが得られる。i) 少なくとも5MPaの重なり剪断強度、ii) 少なくとも40Nの割裂抵抗、及びiii) 最大で500%歪みのクリープ試験結果(本明細書で説明する試験方法に基づく)。好ましい実施形態では、接着剤層114はi)、ii)、及びiii)をそれぞれもたらす。

【0117】

好ましくは、接着剤層114は、硬化後に、本明細書で説明する試験方法に基づいて少なくとも60Nの引張り強さを更に示す。

【0118】

得られる接着剤はまた、硬化される前に(すなわち「生」状態で)、自動車のハードウェアをガラス基材に対して、重力下で層状に剥離することも、たるむこともなく、固定して保持するのに十分な強度を有している。これらの態様は、例えば、90°剥離接着力試験、割裂抵抗、及びクリープ試験を用いて定量化することができる。

【0119】

好ましくは、接着剤層114は、紫外線の照射前に、90°剥離接着として、本明細書で説明する試験方法に基づいて、少なくとも9Nを示す。

【0120】

好ましくは、接着剤層114は、紫外線の照射前に、割裂抵抗として、少なくとも40N、少なくとも50N、又は少なくとも60Nを示す。

【0121】

好ましくは、接着剤層114は、紫外線の照射前に、クリープ試験結果として、最大で500%、最大で300%、又は最大で200%を示す。

【0122】

提供した接合方法を、以下の実施形態の非網羅的なリストによって更に例示することができる。

【0123】

1 ガラス例えば（例えば、車両用及び／又は建築用（車両用／建築用）ガラス）に何らかの構造物（例えば、ハードウェア）を接合する方法であって、第1のガラスシート（例えば、強化ガラス）、ポリマー裏材、及び第2のガラスシート（例えば、強化ガラス）を、ある時間に渡って熱及び圧力が印加されるオートクレーピングプロセス又は同様のプロセスを介してこの順番に積層されたものを含むガラスを用意することと、構造物（例えば、ハードウェア）又はガラス（例えば、車両用／建築用ガラス）のいずれかの接合面上に接着剤層を配置することであって、接着剤層は、周囲条件において寸法安定性がある硬化性組成物を含む、ことと、接合面上に接着剤層を配置する前又は配置した後に、接着剤層に紫外線を照射して硬化性組成物の硬化を開始することと、構造物（例えば、ハードウェア）を、接着剤層によってガラス（例えば、車両用／建築用ガラス）に接合されるように配置することと、接着剤層を硬化させることと、を含む、方法。

10

【0124】

2 接着剤層を約35～約180の範囲内の温度まで、3分間～35分間の範囲内の一定時間の間加熱して、接着剤層の硬化を加速することを更に含む、実施形態1に記載の方法。

【0125】

3 温度は約70～約150の範囲内である、実施形態2に記載の方法。

【0126】

4 温度は約90～約120の範囲内である、実施形態3に記載の方法。

【0127】

5 時間は約2分間～約25分間の範囲内である、実施形態2～4のいずれか1つに記載の方法。

20

【0128】

6 時間は約5分間～約15分間の範囲内である、実施形態5に記載の方法。

【0129】

7 硬化性組成物は、a)約25～約80重量部の範囲内の1種以上のエポキシ樹脂と、b)約5～約30重量部の範囲内の1種以上の液体ポリエーテルポリオールと、c)約10～約50重量部の範囲内の1種以上のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー又はその前駆体であって、a)～c)の合計100重量部である、1種以上のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマーと、d)a)～c)の100部に対して約0.1～約5部の範囲内の光重合開始剤とを含む、実施形態1～6のいずれか1つに記載の方法。

30

【0130】

8 硬化性組成物は、i)約15～約50重量部の範囲内のテトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレートコポリマーと、ii)約25～約50重量部の範囲内の1種以上のエポキシ樹脂成分と、iii)約5～約15重量部の範囲内の1種以上の液体ポリエーテルポリオールと、iv)約10～約25重量部の範囲内の1種以上のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー又はその前駆体であって、i)～iv)の合計は100重量部である、1種以上のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー又はその前駆体と、v)i)～iv)の100部に対して約0.1～約5重量部の範囲内のカチオン性光重合開始剤と、を含む、実施形態7に記載の方法。

40

【0131】

9 テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレートコポリマーは、A)約40～約60重量%の範囲内のテトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレートと、B)約40～約60重量%の範囲内のC₁～C₈アルキル（メタ）アクリレートエステルと、C)0～約10重量%の範囲内のカチオン反応性官能性モノマーとを含み、A)～C)の合計は100重量%である、実施形態8に記載の方法。

【0132】

10 硬化性組成物は、a)約15～約50重量部の範囲内の半結晶性ポリエステル樹脂と、b)約20～約75重量部の範囲内の1種以上のエポキシ樹脂と、c)約5～約15重量部の範囲内の1種以上の液体ポリエーテルポリオールと、d)約5～約20重量部

50

の範囲内の1種以上のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー及びその前駆体であって、a)～d)の合計は100重量部である、1種以上のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー及びその前駆体と、e) a)～d)の100部に対して約0.1～約5重量部の範囲内の光重合開始剤と、を含む、実施形態1～6のいずれか1つに記載の方法。

【0133】

11 光重合開始剤は、アセトニトリル溶液中の約0.03重量%の濃度において測定する最高波長吸収ピークによって特徴付けられる紫外線吸収曲線を有し、紫外線の分光分布は最高波長吸収ピークの波長から正にずれている、実施形態1～10のいずれか1つに記載の方法。

【0134】

12 分光分布のピーク強度は約315nm～約400nmの範囲内の波長にある、実施形態11に記載の方法。

【0135】

13 分光分布のピーク強度は約350nm～約380nmの範囲内の波長にある、実施形態12に記載の方法。

【0136】

14 分光分布は約280nm未満の波長を実質的に含まない、実施形態11～13のいずれか1つに記載の方法。

【0137】

15 分光分布は約290nm未満の波長を実質的に含まない、実施形態14に記載の方法。

【0138】

16 分光分布は約300nm未満の波長を実質的に含まない、実施形態15に記載の方法。

【0139】

17 最高波長吸収ピークは最大で約395nmの波長に位置する、実施形態11～16のいずれか1つに記載の方法。

【0140】

18 最高波長吸収ピークは最大で約375nmの波長に位置する、実施形態17に記載の方法。

【0141】

19 最高波長吸収ピークは最大で約360nmの波長に位置する、実施形態18に記載の方法。

【0142】

20 紫外線は発光ダイオード源によって発生される、実施形態11～19のいずれか1つに記載の方法。

【0143】

21 ガラス(例えば、車両用/建築用ガラス)に構造物(例えば、ハードウェア)を接合する方法であって、ハードウェア又は車両用/建築用ガラスのいずれかの接合面上に接着剤層を配置することであって、接着剤層は、a)約25～約80重量部の範囲内の1種以上のエポキシ樹脂と、b)約5～約30重量部の範囲内の1種以上の液体ポリエーテルポリオールと、c)約10～約50重量部の範囲内の1種以上のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー及びその前駆体であって、a)～c)の合計は100重量部である、1種以上のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー及びその前駆体と、d) a)～c)の100部に対して約0.1～約5重量部の範囲内の光重合開始剤と、から構成される硬化性組成物を含む、ことと、接合面上に接着剤層を配置する前又は配置した後に、接着剤層に紫外線を照射して硬化性組成物の硬化を開始することと、構造物(例えば、ハードウェア)を、接着剤層によってガラス(例えば、車両用/建築用ガラス)に接合されるように配置することと、接着剤層を硬化させることと、を含む、方法。

【0144】

22 硬化性組成物は約55～約80重量部の1種以上のエポキシ樹脂を含む、実施形態21に記載の方法。

【0145】

23 硬化性組成物は約10～約30重量部の1種以上の液体ポリエーテルポリオールを含む、実施形態21又は22に記載の方法。

【0146】

24 硬化性組成物は、約20～約35重量部の範囲内の1種以上のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー及びその前駆体を含む、実施形態21～23のいずれか1つに記載の方法。

【0147】

25 ガラス（例えば、車両用／建築用ガラス）に構造物（例えば、ハードウェア）を接合する方法であって、ハードウェア又は車両用／建築用ガラスのいずれかの接合面上に接着剤層を配置することであって、接着剤層は、a) 約1～約50重量部の範囲内の（メタ）アクリレート樹脂から選択した1種以上の樹脂と、b) 約12～約40重量部の範囲内の1種以上のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー及びその前駆体と、c) 約20～約75重量部の範囲内の1種以上のエポキシ樹脂と、d) 約10～約30重量部の範囲内の1種以上のポリエーテルポリオールであって、a)～d)の合計は100重量部である、1種以上のポリエーテルポリオールと、e) a)～d)の100部に対して約0.1～約5重量部の範囲内の光重合開始剤と、から構成される硬化性組成物を含む、ことと、接合面上に接着剤層を配置する前又は配置した後に、接着剤層に紫外線を照射して硬化性組成物の硬化を開始することと、構造物（例えば、ハードウェア）を、接着剤層によってガラス（例えば、車両用／建築用ガラス）に接合されるように配置することと、接着剤層を硬化させることと、を含む、方法。

【0148】

26 硬化性組成物は、i) 約15～約50重量部の範囲内のテトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレートコポリマーと、ii) 約25～約50重量部の範囲内の1種以上のエポキシ樹脂と、iii) 約5～約15重量部の範囲内の1種以上の液体ポリエーテルポリオールと、iv) 約10～約25重量部の範囲内の1種以上のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー及びその前駆体であって、i)～iv)の合計は100重量部である、1種以上のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー及びその前駆体と、v) i)～iv)の100部に対して約0.1～約5重量部の範囲内のカチオン性光重合開始剤と、を含む、実施形態25に記載の方法。

【0149】

27 テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレートコポリマーは、A) 約40～約60重量%の範囲内のテトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレートと、B) 約40～約60重量%の範囲内のC₁～C₈アルキル（メタ）アクリレートエステルと、C) 0～約10重量%の範囲内のカチオン反応性官能性モノマーと、を含み、A)～C)の合計は100重量%である、実施形態26に記載の方法。

【0150】

28 ガラス（例えば、車両用／建築用ガラス）に構造物（例えば、ハードウェア）を接合する方法であって、ハードウェア又は車両用／建築用ガラスのいずれかの接合面上に接着剤層を配置することであって、接着剤層は、a) 約15～約50重量部の範囲内の半結晶性ポリエステル樹脂と、b) 約20～約75重量部の範囲内の1種以上のエポキシ樹脂と、c) 約5～約15重量部の範囲内の1種以上の液体ポリエーテルポリオールと、d) 約5～約20重量部の範囲内の1種以上のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー及びその前駆体であって、a)～d)の合計は100重量部である、1種以上のヒドロキシル官能性フィルム形成ポリマー及びその前駆体と、e) a)～d)の100部に対して約0.1～約5重量部の範囲内の光重合開始剤と、から構成される硬化性組成物を含む、ことと、接合面上に接着剤層を配置する前又は配置した後に、接着剤層に紫外線を照射して硬化性組成物の硬化を開始することであって、光重合開始剤は、0.03重量%の濃度の

10

20

30

40

50

アセトニトリル溶液において測定する最高波長吸収ピークによって特徴付けられる紫外線吸収曲線を有し、紫外線の分光分布は最高波長吸収ピークの波長から正にずれている、ことと、構造物（例えば、ハードウェア）を、接着剤層によってガラス（例えば、車両用／建築用ガラス）に接合されるように配置することと、接着剤層を硬化させることと、を含む、方法。

【0151】

29 1種以上のヒドロキシ官能性フィルム形成ポリマーが、フェノキシ樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエステルポリオール、及びポリビニルアセタール樹脂から選択される、実施形態21～28のいずれか1つに記載の方法。

10

【0152】

30 光重合開始剤は、アセトニトリル溶液中の約0.03重量%の濃度において測定する最高波長吸収ピークによって特徴付けられる紫外線吸収曲線を有し、紫外線の分光分布は最高波長吸収ピークの波長から正にずれている、実施形態21～27のいずれか1つに記載の方法。

【0153】

31 分光分布のピーク強度は約315nm～約400nmの範囲内の波長にある、実施形態28又は30に記載の方法。

【0154】

32 分光分布のピーク強度は約350nm～約380nmの範囲内の波長にある、実施形態31に記載の方法。

20

【0155】

33 分光分布は約280nm未満の波長を実質的に含まない、実施形態28及び30～32のいずれか1つに記載の方法。

【0156】

34 分光分布は約290nm未満の波長を実質的に含まない、実施形態33に記載の方法。

【0157】

35 分光分布は約300nm未満の波長を実質的に含まない、実施形態34に記載の方法。

30

【0158】

36 最高波長吸収ピークは最大で約395nmの波長に位置する、本実施形態28及び30～35のいずれか1つに記載の方法。

【0159】

37 最高波長吸収ピークは最大で約375nmの波長に位置する、実施形態36に記載の方法。

【0160】

38 最高波長吸収ピークは最大で約360nmの波長に位置する、実施形態37に記載の方法。

【0161】

39 紫外線は、単色光を発する発光ダイオード源によって発生される、実施形態28及び30～38のいずれか1つに記載の方法。

40

【0162】

40 ガラス（例えば、車両用／建築用ガラス）に構造物（例えば、ハードウェア）を接合する方法であって、ハードウェア又は車両用／建築用ガラスのいずれかの接合面上に接着剤層を配置することであって、接着剤層は、アセトニトリル溶液中の約0.03重量%の濃度において測定する最高波長吸収ピークによって特徴付けられる紫外線吸収曲線を有する光重合開始剤を含む、ことと、接合面上に接着剤層を配置する前又は配置した後に、接着剤層に紫外線を照射して硬化性組成物の硬化を開始することであって、紫外線の分光分布は最高波長吸収ピークの波長から正にずれている、ことと、構造物（例えば、ハー

50

ドウェア)を、接着剤層によってガラス(例えば、車両用/建築用ガラス)に接合されるように配置することと、接着剤層を硬化させることと、を含む、方法。

【0163】

41 分光分布のピーク強度は約315nm~約400nmの範囲内の波長にある、実施形態40に記載の方法。

【0164】

42 分光分布のピーク強度は約350nm~約380nmの範囲内の波長にある、実施形態41に記載の方法。

【0165】

43 分光分布は約280nm未満の波長を実質的に含まない、実施形態40~42のいずれか1つに記載の方法。

10

【0166】

44 分光分布は約290nm未満の波長を実質的に含まない、実施形態43に記載の方法。

【0167】

45 分光分布は約300nm未満の波長を実質的に含まない、実施形態44に記載の方法。

【0168】

46 最高波長吸収ピークは最大で約395nmの波長に位置する、実施形態40~45のいずれか1つに記載の方法。

20

【0169】

47 最高波長吸収ピークは最大で約375nmの波長に位置する、実施形態46に記載の方法。

【0170】

48 最高波長吸収ピークは最大で約360nmの波長に位置する、実施形態47に記載の方法。

【0171】

49 紫外線は発光ダイオード源によって発生される、実施形態40~48のいずれか1つに記載の方法。

【0172】

30

50 接着剤層は最大厚さが少なくとも約0.5ミリメートルである、実施形態40~49のいずれか1つに記載の方法。

【0173】

51 接着剤層は最大厚さが少なくとも約0.6ミリメートルである、実施形態50に記載の方法。

【0174】

52 接着剤層は最大厚さが少なくとも約1ミリメートルである、実施形態51に記載の方法。

【0175】

53 接着剤層は、ダイカットされた接着剤層である、実施形態1~52のいずれか1つに記載の方法。

40

【0176】

54 接着剤層を紫外線に約0.25秒~約10分間の範囲内の暴露時間暴露する、実施形態1~53のいずれか1つに記載の方法。

【0177】

55 接着剤層を紫外線に約0.5秒~約2分間の範囲内の暴露時間暴露する、実施形態54に記載の方法。

【0178】

56 接着剤層を紫外線に約0.5秒~約20秒間の範囲内の暴露時間暴露する、実施形態55に記載の方法。

50

【0179】

57 紫外線は、約 $0.5 \sim 15 \text{ J/cm}^2$ の範囲内のエネルギー密度を送出する、実施形態1～56のいずれか1つに記載の方法。

【0180】

58 紫外線は約 $1 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ の範囲内のエネルギー密度を送出する、実施形態57に記載の方法。

【0181】

59 接着剤層は繊維強化材層を更に含む、実施形態1～58のいずれか1つに記載の方法。

【0182】

60 繊維強化材層はスクрим織物を含む、実施形態59に記載の方法。

【0183】

61 接着剤層は、紫外線の照射前に、 90° 剥離接着として少なくとも約 9 N を示し、クリープ試験結果として最大で約 500% を示す、実施形態1～60のいずれか1つに記載の方法。

【0184】

62 接着剤層は、紫外線の照射前に、クリープ試験結果として最大で約 200% を示す、実施形態61に記載の方法。

【0185】

63 接着剤層は、紫外線によって照射された後に、重なり剪断強度として少なくとも約 5 MPa 、割裂抵抗として少なくとも約 40 N 、及び引張り強さとして少なくとも約 60 N を表示する、実施形態1～62のいずれか1つに記載の方法。

【0186】

64 接着剤層は、紫外線によって照射された後に、割裂抵抗として少なくとも約 60 N を示す、実施形態63に記載の方法。

【0187】

65 硬化性組成物は光酸発生器を含む、実施形態1～64のいずれか1つに記載の方法。

【0188】

66 光酸発生器は、トリアリルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート塩又はトリアリルスルフォニウムヘキサフルオロホスフェート塩を含む、実施形態65に記載の方法。

【0189】

67 最高波長吸収ピークの波長は光重合開始剤の主要な励起波長と一致する、実施形態11～20、28、及び30～52のいずれか1つに記載の方法。

【0190】

68 基材に物品を接合する方法であって、物品又は基材のいずれかの接合面上に接着剤層を配置することであって、接着剤層は、アセトニトリル溶液中の約 0.03 重量%の濃度において測定する最高波長吸収ピークによって特徴付けられる紫外線吸収曲線を有する光重合開始剤を含む、ことと、接合面上に接着剤層を配置する前又は配置した後に、接着剤層に紫外線を照射して硬化性組成物の硬化を開始することであって、紫外線の分光分布は最高波長吸収ピークの波長から正にずれている、ことと、物品を、接着剤層によって基材に接合されるように配置することと、接着剤層を硬化させることと、を含む、方法。

【0191】

69 光重合開始剤の最高波長吸収ピークとUV光源のピーク強度との間の波長の違いは約 $30 \text{ nm} \sim 110 \text{ nm}$ の範囲内である、実施形態68に記載の方法。

【0192】

70 ずれの大きさは約 $40 \text{ nm} \sim 90 \text{ nm}$ の範囲内である、実施形態69に記載の方法。

【0193】

10

20

30

40

50

71 ずれの大きさは約60nm～約80nmの範囲内である、実施形態70に記載の方法。

【0194】

[実施例]

本開示の目的及び優位点を以下の非限定的な実施例によって更に例示する。これらの実施例で列挙する特定の材料及びそれらの量並びに他の条件及び詳細は、本開示を限定することを目的とするものではない。特に断らない限り、実施例及び明細書の残りにおける部、割合、比率などはすべて重量による。

【0195】

試験方法

重なる剪断強度試験

e-コーティングされた鋼鉄に対する組成物の接着を、接合されたサンプルの重なり剪断強度を測定することによって決定した。基材クーポンとして寸法が25mm×50.8mmのものを、イソプロピルアルコール及び水1:1(v:v)溶液で拭き、空気乾燥させた。剥離ライナを接着剤組成物の12.7mm×25mm部分の片側から除去し、組成物を1つの片へと貼り付けた。特に指示がない限り、第2の剥離ライナを取り除いて、組成物を、マイクロ波源(Hバルブ、HERAEUS NOBLELIGHT AMERICA(ゲーズバーク、メリーランド州)、0.9~1.2J/cm² UVA(UVICUREプラス積分放射計(EIT, Inc.(スターリング、バージニア州)によって測定))、又は365nmLED源(CLEARSTONE TECHNOLOGIES(ホプキンズ、ミネソタ州)、7.1J/cm² UVA(PowerPuck(登録商標)II放射計(EIT, Inc.(スターリング、バージニア州)によって測定))に暴露した。第2のクーポンを、照射されたサンプルに付与することによって、接合を閉じた。特に指示がない限り、アセンブリを、静止6kg荷重をサンプルに30~60秒間印加することによって積層した。サンプルを、試験前に、周囲温度及び湿度で24時間硬化させた。動的な重なり剪断試験を、周囲温度において、INSTRON引張試験機モデル5581(INSTRON CORP(カントン、マサチューセッツ州))を用いて行なった。試験片をグリップに載せ、25mm/分でクロスヘッドを操作し、試験片に荷重をかけ、破壊した。破断応力をMPa単位で記録した。

【0196】

へき開試験

ガラスに対するプラスチック材料の接着を、接合されたサンプルのへき開強度を測定することによって決定した。プラスチック試験片(指定した材料で形成されている)であって寸法が22mm×28mm×4mmのものと、強化ガラスブランクであって寸法が127mm×50mm×4mmのものとを、イソプロピルアルコール及び水の1:1(v:v)溶液で拭いて、空気乾燥させた。剥離ライナを接着剤組成物の22mm×28mm部分から取り除いて、この部分をプラスチック試験片に付与した。特に指示がない限り、積層は、1~3kgの重量を試験片に30秒間、印加することによって行なった。第2の剥離ライナを取り除いて、接着剤部分を、マイクロ波源(Hバルブ、HERAEUS NOBLELIGHT AMERICA(ゲーズバーク、メリーランド州)、0.9~1.2J/cm² UVA(UVICUREプラス積分放射計(EIT, Inc.(スターリング、バージニア州)によって測定))、又は365nmLED源(CLEARSTONE TECHNOLOGIES(ホプキンズ、ミネソタ州)、7.1J/cm² UVA(PowerPuck(登録商標)II放射計(EIT, Inc.(スターリング、バージニア州)によって測定))に暴露した。照射されたサンプルを強化ガラスブランクに付与して、6kgの重量を、接合したアセンブリに30~60秒間印加することによって積層した。アセンブリを試験前に周囲条件下で24時間硬化させた。硬化したアセンブリを、INSTRON引張試験機モデル5565(INSTRON CORP.(カントン、マサチューセッツ州))内に垂直方向に(すなわち、接合の面を垂直配向にして)取り付けた。70mmレバーアームをプラスチック試験片に、接合の面に垂直に取り付けて、上方に(接

10

20

30

40

50

合の面に平行に)速度2.5mm/分で引く。破断する際の最大値をNで記録した。

【0197】

90°剥離接着力試験

組成物の接着性を90°剥離接着を測定することによって決定した。ステンレス鋼プレートとして寸法が101mm×127mmのものを、イソプロピルアルコール及び水の1:1(v:v)溶液で拭くことによって洗浄して、空気乾燥させた。剥離ライナを接着剤組成物の127mm×12.7mm部分の一方の側から取り除いて、組成物を鋼板に付与した。第2の剥離ライナを取り除いて、アルミホイルの159mm×16mmストリップを、接着剤上に、陽極酸化された側が接着剤と接触している状態で配置した。接着剤を6.8kgの重量の金属ローラによって積層した。周囲温度で20分間の滞留時間の後、90°剥離接着の測定を、INSTRON引張試験機モデル5565(INSTRON CORP(カントン、マサチューセッツ州))を用いて剥離速度305mm/分で行なった。平均の90°剥離接着を単位Nで記録し。

【0198】

引張りブラック試験

ガラスに対するプラスチック材料の接着を、接合されたサンプルの引張り強さを測定することによって決定した。プラスチック試験片(指定した材料で形成されている)であって寸法が22mm×28mm×4mmのものと、強化ガラスブラックであって寸法が127mm×50mm×4mmのものとを、イソプロピルアルコール:水の1:1(v:v)溶液で拭いて、空气中で乾燥させた。剥離ライナを接着剤組成物の22mm×28mm部分から除去し、この部分をプラスチックのテストピースへと貼り付けた。積層を、1~3kgの重量を試験片に30秒間、印加することによって行なった。特に指示がない限り、第2の剥離ライナを取り除いて、接着剤部分を、マイクロ波源(Hバルブ、HERAEUS NOBLE LIGHT AMERICA(ゲーズバーク、メリーランド州)、0.9~1.2J/cm² UVA(UVICUREプラス積分放射計(EIT, Inc.(スターリング、バージニア州))によって測定))に暴露した。特に指示がない限り、照射されたサンプルを強化ガラスブラックに付与して、6kgの重量を、接合したアセンブリに30~60秒間印加することによって積層した。アセンブリを試験前に周囲条件下で24時間硬化させた。硬化したアセンブリを、INSTRON引張試験機モデル5565(INSTRON CORP.(カントン、マサチューセッツ州))内で水平方向に取り付けた。70mmアームをプラスチック試験片に取り付けて、上方に(接合の面に垂直に)速度12.7mm/分で引く。荷重をNで記録した。

【0199】

平行トルク試験

平行トルク試験は、どのくらい良好にブラケット又は他のハードウェアがガラスに接着するか、及びどのくらいの接合強度が平行トルク下で得られるかの試験である。レバー(例えばトルクレンチ)(試験片に適合する固定具を伴う)を、接合領域に平行な平面内でゆっくりと回転させる。トルクをN-mで記録した。プラスチック試験片(指定した材料で形成されている)であって寸法が22mm×28mm×4mmのものと、フリットガラスブラックであって寸法が100mm×100mm×5mmのものとを、イソプロピルアルコール及び水の1:1(v:v)溶液で拭いて、空气中で乾燥させた。剥離ライナを接着剤組成物の22mm×28mm部分から取り除いて、この部分をプラスチック試験片に付与した。積層を、138kPa(20psi)を6秒間、試験片及び接着剤組成物の構造に印加することによって行なった。特に指示がない限り、第2の剥離ライナを取り除いて、組成物を、マイクロ波源(Hバルブ、HERAEUS NOBLE LIGHT AMERICA(ゲーズバーク、メリーランド州)、0.9~1.2J/cm² UVA(UVICUREプラス積分放射計(EIT, Inc.(スターリング、バージニア州))によって測定))、又は365nmLED源(CLEARSTONE TECHNOLOGIES(ホプキンス、ミネソタ州)、7.1J/cm² UVA(PowerPuck(登録商標))II放射計(EIT, Inc.(スターリング、バージニア州))によって測定)

）に暴露した。照射されたサンプルを次に、ガラス基材に付与して、接合を閉じた。アセンブリを、 207 kPa (30 psi) を6秒間、試験片、接着剤組成物、及びガラス構造に印加することによって積層した。サンプルを周囲条件下で24時間硬化させるか又は特定温度で指定時間ポストバークし、それに続いて、周囲温度及び湿度で24時間コンディショニングすることを、試験前に行なった。

【0200】

垂直トルク試験

垂直トルク試験は、どのくらい良好にブラケット又は他のハードウェアがガラスに接着するか、及びどのくらいの接合強度が垂直トルク下で得られるかの試験である。レバー（例えばトルクレンチ）（試験片に適合する固定具を伴う）を接合領域に垂直な平面内でゆっくりと回転させながら、ボタンの前面に下方圧力を維持する。トルクを $\text{N} \cdot \text{m}$ で記録した。トルクレンチの最大検出限界は $813\text{ N} \cdot \text{m}$ である。プラスチック試験片（指定した材料で形成されている）であって寸法が $22\text{ mm} \times 28\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ のものと、フリットガラスプラークであって寸法が $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ のものとを、イソプロピルアルコール及び水の $1:1$ ($v:v$) 溶液で拭いて、空気乾燥させた。剥離ライナを接着剤組成物の $22\text{ mm} \times 28\text{ mm}$ 部分から除去し、この部分をプラスチックのテストピースへと貼り付けた。積層を、 138 kPa (20 psi) を6秒間、試験片及び接着剤組成物の構造に印加することによって行なった。特に指示がない限り、第2の剥離ライナを取り除いて、組成物を、マイクロ波源（Hバルブ、HERAEUS NOBLELIGHT AMERICA（ゲーサーズバーグ、メリーランド州）、 $0.9 \sim 1.2\text{ J/cm}^2$ UVA（UVICUREプラス積分放射計（EIT, Inc.（スターリング、バージニア州））によって測定）、又は 365 nm LED源（CLEARSTONE TECHNOLOGIES（ホプキンズ、ミネソタ州）、 7.1 J/cm^2 UVA（PowerPuck（登録商標）II放射計（EIT, Inc.（スターリング、バージニア州））によって測定））に暴露した。照射されたサンプルを次に、ガラス基材に付与して、接合を閉じた。アセンブリを、 207 kPa (30 psi) を6秒間、試験片、接着剤組成物、及びガラス構造に印加することによって積層した。サンプルを周囲条件下で24時間硬化させるか又は特定温度で指定時間ポストバークし、それに続いて、周囲温度及び湿度で24時間コンディショニングすることを、試験前に行なった。

【0201】

レオロジー試験

アクリルコポリマーのガラス転移温度 (T_g) を、MCR302レオメーター（ANTON PAAR GmbH（グラーツ、オーストリア））を振動モードで動作させて決定した。サンプルを 8 mm の平行板に載せ、 0.1 N の垂直力を加えた。サンプルを最初に $30 \sim 50$ まで 10 /分で冷却しながら、歪み (γ) を $1 \sim 0.01\%$ まで減少させ、垂直力 (F_N) を $0.1 \sim 0.5\text{ N}$ まで増加させた。次にサンプルを分析する一方で、 $50 \sim 150$ まで 10 /分で加熱しながら、 γ を $0.01 \sim 5\%$ まで増加させ、 F_N を $0.5 \sim 0.05\text{ N}$ まで減少させた。発振周波数 (F) はすべての実験において 1 Hz であった。主要なピークを $\tan(\delta)$ で一致する温度を、 T_g として記録した。これは単位 で与えられる。

【0202】

減衰全反射 (FTIR - ATR)

減衰全反射 (ATR) 測定を、Nicolet Nexus 670 IRスペクトロメーター（THERMO FISHER SCIENTIFIC INC.（ウォルサム、マサチューセッツ州））上で、MCT/A検出器及びスマートOMNISシングルバウンズゲルマニウム (Ge) ATRアクセサリを用いて行なった。スペクトルは、 $4000 \sim 650\text{ cm}^{-1}$ の範囲に渡る分解能が 4 （データ間隔 = 2 cm^{-1} ）で、32回の積算からなる。ATRスペクトルを、特定の硬化プロファイル（Hバルブ、70、10分；Hバルブ、24時間、RT； 365 nm LED、24時間、RT；又は180、30分）の前（「初期」）及び後（「暴露」）の両方のサンプル上で取った。「Hバルブ、70、1

0分」サンプルの場合、トップライナを取り外して、接着剤を、10メートル/分(32 fpm)で、Fusion Light Hammer(登録商標)10にHバルブが搭載されたもの(HERAEUS NOBLE LIGHT AMERICA(ゲーサースバーグ、メリーランド州))から2回通すことにさらした。これは、総暴露が1 UVA、1 UVB、0.25 UVC、1.1 UVV(J/cm^2)(Power Puck(登録商標)II放射計(EIT, Inc.(スターリング、バージニア州))によって測定)に対応した。剥離ライナを再び付与して、ATRの前にサンプルを70℃炉内に10分配置した。「Hバルブ、24時間、RT」サンプルに前述と同じUV暴露を受けさせたが、その代わりにATRの前に室温(約21℃)に24時間保持した。「365 nm LED、24時間、RT」サンプルの場合、トップライナを取り外して、接着剤を、0.6メートル/分(2 fpm)で365 nm LED(CLEARSTONE TECHNOLOGIES(ホプキンス、ミネソタ州))から1回通すことにさらした。これは、総暴露が7.6 J/cm^2 (1.2 W/cm^2)(UVi Cure(登録商標)プラス放射計(EIT, Inc.(スターリング、バージニア州))によって測定)に対応した。剥離ライナを再び付与して、ATRの前にサンプルを室温(約21℃)で24時間、保持した。各ATR測定のため、剥離ライナをテープサンプルの片側から剥離した。得られた接着剤表面を押圧し、スペクトル測定時間の間、良好にGe結晶と接触させた。後に、サンプルをGe結晶から剥がし、結晶を酢酸エチルで洗浄して、新しいバックグラウンドを次の測定の前に取った。910 cm^{-1} 吸光度のサイズを、同じUVi-SBT組成物の「初期」対「暴露」スペクトルを比べることによって、エポキシ転化の指標としてモニタした。サンプルは、910 cm^{-1} ピークが変わらなかった場合に未硬化(U)と呼ぶか、ピークが小さくなったが依然として見えていた場合に部分的に硬化(P)と呼ぶか、又は認識できるピークが残っていなかった場合に硬化(C)と呼んだ。暴露されたUVi-SBTの両面(前面及び背面)に対するスペクトルを得て分析した。「前面」は直接照射された側であり、「背面」はテープの厚さを通して間接的に暴露された側であった。結果を下表2、4&6に報告する。

【0203】

クリープ試験

組成物のクリープ性能と寸法安定性を、MCR 302レオメーター(ANTON PAAR GmbH(グラーツ、オーストリア))を用いて決定した。各組成物の0.6 mm厚サンプルを25 mmの平行板の間に載せ、1 Nの垂直力(F_N)を加えた。1000 Paの一定応力を300秒間印加した後に、0 Paの一定応力を600秒間印加した。300秒における歪み(ϵ_{300s})を記録して、クリープ挙動(又は組成物のコールドフロー)を特徴付けた。歪みは%歪みで与えられる。

【0204】

ウィンドシールド接着試験

ウィンドシールド接着試験は、どのくらい良好に接着剤組成物が積層又は強化ガラスアセンブリに接着するかの目安である。積層された車両用ガラス及び20 mmアルミニウムドリーの一部を、接合する前に、イソプロピルアルコール及び水の1:1(v:v)溶液で拭いて洗浄して、空気乾燥させた。接着剤組成物の一部をドリーのサイズに切断した。剥離ライナを一方の側から取り除いて、サンプルをドリーに付与した。第2の剥離ライナを取り除いて、サンプルを、365 nm LED(7.6 J/cm^2 UVA(CLEARSTONE TECHNOLOGIES(ホプキンス、ミネソタ州))、EIT UV Power Puck II, EIT(スターリング、バージニア州)で測定)を用いて暴露した。接着剤及びドリーの構造物を手の圧力を用いて合わせガラスに付与した。試験片を周囲温度及び湿度で硬化させてから、以下の方法によって特定の時間間隔で試験した。

【0205】

接合強度を、PosiTest AT-A接着テスター(DeFelsko Corp.(オグデンズバーグ、ニューヨーク州))を用いて、ASTM D4541「Standard Test Method for Pull-Off Strength o

10

20

30

40

50

f Coatings Using Portable Adhesion Testers.」に従って決定した。接合強度を圧力速度 0.2 MPa/s で試験して、接合破壊時に値を MPa で記録した。

【表 1】

材料

ARCOL LHT 240	BayerMaterialScienceLLCから得られるポリエーテルポリオール
EPON 1001F	Momentive Specialty Chemicals, Inc. から得られたビスフェノール A のジグリシジエーテルから構成された固体エポキシ樹脂
EPON 828	Momentive Specialty Chemicals, Inc. から得られたビスフェノール A のジグリシジエーテルから構成された液体エポキシ樹脂
EPONEX 1510	Momentive Specialty Chemicals, Inc. から得られた水素化ビスフェノール A のジグリシジエーテルから構成された液体エポキシ樹脂
LEVAPREN 700HV	ランクセス社から得られるエチレン酢酸ビニル共重合体
PHENOXY PKHA	InChem Corporationから得られるフェノキシ樹脂
DYNACOLL S EP1408	Evonikから得られる半結晶性ポリエステルポリオール
DYNACOLL S 1426	Evonikから得られるアモルファスポリエステルポリオール
UVI 6976	Aceto Pharma Corporationから得られたプロピレンカーボネート中の 50 重量% のトリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート
GPTMS	UCT, Inc. (プリストル、ペンシルベニア州) から得られる 3- (グリンドオキシプロピル)トリメトキシシラン
4-HBA	San Esters (ニューヨーク市、ニューヨーク州) から得られる 4- アクリル酸ヒドロキシブチル
PAG210S	サンアプロ株式会社 (東京、日本) から得られる独自開発のリン酸アニオンを伴うトリアリールスルフォニウム塩
プロピレンカーボネート (PC)	シグマアルドリッチ (セントルイス、ミズーリ州) から得られる溶媒。
アクリル酸メチル (MA)	(フローラムパーク、ニュージャージー州) から得られるモノマー
1, 4-シクロヘキサンジメタノール	シグマアルドリッチから得られるポリオール
1, 6-ヘキサンジオール	シグマアルドリッチから得られるジオール
アクリル酸ブチル (BA)	BASFから得られるモノマー
グリシジルメタクリレート (GMA)	ダウケミカル社から得られるモノマー
IRGACURE 651	BASFから得られるベンジルジメチルケタール光重合開始剤
チオグリコール酸イソオクチル (IOTG)	EvansChemeticsLP (ティーネック、ニュージャージー州) から得られる
フェノキシエチルアクリレート (2-POEA)	San Estersから得られるフェノキシエチルアクリレート (Viscoat # 192)
アクリル酸イソボルニル (IBOA)	San Estersから得られるアクリル酸イソボルニル (IBXA)
テトラヒドロフルフリルアクリレート (THFa)	San Estersから得られるテトラヒドロフルフリルアクリレート (V-150)
CRASTIN テストピース	30% ガラス強化ポリブチレンテレフタレート (PBT)、デュポン (ウィルミントン、デラウェア州) から、商品名「LW9030 BK851」で得られる
GRIVORY 試験片	EMS-Grivory (サムター、サウスカロライナ州) から得られる 50% ガラスファイバ強化コポリアミド熱可塑性材料。
強化ガラス	Industrial Glass Products (ロサンゼルス、カリフォルニア州) から得られる透明な強化ガラス
フリットガラス	Ferro 24-8537 フリットがコーティングされた強化ガラスブランク、AGC Automotive, Americas (イプシランティ、ミシガン州) から得られる
積層された車両用ガラス	Johnson Matthey 2L5350 UV695 フリットがコーティングされた Carlite (登録商標) 合わせガラス、Carlex Glass Co. (ナッシュビル、テネシー州) から得られる
酸化アルミニウム	Eckart Aluminum 120 噴霧粉、Eckart America Corporation (ペーンズビル、オハイオ州) から得られる
e-コーティングされたスチール製パネル	冷延鋼板 (C710 C20 DTW 未研磨) に ED-5050B コーティングを施したもの、ACT Laboratories Inc. (ヒルズデール、ミシガン州)

【 0 2 0 6 】

実施例 1 ~ 3

エポキシ - E V A 系硬化性接着剤組成物 (表 1 に示す) を、B R A B E N D E R 混合器 (C . W . B R A B E N D E R (ハッケンサック、ニュージャージー州)) に 50 又は 250 g 容量の加熱された混合ヘッド及び混練要素が搭載されたものを用いて調製した。混合器を所望の混合温度の $120 \sim 150$ で動作させて、混練要素を 100 rpm で動作させた。LEVAPREN を混合器に加えて、数分間混合させた。固体エポキシ樹脂及びフェノキシ樹脂を次に添加して、混合させることを、樹脂が混合物を通して均一に分散するまで行なった。液体エポキシ樹脂、ポリオール、及びシラン材料を、それらが均一に分散するまでゆっくりと添加した。得られた混合物を数分間攪拌し、次に光酸発生剤を滴下

した。混合物を数分間攪拌し、次に、アルミニウムパンへ移し、冷却した。材料の混合物を2つの剥離ライナの上に配置して押圧し、95℃まで加熱して、0.6 mm厚膜にすることを、液圧プレス（CARVER INC.（ウォバッシュ、インディアナ州））を用いて行なった。

【表2】

表1（すべての数は重量%である）

材料	実施例1	実施例2	実施例3
EPON828	30	27	32
EPON1001F	30	22	11
ARCOL240LHT	10	10	
GPTMS	1		
LEVAPREN700HV	30	30	42
PHENOXY PKHA		10	
UVI6976	0.5	1	1
酸化アルミニウム			15

10

【0207】

試験片を、硬化されたエポキシ系組成物の重なり剪断、へき開、及び引張りブラック性能の評価用に調製した。試験片の硬化を、組成物の一部分を1つの基材に付与し、マイクロ波又はLED源を照射し、接合を閉じ、及び指定したように試験片を硬化させることによって行なった。へき開及び引張りブラックサンプルをCRASTIN試験片及び強化ガラスを用いて調製した。FTIR-ATRを用いて、両面上の硬化範囲を決定した。感圧接着剤のそれに対する未硬化組成物の類似性を、90°剥離接着及びクリープ挙動を測定することによって決定した。結果を下表2に報告する。

20

【表3】

表2

試験方法	実施例1	実施例2	実施例3
重なり剪断力(MPa)			
H-バルブ、24時間、RT	8.3	12.3	0.4
365nmLED、24時間、RT	10.6	17.2	0.3
へき開(N)			
H-バルブ、24時間、RT	191	51	27
365nmLED、24時間、RT	85	59	20
FTIR-ATR			
Hバルブ、70℃、10分	C/C	C/C	C/U
H-バルブ、24時間、RT	P/P	P/P	C/U
365nmLED、24時間、RT	P/P	C/C	C/U
90度剥離(N)	24	31	22
クリープ(%歪み)	92	37	48
引張りブラック(N)			
Hバルブ、24時間、25℃	693	324	--
Hバルブ、24時間、70℃	644	671	--

30

【0208】

実施例4～7

40

エポキシ-ポリエステル系硬化性接着剤組成物（表3に示す）を、BRABENDER混合器（C.W.BRABENDER（ハッケンサック、ニュージャージー州））に50又は250 g容量の加熱された混合ヘッド及び混練要素が搭載されたものを用いて調製した。混合器を所望の混合温度の120～150℃で動作させて、混練要素を1000 rpmで動作させた。ポリエステル樹脂を加えて、数分間混合させた。固体エポキシ樹脂及びフェノキシ樹脂を添加して、混合させることを、樹脂が混合物を通して均一に分散するまで行なった。液体エポキシ樹脂及びポリオールを、均一に分散するまでゆっくりと添加した。得られた混合物を数分間攪拌し、次に光酸発生剤を滴下した。混合物を数分間攪拌した後、アルミニウムパンに移して放冷した。材料混合物を2つの剥離ライナの上に配置して押圧し、95℃まで加熱して、0.6 mm厚膜にすることを、液圧プレス（Carve

50

r Inc. (ウォバシュ、インディアナ州))を用いて行なった。

【表4】

表3 (すべての数は重量%である)

材料	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
EPON 828	27	15	15	27
EPON 1001F	22	29	29	22
ARCOL 240LHT	10	15	15	10
DYNACOLL S 1426	30	40		
DYNACOLL S EP1408			40	30
PHENOXY PKHA	10			10
UVI6976	1	1	1	1

10

【0209】

試験片を、硬化されたエポキシポリエステル系組成物の重なり剪断、へき開、及び引張りブラック性能の評価用に調製した。試験片の硬化を、組成物の一部分を1つの基材に付与し、マイクロ波又はLED源を照射し、接合を閉じ、及び指定したように試験片を硬化させることによって行なった。へき開及び引張りブラックサンプルを、CRASSTIN試験片及び強化ガラスを用いて調製した。FTIR-ATRを用いて両面上の硬化範囲を決定した。実施例4～7の未硬化組成物の接着性を、90°剥離接着及びクリープ挙動を測定することによって決定した。結果を下表4に報告する。

【表5】

表4

20

試験方法	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
重なり剪断力(MPa)	1.3	2.1	1.0	3.1
H-バルブ、24時間、RT	1.2	0.4	11.6	21.5
365nmLED、24時間、RT				
へき開(N)	55	33	44	53
H-バルブ、24時間、RT	24	22	90	50
365nmLED、24時間、RT				
FTIR-ATR	C/P	C/P	C/P	C/P
H-バルブ、70°C、10分	P/U	P/P	C/P	C/P
H-バルブ、24時間、RT	P/P	C/C	C/C	C/C
365nmLED、24時間、RT				
90°剥離(N)	36	13	2	7
クリープ(%歪み)	22	16	1298	275
引張りブラック(N)				
H-バルブ、24時間、25°C	--	--	--	307
H-バルブ、24時間、70°C	--	--	--	142

30

【0210】

調製アクリル混合物P1～P2

下表5に示すようなアクリル混合物を、実施例8～9で用いるために調製した。混合物を米国特許第5,721,289号(Karimら)に概略的に教示されているように調製した。各組成物について、全アクリルモノマー及び0.04部のIRGACURE 651光開始剤をガラスジャー内で混合した。P1に対してのみ、29部EPON 828と10部EPON 1001Fとを更に添加した。溶液を窒素でパージし、攪拌しながら、混合物の粘度が塗布に好適になるまで(500～5000cP)UVA光で露光した。100部の上記シロップ、0.2部のIRGACURE 651、及び任意の残っている構成成分(エポキシ及び/又はアルコール)の混合物を作製した。混合物を、0.050mmのシリコンコートされたポリ(エチレンテレフタレート)剥離ライナ2つの間に、0.75mm厚でコーティングした。この構造物に、各側面から、350BL蛍光灯からの1200mJ/cm²UVAを照射した(UVIRAD(登録商標)低エネルギーUV積分放射計(EIT, Inc.(スターリング、バージニア州))によって測定)。その後の合成に先立って、剥離ライナを除去した。

40

【0211】

50

調製アクリル混合物 P 3 ~ P 7

下表 5 に示すようなアクリル混合物を実施例 1 0 ~ 2 1 で用いるために調製した。混合を、米国特許第 5 , 8 0 4 , 6 1 0 号 (H a m e r ら) に概略的に教示されているように調製した。アクリルモノマー、ラジカル光開始剤 (I R G A C U R E 6 5 1)、及び連鎖移動剤 (I O T G) を、アンバーガラスジャー内で混ぜ合わせ、手動でかき混ぜる (s w i r l i n g b y h a n d) ことにより溶液を調製した。溶液を、熱融着したエチレンビニルアセテート系フィルムのコンパートメント内に、2 5 g のアリコートとして分配し、1 6 のウォーターバスに浸し、UV 光 (U V A = 4 . 7 m W c m ⁻²、8 分 / 片面) を使用して重合させた。

【表 6】

表 5 (すべての数は重量%である)

材料	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
2-POEA	43						
IBOA	14						
BA		35	49	49	50	70	75
THF _a		23	49	49	50		23
MA						20	
GMA			2			10	2
HBA				2			
EPON828	29	31					
EPON1001F	10	8					
シクロヘキサジメタノール	2	4					
1, 6-ヘキサジオール	2						
IRGACURE651	0. 24	0. 24	0. 2	0. 2	0. 2	0. 2	0. 2
IOTG			0. 1	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1

【0 2 1 2】

実施例 8 ~ 2 0

アクリル混合物 P 1 ~ P 7 を、下表 6 に列記するエポキシ - アクリルの系組成物をもたらすように更に処理した。組成物を、B R A B E N D E R 混合器 (C . W . B R A B E N D E R (ハッケンサック、ニュージャージー州)) に 5 0 又は 2 5 0 g 容量の加熱された混合ヘッド及び混練要素が搭載されたものを用いて調製した。混合器を所望の混合温度の 1 2 0 ~ 1 5 0 で動作させて、混練要素を 1 0 0 r p m で動作させた。アクリルコポリマーを加えて、数分間混合させた。固体エポキシ樹脂及びフェノキシ樹脂を添加して、混合させることを、混合物を通して均一に分散するまで行なった。液体エポキシ樹脂及びポリオールを次に、均一に分散するまでゆっくりと添加した。結果として得られる混合物を数分間攪拌してから、光酸発生器を液滴で添加した。混合物を数分間攪拌し、次に、アルミニウムパンへ移し、冷却した。混合物を次に、2 つの剥離ライナの間に配置して押圧し、9 5 まで加熱して、0 . 6 m m 厚膜にすることを、液圧プレス (C a r v e r I n c . (ウォバシュ、インディアナ州)) を用いて行なった。

【表 7】

表 6 (すべての数は重量%である)

材料	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
アクリル混合物 (重量%)	P1 97	P2 97	P3 64	P3 48	P3 32	P3 34	P3 34	P3 38	P3 32	P4 32	P5 32	P6 32	P7 32
EPONEX 1510	—	—	10	14	19	21	21	24	19	19	19	19	19
EPON 1001F	—	—	10	14	19	21	21	24	19	19	19	19	19
ARCOL 240LHT	—	—	5	7	10	11	11	12	10	10	10	10	10
GPTMS	—	—	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
LEVAPREN 700HV	—	—	5	7	10	11	—	—	10	10	10	10	10
PHENOXY PKHA	—	—	5	7	10	—	11	—	10	10	10	10	10
UVI 6976	2. 9	2. 8	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5	—	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5
PAG 210S	—	—	—	—	—	—	—	—	0. 5	—	—	—	—

【0 2 1 3】

アクリルポリマーの T_g を混合前に測定した。試験片を、硬化されたエポキシアクリル系組成物の重なり剪断、へき開、及び引張りブラック性能の評価用に調製した。試験片の硬化を、組成物の一部分を1つの基材に付与し、マイクロ波又はLED源を照射し、接合を閉じ、及び指定したように試験片を硬化させることによって行なった。へき開及び引張りブラックサンプルを、CRASTIN試験片及び強化ガラスを用いて調製した。FTIR-ATRを用いて両面上の硬化範囲を決定した。未硬化組成物の接着性を、90°剥離接着及びクリープ挙動を測定することによって決定した。測定した特性を下表7に示す。

【0214】

実施例21～28

実施例12の接着剤組成物の平行トルク、垂直トルク、及び引張りブラック特性を、UV暴露に関連づけて、評価した。結果を下表8に示す。サンプルを、前述した一般的な試験方法により、GRIVORY試験片とフリットガラスとを用いて調製した。実施例21～24の場合のみ、プラスチック試験片を、リントフリーティッシュペーパーにプライマーを染み込ませたもので拭いた。UVI-6976の付与を、イソプロピルアルコール/水を用いてプラスチック試験片を拭いた後だが接着剤組成物を付与する前に行なった。すべてのサンプルを、365nmLED(7.5J/cm²、CLEARSTONE TECHNOLOGIES(ホブキンズ、ミネソタ州))からのUVAに暴露して、150で5分間ポストバークし、そして周囲温度及び湿度で24時間のコンディショニングを、機械的検査の前に行なった。

【表8】

表7

試験方法	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
重なり剪断力(MPa) Hバルブ、24h、RT 365nmLED、24h、RT	0.3 —	1.0 —	2.6 —	5.0 —	6.5 6.4	8.9 —	11.5 —	10.0 —	6.2 —	6.9 —	8.5 —	0.4 —	1.5 —
へき開(N) Hバルブ、24h、RT 365nmLED、24h、RT	71 —	12 —	42 —	128 —	161 139	123 —	45 —	125 —	156 —	126 —	151 —	20 —	48 —
FTIR-ATR Hバルブ、70℃、10分 Hバルブ、24h、RT 365nmLED、24h、RT	C/C C/C —	C/C C/C —	— — —	— — —	C/C C/C C/C	— — —	— — —	— — —	C/C C/C —	C/C C/C —	C/C C/C C/C	C/C C/C —	C/C C/C —
90度剥離(N)	15	24	54	54	64	25	37	—	—	—	44	—	—
クリープ(%歪み)	55	623	118	162	167	474	482	1250	—	—	176	—	—
アクリルの T_g (℃)	—	—	-23	-23	-23	-23	-23	—	-23	-24	-24	-23	-33
外観Hバルブ、70℃、 10分	—	—	—	—	T	—	—	—	T	T	T	O	O
引張りブラック(N) Hバルブ、24時間、25℃ Hバルブ、24時間、70℃	— —	— —	— —	— —	— —	1116 236	— —	— —	— —	— —	— —	1271 262	— —

【表9】

表8

実施例	UVAエネルギー (J/cm ²)	平行トルク (N-m)	垂直トルク (N-m)	引張りブラック (N)
21	3	23	610	1179
22	7	22	678	237
23	13	29	700	585
24	25	0	0	0
25	3	14	813	451
26	7	25	813	513
27	13	29	813	531
28	25	25	813	1129

【0215】

実施例 29 ~ 48

実施例 12 の接着剤組成物の平行トルク特性を、ポストベーク条件に関係づけて、評価した。結果を下表 9 に示す。平行トルクサンプルの調製は、上述した一般的な試験方法に従い、表 9 に列記する特定のプラスチック試験片、ガラス基材、並びにポストベーク時間及び温度を用いて行なった。実施例 29 ~ 34 のサンプルを 365 nm LED (CLEARSTONE TECHNOLOGIES (ホプキンス、ミネソタ州)) からの 7.5 J/cm^2 UVA に暴露した。ポストベークが完了したら、サンプルを、試験前に、周囲温度及び湿度で 24 時間コンディショニングした。平行トルク値を表 9 に報告する。単位 N・m で示す。

【0216】

10

実施例 49 ~ 53

FTIR - ATR を用いて、異なる主波長の放射に暴露したときの実施例 12 の接着剤組成物の硬化特性を比べた。主波長が 365 nm 又は 395 nm の LED を用いて、接着剤組成物の硬化反応を起こした。組成物の一部分から 1 つのライナを取り除いたものを、アルミニウムパン内に配置して、特定の光源に、特定の継続時間、暴露した。次に FTIR - ATR を用いて、UV に暴露したときの硬化を測定した。定性的なエポキシ転化データを表 10 に示す。エポキシ転化を一般的な減衰全反射方法により評価した。365 nm LED に 4 秒間暴露したら、組成物はエポキシの良好な転化を示した。これは、FTIR - ATR スペクトルにおいて 912 cm^{-1} ピークが消失することによって示される。更に、395 nm LED に 24 秒間暴露したときに、エポキシピークが 912 cm^{-1} に依然として存在している。

20

【表 10】

表 9

実施例	試験基板	ベーク温度 (°C)	ベーク時間 (10 分)	ベーク時間 (5 分)
29	CRASTIN/フリットガラス	70	10	—
30	CRASTIN/フリットガラス	90	12	—
31	CRASTIN/フリットガラス	110	21	16
32	CRASTIN/フリットガラス	130	—	15
33	CRASTIN/フリットガラス	150	—	17
34	CRASTIN/強化ガラス	70	8	—
35	CRASTIN/強化ガラス	90	9	—
36	CRASTIN/強化ガラス	110	7	8
37	CRASTIN/強化ガラス	130	—	7
38	CRASTIN/強化ガラス	150	—	7
39	GRIVORY/フリットガラス	70	18	—
40	GRIVORY/フリットガラス	90	40	—
41	GRIVORY/フリットガラス	110	38	37
42	GRIVORY/フリットガラス	130	—	30
43	GRIVORY/フリットガラス	150	—	33
44	GRIVORY/強化ガラス	70	15	—
45	GRIVORY/強化ガラス	90	13	—
46	GRIVORY/強化ガラス	110	11	13
47	GRIVORY/強化ガラス	130	—	11
48	GRIVORY/強化ガラス	150	—	8

30

【0217】

40

【表 11】

表 10

実施例	使用した LED (nm)	照射時間 (秒)	エポキシ転化
49	365	1.2	P/P
50	365	4	P/C
51	365	8	C/C
52	395	0.8	U/U
53	395	24	U/U

【0218】

実施例 54 ~ 57

50

実施例 12 の接着剤組成物の平行トルク及び垂直トルク特性を、放射源及び総暴露エネルギーに関係づけて、評価した。サンプルの調製は、G R I V O R Y 試験片とフリットガラスとを用いて、前述した一般的な方法に従って、特定の放射源及び暴露エネルギーを用いて行なった。サンプルを 150 で 5 分間ポストベークした後に、周囲温度及び湿度で 24 時間コンディショニングすることを、機械的検査の前に行なった。平行トルク及び垂直トルク結果を下表 11 に示す。

【表 12】

表 11

実施例	HバブルUVAエネルギー (J/cm ²)	365nmLED UVAエネルギー (J/cm ²)	平行トルク (N-m)	垂直トルク (N-m)
54	0.8	--	16	576
55	1.4	--	23	780
56	--	7	25	813
57	--	13	29	813

10

【0219】

実施例 58 ~ 62

実施例 12 の接着剤組成物の平行トルク、垂直トルク、引張りブラック、及びへき開特性を、365nmLEDからの暴露エネルギーに関連づけて、評価した。サンプルの調製は、G R I V O R Y 試験片とフリットガラスとを用いて、前述した一般的な方法に従って、特定の暴露エネルギーを用いて行なった。引張りブラック及びへき開サンプルを、プラスチック試験片に 138 kPa (20 psi) を用いて 6 秒間積層し、活性化したらガラス基材に 207 kPa (30 psi) を用いて 6 秒間積層した。すべてのサンプルを 150 で 5 分間ポストベークした後に、周囲温度及び湿度で 24 時間コンディショニングすることを、機械的検査の前に行なった。平行トルク、垂直トルク、引張りブラック、及びへき開結果を下表 12 に示す。次のことに注意されたい。すなわち、実施例 59 ~ 62 は表 8 の実施例 25 ~ 28 と同じであり、単に比較するためにこの表に含めているだけである。

20

【表 13】

表 12

実施例	UV線量 (J/cm ²)	平行トルク (N-m)	垂直トルク (N-m)	引張りブラック (N)	へき開(N)
58	1	11	705	246	89
59	3	14	813	451	187
60	7	25	813	513	144
61	13	29	813	531	116
62	25	25	813	1129	142

30

【0220】

実施例 63 ~ 65

実施例 12 の接着剤組成物の重なり剪断特性を、膜厚及び放射源に関係づけて、評価した。特定の膜厚の重なり剪断サンプルを、特定の放射源を用いて前述した一般的な方法により調製した。すべてのサンプルを、圧力 207 kPa (30 psi) を 6 秒間かけて積層した。暴露エネルギーとして 1.4 J/cm² が、Hバブル源を用いて照射したサンプルに対して測定された。暴露エネルギーとして 7.6 J/cm² が、365nmLED源を用いて照射したサンプルに対して測定された。315 ~ 400 nmの範囲内のUVAを測定するように指定されたEIT UV Power Puck IIを用いて、暴露エネルギーを測定した。サンプルを、機械的検査の前に、周囲温度及び湿度で 24 時間硬化させた。重なり剪断試験結果を下表 13 に報告する。

40

【表 1 4】

表 1 3

実施例	厚さ (ミクロン)	重なり剪断強度 (Hバルブ、MPa)	重なり剪断強度 (365nmLED、MPa)
63	635	17.2	16.7
64	1270	4.4	12.8
65	1905	1.2	13.5

【 0 2 2 1 】

实施例 66 ~ 68

積層された車両用ガラス上の実施例 12 の接着剤組成物の接合強度を、ウィンドシールド接着試験により評価した。結果を下表 14 に示す。

【表 1 5】

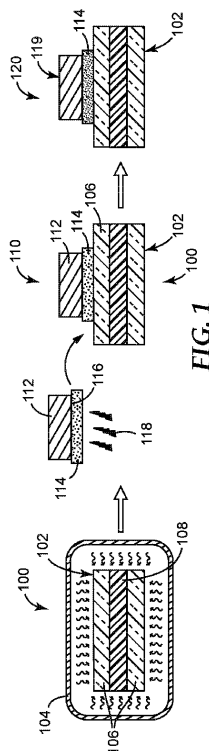
表 1 4

実施例	硬化時間	接合強度 (MPa)
66	10分	0.3
67	2時間	6.1
68	24時間	8.2

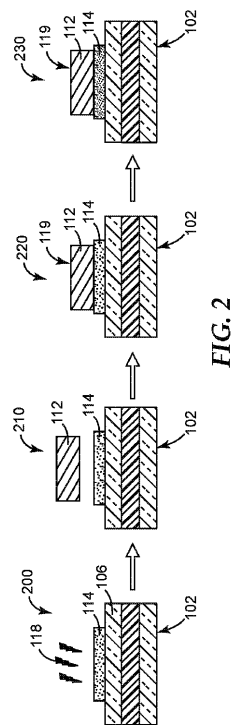
【 0 2 2 2 】

特許証に対する前述の出願におけるすべての引用した参考文献、特許、及び特許出願は、本明細書において参照により全体として一貫した方法で取り入れられている。組み込まれた参照文献の部分と本出願の部分との間に不一致又は矛盾がある場合は、前述の説明の情報が優先される。前述の説明は、当業者が、請求された開示内容を実施することができるように与えられているが、開示内容の範囲を限定するものと解釈してはならない。開示内容の範囲は、請求項及びそのすべての均等物によって規定される。

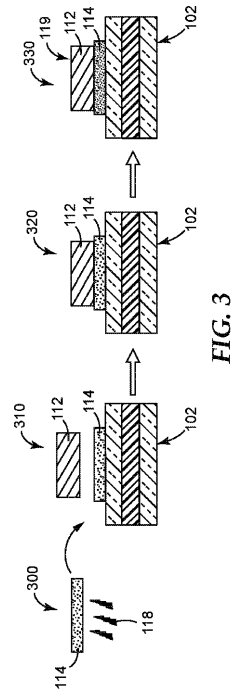
【 図 1 】



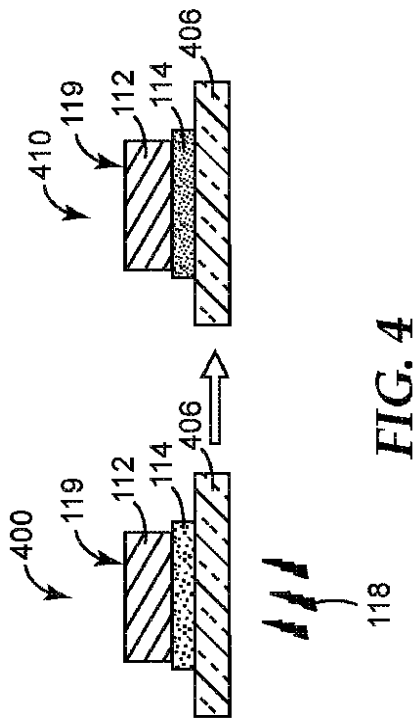
【圖 2】



【図 3】



【図 4】



【図 5】

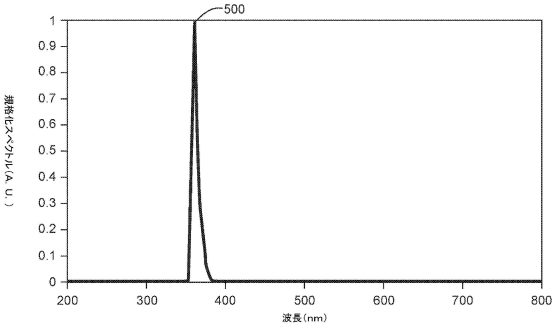


FIG. 5

【図 6】

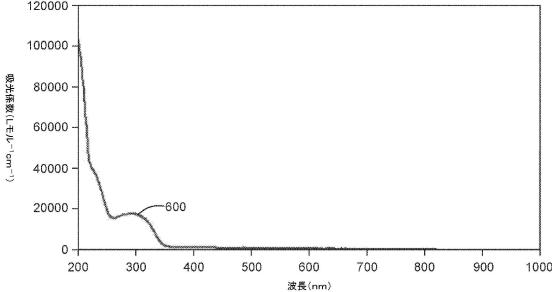


FIG. 6

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 9 J 11/06 (2006.01) C 0 9 J 11/06
 C 0 8 G 59/62 (2006.01) C 0 8 G 59/62

- (72)発明者 アンダーソン, サイラス エー.
 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 チャステック, トーマス キュー.
 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 ガオ, シャオ
 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 シェーフアー, キャサリン エス.
 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 イエ, シェン
 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

審査官 田澤 俊樹

- (56)参考文献 特表2004-530745(JP,A)
 特表平11-502542(JP,A)
 特表平06-507664(JP,A)
 国際公開第2014/047932(WO,A1)
 特開平06-306346(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
 C 0 8 G 5 9 / 6 2