

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-122086

(P2020-122086A)

(43) 公開日 令和2年8月13日(2020.8.13)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C09J 163/02	(2006.01)	C09J 163/02		4J036
C08G 59/50	(2006.01)	C08G 59/50		4J040
C09J 11/00	(2006.01)	C09J 11/00		
C09J 133/18	(2006.01)	C09J 133/18		
C09J 109/00	(2006.01)	C09J 109/00		
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)				

(21) 出願番号 特願2019-14974 (P2019-14974)
 (22) 出願日 平成31年1月31日 (2019.1.31)

(71) 出願人 000100698
 アイカ工業株式会社
 愛知県清須市西堀江2288番地
 (72) 発明者 稲垣 翔太
 愛知県あま市上萱津深見24 アイカ工業
 株式会社内
 Fターム(参考) 4J036 AD08 DC02 DC03 DC05 DC09
 FA05 FB03 FB05 JA06
 4J040 CA071 DF022 DF081 EC061 GA13
 HC01 JA01 JA13 JB02 KA02
 KA16 MA02 MB05 NA15

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】

ある一定時間内で硬化し、その硬化物はアルミニウムハニカムに対し高い接着強度、安定した接着性を示すエポキシ樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】

ビスフェノール系エポキシ化合物 100重量部に対し、コアシェル型の微粒子を1~20重量部含有した主剤と、3級アミン化合物を0.1~5重量部、アミノ基末端ニトリル-ブタジエンゴムを5~20重量部、3級アミン以外のアミン化合物を20~80重量部含む硬化剤からなるアルミニウムハニカム接合用エポキシ樹脂組成物である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ビスフェノール系エポキシ化合物 100 重量部に対し、コアシェル型の微粒子を 1 ~ 20 重量部含有した主剤と、3 級アミン化合物を 0.1 ~ 5 重量部、アミノ基末端ニトリル-ブタジエンゴムを 5 ~ 20 重量部、3 級アミン以外のアミン化合物を 20 ~ 80 重量部含む硬化剤からなるアルミニウムハニカム接合用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物を用い接合されたアルミニウムハニカムを含む構造部材。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルミニウムハニカム接合に適したエポキシ樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 は、面板に接着剤を塗布しハニカムコアに接合してハニカムパネルとするハニカムパネルの製造方法に関する公報である。二液型エポキシ系接着剤を形成する主剤と硬化剤を、それぞれ加熱、加圧状態で攪拌、均質化し、均質化された主剤および硬化剤を圧送して両者を混合して接着剤とした後、該接着剤を高圧下で圧送、面板に塗布する製造方法が行われているが、加熱の手間がかかる上に、硬化時間には改善の余地があった。また、特許文献 2 に示してある様に、航空機用構造部材として用いるには、接着強度に不安が残るものであった。

20

【0003】

特許文献 3 のエポキシ組成物は、耐熱性、耐湿性、耐光性、密着性、透明性、電気特性に優れる上に、脆性の問題もないため、LED、CCD のような光半導体関連の用途、特に短波長の光を発する LED の封止材として有用であり、接着強度に関してはある程度改善されているものの、航空機用構造部材として用いるハニカムコア接合用としては接着強度が低く、硬化時間に関しては改善の余地があった

【0004】

特許文献 4、特許文献 5 のエポキシ組成物も特許文献 3 同様、接着強度に関してはある程度改善されているものの、航空機用構造部材として用いるハニカムコア接合用としては接着強度が低く、硬化時間に関しては改善の余地があった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平6-218853

【特許文献 2】特開昭55-11847

【特許文献 3】国際公開2012/096256

【特許文献 4】特開2017-197698

【特許文献 5】特開2018-35210

【特許文献 6】特開2010-53199

【特許文献 7】特表2018-511670

40

【0006】

特許文献 6 のエポキシ組成物も、接着強度に関しては改善されているものの、航空機用構造部材として用いるハニカムコア接着用としては接着強度が低く、硬化時間に関しては反応性が低いので、加熱硬化を行わざるを得なかった。

【0007】

特許文献 7 は、高速室温硬化を呈し、硬化して優れた高温特性を有する結合となる 2 液型構造用エポキシ接着剤に関する記載があるが、そこに示されている組成物では、航空機用構造部材として用いるハニカムコア接合用としては接着強度に改善の余地があった。

50

ジグリシジレート、コアシェル型の微粒子 37%)、商品名：カネエース M X - 154 (ビスフェノール A ジグリシジレート、コアシェル型の微粒子 40%)、商品名：カネエース M X - 960 (ビスフェノール A ジグリシジレート、コアシェル型の微粒子 25%)、商品名：カネエース M X - 136 (ビスフェノール F ジグリシジレート、コアシェル型の微粒子 25%)、商品名：カネエース M X - 965 (ビスフェノール F ジグリシジレート、コアシェル型の微粒子 25%) が挙げられる。

【0014】

主剤には希釈剤を添加することもできる。希釈剤としてはグリシジル化された脂肪族化合物、グリシジル化されたエーテル化合物が上げられ、グリシジル化された数は任意である。代表例としては、四日市合成社製、商品名：D Y - B P (ブチルグリシジルエーテル)、商品名：C Y - B P (ブチルグリシジルエーテル)、商品名：エポゴーセー E N (C 12 ~ 13 混合アルコールグリシジルエーテル)、商品名：エポゴーセー A N (C 12 ~ 13 混合アルコールグリシジルエーテル)、商品名：エポゴーセー 2 E H (2 - エチルヘキシルグリシジルエーテル)、商品名：エポゴーセー H D (M) (1, 6 - ヘキサンジオールジグリシジルエーテル)、岡村製油社製、製品名：I P U - 22 G (7, 12 - ジメチル - 7, 11 - オクタデカジエン - 1, 18 - ジカルボン酸ジグリシジルエステル) 等が挙げられる。

尚、希釈剤には粘度調整と硬さ調整の意味合いがあり、添加量は任意である。

【0015】

硬化剤に含まれる 3 級アミン化合物量は、ビスフェノール系エポキシ化合物 100 重量部に対し、0.01 ~ 10 重量部、より好適には 0.1 ~ 5 重量部である。

3 級アミンの市販品としてはエポニック・ジャパン社製、商品名：アンカミン 1110、商品名：アンカミン K - 54、商品名：アンカミン K - 61 B 等が挙げられる。

【0016】

硬化剤に含まれるアミノ基末端ニトリル - ブタジエンゴム添加量としては、ビスフェノール系エポキシ化合物 100 重量部に対し、1 ~ 30 重量部、より好適には全体の 5 ~ 20 重量部である。

アミノ基末端ニトリル - ブタジエンゴムとしては C V C T h e r m o s e t S p e c i a l t i e s 社製、商品名：H y p r o A T B N 1300 x 16、商品名：H y p r o A T B N 1300 x 35 等が挙げられる。

【0017】

硬化剤に含まれる 3 級アミン以外のアミン化合物としては、イソホロンジアミン等のアミン化合物が挙げられる。3 級アミン以外のアミン化合物の添加量としては、ビスフェノール系エポキシ化合物 100 重量部に対し、10 ~ 90 重量部、より好適には全体の 20 ~ 80 重量部である。

3 級アミン以外のアミン化合物の具体的な製品名を挙げると、エポニック・ジャパン社製、商品名：アンカマイド 260 A、商品名：アンカマイド 350 A、商品名：アンカマイド 375 A、商品名：アンカマイド 502、商品名：アンカマイド 910、商品名：アンカマイド 2050、商品名：アンカマイド 2137、商品名：アンカマイド 2353、商品名：アンカマイド 2396、商品名：アンカマイド 2426、商品名：アンカマイド 2445、商品名：アンカミン 1110、商品名：アンカミン 1561、商品名：アンカミン 1618、商品名：アンカミン 1618 F、商品名：アンカミン 1693、商品名：アンカミン 1704、商品名：アンカミン 1769、商品名：アンカミン 1884、商品名：アンカミン 1895、商品名：アンカミン 1934、商品名：アンカミン 2071、商品名：アンカミン 2072、商品名：アンカミン 2074、商品名：アンカミン 2075、商品名：アンカミン 2143、商品名：アンカミン 2280、商品名：アンカミン 2199、商品名：アンカミン 2205、商品名：アンカミン 2228、商品名：アンカミン 2368、商品名：アンカミン 2405、商品名：アンカミン 2432、商品名：アンカミン 2422、商品名：アンカミン 2502、商品名：アンカミン 2505、商品名：アンカミン 2609、商品名：アンカミン 2596、商品名：アンカミン 2643、商品名

：アンカミン 2 6 4 4、商品名：アンカミン 2 7 0 6、商品名：アンカミン 2 7 3 0、商品名：アンカミン 2 0 4 9、商品名：アンカミン 2 2 6 4、パイ・ティ・アイ・ジャパン社製、商品名：ハードナー PH - 7 7 0、商品名：ハードナー PH - 7 7 6 P、商品名：ハードナー PH 7 7 7 P、商品名：ハードナー PH - 7 8 0、商品名：ハードナー PH - 7 8 1、商品名：ハードナー PH 7 8 2、商品名：ハードナー PH 7 8 5、商品名：ハードナー PH - 7 9 8、商品名：ハードナー KA - 8 6 1、商品名：ハードナー KA - 9 3 5 等が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

本願組成物は、液流れ防止の為、チクソ性付与剤を添加する事も出来る。チクソ性付与剤としては、フュームドシリカ、アマイドワックス、ポリビニルアルコール、ブチラール樹脂、メチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、カルボキシルエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリルアמיד類、澱粉、ゼラチン、カゼインおよびその金属塩、アラビアゴム、ポリエチレンオキシド、グアーガム等が挙げられる。

フュームドシリカの具体的な製品名を上げると、日本アエロジル社製、商品名：A E R O S I L R Y 2 0 0 S、商品名：A E R O S I L R Y 3 0 0、商品名：A E R O S I L R 7 1 1、商品名：A E R O S I L R 8 0 5、トクヤマ製、商品名：レオロシール PM 2 0 L 等が挙げられる。チクソ性付与剤の添加量としては、ビスフェノール系エポキシ化合物 1 0 0 重量部に対し、0 . 0 1 ~ 1 0 重量部、より好適には 0 . 1 ~ 5 重量部である。

【 0 0 1 9 】

エポキシ樹脂組成物は炭酸カルシウム、タルク、シリカ、カオリン、焼成カオリン、クレー、珪酸カルシウム、硫酸カルシウム、酸化アルミニウム（アルミナ）、水酸化アルミニウム、珪酸アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸マグネシウム、珪酸マグネシウム、ゼオライト、ガラスビーズ、シラスバルーン等の無機系充填材を添加する事が出来る。

また、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメタクリル酸メチル、エチレン - （メタ）アクリル酸共重合体、エチレン - （メタ）アクリル酸エステル共重合体、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスチレン、ABS樹脂、アクリロニトリル - スチレン共重合体、ポリカーボネート等の有機系充填材を添加する事も出来る。

【 0 0 2 0 】

以下、本発明について実施例及び比較例を挙げてより詳細に説明するが、具体例を示すものであって特にこれらに限定するものではない。なお、数値は全て重量部である。

【 実施例 】

【 0 0 2 1 】

実施例 1 の主剤作製

ビスフェノール A ジグリシジレートを 9 1 . 0 6 重量部、カネエース MX - 1 5 4 を 4 . 8 9 重量部、IPU - 2 2 G を 1 1 . 9 0 重量部、レオロシール PM - 2 0 L を 1 1 . 9 0 重量部、これらを攪拌容器に秤取り、均一になるまで攪拌し実施例 1 の主剤を得た。攪拌はディスパーを用いた。

カネエース MX - 1 5 4 は、ビスフェノール A ジグリシジレート 6 0 %、コアシェル型の微粒子 4 0 % なので、ビスフェノール A ジグリシジレートの合計は 1 0 0 重量部、コアシェル型の微粒子としての添加量は 5 . 9 5 重量部となる。

【 0 0 2 2 】

実施例 2、3、比較例 1 ~ 4 の主剤作製

表 1、表 2 に示した配合割合にて実施例 1 の主剤作製と同様の手順で実施例 2、3、比較例 1 ~ 4 の主剤を作製した。尚、表 1、表 2 のカネエース MX - 1 5 4 の（ ）内の数値は、コアシェル型の微粒子としての添加量である。

実施例 2 は、ビスフェノール F ジグリシジレートを 9 1 . 0 6 重量部使用しており、カ

10

20

30

40

50

ネエースMX-154にビスフェノールAジグリシジレートが8.94入っているので、その合計が100重量部となる。

【0023】

実施例1の硬化剤作製

アンアミンK54を1.65重量部、ATBN1300×16を18.03重量部、アンカマイド[®]502を36.84重量部、イソホロンジアミンを1.80重量部、レオロシールPM-20Lを1.20重量部、これらを攪拌容器に秤取り、均一になるまで攪拌し実施例1の硬化剤を得た。攪拌にはディスパーを用いた。

【0024】

実施例2、3、比較例1～4の硬化剤作製

表1、表2に示した配合比割合にて実施例1の硬化剤作製と同様の手順で実施例2、3、比較例1～4の硬化剤を作製した。

【0025】

粘度測定

JIS Z 8803に準じて、測定を行った。測定は、粘度計（東機産業株式会社、ブルックフィールド型粘度計、商品名：BH I I）にて行った。また、測定条件として、BH型、20rpm、60秒値、 25 ± 1 にて測定し、当該測定値を粘度とした。

判定基準は作業性の観点より、主剤、硬化剤共に15Pa・s以下である。

【0026】

二液混合方法

主剤、硬化剤を表1、表2の比率で秤取り、均一になるまで1分間混合した。この2液混合物を用いて初期硬化時間確認、接着強度確認用の試験片を作製した。

【0027】

硬化性確認

ドライングレコーダー、ISO9117-4に準じて、測定を行った。測定条件は、針直径が2mm、荷重が0.03N、針速度が0.44mm/分で、測定環境は 23 ± 2 である。

前記二液混合物を1mm厚みになる様に、バーコーターにて塗布した。その上に、ドライングレコーダー針を載せて掃引し、針の跡が残らない時間を硬化時間とした。

判定基準は、10時間未滿が合格である。

【0028】

接着強度試験片作製

アルミニウム合金のA1100同士を接着し、剥離試験を作製した。

100mm×25mm×0.5mm厚のアルミニウム合金板を2枚準備して、1枚に二液混合物を約0.5g塗布し、もう一枚のアルミニウム合金板を載せて、0.01MPaで圧縮した。この時、片端の約30mmは2液混合物が付着しない様に調整を行った。12時間後圧を解除して、試験片作製初日から数えて7日間、エージングを行った。尚、この間の環境条件は、 23 ± 2 であった。

【0029】

接着強度測定

前記接着強度試験片のはみ出した硬化物をカッターで削り落とし、片端の硬化物が付いていない部分のアルミニウム合金板を大よそ90°それぞれ反対方向に曲げて、T字剥離試験片を作製し、T字剥離試験を行った。引っ張り速度は100mm/分、環境条件は、 23 ± 2 であった。判定基準については、3.5N/mm以上であれば、航空機用構造部材として用いるハニカムコア接合にも適用できると判断される。

【0030】

ビスフェノール系エポキシ化合物100重量部に対し、コアシェル型の微粒子を1～20重量部含有した主剤と、3級アミン化合物を0.1～5重量部、アミノ基末端ニトリル-ブタジエンゴムを5～20重量部、3級アミン以外のアミン化合物を20～80重量部含む硬化剤からなるエポキシ樹脂組成物である実施例1～3は、粘度、硬化性、接着強度

10

20

30

40

50

何れの試験も合格となった。

【 0 0 3 1 】

コアシェル型の微粒子を含まない比較例 1 は、接着強度が低い結果となった。また、アミノ基末端ニトリル - ブタジエンゴムを含まない比較例 2 も同様、接着強度が低い結果となった。

3 級アミンを含まない比較例 3 は、硬化性が劣るものであった。

【 0 0 3 2 】

ビスフェノール系エポキシ化合物 1 0 0 重量部に対し、硬化剤のアミノ基末端ニトリル - ブタジエンゴムの添加量が 2 9 . 4 8 重量部および 3 9 . 3 0 重量部と多い比較例 4 、比較例 5 は、硬化剤粘度が高過ぎる結果となった。

航空機用構造部材として用いることもできるアルミニウムハニカム接合に適したエポキシ樹脂組成物としては、ビスフェノール系エポキシ化合物 1 0 0 重量部に対し、コアシェル型の微粒子を 1 ~ 2 0 重量部含有した主剤と、3 級アミン化合物を 0 . 1 ~ 5 重量部、アミノ基末端ニトリル - ブタジエンゴムを 5 ~ 2 0 重量部、3 級アミン以外のアミン化合物を 2 0 ~ 8 0 重量部含む硬化剤からなる組成物が最適であることが証明された。

【 0 0 3 3 】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3
ビスフェノールAジグリシジレート	91.06	-	91.06
ビスフェノールFジグリシジレート	-	91.06	-
主剤 カネエース MX-154	14.89(5.95)	14.89(5.95)	14.89(5.96)
IPU-22G	11.90	11.90	11.90
レオロシールPM20L	1.19	1.19	1.19
主剤合計	119.0	119.0	119.0
硬化剤 アンカミンK-54	1.65	1.65	1.65
ATBN1300X16	18.03	18.03	18.03
アンカマイド502	36.84	36.84	36.84
イソホロンジアミン	1.80	1.80	-
レオロシールPM-20L	1.20	1.20	1.20
硬化剤合計	59.5	59.5	59.5
主剤硬化剤合計	179	179	179

【 0 0 3 4 】

【表 2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ビスフェノールAジグリシジレート	100.00	91.05	91.06	90.20	90.20
ビスフェノールFジグリシジレート	-	-	-	-	-
主剤 カネエース MX-154	-	14.91(5.96)	14.89(5.95)	16.34(6.54)	16.34(6.54)
IPU-22G	11.24	11.90	11.9	11.79	11.79
レオロシールPM20L	1.12	1.19	1.19	1.18	1.18
主剤合計	112.4	119.1	119.0	119.5	119.5
硬化剤 アンカミンK-54	1.56	1.57	-	2.19	1.98
ATBN1300X16	17.03	-	18.03	29.48	39.30
アンカマイド502	34.80	46.59	36.48	42.94	34.19
イソホロンジアミン	1.70	1.71	1.81	2.41	1.81
レオロシールPM-20L	1.14	1.14	1.20	1.60	1.32
硬化剤合計	56.2	51.0	59.5	78.6	78.6
主剤硬化剤合計	169	170	179	198	198

【 0 0 3 5 】

【表 3】

	実施例1	実施例2	実施例3
主剤粘度(Pa·s)	13.6	6	13
硬化剤粘度(Pa·s)	11.3	13	11
硬化性(時間)	8	8	8
接着強度(N/mm)	4.3	4.26	3.82

【 0 0 3 6 】

【表 4】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
主剤粘度(Pa·s)	10.5	13	13	13	13
硬化剤粘度(Pa·s)	13	0.5	11	18	43
硬化性(時間)	8	8	10	8	8
接着強度(N/mm)	3.1	1.86	4.01	4.13	4.53

10

20

30

40

50

10

20