

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5580344号
(P5580344)

(45) 発行日 平成26年8月27日 (2014. 8. 27)

(24) 登録日 平成26年7月18日 (2014. 7. 18)

(51) Int. Cl.		F I
C09J 163/00	(2006.01)	C09J 163/00
C09J 11/06	(2006.01)	C09J 11/06
C09J 11/08	(2006.01)	C09J 11/08
C09J 109/00	(2006.01)	C09J 109/00
C09J 183/04	(2006.01)	C09J 183/04

請求項の数 1 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-552150 (P2011-552150)
(86) (22) 出願日	平成22年2月25日 (2010. 2. 25)
(65) 公表番号	特表2012-518717 (P2012-518717A)
(43) 公表日	平成24年8月16日 (2012. 8. 16)
(86) 国際出願番号	PCT/US2010/025345
(87) 国際公開番号	W02010/099281
(87) 国際公開日	平成22年9月2日 (2010. 9. 2)
審査請求日	平成25年2月19日 (2013. 2. 19)
(31) 優先権主張番号	09153592.2
(32) 優先日	平成21年2月25日 (2009. 2. 25)
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)

(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	100099759 弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人	100173107 弁理士 胡田 尚則

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 広い温度範囲にわたって高い機械的強度を有するエポキシ接着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硬化性接着剤の前駆体組成物であって、前記前駆体組成物が、互いに分離されているパート(A)及びパート(B)という2つのパートを含み、

前記パート(B)が、

(i) 1つ以上のエポキシ樹脂を含み、

前記パート(A)が、

(ii) 脂環式アミンを含む第1の硬化剤と、前記第1の硬化剤とは異なる直鎖脂肪族アミンを含む第2の硬化剤との、少なくとも2つの硬化剤の組み合わせを含み、

前記前駆体組成物が、パート(A)若しくはパート(B)のいずれか一方、又はパート(A)とパート(B)との両方に、

(iii) 第1のコアシェルポリマー強靱化剤と、

(iv) 第2のコアシェルポリマー強靱化剤と、

(v) $0.5 \sim 500 \mu\text{m}$ の粒径を有する粒子から選択される充填材と、

を更に含み、

前記第1のコアシェルポリマーはシリコンポリマー又はコポリマーを含むコアを有し、そして前記第2のコアシェルポリマーはジエンポリマー又はコポリマーを含むコアを有する、前駆体組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

【 0 0 0 1 】

以下の開示は、エポキシ系接着剤組成物、特に広い温度範囲にわたって高い機械的強度を示すエポキシ系接着剤組成物に関する。かかる接着剤は、例えば、自動車又は航空機における補修材として等、構造組立品において有用である。本開示は、また、前記接着剤の調製プロセス、及び前記接着剤の用途に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

構造用接着剤は、機械的締結具に相当する機械的強度で材料を結合させることができる接着剤組成物である。構造用接着剤を使用して、ナット及びボルト、ネジ及びリベット等の溶着又は機械的締結といった従来の接合技術を置き換えたり又は補完したりすることができる。特に、輸送機器産業においては、構造接着剤は機械的締結具の軽量支持体、又は更には代替物を提示できる。

10

【 0 0 0 3 】

エポキシ樹脂組成物は、その良好な接着及び機械的特性が長い間知られており、結合剤として広く用いられてきた。これら組成物の多くは、潜在的硬化剤（例えば、ジシアンジミド、酸無水物、又は芳香族アミン、例えば、ジアミノジフェニルスルホン等）を含有し、接着剤組成物を硬化させるために高温を必要とする。かかる接着剤系は、「一成分型系」と呼ばれる。より反応性の高い硬化剤を含む他のエポキシ接着剤製剤は、低温で硬化することができる。かかる系は、早すぎる架橋を避けるためにエポキシ樹脂の少なくとも大部分が硬化剤とは分離した状態で保持されているので、「二成分型系」と呼ばれる。接着剤を塗布するときには2つの部分を混合し、硬化反応を開始させる。

20

【 0 0 0 4 】

例えば、自動車、航空機、又は船舶の構成要素又は部品を結合させるため等、輸送機関用途で構造用接着剤として用いられるとき、エポキシ樹脂は、室温だけでなく、高温及び低温でも良好な機械的特性を維持することが必要とされる。硬化系は、また、コストを抑えるために比較的低温において硬化性であることが好ましい。

【 0 0 0 5 】

米国特許出願公開第2007/0293603A1号では、エポキシ樹脂を含有するパート(A)とポリアミン及び可撓性ポリアミドを含むパート(B)とを含む低温硬化性エポキシ接着剤組成物が、室温及びそれ以上(73°F(23)及び180°F(82))において良好な結合強度を有すると報告されている。

30

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

しかし、構造用接着剤として用いられるとき、氷点を下回る温度を含む広い温度範囲にわたる良好な機械的結合強度が必要とされる。例えば、飛行機は、高い高度において-55もの低温に曝される場合がある。また、自動車は、世界中の様々な地域において厳しい気候条件で低温に曝される場合がある。航空機又は自動車の部品は、また、高温に曝される場合もある。したがって、0 を大きく下回る温度、及び室温、及び高温において、良好な機械的強度(特に、良好な結合強度)を有する構造用接着剤組成物を提供することが必要とされている。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

特定の構造用接着剤製剤が、氷点上下の広い温度範囲にわたって良好な結合強度を提供することが、今では判明している。かかる接着剤製剤は、80 という低温で硬化することができる。

【 0 0 0 8 】

以下に、硬化性接着剤の前駆体組成物であって、前記前駆体組成物が、互いに分離されているパート(A)及びパート(B)という2つのパートを含み、前記パート(B)が、

50

(i) 1つ以上のエポキシ樹脂を含み、
前記パート (A) が、
(i i) 脂環式アミンを含む第 1 の硬化剤と、前記第 1 の硬化剤とは異なる直鎖脂肪族アミンを含む第 2 の硬化剤との、少なくとも 2 つの硬化剤の組み合わせを含み、
前記前駆体組成物が、パート (A)、パート (B)、又はパート (A) とパート (B) との両方に、
(i i i) 第 1 のコアシェルポリマー強靱化剤と、
(i v) 第 2 のコアシェルポリマー強靱化剤と、
(v) 約 0 . 5 ~ 約 5 0 0 μ m の粒径を有する粒子から選択される充填材、とを更に含む、前駆体組成物を提供する。

10

【 0 0 0 9 】

また、

(i) エポキシ樹脂と直鎖脂肪族アミン及び脂環式アミンとの反応生成物、
(i i) 第 1 のコアシェルポリマー強靱化剤、
(i i i) 第 2 のコアシェルポリマー強靱化剤、
(i v) 約 0 . 5 ~ 約 5 0 0 μ m の粒径を有する粒子から選択される充填材を含む、接着剤組成物を提供する。

【 0 0 1 0 】

更に、上記接着剤組成物を含む物品を提供する。

【 0 0 1 1 】

別の態様では、飛行機若しくは自動車の部品を結合させるため、又は飛行機若しくは自動車に部品を結合させるための上記接着剤組成物の使用を提供する。

20

【 0 0 1 2 】

更に別の態様では、上記前駆体組成物の 2 つのパートを組み合わせることで接着剤組成物を形成する工程と、前記接着剤組成物を第 1 の基材に塗布する工程と、前記第 1 の基材と接合させる第 2 の基材を前記接着剤組成物上に置く工程と、前記接着剤組成物を硬化させる工程とを含む、部品を接合させる方法を提供する。

【 0 0 1 3 】

更なる態様では、

上記 2 つのパートの前駆体組成物を提供することと、
前記前駆体組成物の 2 つのパートを組み合わせることで、接着剤組成物を形成する工程と、
前記接着剤組成物を硬化させる工程と、を含み、
硬化した組成物が、アルミニウム基材上の 1 5 0 μ m のボンド厚について D I N 2 2 4 3 - 2 (2 0 0 5) に従って測定したとき、 - 5 5 、 2 3 、及び 9 0 において少なくとも 8 0 N の剥離強度を有するような量で前記 2 つのパートの前駆体組成物の成分が存在する、接着剤組成物の作製方法を提供する。

30

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 4 】

本開示の実施形態を詳細に説明するのに先立ち、本開示はその用途において以下の説明文に記載される構成の細部及び要素の配置に限定されない点は理解されるべきである。本発明には他の実施形態が可能であり、本発明は様々な方法で実施又は実行することが可能である。又、本明細書で使用される専門語及び専門用語は、説明目的のためであり、限定するものと見なされるべきではないことが理解されるべきである。「からなる」の使用とは対照的に、本願における「含む」、「含有する」、「備える」、又は「有する」及びその変化形の使用は、これらの語の後に列記される要素及びその均等物に加えて更なる要素を包含することを意味する。「 a 」又は「 a n 」の使用は、「 1 つ以上」を包含することを意味する。本明細書に列挙される任意の数値範囲は、その範囲のより少ない値からより多い値までの全ての値を含むことを意図する。例えば、 1 % ~ 5 0 % の濃度範囲は、略記であり、例えば、 2 %、 4 0 %、 1 0 %、 3 0 %、 1 . 5 %、 3 . 9 % 等の 1 % と 5 0 % との間の値を明示的に開示することを意図する。

40

50

【 0 0 1 5 】

本明細書に開示される接着剤製剤は、組み合わせられたときに硬化性接着剤組成物を提供する2つのパートの前駆体制剤である。前駆体組成物の第1のパートであるパート(A)は、エポキシ樹脂を架橋することができる硬化剤を含有し、前駆体組成物の第2のパートであるパート(B)は、パート(A)の硬化剤により硬化され得るエポキシ樹脂を含有する。

【 0 0 1 6 】

用語「固体」又は「液体」は、周囲条件(20、1 bar(100 kPa))を参照する。

【 0 0 1 7 】

粒径は、数平均である。実質的に球形のみである粒子の場合、粒径は、粒子の2つの主軸(最長直交軸)の長さを加算し、それを2で除算することにより決定される。「実質的に球形」とは、1本又は全ての主軸(x、y、又はz軸)が、完全な球を形成するために必要な長さから最高50%、好ましくは最高25%まで逸脱してよいことを意味する。

【 0 0 1 8 】

エポキシ樹脂：

エポキシ樹脂は、1つ以上のエポキシ官能基を有するポリマーである。排他的ではないが典型的には、そのポリマーは、エポキシ官能基を有するモノマーから誘導される繰り返し単位を含むが、エポキシ樹脂はまた、例えば、エポキシ基でコーティングされたか修飾された有機ポリマー粒子、又はエポキシ基含有ポリマーでコーティングされたか当該ポリマーに分散されたか若しくは当該ポリマーで修飾された粒子、を含有するシリコン系ポリマーを含む場合がある。エポキシ官能基により、樹脂が架橋反応を受けることができる。エポキシ樹脂は、少なくとも1、1超、又は少なくとも2つの平均エポキシ官能基を有し得る。

【 0 0 1 9 】

エポキシ樹脂は、芳香族、脂肪族、脂環式、又はこれらの混合物であり得る。好ましくは、エポキシ樹脂は、グリシジル又はポリグリシジルエーテル型の部分を含有する。かかる部分は、例えば、ヒドロキシル官能基(例えば、二価若しくは多価フェノール、又はポリオールを含む脂肪族アルコールであるが、これらに限定されない)とエピクロロヒドリン官能基との反応により得ることができる。本明細書において言及するとき、二価フェノールは、芳香環に結合している少なくとも2つのヒドロキシ基(「芳香族」ヒドロキシ基とも呼ばれる)を含有するフェノール、又は少なくとも2つのヒドロキシ基が芳香環に結合している場合のフェノールである。これは、ヒドロキシル基が、ポリフェノールの同じ環に、又は各ポリフェノールの異なる環に結合できることを意味する。したがって、用語「二価フェノール」は、2つの「芳香族」ヒドロキシ基を含有するフェノール又はポリフェノールに限定されるものではなく、多価フェノール、即ち、2つ超の「芳香族」ヒドロキシ基を含有する化合物も包含する。有用な二価フェノールの例としては、レゾルシノール、カテコール、ヒドロキノン、及びp, p'-ジヒドロキシジベンジル、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、並びにジヒドロキシジフェニルメタン、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-プロピレンフェニルメタン、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の2, 2'、2, 3'、2, 4'、3, 3'、3, 4'、及び4, 4'異性体を包含するポリフェノールが挙げられる。

【 0 0 2 0 】

好ましいエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、及び

10

20

30

40

50

これらの組み合わせ等が挙げられるが、これらに限定されない、二価又は多価フェノールのグリシジルエーテル又はポリグリシジルエーテルを含有するか、又はからなるエポキシ樹脂が挙げられる。上記芳香族エポキシ樹脂を用いることに代えて、又はそれに加えて、それらの完全に又は部分的に水素化されている誘導体（即ち、対応する脂環式化合物）を用いてもよい。

【0021】

好ましくは、エポキシ樹脂は、室温で液状であるエポキシ樹脂だけでなく、固体のエポキシ樹脂、又は樹脂粒子を用いてもよく、例えば、溶媒又は別の液状樹脂に溶解又は分散した、溶解形態で用いてもよい。

【0022】

市販のエポキシ樹脂の例としては、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル（例えば、Hexion Speciality Chemicals GmbH, Rosbach, Germanyから商標表記EPON 828、EPON 830、若しくはEPON 1001で入手可能、又はDow Chemical Coから商標表記D.E.R - 331若しくはD.E.R - 332で入手可能）；ビスフェノールFのジグリシジルエーテル（例えば、Dainippon Ink and Chemicals, Inc.から入手可能なEPICLON 830、又はDow Chemical Co, Schwalbach/Ts., Germanyから入手可能なD.E.R. - 354）；ジグリシジルエポキシ官能基を含有するシリコーン樹脂；難燃性エポキシ樹脂（例えば、Dow Chemical Co.から入手可能なDER 580、臭素化ビスフェノール型エポキシ樹脂）が挙げられ；他のビスフェノールに基づくエポキシ樹脂は、商標表記EPIKOTE（Hexion Speciality Chemicals, Rosbach, Germany）、D.E.N.（Dow Chemical Co, Schwalbach/Ts., Germany）、又はEPILOX（Leuna Epilox GmbH, Leuna, Germany）で市販されている。

【0023】

強硬化剤：

強硬化剤は、強硬化剤を含有せず（かかる比較研究における量の差は、エポキシ樹脂により構成される）、他の方法で同一処理した同組成物に比べて、硬化したエポキシ樹脂の強靭性を高めることができる、エポキシ樹脂以外のポリマーである。強靭性は、例えば、本明細書に提供される実施例の項に記載されるような、硬化した組成物のフローティングローラ剥離試験により測定することができる。

【0024】

本明細書に記載される前駆体組成物は、強硬化剤として2つ以上の異なるコアシェルポリマーを含有する。コアシェルポリマーの組み合わせは、例えば、フローティングローラ剥離強度及び/又は重なり剪断強度で表されるように、硬化した接着剤の低温、特に約0～約-60の温度範囲、より具体的には-55における機械的特性、特に機械的強度を高めると考えられる。

【0025】

コアシェルポリマーは、コアと呼ばれる内部とシェルと呼ばれる外部とを含有する構造を有する。コア及びシェルは、異なるポリマーで作製してもよい。コアシェルポリマーのコアは、ジエンのポリマー若しくはコポリマーを含んでも又はからなってもよく、これは前記ポリマー又はコポリマーが、2つの不飽和を有するオレフィンから誘導される繰り返し単位を含むことを意味する。かかるオレフィンの例としては、ブタジエン及びイソブタジエンが挙げられるが、これらに限定されない。コアシェルポリマーのコアは、また、低級アルキルアクリレート（例えば、最高20個の炭素原子を含有するアルキルアクリレート）から誘導される繰り返し単位を含むポリマー又はコポリマーを含み得る。かかるアルキルアクリレートの例としては、n-ブチル-、エチル-、イソブチル-、又は2-エチルヘキシルアクリレートが挙げられるが、これらに限定されない。コアシェルポリマーのコアは、また、シリコーン樹脂又はそのコポリマーを含み得る。コアシェルポリマーのコ

10

20

30

40

50

アはまた、前述のポリマーのうちの1つ以上の、スチレン又はスチレン誘導体との(with)のコポリマーを含み得る。かかるコポリマーの例としては、ブタジエン-スチレンコポリマーが挙げられるが、これらに限定されない。

【0026】

前駆体制剤は、例えばシリコンポリマー又はコポリマーを含むコアを有する第1のコアシェルポリマーと、例えばブタジエンポリマー若しくはコポリマー、又はブタジエン-スチレンコポリマー等であるがこれらに限定されないジエンポリマー若しくはコポリマーを含むコアを有する第2のコアシェルポリマーとを含有し得る。前駆体制剤はまた、例えばジエンポリマーを含むコアを有する第1のコアシェルポリマーと、ジエンポリマーを含む第2のコアシェルポリマーとを含有し得るが、第2のコアシェルポリマーは、第1のコアシェルポリマーとは化学的に異なり、例えば異なるジエンポリマー、又は異なるモノマー、又は異なるシェルの組成を有する。

10

【0027】

コアシェルポリマーのコアは、典型的には、エラストマーである。典型的には、低ガラス転移温度(T_g) (例えば、約-30未満、又は好ましくは約-50未満のT_g)を有する。

【0028】

コアシェルポリマーのシェルは、コアのポリマー、及び1つ以上の更なるコポリマーを含み得る。典型的なコポリマーとしては、不飽和オレフィン(例えば、エチレン、スチレン等のモノ不飽和オレフィンであるがこれらに限定されない)、オレフィンエステル(例えば、酢酸ビニル等であるがこれらに限定されない)、オレフィン酸(例えば、アクリレート、メタクリレート等であるがこれらに限定されない)、又はオレフィン性ハロゲン(例えば塩化ビニル等であるがこれらに限定されない)から誘導可能な繰り返し単位を含有するポリマーが挙げられる。

20

【0029】

シェルは、また、コアのポリマーを含有しなくてもよいが、不飽和オレフィン(例えば、エチレン、スチレン等のモノ不飽和オレフィンであるがこれらに限定されない)、オレフィンエステル(例えば、酢酸ビニル等であるがこれらに限定されない)、オレフィン酸(例えば、アクリレート、メタクリレート等であるがこれらに限定されない)、又はオレフィン性ハロゲン(例えば塩化ビニル等であるがこれらに限定されない)から誘導可能な繰り返し単位を含むポリマー又はコポリマーを含有する。コアシェルポリマーは、エポキシ樹脂又は硬化剤と反応できる反応基を有してもよく、有しなくてもよい。反応基は、例えば、モノマーとしてグリシジルメタクリレートを用いることによりシェルに導入することができるグリシジルエーテル基等のエポキシ基を含み得る。本発明の実施形態では、コアシェルポリマーは、エポキシ基及び/又はアミン基等の、製剤に含まれるエポキシ樹脂又は硬化剤と反応できる反応基を含有しない。

30

【0030】

コアシェルポリマーは、例えば、特定の粒径が生じるまでモノマーを重合させることにより調製することができる。次いで、例えば、シェルがその粒子の周りで重合するように、モノマー供給を交換することにより、重合を変更させる。或いは、シェルは、コアにグラフトするかまたは架橋反応により導入することができる。コアシェルポリマーを作製する方法の例は、例えば、米国特許第5,186,993号(Halden-Alberton及びWills)、及び米国特許第4,315,085号(Ozari及びBarabas)、又は欧州特許出願第1,632,533号(Katsumi及びMasakuni)に見出すことができ、これらは全て参照することにより本明細書に組み込まれる。

40

【0031】

コアシェルポリマーは、固体であり得る。コアシェルポリマーは、微粒子物質であり得る。コアシェルポリマーは、約20nm~約4,000nm、又は約50nm~約500nmの平均粒径(数平均)を有し得る。第1及び第2のコアシェルポリマーは、同じ又は

50

異なる粒径範囲を有し得る。粒径は、光回折又は電子顕微鏡により測定することができる。

【0032】

コアシェルポリマーは、幾つかのガラス転移温度を有し得る（コア及びシェルは、化学的に異なってもよい）。本明細書に提供される組成物は、好ましくは、約 - 30 未満、又は約 - 50 未満の少なくとも1つのガラス転移温度（Tg）を有する少なくとも1つのコアシェルポリマーを含有し、更により好ましくは約 - 50 未満又は更には約 - 70 未満の少なくとも1つのTgを有する第1と第2のコアシェルポリマーの両方を含有する。

【0033】

幾つかの実施形態では、コアシェルポリマーの少なくとも1つは、ブタジエン、ブタジエンとスチレン、又はブタジエンとスチレンとメタクリレートから誘導可能な繰り返し単位を含有する。幾つかの実施形態では、前駆体組成物は、シリコーンポリマー又はコポリマーを含む1つのコアシェルポリマーを含有する。他の実施形態では、前駆体組成物は、ブタジエンから誘導可能な繰り返し単位を含むコアシェルポリマーと、シリコーンポリマー又はコポリマーを含むコアシェルポリマーとを含有する。

【0034】

コアシェルポリマーは、例えば、商標表記GENIOPERL（Wacker Chemie, Munich, Germany製のシリコーン系コアシェルポリマー）、ALBIDUR（Nanoresins, Geesthacht, Germany製のシリコーン系コアシェルポリマー）、PARALOID EXL（Rohm and Haas, Philadelphia, PA, USA製のメタクリレート-ブタジエン-スチレンコアシェルポリマー）、又はKANE ACE MX（Kaneka, Brussels, Belgium製）で市販されている。市販のコアシェルゴム製品の大部分は、幾らかの量のエポキシ樹脂に分散しており、エポキシ当量は供給元により示されている。このエポキシ樹脂が導入される量は、前駆体組成物を作製するとき、及びエポキシ：ハードナー（硬化剤）比を調整するときを考慮しなければならない。

【0035】

コアシェルポリマーの組み合わせに加えて、組成物は、更に強靭化剤も含有してよい。かかる強靭化剤は、ブタジエン又はイソブタジエンから誘導される繰り返し単位を含有する液状ゴムを含む。液状ゴムは、ホモ又はコポリマー、例えば、アクリレートコポリマーであってよい。具体例としては、液状のブタジエンアクリロニトリルゴムが挙げられる。かかる液状ゴムは、例えば、アミン終端ゴム（ATBN）若しくはカルボキシレート終端ゴム（CTBN）、又は遊離エポキシ基若しくはメタクリレート末端基を含有する液状ゴム等、反応性末端基を含有してもしなくてもよい。ゴムは、ポリマーがエラストマーであることを意味する。液状ブタジエンゴムの添加は、硬化した接着剤の高温、特に90、120、又は更には135の温度における機械的強度を改善すると考えられる。液状ブタジエンゴムは、例えば、Nanoresins AG, Geesthacht, Germanyから商標表記HYPROで市販されている。

【0036】

硬化剤系：

本発明において好適な硬化剤は、エポキシ樹脂を架橋（硬化）することができる化合物である。本発明に係る好適な硬化剤は、一級又は二級アミンである。硬化剤系は、第1のアミン硬化剤と、第1の硬化剤とは化学的に異なる第2のアミン硬化剤とである、2つのアミン硬化剤を含む。

【0037】

第1のアミン硬化剤は、脂肪族、直鎖又は分岐鎖の、一級又は二級アミンである。第1のアミン硬化剤は、以下の一般構造を有し得る：

【0038】

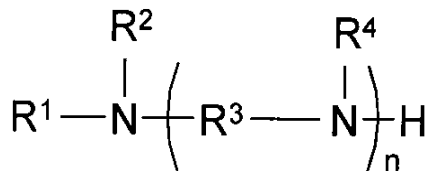
10

20

30

40

【化1】



【0039】

10

(式中、

残基 R^1 、 R^2 、及び R^4 は、互いに独立して、水素、又は約 1 ~ 15 個の炭素原子を含有する炭化水素（アルキル等）、又はアルコキシ、又はポリオキシアリル残基を表すことができ、 R^3 は、好ましくは、約 1 ~ 15 個の炭素原子を含有する炭化水素、アルキルエーテル、又はポリエーテルアルキル残基を表し、より好ましくは、 R^3 は、ポリエーテルアルキル残基であり、好ましくは、残基 R^1 、 R^2 、及び R^4 は、アミンが少なくとも 1 又は 2 個の一級アミン基を含有するように選択され、

n は、1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は 1 ~ 10 の整数である）。

【0040】

20

R^3 がアルキルである好適な硬化剤の例としては、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、プロピレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、ヘキサエチレンヘプタミン、ヘキサメチレンジアミン、2 - メチル - 1, 5 - ペンタメチレンジアミン等が挙げられる。

【0041】

好ましくは、第 1 の硬化剤は、1 又は 2 又はそれ以上の一級アミン部分を有するポリエーテルアミンである。ポリエーテルアミンは、1、2、3、4、5、若しくは 6 個、又は 1 ~ 12 個、又は 1 ~ 6 個のカテナリーエーテル酸素原子を有し得る。好適なポリエーテルアミンとしては、ポリプロピレンオキシド又はポリエチレンオキシドから誘導され得るものが挙げられる。好適なポリエーテルアミンは、Huntsman Chemicals から商標表記 JEFFAMINE で市販されているもの、又は例えば BASF, Ludwigshafen Germany から市販されている TTD (4, 7, 10 - トリオキサトリデカン - 1, 13 - ジアミン) である。

30

【0042】

第 2 の硬化剤は、脂環式アミンである。脂環式アミンは、本明細書で使用するとき、アミンが 1 個又は 1 個超の脂環式残基を含有することを意味する。脂環式アミンは、好ましくは、一級アミンであり、少なくとも 1 つの一級アミン基を含有する。より好ましくは、脂環式残基は、1 個以上の一級アミン基（例えば、 $-NH_2$ 基）を含有する。脂環式アミンの典型的な例としては、1 又は 2 個のシクロヘキシル、シクロヘプチル、若しくはシクロペンチル残基、又はこれらの組み合わせを含有する一級アミンが挙げられる。脂環式残基は、典型的には、アミン基に対して -、又は - 位に存在する（- 位は、アミンに直接結合していることを意味し、- 位は、- 位に隣接する位置を意味する）。脂環式アミン硬化剤の具体例としては、メチレンジシクロヘキシルアミン、メチル又はジメチルメチレンジシクロヘキシルアミン、イソホロンアミン又はジアミンが挙げられる。好適な脂環式アミン硬化剤は、Airproduct and Chemical Inc, Allentown, PA, USA から商標表記 ANCAMINE 2264、ANCAMINE 2280、ANCAMINE 2286 で、又は BASF, Ludwigshafen, Germany から商標表記 BAXXODUR EC331 で市販されている。

40

【0043】

上記第 1 及び第 2 のアミン硬化剤の組み合わせは、硬化した接着剤組成物の約 0 ~ 約 55 の温度範囲、又は特に - 55 における機械的強度（例えば、フローティングロ

50

ーラ剥離強度及び/又は重なり剪断強度として表される)を改善すると考えられる。脂環式アミンの存在は、硬化した組成物の、例えば120又は更には135等の高温における機械的強度を高める。上記第1及び第2のアミン硬化剤は、典型的には、当量(即ち、そのアミン含量)により約3:2~約2:3の量で用いることができる。

【0044】

充填材:

充填材としては、タルク、コールドール、カーボンブラック、織物繊維、ガラス繊維、アラミドパルプ、ホウ素繊維、炭素繊維、層状ケイ酸塩若しくは層状粘土(例えば、雲母、ベントナイト、ウォラストナイト、カオリン等)、リン酸塩、シリカ、無機若しくは有機微粒子又はビーズ、又はこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。充填材が粒子であり、繊維ではない場合、硬化した組成物の機械的強度は、室温において改善することができる。具体的には、充填剤粒子は、非晶質シリカ、金属粒子若しくは粉末、アルミニウム水和物、又はガラス球から選択される。粒子は、好ましくは球形、又は実質的に球形の粒子であり得る。充填剤粒子は、約0.5~約500 μ m、又は約1~約50 μ mの粒径を有し得る。好ましくは、充填剤粒子の大部分は、約0.8~約100 μ m、又は約5~約50 μ mの平均粒径を有する。充填剤粒子としては、シリカ粒子、特に非晶質(非中空)シリカ粒子、中空シリカ粒子(中空ガラス微小球)、金属粒子、又はアルミニウム水和物粒子が挙げられる。上記シリカ粒子は、硬化した組成物の高温、特に135の温度における機械的強度を更に改善し得ることが見出されている。好ましい充填剤粒子としては、熔融シリカが挙げられる。幾つかの実施形態では、組成物は、例えば、熔融シリカ及び中空ガラス微小球等の非晶質シリカ粒子を含有する。非晶質シリカ粒子の存在は、硬化した接着剤組成物の高温、例えば約120~約135の温度範囲における機械的強度を改善すると考えられる。

【0045】

熔融シリカは、例えば、Mincoco Inc., Midway, USAから商標表記MINCILで入手可能である。中空ガラス微小球は、3M Company, St. Paul, MN, USAから商標表記MICROBUBBLESとして入手可能である。

【0046】

前駆体組成物は、硬化時に望ましい機械的強度が得られるような量で、上述の成分を含有する。上述の成分を用いることにより、以下の特性のうち1つ以上又は全てを有する硬化した接着剤を調製することができる:

a) 150 μ mの厚さのボンドラインを用いたとき(DIN EN 2243-2(2005)に従って測定したとき)、-55で少なくとも80N/25mmの、アルミニウム基材上におけるフローティングローラ剥離強度を有する硬化した接着剤;

b) 150 μ mの厚さのボンドラインを用いたとき(DIN EN 2243-2(2005)に従って測定したとき)、23で少なくとも135N/25mmの、アルミニウム基材上におけるフローティングローラ剥離強度を有する硬化した接着剤;

c) 150 μ mの厚さのボンドラインを用いたとき(DIN EN 2243-2(2005)に従って測定したとき)、90で少なくとも50N/25mmの、アルミニウム基材上におけるフローティングローラ剥離強度を有する硬化した接着剤;

d) 150 μ mの厚さのボンドラインを用いたとき(DIN EN 2243-2(2005)に従って測定したとき)、135で少なくとも20N/25mmの、アルミニウム基材上におけるフローティングローラ剥離強度を有する硬化した接着剤;

e) 特性a)及びb)、又はa)、b)、及びc)を有する硬化した接着剤;

f) -55、23、及び90で少なくとも80N/25mmの、アルミニウム基材上におけるフローティングローラ剥離強度を有する硬化した接着剤;

g) 150 μ mの厚さのボンドラインを用いたとき(DIN EN 2243-2(2005)に従って測定したとき)、-55、23、90で少なくとも80N/25mm、及び135で少なくとも20N/25mm、好ましくは少なくとも60N/25mmの、アルミニウム基材上におけるフローティングローラ剥離強度を有する硬化した接

10

20

30

40

50

着剤。

【 0 0 4 7 】

接着剤は、80 に2時間曝露することにより硬化することができる。

【 0 0 4 8 】

典型的には、接着剤組成物は、パート(B)の成分の総量を100%として、パート(B)に、40~80重量%のエポキシ樹脂、10~40重量%のコアシェル剤、5~30重量%の充填材を含有する前駆体組成物から調製される。

【 0 0 4 9 】

典型的には、前駆体のパート(A)は、成分の総量を100%として、60~95%の硬化剤、及び2~10%の充填材を含有する。

10

【 0 0 5 0 】

アミン硬化剤の量は、典型的には、上記のように選択される。

【 0 0 5 1 】

組成物は、パート(B)、パート(A)、又は両方に、ブタジエンから誘導される繰返し単位を含む液状ポリマー(液状ブタジエンゴム)を5~40重量%の量で更に含有してもよい。液状ブタジエンゴムが反応性である場合、即ち、例えばアミン終端ブタジエンゴム等硬化反応に関与し得る末端基を有する場合、それらは、硬化剤と共にパート(A)組成物に存在することが好ましい。

【 0 0 5 2 】

組成物は、少量の他の成分、典型的には、パート(A)に最高20%若しくは最高10%、又はパート(B)に最高15%若しくは最高10%の、上記成分の種類以外の成分を更に含有してもよい。

20

【 0 0 5 3 】

硬化性接着剤組成物を調製するために、パート(A)とパート(B)を混合する。接着剤を作製するために用いられるパート(A)とパート(B)との比は、好ましくは、それぞれエポキシ基含量及びアミン含量に基づく当量により決定される。パート(A)とパート(B)は、約1:1の(アミン含量とエポキシ含量との)当量比で、好ましくはパート(A)が(少し)過剰に混合される。

【 0 0 5 4 】

組成物は、組成物を最適化させるために、又は組成物を特定の用途に適応させるために、他の成分を更に含有してもよい。これら成分の最適な量は、慣用の実験方法により確認することができる。

30

【 0 0 5 5 】

他の成分：

組成物は、反応性希釈剤、顔料、難燃剤、酸化防止剤、接着促進剤、チキソトロップ剤、上述の充填剤粒子以外の充填材、二次硬化剤、触媒等の補助剤を更に含んでもよい。

【 0 0 5 6 】

反応性希釈剤及びチキソトロップ剤は、接着剤組成物の流動特性を制御するために添加してもよい。

【 0 0 5 7 】

チキソトロップ剤は、組成物が水のような稠度又は粘度を有することを防ぐために、組成物に添加される。チキソトロップ剤は、典型的には、50nm未満の粒径を有する微粒子物質である。好ましいチキソトロップ剤としては、ヒュームドシリカが挙げられる。チキソトロップ剤は、Cabot, Schwalbach im Taunus, Germanyから商標表記Cab-O-Silで、又はDegussa Evonik GmbH, Frankfurt, Germanyから商標表記Aerosilで市販されている。チキソトロップ剤は、パート(A)、パート(B)、又は両方に存在してよい。典型的には、チキソトロップ剤は、パート(A)、パート(B)、又は両方に、最高5重量%、又は最高10重量%の量で存在してよい。

40

【 0 0 5 8 】

50

反応性希釈剤は、エポキシ含有モノマー分子である。好ましくは、反応性希釈剤は、飽和又は不飽和の環状骨格を有する。好ましい反応性末端エーテル部分としては、グリシジルエーテルが挙げられる。好適な希釈剤の例としては、レゾルシノールのジグリシジルエーテル、シクロヘキサン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が挙げられる。市販の反応性希釈剤は、例えば、Hexion製「Reactive Diluent 107」、又はAir Products and Chemical Inc, Allentown, PA, USA製「Epodil 757」である。

【0059】

顔料としては、酸化第二鉄、れんが粉、カーボンブラック、酸化チタン等を含む無機又は有機顔料を挙げることができる。

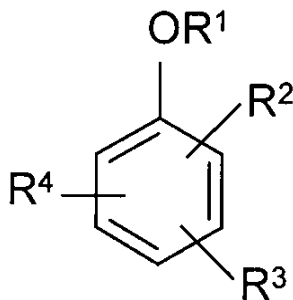
10

【0060】

二次硬化剤としては、イミダゾール、イミダゾール塩、イミダゾリン、又は以下の式の構造を有するものを含む芳香族三級アミンが挙げられる：

【0061】

【化2】



20

【0062】

(式中、

R¹ は、H又は例えばメチル若しくはエチルなどのアルキル、好ましくはメチルであり

;

R² はCHNR⁵R⁶であり、

R³及びR⁴は、互いに独立して、存在しても、存在しなくてもよく、存在する場合には、R³及びR⁴はCHNR⁵R⁶であり；

R⁵及びR⁶は、互いに独立して、アルキル、好ましくはCH₃又はCH₂CH₃である)。

30

【0063】

二次硬化剤の例は、Air Products and Chemicals Inc. から商標表記ANCAMINEで市販されているトリス-2,4,6-(ジメチルアミノメチル)フェノールである。

40

【0064】

組成物は、所望により、硬化反応を促進させるための金属塩触媒を含有してもよい。本発明の組成物内において実施可能な好適な触媒としては、アニオンが、硝酸塩、ヨウ化物、チオシアネート、トリフレート、アルコキシド、過塩素酸塩、及び硝酸塩、ヨウ化物、チオシアネート、トリフレートを含むスルホネートから選択される、第I族金属塩、第II族金属塩又はランタノイド塩が挙げられ、それらの水和物を含むスルホネートが好ましい。好ましい第I族金属(カチオン)は、リチウムであり、好ましい第II族金属はカルシウム及びマグネシウムであり、カルシウムが特に好ましい。したがって、好ましい触媒塩は、硝酸ランタン、ランタントリフレート、ヨウ化リチウム、硝酸リチウム、硝酸カル

50

シウム及びそれらの対応する水和物である。一般に、触媒量の塩が用いられる。大部分の用途について、触媒は、全組成物の全重量を基準にして、約 0.05 ~ 3.0 重量部未満で使用されるであろう。典型的には、約 1 : 1 ~ 約 3 : 1 である金属塩触媒対二次硬化剤の重量比を使用してもよい。

【 0 0 6 5 】

接着剤組成物は、任意の好都合な技法により所望の基材に塗布することができる。接着剤組成物は、必要に応じて、冷たい状態で又は温かい状態で塗布することができる。接着剤組成物は、押し出すことにより塗布することができる、又はコーキングガン等の機械的塗布方法を用いて塗布することができる、又は基材上に貼り付けることにより塗布することができる。一般に、接着剤は、一方又は両方の基材に塗布される。接着剤が互いに結合される基材の間に位置するように基材を接触させる。塗布後、硬化剤がエポキシ樹脂組成物の硬化を開始させる温度に組成物を加熱することにより構造用接着剤を硬化させる。一般に、この温度は、約 60 又は約 80 であってよい。

10

【 0 0 6 6 】

本発明の接着剤を用いて、木、金属、コーティングされた金属、アルミニウム、様々なプラスチック及び充填プラスチック基材、ガラス繊維等を含む様々な基材を互いに結合させることができる。1つの好ましい実施形態では、接着剤を用いて、飛行機部品同士の結合、又は部品の飛行機への結合を行う、即ち組成物は飛行機の補修材として用いられる。かかる部品は、鋼、コーティングされた鋼、亜鉛めっき鋼（電気亜鉛めっき鋼、溶融亜鉛めっき鋼、又は亜鉛 / 鉄（焼鈍）（galvaneal）コーティングされた鋼）、アルミニウム、コーティングされたアルミニウム、プラスチック、及び充填プラスチック基材であってよい。

20

【 0 0 6 7 】

本発明の特に好ましい構造用接着剤は、また、下記のような剥離試験方法で評価したとき、（硬化した際に）主に凝集破壊を示す。一般的に、構造用接着剤は、接着剤が分断され、接着剤の一部が結合した表面のそれぞれに接着したまま残る、凝集モードで破壊されることが望ましい。凝集破壊される結合は、「ロバスト」と呼ばれる。接着剤が分断され、接着剤の一部が基材の各表面に接着したまま残らない破壊モードは、「接着破壊モード」と呼ばれる。

【 0 0 6 8 】

以下の実施例は、本発明を説明するものであるが、発明の範囲を制限することを意図しない。すべての部及び百分率は、特に記載されていない限り、重量に基づく。

30

【 0 0 6 9 】

用いられる材料：

EPIKOTE 828 (Hexion Speciality Chemicals GmbH, Rosbach, Germany) : ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに基づくエポキシ樹脂。

【 0 0 7 0 】

PARALOID EXL 2600 (Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA / USA) :

コア / シェル構造を有するメタクリレート / ブタジエン / スチレンポリマー（エポキシ樹脂に分散していない白色粉末）。

40

【 0 0 7 1 】

TTD (BASF, Ludwigshafen, Germany) : 4, 7, 10 - トリオキサ - 1, 13 - トリデカン - ジアミン。

【 0 0 7 2 】

KANE ACE MX - 156 (Kaneka, Belgium) : エポキシ樹脂（ビスフェノールAのジグリシジルエーテル）中に分散しているブタジエン系コア / シェルポリマー（25重量%）。

【 0 0 7 3 】

50

KANE ACE MX - 257 (Kaneka, Belgium) : エポキシ樹脂 (ビスフェノールAのジグリシジルエーテル) に分散しているブタジエン系コア/シェルポリマー (37重量%)。

【0074】

CAB-O-SIL TS 720 (Cabot GmbH, Hanau, Germany)、ポリジメチルシロキサンポリマーで処理した疎水性ヒュームドシリカ。

【0075】

AEROSIL 200 (Evonik Industries, Frankfurt, Germany)、親水性ヒュームドシリカ。

【0076】

AEROSIL 202 (Evonik Industries, Frankfurt, Germany)、疎水性ヒュームドシリカ。

【0077】

ALBIDUR EP 2240 A (Nanoresins, Geesthacht, Germany)、シリコン系コアシェル強硬化剤 (エポキシ樹脂中に40重量%分散)。

【0078】

ANCAMINE 2264 (Airproducts and Chemicals, Allentown, PA, USA)、脂環式アミン硬化剤。

【0079】

ANCAMINE K54 (Airproducts and Chemicals, Allentown, PA, USA)、三級アミン。

【0080】

APYRAL 24 (Nabaltec GmbH Schwandorf, Germany)、アルミニウム三水和物。

【0081】

BAXXODUR EC 331 (BASF, Ludwigshafen, Germany)、脂環式アミン硬化剤。

【0082】

FILLEX 7-AE1 (Osthoff-Petrasch, Norderstedt, Germany)、修飾されたウォラストナイト、充填材。

【0083】

GENIOPERLS P52 (Wacker Chemie, Munich, Germany)、シリコン系コアシェル強硬化剤。

【0084】

HOP-Mix 2303-A0 (Osthoff-Petrasch, Norderstedt, Germany)、ガラス繊維、充填材。

【0085】

HOP-Plastothix (Osthoff-Petrasch, Norderstedt, Germany)、無機超極細繊維、充填材。

【0086】

HYPRO 1300x21 ATBN (Nanoresins, Geesthacht, Germany)、液状ニトリルブタジエンゴム、強硬化剤。

【0087】

KAOLIN W ultrafine (Erbsloh, Krefeld, Germany) ベントナイト、充填材。

【0088】

MINSIL SF 20 (Minco Inc, Midway, USA) 溶融シリカ。

【0089】

10

20

30

40

50

NANOMER I.E30 (Nanocor, Hoffmann Estates, USA)、修飾されたベントナイト、充填材。

【0090】

SILANE Z6040 (Dow Corning, Seneffe, Belgium)、接着促進剤。

【0091】

試験方法：

粒径：

粒径は、光回折又は電子顕微鏡により測定することができる。

【0092】

凝集強度（重なり剪断強度）：

重なり剪断強度は、クロスヘッド速度10mm/分にて引張試験機を使用し、DIN EN 2243-1(2005)に従って決定した。試験結果は、MPaで報告した。凝集強度は、硫酸クロムによりエッチングされたアルミニウム2024 T3被覆金属板上で測定した（70℃で15分間エッチング、浴の組成：27.5w/w H₂SO₄（密度1.82）、7.5w/w Na₂Cr₂O₇・2H₂O、65.0w/w脱塩H₂O、添加剤：0.5g/Lアルミニウム、1.5g/L CuSO₄・5H₂O）。

【0093】

設備：熱チャンバ(Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Germany)を備えるZwick/Roell Z050引張試験機。

【0094】

基材：上記のように硫酸クロムによりエッチングされたアルミニウム2024 T3被覆金属板(Rocholl GmbH, Aglasterhausen, Germanyから入手可能)の100×25×1.6mmのストリップ。

【0095】

試験用組立品の作製：スパチュラを使用して試験ストリップの一端に接着剤を塗布し、続いて処理済ストリップの端部を、未処理ストリップの端部と重なり合わせる。2つの端部を互いに押し付けて、10mmの重なりを形成した。次いで、スパチュラを用いて過剰な接着剤を除去した。重なり合ったストリップは、キャパシティバインダークリップを使用して、接着剤の端でクランプした。クランプした組立品を、周囲湿度で空気循環オープン内にて80℃で2時間硬化させた後、DIN EN 2243-1に従って重なり剪断試験に供した。

【0096】

接着強度（フローティングローラ剥離強度）：

接着強度は、硫酸クロムによりエッチングされたアルミニウム2024 T3被覆金属板上で測定した。フローティングローラ剥離強度は、クロスヘッド速度140mm/分にて作動する、熱チャンバ(Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Germany)を備えるZwick/Roell Z050引張試験機を用いて、DIN 2243-2(2005)に従って測定した。試験結果は、N/25mmで報告する。

【0097】

250×25×1.6mm及び300×25×0.5mmのアルミニウム2024 T3被覆金属板(Rocholl GmbH, Aglasterhausen, Germanyから入手可能)を、メチルエチルケトンに浸漬させることにより洗浄し、次いで、上記のようにFPLエッチングした。ストリップの組立中に拡張領域に接着剤が流れ込むのを避けるため、200mm×25mmのブランク領域を残して、ストリップをテフロン(登録商標)テープ(PTFEテープ; 3M 5490)でマスキングした。これにより、画定されたボンドラインを確保し、測定中に境界の明瞭な亀裂が生じる。試験接着剤を、スパチュラを用いて、1.6mmのストリップのブランク領域及び対応する0.5mm(mm)のストリップのブランク領域に塗布した。ストリップを相互に押しつけ、残留接着剤をスパチュラで除去した。組立品は、キャパシティバインダークリップを使用して、ボ

10

20

30

40

50

ンドラインの長さにわたって両面をクランプした。

【0098】

パート(A)の調製：

アミン硬化剤を80に加熱した。Ancamine K54を添加し、混合物を更に5分間攪拌した。3000rpmで高速ミキサ(DAC 150 FVZ Speedmixer, Hauschild Engineering, Germany)を用いて1分間攪拌しながら残りの成分を添加した。100を超えないように成分を少量ずつ添加した。

【0099】

パート(B)の調製：

エポキシ樹脂及び予め分散したコアシェル粒子を攪拌しながら23で混合した。予め分散していないコアシェルポリマー(Paraloid EXL 2600)を用いる場合、それを小分けして攪拌しながら15分間で添加した。更に30分間攪拌した後、混合物を80まで加熱し、90分間放置した。溶液を室温まで冷却した。次いで、残りの成分を添加し、(各々を23で添加した後3000rpmにて1分間攪拌しながら)高速ミキサ(DAC 150 FVZ Speedmixer, Hauschild Engineering)を用いて均質化させた。

【0100】

パート(A)とパート(B)の混合：

パート(A)とパート(B)とを高速度ミキサ内で3000rpmにて30秒間混合した。次いで、周囲湿度で空気循環オープン内にて2時間80で組成物を硬化させた。

【0101】

実験1~5

種々の強硬化剤を含有する組成物のフローティングローラ剥離強度を55で測定した。表1のパート(A)を表2の様々なパート(B)(B1~B5)と組み合わせることにより、硬化した組成物を得た。B1は、メタクリレート-ブタジエン-スチレンポリマーに基づくコアシェル強硬化剤を含有する組成物である。B2は、シリコン系コアシェル強硬化剤を含む組成物である。B3は、B1及びB2で用いられる強硬化剤の組み合わせを含有する。B4は、コアシェル強硬化剤と液状ブタジエン-ニトリルゴムに基づく強硬化剤との組み合わせを含む。B5は、2つのコアシェルポリマーの組み合わせを含む前駆体組成物である。パート(B)をパート(A)と組み合わせることにより、完成接着剤を調製した。A:Bの当量比が1.03:1.0となるようにパート(A)及びパート(B)を組み合わせた。

【0102】

【表1】

表1：パート(A)の組成

成分	重量%
TTD	78.32
Ancamine K54	13.50
Soudan Rouge 380	0.08
Aerosil 200	8.10
合計	100.00
当量	67.80

【0103】

【表 2】

表2：パート(B)の組成

成分重量%	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5
Epikote 828	71.21	46.53	62.38	72.10	48.76
Paraloid EXL2600	16.45		7.78	7.78	7.78
Albidur EP 2240		41.13	17.50		
Kane Ace MX-156					31.12
Hycar 1300X21 ATBN				7.78	
Silane Z6040	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59
Carb-O-sil TS720	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
Nanocor I. E. 30	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
当量	265.19	260.21	257.10	261.93	257.33

【 0 1 0 4 】

10

20

30

40

【表 3】

表 3：-55℃で実施したフローティングローラ剥離試験の結果

	実験 1 (A+B1)	実験 2 (A+B2)	実験 3 (A+B3)	実験 4 (A+B4)	実験 5 (A+B5)
平均	59.2	73.8	94.7	53.7	105.0
標準偏差	17.1	2.4	17.1	22.5	13.4
破壊モード	接着	凝集	凝集	凝集	凝集

10

20

30

【0105】

硬化したサンプルで得られたフローティングローラ剥離試験の結果は、-55℃における単一のコアシェルポリマー（実験 1、実験 2）、又は単一のコアシェルポリマーと別の強硬化剤（液状ブタジエンゴム、実験 4）との組み合わせに比べて、コアシェルポリマーの組み合わせ（実験 3、実験 5）では機械的強度が改善されることを示す。

【0106】

実験 6 ~ 11

コアシェル強硬化剤と様々な充填材との組み合わせを含有する組成物の室温におけるフローティングローラ剥離強度を調べた。上記のようにパート（A）とパート（B）とを組み合わせることにより、接着剤を調製した。試験した接着剤組成物は全て、表 4 に示すように構成されるパート（A）で作製した。（B）の組成を表 5 に示す。フローティングローラ剥離試験の結果を表 6 に示す。

40

【0107】

【表4】

表4：パート(A)の組成

成分	重量%
TTD	43.62
Ancamine 2264	44.31
Ancamine K54	7.52
Soudan Rouge 380	0.05
Aerosil 200	4.50
合計	100.00
当量	60.90

【0108】

【表 5】

表5：様々な充填材を含むパート（B）の組成

成分重量%	B3	B6	B7	B8	B9	B10
Epikote 828	62.38	62.38	62.38	62.38	62.38	62.38
Paraloid EXL 2600	7.78	7.78	7.78	7.78	7.78	7.78
Albidur EP 2240	17.50	17.50	17.50	17.50	17.50	17.50
Silane Z6040	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59
Cab-O-Sil TS720	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
Nanocor I. E. 30	10.0					
Kaolin W ultrafein	10.0					
Minsil SF20			10.0			
Filllex 7-AE1				10.0		
HOP-Plastothix					10.0	
Apyral 24						10.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
当量	257.1	257.1	257.1	257.1	257.1	257.1

【 0 1 0 9 】

10

20

30

40

【表 6】

表 6 : 23℃で実施したフローティングローラ剥離試験の結果

	実験6 (A+B3)	実験7 (A+B6)	実験8 (A+B7)	実験9 (A+B8)	実験10 (A+B9)	実験11 (A+B10)
平均	91.4	102.0	160.6	123.3	132.5	154.0
標準偏差	0.3	6.6	16.7	21.5	9.2	8.4
破壊モード	接着	接着	凝集	混合	混合	凝集

10

20

30

40

【0110】

表 6 に表される結果は、コアシェルポリマーの組み合わせを含有する接着剤組成物の室温における機械的強度が、粘土又は層状ケイ酸塩等の繊維又はシート状材料ではなく充填剤粒子を用いるときに増加できることを示す。

【0111】

実験 12

実施例 8 (実験 8、熔融シリカ充填材) 及び実施例 11 (実験 11、アルミニウム水和物充填材) の組成物を、高温 (135) における重なり剪断強度について測定した。表 7 及び 8 に示す結果は、両方の充填材は、室温及び高温で同程度であるが、高温 (135) における良好な機械的強度が、アルミニウム水和物充填材よりもシリカ充填材を用い

50

た方で得られことを示す。

【 0 1 1 2 】

【表 7】

表 7 : 2 3℃、9 0℃、及び1 3 5℃における実施例 8 の組成物を用いて実施した重なり剪断試験の結果

温度	2 3℃	9 0℃	1 3 5℃
平均	4 2 . 9	2 2 . 4	1 5 . 8
標準偏差	2 . 6	1 . 8	1 . 2
破壊モード	凝集	凝集	混合

10

【 0 1 1 3 】

【表 8】

表 8 : 2 3℃、9 0℃、及び1 3 5℃における実施例 1 1 の組成物を用いて実施した重なり剪断試験の結果

温度	2 3℃	9 0℃	1 3 5℃
平均	3 8 . 7	2 5 . 8	7 . 9
標準偏差	1 . 6	1 . 6	1 . 9
破壊モード	凝集	凝集	混合

20

【 0 1 1 4 】

実験 1 3

表 5 の前駆体組成物 B 7 と表 4 のパート (A) とを組み合わせるにより得られる接着剤を 8 0 で 2 時間硬化させた。サンプルのフローティングローラ剥離強度を - 5 5、2 3、9 0、及び 1 3 5 で測定したところ、- 5 5 ~ 9 0 の温度範囲にわたって非常に良好な機械的強度を示し、1 3 5 でさえも満足のいく機械的強度を示した。

【 0 1 1 5 】

【表 9】

表 9 : 実験 1 3 の硬化した組成物のフローティングローラ剥離強度

- 5 5℃における剥離強度 [N / 2 5 mm]	平均	1 1 1 . 0
	標準偏差	8 . 9
	破壊モード	凝集
2 3℃における剥離強度 [N / 2 5 mm]	平均	1 6 0 . 6
	標準偏差	1 6 . 7
	破壊モード	凝集
9 0℃における剥離強度 [N / 2 5 mm]	平均	1 7 9 . 8
	標準偏差	3 4 . 9
	破壊モード	凝集
1 3 5℃における剥離強度 [N / 2 5 mm]	平均	2 8 . 0
	標準偏差	5 . 6
	破壊モード	凝集

40

【 0 1 1 6 】

実験 1 4 ~ 1 6

表 5 の前駆体組成物 B 7 と表 1 0 に示す様々なパート (A) とを組み合わせることによ

50

り得られる接着剤を 80 で 2 時間硬化させた。 - 55 、 23 、 及び 90 におけるサンプルのフローティングローラ剥離強度を測定した。表 1 1 に示す結果は、硬化剤の組み合わせが、単一の硬化剤の使用に比べて機械的強度を改善することを示す。

【 0 1 1 7 】

【表 1 0】

表 1 0 : 実験 1 4 ~ 1 6 におけるパート (A) の組成

成分	A 1 [重量%]	A 2 [重量%]	A 3 [重量%]
TTD	43.62	30.22	0.0
Ancamine 2264	44.31	61.44	94.74
Ancamine K54	7.52	5.21	5.26
Soudan Rouge 380	0.05	0.05	0.05
Aerosil 200	4.50	4.50	0.0
合計	100.00	100.00	100.00
当量	60.90	58.60	56.34
当量比TTD/Ancamine 2264	1:1	1:2	測定不可

【 0 1 1 8 】

10

20

30

40

【 表 1 1 】

表 1 1 : 実験 1 4 ~ 1 6 の硬化した組成物のフローティングローラ剥離強度

	実験 1 3 (B7+A1)	実験 1 4 (B7+A2)	実験 1 5 (B7+A3)
-5.5℃における剥離強度 [N/25mm]	111.0	99.0	56.1
標準偏差	8.9	11.5	13.5
破壊モード	凝集	凝集	凝集
23℃における剥離強度 [N/25mm]	160.6	141.0	90.8
標準偏差	16.7	3.1	3.1
破壊モード	凝集	凝集	凝集
90℃における剥離強度 [N/25mm]	179.8	103.8	113.7
標準偏差	34.9	24.2	40.9
破壊モード	凝集	凝集	凝集

10

20

30

40

【 0 1 1 9 】

実験 1 7

以下の実験は、上記組成物の非常に高い温度（135℃）における機械的強度が、液状ブタジエンゴムを組成物に添加することにより更に改善できることを示す。

【 0 1 2 0 】

【表 1 2】

表 1 2 : パート (A) の組成 (A 4)

成分	重量%
TTD	18.38
Ancamine 2264	33.55
Ancamine K54	2.80
Soudan Rouge 380	0.03
Aerosil R 202	5.51
K37ガラスパール	4.60
Epikote 828	5.51
Hycar 1300×21	29.62
合計	100.00
当量	102.76

10

【0 1 2 1】

【表 1 3】

表 1 3 : パート (B) の組成 (B 1 1)

成分	重量%
Epikote 828	45.89
KaneAce MX 257	22.22
Albidur EP2240	16.99
Silane Z6040	0.57
Cab-O-Sil TS 720	4.61
Minsil SF20	9.71
合計	100.00
当量	266.50

20

30

【0 1 2 2】

上記のようにパート(A)とパート(B)とを組み合わせ(3.97gのパート(A)と10.0gのパート(B))、80 で2時間硬化させた。フローティングローラT字剥離試験及び重なり剪断試験を、上記のように150 μmのボンドラインでアルミニウム基材上で実施した。結果を下の表14に示す。

【0 1 2 3】

【表 1 4】

剥離強度 [N/25mm]	実験 1 6 (A 4 (3.97g) + B 1 1 (10.0g))	
-55℃での強度 [N/25mm]	平均	136.2
	標準偏差	12.5
	破壊モード	凝集
23℃での強度 [N/25mm]	平均	163.8
	標準偏差	3.6
	破壊モード	凝集
90℃での強度 [N/25mm]	平均	164.1
	標準偏差	6.8
	破壊モード	凝集
135℃での強度 [N/25mm]	平均	68.9
	標準偏差	8.0
	破壊モード	凝集

【 0 1 2 4】

10

20

30

40

【表 15】

重なり剪断強度	実験16 (A4 (3.97g) + B11 (10.0g))	
-55℃での強度 [Mpa]	平均	27.7
	標準偏差	1.2
	破壊モード	混合
23℃での強度 [Mpa]	平均	29.6
	標準偏差	1.3
	破壊モード	凝集
90℃での強度 [Mpa]	平均	18.1
	標準偏差	0.5
	破壊モード	凝集
135℃での強度 [Mpa]	平均	11.3
	標準偏差	0.7
	破壊モード	凝集

10

20

30

40

フロントページの続き

- (51) Int.Cl. F I
C 0 9 J 11/04 (2006.01) C 0 9 J 11/04
C 0 9 J 5/00 (2006.01) C 0 9 J 5/00
- (74)代理人 100111903
弁理士 永坂 友康
- (74)代理人 100128495
弁理士 出野 知
- (72)発明者 マティアス ポップ
ドイツ連邦共和国, 4 1 4 5 3 ノイス, カール - シュルツ - シュトラーゼ 1

審査官 松原 宜史

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2009/0308534 (US, A1)
特開平09-296027 (JP, A)
特開2000-309625 (JP, A)
特開平05-125152 (JP, A)
特表2006-505675 (JP, A)
特開2007-182544 (JP, A)
特開2007-182560 (JP, A)
特開2008-291154 (JP, A)
国際公開第2009/034966 (WO, A1)

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