(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4191248号
(P4191248)
(45)発行日　平成20年12月3日(2008.12.3)　(24)登録日　平成20年9月26日(2008.9.26)

(51)Int.Cl.　F I
G01N 27/72 (2006.01)　G01N 27/72
G01N 27/22 (2006.01)　G01N 27/22　Z

請求項の数 3　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願平9-531741
(86)(22)出願日　平成8年7月24日(1996.7.24)
(65)公表番号　特表2000-506273(P2000-506273A)
(43)公表日　平成12年5月23日(2000.5.23)
(86)国際出願番号　PCT/US1996/012197
(87)国際公開番号　WO1997/033162
(87)国際公開日　平成9年9月12日(1997.9.12)
審査請求日　平成15年7月10日(2003.7.10)
審判番号　不服2006-15383(P2006-15383/J1)
審判請求日　平成18年7月18日(2006.7.18)
(31)優先権主張番号　08/610,605
(32)優先日　平成8年3月8日(1996.3.8)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　590000422
スリーエム　カンパニー
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１４４－１０００，セント　ポール，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
(72)発明者　ヨークギティス，エレイン　エム.
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１３３－３４２７，セントポール，ポストオフィス　ボックス　３３４２７

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリマー組成物またはプレポリマー組成物の量を測定する方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
所与の体積中のポリマー組成物またはプレポリマー組成物の量を測定する方法であって、
（ａ）前記ポリマー組成物またはプレポリマー組成物と、強磁性、フェリ強磁性、導電性またはその組み合わせである被膜が設けられた非強磁性または非フェリ磁性コアを含む、所与の体積中の前記組成物の量と相関関係がある検出可能な電磁特性を有する複数の微粒子とを配合して、前記微粒子が前記組成物全体に実質的に一様に分散した混合物を形成する工程と、
（ｂ）所与の体積中における前記混合物中の前記微粒子の前記電磁特性を測定して、所与の体積中の前記組成物の前記量を決定する工程と、
を含む方法。
【請求項２】
第１のポリマー組成物またはプレポリマー組成物と第２のポリマー組成物またはプレポリマー組成物を配合して反応混合物を形成することを含み、前記第１と第２のポリマー組成物またはプレポリマー組成物を配合する前に、前記ポリマー組成物またはプレポリマー組成物の少なくとも１種と前記微粒子とを配合することを含む請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記混合物を基材に付着させることと、前記微粒子の電磁特性を測定して前記基材上に付着した前記混合物の量を決定することとを含む請求項１に記載の方法。
【発明の詳細な説明】

背景技術

発明の背景

本発明は、所与の体積中に含まれるポリマー組成物またはプレポリマー組成物の量の測定に関する。

ポリマー組成物（たとえば、構造用接着剤などの接着剤）の製造方法は、これらの組成物を形成する精確な量のプレポリマー成分を添加または配合することが必要な場合が多く、特にこれらの成分が一緒に反応して組成物を形成する場合に必要である。これらの成分を計量分配する装置は、周期的および／または系統的に誤動作する可能性があり、その結果、不正確に成分が混合されることになる。このような誤動作は、結果として生じる生成物の品質に重大な影響を及ぼす可能性がある。

材料が組込まれた物品の所与の体積中に含まれるポリマー材料またはプレポリマー材料の量を測定できることも望ましい。たとえば、２種の基材を結合する構造用接着剤の場合、接着剤接合点全体の接着剤の厚さを測定して厚さが均一であるか決定することが望ましい。不均一な場合、接合部の性能に影響を及ぼし、状況によっては、性能が下回ることがある。

発明の開示

発明の概略

一般に、本発明は、ポリマー組成物またはプレポリマー組成物と強磁性、フェリ磁性、または導電性である被膜が施されている非強磁性コアまたは非フェリ磁性コアを有する複数の微粒子とを配合し、この微粒子が組成物全体に実質的に均一に分散された混合物を形成することを含む、所与の体積中に含まれるポリマー組成物またはプレポリマー組成物の量を測定する方法を特徴とする。この微粒子は、所与の体積中に含まれる組成物の量と相関関係がある検出可能な電磁気特性を有する。所与の体積中に含まれる組成物の量を測定するために、微粒子の電磁特性を測定する。

本願明細書で使用する「プレポリマー組成物」は、ポリマー組成物（たとえば、ある程度重合したプレポリマーシロップ）とみなされるほど分子量が十分に大きくない組成物ならびに自身または他の反応物と反応してポリマー組成物を形成するモノマーまたはオリゴマーの形の個々の反応物の両者を指す。

好ましい実施態様で、微粒子のコアは、ガラスバブル、ガラスビーズ、ガラス繊維、ヒュームドシリカ粒子、溶融シリカ粒子、雲母薄片、ポリマー粒子、およびその組み合わせから成る群から選択され、ガラスビーズが特に好ましい。被膜（コア表面の実質的に全部または一部に提供される）は、好ましくは強磁性物質またはフェリ磁性材料である。適当な強磁性物質またはフェリ磁性の例としては、ニッケル、コバルト、鉄、その合金およびその酸化物などがある。ステンレスチール被膜が特に好ましい。他の好ましい被膜としては、導電性被膜がある。

微粒子の寸法は、主な寸法が約１０μｍ～約１㎜の間であることが好ましい。被膜の厚さは、好ましくは約０．１nmから約５μｍの範囲であり、さらに好ましくは約１nm～約２００nmの範囲である。混合物中に供給される微粒子の量は、好ましくは約０．０１～５０容量％の範囲である。

１つの好ましい実施態様では、本方法を使用して、たとえば反応混合物中に計量分配されるポリマー組成物またはプレポリマー組成物の量を測定する。この実施態様によれば、計量分配されるポリマー組成物またはプレポリマー組成物の量を測定するために、微粒子の電磁特性を測定しながら、微粒子とプレポリマー組成物またはポリマー組成物を含有する混合物を計量分配する。

また別の好ましい実施態様では、第１のポリマー組成物またはプレポリマー組成物および第２のポリマー組成物またはプレポリマー組成物を配合して、反応混合物を形成する。第１のポリマー組成物またはプレポリマー組成物と第２のポリマー組成物またはプレポリマー組成物を配合する前に、ポリマー組成物またはプレポリマー組成物の少なくとも１種を微粒子と配合する。好ましい実施態様では、反応混合物中の微粒子の電磁特性を測定する。第１のポリマー組成物またはプレポリマー組成物と第２のポリマー組成物またはプレポ

リマー組成物の両者に微粒子を入れてもよい。第１のポリマー組成物またはプレポリマー組成物と第２のポリマー組成物またはプレポリマー組成物中の微粒子は、互いに異なってもよい。別の実施態様は、微粒子とポリマー組成物またはプレポリマー組成物の１種とを配合し、反応混合物の電磁特性を測定して、第１のポリマー組成物またはプレポリマー組成物と第２のプレポリマー組成物またはポリマー組成物の互いに対する比率を決定する。別の好ましい実施態様では（たとえば、品質管理測定に有用である）、基材上または基材の間に混合物を付着させ、微粒子の電磁特性を測定して基材上に付着した混合物の量を決定する。この方法では、たとえば、付着した物質の厚さの変動を検出することができる。有用なポリマー組成物の１例は接着剤組成物である。好ましいポリマー組成物の具体例としては、エポキシ樹脂（たとえば、塩基硬化エポキシ類、酸硬化エポキシ類、付加硬化エポキシ類）、ポリウレタン類、アクリレート類、シリコーン類およびフェノール類などがある。

本発明は、検出可能な電磁特性を具有する微粒子「標識」を使用して、所与の体積中のポリマー組成物またはプレポリマー組成物の量を測定するための低価格で信頼できる方法を提供する。微粒子は容易に製作することができ、一般にかなりの期間にわたって化学的に不活性で且つ安定である。

さらに、微粒子のある特性は、その未被覆相対物と非常によく似ている。たとえば、金属被覆ガラス微小バブルは、その未被覆相対物と実質的に同じ流動学的挙動および機械的特性を与える。それ故、最終的な組成物の特性に悪影響を及ぼさずに、微粒を、容量ベースで実質的に１対１で、その未被覆相対物の代わりに使用することが可能である。

本発明の他の特徴および長所は、以下の本発明の好ましい実施態様の説明、および請求の範囲から明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

図１は、誘導リアクタンス対被覆微粒の負荷（パーセント体積分率）のプロットを示す図である。

図２は、誘導リアクタンス対被膜の厚さのプロットを示す図である。

図３は、透磁性対被膜の厚さのプロットを示す図である。

図４は、誘導リアクタンス対透磁性のプロットを示す図である。

図５は、アルミニウム－エポキシ－アルミニウム構造のエディスコープ（Eddyscope）スキャンを示す図である。

図６は、インダクタンス対被覆微粒子負荷（％体積分率）プロットを示す図である。

図７は、キャパシタンス対被覆微粒子負荷（％体積分率）のプロットを示す図である。

図８は、プラスティックトレーのエディスコープスキャンを示す図である。

図９は、エディスコープの読みを使用して作成した図８のトレーの物理的マップである。

図１０は、キャパシタンス対図８のトレーの幅に沿った変位のプロットと、トレーの断面の略図をプロットの下に示す図である。

図１１は、接着剤の第２成分と異なる比率で混合された接着剤の１成分で得られた、異なる読みを表示するエディスコープスキャンを示す図である。

図１２は、被覆された微粒子を様々な含有率で含む組成物の体積から得られた、異なる読みを表示するエディスコープスキャンを示す図である。

好ましい実施態様の説明

材料

好ましい微粒子は非強磁性コアまたは非フェリ磁性コアおよび強磁性、フェリ磁性、または導電性である被膜を有する。一般に、微粒子は実質的球形、細長い形、または偏平な形など、様々な形状を有してもよい。形状は、選択された混合物中の微粒子濃度が与えられた場合、相応する混合物に所望の流れ特性を与えるように選択することが可能である。

微粒子の寸法は変化してもよいが、好ましい微粒子の主な寸法は、１cmより小さく、さらに好ましくは１０μm～１mmである。被膜は、好ましくは平均の厚さが約１nmから５μmの間であり、さらに好ましくは約１～２００nmの間である。被膜は、非金属コアの全表面を覆ってもよいが、その必要はない。たとえば、被膜はコアの表面上に島を形成してもよく

、あるいは被膜材料は実質的に表面の全部を覆ってもよい。さらに、微粒子は、異なる金属を有する、多重被膜、部分的被膜、またはその組み合わせを具有してもよい。
適当なコアは、一般にポリマー組成物またはプレポリマーにおける強化剤、レオロジー改質剤、または他の添加物として使用される材料を含む。例としては、ガラスバブル、ガラスビーズ、ガラス繊維、ヒュームドシリカ粒子、溶融シリカ、雲母薄片、ポリマー粒子、およびその組み合わせなどがある。好ましいコアは、プレポリマー組成物またはポリマー組成物に加える材料の全量を最小限に抑えるために、中空構造を含む（たとえば、バブルの形をとる）。好ましいコア材料はたとえば、3M Company, Saint Paul, MinnesotaからScotchlite™の商品名で市販されているガラス微小バブルである。好ましいコア材料は、組成物中の未被覆微粒子の代わりに被覆された微粒子を使用することができるように、既に関心事の組成物中にある材料を含む。このようにして、所望の流動学的特性を得るために組成物の処方をし直す必要なしに、組成物に標識することができる。一般に、微粒子の被膜は、微粒子コアの表面上に塗布することができる任意の強磁性材料、フェリ磁性材料、または導電性材料であってもよい。好ましい被膜は、関連条件下、関連組成物中で化学的に不活性であり、且つ分解および滲出に関して安定でなければならない。適当な強磁性材料としては、鉄、ニッケル、コバルト、これらの金属の１種以上を含有する合金、これらの金属の１種以上を含有する酸化物などがある。適当な導電性材料としては被覆可能な金属、金属合金および炭化物、酸化物、窒化物およびケイ化物などの金属化合物などがある。好ましい被覆用導電性金属としては銅、アルミニウム、および銀などがある。被膜に好ましい材料はステンレススチールであり、これは導電性で且つ強磁性である。被膜材料が強磁性またはフェリ磁性である場合、コアは導電性材料、非強磁性材料、非フェリ磁性材料であってもよく、この場合、測定は被膜の強磁性またはフェリ磁性に頼ることになる。
様々な技術を使用して、コアに被膜を適用することが可能である。これらの技術としては、スパッター法、蒸着、無電解メッキ、および化学的蒸着などがある。
ポリマー組成物またはプレポリマー組成物に微粒を加えて、標識組成物である混合物を形成する。混合物は、好ましくは微粒子を約０．０１～５０容量％含み、さらに好ましくは微粒子を約０．１～３０容量％含有する。
広く様々なプレポリマー組成物またはポリマー組成物を微粒子と一緒に使用することができる。好ましいポリマー接着剤組成物は、エポキシ類（塩基硬化エポキシ類、酸硬化エポキシ類、および付加硬化エポキシ類を含む）、ポリウレタン類、シリコーン類、アクリレートポリマー、ポリシロキサン類、およびフェノール類、ならびにこれらのタイプの系の配合物などの架橋系などがある。ホットメルト接着剤としては、様々なポリオレフィン類、ポリエステル類、ポリアミド類、ポリカーボネート類、ポリ酢酸ビニル類、高分子ワックス、および関連のコポリマーおよび配合物などがある。さらに、適切な接着剤組成物は、フィルムやテープに形成されるものであろう。その他の有用なポリマー組成物としては、シーラント、プラスチゾル、間隙充填および成形材料に使用される構造用ポリマー、塗料、繊維、ガスケット、ワッシャーおよび様々な種類のラミネートなどがある。本発明は、押出、成形、圧延、鋳造、および他の三次元型への加工によって造形されるポリマー組成物に応用できる。
１つの適当なクラスには、エポキシ樹脂（たとえば、ビスフェノールＡのジグリシジルエーテルまたはノボラック樹脂から誘導される）構造用接着剤などの接着剤組成物が含まれる。構造用接着剤は、溶接の必要性を低減するために部品を接着する自動車工業でかなり使用されるのを始めとして、様々な製造状況で使用される。これらの材料は周知であり、一般に２種以上のプレポリマー試薬を互いに反応させて中間体「Ｂ段階」樹脂を形成し、次に、これをさらに硬化させて最終生成物を形成することによって調製される。
プレポリマー組成物またはポリマー組成物は、反応性希釈剤、非反応性希釈剤、可塑剤、強化剤、およびカップリング剤を含め、硬化前または硬化後の樹脂の特性を強化するように設計された様々な補助剤も含んでもよい。組成物に加えることができる他の材料としては、流れ調整を提供するためのチキソトロープ剤（たとえば、ヒュームドシリカ）、顔料

、フィラー（たとえば、タルク、シリカ、マグネシウム、硫酸カルシウム、ベリリウムケイ酸アルミニウム）、粘土、ガラスおよびセラミック粒子（たとえば、ビーズ、バブル、および繊維）、および強化材料（たとえば、有機繊維および無機繊維）などがある。

使用

上述の微粒子は様々な測定プロトコールで使用することができる。微粒子の電磁特性を測定すると、微粒子の数を測定することができる。微粒子は、測定すべき組成物の中に既知の濃度で存在することができ、組成物の量を決定することが可能である。同様に、同じ一定濃度の材料を使用して作成した標準曲線から、微粒子が組込まれている組成物の量が決定される場合、微粒子を一定濃度で使用することができる。

測定すべき微粒子含有組成物が移動している場合、測定は流れに関する情報、相応して、付着速度に関する情報を提供する。基材または容器を基準にして組成物が固定されている場合、測定は、基材または容器全体の組成物の分布に関する情報を提供することができる。

特に有用な１つの用途は、接着剤や前接着剤組成物など、ポリマー組成物またはプレポリマー組成物を分散させるという環境である。分散すべき物質は単一のポリマー組成物またはプレポリマー組成物であってもよく、後で重合または架橋を行っても行わなくてもよい。この単一組成物を使用して微粒子を含有する混合物が形成される。

あるいは、分散すべき物質は２種以上のポリマー組成物またはプレポリマー組成物を含有してもよく、混合すると硬化性樹脂、たとえば、中間体「Ｂ段階」樹脂が形成される。硬化性樹脂の中の１種以上の成分を所与の体積分率の微粒子と配合することが可能である。

次に、微粒子の電磁特性をモニタリングして、反応混合物中に分散された反応物の量を測定することができる。２成分のうちの１成分に微粒子が提供される場合、反応混合物中の被覆微粒子を測定して反応混合物の量を決定することができる。成分および反応混合物の量測定に基づいて、２成分が適当な比率で混合されたかどうかを決定することができる。あるいは、各成分を同じ微粒子または異なる微粒子と混合してもよい。次に、各成分を測定し、さらに硬化性樹脂混合物を測定するか測定しないで、成分が正確な比率で混合されているかどうかを決定する。所望の量からの変動に注意し且つ／または変動を使用して、分散される量を調整する。異なる電磁特性を備えた微粒子、たとえば、強磁性微粒子と非強磁性微粒子を異なる２成分中に入れる場合、分散されている２成分を測定すると、正確な成分が分散されているかどうかを決定することができる。

別の用途は、ポリマー組成物またはプレポリマー組成物が組込まれている物品の非破壊的試験における微粒子の使用を含む。厚さ、完全性、配向性、連続性を含め、測定を使用して、物品の中の組成物の様々な特性を決定することができる。同様に組成物の所在を示すマップを得ることができる。たとえば、接着剤層を形成して２つの要素を結合する構造用接着剤の場合、結合層の特性を試験することができる。

微粒子の電気特性または磁気特性を使用して測定を行うことができる。たとえば、強磁性微粒子またはフェリ磁性の場合、透磁性を測定することができる。透磁性は強磁性微粒子の数と微粒子状の金属被膜の量の関数である。透磁性は、交流磁気ヒステリシスルーパー、たとえば周波数１０kHz、印加磁場強度１０ガウスで作動するGerard Electronic MH looper™で測定することができる。一般に、１～１０kHzの周波数で磁場を印可する。

あるいは、Nortec OD/100kHz/A/0.682”プローブを取付けたうず電流装置（たとえば、インピーダンスプ面うず電流装置Nortec19e^{II}Eddyscope™）を使用して誘導リアクタンスを測定し、所与の体積中の微粒子の量を（したがって、プレポリマー組成物またはポリマー組成物の量も）測定することができる。適切に較正すると、エディスコープの垂直応答は誘導リアクタンスに比例する。（この応答を、以後、誘導リアクタンスと呼ぶ）。誘導リアクタンス、すなわち、エディスコープ応答は、微粒子の含有率およびここの微粒子の被膜の厚さに比例する。

測定を実施する別の方法は、微粒子の誘電特性の測定である。微粒子上の導電性被膜は、微粒子含有率と関連のある、誘電率を上昇させる。これは、たとえば、微粒子を含有する平行板コンデンサーのキャパシタンスを測定することによって求めることができる。ある

用途で透磁性法にまさる誘電測定法の長所は、磁気応答は微粒子上に被覆された磁気材料の量に関連しているが、誘電率は被膜の厚さとほぼ無関係であることである。したがって、誘電測定を使用するとき、はるかに薄い導電性被膜を使用できる。
電磁特性の他の局面を活用して測定を実施することができる。たとえば、ある金属はｘ線を十分に散乱させることができ、そのため、ｘ線伝送を使用して材料中に存在する金属被覆微粒子の量を測定することができる。あるいは、被覆微粒子による妨害を最小限に抑えて物品をｘ線で検査できるように、被膜を選択してｘ線伝送との干渉を最小限に抑えることができる。
さらに、マイクロ波または誘導加熱法を使用して微粒子を加熱し、その後で関連の赤外線放出を測定し、微粒子の量を（したがってポリマー組成物またはプレポリマー組成物の量も）測定することができる。
次に、以下の実施例によって本発明を説明する。

実施例

実施例１

この実施例は、非常に薄い磁気ステンレススチール被膜でガラスバブルを被覆できることを示す。
米国特許第４，６１８，５２５号に全般的に記載されている手順にしたがって、K37 Scotchlite™ガラスバブル（3M, Saint Paul, Minnesotaが販売）に３０４ステンレススチールをスパッター塗布した。この具体例では、アルゴンスパッタリングガス圧５ミリトル、８．０KWで７．０時間、３０４ステンレススチール標的をK37 Scotchlite™ガラスバブル４１５gに直流磁電管スパッターした。３０４ステンレススチールスパッター標的は非磁気オーステナイト系面心立方であったが、磁気フェライト体心立方型として付着する。これらの材料はT.W. Barbee, B.E. Jacobson and D.L. Keith, 63 Thin Solid Films 143-150（1979）による出版物に記載されている。
このようにして得られたステンレススチール被覆バブルの鉄含有率は７．８６重量％（伝導的にカップリングしたプラズマ放出分光光度法で測定した）であり、ステンレススチール（鉄７０重量％である）１１．２重量％に相当した。ガラスバブルの表面積は、B.E.T法で０．５５m^2／gであると測定された。Beckman Model 930空気比較比重ビンを使用して被覆バブルの密度を測定した。未被覆バブルの密度は０．３６g/ccであり、被覆バブルの密度は０．４１g/ccであった。
金属被膜の厚さは、米国特許第５，４０９，９６８号に記載の適当な関係から算出することができる。この場合、被膜の厚さは２９nmであると測定された。

実施例２

この実施例は、ステンレススチール被覆バブルの負荷量が誘導リアクタンスに与える影響を示す。
厚さ２９nmのステンレススチール被膜を有するガラスバブルを使用した。Devcon™5-minuteエポキシ（ITW Devcon, Danvers, Massachusetts）を使用して、様々な量の被覆バブルを含有する試料を製作した。この混合物を、内径１３．２mm、外径１６．０mm、長さ８０mmのPyrex™ガラス管に入れた。
次に、Nortec Eddyscopeを使用して誘導リアクタンスを測定した。エディスコープの幾つかの変数を最適化した。所与のプローブの場合、これらは（１）周波数、（２）ゲイン、および（３）プローブ駆動電圧であった。ｙ軸に沿った変位が誘導リアクタンスの測定値を与えるように、回転（機器の「Rot」ノブ）を使用して、エディスコープを較正した。誘導リアクタンス（単位を目盛っていない）は、エディスコープディスプレーの読みであった。磁性であるが著しく誘電性ではないバリウムフェライトを較正材料として選択した。周波数を１００kHzに固定し、バリウムフェライト試料の導入がエディスコープスクリーン上で純粋に垂直の応答となるまで回転を変えた（回転＝３１１°）。
エディスコープ設定は、プローブ駆動「Mid（中）」、ゲイン７６．０dBであった。図１に、リアクタンス対微粒子負荷をプロットした。これは、２変数間の直線関係を示す。リアクタンスを、バブル含有率の優れた尺度として使用できることがわかる。

実施例３
この実施例は、被膜の厚さが誘導リアクタンスに与える影響を示す。
実施例１と同様の手順を実施して、被膜の厚さが５９umおよび８６nmのステンレススチール被覆ガラスバブルを製作した。各被覆バブル試料の密度は０．４４g/ccおよび０．４９g/ccであった。さらに、実施例１の通りに製作した厚さ２９nmのステンレススチール被膜を有するガラスバブルを使用した。
ゲインが７０．０dBであったこと以外は実施例２の通りにエディスコープパラメーターを設定した。３種の被覆バブル試料の各々について、Devcon 5-minuteエポキシ中の被験試料を容量含有率１０％で製作した。誘導リアクタンスを測定し、図２に、スチンレススチール被膜の厚さの関数としてプロットした。誘導リアクタンスは、ステンレススチールの厚さが増加するに連れて単調に増加した。
実施例４
この実施例は、針状粒子の使用を示す。
粉砕したガラス繊維（Type 731 DD １／１６インチの粉砕したガラス繊維）をOwens/Corning Corporation（Anderson, South Carolina）から入手した。その縦横比は約１～４０の範囲であり、繊維直径は１５．８μであった。実施例１で前述した方式で、ステンレススチールをこの繊維１５７０g上に８．０kWで２０時間付着させた。
重量％鉄は６．２％であると測定され、８．９重量％のステンレススチールに相当した。未被覆繊維の表面積は０．１０m^2／gであった。
粉砕してステンレススチール被覆したガラス繊維を、容量含有率１０％でDevcon 5-minuteエポキシ中に分散させた。この混合物を、実施例２に記載の通りにガラス管に入れた。プローブ駆動高（high）、ゲイン６８．０dBにエディスコープを設定した。誘導リアクタンスは８．９であると決定された。
実施例５
この実施例では、直コバルト被覆の使用を示す。
MAK３インチMagnetron Sputtering Source（US Thin Film Products Inc, Campbell, California）を使用して、実施例１の記載と同様に、粉砕されたガラス繊維にコバルトをスパッター塗布した。コバルトの重量％は５．６％であると決定され、繊維上の被膜の厚さ６７nmに相当した。
粉砕してコバルト被覆したガラス繊維を１０容量％でDevcon 5 minuteエポキシ中に分散させ、実施例４に記載の通りにガラス管内に入れた。ゲインの値を８０．０dBに上げたこと以外は実施例４と同じ条件にエディスコープを設定した。誘導リアクタンスは９．６であると決定された。
実施例６
この実施例では、偏平な薄片の形をした粒子を思量した。エポキシよりむしろシリコーンゴムがポリマー成分であった。ステンレススチールを200HK Suzorite^{TM}雲母薄片（Suzorite Mica, Inc., Hunt Valley, Maryland）４６０g上に、実施例１に記載の方式で、電力８．０kWで１３．５時間付着させた。
スレンレススチール被覆した雲母薄片を、Dow Corning Corporationから入手可能なシリコーンゴムRTV 615^{TM}に容量含有率１０％で分散させた。これを、実施例３に記載のガラス管に入れた。ゲインの値を６０．０に設定したこと以外は実施例４と同じ条件にエディスコープを設定した。誘導リアクタンスは８．４であると決定された。
実施例７
この実施例は、測定された透磁性とガラスバブル上のステンレススチール被膜の厚さとの関係を示す。
実施例３に記載のステンレススチール被覆バブル試料３種とDevcon 5 minuteエポキシとを容量含有率１０％で配合した。この材料を使用して、内径５mmの管（ストロー）を深さ７０mmまで満たした。周波数１０kHz、印加磁場強度１０ガウスで作動しているGerard Electronic MHルーパーを使用して得られたヒステリシスループから透磁性を求めた。最大印加磁場（ガウス）および最大磁化（emu/cc）から透磁性を算出した。BHルーパーも使用

することが可能であった。
図３に、ステンレススチール被膜の厚さに対して透磁性をプロットした。透磁性は被膜厚さと共に単純に増加することがわかる。このことから、この非常に薄い磁気被膜は顕著で且つ再現性のある透磁性を提供できることがわかる。被膜を厚くすると透磁性が高くなる。
実施例８
この実施例は、被覆粒子の誘導リアクタンスは、その透磁性と正比例することを示す。透磁性は、接着剤に組込まれた被覆微粒子の基本的磁気特性である。透磁性は、誘導リアクタンスであるエディスコープ応答と関連がある。この関係を示すために、図４では、ガラスバブル上のステンレススチールの被覆厚さを同一にして、実施例７の透磁性測定値を、実施例３の誘導リアクタンス測定値に対してプロットした。誘導リアクタンスは単調であり、透磁性にほぼ比例している。
実施例９
この実施例は、非破壊的試験用接着剤中での磁気被覆微粒子の使用を示す。これを、接着剤層の連続性を決定するための非破壊的試験の形で使用することが可能である。
Devcon 5 minuteエポキシを使用して、実施例１の通りに製作したステンレススチール被膜の厚さ２９nmのガラスバブルの容含有率が２６％の接着剤を製作した。直径６０～１００μのガラスビーズ約１容量％をスペーサーとして加えた。厚さ０．６１mm、幅１９mm、長さ３１cmのアルミニウムのストリップ上に、この材料のビーズを載せた。途中で、約３cmのスパンから接着剤を剥した。同じアルミニウム片を、第１片の接着剤上にプレスし、アルミニウムーエポキシーアルミニウムサンドイッチ構造を製作した。接着剤を硬化させた後、この構造の両端から押出された接着剤を除去した。
Nortec SPO-5781^{TM}1kHz-50kHzエッジプローブを使用して、この構造を走査した。スキャンを、スクリーンプリントとして図５に示す。アルミニウム２片の間の接着剤の間隙が明瞭に表示されている。
実施例１０
この実施例は、被覆微小バブルの含有率を決定するために、エディスコープなどのうず電流装置の代わりに筒形コイルを使用することを示す。
サイズ３６（直径０．１２７mm）の絶縁銅線を外径１９．０mmのガラス管に巻くことによって筒形コイルを製作した。コイルは３３３回転で、長さ３．０cmにわたる４層であった。コイルからの導線２本を、Tenmark 72-370^{TM}ディジタルLCRメーターに接続した。LCRメーターは、適当な感知装置に取付けたとき、インダクタンス、キャパシタンス、または抵抗を測定することができるハンドヘルド装置である。厚さ２９nmのステンレススチール被膜が施されたガラスバブルを様々に含有するDevconエポキシが入っている長さ８０mm、外径１６．０mmのガラス管を、内径１６．５mmの管（コイル領域の中心に置かれた）に挿入した。
LCRメーターでインダクタンスを読み取り、図６に、容量含有率に対してプロットした。インダクタンスと負荷との間のほぼ直線の関係から、二者の間の基本的関係がわかる。このことから、うず電流装置以外の装置を使用して、微粒子含有接着剤中の負荷を感知できることもわかる。
実施例１１
この実施例は、誘導測定よりむしろ、容量測定を使用して接着剤中の微粒子含有率を測定できることを示す。
接着剤材料のキャパシタンスを検出するために、２枚コンデンサーを製作した。接着剤を裏塗りした銅箔２片を切断して幅２．０cm×長さ３．０cmの矩形を形成した。これを、実施例１０の大きい方のガラス管と同じ寸法のガラス管の外側に貼った。平行板コンデンサーよりむしろ湾曲板コンデンサーを作るために、互いに反対に貼った。各板からの導線を、実施例１０に記載のものと同じLCRメーターに接続した。この感知装置に、実施例１０に記載の被覆微粒を含有する様々な接着剤試料を負荷した。
LCRメーターでキャパシタンスを読み取り、図７で、接着剤中の被覆微粒子含有率に対し

てプロットした。二者の間にほぼ直線の関係があることから、キャパシタンスの測定は、濃度を測定する別の手段であることがわかる。

実施例１２

この実施例は、エディスコープを使用して、微粒子が組込まれた材料で製作された物をマッピングできることを示す。また、熱硬化性樹脂よりむしろ熱可塑性樹脂の使用も示す。矩形プラスティックトレーは、M Company, St. Paul, MN.から入手した。これはThin PQFP^{TM}132 21002-203と認定される。このトレーは、幅３２．３cm×厚さ０．８５cmである。この中には、Amoco Chemical Company, Chicago, ILから入手した熱可塑性樹脂Mindel S1000に分散された、粉砕してステンレススチールを被覆したガラス繊維が２４重量％含まれている。A Nortec S-300^{TM}Hz-10kHz/.62表面プローブをトレーより１mm上に垂直に置き、その下でトレーを走査することができるようにした。エディスコープを、周波数１．０kHz、ゲイン９０dB、プローブ駆動「高（high）」、回転１８°に設定した。プローブの下で、トレーを手動で走査し、誘導リアクタンス対時間を記録した。

スキャン（図８）は、トレーの高い箇所と窪みの存在を示すマップである。比較用に、表からのトレーの物理的マップも図９に示す。走査は、水平の矢印で示す通り、トレーの一端から第２列の他端まで上から直線で行った。

実施例１３

この実施例は、エディスコープよりキャパシタンスを使用して、微粒子が組込まれた材料をマッピングできることを示す。

実施例１２のトレーを走査するために、平行板コンデンサーを組み立てた。上の電極は１．４cm×１．０cmの矩形であり、下の電極は１５cm×１５cmであった。電極間の間隔は０．８cmであった。実施例１０に記載のメーターを使用してキャパシタンスを測定した。トレーを感知コンデンサーの中を動かし、０．５cm間隔でキャパシタンスを記録した。図１０に、トレーの略断面に沿ったキャパシタンスマップを示す。この走査（上の電極の解像力の範囲内）で、トレーの窪み、ピーク、および谷が明瞭に表示される。

実施例１４

この実施例は、接着剤に被覆ガラスバブルが含まれるとき、オフレーショー（off-ratio）混合事象を検出することができる方法を示す。ステンレススチール被膜が２９nmのガラスバブルを使用して、以下の２成分接着製剤を調製した。

パートB

	部 (g)	密度 (g/cc)	体積
Epon 828 DGEBA	80	1.17	68.38
Heloxy 107 エポキシ希釈剤	20	1.09	18.35
TS-720 ヒュームドシリカ	2	1.8	1.11
0.25-mm ガラスビーズ	3	2.5	1.20
GP-71 溶融シリカ	20	2.2	9.09
29 nm SS-被覆ガラスバブル	21.7	0.41	52.93
合計	146.7		151.05

パートA

	部 (g)	Density (g/cc)	Volume
ポリアミドアイン	40	1.0	40.00
H221 アミン	6	0.98	6.12
Ancamine K54 第三級アミン	8	0.97	8.25
ATBN 1300x16 液体ゴム	10	0.96	10.42
TS-720 ヒュームドシリカ	3	1.8	1.67
GP-71 溶融シリカ	20	2.2	9.09
合計	87		75.54

Epon828 ™は、Shell Chemical Companから入手可能なビスフェノールＡのジグリシジルエーテルである。Heloxy 107は、Shell Chemical Companから入手可能なシクロヘキサンのジグリシジルエーテルである。TS-720は、Cabot Corporationから入手可能な４疎水性ヒュームドシリカである。ガラスビーズの名目直径は０．０１インチであり、Cataphote, Inc.から入手できる。GP-71™は、Harbison-Walker Corporation非晶質二酸化ケイ素である。ガラスバブルは3M Corporationから入手できる中空ガラス微小球である。ポリアミドアミンはアミン末端ポリアミドである。H221は、BASFから入手できる4,7,10-トリオキサトリデカン1,3-ジアミンである。Ancamine K54は、Air Products Chemical, Inc.から入手できる2,4,6-トリメチルアミノメチルフェノールである。ATBN 1300x16は、B. F. Goodrich Companyから入手できるアクリロニトリル末端ブタジエン液体ゴムである。

パートＢの処方重量をパートＡの処方重量で割ることによって得られる、この接着剤の適当な混合比Ｂ：Ａは重量で１４６．７／８７すなわち１．６９である。（容量では、同様の手順によって、容量混合比Ｂ：Ａは１５１．０５／７５．５４すなわち、２．０である）。１．６９を１０％増加または減少させることによって、Ｂ：Ａ混合比１．８６：１．００はプラス１０％オフレーショーを示し、１．５２：１．００はマイナスオフレーショーを示す。

１．５２：１．００、１．６９：１．００、および１．８６：１．００のＢ：Ａ重量比で

上記パートＢとパートＡの混合物を調製し、混合しながらガス抜きをし、別々の１／２インチの静的混合ノズル３個に真空によって引入れた。充填した後、実施例２に記載のうず電流プローブにノズルを挿入した。
混合成分がないとノズルの充填がより一様であるため、混合成分を静的混合ノズルから除去したとき、エディスコープの応答はさらに幾らか一定していた。多量の混合接着剤を所与のノズルでポンピングする動的状況では、定常状態応答を達成することが可能である。動的応答を模倣するために、プローブ内でノズルを前後に動かした。図１１からわかるように、適当な（コントロール）混合比、－１０％オフレーショー、および＋１０％オフレーショーで混合した接着剤に相応するエディスコープ応答は互いに容易に区別できる。測定された応答は、被覆ガラスバブルを含む接着剤を使用して混合比を確定し、維持する処理手段を提供することができる。
実施例１５
この実施例は、既に存在する単純なガラスバブルの代わりに様々な量の被覆ガラスバブルを使用することを示す。
未被覆ガラスバブルを使用して２成分接着剤（１６－１）を製作し、Ｂ接着剤成分の単純なガラスバブルの一部または全部を、２９㎚のステンレススチール被膜を有するステンレススチール被覆ガラスバブルと置き換えることによって、相応するバージョン（１６－２から１６－６）を製作した。Ｂ接着剤成分は、ガラスバブルを０．３５体積分率含んでいた。

B成分中の重量部（g）

	16-1	16-2	16-3	16-4	16-5	16-6
Epon 828 DGEBA	80	80	80	80	80	80
Heloxy 107 エポキシ希釈剤	20	20	20	20	20	20
TS-720 ヒュームドシリカ	2	2	2	2	2	2
0.25-mm ガラスビーズ	3	3	3	3	3	3
GP-71 溶融シリカ	20	20	20	20	20	20
K37 ガラスバブル	19.6	19.4	18.6	17.6	9.8	0
SS-被覆バブル (29 nm 被膜)	0	0.2	1.1	2.2	10.9	21.7
処方総重量 (g)	144.6	144.6	144.7	144.8	145.7	146.7
B:A （重量）	1.66:1	1.66:1	1.66:1	1.66:1	1.67:1	1.69:1
B:A（体積）	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1
B側の合計体積分率	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
被覆バブルの体積分率	0.0	0.0035	0.0175	0.035	0.175	0.35
バブル全体積を基準にした置換レベル（%）	0	1	5	10	50	100

パートAは以下に示す通りであり、体積で２：１の混合物を形成するように、上記パートBの各々と所与の混合比で使用する。成分AとBの組成物の性質を、実施例１４でさらに説明する。

パートA

ポリアミドアミン	40
H221 アミン	6
Ancamine K54 第三級アミノ	8
ATBN 1300x16 液体ゴム	10
TS-720 ヒュームドシリカ	3
GP-71 溶融シリカ	20
合計	87

未被覆ガラスバブルの密度０．３７g/ccおよびステンレススチール被覆ガラスバブルの密度０．４１g/ccを含む計算を使用して、ガラスバブル合計の体積分率を、全てのB成分に対してできる限り一定置付近に維持した。全てのバブル成分の部は、最も近い０．１ｇの

概数とした。
列挙した混合比および増倍率３０を使用して、真空下で、Ｂ成分の試料１６－１から１６－６までを適量のＡ成分と混合し、平底プラスティック秤量皿に入れた。成分混合物を室温で硬化させ、直径約２．５インチ、厚さ少なくとも０．５インチの固体塊に硬化させた。硬化後、硬化した各接着剤を皿から剥すと平坦な表面を示し、平面プローブNortec #954769, S/1kHz-50kHz/0.31を使用して呼び掛けをした。エディスコープを、周波数５０kHz、ゲイン６７．０dB、回転６４°に設定した。
空中でゼロにし、被覆ガラスバブルを含有する各成形試料の平底に接して表面プローブをセットすると、図１２に示した結果が得られた。（同一スクリーン／チャート上で全試料のデータを当てはめたいが、６７．０より高いゲインを設定することによって増大する可能性があるため、１６－２の材料のシグナルは弱い）。データは、未被覆バブルの代わりに被覆バブルを使用する量が増加するにつれてシグナルが増大する系統的様式を明らかに示し、たとえば、１０％置換のシグナルは５％のシグナルの約２倍であり、５０％のシグナルは１０％のシグナルの約５倍である。パートＡと混合した１６－１を使用して製作した試料は、測定可能なエディスコープ応答を全く示さなかった。

同等物

この発明に対する様々な修正および変更は、本発明の範囲および精神から逸脱することなく、当業者に明白になるであろう。本発明は、本願明細書に記載の例示的実施態様および実施例によって不当に限定されないこと、およびそのような実施例および実施態様は、単に例の目的で示したものであり、以下の本願明細書に記載の請求の範囲によってのみ限定されることを理解すべきである。

【図１】

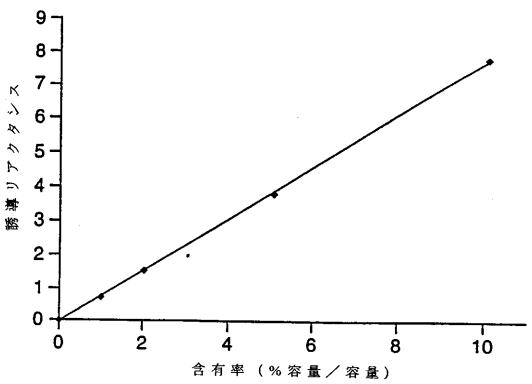

FIG. 1

【図２】

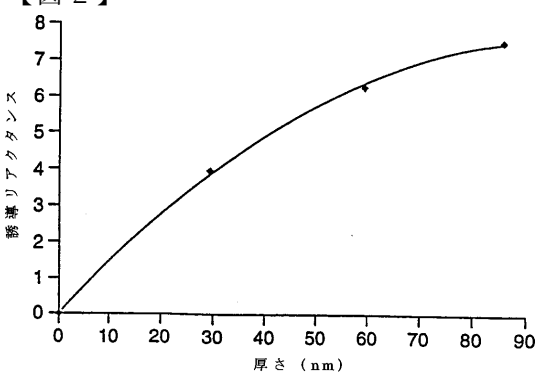

FIG. 2

【図３】

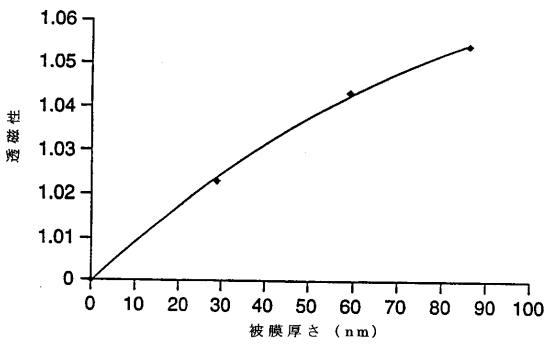

FIG. 3

【図４】

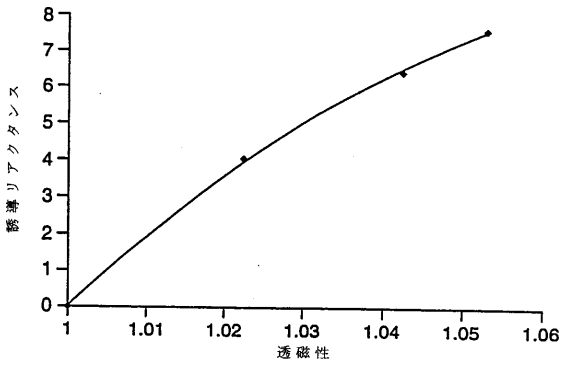

FIG. 4

【図５】

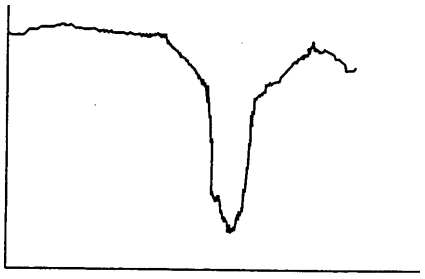

FIG. 5

【図６】

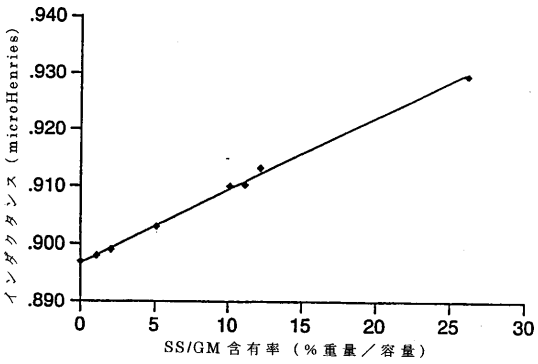

FIG. 6

【図７】

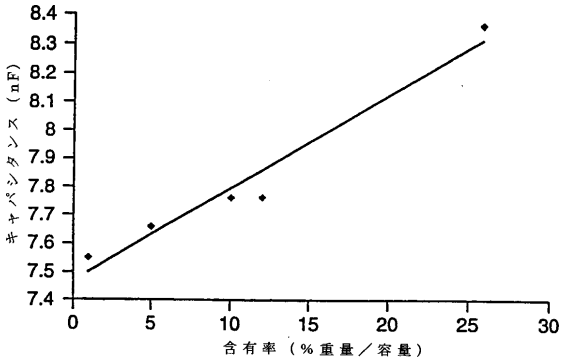

FIG. 7

【図８】

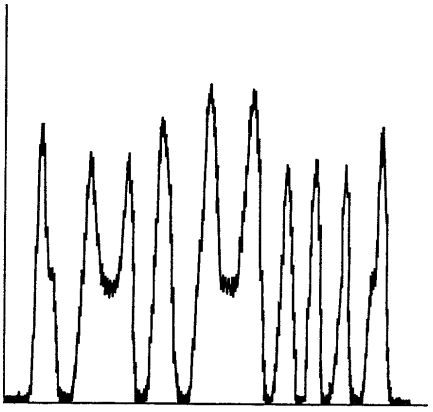

FIG. 8

【図９】

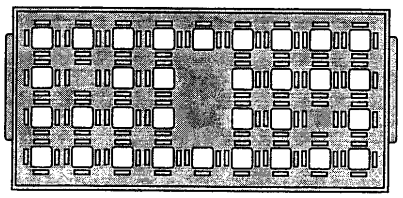

FIG. 9

【図１０】

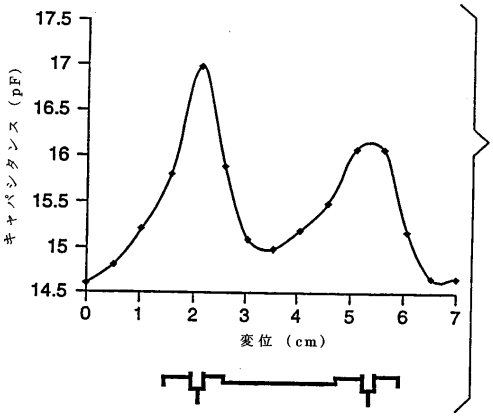

FIG. 10

【図１１】

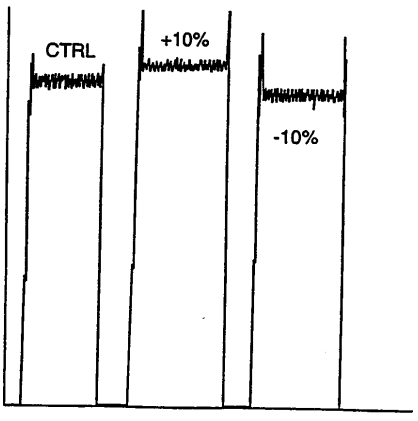

FIG. 11

【図１２】

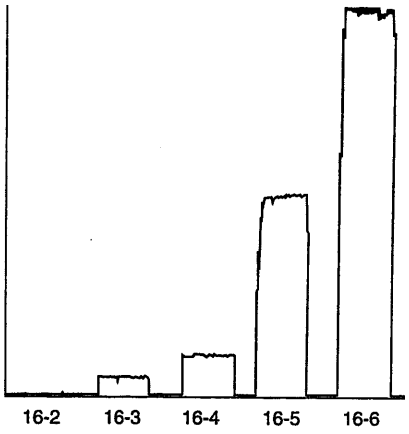

FIG. 12

フロントページの続き

(72)発明者　チャンバーレイン，クライグ　エス
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１３３－３４２７，セントポール，ポストオフィス　ボックス　３３４２７

合議体
審判長　後藤　時男
審判官　宮澤　浩
審判官　村田　尚英

(56)参考文献　特開平　５－　９３７１５（ＪＰ，Ａ）
特表平　２－５０１７５３（ＪＰ，Ａ）
特開昭－６３　１５１６７（ＪＰ，Ａ）