

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7202264号
(P7202264)

(45)発行日 令和5年1月11日(2023.1.11)

(24)登録日 令和4年12月27日(2022.12.27)

(51)国際特許分類 F I
C 0 9 J 4/02 (2006.01) C 0 9 J 4/02

請求項の数 10 (全8頁)

(21)出願番号	特願2019-120854(P2019-120854)	(73)特許権者	504407000
(22)出願日	令和1年6月28日(2019.6.28)		パロ アルト リサーチ センター インコ
(65)公開番号	特開2020-12105(P2020-12105A)		ーポレイテッド
(43)公開日	令和2年1月23日(2020.1.23)		アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4
審査請求日	令和4年6月21日(2022.6.21)		3 0 4 パロ アルト カイオーテ ヒル
(31)優先権主張番号	16/040,988		ロード 3 3 3 3
(32)優先日	平成30年7月20日(2018.7.20)	(74)代理人	100094569
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		弁理士 田中 伸一郎
早期審査対象出願		(74)代理人	100109070
			弁理士 須田 洋之
		(74)代理人	100067013
			弁理士 大塚 文昭
		(74)代理人	100086771
			弁理士 西島 孝喜
		(74)代理人	100109335

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オールインワン速硬性アクリル系構造用接着剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二液型構造用接着剤であって、
 アミノポラン開始剤を含む懸濁液成分と、
水不溶性カルボン酸硬化活性剤からなるカプセル化された成分を含む、ゼラチン/アラビアゴム、ゼラチン-ポリリン酸、ポリ(スチレンスルホン酸)/ゼラチン、ヒドロキシプロピルセルロース、およびこれらの混合物の少なくとも一つで構成される破壊可能な不活性マイクロカプセルと、を含み、前記マイクロカプセルが前記懸濁液成分中に分散されており、前記懸濁液成分がメタクリレートモノマー又はアクリレートモノマーを含む、二液型構造用接着剤。

【請求項 2】

前記マイクロカプセルが破壊されたときに前記接着剤が室温で硬化可能である、請求項 1 に記載の二液型構造用接着剤。

【請求項 3】

前記マイクロカプセルが、前記懸濁液成分内に均一に分散されている、請求項 1 に記載の二液型構造用接着剤。

【請求項 4】

前記硬化活性剤が、低い水混和性を有するカルボン酸を含む、請求項 1 に記載の二液型構造用接着剤。

【請求項 5】

前記構造用接着剤の硬化時間が1秒未満である、請求項1に記載の二型構造用接着剤。

【請求項6】

硬化時間が5秒未満である、請求項1に記載の二型構造用接着剤。

【請求項7】

前記懸濁液成分と前記カプセル化された成分の比が100:1~1:100の範囲である、請求項1に記載の二型構造用接着剤。

【請求項8】

前記破壊可能な不活性マイクロカプセルが3 μ mの壁厚を有する、請求項1に記載の二型構造用接着剤。

【請求項9】

前記破壊可能な不活性マイクロカプセルが68.9~103.4kPa(10~15ポンド毎平方インチ(psi))の範囲の破壊圧力を有する、請求項1に記載の二型構造用接着剤。

【請求項10】

前記破壊可能な不活性マイクロカプセルが689.5kPa(100ポンド毎平方インチ(psi))の破壊圧力を有する、請求項1に記載の二型構造用接着剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

開示された技術は、一般に、接着剤の分野、特に、不活性マイクロカプセルを含むアクリル系接着剤に関する。

【0002】

構造用接着剤は、例えば、溶接、リベット、ねじ、スポット溶接、およびボルトなどの従来の機械的取り付け技術に代わるものとして広く使用されてきた。ほとんどの工業用接着用途では、二液型エポキシ系およびアクリル系構造用接着剤が使用される。アクリル系接着剤は、室温での硬化速度が速く、ポリプロピレン、ポリエチレン、またはポリスチレンなどの一般的なプラスチックを互いに、また異なる材料とも接着可能であることから、表面処理を必要としない用途においてエポキシ系接着剤より好ましい。しかし、アクリル系接着剤の作業寿命が限られているため、自動車および包装産業において見られるような高速組立レーンにそれらは導入されていない。接着剤残留物が硬化することを防ぐために、従来の液状アクリル系接着剤の塗布装置を完全かつ頻繁に洗浄しなければならない。残留の硬化した接着剤が数分で供給ラインおよびノズルを塞ぐことになるため、ロボット接着剤分配装置を用いる従来のアクリル系接着剤を使用することはできなかった。

【0003】

一般に、従来の接着剤はエポキシ系接着剤、カプセル化された接着剤などを含み得る。二液型接着剤は、通常、別個の樹脂と硬化剤成分とを含み、二液間の化学反応が架橋を引き起こす。例えば、いくつかの過酸化開始型接着剤は、同じ懸濁液内に別個にカプセル化された二液を含み、二液がカプセルから放出された後にそれらが反応すると硬化する。しかし、過酸化剤を用いるこれらのタイプの接着剤は硬化が遅く、熱活性化により早期硬化する傾向になり得るため、それらの貯蔵寿命を制限する。

【0004】

したがって、高速ロボットまたは自動分配装置を用いて付着させることができる速硬性アクリル系構造用接着剤が必要とされている。

【0005】

ここに例示された態様により、アクリル系接着剤組成物であって、アミノボラン開始剤ならびにアクリレートまたは/およびメタクリレートモノマーを含む第1の部分と、硬化活性剤の不活性マイクロカプセルおよびアクリレートモノマーを含む第2の部分と、を有する、アクリル系接着剤組成物が提供され、マイクロカプセルは破壊性であるため、破壊されると第1の部分は第2の部分と反応し、アクリル系接着剤が硬化し始める。

【0006】

10

20

30

40

50

ここに例示された別の態様により、アミノボラン開始剤を含む懸濁液成分と、カプセル化された成分を含むマイクロカプセルと、を有する二液型構造用接着剤が提供され、マイクロカプセルは懸濁液成分中に分散されている。

【0007】

ここに例示された別の態様により、アミノボラン開始剤懸濁液を活性化して構造用接着剤を形成する方法の方法が提供され、本方法は、カプセル化された成分を含むマイクロカプセルをアミノボラン開始剤懸濁液に所定の比で添加することと、マイクロカプセルを破壊して硬化を活性化させることと、を含む。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、接着剤が硬化するときの、懸濁液媒体中のマイクロカプセルを含む、開示された技術のある特定の実施形態による例示的な二液型構造用接着剤組成物の断面図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0009】

二液型または「オールインワン」アクリル系構造用接着剤を製造および使用するシステムおよび方法が本明細書に開示される。構造用接着剤組成物は、例えば、高速産業用組立ラインなどの商業的環境において使用される速硬性であり得る。二液型接着剤組成物は、アミノボラン開始剤、任意のアクリレートまたはメタクリレートモノマーおよび強化剤などの追加の添加剤を含む第1の部分を含み得る。二液型接着剤組成物は、不活性マイクロカプセル内にカプセル化された第2の部分を含み得る。カプセル化された第2の部分は、アクリレートおよび/またはメタクリレートモノマー内に任意に溶解または分散されたカルボン酸などの水不溶性硬化活性剤を含み得る。硬化活性剤をマイクロカプセル内部に配置すると、硬化活性剤とアミノボラン開始剤との間の直接接触が防止されるので、活性化されることなくアミノボラン開始剤を含有する第1の部分内でこれらの不活性マイクロカプセルを予備混合することが可能となる。硬化活性剤およびアミノボラン開始剤が互いに相互作用すると硬化プロセスが活性化される。直接接触は、高圧、超音波、または衝撃波によって達成され得て、マイクロカプセルを破裂させ、ラジカル重合による急速な硬化を開始し得る。硬化は、マイクロカプセルの破裂の直後に開始され得て、硬化時間はマイクロカプセルと懸濁液との比に応じて可変である。さらに、マイクロカプセルの破壊点または圧力は、所望の用途に合わせて調整され得る。

【0010】

硬化活性マイクロカプセルとアミノボラン開始剤懸濁液との比を細かく制御できるため、従来の接着剤が必要とする最小硬化時間である数分とは対照的に、硬化時間を1秒未満に最適化することが可能となる。硬化活性剤の不活性カプセル化により、構造用接着剤の付着後に塗布装置を直ちに洗浄する必要性が排除される。二液型接着剤組成物は、基材への塗布前は不活性であるため、付着前に無期限に取り扱われ得て、早期硬化なく使用され得るため、保存期間または作業寿命によって実質的に制限されない。

【0011】

図1に示されるように、オールインワン速硬性アクリル系構造用接着剤組成物100は、二液または成分 - 水不溶性カルボン酸活性剤を含むカプセル化された部分104、およびアミノボラン開始剤を含む懸濁液部分102から構成され得る。カプセル化された部分104は、硬化を活性化させ得るカルボン酸を含むマイクロカプセルからなる。マイクロカプセル104は、アクリレートおよび/またはメタクリレートモノマーをも含み得る。マイクロカプセル104内に硬化活性剤をカプセル化することにより、有利なことに、構造用接着剤の付着に十分な取り扱い時間が可能になる。マイクロカプセル104内の硬化活性剤は、水混和性が極めて低く、十分に水不溶性または疎水性であるカルボン酸であり得る。例えば、カルボン酸は6個を超える炭素原子を有し、約0.1%未満の水溶性を有し得る。懸濁液部分102は、空气中で安定なアミノボラン開始剤を含み得る。懸濁液部分102は、アクリレートモノマーをも含み得る。さらに、懸濁液部分102は、強化剤

10

20

30

40

50

または他の添加剤を含み得る。例えば、懸濁液部分 102 の粘度は、増粘剤を添加するなどによる様々な方法で変えられ得る。

【0012】

二液型構造用接着剤 100 は、マイクロカプセル 104 を破壊することによって室温で硬化可能である。マイクロカプセル 104 は、多くの手段によって破壊、破砕、および/または破裂され得る。例えば、マイクロカプセル 104 は、マイクロカプセル 104 が懸濁されている二液型接着剤組成物 100 に圧力を加えることによって破壊され得る。図 1 は、基材 106 および 108 を介して組成物 100 に圧力を加えた後の二液型構造用接着剤例の架橋による硬化を示す。マイクロカプセルの破壊後、硬化は非常に迅速に開始され得る。

10

【0013】

マイクロカプセルは、第 1 の部分内に実質的に均一に分散され得る。この実質的に均一な分散は、有利なことに、従来の接着剤において必要とされるどんな混合をも排除し得る。本質的に小さくかつ分散されたマイクロカプセルの性質は、接着剤組成物の二液間の非常に微細な混合を可能にする。例えば、いくつかの実施形態において、マイクロカプセルは、約 5 ~ 20 μm 以上の直径を有し得る。二液型構造用接着剤組成物 100 の接着は、懸濁液部分 102 とカプセル化された部分 104 との比に影響され得る。二液は、100 : 1 ~ 1 : 100 などの様々な濃度範囲で混合され得る。接着剤組成物の二液をより微細に混合することにより、より速い硬化と、結果として生じるポリマー特性のより高い均一性との両方が可能になり得る。例えば、硬化活性化剤をカプセル化するより高い濃度のマイクロカプセル 104 の場合、硬化時間は約 1 秒未満であり得る。いくつかの実施形態において、マイクロカプセル 104 と懸濁液部分 102 との比は、約 10 : 1 であり得る。より高い濃度が可能である。懸濁液部分 102 は、活性化される前に十分に粘着性であるまたは接着するまで構造用接着剤組成物に加えられ得る。

20

【0014】

マイクロカプセル 104 は、十分な壁厚を有し得て、漏れまたは偶発的な破損を防止する。例えば、いくつかの実施形態において、マイクロカプセル 104 は、約 50 nm の壁厚を有し得る。他の実施形態において、マイクロカプセル 104 は、約 3 μm の壁厚を有し得る。さらに、マイクロカプセル壁の強度は、特定の圧力で破壊するように最適化され得る。例えば、マイクロカプセル壁の強度は、厚さおよび材料組成を調整することによって変更され得る。いくつかの実施形態において、マイクロカプセル 104 は、約 10 ~ 15 psi の圧力下で破壊し得る。他の実施形態において、閾値破壊圧力は約 100 psi であり得る。マイクロカプセル 104 を破壊するのに必要とされる圧力は、特定の用途に所望される程度に高くも低くも調整され得る。

30

【0015】

内部成分が周囲の懸濁液部分 102 と自由に相互作用するようにマイクロカプセル 104 が破壊された後、接着剤組成物 100 は硬化を開始し得る。二液型アクリル系構造用接着剤 100 の硬化プロセスは、アミノボラン開始剤 (NHR_2) と反応してボラン (BR_3) を放出させる活性化剤 (R-COOH) を含み得る。不安定なボランは空気中の酸素 (O_2) と反応してラジカル ($\text{RO}\cdot$) を生成し得る。これらのラジカルはアクリルモノマーの重合を開始し得る。

40

【0016】

追加または代替として、硬化活性化剤を含むカプセル化された部分 104 は、懸濁液部分 102 に添加され得る別個の乾燥成分として供与される場合がある。このようにして、構造用接着剤 100 の二液を別々に保管することができ、カプセル化された部分 104 を使用前に懸濁液部分 102 に添加し得る。さらに、二液型接着剤組成物 100 は、懸濁液部分 102 中に分散されたある特定の濃度のマイクロカプセル 104 を含み得て、さらに別のマイクロカプセル 104 を添加してカプセル化された活性化剤の濃度を高め得る。硬化活性化剤をカプセル化しているマイクロカプセル 104 の濃度を増加させることは、硬化までの時間を実質的に短縮し得る。より小さな不活性マイクロカプセル 104 を別々に供与

50

することにより、懸濁液部分 102 との混合比におけるより精密な制御、ならびにより高い均一性が可能となる。

【0017】

カプセル化は、例えば、複合コアセルベーション、界面重合、現場重合、電解分散および冷却、噴霧乾燥処理などの様々なプロセスによって達成され得る。カプセル化プロセスは、複合コアセルベーションを含み得て、これは、液体樹脂前駆体中に含まれ得るメタクリレートモノマー組成物などの有機性で疎水性が高い液体のカプセル化に理想的に適している。複合コアセルベーションプロセスは、カプセル壁がグルタルアルデヒドで架橋されたゼラチン/アラビアゴムからなる、カプセル化された水不溶性材料を製造し得る。有機流体のカプセル化の一般的なプロセスは、メラミン-ホルムアルデヒド、尿素-ホルムアルデヒド、レゾルシノール-ホルムアルデヒド、フェノール-ホルムアルデヒド、ゼラチン-ホルムアルデヒド、イソシアネート-ポリオール、ゼラチン/アラビアゴム、ゼラチン-ポリリン酸、およびポリ(スチレンスルホン酸)/ゼラチンなどの2つの逆荷電ポリマーのポリマー間錯体、ヒドロキシプロピルセルロース、これらの混合物および/または組み合わせなどを、マイクロカプセル壁形成材料として使用するマイクロカプセルの製造を含み得る。

10

【0018】

カプセル化に対するアクリル材料の適合性を評価する実験例から、最適化された材料の同定を得た。別個のカプセル化された硬化活性剤および樹脂系に関する開発の成功により、活性剤系の独立した最適化、特に、活性剤濃度を増加させて極めて速い硬化(例えば、取り扱い強度まで1秒未満)を達成することが可能になる。

20

【0019】

カプセル化プロセスは酸性条件下で起こり得る。非限定的な例として、カプセル化プロセスは、約4のpH値および約40~50の温度を有する環境において起こり得る。

【0020】

実験結果は、カプセル化プロセスの環境に従来の接着剤の硬化活性剤をさらすことにより、開始剤と混合されたときに硬化するその能力が永続的に変わったことを明らかにした。理論に縛られるものではないが、従来の接着剤の部分A中に存在する活性剤材料の高い水混和性は、提案された発明によって必要とされる、部分の、部分A中の有機材料との回収を不可能にすると考えられ、カプセル化された従来の部分Aは活性剤材料を含み得ないため、活性化プロセスは起こり得ず、接着剤組成物は硬化しない。

30

【0021】

硬化活性剤として疎水性のより高いカルボン酸を用いて同様の実験を実施すると、カプセル化に必要な実験条件にさらした後に回収された樹脂部分について非常に速い硬化時間(例えば、5秒未満)が得られた。実験結果に基づいて、カプセル化された「オールインワン」アクリル系接着剤を製造するのに適した好ましい活性剤材料は、6個を超える炭素原子および低い水溶性(例えば、0.1%未満)を有するカルボン酸である。

【0022】

これらの知見により、開示された二液型接着剤の硬化速度が最大となり、硬化時間が従来のアクリレート接着剤に必要とされる数分に対してほんの数秒にまで低下した。さらに、圧力活性化は硬化を促進するための加熱の必要性を排除する。

40

本発明のまた別の態様は、以下のとおりであってもよい。

〔1〕アクリル系接着剤組成物であって、

アミノボラン開始剤ならびにアクリレートまたは/およびメタクリレートモノマーを含む第1の部分と、

硬化活性剤の不活性マイクロカプセルおよびアクリレートモノマーを含む第2の部分と、
を含み、前記マイクロカプセルが破壊可能であるため、破壊されると前記第1の部分は前記第2の部分と反応し、前記アクリル系接着剤が硬化し始める、アクリル系接着剤組成物。

〔2〕前記硬化活性剤がカルボン酸である、前記〔1〕に記載のアクリル系接着剤組成物。

50

〔 3 〕前記カルボン酸が少なくとも 6 個の炭素原子および約 0 . 1 % 未満の水溶性を有する、前記〔 2 〕に記載のアクリル系接着剤組成物。

〔 4 〕前記第 1 の部分と前記第 2 の部分との比が約 1 : 1 0 である、前記〔 1 〕に記載のアクリル系接着剤組成物。

〔 5 〕前記第 2 の部分が前記組成物の 5 0 体積%を超える、前記〔 1 〕に記載のアクリル系接着剤組成物。

〔 6 〕前記第 2 の部分が前記組成物の 7 5 体積%を超える、前記〔 3 〕に記載のアクリル系接着剤組成物。

〔 7 〕前記不活性マイクロカプセルが約 1 5 p s i の圧力下で破壊可能である、前記〔 1 〕に記載のアクリル系接着剤組成物。

10

〔 8 〕前記不活性マイクロカプセルが約 1 0 0 p s i の圧力下で破壊可能である、前記〔 1 〕に記載のアクリル系接着剤組成物。

〔 9 〕二液型構造用接着剤であって、
アミノボラン開始剤を含む懸濁液成分と、

カプセル化された成分を含むマイクロカプセルと、を含み、前記マイクロカプセルが前記懸濁液成分中に分散されている、二液型構造用接着剤。

〔 1 0 〕前記マイクロカプセルが破壊されたときに前記接着剤が室温で硬化可能である、前記〔 9 〕に記載の二液型構造用接着剤。

〔 1 1 〕前記マイクロカプセルが所定の圧力下で破壊可能である、前記〔 1 0 〕に記載の二液型構造用接着剤。

20

〔 1 2 〕前記マイクロカプセルが、前記第 1 の物質内に実質的に均一に分散されている、前記〔 9 〕に記載の二液型構造用接着剤。

〔 1 3 〕前記第 2 の物質が硬化活性剤を含む、前記〔 9 〕に記載の二液型構造用接着剤。

〔 1 4 〕前記硬化活性剤が、実質的に低い水混和性を有するカルボン酸を含む、前記〔 1 3 〕に記載の二液型構造用接着剤。

〔 1 5 〕アミノボラン開始剤懸濁液を活性化して構造用接着剤を形成する方法であって、
カプセル化された成分を含むマイクロカプセルを所定の比でアミノボラン開始剤懸濁液に添加することと、

前記マイクロカプセルを破壊して硬化を活性化させることと、を含む、方法。

〔 1 6 〕前記マイクロカプセルと前記アミノボラン開始剤懸濁液との所定の比が少なくとも約 1 0 : 1 である、前記〔 1 5 〕に記載の方法。

30

〔 1 7 〕前記マイクロカプセルを破壊することが、前記接着剤に所定の力を加えることを含む、前記〔 1 5 〕に記載の方法。

〔 1 8 〕前記所定の力が少なくとも約 1 0 p s i である、前記〔 1 7 〕に記載の方法。

〔 1 9 〕前記所定の力が少なくとも約 1 0 0 p s i である、前記〔 1 7 〕に記載の方法。

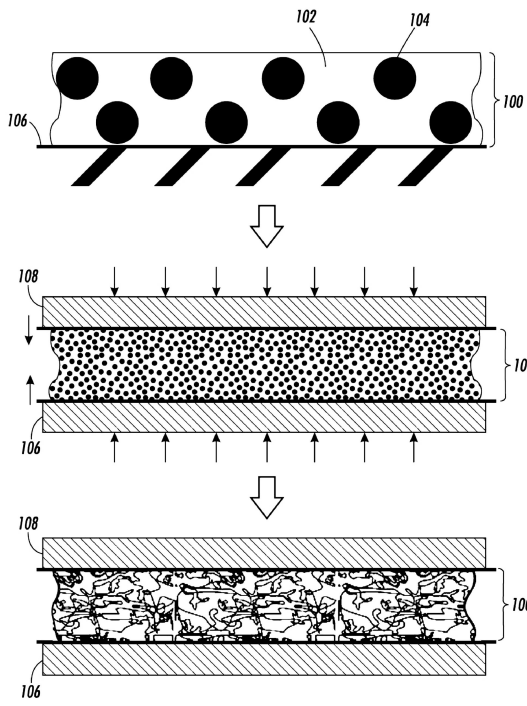
〔 2 0 〕前記マイクロカプセルを前記アミノボラン開始剤懸濁液に所望の均一性まで混合することをさらに含む、前記〔 1 5 〕に記載の方法。

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 弁理士 上杉 浩
(74)代理人 100120525
弁理士 近藤 直樹
(74)代理人 100139712
弁理士 那須 威夫
(72)発明者 ガブリエル・イフタイム
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 5 6 8 ダブリン マングローブ・ドライブ 4 8 4 1
(72)発明者 ジェシカ・ルイス・ベイカー・リベスト
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 3 0 1 パロアルト エマーソン・ストリート 1 7 5 4
審査官 本多 仁
(56)参考文献 特表2008-527077(JP, A)
米国特許出願公開第2004/0242817(US, A1)
国際公開第2008/085234(WO, A1)
M.Raeesi、外2名、Preparation of Microcapsules Containing Benzoyl Peroxide Initiator with Gelatin-Gum Arabic/Polyurea-Formaldehyde Shell and Evaluating Their Storage Stability, ACS Applied Materials & Interfaces, 米国, 2017年06月21日, Vol.9 No.24, Page.20818-20825
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C09J 1/00 - 201/10