

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-519885

(P2008-519885A)

(43) 公表日 平成20年6月12日(2008.6.12)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 163/00 (2006.01)	C09J 163/00	4J040
C09J 171/02 (2006.01)	C09J 171/02	
C09J 11/04 (2006.01)	C09J 11/04	
C09J 11/00 (2006.01)	C09J 11/00	
C09J 163/02 (2006.01)	C09J 163/02	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-541251 (P2007-541251)	(71) 出願人	502141050
(86) (22) 出願日	平成17年11月2日 (2005.11.2)		ダウ グローバル テクノロジーズ イン
(85) 翻訳文提出日	平成19年7月6日 (2007.7.6)		コーポレイティド
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/039962		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(87) 国際公開番号	W02006/052726		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開日	平成18年5月18日 (2006.5.18)		0
(31) 優先権主張番号	60/626, 619	(74) 代理人	100099759
(32) 優先日	平成16年11月10日 (2004.11.10)		弁理士 青木 篤
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 両親媒性ブロックコポリマーで変性したエポキシ樹脂及びそれらから製造した接着剤

(57) 【要約】

(a) エポキシ樹脂、(b) 少なくとも一つのエポキシ樹脂混和性ブロックセグメントと、少なくとも一つのエポキシ樹脂非混和性ブロックセグメントとを含む両親媒性ブロックコポリマー、ここで、前記非混和性ブロックセグメントは、当該非混和性ブロックセグメントのポリエーテル構造が少なくとも4個の炭素原子を有するアルキレンオキシドモノマー単位を少なくとも一つ又は二つ以上含む条件の下で、前記エポキシ樹脂組成物が硬化する際に得られた硬化したエポキシ接着性樹脂組成物の結合強度が前記両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーなしのエポキシ樹脂組成物と比較して向上するような量で、ポリエーテル構造を少なくとも一つ含む；及び(c) 少なくとも一種の硬化剤を含む硬化性の接着性エポキシ樹脂組成物。上記両親媒性ブロックコポリマーは、PEO-PBOジブロックコポリマー又はPEO-PBO-PEOトリブロックコポリマー等の全てポリエーテルのブロックコポリマーであることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) エポキシ樹脂；

(b) 少なくとも一つのエポキシ樹脂混和性ブロックセグメントと、少なくとも一つのエポキシ樹脂非混和性ブロックセグメントとを含む両親媒性ブロックコポリマー、ここで、前記非混和性ブロックセグメントは、当該非混和性ブロックセグメントのポリエーテル構造が少なくとも 4 個の炭素原子を有するアルキレンオキシドモノマー単位を少なくとも一つ又は二つ以上含む条件の下で、前記エポキシ樹脂組成物が硬化する際に得られた硬化したエポキシ接着性樹脂組成物の結合強度が前記両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーなしのエポキシ樹脂組成物と比較して向上するような量で、ポリエーテル構造を少なくとも一つ含む；及び

10

(c) 少なくとも一種の硬化剤；

を含む硬化性の接着性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】

前記両親媒性ブロックコポリマーが、少なくとも一つのエポキシ樹脂混和性ブロックセグメントと、少なくとも一つのエポキシ樹脂非混和性ブロックセグメントとを含む両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーであり、前記混和性ブロックセグメントが、ポリエーテル構造を少なくとも一つを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

充填剤を包含する、請求項 1 に記載の組成物。

20

【請求項 4】

前記充填剤が、ヒュームドシリカ、コロイダルシリカ、ベントナイトクレー、マイカ、噴霧アルミニウム粉末、及びそれらの混合物から成る群から選択される、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記充填剤の量が 0 ~ 70 である、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーが、ジブロック、直鎖トリブロック、直鎖テトラブロック、高次の複数ブロック構造、分岐鎖ブロック構造、又は星型ブロック構造から成る群から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

30

【請求項 7】

前記混和性ブロックセグメントが、ポリエチレンオキシドブロック、プロピレンオキシドブロック又はポリ(エチレンオキシド - c o - プロピレンオキシド)ブロックを含み；そして前記非混和性ブロックセグメントが、ポリブチレンオキシドブロック、ポリヘキシルオキシドブロック、又はポリドデシルオキシドブロックを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記両親媒性ブロックコポリマーの前記混和性セグメントの少なくとも一つが、ポリ(エチレンオキシド)であり；そして前記両親媒性ブロックコポリマーの前記非混和性セグメントの少なくとも一つが、ポリ(ブチレンオキシド)である、請求項 1 に記載の組成物。

40

【請求項 9】

前記両親媒性ブロックコポリマーが、ポリ(エチレンオキシド) - b - ポリ(ブチレンオキシド)又はポリ(エチレンオキシド) - b - ポリ(ブチレンオキシド) - b - ポリ(エチレンオキシド)である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 10】

前記両親媒性ブロックコポリマーが、1000 ~ 30,000 の分子量を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 11】

前記両親媒性ブロックコポリマーの前記混和性セグメント：前記両親媒性ブロックコポ

50

リマーの前記非混和性セグメントの比率が、10 : 1 ~ 1 : 10である、請求項1に記載の組成物。

【請求項12】

前記両親媒性ブロックコポリマーが、前記組成物の重量に基づいて、0.1重量% ~ 30重量%の量で存在する、請求項1に記載の組成物。

【請求項13】

前記エポキシ樹脂が、多価アルコールのポリグリシジルエーテル、多価フェノールのポリグリシジルエーテル、ポリグリシジリアミン、ポリグリシジリアミド、ポリグリシジリイミド、ポリグリシジリヒダントイン、ポリグリシジリチオエーテル、エポキシ化脂肪酸又は乾性油、エポキシ化ポリオレフィン、エポキシ化不飽和二酸エステル、エポキシ化不飽和ポリエステル、及びそれらの混合物から成る群から選択される、請求項1に記載の組成物。

10

【請求項14】

前記エポキシ樹脂が、多価アルコールのグリシジルポリエーテル又は多価フェノールのグリシジルポリエーテルである、請求項1に記載の組成物。

【請求項15】

前記エポキシ樹脂が、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン、ビス(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタ-3-イルメチルヘキサン二酸エステル、3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートメチルエステル、及びそれらの混合物から成る群から選択される、請求項1に記載の組成物。

20

【請求項16】

前記エポキシ非混和性ブロックセグメントと同一組成のホモポリマーを包含する、請求項1に記載の組成物。

【請求項17】

前記エポキシ混和性ブロックセグメントと同一組成のホモポリマーを包含する、請求項1に記載の組成物。

【請求項18】

ポリエポキシドが、150 ~ 3000のエポキシド当量を有する、請求項1に記載の組成物。

30

【請求項19】

硬化触媒を包含する、請求項1に記載の組成物。

【請求項20】

(a) エポキシ樹脂；

(b) 少なくとも一つのエポキシ樹脂混和性ブロックセグメントと、少なくとも一つのエポキシ樹脂非混和性ブロックセグメントとを含む両親媒性ブロックコポリマー、ここで、前記非混和性ブロックセグメントは、当該非混和性ブロックセグメントのポリエーテル構造が少なくとも4個の炭素原子を有するアルキレンオキシドモノマー単位を少なくとも一つ又は二つ以上含む条件の下で、前記エポキシ樹脂組成物が硬化する際に得られた硬化したエポキシ接着性樹脂組成物の結合強度が前記両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーなしのエポキシ樹脂組成物と比較して向上するような量で、ポリエーテル構造を少なくとも一つ含む；及び

40

(c) 少なくとも一種の硬化剤；

を混合することを含む硬化性の接着性エポキシ組成物の調製法。

【請求項21】

請求項1に記載の接着性組成物を用いて結合させた2つ又は3つ以上の基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化した接着性コーティング組成物の耐破壊性又は靱性及び結合強度を向上

50

させるように、両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーで変性した接着性エポキシ樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂は、一般的に、ハードナー又は硬化剤を用いて硬化させ、そして硬化した場合に、当該樹脂は、耐熱性及び耐薬品性で知られている。硬化エポキシ樹脂はまた、良好な機械的特性を示すが、しかし、それらは韌性に欠け、硬化する際に極めて脆くなる傾向がある。エポキシ樹脂の韌性の不足は、架橋密度又は樹脂のTgが増すにつれて特にその傾向が強くなる。

【0003】

近年、エポキシ樹脂に種々のブロックコポリマーを添加することによりエポキシ樹脂の耐破壊性又は韌性を向上させることに関する、いくつかの研究がある。以前の研究の多くは、エポキシ混和性ブロックがポリ(エチレンオキシド)(PEO)であり、非混和性ブロックが飽和ポリマー系炭化水素である、エポキシ混和性ブロックとエポキシ非混和性ブロックとを有する両親媒性ジブロックコポリマーを使用することに主眼を置いている。公知のブロックコポリマー材料は、魅力的な特性の硬化(set)を有するテンプレート化エポキシを提供する上で効果を発揮するが、一部の用途において用いるには余りにも高価すぎる。

【0004】

例えば、Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2001, 39(23), 2996~3010には、ポリ(エチレンオキシド)-b-ポリ(エチレン-alt-プロピレン)(PEO-PEP)ジブロックコポリマーを使用することにより、硬化したエポキシ系中にミセル構造体が提供され、そしてベシクル及び球状ミセルに自己組織化したブロックコポリマーが、4官能性芳香族アミン硬化剤と硬化させたモデルのビスフェノールAエポキシの耐破壊性を大きく上げることができると開示されている。そして、Journal of the American Chemical Society, 1997, 119(11), 2749~2750には、両親媒性PEO-PEP及びポリ(エチレンオキシド)-b-ポリ(エチルエチレン)(PEO-PEE)ジブロックコポリマーを用いてもたらされた自己組織化微構造を有するエポキシ系が記載されている。これらのブロックコポリマー含有系は自己組織化特性を示す。

【0005】

ブロックの一つにエポキシ反応性官能基を導入する他のブロックコポリマーは、ナノ構造化エポキシを達成するためのエポキシ樹脂用の変性剤として用いられてきた。例えば、Macromolecules, 2000, 33(26)9522~9534には、本質的に両親媒性であり、樹脂が硬化する際にブロックの一つがエポキシマトリクス中で反応できるような様式で設計された、ポリ(エポキシイソブレン)-b-ポリブタジエン(BIx n)及びポリ(アクリル酸メチル-co-メタクリル酸グリシジル)-b-ポリイソブレン(MG-I)ジブロックコポリマーの使用が記載されている。また、Journal of Applied Polymer Science, 1994, 54, 815には、ポリ(カプロラクトン)-b-ポリ(ジメチルシロキサン)-b-ポリ(カプロラクトン)トリブロックコポリマーのサブミクロンスケールの分散液を有するエポキシ系が記載されている。

【0006】

上述の既知のジブロック及びトリブロックコポリマーの一部は、エポキシ樹脂の韌性を改良するために有用であるが、上記既知のブロックコポリマーの調製は複雑である。既知のブロックコポリマーは合成するために多段階を必要とし、従って、商業的な観点から経済的には魅力的でない。

【0007】

熱硬化性エポキシ樹脂を変性してナノ構造化エポキシ熱硬化樹脂を形成するための、さ

10

20

30

40

50

らに他の自己組織化両親媒性ブロックコポリマーは公知である。例えば、Macromolecules, 2000, 33, 5235~5244及びMacromolecules, 2002, 35, 3133~3144には、ポリ(エチレンオキシド)-b-ポリ(プロピレンオキシド)(PEO-PPO)ジブロック及びポリ(エチレンオキシド)-b-ポリ(プロピレンオキシド)-b-ポリ(エチレンオキシド)(PEO-PPO-PEO)トリブロックを、メチレンジアニンと硬化させたエポキシに添加することが記載されている。そして、PEO-PPO-PEOトリブロック等のポリエーテルブロックコポリマーはまた、日本国特許出願公開第H9-324110号明細書に開示されているように、エポキシ樹脂と用いられることが知られている。

【0008】

日本国特許出願公開第H9-324110号明細書には、エチレンオキシド-プロピレンオキシドブロックコポリマーを、硬化性エポキシ樹脂中に添加して製造され、当該エポキシ樹脂を硬化させることにより、海島構造を有するエポキシ樹脂硬化体(エチレンオキシド-プロピレンオキシドブロックコポリマーの微細粒子が、均一に分散している)を製造する硬化性エポキシ樹脂組成物が開示されている。ブロックコポリマーを有する硬化性エポキシ樹脂は、接着剤として用いられている。ブロックコポリマーを有する上記硬化性エポキシ樹脂に由来する硬化したエポキシ樹脂体は、耐衝撃性が向上し、かつ脆性が低い。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかし、樹脂の全ての他の主要な特性を保持しながら、接着剤用途において用いられるエポキシ樹脂の靱性及び結合強度をさらに高めるための必要性が、接着剤業界にまだある。

【0010】

従って、自己組織化法によりエポキシ樹脂の靱性及び結合強度を改良するために有用であり、そして接着剤用途に有用である代替ブロックコポリマーを提供することが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、

(a) エポキシ樹脂；

(b) 少なくとも一つのエポキシ樹脂混和性ブロックセグメントと、少なくとも一つのエポキシ樹脂非混和性ブロックセグメントとを含む両親媒性ブロックコポリマー、ここで、前記非混和性ブロックセグメントは、当該非混和性ブロックセグメントのポリエーテル構造が少なくとも4個の炭素原子を有するアルキレンオキシドモノマー単位を少なくとも一つ又は二つ以上含む条件の下で、前記エポキシ樹脂組成物が硬化する際に得られた硬化したエポキシ接着性樹脂組成物の結合強度が前記両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーなしのエポキシ樹脂組成物と比較して向上するような量で、ポリエーテル構造を少なくとも一つ含む；及び

(c) 少なくとも一種の硬化剤、

を含む硬化性の接着性エポキシ樹脂組成物に向けられている。

【0012】

本発明の実施形態の一つは、少なくとも一つのエポキシ樹脂混和性ブロックセグメントと、少なくとも一つのエポキシ樹脂非混和性ブロックセグメントとを含有する両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーで変性したエポキシ樹脂に向けられ、ここで上記混和性ブロックセグメント及び上記非混和性ブロックセグメントの両方が、ポリエーテル構造を少なくとも一つを含む。

【0013】

少量(1~5重量%)の両親媒性ジブロックコポリマーを、エポキシ樹脂に添加すると

10

20

30

40

50

、自己組織化（ガラス転移温度、耐湿性、及び耐熱性等の他の特性に悪影響を与えることなくエポキシ接着性樹脂の靱性及び延性及び結合強度を大きく向上させる）に起因するナノスケール（15～25nm）の第2の相モルホロジーが、作り出されうる。

【0014】

解決策は、ナノメートルサイズスケールでホストのエポキシ樹脂中で自己組織化する、少量（1～5重量%）の両親媒性ブロックコポリマー（好ましくは、成分の一つとしてエラストマー系ポリマーを有するもの）を添加することにより提供される。上記コポリマーを、エポキシ樹脂処理の際の任意の時間に添加することができる。エポキシ最終生成物がいくつかのエポキシ及び溶媒の混合物である場合、コポリマーを、混合処理の際に添加することができる。

10

【0015】

樹脂に靱性を付与し、そしてそれらの結合強度を向上するために本発明の両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーを用いることの有利な特徴の一部には、例えば、（1）両親媒性ブロックコポリマーの自己組織化特性、（2）ナノメートルの長さスケールで集まるためのブロックコポリマーの能力、（3）樹脂モノマーマトリクス全体にわたり極めて均一な分散体を作り出すためのブロックコポリマーの能力、及び（4）靱性及び結合強度の結果を達成するために、ブロックコポリマーの低い添加濃度を用いるための能力が含まれる。

【0016】

本発明の両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーを用いることの利点の一部には、例えば、（1）ホスト樹脂のガラス転移温度、弾性率及び粘度等の他の基本性質に悪影響を与えることなく、ホスト樹脂の靱性及び結合強度を改良するためのブロックコポリマーの能力、（2）一部の用途において重要な外見等のある種の美的資質を保持するための樹脂の能力、及び（3）樹脂それ自体の硬化の前又はその際に、一致してかつ再現可能にモルホロジーを作り出すための能力が含まれる。

20

【0017】

本発明は、樹脂系に対して、ポリエーテルブロックコポリマー等の両親媒性ブロックコポリマーで変性したエポキシ樹脂モノマー系を含む、靱性及び結合強度を改良した接着性組成物を包含する。これらの変性したエポキシ樹脂は、硬化させた場合に、未変性のエポキシ樹脂と較べてT型剥離結果が向上し、弾性率及びガラス転移温度（Tg）挙動は、ほんの僅かのみ変化するだけである。

30

【0018】

ナノスケールの自己組織化モルホロジーを有するテンプレート化熱硬化エポキシポリマーは、改良された靱性、結合強度、及び弾性率及びTg等の材料特性保持の魅力的な組合せを示す。エポキシ熱硬化ポリマーは、例えば、コポリマーが自己組織化を受けることができる樹脂モノマーマトリクス中に両親媒性ブロックコポリマーを分散させ、次に樹脂を硬化させて調製することができる。

【0019】

界面活性剤様モルホロジーを示す自己組織化樹脂は、極めて低い（例えば、1～5重量%）ブロックコポリマー充填量において、破壊靱性及び結合強度が向上する。樹脂モノマーと混合する場合に、自己組織化できる両親媒性ブロックコポリマーは、硬化の前に樹脂/硬化剤混合物と混和性を有するブロックの少なくとも一つと、硬化の前に樹脂/硬化剤混合物と混和できないブロックの少なくとも一つとを有しなければならない。

40

【0020】

本発明の実施形態の一つは、エポキシ樹脂系中で自己組織化する、全てのポリエーテルブロックコポリマー、例えば、ポリ（エチレンオキシド）-b-（ブチレンオキシド）（PEO-PBO）に基づくもの等のジブロックコポリマーを調製することに向けられている。十分に長いブチレンオキシドブロック長（例えば、Mn=1000以上）で、これらのブロック構造は、エポキシ樹脂モノマーを球状ミセル等のミセル構造体にテンプレート化する際に有効であることが見出された。

50

【0021】

本発明において有用なポリエーテルブロックコポリマーには、エチレンオキシド（EO）等のアルキレンオキシドから誘導された少なくとも一つのエポキシ混和性ポリエーテルブロックセグメントと、少なくとも3個超の炭素原子を有するアルキレンオキシド、例えば、ブチレンオキシド（BO）として一般に知られる1,2-エポキシブタンから誘導される少なくとも一つのエポキシ非混和性ポリエーテルブロックセグメントとを含む1種又は2種以上のポリエーテルブロックコポリマーが含まれる。

【0022】

非混和性ブロックセグメントはまた、一緒に共重合して非混和性ブロックセグメントを与える C_4 以上の炭素系類似モノマー（carbon analogue monomer）の混合物を含んで成ることができる。非混和性ブロックはまた、EO等の低分子量コモノマーを含有することができる。ポリエーテルブロックコポリマーは、少なくとも一つのエポキシ樹脂混和性ポリエーテルブロックセグメント（E）と、少なくとも一つのエポキシ樹脂非混和性ポリエーテルブロックセグメント（M）とを含有する。

10

【0023】

本発明のポリエーテルブロックコポリマー成分は、少なくとも2以上の両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーセグメントを含有することができる。両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーの例は、ジブロック（EM）；直鎖トリブロック（EME又はMEM）；直鎖テトラブロック（EMEM）；高次マルチブロック構造（EMEM） $_X$ E又は（MEME） $_X$ M（式中、Xは、1～3の範囲の整数である。）；分岐ブロック構造；又は星型ブロック構造；及びそれらの任意の組合せから成る群から選択することができる。分岐ブロック構造又は星型ブロック構造から成る両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーは、少なくとも一つのエポキシモノマー混和性ブロックと、少なくとも一つのエポキシモノマー非混和性ブロックとを含む。

20

【0024】

エポキシ樹脂混和性ポリエーテルブロックセグメント（E）の例には、ポリエチレンオキシドブロック、プロピレンオキシドブロック、ポリ（エチレンオキシド-co-プロピレンオキシド）ブロック、ポリ（エチレンオキシド-ran-プロピレンオキシド）ブロック、及びそれらの混合物が含まれる。好ましくは、本発明において有用なエポキシ樹脂混和性ポリエーテルブロックセグメントは、ポリエチレンオキシドブロックである。

30

【0025】

一般に、本発明において有用なエポキシ樹脂非混和性ポリエーテルブロックセグメント（M）は、 $C_4 \sim C_{20}$ の炭素原子数を有するエポキシ化-オレフィンである。エポキシ樹脂非混和性ポリエーテルブロックセグメント（M）の例には、ポリブチレンオキシドブロック、1,2-エポキシヘキサンから誘導されるポリヘキシレンオキシドブロック、1,2-エポキシドデカンから誘導されるポリドデシレンオキシドブロック、及びそれらの混合物が含まれる。好ましくは、本発明において有用なエポキシ樹脂非混和性ポリエーテルブロックセグメントは、ポリブチレンオキシドブロックである。

【0026】

本発明の別の実施形態では、ポリエーテルブロックコポリマーが多ブロックコポリマー構造を有する場合に、E及びMに加えて他のブロックセグメントがブロックコポリマー中に存在することができる。ブロックコポリマーの他の混和性セグメントの例には、ポリエチレンオキシド、ポリメチルアクリレート、及びそれらの混合物が含まれる。ブロックコポリマーの他の非混和性セグメントの例には、ポリエチレンプロピレン（PEP）、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリジメチルシロキサン、ポリブチレンオキシド、ポリヘキシレンオキシド、ポリエチルヘキシルメタクリレート等のポリアルキルメチルメタクリレート、及びそれらの混合物が含まれる。

40

【0027】

本発明の実施において用いることができる両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーには、例えば、ジブロックコポリマー、直鎖トリブロック、直鎖テトラブロック、高次マル

50

チブロック構造、分岐ブロック構造、又は星型ブロック構造が含まれるが、それらに限定されるものではない。例えば、ポリエーテルブロックコポリマーは、ポリ(エチレンオキシド)ブロック、ポリ(プロピレンオキシド)ブロック、又はポリ(エチレンオキシド-co-プロピレンオキシド)ブロック；及び例えば、1,2-エポキシブタン、1,2-エポキシヘキサン、1,2-エポキシドデカン、又は1,2-エポキシヘキサデカンブロック等のC₄以上の炭素類似物ブロックに基づくアルキレンオキシドブロックを含むことができる。アルキレンオキシドブロックの他の例には、A t o f i n a から市販されているC₁₀~C₃₀+オレフィンを含むエポキシ化-オレフィン、V i k o l o x (商標)が含まれる。

【0028】

本発明において有用な好適なブロックコポリマーの好ましい例には、例えば、ポリ(エチレンオキシド)-b-ポリ(ブチレンオキシド)(PEO-PBO)等の両親媒性ポリエーテルジブロックコポリマー；又は例えば、ポリ(エチレンオキシド)-b-ポリ(ブチレンオキシド)-b-ポリ(エチレンオキシド)(PEO-PBO-PEO)等の両親媒性ポリエーテルトリブロックコポリマーが含まれる。

【0029】

本発明において用いられる両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーは、両方のブロック長の結合に関して、1,000~30,000の数平均分子量(M_n)を有することができる。最も好ましくは、ポリエーテルブロックコポリマーの分子量は、3,000~20,000である。非混和性ブロックが極めて低い溶解度パラメータ(ポリマーの炭化水素)を有するブロックコポリマーに由来する先行技術の材料は、硬化の前にミクロ相分離を起こす。一方、本発明のポリエーテル含有ブロック構造は、好ましい分子量において、硬化の前にミクロ相分離するか、又は硬化工程が行われている間にミセルを形成するかのどちらかであることができる。

【0030】

ブロックコポリマーの組成は、エポキシ樹脂混和性ポリアルキレンオキシドブロック90%及びエポキシ樹脂非混和性ポリアルキレンオキシドブロック10%から、エポキシ樹脂混和性ポリアルキレンオキシドブロック10%及びエポキシ樹脂非混和性ポリアルキレンオキシドブロック90%の範囲にわたることができる。

【0031】

各ブロックセグメントそれぞれに由来する少量のホモポリマーは、本発明の最終両親媒性ポリエーテルブロックコポリマー中に存在することができる。例えば、混和性又は非混和性ブロックの構造に類似又は同一のホモポリマーの1重量%~50重量%、好ましくは1重量%~10重量%を、エポキシモノマー系及び両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーを含む本発明の組成物に添加することができる。

【0032】

本発明のエポキシ樹脂組成物中に用いられる両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーの量は、ポリマーの当量、並びに組成物から製造される生成物の所望の特性を含む多様な因子に応じて決まる。一般に、本発明において用いられる両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーの量は、硬化コーティングの体積に基づいて、0.1重量%~30重量%、好ましくは0.5重量%~10重量%、最も好ましくは1重量%~5重量%であることができる。

【0033】

本発明の両親媒性ブロックコポリマーは、エポキシ樹脂の韌性又は耐破壊性を、エポキシ樹脂組成物中で、好ましくはブロックコポリマーの低充填量(例えば、5体積%未満)において向上させる。一般に、1体積%~5体積%のポリエーテルブロックコポリマーを、エポキシ樹脂組成物に添加することにより、対照の韌性の1.5倍~2.5倍の係数で樹脂組成物の韌性が向上し、そして対照品の結合強度の最大4.6倍に、結合強度(T型剥離から測定される)が向上する。

【0034】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂と混合した両親媒性ポリエーテルブロックコポリマーを少なくとも1つ以上含有することができる。加えて、2種又は3種以上の異なる両親媒性ブロックコポリマーを、ブロックコポリマーの一種がポリエーテルブロックコポリマーである限り、本発明のブロックコポリマー成分を製造するために一緒に混合することができる。1を超えるブロックコポリマーは、ナノ構造のさらなる制御、すなわち、形状及び寸法を得るために混合することができる。

【0035】

樹脂組成物中に用いられるポリエーテルブロックコポリマーに加えて、他の両親媒性ブロックコポリマーも、本発明の樹脂組成物中の第2のブロックコポリマー成分として用いることができる。本発明の実施において用いることができる、本発明のポリエーテルブロックコポリマー以外のさらなる両親媒性ブロックコポリマーの例には、例えば、ポリ(エチレンオキシド) - b - ポリ(エチレン - alt - プロピレン) (PEO - PEP)、ポリ(イソプレン - エチレンオキシド) ブロックコポリマー (PI - b - PEO)、ポリ(エチレン・プロピレン - b - エチレンオキシド) ブロックコポリマー (PEP - b - PEO)、ポリ(ブタジエン - b - エチレンオキシド) ブロックコポリマー (PB - b - PEO)、ポリ(イソプレン - b - エチレンオキシド - b - イソプレン) ブロックコポリマー (PI - b - PEO - PI)、ポリ(イソプレン - b - エチレンオキシド - b - メタクリル酸メチル) ブロックコポリマー (PI - b - PEO - b - PMMA)、及びそれらの混合物が含まれるが、それらに限定されるものではない。一般に、樹脂組成物中に用いられる第2の両親媒性ブロックコポリマーの量は、0.1重量% ~ 30重量%であることができる。

10

20

【0036】

本発明のポリエーテルブロックコポリマーは、あるブロックセグメントの非混和性と他のブロックセグメントの混和性とのバランスによりもたらされたミセル化により、液状樹脂マトリクス中に好ましくは「テンプレート」を形成する、均一に分散しかつ均一に調整したナノサイズ構造体を提供する。上記ミセル構造体は、硬化エポキシ熱硬化樹脂中に保存されるか、又は硬化工程の間に形成され、Tg、弾性率及び他の特性を未変性のエポキシ熱硬化樹脂と同レベルに維持しながら、改良された靱性、改良された耐破壊性、改良された耐衝撃性、及び改良された結合強度を示すエポキシ熱硬化性材料を製造する。

30

【0037】

ナノテンプレート化樹脂のミセルモルホロジーは、例えば、球状、ウォーム様 (worm-like)、及びベシクルであることができる。ミセルモルホロジーは、有利には低濃度 (例えば、5重量%未満) のブロックコポリマーで得られる; すなわち、モルホロジーの特徴は、互いに結び付けられていないか、又は3次元格子中に詰められている。より高濃度における自己組織化構造体はまた、ナノメートルサイズスケールにおいて格子相互作用によりお互いに結び付いた球状、円筒型、又はラメラモルホロジーの特徴を形成することができる。

【0038】

ブロックコポリマーが、ウォーム様、ベシクル又は球状ミセルモルホロジー等のナノスケールモルホロジーに自己組織化する場合に、耐破壊性が増すと思われる。いずれのミセルモルホロジーが、どのように異なる樹脂中で生ずるかを予測できるのかについては、もしあったとしても十分に理解されてはいない。しかし、自己組織化モルホロジーを決める要因の一部には、例えば、(i) ブロックコポリマー中のモノマーの選択、(ii) ブロックコポリマー中の非対称度、(iii) ブロックコポリマーの分子量、(iv) エポキシ樹脂の組成、及び(v) 樹脂用の硬化剤の選択を挙げることができると思われる。ナノスケールモルホロジーは、本発明のエポキシ接着性樹脂生成物における靱性及び結合強度を作り上げる上で重要な役割を演じることは明らかである。

40

【0039】

本発明の実施形態の一つの実例として、エポキシ樹脂等の熱硬化性エポキシ樹脂を、ポリエーテルブロックコポリマー、例えば、PBOがジブロックコポリマーのエポキシ非混

50

和性の疎水性の軟質成分であり、そしてPEOがジブロックコポリマーのエポキシ混和性成分である、ポリ(エチレンオキシド)-b-ポリ(ブチレンオキシド)(PEO-PBO)ジブロックコポリマーと混合することができる。PEO-PBOブロックコポリマーを含む硬化性エポキシ樹脂組成物により、硬化したエポキシ樹脂本体の耐衝撃性が向上する。

【0040】

PEO-PBOブロックコポリマーは、一般に、化学式 $(PEO)_x - (PBO)_y$ (式中、添字x及びyは、それぞれ、各ブロック中のポリエチレンオキシド及びポリブチレンオキシドのモノマー単位の数であり、そして正の数である)により示すことができる。一般に、xは15~85であることが好ましく、構造部分 $(PEO)_x$ の分子量は750~100,000であることが好ましい。添字yは15~85であることが好ましく、構造部分 $(PBO)_y$ により表される分子量は、1,000~30,000であることが好ましい。また、単一のPEO-PBOジブロックコポリマーを、単独で用いることができ、あるいは1種超のPEO-PBOジブロックコポリマーを混合して、同様に用いることができる。

10

【0041】

本発明の実施形態の一つにおいて、ジブロックコポリマーがPEO20%及びPBO80%~PEO80%及びPBO20%を有し；そして2000以上のPBOの分子量(Mn)及び750以上のPEOの分子量のブロックサイズを有し；そして種々のモルホロジーを付与するPEO-PBOジブロックコポリマーが用いられる。例えば、本発明には、球状ミセルを与える2,500~3,900のPBOブロック長を有するジブロックが含まれる。

20

【0042】

本発明の別の例には、ウォーム様ミセルを与える6,400のPBOセグメントを有するジブロックが含まれる。本発明のさらに別の例は、凝集したベシクルモルホロジーを与える短い(Mn=750)PEOブロックセグメントを有するジブロックである。本発明のさらに別の例には、PBOホモポリマーが別個のマクロ相を形成することなく、ミセル中に隔離される球状ミセルを与える低分子量PBOホモポリマーとのPEO-PBOジブロックの混合物が含まれ；PBOホモポリマーは、ジブロックの存在なしで添加された場合にマクロ相分離を起こす。

30

【0043】

一般に、本発明において用いられる両親媒性ブロックコポリマーを、一つのモノマーが重合して初期ブロックを調製し、続いて第2のモノマー種を単に導入し、次に、重合工程が完了するまで第1のブロックコポリマーの末端上に重合させる単一の合成法において調製することができる。別個にブロックを製造することもまた可能であり、第1のブロックを調製し、次に、第2の合成段階において、第1のブロックの末端上に第2のブロックを重合させる。

【0044】

二つのブロック断片の溶解度の違いは十分であり、当該ブロックコポリマーを、多様なエポキシ材料を変性するために用いることができる。上記ブロックコポリマーを、ナトリウム、カリウム又はセシウム等のI族金属により穏やかにしたアニオン重合により調製することができる。上記重合を、そのまま又は溶媒を用いて行うことができる。

40

【0045】

上記重合反応の温度は、例えば、大気圧から、僅かに大気圧を超える圧力において、70~140であることができる。ブロックコポリマーの合成は、例えば、Whitmarsh, R.H., In Nonionic Surfactants Polyoxalyalkylene Block Copolymers; Nace, V.M., Ed.; Surfactant Science Series; Vol. 60; Marcel Dekker, N.Y., 1996; Chapter 1に記載されるように行うことができる。

50

【0046】

好ましい実施形態において、ブロックコポリマーのブロックセグメントを、1, 2 - エポキシアルケンの開環重合により調製する。

【0047】

熱硬化材料を、3次元網目を形成するために、共有結合を介して互いに結合した可変長のポリマー鎖から形成すると定義する。熱硬化エポキシ材料は、例えば、熱硬化性エポキシ樹脂を、アミン種等の硬化剤と反応させて得ることができる。

【0048】

本発明に有用なエポキシ樹脂には、多様なエポキシ化合物が含まれる。一般的に、エポキシ化合物は、ポリエポキシドとも称されるエポキシ樹脂である。本明細書において有用なポリエポキシドは、モノマー性（例えば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ノボラック系エポキシ樹脂、及びトリスエポキシ樹脂）、高分子量の改良樹脂（例えば、ビスフェノールAを用いて改良したビスフェノールAのジグリシジルエーテル）又は重合した不飽和のモノエポキシド（例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル）、ホモポリマー又はコポリマーであることができる。最も望ましくは、エポキシ化合物は、平均して1分子当たり少なくとも一つのペンダント又は末端1, 2 - エポキシ基（すなわち、隣接エポキシ基）を含む。

【0049】

有用なポリエポキシドの例には、多価アルコール及び多価フェノール両方のポリグリシジルエーテル、ポリグリシジルアミン、ポリグリシジルアミド、ポリグリシジリミド、ポリグリシジルヒダントイン、ポリグリシジルチオエーテル、エポキシ化脂肪酸又は乾性油、エポキシ化ポリオレフィン、エポキシ化不飽和二酸エステル（epoxidized di-unsaturated acid esters）、エポキシ化不飽和ポリエステル、及びそれらの混合物が含まれるが、それらに限定されるものではない。

【0050】

多価フェノールから調製される多くのポリエポキシドには、例えば、米国特許第4, 431, 782号明細書に開示されてポリエポキシドが含まれる。ポリエポキシドは1価、2価及び3価のフェノールから調製することができる。ポリエポキシドには、エポキシ化シクロオレフィン、並びにアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル及びアリルグリシジルエーテルのポリマー及びコポリマーである高分子量のポリエポキシドが含まれる。好適なポリエポキシドは、米国特許第3, 804, 735号明細書、同第3, 892, 819号明細書、同第3, 948, 698号明細書、同第4, 014, 771号明細書、及び同第4, 119, 609号明細書；及びLee及びNevilleのHandbook of Epoxy Resins, Chapter 2, McGraw Hill, N.Y. (1967)に開示されている。

【0051】

本発明は、一般的に、ポリエポキシドに適用できるが、好ましいポリエポキシドは、150 ~ 3, 000のエポキシド当量（EEW）、好ましくは170 ~ 2, 000のEEWを有する、多価アルコール又は多価フェノールのグリシジルポリエーテルである。これらのポリエポキシドは、通常、少なくとも2モルのエピハロヒドリン又はグリセロールジハロヒドリンを、1モルの多価アルコール又は多価フェノールと、当該ハロヒドリンと結合するために十分な量の苛性アルカリとを反応させることにより製造される。当該生成物は、1を超えるエポキシド基、すなわち、1を超える1, 2 - エポキシ当量の存在を特徴とする。

【0052】

本発明に有用なポリエポキシドはまた、脂環式ジエン誘導エポキシドであることができる。これらのポリエポキシドを、熱、カチオン又は光開始（例、UV開始硬化）のいずれかで硬化させることができる。3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3, 4 - エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、1, 2 - エポキシ - 4 - ビニルシクロヘキサン、ビス（7 - オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタ - 3 - イルメチルヘキサン二酸エステル、

3, 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレートメチルエステル、及びそれらの混合物等の Dow Chemical Company により製造され市販されているいくつかの脂環式エポキシドがある。

【0053】

上記ポリエポキシドはまた、反応希釈剤として、ブチル及びそれ以上の高級脂肪族グリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、又はクレシルグリシジルエーテル等の少量のモノエポキシドを含むことができる。上記反応希釈剤は、通常、ポリエポキシド配合物に添加されて、それらの使用粘度を下げ、そして配合物に一層良好な基材へのヌレ性を付与する。技術上公知であるように、モノエポキシドは、ポリエポキシド配合物の化学量論性に影響を与え、そしてその変化を反映させるために硬化剤の量及び他のパラメータの調整がなされる。

10

【0054】

一般に、本発明に用いられるポリエポキシドの量は、30重量%～95重量%の範囲にあることができる。

【0055】

本発明において有用な硬化剤成分（ハードナー又は架橋剤とも称される）は、エポキシ樹脂のエポキシ基と反応性を有する活性基を有する任意の窒素含有化合物であることができる。上記硬化剤の化学的性質は、エポキシ樹脂に関する前述の書籍に記載されている。本発明に有用な硬化剤には、アミン及びそれらの誘導体等の窒素含有化合物；カルボン酸基末端ポリエステル、無水物、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、アミノ-ホルムアルデヒド樹脂、フェノール、ビスフェノールA及びクレゾールノボラック、フェノール基末端エポキシ樹脂等の酸素含有化合物；ポリスルフィド、ポリメルカプタン等の硫黄含有化合物；及び第3級アミン、ルイス酸、ルイス塩基等の触媒硬化剤、及び2以上の上記硬化剤の組合せが含まれる。

20

【0056】

実際に、例えば、ポリアミン、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルスルホン及びそれらの異性体、アミノベンゾエート、種々の酸無水物、フェノール-ノボラック樹脂及びクレゾールノボラック樹脂を、本発明に用いることができるが、本発明はこれらの化合物の使用に限定されるものではない。

【0057】

一般に、本発明において用いられる硬化剤の量は、1重量%～70重量%の範囲にあることができる。

30

【0058】

本発明に有用な任意成分として、硬化触媒を、エポキシ樹脂組成物に添加することができる。硬化触媒の例には、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、第3級アミン、及び有機金属塩が含まれる。一般に、上記硬化触媒は、硬化性組成物の全体重量に基づいて、0～6重量部の量で用いられる。

【0059】

本発明に有用な別の任意成分、粘度調整剤を、上記エポキシ樹脂組成物中に添加することができる。本発明に用いられる粘度調整剤には、例えば、ヒュームドシリカ、炭酸カルシウムが含まれる。一般に、本発明において用いられる粘度調整剤は、硬化性組成物の全体重量に基づいて、0～70重量部の量で用いることができる。

40

【0060】

本発明による硬化性エポキシ樹脂組成物はまた、充填剤、染料、顔料、チキソトロップ剤、ヌレ性付与剤、界面活性剤、流動性制御剤、安定剤、処理を補助する希釈剤、軟質化剤、靱性付与剤（toughening agent）、及び溶媒等の通常の添加剤を含むことができる。上記エポキシ樹脂組成物中に用いられる任意の添加剤の量は、一般に、最終配合物に従って、0重量%～70重量%であることができる。本発明の別の実施形態において、充填剤が用いられる場合に、一部の例において、充填剤を300phr以下の濃度で硬化性樹脂組成物中に用いることができる。

50

【0061】

本発明において有用な他の化合物は、Handbook of Adhesive Technology, Edited by A. Pizzi and K. L. Mittal, Chapter 33, Epoxy Resin Adhesives, 1994, pp. 531 ~ 547に記載されている。

【0062】

本発明の混合物又は組成物の調製において、当該成分を、好ましくは液状である硬化性組成物を生成させるための条件において、当業界に公知の手段により一緒に混合する。本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物を、組成物中の全ての成分を任意の順序で一緒に混合することにより製造することができる。あるいは、本発明の硬化性樹脂組成物を、エポキシ樹脂成分及びブロックコポリマーを含む第1の組成物；及び硬化剤成分を含む第2の組成物を調製することにより製造することができる。

10

【0063】

樹脂組成物を製造する上で有用な全ての他の成分を、同一組成物中に存在させることができ、あるいは一部は第1の組成物中に、そして一部は第2の組成物中に存在させることができる。次に、第1の組成物を第2の組成物と混合して、硬化性樹脂組成物を形成する。次に、当該硬化性樹脂組成物の混合物を硬化させて、樹脂熱硬化材料を生成させる。当該硬化性エポキシ樹脂組成物は、液体又はペースト状であることが好ましい。

【0064】

所望により、中性溶媒を、ブロックコポリマー、エポキシ樹脂及び硬化剤の均質混合を促進するために、混合物中で用いることができる。本発明で用いられる好ましい任意の溶媒には、例えば、アセトン及びメチルエチルケトン(MEK)を含まれうる。さらに、他の溶媒選択物もまた、当該溶媒が全ての成分を溶解する限り用いることができる。

20

【0065】

本発明の変性された樹脂を製造する別の方法は、樹脂製造段階の際に、ブロックコポリマーを、エポキシ樹脂促進反応器中に直接導入することを含む。この実施形態において、本発明の組成物は、例えば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル等の液状エポキシ樹脂、ビスフェノールA等の多価アルコール、及びEO/BOブロックコポリマー等のブロックコポリマーを含む。

【0066】

エポキシ樹脂の処理が促進段階を含む場合、本発明の変性された樹脂を製造する別の方法には、促進反応の前にブロックコポリマーを反応物質中に添加することが含まれる。

30

本発明の変性された樹脂を製造するさらに別の方法には、エポキシ樹脂を硬化させるために用いられる硬化剤中に、ブロックコポリマーを導入することが含まれる。

【0067】

上記ブロックコポリマーは、接着剤用途において用いられる硬化したエポキシ系の配合された固形分含有率に基づいて、0.5 w/w% ~ 10 w/w%、好ましくは2 w/w% ~ 6 w/w%の濃度で用いることができる。上記樹脂中のブロックコポリマーの濃度を、最終配合物中の望ましい濃度を与えるように調整することができるか、あるいはより高濃度に保持し(マスターバッチ)、そして未変性の樹脂と共に、所望の最終濃度に下方調整することができる。

40

【0068】

上記方法の時間及び温度は重要ではないが、しかし、一般に、上記成分を、完全な均質性が得られるまでの十分な時間の間、10 ~ 60、好ましくは20 ~ 60、さらに好ましくは25 ~ 40の温度で混合することができる。

【0069】

例えば、EO/BOジブロックコポリマー又は類似の構造の任意の他のコポリマーであることができるブロックコポリマーを有する接着剤を製造するために好適なエポキシ樹脂の混合物を含んで成る本発明を、種々の接着剤用途に用いることができる。本発明のポリエーテルブロックコポリマーを含有する硬化性エポキシ樹脂組成物を、種々の接着剤用途

50

において種々の基材を結合するための接着剤組成物として用いる。

【0070】

接着剤は、スプレー、はけ塗り、ローリング、流し塗り、ディッピング、又はビード又はリボン押し等の任意の周知の方法により、又はグルーガン又はブラシノこて、スプレー、分注ノズル、ロールコーティング、転写、スクリーン印刷、カーテンコート等の装置を用いて、あるいは固形物としての適用（フィルム接着剤）により基材に適用することができる。

【0071】

エポキシ樹脂、硬化剤、ブロックコポリマー及び組成物中に存在する任意の他の変性剤の混合物を、当業界により実施される一般的な方法に従って硬化させることができる。硬化温度は、一般に、10 ~ 200 の範囲にあることができるが、これらの方法には、室温硬化（例えば、20）から熱、放射線又はエネルギー源の組合せを用いた高温硬化（例えば、100 ~ 200）が含まれる。

10

【0072】

一般に知られているように、硬化時間は、一般に、硬化剤成分、最終樹脂組成、及び接着剤用の個々の最終用途に応じて決まり、数秒から数時間又は数日の範囲にわたることができる。

【0073】

上記硬化性組成物を、1段階又は複数段階で硬化させることができ、あるいは上記硬化性組成物を、初期硬化サイクル後、異なる温度又はエネルギー源を用いてポストキュアさせることができる。

20

【0074】

本発明のブロックコポリマーをまた、自動車の一次構造を結合させるためのエポキシ接着剤の靱性付与剤として有利に用いることができる。上記エポキシ接着剤は、衝突した場合に、変形を通して荷重を吸収するか又は拡散させる結合された鋼構造体に荷重を移動させるために、剪断又は剥離モードにおいて、高衝撃荷重に耐えなければならない。脆い接着剤は、それらが割れる傾向にあるので、いかなる衝撃荷重も移動させることができない。

【0075】

一般に、上記エポキシ耐衝撃性構造用接着剤は、ゴム（CTBN等）系の軟質化剤を含有する。高性能品種は、ゴム軟質化剤に加えて、ポリウレタン靱性付与剤（toughener）を含有し、そこではポリウレタンポリマー鎖が、好ましくは、例えば、欧州特許第308664号明細書に開示されるように、フェノール基により上部をキャップされる。上記ゴムタイプの軟質化剤及びポリウレタン（PU）-靱性付与剤の組合せを含む他の種類の上記接着剤は、国際公開第00/20483号パンフレット、同第01/94492号パンフレット及び同第03/078163号パンフレットに記載されている。他の種類の構造用エポキシ接着剤は、国際公開第2004/055092号パンフレットに記載されているようなPU靱性付与剤と組み合わせた内部軟質化エポキシ樹脂に基づいている。

30

【0076】

軟質化エポキシ樹脂及びPU系靱性付与剤に基づく上記及び類似の全ての耐衝撃性エポキシ接着剤において、軟質化剤及び/又は靱性付与剤の少なくとも一部を、それらのコストを削減するために本発明のブロックコポリマーの1つ又は2つ以上により置換することができる。

40

【0077】

これらの靱性付与剤はまた、発泡性又は非発泡性エポキシ、ウレタン又はエポキシ-ウレタン混成系接着剤中に、又は構造補強部品又は防音挿入材及びバッフルを車両キャビティ中に固定するために用いられるエポキシ、ウレタン又はエポキシ-ウレタン混成発泡体中にも導入することができる。上記物品の例は、米国特許出願公開第20030099826号明細書、同第20030194548号明細書、欧州特許第1435320号明細

50

書及び同第1356911号明細書に示されているが、これらの例に限定されるものではない。

【実施例】

【0078】

以下の例は、本発明を説明するために与えられ、本発明の範囲を限定するものとして解釈されるべきでない。特に示さない限り、全ての部及び百分率は重量による。

【0079】

例において用いられる原料の一部は以下の通りであった。

D. E. R. * 383は、180g / モルのEEWを有し、そしてDow Chemical Companyから市販されるエポキシ樹脂である。

Amicure (商標) CG-1200は、Air Productsから市販されるジシアンジアミドである。この製品の理論的なアミン水素当量は、21g / 当量である。

Cab-O-Sil (商標) TS-720は、Cabot Corporationから市販されるヒュームドシリカである。

「2E4MI」は、2-エチル-4-メチルイミダゾール(95%)を表し、Aldrich Chemical Companyから市販される硬化触媒である。「DICP」はジシアンジアミド硬化剤を表す。

「PEO-PBO」は、ポリ(エチレンオキシド)-ポリ(ブチレンオキシド)ジブロックコポリマーを表す。

「PEO-PBO-PEO」は、ポリ(エチレンオキシド)-ポリ(ブチレンオキシド)-ポリ(エチレンオキシド)トリブロックコポリマーを表す。

*Dow Chemical Companyの商標

【0080】

予備例A：PEO-PBOジブロックコポリマーの調製

パートA：触媒化重合開始剤の調製

ジエチレングリコールモノメチルエーテル(979.1g; 8.16モル)及び水酸化カリウム(29.84g; 85重量%)を閉鎖系反応容器中で混合した。得られた混合物を110に加熱し、反応中に生成した水を除去(<500ppm)するために、減圧下で揮散させた。

【0081】

パートB：ブチレンオキシドポリマーの調製

上記パートAにおいて調製した触媒化重合開始剤(123.9g; 約1モルのジエチレングリコールモノメチルエーテル)を120に加熱した。ブチレンオキシド(BO)(5355g; 74.38モル)を、反応温度を120に保持するように反応器中にゆっくりと供給した。反応器へのBOの添加が完了した後、反応器中の圧力がそれ以上低下しなくなるまで混合物を熟成させた。

【0082】

反応混合物の一部を取り出し、反応器中に3052gの生成物を残した。さらなるBO(1585g; 22.01モル)を、反応温度を120に保持する速度でゆっくりと添加した。反応器へのBOの添加が完了した後、混合物を再度圧力が安定するまで熟成させた。

【0083】

パートC：ブチレンオキシド-エチレンオキシド最終ブロックコポリマーの調製

エチレンオキシド(EO)(1830g; 41.59)を、上記パートBにおいて調製したブチレンオキシドブロックコポリマー(4016g)に、反応温度を120に保持するようにゆっくりと添加した。反応器へのEOの添加が完了した後、混合物を圧力が安定するまで熟成させた。次に、十分な氷酢酸を混合物に添加して混合物のpHを6~7(ASTM E70-90)とした。

【0084】

次に、生成物を、移送ライン中での生成物の固化を防ぐために生成物温度を50より

10

20

30

40

50

高く保持しながら、移送ラインを通して貯蔵容器に移した。最終生成物、PEO-PBOブロックコポリマーは、ポリマーOH末端基滴定 (ASTM D 4274-94, Method D) により測定される数平均分子量 5397 を有していた。

【0085】

予備例 B : PEO-PBO-PEOトリブロックコポリマーの調製

上記予備例 A において用いた PEO-PBOジブロックコポリマーを製造するために用いた基本手順を、以下の変更を除いて、PEO-PBO-PEOトリブロックコポリマーを製造するためにこの例で用いた。PEO-PBO-PEO最終生成物は、以下のモル比の重合開始剤/モノマーを含有していた。

プロピレングリコールを 1 モル/ブチレンオキシドを 56 モル/エチレンオキシドを 62 モル

【0086】

パート A : 触媒化重合開始剤の調製

DOWANOL PMの代わりにプロピレングリコールを用いた。さらに、KOH水溶液 (固形分 46 重量%) を用いた。KOH水溶液を、9 重量%の最終触媒濃度を与える量で反応器に添加した。水を、反応生成物から除去しなかった。

【0087】

パート B : ブチレンオキシドポリマーの調製

ブチレンオキシドを二つのバッチに添加した。BOの量を、中間体のブチレンオキシドブロックが約 1000 の数平均分子量 (Mn) を有するように調整した。熟成が完了した後に、さらにKOH水溶液 (46 重量%) を反応器に添加し、最終触媒濃度を約 1 重量%とした。減圧下で反応生成物から水を除去し、次に、さらにBOを反応器に添加して、最終ブチレンオキシドポリマーを得た。最終ブチレンオキシドポリマーは約 3500 の数平均分子量を有していた。

【0088】

パート C : PEO-PBO-PEO最終トリブロックコポリマーの調製

液状生成物を得るために、エチレンオキシド及びブチレンオキシドの混合物 (80/20 重量%) を、上記パート B で調製したブチレンオキシドに添加した。この段階において少量のブチレンオキシドを導入すると、PEOが結晶化して固体を形成しようとする傾向が乱される。最終トリブロックが約 6800 g/モルの数平均分子量を有するように、添加する混合物の量を調整した。最終反応混合物を 60 に冷却し、次に、ケイ酸マグネシウム床を通して中和して、PEO-PBO-PEO最終トリブロックコポリマーを得た。

【0089】

予備例 C : 予備接着剤配合物のマスターバッチの調製

D.E.R. 383 エポキシ樹脂を、外部オープン中で約 50 に加熱してその粘度を下げた。1クォートの Ross Planetary Mixer (モデル LDM) 中に、D.E.R. 383 樹脂、DICY、ヒュームドシリカ及び所望によりブロックコポリマーを添加した。当該量を表 1 に示す。各混合物を 15 ~ 20 分間にわたり攪拌しながら、高減圧下で脱泡させた。

【0090】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

予備接着剤 混合物#	添加タイプ	DER 383 (g)	DICY (g)	ヒュームド シリカ (g)	添加剤 (g)
1	対照	200.0	10.0	10.0	0
2	PEO-PBO- PEOトリブロッ クコポリマー	200.3	10.0	10.0	11.6
3	PEO-PBOジ ブロッコポリマ ー	200.7	10.0	10.0	11.6

10

【0091】

例 1 及び 2 並びに比較例 A

パート A : 接着剤試料の調製

上記比較例 C において調製した各予備接着剤混合物に、2E4MI 硬化触媒を添加した。硬化触媒を、予備接着剤混合物中で手により攪拌して、本発明の接着剤配合物を生成した。表 2 は、各混合物中に用いられる 2E4MI の量を示す。

20

【0092】

【表 2】

表 2

例	接着剤混合物 #	添加タイプ	予備接着剤量 (g)	2E4MI 触媒 (g)
比較例 A	1	対照 (予備接着剤混合物 # 1)	44.995	0.242
例 1	2	PEO-PBO-PEO トリブロッコポリマー (予備接着剤混合物 # 2)	46.295	0.239
例 2	3	PEO-PBO ジブロッコポリマー (予備接着剤混合物 # 3)	56.661	0.302

30

40

【0093】

パート B : T 型剥離接着性試験片の調製

複数枚の冷間圧延鋼 T 型剥離試験片 (2.54 cm × 10.2 cm × 0.881 cm) を、イソプロパノールできれいに拭き、次に、数分間空気乾燥させた。少量の接着剤を、Cataphote のいくつかの 10 ミル径ガラスビーズと併せて 1 枚の試験片の 1/2 に置いた。次に、他の試験片の半分を、当該接着剤を含有する部分の上部に置いた。当該等分を一緒に締め付け、0.254 mm の接着線幅を形成した。過剰の接着剤を拭き取った。試験片を 177 で 90 分間にわたり硬化させた。

【0094】

50

パートC：T型剥離試験手順及び結果

T型剥離を測定するためにこの例において用いた試験手順は、ASTM法D1876-01 (Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives)であった。0.42 cm/sのクロスヘッド速度を用いた。各接着剤配合物に対して5個の試験片を実施した。5個の試験片に対するT型剥離の平均値を表3に報告する。

【0095】

【表3】

表3

例	接着剤混合物 #	添加タイプ	T型剥離結果 (N/m)
比較例A	1	対照	362.7
例1	2	PEO-PBO-PEO トリブロックコポリマー	843.8
例2	3	PEO/PBO ジブロックコポリマー	1670.0

10

20

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No ... /US2005/039962
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER CO8L63/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) CO8L Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96/11238 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V) 18 April 1996 (1996-04-18) the whole document	1-21
A	US 5 140 069 A (MUELHAUPT ET AL) 18 August 1992 (1992-08-18) the whole document	1-21
A	US 2004/034124 A1 (COURT FRANCOIS ET AL) 19 February 2004 (2004-02-19) the whole document	1-21
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 February 2006		Date of mailing of the international search report 23/02/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Marquis, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

... T/US2005/039962

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9611238	A	18-04-1996	BR 9509292 A	07-07-1998
			CN 1160413 A	24-09-1997
			DE 69507823 D1	25-03-1999
			DE 69507823 T2	08-07-1999
			EP 0785971 A1	30-07-1997
			ES 2127567 T3	16-04-1999
			JP 10506950 T	07-07-1998
US 5140069	A	18-08-1992	CA 2010649 A1	24-08-1990
			EP 0384896 A1	29-08-1990
			JP 2248423 A	04-10-1990
US 2004034124	A1	19-02-2004	AT 286524 T	15-01-2005
			AU 6244601 A	11-12-2001
			CA 2410674 A1	06-12-2001
			CN 1441830 A	10-09-2003
			DE 60108244 D1	10-02-2005
			EP 1290088 A1	12-03-2003
			ES 2236236 T3	16-07-2005
			FR 2809741 A1	07-12-2001
			WO 0192415 A1	06-12-2001
			JP 2003535181 T	25-11-2003
			PT 1290088 T	31-05-2005

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 9 J 163/10	(2006.01)	C 0 9 J 163/10	
C 0 9 J 163/08	(2006.01)	C 0 9 J 163/08	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ファム, ハ キュー .
 アメリカ合衆国, テキサス 7 7 5 6 6 , レイク ジャクソン, ティンバークリーク ドライブ
 3 2 2

(72) 発明者 バーゲス, カンダシル イー .
 アメリカ合衆国, テキサス 7 7 5 6 6 , レイク ジャクソン, グリーンベール コート 5 4

(72) 発明者 デトロフ, マービン エル .
 アメリカ合衆国, テキサス 7 7 5 6 6 , レイク ジャクソン, バスウッド 2 0 5

F ターム(参考) 4J040 EC001 EC061 EC121 EC211 EC411 EE011 HA136 HA306 HA316 JA01
 JB02 KA16 KA42 LA06 PA30