

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6095016号
(P6095016)

(45) 発行日 平成29年3月15日 (2017. 3. 15)

(24) 登録日 平成29年2月24日 (2017. 2. 24)

(51) Int. Cl. F I
C09J 163/00 (2006.01) C O 9 J 163/00
C09J 11/06 (2006.01) C O 9 J 11/06
C09J 11/04 (2006.01) C O 9 J 11/04

請求項の数 19 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2014-534933 (P2014-534933)	(73) 特許権者	391008825
(86) (22) 出願日	平成24年10月11日 (2012. 10. 11)		ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・ウ
(65) 公表番号	特表2014-531505 (P2014-531505A)		ント・コムパニー・コマンディットゲゼル
(43) 公表日	平成26年11月27日 (2014. 11. 27)		シャフト・アウフ・アクチェン
(86) 国際出願番号	PCT/CN2012/082794		Henkel AG & Co. KGa
(87) 国際公開番号	W02013/053328		A
(87) 国際公開日	平成25年4月18日 (2013. 4. 18)		ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘ
審査請求日	平成27年10月2日 (2015. 10. 2)		ンケルシュトラッセ 67
(31) 優先権主張番号	PCT/CN2011/080626		Henkelstrasse 67, D-
(32) 優先日	平成23年10月11日 (2011. 10. 11)		40589 DuesseIdorf, G
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		ermany
		(74) 代理人	100081422
			弁理士 田中 光雄
		(74) 代理人	100101454
			弁理士 山田 卓二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゲル化時間を調整可能な2液型エポキシ接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を含有する少なくとも 1 種のエポキシ樹脂を含む、第 1 液 A、および

少なくとも 1 種のチオール硬化剤を含む、第 2 液 B

を含み、ここで、-O-O-構造を含有する少なくとも 1 種の過酸化物が、液 A、液 B および / または別個の第 3 液 C 中に含まれる、少なくとも 2 つの液を含むエポキシ接着剤。

【請求項 2】

液の 1 つが、少なくとも 1 種の硬化促進剤をさらに含む、請求項 1 に記載のエポキシ接着剤。

【請求項 3】

過酸化物は、R 1 - O - O - R 2 [式中、R 1 および R 2 はそれぞれ独立して、水素原子、1 ~ 10 個の炭素原子のアルキル基および 1 個以上のフェニル基を含む芳香族基から選択され、場合により、R 1、R 2 および -O-O-の間にカルボニル基が存在する] で表される式を有する、請求項 1 または 2 に記載のエポキシ接着剤。

【請求項 4】

チオール硬化剤は、1 分子中に 1 個以上の -R 3 - S H 基 [R 3 は、2 ~ 16 個の炭素原子を含むアルキレン基、または、芳香族基である] を含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のエポキシ接着剤。

【請求項 5】

液の 1 つが、カップリング剤として少なくとも 1 種のシランをさらに含有する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のエポキシ接着剤。

【請求項 6】

液の 1 つが、少なくとも 1 種のチキソトロピー剤をさらに含有する、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のエポキシ接着剤。

【請求項 7】

液の 1 つが、少なくとも 1 種のフィラーをさらに含有する、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のエポキシ接着剤。

【請求項 8】

液の 1 つが、少なくとも 1 種の強化剤をさらに含有する、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のエポキシ接着剤。

10

【請求項 9】

第 1 液 A は、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂 100 重量部を含み；

第 2 液 B は、チオール硬化剤 110 ~ 120 重量部を含み、
ここで、-O-O-構造を含有する過酸化物が、液 A、液 B および / または第 3 の別個の部分 C に含まれる、請求項 1 に記載のエポキシ接着剤。

【請求項 10】

第 1 液 A は、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂 100 重量部を含み；

20

第 2 液 B は、チオール硬化剤 110 ~ 120 重量部を含み、
ここで、-O-O-構造を含有する過酸化物 0.03 ~ 3 重量部が、液 A、液 B および / または第 3 の別個の部分 C に含まれる、請求項 1 に記載のエポキシ接着剤。

【請求項 11】

0.05 ~ 5 重量部の硬化促進剤が、液 A、液 B および / または別個の第 3 液 C に含まれる、請求項 9 または 10 に記載のエポキシ接着剤。

【請求項 12】

第 1 液は、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂 100 重量部；-O-O-構造を含有する過酸化物 0.2 ~ 2 重量部；シラン 6 ~ 7 重量部、および、チキソトロピー剤 4 ~ 5 重量部を含み；

30

第 2 液は、チオール硬化剤 113 ~ 118 重量部、促進剤 0.2 ~ 5 重量部、および、フィラー 12 ~ 16 重量部を含む、
請求項 9 ~ 11 のいずれかに記載のエポキシ接着剤。

【請求項 13】

過酸化物は、 $R_1-O-O-R_2$ [式中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立して、水素原子、1 ~ 10 個の炭素原子のアルキル基および 1 個以上のフェニル基を含む芳香族基から選択され、場合により、 R_1 、 R_2 および -O-O- の間にカルボニル基が存在する] で表される式を有する、請求項 9、10 または 12 に記載のエポキシ接着剤。

【請求項 14】

チオール硬化剤は、1 分子中に 1 個以上の - R_3-SH 基を含有し、 R_3 は、2 ~ 16 個の炭素原子を含むアルキレン基、または、芳香族基である、請求項 9 ~ 13 のいずれかに記載のエポキシ接着剤。

40

【請求項 15】

1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂を含む第 1 液 A と、チオール硬化剤を含む第 2 液 B とを混合することにより製造されるエポキシ接着剤の、ゲル化時間を延長する方法であって、該第 1 液 A および / または第 2 液 B は、-O-O-構造を含有する過酸化物を含む、方法。

【請求項 16】

1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂を含む第 1 液 A と、チオール硬化剤を含む第 2 液 B とを混合することにより製造されるエポキシ接着剤の、ゲル化時間

50

を延長する方法であって、-O-O-構造を含有する過酸化物を含む第3液Cが加えられる、方法。

【請求項17】

エポキシ接着剤の少なくとも1つの液が、少なくとも1種の硬化促進剤を含有する、請求項15または16に記載の方法。

【請求項18】

1分子中に2個以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂を含む第1液Aと、チオール硬化剤を含む第2液Bとを混合することにより製造されるエポキシ接着剤のゲル化時間を延長するための、-O-O-構造を含有する過酸化物の使用。

【請求項19】

エポキシ接着剤の少なくとも1つの液が、少なくとも1種の硬化促進剤を含有する、請求項18に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも2液(two parts)を含むエポキシ接着剤、このような接着剤のゲル化時間を延長する方法ならびに該エポキシ接着剤の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

1分子中に2個以上のチオール基を有する化合物は、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂などと混合することにより該樹脂と簡単に反応し、硬化生成物となる。そのため、それらはシーリング材料、コーティング材料、接着剤等のために、幅広く使用されてきた。例えば、「総説エポキシ樹脂」(第1巻、基礎編、2003年11月19日出版)の第204頁には、種々のポリチオール系硬化剤が低温硬化剤として開示されている。しかしながら、第3級アミン硬化剤を備えた従来のポリチオール系エポキシ接着剤は、低温では硬化剤が優れた硬化性を示すが、このような硬化剤と、エポキシ化合物および硬化補助剤とを、通常の温度で混合してエポキシ樹脂組成物を形成する際、組成物のゲル化時間は3分~5分程と短く、組成物の調製途中に硬化が開始されるという明らかな欠点を有する。したがって、エポキシ-チオール系に基づく接着剤のゲル化時間を制御することはむしろ困難であった。ゲル化時間は、硬化促進剤を使用しない場合に非常に長いか、または、硬化促進剤を使用する場合に非常に短いかのいずれかである。その結果、エポキシ-チオール接着剤の作業条件は制限されていた。

【0003】

チオール-アミン硬化系のゲル化時間をどのように調整するかについての関連する文献は報告されておらず、この問題についていくつかの特許において次のように言及されている：

米国特許出願公開第2010/0273940号には、チオール基(-SH)に対する位で炭素原子上に分枝(置換)を有するチオール化合物を含有するエポキシ樹脂用硬化剤、および、該硬化剤を用いる1成分型エポキシ樹脂組成物が開示されている。この発明は、5分~15分のポットライフを有し、貯蔵安定性を有する、エポキシ樹脂硬化剤に関する。

【0004】

特開1996-269203号には、主鎖においてポリエーテル部分を有し、末端に3個以上のヒドロキシル基を有するポリオールに、エピハロヒドリンを添加することにより得られるハロゲン末端化ポリエーテルポリマーを、アミド中で水硫化アルカリおよび/または多硫化アルカリと反応させて得た、チオール基含有ポリエーテルポリマーが開示されている。このポリエーテルポリマーを含有するエポキシ樹脂組成物は好ましい硬化性を有するが、かかるエポキシ樹脂組成物をエポキシ樹脂用の硬化剤として使用する際、ゲル化時間が非常に短いいため、エポキシ樹脂と、硬化剤であるチオール化合物とを互いに混合する際中に硬化が開始され、そのため、作業条件が制限されることが指摘されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

国際公開第 9 9 / 5 4 3 7 3 号に開示されているヘテロ環含有化合物を用いるエポキシ樹脂硬化性組成物は、低温硬化性および通常の温度での迅速な硬化性を有するが、そのゲル化時間は短いため、作業性は乏しい。

【 0 0 0 6 】

特公 1 9 9 2 - 2 1 6 9 3 号には、エポキシ樹脂硬化用の液状ポリスルフィドポリマーが開示され、これは、トリ-またはテトラ官能性アルキルハライドおよび二官能性アルキルハライドの混合物を、多硫化アルカリと反応させて得たコポリマーであり、重合における該多官能性モノマーの量は、モノマー全体に基づいて 2 0 ~ 6 0 モル % であり、これは 2 ~ 3 0 質量 % の末端チオール基を含有する。この液状スルフィドポリマーとアミンとを組み合わせることで使用することにより、硬化速度が従来のポリスルフィドポリマーの硬化速度と比較してより早くなることが示されている。しかしながら、これは優れた耐衝撃性、耐化学性などを有するが、ゲル化時間が短く、得られる硬化生成物は作業性の問題を有する。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 2 7 3 9 4 0 号明細書

【 特許文献 2 】 特開 1 9 9 6 - 2 6 9 2 0 3 号公報

【 特許文献 3 】 国際公開第 9 9 / 5 4 3 7 3 号パンフレット

【 特許文献 4 】 特公 1 9 9 2 - 2 1 6 9 3 号公報

20

【 非特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 非特許文献 1 】 「総説エポキシ樹脂」(第 1 巻、基礎編、2 0 0 3 年 1 1 月 1 9 日出版) の第 2 0 4 頁

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

したがって、これらの従来技術の全てにかかわらず、そのゲル化時間を調整可能であり、異なるゲル化時間についての消費者の要求を満足するのに適当な、2 液型エポキシ接着剤系に対する要求がなお存在する。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

本発明は、5 分 ~ 2 4 時間超の範囲でゲル化時間を調整可能な、新規エポキシ系接着剤系を提供する。

【 0 0 1 1 】

本発明は、少なくとも 2 つの液を含むエポキシ接着剤に向けられ、これは以下を含む：
1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を含有する少なくとも 1 種のエポキシ樹脂を含む、第 1 液 A、および

少なくとも 1 種のチオール硬化剤を含む、第 2 液 B、

ここで、-O-O-構造を含有する少なくとも 1 種の過酸化物が、液 A、液 B および / または別個の第 3 液 C 中に含まれる。

40

【 0 0 1 2 】

さらに、本発明は、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂、および、-O-O-構造を含有する過酸化物を含む、第 1 液と、チオール硬化剤および硬化促進剤を含む第 2 液とを含む、2 液型エポキシ接着剤を対象とする。

【 0 0 1 3 】

さらに、本発明は、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂、および、硬化促進剤を含む、第 1 液と、チオール硬化剤および-O-O-構造を含有する過酸化物を含む第 2 液とを含む、2 液型エポキシ接着剤を対象とする。

【 0 0 1 4 】

50

本発明の接着剤の一態様において、過酸化物は $R_1-O-O-R_2$ で表される式を有し、式中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立して、水素原子、1～10個の炭素原子のアルキル基および1個以上のフェニル基を含む芳香族基から選択され、場合により、 R_1 、 R_2 および $-O-O-$ の間にカルボニル基が存在する。

【0015】

本発明の接着剤系のさらなる態様において、チオール硬化剤は、1分子中に1個以上の $-R_3-SH$ [式中、 R_3 は2～16個の炭素原子を含むアルキレン基または芳香族基である。] 基を含有する。

【0016】

本発明の接着剤の好ましい態様は、以下を含む：

10

1分子中に2個以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂100重量部を含む、第1液A、および

チオール硬化剤110～120重量部を含む、第2液B

ここで、 $-O-O-$ 構造を含有する過酸化物0.03～3重量部が、液A、液Bおよび/または別個の第3液C中に含まれる。

【0017】

さらに好ましい態様は、1分子中に2個以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂100重量部、 $-O-O-$ 構造を含有する過酸化物0.03～3重量部を含む第1液；および、チオール硬化剤110～120重量部、0.05～5重量部の硬化促進剤を含む第2液を含む、エポキシ接着剤を対象とする。

20

【0018】

別の態様は、

1分子中に2個以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂100重量部および硬化促進剤0.05～5重量部を含む第1液；および、チオール硬化剤110～120重量部および $-O-O-$ 構造を含有する過酸化物0.03～3重量部を含む第2液を含む、エポキシ接着剤を対象とする。

【0019】

さらなる態様は、1分子中に2個以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂を含む第1液Aと、チオール硬化剤を含む第2液Bとを混合することにより調製される、ここで、該第1液Aおよび/または第2液Bは $-O-O-$ 構造を含有する過酸化物を含む、エポキシ接着剤のゲル化時間を延ばす方法を対象とする。

30

【0020】

さらなる態様は、1分子中に2個以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂を含む第1液Aと、チオール硬化剤を含む第2液Bとを混合することにより製造され、ここで、 $-O-O-$ 構造を含有する過酸化物を含む第3液Cが加えられる、エポキシ接着剤のゲル化時間を延長するための方法を対象とする。

【0021】

本発明のさらなる態様は、1分子中に2個以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂を含む第1液Aと、チオール硬化剤を含む第2液Bとを混合することにより得られるエポキシ接着剤のゲル化時間を延長するための、 $-O-O-$ 構造を含有する過酸化物の使用を対象とする。

40

【0022】

本発明の接着剤系の利点および優れた特徴は、以下を含む：
エポキシ系組成物のゲル化時間を簡単に制御することができる；
過酸化物が、チオール-アミン硬化系の反応の遅延に、初めて使用される；および、
この接着剤系は、さまざまなゲル化時間に対する消費者の要求を満足するのに適当である。

【0023】

本発明の、種々の他の特徴、態様および利点が、以下の記載、実施例および別記請求項を参照してより明らかになるだろう。

50

【発明を実施するための形態】

【0024】

本明細書において参照する全ての出版物、特許出願、特許および他の文献は、特記しない限り、全ての目的のために、完全に明記されるように、その全体において本明細書に参照により組み込まれる。

【0025】

特に定義しない限り、本明細書で使用される全ての技術的および科学的用語は、本発明が属する分野の当業者に通常理解されるのと同様の意味を有する。対立する場合には、定義を含む本明細書が制御する。

【0026】

特記しない限り、全てのパーセント、部、比等は重量による。

【0027】

量、濃度または他の値もしくはパラメータが、範囲、好ましい範囲、または、より低い好ましい値およびより高い好ましい値のリストのいずれかとして示される場合、これは、範囲が別々に開示されているかどうかに関わらず、より低い任意の範囲下限または好ましい値と、より高い任意の範囲上限または好ましい値との任意の対から形成される、全ての範囲を具体的に開示するとして理解される。例えば、「1～5」の範囲が述べられる際、当該範囲は「1～4」、「1～3」、「1～2」、「1～2および4～5」、「1～3および5」などの範囲を含むとして理解されるべきである。本明細書において数値の範囲を述べる場合、特記しない限り、該範囲はその終点を含むことを意図し、全ての整数および分数がその範囲に含まれる。

【0028】

用語「約」は、値または範囲の終点の記載において使用され、かかる開示は、言及される特定の値または終点を含むとして理解されるべきである。

【0029】

さらに、反対に明示的に記載しない限り、「または」は、両立的な「または」を表し、排他的な「または」を表すものではない。例えば、以下のいずれによっても、条件A「または」Bが満足される：Aは真（または存在する）かつBは偽（または存在しない）、Aは偽（または存在しない）かつBは真（または存在する）、および、AおよびBの両方が真（または存在する）。

【0030】

また、本発明の要素または成分の前の不定冠詞「a」および「an」は、要素または成分の例の数（即ち出現）に関して非制限的であることが意図される。したがって、「a」または「an」は、1つまたは少なくとも1つを含むとして読まれるべきであり、要素または成分の単数の語形は、数が単数を明確に意味しない限り、複数を含む。

【0031】

本明細書中の材料、方法および例は一例にすぎず、具体的に記載したものを除き、限定することを意図するものではない。本発明の実施または試験において、本明細書に記載される方法および材料に類似のまたは等しい方法および材料を使用することができるが、適当な方法および材料は本明細書に記載されている。

【0032】

本発明を以下において詳細に記載する。

【0033】

本明細書で使用するように、特記しない限り、全ての濃度は重量%として記載される。

【0034】

広範な実験の結果、本発明者らは、以下を含む2液型エポキシ接着剤を用いて望ましい効果が達成されることを見出した：

1分子中に2個以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂100重量部；-O-O-構造を含有する過酸化物0.03～3重量部；を含む第1液A、および、

10

20

30

40

50

チオール硬化剤 1 1 0 ~ 1 2 0 重量部、硬化促進剤 0 . 0 5 ~ 5 重量部を含む、第 2 液 B。

【 0 0 3 5 】

本発明の接着剤の好ましい態様は、以下を含む：

1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂 1 0 0 重量部；-O-O-構造を含有する過酸化物 0 . 2 ~ 2 重量部；シラン 6 ~ 7 重量部、およびチキソトロピー剤 4 ~ 5 重量部を含む、第 1 液 A；

および

チオール硬化剤 1 1 3 ~ 1 1 8 重量部、促進剤 0 . 2 ~ 5 重量部およびフィラー 1 2 ~ 1 6 重量部を含む、第 2 液 B。

10

【 0 0 3 6 】

広範な実験の結果、本発明者らは、以下を含む 2 液型エポキシ接着剤を用いて望ましい効果がさらにより達成されることを見出した：

1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂 1 0 0 重量部；硬化促進剤 0 . 0 5 ~ 5 重量部；を含む第 1 液 A、

および、

チオール硬化剤 1 1 0 ~ 1 2 0 重量部；-O-O-構造を含有する過酸化物 0 . 0 3 ~ 3 重量部を含む、第 2 液 B。

【 0 0 3 7 】

本発明の接着剤の好ましい態様は以下を含む：

20

1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂 1 0 0 重量部；促進剤 0 . 2 ~ 5 重量部、シラン 6 ~ 7 重量部、およびチキソトロピー剤 4 ~ 5 重量部；を含む第 1 液 A、

および、

チオール硬化剤 1 1 3 ~ 1 1 8 重量部、-O-O-構造を含有する過酸化物 0 . 2 ~ 2 重量部；およびフィラー 1 2 ~ 1 6 重量部を含む、第 2 液 B。

【 0 0 3 8 】

本発明において、エポキシ樹脂は分子中に 2 個以上のエポキシ基を含有し、該エポキシ樹脂の例は、多価フェノール、例えばビスフェノール A、ハロゲン化ビスフェノール A、ビスフェノール F、ハロゲン化ビスフェノール F、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロカテコール、4,4'-ジヒドロキシビフェニルおよび 1,5-ヒドロキシナフタレン、多価アルコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコールおよびグリセロール、および、オキシ安息香酸およびフタル酸などの芳香族ジカルボン酸にエピクロロヒドリンを付加することにより得たエポキシ樹脂を含むが、エポキシ樹脂はこれらの樹脂に限定されない。市販され入手可能なエポキシ樹脂製品の例は、以下が挙げられる：Epon(登録商標) 828、826、862、1001、1002、1071 (Hexion Co. Ltd 製)、DER(登録商標) 331、332、354、671、431、731 (Dow Chemical Co. Ltd 製)、Epicoat(登録商標) 828、1001、801、806、807、152、604、630、871、YX8000、YX8034、YX4000 および Cardura(登録商標) E10P (ジャパンエポキシレジン株式会社製)、Epichlon(登録商標) 830、835LV、HP4032D、703、720 および HP820 (大日本インキ化学工業製)、EP4100、EP4000、EP4080、EP4085、EP4088、EPU6、EPR4023、EPR1309 および EP49-20 (ADEKA Corporation 製)、Denachol EX411、EX314、EX201、EX212、EX252、EX111、EX146 および EX721 (ナガセケムテックス株式会社製)、KBM403 および KBE402 (信越化学工業株式会社製) および多官能性エポキシ樹脂 MY721 (Huntsman 製)、AG 80 (SOI 製) および JEH 010 (Changsu Jiafa 製)、しかし、エポキシ樹脂製品はこれらの製品に限定されない。これらの樹脂は、単独で使用してよく、または、2 種以上を任意の割合で組み合わせて使用してよい。本発明の一態様において、使用される 2 個以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂は、いずれの重合性 C = C 二重結合も実質的に不含である。いずれの重合性 C = C 二重結合も実質的に不含であるとは、本発明の範囲内で、本発明のエポキシ接着剤中のエポキシ基の総量に対して、エポキシ樹脂が、2 0 m o l % 未満、好ましくは 5 m o l % 未満、より好ましくは 0 . 5 m o l % 未満の重合性

30

40

50

C = C二重結合を含有することを意味する。別の態様において、エポキシ樹脂は、概して(メタ)アクリレートの一部であるいずれのC = C二重結合も不含であることが好ましくあり得る。

【0039】

本発明において使用される過酸化物は、R¹-O-O-R² [式中、R¹およびR²は、それぞれ独立して、水素原子、1～10個の炭素原子のアルキル基および1個以上のフェニル基を含む芳香族基から選択され、場合により、R¹、R²および-O-O-の間にカルボニル基が存在する]のような構造を示す。市販され入手可能な製品の例は、以下を含む：ベンゾイルペルオキシド(CAS No. 94-36-0)、TRIGONOX(登録商標)C-50D、TRIGONOX(登録商標)P-50S、PERKADOX(登録商標)L-50S、PERKADOX(登録商標)PD-50S(Akzo Nobel Chemical Co. Ltd製)、tert-アミルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、tert-ブチルペルオキシアセテート、1,1-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、メチルエチルケトンペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、tert-ブチル-モノペルオキシマレエート、3-クロロペルオキシ安息香酸、ジベンゾイルペルオキシド、ジ-4-クロロベンゾイルペルオキシド、2,2-ジヒドロペルオキシプロパン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、ジ-(2-フェノキシエチル)ペルオキシジカーボネート、ジコハク酸ペルオキシド、3,3,6,6,9,9-ヘキサメチル-1,2,4,5-テトラオキサシクロノナン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、ジ-(2-フェノキシエチル)ペルオキシジカーボネート、ジコハク酸ペルオキシド、tert-アミルペルオキシベンゾエート、n-ブチル-4,4-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)吉草酸エステル、tert-ブチルヒドロペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、tert-ブチル-モノペルオキシマレエート、tert-ブチルペルオキシアセテート、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルペルオキシ-2-メチルベンゾエート、1,1-ジ-(tert-アミルペルオキシ)シクロヘキサン、2,2-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ブタン、1,1-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-di-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3-エチル、3,3-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ブチレート、シクロヘキサノンペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジヒドロペルオキシヘキサンアセチルアセトンペルオキシド、アセチルベンゾイルペルオキシド(Aldrich chemical company製)。適当な過酸化物はこれらの化合物に限定されない。好ましくは、過酸化物R¹-O-O-R²中、R¹、R²および-O-O-の間にカルボニル基が存在する。本発明の接着剤を調製する際、過酸化物が溶液として使用され、使用する溶媒は、酢酸エチル、アセトン、クロロホルムなどを含む。

【0040】

本発明においてシランを用いる理由は、硬化コンパウンドの架橋度を高めるためであり、フィラーと樹脂基質との間のカップリング剤として使用される。

【0041】

本発明において1種以上のシランを任意に使用してよく、かかるシランは、アミン基、アルキル基またはエポキシ基で終端してよい。市販製品としては、KH550、KH560(Chinese Chemical Company製)、Glymo(登録商標)、Wetlink(登録商標)78(Evonik製)、A-1106、A-1702、A-1002(Momentive Co.Ltd製)が挙げられる。シラン製品はこれらの製品に限定されない。これらの樹脂を単独で使用してよく、2種以上を任意の割合で組み合わせて使用してもよい。1つの態様において、1種以上のシランが、本発明のエポキシ接着剤の第1液A中に含有される。

【0042】

本発明において、接着剤のチキソトロピー性および粘度特性を調整するために、1種以上のチキソトロピー剤を任意に使用してよく、通常使用されるものはヒュームドシリカであり、本発明において使用され得る市販製品は、Cabosil(登録商標)TS-720、Cabosil(登

10

20

30

40

50

録商標)M5 (Cabot Company製)を含む。1つの態様において、1種以上のチキソトロピー剤が、本発明のエポキシ接着剤の第1液A中に含有される。

【0043】

本発明において、1種以上の硬化促進剤を任意に使用してよい。硬化促進剤は、求核性物質、例えばアミン、第3級ホスフィン、求核性アニオンを有する第4級アンモニウム塩、求核性アニオンを有する第4級ホスホニウム塩、イミダゾール、求核性アニオンを有する第3級ヒ素塩および求核性アニオンを有する第3級スルホニウム塩であり得る。可能なアミン触媒は、第1級アミン、第2級アミンおよび第3級アミンを含む。触媒の種々の混合物を使用することができる。第3級アミン促進剤が好ましく、例えば以下が記載される：トリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラエチルメチレンジアミン、テトラメチルプロパン-1,3-ジアミン、テトラメチルヘキサン-1,6-ジアミン、ペンタメチルジエレントリアミン、ペンタメチルジブロピレントリアミン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、エチレングリコール(3-ジメチル)アミノプロピルエーテル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエトキシエタノール、N,N,N'-トリメチルアミノエチルエタノールアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジメチルアミノメチルフェノール、N,N-ジメチルプロピルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N-メチルピペリジン、N,N'-ジメチルピペラジン、N,N-ジメチルベンジルアミン、ジメチルアミノメチルフェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザビシクロウンデセン-7、1,5-ジアザビシクロ-ノネン-5、6-ジブチルアミノ-1,8-ジアザビシクロウンデセン-7、1,2-ジメチルイミダゾール、ジメチルピペラジン、N-メチル-N'-(2-ジメチルアミノ)-エチルピペラジン、N-メチルモルホリン、N-(N',N'-(ジメチルアミノ)エチル)モルホリン、N-メチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、トリエチレンジアミンおよびヘキサメチレンテトラミン。これらの中で、第3級アミンが好ましく、N,N-ジメチルベンジルアミンおよび2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールが特に好ましい。これらは、単独で使用してよく、または、2種以上を任意の割合で組み合わせて使用してよい。本発明の一態様において、1種以上の硬化促進剤が、いずれの過酸化物成分をも含有しないエポキシ接着剤の液中に含まれる。

【0044】

本発明において使用されるチオール硬化剤は、分子中に1個以上の-R₃-SH基を含有し、R₃は、2~16個の炭素原子を含むアルキレン基、または、芳香族基である。市販製品の例は、以下を含む：Polythiol QE 340M、GMP 800 (CAS No. 100-53-8)、ジドデカンチオール (CAS No. 112-55-0)、1,3-ジメルカプトプロパン (CAS No. 109-80-8)、1,4-ブタンジオールビス(チオグリコレート) (CAS No. 10193-95-0)、1,6-ヘキサジオールビス(チオグリコレート) (CAS No. 15430-31-6)、トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート) (CAS No. 10193-96-1)、ペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート) (CAS No. 10193-99-4)、エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート) (CAS No. 22504-50-3)、1,4-ブタンジイルビス(3-メルカプトプロピオネート) (CAS No. 92140-97-1)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート) (CAS No. 33007-83-9)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート) (CAS No. 7575-23-7)、ステアリルメルカプタン (CAS No. 2885-00-9)およびCap cure(登録商標)3-800 (Cognis Chemical company)。

【0045】

本発明において、1種以上のフィラーを任意に使用してよく、これは特に限定されない。通常使用されるフィラーの例は、CaCO₃、SiO₂、BaSO₄、Al₂O₃、CaSiO₄を含む。1つの態様において、1種以上のフィラーが、本発明のエポキシ接着剤の第2液B中に含有される。

【0046】

任意に、1種以上の強化剤を本発明において使用することができ、これは特に限定されない。このような強化剤は、エポキシ接着剤の分野において当業者に知られている。これ

らは例えば以下から選択してよい：熱可塑性イソシアネートまたはポリウレタン、ゴム粒子、特にコア-シェル構造を有するもの、およびブロックコポリマー、特に15より低いガラス転移温度を有する第1ポリマーブロックおよび25より高いガラス転移温度を有する第2ポリマーブロックを含有するもの。このようなブロックコポリマーは、第1ポリマーブロックがポリブタジエンまたはポリイソプレンブロックから選択され、第2ポリマーブロックがポリスチレンまたはポリメチルメタクリレートブロックから選択されるものから選択されることが好ましい。それらの具体例は、次のブロック構造を有するブロックコポリマーである：スチレン-ブタジエン-(メタ)アクリレート、スチレン-ブタジエン-(メタ)アクリル酸エステル、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル-グリシジル(メタ)アクリル酸エステル、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル-無水マレイン酸、メチルメタクリレート-ブチルアクリレート-メチルメタクリレート。

10

【0047】

本発明に好ましい強化剤は、さらに、0未満のガラス転移温度を有するポリマー材料から作られたコア、および、25より高いガラス転移温度を有するポリマー材料から作られたシェルを備えた、コア-シェル構造を有するゴム粒子である。コア-シェル構造を有する特に適当なゴム粒子は、ジエンホモポリマー、ジエンコポリマーまたはポリシロキサンエラストマーから作られたコア、および/または、アルキル(メタ)アクリレートホモポリマーまたはコポリマーから作られたシェルを有し得る。

【0048】

例えば、これらのコア-シェル粒子のコアは、ジエンホモポリマーまたはコポリマーを含有し得、これらは、ブタジエンまたはイソプレンのホモポリマー、ブタジエンまたはイソプレンと1種以上のエチレン性不飽和モノマー、例えばビニル芳香族モノマー、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリレートまたは類似のモノマーとのコポリマーから選択され得る。シェルのポリマーまたはコポリマーは、モノマーとして、例えば以下を含有し得る：(メタ)アクリレート、特にメチルメタクリレート、ビニル芳香族モノマー(例えばスチレン)、シアン化ビニル(例えばアクリロニトリル)、不飽和酸または無水物(例えばアクリル酸)、(メタ)アクリルアミドおよび類似のモノマーなど、これらは適当な高いガラス転移温度を有するポリマーを導く。

20

【0049】

シェルのポリマーまたはコポリマーは、例えば2価の金属カチオンとの塩形成による、金属カルボン酸塩形成により架橋することができる酸基を含有し得る。シェルのポリマーまたはコポリマーは、さらに、1分子あたり2個以上の二重結合を有するモノマーを用いることにより共有結合的に架橋され得る。

30

【0050】

他のゴム様ポリマー、例えばポリブチルアクリレートまたはポリシロキサンエラストマー、例えばポリジメチルシロキサン、特に架橋ポリジメチルシロキサンをコアとして使用することができる。

【0051】

これらコア-シェル粒子は、通常、コアがコア-シェル粒子の50~95重量%を構成し、シェルが粒子の5~50重量%を構成するようにして構築される。

40

【0052】

これらのゴム粒子は比較的小さいことが好ましい。例えば、(例えば光散乱法により測定される)平均粒子サイズは、約0.03~約2 μ mの範囲、特に約0.05~約1 μ mの範囲であり得る。しかしながら、同様に、より小さいコア-シェル粒子、例えば平均直径が約500nm未満、特に約200nm未満であるコア-シェル粒子を使用することもできる。平均粒子サイズは、例えば約25~約200nmの範囲内であり得る。

【0053】

このようなコア-シェル粒子の製造は、例えばWO 2007/025007、第6頁、第16~21行に記載されるように、先行技術において既知である。このようなコア-シェル粒子用の市販の供給源は、該文献の第6頁最終段落~第7頁第1段落に挙げられてい

50

る。これらの供給源についての参照を本明細書に記載したものとする。該文献の第7頁、第2段落～第8頁、第1段落に記載の粒子の製造方法がさらに参照される。適当なコア-シェル粒子についてのさらなる情報のために、第8頁15行～第13頁15行においてこの主題についての詳細な情報を含むWO 2007/025007を、同様に参照したものとする。

【0054】

有機ポリマーから作られたシェルを有する無機粒子は、コア-シェル構造を有する上記のゴム粒子としての同様の作用を奏し得る。

【0055】

この態様において、本発明による材料は、有機ポリマーから作られたシェルを有する無機粒子であって、該有機ポリマーはアクリル酸および/またはメタクリル酸エステルのホモポリマーまたはコポリマーから選択され、重合により組み込まれた少なくとも30重量%のアクリル酸および/またはメタクリル酸エステルを含有する、無機粒子を含有することが好ましい。

【0056】

アクリル酸および/またはメタクリル酸エステルは、好ましくはメチルおよび/またはエチルエステルであり、ここで該エステルの少なくとも一部は、特に好ましくはメチルエステルとして存在する。ポリマーは、非エステル化アクリル酸および/またはメタクリル酸も追加的に含有してよく、これは、無機粒子の表面に対する有機ポリマーの結合を改善し得る。したがって、この場合において、非エステル化アクリル酸および/またはメタクリル酸のモノマー単位について、無機粒子の表面に結合するポリマー鎖の末端（または末端付近）に位置することが特に好ましい。

【0057】

本明細書において、有機ポリマーについて、少なくとも80重量%のアクリル酸および/またはメタクリル酸エステルで構成されることが好ましい。特に、90重量%、95重量%または完全にそれらで構成され得る。有機ポリマーが、上記のアクリル酸および/またはメタクリル酸エステル以外のモノマー、または、非エステル化アクリル酸および/またはメタクリル酸を含有する場合、これらは、エポキシ基、ヒドロキシ基および/またはカルボキシ基を有するモノマーから好ましくは選択される。

【0058】

シェルの有機ポリマーは、好ましくは、架橋されていないか、または、非常にわずかに架橋されている（これは、1つの鎖の5%未満のモノマー単位が別の鎖のモノマー単位で架橋されている）。本明細書において、シェルのさらなる外側よりも、無機粒子の表面付近で、ポリマーがより強く架橋されていることが有利であり得る。特に、該シェルは、好ましくは、少なくとも80%、特に少なくとも90%、特に好ましくは少なくとも95%のポリマー鎖が、無機粒子の表面に、片端で結合されるように構成されることが好ましい。

【0059】

有機ポリマーのシェルを適用する前に、該無機粒子は、好ましくは、1～1000の範囲、特に5～30nmの範囲の平均粒子サイズを有する。該粒子サイズは、光散乱法および電子顕微鏡法を用いて測定できることが知られている。

【0060】

有機ポリマーのシェルは、無機粒子自体よりも低比重を有する。有機ポリマーのシェルは、無機コア：有機ポリマーのシェルの重量比が、2：1～1：5の範囲、好ましくは3：2～1：3の範囲であるような厚みを有することが好ましい。これは、無機粒子上で有機ポリマーのシェルを成長させる際の反応条件を選択することにより制御することができる。

【0061】

一般に、該無機粒子は、金属、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩およびリン酸塩から選択され得る。酸化物、水酸化物および炭酸塩の混合形態、例えば塩基性炭酸塩または塩

10

20

30

40

50

基性酸化物が存在してもよい。金属の無機粒子を選択する場合、鉄、コバルト、ニッケルまたはこれらの金属を少なくとも50重量%含む合金が好適である。酸化物、水酸化物、またはこれらの混合形態は、ケイ素、セリウム、コバルト、クロム、ニッケル、亜鉛、チタン、イットリウム、ジルコニウムおよび/またはアルミニウムから選択されることが好ましい。これらの混合形態は、例えばアルモシリケートの粒子または珪質ガラスであることも可能である。酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウムおよび SiO_2 およびシリカとも称されるケイ素の酸化物形態は、特に好ましい。無機粒子は、さらに、炭酸塩（例えば炭酸カルシウム）、または、硫酸塩（例えば硫酸バリウム）から構成され得る。

【0062】

異なる構成の無機コアを有する粒子が隣り合って存在することも、当然に適当である。

【0063】

WO 2004/111136 A1に記載された方法を、アルキレンエーテルカルボン酸を用いる酸化亜鉛のコーティングの例を参照することにより、例えば有機ポリマーのシェルを有する無機粒子の製造に使用してよい。この処理方式によれば、未処理の無機粒子を非極性またはほとんど極性がない溶媒中に懸濁し、次いで、シェルのモノマー性またはプレポリマー性構成成分を添加し、溶媒を除去し、重合を例えばラジカル的または光化学的に開始する。さらに、EP 1469020 A1に記載の製造方法と同様の方法で進めることも可能であり、ここで、シェル材料のモノマーまたはプレポリマーが粒子の有機コーティング成分として使用される。さらに、G. Carrot, S. Diamanti, M. Manuszak, B. Charleux, J.-P. Vairon: 「Atom Transfer Radical Polymerization of n-Butyl Acrylate from Silica Nanoparticles (シリカナノ粒子からのn-ブチルアクリレートの原子移動ラジカル重合)」、J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry, Vol. 39, 4294-4301 (2001)において、シリカナノ粒子へのn-ブチルアクリレートの重合に関し、例を用いて記載されるような、原子移動ラジカル重合によるカプセル化粒子の製造が可能である。

【0064】

さらに、WO 2006/053640に記載されるような製造方法を用いることができる。本発明について、WO 2006/053640の第5頁24行～第7頁15行にその製造方法と共に記載されるような無機コアを選択する。これらのコアのコーティングは、この文献の第10頁22行～第15頁7行に記載の類似の方法で行われる。この文献における、重合によるシェルの適用の前に、無機コアの前処理を行う提案に従うこともできる(第15頁9～24行)。ここで、これに関して、以下が述べられる：

「特に無機コアを使用する場合、コアに前処理を施すことも好ましくあり得、これは、シェルに重合が適用される前にシェルの結合を可能にする。これは通常、非常に幅広い無機材料について文献から知られるような、粒子表面の化学的官能基化においてなり得る。これは、好ましくは、特に、反応性鎖末端としてシェルポリマーのグラフト化を可能にするこのような化学的官能基の、表面への適用を包含し得る。ここで、末端二重結合、エポキシ官能基および重縮合性基が例として挙げられ得る。ヒドロキシル基を有する表面のポリマーを用いる官能基化は、例えばEP-A-337144から知られている。」。

【0065】

本発明の一態様において、本発明のエポキシ接着剤中に、 $\text{C}=\text{C}$ 二重結合を実質的に含まない強化剤を含むことが好ましくあり得る。 $\text{C}=\text{C}$ 二重結合を実質的に含まないとは、本明細書において、強化剤が、本発明のエポキシ接着剤におけるエポキシ基の総量に対して、5mol%未満の $\text{C}=\text{C}$ 二重結合を含有することを意味する。さらに、強化剤は、概して、1,2-ポリブタジエン部分、1,4-ポリブタジエン部分またはポリイソプレン部分の一部であるいずれの $\text{C}=\text{C}$ 二重結合も不含であることが好ましくあり得る。

【0066】

本発明のエポキシ樹脂組成物を製造するための方法は、使用する材料が混合および分散できる限りにおいて特に限定されないが、例えば、以下の方法を用いることができる。

10

20

30

40

50

- (1) 攪拌棒、スパチュラなどを用いて適当な容器、例えばガラスピーカー、缶、プラスチックカップまたはアルミニウムカップなどの適当な容器中で成分を混合する。
- (2) ダブルヘリカルリボン翼、ゲート翼を用いて成分を混合する。
- (3) 遊星型ミキサーで成分を混合する。
- (4) ビーズミルを用いて成分を混合する。
- (5) 3本ロールミルを用いて成分を混合する。
- (6) 押出型のニーダー押出機を用いて成分を混合する。

【 0 0 6 7 】

これらの製造方法を使用することができるが、製造方法はこれらの方法に限定されない。これらの製造方法は、単独で使用してよく、または、2つの成分を別々に調製する際に2つ以上の方法を組み合わせて使用することができる。

10

【 0 0 6 8 】

試験

ゲル化時間測定

ゲル化時間測定は、標準 A S T M D 3 5 3 2 - 9 9 に基づいた。ゲル化時間は、接着剤の粘度が、元の化合物の2倍に増加した際の時間として理解される。

【 0 0 6 9 】

重ねせん断強度測定

重ねせん断強度測定は、試験標準 A S T M D 3 1 6 1 に基づいた。使用した基材は冷延鋼板であり、結合ラインは10 mm * 25 mmである。基材の表面は、酢酸エチルまたはアセトンを用いて洗浄した。表1に示すデータは、少なくとも5回の測定データの平均値である。

20

【 実施例 】

【 0 0 7 0 】

本発明の接着剤の利点を説明するために、異なる2液型エポキシ接着剤を調製し、ゲル化時間測定および重ねせん断強度測定において試験した。

【 0 0 7 1 】

以下に示す実施例において、次の物質を使用した。

商品名	化合物名または式	供給者
Epon(登録商標)828	ビスフェノールAエポキシ樹脂	Hexion
Epon(登録商標)862	ビスフェノールFエポキシ樹脂	Hexion
DER(登録商標)331	ビスフェノールAエポキシ樹脂	DOW
DER(登録商標)671	固体ビスフェノールAエポキシ樹脂	DOW
YX8000	水素化エポキシ樹脂	JER
MY721	多官能性エポキシ樹脂	Huntsman
AG80	多官能性エポキシ樹脂	SOI
Perkadox(登録商標)L-50 S	ジベンゾイルペルオキシド、シリコーン油中50%ペースト	Akzo Nobel
Trigonox(登録商標)P-50 S	アセチルベンゾイルペルオキシド	Akzo Nobel
A1106	3-アミノプロピルトリエトキシシラン水溶液	Momentive
Wetlink(登録商標)78	エポキシ官能性シラン	Evonik
Glymo(登録商標)	エポキシ官能性シラン	Evonik
M5	ヒュームドシリカ	Cabot
TS(登録商標)-720	ヒュームドシリカ	Cabot
Polythiol QE340M	ポリチオール	Akzo Nobel
Capcure(登録商標)3-800	二官能性チオールポリマー	Akzo Nobel
GMP 800	二官能性チオールポリマー	Momentive
DMP-30	2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール	Aldrich

10

20

【0072】

実施例1～14：（主要な性能性質を含む本発明の有利な態様）

表1に記載の原料を混ぜ合わせ、ゲル化時間を調整可能なエポキシ系接着剤を得た。製剤中の他の成分の量を一定に維持し、過酸化物の濃度のみを変化させることにより、ゲル化時間を5分～24時間以上に調整することができる。第1液の調製方法は以下である：過酸化物をアセトン中に溶解させ、0.12g/mlの過酸化物濃度を有する溶液を作った。エポキシ樹脂を、室温で、スピードミキサーカップ中に計り入れ、次いで、過酸化物溶液を混合容器中に計り入れ、2つの成分を2000rpm THINKY(登録商標) Speedmixerの下、室温で1分間混合した。シランおよびチキソトロピー剤を混合容器中に計り入れた。混ざり合った4成分を、THINKY(登録商標) Speedmixer中、2000rpmの速度、室温、0.2kPa真空で1分間混合した。混合し、スピードミキサーから取り出し後、液状混合物を、2Kカートリッジの一方に滴下した。第2液の調製方法は以下である：初めに、硬化剤として用いたチオールを混合容器に計り入れ、次いで、混合容器中にアミン触媒を計り入れ、2つの成分を2000rpm THINKY(登録商標) Speedmixerの下、室温で30秒間混合し、次いで、混合物中にフィラーを計量添加した。混ざり合った3成分を、THINKY(登録商標) Speedmixer中、2000rpmの速度、室温、0.2kPa真空下で1分間混合した。混合し、スピードミキサーから取り出し後、液状混合物を、2Kカートリッジの他方に滴下した。ゲル化時間測定または機械的特性測定用の試料は、機械的または空気圧接着ガンを用いることにより2つの液を押し出し、混合し、次いでこれを基材上に塗布することにより、製造した。

30

40

【0073】

ゲル化時間測定は、標準ASTM D3532-99に基づき、その結果を表1に示した。この結果より、製剤中のベンゾイルペルオキシドを0.03～2.99重量%で高めることにより、ゲル化時間が4.2分～24時間、長くなることを見出すことができる。重ねせん断強度測定は、試験標準ASTM D3161に基づいた。使用した基材は冷延

50

鋼板である。この測定結果を表 1 に示した。この結果より、製剤中への過酸化物の添加が接着剤の機械的特性に悪影響を及ぼさないであろうことを見出すことができる。

【 0 0 7 4 】

【 表 1 】

成分	商品名	供給者	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
エポキシ樹脂	Epon(登録商 標)828	Hexion	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ペルオキシド	ペンゾイルペ ルオキシド	Aldrich	0.03	0.3	0.58	1.04	1.35	1.58	1.90	2.34	2.68	1.82	2.14	2.48	2.99	2.79
シラン	A1106	Momentive	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
チキソトロピ ー剤	TS-720	Cabot	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
チオール硬化 剤	Capcure(登 録商標)3-800	Cognis	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112
硬化促進剤	ジメチルベン ゾイルアミン (DMBA)	Aldrich	4.33	4.36	4.41	4.48	4.53	4.57	4.62	4.68	4.73	2.28	2.3	2.33	2.36	0.23
ファイラー	CaCO ₃	Ankerpoort	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
ゲル化時間			4.2分	6.6分	11.7 分	28.8 分	36.3 分	47.6 分	1.1 時間	1.7 時間	2.2 時間	3.3 時間	4.6 時間	6.3 時間	9 時間	24 時間
C R S 基板における重ねせん断強度			14.9 MPa	14.8 MPa	15.2 MPa	14.9 MPa	15.1 Mpa	14.6 MPa	14.2 MPa	14.7 MPa	14.5 MPa	15.2 MPa	14.8 MPa	14.2 MPa	15.0 MPa	14.2 MPa

*表1中、原料の単位はグラムである。

【 0 0 7 5 】

10

20

30

40

50

実施例 15 ~ 35

成分の重量を表 2 に記載した。実施例 15 ~ 35 についての手順方法は、実施例 1 ~ 14 と同様である。Perkadox(登録商標)L-50S、Trigonox(登録商標)P-50Sを含む使用した酸化物は、アセトン中に 0.12 g/ml の濃度で溶解させた。第 1 液において、エポキシ樹脂を、室温で、スピードミキサーカップ中に計り入れ、次いで、過酸化物溶液を混合容器中に計り入れ、2つの成分を 2000 rpm THINKY(登録商標)Speedmixerの下、室温で1分間混合した。シランおよびチキソトロピー剤を混合容器中に計り入れた。混ざり合った4成分を、THINKY(登録商標)Speedmixer中、 2000 rpm の速度、室温、 0.2 kPa 真空で1分間混合した。混合し、スピードミキサーから取り出し後、液状混合物を、2Kカートリッジの一方に滴下した。第2液の調製方法は以下である：初めに、硬化剤として用いたチオールを混合容器に計り入れ、次いで、混合容器中にアミン触媒を計り入れ、2つの成分を 2000 rpm THINKY(登録商標)Speedmixerの下、室温で30秒間混合する。混合物中にフィラーを計量添加し、次いで、混ざり合った3成分を、THINKY(登録商標)Speedmixer中、 2000 rpm の速度、室温、 0.2 kPa 真空下で1分間混合した。混合し、スピードミキサーから取り出し後、液状混合物を、2Kカートリッジの他方に滴下した。

【0076】

【表 2 - 1】

A液*

成分	商品名	供給者	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28
エポキシ 樹脂	Epon(登録商標)828	Hexion	--	--	--	100	--	--	--	--	50	20	100	--	--	--
	Epon(登録商標)862	Hexion	100	--	100	--	--	--	--	100	--	80	--	100	100	--
	DER(登録商標)331	DOW	--	100	--	--	--	100	100	--	50	--	--	--	--	--
	DER(登録商標)671	DOW	--	--	--	--	100	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	YX(登録商標)8000	JER	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	100
ペルオキシ シド	ベンゾイルペルオキシド	Aldrich	--	--	0.89	--	1.53	--	1.67	0.87	0.74	--	2.25	--	--	3
	Perkadox(登録商標)L-50S	Akzo Nobel	0.73	1.04	--	--	--	0.89	--	--	--	0.74	--	2.78	0.21	--
	Trigonox(登録商標)P-50S	Akzo Nobel	--	--	--	1.13	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
シラン	A1106	Momentive	5	5	5	5	--	--	--	--	--	--	5	1	--	--
	Wetlink(登録商標)78	Evonik	--	--	--	--	5	6	7	8	--	--	2	5	2	--
	Glymo(登録商標)	Evonik	--	--	--	--	--	--	--	--	6	6	--	--	3	5
チキソトロピー 剤	Cabosil(登録商標)M5	Cabot	3	3	3	3	3	--	--	--	6	6	--	4	--	5
	Cabosil(登録商標)TS-720	Cabot	--	--	--	--	--	5	5	5	--	--	4	--	5	--

10

20

30

40

【表 2 - 2】

A液 続き

成分	商品名	供給者	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35
エポキシ 樹脂	Epon(登録商標)828	Hexion	100	100	100	100	--	--	--
	DER(登録商標)331	DOW	--	--	--	--	100	100	100
ペルオキ シド	ペンゾイルペルオキシド	Aldrich	--	--	0.03	--	--	3	2.5
	Trigonox(登録商標)P-50S	Akzo Nobel	--	--	--	2	--	--	--
シラン	A(登録商標)1106	Momentive	5	--	--	5	5	5	--
	Wetlink(登録商標)78	Evonik	--	5	5	--	--	--	5
チキソト ロピー剤	Cabosil(登録商標)M5	Cabot	3	--	3	3	3	3	3
	Cabosil(登録商標)TS-720	Cabot	--	3	--	--	--	--	--

*原料の単位はグラムである。

10

20

30

【表 2 - 3】

B液*

成分	商品名	供給者	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28
チオール 硬化剤	Polythiol(登録商標)QE340M	Toray	115	--	--	0	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	Capcure(登録商標)3-800	Cognis	--	115	100	100	115	--	113	--	112	90	--	115	112	114
	GMP(登録商標)800	Lunqi	--	--	20	--	--	115	--	--	--	20	110	--	--	--
	1,3-ジメラルカブトプロパン	Aldrich	--	--	--	20	--	--	--	120	--	--	--	--	--	--
第3級ア ミン	DMP(登録商標)-30	Aldrich	2.5	2.5	--	--	--	--	5	--	--	2.4	--	--	3.5	3.2
	ジメチルベンゾイルアミン (DMBA)	Aldrich	--	--	1.2	0.5	0.3	4.8	--	1.6	1.8	--	2.9	4.1	--	--
フィラー	CaCO ₃	Ankerpoort	15	--	15	--	--	10	15	--	--	--	15	--	10	15
	SiO ₂	Ankerpoort	--	15	--	15	20	--	--	15	15	15	--	20	10	--
ゲル化時間			37.2 分	1.0 時間	1.5 時間	3.1 時間	6 時間	16.6 分	43.7 分	1.2 時間	52.2 分	39.6 分	3.8 時間	3.2 時間	9.4 分	6.1 時間

10

20

30

40

【表 2 - 4】

B液 続き

成分	商品名	供給者	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35
チオオール 硬化剤	Capcure(登録商標)3-800	Cognis	110	115	100	110	--	--	115
第3級ア ミン	CMP(登録商標)800	Lunqi	--	--	20	--	110	110	--
	ジメチルベンゾイルアミン (DMBA)	Aldrich	2.2	--	--	2.13	0.05	4.9	5
フィラー	CaCO ₃	Ankerpoort	15	--	15	--	--	--	--
	SiO ₂	Ankerpoort	--	15	--	15	--	18	20
ゲル化時間			11.2分	72時間	120時間	4.5時間	4時間	3.3時間	1.2時間

*原料の単位はグラムである。

【0077】

実施例36～38：

成分の重量を表3に示した。実施例36～38についての手順方法は、実施例1～14と同様であり、相違点は、過酸化物を第2液中に入れ、アミン触媒（硬化促進剤）を第1液中に入れることである。第1液において、エポキシ樹脂を、室温で、スピードミキサーカップ中に計り入れ、次いで、アミン触媒を混合容器中に計り入れ、2つの成分を2000rpm THINKY(登録商標)Speedmixerの下、室温で1分間混合した。シランおよびチキソトロピー剤を混合容器中に計り入れた。混ざり合った4成分を、THINKY(登録商標)Speedmixer中、2000rpmの速度、室温、0.2kPa真空下で1分間混合した。混合し、スピードミキサーから取り出し後、液状混合物を、2Kカートリッジの一方に滴下した。第2液の調製方法は以下である：初めに、Perkadox

10

20

30

40

50

(登録商標)L-50S、Trigonox(登録商標)P-50Sを含む使用した過酸化物を、アセトン中に0.12g/mlの濃度で溶解させた。次いで、硬化剤として使用したチオール化合物を混合容器に計り入れ、過酸化液を混合容器中に計り入れ、2つの成分を2000rpm THINKY(登録商標)Speedmixerの下、室温で30秒間混合した。混合物中にフィラーを計量添加し、混ざり合った3成分を、THINKY(登録商標)Speedmixer中、2000rpmの速度、室温、0.2kPa真空下で1分間混合した。混合し、スピードミキサーから取り出し後、液状混合物を、2Kカートリッジの他方に滴下した。

【0078】

【表3】

成分	商品名	供給者	実施例 36	実施例 37	実施例 38
エポキシ樹脂	MY721	Huntsman	100	--	100
	AG 80	SOI	--	100	--
硬化促進剤	DMP-30	Aldrich	2.1	--	--
	DMBA	Aldrich	--	2.1	--
シラン	Glymo(登録商標)	Evonik	5	5	--
	A1106	Momentive	--	--	5
チキソトロピー剤	Cabosil(登録商標) TS-720	Cabot	3	3	--
	Cabosil(登録商標) M5	Cabot	--	--	3
チオール硬化剤	GMP 800	Momentive	100	100	100
ペルオキシド	BPO	Aldrich	2	2,2	2
フィラー	CaCO ₃	Ankerpoort	20	20	20
ゲル化時間			30分	45分	30分
CRS基板における重ねせん断強度			11.5	10.5	8.6

*表3中、原料の単位はグラムである。

【0079】

上記の試験結果に見られるように、過酸化物を2液型エポキシ-チオール系接着剤中に導入することにより、ゲル化時間の望ましい制御が達成された。加える過酸化物の量に応じて、接着剤のゲル化時間を5分～24時間以上の幅広い範囲で調整することができる。

【0080】

エポキシ-チオール硬化系においてゲル化時間を遅らせるために過酸化液添加剤を使用することは全く新しい考えであり、その効果はむしろ驚くべきものである。この発見は、本発明と共に、将来的なエポキシ-チオール系接着剤の設計に深い影響を有し得る。例えば、消費者の要求を満足するために、異なるゲル化時間を有する特別の製品のシリーズを設計するのに用いることができる。

【0081】

本発明を代表的な態様において説明し、記載したが、詳細に示されたものに限定されることを意図するものではなく、本発明の精神を逸脱することなく置き換えが可能である。そのようなものとして、本明細書に開示された本発明の改良および等価物は、単なる日常の実験を用いて当業者に生じ得、かかる全ての改良および等価物は、以下の請求項により定義されるような本発明の精神および範囲に含まれると考えられる。

フロントページの続き

(74)代理人 100104592

弁理士 森住 憲一

(74)代理人 100172605

弁理士 岩木 郁子

(72)発明者 ウー・ハイビン

中華人民共和国 201201 シャンハイ、ブドン・ニュー・エリア、チャンジアン・タウン、スン
チアオ・ロード・ナンバー 238、ルーム 19 - 102

(72)発明者 ジャン・ジンフェン

中華人民共和国 200126 シャンハイ、ブドン・ニュー・エリア、ヤンシー・ロード・ナンバー
855、ルーム 28 - 401

(72)発明者 ライナー・シェーンフェルト

ドイツ 40221 デュッセルドルフ、クーシュトラーク 18 番

(72)発明者 ナイジェル・フェイ

アイルランド、カウンティ・キルデア、キル、エンバシー・マナー 39 番

審査官 小久保 敦規

(56)参考文献 国際公開第 2011/064360 (WO, A1)

特開 2000 - 186169 (JP, A)

特開平 03 - 288573 (JP, A)

特表 2009 - 510240 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00 - 201/10

CAplus / REGISTRY (STN)