

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6567080号
(P6567080)

(45) 発行日 令和1年8月28日(2019.8.28)

(24) 登録日 令和1年8月9日(2019.8.9)

(51) Int. Cl. F I
C O 9 J 163/00 (2006.01) C O 9 J 163/00
C O 9 J 11/06 (2006.01) C O 9 J 11/06
C O 9 J 11/08 (2006.01) C O 9 J 11/08

請求項の数 24 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2017-556708 (P2017-556708)	(73) 特許権者	391008825
(86) (22) 出願日	平成27年4月30日 (2015.4.30)		ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼル
(65) 公表番号	特表2018-518554 (P2018-518554A)		シャフト・アウフ・アクチェン
(43) 公表日	平成30年7月12日 (2018.7.12)		Henkel AG & Co. KGaA
(86) 国際出願番号	PCT/CN2015/077932		A
(87) 国際公開番号	W02016/172911		ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘンケルシュトラッセ 67
(87) 国際公開日	平成28年11月3日 (2016.11.3)		Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf, Germany
審査請求日	平成30年3月19日 (2018.3.19)	(74) 代理人	100106518
			弁理士 松谷 道子
		(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 一液型硬化性接着剤組成物およびその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成物の全成分の総重量に基づき、(a) 10重量%から50重量%の 1分子中に2つのグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂、(b) 5重量%から20重量%の 1分子中に2より多いグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂、(c) 10重量%から50重量%の強化エポキシ樹脂、(d) 2重量%から20重量%の潜在性硬化剤、(e) 0.1重量%から5重量%の硬化促進剤、(f) 0.1重量%から5重量%の老化防止剤、および、(g) 1重量%から20重量%のモノ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート、テトラ(メタ)アクリレートおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される非反応性希釈剤、を含む、

一液型硬化性接着剤組成物。

【請求項 2】

前記 1 分子中に 2 つのグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂は、ビスフェノール A 型ジグリシジルエーテル、ビスフェノール F 型ジグリシジルエーテル、ビスフェノール S 型ジグリシジルエーテル、ビスフェノール Z 型ジグリシジルエーテル、それらのハロゲン化物およびそれらの水素化物からなる群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 1

に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

【請求項 3】

前記 1 分子中に 2 より多いグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂は、1 分子中に 3 つのグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂、1 分子中に 4 つのグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 または 2 に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

【請求項 4】

前記 1 分子中に 3 つのグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂は、N, N, O - トリグリシジル - m - アミノフェノール、N, N, O - トリグリシジル - p - アミノフェノール、フルオログリシノールトリグリシジリエーテル、トリヒドロキシビフェニルトリグリシジリエーテル、トリグリシジルアミノフェノールおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 3 に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

【請求項 5】

前記 1 分子中に 4 つのグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂は、テトラグリシジリアミノジフェニルメタン、テトラグリシジル - m - キシレンジアミン、テトラグリシジリス（アミノメチルシクロヘキサン）、テトラグリシジルベンゾフェノン、ビスレゾルシノールテトラグリシジリエーテル、メチレンジアニリンのテトラグリシジリエーテルおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 4 に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

【請求項 6】

前記強化エポキシ樹脂は、コアシェルゴム粒子またはカルボキシル末端ブタジエンニトリルポリマーによって変性された 2 つ以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂である、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

【請求項 7】

前記潜在性硬化剤は、ジシアンジアミドである、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

【請求項 8】

前記硬化促進剤は、第 3 級アミン、イミダゾール、尿素誘導体およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

【請求項 9】

前記老化防止剤は、アミノサリチル酸、アミノイソフタル酸、カルボジイミドおよびそれらの誘導体からなる群の少なくとも 1 つから選択される、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

【請求項 10】

前記非反応性希釈剤は、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、プロポキシル化グリセリルトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

【請求項 11】

一液型硬化性接着剤組成物は、必要に応じて、反応性希釈剤、チキソトロップ剤、シランカップリング剤、充填剤およびそれらの組み合わせを含む、請求項 1 から 10 のいずれか 1 項に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

【請求項 12】

成分 (a) は、組成物の全成分の総重量に基づき、20 重量% から 45 重量% の量で存在する、請求項 1 から 11 のいずれか 1 項に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

【請求項 13】

成分 (b) は、組成物の全成分の総重量に基づき、6 重量% から 15 重量% の量で存在する、請求項 1 から 12 のいずれか 1 項に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

【請求項 14】

成分(c)は、組成物の全成分の総重量に基づき、20重量%から40重量%の量で存在する、請求項1から13のいずれか1項に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

【請求項 15】

成分(d)は、組成物の全成分の総重量に基づき、5重量%から15重量%の量で存在する、請求項1から14のいずれか1項に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

【請求項 16】

成分(e)は、組成物の全成分の総重量に基づき、0.3重量%から2重量%の量で存在する、請求項1から15のいずれか1項に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

【請求項 17】

成分(f)は、組成物の全成分の総重量に基づき、0.5重量%から3重量%の量で存在する、請求項1から16のいずれか1項に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

【請求項 18】

成分(g)は、組成物の全成分の総重量に基づき、2重量%から15重量%の量で存在する、請求項1から17のいずれか1項に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

【請求項 19】

(a) 20重量%から45重量%の1分子中に2つのグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂、

(b) 6重量%から15重量%の1分子中に2より多いグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂、

(c) 20重量%から40重量%の強化エポキシ樹脂、

(d) 5重量%から15重量%の潜在性硬化剤、

(e) 0.3重量%から2重量%の硬化促進剤、

(f) 0.5重量%から3重量%の老化防止剤、

(g) 2重量%から15重量%の非反応性希釈剤、

(h) 0重量%から5重量%のチキソトロップ剤、

(i) 0重量%から5重量%のシランカップリング剤、

(j) 0重量%から20重量%の充填剤、および、

(k) 0重量%から15重量%の反応性希釈剤、を含み、

前記重量比は、組成物の全成分の総重量に基づく、

請求項1に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

【請求項 20】

(a) 20重量%から45重量%の1分子中に2つのグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂、

(b) 6重量%から15重量%の1分子中に2より多いグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂、

(c) 20重量%から40重量%の強化エポキシ樹脂、

(d) 5重量%から15重量%の潜在性硬化剤、

(e) 0.3重量%から2重量%の硬化促進剤、

(f) 0.5重量%から3重量%の老化防止剤、

(g) 2重量%から15重量%の非反応性希釈剤、

(h) 0.5重量%から3.5重量%のチキソトロップ剤、

(i) 0.3重量%から2重量%のシランカップリング剤、

(j) 6重量%から15重量%の充填剤、および、

(k) 5重量%から10重量%の反応性希釈剤、を含み、

前記重量比は、組成物の全成分の総重量に基づく、

請求項1に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

【請求項 21】

請求項1から20のいずれか1項に記載の一液型硬化性接着剤組成物を第1の基材に適用すること、

10

20

30

40

50

第2の基材を前記第1の基材に適用された接着剤組成物と接触させること、および、適用された組成物が硬化可能な条件に、適用された組成物を曝すこと、を含む、基材同士を接合させる方法。

【請求項22】

前記基材は、独立して、金属、ガラス、樹脂ベースの複合材料またはセラミックから構成されている、請求項21に記載の基材同士を接合させる方法。

【請求項23】

請求項1から20のいずれか1項に記載の一液型硬化性接着剤組成物の硬化産物、または、請求項21または22に記載の基材同士を接合させる方法により作製された硬化産物。

10

【請求項24】

請求項1から20のいずれか1項に記載の一液型硬化性接着剤組成物または基材同士の接合における請求項23に記載の硬化産物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一液型硬化性接着剤組成物、特に、優れた初期および老化重ねせん断強度と低粘度を有する一液型接着剤組成物およびその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

20

エポキシ樹脂接着剤は、例えば、金属、プラスチック、ガラス、セラミックス等の材料との優れた接着および接合特性を有する。硬化接合産物の機械的特性、電気絶縁性、耐熱性および化学耐性が優れているため、エポキシ樹脂接着剤は、機械製造、電気および電子、航空宇宙、造船、自動車ならびに建設等に幅広く応用されてきた。

【0003】

このような接着剤は、短時間で均一に基材上に適用（または塗布）して広げるために、特に粘性の高いものではない適切な粘度を有することが期待される。これは、自動化された製造における組立プロセスの効率を高めることができる。このような接着剤の接合強度は、接着剤と接着剤が適用される基材との適合性、すなわち接着剤と基材との間の接着性に依存する。しかしながら、接合強度はまた、接着剤自体の凝集にも依存する。例えば希釈剤を含むいくつかの添加剤が挙げられる接着剤の組成またはその分子構造におけるわずかな変化でさえ、接合強度の劇的な低下を引き起こし得る。従って、接着剤が完全に使い物にならなくなるまたは弱まる可能性があり、またはそのような接着剤を使用することにより生じた結合が完全に壊れる可能性さえもある。

30

【0004】

中国特許出願公開第102911631号明細書には、少なくとも1つの非強化エポキシ樹脂と、強化エポキシ樹脂と、ポリエーテルアミン変性エポキシプレポリマーと、カルボジイミド含有老化添加剤と、潜在性硬化剤とを含む一液型硬化性接着剤組成物が開示されている。産物の粘度を低下させるために、単官能性エポキシ反応性希釈剤が更に添加される。接着剤産物は老化後でも良好な安定性を示すが、初期および老化後の重ねせん断強度はいずれも35MPaより低い。

40

【0005】

従って、より低い粘度、優れた老化挙動を有し、より良好な接着強度を提供する一液型硬化性エポキシ樹脂接着剤組成物が依然として必要とされている。

【発明の概要】

【0006】

本発明の1つの態様は、一液型硬化性接着剤組成物であって、

(a) 1分子中に2つのグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂、

(b) 1分子中に2より多いグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂、

(c) 強化エポキシ樹脂、

50

(d) 潜在性硬化剤、
(e) 硬化促進剤、
(f) 老化防止剤、および、
(g) モノ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート、テトラ(メタ)アクリレート化合物およびそれらの組み合わせからなる群から選択される非反応性希釈剤、を含む。

【0007】

本発明の別の態様は、基材同士を接合させる方法であって、
本発明の一液型硬化性接着剤組成物を第1の基材に適用すること、
第2の基材を第1の基材に適用された接着剤組成物と接触させること、および、
適用された組成物が硬化可能な条件に、適用された組成物を曝すこと、を含む。

10

【0008】

更に、本発明の別の態様は、本発明による基材同士を接合させる方法により作製された本発明による一液型硬化性接着剤組成物の硬化産物である。

【0009】

更に、別の態様は、本発明による一液型硬化性接着剤組成物または基材同士の接合における本発明による硬化産物の使用である。

【0010】

本主題の他の特徴および態様は、以下により詳細に説明される。

【発明を実施するための形態】

20

【0011】

本考察は、例示的な実施形態の説明のみであり、本発明のより広い態様を限定するものではないことは、当業者には理解されるべきである。

【0012】

ここで、「含む」とは、最終結果に影響を与えない他のステップ(または工程)および他の構成要素(または成分)を追加できることを意味する。この用語は、「からなる」および「本質的にからなる」という用語を包含する。

【0013】

1つの態様では、本開示は、概して、一液型硬化性接着剤組成物に関するものであって、

30

(a) 1分子中に2つのグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂、
(b) 1分子中に2より多いグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂、
(c) 強化エポキシ樹脂、
(d) 潜在性硬化剤、
(e) 硬化促進剤、
(f) 老化防止剤、および、
(g) モノ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート、テトラ(メタ)アクリレートおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される非反応性希釈剤、を含むものに関する。

【0014】

40

本発明者は、驚くべきことに、本発明による一液型硬化性接着剤組成物は、その硬化産物の初期重ねせん断強度および老化耐性を損なうことなく、適用中の扱い易さを提供する低粘度を有することを見出した。

【0015】

成分(a)

本発明による一液型硬化性接着剤組成物は、1分子中に2つのグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂を含み、これは非強化二官能性エポキシ樹脂として本文脈中で交換可能に使用され得る。

【0016】

ここで使用される「非強化エポキシ樹脂」という用語は、概して、物理的または化学的

50

のいずれであってもよい強化処理を受けないエポキシ樹脂を指し、本発明による接着剤組成物中に使用される。従って、「非強化エポキシ樹脂」は、本発明における成分(c)として使用される「強化エポキシ樹脂」とは異なる。強化エポキシ樹脂(c)は、強化処理を受けている。1例として、それらは、コアシェルゴム粒子またはカルボキシル末端ブタジエンニトリルポリマーによって変性されている。

【0017】

本発明に使用される非強化二官能性エポキシ樹脂は、ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、ビスフェノールF型ジグリシジルエーテル、ビスフェノールS型ジグリシジルエーテル、ビスフェノールZ型ジグリシジルエーテル、それらのハロゲン化物およびそれらの水素化物から選択される化合物である。これらの化合物の分子量は限定されない。これらの化合物は、単独で使用してもよく、2つ以上の混合物として使用してもよい。

10

【0018】

好ましくは、非強化二官能性エポキシ樹脂は、ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、ビスフェノールF型ジグリシジルエーテルおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0019】

非強化二官能性エポキシ樹脂の市販品の例には、Epon 828、Epon 826、Epon 862、Epon 1001、Epon 1002、Epon 1071(いずれもHexion Co., Ltd.製)、DER 330、DER 331、DER 383、DER 332、DER 330-EL、DER 331-EL、DER 354、DER 321、DER 324、DER 29、DER 353(いずれもDow Chemical Co., Ltd.製)、JER YX8000、JER RXE21、JER YL 6753、JER YL 6800、JER YL 980、JER 825、JER 630(いずれもJapan Epoxy Resins Co., Ltd.製)、EP 4300E、EP 4901、EP 4901E、EP 4100HF、EP 490HF、EP 4088S、EP 4000S、EP 4080E、EP 4080(いずれもADEKA Corporation製)、Epichlon 830、Epichlon 830S、Epichlon 835、Epichlon EXA-830CRP、Epichlon EXA-830LVP、Epichlon EXA-835LV(いずれもDIC Corporation製)が含まれる。

20

30

【0020】

非強化二官能性エポキシ樹脂の量が5重量%未満であると、接着剤組成物の粘度が高くなりすぎて、基材への適用が困難になることがある。非強化二官能性エポキシ樹脂の量が50重量%より多いと、接着強度および確実性が低下することがある。

【0021】

本発明による一液型硬化性接着剤組成物において、非強化二官能性エポキシ樹脂は、組成物の全成分の総重量に基づき、10重量%から50重量%、好ましくは20重量%から45重量%の量で存在する。

【0022】

成分(b)

本発明による一液型硬化性接着剤組成物はまた、1分子中に2より多い、例えば3または4つのグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂も含む。この非強化エポキシ樹脂は、非強化多官能性エポキシ樹脂、例えば非強化三官能性または四官能性エポキシ樹脂として、それぞれ本文脈中で交換可能に使用され得る。

40

【0023】

本発明で使用するのに適した非強化三官能性エポキシ樹脂は、トリグリシジルエーテルまたはトリグリシジルアミン、好ましくはトリグリシジルアミンであり、N,N,O-トリグリシジル-m-アミノフェノール、N,N,O-トリグリシジル-p-アミノフェノール、フルオログリシノールトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシビフェニルトリグ

50

リシジルエーテル、トリグリシジルアミノフェノールおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0024】

本発明で使用するのに適した1分子中に4つのグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂は、テトラグリシジルエーテルまたはテトラグリシジルアミン、好ましくはテトラグリシジルアミンである。テトラグリシジルアミンの好適な例は、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、テトラグリシジビス(アミノメチルシクロヘキサン)、テトラグリシジルベンゾフェノン、ビスレゾルシノールテトラグリシジルエーテル、メチレンジアニリンのテトラグリシジルエーテルであり、これらは単独で、または2つ以上を組み合わせ使用してもよい。

10

【0025】

好ましくは、本発明では、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンが非強化多官能性エポキシ樹脂として使用される。

【0026】

適切な市販の非強化多官能性エポキシ樹脂の例には、LY 5056、MY 720、MY 721、XB 9721、MY 9512、MY 9612、MY 9634、MY 9655、MY 9663(いずれもHuntsman Corporation製)、AG 80(Shanghai Institute of Organic Synthesis製)およびJeh 011(Changshu Jiafa Chemical Company製)が含まれる。

20

【0027】

非強化多官能性エポキシ樹脂の量が5重量%未満であると、硬化産物の架橋密度が低くなりすぎて、高せん断強度を達成するのが困難となるおそれがある。非強化二官能性エポキシ樹脂の量が20重量%より多いと、接着剤組成物の粘度が適用および更なる処方によって高すぎるものとなり得る。

【0028】

本発明による一液型硬化性接着剤組成物において、1分子中に2より多いグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂は、組成物の全成分の総重量に基づき、5重量%から20重量%、好ましくは6重量%から15重量%の量で存在する。

【0029】

成分(c)

本発明による一液型硬化性接着剤組成物はまた、強化エポキシ樹脂、好ましくはコアシェルゴム粒子またはカルボキシル末端ブタジエンニトリルポリマーによって変性された2つ以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂も含む。

30

【0030】

ここで使用される場合、「強化エポキシ樹脂」という用語は、物理的または化学的機構のいずれに基づいていてもよい強化剤による強化変性または処理を受け、本発明による接着剤組成物中に使用されるエポキシ樹脂を指す。例えば、強化剤は、エポキシ樹脂マトリックス中に物理的に予め分散されていてもよい。強化剤は反応性であってもよく、実質的に完全に反応してエポキシ樹脂マトリックスと化学結合を形成することができてもよい。

40

【0031】

強化エポキシ樹脂に使用される2つ以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂の適切な例は、上記のような二官能性、三官能性または四官能性エポキシ樹脂、好ましくは二官能性エポキシ樹脂であり、例えばビスフェノールA型ジグリシジルエーテルおよびビスフェノールF型ジグリシジルエーテルである。

【0032】

コアシェルゴム(CSR)粒子は、エポキシ樹脂の強化を、そして硬化時に一液型硬化性接着剤の強化を可能にする強化剤として作用するように強化エポキシ樹脂中に組み込まれる。粒子は、10nmから300nm、好ましくは50nmから200nmの平均粒子径を有することができる。ここで使用される粒子径とは、分布における粒子の50重量%

50

が当該粒子よりも小さく、かつ分布における粒子の50重量%が当該粒子よりも大きいように、レーザー光散乱によって測定される粒子の分布での粒子の直径または粒子の最大寸法を指す。粒子径は、Horiba LA-910またはLA-920粒度分布分析器を製造業者の推奨に従って使用して、動的光散乱で測定した。

【0033】

好ましくは、異なる粒子径を有する2種類の粒子が組成物中で使用される。より小さい粒子は100nm以下、好ましくは50から90nmの平均粒子径を有し、より大きい粒子は100nmより大きく、好ましくは150から300nmの平均粒子径を有し得る。より小さいCSR粒子：より大きなCSR粒子の重量比は、3：1から5：1の範囲とすることができる。異なる粒子径を有することにより、せん断強度、剥離強度および樹脂破壊靱性等の重要な特性の均衡を良好に制御することができる。

10

【0034】

コアシェルゴム粒子は、非エラストマーポリマー材料（すなわち、周囲温度より高い、例えば約50より高いガラス転移温度を有する熱可塑性または熱硬化性/架橋ポリマー）からなる硬質シェルによって取り囲まれているエラストマーまたはゴム状の性質（すなわち、約0未満、例えば約-30未満のガラス転移温度）を有するポリマー材料からなる軟質コアを有し得る。例えば、コアは、例えば、ジエンホモポリマーまたはコポリマー（例えば、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ビニル芳香族モノマー、（メタ）アクリルニトリル、メタアクリレート等の1つ以上のエチレン性不飽和モノマーとのコポリマー）で構成されており、シェルは、（メタ）アクリレート（例えば、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）、不飽和酸および無水物（例えば、アクリル酸）、（メタ）アクリルアミド、ならびに、適切に高いガラス転移温度を有する同様のもの等の1つ以上のモノマーのポリマーまたはコポリマーから構成され得る。シェルに使用されるポリマーまたはコポリマーは、（例えば、二価金属カチオンの塩を形成することによる）金属カルボキシレート形成によってイオンの架橋される酸基を有してもよい。シェルポリマーまたはコポリマーはまた、1分子当たり2つ以上の二重結合を有するモノマーによって共有結合的に架橋されてもよい。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）を含む他のエラストマーポリマーも、コアに適切に使用することができる。粒子は、2より多くの層から構成されてもよい（例えば、1つのエラストマー材料の中心コアは異なるエラストマー材料の第2のコアによって取り囲まれていてもよく、またはコアは異なる組成の2つのシェルによって取り囲まれていてもよく、または粒子は軟質コア/硬質シェル/軟質シェル/硬質シェルの構造を有してもよい。）。典型的には、コアは粒子の約50から約95重量%を含み、シェルは粒子の約5から約50重量%を含む。

20

30

【0035】

コアシェルゴム粒子は、商標Kane Ace MXでKaneka Corporationから入手可能なもののような液体樹脂マトリックス系に予め分散されていてもよい。

【0036】

40

更に、エポキシ官能基を有するエラストマーポリマーも、強化エポキシ樹脂として本発明での使用に特に適している。具体的な例は、エポキシ樹脂をカルボキシル末端ブタジエンニトリル（CTBN）エラストマー（例えば、ビスフェノールA型ジグリシジルエーテルとカルボキシル末端ブタジエン-アクリロニトリルエラストマーとの反応から形成される）と反応させることにより形成されるエポキシ-エラストマー付加物を含む。

【0037】

成分(c)としての強化エポキシ樹脂の好適な市販の例は、MX 120（約25重量%CSRを有する液体ビスフェノールAエポキシ）、MX 125（約25重量%CSRを有する液体ビスフェノールAエポキシ）、MX 153（約33重量%CSRを有する液体ビスフェノールAエポキシ）、MX 156（約25重量%CSRを有する液体ビス

50

フェノールAエポキシ)、MX 130(約25重量%CSRを有する液体ビスフェノールFエポキシ)、MX 136(約25重量%CSRを有する液体ビスフェノールFエポキシ)、MX 257(約37重量%CSRを有する液体ビスフェノールAエポキシ)、MX 416およびMX 451(約25重量%CSRを有する液体多官能性エポキシ)、MX 215(約25重量%CSRを有するエポキシ化フェノールノボラック)、および、MX 551(約25重量%CSRを有する脂環式エポキシ)、いずれもKaneka Corporation製、Albidur 2240A(ビスフェノールAグリシジルエーテル中に分散された反応性オルガノシロキサン粒子)、Albidur 5340A(脂環式エポキシド中に分散された反応性オルガノシロキサン粒子)、および、Albidur 5640、いずれもEvonik Corporation製、Struktol 3652、Struktol 3619、Struktol 3614(約60%ビスフェノールA型ジグリシジルエーテルおよび約26%アクリロニトリル含有約40%CTBNタイプのアクリロニトリルブタジエンゴム)、Struktol 3604、Struktol 3605、Struktol 3606、Struktol 3652、および、Struktol 3710、いずれもStruktol Corporation製、Hyprox RA95、Hyprox RA840、Hyprox RA1340、Hyprox RF928、Hyprox RM20、および、Hyprox RK84L、いずれもCVC Corporation製、ERS-172、EPR-21、EPR-1309、EPR-4026、EPR-4023、EPR-4030、いずれもAdeka Corporation製)、DER 852、DER 791、DER 732、および、DER 736、いずれもDow Chemical Co., Ltd.製、を含む。

10

20

【0038】

強化エポキシ樹脂の量が10重量%未満では、接着確実性が達成されない可能性がある。一方、50重量%を超えると、粘度が高すぎて、基材への適用が困難となる場合がある。

【0039】

本発明による一液型硬化性接着剤組成物において、強化エポキシ樹脂は、組成物の全成分の総重量に基づき、10重量%から50重量%、好ましくは20重量%から40重量%の量で存在する。

30

【0040】

成分(d)

本発明による一液型硬化性接着剤組成物は、潜在性硬化剤も含む。ここで使用される「潜在性硬化剤」は、室温でエポキシ樹脂と実質的に非反応性であるが、高温でエポキシ樹脂と反応する硬化剤を指す。潜在性硬化剤は、200 未満の温度でエポキシ樹脂と反応を開始し得ることが好ましい。

【0041】

本発明に使用するのに適した潜在性硬化剤は、アミン系潜在性硬化剤、好ましくは潜在特性を有するアミン化合物である。このようなアミン化合物の例は、ジアミノジフェニルメタンおよびジアミノジフェニルスルホン等の芳香族第1級アミン、2-ヘプタデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、2,4-ジアミノ-6-[2-メチルイミダゾリル-(1)]-エチル-S-トリアジン、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロリド、2-フェニルイミダゾリウムイソシアヌレートおよび2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール、三フッ化ホウ素-アミン錯体、ジシアンジアミド、o-トリルビグアニドおよびa-2,5-メチルビグアニド等のジシアンジアミドおよびそれらの誘導体、コハク酸ジヒドラジドおよびアジピン酸ジヒドラジド等の有機酸ヒドラジド類、ジアミノマレオニトリルおよびその誘導体、ならびに、メラミンおよびジアリルメラミン等のメラミン誘導体を含む。

40

【0042】

50

他のアミン系潜在性硬化剤は、アミン化合物と、エポキシ化合物、イソシアネート化合物および/または尿素化合物との反応生成物であるアミン付加物が含まれる。

【0043】

1つの実施形態では、潜在性硬化剤は、芳香族第一級アミン、ジシアンジアミドおよびそれらの誘導体から選択される。好ましくは、前記硬化剤はジシアンジアミドであり、より好ましくは固体微粉化ジシアンジアミドである。前記固体微粉化ジシアンジアミドは、一液型エポキシ樹脂系において室温で低い溶解度を有し、良好な貯蔵安定性を有する。

【0044】

ジシアンジアミド製品の好適な市販の例は、Omicure DDA 5、Omicure DDA 10、Omicure DDA 50、Omicure DDA 100 (いずれもCVC Corporation製)、Dicyane 1400B、Amicure CG-1200G、Amicure CG-325G、Dicyanex 1400F (いずれもAir Product Corporation製)、Dyhard 100、Dyhard 1100S、Dyhard 100SH、Dyhard 100SFおよびEcure 14 (いずれもAlzchem corporation製)を含むが、これらに限定されない。

【0045】

一液型硬化性接着剤組成物において、潜在性硬化剤は、組成物の全成分の総重量に基づき、2重量%から20重量%、好ましくは5重量%から15重量%の量で存在する。

【0046】

成分(e)

本発明による一液型硬化性接着剤組成物は、硬化促進剤も含む。本発明では、硬化促進剤は、エポキシ樹脂の硬化を促進させるために使用される。硬化促進剤は、潜在性硬化剤のための触媒であり、尿素誘導体、第3級アミン、イミダゾール誘導体等を含むが、これらに限定されない。

【0047】

尿素誘導体の好適な例は、p-クロロフェニル-N,N-ジメチル尿素(モノロン)、3-フェニル-1,1-ジメチル尿素(フェヌロン)および3,4-ジクロロフェニル-N,N-ジメチル尿素(ジウロン)を含む。硬化促進剤としての尿素誘導体は、例えば、商品名、Omicure U-24、Omicure U-35、Omicure U-410、Omicure U-52、Omicure U-415、Omicure U-405 (いずれもCVC Corporation製)、Amicure UR、Amicure UR7/10、Amicure UR200、Amicure UR300、Amicure UR500、Amicure UR2T、Amicure UR41、Amicure UR-D (いずれもAir Product corporation製)、Dyhard UR200、Dyhard UR300、Dyhard UR500およびEcure 30 (いずれもAlzchem Corporation製)で市販されている。

【0048】

第3級アミンの好適な例は、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-1,6-ジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、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-ジアザビスシクロウンデセン-7,1,5-ジアザビスシクロ-ノネン-5、ジメチルピペラジン、N-メチル-N'-(2-ジメチルア

10

20

30

40

50

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を含む。

【0049】

イミダゾール誘導体の適切な例は、イミダゾール、2 - メチルイミダゾール、2 - エチルイミダゾール、1 - メチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、1 - ビニルイミダゾール、N - (3 - アミノプロピル)イミダゾールを含み、例えば、Sunmide LH - 210、Imicure AMI - 1、Imicure AMI - 2、Imicure AMI - 24およびImicure HAPI(いずれもAir Product corporation製)の商品名で市販されている。

10

【0050】

好適な硬化促進剤の中で、尿素誘導体は、第3級アミンおよびイミダゾール誘導体よりも優れた貯蔵寿命を提供し得るので、好ましい。更に、1, 1 - ジメチル - 3 - フェニル尿素またはメチレンジフェニルビス(ジメチル尿素)が本発明に使用されることがより好ましい。

【0051】

本発明による一液型硬化性接着剤組成物において、硬化促進剤は、組成物の全成分の総重量に基づき、0.1重量%から5重量%、好ましくは0.5重量%から3重量%の量で存在する。

【0052】

20

成分(f)

本発明による一液型硬化性接着剤組成物は、経時的な高温および/または高湿度条件下での処理後の接着剤の性能を維持するための老化防止剤を更に含む。

【0053】

本発明によると、老化防止剤は、アミノサリチル酸、アミノイソフタル酸、カルボジイミドおよびそれらの誘導体からなる群の少なくとも1つから選択される。

【0054】

接着剤製品の任意の加水分解反応により形成されたカルボン酸末端基をブロックするために加えることができるカルボジイミドの適切な例は、N, N' - ジ - o - トルイルカルボジイミド、N, N' - ジ - p - トルイルカルボジイミド、N, N' - ジフェニルカルボジイミド、N, N' - ジ - 2, 6 - ジメチルフェニルカルボジイミド、N, N' - ビス(2, 6 - ジイソプロピルフェニル)カルボジイミド、N, N' - ジオクチルデシルカルボジイミド、Nトリル, N' - シクロヘキシルカルボジイミド、N, N' - ジ - 2, 2 - ジ - tert - ブチルフェニルカルボジイミド、Nトリル, N' - フェニルカルボジイミド、N, N' - ジ - p - ニトロフェニルカルボジイミド、N, N' - ジ - p - アミノフェニルカルボジイミド、N, N' - ジ - p - ヒドロキシフェニルカルボジイミドおよびN, N' - ジ - シクロヘキシルカルボジイミドを含むが、これらに限定されない。

30

【0055】

老化防止剤として使用することができる他の化合物の適切な例は、アミノサリチル酸、特に4 - アミノサリチル酸、5 - アミノサリチル酸またはそれらの誘導体、または、5 - アミノイソフタル酸またはその誘導体、または、1 - アミノ - 2 - ヒドロキシナフタレン - 4 - スルホン酸またはアミノサリチルアルデヒド、4 - アミノフタル酸、4 - アミノフタロニトリル、メルカプトサリチル酸またはメルカプトイソフタル酸、または、前記化合物の2以上の混合物を含む。

40

【0056】

硬化した接着剤の金属または金属被覆基材への接着を促進するのに役立つ金属キレート特性を有する5 - アミノサリチル酸の使用が特に好ましい。

【0057】

本発明による一液型硬化性接着剤組成物において、老化防止剤は、組成物の全成分の総重量に基づき、0.1重量%から5重量%、好ましくは0.5重量%から3重量%の量で

50

存在する。

【 0 0 5 8 】

成分 (g)

本発明による一液型硬化性接着剤組成物は、モノ (メタ) アクリレート、ジ (メタ) アクリレート、トリ (メタ) アクリレート、テトラ (メタ) アクリレートおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される非反応性希釈剤を更に含む。

【 0 0 5 9 】

ここで使用する「非反応性希釈剤」という用語は、他の反応性成分の硬化反応に不活性であり、硬化産物の架橋機構に含まれないオリゴマーのモノマー形態の希釈剤を指す。

【 0 0 6 0 】

適切なモノマーの代表的で非限定的な一覧は、アルキルアクリレート、ヒドロキシアルキルアクリレート、アルコキシアルキルアクリレート、アクリル化エポキシ樹脂、シアノアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、ヒドロキシアルキルメタクリレート、アルコキシアルキルメタクリレート、シアノアルキルメタクリレート、N - アルコキシメタクリルアミド、N - アルコキシメチルメタクリルアミド、ブチレングリコールジアクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、ペンタンジオールジアクリレート、1, 5 - ペンタンジオールジアクリレート、ペンタンジオールジアクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジアクリレート、エトキシル化ビスフェノール A ジアクリレート、プロポキシル化ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、エトキシル化トリメチロールプロパントリアクリレートペンタエリスリトールトリアクリレート、1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 2 - (ヒドロキシメチル) トリアクリレート、プロポキシル化グリセリルトリアクリレート、プロポキシル化トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよびトリス (2 - ヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、および、エトキシル化ペンタエリスリトールテトラアクリレートを含む。

【 0 0 6 1 】

ここで使用される用語「アルキル」は、典型的に必須ではないが 1 から約 12 の炭素原子、好ましくは 1 から約 10 の炭素原子を含有する、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、t - ブチル、オクチル、デシル等の、直鎖状、分岐状または環状飽和炭化水素基を指す。

【 0 0 6 2 】

ここで使用する「アルコキシ」は、- O - アルキル基を指す。アルコキシ基の例は、メトキシ、エトキシ、プロポキシ (例えば、n - プロポキシおよびイソプロポキシ)、t - ブトキシ等を含む。

【 0 0 6 3 】

本発明の 1 つの実施形態では、非反応性希釈剤は、好ましくは、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、プロポキシル化グリセリルトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される。特に好ましいのは、プロポキシル化グリセリルトリアクリレートおよびトリメチロールプロパントリアクリレートの組み合わせである。

【 0 0 6 4 】

これらの非反応性希釈剤は、硬化した接着剤の凝集力および / または接着力の促進、ならびに基材上への適用に応じた接着剤組成物の粘度の維持に驚くべき効果を与えるため、

10

20

30

40

50

好ましい。

【0065】

上記の(メタ)アクリレートモノマーの好適な市販の例は、M cure 300NS、M cure 301NS、M cure 400NS(いずれもSartomer Corporation製)、Lite 2020、NX-2023、NX-2023D、NX-2021およびNX-2022(いずれもCardolite Corporation製)を含む。

【0066】

非反応性希釈剤の量が1重量%未満であると、粘度が高すぎて基材に容易に適用し難くなり、初期重ねせん断強度が低下することがある。一方、20重量%より大きくなると、
10 接着剤組成物の硬化が実用には長すぎるようになるおそれがある。

【0067】

本発明による一液型硬化性接着剤組成物において、非反応性希釈剤は、組成物の全成分の総重量に基づき、1重量%から20重量%、好ましくは2重量%から15重量%の量で存在する。

【0068】

他の成分

本発明によれば、一液型硬化性接着剤組成物は、必要に応じて(optionally: または場合により、もしくはオプションとして)、反応性希釈剤、チキソトロップ剤、シランカップリング剤、充填剤(またはフィラー)およびそれらの組み合わせを含んでい
20 てよい。

【0069】

反応性希釈剤の適切な例は、フェニルグリシジルエーテル、アルキルフェノールモノグリシジルエーテル、脂肪族モノグリシジルエーテル、アルキルフェノールモノグリシジルエーテル、アルキルフェノールモノグリシジルエーテル、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、1-(3-グリシドキシプロピル)1,1,3,3,3-ペンタメチルジシロキサン等のモノグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル等のジグリシジルエーテル、1,4-シクロヘキサジメタノール、レゾルシノールのジグリシジルエーテル、シクロヘキサジメタノールのジグリシジルエーテル、
30 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ジベンテンのトリグリシジルエーテル、およびシクロヘキサジメタノールのジビニルエーテル、ならびに、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテルおよびペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル等のトリ-またはテトラ-グリシジルエーテルである。

【0070】

本発明の1つの実施態様において、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルは、上述したような非反応性希釈剤と一緒に反応性希釈剤として本発明の組成物に含まれる。
40

【0071】

適切な市販の反応性希釈剤は、例えば、商品名、NC-513、Lite 2513HP(いずれもCardolite Corporation製)、ED-502S、ED-509、ED-529、ED-506、ED-503、ED-523T、ED-505、ED-505R、ED-507(いずれもADEKA Corporation製)、DY-C、DY-D、DY-E、DY-F、DY-H、DY-K、DY-L、DY-P、DY-T、DY 3601およびDY-CNO(いずれもAir Product Corporation製)である。

【0072】

本発明による一液型硬化性接着剤組成物は、反応性希釈剤を、組成物の全成分の総重量に基づき、0重量%から15重量%、好ましくは5重量%から10重量%の量で含有して
50

もよい。

【0073】

本発明で必要に応じて使用することができる適切なチキソトロップ剤は、タルク、ヒュームシリカ、超微細表面処理炭酸カルシウム、微粒子アルミナ、板状アルミナ、モンモリロナイト等の層状化合物、ホウ酸アルミニウムホイスカ等の針状化合物等を含むが、これらに限定されない。特に、ヒュームシリカは好ましいチキソトロップ剤である。

【0074】

一液型硬化性接着剤組成物は、チキソトロップ剤を、組成物の全成分の総重量に基づき、0重量%から5重量%、好ましくは0.5重量%から3.5重量%の量で含有してもよい。

10

【0075】

本発明で必要に応じて使用することができる適切なシランカップリング剤は、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン等を含むが、これらに限定されない。シランカップリング剤の市販品の例は、Danyang City Chenguang Coincident Dose Co., Ltd.製のKH550およびKH560である。

【0076】

存在する場合、本発明による一液型硬化性接着剤組成物は、シランカップリング剤を、組成物の全成分の総重量に基づき、0.1重量%から5重量%、好ましくは0.3重量%から2重量%の量で含有してもよい。

20

【0077】

本発明で必要に応じて使用することができる適切な充填剤は、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化スズ、酸化チタン、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、石膏、ケイ酸カルシウム、タルク、ガラスビーズ、セリサイト活性化白土、ベントナイト、窒化アルミニウム、窒化ケイ素等を含むが、これらに限定されない。

【0078】

存在する場合、本発明による一液型硬化性接着剤組成物は、充填剤を、組成物の全成分の総重量に基づき、5重量%から20重量%、好ましくは6重量%から15重量%の量で含有してもよい。

30

【0079】

1つの実施形態では、本発明による一液型硬化性接着剤組成物は、

(a) 10重量%から50重量%、好ましくは20重量%から45重量%の1分子中に2つのグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂、

(b) 5重量%から20重量%、好ましくは6重量%から15重量%の1分子中に2より多いグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂、

(c) 10重量%から50重量%、好ましくは20重量%から40重量%の強化エポキシ樹脂、

(d) 2重量%から20重量%、好ましくは5重量%から15重量%の潜在性硬化剤、

(e) 0.1重量%から5重量%、好ましくは0.3重量%から2重量%の硬化促進剤、

、

(f) 0.1重量%から5重量%、好ましくは0.5重量%から3重量%の老化防止剤、

、

(g) 1重量%から20重量%、好ましくは2重量%から15重量%の非反応性希釈剤、

、

(h) 0重量%から5重量%、好ましくは0.5重量%から3.5重量%のチキソトロップ剤、

(i) 0重量%から5重量%、好ましくは0.3重量%から2重量%のシランカップリング剤、

40

50

(j) 0重量%から20重量%、好ましくは6重量%から15重量%の充填剤、および、
(k) 0重量%から15重量%、好ましくは5重量%から10重量%の反応性希釈剤、
を含み、

重量比は、組成物の全成分の総重量に基づく。

【0080】

本発明による一液型硬化性接着剤組成物は、せん断速度 15 s^{-1} で Anton Paar MCR 301 レオメーター (Anton Paar 製) による測定にて、 $40 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満、好ましくは $35 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満の粘度を有する。粘度は、25 において、ディスクプレート直径 25 mm、ギャップ 0.2 mm のプレート / プレート測定システムを用いて測定される。

10

【0081】

本発明による一液型硬化性接着剤組成物は、(1) 硬化剤および硬化促進剤以外の全ての成分を機械的攪拌により一緒に混合する工程、および(2) 工程(1)で得られた混合物に硬化剤および硬化促進剤を加えて、更に混合物を機械的攪拌により混合して均一な組成物を得る工程により調製することができる。

【0082】

本発明の別の態様は、本発明による一液型硬化性接着剤組成物を第1の基材に適用すること、第2の基材を第1の基材に適用された接着剤組成物と接触させること、および、適用された組成物が硬化可能な条件に適用された組成物を曝すことを含む、基材同士を接合させる方法である。様々な適用方法を利用することができ、例えば、噴霧、フローコーティング、ブレードコーティング、ブラッシング、注入、浸漬、含浸、滴下、ローリング、スプリंकフルコーティングまたは浸漬コーティングが挙げられる。各々の基材が構成される材料の例は、金属、ガラス、樹脂系複合材料またはセラミックスを含む。適用後、一液型接着剤組成物は、約10分から約120分間加熱することにより、約130 から約180 の温度範囲に曝され、その後硬化される。

20

【0083】

本発明は、同様に、本発明による一液型硬化性接着剤組成物の硬化産物、または、本発明による基材同士を接合させる方法により作製された硬化産物に関する。本発明による硬化した接着剤産物は、高い初期重ねせん断強度を示す。好ましくは、初期重ねせん断強度は 40 MPa より大きい。重ねせん断強度は、25 で試験方法 ISO 4587 : 2003 に従って測定される。

30

【0084】

本発明によれば、硬化した接着剤産物は優れた老化耐性を有する。温度 85 および湿度 85 % で 14 日間貯蔵した後の重ねせん断強度 (MPa) の変動は、10 % 未満、好ましくは 8 % 未満である。老化重ねせん断強度は、25 で ISO 4587 : 2003 に従って測定される。

【0085】

変動は次のように計算することができる。

(初期重ねせん断強度 - 老化重ねせん断強度) / 初期重ねせん断強度 $\times 100 \%$ 。

40

【0086】

次の実施例は、当業者が本発明をより良く理解し実施するのを助けることを意図するものである。本発明の範囲は実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に規定されている。全ての部およびパーセンテージは、特に明記しない限り、重量に基づく。

【実施例】

【0087】

材料：

【表 1 - A】

材料	販売元	機能
Epon 828	Hexion Co., Ltd	ビスフェノール A 型 液体エポキシ樹脂
Epichlon EXA830LVP	DIC Corporation	ビスフェノール F 型 液体エポキシ樹脂
Syna Epoxy 28	Synasia Corporation	二官能性環状脂肪族エポキシ樹脂
MX154	Kaneka Corporation	強化エポキシ樹脂
MX153	Kaneka Corporation	強化エポキシ樹脂
Albidur 5340A	Evonik Corporation	強化エポキシ樹脂
Struktol 3614	Struktol Corporation	強化エポキシ樹脂
CaCO ₃	Changzhou Calcium Carbonate company	充填剤
BaSO ₄	Guizhou Hongkai Chemical Co., Ltd	充填剤
TS 720	Cabot Corporation	フュームド二酸化ケイ素
KH560	Danyang City Chenguang Coincident Dose Co., Ltd.	シランカップリング剤
Mcure 300NS	Sartomer Company	非反応性希釈剤
DY-T	Air Product Corporation	反応性希釈剤
ED-502S	Adeka Corporation	反応性希釈剤
ED-523T	Adeka Corporation	反応性希釈剤
XB9721	Huntsman Corporation	四官能性エポキシ樹脂
MY721	Huntsman Corporation	四官能性エポキシ樹脂
5-アミノサリチル酸	Sigma-Aldrich	老化防止剤
Dyhard 100SH	Alzchem Corporation	ジシアンジアミド
Omicure DDA 5	CVC Corporation	ジシアンジアミド
Amicure UR 300	Air Product Corporation	硬化促進剤
Amicure UR 200	Air Product Corporation	硬化促進剤
Omicure U 52	CVC Corporation	硬化促進剤

【 0 0 8 8 】

実施例 1 から 5 (E 1 から E 5)

成分の量および種類を含む具体的な組成を表 1 に示す。実施例 E 1 から E 5 は、次のように調製した。二官能性エポキシ樹脂、四官能性エポキシ樹脂、シランカップリング剤、非反応性希釈剤、老化防止剤、チキソトロップ剤（フュームド二酸化ケイ素）および充填剤を、25 において 500 rpm で 15 分間機械的に攪拌することによって分散させた。その後、ジシアンジアミドおよび硬化促進剤を混合物に加えて、更に 25 において 300 rpm で 15 分間機械的に攪拌して分散させた。次いで、得られた混合物を混合カップに入れ、速度せん断ミキサーを用いて 2000 rpm で 1 分間真空下において混合した

。

【 0 0 8 9 】

比較例 1 から 5 (C E 1 から C E 5)

成分の量および種類を含む具体的な組成を表 1 に示す。比較例の調製は、表 1 に示されるように、C E 1 には希釈剤が使用されず、C E 2 には四官能性エポキシ樹脂が使用されず、C E 3 には 5 - アミノサリチル酸が使用されず、C E 4 および C E 5 のそれぞれには M c u r e 3 0 0 N S の代わりに反応性希釈剤 E D - 5 0 2 S および E D - 5 2 3 T が使用されたことを除き、E 1 から E 5 の調製と同様である。

【 0 0 9 0 】

表 1 : 本発明の実施例および比較例の組成 (グラム単位)

10

【表 1】

成分	実施例							比較例				
	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5
Epon 828	-	36.72	31.83	-	-	-	29.12	-	-	-	31.60	-
Epichlor EXA830LVP	31.83	-	-	21.5	31.9	34.1	-	35.2	36	32.35	-	-
Syna Epoxy 28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	31.60
MX154	27.87	25.61	-	-	28	-	25.5	30.83	31.53	28.32	-	-
MX153	-	-	27.87	-	-	29.86	-	-	-	-	24.49	-
Albidur 5340A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	24.49
Struktrol 3614	-	-	-	38.7	-	-	-	-	-	-	-	-
CaCO ₃	9.29	-	9.29	-	9.31	9.95	8.50	10.28	10.51	9.44	-	8.16
BaSO ₄	-	8.54	-	6.45	-	-	-	-	-	-	8.16	-
TS 720	0.6	0.55	0.6	1.07	-	0.64	0.55	0.66	0.68	0.61	0.53	0.53
KH560	0.94	0.86	0.94	1.01	0.94	1.00	0.86	1.03	1.06	0.95	0.82	0.82
Micure 300NS	9.59	8.81	9.59	4	9.6	10.47	8.78	-	10.85	9.75	-	-
DY-T	-	-	-	8.9	-	-	-	-	-	-	-	-
ED-502S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.78	-
ED-523T	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.78
XB9721	10	-	10	9.27	10.01	5.53	15.80	11.05	-	10.15	15.13	15.13
MY721	-	9.18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5-アミノサリチル酸	1.59	1.47	1.59	1.48	1.6	0.69	2.20	1.77	1.81	-	2.42	2.42
Dyhard 100SH	7.59	-	-	-	-	-	7.68	8.4	6.78	7.72	-	-
Omicure DDA 5	-	7.53	7.59	6.88	7.61	7.06	-	-	-	-	7.37	7.37
Amicure UR 300	0.7	0.73	-	-	-	-	-	0.77	0.79	0.71	0.70	-
Amicure UR 200	-	-	0.7	-	-	-	0.73	-	-	-	-	0.70
Omicure U52	-	-	-	0.75	1.0	0.68	-	-	-	-	-	-

評価：

接着剤組成物の粘度

組成物の粘度を、25において、ディスクプレート直径25mm、ギャップ0.2mmのプレート/プレート測定システムを用いて、せん断速度 15 s^{-1} でAnton Paar MCR 301レオメーター（Anton Paar製）により測定した。

【0092】

硬化した接着剤産物の初期および老化重ねせん断強度

試料は次の手順により調製した。

1) 冷間圧延鋼の第1の基材の表面を洗浄すること、

2) 実施例および比較例に従って調製した接着剤組成物を第1の基材上に適用すること 10

、
3) 冷間圧延鋼の第2の基材を第1の基材に適用された接着剤組成物と接触させること、および、

4) 適用された組成物を60分間加熱することにより150に曝すこと。

【0093】

老化試験のために接合された試料は、温度85、湿度85%の気候室に2週間更に保管された。

【0094】

インストロン引張試験機モデル5996を使用して、25でISO4587:2003に従い、硬化した接着剤産物の初期および老化重ねせん断強度の値を測定した。試料は、試験前に洗浄された幅25mmおよび厚さ0.2mmの寸法を有する冷間圧延鋼クーボンで作製した。重複領域は、長さ12.5mmおよび幅25mmの寸法を有する。 20

【0095】

重ねせん断強度の試験結果を表2に示す。

【0096】

表2：重ねせん断強度の試験結果

【表2】

項目	実施例							比較例				
	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5
粘度 (Pa.s)	26.0	24.4	11.8	22.8	24.0	10.1	31.2	43.5	13.4	14.2	26.9	10.9
初期重ねせん断強度 (MPa)	50	43.3	47.5	42.5	46.1	40.5	43.0	37.9	39.2	41.6	35.2	25.1
老化重ねせん断強度(MPa)	48.8	42.1	45.0	42.0	43.8	38.7	41.8	34.3	23.3	19.1	32.4	22.3
重ねせん断強度の変動 (%)	2.4	2.8	5.3	1.2	5.0	4.5	2.8	9.4	15	54	8.0	8.9

【0097】

表2の結果からわかるように、本発明による接着剤組成物は全て、未硬化での組成物の粘度が $40\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満であり、硬化産物での初期重ねせん断強度が 40 MPa より大きい。更に、本発明の実施例により製造された硬化産物は、老化後でも 35 MPa より大きい高い重ねせん断強度および優れた機械的安定性を示し、これは重ねせん断強度の変動が8%未満であることにより示されている。しかしながら、これらの特性の少なくとも1つは、比較例1から5によっては達成できなかった。

本明細書の当初の開示は、少なくとも下記の態様を包含する。

〔1〕(a) 1分子中に2つのグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂、

(b) 1分子中に2より多いグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂、
 (c) 強化エポキシ樹脂、
 (d) 潜在性硬化剤、
 (e) 硬化促進剤、
 (f) 老化防止剤、および、
 (g) モノ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート、テトラ(メタ)アクリレートおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される非反応性希釈剤、を含む、
 一液型硬化性接着剤組成物。

〔2〕前記1分子中に2つのグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂は、ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、ビスフェノールF型ジグリシジルエーテル、ビスフェノールS型ジグリシジルエーテル、ビスフェノールZ型ジグリシジルエーテル、それらのハロゲン化物およびそれらの水素化物からなる群から選択される、好ましくはビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、ビスフェノールA型ジグリシジルエーテルおよびそれらの組み合わせから選択される少なくとも1つである、前記〔1〕に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

〔3〕前記1分子中に2より多いグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂は、1分子中に3つのグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂、1分子中に4つのグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、前記〔1〕または〔2〕に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

〔4〕前記1分子中に3つのグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂は、N,N,O-トリグリシジル-m-アミノフェノール、N,N,O-トリグリシジル-p-アミノフェノール、フルオログリシノールトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシビフェニルトリグリシジルエーテル、トリグリシジルアミノフェノールおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される、前記〔3〕に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

〔5〕前記1分子中に4つのグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂は、テトラグリシジリアミノジフェニルメタン、テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、テトラグリシジビス(アミノメチルシクロヘキサン)、テトラグリシジルベンゾフェノン、ビスレゾルシノールテトラグリシジルエーテル、メチレンジアニリンのテトラグリシジルエーテルおよびそれらの組み合わせからなる群から選択され、好ましくはテトラグリシジリアミノジフェニルメタンである、前記〔4〕に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

〔6〕前記強化エポキシ樹脂は、コアシェルゴム粒子またはカルボキシル末端ブタジエンニトリルポリマーによって変性された2つ以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂である、前記〔1〕から〔5〕のいずれか1項に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

〔7〕前記潜在性硬化剤は、ジシアンジアミドである、前記〔1〕から〔6〕のいずれか1項に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

〔8〕前記硬化促進剤は、第3級アミン、イミダゾール、尿素誘導体およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、前記〔1〕から〔7〕のいずれか1項に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

〔9〕前記老化防止剤は、アミノサリチル酸、アミノイソフタル酸、カルボジイミドおよびそれらの誘導体からなる群の少なくとも1つから選択される、前記〔1〕から〔8〕のいずれか1項に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

〔10〕前記非反応性希釈剤は、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、プロポキシル化グリセリルトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される、前記〔1〕から〔9〕のいずれか1項に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

〔11〕一液型硬化性接着剤組成物は、必要に応じて、反応性希釈剤、チキソトロップ剤、シランカップリング剤、充填剤およびそれらの組み合わせを含む、前記〔1〕から〔10〕のいずれか1項に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

10

20

30

40

50

〔 1 2 〕成分（ a ）は、組成物の全成分の総重量に基づき、10重量%から50重量%、好ましくは20重量%から45重量%の量で存在する、前記〔 1 〕から〔 1 1 〕のいずれか1項に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

〔 1 3 〕成分（ b ）は、組成物の全成分の総重量に基づき、5重量%から20重量%、好ましくは6重量%から15重量%の量で存在する、前記〔 1 〕から〔 1 2 〕のいずれか1項に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

〔 1 4 〕成分（ c ）は、組成物の全成分の総重量に基づき、10重量%から50重量%、好ましくは20重量%から40重量%の量で存在する、前記〔 1 〕から〔 1 3 〕のいずれか1項に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

〔 1 5 〕成分（ d ）は、組成物の全成分の総重量に基づき、2重量%から20重量%、好ましくは5重量%から15重量%の量で存在する、前記〔 1 〕から〔 1 4 〕のいずれか1項に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

〔 1 6 〕成分（ e ）は、組成物の全成分の総重量に基づき、0.1重量%から5重量%、好ましくは0.3重量%から2重量%の量で存在する、前記〔 1 〕から〔 1 5 〕のいずれか1項に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

〔 1 7 〕成分（ f ）は、組成物の全成分の総重量に基づき、0.1重量%から5重量%、好ましくは0.5重量%から3重量%の量で存在する、前記〔 1 〕から〔 1 6 〕のいずれか1項に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

〔 1 8 〕成分（ g ）は、組成物の全成分の総重量に基づき、1重量%から20重量%、好ましくは2重量%から15重量%の量で存在する、前記〔 1 〕から〔 1 7 〕のいずれか1項に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

〔 1 9 〕（ a ）10重量%から50重量%、好ましくは20重量%から45重量%の1分子中に2つのグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂、

（ b ）5重量%から20重量%、好ましくは6重量%から15重量%の1分子中に2より多いグリシジル基を有する非強化エポキシ樹脂、

（ c ）10重量%から50重量%、好ましくは20重量%から40重量%の強化エポキシ樹脂、

（ d ）2重量%から20重量%、好ましくは5重量%から15重量%の潜在性硬化剤、

（ e ）0.1重量%から5重量%、好ましくは0.3重量%から2重量%の硬化促進剤、

（ f ）0.1重量%から5重量%、好ましくは0.5重量%から3重量%の老化防止剤、

（ g ）1重量%から20重量%、好ましくは2重量%から15重量%の非反応性希釈剤、

（ h ）0重量%から5重量%、好ましくは0.5重量%から3.5重量%のチキソトロップ剤、

（ i ）0重量%から5重量%、好ましくは0.3重量%から2重量%のシランカップリング剤、

（ j ）0重量%から20重量%、好ましくは6重量%から15重量%の充填剤、および

（ k ）0重量%から15重量%、好ましくは5重量%から10重量%の反応性希釈剤、を含み、

前記重量比は、組成物の全成分の総重量に基づく、

前記〔 1 〕に記載の一液型硬化性接着剤組成物。

〔 2 0 〕前記〔 1 〕から〔 1 9 〕のいずれか1項に記載の一液型硬化性接着剤組成物を第1の基材に適用すること、

第2の基材を前記第1の基材に適用された接着剤組成物と接触させること、および、適用された組成物が硬化可能な条件に、適用された組成物を曝すこと、を含む、基材同士を接合させる方法。

〔 2 1 〕前記基材は、独立して、金属、ガラス、樹脂ベースの複合材料またはセラミック

10

20

30

40

50

から構成されている、前記〔 2 0 〕に記載の基材同士を接合させる方法。

〔 2 2 〕前記〔 1 〕から〔 1 9 〕のいずれか 1 項に記載の一液型硬化性接着剤組成物の硬化産物、または、前記〔 2 0 〕または〔 2 1 〕に記載の基材同士を接合させる方法により作製された硬化産物。

〔 2 3 〕前記〔 1 〕から〔 1 9 〕のいずれか 1 項に記載の一液型硬化性接着剤組成物または基材同士の接合における前記〔 2 2 〕に記載の硬化産物の使用。

フロントページの続き

(74)代理人 100132252

弁理士 吉田 環

(72)発明者 リン・シャオウェイ

中華人民共和国 2 0 0 1 2 0 シャンハイ、ブドン、ナンリン・ロード、ナンバー 4 5

(72)発明者 ツァオ・ジェンフォン

中華人民共和国 2 0 0 1 2 0 シャンハイ、ブドン、ナンリン・ロード、ナンバー 4 5

(72)発明者 ウー・ハイピン

中華人民共和国 2 0 0 1 2 0 シャンハイ、ブドン、スンチャオ・ロード、ナンバー 3 8

(72)発明者 トーマス・バホン

ドイツ 4 0 5 9 7 デュッセルドルフ、ベンローデシュトラッセ 8 5 番

(72)発明者 ライナー・シェーンフェルト

ドイツ 4 0 6 2 7 デュッセルドルフ、アム・ハイトベルク 2 9 番

審査官 上坊寺 宏枝

(56)参考文献 特表 2 0 1 5 - 5 0 1 8 5 3 (J P , A)

中国特許出願公開第 1 0 2 9 1 1 6 3 1 (C N , A)

国際公開第 2 0 1 5 / 0 1 3 0 8 4 (W O , A 1)

特開 2 0 0 2 - 2 7 5 2 4 2 (J P , A)

特開 2 0 1 2 - 2 1 1 2 4 4 (J P , A)

特表 2 0 0 7 - 5 2 1 3 7 7 (J P , A)

特表 2 0 1 3 - 5 2 7 8 6 9 (J P , A)

特表 2 0 1 3 - 5 1 0 2 2 5 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 1 5 0 9 7 0 (U S , A 1)

特表 2 0 0 9 - 5 0 6 1 6 9 (J P , A)

特表 2 0 1 3 - 5 3 5 5 6 1 (J P , A)

特表 2 0 1 1 - 5 2 9 1 1 7 (J P , A)

特開平 1 1 - 3 3 5 6 4 9 (J P , A)

中国特許出願公開第 1 0 5 6 4 7 4 3 2 (C N , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 9 J 1 / 0 0 - 5 / 0 0、9 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0