

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5184729号
(P5184729)

(45) 発行日 平成25年4月17日(2013.4.17)

(24) 登録日 平成25年1月25日(2013.1.25)

(51) Int.Cl.		F I	
C O 9 J 163/00	(2006.01)	C O 9 J 163/00	
C O 8 G 59/42	(2006.01)	C O 8 G 59/42	
C O 9 J 5/06	(2006.01)	C O 9 J 5/06	
C O 9 J 7/02	(2006.01)	C O 9 J 7/02	Z

請求項の数 3 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2001-547195 (P2001-547195)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成12年11月17日(2000.11.17)		スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
(65) 公表番号	特表2003-518177 (P2003-518177A)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133 -3427, セント ポール, ポスト オ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター
(43) 公表日	平成15年6月3日(2003.6.3)	(74) 代理人	100077517
(86) 国際出願番号	PCT/US2000/031610		弁理士 石田 敬
(87) 国際公開番号	W02001/046290	(74) 代理人	100092624
(87) 国際公開日	平成13年6月28日(2001.6.28)		弁理士 鶴田 準一
審査請求日	平成19年10月15日(2007.10.15)	(74) 代理人	100087413
(31) 優先権主張番号	09/467,855		弁理士 古賀 哲次
(32) 優先日	平成11年12月20日(1999.12.20)	(74) 代理人	100082898
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 周囲温度安定一液性硬化性エポキシ接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A. 加熱活性化された潜伏硬化剤系にさらされた時に硬化エポキシ樹脂に硬化されることが可能なエポキシ樹脂と、

B. (a) 周囲温度で安定かつ不浸透性の熱可塑性高分子材料を含むカプセル壁を有するマイクロカプセル内にコアとして含まれ、前記硬化可能なエポキシ樹脂に混和性である少なくとも一種の第1の硬化剤および(b) 前記硬化可能なエポキシ樹脂内に均一に混合され、活性化されるまで前記硬化可能なエポキシ樹脂内で潜伏している少なくとも一種の第2の硬化剤を含み、前記第1の硬化剤は前記第2の硬化剤からカプセル壁で分離されている前記潜伏硬化剤系と、

C. 室温を超えるメルトフロー温度を有し、前記エポキシ樹脂中に少なくとも部分的に溶解ブレンドされることが可能であり、前記硬化されたエポキシ樹脂を少なくとも領域的に可塑化させることが可能であり、全重量のすべてに至るまで前記カプセル壁の前記熱可塑性高分子材料によって提供してよい粒状熱可塑性高分子材料とを含み、

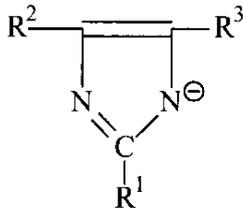
前記第1の硬化剤は、前記カプセル壁内にコアとして含まれた、ジシアンジアミド化合物から選ばれた固体エポキシ樹脂ハードナーを含み、前記第2の硬化剤は促進剤を含み、

前記促進剤は、以下の式



{ 式中、Mは、Ag(I), Cu(I), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Hg(II), Ni(II)およびCo(II)の群から選択された金属であり、Lは以

下の式、
【化 1】



10

(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、水素原子、アルキル基またはアリール基から選択される。)のイミダゾレートであり、 m は M の原子価である。}の金属イミダゾレート化合物である、一成分系硬化性エポキシ接着剤組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の硬化エポキシ組成物と一緒に接合された少なくとも二つの突き合わせ部材を含むジョイント。

【請求項 3】

A. 加熱活性化された潜伏硬化剤系にさらされた時に硬化エポキシ樹脂に硬化されることが可能なエポキシ樹脂と、

20

B. (a) 周囲温度で安定かつ不浸透性の熱可塑性高分子材料を含むカプセル壁を有するマイクロカプセル内にコアとして含まれ、前記硬化可能なエポキシ樹脂に混和性である少なくとも一種の第 1 の硬化剤および (b) 前記硬化可能なエポキシ樹脂内に均一に混合され、活性化されるまで前記硬化可能なエポキシ樹脂内で潜伏している少なくとも一種の第 2 の硬化剤を含み、前記カプセル壁が前記第 1 の硬化剤を前記第 2 の硬化剤から分離している、活性化されたときに前記硬化可能なエポキシ樹脂を硬化させる前記潜伏硬化剤系とを含み、

前記第 1 の硬化剤は、前記カプセル壁内にコアとして含まれた、ジシアンジアミド化合物から選ばれた固体エポキシ樹脂ハードナーを含み、前記ハードナーは前記カプセル壁内のコアとして含まれ、前記第 2 の硬化剤は促進剤を含み、

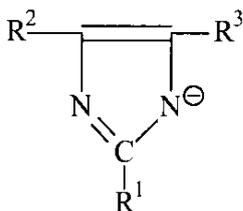
30

前記促進剤は、以下の式



{ 式中、 M は、 $Ag(I)$ 、 $Cu(I)$ 、 $Cu(II)$ 、 $Cd(II)$ 、 $Zn(II)$ 、 $Hg(II)$ 、 $Ni(II)$ および $Co(II)$ の群から選択された金属であり、 L は以下の式、

【化 4】



40

(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、水素原子、アルキル基またはアリール基から選択される。)のイミダゾレートであり、 m は M の原子価である。}の金属イミダゾレート化合物で

50

ある、一成分系硬化性エポキシ接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の背景

発明の分野

本発明は、周囲温度安定一成分系硬化性エポキシ接着剤組成物、前記接着剤を硬化させる方法、硬化接着剤により製造されるジョイントおよび前記ジョイントを製造する方法に関する。

【0002】

関連技術の説明

貯蔵条件の広い範囲にわたって長い貯蔵寿命を有する周囲温度安定一成分系硬化性エポキシ接着剤組成物は、長い間、こうした製品の製造の到達目標であった。一般に、こうした製品に関する貯蔵条件は、十分に0より低いから50以上に及びうる温度を含むであろう。

【0003】

以前の貯蔵安定一成分系硬化性エポキシ樹脂系は、一般に、熱または機械的剪断の適用などの適する刺激を受けた時に理想的には迅速に反応する、密に混合された未反応状態または緩慢反応状態で貯蔵された二種以上の反応性成分または反応発生用成分を含む。室温で安定であるが適切な温度に加熱された時に反応性硬化剤材料を生じさせる潜伏化学化合物を硬化剤として利用することにより一成分系を調製しようとする種々の試みが行われてきた。同様に、反応性硬化剤および/または触媒は、熱硬化されるか架橋され、従って熱によって影響を受けないが、代わりに硬化剤および/または触媒を放出してエポキシ系の硬化を開始させるために剪断力に依存する高分子材料から製造された壁を一般に有するマイクロカプセルに封入されてきた。

【0004】

熱可塑性材料を含むシェル壁を有するマイクロカプセル中に封入された硬化剤を含有する硬化性エポキシ系は知られているが、これらの組成物中の熱可塑性材料の量は、一般に、硬化剤と硬化性エポキシ系との間のバリアを提供するのに丁度十分な量に制限され、一般にこうした量は、生じる硬化エポキシ樹脂の物理的特性を変化させる上で殆どまたは全く影響を及ぼさない。

【0005】

非封入硬化剤および熱可塑性粒子を含有する硬化性エポキシ系も知られているが、こうした系は、必要とされるほどには貯蔵安定性ではない。

【0006】

複合材における耐衝撃性および耐離層性を改善するためにエンジニアリング熱可塑性微粒子を使用することも、硬化性ポリマー中で強化剤として用いるためのコアシェル材料の使用がそうであるように技術上知られている。

【0007】

多様ないかなる貯蔵条件下でも優れた貯蔵安定性を有し、しかも優れた物理的特性を有する硬化エポキシ樹脂を製造するために熱の適用によって容易に硬化する周囲温度安定一成分系硬化性エポキシ接着剤組成物が必要とされている。

【0008】

発明の概要

本発明は、多様ないかなる貯蔵条件下でも優れた貯蔵安定性を有し、しかも一部の用途において必要とされる凝集破壊する傾向にする低い弾性率を幾つかの組成物において含む、優れた物理的特性を有する硬化エポキシ樹脂を製造するために熱の適用によって容易に硬化する周囲温度安定一成分系硬化性エポキシ接着剤組成物を提供する。本発明の組成物は、単独、あるいは溶接および/または機械的締め付けなどの従来の締め付け技術と組み合わせるのいずれかで、構造的接着剤用途において有用である。硬化性組成物は、密着ジョイントを製造するために構造部材間に接着剤組成物を導入する便利な方法を提供するシ

10

20

30

40

50

ートに成形してよい。本発明による好ましい硬化組成物は、基盤に接着させた時に接着破壊する前に凝集破壊する。

【0009】

詳しくは、本発明は、

A．活性化潜伏硬化剤系にさらされた時に硬化エポキシ樹脂に硬化されることが可能なエポキシ樹脂と、

B．(a)熱可塑性高分子材料を含むカプセル壁を有する多数の周囲温度安定不浸透性マイクロカプセル内に実質的にコアとして含まれた少なくとも一種の第1のエポキシ樹脂混和性硬化剤および(b)前記硬化性エポキシ樹脂内で均一に混合された少なくとも一種の第2のエポキシ樹脂潜伏硬化剤を含む前記エポキシ樹脂を硬化させるのに十分な量の潜伏硬化剤系と、

C．室温を超えるメルトフロー温度および前記硬化エポキシ樹脂を少なくとも領域的に可塑化するために前記エポキシ樹脂に少なくとも部分的に熔融ブレンドされる能力を有する十分な粒状熱可塑性高分子材料であって、全重量のすべてに至るまで前記カプセル壁の前記熱可塑性高分子材料によって提供してよい粒状熱可塑性高分子材料と、の混合物を含む一成分系硬化性エポキシ組成物を提供する。

【0010】

好ましい第1の硬化剤は、マイクロカプセルのカプセル壁内に実質的にコアとして含まれた固体エポキシ樹脂ハードナーを含み、最も好ましくは、硬化剤は、第2の硬化剤として、第1の硬化剤と合わせてカプセル壁内に含まれないが、別個の熱可塑性マイクロカプセル中に含まれてよい潜伏促進剤も含む。

【0011】

本発明の硬化性組成物中で用いるための第1の硬化剤は、好ましくは、カルボン酸の酸無水物、ヒドラジン官能基(CO-NH-NH_2)を含む化合物、またはそのエポキシド硬化誘導体、ジアミンジアリールスルホンおよびアンダーソン(Ander son)ら(米国特許第3,553,166号)において開示されているジシアンジアミドの類似物を含むジシアンジアミド化合物などの比較的非酸性の硬化剤である。

【0012】

以後「イミダゾール」または「イミダゾレート」と呼ぶイミダゾールまたはイミダゾール含有化合物は、好ましくは、触媒量で、すなわち、組成物を加熱するとエポキシド樹脂と、ハードナーと、エポキシド樹脂とその他の反応性材料との、間の反応に触媒作用を及ぼすのに十分な量で第1の硬化剤と合わせて第2の硬化剤として硬化性組成物中に存在する。金属イミダゾレート硬化剤材料およびそれらの誘導体は、ヒル(Hill)ら(米国特許第3,792,016号)において開示されている。好ましくは、用いられるイミダゾレートの量は、エポキシド当量基準で約0.1~約10重量%、より好ましくは約0.5~約3重量%である。好ましくは、イミダゾレートは、高い貯蔵安定性を提供するためにエポキシド樹脂中にある貯蔵および加工温度で不溶性の固体である。

【0013】

本発明の実施において有用なイミダゾールおよびイミダゾレートには、分子中で電荷を均衡させる対イオンを有するイミダゾール化合物が挙げられる。適するイミダゾレートは、以下の式の金属イミダゾレート化合物である。



式中、Mは、Ag(I), Cu(I), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Hg(II), Ni(II)およびCo(II)の群から選択された金属であり、Lは以下の式のイミダゾレートであり、mはMの原子価である。

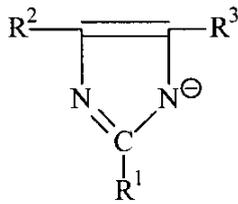
【化4】

10

20

30

40



式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、水素原子、アルキル基またはアリール基から選択される。

【0014】

適するイミダゾールの例はジフェニルイミダゾールである。

【0015】

最も好ましい金属イミダゾレート化合物は、本明細書において記載されたように製造された緑色銅(II)イミダゾレートである。

【0016】

本発明による組成物は、硬化組成物の物理的特性を改善するために粒状の十分な熱可塑性高分子材料を含む。さらに、熱可塑性高分子材料は、エポキシ樹脂の他の反応成分を囲むカプセル壁を提供する熱可塑性材料によって全く提供してよい。熱可塑性材料によって封入されうる材料には、エポキシハードナーおよび/または促進剤、ならびに封入のない状態でエポキシ樹脂を早期に硬化させうるカテコールなどの他の反応性材料が挙げられる。

【0017】

カプセル壁からの熱可塑性高分子材料および存在するなら粒状材料は、硬化中に熱可塑性材料を組成物と溶融ブレンドした後にエポキシ組成物が少なくとも部分的に領域的に可塑化され強化されるような硬化組成物の全重量に対する量で組成物中に含まれる。可塑化は、熱可塑性材料を含まない組成物と比べた時に、硬化エポキシ組成物が少なくとも低い弾性率を有する領域を有するので容易に明らかである。弾性率の低下は、好ましくは、硬化接着剤組成物を基板に接着させる時、硬化接着剤組成物を接着破壊でなく凝集破壊させるのに十分である。さらに、本発明の好ましい組成物において、組成物中に熱可塑性材料が存在すると、高い引き剥がし粘着力値によって証明されるように特定の基板への密着強度を高めうる。熱可塑性材料の代表的な量は、エポキシ接着剤組成物の全量に対して約0.5重量%~約30重量%、好ましくは約1重量%~約20重量%、より好ましくは約2重量%~約15重量%、最も好ましくは約2重量%~約10重量%の範囲であってよい。

【0018】

本発明は、

A. (a) 活性化潜伏硬化剤系にさらされた時に硬化エポキシ樹脂に硬化されることが可能なエポキシ樹脂と、(b) (i) 熱可塑性高分子材料を含むカプセル壁を有する多数の周囲温度安定不浸透性マイクロカプセル内に実質的にコアとして含まれた少なくとも一種の第1のエポキシ樹脂混和性硬化剤および(ii) 前記硬化性エポキシ樹脂内で均一に混合された少なくとも一種の第2のエポキシ樹脂潜伏硬化剤を含む前記エポキシ樹脂を硬化させるのに十分な量の潜伏硬化剤系と、(c) 室温を超えるメルトフロー温度および前記硬化エポキシ樹脂を少なくとも領域的に可塑化するために前記エポキシ樹脂に少なくとも部分的に溶融ブレンドされる能力を有する十分な粒状熱可塑性高分子材料であって、全重量のすべてに至るまで前記カプセル壁の前記熱可塑性高分子材料によって提供してよい粒状熱可塑性高分子材料と、を含む一成分系硬化性エポキシ組成物を提供する工程と、

B. 少なくとも前記高分子材料のメルトフロー温度に前記混合物を加熱する工程とを含む硬化エポキシ組成物を製造する方法をさらに提供する。

【0019】

さらに、本発明は、

A. 活性化潜伏硬化剤系にさらされた時に硬化エポキシ樹脂に硬化されることが可能なエポキシ樹脂と、

10

20

30

40

50

B.(a)熱可塑性高分子材料を含むカプセル壁を有する多数の周囲温度安定不浸透性マイクロカプセル内に実質的にコアとして含まれた少なくとも一種の第1のエポキシ樹脂混和性硬化剤および(b)前記硬化性エポキシ樹脂内で均一に混合された少なくとも一種の第2のエポキシ樹脂潜伏硬化剤を含む前記エポキシ樹脂を硬化させるのに十分な量の潜伏硬化剤系と、の混合物を含む一成分系硬化性エポキシ組成物を提供する。

【0020】

上述した組成物は、流れやすいコンシステンシーに組成物を加熱してよい従来の分配装置と合わせて用いるためにバルクコンテナ中に貯蔵してよい。分配装置は、好ましくは、分配ノズルから組成物のセグメントを押し出すか、あるいはロールの購入者が便利に分配するためにストリップに切断しロールに巻き取ってよいシートに組成物を成形する能力を有する。こうした分配装置は、こうした組成物のシートを成形する方法がそうであるように、そしてロールを提供するためにストリップにシートを切断し適するコア上にストリップを巻き取る方法がそうであるように当業者によって周知されている。

10

【0021】

本発明による組成物は、単独で、あるいは溶接、ボルト締め、リベット締め、タッピンねじ締め付けなどの他の機械的締め付け手段と合わせてのいずれかで、硬化組成物を使用することによって、突き合わせ部材を互いに接着する際に用いるために特に適する。ジョイントは、一般に、一方が他方上の表面と接触している表面を有する二つの突き合わせ部材を含み、本発明の組成物の一定量は両表面間に入れてよい。こうしたジョイントが見られる代表的な場所は、自動車部品の自動車へのアセンブリである。ジョイントは、金属イミダゾレート潜伏触媒などの第2の熱活性化性潜伏硬化剤を同時に活性化しつつマイクロカプセルを解放させ第1の硬化剤を反応性エポキシ樹脂中に放出させるために高分子材料のメルトフロー温度に硬化性組成物を加熱しつつ部材を所望位置で結合することにより形成される。得られた硬化エポキシ樹脂は、硬化エポキシ樹脂の物理的特性の変化をもたらすためにカプセル壁の前に提供した熱可塑性材料を含め、中で熔融ブレンドされた熱可塑性材料を含むことにより特徴づけられる。硬化エポキシ樹脂の変化した物理的特性は、中にばらばらに含まれた熱可塑性材料添加固体微粒子もカプセル壁ももたない同じ硬化組成物と比べて、非可塑性ドメインまたはより少ない可塑性ドメインより低い弾性率をもつ多数の可塑性微粒子/エポキシ樹脂界面または可塑性ドメインを含む。本発明の硬化性接着剤は、一般に、もう一つの部材の表面に接着されるべき少なくとも一つの部材の一つの表面の少なくとも一部に分配装置から塗布される。硬化性接着剤が圧力下で流れるように硬化性接着剤のコンシステンシーを提供するために多少の加熱が必要でありうる。接着剤は、一般に粘着性であり、接着剤を塗布する表面に直ちに接着する。接着剤は、シートまたはストリップとしても便利に貼り付けてよい。

20

30

【0022】

塗布された硬化性エポキシ組成物は、自動車部品が溶接操作において結合されている時に圧力下で優れた流動性をもたらすので自動車部品の製造中に自動車部品を形成するために部材を互いに接着する際に非常に有用であり、そして硬化エポキシ樹脂組成物によってスポット溶接し接着させるこうした部材間でジョイントを提供するために貫通溶接(welded through)してよい。

40

【0023】

本発明の目的において、本明細書において用いられる以下の用語は以下で指定された意味をもつ。

【0024】

「一成分系硬化性エポキシ組成物」とは、硬化性エポキシ樹脂と、少なくとも一つが熱によって活性化されると放出するために封入されている第1の硬化剤であり、少なくとももう一つが第2の熱活性化性潜伏硬化剤である他の成分とを含有する一体的組成物を意味するものとする。

【0025】

マイクロカプセル壁を形成する高分子材料に関する「周囲温度安定」とは、-20以下

50

から例えばシートを成形するために硬化性組成物を加工するのに必要とされる一切の高温に至るとともに一切の高温を含む範囲であってよい一切の多様な貯蔵条件下でマイクロカプセルが安定であることを意味するものとする。

【0026】

マイクロカプセル壁に関する「不浸透性(impermeable)」とは、周囲温度条件下で硬化性エポキシ樹脂とカプセル中に含まれた一切の硬化剤との間のバリアとしてカプセル壁が機能することを意味するものとする。

【0027】

「メルトフロー温度」とは、カプセル壁を形成する熱可塑性高分子材料および添加粒状熱可塑性材料が、反応性エポキシ樹脂の硬化および熱可塑性粒子とカプセル壁のエポキシ樹脂への溶融ブレンドを促進するために、封入された硬化剤および反応性エポキシ樹脂の相互作用を可能にするのに十分な流れを最初に受ける温度を意味するものとする。

10

【0028】

メルトフロー温度を達成した後の、マイクロカプセル壁を形成した熱可塑性高分子材料の処置および一切の添加粒状材料の処置に関する「溶融ブレンドされる」とは、硬化エポキシ樹脂内でかなり均質からばらばらの分離相内にあるまで異なりうるブレンド中で硬化エポキシ樹脂全体を通して、こうした材料が分配されることを意味するものとする。

【0029】

エポキシ樹脂への第1の硬化剤の相互作用に関する「混和性」とは、メルトフロー温度における第1の硬化剤がエポキシ樹脂の完全硬化を促進するために反応性エポキシ樹脂内に十分に分散することを意味するものとする。

20

【0030】

エポキシ樹脂ハードナーの物理的状態に関する「固体」とは、ハードナーが周囲温度条件下で固体材料である、すなわち、気体でも液体でもないことを意味するものとする。

【0031】

「潜伏硬化剤(latent curable)」とは、化学錯体を生成するように化学反応によって安定化されている、物理的バリアを提供する材料(例えば、熱可塑性ポリマーシエル)内に封入されている、あるいは本質的に不混和性および/または非反応性であることのために、貯蔵および加工の条件下でエポキシ樹脂の硬化を引き起こさないように一時的に不活性にされているエポキシ硬化剤を意味するものとする。

30

【0032】

「硬化剤(curative)」とは、ハードナーまたは促進剤などのエポキシ樹脂の硬化を開始させる化合物を意味するものとする。

【0033】

「ハードナー(hardener)」とは、エポキシ樹脂を架橋することが可能な多官能基をもつ硬化剤を意味するものとする。

【0034】

「促進剤(accelerator)」とは、単独で、あるいはハードナーと組み合わせてのいずれかで、エポキシ樹脂の迅速硬化を促進する硬化剤を意味するものとする。

【0035】

40

「粒状熱可塑性」とは、均質球またはマイクロカプセル壁などのあらゆる形状を取りうる、反応性エポキシ樹脂中で室温において混和性でない固体熱可塑性粒子を意味するものとする。

【0036】

「可塑化する」とは、硬化エポキシ樹脂の少なくとも一部に可撓性および靱性を付与することを意味するものとする。

【0037】

「領域的に可塑化する(regionally plasticize)」とは、硬化エポキシ樹脂中の個々の熱可塑性粒子のサイトおよび/またはフォーマサイト(former site)の周囲のゾーン内で可塑化することを意味するものとする。

50

【0038】

詳細な説明

本発明により配合された硬化性一成分系は、一般に、(1)適する脂肪族、脂環式、芳香族またはヘテロ環式硬化性エポキシド、(2)熱可塑性高分子材料中に封入されるとともに固体エポキシ樹脂ハードナーであってよい少なくとも一種の第1の硬化剤、(3)エポキシ樹脂を硬化させる量で含まれる、エポキシ樹脂促進剤であってよい少なくとも一種の第2の潜伏硬化剤、(4)粒子およびシェル壁としての熱可塑性材料および任意に(5)適する強化剤、充填剤、増量剤、可撓性付与剤、あるいはビニルポリマー、オレフィンポリマーまたはアクリルポリマーを含む顔料、コロイドシリカ、微細無機塩などを含有する。

10

【0039】

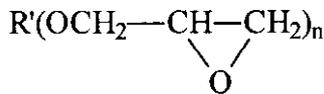
本発明の組成物中で有用であるエポキシ樹脂またはエポキシドは、開環によって重合可能である少なくとも一個のオキシラン環、すなわち一個より多い、好ましくは二個の平均エポキシ官能基を有するいかなる有機化合物であってもよい。エポキシドは、モノマーエポキシドまたはポリマーエポキシド、および脂肪族エポキシド、脂環式エポキシド、ヘテロ環式エポキシド、芳香族エポキシド、水素化エポキシドまたはそれらの混合物であることが可能である。好ましいエポキシドは、分子当たり1.5個より多いエポキシ基、好ましくは分子当たり少なくとも2個のエポキシ基を含む。有用な材料は、一般には約150～約10,000、より一般には約180～約1,000の重量平均分子量を有する。エポキシ樹脂の分子量は、通常は硬化接着剤の所望特性を提供するように選択される。

20

【0040】

適するエポキシ樹脂には、末端エポキシ基を有する直鎖高分子エポキシド(例えば、ポリオキシアルキレングリコールのジグリシジルエーテル)、骨格エポキシ基を有する高分子エポキシド(例えば、ポリブタジエンポリエポキシ)、側鎖エポキシ基を有する高分子エポキシド(例えば、グリシジルメタクリレートポリマーまたはコポリマー)およびそれらの混合物が挙げられる。エポキシド含有材料には、以下の一般式を有する化合物が挙げられる。

【化3】



30

式中、R'は、アルキル、アルキルエーテルまたはアリールであり、nは2～6の間の整数である。

【0041】

これらのエポキシ樹脂には、例えば、多価フェノールと過剰のエピクロルヒドリンの反応によって調製されたものなどの芳香族グリシジルエーテル、脂環式グリシジルエーテル、水素化グリシジルエーテルおよびそれらの混合物が挙げられる。こうした多価フェノールには、レゾルシノール、カテコール、ヒドロキノン、および多核フェノール、例えば、p, p'-ジヒドロキシジベンジル、p, p'-ジヒドロキシジフェニル、p, p'-ジヒドロキシフェニルスルホン、p, p'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ジナフチルメタン、およびジヒドロキシジフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニルジメチルメタン、ジヒドロキシジフェニルエチルメチルメタン、ジヒドロキシジフェニルメチルプロピルメタン、ジヒドロキシジフェニルエチルフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニルプロピルフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニルブチルフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニルトリルエタン、ジヒドロキシジフェニルトリルメチルメ

40

50

タン、ジヒドロキシジフェニルジシクロヘキシルメタンおよびジヒドロキシジフェニルシクロヘキサンの2, 2'異性体、2, 3'異性体、2, 4'異性体、3, 3'異性体、3, 4'異性体および4, 4'異性体を挙げてよい。多価フェノールホルムアルデヒド縮合生成物および反応性基としてエポキシ基またはヒドロキシ基のみを含むポリグリシジルエーテルも有用である。

【0042】

有用な硬化性エポキシ樹脂は、例えば、「Handbook of Epoxy Resins」by Lee and Nevill, McGraw-Hill Book Co., New York (1967)および「Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 6, p. 322 (1986)を含む種々の刊行物にも記載されている。

10

【0043】

用いられるエポキシ樹脂の選択は、意図されている最終用途に応じて決まる。可撓性付与主鎖をもつエポキシドは、より大きい延性量が接着剤層(bond line)において必要とされる場合に必要でありうる。ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびビスフェノールFのジグリシジルエーテルなどの材料は、硬化次第これらの材料が達成する望ましい構造接着剤特性を提供することが可能である一方で、これらのエポキシの水素化変種は、油性表面を有する基板と適合するために有用でありうる。

【0044】

本発明において有用である市販のエポキシドの例には、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(例えば、シェルケミカル(Shell Chemical Co.)から商品名「Epon 828」、「Epon 1001」、「Epon 1004」、「Epon 2004」、「Epon 1510」および「Epon 1310」で入手できるもの、およびダウケミカル(Dow Chemical Co.)から商品名「DER-331」、「DER-332」、「DER-334」および「DEN-439」で入手できるもの)、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル(例えば、大日本インキアンドケミカルズ(Dai Nippon Ink and Chemicals, Inc.)から商品名「Epiclon 830」で入手できるもの)、ジグリシジルエポキシ官能基を含むシリコン樹脂、難燃エポキシ樹脂(例えば、ダウケミカル(Dow Chemical Co.)から商品名「DER 580」で入手できる臭素化ビスフェノール型エポキシ樹脂)、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、および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サンカルボキシレート、ビス-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペートおよび2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキセン-メタ-ジオキサンなどのユニオンカーバイド(Union Carbide)から商品名「ERL」で入手できる樹脂が挙げられる。

20

30

【0045】

少なくとも一個のグリシジルエーテル末端部分および好ましくは飽和または不飽和環式主鎖を有するエポキシ含有化合物は、任意に、反応性希釈剤として組成物に添加してよい。反応性希釈剤は、加工を助けるため、例えば、組成物中および硬化中の粘度を制御するため、硬化組成物に可撓性を付与するため、および組成物中の材料を適合化させるためなどの種々の目的で添加してよい。こうした希釈剤の例には、シクロヘキサジメタノールのジグリシジルエーテル、レゾルシノールのジグリシジルエーテル、p-t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールのジグリシジルエーテル、トリメチロールエタンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、トリグリシジルp-アミノフェノール、N, N'-ジグリシジルアニリン、N, N, N', N'-テトラグリシジルメタ-キシリレンジアミンおよび植物油ポリグリシジルエーテルが挙げられる。反応性希釈剤は、シェルケミカル(Shell Chemical Co.)から商品名「Heloxyl 107」で市販されている。

40

【0046】

50

エポキシ当量 (E E W) は、本発明の組成物中の特定の成分の相対量を規定するために用いられる用語である。 E E W は、 1 グラム化学当量 (分子上の反応サイトの平均数で除したエポキシ樹脂の平均分子量) のエポキシドを含有するエポキシ樹脂のグラムでの重量である。エポキシ樹脂に関するエポキシ当量は、当該エポキシ樹脂に関する E E W でエポキシ樹脂の量を除すことにより計算される。例えば、カテコールなどのエポキシドと反応する他の材料が組成物中に含まれている場合、こうした材料に関する当量は促進剤およびハードナー当量に含まれる。

【 0 0 4 7 】

同様に、ハードナーおよび促進剤の当量は、分子上の反応サイトの数でそれぞれの分子量を除すことにより計算され、硬化剤当量は、それぞれの当量でハードナーおよび / または促進剤の量を除すことにより計算される。

10

【 0 0 4 8 】

本発明の実施において、ハードナー (複数を含む) および / または促進剤 (複数を含む) 、例えば、ジシアンジアミドおよび金属イミダゾレートを含む硬化剤当量対、配合物中の反応物質、例えば、エポキシおよびカテコールの当量の当量比は、ほぼ約 0 . 3 ~ 1 . 3 、より好ましくはほぼ約 0 . 5 ~ 約 1 . 2 であることが好ましい。

【 0 0 4 9 】

本発明の実施において有用な熱可塑性高分子材料は、室温で固体であるとともに、エポキシ組成物が硬化するおよその温度で流れを示す。適する熱可塑性高分子材料は、一般に、約 7 0 0 0 より大きい重量平均分子量を有する。熱可塑性材料がカプセル壁として存在する場合、重量平均分子量は、一般には約 7 0 0 0 から約 3 5 0 , 0 0 0 まで、好ましくは 1 2 , 0 0 0 から約 3 5 0 , 0 0 0 まで、最も好ましくは約 1 2 , 0 0 0 から約 7 0 , 0 0 0 まで異なる。重量平均分子量は、コア材料を取り囲み、本発明の接着剤を製造するために必要とされる加工温度でエポキシ接着剤組成物中の他の材料と反応することからコア材料を保護し、そして接着剤のフィルムなどの製品を製造するためにコア材料を加工するのに十分な一体性を有するが、それでもコア材料が組成物を硬化させようようにコア材料を放出するために硬化温度で十分な流れを示すカプセル壁を提供するように選択される。好ましくは、熱可塑性材料は硬化温度で流れ、エポキシ中に少なくとも部分的に拡散し、そして好ましい熱可塑性材料の存在から生じる領域的可塑化を提供するためにコア材料が組成物を硬化させようようにコア材料を放出する。別の好ましい実施形態において、熱可塑性材料は、エポキシ組成物に分散されている第 2 のエポキシ硬化剤から第 1 のエポキシ硬化剤を分離するか、または保護するために第 1 のエポキシ硬化剤を封入する。第 2 のエポキシ硬化剤は、好ましくは、エポキシの硬化温度より低い温度で潜伏性である。適する熱可塑性高分子材料は、約 6 0 より高い、好ましくは約 7 0 より高い、最も好ましくは少なくとも 1 0 0 の代表的なガラス転移温度 (T_g) をもつことによっても特徴づけられる。

20

30

【 0 0 5 0 】

熱可塑性材料は、エポキシ接着剤組成物の全重量に対して約 0 . 5 ~ 約 3 0 重量 % 、好ましくは約 1 ~ 約 2 0 重量 % 、より好ましくはエポキシ組成物の約 1 ~ 約 1 0 重量 % の量で用いられる。

40

【 0 0 5 1 】

熱可塑性材料の好ましい種類には、アクリルポリマーおよびコポリマーが挙げられ、より好ましい種類はメチルメタクリレートのポリマーおよびコポリマーである。好ましい熱可塑性材料の例には、約 1 5 , 0 0 0 の重量平均分子量および約 1 1 0 の T_g を有するポリメチルメタクリレート、約 3 4 , 0 0 0 の重量平均分子量および約 1 5 , 0 0 0 の数平均分子量ならびに約 1 : 0 . 1 6 のメチルメタクリレート対メタクリル酸のモル比を有するポリメチルメタクリレート / メタクリル酸コポリマーおよび約 1 0 0 , 0 0 0 の重量平均分子量および約 1 1 5 の T_g ならびに 1 . 4 : 1 のブチルメタクリレート対メチルメタクリレートのモル比を有するポリブチルメタクリレート / メタクリレートコポリマーが挙げられる。

50

【0052】

熱可塑性材料は、一般には熱可塑性材料の T_g より少なくとも約5 低い、好ましくは少なくとも約10 低い、最も好ましくは熱可塑性材料の T_g より少なくとも約15 低い温度でエポキシ接着剤組成物に微粒子として添加される。粒状材料は、一般には約2.5 ~ 250マイクロメートルの粒子サイズ範囲を有する粉末様であってよい。得られるカプセルは、反応性成分を封入するために用いられる時、一般にはほぼ約2.5 ~ 約250マイクロメートル、最も好ましくは約10 ~ 約30マイクロメートルの平均粒子サイズを有する。充填剤のない粒状熱可塑性材料は、サイズが一般に約50 ~ 約250マイクロメートルであり、最小粒子サイズは、粒子を達成するために用いられる従来のプロセスによってのみ制限される。粒子は、封入材料として、例えば、接着促進剤、硬化剤および促進剤などの固体材料の周りに形成されることに加えて、粉末として添加してよい。粒子は、エポキシ接着剤に添加される時、一般には代表的な充填剤材料として機能するばらばらの粒子として残る。粒状熱可塑性材料は、一般に、代表的な無機充填剤の添加によって見られる粘度を超えて未硬化組成物の粘度を認めうるほどに増加させない。

10

【0053】

好ましい実施形態において、熱可塑性材料は、エポキシ接着剤組成物中で用いられる反応性成分の一種を封入するために用いられる。こうした成分には、エポキシハードナー、エポキシ促進剤、接着促進剤およびエポキシ組成物を早期に硬化またはキュアさせうる他の材料を挙げよう。好ましくは、コア材料は室温で固体であり、より好ましくは、エポキシ接着剤を製造するために用いられるプロセス温度で固体である。適する封入プロセスは技術上周知されている。封入粒子を提供する装置は市販されている。適する封入装置の例には、スイスのフラウウィルのブッチラボラトリーテクニクス(Buchi Laboratory Techniques Ltd.)から入手できるもの(窒素ガスパッケージ付きで主として水溶液用に設計された商品名「Buchi 190 Mini Spray Dryer」)などの噴霧乾燥機およびメリーランド州コロニアのニロ(Niro, Inc.)から入手できる密閉サイクル溶媒噴霧乾燥機(商品名C-1またはMobil Minor)が挙げられる。

20

【0054】

封入プロセスの特定の実施形態において、熱可塑性材料、例えば、ポリメチルメタクリレート-co-メタクリル酸は、アセトンなどの適する溶媒に分散される。コア材料、例えば、ジシアンジアミドの粒子は、分散液として溶液に添加され、粒子を噴霧するNiro Inc. C-1噴霧乾燥機を通してフィードされる。あるいは、「Buchi 190 Mini Spray Dryer」などの噴霧ノズル付き装置で処理できる溶液または乳化液を形成させるために、ジシアンジアミド用の適する溶媒(例えばメタノール)をアセトン/熱可塑性材料/ジシアンジアミドに添加することが可能である。

30

【0055】

組成物は、好ましくは、所望の重なり剪断強度および衝撃強度を提供するのに助けるために強化剤を含有する。熱可塑性材料成分とは異なり、強化剤はエポキシ樹脂と反応してよく、そして架橋してよい高分子材料である。適する強化剤には、ゴム相と熱可塑性相の両方をもつ高分子化合物または硬化するとゴム相と熱可塑性相の両方をエポキシド基含有材料によって形成することができる化合物が挙げられる。強化剤として有用なポリマーは、好ましくは硬化エポキシ組成物の割れを抑制するように選択される。

40

【0056】

硬化するとゴム相と熱可塑性相の両方をエポキシド基含有材料によって形成することができる高分子強化剤の好ましい種類は、カルボキシル末端ブタジエンアクリロニトリル化合物である。市販されているカルボキシル末端ブタジエンアクリロニトリル化合物には、グッドリッチ(B. F. Goodrich)から商品名「Hycar 1300 x 8」「Hycar 1300 x 13」および「Hycar 1300 x 17」で入手できるものが挙げられる。

【0057】

50

カルボキシル末端ブタジエンアクリロニトリル化合物は、組成物のポットライフを増加させるとともに高湿度で高い剪断強度を提供するために、例えば、カルボキシル末端ブタジエンアクリロニトリル化合物30～70重量部対、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル70～30重量部の比でビスフェノールAのジグリシジルエーテルと前もって反応させてもよい。この種の化合物は、シェルケミカル(Shell Chemical Co.)から商品名例えば「Epon樹脂58005」、「Epon樹脂58006」、「Epon樹脂58032」および「Epon樹脂58042」で市販されている。

【0058】

その他の好ましい高分子強化剤は、米国特許第3,496,250号において開示された強化剤などのゴム相と熱可塑性相の両方を有するグラフトポリマーである。これらのグラフトポリマーは、熱可塑性ポリマーセグメントをグラフトさせたゴム主鎖を有する。こうしたグラフトポリマーの例には、例えば、メタクリレート/ブタジエン-スチレンポリマー、アクリレート-メタクリレート/ブタジエン-スチレンポリマーおよびアクリロニトリル/ブタジエン-スチレンポリマーが挙げられる。ゴム主鎖は、好ましくは、全グラフトポリマーの約95重量%～約40重量%を構成するように調製されるので、重合された熱可塑性部分はグラフトポリマーの約5重量%～約60重量%を構成するようになる。

10

【0059】

ゴム相と熱可塑性相の両方をもつ別の好ましい高分子強化剤は、コアが約0未満のガラス転移温度を有するアクリルポリマーであるアクリルコアシェルポリマーである。こうしたコアポリマーは、ポリメチルメタクリレートなどの約25より高いガラス転移温度を有するアクリルポリマーを含むシェル中にポリブチルアクリレートまたはポリイソオクチルアクリレートを含んでよい。市販されているコアシェルポリマーには、ロームアンドハース(Rohm and Haas Co.)から商品名「Acryloid KM323」、「Acryloid KM330」および「Paraloid BTA731」で入手できるものが挙げられる。

20

【0060】

最高の強化効果のために、組成物中で組み合わせて用いられるカルボキシル末端ブタジエンアクリロニトリルとコアシェルポリマーは好ましい。

【0061】

強化剤は、組成物中のエポキシ樹脂の重量に対して好ましくは約5～約40重量%、より好ましくは約10～約30重量%、最も好ましくは約15～約25重量%の量で組成物中に存在する。

30

【0062】

組成物は、好ましくは、組成物に所望の流動学的特性を提供するために流れ調整剤または増粘剤を含有する。適する流れ調整剤には、キャボット(Cabot Corp.)から商品名「Cab-O-Sil TS720」で入手できる処理ヒュームドシリカなどのヒュームドシリカ、および商品名「Cab-O-Sil M5」で入手できる未処理ヒュームドシリカが挙げられる。

【0063】

エポキシ接着剤組成物は、接着剤と基板との間の接着を強化するために接着促進剤も含有してよい。接着促進剤の特定の種類の種類は、組成物を接着する表面の構成に応じて異なってよい。加工中に金属素材のドロ잉を促進するために用いられるイオン型潤滑剤が塗布された表面のために特に有用であることが見出された接着促進剤には、例えば、カテコールおよびチオジフェノールなどの二価フェノール化合物が挙げられる。

40

【0064】

エポキシ接着剤組成物は、充填剤、例えば、アルミニウム粉末、カーボンブラック、ガラスパブル、タルク、クレイ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、シリカ、シリケート、ガラスビーズおよびマイカ、難燃剤、帯電防止材料、熱および/または電気伝導性粒子、ならびに例えばアゾジカルボンアミドなどの化学発泡剤を含む膨張剤あるいはエクспанセル(Expancel, Inc.) (ジョージア州ダラス)によって商品

50

名「Expansel」で販売されているものなどの炭化水素液を含有する膨張性高分子微小球が挙げられる。添加剤は、一般に、得られた接着剤において所望の効果をもたらす量で添加される。

【0065】

本発明のエポキシ組成物は、樹脂を溶融するために一般に約100～約180の間の高温で一種以上のエポキシ樹脂を加熱し混合することにより調製することが可能である。その後、樹脂は約90～150に冷却され、他のエポキシ樹脂、反応性希釈剤およびコアシェルポリマー以外の強化剤は高剪断混合下で添加される。コアシェルポリマーを組成物中に含める場合、コアシェルポリマーはこの時点で粒子として添加され、粒子が分散するまで一般に1時間以下にわたって混合される。最後に、充填剤は、実質的に均質な分散液を得るために添加され混合される。その後、組成物は、熱可塑性粒子のガラス転移温度未満、代表的には約50～100の間にさらに冷却された後、硬化剤、接着促進剤および熱可塑性粒子は、エポキシ組成物に混合される。この時点で、エポキシ組成物は、一般に、組成物が用いられるまで貯蔵のために適する容器に組成物を注ぐことができるように流れ可能状態である。

10

【0066】

本発明の好ましい実施形態において、硬化性エポキシ組成物は、約0.05～約5mmの厚さを有するフィルム接着剤に成形されるか、あるいは組成物を冷却し、その後、再加熱し、フィルムに成形してよい。好ましいフィルム厚さは、約0.2～2mm、より好ましくは0.3～1.6mmの範囲内である。フィルムは、加熱された組成物を剥離ライナーまたはキャストイングベルト上にナイフ被覆することによる、あるいは剥離ライナー上に組成物を押し出すことによるなどの従来のプロセスを用いて成形してよい。こうした操作は、エポキシ組成物の反応温度より低い温度、すなわち、粒子を形成する熱可塑性材料のガラス転移温度および封入されない一切の硬化剤の反応温度より少なくとも約5低い温度、好ましくは少なくとも約15低い温度で実施されるべきである。その後、加熱された組成物は、ダイを通して剥離ライナー上にポンプで送ってよく、カーテン被覆するか、あるいはカレンダー加工してよい。

20

【0067】

接着剤フィルムが室温で自己接着性ではない場合、後での使用のために、剥離ライナーを用いずに接着剤フィルムをロールに巻き取ってよい。接着剤フィルムが自己接着性である場合、接着剤フィルムを剥離ライナー上に直接被覆してよいか、あるいは接着剤フィルムをキャストイングベルトまたはロール上に被覆してよい場合、接着剤フィルムを剥離ライナーに貼合わせ、その後、後での使用のためにロールに巻き取る。適する剥離ライナーには、例えば、二軸配向ポリエステルフィルムなどのフィルム、布地ならびに紙およびフィルム構造体などの積層体などの組成物に強く接着しない表面を有する紙が挙げられ、表面が組成物に弱い接着性でない場合、ポリエチレン、シリコンおよびフルオロカーボンポリマーなどの、表面が弱い接着性になるように剥離材料が表面に被覆される。

30

【0068】

接着剤フィルムは、取り扱いを容易にするため、例えば、フィルムの過度の引伸しおよび薄化を抑制するために内部支持層をさらに含んでよい。内部支持層として用いるために適する材料には、強化が一方向に必要とされるだけである場合、織スクリムまたは織布、不織スクリムまたは不織布などの繊維形態をとった、あるいは繊維自体としてのガラス繊維、ポリエステル繊維、アラミド繊維および炭素繊維またはグラファイト繊維などが挙げられる。支持層は、スクリムの一方側または両側に接着剤を被覆し、スクリムを接着剤で飽和させるか、あるいは接着剤フィルムにスクリムまたは繊維を貼合わせることにより接着剤フィルムに埋め込むことが可能である。好ましくは、支持層は、基板への接着剤の接着を抑制しうる露出繊維部分がないように接着剤に実質的に埋め込まれる。繊維用の材料の選択は、接着剤配合物および接着剤の性質に応じて決まる。好ましくは、接着剤組成物は繊維の表面を湿らせる。適する不織布は、ニューヨーク州スレートヒルのテクニカルファイバードラッグツ(Technical Fiber Products)などの種々の

40

50

供給業者から市販されている。一つの有用な布地には、0.25 oz / sq yd (8グラム / 平方メートル) の坪量を有する不織ポリエステルスクримが挙げられる。用いられるスクримおよび繊維は、繊維への接着剤の粘着力を強化するための改質表面、導電性および / または熱伝導性などの所望の効果を奏するために、任意に、金属化してよいが、あるいは処理してよい。

【0069】

本発明の接着剤フィルムは、接着させようとする基板のサイズおよび形状に合わせるために打ち抜いてよい。もう一つの実施形態において、加熱された接着剤は、接着させようとする基板の一つ上に直接被覆してよい。例えば、自動車パネルには、パネルが取り付けられるフレームにパネルが接触する領域内で接着剤を被覆してよい。接着剤被覆領域が粘着性であるなら、その領域を剥離ライナーで保護してよい。使用中、剥離ライナーは除去され、パネルがスポット溶接されてよく、そして接着剤を硬化させるのに十分な熱にさらされてよい場合、パネルはフレームに相対して配置される。

10

【0070】

本発明の接着剤は、多様なアセンブリ用途のどれにおいても、類似基板および異種基板を互いに接着させるために用いることが可能である。こうした用途には、例えば、金属へのガラスの接着、金属への金属の接着、金属へのプラスチックの接着、プラスチックへのプラスチックの接着、ガラスへのガラスの接着が挙げられる。本発明の特定の実施形態は、接着剤が完全に硬化する前にパネルをフレームに保持するために接着剤を通してスポット溶接することが望ましい金属フレームへの金属パネルの接着のために特に有用である。

20

【0071】

本発明のエポキシ樹脂は、アセンブリ作業によって必要とされるような時間および温度で硬化するように配合することが可能である。例えば、接着剤は、自動車アセンブリプラントにおける典型的な塗料焼き付けサイクルで硬化するように配合してよい。特定の例として、ジョイントを接着剤で組み立ててよく、アセンブリは164で20分にわたり加熱される。

【0072】

試験方法

T - 引き剥がし粘着力

この試験は、貼合わせ基板のT配置をT - 引き剥がし方式で引き離す時に試験接着剤と合わせて貼合わされた二つの基板の破壊時の密着強度を測定することである。25 mm x 100 mm x 0.8 mmの大きさの試験クーポンを以下の試験基板から成形する。

30

【0073】

基板A

表面にメチルエチルケトンを塗布し、拭い、そして室温で10分にわたり乾燥することにより浄化されている熱間浸漬最小スパンクル亜鉛メッキ鋼板 (ナショナルスチール (National Steel Corp.) から商品名「G60HDMS」で得られる厚さ1 mmのもの)。

【0074】

基板B

クエーカー (Quaker Corp.) から商品名「Quaker 61MAL」で得られる潤滑剤が被覆された基板A。潤滑剤の一滴を精密ピペット (エップENDORF (Eppendorf)) で12 μlの設定で出して、ラテックス手袋を填めた指で、接着させようとする表面上で平滑コーティングに塗りつける。

40

【0075】

基板C

ノバマックス (Novamax, Inc.) から商品名「FB27MC1」で得られる潤滑剤が被覆された基板A。潤滑剤の二滴を精密ピペットで60 μlの設定で出して、ラテックス手袋を填めた指で平滑コーティングに塗りつける。

【0076】

50

基板 D

表面にメチルエチルケトンを塗布し、拭い、そして室温で10分にわたり乾燥することにより浄化されているアルミニウム(アルカンアルミニウム(Alcan Aluminium Corp.))から商品名「Alcan 6111T4」で得られる厚さ1mmのもの。

【0077】

基板 E

ヘンケルサーフェステクノロジーズ(Henkel Surface Technologies)から商品名「Parco MP404」で得られる潤滑剤が被覆された基板D。潤滑剤の一滴を精密ピペットで6 μ lの設定で出して、ラテックス手袋を填めた指で平滑コーティングを提供するように塗りつける。

【0078】

基板 F

アルカンアルミニウム(Alcan Aluminium Corp.)から受領したままで用いられるアルミニウム(アルカン(Alcan)から商品名「A1070」で得られる潤滑剤が被覆された商品名「Alcan 5754PT2」で得られる厚さ2mmのもの。

【0079】

接着剤層(bondline)厚さを制御するために直径0.25mm \pm 0.01mmの中実ガラスビーズを含有する試験接着剤を塗布可能コンシステンシに加熱し、剥離ライナー上でスパチュラで広げて、冷却すると公称厚さ0.50 \pm 0.05mmのフィルムを形成する。この試験において、支持されたフィルムを造形するために切断し、調製されたクーポン表面上に置く。但し、クーポンの両端のいずれかの15~20mm部分は接着剤がないままに残す。その後、もう一つのクーポンを第1のクーポン上で直接接着剤上に置き、そして、未被覆クーポン端が互いに対面してアセンブリを形成する。二個のバインダークリップで100mmエッジの各々に沿ってアセンブリを掴み、164の強制空気オープン内にアセンブリを20分にわたり入れて、接着剤を硬化させる。その後、アセンブリを室温(約21 $^{\circ}$)で少なくとも10分にわたり状態調節した後に試験する。クーポンの未被覆端を押し上げて離し、アセンブリはT-形状を形成する。商品名「Instron Tensile Tester」で入手できる装置の反対顎内にTの逆端を掴み、ASTM方法D1876-72に準拠して127mm/分のクロスヘッド速度で接着破壊まで引き剥がす。T-引き剥がし粘着力試験の結果を単に「引き剥がし粘着力」試験結果としてニュートン/センチメートル(N/cm)で以後に報告する。さらに、接着剤が試験クーポンの一表面または両表面から全く引き剥がされたことを示す接着剤(ADH)、接着剤がクーポンの両表面上に残留接着剤を残して引きちぎれたことを示す凝集(COH)および接着剤破壊と凝集破壊の両方が観察されたことを示す混合(MIX)として破壊形式を付記する。

【0080】

重なり剪断強度

この試験は試験接着剤の剪断強度、すなわち、貼り合せた基板を横向きに引き剥がす時に基板間の接着を破壊するのに要する力を測定する。T-引き剥がし試験のために上述した材料の試験基板を製造し、12.72mm \times 25mm \times 100mmの大きさの試験クーポンを用いる。試験接着剤を二個のクーポンに塗布し、接着剤内に含まれたガラスビーズのレベルに薄く広げる。但し、クーポンの各端の約15mmを除く。二つの接着剤被覆両端を指圧で一緒に押しつけ、12.72mmの重なりを形成し、両クーポンの接着剤がない両端が逆方向に存在する(extend)。0.94cm容量のバインダークリップを用いて重なりクーポンを一緒に掴む。その後、掴んだアセンブリを164の強制空気オープン内で20分にわたり硬化させる。その後、貼合わせ体を少なくとも10分にわたり室温で冷却する。「Instron Tensile Tester」の反対顎内で試験アセンブリの逆未被覆両端を掴み、ASTM・D1002-72に準拠して50mm/分の

10

20

30

40

50

クロスヘッド速度で破壊まで引き剥がす。試験結果をニュートン(N)で報告する。T-引き剥がし試験に記載されたように破壊形式も付記する。

【0081】

流動学的測定

8 mmの平行板を装備した商品名「RDA II Rheometrics」のレオメータを用いて硬化エポキシ接着剤の剪断損失弾性率を得る。接着剤サンプルを直径8 mmのサンプルサイズに打ち抜き、164 で20分にわたり板間で加熱した後、分析する。板を1 Hzの周波数で振動させる間に-5 /分の速度で冷却しつつ164 で始め、25 で終わる測定を行う。剪断弾性率を21 でのダイン/平方センチメートル(ダイン/cm²)で報告する。

10

【0082】

シャントによるスポット溶接試験

シャントを用いて接着剤フィルムをスポット溶接できるか否かを決定するためにこの試験を用いる。スポット溶接機(ウィスコンシン州アップルトンのミラーエレクトリック(Miller Electric Mfg. Co.)から得られるModel LMSW-52)を用いる。溶接機の仕様は、230ボルト、出力2.5 KVA、50/60 Hz単相/ac、圧力約2700ニュートンおよび60サイクル設定である。

【0083】

亜鉛メッキ鋼板の二個の2.54 x 10.16 x 0.13 cmクーボンの間に接着剤フィルムを挟み、接着剤をクーボンの長さの半分に塗布して未硬化試験アセンブリを形成した。試験アセンブリをトング(5 mmの銅溶接チップ)間に入れ、接着剤層の始めから約1.27 cmで接着剤のない部分に圧力を加える。電流を導入し、直接スポット溶接を得る。その後、接着剤層を過ぎて1.27 cmで且つ初期溶接から2.54 cm離れたクーボンの接着剤部分上にトングを置く。約1秒未満(溶接機を入れ、その後直ちに切った)にわたり電流を導入する。その後、手で、あるいは「Instron Tensile Tester」を用いて、溶接したクーボンを引き離す。溶接したクーボンが引き離され基板破壊が観察される、すなわち、無傷の溶接ナゲットを維持しつつ基板が破壊する場合、溶接は「良」と特性決定される。溶接ナゲットで溶接が破壊する場合、または溶接ナゲットが形成されない場合、溶接は「不可」として特性決定される。

20

【0084】

直接スポット溶接試験

シャントを用いないで接着剤をスポット溶接できるか否かを決定するためにこの試験を用いる。以下を除いて手順、装置および試験アセンブリは上述したシャントスポット溶接試験に関するのと同じである。未硬化試験アセンブリをトング(5 mmの銅溶接チップ)間に入れた後、レバーを押すことにより圧力を加え、そして電流を導入する。上述した手順の場合のように、溶接を「良」または「不可」として特性決定する。

30

【0085】

実施例

以下の実施例は本発明を例示している。実施例に記載されたすべての部および百分率は特に指示しない限り重量による。

40

【0086】

実施例で用いられた成分の特定

「Epon 828」、「Epon 1001」、「Epon 1004」、「Epon 2004」、「Epon 832」および「Epon 836」は、テキサス州ヒューストンのシェルケミカル(Shell Chemical Company)の商品名であり、これらのエポキシ樹脂は、種々の連鎖延長度を有するビスフェノールAのジグリシジルエーテルを含む。

【0087】

「Epon 58006」は、「Hycar 1300X8」40重量%と「Epon 828」60重量%のエポキシ樹脂付加体に関するシェルケミカル(Shell Chemi

50

al Company)の商品名である。

【0088】

「Hycar 1300X13」は、カルボキシ末端アクリロニトリル/ブタジエンゴムに関するグッドリッチ(B.F. Goodrich)の商品名である。

【0089】

「DEN439」は、多官能性エポキシ樹脂に関するミシガン州ミッドランドのダウケミカル(Dow Chemical Company)の商品名である。

【0090】

「PARALOID EXL2600」は、メタクリレート/ブタジエン/スチレンコアシェルコポリマーに関するロームアンドハース(Rohm & Haas, Inc.)の商品名である。

10

【0091】

「Heloxyl 107」は、シクロヘキサジメタノールのグリシジルエーテルを含む反応性希釈剤に関するシェルケミカル(Shell Chemical Company)の商品名である。

【0092】

「G-7シリカ」は、約20~約30マイクロメートルの範囲の粒子サイズを有する非晶質二酸化珪素に関するハービソン・ウィオカー(Harbison-Walker Corp.)の商品名である。

【0093】

ガラスバブルは、ミネソタ州メープルウッドのスリーエム(3M Company)からB37/2000として入手できるガラスバブルを指す。

20

【0094】

ガラスビーズは、ミシシッピ州ジャックソンのカタフォト(Cataphote, Inc.)から得られる直径 0.25 ± 0.01 mmの中実ガラスビーズを指す。

【0095】

「DICY」は、ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチケミカル(Aldrich Chemical, Inc.)から入手できるジシアンジアミドに関する商品名である。

【0096】

PMMA-co-MAAは、アルドリッチケミカル(Aldrich Chemical, Inc.)から得られる34,000の重量平均分子量および1.0:0.16のMMA対MAAのモル比を有するポリ(メチルメタクリレート-co-メタクリル酸)を指す。

30

【0097】

PMMA(38K)は、ニュージャージー州フェアローンのアクロスオーガニクス(Across Organics)から得られる38,000の重量平均分子量を有するポリメチルメタクリレートを指す。

【0098】

$\text{CuSO}_4 \cdot x$ -水和物は、アルドリッチケミカル(Aldrich Chemical, Inc.)から得られる CuSO_4 を指し、98重量%の CuSO_4 水和物であり、159.60の式量を有する。

40

【0099】

用いた他の化学化合物は、アルドリッチケミカル(Aldrich Chemical, Inc.)などの化学品供給会社から得られたものである。

【0100】

銀(I)イミダゾレートの調製

200mLの水道水中に4.1g(0.06モル)のイミダゾールを有する溶液を攪拌棒で一定に攪拌しながら AgNO_3 の1重量%水溶液1000mLに完全に滴下した。直ちに白色沈殿物が生じた。11のpHを与えるために約1時間にわたり攪拌しつつ水酸化ナ

50

トリウム²³²の50%水溶液を滴下した。白色沈殿物は淡褐色に変わり、酸化銀の生成を示唆している。混合物を12時間にわたりさらに攪拌し、その時間中に無色固形物が生成した。紙フィルターを内張したブフナー漏斗内に生成物を集め、50 mLの水道水、その後50 mLのメタノール、最後に50 mLのジエチルエーテルで洗浄した。白色固形物を50 mLに加熱されたオープン内で4時間にわたり乾燥した。

【0101】

銅(II)イミダゾレートの調製

200 mLの水道水中に16 gのイミダゾール(0.24モル)を有する溶液を攪拌棒で一定に攪拌しながら29.9 g(0.12モル)のCuSO₄水和物を含有する水溶液1000 mLに滴下した。直ちに濃青色溶液が観察された。12のpHを与えるために1時間 10
にわたり攪拌しつつ水酸化ナトリウムの50%水溶液を添加した。この時間にわたって、暗緑色の沈殿物が生成した。混合物を2時間にわたりさらに攪拌し、その後、紙フィルターを内張したブフナー漏斗内に固体材料を集め、50 mLの水道水、その後50 mLのメタノール、最後に50 mLのジエチルエーテルで洗浄した。緑色沈殿物を50 mLに設定されたオープン内で14時間にわたり乾燥した。

【0102】

銅(II)イミダゾレートの別法による調製

500 mLのビーカーに水道水を満たし、40 gのCuSO₄・水和物を添加しつつ攪拌した。攪拌棒で15分にわたり攪拌した後、35.83 gのイミダゾール(1.2モル過剰)を銅溶液に添加した。色が紫色に変化した後、溶液をさらに15分にわたり攪拌した 20
。紙を内張りしたガラス漏斗を用いて銅-イミダゾール溶液を2リットルビーカーに濾過して入れ、水道水を添加してビーカーを1リットルまで満たした。その後、pHが13を超える(溶液が緑色になる)まで継続して攪拌しながら50重量%NaOH水溶液を滴下し、その後、1時間にわたり攪拌した。紙フィルターを内張したブフナー漏斗を用いて、得られた緑色沈殿物を集め、その後水で洗浄した。沈殿物を110°Cで一晩乾燥して、緑色粉末が生じた。

【0103】

45 kVおよび160 mAで動作するコバルト回転アノードX線源を用いる商品名「Rigaku」で入手できる粉末回折計でX線粉末回折法を用いて緑色修正(modification)と表現される緑色粉末を分析した。粉末を調製し、透過モードを用いてアルミニウムホルダー上のガラススライド間で実験した。データをシンチレーション検出器 30
で集めた。Jarvis et al., Acta Crystallogr., Vol. 13, 1027, 1960およびInoue et al., J. Coord. Chem., Vol. 6, 157, 1977に記載されたような銅(II)イミダゾレートの緑色修正に関する結晶構造と結果を比較した。ジャービス(Jarvis)らは、銅(II)イミダゾレートの緑色修正が、結晶学的に同等でない二個の銅原子が存在する構造を有することを示した。各銅原子は、四個の窒素原子に結合されて、イミダゾール分子によって連結された銅原子の三次元高分子網目を形成する。銅原子の一つの周りの配位形状は方形平面である一方で、他の銅原子周りで形状はゆがんだ四面体構成を取っている。緑色修正は、5.39 Åの反復距離に対応する主ピークをもっており、それは、 40
Jarvisの文献に示されたような緑色修正の結晶構造に対応する。

【0104】

亜鉛(II)イミダゾレートの調製

攪拌棒で攪拌しつつ9.5 gのイミダゾール(0.14モル)を200 mLの水に添加することにより溶液を調製した。その後、5.8 gの水酸化ナトリウムを攪拌しつつイミダゾール溶液に滴下した。水酸化ナトリウムが完全に溶解した後、1000 mLの水中の20 g(0.07モル)の硫酸亜鉛・六水和物の攪拌水溶液に、溶液を15分にわたり滴下した。直ちに白色沈殿物が生じた。80°Cに加熱しながら攪拌を3時間にわたり続けた。その後、溶液を室温に冷却した。紙フィルターを内張したブフナー漏斗内に生成物を集め、50 mLの水、50 mLのメタノールおよび最後に50 mLのジエチルエーテルで洗浄 50

した。白色固形物を50 に加熱されたオーブン内で16時間にわたり乾燥した。

【0105】

封入された「DICY」(E-DICY)の調製

40gのPMMA-co-PMAAを300mLのアセトンに添加し、アクリルポリマーを溶解するために45 に加熱することによりポリマー溶液を調製した。30gの「DICY」を168gのメタノールに添加することにより第2の溶液を調製した。第2の溶液をポリマー溶液に添加し、1時間にわたって攪拌し、その後、室温に冷却した。「Buchi 190 Mini-Spray Dryer」(スイスのフラウシルのブッチラボラトリ-テクニクス(Buchi Laboratory-Techniques Ltd.)から得られるもの)を通して溶液を処理してアクリルポリマーに封入された「DICY」の粒子が生じた。噴霧乾燥機のポンプを11に設定し、アスピレータを13に設定し、ヒーターを5に設定し、流量指示器を400キロパスカルに設定した。入り口温度は98 であり、出口温度は約58 ~約70 の範囲であった。封入された粒子は、約2~25マイクロメートルの間の概略サイズ分布および5~10マイクロメートルの平均粒子サイズをもっていた。粒子は、平均で47重量%の「DICY」を含有する。封入された粒子は、実施例においてE-DICYと呼ぶ。特に明記しないかぎり、すべての封入された「DICY」粒子を「Buchi Mini-Spray Dryer」で製造した。

10

【0106】

封入された「DICY」/カテコールの調製

40gのP(MMA-co-MAA)を700mLのアセトンに溶解し、45 に加熱することによりポリマー溶液を調製した。16gの「DICY」および16gのカテコールを340gのメタノールに添加することにより第2の溶液を調製した。第2の溶液を第1の溶液に添加し、その後、室温で1時間にわたって攪拌した。条件を上述したように設定された「Buchi 190 Mini-Spray Dryer」を通して溶液を処理してアクリルポリマーに封入された「DICY」とカテコールの混合物である粒子が生じた。平均粒子サイズは、約5~10マイクロメートルの間であり、全体的なサイズ分布は約2~約25マイクロメートルであった。粒子は、全粒子重量に対して平均で22重量%の「DICY」および22重量%のカテコールを含有する

20

【0107】

エポキシ配合物に関する一般手順

4リットルの金属反応フラスコ中の第1のエポキシを140 または170 のいずれかのオーブン内でエポキシが溶融するまで溶融させることにより、表1に記載されたエポキシ配合物を調製した。その後、約135~140 に加熱されている加熱ジャケット内にフラスコを入れ、商品名「Omni」(コネチカット州ウォーターベリーのオムニインターナショナル(Omni International)から入手できるModel No. 17105)で入手できるミキサー-ホモジナイザーの使用によって成分が分散するまで混合しながら一切の第2のエポキシおよび添加剤を添加した。その後、コアシェルポリマーを添加し、続いて、粒子が分散するまで1~2時間にわたり混合した。最後に、充填剤を添加し、続いて、すべての粒子が分散するまで混合した。その後、硬化剤、追加の接着促進剤および熱可塑性微粒子を添加し、続いて混合する前に、組成物を約90~100 に冷却した。任意に、硬化剤、接着促進剤および熱可塑性粒子を添加する前に組成物を室温に冷却することができよう。その後、硬化剤、熱可塑性粒子および接着促進剤を添加する前に組成物を約90~100 に再加熱することになる。

30

40

【0108】

【表1】

表 1						
エポキシ配合物	EEW ¹	A	B	C	D	E
第 1 のエポキシ						
“Epon 1004”	875	25.43	29.08		26.23	
“Epon 2004”	925			31.71		30.63
“Epon 828”	190					
第 2 のエポキシ						
“Epon 836”	312	9.1				
“Epon 832”	425			16.84		
“Eponex 1510”	224				37.24	23.47
“DEN 439”	200	4.15	4.23	6.05	3.94	4.59
“Heloxy 107”	160	13.94	14.14			
添加剤						
“Shell 58006”	345	6.17	6.22		2.95	6.78
“Hycar 1300X13”		4.22	4.28			4.66
“Hycar 1300X8”				8.71		
コアシェルポリマー						
“EXL 2600”		8.85	8.17	8.77	6.10	7.13
充填剤						
ガラスビーズ		1.45	1.33	1.44	0.99	1.15
ガラスバブル		0.97	8.87	0.96	0.67	0.78
TS-720 シリカ		2.47	2.28	2.46	1.80	2.09
非晶質シリカ		23.25	21.40	23.06	16.03	18.72
配合物の EEW ²		0.184	0.175	0.104	0.224	0.180

¹ : EEWは、製造業者の仕様書による材料のエポキシ当量である。

² : 「配合物の EEW」は、反応性成分エポキシ樹脂の当量の合計である。

【 0 1 0 9 】

実施例 1

試験 1 ~ 6 は、100 重量部のエポキシ配合物 A、9 重量部の封入された「DICY」および 2 重量部の銅 (II) イミダゾレートを用いて調製されたエポキシ接着剤組成物を示している。硬化剤対エポキシドの当量比は 1.068 である。未硬化組成物は色がコパーグリーンであった。エポキシ組成物の一部を様々な時間にわたって高温で老化 (aged) させた。それぞれの温度での老化時間を表 2 に示している。以下に記載されたようなエポキシの一切の色変化および反応または硬化についても組成物を観察した。試験 7 は、100 重量部のエポキシ配合物 B、3 重量部の封入されなかった「DICY」および 1 重量部の銅 (II) イミダゾレートを用いて調製されたエポキシ接着剤組成物を示している。硬化剤対エポキシドの当量比は 0.850 である。

【 0 1 1 0 】

80 で 12 時間後、サンプルは硬化し、アーミーグリーン色またはオリーブグリーン色をもっていた。

【 0 1 1 1 】

【表 2】

表 2		
試験	老化温度	老化時間
1	室温 ¹	11 ヶ月
2	50°C	98 時間
3	80°C	24 時間
4	100°C	12 時間
5	120°C	1 時間
6	164°C	5 分
7	80°C	12 時間

¹ : 室温は約 19°C から約 23°C まで異なりうる。

【0112】

室温、50 および 80 で表 2 に示した時間にわたり老化されている組成物は、色変化も組成物の硬化も示さなかった。さらに、50 および 80 で老化され、その後室温で放置された組成物は、容器内の組成物の流れと、組成物の緑色の目立った変化がないことにより証明されるように試験後 6 ヶ月にわたり安定であった。この試験は、組成物が安定であるとともに、ゲル化も硬化もなくホットメルト技術を用いて組成物を加工できる約 50 ~ 80 の間の高い温度の範囲を示している。

【0113】

組成物は、100 で目立った色変化を示さなかったが、100 の温度に 12 時間にわたりさらされた後室温で一晩放置された時に組成物は硬化した。これは、100 でシェルの十分な量が軟化または溶融し、そしてエポキシ組成物中に拡散し、よって銅イミダゾレートと反応するように「DICY」をさらして、エポキシの硬化を可能にしたことを示すものであった。硬化したエポキシの色は緑がかった褐色であった。

【0114】

組成物は 120 で 1 時間後に非常に僅かの色変化を示し、その後、アーミーグリーン色またはオリブグリーン色に変わった。組成物は褐色に変わり、一晩で硬化した。

【0115】

組成物は 164 で 5 分以内に緑からアーミーグリーン色、それから褐色へと色変化を伴って非常に迅速に硬化した。

【0116】

これらの試験は、加工および貯蔵に関して高温での本発明の組成物の温度安定性およびより高い温度で迅速に硬化する能力を示している。「DICY」が封入されていない試験 7 は、「DICY」がエポキシ樹脂および銅 (II) イミダゾレートと混合された時に触媒系の低い安定性に起因して、こうした配合物がホットメルト技術のために適さないことを実証している。

【0117】

比較例 C 1 および実施例 2 ~ 4

100 部のエポキシ配合物 A、1 部の銅 (II) イミダゾレートおよび表 3 に示した量の封入された (E-DICY) を用いてエポキシ組成物を調製した。引き剥がし粘着力の結果も表 3 に示している。比較例 C 1 は、100 部の配合物 A、1 部の銅 (II) イミダゾレートおよび熱可塑性ポリマーを伴わない 3 部の「DICY」から成っていた。基板 A 上での引き剥がし粘着力試験の結果を表 3 に示している。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 8 】

【 表 3 】

表 3			
実施例	E-DICY (部)	引き剥がし粘着力	
		N/cm	破壊形式
C1	0	200	ADH
2	3.67	245	COH
3	7.33	250	COH
4	10	260	COH

10

【 0 1 1 9 】

表 3 のデータは、エポキシ配合物の引き剥がし強度を高め、接着破壊から凝集破壊に破壊形式を変える、アクリルポリマーの有効性を示している。実施例 3 が配合物 A 1 0 0 重量部あたり 3 . 1 4 重量部の「D I C Y」および 4 . 1 9 重量部の P M M A - c o - M A A を含んでいるので、実施例 3 は比較例 C 1 に最も匹敵していた。

20

【 0 1 2 0 】

実施例 5

1 0 0 部のエポキシ配合物 C、1 5 部の封入された「D I C Y」/カテコール、1 0 部の粒状 P M M A (3 8 K) および 1 . 2 5 部の銅 (I I) イミダゾレートを用いて実施例 5 を調製した。接着剤の基板 C 上での引き剥がし粘着力を試験した。試験結果を表 4 に示している。

【 0 1 2 1 】

【 表 4 】

表 4		
実施例	引き剥がし粘着力	
	N/cm	破壊形式
5	150	COH

30

【 0 1 2 2 】

表 4 のデータは、イオンドロー潤滑剤が基板上に存在する時、本発明の接着剤組成物への接着促進剤の添加の有効性を示している。実施例 5 は、好ましい凝集破壊形式を損なわずに熱可塑性シェル内の「D I C Y」の存在下でカテコールを封入することの有用性を示している。

40

【 0 1 2 3 】

比較例 C 2 および実施例 6 ~ 8

1 0 0 部のエポキシ配合物 A、表 5 に示した様々な量の硬化剤および接着促進剤を用いるエポキシ接着剤組成物。組成物の基板 A 上での引き剥がし粘着力を試験した。

【 0 1 2 4 】

【 表 5 】

表5							
実施例	銅(II) イミダゾ レート (部)	亜鉛(II) イミダゾ レート (部)	スルホニル ジフェノー ル (部)	“DICY ” (部)	E-DICY (部)	引き剥がし粘着	
						N/cm	破壊形式
C2	2	---	---	4	---	175	ADH
6	---	2	---	---	7	190	COH
7	1	---	3	---	7.33	210	COH
8	1	---	---	---	3.33	225	COH

【0125】

表5のデータは、触媒としての亜鉛(II)イミダゾレートの有用性、および凝集破壊形式をもつ接着剤を提供するために密着強度を高めるスルホニルジフェノールの有用性を示している。

【0126】

比較例C3～C4および実施例9

100部のエポキシ配合物A、2部の銅(II)イミダゾレートおよび4部の「DICY」を用いて比較例C3および実施例9を調製した。比較例C3は熱可塑性材料を含有しない一方で、実施例9は、カプセル壁として5.33部のPMMA-co-MAAで封入された4部の「DICY」を有する9.33部の封入された「DICY」を含有していた。純PMMA-co-MAAであった比較例C4に関する値に加えて、これらの実施例に関する剪断弾性率(G')を表6に示している。

【0127】

【表6】

表6	
Ex	剪断弾性率 (ダイン/cm ²)
C3	9.0e08
9	2.1e08
C4	8.0e09

【0128】

表6の実施例は、熱可塑性封入壁材料がマトリックスの可塑化をもたらすことを示している。これは、次に、他の実施例において実証されるように、熱可塑性粒子を含有しない配合物より改善された密着特性に導く。

【0129】

比較例C5～C8および実施例10～29

100部のエポキシ配合物Dおよび表7に示した様々な量の硬化剤を用いてエポキシ接着剤組成物を調製した。銅(II)イミダゾレートの量は0.5部から2.0部まで異なった一方で、封入された「DICY」(E-DICY)は0から11部まで異なった。硬化

10

20

30

40

50

剤当量対エポキシド当量の当量比（ER）を組成物ごとに記載している。潤滑剤入りおよび潤滑剤なしの幾つかを含む種々の基板上で組成物を試験した。試験結果を表7に示している。

【0130】

【表7】

表7

試験基板	E-DICY (部)	0.5部 銅(II)イミダゾレート			1.0部 銅(II)イミダゾレート			1.5部 銅(II)イミダゾレート			2.0部 銅(II)イミダゾレート		
		実施例	N/cm	引き剥がし粘着力									
A	0	C5	NS	ADH	C6	NS	ADH	C7	NS	ADH	C8	175	MIX
A	3	10	NS	COH	15	---	---	20	NS	COH	25	170	COH
A	5	11	150	COH	16	---	---	21	140	COH	26	---	---
A	7	12	---	---	17	---	---	22	175	COH	27	---	---
A	9	13	185	COH	18	---	---	23	185	COH	28	190	COH
A	11	14	200	COH	19	---	---	24	175	COH	29	195	COH
B	0	C5	NS	ADH	C8	125	ADH	C7	NS	ADH	C8	NS	ADH
B	3	10	NS	COH	15	NS	COH	20	NS	COH	25	175	COH
B	5	11	165	COH	16	160	COH	21	135	COH	26	175	COH
B	7	12	---	---	17	195	COH	22	185	COH	27	220	COH
B	9	13	150	COH	18	205	COH	23	175	COH	28	185	MIX
B	11	14	200	COH	19	160	MIX	24	185	COH	29	150	COH
D	0	C5	---	---	C6	---	---	C7	---	---	C8	---	---
D	3	10	NS	COH	15	---	---	20	NS	COH	25	---	---
D	5	11	---	---	16	---	---	21	NS	COH	26	---	---
D	7	12	160	COH	17	---	---	22	125	COH	27	---	---
D	9	13	---	---	18	---	---	23	150	COH	28	---	---
D	11	14	NS	COH	19	---	---	24	125	COH	29	125	COH
E	0	C5	NS	ADH	C8	NS	ADH	C7	NS	ADH	C8	NS	MIX
E	3	10	NS	COH	15	NS	COH	20	NS	COH	25	145	COH
E	5	11	NS	COH	16	140	COH	21	125	COH	26	160	COH
E	7	12	NS	COH	17	150	COH	22	150	COH	27	140	MIX
E	9	13	125	COH	18	165	COH	23	155	COH	28	125	MIX
E	11	14	145	COH	19	160	COH	24	150	COH	29	110	COH
F	0	C5	NS	ADH	C8	NS	ADH	C7	175	ADH	C8	NS	ADH
F	3	10	230	COH	15	NS	COH	20	NS	COH	25	NS	ADH
F	5	11	---	---	16	240	COH	21	---	---	26	305	COH
F	7	12	310	COH	17	300	COH	22	---	---	27	300	COH
F	9	13	---	---	18	325	COH	23	280	COH	28	310	COH
F	11	14	320	COH	19	290	COH	24	---	---	29	315	COH

：NSは、接着が構造的でなかったこと、すなわち、120N/cm以下（計器の感度限界に基づく）であったことを示している。

【0131】

表7の実施例は、ハードナー、「DICY」および銅（II）イミダゾレートの量、ならびにエポキシ接着剤組成物中の「DICY」と合わせて封入された粒子として添加された

10

20

30

40

50

熱可塑性材料の量の操作によって、異なる基板上での引き剥がし粘着力および破壊形式がどのように変化しうるかを示している。

【 0 1 3 2 】

実施例 3 0 ~ 3 1 および比較例 C 9 ~ C 1 2

1 0 0 部のエポキシ配合物 D、0 . 5 部の銅 (I I) イミダゾレートおよび 1 1 部の封入された「 D I C Y 」を混合することにより実施例 3 0 に関するエポキシ接着剤組成物を調製した。1 0 0 部のエポキシ配合物 E、2 部の銅 (I I) イミダゾレートおよび 7 部の封入された「 D I C Y 」を混合することにより実施例 3 1 に関するエポキシ接着剤組成物を調製した。混合した後、組成物を剥離ライナー上に注ぎ、約 0 . 5 mm の厚さにスパチュラで広げて、フィルム接着剤を形成させた。エポキシフィルムの引き剥がし粘着力、重なり剪断強度およびシャントを用いる溶接およびシャントを用いない溶接を試験した。

【 0 1 3 3 】

比較例 C 9 ~ C 1 2 は、構造接着剤および非構造接着剤を含む市販のフィルム接着剤（以後に明らかにする）である。試験結果を表 8 に報告している。

【 0 1 3 4 】

【表 8】

実施例	スポット溶接		引き剥がし粘着力		重なり剪断強度	
	シャント	シャントなし	N/cm	破壊形式	N	破壊形式
30	良	良	200	COH	15000	COH
31	良	良	200	COH	15000	COH
C9	良	不合格	180	ADH	14500	ADH
C10	良	不合格	175	ADH	22000	COH
C11	良	不合格	150	ADH	21000	COH
C12	良	不合格	175	ADH	22000	ADH

【 0 1 3 5 】

表 8 のデータは、シャントを導入せずに実施例 3 0 および実施例 3 1 のみを溶接できることを示している。

【 0 1 3 6 】

比較例 C 9 ~ C 1 2 を次のように明らかにする。

【 0 1 3 7 】

【表 9】

C9	“3M AF126.03” エポキシフィルム接着剤
C10	“3M AF126.06” エポキシフィルム接着剤
C11	“3M AF126.08” エポキシフィルム接着剤
C12	“3M AF163-40ST” エポキシフィルム接着剤

10

20

30

40

50

【 0 1 3 8 】

実施例 3 2 ~ 3 7

1 0 0 部のエポキシ配合物 B、2 部の銀イミダゾレートおよび 5 部の封入された「D I C Y」を用いてエポキシ組成物を調製した。実施例 3 2 ~ 3 7 は、様々な量の発泡剤（アゾジカルボンアミド）をさらに含んでいた。実施例 3 0 ~ 3 1 に記載されたように組成物をフィルムに成形した。

【 0 1 3 9 】

実施例の引き剥がし粘着力を試験した。実施例 3 2 と比較した実施例 3 3 ~ 3 7 のフィルムの厚さの増加を近似することにより、接着剤の厚さも測定した。試験結果を表 9 に示している。

【 0 1 4 0 】

【表 1 0】

実施例	アゾジカルボンアミド (部)	引き剥がし粘着力		厚さの%増加
		N/cm	破壊形式	
32	0	255	COH	0
33	0.1	195	COH	125
34	0.2	165	COH	150
35	0.3	125	COH	150
36	0.5	90	COH	200
37	1	90	COH	300

【 0 1 4 1 】

表 9 は、アゾジカルボンアミドを添加すると、空隙を満たすように接着剤を配合できることを示している。これらの種類の接着剤は、完全にはフラッシュされていない基板または粗い表面をもつ基板を接着する時に有用でありうる。発泡剤の量は、密着強度に影響を及ぼしうる。高い引き剥がし粘着力を必要としない場合、実施例 3 6 ~ 3 7 を用いることができよう。追加の安定性のために、アゾジカルボンアミドを単独で封入するか、あるいは硬化剤カプセル内に封入することも可能である。

【 0 1 4 2 】

実施例 3 8 ~ 4 0

1 0 0 部のエポキシ配合物 A、2 部の銅 (I I) イミダゾレート、7 部の封入された「D I C Y」および表 1 0 に記載されたような異なる分子量およびガラス転移温度を有する粒状の種々の種類のアクリルポリマー 5 部を用いて接着剤組成物を調製した。組成物の基板 A 上での引き剥がし粘着力を試験した。結果を表 1 0 に示している。

【 0 1 4 3 】

【表 1 1】

表 1 0					
実施例	種類	M _w	T _g	引き剥がし粘着力	
				N/cm	破壊形式
38	ポリメチルメタクリレート	38,000	114° C	185	COH
39	ポリメチルメタクリレート	350,000	122° C	160	COH
40	ポリブチルメタクリレート/ メチルメタクリレート ¹	100,000	64° C	175	COH

¹ : 1. 4 : 1 のモノマー比を有するポリブチルメチルメタクリレート/
メチルメタクリレート。

【 0 1 4 4 】

実施例 4 1 ~ 4 2

1 0 0 部のエポキシ配合物 A、1 部の銅 (I I) イミダゾレート、3 . 3 3 部の封入された「 D I C Y 」を用いて接着剤組成物を調製した。実施例 4 1 の場合、実施例 3 0 ~ 3 1 に記載されたようにスパチュラを用いて接着剤を被覆して厚さ 0 . 5 mm のフィルムにした。実施例 4 2 の場合、ホットメルトコーター (マサチューセッツ州マールボロのアクメータラポラトリーズ (Acumeter Laboratories, Inc.) から入手できるモデル L H - 1) を用いて接着剤を 0 . 5 mm の厚さに被覆した。ホッパーおよびチャンバの温度をそれぞれ 1 0 0 および 1 0 5 に設定し、接着剤フィルムをシリコーン被覆剥離ライナー上に被覆し、その後室温に冷却した。実施例 4 2 のフィルム接着剤を 1 2 ヶ月にわたり室温で保ち、フィルム接着剤は色の変化を示さなかった。両方の接着剤フィルムの基板 A 上での引き剥がし粘着力を試験した。結果を表 1 1 に示している。実施例 4 2 を 1 日にわたり室温で貯蔵後に試験した。

【 0 1 4 5 】

【表 1 2】

表 1 1		
実施例	引き剥がし粘着力	
	力 (N/cm)	破壊形式
41	214	COH
42	210	COH

【 0 1 4 6 】

表 1 1 のデータは、ホットメルトコーターの使用によって本発明の接着剤を被覆して、数値が互いの実験誤差内であるので、室温での手による塗布と比べて性能の損失が本質的にないエポキシフィルム接着剤を形成できることを示している。

フロントページの続き

(74)代理人 100081330

弁理士 樋口 外治

(72)発明者 ブランディーズ, フランク エー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427

(72)発明者 アーウィン, マイケル ジェイ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427

(72)発明者 ターボタン, ケント エス.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427

審査官 藤原 浩子

(56)参考文献 特開平10-189832(JP, A)

特開昭48-079300(JP, A)

特開平08-100163(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00-201/10

C08G 59/18- 59/72

C08J 3/24- 3/26