

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第3625848号
(P3625848)

(45) 発行日 平成17年3月2日(2005.3.2)

(24) 登録日 平成16年12月10日(2004.12.10)

(51) Int.Cl.⁷
C09J 163/00

F I
C09J 163/00

請求項の数 3 (全 15 頁)

(21) 出願番号 (22) 出願日 (65) 公開番号 (43) 公開日 審査請求日 (31) 優先権主張番号 (32) 優先日 (33) 優先権主張国 前置審査	特願平5-273968 平成5年11月2日(1993.11.2) 特開平6-212138 平成6年8月2日(1994.8.2) 平成10年11月16日(1998.11.16) 07/970322 平成4年11月2日(1992.11.2) 米国(US)	(73) 特許権者 590000260 ロード・コーポレーション LORDCORPORATION アメリカ合衆国ノース・カロライナ州27 512-8225ケイリー、ピー・オー・ ボックス8225、グREGSON・ドライブ 405-407 (74) 代理人 230000722 弁護士 ウォーレン・ジー・シミオール (72) 発明者 キルク ジェイ アビー アメリカ合衆国ノース・カロライナ州27 603、ラリー、マリナー サークル 2 104 最終頁に続く
--	--	---

(54) 【発明の名称】耐熱性の構造用接着剤組成物

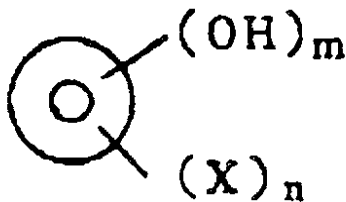
(57) 【特許請求の範囲】
【請求項1】

A液とB液からなる二液型接着剤組成物であって、該二液型接着剤組成物が下記の成分(a)、(b)、(c)及び(d)からなり、A液が前記成分(a)から成り、B液が前記成分(b)、(c)および(d)の混合物から成り、硬化条件下で迅速な生強度を発現し、ひけが小さいことを特徴とする、二液型接着剤組成物：

(a) 前記必須成分(a)、(b)および(c)の30～80重量%のエポキシ化合物；

(b) 混合物を含み前記必須成分(a)、(b)および(c)の10～50重量%の非阻害の脂肪族第一級アミン硬化剤；

(c) 5～9.7の範囲内のpKa、及び210以上の沸点を有し、次の一般式で表される構造を有する化合物から選択されるヒドロキシ-置換芳香族化合物から成り、前記必須成分(a)、(b)および(c)の2～20重量%の促進剤：



(式中、は、5員環又は6員環の複素環又は非複素環、単環式又は多環式芳香環であり

10

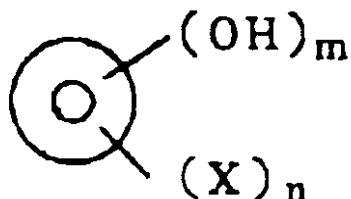
20

；Xは電子求引基であり、mは1、又は2であり；nは0、1、2又は3である。但しnは、芳香環がベンゼンのとき0にできない）；及び

(d) 前記接着剤組成物の全成分の5～35重量%のゴム成分（上記成分(a)，(b)および(c)）を組合せると、前記接着剤組成物の必須成分の100重量%を与える）。

【請求項2】

ヒドロキシ置換芳香族化合物が次の一般式



10

（式中、 $\bigcirc$ は、5員環又は6員環の複素環又は非複素環、単環式又は多環式芳香環であり；Xは電子求引基であり、mは1、又は2であり；nは0、1、2又は3である、但しnは、芳香環がベンゼンのとき0にできない）に対応することを特徴とする請求項1記載の接着剤組成物。

【請求項3】

ヒドロキシ置換芳香族化合物が、1、5 - ジヒドロキシナフタレン；1、7 - ジヒドロキシナフタレン；2、7 - ジヒドロキシナフタレン；4 - クロロ - 1 - ヒドロキシナフタレン；および2 - ニトロ - ヒドロキシナフタレンからなる群から選択したヒドロキシ置換ナフタレン化合物であることを特徴とする請求項1記載の接着剤組成物。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、プラスチックや熱可塑性プラスチックのような種々の材料に有用なエポキシ接着剤組成物に関し、特に5～9.7pKaおよび210以上の沸点をもったヒドロキシ置換芳香族化合物を利用する耐熱性エポキシ接着剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

30

種々の産業にプラスチックおよび熱可塑性基材を利用するには、硬化性接着剤組成物を利用してその基材を別の構造用部材に接着させる必要がある。プラスチック又は熱可塑性基材と構造用部材間に形成される接着層は特定の用途に応じて所定の接着強さの要件を満たさなければならない。プラスチック基材の産業利用の例としては、例えばシート成形コンパウンド（SMC）の形で硬質繊維強化プラスチック複合材料の使用を含む。自動車産業は、乗用車、バン、トラック、等の重量および腐食容易性を低減させるために車体鋼板の代用品としてSMCを利用している。SMCは典型的に、例えばガラス繊維で強化したポリエステル樹脂のような種々の樹脂組成物からなる。SMCは、自立繊維強化構造体を作るために加熱および加圧下で成形される。自動車用に接着された後、接着されたSMCは、しばしば塗料焼付け中に205までの温度に1時間程度までさらされる。シート成形コンパウンドおよび他の基材用に有用であるとこれまでに記載されているエポキシ化合物を主成分とした種々の構造用接着剤組成物は、例えば米国特許第4,578,424号；第4,695,605号；第4,740,539号；第4,803,232号および第4,921,912号に開示されている。前記特許に開示されているような多くの伝統的なエポキシをベースにした構造用接着剤組成物は、高温での塗料焼付け工程中に発泡や崩壊をする欠点に苦しんでいる。この接着剤組成物の発泡や崩壊は、接着剤の凝集破壊や接着される部品間の界面破壊をもたらして産業用として望ましくないものにする恐れがある。

40

【0003】

エポキシをベースにした多くの構造用組成物の別の欠点は、接着および硬化工程中に接着剤のひけを生じる傾向があることである。接着剤のひけは例えば、冷却工程中に基材が相

50

互に引き離されるときにプラスチック又は熱可塑性基材によって接着剤に与えられる引張り歪を含む。接着剤が十分なモジュラス又は生強度に達しない場合に、これらの引張応力が接着剤層におけるへこみ又は接着したアセンブリにおける他の欠陥をもたらす。接着剤層の少しのくぼみ又は欠陥は、接着剤層のサンダー仕上げ、再充てんおよび再修復のように接着部品の美観を損なう。これは、接着剤層が容易に見える外部自動車部品の接着の場合に特に問題である。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

構造用接着剤組成物にとって迅速に生強度に達する能力をもつことが重要である。一般に取扱強さともいわれる生強度は、接着剤が完全に硬化していないけれども接着剤によって接着される部品と一緒に固着するように接着剤の塗布時に接着剤組成物が初粘着力又は接着応力を発現する能力に関するものである。これは、特に部品が最初接着用プレスと一緒に配置されるが、その直後に部品が最終の硬化工程中に相互に固着されたままである硬化炉に吊り下げられるところの自動車産業において重要である。

【 0 0 0 5 】

構造用接着剤組成物は、高温の塗料焼付け条件に耐えることができ、かつコストと時間がかかる修理や再接着を回避するために接着ひけを最少する必要がある。かかる接着剤組成物は適当な硬化速度も示す必要があり、かつ重要な生強度を発現する必要がある。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、高温条件に耐えることができると共に接着ひけを最小にするエポキシ接着剤組成物である。該接着剤組成物は重要な生強度を発現し、比較的短時間で硬化する。該接着剤組成物は、エポキシ化合物、アミン硬化剤および 5 ~ 9 . 7 の p K a と 2 1 0 以上の沸点を有するヒドロキシ置換芳香族化合物からなる。

【 0 0 0 7 】

【作用】

所定の範囲内の p K a と沸点を有するヒドロキシ置換芳香族化合物は生強度および耐熱性の両方における顕著な向上とそれに伴う接着および硬化プロセス中に硬化速度を犠牲にすることなくエポキシ接着剤組成物のひけの低減をもたらすことが見出された。

【 0 0 0 8 】

【実施例】

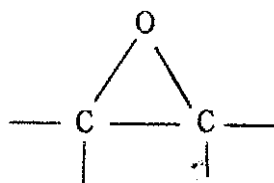
本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ化合物、アミン硬化剤およびヒドロキシ置換芳香族化合物からなる。

【 0 0 0 9 】

本発明のエポキシ化合物は次の一般式を有するエポキシ基を含有し、25 以上で約 200 センチポアズの粘度をもった化合物にすることができる：

【 0 0 1 0 】

【式 1】



エポキシと広く呼ばれている該材料は、単量体のエポキシド化合物および重合体タイプのエポキシドを含み、脂肪族、脂環式、芳香族又は複素環式にすることができる。一般にこれらの材料は、平均して1分子当たり少なくとも1 . 5 個の重合性エポキシ基（望ましくは、1分子当たり2 個以上のエポキシ基）を有する。重合体のエポキシドは、末端にエポキシ基をもった線状重合体（例えば、ポリオキシアルキレン・ポリエポキシドのグリシジルエーテル）、および側鎖にエポキシ基をもった重合体（例えば、グリシジル・メタクリレー

10

20

30

40

50

ト重合体又は共重合体)を含む。それらのエポキシドは純粋な化合物であるが、一般に1分子当たり1、2個又はそれ以上のエポキシ基を含有する混合物である。1分子当たりのエポキシ基の「平均」数は、エポキシ含有材料中のエポキシ基の全数を存在するエポキシ分子の全数で割ることによって決まる。

【0011】

エポキシ含有材料は低分子量の単量体材料から高分子量の重合体に及ぶ、そしてそれらの主鎖および置換基の性質が著しく変わる。例えば、主鎖はいずれのタイプのものにもできる、そしてその置換基は室温でオキシラン環と反応性である活性水素原子を含まない基にすることができる。許容される置換基としては、例えば水素、エステル基、エーテル、スルホネート基、シロキサン基、ニトロ基、ホスフェート基、等を含む。エポキシを含有する材料の分子量は50～100,000又はそれ以上に及ぶ。種々のエポキシ含有材料の混合物も本発明の組成物に使用することができる。

10

【0012】

本発明のエポキシ化合物は脂環式エポキシドにすることができる。脂環式エポキシドの例は、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)オキサレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)ピペレート、等の如きジカルボン酸の脂環式エステルのジエポキシドを含む。他の適当なジカルボン酸の脂環式エステルのジエポキシドは、例えば、米国特許第2,750,395号に記載されている。

20

【0013】

他の脂環式エポキシドは、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; 3,4-エポキシ-1-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-1-メチルシクロヘキサン・カルボキシレート; 6-メチル-3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-6-メチル-3,4-エポキシシクロヘキサン・カルボキシレート; 3,4-エポキシ-2-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-2-メチルシクロヘキサン・カルボキシレート; 3,4-エポキシ-3-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-3-メチルシクロヘキサン・カルボキシレート; 3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキサン・カルボキシレートの如き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・カルボキシレートを含む。他の適当な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・カルボキシレートは、例えば米国特許第2,890,194号に開示されている。

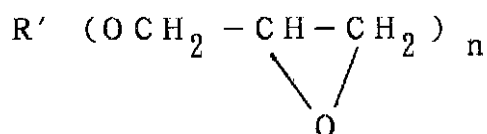
30

【0014】

さらに、本発明の実施に特に有用なエポキシ含有材料は、次の一般式のグリシジルエーテル単量体を含む:

【0015】

【式2】



40

(式中のR'はアルキル又はアリール、nは1～6の整数である)。その例は、多価フェノールとエピクロロヒドリンのような過剰のクロロヒドリンとを反応させることによって得られる多価フェノールのグリシジル・エーテル(例えば、2,2-ビス(4-ヒドロフェニル)-プロパンのグリシジル・エーテル)である。さらに、本発明の実施に使用できるこの種のエポキシドの例は、米国特許第3,018,262号および“Handbook of Epoxy Resin”, by Lee and Neville, McGraw-Hill Book Co., New York, 1967に記載されている。

50

【 0 0 1 6 】

一般にエポキシ樹脂として知られ、本発明におけるエポキシ化合物として使用することができる市販のエポキシ含有材料は多数ある。特に、容易に入手できるエポキシ化合物はオクタデシレン・オキシド、グリシジルメタクリート、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル（例えば、シエル・ケミカル社から入手できる商品名 E P O N 8 2 8、E P O N 1 0 0 4 および E P O N 1 0 1 0、ダウ・ケミカル社の商品名 D E R - 3 3 1、D E R - 3 3 2 および D E R - 3 3 4）、ビニルシクロヘキセン・ジオキシド（例えば、ユニオン・カーバイド社の商品名 E R L - 4 2 0 6）、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（例えば、ユニオン・カーバイド社の商品名 E R L - 4 2 2 1）、3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル - 3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキセン・カルボキシレート（例えば、ユニオン・カーバイド社の商品名 E R L - 4 2 0 1）、ビス（3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル・アジペート（例えば、ユニオン・カーバイド社の商品名 E R L - 4 2 8 9）、ビス（2, 3 - エポキシシクロペンチル）エーテル（例えば、ユニオン・カーバイド社の商品名 E R L - 0 4 0 0）ポリプロピレン・グリコールで改質した脂肪族エポキシ（例えば、ユニオン・カーバイド社の商品名 E R L - 4 0 5 0 および E R L - 4 0 5 2）、ジペンテン・ジオキシド（例えば、ユニオン・カーバイド社の商品名 E R L - 4 2 6 9）、エポキシ化ポリブタジエン（例えば、F M C 社の商品名 O X I R O N 2 0 0 1）、シリコーン樹脂含有のエポキシ官能性、難燃性エポキシ樹脂（例えば、ダウ・ケミカル社から入手できる臭素化ビスフェノール型エポキシ樹脂である商品名 D E R - 5 8 0）、フェノールホルムアルデヒド・ノボラックの 1, 4 - ブタンジオール・ジグリシジルエーテル（例えば、ダウ・ケミカル社の商品名 D E N - 4 3 8）、およびレソルシノール・ジグリシジル・エーテル（例えば、K o p p e r s 社の商品名 K O P O X I T E）を含む。

【 0 0 1 7 】

さらに別のエポキシ含有材料は、グリシジルアクリレートおよびグリシジルメタクリレートのようなグリコールのアクリル酸エステルと 1 つ以上の共重合性ビニル化合物との共重合体である。かかる共重合体の例は、1 : 1 のスチレン - グリシジルメタクリレート、1 : 1 のメチルメタクリレート - グリシジルアクリレートおよび 6 2 : 5 : 2 4 : 1 3 : 5 のメチルメタクリート - エチルアクリレート - グリシジルメタクリレートである。

【 0 0 1 8 】

本発明のエポキシ化合物は、典型的に接着剤組成物の必須成分の 3 0 ~ 8 0 重量%、望ましくは 4 0 ~ 6 0 重量%の量で使用される。ここでの接着剤組成物の必須成分は、エポキシ化合物、アミン硬化剤およびヒドロキシ置換化合物を意味する。

【 0 0 1 9 】

本発明に利用されるアミン硬化剤は、一般にエポキシ樹脂のアミン型硬化剤として知られる物質にすることができる。例えば、脂肪族ポリアミン、ポリアミドアミン、脂環式ポリアミン、第三アミン、およびそれらの各種混合物がこの目的に使用される。本発明のためのアミン硬化剤の例は、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタアミン、2 - メチル - 1, 5 - ペンタンジアミン、ジエタノールアミン、メチルジエタールアミン、トリエタノールアミン、ペンタエチレンヘキサミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ポリエーテルジアミン、ビス - ヘキサメチレントリアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、トリメチルヘキサ - メチレンジアミン、オレイルアミン、ジプロピレントリアミン、1, 3, 6 - トリス - アミノメチルヘキサン、3, 9 - ビス（アミノプロピル） - 2, 4, 8, 1 0 - テトラオキサスピロ〔5, 5〕 - ウンデカン、1, 3 - ビス - アミノメチルシクロヘキサン、ビス（4 - アミノシクロヘキシル） - メタン、ビス（4 - アミノ - 3 - メチルシクロヘキシル）メタン、イソホロン - ジアミン、N - アミノエチルピペラジン、等を含む。エポキシ樹脂又はアクリロニトリルの付加によって、又は脂肪酸との縮合によって改質される脂肪族のポリアミンもアミン硬化剤として利用することができる。さらに、各種のマンニッヒ塩基が本発明用アミン硬化剤として使用できる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 0 】

キシレン・ジアミン等のようにアミン基が芳香環に直結している芳香族ポリアミンも本発明の実施に使用できるが、それらの脂肪族対応品に比べると望ましくない。芳香族ポリアミンの例はジアミノフェニルメタン、アニリン・ホルムアルデヒド低分子量縮合物、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニル・スルホン等を含む。

【 0 0 2 1 】

本発明にアミン硬化剤として使用されるポリアミドアミンは、典型的に脂肪族アミンと炭素原子が12～28個の二量体化脂肪酸との反応生成物である。これらのポリアミドアミンは周知であって、市販されている。典型的な例は、二量体化リノール酸のポリアミドアミンである商品名VERSAMID 140（米国ヘンケル社製）である。アミン硬化剤の混合物も本発明に利用される。

10

【 0 0 2 2 】

本発明用の非阻害（アンヒンダード）脂肪族アミンを利用することが特に望ましい。これは非阻害脂肪族アミン硬化剤が生強度の発現に特に有効であるためである。非阻害脂肪族アミン硬化剤は本明細書では第一炭素原子に結合した第一アミン基を含有するアミン化合物を意味する。非阻害脂肪族アミン硬化剤の例はジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペンタアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、ペンタエチレンヘキサアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ビス-ヘキサメチレントリアミン、3,9-ビス（3-アミノプロピル）-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5,5〕-ウンデカンおよび1,3-ビス-アミノメチルシクロヘキサンを含むが、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペンタアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミンおよび1,3-ビス-アミノメチルシクロヘキサンが望ましい。

20

【 0 0 2 3 】

アミン硬化剤は、典型的に接着剤組成物の必須成分の10～50、望ましくは20～40重量%の量で使用される。

【 0 0 2 4 】

本発明におけるヒドロキシ置換芳香族化合物は、本質的に少なくとも1個のヒドロキシ置換基、そして任意の芳香族化合物に結合した少なくとも1個の電子求引基を有して、芳香族化合物が5～9.7のpKa、望ましくは6～9.6、最適には7～9.5のpKaを有するような芳香族化合物にすることができる。pKaの値は25の水中で測定されるものである。ヒドロキシ置換芳香族化合物は210以上、望ましくは215以上の沸点を有する必要がある。

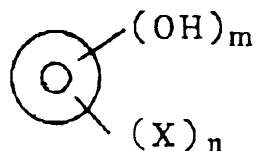
30

【 0 0 2 5 】

本発明のヒドロキシ置換芳香族化合物は次の一般式：

【 0 0 2 6 】

【 式 3 】

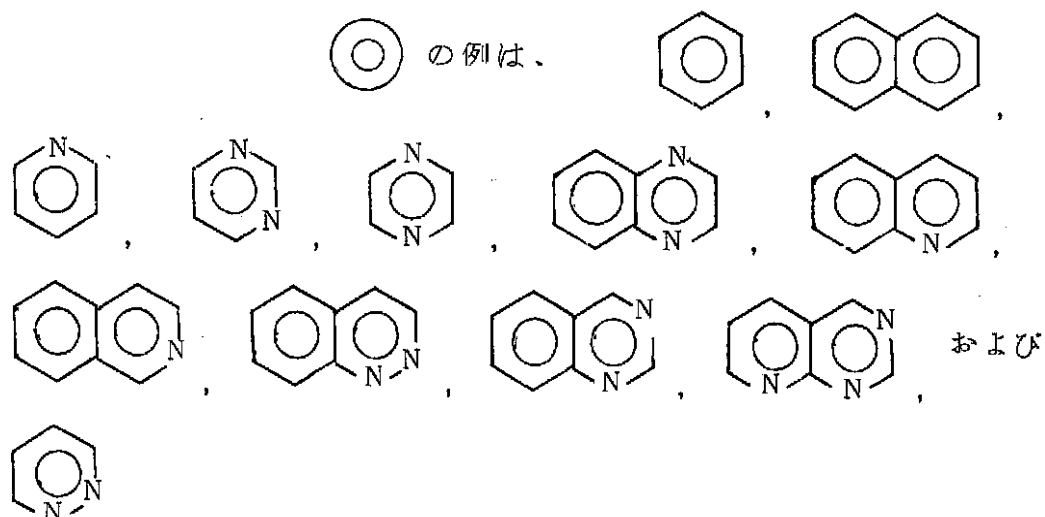


40

（式中、 $\bigcirc$ は、5員環又は6員環の複素環又は非複素環、単環式又は多環式芳香環であり；Xは電子求引基であり、mは1又は2であり；nは0、1、2又は3である、但し（1）nは、芳香環がベンゼンのとき0にできない、そして（2）芳香環上のOHとHの位置は化合物全体が5～9.7の範囲内のpKaを有するような位置である）に対応する。

【 0 0 2 7 】

【 式 4 】



10

を含む。置換基 X は、芳香族化合物に 5 ~ 9 . 7、望ましくは 6 ~ 9 . 6、最適には 7 ~ 9 . 5 の pK_a をもたせる電子求引基にすることができる。

【0028】

ヒドロキシ置換芳香族化合物の pK_a は周知であって、本発明の必要な pK_a を得るための所定の芳香族化合物上の適当な置換基およびそれらの場所の選択は当業者には明白である。ヒドロキシ置換芳香族化合物の pK_a は、例えば、次の刊行物に見ることができる： Serjeant et al., "Ionization Constants of Organic Acids in Aqueous Solution," Pergamon Press: New York, 1979; in Katritzky, "Physical Methods in Heterocyclic Chemistry," Academic Press: New York, 1963; and in Ritchie, "Physical Organic Chemistry: The Fundamental Concept," Marcel Dekker Inc.: New York, 1990.

20

【0029】

本発明に X 置換基として利用できる電子求引基の特定例は - Cl, - NO₂, - CF₃, - CO₂ R, - CH₂ OR, - CN および - SO₂ R (R は炭素原子 1 ~ 5 個をもったアルキル基又はアリール、そして R はメチル、エチル、プロピル又はフェニルが望ましい) を含む。

30

【0030】

本発明に有用なヒドロキシ置換芳香族化合物の例は、p - クロロフェノール；m - クロロフェノール；3 - クロロ - 4 - フルオロフェノール；3, 4 - ジクロロフェノール；3, 4 - ジフルオロフェノール；エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、2 - メチル - 2 - プロパノール、2, 5 - ヘキサンジオール、および 2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ヘキサンジオールの 4 - ヒドロキシ安息香酸エステル類；4 - ヒドロキシ - フェニル - 2 - プロピルスルホン；4 - フルオロ - 1 - ヒドロキシナフタレン；4 - クロロ - 1 - ヒドロキシナフタレン；2 - ニトロ - 1 - ヒドロキシナフタレン；1, 3 - ジヒドロキシナフタレン；1, 5 - ジヒドロキシナフタレン；1, 6 - ジヒドロキシナフタレン；1, 7 - ジヒドロキシナフタレン；2, 6 - ジヒドロキシナフタレン；2, 7 - ジヒドロキシナフタレン；3 - ヒドロキシピリジン；2 - ヒドロキシピリジン；2 - クロロ - 3 - ヒドロキシピリジン；2, 3 - ジヒドロキシピリジン；2, 4 - ヒドロキシピリジン；2, 5 - ヒドロキシピリジン；3 - ヒドロキシ - 2 - ヒドロキシメチルピリジン；3 - ヒドロキシ - 4 - ヒドロキシメチルピリジン；3 - ヒドロキシキノリン；4 - ヒドロキシキノリン；5 - ヒドロキシキノリン；6 - ヒドロキシキノリン；7 - ヒドロキシキノリン；8 - ヒドロキシキノリン；8 - ヒドロキシ - 7 - クロロキノリン；2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリン；

40

50

ノリン；4 - ヒドロキシピリジン；3, 6 - ヒドロキシピリタジン；5 -, 2 - および 4 - ヒドロキシピリミジン；2, 4 - ジヒドロキシピリミジン；2, 4 - ジヒドロキシ - 6 - メチルピリミジン；4, 6 - ジヒドロキシピリミジン；4, 6 - ジヒドロキシ - 5 - ニトロピリミジン；4 - ヒドロキシ - 5 - メトキシピリミジン；4 - ヒドロキシ - 6 - クロロピリミジン；4 - ヒドロキシ - 6 - ジエトキシ - メチルピリミジン；2 - ヒドロキシ - 5 - ニトロピリミジン；2 - ヒドロキシピラジン；3 -, 4 -, 5 -, 6 -, 7 - および 8 - ヒドロキシシノリン；8 - ヒドロキシ - 4 - メチルシノリン；4 -, 5 -, 6 -, 7 - および 8 - ヒドロキシキナゾリン；8 - ヒドロキシ - 4 - メチルキナゾリン；2 - ヒドロキシキナゾリン；7 - ヒドロキシプテリジン；2, 4 - ジヒドロキシピテリジン；4 - ヒドロキシ - 2 - メチルプテリジン；4 - ヒドロキシ - 6 - メチルプテリジン；および 4 - ヒドロキシ - 7 - メチルプテリジンを含む。

10

【0031】

ヒドロキシ置換芳香族化合物の望ましいクラスは、ハロゲン化フェノール化合物、ヒドロキシ安息香酸エステル、ヒドロキシ置換ナフタレン、ヒドロキシ置換ピリジン、ヒドロキシ置換ピリミジンおよびヒドロキシ置換キノリンを含む。

【0032】

ハロゲン化フェノール化合物は、前記構造式（式中の芳香環がベンゼンであり、 $m = 1$ 、 $n = 1$ 又は 2、 X はフッ素、塩素又は臭素（塩素およびフッ素が望ましい）である）によって表わすことができる。望ましいハロゲンフェノール化合物の例は p - クロロフェノール、3 - クロロ - 4 - フルオロフェノールおよび 3, 4 - ジフルオロフェノールを含むが、 p - クロロフェノールが最適である。

20

【0033】

ヒドロキシ安息香酸エステルは前記式（式中の芳香環がベンゼン、 $m = 1$ 、 $n = 1$ 又は 2、 X が $-CO_2R$ （ R は前記の通り）の場合）によって表することができる。望ましいヒドロキシ安息香酸エステルの例はエタノールおよび 1 - プロパノールの 4 - ヒドロキシ安息香酸エステルを含む。

【0034】

ヒドロキシ置換ナフタレン化合物は前記式（式中の芳香環がナフタレン、 $n = 0$ 又は 1、 $m = 1$ 又は 2、そして存在する場合 X は $-Cl$ 又は $-NO_2$ の場合）で表することができる。望ましいヒドロキシ置換ナフタレン化合物の例は 1, 5 - ジヒドロキシナフタレン；1, 7 - ジヒドロキシナフタレン；2, 7 - ジヒドロキシナフタレン；4 - クロロ - 1 - ヒドロキシ - ナフタン；および 2 - ニトロ - 1 - ヒドロキシナフタンを含む。

30

【0035】

ヒドロキシ置換ピリジン化合物は前記式（式中の芳香環がピリジン、 $n = 0$ 、 $m = 1$ 又は 2 である場合）によって表することができる。望ましいヒドロキシ置換ピリジン化合物の例は 2 - ヒドロキシピリジン；3 - ヒドロキシピリジン；および 2, 3 - ジヒドロキシピリジンを含む。

【0036】

ヒドロキシ置換ピリミジン化合物は前記式（式中の芳香環がピリミジン、 $n = 0$ 又は 1、 $m = 1$ 又は 2、そして存在する場合 x が $-Cl$ 又は $-NO_2$ の場合）で表することができる。望ましいヒドロキシ置換ピリミジン化合物は 4 - ヒドロキシピリジン；5 - ヒドロキシピリジン；2, 4 - ジヒドロキシ - 6 - メチルピリミジン、4, 6 - ジヒドロキシピリミジン；および 4, 6 - ジヒドロキシ - 5 - ニトロピリミジンを含む。

40

【0037】

ヒドロキシ置換キノリン化合物は前記式（式中の芳香環がキノリン、 $n = 0$ 又は 1、 $m = 1$ 又は 2、そして存在する場合 X が $-Cl$ 又は $-NO_2$ の場合）で表することができる。望ましいヒドロキシ置換キノリン化合物の例は 3 - ヒドロキシキノリン；5 - ヒドロキシキノリン；7 - ヒドロキシキノリン；および 2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリンを含む。

【0038】

50

ハロゲン化フェノール化合物は現在のところヒドロキシ置換芳香族化合物が最適である。

【0039】

ヒドロキシ置換芳香族化合物は典型的に接着剤組成物の必須成分の2～20、望ましくは5～15重量%の量で使用される。本発明のヒドロキシ置換芳香族化合物は当業者には周知の方法によって調製することができる、そしてヒドロキシ置換芳香族化合物の多くは市販されている。

【0040】

接着剤全体にタフネスと柔軟性を与えるために、ゴム成分も本発明に使用することができる。そのゴム成分は、既知のようにエポキシ化合物に予備橋かけゴムの分散体として存在する。エポキシ樹脂における分散体として利用される予備橋かけゴム成分はポリアクリレート、ポリブタジエン、ポリイソブレン、等を含む。ゴム成分は、アクリレートを末端基とするブタジエンおよびアミン-、アクリレート-およびエポキシを末端基とするブタジエン-、アクリロニトリル共重合体ゴムのような液体ゴム前駆物質にすることもできる。

10

【0041】

後でさら詳しく記載するように、本接着剤組成物はエポキシ成分とアミン成分からなる二液型系として塗布することができる。かかる二液型として利用する場合には、液体ゴム前駆物質は二液型系に合致するように選択する必要がある。例えば、アミンを末端基とするゴムはアミン成分に含まれるように、そしてアクリレート又はエポキシを末端基とするゴムはエポキシ成分に含まれるようにすべきである。

【0042】

20

アミンを末端基とするブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムが本発明用に特に望ましい、そして液体ブタジエン-アクリロニトリル共重合体を基準にして5～40、望ましくは10～26重量%のアクリロニトリル含量と95～60、望ましくは90～74重量%の含量を有する液体エラストマーである。一般に、アミンを末端基とするブタジエン-アクリロニトリル共重合体は1分子当たり平均1.7～3の第一および/または第二アミン基、望ましくは1.7～2.3の第一又は第二アミン基を含有し、27で測定したブルックフィールド粘度値500～2,500,000cps、望ましくは500～500,000cpsを有する。本発明におけるアミンを末端基とするブタジエン-アクリロニトリル共重合体は周知の市販品であって、カルボキシルを末端基とする又はエステルを末端基とするブタジエン-アクリロニトリル共重合体と少なくとも2個の第一および/または第二アミン基を含有する少なくとも1つの脂肪族、脂環式又は複素環式アミンを反応させることによって調製することができる。

30

【0043】

アミンを末端基とする液体共重合体は、酸塩化物を末端基とするブタジエン-アクリロニトリルと前記アミンの少なくとも1つを反応させることによって調製することもできる。アミンを末端基とするブタジエン-アクリロニトリル共重合体の製造法は、例えば米国特許第4,129,670号にさらに詳しく記載されている。市販のアミンを末端基とするブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムはHYCAR ATBN(B.F. Goodrich社製品)、H-3932(ACR社製品)およびX-3995(ACR社製品)を含む種々の商品名で入手できる。

40

【0044】

使用する場合のゴムの成分は、典型的に接着剤組成物の全成分の5～35、望ましくは10～20重量%の量で使用される。

【0045】

本発明の接着剤組成物は、エポキシ化合物とアミン硬化剤間の比較的高反応性のために二液型接着剤組成物として使用することが望ましい。二液型接着剤組成物として使用場合には、第一の部分はエポキシ化合物からなり、第二の部分はアミン硬化剤とヒドロキシ置換芳香族化合物からなる。

【0046】

本発明の接着剤組成物の無垂れ性を高める必要がある場合には、本組成物は任意にヒュ

50

ームドシリカ又はコロイドシリカのようなポリオールと活性化シリカの混合物を含有することができる。活性化シリカは、水素結合を介してポリオールと結合して接着剤組成物の無垂れ性を高めるのに必要なチキソトロピー特性を提供すると考えられる。

【0047】

活性化シリカと併用するポリオールは、本質的に少なくとも2個のヒドロキシ基をもった既知のポリ(アルキレン・オキシド)ポリオールにすることができる。それらのポリオールは一般にアルキレン・オキシド、ジオキソランおよびテトラヒドロフランのような環状エーテルのブロック共重合を含む重合、グリコールの縮合又は環状エーテルとグリコールとの縮合で得られる。ポリ(アルキレン・オキシド)ポリオールは周知の市販品であって、ポリアルキレン・エーテル・グリコール、ポリアルキレン・グリコール、ポリアルキレン・オキシド・グリコール、ポリグリコールおよびポリオキシアルキレン・グリコールともいう。ポリ(アルキレン・オキシド)ポリオールは、式 $\text{HO}(\text{RO})_n\text{H}$ (式中のRはアルキレン基、そしてnは少なくとも2である)によって表される。アルキレン基は単一鎖又はエーテルの酸素原子によって相互に分離された2つ以上のアルキレン連鎖からなる。望ましいポリ(アルキレン・オキシド)ポリオールは酸素原子の各対を分離するアルキレン鎖に1~9、望ましくは1~6個の炭素原子を有し、100~4,000、望ましくは100~2,500の数平均分子量を有する。アルキレン単位の全てが同じである必要はない。異なる環状エーテル、グリコール、またはグリコールと環状エーテルの混合体の共重合又は縮合によって生成されたポリ(アルキレン・オキシド)ポリオールを使用することができる。アルキレン単位は、ポリ(プロピレン・オキシド)ポリオールにおけるように直鎖又は枝分れ鎖にすることができる。アルキレン単位がエチレンの場合に、例えば、エチレン・オキシドとプロピレン・オキシドの共重合体(該共重合体の80%までがエチレン・オキシドからなる)のように、アルキレン単位を共重合体に組み込むことができる。

【0048】

本発明に使用する代表的なポリ(アルキレン・オキシド)ポリオールは、ポリ(エチレン・オキシド)ポリオール、ポリ(プロピレン・オキシド)ポリオール、ポリ(テトラメチレン・オキシド)ポリオール、ポリ(ノナメチレン・オキシド)ポリオール、ポリ(オキシメチレン・エチレン・オキシド)ポリオール、ポリ(エチレン・オキシド・プロピレン・オキシド共重合体)ポリオール、およびポリ(ペンタエリトリール・エチレン・オキシド)ポリオールを含む。従って、ポリ(アルキレン・オキシド)ポリオールは一般に2~6個のヒドロキシ基を有するが、2個のヒドロキシ基をもったポリオールが一般に望ましい。一般にジエチレン・グリコールとして知られている。ポリ(エチレン・オキシド)ジオールのようなポリ(エチレン・オキシド)ポリオールが特に望ましい。

【0049】

二液型接着剤組成物に使用する場合、活性化シリカとポリオールの混合物は一般に接着剤組成物の第一の部分に含まれる。そのポリオールと活性化シリカは、それぞれ典型的に接着剤組成物の1~8、望ましくは2~5重量%の量で使用される。

【0050】

本発明の接着剤組成物の無垂れ性は、米国特許第4,695,605号に開示されているように少量のポリイソシアナートとアミン硬化剤との反応を含む別の方法によって増大させることができる。

【0051】

本発明の接着剤組成物は、タルク、金属粉末、二酸化チタン、湿潤剤、等のような一般にエポキシ接着剤に見られる従来の添加物も含有することができる。該添加物はエポキシ接着剤技術において周知の割合で添加される。

【0052】

本発明の望ましい二液型系において、接着剤組成物の2つの部分を計量し、使用直前に第1部と第2部との重量比を0.5:1~10:1、望ましくは0.8:1~3:1で混合する。混合後、その接着剤は表面上へ押出したときに分散ビーズを形成するほど十分に粘

10

20

30

40

50

性であって、環境温度で少なくとも10分の開放時間を有する。接着剤のペースを接着しようとする表面の少なくとも片側に塗布し、両部品を一緒に合せて、そのアセンブリを70～190の温度で1分～1時間、望ましくは5～40分間加熱する。接着剤はロール・コータ - 、フロー・コータ - 、はけ、押出し又はハンドローラによるような従来の方法で塗布できるが、ロボット分配機が望ましい。

【0053】

接着剤を受けることができる基材又は表面は全て接着することができるが、本発明の接着剤は特に繊維強化不飽和樹脂シート成形材料(SMC)部品を別のSMC部品又は金属に接着させるのに適する。自動車産業用のSMC部品を接着するために使用する場合は、接着剤は、接着させる部品の間に塗布し、それらの部品を一緒に合せて、90～150の温度において1～10分の接着サイクルを与える、その間に接着剤組成物に生強度を発現させる。次に合せた部品を135～160の温度に20～40分間かけることによって硬化プロセスを完了させる。硬化完了後、接着させた部品は、しばしば205までの温度で1時間塗料焼き付けサイクルにかける。

【0054】

本発明の接着剤組成物は、重要な生強度を極めて迅速に発現する異常な能力を有する。さらに、本発明の接着剤組成物は、SMC部品を接着するために自動車産業において利用される典型的な塗料焼付サイクル中に経験するような205までの温度で1時間までの条件に耐えることができる。

【0055】

次の実施例は本発明の説明のためのものであって、本発明の範囲を限定するものではない。

【0056】

例 1

二液型エポキシ接着剤組成物の第1部と第2部を下記の量(g)の成分を使用して調製する：

第 1 部

成 分	量 (g)	
ビスフェノールAのジクリシジル・エーテル (a)	60.2	30
タルク	39.8	
	100.00	

(a) シエル・ケミカル社の商品名 EPON828

第 2 部

成 分	量 (g)	
ジエチレントリアミン	4.29	
ポリアミドアミン (b)	19.36	40
p-クロロフェノール	9.54	
アミンを末端基とするアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム (c)	34.13	
タルク	32.68	
	100.00	

(b) 米国ヘンケル社の商品名 VERSAMID 140。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 7 】

(c) ビー・エフ・グッドリッチ社の商品名HYCARATBN130
0×16。

【 0 0 5 8 】

重ねせん断試験

第1部と第2部を計量し、第1部：第2部の体積比1：1.25で一緒に混合する。かく調製した接着剤を利用して2.54×10.16cm(1"×4")のSMC部品(Gen Corp Automotive社の商品名GENCORP7113)の5組の2グループを接着する。それらのSMC部品の表面は接着剤の塗布前に乾いたぼろ布でぬぐう。塗布した接着剤の塗り厚さは0.762mm(30mils)であり、接着面積は2.54×2.54cm(1"×1")である。接着したアセンブリは145で30分間硬化し、室温に放冷し、次に204×1時間の後焼付けをして塗料焼付け条件に類似させる。次にその2グループをSAE試験J1525に従ってクロスヘッド速度1.21cm/分で重ねせん断試験をする。試料の1つのグループは室温(RT)で、別のグループは82.2(180°F)で重ねせん断試験する。それらの試験結果を表1に示す、それらの値は5組の平均を示す。破壊強さも表1に示す、この破壊強さはSMC部品を分離するのに必要な力の量を示す。

10

【 0 0 5 9 】

ウェッジ・ブラック試験

20

例1の接着剤を5.08×10.16cm(2"×4")のSMC部品(Gen Corp Automotive社の商品名GENCORP7113)5組の2グループの接着にも使用する。SMC部品の表面は接着剤の塗布前に乾燥ぼろ切れでぬぐう。接着剤の接着面積は5.08×5.08cmであって、一般にウェッジ・ブラック(Wedge plaque)という5.08×10.16cmの接着アセンブリの片側をカバーするように位置させる。接着剤の塗り厚さは少量の0.76mm(30mil)のガラスビーズを使用することによって0.76mmに維持する。2組の試料に145で30分の硬化を与え室温に放冷し、続いて塗料焼付け条件に類似させるべく200×1hrの後焼付けを与える。1組の試料は室温においてドライバで詮索開口させ、別組の試料は82.2に加熱し開口させる。試験結果を表1に示す、そしてそれらの値は5組の平均値である。ウェッジ・ブラック試験は破壊強度の測定をしない。

30

【 0 0 6 0 】

例 2

接着剤組成物は、p-クロロフェノールの代りに1-プロパノールの4-ヒドロキシ安息香酸エステルを使用することを除いて例1に従って調製する。2グループのウェッジ・ブラック試料を調製し、例1に記載のように硬化、後焼付け、および試験をする。その結果を表1に示す。

【 0 0 6 1 】

例3(比較例)市販の二液型エポキシ接着剤組成物(ロード社の商品名FUSOR320/322)を利用して別のSMC部品を接着する。その市販の二液型接着剤組成物は実質的に例1の接着剤に類似するが、第2部においてp-クロロフェノール(pKa=9.41,沸点=22)の代わりにフェノール(pKa=9.9,沸点=128)を含有する。例1で記載したように2グループの重ねせん断試料および2グループのウェッジ・ブラック試料を調製し、硬化、後焼付け、そして試験をする。それらの結果を表1に示す。

40

【 0 0 6 2 】

例4(比較例)市販の二液型エポキシ接着剤組成物(ロード社の商品名FUSOR320/322FC)を利用して別のSMC部品を接着する。その市販の二液型接着剤組成物は実質的に例3の接着剤に類似するが、第1部においてアクリレート硬化促進剤を含有する。例1で記載したように2グループの重ねせん断試料および2グループのウェッジ・ブラック試料を調製し、硬化、後焼付け、そして試験をする。それらの結果を表1に示す。

50

【 0 0 6 3 】

表 1 に示す破壊様式は繊維引裂 % (F T)、薄層基材破壊 % (T L S)、凝集破壊 % (C O H) 又は界面破壊 % (I F) として記載される。繊維引裂は、S M C の強化繊維を引裂くべく基材に生じた破壊を示すが、薄層基材破壊は S M C 基材の外層内生じた破壊を示す。凝集破壊は接着剤層内に生じた破壊を示し、界面破壊は接着剤が基材に接着しなかったこと、および接着剤層と基材間に生じた破壊を示す。高パーセントの繊維引裂および / または薄層基材破壊は、接着剤層が基材自体よりも強いことを示すから望ましい。

【 0 0 6 4 】

【表 1】

例	重ねせん断		ウエッジ・ブラック	
	室 温	82.2℃	室 温	82.2℃
1	1 0 0 F T (551 psi) (38.7 kg/cm ²)	99FT, 1TLS (550psi) (38.6 kg/cm ²)	85FT, 15TLS	85FT, 15TLS
2	—	—	94FT, 6TLS	85FT, 3COH, 12F
3	1 0 0 F T (500psi) (35.2 kg/cm ²)	70COH, 301F (196psi) (13.8 kg/cm ²)	85FT, 15COH	60FT, 40COH
4	1 0 0 F T (490psi) (34.4 kg/cm ²)	100 COH (147psi) (10.3 kg/cm ²)	100 COH	40FT, 60COH

試験部品の綿密な検査は例 3 および例 4 の接着剤の凝集破壊における泡状碎解を示したが、例 1 および例 2 の接着剤は泡状破壊を示さなかった。

【 0 0 6 5 】

表 1 のデータからわかるよう、本発明の接着剤組成物は、従来のエポキシを主成分とした構造用接着剤組成物に比べて、特に高温において優れた接着剤性能を提供する。

【 0 0 6 6 】

ひけの測定

例 1 および比較例 3 の接着剤組成物を利用して 2 枚の 1 0 . 2 × 1 0 . 2 × 0 . 2 5 c m (4 " × 4 " × 0 . 1 ") S M C (P P G 産業の商品名 P H A S E A L P H A) パネルを接着させる。接着剤の接着層の厚さは球状固体ガラスビーズを使用して約 0 . 7 6 m m に維持する。次に、接着剤のはみ出しをアセンブリの縁に沿ってサンダー仕上をして滑らかにして、滑らかな S M C / 接着剤 / S M C 表面を形成させる。次の工程でそのサンダー仕上した S M C 接着剤 / S M C 表面を平らにする。この測定は、測定ゲージに取り付けた極めて細い刃先のプローブ (0 . 2 5 c m 直径) からなる表面フロフィール測定器を使用して行う。仕上げ表面を数回測定する。サンダー仕上げのアセンブリを種々加熱した後、再び表面フロフィール測定器および同じ方法で測定する。次に熱暴露 (加熱) の結果としての接着剤のひけを測定する。表 2 は例 1 および比較例 3 のひけの測定結果を示す。

【 0 0 6 7 】

【表 2】

接着剤のひけ (0.025 cm (0.01"))

	149℃で30分	177℃で30分	204℃で30分
例1	0.36	0.65	1.06
比較例3	2.5	2.75	2.6

表2のデータは、本発明の接着剤組成物が従来の構造用接着剤組成物に比べて実質的に少ない接着剤ひけを生じることを示す。 10

【0068】

生強度試験

例1、例2および比較例3の接着剤組成物は、 2.54×10.16 cm (1" × 4") SMC部品 (Gen Corp Automotive社の商品名)を使用した重ねせん断試験用に例1で記載したよう作成した単一の重ね継手を使用して生強度発現の速度も評価する。継手は1度に組立て、加熱プレス内で60秒～2分の間種々の時間硬化させる。プレスの温度は115～138間で変えた。プレスから取り出し直ちに部品の破壊強度を試験する。プレスの温度およびプレス中の時間の各条件下で5組の試料を評価する。各接着剤の破壊強度の平均値を表3に示す。所定の時間および温度において測定した破壊強度によって示された生強度の発現速度は、比較例3で記載した接着剤に比べて、例1および例2で記載した接着剤の方が著しく速い。 20

【0069】

【表3】

温度 (℃)	時間 (秒)	破壊強さ (kg/cm ²)		
		例 1	例 2	例 3
115	60	0	3.7	0
115	75	3.0	4.5	1.5
115	90	6.0	4.7	2.8
125	60	1.3	4.3	0.8
125	75	7.7	4.6	3.8
125	90	10.7	6.2	3.4
138	60	7.4	3.9	1.4
138	75	7.8	5.1	3.4
138	90	9.3	3.8	4.6

上記のデータからわかるように、本発明の接着剤組成物は、接着剤のひけが最小で生強度が最高でSMC基材との強くて耐熱性の接着剤層を形成することができる。 40

フロントページの続き

(72)発明者 ステフェン シー ホウ
アメリカ合衆国ノース・カロライナ州27502、アベックス、サマー リッジ コート 414
0

(72)発明者 ベス シー ミューズ
アメリカ合衆国ノース・カロライナ州27511、キャリー、バーンレイ ドライブ 1622

審査官 星野 紹英

(56)参考文献 特開昭48-092436(JP,A)
特開昭49-057042(JP,A)
米国特許第03678130(US,A)
米国特許第03740373(US,A)
仏国特許発明第1472061(FR,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C09J163/00