

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4991575号
(P4991575)

(45) 発行日 平成24年8月1日 (2012. 8. 1)

(24) 登録日 平成24年5月11日 (2012. 5. 11)

(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

請求項の数 10 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2007-558128 (P2007-558128)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成18年2月28日 (2006. 2. 28)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2008-531817 (P2008-531817A)		エルシー
(43) 公表日	平成20年8月14日 (2008. 8. 14)		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/007053		, ミッドランド, ダウ センター 2 0 4
(87) 国際公開番号	W02006/093949		0
(87) 国際公開日	平成18年9月8日 (2006. 9. 8)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成21年2月27日 (2009. 2. 27)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	05004304. 1	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成17年2月28日 (2005. 2. 28)		弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100093665
			弁理士 蛭谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二成分エポキシ接着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 第一のエポキシ樹脂および第二のエポキシ樹脂を含む第一の成分（ただし、第二のエポキシ樹脂はニトリルゴム変性エポキシ樹脂である。）、および

b) 1つまたは2つ以上の第一級および/または第二級アミノ基を有する少なくとも1つのアミン化合物を含む第二の成分（ただし、アミン化合物は分子量が450 g / モル未満である。）

を含む二成分型エポキシ接着剤組成物であって、
アミン化合物のアミノ基の総数とエポキシ樹脂のエポキシ基の総数の比が0.01 : 1 ~ 0.2 : 1であり、2つの成分a)およびb)の少なくとも1つが潜伏性硬化剤を含み、
潜伏性硬化剤がジシアンジアミドであり、2つの成分a)およびb)を混合し反応させると予備反応させた組成物が生成し、該予備反応させた組成物が熱硬化により衝突安定性構造用接着剤になる、二成分型エポキシ接着剤組成物。

【請求項 2】

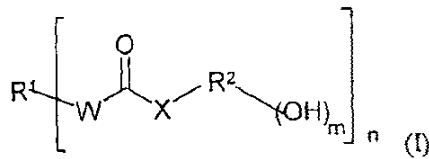
アミン化合物が、4, 7, 10 - トリオキサトリデカン - 1, 13 - ジアミン、ジエトレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、アミノエチルピペラジン、ポリエーテルジアミンおよびポリエーテルトリアミンからなる群から選ばれる、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

2つの成分a)およびb)の少なくとも1つが、式 I の化合物、式 II の化合物、およ

びそれらの混合物からなる群から選ばれる強化剤を含む、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

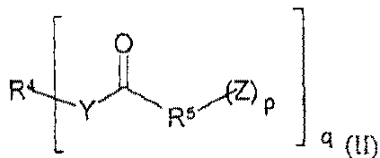
【化 1】



10

ここで、 m は 1 または 2 であり、 n は 2 ~ 6 であり、 R^1 は、末端イソシアネート、アミノまたは水酸基を取り除いた後の弾性プレポリマー（該弾性プレポリマーはエポキシ樹脂中に溶解または分散しうる。）の n 価の基であり、 W と X は独立して $-O-$ または $-NR^3-$ であり、ただし W と X の少なくとも 1 つは $-NR^3-$ であり、 R^2 は、フェノール性水酸基、および随意にアミノ基を取り除いた後のポリフェノールまたはアミノフェノールの $m + 1$ 価の基であり、そして R^3 は水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキルまたはフェニルである。

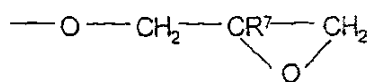
【化 2】



20

ここで、 p は 1 または 2 であり、 q は 2 ~ 6 であり、 Y は $-O-$ 、 $-S-$ または $-NR^6-$ であり、 Z は $-OH$ 、 $-NHR^6$ 、 $-OCN$ 、

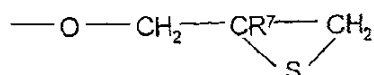
【化 3】



30

および

【化 4】



40

からなる群から選ばれる基であり、 R^4 はヒドロキシル、メルカプトもしくはアミノ末端ポリエーテルプレポリマーの残基、またはヒドロキシル、メルカプトもしくはアミノ末端プレポリマーのセグメントに分けられたポリエステル、ポリチオエステルもしくはポリアミドの残基であり、 R^5 は、 $p + 1$ 価の炭素環式の芳香族または芳香族脂肪族基（ただし、基 Z はその芳香環に直接結合している。）であり、 R^6 は水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキルまたはフェニルであり、そして R^7 はメチルまたは水素である。

【請求項 4】

50

2つの成分a)およびb)の少なくとも1つが、該組成物の総質量基準で、10質量%未満の合計量の潜伏性硬化剤を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項5】

第二の成分b)が疎水性希釈剤を含み、疎水性希釈剤が炭化水素系物質である、請求項1～4のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項6】

2つの成分a)およびb)の少なくとも1つが、促進剤として少なくとも1つの第三級モノもしくはポリアミンまたはそれらの混合物を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項7】

第一の成分a)と第二の成分b)の質量比が2:1～10:1であり、アミン化合物のアミノ基の総数とエポキシ樹脂のエポキシ基の総数の比が0.06:1～0.2:1である、請求項1～6のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項8】

請求項1～7のいずれか1項に記載の組成物の第一の成分a)と第二の成分b)を混合することにより得ることができる予備反応させたエポキシ接着剤組成物。

【請求項9】

別々の表面を一体に接着する方法であって、請求項1～7のいずれか1項に記載の組成物の成分a)と成分b)を混合し、得られた混合物を少なくとも1つの表面に適用し、該表面を集め、そして該表面の間の該エポキシ接着剤組成物を120以上の温度で硬化する方法。

【請求項10】

油で汚れた金属表面を一体に接着するための、請求項1～7のいずれか1項に記載の二成分型エポキシ接着剤組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二成分エポキシ接着剤組成物、2つの成分を混合することによって得ることができる洗い落とされにくい(wash-off resistant)エポキシ接着剤組成物、少なくとも2つの表面を一体に接着する方法、およびエポキシ接着剤組成物によって一体に接着された部品に関する。本発明は、さらに、油で汚れた金属表面を一体に接着するための、および車両の部品を一体に接着し衝突安定性組立品(crash-stable assembly)にするための、二成分エポキシ接着剤組成物の用途に関する。本発明は、また、エポキシ接着剤組成物における反応剤(reactive agent)としてのアミン化合物の用途に関する。

【背景技術】

【0002】

エポキシ接着剤組成物は、エポキシ樹脂、硬化剤および通常潜伏性促進剤からなる反応接着剤組成物である。加熱すると、エポキシ樹脂のエポキシ基が硬化剤と反応し、重付加反応によってエポキシ樹脂化合物が連結し、硬化した生成物が得られる。

【0003】

そのような硬化した生成物は、他の反応接着剤の硬化した生成物より優れた、良好な機械的性質および耐食性を有することが知られている。これらの特性は、エポキシ系接着剤組成物を、例えば自動車産業において、厳格な機械的な必要条件を満足しなければならない用途を要求するのに特に有用にする。車両、例えば自動車、貨物自動車(トラック)、バスまたは列車の構体(body structure)の部品を結合するための接着剤は、構造用接着剤と呼ばれる。

【0004】

一般に、熱硬化性エポキシ接着剤は構造用接着剤として使用される。

【0005】

車両の製造工程において、未完成車体(body-in-white)構造に適用されてきた、熱硬

10

20

30

40

50

化性構造用接着剤は、噴霧洗浄または他の洗浄法を受け、それに続いて燐酸塩化およびイーコートを受け、その後、イーコートオープンで構造用接着剤の最終熱硬化を受ける。熱硬化性構造用接着剤が洗い落とされるのを防ぐために、それは、伝統的に、誘導予備硬化（inductive pre-curing）のような熱的方法によって、または未完成車体オープンの使用によって予備硬化される。しかし、そのような追加の予備硬化の工程は製造工程を面倒なものにする。さらに、未完成車体オープンは費用がかかる。

【0006】

熱硬化性エポキシ接着剤の代わりとして、二成分エポキシ接着剤を構造用接着剤として使用することが検討されてきた。二成分エポキシ接着剤は2つの別個の成分を含み、第一の成分はエポキシ樹脂を含み、第二の成分はエポキシと反応する化合物を含む。そのような二成分エポキシ接着剤は、一般に、2つの成分を混合するとすぐに硬化し、熱硬化性エポキシ接着剤の硬化や予備硬化のために使用する設備を必要としない。

10

【0007】

これまでに多くの二成分エポキシ接着剤が報告されている。

【0008】

米国特許第4,728,737号明細書は、エポキシ樹脂成分および硬化剤成分を含む二成分構造用接着剤を開示している（引用によってここに含まれる）。

【0009】

米国特許第4,916,187号明細書は、第一のポリエポキシド成分と、液体の付加物の中に細かく分散させたポリアミンおよびポリフェノールの固体塩を含む第二の硬化成分とから成る二成分エポキシ樹脂接着剤組成物に関する（引用によってここに含まれる）。

20

【0010】

米国特許第5,629,380号明細書は、エポキシ触媒とアミン硬化剤を含む第一の成分および1を超える官能価（functionality）を有するエポキシ樹脂を含む第二の成分からなる二成分エポキシ接着剤を開示している（引用によってここに含まれる）。

【0011】

米国特許出願公開第2002/0164485号明細書および米国特許第6,577,971号明細書は両方とも、エポキシ樹脂とシランカップリング剤を含む第一の成分および脂肪族アミンとポリアミンを含む第二の成分からなる二成分エポキシ接着剤組成物に関する（引用によってここに含まれる）。

30

【0012】

米国特許第6,248,204号明細書は、エポキシ樹脂を含む第一の成分とアミン系硬化剤を含む第二の成分とからなる室温硬化性エポキシ樹脂組成物を開示している（引用によってここに含まれる）。

【特許文献1】米国特許第4728737号明細書

【特許文献2】米国特許第4916187号明細書

【特許文献3】米国特許第5629380号明細書

【特許文献4】米国特許出願公開第2002/0164485号明細書

【特許文献5】米国特許第6577971号明細書

40

【特許文献6】米国特許第6248204号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

しかしながら、上記の組成物は、それらを構造用接着剤として使用するのを制限するいくつかの欠点を持っている。それらのポットライフ、すなわち成分を混合したあとエポキシ接着剤組成物を使用するために利用可能な時間は、混合した後すぐに室温で硬化が始まるので、短い。したがって、一体に接着される部品の組み立ては、エポキシ接着剤を適用した後すぐに行なわなければならない。さらに、それらの二成分エポキシ接着剤組成物は、構造用接着剤に一般に要求される必要条件を満たさない硬化生成物に至る。特に、それ

50

らの二成分エポキシ接着剤の硬化生成物の衝突安定性は、この用途の厳格な必要条件を満足しない。一般に、硬化した二成分エポキシ接着剤のガラス転移温度は低い。それらの油の吸収 (uptake) は貧弱であり、それは油で汚れた鋼鉄を一体に接着するような車両の製造において特に不利である。

【 0 0 1 4 】

本発明の目的は、熱的に予備硬化しなくても洗い落とされにくく、数時間の組み立て時間を有し、数週間まで未硬化の状態で貯蔵することができ、そして高い衝突安定性、高いガラス転移点および良好な油の吸収を有する硬化生成物が得られる二成分構造用接着剤を提供することである。

【課題を解決するための手段】

10

【 0 0 1 5 】

この目的は、a) 第一のエポキシ樹脂と第二のエポキシ樹脂を含む第一の成分 (ただし、第二のエポキシ樹脂は弾性体 (elastomer) によって可撓化されて (flexibilized) いる。)、および b) 1 つまたは 2 つ以上の第一級および / または第二級アミノ基を有する少なくとも 1 つのアミン化合物を含む第二の成分 (ただし、アミン化合物は分子量が約 450 g / モル未満である。) を含む二成分エポキシ接着剤組成物であって、アミン化合物のアミノ基の総数とエポキシ樹脂のエポキシ基の総数の比が約 0.01 : 1 ~ 約 0.5 : 1 であり、かつ 2 つの成分 a) および b) を混合すると洗い落とされにくい (wash-off resistant) 組成物が生成し、該洗い落とされにくい組成物が熱硬化により衝突安定性構造用接着剤になることを特徴とする二成分エポキシ接着剤組成物によって達成された。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 6 】

成分 b) 中のアミン化合物は、洗い落とされにくくする反応剤として作用する。2 つの成分を混合した後、エポキシ樹脂とアミン化合物の反応により、エポキシ接着剤組成物の粘度は、(23℃、剪断速度 0.01 において) 約 1,000 Pa・s 未満の値から少なくとも約 2,000 Pa・s の実質的に一定の値に増加する。そのような予備的に反応させた組成物、すなわち個々の成分より高い粘度を有する不完全硬化組成物は、洗い落とされにくい。結果的に、未完成車体構造物に適用された該エポキシ接着剤組成物は、噴霧洗浄または他の洗浄法にさらされたときに、洗い落とされない。

【 0 0 1 7 】

30

2 つの成分を混合してから洗い落とされにくさ (wash-off resistance) が形成されるまでの時間は、組成物中のアミン化合物の量に依存し、約 30 分から約 24 時間までの範囲で変化する。したがって、洗い落とされにくさの形成が遅くなるように組成物中のアミン化合物の量を適切に選ぶことによって、2 つの表面は、その上にエポキシ接着剤を適用したあと長い間、一体に接着することができ、接着剤の適用と実際の組み立てを離れた製造場所で行うようにする。

【 0 0 1 8 】

適用されたエポキシ接着剤は洗い落とされにくくなった後、予備反応させた状態のままにおかれる。本発明の予備反応させたエポキシ接着剤組成物は、非常に低い湿度感受性を示す。それは、23℃、50% 相対湿度において約 4 週間までの非常に長いオープンタイムを有する。

40

【 0 0 1 9 】

随意に、誘導予備硬化のような予備硬化方法は、予備反応を加速または促進するために適用することができる。

【 0 0 2 0 】

望ましい特性を有する硬化生成物を得るために、エポキシ接着剤組成物は、最終硬化工程として、少なくとも約 120℃ で、好ましくは約 140℃ 以上の温度で、少なくとも約 10 分間、好ましくは少なくとも約 20 分間、加熱される。最終硬化の後、本発明のエポキシ接着剤組成物は、優れた構造用接着剤のすべての特性を示す。特に、その重ね剪断強さ (lap shear strength) と衝撃剥離強度は、従来の二成分構造用接着剤のそれより高い

50

。したがって、本発明の硬化したエポキシ接着剤の衝突安定性は、非常に改善される。

【0021】

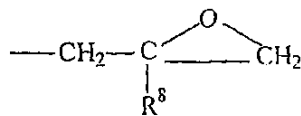
好ましくは、硬化した接着剤は、例えば1403型の1mm冷間圧延鋼材(CRS)上でISO11343によって試験したとき、少なくとも約20N/mm、より好ましくは約25から約50N/mmまでの鋼鉄上の衝撃剥離強度を示す。

【0022】

そのガラス転移温度は約80よりも高い。さらに、本発明のエポキシ接着剤組成物は、従来の二成分エポキシ接着剤と比較して、よりよい油吸収を示す。これは、油で汚れた金属表面が一体に接着されるような、車両の製造において特に重要である。最終硬化工程においてエポキシ接着剤組成物を加熱するとき、それは接着される表面の上に残っている油を柔らかくし効果的に吸収する。好ましくは、第一のエポキシ樹脂は硬質(rigid)エポキシ樹脂である。本発明の組成物に用いることができるエポキシ樹脂は、次式に示される基を含むものである。

【0023】

【化1】



【0024】

ここで、 R^8 は水素または C_{1-4} アルキル基であり、好ましくは水素またはメチルであり、最も好ましくは水素である。ここで使用するとき、硬質エポキシ樹脂とは、エポキシ樹脂の主鎖の中にビスフェノール部分を有するエポキシ樹脂をいう。本発明に有用な好ましいビスフェノール樹脂の代表は、米国特許第5,308,895号明細書の第8欄、第6行に開示され、式6によって表わされたものである。その特許の関連する部分は、引用によってここに含まれる。好ましくは、硬質エポキシ樹脂は、液体のエポキシ樹脂、または液体のエポキシ樹脂の中に分散した固体のエポキシ樹脂の混合物である。最も好ましい硬質エポキシ樹脂は、ビスフェノールとビスフェノール-F A系樹脂である。第一のエポキシ樹脂は、好ましくは、D.E.R.TM 330およびD.E.R.TM 331ビスフェノールA系エポキシ樹脂(ダウ・ケミカル社(The Dow Chemical Company)から入手可能)のような液体のエポキシ樹脂、またはビスフェノールA系エポキシ樹脂D.E.R.TM 671(ダウ・ケミカル社から入手可能)のような固体のエポキシ樹脂、またはそれらの混合物であってもよい。

【0025】

第二のエポキシ樹脂は、一般に、例えば欧州特許出願公開第1,359,202号明細書および米国特許出願公開第2005/159511号明細書(引用によってここに含まれる)に記述されている既知の可撓化技術によって可撓化される。それは、例えば、STRUKTOLTM 3604(シル・アンド・ザイラハー(Schill+Seilacher)社から入手可能)のようなアクリロニトリルブタジエン共重合体によって可撓化されたエポキシ樹脂であってもよい。

【0026】

1つまたは2つ以上の第一級および/または第二級アミノ基を有するアミン化合物は、脂肪族または脂環式ジまたはポリアミンから選ぶことができ、それらにはポリエーテルジおよびポリアミンのほかポリイミンが含まれる。好ましい実施態様においては、アミン化合物は、4,7,10-トリオキサトリデカン-1,13-ジアミン、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ミン、アミノエチルピペラジンと

ともに、例えば JEFFAMINETM ポリエーテルポリアミン型（ハンツマン社（Huntsman Corporation）から入手可能）のポリエーテルジアミンおよびポリエーテルトリアミンからなる群から選ばれる。

【0027】

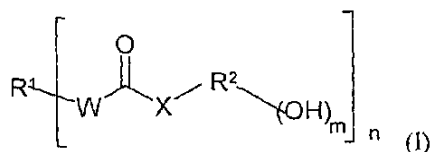
さらに好ましい実施態様においては、第一および第二の成分は、23、剪断速度 0.01 において約 1,000 Pa・s 未満の粘度を有し、2つの成分が容易に混合されるのを可能にし、エポキシ接着剤組成物がロボットによるビーズ塗布またはカートリッジからの手動塗布のような従来方式によって基体に適用されるのを可能にする。

【0028】

好ましくは、2つの成分 a) と b) のうちの少なくとも1つは、さらに強化剤（toughener）を含む。より好ましくは、強化剤は、式 I の化合物および式 II の化合物からなる群から選ばれる。

【0029】

【化2】



20

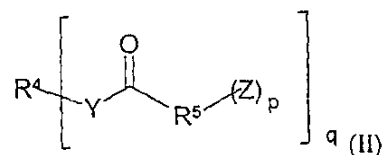
【0030】

ここで、m は 1 または 2 であり、n は 2 ~ 6 であり、R¹ は、末端イソシアネート、アミノまたは水酸基を取り除いた後の弾性プレポリマー（該弾性プレポリマーはエポキシ樹脂中に溶解または分散しうる。）の n 価の基であり、W と X は独立して - O - または - NR³ - であり、ただし W と X の少なくとも 1 つは - NR³ - であり、R² はフェノール性水酸基および随意にアミノ基を取り除いた後のポリフェノールまたはアミノフェノールの m + 1 価の基であり、そして R³ は水素、C₁ ~ C₆ アルキルまたはフェノールである。

30

【0031】

【化3】



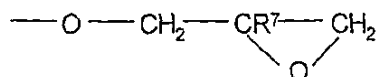
40

【0032】

ここで、p は 1 または 2 であり、q は 2 ~ 6 であり、Y は - O - 、 - S - または - NR⁶ - であり、Z は - OH、- NHR⁶、- OCN、

【0033】

【化 4】

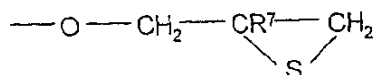


【 0 0 3 4 】

および

【 0 0 3 5 】

【化 5】



【 0 0 3 6 】

からなる群から選ばれる基であり、 R^4 はヒドロキシル、メルカプトもしくはアミノ末端ポリエーテルプレポリマーの残基、またはヒドロキシル、メルカプトもしくはアミノ末端プレポリマーのセグメントに分けられたポリエステル、ポリチオエステルもしくはポリアミドの残基であり、 R^5 は、 $p + 1$ 価の炭素環式の芳香族または芳香族脂肪族 (araliphatic) 基 (ただし、基 Z はその芳香環に直接結合している。) であり、 R^6 は水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキルまたはフェニルであり、そして R^7 はメチルまたは水素である。

該組成物は式 I の強化剤と式 II の強化剤の両方の混合物を含んでもよい。

【 0 0 3 7 】

式 I の強化剤の詳細な説明は、欧州特許出願公開第 0, 3 0 8, 6 6 4 号明細書 (第 5 頁第 1 4 行 ~ 第 1 3 頁第 2 4 行)、米国特許第 5, 2 7 8, 2 5 7 号明細書 (第 2 欄第 1 4 行 ~ 第 3 2 行および第 4 欄第 1 9 行 ~ 第 3 1 行および第 4 欄第 5 7 行、第 1 6 欄第 1 8 行および実施例 1 ~ 6、第 2 0 欄第 4 0 行 ~ 第 6 8 行) に与えられており、それらの開示は引用によってここに含まれる。式 II の強化剤の詳細な説明は、欧州特許出願公開第 0, 3 5 3, 1 9 0 号明細書 (第 3 頁第 5 1 行 ~ 第 6 頁第 6 2 行)、米国特許第 5, 0 7 3, 6 0 1 号明細書 (第 1 欄第 5 9 行 ~ 第 2 欄第 1 6 行、第 3 欄第 6 0 行 ~ 第 9 欄第 2 1 行) および米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 7 6 0 6 3 4 号明細書 (第 0 0 1 4 段落 ~ 第 0 0 5 3 段落) に与えられており、それらの開示は引用によってここに含まれる。強化剤の具体例は、FLEXIBILIZER™ DY965 (引用によってここに含まれた欧州特許出願公開第 3 0 8, 6 6 4 号明細書の実施例 1 3 に記述された方法で調製される) および DY3333 (米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 7 0 6 3 4 号明細書の第 0 0 7 4 段落および第 0 0 7 5 段落 (引用によってここに含まれる) に記述された強化剤 B) である。強化剤の他の具体例は、国際公開第 2 0 0 5 / 0 7 7 7 6 6 号パンフレット (米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 7 0 6 3 4 号明細書の第 0 0 7 2 段落 ~ 第 0 0 7 3 段落および第 0 0 7 6 段落 ~ 第 0 0 7 7 段落 (引用によってここに含まれる)) に記述された「強化剤 A」および「強化剤 C」である。

【 0 0 3 8 】

好ましい実施態様によれば、第二のエポキシ樹脂を可撓化する弾性体はアクリロニトリルブタジエンゴムである。

【 0 0 3 9 】

さらに好ましい実施態様においては、2つの成分a)およびb)の少なくとも1つは、該組成物の全質量基準で10質量%未満の量の潜伏性硬化剤(latent hardener)を含む。潜伏性硬化剤は、室温では不活性であるが、高温で硬化剤として作用する化合物である。好ましい潜伏性硬化剤は、欧州特許第197,892号明細書、米国特許第4,659,779号明細書の第4欄第17行~第34行および米国特許出願公開第2005/070,634号明細書の第62段落(引用によってここに含まれる)に記載されている。もっとも好ましくは、潜伏性硬化剤はジシアンジアミドである。

【0040】

第二の成分b)が疎水性希釈剤を含むことがさらに好ましい。疎水性希釈剤は、好ましくは少なくとも200、より好ましくは少なくとも220、最も好ましくは少なくとも250の沸点を有する。これは、成分b)の粘度を望むようにさらに調節することを可能にする。

【0041】

好ましくは、疎水性希釈剤は炭化水素系物質である。好ましくは、それは室温(23)で液体である。より好ましくは、アルキル置換芳香族、例えばアルキル置換ナフタレン。より好ましい希釈剤の中には、ジイソプロピルナフタレンおよびトリイソプロピルナフタレンがある。

【0042】

好ましくは、2つの成分a)およびb)の少なくとも1つは、潜伏性促進剤、接着促進剤、エポキシシラン、ヒュームドシリカ、湿潤剤および無機充填剤(たとえば、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、珪灰石または滑石)の群から選ばれた1つまたは2つ以上の添加剤を含む。

【0043】

さらに好ましい実施態様においては、2つの成分a)およびb)の少なくとも1つは、促進剤として少なくとも1つの第三級モノもしくはポリアミンまたはそれらの混合物を含む。用語「ポリアミン」はジアミンを含む。促進剤により、初期の生強度(green strength)すなわち約0.2MPa以上の強度が、2つの成分を混合したあと数時間内に達成される。好ましいアミン促進剤は、国際公開第2005/07,766号パンフレットの第15頁第29行~第32行および米国特許出願公開第2005/070,634号明細書の第65段落(引用によってここに含まれる)に記載されている。そのような促進剤の具体例は、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールである。

【0044】

モノまたはポリアミンが成分a)に含まれる場合は、それは、欧州特許第197,892号明細書(米国特許第4,659,779号明細書の第2欄第39行~第57行および第4欄第34行~第6欄第51行)(引用によってここに含まれる)に開示されているように、ポリマー母材(matrix)に埋め込まれる。そのような埋め込まれたポリアミンの具体例は、欧州特許第0,197,892号明細書(米国特許第4,659,779号明細書(引用によってここに含まれる))に開示されているようなEP796である。

【0045】

好ましい実施態様によれば、第一の成分a)と第二の成分b)の質量比は約2:1~約10:1であり、アミン化合物のアミノ基の総数とエポキシ樹脂のエポキシ基の総数の比は約0.06:1~0.2:1である。

【0046】

そのような実施態様においては、a)第一の成分は、約30~約80質量%の第一のエポキシ樹脂、約5~約30質量%の第二のエポキシ樹脂および約20質量%未満の強化剤を含み、b)第二の成分は、約1~約40質量%のアミン化合物、約10~約80質量%の強化剤および約10~約30質量%の疎水性希釈剤を含み、そして2つの成分a)およびb)の少なくとも1つは無機充填剤、エポキシシラン、湿潤剤、ヒュームドシリカ、潜伏性硬化剤、潜伏性促進剤またはそれらの混合物を含むことが好ましい。

【0047】

10

20

30

40

50

本発明の二成分エポキシ接着剤は、その高い油吸収により、油で汚れた金属表面を一体に接着するのに特に適している。

【0048】

それは、自動車、パン、貨物自動車（トラック）、バスおよび列車のような車両の部品を一体に接着するために好ましく使用される、すなわち構造用接着剤として好ましく使用される。それはまた、船と航空機の部品を組み立てるのにも使用することができる。

【0049】

本発明は、さらに、上述の二成分エポキシ接着剤組成物の第一の成分 a) および第二の成分 b) を混合することにより得ることができる洗い落とされにくいエポキシ接着剤組成物に関する。その混合された組成物は、約 1 時間から数日後に、好ましくは約 1 時間から約 24 時間後に、洗い落とされにくくなるように十分に予備硬化される。その予備混合された接着剤は、混合直後に、好ましくは混合後 20 分以内に、より好ましくは 10 分以内に、基体と好ましくは接触させられる。

10

【0050】

本発明は、また、上述の二成分エポキシ接着剤組成物の第一の成分 a) と第二の成分 b) を混合し、その結果生じる混合物を熱的方法により予備硬化することにより得ることができる洗い落とされにくいエポキシ接着剤組成物に関する。

【0051】

別々の表面を一体に接着する方法においては、上述の二成分エポキシ接着剤組成物の成分 a) と成分 b) を混合し、その結果生じる混合物を少なくとも 1 つの表面に適用し、それらの表面を集め、それらの表面の間のエポキシ接着剤組成物を約 120 以上、好ましくは約 140 以上の温度で、少なくとも約 10 分間、好ましくは少なくとも約 20 分間、硬化する。好ましくは、硬化は、約 200 以下で行なう。

20

【0052】

そのような方法においては、エポキシ接着剤組成物は、表面を集めた後、約 4 週間までは硬化することができる。

【0053】

本発明は、また、車両の部品を一体に接着し衝突安定性組立品とするために、二成分エポキシ接着剤組成物を使用することに関する。したがって、本発明は、また、衝突安定性組立品とするために二成分エポキシ接着剤組成物によって一体に接着される部品にも関する。

30

【実施例】

【0054】

本発明の二成分エポキシ接着剤組成物の成分 a) および b) の調製の実施例を次に記載する。

【0055】

成分 a)

成分 a) の実施例として、成分 A 1 を以下のように調製した。

ニトリルゴム変性エポキシ樹脂（シル・アンド・ザイラハー社から入手可能な S T R U K T O L TM 3 6 0 4 変性エポキシ樹脂）14.1 質量%、液体エポキシ樹脂（ダウ・ケミカル社から入手可能な D . E . R TM 3 3 0 エポキシ樹脂）48.6 質量%、固体エポキシ樹脂（ダウ・ケミカル社から入手可能な D . E . R . TM 6 7 1 エポキシ樹脂）10.1 質量%、ネオデカン酸グリシジルエステル 1.5 質量%、高分子（polymeric）エポキシシラン（ジーイーシリコーン社（GE Silicones）から入手可能な S I L Q U E S T TM A 1 8 7）1 質量%、および強化剤（ハンツマン社から入手可能な R A M TM 9 6 5 強化剤）12.1 質量%を真空下で 30 分間混合した。25 まで冷却した後、表面改質 S i O ₂（デグサ社（Degussa Corporation）から入手可能な A E R O S I L TM ヒュームドシリカ）6.8 質量%を加え、反応混合物を真空下で注意深く混合した。最後に、保護された（blocked）脂肪族アミン（エアプロダクツ社（Air-Products）から入手可能な A N C A M I N E TM 2 4 4 1 保護されたアミン）1 質量%およびジシアンジアミド 4.7 質量%を加え、

40

50

反応混合物を真空下で約 15 分間十分に混合した。

【0056】

成分 A2 は、STRUKTOL™3604 変性エポキシ樹脂 14.0 質量%、D.E. R™330 エポキシ樹脂 58.2 質量%、ネオデカン酸グリシジルエステル 1.5 質量%、SILQUEST™A187 1.0 質量%、RAM™965 強化剤 12.0 質量%、AEROSIL™ヒュームドシリカ 6.8 質量%、ANCAMINE™2441 保護されたアミン 1.0 質量%およびジシアンジアミド 5.5 質量%を使用したこと以外は、A1 について記述した手順によって調製した。

【0057】

成分 A3 は、STRUKTOL™3604 変性エポキシ樹脂 13.2 質量%、D.E. R™330 エポキシ樹脂 54.7 質量%、ネオデカン酸グリシジルエステル 1.4 質量%、SILQUEST™A187 0.9 質量%、RAM™965 強化剤 11.3 質量%、AEROSIL™ヒュームドシリカ 6.4 質量%、ANCAMINE™2441 保護されたアミン 0.9 質量%、およびジシアンジアミド 5.2 質量%を使用したこと以外は、A1 について記述した手順によって調製した。

さらに、CaO 6.0 質量%を加えた。

【0058】

成分 A4 は、STRUKTOL™3604 変性エポキシ樹脂 17.0 質量%、D.E. R™330 エポキシ樹脂 70.5 質量%、ネオデカン酸グリシジルエステル 1.8 質量%、SILQUEST™A187 1.2 質量%、AEROSIL™ヒュームドシリカ 8.3 質量%およびANCAMINE™2441 保護されたアミン 1.2 質量%を使用したこと以外は、A1 について記述した手順によって調製した。

【0059】

成分 A5 は、STRUKTOL™3604 変性エポキシ樹脂 17.2 質量%、D.E. R™330 エポキシ樹脂 69.2 質量%、ネオデカン酸グリシジルエステル 1.7 の質量%、SILQUEST™A187 1.0 質量%、AEROSIL™ヒュームドシリカ 5.2 質量%およびジシアンジアミド 5.2 質量%を使用したこと以外は、A1 について記述した手順によって調製した。

【0060】

成分 b)

成分 b) の実施例として、二成分エポキシ接着剤の成分 B1 を以下のように調製した。

RAM™965 強化剤 57 質量%、4, 7, 10 - トリオキサトリデカン - 1, 13 - ジアミン 20 質量%およびジイソプロピルナフタレン 21 質量%を、真空下、40 で 30 分間混合した。その混合物は、2 質量%の表面改質 SiO₂ および AEROSIL™ヒュームドシリカを加える前に 25 まで冷却した。最後に、その組成物を真空下でさらに 15 分間混合した。

【0061】

成分 B2 は、ジイソプロピルナフタレンの代わりにトリイソプロピルナフタレンとテトライソプロピルナフタレンの混合物 21 質量%を使用したこと以外は、B1 について記述した手順によって調製した。

【0062】

成分 B3 は、RAM™965 強化剤 47.1 質量%、ジシアンジアミド 14.9 質量%、AEROSIL™ヒュームドシリカ 1.6 質量%、CaO 12.0 質量%、トリオキサトリデカンジアミン 5.4 質量%、およびトリイソプロピルナフタレンとテトライソプロピルナフタレンの混合物 17.9 質量%を使用したこと以外は、B1 について記述した手順によって調製した。

【0063】

成分 B4 は、RAM™965 強化剤 44.4 質量%、シアンジアミド 14.8 質量%、AEROSIL™ヒュームドシリカ 1.6 質量%、CaO 11.3 質量%、トリオキサトリデカンジアミン 10.0 質量%、およびトリイソプロピルナフタレンとテトライソブ

10

20

30

40

50

ロピルナフタレンの混合物 19.0 質量%を使用したこと以外は、B1 について記述した手順によって調製した。

【0064】

成分 B5 は、RAMTM965 強化剤 62.1 質量%、EP796 潜伏性促進剤（ハンツマン社から入手可能）（米国特許第 4,713,432 号明細書（引用によってここに含まれる）の促進剤 2 または 13）0.9 質量%、アミノエチルピペラジン 9.6 質量%、ポリエチレンイミン LUPASOLTM（バスフ社（BASF Corporation）から入手可能）9.6 質量%、AEROSILTMヒュームドシリカ 0.8 質量%およびジイソプロピルナフタレン 17.0 質量%を使用したこと以外は、B1 について記述した手順によって調製した。

10

【0065】

粘度

成分 a) を成分 b) と混合した後、ボーリン（Bohlin）レオメーター（コーン（4°）-プレート）を用い、切断速度 0.01 で振動によって 23 で、粘度を連続的に測定した。7 時間にわたる A5/B5 混合物（質量比 2:1）の粘度増加を図 1 に示す。約 30 時間にわたる A3/B2 混合物（質量比 10:1）の粘度増加、および約 30 時間にわたる A4/B4 混合物の粘度増加を、それぞれ図 2 および図 3 に示す。

【0066】

さらに、2 つの成分 a) と b) を混合した後の粘度および降伏応力を、ボーリンレオメーター（コーン（4°）-プレート）を用い、室温、振動数 0.1 ~ 20 s⁻¹ で 14 日間、測定した。粘度と降伏応力の評価のために、キャッソン（Casson）モデルを適用した。1 時間後、24 時間後、3 日後、8 日後、および 14 日後の対応する結果を、A3/B2 混合物については表 1 に、A4/B4 混合物については表 2 に示す。これらの結果を、A3/B2 については図 4 に、A4/B4 については図 5 に図示した。ここで、横座標の目盛りは時間を日数で示し、左の縦座標の目盛りは粘度を Pa・s で示し、右の縦座標の目盛りは降伏応力を Pa で示す。

20

【0067】

【表 1】

表 1

混合物 A3/B2	粘度 [Pa·s]	降伏応力 [Pa]
1 時間	188	118
24 時間	381	69
3 日	427	77
8 日	479	105
14 日	701	115

30

【0068】

40

【表 2】

表 2

混合物A4/B4	粘度 [Pas]	降伏応力 [Pa]
1時間	190	138
24時間	846	164
3日	960	229
8日	1754	289
14日	5649	487

10

【0069】

硬化されたエポキシ接着剤組成物の機械的性質

成分 a) と成分 b) の質量比 10 : 1

成分 a) の実施例 A 1、A 2 および A 3 を、それぞれ、成分 b) の実施例 B 1 および B 2 と質量比 10 : 1 で混合した。このように、熱硬化性エポキシ接着剤組成物 A 1 / B 1、A 2 / B 1 および A 3 / B 2 を調製した。表 1 に特定された持続時間 (duration) (「オープンタイム」という。) の後、組成物を 30 分間 180 に加熱し、かくして最終硬化させた。重ね剪断強さおよび衝撃剥離強度 (油で汚れた鋼鉄上およびグリースを除去された鋼鉄上) を、それぞれ DIN EN 1465 および ISO 11343 にしたがって測定した。重ね剪断強さの測定のために、CRS 1403 (冷間圧延鋼材) 1.5 mm を基板として使用した。衝撃剥離強度の測定のために、CRS 1403 (冷間圧延鋼材) 1.0 mm を基板として使用した。試験に使用した油は Anticorit 5012 S 油であった。

20

【0070】

さらに、A 3 / B 2 組成物について、ガラス転移温度を、25 から 180 までの範囲で示差走査熱量測定法 (DSC) によって測定した。

【0071】

結果を表 3 に示す。A 3 / B 2 について油で汚れた鋼鉄上で測定した重ね剪断強さ (正方形で表示) および衝撃剥離強度 (三角形で表示) を図 6 に図示する。A 2 / B 1 の組み合わせについて油で汚れた鋼鉄上で測定された重ね剪断強さ (正方形で表示) および衝撃剥離強度 (菱形で表示) を図 7 に図示する。

30

【0072】

【表 3】

表 3

重ね剪断強さ (油で汚れた鋼鉄上)	硬化前の オープンタイム	A1/B1 [MPa]	A2/B1 [MPa]	A3/B2 [MPa]
	1d	21	30	27
	7d	18	27	27
	14d	19	24	28
	21d	19	23	27
衝撃剥離強度 (油で汚れた鋼鉄上)	硬化前の オープンタイム	A1/B1 [N/mm]	A2/B1 [N/mm]	A3/B2 [N/mm]
	1d	40	30	30
	7d	36	33	27
	14d	33	28	27
	21d	28	27	26
衝撃剥離強度 (グリースを除去された鋼鉄上)	硬化前の オープンタイム	A1/B1 [N/mm]	A2/B1 [N/mm]	A3/B2 [N/mm]
	1d	42	33	30
	7d	36	33	27
	14d	38	28	27
	21d	30	29	26
ガラス転移温度				90℃

【0073】

成分 a) と成分 b) の質量比 2 : 1

成分 a) の実施例 A 4 を、それぞれ、成分 b) の実施例 B 3 および B 4 と質量比 2 : 1 で混合した。このように、熱硬化性エポキシ接着剤組成物 A 4 / B 3 および A 4 / B 4 を調製した。表 2 に特定された持続時間(「オープンタイム」という。)の後、その組成物を 30 分間 180 に加熱することにより最終硬化させた。重ね剪断強さおよび衝撃剥離強度(それぞれ油で汚れた鋼鉄上およびグリースが除去された鋼鉄上)を、それぞれ DIN EN 1465 および ISO 11343 にしたがって測定した。重ね剪断強さの測定については、CRS 1403 (冷間圧延鋼材) 1.5 mm を基板として使用した。衝撃剥離強度の測定については、CRS 1403 (冷間圧延鋼材) 1.0 mm を基板として使用した。試験に使用した油は Anticorit 5012 S 油であった。

【0074】

さらに、A 4 / B 4 組成物について、ガラス転移温度を 25 から 180 までの範囲で示差走査熱量測定法(DSC)によって測定した。結果を表 4 に示す。

【0075】

【表 4】

表 4

重ね剪断強さ (油で汚れた鋼鉄上)	硬化前の オープンタイム	A4/B3 [MPa]	A4/B4 [MPa]
	1d	26	28
	7d	26	28
	14d	26	26
	21d	20	26
衝撃剥離強度 (油で汚れた鋼鉄上)	硬化前の オープンタイム	A4/B3 [N/mm]	A4/B4 [N/mm]
	1d	26	24
	7d	27	21
	14d	25	21
	21d	21	21
衝撃剥離強度 (グリースを除去された鋼鉄上)	硬化前の オープンタイム	A4/B3 [N/mm]	A4/B4 [N/mm]
	1d	31	23
	7d	29	19
	14d	30	24
	21d	27	25
ガラス転移温度			81℃

【0076】

表 3 および表 4、図 6 および図 7 から分かるように、本発明の硬化されたエポキシ接着剤組成物は、少なくとも 18 MPa の重ね剪断強さおよび 20 N/mm 超の衝撃剥離強度を有する。油で汚れた鋼鉄上で測定された衝撃剥離強度の結果は、グリースが除去された鋼鉄上で測定された結果に匹敵する。

【0077】

室温における未硬化エポキシ接着剤組成物の重ね剪断強さ

さらなる試験において、熱硬化していない A4/B4 の 2:1 混合物の重ね剪断強さを、室温で、14 日後、21 日後、および 28 日後に測定した。結果を表 5 に示す。

【0078】

【表 5】

表 5

23℃での貯蔵	重ね剪断強さ (MPa)
7d	-
14d	<0.1
21d	0.2
28d	1.9

【0079】

上記の混合物について、取り扱い強度を 21 日後に測定した。

【 0 0 8 0 】

初期の洗い落とされにくさが必要な場合は、重ね剪断強さの増進は、2，4，6 - トリス（ジメチルアミノメチル）フェノールのような第三級アミンを促進剤として使用することによって、加速することができる。これは、23 で7日間および14日間貯蔵した後の熱硬化していないA5 / B5の2：1混合物の重ね剪断強さを示す表6によって例証される。

【 0 0 8 1 】

【表6】

表6

23℃での貯蔵	重ね剪断強さ (MPa)
7d	7.1
14d	14.6

10

【 0 0 8 2 】

誘導（induction）予備硬化後の未硬化エポキシ接着剤組成物の重ね剪断強さ

さらなる試験において、上記の混合物を誘導予備硬化した。その混合物を基板に塗布し、その基板を組み立てた後に、温度を10秒の間に室温からそれぞれ130 および140 に上げ、30秒間これらの温度に保持した。

20

【 0 0 8 3 】

重ね剪断強さの測定結果を表7に示す。CRS 1403（冷間圧延鋼材）1.5mmを基板として使用した。試験に使用した油はAnticorit 5012S油であった。

【 0 0 8 4 】

【表7】

表7

予備硬化温度	重ね剪断強さ (MPa)
130℃	0.3
140℃	1.4

30

【図面の簡単な説明】

【 0 0 8 5 】

【図1】組成物A5 / B5の粘度の時間的变化を示す。

【 0 0 8 6 】

【図2】組成物A3 / B2の粘度の時間的变化を示す。

40

【 0 0 8 7 】

【図3】組成物A4 / B4の粘度の時間的变化を示す。

【 0 0 8 8 】

【図4】組成物A3 / B2の粘度と降伏応力の時間的变化を示す。

【 0 0 8 9 】

【図5】組成物A4 / B4の粘度と降伏応力の時間的变化を示す。

【 0 0 9 0 】

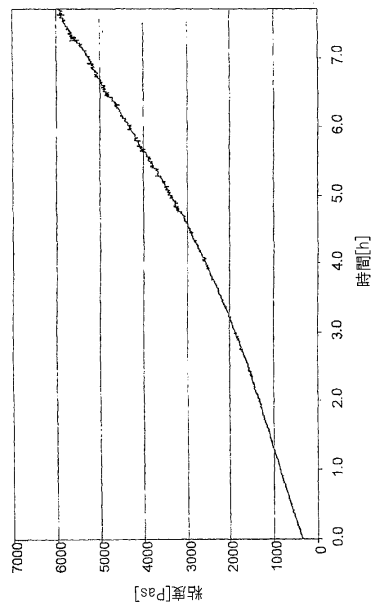
【図6】組成物A3 / B2の重ね剪断強さと衝撃剥離強度の時間的变化を示す。

【 0 0 9 1 】

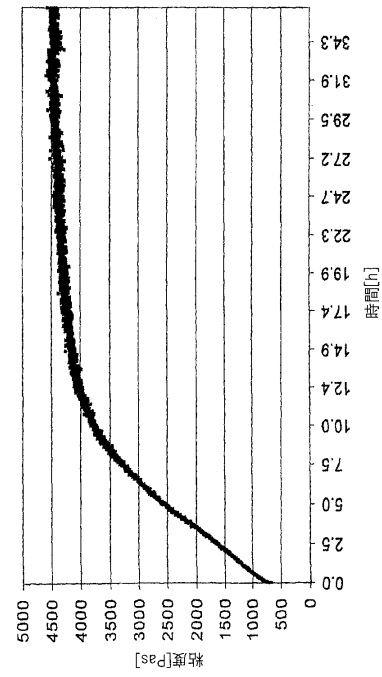
【図7】組成物A2 / B1の重ね剪断強さと衝撃剥離強度の時間的变化を示す。

50

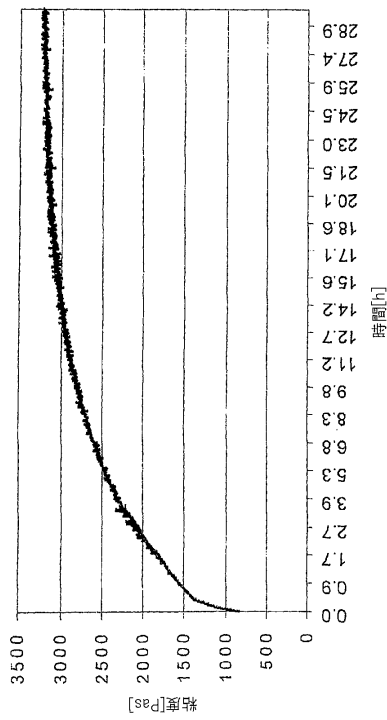
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

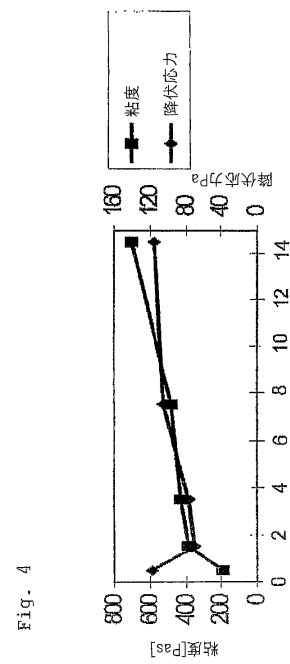
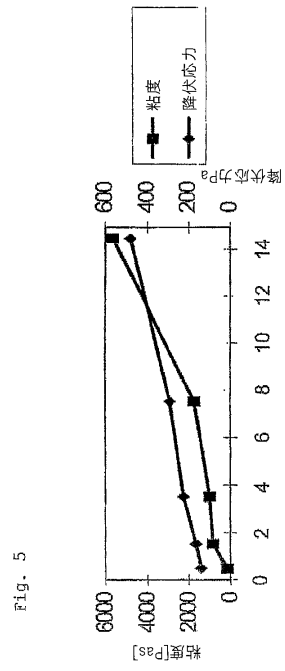
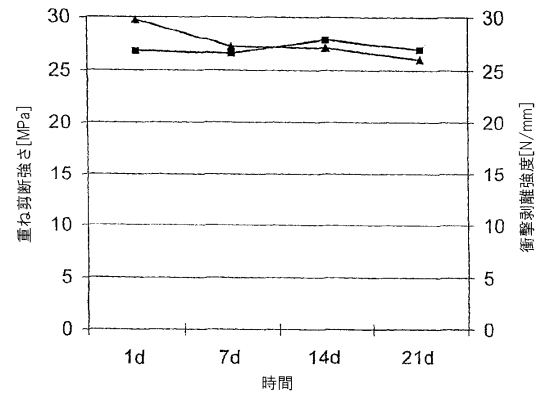


Fig. 4

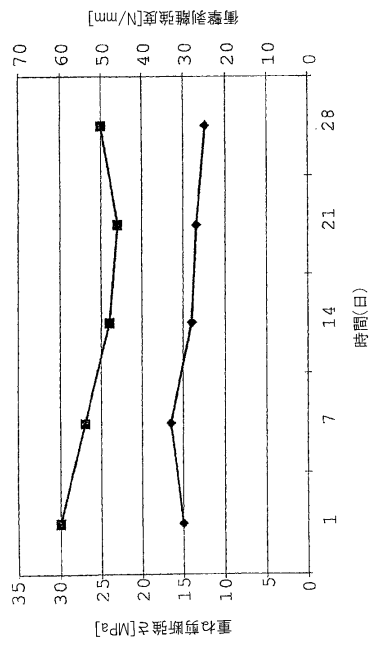
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

- (72)発明者 フリック, カルステン
スイス国, アールガウ, ツェーハー - 5 4 1 3 ビルメンストルフ, キルヒシュトラーセ 9 ベー
- (72)発明者 ルッツ, アンドレアス
スイス国, シュピッツ, ツェーハー - 8 8 5 2 アルテンドルフ, カトリネンホフ 8 4 アー
- (72)発明者 ビフ, イザベル
スイス国, アールガウ, シンス, ホルデルストック

審査官 澤村 茂実

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 0 4 / 1 0 4 1 3 0 (W O , A 1)
特表平 1 0 - 5 0 6 1 4 2 (J P , A)
特表 2 0 0 4 - 5 0 8 9 6 5 (J P , A)
新保 正樹 編, エポキシ樹脂ハンドブック, 日本, 日刊工業新聞社, 1 9 8 7 年 1 2 月 2 5 日
, 初版, p. 135 - 148, 212 - 213

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C09J 1/00-201/10