[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480023172.5

[51] Int. Cl.
C08L 101/00 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C09D 201/00 (2006.01)
C09J 201/00 (2006.01)
C09K 3/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 5 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 100491473C

[22] 申请日 2004.8.12
[21] 申请号 200480023172.5
[30] 优先权
[32] 2003. 8.13 [33] JP [31] 293053/2003
[86] 国际申请 PCT/JP2004/011593 2004.8.12
[87] 国际公布 WO2005/017045 日 2005.2.24
[85] 进入国家阶段日期 2006.2.13
[73] 专利权人 新时代技研株式会社
地址 日本大阪府
[72] 发明人 鵜飼正樹 大野仁 増永孝一郎
宮本睦久 高見和伸
[56] 参考文献
JP08 - 165398A 1996.6.25
JP06 - 234827A 1994.8.23
JP2001 - 040329A 2001.2.13
EP1283229A1 2003.2.12
审查员 张 娜
[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 徐 迅

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 1 页

[54] 发明名称

二液固化性组合物

[57] 摘要

本发明的二液固化性组合物的特征在于，通过由热塑性树脂和增塑剂构成的增塑溶胶 A 液和由胶凝剂构成的 B 液构成，混合 A 液和 B 液时具有可喷涂的粘度，而且涂布后 30 秒 ~ 60 分钟内凝胶化。该二液固化性组合物特别是可以在汽车制造流程的车身制造工序中用作密封剂(用于焊接部的防水、气密、防尘、防锈)、底涂材料(用于耐破裂)或粘接剂。

1．二液固化性组合物，其特征在于，由热塑性树脂和选自邻苯二甲酸酯、己二酸酯、癸二酸酯或偏苯三酸酯的增塑剂（A）构成的增塑溶胶A液与胶凝剂构成的B液组成，通过混合A液和B液，该混合物在室温下凝胶化，所述热塑性树脂为丙烯酸树脂，所述胶凝剂选自丙烯酸单体、甲基丙烯酸单体、邻苯二甲酸的酯类、己二酸的二酯类、癸二酸的二酯类、磷酸的酯类、环氧化物类增塑剂、苯甲酸的酯类、富马酸的酯类、磺酸的酯类、沸点为140℃以上的有机溶剂、甲苯、丙酮、甲基乙基甲酮、甲基异丁基甲酮、乙酸乙酯或乙酸丁酯，其中相对于100重量份热塑性树脂，含有胶凝剂50～150重量份，增塑剂75～200重量份。

2．如权利要求1所述的二液固化性组合物，其特征在于所述沸点为140℃以上的有机溶剂为二甲苯或N-甲基-2-吡咯烷酮。

3．如权利要求1所述的二液固化性组合物，其特征还在于，胶凝剂选自(甲基)丙烯酸酯单体或苯甲酸酯。

4．如权利要求1至3中任一项所述的二液固化性组合物，其特征还在于，胶凝剂是单独的(甲基)丙烯酸酯单体，或者(甲基)丙烯酸酯单体和苯甲酸酯的混合物。

5．如权利要求1至3中任一项所述的二液固化性组合物，其特征还在于，还含有热固化性树脂及其潜在性固化剂，所述热固化性树脂为选自环氧树脂或聚氨酯树脂中的至少一种热固化性树脂，所述热固化性树脂及其潜在性固化剂的用量为相对于100重量份热塑性树脂掺入1-20重量份。

6．如权利要求4所述的二液固化性组合物，其特征还在于，还含有热固化性树脂及其潜在性固化剂，所述热固化性树脂为选自环氧树脂或聚氨酯树脂中的至少一种热固化性树脂，所述热固化性树脂及其潜在性固化剂的用量为相对于100重量份热塑性树脂掺入1-20重量份。

7．如权利要求5所述的二液固化性组合物，其特征还在于，热固化性树脂是环氧树脂。

8．如权利要求1～4和6～7中的任一项所述的二液固化性组合物，其特征还

在于，所述组合物是汽车制造流程中所使用的汽车材料用二液固化性组合物。

9．如权利要求5所述的二液固化性组合物，其特征还在于，所述组合物是汽车制造流程中所使用的汽车材料用二液固化性组合物。

10．如权利要求1～4和6～7中的任一项所述的二液固化性组合物，其特征还在于，A液和B液的混合后的室温下的凝胶化时间为30秒～60分钟。

11．如权利要求5所述的二液固化性组合物，其特征还在于，A液和B液的混合后的室温下的凝胶化时间为30秒～60分钟。

12．如权利要求1～4和6～7中的任一项所述的二液固化性组合物，其特征还在于，混合A液和B液时具有可喷涂的粘度，而且涂布后在室温下30秒～60分钟内凝胶化。

13．如权利要求5所述的二液固化性组合物，其特征还在于，混合A液和B液时具有可喷涂的粘度，而且涂布后在室温下30秒～60分钟内凝胶化

14．如权利要求1～4和6～7中的任一项所述的二液固化性组合物，其特征还在于，A液和B液的混合物在20℃时的粘度为50～200Pa·s。

15．如权利要求5所述的二液固化性组合物，其特征还在于，A液和B液的混合物在20℃时的粘度为50～200Pa·s。

16．车身部件的密封方法，其特征在于，在汽车制造流程的车身制造工序中，将冲压成形的车身部件通过点焊组装后，作为密封剂在该组装的车身部件的接合部涂布权利要求1～15中的任一项所述的二液固化性组合物，接着在凝胶化状态下交付后续的涂装工序和内饰工序。

17．车身部件的底涂方法，其特征在于，在汽车制造流程的车身制造工序中，将冲压成形的车身部件通过点焊组装后，作为该组装的车身部件的底涂材料涂布权利要求1～15中的任一项所述的二液固化性组合物，接着在凝胶化状态下交付后续的涂装工序和内饰工序。

18．部件的粘接方法，其特征在于，在汽车制造流程的车身制造工序中，作为冲压成形的车身部件接合的粘接剂，涂布权利要求1～15中的任一项所述的二液固化性组合物，接着形成凝胶化状态，在这之后的部件的处理工序中防止粘接剂的变形。

二液固化性组合物

技术领域

本发明涉及二液固化性组合物，更具体涉及组合含有热塑性树脂和增塑剂的增塑溶胶与胶凝剂的二液固化性组合物，所述组合物通过混合该两种液体、再进行涂布而使二液混合物在室温下整体呈凝胶状，即进行初始凝胶化，由此防止后面工序中的处理和喷淋引起的变形和脱落，再通过而后的加热处理可以形成完全固化物，具有与例如油面钢材的粘接性，可以在特别是汽车制造的车身制造工序中用作密封剂（用于焊接部的防水、气密、防尘、防锈）、或底涂材料（用于耐破裂）或粘接剂，特别是在汽车制造流程中使用时用于汽车材料。另外，本发明还涉及使用这样的二液固化性组合物的车身部件的密封工艺、底涂工艺和粘接工艺。

此外，本发明的二液固化性组合物也可以用作汽车部件，例如滤油器中的滤芯和外壳的密封剂和油箱用的底涂材料，而且还可以用于其它各种工业制品中的部件以及最终制品等成型品。

背景技术

汽车制造流程（基本上由车身制造工序、涂装工序和内饰工序组成）中车身部件的密封工艺中，在最初的车身制造工序中冲压成形的车身部件通过点焊组装，由于车身部件的接合部因焊点间的车身外板的变形而产生缝隙，所以为了该接合部的防水、气密、防尘、防锈而涂布密封剂。

这样的密封工艺中，主要使用一液热固化性组合物的密封剂，通常在车身制造工序后的涂装工序中，进行车身部件的水洗、预处理、电沉积涂覆和其后的电沉积炉中的烘烤，对具有接合部的车身部件涂布密封剂，接着该部件被送至密封剂炉，然后依次送至下、中、上涂层涂装工序，最后交付内饰工序。

然而，以往所使用的一液热固化性密封剂的固化需要密封剂炉，而且存在产生容易引起由涂布密封剂时的灰尘等造成的上涂层涂装外观的下降的严重问题的缺点。

另一方面，滤油器的制造工序中，为了防止送至固化炉时的未固化密封剂

的损伤，提出了通过紫外线或热源使密封剂部分地固化“预凝胶化（kiss-gelled）”，然后通过加热使其完全固化的方法（参看例如专利文献1）。然而，该方法另外需要紫外线照射装置或加热装置作为用于使其部分固化的能量源，设备成本和耗能上不理想。

专利文献1:日本专利特表平8-500531号公报

发明的揭示

发明要解决的课题

本发明的主要目的在于鉴于所述以往的密封工艺的问题，提供可以用作可喷涂的密封剂的组合物，所述组合物可以不在对涂装外观带来障碍的涂装工序，而在前面的车身制造工序中进行密封工艺，而且不需要密封剂炉。此外，本发明的目的还在于提供使用这样的组合物的车身部件的密封工艺、车身部件的底涂工艺和车身部件的粘接工艺。

解决课题的方法

本发明人为了实现上述的目的而进行了认真研究后，发现如下的二液固化性组合物可以实现上述的目的，所述组合物组合了由热塑性树脂和增塑剂构成的增塑溶胶A液和由胶凝剂构成的B液，从而完成了本发明。

在说明书中，“凝胶化”是指增塑溶胶失去流动性而固化的现象，“胶凝剂”是指使将热塑性树脂分散在增塑剂中所形成的增塑溶胶在室温下凝胶化的成分。具体来说，单独或混合使用使作为增塑溶胶A液的分散质的热塑性树脂溶解的增塑剂、高沸点溶剂、有机溶剂、热塑性树脂的构成单体等。胶凝剂使热塑性树脂从胶体分散状态逐渐变为溶液状态，增粘、凝胶化。

即，例如如图1所示，如果将以热塑性树脂11和增塑剂12作为主要成分的A液1与以胶凝剂21为成分的B液2混合，则刚混合后，呈现出可喷涂程度的粘度，随着时间增加，增塑溶胶A液1中的热塑性树脂11由于B液2的胶凝剂21溶解或膨润，混合物整体在室温下呈凝胶状，形成膨润凝胶3。通过该初始凝胶化，防止了处理引起的变形和脱落。然后，再通过进行加热处理，体系均一地、完全地固化，得到完全固化物4。

因此，如果将这样的由A液和B液构成的二液固化性组合物用作密封剂，则通过上述的初始凝胶化，具有水洗时所需的耐喷淋性，因而可以在车身制造工序中将冲压成形的车身部件通过点焊组装后进行密封剂涂布，经该密封工艺交付从水洗开始的接着的涂装工序，而且由于在涂装工序的电沉积炉中可以完全

地固化，所以可以省去以往的密封剂炉。

此外，除了上述密封工艺，在汽车制造流程中，主要为了实现防止移动中的飞石（飛び石）和其碰撞物产生的破损等的耐破裂性，也采用了底涂工艺。该底涂工艺也在与以往的密封工艺同样的工序阶段，即在电沉积涂覆和电沉积炉中的烘烤后进行，从与以往的密封工艺同样的角度，希望在车身制造工序中实施，由本发明人的研究可知，本发明的二液固化性组合物也非常适合用作底涂材料。

另外，除了实施密封工艺，在汽车制造流程中，主要为了减低外板的抖动、赋予牵拉刚性，采用了外板和加强部件的粘接工艺。为了粘接后直到电沉积、涂装工序之间赋予必要的耐喷淋性，以往为了该目的而使用的粘接剂被设计为高粘度的，存在涂覆作业用的设备负担等多、在喷淋工序中脱落的情况下引起电沉积涂覆的品质显著下降的问题。作为解决这样的问题的方法，本发明的二液固化性组合物也非常适合用作上述粘接工艺中的粘接剂。

即，根据第1要旨，本发明提供二液固化性组合物，其特征在于，由热塑性树脂和增塑剂构成的增塑溶胶A液与胶凝剂构成的B液形成，通过混合A液和B液，该混合物在室温下凝胶化。

根据第2要旨，本发明提供车身部件的密封工艺，其中，在汽车制造流程的车身制造工序中，将冲压成形的车身部件通过点焊组装后，作为密封剂在该组装的车身部件的接合部涂布上述的本发明的二液固化性组合物，接着在凝胶化状态下交付后续的涂装工序和内饰工序。

根据第3要旨，本发明提供车身部件的底涂工艺，其中，在汽车制造流程的车身制造工序中，将冲压成形的车身部件通过点焊组装后，作为该组装的车身部件的底涂材料涂布上述的本发明的二液固化性组合物，接着在凝胶化状态下交付后续的涂装工序和内饰工序。

根据第4要旨，本发明提供部件的粘接工艺，其中，在汽车制造流程的车身制造工序中，作为冲压成形的车身部件接合的粘接剂，涂布上述的本发明的二液固化性组合物，接着形成凝胶化状态，从而可以在这之后的部件的处理工序中也防止粘接剂的变形。

附图的简单说明

[图1]用于说明本发明的二液固化性组合物的凝胶化到完全固化的过程的模式图。

符号的说明

1:A液，2:B液，3:膨润凝胶，4:完全固化物

11:热塑性树脂，12:增塑剂，21:胶凝剂

实施发明的最佳方式

对于本发明中所使用的热塑性树脂没有特别限定，可以使用以往已知的热塑性树脂，可以将例如丙烯酸树脂、MBS树脂（甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯）、聚氯乙烯、氯乙烯共聚物（例如，氯乙烯/乙酸乙烯共聚物，氯乙烯/乙酸乙烯/马来酸共聚物，氯乙烯/乙酸乙烯/乙烯醇共聚物等）、离子键树脂、AAS树脂（丙烯腈/苯乙烯/特种橡胶）、AES树脂（丙烯腈/EPDM/苯乙烯）、AS树脂（丙烯腈/苯乙烯）、ABS树脂（丙烯腈/丁二烯/苯乙烯）、聚氨酯树脂、聚酯树脂等分别单独使用，或者混合两种以上使用。其中，较好是丙烯酸树脂。

丙烯酸树脂使用例如丙烯酸烷基酯（烷基为例如甲基、乙基、丁基、2-乙基己基等）或甲基丙烯酸烷基酯（烷基为例如甲基、乙基、丁基、十二烷基、十八烷酰基等）的均聚物或共聚物、或者这些酯和其它丙烯酸类单体（甲基丙烯酸、丙烯酸、衣康酸等）的共聚物；另外，使用例如使用甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸乙基己酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯中至少1种[称作A单体]与甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸苄酯中至少1种以及甲基丙烯酸、丙烯酸、衣康酸、丁烯酸中至少1种的混合物[称作混合B单体]作为构成单体而聚合的核壳型丙烯酸树脂，或者在聚合时将上述A单体和混合B单体在使其配比（比例）多阶段甚至连续地变化的同时进行聚合而制造的核壳型丙烯酸树脂、梯度型丙烯酸树脂。在它们中，特别好是重均分子量为1000～2000000、一级粒子和/或一级粒子凝集的二级粒子的粒径为0.1～100μm的核壳型丙烯酸树脂或梯度型丙烯酸树脂。

本发明的增塑溶胶A剂所使用的增塑剂可以使用例如邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二壬酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸双十一烷基酯、邻苯二甲酸二庚酯、丁基邻苯二甲酰乙醇酸丁酯等邻苯二甲酸酯；己二酸二辛酯、己二酸二癸酯、癸二酸二辛酯等己二酸类、癸二酸类、偏苯三酸类等聚酯类增塑剂等。

本发明所使用的B剂的胶凝剂可以使用使A剂的热塑性树脂溶解或膨润的增塑剂、高沸点溶剂、溶剂、单体等。特别是使用丙烯酸树脂作为热塑性树脂

的增塑溶胶A剂的情况下，可以使用例如用于聚合的(甲基)丙烯酸酯、例如2-羟乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟丙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸环氧丙酯等单体。用作热塑性树脂、特别是丙烯酸树脂的胶凝剂的增塑剂使用与树脂的相溶性好、使树脂溶解或膨润的增塑剂。

可以和上述的A剂所使用的增塑剂组合，或者另外使用邻苯二甲酸酯，己二酸二辛酯等己二酸二酯，癸二酸二辛基酯等癸二酸二酯，三丁基磷酸酯、三(2-乙基己基)磷酸酯等磷酸酯、环氧化大豆油等环氧类增塑剂，聚氧乙烯二醇二苯甲酸酯、聚氧丙烯二醇二苯甲酸酯、二苯甲酸二甘醇酯、2,2-二甲基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯和季戊四醇四苯甲酸酯等苯甲酸酯类，富马酸二乙酯、富马酸二丁酯、富马酸二己酯、富马酸二辛酯、富马酸二(2-乙基己基)酯、富马酸二壬酯、富马酸二异壬酯、富马酸二癸酯、富马酸二苄酯、富马酸二油烯酯、富马酸辛基-2-乙基己基酯、富马酸2-乙基己基异壬酯、富马酸丁基苄基酯、富马酸一乙酯、富马酸一辛酯、富马酸一2-乙基己基酯和富马酸一癸酯等富马酸酯类，苯酚类烷基磺酸酯、甲酚类烷基磺酸酯等磺酸酯类等。

高沸点溶剂使用常压下的沸点在140℃以上的有机溶剂，可以使用通常的芳族、脂肪族类溶剂，实用上可以使用操作油、石油馏分、乙二醇乙醚乙酸酯（溶纤剂乙酸酯）、丙二醇甲醚乙酸酯（PGMAC）、乙二醇甲醚乙酸酯（甲氧基溶纤剂乙酸酯）、丙二醇乙醚丙酸酯、乙二醇乙醚丙酸酯等以及它们的1种或2种以上的混合物。这些溶剂的沸点都在140℃以上，由于具有极性，所以溶解能力良好，也可以混合萘、石蜡等非极性溶剂使用。若对于热塑性树脂的溶解性好，则凝胶化时间较短。根据与A剂的增塑剂的关系选定对于热塑性树脂的溶解膨润性。

此外，使热塑性树脂溶解的有机溶剂使用选自甲苯、二甲苯、丙酮、甲基乙基甲酮、甲基异丁基甲酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、N-甲基-2-吡咯烷酮等有机溶剂等的至少1种或2种以上。较好是与增塑剂一起使用。本发明的胶凝剂并不局限于上述所列举的化合物，当然可以根据与热塑性树脂、增塑剂不同的增塑溶胶A剂的关系适当选择B剂的胶凝剂。

本发明的热塑性树脂为丙烯酸树脂时，胶凝剂较好是单独的(甲基)丙烯酸酯或它与苯甲酸酯的混合物，其中特别好是2-羟乙基丙烯酸酯和二甘醇二苯甲酸酯的混合物的组合、或者甲基丙烯酸环氧丙酯和二甘醇二苯甲酸酯的混合物的组合。

本发明所述的二液固化性组合物由以上述热塑性树脂和增塑剂为主要成分的增塑溶胶A液与以上述胶凝剂为成分的B液构成，通常相对于100份（重量份，下同）热塑性树脂，胶凝剂以通常50～150份的范围、较好是75～125份的范围内的量使用。胶凝剂的量不到50份时，混合后的凝胶化时间变长，对于向下一工序的输送不利。此外，如果胶凝剂的量超过150份，则混合后的凝胶化时间变短，容易对涂布的操作性带来障碍。

增塑剂相对于100份热塑性树脂以通常75～200份的范围、较好是80～150份的范围内的量使用。

此外，用作实际的密封剂（车身密封剂、接缝密封剂）和底涂材料、粘接剂时，本发明的二液固化性组合物中可以掺入通常的添加成分。

作为添加成分的例子，可以例举填充材料，例如高岭土、粘土、碳酸钙（重质碳酸钙、沉淀碳酸钙、表面处理碳酸钙等）、碳酸镁、氧化钛、熟石膏、硫酸钡、锌白、硅酸、云母粉、皂土、二氧化硅、玻璃粉、氧化铁、碳黑、石墨粉、氧化铝、硅颗粒、陶瓷颗粒、玻璃颗粒、塑料颗粒、金属粉末等，通常在二液热固化性组合物中使用20～60重量%。

本发明的A剂的热塑性树脂之外，还可以同时使用热固化性树脂与其潜在性固化剂。例如，热固化性树脂可以使用环氧树脂〔环氧丙基醚型、环氧丙基酯型、环氧丙基胺型、线型脂肪族环氧化物型、脂环族环氧化合物型等环氧树脂；以及这些的环氧树脂改性物，例如橡胶改性环氧树脂[双酚型环氧树脂（双酚A、双酚F、双酚AD的二环氧丙基醚、双酚A的烯化氧加成产物的二环氧丙基醚等）和丁二烯-丙烯腈-(甲基)丙烯酸共聚物的反应生成物]、氨基甲酸酯改性环氧树脂[使聚四亚甲基醚乙二醇（分子量500～5000）和过量的二异氰酸酯（甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯等）反应而得到的末端含有NCO的氨基甲酸酯预聚物和含OH的环氧树脂（双酚A的二环氧丙基醚、脂肪族多元醇的二环氧丙基醚等）的反应生成物]、愈疮酚磺酸钾改性环氧树脂等〕等。此外，结合环氧树脂，可以使用其潜在性固化剂〔双氰胺、4,4’-二氨基二苯砜、咪唑衍生物（2-正十五烷基咪唑等）、酰肼衍生物（己二酸二酰肼、十二烷酸二酰肼、癸二酸二酰肼、间苯二酸二酰肼、1,3-二(酰肼基羰乙基)-5-异丙基乙内酰脲、二十烷-2-酸二酰肼、氢醌二乙二醇酸二酰肼、间苯二酚二乙二醇酸二酰肼、4,4’-亚乙基二双酚二乙二醇酸二酰肼）、N,N-二烷基脲衍生物、N,N-二烷基硫脲衍生物、三聚氰胺衍生物、二氨基二苯甲烷、二氨基联苯、苯二胺、甲苯二胺、十二烷二胺、癸二胺、辛二胺、十四烷二胺、十六烷二胺、聚氧丙

烯二胺等）。

它们可以含于本发明的二液固化性组合物的A剂和B剂中至少一种。通常相对于100份A剂的热塑性树脂掺入1～20份。由此，可以提高二液固化性组合物完全固化时的特性和耐久性。

可以用于本发明的二液固化性组合物的热固化性树脂除了上述环氧树脂及其潜在性固化剂之外，还可以使用聚氨酯树脂及其潜在性固化剂。例如，对于将聚异氰酸酯化合物或末端含有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物的活性异氰酸酯基用封闭剂封闭了的封闭型聚氨酯预聚物，可以组合将多元醇和聚胺的活性氢基（氨基）用封闭剂去活化了的聚胺化合物等潜在性固化剂。

添加剂另外还使用发泡剂。对发泡剂没有特别限定，可以例举例如偶氮甲酰胺、偶氮二异丁腈之类的偶氮化合物，二亚硝基五亚甲基四胺之类的亚硝基化合物，对甲苯磺酰肼、4,4’-羟基苯磺酰肼之类的酰肼化合物等热分解型有机类发泡剂。此外，还可以使用受热快速膨胀、发泡的发泡性微胶囊型的发泡剂。可以例举商品名MICROPEARL F-80S（松本油脂制药公司制）、商品名MICROPEARL F-82（松本油脂制药公司制）、商品名MICROPEARL F-80VS（松本油脂制药公司制）、商品名Expancel 091（AKZO NOBEL公司制）、商品名Expancel 091-80（AKZO NOBEL公司制）、商品名Expancel 091-140（AKZO NOBEL公司制）、商品名Expancel 092-120（AKZO NOBEL公司制）、商品名Expancel 093-120（AKZO NOBEL公司制）等，以及由丙烯腈-甲基丙烯腈-乙酸乙烯酯共聚物构成的外壳和在该外壳内封入的挥发性液体形成的发泡剂等。使用发泡温度在160℃以上、220℃以下的发泡剂。

本发明的二液固化性组合物中可以掺入粘接助剂。粘接助剂可以是通常所使用的化合物，有聚酰胺类、异氰酸酯类等。聚酰胺类可以例举例如二聚酸和聚胺类缩合得到的聚酰胺型胺类等。此外，异氰酸酯类使用例如甲苯二异氰酸酯的寡聚物、聚氨酯预聚物的活性异氰酸酯基封闭了的封闭化异氰酸酯聚合物等。

另外，对于本发明的A剂和/或B剂，可以适量选择吸湿剂（氧化钙、分子筛等）、触变剂（有机皂土、热解法二氧化硅、硬脂酸铝、蓖麻籽油衍生物等）、稳定剂〔2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,2-亚甲基-二(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、二丁基二硫代氨基甲酸镍、金属皂等〕等，将它们以适当比例掺入到上述A液和/或B液中。

混合上述A液和B液时，刚混合后的粘度（20℃）通常设定为可以进行涂布

操作的50～200Pa·s，可以进行自动机械化的喷涂。

此外，以该粘度状态涂布时，经30秒～60分钟形成图1所示的凝胶化物，如上所述，对水洗具有充分的耐喷淋性。

以下，对使用本发明的二液固化性组合物（A液和B液的混合物）的车身部件的密封工艺、底涂工艺和粘接工艺进行详细说明。

本发明的密封工艺、底涂工艺和粘接工艺都可以在汽车制造流程（车身制造工序→涂装工序→内饰工序）中于最初的车身制造工序按以下的步骤进行。

首先，在车身制造工序中通过点焊组装了冲压成形的车身部件后，混合指定的A液和B液的二液固化性组合物后，较好是通过机器人以指定的厚度（密封工艺的情况下厚度为0.5～10mm；底涂工艺的情况下厚度为0.2～5mm；粘接工艺的情况下厚度为5～20mm）进行自动涂布，涂布的部位在密封工艺的情况下，为所述焊接部的间隙，即发动机室、地板、车顶、仪表板、发动机罩、车门等间隙部分；底涂工艺的情况下，为车轮罩、摇臂、车身内部。

此外，粘接工艺中，混合指定的A液和B液的二液固化性组合物后，较好是通过机器人以直径10～30mm的点状或直径10～20mm的珠状在冲压成形的外板部件上进行自动涂布。然后，立即安装加强部件。

涂布后，以该状态放置30秒～60分钟使其凝胶化后，交付下面的涂装工序（水洗→预处理→电沉积涂覆→电沉积炉→中、上涂层涂覆→中、上涂层炉）和内饰工序（内饰、组装→检查·完成）。

其中，由于上述凝胶化的涂膜具有良好的形状保持性，特别是具有耐喷淋性，对于化学转化处理液、电沉积液不发生飞散、溶解和脱落，通过电沉积炉的烘烤条件下（一般为140～220℃×10～60分钟）的加热处理完全固化。

实施例

以下例举实施例和比较例，更具体地对本发明进行说明。

实施例1～4和比较例1～2

（1）二液固化性组合物的制备

掺合下述表1的A液、B液项所示的份数的各成分，用搅拌器搅拌混合30分钟，接着减压脱泡30分钟，分别得到A液和B液。

（2）储藏稳定性（结果一同表示在表1）

将制备的A液和B液分别在40℃下储藏1周，用布鲁克费尔德型旋转粘度计（20℃，#7转子，10rpm）对储藏前后的粘度进行测定，计算粘度变化率（%）进行评价。

（3）性能试验（结果一同表示在表1）

将A液和B液在23℃的气氛下用静力混合器混合，并立即进行下述性能试验来评价。

i）常温凝胶化性

将混合物放置在23℃的气氛下，通过手触来测定到凝胶化为止的时间（分钟）。

ii）剪切粘接试验（MPa）

使用25×100×1mm的SPCC钢板，以搭接长度25mm、1mm的间隙制作剪切粘接试验片后，在170℃下进行20分钟烘烤，接着冷却至20℃后测定剪切粘接强度。

iii）固化物特性〔断裂强度（MPa）和伸长率（%）〕

制成JIS2号哑铃状、厚2mm的试验片后，在170℃下进行20分钟烘烤，接着冷却至20℃后进行测定。

iv）耐喷淋性

将混合物以1mm的厚度涂布在SPCC钢板上，在23℃下放置30分钟后，将试验片垂直放置，从相对涂布面垂直（90°）距离1m的喷嘴（カトリ制作所制，K9SPT1/4×5.0）以3kg/cm^{2}的压力喷射50℃的温水1分钟，评价这时的外观变化（○:涂布物没有变形，×:涂布物飞散）。

v）耐破裂性

将混合物以0.5mm的厚度涂布在SPCC钢板上，在170℃下进行20分钟烘烤，接着冷却至20℃后得到试验片。将试验片设置为45°的角度，从2m的高度通过35mmφ的氯乙烯管落下M4螺母，计数直至涂膜由于落下的螺母而破裂的螺母的总重量（kg）来进行评价。

表1

实施例1			实施例				比较例	
			1	2	3	4	1	2
A液	邻苯二甲酸二异壬酯		100	100	100	100	100	50
	丙烯酸树脂		100	100	100	100	100	100
	2-羟基乙基丙烯酸酯							50
	氢过氧化枯烯				0.1			
	双氰胺		7	7	7	7	7	7
B液	2-羟基乙基丙烯酸酯		40	68	40			40
	甲基丙烯酸环氧丙酯					64		
	二甘醇二苯甲酸酯		64	36	64	40		64
	邻苯二甲酸二异壬酯						104	
	五氧化钒				0.1			
	双酚F环氧树脂		7	7	7	7	7	7
	氧化钙		14	14	14	14	14	14
	碳酸钙		189	189	189	189	189	189
	表面处理碳酸钙		36	36	36	100	36	36
储藏稳定性（%）		A液	+30	+30	+30	+30	+30	凝胶化
		B液	-5	-3	+3	+3	-5	-5
常温固化性（分钟@23℃）			20	6	15	3	未固化	—
固化物特性	剪切强度（MPa）		1.2 凝集破坏	2.1 凝集破坏	1.7 凝集破坏	2.2 凝集破坏	0.7 凝集破坏	—
	破裂强度（MPa）		0.5	0.8	0.7	1.1	0.3	—
	伸长率（%）		350	250	180	150	230	—
耐喷淋性（30分钟后）			无变形	无变形	无变形	无变形	飞散	—
耐破裂性（kg M4螺母）			8	12	22	23	5	—

注1）三菱レイヨン株式会社制的梯度型丙烯酸树脂，“LP-3106”
注2）ジャパンエポキシレジン株式会社制的双酚F型环氧树脂，“ヒピコート807”

由表1的结果可知，与本发明相关的实施例1～4的组合物在室温下的凝胶化性都良好，即在6分钟～20分钟之间凝胶化，混合A液和B液并在23℃下保持30分钟后进行的喷淋试验中，也都没有涂布物的变形。

相反，比较例1的组合物中，由于在B液中不含有胶凝剂，所以无法获得室温凝胶化性，结果在耐喷淋试验中出现了飞散。此外，比较例2的组合物中，由于将胶凝剂掺入到A液中，所以制作A液中发生凝胶化。

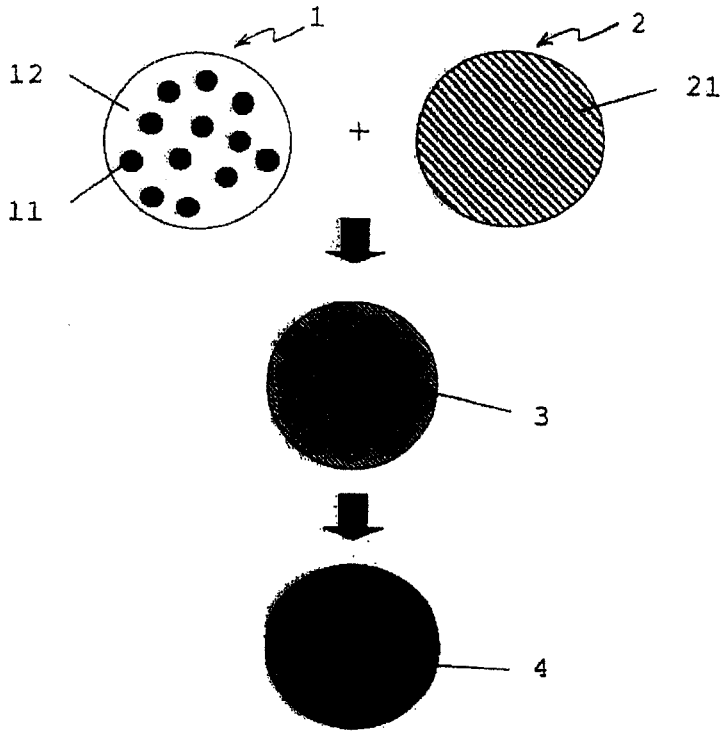

图 1