

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4491236号
(P4491236)

(45) 発行日 平成22年6月30日(2010.6.30)

(24) 登録日 平成22年4月9日(2010.4.9)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L 63/00	(2006.01)	CO8L 63/00	A
B29C 45/14	(2006.01)	CO8L 63/00	C
B32B 27/38	(2006.01)	B29C 45/14	
CO8K 3/00	(2006.01)	B32B 27/38	
CO8K 5/00	(2006.01)	CO8K 3/00	

請求項の数 9 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-554780 (P2003-554780)	(73) 特許権者	397050811
(86) (22) 出願日	平成14年12月17日(2002.12.17)		ヘンケル・テロソン・ゲゼルシャフト・ミ ット・ベシュレンクテル・ハフツング
(65) 公表番号	特表2005-513226 (P2005-513226A)		Henkel Teroson GmbH
(43) 公表日	平成17年5月12日(2005.5.12)		ドイツ連邦共和国デー69123ハイデ ルベルク、ハンス・ブントナーシュトラッセ 4番
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/014370	(74) 代理人	100062144
(87) 国際公開番号	W02003/054069		弁理士 青山 稔
(87) 国際公開日	平成15年7月3日(2003.7.3)	(74) 代理人	100088801
審査請求日	平成17年12月6日(2005.12.6)		弁理士 山本 宗雄
(31) 優先権主張番号	101 63 253.3	(74) 代理人	100126789
(32) 優先日	平成13年12月21日(2001.12.21)		弁理士 後藤 裕子
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		
(31) 優先権主張番号	101 63 248.7		
(32) 優先日	平成13年12月21日(2001.12.21)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性ポリマーで変性した膨張性エポキシ樹脂系システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

i) 以下の成分(a)、(b)、(d)、(e)、(f)および(h)を含む膨張性熱硬化性組成物の成分を110以下の温度で混合する工程、

(a) 0.1~40重量%の少なくとも1種の熱可塑性ポリマーパウダーであって、酢酸ビニルホモポリマーまたはコポリマー、エチレン/酢酸ビニルコポリマー、塩化ビニルホモポリマーまたはコポリマー、スチレンホモポリマーまたはコポリマー、(メタ)アクリレートホモポリマーまたはコポリマー、またはポリビニルブチラール、またはこれらのポリマーの2種以上の混合物からなる群から選択され、平均粒度1mm未満を有する、熱可塑性ポリマーパウダー、

(b) 10~60重量%の少なくとも1種の液状エポキシ樹脂、

(d) 1.5~5重量%の少なくとも1種の硬化剤および硬化促進剤、

(e) 0.1~3重量%の少なくとも1種の膨張剤であって、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボンアミド、ジ-ニトロソ-ペンタメチレンテトラミン、4,4'-オキシビス(ベンゼンスルホン酸ヒドラジド)、ジフェニル-スルホン-3,3'-ジスルホヒドラジド、ベンゼン-1,3-ジスルホヒドラジドおよびp-トルエンスルホニルセミカルバジドからなる群から選択される化学的膨張剤、あるいは、ポリ塩化ビニリデンコポリマーまたはアクリロニトリル/(メタ)アクリレートコポリマーをベースとする膨張性中空マイクロビーズからなる物理的膨張剤である、膨張剤、

(f) 5~40重量%の少なくとも1種のフィラーであって、中空金属ビーズ；中空

ガラスビーズ； F i l l i t e（フライアッシュ）；フェノール樹脂、エポキシ樹脂またはポリエステル類をベースとするプラスチック製の中空ビーズ；または（メタ）アクリル酸エステルコポリマー、ポリスチレン、スチレン／（メタ）アクリレートコポリマー、およびアクリロニトリルおよび／または（メタ）アクリル酸エステルと塩化ビニリデンとのコポリマーの壁膜材を有する中空マイクロビーズ；中空セラミックビーズ；粉碎堅果殻、コルク粉またはコークス粉からなる群から選択される、フィラー、および

（h）0～30重量％の繊維であって、アラミド繊維、炭素繊維、金属繊維、ガラス繊維、ポリアミド繊維、ポリエチレン繊維およびポリエステル繊維からなる群から選択される、繊維、

（ただし、全成分の合計量は100重量％）、

i i）該混合成分を60～110の温度で射出成形する工程、

i i i）成形体を冷却する工程、

i v）該成形体を金属基材に固定または中空スペースに導入して剛化する工程、

v）該成形体の体積が50～100％だけ膨張し、かつ反応性樹脂マトリックスが硬化して熱硬化性樹脂となる、110～200の温度まで加熱する工程、を含むことを特徴とする車体構造部品を強化する方法。

【請求項2】

前記膨張性熱硬化性組成物が、（g）5～20重量％の少なくとも1種の付加的フィラーであって、粉碎または沈殿白亜、カーボンブラック、カルシウム - マグネシウムカーボネート、バライト、アルミニウム - マグネシウム - カルシウム - シリケートタイプのシリカを含むフィラー、シリカ、アルミナ、クレー、砂およびアルミニウムからなる群から選択される付加的フィラーをさらに含有する、請求項1記載の方法。

【請求項3】

前記膨張性熱硬化性組成物が柔軟剤をさらに含有し、該柔軟剤が、ゴム変性エポキシ樹脂；ポリウレタン変性エポキシ樹脂；アミノ末端ポリオキシアルキレンおよびポリエポキシドの付加物；ダイマー脂肪酸およびビスフェノールAジグリシジルエーテルの付加物；エポキシ樹脂へのポリエーテルポリオール付加物；ポリスルフィドまたはポリメルカプタン変性エポキシ樹脂；アクリロニトリル含量10～50重量％および（メタ）アクリル酸含量0.0～1重量％のブタジエンおよび／またはイソプレンとアクリロニトリルと（メタ）アクリル酸のコポリマー；および前記柔軟剤の混合物からなる群から選択される、請求項1または2記載の方法。

【請求項4】

前記少なくとも1種の液状エポキシ樹脂（b）が多価フェノールのグリシジルエーテルである請求項1～3のいずれか1項記載の方法。

【請求項5】

前記熱可塑性ポリマーパウダーが、前記膨張性熱硬化性組成物中に、3～15重量％の量で含まれる請求項1～4のいずれか1項記載の方法。

【請求項6】

前記膨張性熱硬化性組成物が、コア - シェル構造を有する少なくとも1種の熱可塑性ポリマーパウダーを含む、請求項1～5のいずれか1項記載の方法。

【請求項7】

前記熱可塑性ポリマーパウダーがガラス転移温度70～120を有する請求項1～6のいずれか1項記載の方法。

【請求項8】

前記膨張性熱硬化性組成物が、レゾルシノール、ピロカテコール、ヒドロキノン、ビスフェノールA（ビス - （4 - ヒドロキシ - フェニル） - 2，2 - プロパン）、ビスフェノールF（ビス - （4 - ヒドロキシフェニル）メタン）、ビス - （4 - ヒドロキシフェニル） - 1，1 - イソブタン、4，4' - ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス - （4 - ヒドロキシフェニル） - 1，1 - エタンおよび1，5 - ヒドロキシナフタレンのポリグリシジルエーテル、またはポリカルボン酸またはヒドロキシカルボン酸のポリグリシジルエーテル、

10

20

30

40

50

ルから成る群から選択される少なくとも1種の液状エポキシ樹脂を10～60重量%の量で含有し、該組成物の全成分の合計量が100重量%である、請求項1～7のいずれか1項記載の方法。

【請求項9】

請求項1～8のいずれか1項に記載の工程(i)～(iii)によって形成された成形体を自動車製造における車体中空部品の強化に使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、比較的低い温度（例えば、約135℃）で発泡および硬化する1成分型膨張性熱硬化性組成物に関する。本発明の熱硬化性組成物は、加熱時に上記組成物の膨張を促進するのを補助する熱可塑性ポリマーパウダー（好ましくはコア-シェル構造を有する）を含有する。

10

【背景技術】

【0002】

多くの産業、例えば自動車産業では、強くても軽量の部品が要求されていることは公知である。この強度と最小重量のバランスを達成するための1つの試みにおいては、比較的薄いシート状金属から構成される中空部品を用いる。しかしながら、中空金属部品は壊れやすい。従って、上記中空部品のキャビティに構造発泡体を含むことにより、そのような部品の強度および剛性を向上することが可能であることも公知である。ドア、ルーフ、トランクリッドまたはフードリッド等の自動車車体の平坦部品に対して、そのような部品に膨張性または非膨張性エポキシまたはポリウレタン樹脂をベースとするシート（パッチ）を結合することによって、そのような部品の曲げ剛性および捩り剛性を向上することが知られている。一般に、そのような発泡体は金属性発泡体材料であるか、または熱硬化性樹脂、例えばエポキシ樹脂、膨張剤、およびフィラー並びに補強剤、例えば中空ガラス微小球を含有する配合から作製される。好ましくは、これらの発泡体は密度約0.30～0.65 g/cm³（約20～40ポンド/立方フィート）を有し、175℃を超える、好ましくは200℃を超える温度において耐熱性を有する。任意の成分には、硬化剤、加工助剤、安定剤、着色剤およびUV吸収剤を含む。

20

【0003】

30

自動車車体構造部材を膨張性熱硬化性樹脂で強化する場合、上記樹脂は、塗料塗装工程時の自動車車体の焼き付け温度でしばしば硬化される。しかしながら、これらの焼き付け温度は比較的低温で、かつ上記自動車車体の構造は、上記自動車車体が焼き付け温度まで到達するのを抑制する冷点（cool spot）を有し、それにより熱硬化性発泡体が十分に膨張するのを妨害する。加えて、塗料焼き付け炉内の温度は均一でない傾向がある（例えば、床付近の温度は天井付近の温度よりかなり低く、これは車体の比較的低い位置の熱硬化性発泡体部分は比較的低温に暴露されるのみであることを意味している）。従って、低い温度でも高度な膨張を示す熱硬化性組成物に対する要求されている。

【0004】

特許文献1には、金属性発泡体材料が提案されており、上記金属性発泡体材料は、金属粉および膨張剤から製造され、任意に高温高圧力下でプレス機によりメッキでない金属性のシート状金属部品の間に成形される。そのような方法は、自動車の組み立てライン外で別に製造され、次いで通常の組み立て工程に組み込まれる大型の構造部品にのみ好適である。金属性発泡体材料の混合および発泡は、通常の車両組み立てラインの作業条件下では行えない。

40

【0005】

特許文献2には、気泡構造を有する特に軽量のポリマーによって充填された金属パイプを含む複合材料製の特に軽量の強化ドアビームが記載されている。エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂およびポリウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂を、対応する硬化剤、フィラーおよび気泡形成剤と、押出機により混合して、この混合物を硬化

50

してコアを形成し、上記コアが上記パイプ内に摩擦力によりまたは機械的に固定されるように上記コアを金属パイプ中に入れる。別に、上記ポリマーコアは、液状またはペースト状ポリマー材料から注型し、上記パイプにプレスすることによって製造されてもよい。反応性熱硬化性および熱膨張性成形物品が開示されている。

【0006】

特許文献3には、中空構造体中へ挿入するための予備成形複合インサートが記載されている。このインサートは、熱可塑性樹脂および非膨張の膨張性中空マイクロビーズの混合物から形成される多数の熱可塑性グラニュール並びに上記グラニュール保持する膨張ポリスチレンから形成されるマトリックスを含有する。この特許文献では、上記グラニュールの熱可塑性樹脂は、熱可塑性ポリエステル等の熱可塑性樹脂であっても、熱硬化性エポキシ樹脂であってもよい。上記部品を上記中空体中への挿入後、上記構造部品を膨張したポリスチレンが「蒸発 (evaporation)」する温度まで加熱する。この特許文献では、「蒸発」は上記膨張ポリスチレンが薄フィルムまたはカーボンブラックに分解することを意味する。同時に、上記熱可塑性グラニュール粒子が膨張および硬化し、より大きいまたはより小さいサイズの中空スペースが、上記グラニュールの膨張度に依存して個々の膨張グラニュール粒子の間に残る。

10

【0007】

類似の方法では、特許文献4および5には、発泡ポリマーから形成される特に軽量の複合ビームおよび車両ドア強化用の金属性構造体が記載されている。これらの特許文献によると、まずポリマーコア部品を液状またはペースト状強化材料を製造することにより形成し、次いでチャンネル状構造体中へ射出または注入し、続いて硬化する。その後、この硬化コア部品を金属製中空構造体中へ挿入する。別の方法として、上記コアを射出成形により予備成形または予備注型して、上記中空スペースに挿入してもよい。

20

【0008】

特許文献6には、構造要素を強化する方法および組成物が記載されており、上記ポリマー強化材料が、1成分がエポキシ樹脂をベースとするパン生地状組成物であり、第2成分がフィラー、有色顔料およびパン生地状コンシステンシーを有する液状硬化剤の混合物である2成分型エポキシ系である。上記中空構造体を上記強化材料で充填する直前に、上記2成分を混合し、上記中空構造体中に入れて硬化し、上記中空構造体は任意に予備加熱する。

30

【0009】

特許文献7には、熱膨張性樹脂材料を含有し、硬化前に強化されるべき中空体に入れるW字型強化構造体が記載されている。上記強化ポリマーマトリックスは好ましくは、エポキシ樹脂、アクリロニトリル/ブタジエンゴム、フィラー、高強度ガラスビーズ、硬化剤および硬化促進剤、並びにアゾ化合物またはヒドラジド化合物をベースとする膨張剤を含有する1成分型パン生地状系を含む。

【0010】

特許文献8には、1成分が液状エポキシ樹脂および金属炭酸塩または金属重炭酸塩を含有し、その他の成分が顔料、任意に中空ビーズおよびリン酸を含有する、好ましくは液状の2成分型エポキシ系をベースとする自動車工業の分野で使用される発泡製品が記載されている。上記2成分を混合するときに、これらの組成物は発泡しながら硬化する。中空構造体を強化または剛化するための使用方法は開示されていない。

40

【0011】

上記特許文献のポリマー材料は、後で加熱により熱膨張し、それによって熱硬化性となる予備成形体の製造には好適でなく、それらがこれに好適である場合でも、それらはいわゆる貯蔵領域の汚染につながる、他方では塵や埃を集める非常に粘着性の高い表面を有する。更に、これらの成形体の粘着性表面は、取り扱いおよび特に貯蔵、例えば互いの上にくいつかの部品を積み重ねることを妨害する。このような理由のために、上記特許文献の成形体は、使用直前に除去される保護フィルムと共に提供される。しかしながら、そのような保護フィルムは、そのような成形体の製造および使用のコストを上昇し、加えて上記

50

保護フィルムは除去後に始末しなければならず、更にコストが増加する。

【0012】

そのような成形体の表面粘着性を低減するため、特許文献9には、少なくとも1種の固形反応性樹脂、少なくとも1種の液状反応性樹脂、柔軟化作用を有する少なくとも1種の反応性樹脂並びに硬化剤および/または硬化促進剤または膨張剤を含有する混合物から形成される熱硬化性熱膨張性成形体が提案されている。これらの成形体は、薄壁金属構造体の剛化および/または強化、および中空金属性軽量構造体の剛化に好適である。公知の熱硬化性熱膨張性成形体に比べて、この特許文献の成形体は、未硬化状態改良された寸法安定性および低い表面粘着性により差別化される。加工性および寸法安定性は、異なる融点を有するエポキシ樹脂の混合により達成される。しかしながら、例えば、低減された表面粘着性はなお、非常に狭い範囲の温度間隔でのみ達成され、そして冬には全く非粘着性である配合物は夏には非常に粘着性の高い表面を有する。更に、この方法は多量の高価な樹脂および硬化系の使用を必要とする。特に射出成形法によるそのような膨張性成形体の低コストの製造のために、製造工程の工程信頼性に対して望ましくない、製造および取り扱いにおける困難性が幾度も発生する。

10

【0013】

特許文献10には、従って、「プリプレグ」の形の熱硬化性樹脂層から形成され、強化材料が埋設される熱硬化性接着剤積層体が記載されている。この特許文献には、更に、上記強化積層体を加熱すると元の管形状に回復することが可能な平坦化管状材料のプリプレグの片面へのアタッチメントが提案されている。上記プリプレグ積層体は2つの異なる熱硬化性樹脂層を含んでいてもよい。エポキシ樹脂が上記プリプレグの熱硬化性層用のバインダーとして提案されている。この特許文献の管状またはホース状体は、ポリエチレン、エチレン/酢酸ビニルコポリマー、ポリプロピレン、ポリスチレンまたはPVCまたはニトリルゴムから形成されていることが記載されている。そのような強化積層体の製造工程はコストが高い。

20

【0014】

特許文献11には、加熱によりウレタン エポキシ シリコン相互侵入網目(IPN)系を形成する1成分型熱硬化性組成物の製造方法が開示されている。この特許文献には、これらの組成物からの、油含有金属表面、例えば油の付いた鋼板に直接接着する金属強化積層体(「パッチ」)の製造が提案されている。上記IPNは、ポリエポキシ化合物、ブロックポリアミン硬化剤およびプレポリマーのイソシアネート基がヒドロキシ官能性ポリシロキサンでブロックされている鎖長延長ポリウレタンプレポリマーによって形成されることが記載されている。

30

【0015】

特許文献12には、熱硬化性樹脂層を適用した支持体、例えば樹脂結合ガラス繊維織物を含む積層体が記載されている。粘着性樹脂表面を保護するために、熱の作用下で収縮する材料から形成されるカバーフィルムが考えられる。このフィルムは、熱処理後に開口するまで広がるスリットを有するべきであり、粘着性表面の一部を露出する。これによって、上記積層体の適用前に保護フィルムを剥離する必要がなくなることが記載されている。上記粘着性樹脂層の組成に関しては記載されていない。

40

【0016】

特許文献13には、それに結合した、またはそこに埋設された強化材料が提供される硬化性合成樹脂材料のキャリア層を含む平面体を剛化するための積層体配列が記載されている。任意のフィラーおよび他の添加剤と共に提供される硬化性合成樹脂材料を含有し、上記キャリア層に適用され、剛化される上記積層体に面する接着剤層が更に提供される。平面体(金属シート)の変形なしに可能な最高の強化効果を達成するために、上記接着剤層は上記キャリア層の硬化合成樹脂材料より高い上記合成樹脂の硬化後の弾性率を有するべきであり、同時に硬化状態での上記キャリア層および接着剤層は、剛化される平面体と少なくともほぼ同一の熱膨張係数を有するべきである。この特許文献では、上記キャリア層はガラス繊維織物および液状エポキシ樹脂および固形エポキシ樹脂および硬化剤の混合物

50

を含有し、上記接着剤層が熱硬化性の自己接着性合成樹脂を実質的に含有し、同様に液状および固形エポキシ樹脂並びに硬化剤およびフィラーから形成されることが記載されている。

【0017】

特許文献14には、同様に、少なくとも1層が熱の影響下で硬化する合成樹脂を含む単層または多層剛化平面体により、金属シートおよびプラスチック製成形体を剛化する方法が記載されている。この特許文献では、この剛化体は初期に第1熱処理が行われ、その間に、上記剛化体の少なくとも1表面がこの第1熱処理の結果として粘着性を有するようになる。この剛化体は次いで上記粘着性表面を用いて上記剛化されるべき要素に適用され、上記剛化体は次に、上記剛化体のすべての層が硬化するまで、第2熱処理が行われる。上記強化体の層が熱硬化性エポキシ樹脂から形成され、任意にガラス繊維織物を含むことが提案されている。できる限りポリウレタンまたはコポリエステルをベースとしたエポキシド系ホットメルト接着剤が第1加熱処理時に粘着性を有するようになる第2層として提案されている。その代わりに、この層は熱の作用下で収縮するフィルムを含み、粘着層は収縮後に露出する。

10

【0018】

特許文献15には、薄い硬質シートまたはプレートを強化するための硬化性の射出成形可能な組成物が記載されている。上記組成物は、熱硬化性樹脂、膨張性中空マイクロビーズ並びに粉碎ガラス繊維、粉碎炭素繊維およびそれらの混合物の粒状強化材料から形成される。グリシジルエーテル、グリシジルエステルまたはグリシジルアミンをベースとした種々のエポキシ樹脂が熱硬化性樹脂組成物として提案されている。

20

【0019】

特許文献16には、硬質の薄壁物質用のフィルム強化剛化積層体が記載されている。この特許文献によれば、上記ポリマーはラッカー塗り用オープン中で膨張しながら硬化し、それによって強化されるべきベース物質の内側表面と緊密に結合する。上記バインダー組成物に関しては記載されていない。

【0020】

前述の特許文献から明らかなように、シートまたはフレーム強化積層体は、エポキシベース系およびポリウレタンをベースとする系に実質的に限定される。これらは実際にはたいてい要求される剛化性能に影響するが、工業的に清潔であり、衛生基準に合う化学的基準の要求に合致しない。反応性ポリウレタン系はたいていモノマージイソシアネートの残留物をなお含有する。この理由のために、作業場には排気装置が適当に備え付けられているべきであり、これらの作業場で雇用されている人々をイソシアネートへの暴露から保護することが可能となるように、そのような組成物が用いられる。エポキシベース系の場合、上記成分の寸法安定性は上記エポキシ樹脂混合物の組成によって決定される。未硬化状態での上記積層体の硬度の調節は、上記固形、半固形および液状エポキシ樹脂の性質および相対的含有量によって決定される。車体製造時の油の付いた金属シートへの(所望の)粘着性および種々の加工液による耐洗浄性もこれらによって決定される。高含有量の低分子量液状エポキシ樹脂はこれまで、粘着性積層体組成物に必要であった。公知のように、これらの液状エポキシ樹脂は、分子量700未満を有する低分子量エポキシド化合物を含有する。そのようなエポキシ組成物の使用は、皮膚との接触によりアレルギーまたは過敏反応を生じるため、工業的衛生のために望ましくない。高含有量の液状エポキシドを有するそのような未硬化積層体は実際に、剛化されるべき基材への良好な接着力を有するが、加工液、例えば洗浄槽およびクリーニング槽、リン酸処理槽および変換槽および電着ラッカーに対してあまり耐性を有さず、特に上記洗浄液は高圧下で75以下の温度で塗布される。更に、そのような積層体は非常に柔軟性を有し、従って、あまり寸法的に安定でなく、コストの高い特殊な包装を用いてのみ積み重ねることができる。

30

40

【0021】

従って、中空部品の強度および剛性または平面部品の剛性および剛さの増大に好適な膨張性樹脂系組成物が要求されている。

50

【 0 0 2 2 】

【特許文献 1】欧州特許出願公開第 A 0 7 9 8 0 6 2 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 A 4 , 9 7 8 , 5 6 2 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 A 4 , 7 6 9 , 3 9 1 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 A 4 , 8 6 1 , 0 9 7 号明細書

【特許文献 5】米国特許第 A 4 , 9 0 1 , 5 0 0 号明細書

【特許文献 6】国際公開 W O 8 9 / 0 8 6 7 8 号パンフレット

【特許文献 7】国際公開 W O 9 6 / 3 7 4 0 0 号パンフレット

【特許文献 8】国際公開 W O 9 8 / 1 5 5 9 4 号パンフレット

【特許文献 9】国際公開 W O 0 0 / 5 2 0 8 6 号パンフレット

10

【特許文献 10】米国特許第 A 4 , 4 4 4 , 8 1 8 号明細書

【特許文献 11】欧州特許出願公開第 A 0 2 3 0 6 6 6 号明細書

【特許文献 12】欧州特許出願公開第 A 0 2 9 7 0 3 6 号明細書

【特許文献 13】欧州特許出願公開第 A 0 3 7 6 8 8 0 号明細書

【特許文献 14】欧州特許出願公開第 A 0 2 9 8 0 2 4 号明細書

【特許文献 15】国際公開 W O 9 5 / 2 7 0 0 0 号パンフレット

【特許文献 16】カナダ特許 C A A 2 , 2 4 1 , 0 7 3 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 2 3 】

20

本発明の 1 つの目的は、

熱硬化性であり、

熱膨張性であり、

薄壁金属性構造体用として良好な剛化および/または強化作用を有し、

低温での射出成形法により、好ましくはキャリア上に注型することが可能であり、

射出成形後 5 0 以下で寸法安定性を有し、

コストの高い包装なしに輸送が可能であり、

低コストであり、組成物としても成形体としても製造が簡単である

金属シートまたは金属性中空体を強化および/または剛化するための非粘着性成形体を提供することである。

30

【 0 0 2 4 】

本発明の他の目的は、少なくとも 1 つの熱硬化性バインダー層および少なくとも 1 つの強化剤層から形成される多層平面積層体を提供することであり、上記バインダー層は少量の少なくとも 1 種の液状反応性エポキシ樹脂、要すれば柔軟剤、要すれば反応性希釈剤、少なくとも 1 種の微粉碎熱可塑性ポリマーパウダー、硬化剤および/または硬化促進剤および膨張剤を含有する。本明細書中で用いられる「平面体 (f l a t b o d i e s) 」または「平面構造部品 (f l a t s t r u c t u r a l c o m p o n e n t s) 」には、完全に平坦な構造体だけでなく、ドア、ルーフ部品、トランクリッド、ブートリッド等の僅かに湾曲した、または折れ曲がった部分を含む車両の構造体も含む。

【課題を解決するための手段】

40

【 0 0 2 5 】

他の態様では、本発明は低温硬化 1 成分型膨張性熱硬化性組成物を提供する。上記組成物は好ましくは初期体積の少なくとも約 1 9 0 % まで膨張し (即ち、初期体積に比較して少なくとも約 9 0 % の膨張を示す) 、約 1 3 5 の低温で硬化する。上記 1 成分型膨張性熱硬化性組成物はエポキシ樹脂を含有し、熱可塑性ポリマーパウダー (最も好ましくはアクリルパウダー、特にコア シェル構造を有するもの) を用いて、上記組成物の硬化中に所望の膨張を促進または増大する。本発明者等は、熱可塑性ポリマーパウダーの添加により新規の特性を本発明の組成物および得られる熱硬化性発泡体に付与することを予期せずに見出した。

【発明の効果】

50

【0026】

加えて、本発明の熱硬化性組成物は、上記熱硬化性組成物への導入のために特別な中間体の生成を必要としない。本発明の熱硬化性組成物は、上記組成物の取り扱い性を向上する、先行技術に比較して増大した硬度も有する。上記熱硬化性組成物の粘着性は、適用必要に依存して変化してもよい。更に、増大した硬度は、パウダー、ペレットまたは非ブロッキングである他の形状として予期しない熱硬化性組成物の生成を増大する。

【0027】

本発明の熱硬化性組成物を用いて構造部材、例えば自動車用構造部材を強化または充填する場合、得られる発泡熱硬化性樹脂は従来技術に比較して高強度および軽量の両方を有する。そのような用途では、本発明の熱硬化性組成物により、設計者が剛性および構造強度を維持したまま、部品重量を低減することを可能にする。

10

【0028】

本発明の膨張性熱硬化性組成物は、「寸法安定性」を有するように設計または配合され、上記「寸法安定性」は上記樹脂から賦形または成形される部品が粘着性を有さず、かつ通常の手続き条件下で所望の形状を維持することを意味する。従って、上記樹脂は流動性のないパウダーまたはペレット状で製造されてもよく、ブロック、リボン、テープ、シリンダーまたは他のそのような形状に形成されてもよい。

【0029】

上記熱膨張性成形物品は、低圧および低温下で、好ましくは射出成形法により製造される。

20

【0030】

本発明はまた、以下の必須工程を含む車体構造部品を剛化および/または強化する方法を提供する。

【0031】

第1段階では、前述のバインダー構成要素を110未満の温度で均一に混合し、上記混合物を次いで射出成形ユニットに移送する。このバインダーを、60~110、好ましくは70~90の温度で温度制御条件下に射出成形型に注入する。上記膨張性バインダーを注入するこの金型には要すれば金属のキャリアまたは熱可塑性材料を含む。上記成形体は次いで50未満の温度まで冷却され、脱型時に上記膨張性バインダーの表面は非粘着性であり、そして上記膨張性成形体は特別な経費なしに包装され、夏期でも、冷蔵トラックを使用することなく、問題なしに南部諸国への長い輸送に耐える。

30

【0032】

最終用途に対して、上記膨張性成形体は上記平面金属性基材または中空スペース、例えば車体に導入され固定されて剛化する。次工程においてラッカー塗り用オープン中での加熱により、上記車体を110~200の温度に上昇し、この加熱工程の間、上記成形体の体積は50300%だけ膨張し、上記反応性樹脂マトリックスは硬化して熱硬化性樹脂となる。

【0033】

従って、本発明は平面金属シート部品および/または金属性中空構造体、特に車体中空部品、例えば自動車構造体中の車体フレーム、車体支持体、車体支柱および幅の広いジョイント並びに車体部品間のギャップを剛化および強化するための膨張性成形体の使用方法も提供する。

40

【0034】

本発明は、以下の必須工程：

- a) 上記バインダー成分を110以下の温度で混合する工程、
 - b) 上記バインダーを60~110、好ましくは70~90の温度で、要すれば、織布シート状構造体または金属テープ上に押し出す工程、
 - c) 任意に上記バインダー層に保護フィルムを適用する工程
- を含む金属またはプラスチックから形成される平面構造部品を剛化および/または強化する方法も提供する。

50

【0035】

このようにして製造した上記積層体を要すれば中間貯蔵するか、または最終ユーザー、たいてい自動車製造者へ輸送してもよい。要すれば存在する上記保護フィルムを上記バインダー層から除去し、上記積層体を強化または剛化されるべき構造部品に適用して、ラッカー塗り用乾燥オープン中で、たいてい電着ラッカー塗料硬化用オープン中で、110～210、好ましくは130～180の温度で上記バインダーの硬化を行う。

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

本発明の膨張性熱硬化性組成物は、

- (a) 少なくとも1種のエポキシ樹脂；
 - (b) 少なくとも1種の微粉碎熱可塑性ポリマーパウダー、好ましくはコア シェル構造を有するアクリル樹脂；
 - (c) 少なくとも1種の膨張剤、化学的膨張剤または物理的膨張剤のいずれか；
 - (d) 要すれば、少なくとも1種の膨張剤活性剤/促進剤
 - (e) 少なくとも1種の硬化剤、好ましくは少なくとも1種のアミン エポキシ付加物を含む；および
 - (f) 少なくとも1種のフィラー、好ましくは中空ガラス微小球および/またはプラスチック中空ビーズを含む；
 - (g) 要すれば、少なくとも1種のゴムまたは他の柔軟剤；
 - (h) 要すれば、少なくとも1種の反応性希釈剤；および
 - (i) 要すれば、少なくとも1種のカップリング剤；
- を含有する。

【0037】

1分子当たり平均1個を超える、好ましくは2個以上のエポキシ基を有する当業者に公知の如何なる熱硬化性樹脂も本発明のエポキシ樹脂成分として用いてもよい。これらのポリエポキシのエポキシ当量は、150～50,000、好ましくは170～5,000の範囲で変化してもよい。

【0038】

エポキシ樹脂は、例えばエンシクロペディア・オブ・ポリマー・サイエンス・アンド・エンジニアリング (the encyclopedia of Polymer Science and Engineering) 第2版、第6巻、第322～382頁、1986年の章の表題「エポキシ樹脂 (Epoxy Resins)」に記載されている。上記ポリエポキシドは主に飽和、不飽和、環状または非環式、脂肪族、脂環式、芳香族または複素環式ポリエポキシド化合物であってもよい。好適なポリエポキシドの例には、アルカリの存在下でエピクロロヒドリンまたはエピプロモヒドリンまたはポリフェノールの反応によって調製されるポリグリシジルエーテルが挙げられる。好適なポリフェノールの例には、例えばレゾルシノール、ピロカテコール、ハイドロキノン、ビスフェノールA (ビス (4 ヒドロキシフェニル) 2, 2 プロパン)、ビスフェノールF (ビス (4 ヒドロキシフェニル) メタン)、ビス (4 ヒドロキシフェニル) 1, 1 イソブタン、4, 4' ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス (4 ヒドロキシフェニル) 1, 1 エタンおよび1, 5 ヒドロキシナフタレンが挙げられる。上記ポリグリシジルエーテル用ベースとして更に好適なポリフェノールは、ノボラック樹脂タイプのフェノールおよびホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドの公知の縮合生成物である。

【0039】

更、ポリエポキシドには、ポリカルボン酸またはヒドロキシカルボン酸のポリグリシジルエステル、例えば脂肪族または芳香族ポリカルボン酸 (例えば、蔞酸、琥珀酸、グルタル酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、テレフタル酸、ダイマー脂肪酸またはp ヒドロキシ安息香酸または ナフトエ酸) とグリシドールまたはエピクロロヒドリンとの反応生成物がある。

【0040】

10

20

30

40

50

更に、エポキシドは、オレフィン系不飽和脂環式化合物のエポキシ化生成物から誘導され、また、天然油脂または合成ポリオレフィンから誘導される。他の好適なポリエポキシドの例には、グリシジル化アミノアルコール化合物およびアミノフェノール化合物、ヒダインジエポキシドおよびウレタン変性エポキシ樹脂が挙げられる。

【0041】

所望によりエポキシ樹脂の混合物を用いてもよく、例えば（室温で）液状、半固形、および/または固形エポキシ樹脂の混合物を用いてもよい。市販されている如何なるエポキシ樹脂も、本発明に好適に用いられる。膨張性熱硬化性組成物および最終硬化発泡体の両方において所望の特性の組み合わせを提供するようにエポキシ樹脂または樹脂を選択すべきである。

【0042】

ビスフェノールAまたはビスフェノールFおよびエピクロロヒドリンの反応によって誘導されるエポキシ樹脂が特に好ましく、上記液状エポキシ樹脂は好ましくはビスフェノールAをベースとし、十分に低い分子量を有する。室温で液状のエポキシ樹脂は概して、エポキシ当量150～約480、特に好ましくは182～350を有する。

【0043】

柔軟化作用を有するエポキシ樹脂、例えばカルボキシ末端ブタジエン/アクリロニトリルコポリマー（CTBN）およびビスフェノールAのグリシジエーテルをベースとした液状エポキシ樹脂の本質的に公知の付加物が、柔軟剤として用いられてもよい。特定例として、液状エポキシ樹脂とB.F.グッドリッチ（Goodrich）から市販のハイカー（Hycar）CTBN 1300×8、1300×13、1300×15の反応生成物が挙げられる。更に、過剰量の液状ポリエポキシドとアミノ末端ポリアルキレングリコール（ジェファミン（Jeffamines））との反応生成物を用いてもよい。そのような反応は、例えば国際公開WO 93/00381号に開示されている。過剰量の液状ポリエポキシドとメルカプト官能性プレポリマーまたは液状チオコールポリマーとの反応生成物が柔軟エポキシ樹脂として主に本発明に用いられてもよい。しかしながら、エピクロロヒドリンまたはグリシドールとポリマー脂肪酸、特にダイマー脂肪酸との反応生成物、または特にビスフェノールAのグリシジエーテル（DGBA）が特に好ましい。アクリロニトリル含量10～50重量%、好ましくは20～40重量%、および（メタ）アクリル酸含量0.0～1重量%、好ましくは0.0～0.1重量%を有するアクリロニトリルとブタジエンおよび/またはイソブレンおよび任意の（メタ）アクリル酸とのコポリマーが更に柔軟剤として好適である。上記の柔軟剤の混合物を用いてもよい。

【0044】

前述の反応性柔軟剤に加えて、またはその代わりに、添加剤により熱硬化性発泡体を強靱化し、応力下でクラックの発生を低減するように、上記熱硬化性樹脂中にゴムを含有するまたは追加することが特に有利である。本発明中で用いられる「ゴム（rubber）」の語には、ゴムおよびエラストマーの両方を含む。好適なゴムには、熱可塑性ゴムおよび熱硬化性（反応性）ゴムを含む。ゴムの例には、スチレン ブタジエンゴム（SBR）、ニトリル ブタジエンゴム、ブチルゴム、ポリイソブレン、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、クロロブチルゴム（ネオブレン）、イソブチレンポリマー、オレフィンエラストマー、エチレン プロピレンエラストマー、クロロスルホン化ポリエチレン、エチレン プロピレン ジエン（EPDM）ゴム、エチレン 酢酸ビニルゴム、ハロゲン化ゴム、水素化天然ゴム等が挙げられる。熱可塑性ブロックコポリマーが、本発明に用いるのに特に好ましいクラスのゴムである。そのような材料は、1つ以上の軟質またはエラストマーセグメント（B）と共有結合した1つ以上のベースセグメント（A）を含有する。上記Aセグメントは、ポリスチレン、ポリ（メチルスチレン）、ポリエチレン、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリエステル、ポリカーボネート等であってもよい。上記Bセグメントは、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリ（エチレン コ ブチレン）、ポリジメチルシロキサン、ポリエーテル等であってもよい。上記ブロックコポリマーは直鎖状、分岐状、放射状または星状構造を有してもよく、例えば一般構造： $A-B-A$ 、 $(A-B)_n$

10

20

30

40

50

等に対応してもよい。S I S、S E B SおよびS B Sブロックコポリマーがそのような材料の特定タイプの例である。液状ゴム、例えばカルボキシ基、アミン基または上記熱硬化性組成物の他の成分と反応可能な他の基で官能化されてもよいブタジエン アクリロニトリルコポリマーを用いてもよい。

【 0 0 4 5 】

反応性希釈剤は、本発明の1つの態様のバインダー組成物の他の成分である。本明細書中の反応性希釈剤とは、エポキシ基を含有し（グリシジルエーテルまたはグリシジルエステル）、かつ脂肪族または芳香族構造を有する低粘度物質である。これらの反応性希釈剤は、一方で、軟化点以上で上記バインダー系の粘度を低減し、もう一方で、射出成形においてプレゲル化工程を制御する。本発明に使用できる反応性希釈剤の例として、C₆ ~ C₁₄ モノアルコールまたはアルキルフェノールのモノグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテルまたはトリグリシジルエーテル；カシューナッツ殻油のモノグリシジルエーテル；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,2 プロピレングリコール、1,4 ブチレングリコール、1,5 ペンタジオール、1,6 ヘキサジオールまたはシクロヘキサジメタノールのジ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；およびC₆ ~ C₂₄ カルボン酸のグリシジルエステル、またはそれらの混合物；が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

要すれば、少なくとも1種の希釈剤は、熱転写流体；より好ましくは芳香油、グリコール油、石油、フルオロカーボンオイルおよび/またはシリコンオイルから誘導される熱転写流体；最も好ましくは酸化安定性を有する熱転写流体；である。好ましい熱転写流体の例には、サソール・ノース・アメリカ社（Sasol North America Inc.）から市販されている「マーロサーム（Marlotherm）LH」、「マーロサーム N」、「マーロサーム P1」、「マーロサーム P2」、「マーロサーム SH」および「マーロサーム X」が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

本発明の熱硬化性組成物は、更に少なくとも1種の熱可塑性ポリマーパウダーを含有する。上記熱可塑性ポリマーパウダーは主に多くのポリマーパウダーから選択することができ、それらの例としては限定されないが、不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸エステルのホモポリマーまたはコポリマー、例えばアクリル酸またはメタクリル酸のC₁ ~ C₆ アルキルエステル（当業者により一般にアクリル樹脂と呼ばれる）、酢酸ビニルホモポリマー、酢酸ビニルコポリマー、エチレン/酢酸ビニルコポリマー、塩化ビニルホモポリマー（PVC）または酢酸ビニルおよび/または（メタ）アクリレートと塩化ビニルとのコポリマー、スチレンホモポリマーまたはコポリマー、またはポリビニルブチラールが挙げられる。特に好ましい熱可塑性ポリマーは官能基、例えばカルボキシル基、カルボキシレート基、カルボン酸無水物基またはイミダゾール基を含有する。上記熱可塑性ポリマーパウダーは平均粒度1mm未満、好ましくは350μm未満、より好ましくは100μm未満を有する。上記熱可塑性ポリマーパウダーは、ガラス転移温度好ましくは約70 ~ 約120、より好ましくは約80 ~ 約110を有する。

【 0 0 4 8 】

上記熱可塑性ポリマーパウダーは、好ましくはコア シェル構造を有する。例えば、上記コアは、反応性官能基（例えば、カルボキシル基、カルボン酸無水物基またはイミダゾール基）を含有する1種の熱可塑性樹脂から構成されてもよく、一方、上記シェルは非反応性である第2タイプの熱可塑性樹脂から構成されてもよい。コア単独に対応する組成を有する比較可能な量の熱可塑性ポリマーパウダーの使用と比較すると、コア シェル形態を有する熱可塑性ポリマーパウダーがより高い膨張度を促進することを補助することを予期せず発見した。潜在性化学的膨張剤（即ち、加熱時に揮発性ガスを分解および解放する膨張剤）を使用する場合、この効果は特に著しい。理論に拘束されるものではないが、増加した膨張は主に、膨張性樹脂配合物の加熱時に上記膨張剤の分解または揮発によって放出されるガスの十分な閉じこめによるものであると考えられる。そのようなコア シェル

10

20

30

40

50

熱可塑性ポリマーパウダーは当業者に公知であり、通常、スプレードライ法によるエマルジョンの形で提供される（例えば、欧州特許第30999号、同30590号、独国特許第2722752号および米国特許第5,290,857号に記載されており、各特許文献すべての記載を本明細書中に挿入する）。好適なコアシェル熱可塑性ポリマーパウダーは、例えば、レーム社（Roehm GmbH）またはレーム・アメリカ社（Roehm America Inc.）から商品名「デガラン（Degalan）」で市販されている。本発明に用いるのに好適なポリメタクリレート系コアシェル熱可塑性ポリマーパウダーとして、ガラス転移温度約95を有することが示されている「デガラン（Degalan）4899F」が特に好ましい。

【0049】

公知の膨張剤、例えば分解によってガスを放出する化学的膨張剤、または物理的膨張剤、即ち膨張中空ビーズが、主に上記膨張剤として好適である。用いられる膨張剤の選択は、ほぼ室温（例えば、15～40）で長時間にわたって貯蔵する場合に安定であるが、適度な高温（例えば、130～140）に加熱すると比較的迅速に発泡する膨張性熱硬化性組成物を達成するのに重要である。分解温度約120～150を有する化学的膨張剤、特にコアシェル構造を有する熱可塑性ポリマー粒子と組み合わせての使用が特に好ましい。物理的膨張剤、例えば膨張性微小球を用いて作製した熱硬化性発泡体に比較して、化学的膨張剤を含有する膨張性熱硬化性組成物は通常、油の付いた金属表面へのより良好な接着性を有する熱硬化性発泡体を提供する。本発明の1つの好ましい態様において、アゾジカーボンアミド（1,1'-アゾビスホルムアミド、AZDCまたはADCとして表される場合がある）は上記膨張剤系の少なくとも1部分を構成する。好ましくは、上記膨張剤系は主に（即ち、50重量%を超える）アゾジカーボンアミドである。より好ましくは、上記膨張剤系の合計量の少なくとも80重量%がアゾジカーボンアミドである。膨張剤、例えばスルホニルヒドラジドを上記膨張剤系の少量成分として用いてもよい。しかしながら、1つの態様においては、アゾジカーボンアミドは上記膨張性熱硬化性組成物中に存在する本質的に唯一の膨張剤である。アゾジカーボンアミドは、多数の商業的供給元から市販されており、例えば韓国のドン・ジン・ケミカル社（Dong Jin Chemical）から商品名「ユニセル（Unicell）」、およびユニローヤル・ケミカル社（Uniroyal Chemical）から商品名「セロゲン（Celogen）」で市販されている。上記アゾジカーボンアミドの粒度は、上記発泡性組成物に所望の発泡特性を提供するように調節されてもよい。例えば、比較的小さい粒度のアゾジカーボンアミドは、粗いグレードのアゾジカーボンアミドより均一なセル構造を有する発泡体を生成する。本発明において優位性が得られるように、「活性化した（activated）」または「変性した（modified）」形のアゾジカーボンアミドを用いてもよい。

【0050】

膨張性熱可塑性樹脂微小球（例えば、熱可塑性シェル中に封入された炭化水素または含ハロゲン炭素化合物等の揮発性物理的膨張剤を含有することができる）は、上記樹脂を発泡性とするのに用いてもよい。上記熱可塑性シェルは、ポリメチルメタクリレート、アクリル変性ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、スチレン/MMAコポリマー等のアクリルタイプの樹脂から構成されてもよい。特に好ましい膨張性微小球は、アクゾ・ノーベル（Akzo Nobel）ABから商品名「エクспанセル（Expancel）」で、またはピアス・アンド・ステーブンス（Pierce & Stevens）社から商品名「デュアライト（Dualite）」で市販されている。

【0051】

いくつかの配合物では、膨張剤から上記ガスの放出を行う温度を低下する、またはガスを所定の硬化温度で放出する速度を増大するのに、膨張剤活性剤または促進剤を用いることも望ましい。最適配合量は勿論、選択された膨張剤促進剤/活性剤、膨張剤配合量、硬化温度および他の変数に依存して変化するが、通常、上記熱硬化性組成物の重量をベースとして、約0.1～約5%の膨張剤促進剤/活性剤を使用する。しかしながら、貯蔵安定性が望ましくなく低下するため、過剰量の促進剤/活性剤は上記熱硬化性組成物中に存在

10

20

30

40

50

すべきでない。好適な膨張剤促進剤／活性剤は、それらに限定されないが、尿素（例えば、ユニローヤル・ケミカル社から商品名「BIKOT」で市販の表面被覆油処理尿素）、ポリオール、有機酸、アミン；並びに鉛、錫、カルシウムおよびカドミウム酸化物；並びに塩（カルボン酸塩を含む）；が挙げられる。

【0052】

エポキシ樹脂の技術分野で公知の如何なる潜在性（熱活性化）硬化剤を本発明に用いてもよく、そのような硬化剤の例として、グアニジン、置換グアニジン、置換尿素、メラミン樹脂、グアナミン誘導体、環状第3アミン、芳香族アミンおよび／またはそれらの混合物が挙げられる。少なくとも1種の硬化剤がアミン エポキシ付加物であることが好ましい。上記アミン エポキシ付加物は当業者に公知であり、例えば米国特許第3,756,984号、同4,066,625号、同4,268,656号、同4,360,649号、同4,542,202号、同4,546,155号、同5,134,239号、同5,407,978号、同5,543,486号、同5,548,058号、同5,430,112号、同5,464,910号、同5,439,977号、同5,717,011号、同5,733,954号、同5,789,498号、同5,798,399号および同5,801,218号に記載されており、各特許文献すべての記載それぞれを本明細書中に挿入する。そのようなアミン エポキシ付加物は、1つ以上のアミン化合物と1つ以上のエポキシ化合物との間の反応生成物である。

10

【0053】

カルボン酸無水物、カルボン酸、フェノールノボラック樹脂、水、金属塩等を、アミン エポキシ付加物の作製における付加的反応物として、または一度、上記アミンおよびエポキシが反応した上記付加物を更に変性するための付加的反応物として用いてもよい。上記付加物は、好ましくは、室温で本発明のエポキシ樹脂成分に不溶性であるが、加熱により可溶性となり、かつ硬化速度を増大する硬化促進剤として作用する固形物である。如何なるタイプのアミンを用いることができるが（少なくとも1つの2級窒素原子を含有する複素環式アミンおよび／またはアミンが好ましい）、イミダゾール化合物が特に好ましい。イミダゾールの例として、2-メチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等が挙げられる。他の好適なアミンは、それらに限定されないが、ピペラジン、ピペリジン、ピラゾール、プリンおよびトリアゾールが挙げられる。エポキシ樹脂成分に関して前述したような単官能性、二官能性および多官能性エポキシ化合物を含む如何なるタイプのエポキシ化合物を上記付加物用の他の出発原料として用いてもよい。好適なアミン エポキシ付加物は、商業的供給元、例えば味の素（株）、シェル社（Shell）、パシフィック・アンカー・ケミカル社（Pacific Anchor Chemical Company）および旭化成工業（株）から市販されている。味の素（株）から商品名「アジキュア（Ajicure）」で、エアー・プロダクツ社（Air Products）から商品名「アンカミン（Ancamine）」で市販されている製品が、本発明に使用するのに特に好ましい。

20

30

【0054】

本発明に用いられるエポキシ樹脂の硬化は、加熱による所望の硬化を促進することができる他の物質の導入により付加的に補助してもよい。そのような材料は本明細書中で「硬化剤（curative）」として記載されているが、当業者に「硬化剤（curing agent）」、「硬化剤（hardener）」、硬化促進剤、活性剤および触媒と呼ばれる材料をも含む。ある硬化剤はエポキシ樹脂の硬化を触媒作用によって促進するが、他は直接、上記樹脂の反応に関与し、形成される熱硬化性ポリマー網目中に導入される。上記アミン エポキシ付加物に加えて、エポキシ樹脂の技術分野で公知の如何なる硬化剤（curative（curing agent））も本発明に用いることができるが（前述したエンシクロペディア・オブ・ポリマー・サイエンス・アンド・エンジニアリングの上記章を参照）、1つ以上の窒素原子含有化合物、例えばイミダゾール、置換尿素（例えばp-クロロフェニル-N,N-ジメチル尿素（モニュロン（Monuron））、

40

50

3 フェニル 1,1 ジメチル尿素(フェニユロン(Fenuron))または3,4ジクロロフェニル N,N ジメチル尿素(ジウロン(Diuron))、t アリールアミンまたはアルキルアミン等のアミノ化合物(例えば、ベンジルジメチルアミン、トリス(ジメチルアミノ)フェノール、ピペリジンまたはピペリジン誘導体)、アミン塩および補助硬化剤としての4級アンモニウム化合物の使用が望ましい(通常の貯蔵条件下で許容できないエポキシ樹脂の高い反応度を引き起こすような化合物を回避するように提供される)。他のグアニジン化合物も用いられてもよいが、ジシアンジアミド(エアー・プロダクツ(Air Products)社から商品名「アミキュア(Amicure)CG」で市販)が特に好ましい補助硬化剤である。本発明の望ましい態様の1つとして、硬化剤系において、ジシアンジアミド(上記熱硬化性組成物の総重量をベースとして、好ましくは約0.5~8重量%)をアミン エポキシ付加物と組み合わせて用いる。しかしながら、上記硬化剤系は、長期間にわたる通常の貯蔵条件下でかなりの期間まで上記熱硬化性組成物の硬化に触媒作用を及ぼさないように選択されるべきである。上記硬化剤系の成分の配合量および組成は好ましくは、上記熱硬化性組成物が54(130°F)での貯蔵において硬化発泡体の特性に大きな損失なしに少なくとも2週間安定性を保持し、かつそのような条件下で許容できない範囲まで体積が膨張せず、比重が低下しないが、約135に加熱すると約10分以内に発泡および硬化するように選択される。

【0055】

本発明のバインダーはたいいてい本質的に公知のフィラー、例えば種々の粉碎または沈殿白亜、カーボンブラック、カルシウム マグネシウムカーボネート、バライト、特にアルミニウム マグネシウム カルシウムシリケートタイプのシリカを含む(silicatic)フィラー、例えば珪灰石および緑泥石を更に含有する。

【0056】

ガラスフィラーが得られる発泡体に有用な特性を付与することがわかっているので(特に、構造部材を強化するのに用いられている場合)、上記熱硬化性組成物には1つ以上のガラスフィラーを含有することが特に望ましい。例えば、良好な剛性および引張強さ並びに高い圧縮強さを維持しながら、上記発泡体の密度、即ち、上記強化構造部材の全重量を低減するために、中空ガラス微小球を加えてもよい。市販の中空ガラス微小球(ガラスマイクロバルーンまたはマイクロバブルと呼ばれる場合もある)には、名称「B38」、「C15」、「K20」および「VS 5500」で市販されているものを含む好適なグレードを有するミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチャリング(Minnesota Mining and Manufacturing)社から商品名「スコッチライト(Scotchlite)」で市販されている材料が挙げられる。上記ガラス微小球は好ましくは直径約5~約200μm(より好ましくは約70μm未満)を有する。上記中空ガラス微小球の破裂強さ(crush strength)は、硬化熱硬化性発泡体またはその発泡体を含む強化構造部材の所望の特性に従って選択してもよい。500psiを超える破裂強さを有する微小球が通常、用いられる。しかしながら、特に望ましい態様では、中空ガラス微小球は上記熱硬化性組成物の約5~約50重量%を構成する。ガラス繊維は、得られる発泡体の強度および剛性を向上するのを補助するので、他の好ましいタイプのガラスフィラーである。上記ガラス繊維は、切断(chop)しても、粉碎(mill)しても、また他の物理的形狀にしてもよい。

【0057】

他のタイプのフィラーを、要すれば、上記熱硬化性組成物中に用いてもよい。熱硬化性樹脂の技術分野で公知の従来の無機または有機フィラー、例えばシリカ(チクソトロピーまたはレオロジー制御剤としても機能する溶融または熱分解法シリカを含む)、炭酸カルシウム(特に、微粒子の形である場合に、チクソトロピーまたはレオロジー制御剤としても機能する被覆および/または沈殿炭酸カルシウムを含む)、ガラス繊維以外の繊維(例えば、珪灰石繊維、カーボン繊維、セラミック繊維、アラミド繊維)、アルミナ、クレー、砂、金属(例えば、アルミニウムパウダー、中空スチールビーズ)、ガラス微小球以外の微小球(熱可塑性樹脂、例えばフェノール樹脂、エポキシ樹脂またはポリエステルをベ

10

20

30

40

50

ースとした中空ビーズ、(メタ)アクリル酸エステルコポリマー、ポリスチレン、スチレン/(メタ)アクリレートコポリマー、特にポリ塩化ビニリデンおよびアクリロニトリルと塩化ビニリデンとのコポリマーの壁材を用いた膨張中空マイクロビーズ、および/またはセラミックおよびカーボン微小球を含み、それらは中実または中空であってもよく、膨張したものであっても膨張性のものであってもよい)およびその他の有機または無機フィラー、例えばエポキシ樹脂の技術分野で公知のフライアッシュ(Fillite)を用いてもよい。有機フィラーは、天然由来の軽量フィラー、例えば粉碎堅果殻(カシューナッツ殻、ココナッツ殻またはピーナッツ(groundnut)殻を含む)、およびコルク粉または粉コークスが挙げられる。

【0058】

1つの特に好ましい態様では、熱硬化性、熱膨張性成形体用の組成物は更に、アラミド繊維、カーボン繊維、アルミニウム等の金属繊維、ガラス繊維、ポリアミド繊維、ポリエチレン繊維または繊維長さ0.5~6mmおよび直径5~20 μ mを有する短繊維をベースとする繊維を含有する。本発明においては、上記アラミド繊維タイプのポリアミド繊維またはポリエステル繊維が特に好ましい。

【0059】

本発明の熱硬化性発泡体を含む複合材料の耐腐食性を更に向上するために、上記熱硬化性組成物は更に1つ以上のカップリング剤(湿潤または接着促進剤としても公知の)および/または金属変性無機酸化物を含んでもよい。好適なカップリング剤には、シランおよびオルガノメタレート(organo metal late)、例えば有機シラン、チタネート、ジルコネートが挙げられる。有機チタネートおよびジルコネートは当業者に公知であり、例えば米国特許第6,103,784号に記載されており、上記特許文献すべての記載を本明細書中に挿入する。好適な金属変性無機酸化物には、アルカリ土類金属変性シリケート、例えばカルシウムイオン交換アモルファスシリカゲル(W.R.グレース(Grace)のグレース・デーヴィソン(Grace Davison)部門から入手可能なシールドデックス(Shieldex)製品)が挙げられる。

【0060】

本発明の熱硬化性組成物は更に他の通常の補助物質および添加剤、例えば可塑剤、反応希釈剤、レオロジー助剤、湿潤剤、接着促進剤、老化防止剤、安定剤および/または顔料を含有してもよい。個々の成分の配合量比は、加工性、可撓性、要求される剛化作用および基材への接着性に関する積層体の要求プロフィールに従って、比較的広い範囲内で変化することができる。上記組成物の必須成分の典型的範囲は以下の通りであり、全成分の合計が100重量%である：

【表1】

(a) 熱可塑性ポリマーパウダー	0.1~40重量%、好ましくは3~15重量%
(b) 液状エポキシ樹脂	10~60重量%、好ましくは30~40重量%
(c) 反応性希釈剤	1~15重量%、好ましくは1~10重量%
(d) 柔軟剤	1~25重量%、好ましくは5~15重量%
(e) 硬化剤および硬化促進剤	1.5~5重量%
(f) 膨張剤	0.1~3重量%
(g) 軽量フィラー	5~40重量%
(h) フィラー	5~20重量%
(i) 繊維	0~30重量%
(j) 顔料、安定剤、 カップリング剤	0~1重量%

【0061】

本発明の組成物を調製するために、材料温度、特に膨張剤、硬化剤および硬化促進剤を

10

20

30

40

50

加える間または加えた後に、110 を超えない、好ましくは60～90 の間に、上記エポキシ樹脂または複数の樹脂、柔軟剤、反応希釈剤および熱可塑性ポリマーを、フィラー、繊維および顔料と共に従来の混合ユニット、例えばプラネタリーミキサー、ニーダー等により混合し、次いで膨張剤、硬化剤および硬化促進剤を混合する。このようにして調製された組成物は中間的に貯蔵しても、または直接、更なる加工用装置、例えば射出成形機、押出機またはカレンダー加工機に供給してもよい。

【0062】

コンシステンシー、流動性、チクソトロピー性および他の特性に依存して、上記膨張性熱硬化性組成物を、押し出しにより、射出成形により、手で、打ち抜き成形により、2次成形により、または他の手段により、所望の形態に成形してもよい。上記樹脂が室温で容易に取り扱いおよび成形できない場合、成形工程を促進するために加熱してもよい（時期尚早の発泡または硬化が始まるほど高温に上記樹脂を加熱することに注意しないと、構造強化が望まれる位置や場所に上記樹脂を配置する寸前にそのような加熱が行われてしまう）。

【0063】

膨張性成形体を作製するために、概してキャリアを最初に射出成形型に挿入する。このキャリアは金属、例えば亜鉛メッキ鋼板、アルミニウムから、或いは熱可塑性材料、例えばポリアミド(PA)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリフェニレンエーテル(PPE)、ポリフェニレンスルホン(PPSU)またはポリフェニレンイミド(PI)から形成される。熱可塑性材料から形成されたこれらのキャリアは、要すれば、繊維強化してもよく、かつそれらは低吸水性および180 以下の寸法安定性により差別化されるべきである。

【0064】

型締め後、60～110 、好ましくは70～90 の温度に加熱した上記膨張性熱硬化性組成物を金型中に注入し、成形体の冷却および脱型を行う。上記バインダーは、前記温度で低粘度であり、従って、ポンプで容易に運搬でき、低圧でプレスすることができる。冷却後に得られる上記成形体は寸法安定性を有し、少なくとも50 まで粘着性を有さず、貯蔵用に形状を維持する特別に作製した包装を必要としない。従って、上記成形体は、夏期でも、冷蔵トラックや冷蔵コンテナを使用することなく、最終ユーザーへの南部諸国への長期間の輸送が可能である。最終ユーザーでは、特別な用途に依存して、上記成形体を中空スペースに導入して剛化および強化するか、または、更に車体部品を接続することによって後の接続工程で中空スペースを最初に形成するように、上記成形体は要すれば、すでに露出構造体中の車体部品に取り付けられていてもよい。本発明の成形体は更に、平面金属シート部品、例えば幅の広いジョイントおよび/または車体部品間のギャップに適用してもよい。概して、上記成形体は、更なる加工液、例えば洗浄槽およびクリーニング槽、リン酸塩処理槽および変換槽並びに電着ラッカーにより金属性基材表面を十分に濡らすことができるように、未膨張の形で上記中空スペースまたはギャップおよびジョイントを完全には充填しないような寸法を有する。140 以下の温度を用いる所謂「露出構造体用オープン(bare construction oven)」は、接着剤およびシーラントをプレゲル化するために製造ラインに随時提供され、この場合、本発明の成形体は上記露出構造体用オープン内ではまだ膨張および硬化されてはならない。次の工程においてのみ、電着ラッカー硬化用オープンにより110～200 、好ましくは140～180 の温度で上記成形物品を50～100%だけ膨張させ、同時に上記バインダー系の反応性樹脂マトリックスが硬化して、剛化および強化作用を用いることができるように上記中空スペースに充填される熱硬化性樹脂となる。

【0065】

本発明の熱硬化性組成物は、接着剤、シーラントまたはコーティングを必要とする如何なる最終用途に用いられてもよい。しかしながら、上記熱硬化性組成物は、自動車および他の車両の製造において、金属性構造部材、例えばロッカー、ピラー、ラジエーターサポートビーム、ドア、強化ビーム等の強度を維持または増加するのに有用である。そのよう

10

20

30

40

50

な用途への構造強化発泡体の使用が、例えば米国特許第4,901,500号、同4,908,930号、同4,751,249号、同4,978,562号、同4,995,545号、同5,124,186号、同5,575,526号、同5,755,486号、同4,923,902号、同4,922,596号、同4,861,097号、同4,732,806号、同4,695,343号、同4,610,836号、同6,068,424号、同6,058,673号、同6,003,274号、同5,992,923号、同5,888,600号、同6,092,864号、同6,079,180号および同5,884,960号に記載されている(各特許文献すべての記載を本明細書中に挿入する)。

【0066】

10

本発明の熱硬化性組成物は、平面構造部品、特に車体構造部品、例えば自動車構造体中の車体フレーム、ドア、トランクリッド、エンジンボンネットおよび/またはルーフ部品の剛化および強化をするための積層体の製造にも非常に有用である。

【実施例】

【0067】

本発明を以下の実施例において更に詳細に説明するが、そのような実施例の選択は本発明の要件の範囲を限定するものではなく、モデルとして本発明の個々の態様および優れた効果を単に表すことを意図したものである。

【0068】

別に表示しない限り、以下の実施例における所定の組成を有する成分の配合量は重量部または重量%である。

20

【0069】

(実施例1~4)

表1に示す以下の成分を用いて、本発明の膨張性熱硬化性組成物を調製した。上記成分は、約50の温度で共にブレンドした。

【0070】

【表 2】

表 1 実施例の組成物

	実験例 1 (重量%)	実験例 2 (重量%)	実験例 3 (重量%)	実験例 4 (重量%)
エポキシ樹脂 ¹	53.35	58.35	61.51	57.85
熱可塑性 ポリマー	7.00	7.00	3.63	3.50
パウダー ²				
ニトリルゴム ³	--	--	--	5.00
熱媒液 ⁴	5.00	--	--	--
チタネート カップリング剤 ⁵	0.50	0.50	0.52	0.50
膨張剤 ⁶	1.00	1.00	1.04	1.00
ガラス微小球 ⁷	21.60	21.60	22.38	21.60
カーボンブラック 着色剤 ⁸	0.05	0.05	0.05	0.05
アミン-エポキシ 付加物硬化剤 ⁹	0.60	0.60	0.62	0.60
ジシアンジアミド 硬化剤 ¹⁰	3.50	3.50	3.63	3.50
膨張剤促進剤 ¹¹	0.20	0.20	0.21	0.20
熔融シリカ ¹²	1.00	1.00	1.04	1.00
アラミド繊維 ¹³	0.50	0.50	0.52	0.50
炭酸カルシウム ¹⁴	4.70	4.70	4.87	4.70

【 0 0 7 1 】

1 : ペニンスラ・ポリマー (Peninsula Polymer) 社から市販の P E P 6 1 3 4 H H

2 : レーム・アメリカ社 (Roehm America Inc.) から市販のデガラン (Degalan) 4 8 9 9 F

3 : ゼオン (Zeon) 社から市販のニッポール (Nipol) 1 3 1 2

4 : サソール・ノース・アメリカ社 (Sasol North America Inc.) から市販のマーロサーム (Marlotherm)

5 : ケンリッチ・ペトロケミカルズ (Kenrich Petrochemicals) 社から市販の K R 5 5

10

20

30

40

50

6：ユニロイヤル・ケミカル（Uniroyal Chemical）社から市販のセロゲン（Celogen）780

7：3M社から市販のスコッチライト（Scotchlite）VS 5500

8：キャボット・ケミカル（Cabot Chemical）社から市販のモナーチ（Monarch）120

9：味の素（株）から市販のアジキュア（Ajicure）PN 40

10：エアー・プロダクツ（Air Products）社から市販のアミキュア（Amicure）CG325

11：ユニロイヤル・ケミカル（Uniroyal Chemical）社から市販のBIK-OT

12：キャボット・ケミカル（Cabot Chemical）社から市販のCAB-O-SILTS-720

13：デュポン（DuPont）社から市販のケブラー（Kevlar）

14：スペシャルティ・ミネラルズ（Specialty Minerals）社から市販のウルトラ・ピフレックス（Ultra-pflex）

【0072】

【表3】

表2 実施例1～4の測定した特性

	実施例1 (350°F 硬化)	実施例2 (350°F 硬化)	実施例3 (350°F 硬化)	実施例4 (350°F 硬化)
膨張				
比重 (未硬化)	0.79	0.85	0.76	0.82
比重 (硬化)	0.28	0.28	0.52	0.37
膨張	180%	204%	45%	125%
圧縮				
強度 (MPa)	20.6	15.7	41.9	27.7
弾性率 (MPa)	1226	979	1829	1307
ラップ剪断 強度 (MPa)	2.95 ± 0.28	2.94 ± 0.11	2.49 ± 0.21	2.60 ± 0.19

【0073】

射出成形をシミュレーションするために、前述の実施例の組成物をそれぞれ5分間、射出成形機の射出型中で生じるプレゲル化に相当するプレゲル化を行った。プレゲル化後、本発明の組成物は、寸法安定性を有し、非粘着性表面を有した。硬化物品の膨張の程度、硬化状態での密度、圧縮強さおよび剪断強さを決定するため、上記物品を約135～約150の温度で30分間硬化した。上記表2に示すように、本発明の組成物を用いて、高い膨張の程度および優れた圧縮および引張剪断強さが得られた。従って、上記材料は、中空構造部材を強化するのに非常に好適である。

【0074】

(実施例6)

以下に示した成分を組み合わせて、本発明の膨張性熱硬化性組成物を提供する。

【表4】

成分	重量%	
エポキシ樹脂 ¹	55.2	
膨張剤 ²	2.0	
珪灰石 ³	3.9	
チョップトガラス繊維	2.0	10
ケブラー繊維	0.1	
溶融シリカ ⁴	1.0	
硬化剤A ⁵	3.0	
硬化剤B ⁶	0.9	
炭酸カルシウム ⁷	5.2	
ガラス微小球 ⁸	21.7	
熱可塑性ポリマーパウダー ⁹	4.9	20

【0075】

1：ペニンスラ・ポリマー(Peninsula Polymer)社製PEP 6134 HH

2：ユニロイヤル・ケミカル社(Uniroyal Chemical Company)製セロゲン(Celogen)780、アゾジカーボンアミド

3：ニコ・ミネラルズ社(Nyco Minerals, Inc.)製NYAD G

4：キャボット・ケミカル(Cabot Chemical)社製CAB-O-SILTS-720

5：エアー・プロダクツ・アンド・ケミカルズ(Air Products & Chemicals)製アミキュア(Amicure)CG 325

6：味の素(株)製アジキュア(Ajicure)PN 40、アミン エポキシ付加物

7：スペシャルティ・ミネラルズ(Specialty Minerals)社製ウルトラ・ピフレックス(Ultra-pflex)

8：3M社製スコッチライト(Scotchlite)VS 5500

9：レーム・アメリカ社(Roehm America Inc.)製デガラン(Degalan)4899F

【0076】

上記熱硬化性組成物の3つの小部分(それぞれ重量約5g)を80℃で2時間エージングし、次いで176℃で30分間ベーキングした。上記未硬化熱硬化性組成物試料の平均密度は0.839g/ccであり、一方、硬化熱硬化性組成物試料の平均密度は0.352g/ccであった(平均で139%膨張)。上記膨張剤の配合量を3.5重量%に増加すると、平均で120%膨張が観察された。比較のために、デガラン(Degalan)4858をデガラン4899F(レーム・アメリカ社(Roehm America Inc.)から得られる)に置き換えた以外は前述と同様である他の熱硬化性組成物を調製した。この置き換えにより、膨張剤配合量2.0重量%において平均で32%だけの膨張が観察された。膨張剤配合量3.5重量%において平均で42%だけの膨張が観察された。これらの試験により、本発明の膨張性熱硬化性組成物にコア シェル構造を有する熱可

10

20

30

40

50

塑性ポリマーパウダーを使用する優位性を説明している。即ち、コア シェル熱可塑性ポリマーパウダーを用いると、膨張量が非常に大きくなる。

【 0 0 7 7 】

(実施例 7 ~ 1 0)

以下の表に例示した組成を有する評価すべき成分を、プラネタリーミキサーで材料温度が 5 0 を超えないように、混合物が均一になるまで混合した。

【 0 0 7 8 】

【表 5】

表 3

	7	8	9	10
エポキシ樹脂、液状 ¹⁾	55	55	55	55
グリシジルエーテル ²⁾	-	-	5	-
エポキシ樹脂、固形 ³⁾	-	-	-	-
コア-シェルアクリレート ⁴⁾	25	-	-	-
ポリアクリレート ⁵⁾	-	25	-	-
ポリアクリレート ⁶⁾	-	-	25	25
中空マイクロビーズ ⁷⁾	2	2	2	2
ジシアンジアミド	3	3	4	4
アミン付加物 ⁸⁾	1.5	0.8	1	1
炭酸カルシウム ⁹⁾	-	4.3	-	3
ガラス繊維 ¹⁰⁾	-	-	-	-
中空ガラスビーズ ¹¹⁾	13.5	10	9	10
ゲル化温度 °C	-	102	84	-
ゲル化時間 (1 0 0 °C) 秒	-	-	8	-
密度 (ゲル化) g/cm ³	-	0.987	0.957	-
密度 (硬化) g/cm ³	-	0.509	0.612	-
膨張度	-	94	57	-
圧縮強度 N/mm ²	23.6	12.8	17.7	-
引張剪断強度 N/mm	-	3.9	3.2	-

【 0 0 7 9 】

(表 3 の注釈)

- 1) D G B A をベースとする液状エポキシ樹脂、エポキシ当量 2 5 0
- 2) C_{1 2} / C_{1 4} アルコールのモノグリシジルエーテル、エポキシ当量 3 1 4
- 3) 固形エポキシ樹脂、分子量約 8 8 0、融点範囲 5 0 ~ 6 2、エポキシ当量 4 7 5
- 4) 米国特許第 5, 2 9 0, 8 5 7 号の記載に従った。

10

20

30

40

50

- 5) 微粉ポリメチルメタクリレート、Tg 124
- 6) MMA / ブチルメタクリレートコポリマー
- 7) 膨張剤 (プラスチック中空ビーズ、ピアス・アンド・スティーブンス (Pierce & Stevens) 社製「エクспанセル (Expancel) DU 140」)
- 8) 微粉碎硬化促進剤 (エポキシドおよび3級アミノ基を用いたエポキシ樹脂へのアミノ付加物)
- 9) 沈殿した
- 10) 短繊維、繊維直径 17 μm、繊維長 3 mm
- 11) 中空ガラスマイクロビーズ (3M社製スコッチライト (Scotchlite) VS 5500、圧縮強さ約 38 MPa)

10

【0080】

射出成形をシミュレーションするために、上記実施例7～12の組成物をそれぞれ110で5分間、射出成形機の射出型中で生じるプレゲル化に相当するプレゲル化を行った。このプレゲル化後、これらの試験片は、寸法安定性を有し、非粘着性表面を有した。膨張の程度、硬化状態での密度、成形物品の圧縮強さおよび剪断強さを決定するため、上記成形体を150で38分間加熱した。上記表の試験結果から明らかなように、本発明の成形体を用いて、良好な膨張の程度および優れた圧縮および引張剪断強さが達成された。従って、これらの材料は、自動車部門の中空構造体を剛化および強化するのに非常に好適である。

【0081】

20

(実施例13～14)

以下に例示した実施例13および14の組成を有する評価すべき成分をラボラトリーニードラーで材料温度が50を超えないように、混合物が均一になるまで混合した。

【0082】

【表6】

表4

	13	14
エポキシ樹脂、液状 ¹⁾	55%	46%
グリシジルエーテル ²⁾	7%	5.8%
コア/シェル アクリレート ³⁾	10%	8.3%
物理的膨張剤 ⁴⁾	2%	1.7%
ジシアンジアミド	4%	3.3%
アミン付加物 ⁵⁾	1%	0.8%
炭酸カルシウム ⁶⁾	7%	5.8%
ガラス繊維 ⁷⁾	-	16.7%
中空ガラスビーズ ⁸⁾	14%	11.6%

30

40

【0083】

- 1) DGBAをベースとする液状エポキシ樹脂、エポキシ当量250
- 2) C₁₂ / C₁₄ アルコールのモノグリシジルエーテル、エポキシ当量314
- 3) メチルメタクリレート/ブチルメタクリレートコポリマー、Tg 95
- 4) プラスチック中空ビーズ、ピアス・アンド・スティーブンス (Pierce & Stevens) 社製「エクспанセル (Expancel) DU 140」)
- 5) エポキシドおよび3級アミノ基を用いた微粉碎硬化促進剤

50

固形エポキシ樹脂、分子量約 880、融点範囲 50 ~ 62、エポキシ当量 475

6) 沈殿した

7) 短繊維、繊維直径 17 μm、繊維長 3 mm

8) 3M社製スコッチライト (Scotchlite) VS 5500、圧縮強さ約 38 MPa

【0084】

積層体層厚さ 1.2 ~ 4 mm を有する積層体を、実施例 14 の組成物から成形し、その強度を測定した、プレゲル化条件は 90 で 5 分間であった。

【0085】

3点曲げ試験 (DIN 53293 または EP 63 準拠) に関して、試験片寸法 120 mm × 25 mm × 2.8 mm (非発泡) を有する試験片を作製し、厚さ 0.8 mm の ELO 金属シートに適用した。150 で 38 分間加熱後、剛化性能を測定し、その測定結果を以下の表 5 に示した。上記結果から明らかなように、上記プレゲル試験片は取り扱いに耐え得る強度を有した。更に、非強化 ELO シートに比較して、本発明の積層体は非常に良好な剛化性能を有した。

【0086】

【表 7】

表 5

	強度 (N)			剛化性能 ²⁾
	1 mm	2 mm	3 mm	
なし ¹⁾	40.7	83.8	88.4	2.8 倍
ポルシエ 3697 ¹⁾	64.8	153.9	330.0	4.5 倍
G+L EE 201 ¹⁾	91.7	183.0	302.7	6.3 倍

【0087】

1: ガラス繊維織物

2: 厚さ 0.8 mm の ELO 金属シートとの比較

【0088】

本発明の好ましい態様に関して特に示され、記載されているが、添付の特許請求の範囲に定義されているような本発明の意図するものおよび範囲から逸脱することなく、形や詳細部を様々に変化させてもよいことは当業者には理解されるものである。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 K 5/00

(31)優先権主張番号 60/431,228

(32)優先日 平成14年12月6日(2002.12.6)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 クサヴァー・ミュンツ

ドイツ連邦共和国デー - 6 9 1 1 7ハイデルベルク、シッフガッセ11番

(72)発明者 トーマス・レーブ

ドイツ連邦共和国デー - 7 1 1 0 6マークシュタット、ヒンデンブルクシュトラッセ15番

(72)発明者 ラジャット・ケイ・アガーワル

ドイツ連邦共和国デー - 6 9 1 5 1ネッカーゲミュント、ミヒャエル - ゲルバー - シュトラッセ49番

(72)発明者 グレゴリー・エイ・ファーガソン

アメリカ合衆国4 8 0 4 5ミシガン州ハリソン・タウンシップ、ハリソン・クリーク・コート38688番

(72)発明者 マイケル・パケット

アメリカ合衆国4 8 0 3 4ミシガン州サウスフィールド、ビルディング12、バーグ・ロード26480番、アパートメント1202

審査官 川上 智昭

(56)参考文献 特開平09 - 316169 (JP, A)

特開2000 - 239431 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L63/00, C08G59/00