

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3547404号

(P3547404)

(45) 発行日 平成16年7月28日(2004.7.28)

(24) 登録日 平成16年4月23日(2004.4.23)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C 2 5 D 13/00

C 2 5 D 13/00

3 0 7 D

B 0 5 D 7/14

B 0 5 D 7/14

L

B 0 5 D 7/24

B 0 5 D 7/24

3 0 2 U

C 0 9 D 5/00

B 0 5 D 7/24

3 0 3 J

C 0 9 D 163/00

C 0 9 D 5/00

D

請求項の数 7 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-25498 (P2001-25498)
 (22) 出願日 平成13年2月1日(2001.2.1)
 (65) 公開番号 特開2002-226995 (P2002-226995A)
 (43) 公開日 平成14年8月14日(2002.8.14)
 審査請求日 平成15年4月18日(2003.4.18)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 390008866
 サンスター技研株式会社
 大阪府高槻市明田町7番1号
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 稔
 (74) 代理人 100068526
 弁理士 田村 恭生
 (72) 発明者 鶴飼 正樹
 大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター
 技研株式会社内
 (72) 発明者 杉浦 裕
 大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター
 技研株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗布型板金補強材組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

液状エポキシ樹脂、潜在性硬化剤およびアスペクト比(L/D)5以上の無機質充填剤を含有し、かつ該無機質充填剤の含有量が20～50重量%であって、高粘度粘稠物であり、その加熱硬化後の20℃における引張り弾性率が 1.5×10^{10} dyne/cm²以上で、線膨張係数の最大値が 1.0×10^{-4} (1/℃)以下で、かつ20℃の線膨張係数との差が 5.0×10^{-5} (1/℃)以下であることを特徴とする塗布型板金補強材組成物。

【請求項2】

無機質充填剤が、アスペクト比10～20のメタ珪酸カルシウムである請求項1に記載の塗布型板金補強材組成物。

【請求項3】

自動車車体板金に、請求項1または2に記載の塗布型板金補強材組成物を塗布し、加熱硬化させてなる補強材層を設けたことを特徴とする補強板金構造体。

【請求項4】

補強材層の20℃における引張り弾性率が 1.5×10^{10} dyne/cm²以上で、線膨張係数の最大値が 1.0×10^{-4} (1/℃)以下で、かつ20℃の線膨張係数との差が 5.0×10^{-5} (1/℃)以下である請求項3に記載の補強板金構造体。

【請求項5】

自動車製造ラインにおいて、車体工程にてプレス成形した板金にまたはその組立後に、請求項1または2に記載の塗布型板金補強材組成物を加温下で塗布し、そのまま放冷固化の

状態で前処理工程および電着塗装工程を経由せしめ、該電着塗装工程の電着炉での焼付条件下で加熱硬化させて補強材層を形成することを特徴とする自動車車体板金の補強工法。

【請求項 6】

塗布型板金補強材組成物の塗布を、40～55℃の加温下でかつロボットによる自動化で行なう請求項 5 に記載の補強工法。

【請求項 7】

塗布型板金補強材組成物をスリット塗布する請求項 6 に記載の補強工法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

10

本発明は塗布型板金補強材組成物、更に詳しくは、主に自動車車体の軽量化に伴い薄厚にした板金の張り剛性や耐デント性の確保のために、あるいは衝突安定性のために、加温塗布によって適用することができ、特に特定アスペクト比（L/D）の無機質充填剤を配合したことにより、該板金の曲げ強度や剛性を向上せしめ、かつ板金に歪を生じさせない熱硬化型エポキシ樹脂系の補強材組成物、並びに該補強材組成物を用いる補強板金構造体および自動車車体板金の補強工法に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】

この種自動車車体板金の補強材として、たとえば適当寸法に裁断した熱硬化型エポキシ樹脂製シートや、該シートの上面に拘束層（ガラスクロスやアルミニウム箔等）を積層し、あるいはさらに下面側にブロッキング（粘着）防止のための離型紙を施したものが多用されている。

20

かかるシート状の補強材（現行品）は、板金の所定箇所に貼り付けられ、自動車製造ラインの塗装工程の電着炉での焼付条件下（一般に150～200℃）で加熱硬化に付され、所望の補強効果を発揮する。

【0003】

しかしながら、上記貼り付けは人的作業によるもので、その自動化は極めて困難で、生産性の低下は免れず、また上記拘束層を省略した場合、樹脂シートを所望レベルの補強効果に見合う弾性率に設計すると、硬化時の収縮により板金に歪が生じる。さらに、上記離型紙の廃棄コストも無視できない。

30

【0004】

このような状況下、生産性向上を意図してビード状や帯状に塗布、すなわち自動化が可能な、いわゆる塗布型補強材の開発が進められ、たとえば特定の可塑剤および粒径0.1～50μmのアクリル系粉末粒子を配合した熱硬化型エポキシ樹脂系組成物が知られている（特開平8-302278号公報参照）。しかし、この塗布型補強材は、塗布後、直ちに100～200℃×5～180秒の加熱処理が必要で、また、上述の如くエポキシ樹脂に可塑剤とアクリル系粉末粒子を配合し、その硬化物により補強される板金に歪の発生を抑制しうる程度に弾性率を設定したものであり、しかも、所望レベルの補強効果に見合う弾性率に設計すると、上記現行品において拘束層を省略した場合と同様な、板金の歪発生に難点があった。

40

【0005】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは、かかる塗布型補強材の問題点を解決すべきため鋭意研究を進めたところ、熱硬化型エポキシ樹脂の液状組成物に特定アスペクト比（L/D）の無機質充填剤を配合して、高粘度粘稠物とすることにより、加温下で塗布することができ、塗布後の放冷固化によって、硬化焼付までの工程中、特に耐シャワー性や化成処理液、電着液に対し飛散、溶解乃至脱落せず、また補強効果においても、板金の曲げ強度や剛性を向上せしめ、かつ硬化後も板金に歪を生じさせないことを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】

すなわち、本発明は、液状エポキシ樹脂、潜在性硬化剤およびアスペクト比（L/D）5

50

以上の無機質充填剤を含有し、かつ該無機質充填剤の含有量が20～50重量%であって、高粘度粘稠物であり、後述の如くその加熱硬化後の20℃における引張り弾性率並びに線膨張係数の最大値および該最大値と20℃値との差を特定化したことを特徴とする塗布型板金補強材組成物を提供するものである。

さらにまた、本発明は、自動車車体板金に、上記塗布型板金補強材組成物を塗布し、加熱硬化させてなる補強材層を設けたことを特徴とする補強板金構造体；および

自動車製造ラインにおいて、車体工程にてプレス成形した板金にまたはその組立後に、上記塗布型板金補強材組成物を加温下で塗布し、そのまま放冷固化の状態の前処理工程および電着塗装工程を経由せしめ、該電着塗装工程の電着炉での焼付条件下で加熱硬化させて補強材層を形成することを特徴とする自動車車体板金の補強工法

をも提供する。

【0007】

本発明で用いる液状エポキシ樹脂としては、当該分野で公知のものが使用されてよく、たとえばグリシジルエーテル型、グリシジルエステル型、グリシジリアルミン型、線状脂肪族エポキサイド型、脂環族エポキサイド型等のエポキシ樹脂；さらにこれらの変性体、たとえばゴム変性エポキシ樹脂〔ビスフェノール型エポキシ樹脂（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールADのジグリシジルエーテル、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物のジグリシジルエーテルなど）とブタジエン-アクリロニトリル（メタ）アクリル酸共重合体との反応生成物〕、ウレタン変性エポキシ樹脂〔ポリテトラメチレンエーテルグリコール（分子量500～5000）に過剰量のジイソシアネート（トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど）を反応させて得られる末端NCO含有ウレタンプレポリマーと、OH含有エポキシ樹脂（ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、脂肪族多価アルコールのジグリシジルエーテルなど）との反応生成物〕、チオコール変性エポキシ樹脂等が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用に供する。なお、本発明にあって上記“液状”とは、常温固形物を液状物と混合使用し、結果的に液状となるものをも含む概念である。

【0008】

本発明で用いる潜在性硬化剤としては、加熱により硬化作用を発揮する通常の硬化剤で、一般に80～250℃の温度範囲で活性化するものが使用されてよい。かかる硬化剤の具体例としては、ジシアンジアミド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、イミダゾール誘導体（2-n-ヘプタデシルイミダゾールなど）、イソフタル酸ジヒドラジド、N,N'-ジアルキル尿素誘導体、N,N'-ジアルキルチオ尿素誘導体、メラミン誘導体等が挙げられ、硬化条件や物性に応じて、これらの1種または2種以上の混合物を使用に供する。使用量は通常、液状エポキシ樹脂100部（重量部、以下同様）に対して1～30部の範囲で選定すればよい。

【0009】

本発明で用いる無機質充填剤としては、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化マグネシウム、マイカ、タルク、クレイ、珪酸もしくは各種珪酸塩、カーボンプラック、各種金属粉等が挙げられ、これらの中でアスペクト比（L/D）が5以上、好ましくは10～35のものを使用に供する。特に、アスペクト比10～20のメタ珪酸カルシウムが好ましい。

かかる無機質充填剤にあって、アスペクト比が5未満であると、後記比較例1に示されるように、線膨張係数の最大値と20℃の線膨張係数（20℃値）との差は 5.0×10^{-5} （1/℃）以下であるが、線膨張係数の最大値が 1.0×10^{-4} （1/℃）を上回ることになり、板金に歪が生じる傾向となる。

【0010】

本発明に係る塗布型板金補強材組成物は、上記液状エポキシ樹脂、潜在性硬化剤およびアスペクト比5以上の無機質充填剤を含有し、特にアスペクト比5以上の無機質充填剤の含有量を20～50%（重量%、以下同様）、好ましくは30～40%に設定する。該含有量が20%未満では、線膨張係数の最大値と20℃値との差が高くなり、板金に歪が生じ

10

20

30

40

50

易く、また50%を越えると、十分な補強効果が得られない結果となる。

【0011】

さらに、必要に応じてアスペクト比5未満の他の無機質充填剤あるいは有機質充填剤やゴム成分（アクリロニトリル-イソプレン共重合体ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴムなど）、導電性材料〔一般式： $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ （MeはMn, Ba, Co, Sr, Pb, Zn, Mg, Cdなどの2価金属）で示される酸化金属-酸化鉄の焼結複合体フェライトまたは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子粉末、銀、銅、パラジウム、アルミニウム、ニッケル、亜鉛などの金属粉、酸化ルテニウム、酸化ビスマス、酸化イリジウムなどの酸化金属粉、カーボンブラック粉、グラファイト粉、銀コートガラス粉等〕を適量添加してもよい。

10

かかる成分で構成される塗布型板金補強材組成物は、常温にて高粘度粘稠状を呈するが、具体的には、ブルックフィールド粘度計（20℃、ローターNo. 7、10rpm）にて700～1200Pa・sの粘度を有し、通常、35～60℃（好ましくは40～55℃）の加温下で塗布することができる。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の塗布型板金補強材組成物（本発明組成物）を用いる自動車車体板金の補強工法について、詳述する。

適用される板金としては、SPC鋼板、電気亜鉛メッキ鋼板、熔融亜鉛メッキ鋼板、有機系表面処理鋼板、合金化亜鉛メッキ鋼板、亜鉛-ニッケル合金メッキ鋼板、錫-鉛メッキ鋼板、カチオン系電着塗装鋼板、アルミニウム板、マグネシウム板などが包含され、その種類に制限はない。

20

【0013】

本発明の補強工法は、自動車製造ライン〔車体工程→前処理工程（湯洗脱脂→水洗→化成処理）→電着塗装工程（水洗→電着塗装→水洗→電着炉焼付）→各種塗装作業工程（艀装工程）〕において、以下の手順に従って実施しうる。

まず、車体工程にてプレス成形した板金（およびその組立後も含む）の所定箇所へ、加温装置付き材料ポンプ（材料を35～60℃に加温）から温調配管（35～60℃）を介して本発明組成物を供給し、ここで、好ましくはロボットによりビード状（もしくは帯状）に自動塗布する。この場合、所定箇所全面に塗布する必要はなく、一定間隔のスリット塗布を行ってもよい（コスト面で有利である）。

30

また、塗布厚はシート状現行品の規格値である1.5mm厚（硬化後の厚み）に統一してもよく、あるいはたとえば1.8mm厚もしくはそれ以上またはそれ以下の任意の厚みに設定されてよい。塗布後、そのまま放冷固化させる。

【0014】

次に、上記前処理工程および電着塗装工程を経由せしめ（この場合、特に耐シャワー性や化成処理液、電着液に対し飛散、溶解乃至脱落せず）、該電着塗装工程の電着炉での焼付条件下（一般に140～220℃×10～60分）で加熱硬化させて補強材層を形成する。

このようにして、自動車車体板金に補強材層を設けて成る補強板金構造体を得られる。なお、補強材層は20℃における引張り弾性率が $1.5 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$ 以上に、線膨張係数の最大値が $1.0 \times 10^{-4} \text{ (1/℃)}$ 以下で、かつ20℃値との差〔最大値-20℃値〕が $5.0 \times 10^{-5} \text{ (1/℃)}$ 以下に設定されている。

40

【0015】

【実施例】

次に実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

実施例1および比較例1, 2

（1）塗布型板金補強材組成物の調製

下記表1に示す部数の各成分を用い、以下の手順に従って調製する。

まず、ビスフェノールA型エポキシ樹脂およびポリエーテルポリオールグリシジルエーテ

50

ルと、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム（NBRゴム）（アクリロニトリル含有量33.5%、ムーニー粘度78）を強力ニーダー中で混合し、これに潜在性硬化剤としてジシアンジアミドおよびジクロロフェニルジメチルウレア、表面処理炭酸カルシウム、酸化カルシウム（脱水剤）を加え、さらにアスペクト比13のメタ珪酸カルシウム（実施例1）、アスペクト比3のメタ珪酸カルシウム（比較例1）またはアスペクト比3の炭酸カルシウム（比較例2）を配合し、真空脱泡を行なう。

【0016】

【表1】

	実施例1	比較例	
		1	2
ビスフェノールA型エポキシ樹脂	29	29	29
ポリエーテルポリオールジグリシジルエーテル	17	17	17
NBRゴム	5	5	5
ジシアンジアミド	3	3	3
ジクロロフェニルジメチルウレア	1	1	1
表面処理炭酸カルシウム	8	8	8
酸化カルシウム	1	1	1
メタ珪酸カルシウム （アスペクト比13）	36	—	—
（ 〃 3）	—	36	—
炭酸カルシウム	—	—	36
計	100	100	100

【0017】

（2）性能試験

下記項目の測定試験を行い、結果を下記表2および場合によって図1、2に示す。

i）粘度測定

試験材料を20℃に温調後、ブルックフィールド回転粘度計（ローターNo. 7、10rpm）にて粘度（Pa・s）を測定する。

ii）線膨張係数の測定

試験材料を強制循環式オープンにて160℃×30分の条件で硬化させた後、所定寸法のサンプル（直径5mm×高さ20mmの円柱）とし、TMA分析装置にて線膨張係数（1/℃）を測定する。最大値と20℃値、およびその差を表2に、また測定温度による変化値を図1に示す。

【0018】

iii）引張り弾性率の測定

試験材料を強制循環式オープンにて160℃×30分の条件で硬化させた後、動的粘弾性装置にて測定し、20℃の引張り弾性率（dyne/cm²）を求める。

i v) 曲げ強度

試験材料をSPC鋼板(25×200×0.6mm)に厚み1.5mmで塗布し、強制循環式オープンにて160℃×30分の条件で硬化させて試験体を得る。この試験体の3点曲げ試験を、JIS K 6911で制定する曲げ強さ試験装置にて、支点間距離100mm、荷重速度5mm/分の条件で行い、各変位時の荷重(N/25mm)を求める。結果を図2に示し[SPC鋼板自体(ブランク)の結果も併記する]、特に2mm変位時の値を表2に明記する。

【0019】

v) そり量

試験材料をSPC鋼板(25×200×0.6mm)に厚み1.5mmで塗布し、強制循環式オープンにて160℃×30分の条件で硬化させて試験体を得る。この試験体の片側に1kg・fの重りを載せ、反対側のそり高さ(mm)を求める。

【0020】

【表2】

	実施例1	比較例	
		1	2
i) 粘度(Pa・s)	920	880	770
ii) 線膨張係数(1/℃)			
最大値	6.3×10^{-5}	1.21×10^{-4}	1.59×10^{-4}
20℃値	3.1×10^{-5}	7.27×10^{-5}	1.08×10^{-4}
その差	3.2×10^{-5}	4.83×10^{-5}	5.1×10^{-5}
iii) 引張り弾性率(dyne/cm ²)	2.11×10^{10}	2.03×10^{10}	1.95×10^{10}
iv) 曲げ強度 (N/25mm、2mm 変位)	34.8	33	30.6
v) そり量 (mm)	1 以下	10	35

【0021】

【発明の効果】

表2の結果から、本発明の実施例1は20℃粘度が非常に高く、常温では流動性がなく、そして塗布後焼付硬化に付されるまでの間、前処理工程や電着塗装工程でのシャワーや化成処理液、電着液に対して十分耐えうることが認められる。一方、線膨張係数の最大値と20℃値の差(線膨張係数差)は、板金に塗布した材料の硬化収縮、並びに焼付温度から冷却温度における板金と材料の熱膨張差によって生じる板金の歪易さを示すバロメーターであるが、実施例1ではその線膨張係数差が非常に低く、歪の少ないことが予想される。なお、歪の有無の確認試験としてそり量(mm)を測定したが、このそり量は、板金と塗布した材料の線膨張係数差から生じ、そり量が多い材料ほど、板金に歪を生じ易く、従って、このそり量が極めて低い実施例1は、板金への歪の影響のないことが認められる。引張り弾性率も、補強効果を示すファクターであるが、実際の強度試験を行った結果が曲げ強度である。この点、曲げ強度の高い実施例1が補強効果に優れることは明らかである。

なお、この曲げ強度に関して、従来の技術として引用した特開平8-302278号公報

に記載の補強材組成物ではその実施例 1～8 に 10.9～13.6 の曲げ強度が示されているが、本発明の実施例 1 ではそのほぼ 2 倍以上に達している。

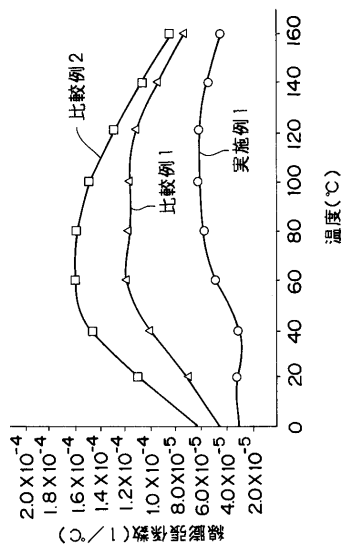
このように本発明は、高い弾性率を保持しながら、相反する線膨張係数差を低くすることにより、実用的な板金補強性と板金歪防止性の両立を果たすことが認められる。

【図面の簡単な説明】

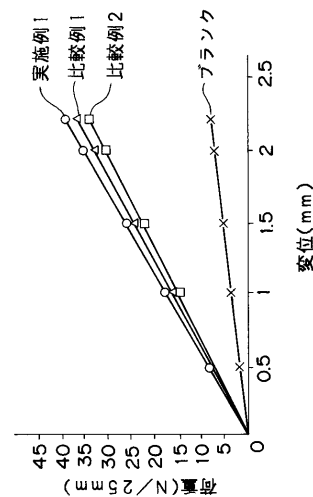
【図 1】実施例 1 および比較例 1，2 の試験材料の線膨張係数の測定結果を示すグラフである。

【図 2】実施例 1 および比較例 1，2（およびブランク）の試験材料の曲げ強度試験結果を示すグラフである。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

C 0 9 D 163/00

(72)発明者 宮本 睦久

大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社内

審査官 鈴木 正紀

(56)参考文献 特開平06-172617 (JP, A)

特開平08-302278 (JP, A)

特開平06-172617 (JP, A)

特開平08-302278 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C25D 13/00 307

B05D 7/14

B05D 7/24 302

B05D 7/24 303

C09D 5/00

C09D163/00