

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5390505号
(P5390505)

(45) 発行日 平成26年1月15日 (2014. 1. 15)

(24) 登録日 平成25年10月18日 (2013. 10. 18)

(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 |
| C O 9 J 151/04 | (2006. 01) | C O 9 J 151/04 |
| C O 9 J 5/00 | (2006. 01) | C O 9 J 5/00 |
| C O 9 J 121/00 | (2006. 01) | C O 9 J 121/00 |

請求項の数 3 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-503168 (P2010-503168)
 (86) (22) 出願日 平成20年4月9日 (2008. 4. 9)
 (65) 公表番号 特表2010-523800 (P2010-523800A)
 (43) 公表日 平成22年7月15日 (2010. 7. 15)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/059696
 (87) 国際公開番号 W02008/127923
 (87) 国際公開日 平成20年10月23日 (2008. 10. 23)
 審査請求日 平成23年4月5日 (2011. 4. 5)
 (31) 優先権主張番号 60/922, 877
 (32) 優先日 平成19年4月11日 (2007. 4. 11)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 502141050
 ダウ グローバル テクノロジーズ エル
 エルシー
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
 , ミッドランド, ダウ センター 204
 O
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100095360
 弁理士 片山 英二
 (74) 代理人 100120134
 弁理士 大森 規雄
 (74) 代理人 100104282
 弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性構造用エポキシ樹脂

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) 1つ又はそれ以上のゴム変性エポキシ樹脂であって、前記ゴムの少なくとも一部が
 - 40 以下のガラス転移温度を有する樹脂と；

B) 1つ又はそれ以上のビスフェノール化合物とを含み、

成分 B) を、成分 A) のすべて又は一部と予備反応させて、改質ゴム変性エポキシ樹脂
 を形成することができ、5 ~ 30 重量%の成分 A) を含有する一液型構造用接着剤であっ
 て、

C) キャップ又はブロックされたイソシアネート基、アミノ基、ヒドロキシル基又はチ
 オール基を有する液体又は低融点エラストマー材料である反応性強化剤と；

D) 1つ又はそれ以上のエポキシ硬化剤とをさらに含み；

80 以上の温度で硬化可能である、一液型構造用接着剤。

【請求項 2】

前記ゴム変性エポキシ樹脂中の前記ゴム 100 重量部当たり 5 ~ 25 重量部の前記ビス
 フェノール化合物を前記ゴム変性エポキシ樹脂と予備反応させ、少なくとも 8 重量%の成
 分 C) を含有する、請求項 1 に記載の構造用接着剤。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の構造用接着剤を 2 つの金属の表面の間に適用するステップと
 、前記構造用接着剤を硬化させて前記 2 つの金属の間に接着接合を形成するステップとを
 含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2007年4月11日に出願された米国仮特許出願第60/922,877号明細書の優先権を主張する。

【0002】

本発明はエポキシ樹脂系接着剤に関する。

【背景技術】

【0003】

エポキシ樹脂系接着剤は、様々な種類の基材を互いに接合(bond)するために使用される。自動車産業では、エポキシ樹脂系接着剤は特定の部品を互いに接合するために使用される。構造用接着剤(structural adhesives)は、自動車のフレーム及び他の構造の金属間接合への使用がますます増加している。接着接合によって、フレームを構成するのに必要となる溶接数を減少させることができ、そのためこれらの接着剤を使用することで組立費を削減することができる。

10

【0004】

これらの用途の構造用接着剤は、非常に厳格な性能要件に従わなければならない。これらは、自動車フレーム構造中に一般に使用される金属、最も一般的には冷間圧延鋼(CRS)、様々な種類の亜鉛めっき金属、及び場合によりアルミニウムに対して十分に接着する必要がある。これらの基材材料のいずれも、1つ又はそれ以上のコーティング材料、例えば「Eコート」と一般に呼ばれている陽イオン沈着(cationically deposited)プライマー材料でコーティングすることができる。この接着剤は、衝突時に受けることがある衝撃力に対して耐久性があるべきである。この種の接着剤は、「衝突耐久性接着剤(crash durable adhesives)」、又は「CDA」と呼ばれる場合がある。さらに、この接着剤は、最低-40及び最高80となり得る温度範囲にわたって基材との良好な接合性及び良好な耐衝撃性を維持する必要がある。

20

【0005】

種々のゴム及び強化剤を使用することで、接着剤組成物に衝撃特性が付与される。ゴムは典型的には、ジエンモノマーの液体ポリマー又はコポリマー、例えば特許文献1及び特許文献2に記載される種類のブタジエン-アクリロニトリルコポリマーである。一般に使用される強化剤の1つは、特許文献3に記載されるキャップされたポリウレタン及び/又はポリ尿素である。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第6,586,089号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2005/0070634号明細書

【特許文献3】米国特許第5,278,257号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0007】

自動車組立プロセス中、フレームは典型的には互いに接合及び溶接され、次に1つ又はそれ以上のコーティングステップが行われる。自動車のコーティングは、コーティングを硬化させてハード仕上げを形成するために焼き付けられることが多い。この焼き付け温度は、140から200を超えるまでの範囲となり得る。これらの温度への曝露によって、特にこれらの温度への曝露時間が長い場合には、衝撃特性及び接着性の低下が起こり得ることが分かっている。このことは、低温においてより明らかとなる傾向にある。種々の金属(例えば冷間圧延鋼及び種々の亜鉛めっき金属基材)に対して広い温度にわたって良好に接合し、高温への曝露に対してより耐久性がある構造用接着剤が提供されることが望まれている。

50

【 0 0 0 8 】

これらの構造用接着剤の別の望ましい特性は、破壊形態である。凝集破壊（すなわち、接着剤 - 基材界面における破壊又は基材の層間剥離による破壊ではなく接着剤層内部の破壊）が好ましい破壊形態である。多くの場合、望ましい破壊形態を付与する手段によって、耐衝撃性が低下する傾向がある。金属、例えば C R S、亜鉛めっき金属、及びアルミニウムに接合した場合に主として凝集破壊を起こし、特に低温において良好な衝撃特性を有する接着剤が提供されることが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明は、

10

A) 1つ又はそれ以上のゴム変性エポキシ樹脂 (rubber-modified epoxy resins) であって、ゴムの少なくとも一部が - 40 以下のガラス転移温度を有する樹脂と；

B) 1つ又はそれ以上のビスフェノール化合物とを含み、成分 B) を、成分 A) のすべて又は一部と予備反応させて、改質 (advanced) ゴム変性エポキシ樹脂を形成することができる一液型構造用接着剤 (one-component structural adhesive) であって、

C) 反応性強化剤と；

D) 1つ又はそれ以上のエポキシ硬化剤とをさらに含み；

80 以上の温度で硬化可能である、一液型構造用接着剤に関する。

【 0 0 1 0 】

20

本発明の構造用接着剤は硬化させると、高温に対して驚くほど耐久性となる。ビスフェノール化合物は、構造用接着剤組成物中に溶解させたり、組成物中に微粒子の形態で分散させたりすることができる。或いは、ビスフェノール化合物をゴム変性エポキシ樹脂のすべて又は一部と予備反応させて改質材料を形成することができ、これを構造用接着剤組成物中の一成分として使用することができる。いずれの場合も、硬化した構造用接着剤は、高温への曝露後の接着剤の接合特性の低下に関してより耐久性となる。これらの利点は、接着剤の低温特性において特に見られ、構造用接着剤を高温条件に曝露した後でも十分に維持される。

【 0 0 1 1 】

本発明は、一液型構造用接着剤であって、

30

A) 1つ又はそれ以上のゴム変性エポキシ樹脂であって、ゴムの少なくとも一部が - 40 以下のガラス転移温度を有する樹脂と；

B) 1つ又はそれ以上の反応性強化剤と；

C) 構造用接着剤の 1 ~ 5 重量 % の、最大 200 ミクロンの平均粒度及び最大 0.2 g / cc の密度を有する発泡マイクロバルーン (expanded microballoons) と；

D) 1つ又はそれ以上のエポキシ硬化剤とを含み；

80 以上の温度で硬化可能である、一液型構造用接着剤にも関する。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

発泡マイクロバルーンが存在することで、種々の基材、例えば C R S 及び亜鉛めっき金属に接合する場合に、硬化した接着剤が凝集破壊を起こしやすくなる。発泡マイクロバルーンは、接着性及び衝撃特性に対する悪影響が他の粒子状フィラーの場合よりも少ない傾向がある。

40

【 0 0 1 3 】

本発明の構造用接着剤は、少なくとも 1 つのゴム変性エポキシ樹脂を含む。好ましくは、ゴム変性エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂と、エポキシド反応性基、例えばアミノ基又は好ましくはカルボキシ基を有する少なくとも 1 つの液体ゴムとのエポキシ末端付加体 (epoxy-terminated adduct) である。このゴムの少なくとも一部は、- 40 以下、好ましくは - 50 以下のガラス転移温度 (T_g) を有する。好ましくは、それぞれのゴム (2 つ以上が使用される場合) が - 25 以下のガラス転移温度を有する。ゴムの T_g は -

50

100 以下になってもよい。

【0014】

ゴムは、好ましくは共役ジエンのホモポリマー、又は共役ジエンのコポリマー、特にジエン/ニトリルコポリマーである。共役ジエンゴムは好ましくはブタジエン又はイソプレンであり、ブタジエンが特に好ましい。好ましいニトリルモノマーはアクリロニトリルである。好ましいコポリマーはブタジエン-アクリロニトリルコポリマーである。ゴムは好ましくは、凝集体中に、30重量%以下の重合した不飽和ニトリルモノマー、好ましくは約26重量%以下の重合したニトリルモノマーを含有する。

【0015】

ゴムは好ましくは、平均で約1.5個、より好ましくは約1.8個から、約2.5個まで、より好ましくは約2.2個までのエポキシド反応性末端基を1分子当たり有する。カルボキシル末端ゴムが好ましい。ゴムの分子量(M_n)は、好適には約2000~約6000、より好ましくは約3000~約5000である。

【0016】

好適なカルボキシル官能性ブタジエン(carboxy-functional butadiene)及びブタジエン/アクリロニトリルゴムは、ノベオン(Noveon)より商品名ハイカー(Hycar)(登録商標)2000X162カルボキシル末端ブタジエンホモポリマー、並びにハイカー(登録商標)1300X31 ハイカー(登録商標)1300X8、ハイカー(登録商標)1300X13、ハイカー(登録商標)1300X9及びハイカー(登録商標)1300X18カルボキシル末端ブタジエン/アクリロニトリルコポリマーが市販されている。好適なアミン末端ブタジエン/アクリロニトリルコポリマーは商品名ハイカー(登録商標)1300X21で販売されている。

【0017】

上記ゴムを過剰のエポキシ樹脂と反応することによって、エポキシ末端付加体(epoxy-terminated adduct)が形成される。ゴム上のすべてのエポキシド反応性基を反応させるため、および著しく進展した付加体が高分子量種を形成しないように結果として得られる付加体上にフリーのエポキシド基を生じさせるために十分なエポキシ樹脂が供給される。ゴム上の1当量のエポキシ反応性基当たり、少なくとも2当量のエポキシ樹脂となる比率が好ましい。より好ましくは、結果として得られる生成物が、付加体とある程度の遊離のエポキシ樹脂化合物との混合物となるのに十分なエポキシ樹脂化合物が使用される。典型的には、付加体を形成するために、ゴムと過剰のエポキシ樹脂とが重合触媒とともに混合され、約100~約250の温度に加熱される。ゴムとエポキシ樹脂との間の反応を行うために有用な触媒としては、後述のものが挙げられる。ゴム変性エポキシ樹脂の形成に好ましい触媒としては、フェニルジメチル尿素及びトリフェニルホスフィンが挙げられる。

【0018】

ゴム変性エポキシ樹脂の製造には多種多様のエポキシ樹脂、例えば後述のいずれかを使用することができる。好ましいエポキシ樹脂は、ビスフェノール、例えばビスフェノールA又はビスフェノールFの液体又は固体のグリシジルエーテルである。所望ならば、難燃性を付与するためにハロゲン化、特に、臭素化樹脂を使用することができる。液体エポキシ樹脂(例えばDER 330及びDEE 331樹脂、これらはビスフェノールAのジグリシジルエーテルであり、The Dow Chemical Companyより入手可能である)は取り扱いが容易であるため特に好ましい。

【0019】

ゴム変性エポキシ樹脂は、好ましくは構造用接着剤の少なくとも約4重量%、より好ましくは少なくとも約5重量%を構成する。ゴム変性エポキシ樹脂は、構造用接着剤の最大約30重量%、より好ましくは最大約20重量%、さらにより好ましくは最大約15重量%を構成することができる。

【0020】

ビスフェノール成分は、1分子当たり2つ以上、好ましくは2つのフェノール性ヒドロ

10

20

30

40

50

キシル基を有するあらゆる化合物である。ビスフェノール成分は好ましくは500以下、好ましくは300以下の分子量を有する。好適なビスフェノール化合物の例としては、例えば、レソルシノール、カテコール、ヒドロキノン、ビスフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールAP(1,1-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)-1-フェニルエタン)、ビスフェノールF、ビスフェノールK、テトラメチルピフェノールなどが挙げられる。

【0021】

ビスフェノール成分は、構造用接着剤組成物中に溶解させたり、微粒子の形態で存在したりすることができる。好ましくは、ビスフェノール成分を1つ又はそれ以上のゴム変性エポキシ樹脂と予備反応させることで、樹脂をある程度改質させる。本発明のある実施形態では、ゴム変性エポキシ樹脂の混合物が使用される。このような場合、通常は、1つのみのゴム変性エポキシ樹脂を改質する必要があるが、あらゆる数のゴム変性エポキシ樹脂(又はそれらすべて)をこの方法で改質することができる。ある実施形態では、ゴム変性エポキシ樹脂の混合物は、 -40 を超える T_g を有するゴムと、 -40 以下の T_g を有する別のゴムとから調製される少なくとも1つの成分を含む。このような場合、いずれか又は両方のゴム変性エポキシ樹脂を改質することができる。

10

【0022】

ビスフェノール成分は、好ましくは、ゴム変性エポキシ樹脂中のゴム成分100重量部当たり約3~約35重量部の量で使用される。好ましい量の1つは、ゴム変性エポキシ樹脂のゴム成分100重量部当たり約5~約25重量部である。ビスフェノール成分が直接構造用接着剤中に加えられる場合、この成分は、通常、接着剤の0.25~2重量%、特に0.4~1.5重量%を構成する。

20

【0023】

反応性強化剤は、キャップ又はブロックされたイソシアネート基、アミノ基、ヒドロキシ基、又はチオール基を有する液体又は低融点エラストマー材料である。この材料は、構造用接着剤の反応性成分の残りの中に可溶性又は分散性であるべきである。イソシアネート基は、例えば、フェノール系化合物、アミノフェノール系化合物、第1級又は第2級脂肪族又は脂環式のアミン、ベンジルアルコール、芳香族アミン、ベンジルアミン、或いはチオール化合物でキャップ又はブロックすることができる。ヒドロキシ基及びチオール基は、例えば、イソシアネート化合物、環状カーボネート又はウレタン、芳香族ヒドロキシカルボン酸、或いは芳香族アミノカルボン酸でキャップ又はブロックすることができる。アミノ基は、例えば、イソシアネート化合物、又は無水物、例えばイサト酸無水物でキャップすることができる。いずれの場合も、キャップ又はブロックする基は、官能基、例えばフェノール、芳香族アミノ、 $-OCN$ 、エポキシド、又は類似の基を含有することができるが、キャップ又はブロックする基がこのような基を有さない場合もある。これらの種類の強化剤及びそれらの調製方法は、例えば、米国特許第5,202,390号明細書、米国特許第5,278,257号明細書、国際公開第2005/118734号パンフレット、米国特許出願公開第2005/0070634号明細書、米国特許出願公開第2005/0209401号明細書、及び米国特許出願公開第2006/0276601号明細書に記載されている。反応性強化剤のエラストマー部分は、好都合にはポリエーテル、ポリアミン、又はポリエステルセグメントを含む。ポリエーテル、ポリアミン、又はポリエステルのセグメントは、ポリウレタン及び/又はポリ尿素の主鎖の一部を形成することができる。

30

40

【0024】

反応性強化剤は、好ましくは45 において1000Pa·s以下、より好ましくは約800Pa·s以下の粘度を有する。好ましくは、強化剤の重量平均分子量は約8,000以上、より好ましくは約10,000以上である。好ましくは、強化剤の重量平均分子量は、約70,000以下、より好ましくは約40,000以下である。本明細書で使用される分子量はGPC分析により求められる。

【0025】

50

反応性強化剤は、好ましくは1分子当たり平均で6個以下のブロック又はキャップされた末端基を有する。好ましくはこのような基の平均数は、1分子当たり少なくとも1個、より好ましくは少なくとも2個、最大約4個である。

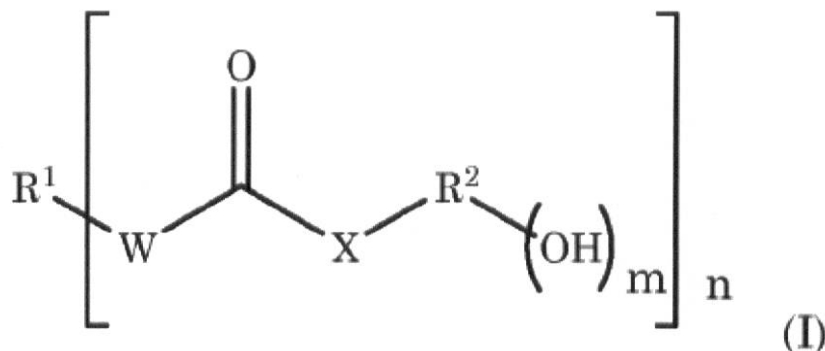
【0026】

強化剤は、好ましくは架橋していないか弱く架橋しているかであり、好ましくは約2以下、好ましくは約1以下の架橋密度を有する。架橋密度は、ポリマー鎖間の連結数である。

【0027】

強化剤の好ましい種類の1つとして、式I、

【化1】

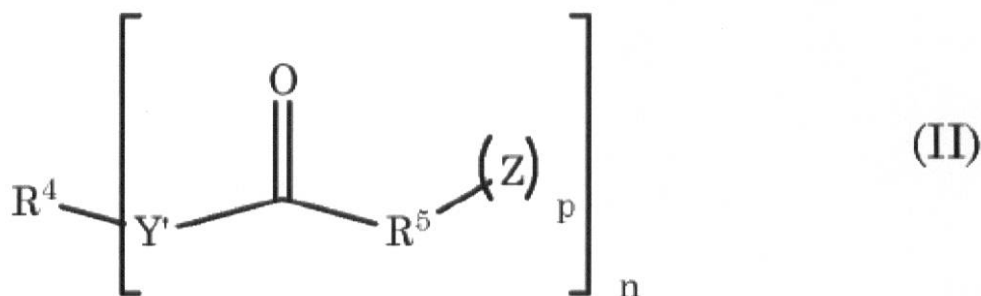


(上式中、mは1又は2であり、nは2～6であり、R¹は、末端のイソシアネート基、アミノ基、又はヒドロキシル基が除去された後のエラストマープレポリマーのn個の基であり、このエラストマープレポリマーは、エポキシ樹脂に対して可溶性又は分散性であり、W及びXは独立に、-O-又は-NR³-であり、W及びXの少なくとも1つが-NR³-であり、R²は、Xが-O-の場合はフェノール性ヒドロキシル基が除去された後、Xが-NR³-の場合にはアミノ基が除去された後のポリフェノール又はアミノフェノールのm+1個の基であり、R³は、水素、C₁～C₆アルキル、又はフェニルである)に対応する強化剤が挙げられる。このような強化剤は、欧州特許出願公開第0 3 0 8 6 6 4号明細書(5ページ14行から13ページ24行)、及び米国特許第5, 2 7 8, 2 5 7号明細書(2欄14～33行及び4欄19行、及び16欄18行)により詳細に記載されており、これらの開示が参照により本明細書に組み込まれる。

【0028】

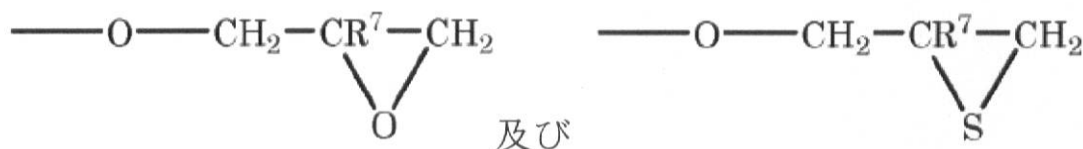
別の好適な強化剤は式II、

【化2】



(上式中、pは1又は2であり、nは2～6であり、Y'は、-O-、-S-、又は-NR⁶-であり、Zは、-OH、-NHR⁶、-OCN、

【化 3】



からなる群より選択される基であり、 R^4 は、ヒドロキシル末端、メルカプト末端、又はアミノ末端のポリエーテルプレポリマーの残基、或いはヒドロキシル末端、メルカプト末端、又はアミノ末端のプレポリマーセグメント化ポリエステル、ポリチオエステル、又はポリアミドの残基であり、 R^5 は、芳香環に直接結合した基Zを有する炭素環式芳香族又は芳香脂肪族の $p+1$ 価の基であり、 R^6 は、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、又はフェニルであり、 R^7 は、メチル又は水素である) に対応する。式 I I に対応する強化剤は、欧州特許出願公開第 0 3 5 3 1 9 0 号明細書 (3 ページ 5 1 行から 6 ページ 6 2 行) 及び米国特許第 5, 2 0 2, 3 9 0 号明細書 (1 欄 5 9 行から 2 欄 1 6 行及び 3 欄 6 0 行から 9 欄 2 1 行) により詳細に記載されており、これらの開示が参照により本明細書に組み込まれる。

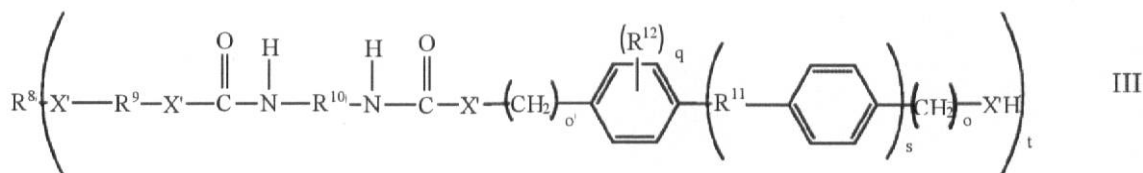
10

【 0 0 2 9 】

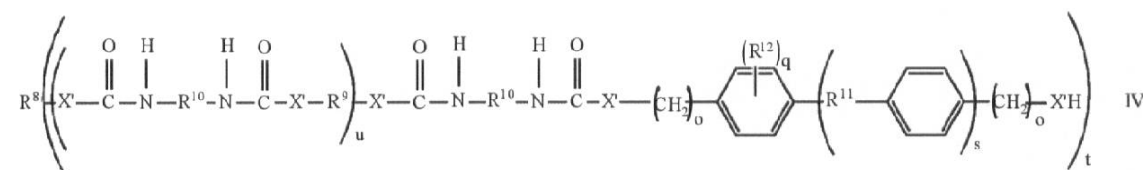
さらに別の好適な反応性強化剤は、式 I I I 及び / 又は式 I V

【化 4】

20



【化 5】



30

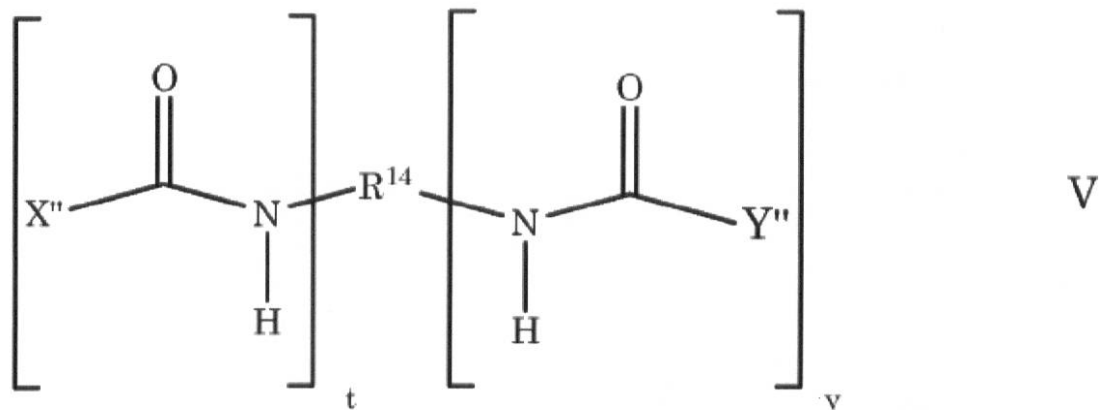
(上式中、 R^8 は出現ごとに独立に C_{2-20} 価アルキル部分であり； R^9 は出現ごとに独立にポリエーテル鎖であり； R^{10} は出現ごとに独立にアルキレン、シクロアルキレン或いは混合アルキレン及びシクロアルキレン部分であり、場合により 1 つ又はそれ以上の酸素又は硫黄原子を含有し； R^{11} は、直接結合、或いはアルキレン、カルボニル、酸素、カルボキシルオキシ、又はアミド部分であり； R^{12} は出現ごとに独立にアルキル、アルケニル、アルコキシ、アリーールオキシ、又はアリーールオキシ部分であり、但し $s = 1$ の場合 $q = 0$ であり； X' は O 又は $-NR^{13}$ であり、但し s が 1 の場合には X' は O であり； s が 0 の場合には少なくとも 1 つの出現において X' が O であり； R^{13} は出現ごとに独立に水素又はアルキルであり； t は出現ごとに独立に約 1 ~ 約 6 の数であり； u は出現ごとに独立に 1 以上の数であり； o は出現ごとに独立に、 s が 0 の場合には 0 又は 1 であり、 s が 1 の場合には 0 であり； s は出現ごとに独立に 0 又は 1 であり； q は出現ごとに独立に 0 ~ 1 の数である) に対応する。

40

【 0 0 3 0 】

反応性強化剤のさらに別の有用な種類は式 V、

【化 6】



10

(上式中、 R^{14} は、エラストマープレポリマー残基であり、前記残基は、 $t + v = 2 \sim 6$ の価数を有し、 $t = 1 \sim 6$ 及び $v = 0 \sim 5$ であり、 X'' は、第1級の脂肪族、脂環式、複素環式芳香族、及び/又は芳香脂肪族のアミン、及び/又は第2級の脂肪族、脂環式、芳香族、複素環式芳香族、及び/又は芳香脂肪族のアミン、チオール、及び/又はアルキルアミドの残基であり、 Y'' はフェノール及び/又はポリフェノールの残基である)に対応する。

20

【0031】

好ましい反応性強化剤は、ポリエーテルポリオールと脂肪族ポリイソシアネートとから形成され、その末端イソシアネート基がフェノール、アミノフェノール、ポリフェノール、又はアリルフェノール、例えば o, o' -ジアリルビスフェノールAでブロックされているイソシアネート末端プレポリマーである。

【0032】

反応性強化剤は、動荷重下で反応性強化剤を含有する接着剤組成物の性能を改善するのに十分な量で存在する。好ましくは、反応性強化剤は、構造用接着剤の少なくとも約5重量%、好ましくは少なくとも約8重量%、最も好ましくは少なくとも約12重量%を構成する。好ましくは、反応性強化剤は、構造用接着剤の最大約40重量%、好ましくは最大約30重量%、より好ましくは最大約25重量%を構成する。

30

【0033】

本発明の構造用接着剤は硬化剤をさらに含有する。接着剤が、80℃、好ましくは少なくとも100℃以上の温度に加熱した場合に硬化するが、室温(約22℃)及び最高少なくとも50℃の温度では硬化するとしても非常にゆっくりと硬化するような、あらゆる触媒とともに硬化剤が選択される。好適なこのような硬化剤としては、三塩化ホウ素/アミン及び三フッ化ホウ素/アミン錯体、ジシアンジアミド、メラミン、ジアリルメラミン、グアナミン類、例えばアセトグアナミン及びベンゾグアナミン、アミノトリアゾール類、例えば3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、ヒドラジド類、例えばアジピン酸ジヒドラジド、ステアリン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、セミカルバジド、シアノアセトアミド、並びに芳香族ポリアミン類、例えばジアミノジフェニルスルホンが挙げられる。ジシアンジアミド、イソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、及び4,4'-ジアミノジフェニルスルホンの使用が特に好ましい。

40

【0034】

硬化剤は、組成物の硬化に十分な量で使用される。硬化剤は、好適には構造用接着剤の少なくとも約1.5重量%、より好ましくは少なくとも約2.5重量%を構成する。硬化剤は、好ましくは接着剤組成物の最大約15重量%、より好ましくは最大約10重量%、最も好ましくは約6重量%を構成する。

【0035】

本発明の構造用接着剤は、ほとんどの場合、接着剤の硬化のための触媒を含有する。特

50

に好ましいエポキシ触媒は、尿素類、例えば p - クロロフェニル - N , N - ジメチル尿素 (モヌロン (Monuron))、3 - フェニル - 1 , 1 - ジメチル尿素 (フェヌロン (Phenuron))、3 , 4 - ジクロロフェニル - N , N - ジメチル尿素 (ジウロン (Diuron))、N - (3 - クロロ - 4 - メチルフェニル) - N ' , N ' - ジメチル尿素 (クロルトロン (Chlortoluron))、tert - アクリル - 又はアルキレンアミン類、例えばベンジルジメチルアミン、2 , 4 , 6 - トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール、ピペリジン又はその誘導体、イミダゾール誘導体、一般には C₁ ~ C₁₂ アルキレンイミダゾール又は N - アリールイミダゾール類、例えば 2 - エチル - 2 - メチルイミダゾール、又は N - ブチルイミダゾール、6 - カプロラクタムであり、好ましい触媒の 1 つは、ポリ (p - ビニルフェノール) マトリックス中で一体となった 2 , 4 , 6 - トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール (欧州特許出願公開第 0 1 9 7 8 9 2 号明細書に記載されている) である。触媒は、高温に曝露したときのみ活性化するように、カプセル化したり他の方法で潜在型にしたりすることができる。好ましくは、触媒は接着剤組成物中に、構造用接着剤の少なくとも約 0 . 1 重量 %、最も好ましくは約 0 . 2 重量 % の量で存在する。好ましくは、エポキシ硬化触媒は、構造用接着剤の最大約 2 重量 %、より好ましくは最大約 1 . 0 重量 %、最も好ましくは約 0 . 7 重量 % の量で存在する。

【 0 0 3 6 】

本発明の構造用接着剤は、種々の任意構成材を含有することができる。これらの中では、フィラー、レオロジー調整剤、又は顔料が挙げられ、1 つ又はそれ以上の追加のエポキシ樹脂及びコア - シェルゴムが特に好ましい。

【 0 0 3 7 】

フィラー、レオロジー調整剤、及び / 又は顔料が構造用接着剤中に好ましくは存在する。これらは、数種類の機能、例えば (1) 接着剤のレオロジーを希望どおりに調整する、(2) 全体のコストを削減する、(3) 接着剤から又は接着剤が適用される基材から水分又は油を吸収する、及び / 又は (4) 接着破壊よりも凝集破壊を促進するなどの機能を果たすことができる。これらの材料の例としては、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、タルク、コールドタル、カーボンブラック、ピチューメン、織物繊維、ガラス粒子又は繊維、アスベスト繊維、ホウ素繊維、炭素繊維、無機シリケート、マイカ、粉末石英、水和酸化アルミニウム、ベントナイト、ウォラストナイト、カオリン、ヒュームドシリカ、シリカエアロゲル、或いは金属粉末、例えばアルミニウム粉末又は鉄粉末が挙げられる。これらの中では、望ましい凝集破壊形態を促進することが多いため、単独又は一部の組み合わせでの炭酸カルシウム、タルク、酸化カルシウム、ヒュームドシリカ及びウォラストナイトが好ましい。

【 0 0 3 8 】

特に関心の高いフィラーは、最大 2 0 0 ミクロンの平均粒度及び最大 0 . 2 g / c c の密度を有するマイクロバルーンである。粒度は好ましくは約 2 5 ~ 1 5 0 ミクロンであり、密度は好ましくは約 0 . 0 5 ~ 約 0 . 1 5 g / c c である。好適となる発泡マイクロバルーンとしては、デュアライト・コーポレーション (Dualite Corporation) より商品名デュアライト (Dualite) (商標) で市販されているもの、ドイツのハンブルク (Hamburg) のレーマン・アンド・フォス (Lehmann & Voss) より市販されるものが挙げられる。好適なポリマーマイクロバルーンの具体例としては、デュアライト (商標) E 0 6 5 - 1 3 5 及びデュアライト E 1 3 0 - 4 0 D マイクロバルーンが挙げられる。この種類のマイクロバルーンは、構造用接着剤の約 1 ~ 約 5 重量 %、好ましくは 1 . 5 ~ 3 重量 % の量で使用される場合に、所望の凝集破壊が強く促進されることが分かった。好ましくはマイクロバルーンは、1 つ又はそれ以上の追加のフィラー、例えばタルク、酸化カルシウム、ウォラストナイト、炭酸カルシウム、ヒュームドシリカ、又はそれらの混合物と併用される。

【 0 0 3 9 】

フィラー、レオロジー調整剤、及び顔料は、好ましくは、凝集体中に、接着剤組成物 1 0 0 部当たり約 5 部以上、より好ましくは接着剤組成物 1 0 0 部当たり約 1 0 部以上の量

10

20

30

40

50

で使用される。これらは、好ましくは構造用接着剤の最大約 25 重量%、より好ましくは最大約 20 重量%、最も好ましくは最大約 15 重量%の量で存在する。

【0040】

本発明の構造用接着剤は好ましくは、前述のゴム変性エポキシ樹脂に加えて、ゴム変性されていない少なくとも 1 つのエポキシ樹脂を含有する。前述したように、場合により、ゴム変性エポキシ樹脂は、ゴムと反応していないある量のエポキシ樹脂を含有することができ、ある量の追加のエポキシ樹脂は、この方法で構造用接着剤中に混入することができる。これとは別に又はこれに加えて、追加のエポキシ樹脂は独立して構造用接着剤に加えることもできる。

【0041】

追加のエポキシ樹脂は、ゴム変性エポキシ樹脂の調製に使用される樹脂と同じであっても異なってもよい。例えば参照により本明細書に組み込まれる米国特許第 4,734,332 号明細書の 2 欄 66 行から 4 欄 24 行に記載の樹脂を含む多種多様なエポキシ樹脂を、追加のエポキシ樹脂として使用することができる。

【0042】

好適なエポキシ樹脂としては、多価フェノール化合物、例えばレソルシノール、カテコール、ヒドロキノン、ビスフェノール、ビスフェノール A、ビスフェノール AP (1,1-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)-1-フェニルエタン)、ビスフェノール F、ビスフェノール K、ビスフェノール M、テトラメチルビスフェノールのジグリシジルエーテル、脂肪族グリコール及びポリエーテルグリコールのジグリシジルエーテル、例えば C₂₋₂₄アルキレングリコール及びポリ(エチレンオキシド)又はポリ(プロピレンオキシド)グリコールのジグリシジルエーテル; フェノール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂、アルキル置換フェノール-ホルムアルデヒド樹脂(エポキシノバラック(novalac)樹脂)、フェノール-ヒドロキシベンズアルデヒド樹脂、クレゾール-ヒドロキシベンズアルデヒド樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール樹脂、及びジシクロペンタジエン置換フェノール樹脂のポリグリシジルエーテル、並びにそれらのあらゆる組み合わせが挙げられる。

【0043】

好適なジグリシジルエーテルとしては、ビスフェノール A 樹脂のジグリシジルエーテル、例えば、Dow Chemical により商品名 D.E.R. (登録商標) 330、D.E.R. (登録商標) 331、D.E.R. (登録商標) 332、D.E.R. (登録商標) 383、D.E.R. 661 及び D.E.R. (登録商標) 662 樹脂で販売されるものが挙げられる。

【0044】

市販のポリグリコールのジグリシジルエーテルとしては、Dow Chemical より D.E.R. (登録商標) 732 及び D.E.R. (登録商標) 736 として販売されるものが挙げられる。

【0045】

エポキシノバラック樹脂を使用することができる。このような樹脂は、D.E.N. (登録商標) 354、D.E.N. (登録商標) 431、D.E.N. (登録商標) 438 及び D.E.N. (登録商標) 439 として Dow Chemical より市販されている。

【0046】

別の好適な追加のエポキシ樹脂は脂環式エポキシドである。脂環式エポキシドの 1 つは、炭素環中の 2 つのビシナル原子に結合したエポキシ酸素を有する飽和炭素環を含み、以下の構造 I I I、

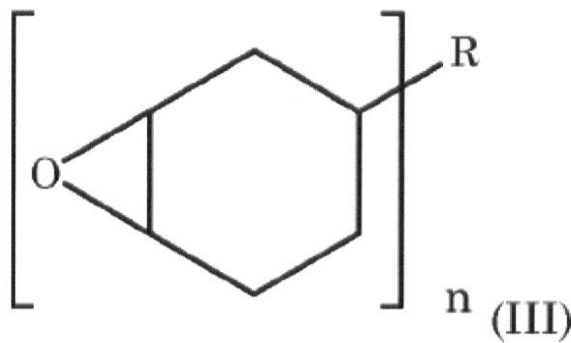
10

20

30

40

【化 7】



10

(上式中、Rは、脂肪族、脂環式、及び/又は芳香族の基であり、nは1～10、好ましくは2～4の数である)で示される。nが1の場合、この脂環式エポキシドはモノエポキシドである。nが2以上の場合には、ジ-又はエポキシ樹脂が形成される。モノ-、ジ-、及び/又はエポキシ樹脂の混合物を使用することができる。参照により本明細書に組み込まれる米国特許第3,686,359号明細書に記載される脂環式エポキシ樹脂を本発明に使用することができる。特に関心の高い脂環式エポキシ樹脂は、(3,4-エポキシシクロヘキシル-メチル)-3,4-エポキシ-シクロヘキサニカルボキシレート、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジベート、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、及びそれらの混合物である。

20

【0047】

別の好適なエポキシ樹脂としては、米国特許第5,112,932号明細書に記載されるオキサゾリドン含有化合物が挙げられる。さらに、改質エポキシ-イソシアネートポリマー、例えばD.E.R.592及びD.E.R.6508(Dow Chemical)より市販されるものを使用することができる。

【0048】

追加のエポキシ樹脂は、好ましくはビスフェノール型エポキシ樹脂、又はこれと最大10重量%の別の種類のエポキシ樹脂との混合物である。好ましくはビスフェノール型エポキシ樹脂は、液体エポキシ樹脂、又は液体エポキシ樹脂中に分散させた固体エポキシ樹脂の混合物である。最も好ましいエポキシ樹脂は、ビスフェノールAに基づくエポキシ樹脂及びビスフェノールFに基づくエポキシ樹脂である。

30

【0049】

追加のエポキシ樹脂又はエポキシド樹脂は、所望の接着特性及び強度特性を付与するのに十分な量で使用される。好ましくは、追加のエポキシ樹脂は、構造用接着剤の少なくとも約10重量%、より好ましくは少なくとも約15重量%、最も好ましくは少なくとも約20重量%を構成する。追加のエポキシ樹脂は、好ましくは構造用接着剤の最大約60重量%、より好ましくは最大約50重量%、最も好ましくは最大約40重量%を構成する。

【0050】

別の非常に好ましいが任意選択である成分はコア-シェルゴム(core-shell rubber)である。コア-シェルゴムは周知である。これらは、好ましくは-10未満、より好ましくは-40未満、さらにより好ましくは-50未満、さらにより好ましくは-70未満の T_g を有するゴム状材料の少なくとも1つのコア部分と、少なくとも50の T_g を好ましくは有する少なくとも1つのシェル部分とを含有する。ゴム状コアの T_g は、-100をはるかに下回ってもよい。「コア」は、コア-シェルゴムの内側部分を意味する。コアは、コア-シェル粒子の中央を形成することもできるし、コア-シェルゴムの内側のシェル又は領域を形成することもできる。シェルはゴム状コアの外側にあるコア-シェルゴムの部分である。シェル部分(又は複数のシェル部分)は典型的には、コア-シェルゴム粒子の最外部分を形成する。シェル材料は、好ましくはコア上にグラフト化しているか、又は架橋している。ゴム状コアは、コア-シェルゴム粒子の重量の50～95%、

40

50

特に60～90%を構成することができる。

【0051】

コア-シェルゴムのコアは、共役ジエン、例えばブタジエン、又は低級アルキルアクリレート、例えばn-ブチル-、エチル-、イソブチル-、又は2-エチルヘキシルアクリレートのポリマー又はコポリマーであってもよい。コアポリマーは、他の共重合した単不飽和モノマー、例えばスチレン、ビニルアセテート、ビニルクロライド、メチルメタクリレートなどを最大20重量%さらに含有することができる。コアポリマーは場合により架橋している。コアポリマーは場合により、反応性が異なる不飽和の2つ以上の部位を有し、少なくとも1つの反応部位が共役していない共重合したグラフト結合性モノマー、例えばジアリルマレエート、モノアリルフマレート、アリルメタクリレートなども最大5%含有する。

10

【0052】

コアポリマーはシリコンゴムであってもよい。これらの材料は多くの場合、100未満のガラス転移温度を有する。シリコンゴムコアを有するコア-シェルゴムとしては、ドイツのミュンヘン(Munich)のWacker Chemieより商品名ジェニオパール(Genioperl)(商標)で市販されるものが挙げられる。

【0053】

ゴム状コアに場合により化学的にグラフト化又は架橋するシェルポリマーは、好ましくは、少なくとも1つの低級アルキルメタクリレート、例えばメチル-、エチル-、又はt-ブチルメタクリレートから重合される。このようなメタクリレートモノマーのホモポリマーを使用することができる。さらに、シェルポリマーの最大40重量%は、他のモノビニリデンモノマー、例えばスチレン、酢酸ビニル、及びビニルクロライド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどから形成することができる。グラフト化シェルポリマーの分子量は一般に20,000～500,000の間である。

20

【0054】

コア-シェルゴムの好ましい種類の1つは、エポキシ樹脂又はエポキシ樹脂硬化剤と反応可能な反応性基をシェルポリマー中に有する。モノマー、例えばグリシジルメタクリレートによって提供されるようなグリシジル基が好適である。

【0055】

コア-シェルゴムの特に好ましい種類の1つは、欧州特許出願公開第1632533A1号明細書に記載される種類のものである。欧州特許出願公開第1632533A1号明細書に記載されるコア-シェルゴム粒子は、ほとんどの場合ブタジエンの架橋コポリマーである架橋ゴムコアと、好ましくはスチレン、メチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、及び場合によりアクリロニトリルのコポリマーであるシェルとを含む。このコア-シェルゴムは好ましくは、ポリマー又はエポキシ樹脂中に分散され、このことも欧州特許出願公開第1632533A1号明細書に記載されている。

30

【0056】

好ましいコア-シェルゴムとしては、Kaneka Corporationより商品名Kaneka Kane Ace、例えば、Kaneka Kane Ace MX 156及びKaneka Kane Ace MX 120で販売されるものが挙げられる。これらの材料は、前述の追加のエポキシ樹脂となるエポキシ樹脂中にあらかじめ分散されている。

40

【0057】

コア-シェルゴム粒子は、構造用接着剤の0～30重量%を構成することができる。これらの粒子は、好ましくは構造用接着剤の少なくとも1重量%、より好ましくは少なくとも1.25重量%を構成する。コア-シェルゴム粒子は、好ましくは構造用接着剤の10重量%以下、より好ましくは5重量%以下を構成する。

【0058】

コア-シェルゴム粒子(存在する場合)の量とゴム変性エポキシ樹脂の量とは、構造用接着剤の全ゴム含有率が少なくとも4重量%となるように選択される。全ゴム含有率は、

50

構造用接着剤の最大 30 重量%、好ましくは 6 ~ 20 重量%、より好ましくは 8 ~ 15 重量%とすることができる。

【0059】

本発明の目的では、全ゴム含有率は、コア・シェルゴム粒子（存在する場合）の重量と、ゴム変性エポキシ樹脂の液体ゴム部分が寄与する重量との合計を求めることによって計算される。いずれの場合も、コア・シェルゴム製品及びゴム変性エポキシ樹脂中に含まれ得る未反応（非ゴム変性）エポキシ樹脂及び／又は他の担体、希釈剤、分散剤、又はその他の成分の重量は含まれない。本発明の目的では、コア・シェルゴムのシェル部分の重量は、全ゴム含有率の一部として計算される。

【0060】

本発明の特に好ましい構造用接着剤は、少なくとも 6 重量%、特に 8 ~ 20 重量%の全ゴム含有率を有し、10%以上、特に 12%以上の反応性強化剤も含有する。

【0061】

本発明の構造用接着剤は、他の添加剤、例えば希釈剤、可塑剤、エクステンダー、顔料及び染料、難燃剤、チキソトロップ剤、流動調整剤、例えばシリコン類、ワックス類、及びステアレート類（これらは部分的には離型剤として使用することもできる）、接着促進剤、酸化防止剤、並びに光安定剤をさらに含有することができる。

【0062】

特に好ましい構造用接着剤は以下の組成を有する。

【表 1】

| 成分 | 重量% |
|---|----------------------------|
| コア・シェルゴム粒子、ゴム部分の T_g $< -70^\circ\text{C}$ | 0 ~ 10、好ましくは 1.25 ~ 5 |
| ゴム変性エポキシ樹脂 | 4 ~ 25、好ましくは 5 ~ 20 |
| ビスフェノール成分 | 0.25 ~ 2.0、好ましくは 0.4 ~ 1.5 |
| 反応性強化剤 | 5 ~ 25、好ましくは 10 ~ 20 |
| 反応性希釈剤 | 0 ~ 8 |
| 硬化剤 | 2.5 ~ 8、好ましくは 3 ~ 6 |
| 触媒 | 0.2 ~ 2、好ましくは 0.4 ~ 0.8 |
| タルク | 0 ~ 5、好ましくは 0.4 ~ 2 |
| 酸化カルシウム | 0 ~ 10、好ましくは 1 ~ 8 |
| 発泡マイクロバルーン | 0 ~ 4、好ましくは 1 ~ 2 |
| ウォラストナイト | 0 ~ 15、好ましくは 2 ~ 15 |
| 炭酸カルシウム | 2 ~ 20、好ましくは 8 ~ 15 |
| ヒュームドシリカ | 1 ~ 12、好ましくは 2 ~ 8 |
| 追加のエポキシ樹脂 | 0 ~ 60、好ましくは 15 ~ 40 |
| 全フィラー | 5 ~ 25 |
| 全ゴム% | 8 ~ 15 |

【0063】

本発明の接着剤組成物は、あらゆる適当な技術（any convenient technique）によって適用することができる。低温で適用することもできるし、所望ならば加温して適用することもできる。ロボットからビーズ形態で基材上に押出成形することによって適用することもできるし、機械的適用方法、例えばコーキングガン、又は他のあらゆる手動適用手段を使用して適用することもできるし、スワール（swirl）技術を使用して適用することもできる。このスワール技術は、当業者に周知の装置、例えばポンプ、制御システム、供給ガン

アセンブリ(dosing gun assembly)、遠隔供給装置、及び塗布ガン(application gun)を使用して適用される。本発明の接着剤は、流動過程を使用して基材に適用することもできる。一般に、本発明の接着剤は、一方又は両方の基材に適用される。互いに接合させる基材の間に接着剤が配置されるように、基材を接触させる。

【0064】

適用後、本発明の構造用接着剤は、硬化剤がエポキシ樹脂組成物の硬化を開始させる温度に加熱することによって硬化する。一般に、この温度は約80 以上、好ましくは100 以上である。好ましくは、この温度は約220 以下、より好ましくは約180 以下である。

【0065】

本発明の接着剤は、種々の基材、例えば木材、金属、被覆金属、アルミニウム、種々のプラスチック、及び充填剤入りプラスチック基材、ガラス繊維などを互いに接合するために使用することができる。好ましい一実施形態においては、本発明の接着剤は、自動車の部品を互いに接合するため、又は部品を自動車に接合するために使用することができる。このような部品は、鋼、被覆鋼、亜鉛めっき鋼、アルミニウム、被覆アルミニウム、プラスチック、及び充填剤入りプラスチック基材であってもよい。

【0066】

特に関心の高い用途の1つは、自動車フレーム構成材を互いに、又は他の構成材と接合することである。フレーム構成材は多くの場合、金属、例えば冷間圧延鋼、亜鉛めっき金属、又はアルミニウムである。フレーム構成材に接合される構成材も上述の金属であつてもよいし、或いは他の金属、プラスチック、複合材料などであってもよい。

【0067】

脆性金属、例えばガルバニール(galvaneal)への接着は、自動車産業において特に関心が高い。ガルバニールは、鉄含有率が幾分高くそのため脆性となる亜鉛-鉄表面を有する傾向にある。本発明に特有の利点の1つは、硬化した接着剤が脆性金属、例えばガルバニールによく接合することである。コア-シェルゴム粒子が、構造用接着剤の少なくとも2.5重量%を構成し、構造用接着剤の全ゴム含有率が少なくとも10重量%であり、構造用接着剤が少なくとも10重量%の反応性強化剤を含有する場合に、特にこのことが言える。

【0068】

組み立てられた自動車フレーム部材は、焼き付け硬化が必要なコーティング材料で通常はコーティングされる。このコーティングは、典型的には、140 から200 を超えるまでの範囲となり得る温度で焼き付けされる。このような場合、構造用接着剤をフレーム構成材に適用し、次にコーティングを適用し、接着剤の硬化とコーティングの焼き付け及び硬化とを同時に行うと好都合であることが多い。

【0069】

自動車用途では、構造用接着剤の熱劣化は2つの主要因によって発生する傾向にある。第1の要因は、構造用接着剤の硬化中(同時にコーティングの焼き付け及び硬化が行われる場合もある)の過剰な時間及び/又は温度条件である。製造の異なる段階中に異なるコーティングが適用され硬化させられるため、車両製造プロセス中に焼き付けプロセスが1つ又はそれ以上の追加の回数繰り返され得る場合に、高温への曝露がさらに行われる場合がある。したがってこれらの用途での良好な構造用接着剤は、これらの温度に耐えることができ、良好な接着特性を依然として維持するべきである。低温(例えば-30 又は-40)における接着特性は、通常、これらの焼き付けステップ中に発生する熱分解による影響を最も受ける。

【0070】

-40 以下の T_g を有する少なくとも1つのゴム変性エポキシ樹脂と併用される場合に、ビスフェノール化合物を混入することによって、硬化した構造用接着剤は高温に対してより耐久性となる傾向にあり、そのため硬化した接着剤は、高温に曝露した後で、特に低温におけるその接着強度がより維持されることが分かった。これを評価する有用な方法

10

20

30

40

50

の1つは、ISO 11343 衝撃剥離試験方法(Impact Peel Testing method)であり、これは実施例においてより詳細に説明する。本発明の好ましい構造用接着剤の1つは、190 で60分以上の焼き付け後に室温で測定した場合に少なくとも25 N/mm、好ましくは少なくとも30 N/mmの衝撃剥離強度を示す。本発明の好ましい構造用接着剤の1つは、190 で60分以上の焼き付け後に-40 で測定した場合に少なくとも15 N/mm、好ましくは少なくとも18 N/mmの衝撃剥離強度も示す。

【0071】

本発明の特に好ましい構造用接着剤の1つは、実施例で後述するT型剥離試験方法で評価した場合に主として凝集破壊も示す(硬化させた場合)。凝集破壊に好都合な配合の変化、例えばより多量のフィラーの混入は、多くの場合衝撃剥離が低下する傾向になるため凝集破壊と高衝撃剥離強度とのバランスをとることは通常は困難である。

10

【0072】

硬化後の本発明の接着剤組成物は、DIN EN ISO 527-1により測定して好ましくは約1200 MPaのヤング率(Young's modulus)を有する。より好ましくは、ヤング率は約1400 MPa以上となる。好ましくは、硬化した接着剤は、約30 MPa以上、より好ましくは約35 MPa以上、最も好ましくは約40 MPa以上の引張強度を示す。好ましくは、本発明の接着剤は、DIN EN ISO 527-1により測定して約3%以上、より好ましくは約5%以上、最も好ましくは約9%以上の伸びを示す。好ましくは、DIN EN 1465により測定される厚さ1.5 mmの硬化した接着剤層のラップ剪断強度(lap shear strength)は、約15 MPa以上、より好ましくは約20 MPa以上、最も好ましくは約25 MPa以上である。

20

【0073】

以下の実施例は本発明の説明のために提供するものであり、本発明の範囲の限定を意図したものではない。特に明記しない限りすべての部数及び%値は重量を基準としている。

【0074】

以下の実施例で使用した製品は以下のように特定される。

DER(商標)330は、ビスフェノールAの液体ジグリシジルエーテルであり、The Dow Chemical Companyより入手可能である。これは約180のエポキシ当量を有する。

【0075】

30

DER(商標)331は、ビスフェノールAの液体ジグリシジルエーテルであり、The Dow Chemical Companyより入手可能である。これは約187のエポキシ当量を有する。

【0076】

ストラクトール(Struktol)3611は、約50%のビスフェノールFの液体ジグリシジルエーテルと、40%のハイカー1300X13ゴム(-40 を超えるT_gを有する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、ノベオン(Noveon)より入手可能)と、2~5%のビスフェノールAとの反応生成物である。これはシル・アンド・サイラー(Schill & Seilacher)より市販されている。

【0077】

40

ストラクトール(商標)3604は、約60%のビスフェノールAの液体ジグリシジルエーテルと、40%のハイカー1300X8ゴム(約-52 のT_gを有する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、ノベオンより入手可能)との反応生成物である。これはシル・アンド・サイラーより市販されている。

【0078】

改質ストラクトール(Advanced Struktol)(商標)3604は、ストラクトール(商標)3604とビスフェノールAとの重量比約10:0.6での反応生成物である。

【0079】

RAM 965反応性強化剤は、ポリエーテルポリオールと脂肪族ジイソシアネートとから調製され、そのイソシアネート基をo,o'-ジアルキルビスフェノールAでキャップし

50

たものであり、欧州特許出願公開第308664号明細書の実施例13に記載のように製造されたイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーである。

【0080】

RAM B反応性強化剤は、ポリエーテルポリオールと脂肪族ジイソシアネートとから調製され、そのイソシアネート基をビスフェノールAでキャップしたイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーである。これは米国特許出願公開第2005/0070634号明細書に強化剤(Toughener) Bとして記載されている。

【0081】

カーデュラ(Cardura)(商標)E10は、パーサチック酸モノエポキシエステルであり、シェル・ケミカルズ(Shell Chemicals)より入手可能である。

10

【0082】

シンクエスト・シラン(Synquest Silane)A187は、GEシリコンズ(GE Silicones)より入手可能なエポキシシランである。

【0083】

アミキュア(Amicure)(商標)CG-1200は、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ(Air Products and Chemicals)より入手可能なシアノグアニジンエポキシ硬化剤である。

【0084】

EP796は、ポリマーマトリックス中のトリス(2,4,6-ジメチルアミノエチル)フェノールであり、ハンツマン・ケミカルズ(Huntsman Chemicals)より入手可能である。

20

【0085】

デュアライト(商標)E065-135は、0.065g/ccのかさ密度及び135ミクロンの平均粒度を有する発泡マイクロバルーンである。

【0086】

デュアライトE136-040Dは、0.13g/ccのかさ密度及び40ミクロンの平均粒度を有する発泡マイクロバルーンである。

【0087】

ナイアド(Nyad)(商標)M400は、ナイコ(Nyco)の粒子状ケイ灰石(wollastonite)である。

30

【0088】

ミクロセン(Microthene)(商標)FE53200は、エクイスター・ケミカルズ(Equistar Chemicals)の20ミクロン、メルトインデックス8、密度0.926のパワード(powered)エチレンビニルアセテートコポリマーである。

【0089】

アエロジル(Aerosil)(商標)R202及びアエロジルR805は、デグサ(Degussa)の粒子状ヒュームドシリカ製品である。

【0090】

Kaneka Kane Ace MX 156は、エポキシ樹脂中約25%のコア-シェルゴムの分散体である。このコア-シェルゴムは架橋ポリブタジエンコアを有する。これはKaneka Corporationより市販されている。

40

【実施例】

【0091】

(実施例1及び2)

【0092】

構造用接着剤実施例1及び2を表1に記載の成分から調製する。

【表 2】

表 1

| 成分 | 重量部 | |
|-------------------------|-------|------|
| | 実施例番号 | |
| | 1 | 2 |
| DER 330エポキシ樹脂 | 34.2 | 34.2 |
| ストラトコール (Strutkol) 3611 | 17.1 | 17.1 |
| ストラクトール 3604 | 11.5 | 11.5 |
| RAM 965 | 18.9 | 18.9 |
| カーデュラ E10 | 1.2 | 1.2 |
| 着色剤 | 0.4 | 0.4 |
| シンクエスト・シラン A187 | 0.7 | 0.7 |
| アミキュア CG-1200 | 3.8 | 3.8 |
| EP796 | 0.9 | 0.9 |
| デュアライト E065-135 | 1.0 | 1.0 |
| ナイアド M400 | 0 | 15.0 |
| 炭酸カルシウム | 15.0 | 0 |
| マイクロセン FE53200 | 2.0 | 2.0 |
| アエロジル R202 | 4.0 | 4.0 |

【0093】

エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、強化剤、及び着色剤、RAM 1086、アミキュア CG-1200、及び EP796 を遊星ミクスチャー (planetary mixture) 上で約 5 分間混合する。廃熱によって、混合物の温度が約 50 に上昇する。次に残りの各成分の半分を加え、その混合物を約 50 で約 10 分間攪拌する。次に成分の残りを加え、得られた混合物をさらに 10 分間約 50 で攪拌する。材料をかき落として、減圧下で成分をさらに 30 分間混合する。

【0094】

ISO 11343 くさび衝撃法により実施例 1 及び 2 のそれぞれについて衝撃剥離試験 (impact peel testing) を行う。インストロン・ダイナタップ (Instron Dynatup) 8250 装置を使用し 2 mm / 秒で運転して試験を行う。基材は、アドバンスト・コーティングス・テクノロジー (Advanced Coatings Technology) ACT HDG G70 70U カット・オンリー・アンポリッシュド (Cut Only Unpolished) グレードの熔融亜鉛めっき鋼である。

【0095】

実施例 1 及び 2 のそれぞれを使用して複数の試験サンプルを作製する。試験金属片 (test coupons) は、100 mm x 20 mm であり、20 x 30 mm の接合領域を有する。サンプルは、アセトンで拭くことによって準備する。0.15 mm x 10 mm 幅のテフロン (Teflon) テープを金属片に適用して、20 x 30 の接合領域を画定する。油 (クエーカー・フェロコート (Quaker Ferrocoat) 61 AUS) を一方の金属片に適用する。より軽質の油を他方の金属片に適用する。次に構造用接着剤を後者の金属片の接合領域に適用し、第 1 の金属片に押し付けて、各試験体を作製する。

【0096】

実施例 1 及び 2 のそれぞれの試験試料複製物 (duplicate test specimens) を 170 で 30 分間焼き付けする。実施例 1 及び 2 のそれぞれの別の試験試料複製物を 190 で 100 分間焼き付けする。170 及び 190 の焼き付けのそれぞれから 1 つの試験試料

を室温に冷却し、それらの衝撃剥離強度を測定する。各焼き付け温度の他方の試験試料を約 - 40 に 1 時間冷却し、その直後に試験を行う。

【 0 0 9 7 】

独立して実施例 1 及び 2 の破壊形態を、ゼネラル・モーターズ (G e n e r a l M o t o r s) 試験規格 G M W 1 5 2 0 0 に準拠して 5 0 m m / 分の速度で評価する。2 5 m m × 1 0 0 m m 金属片を 9 0 度で曲げて、長さ 7 5 m m の試験端部を有する「 T 」字型を形成する。金属片間に接着剤を適用し、剥離衝撃試験に記載のように硬化させる。サンプルが分離するまで試験を続ける。破壊形態を目視評価し、凝集破壊は接合領域中に金属が見えないことで示される。

衝撃剥離試験及び T 型剥離試験の結果を表 2 に示す。

10

【 表 3 】

表 2

| | 実施例 1 | 実施例 2 |
|-------------------------------------|-------|-------|
| 衝撃剥離 | | |
| 1 7 0 ° 焼き付け、室温試験、N / m m | 25 | 30 |
| 1 7 0 ° C 焼き付け、- 4 0 ° C 試験、N / m m | 19 | 30 |
| 1 9 0 ° C 焼き付け、室温試験、N / m m | 19 | 21 |
| 1 9 0 ° C 焼き付け、- 4 0 ° C 試験、N / m m | 12 | 19 |
| T 型剥離破壊形態、1 7 0 ° C 焼き付け | N D | 凝集 |
| T 型剥離破壊形態、1 9 0 ° C 焼き付け | 凝集 | 凝集 |

20

N D = 決定されず (n o t d e t e r m i n e d) 。

【 0 0 9 8 】

(実施例 3 から 6)

構造用接着剤実施例 3 ~ 6 を作製し、衝撃剥離試験が、1 9 0 で 1 0 0 分間の焼き付けを行ったサンプルのみで行われ、T 型剥離評価が、1 6 0 で 1 5 分間、1 7 0 ° で 3 0 分間、及び 1 9 0 で 1 0 0 分間の焼き付けを行ったサンプルに対して行われることを除けば、実施例 1 及び 2 に記載のものと同一一般的方法で試験する。実施例 3 ~ 6 の作製に使用した成分を表 3 に示している。結果を表 4 に示している。

30

【表 4】

表 3

| 成分 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| カネカ・カネエースMX 156 | 15.0 | 15.0 | 0 | 15.0 |
| DER 330エポキシ樹脂 | 21.2 | 21.2 | 21.2 | 21.2 |
| ストラトコール3611 | 10.6 | 10.6 | 10.6 | 0 |
| ストラクトール3604 | 10.0 | 10.0 | 19.4 | 10 |
| 改質ストラクトール3604 | 0 | 0 | 0 | 10.6 |
| RAM 965 | 16.7 | 0 | 16.7 | 16.7 |
| RAM B | 0 | 16.7 | 0 | 0 |
| カーデュラE10 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 着色剤 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 湿潤剤 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| シンクエスト・シランA187 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 |
| アミキュアCG-1200 | 4.4 | 4.4 | 4.4 | 4.4 |
| EP796 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 |
| 酸化カルシウム | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| デュアライトE065-135 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ナイアドM400 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.2 |
| 炭酸カルシウム | 12.0 | 12.0 | 12.0 | 12.0 |
| 10ミルガラスビーズ | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| アエロジルR805 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 |
| アエロジルR202 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 |

【表 5】

表 4

| | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| 衝撃剥離 | | | | |
| 170° 焼き付け、室温試験、N/mm | ND | 33 | 34 | ND |
| 170℃焼き付け、-40℃試験、N/mm | ND | 25 | 27 | ND |
| 190℃焼き付け、室温試験、N/mm | ND | 34 | 32 | ND |
| 190℃焼き付け、-40℃試験 N/mm | 28 | 24 | 21 | 31 |
| T型剥離破壊形態、160℃焼き付け | 凝集 | 凝集 | 凝集 | ND |
| T型剥離破壊形態、170℃焼き付け | 凝集 | 凝集 | 凝集 | 接着 |
| T型剥離破壊形態、190° 焼き付け | 凝集 | 凝集 | 凝集 | 薄膜 |

ND - 決定されず (not determined)。薄膜破壊は、接着剤と基材との間の接合線付近で主として凝集破壊である。

【0099】

(実施例 7 から 9)

構造用接着剤実施例 7 ~ 9 を作製し、衝撃剥離試験及び T 型剥離試験が、170° で 30 分間焼き付けを行ったサンプルに対してのみ行われることを除けば、実施例 1 及び 2 に記載のものと同じ一般的な方法で試験する。実施例 7 ~ 9 の作製に使用した成分を表 5 に示している。結果を表 6 に示している。

【表 6】

表 5

| 成分 | 実施例 7 | 実施例 8 | 実施例 9 |
|-----------------|-------|-------|-------|
| カネカ・カネエースMX 156 | 15.0 | 15.0 | 15.0 |
| DER 330エポキシ樹脂 | 21.2 | 21.2 | 21.2 |
| ストラトコール3611 | 10.6 | 10.6 | 10.6 |
| ストラクトール3604 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| RAM 965 | 16.7 | 16.7 | 16.7 |
| カーデュラE10 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 着色剤 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 湿潤剤 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| シンクエスト・シランA187 | 0.7 | 0.7 | 0.7 |
| アミキュアCG-1200 | 4.4 | 4.4 | 4.4 |
| EP796 | 0.7 | 0.7 | 0.7 |
| 酸化カルシウム | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| デュアライトE065-135 | 0 | 2 | 0 |
| デュアライトE136-040D | 0 | 0 | 2 |
| ナイアドM400 | 2.2 | 2.2 | 2.2 |
| 炭酸カルシウム | 12.0 | 12.0 | 12.0 |
| アエロジルR805 | 3.3 | 3.3 | 3.3 |
| アエロジルR202 | 1.7 | 1.7 | 1.7 |

10

20

【表 7】

表 6

| 衝撃剥離 | 実施例 7 | 実施例 8 | 実施例 9 |
|----------------------|-------|-------|-------|
| 170° 焼き付け、室温試験、N/mm | 36 | 33 | 30 |
| 170℃焼き付け、-40℃試験、N/mm | 27 | 26 | 18 |
| T型剥離破壊形態、170℃焼き付け | 接着 | 凝集 | 37%凝集 |

30

【0100】

(実施例10及び11)

構造用接着剤実施例10及び11を作製し、衝撃剥離及びT型剥離試験が、160で25分間、170で40分間、及び190で60分間の焼き付けを行ったサンプルに対して行われることを除けば、実施例1及び2に記載のものと同一一般的な方法で試験する。実施例10及び11の作製に使用した成分を表7に示している。結果を表8に示している。

40

【表 8】

表 7

| 成分 | 重量部 | |
|----------------|-------|------|
| | 実施例番号 | |
| | 10 | 11 |
| カネカ・カネエース156 | 12 | 14.7 |
| DER 330エポキシ樹脂 | 23.0 | 0 |
| DER 331エポキシ樹脂 | 0 | 19.2 |
| ストラトコール3611 | 11.5 | 0 |
| ストラクトール3604 | 10.9 | 20.3 |
| RAM B | 14.0 | 16.6 |
| カーデュラE10 | 1.1 | 1.1 |
| 着色剤 | 0.3 | 0.3 |
| 湿潤剤 | 0.3 | 0.3 |
| シンクエスト・シランA187 | 0.7 | 0.6 |
| アミキュアCG-1200 | 3.1 | 4.3 |
| EP796 | 0.8 | 0.7 |
| デュアライトE065-135 | 0 | 1.5 |
| タルク | 0.8 | 0 |
| ナイアドM400 | 2.4 | 2.2 |
| 炭酸カルシウム | 8.0 | 7.9 |
| アエロジルR805 | 3.6 | 3.3 |
| アエロジルR202 | 1.8 | 1.6 |

【表 9】

表 8

| | 実施例10 | 実施例11 |
|----------------------|-------|-------|
| 衝撃剥離 | | |
| 160° 焼き付け、室温試験、N/mm | 30 | 31 |
| 160℃焼き付け、-40℃試験、N/mm | 27 | 29 |
| 190℃焼き付け、室温試験、N/mm | 39 | 35 |
| 190℃焼き付け、-40℃試験、N/mm | 36 | 29 |
| T型剥離破壊形態、170℃焼き付け | 凝集 | 凝集 |
| T型剥離破壊形態、190℃焼き付け | 接着 | 凝集 |

以下に、本願の当初の特許請求の範囲に記載された発明を付記する。

[1]

A) 1 つ又はそれ以上のゴム変性エポキシ樹脂であって、前記ゴムの少なくとも一部が - 40 以下のガラス転移温度を有する樹脂と； B) 1 つ又はそれ以上のビスフェノール化合物とを含み、

成分 B) を、成分 A) のすべて又は一部と予備反応させて、改質ゴム変性エポキシ樹脂を形成することができる一液型構造用接着剤であって、

C) 反応性強化剤と；

D) 1 つ又はそれ以上のエポキシ硬化剤とをさらに含み；

80 以上の温度で硬化可能である、一液型構造用接着剤。

10

[2]

成分 B) を成分 A) のすべて又は一部と予備反応させて改質ゴム変性エポキシ樹脂を形成することができる、[1] に記載の構造用接着剤。

[3]

5 ~ 30 重量 % の成分 A) を含有する、[2] に記載の構造用接着剤。

[4]

前記ゴム変性エポキシ樹脂中の前記ゴム 100 重量部当たり約 5 ~ 25 重量部の前記ビスフェノール化合物を前記ゴム変性エポキシ樹脂と予備反応させる、[3] に記載の構造用接着剤。

20

[5]

少なくとも 8 重量 % の成分 C) を含有する、[4] に記載の構造用接着剤。

[6]

コア - シェルゴムの粒子をさらに含む、[5] に記載の構造用接着剤。

[7]

全ゴム含有率が、構造用接着剤の 6 ~ 20 重量 % である、[6] に記載の構造用接着剤。

[8]

[1] ~ [7] のいずれか一に記載の構造用接着剤を 2 つの金属の表面の間に適用するステップと、前記構造用接着剤を硬化させて前記 2 つの金属の間に接着接合を形成するステップとを含む、方法。

30

[9]

一液型構造用接着剤であって、

A) 1 つ又はそれ以上のゴム変性エポキシ樹脂であって、前記ゴムの少なくとも一部が - 40 以下のガラス転移温度を有する樹脂と；

B) 1 つ又はそれ以上の反応性強化剤と；

C) 構造用接着剤の 1 ~ 5 重量 % の、最大 200 ミクロンの平均粒度及び最大 0.2 g / cc の密度を有する発泡マイクロバルーンと；

D) 1 つ又はそれ以上のエポキシ硬化剤とを含み；

80 以上の温度で硬化可能である、一液型構造用接着剤。

40

[10]

5 ~ 30 重量 % の成分 A) を含有する、[9] に記載の構造用接着剤。

[11]

少なくとも 8 重量 % の成分 B) を含有する、[10] に記載の構造用接着剤。

[12]

コア - シェルゴムの粒子をさらに含む、[11] に記載の構造用接着剤。

[13]

全ゴム含有率が、構造用接着剤の 6 ~ 20 重量 % である、[12] に記載の構造用接着剤。

[14]

1 つ又はそれ以上のビスフェノール化合物をさらに含み、前記ビスフェノール化合物を

50

成分 A) のすべて又は一部と予備反応させて改質ゴム変性エポキシ樹脂を形成することができる、[1 3] に記載の構造用接着剤。

[1 5]

[9] ~ [1 4] のいずれかーに記載の構造用接着剤を 2 つの金属の表面の間に適用するステップと、前記構造用接着剤を硬化させて前記 2 つの金属の間に接着接合を形成するステップとを含む、方法。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 J 11/08 (2006.01) C 0 9 J 11/08

(72)発明者 エーグル, グレン, ジー .
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 3 0 4 , ブルームフィールド, ウッドチェスター ドライブ
7 9 3

(72)発明者 ルッツ, アンドレアス
スイス国 シーエイチ - 8 8 5 4 グルゲネン, エイチブラッツ 1 2

審査官 松原 宜史

(56)参考文献 特開昭 5 9 - 1 9 6 3 7 7 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 6 / 1 2 8 7 2 2 (W O , A 1)
特表 2 0 0 5 - 5 2 2 5 5 3 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 5 / 0 0 5 7 3 1 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 0 5 / 0 9 5 4 8 4 (W O , A 1)
特開平 0 7 - 1 5 7 5 3 4 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 7 / 0 2 5 0 0 7 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 0 5 / 0 0 7 7 6 6 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0