

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 10 月 19 日(19.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/179536 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 63/00 (2006.01) C09J 11/08 (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/014681
- (22) 国際出願日: 2017 年 4 月 10 日(10.04.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-079836 2016 年 4 月 12 日(12.04.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目 3 番 18 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 岡本 敏彦 (OKAMOTO, Toshihiko); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1-8 株式会社カネカ内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 植木 久一, 外 (UEKI, Kyuichi et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島 2 丁目 1 番 16 号 フジタ東洋紡ビル 9 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CURABLE COMPOSITION AND ADHESIVE

(54) 発明の名称: 硬化性組成物及び接着剤

(57) Abstract: A curable composition which contains 100 parts by mass of (A) a flexible epoxy resin, 1-150 parts by mass of (B) polymer fine particles, each having a core-shell structure having at least two layers that are a core layer and a shell layer, and 1-200 parts by mass of (C) an epoxy curing agent, and which is characterized in that: the glass transition temperature (T_g) of the core layers of the polymer fine particles (B) as calculated by mathematical formula (1) is higher than 0°C ; and the type A durometer hardness as prescribed in JIS K6253-3 of a cured product that is obtained by curing this curable composition is 5-95 at 23°C . $1/T_g = \sum (M_i/T_{gi})$ (1) (In the formula, M_i represents the weight fraction of a monomer i component selected from among butadiene and non-crosslinkable monomers constituting the core layers of the polymer fine particles (B); and T_{gi} represents the glass transition temperature (K) of a homopolymer of the monomer i .)

(57) 要約: 可とう性エポキシ樹脂 (A) 100質量部と、コア層およびシェル層の少なくとも2層を有するコアシェル構造のポリマー微粒子 (B) 1~150質量部と、エポキシ硬化剤 (C) 1~200質量部と、を含有する硬化性組成物であって、下記数式 (1) より計算したポリマー微粒子 (B) のコア層のガラス転移温度 (T_g) が 0°C より大きく、かつ、前記硬化性組成物を硬化して得られる硬化物の JIS K6253-3 に規定されるタイプ A デュロメータ硬さが 23°C で 5~95 であることを特徴とする硬化性組成物。 $1/T_g = \sum (M_i/T_{gi})$ (1) (式中、 M_i はポリマー微粒子 (B) 成分のコア層を構成するブタジエン及び非架橋性単量体から選ばれる各単量体 i 成分の重量分率、 T_{gi} は各単量体 i のホモポリマーのガラス転移温度 (K) を表す。)

WO 2017/179536 A1

明 細 書

発明の名称 : 硬化性組成物及び接着剤

技術分野

[0001] 本発明は、硬化前は低粘度ながら硬化後には機械的強度に優れるゴム状硬化物となる、エポキシ樹脂を主成分とする硬化性組成物に関し、特に前記硬化性組成物を用いてなる接着剤に関するものである。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂の硬化物は、寸法安定性、機械的強度、電気的絶縁特性、耐熱性、耐水性、耐薬品性などの多くの点で優れている。しかしながら、エポキシ樹脂の硬化物は高剛性であるが伸び物性が小さく、非常に脆性的な性質を示すことがあり、高伸びが求められる用途においてこのような性質が問題となることが多い。

[0003] 一般に、車両の構造部材には鋼板が使用されているが、近年、車両軽量化のニーズに伴って、アルミニウム板やFRP板などが適用されつつある。そのため、線膨張係数の異なる複数の部材を構造用接着剤で張り合わせて接合するケースがある。ところが、特許文献1～3で記載されているように、異種部材が車両用外装パネルに使用される場合、パネルは面積が大きく剛性が低い為、高剛性で低伸びの接着剤でパネルを接着させると、温度変化に伴って異種基材間の線膨張係数の違いによる内部応力が発生し、車両用外装パネルに歪が生じたり、接合面が剥がれたりする等の問題が生じる場合があった。

[0004] 特許文献4や特許文献5には、エポキシ樹脂などの硬化性樹脂を主成分とする硬化性樹脂組成物に、ポリマー微粒子を分散させることにより、得られる硬化物の靱性や耐衝撃性を改善する技術が開示されている。しかし、特許文献4や特許文献5は、構造用ゴム弾性接着剤として開発されたものではない。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2005-272647号公報
特許文献2：特開2009-108278号公報
特許文献3：特開2014-83904号公報
特許文献4：WO2009-034966号パンフレット
特許文献5：特開2014-141604号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は上述の事情に鑑みてなされたものであり、本発明は、エポキシ樹脂を主成分とする硬化性組成物であって、硬化して得られる硬化物がゴム弾性を示し、機械的強度に優れる硬化性組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者は、このような問題を解決するために鋭意検討した結果、エポキシ樹脂、ポリマー微粒子、エポキシ硬化剤（C）を含有する硬化性組成物において、エポキシ樹脂として、得られる硬化物がゴム弾性を示す可とう性エポキシ樹脂（A）を主成分として使用し、コア層のガラス転移温度（ T_g ）が 0°C より大きいコアシェル構造を有するポリマー微粒子（B）と組合せることにより前記課題を解決することを見出し、本発明を完成させた。
- [0008] 1）すなわち、本願発明は、可とう性エポキシ樹脂（A）100質量部と、コア層およびシェル層の少なくとも2層を有するコアシェル構造を有するポリマー微粒子（B）1～150質量部と、エポキシ硬化剤（C）1～200質量部と、を含有する硬化性組成物であって、下記数式（1）より計算した（B）成分のコア層のガラス転移温度（ T_g ）が 0°C より大きく、かつ、前記硬化性組成物を硬化して得られる硬化物のJIS K6253-3に規定されるタイプAデュロメータ硬さが 23°C で5～95であることを特徴と

する硬化性組成物に関する。

$$1/T_g = \sum (M_i/T_{g_i}) \quad (1)$$

(式中、 M_i は(B)成分のコア層を構成するブタジエン及び非架橋性単量体から選ばれる各単量体*i*成分の重量分率、 T_{g_i} は各単量体*i*のホモポリマーのガラス転移温度(K)を表す。)

2) さらに、(B)成分のコア層のガラス転移温度(T_g)は、15～150℃であることが好ましい。

3) さらに、(A)成分のエポキシ当量は、200～4000 g/eqであることが好ましい。

4) さらに、(B)成分のコア層は、(メタ)アクリレート系重合体であることが好ましい。

5) さらに、(B)成分のコア層は、非架橋性単量体80～99質量%、および、架橋性単量体20～1質量%からなる単量体混合物を重合して得られる重合体であることが好ましい。

6) さらに、(B)成分のシェル層は、(メタ)アクリレート系重合体であることが好ましい。

7) さらに、(B)成分のシェル層は、エポキシ基を有することが好ましい。

8) さらに、(B)成分のシェル層中のエポキシ基の含有量は、0.05～3.5 mmol/gであることが好ましい。

9) さらに、(B)成分は、エポキシ基を有するモノマー成分を、コア層にグラフト重合してなるシェル層を有することが好ましい。

10) さらに、(B)成分は、前記の硬化性組成物中で1次粒子の状態で分散していることが好ましい。

11) 好ましくは、前記いずれかの硬化性組成物を硬化して得られる硬化物である。

12) 好ましくは、前記いずれかの硬化性組成物を用いてなる接着剤である。

13) 好ましくは、前記いずれかの硬化性組成物を用いてなる車両用接着剤である。

14) 好ましくは、異なる材料からなる2つの基板が、前記いずれかの硬化性組成物で接合された積層接着基板である。

15) さらに前記積層接着基板は、外装パネルであることが好ましい。

16) さらに前記基板の少なくとも一方が、鋼板、アルミニウム合金板、チタニウム合金板、マグネシウム合金板、プラスチック系基板から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

発明の効果

[0009] 本発明の硬化性組成物は、得られる硬化物がゴム弾性を有して高伸び特性を示しつつ、引張強度に優れる。また本発明の硬化性組成物は、その好ましい態様において、低粘度で取り扱い性にも優れる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の硬化性組成物について詳述する。

本発明の硬化性組成物は、可とう性エポキシ樹脂(A)100質量部と、コア層のガラス転移点が0℃より大きいコアシェル構造を有するポリマー微粒子(B)1～150質量部と、エポキシ硬化剤(C)1～200質量部と、を含有する。前記硬化性組成物を硬化して得られる硬化物は、ゴム弾性を示すことが必須である。具体的には、前記硬化物のJIS K6253-3に規定されるタイプAデュロメータ硬さは、23℃で5～95であることが必須であり、20～90であることが好ましく、40～87であることがより好ましく、50～85であることが特に好ましい。前記硬化物のタイプAデュロメータ硬さが、5未満では硬化物の引張強度が不十分となる場合があり、95を超えるとゴム弾性が不十分となり伸び特性が悪い場合がある。

[0011] 可とう性エポキシ樹脂(A)に、コア層のガラス転移温度が0℃より大きいコアシェル構造を有するポリマー微粒子(B)を添加したときに、高伸び特性を示しつつ、引張強度が優れるメカニズムは明らかではないが、以下の理由が推測される。エポキシ樹脂が可とう性を有しないと、たとえポリマー

微粒子（Ｂ）を配合しても、硬化物がゴム弾性を示さずに硬質になり、ポリマー微粒子（Ｂ）は変形時のクラック発生点になる。つまり、引張強度はポリマー微粒子（Ｂ）によってむしろ低下すると推定される。一方、可とう性エポキシ樹脂（Ａ）を用いて得られる硬化物はゴム弾性を示し、変形に対する追従性が高い為、ポリマー微粒子（Ｂ）はクラック発生点にはなり難いと推定される。そしてポリマー微粒子（Ｂ）のコア層のガラス転移温度を０℃より大きくし、該微粒子（Ｂ）を分散させることによって硬化物の変形が抑制され、硬化物の高伸びを維持したまま弾性率が向上し、その結果、引張強度が高くなると推定される。一方、コア層のガラス転移点が０℃未満のポリマー微粒子を配合すると、該微粒子は室温で低弾性である為、マトリックス樹脂である可とう性エポキシ樹脂（Ａ）の変形に合わせて変形し易く、引張強度が向上しないと思われる。なお、無機フィラー等の硬質粒子もコア層のガラス転移温度が０℃より大きいポリマー微粒子（Ｂ）と同質の効果が得られるが、その程度は該ポリマー微粒子（Ｂ）よりも劣る。その理由は、無機粒子はマトリックス樹脂（Ａ）成分との相互作用が小さいのに対して、コアシェル構造を有するポリマー微粒子（Ｂ）は、マトリックス樹脂との相互作用が大きいためであると推察される。

[0012] <可とう性エポキシ樹脂（Ａ）>

本発明の硬化性組成物の主成分として、可とう性エポキシ樹脂（Ａ）を使用する。

可とう性エポキシ樹脂（Ａ）成分を用いることで、硬化して得られる硬化物が２３℃でゴム弾性を示すようになる。可とう性エポキシ樹脂（Ａ）は、成分の主鎖骨格の種類、エポキシ基の種類、１分子あたりのエポキシ基の個数、分子量の大きさ、分岐の有無などに関係なく、以下の条件で硬化して得られる硬化物のタイプＡデュロメータ硬さの値が、１～９５であるものが好ましい。

[可とう性エポキシ樹脂（Ａ）を硬化して得られる硬化物のタイプＡデュロメータ硬さ] エポキシ当量が（ α ）g／eqである可とう性エポキシ樹脂１

00質量部に対して、イソフォロンジアミン（ $1/\alpha \times 8510$ ）質量部を加えて混合した後、遠心脱泡した混合物を型枠に気泡が入らないように流し込み、23℃で24時間、さらに80℃で40時間養生させて得られる厚さ6mmの硬化物シートを、JIS K-6253に準拠したタイプAデュロメータ硬さ試験機を用いて、23℃50%RHで測定した値。

[0013] 複数のエポキシ樹脂を用いる場合、複数のエポキシ樹脂の混合物が上記タイプAデュロメータ硬さを満足するか否かで、該エポキシ樹脂混合物の好ましい範囲の可とう性を有するか否かを決定できる。

可とう性エポキシ樹脂としては、各種の可とう性エポキシ樹脂を使用することができ、例えば、ダイマー酸変性エポキシ樹脂等の脂肪族多塩基酸類等をエポキシ樹脂に付加反応させて得られる脂肪酸変性エポキシ樹脂、1,2-ポリブタジエンのビニル基の酸化によりエポキシ基を導入したエポキシ化ポリブタジエンなどのブタジエン系エポキシ樹脂、ジチオエーテル等でエポキシ樹脂を変性したチオール変性エポキシ樹脂、ポリオール変性エポキシ樹脂、 ϵ -カプロラクトン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、エポキシ基含有（メタ）アクリル系共重合体、等があげられる。これらエポキシ樹脂は単独で用いても良く2種以上併用しても良い。

[0014] 前記の可とう性エポキシ樹脂の中でも、脂肪酸変性エポキシ樹脂、ポリオール変性エポキシ樹脂、エポキシ基含有（メタ）アクリル系共重合体は、低粘度で取扱い性に優れる為好ましく、脂肪酸変性エポキシ樹脂は硬化物の引張物性に優れる為より好ましく、特にダイマー酸変性エポキシ樹脂は、後述の（B）成分であるポリマー微粒子を分散させた時の粘度の値が低く、取扱い性に優れる為好ましい。

[0015] <ポリオール変性エポキシ樹脂>

前記ポリオール変性エポキシ樹脂としては、ビスフェノールAビス（ポリエチレングリコールグリシジルエーテル）エーテル等のビスフェノールAエチレンオキシド付加物のグリシジルエーテル、ビスフェノールAビス（ポリ

プロピレングリコールグリシジルエーテル) エーテル等のビスフェノール A プロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノール類(ビスフェノール A 等)とビニルエーテル類(トリエチレングリコールジビニルエーテル等)とのアセタール化反応物のグリシジルエーテル、脂肪族アルコールまたは脂肪族ポリオール(グリシジルエーテル、などが挙げられる。

[0016] <ε-カプロラクトン変性エポキシ樹脂>

前記 ε-カプロラクトン変性エポキシ樹脂としては、ε-カプロラクトン変性したビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ε-カプロラクトン変性した 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ノカルボキシレート等の ε-カプロラクトン変性二官能エポキシ樹脂、などが挙げられる。

[0017] <ゴム変性エポキシ樹脂>

前記ゴム変性エポキシ樹脂は、ゴムとエポキシ基含有化合物とを反応させて得た反応生成物であり、ゴムとしては、アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、水素添加ニトリルゴム(HNBR)、エチレンプロピレンゴム(EPDM)、アクリルゴム(ACM)、ブチルゴム(IIR)、ブタジエンゴム、ポリプロピレンオキシドやポリエチレンオキシドやポリテトラメチレンオキシド等のポリオキシアルキレン、などのゴム系重合体を挙げることができる。該ゴム系重合体は、アミノ基、ヒドロキシ基、またはカルボキシル基等の反応性基を末端に有するものが好ましい。これらのゴム系重合体とエポキシ樹脂とを公知の方法により適宜の配合比にて反応させた生成物が本発明に使用されるゴム変性エポキシ樹脂である。これらの中でも、アクリロニトリルブタジエンゴム変性エポキシ樹脂や、ポリオキシアルキレン変性エポキシ樹脂が、得られる硬化性組成物の伸び特性や引張強度の観点から好ましく、アクリロニトリルブタジエンゴム変性エポキシ樹脂がより好ましい。なお、アクリロニトリルブタジ

エンゴム変性エポキシ樹脂は、例えば、カルボキシル基末端 NBR (CTBN) とビスフェノール A 型エポキシ樹脂との反応により得られる。

[0018] 前記アクリロニトリル-ブタジエンゴム中のアクリロニトリル単量体成分の含有量は、得られる硬化性組成物の伸び特性や引張強度の観点から、5～40質量%が好ましく、10～35質量%がより好ましく、15～30質量%が更に好ましく、20～30質量%が特に好ましい。

[0019] また、例えば、アミノ基末端ポリオキシアルキレンとエポキシ樹脂との付加反応生成物（以下、「付加物」とも呼ぶ。）もまた、ゴム変性エポキシ樹脂に含まれる。前記付加物の製造は、例えば、米国特許第5084532号や米国特許第6015865号等に記載されているように、公知の方法で簡易に製造する事ができる。付加物を製造する際に使用される前記エポキシ樹脂は、例えば、本発明で例示した（A）成分の具体例が挙げられるが、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂やビスフェノール F 型エポキシ樹脂が好ましく、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂がより好ましい。付加物を製造する際に使用される、市販されている前記アミノ基末端ポリオキシアルキレンは、例えば、Huntsman社製のJeffamine D-230、Jeffamine D-400、Jeffamine D-2000、Jeffamine D-4000、Jeffamine T-5000、などが挙げられる。

[0020] 前記ゴム中の1分子当たりの平均のエポキシド反応性末端基の数は、1.5～2.5個が好ましく、1.8～2.2個がより好ましい。ゴムの数平均分子量は、GPCで測定したポリスチレン換算分子量にて、1000～8000が好ましく、2000～6000がより好ましく、3000～5000が特に好ましい。

[0021] ゴム変性エポキシ樹脂の製法について特に制限は無く、例えば、多量のエポキシ基含有化合物中でゴムとエポキシ基含有化合物とを反応させて製造することができる。具体的には、ゴム中の1当量のエポキシ反応性末端基当たり、2当量以上のエポキシ基含有化合物を反応させて製造することが好まし

い。得られる生成物が、ゴムとエポキシ基含有化合物との付加体と、遊離のエポキシ基含有化合物との混合物となるのに十分な量のエポキシ基含有化合物を反応させることがより好ましい。例えば、フェニルジメチル尿素やトリフェニルホスフィンなどの触媒の存在下で、100～250℃の温度に加熱することにより、ゴム変性エポキシ樹脂は製造される。ゴム変性エポキシ樹脂を製造する際に使用されるエポキシ基含有化合物は特に制限は無いが、ビスフェノールA型エポキシ樹脂やビスフェノールF型エポキシ樹脂が好ましく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂がより好ましい。なお、本発明において、ゴム変性エポキシ樹脂の製造時に過剰量のエポキシ基含有化合物が使用された場合には、反応後に残存する未反応のエポキシ基含有化合物は、本発明のゴム変性エポキシ樹脂には、含まれないものとする。

[0022] ゴム変性エポキシ樹脂では、ビスフェノール成分と予備反応させることでエポキシ樹脂を改質することができる。改質に使用するビスフェノール成分は、ゴム変性エポキシ樹脂中のゴム成分100質量部に対し、3～35質量部が好ましく、5～25質量部がより好ましい。改質されたゴム変性エポキシ樹脂を含有する硬化性組成物を硬化してなる硬化物は、更に高伸び特性を示し、引張強度に優れる。

ゴム変性エポキシ樹脂のガラス転移温度（ T_g ）は、特に制限は無いが、 -25°C 以下が好ましく、 -35°C 以下がより好ましく、 -40°C 以下が更に好ましく、 -50°C 以下が特に好ましい。

[0023] <ウレタン変性エポキシ樹脂>

ウレタン変性エポキシ樹脂は、イソシアネート基との反応性を有する基とエポキシ基とを含有する化合物と、イソシアネート基を含有するウレタンプレポリマーを反応させて得た反応生成物である。例えば、ヒドロキシ基含有エポキシ化合物とウレタンプレポリマーを反応させることにより、ウレタン変性エポキシ樹脂が得られる。

[0024] <エポキシ基含有（メタ）アクリル系共重合体>

エポキシ基含有（メタ）アクリル系共重合体は、分子内にエポキシ基を有

する（メタ）アクリル系重合体であり、エポキシ基含有モノマーとその他の（メタ）アクリル系モノマーとの共重合により得られる重合体が好ましい。具体的には、グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有モノマーとブチルアクリレートや2-エチルヘキシルアクリレート等との共重合体、などが挙げられる。

[0025] <脂肪酸変性エポキシ樹脂>

脂肪酸変性エポキシ樹脂は、脂肪族多塩基酸類等をエポキシ樹脂に付加反応させて得られるものである。前記脂肪族多塩基酸類としては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、等の芳香環を有しない不飽和多価カルボン酸あるいはその無水物、または、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,12-ドカン2酸、ダイマー酸、等の芳香環を有しない飽和多価カルボン酸あるいはその無水物などが挙げられる。得られる硬化物の伸び物性の点から、特にダイマー酸が好ましい。

前記の各種の可とう性エポキシ樹脂は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0026] 可とう性エポキシ樹脂（A）のエポキシ当量は200～4000 g/eqが好ましく、250～2000 g/eqがより好ましく、300～1500 g/eqが更に好ましく、350～1200 g/eqが特に好ましい。エポキシ当量が200 g/eq未満ではゴム弾性が不十分となる場合があり、エポキシ当量が4000 g/eqを超えると高粘度となり硬化性組成物の作業性が悪い場合がある。硬化性組成物の低粘度化の観点からは、可とう性エポキシ樹脂（A）のエポキシ当量を、例えば、700 g/eq以下、特に500 g/eq以下にしてもよい。

[0027] 可とう性エポキシ樹脂（A）の数平均分子量は、GPCで測定したポリスチレン換算分子量にて、400～8000が好ましく、500～4000が

より好ましく、600～3000が更に好ましく、700～2400が特に好ましい。数平均分子量が400未満ではゴム弾性が不十分となる場合があり、数平均分子量が8000を超えると高粘度となり硬化性組成物の作業性が悪い場合がある。

[0028] 可とう性エポキシ樹脂（A）は、エポキシ基を一分子中に少なくとも1、1個以上有する。好ましくは1、2個以上有するものが、硬化に際し、反応性が高く硬化物が3次元的網目を作りやすいなどの点から好ましく、エポキシ基を一分子中に1、4個以上、3個以下、更に好ましくは1、6個以上、2、7個以下、特に好ましくは1、8個以上、2、4個以下有するものが、得られる硬化物の伸びと引張強度の点からより好ましい。

本発明の硬化性組成物の主成分として、可とう性エポキシ樹脂（A）を使用するが、本発明の効果を低下させない程度に、可とう性エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂（硬質のエポキシ樹脂）を少量併用することもできる。

[0029] 前記硬質のエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA（又はF）型エポキシ樹脂、フッ素化エポキシ樹脂、テトラブROMOビスフェノールAのグリシジルエーテルなどの難燃型エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸グリシジルエーテルエステル型エポキシ樹脂、m-アミノフェノール型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N，N-ジグリシジルアニリン、N，N-ジグリシジルーオートルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ジビニルベンゼンジオキシド、レゾルシノールジグリシジルエーテル、などが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているエポキシ樹脂が使用され得る。

[0030] しかしながら、硬質のエポキシ樹脂の添加量に応じて、得られる硬化物の弾性率が高くなり、低伸びでゴム弾性を示さない場合がある為、硬質のエポ

キシ樹脂の使用量は、（Ａ）成分１００重量部に対して１０重量部以下が好ましく、５重量部以下がより好ましく、１重量部以下がさらに好ましく、０．１重量部以下が特に好ましく、実質的に含有していないことが最も好ましい。

[0031] ＜ポリマー微粒子（Ｂ）＞

本発明の硬化性組成物は、可とう性エポキシ樹脂（Ａ）成分１００質量部に対して、コアシェル構造を有するポリマー微粒子（Ｂ）１～１５０質量部を使用する。ポリマー微粒子（Ｂ）成分の添加により、得られる硬化物は機械強度に優れる。

得られる硬化性組成物の取扱いやすさと、得られる硬化物の機械強度改良効果のバランスから、可とう性エポキシ樹脂（Ａ）成分１００質量部に対して、ポリマー微粒子（Ｂ）成分は１～１５０質量部であり、２～１２０質量部が好ましく、３～１００質量部がより好ましく、４～７０質量部が更に好ましい。また３０～７０質量部、或いは４０～７０質量部であってもよい。

[0032] ポリマー微粒子の粒子径は特に限定されないが、工業的生産性を考慮すると、体積平均粒子径（ M_v ）は１０～２０００ｎｍが好ましく、３０～６００ｎｍがより好ましく、５０～４００ｎｍが更に好ましく、１００～２００ｎｍが特に好ましい。なお、ポリマー微粒子の体積平均粒子径（ M_v ）は、マイクロトラックＵＰＡ１５０（日機装株式会社製）を用いて測定することができる。

[0033] ポリマー微粒子（Ｂ）成分は、本発明の組成物中において、その粒子径の個数分布において、前記数平均粒子径の０．５倍以上、１倍以下の半値幅を有することが、得られる硬化性組成物が低粘度で取扱い易い為に好ましい。

上述の特定の粒子径分布を容易に実現する観点から、ポリマー微粒子（Ｂ）成分の粒子径の個数分布において、極大値が２個以上存在することが好ましく、製造時の手間やコストの観点から、極大値が２～３個存在することがより好ましく、極大値が２個存在することが更に好ましい。特に、体積平均粒子径が１０ｎｍ以上１５０ｎｍ未満のポリマー微粒子１０～９０質量％と

、体積平均粒子径が150nm以上2000nm以下のポリマー微粒子90～10質量%を含むことが好ましい。

[0034] ポリマー微粒子（B）成分は硬化性組成物中で1次粒子の状態で分散していることが好ましい。本発明における、「ポリマー微粒子が硬化性組成物中で1次粒子の状態で分散している」（以下、一次分散とも呼ぶ。）とは、ポリマー微粒子同士が実質的に独立して（接触なく）分散していることを意味し、その分散状態は、例えば、硬化性組成物の一部をメチルエチルケトンのような溶剤に溶解し、これをレーザー光散乱による粒子径測定装置等により、その粒子径を測定することにより確認できる。

[0035] また、ポリマー微粒子の「安定な分散」とは、ポリマー微粒子が、連続層中で凝集したり、分離したり、沈殿したりすることなく、定常的に通常の条件下にて、長期間に渡って、分散している状態を意味し、また、ポリマー微粒子の連続層中での分布も実質的に変化せず、また、これらの組成物を危険がない範囲で加熱することで粘度を下げて攪拌したりしても、「安定な分散」を保持できることが好ましい。

ポリマー微粒子（B）成分は単独で用いても良く2種以上併用しても良い。

[0036] ポリマー微粒子の構造は、コア層およびシェル層の少なくとも2層を有するコアシェル構造を有することが必須であるが、コア層を被覆する中間層と、この中間層をさらに被覆するシェル層とから構成される3層以上の構造を有することも可能である。

以下、各層について具体的に説明する。

[0037] <<コア層>>

コア層は、本発明の硬化性組成物を硬化して得られる硬化物の機械強度を高める為に、下記数式（1）よりケルビン温度で算出し、セルシウス温度に換算したガラス転移温度（ T_g ）が0℃より大きいことが必須である。

$$1/T_g = \sum (M_i/T_{gi}) \quad (1)$$

（式中、 M_i はポリマー微粒子（B）成分のコア層を構成するブタジエン及び

非架橋性単量体から選ばれる各単量体 i 成分の重量分率、 T_{g_i} は各単量体 i のホモポリマーのガラス転移温度 (K) を表す。)

なお、非架橋性単量体のホモポリマーのガラス転移温度は、例えば、J. Brandrup 著の「ポリマーハンドブック第4版 (POLYMER HANDBOOK Fourth Edition)」等の文献やカタログにより確認することができる。

[0038] 数式 (1) より計算した (B) 成分のコア層のガラス転移温度の上限は特に制限されないが、入手性の点から 300℃以下 (特に 200℃以下) であることが好ましい。コア層のガラス転移温度は、15~200℃ (特に 15~150℃) がより好ましく、30~150℃が更に好ましく、50~110℃ (特に 25~100℃又は 40~70℃) が特に好ましい。コア層のガラス転移温度によっては、硬化性組成物の粘度も低下しやすくなる。またコア層のガラス転移温度が高くなるほど、硬化物の最大引張応力も高くなる。

[0039] コア層は、(メタ) アクリレート系モノマーを主成分として用いて重合した (メタ) アクリレート系重合体であることが、硬化性組成物の粘度が低いことから好ましい。前記 (メタ) アクリレート系重合体では、コア層の全モノマー中、(メタ) アクリレート系モノマーが、例えば、50質量%以上、好ましくは 70質量%以上になっている。

前記非架橋性単量体の具体例としては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、ステアシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、1-アダマンチル (メタ) アクリレート、ベヘニル (メタ) アクリレートなどのアルキル (メタ) アクリレート類；フェノキシエチル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレートなどの芳香環含有 (メタ) アクリレート類；2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートなどのヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート類；グリ

シジル（メタ）アクリレート、グリシジルアルキル（メタ）アクリレートなどのグリシジル（メタ）アクリレート類；アルコキシアルキル（メタ）アクリレート類；スチレン、 α -メチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、2-ビニルナフタレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-エトキシスチレン、4-アセトキシスチレン、4-ヒドロキシスチレンなどのビニルアレーン類；ビニルベンゾエート、ビニルシクロヘキサノエート等のビニルエステル類；アクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、N-ビニルピロリドン等のアクリルアミド類；アクリル酸、メタクリル酸などのビニルカルボン酸類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのビニルシアン類；塩化ビニル、臭化ビニル、クロロプレンなどのハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのアルケン類；などが挙げられる。これらのモノマーは、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、炭素数1～4のアルキルメタクリレート類、ビニルアレーン類、ビニルシアン類、は入手性が高く重合体のT_gが高いため好ましい。メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、は入手性が高く重合体のT_gが高いため特に好ましい。

[0040] ポリマー微粒子の硬化性組成物中での分散安定性を保持する観点から、コア層は、架橋構造が導入されていることが好ましい。また、架橋構造を導入すると、本発明の硬化性組成物の粘度が低くなり、硬化して得た硬化物は強度が高くなる傾向があるため好ましい。架橋構造の導入方法としては、一般的に用いられる手法を採用することができる。例えば、非架橋性単量体と、多官能性モノマーやメルカプト基含有化合物等の架橋性単量体とを共重合する方法などが挙げられる。

[0041] コア層は、非架橋性単量体のみを重合した架橋構造を有さないポリマーでもよいが、非架橋性単量体 80～99.9 質量%および、架橋性単量体 20～0.1 質量%からなる単量体混合物を重合して得られる架橋構造を有する重合体が好ましく、非架橋性単量体 80～99 質量%、および、架橋性単量体 20～1 質量%からなる単量体混合物を重合して得られる架橋構造を有する重合体がより好ましい。非架橋性単量体 90～98 質量%、および、架橋性単量体 10～2 質量%からなる単量体混合物が更に好ましく、非架橋性単量体 94～97 質量%、および、架橋性単量体 6～3 質量%からなる単量体混合物が最も好ましい。

[0042] なお、コア層が架橋ポリマーである場合、そのゲル含量は、60 質量%以上であることが好ましく、80 質量%以上であることがより好ましく、90 質量%以上であることがさらに好ましく、95 質量%以上であることが特に好ましい。なお、本明細書でいうゲル含量とは、凝固、乾燥により得られたクラム 0.5 g をトルエン 100 g に浸漬し、23℃で24時間静置した後、に不溶分と可溶分を分別したときの、不溶分と可溶分の合計量に対する不溶分の比率を意味する。

[0043] 前記多官能性モノマーとしては、アリル（メタ）アクリレート、アリルアルキル（メタ）アクリレート等のアリルアルキル（メタ）アクリレート類；アリルオキシアルキル（メタ）アクリレート類；（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル基を2個以上有する多官能（メタ）アクリレート類；1,3-ブタジエン、イソプレン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン等の共役ジエン系モノマー類；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン、等が挙げられる。特に好ましくはアリルメタアクリレート、トリアリルイソシアヌレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、及びジビニルベ

ンゼンである。多官能性モノマーは、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0044] また、コア層の体積平均粒子径は0.03～2 μm が好ましいが、0.05～1 μm がさらに好ましい。体積平均粒子径が0.03 μm 未満のものを安定的に得ることは難しい場合が多く、2 μm を超えると硬化性組成物を硬化して得られる硬化物の強度が低下する場合がある。なお体積平均粒子径は、マイクロトラックUPA150（日機装株式会社製）を用いて測定することができる。

コア層は、共役ジエン系モノマー（特に1,3-ブタジエン）を含まないのが好ましい。

[0045] コア層は、ポリマー微粒子全体を100質量%として40～97質量%が好ましく、60～95質量%がより好ましく、70～93質量%が更に好ましく、80～90質量%が特に好ましい。コア層が40質量%未満では硬化物の機械強度が低下する場合がある。コア層が97質量%よりも大きいとポリマー微粒子が凝集し易くなり、硬化性組成物が高粘度となり取り扱い難い場合がある。なおシェル層／コア層の比率（質量比）を高くすることが、硬化性組成物の低粘度化に貢献することもある。該質量比は、例えば、0.20以上であってもよく、0.25以上であってもよい。

本発明において、コア層は単層構造であることが多いが、多層構造であってもよい。また、コア層が多層構造の場合は、各層のポリマー組成が各々相違していてもよい。

[0046] ≪中間層≫

本発明では、必要により、中間層を形成させてもよい。特に、中間層として、以下の表面架橋層を形成させてもよい。

前記表面架橋層は、同一分子内にラジカル性二重結合を2以上有する多官能性モノマー30～100質量%、及びその他のビニルモノマー0～70質量%からなる表面架橋層成分を重合してなる中間層重合体からなり、本発明の硬化性組成物の粘度を低下させる効果、ポリマー微粒子（B）の可とう性

エポキシ樹脂（A）成分への分散性を向上させる効果を有する。また、コア層の架橋密度を上げたりシェル層のグラフト効率を高める効果も有する。

前記多官能性モノマーの具体例としては、上述の多官能性モノマーと同じモノマーが例示されるが、好ましくはアリルメタクリレート、トリアリルイソシアヌレートである。

[0047] 《シェル層》

ポリマー微粒子の最も外側に存在するシェル層は、シェル形成用モノマーを重合したものであるが、ポリマー微粒子（B）成分と可とう性エポキシ樹脂（A）成分との相溶性を向上させ、本発明の硬化性組成物、又はその硬化物中においてポリマー微粒子（B）が一次粒子の状態で分散することを可能にする役割を担うシェルポリマーからなる。

[0048] このようなシェルポリマーは、好ましくは前記コア層及び／又は中間層にグラフトしている。（なお、以下、「コア層にグラフトしている」という場合、このコア層に中間層が形成されている時には、中間層にグラフトしている態様も含むものとする。）より正確には、シェル層の形成に用いるモノマー成分が、コア層を形成するコアポリマーにグラフト重合して、実質的にシェルポリマーとコアポリマーとが化学結合していることが好ましい。即ち、好ましくは、シェルポリマーは、コアポリマーの存在下に前記シェル形成用モノマーをグラフト重合させることで形成され、このようにすることで、このコアポリマーにグラフト重合されており、コアポリマーの一部又は全体を覆っている。この重合操作は、水性のポリマーラテックス状態で調製され存在するコアポリマーのラテックスに対して、シェルポリマーの構成成分であるモノマーを加えて重合させることで実施できる。

[0049] シェル層形成用モノマーとしては、ポリマー微粒子（B）成分の硬化性組成物中での相溶性及び分散性の点から、例えば、芳香族ビニルモノマー、ビニルシアンモノマー、（メタ）アクリレートモノマーが好ましく、（メタ）アクリレートモノマーがより好ましい。シェル層は、（メタ）アクリレート系モノマーを主成分として用いて重合した（メタ）アクリレート系重合体が

、硬化性組成物の粘度が低いことから好ましい。これらシェル層形成用モノマーは、単独で用いてもよく、適宜組み合わせ用いてもよい。前記（メタ）アクリレート系重合体では、シェル層の全モノマー中、（メタ）アクリレート系モノマーが、例えば、50質量%以上、好ましくは70質量%以上になっている。

[0050] 硬化物やポリマー中でポリマー微粒子（B）成分が凝集せずに良好な分散状態を維持するために、可とう性エポキシ樹脂（A）成分と化学結合させる観点から、シェル層形成用モノマーとして、エポキシ基、オキセタン基、水酸基、アミノ基、イミド基、カルボン酸基、カルボン酸無水物基、環状エステル、環状アミド、ベンズオキサジン基、及びシアン酸エステル基からなる群から選ばれる1種以上を含有する反応性基含有モノマーを含有することが好ましく、エポキシ基を有するモノマーが好ましい。エポキシ基を有するモノマーを用いることで、硬化物の100%伸び時の応力や最大引張応力などを高めることもできる。

エポキシ基を有するモノマーは、シェル層の形成に使用することが好ましく、シェル層のみに使用することがより好ましい。

[0051] また、シェル層形成用モノマーとして、ラジカル重合性二重結合を2個以上有する多官能性モノマーを使用すると、硬化性組成物中においてポリマー微粒子の膨潤を防止し、また、硬化性組成物の粘度が低く取扱い性がよくなる傾向がある為好ましい。

多官能性モノマーは、シェル形成用モノマー100質量%中に、1～20質量%含まれていることが好ましく、より好ましくは、5～15質量%である。

[0052] 前記芳香族ビニルモノマーの具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼン等のビニルベンゼン類が挙げられる。

前記ビニルシアンモノマーの具体例としては、アクリロニトリル、又はメタクリロニトリル等が挙げられる。

[0053] 前記（メタ）アクリレートモノマーの具体例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステル；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル等が挙げられる。

[0054] 前記エポキシ基を有するモノマーの具体例としては、グリシジル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有ビニルモノマーが挙げられる。

前記ラジカル重合性二重結合を2個以上有する多官能性モノマーの具体例としては、上述の多官能性モノマーと同じモノマーが例示されるが、好ましくはアリルメタクリレート、トリアリルイソシアヌレートである。

[0055] これらのモノマー成分は、単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

シェル層は、上記モノマー成分の他に、他のモノマー成分を含んで形成されてもよい。

ポリマー微粒子（B）成分のシェル層中のエポキシ基の含有量（シェル層形成成分1g当たりの含有量）は、0.05～3.5mmol/gが好ましく、0.1～2.0mmol/gがより好ましく、0.2～1.0mmol/gが更に好ましく、0.3～0.7mmol/gが特に好ましい。シェル層中のエポキシ基の含有量が、0.05mmol/g未満であると、硬化性組成物を硬化して得られる硬化物の機械強度が低下する場合がある。シェル層中のエポキシ基の含有量が、3.5mmol/gを超えると、貯蔵後の組成物の粘度が上昇する傾向がある。

[0056] シェル層のグラフト率は、70%以上（より好ましくは80%以上、さらには90%以上）であることが好ましい。グラフト率が70%未満の場合には、液状樹脂組成物の粘度が上昇する場合がある。なお、本明細書において、グラフト率の算出方法は下記の通りである。

[0057] 先ず、ポリマー微粒子を含有する水性ラテックスを凝固・脱水し、最後に乾燥してポリマー微粒子のパウダーを得る。次いで、ポリマー微粒子のパウダー 2 g をメチルエチルケトン（MEK）100 g に 23℃ で 24 時間浸漬した後に MEK 可溶分を MEK 不溶分と分離し、さらに MEK 可溶分からメタノール不溶分を分離する。そして、MEK 不溶分とメタノール不溶分との合計量に対する MEK 不溶分の質量比率を求めることによってグラフト率を算出する。

[0058] 《ポリマー微粒子の製造方法》

（コア層の製造方法）

本発明で用いるポリマー微粒子を構成するコア層の形成は、例えば、乳化重合、懸濁重合、マイクロサスペンション重合などによって製造することができる。例えば WO 2005 / 028546 号パンフレットに記載の方法を用いることができる。コア層形成用モノマーの重合は乳化重合法により行うことが好ましい。

[0059] （シェル層および中間層の形成方法）

中間層は、中間層形成用モノマーを公知のラジカル重合により重合することによって形成することができる。コア層を構成するコアポリマーをエマルジョンとして得た場合には、中間層形成用モノマーの重合は乳化重合法により行うことが好ましい。

シェル層は、シェル層形成用モノマーを、公知のラジカル重合により重合することによって形成することができる。コア層、または、コア層を中間層で被覆して構成されるポリマー粒子前駆体をエマルジョンとして得た場合には、シェル層形成用モノマーの重合は乳化重合法により行うことが好ましく、例えば、WO 2005 / 028546 号パンフレットに記載の方法に従って製造することができる。

[0060] 乳化重合において用いることができる乳化剤（分散剤）としては、ジオクチルスルホコハク酸やドデシルベンゼンスルホン酸などに代表されるアルキルまたはアリールスルホン酸、アルキルまたはアリールエーテルスルホン酸

、ドデシル硫酸に代表されるアルキルまたはアリール硫酸、アルキルまたはアリールエーテル硫酸、アルキルまたはアリール置換燐酸、アルキルまたはアリールエーテル置換燐酸、ドデシルザルコシン酸に代表されるN-アルキルまたはアリールザルコシン酸、オレイン酸やステアリン酸などに代表されるアルキルまたはアリールカルボン酸、アルキルまたはアリールエーテルカルボン酸などの各種の酸類、これら酸類のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩などのアニオン性乳化剤（分散剤）；アルキルまたはアリール置換ポリエチレングリコールなどの非イオン性乳化剤（分散剤）；ポリビニルアルコール、アルキル置換セルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸誘導体などの分散剤が挙げられる。これらの乳化剤（分散剤）は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0061] ポリマー粒子の水性ラテックスの分散安定性に支障を来さない限り、乳化剤（分散剤）の使用量は少なくすることが好ましい。また、乳化剤（分散剤）は、その水溶性が高いほど好ましい。水溶性が高いと、乳化剤（分散剤）の水洗除去が容易になり、最終的に得られる硬化物への悪影響を容易に防止できる。

[0062] 乳化重合法を採用する場合には、公知の開始剤、すなわち2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどを熱分解型開始剤として用いることができる。

また、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、パラメンタンハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ヘキシルパーオキシドなどの有機過酸化物；過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物といった過酸化物と、必要に応じてナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、グルコースなどの還元剤、および必要に応じて硫酸鉄(II)などの遷移金属塩、さらに必要に応じてエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムなどのキレート剤、さらに必要に応じてピロリン酸ナトリウムなどのリン含有化合物などを併用したレ

ドックス型開始剤を使用することもできる。

[0063] レドックス型開始剤系を用いた場合には、前記過酸化物が実質的に熱分解しない低い温度でも重合を行うことができ、重合温度を広い範囲で設定できるようになり好ましい。中でもクメンハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイドなどの有機過酸化物をレドックス型開始剤として用いることが好ましい。前記開始剤の使用量、レドックス型開始剤を用いる場合には前記還元剤・遷移金属塩・キレート剤などの使用量は公知の範囲で用いることができる。またラジカル重合性二重結合を2以上有するモノマーを重合するに際しては公知の連鎖移動剤を公知の範囲で用いることができる。追加的に界面活性剤を用いることができるが、これも公知の範囲である。

[0064] 重合に際しての重合温度、圧力、脱酸素などの条件は、公知の範囲のものが適用できる。また、中間層形成用モノマーの重合は1段で行なっても2段以上で行なっても良い。例えば、コア層を構成するコアポリマーのエマルジョンに中間層形成用モノマーを一度に添加する方法、連続追加する方法の他、あらかじめ中間層形成用モノマーが仕込まれた反応器にコア層を構成するコアポリマーのエマルジョンを加えてから重合を実施する方法などを採用することができる。

[0065] <エポキシ硬化剤 (C)>

本発明では、必要に応じてエポキシ硬化剤 (C) を使用することができる。

本発明の硬化性組成物を仮に一成分型組成物（一液型硬化性組成物など）として使用する場合、80℃以上、好ましくは140℃以上の温度まで加熱すると接着剤が急速に硬化するようにエポキシ硬化剤 (C) 成分を選択するのが好ましい。逆に、室温（約22℃）や少なくとも50℃までの温度では硬化するとしても非常にゆっくりとなるよう、エポキシ硬化剤 (C) 成分および後述の硬化促進剤を選択するのが好ましい。

[0066] エポキシ硬化剤 (C) 成分としては、加熱により活性を示す成分（潜在性

硬化剤と称する場合もある）が使用できる。このような潜在性エポキシ硬化剤としては、特定のアミン系硬化剤（イミン系硬化剤を含む）などのN含有硬化剤が使用でき、例えば、三塩化ホウ素／アミン錯体、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（例えば、アセトグアナミンおよびベンゾグアナミン）、アミノトリアゾール（例えば、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール）、ヒドラジド（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（例えば、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなど）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、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンを用いるのがより好ましく、ジシアンジアミドが特に好ましい。

[0067] 上記エポキシ硬化剤（C）の中でも、潜在性エポキシ硬化剤は、本発明の硬化性組成物を一液化できるため好ましい。

一方、本発明の硬化性組成物を二成分型又は多成分型組成物として使用する場合、上記以外のアミン系硬化剤（イミン系硬化剤を含む）やメルカプタン系硬化剤（室温硬化性硬化剤と称する場合もある）を、室温程度の比較的低温で活性を示すエポキシ硬化剤（C）成分として選択することができる。

[0068] このような比較的低温で活性を示すエポキシ硬化剤（C）成分としては、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、ジプロプレンジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの鎖状脂肪族ポリアミン類；N-アミノエチルピペラジン、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3, 9-ビス（3-アミノプロピル）-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン（スピロアセタールジアミン）、ノルボルナンジアミン、トリシクロデカンジアミン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンなどの環状脂肪族ポリアミン類；メタキシレンジアミンなどの脂肪芳香族ア

ミン類；エポキシ樹脂と過剰のポリアミンとの反応物であるポリアミンエポキシ樹脂アダクト類；ポリアミンとメチルエチルケトンやイソブチルメチルケトン等のケトン類との脱水反応生成物であるケチミン類；トール油脂肪酸の二量体（ダイマー酸）とポリアミンとの縮合により生成するポリアミドアミン類；

トール油脂肪酸とポリアミンとの縮合により生成するアミドアミン類；ポリメルカプタン類などを挙げることができる。

[0069] ポリエーテル主鎖を含み、1分子あたり平均して、1～4個（好ましくは1.5～3個）のアミノ基および／またはイミノ基を有するアミン末端ポリエーテルもまた（C）成分として使用できる。市販されているアミン末端ポリエーテルとしては、Huntsman社製のJeffamine D-230、Jeffamine D-400、Jeffamine D-2000、Jeffamine D-4000、Jeffamine T-5000、などが挙げられる。

[0070] 更に、共役ジエン系ポリマー主鎖を含み、1分子あたり平均して、1～4個（より好ましくは1.5～3個）のアミノ基および／またはイミノ基を有するアミン末端ゴムもまた（C）成分として使用できる。ここで、ゴムの主鎖はポリブタジエンのホモポリマーまたはコポリマーが好ましく、ポリブタジエン／アクリロニトリルコポリマーがより好ましく、アクリロニトリルモノマー含量が、5～40質量%（より好ましくは10～35質量%、更に好ましくは15～30質量%）であるポリブタジエン／アクリロニトリルコポリマーが特に好ましい。市販されているアミン末端ゴムとしては、CVC社製のHypro 1300X16 ATBNなどが挙げられる。

[0071] 室温程度の比較的低温で活性を示す上記アミン系硬化剤の中では、ポリアミドアミン類、アミン末端ポリエーテル、および、アミン末端ゴムがより好ましく、ポリアミドアミン類とアミン末端ポリエーテルとアミン末端ゴムを併用することが特に好ましい。

また、エポキシ硬化剤（C）成分としては、酸無水物類やフェノール類な

ども使用できる。酸無水物類やフェノール類などは、アミン系硬化剤と比較して高温を必要とするが、ポットライフが長く、硬化物は電気的特性、化学的特性、機械的特性などの物性バランスが良好である。酸無水物類としては、ポリセバシン酸ポリ無水物、ポリアゼライン酸ポリ無水物、無水コハク酸、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニル置換コハク酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、無水マレイン酸、トリカルバリル酸無水物、ナド酸無水物、メチルナド酸無水物、無水マレイン酸によるリノール酸付加物、アルキル化末端アルキレンテトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、ピロメリット酸二無水物、トリメリット酸無水物、無水フタル酸、テトラクロロフタル酸無水物、テトラブロモフタル酸無水物、ジクロロマレイン酸無水物、クロロナド酸無水物、およびクロレンド酸無水物、ならびに無水マレイン酸－グラフト化ポリブタジエンなどを挙げることができる。フェノール類としては、フェノールノボラック、ビスフェノールAノボラック、クレゾールノボラックなどを挙げることができる。

[0072] エポキシ硬化剤（C）成分は、単独で用いてもよく2種以上併用してもよい。

エポキシ硬化剤（C）成分は、組成物を硬化させるのに十分な量で使用する。典型的には、組成物中に存在するエポキシド基の少なくとも80%を消費するのに十分な硬化剤を供給する。エポキシド基の消費に必要な量を超える大過剰量は、通常必要ない。エポキシ硬化剤（C）成分の使用量は、可とう性エポキシ樹脂（A）成分100質量部に対して、1～200質量部が好ましく、2～170質量部がより好ましく、3～140質量部が更に好ましく、5～120質量部が特に好ましい。1質量部未満では、本発明の硬化性組成物の硬化性が悪くなる場合がある。200質量部より多いと、本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性が悪く、取り扱い難くなる場合がある。

[0073] <硬化促進剤>

本発明では、必要に応じて硬化促進剤を使用することができる。

硬化促進剤は、エポキシ基と、硬化剤や接着剤の他の成分上のエポキシド反応性基との反応）を促進するための触媒である。

硬化促進剤としては、例えば、*p*-クロロフェニル-*N,N*-ジメチル尿素（商品名：Monuron）、3-フェニル-1,1-ジメチル尿素（商品名：Phenuron）、3,4-ジクロロフェニル-*N,N*-ジメチル尿素（商品名：Diuron）、*N*-(3-クロロ-4-メチルフェニル)-*N'*, *N'*-ジメチル尿素（商品名：Chlortoluron）、1,1-ジメチルフェニルウレア（商品名：Dyhard）などの尿素類；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、2-（ジメチルアミノメチル）フェノール、ポリ（*p*-ビニルフェノール）マトリックスに組み込まれた2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、トリエチレンジアミン、*N,N*-ジメチルピペリジンなどの三級アミン類； C_{2-12} アルキレンイミダゾール、*N*-アリールイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチル-2-メチルイミダゾール、*N*-ブチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウム・トリメリテート、エポキシ樹脂とイミダゾールとの付加生成物、などのイミダゾール類；6-カプロラクタム等が挙げられる。触媒は封入されていてもよく、あるいは、温度を上げた場合にのみ活性となる潜在的なものでもよい。

なお、三級アミン類やイミダゾール類は、エポキシ硬化剤（C）成分のアミン系硬化剤と併用することにより、硬化速度、硬化物物性、耐熱性などを向上させることができる。

硬化促進剤は、単独で用いてもよく2種以上併用してもよい。

[0074] 硬化促進剤の使用量は、（A）成分100質量部に対して、0.1～10質量部が好ましく、0.2～5質量部がより好ましく、0.5～3質量部が更に好ましく、0.8～2質量部が特に好ましい。0.1質量部未満では、本発明の硬化性組成物の硬化性が悪くなる場合がある。10質量部より多いと、本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性が悪く、取り扱い難くなる場合があ

る。

[0075] <無機充填材>

本発明の硬化性組成物は、無機充填材として、ケイ酸および／またはケイ酸塩を添加することができる。

具体例としては、乾式シリカ、湿式シリカ、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ウォラストナイト、タルク、などが挙げられる。

前記乾式シリカはヒュームドシリカとも呼ばれ、表面無処理の親水性ヒュームドシリカと、親水性ヒュームドシリカのシラノール基部分にシランやシロキサンで化学的に処理することによって製造した疎水性ヒュームドシリカが挙げられるが、(A)成分への分散性の点から、疎水性ヒュームドシリカが好ましい。

[0076] その他の無機充填材としては、ドロマイトおよびカーボンブラックの如き補強性充填材；膠質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化第二鉄、アルミニウム微粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華等が挙げられる。

無機充填材は、表面処理剤により表面処理していることが好ましい。表面処理により無機充填材の組成物への分散性が向上し、その結果、得られる硬化物の機械特性が向上する。

[0077] 無機充填材の使用量は、可とう性エポキシ樹脂(A)成分100質量部に対して、1～100質量部が好ましく、2～70質量部がより好ましく、5～40質量部が更に好ましく、7～20質量部が特に好ましい。

無機充填材は単独で用いても良く2種以上併用しても良い。

[0078] <酸化カルシウム>

本発明の硬化性組成物は、酸化カルシウムを添加することができる。

酸化カルシウムは、硬化性組成物中の水分との反応により水分を除去し、水分の存在により引き起こされる種々の物性上の問題を解決する。例えば、水分除去による気泡防止剤として機能し、接着強度の低下を抑制する。

酸化カルシウムは、表面処理剤により表面処理することが可能である。表面処理により酸化カルシウムの組成物への分散性が向上する。その結果、表面処理を施していない酸化カルシウムを使用した場合と比較して、得られる硬化物の機械特性が向上する。前記表面処理剤は、特に制限はないが、脂肪酸が好ましい。

[0079] 酸化カルシウムの使用量は、可とう性エポキシ樹脂（A）成分100質量部に対して、0.1～10質量部が好ましく、0.2～5質量部がより好ましく、0.5～3質量部が更に好ましく、1～2質量部が特に好ましい。0.1質量部未満では、水分除去効果が十分ではない場合があり、10質量部より多いと、得られる硬化物の引張強度が低くなる場合がある。

酸化カルシウムは単独で用いても良く2種以上併用しても良い。

[0080] <モノエポキシド>

本発明では、必要に応じて、モノエポキシドを使用することができる。モノエポキシドは反応性希釈剤として機能しうる。モノエポキシドの具体例としては、例えばブチルグリシジルエーテルなどの脂肪族グリシジルエーテル、あるいは例えばフェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテルなどの芳香族グリシジルエーテル、例えば2-エチルヘキシルグリシジルエーテルなどの炭素数8～10のアルキル基とグリシジル基とからなるエーテル、例えばp-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテルなどの炭素数2～8のアルキル基で置換され得る炭素数6～12のフェニル基とグリシジル基とからなるエーテル、例えばドデシルグリシジルエーテルなどの炭素数12～14のアルキル基とグリシジル基とからなるエーテル；例えばグリシジル（メタ）アクリレート、グリシジルマレエートなどの脂肪族グリシジルエステル；パーサチック酸グリシジルエステル、ネオデカン酸グリシジルエステル、ラウリン酸グリシジルエステルなどの炭素数8～12の脂肪族カルボン酸のグリシジルエステル；p-tert-ブチル安息香酸グリシジルエステルなどが挙げられる。

[0081] モノエポキシドを使用する場合、その使用量は、可とう性エポキシ樹脂（

A) 成分100質量部に対して、0.1～20質量部が好ましく、0.5～10質量部がより好ましく、1～5質量部が特に好ましい。0.1質量部未満では、低粘度化効果が十分ではない場合があり、20質量部より多いと、接着性等の物性が低下する場合がある。

[0082] <シランカップリング剤>

本発明では、必要に応じて、シランカップリング剤を添加することができる。シランカップリング剤添加により接着性を向上させることができる。具体例としては、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、(イソシアネートメチル)トリメトキシシラン、(イソシアネートメチル)ジメトキシメチルシラン、(イソシアネートメチル)トリエトキシシラン、(イソシアネートメチル)ジエトキシメチルシラン等のイソシアネート基含有シラン類； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(6-アミノヘキシル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N-エチルアミノ)-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルジエトキシメチルシラン、N-フェニルアミノメチルトリ

メトキシシラン、(2-アミノエチル)アミノメチルトリメトキシシラン、N, N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン等のアミノ基含有シラン類；N-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン等のケチミン型シラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類； β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N- β -(カルボキシメチル)アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロイルオキシメチルトリメトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類； γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類等を挙げることができる。また、上記アミノシランとエポキシシランの反応物、アミノシランとイソシアネートシランの反応物、各種シランカップリング剤の部分縮合体等もシランカップリング剤として用いることができる。

[0083] シランカップリング剤を使用する場合、その使用量は可とう性エポキシ樹脂(A)成分100質量部に対して、0.1~15質量部が好ましく、0.5~10質量部がより好ましく、1~5質量部が特に好ましい。配合量がこの範囲を下回ると、接着性が十分ではない場合がある。一方、配合量がこの

範囲を上回ると、硬化物の強度が低下する場合がある。

[0084] <その他の配合成分>

本発明では、必要に応じて、その他の配合成分を使用することができる。その他の配合成分としては、アゾタイプ化学的発泡剤や熱膨張性マイクロバルーンなどの膨張剤、アラミド系パルプなどの繊維パルプ、顔料や染料等の着色剤、体質顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、ラジカル硬化性樹脂、光重合開始剤、安定化剤（ゲル化防止剤）、可塑剤、レベリング剤、消泡剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、減粘剤、低収縮剤、有機質充填剤、熱可塑性樹脂、乾燥剤、分散剤等が挙げられる。

[0085] <硬化性組成物の製法>

本発明の硬化性組成物は、可とう性エポキシ樹脂（A）成分を樹脂主成分（樹脂100質量%中、50質量%以上）とする硬化性組成物中に、ポリマー微粒子（B）を含有する組成物であり、好ましくは、ポリマー微粒子（B）が1次粒子の状態で分散した組成物である。

[0086] このような、ポリマー微粒子（B）を1次粒子の状態で分散させた組成物を得る方法は、種々の方法が利用できるが、例えば水性ラテックス状態で得られたポリマー微粒子（B）を可とう性エポキシ樹脂（A）成分と接触させた後、水等の不要な成分を除去する方法、ポリマー微粒子（B）を一旦有機溶剤に抽出後に可とう性エポキシ樹脂（A）成分と混合してから有機溶剤を除去する方法等が挙げられるが、WO2005/028546号パンフレットに記載の方法を利用することが好ましい。その具体的な製造方法は、順に、ポリマー微粒子（B）を含有する水性ラテックス（詳細には、乳化重合によってポリマー微粒子を製造した後の反応混合物）を、20℃における水に対する溶解度が5質量%以上40質量%以下の有機溶媒と混合した後、さらに過剰の水と混合して、ポリマー粒子を凝集させる第1工程と、凝集したポリマー微粒子（B）を液相から分離・回収した後、再度有機溶媒と混合して、ポリマー微粒子（B）の有機溶媒溶液を得る第2工程と、有機溶媒溶液をさらに可とう性エポキシ樹脂（A）成分と混合した後、前記有機溶媒を留去

する第3工程を含んで調製されることが好ましい。

[0087] 可とう性エポキシ樹脂（A）成分は、23℃で液状であると、前記第3工程が容易となる為、好ましい。「23℃で液状」とは、軟化点が23℃以下であることを意味し、23℃で流動性を示すものである。

上記の工程を経て得た、可とう性エポキシ樹脂（A）成分にポリマー微粒子（B）が1次粒子の状態で分散した組成物に、更に可とう性エポキシ樹脂（A）成分、エポキシ硬化剤（C）成分、及び、前記その他配合成分の各成分から選ばれる1種以上を、必要により更に追加混合する事により、ポリマー微粒子（B）が1次粒子の状態で分散した本発明の硬化性組成物が得られる。

[0088] 一方、塩析等の方法により凝固させた後に乾燥させて得た、粉体状のポリマー微粒子（B）は、3本ペイントロールやロールミル、ニーダー等の高い機械的せん断力を有する分散機を用いて、可とう性エポキシ樹脂（A）成分中に再分散することが可能である。この際、可とう性エポキシ樹脂（A）成分とポリマー微粒子（B）成分は、高温で機械的せん断力を与えることで、効率良く、ポリマー微粒子（B）成分の分散を可能にする。分散させる際の温度は、50～200℃が好ましく、70～170℃がより好ましく、80～150℃が更に好ましく、90～120℃が特に好ましい。温度が50℃よりも小さいと、十分にポリマー微粒子（B）成分が分散しない場合があり、200℃よりも大きいと、可とう性エポキシ樹脂（A）成分やポリマー微粒子（B）成分が熱劣化する場合がある。

本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合した後密封保存し、塗布後加熱や光照射により硬化する一液型硬化性組成物として使用することができる。また、可とう性エポキシ樹脂（A）成分を主成分とし、さらにポリマー微粒子（B）成分を含有するA液と、エポキシ硬化剤（C）成分や硬化促進剤を含有し、更に必要に応じてポリマー微粒子（B）成分を含有する別途調製したB液からなる、二液型または多液型の硬化性組成物として調製しておき、該A液と該B液を使用前に混合して、使用することもできる。

ポリマー微粒子（Ｂ）成分、エポキシ硬化剤（Ｃ）成分は、それぞれＡ液、Ｂ液のどちらか少なくとも一方に含まれていればよく、例えば、Ａ液にのみ、Ｂ液にのみでもよく、Ａ液とＢ液の両方に含まれていてもよい。

[0089] ＜硬化物＞

本発明には、上記硬化性組成物を硬化して得られる硬化物が含まれる。ポリマー微粒子が一次粒子の状態で分散している硬化性組成物の場合には、これを硬化することによって、ポリマー微粒子が均一に分散した硬化物を容易に得ることができる。また、ポリマー微粒子が膨潤し難く、硬化性組成物の粘性が低いことから、硬化物を作業性よく得ることができる。

[0090] ＜塗布方法＞

本発明の硬化性組成物は、任意の方法によって塗布可能である。室温程度の低温で塗布可能であり、必要に応じて加温して塗布することも可能である。

本発明の硬化性組成物は、塗布ロボットを使用してビード状またはモノフィラメント状またはスワール（swirl）状に基板上へ押出したり、コーキングガン等の機械的な塗布方法や他の手動塗布手段を用いたりすることもできる。また、ジェットスプレー法またはストリーミング法を用いて組成物を基板へ塗布することもできる。本発明の硬化性組成物を、一方または両方の基板へ塗布し、接合しようとする基板間に該硬化性組成物が配置されるよう基板同士を接触させ、硬化させることにより接合する。なお、硬化性組成物の粘度は、特に限定は無く、押出しビード法では、 45°C で $150\sim600\text{Pa}\cdot\text{s}$ 程度が好ましく、渦巻き（swirl）塗布法では、 45°C で $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 程度が好ましく、高速度流動装置を用いた高体積塗布法では、 45°C で $20\sim400\text{Pa}\cdot\text{s}$ 程度が好ましい。

[0091] ＜積層接着基板＞

本発明の組成物を使用して、様々な基板同士を接着させる場合、例えば、木材、金属、プラスチック、ガラス等を接合することができ、好ましくは、冷間圧延鋼板や溶融亜鉛メッキ鋼板などの鋼板、アルミニウム合金や被覆ア

ルミニウム合金などのアルミニウム合金板、チタニウム合金板、マグネシウム合金板、汎用プラスチック、エンジニアリングプラスチック等の樹脂板、炭素繊維強化プラスチック（CFRP）やガラス繊維強化プラスチック（GFRP）等の複合基板等の各種のプラスチック系基板などを接合することができる。これら基板は、異なる材料から形成されていてもよい。本発明の硬化性組成物は、伸び物性に優れる為に、線膨張係数の異なる異種基材間の接合に適している。

本発明の硬化性組成物を使用して基板同士を接着させる場合、自動車部品を接合することが好ましく、自動車フレーム同士の接合または自動車フレームと他の自動車部品との接合がより好ましく、こうした接合技術によって外装パネルを製造するのがさらに好ましい。

また、本発明の硬化性組成物は、航空宇宙用の構成材、特に、外装金属構成材（外装パネル）の接合にも使用できる。

[0092] <硬化温度>

本発明の硬化性組成物の硬化温度は、特に限定はないが、一液型硬化性組成物として使用する場合には、50℃～250℃が好ましく、80℃～220℃がより好ましく、100℃～200℃が更に好ましく、130℃～180℃が特に好ましい。二液型硬化性組成物として使用する場合には、特に限定はないが、0℃～150℃が好ましく、10℃～100℃がより好ましく、15℃～80℃が更に好ましく、20℃～60℃が特に好ましい。

本発明の硬化性組成物を自動車用接着剤として使用する場合、該接着剤を自動車部材へ施工した後、次いでコーティングを塗布し、該コーティングを焼付け・硬化すると同時に接着剤を硬化させるのが工程短縮・簡便化の観点から好ましい。

[0093] 本発明の硬化性組成物を二段階で硬化させると、工程短縮・簡便化の観点から好ましい。つまり、硬化性組成物を80℃～130℃に短時間（例えば、0.5～5分程度）加熱することで、接着基板同士を仮止め（仮接着）可能な程度に部分硬化させ、その後の工程で、130℃～200℃で長時間（

例えば10分以上)加熱する事で、硬化完了させることが好ましい。

[0094] <用途>

本発明の組成物は、車両や航空機向けの構造用接着剤、風力発電用構造接着剤などの接着剤、塗料、ガラス繊維との積層用材料、およびプリント配線基板用材料、ソルダーレジスト、層間絶縁膜、ビルドアップ材料、FPC用接着剤、半導体・LED等電子部品用封止材等の電気絶縁材料、ダイボンド材料、アンダーフィル、ACF、ACP、NCF、NCP等の半導体実装材料、液晶パネル、OLED照明、OLEDディスプレイ等の表示機器・照明機器用封止材の用途に好ましく用いられる。特に、車両用構造接着剤として有用である。

[0095] 本願は、2016年4月12日に出願された日本国特許出願第2016-079836号に基づく優先権の利益を主張するものである。2016年4月12日に出願された日本国特許出願第2016-079836号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

実施例

[0096] 以下、実施例および比較例によって本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適宜変更して実施することが可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。なお下記実施例および比較例において「部」および「%」とあるのは、質量部または質量%を意味する。

[0097] 評価方法

先ず、実施例および比較例によって製造した硬化性組成物の評価方法について、以下説明する。

[1] 平均粒子径の測定

水性ラテックスに分散しているポリマー微粒子(B)の体積平均粒子径(M_v)は、マイクロトラックUPA150(日機装株式会社製)を用いて測定した。脱イオン水で希釈したものを測定試料として用いた。測定は、水の屈折率、およびそれぞれのポリマー微粒子の屈折率を入力し、計測時間60

0秒、Signal Levelが0.6～0.8の範囲内になるように試料濃度を調整して行った。

[0098] [2] ポリマー微粒子（B）成分のコア層のガラス転移温度の計算

硬化性組成物中のポリマー微粒子（B）成分のコア層のガラス転移温度は、数式（1）よりケルビン温度（K）で計算し、セルシウス温度（℃）へ換算した。その際に用いた各非架橋性単量体のホモポリマーのT_gは次の値を使用した：メチルメタクリレート 378 K、ブチルアクリレート 219 K、ブチルメタクリレート 293 K、ブタジエン 188 K、スチレン 373 K。

$$1/T_g = \sum (M_i/T_{g_i}) \quad (1)$$

（式中、M_iはポリマー微粒子（B）成分のコア層を構成するブタジエン及び非架橋性単量体から選ばれる各単量体i成分の重量分率、T_{g_i}は各単量体iのホモポリマーのガラス転移温度（K）を表す。）

[0099] [3] 粘度の測定

硬化性組成物の粘度は、BROOKFIELD社製デジタル粘度計DV-I I+Pro型を用いて測定した。スピンドルCPE-41またはCPE-52を使用し、50℃または25℃で、Shear Rate（ずり速度）が10（s⁻¹）における粘度を測定した。

[0100] [4] 硬化物の引張物性の測定

硬化性組成物を、厚み3mmのスペーサーを挟んだ2枚のテフロン（登録商標）コート鋼板の間に注ぎ込み、後述の温度と時間、硬化させ、厚み3mmの硬化板を得た。この硬化板を3号ダンベル型に打ち抜いて、JIS K-6251に従って、23℃にて引っ張り速度200mm/分で引っ張り試験を行い、100%伸び時の応力（M100）（MPa）、最大引張応力（T_{max}）（MPa）、最大引張応力時の伸び（E_{max}）（%）を測定した。

[0101] [5] 硬化物のデュロメータ硬さの測定

前記[4]で作成した厚み3mmの硬化板を2枚重ね、JIS K-6253に従って、タイプAの試験機を用いてデュロメータ硬さを、23℃にて

測定した。

[0102] 1. ポリマー微粒子 (B) の調製

製造例 1-1 ; コアシェルポリマーラテックス (L-1) の調製

温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素流入口、モノマーと乳化剤の添加装置を有するガラス反応器に、脱イオン水 181 質量部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA) 0.006 質量部、硫酸第一鉄・7水和塩 (FE) 0.0015 質量部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート (SFS) 0.6 質量部およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDS) 0.01 質量部を仕込み、窒素気流中で攪拌しながら 60℃ に昇温した。次にコア層用モノマー (メチルメタクリレート (MMA) 87 質量部、アリルメタクリレート (ALMA) 0.4 質量部)、及び、クメンハイドロパーオキサイド (CHP) 0.13 質量部の混合物を 3 時間要して滴下した。また、前記のモノマー混合物の添加とともに、SDS の 5 質量% 水溶液 20 質量部を 3 時間にわたり連続的に追加した。モノマー混合物添加終了から 1 時間攪拌を続けて重合を完結し、アクリルポリマー微粒子を含むラテックスを得た。引き続き、そこに、グラフトモノマー (MMA 3 質量部、ブチルアクリレート (BA) 10 質量部)、及び、CHP 0.07 質量部の混合物を 120 分間かけて連続的に添加した。添加終了後、CHP 0.07 質量部を添加し、さらに 2 時間攪拌を続けて重合を完結させ、コアシェルポリマー微粒子を含むラテックス (L-1) を得た。モノマー成分の重合転化率は 99% 以上であった。得られたラテックスに含まれるコアシェルポリマー微粒子の体積平均粒子径は 0.36 μm であった。

[0103] 製造例 1-2 ; コアシェルポリマーラテックス (L-2) の調製

製造例 1-1 において、グラフトモノマーとして <MMA 3 質量部、BA 10 質量部> の代わりに <MMA 2 質量部、BA 10 質量部、グリシジルメタクリレート (GMA) 1 質量部> を用いたこと以外は製造例 1-1 と同様にして、コアシェルポリマーのラテックス (L-2) を得た。得られたラテックスに含まれるコアシェルポリマーの体積平均粒子径は 0.36 μm であ

った。

[0104] 製造例 1-3 ; コアシェルポリマーラテックス (L-3) の調製

製造例 1-1 において、コア層用モノマーとして＜MMA 87 質量部、ALMA 0.4 質量部＞の代わりに＜MMA 87 質量部、ALMA 4 質量部＞を用い、グラフトモノマーとして＜MMA 3 質量部、BA 10 質量部＞の代わりに＜MMA 2 質量部、BA 10 質量部、GMA 1 質量部＞を用いたこと以外は製造例 1-1 と同様にして、コアシェルポリマーのラテックス (L-3) を得た。得られたラテックスに含まれるコアシェルポリマーの体積平均粒子径は 0.35 μm であった。

[0105] 製造例 1-4 ; コアシェルポリマーラテックス (L-4) の調製

製造例 1-1 において、コア層用モノマーとして＜MMA 87 質量部、ALMA 0.4 質量部＞の代わりに＜MMA 72 質量部、BA 15 質量部、ALMA 4 質量部＞を用い、グラフトモノマーとして＜MMA 3 質量部、BA 10 質量部＞の代わりに＜MMA 2 質量部、BA 10 質量部、GMA 1 質量部＞を用いたこと以外は製造例 1-1 と同様にして、コアシェルポリマーのラテックス (L-4) を得た。得られたラテックスに含まれるコアシェルポリマーの体積平均粒子径は 0.31 μm であった。

[0106] 製造例 1-5 ; コアシェルポリマーラテックス (L-5) の調製

製造例 1-1 において、コア層用モノマーとして＜MMA 87 質量部、ALMA 0.4 質量部＞の代わりに＜MMA 57 質量部、BA 30 質量部、ALMA 4 質量部＞を用い、グラフトモノマーとして＜MMA 3 質量部、BA 10 質量部＞の代わりに＜MMA 2 質量部、BA 10 質量部、GMA 1 質量部＞を用いたこと以外は製造例 1-1 と同様にして、コアシェルポリマーのラテックス (L-5) を得た。得られたラテックスに含まれるコアシェルポリマーの体積平均粒子径は 0.35 μm であった。

[0107] 製造例 1-6 ; コアシェルポリマーラテックス (L-6) の調製

製造例 1-1 において、コア層用モノマーとして＜MMA 87 質量部、ALMA 0.4 質量部＞の代わりに＜MMA 57 質量部、BA 30 質量部、A

ＬＭＡ４質量部＞を用いたこと以外は製造例１－１と同様にして、コアシェルポリマーのラテックス（Ｌ－６）を得た。得られたラテックスに含まれるコアシェルポリマーの体積平均粒子径は $0.37\mu\text{m}$ であった。

[0108] 製造例１－７；コアシェルポリマーラテックス（Ｌ－７）の調製

製造例１－１において、コア層用モノマーとして＜ＭＭＡ８７質量部、ＡＬＭＡ０．４質量部＞の代わりに＜ＭＭＡ５７質量部、ＢＡ３０質量部、ＡＬＭＡ４質量部＞を用い、グラフトモノマーとして＜ＭＭＡ３質量部、ＢＡ１０質量部＞の代わりに＜ＭＭＡ１質量部、ＢＡ１０質量部、ＧＭＡ２質量部＞を用いたこと以外は製造例１－１と同様にして、コアシェルポリマーのラテックス（Ｌ－７）を得た。得られたラテックスに含まれるコアシェルポリマーの体積平均粒子径は $0.35\mu\text{m}$ であった。

[0109] 製造例１－８；コアシェルポリマーラテックス（Ｌ－８）の調製

製造例１－１において、最初に仕込むＳＤＳを０．０１質量部の代わりに０．４質量部とし、コア層用モノマーとして＜ＭＭＡ８７質量部、ＡＬＭＡ０．４質量部＞の代わりに＜ＭＭＡ６８．７質量部、ＢＡ１４．３質量部、ＡＬＭＡ４質量部＞を用い、グラフトモノマーとして＜ＭＭＡ３質量部、ＢＡ１０質量部＞の代わりに＜ＭＭＡ２．６質量部、ＢＡ１３．１質量部、ＧＭＡ１．３質量部＞を用いたこと以外は製造例１－１と同様にして、コアシェルポリマーのラテックス（Ｌ－８）を得た。得られたラテックスに含まれるコアシェルポリマーの体積平均粒子径は $0.09\mu\text{m}$ であった。

[0110] 製造例１－９；コアシェルポリマーラテックス（Ｌ－９）の調製

製造例１－１において、最初に仕込むＳＤＳを０．０１質量部の代わりに０．４質量部とし、コア層用モノマーとして＜ＭＭＡ８７質量部、ＡＬＭＡ０．４質量部＞の代わりに＜ＭＭＡ６６．２質量部、ＢＡ１３．８質量部、ＡＬＭＡ４質量部＞を用い、グラフトモノマーとして＜ＭＭＡ３質量部、ＢＡ１０質量部＞の代わりに＜ＭＭＡ３．１質量部、ＢＡ１５．４質量部、ＧＭＡ１．５質量部＞を用いたこと以外は製造例１－１と同様にして、コアシェルポリマーのラテックス（Ｌ－９）を得た。得られたラテックスに含まれ

るコアシェルポリマーの体積平均粒子径は $0.10\mu\text{m}$ であった。

[0111] 製造例 1-10 ; コアシェルポリマーラテックス (L-10) の調製

製造例 1-1 において、最初に仕込む SDS を 0.01 質量部の代わりに 0.4 質量部とし、コア層用モノマーとして < MMA 87 質量部、ALMA 0.4 質量部 > の代わりに < MMA 63.7 質量部、BA 13.3 質量部、ALMA 4 質量部 > を用い、グラフトモノマーとして < MMA 3 質量部、BA 10 質量部 > の代わりに < MMA 3.5 質量部、BA 17.7 質量部、GMA 1.8 質量部 > を用いたこと以外は製造例 1-1 と同様にして、コアシェルポリマーのラテックス (L-10) を得た。得られたラテックスに含まれるコアシェルポリマーの体積平均粒子径は $0.09\mu\text{m}$ であった。

[0112] 製造例 1-11 ; コアシェルポリマーラテックス (L-11) の調製

製造例 1-1 において、最初に仕込む SDS を 0.01 質量部の代わりに 0.4 質量部とし、コア層用モノマーとして < MMA 87 質量部、ALMA 0.4 質量部 > の代わりに < MMA 61.2 質量部、BA 12.8 質量部、ALMA 4 質量部 > を用い、グラフトモノマーとして < MMA 3 質量部、BA 10 質量部 > の代わりに < MMA 4 質量部、BA 20 質量部、GMA 2 質量部 > を用いたこと以外は製造例 1-1 と同様にして、コアシェルポリマーのラテックス (L-11) を得た。得られたラテックスに含まれるコアシェルポリマーの体積平均粒子径は $0.10\mu\text{m}$ であった。

[0113] 製造例 1-12 ; コアシェルポリマーラテックス (L-12) の調製

製造例 1-1 において、最初に仕込む SDS を 0.01 質量部の代わりに 0.4 質量部とし、コア層用モノマーとして < MMA 87 質量部、ALMA 0.4 質量部 > の代わりに < MMA 52.4 質量部、BA 27.6 質量部、ALMA 4 質量部 > を用い、グラフトモノマーとして < MMA 3 質量部、BA 10 質量部 > の代わりに < MMA 3 質量部、BA 15.5 質量部、GMA 1.5 質量部 > を用いたこと以外は製造例 1-1 と同様にして、コアシェルポリマーのラテックス (L-12) を得た。得られたラテックスに含まれるコアシェルポリマーの体積平均粒子径は $0.08\mu\text{m}$ であった。

[0114] 製造例 1-13 ; コアシェルポリマーラテックス (L-13) の調製

製造例 1-1 において、最初に仕込む SDS を 0.01 質量部の代わりに 1.5 質量部とし、コア層用モノマーとして < MMA 87 質量部、ALMA 0.4 質量部 > の代わりに < MMA 52.4 質量部、BA 27.6 質量部、ALMA 4 質量部 > を用い、グラフトモノマーとして < MMA 3 質量部、BA 10 質量部 > の代わりに < MMA 3 質量部、BA 15.5 質量部、GMA 1.5 質量部 > を用いたこと以外は製造例 1-1 と同様にして、コアシェルポリマーのラテックス (L-13) を得た。得られたラテックスに含まれるコアシェルポリマーの体積平均粒子径は 0.06 μm であった。

[0115] 製造例 1-14 ; コアシェルポリマーラテックス (L-14) の調製

製造例 1-1 において、最初に仕込む SDS を 0.01 質量部の代わりに 3.0 質量部とし、コア層用モノマーとして < MMA 87 質量部、ALMA 0.4 質量部 > の代わりに < MMA 52.4 質量部、BA 27.6 質量部、ALMA 4 質量部 > を用い、グラフトモノマーとして < MMA 3 質量部、BA 10 質量部 > の代わりに < MMA 3 質量部、BA 15.5 質量部、GMA 1.5 質量部 > を用いたこと以外は製造例 1-1 と同様にして、コアシェルポリマーのラテックス (L-14) を得た。得られたラテックスに含まれるコアシェルポリマーの体積平均粒子径は 0.05 μm であった。

[0116] 製造例 1-15 ; コアシェルポリマーラテックス (L-15) の調製

製造例 1-1 において、最初に仕込む SDS を 0.01 質量部の代わりに 0.4 質量部とし、コア層用モノマーとして < MMA 87 質量部、ALMA 0.4 質量部 > の代わりに < MMA 52.4 質量部、ブチルメタクリレート (BMA) 27.6 質量部、ALMA 4 質量部 > を用い、グラフトモノマーとして < MMA 3 質量部、BA 10 質量部 > の代わりに < MMA 3 質量部、BA 15.5 質量部、GMA 1.5 質量部 > を用いたこと以外は製造例 1-1 と同様にして、コアシェルポリマーのラテックス (L-15) を得た。得られたラテックスに含まれるコアシェルポリマーの体積平均粒子径は 0.08 μm であった。

[0117] 製造例 1-16 ; コアシェルポリマーラテックス (L-16) の調製

製造例 1-1 において、最初に仕込む SDS を 0.01 質量部の代わりに 0.4 質量部とし、コア層用モノマーとして < MMA 87 質量部、ALMA 0.4 質量部 > の代わりに < MMA 52.4 質量部、BMA 27.6 質量部、ALMA 4 質量部 > を用い、グラフトモノマーとして < MMA 3 質量部、BA 10 質量部 > の代わりに < MMA 3 質量部、BMA 15.5 質量部、GMA 1.5 質量部 > を用いたこと以外は製造例 1-1 と同様にして、コアシェルポリマーのラテックス (L-16) を得た。得られたラテックスに含まれるコアシェルポリマーの体積平均粒子径は 0.08 μm であった。

[0118] 製造例 1-17 ; コアシェルポリマーラテックス (L-17) の調製

製造例 1-1 において、最初に仕込む SDS を 0.01 質量部の代わりに 0.4 質量部とし、コア層用モノマーとして < MMA 87 質量部、ALMA 0.4 質量部 > の代わりに < MMA 38 質量部、BA 42 質量部、ALMA 4 質量部 > を用い、グラフトモノマーとして < MMA 3 質量部、BA 10 質量部 > の代わりに < MMA 3 質量部、BA 15.5 質量部、GMA 1.5 質量部 > を用いたこと以外は製造例 1-1 と同様にして、コアシェルポリマーのラテックス (L-17) を得た。得られたラテックスに含まれるコアシェルポリマーの体積平均粒子径は 0.09 μm であった。

[0119] 製造例 1-18 ; コアシェルポリマーラテックス (L-18) の調製

製造例 1-1 において、最初に仕込む SDS を 0.01 質量部の代わりに 0.4 質量部とし、コア層用モノマーとして < MMA 87 質量部、ALMA 0.4 質量部 > の代わりに < MMA 17.5 質量部、BA 62.5 質量部、ALMA 4 質量部 > を用い、グラフトモノマーとして < MMA 3 質量部、BA 10 質量部 > の代わりに < MMA 3 質量部、BA 15.5 質量部、GMA 1.5 質量部 > を用いたこと以外は製造例 1-1 と同様にして、コアシェルポリマーのラテックス (L-18) を得た。得られたラテックスに含まれるコアシェルポリマーの体積平均粒子径は 0.08 μm であった。

[0120] 製造例 1-19 ; コアシェルポリマーラテックス (L-19) の調製

製造例 1-1 において、最初に仕込む SDS を 0.01 質量部の代わりに 0.4 質量部とし、コア層用モノマーとして＜MMA 87 質量部、ALMA 0.4 質量部＞の代わりに＜BA 80 質量部、ALMA 4 質量部＞を用い、グラフトモノマーとして＜MMA 3 質量部、BA 10 質量部＞の代わりに＜MMA 3 質量部、BA 15.5 質量部、GMA 1.5 質量部＞を用いたこと以外は製造例 1-1 と同様にして、コアシェルポリマーのラテックス（L-19）を得た。得られたラテックスに含まれるコアシェルポリマーの体積平均粒子径は 0.08 μm であった。

[0121] 製造例 1-20；コアシェルポリマーラテックス（L-20）の調製

耐圧重合機中に、脱イオン水 200 質量部、リン酸三カリウム 0.03 質量部、EDTA 0.002 質量部、Fe 0.001 質量部、及び、SDS 1.55 質量部を投入し、攪拌しつつ十分に窒素置換を行なって酸素を除いた後、ブタジエン（BD）100 質量部を系中に投入し、45℃に昇温した。パラメンタンハイドロパーオキサイド（PHP）0.03 質量部、続いて SFS 0.10 質量部を投入し重合を開始した。重合開始から 3、5、7 時間目それぞれに、PHP 0.025 質量部を投入した。また、重合開始 4、6、8 時間目それぞれに、EDTA 0.0006 質量部、及び Fe 0.003 質量部を投入した。重合 15 時間目に減圧下残存モノマーを脱揮除去して重合を終了し、ポリブタジエンゴムを主成分とするポリブタジエンゴムラテックス（R-1）を得た。得られたラテックスに含まれるポリブタジエンゴム粒子の体積平均粒子径は 0.08 μm であった。

[0122] 温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素流入口、及びモノマーの添加装置を有するガラス反応器に、前記ポリブタジエンゴムラテックス（R-1）255 質量部（ポリブタジエンゴム粒子 85 質量部を含む）、及び、脱イオン水 30 質量部を仕込み、窒素置換を行いながら 60℃で攪拌した。EDTA 0.004 質量部、Fe 0.001 質量部、及び SFS 0.3 質量部を加えた後、グラフトモノマー（MMA 4.5 質量部、BA 9 質量部、GMA 1.5 質量部）、及び、CHP 0.2 質量部の混合物を 120 分間かけて連続的に添

加した。添加終了後、C H P O. 07 質量部を添加し、さらに2時間攪拌を続けて重合を完結させ、コアシェルポリマーを含む水性ラテックス (L-20) を得た。モノマー成分の重合転化率は99%以上であった。得られたラテックスに含まれるコアシェルポリマーの体積平均粒子径は0.09 μm であった。

[0123] 製造例1-21; コアシェルポリマーラテックス (L-21) の調製

製造例1-20において、B D 100 質量部の代わりに、B D 75 質量部およびスチレン (S T) 25 質量部を系中に投入した以外は製造例1-20と同様にして、スチレン-ブタジエンゴムラテックス (R-2) を得た。得られたラテックスに含まれるスチレン-ブタジエンゴム粒子の体積平均粒子径は0.08 μm であった。

[0124] 次に、ポリブタジエンゴムラテックス (R-1) 255 質量部 (ポリブタジエンゴム粒子85 質量部を含む) の代わりに、前記スチレン-ブタジエンゴムラテックス (R-2) 255 質量部 (スチレン-ブタジエンゴム粒子85 質量部を含む) を仕込んだ以外は製造例1-20と同様にして、グラフトモノマー (MMA 4.5 質量部、B A 9 質量部、GMA 1.5 質量部) の重合を完結させ、コアシェルポリマーを含む水性ラテックス (L-21) を得た。得られたラテックスに含まれるコアシェルポリマーの体積平均粒子径は0.09 μm であった。

[0125] 製造例1-22; コアシェルポリマーラテックス (L-22) の調製

耐圧重合機中に、製造例1-20で得たポリブタジエンゴムラテックス (R-1) を21 質量部 (ポリブタジエンゴム7 質量部を含む)、脱イオン水186 質量部、リン酸三カリウム0.03 質量部、E D T A 0.002 質量部、及びF E 0.001 質量部を投入し、攪拌しつつ十分に窒素置換を行なって酸素を除いた後、B D 93 質量部を系中に投入し、45°Cに昇温した。P H P O. 02 質量部、続いてS F S O. 10 質量部を投入し重合を開始した。重合開始から24時間目まで3時間おきに、それぞれ、P H P O. 025 質量部、及びE D T A 0.0006 質量部、及びF E 0.003 質量部を

投入した。重合30時間目に減圧下残存モノマーを脱揮除去して重合を終了し、ポリブタジエンゴムを主成分とするポリブタジエンゴムラテックス（R-3）を得た。得られたラテックスに含まれるポリブタジエンゴム粒子の体積平均粒子径は0.20 μm であった。

[0126] 温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素流入口、及びモノマーの添加装置を有するガラス反応器に、前記ポリブタジエンゴムラテックス（R-3）270質量部（ポリブタジエンゴム粒子90質量部を含む）、及び、脱イオン水200質量部を仕込み、窒素置換を行いながら60℃で攪拌した。EDTA0.0024質量部、Fe0.0006質量部、及びSF50.2質量部を加えた後、グラフトモノマー（MMA4質量部、BA6質量部）、及び、CHPO.14質量部の混合物を80分間かけて連続的に添加した。添加終了後、CHPO.07質量部を添加し、さらに2時間攪拌を続けて重合を完結させ、コアシェルポリマーを含む水性ラテックス（L-22）を得た。モノマー成分の重合転化率は99%以上であった。得られたラテックスに含まれるコアシェルポリマーの体積平均粒子径は0.21 μm であった。

[0127] 製造例1-23；コアシェルポリマーラテックス（L-23）の調製

製造例1-22において、グラフトモノマーとして＜MMA4質量部、BA6質量部＞の代わりに＜MMA3質量部、BA6質量部、GMA1質量部＞を用いたこと以外は製造例1-22と同様にして、コアシェルポリマーのラテックス（L-23）を得た。得られたラテックスに含まれるコアシェルポリマーの体積平均粒子径は0.21 μm であった。

[0128] 製造例1-24；コアシェルポリマーラテックス（L-24）の調製

製造例1-22において、グラフトモノマーとして＜MMA4質量部、BA6質量部＞の代わりに＜BA6質量部、GMA4質量部＞を用いたこと以外は製造例1-22と同様にして、コアシェルポリマーのラテックス（L-24）を得た。得られたラテックスに含まれるコアシェルポリマーの体積平均粒子径は0.21 μm であった。

[0129] 2. 硬化性樹脂中にポリマー微粒子（B）が分散した分散物（M）の調製

製造例 2-1 ; 分散物 (M-1) の調製

25℃の1L混合槽にメチルエチルケトン (MEK) 120gを導入し、攪拌しながら、前記製造例 2-1 で得られたコアシェルポリマーラテックス (L-1) を120g (ポリマー微粒子40g相当) 投入した。均一に混合後、水180gを80g/分の供給速度で投入した。供給終了後、速やかに攪拌を停止したところ、浮上性の凝集体および有機溶媒を一部含む水相からなるスラリー液を得た。次に、一部の水相を含む凝集体を残し、水相300gを槽下部の払い出し口より排出させた。得られた凝集体にMEK180gを追加して均一に混合し、コアシェルポリマーを均一に分散した分散体を得た。この分散体に、エポキシ樹脂 (A) 成分である可とう性エポキシ樹脂 (A-1 ; 三菱化学社製、JER871 : ダイマー酸変性エポキシ樹脂、エポキシ当量は410g/eq) 80gを混合した。この混合物から、回転式の蒸発装置で、MEKを除去した。このようにして、可とう性エポキシ樹脂にポリマー微粒子が分散した分散物 (M-1) を得た。

[0130] 製造例 2-2、2-3 ; 分散物 (M-2、M-3) の調製

製造例 2-1 において、コアシェルポリマーラテックス (L-1) の代わりに、それぞれ前記製造例 1-2 又は 1-3 で得られたラテックス (L-2) 又はラテックス (L-3) を用いたこと以外は製造例 2-1 と同様にして、可とう性エポキシ樹脂にポリマー微粒子が分散した分散物 (M-2 又は M-3) を得た。

[0131] 製造例 2-4 ~ 2-13 ; 分散物 (M-4 ~ M-13) の調製

製造例 2-1 において、コアシェルポリマーラテックス (L-1) の代わりに、それぞれ前記製造例 1-3 ~ 1-12 で得られたラテックス (L-3) ~ (L-12) を用い、可とう性エポキシ樹脂 (A-1) を80gの代わりに60gを混合したこと以外は製造例 2-1 と同様にして、可とう性エポキシ樹脂にポリマー微粒子が分散した分散物 (M-4 ~ M-13) を得た。

[0132] 製造例 2-14 ; 分散物 (M-14) の調製

製造例 2-1 において、コアシェルポリマーラテックス (L-1) の代わ

りに、前記製造例 1-12 で得られたラテックス (L-12) を用い、可とう性エポキシ樹脂 (A-1) を 80 g の代わりに 40 g を混合したこと以外は製造例 2-1 と同様にして、可とう性エポキシ樹脂にポリマー微粒子が分散した分散物 (M-14) を得た。

[0133] 製造例 2-15 ~ 2-21 及び 2-24 ~ 2-26 ; 分散物 (M-15 ~ M-21 及び M-24 ~ M-26) の調製

製造例 2-1 において、コアシェルポリマーラテックス (L-1) の代わりに、それぞれ前記製造例 1-13 ~ 1-19 及び 1-22 ~ 1-24 で得られたラテックス (L-13) ~ (L-19) 及び (L-22) ~ (L-24) を用い、可とう性エポキシ樹脂 (A-1) を 80 g の代わりに 60 g を混合したこと以外は製造例 2-1 と同様にして、可とう性エポキシ樹脂にポリマー微粒子が分散した分散物 (M-15 ~ M-21 及び M-24 ~ M-26) を得た。

[0134] 製造例 2-22 又は 2-23 ; 分散物 (M-22 又は M-23) の調製

製造例 2-1 において、コアシェルポリマーラテックス (L-1) の代わりに、それぞれ前記製造例 1-20 又は 1-21 で得られたラテックス (L-20) 又は (L-21) を用いたこと以外は製造例 2-1 と同様にして、可とう性エポキシ樹脂にポリマー微粒子が分散した分散物 (M-22 又は M-23) を得た。

[0135] 製造例 2-27 ~ 30 ; 分散物 (M-27 ~ 30) の調製

製造例 2-1 において、コアシェルポリマーラテックス (L-1) の代わりに、それぞれ前記製造例 1-8 ~ 1-11 で得られたラテックス (L-8) ~ (L-11) を用い、可とう性エポキシ樹脂 (A-1) 80 g の代わりに、可とう性エポキシ樹脂 (A-2 ; 東亜合成製、UG-4010 : エポキシ基含有アクリル重合体、エポキシ当量は 720 g / eq) 60 g を混合したこと以外は製造例 2-1 と同様にして、可とう性エポキシ樹脂にポリマー微粒子が分散した分散物 (M-27 ~ M-30) を得た。

[0136] 製造例 2-31 ; 分散物 (M-31) の調製

製造例 2-1 において、コアシェルポリマーラテックス (L-1) の代わりに、前記製造例 1-4 で得られたラテックス (L-4) を用い、可とう性エポキシ樹脂 (A-1) 80 g の代わりに、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (A-3 ; 三菱化学社製、J E R 8 2 8、エポキシ当量は 190 g / e q) 60 g を混合したこと以外は製造例 2-1 と同様にして、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂にポリマー微粒子が分散した分散物 (M-31) を得た。

[0137] 製造例 2-1 ~ 2-26 で得たポリマー微粒子が分散した分散物 (M-1 ~ M-26) に関し、表 1 に、「分散物 (M) 中のポリマー微粒子 (B) の含有量 (重量%)」、「ポリマー微粒子 (B) のコア層組成 (重量部)」、「ポリマー微粒子 (B) のシェル層組成 (重量部)」、「ポリマー微粒子 (B) の粒子径 (μm)」、「ポリマー微粒子 (B) のコア層の T g ($^{\circ}\text{C}$)」、「ポリマー微粒子 (B) のシェル層中のエポキシ基の含有量 (mmol / g)」、「分散物 (M) の 25 $^{\circ}\text{C}$ または 50 $^{\circ}\text{C}$ での粘度 (Pa · s)」を記載する。

[0138]

[表1]

分散物(M) 番号	分散物(M) の調製に使用 したリテックス(L)	分散物(M) 中の ポリマー微粒子 (B)の含有量 (重量%)	ポリマー微粒子(B)													分散物(M)の 粘度(Pa·s)		
			コア層組成 (重量部)					シェル層組成 (重量部)				粒子径 Tg	シェル層中の エポキシ基の 含有量					
			MMA	BA	BMA	ALMA	BD	St	MMA	BA	BMA			GMA				
			(mmol/g)	(°C)														
製造例2-1	M-1	製造例1-1	L-1	33	87		0.4			3	10		0	0.36	105	0.00	<25°C	<50°C>
製造例2-2	M-2	製造例1-2	L-2	33	87		0.4			2	10		1	0.36	105	0.54		5.7
製造例2-3	M-3	製造例1-3	L-3	33	87			4		2	10		1	0.35	105	0.54		1.4
製造例2-4	M-4	製造例1-3	L-3	40	87		4			2	10		1	0.35	105	0.54		8.9
製造例2-5	M-5	製造例1-4	L-4	40	72	15	4			2	10		1	0.31	63	0.54		1.3
製造例2-6	M-6	製造例1-5	L-5	40	57	30	4			2	10		1	0.35	29	0.54	3.1	0.8
製造例2-7	M-7	製造例1-6	L-6	40	57	30	4			3	10		0	0.37	29	0.00	4.0	
製造例2-8	M-8	製造例1-7	L-7	40	57	30	4			1	10		2	0.35	29	1.08	4.0	
製造例2-9	M-9	製造例1-8	L-8	40	68.7	14.3	4			2.6	13.1		1.3	0.09	63	0.54	22.9	
製造例2-10	M-10	製造例1-9	L-9	40	66.2	13.8	4			3.1	15.4		1.5	0.10	63	0.53	12.2	
製造例2-11	M-11	製造例1-10	L-10	40	63.7	13.3	4			3.5	17.7		1.8	0.09	63	0.55	8.1	
製造例2-12	M-12	製造例1-11	L-11	40	61.2	12.8	4			4	20		2	0.10	63	0.54	9.3	
製造例2-13	M-13	製造例1-12	L-12	40	52.4	27.6	4			3	15.5		1.5	0.08	29	0.53	5.7	1.8
製造例2-14	M-14	製造例1-12	L-12	50	52.4	27.6	4			3	15.5		1.5	0.08	29	0.53		8.4
製造例2-15	M-15	製造例1-13	L-13	40	52.4	27.6	4			3	15.5		1.5	0.06	29	0.53		2.6
製造例2-16	M-16	製造例1-14	L-14	40	52.4	27.6	4			3	15.5		1.5	0.05	29	0.53		3.9
製造例2-17	M-17	製造例1-15	L-15	40	52.4		27.6	4		3	15.5		1.5	0.08	71	0.53		3.6
製造例2-18	M-18	製造例1-16	L-16	40	52.4		27.6	4		3		15.5	1.5	0.08	71	0.53		28.3
製造例2-19	M-19	製造例1-17	L-17	40	38	42	4			3	15.5		1.5	0.09	1	0.53		2.6
製造例2-20	M-20	製造例1-18	L-18	40	17.5	62.5	4			3	15.5		1.5	0.08	-32	0.53		7.6
製造例2-21	M-21	製造例1-19	L-19	40		80	4			3	15.5		1.5	0.08	-54	0.53		25.2
製造例2-22	M-22	製造例1-20	L-20	33				85		4.5	9		1.5	0.09	-85	0.70		4.0
製造例2-23	M-23	製造例1-21	L-21	33				64	21	4.5	9		1.5	0.09	-59	0.70		24.0
製造例2-24	M-24	製造例1-22	L-22	40				90		4	6		0	0.21	-85	0.00		6.5
製造例2-25	M-25	製造例1-23	L-23	40				90		3	6		1	0.21	-85	0.70		7.5
製造例2-26	M-26	製造例1-24	L-24	40				90		0	6		4	0.21	-85	2.81		43.2

[0139] (実施例1～21、比較例1～15)

表2に示す処方にしたがって、(A)成分である可とう性エポキシ樹脂(A-1;三菱化学社製、JER871:ダイマー酸変性エポキシ樹脂)、可とう性エポキシ樹脂(A)

とポリマー微粒子(B)の混合物である前記製造例2-1~2-26で得られた分散物(M-1~M-26)、(C)成分であるエポキシ硬化剤(C-1;CVC製、Hypro

1300X16 ATBN:アミノ基末端ブタジエン-アクリロニトリル共重合体)、ヒュームドシリカ(CABOT製、CAB-O-SIL TS-720:ポリジメチルシロキサンで表面処理されたヒュームドシリカ)、重質炭酸カルシウム(白石カルシウム製、ホワイトンSB)をそれぞれ計量し、よく混合して脱泡し硬化性組成物を得た。この組成物を用いて前記の試験方法に従って、23℃×48時間+80℃×5時間の硬化条件で得た硬化物の引張物性(100%伸び時の応力:M100、最大引張応力:Tmax、最大引張応力時の伸び:Emax)とデュロメータ硬さを測定した。試験結果を表2、表3に示す。

[0140] なお、エポキシ当量が410g/eqである可とう性エポキシ樹脂(A-1)100質量部に対して、イソフォロンジアミン20.8質量部を加えて混合した後、遠心脱泡した混合物を型枠に気泡が入らないように流し込み、23℃で24時間、さらに80℃で40時間養生させて得られる厚さ6mmの硬化物シートを、JIS K-6253に準拠したタイプAデュロメータ硬さ試験機を用いて、23℃50%RHで測定した値は65を示し、実施例で用いたエポキシ樹脂(A-1)が「得られる硬化物がゴム弾性を示す可とう性エポキシ樹脂」である事を確認した。

[0141]

[表2]

	組成(質量部)					エポキシ樹脂(A)に対する ポリマー微粒子(B)量	エポキシ樹脂(A) 100部に対する エポキシ硬化剤(C)量	ポリマー微粒子(B)のT _g の17層のT _g	ポリマー微粒子(B)のシェル層中の エポキシ量	硬化物の引張物性			硬化物の デューマータ 硬さ
	エポキシ樹脂(A-1)	分散物(M) (エポキシ樹脂(A-1)と ポリマー微粒子(B)含有)	エポキシ硬化剤(O-1)	ヒュームド シリカ	重質炭酸 カルシウム					M100	Tmax	E _{max}	
			ATBN	TS-720	ホワイトンSB		(質量部)	(°C)	(mmol/g)	(MPa)	(MPa)	(%)	タイプA
実施例1		150 (M-1)	117.7			50部	118部	105	0.00	0.7	3.0	405	50
実施例2		150 (M-2)	117.7			50部	118部	105	0.54	1.0	4.5	287	53
実施例3		150 (M-3)	117.7			50部	118部	105	0.54	0.8	3.8	366	42
実施例4	50	83 (M-4)	117.7			33部	118部	105	0.54	0.8	4.0	336	42
実施例5		167 (M-4)	117.7			67部	118部	105	0.54	1.1	5.1	362	54
実施例6		167 (M-5)	117.7			67部	118部	63	0.54	1.3	5.9	308	53
実施例7		167 (M-6)	117.7			67部	118部	29	0.54	1.1	4.9	319	49
実施例8		150 (M-3)	117.7		123.3	50部	118部	105	0.54	1.4	3.4	381	62
実施例9		167 (M-7)	117.7			67部	118部	29	0.00	0.8	3.1	406	51
実施例10		167 (M-8)	117.7			67部	118部	29	1.08	1.9	5.2	232	61
実施例11		167 (M-9)	117.7			67部	118部	63	0.54	1.1	5.8	303	55
実施例12		167 (M-10)	117.7			67部	118部	63	0.53	1.1	5.6	300	60
実施例13		167 (M-11)	117.7			67部	118部	63	0.55	1.2	5.3	280	59
実施例14		167 (M-12)	117.7			67部	118部	63	0.54	1.1	5.3	298	58
実施例15		167 (M-13)	117.7			67部	118部	29	0.53	1.3	6.1	325	60
実施例16		200 (M-14)	117.7			100部	118部	29	0.53	1.8	7.3	304	66
実施例17		167 (M-15)	117.7			67部	118部	29	0.53	0.9	3.7	335	58
実施例18		167 (M-16)	117.7			67部	118部	29	0.53	0.9	3.8	347	55
実施例19		167 (M-17)	117.7			67部	118部	71	0.53	1.0	5.7	354	56
実施例20		167 (M-18)	117.7			67部	118部	71	0.53	1.0	5.2	350	58
実施例21		167 (M-19)	117.7			67部	118部	1	0.53	0.6	3.5	354	42

[0142] [表3]

	組成(質量部)					エポキシ樹脂(A) 100部に対する ポリマー微粒子(B)量	エポキシ樹脂(A) 100部に対する エポキシ硬化剤(C)量	ポリマー微粒子(B) のコア層のTg (°C)	ポリマー微粒子(B) のシェル層中の エポキシ量 (mmol/g)	硬化物の引張物性			硬化物の デューマータ 硬さ
	エポキシ 樹脂 (A-1)	分散物(M) (エポキシ樹脂(A-1)と ポリマー微粒子(B)含有)	エポキシ 硬化剤 (C-1)	ヒュームド シリカ	重質 炭酸 カルシウム					M100 (MPa)	Tmax (MPa)	Emax (%)	
			ATBN	TS-720	ホワイト/SB		(質量部)	(°C)	(mmol/g)	(MPa)	(MPa)	(%)	タイプA
比較例1		167 (M-20)	117.7			67部	118部	-32	0.53	0.6	2.7	262	43
比較例2		167 (M-21)	117.7			67部	118部	-54	0.53	0.6	2.9	250	46
比較例3		150 (M-22)	117.7			50部	118部	-85	0.70	0.6	0.7	129	37
比較例4		150 (M-23)	117.7			50部	118部	-59	0.70	0.6	0.7	127	37
比較例5		167 (M-24)	117.7			67部	118部	-85	0.00	0.5	0.6	137	36
比較例6		167 (M-25)	117.7			67部	118部	-85	0.70	0.7	0.9	145	40
比較例7		167 (M-26)	117.7			67部	118部	-85	2.81	0.7	1.1	134	42
比較例8	100	-	117.7			0部	118部	-	-	0.4	0.6	180	35
比較例9	100	-	117.7	3		0部	118部	-	-	0.4	0.9	247	30
比較例10	100	-	117.7	11		0部	118部	-	-	0.5	1.8	288	43
比較例11	100	-	117.7	22		0部	118部	-	-	0.8	2.7	291	50
比較例12	100	-	117.7		123.3	0部	118部	-	-	0.8	2.2	338	47
比較例13	100	-	117.7		166.7	0部	118部	-	-	1.4	2.6	276	55
比較例14	100	-	117.7		250	0部	118部	-	-	1.9	2.7	286	61
比較例15		150 (M-22)	117.7	3		50部	118部	-85	0.70	0.6	1.0	170	41

[0143] 表 2 から、本発明の硬化性組成物を硬化して得られる硬化物は、ゴム弾性を示し、高伸びで、強度（最大引張応力）が高いことが判る。なお、表 2，3 および後述の表 4，5，7，8 の硬化性組成物中に含まれる可とう性エポキシ樹脂（A）成分量は、エポキシ樹脂として添加した成分と、ポリマー微粒子の分散物（M）に含まれる成分とを加算した量である。

[0144] （実施例 22～27、比較例 16～17）

表 4 に示す処方にしたがって、（A）成分である可とう性エポキシ樹脂（A-1）、可とう性エポキシ樹脂（A）とポリマー微粒子（B）の混合物である前記製造例 2-4～2-8，2-13，2-24 で得られた分散物（M-4～M-8，M-13，M-24）、（C）成分であるエポキシ硬化剤（C-2；Air Products 製、Ancamide 2050：ポリアミドアミン）をそれぞれ計量し、よく混合して脱泡し硬化性組成物を得た。この組成物を用いて前記の試験方法に従って、23℃×48時間+80℃×5時間の硬化条件で得た硬化物の引張物性（最大引張応力：Tmax、最大引張応力時の伸び：Emax）とデュロメータ硬さを測定した。試験結果を表 4 に示す。

[0145]

[表4]

組成(質量部)				エポキシ樹脂(A) 100部に対する ポリマー微粒子(B)量	エポキシ樹脂(A) 100部に対する エポキシ硬化剤(C)量 (質量部)	ポリマー微粒子(B) のコア層のTg (°C)	ポリマー微粒子(B) のシェル層中の エポキシ基量 (mmol/g)	硬化物の引張物性		硬化物の デュロメータ硬さ	
エポキシ 樹脂 (A-1)	ポリマー微粒子 (B)が分散した分 散物(M)	エポキシ 硬化剤 (G-2) Ancamide 2050	Tmax					Emax			
実施例22		167	(M-4)	32.4	67部	32部	105	0.54	1.6	31	71
実施例23		167	(M-5)	32.4	67部	32部	63	0.54	2.1	28	74
実施例24		167	(M-6)	32.4	67部	32部	29	0.54	2.2	34	74
実施例25		167	(M-7)	32.4	67部	32部	29	0.00	1.6	54	61
実施例26		167	(M-8)	32.4	67部	32部	29	1.08	2.4	29	75
実施例27		167	(M-13)	32.4	67部	32部	29	0.53	3.0	64	75
比較例16		167	(M-24)	32.4	67部	32部	-85	0.00	0.4	18	39
比較例17	100		-	32.4	0部	32部	-	-	0.4	18	38

[0146] 表4から、本発明の硬化性組成物を硬化して得られる硬化物は、ゴム弾性を示し、強度（最大引張応力）が高いことが判る。

[0147] （実施例28～38、比較例18～19）

表5に示す処方にしたがって、（A）成分である可とう性エポキシ樹脂（A-1）、可とう性エポキシ樹脂（A）とポリマー微粒子（B）の混合物である前記製造例2-5～2-8、2-13、2-17、2-19、2-21で得られた分散物（M-5～M-8、M-13、M-17、M-19、M-21）、（C）成分であるエポキシ硬化剤（C-3；和光純薬工業製、イソフォロンジアミン（IPDA））をそれぞれ計量し、よく混合して脱泡し硬化性組成物を得た。この組成物を用いて前記の試験方法に従って、23℃×24時間+80℃×40時間の硬化条件で得た硬化物の引張物性（100%伸び時の応力：M100、最大引張応力：Tmax、最大引張応力時の伸び：Emax）とデュロメータ硬さを測定した。試験結果を表5に示す。

[0148]

[表5]

	組成(質量部)				エポキシ樹脂(A) 100部に対する ポリマー微粒子(B)量	エポキシ樹脂(A) 100部に対する エポキシ硬化剤(C)量	ポリマー微粒子(B) のコア層のTg (°C)	ポリマー微粒子(B) のシェル層中の エポキシ量 (mmol/g)	硬化物の引張特性			硬化物の テロメータ硬度
	エポキシ 樹脂 (A-1)	ポリマー微粒子 (B)が分散した 分散物(M)	エポキシ 硬化剤 (C-3)	IPDA					M100	Tmax	E _{max}	
実施例28		167 (M-5)	20.8	20.8	67部	21部	63	0.54	12.0	15.0	124	86
実施例29		167 (M-6)	20.8	20.8	67部	21部	29	0.54	-	13.8	92	84
実施例30		167 (M-7)	20.8	20.8	67部	21部	29	0.00	-	9.7	92	78
実施例31		167 (M-13)	20.8	20.8	67部	21部	29	0.53	-	12.8	81	85
実施例32	75	42 (M-6)	20.8	20.8	17部	21部	29	0.54	6.4	16.5	202	78
実施例33	50	83 (M-6)	20.8	20.8	33部	21部	29	0.54	8.7	14.9	169	82
実施例34	50	83 (M-7)	20.8	20.8	33部	21部	29	0.00	5.5	11.8	236	81
実施例35	50	83 (M-8)	20.8	20.8	33部	21部	29	1.08	10.1	15.8	142	83
実施例36	50	83 (M-13)	20.8	20.8	33部	21部	29	0.53	8.8	16.6	163	82
実施例37	50	83 (M-17)	20.8	20.8	33部	21部	71	0.53	10.8	18.4	161	86
実施例38	50	83 (M-19)	20.8	20.8	33部	21部	1	0.53	5.4	16.2	179	71
比較例18	50	83 (M-21)	20.8	20.8	33部	21部	-54	0.53	3.3	8.8	157	67
比較例19	100	-	20.8	20.8	0部	21部	-	-	2.7	8.9	199	65

[0149] 表 5 から、本発明の硬化性組成物を硬化して得られる硬化物は、ゴム弾性を示し、高伸びで、強度（最大引張応力）が高いことが判る。

[0150] 上述した製造例 2-27~2-30 で得たポリマー微粒子が分散した分散物（M-27~M-30）に関し、表 6 に、「分散物（M）中のポリマー微粒子（B）の含有量（重量%）」、「ポリマー微粒子（B）の粒子径（ μm ）」「ポリマー微粒子（B）のコア層の T_g （ $^{\circ}\text{C}$ ）」、「ポリマー微粒子（B）のシェル層中のエポキシ基の含有量（ mmol/g ）」、「分散物（M）の 25°C での粘度（ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）」を記載する。

[0151]

[表6]

表 1

エポキシ樹脂(A-2)中にポリマー微粒子(B)が分散した分散物(M)	ポリマー微粒子(B)を含むラテックス(L)	分散物(M)中のポリマー微粒子(B)の含有量		ポリマー微粒子(B)の粒子径(μm)	ポリマー微粒子(B)のコア層のTg(°C)	ポリマー微粒子(B)のシェル層中のエポキシ基の含有量(mmol/g)	分散物(M)の粘度(Pa・s)<25°C>
		(重量%)					
製造例2-27 M-27	製造例1-8 L-8	40		0.09	63	0.54	>200
製造例2-28 M-28	製造例1-9 L-9	40		0.10	63	0.53	54.9
製造例2-29 M-29	製造例1-10 L-10	40		0.09	63	0.55	19.7
製造例2-30 M-30	製造例1-11 L-11	40		0.10	63	0.54	22.4

[0152] (実施例 39～42、比較例 20)

表 7 に示す処方にしたがって、(A) 成分である可とう性エポキシ樹脂 (A-2 ; 東亜合成製、UG-4010 : エポキシ基含有アクリル重合体)、可とう性エポキシ樹脂 (A) とポリマー微粒子 (B) の混合物である前記製造例 2-27～2-30 で得られた分散物 (M-27～M-30)、(C) 成分であるエポキシ硬化剤 (C-1 ; CVC 製、Hypro 1300X16 ATBN : アミノ基末端ブタジエン-アクリロニトリル共重合体) をそれぞれ計量し、よく混合して脱泡し硬化性組成物を得た。この組成物を用いて前記の試験方法に従って、23℃×48時間+80℃×5時間の硬化条件で得た硬化物の引張物性 (100%伸び時の応力 : M100、最大引張応力 : T_{max}、最大引張応力時の伸び : E_{max}) とデュロメータ硬さを測定した。試験結果を表 7 に示す。

[0153] なお、エポキシ当量が 720 g / eq である可とう性エポキシ樹脂 (A-2) 100 質量部に対して、イソフォロンジアミン 11.8 質量部を加えて混合した後、遠心脱泡した混合物を型枠に気泡が入らないように流し込み、23℃で24時間、さらに80℃で40時間養生させて得られる厚さ 6 mm の硬化物シートを、JIS K-6253 に準拠したタイプ A デュロメータ硬さ試験機を用いて、23℃50%RH で測定した値は 18 を示し、実施例で用いたエポキシ樹脂 (A-2) が「得られる硬化物がゴム弾性を示す可とう性エポキシ樹脂」である事を確認した。

[0154]

[表7]

	組成(質量部)			エポキシ樹脂(A) 100部に対する ポリマー微粒子(B)量 (質量部)	エポキシ樹脂(A) 100部に対する エポキシ硬化剤(C)量 (質量部)	ポリマー微粒子(B) のコア層のTg (°C)	ポリマー微粒子(B) のシェル層中の エポキシ基量 (mmol/g)	硬化物の引張物性			硬化物の デュロメータ硬さ
	エポキシ 樹脂 (A-2)	ポリマー微粒子 (B)が分散した 分散物(M)	エポキシ 硬化剤 (C-1) ATBN					M100 (MPa)	Tmax (MPa)	Emax (%)	
実施例39		167	(M-27)	117.7	117.7	63	0.54	2.9	4.4	147	タイプA
実施例40		167	(M-28)	117.7	117.7	63	0.53	3.2	4.1	137	75
実施例41		167	(M-29)	117.7	117.7	63	0.55	-	3.4	87	72
実施例42		167	(M-30)	117.7	117.7	63	0.54	-	2.6	57	73
比較例20	100	-		117.7	118部	-	-	0.3	0.4	145	35

[0155] 表 7 から、本発明の硬化性組成物を硬化して得られる硬化物は、ゴム弾性を示し、強度（最大引張応力）が高いことが判る。

[0156] （実施例 4 3、比較例 2 1～2 3）

表 8 に示す処方にしたがって、（A）成分である可とう性エポキシ樹脂（A-1、エポキシ当量は 410 g/e q）またはビスフェノール A 型エポキシ樹脂（A-3、エポキシ当量は 190 g/e q）、あるいは、可とう性エポキシ樹脂（A）とポリマー微粒子（B）の混合物である前記製造例 2-5 で得られた分散物（M-5）または前記製造例 2-31 で得られた分散物（M-31）、（C）成分であるエポキシ硬化剤（C-3；和光純薬工業製、イソフォロンジアミン（IPDA））をそれぞれ計量し、よく混合して脱泡し硬化性組成物を得た。この組成物を用いて前記の試験方法に従って、23℃×24 時間+80℃×40 時間の硬化条件で得た硬化物の引張物性（100%伸び時の応力：M100、最大引張応力：Tmax、最大引張応力時の伸び：Emax）とデュロメータ硬さを測定した。試験結果を表 8 に示す。

[0157] なお、表 8 の比較例 2 2～2 3 の硬化物は、高弾性率で低伸びであった為、表 8 の硬化物の引張物性は全て、JIS K-7113 に従った 1 号ダンベル型に打ち抜いて、23℃にて引っ張り速度 10 mm/分で引っ張り試験を行った。

[0158]

[表8]

	組成(質量部)			エポキシ樹脂(A) 100部に対する エポキシ硬化剤(C)量	エポキシ樹脂(A) 100部に対する エポキシ硬化剤(C)量	ポリマー微粒子(B) のコー層のTg (°C)	ポリマー微粒子(B) のコー層中の エポキシ基量 (mmol/g)	硬化物の引張物性			硬化物の デュロメータ硬さ
	エポキシ樹脂(A) または 分散物(N)	添加量	エポキシ 硬化剤 (C-3)					M100	Tmax	Emax	
			IPDA	(質量部)	(質量部)			(MPa)	(MPa)	(%)	タイプA
実施例43	エポキシ樹脂(A-1, EEW=410) 中にポリマー微粒子(B)が 分散した分散物(M-5)	167	20.8	67部	21部	63	0.54	3.3	11.5	110	89
比較例21	エポキシ樹脂(A-1, EEW=410)	100	20.8	0部	21部	-	-	0.7	5.3	206	86
比較例22	エポキシ樹脂(A-3, EEW=190) 中にポリマー微粒子(B)が 分散した分散物(M-31)	167	44.8	67部	45部	63	0.54	-	51.0	2.3	99
比較例23	エポキシ樹脂(A-3, EEW=190)	100	44.8	0部	45部	-	-	-	81.9	3.9	100

[0159] 表8の比較例22と23から、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（A-3）を用いた場合、低伸びでゴム弾性を示さず、更に、ポリマー微粒子の添加により、硬化物の強度（最大引張応力）は低下することが判る。

一方、実施例43と比較例21から、可とう性エポキシ樹脂（A-1）を用いた場合、高伸びでゴム弾性を示し、更に、ポリマー微粒子の添加により、硬化物の強度（最大引張応力）が顕著に向上することが判る。

[0160]（実施例44、比較例24～28）

表9に示す処方にしたがって、（A）成分である可とう性エポキシ樹脂（A-1、エポキシ当量は410g/eq）またはビスフェノールA型エポキシ樹脂（A-3、エポキシ当量は190g/eq）、あるいは、可とう性エポキシ樹脂（A）とポリマー微粒子（B）の混合物である前記製造例2-5で得られた分散物（M-5）、（C）成分であるエポキシ硬化剤（C-3；和光純薬工業製、イソフォロンジアミン（IPDA））をそれぞれ計量し、よく混合して脱泡し硬化性組成物を得た。この組成物を用いて前記の試験方法に従って、80℃×40時間の硬化条件で得た硬化物の引張物性（最大引張応力：Tmax、最大引張応力時の伸び：Emax）とデュロメータ硬さを測定した。試験結果を表9に示す。

[0161] なお、表9の硬化物の引張物性は全て、JIS K-6251に従った3号ダンベル型に打ち抜いて、23℃にて引っ張り速度200mm/分で引っ張り試験を行った。

[0162]

[表9]

	組成(質量部)				イボキシ樹脂(A-1)量	イボキシ樹脂(A-3)量	イボキシ樹脂(A)100部に 対する ホリマー微粒子 (B)量	イボキシ樹脂(A)100部に 対する イボキシ硬化 剤(C)量	ホリマー微 粒子(B) のガラス転 移点 T _g	ホリマー微 粒子(B)の シエル層中の イボキシ基 量	硬化物の引張物性		硬化物の デュロメータ硬さ
	イボキシ樹脂(A-1, EEW=410)	イボキシ樹脂(A-3, EEW=190)	イボキシ樹脂(A-1)中に ホリマー微粒子 (B)が分散し た分散物 (M-5)	イボキシ 硬化剤 (C-3)							T _{max}	E _{max}	
				IPDA	(質量部)	(質量部)	(質量部)	(質量部)	(°C)	(mmol/g)	(MPa)	(%)	タイプA
実施例44	76	-	40	20.8	100部	0部	16部	21部	63	0.54	9.8	190	89
比較例24	100	-	-	20.8	100部	0部	0部	21部	-	-	3.8	200	70
比較例25	51	25	40	26.8	75部	25部	16部	27部	63	0.54	24.3	3.5	97
比較例26	75	25	-	26.8	75部	25部	0部	27部	-	-	26.3	4.8	96
比較例27	26	50	40	32.8	50部	50部	16部	33部	63	0.54	22.4	1.1	98
比較例28	50	50	-	32.8	50部	50部	0部	33部	-	-	40.3	2.3	98

[0163] 表9の比較例25～28から、タイプAデュロメータ硬さが23℃で95より大きくなる様に（A）成分を用いた場合、低伸びでゴム弾性を示さず、更に、ポリマー微粒子（B）の添加により、硬化物の強度（最大引張応力）は低下することが判る。

[0164] 一方、実施例44と比較例24から、タイプAデュロメータ硬さが23℃で95以下となる様に（A）成分を用いた場合、高伸びでゴム弾性を示し、更に、ポリマー微粒子（B）の添加により、硬化物の強度（最大引張応力）が顕著に向上することが判る。

[0165] （参考例）

（ビスフェノールA型エポキシ樹脂（A-3、エポキシ当量は190 g／eq）55質量部、ゴム変性エポキシ樹脂（EPON Resin 58005、Momentive製、エラストマー濃度：40 wt %、ビスフェノールA型エポキシ樹脂濃度：60 wt %、エポキシ当量は325～375 g／eq）75質量部、（C）成分であるエポキシ硬化剤（C-4；ジシアンジアミド）7質量部、エポキシ硬化助剤（1，1-ジメチル-3-フェニルウレア）1質量部、をそれぞれ計量し、よく混合して脱泡し硬化性組成物を得た。この組成物を、170℃×1時間の硬化条件で硬化物を得た。硬化物をJIS K-7113に従った1号ダンベル型に打ち抜いて、23℃にて引っ張り速度10 mm/分で引っ張り試験を行った結果、最大引張応力時の伸びは2.9%と低伸びであり、デュロメータ硬さは98であった。

産業上の利用可能性

[0166] 本発明の硬化性組成物は、接着剤、特に構造用ゴム弾性接着剤として有用であり、好ましくは様々な基板同士の接着剤として利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 可とう性エポキシ樹脂（A）100質量部と、コア層およびシェル層の少なくとも2層を有するコアシェル構造のポリマー微粒子（B）1～150質量部と、エポキシ硬化剤（C）1～200質量部と、を含有する硬化性組成物であって、
下記数式（1）より計算したポリマー微粒子（B）のコア層のガラス転移温度（ T_g ）が0℃より大きく、かつ、
前記硬化性組成物を硬化して得られる硬化物のJIS K6253-3に規定されるタイプAデュロメータ硬さが23℃で5～95であることを特徴とする硬化性組成物。
- $$1/T_g = \sum (M_i / T_{g_i}) \quad (1)$$
- （式中、 M_i はポリマー微粒子（B）成分のコア層を構成するブタジエン及び非架橋性単量体から選ばれる各単量体*i*成分の重量分率、 T_{g_i} は各単量体*i*のホモポリマーのガラス転移温度（K）を表す。）
- [請求項2] ポリマー微粒子（B）成分のコア層のガラス転移温度（ T_g ）が、15～150℃であることを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。
- [請求項3] 可とう性エポキシ樹脂（A）成分のエポキシ当量が、200～4000g/eqであることを特徴とする請求項1または2に記載の硬化性組成物。
- [請求項4] ポリマー微粒子（B）成分のコア層が、（メタ）アクリレート系重合体であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [請求項5] ポリマー微粒子（B）成分のコア層が、非架橋性単量体80～99質量%、および、架橋性単量体20～1質量%からなる単量体混合物を重合して得られる重合体であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [請求項6] ポリマー微粒子（B）成分のシェル層が、（メタ）アクリレート系重

合体であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の硬化性組成物。

[請求項7] ポリマー微粒子 (B) 成分のシェル層が、エポキシ基を有することを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の硬化性組成物。

[請求項8] ポリマー微粒子 (B) 成分のシェル層中のエポキシ基の含有量が、 $0.05 \sim 3.5 \text{ mmol/g}$ であることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載の硬化性組成物。

[請求項9] ポリマー微粒子 (B) 成分が、エポキシ基を有するモノマー成分を、コア層にグラフト重合してなるシェル層を有することを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれかに記載の硬化性組成物。

[請求項10] ポリマー微粒子 (B) 成分が、該硬化性組成物中で 1 次粒子の状態で分散していることを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれかに記載の硬化性組成物。

[請求項11] 請求項 1 から 10 のいずれかに記載の硬化性組成物を硬化して得られる硬化物。

[請求項12] 請求項 1 から 10 のいずれかに記載の硬化性組成物を用いてなる接着剤。

[請求項13] 請求項 1 から 10 のいずれかに記載の硬化性組成物を用いてなる車両用接着剤。

[請求項14] 異なる材料からなる 2 つの基板が、請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の硬化性組成物で接合された積層接着基板。

[請求項15] 外装パネルである請求項 14 に記載の積層接着基板。

[請求項16] 前記基板の少なくとも一方が、鋼板、アルミニウム合金板、チタニウム合金板、マグネシウム合金板、プラスチック系基板から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 14 または 15 に記載の積層接着基板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/014681

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L63/00(2006.01)i, C08L51/06(2006.01)i, C09J11/08(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L63/00, C08L51/06, C09J11/08, C09J163/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-077305 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), claims 1, 5, 7; paragraphs [0013], [0028], [0031] to [0033], [0042], [0047], [0053] to [0058]; examples 1, 2; comparative example 2 & US 2010/0036022 A1 claim 1 & EP 2163579 A2 & CN 101643569 A	1-6, 10-16 7-9
X A	JP 2010-090371 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 22 April 2010 (22.04.2010), claims 1, 3, 4, 6; paragraphs [0018], [0042] to [0058], [0062]; paragraphs [0065] to [0091], examples 1 to 5 (Family: none)	1-12 13-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 June 2017 (21.06.17)

Date of mailing of the international search report
04 July 2017 (04.07.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/014681

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 05-214310 A (Nissan Motor Co., Ltd., Nippon Zeon Co., Ltd.), 24 August 1993 (24.08.1993), paragraphs [0021] to [0043], comparative example 5 & US 5290857 A comparative example 13	1-6, 10-12 7-9, 13-16
A	JP 08-183836 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 16 July 1996 (16.07.1996), claim 1 (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L63/00(2006.01)i, C08L51/06(2006.01)i, C09J11/08(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L63/00, C08L51/06, C09J11/08, C09J163/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 7 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2010-077305 A (横浜ゴム株式会社) 2010.04.08 請求項 1, 5, 7, [0013], [0028], [0031] - [0033], [0042], [0047], [0053] - [0058] 実施例 1, 2, 比較例 2 & US 2010/0036022 A1, 請求項 1 & EP 2163579 A2 & CN 101643569 A	1-6, 10-16 7-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 6 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 7 . 2 0 1 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 英司

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

4 7 7 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2010-090371 A (三菱レイヨン株式会社) 2010. 04. 22 請求項 1, 3, 4, 6, [0018] , [0042] - [0058] , [0062] , [0065] - [0091] 実施例 1-5 (ファミリーなし)	1-12 13-16
X A	JP 05-214310 A (日産自動車株式会社, 日本ゼオン株式会社) 1993. 08. 24 [0021] - [0043] 比較例 5 & US 5290857 A, 比較例 13	1-6, 10-12 7-9, 13-16
A	JP 08-183836 A (日本ゼオン株式会社) 1996. 07. 16 請求項 1 (ファミリーなし)	1-16