

(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
2020年2月13日(13.02.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/031520 A1

(51) 国際特許分類:

C09J 175/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/024502

(22) 国際出願日: 2019年6月20日(20.06.2019)

(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 2018-147751 2018年8月6日(06.08.2018) JP

(71) 出願人: 第一工業製薬株式会社
(**DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.**) [JP/
JP]; 〒6008873 京都府京都市下京区西七条
東久保町55番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 西村 卓真 (**NISHIMURA Takuma**);
〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久
保町55番地 第一工業製薬株式会社内
Kyoto (JP). 山田 欣範 (**YAMADA Yoshinori**);
〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久
保町55番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto
(JP). 及川 慧 (**OIKAWA Kei**); 〒6008873 京
都府京都市下京区西七条東久保町55番地 第
一工業製薬株式会社内 Kyoto (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, JO, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: TWO-COMPONENT CURABLE ADHESIVE

(54) 発明の名称: 2液硬化型接着剤

(57) Abstract: Provided is a two-component curable adhesive having a high adhesive strength, glass transition temperature, and elongation, as well as excellent workability and anti-sagging properties. This two-component curable adhesive has a first component and a second component, wherein the first component includes an aromatic diamine (A1) having a molecular weight of 100-300, and the second component includes an isocyanate group-terminated urethane prepolymer (B1) having an isocyanate group content of 2-18 mass%. The isocyanate group-terminated urethane prepolymer (B1) is obtained by reacting either or both of an aliphatic diisocyanate (B1a) and an alicyclic diisocyanate (B1b) with a polyol (B1c) having an oxyalkylene group.

(57) 要約: 接着強度、ガラス転移温度、および伸び率が高く、かつ使用時の作業性と垂れにくさを両立した2液硬化型接着剤を提供する。2液硬化型接着剤は、第1成分および第2成分を有する2液硬化型接着剤であって、前記第1成分は、分子量が100~300の芳香族ジアミン(A1)を含み、前記第2成分は、イソシアネート基含有量が2~18質量%のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(B1)を含み、前記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(B1)は、少なくとも、脂肪族ジイソシアネート(B1a)および脂環式ジイソシアネート(B1b)の一方または両方と、オキシアルキレン基を有するポリオール(B1c)と、を反応させて得られたものである、



WO 2020/031520 A1

明 細 書

発明の名称： 2液硬化型接着剤

技術分野

[0001] 本発明は、2液硬化型接着剤に関する。

背景技術

[0002] ポリイソシアネートを含む成分と活性水素化合物を含む成分との硬化反応を利用した2液硬化型接着剤は、従来から種々の分野において使用されている。

[0003] 接着剤には、部材同士を強固に接着することが求められ、たとえば、特表2011-509316号公報（特許文献1）には、接着強度が高い2液硬化型のポリウレタン系接着剤組成物が開示されている。

[0004] 接着剤には、広い温度範囲に亘って接着強度を維持することが求められる場合がある。しかしながら、上記特許文献1に開示された接着剤では、ガラス転移温度が高くないため、高温域での使用が難しいという問題があった。

[0005] また、従来のポリウレタン系接着剤組成物では、高いガラス転移温度を実現しようとする、破断に至るまでの伸び率（以下、単に「伸び率」とも称する）が低下する傾向があり、高いガラス転移温度と高い伸び率とを両立することが難しかった。さらに、使用時の作業性と垂れにくさとを両立する必要もあった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：2011-509316号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] この発明は、上述の課題を解決するためになされたもので、その目的は、接着強度、ガラス転移温度、および伸び率が高く、かつ使用時の作業性と垂れにくさとを両立した2液硬化型接着剤を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために、この発明のある局面に係る２液硬化型接着剤は、第１成分および第２成分を有し、前記第１成分は、分子量が１００～３００の芳香族ジアミン（Ａ１）を含み、前記第２成分は、イソシアネート基含有量が２～１８質量％のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（Ｂ１）を含み、前記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（Ｂ１）は、少なくとも、脂肪族ジイソシアネート（Ｂ１ａ）および脂環式ジイソシアネート（Ｂ１ｂ）の一方または両方と、オキシアルキレン基を有するポリオール（Ｂ１ｃ）と、を反応させて得られたものである。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、接着強度、ガラス転移温度、および伸び率が高く、かつ使用時の作業性と垂れにくさを両立した２液硬化型接着剤を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 最初に、本発明の実施形態の内容を列記して説明する。

[0011] （１）本発明の実施の形態に係る２液硬化型接着剤は、第１成分および第２成分を有し、前記第１成分は、分子量が１００～３００の芳香族ジアミン（Ａ１）を含み、前記第２成分は、イソシアネート基含有量が２～１８質量％のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（Ｂ１）を含み、前記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（Ｂ１）は、少なくとも、脂肪族ジイソシアネート（Ｂ１ａ）および脂環式ジイソシアネート（Ｂ１ｂ）の一方または両方と、オキシアルキレン基を有するポリオール（Ｂ１ｃ）と、を反応させて得られたものである。

[0012] このような構成により、硬化後の接着強度、ガラス転移温度、および伸び率が高く、かつ使用時の作業性と垂れにくさを両立した２液硬化型接着剤を得ることができる。より具体的には、当該２液硬化型接着剤は、硬化後の接着強度、ガラス転移温度、および伸び率を総合的に向上させたものである。また、実際の使用に際しては、当該２液硬化型接着剤は、混合後、ある程

度の時間、塗布可能な粘度を維持するため作業性が高く、かつ、垂直面などに塗布しても垂れにくいという性質をもつ。

[0013] (2) 好ましくは、前記第2成分は、さらに、芳香族ジイソシアネート (B 2) を含み、前記脂肪族ジイソシアネート (B 1 a) および脂環式ジイソシアネート (B 1 b) の合計と、前記芳香族ジイソシアネート (B 2) との質量比 $((B 2) / ((B 1 a) + (B 1 b)))$ は0.1~0.5である。

[0014] このような構成により、硬化後の接着強度、ガラス転移温度、および伸び率がより高く、かつ使用時の作業性と垂れにくさとを両立した2液硬化型接着剤を得ることができる。

[0015] (3) 好ましくは、前記第1成分に含まれる活性水素基に対する、前記第2成分に含まれるイソシアネート基の量が70~150モル%である。

[0016] このような構成により、硬化後の接着強度、ガラス転移温度、および伸び率がより高く、かつ使用時の作業性と垂れにくさとを両立した2液硬化型接着剤を得ることができる。

[0017] (4) 前記第1成分に含まれる活性水素基に対する、前記第1成分に含まれるアミノ基の量が60~100モル%である。

[0018] このような構成により、硬化後の接着強度、ガラス転移温度、および伸び率がより高く、かつ使用時の作業性と垂れにくさとを両立した2液硬化型接着剤を得ることができる。

[0019] 以下、本発明の実施の形態について具体的に説明する。

[0020] [2液硬化型接着剤]

本実施の形態に係る2液硬化型接着剤は、少なくとも、第1成分および第2成分により構成される。2液硬化型接着剤は、その第1成分および第2成分が混合されることにより硬化するため、接着剤としての機能を発揮することができる。

[0021] [第1成分]

本実施の形態に係る2液硬化型接着剤における第1成分は、分子量が100~300の芳香族ジアミン (A 1) を含む。芳香族ジアミン (A 1) として

は、特に限定されないが、トルエン構造に少なくとも2つのアミノ基が結合した構造を有するジアミンが好ましい。具体的には、ジエチルトルエンジアミン、ジメチルチオトルエンジアミン、ジアミノトルエン、トリメチルフェニレンジアミン等が好ましい。これらは、いずれか1種を単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0022] 芳香族ジアミン（A1）としては、2液硬化型接着剤の接着強度（接着強さ）、ガラス転移温度、および伸び率を向上させ、かつ使用時の作業性と垂れにくさとを両立させる観点から、ジエチルトルエンジアミン、ジメチルチオトルエンジアミンが好ましい。

[0023] 上記第1成分は、たとえば、ポリオールを含んでもよい。当該ポリオールとしては、特に限定されないが、たとえば、多価アルコール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、ポリアクリルポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリシロキサンポリオール、フッ素ポリオール等が挙げられる。当該ポリオールは、100～5000が好ましく、200～3000がより好ましい。

[0024] 上記多価アルコールとしては、たとえば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ブタンジオール、プロピレングリール、ヘキサジオール、3-メチルー1,5-ペンタンジオール、ビスフェノールA、ビスフェノールB、ビスフェノールS、水素添加ビスフェノールA、ジブロムビスフェノールA、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジヒドロキシエチルテレフタレート、ヒドロキノンジヒドロキシエチルエーテル、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどが挙げられる。

[0025] 上記ポリエーテルポリオールとしては、たとえば、上記多価アルコールのオキシアルキレン誘導体、ポリテトラメチレングリコール、ポリチオエーテルポリオールなどが挙げられる。具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンビスフェノールA、ポリオキシプロピレンビスフ

エノール A、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンビスフェノール A、ポリオキシエチレングリセリルエーテル、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレントリメチロールプロパン、ポリオキシプロピレントリメチロールプロパン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレントリメチロールプロパンなどが挙げられる。

[0026] 上記ポリエステルポリオールとしては、たとえば、多価アルコールおよびポリエーテルポリオールなどの水酸基含有化合物と、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物および多価カルボン酸エステルなどのカルボン酸誘導体とのエステル化物が挙げられる。具体的には、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、メチルペンタンオール、ネオペンチルグリコールおよび 1, 4-シクロヘキサジメタノールから選択される少なくとも 1 種のジオールと、アジピン酸、セバシン酸、イソフタル酸およびテレフタル酸から選択される少なくとも 1 種のジカルボン酸とのエステル化物、などが挙げられる。また、ポリエステルポリオールとしては、ヒマシ油ポリオール、ポリカプロラクトンポリオールなども用いることができる。

[0027] 上記ポリカーボネートポリオールとしては、たとえば、ジメチルカーボネートなどのカーボネート誘導体と前記多価アルコールからなるものが挙げられる。具体的には、ジメチルカーボネートと、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールおよび 1, 4-シクロヘキサジオールから選択される少なくとも 1 種とを構成成分とするポリカーボネートポリオールが挙げられる。

[0028] 上記ポリオレフィンポリオールとしては、たとえば、ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオールやこれらの水素添加物などが挙げられる。

[0029] また、上記第 1 成分は、たとえば、フィラーを含んでもよい。当該フィラーとしては、特に限定されないが、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、マイカ等を挙げることができる。フィラーを配合することで、作業時の粘度をさら

に調整することができる。

[0030] 上記第1成分は、硬化した接着剤の引張強度（引張強さ）を高める観点から、吸水材を含んでもよい。吸水材としては、たとえば、多孔質粉体、吸水性アルミナ、酸化カルシウムを挙げることができる。これらは、いずれか1種を単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。吸水材としては、多孔質粉体が好ましく、ゼオライトがより好ましい。

[0031] 吸水材は、特に限定されないが、上記第1成分100質量部に対して、0.5～5質量部用いられることが好ましく、0.5～2質量部用いられることがより好ましい。

[0032] 上記第1成分に含まれる活性水素基に対する、上記第1成分に含まれるアミノ基の量、すなわち上記第1成分に含まれる活性水素基のうちのアミノ基の量は、特に限定されないが、60モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましく、80モル%以上であることがより好ましく、90モル%以上であることがさらに好ましい。

[0033] [第2成分]

本実施の形態に係る2液硬化型接着剤における第2成分は、イソシアネート基含有量が2～18質量%のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（B1）を含む。イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（B1）のイソシアネート基含有量は、2液硬化型接着剤の接着強度、ガラス転移温度、および伸び率をさらに向上させ、かつ使用時の作業性と垂れにくさとを両立させる観点から、3～16質量%であることが好ましく、4～14質量%であることがより好ましく、5～12質量%であることがさらに好ましい。

[0034] イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（B1）は、少なくとも、脂肪族ジイソシアネート（B1a）および脂環式ジイソシアネート（B1b）の一方または両方と、オキシアルキレン基を有するポリオール（B1c）と、を反応させて得られたものである。

[0035] 具体的には、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（B1）は、たとえば、脂肪族ジイソシアネート（B1a）および脂環式ジイソシアネート（B

1 b) の一方または両方と、オキシアルキレン基を有するポリオール (B 1 c) とを、活性水素基の数に対してイソシアネート基の数が過剰になるような比率で反応させることにより得られる。なお、活性水素基とは、イソシアネート基と反応する官能基であり、水酸基、アミノ基を含む。

[0036] また、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー (B 1) の生成に、脂肪族ジイソシアネート (B 1 a) および脂環式ジイソシアネート (B 1 b) の両方を用いる場合、脂肪族ジイソシアネート (B 1 a) および脂環式ジイソシアネート (B 1 b) の合計量と、脂環式ジイソシアネート (B 1 b) との質量比 ($(B 1 b) / ((B 1 a) + (B 1 b))$) は、0.5以上が好ましく、0.7以上がより好ましく、0.8以上がより好ましく、0.9以上がより好ましく、0.95以上がさらに好ましい。

[0037] 脂肪族ジイソシアネート (B 1 a) としては、特に限定されないが、ブタンジイソシアネート、ペンタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート (以下、「HDI」とも称する。)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等を挙げることができる。これらは、いずれか1種を単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0038] 脂肪族ジイソシアネート (B 1 a) としては、2液硬化型接着剤の接着強度、ガラス転移温度、および伸び率を向上させ、かつ使用時の作業性と垂れにくさを両立させる観点から、HDIが好ましい。

[0039] 脂環式ジイソシアネート (B 1 b) としては、特に限定されないが、イソホロンジイソシアネート (以下、「IPDI」とも称する。)、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート (以下、「水添MDI」とも称する。)、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート等を挙げることができる。これらは、いずれか1種を単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0040] 脂環式ジイソシアネート (B 1 b) としては、2液硬化型接着剤の接着強度、ガラス転移温度、および伸び率を向上させ、かつ使用時の作業性と垂れに

くさとを両立させる観点から、IPDI、水添MDIが好ましい。

[0041] オキシアルキレン基を有するポリオール（B1c）としては、特に限定されないが、例えば、水、プロピレングリコール、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、トリエタノールアミン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、メチルグルコジット、芳香族ジアミン、ソルビトール、ショ糖、リン酸等の開始剤にアルキレンオキシド（以下、「AO」とも称する。）を重合付加させて得られたものを使用することができる。また、これらを2種以上組み合わせて使用してもよい。AOとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびブチレンオキシドが好ましい。

[0042] オキシアルキレン基を有するポリオール（B1c）の分子量は、引張強度、ガラス転移温度、および接着強度を高める観点から、400～8000が好ましく、500～7000がより好ましく、500～6000がより好ましく、1000～6000がより好ましく、1200～6000がより好ましく、1400～6000がさらに好ましい。

[0043] なお、本開示において、「分子量」は、ポリプロピレングリコール等のように分子量分布を有する化合物については、数平均分子量を表す。

[0044] 上記第2成分は、芳香族ジイソシアネート（B2）を含んでも良い。これにより、たとえば、2液硬化型接着剤の硬化が完了するまでの、当該2液硬化型接着剤の垂れやすさを抑えることができる。このような垂れやすさを示す性質を垂れ性とも称する。好適な垂れ性は2液硬化型接着剤の用途によって異なる。

[0045] 芳香族ジイソシアネート（B2）としては、特に限定されないが、たとえば、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（以下、「モノメリックMDI」とも称する）、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（以下、「ポリメリックMDI」とも称する。）、4, 4

、 α -ジベンジルジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート等を挙げることができる。

[0046] また、芳香族ジイソシアネート（B2）としては、ポリイソシアネートの変性体を用いることができる。当該ポリイソシアネートの変性体としては、ビウレット変性体、アダクト変性体、カルボジイミド変性体、二官能変性体等を使用することができる。これらは、いずれか1種を単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0047] 芳香族ジイソシアネート（B2）としては、2液硬化型接着剤の接着強度、ガラス転移温度、および伸び率を向上させ、かつ使用時の作業性と垂れにくさとを両立させる観点から、モノメリックMDI、ポリメリックMDI、モノメリックMDIのカルボジイミド変性体が好ましい。

[0048] 脂肪族ジイソシアネート（B1a）および脂環式ジイソシアネート（B1b）の合計と、芳香族ジイソシアネート（B2）との質量比（（B2）／（（B1a）＋（B1b）））は、たとえば、2液硬化型接着剤の接着強度、ガラス転移温度、および伸び率を向上させ、かつ使用時の作業性と垂れにくさとを両立させる観点から、0.1～0.5であることが好ましく、0.1～0.45であることがより好ましく、0.1～0.4であることがより好ましく、0.1～0.35であることがさらに好ましい。

[0049] 上記第1成分に含まれる活性水素基に対する、上記第2成分に含まれるイソシアネート基の量は、たとえば、2液硬化型接着剤の接着強度、ガラス転移温度、および伸び率を向上させ、かつ使用時の作業性と垂れにくさとを両立させる観点から、70～150モル％であることが好ましく、80～130モル％であることがより好ましく、90～120モル％であることがさらに好ましい。

[0050] 2液硬化型接着剤は、たとえば、可塑剤、顔料、消泡剤、硬化触媒など、ポリウレタン樹脂組成物等に一般的に使用される添加剤を含有してもよい。

実施例

[0051] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例において、「部」又は「%」とあるのは特に指定しない限り、質量基準とする。

[0052] 表1は、第1成分および第2成分の各々を調整するために配合する原料の種類およびその量と、第1成分および第2成分に関する各種の割合等と、後述する評価の結果とを示す。

[0053] 表1では、「割合等」として、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（B1）のイソシアネート基含有量（質量%）、脂肪族ジイソシアネート（B1a）および脂環式ジイソシアネート（B1b）の合計と前記芳香族ジイソシアネート（B2）との質量比（ $(B2) / ((B1a) + (B1b))$ ）、第1成分に含まれる活性水素基に対する第2成分に含まれるイソシアネート基の量（モル%）、および、第1成分に含まれる活性水素基に対する、第1成分に含まれるアミノ基の量（モル%）を示す。

[0054] 以下に、表1に記載の各原料についての詳細を示す。

（第1成分の原料）

[分子量が100～300の芳香族ジアミン（A1）]

・（A1-1）

ジエチルトルエンジアミン（分子量178）

アルベマール日本社製 エタキュア100

・（A1-2）

ジメチルチオトルエンジアミン（分子量214）

アルベマール日本社製 エタキュア300

・比較用材料（AC-1）

ポリテトラメチレンオキシド-ジ-P-アミノベンゾエート（分子量488）

クミアイ化学工業社製 エラスマー250P

・比較用材料（AC-2）

ポリテトラメチレンオキシド-ジ-P-アミノベンゾエート（分子量1238）

クミアイ化学工業社製 エラスマー1000P

[0055] [ポリオール]

・ (C-1)

ポリエーテルポリオール (分子量 1500、3 官能)

旭硝子社製 エクセノール 903

[0056] [フィラー]

・ (C-2)

炭酸カルシウム

日東粉化工業社製 炭酸カルシウム NS100

・ (C-3)

タルク

イメリス スペシャルティーズジャパン社製 ソープストーン A

[0057] [吸水材]

・ (C-4)

ゼオライト

ユニオン昭和社製 モレキュラーシーブ 3AB

[0058] (第2成分の原料)

[脂肪族ジイソシアネート (B1a)]

・ (B1a-1)

HD I

旭化成社製 デュラネート 50MS

[0059] [脂環式ジイソシアネート (B1b)]

・ (B1b-1)

IPDI

デグサジャパン社製 VESTANAT IPDI

・ (B1b-2)

水添MDI

デグサジャパン社製 VESTANAT H12MDI

[0060] [オキシアルキレン基を有するポリオール (B1c)]

・ (B 1 c - 1)

ポリエーテルポリオール (分子量 3 0 0 0、3 官能)

旭硝子社製 エクセノール 2 3 0

・ (B 1 c - 2)

ポリエーテルポリオール (分子量 5 0 0 0、3 官能)

旭硝子社製 エクセノール 8 2 7

・ (B 1 c - 3)

ポリエーテルポリオール (分子量 1 5 0 0、3 官能)

旭硝子社製 エクセノール 9 0 3

・ (B 1 c - 4)

ポリエーテルポリオール (分子量 1 0 0 0、2 官能)

旭硝子社製 エクセノール 1 0 2 0

[0061] [芳香族ジイソシアネート (B 2)]

・ (B 2 - 1)

カルボジイミド変性 MD I

B A S F I N O A C ポリウレタン社製 ルプラネート MM - 1
0 3

・ (B 2 - 2)

ポリメリック MD I

日本ポリウレタン工業社製 ミリオネート MR - 1 0 0

[0062] [触媒]

・ (D - 1)

ジオクチルスズジラウレート

日東化成社製、ネオスタン u - 8 1 0

[0063] (第1成分および第2成分の調整)

表 1 に示す配合量 (質量部) に従い、実施例 1 ~ 1 4 および比較例 1 ~ 4 の第 1 成分および第 2 成分を調製した。第 2 成分については、具体的には、攪拌機、還流冷却管、温度計及び窒素吹き込み管を備えた 4 つ口フラスコ内で

、触媒の存在下、脂肪族ジイソシアネート（B 1 a）および脂環式ジイソシアネート（B 1 b）の少なくともいずれか一方と、オキシアルキレン基を有するポリオール（B 1 c）とを、90℃で3時間反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（B 1）を得た。そして、得られたイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（B 1）を配合した第2成分調整した。

[0064] （評価）

以下、評価方法について説明する。評価結果についても表1に示す。

[0065] （1）混合粘度（Pa・s）

25℃に調整した第1成分および第2成分を1分間混合した後、25℃環境下に静置し

、混合開始から5分後に粘度を測定した。粘度は、JIS K 7117-1：1999に準じ、RVT型粘度計（ブルックフィールド社製）を用いて測定した。なお、混合粘度は、作業性の悪化を防ぐ観点から4000（Pa・s）以下に抑えられていることが好ましい。

[0066] （2）垂れ性

25℃に調整した第1成分および第2成分を1分間混合した後、25℃環境下に静置し、

混合後5分経過時に、ガラス板上の縦100mm、横100mmの領域に膜厚が4mmとなるよう混合物を塗布した。このガラス板を垂直に立てかけ、25℃環境下において30分間静置した後、混合物の垂れ性を判定した。

A：全く垂れない

B：垂れるが、垂れた長さが1cm未満

C：1cm以上垂れる。

[0067] （3）タックフリータイム（分）

25℃に調整した第1成分および第2成分を1分間混合し、混合開始から混合物の表面の

ベタつきが無くなるまでの時間すなわちタックフリータイムを測定した。タ

ックが無くなったか否かは指触にて判定した。

[0068] (4) 引張強さ (N/mm^2) および破断時の伸び率 (%)

25℃に調整した第1成分および第2成分を1分間混合し、混合後2分経過時に、混合

物を膜厚2mmとなるようにガラス面に塗布した。これを、23℃環境下において7日静置して硬化させた後、ガラス面から剥離することにより、樹脂のシートを得た。得られたシートから、5mm×4cmの試験片を切り出し、JIS A6021-2011:2011に準じ、インストロンジャパン社製のデジタル万能試験機 (Instron 5581) にて引張強さ (N/mm^2) および破断時の伸び率 (%) を測定した。その際、試験速度は20mm/minとした。

[0069] (5) ガラス転移温度 (℃)

25℃に調整した第1成分および第2成分を1分間混合し、混合後2分経過時に混合物を膜厚2mmとなるようにガラス面に塗布した。これを、23℃環境下において7日静置して硬化させた後、ガラス面から剥離することにより、樹脂のシートを得た。得られた樹脂シートから5mm×2cmの試験片を切り出し、JIS K7244-4:1999に準じ、ユービーエム社製のRheogel E-4000にてガラス転移温度を測定した。

[0070] (6) 接着強さ (MPa)

25℃に調整した第1成分および第2成分を1分間混合し、混合後2分経過時に混合物

を、縦25mm×横100mm×厚さ1.6mmの電着塗装鋼板 (ED鋼板) を用いて、JIS K 6850:1999に準拠した接着試験片を作成した。具体的には、接着試験片は、2枚のED鋼板表面に接着剤を塗布し、重なり領域が縦25mm、横12.5mmとなるようED鋼板同士を接着し、これを23℃環境下において7日静置して硬化させることで作製した。この際、接着剤の厚みは1mmに調整した。その後、インストロンジャパン社製のデジタル万能試験機 (Instron 5581) を用いて、当該接着

[0072] 表1を参照して、比較1～4に比べて、実施例1～14は、硬化後の接着強度、ガラス転移温度、および伸び率が総合的に向上しており、また、実際の使用に際して作業性を悪化させない程度に混合粘度（すなわち混合液の粘度）を抑えながら、垂れ性については高い評価を得ている。また、実施例4と、実施例1および5とを比較して、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（B1）を得る際に、脂環式ジイソシアネート（B1b）を用いると、用いない場合に比べて、引張強さ、ガラス転移温度、および接着強さが優れることが分かる。また、実施例9と、実施例6～8とを比較して、オキシアルキレン基を有するポリオール（B1c）の分子量が1200～6000の範囲にある場合、引張強さ、ガラス転移温度、および接着強さが優れ、かつタックフリータイムが短くなることが分かる。なお、比較例4は、混合後急激に増粘して、混合粘度を測定することができなかつたため表1においては「×」と記載した。

請求の範囲

- [請求項1] 第1成分および第2成分を有する2液硬化型接着剤であって、
前記第1成分は、分子量が100～300の芳香族ジアミン（A1）を含み、
前記第2成分は、イソシアネート基含有量が2～18質量%のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（B1）を含み、
前記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（B1）は、少なくとも、脂肪族ジイソシアネート（B1a）および脂環式ジイソシアネート（B1b）の一方または両方と、
オキシアルキレン基を有するポリオール（B1c）と、を反応させて得られたものである、2液硬化型接着剤。
- [請求項2] 前記第2成分は、さらに、芳香族ジイソシアネート（B2）を含み、
前記脂肪族ジイソシアネート（B1a）および脂環式ジイソシアネート（B1b）の合計と、前記芳香族ジイソシアネート（B2）との質量比（（B2）／（（B1a）＋（B1b）））は0.1～0.5である、請求項1に記載の2液硬化型接着剤。
- [請求項3] 前記第1成分に含まれる活性水素基に対する、前記第2成分に含まれるイソシアネート基の量が70～150モル%である、請求項1または請求項2に記載の2液硬化型接着剤。
- [請求項4] 前記第1成分に含まれる活性水素基に対する、前記第1成分に含まれるアミノ基の量が60～100モル%である、請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の2液硬化型接着剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/024502

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09J175/08 (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)

Int.Cl. C09J175/08

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

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 5-43864 A (NITTA GELATIN INC.) 23 February 1993, claim 1, examples 1, 4, paragraphs [0027]-[0028], [0030]-[0033] (Family: none)	1, 3-4 2
X	JP 2010-508417 A (SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN) 18 March 2010, claim 1, example 1, paragraphs [0031]-[0033] & US 2008/0264541 A1, claim 1, example 1, paragraphs [0093]-[0096] & US 2010/0068530 A1 & WO 2008/149180 A2 & CN 101528798 A	1-4
A	JP 2015-534590 A (SIKA TECHNOLOGY AG) 03 December 2015 & US 2015/0259465 A1 & WO 2014/040922 A1 & EP 2706073 A1 & CN 104640894 A	1-4
A	JP 2011-503143 A (SIKA TECHNOLOGY AG) 27 January 2011 & US 2010/0255314 A1 & WO 2009/062985 A1 & CN 101883753 A	1-4

☐ 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

22 July 2019 (22.07.2019)

Date of mailing of the international search report

06 August 2019 (06.08.2019)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09J175/08(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 (IPC))

Int.Cl. C09J175/08

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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 5-43864 A (新田ゼラチン株式会社) 1993. 02. 23, 請求項 1, 実施例 1, 4, 段落 0027-0028, 0030-0033 (ファミリーなし)	1, 3-4 2
X	JP 2010-508417 A (ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン) 2010. 03. 18, 請求項 1, 実施例 1, 段落 0031-0033 & US 2008/0264541 A1, 請求項 1, 実施例 1, 段落 0093-0096 & US 2010/0068530 A1 & WO 2008/149180 A2 & CN 101528798 A	1-4

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

22. 07. 2019

国際調査報告の発送日

06. 08. 2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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)

山本 悦司

4 Z

1200

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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
A	JP 2015-534590 A (シーカ・テクノロジー・アーゲー) 2015. 12. 03, & US 2015/0259465 A1 & WO 2014/040922 A1 & EP 2706073 A1 & CN 104640894 A	1-4
A	JP 2011-503143 A (シーカ・テクノロジー・アーゲー) 2011. 01. 27, & US 2010/0255314 A1 & WO 2009/062985 A1 & CN 101883753 A	1-4