

(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
2016年1月28日(28.01.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/013621 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 163/00 (2006.01) C09J 163/02 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01) C09J 175/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070981
- (22) 国際出願日: 2015年7月23日(23.07.2015)
- (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 2014-151742 2014年7月25日(25.07.2014) JP
特願 2014-151901 2014年7月25日(25.07.2014) JP
- (71) 出願人: 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋五丁目3番11号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岡松 隆裕 (OKAMATSU Takahiro); 〒2548601 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外 (WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6階 Tokyo (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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: ADHESIVE AGENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 接着剤組成物

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an adhesive agent composition having excellent adhesion properties. The adhesive agent composition according to the present invention comprises a polyurethane, silica microparticles, an epoxy resin and a curing agent for the epoxy resin, wherein the solubility parameter of the polyurethane is 9.5 to 12.0 (cal/cm^3)^{0.5} inclusive and the difference between the solubility parameter of the epoxy resin and the solubility parameter of the polyurethane [(the solubility parameter of the epoxy resin) - (the solubility parameter of the polyurethane)] is -1.5 to $+1.5$ (cal/cm^3)^{0.5}, or wherein the weight average molecular weight of the polyurethane is $10,000$ to $100,000$.

(57) 要約: 本発明は接着性に優れる接着剤組成物の提供を目的とする。本発明の接着剤組成物は、ポリウレタン、シリカ微粒子、エポキシ樹脂及び前記エポキシ樹脂の硬化剤を含有し、前記ポリウレタンの溶解度パラメーターが 9.5 (cal/cm^3)^{0.5} 以上 12.0 (cal/cm^3)^{0.5} 以下であり、かつ、前記エポキシ樹脂の溶解度パラメーターと前記ポリウレタンの前記溶解度パラメーターとの差 [(エポキシ樹脂の溶解度パラメーター) - (ポリウレタンの溶解度パラメーター)] が -1.5 以上 $+1.5$ (cal/cm^3)^{0.5} である、又は、前記ポリウレタンの重量平均分子量が $10,000 \sim 100,000$ である、接着剤組成物である。



WO 2016/013621 A1

明 細 書

発明の名称： 接着剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は接着剤組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、エポキシ樹脂とシリカ等とを含有する組成物が接着剤として使用できることが知られている。

例えば、本出願人は以前に、反応性基としてトリメトキシシリル基および／またはトリエトキシシリル基を有し主鎖が実質的にポリオキシアルキレンであるトリアルコキシシリル基変性ポリオキシアルキレン重合体100質量部と、エポキシ樹脂3～100質量部と、特定の式(1)で表されるカルボニル化合物とポリアミンとを反応させることによって得られるケチミンと、数平均分子量が100～5,000であり末端ヒドロキシ基が封鎖されているポリエーテル5～50質量部と、硬化触媒とを含有し、前記ケチミンが有するイミノ基の量が、前記エポキシ樹脂が有するエポキシ基に対して、0.5～1.5当量である接着剤組成物、さらに、ヒュームドシリカを含有し、前記ヒュームドシリカの量が前記トリアルコキシシリル基変性ポリオキシアルキレン重合体100質量部に対して1～10質量部である接着剤組成物を提案した(特許文献1の請求項1、4)。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2010-242006号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、本発明者は、エポキシ樹脂とシリカ微粒子とを含有する組成物を用いて得られる接着剤について、温水条件下での接着強度が低下する場合があることを見出した。

そこで、本発明は接着性に優れる接着剤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

[0005] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、ポリウレタン、シリカ微粒子、エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂の硬化剤を含有し、ポリウレタンの溶解度パラメーター及び重量平均分子量の1つが特定の範囲である組成物が、接着性に優れることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明者は、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[0006] 1. 溶解度パラメーターが $9.5 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}$ 以上 $12.0 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}$ 以下であるポリウレタン、シリカ微粒子、エポキシ樹脂及び前記エポキシ樹脂の硬化剤を含有し、

前記エポキシ樹脂の溶解度パラメーターと前記ポリウレタンの前記溶解度パラメーターとの差 $[(\text{エポキシ樹脂の溶解度パラメーター}) - (\text{ポリウレタンの溶解度パラメーター})]$ が $-1.5 \sim +1.5 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}$ である、接着剤組成物。

2. 前記ポリウレタンが更にカルボキシル基を有し、

前記カルボキシル基を導入するために使用される、カルボキシル基を有するモノマーの量が、前記ポリウレタンを構成する全モノマー中の10モル%以上60モル%以下である、上記1に記載の接着剤組成物。

3. 前記ポリウレタンの重量平均分子量が、2500以上10万以下である、上記1又は2に記載の接着剤組成物。

4. 前記エポキシ樹脂及び／又は前記硬化剤の溶解度パラメーターが、 $8.0 \sim 13.5 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}$ である、上記1～3のいずれか1つに記載の接着剤組成物。

5. 前記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂である、上記1～4のいずれか1つに記載の接着剤組成物。

6. 前記硬化剤が、アミノ基、アミド結合、シアノ基及びイミダゾール

骨格からなる群から選ばれる少なくとも１種を有する化合物、並びに／又はこれらの変性物である、上記１～５のいずれか１つに記載の接着剤組成物。

７． 前記硬化剤が、ポリアミン、ポリアミド、イミダゾール化合物およびこれらの変性物からなる群から選ばれる少なくとも１種である、上記１～６のいずれか１つに記載の接着剤組成物。

８． 前記シリカ微粒子の量が、前記エポキシ樹脂１００質量部に対して、０．５～１００質量部である、上記１～７のいずれか１つに記載の接着剤組成物。

９． 前記ポリウレタンの量が、前記エポキシ樹脂１００質量部に対して、１０～１００質量部である、上記１～８のいずれか１つに記載の接着剤組成物。

[0007] また、本発明者は、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[１] エポキシ樹脂と、前記エポキシ樹脂の硬化剤と、複合シリカとを含有し、

前記複合シリカが、重量平均分子量が１０，０００～１００，０００であるポリウレタンとシリカ微粒子とを有する、接着剤組成物。

[２] 前記ポリウレタンが更にカルボキシル基を有する、上記[１]に記載の接着剤組成物。

[３] 前記カルボキシル基を導入するために使用される、カルボキシル基を有するモノマーの量が、前記ポリウレタンを構成する全モノマー中の１０モル％以上６０モル％以下である、上記[２]に記載の接着剤組成物。

[４] 前記ポリウレタンが前記シリカ微粒子の表面の少なくとも一部を被覆する、上記[１]～[３]のいずれか１つに記載の接着剤組成物。

[５] 前記エポキシ樹脂が、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂である、上記[１]～[４]のいずれか１つに記載の接着剤組成物。

[６] 前記硬化剤が、アミノ基、アミド結合、シアノ基及びイミダゾール骨格からなる群から選ばれる少なくとも１種を有する化合物、並びに／又

はこれらの変性物である、上記〔１〕～〔５〕のいずれか１つに記載の接着剤組成物。

〔７〕 前記硬化剤が、ポリアミン、ポリアミド、イミダゾール化合物およびこれらの変性物からなる群から選ばれる少なくとも１種である、上記〔１〕～〔６〕のいずれか１つに記載の接着剤組成物。

〔８〕 前記複合シリカの量が、前記エポキシ樹脂１００質量部に対して、０．５～１００質量部である、上記〔１〕～〔７〕のいずれか１つに記載の接着剤組成物。

〔９〕 前記複合シリカが有する前記ポリウレタンの量は、前記複合シリカ中の１０～９０質量％である、上記〔１〕～〔８〕のいずれか１つに記載の接着剤組成物。

〔１０〕 前記複合シリカが、有機溶媒中、前記シリカ微粒子の存在下において、ポリイソシアネートとポリオールとを反応させことによって製造される、上記〔１〕～〔９〕のいずれか１つに記載の接着剤組成物。

[0008] また、本発明者は、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

（１） 前記ポリウレタンの溶解度パラメーターが $9.5 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ 以上 $12.0 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ 以下であり、

前記エポキシ樹脂の溶解度パラメーターと前記ポリウレタンの前記溶解度パラメーターとの差 $[(\text{エポキシ樹脂の溶解度パラメーター}) - (\text{ポリウレタンの溶解度パラメーター})]$ が $-1.5 \sim +1.5 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ であり、かつ、

前記ポリウレタンの重量平均分子量が $10,000 \sim 100,000$ である、上記１～９及び上記〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載の接着剤組成物。

（２） 前記ポリウレタン、前記シリカ微粒子、前記エポキシ樹脂及び前記硬化剤を混合することによって製造される、上記１～９、上記〔１〕～〔１０〕及び上記（１）のいずれかに記載の接着剤組成物。

(3) ポリウレタンの少なくとも一部とシリカ微粒子の少なくとも一部とによって形成される複合シリカを含有し、複合シリカが、有機溶媒中、シリカ微粒子の存在下において、ポリイソシアネートとポリオールとを反応させることによって製造され、

製造によって製造された複合シリカ、エポキシ樹脂及び硬化剤を混合することによって製造される、上記 1～9、上記 [1]～[10]、上記 (1) 及び上記 (2) のいずれかに記載の接着剤組成物。

発明の効果

[0009] 本発明の接着剤組成物は、接着性に優れる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図 1 は、本発明の接着剤組成物を用いて形成された接着層を有する積層体の一例の断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明について以下詳細に説明する。

なお、本明細書において、(メタ)アクリルとは、アクリルまたはメタクリルを表す。

また、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

また、本明細書において、成分が 2 種以上の化合物を含む場合、上記成分の含有量とは、2 種以上の化合物の合計の含有量を指す。

[0012] 本発明において、溶解度パラメーター (SP 値) は、文献 *Properties of Polymers 3rd Edition Part 3* および *Part 4* にある、分子体積と分子凝集エネルギー値を、ポリウレタン、エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂の硬化剤等の化学構造に当てはめて算出した。

[0013] また、本明細書において、接着性に優れることを本発明の効果に優れるといい、接着性により優れることを本発明の効果により優れるということがあ

[0014] 本発明の接着剤組成物 (本発明の組成物) は、

ポリウレタン、シリカ微粒子、エポキシ樹脂及び前記エポキシ樹脂の硬化剤を含有し、

前記ポリウレタンの溶解度パラメーターが $9.5 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ 以上 $12.0 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ 以下であり、かつ、前記エポキシ樹脂の溶解度パラメーターと前記ポリウレタンの前記溶解度パラメーターとの差 $[(\text{エポキシ樹脂の溶解度パラメーター}) - (\text{ポリウレタンの溶解度パラメーター})]$ が $-1.5 \sim +1.5 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ である、又は、

前記ポリウレタンの重量平均分子量が $10,000 \sim 100,000$ である、接着剤組成物である。

[0015] 本発明の組成物はこのような構成をとるため、所望の効果が得られるものと考えられる。その理由は明らかではないが、およそ以下のとおりと推測される。

本発明の組成物はポリウレタンのSP値及び上記差、又は、重量平均分子量が特定の範囲であることによって、ポリウレタンがエポキシ樹脂とシリカ微粒子との相溶性を優れたものとすることができる、及び／又は、ポリウレタンがエポキシ樹脂と相溶しやすいことによってマトリックス樹脂に強靱性を付与することができると考えられる。このため、本発明の組成物は所望の効果を達成することができると本発明者は推測する。

なおメカニズムが上記以外のものであっても本発明の範囲内である。

以下、本発明の組成物に含有される各成分について詳述する。

[0016] [接着剤組成物]

<エポキシ樹脂>

エポキシ樹脂について以下に説明する。

本発明の組成物に含有されるエポキシ樹脂は1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物である。

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、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂が挙げられる。なかでも、本発明の効果

により優れ、容易に入手できるという観点から、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂が好ましい。

[0017] エポキシ樹脂の重量平均分子量は、本発明の効果により優れ、加工性に優れるという観点から、380～1000であるのが好ましく、380～500であるのがより好ましい。本発明において、エポキシ樹脂の重量平均分子量は、テトラヒドロフラン（THF）を溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）により標準ポリスチレン換算値である。

[0018] エポキシ樹脂の溶解度パラメーターは、本発明の効果により優れるという観点から、 $8.0 \sim 13.5 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ であるのが好ましく、 $8.0 \sim 12.5 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ であるのがより好ましく、 $9.0 \sim 11.0$ であるのが更に好ましい。

エポキシ樹脂はそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0019] <硬化剤>

本発明の組成物に含有される硬化剤は、エポキシ樹脂を硬化させることが可能な硬化剤として使用できるものであれば特に制限されない。

[0020] 硬化剤は、本発明の効果により優れ、汎用性に優れるという観点から、アミノ基、アミド結合、シアノ基及びイミダゾール骨格からなる群から選ばれる少なくとも1種を有する化合物、又は、これらの変性物であるのが好ましい。

アミノ基、アミド結合、シアノ基及びイミダゾール骨格からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基は有機基に結合することができる。

[0021] 有機基は特に制限されない。例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子のようなヘテロ原子を有してもよい炭化水素基が挙げられる。炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、又はこれらの組み合わせが挙げられる。炭化水素基が有する炭素原子又は水素原子の少なくとも1個が、置換基と置き換わってもよい。

[0022] 置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、アミノ基、メルカプト基、ハロ

ゲンのような1価の置換基；エーテル結合、イミノ結合、スルフィド結合、ポリスルフィド結合、ウレタン結合、ウレア結合、エステル結合、アミド結合のような2価の置換基が挙げられる。

変性物としては、例えば、ウレタン変性体、エーテル変性体が挙げられる。

[0023] 硬化剤としては、例えば、ポリアミン、ポリアミド、イミダゾール化合物およびこれらの変性物からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

ポリアミンは、1分子中にアミノ基を2個以上有する化合物であれば特に制限されない。アミノ基は有機基と結合することができる。有機基は上記と同義である。

[0024] ポリアミンは、本発明の効果により優れ、硬化物の強靱性に優れるという観点から、ジシアンジアミドが好ましい。

[0025] ポリアミドは、1分子中にアミド結合を2個以上有する化合物であれば特に制限されない。アミド結合は有機基と結合することができる。有機基は上記と同義である。

ポリアミドは、本発明の効果により優れ、加工性・安全性に優れるという観点から、ポリアミドアミンであるのが好ましい。ポリアミドアミンは、1分子にアミノ基を2個以上有する化合物が好ましい。

ポリアミドアミンとしては、例えば、ダイマー酸変性ポリアミドアミンが挙げられる。

[0026] イミダゾール化合物は、1分子中にイミダゾール骨格を1個以上有する化合物であれば特に制限されない。イミダゾール骨格は有機基と結合することができる。有機基は上記と同義である。

イミダゾール化合物は、本発明の効果により優れ、エポキシ樹脂との反応性に優れるという観点から、アルキル変性イミダゾールが好ましい。

[0027] 硬化剤の溶解度パラメーターは、本発明の効果により優れるという観点から、 $8.0 \sim 13.5$ (cal/cm^3)^{0.5}であるのが好ましく、 10.5 (

$\text{cal} / \text{cm}^3)^{0.5}$ 以上12.5 ($\text{cal} / \text{cm}^3)^{0.5}$ 以下であるのがより好ましい。

硬化剤はそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0028] 硬化剤の量は、本発明の効果により優れるという観点から、エポキシ樹脂100質量部に対して、5～70質量部であるのが好ましく、7～50質量部であるのがより好ましい。

[0029] <シリカ微粒子>

本発明の組成物に含有されるシリカ微粒子は、シリカの微細な粒である。

シリカ微粒子としては、例えば、湿式シリカ、乾式シリカ、ヒュームドシリカ、珪藻土が挙げられる。シリカ微粒子は本発明の効果により優れ、加工性に優れるという観点から、湿式シリカ、ヒュームドシリカが好ましい。

シリカ微粒子は、その表面にシラノール基を有するのが好ましい。

シリカ微粒子の平均粒径は、本発明の効果により優れ、加工性に優れるという観点から、0.007～100 μm であるのが好ましく、0.01～50 μm であるのがより好ましい。

シリカ微粒子はそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0030] シリカ微粒子の量は、本発明の効果により優れ、加工性に優れるという観点から、エポキシ樹脂100質量部に対して、0.5～100質量部であるのが好ましく、5～70質量部であるのがより好ましい。

[0031] <ポリウレタン>

本発明の組成物に含有されるポリウレタンの溶解度パラメーターは9.5 ($\text{cal} / \text{cm}^3)^{0.5}$ 以上12.0 ($\text{cal} / \text{cm}^3)^{0.5}$ 以下であり、かつ、前記エポキシ樹脂の溶解度パラメーターと前記ポリウレタンの前記溶解度パラメーターとの差 [(エポキシ樹脂の溶解度パラメーター) - (ポリウレタンの溶解度パラメーター)] が-1.5～+1.5 ($\text{cal} / \text{cm}^3)^{0.5}$ である、又は、

前記ポリウレタンの重量平均分子量が10,000~100,000である。

本発明の組成物に含有されるポリウレタンは、1分子中にウレタン結合を複数（2個以上）有する化合物である。ポリウレタンが1分子中に有するウレタン結合の数は、本発明の効果により優れるという観点から、2~50個であるのが好ましい。

ウレタン結合は有機基に結合することができる。有機基は上記と同義である。

[0032] ポリウレタンは、ポリイソシアネートとポリオールとを反応させることによって製造することができる。

[0033] ポリウレタンを製造する際に使用されるポリイソシアネートは、1分子内にイソシアネート基を2個以上有する化合物であれば特に限定されない。

ポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート（TDI。例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI。例えば、4,4'-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）、1,4-フェニレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（XDI）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）、トリレンジイソシアネート（TODI）、1,5-ナフタレンジイソシアネート（NDI）、トリフェニルメタントリイソシアネートのような芳香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（TMHDI）、リジンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート（NBDI）、トランスシクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン（H₆XDI）、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（H₁₂MDI）のような、脂肪族及び／又は脂環式のポリイソシアネート；これらのカルボジイミド変性ポリイソシアネート；これ

らのイソシアヌレート変性ポリイソシアネートが挙げられる。

ポリイソシアネートはなかでも、本発明の効果により優れ、ポリオールとの反応性に優れるという観点から、芳香族ポリイソシアネートが好ましく、TDI、MDIがより好ましい。

[0034] ポリオールは、1分子中にヒドロキシ基を2個以上有する化合物である。

ポリオールとしては、例えば、ポリオキシエチレンジオール、ポリオキシエチレントリオール、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオールのようなポリエーテルポリオール；ポリエステルポリオール；（メタ）アクリルポリオール、ポリブタジレンジオール、水素添加されたポリブタジエンポリオール；ポリカプロラクトンポリオール；ひまし油ポリオール；これらの組み合わせが挙げられる。

ポリオールは、なかでも、本発明の効果により優れ、イソシアネートとの反応性に優れるという観点から、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオールが好ましい。

[0035] ポリオールの重量平均分子量は、本発明の効果により優れ、加工性に優れるという観点から、500～20000であるのが好ましく、1000～15000であるのがより好ましい。本発明において、ポリオールの分子量（重量平均分子量）は、テトラヒドロフラン（THF）を溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）による標準ポリスチレン換算値である。

[0036] ポリウレタンは、本発明の効果により優れるという観点から、更にカルボキシル基を有するのが好ましい。

カルボキシル基はシリカ微粒子の表面に相互作用することができるため好ましい。具体的には例えば、カルボキシル基はシリカ微粒子の表面に吸着することができる。シリカ微粒子がシラノール基を有する場合、カルボキシル基はそのシラノール基と吸着できるので好ましい。

[0037] ポリウレタンにカルボキシル基を導入するために使用される、カルボキシル基を有するモノマーは、1分子中に、1個以上のカルボキシル基を有する化

合物である。カルボキシル基を有するモノマーとしては、例えば、1分子中に、1個以上のカルボキシ基と2個以上のヒドロキシ基とを有する化合物が挙げられる。

カルボキシル基を有するモノマーとしては、具体的には例えば、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸が挙げられる。

[0038] カルボキシル基を有するモノマーの量は、本発明の効果により優れるという観点から、ポリウレタンを構成する全モノマー（ポリイソシアネート、ポリオール及びカルボキシル基を有するモノマーの合計）中の10モル%以上60モル%以下であるのが好ましく、10モル%以上50モル%以下であるのがより好ましく、15モル%以上45モル%以下であるのが更に好ましい。

なお本発明において、ポリウレタンを構成するために使用される全モノマー中の、カルボキシル基を有するモノマーの量は、ポリウレタンを構成する全繰返し単位中の、カルボキシル基を有する繰返し単位の量と一致するものとする。

[0039] ポリウレタンを製造する際の、NCO基／ヒドロキシ基のモル比は、1.1～2であるのが好ましい態様の1つとして挙げられる。

[0040] ポリウレタンの製造は特に制限されない。例えば、従来公知のものが挙げられる。

[0041] （ポリウレタンの溶解度パラメーター）

本発明において、ポリウレタンの溶解度パラメーターは、 $9.5 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ 以上 $12.0 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ 以下であり、かつ、エポキシ樹脂の溶解度パラメーターとポリウレタンの溶解度パラメーターとの差が $-1.5 \sim +1.5 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ であるのが好ましい態様の1つとして挙げられる。

[0042] ポリウレタンのSP値は、本発明の効果により優れるという観点から、 $9.5 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ 以上 $11.5 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ 以下であるのが好ましい。

[0043] (エポキシ樹脂の溶解度パラメーターとポリウレタンの溶解度パラメーターとの差)

エポキシ樹脂の溶解度パラメーターとポリウレタンの溶解度パラメーターとの差 $[(\text{エポキシ樹脂の溶解度パラメーター}) - (\text{ポリウレタンの溶解度パラメーター})]$ は、本発明の効果により優れ、加工性に優れるという観点から、 $-1.5 \sim +1.3 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ であるのが好ましく、 $-1.2 \sim +1.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ であるのがより好ましい。

[0044] (ポリウレタンの重量平均分子量)

本発明において、ポリウレタンの重量平均分子量が10,000～100,000であるのが好ましい態様の1つとして挙げられる。

ポリウレタンの重量平均分子量は、本発明の効果により優れるという観点から、25,000以上10万以下であるのが好ましく、30,000以上10万以下であるのがより好ましい。本発明において、ポリウレタンの重量平均分子量は、テトラヒドロフラン（THF）を溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）により標準ポリスチレン換算値である。

[0045] ポリウレタンの重量平均分子量が上記範囲であることによって、ポリウレタンの溶解度パラメーター及びエポキシ樹脂の溶解度パラメーターとポリウレタンの溶解度パラメーターとの差からなる群から選ばれる少なくとも1種を上記の範囲とすることができる。

[0046] 本発明において、ポリウレタンは、その溶解度パラメーターが $9.5 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 以上 $12.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 以下であり、

エポキシ樹脂の溶解度パラメーターとポリウレタンの溶解度パラメーターとの差 $[(\text{エポキシ樹脂の溶解度パラメーター}) - (\text{ポリウレタンの溶解度パラメーター})]$ が $-1.5 \sim +1.5 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ であり、かつ、

ポリウレタンの重量平均分子量が10,000～100,000であるのが好ましい態様の1つとして挙げられる。

ポリウレタンはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用すること

とができる。

[0047] ポリウレタンの量は、本発明の効果により優れるという観点から、エポキシ樹脂100質量部に対して、10～100質量部であることが好ましい。

[0048] (複合シリカ)

本発明において、ポリウレタンの少なくとも一部とシリカ微粒子の少なくとも一部とが複合シリカを形成するのが好ましい態様の1つとして挙げられる。

[0049] 本発明の組成物においてポリウレタンとシリカ微粒子とが複合シリカを形成する場合、シリカ微粒子がポリウレタンで複合化されることによって、エポキシ樹脂とシリカ微粒子との相溶性が優れたものとなるため、及び／又は、複合シリカがポリウレタンを有することによってシリカとエポキシ樹脂との界面に水分が集まることを防ぐためと考えられる。このため、本発明の組成物は所望の効果により優れると本発明者は推測する。

[0050] 複合シリカを形成する、ポリウレタン及びシリカ微粒子は上記と同様である。

複合シリカにおいて、ポリウレタンがシリカ微粒子の表面の少なくとも一部又は全部を被覆するのが好ましい態様の1つとして挙げられる。

ポリウレタンとシリカ微粒子との間における例えば相互作用によって、ポリウレタンとシリカ微粒子とは複合体となることができる。相互作用としては例えば、吸着、水素結合、双極子相互作用が挙げられる。吸着は物理的であってもよい。

[0051] 複合シリカが有するポリウレタンの量は、本発明の効果により優れ、加工性に優れるという観点から、複合シリカ中の10～90質量%であるのが好ましく、15～50質量部であるのがより好ましい。

本発明において、複合シリカが有するポリウレタンの量は、熱分解分析(TGA)のよって測定された。なおTGAは熱重量測定(Thermo Gravimetry Analyzer)を表す略語である。

[0052] 複合シリカの製造方法としては、例えば、有機溶媒中、シリカ微粒子の存

在下において、ポリイソシアネートとポリオールとを反応させことによって製造する方法が挙げられる。

上記の製造方法において、例えば、ポリイソシアネートとポリオールとが反応してポリウレタンが生成し、生成したポリウレタンがシリカ微粒子に例えば吸着して、複合シリカを製造することができる。

複合シリカの製造に使用される、ポリイソシアネート、ポリオール、シリカ微粒子は上記と同義である。複合シリカの製造に使用することができるカルボキシル基を有するモノマーは上記と同義である。

[0053] 上記の製造方法によって得られる複合シリカが有するポリウレタンの重量平均分子量が10,000～100,000であるのが好ましい態様の1つとして挙げられる。

ポリウレタンの重量平均分子量は、本発明の効果により優れるという観点から、25,000以上10万以下であるのが好ましく、30,000以上10万以下であるのがより好ましい。本発明において、ポリウレタンの重量平均分子量は、テトラヒドロフラン（THF）を溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）により標準ポリスチレン換算値である。

[0054] 上記反応が終了した後、例えば、系内から有機溶媒を留去し、乾燥させて、複合シリカを製造してもよい。

[0055] 複合シリカを製造する際に使用されるシリカ微粒子の量は、本発明の効果により優れるという観点から、ポリウレタンを製造する際に使用される、ポリイソシアネート及びポリオール（ポリウレタンがカルボキシル基を有する場合はカルボキシ基を有するモノマーを含む。）100質量部に対して、200～1500質量部であるのが好ましく、300～1000質量部であるのがより好ましい。

[0056] 本発明において、複合シリカの製造に使用される有機溶媒は特に制限されない。例えば、アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；塩化メチル、塩化メチレン、1,2-ジクロ

ロエタン等のハロゲン化炭化水素；ニトロメタン、ニトロエタン等のニトロ化合物；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン等のような鎖状の炭化水素化合物；シクロヘキサンのような脂環式炭化水素化合物；これらの混合溶媒が挙げられる。

なかでも、本発明の効果により優れ、ポリウレタンのシリカへの吸着性に優れるという観点から、炭化水素系の溶媒が好ましく、脂環式炭化水素化合物がより好ましく、シクロヘキサンが更に好ましい。

[0057] 複合シリカの製造に使用される有機溶媒の量は、ポリイソシアネート及びポリオール合計（ポリウレタンがカルボキシル基を有する場合はカルボキシル基を有するモノマーを含む。）100質量部に対して、1～20リットルであるのが好ましく、3～20リットルであるのがより好ましい。

複合シリカはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0058] 複合シリカの量は、本発明の効果により優れるという観点から、エポキシ樹脂100質量部に対して、0.5～100質量部であるのが好ましく、5～100質量部であるのがより好ましく、10～80質量部であるのが更に好ましい。

[0059] 本発明の組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、更に添加剤を含有することができる。添加剤としては、例えば、所定以外のSP値又は重量平均分子量を有するポリウレタン、上記以外の複合シリカ、硬化触媒、シリカ微粒子以外の充填剤、老化防止剤、溶剤、難燃剤、反応遅延剤、酸化防止剤、顔料（染料）、可塑剤、揺変性付与剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、レベリング剤を含む、分散剤、脱水剤、接着付与剤、帯電防止剤が挙げられる。添加剤の量は適宜選択できる。

[0060] 本発明の組成物はその製造について特に制限されない。

例えば、ポリウレタン、シリカ微粒子、エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂の硬化剤を混合することによって製造することができる。

この場合、製造後の組成物において、ポリウレタンの少なくとも一部とシ

リカ微粒子の少なくとも一部とが複合シリカを形成してもよい。複合シリカは上記と同様である。また、上記混合において必要に応じて使用することができる添加剤を更に用いてもよい。

混合方法、使用する混合装置、混合条件は特に制限されない。

[0061] 本発明において、ポリウレタン、シリカ微粒子、エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂の硬化剤を混合することによって製造され、ポリウレタンの溶解度パラメーターが $9.5 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ 以上 $12.0 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ 以下であり、かつ、エポキシ樹脂の溶解度パラメーターとポリウレタンの溶解度パラメーターとの差が $-1.5 \sim +1.5 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ であるのが好ましい態様の1つとして挙げられる。この場合、組成物は複合シリカを含んでも含まなくてもよい。

[0062] また、本発明において、複合シリカが、有機溶媒中、シリカ微粒子の存在下において、ポリイソシアネートとポリオールとを反応させることによって予め製造されたものであり、上記のとおり製造された複合シリカ、エポキシ樹脂及び硬化剤を混合することによって製造されるのが好ましい態様の1つとして挙げられる。この場合、ポリウレタンの重量平均分子量は $10,000 \sim 100,000$ であるのが好ましい態様の1つとして挙げられる。

複合シリカ、エポキシ樹脂及び硬化剤を含有する場合、組成物は複合シリカを構成しない、ポリウレタン及びシリカ微粒子からなる群から選ばれる少なくとも1種をさらに含有してもよい。

[0063] 本発明の組成物は接着剤として使用することができる。例えば、構造用の接着剤として本発明の組成物を使用することができる。

本発明の組成物を適用することができる被着体は特に制限されない。例えば、プラスチック、ガラス、ゴム、金属等が挙げられる。

本発明の組成物を被着体に適用する方法は特に制限されない。例えば、はけ塗り、流し塗り、浸漬塗り、スプレー塗り、スピンコート等の公知の方法が挙げられる。

本発明の組成物は、例えば、 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ の条件下において硬化するこ

とができる。

[0064] 本発明の接着剤組成物を用いて形成された接着層を有する積層体について、添付の図面を用いて以下に説明する。本発明は添付の図面に制限されない。

図1は、本発明の接着剤組成物を用いて形成された接着層を有する積層体の一例の断面図である。

[0065] 図1において、積層体100は、第1の部材としての部材102と、第2の部材としての部材106と、本発明の組成物を用いて形成される接着層104とを有する。部材102と部材106とは、接着層104によって接着されている。

各部材（被着体）および接着層の厚さは特に制限されない。

[0066] 積層体の製造方法としては、例えば、第1の部材上に、本発明の組成物を付与し、必要ならば乾燥させた後、第2の部材を重ねあわせ、これを50～200℃の条件下において硬化させる方法が挙げられる。

ここで、本発明の組成物を部材に適用する方法は特に限定されない。上記と同様のものが挙げられる。

実施例

[0067] 以下に実施例を示して本発明を具体的に説明する。ただ、本発明はこれらに限定されない。

[実施例Ⅰ]

<ポリウレタンの製造>

下記第1表の各成分を第1表に示す組成で用いて、これらを1リットルのメチルエチルケトンに投入し、攪拌機で攪拌しながらし、80℃の条件下で反応させ、反応後メチルエチルケトンを留去し、ポリウレタンを製造した。

[0068]

[表1]

第1表	分子量	重合例I-1		重合例I-2		重合例I-3		重合例I-4		重合例I-5		重合例I-6		重合例I-7	
		g	mol	g	mol	g	mol	g	mol	g	mol	g	mol	g	mol
TDI	174	17.4	0.1	17.4	0.10	17.4	0.1								
MDI	250				0.00			25	0.10	25	0.10	25	0.1	25	0.1
ポリプロピレングリコール1	1000			50	0.05										
ポリエチレングリコール	1000											75	0.075		
ポリエステルポリオール	1000	70	0.07			50	0.05								
ポリカプロラクトンジオール	1000							50	0.05					10	0.01
ひまし油ポリオール	1000									50	0.05				
上記合計		87.4	0.17	87.4	0.15	87.4	0.15	75	0.15	75	0.15	100	0.175	35	0.11
ジメチロールブタン酸	184	0	0	3.7	0.02	9.2	0.05	27.5	0.15	30	0.16	0	0	4	0.022
全モノマー中のジメチロールブタン酸のモル%			0.00		11.82		25.00		49.91		52.08		0.00		16.50
製造されたポリウレタン		ポリウレタン I-1		ポリウレタン I-2		ポリウレタン I-3		ポリウレタン I-4		ポリウレタン I-5		ポリウレタン I-6		ポリウレタン I-7	
ポリウレタンのSP値(cal/cm ³) ^{0.5}		9.6		10.80		11.2		10.40		10.30		10.9		14.2	
ポリウレタンの重量平均分子量		80000		40000		51000		38000		40000		85000		1050	

[0069] 第1表に示した各成分の詳細は以下のとおりである。

・TDI：トリレンジイソシアネート、商品名TDI-100、三井化学社製

・MDI：フェニルメタンジイソシアネート、商品名コスモネートPH、三井化学社製

・ポリプロピレングリコール1：ポリオキシプロピレンジオール、商品名PPG1000、三洋化成工業社製

・ポリエチレングリコール：ポリオキシエチレンジオール、商品名PEG、和光純薬社製

・ポリエステルポリオール：1，6-ヘキサレンジオールとアジピン酸とから形成されたポリエステルジオール、商品名ニッポラン164、日本ポリウレタン社製

・ポリカプロラクトンジオール：商品名プラクセル200、ダイセル社製

・ひまし油ポリオール：商品名ひまし油工1、伊藤製油社製

・ジメチロールブタン酸：日本化成社製

[0070] <組成物の製造>

下記第2表の各成分を同表に示す組成（質量部）で用いて、これらを攪拌機で混合し、組成物を製造した。

[0071] <積層体の製造>

まず、冷間圧延鋼板（SPCC鋼板、幅：25mm、長さ：120mm、

厚さ：3 mm）を2枚用意した。

次に、第1の部材としての一方の冷間圧延鋼板の表面に、上記のとおり製造した各組成物を幅25 mm、長さ10 mmとなるように塗布した後、これを第2の部材としての他方の冷間圧延鋼板と張り合わせ、圧着させることで積層体を製造した。圧着後の接着材層の厚さは5 mmであった。

上記のとおり製造した積層体を以下の条件下に置いて、接着性評価用の試験体を得た。

- ・条件1（常態）：25℃の条件下で10時間放置

- ・条件2（温水）：25℃の条件下で10時間放置後、更に50℃の温水に3日間浸漬

[0072] <接着性（剪断強度）の評価>

上記のとおり条件1で得られた試験体を用いて、25℃の条件下でJISK 6850：1999に準じ引張試験（引っ張り速度50 mm／分）を行い、常温せん断接着力（MPa）を測定した。

上記のとおり条件2で得られた試験体を用いて、25℃の条件下でJISK 6850：1999に準じ引張試験（引っ張り速度50 mm／分）を行い、耐温水せん断接着力（MPa）を測定した。

また、耐温水試験後の剪断接着力の保持率を、下記式に当てはめて算出した。結果を下記第2表に示す。

$$\text{保持率（\%）} = \left[\left(\text{耐温水試験後の剪断接着力} \right) / \left(\text{常温せん断接着力} \right) \right] \times 100$$

本発明において、保持率が70%以上である場合、接着性に優れるといえる。

[0073]

[表2]

第2表	SP値	比較例 1			実施例 1						比較例 1
		1	2	3	1	2	3	4	5	6	4
エポキシ樹脂(ビスA)	10.2	100	←	←	←	←	←	←	←	←	←
ポリアミドアミン	11.1	25	25	25	←	←	25	←	25	←	25
DICY	12.0				8			8			
イミダゾール	11.8					14				14	
シリカ微粒子		25	25	25	5	25	50	70	50	25	10
エポキシシラン			3								
アミノシラン				3							
ポリウレタン-1	9.6				60						
ポリウレタン-2	10.80					40					
ポリウレタン-3	11.2						20				
ポリウレタン-4	10.40							70			
ポリウレタン-5	10.30								80		
ポリウレタン-6	10.9									10	
ポリウレタン-7	14.2										30
エポキシ樹脂とポリウレタンのSP値の差(エポキシ樹脂-ポリウレタン)		-	-	-	0.6	-0.60	-1	-0.20	-0.10	-0.7	-4
常態せん断接着力(MPa)		12.5	13	15.5	17.7	16.5	17.9	23.3	18.6	15.6	12.1
耐温水せん断接着力(MPa)		6.5	8.9	5.9	16.8	15.5	17.6	22.9	18.1	12.1	7.5
保持率(%)		52.0	68.5	38.1	94.9	93.9	98.3	98.3	97.3	77.6	62.0

[0074] 第2表に示した各成分の詳細は以下のとおりである。

・エポキシ樹脂(ビスA) : ビスフェノールA型エポキシ樹脂、分子量380、商品名エピコート828、ジャパンエポキシレジン社製、SP値 10.2 (cal/cm³)^{0.5}

・ポリアミドアミン : ダイマー酸変性ポリアミドアミン、商品名トーマイド296、富士化成工業社製、SP値 11.1 (cal/cm³)^{0.5}

・DICY : ジシアンジアミド、商品名ジシアンジアミド、日本カーバイト工業社製、SP値 12.0 (cal/cm³)^{0.5}

・イミダゾール : 2メチルイミダゾール、商品名2MZ、四国化成工業社製、SP値 11.8 (cal/cm³)^{0.5}

・シリカ微粒子 : 商品名Zeosil 1165MP、ローディア社製、平均粒径20μm、N₂SA : 160m²/g、湿式シリカ

・エポキシシラン : γグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、商品名KBM403、信越化学社製

・アミノシラン : 化合物名γアミノプロピルトリメトキシシラン、商品名KMB903、信越化学社製

・ポリウレタン I-1～7：上記のとおり製造したポリウレタン

[0075] 第2表に示す結果から明らかなように、特定のポリウレタンを含有しない比較例 I-1～3 はせん断接着力の保持率が低く、接着性に劣った。

S P 値が所定の範囲より大きいポリウレタンを含有し、エポキシ樹脂とポリウレタンとの S P 値の差が特定の範囲より大きい比較例 I-4 は、せん断接着力の保持率が低く、接着性に劣った。

[0076] これに対して、実施例 I-1～6 は保持率が高く接着性に優れた。

実施例 I-2 と実施例 I-6 とを比較した場合、カルボキシル基を有するポリウレタン I-2 を含有する実施例 I-2 は、カルボキシル基を有さないポリウレタン I-6 を含有する実施例 I-6 より、保持率が高く、より接着性に優れた。

実施例 I-4 と実施例 I-1 との比較でも同様のことが言える。

[0077] [実施例 I I]

<複合シリカの製造>

1 リットルのシクロヘキサンにシリカ微粒子を下記第3表に示す量で投入し、窒素でバブリングした。これに、同表に示す T D I からジメチロールブタン酸までの成分を同表に示す量で投入し、攪拌機で攪拌しながら 70℃ の条件下で反応させ、反応後シクロヘキサンを留去し乾燥させて、第3表に示す複合シリカを製造した。

[0078] <複合シリカが有するポリウレタンの含有量>

上記のとおり製造された複合シリカについて、熱重量測定分析 (TGA) によって、複合シリカが有するポリウレタンの含有量を測定した。結果を第3表に示す。

本発明において、TGA の測定には、熱分析装置 TGA 8120 (リガク社製) を使用した。測定条件は、フローガス種アルゴン、フローガス流量 50 mL / 分、初期試料量 10 mg、昇温速度 10℃ / 分、温度範囲室温～750℃であった。

[0079]

[表3]

第3表	分子量	重合例II-1		重合例II-2		重合例II-3		重合例II-4		重合例II-5		重合例II-6		重合例II-7		重合例II-8	
		g	mol	g	mol	g	mol	g	mol	g	mol	g	mol	g	mol	g	mol
TDI	174	17.4	0.1	17.4	0.1	17.4	0.10	17.4	0.1								
MDI	250									25	0.10	25	0.10	25	0.1	25	0.1
ポリプロピレングリコール1	1000	20	0.02			50	0.05										
ポリエチレングリコール	1000													75	0.075		
ポリエステルポリオール	1000			70	0.07			50	0.05								
ポリカプロラクトンジオール	1000									50	0.05					10	0.01
ひまし油ポリオール	1000											50	0.05				
上記合計		37.4	0.12	87.4	0.17	67.4	0.15	67.4	0.15	75	0.15	75	0.15	100	0.175	35	0.11
ジメチロールブタン酸	184	3.7	0.02	0	0	3.7	0.02	3.2	0.05	27.5	0.15	30	0.16	0	0	4	0.022
全モノマー中のジメチロールブタン酸のモル%			14.29		0.00		11.82		25.00		49.81		52.08		0.00		16.50
シリカ微粒子		300		300		300		300		300		400		500		200	
製造された複合シリカ		複合シリカ1		複合シリカ2		複合シリカ3		複合シリカ4		複合シリカ5		複合シリカ6		複合シリカ7		複合シリカ8	
複合シリカが有するポリウレタンのSP値 (eq/gm ^{0.65})		-		9.6		10.80		11.2		10.40		10.30		10.9		14.2	
複合シリカが有するポリウレタンの重量平均分子量		110000		80000		40000		51000		38000		40000		85000		1050	
複合シリカ中のポリウレタンの含有量 (質量%)		12.0		22.6		19.2		20.3		25.5		20.8		16.7		16.3	

[0080] 第3表に示した各成分の詳細は以下のとおりである。

・TDI：トリレンジイソシアネート、商品名TDI-100、三井化学社製

・MDI：フェニルメタンジイソシアネート、商品名コスモネートPH、三井化学社製

・ポリプロピレングリコール1：ポリオキシプロピレングリコール、商品名PPG1000、三洋化成工業社製

・ポリエチレングリコール：ポリオキシエチレングリコール、商品名PEG、和光純薬社製

・ポリエステルポリオール：1, 6-ヘキサングリコールとアジピン酸とから形成されたポリエステルジオール、商品名ニッポラン164、日本ポリウレタン社製

・ポリカプロラクトンジオール：商品名プラクセル200、ダイセル社製

・ひまし油ポリオール：商品名ひまし油工1、伊藤製油社製

・ジメチロールブタン酸：日本化成社製

・シリカ微粒子：商品名Zeosil 1165MP、ローディア社製、平均粒径20 μ m、N₂SA：160m²/g、湿式シリカ

[0081] <組成物の製造>

下記第4表の各成分を同表に示す組成（質量部）で用いて、これらを攪拌

機で混合し、組成物を製造した。

[0082] <積層体の製造>

まず、冷間圧延鋼板（SPCC鋼板、幅：25mm、長さ：120mm、厚さ：3mm）を2枚用意した。

次に、第1の部材としての一方の冷間圧延鋼板の表面に、上記のとおり製造した各組成物を幅25mm、長さ10mmとなるように塗布した後、これを第2の部材としての他方の冷間圧延鋼板と張り合わせ、圧着させることで積層体を製造した。圧着後の接着材層の厚さは5mmであった。

上記のとおり製造した積層体を以下の条件下に置いて、接着性評価用の試験体を得た。

- ・条件3（常態）：25℃の条件下で10時間放置

- ・条件4（温水）：25℃の条件下で10時間放置後、更に50℃の温水に3日間浸漬

[0083] <接着性（剪断強度）の評価>

上記のとおり条件3で得られた試験体を用いて、25℃の条件下でJISK 6850：1999に準じ引張試験（引っ張り速度50mm/分）を行い、常温せん断接着力（MPa）を測定した。

上記のとおり条件4で得られた試験体を用いて、25℃の条件下でJISK 6850：1999に準じ引張試験（引っ張り速度50mm/分）を行い、耐温水せん断接着力（MPa）を測定した。

また、上記のとおり測定された、常温せん断接着力、耐温水せん断接着力の下記式に当てはめて、耐温水試験後の剪断接着力の保持率を算出した。結果を下記第4表に示す。

$$\text{保持率（\%）} = \left[\left(\text{耐温水試験後の剪断接着力} \right) / \left(\text{常温せん断接着力} \right) \right] \times 100$$

本発明において、保持率が70%以上である場合、接着性に優れるといえる。

[0084]

[表4]

第4表	比較例 II				実施例 II						比較例 II		実施例 II					
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	5	7	8	9	4	10	11	
エポキシ樹脂(ビスA)	100	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
ポリアミドアミン DICY	25	25	25	25	8		25	8	25		25	8	8	8	8	8	8	
イミダゾール						14				14								
エポキシシラン アミノシラン		3																
			3															
複合シリカ1				25	8							25						
複合シリカ2						25							25					
複合シリカ3							25							25				
複合シリカ4								25							25			
複合シリカ5									25							25		
複合シリカ6										25							25	
複合シリカ7											25							
複合シリカ8												25						
常態せん断強度力(MPa)	12.5	13	15.5	16.5	17.7	16.5	17.9	23.3	18.6	15.6	12.1	17.7	18.9	21.7	23.3	24.5	17.8	
耐湿水せん断強度力(MPa)	6.5	8.9	5.9	10.3	16.8	15.5	17.6	22.9	18.1	12.1	7.5	16.8	18.1	20.8	22.9	23.1	16.5	
保持率(%)	52.0	68.5	38.1	62.4	94.9	93.9	98.3	98.3	87.3	77.6	62.0	84.9	95.8	95.9	98.3	94.3	92.7	

[0085] 第4表に示した各成分の詳細は以下のとおりである。

- ・エポキシ樹脂(ビスA)：ビスフェノールA型エポキシ樹脂、分子量380、商品名エピコート828、ジャパンエポキシレジン社製
- ・ポリアミドアミン：ダイマー酸変性ポリアミドアミン、商品名トーマイド296、富士化成工業社製
- ・DICY：ジシアンジアミド、商品名ジシアンジアミド、日本カーバイト工業社製
- ・イミダゾール：2メチルイミダゾール、商品名2MZ、四国化成工業社
- ・エポキシシラン： γ グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、商品名KBM403、信越化学社製
- ・アミノシラン： γ アミノプロピルトリメトキシシラン、商品名KMB903、信越化学社製
- ・複合シリカ1～8：上記のとおり製造された複合シリカ

[0086] 第4表に示す結果から明らかなように、複合シリカを含有しない比較例Ⅰ-1～3はせん断接着力の保持率が低く、接着性に劣った。

ポリウレタンの重量平均分子量が所定の範囲より大きい比較例Ⅰ-4は、せん断接着力の保持率が低く、接着性に劣った。

ポリウレタンの重量平均分子量が所定の範囲より小さい比較例Ⅰ-5は、せん断接着力の保持率が低く、接着性に劣った。

[0087] これに対して、実施例 11-1 ～ 11 は保持率が高く接着性に優れる。

また、実施例 11-7 と実施例 11-9 とを比較すると、複合シリカが有するポリウレタンがカルボキシル基を有する実施例 11-9 は、複合シリカが有するポリウレタンがカルボキシル基を有さない実施例 11-7 よりも、保持率が高く、接着性により優れた。

符号の説明

[0088] 100 積層体
102 部材
104 接着層
106 部材

請求の範囲

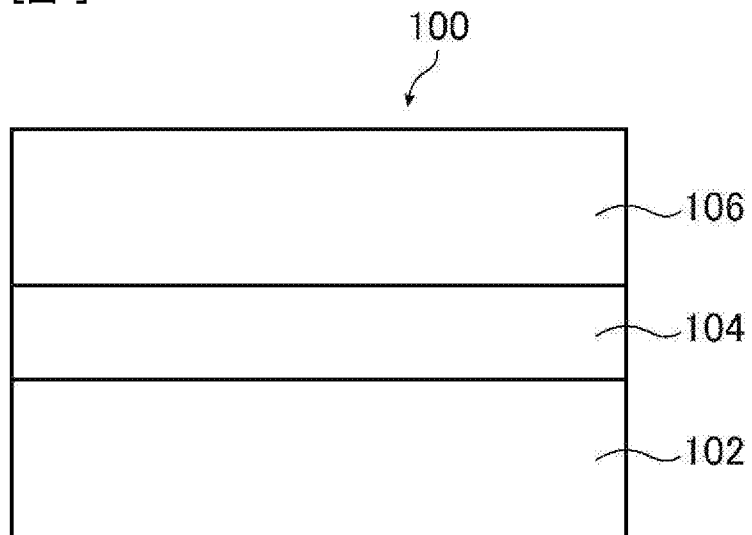
- [請求項1] ポリウレタン、シリカ微粒子、エポキシ樹脂及び前記エポキシ樹脂の硬化剤を含有し、
- 前記ポリウレタンの溶解度パラメーターが $9.5 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}$ 以上 $12.0 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}$ 以下であり、かつ、前記エポキシ樹脂の溶解度パラメーターと前記ポリウレタンの前記溶解度パラメーターとの差 $[(\text{エポキシ樹脂の溶解度パラメーター}) - (\text{ポリウレタンの溶解度パラメーター})]$ が $-1.5 \sim +1.5 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}$ である、又は、
- 前記ポリウレタンの重量平均分子量が $10,000 \sim 100,000$ である、接着剤組成物。
- [請求項2] 前記ポリウレタンが更にカルボキシル基を有する、請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項3] 前記カルボキシル基を導入するために使用される、カルボキシル基を有するモノマーの量が、前記ポリウレタンを構成する全モノマー中の $10 \text{ mol\%}$ 以上 $60 \text{ mol\%}$ 以下である、請求項2に記載の接着剤組成物。
- [請求項4] 前記エポキシ樹脂及び前記硬化剤からなる群から選ばれる少なくとも1種の溶解度パラメーターが、 $8.0 \sim 13.5 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0.5}$ である、請求項1～3のいずれか1項に記載の接着剤組成物。
- [請求項5] 前記エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂である、請求項1～4のいずれか1項に記載の接着剤組成物。
- [請求項6] 前記硬化剤が、ポリアミン、ポリアミド、イミダゾール化合物およびこれらの変性物からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～5のいずれか1項に記載の接着剤組成物。
- [請求項7] 前記シリカ微粒子の量が、前記エポキシ樹脂 100 質量部 に対して、 $0.5 \sim 100 \text{ 質量部}$ である、請求項1～6のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

- [請求項8] 前記ポリウレタンの量が、前記エポキシ樹脂100質量部に対して、10～100質量部である、請求項1～7のいずれか1項に記載の接着剤組成物。
- [請求項9] 前記ポリウレタンの溶解度パラメーターが $9.5 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ 以上 $12.0 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ 以下であり、
前記エポキシ樹脂の溶解度パラメーターと前記ポリウレタンの前記溶解度パラメーターとの差 $[(\text{エポキシ樹脂の溶解度パラメーター}) - (\text{ポリウレタンの溶解度パラメーター})]$ が $-1.5 \sim +1.5 \text{ (cal/cm}^3)^{0.5}$ であり、かつ、
前記ポリウレタンの重量平均分子量が10,000～100,000である、請求項1～8のいずれか1項に記載の接着剤組成物。
- [請求項10] 前記ポリウレタンの少なくとも一部と前記シリカ微粒子の少なくとも一部とによって形成される複合シリカを含有する、請求項1～9のいずれか1項に記載の接着剤組成物。
- [請求項11] 前記ポリウレタンが前記シリカ微粒子の表面の少なくとも一部を被覆する、請求項10に記載の接着剤組成物。
- [請求項12] 前記複合シリカの量が、前記エポキシ樹脂100質量部に対して、0.5～100質量部である、請求項10又は11に記載の接着剤組成物。
- [請求項13] 前記複合シリカが有する前記ポリウレタンの量は、前記複合シリカ中の10～90質量%である、請求項10～12のいずれか1項に記載の接着剤組成物。
- [請求項14] 前記ポリウレタンの重量平均分子量が、10,000～100,000である、請求項10～13のいずれか1項に記載の接着剤組成物。
- [請求項15] 前記ポリウレタン、前記シリカ微粒子、前記エポキシ樹脂及び前記硬化剤を混合することによって製造される、請求項1～14のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

[請求項16] 前記複合シリカが、有機溶媒中、前記シリカ微粒子の存在下において、ポリイソシアネートとポリオールとを反応させことによって製造され、

前記製造によって製造された複合シリカ、前記エポキシ樹脂及び前記硬化剤を混合することによって製造される、請求項10～14のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070981

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J163/00(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J163/02(2006.01)i,
C09J175/04
(2006.01)i

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J1/00-201/10

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
A	JP 53-059798 A (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.), 29 May 1978 (29.05.1978), claims; examples (Family: none)	1-16
A	JP 04-298592 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 22 October 1992 (22.10.1992), claims; examples (Family: none)	1-16
A	WO 2011/129278 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 20 October 2011 (20.10.2011), claims; examples & CN 102782074 A & JP 4978753 B & KR 10-2013-0057965 A & TW 201207059 A	1-16

☒ 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
19 August 2015 (19.08.15)

Date of mailing of the international search report
13 October 2015 (13.10.15)

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/JP2015/070981

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-147323 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 21 May 2003 (21.05.2003), claims; paragraph [0019] (Family: none)	1-16
A	JP 2006-291041 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 26 October 2006 (26.10.2006), claims; examples (Family: none)	1-16
P, A	JP 2014-141603 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 07 August 2014 (07.08.2014), claims; examples (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. C09J163/00(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J163/02(2006.01)i, C09J175/04(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. C09J1/00-201/10

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
A	JP 53-059798 A（日東電気工業株式会社） 1978. 05. 29, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 04-298592 A（積水化学工業株式会社） 1992. 10. 22, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-16

☒ 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

1 9 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 3 . 1 0 . 2 0 1 5

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）

松原 宜史

4 Z

4 1 6 2

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

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	WO 2011/129278 A1 (東洋紡績株式会社) 2011.10.20, 請求の範囲、実施例 & CN 102782074 A & JP 4978753 B & KR 10-2013-0057965 A & TW 201207059 A	1-16
A	JP 2003-147323 A (日立化成工業株式会社) 2003.05.21, 特許請求の範囲、[0019] (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2006-291041 A (東洋ゴム工業株式会社) 2006.10.26, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-16
P, A	JP 2014-141603 A (東洋インキSCホールディングス株式会社) 2014.08.07, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-16