(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
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/157063 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/40 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C08G 59/56 (2006.01) *C08L 101/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058033

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 24 日(24.03.2014)

(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 2013-064556 2013 年 3 月 26 日(26.03.2013) 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３６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). 高橋　亮太 (TAKAHASHI Ryota); 〒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, LT, 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, 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**: THERMOSETTING RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称 : 熱硬化性樹脂組成物

(57) **Abstract**: Provided is a thermosetting resin composition which exhibits excellent peel strength while maintaining excellent heat resistance and excellent tensile shear strength. This thermosetting resin composition includes: an epoxy resin (A) having an epoxy group; and a thermoplastic resin (B) having a functional group (f) which reacts with the epoxy group. The thermoplastic resin (B) is obtained by modifying, with a nitrone (b2) having the aforementioned functional group (f), a thermoplastic resin (b1) having unsaturated bonds. The nitrone (b2) content is at least 0.5 mol% but less than 10 mol% of the unsaturated bonds. The thermoplastic resin (B) content is 10-50 parts by mass per 100 parts by mass of the epoxy resin (A).

(57) 要約:　良好な耐熱性および引張りせん断接着強さを維持しながら、優れたはく離接着強さを示す熱硬化性樹脂組成物を提供する。この熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ基を有するエポキシ樹脂（Ａ）と、エポキシ基と反応性を有する官能基（ｆ）を有する熱可塑性樹脂（Ｂ）と、を含有し、上記熱可塑性樹脂（Ｂ）が、不飽和結合を有する熱可塑性樹脂（ｂ１）を上記官能基（ｆ）を有するニトロン（ｂ２）で変性させて得られるものであって、上記不飽和結合に対する上記ニトロン（ｂ２）の量が０．５モル%以上１０モル%未満であり、上記熱可塑性樹脂（Ｂ）の含有量が、上記エポキシ樹脂（Ａ）１００質量部に対して１０～５０質量部である。

WO 2014/157063 A1

明　細　書

発明の名称 ： 熱硬化性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、熱硬化性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、エポキシ樹脂を含有する熱硬化性樹脂組成物は、様々な分野で被着体を結合するための接着剤として広く使用されており、例えば、特許文献１および２には、エポキシ樹脂に、特定のウレタン樹脂やゴム変性エポキシ樹脂を併用させたエポキシ樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１２－２１９２２２号公報

特許文献2：特開２０１２－２１９２２３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] エポキシ樹脂は、耐熱性および引張りせん断接着強さは良好であるが、はく離接着強さが不十分であった。

本発明者らは、特許文献１および２に記載された熱硬化性樹脂組成物（エポキシ樹脂組成物）について検討したところ、はく離接着強さの改善は見られなかった。

[0005] そこで、本発明は、良好な耐熱性および引張りせん断接着強さを維持しながら、優れたはく離接着強さを示す熱硬化性樹脂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

[0006] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行なった。その結果、エポキシ樹脂に、特定の熱可塑性樹脂を特定量配合することで、良好な耐熱性および引張りせん断接着強さを維持しつつ、はく離接着強さを向上でき

ることを見出し、本発明を完成させた。

[0007] すなわち、本発明は、以下の（１）～（５）を提供する。

（１）エポキシ基を有するエポキシ樹脂（Ａ）と、エポキシ基と反応性を有する官能基（ｆ）を有する熱可塑性樹脂（Ｂ）と、を含有し、上記熱可塑性樹脂（Ｂ）が、不飽和結合を有する熱可塑性樹脂（ｂ１）を上記官能基（ｆ）を有するニトロン（ｂ２）で変性させて得られるものであって、上記不飽和結合に対する上記ニトロン（ｂ２）の量が０．５モル％以上１０モル％未満であり、上記熱可塑性樹脂（Ｂ）の含有量が、上記エポキシ樹脂（Ａ）１００質量部に対して１０～５０質量部である、熱硬化性樹脂組成物。

（２）上記官能基（ｆ）が、エポキシ基と反応性を有する窒素含有基である、上記（１）に記載の熱硬化性樹脂組成物。

（３）上記窒素含有基である上記官能基（ｆ）が、イミダゾール残基である、上記（２）に記載の熱硬化性樹脂組成物。

（４）上記熱可塑性樹脂（ｂ１）が、ジエン系ゴム成分である、上記（１）～（３）のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

（５）さらに、エポキシ基と反応性を有する官能基を有する硬化剤（Ｃ）を含有する、上記（１）～（４）のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、良好な耐熱性および引張りせん断接着強さを維持しながら、優れたはく離接着強さを示す熱硬化性樹脂組成物を提供できる。

発明を実施するための形態

[0009] ［熱硬化性樹脂組成物］

本発明の熱硬化性樹脂組成物（以下、単に「本発明の組成物」ともいう。）は、エポキシ基を有するエポキシ樹脂（Ａ）と、エポキシ基と反応性を有する官能基（ｆ）を有する熱可塑性樹脂（Ｂ）と、を含有し、上記熱可塑性樹脂（Ｂ）が、不飽和結合を有する熱可塑性樹脂（ｂ１）を上記官能基（ｆ）を有するニトロン（ｂ２）で変性させて得られるものであって、上記不飽和結合に対する上記ニトロン（ｂ２）の量が０．５モル％以上１０モル％未

満であり、上記熱可塑性樹脂（Ｂ）の含有量が、上記エポキシ樹脂（Ａ）１００質量部に対して１０～５０質量部である、熱硬化性樹脂組成物である。

以下、本発明の組成物が含有する各成分について、詳細に説明する。

[0010] 〔エポキシ樹脂（Ａ）〕

上記エポキシ樹脂（Ａ）は、分子内にエポキシ基を２個以上有する化合物であれば特に限定されず、このような化合物を１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

上記エポキシ樹脂（Ａ）としては、例えば、ビスフェノールＡ型、ビスフェノールＦ型、臭素化ビスフェノールＡ型、水添ビスフェノールＡ型、ビスフェノールＳ型、ビスフェノールＡＦ型、ビフェニル型などのビスフェニル基を有するエポキシ化合物；ポリアルキレングリコール型、アルキレングリコール型のエポキシ化合物；ナフタレン環を有するエポキシ化合物；フルオレン基を有するエポキシ化合物；等の二官能型のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂が挙げられる。

その他に、上記エポキシ樹脂（Ａ）としては、フェノールノボラック型、オルソクレゾールノボラック型、トリスヒドロキシフェニルメタン型、テトラフェニロールエタン型などの多官能型のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；ダイマー酸などの合成脂肪酸のグリシジルエステル型エポキシ樹脂；Ｎ，Ｎ，Ｎ′，Ｎ′－テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン（ＴＧＤＤＭ）、テトラグリシジル－ｍ－キシリレンジアミン、トリグリシジル－ｐ－アミノフェノール、Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアニリンなどのグリシジルアミノ基を有する芳香族エポキシ樹脂；トリシクロデカン環を有するエポキシ化合物（例えば、ジシクロペンタジエンと、ｍ－クレゾールなどのクレゾール類またはフェノール類とを重合させた後、エピクロルヒドリンを反応させる製造方法によって得られるエポキシ化合物）；等が挙げられる。

[0011] 上記エポキシ樹脂（Ａ）としては、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、ウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂などを好適に用いることができる。

ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂は、エポキシ当量が１８０～３００ｇ／ｅｑの範囲内であるものが好ましい。ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂の具体例としては、ジャパンエポキシレジン社製ｊＥＲシリーズ（８２７、８２８、８３４等）、ＤＩＣ社製エピクロンシリーズ（８４０、８５０等）、ＡＤＥＫＡ社製アデカレジンＥＰ－４１００シリーズ等から適宜選択して使用できる。

ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂は、エポキシ当量が１５０～２００ｇ／ｅｑの範囲内であるものが好ましい。ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂の具体例としては、ジャパンエポキシレジン社製ｊＥＲシリーズ（８０６、８０７等）、ＤＩＣ社製エピクロンシリーズ（８３０、８３５等）、ＡＤＥＫＡ社製アデカレジンＥＰ－４９００シリーズ等から適宜選択して使用できる。

ウレタン変性エポキシ樹脂は、分子中にウレタン結合と２個以上のエポキシ基とを有するものであれば、特に限定されない。ウレタン変性エポキシ樹脂の具体例としては、三井化学社製エポギーシリーズ（８０３、８０２－３０ＣＸ、８２０－４０ＣＸ、８３４等）、ＡＤＥＫＡ社製アデカレジンＥＰＵシリーズ等から適宜選択して使用できる。

ゴム変性エポキシ樹脂は、分子内にエポキシ基を２個以上有し、骨格がゴムであるエポキシ樹脂であれば特に限定されず、骨格を形成するゴムとしては、例えば、ポリブタジエン、アクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）、カルボキシル基末端ＮＢＲ（ＣＴＢＮ）等が挙げられる。ゴム変性エポキシ樹脂の具体例としては、ＡＤＥＫＡ社製ＥＰＲシリーズ等から適宜選択して使用できる。

[0012] 〔熱可塑性樹脂（Ｂ）〕

上記熱可塑性樹脂（Ｂ）は、エポキシ基と反応性を有する官能基（ｆ）を有する熱可塑性樹脂であり、概略的には、不飽和結合を有する熱可塑性樹脂（ｂ１）を、上記官能基（ｆ）を有する特定量のニトロン（ｂ２）を用いて変性させることにより、得られる。

本発明の組成物は、このような上記熱可塑性樹脂（Ｂ）を、上記エポキシ

樹脂（Ａ）と併用させて含有することにより、良好な耐熱性および引張りせん断接着強さを維持しながら、はく離接着強さを向上させることができる。

この理由は明らかではないが、次のように推測される。すなわち、本発明の組成物においては、特定量の上記ニトロン（ｂ２）に由来するニトロン部分が上記エポキシ樹脂（Ａ）と上記熱可塑性樹脂（Ｂ）との界面をつなぐようにして、上記エポキシ樹脂（Ａ）と上記熱可塑性樹脂（Ｂ）とが互いに相分離して存在していると考えられる。このため、上記エポキシ樹脂（Ａ）に由来する高いガラス転移温度や良好な引張りせん断接着強さが維持されながら、上記エポキシ樹脂（Ａ）中に存在する上記熱可塑性樹脂（Ｂ）の相がはく離に対して抵抗力を発揮することで、良好なはく離接着強さを示すものと考えられる。

以下、上記熱可塑性樹脂（Ｂ）を構成する各成分や製造方法等について、説明する。

[0013] 〈熱可塑性樹脂（ｂ１）〉

上記熱可塑性樹脂（Ｂ）を得るために用いられる上記熱可塑性樹脂（ｂ１）は、炭素どうしの不飽和結合を有する未変性の熱可塑性樹脂であり、後述する変性機構によってニトロン（ｂ２）で変性できるものであれば特に限定されない。

なお、本発明において「未変性」とは、ニトロンにより変性されていないことを意味するものであり、他の成分により変性されていることを排除するものではない。

このような未変性の上記熱可塑性樹脂（ｂ１）としては、例えば、ジエン系ゴム成分が挙げられ、その具体例としては、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、１，２－ポリブタジエン、クロロプレンゴム、ブチルゴム、スチレンブタジエンゴム、ニトリルゴム（アクリルニトリルゴム、水素化ニトリルゴム）、エチレンプロピレンジエンゴム等が挙げられ、これらを１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

これらのうち、ガラス転移温度が低く、柔軟であるという理由から、ブタ

ジエンゴム（ポリブタジエン）が好ましく、ヒドロキシ基を２個以上有するポリブタジエンポリオールがより好ましい。

なお、上記熱可塑性樹脂（ｂ１）の数平均分子量は、特に限定されず、例えば、５００～５，０００程度であり、１，０００～３，５００が好ましい。なお、数平均分子量は、ＡＳＴＭ Ｄ ２５０３に準拠した方法で測定したものである。

[0014] 〈ニトロン（ｂ２）〉

上記熱可塑性樹脂（ｂ１）を変性させるために用いられる上記ニトロン（ｂ２）は、エポキシ基と反応性を有する官能基（ｆ）を有するニトロンである。なお、ニトロンとは、酸素原子がシッフ塩基の窒素原子に結合した化合物の総称である。

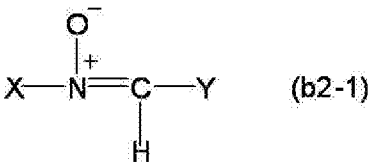
[0015] 上記官能基（ｆ）としては、例えば、エポキシ基と反応性を有する窒素含有基が挙げられ、その具体例としては、第一アミノ基、脱離可能な基で保護された第一アミノ基、置換アミノ基、アミド基、イミノ基、イミダゾール残基、ニトリル基、ピリジル基などが挙げられ、上記脱離可能な基としては、例えば、トリメチルシリル基、２，２，５，５－テトラメチル－（１－アザ－２，５－ジシラシクロペンタン）－１－イル基などが好適に挙げられる。

これらのうち、上記官能基（ｆ）としては、エポキシ樹脂（Ａ）の硬化剤としての反応性が高い官能基という理由から、アミノ基、アミド基、イミノ基、イミダゾール残基が好ましく、イミダゾール残基がより好ましい。

なお、イミダゾール残基とは、イミダゾール基ともいい、イミダゾール誘導体から水素原子を１個除いた基を意味し、イミダゾール誘導体としては、例えば、イミダゾール、２－メチルイミダゾール、２－エチルイミダゾール、２－エチル－４メチルイミダゾール、４－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２－フェニル－４－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－エチル－５－メチルイミダゾール、２－フェニル－３－メチル５－ヒドロキシメチルイミダゾール等が挙げられる。

[0016] 上記ニトロン（ｂ２）としては、少なくとも１個の上記官能基（ｆ）を有するニトロンであれば特に限定されないが、例えば、下記式（ｂ２－１）で表されるニトロンが挙げられる。

[0017] [化1]



[0018] 式（ｂ２－１）中、ＸおよびＹは、それぞれ独立に、上記官能基（ｆ）、または、置換基を有していてもよい脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、ＸおよびＹの少なくとも一方が上記官能基（ｆ）を示す。

ＸおよびＹが示す上記官能基（ｆ）は、上述したとおりである。

[0019] ＸおよびＹが示す脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基などが挙げられる。

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ｔｅｒｔ－ペンチル基、１－メチルブチル基、２－メチルブチル基、１，２－ジメチルプロピル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基などが挙げられ、なかでも、炭素数１～１８のアルキル基が好ましく、炭素数１～６のアルキル基がより好ましい。

シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられ、なかでも、炭素数３～１０のシクロアルキル基が好ましく、炭素数３～６のシクロアルキル基がより好ましい。

アルケニル基としては、例えば、ビニル基、１－プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、１－ブテニル基、２－ブテニル基などが挙げられ、なかでも、炭素数２～１８のアルケニル基が好ましく、炭素数２～６のアルケニル基がより好ましい。

[0020] ＸおよびＹが示す芳香族炭化水素基としては、例えば、アリール基、アラルキル基などが挙げられる。

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基などが挙げられ、なかでも、炭素数６～１４のアリール基が好ましく、炭素数６～１０のアリール基がより好ましく、フェニル基、ナフチル基がさらに好ましい。

アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基などが挙げられ、炭素数７～１３のアラルキル基が好ましく、炭素数７～１１のアラルキル基がより好ましく、ベンジル基がさらに好ましい。

また、芳香族炭化水素基は、ヘテロ原子を有していてもよく、例えば、フラン基、チオフェン基などが挙げられる。

[0021] ＸおよびＹが示す炭化水素基が有していてもよい置換基としては、特に限定されず、例えば、炭素数１～４の低級アルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、カーボネート基、ウレタン基、スルホニル基、アルコキシ基、エステル基、ハロゲン原子などが挙げられる。

なお、このような置換基を有する芳香族炭化水素基としては、例えば、トリル基、キシリル基などの置換基を有するアリール基；メチルベンジル基、エチルベンジル基、メチルフェネチル基などの置換基を有するアラルキル基；等が挙げられる。

[0022] 式（ｂ２－１）で表されるニトロン（ｂ２）においては、式（ｂ２－１）中のＸおよびＹの少なくとも一方が上記官能基（ｆ）であればよいが、合成の簡便性の観点から、ＸまたはＹのいずれか一方のみが上記官能基（ｆ）であるのが好ましく、Ｙのみが上記官能基（ｆ）であるのがより好ましい。

[0023] なお、上記ニトロン（ｂ２）の合成方法は特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。例えば、ヒドロキシアミノ基（－ＮＨＯＨ）を有する化合物と、アルデヒド基（－ＣＨＯ）を有する化合物とを、１．５：１～１：１．５のモル比で、有機溶媒（例えば、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン等）下で、室温で１～２４時間撹拌することにより、両基

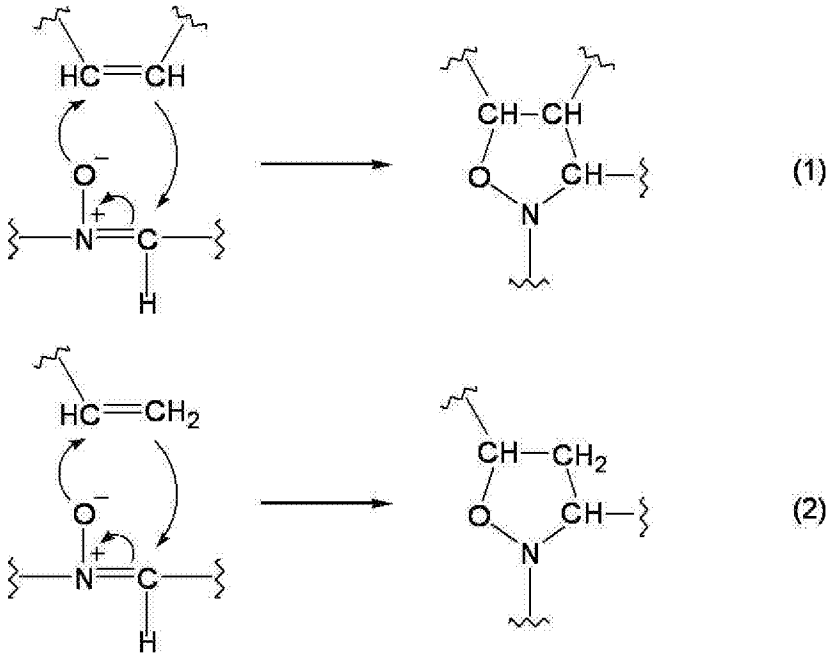
が反応し、式「－N^+（－O^-）＝ＣＨ－」で表されるニトロン基を有するニトロンを与える。

[0024] 〈熱可塑性樹脂（Ｂ）の製造方法（変性機構）〉

上記熱可塑性樹脂（Ｂ）の製造方法は、特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。例えば、不飽和結合を有する未変性の上記熱可塑性樹脂（ｂ１）と、上記官能基（ｆ）を有する上記ニトロン（ｂ２）とを、１００～２００℃で、１～３０分間混合することにより、上記熱可塑性樹脂（Ｂ）を得る方法が挙げられる。

このとき、下記式（１）または式（２）に示すように、上記熱可塑性樹脂（ｂ１）が有する不飽和結合と上記ニトロン（ｂ２）が有するニトロン基との間で、環化付加反応が起こり、五員環を与える。

[0025] [化2]



[0026] 〈熱可塑性樹脂（ｂ１）の不飽和結合に対するニトロン（ｂ２）の量〉

上記熱可塑性樹脂（Ｂ）は、上述した方法等により製造するが、このとき、本発明においては、未変性の上記熱可塑性樹脂（ｂ１）と反応させる上記ニトロン（ｂ２）の量を、この上記熱可塑性樹脂（ｂ１）が有する不飽和結合の量に対して、０．５モル％以上１０モル％未満とする。

上記ニトロン（ｂ２）の量が不飽和結合の量に対して０．５モル％未満であると、はく離接着強さが改善されないばかりか、引張りせん断接着強さも低下する。

一方、上記ニトロン（ｂ２）の量が不飽和結合の量に対して１０モル％以上であると、上記熱可塑性樹脂（Ｂ）が上記エポキシ樹脂（Ａ）に溶けてしまい耐熱性の指標となるガラス転移温度が低下する。また、引張りせん断接着強さも低下する。

しかしながら、上記ニトロン（ｂ２）の量が上記範囲内であれば、良好な耐熱性および引張りせん断接着強さを維持しつつ、はく離接着強さを向上できる。

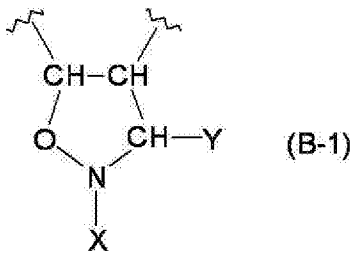
[0027] 上記ニトロン（ｂ２）の量は、性能と経済性との両立という観点から、上記熱可塑性樹脂（ｂ１）の不飽和結合に対して、０．５～８モル％が好ましく、０．５～５モル％がより好ましい。

[0028] 〈熱可塑性樹脂（Ｂ）の好適態様〉

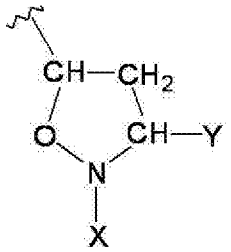
上記熱可塑性樹脂（Ｂ）は、未変性の上記熱可塑性樹脂（ｂ１）を上記ニトロン（ｂ２）で変性させて得られる熱可塑性樹脂である。

この変性において、上述した式（１）および式（２）に基いて説明したように、五員環構造を与えるから、上記熱可塑性樹脂（Ｂ）は、上記ニトロン（ｂ２）に由来する下記式（Ｂ－１）および／または下記式（Ｂ－２）で表される五員環構造を有する態様が好ましい。なお、下記式（Ｂ－１）および下記式（Ｂ－２）中、ＸおよびＹは、上述した式（ｂ２－１）中のＸおよびＹと同義である。

[0029] [化3]



(B-1)



(B-2)

[0030] 〈熱可塑性樹脂（Ｂ）の含有量〉

本発明の組成物において、上記熱可塑性樹脂（Ｂ）の含有量は、上記エポキシ樹脂（Ａ）１００質量部に対して１０～５０質量部である。

上記熱可塑性樹脂（Ｂ）の含有量が少なすぎると、はく離接着強さの改善が不十分で、引張りせん断接着強さも低下する。一方、上記熱可塑性樹脂（Ｂ）の含有量が多すぎると、耐熱性の指標となるガラス転移温度が低下し、引張りせん断接着強さも低下する。

しかし、上記熱可塑性樹脂（Ｂ）の含有量が上記範囲内であれば、良好な耐熱性および引張りせん断接着強さを維持しつつ、はく離接着強さを向上できる。

[0031] 上記熱可塑性樹脂（Ｂ）の含有量は、せん断接着強さとはく離接着強さとの両立および耐熱性の観点から、上記エポキシ樹脂（Ａ）１００質量部に対して、１０～３０質量部が好ましく、１０～２０質量部がより好ましい。

[0032] 〔硬化剤（Ｃ）〕

本発明の組成物は、さらに、エポキシ基と反応性を有する官能基を有する硬化剤（Ｃ）を含有してもよい。ここで、上記硬化剤（Ｃ）が有する上記官能基としては、上記官能基（ｆ）として説明したものが挙げられる。

このような上記硬化剤（Ｃ）としては、例えば、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のような芳香族アミン、脂肪族アミン、４－メチルイミダゾールなどのイミダゾール誘導体、ジシアンジアミド、テトラメチルグアニジン、チオ尿素付加アミン、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物などのカルボン酸無水物、カルボン酸ヒドラジド、カルボン酸アミド、ポリフェノール化合物、ノボラック樹脂、ポリメルカプタン等が挙げられ、これらを１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

これらのうち、接着性がより優れるという理由から、ジアミノジフェニルメタン、イミダゾール誘導体、ジシアンジアミドが好ましい。

本発明の組成物において、上記硬化剤（Ｃ）の含有量は、接着性能の観点から、上記エポキシ樹脂（Ａ）１００質量部に対して、３～３０質量部が好ましく、５～３０質量部がより好ましい。

[0033] 〔その他の添加剤等〕

本発明の組成物は、上述した成分のほか、必要に応じて本発明の目的を損なわない範囲で、添加剤を含むことができる。上記添加剤としては、例えば、可塑剤、充填剤、反応性希釈剤、硬化触媒、チクソトロピー性付与剤、シランカップリング剤、顔料、染料、老化防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、乾性油、接着性付与剤、分散剤、脱水剤、紫外線吸収剤、溶剤などが挙げられ、これらを１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0034] 〔熱硬化性樹脂組成物の製造方法等〕

本発明の熱硬化性樹脂組成物の製造方法は特に限定されず、例えば、上述した必須成分および任意成分を、従来公知の装置を用いて、均質に混合することで得る方法が挙げられる。

本発明の組成物の使用方法は特に限定されず、例えば、任意の被着体に塗布して、１００～２００℃で１～６時間加熱して、硬化させることができる。

[0035] 〔熱硬化性樹脂組成物の用途〕

本発明の組成物は、優れたはく離接着強さを示すことから、例えば、構造用接着剤として好ましく使用できる。ここで「構造用接着剤」とは、長時間大きな荷重がかかっても接着特性の低下が少なく、信頼性の高い接着剤（ＪＩＳ Ｋ６８００）である。例えば、自動車や車両（新幹線、電車）、土木、建築、エレクトロニクス、航空機、宇宙産業分野の構造部材の接着剤として使用できる。本発明の組成物は、特に自動車や車両（新幹線、電車）などの自動車構造用接着剤や車両構造用接着剤として好適に使用できる。

また、本発明の組成物は、構造用接着剤のほか、一般事務用、医療用、炭素繊維、電子材料用などの接着剤としても使用できる。電子材料用の接着剤としては、例えば、ビルドアップ基板等の多層基板の層間接着剤、光学部品接合用接着剤、光ディスク貼り合わせ用接着剤、プリント配線板実装用接着剤、ダイボンディング接着剤、アンダーフィル等の半導体用接着剤、ＢＧＡ補強用アンダーフィル、異方性導電性フィルム（ＡＣＦ）、異方性導電性ペースト（ＡＣＰ）等の実装用接着剤等が挙げられる。

また、本発明の組成物は、接着剤として使用するほかに、例えば、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂が使用される一般用途向けの物品にも使用できる。例えば、塗料、コーティング剤、成形材料（シート、フィルム、ＦＲＰ等を含む）、絶縁材料（プリント基板、電線被覆等を含む）、封止剤、フラットパネルディスプレー用シール剤、繊維の結束剤等が挙げられる。

実施例

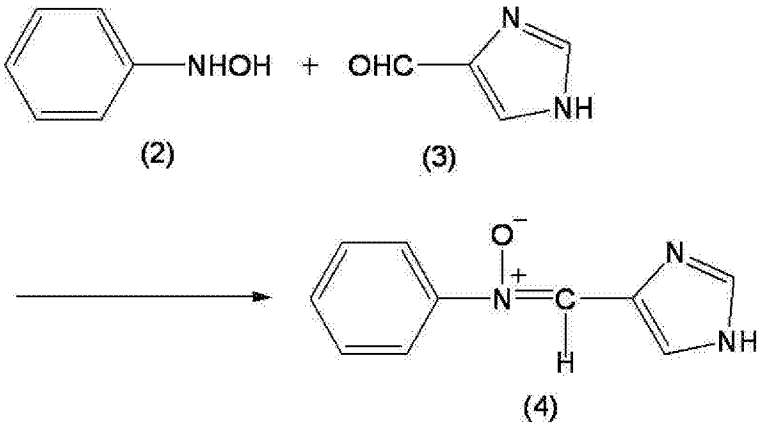
[0036] 以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0037] 〔イミダゾールニトロンの合成〕

３００ｍＬナスフラスコに、下記式（３）で表されるイミダゾール－４－カルボキシアルデヒド（３５ｇ）およびエタノール（１０ｍＬ）を入れ、ここに、下記式（２）で表されるフェニルヒドロキシアミン（４３．６５ｇ）をエタノール（７０ｍＬ）に溶かしたものを加え、室温で２２時間撹拌した。撹拌終了後、エタノールからの再結晶により、下記式（４）で表されるイミダゾールニトロンを得た。

[0038]

[化4]



[0039] 〔熱可塑性樹脂の合成：合成例１～６〕

下記第１表に示す各成分を、１５０℃のバンバリーミキサーに、同表に示す割合（質量部）で配合し、１０分間混合して、未変性の熱可塑性樹脂１または２にイミダゾールニトロンが変性した熱可塑性樹脂を合成した。

なお、下記第１表中の「変性率」とは、未変性の熱可塑性樹脂１または２が有する不飽和結合の量に対する、イミダゾールニトロンの量（単位：モル％）である。

[0040] [表1]

第1表

	合成例					
	1	2	3	4	5	6
未変性の熱可塑性樹脂1	100	100	100			
未変性の熱可塑性樹脂2				100	100	100
イミダゾールニトロン	2.26	4.53	45.2	2.34	4.68	46.8
変性率 [モル%]	0.5	1.0	10.0	0.5	1.0	10.0

[0041] 上記第１表に示されている各成分の詳細は以下のとおりである。

・未変性の熱可塑性樹脂１：Ｒ１５ＨＴ（ポリブタジエンポリオール、数平均分子量：１，２００、出光興産社製）

・未変性の熱可塑性樹脂２：Ｒ４５ＨＴ（ポリブタジエンポリオール、数平均分子量：２，８００、出光興産社製）

・イミダゾールニトロン：上述したように合成したイミダゾールニトロン

[0042] 〔熱硬化性樹脂組成物の調製：配合例１～１８〕

次に、下記第２表に示す各成分を同表に示す割合（質量部）で配合し、これらを均一に混合して、各配合例の熱硬化性樹脂組成物（以下、単に「組成物」ともいう。）を調製した。調製した各配合例の組成物について次の評価を行なった。結果を下記第２表に示す。

[0043] 〔ガラス転移温度（Ｔｇ）〕

示差走査熱量測定（ＤＳＣ）装置（ＭＥＴＴＬＥＲ　ＴＯＬＥＤＯ社製、ＤＳＣ８２３ｅ）を用いて、各配合例の組成物を、昇温速度１０℃／分で－１３０℃から４０℃まで加熱してガラス転移温度（単位：℃）を測定した。ガラス転移温度が高いほど、耐熱性に優れるものとして評価できる。

[0044] 〔引張りせん断接着強さ〕

２ｍｍ厚のアルミ板（ＪＩＳ　Ａ５０５４）を被着体として使用し、各配合例の組成物を１５０℃で６時間（硬化剤２を使用した配合例１５のみ、２００℃で２時間）加熱して硬化させ、ＪＩＳ　Ｋ　６８５０：１９９９に準拠して、引張速度５０ｍｍ／ｍｉｎ、２５℃で、引張りせん断接着強さ（単位：ＭＰａ）を測定した。測定値が高いほど、引張りせん断接着強さが優れるものとして評価できる。

また、破壊モードは、凝集破壊を「ＣＦ」と記載し、界面剥離を「ＡＦ」と記載した。破壊モードが「ＣＦ」であれば、引張りせん断接着強さが優れるものとして評価できる。

[0045] 〔はく離接着強さ〕

０．５ｍｍ厚のアルミ板（ＪＩＳ　Ａ１００４）を被着体として使用し、各配合例の組成物を１５０℃で６時間（硬化剤２を使用した配合例１５のみ、２００℃で２時間）加熱して硬化させ、Ｔ形はく離接着強さ試験方法に関する規格（ＪＩＳ　Ｋ　６８５４－３：１９９９）の試験方法に準拠して、引張速度５０ｍｍ／ｍｉｎ、２５℃で、はく離接着強さ（単位：Ｎ／２５ｍｍ）を測定した。測定値が高いほど、はく離接着強さが優れるものとして評価できる。

また、破壊モードは、５０％凝集破壊を「ＣＦ５０」と記載し、界面剥離

を「ＡＦ」と記載した。破壊モードが「ＣＦ５０」であれば、はく離接着強さが優れるものとして評価できる。

[0046] [表2]

第2表（その1）

	配合例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	実施例		比較例	実施例		比較例			
エポキシ樹脂1	100	←	←	←	←	←	←	←	←
合成例1の熱可塑性樹脂	10								
合成例2の熱可塑性樹脂		10					9.5		
合成例3の熱可塑性樹脂			10						
合成例4の熱可塑性樹脂				10					
合成例5の熱可塑性樹脂					10				
合成例6の熱可塑性樹脂						10			
未変性の熱可塑性樹脂1								10	
未変性の熱可塑性樹脂2									10
熱可塑ゴムY1									
硬化剤1	15	←	←	←	←	←	←	←	←
硬化剤2									
硬化剤3									
ガラス転移温度 [℃]	130	131	101	130	128	89	130	132	128
引張りせん断接着強さ [MPa]	14.0	13.5	10.0	12.0	12.5	9.1	10.0	10.0	9.6
破壊モード	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	AF	AF
はく離接着強さ [N/25mm]	2.1	2.4	2.3	2.8	3.1	2.1	1.9	1.1	1.1
破壊モード	CF50	CF50	CF50	CF50	CF50	CF50	AF	AF	AF

[0047] [表3]

第2表（その2）

	配合例								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	実施例	比較例	実施例	比較例		実施例		比較例	
エポキシ樹脂1	←	←	←	←	←	←	←	←	市販品接着剤
合成例1の熱可塑性樹脂	20		50	75					
合成例2の熱可塑性樹脂		20							
合成例3の熱可塑性樹脂									
合成例4の熱可塑性樹脂						10	20		
合成例5の熱可塑性樹脂									
合成例6の熱可塑性樹脂									
未変性の熱可塑性樹脂1									
未変性の熱可塑性樹脂2									
熱可塑ゴムY1								20	
硬化剤1	←	←	←	←	←			15	
硬化剤2						7			
硬化剤3							27		
ガラス転移温度 [℃]	129	95	127	115	135	189	170	135	130
引張りせん断接着強さ [MPa]	13.8	9.9	13.6	8.3	13.6	15.5	15.2	13.0	14.5
破壊モード	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF
はく離接着強さ [N/25mm]	2.4	2.6	2.9	3.2	0.9	2.4	1.8	0.6	1.2
破壊モード	CF50	CF50	CF50	CF50	AF	CF50	CF50	AF	AF

[0048] 上記第２表に示されている各成分の詳細は以下のとおりである。

・エポキシ樹脂１：アデカレジンＥＰ－４１００（ＡＤＥＫＡ社製）

・合成例１の熱可塑性樹脂：上述したように合成した合成例１の熱可塑性樹脂

・合成例２の熱可塑性樹脂：上述したように合成した合成例２の熱可塑性樹脂

・合成例３の熱可塑性樹脂：上述したように合成した合成例３の熱可塑性樹脂

・合成例４の熱可塑性樹脂：上述したように合成した合成例４の熱可塑性樹脂

・合成例５の熱可塑性樹脂：上述したように合成した合成例５の熱可塑性樹脂

・合成例６の熱可塑性樹脂：上述したように合成した合成例６の熱可塑性樹脂

・未変性の熱可塑性樹脂１：Ｒ１５ＨＴ（ポリブタジエンポリオール、出光興産社製）

・未変性の熱可塑性樹脂２：Ｒ４５ＨＴ（ポリブタジエンポリオール、出光興産社製）

・熱可逆ゴムＹ１：特許文献１に記載のウレタン樹脂（Ｂ）１

・硬化剤１：４－メチルイミダゾール

・硬化剤２：ジシアンジアミド

・硬化剤３：ジアミノジフェニルメタン

・市販品接着剤：ＴＢ２０８８Ｅ（エポキシ系接着剤、スリーボンド社製）

[0049] 上記第２表に示す結果から明らかなように、配合例１，２，４，５，１０，１２，１５および１６は、熱可塑性樹脂を含有せずにエポキシ樹脂１および硬化剤１のみからなる配合例１４を基準として、耐熱性および引張りせん断接着強さは同等からそれ以上であり、かつ、はく離接着強さを改善するこ

とができた。

[0050] これに対して、合成例３または６の熱可塑性樹脂（変性率：１０モル％）を使用した配合例３，６および１１は、配合例１４を基準として耐熱性が大きく低下し、引張りせん断接着強さも低下していた。

また、合成例２の熱可塑性樹脂の配合量が特定量範囲未満である配合例７は、配合例１４を基準として、はく離接着強さの改善が不十分で、引張りせん断接着強さも低下していた。

また、未変性の熱可塑性樹脂１または２を使用した配合例８および９は、配合例１４を基準として、はく離接着強さの向上は見られないうえ、引張りせん断接着強さも低下し、さらに、その破壊モードも「ＡＦ」であることから、接着剤等の用途として好ましくないものであった。

また、合成例２の熱可塑性樹脂の配合量が特定量範囲を超える配合例１３は、配合例１４を基準として、耐熱性が低下し、引張りせん断接着強さも低下していた。

また、エポキシ樹脂１に従来の熱可逆ゴムＹ１を併用した配合例１７、および、市販品接着剤を使用した配合例１８は、はく離接着強さの向上は見られなかった。

請求の範囲

[請求項1] エポキシ基を有するエポキシ樹脂（Ａ）と、

エポキシ基と反応性を有する官能基（ｆ）を有する熱可塑性樹脂（Ｂ）と、を含有し、

前記熱可塑性樹脂（Ｂ）が、不飽和結合を有する熱可塑性樹脂（ｂ１）を前記官能基（ｆ）を有するニトロン（ｂ２）で変性させて得られるものであって、前記不飽和結合に対する前記ニトロン（ｂ２）の量が０．５モル％以上１０モル％未満であり、

前記熱可塑性樹脂（Ｂ）の含有量が、前記エポキシ樹脂（Ａ）１００質量部に対して１０～５０質量部である、熱硬化性樹脂組成物。

[請求項2] 前記官能基（ｆ）が、エポキシ基と反応性を有する窒素含有基である、請求項１に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項3] 前記窒素含有基である前記官能基（ｆ）が、イミダゾール残基である、請求項２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項4] 前記熱可塑性樹脂（ｂ１）が、ジエン系ゴム成分である、請求項１～３のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項5] さらに、エポキシ基と反応性を有する官能基を有する硬化剤（Ｃ）を含有する、請求項１～４のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/058033

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G59/40(2006.01)i, *C08G59/56*(2006.01)i, *C08L63/00*(2006.01)i, *C08L101/02*(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)
C08G59/00-59/72, C08L1/00-101/14

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-057946 A (Bridgestone Corp.), 24 March 2011 (24.03.2011), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2013-032471 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 14 February 2013 (14.02.2013), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2012-158738 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 23 August 2012 (23.08.2012), entire text (Family: none)	1-5

☒ 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	Date of mailing of the international search report
23 June, 2014 (23.06.14)	01 July, 2014 (01.07.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/058033

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 2011-506650 A (Heinrich-Heine-Universitaet), 03 March 2011 (03.03.2011), entire text & US 2010/0273910 A1 & EP 2225321 A1 & WO 2009/074310 A1 & DE 102007059733 A & AU 2008334883 A & CN 101932644 A & KR 10-2010-0117556 A & MX 2010006458 A	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５８０３３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/40(2006.01)i, C08G59/56(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C08L101/02(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.　C08G59/00-59/72, C08L1/00-101/14

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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(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
A	JP 2011-057946 A (株式会社ブリヂストン) 2011.03.24, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2013-032471 A (横浜ゴム株式会社) 2013.02.14, 全文 (ファミリーなし)	1-5

☑　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	国際調査報告の発送日
２３．０６．２０１４	０１．０７．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｊ　５０８０
藤井　勲
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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 2012-158738 A (横浜ゴム株式会社) 2012.08.23, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2011-506650 A (ハインリヒーハイネーウニベルジテート) 2011.03.03, 全文 & US 2010/0273910 A1 & EP 2225321 A1 & WO 2009/074310 A1 & DE 102007059733 A & AU 2008334883 A & CN 101932644 A & KR 10-2010-0117556 A & MX 2010006458 A	1-5