

(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
2021年6月3日(03.06.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/106962 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 63/00 (2006.01) *C09J 163/00* (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01) *C09J 175/04* (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/043905

(22) 国際出願日: 2020年11月25日(25.11.2020)

(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 2019-213496 2019年11月26日(26.11.2019) JP

(71) 出願人: 株式会社 A D E K A (**ADEKA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 稲留 将人 (**INADOME, Masato**); 〒3460101 埼玉県久喜市菖蒲町昭和沼20番地 株式会社 A D E K A 内 Saitama (JP). 永松保(**NAGAMATSU, Tamotsu**); 〒3460101 埼玉県久喜市菖蒲町昭和沼20番地 株式会社 A D E K A 内 Saitama (JP). 石川 佳寛(**ISHIKAWA, Yoshihiro**); 〒3460101 埼玉県久喜市菖蒲町昭和沼20番地 株式会社 A D E K A 内 Saitama (JP). 石神 有香子(**ISHIGAMI, Yukako**); 〒3460101 埼玉県久喜市菖蒲町昭和沼20番地 株式会社 A D E K A 内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 翔和 国際特許事務所 (**SHOWA INTERNATIONAL PATENT**)

FIRM); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目5番7号 N I K K E N 赤坂ビル7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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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:** RESIN COMPOSITION AND STRUCTURAL ADHESIVE COMPRISING SAID RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、及び該樹脂組成物からなる構造用接着剤

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing a resin composition which is excellent in terms of adhesiveness and moist heat resistance and which, when cured under high-temperature, high-humidity conditions, is inhibited from foaming. The resin composition comprises (A) an epoxy resin, (B) an amine-based latent hardener, (C) a blocked urethane, and (D) one or more active-hydrogen-containing compounds, wherein the active-hydrogen-containing compounds are at least one compound selected from the group consisting of alcohols, phenols, carboxylic acids, active methylene compounds, boronic acid compounds, amines, amides, imides, lactams, imidazole compounds, pyrazole compounds, carbamates, triazole compounds, oximes, thiols, urea compounds, and imines.

(57) 要約: 本発明の課題は、接着性及び耐湿熱性に優れ、高温多湿下で硬化した場合に発泡の抑制された樹脂組成物を提供することにある。樹脂組成物は (A) エポキシ樹脂、(B) アミン系潜在性硬化剤、(C) ブロックウレタン、及び (D) 活性水素含有化合物を含有し、(D) 活性水素含有化合物は、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、活性メチレン化合物類、ボロン酸類、アミン類、アミド類、イミド類、ラクタム類、イミダゾール類、ピラゾール類、カルバメート類、トリアゾール類、オキシム類、チオール類、尿素類及びイミン類からなる群から選択される少なくとも1種である。

WO 2021/106962 A1

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、及び該樹脂組成物からなる構造用接着剤

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、及び該樹脂組成物からなる構造用接着剤に関する。

背景技術

[0002] 構造用接着剤は、自動車、船舶、航空、宇宙、土木、建築分野等の広範な分野において金属部材等の接合剤として汎用されている。構造用接着剤としては、エポキシ樹脂をベースとしエラストマー等で変性して得られる熱硬化型の構造用接着剤が広く使用されている。

[0003] 構造用接着剤に対しては、各種基材の接着性に優れていることが当然要求される。更に、構造用接着剤は、高温多湿下で保存される可能性があるため、高温多湿下で保存された後に使用された場合でも高い接着性を有すること、すなわち良好な耐湿熱性が望まれている。更に、構造用接着剤はあらゆる環境下での使用が想定されるため、低温から高温までの広い範囲、更に高湿度にさらされた場合においても発泡することなく、優れた接着性を維持することが望まれている。

[0004] 特許文献 1 には、エポキシ樹脂、ブロックイソシアネート化合物及び潜在性硬化剤から得られる硬化性エポキシブロックウレタン組成物が提案されている。特許文献 2 には、ウレタン変性エポキシ樹脂、ブロックウレタン及び潜在性硬化剤を含有してなる硬化性樹脂組成物が提案されている。特許文献 3 には、エポキシ樹脂と、第 2 級又は第 3 級の脂肪族炭素原子に結合しているイソシアネート基を特定のイミノ化合物でブロック化して得られるブロックウレタンポリマーと、硬化剤とを有する室温硬化性樹脂組成物が提案されている。特許文献 4 には、ポリエポキシ化合物、ウレタン変性キレートエポキシ樹脂、ブロックウレタン及び潜在性硬化剤を含有してなる硬化性樹脂

組成物が提案されている。しかしながら、これら文献で提案されている樹脂組成物は、高温・高湿度下で保存後に硬化させた場合に発泡を生じたり、強度が低下してしまい、接着性が十分ではなかった。

[0005] 樹脂組成物の耐湿熱性を向上させる方法としては、例えば、炭酸カルシウム等のフィラーを樹脂組成物に配合することが知られている。しかしながら、耐湿熱性が向上する量のフィラーを配合すると、樹脂組成物の接着強度が低下するという問題があった。そのため、フィラーの配合に代わる耐湿熱性の向上方法が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平5－155973号公報

特許文献2：US2009／131605A1

特許文献3：特開2007－23238号公報

特許文献4：特開2008－239890号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 従って、本発明が解決しようとする課題は、接着性及び耐湿熱性に優れ、自動車用途などの構造用接着剤として好適に使用することができる樹脂組成物を提供することである。また、樹脂組成物を高温・高湿度下で硬化させたときの発泡を抑制する方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 前記課題を解決するため本発明者らは鋭意検討した結果、エポキシ樹脂、アミン系潜在性硬化剤、ブロックウレタン及び特定の活性水素含有化合物を含有する樹脂組成物によって前記課題を解決できることを見出した。

[0009] すなわち、本発明は、（A）エポキシ樹脂、（B）アミン系潜在性硬化剤、（C）ブロックウレタン、及び（D）活性水素含有化合物を含有する樹脂組成物であって、

(D) 活性水素含有化合物は、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、活性メチレン化合物類、ボロン酸類、アミン類、アミド類、イミド類、ラクタム類、イミダゾール類、ピラゾール類、カルバメート類、トリアゾール類、オキシム類、チオール類、尿素類及びイミン類からなる群から選択される少なくとも1種である、樹脂組成物を提供するものである。

[0010] また、本発明は、(A) エポキシ樹脂、(B) アミン系潜在性硬化剤及び(C) ブロックウレタンを含有する樹脂組成物を硬化させるのに先立ち、(D) アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、活性メチレン化合物類、ボロン酸類、アミン類、アミド類、イミド類、ラクタム類、イミダゾール類、ピラゾール類、カルバメート類、トリアゾール類、オキシム類、チオール類、尿素類及びイミン類からなる群から選択される少なくとも1種の活性水素含有化合物を該組成物中に含有させておく、硬化物の発泡抑制方法を提供するものである。

発明の効果

[0011] 本発明の樹脂組成物は、接着性及び耐湿熱性に優れ、構造用接着剤などの用途に好適に使用することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、実施例1で得られた樹脂組成物からなる試験片の基材からの剥離面を撮影した写真である。

[図2]図2は、比較例1で得られた樹脂組成物からなる試験片の基材からの剥離面を撮影した写真である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に、本発明の樹脂組成物について説明する。本発明の樹脂組成物は、(A) エポキシ樹脂、(B) アミン系潜在性硬化剤、(C) ブロックウレタン、及び(D) 活性水素含有化合物を含有する。

[0014] 本発明の樹脂組成物に含まれる(A)成分であるエポキシ樹脂としては、分子中にエポキシ基を少なくとも2つ有する公知のエポキシ樹脂を使用することができ、その分子構造や分子量等に特に制限はない。

[0015] 前記エポキシ樹脂としては、例えば、単核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化合物、多核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化合物、多価アルコール化合物のポリグリシジルエーテル化合物、脂肪族多塩基酸のグリシジルエステル化合物、芳香族多塩基酸のグリシジルエステル化合物、脂環族多塩基酸のグリシジルエステル化合物、グリシジルメタクリレートの単独重合体又は共重合体、グリシジルアミノ基を有するエポキシ化合物、環状オレフィン化合物のエポキシ化物、エポキシ化共役ジエン重合体、複素環エポキシ化合物が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、末端イソシアネートのプレポリマーにより内部架橋されていてもよく、あるいは多価の活性水素化合物（多価フェノール、ポリアミン、カルボニル基含有化合物、ポリリン酸エステル等）で高分子量化されていてもよい。本発明の樹脂組成物においては、エポキシ樹脂は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0016] 前記単核多価フェノール化合物としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ピロカテコール及びフロログルクシノール等が挙げられる。

[0017] 前記多核多価フェノール化合物としては、例えば、ジヒドロキシナフタレン、ビフェノール、メチレンビスフェノール（ビスフェノールF）、メチレンビス（オルトクレゾール）、エチリデンビスフェノール、イソプロピリデンビスフェノール（ビスフェノールA）、イソプロピリデンビス（オルトクレゾール）、テトラブロモビスフェノールA、1, 3-ビス（4-ヒドロキシクミルベンゼン）、1, 4-ビス（4-ヒドロキシクミルベンゼン）、1, 1, 3-トリス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、1, 1, 2, 2-テトラ（4-ヒドロキシフェニル）エタン、チオビスフェノール、スルホビスフェノール、オキシビスフェノール、フェノールノボラック、オルソクレゾールノボラック、エチルフェノールノボラック、ブチルフェノールノボラック、オクチルフェノールノボラック、レゾルシンノボラック及びテルペンフェノール等が挙げられる。

[0018] 前記多価アルコール化合物としては、例えば、ヘキサンジオール、ポリエ

チレングリコール、ポリプロピレングリコール、チオグリコール、ジシクロペンタジエンジメタノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン(水素化ビスフェノールA)、ペンタエリスリトール及びソルビトール、及びビスフェノールA-アルキレンオキシド付加物等が挙げられる。

[0019] 前記脂環族多塩基酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、コハク酸、グルタル酸、スベリン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸及びトリマー酸が挙げられる。

[0020] 前記芳香族多塩基酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸及びピロメリット酸が挙げられる。

[0021] 前記脂環族多塩基酸としては、例えば、テトラヒドロフタル酸及びエンドメチレンテトラヒドロフタル酸等が挙げられる。

[0022] 前記グリシジルアミノ基を有するエポキシ化合物としては、例えば、N, N-ジグリシジルアニリン、ビス(4-(N-メチル-N-グリシジルアミノ)フェニル)メタン、ジグリシジルオルトトルイジン、N, N-ビス(2, 3-エポキシプロピル)-4-(2, 3-エポキシプロポキシ)-2-メチルアニリン、N, N-ビス(2, 3-エポキシプロピル)-4-(2, 3-エポキシプロポキシ)アニリン及びN, N, N', N'-テトラ(2, 3-エポキシプロピル)-4, 4-ジアミノジフェニルメタン等が挙げられる。

[0023] 前記環状オレフィン化合物としては、例えば、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、シクロペンタンジエンジエポキシド、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ンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート及びビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート等が挙げられる。

[0024] 前記エポキシ化共役ジエン重合体としては、例えば、エポキシ化ポリブタジエン及びエポキシ化スチレン-ブタジエン共重合体等が挙げられる。

[0025] 前記複素環エポキシ化合物としては、例えば、トリグリシジルイソシアヌレート等が挙げられる。

[0026] (A) 成分であるエポキシ樹脂は、上述のエポキシ樹脂と、CTBN、ATBN、リン酸化合物及び／又はイソシアネート化合物とを反応させて得られる変性エポキシ樹脂であってもよい。本発明の樹脂組成物における変性エポキシ樹脂の含有量は、3～30質量％が好ましく、5～20質量％がより好ましい。変性エポキシ樹脂の含有量を上述の範囲とすることによって、樹脂組成物の接着性が一層良好になるからである。

[0027] 前記(A)成分であるエポキシ樹脂としては、低価格で入手可能であることから、ビスフェノールAジグリシジルエーテル等のビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。

[0028] 本発明の樹脂組成物における(A)成分のエポキシ樹脂の含有量は、接着性が一層良好になることから、95～40質量％であることが好ましく、90～45質量％であることがより好ましく、85～50質量％であることが更に好ましい。

[0029] 次に、本発明の樹脂組成物に含まれる(B)成分であるアミン系潜在性硬化剤について述べる。アミン系潜在性硬化剤としては、室温でエポキシ樹脂と混合したときに、混合物の粘度変化や物性変化が小さいものを好適に使用することができる。そのようなアミン系潜在性硬化剤としては、例えば、ジシアンジアミド型潜在性硬化剤、イミダゾール型潜在性硬化剤及びポリアミン型潜在性硬化剤が挙げられる。

[0030] 前記ジシアンジアミド型潜在性硬化剤としては、例えば、ジシアンジアミドが挙げられる。

[0031] 前記イミダゾール型潜在性硬化剤は、例えば、活性水素を含有するイミダゾール化合物と、エポキシ化合物とを反応させることによって得ることができる。イミダゾール化合物とエポキシ化合物との反応は常温で行ってもよく、加熱下で行ってもよい。イミダゾール化合物とエポキシ化合物との反応には、必要に応じて溶媒を用いてもよい。溶媒を用いた場合は、反応終了後、

溶媒を常圧若しくは減圧により除去する。

前記イミダゾール型潜在性硬化剤の製造に用いられるイミダゾール化合物としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール及び2-ヘプタデシルイミダゾール等のアルキルイミダゾール、並びに2-フェニルイミダゾール等のアリールイミダゾールが挙げられる。

前記イミダゾール型潜在性硬化剤の製造に用いられるエポキシ化合物としては、例えば、前記（A）エポキシ樹脂にて例示した化合物が挙げられる。

前記イミダゾール型潜在性硬化剤の製造に用いられる前記溶媒としては、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、ジエチルケトン、アセトン、メチルイソプロピルケトン及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のケトン類；シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン及びプロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類；酢酸エチル及び酢酸n-ブチル等のエステル類；ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素；四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエチレン及び塩化メチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素；並びにクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素が挙げられる。

[0032] 前記ポリアミン型潜在性硬化剤は、例えば、ポリアミンと、エポキシ化合物又はイソシアネート化合物とを反応させることによって得ることができる。ポリアミンとエポキシ化合物又はイソシアネート化合物との反応は、常温で行ってもよく、加熱下で行ってもよい。ポリアミンとエポキシ化合物又はイソシアネート化合物との反応には必要に応じて溶媒を用いてもよい。溶媒を用いた場合は、反応終了後、溶媒を常圧若しくは減圧により除去する。

前記ポリアミン型潜在性硬化剤の製造に用いられる前記ポリアミンとしては、例えば、脂肪族アミン類及び芳香族アミン類が挙げられる。前記ポリアミン型潜在性硬化剤の製造に用いられるエポキシ化合物及び溶媒としては、前記イミダゾール型潜在性硬化剤の製造に用いられるものと同様なものを用

いることができる。

[0033] 前記ポリアミン型潜在性硬化剤の製造に用いられる前記脂肪族アミン類としては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルプロパン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）スルホン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルエーテル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン、ノルボルネンジアミン及びメタキシレンジアミン等が挙げられる。また、これらアミン類の変性物を用いることができる。アミンの変性方法としては、カルボン酸との脱水縮合、マイケル付加反応、マンニッヒ反応、尿素との縮合反応、ケトンとの縮合反応などが挙げられる。これらのアミン類は1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の割合で組み合わせて用いてもよい。

[0034] 前記ポリアミン型潜在性硬化剤の製造に用いられる前記芳香族アミン類としては、ジエチルトルエンジアミン、1-メチル-3, 5-ジエチル-2, 4-ジアミンベンゼン、1-メチル-3, 5-ジエチル-2, 6-ジアミノベンゼン、1, 3, 5-トリエチル-2, 6-ジアミノベンゼン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、及び3, 5, 3', 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンなどが挙げられる。また、これらアミン類の変性物を用いてもよい。アミンの変性方法としては、カルボン酸との脱水縮合、マイケル付加反応、マンニッヒ反応、尿素との縮合反応、ケトンとの縮合反応などが挙げられる。これらのアミン類は1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の割合で組み合わせて用いてもよい。

[0035] 前記ポリアミン型潜在性硬化剤の製造に用いられるイソシアネート化合物としては、例えば、プロパン-1, 2-ジイソシアネート、2, 3-ジメチルブタン-2, 3-ジイソシアネート、2-メチルペンタン-2, 4-ジイ

ソシアネート、オクタン-3, 6-ジイソシアネート、3, 3-ジニトロペンタン-1, 5-ジイソシアネート、オクタン-1, 6-ジイソシアネート、1, 6-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、リジンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート (TDI)、キシリレンジイソシアネート、メタテトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート (3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート)、1, 3-又は1, 4-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート (MDI)、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート (水添MDI)、水添トリレンジイソシアネート等、及びこれらの混合物が挙げられる。これらのポリイソシアネート化合物は、3量化してなるイソシアヌル体であってもよい。

[0036] (B) 成分であるアミン系潜在性硬化剤としては市販品を用いることができる。市販品としては、例えば、アデカハードナー EH-3636AS (株式会社ADEKA製; ジシアンジアミド型潜在性硬化剤)、アデカハードナー EH-4351S (株式会社ADEKA製; ジシアンジアミド型潜在性硬化剤)、アデカハードナー EH-5011S (株式会社ADEKA製; イミダゾール型潜在性硬化剤)、アデカハードナー EH-5046S (株式会社ADEKA製; イミダゾール型潜在性硬化剤)、アデカハードナー EH-4357S (株式会社ADEKA製; ポリアミン型潜在性硬化剤)、アデカハードナー EH-5057P (株式会社ADEKA製; ポリアミン型潜在性硬化剤)、アデカハードナー EH-5057PK (株式会社ADEKA製; ポリアミン型潜在性硬化剤)、アミキュアPN-23 (味の素ファインテクノ株式会社製; アミンアダクト系潜在性硬化剤)、アミキュアPN-40 (味の素ファインテクノ株式会社製; アミンアダクト系潜在性硬化剤)、アミキュアVDH (味の素ファインテクノ株式会社製; ヒドラジド系潜在性硬化剤)、フジキュアFXR-1020 (株式会社T&K TOKA製; 潜在性硬化剤) 等が挙げられる。これら市販品は1種を単独で使用し

てもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0037] 本発明の樹脂組成物における（B）成分であるアミン系潜在性硬化剤の含有量は、特に限定されるものではないが、エポキシ樹脂100質量部に対して1～70質量部であることが好ましく、3～60質量部であることがより好ましい。（B）成分であるアミン系潜在性硬化剤の含有量を上述の範囲とすることで、優れた密着性を発現するための内部反応性を発揮するため好ましい。

[0038] 前記に挙げられたアミン系潜在性硬化剤の中でも、ジシアンジアミド型潜在性硬化剤、特にジシアンジアミドを使用することが、貯蔵安定性及び接着性等に優れた樹脂組成物が得られるため好ましい。

[0039] 本発明の樹脂組成物は（C）成分であるブロックウレタンを含有する。ブロックウレタンを含有することによって、得られる硬化物が柔軟になる。ブロックウレタンは、イソシアネート基を有するポリウレタン中の過剰なイソシアネート基をブロック化剤を用いてブロック化して得られるものである。本明細書において「ポリウレタンのイソシアネート基が過剰である」とは、ポリウレタンのイソシアネート（NCO）含有量が好ましくは0.1質量%以上であることを意味する。本発明においては、イソシアネート（NCO）含有量が0.1～10質量%、特に1～8質量%であるポリウレタンを用いることで、優れた密着性を発現するための内部反応性を発揮するため好ましい。本発明においては、ポリウレタンとして、（c-1）ポリヒドロキシ化合物と、（c-2）ポリイソシアネート化合物とを、該ポリヒドロキシ化合物に含まれるヒドロキシ基に対して、該ポリイソシアネート化合物に含まれるイソシアネート基が過剰となる量反応させて得られるものを用いることが好ましい。

[0040] 前記（c-1）ポリヒドロキシ化合物としては、例えば、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、ポリエステルアミドポリオール、アクリルポリオール及びポリウレタンポリオール等が挙げられる。

[0041] 前記ポリエーテルポリオールとしては、分子量100～10000程度の多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物、あるいはポリテトラメチレングリコールなどの、環状エーテル化合物の開環重合により得られるポリエーテルポリオールが好ましく使用される。

[0042] 前記ポリエーテルポリオールの製造に用いられる多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール（テトラメチレングリコール）及びネオペンタングリコール等の2価アルコール；グリセリン、トリオキシイソブタン、1,2,3-ブタントリオール、1,2,3-ペンタントリオール、2-メチル-1,2,3-プロパントリオール、2-メチル-2,3,4-ブタントリオール、2-エチル-1,2,3-ブタントリオール、2,3,4-ペンタントリオール、2,3,4-ヘキサントリオール、4-プロピル-3,4,5-ヘプタントリオール、2,4-ジメチル-2,3,4-ペンタントリオール、ペンタメチルグリセリン、ペンタグリセリン、1,2,4-ブタントリオール、1,2,4-ペンタントリオール及びトリメチロールプロパン等の3価アルコール；エリトリット、ペンタエリトリット、1,2,3,4-ペンタンテトロール、2,3,4,5-ヘキサンテトロール、1,2,3,5-ペンタンテトロール及び1,3,4,5-ヘキサンテトロール等の4価アルコール；アドニット、アラビット及びキシリット等の5価アルコール；並びにソルビット、マンニット及びイジット等の6価アルコール等が挙げられる。

本発明においては、前記多価アルコールとして2～4価のアルコールを用いることが好ましく、プロピレングリコール及び1,4-ブチレングリコール等のアルキレングリコール又はグリセリン等の3価のアルコールを用いることより好ましい。

[0043] 前記ポリエーテルポリオールは、前記に例示した多価アルコールに、常法により炭素数が2～4のアルキレンオキサイドを、所望の分子量となるように付加することによって製造することができる。炭素数が2～4のアルキレンオキサイドとしては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサ

ド、ブチレンオキサイド（テトラメチレンオキサイド）が挙げられ、特にプロピレンオキサイド又はブチレンオキサイドを使用するのが好ましい。

[0044] 前記ポリエーテルポリオール製造に用いられる環状エーテル化合物としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、オキセタン、テトラヒドロピラン、オキセパン、1,4-ジオキサンなどが挙げられる。

[0045] 前記ポリエステルポリオールとしては、例えば、ポリカルボン酸及び多価アルコールから製造される従来公知のポリエステルあるいはラクタム類から得られるポリエステル等が挙げられる。

前記ポリカルボン酸としては、例えば、ベンゼントリカルボン酸、アジピン酸、琥珀酸、スベリン酸、セバシン酸、蔞酸、メチルアジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、アゼライン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、チオジプロピオン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸又はこれらに類する任意のカルボン酸を使用することができる。

[0046] 前記ポリエステルポリオール製造に使用される多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ビス（ヒドロキシメチルクロルヘキサン）、ジエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカプロラクトングリコール等のポリエーテルポリオール、2,2-ジメチルプロピレングリコール、1,3,6-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、グリセリン又はこれらに類する任意の多価アルコールを使用することができる。

[0047] 前記ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、ジオールとジフェニルカーボネートとの脱フェノール反応、ジオールとジアルキルカーボネートとの脱アルコール反応、あるいはジオールとアルキレンカーボネートとの脱グリコール反応等で得られるものが挙げられる。前記ポリカーボネートポリオール製造に使用されるジオールとしては、例えば、エチレングリコール

、 1, 2-プロピレングリコール、 1, 3-プロピレングリコール、 1, 2-ブタンジオール、 1, 3-ブタンジオール、 1, 4-ブタンジオール、 1, 5-ペンタンジオール、 1, 6-ヘキサジオール、 1, 4-シクロヘキサジオール、 1, 4-シクロヘキサジメタノール、 1, 7-ヘプタンジオール、 1, 8-オクタンジオール、 1, 9-ノナンジオール、 1, 10-デカンジオール、 ネオペンチルグリコール、 3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、 3, 3-ジメチロールヘプタン等が挙げられる。

[0048] 上述したポリヒドロキシ化合物の中でも、ポリエーテルポリオールを使用することが、耐湿熱性が良好な樹脂組成物が得られるため好ましい。

[0049] 前記(c-2)ポリイソシアネート化合物としては、例えば、プロパン-1, 2-ジイソシアネート、 2, 3-ジメチルブタン-2, 3-ジイソシアネート、 2-メチルペンタン-2, 4-ジイソシアネート、 オクタン-3, 6-ジイソシアネート、 3, 3-ジニトロペンタン-1, 5-ジイソシアネート、 オクタン-1, 6-ジイソシアネート、 1, 6-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、リジンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート(TDI)、キシリレンジイソシアネート、メタテトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート)、 1, 3-又は1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート(MDI)、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート(水添MDI)、水添トリレンジイソシアネート等、及びこれらの混合物が挙げられる。これらのポリイソシアネート化合物は、3量化してなるイソシアヌル体であってもよい。

[0050] これらのポリイソシアネート化合物の中でも、 1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、及びこれらのイソシアヌル体からなる群から選ばれる少なくとも1種を使用することが、基材に対して強い接着性を示す樹脂組成物が得られるため好

ましい。

[0051] 前記（c－1）ポリヒドロキシ化合物及び前記（c－2）ポリイソシアネート化合物からの（C 1）ポリウレタンの製造は、常法により行うことができる。

前記（c－1）成分と前記（c－2）成分との使用量は、（c－1）成分に対し（c－2）成分が過剰となる量、具体的には、（c－1）成分の水酸基 1 当量に対して、（c－2）のイソシアネート基が過剰となる量、好ましくは 1. 2～5 当量、特に好ましくは 1. 5～2. 5 当量とする。前記の使用量とすることにより、イソシアネート含有量が 0. 1～1 0 質量%、好ましくは 1～8 質量%であるポリウレタンを得ることが可能となる。イソシアネート含有量は、J I S K 1 6 0 3－1 に順じて測定することができる。

[0052] 前記（C 1）ポリウレタンを製造する際の反応温度は、通常 4 0～1 4 0℃、好ましくは 6 0～1 3 0℃である。また、反応を促進するために公知のウレタン重合用触媒、例えば、ジオクチルスズジラウレート、ジブチルスズジラウレート、第一スズオクトエート、スタナスオクトエート、オクチル酸鉛、ナフテン酸鉛、オクチル酸亜鉛等の有機金属化合物、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン等の第 3 級アミン系化合物を使用することも可能である。

[0053] 前記（C 2）ブロック化剤としては、例えば、マロン酸ジエステル（マロン酸ジエチル等）、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル（アセト酢酸エチル等）等の活性メチレン化合物；アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム（M E K オキシム）、メチルイソブチルケトオキシム（M I B K オキシム）等のオキシム化合物；メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ヘプチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、2－エチルヘキシルアルコール、イソノニルアルコール、ステアリルアルコール等の 1 価アルコール又はこれらの異性体；メチルグリコール、エチルグリコール、エチルジグリコール、エチルトリグリコ

ール、ブチルグリコール、ブチルジグリコール等のグリコール誘導体；ジシクロヘキシルアミン等のアミン化合物；フェノール、クレゾール、エチルフェノール、*n*-プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、ブチルフェノール、第3ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、シクロヘキシルフェノール、クロロフェノール及びブROMOFENOL等のモノフェノール類、レゾルシン、カテコール、ハイドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF及びナフトール等のジフェノール類等のフェノール類； ϵ -カプロラクトン並びに ϵ -カプロラクタム等が挙げられる。

これらのブロック化剤の中でも、アミン化合物、ジフェノール類、 ϵ -カプロラクトン及び ϵ -カプロラクタムからなる群から選択される1種以上を使用することが、強い接着性を有する硬化性樹脂組成物が確実に得られるため好ましい。アミン化合物としては、ジシクロヘキシルアミンを用いることが好ましい。

[0054] (C2) ブロック化剤の使用量は任意であるが、通常は(C1) ポリウレタンのイソシアネート基と等量程度使用する。

[0055] (C2) ブロック化剤による(C1) ポリウレタンのブロック化反応は、通常、(C1) ポリウレタンの重合の最終の反応で(C2) ブロック化剤を添加する方法をとるが、(C1) ポリウレタンの重合の任意の段階で(C2) ブロック化剤を添加し反応させて、ブロックポリウレタンを得ることもできる。

[0056] (C2) ブロック化剤の添加方法としては、所定の重合終了時に添加するか、重合初期に添加するか、又は重合初期に一部添加し重合終了時に残部を添加する等の方法が可能であるが、好ましくは重合終了時に添加する。この場合、所定の重合終了時の目安としては、イソシアネート含有量(%) (JIS K 1603-1に順じて測定したもの)を基準とすればよい。ブロック化剤を添加する際の反応温度は、通常50～150℃であり、好ましくは60～120℃である。反応時間は通常1～7時間程度とする。反応に際

し、前掲の公知のウレタン重合用触媒を添加して反応を促進することも可能である。また、反応に際し、可塑剤を任意の量加えてもよい。

[0057] 本発明の樹脂組成物における（C）ブロックウレタンの含有量は、硬化物の接着性と柔軟性とのバランスの観点から、（A）成分と（C）成分との合計質量に対して、5～60質量%が好ましく、7～50質量%がより好ましく、10～40質量%がより好ましい。（C）成分であるブロックウレタンの含有量が上述の範囲であると、基材に対する塗膜の接着性、塗膜の耐寒性、及び塗膜強度が良好となり、且つ調製された樹脂組成物の粘度が高くなりすぎず、塗布する際の作業性が良好となるため好ましい。

[0058] 本発明の樹脂組成物は、（D）成分としてアルコール類、フェノール類、カルボン酸類、活性メチレン化合物類、ボロン酸類、アミン類、アミド類、イミド類、ラクタム類、イミダゾール類、ピラゾール類、カルバメート類、トリアゾール類、オキシム類、チオール類、尿素類及びイミン類からなる群から選択される少なくとも1種の活性水素化合物を含有する。（D）成分を含有することによって、樹脂組成物の耐湿熱性が良好となり、且つ得られる硬化物の発泡が抑制される。

[0059] （D）成分であるアルコール類としては、飽和脂肪族一価アルコールが挙げられる。該飽和脂肪族一価アルコールとしては、直鎖アルキルアルコール及び分岐アルキルアルコールが挙げられる。直鎖アルキルアルコールとしては、例えば炭素数1～18の直鎖アルキル基を有する一価アルコールが挙げられる。その具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ヘプチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール及びステアリルアルコールが挙げられる。一方、分岐アルキルアルコールとしては、例えば炭素数3～9の分岐アルキル基を有する一価アルコールが挙げられる。その具体例としては、2-メチル-2-プロパノール、2-エチルヘキシルアルコール及びイソノニルアルコール等が挙げられる。

また（D）成分であるアルコール類としては、飽和脂肪族グリコールが挙

げられる。飽和脂肪族グリコールとしては、アルキルグリコール、アルキルジグリコール、アルキルトリグリコールが挙げられる。アルキルグリコールの具体例としては、例えば、メチルグリコール、エチルグリコール及びブチルグリコールが挙げられる。アルキルジグリコールの具体例としては、エチルジグリコール及びブチルジグリコールが挙げられる。アルキルトリグリコールの具体例としては、エチルトリグリコールが挙げられる。

更に（D）成分であるアルコール類としては、前記飽和脂肪族一価アルコール又は飽和脂肪族グリコールの異性体が挙げられる。

[0060] （D）成分であるフェノール類としては、一価フェノール類が挙げられる。該一価フェノール類としては、フェノール、フロログルシノール、炭素原子数1～12のアルキル基を有するフェノール、クミル基を有するフェノール、アリル基を有するフェノール、エステルを有するフェノール、炭素原子数1～4のアルコキシ基を有するフェノール、アミノ基を有するフェノール、シクロアルキル基を有するフェノール、ハロゲン原子を有するフェノール及びニトロ基を有するフェノールが挙げられる。

炭素原子数1～12のアルキル基を有するフェノールの具体例としては、クレゾール、エチルフェノール、n-プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、ブチルフェノール、tert-ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール及びドデシルフェノール等が挙げられる。

クミル基を有するフェノールの具体例としては、4-クミルフェノールが挙げられる。

アリル基を有するフェノールの具体例としては、2-アリルフェノール及びカルダノール等が挙げられる。

エステルを有するフェノールの具体例としては、p-ヒドロキシ安息香酸メチル等が挙げられる。

炭素原子数1～4のアルコキシ基を有するフェノールの具体例としては、p-メトキシフェノール、イソオイゲノール、2,4-ジメトキシフェノール、2,6-ジメトキシフェノール及びグアヤコール等が挙げられる。

アミノ基を有するフェノールの具体例としては、4-（ジメチルアミノ）フェノール等が挙げられる。

シクロアルキル基を有するフェノールの具体例としては、シクロヘキシルフェノール等が挙げられる。

ハロゲン原子を有するフェノール中のハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素が挙げられる。ハロゲン原子を有するフェノールの具体例としては、クロロフェノール及びブロモフェノール等が挙げられる。

ニトロ基を有するフェノールの具体例としては、オルトニトロフェノール等が挙げられる。

（D）成分であるフェノール類としては、多価フェノール類が挙げられる。

前記多価フェノール類としては、二価フェノール及び三価フェノールが挙げられる。二価フェノールとしては、2個の水酸基を有するベンゼン環を1個有する化合物、及び1個の水酸基を有するベンゼン環を2個有する化合物が挙げられる。2個の水酸基を有するベンゼン環を1個有する化合物の具体例としては、レゾルシン、レゾルシノール、カテコール、ハイドロキノン、4-tert-ブチルカテコール及び2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。一方、1個の水酸基を有するベンゼン環を2個有する化合物の具体例としては、ビスフェノールA、ジアリルビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、ビスフェノールAP（1,1-ビス（4-ヒドロキシルフェニル）-1-フェニルエタン）、ビスフェノールK、ビスフェノールM及びテトラメチルビフェノールが挙げられる。三価フェノールとしては、3個の水酸基を有するベンゼン環を1個有する化合物が挙げられる。その具体例としては、フロログルシノールが挙げられる。

[0061] （D）成分であるカルボン酸類としては、芳香族カルボン酸が挙げられる。芳香族カルボン酸としては、単環の芳香環を有するカルボン酸が挙げられる。その具体例としては、サリチル酸等が挙げられる。

[0062] （D）成分である活性メチレン化合物類としては、ジケトン類等が挙げら

れる。ジケトン類としては、ジベンゾイルメタン、マロン酸ジエステル、アセチルアセトン及びアセト酢酸エステルが挙げられる。マロン酸ジエステルの具体例としては、マロン酸ジエチル等が挙げられる。アセト酢酸エステルの具体例としては、アセト酢酸エチル等が挙げられる。

[0063] (D) 成分であるボロン酸類としては、例えば、ボロン酸等が挙げられる。

[0064] (D) 成分であるアミン類としては、ジシクロアルキルアミンが挙げられる。ジシクロアルキルアミンの具体例としては、例えば、ジシクロヘキシルアミン等が挙げられる。

また (D) 成分であるアミン類としては、飽和脂肪族ジアミンが挙げられる。飽和脂肪族ジアミンの具体例としては、ジイソプロピルアミン等が挙げられる。

[0065] (D) 成分であるアミド類としては、芳香族アミドが挙げられる。芳香族アミドの具体例としては、アセトアニリド等が挙げられる。

(D) 成分であるアミド類としては、脂肪族アミド等が挙げられる。脂肪族アミドの具体例としては、例えば、酢酸アミド等が挙げられる。

[0066] (D) 成分であるイミド類としては、環状イミド等が挙げられる。環状イミドとしては、単環構造を有するイミド及び縮合環構造を有するイミドが挙げられる。単環構造を有するイミドの具体例としては、スクシンイミドが挙げられる。一方、縮合環構造を有するイミドの具体例としては、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド、フタルイミド及びヒドロキシフタルイミド等が挙げられる。

[0067] (D) 成分であるラクタム類としては、例えば、5員環のラクタム、6員環のラクタム及び7員環のラクタムが挙げられる。5員環のラクタムの具体例としては、 γ -ブチロラクタム等が挙げられる。6員環のラクタムの具体例としては、 δ -バレロラクタム等が挙げられる。7員環のラクタムの具体例としては、 ϵ -カプロラクタム等が挙げられる。

[0068] (D) 成分であるイミダゾール類としては、イミダゾールが挙げられる。

また（D）成分であるイミダゾール類としては、アルキルイミダゾールが挙げられる。アルキルイミダゾールとしては、炭素原子数1～4のアルキル基を有するイミダゾールが挙げられる。その具体例としては、2-メチルイミダゾール等が挙げられる。

[0069] （D）成分であるピラゾール類としては、ピラゾールが挙げられる。

また（D）成分であるピラゾール類としては、アルキルピラゾールが挙げられる。アルキルピラゾールとしては、炭素原子数1～4のアルキル基を有するピラゾールが挙げられる。その具体例としては、3, 5-ジメチルピラゾール及び3-メチルピラゾール等が挙げられる。

[0070] （D）成分であるカルバメート類としては、カルバミン酸アルキル等が挙げられる。その具体例としては、例えば、カルバミン酸エチル等が挙げられる。

[0071] （D）成分であるトリアゾール類としては、例えば、芳香族トリアゾール等が挙げられる。芳香族トリアゾールとしては、例えば、縮合環構造を有するトリアゾールが挙げられる。その具体例としては、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

[0072] （D）成分であるオキシム類としては、アルキルオキシムが挙げられる。

前記アルキルオキシムとしては、例えば、炭素原子数1～6のアルキルオキシムが挙げられる。その具体例としては、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム（MEKオキシム）、メチルイソブチルケトオキシム（MIBKオキシム）、ホルムアルドオキシム及びアセトアルドオキシム等が挙げられる。

また（D）成分であるオキシム類としては、シクロアルキルオキシムが挙げられる。シクロアルキルオキシムとしては、炭素原子数4～7のシクロアルキルオキシムが挙げられる。その具体例としては、シクロヘキサノンオキシム等が挙げられる。

[0073] （D）成分であるチオール類としては、アルカンチオールが挙げられる。

アルカンチオールとしては、炭素原子数3～14のアルカンチオールが挙げ

られる。その具体例としては、1-ドデカンチオール、ブチルメルカプタン及びドデシルメルカプタン等が挙げられる。

また（D）成分であるチオール類としては、芳香族チオール等が挙げられる。芳香族チオールとしては、単環の芳香環を有する芳香族チオールが挙げられる。単環の芳香環を有する芳香族チオールとしては、ベンゼン環を有する芳香族チオールが挙げられる。その具体例としては、例えば、ベンゼンチオール等が挙げられる。

[0074] （D）成分である尿素類としては、例えば、尿素、チオ尿素及び環状尿素が挙げられる。環状尿素の具体例としては、エチレン尿素等が挙げられる。

[0075] （D）成分であるイミン類としては、アルキルイミンが挙げられる。その具体例としては、エチレンイミン等が挙げられる。

また（D）成分であるイミン類としては、ポリアルキルイミン等が挙げられる。その具体例としては、例えば、及びポリエチレンイミン等が挙げられる。

[0076] 本発明の樹脂組成物においては（D）成分の活性水素化合物は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。湿熱下での強度保持率が高くなるため、（D）成分の活性水素化合物としてフェノール類、活性メチレン化合物類、イミド類又はアミド類を含有することが好ましく、フェノール類、活性メチレン化合物類又はイミド類を含有することが特に好ましい。

[0077] （D）成分の活性水素含有化合物の中でも、フェノール類、特に電子供与基を有するフェノール化合物を用いることが、湿熱下での強度保持率が高くなるため好ましい。電子供与基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基、アルキルチオ基及びクミル基が挙げられる。

前記アルキル基としては、炭素原子数1～4のアルキル基が挙げられる。炭素原子数1～4のアルキル基としては、tert-ブチル等が挙げられる。

前記アルコキシ基としては、炭素原子数1～4のアルコキシ基が挙げられる。炭素原子数1～4のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基等が挙

げられる。

電子供与基を有するフェノール化合物としては、電子供与基を有する一価フェノール化合物が挙げられる。一価フェノール化合物としては、炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基を有する一価フェノール化合物、炭素原子数 1 ～ 4 のアルコキシ基を有する一価フェノール化合物及びクミル基を有する一価フェノール化合物が挙げられる。炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基を有する一価フェノール化合物の具体例としては、4-*t* e r t -ブチルフェノールが挙げられる。炭素原子数 1 ～ 4 のアルコキシ基を有する一価フェノール化合物の具体例としては、*p*-メトキシフェノールが挙げられる。クミル基を有する一価フェノール化合物の具体例としては、4-クミルフェノール等が挙げられる。

また電子供与基を有するフェノール化合物としては、電子供与基を有する二価フェノール化合物が挙げられる。二価フェノール化合物としては、炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基を有する二価フェノール化合物及びアリル基を有する二価フェノール化合物が挙げられる。炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基を有する二価フェノール化合物の具体例としては、4-*t* e r t -ブチルカテコール等が挙げられる。一方、アリル基を有する二価フェノール化合物の具体例としては、ジアリルビスフェノール A 等が挙げられる。

本発明においては、湿熱下での強度保持率が一層高くなるため、電子供与基が炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 4 のアルコキシ基又はアリル基であることが好ましい。

[0078] (D) 成分の活性水素化合物がイミド類である場合、イミド類として環状イミドを用いることが、湿熱下での強度保持率が高くなるため好ましい。

[0079] 本発明の樹脂組成物における前記 (D) である活性水素含有化合物の含有量は、特に限定されるものではないが、(C) 成分及び (D) 成分の合計量に対し、2 ～ 40 質量%であることが好ましく、5 ～ 30 質量%であることが更に好ましい。(D) である活性水素含有化合物の含有量を上述の範囲とすることによって、樹脂組成物の耐湿熱性が一層良好となり硬化物の発泡が

一層抑制され、且つ耐水性が良好になる。

[0080] 本発明の樹脂組成物は、前記（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分及び（Ｄ）成分に加え、（Ｅ）成分として、ゴム成分を含んでもよい。樹脂組成物にゴム成分を含有させることによって、樹脂組成物の接着性をより向上させることができる。本発明において「ゴム成分」とは、イソプレン、ブタジエン、スチレン、アクリロニトリル、クロロプレンなどのモノマーを重合させた骨格を有する成分である。（Ｅ）ゴム成分としては、液状ゴム及び粉末状ゴムが挙げられる。

[0081] 前記液状ゴムは、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）、両末端にカルボキシル基を有するブタジエン－アクリロニトリルゴム（ＣＴＢＮ）、両末端にアミノ基を有するブタジエン－アクリロニトリルゴム（ＡＴＢＮ）などが挙げられる。

[0082] 前記粉末状ゴムとしては、例えば、アクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）、カルボン酸変性ＮＢＲ、水素添加ＮＢＲ、コアシェル型ゴム、スチレンブタジエンゴム、アクリルゴムなどが挙げられる。

[0083] 前記コアシェル型ゴムとは、粒子がコア層とシェル層を有するゴムのことであり、例えば、外層のシェル層がガラス状ポリマー、内層のコア層がゴム状ポリマーで構成される２層構造、又は外層のシェル層がガラス状ポリマー、中間層がゴム状ポリマー、コア層がガラス状ポリマーで構成される３層構造のもの等が挙げられる。ガラス状ポリマーは例えば、メタクリル酸メチルの重合物、アクリル酸メチルの重合物、スチレンの重合物等で構成され、ゴム状ポリマー層は例えば、ブチルアクリレート重合物（ブチルゴム）、シリコーンゴム、ポリブタジエン等で構成される。

[0084] 本発明においては、これらのゴム成分の中でも、樹脂組成物の接着性をより向上させるという観点から、液状ゴム又はコアシェル型ゴムが好ましい。本発明の樹脂組成物における（Ｅ）ゴム成分の含有量は、３～３０質量％が好ましく、５～２０質量％がより好ましい。（Ｅ）ゴム成分の含有量を上述の範囲とすることによって、樹脂組成物の接着性が一層良好になるからであ

る。

[0085] 本発明の樹脂組成物は、樹脂組成物の粘度を所望の数値に調整するために、反応性希釈剤を含有していてもよい。反応性希釈剤としては、エポキシ樹脂組成物を硬化させたときの、硬化物の耐熱性やガラス転移温度の低下を抑制する観点から、エポキシ基を少なくとも1つ有するものが好ましい。

[0086] 前記反応性希釈剤に含まれるエポキシ基の数は、1つでもよく、2つ以上でもよく、特に限定されるものではない。エポキシ基の数が1個の反応性希釈剤としては、例えば、*n*-ブチルグリシジルエーテル、C₁₂-C₁₄のアルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、スチレンオキシド、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、*p*-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*t*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、及び3級カルボン酸グリシジルエステル等が挙げられる。エポキシ基が2個の反応性希釈剤としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、及びネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル等が挙げられる。エポキシ基が3個の反応性希釈剤としては、例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、及びグリセリントリグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0087] 本発明の樹脂組成物は、組成物の貯蔵安定性を向上させるために、フェノール樹脂類を含有していてもよい。フェノール樹脂類としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール付加型樹脂、フェノールアラルキル樹脂（ザイロック樹脂）、ナフトールアラルキル樹脂、トリスフェニロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトール-フェノール共縮合ノボラック樹脂、ナフトール-クレゾール共縮合ノボラック樹脂、ビフェニル変性フェノール樹脂（ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価フェノール化

合物)、ビフェニル変性ナフトール樹脂(ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価ナフトール化合物)、アミノトリアジン変性フェノール樹脂(フェノール骨格、トリアジン環及び1級アミノ基を分子構造中に有する化合物)、及び、アルコキシ基含有芳香環変性ノボラック樹脂(ホルムアルデヒドでフェノール核及びアルコキシ基含有芳香環が連結された多価フェノール化合物)等の多価フェノール化合物が挙げられる。

[0088] 本発明の樹脂組成物は、硬化促進剤を含有していてもよい。硬化促進剤を含有することによって、接着剤の硬化温度を下げることができるため好ましい。硬化促進剤の具体例としては、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類；テトラフェニルホスホニウムブロマイド等のホスホニウム塩；2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール等のイミダゾール類；前記イミダゾール類と、トリメリット酸、イソシアヌル酸、ホウ素等との塩であるイミダゾール塩類；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)フェノール等のアミン類；トリメチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩類；3-(p-クロロフェニル)-1, 1-ジメチルウレア、3-(3, 4-ジクロロフェニル)-1, 1-ジメチルウレア、3-フェニル-1, 1-ジメチルウレア、イソホロンジイソシアネート-ジメチルウレア、トリレンジイソシアネート-ジメチルウレア等のウレア類；及び、3フッ化ホウ素と、アミン類やエーテル化合物等との錯化合物等を例示することができる。これらの硬化促進剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。本発明においては、本発明の樹脂組成物における硬化促進剤の含有量は特に制限なく、樹脂組成物の用途に応じて適宜設定することができる。本発明の樹脂組成物における硬化促進剤の含有量は、(B)アミン系潜在性硬化剤に対して1～35質量%であることが好ましく、3～30質量%であることがより好ましく、5～25質量%であることが更に好ましい。

[0089] 本発明の樹脂組成物は、必要に応じて、粘度調整剤として有機溶剤を含有

してもよい。この場合の有機溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；及びベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類等が挙げられる。

[0090] 本発明の樹脂組成物は、無機充填剤を含有することが好ましい。無機充填剤を含有することによって、チキソ性、粘度の付与や耐水性の向上などが期待できる。このような無機充填剤としては、例えば、疎水性ヒュームドシリカ等の溶融シリカ、結晶シリカ等のシリカ；水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、モリブデン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸ケイ素、ケイ酸カルシウム、チタン酸カリウム、ベリリア、ジルコニア、ジルコン、フォステライト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニア等の粉体、又はこれらを球形化したビーズ、及びガラス繊維、パルプ繊維、合成繊維、セラミック繊維等が挙げられる。これらの無機充填剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。本発明の樹脂組成物における無機充填剤の含有量は、5～50質量%が好ましく、10～45質量%がより好ましく、15～40質量%が更に好ましい。無機充填剤の含有量を上述の範囲とすることによって、接着性などの性能を低下させることなく、チキソ性等の効果を樹脂組成物に付与することができるため好ましい。

[0091] また、本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、前記以外の添加剤を含有する場合がある。当該添加剤としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ベンジルアルコール、コールタール等の非反応性の希釈剤（可塑剤）；ガラスクロス、アラミドクロス、カーボンファイバー等の補強材；顔料； γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - β -(アミノエチル)- N' - β -(アミノエチル)- 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エトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 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、ビニルトリエトキシシラン、 N - β -(N -ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロ

ピルトリメトキシシラン、γ-クロロ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メトキシシラン等のシランカップリング剤；キャンデリラワックス、カルナウバワックス、木ろう、イボタロウ、みつろう、ラノリン、鯨ろう、モンタンワックス、石油ワックス、脂肪族ワックス、脂肪族エステル、脂肪族エーテル、芳香族エステル、芳香族エーテル等の潤滑剤；増粘剤；チキソトロピック剤；酸化防止剤；光安定剤；紫外線吸収剤；消泡剤；防錆剤；コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ等の常用の添加剤を挙げることができる。本発明においては、更に、キシレン樹脂、石油樹脂等の粘着性の樹脂類を併用することもできる。

[0092] 本発明の樹脂組成物は、各種基材との接着性に優れ、低温から高温までの広い範囲で優れた柔軟性を有することから、自動車、船舶、航空、宇宙、土木、建築分野等の広範な分野において、各種構造部材を接合するのに用いられる構造用接着剤として好適に使用することができ、とりわけ自動車構造用接着剤として好適に使用することができる。また、当然のことながら、本発明の樹脂組成物は、構造用接着剤以外に、各種塗料、各種接着剤、各種成形品等の用途にも用いることができる。

[0093] 本発明の樹脂組成物は加熱によって硬化させることができる。加熱時間や加熱温度等の加熱条件に特に制限はなく、公知の条件を採用することができる。具体的には、160～200℃、好ましくは170～190℃で、20～40分、好ましくは30～40分加熱することによって硬化させることができる。

[0094] 本発明の発泡抑制方法は、(A)～(C)成分を含む組成物を硬化させるのに先立ち、(D)成分を該組成物中に含有させておく、硬化時の硬化物の発泡を抑制する方法である。(A)～(C)成分を含む組成物の硬化時には、(C)成分であるブロックウレタン中のブロック化剤が熱により解離し、NCO基が一時的に生成するが、このとき、(A)～(C)成分を含む組成物中の水分、若しくは組成物の近傍に存在する空気中の水分がNCO基と反応し、その後脱炭酸反応が進行することがある。本発明の硬化物の発泡抑制

方法においては、前記N C O基が水分と反応する前に、(D)成分である活性水素含有化合物が反応することにより、前記脱炭酸反応を抑制し、硬化物の発泡を抑制するものと本発明者は推定している。

本発明においては、(C)成分であるブロックウレタンの製造時に、(C 1)ポリウレタン中のイソシアネート当量よりも過剰量の(C 2)ブロック化剤を用いた場合は、余剰のブロック化剤が(D)活性水素含有化合物として機能し、前記発泡抑制方法に寄与する。この場合には、(D)成分である活性水素含有化合物は別途で追加することもできるし、追加しなくてもよい。

[0095] 本発明の発泡が抑制された硬化物の製造方法は、(A)～(C)成分を含む組成物を硬化させるのに先立ち、(D)成分を該組成物中に含有させておくものである。本発明の発泡抑制方法と同様の理由により、本発明の硬化物の製造方法で製造された硬化物は発泡が抑制されたものとなる。

実施例

[0096] 次に、本発明を実施例及び比較例により、更に詳細に説明する。しかしながら本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。尚、以下の実施例等における％は、特に記載がない限り質量基準である。

[0097] 下記〔表1〕に示した原料を500mlディスポカップに加え、25℃で5分間、スパチュラで撹拌した後、遊星式撹拌機を使用して更に撹拌し、実施例1～16及び比較例1～2の樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物について下記の評価を実施した。得られた結果を〔表1〕に示す。〔表1〕中の符号は下記の成分を表す。また、〔表1〕中の各成分の数値は質量部基準である。

[0098] A-1：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（製品名：EP-4100E、株式会社ADEKA製、エポキシ当量：190g/eq.）

A-2：キレート変性エポキシ樹脂（製品名：EP-49-10P2、株式会社ADEKA製、エポキシ当量：300g/eq.）

A-3：ゴム変性エポキシ樹脂（製品名：EPR-1630、株式会社AD

E K A 製)

B : ジシアンジアミド型潜在性硬化剤 (製品名 : E H - 3 6 3 6 A S、株式会社 A D E K A 製)

D - 1 : ジアリルビスフェノール A

D - 2 : 4 - クミルフェノール

D - 3 : 4 - t e r t - ブチルカテコール

D - 4 : 2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン

D - 5 : カルダノール

D - 6 : ジベンゾイルメタン

D - 7 : スクシンイミド

F : 硬化促進剤 (3 - フェニル - 1, 1 - ジメチルウレア)

G - 1 : 無機充填剤 (炭酸カルシウム)

G - 2 : 無機充填剤 (疎水性ヒュームドシリカ、製品名 : R Y - 2 0 0 S、日本アエロジル (株) 製)

[0099] C - 1 のブロックウレタンは、下記の手順で製造されたものである。

ジムロート、攪拌羽根及び窒素ラインを装着した 1 L の 5 つ口セパラブル丸底フラスコに、プロピレングリコールグリセリルエーテル (製品名 : アデカポリエーテル G - 3 0 0 0 B、株式会社 A D E K A 製) を 3 0 0 . 0 g (水酸基モル数 : 0 . 2 9 4 モル)、I P D I (イソホロンジイソシアネート) を 6 6 . 4 g (イソシアネート基モル数 : 0 . 5 9 6 モル) 加え、1 0 0 ~ 1 1 0 °C で 3 時間反応させた。反応系中のポリウレタンの N C O 含有量が 3 . 4 6 質量%であることを確認し、反応系に P T B P (p - t e r t - ブチルフェノール) を 4 8 . 9 g (0 . 3 2 5 モル) 添加し、更に 9 0 ~ 1 0 0 °C で 3 時間反応させた。I R 吸収スペクトルにて N C O の吸収が消失したことを確認して反応を終了させ、ブロックウレタン C - 1 を得た。

[0100] C - 2 のブロックウレタンは、下記の手順で製造されたものである。

ジムロート、攪拌羽根及び窒素ラインを装着した 1 L の 5 つ口セパラブル丸底フラスコに、プロピレングリコールグリセリルエーテル (製品名 : アデ

カポリエーテルG-3000B、株式会社ADEKA製)を300.0g(水酸基モル数:0.294モル)、IPDI(イソホロンジイソシアネート)を66.4g(イソシアネート基モル数10.596モル)加え、100~110℃で3時間反応させた。反応系中のポリウレタンのNCO含有量が3.46質量%であることを確認し、反応系にPCP(ペンタクロロフェノール)を69.0g(0.325モル)添加し、更に90~100℃で3時間反応させた。IR吸収スペクトルにてNCOの吸収が消失したことを確認して反応を終了させ、ブロックウレタンC-2を得た。

[0101] [湿熱前剥離試験]

実施例及び比較例の樹脂組成物を試験片の型に入れて、180℃で30分加熱することによって硬化させ、試験片を作成した。作成した試験片のT型剥離強度(kN/m)を測定した。

T型剥離強度は、被着材として鉄を使用し、JIS K 6854-3に従い、前記の試験片を用いて、-40℃におけるT型剥離強度を測定した。

[0102] [湿熱後剥離試験]

実施例及び比較例の樹脂組成物を試験片の型に入れて、50℃で85%RHで3日間放置した。その後、樹脂組成物を180℃で30分加熱してすることによって硬化させ、試験片を作成した。作成した試験片のT型剥離強度(kN/m)を上述の方法で測定した。

[0103] [強度保持率]

湿熱前剥離試験結果及び湿熱後剥離試験結果から、下記に式に基づき、強度保持率を算出した。強度保持率が高いほど、耐湿熱性が高いことを意味する。

$$(\text{湿熱後剥離強度}) / (\text{湿熱前剥離強度}) \times 100 \quad (\%)$$

[0104] [ボイド観察]

湿熱後剥離試験を行った試験片の基材からの剥離面を写真撮影し、該写真を観察してボイドの有無を確認した。評価基準は、1~4の4段階で示し、4ではボイドがほとんど見られない状態を表し、数値が小さいものほどボイ

ドが多く見られることを表す。この数値が大きいほど硬化物の発泡が抑制されたことを示す。具体的には、下記の基準で試験片を評価した。尚、試験片を評価するのに際し、ボイドが多く出現することで複数のボイドが連続する場合もあるため、単にボイドの数だけではなくその発生面積も考慮して評価した。

4：剥離面にボイドがほとんど見られない。

3：剥離面に小さなボイドが少し見られる。

2：剥離面に小さなボイドが広範囲に見られる。

1：剥離面に小さなボイドが全体に見られ、大きなボイドをいくつか見られる。

[0105]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例1	比較例2
A-1	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
A-2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
A-3	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
B	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
C-1	16	16															20	
C-2			16	18	16	18	16	18	16	18	16	18	16	18	16	18		20
D-1	4		4	2														
D-2		4			4	2												
D-3							4	2										
D-4									4	2								
D-5											4	2						
D-6													4	2				
D-7															4	2		
F	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
G-1	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
G-2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
湿熱前剥離強度 (kN/m)	8.04	7.91	7.7	8.09	7.72	8.26	7.75	8.36	8.96	8.5	7.7	7.73	8.17	8.1	8.02	8.42	8.7	8.96
湿熱後剥離強度 (kN/m)	6.97	6.39	6.9	7.21	6.88	7.34	6.63	6.96	8.22	7.9	6.26	6.83	6.61	6.96	6.48	7.08	6.32	6.6
強度保持率 (%)	86.7	80.8	89.6	89.1	89.1	88.9	85.5	83.3	91.7	92.9	81.3	88.4	80.9	85.9	80.8	84.1	72.6	73.7
ボイド観察	4	4	4	3	4	3	4	3	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1

[0106] 表 1 から明らかように、実施例 1 ～ 1 6 の樹脂組成物の硬化物は比較例 1 及び 2 の樹脂組成物の硬化物に比べて、強度保持率が高いものであった。この結果から、本発明の樹脂組成物は、耐湿熱性に優れたものであることが明ら

かである。また、実施例 1 ～ 1 6 の樹脂組成物の硬化物は比較例 1 及び 2 の樹脂組成物の硬化物に比べて、ボイドが少ないものであった。この結果から、本発明の樹脂組成物は硬化時の発泡が抑制されたものであることが明らかである。

請求の範囲

- [請求項1] (A) エポキシ樹脂、(B) アミン系潜在性硬化剤、(C) ブロックウレタン、及び(D) 活性水素含有化合物を含有する樹脂組成物であって、
- (D) 活性水素含有化合物は、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、活性メチレン化合物類、ボロン酸類、アミン類、アミド類、イミド類、ラクタム類、イミダゾール類、ピラゾール類、カルバメート類、トリアゾール類、オキシム類、チオール類、尿素類及びイミン類からなる群から選択される少なくとも1種である、樹脂組成物。
- [請求項2] (A) 成分であるエポキシ樹脂がビスフェノール型エポキシ樹脂である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] (B) 成分であるアミン系潜在性硬化剤がジシアンジアミド型潜在性硬化剤である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] (C) 成分であるブロックウレタンが、(C1) ポリウレタン中のイソシアネート基を、(C2) ブロック化剤でブロックして得られるブロックウレタンであり、
- (C1) ポリウレタンが、(c-1) ポリヒドロキシ化合物と、(c-2) ポリイソシアネート化合物とを、該ポリヒドロキシ化合物に含まれるヒドロキシ基に対して、該ポリイソシアネート化合物に含まれるイソシアネート基が過剰となる量反応させて得られるものである、請求項1～3の何れか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] (c-1) 成分であるポリヒドロキシ化合物がポリエーテルポリオールであり、
- (c-2) 成分であるポリイソシアネート化合物が、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項4に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] (D) 成分である活性水素含有化合物がフェノール類である、請求

項 1 ～ 5 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 前記フェノール類が電子供与基を有する、請求項 6 に記載の樹脂組成物。

[請求項8] 電子供与基が炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 4 のアルコキシ基又はアリル基である、請求項 7 に記載の樹脂組成物。

[請求項9] (D) 成分である活性水素含有化合物がイミド類である、請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物。

[請求項10] 前記イミド類が環状イミドである、請求項 9 に記載の樹脂組成物。

[請求項11] (D) 成分である活性水素含有化合物が活性メチレン化合物類である、請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物。

[請求項12] 前記活性メチレン化合物類がジケトン類である、請求項 11 に記載の樹脂組成物。

[請求項13] (D) 成分である活性水素含有化合物の含有量が、(C) 成分及び (D) 成分の合計量に対し 2 ～ 40 質量%である、請求項 1 ～ 12 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物。

[請求項14] 請求項 1 ～ 13 の何れかに 1 項に記載の樹脂組成物からなる構造用接着剤。

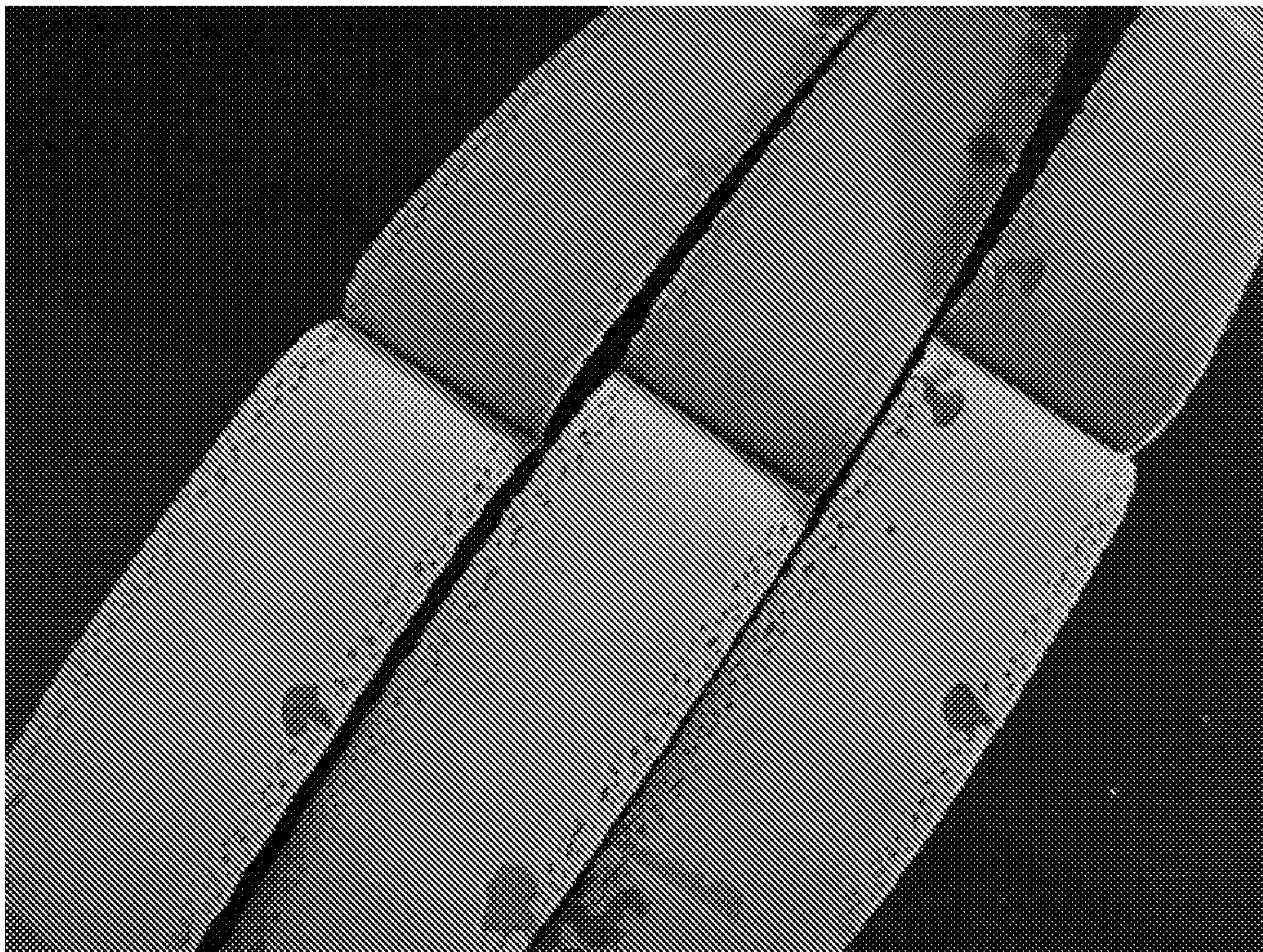
[請求項15] (A) エポキシ樹脂、(B) アミン系潜在性硬化剤及び (C) ブロックウレタンを含有する樹脂組成物を硬化させるのに先立ち、(D) アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、活性メチレン化合物類、ボロン酸類、アミン類、アミド類、イミド類、ラクタム類、イミダゾール類、ピラゾール類、カルバメート類、トリアゾール類、オキシム類、チオール類、尿素類及びイミン類からなる群から選択される少なくとも 1 種の活性水素含有化合物を該組成物中に含有させておく、硬化物の発泡抑制方法。

[請求項16] (A) エポキシ樹脂、(B) アミン系潜在性硬化剤及び (C) ブロックウレタンを含有する樹脂組成物を硬化させるのに先立ち、(D) アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、活性メチレン化合物類

、ボロン酸類、アミン類、アミド類、イミド類、ラクタム類、イミダゾール類、ピラゾール類、カルバメート類、トリアゾール類、オキシム類、チオール類、尿素類及びイミン類からなる群から選択される少なくとも1種の活性水素含有化合物を該組成物中に含有させておく、発泡が抑制された硬化物の製造方法。

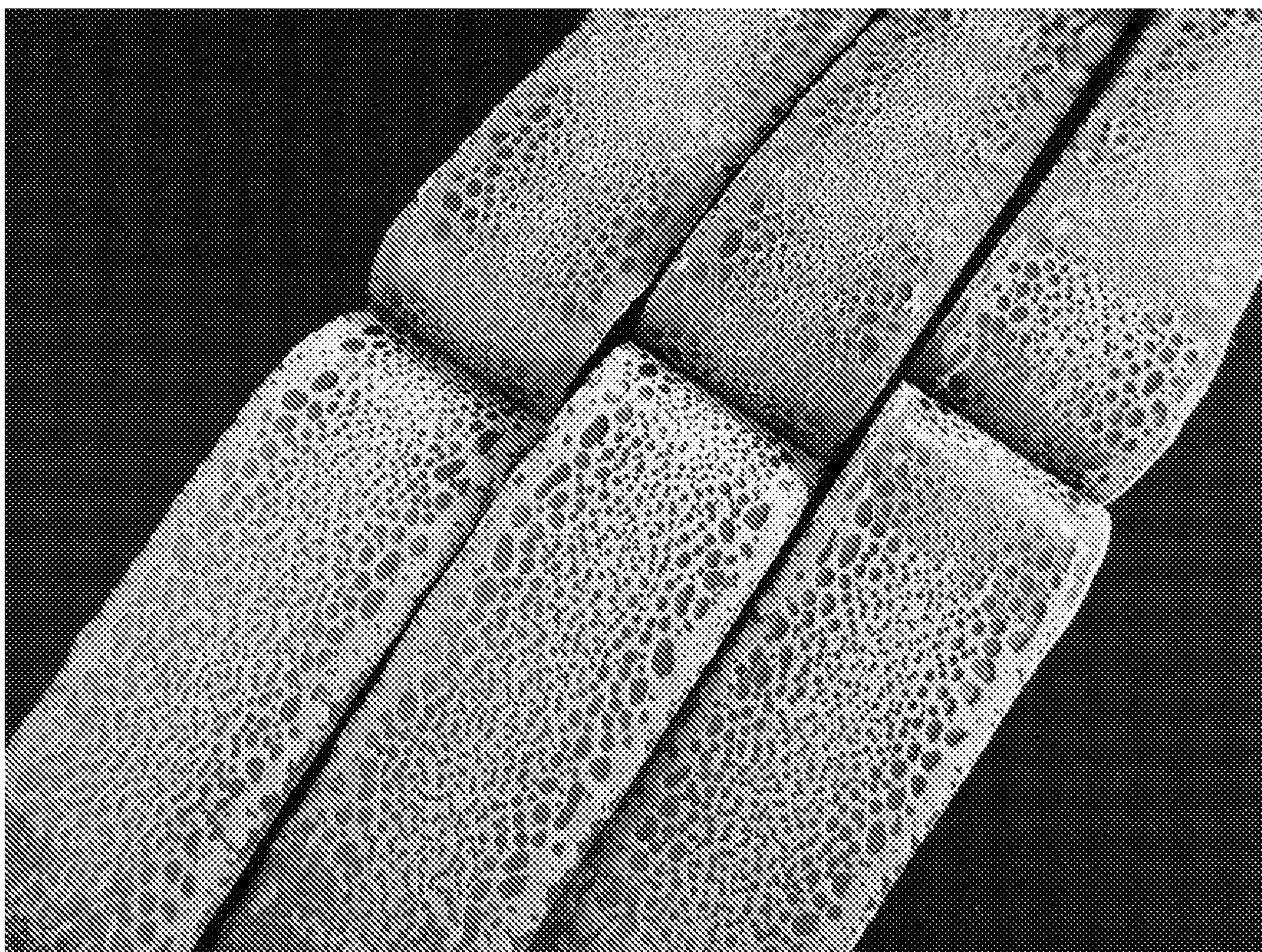
[図1]

実施例 1



[図2]

比較例 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/043905

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08L 63/00(2006.01)i; C08L 75/04(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i; C09J 175/04(2006.01)i FI: C08L63/00 A; C08L75/04; C09J163/00; C09J175/04; C09J11/06 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; C08L75/04; C09J11/06; C09J163/00; C09J175/04 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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021 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 2012-219222 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 12 November 2012 (2012-11-12) claims, paragraphs [0001], [0014], [0058]-[0072], table 1	1-5, 13, 14 6-12, 15, 16
A	JP 2001-220498 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 14 August 2001 (2001-08-14) entire text	1-16
A	JP 62-195013 A (ASAHI DENKA KOGYO KK.) 27 August 1987 (1987-08-27) entire text	1-16
A	JP 2011-522915 A (SIKA TECHNOLOGY AG) 04 August 2011 (2011-08-04) entire text	1-16
A	WO 2004/050739 A1 (KYOEISHA CHEMICAL CO., LTD.) 17 June 2004 (2004-06-17) entire text	1-16
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* "A" "E" "L" "O" "P"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier application or patent but published on or after the international filing date 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) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 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 04 February 2021 (04.02.2021)		Date of mailing of the international search report 16 February 2021 (16.02.2021)
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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/043905

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2012-219222 A	12 Nov. 2012	US 2014/0031500 A1 claims, paragraphs [0001], [0019], [0063]-[0077], table 1	
JP 2001-220498 A	14 Aug. 2001	(Family: none)	
JP 62-195013 A	27 Aug. 1987	(Family: none)	
JP 2011-522915 A	14 Aug. 2011	US 2011/0067813 A1 entire text, all drawings EP 2128182 A1 CN 102037050 A	
WO 2004/050739 A1	17 Jun. 2004	US 2006/0106168 A1 entire text, all drawings CN 1717427 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08L 63/00(2006.01)i; C08L 75/04(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i;
C09J 175/04(2006.01)i
FI: C08L63/00 A; C08L75/04; C09J163/00; C09J175/04; C09J11/06

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））
C08L63/00; C08L75/04; C09J11/06; C09J163/00; C09J175/04

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 - 2021年
日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年
日本国登録実用新案公報 1994 - 2021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	JP 2012-219222 A（横浜ゴム株式会社）12.11.2012（2012 - 11 - 12） 特許請求の範囲、段落0001、0014、0058-0072、表1	1-5, 13, 14
A		6-12, 15, 16
A	JP 2001-220498 A（住友ベークライト株式会社）14.08.2001（2001 - 08 - 14） 全文	1-16
A	JP 62-195013 A（旭電化工業株式会社）27.08.1987（1987 - 08 - 27） 全文	1-16
A	JP 2011-522915 A（シーカ・テクノロジー・アーゲー）04.08.2011（2011 - 08 - 04） 全文	1-16
A	WO 2004/050739 A1（共栄社化学株式会社）17.06.2004（2004 - 06 - 17） 全文	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抵触するものではなく、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

04.02.2021

国際調査報告の発送日

16.02.2021

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

尾立 信広 4J 8380

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2015年1月）

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2012-219222	A	12.11.2012	US 2014/0031500 A1 特許請求の範囲、段落 0001、0019、0063-0077、 TABLE 1	
JP	2001-220498	A	14.08.2001	(ファミリーなし)	
JP	62-195013	A	27.08.1987	(ファミリーなし)	
JP	2011-522915	A	04.08.2011	US 2011/0067813 A1 全文 EP 2128182 A1 CN 102037050 A	
WO	2004/050739	A1	17.06.2004	US 2006/0106168 A1 全文 CN 1717427 A	