世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類5		(11) 国際公開番号	WO 94/28082
C09J 163/00, 123/26	A1	(43) 国際公開日	1994年12月8日(08.12.94)

(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00828
(22) 国際出願日 1994年5月24日(24. 05. 94)

(30) 優先権データ
特願平5/144267 1993年5月24日(24. 05. 93) JP

(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)
日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)〔JP/JP〕
〒100 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者;および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)
中山 昭(NAKAYAMA, Akira)〔JP/JP〕
〒240-01 神奈川県横須賀市芦名二丁目20番24号
Kanagawa, (JP)
永瀬敏夫(NAGASE, Toshio)〔JP/JP〕
〒300-42 茨城県つくば市北条4053-6 Ibaragi, (JP)
芦田 正(ASHIDA, Tadashi)〔JP/JP〕
〒236 神奈川県横浜市神奈川区並木一丁目13-23-103
Kanagawa, (JP)
大西雅彦(OHNISHI, Masahiko)〔JP/JP〕
〒259-12 神奈川県平塚市片岡1246-4 Kanagawa, (JP)
(74) 代理人
弁理士 内田幸男(UCHIDA, Yukio)
〒105 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーポート芝1005
内田特許事務所 Tokyo, (JP)

(81) 指定国
US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : ADHESION STRENGTHENING AGENT FOR EPOXY RESIN AND STRUCTURE BONDING COMPOSITION BASED ON EPOXY RESIN CONTAINING SAID AGENT

(54) 発明の名称 エポキシ樹脂用接着補強剤及び該補強剤を含有するエポキシ樹脂系構造接着性組成物

(57) Abstract

An adhesion strengthening agent for epoxy resins comprising ionically cross-linked resin particles prepared by adding mono- or divalent metal cations to copolymer resin particles composed of a core component and a shell component in a weight ratio of 5/1 to 1/4, wherein the core component comprises a polymer having a glass transition point of -30 °C or below and composed of a diene monomer and optionally a cross-linking monomer, while the shell component comprises a copolymer having a glass transition point of 70 °C or above and composed of 100 parts by weight of a (meth)acrylate monomer and 0.01-20 parts by weight of a C_3-C_8 radical-polymerizable unsaturated carboxylic acid monomer having a free carboxyl group. A composition comprising 100 parts by weight of an epoxy resin, 15-60 parts by weight of the strengthening agent and 3-30 parts by weight of a heat-activable curing agent is useful bonding automobile structural parts.

(57) 要約

（ａ）ガラス転移点が－３０℃以下のジエン系単量体及び所望により含有する架橋性単量体との重合体から成るコア成分と、（ｂ）（イ）（メタ）アクリレート系単量体１００重量部と（ロ）遊離カルボキシル基を有する炭素数３～８のラジカル重合性不飽和カルボン酸単量体0.０１～２０重量部とから得られたガラス転移点が７０℃以上の共重合体から成るシェル成分とから構成され、かつコア成分／シェル成分重量比が５／１～１／４である共重合体樹脂粒子に一価または二価の金属カチオンを付加してイオン架橋させた樹脂粉末粒子からなるエポキシ樹脂用接着補強剤。

エポキシ樹脂１００重量部に上記補強剤１５～６０重量部および熱活性型硬化剤３～３０重量部を配合してなる組成物は自動車の構造接着用として有用である。

情報としての用途のみ
PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴー
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CS チェッコスロヴァキア
CZ チェッコ共和国
DE ドイツ
DK デンマーク
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB イギリス
GE グルジア
GN ギニア
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IE アイルランド
IT イタリー
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
KZ カザフスタン
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドバ
MG マダガスカル
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノルウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア連邦
SD スーダン
SE スウェーデン
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア共和国
SN セネガル
TD チャード
TG トーゴ
TJ タジキスタン
TT トリニダード・トバゴ
UA ウクライナ
US 米国
UZ ウズベキスタン共和国
VN ヴィエトナム

明　　細　　書

エポキシ樹脂用接着補強剤及び該補強剤を含有するエポキシ樹脂系構造接着性組成物

技術分野

本発明は、新規なエポキシ樹脂用接着補強剤及びこの補強剤を含有するエポキシ樹脂系構造接着性組成物に関する。さらに詳しくは、エポキシ樹脂系構造接着性組成物に強靱性と疑似硬化性を付与するためのイオン架橋したアクリル系接着補強剤、およびこのエポキシ樹脂用アクリル系接着補強剤を配合して成る、長期間の貯蔵安定性に優れ、かつ広範な被接着材料に対して有効なエポキシ樹脂系構造接着性組成物に関する。

本発明のエポキシ樹脂系構造接着性組成物は、自動車などの製造時に用いる構造接着剤として有用である。

背景技術

従来、エポキシ樹脂は種々の優れた性質を有することから、例えば接着剤、接着フィルム、母材樹脂、注型用樹脂、粉体成形用樹脂、塗料、電子回路封止剤、各種複合材用基材樹脂などの用途に幅広く用いられている。

しかしながら、このエポキシ樹脂は耐衝撃性が不十分であるという欠点を有し、これまで種々の改良がなされてきた。この耐衝撃性を改良する方法としては、ポリアミド樹脂系をはじめとして、多くの耐衝撃性改良剤をエポキシ樹脂に分散

させることが提案されているが、これらはいずれも疑似硬化が不十分であるという欠点を有している。

ところで、一般に、プラスチックの耐衝撃性改良剤としてガラス転移温度が－３０℃以下のゴム成分を添加すると、外部からの応力を吸収する働きをして耐衝撃強度が大幅に向上することが知られている。しかしながら、このようなゴム成分の多くは液状のエポキシ樹脂をマトリックスとして混合した場合、その分散性が混合条件の影響を受けやすく、かつ得られた組成物は貯蔵性が不安定であって、長期の安定性が要求される接着剤としては実用的でない。

さらに、エポキシ樹脂系接着剤においては、疑似硬化性を有することも重要であり、耐衝撃性改良効果を維持しながら疑似硬化性を付与するためには、エポキシ樹脂に（メタ）アクリレート系重合体から成るコアシェル型改質剤を加えることが有効なことが知られている（特開平２－８０４８３号公報）。

ここでいう疑似硬化性とは、液状やペースト状接着剤が熱硬化する温度より低い加熱温度で、非粘着または粘着状態に固化する性質を指し、このような疑似硬化性は以下に示すような利点を有している。すなわち、自動車工業においては、エポキシ樹脂をベースにした加熱硬化型接着性組成物を金属基材に塗布したのち、折り曲げ、切断、脱脂洗浄、酸処理などの加工を施すことがあるが、この際、接着剤の脱落や飛散、あるいは接着部からはみ出した余剰の接着剤の除去などによる作業環境の悪化や、接着剤の溶出による塗装前処理液の汚

染などを引き起こしやすいという問題が生じる。これに対し、基材に接着剤を塗布したのち、短時間で加熱を行い、疑似硬化物とすることにより、基材からの余剰接着剤の除去が容易となるうえ、塗装前処理液の汚染の問題も解決することができる。

しかしながら、前記のような（メタ）アクリレート系樹脂を利用した疑似硬化性及び耐衝撃性付与剤粒子は、接着性組成物の媒体となるエポキシ樹脂と相溶性が高いために、加熱硬化前の貯蔵中に顕著な粘度上昇を起こし、塗工不能となることが多い。この場合、シェル成分となる（メタ）アクリレート層を架橋処理することにより、貯蔵安定性は改善できるが、本来の目的である耐衝撃性が低下するという背反した結果となる。

また、従来より、イオン架橋したポリマーは、通称アイオノマー（商標名）として、広く知られている。このアイオノマーは、熱可逆的なイオン架橋を利用して、二次元構造のポリマーの欠点である耐熱性、耐溶剤性または高温で耐クリープ性などの機械的特性をイオン架橋構造によって改善するものであり、しかも、通常の共有結合による三次元構造架橋ポリマーと相違して熱可塑性ポリマーとしての加工性をも維持している点に特徴を有している。イオン架橋ポリマーは、この特徴を活用して広い用途が開発されている。

一方、加熱硬化型接着剤の加工技術においては、可塑剤、液状モノマー、液状ポリマー中に耐衝撃性改良剤などの樹脂微粒子を懸濁分散して用いる場合がある。この場合、これら

分散体を加熱前に塗布または賦形した後に、加熱処理によって反応させ、媒体と樹脂微粒子を一体的な物質に硬化させるものであり、成形加工及び塗工の操作、成形品の機械的物性の関係で、分散媒と樹脂微粒子の双方の物質の相溶性パラメーター値が近いことが好ましい。しかしながら、このような相溶性パラメーター値が近いものを用いると、樹脂微粒子を分散体として保存中に、ポリマー粒子が媒体物質により膨潤しやすくなって、分散体全体の粘度が変化し、その貯蔵安定性が悪くなり、加熱前の賦形操作や塗工操作に支障を来すなど、好ましくない事態を招来する。

ところで、自動車の製造に当たっては、車のフレームに所定の搭載部品が組み込まれたのち、ボディの外板が取り付けられる。この外板の取り付けは、一般には、外板とフレームの所要箇所の間を線状で溶接する代わりにスポット溶接が行われ、そしてスポット間の非溶接部を接着剤で接着することにより、簡便化が図られている。また、フレームを無くし、ボディ自身で外力に耐えられるモノコック・ボディ方式によっても多くの自動車が製造されており、この場合は各単位間の接合において上記と同様にスポット間に接着剤が用いられる。

このような構造接着に用いられる接着剤としては、自動車製造用の金属材料である冷間圧延鋼材、熱間圧延鋼材、さらにはアルミニウム板などを大きな接着力で接着することができるものでなければならない。すなわち、上記の金属素材から成る被接着材料の種々のものに対して２０ kgf／２５mm以

上のT字剝離強度を常に発揮するものでなければならない。また、鋼板は一般に防錆のため防錆油が塗布されているので、油滴面に対しても大きな接着力をもつものでなければならない。従来の構造接着剤は、このような種々の被接着材料に対して安定して大きな接着強度を示すものではなかった。

発明の開示

本発明の目的は、上記のような事情のもとで、相溶性パラメーターの近いエポキシ樹脂未硬化媒体にコア／シェル型のジエン／アクリレートまたはメタクリレート系重合体樹脂微粒子を分散した接着性組成物において、該樹脂微粒子が媒体によって膨潤するのを防止して、長期間の貯蔵安定性に優れ、広範な被接着材料に対して高い接着強度を有するエポキシ樹脂系構造接着性組成物を提供することにある。

本発明者らは、コア／シェル型のジエン／アクリレートまたはメタクリレート系共重合体樹脂粒子をイオン架橋化することによって、該粒子のエポキシ樹脂媒体による膨潤現象を防止することができ、このイオン架橋構造の樹脂粒子を配合してなるエポキシ樹脂系接着性組成物は、長期間の貯蔵安定性に優れるとともに、熱硬化物の機械的強度が良好であること、そして広範な構造材料に対して等しく大きな接着強度が得られることを見い出した。本発明は、このような知見に基づいてなされたものである。

本発明は、その一面において、（ａ）ガラス転移点が－30℃以下のジエン系単量体及び所望により含有する架橋性単量体との重合体から成るコア成分と、（ｂ）（イ）アクリレー

トまたはメタクリレート系単量体と（ロ）遊離カルボキシル基を有する、シェル成分１００重量部当り0.０１～２０重量部の炭素数３～８のラジカル重合性不飽和カルボン酸単量体とから得られたガラス転移点が７０℃以上の共重合体から成るシェル成分とから構成され、かつコア成分／シェル成分重量比が５／１～１／４の範囲にある共重合体樹脂粒子に一価または二価の金属カチオンを付加してイオン架橋させた樹脂粉末粒子からなるエポキシ樹脂用補強剤を提供する。

本発明は、他の一面において、（Ａ）上記のイオン架橋共重合体樹脂粉末粒子１５～６０重量部、（Ｂ）エポキシ樹脂１００重量部及び（Ｃ）エポキシ樹脂用熱活性型硬化剤３～３０重量部を含有して成るエポキシ樹脂系構造接着性組成物を提供する。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明のエポキシ樹脂用接着補強剤およびエポキシ系構造接着性組成物を詳細に説明する。

本発明のエポキシ樹脂系構造接着性組成物において、（Ａ）成分として用いられる樹脂粉末粒子は、コア／シェル型のジエン／アクリレートまたはメタクリレート系共重合体樹脂粒子に一価または二価の金属カチオンを付加してイオン架橋させたものである。

該（Ａ）成分の樹脂粉末粒子の製造においては、まず（ａ）コア成分であるガラス転移温度（Ｔｇ）が－３０℃以下のジエン系重合体と架橋性単量体とから成るゴム状のシードポリマーを調製する。Ｔｇが－３０℃以下の重合体を与えるジエ

ン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、1，3－ペンタジエン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンなどの共役ジエン系化合物、1，4－ヘキサジエン、エチリデンノルボルネンなどの非共役ジエン系化合物などが挙げられ、これらは1種または2種以上を組み合わせて使用することができるが、これらの中で、特にブタジエン及びイソプレンが好適である。

また、前記のジエン系単量体に、所望により架橋性単量体を添加して、一層ゴム性状を増してもよい。このための架橋性単量体としては、2個以上の反応性が実質上等しい二重結合を有するもの、例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ヘキサンジオールメタクリレート、オリゴエチレンジアクリレート、オリゴエチレンジメタクリレート、さらにはジビニルベンゼンなどの芳香族ジビニル単量体、トリメリット酸トリアリル、トリアリルイソシアヌレートなどを用いることができる。これらの架橋性単量体は、得られる重合体のＴｇが－３０℃以下となる範囲で単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、また、その使用量は、コア成分の単量体全重量に基づき、通常0.０１～５重量％、好ましくは0.１～２重量％の範囲で選

ばれる。

さらに、前記ジエン系単量体及び架橋性単量体とともに、所望に応じ共重合可能な他の単量体を用いることができる。この所望に応じて用いられる共重合可能な他の単量体としては、例えばスチレン、ビニルトルエン、α－メチルスチレンなどの芳香族ビニル系化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系化合物、さらには、シアン化ビニリデン、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、３－ヒドロキシブチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルフマレート、ヒドロキシブチルビニルエーテル、モノブチルマレエート、グリシジルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレートなどが挙げられる。これらは１種用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよく、その使用量は、得られる重合体のＴｇが－３０℃以下となる範囲で選ぶ必要があるが、通常単量体全重量に基づき５０重量％以下の範囲で選ばれる。また必要によりｔ－ドデシルメルカプタン等の分子量調節剤を添加してもよい。

コア成分であるジエン系重合体粒子の粒径は0.１～５μｍであることが望ましい。粒径が0.１μｍより小さいと、シェル層で被覆されても粒径が小さいためエポキシ樹脂中で経時膨潤されやすく、接着性組成物の粘度が著しく増大しやすい。また、粒径が５μｍより大きいと球形で安定なラテックスとして製造し難いので、シェル層の被覆重合を行うと不規則形状で沈降性の樹脂粒子になるので、接着性組成物は粘度が不

安定になり均一性に劣る。

次に、上記のようにして得られたジエン系重合体粒子をコアとし、（イ）（メタ）アクリレート系単量体と（ロ）遊離カルボキシル基を有する炭素数３～８のラジカル重合性不飽和カルボン酸単量体とをグラフト共重合させて、（ｂ）ガラス転移温度が７０℃以上の共重合体から成るシェルを形成させる第２段目の乳化重合を行う。この際用いられる（イ）原料成分の（メタ）アグリレート系単量体としては、例えば、メチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ｔ－ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどのアルキル基の炭素数が１～６のアルキルメタクリレートが挙げられ、これらは１種用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよいが、これらの中で特にメチルメタクリレートが好適である。

また、（ロ）原料成分として用いられるカルボキシル基を有する炭素数３～８のラジカル重合性不飽和カルボン酸単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸などの不飽和モノカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロロマレイン酸などの不飽和ジカルボン酸やその無水物、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチルなどの不飽和ジカルボン酸のモノエステルやその誘導体などが挙げられる。

これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよいが、これらの中で特にアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸及びイタコン酸が好適である。

グラフト共重合によるシェル成分の形成に際して、所望により（ハ）原料成分として架橋性単量体を添加してもよい。この架橋性単量体としては、前記コアを形成するジエン系重合体の説明において例示したものの中から1種または2種以上を選び用いることができる。この架橋性単量体の使用量は、シェル成分の単量体全重量に基づき、通常0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%の範囲で選ばれる。

さらに、所望に応じ、前記（イ）、（ロ）の原料成分と共に、共重合可能な他の単量体を用いることができる。この所望に応じて用いられる共重合可能な他の単量体としては、前記コアを形成するジエン系重合体の説明において例示したものの中から1種または2種以上を用いることができる。その使用量は単量体全重量に基づき、通常50重量%以下の範囲で選ばれる。

このようにして得られた樹脂粒子は、少なくともシェル部にはカルボキシル基を含有する共重合体が存在し、該共重合体はカルボキシル基を含む単量体単位が共重合体1分子当たり、平均して1個以上結合し、かつ該共重合体100重量部当たり0.01～20重量部、好ましくは0.05～10重量部、さらに好ましくは0.1～5重量部の割合でカルボキシル基を有する単量体単位を含有するものが望ましい。この単量体単位の含有量が0.01重量部未満ではイオン架橋による粒子表

面の改質効果がほとんど発揮されないし、２０重量部を超えるとその量の割には粒子表面の改質効果の向上は認められず、むしろ基体樹脂本来の機械的特性が低下し、好ましくない。

該樹脂粒子においては、シェル部全体をカルボキシル基を有する共重合体で構成することができるし、シェル部の最外層のみをカルボキシル基を有する共重合体にすることもできる。シェル部の最外層のみをカルボキシル基を含む共重合体にする方法としては、カルボキシル基含有単量体を、全重合反応の後期に連続的あるいは断続的に添加する方法と、シェル部の成分として（メタ）アクリレート系単量体で重合を完了して生成した重合体微粒子を重合後にアルカリ等でけん化させる方法等がある。この方法によって、カルボキシル基を有する単量体単位の樹脂粒子全体に占める割合を減少させて、本来の樹脂物性を維持することができる。

また、シェル部のみにカルボキシル基を有する共重合体が存在する樹脂粒子を製造する場合は、例えば、まず、カルボキシル基を有する単量体を除いて、所要の単量体成分のみを乳化重合してコア部となる重合体微粒子のラテックスを製造したのち、このラテックスにカルボキシル基を有する単量体を含む所要の単量体成分を添加して重合を続行し、該コア部重合体微粒子の表面に、カルボキシル基を有する共重合体から成るシェル部を形成させる、いわゆるコア／シェル乳化重合法を用いることができる。

前記シェルを形成する（メタ）アクリレート系共重合体のガラス転移温度は７０℃以上であることが必要である。ガラ

ス転移温度が７０℃未満ではエポキシ樹脂と混合して接着性組成物とした場合、貯蔵安定性が不十分であり、重合体は加熱融着性が高く、噴霧乾燥を行う際にノズルの詰まりなどを引き起こす原因にもなる。

このような多段乳化重合により得られたコア／シェル型重合体を含むラテックスは、通常直接噴霧乾燥することにより、エポキシ樹脂への分散性に優れたコア／シェル型粉末状重合体とされる。このコア／シェル型粉末状重合体は、前記のように少なくとも２段階の多段シード乳化重合法により得ることができるが、場合によっては１段目で作成したシードラテックスを部分凝集させたのち、その上にグラフト重合することにより作成してもよいし、さらには、乳化重合後に塩折法や凍結法によりラテックス粒子を凝固分離し、脱水して調製したウェットケーキを流動床などで乾燥して、凝集粒子状として得ることもできる。

このようにして得られたコア／シェル型樹脂粒子のシェル部の重量は、（イ）成分のジエン系単量体、（ロ）成分のカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体、所望に応じて用いられる（ハ）成分の架橋性単量体及び他の共重合可能な単量体とをグラフト共重合させて得られる共重合体の重量でもって表され、本発明においてはコア成分／シェル成分の重量比は５／１～１／４の範囲にあることが必要である。該重量比が前記範囲を逸脱すると本発明の目的が十分に達せられない。

次に、前記コア／シェル型樹脂粒子に一価または二価の金

属カチオンを付加してイオン架橋させる。この一価または二価の金属カチオンとしては、例えばカリウム、ナトリウム、リチウム、セシウムなどの一価の金属イオン、カルシウム、亜鉛、スズ、クロム、鉛などの二価の金属イオン、特に周期律表Ⅰ～Ⅲ族に属する金属の一価または二価のイオンが好ましい。また、該カチオンの供給体としては、前記一価または二価の金属イオンの酸化物、水酸化物、リン酸塩、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、亜硝酸塩、亜硫酸塩、さらにはオクチル酸、ステアリン酸、オレイン酸、カプリン酸、ギ酸、コハク酸、エルシン酸、リノレン酸、パルチミチン酸、プロピオン酸、酢酸、アジピン酸、酪酸、ナフテン酸、チオカルボン酸などの有機酸の塩、アセチルアセトン塩、エトキシドやメトキシドなどのアルコラートなどが挙げられる。酸塩の場合は、酸の解離定数ｐＫａが４以上のものが望ましい。またこれらのカチオン供給体の中で、特に一価の金属の水酸化物及びカルボン酸塩がイオン架橋の反応効率や加熱成形品の機械的強度の点から有効である。

前記一価及び二価のカチオン供給体は、三価以上のカチオン供給体のように、イオン架橋反応を行うに当って、比較的長い時間の加熱などを必要とせず、溶液中においては、室温で数分以内でイオン架橋反応が可能であるという特徴を有している。

水系重合液中でカルボキシル含有単量体を共重合させた場合は、その親水性によって微粒子表層に、カルボキシル基の大部分が集積されているので、水層にカチオン供給体を添加

する場合は、イオン間の反応であるために、水層中に解離したカチオンと解離性の高いカルボキシル基との遭遇の確率は極めて高く、短時間でイオン架橋反応が完了する。

本発明におけるイオン架橋反応は、シェル部の表面で起こるので、コア部を構成する樹脂がカルボキシル基含有単量体との共重合体である必要はないが、カルボキシル基を有する共重合体であってもよい。

また、該樹脂粒子のイオン性架橋速度の温度依存性が少なく、０～５０℃の温度範囲では、イオン架橋した後の金属イオンの共重合体中の存在量は不変であり、イオン架橋反応においては特に温度管理は不要で、一定のイオン架橋を容易に得ることができる。

上記イオン性架橋物はカルボキシル基の一部ないし全量がイオン化して、カルボキシルアニオンとなり、一価または二価の金属イオンをカウンターカチオンとしてイオン結合を形成するために、イオン架橋率は添加するカチオン供給体の量によって容易に調節することができる。上述のイオン性架橋反応は一般的に定量的に進行するが、理論量よりも過剰量のカチオン供給体を使用することができる。このイオン性架橋の存在は赤外吸収スペクトルによるカルボキシレート基の吸収の測定や金属イオンの定量や溶剤に対する膨潤度を測定することにより容易に分析可能である。イオン架橋の解離性については示差熱分析で、密度については膨潤度の測定によりそれぞれ確認することが可能である。

本発明で用いるイオン性架橋物を効率的に得るためには、

所望の架橋度に応じて、共重合体中に含有するカルボキシル基当たりのカチオン供給体の金属原子のモル比を適当に選択する必要があり、カチオン供給体の添加量は共重合体中のカルボキシル基量に対して0.1～3モル倍が好適範囲で、このモル比では該イオン性架橋物は特に機械的特性が優れたものとなる。上記モル比が0.1モル倍未満の場合は貯蔵安定性改良のための表面改質効果が顕著に劣り、3モル倍を超えた場合は得られた樹脂の吸湿性が高く、機械的特性が低下する傾向がみられ好ましくない。また、上記のように、イオン性架橋物の構造にしても、前述の疑似硬化性を低下させることはない。

上記イオン性架橋物を得る方法としては、例えば、①共重合体を適当な溶媒に溶かして、このポリマー溶液中にカチオン供給体またはその溶液を添加してイオン性架橋反応を起こさせる方法、②重合工程後のラテックスにカチオン供給体またはその溶液を添加する方法、③未反応エポキシ樹脂に共重合体の粉体を添加して接着剤を混合調製する過程でカチオン供給体を添加する方法がある。これらのいずれの方法も本発明のイオン性架橋物を得る方法として利用可能であるが、特に取扱性と分散効率上からは②のラテックス添加方法が簡便であり有用である。

このようにして得られた（A）成分のイオン性架橋物は、硫黄架橋やパーオキサイド架橋などの共有結合の架橋構造と異なり、熱可逆的に架橋構造の形成が変化するため、イオン架橋によって改質された樹脂粒子の表面は、室温では架橋さ

れた構造の性質を示し、一方、加熱硬化の成形条件下では架橋が解離した構造の性質を示し、その結果本発明組成物は貯蔵安定性と成形物の機械的強度とを兼ね備えた特徴を有している。

すなわち、本発明においては、架橋剤としてのカチオンが、樹脂粒子のシェル部を構成する共重合体の側鎖として存在するカルボキシル基間にイオン性架橋を形成させ、このように該樹脂粒子のシェル部に形成された三次元ポリマー構造によって、エポキシ樹脂媒体による室温での膨潤性が低下され、基体となるポリマーと分散媒との加熱硬化物本来の物性が損なわれることなく、該構造接着性組成物の貯蔵安定性が改善される。

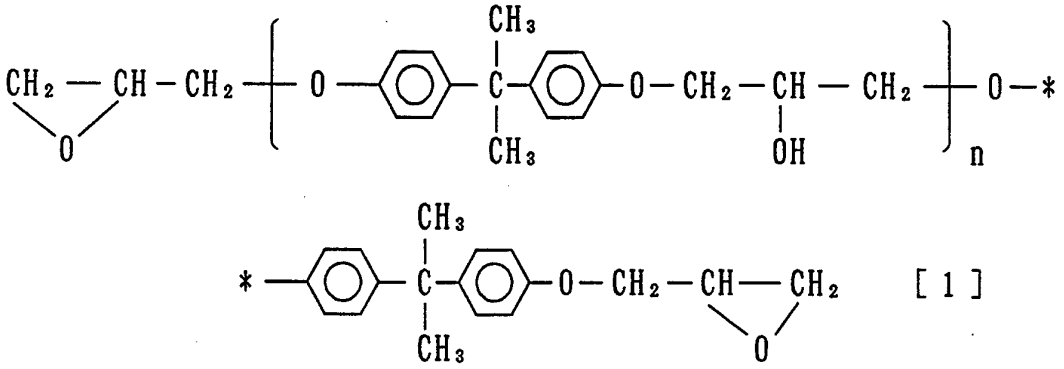
また、膨潤性を低下させるためには、該樹脂粒子の少なくともシェル部のポリマーにイオン架橋構造を設ければよいが、所望により成形品の物性に応じて該樹脂粒子のコア部にもイオン架橋構造を設けることができる。

本発明の構造接着性組成物において、（A）成分として用いられるコア／シェル型樹脂粒子は、例えば乳化重合法、微細懸濁重合法及び懸濁重合法によって製造することができる。また、0.1～5μm程度の大きさの微粒子表面の改質を効果的にグラフト重合によって行うには、主に乳化重合法または微細懸濁重合法により得た粒子を凝集させたものに、前記したように、カルボキシル基含有単量体を含む所要の単量体を共重合させてシェル部にカルボキシル基を含有させ、イオン架橋するのが有効である。カルボキシル基含有単量体は、基

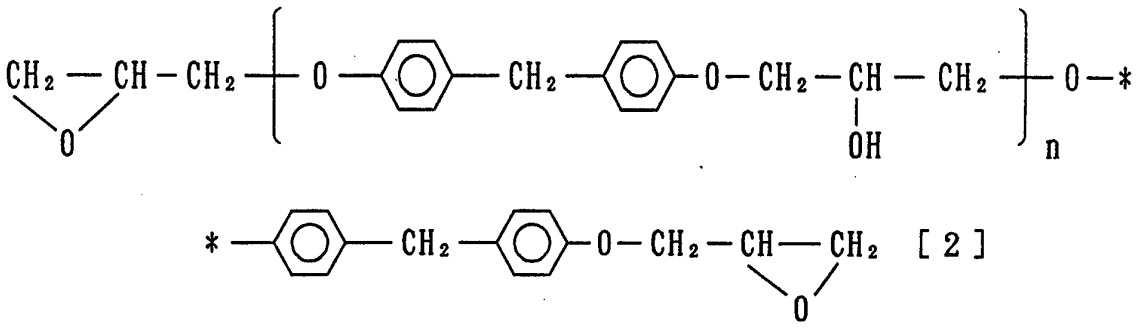
体となるポリマーの単量体と同時に反応器に仕込んで重合する場合と、基体の単量体の反応後期に追添加する場合と、基体の単量体の反応中に分割して添加する場合とがあり、これらは使用する単量体の組合せによって、それぞれ特有の反応性比に従い適宜好適な方法を採用することができる。

本発明の構造接着性組成物における（Ａ）成分の樹脂粉末粒子の量は（Ｂ）成分のエポキシ樹脂１００重量部当り１５～６０重量部、好ましくは３０～４５重量部である。１５重量部未満では接着強度の増大効果が現われず、６０重量部を超えると構造接着性組成物の粘度が高くなって取扱いが困難となる。

本発明の構造接着性組成物において、（Ｂ）成分として用いられるエポキシ樹脂は常温で 2,000～100,000cpsの粘度を有する液状のものである。ビスフェノールＡまたはビスフェノールＦから誘導されるエポキシ樹脂が好適でその例としては、一般式



[1]



[2]

で表されるものを挙げることができる。この一般式［１］及び［２］におけるｎは０以上の数であるが、平均値として１未満のものが常温において液状であり好適である。また、ビスフェノールＡにエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドをそれぞれ２～２０モル付加した化合物から誘導されるエポキシ樹脂も使用することができる。

本発明の構造接着性組成物において、（Ｃ）成分として用いられるエポキシ樹脂用熱活性型硬化剤としては、例えばジシアンジアミド、４，４′－ジアミノジフェニルスルホン、２－ｎ－ヘプタデシルイミダゾールのようなイミダゾール誘導体、イソフタル酸ジヒドラジド、Ｎ，Ｎ－ジアルキル尿素誘導体、Ｎ，Ｎ－ジアルキルチオ尿素誘導体、テトラヒドロ無水フタル酸のような酸無水物、イソホロンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、Ｎ－アミノエチルピペラジン、メラミン、グアナミン、三フッ化ホウ素錯化合物、トリスジメチルアミノメチルフェノールなどが挙げられ、これらは１種用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよいが、これらの中で、特にジシアンジアミドが好適である。

この（Ｃ）成分の熱活性型硬化剤の配合量は、特に限定されるものではないが、通常（Ｂ）成分のエポキシ樹脂１００

重量部に対して３～30重量部、好ましくは５～２０重量部である。この量が、３重量部未満では硬化不良を起こして、各接着強度を著しく低減させる原因となり、３０重量部を越えると成形時の過剰な発熱反応に伴い部分的な分解や熱劣化を起こし、各接着強度の顕著な低下や変色を呈する結果となる。

本発明の構造接着性組成物において、接着強度を向上させるためには分子量１８０～４６０の脂肪族及び／または芳香族系リン酸トリエステルを添加すると効果的である。例えば、トリクレジルフォズフェート、トリ－２－エチルヘキシルフォスフェート、トリブチルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリキシリルフォスフェート、クレジルジフェニルフォスフェート、トリブトキシエチルフォスフェート、トリエチルフォスフェート、ジフェニル－２－メタクリロイロキシエチルフォスフェート、オクチルジフェニルフォスフェート、ジオクチル－２－メタクリロイロキシエチルフォスフェート、トリスジクロロプロピルフォスフェート、トリスジクロロエチルフォスフェートなどが挙げられるが、これらの中で特にトリクレジルフォスフェートが好適である。

これらのリン酸トリエステルは１種用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよく、その添加量は、（Ｂ）成分のエポキシ樹脂１００重量部に対して、通常１～３０重量部、好ましくは５～２０重量部の範囲で選ぶと効果的である。

本発明のエポキシ樹脂系接着性組成物は、（Ｂ）成分のエポキシ樹脂に（Ａ）成分のイオン架橋化樹脂粉末粒子、及び（Ｃ）成分の熱活性型硬化剤、さらに所望に応じて用いられ

るリン酸トリエステル、その他の添加成分を配合し、均質に混合することにより調製することができる。

該接着性組成物に所望に応じて配合される添加成分としては、上記のリン酸トリエステルの他に、例えば可塑剤、希釈剤、安定剤、乳化剤、充填剤、強化剤、着色剤、発泡剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、滑剤などが挙げられる。

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、構造接着性組成物の物性は次に示す方法により評価した。

（１）Ｔ字剥離強度及び剪断強度

ＪＩＳ　Ｋ　６８５０に準じ、0.8×25×20cmのテストピースを用いて実施した。

（２）粘度貯蔵安定性

４０℃で７日間放置後、ブルックフィールドＨ型粘度計で測定した。７日後の粘度を初期粘度で除した値について、下記の３段階判定基準に従って評価した。

Ａ：該値が1.5未満のもの

Ｂ：該値が1.5～5.0のもの

Ｃ：該値が5.0を超えるもの

（３）疑似硬化性

１１０℃で５分間加熱してゲル化させ、剥離除去性を求め、次の３段階判定基準に従って評価した。

Ａ：ゲル化した接着性組成物が容易に剥離できたもの

Ｂ：ゲル化した接着性組成物の強度が弱く、除去段階でちぎれたもの

C：１１０℃、５分間の加熱で疑似硬化しないもの

実施例１～９及び比較例１～８

第１表の補強剤樹脂粒子の欄のコア部に示す単量体を表示の重量部、水１５０重量部、炭素数１２～１８のソジウムアルキルサルフェート1.0重量部及び過硫酸カリウム0.1重量部と共に重合反応器に仕込み、７０℃にて乳化重合を行った。重合転化率９８％以上で一旦冷却して反応を止め、次いで第１表のシェル部に示す単量体のうちメチルメタクリレート（ただし比較例７ではｎ－ブチルメタクリレート）を表示部数添加して再度７０℃にて重合を続けた。前記メチルメタクリレート（ただし比較例７ではｎ－ブチルメタクリレート）の５０％が重合した時点で表示の不飽和カルボン酸単量体を３時間かけて連続添加して（ただし比較例１及び２では添加しない）反応させ、全重合転化率９６％以上にて冷却して重合反応を終了した。

比較例５以外のコア／シェル構造の共重合体粒子のラテックスに表示のカチオンを１％の水溶液にして室温にて添加し、３０分間撹拌した。乾燥は入口温度１５０℃、出口温度５５℃の条件にて噴霧乾燥した。

このようにして得られた補強剤樹脂粒子と液状エポキシ樹脂とトリクレジルホスフェート、ジシアンジアミド及び実施例7､8 の場合は表示充填剤を第１表に示す割合でプラネタリーミキサーを用いて室温で混合し、接着性組成物を調製した。

この接着性組成物について、各物性を測定し結果を第１表に示した。

第１表（１）

項目			実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５	実施例６
補強剤樹脂粒子	コア部	ブタジエン	３９	－	３９	３９	３９	３９
		イソプレン	－	３９	－	－	－	－
		エチルアクリレート	－	－	－	－	－	－
		ジビニルベンゼン	０．７	０．７	０．７	０．７	０．７	０．７
		ｔ－ドデシルメルカプタン	０．３	０．３	０．３	０．３	０．３	０．３
	シェル部	メチルメタクリレート	５８	５８	５９	５８	５８	５８
		ｎ－ブチルメタクリレート	－	－	－	－	－	－
		メタクリル酸	２	２	－	２	２	２
		イタコン酸	－	－	１	－	－	－
	カチオン	水酸化カリウム	１．０	１．０	１．０	－	１．０	１．０
		酢酸亜鉛	－	－	－	１．０	－	－
エポキシ	ビスフェノールA型		２００	２００	２００	２００	１２０	１２０
	ビスフェノールF型		－	－	－	－	８０	－
	EO付加ビスフェノールA型[1]		－	－	－	－	－	８０
添加剤	可塑剤	TCP[2]	２０	２０	２０	２０	２０	２０
	硬化剤	ジシアンジアミド	１６	１６	１６	１６	１６	１６
	充填剤	炭酸カルシウム[3]	－	－	－	－	－	－
		シリカ[4]	－	－	－	－	－	－
平均一次粒子径（μm）			０．１	０．１	０．１	０．１	０．１	０．１
粘度	初期粘度（poise）		５７０	５６８	６７０	６２０	４１０	４４０
	粘度貯蔵安定性		A	A	A	A	B	B
物性	剥離強度（kgf/25mm）		２２．５	２２．０	２２．６	２１．０	２４．０	２４．２
	剪断強度(kgf/cm^2)		３１０	３０５	３１０	３１０	２５０	２８０
	疑似硬化性		A	A	A	A	A	A

第1表（2）

項目			実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3
補強剤樹脂粒子	コア部	ブタジエン	39	39	59	39	−	75
		イソプレン	−	−	−	−	39	−
		エチルアクリレート	−	−	−	−	−	−
		ジビニルベンゼン	0．7	0．7	0．7	0．7	0．7	0．7
		t−ドデシルメルカプタン	0．3	0．3	0．3	0．3	0．3	0．3
	シェル部	メチルメタクリレート	58	58	38．5	60	60	23．5
		n−ブチルメタクリレート	−	−	−	−	−	−
		メタクリル酸	2	2	1．5	−	−	0．5
		イタコン酸	−	−	−	−	−	−
	カチオン	水酸化カリウム	1．0	1．0	0．8	1．0	1．0	0．5
		酢酸亜鉛	−	−	−	−	−	−
エポキシ	ビスフェノールA型		200	200	200	200	200	200
	ビスフェノールF型		−	−	−	−	−	−
	EO付加ビスフェノールA型[1]		−	−	−	−	−	−
添加剤	可塑剤	TCP[2]	20	20	20	20	20	20
	硬化剤	ジシアンジアミド	16	16	16	16	16	16
	充填剤	炭酸カルシウム[3]	50	−	−	−	−	−
		シリカ[4]	−	50	−	−	−	−
平均一次粒子径（μm）			0．1	0．1	0．1	0．1	0．1	0．1
粘度	初期粘度（poise）		630	1220	920	980	980	1620
	粘度貯蔵安定性		A	A	B	C	C	ゲル化
物性	剥離強度（kgf/25mm）		22．0	21．0	23．0	23．5	23．0	15．0
	剪断強度（kgf/cm²）		310	310	290	290	290	205
	疑似硬化性		A	A	A	A	A	C

第1表（3）

項目			比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
補強剤樹脂粒子	コア部	ブタジエン	15	39	39	39	−
		イソプレン	−	−	−	−	−
		エチルアクリレート	−	−	−	−	39
		ジビニルベンゼン	0．7	0．7	0．7	0．7	0．7
		t−ドデシルメルカプタン	0．3	0．3	0．3	0．3	0．3
	シェル部	メチルメタクリレート	82	58	58	−	58
		n−ブチルメタクリレート	−	−	−	58	−
		メタクリル酸	2	2	2	2	2
		イタコン酸	−	−	−	−	−
	カチオン	水酸化カリウム	1．0	−	1．0	1．0	1．0
		酢酸亜鉛	−	−	−	−	−
エポキシ	ビスフェノールA型		200	200	200	200	200
	ビスフェノールF型		−	−	−	−	−
	EO付加ビスフェノールA型[1]		−	−	−	−	−
添加剤	可塑剤	TCP[2]	20	20	−	20	20
	硬化剤	ジシアンジアミド	16	16	16	16	16
	充填剤	炭酸カルシウム[3]	−	−	−	−	−
		シリカ[4]	−	−	−	−	−
平均一次粒子径（μm）			0．1	0．1	0．1	0．1	0．1
粘度	初期粘度（poise）		490	580	902	13200	420
	粘度貯蔵安定性		A	C	A	不測[5]	A
物性	剥離強度（kgf/25mm）		5．5	23．0	12．0	3．2	15．0
	剪断強度(kgf/cm²)		250	320	260	110	320
	疑似硬化性		A	A	A	C	A

注

1）エチレンオキサイドを3モルづつビスフェノールAの両水酸基に付加した化合物とエピクロルヒドリンをモル比2：1の割合で反応させたエポキシ樹脂

2）トリクレジルホスフェート

3）粒径0.1ミクロンのもの

4）粒径0.1ミクロンのもの

5）ゲル状に固化していて粘度貯蔵安定性が悪いことが明白なため、7日後の粘度は測定しなかった。

産業上の利用可能性

本発明の補強剤により補強されたエポキシ樹脂系構造接着性組成物は、長期の貯蔵安定性に優れ、かつ広範な被接着材料に対して高い接着強度を有する。従って、この構造接着性組成物は自動車の構造接着用として有用であって、広範な被接着材料、例えば冷間圧延鋼材、熱間圧延鋼、板、冷間圧延ステンレス、アルミニウム板などの接着に好適に用いられる。

請求の範囲

1．（a）ガラス転移点が－30℃以下のジエン系単量体及び所望により含有する架橋性単量体との重合体から成るコア成分と、（b）（イ）アクリレートまたはメタクリレート系単量体と（ロ）遊離カルボキシル基を有する、シェル成分100重量部当り0.01～20重量部の炭素数3～8のラジカル重合性不飽和カルボン酸単量体とから得られたガラス転移点が70℃以上の共重合体から成るシェル成分とから構成され、かつコア成分／シェル成分重量比が5／1～1／4の範囲にある共重合体樹脂粒子に一価または二価の金属カチオンを付加してイオン架橋させた樹脂粉末粒子からなるエポキシ樹脂用接着補強剤。

2．ジエン系単量体が、ブタジエン、イソプレン、1，3－ペンタジエン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンからなる共役ジエン系化合物、及び1，4－ヘキサジエン、エチリデンノルボルネンからなる非共役ジエン系化合物の中から選ばれる請求の範囲第1項記載のエポキシ樹脂用接着補強剤。

3．（イ）アクリレート及びメタクリレート系単量体が、それぞれ、炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルアクリレート及び炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルメタクリレートである請求の範囲第1項または第2項記載のエポキシ樹脂用接着補強剤。

4．（ロ）遊離カルボキシル基を有する炭素数3～8のラジカル重合性不飽和カルボン酸単量体が不飽和モノカルボン酸、

不飽和ジカルボン酸、不飽和ジカルボン酸の無水物、不飽和ジカルボン酸のモノエステル及びその誘導体の中から選ばれる請求の範囲第１項～第３項のいずれかに記載のエポキシ樹脂用接着補強剤。

５．コア成分の粒径が0.１～５μｍである請求の範囲第１項～第４項のいずれかに記載のエポキシ樹脂用接着補強剤。

６．（Ａ）（ａ）ガラス転移点が－３０℃以下のジエン系単量体及び所望により含有する架橋性単量体との重合体から成るコア成分と、（ｂ）（イ）アクリレートまたはメタクリレート系単量体と（ロ）遊離カルボキシル基を有する炭素数３～８のラジカル重合性不飽和カルボン酸単量体とから得られたガラス転移点が７０℃以上の共重合体から成るシェル成分とから構成され、かつコア成分／シェル成分重量比が５／１～１／４の範囲にある共重合体樹脂粒子に一価または二価の金属カチオンを付加してイオン架橋させた樹脂粉末粒子１５～６０重量部、（Ｂ）エポキシ樹脂１００重量部、および（Ｃ）エポキシ樹脂用熱活性型硬化剤３～３０重量部を含有して成るエポキシ樹脂系構造接着性組成物。

７．ジエン系単量体が、ブタジエン、イソプレン、１，３－ペンタジエン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンからなる共役ジエン系化合物、及び１，４－ヘキサジエン、エチリデンノルボルネンからなる非共役ジエン系化合物の中から選ばれる請求の範囲第６項記載のエポキシ樹脂系構造接着性組成物。

８．（イ）アクリレート及びメタクリレート系単量体が、そ

れぞれ、炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルアクリレート及び炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルメタクリレートである請求の範囲第６項または第７項記載のエポキシ樹脂系構造接着性組成物。

９．（ロ）遊離カルボキシル基を有する炭素数３～８のラジカル重合性不飽和カルボン酸単量体が不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸、不飽和ジカルボン酸の無水物、不飽和ジカルボン酸のモノエステル及びその誘導体の中から選ばれる請求の範囲第６項～第８項のいずれかに記載のエポキシ樹脂系構造接着性組成物。

１０．（Ｂ）エポキシ樹脂がビスフェノールＡまたはビスフェノールＦから誘導されたものである請求の範囲第６頁～第９頁のいずれかに記載のエポキシ樹脂系構造接着性組成物。

１１．（Ｃ）エポキシ樹脂用熱活性型硬化剤がジシアンジアミドである請求の範囲第６項～第１０項のいずれかに記載のエポキシ樹脂系構造接着性組成物。

１２．更に（Ｄ）分子量１８０～４６０の脂肪族及び／または芳香族系リン酸トリエステル１～３０重量部を含有する請求の範囲第６項～第１１項のいずれかに記載のエポキシ樹脂系構造接着性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP94/00828

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl^5 C09J163/00, C09J123/26

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl^5 C09J163/00-10, C09J123/26-36, C08L63/00-10, C08L23/26-36, C08L51/04, C08F8/42

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

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

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 2-233747 (Toyota Motor Corp.), September 17, 1990 (17. 09. 90), Claim, (Family: none)	1-12
A	JP, A, 2-80483 (Nissan Motor Co., Ltd.), March 20, 1990 (20. 03. 90), Claim, (Family: none)	1-12
A	JP, A, 2-138354 (Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.), May 28, 1990 (28. 05. 90), Claim, (Family: none)	1-12
A	JP, A, 3-255146 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), November 14, 1991 (14. 11. 91), Claim, (Family: none)	1-12
A	JP, A, 4-339849 (Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.), November 26, 1992 (26. 11. 92), Claim, (Family: none)	1-12

☐ 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 document 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
August 3, 1994 (03. 08. 94)	August 23, 1994 (23. 08. 94)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 94/00828

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl[5] C09J163/00, C09J123/26

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[5] C09J163/00-10, C09J123/26-36, C08L63/00-10, C08L23/26-36, C08L51/04, C08F8/42

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

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）

WPI/L

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	関連する請求の範囲の番号
A	JP, A, 2-233747（トヨタ自動車株式会社）, 17. 9月. 1990（17. 09. 90）, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-12
A	JP, A, 2-80483（日産自動車株式会社）, 20. 3月. 1990（20. 03. 90）, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-12
A	JP, A, 2-138354（三井・デュポンポリケミカル株式	1-12

☑ 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」先行文献ではあるが、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
03. 08. 94

国際調査報告の発送日
23.08.94

名称及びあて先
日本国特許庁（ISA/JP）
郵便番号100
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）
冨士良宏 印
4J 8830

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

様式PCT/ISA/210（第2ページ）（1992年7月）

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	関連する請求の範囲の番号
	会社）， 28．5月．1990（28．05．90）， 特許請求の範囲（ファミリーなし）	
A	JP，A，3－255146（旭化成工業株式会社）， 14．11月．1991（14．11．91）， 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1－12
A	JP，A，4－339849（三井・デュポンポリケミカル株式会社）， 26．11月．1992（26．11．92）， 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1－12