

(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
2019年10月3日(03.10.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/188641 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 163/00 (2006.01) *C09J 167/00* (2006.01)
C09J 7/35 (2018.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/011646

(22) 国際出願日: 2019年3月20日(20.03.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2018-069110 2018年3月30日(30.03.2018) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: ▲ 高 ▼ 木 誠 司 (TAKAGI Seiji);
〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 畠山 卓也(HATAKEYAMA Takuya); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 木田 友樹(KIDA Yuki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 西藤 征彦, 外(SAITOH Yukihiko et al.);
〒5300054 大阪府大阪市北区南森町2丁目2番7号 シティ・コーポ南森町802 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION, ADHESIVE SHEET, AND ADHESIVE LAYER

(54) 発明の名称: 接着剤組成物、接着シートおよび接着剤層

(57) Abstract: Provided is an adhesive composition that favorably adheres to members of different materials, such as metals and plastics (and, in particular, non-polar plastics such as polypropylene) and the like, and that has excellent shear adhesive force and demonstrates high adhesive force even under vibration. The adhesive composition contains an epoxy resin and a polyester resin that has a number average molecular weight of at least 5,000 but less than 30,000. The glass transition temperature of the polyester resin is 0 °C – 40 °C. The polymer blend ratio (epoxy resin/polyester resin) of epoxy resin to polyester resin is 90/10–25/75.

(57) 要約: 金属とプラスチック(特にポリプロピレンといった非極性のプラスチック)等との異種の部材に対して良好な接着性を有するとともに、振動に対しても高い接着力を発現するせん断接着性に優れた接着剤組成物として、エポキシ系樹脂および数平均分子量が5,000以上、30,000未満のポリエステル系樹脂を含有する接着剤組成物であって、上記ポリエステル系樹脂のガラス転移温度が0~40℃であり、上記エポキシ系樹脂の上記ポリエステル系樹脂に対する重合配合比(エポキシ系樹脂/ポリエステル系樹脂)が90/10~25/75である接着剤組成物を提供する。



WO 2019/188641 A1

明 細 書

発明の名称： 接着剤組成物、接着シートおよび接着剤層

技術分野

[0001] 本発明は、接着剤組成物、接着シートおよび接着剤層に関し、さらに詳しくは、異種部材との接着性に優れ、せん断接着力の高い接着剤組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、自動車をはじめとする輸送用機器は軽量化を目的に、従来、金属素材が用いられていた部材を、CFRPやFRP等の強化繊維樹脂からなる部材に置き換えられるようになってきている。

従来、金属素材同士の接合であれば、溶接やボルト止めが用いられている。また、樹脂同士の接合であれば、エポキシ樹脂等の硬化性樹脂を含む接着剤や接着シートが用いられている。一方、強度の制約等により金属部材と樹脂部材とを硬化性樹脂を用いて接合が必要な場合もある。このような金属部材と樹脂部材という、異種の素材からなる部材を接着させるには、従来のエポキシ樹脂では強力な接着強度を得ることができなかった。

[0003] 上記異種の素材からなる部材を接着する為のフィルム状接着剤として、剥離フィルムの上に、結晶性ポリエステル樹脂またはポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、潜在性エポキシ硬化剤、硬化促進剤を含有した接着剤層を設けたフィルム状接着剤が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平7-238365号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記特許文献1のものは、電波シールド用として金属箔とポリエチレンテレフタレートフィルムの接着を想定している。そのため、電

子機器等のそれほど高い振動が想定されない用途への使用に関しては問題ないが、高い振動下に晒される車等の輸送用機器に用いた場合、通常の剥離強度だけでは不十分であり、せん断接着強度が不足すると、振動による剥がれが生じることがあった。

[0006] 本発明ではこのような背景下において、金属部材と樹脂部材といった異種の素材からなる部材の接着において、高振動下での使用であっても、優れた接着性を発現する高いせん断接着強度を有する接着剤組成物、接着シートおよび接着剤層を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] しかるに、本発明者は、エポキシ系樹脂と特定範囲の数平均分子量および、特定範囲のガラス転移温度を有するポリエステル系樹脂を用い、かつ、上記エポキシ系樹脂と上記ポリエステル系樹脂との重量配合比を所定の範囲とする接着剤組成物が、異種の素材からなる部材の接着性が良好であり、かつ高いせん断接着力を有することを見出した。

[0008] すなわち、本発明は、エポキシ系樹脂と数平均分子量が5,000以上、30,000未満のポリエステル系樹脂を含有する接着剤組成物であって、上記ポリエステル系樹脂のガラス転移温度が0～40℃であり、上記エポキシ系樹脂の上記ポリエステル系樹脂に対する重量配合比（エポキシ系樹脂／ポリエステル系樹脂）が90／10～25／75である接着剤組成物を第1の要旨とする。また、本発明は、上記接着剤組成物を含有する接着シートを第2の要旨とし、上記接着剤組成物が硬化剤により硬化してなる接着剤層を第3の要旨とする。

発明の効果

[0009] 本発明はエポキシ系樹脂と数平均分子量が5,000以上、30,000未満のポリエステル系樹脂を含有する接着剤組成物であって、上記ポリエステル系樹脂のガラス転移温度が0～40℃であり、上記エポキシ系樹脂の上記ポリエステル系樹脂に対する重量配合比（エポキシ系樹脂／ポリエステル系樹脂）が90／10～25／75である。そのため、本発明の接着剤組成

物を接着剤とした場合に、異種材料の接着性に優れ、せん断接着性にも優れる。

本発明の接着剤組成物がせん断接着性に優れる理由は明らかではないが、数平均分子量が5,000以上、30,000未満で、ガラス転移温度が0～40℃あるポリエステル系樹脂を含有することで硬化後における接着剤の柔軟性が向上し、基材との密着性が向上することから、異種材料を接着した時のせん断接着性に優れるものと推測される。

したがって、本発明の接着剤組成物は輸送用機器等、高振動下で用いられる異種の素材からなる部材の接合に使用する接着剤に好適に用いられる。

[0010] 本発明のなかでも、特に、上記ポリエステル系樹脂が、非晶性ポリエステル系樹脂であると、接着剤とした場合に、より異種部材との接着性に優れ、せん断接着性にも優れるものとなる。

[0011] また、本発明のなかでも、特に、上記エポキシ系樹脂が、芳香環含有エポキシ系樹脂または脂環構造含有エポキシ系樹脂であると、接着剤とした場合に、より異種部材との接着性に優れ、せん断接着性にも優れるものとなる。

[0012] さらに、接着剤組成物が、硬化剤を含有すると、異種部材との接着性に優れ、せん断接着性にも優れる接着剤とすることができる。

[0013] そして、本発明の接着剤組成物を含有する接着シートは、異種部材との接着性に優れ、せん断接着性にも優れるものとなる。

[0014] また、本発明の接着剤組成物が硬化剤により硬化してなる接着剤層は、異種材料の接着性に優れ、せん断接着性にも優れるものとなる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の構成につき詳細に説明するが、これらは望ましい実施態様の一例を示す

ものである。

[0016] 本発明の接着剤組成物の各成分について、以下、順次説明する。

[0017] <エポキシ系樹脂>

本発明で用いられるエポキシ系樹脂には特に制限はなく、エポキシ系樹脂

の種類としては、例えば、脂肪族型エポキシ系樹脂、芳香環含有エポキシ系樹脂、脂環構造含有エポキシ系樹脂等が挙げられる。

[0018] 上記脂肪族型エポキシ系樹脂としては、例えば、ブチ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、アリルグリシジルエーテル、グリシドール、炭素数11～15のアルコールグリシジルエーテル、ラウリルアルコールグリシジルエーテル等の分子内にエポキシ基を1個有する単官能の脂肪族系エポキシ系樹脂や、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,4-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、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリ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、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリブタジエンジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル等の分子内にエポキシ基を2個以上有する2官能以上の脂肪族型エポキシ系樹脂が挙げられる。これら脂肪族型エポキシ系樹脂は単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0019] 上記芳香環含有エポキシ系樹脂としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニ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、ジブロモフェニルグリシジルエーテル等の分子内にエポキシ基を1個有する芳香環含有エポキシ系樹脂や、フタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、ブロモビスフェノールAジグリシジルエーテル、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、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル

型エポキシ樹脂、レゾルシンジグリシジルエーテル等の分子内にエポキシ基を2個以上有する芳香環含有エポキシ系樹脂等が挙げられる。これら芳香環含有エポキシ系樹脂は単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0020] 上記脂環構造含有エポキシ系樹脂としては、芳香環含有エポキシ系樹脂の芳香環を水素添加して得られる水添型エポキシ樹脂や、環状オレフィンがエポキシ化された脂環基を有する脂環式エポキシ系樹脂等が挙げられる。

上記脂環構造含有エポキシ系樹脂の具体例としては、例えば、水添型ビスフェノールA型エポキシ樹脂、1,4-シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル等のグリシジルエーテルを有する脂環構造含有エポキシ系樹脂；ジシクロペンタ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、2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物等のグリシジルエーテルを有さない脂環構造含有エポキシ系樹脂が挙げられる。これら脂環構造含有エポキシ系樹脂は単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0021] 上記エポキシ系樹脂のなかでも、耐熱性および強靱性が向上できる点で芳香環含有エポキシ系樹脂、脂環構造含有エポキシ系樹脂が好ましく、ビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂がより好ましく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂が特に好ましい。

また、これらのエポキシ系樹脂のなかでも、エポキシ当量が1,000以下であるエポキシ系樹脂が、取扱い性が良好である点で好ましい。より好ましくは300以下、特に好ましくは200以下である。

[0022] <ポリエステル系樹脂>

本発明で用いられるポリエステル系樹脂は、特定範囲の数平均分子量および、特定範囲のガラス転移温度を有することを特徴とする。

[0023] 上記ポリエステル系樹脂の数平均分子量は、5,000以上、30,000未満である。好ましくは、10,000以上、30,000未満であり、特に好ましくは15,000以上、30,000未満である。数平均分子量

が大きすぎると凝集力が高いため、溶液粘度が高くなり塗工が難しくなり、数平均分子量が小さすぎると凝集力が小さくなるため溶液粘度が低くなり塗工時にピンホールが生じやすくなる。

[0024] 上記数平均分子量は、標準ポリスチレン分子量換算による数平均分子量であり、高速液体クロマトグラフィー（東ソー社製、「HLC-8320GPC」）に、カラム：TSK gel Super Multipore HZ-M（排除限界分子量： 2×10^6 、理論段数：16,000段／本、充填剤材質：スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、充填剤粒径： $4 \mu\text{m}$ ）の2本を直列にして用いることにより測定されるものである。

[0025] また、上記ポリエステル系樹脂のガラス転移温度は、 $0 \sim 40^\circ\text{C}$ である。好ましくは、 $0 \sim 35^\circ\text{C}$ であり、特に好ましくは $0 \sim 25^\circ\text{C}$ である。ガラス転移温度が高すぎると樹脂が固くなり基材との密着性が減少しやすくなり、ガラス転移温度が低すぎると樹脂が柔らかくなりせん断接着強さが低下しやすくなる。

[0026] 上記ガラス転移温度はTAインスツルメント社製の示差走査熱量計DSC Q20を用いて、測定温度範囲 $-90 \sim 100^\circ\text{C}$ 、温度上昇速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で測定される値である。

[0027] 本発明で用いられるポリエステル系樹脂は、構成原料として、多価カルボン酸成分およびポリオール成分を含む共重合成分を共重合することにより得られる。

[0028] [多価カルボン酸成分]

上記多価カルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ベンジルマロン酸、ジフェン酸、4,4'-オキシジ安息香酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；

マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、チオジプロピオン酸、ジグリコール酸等の脂肪族ジカルボン酸；

1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、2, 5-ノルボルナンジカルボン酸、アダマンタンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸；
等の二価カルボン酸が挙げられる。

これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0029] 本発明においては、接着物性のバランスの点から、多価カルボン酸成分として、芳香族ジカルボン酸および脂肪族ジカルボン酸を併用することが好ましく、含有比率（モル比）としては、芳香族ジカルボン酸／脂肪族ジカルボン酸＝90／10～50／50であることが好ましく、特に好ましくは芳香族ジカルボン酸／脂肪族ジカルボン酸＝80／20～50／50、更に好ましくは芳香族ジカルボン酸／脂肪族ジカルボン酸＝75／25～60～40である。

[0030] また、脂肪族ジカルボン酸の含有割合としては、多価カルボン酸成分（a1）全体に対して、10モル％以上であることが好ましく、特に好ましくは15～60モル％、更には20～50モル％である。かかる含有割合が低すぎるとガラス転移温度が高くなり樹脂が固くなり基材との密着性が減少する傾向があり、かかる含有割合が高すぎるとガラス転移温度が低くなり、樹脂が柔らかくなるため、せん断接着強さが低下しやすくなる傾向がある。

[0031] なお、ポリエステル系樹脂中に分岐点を増やす目的で、三価以上の多価カルボン酸を用いることもでき、かかる三価以上の多価カルボン酸としては、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸、アダマンタントリカルボン酸、トリメシン酸等が挙げられる。なかでも比較的、ゲル化が発生しにくい点でトリメリット酸を用いることが好ましい。

かかる三価以上の多価カルボン酸の含有割合としては、接着剤の凝集力を高めることができる点で、多価カルボン酸成分全体に対して、好ましくは10モル％以下、特に好ましくは0.1～5モル％であり、かかる含有量が多すぎるとポリエステル系樹脂の製造時にゲル化が生じやすい傾向がある。

[0032] [ポリオール成分]

上記ポリオール成分としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジメチル-2-エチルヘキサン-1, 3-ジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール（ネオペンチルグリコール）、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-イソブチル-1, 3-プロパンジオール、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-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジオール等の脂肪族ジオール；

1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、スピログリコール、トリシクロデカンジメタノール、アダマンタンジオール、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール等の脂環族ジオール；

4, 4'-チオジフェノール、4, 4'-メチレンジフェノール、ビスフェノールS、ビスフェノールA、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、o-, m-およびp-ジヒドロキシベンゼン、2, 5-ナフタレンジオール、p-キシレンジオールおよびそれらのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド付加体等の芳香族ジオール；

等の二価アルコールが挙げられる。

これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0033] これらのなかでも、反応性に優れる点で、脂肪族ジオール、脂環族ジオールが好ましく、特に好ましくは、脂肪族ジオールとしてはエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールであり、脂環族ジオールとしては1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1,

4-シクロヘキサンジメタノールである。

また、接着剤層に適度な凝集力を付与する点から、ポリオール成分に上記芳香族ジオールを少量含んでいても良い。

[0034] 更に、ポリエステル系樹脂中に分岐点を増やす目的で三価以上の多価アルコールをポリオール成分として用いることもできる。

上記三価以上の多価アルコールとしては、例えば、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1, 3, 6-ヘキサントリオール、アダマンタントリオール等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0035] かかる三価以上の多価アルコールの含有割合としては、ポリオール成分全体に対して、好ましくは10モル%以下、特に好ましくは0.1～5モル%であり、かかる含有割合が多すぎるとポリエステル系樹脂の製造が困難となる傾向がある。

[0036] 本発明で用いられるポリエステル系樹脂は、上記多価カルボン酸成分とポリオール成分を任意に選び、これらを触媒存在下、公知の方法により重縮合反応させることにより製造される。

[0037] 多価カルボン酸成分とポリオール成分の配合割合としては、多価カルボン酸成分1当量あたり、ポリオール成分が1～2当量であることが好ましく、特に好ましくは1.1～1.7当量である。ポリオール成分の含有割合が低すぎると、酸価が高くなり高分子量化が困難となる傾向があり、高すぎると収率が低下する傾向がある。

[0038] また、多価カルボン酸成分およびポリオール成分のうち、芳香族多価カルボン酸成分および芳香族ポリオール成分の合計の含有割合が、多価カルボン酸成分およびポリオール成分の合計に対して、70モル%以下であることが、接着性が高くなることから好ましく、さらに20～60モル%が好ましく、特に20～40モル%が好ましい。芳香族多価カルボン酸および芳香族ポリオール成分の合計の含有割合が、70モル%よりも高いとポリエステル

系樹脂自体が着色しやすくなる傾向がある。

[0039] 重縮合反応に際しては、まずエステル化反応が行われた後、縮合反応が行われる。

[0040] かかるエステル化反応においては、触媒が用いられ、具体的には、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等のチタン系触媒、三酸化アンチモン等のアンチモン系触媒、二酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム系触媒等の触媒や酢酸亜鉛、酢酸マンガン、ジブチル錫オキシド等の触媒をあげることができ、これらの1種あるいは2種以上が用いられる。これらのなかでも、触媒活性の高さと色相のバランスから、三酸化アンチモン、テトラブチルチタネート、二酸化ゲルマニウムが好ましい。

[0041] 該触媒の配合量は、全共重合成分に対して1～10,000ppmであることが好ましく、特に好ましくは10～5,000ppm、更に好ましくは20～3,000ppmである。かかる配合量が少なすぎると、重合反応が十分に進行しにくい傾向があり、多すぎても反応時間短縮等の利点はなく副反応が起こりやすい傾向がある。

[0042] エステル化反応時の反応温度は、160～260℃が好ましく、特に好ましくは180～250℃、更に好ましくは200～250℃である。かかる反応温度が低すぎると反応が十分に進みにくい傾向があり、高すぎると分解等の副反応が起こりやすい傾向がある。また、反応時の圧力は通常、常圧下であればよい。

[0043] 上記エステル化反応が行われた後、縮合反応が行われる。

重縮合反応の反応条件としては、上記のエステル化反応で用いるものと同様の触媒をさらに同程度の量配合し、反応温度を好ましくは220～280℃（特に好ましくは230～270℃）として、反応系を徐々に減圧して最終的には5hPa以下で反応させることが好ましい。

かかる反応温度が低すぎると反応が十分に進行しにくい傾向があり、高すぎると分解等の副反応が起こりやすい傾向がある。

[0044] 本発明で用いられるポリエステル系樹脂の数平均分子量は5,000以上

、30,000未満であり、数平均分子量が5,000以上、30,000未満のポリエステル系樹脂は、重縮合時の反応温度を220～280℃にすることで得られる。

[0045] かかるポリエステル系樹脂の酸価は5 mg KOH/g以下であることが好ましく、特に好ましくは1 mg KOH/g以下、更に好ましくは0.5 mg KOH/g以下、殊に好ましくは0.2 mg KOH/g以下である。酸価が高すぎると、エポキシとの反応が進行し柔軟性が失われ、接着性が減少する傾向がある。

なお、上記ポリエステル系樹脂の酸価はJIS K0070に基づき中和滴定により求められるものである。

[0046] 本発明の接着剤組成物に用いるポリエステル系樹脂のガラス転移温度は0～40℃であり、ガラス転移温度を0～40℃にする方法としては特に限定はされないが、使用するモノマー成分の種類やその比率を調整することでガラス転移温度を調整することができる。さらに好ましいガラス転移温度は0～35℃であり、特に好ましくは0～25℃である。

[0047] 上記ポリエステル系樹脂は結晶化しないこと、すなわち、非晶性ポリエステル系樹脂であることが、接着剤組成物のせん断接着力が高くなる点から好ましい。

また、ポリエステル系樹脂が、結晶化する場合であっても、結晶化エネルギーができるだけ低いことが好ましく、結晶化エネルギーは、通常35 J/g以下、好ましくは、20 J/g以下、特に好ましくは10 J/g以下、殊に好ましくは5 J/g以下である。

[0048] 本発明の接着剤組成物は上記のエポキシ系樹脂とポリエステル系樹脂を含有するものであるが、エポキシ系樹脂のポリエステル系樹脂に対する重量配合比（エポキシ系樹脂/ポリエステル系樹脂）は90/10～25/75である。好ましくは90/10～30/70、特に好ましくは85/15～55/45である。エポキシ系樹脂の重量配合比が大きすぎると柔軟性が低下し、基材との密着性が減少する。また、エポキシ系樹脂の重量配合比が小さ

すぎると柔らかくなりすぎて、せん断接着強さが低下しやすくなる。

[0049] 本発明の接着剤組成物には、上記エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂とともに、任意成分を用いてもよく、このような任意成分としては、例えば、エポキシ系樹脂を硬化させるエポキシ系樹脂の硬化剤やポリエステル系樹脂と架橋する架橋剤が挙げられる。硬化剤を含有することで樹脂の硬化が進行し、せん断接着強さが上昇する。架橋剤は含有することでポリエステル系樹脂の柔軟性を調整することができる。

[0050] <硬化剤>

上記エポキシ系樹脂の硬化剤としては、エポキシ系樹脂に含まれる官能基と反応性を有する官能基を有する化合物であればよい。上記エポキシ系樹脂の硬化剤として、例えば、潜在性硬化剤、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、メルカプタン系硬化剤、フェノール系硬化剤等が挙げられ、保存安定性の観点から潜在性硬化剤が好ましい。

[0051] 上記潜在性硬化剤としては、例えば、ジシアンジアミドおよびその誘導体、マイクロカプセル型硬化剤、ヒドラジド化合物、アミンイミド、アミンアダクト化合物、尿素化合物およびその誘導体等が挙げられる。

[0052] 上記ジシアンジアミドおよびその誘導体としては、例えば、三菱化学社製「ERキュア「DICY7」、「DICY15」、「DICY20」、「DICY7A」等が挙げられる。

上記マイクロカプセル型硬化剤としては、例えば、旭化成イーマテリアルズ社製ノバキュア「HX-3721」、「HX-3722」、「HX-3741」、「HX-3741」、「HX-3742」、「HX-3613」、「HX-3088」、「HX-3912HP」、「HX-3941HP」等が挙げられる。

上記ヒドラジド化合物としては、例えば、味の素ファインテクノ社製アミキュア「VDH」、「VDH-J」、「UDH」、「UDH-J」、大塚化学社製「ADH」、「SDH」、「DDH」、「IDH」、「SAH」、「MAI」等が挙げられる。

上記アミンアダクト化合物としては、例えば、味の素ファインテクノ社製アミキュア「PN-23」、「PN-23J」、「PN-31」、「PN-31J」、「PN-40」、「PN-40J」、「PN-50」、「MY-24」、「MY-25」等が挙げられる。

上記尿素化合物およびその誘導体としては、サンアプロ社製「UCAT 3512T」、「UCAT 3513N」等が挙げられる。

なお、潜在性硬化剤としては、これらに限定されるものではない。これらは、それぞれ単独で用いることも、また2種類以上混合して用いてもよい。

[0053] 上記硬化剤の含有量は、接着剤組成物100重量%に対して、0.1～50重量%であり、特に好ましくは0.1～40重量%であり、さらに好ましくは0.5～30重量%である。硬化剤が多すぎると硬化剤が基材と樹脂の接着を阻害する傾向があり、少なすぎるとエポキシ系樹脂の硬化率が低下する傾向がある。

また、上記硬化剤に加えてさらに、エポキシ系樹脂で通常用いられている硬化促進剤を併用してもよい。

[0054] <架橋剤>

上記架橋剤としては、ポリエステル系樹脂に含まれる官能基と反応性を有する官能基を含有する化合物であればよい。ポリエステル系樹脂の架橋剤として、例えば、オキサゾリン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、メラミン系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、アミノ系架橋剤、金属系架橋剤等が挙げられる。

[0055] 上記オキサゾリン系架橋剤としては、例えば、2,2'-ビス(2-オキサゾリン)、1,2-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)エタン、1,4-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ブタン、1,8-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ブタン、1,4-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)シクロヘキサン、1,2-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ベンゼン、1,3-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ベンゼン等の脂肪族または芳香族を含むビスオキサゾリン化合物、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-

ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリン等の付加重合性オキサゾリン等が挙げられる。

[0056] 上記アジリジン系架橋剤としては、例えば、テトラメチロールメタン-トリ-β-アジリジニルプロピオネート、トリメチロールプロパン-トリ-β-アジリジニルプロピオネート、N, N'-ジフェニルメタン-4, 4'-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)、N, N'-ヘキサメチレン-1, 6-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)等が挙げられる。

[0057] 上記メラミン系架橋剤としては、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、ヘキサプロポキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミン、ヘキサペンチルオキシメチルメラミン、ヘキサヘキシルオキシメチルメラミン、メラミン樹脂等が挙げられる。

[0058] 上記イソシアネート系架橋剤としては、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、水素化トリレンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、およびこれらのポリイソシアネート化合物とトリメチロールプロパン等のポリオール化合物とのアダクト体、これらポリイソシアネート化合物のビュレット体やイソシアヌレート体等が挙げられる。

これらのなかでも耐熱性の点でヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体や2, 4-トリレンジイソシアネートおよび2, 6-トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの少なくとも一方とのアダクト体、2, 4-トリレンジイソシアネートおよび2, 6-トリレンジイソシアネートの少なくとも一方とのイソシアヌレート体、テトラメチルキシリレン

ジイソシアネートとトリメチロールプロパンとのアダクト体が好ましい。

[0059] 上記カルボジイミド系架橋剤としては、官能基としてカルボジイミド基、またはその互変異性の関係にあるシアナミド基を分子内に少なくとも2個以上含有するものであればよく、例えば、日清紡ケミカル社製の「カルボジライトV-02」、「カルボジライトV-02-L2」、「カルボジライトSV-02」、「カルボジライトV-04」、「カルボジライトV-10」、「カルボジライトE-03A」、「カルボジライトE-02」、「カルボジライトE-04」等が挙げられる。なかでも、接着剤の接着性の点から、キシリレン骨格、トリレン骨格、ジフェニルメタン骨格、テトラメチルキシリレン骨格等の芳香族基を有するものが好ましく、特に「カルボジライトV-04」、「カルボジライトE-04」等が好適である。

[0060] 上記アミノ系架橋剤としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

[0061] 上記金属系架橋剤としては、例えば、テトラエチルチタネート、テトラエチルジルコネート、アルミニウムイソプロピオネート等の金属アルコキシドや、アルミニウム、鉄、銅、亜鉛、スズ、チタン、ニッケル、アンチモン、マグネシウム、バナジウム、クロム、ジルコニウム等の多価金属のアセチルアセトンやアセト酢酸エステル、エチレンジアミン四酢酸配位化合物の金属キレート化合物等や、酢酸-アンモニウム錯塩、アンモニウム-カーボネート錯塩等が挙げられる。

[0062] 架橋剤としては、これらの中から選ばれる1種のみを用いてもよく、2種以上を併せて用いてもよい。

[0063] 上記架橋剤の含有量は、接着剤組成物100重量%に対して、40重量%以下が好ましく、特に好ましくは30重量%以下であり、さらに好ましくは20重量%以下である。なお、架橋剤の含有量の下限は、通常0重量%である。

架橋剤が多すぎると樹脂の柔軟性が低下し、密着性が低下する傾向がある。

[0064] 本発明の接着剤組成物には、任意成分として、上記硬化剤および架橋剤以外に、本発明の効果を損なわない範囲において、酸化防止剤、加水分解抑制剤、ウレタン化触媒、触媒作用抑制剤、軟化剤、紫外線吸収剤、安定剤、耐電防止剤、粘着付与剤、等の添加剤やその他、無機または有機の充填剤、金属粉、顔料等の粉体、粒子状等の添加剤を配合することができる。これらはいずれも単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0065] また、本発明の接着剤層は上記の接着剤組成物が硬化剤および架橋剤により硬化および架橋されたものである。硬化および架橋により接着剤組成物の接着力が高められ、所望の接着力を有する接着剤層となる。

[0066] 接着剤組成物を硬化剤により硬化する方法としては、例えば、活性エネルギー線を照射する方法、加熱する方法等が挙げられる。なかでも、接着する基材が透明である必要がなく、利用できる用途が広がる点で、加熱により硬化する方法が好ましい。

上記加熱温度は50～250℃が好ましく、100～200℃が特に好ましい。加熱時間は1～1000分間が好ましく、10～200分間が特に好ましい。

また、架橋剤による架橋する方法も、上記の加熱により架橋することが好ましい。

[0067] <接着シート>

本発明の接着シートは、離型シートまたは基材上に上記接着剤組成物を塗工し、塗工した接着剤組成物層の表面に離型シートを貼り合わせたものであり、使用時に離型シートを剥がして使用するものである。

[0068] 上記接着シートは、公知の接着シートの製造方法にしたがって製造することができ、例えば、離型シート的一方の面に、上記接着剤組成物を塗工、乾燥して、接着剤組成物層を形成し、その表面（離型シートに接する面の反対面）に離型シートを貼着し、必要により加熱等により硬化または架橋することにより得られる。上記接着シートは、離型シート上に、接着剤組成物からなる接着剤組成物層を有するもの、もしくは、離型シート上に、接着剤組成

物が硬化または架橋されてなる接着剤からなる接着剤層を有するものである。

[0069] また、基材上に、上記接着剤組成物を塗工、乾燥して、接着剤組成物層（接着剤層）を形成し、その表面（基材シートに接する面の反対面）に離型シートを貼合することでも、本発明の接着シートが得られる。また、支持基材に塗工し「テープ」等として使用してもよい。

[0070] 得られた接着シートは、使用時には、上記離型シートを接着剤組成物層（接着剤層）から剥離して接着剤組成物層（接着剤層）と被着体を貼合する。

[0071] 上記基材としては、例えば、ポリエチレンナフタート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート共重合体等のポリエステル系樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン系樹脂；ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化エチレン等のポリフッ化エチレン樹脂；ナイロン6、ナイロン6，6等のポリアミド；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール、ビニロン等のビニル重合体；三酢酸セルロース、セロファン等のセルロース系樹脂；ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系樹脂；ポリスチレン；ポリカーボネート；ポリアリレート；ポリイミド；シクロオレフィンポリマー等の合成樹脂フィルム；アルミニウム、銅、鉄の金属箔；上質紙、グラシン紙等の紙；硝子繊維、天然繊維、合成繊維等からなる織物や不織布が挙げられる。これらの基材は、単層体としてまたは2種以上が積層された複層体として用いることができる。

[0072] これらのなかでも特に、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミドからなる基材が好ましく、さらには接着剤組成物層（接着剤層）との接着性に優れる点でポリエチレンテレフタレートが好ましく、とりわけ金属薄膜層を有したポリエチレンテレフタレートであることが、基材と接着剤組成物層（接着

剤層)との接着力に優れ、なおかつ金属薄膜層が腐食せずに基材を安定的に保つことができ、本発明に用いられる接着剤の効果を顕著に発揮できる点で好ましい。

[0073] 上記基材の厚みは、例えば、 $1 \sim 1,000 \mu\text{m}$ であることが好ましく、特に好ましくは $2 \sim 500 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $3 \sim 300 \mu\text{m}$ である。

[0074] 上記離型シートとしては、例えば、上記基材で例示した各種合成樹脂フィルム、紙、布、不織布等に離型処理したものを使用することができる。なかでも、シリコン系の合成樹脂フィルムを用いることが好ましい。

[0075] 上記の基材についても離型処理を行うことで、接着シートの使用時に容易に基材を接着剤組成物層(接着剤層)から剥離し、接着剤組成物層(接着剤層)のみの接着シートとすることができる。

[0076] 上記接着剤組成物を基材または離型シート上に塗工する方法としては、例えば、グラビアロールコーター、リバースロールコーター、キスロールコーター、ディップロールコーター、バーコーター、ナイフコーター、スプレーコーター、コンマコーター等が挙げられる。

[0077] 上記接着剤組成物を塗工した後の乾燥条件としては、乾燥温度は $60 \sim 140^\circ\text{C}$ が好ましく、特に好ましくは $70 \sim 120^\circ\text{C}$ である。また、乾燥時間は $0.5 \sim 30$ 分間が好ましく、特に好ましくは $1 \sim 5$ 分間である。

[0078] 上記接着剤組成物層(接着剤層)の厚みは、 $2 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $5 \sim 200 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ である。かかる接着剤組成物層(接着剤層)の厚みが薄すぎると、接着力が低下する傾向があり、厚すぎると均一に塗工することが困難となるうえ、塗膜に気泡が入る等の不具合が発生しやすい傾向がある。

[0079] なお、上記接着剤組成物層(接着剤層)の厚みは、ミットヨ社製「ID-C112B」を用いて、接着シート全体の厚みの測定値から、接着剤層以外の構成部材の厚みの測定値を差し引くことにより求められる値である。

[0080] さらに、かかる接着シートは、必要に応じて、接着剤組成物層(接着剤層)の外側に離型シートを設け、接着剤組成物層(接着剤層)を保護してもよ

い。また、接着剤組成物層（接着剤層）が基材の片面に形成されている接着シートでは、基材の接着剤組成物層（接着剤層）とは反対側の面に剥離処理を施すことにより、上記剥離処理面を利用して接着剤組成物層（接着剤層）を保護することも可能である。

[0081] 本発明の接着シートは、種々の部材の貼り合わせに用いることができ、なかでも、異種の素材からなる部材の接着用シートとして用いることが好ましい。本発明の接着シートは、特に輸送用機器等の高振動環境下で使用された場合でも、せん断接着力が高く剥離しにくい。

[0082] したがって、本発明の接着シートは、とりわけ異種部材間のせん断接着力に優れるため、自動車等の輸送用機器の部材用の接着シートとして好適に用いることができる。

実施例

[0083] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、例中「部」、「%」とあるのは、重量基準を意味する。

また、下記実施例中におけるポリエステル系樹脂の数平均分子量、ガラス転移温度の測定に関しては、前述の方法にしたがって測定した。

[0084] 実施例、比較例に先立って、下記の接着剤組成物の各成分を準備した。

[0085] <エポキシ系樹脂>

- ・エポキシ系樹脂－１：エポキシ当量１９０、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（三菱ケミカル社製　ＪＥＲ８２８）

- ・エポキシ系樹脂－２：エポキシ当量１７５、フェノールノボラック型エポキシ樹脂（三菱ケミカル社製　ＪＥＲ１５２）

- ・エポキシ系樹脂－３：エポキシ当量１７０、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂（三菱ケミカル社製　ＪＥＲ８０６）

[0086] <ポリエステル系樹脂の製造>

以下の製造例においては、エステル化反応に使うカルボン酸類の合計を１モルとして各成分を配合した。

[0087] [ポリエステル系樹脂－１の製造]

加熱装置、温度計、攪拌機、精留塔、窒素導入管および真空装置の付いた反応缶に、多価カルボン酸類としてテレフタル酸 91.7 部（16 モル％）、イソフタル酸 321.1 部（56 モル％）およびセバシン酸 195.4 部（28 モル％）、ポリオールとしてエチレングリコール 111.4 部（52 モル％）、およびネオペンチルグリコール 280.4 部（78 モル％）、触媒として酢酸亜鉛 0.05 部を仕込み、内温 250℃まで徐々に温度を上げ、4 時間かけてエステル化反応を行った。その後、内温 260℃まで上げ、触媒としてテトラブチルチタネート 0.05 部を仕込み、1.33 hPa まで減圧し、3 時間かけて重合反応を行い、ポリエステル系樹脂－１を製造した。

成分由来の構造単位比（以下、「出来上がり成分比」と略すことがある）は、多価カルボン酸類としてテレフタル酸／イソフタル酸／セバシン酸＝16 モル％／56 モル％／28 モル％、ポリオールとしてエチレングリコール／ネオペンチルグリコール＝39.5 モル％／60.5 モル％であった。

また、得られたポリエステル系樹脂－１の数平均分子量は 16,000、ガラス転移温度は 20℃の非晶性ポリエステル系樹脂であった。

[0088] [ポリエステル系樹脂－２の製造]

加熱装置、温度計、攪拌機、精留塔、窒素導入管および真空装置の付いた反応缶に、多価カルボン酸類としてテレフタル酸 19.0 部（36 モル％）、イソフタル酸 19.0 部（36 モル％）、およびセバシン酸 18.0 部（28 モル％）、ポリオール成分としてエチレングリコール 4.0 部（14 モル％）、ジエチレングリコール 12.0 部（26 モル％）、ネオペンチルグリコール 28.0 部（60 モル％）、触媒として二酸化ゲルマニウム 0.02 部を仕込み、内温 250℃まで徐々に温度を上げ、4 時間かけてエステル化反応を行った。その後、内温 270℃まで上げ 1.33 hPa まで減圧し、3 時間かけて重合反応を行い、ポリエステル系樹脂－２を製造した。

出来上がり成分比は、多価カルボン酸類としてテレフタル酸／イソフタル

酸／セバシン酸＝３６モル％／３６モル％／２８モル％、ポリオールとしてエチレングリコール／ジエチレングリコール／ネオペンチルグリコール＝１４モル％／２６モル％／６０モル％であった。

また、得られたポリエステル系樹脂－２の数平均分子量は２５，０００、ガラス転移温度は４℃の非晶性ポリエステル系樹脂であった。

[0089] [ポリエステル系樹脂－３の製造]

加熱装置、温度計、攪拌機、精留塔、窒素導入管および真空装置の付いた反応缶に、多価カルボン酸類としてテレフタル酸１５８．８部（２５モル％）、イソフタル酸２４１．４部（３８モル％）およびアジピン酸２０６．８部（３７モル％）、ポリオール（ａ２）としてエチレングリコール１８３．９部（７７．５モル％）、およびネオペンチルグリコール２０９．１部（５２．５モル％）、触媒として酢酸亜鉛０．０５部を仕込み、内温２５０℃まで徐々に温度を上げ、４時間かけてエステル化反応を行った。その後、内温２６０℃まで上げ、触媒としてテトラブチルチタネート０．０５部を仕込み、１．３３ｈＰａまで減圧し、３時間かけて重合反応を行い、ポリエステル系樹脂－３を製造した。

出来上がり成分比は、多価カルボン酸類としてテレフタル酸／イソフタル酸／アジピン酸＝２５モル％／３８モル％／３７モル％、ポリオールとしてエチレングリコール／ネオペンチルグリコール＝５９．１モル％／４０．９モル％であった。

また、得られたポリエステル系樹脂－３の数平均分子量は１６，０００、ガラス転移温度は１５℃の非晶性ポリエステル系樹脂であった。

[0090] [ポリエステル系樹脂－４の製造]

加熱装置、温度計、攪拌機、精留塔、窒素導入管および真空装置の付いた反応缶に、多価カルボン酸類としてイソフタル酸９．６部（１７モル％）、セバシン酸２３．３部（３４モル％）、アゼライン酸２１．７部（４９モル％）、ポリオール成分としてエチレングリコール１．８部（９モル％）、シクロヘキサンジメタノール４３．６部（９１モル％）、触媒として二酸化ゲ

ルマニウム 0.02 部仕込み、内温 250℃まで徐々に温度を上げ、4 時間かけてエステル化反応を行った。その後、内温 270℃まで上げ 1.33 hPa まで減圧し、3 時間かけて重縮合反応を行い、ポリエステル系樹脂-4 を製造した。

出来上がり成分比は、多価カルボン酸類としてイソフタル酸／セバシン酸／アゼライン酸＝17 モル％／34 モル％／49 モル％、ポリオールとしてエチレングリコール／シクロヘキサジメタノール＝9 モル％／91 モル％であった。

得られたポリエステル系樹脂-4 の数平均分子量は 27,000、ガラス転移温度は -25℃の非晶性ポリエステル系樹脂であった。

[0091] [ポリエステル系樹脂-5 の製造]

加熱装置、温度計、攪拌機、精留塔、窒素導入管および真空装置の付いた反応缶に、多価カルボン酸類としてテレフタル酸 283.8 部（47 モル％）、およびイソフタル酸 320.0 部（53 モル％）、ポリオールとしてエチレングリコール 169.2 部（75 モル％）、およびネオペンチルグリコール 227.1 部（60 モル％）、触媒として酢酸亜鉛 0.05 部を仕込み、内温 250℃まで徐々に温度を上げ、4 時間かけてエステル化反応を行った。その後、内温 260℃まで上げ、触媒としてテトラブチルチタネート 0.05 部を仕込み、1.33 hPa まで減圧し、3 時間かけて重合反応を行い、ポリエステル系樹脂-5 を製造した。

出来上がり成分比は、多価カルボン酸類としてテレフタル酸／イソフタル酸＝47 モル％／53 モル％、ポリオールとしてエチレングリコール／ネオペンチルグリコール＝55 モル％／45 モル％であった。

また、得られたポリエステル系樹脂-5 の数平均分子量は 16,000、ガラス転移温度は 70℃の非晶性ポリエステル系樹脂であった。

[0092] <硬化剤>

・硬化剤-1：潜在性硬化剤 ジシアンジアミド（三菱ケミカル社製 DIC Y7）

・硬化剤－２：潜在性硬化剤 アミンアダクト系硬化剤 （味の素ファインテクノ社製 PN－５０）

[0093] [実施例１]

<接着剤組成物の作成>

エポキシ系樹脂－１ ５０部を溶剤（トルエン）にて固形分比率が５０％になるように希釈し、硬化剤として、硬化剤－１を５部、硬化剤－２を３部加えて室温にて攪拌した。さらに溶剤（トルエン）にて固形分比率が５０％になるように希釈したポリエステル系樹脂－１ ５０部（樹脂分）を加えて室温にて攪拌して接着剤組成物を得た。

[0094] <接着シートの作成>

上記で得られた接着剤組成物を離型PETフィルム（三井化学東セロ社製「SPPET－０３BU３８」（厚み３８μm））上に、バーコーターを用い乾燥後厚みが２０μmになるように塗布し、８０℃で３分間乾燥させた後、さらに接着剤層に離型PETフィルム（三井化学東セロ社製「SPPET－０１BU２５」（厚み２５μm））を貼り合わせることで接着シートを作成した。

[0095] <せん断接着力測定>

SUS（ステンレス鋼）試験片（日本テストパネル社製「標準試験版 SUS３０４」）同士、SUSとPP（ポリプロピレン）試験片（日本テストパネル社製「標準試験片 PP」）〔異種材料〕、SUSとCFRP（炭素繊維強化プラスチック）試験片〔異種材料〕のせん断接着力を以下の手法で行った。ただし、PPの試験片についてはコロナ表面処理装置（TEC－４AX、春日電気社製）を用いて７０W、２．０m/minにて１往復の表面コロナ処理したものを用了。

上記で得られた接着シートを２５mm×１２．５mmにカットし、離型PETフィルム「SPPET－０１BU２５」を剥がして試験片に貼り付けた。貼り付けを行った後、もう一方の離型PETフィルム「SPPET－０３BU３８」を剥がし、もう一方の試験片に貼り付けサンプルを得た。

上記で得られたSUS試験片同士のサンプルおよび、SUSとCFRP試験片のサンプルは、熱風乾燥炉にて170℃で1時間加熱して硬化処理を行い、測定用サンプルとした。また、SUSとPP試験片のサンプルは、熱風乾燥炉にて130℃で30分間加熱して硬化処理を行い、測定用サンプルとした。

その後、室温まで冷却し、JIS K6850に準拠して測定用サンプルの破断力を、引張試験機（島津製作所製 オートグラフ AG-X）を用いて測定した。なお、試験速度は5mm/min、試験環境は23℃、50%RHで行った。その結果を後記表1に示す。

[0096] [実施例2～7、比較例1、2]

実施例1において、エポキシ系樹脂およびポリエステル系樹脂およびその配合比を下記表1に示すとおりに変更し、実施例2～7および比較例1、2の接着剤組成物を得た。また、実施例2、6、7と比較例1については、使用した溶剤をトルエンから酢酸エチルに変更した。

得られた実施例2～7および比較例1、2の接着剤組成物について、実施例1と同様にして接着シートを作成し、せん断接着力を評価した。結果を下記の表1に示す。

[0097]

[表1]

	エポキシ系樹脂 (部)	ポリエステル系樹脂 (部)	せん断接着力 (MPa)		
			SUS-SUS	SUS-PP	SUS-CFRP
実施例1	エポキシ系樹脂-1 (50)	ポリエステル系樹脂-1 (50)	16.3	1.9	7.1
実施例2	エポキシ系樹脂-1 (50)	ポリエステル系樹脂-2 (50)	15.7	2.2	—
実施例3	エポキシ系樹脂-1 (50)	ポリエステル系樹脂-3 (50)	17.3	1.5	—
実施例4	エポキシ系樹脂-2 (50)	ポリエステル系樹脂-1 (50)	13.0	1.7	—
実施例5	エポキシ系樹脂-3 (50)	ポリエステル系樹脂-1 (50)	11.6	0.7	—
実施例6	エポキシ系樹脂-1 (40)	ポリエステル系樹脂-2 (60)	10.2	1.4	—
実施例7	エポキシ系樹脂-1 (80)	ポリエステル系樹脂-2 (20)	13.6	0.3	—
比較例1	エポキシ系樹脂-1 (50)	ポリエステル系樹脂-4 (50)	3.3	0	—
比較例2	エポキシ系樹脂-1 (50)	ポリエステル系樹脂-5 (50)	13.6	0	—

—は未測定

[0098] 上記表1の結果より、本発明の接着剤組成物を含有する接着シートはSUS試験片同士のせん断接着力について高い接着性を示し、SUS-PP試験片での測定においても、良好なせん断接着力を有することが確認された。また、実施例1の接着シートは、SUS-CFRP試験片においても、良好なせん断接着性を有していた。

一方、従来のガラス転移温度が0℃未満のポリエステル系樹脂を含む比較例1およびガラス転移温度が40℃を超えるポリエステル系樹脂を含む比較例2の接着剤組成物を含有する接着シートでは、SUSとPP試験片とのせ

ん断接着力が低く、使用に耐えないことが分かる。

[0099] 上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

産業上の利用可能性

[0100] 本発明の接着剤組成物は、異種材料とのせん断接着力が高く、高振動下で使用される場合であっても、良好な接着力を発現する為、輸送用機器等の部材の接合に用いる接着シート用に好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] エポキシ系樹脂および数平均分子量が5,000以上、30,000未満のポリエステル系樹脂を含有する接着剤組成物であって、上記ポリエステル系樹脂のガラス転移温度が0～40℃であり、上記エポキシ系樹脂の上記ポリエステル系樹脂に対する重量配合比（エポキシ系樹脂／ポリエステル系樹脂）が90／10～25／75である接着剤組成物。
- [請求項2] 上記ポリエステル系樹脂が、非晶性ポリエステル系樹脂である請求項1記載の接着剤組成物。
- [請求項3] 上記エポキシ系樹脂が、芳香環含有エポキシ系樹脂または脂環構造含有エポキシ系樹脂である請求項1または2記載の接着剤組成物。
- [請求項4] さらに、硬化剤を含有する請求項1～3のいずれか一項に記載の接着剤組成物。
- [請求項5] 上記請求項4記載の接着剤組成物を含有する接着シート。
- [請求項6] 上記請求項4記載の接着剤組成物が硬化剤により硬化してなる接着剤層。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/011646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09J163/00 (2006.01) i, C09J7/35 (2018.01) i, C09J167/00 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C09J163/00, C09J7/35, C09J167/00

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

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

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

WPIDS/WPIX (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X/Y	JP 2001-123142 A (TOYO INK MFG CO., LTD.) 08 May 2001, claim 1, paragraphs [0006], [0021], production example 1, example 1 (Family: none)	1-4, 6/1-6
X/Y	JP 2000-290628 A (LINTEC CORPORATION) 17 October 2000, examples 1, 5, 6 (Family: none)	1-4, 6/1-6
X/Y	JP 2011-213936 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 27 October 2011, examples 4-6, 9, 10 (Family: none)	1-6/1-6



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

16.04.2019

Date of mailing of the international search report

07.05.2019

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/011646

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X/Y	JP 2011-11458 A (TOYOCO CO., LTD.) 20 January 2011, example 4 (Family: none)	1-4, 6/1-6
X/Y	JP 2010-195884 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 09 September 2010, table 1 (no. 1-3, 5-7) & US 2011/0303439 A1, table (no. 1-3, 5-7) & WO 2010/098155 A1 & CN 102333835 A & KR 10-2011-0129856 A	1-4, 6/1-6
Y	JP 2001-107011 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 17 April 2001, paragraph [0005], example 1 (Family: none)	1-6
A	JP 2004-277573 A (SONY CHEMICALS CORPORATION) 07 October 2004, example 1 (Family: none)	1-6
A	WO 2013/047378 A1 (DIC GRAPHICS CORP.) 04 April 2013, examples 3, 5 (Family: none)	1-6
A	JP 2009-299011 A (FUJIKURA KASEI CO., LTD.) 24 December 2009, examples 1-10 & CN 101608107 A, examples 1-10	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09J163/00(2006.01)i, C09J7/35(2018.01)i, C09J167/00(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. C09J163/00, C09J7/35, C09J167/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPIDS/WPIX (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/Y	JP 2001-123142 A (東洋インキ製造株式会社) 2001.05.08, 請求項1、[0006]、[0021]、製造例1、実施例1（ファミリーなし）	1-4,6/1-6
X/Y	JP 2000-290628 A (リンテック株式会社) 2000.10.17, 実施例1, 5, 6（ファミリーなし）	1-4,6/1-6
X/Y	JP 2011-213936 A (東洋インキSCホールディングス株式会社) 2011.10.27, 実施例4～6, 9, 10（ファミリーなし）	1-6/1-6

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

16.04.2019

国際調査報告の発送日

07.05.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

鳥居 敬司

4Z

4045

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X/Y	JP 2011-11458 A (東洋紡績株式会社) 2011.01.20, 実施例 4 (ファミリーなし)	1-4,6/1-6
X/Y	JP 2010-195884 A (住友電気工業株式会社) 2010.09.09, 表 1 (No. 1 ~ 3, 5 ~ 7) & US 2011/0303439 A1, TABLE(No.1-3,5-7) & WO 2010/098155 A1 & CN 102333835 A & KR 10-2011-0129856 A	1-4,6/1-6
Y	JP 2001-107011 A (積水化学工業株式会社) 2001.04.17, [0005]、実施例 1 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2004-277573 A (ソニーケミカル株式会社) 2004.10.07, 実施例 1 (ファミリーなし)	1-6
A	WO 2013/047378 A1 (D I C グラフィックス株式会社) 2013.04.04, 実施例 3, 5 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2009-299011 A (藤倉化成株式会社) 2009.12.24, 実施例 1 ~ 10 & CN 101608107 A, examples 1-10	1-6