

(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
2023年5月19日(19.05.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/085387 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 18/65 (2006.01) *C09J 11/04* (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01) *C09J 11/06* (2006.01)
C08G 18/09 (2006.01) *C09J 11/08* (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01) *C09J 175/04* (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01) *C09J 175/06* (2006.01)

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, CV, 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, ME, 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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/042003

(22) 国際出願日: 2022年11月10日(10.11.2022)

(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 2021-184562 2021年11月12日(12.11.2021) JP
特願 2022-020175 2022年2月14日(14.02.2022) JP
特願 2022-165825 2022年10月14日(14.10.2022) JP

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(71) 出願人: 東ソー株式会社 (TOSOH CORPORATION) [JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町4 5 6 0 番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 相澤 考宏 (AIZAWA Takahiro); 〒5108540 三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株式会社 四日市事業所内 Mie (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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,

(54) Title: URETHANE RESIN-FORMING COMPOSITION AND TWO-PART TYPE ADHESIVE AGENT

(54) 発明の名称: ウレタン樹脂形成性組成物及び2液型接着剤

(57) Abstract: The present invention comprises a component (A) containing an isocyanate-terminated polyisocyanate, a component (B) containing a polyol, and a component (C) containing urethane particles. The component (B) contains a cross-linking agent (b1) and a carbonate group-containing polyol (b2).

(57) 要約: イソシアネート末端ポリイソシアネートを含む成分(A)と、ポリオールを含む成分(B)と、ウレタン粒子を含む成分(C)と、を含み、前記成分(B)は、架橋剤(b1)と、カーボネート基含有ポリオール(b2)と、を含む。



WO 2023/085387 A1

明 細 書

発明の名称：ウレタン樹脂形成性組成物及び２液型接着剤

技術分野

[0001] 本発明は、ウレタン樹脂形成性組成物及び２液型接着剤に関する。

背景技術

[0002] 接着剤としては、エポキシ系接着剤、ウレタン系接着剤など、様々な種類のものが知られている。構造用接着剤としては強度と耐久性が必要であり、特に自動車用途では使用温度領域での強度安定性の観点から、高いガラス転移温度(T_g)が求められる。一般的にエポキシ系接着剤は、ウレタン系接着剤と比較すると高 T_g であり高強度であるが、脆性的である。

[0003] このため、靱性が求められる構造用接着剤では、ウレタン系接着剤が注目されている。ウレタン系接着剤としては、反応性の２液型接着剤が用いられることがあり、そのような接着剤としては、例えば、特許文献１に開示されているものがある。特許文献１の２液型のウレタン系接着剤組成物によれば、プライマー処理やサンディング処理を施すことなく、良好な接着性能を得られるという効果を維持しつつ、第１液の保存安定性にも優れるとされている。

[0004] なお、特許文献１に開示された組成は、ポリイソシアネートとポリオールとを反応させて得られるプレポリマーを含有する第１液と、ポリオール及び触媒を含有する第２液とからなり、第１液は、ポリイソシアネートと数平均分子量が１０００以上の高分子量ポリオール（Ⅰ）とを反応させて得られるプレポリマー及びフィラーを構成成分とし、第２液は、数平均分子量が１０００以上の高分子量ポリオール（ⅠⅠ）と数平均分子量が１０００未満の低分子量ポリオールを含有し、（Ⅰ）、（ⅠⅠ）及び低分子ポリオールのモル比が所定量となっている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2009/047962号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1に記載のものを含め、従来のウレタン系接着剤は靱性に優れる傾向ではあるが、さらなる靱性の向上が求められている。

[0007] そこで、本発明の一実施形態の目的は、高靱性を有する接着剤の作製に資するウレタン樹脂形成性組成物を提供することにある。特に、接着剤として使用可能なウレタン樹脂形成性組成物であって、フィラーを含有させた場合であっても、高靱性の硬化物を得ることのできるウレタン樹脂形成性組成物を提供することにある。また、本発明の他の実施形態の目的は、高靱性を有する2液型接着剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一実施形態にかかる組成物、および一実施形態にかかる2液型接着剤は、以下の(1)～(17)の態様を含む。

(1)： イソシアネート末端ポリイソシアネートを含む成分(A)と、
ポリオールを含む成分(B)と、
ウレタン粒子を含む成分(C)と、を含み、
前記成分(B)は、

架橋剤(b1)(前記成分(A)のイソシアネートと反応性の官能基を有し、平均官能基数が2を超える架橋剤(b1))と、

カーボネート基含有ポリオール(b2)と、を含む、ウレタン樹脂形成性組成物。

(2)： 前記ウレタン粒子が、熱可塑性ポリウレタン粒子であり、
該熱可塑性ポリウレタン粒子の引張弾性率(JIS K7312：1996に準拠した、23℃における引張弾性率)が、500MPa以下である、
上記(1)に記載の組成物。

(3)： 前記ウレタン粒子の融点(荷重9.8N、ダイΦ1×1mm、昇温速度3℃/分の条件で測定される、高化式フローテスターの流出開始温度

で定義される融点)が、 160°C 以下である、上記(1)または(2)に記載の組成物。

(4) : 前記カーボネート基含有ポリオール(b2)が、 23°C で液状である上記(1)～(3)のいずれか1項に記載の組成物。

(5) : 前記ウレタン樹脂形成性組成物中の架橋性基濃度が、 0.3 mmol/g 以上である上記(1)～(4)のいずれか1項に記載の組成物。

(6) : 前記イソシアネート末端ポリイソシアネートが、 23°C で液状である上記(1)～(5)のいずれか1項に記載の組成物。

(7) : 前記ウレタン樹脂形成性組成物の硬化物(架橋物)の引張弾性率(JIS K7312:1996に準拠した、 23°C における引張弾性率)が前記ウレタン粒子の引張弾性率(JIS K7312:1996に準拠した、 23°C における引張弾性率)よりも高い上記(1)～(6)のいずれか1項に記載の組成物。

(8) : 前記ウレタン粒子のガラス転移温度(昇温速度 2 mm/分 、測定周波数 10 Hz の条件における動的粘弾性測定による、 $\tan\delta$ のピーク温度で定義されるガラス転移温度)が 20°C 以下である上記(1)～(7)のいずれか1項に記載の組成物。

(9) : 前記ウレタン粒子の引張弾性率(P)(JIS K7312:1996に準拠した、 23°C における引張弾性率)と前記ウレタン樹脂形成性組成物の硬化物(架橋物)の引張弾性率(L)(JIS K7312:1996に準拠した、 23°C における引張弾性率)との比(P/L)が $1/5$ 以下である上記(1)～(8)のいずれか1項に記載の組成物。

(10) : 前記ウレタン粒子の貯蔵弾性率(昇温速度 2 mm/分 、測定周波数 10 Hz の条件における動的粘弾性測定による、 23°C における貯蔵弾性率)が室温で 10^8 Pa 以下である上記(1)～(9)のいずれか1項に記載の組成物。

[0009] (11) : 前記ウレタン粒子が、架橋ポリウレタン粒子である、上記(1)に記載の組成物。

(12) : 前記カーボネート基含有ポリオール (b2) が、23℃で液状である、上記(11)に記載の組成物。

(13) : 前記ウレタン樹脂形成性組成物中の架橋性基濃度が、0.3 mmol/g以上である、上記(11)または(12)に記載の組成物。

(14) : 前記イソシアネート末端ポリイソシアネートが、23℃で液状である、上記(11)～(13)のいずれか1項に記載の組成物。

(15) : 無溶剤型である、上記(1)～(14)のいずれか1項に記載の組成物。

(16) : 前記成分(C)が、無機フィラーをさらに含む、上記(1)～(15)のいずれか1項に記載の組成物。

(17) : 上記(1)～(16)のいずれか1項に記載の組成物からなる、2液型接着剤(第1液及び第2液からなる2液型接着剤であって、前記第1液及び前記第2液の一方は、イソシアネート末端ポリイソシアネートを含む前記成分(A)であり、他方は、ポリオールを含む前記成分(B)であり、前記第1液及び／又は前記第2液は、ウレタン粒子を含む前記成分(C)を含有する2液型接着剤。)。

発明の効果

[0010] 本発明の一実施形態によれば、高靱性を有する接着剤の作製に資するウレタン樹脂形成性組成物、特に、接着剤として使用可能なウレタン樹脂形成性組成物であって、フィラーを含有させた場合であっても、高靱性の硬化物を得ることのできるウレタン樹脂形成性組成物が提供される。また、本発明の他の実施形態によれば、高靱性を有する2液型接着剤が提供される。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を実施するための例示的な実施形態を詳細に説明する。

[0012] 実施形態にかかる組成物は、イソシアネート末端ポリイソシアネートを含む成分(A)と、ポリオールを含む成分(B)と、ウレタン粒子を含む成分(C)と、を含み、
前記成分(B)は、

架橋剤（b 1）と、

カーボネート基含有ポリオール（b 2）と、を含む。

[0013] [成分（A）]

成分（A）は、イソシアネート末端ポリイソシアネートを含むものである。成分（A）は、イソシアネート末端ポリイソシアネートの他、フィラー、ポリマー粒子、酸化防止剤、安定剤等を含んでいてもよい。イソシアネート末端ポリイソシアネートは成分（A）の主成分であることが好ましく、成分（A）全量に対するイソシアネート末端ポリイソシアネートの含有量は、例えば、80～100質量%、85～100質量%、90～100質量%、95～100質量%又は100質量%とすることができる。

[0014] イソシアネート末端ポリイソシアネートは、常温（23℃）で液状を示すことが好ましい。液状とは、23℃において流動性を有することをいい、成分（B）と混合可能であれば、粘度などには制限はない。流動性についてより具体的には、内径30mm、高さ120mmの平底円筒型のガラス製試験管に材料を収容し、材料の高さが55mmになるように入れ、試験管を23℃に保ち、試験管を水平にし、材料の液面先端が試験管の底から85mmの部分を90秒以内に通過するものを液状という。なお、他の成分についても、液状の定義は上記に従う。

[0015] イソシアネート基末端ポリイソシアネートは分子中に2以上のイソシアネート基を含むイソシアネート化合物であればよい。

[0016] イソシアネート基末端ポリイソシアネートとしては、3量化触媒を用いて一部トリマー化したものやアロファネート化触媒を用いて一部アロファネート化したものであってよく、この他、ポリオール等を変性剤として用いてプレポリマー化したものであってもよい。なお、フェノール、アルコール、オキシム、 β -ジカルボニル化合物、ラクタム等のブロック剤でブロックされた、ブロック化ポリイソシアネート（ブロックドポリイソシアネート）についても、本発明における「イソシアネート基末端ポリイソシアネート」に含まれる。

[0017] イソシアネート基末端ポリイソシアネートとしては、芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、脂環族イソシアネート、芳香脂肪族イソシアネート、等があげられる。

[0018] <芳香族イソシアネート>

芳香族イソシアネートとしては、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、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混合物、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート混合物、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 4-ジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート等を挙げることができる。

[0019] <脂肪族イソシアネート>

脂肪族イソシアネートとしては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、2-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリオキシエチレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、2, 2'-ジメチルペンタンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ブテンジイソシアネート、1, 3-ブタジエン-1, 4-ジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネ

ート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、2, 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアネート-5-イソシアネートメチルオクタン、ビス（イソシアネートエチル）カーボネート、ビス（イソシアネートエチル）エーテル、1, 4-ブチレングリコールジプロピルエーテル- α , α' -ジイソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステル、2-イソシアネートエチル-2, 6-ジイソシアネートヘキサノエート、2-イソシアネートプロピル-2, 6-ジイソシアネートヘキサノエート等を挙げることができる。

[0020] <脂環族イソシアネート>

脂環族イソシアネートとしては、例えばイソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジメチルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ビス（4-イソシアネート-n-ブチリデン）ペンタエリスリトール、水添ダイマー酸ジイソシアネート、2-イソシアネートメチル-3-（3-イソシアネートプロピル）-5-イソシアネートメチル-ビスシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-3-（3-イソシアネートプロピル）-6-イソシアネートメチル-ビスシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-2-（3-イソシアネートプロピル）-5-イソシアネートメチル-ビスシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-2-（3-イソシアネートプロピル）-6-イソシアネートメチル-ビスシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-3-（3-イソシアネートプロピル）-5-（2-イソシアネートエチル）-ビスシクロ-〔2, 2, 1〕-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-3-（3-イソシアネートプロピル）-6-（2-イソシアネートエチル）-ビスシクロ-〔2, 2, 1〕-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-2-（3-イソシアネート

プロピル) - 5 - (2-イソシアネートエチル) - ビシクロ - [2, 2, 1] - ヘプタン、2-イソシアネートメチル - 2 - (3-イソシアネートプロピル) - 6 - (2-イソシアネートエチル) - ビシクロ - [2, 2, 1] - ヘプタン、2, 5-ビス(イソシアネートメチル) - ビシクロ[2, 2, 1] - ヘプタン、水素化された水添ジフェニルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、水素化された水添トリレンジイソシアネート、水素化された水添キシレンジイソシアネート、水素化された水添テトラメチルキシレンジイソシアネート等を挙げることができる。

[0021] <芳香脂肪族イソシアネート>

芳香脂肪族イソシアネートとしては、例えば1, 3-または1, 4-キシリレンジイソシアネート若しくはその混合物、1, 3-または1, 4-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼン若しくはその混合物、 ω , ω' -ジイソシアナト-1, 4-ジエチルベンゼン等を挙げることができる。

[0022] [成分(B)]

成分(B)は、ポリオールを含有しており、架橋剤(b1)と、カーボネート基含有ポリオール(b2)と、を含んでいる。

架橋剤は、成分(A)のイソシアネート末端ポリイソシアネートと反応して架橋構造を導入する化合物であり、平均官能基数が2超又は3以上の架橋剤が好ましい。ここでイソシアネートと反応性の官能基としては、水酸基、アミノ基、メルカプト基等の活性水素含有基が挙げられる。成分(B)は、これら以外に反応抑制剤、酸化防止剤、消泡剤等を含有していてもよい。なお、これらは、成分(B)ではなく成分(A)に添加してもよく、成分(A)及び成分(B)の双方に添加してもよい。

[0023] 成分(B)全量に対する架橋剤(b1)及びカーボネート基含有ポリオール(b2)の合計含有量は、例えば、80~100質量%、85~100質量%、90~100質量%、95~100質量%又は100質量%とすることができる。

[0024] 架橋剤（b 1）（成分（A）のイソシアネートと反応性の官能基を有し、平均官能基数が2を超える架橋剤（b 1））としては、平均官能基数3以上のポリオールが挙げられ、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、N，N－ビスヒドロキシプロピル－N－ヒドロキシエチルアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、エチレンジアミンプロピレンオキサイド変性体のモノマーポリオール、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド変性体のモノマーポリオール、ペンタエリスリトールプロピレンオキサイド変性体；ならびに、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のポリオールを開始剤として、 ϵ －カプロラクトン、 β －ブチロラクトン、 γ －ブチロラクトン、 γ －バレロラクトン、 δ －バレロラクトンなどの環状エステル類を開環付加させることにより得られる、ポリカプロラクトンポリオール；等が挙げられる。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。なお、カーボネート基含有ポリオールが平均官能基数2を超えるポリオールである場合、当該ポリオールは、架橋剤（b 1）ではなく、カーボネート基含有ポリオール（b 2）に含まれるものとする。

[0025] カーボネート基含有ポリオール（b 2）は、強度、耐熱性、耐候性、耐久性の観点から使用され、接着剤としての用途を考えた場合には常温（23℃）液状で取扱いが可能である液状ポリカーボネートポリオールが特に好ましい。

[0026] カーボネート基含有ポリオールとしては、例えばエチレングリコール、1，2－プロパンジオール、1，3－プロパンジオール、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、1，8－オクタンジオール、1，9－ノナンジオール、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、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサン－1，4－ジオール、シクロヘキサン－1，4－ジメタノール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ダイマ

一酸ジオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド付加物、ビス（ β -ヒドロキシエチル）ベンゼン、キシリレングリコール等のポリオール類の1種類以上と；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネート類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のアルキレンカーボネート類、ジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ジアントリルカーボネート、ジフェナントリルカーボネート、ジインダニルカーボネート等のカーボネート類の1種類以上と；の脱アルコール反応や脱フェノール反応から得られるものが挙げられる。これらは1種が含有されていてもよく、2種以上が含有されていてもよい。

[0027] [成分（C）]

成分（C）はウレタン粒子を含む。

ウレタン粒子としては、ウレタン骨格を含んでいればよい。ウレタン粒子として好ましくは熱可塑性ポリウレタン粒子、または架橋ポリウレタン粒子である。

ウレタン粒子の体積平均粒径は200 μ m以下であり、好ましくは100 μ m以下、特に好ましくは50 μ m以下である。なお、体積平均粒径は、例えばMicrotrak MT3300EXII（マイクロトラック・ベル株式会社製）等のレーザー回折・散乱式粒度分布測定機を用いて測定することができる。ウレタン粒子はイソシアネート末端ポリイソシアネート（A）に配合してもよいし、ポリオール（B）に配合してもよく、ポリイソシアネート（A）及びポリオール（B）双方に配合してもよい。

[0028] ウレタン粒子の配合量はウレタン樹脂組成物中に1質量%～50質量%が好ましく、より好ましくは3質量%～40質量%、特に好ましくは5質量%～30質量%である。さらに、7質量%～20質量%であってもよい。

ウレタン粒子の配合量が1質量%以上であると、破壊靱性値がより一層向上する。ウレタン粒子の配合量が50質量%以下であると、粘度がより低くなるため、接着剤として使用した場合に塗工性が良好となる。

[0029] ウレタン粒子の、JIS K7312：1996に準拠した、23℃にお

ける引張弾性率は500MPa以下であってよく、好ましくは300MPa以下、特に好ましくは100MPa以下、又は50MPa以下、30MPa以下、若しくは20MPa以下である。ウレタン粒子の引張弾性率が500MPa以下であると、破壊靱性値がより一層向上する。ウレタン粒子の、JIS K7312:1996に準拠した、23℃における引張弾性率は、例えば、1MPa以上、2MPa以上、3MPa以上、5MPa以上又は10MPa以上であってもよい。

[0030] ウレタン樹脂形成性組成物（ウレタン樹脂形成組成物の硬化物）の、JIS K7312:1996に準拠した、23℃における引張弾性率は、同条件で測定したウレタン粒子の引張弾性率よりも高いことが好ましい。

ウレタン粒子の引張弾性率（P）と、ウレタン樹脂形成性組成物（L）の硬化物の引張弾性率と、の比（P/L）が1/5以下であることが好ましく、1/10以下であってもよく、1/100以上1/20以下であってもよい。

[0031] 熱可塑性ポリウレタン粒子の融点は、160℃以下であることが好ましく、70℃以上140℃以下であることがより好ましく、130℃以下であることが特に好ましい。ウレタン粒子の融点が160℃以下であると、母材と馴染みがよく好ましい。

なお、ここでの融点は流出開始温度を意味し、流出開始温度は高化式フローテスターにて測定できる。測定条件は、荷重＝9.8N、ダイ＝Φ1×1mm、昇温速度＝3℃/分とすることができる。

[0032] 熱可塑性ポリウレタン粒子のガラス転移温度は、20℃以下であり、好ましくは0℃以下、より好ましくは－20℃以下、更に好ましくは－30℃以下である。ウレタン粒子のガラス転移温度が20℃以下の場合、破壊靱性がより一層向上する。ガラス転移温度は、昇温速度2mm/分、測定周波数10Hzの条件における動的粘弾性測定による、tanδのピーク温度で定義することができる。

[0033] 熱可塑性ポリウレタン粒子の貯蔵弾性率は、室温（23℃）で10⁸Pa以

下であることが好ましい。さらに好ましくは 10^7 Pa以上 10^8 Pa以下である。室温でのウレタン粒子の弾性率が 10^8 Pa以下であると、粒子は最適な弾性率であり、より一層破壊靱性の改善効果は大きくなる。貯蔵弾性率は、昇温速度 $2\text{ mm}/\text{分}$ 、測定周波数 10 Hz の条件における動的粘弾性測定による、 23°C における貯蔵弾性率として求めることができる。

[0034] ウレタン粒子以外にも無機フィラー等を含んでもよく、例えばシリカ等を同時に含んでもよい。

[0035] 成分(C)の配合方法は特に制限はないが、例えば、公転自転攪拌装置等を使用して配合することができる。

成分(C)は、成分(A)および(B)の双方もしくは一方にあらかじめ配合していてもよく、成分(A)および(B)の混合の際に同時に成分(C)を配合してもよい。成分(A)および(B)の双方にあらかじめ配合する場合、成分(A)及び(B)に配合する成分(C)の量は、等量であってもよく、等量でなくてもよい。

[0036] [組成物]

組成物は、種々の態様をとることができる。組成物としては、成分(A)、成分(B)及び成分(C)の全てを1液に含む1液型組成物、成分(A)と成分(B)が分かれて存在し、成分(C)が、成分(A)及び成分(B)の少なくとも一方に含まれる2液型組成物、成分(A)、成分(B)及び成分(C)が分かれて存在する3液型組成物(成分(C)の少なくとも一部が、成分(A)及び成分(B)の少なくとも一方に含まれていてもよい)、成分(A)、成分(B)及び成分(C)以外に、他の成分が分かれて存在する多液型組成物(成分(C)の少なくとも一部が、成分(A)、成分(B)及び他の成分の少なくとも一つに含まれていてもよい)が挙げられる。なお、1液型組成物の場合、成分(A)中のイソシアネート末端ポリイソシアネートは、ブロック剤でブロックされたブロック化ポリイソシアネートであることが好ましい。組成物は、成分(A)中のイソシアネート末端ポリイソシアネートと成分(B)中のポリオールとの反応により、硬化(架橋)する。組成

物が1液型組成物の場合、加熱等により硬化（架橋）反応を生じさせることができ、組成物が2液型、3液型又は多液型の場合、すべての成分を混合させて、必要により加熱等を行い、硬化（架橋）反応を生じさせることができる。

[0037] ウレタン樹脂形成性組成物中の架橋性基濃度は、 0.3 mmol/g 以上とすることができる。架橋性基濃度は、 0.4 mmol/g 以上、 0.5 mmol/g 以上、 0.6 mmol/g 以上、又は 0.7 mmol/g 以上であってもよい。架橋性基濃度は、例えば 10.0 mmol/g 以下、 8.0 mmol/g 以下、 6.0 mmol/g 以下、又は 5.0 mmol/g 以下とすることができる。架橋性基濃度は、計算値として求めることができる。架橋性基とは、架橋を形成する官能基を意味する。3官能のポリオール（例えば、グリセリン）を例にとって説明すると、1分子中の1個の水酸基が架橋を形成し、残りの2個の水酸基は架橋には寄与しない（この2個はウレタン結合形成に寄与する）ものであるため、この場合、架橋性基は1個である。すなわち、3官能のポリオールの場合、3官能のポリオールが1つの架橋性基を有するため、架橋性基の含有量は、3官能のポリオールの含有量と同義となる。なお、架橋性基濃度と架橋密度は同義である。

[0038] 組成物は、溶剤を含んでいてもよい。すなわち成分（A）及び成分（B）の少なくとも一方が溶剤を含んでいてもよい。溶剤の含有量は合計で1質量%以下であることが好ましく、溶剤を実質的に含まない無溶剤型であることが特に好ましい。溶剤を実質的に含まない無溶剤型とは、不純物として溶剤成分が含まれている場合、精製によっても取り除くことができない量の溶剤成分が含まれている場合なども、その範疇に含まれる。組成物中の溶剤の含有量が1質量%以下であると、粘度が低くなりすぎて液だれが発生することをさらに抑制することができる。

[0039] イソシアネート基末端ポリイソシアネートとポリオールとの反応を促進する目的で触媒を使用することもできる。すなわち成分（A）及び成分（B）の少なくとも一方が触媒を含んでいてもよい。触媒の含有量は、組成物中に

0.05質量%以下であると、反応性制御の観点から特に好ましい。触媒としては、イソシアヌレート化触媒、ウレタン化触媒等があり、具体例は以下に示すとおりである。

[0040] イソシアヌレート化触媒としては、例えばトリエチルアミン、N-エチルピペリジン、N, N'-ジメチルピペラジン、N-エチルモルフォリン、フェノール化合物のマンニッヒ塩基等の第三級アミン、酢酸カリウム等が挙げられる。また、これらのイソシアヌレート化触媒は、単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0041] ウレタン化触媒としては、公知の触媒から適宜選択して用いることができ、例えばアミン系触媒、イミダゾール系触媒、金属触媒系等を挙げることができる。

[0042] アミン系触媒としては、例えばトリエチレンジアミン、2-メチルトリエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルプロピレンジアミン、N, N, N', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチル(3-アミノプロピル)エチレンジアミン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジプロピレントリアミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル等を挙げることができる。

[0043] イミダゾール系触媒としては、例えば1-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1-イソブチル-2-メチルイミダゾール、1-ジメチルアミノプロピルイミダゾール等を挙げることができる。

[0044] 金属系触媒としては、例えばスタナスジアセテート、スタナスジオクトエート、スタナスジオレエート、スタナスジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジクロライド、ジオクチル錫ジラウレート等の有機スズ触媒等を挙げることができる。

[0045] 以上の実施形態にかかる組成は、高T_g (80℃以上)かつ常温において

優れた接着強度（10MPa以上）を発現し、更には優れた破壊靱性値（1kJ/m²以上）を得る。なお、T_gはDMA7100（日立ハイテクサイエンス社製）にて測定し、測定周波数を10Hzとした際のtanδピーク温度にて評価することができる。常温とは15℃以上35℃以下を意味し、特に、20℃以上30℃以下を意味し、後述する実施例では常温を23℃とした。接着強度はJIS K6850：1999の接着剤の引張りせん断接着強さに準拠した。

破壊靱性値は、二重片持ち梁（DCB）試験にて評価し、DCB試験はASTM D3433-99に準拠して行った。

[0046] 上述した組成物は、様々な用途の接着剤（特に2液型接着剤）としても用いることができ、適用分野としては、例えば、自動車分野、ディスプレイ分野、記録媒体分野、電子材料分野、電池分野、光部品分野、建築分野、電子機器分野、航空分野等が挙げられる。

[0047] 自動車分野としては、例えば、自動車の構造部分、スイッチ部分、ヘッドランプ、エンジン内部品、電装部品、駆動エンジン、ブレーキオイルタンクに用いることができる。ディスプレイ分野としては、例えば、液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンス、発光ダイオード表示装置に用いることができる。記録媒体分野としては、例えば、ビデオディスク、CD、DVD、MD、ピックアップレンズ、VCMマグネット、スピンドルモーター、ハードディスク周辺部材、ブルーレイディスクに用いることができる。

[0048] 電子材料分野としては、例えば、電子部品、電気回路、電気接点あるいは半導体素子に用いることができ、これらの用途としては、さらに詳しくは、封止材料、ダイボンド剤、導電性接着剤、異方性導電性接着剤、ビルドアップ基板を含む多層基板の層間接着剤等が挙げられる。電池分野としては、例えば、リチウムイオン電池、マンガン電池、アルカリ電池、ニッケル系電池、燃料電池、シリコン系太陽電池、色素増感型太陽電池、有機太陽電池に用いることができる。光部品分野としては、例えば、光通信システムでの光スイッチ周辺、光コネクタ周辺の光ファイバー材料、光受動部品、光回路部品

、光電子集積回路周辺に用いることができる。電子機器分野としては、例えば、カメラモジュールに用いることができる。

[0049] 成分（A）及び成分（B）は混合して反応させて用いられる。混合した後、室温（23℃）に保管して硬化させてもよいが、例えば、80～180℃で、1～60分程度の加熱硬化をしてもよい。

実施例

[0050] 本発明について、実施例、比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

[0051] イソシアネート基末端ポリイソシアネート及びポリオールを、以下に述べる方法により製造した。なお、用いた原料の情報と略記号は以下のとおりである。

[0052] [原料]

（1）成分（A）

・「NM」；ミリオネートNM（東ソー社製）

4，4'－ジフェニルメタンジイソシアネート／

2，4'－ジフェニルメタンジイソシアネート混合物、

NCO含有量＝33.5％、 $f = 2$

[0053] （2）成分（B）

・「PCD1000」；Kuraray Polyol C-1090（クラレ社製）、ポリカーボネートポリオール、水酸基価＝112KOHmg/g、官能基数（ f ）＝2

・「PPG1000」；アデカポリエーテルP-1000（ADEKA社製）、

ポリプロピレングリコール、水酸基価＝112KOHmg/g、 $f = 2$

・「MA-170」；レオコンMA-170（ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ社製）、N，N－ビスヒドロキシプロピル－N－ヒドロキシエチルアミン、

水酸基価＝950KOHmg/g、 $f = 3$

[0054] (3) 成分 (C)

・「熱可塑性ポリウレタン粒子」；パールセンU-204A（東ソー社製）、熱可塑性ポリウレタン真球状粒子、平均粒径＝40 μm （カタログ値）

・「架橋ウレタン粒子」；アートパールC-200T（根上工業社製）、架橋型ウレタン粒子、平均粒径＝32 μm （カタログ値）

アートパールC-800T（根上工業社製）、架橋型ウレタン粒子、平均粒径＝8 μm （カタログ値）

アートパールU-600T（根上工業社製）、架橋型ウレタン粒子、平均粒径＝10 μm （カタログ値）

・「ポリアミド粒子」；SP-500（東レ社製）、ナイロン12真球状粒子、平均粒径＝5 μm （カタログ値）

・「ポリアクリル粒子」；アートパールSE-30T（根上工業社製）、アクリル粒子、平均粒径＝35 μm （カタログ値）

アートパールSE-006T（根上工業社製）、アクリル粒子、平均粒径＝6 μm （カタログ値）

ABX-8（積水化成品工業社製）、アクリル粒子、平均粒径＝8 μm （カタログ値）

ABX-20（積水化成品工業社製）、アクリル粒子、平均粒径＝20 μm （カタログ値）

AFX-8（積水化成品工業社製）、アクリル粒子、平均粒径＝8 μm （カタログ値）

AFX-15（積水化成品工業社製）、アクリル粒子、平均粒径＝15 μm （カタログ値）

AFX-30（積水化成品工業社製）、アクリル粒子、平均粒径＝30 μm （カタログ値）

・「シリコーン粒子」；トスパール2000B（日硝産業社製）、シリコーン粒子、平均粒径＝6 μm （カタログ値）

・「ポリエーテルイミド粒子」；1000F3SP（SABIC社製）、ポ

リエーテルイミド粒子、平均粒径 = $24\ \mu\text{m}$

- ・「ゼオライト」；ゼオラム A-3（東ソー社製）
- ・「タルク」；クラウンタルク R（松村産業社製）

[0055] [イソシアネート基末端ポリイソシアネートの製造]

窒素を満たした 2 L の攪拌容器内に、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート / 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート混合物であるミリオネート NM を 1000 g 投入し、液温を 60℃とした後、触媒として、2-ジメチルアミノメチルフェノールを 0.05 g 投入し、ヌレート化反応を進行させ、適当なタイミングで停止剤（塩化ベンゾイル）を 0.1 g 投入し触媒を失活させ、イソシアネート基末端ポリイソシアネートを得た。得られたイソシアネート基末端ポリイソシアネートのヌレート含量は 45%、NCO 含量は 26%であった。

[0056] [ポリオール の製造]

表 2 中の「成分（B）」の欄に記載した配合比率に従い、窒素を満たした攪拌容器内に各材料を投入し、攪拌した。その後、攪拌容器内の温度を 40～70℃に保ちながら、1～3 時間程度混合することで、ポリオール（成分（B））を得た。

[0057] [ウレタン粒子、その他フィラーの配合]

表 2 の「添加剤」に記載した比率となるよう、予めイソシアネート基末端プレポリマーとポリオールにそれぞれ、ウレタン粒子、ポリアミド粒子、タルク、ゼオライトを添加し、公転自転攪拌機（商品名：カクハンター、写真化学社製）を使用して混合した。成分（C）は、イソシアネート基末端プレポリマー、及びポリオールに対して、均等に配合した。

[0058] [配合]

表 2 の「配合」に記載した比率となるよう、ウレタン粒子、その他フィラーを予め配合した、イソシアネート基末端プレポリマーとポリオールをそれぞれ組み合わせて組成物とした。そして、以下の「試験片の作製と評価基準」に従って、硬化物を作製し、以下に述べる方法により、接着強度、破壊靱

性値、 T_g を測定して、結果を表2に示した。

[0059] 表2にウレタン基濃度、架橋密度、及び、ヌレート濃度を示す。これらの値は、ウレタン樹脂組成物（成分（A）と成分（B）を反応させて得た硬化物である樹脂）の値である。

[0060] なお、ウレタン基濃度は、上記硬化物における計算値であり、成分（A）に含まれるイソシアネート基の量と成分（B）に含まれる水酸基の量から計算できる。架橋密度は上記硬化物の全量における、水酸基数が3以上のポリオールから求めることができ、ヌレート含有量は、イソシアネート末端ポリイソシアネート（A）中のイソシアヌレート変性体の含有量を、ポリスチレンを検量線として用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィ（Gel Permeation Chromatography：GPC）測定におけるピークエリア%により算出した。架橋密度（架橋性基濃度と同義）は計算値として求めた。

[0061] [ポリマー粒子及びウレタン樹脂組成物のシート成型と物性評価]

（1）シート成型

ウレタン粒子、ポリアミド粒子ともに熱プレス成型にて約2mm厚の樹脂シートを得た。ウレタン樹脂組成物は成分（A）と成分（B）を表2の配合に従い混合し、 $23^{\circ}\text{C} \times 16$ 時間保管した後に、 $180^{\circ}\text{C} \times 20$ 分ベーク後、 $23^{\circ}\text{C} \times 1$ 週間養生した2mm厚の樹脂シートを得た。

（2）物性評価（引張試験）

得られた樹脂シートは、引張試験機（商品名：オートコム万能試験機AC-10kN-C、株式会社ティー・エス・イー製）によりJIS K7312：1996に準拠して行った。結果を表1に示す。

（3）粘弾性評価

得られた樹脂シートについて、動的粘弾性測定を粘弾性測定機（商品名：DMA7100、日立ハイテクサイエンス製）により温度分散にて測定した。測定温度範囲は $-100^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度は2mm/分、測定周波数は10Hzとし、 $\tan \delta$ のピーク温度を T_g と定義した。結果を表1に示す。

[0062] [試験片の作製と評価基準]

(1) 常温における接着強度 [23℃×16時間硬化→180℃×20分間
(23℃環境測定)]

2枚のアルミニウム板（縦100mm×横25mm×厚さ1mm；A6061、T-Zr処理品）の表面に接着剤を塗布し、アルミニウム板の重なり領域が縦12.5mm×横25mmとなるように接着し、これを23℃の条件下、16時間放置後、180℃にて20分更に硬化させることにより、接着試験片を作製した。この際ガラスビーズを用いて、接着層の厚みを0.25mmに調整し、接着試験片を得た。

前記のように作製された接着試験片について、引張試験機（商品名：オートコム万能試験機AC-10kN-C、株式会社ティー・エス・イー製）により、接着部の引張せん断強度を測定した。この測定は、JIS K6850：1999の接着剤の引張りせん断接着強さに準拠して行った。測定条件は、温度23℃、チャック間距離111.5mm、テストスピードは10mm/分とした。

引張試験に関して、表1中のTBは引張強さを、EBは切断時伸び率を、M50は50%伸び時における引張応力を、M100は100%伸び時における引張応力を、M200は200%伸び時における引張応力を、M300は300%伸び時における引張応力をそれぞれ表す。

[0063] (2) Tg評価

組成物を混合して、23℃×16時間保管した後に、180℃×20分ベーク後、23℃×1週間養生した2mm厚の樹脂シートについて、動的粘弾性測定を粘弾性測定機（商品名：DMA7100、日立ハイテクサイエンス製）により粘弾性を温度分散にて測定した。測定温度範囲は-100℃～250℃、昇温速度は2mm/分、測定周波数は10Hzとし、tanδのピーク温度をTgと定義した。Tgは80℃以上であるとき、値は十分に高いと判断した。

[0064] (3) 破壊靱性値評価

破壊靱性値はDCB試験により評価し、ASTM D3433-99に準拠して行った。本実施例では、タルクやゼオライトといったフィラー（充填剤）を含んでいても、破壊靱性値が 1 kJ/m^2 以上の場合、高靱性を有すると判定した。

樹脂厚：0.35 mmとなるようにスペーサーにて調整

スペーサーはテフロン（登録商標）テープを使用

試験片形状：Contoured型を使用

試験基材：S50C鋼材（無電解ニッケルメッキ処理）を使用

試験条件：2 mm/minにて引張り、その最大荷重をもとに破壊靱性値 G_{1c} を算出

算出式： $G_{1c} = [4 L^2 (\text{max})] (\text{m}) / [E B^2]$

$L (\text{max})$ 荷重：(N)

E 基材のヤング率 (MPa)：208000

B 基材の幅 (mm)：25.49

m 定数 (contoured型より)：3.54

[0065] [表1]

		粒子		母材
		ウレタン粒子	ポリアミド粒子	ウレタン樹脂組成物
成型方法		熱プレス		金型注型
硬度 (°)	IRHD	91	99	-
	D	23	73	83
引張試験	TB(MPa)	10	61	70
	EB(%)	730	630	20
	M50(MPa)	3.9	30.9	-
	M100(MPa)	4.5	32.0	-
	M200(MPa)	5.1	33.0	-
	M300(MPa)	5.8	34.6	-
	引張弾性率(MPa)	13	550	810
粘弾性評価	T_g [tan δ ピーク温度(°C)]	-47	49	105
	23°C貯蔵弾性率 [E' at 23°C (Pa)]	4.2×10^7	1.8×10^9	2.7×10^9
引張弾性率比 [粒子/母材]		0.02	0.68	—

[0066]

[表2]

			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	
成分 (A)	イソシアネート基末端ポリイソシアネート		100								
成分 (B)	MA-170(b1)		27.6								
	PCD1000(b2)		72.4								
	PPG1000		0								
	水酸基価(KOHmg/g)		344								
配合 (g)	(A)		49.8								
	(B)		50.2								
成分 (C) 濃度 (質量%)	熱可塑性ポリウレタン粒子(C)	パールセンU204A	20	5	10	16.7	20	0	0	0	
		C-200T	0	0	0	0	0	20	0	0	
		C-800T	0	0	0	0	0	0	20	0	
	架橋ウレタン粒子(C)	U-600T	0	0	0	0	0	0	0	20	
		SP-500	0	0	0	0	0	0	0	0	
		SE-30T	0	0	0	0	0	0	0	0	
	ポリアミド粒子	SE-006T	0	0	0	0	0	0	0	0	
		ABX-8	0	0	0	0	0	0	0	0	
		ABX-20	0	0	0	0	0	0	0	0	
		AFX-8	0	0	0	0	0	0	0	0	
		AFX-15	0	0	0	0	0	0	0	0	
		AFX-30	0	0	0	0	0	0	0	0	
		シリコーン粒子	トスパール2000B	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエーテルイミド	1000F3SP	0	0	0	0	0	0	0	0	
	タルク		0	8.4							
	ゼオライト		0	8.4							
ウレタン基濃度 (mmol/g)			3.08								
架橋密度 (mmol/g)			0.78								
接着強度 (MPa)			10	21	21	20	19	-	-	-	
Tg(℃)			86	108	102	97	95	101	81	106	
破壊靱性値 (kJ/m ²)			2.60	1.04	1.22	1.43	1.53	1.28	1.15	1.00	

[0067] [表3]

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	
成分 (A)	イソシアネート基末端ポリイソシアネート		100								
成分 (B)	MA-170(b1)		27.6								
	PCD1000(b2)		72.4								
	PPG1000		0								
	水酸基価(KOHmg/g)		344								
配合 (g)	(A)		49.8								
	(B)		50.2								
成分 (C) 濃度 (質量%)	熱可塑性ポリウレタン粒子(C)	パールセンU204A	0	0	0	0	0	0	0	0	
		C-200T	0	0	0	0	0	0	0	0	
		架橋ウレタン粒子(C)	C-800T	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリアミド粒子	U-600T	0	0	0	0	0	0	0	0	
		SP-500	20	0	5	10	16.7	20	0	0	
		アクリル粒子	SE-30T	0	0	0	0	0	0	20	0
	SE-006T		0	0	0	0	0	0	0	20	
	ABX-8		0	0	0	0	0	0	0	0	
	ABX-20		0	0	0	0	0	0	0	0	
	AFX-8		0	0	0	0	0	0	0	0	
	AFX-15		0	0	0	0	0	0	0	0	
	AFX-30		0	0	0	0	0	0	0	0	
	シリコーン粒子	トスパール2000B	0	0	0	0	0	0	0	0	
	ポリエーテルイミド	1000F3SP	0	0	0	0	0	0	0	0	
	タルク		0	8.4							
	ゼオライト		0	8.4							
ウレタン基濃度 (mmol/g)		3.08									
架橋密度 (mmol/g)		0.78									
接着強度 (MPa)		11	23	23	23	22	22	-	-		
Tg(℃)		98	108	108	109	111	111	110	110		
破壊靱性値(kJ/m ²)		1.40	0.94	0.78	0.85	0.94	0.87	0.70	0.64		

[0068]

[表4]

			比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16	参考例	
成分 (A)	イソシアネート基末端ポリイソシアネート		100									
成分 (B)	MA-170(b1)		27.6									
	PCD1000(b2)		72.4							0	72.4	
	PPG1000		0							72.4	0	
	水酸基価(KOHmg/g)		344									
配合 (g)	(A)		498									
	(B)		50.2									
成分 (C) 濃度 (質量%)	熱可塑性ポリウレタン粒子(C)	パールセンU204A	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0
	架橋ウレタン粒子(C)	C-200T	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		C-800T	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		U-600T	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリアミド粒子	SP-500	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	アクリル粒子	SE-30T	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		SE-006T	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		ABX-8	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		ABX-20	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0
		AFX-8	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0
		AFX-15	0	0	0	20	0	0	0	0	0	0
		AFX-30	0	0	0	0	20	0	0	0	0	0
	シリコーン粒子	トスパール2000B	0	0	0	0	0	20	0	0	0	0
	ポリエーテルイミド	1000F3SP	0	0	0	0	0	0	20	0	0	0
	タルク		8.4									0
	ゼオライト		8.4									0
	ウレタン基濃度(mmol/g)		3.08									
架橋密度(mmol/g)		0.78										
接着強度(MPa)		-	-	-	-	-	-	-	-	11	8	
Tg(℃)		107	107	99	107	101	109	111	-	-	105	
破壊靱性値(kJ/m ²)		0.88	0.82	0.90	0.75	0.71	0.64	0.86	0.68	2.08		

[0069] 実施例 1～8 ではウレタン粒子を含有しており、ポリアミド粒子を配合した比較例 1、3～6 と比較し同等量の無機フィラーを含んだ場合、常にウレタン粒子を含んだ方が高い破壊靱性値であった。また、比較例 2～6 によれば、ポリアミド粒子は、ポリアミド粒子を配合しない比較例 2 の破壊靱性値が最も高く、ポリアミド粒子を配合した比較例 3～6 は比較例 2 よりも破壊靱性値は低くなっている。一方、比較例 2 および実施例 2～5 によれば、ウレタン粒子を配合しない比較例 2 の破壊靱性値が最も低く、ウレタン粒子を配合した実施例 2～5 のいずれもが比較例 2 よりも破壊靱性値が高くなっている。

[0070] 比較例 7～13 ではアクリル粒子を含有しているが、破壊靱性値はいずれも 1.0 未満であり低い値である。同様に比較例 14 ではシリコーン粒子を含有し、比較例 15 ではポリエーテルイミド粒子を含有しているが、共に破壊靱性値は 1.0 未満であり低い値であった。

[0071] 比較例 16 ではウレタン粒子を含有しているが、ポリオール (B) (成分 (B)) にカーボネート基含有ポリオール (b2) を含んでおらず、接着強度、破壊靱性値共に低い値である。なお、比較例 7 では成形性が非常に悪く粘弾性測定は未実施である。

[0072] 参考例ではウレタン粒子、ポリアミド粒子、無機フィラーの全てを含んでおらず、破壊靱性試験は界面破壊となり、正確に樹脂の靱性評価ができなかった。また樹脂に発泡痕も見られた。

請求の範囲

- [請求項1] イソシアネート末端ポリイソシアネートを含む成分（A）と、
 ポリオールを含む成分（B）と、
 ウレタン粒子を含む成分（C）と、を含み、
 前記成分（B）は、
 架橋剤（b 1）と、
 カーボネート基含有ポリオール（b 2）と、を含む、ウレタン樹脂形成性組成物。
- [請求項2] 前記ウレタン粒子が、熱可塑性ポリウレタン粒子であり、
 該熱可塑性ポリウレタン粒子の引張弾性率が、500MPa以下である、請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] 前記ウレタン粒子の融点が、160℃以下である、請求項1または2に記載の組成物。
- [請求項4] 前記カーボネート基含有ポリオール（b 2）が、23℃で液状である請求項1または2に記載の組成物。
- [請求項5] 前記ウレタン樹脂形成性組成物中の架橋性基濃度が、0.3mmol/g以上である請求項1または2に記載の組成物。
- [請求項6] 前記イソシアネート末端ポリイソシアネートが、23℃で液状である請求項1または2に記載の組成物。
- [請求項7] 前記ウレタン樹脂形成性組成物の硬化物の引張弾性率が前記ウレタン粒子の引張弾性率よりも高い請求項1または2に記載の組成物。
- [請求項8] 前記ウレタン粒子のガラス転移温度が20℃以下である請求項1または2に記載の組成物。
- [請求項9] 前記ウレタン粒子の引張弾性率（P）と前記ウレタン樹脂形成性組成物の硬化物の引張弾性率（L）との比（P/L）が1/5以下である請求項1または2に記載の組成物。
- [請求項10] 前記ウレタン粒子の貯蔵弾性率が室温で10⁸Pa以下である請求項1または2に記載の組成物。

- [請求項11] 前記ウレタン粒子が、架橋ポリウレタン粒子である、請求項1に記載の組成物。
- [請求項12] 前記カーボネート基含有ポリオール（b2）が、23℃で液状である、請求項11に記載の組成物。
- [請求項13] 前記ウレタン樹脂形成性組成物中の架橋性基濃度が、0.3 mmol / g 以上である、請求項11または12に記載の組成物。
- [請求項14] 前記イソシアネート末端ポリイソシアネートが、23℃で液状である、請求項11または12に記載の組成物。
- [請求項15] 無溶剤型である、請求項1または11に記載の組成物。
- [請求項16] 前記成分（C）が、無機フィラーをさらに含む、請求項1または11に記載の組成物。
- [請求項17] 請求項1または11に記載の組成物からなる、2液型接着剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/042003

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08G 18/65</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/08</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/09</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/44</i> (2006.01)i; <i>C08L 75/04</i> (2006.01)i; <i>C09J 11/04</i> (2006.01)i; <i>C09J 11/06</i> (2006.01)i; <i>C09J 11/08</i> (2006.01)i; <i>C09J 175/04</i> (2006.01)i; <i>C09J 175/06</i> (2006.01)i FI: C08G18/65 011; C08G18/44; C08G18/09 020; C08L75/04; C09J175/04; C09J11/04; C08G18/65; C09J175/06; C09J11/06; C09J11/08; C08G18/08 038 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) C08G18/65; C08G18/08; C08G18/09; C08G18/44; C08L75/04; C09J11/04; C09J11/06; C09J11/08; C09J175/04; C09J175/06 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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2021-143321 A (TOSOH CORP.) 24 September 2021 (2021-09-24) claims 1, 7, 8, 11, 13, paragraphs [0004], [0011], [0013], [0044], example 7</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2021-91863 A (TOSOH CORP.) 17 June 2021 (2021-06-17) claims 1, 4, 6, 7, 12, 13, paragraphs [0002], [0005], [0018], [0019], [0022], [0023], [0055]-[0057], [0060], examples 1-5, 7-14</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2007-70591 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 22 March 2007 (2007-03-22) claims 1, 3, paragraphs [0002], [0120]</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2019-65234 A (TOSOH CORP.) 25 April 2019 (2019-04-25) claim 1, paragraphs [0008], [0009]</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2015-514155 A (DRITTE PATENTPORTFOLIO BETEILIGUNGSGESELLSCHAFT MBH & CO. KG) 18 May 2015 (2015-05-18) claims 1, 13, paragraph [0017]</td> <td>1-17</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	JP 2021-143321 A (TOSOH CORP.) 24 September 2021 (2021-09-24) claims 1, 7, 8, 11, 13, paragraphs [0004], [0011], [0013], [0044], example 7	1-17	Y	JP 2021-91863 A (TOSOH CORP.) 17 June 2021 (2021-06-17) claims 1, 4, 6, 7, 12, 13, paragraphs [0002], [0005], [0018], [0019], [0022], [0023], [0055]-[0057], [0060], examples 1-5, 7-14	1-17	Y	JP 2007-70591 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 22 March 2007 (2007-03-22) claims 1, 3, paragraphs [0002], [0120]	1-17	Y	JP 2019-65234 A (TOSOH CORP.) 25 April 2019 (2019-04-25) claim 1, paragraphs [0008], [0009]	1-17	Y	JP 2015-514155 A (DRITTE PATENTPORTFOLIO BETEILIGUNGSGESELLSCHAFT MBH & CO. KG) 18 May 2015 (2015-05-18) claims 1, 13, paragraph [0017]	1-17
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
Y	JP 2021-143321 A (TOSOH CORP.) 24 September 2021 (2021-09-24) claims 1, 7, 8, 11, 13, paragraphs [0004], [0011], [0013], [0044], example 7	1-17																		
Y	JP 2021-91863 A (TOSOH CORP.) 17 June 2021 (2021-06-17) claims 1, 4, 6, 7, 12, 13, paragraphs [0002], [0005], [0018], [0019], [0022], [0023], [0055]-[0057], [0060], examples 1-5, 7-14	1-17																		
Y	JP 2007-70591 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 22 March 2007 (2007-03-22) claims 1, 3, paragraphs [0002], [0120]	1-17																		
Y	JP 2019-65234 A (TOSOH CORP.) 25 April 2019 (2019-04-25) claim 1, paragraphs [0008], [0009]	1-17																		
Y	JP 2015-514155 A (DRITTE PATENTPORTFOLIO BETEILIGUNGSGESELLSCHAFT MBH & CO. KG) 18 May 2015 (2015-05-18) claims 1, 13, paragraph [0017]	1-17																		
☒ 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 22 December 2022		Date of mailing of the international search report 17 January 2023																		
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/042003**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-525822 A (BASF SE) 07 September 2015 (2015-09-07)	1-17
A	JP 2002-332402 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 22 November 2002 (2002-11-22)	1-17
A	JP 7-196758 A (NIPPON POLYURETHANE IND CO., LTD.) 01 August 1995 (1995-08-01)	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/042003

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-143321	A	24 September 2021	(Family: none)	
JP	2021-91863	A	17 June 2021	(Family: none)	
JP	2007-70591	A	22 March 2007	(Family: none)	
JP	2019-65234	A	25 April 2019	(Family: none)	
JP	2015-514155	A	18 May 2015	US 2015/0072080 A1 claims 17, 30, paragraph [0016] WO 2013/156486 A1	
JP	2015-525822	A	07 September 2015	WO 2014/023794 A1 EP 2882788 A1 KR 10-2015-0042242 A CN 104704015 A	
JP	2002-332402	A	22 November 2002	(Family: none)	
JP	7-196758	A	01 August 1995	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 18/65(2006.01)i; C08G 18/08(2006.01)i; C08G 18/09(2006.01)i; C08G 18/44(2006.01)i; C08L 75/04(2006.01)i; C09J 11/04(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 11/08(2006.01)i; C09J 175/04(2006.01)i; C09J 175/06(2006.01)i FI: C08G18/65 011; C08G18/44; C08G18/09 020; C08L75/04; C09J175/04; C09J11/04; C08G18/65; C09J175/06; C09J11/06; C09J11/08; C08G18/08 038																	
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）） C08G18/65; C08G18/08; C08G18/09; C08G18/44; C08L75/04; C09J11/04; C09J11/06; C09J11/08; C09J175/04; C09J175/06 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1 9 7 1 - 2 0 2 2 年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1 9 9 6 - 2 0 2 2 年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1 9 9 4 - 2 0 2 2 年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年	日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 2 2 年	日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 2 2 年	日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 2 2 年							
日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年																
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 2 2 年																
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 2 2 年																
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 2 2 年																
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2021-143321 A（東ソー株式会社）24.09.2021（2021 - 09 - 24） 請求項 1、7、8、11、13、[0004]、[0011]、[0013]、[0044]、 実施例 7</td> <td>1 - 17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2021-91863 A（東ソー株式会社）17.06.2021（2021 - 06 - 17） 請求項 1、4、6、7、12、13、[0002]、[0005]、[0018]、 [0019]、[0022]、[0023]、[0055] - [0057]、[0060]、実施例 1 - 5、7 - 14</td> <td>1 - 17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2007-70591 A（横浜ゴム株式会社）22.03.2007（2007 - 03 - 22） 請求項 1、3、[0002]、[0120]</td> <td>1 - 17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2019-65234 A（東ソー株式会社）25.04.2019（2019 - 04 - 25） 請求項 1、[0008]、[0009]</td> <td>1 - 17</td> </tr> </tbody> </table>			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	Y	JP 2021-143321 A（東ソー株式会社）24.09.2021（2021 - 09 - 24） 請求項 1、7、8、11、13、[0004]、[0011]、[0013]、[0044]、 実施例 7	1 - 17	Y	JP 2021-91863 A（東ソー株式会社）17.06.2021（2021 - 06 - 17） 請求項 1、4、6、7、12、13、[0002]、[0005]、[0018]、 [0019]、[0022]、[0023]、[0055] - [0057]、[0060]、実施例 1 - 5、7 - 14	1 - 17	Y	JP 2007-70591 A（横浜ゴム株式会社）22.03.2007（2007 - 03 - 22） 請求項 1、3、[0002]、[0120]	1 - 17	Y	JP 2019-65234 A（東ソー株式会社）25.04.2019（2019 - 04 - 25） 請求項 1、[0008]、[0009]	1 - 17
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															
Y	JP 2021-143321 A（東ソー株式会社）24.09.2021（2021 - 09 - 24） 請求項 1、7、8、11、13、[0004]、[0011]、[0013]、[0044]、 実施例 7	1 - 17															
Y	JP 2021-91863 A（東ソー株式会社）17.06.2021（2021 - 06 - 17） 請求項 1、4、6、7、12、13、[0002]、[0005]、[0018]、 [0019]、[0022]、[0023]、[0055] - [0057]、[0060]、実施例 1 - 5、7 - 14	1 - 17															
Y	JP 2007-70591 A（横浜ゴム株式会社）22.03.2007（2007 - 03 - 22） 請求項 1、3、[0002]、[0120]	1 - 17															
Y	JP 2019-65234 A（東ソー株式会社）25.04.2019（2019 - 04 - 25） 請求項 1、[0008]、[0009]	1 - 17															
☒ 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。 <table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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													
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 22.12.2022		国際調査報告の発送日 17.01.2023															
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） 三宅 澄也 4J 1201 電話番号 03-3581-1101 内線 3457															

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
Y	JP 2015-514155 A (ドリッテ パテントポートフォリオ ベタイリグングスゲゼル シャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング ウント コンパニー コマンディート ゲゼルシャフト) 18.05.2015 (2015 - 05 - 18) 請求項 1、1 3、 [0017]	1 - 1 7
A	JP 2015-525822 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ) 07.09.2015 (2015 - 09 - 07)	1 - 1 7
A	JP 2002-332402 A (三洋化成工業株式会社) 22.11.2002 (2002 - 11 - 22)	1 - 1 7
A	JP 7-196758 A (日本ポリウレタン工業株式会社) 01.08.1995 (1995 - 08 - 01)	1 - 1 7

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/042003

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2021-143321	A	24.09.2021	(ファミリーなし)	
JP	2021-91863	A	17.06.2021	(ファミリーなし)	
JP	2007-70591	A	22.03.2007	(ファミリーなし)	
JP	2019-65234	A	25.04.2019	(ファミリーなし)	
JP	2015-514155	A	18.05.2015	US 2015/0072080 A1	
				請求項 1 7、3 0、	
				[0016]	
				WO 2013/156486 A1	
JP	2015-525822	A	07.09.2015	WO 2014/023794 A1	
				EP 2882788 A1	
				KR 10-2015-0042242 A	
				CN 104704015 A	
JP	2002-332402	A	22.11.2002	(ファミリーなし)	
JP	7-196758	A	01.08.1995	(ファミリーなし)	