

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2021年9月30日(30.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/193961 A1

(51) 国際特許分類:  
C09J 11/06 (2006.01) C09J 175/06 (2006.01)  
C09J 163/00 (2006.01) C09J 175/08 (2006.01)  
C09J 175/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/013080

(22) 国際出願日: 2021年3月26日(26.03.2021)

(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 2020-057587 2020年3月27日(27.03.2020) JP

(71) 出願人: 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋5丁目3番11号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 影山 裕一 (KAGEYAMA, Hirokazu); 〒2548601 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内 Kanagawa (JP). 木村 和資 (KIMURA, Kazushi); 〒2548601 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内 Kanagawa (JP). 山元 裕太郎 (YAMAMOTO, Yutaro); 〒2548601 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: グローバル・アイピー東京特許業務法人 (GLOBAL IP TOKYO); 〒1600023 東

京都新宿区西新宿8丁目3番30号 カ  
ーメル11 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:  
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: TWO-LIQUID CURABLE ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 2液硬化型接着剤組成物

(57) Abstract: A two-liquid curable adhesive composition comprising: a main agent (A) that comprises a urethane prepolymer (a1) and an epoxy compound (a2); and a curing agent (B) that comprises a polyol compound (b1) and a polyamine compound (b2). The urethane prepolymer (a1) is obtained by reacting, at an index of 2.05-12, a raw material polyisocyanate and a polyol compound (a3). The main agent (A) further comprises a remaining polyisocyanate (a4). The two-liquid curable adhesive composition comprises a silane compound (X) in the main agent (A) and/or the curing agent (B). The SP values of the polyol compounds (a3) and (b1) are each 14.0-21.0 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>. The difference between the SP values of the polyol compounds (a3) and (b1) is 0.1-4.0 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>.

(57) 要約: 2液硬化型接着剤組成物は、ウレタンプレポリマー (a1) と、エポキシ化合物 (a2) と、を含む主剤 (A) と、ポリオール化合物 (b1) と、ポリアミン化合物 (b2) と、を含む硬化剤 (B) と、を有する。ウレタンプレポリマー (a1) は、原料ポリイソシアネートと、ポリオール化合物 (a3) とを、インデックスを2.05~12として反応させて得たものである。主剤 (A) は、残存ポリイソシアネート (a4) をさらに含む。2液硬化型接着剤組成物は、主剤 (A) 及び硬化剤 (B) の少なくとも一方にシラン化合物 (X) を含む。ポリオール化合物 (a3) 及び (b1) のSP値はそれぞれ14.0~21.0 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>である。ポリオール化合物 (a3) 及び (b1) のSP値の差が0.1~4.0 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>である。

WO 2021/193961 A1

## 明 細 書

**発明の名称**： 2液硬化型接着剤組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、主剤と硬化剤とを有する2液硬化型接着剤組成物に関する。

### 背景技術

[0002] 自動車のボディなどの構造体では、異種材料からなる部品同士が、接着剤を用いて接合されている場合がある。接着剤を介して接合されていることで、部品同士の熱膨張係数の差が大きくても、歪みや反りの発生を抑制できる。このような用途で用いられる接着剤には、特に金属材料の部品に対する接着強度が良好であることが求められる。

[0003] 特許文献1には、金属への高い接着性等を有するポリウレタン樹脂組成物として、リン化合物残基を含有するポリエステルポリオールを構成成分として含むとともに、酸価及びウレタン基濃度が所定の範囲にあるポリウレタン樹脂(A)およびエポキシ樹脂(B)を含有するポリウレタン樹脂組成物が記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特許第5743042号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 構造体の部品同士を接合する用途で用いられる接着剤には、せん断力に対する接着強度の高さが重要である。また、このような用途で用いられる接着剤には、接着強度だけでなく、部品同士の熱膨張量の差を吸収できるよう、破断伸度が良好であることも求められている。しかし、従来のポリウレタン系接着剤は、せん断力に対する接着強度及び破断伸度の両方において優れた物性を発現することが困難である。

[0006] 本発明は、破断伸度及び接着強度に優れたポリウレタン系接着剤組成物を

提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0007] 本発明の一態様は、2液硬化型接着剤組成物であって、  
ウレタンプレポリマー（a1）と、エポキシ化合物（a2）と、を含む主剤（A）と、  
ポリオール化合物（b1）と、ポリアミン化合物（b2）と、を含む硬化剤（B）と、を有し、  
前記ウレタンプレポリマー（a1）は、原料ポリイソシアネートと、分子内に少なくとも1つの水酸基を有するポリオール化合物（a3）とを、前記ポリオール化合物（a3）中の水酸基に対する前記原料ポリイソシアネート中のイソシアネート基の当量比を2.05～1.2として、前記ポリオール化合物（a3）のすべてが前記ウレタンプレポリマー（a1）の単量体単位となるよう反応させて得たものであり、  
前記主剤（A）は、前記ウレタンプレポリマー（a1）のほか、前記ポリオール化合物（a3）と反応しなかった前記原料ポリイソシアネートの残部である残存ポリイソシアネート（a4）をさらに含み、  
前記主剤（A）及び前記硬化剤（B）の少なくとも一方にシラン化合物（X）を含み、  
前記ポリオール化合物（a3）及び前記ポリオール化合物（b1）のSP値はそれぞれ14.0～21.0（J/cm<sup>3</sup>）<sup>1/2</sup>であり、  
前記ポリオール化合物（a3）及び前記ポリオール化合物（b1）のSP値の差が0.1～4.0（J/cm<sup>3</sup>）<sup>1/2</sup>である、ことを特徴とする。
- [0008] 前記硬化剤（B）中の活性水素基に対する前記主剤（A）中のイソシアネート基の当量比が0.8～4であり、  
前記ポリアミン化合物（b2）中のアミノ基に対する前記主剤（A）中のイソシアネート基の当量比は1.2～6である、ことが好ましい。
- [0009] 前記ポリオール化合物（a3）は、ポリエステルポリオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラ

クトンポリオール、及びこれらのそれぞれを部分的に変性させた部分変性物の中から選択される少なくとも1種である、ことが好ましい。

[0010] 前記性ポリオール化合物（b1）は、ポリオキシプロピレングリコール、ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオール、ポリアクリルポリオール、及びこれらのそれぞれを部分的に変性させた部分変性物の中から選択される少なくとも1種である、ことが好ましい。

[0011] 前記エポキシ化合物（a2）のエポキシ当量は100～500g/eqである、ことが好ましい。

[0012] 前記エポキシ化合物（a2）は、分子内に少なくとも1つのウレタン結合を有するエポキシ化合物である、ことが好ましい。

[0013] 前記シラン化合物（X）は、分子内に少なくとも1つのイソシアネート基を有するシラン化合物である、ことが好ましい。

[0014] 前記2液硬化型接着剤組成物の質量に対する前記エポキシ化合物（a2）の質量が0.1～30質量%である、ことが好ましい。

[0015] 前記2液硬化型接着剤組成物を硬化させた硬化物のJIS K6850に準拠した引張せん断接着強さが10MPa以上である、ことが好ましい。

### 発明の効果

[0016] 上記態様の2液硬化型接着剤組成物によれば、破断伸度及び接着強度に優れたポリウレタン系接着剤組成物を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0017] 以下、本実施形態の2液硬化型接着剤組成物について説明する。本実施形態には、後述する種々の実施形態が含まれる。

[0018] （接着剤組成物）

本実施形態の2液硬化型接着剤組成物（以降、単に接着剤組成物ともいう）は、主剤（A）と、硬化剤（B）と、を有する。

[0019] （主剤（A））

主剤（A）は、ウレタンプレポリマー（a1）と、エポキシ化合物（a2）とを含む。

- [0020] ウレタンプレポリマー (a 1) は、原料ポリイソシアネートと、ポリオール化合物 (a 3) と、を反応させて得たものである。したがって、ウレタンプレポリマー (a 1) は、ポリイソシアネートの単量体単位と、ポリオール化合物 (a 3) の単量体単位とを有している。この反応は、具体的に、ポリオール化合物 (a 3) 中の水酸基に対する、原料ポリイソシアネート中のイソシアネート基の当量比 (以降、インデックスともいう) を 2.05~12 として、ポリオール化合物 (a 3) のすべてがウレタンプレポリマー (a 1) の単量体単位となるよう行われる。
- [0021] インデックスを 2.05 以上とし、イソシアネート基を水酸基に対して大きく過剰にしたことで、硬化物中に、金属との間の水素結合をもたらすハードセグメントが多く形成される。また、インデックスが 2.05 以上であるため、主剤 (A) 中に、金属と反応しやすい残存ポリイソシアネート (原料ポリイソシアネートとポリオール化合物との反応後に残存するイソシアネート) が多く含まれている。このため、インデックスを 2.05 以上とすることで、金属に対する接着強度に優れた硬化物、具体的には、接着強度が 10 MPa 以上の硬化物を得やすくなる。本明細書において、接着強度は、JIS K 6850 に準拠した引張せん断接着強さを意味する。
- [0022] また、インデックスを 2.05 以上とし、イソシアネート基を水酸基に対して大きく過剰にしたことで、残存ポリイソシアネートを、硬化剤 (B) と十分に反応させることができる。これにより、破断伸度に優れた硬化物、具体的には、破断伸度が 100% 以上の硬化物を得やすくなる。本明細書において、破断伸度は、JIS K 6251 に準拠した切断時伸びを意味する。
- [0023] さらに、インデックスを 2.05 以上とすることで、硬化物中のハードセグメントが多くなるため、破断強度に優れた硬化物、具体的には、破断強度が 10 MPa 以上の硬化物を得やすくなる。本明細書において、破断強度は、JIS K 6251 に準拠した、引張強さを意味する。
- [0024] インデックスは、好ましくは 3 以上であり、より好ましくは 4 以上である。高インデックスであるほど、主剤 (A) と硬化剤 (B) とを混合し、反応

させたときに、イソシアネート基が消費されて余剰のポリオール化合物（b 1）が発生することを回避でき、硬化物の物性に悪影響が及ぶことを回避できる。一方で、当量比が大きすぎると、破断伸度が低くなりすぎる場合がある。このため、当量比は、12以下であり、好ましくは10以下であり、より好ましくは8以下である。

[0025] 本実施形態の接着剤組成物によれば、原料ポリイソシアネートが、ポリオール化合物（a 3）に付加した後に、硬化剤（B）の各々の活性水素基と反応したものと、ポリオール化合物（a 3）と反応せず残存した後に、硬化剤（B）の各々の活性水素基と反応したものが硬化物中に形成される。このように、イソシアネート基のこれらの反応の間でのタイムラグと、ポリオール化合物（a 3）と、硬化剤（B）のポリオール化合物（b 1）が混在することによって、特徴的な構造の硬化物が得られる。金属表面に形成されたこのような硬化物では、さらに、金属に対して、エポキシ化合物（a 2）またはシラン化合物（X）を介して、ソフトセグメント及びハードセグメントの少なくとも一方が結合している形態をとりうる。

[0026] 原料ポリイソシアネートは、分子内に少なくとも1つ、好ましくは2個以上のイソシアネート基を有している。

原料ポリイソシアネートに使用されるポリイソシアネート化合物としては、具体的には、例えば、TDI（例えば、2,4-トリレンジイソシアネート（2,4-TDI）、2,6-トリレンジイソシアネート（2,6-TDI））、MDI（例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（4,4'-MDI）、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（2,4'-MDI））、1,4-フェニレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（XDI）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）、トリジンジイソシアネート（TODI）、1,5-ナフタレンジイソシアネート（NDI）、トリフェニルメタントリイソシアネートのような芳香族ポリイソシアネート；ペンタメチレンジイソシアネート（PDI）、ヘキサメチレンジイソ

シアネート（HD I）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（TMHD I）、リジンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート（NBDD I）のような脂肪族ポリイソシアネート；トランスシクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン（H<sub>6</sub>XDI）、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（H<sub>12</sub>MDI）のような脂環式ポリイソシアネート；これらのカルボジイミド変性ポリイソシアネート；これらのイソシアヌレート変性ポリイソシアネート；等が挙げられる。

これらのうち、原料ポリイソシアネートは、MDIであることが好ましい。

[0027] このようなポリイソシアネートは、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0028] 一実施形態によれば、原料ポリイソシアネートは、反応活性を良好にし、硬化した際の良好な強度を発現させる観点から、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリックメタンジイソシアネート、及びイソシアヌレート基を含むイソシアネート化合物のうちの少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0029] 一実施形態によれば、原料ポリイソシアネートは、分子内に少なくとも1つの芳香族環を有することが好ましい。このような原料ポリイソシアネートが接着剤組成物に含まれていることで、硬化物の破断強度が向上する。また、このような原料ポリイソシアネートは、エポキシ化合物（a2）との相互作用が良好である。

[0030] ポリオール化合物（a3）は、分子内に少なくとも1つ、好ましくは少なくとも2つの水酸基を有するポリオール化合物である。

一実施形態によれば、ポリオール化合物（a3）の数平均分子量は、好ましくは250以上であり、より好ましくは500以上である。ポリオール化合物の数平均分子量が上記範囲を下回ると、硬化物の破断伸度が低下し、硬化物が硬くなりすぎる場合がある。ポリオール化合物（a3）の数平均分子

量は、3000以下であることが好ましい。

[0031] ポリオール化合物（a3）には、硬化物の接着強度の向上に寄与する点で、好ましくは、ポリエステルポリオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、及びこれらのそれぞれを部分的に変性させた部分変性物の中から選択される少なくとも1種が用いられる。

[0032] ポリエステルポリオールとしては、例えば、低分子多価アルコール類と、多塩基性カルボン酸との縮合物（縮合系ポリエステルポリオール）が挙げられる。

低分子多価アルコール類としては、具体的には、例えば、エチレングリコール（EG）、ジエチレングリコール、プロピレングリコール（PG）、ジプロピレングリコール、（1，3-または1，4-）ブタンジオール、ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール、シクロヘキサンジメタノール、グリセリン、1，1，1-トリメチロールプロパン（TMP）、1，2，5-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトールなどの低分子ポリオール；ソルビトールなどの糖類；等が挙げられる。

多塩基性カルボン酸としては、例えば、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、フマル酸、マレイン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸、ピロメリット酸、他の低分子カルボン酸、オリゴマー酸、ヒマシ油、ヒマシ油とエチレングリコール（もしくはプロピレングリコール）との反応生成物などのヒドロキシカルボン酸等が挙げられる。

[0033] ポリカーボネートポリオールは、例えば、ポリオールとジメチルカーボネートとの脱メタノール縮合反応、ポリオールとジフェニルカーボネートの脱フェノール縮合反応、または、ポリオールとエチレンカーボネートの脱エチレングリコール縮合反応などの反応を経て生成される。これらの反応で使用されるポリオールとしては、例えば、1，6-ヘキサジオール、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、1，3-

ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、オクタンジオール、1,4-ブチンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等の飽和もしくは不飽和の各種グリコール類、1,4-シクロヘキサンジグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族グリコール等が挙げられる。

[0034] ポリカプロラクトンポリオールは、例えば、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\alpha$ -メチル- $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\epsilon$ -メチル- $\epsilon$ -カプロラクトン等のラクトンを適当な重合開始剤で開環重合させたもので両末端に水酸基を有するものが挙げられる。

[0035] 部分変性物は、例えば、ポリエステルポリオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオールの分子内に、共重合等により変性基を導入したものが挙げられる。このような部分変性物として、例えば、分子内の繰り返し単位のうちの一部を変性基で置き換えたものが挙げられる。変性基としては、例えば、アルキレン基が挙げられる。アルキレン基としては、具体的には、エチレン基、1,2-プロピレン基、1,3-プロピレン基、2-メチル-1,3-プロピレン基、2,2-ジメチル-1,3-プロピレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等が好ましく挙げられる。アルキレン基の炭素数は、例えば、2~10である。変性量は、例えば、3~50重量%である。アルキレン基の種類や変性量は、上記したものに制限されず、適宜選択される。部分変性物の具体例として、変性ポリテトラメチレンエーテルグリコールが挙げられる。変性ポリテトラメチレンエーテルグリコールとしては、通常のパリテトラメチレンエーテルグリコールの分子内の $-(OH_2)_4-O-$ の一部を $-R-O-$ で置き換えたものが挙げられる。Rは、好ましくは、上記炭素数の範囲の上記具体例のアルキレン基である。この変性ポリテトラメチレンエーテルグリコールは、例えば、ヘテロポリ酸を触媒とするテトラヒドロフランとジオールとの共重合や、ジオール又はジオールの縮合物である環状エーテルと

ブタンジオールとの共重合等によって製造することができる。

[0036] ウレタンプレポリマー (a 1) の数平均分子量は、1000以上15000以下であることが好ましく、1000以上10000以下であることがより好ましい。

ここで、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (Gel permeation chromatography (GPC)) により測定した数平均分子量 (ポリスチレン換算) であり、測定にはテトラヒドロフラン (THF)、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) を溶媒として用いるのが好ましい。

[0037] エポキシ化合物 (a 2) は、分子内にエポキシ基を少なくとも1つ、好ましくは2つ以上有している。エポキシ基は、例えば、分子末端に付加されている。

[0038] 本発明者の検討によれば、エポキシ化合物 (a 2) が、後述するシラン化合物 (X) と共に接着剤組成物に含まれていることで、硬化物の金属に対する接着強度を向上させる効果が得られるという知見が得られた。また、このようなエポキシ化合物 (a 2) は、芳香族環を有するポリアミン化合物 (b 2)、中でも第一級芳香族ポリアミンとの相互作用が良好である。

[0039] エポキシ化合物 (a 2) は、硬化剤 (B) のポリアミン化合物 (b 2) との反応性が高いため、主剤 (A) 中に配合される。

[0040] エポキシ化合物 (a 2) としては、例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、臭素化ビスフェノールA型、水添ビスフェノールA型、ビスフェノールS型、ビスフェノールAF型、ビフェニル型のようなビスフェニル基を有するエポキシ化合物、ポリアルキレングリコール型、アルキレングリコール型のエポキシ化合物、ナフタレン環を有するエポキシ化合物、フルオレン基を有するエポキシ化合物等の二官能型のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型、オルソクレゾールノボラック型、トリシドロキシフェニルメタン型、テトラフェニロールエタン型のような多官能型のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；ダイマー酸のような合成脂肪酸

のグリシジルエステル型エポキシ樹脂；N，N，N′，N′-テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン（TGDDM）、テトラグリシジル-*m*-キシリレンジアミン、トリグリシジル-*p*-アミノフェノール、N，N-ジグリシジルアニリンのようなグリシジルアミノ基を有する芳香族エポキシ樹脂；トリシクロデカン環を有するエポキシ化合物（例えば、ジシクロペンタジエンと*m*-クレゾールのようなクレゾール類またはフェノール類を重合させた後、エピクロルヒドリンを反応させる製造方法によって得られるエポキシ化合物）等に例示されるエポキシ樹脂を単独でまたは組み合わせて使用することができる。

- [0041] 一実施形態によれば、エポキシ化合物（a 2）は、分子内に少なくとも1つのウレタン結合を有するエポキシ化合物（ウレタン変性エポキシ化合物）であることが好ましい。このようなエポキシ化合物（a 2）は、金属表面に存在する水酸基と反応しやすく、硬化物の接着強度を向上させる効果が増す。また、このようなエポキシ化合物（a 2）は、ウレタンプレポリマー（a 1）のウレタン部分との親和性が極めて良好である。
- [0042] ウレタン変性エポキシ化合物としては、例えば、ポリオール化合物（x<sub>1</sub>）とポリイソシアネート化合物（x<sub>2</sub>）とを反応させて得られるイソシアネート基を有するウレタン結合含有化合物（X）と、ヒドロキシ基含有エポキシ化合物（Y）とを反応させて得られるものを好ましく使用することができる。
- [0043] ポリオール化合物（x<sub>1</sub>）としては、例えば、ポリプロピレングリコールのようなポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ヒドロキシカルボン酸とアルキレンオキシドの付加物、ポリブタジエンポリオール、ポリオレフィンポリオール等が挙げられる。ポリオール化合物（x<sub>1</sub>）の分子量は、柔軟性と硬化性のバランスに優れる点から、質量平均分子量として300～5000、特に500～2000の範囲のものを好ましい。
- [0044] ポリイソシアネート化合物（x<sub>2</sub>）は、イソシアネート基を2個以上有する化合物であれば特に制限されない。例えば、脂肪族ポリマーイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、芳香族炭化水素基を有するポリイソシアネー

ト基が挙げられる。中でも、芳香族ポリイソシアネートが好ましい。芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートが挙げられる。

[0045] ウレタン結合含有化合物（X）と、ヒドロキシ基含有エポキシ化合物（Y）とを反応させると、末端に遊離のイソシアネート基を含有するウレタンプレポリマーが得られる。これに分子内に少なくとも1個の水酸基を有するエポキシ樹脂（例えばビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、脂肪族多価アルコールのジグリシジルエーテルおよびグリシドールなど）を反応させることでウレタン変性エポキシ化合物が得られる。

[0046] ウレタン変性エポキシ化合物はその製造について特に制限されない。例えば、多量のエポキシ（例えば、エポキシ樹脂）中でウレタンとエポキシとを反応させて製造することができる。ウレタン変性エポキシ化合物を製造する際に使用されるエポキシは特に制限されない。例えば、従来公知のものが挙げられる。

[0047] ウレタン変性エポキシ化合物としては、具体的には、例えば、アデカレジオンEPU-78-11、EPU-1395、EPU-17T-6、EPU-78-13S、EPU-6E、EPU-11N、EPU-15N、EPU-16AN、EPU-18BN（ADEKA社製）等を使用することができる。

[0048] このようなエポキシ化合物（a2）は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0049] エポキシ化合物（a2）のエポキシ当量は100～500g/eqであることが好ましい。このようなエポキシ化合物（a2）が接着剤組成物に含まれていると、硬化物の接着強度を向上させる効果が増す。本明細書において、エポキシ化合物（a2）のエポキシ当量およびその添加量は、製造時に用いる過剰のエポキシ樹脂を含んだエポキシ化合物（例えばウレタン変性エポキシ化合物）としての量を示すものとする。

[0050] エポキシ化合物（a 2）は、接着剤組成物中、0.1～30質量%含まれていることが好ましい。エポキシ化合物（a 2）の含有量が0.1質量%未満であると、硬化物の接着強度を向上させる効果が十分に得られない。エポキシ化合物（a 2）の含有量が30質量%を超えると、ポリウレタン系接着剤としての特性が十分に発揮されず、硬化物の破断伸度及び破断強度を向上させ難くなる。

[0051] 主剤（A）は、ウレタンプレポリマー（a 1）のほか、さらに、残存ポリイソシアネート（a 4）を含む。

残存ポリイソシアネート（a 4）は、ポリオール化合物（a 3）と反応しなかった原料ポリイソシアネートの残部である。主剤（A）に残存ポリイソシアネート（a 4）が含まれていることで、速やかに硬化剤（B）との反応を行うことができる。これにより、硬化時間を短くでき、残存ポリイソシアネート（a 4）の水分との反応による発泡を抑制でき、硬化物の破断伸度、破断強度等の引張特性の低下を抑制することができる。

[0052] （硬化剤（B））

硬化剤（B）は、ポリアミン化合物（b 2）と、ポリオール化合物（b 1）と、を含む。

[0053] ポリアミン化合物（b 2）は、イソシアネート基及びエポキシ化合物（a 2）との反応速度が速いため、主剤（A）との反応が速やかに進行する。この過程で、ウレタンプレポリマー（a 1）は硬化しつつ成長する。また、主剤（A）及び硬化剤（B）を混合した接着剤組成物では、ポリアミン化合物（b 2）と主剤（A）との反応に伴って発熱することで、ポリオール化合物（b 1）と主剤（A）との反応が促進される。このようなポリアミン化合物（b 2）による反応促進効果が得られるため、主剤（A）中のイソシアネート基が過剰に含まれていても、発泡を抑制し、硬化物の物性の低下を抑制することができる。

[0054] ポリアミン化合物（b 2）は、分子内にアミノ基を2個以上有する。ポリアミン化合物（b 2）には、従来公知のポリアミン化合物を用いることがで

きる。

[0055] ポリアミン化合物 (b 2) としては、具体的には、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、1, 5-ジアミノ-2-メチルペンタン (MPMD、デュポン・ジャパン社製) などの脂肪族ポリアミン；メタフェニレンジアミン、オルトフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン (MXDA)、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジエチルジフェニルメタン、ジエチルメチルベンゼンジアミン、2-メチル-4, 6-ビス (メチルチオ) -1, 3-ベンゼンジアミン、4, 4'-メチレンビス (2-クロロアニリン)、4, 4'-メチレンビス (3-クロロ-2, 6-ジエチルアニリン)、トリメチレンビス (4-アミノベンゾアート)、ビス (4-アミノ-2, 3-ジクロロフェニル) メタンなどの芳香族ポリアミン；*N*-アミノエチルピペラジン；3-ブトキシイソプロピルアミンなどの主鎖にエーテル結合を有するモノアミン；サンテクノケミカル社製のジェファーミンEDR148に代表されるポリエーテル骨格のジアミン；イソホロンジアミン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン (1, 3BAC、三菱ガス化学社製)、1-シクロヘキシルアミノ-3-アミノプロパン、3-アミノメチル-3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキシルアミンなどの脂環式ポリアミン；ノルボルナンジアミン (NBDA、三井化学社製) などのノルボルナン骨格のジアミン；ポリアミドの分子末端にアミノ基を有するポリアミドアミン；2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサメチレンジアミン、メンセンジアミン、1, 4-ビス (2-アミノ-2-メチルプロピル) ピペラジン、ポリプロピレングリコール (PPG) を骨格に持つサンテクノケミカル社製のジェファーミンD230、ジェファーミンD400；等が挙げられ、これらを1種単独で用いても

2種以上を併用してもよい。

[0056] 一実施形態によれば、ポリアミン化合物（b 2）は、上記芳香族ポリアミンであることが好ましい。芳香族ポリアミン以外のポリアミンでは、主剤（A）との反応速度が速すぎ、硬化物の接着強度及び破断伸度が十分に向上しない場合がある。また、芳香族ポリアミン以外のポリアミンでは、エポキシ化合物（a 2）及び残存ポリイソシアネート（a 4）との間の良好な相互作用が得られ難い。この観点から、ポリアミン化合物（b 2）は、芳香族ポリアミンの中でも、第一級芳香族ポリアミンが特に好ましい。

[0057] 一実施形態によれば、ポリアミン化合物（b 2）は、主剤（A）中のイソシアネート基との反応速度を速くする観点から、数平均分子量が500未満であることが好ましい。

[0058] ポリオール化合物（b 1）は、分子内に少なくとも2つの水酸基を有する。ポリオール化合物（b 1）の数平均分子量は、好ましくは500以上であり、より好ましくは1000以上である。このようなポリオール化合物（b 1）が硬化剤（B）に含まれていることで、硬化物の破断伸度を高めることができる。ポリオール化合物（b 1）の数平均分子量が500未満であると、硬化物の破断伸度が低下し、硬化物が硬くなりすぎる場合がある。

[0059] また、ポリオール化合物（b 1）は、ポリアミン化合物（b 2）と比べ、主剤（A）中のイソシアネート基との反応がゆっくりと進行するため、硬化時間が短すぎず、作業性の向上に寄与する。

[0060] ポリオール化合物（b 1）は、硬化物の破断伸度の向上に寄与する点で、ポリオキシプロピレングリコール、ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオール、ポリアクリルポリオール、及びこれらのそれぞれを部分的に変性させた部分変性物の中から選択される少なくとも1種であることが好ましい。部分変性物は、例えば、ポリオキシプロピレングリコール、ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオール、ポリアクリルポリオールの分子内に、共重合等により変性基を導入したものが挙げられる。このような部分変性物として、例えば、分子内の繰り返し単位のうちの一部を変性基

で置き換えたものが挙げられる。変性基及び変性量は、ポリオール化合物（a 3）に関して説明した変性基及び変性量と同様である。

[0061] ポリオール化合物（b 1）は、ポリオール化合物（a 3）と異なるポリオール化合物であることが好ましい。ポリオール化合物（b 1）とポリオール化合物（a 3）が同一のポリオール化合物であると、硬化物の接着強度と破断伸度を両立させ難くなる。

[0062] ポリオール化合物（a 3）及びポリオール化合物（b 1）のSP値の差は $0.1 \sim 4.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ である。このように両ポリオール化合物のSP値が、 $0.1 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 以上であることで、硬化物の接着強度と破断伸度が両立しやすくなるとともに、 $4.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 以下であることで、主剤（A）と硬化剤（B）との相溶性が確保される。上記SP値の差は、好ましくは $0.1 \sim 2.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 1.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ である。

[0063] 本明細書において、SP値は、下記のSmallの式より算出される値 $\delta$ をいう。

$$\delta = d \Sigma G / M$$

式中、dは密度、Gは分子間引力恒数（Small定数）、Mは分子量を示す。

[0064] ポリオール化合物（a 3）及びポリオール化合物（b 1）のSP値はそれぞれ $14.0 \sim 21.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ である。ポリオール化合物（a 3）及びポリオール化合物（b 1）のSP値が上記範囲外にあると、各ポリオール化合物の極性が高すぎてあるいは低すぎて、硬化物の接着強度及び破断伸度を向上させる効果が損なわれてしまう。ポリオール化合物（a 3）及びポリオール化合物（b 1）のSP値はそれぞれ、好ましくは $14.5 \sim 20.5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ であり、より好ましくは $14.0 \sim 20.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ である。

[0065] 一実施形態によれば、硬化剤（B）中の活性水素基に対する主剤（A）中のイソシアネート基の当量比（以下、イソシアネート基／活性水素基比ともいう）は $0.8 \sim 4$ であることが好ましい。本明細書において、硬化剤（B

）中の活性水素基とは、ポリオール化合物（b 1）中の水酸基、及び、ポリアミン化合物（b 2）中のアミノ基を意味する。主剤（A）中のイソシアネート基とは、ウレタンプレポリマー（a 1）及び残存ポリイソシアネート（a 4）中のイソシアネート基を意味する。

[0066] イソシアネート基／活性水素基比を0.8～4の範囲内で変化させても、硬化物の接着強度及び破断伸度は大きく変化しない。具体的には、主剤（A）及び硬化剤（B）の混合比（質量比）が1：1である場合の接着強度及び破断伸度に対して、接着強度及び破断伸度の変化率は±20%以内に抑えられる。一実施形態によれば、主剤（A）と硬化剤（B）の混合比（質量比）を4：6～6：4とすることができる。

[0067] ポリアミン化合物（b 2）中のアミノ基に対する主剤（A）中のイソシアネート基の当量比（以降、イソシアネート基／アミノ基比ともいう）は1.2～6であることが好ましい。イソシアネート基／アミノ基比が1.2未満であると、主剤（A）中のイソシアネート基と、ポリオール化合物（b 1）の水酸基が反応する機会が少なくなり、硬化物の破断伸度が向上し難くなる。一方、イソシアネート基／アミノ基比が6を超えると、接着剤組成物の硬化速度が遅くなり、発泡の可能性が高まる。

[0068] 一実施形態によれば、ポリオール化合物（b 1）中の水酸基に対する主剤（A）中のイソシアネート基の当量比（以降、イソシアネート基／水酸基比）は2～12であることが好ましい。イソシアネート基／水酸基比が2未満であると、イソシアネート基／アミノ基比が小さい場合に、硬化速度が速すぎ、硬化物の破断伸度が小さくなる。一方、イソシアネート基／水酸基比が2未満であり、イソシアネート基／アミノ基比が大きい場合に、硬化速度が遅く、発泡が生じやすくなり、その結果、接着強度が向上し難くなる。また、イソシアネート基／水酸基比が12を超えると、発泡が生じやすくなる。

[0069] 一実施形態によれば、ポリオール化合物（b 1）は、ポリエチレングリコール、及び、ポリプロピレングリコールの少なくとも一方を含むことが好ましい。また、一実施形態によれば、ポリオール化合物（b 1）は、1級水酸

基を末端に有するものが特に好ましい。

[0070] 一実施形態によれば、ポリオール化合物（b 1）中の水酸基に対するポリアミン化合物（b 2）中のアミノ基の当量比（以降、アミノ基／水酸基比ともいう）は、1.5～6であることが好ましい。これにより、硬化反応の速度を適切な速さにし、接着強度及び破断伸度をバランスよく向上させることができる。上記当量比は、好ましくは1.5～4である。

[0071] 一実施形態によれば、ポリオール化合物（b 1）の質量に対する、原料ポリイソシアネートと反応させたポリオール化合物（a 3）の質量の比は、硬化物の物性を調整する観点から、1以下であることが好ましい。

[0072] 以上説明した主剤（A）及び硬化剤（B）は、それぞれ、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じてさらに、フィラー、硬化触媒、可塑剤、老化防止剤、酸化防止剤、顔料（染料）、揺変性付与剤、紫外線吸収剤、難燃剤、界面活性剤（レベリング剤を含む）、分散剤、脱水剤、接着付与剤、帯電防止剤などの従来公知の各種添加剤等を含有することができる。

[0073] 主剤（A）は、フィラー、老化防止剤、着色剤、粘度調整剤、及び可塑剤からなる群から選択される少なくとも1つを含むことが好ましい。

硬化剤（B）は、フィラー、老化防止剤、着色剤、粘度調整剤、可塑剤、及び数平均分子量が500未満の多価アルコール類からなる群から選択される少なくとも1つを含むことが好ましい。数平均分子量が500未満の多価アルコール類は、硬化剤（B）により硬化物の物性を調整する成分として用いられる。数平均分子量が500未満の多価アルコール類として、例えば、上述した低分子多価アルコール類を用いることができる。一実施形態によれば、当該多価アルコール類の数平均分子量は200以下であることが好ましい。当該多価アルコール類の分子内に含まれる水酸基数は、例えば2～4である。当該多価アルコール類は、硬化剤（B）中、好ましくは5～20質量%含まれる。

[0074] 接着剤組成物は、有機金属化合物、第三級アミン等の触媒をあえて備える必要はない。すなわち、一実施形態によれば、接着剤組成物は、有機金属化

合物、第三級アミン等の触媒を含まないことが好ましい。

[0075] (シラン化合物 (X))

接着剤組成物は、主剤 (A) 及び硬化剤 (B) の少なくとも一方に、シラン化合物 (X) を含む。接着剤組成物にシラン化合物 (X) が含まれていることで、金属に対する硬化物の接着強度が向上する効果が得られる。エポキシ化合物 (a2) によって接着剤の金属へのなじみやすさを向上させた状態において、シラン化合物 (X) が金属との共有結合を形成することで、より高い接着強度の向上効果が得られる。

[0076] シラン化合物 (X) は、主剤 (A) 及び硬化剤 (B) のうち、シラン化合物 (X) との反応性が高い成分を含まない剤に含まれることが好ましい。これにより、主剤 (A) 及び硬化剤 (B) を混合する前に、シラン化合物 (X) が当該成分と反応することを回避できる。

[0077] シラン化合物 (X) は、主剤 (A) 及び硬化剤 (B) 中の成分との反応性を高める観点から、分子内に、イソシアネート基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基、イソシアヌレート基、ケチミン基等のいずれか1つの官能基を有していることが好ましい。中でも、硬化物中のソフトセグメントを金属と結合させ、接着強度を向上させる点から、分子内に少なくとも1つのイソシアネート基を有するシラン化合物であることが好ましい。イソシアネート基含有シラン化合物は、主剤 (A) に含まれる。シラン化合物 (X) に含まれる官能基の数は、1~3個であることが好ましい。

[0078] 一実施形態によれば、上記官能基は、アルキレン基を介してケイ素原子に結合していることが好ましい。アルキレン基の炭素数は、1~5であることが好ましく、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基が用いられる。

[0079] 一実施形態によれば、シラン化合物 (X) は、上記官能基のほか、金属との反応性を高める観点から、アルコキシ基等の少なくとも1つの官能基を有していることが好ましい。当該官能基は、好ましくは、ケイ素原子に結合し、シラン化合物 (X) 中1~3個含まれる。アルコキシ基の炭素数は、1~3であることが好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基が好ましく用い

られる。

- [0080] イソシアネート基を有するシラン化合物（X）としては、例えば、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。
- [0081] アミノ基を有するシラン化合物（X）としては、例えば、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-（1, 3-ジメチル-ブチリデン）プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ビニルベンジル）-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。
- [0082] エポキシ基を有するシラン化合物（X）としては、例えば、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。
- [0083] メルカプト基を有するシラン化合物（X）としては、例えば、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。
- [0084] イソシアヌレート基を有するシラン化合物（X）としては、例えば、トリス（3-トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート等が挙げられる。
- [0085] ケチミン基を有するシラン化合物（X）としては、例えば、3-トリメトキシシリル-N-（1, 3-ジメチル-ブチリデン）プロピルアミン等が挙げられる。
- [0086] 本実施形態の接着剤組成物によれば、接着強度及び破断伸度の両方において優れた物性が発現される。具体的に、接着強度は10MPa以上であり、

破断伸度は100%以上である。このような硬化物の物性は、破断伸度が、従来のポリウレタン系接着剤と同等でありながら、接着強度が、エポキシ樹脂系接着剤の接着強度に準じる大きさである。このような特性を備える硬化物は、例えば、自動車のボディ等の構造体の部品同士を接合するのに適している。

[0087] 接着強度は、好ましくは15MPa以上であり、より好ましくは20MPa以上である。接着強度の上限値は、特に制限されないが、例えば、80MPa程度である。

破断伸度は、好ましくは150%以上であり、より好ましくは200%以上であり、さらに好ましくは250%以上である。破断伸度の上限値は、特に制限されないが、例えば、500%程度である。

[0088] また、本実施形態の接着剤組成物によれば、優れた破断強度も発現される。具体的に、破断強度が10MPa以上であり、好ましくは15MPa以上であり、より好ましくは20MPa以上であり、さらに好ましくは25MPa以上である。破断強度の上限値は、特に制限されないが、例えば、100MPa程度である。

[0089] 本実施形態の接着剤組成物は、例えば、自動車のボディに制限されず、種々の構造体の部品同士の接合に用いられる。また、本実施形態の接着剤組成物は、接着剤として用いられるほか、例えば、塗料、防水材、床材、エラストマー、人工皮革、スパンデックスなどとして用いることができる。

[0090] (接着剤組成物の製造方法)

一実施形態の接着剤組成物の製造方法は、主剤(A)を作製するステップと、硬化剤(B)を作製するステップと、を備える。

[0091] 主剤(A)を作製するステップでは、原料ポリイソシアネートとポリオール化合物(a3)とを、インデックスを2.05~12として、ポリオール化合物(a3)のすべてがウレタンプレポリマー(a1)の単量体単位となるよう反応させてウレタンプレポリマー(a1)を作製し、これにエポキシ化合物(a2)を添加する。これにより、ウレタンプレポリマー(a1)、

エポキシ化合物（a 2）及び残存ポリイソシアネート（a 4）を含む主剤（A）が作製される。ここで、原料ポリイソシアネート、ポリオール化合物（a 3）、ウレタンプレポリマー（a 1）、残存ポリイソシアネート（a 4）、及びエポキシ化合物（a 2）は、それぞれ、上記説明した、原料ポリイソシアネート、ポリオール化合物（a 3）、ウレタンプレポリマー（a 1）、残存ポリイソシアネート（a 4）、及びエポキシ化合物（a 2）と同様に構成される。

[0092] 硬化剤（B）を作製するステップでは、ポリオール化合物（b 1）と、ポリアミン化合物（b 2）と、を含む硬化剤（B）を作製する。ここで、ポリオール化合物（b 1）、ポリアミン化合物（b 2）は、上記説明した、ポリオール化合物（b 1）、ポリアミン化合物（b 2）と同様に構成される。

[0093] 本製造方法では、主剤（A）を作製するステップ及び硬化剤（B）を作製するステップの少なくとも一方において、さらに、シラン化合物（X）が添加される。

[0094] 以上の製造方法を用いて、上記説明した接着剤組成物を作製することができる。

[0095] （実験例）

本発明の効果を調べるために、表 1 及び表 2 に示した配合量に従って接着剤組成物を作製し、硬化物の破断強度、破断伸度、及び、アルミ材及びスチール材それぞれに対する接着強度を測定した。

[0096] 下記要領でウレタンプレポリマー 1～5 を作製し、表中に示したエポキシ化合物（a 2）、シラン化合物（X）及び添加剤を加え、主剤を作製した。また、表中に示した原料を混合して硬化剤を作製した。

[0097] <ウレタンプレポリマー 1 の合成>

ポリテトラメチレンエーテルグリコール 100 g と 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 100 g（インデックス 4.0）を、窒素雰囲気下、80℃で 4 時間攪拌を行い、反応させて、ウレタンプレポリマー 1 を合成した。

## [0098] &lt;ウレタンプレポリマー2の合成&gt;

ポリテトラメチレンエーテルグリコール100gと4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート150g（インデックス6.0）を窒素雰囲気下、80℃で4時間攪拌を行い、反応させて、ウレタンプレポリマー2を合成した。

## [0099] &lt;ウレタンプレポリマー3の合成&gt;

ポリカーボネートジオール100gと4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート100g（インデックス4.0）を窒素雰囲気下、80℃で4時間攪拌を行い、反応させて、ウレタンプレポリマー3を合成した。

## [0100] &lt;ウレタンプレポリマー4の合成&gt;

ポリテトラメチレンエーテルグリコール100gと4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート50g（インデックス2.0）を窒素雰囲気下、80℃で4時間攪拌を行い、反応させて、ウレタンプレポリマー4を合成した。

## [0101] &lt;ウレタンプレポリマー5の合成&gt;

両末端カルビノール変性シリコンオイル100gと4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート31g（インデックス4.0）を、窒素雰囲気下、80℃で8時間攪拌を行い、反応させて、ウレタンプレポリマー5を合成した。

[0102] 以上のウレタンプレポリマー1～5の作製に用いた、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリカーボネートジオール、及び4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートには、下記に示すものを使用した。

・ポリテトラメチレンエーテルグリコール：

PTMG1000（数平均分子量1000）、三菱ケミカル社製

・ポリカーボネートジオール：

デュラノールT6001（数平均分子量1000）、旭化成社製

・4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート：

ミリオネートMT（分子量250）、東ソー社製

・両末端カルビノール変性シリコンオイル：

両末端カルビノール変性シリコンオイル、KF-6002、信越化学社製

[0103] 表中、ウレタンプレポリマー1～5の値は、ウレタンプレポリマー（a1）及び残存ポリイソシアネート（a4）の合計量を示す。表中に示したウレタンプレポリマー1～5以外の原料には、下記に示すものを使用した。表中、原料の量は、質量部で示される。

・エポキシ1：ウレタン変性エポキシ、アデカレジンEPU-1395（エポキシ当量215g/eq）、ADEKA社製

・エポキシ2：ウレタン変性エポキシ、EPU-80、エポキシ当量1400g/eq、ADEKA社製

・エポキシ3：2官能反応型エポキシ、ED-523T、エポキシ当量1400g/eq、ADEKA社製

・シラン1：3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、Silquest A-Link35、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製

・シラン2：トリス-（トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、KBM-9659、信越化学工業社製

・カーボンブラック：200MP、新日化カーボン社製

・炭酸カルシウム1：重質炭酸カルシウム、スーパーS、丸尾カルシウム社製

・可塑剤：フタル酸ジイソノニル、ジェイプラス社製

・ポリオール1：ポリプロピレングリコール（数平均分子量2000～3000）、サンニックスPL-2100、三洋化成社製

・ポリオール2：ポリイソブレンポリオール、Poly ip、出光興産社製

・ポリオール3：両末端カルビノール変性シリコンオイル、KF-6002、信越化学社製

・ポリオール4：ポリテトラメチレンエーテルグリコール、PTMG2000（数平均分子量2000）、三菱ケミカル社製

・ポリアミン：ジエチルメチルベンゼンジアミン、DETDA、三井化学フ  
ァイン社製

・炭酸カルシウム2：軽質炭酸カルシウム、カルファイン200、丸尾カル  
シウム社製

・シリカ：レオロシールQS-102S、トクヤマ社製

[0104] 表中に、イソシアネート基／アミノ基比、及びイソシアネート基／水酸基  
比も示す。なお、表中に示さないが、アミノ基／水酸基比は、1.5～6の  
範囲内で調整した。

[0105] 作製した主剤及び硬化剤を、1：1の質量比で混合し、下記要領で、破断  
強度、破断伸度、接着強度を測定した。

[0106] <破断強度、破断伸度>

ダンベル状3号形試験片とし、JIS K6251に準拠して引張試験を  
行い、温度20℃、クロスヘッドスピード（引張速さ）200mm／分の条  
件で、引張強さ（破断強度）および切断時伸び（破断伸度）を測定した。破  
断伸度測定用の標線は20mmの間隔で付けた。この結果、破断強度が10  
MPa以上であった場合を破断強度に優れ、破断伸度が100%以上であっ  
た場合を破断伸度に優れると評価した。

[0107] <接着強度>

被着材としてアルミ及びスチールの試験片それぞれを用いて、JIS K  
6850に準拠して引張せん断試験を行い、温度20℃、クロスヘッドスピ  
ード50mm／分の条件で、引張せん断接着強さ（接着強度）を測定した。  
この結果、接着強度が10MPa以上であった場合を接着強度に優れると評  
価した。

[0108]

[表1]

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
主 剤 (A)	ウレタンプレポリマー1	40			40	40	40	40	40	40
	ウレタンプレポリマー2		40							
	ウレタンプレポリマー3			40						
	ウレタンプレポリマー4									
	ウレタンプレポリマー5									
	カーボンブラック	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	炭酸カルシウム1	15	15	15	15	15	3	15	15	15
	可塑剤	3	3	3	3	7		7	3	3
	エポキシ1	5	5	5	5	1	20	5		
	エポキシ2								5	
	エポキシ3									5
	シラン1	2	2	2	2	2	2		2	2
	合計	69	69	69	69	69	69	71	69	69
	インデックス	4	6	4	4	4	4	4	4	4
硬 化 剤 (B)	ポリオール1	29	23	29		29	29	29	29	29
	ポリオール2				29					
	ポリオール3									
	ポリオール4									
	ポリアミン	8	5	8	8	8	8	8	8	8
	炭酸カルシウム2	27	36	27	27	27	27	27	27	27
	シリカ	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	シラン2							2		
	合計	69	69	69	69	69	69	71	69	69
	イソシアネート基/活性水素基比	1.07	2.70	1.07	1.09	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07
イソシアネート基/アミノ基比	1.34	3.57	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34	
ポリオール(a3)SP 値(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	16.6	16.6	19.2	16.6	16.6	16.6	16.6	16.6	16.6	
ポリオール(b1)SP 値(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	15.8	15.8	15.8	14.2	15.8	15.8	15.8	15.8	15.8	
ΔSP 値(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	0.8	0.8	3.4	2.4	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
破断強度(MPa)	27	32	31	25	27	28	26	20	21	
破断伸度(%)	320	300	260	310	310	250	300	350	280	
接着強度,アルミ(MPa)	23	22	20	21	20	23	22	13	15	
接着強度,スチール(MPa)	21	24	23	22	20	22	22	17	16	

[0109]

[表2]

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
主 剤 (A)	ウレタンプレポリマー1	40	40	40		40		
	ウレタンプレポリマー2							
	ウレタンプレポリマー3							
	ウレタンプレポリマー4				40			
	ウレタンプレポリマー5						40	40
	カーボンブラック	4	4	4	4	4	4	4
	炭酸カルシウム1	15	15	15	15	15	15	15
	可塑剤	10	5	8	3	3	3	3
	エポキシ1		5		5	5	5	5
	エポキシ2							
	エポキシ3							
	シラン1			2	2	2	2	2
	合計	69	69	69	69	69	69	69
	インデックス	4	4	4	2	4	4	4
硬 化 剤 (B)	ポリオール1	29	29	29	28			20
	ポリオール2							
	ポリオール3					29		
	ポリオール4						20	
	ポリアミン	8	8	8	3	8	4	4
	炭酸カルシウム2	27	27	27	33	27	40	40
	シリカ	5	5	5	5	5	5	5
	シラン2							
	合計	69	69	69	69	69	69	69
イソシアネート基/活性水素基比	1.07	1.07	1.07	0.72	1.11	0.88	0.94	
イソシアネート基/アミノ基比	1.34	1.34	1.34	1.19	1.34	1.27	1.27	
ポリオール(a3)SP 値(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	16.6	16.6	19.2	16.6	16.6	12.5	12.5	
ポリオール(b1)SP 値(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	15.8	15.8	15.8	15.8	12.5	16.6	15.8	
ΔSP 値(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	0.8	0.8	3.4	0.8	4.1	4.1	3.3	
破断強度(MPa)	24	26	24	7	6	2	3	
破断伸度(%)	240	300	240	160	130	20	30	
接着強度,アルミ(MPa)	6	9	8	5	1	1	1	
接着強度,スチール(MPa)	7	9	9	7	2	1	2	

[0110] 実施例1～9と比較例1～7の比較から、原料ポリイソシアネート及びポリオール化合物(a3)を用いて、インデックスを2.05～12として作製したウレタンポリプレポリマー(a1)、エポキシ化合物(a2)、及び残存ポリイソシアネート(a4)を主剤に含み、ポリオール化合物(b1)

及びポリアミン化合物（b2）を硬化剤に含むとともに、主剤（A）及び硬化剤（B）の少なくとも一方にシラン化合物（X）を含み、ポリオール化合物（a3）及びポリオール化合物（b1）のSP値がそれぞれ $14.0 \sim 21.0$  ( $J/cm^3$ )<sup>1/2</sup>であり、ポリオール化合物（a3）及びポリオール化合物（b1）のSP値の差が $0.1 \sim 4.0$  ( $J/cm^3$ )<sup>1/2</sup>である接着剤組成物によれば、優れた接着強度及び破断伸度を両立できる硬化物が得られることがわかる。特に、金属材料に対する接着強度に優れるポリウレタン系接着剤が得られることがわかる。

また、当該接着剤組成物によれば、破断強度に優れるポリウレタン系接着剤が得られることがわかる。すなわち、当該接着剤組成物によれば、破断伸度、破断強度等の優れた引張特性と、優れた接着強度とを両立できることがわかる。

[0111] なお、イソシアネート基／活性水素基比を $0.8 \sim 4$ の範囲内で変化させても、主剤（A）及び硬化剤（B）の混合比（質量比）が $1:1$ である場合の接着強度及び破断伸度に対して、接着強度及び破断伸度の変化率は $\pm 20\%$ 以内に抑えられていた。

[0112] 以上、本発明の2液硬化型接着剤組成物について説明したが、本発明は上記実施形態及び実施例に限定されず、本発明の主旨を逸脱しない範囲において、種々の改良や変更をしてもよいのはもちろんである。

## 請求の範囲

### [請求項1]

ウレタンプレポリマー (a 1) と、エポキシ化合物 (a 2) と、を含む主剤 (A) と、

ポリオール化合物 (b 1) と、ポリアミン化合物 (b 2) と、を含む硬化剤 (B) と、を有し、

前記ウレタンプレポリマー (a 1) は、原料ポリイソシアネートと、分子内に少なくとも1つの水酸基を有するポリオール化合物 (a 3) とを、前記ポリオール化合物 (a 3) 中の水酸基に対する前記原料ポリイソシアネート中のイソシアネート基の当量比を2.05~1.2として、前記ポリオール化合物 (a 3) のすべてが前記ウレタンプレポリマー (a 1) の単量体単位となるよう反応させて得たものであり、

前記主剤 (A) は、前記ウレタンプレポリマー (a 1) のほか、前記ポリオール化合物 (a 3) と反応しなかった前記原料ポリイソシアネートの残部である残存ポリイソシアネート (a 4) をさらに含み、

前記主剤 (A) 及び前記硬化剤 (B) の少なくとも一方にシラン化合物 (X) を含み、

前記ポリオール化合物 (a 3) 及び前記ポリオール化合物 (b 1) のSP値はそれぞれ14.0~21.0 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>であり、

前記ポリオール化合物 (a 3) 及び前記ポリオール化合物 (b 1) のSP値の差が0.1~4.0 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>である、ことを特徴とする2液硬化型接着剤組成物。

### [請求項2]

前記硬化剤 (B) 中の活性水素基に対する前記主剤 (A) 中のイソシアネート基の当量比が0.8~4であり、

前記ポリアミン化合物 (b 2) 中のアミノ基に対する前記主剤 (A) 中のイソシアネート基の当量比は1.2~6である、請求項1に記載の2液硬化型接着剤組成物。

### [請求項3]

前記ポリオール化合物 (a 3) は、ポリエステルポリオール、ポリ

テトラメチレンエーテルグリコール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、及びこれらのそれぞれを部分的に変性させた部分変性物の中から選択される少なくとも1種である、請求項1又は2に記載の2液硬化型接着剤組成物。

[請求項4] 前記性ポリオール化合物（b1）は、ポリオキシプロピレングリコール、ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオール、ポリアクリルポリオール、及びこれらのそれぞれを部分的に変性させた部分変性物の中から選択される少なくとも1種である、請求項1から3のいずれか1項に記載の2液硬化型接着剤組成物。

[請求項5] 前記エポキシ化合物（a2）のエポキシ当量は100～500g/eqである、請求項1から4のいずれか1項に記載の2液硬化型接着剤組成物。

[請求項6] 前記エポキシ化合物（a2）は、分子内に少なくとも1つのウレタン結合を有するエポキシ化合物である、請求項1から5のいずれか1項に記載の2液硬化型接着剤組成物。

[請求項7] 前記シラン化合物（X）は、分子内に少なくとも1つのイソシアネート基を有するシラン化合物である、請求項1から6のいずれか1項に記載の2液硬化型接着剤組成物。

[請求項8] 前記2液硬化型接着剤組成物の質量に対する前記エポキシ化合物（a2）の質量が0.1～30質量%である、請求項1から7のいずれか1項に記載の2液硬化型接着剤組成物。

[請求項9] 前記2液硬化型接着剤組成物を硬化させた硬化物のJIS K6850に準拠した引張せん断接着強さが10MPa以上である、請求項1から8のいずれか1項に記載の2液硬化型接着剤組成物。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2021/013080

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 Int.Cl. C09J11/06(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i, C09J175/04(2006.01)i,  
 C09J175/06(2006.01)i, C09J175/08(2006.01)i  
 FI: C09J175/04, C09J163/00, C09J11/06, C09J175/06, C09J175/08  
 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. C09J11/06, C09J163/00, C09J175/04, C09J175/06, C09J175/08

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-74840 A (THREE BOND CO., LTD.) 12 May 2016 (2016-05-12), entire text, all drawings	1-9
A	JP 2014-522426 A (ASHLAND INC.) 04 September 2014 (2014-09-04), entire text, all drawings	1-9
A	WO 2014/157151 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 02 October 2014 (2014-10-02), entire text, all drawings	1-9
A	JP 3-63060 A (SANYO CHEMICAL IND LTD.) 19 March 1991 (1991-03-19), entire text, all drawings	1-9
P, A	JP 2020-55921 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 09 April 2020 (2020-04-09), entire text, all drawings	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 07 May 2021	Date of mailing of the international search report 25 May 2021
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2021/013080

JP 2016-74840 A	12 May 2016	(Family: none)
JP 2014-522426 A	04 September 2014	US 2012/0295104 A1 entire text, all drawings EP 2709842 A1 KR 10-2014-0053904 A CN 104039852 A
WO 2014/157151 A1	02 October 2014	US 2016/0017095 A1 entire text, all drawings EP 2980117 A1 CN 105143307 A KR 10-2015-0135200 A
JP 3-63060 A	19 March 1991	(Family: none)
JP 2020-55921 A	09 April 2020	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 11/06(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i; C09J 175/04(2006.01)i; C09J 175/06(2006.01)i; C09J 175/08(2006.01)i FI: C09J175/04; C09J163/00; C09J11/06; C09J175/06; C09J175/08		
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）） C09J11/06; C09J163/00; C09J175/04; C09J175/06; C09J175/08 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-74840 A（スリーポンドファインケミカル株式会社）12.05.2016（2016 - 05 - 12） 全文、全図	1-9
A	JP 2014-522426 A（アシュランド・インコーポレーテッド）04.09.2014（2014 - 09 - 04） 全文、全図	1-9
A	WO 2014/157151 A1（三菱瓦斯化学株式会社）02.10.2014（2014 - 10 - 02） 全文、全図	1-9
A	JP 3-63060 A（三洋化成工業株式会社）19.03.1991（1991 - 03 - 19） 全文、全図	1-9
P, A	JP 2020-55921 A（横浜ゴム株式会社）09.04.2020（2020 - 04 - 09） 全文、全図	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	07.05.2021	国際調査報告の発送日 25.05.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  青鹿 喜芳 4Z 4803  電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

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/JP2021/013080

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-74840 A	12.05.2016	(ファミリーなし)	
JP 2014-522426 A	04.09.2014	US 2012/0295104 A1 全文、全図 EP 2709842 A1 KR 10-2014-0053904 A CN 104039852 A	
WO 2014/157151 A1	02.10.2014	US 2016/0017095 A1 全文、全図 EP 2980117 A1 CN 105143307 A KR 10-2015-0135200 A	
JP 3-63060 A	19.03.1991	(ファミリーなし)	
JP 2020-55921 A	09.04.2020	(ファミリーなし)	