

(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
2017年1月26日(26.01.2017)

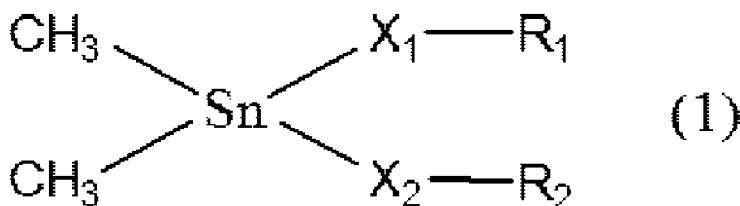


(10) 国際公開番号
WO 2017/014199 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 175/04 (2006.01) C08G 18/38 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01) C08G 18/72 (2006.01)
C08G 18/24 (2006.01) C09J 11/04 (2006.01)
C08G 18/30 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/071043
 - (22) 国際出願日: 2016年7月15日(15.07.2016)
 - (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 2015-143160 2015年7月17日(17.07.2015) JP
 - (71) 出願人: 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋五丁目3番1号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: 荒木 公範 (ARAKI Kiminori); 〒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: 渡辺 望稔, 外 (WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6階 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION AND PRODUCTION METHOD FOR ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 接着剤組成物及び接着剤組成物の製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an adhesive composition having excellent adhesive properties. The present invention provides: a one-component moisture-curable adhesive composition including a liquid component containing a polyol compound and a powder component containing a filler; and a production method therefor. The adhesive composition contains: a dehydrated paste mixture that has been dehydrated; an aromatic polyisocyanate; a reaction product from an aliphatic polyisocyanate and an aminosilane compound or a monoterpene alcohol; a dimethyl tin catalyst indicated by formula (1) (in the formula, X₁ and X₂ each independently indicate a divalent heteroatom and R₁ and R₂ each independently indicate a hydrocarbon that may have a heteroatom); and an amine-based catalyst.

(57) 要約: 本発明は、接着性に優れる接着剤組成物の提供を目的とし、本発明は、ポリオール化合物を含有する液体成分と充填剤を含有する粉体成分とを含み、脱水している脱水ペースト状混合物と、芳香族ポリイソシアネートと、脂肪族ポリイソシアネートとアミノシラン化合物又はモノテルペンアルコールとの反応物と、式(1)で表されるジメチルスズ触媒(式中、X₁、X₂はそれぞれ独立に2価のヘテロ原子を表し、R₁、R₂はそれぞれ独立にヘテロ原子を有してもよい炭化水素基を表す。)と、アミン系触媒とを含有する、一液湿気硬化型の接着剤組成物、及び、その製造方法である。



WO 2017/014199 A1

明 細 書

発明の名称： 接着剤組成物及び接着剤組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は接着剤組成物及び接着剤組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、湿気硬化を利用した一液ウレタン樹脂組成物が接着剤等として広く利用されている。

[0003] 例えば、特許文献1には、「1分子中に2個以上のヒドロキシ基を有するポリオール化合物を含有する液体成分(A)と充填剤を含有する粉体成分(B)とを混合し、前記液体成分(A)と前記粉体成分(B)とのペースト状混合物を得る混合工程と、

前記混合工程の後、前記ペースト状混合物中の残存水分の少なくとも一部を除去する脱水工程と、

1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物(C)と、前記脱水工程後の前記ペースト状混合物とを混合し、前記ポリイソシアネート化合物(C)と前記ペースト状混合物中の前記ポリオール化合物との反応により生成するウレタンプレポリマーを含む混合物を得るプレポリマー生成工程と、

前記混合物と、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する脂肪族ポリイソシアネート化合物(d1)とアルコキシシラン(d2)との反応生成物(D)とを混合し、1液湿気硬化型ポリウレタン組成物を得る組成物生成工程と、

を備える1液湿気硬化型ポリウレタン組成物の製造方法。」が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-122256号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者が特許文献1を参考にして接着剤組成物を製造したところ、このような組成物は、難接着塗板に対する接着性が低い場合があることが明らかとなった。

そこで、本発明は接着性に優れる接着剤組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、接着剤組成物の製造方法を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、接着剤組成物が所定の触媒を含有することによって所定の効果が得られることを見出し、本発明に至った。

本発明は上記知見等に基づくものであり、具体的には以下の構成により上記課題を解決するものである。

[0007] 1. ポリオール化合物を含有する液体成分と充填剤を含有する粉体成分とを含み、脱水している脱水ペースト状混合物（又は、ポリオール化合物を含有する液体成分と充填剤を含有する粉体成分とを混合してペースト状混合物を得、ペースト状混合物中の残存水分の少なくとも一部を除去する、混合・脱水工程によって得られる脱水ペースト状混合物）と、

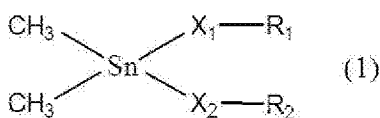
芳香族ポリイソシアネートと、

脂肪族ポリイソシアネートとアミノシラン化合物又はモノテルペンアルコールとの反応物（又は、脂肪族ポリイソシアネートとアミノシラン化合物又はモノテルペンアルコールとを反応させて得られる反応物）と、

下記式（1）で表されるジメチルスズ触媒と、

アミン系触媒とを含有する、一液湿気硬化型の接着剤組成物。

[化1]



式(1)中、 X_1 、 X_2 はそれぞれ独立に2価のヘテロ原子を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立にヘテロ原子を有してもよい炭化水素基を表す。

2. 2価のヘテロ原子が、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記1に記載の接着剤組成物。

3. X_1 及び X_2 が硫黄原子であり、
 R_1 及び R_2 が、無置換の又はエステル結合を有するアルキル基である、上記1又は2に記載の接着剤組成物。

4. X_1 及び X_2 が酸素原子であり、
 R_1 及び R_2 が、カルボニル基を有するアルキル基である、上記1又は2に記載の接着剤組成物。

5. ジメチルスズ触媒の含有量が、脱水ペースト状混合物及び芳香族ポリイソシアネートの合計含有量100質量部に対して、0.0005~0.15質量部である、上記1~4のいずれかに記載の接着剤組成物。

6. 脂肪族ポリイソシアネートが、ヘキサメチレンジイソシアネートと3官能以上のポリオールとの反応物、ヘキサメチレンジイソシアネートのアロファネート体、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及びヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット体からなる群から選ばれる少なくとも1種のヘキサメチレンジイソシアネート変性体である、上記1~5のいずれかに記載の接着剤組成物。

7. アミノシラン化合物がイミノ基を有し、イミノ基が少なくとも1個の芳香族炭化水素基に結合する、上記1~6のいずれかに記載の接着剤組成物。

8. アミン系触媒が、第3級アミンである、上記1~7にいずれかに記載の接着剤組成物。

9. 充填剤が、カーボンブラック及び炭酸カルシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記1~8のいずれかに記載の接着剤組成物。

10. 脱水ペースト状混合物(又はペースト状混合物)が、更に可塑剤

を含有する、上記 1～9 のいずれかに記載の接着剤組成物。

11. 反応物の含有量が、脱水ペースト状混合物と芳香族ポリイソシアネートとの合計含有量 100 質量部に対して、0.5～20 質量部である、上記 1～10 のいずれかに記載の接着剤組成物。

12. ポリオール化合物を含有する液体成分と充填剤を含有する粉体成分とを混合し脱水して脱水ペースト状混合物を得る混合・脱水工程（又は、ポリオール化合物を含有する液体成分と充填剤を含有する粉体成分とを混合してペースト状混合物を得、ペースト状混合物中の残存水分の少なくとも一部を除去して脱水ペースト状混合物を得る、混合・脱水工程）と、

脱水ペースト状混合物に、

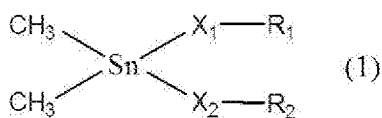
芳香族ポリイソシアネートと、

脂肪族ポリイソシアネートとアミノシラン化合物又はモノテルペンアルコールとの反応物（又は、脂肪族ポリイソシアネートとアミノシラン化合物又はモノテルペンアルコールとを反応させて得られる反応物）と、

下記式（1）で表されるジメチルスズ触媒と、

アミン系触媒とを混合して、一液湿気硬化型の接着剤組成物を製造する混合工程とを有する、接着剤組成物の製造方法。

[化2]



式（1）中、 X_1 、 X_2 はそれぞれ独立に 2 価のヘテロ原子を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立にヘテロ原子を有してもよい炭化水素基を表す。

13. 混合工程は、

脱水ペースト状混合物に、芳香族ポリイソシアネートを混合する混合工程 1 と、

混合工程 1 で得られた混合物に、反応物を混合する混合工程 2 と、

混合工程 2 で得られた混合物に、ジメチルスズ触媒と、アミン系触媒とを混合する混合工程 3 とを有する、上記 12 に記載の接着剤組成物の製造方法

。

14. 混合・脱水工程において、液体成分と粉体成分とを混合してペースト状混合物を得、ペースト状混合物を脱水して脱水ペースト状混合物を得る、上記12又は13に記載の接着剤組成物の製造方法。

15. 液体成分が、更に、可塑剤を含有する、上記12～14のいずれかに記載の接着剤組成物の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明の接着剤組成物は接着性に優れる。

また、本発明の接着剤組成物の製造方法によれば、接着性に優れる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

[0009] 本発明について以下詳細に説明する。

なお、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

また、本明細書において、成分が2種以上の物質を含む場合、上記成分の含有量とは、2種以上の物質の合計の含有量を指す。

[0010] 本発明の接着剤組成物（本発明の組成物）は、

ポリオール化合物を含有する液体成分と充填剤を含有する粉体成分とを含み、脱水している脱水ペースト状混合物と、

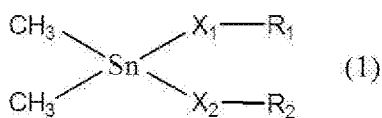
芳香族ポリイソシアネートと、

脂肪族ポリイソシアネートとアミノシラン化合物又はモノテルペンアルコールとの反応物と、

下記式（1）で表されるジメチルスズ触媒と、

アミン系触媒とを含有する、一液湿気硬化型の接着剤組成物である。

[化3]



式（1）中、 X_1 、 X_2 はそれぞれ独立に2価のヘテロ原子を表し、 R_1 、 R_2

はそれぞれ独立にヘテロ原子を有してもよい炭化水素基を表す。

[0011] 本発明の接着剤組成物はこのような構成をとるため、所望の効果が得られるものと考えられる。その理由は明らかではないが、およそ以下のとおりと推測される。

所定のジメチルスズ触媒はジオクチルスズ触媒よりも活性が高く、所定のジメチルスズ触媒を含有することによって本発明の接着剤組成物は、水との反応による接着剤自体の硬化よりも、水以外の活性水素（例えば、塗板）との結合を生成しやすいと本発明者は推測する。これによって本発明の接着剤組成物は難接着塗板に対する接着性に優れると考えられる。

以下、本発明の組成物に含有される各成分について詳述する。

[0012] [接着剤組成物]

以下、本発明の組成物に含有される各成分について詳述する。

<脱水ペースト状混合物>

本発明の組成物に含有される脱水ペースト状混合物は、ポリオール化合物を含有する液体成分と充填剤を含有する粉体成分とを含み、脱水している、ペースト状の混合物である。本発明の組成物において、上記「脱水している」は脱水され、乾燥した状態を意味する。

脱水ペースト状混合物は、少なくとも、ポリオール化合物及び充填剤を含有する。

脱水ペースト状混合物は更に可塑剤を含有してもよい。

脱水ペースト状混合物は、ポリオール化合物を含有する液体成分と充填剤を含有する粉体成分とを混合してペースト状混合物を得、ペースト状混合物中の残存水分の少なくとも一部を除去する、混合・脱水工程によって得られる脱水ペースト状混合物であることが好ましい態様の1つとして挙げられる。

(脱水ペースト状混合物に含有される水の含有量)

脱水ペースト状混合物に含有される水の含有量は、脱水ペースト状混合物全量に対して、500ppm以下が好ましく、250ppm以下がより好ま

しく、230ppm以下がさらに好ましい。本発明において、水の含有量は、微量水分測定装置（三菱化学アナリテック社製CA-200/VA-200 moisture meter）を用いて、気化器温度200℃セットにて測定された。

なお、本発明において、脱水ペースト状混合物に含有される各成分の割合は、脱水される前の混合物（ペースト状混合物）とほぼ同じとすることができる。脱水ペースト状混合物に含有される水の含有量は、脱水される前の混合物（ペースト状混合物）に含有される水の含有量よりも少なければよい。脱水される前の混合物（ペースト状混合物）に含有される水の含有量は特に制限されない。

[0013]（液体成分）

上記液体成分は、ポリオール化合物を含有する成分であれば特に限定されず、該ポリオール化合物のみ含有するものであってもよく、該ポリオール化合物以外に、更に、例えば、可塑剤等を含有するものであってもよい。

混合工程における粘度の観点から、ポリオール化合物の融点は80℃以下であるのが好ましく、60℃以下であるのがより好ましい。

[0014] 上記ポリオール化合物は、ヒドロキシ基（OH基）を2個以上有する化合物であれば、その分子量および骨格などは特に限定されない。例えば、低分子多価アルコール類、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、その他のポリオール、およびこれらの混合ポリオール等が挙げられる。なかでもポリエーテルポリオールが好ましい。

[0015] ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリオキシエチレンジオール（ポリエチレングリコール）、ポリオキシプロピレンジオール（ポリプロピレングリコール：PPG）、ポリオキシプロピレントリオール、エチレンオキサイド／プロピレンオキサイド共重合体、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMEG）、ポリテトラエチレングリコール、ソルビトール系ポリオール等が挙げられる。

[0016] ポリエーテルポリオールは、ポリイソアネートとの相溶性に優れるという

観点から、ポリプロピレングリコール、ポリオキシプロピレントリオールが好ましい。

ポリエーテルポリオールの重量平均分子量は、イソシアネートとの反応によって得られるウレタンプレポリマーの粘度が常温において適度な流動性を有するという観点から、500～20,000であるのが好ましい。本発明において上記重量平均分子量は、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー：Gel Permeation Chromatographyの略称）法（溶媒：テトラヒドロフラン（THF）を使用）により得られたポリスチレン換算値である。

ポリオール化合物はそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0017] ポリオール化合物の含有量は、硬化物の物性に優れるという観点から、ペースト状混合物100質量部に対して、20～80質量部であるのが好ましく、25～75質量部であるのがより好ましい。

[0018] 上記可塑剤としては、具体的には、例えば、アジピン酸ジイソノニル（DINA）；フタル酸ジイソノニル（DINP）；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル；リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル；アジピン酸プロピレングリコールポリエステル、アジピン酸ブチレングリコールポリエステル等が挙げられ、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。

これらのうち、アジピン酸ジイソノニル（DINA）、フタル酸ジイソノニル（DINP）を用いるのが、コストや相溶性に優れる理由から好ましい。

[0019] なお、上記液体成分が上記可塑剤を更に含有する場合、可塑剤の含有量は、特に限定されないが、ペースト状混合物全体100質量部に対して、2.5～50質量部が好ましく、5～25質量部がより好ましい。

[0020] <粉体成分>

上記粉体成分は、充填剤を含有する成分であれば特に限定されず、該充填

剤のみ含有するものであってもよく、該充填剤以外に、更に、例えば、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、帯電防止剤などの各種添加剤等を含有するものであってもよい。上記添加剤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。

[0021] 上記充填剤としては、各種形状の有機または無機の充填剤が挙げられる。具体的には、例えば、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、熔融シリカ；ケイソウ土；酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム；炭酸カルシウム（例えば、重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム（軽質炭酸カルシウム）、コロイダル炭酸カルシウム）、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛；ろう石クレー、カオリンクレー、焼成クレー；カーボンブラック；これらの脂肪酸処理物、樹脂酸処理物、ウレタン化合物処理物、脂肪酸エステル処理物；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。

[0022] これらのうち、充填剤は、カーボンブラック、炭酸カルシウムであるのが、組成物の粘度やチクソ性を調製しやすくなる理由から好ましい。カーボンブラックを用いた場合には物性（例えば、硬度、伸び等）に優れる。炭酸カルシウムとして重質炭酸カルシウムを用いた場合には組成物の粘度やチクソ性を調製しやすく深部硬化性に優れる。

カーボンブラックは、ペレットカーボンブラックであるのが、作業性が良好となるのみならず、後述するように、上記液体成分との混合において、カーボンブラックのみならず、上記液体成分の脱水がより促進する理由から好ましい。

[0023] 上記粉体成分の含有量は、未硬化物のビード成形性、硬化物物性に優れるという観点から、ペースト状混合物全体100質量部に対して、80質量部以下とすることができ、5～75質量部が好ましく、15～50質量部がより好ましい。

[0024] 脱水ペースト状混合物の調製方法としては、例えば、液体成分及び粉体成

分を混合し、脱水する方法（混合・脱水方法）が挙げられる。

本発明において、混合と脱水とは同時に又は別々に行うことができるが、混合した後脱水することが好ましい態様の1つとして挙げられる。脱水によって、液体成分及び粉体成分を含む混合物（ペースト状混合物）から水を除去することができる。

脱水ペースト状混合物は、ポリオール化合物を含有する液体成分と充填剤を含有する粉体成分とを混合してペースト状混合物を得、ペースト状混合物を脱水する方法が好ましい態様の1つとして挙げられる。

液体成分及び粉体成分を混合する方法（混合・脱水工程における混合方法）は特に制限されない。例えば、攪拌することによって混合することができる。

液体成分及び粉体成分を含む混合物（ペースト状混合物）を脱水する方法（混合・脱水工程における脱水方法）は特に制限されない。例えば、加熱することによって脱水することができる。脱水の際の加熱温度は常圧条件下で110℃～170℃とすることができる。

また脱水の際、真空（例えば1.2 kPa以下とすることができ、好ましくは0.6～1.2 kPaである。）、30℃（100℃）～150℃の条件下でペースト状混合物を乾燥させることができる。

[0025] <芳香族ポリイソシアネート>

芳香族ポリイソシアネートは、芳香族炭化水素基に結合するイソシアネート基を1分子中に2個以上有する化合物であれば特に限定されない。

芳香族炭化水素基は特に制限されない。

[0026] 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（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（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ジイソシアネート、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

シアネートが挙げられる。

[0027] なかでも、硬化特性及びダンベル物性に優れるという観点から、MDI及びTDIからなる群から選ばれる少なくとも1種であるのが好ましい。

[0028] 芳香族ポリイソシアネートの含有量は、取り扱い性（粘度）、硬化後の物性のバランスに優れるという観点から、脱水ペースト状混合物及び芳香族ポリイソシアネートとの合計含有量100質量部に対して、1～10質量部であるのが好ましく、2～7質量部であるのがより好ましい。

[0029] <反応物>

本発明の接着剤組成物に使用される反応物は、脂肪族ポリイソシアネートとアミノシラン化合物又はモノテルペンアルコールとの反応物である。

脂肪族ポリイソシアネートとアミノシラン化合物との反応によって、例えば、 $-NH-CO-NH-$ 又は $-NH-CO-N-$ を形成することができる。

脂肪族ポリイソシアネートとモノテルペンアルコールとの反応によって、例えば、ウレタン結合を形成することができる。

上記反応物は、脂肪族ポリイソシアネートとアミノシラン化合物との反応物1、脂肪族ポリイソシアネートとモノテルペンアルコールとの反応物2、及び、脂肪族ポリイソシアネートとアミノシラン化合物とモノテルペンアルコールとの反応物3からなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことができる。

本発明において、反応物は接着付与剤として作用することができる。

[0030] (脂肪族ポリイソシアネート)

本発明の接着剤組成物において、反応物の製造に使用される脂肪族ポリイソシアネートは、1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有する脂肪族炭化水素化合物であれば特に制限されない。

脂肪族ポリイソシアネートが有する脂肪族炭化水素基は、特に制限されない。直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、直鎖状であるのが好ましい。脂肪族炭化水素基は、飽和、不飽和のいずれであってもよく、飽和で

あるのが好ましい。

脂肪族ポリイソシアネートが1分子中に有するイソシアネート基は、接着性により優れるという観点から、2～3個であるのが好ましい。

[0031] 脂肪族ポリイソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMHI)、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(NBDI)、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(H₆XDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(H₁₂MDI)のような、脂肪族ジイソシアネート(変性体を除く。以下上記脂肪族ポリイソシアネートを脂肪族ポリイソシアネートbということがある。)；脂肪族ポリイソシアネートの変性体が挙げられる。

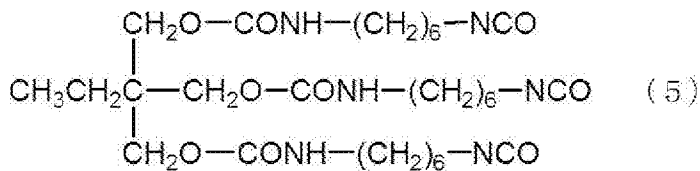
脂肪族ポリイソシアネートは、接着性により優れ、特に硬化時の環境の違いによる接着性の幅が大きい(つまり、硬化時の環境(例えば温度環境)の違いに関わらず接着性に優れる)という観点から、脂肪族ポリイソシアネートの変性体が好ましい。

[0032] 脂肪族ポリイソシアネートの変性体は、接着性と硬化後の接着剤の物性バランスに優れるという観点から、3官能以上のポリオールと脂肪族ポリイソシアネートとの反応物、脂肪族ポリイソシアネートのアロファネート体、脂肪族ポリイソシアネートのイソシアヌレート体及び脂肪族ポリイソシアネートのビウレット体からなる群から選ばれる少なくとも1種の脂肪族イソシアネート変性体aであるのが好ましい。

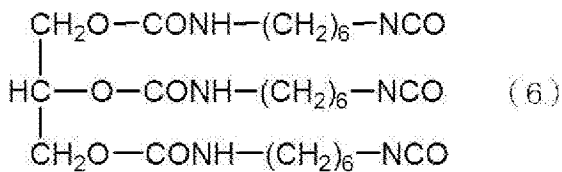
[0033] 脂肪族イソシアネート変性体aに使用される脂肪族ポリイソシアネートは、1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有する脂肪族炭化水素化合物であれば特に制限されない。例えば、脂肪族ポリイソシアネートb(脂肪族ジイソシアネート)と同様のものが挙げられる。なかでも、接着性により優れ、添加量による発泡が起きにくいという観点から、直鎖状の脂肪族ポリイソシアネートであるのが好ましく、HDIがより好ましい。

[0034] 3官能以上のポリオールと脂肪族ポリイソシアネートとの反応物としては、例えば、トリメチロールプロパン（TMP）、グリセリンのような3官能ポリオールと脂肪族ポリイソシアネートb（例えば、HDI）との反応物が挙げられる。具体的には例えば、TMPとHDIとの反応物（例えば下記式（5）で表される化合物）、グリセリンとHDIとの反応物（例えば下記式（6）で表される化合物）が挙げられる。

[0035] [化4]



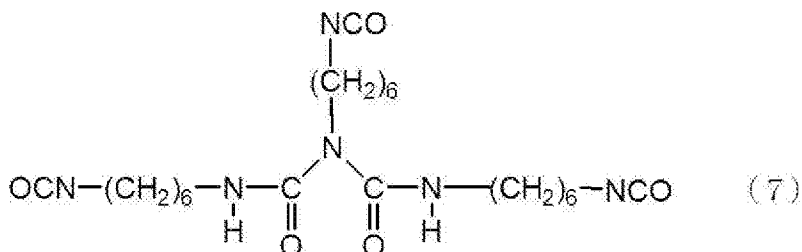
[0036] [化5]



[0037] 脂肪族ポリイソシアネートのアロファネート体としては、例えば、HDIのアロファネート体が挙げられる。

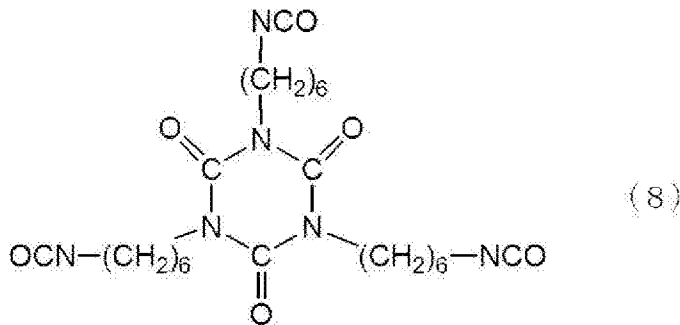
[0038] 脂肪族ポリイソシアネートのビウレット体としては例えば、HDIのビウレット体が挙げられる。具体的には例えば、下記式（7）で表される化合物が好適に挙げられる。

[化6]



[0039] 脂肪族ポリイソシアネートのイソシアヌレート体としては、例えば、HDIのイソシアヌレート体が挙げられる。具体的には例えば、下記式（8）で表される化合物が挙げられる。

[化7]



[0040] 脂肪族ポリイソシアネートは、耐熱接着性、配管安定性に優れるという観点から、HD Iのビウレット体、HD Iのイソシアヌレートが好ましく、HD Iのビウレット体がより好ましい。

[0041] 脂肪族ポリイソシアネートはその製造方法について特に制限されない。例えば従来公知のものが挙げられる。脂肪族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使用することができる。

[0042] 脂肪族ポリイソシアネートの量は、接着性により優れ、硬化物の物性に優れるという観点から、脱水ペースト状混合物及び芳香族ポリイソシアネートの合計含有量100重量部に対して、0.8～15質量部であるのが好ましく、0.8～10質量部であるのがより好ましく、3.0～8.0質量部であるのがさらに好ましい。

[0043] (アミノシラン化合物)

本発明の接着剤組成物において、反応物の製造に使用することができるアミノシラン化合物は、アミノ基(−NH₂)及びイミノ基(−NH−)からなる群から選ばれる少なくとも1種と加水分解性シリル基とを有する化合物であれば特に制限されない。上記アミノ基又はイミノ基と加水分解性シリル基とは有機基を介して結合することができる。

アミノシラン化合物がイミノ基を有する場合、イミノ基に結合する基は芳香族炭化水素基であるのが好ましい態様の1つとして挙げられる。

芳香族炭化水素基は、芳香環を少なくとも有する炭化水素基であれば特に制限されない。芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環が挙げられる。

芳香環は、置換基を有してもよい。置換基としては例えば、アルキル基が挙げられる。

[0044] 加水分解性シリル基は、1つのケイ素原子に少なくとも1つの加水分解性基が結合したものが挙げられる。1つのケイ素原子に1つ又は2つの加水分解性基が結合する場合、同ケイ素原子に結合することができる他の基は特に制限されない。例えば、炭化水素基が挙げられる。炭化水素基は特に制限されないが、アルキル基が好ましい。

加水分解性シリル基としては例えば、アルコキシシリル基が挙げられる。具体的には例えば、メトキシシリル基（モノメトキシシリル基、ジメトキシシリル基、トリメトキシシリル基）、エトキシシリル基（モノエトキシシリル基、ジエトキシシリル基、トリエトキシシリル基）が挙げられる。

[0045] 有機基は特に制限されない。例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子のようなヘテロ原子を有してもよい炭化水素基が挙げられる。炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基（直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。不飽和結合を有してもよい。）、芳香族炭化水素基、又はこれらの組み合わせが挙げられる。炭化水素基が有する炭素原子又は水素原子の少なくとも1個が、置換基と置き換わってもよい。有機基は、なかでも、脂肪族炭化水素基が好ましい態様の1つとして挙げられる。

[0046] アミノシラン化合物は、接着性により優れ、接着剤の貯蔵安定性、耐垂下性に優れるという観点から、1分子中にアルコキシシリル基とイミノ基とを有する化合物であるのが好ましく、1分子中にアルコキシシリル基と、芳香族炭化水素基が結合したイミノ基とを有する化合物であるのがより好ましく、1分子中にアルコキシシリル基と、芳香族炭化水素基が結合したイミノ基とを有し、アルコキシシリル基とイミノ基とが脂肪族炭化水素基を介して結合する化合物であるのがさらに好ましい。

[0047] アミノシラン化合物としては、例えば、下記式(1)で表される化合物が挙げられる。



式(1)中、 R^1 は芳香族炭化水素基を表し、 n は0又は1であり、 R^2 は2価の脂肪族炭化水素基を表し、3つの R^3 のうち少なくとも1個はアルコキシ基であり、3つの R^3 は同一でも異なってもよい。3つの R^3 のうち1又は2個がアルコキシ基である場合残りの R^3 はアルキル基であることが好ましい。

[0048] 芳香族炭化水素基としては例えば、フェニル基が挙げられる。

2価の脂肪族炭化水素基としては例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基が挙げられる。

アルコキシ基としては例えば、メトキシ基、エトキシ基が挙げられる。

アルキル基としては例えば、メチル基、エチル基が挙げられる。

[0049] 具体的なアミノシラン化合物としては、例えば、 N -フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

[0050] アミノシラン化合物はその製造方法について特に制限されない。例えば、従来公知のものが挙げられる。アミノシラン化合物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。

[0051] アミノシラン化合物の使用量は、接着性により優れ、未硬化物の貯蔵安定性に優れるという観点から、脱水ペースト状混合物と芳香族ポリイソシアネートとの合計含有量100質量部に対して、0.05~5質量部であるのが好ましく、0.15~2.5質量部であるのがより好ましく、0.4~1.5質量部であるのが更に好ましい。

[0052] (モノテルペンアルコール)

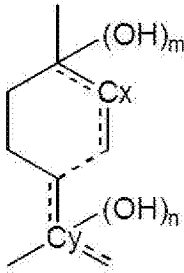
本発明の接着剤組成物において、反応物の製造に使用することができるモノテルペンアルコールは、2つのイソプレン単位からなり、ヒドロキシ基を有する化合物をいう。

モノテルペンアルコールは、1分子中に二重結合を1個又は2個有することができる。なお本発明において、モノテルペンアルコールは、モノテルペンアルコールの水素添加物を含むものとする。

[0053] モノテルペンアルコールとしては、例えば、下記式(11)で表される化

化合物が挙げられる。なお式(11)は水添化合物を含む。

[化8]



(II)

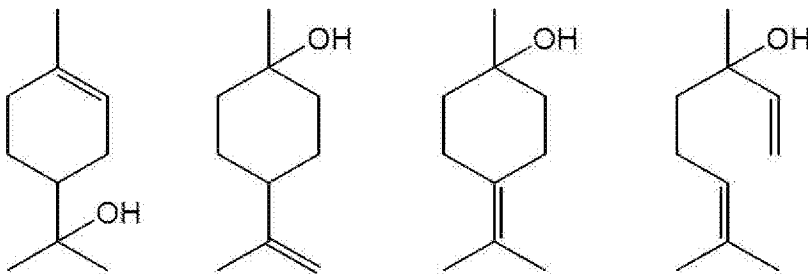
式(11)中、実線と点線の二重線部分は単結合又は二重結合を表し、点線の単線部分は結合がないこと又は単結合を表し、 m 、 n はそれぞれ独立に0又は1であり、 $m+n$ は1である。なお、 C_x 、 C_y は炭素原子を表す。式(11)で表される化合物が二重結合を有する場合、 C_x 、 C_y はそれぞれ1個の二重結合を形成することができる。

[0054] 点線の単線部分に結合がない場合、モノテルペンアルコールは鎖状となり、二重結合を2個有してもよい。

点線の単線部分が単結合を表す場合、モノテルペンアルコールは6員環を有し、二重結合を1個有することができる。

[0055] モノテルペンアルコールとしては、例えば、下記式(11-1)～(11-4)で表される化合物、これらの水添化合物が挙げられる。

[化9]



(II-1)

(II-2)

(II-3)

(II-4)

[0056] これらのうち、上記式(11-1)で表される化合物(α -ターピネオール)、上記式(11-2)で表される化合物(β -ターピネオール)、上記式(11-3)で表される化合物(γ -ターピネオール)を用いるのが好ま

しい。

モノテルペンアルコールはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0057] モノテルペンアルコールの使用量は、接着性により優れるという観点から、モノテルペンアルコールが有するヒドロキシ基に対する脂肪族ポリイソシアネートが有するイソシアネート基のモル比（NCO基/OH基）が1.2～3.2となる量であることが好ましい。

[0058] （反応物の調製方法）

反応物は、脂肪族ポリイソシアネートとアミノシラン化合物又はモノテルペンアルコールとを、例えば、50～100℃で加熱攪拌することによって調製することができる。

なお、必要に応じて、有機錫化合物、有機ビスマス、アミン等のウレタン化触媒を用いることもできる。

反応物は、未反応の、脂肪族ポリイソシアネート、アミノシラン化合物又はモノテルペンアルコールを含んでもよい。

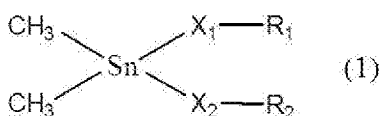
反応物をそのまま本発明の組成物に使用することができる。

[0059] 本発明においては、反応物の含有量は、接着性により優れるという観点から、脱水ペースト状混合物と芳香族ポリイソシアネートとの合計含有量100質量部に対して、0.5～20質量部であるのが好ましく、0.8～10質量部であるのがより好ましい。

[0060] <ジメチルスズ触媒>

本発明の接着剤組成物に含有されるジメチルスズ触媒は、下記式（1）で表される化合物である。

[化10]



式（1）中、X₁、X₂はそれぞれ独立に2価のヘテロ原子を表し、R₁、R₂はそれぞれ独立にヘテロ原子を有してもよい炭化水素基を表す。

[0061] 2価のヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、硫黄原子が挙げられる。

[0062] 炭化水素基が有してもよいヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子が挙げられる。

炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基（直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。不飽和結合を有してもよい。）、芳香族炭化水素基、又はこれらの組み合わせが挙げられる。

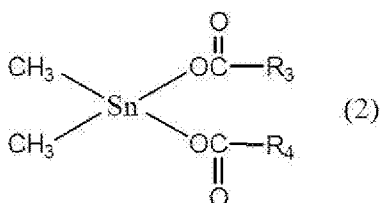
炭化水素基が有する炭素原子又は水素原子の少なくとも1個が、置換基と置き換わってもよい。置換基としては、例えば、カルボニル基、エステル結合が挙げられる。炭化水素基が有する炭素原子のうち、上記炭化水素基の両末端以外に位置する炭素原子が置換基と置き換わってもよい。

[0063] (ジメチルスズジカルボキシレート)

ジメチルスズ触媒は、触媒活性に優れ、貯蔵後の組成物の粘度の上昇を抑制できるという観点から、式(1)において、 X_1 及び X_2 が酸素原子であり、 R_1 及び R_2 が、カルボニル基を有するアルキル基であり、上記酸素原子が上記カルボニル基と結合してエステル結合を形成するジメチルスズジカルボキシレートが好ましい。

[0064] ジメチルスズジカルボキシレートとしては例えば、下記式(2)で表されるジメチルスズジカルボキシレートが挙げられる。

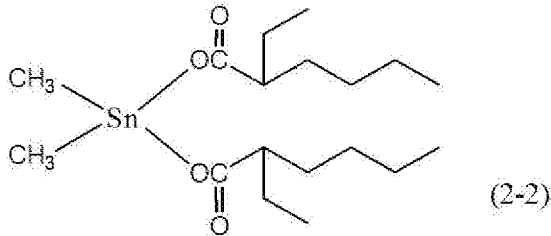
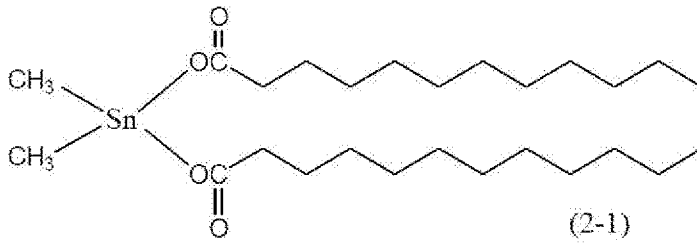
[化11]



式(2)中、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立に炭化水素基を表す。炭化水素基は R_1 及び R_2 で表される炭化水素基と同様である。

具体的なジメチルスズジカルボキシレートとしては、例えば、下記式(2-1)で表されるジメチルスズジラウレート、下記式(2-2)で表されるジメチルスズジオクテートが挙げられる。

[化12]



[0065] (チオ系ジメチルスズ触媒)

ジメチルスズ触媒は、接着性により優れ、(触媒自体の)安定性と触媒活性のバランス、配管安定性に優れ、貯蔵後の組成物の粘度の上昇を抑制できるという観点から、式(1)において、 X_1 及び X_2 が硫黄原子であり、 R_1 及び R_2 が、無置換の又はエステル結合を有するアルキル基であるチオ系ジメチルスズ触媒であるのが好ましい。この場合、 R_1 及び R_2 は同じでも異なってもよい。

なお、 R_1 及び R_2 が、無置換の又はエステル結合を有するアルキル基であることは、 R_1 及び R_2 が無置換のアルキル基であること、又は、 R_1 及び R_2 がエステル結合を有するアルキル基であることを意味する。

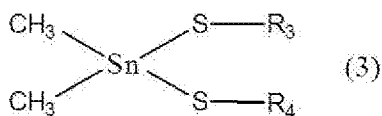
また、エステル結合を有するアルキル基において、上記アルキル基が有する炭素原子の少なくとも1個が、置換基と置き換わってもよい。置換基としては、例えば、カルボニル基、エステル結合が挙げられる。アルキル基が有する炭素原子のうち、上記アルキル基の両末端以外に位置する炭素原子が置換基と置き換わってもよい。

[0066] ・ジメチルスズジメルカプチド

式(1)において、 X_1 及び X_2 が硫黄原子であり、 R_1 及び R_2 が無置換のアルキル基であるチオ系ジメチルスズ触媒としては、例えば、ジメチルスズジメルカプチドが挙げられる。

[0067] ジメチルスズジメルカプチドとしては例えば、下記式(3)で表されるジメチルスズジメルカプチドが挙げられる。

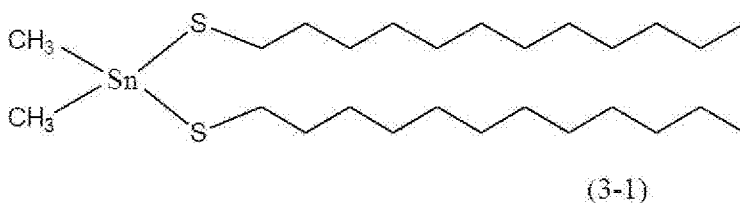
[化13]



式(3)中、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立に炭化水素基を表す。炭化水素基は R_1 及び R_2 で表される炭化水素基と同様である。

[0068] 具体的なジメチルスズジメルカプチドとしては例えば、下記式(3-1)で表されるジメチルスズジドデカシルメルカプチド、ジブチルスズジオクタシルメルカプチドが挙げられる。

[化14]

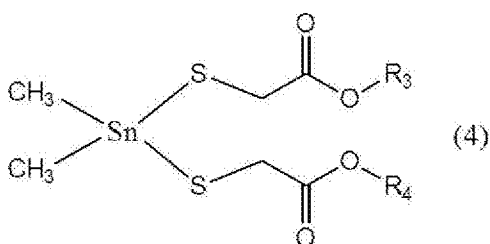


[0069] ・ジメチルスズジチオグリコレート

式(1)において、 X_1 及び X_2 が硫黄原子であり、 R_1 及び R_2 がエステル結合を有するアルキル基であるジメチルスズ触媒としては、例えば、ジメチルスズジチオグリコレートが挙げられる。

[0070] ジメチルスズジチオグリコレートとしては例えば、下記式(4)で表されるジメチルスズジメルカプチドが挙げられる。

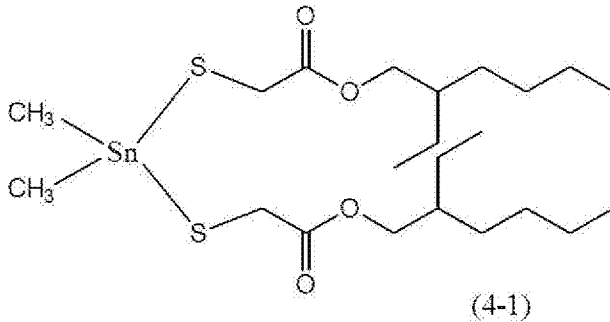
[化15]



式(4)中、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立に炭化水素基を表す。炭化水素基は R_1 及び R_2 で表される炭化水素基と同様である。

[0071] 具体的なジメチルスズジチオグリコレートとしては例えば、下記式（４－１）で表されるジメチルスズビス（２－エチルヘキシルチオグリコレート）が挙げられる。

[化16]



[0072] ジメチルスズ触媒はその製造について特に制限されない。例えば従来公知のものが挙げられる。またジメチルスズ触媒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。

[0073] ジメチルスズ触媒の含有量は、接着性により優れ、硬化性、未硬化物の貯蔵安定性、配管安定性に優れるという観点から、脱水ペースト状混合物及び芳香族ポリイソシアネートとの合計含有量１００質量部に対して、０．０００５～０．１５質量部であるのが好ましく、０．００１～０．１質量部であるのがより好ましい。

[0074] <アミン系触媒>

本発明の組成物に含有されるアミン系触媒は、窒素原子を有し、イソシアネート基の反応を促進する化合物である。

[0075] アミン系触媒は、第３級アミノ基（１個の窒素原子が３個の炭素原子と単結合する、又は、１つの窒素原子が１つの炭素原子と単結合し別の炭素原子と二重結合する）を有するのが好ましい。

第３級アミノ基を有するアミン系触媒（第３級アミン）としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリアミルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン、トリラウリルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルアミルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ジメ

チルシクロヘキシルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルラウリルアミン、トリアリルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、N-メチルモルフォリン、N, N-ジメチルベンジルアミン、ピリジン、ピコリン、ジメチルアミノメチルフェノール、トリスジメチルアミノメチルフェノール、1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕ウンデセン-1, 1, 4-ジアザビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン、トリエタノールアミン、N, N'-ジメチルピペラジン、テトラメチルブタンジアミン、ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル、ジモルフォリノジエチルエーテル構造を含む化合物等が挙げられる。

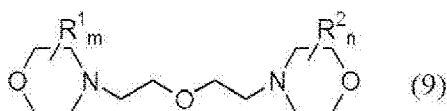
[0076] アミン系触媒は、本発明の効果により優れ、湿気硬化性、貯蔵安定性、耐垂下性に優れるという点で、ジモルフォリノジエチルエーテル構造を含むのが好ましい。

ジモルフォリノジエチルエーテル構造は、ジモルフォリノジエチルエーテルを基本骨格とする構造である。

ジモルフォリノジエチルエーテル構造において、モルフォリン環が有する水素原子が置換基で置換されていてもよい。置換基は特に制限されない。例えば、アルキル基が挙げられる。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基が挙げられる。

[0077] ジモルフォリノジエチルエーテル構造を含むアミン系触媒としては、例えば、下記式(9)で表される化合物が挙げられる。

[化17]



上記式(9)中、R¹、R²はそれぞれ独立にアルキル基であり、m、nはそれぞれ独立に0、1又は2である。

ジモルフォリノジエチルエーテル構造を含むアミン系触媒としては、具体的には例えば、ジモルフォリノジエチルエーテル(DMDEE。4, 4'-(オキシジ-2, 1-エタンジイル)ビス-モルフォリン、ビス(2, 2-

モルフォリノエチル) エーテル)、ジ(メチルモルフォリノ)ジエチルエーテル、ジ(ジメチルモルフォリノ)ジエチルエーテルが挙げられる。

アミン系触媒はそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0078] アミン系触媒の含有量は、硬化性、未硬化物の貯蔵安定性に優れるという観点から、脱水ペースト状混合物及び芳香族ポリイソシアネートとの合計含有量100質量部に対して、0.05~1.0質量部であるのが好ましく、0.07~0.5質量部であるのがより好ましい。

[0079] (その他の成分)

本発明の組成物は、必要に応じて本発明の目的を損なわない範囲で、例えば、アミノシラン化合物以外のシランカップリング剤；ジメチルスズ触媒及びアミン触媒以外の触媒；接着付着剤、垂れ止め剤、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、帯電防止剤などの添加剤を更に含有することができる。添加剤の量は適宜決めることができる。

[0080] 本発明の組成物は、例えば、後述する本発明の接着剤組成物の製造方法によって製造することができる。

[0081] 本発明の組成物は、1液型である。

本発明の組成物は、湿気硬化することができる。例えば、大気中の湿気によって-20~+50℃の条件下で硬化することができる。

本発明の組成物は、環境温度が-20℃~+5℃のような低温であっても、接着性に優れる。

[0082] 本発明の組成物を適用することができる被着体は特に制限されない。例えば、金属(塗板を含む。)、プラスチック、ゴム、ガラスが挙げられる。

被着体に対してプライマーを使用せずに本発明の接着剤組成物を被着体に適用することができる。

本発明の接着剤組成物は難接着塗板に使用することができる。難接着塗板に塗布されている塗料は特に制限されない。例えば、アクリル/シラン系塗

料が挙げられる。なお本明細書において、A/B系塗料は、A系塗料及びB系塗料を意味する。難接着塗板に塗布されている塗料が例えばアクリル/シラン系塗料である場合、難接着塗板に塗布されている塗料はアクリル系塗料及びシラン系塗料である。

また本発明の接着剤組成物は難接着塗板以外の塗板に対する接着性に優れる。難接着塗板以外の塗板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。難接着塗板以外の塗板に使用される塗装としては例えば、ウレタン塗料、酸/エポキシ系塗料、アクリル/メラミン系塗料が挙げられる。

本発明の組成物を被着体に塗布する方法は特に制限されない。

[0083] [接着剤組成物の製造方法]

本発明の接着剤組成物の製造方法について以下に説明する。

本発明の接着剤組成物の製造方法（本発明の製造方法）は、

ポリオール化合物を含有する液体成分と充填剤を含有する粉体成分とを混合し脱水して脱水ペースト状混合物を得る混合・脱水工程と、

脱水ペースト状混合物に、

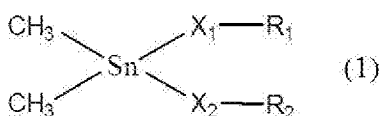
芳香族ポリイソシアネートと、

脂肪族ポリイソシアネートとアミノシラン化合物又はモノテルペンアルコールとを反応させて得られる反応物と、

下記式（1）で表されるジメチルスズ触媒と、

アミン系触媒とを混合して、一液湿気硬化型の接着剤組成物を製造する混合工程とを有する、接着剤組成物の製造方法である。

[化18]



式（1）中、 X_1 、 X_2 はそれぞれ独立に2価のヘテロ原子を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立にヘテロ原子を有してもよい炭化水素基を表す。

[0084] 本発明の製造方法に使用される、脱水ペースト状混合物、芳香族ポリイソシアネート、反応物、所定のジメチルスズ触媒、及び、アミン系触媒は本発

明の組成物と同様である。

[0085] (混合・脱水工程)

本発明の製造方法が有する混合・脱水工程は、ポリオール化合物を含有する液体成分と充填剤を含有する粉体成分とを混合し脱水して脱水ペースト状混合物を得る工程である。

混合・脱水工程において、液体成分と粉体成分とを混合してペースト状混合物を得、ペースト状混合物を脱水して前記脱水ペースト状混合物を得ることが好ましい態様の1つとして挙げられる。

混合・脱水工程に使用される、ポリオール化合物を含有する液体成分、充填剤を含有する粉体成分は、それぞれ本発明の組成物と同様である。液体成分がポリオール化合物以外の液体成分（例えば、可塑剤）を更に含有する場合、ポリオール化合物及びそれ以外の液状成分を予め混合してもよく、又は、別々に添加してもよい。粉体成分についても同様である。

混合・脱水工程における混合方法は特に制限されない。例えば、攪拌することによって混合することができる。

混合・脱水工程における脱水方法及び脱水条件は特に制限されない。本発明の組成物において説明された混合・脱水工程と同様とすることができる。

[0086] (混合工程)

混合工程において使用される脱水ペースト状混合物は、上記混合・脱水工程で得られた脱水ペースト状混合物である。

また、混合工程において使用される、芳香族ポリイソシアネート、所定の反応物、式(1)で表されるジメチルスズ触媒、又は、アミン系触媒は、それぞれ本発明の組成物に含有される成分と同様である。

上記所定の反応物として、例えば、上述した反応物の調製方法で予め調製したものを、上記混合工程で使用することができる。

本発明の製造方法が有する混合工程において、上記成分を混合する方法は特に制限されない。例えば、攪拌することによって混合することができる。

混合工程における温度は特に制限されない。例えば、45～65℃とする

ことができる。

混合は、例えば、常圧又は減圧条件下で行うことができ、減圧条件下で行うことが好ましい。

混合工程において、成分は例えば大気中の湿気に触れないようにするのが好ましい。

[0087] 混合工程において、最終物（接着剤組成物）の粘度安定性（ロット間のバラツキが小さい。）、接着発現性に優れるという観点から、脱水ペースト状混合物に、最初に、少なくとも芳香族ポリイソシアネートを混合するのが好ましい。

また、混合工程において、最終物（接着剤組成物）の粘度安定性（ロット間のバラツキが小さい。）、接着発現性に優れるという観点から、最後に、少なくともアミン系触媒を混合するのが好ましい。

[0088] 本発明の製造方法において、混合工程は、最終物（接着剤組成物）の粘度安定性（ロット間のバラツキが小さい。）、接着発現性に優れ、低温時の接着発現性に優れる（具体的には、5℃、50%RHにおいて7日間硬化させたあと、カッターナイフによる手剥離試験を実施し、その結果、接着剤層が凝集破壊した場合を、低温時の接着発現性に優れるものとする。）という観点から、

脱水ペースト状混合物に、芳香族ポリイソシアネートを混合する混合工程1と、

混合工程1の後、混合工程1で得られた混合物に反応物を混合する混合工程2と、

混合工程2の後、混合工程2で得られた混合物に、所定のジメチルスズ触媒と、アミン系触媒とを混合する混合工程3とを有するのが好ましい。

実施例

[0089] 以下に実施例を示して本発明を具体的に説明する。ただし本発明はこれらに限定されない。

[0090] <組成物の製造>

(脱水・混合工程)

レーディゲミキサー（マツボー社製）に、ポリオール化合物 1 及び可塑剤を液体成分として添加し、その後、カーボンブラック及び炭酸カルシウムを粉体成分として更に添加し、110℃、2時間かくはんしてペースト状混合物を調製した。なお、各成分の配合量（単位：質量部）は、下記第 1 表に示すとおりである。

上記のとおり調製されたペースト状混合物に含有される水の含有量は、上記ペースト状混合物全量に対して 240 ppm であった。

次に、上記のとおり調製されたペースト状混合物が入ったレーディゲミキサー内を 30～60℃、1.2 kPa 以下にして、30 分間乾燥し、脱水ペースト状混合物を得た。

上記のとおり調製された脱水ペースト状混合物に含有される水の含有量は、上記脱水ペースト状混合物全量に対して 220 ppm であった。

[0091] [表1]

第1表	
ポリオール化合物1	90
可塑剤	20
カーボンブラック	50
炭酸カルシウム	30

[0092] 上記第 1 表に示す各成分の詳細は、以下のとおりである。

・ポリオール化合物 1：2 官能ポリプロピレングリコール（EXCENOL 2020、旭硝子社製）

・可塑剤：フタル酸ジイソノニル（ジェイ・プラス社製）

・カーボンブラック：カーボンブラック 1（ニテロン# 200、新日化カーボン社製）とカーボンブラック 2（ニテロン# 300、新日化カーボン社製）との混合物（カーボンブラック 1 / カーボンブラック 2 の質量比 = 75 / 25）

・炭酸カルシウム：重質炭酸カルシウム（スーパー S、丸尾カルシウム社製）

[0093] (反応物の調製)

第2表の混合工程2に示すイソシアネート化合物とシラン化合物とを同表に示す量(質量部)で混合し、得られた混合物を50℃の条件下で10時間反応させて反応物を調製した。

上記のとおり調製された反応物をそのまま組成物の製造に使用した。

[0094] (混合工程)

上記反応物の調製で得られた反応物及び第2表に示す各成分(芳香族ポリイソシアネート、金属触媒、アミン系触媒)を同表に示す量(質量部)で用い、これらを45~65℃、2kPa以下の条件下で以下の順番で、第2表に示す脱水ペースト状混合物に添加して混合し、接着剤組成物を製造した。

[0095] 脱水ペースト状混合物に、以下の順番で各成分を混合した。

1. 芳香族ポリイソシアネート(混合工程1)
2. 上記のとおり調製した反応物(混合工程2)
3. 金属触媒、アミン系触媒(混合工程3)

[0096] <評価>

上記のとおり製造された組成物を用いて以下の評価を行った。結果を第2表に示す。

[0097] ・耐垂下性

上記のとおり製造した各組成物を、ガラス板の上に、底辺6mm、高さ10mmの直角三角形ビードで帯状に押し出し、その後、上記直角三角形の形状に押し出された組成物の斜辺が下向きになり、上記組成物の高さ10mmの辺が水平になるようにガラス板を垂直(90°の角度)に立て、ガラス板を固定し、ガラス板を垂直に保持したまま、20℃、65%相対湿度の条件下で30分放置した。

ガラス板を垂直にした後から30分の間に、各組成物の直角三角形の頂点が、下へ垂れ下がった距離h(mm)を測定し、この値で耐垂下性を評価した。上記値が小さいほど耐垂下性に優れる。

[0098] ・粘度上昇率

(初期粘度)

上記のとおり製造した組成物のSOD粘度(初期粘度)を、JASO M 338-89に準拠して、圧力粘度計(ASTM D 1092)を用いて測定した。

(貯蔵後の粘度)

また、上記のとおり製造した組成物を容器に入れ、窒素ガスで空気を置換して、容器を密封し、40℃で7日間貯蔵した後の組成物のSOD粘度(Pa·s)を測定した。貯蔵後の粘度の測定方法は上記と同様である。

(粘度上昇率の算出及び評価基準)

初期粘度、貯蔵後の粘度から、粘度上昇率(初期粘度に対する、増加した粘度の比)を算出した。

粘度上昇率が30%以下である場合、粘度安定性(貯蔵安定性)に優れると評価できる。

[0099] ・耐熱接着性

(耐熱接着性評価用サンプルの作製)

被着材としてガラス(縦25mm×横100mm×厚み8mm、プライマー処理済み、プライマーは商品名MS-90、横浜ゴム社製)を1枚準備した。

上記のとおり製造した各組成物を室温下で上記ガラスに塗布した。

塗布後各ガラス上の組成物を厚さ5mmまで圧着し、23℃、50%相対湿度の条件下で72時間硬化させた後、120℃環境下に7日間放置し、耐熱接着性評価用サンプルとした。

[0100] (手剥離試験)

上記のとおり得られた耐熱接着性評価用サンプルを用いてカッターナイフによる手剥離試験を実施した。

手剥離試験の結果、硬化後の組成物が凝集破壊した場合を「CF」と表示した。この場合耐熱接着性に非常に優れる。

また硬化後の組成物がプライマーとの界面で界面剥離した場合、これを「

P S」と表示した。この場合、耐熱接着性が低い。

[0101] ・配管安定性

上記のとおり製造された組成物を、ホース（直径5 mm、長さ20 cm、商品名チューコーフローチューブ、中興化成社製、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製）に空気が入らないように充填し、充填後ホースを密閉し、密閉されたホースを50℃の条件下に1週間置いた。

1週間後、ホースを室温に戻し、ホースの中央を輪切りにし、未硬化の組成物をホースから除いて、ホース内を観察した。

ホース内に組成物が残らなかった場合を配管安定性に優れると評価して、これを「○」と表示した。

組成物がホースの内面から中心に向かって硬化した場合、ホースの切断面において、ホースの内面上の任意の点から、ホースの切断面の中心へに向かって、硬化した組成物の厚みを測定した。厚みが大きいほど配管安定性が低い。

[0102] ・接着性1

（接着性1を評価するためのサンプルの作製）

鋼板にアクリル／シラン系塗料が塗布された難接着塗板を準備した。

上記難接着塗板に、プライマーを用いず、直接上記のとおり製造した各組成物を塗布し、5℃、50%相対湿度の条件下で7日間養生して、組成物を硬化させて、サンプルを作製した。硬化後の組成物の厚さは5 mmであった。上記のとおり作製されたサンプルを、接着性1を評価するためのサンプルとする。

[0103] （剥離試験）

上記のとおり作製されたサンプルが有する硬化後の組成物の一端を把持して、20℃の条件下で、硬化後の組成物を難接着塗板から180度剥離する剥離試験を行い、破壊状態を観察した。

硬化物が凝集破壊した場合を接着性に優れると評価し、これを「CF」と表示した。

硬化物が界面剥離した場合を接着性が低いと評価し、これを「AF」と表示した。

[0104] ・接着性 2

(接着性 2 を評価するためのサンプルの作製)

鋼板にアクリル／シラン系塗料が塗布された難接着塗板を準備した。

また、上記のとおり製造した各組成物を、50℃、95%相対湿度の条件下で14日間貯蔵して、貯蔵後の組成物を準備した。

上記難接着塗板に、プライマーを用いず、直接上記のとおり準備した貯蔵後の組成物を塗布し、5℃、50%相対湿度の条件下で7日間養生して、組成物を硬化させて、サンプルを作製した。硬化後の組成物の厚さは5mmであった。上記のとおり作製されたサンプルを、接着性 2 を評価するためのサンプルとする。

[0105] 接着性 2 を評価するためのサンプルを用いる他は、接着性 1 における剥離試験と同様の剥離試験を行った。評価基準も接着性 1 と同様である。

[0106]

[0108] [表4]

第2表(その3)				実施例					
				10	11	12	13	14	
混合工程1									
	脱水ペースト状混合物			190	190	190	190	190	
	芳香族ポリイソシアネート			10	10	10	10	10	
混合工程2									
	イソシアネート化合物	脂肪族ポリイソシアネート1	D165N	6	6	6	6	6	
		脂肪族ポリイソシアネート2 (比較)芳香族ポリイソシアネート	D170N DM1351						
	シラン化合物	(比較)メルカプトシラン	KBM802	2	2	2	2	2	
		アミノシラン化合物1	KBM573						
混合工程3									
	金属触媒	(比較)ピスマス触媒	U600						
		(比較)ジオクチルスズ触媒	U810						
		(比較)ジブチルスズ触媒	U100						
		ジメチルスズ触媒1 (カルボキシレート)	UL-22		0.5				
	アミン触媒	ジメチルスズ触媒2 (メルカプチド)	UL-28	0.01		0.5			
		ジメチルスズ触媒3 (チオグリコレート)	UL-54				0.5	0.01	
		アミン触媒1	TEDA					0.3	
		アミン触媒2	DMDEE	0.3	0.3	0.3	0.3		
耐垂下性				0	0	0	0	3	
粘度上昇率(%)				15	32	35	28	15	
耐熱接着性				CF	PS	PS	PS	PS	
配管安定性				○	2.5mm	1.8mm	○	1.5mm	
接着性1				CF	CF	CF	CF	CF	
接着性2				CF	CF	CF	CF	CF	

[0109] 第2表に示した各成分の詳細は以下のとおりである。

- ・脱水ペースト状混合物：上記のとおり製造した脱水ペースト状混合物

[0110] ・芳香族ポリイソシアネート：ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）（コスモネートPH、三井化学社製）

[0111] ・脂肪族ポリイソシアネート1：上記式（7）で表される、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）のビウレット体（D165N、三井化学社製）

- ・脂肪族ポリイソシアネート2：上記式（8）で表される、HDIのイソシアヌレート体、三井化学社製タケネートD170N

- ・（比較）芳香族ポリイソシアネート：トリレンジイソシアネート（TDI）のイソシアヌレート体、デスモジュール1351、バイエル社製

[0112] ・（比較）メルカプトシラン：3-メルカプトプロピルメチルジメトキシ

シラン、KBM-802、信越化学工業社製

・アミノシラン化合物1：N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、KBM-573、信越化学工業社製

[0113] ・(比較) ビスマス触媒：無機ビスマス(ネオスタンU-600、日東化成社)

・(比較) ジオクチルスズ触媒：ジオクチル錫ジラウレート(ネオスタンU-810、日東化成社製)

・(比較) ジブチルスズ触媒：ジブチル錫ジラウレート(ネオスタンU-100、日東化成社製)

[0114] ・ジメチルスズ触媒1：ジメチルスズジラウレート(商品名UL-22、モメンティブ社製)

・ジメチルスズ触媒2：ジメチルスズジドデカシルメルカプチド(商品名UL-28、モメンティブ社製)

・ジメチルスズ触媒3：ジメチルスズビス(2-エチルヘキシルチオグリコレート)(商品名UL-54、モメンティブ社製)

[0115] ・アミン触媒1：トリエチレンジアミン(DABCO、エアプロダクツ社製)

・アミン触媒2：ジモルフォリノジエチルエーテル(サンアプロ社製)

[0116] 第2表に示した結果から明らかなように、反応物の調製に脂肪族ポリイソシアネートを使用せず代わりに(比較)芳香族ポリイソシアネートを使用する比較例1は、難接着塗板との接着性が低かった。

反応物の調製にアミノシラン化合物を使用せず代わりにメルカプトシランを使用する比較例2は、難接着塗板との接着性が低かった。

ジメチルスズ触媒以外の金属触媒を含有する比較例3~5は、難接着塗板との接着性が低かった。

[0117] これに対して、本発明の接着剤組成物は、所望の効果が得られることが確認された。

[0118] ジメチルスズ触媒の構造について実施例1~3の粘度上昇率を比較すると

、ジメチルスズ触媒がチオグリコレートの構造を有する場合、粘度上昇率が最も低いことが確認された。実施例4～6の比較、実施例7～9の比較、及び、実施例11～13の比較も同様の結果を示した。

また、ジメチルスズ触媒の構造について実施例11～13の配管安定性を比較すると、ジメチルスズジカルボキシレート、ジメチルスズジチオメルカプトド、ジメチルスズジチオグリコレートの順で配管安定性に優れ、ジメチルスズジチオグリコレートが最も配管安定性に優れた。

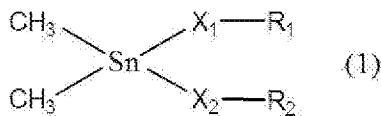
[0119] ジメチルスズ触媒の含有量について実施例10と12とを比較すると、ジメチルスズ触媒の含有量が脱水ペースト状混合物及び芳香族ポリソシアネートとの合計含有量100質量部に対して0.25質量部未満であるほうが、貯蔵安定性、耐熱接着性、配管安定性に優れることが確認された。

ジメチルスズ触媒の含有量について実施例1、4、7を比較すると、ジメチルスズ触媒の含有量が少ないほうが粘度上昇率が低いことが確認された。実施例2、5、8の比較、実施例3、6、9の比較、及び、実施例10、12の比較も同様の結果を示した。

請求の範囲

- [請求項1] ポリオール化合物を含有する液体成分と充填剤を含有する粉体成分とを含み、脱水している脱水ペースト状混合物と、
 芳香族ポリイソシアネートと、
 脂肪族ポリイソシアネートとアミノシラン化合物又はモノテルペンアルコールとの反応物と、
 下記式（１）で表されるジメチルスズ触媒と、
 アミン系触媒とを含有する、一液湿気硬化型の接着剤組成物。

[化1]



式（１）中、 X_1 、 X_2 はそれぞれ独立に２価のヘテロ原子を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立にヘテロ原子を有してもよい炭化水素基を表す。

- [請求項2] 前記２価のヘテロ原子が、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも１種である、請求項１に記載の接着剤組成物。
- [請求項3] 前記 X_1 及び前記 X_2 が硫黄原子であり、
 前記 R_1 及び前記 R_2 が、無置換の又はエステル結合を有するアルキル基である、請求項１又は２に記載の接着剤組成物。
- [請求項4] 前記 X_1 及び前記 X_2 が酸素原子であり、
 前記 R_1 及び前記 R_2 が、カルボニル基を有するアルキル基である、請求項１又は２に記載の接着剤組成物。
- [請求項5] 前記ジメチルスズ触媒の含有量が、前記脱水ペースト状混合物及び前記芳香族ポリイソシアネートの合計含有量１００質量部に対して、０．０００５～０．１５質量部である、請求項１～４のいずれか１項に記載の接着剤組成物。
- [請求項6] 前記脂肪族ポリイソシアネートが、ヘキサメチレンジイソシアネートと３官能以上のポリオールとの反応物、ヘキサメチレンジイソシア

ネートのアロファネート体、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及びヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット体からなる群から選ばれる少なくとも1種のヘキサメチレンジイソシアネート変性体である、請求項1～5のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

[請求項7] 前記アミノシラン化合物がイミノ基を有し、前記イミノ基が少なくとも1個の芳香族炭化水素基に結合する、請求項1～6のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

[請求項8] 前記アミン系触媒が、第3級アミンである、請求項1～7にいずれか1項に記載の接着剤組成物。

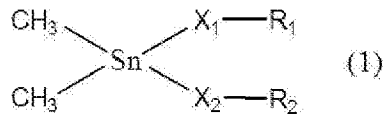
[請求項9] 前記充填剤が、カーボンブラック及び炭酸カルシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～8のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

[請求項10] 前記脱水ペースト状混合物が、更に可塑剤を含有する、請求項1～9のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

[請求項11] 前記反応物の含有量が、前記脱水ペースト状混合物と前記芳香族ポリイソシアネートとの合計含有量100質量部に対して、0.5～20質量部である、請求項1～10のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

[請求項12] ポリオール化合物を含有する液体成分と充填剤を含有する粉体成分とを混合し脱水して脱水ペースト状混合物を得る混合・脱水工程と、
前記脱水ペースト状混合物に、
芳香族ポリイソシアネートと、
脂肪族ポリイソシアネートとアミノシラン化合物又はモノテルペンアルコールとの反応物と、
下記式(1)で表されるジメチルスズ触媒と、
アミン系触媒とを混合して、一液湿気硬化型の接着剤組成物を製造する混合工程とを有する、接着剤組成物の製造方法。

[化2]



式(1)中、 X_1 、 X_2 はそれぞれ独立に2価のヘテロ原子を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立にヘテロ原子を有してもよい炭化水素基を表す。

[請求項13]

前記混合工程は、

前記脱水ペースト状混合物に、前記芳香族ポリイソシアネートを混合する混合工程1と、

前記混合工程1で得られた混合物に、前記反応物を混合する混合工程2と、

前記混合工程2で得られた混合物に、前記ジメチルスズ触媒と、前記アミン系触媒とを混合する混合工程3とを有する、請求項12に記載の接着剤組成物の製造方法。

[請求項14]

前記混合・脱水工程において、前記液体成分と前記粉体成分とを混合してペースト状混合物を得、前記ペースト状混合物を脱水して前記脱水ペースト状混合物を得る、請求項12又は13に記載の接着剤組成物の製造方法。

[請求項15]

前記液体成分が、更に、可塑剤を含有する、請求項12～14のいずれか1項に記載の接着剤組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/071043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09J175/04(2006.01)i, C08G18/08(2006.01)i, C08G18/24(2006.01)i, C08G18/30(2006.01)i, C08G18/38(2006.01)i, C08G18/72(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i</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) C09J1/00-201/10, C08G18/00-18/87														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2016</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2016</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2016</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016				
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016											
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016											
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 2014-122256 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 03 July 2014 (03.07.2014), claims; paragraphs [0031], [0036], [0050]; examples & US 2015/0315435 A1 claims; paragraphs [0056], [0066], [0096]; examples & WO 2014/097905 A1 & CN 104870505 A	1-15												
A	WO 2014/196303 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 11 December 2014 (11.12.2014), claims; paragraphs [0033], [0036]; examples (Family: none)	1-15												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.														
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			* 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	
* 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 28 July 2016 (28.07.16)		Date of mailing of the international search report 13 September 2016 (13.09.16)												
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/JP2016/071043

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-530016 A (Crompton GmbH), 06 October 2005 (06.10.2005), paragraph [0010] & US 2006/0111516 A1 paragraph [0012] & WO 2004/000906 A1 & EP 1375546 A1 & KR 10-2005-0012286 A & TW 200400210 A	1-15
A	JP 2001-059008 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 06 March 2001 (06.03.2001), paragraph [0019]; example 1; comparative example 1 (Family: none)	1-15
P,A	WO 2015/166610 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 05 November 2015 (05.11.2015), claims; paragraphs [0048] to [0049]; examples (Family: none)	1-15
P,A	JP 2015-212330 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 26 November 2015 (26.11.2015), claims; paragraphs [0066] to [0067]; examples (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09J175/04(2006.01)i, C08G18/08(2006.01)i, C08G18/24(2006.01)i, C08G18/30(2006.01)i, C08G18/38(2006.01)i, C08G18/72(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J11/06(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. C09J1/00-201/10, C08G18/00-18/87

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 2014-122256 A（横浜ゴム株式会社） 2014.07.03, 特許請求の範囲、段落 [0031]、[0036]、 [0050]、実施例 & US 2015/0315435 A1, 請求の範囲、段落 [0056]、[0066]、 [0096]、実施例 & WO 2014/097905 A1 & CN 104870505 A	1-15

☑ 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 | 「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 |
| 「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 | 「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 |
| 「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） | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

28.07.2016

国際調査報告の発送日

13.09.2016

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）

松原 宜史

4Z

4162

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
A	WO 2014/196303 A1 (横浜ゴム株式会社) 2014.12.11, 請求の範囲、段落 [0033]、[0036]、実施例 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2005-530016 A (クロムプトン ゲーエムベーパー) 2005.10.06, 段落 [0010] & US 2006/0111516 A1, 段落 [0012] & WO 2004/000906 A1 & EP 1375546 A1 & KR 10-2005-0012286 A & TW 200400210 A	1-15
A	JP 2001-059008 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2001.03.06, 段落 [0019]、実施例1、比較例1 (ファミリーなし)	1-15
P, A	WO 2015/166610 A1 (横浜ゴム株式会社) 2015.11.05, 請求の範囲、段落 [0048] - [0049]、実施例 (ファミリーなし)	1-15
P, A	JP 2015-212330 A (横浜ゴム株式会社) 2015.11.26, 特許請求の範囲、段落 [0066] - [0067]、 実施例 (ファミリーなし)	1-15