

(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
2024年8月15日(15.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/166987 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 18/08 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01) C09J 175/04 (2006.01)
C08K 5/205 (2006.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/004414

(22) 国際出願日: 2024年2月8日(08.02.2024)

(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 2023-018705 2023年2月9日(09.02.2023) JP
特願 2023-036514 2023年3月9日(09.03.2023) JP
特願 2023-076566 2023年5月8日(08.05.2023) JP

(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, SC, 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).

(71) 出願人: 東ソ一株式会社 (TOSOH CORPORATION) [JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町4560 Yamaguchi (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 篠塚 祐志 (SHINOZUKA Yuji); 〒5108540 三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソ一株式会社 四日市事業所内 Mie (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人セントクレスト国際特許事務所 (CENTCREST IP ATTORNEYS); 〒1040031 東京都中央区京橋2-8-21 仁大ビル9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, 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, MU, MW, MX, MY,

(54) Title: URETHANE RESIN – FORMING COMPOSITION, COMPOSITION FOR URETHANE ADHESIVE, ADHESIVE FOR AUTOMOBILE STRUCTURE, AND CURED PRODUCT

(54) 発明の名称: ウレタン樹脂形成性組成物、ウレタン接着剤用組成物、自動車構造用接着剤、及び硬化物

(57) Abstract: This urethane resin – forming composition contains a curing agent (A) containing a polyol, an isocyanate group-terminated prepolymer (B), and a compound (C). The compound (C) is represented by formula (1). (1): $R^1-NHCOO-R^2$ In the formula, R^1 and R^2 each independently represent an alkyl group, an alicyclic hydrocarbon group, an aryl group, or a heterocyclic group.

(57) 要約: ポリオールを含む硬化剤 (A) と、イソシアネート基末端プレポリマー (B) と、化合物 (C) と、を含み、前記化合物 (C) は、式 (1) で表される化合物である、ウレタン樹脂形成性組成物: $R^1-NHCOO-R^2$ (1) 式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、アルキル基、脂環式炭化水素基、アリール基又は複素環基である。



WO 2024/166987 A1

明 細 書

発明の名称：

ウレタン樹脂形成性組成物、ウレタン接着剤用組成物、自動車構造用接着剤、及び硬化物

技術分野

[0001] 本開示は、ウレタン樹脂形成性組成物、ウレタン接着剤用組成物、自動車構造用接着剤、及び硬化物に関する。

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る。このような接着剤として、例えば、特許文献1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）及び低分子量ポリオールのモル比が所定量のウレタン系接着剤組成物を開示している。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。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2009/047962号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1に記載のウレタン系接着剤組成物を含め、従来のウレタン系接着剤は靱性に一定の改善の傾向は認められるものの、充分ではなく、さらなる靱性の向上が求められている。

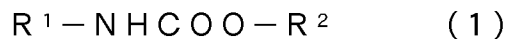
[0006] そこで、本開示の一態様は、高靱性を有する接着剤の作製に資するウレタン樹脂形成性組成物、及びウレタン接着剤用組成物を提供することに向けられている。また、本開示の他の態様は、高靱性を有する自動車構造用接着剤、及び硬化物を提供することに向けられている。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示の一態様によれば、以下の(1)～(15)の各態様が提供される。

- (1) ポリオールを含む硬化剤(A)と、
イソシアネート基末端プレポリマー(B)と、
化合物(C)と、を含み、

前記化合物(C)は、式(1)で表される化合物である、ウレタン樹脂形成性組成物：



式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、アルキル基、脂環式炭化水素基、アリアル基又は複素環基である。

(2) 前記硬化剤(A)が、架橋成分(a-1)を含む、(1)に記載の組成物。

(3) 前記硬化剤(A)が、脂肪族ジオール及び脂環式ジオールからなる群から選択される少なくとも1種のジオール(a-2)を含む、(1)に記載の組成物。

- (4) 前記硬化剤 (A) は、
架橋成分 (a-1) と、
脂肪族ジオール及び脂環式ジオールからなる群から選択される少なくとも1種のジオール (a-2) と、を含む (1) に記載の組成物。
- (5) 前記イソシアネート基末端プレポリマー (B) が、
数平均分子量500以上のポリオール (b-1) と、
ポリイソシアネート (b-2) と、
任意成分である架橋成分 (b-3) と、の反応生成物を含む、(1) ~ (4) のいずれか1項に記載の組成物。
- (6) 前記硬化剤 (A) が、
架橋成分 (a-1) と、
脂肪族ジオール及び脂環式ジオールからなる群から選択される少なくとも1種のジオール (a-2) と、を含み、
前記イソシアネート基末端プレポリマー (B) が、
数平均分子量500以上のポリオール (b-1) と、
ポリイソシアネート (b-2) と、
任意成分である架橋成分 (b-3) と、の反応生成物を含む、(1) に記載の組成物。
- (7) 前記イソシアネート基末端プレポリマー (B) が、
数平均分子量500以上のポリオール (b-1) と、
ポリイソシアネート (b-2) と、
任意成分である架橋成分 (b-3) と、の反応生成物を含み、
前記ポリオール (b-1) が、カーボネート結合を有する、(1) ~ (6) のいずれか1項に記載の組成物。
- (8) 前記硬化剤 (A) が、
架橋成分 (a-1) と、
脂肪族ジオール及び脂環式ジオールからなる群から選択される少なくとも1種のジオール (a-2) と、を含み、

前記イソシアネート基末端プレポリマー（B）が、
数平均分子量500以上のポリオール（b-1）と、
ポリイソシアネート（b-2）と、
任意成分である架橋成分（b-3）と、の反応生成物を含み、
前記ポリオール（b-1）がカーボネート結合を有する、（1）に記載の組成物。

（9） 前記ウレタン樹脂形成性組成物を硬化して得られる樹脂のウレタン基濃度が2000mmol/kg以上5000mmol/kg以下である、（1）～（8）のいずれかに記載の組成物。

（10） 前記硬化剤（A）が有する架橋性基の含有量、及び前記イソシアネート基末端プレポリマー（B）が有する架橋性基の含有量の合計が、前記ウレタン樹脂形成性組成物中、50mmol/kg以上1000mmol/kg以下である、（1）～（9）のいずれか1項に記載の組成物。

（11） 前記化合物（C）の融点が100℃以下である、（1）～（10）のいずれか1項に記載の組成物。

（12） （1）～（11）のいずれか1項に記載のウレタン樹脂形成性組成物を含む、ウレタン接着剤用組成物。

（13） 溶剤の含有量が1.0質量%以下である、（12）に記載の組成物。

（14） （12）に記載の組成物を含む、自動車構造用接着剤。

（15） （1）～（11）のいずれか1項に記載の組成物の硬化物。

発明の効果

[0008] 本開示の一態様によれば、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、及びウレタン接着剤用組成物を提供することができる。また、本開示の他の態様によれば、高靱性を有する自動車構造用接着剤、及び硬化物を提供することができる。

発明を実施するための形態

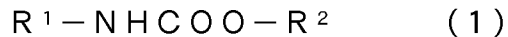
[0009] 以下、本開示の各態様を実施するための例示的な実施形態を詳細に説明す

る。

なお、本明細書中、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。「～」、「以上」、「以下」を用いて示された数値範囲の最小値又は最大値は、「～」、「以上」、「以下」を用いて示された他の数値範囲の最大値又は最小値と任意に組み合わせ可能である。また、個別に記載した上限値及び下限値も任意に組み合わせ可能である。

[0010] [ウレタン樹脂形成性組成物]

本開示の一実施形態にかかるウレタン樹脂形成性組成物は、ポリオールを含む硬化剤（A）と、イソシアネート基末端プレポリマー（B）と、化合物（C）と、を含み、前記化合物（C）は、式（1）で表される化合物である：



式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、アルキル基、脂環式炭化水素基、アリール基又は複素環基である。

ポリオールを含む硬化剤（A）とイソシアネート基末端プレポリマー（B）とを含むウレタン樹脂形成性組成物に、化合物（C）を配合することによって、高靱性を有するウレタン樹脂形成性組成物が得られる。

[0011] なお、本開示の一態様のウレタン樹脂形成性組成物の硬化物が高靱性を示す理由は必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。

すなわち、本開示の一態様のウレタン樹脂形成性組成物は、ポリオールを含む硬化剤（A）と、イソシアネート基末端プレポリマー（B）と、化合物（C）と、を含むものであり、前記化合物（C）は、式（1）で表される化合物である。ポリオールを含む硬化剤（A）とイソシアネート基末端プレポリマー（B）とを含有するウレタン樹脂形成性組成物に、式（1）で表される化合物を配合すると、柔軟なセグメントのごく局所的な運動を抑制する効果を発揮するため、樹脂全体としての柔軟性は大きく損なわれることはなく

、剛性が高まるという作用をもたらす結果、靱性が向上していると推察される。

[0012] [[硬化剤 (A)]]

硬化剤 (A) は、

架橋成分 (a - 1) を含んでいてもよく、

脂肪族ジオール及び脂環式ジオールからなる群から選択される少なくとも1種のジオール (a - 2) を含んでいてもよく、

架橋成分 (a - 1) と、脂肪族ジオール及び脂環式ジオールからなる群から選択される少なくとも1種のジオール (a - 2) と、を含んでいてもよい。

[0013] 架橋成分 (a - 1) としては、例えば、平均官能基数が3以上のポリオールが挙げられる。

平均官能基数が3以上のポリオールとしては、例えば、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、トリス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が挙げられる。また、これらの他にも、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。

[0014] 架橋成分 (a - 1) は、これらの1種のみを含有していてもよく、2種以上を含有していてもよい。

[0015] ジオール (a - 2) のうち、脂肪族ジオールとしては、脂肪族ジオールモノマーや脂肪族ジオールポリマーが挙げられる。脂環式ジオールとしては、脂環式ジオールモノマーや脂環式ジオールポリマーが挙げられる。

- [0016] 脂肪族ジオールモノマーとしては、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、ネオペンチルグリコール；ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール；等が挙げられる。
- [0017] 脂環式ジオールモノマーとしては、例えば、1, 4-シクロヘキサジオール、シクロヘプタンジオール、シクロオクタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ヒドロキシプロピルシクロヘキサノール、イソヘキシド、トリシクロ [5. 2. 1. 0 2, 6] デカン-4, 8-ジメタノール、及びこれらのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。
- [0018] 脂肪族又は脂環式ジオールポリマーとしては、例えば、エステル結合、エーテル結合及びカーボネート結合からなる群より選ばれる1つ以上の結合を含む脂肪族又は脂環式ジオールポリマーが挙げられ、脂肪族又は脂環式ポリエステルジオール、脂肪族又は脂環式ポリエーテルジオール、脂肪族又は脂環式ポリカーボネートジオールがより好ましく、脂肪族又は脂環式ポリエーテルジオールがさらに好ましい。
- [0019] 脂肪族又は脂環式ポリカーボネートジオールとしては、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、ダイマー酸ジオール等の脂肪族又は脂環式ジオール類の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等の脂肪族又は脂環式カーボネート類の1種類以上と；の脱アルコール反応や脱フェノール反応によって得られるものが挙げられる。

[0020] 脂肪族又は脂環式ポリエステルジオールとしては、例えば、コハク酸、酒石酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、グルタコン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 4-シクロヘキシルジカルボン酸、 α -ヒドロムコン酸、 β -ヒドロムコン酸、 α -ブチル- α -エチルグルタル酸、 α , β -ジエチルサクシン酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族又は脂環式ジカルボン酸類又はこれらの無水物等の1種類以上と；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、ダイマー酸ジオール、等の脂肪族又は脂環式ジオール酸類の1種類以上と；の縮重合反応によって得られるものが挙げられる。また、脂肪族又は脂環式ポリエステルジオールとしては、脂肪族又は脂環式ジオール酸類の一部をヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン等の脂肪族又は脂環式ジアミン酸類やモノエタノールアミン等の脂肪族又は脂環式アミノアルコール類に変えて得られるポリエステル-アミドジオールも挙げられる。

[0021] 脂肪族又は脂環式ポリエーテルジオールとしては、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、ダイマー酸ジオール、等の脂肪族又は脂環式ジオール酸類；又は、エチレンジアミン、プロピレンジアミン等の脂肪族又は脂環式ジアミン酸類；等のような活性水素基を2個有する脂肪族又は脂環式化合物を開始剤として、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のようなアルキレンオキサイド類を付加重合させることによって得られるポリエーテルジオールが挙げられる。また、ポリエーテルジオールとしては、例えば、メチルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類、テトラヒドロフラン等の環状エーテルモノマーを開環重合することで得られるポリエーテルジオールが挙げられる。

[0022] ジオール (a-2) は、これらの1種のみを含有していてもよく、2種以上を含有していてもよい。

[0023] ジオール (a-2) は、数平均分子量が4000 g/mol以下であることが好ましく、2500 g/mol以下であることがより好ましく、1500 g/mol以下であることがさらに好ましい。

[0024] なお、本開示における数平均分子量は、高精度に測定できる測定方法で得られるものであればよく、例えば、JIS K 0070-1992に準拠した方法（滴定法）で測定したものを採用できる。

[0025] [[イソシアネート基末端プレポリマー (B)]]

イソシアネート基末端プレポリマー (B) は、
数平均分子量500以上のポリオール (b-1) と、
ポリイソシアネート (b-2) と、

任意成分である架橋成分 (b-3) と、の反応生成物を含む。

[0026] 数平均分子量500以上のポリオール (b-1) としては、例えば、エステル結合、エーテル結合及びカーボネート結合からなる群より選ばれる1つ以上の結合を有する数平均分子量500以上のポリオールが挙げられ、カーボネート結合を有することが好ましい。ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオールがより好ましく、ポリエーテ

ルポリオール、ポリカーボネートポリオールがより好ましく、ポリカーボネートポリオールがさらに好ましい。

[0027] ポリカーボネート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、ダイマー酸ジオール、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。

[0028] ポリエステルポリオールとしては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、酒石酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、グルタコン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 4-シクロヘキシルジカルボン酸、 α -ハイドロムコン酸、 β -ハイドロムコン酸、 α -ブチル- α -エチルグルタル酸、 α , β -ジエチルサクシン酸、マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸又はこれらの無水物等の1種類以上と；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、ダイマー酸ジオール、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1種類以上と；の縮重合反応から得られるものが挙げられる。また、ポリオール(b-1)としては、これらのアルコール類の一部をヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、モノエタノールアミン等の低分子ポリアミンや低分子アミノアルコールに変えて得られるポリエステル-アミドポリオールも挙げられる。

[0029] ポリエーテル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、ダイマー酸ジオール、ビスフェノールA、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低分子ポリオール類；又は、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トルエンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、キシリレンジアミン等の低分子ポリアミン類；等のような活性水素基を2個有する化合物を開始剤として、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のようなアルキレンオキサイド類を付加重合させることによって得られるポリエーテルポリオールが挙げられる。また、ポリエーテルポリオールとしては、例えば、メチルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類、フェニルグリシジルエーテル等のアリールグリシジルエーテル類、テ

トラヒドロフラン等の環状エーテルモノマーを開環重合することで得られるポリエーテルポリオールが挙げられる。

[0030] ポリオール (b-1) は、これらの1種のみを含有していてもよく、2種以上を含有していてもよい。

[0031] ポリオール (b-1) の数平均分子量は、500以上10000以下であることが好ましく、500以上7000以下であることがより好ましく、500以上4000以下であることがさらに好ましい。

[0032] ポリイソシアネート (b-2) としては、分子中に2つ以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートが挙げられる。

ポリイソシアネートとしては、有機ポリイソシアネートが挙げられる。有機ポリイソシアネートとしては、例えば、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート等が挙げられる。これらは1種のみを含有していてもよく、2種以上を含有していてもよい。これらの中でも、反応性や粘度の観点から、芳香族ポリイソシアネートが好ましい。

[0033] 芳香族ポリ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、2,2'-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、2,2'-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、2,4'-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、2,2'-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、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

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が挙げられる。

[0034] 芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート/1, 4-キシリレンジイソシアネート混合物、1, 3-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼン、1, 3-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼン/1, 4-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼン混合物、 ω , ω' -ジイソシアナト-1, 4-ジエチルベンゼン等が挙げられる。

[0035] 脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、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-トリメチルヘキサレンジイソシアネート、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が挙げられる。

[0036] 脂環式ポリ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、シクロヘキサンジイソシアネート、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、水素化された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)-ビスシクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン、2, 5-ビス(イソシアネートメチル)-ビスシクロ[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が挙げられる。

[0037] ポリイソシアネートは、これらの1種のみを含有していてもよく、2種以上を含有していてもよい。

[0038] ポリイソシアネート (b-2) の含有量は、ウレタン樹脂形成性組成物中、750 mmol/kg以上3000 mmol/kg以下であることが好ましく、1000 mmol/kg以上2500 mmol/kg以下であることがより好ましい。

[0039] イソシアネート基末端プレポリマー (B) は、任意成分である架橋成分 (b-3) を含む。すなわち、イソシアネート基末端プレポリマー (B) は、架橋成分 (b-3) 由来の構造をさらに含んでいてもよい。

架橋成分 (b-3) としては、例えば、架橋成分 (a-1) と同様のものが挙げられる。

[0040] [[架橋性基の含有量]]

硬化剤 (A) が有する架橋性基の含有量、及びイソシアネート基末端プレポリマー (B) が有する架橋性基の含有量の合計 (すなわち、架橋密度) が、ウレタン樹脂形成性組成物中、25 mmol/kg以上1200 mmol/kg以下であることが好ましく、50 mmol/kg以上1000 mmol/kg以下であることがより好ましく、100 mmol/kg以上800 mmol/kg以下であることがさらに好ましく、150 mmol/kg以上700 mmol/kg以下であることが特に好ましい。架橋性基の含有量がこの範囲であると、破壊靱性値 (G_{Ic}) がより高くなり、さらに優れた靱性を有するため好ましい。

なお、ウレタン樹脂形成性組成物中に、架橋成分 (a-1) 及び架橋成分 (b-3) 以外に架橋性基を含まない場合、硬化剤 (A) が有する架橋性基の含有量、及びイソシアネート基末端プレポリマー (B) が有する架橋性基の含有量の合計は、架橋成分 (a-1) と架橋成分 (b-3) とが有する架橋性基の含有量の合計と一致する。

[0041] ここで、架橋性基とは、架橋を形成する官能基である。

したがって、3官能のポリオール (例えば、グリセリン) を例に挙げて説

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ものであるため、この場合であれば架橋性基は1個である。すなわち、3官能のポリオールの場合、架橋性基の含有量とは、3官能のポリオールが1つの架橋性基を有するため、3官能のポリオールの含有量と同義である。

[0042] [[硬化剤 (A) 及びイソシアネート基末端プレポリマー (B) の性状]]

ポリオール (b-1) 及びポリイソシアネート (b-2) のうちの少なくとも一方が、25℃及び1気圧で液状であることが好ましい。

[0043] 硬化剤 (A) 及びイソシアネート基末端プレポリマー (B) のうちの少なくとも一方が、25℃及び1気圧で液状であることが好ましい。

[0044] [[硬化剤 (A) 及びイソシアネート基末端プレポリマー (B) の組み合わせの実施形態]]

・実施形態1

硬化剤 (A) が、

架橋成分 (a-1) と、

脂肪族ジオール及び脂環式ジオールからなる群から選択される少なくとも1種のジオール (a-2) と、を含み、

イソシアネート基末端プレポリマー (B) が、

数平均分子量500以上のポリオール (b-1) と、

ポリイソシアネート (b-2) と、

任意成分である架橋成分 (b-3) と、の反応生成物を含む。

・実施形態2

硬化剤 (A) が、

架橋成分 (a-1) と、

脂肪族ジオール及び脂環式ジオールからなる群から選択される少なくとも1種のジオール (a-2) と、を含み、

イソシアネート基末端プレポリマー (B) が、

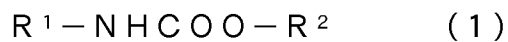
数平均分子量500以上のポリオール (b-1) と、

ポリイソシアネート（b-2）と、
任意成分である架橋成分（b-3）と、の反応生成物を含み、
ポリオール（b-1）がカーボネート結合を有する。

なお、本態様にかかるウレタン樹脂形成性組成物は、これらの実施形態に
何ら限定されるものではない。

[0045] [[化合物（C）]]

化合物（C）は、式（1）で表される化合物であり、1分子中に1個のウ
レタン結合を有する：



式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、アルキル基、脂環式炭化水素基、
アリール基又は複素環基である。

[0046] アルキル基の炭素数としては、1～8が好ましく、1～5がより好ましく
、1～3が特に好ましい。アルキル基の炭素数が前記範囲にあると、分子鎖
のサイズとのマッチングがよく、高靱性を付与し得る傾向にある。

[0047] 脂環式炭化水素基としては、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、デカ
ヒドロナフチル基等が挙げられる。脂環式炭化水素基は置換基を有してい
てもよく、置換基としては、直鎖状又は分岐鎖状の飽和炭化水素基が挙げられ
る。

[0048] アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。また、ア
リール基は置換基を有していてもよく、置換基としては、直鎖状又は分岐鎖
状の飽和炭化水素基が挙げられる。

[0049] 複素環基としては、ピロール環、フラン環、チエニル基、ホスホール環等
が挙げられる。また、複素環基は置換基を有していてもよく、置換基として
は、直鎖状又は分岐鎖状の飽和炭化水素基が挙げられる。

[0050] 化合物（C）における R^1 と R^2 の組合せとしては、ウレタン樹脂との混和
性や、融点等の観点から、アルキル基（好ましくは、メチル基又はエチル基
）とアルキル基（好ましくは、メチル基又はエチル基）との組合せ、アルキ
ル基（好ましくは、メチル基又はエチル基）とアリール基（好ましくは、フ

エニル基)との組合せが好ましい。

[0051] 化合物(C)の具体例としては、N-メチルカルバミン酸メチル、N-メチルカルバミン酸エチル、N-エチルカルバミン酸メチル、N-エチルカルバミン酸エチル、N-フェニルカルバミン酸エチル、N-フェニルカルバミン酸メチル等が挙げられ、高靱性を有する接着剤が得られるという観点から、N-メチルカルバミン酸メチル、N-メチルカルバミン酸エチル、N-フェニルカルバミン酸エチル、N-フェニルカルバミン酸メチルが好ましく、N-メチルカルバミン酸メチル、N-メチルカルバミン酸エチル、N-フェニルカルバミン酸エチルがより好ましく、N-メチルカルバミン酸メチルが特に好ましい。

[0052] 化合物(C)は、JISK0064:1992に準拠して測定した融点が100℃以下であることが好ましく、90℃以下であることがより好ましく、75℃以下であることがさらに好ましい。また、化合物(C)の融点の下限としては-90℃以上が好ましい。化合物(C)の融点が前記下限以上であると、ウレタン樹脂へ均一に分散させることが容易となり、安定した靱性向上効果が得られやすい。

[0053] 化合物(C)の含有量は、ウレタン樹脂形成性組成物中、1質量%以上30質量%以下であることが好ましく、2質量%以上25質量%以下であることがより好ましく、3質量%以上20質量%以下であることがさらに好ましく、4質量%以上18質量%以下であることが特に好ましい。化合物(C)の含有量が前記下限以上であると、靱性向上の効果をより顕著に得られやすい。また、化合物(C)の含有量が前記上限以下であると、化合物(C)の特性をウレタン樹脂に反映することなく、靱性向上の効果を得られやすい。

[0054] 化合物(C)の数平均分子量は80以上1000以下であることが好ましく、100以上800以下であることがより好ましく、120以上600以下であることがさらに好ましく、140以上400以下であることが特に好ましい。化合物(C)の数平均分子量が前記下限以上であると、ウレタン樹脂の分子鎖と化合物(C)の分子サイズのマッチングがよく、より高い靱性を

付与し得る傾向にある。また、化合物（C）の数平均分子量が前記上限以下であると、化合物（C）の粘性や結晶性の観点からより安定的に取り扱いができる。

[0055] 化合物（C）は、硬化剤（A）、イソシアネート基末端プレポリマー（B）のいずれか、若しくは双方に添加して二液型接着剤の形態としてもよく、単独で使用して三液型接着剤の形態としてもよい。

[0056] ウレタン樹脂形成性組成物を硬化して得られる樹脂のウレタン基濃度は、 2000 mmol/kg 以上 5500 mmol/kg 以下であることが好ましく、 2000 mmol/kg 以上 5000 mmol/kg 以下であることがより好ましく、 2600 mmol/kg 以上 4800 mmol/kg 以下であることがさらに好ましく、 2800 mmol/kg 以上 4500 mmol/kg 以下であることが特に好ましい。樹脂のウレタン基濃度が前記下限以上であると、樹脂強度が十分高くなり、高い靱性を付与できる。また、樹脂のウレタン基濃度が前記上限以下であると、樹脂の脆性が抑えられることで、化合物（C）を添加する相乗効果がより得られやすい。

[0057] [[ウレタン樹脂形成性組成物の物性、性状、形態]]

ウレタン樹脂形成性組成物を硬化して得られる、樹脂のガラス転移温度は 60°C 以上であることが好ましく、 65°C 以上であることがより好ましく、 70°C 以上であることがさらに好ましい。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、この範囲のガラス転移温度であることが求められる。

ガラス転移温度（ T_g ）の測定には粘弾性測定装置を使用し、測定モードは特定のものに限らず、せん断、圧縮、三点曲げ若しくは引張の測定モードなどを用いてよく、測定周波数は 10 Hz 、昇温速度は 2°C/min 、測定温度範囲を -150°C ～ 250°C とした際の損失正接（ $\tan\delta$ ）のピークトップ温度を T_g とした。

[0058] ウレタン樹脂形成性組成物は、ハンドリング性の観点から、 25°C 及び 1 気圧で液状であること（すなわち流動性があること）が好ましい。

硬化剤（A）及びイソシアネート基末端プレポリマー（B）のうちの少なくとも一方が、25℃及び1気圧で液状であることが好ましい。

[0059] ウレタン樹脂形成性組成物は、硬化剤（A）と、イソシアネート基末端プレポリマー（B）と、化合物（C）と、を含む。これらは別個に分かれて存在する3液タイプであってもよく、化合物（C）が硬化剤（A）及びイソシアネート基末端プレポリマー（B）のうちの少なくとも一方に混合された2液タイプであってもよい。硬化剤（A）と、イソシアネート基末端プレポリマー（B）と、化合物（C）を混合するときの温度及び時間は、例えば、10～35℃で、1～60分間とすることができる。

[0060] 硬化剤（A）とイソシアネート基末端プレポリマー（B）とを混合する方法は、特に制限されず、例えば、ヘラで手動により混合してもよく、機械式回転ミキサー、スタティックミキサー等を用いて混合する方法であってもよい。

[0061] [ウレタン接着剤用組成物]

本開示の一態様にかかるウレタン接着剤用組成物は、上述したウレタン樹脂形成性組成物を含む。

ウレタン接着剤用組成物は、ウレタン樹脂形成性組成物以外の他の成分を含んでいてもよい。他の成分としては、硬化剤（A）とイソシアネート基末端プレポリマー（B）と化合物（C）とを混合したときに反応しないものが好ましい。他の成分としては、例えば、フィラー、着色剤、帯電防止剤、防腐剤等のウレタン樹脂を構成する成分以外の添加物が挙げられる。

[0062] ウレタン接着剤用組成物は、溶剤を含んでいてもよいが、溶剤の含有量が1.0質量%以下であることが好ましい。

また、ウレタン接着剤用組成物は、実質的に溶剤を含まない、すなわち無溶剤系であってもよい。ただし、不純物として溶剤が含まれるような場合は、実質的に「溶剤を含まない」という範疇に属するものである。

[0063] [自動車構造用接着剤]

本開示の一態様にかかる自動車構造用接着剤は、上述したウレタン接着剤

用組成物を含む。この接着剤は破壊靱性値 (G_{Ic}) が高く、優れた靱性を有する。

[0064] [硬化物]

本開示の一態様にかかる硬化物は、上述したウレタン樹脂形成性組成物の硬化物である。

実施例

[0065] 以下、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0066] [ウレタン樹脂形成性組成物の調製]

[原料]

- ・「MT」；ミリオネートMT（モノメリックMDI、東ソー社製）、
平均分子量250、 $f = 2$
- ・「TMP」；トリメチロールプロパン（三菱ガス化学社製）、
平均分子量134、 $f = 3$
- ・「PCD3000」；ポリカーボネートポリオール N-968
（東ソー社製）、
平均分子量3000、 $f = 2$
- ・「PCD1000」；ポリカーボネートポリオール N-965
（東ソー社製）、
平均分子量1000、 $f = 2$
- ・「PCD500」；ポリカーボネートポリオール
Kuraray Polyol C-590（クラレ社製）、
水酸基価=222.3KOHmg/g、 $f = 2$
- ・「BG」；ブチレングリコール（三菱ケミカル社製）、
1,4-ブタンジオール、平均分子量90、 $f = 2$
- ・「CHDM」；1,4-シクロヘキサジメタノール
（東京化成工業社製）
- ・「PTMG250」；PTMG250（三菱ケミカル社製）、

- ポリテトラメチレンエーテルグリコール、平均分子量 210、 $f = 2$
- ・「MDEA」；N-メチルジエタノールアミン（東京化成工業社製）、平均分子量 = 119、 $f = 2$
 - ・「p-TolyDEA」；2, 2' - (p-トリルイミノ) ジエタノール（富士フィルム和光純薬社製）
 - ・「N-フェニルカルバミン酸エチル」；N-フェニルカルバミン酸エチル（カルバニル酸エチル）（東京化成工業社製フェニルウレタン）、融点 52 °C
 - ・「N-フェニルカルバミン酸メチル」；N-フェニルカルバミン酸メチル（東京化成工業社製）、融点 47 °C
 - ・「N-メチルカルバミン酸エチル」；N-メチルカルバミン酸エチル（東京化成工業社製）
 - ・「N-メチルカルバミン酸メチル」；N-メチルカルバミン酸メチル（富士フィルム和光純薬社製）
 - ・「フタル酸ジイソノニル」；フタル酸ジイソノニル（東京化成工業社製）、融点 < 20 °C
 - ・「タルク」；クラウンタルク R（松村産業社製）
 - ・「ゼオライト」；ゼオラム A-3（東ソー社製）
 - ・「エチルメチルスルホン」；エチルメチルスルホン（東京化成工業社製）、融点 34 °C
 - ・「エチルフェニルスルホン」；エチルフェニルスルホン（東京化成工業社製）、融点 42 °C
 - ・「トリブチルホスフィンオキシド」；トリブチルホスフィンオキシド（東京化成工業社製）、融点 71 °C
 - ・「トリオクチルホスフィンオキシド」；トリオクチルホスフィンオキシド（東京化成工業社製）、融点 54 °C

[0067]（実施例 1 ~ 15）

窒素を満たした 2 L の攪拌容器内に、硬化剤の各原料、を表 1 ~ 14 に示

す処方に従って投入攪拌し、攪拌容器内の温度を70～80℃に保ちながら、1～3時間程度、混合攪拌することで、各種硬化剤（A）を得た。なお、表1中の「R（樹脂）」はOH基に対するNCO基の比率（NCO/OH）を表し、主剤の配合量と、硬化剤の配合量と、により調整できる値である。また、実施例1～12中、それぞれにおいて、「－」で記載されている右側の例はフィラー未添加の例、左側の例がフィラー添加の例を示している。したがって、破壊靱性値（ G_{Ic} ）、凝集破壊率はフィラー添加の例で測定し、 T_g はフィラー未添加の例で測定している。

[0068] また、窒素を満たした2Lの攪拌容器内に主剤（イソシアネート基末端プレポリマー）（B）の各原料を表1～14に示す処方に従って投入し、攪拌した。その後、攪拌容器内の温度を70～80℃に保ちながら、2～5時間程度ウレタン化反応を進めることで、各種イソシアネート基末端プレポリマー（B）を得た。

[0069] [DCB試験（破壊靱性値）]

DCB試験はASTM D3433-99に準拠して行った。

樹脂厚：0.35mm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：2mm/minにて引張り、その最大荷重をもとに破壊靱性値

G_{Ic} を算出

算出式： $G_{Ic} = [4L2(\max)](m) / [EB2]$

L(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

[0070] 予め70℃に加温しておいた化合物（C）を、樹脂組成物中における化合物（C）の量が2.5～10質量%となるように、主剤（イソシアネート基

末端プレポリマー（B））に加え混合脱泡した。

次に、系内におけるフィラー量が1／3となるように、化合物（C）と主剤との混合物にフィラー（タルク50質量％／ゼオライト50質量％）を加え混合脱泡した。

硬化剤（A）をさらに加えて30秒攪拌混合した後、基材に塗布してクランプにて固定した。ついで、25℃×30分及び180℃×30分の二段階条件にて硬化した。

基材に予備き裂を与えるため、0.35mm厚のテフロン（登録商標）シールを先端部より4.9cm貼り付けた。また、接着剤の塗布厚を均一とするために同厚のテフロン（登録商標）シールを基材後部より約2cm貼り付けた。

以上の条件で行われたDCB試験により得られた破壊靱性値（ G_{Ic} ）を表1～14に示す。なお、表1～14中におけるSCFは、薄層凝集破壊（Special Cohesive Failure）が生じていることを意味する。

[0071] [凝集破壊率]

試料破壊面を目視により観察し、接着剤層の部分で破壊されている面積割合を測定した。測定結果を表1～14に示す。

凝集破壊 ：樹脂層が破壊した状態

界面破壊 ：基材界面で樹脂がはがれてしまっているような状態

[0072] [T_g測定（粘弾性測定）]

予め70℃に加温しておいた化合物（C）を、樹脂組成物中における化合物（C）の量が2.5～10質量％となるように、主剤（B）に加え混合脱泡した。

硬化剤（A）をさらに加えて30秒攪拌混合した後、30～60秒混合脱泡し、厚さ2mmの金型に流し込みウレタン樹脂を成型した。

成型した樹脂を幅5mm、長さ5cmとなるように打ち抜き機にて打ち抜き、ダンベル試験片を得た。

粘弾性測定装置（DMA 7100；日立ハイテクサイエンス社）を使用し、測定モード：引っ張り、測定周波数：10Hz、昇温速度：2℃/min、測定温度範囲：-150℃～250℃とした際の損失正接（tanδ）のピークトップ温度よりT_gを得た。

[0073]（比較例1～17）

表2～14に示すように、化合物（C）をウレタン以外の官能基含有化合物に変更、若しくは非添加とした以外は実施例1～15と同様に実施した。

DCB試験により得られた破壊靱性値（G_{1c}）を表2～14に示す。

[0074] [表1]

	化合物官能基		仕込み量 (g)					
			ウレタン					
	化合物濃度		2.5質量%		5.0質量%		10質量%	
			実施例1		実施例2		実施例3	
樹脂組成	主剤	MT	460		460		460	
		TMP	21		21		21	
		PCD3000 (N988)	326		326		326	
		PCD500	22		22		22	
	硬化剤	TMP	33		33		33	
		BG	29		29		29	
		CHDM	47		47		47	
		PTMG250	7		7		7	
		MDEA	10		10		10	
		p-TolyDEA	47		47		47	
化合物(C)	N-フェニルカルバミン酸エチル	26		53		111		
化合物	フタル酸ジイソニル	—		—		—		
添加剤	フィラー	タルク	256	—	263	—	278	—
		ゼオライト	256	—	263	—	278	—
樹脂組成中	ウレタン基濃度 (mmol/g)		3.4		3.325		3.15	
	架橋密度 (mmol/g)		0.39		0.38		0.36	
	R(樹脂)		1.05		1.05		1.05	
物性値	G _{1c} (kJ/m ²)		1.17	—	1.42	—	1.47	—
	凝集破壊率		100	—	100	—	100	—
	T _g (°C)		—	89	—	81	—	70

[0075]

[表2]

	化合物官能基		仕込み量 (g)							
			—				エステル			
	化合物濃度		0質量%		2.5質量%		5.0質量%		10質量%	
			比較例1		比較例2		比較例3		比較例4	
樹脂組成	主剤	MT	480		480		480		480	
		TMP	21		21		21		21	
		PCD3000 (N988)	326		326		326		326	
		PCD500	22		22		22		22	
	硬化剤	TMP	33		33		33		33	
		BG	29		29		29		29	
		CHDM	47		47		47		47	
		PTMG250	7		7		7		7	
		MDEA	10		10		10		10	
		p-TolyDEA	47		47		47		47	
化合物(C)	N-フェニルカルバミン酸エステル		—		—		—		—	
化合物	フタル酸ジイソニル		—		26		53		111	
添加剤	フィラー	タルク	250	—	256	—	263	—	278	—
		ゼオライト	230	—	236	—	263	—	278	—
樹脂組成中	ウレタン基濃度 (mmol/g)		3.5		3.4125		3.325		3.15	
	架橋密度 (mmol/g)		0.4		0.39		0.36		0.36	
	R(樹脂)		1.05		1.05		1.05		1.05	
物性値	G ₁ (kJ/m ²)		1.08	—	1.06	—	1.00	—	1.03	—
	凝集破壊率		100	—	100	—	100	—	100	—
	T _g (°C)		—	98	—	94	—	95	—	94

[0076]

[表3]

	化合物官能基		仕込み量 (g)			
			ウレタン			
			5.0質量%		0質量%	
化合物濃度		実施例4		比較例5		
樹脂組成	主剤	NM	450		450	
		PCD3000 (N968)	400		400	
	硬化剤	TMP	42		42	
		BG	107		107	
化合物(C)	N-フェニルカルバミン酸エチル	53		—		
添加剤	フィラー	タルク	263	—	250	—
		ゼオライト	263	—	250	—
樹脂組成中	ウレタン基濃度 (mmol/g)		3.42		3.6	
	架橋密度 (mmol/g)		0.304		0.32	
	R(樹脂)		1		1	
物性値	G_{10} (kJ/m ²)		1.01	—	0.83	—
	衝撃破壊率		100	—	100	—
	T _g (°C)		—	87	—	108

[0077] [表4]

	化合物官能基		仕込み量 (g)			
			ウレタン			
			5.0質量%		0質量%	
化合物濃度		実施例5		比較例6		
樹脂組成	主剤	NM	500		500	
		PCD3000 (N968)	330		330	
	硬化剤	TMP	48		48	
		BG	122		122	
化合物(C)	N-フェニルカルバミン酸エチル	53		—		
添加剤	フィラー	タルク	263	—	250	—
		ゼオライト	263	—	250	—
樹脂組成中	ウレタン基濃度 (mmol/g)		3.8		4.0	
	架橋密度 (mmol/g)		0.342		0.36	
	R(樹脂)		1		1	
物性値	G_{10} (kJ/m ²)		0.72	—	0.56	—
	衝撃破壊率		100	—	100	—
	T _g (°C)		—	90	—	108

[0078]

[表5]

	化合物官能基		仕込み量 (g)			
			ウレタン			
	化合物濃度		5.0質量%		0質量%	
			実施例6		比較例7	
樹脂組成	主剤	NM	550		550	
		PCD3000 (N988)	260		260	
	硬化剤	TMP	54		54	
		BG	136		136	
化合物(C)	N-フェニルカルバミン酸エチル	53		—		
添加剤	フィラー	タルク	263	—	250	—
		ゼオライト	263	—	250	—
樹脂組成中	ウレタン基濃度 (mmol/g)		4.18		4.4	
	架橋密度 (mmol/g)		0.38		0.4	
	R(樹脂)		1		1	
物性値	G_{10} (kJ/m ²)		0.47	—	0.34	—
	凝集破壊率		100	—	100	—
	T_g (°C)		—	91	—	101

[0079] [表6]

	化合物官能基		仕込み量 (g)			
			ウレタン			
	化合物濃度		5.0質量%		0質量%	
			実施例7		比較例8	
樹脂組成	主剤	NM	563		563	
		PCD3000 (N988)	242		242	
	硬化剤	TMP	15		15	
		BG	180		180	
化合物(C)	N-フェニルカルバミン酸エチル	53		—		
添加剤	フィラー	タルク	263	—	250	—
		ゼオライト	263	—	250	—
樹脂組成中	ウレタン基濃度 (mmol/g)		4.275		4.5	
	架橋密度 (mmol/g)		0.1045		0.11	
	R(樹脂)		1		1	
物性値	G_{10} (kJ/m ²)		0.19	—	0.16	—
	凝集破壊率		100 (SCF)	—	100 (SCF)	—
	T_g (°C)		—	86	—	94

[0080]

[表7]

	化合物官能基		仕込み量 (g)			
			ウレタン			
	化合物濃度		5.0質量%		0質量%	
			実施例8		比較例9	
樹脂組成	主剤	NM	563		563	
		PCD3000 (N968)	242		242	
	硬化剤	TMP	45		45	
		BC	150		150	
化合物(C)	N-フェニルカルバミン酸エチル		53		-	
添加剤	フィラー	タルク	263	-	250	-
		ゼオライト	263	-	250	-
樹脂組成中	ウレタン基濃度 (mmol/g)		4.275		4.5	
	架橋密度 (mmol/g)		0.323		0.34	
	R(樹脂)		1		1	
物性値	G_{10} (kJ/m ²)		0.41	-	0.31	-
	衝撃破壊率		100	-	100 (SCF)	-
	T_g (°C)		-	85	-	111

[0081] [表8]

	化合物官能基		仕込み量 (g)			
			ウレタン			
	化合物濃度		5.0質量%		0質量%	
			実施例9		比較例10	
樹脂組成	主剤	NM	563		563	
		PCD3000 (N968)	242		242	
	硬化剤	TMP	81		45	
		BC	114		150	
化合物(C)	N-フェニルカルバミン酸エチル		53		-	
添加剤	フィラー	タルク	263	-	250	-
		ゼオライト	263	-	250	-
樹脂組成中	ウレタン基濃度 (mmol/g)		4.275		4.5	
	架橋密度 (mmol/g)		0.57		0.6	
	R(樹脂)		1		1	
物性値	G_{10} (kJ/m ²)		0.59	-	0.35	-
	衝撃破壊率		100	-	100	-
	T_g (°C)		-	95	-	111

[0082]

[表9]

	化合物官能基		仕込み量 (g)			
			ウレタン			
	化合物濃度		5.0質量%		0質量%	
		実施例10		比較例11		
樹脂組成	主剤	NM	600		650	
		PCD3000 (N968)	190		190	
	硬化剤	TMP	60		60	
		BQ	150		150	
化合物(C)	N-フェニルカルバミン酸エチル		53		—	
添加剤	フィラー	タルク	263	—	250	—
		ゼオライト	263	—	250	—
樹脂組成中	ウレタン基濃度 (mmol/g)		4.56		4.8	
	架橋密度 (mmol/g)		0.418		0.44	
	R(樹脂)		1		1	
物性値	G_{10} (kJ/m ²)		0.35	—	0.22	—
	衝撃破壊率		100	—	100 (SCF)	—
	T_g (°C)		—	95	—	117

[0083] [表10]

	化合物官能基		仕込み量 (g)			
			ウレタン			
	化合物濃度		5.0質量%		0質量%	
		実施例11		比較例12		
樹脂組成	主剤	NM	650		650	
		PCD3000 (N968)	120		120	
	硬化剤	TMP	95		95	
		BQ	135		135	
化合物(C)	N-フェニルカルバミン酸エチル		53		—	
添加剤	フィラー	タルク	263	—	250	—
		ゼオライト	263	—	250	—
樹脂組成中	ウレタン基濃度 (mmol/g)		4.93		5.2	
	架橋密度 (mmol/g)		0.6745		0.71	
	R(樹脂)		1		1	
物性値	G_{10} (kJ/m ²)		0.24	—	0.11	—
	衝撃破壊率		100	—	100	—
	T_g (°C)		—	99	—	133

[0084]

[表11]

	化合物官能基		仕込み量 (g)			
			ウレタン			
	化合物濃度		5.0質量%		0質量%	
		実施例12		比較例13		
樹脂組成	主剤	NM	438		560	
		PCD1000 (N965)	445		352	
	硬化剤	TMP	27		34	
		BO	91		114	
化合物(C)	N-フェニルカルバミン酸エチル	53		—		
添加剤	フィラー	タルク	263	—	250	—
		ゼオライト	263	—	250	—
樹脂組成中	ウレタン基濃度 (mmol/g)		3.8		4.0	
	架橋密度 (mmol/g)		0.2375		0.25	
	R (樹脂)		1		1	
物性値	G _{1c} (kJ/m ²)		134	—	087	—
	凝集破壊率		100	—	100	—
	T _g (°C)		—	60	—	71

[0085]

[表12]

			仕込み量 (g)					
			化合物官能基		ウレタン		スルホン	
			化合物濃度		5.0質量%		5.0質量%	
					実施例2		比較例14	
樹脂組成	主剤	MT	460		460		460	
		TMP	21		21		21	
		PCD3000 (N968)	326		326		326	
		PCD500	22		22		22	
	硬化剤	TMP	33		33		33	
		BG	29		29		29	
		CHDM	47		47		47	
		PTMG250	7		7		7	
		MDEA	10		10		10	
		p-TolyDEA	47		47		47	
	化合物(C)	N-フェニルカルバミン酸エチル	53		—		—	
	化合物	エチルメチルスルホン	—		53		—	
エチルフェニルスルホン		—		—		53		
トリブチルスフィンオキド		—		—		—		
トリオクチルスフィンオキド		—		—		—		
添加剤	フィラー	タルク	263	—	263	—	263	—
		ゼオライト	263	—	263	—	263	—
樹脂組成中	ウレタン基濃度 (mmol/g)		3.325		3.325		3.325	
	架橋密度 (mmol/g)		0.38		0.38		0.38	
	R(樹脂)		1.05		1.05		1.05	
物性値	G_{10} (kJ/m ²)		1.42	—	1.09	—	1.07	—
	凝集破壊率		100	—	100	—	100	—
	T _g (°C)		—	81	—	72	—	75

[0086]

[表13]

			仕込み量 (g)							
			化合物官能基		ホスホン		ホスホン			
			化合物濃度		5.0質量%		5.0質量%		5.0質量%	
					実施例2		比較例16		比較例17	
樹脂組成	主剤	MT	460		450		460			
		TMP	21		21		21			
		PCD3000 (N968)	326		326		326			
		PCD500	22		22		22			
	硬化剤	TMP	33		33		33			
		BG	29		29		29			
		CHDM	47		47		47			
		PTMG250	7		7		7			
		MDEA	10		10		10			
		p-TolyDEA	47		47		47			
化合物(C)	N-フェニルカルバミン酸エチル	53		—		—				
化合物	エチルメチルスルホン	—		—		—				
	エチルフェニルスルホン	—		—		—				
	トリブチルスルホキシド	—		53		—				
	トリアルキルスルホキシド	—		—		53				
添加剤	フィラー	タルク	263	—	263	—	263	—		
		ゼオライト	263	—	263	—	263	—		
樹脂組成中	ウレタン基濃度 (mmol/g)		3.325		3.325		3.325			
	架橋密度 (mmol/g)		0.38		0.38		0.38			
	R(樹脂)		1.05		1.05		1.05			
物性値	G _{1,0} (kJ/m ²)		1.42	—	1.02	—	1.04	—		
	凝集破壊率		100	—	100	—	100	—		
	T _g (°C)		—	81	—	81	—	79		

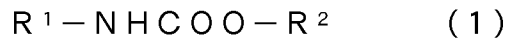
[0087]

[表14]

	化合物官能基		仕込み量 (g)				
			ウレタン				—
	化合物濃度		5.0質量%	5.0質量%	5.0質量%	5.0質量%	5.0質量%
			実施例2	実施例13	実施例14	実施例15	比較例1
樹脂組成	主剤	MT	460	460	460	460	460
		TMP	21	21	21	21	21
		PCD3000 (N968)	326	326	326	326	326
		PCD500	22	22	22	22	22
	硬化剤	TMP	33	33	33	33	33
		BG	29	29	29	29	29
		CHDM	47	47	47	47	47
		PTMG250	7	7	7	7	7
		MDEA	10	10	10	10	10
		p-TolyDEA	47	47	47	47	47
	化合物(C)	N-フェニルカルバミン酸エチル	53	—	—	—	—
		N-フェニルカルバミン酸メチル	—	53	—	—	—
		N-メチルカルバミン酸エチル	—	—	53	—	—
		N-メチルカルバミン酸メチル	—	—	—	53	—
添加剤	フィラー	タルク	263	263	263	263	250
		ゼオライト	263	263	263	263	250
樹脂組成中	ウレタン基濃度 (mmol/g)		3.325	3.325	3.325	3.325	3.5
	架橋密度 (mmol/g)		0.38	0.38	0.38	0.38	0.4
	R(樹脂)		1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
物性値	G_{IC} (kJ/m ²)		1.42	1.25	1.43	1.45	1.08
	衝撃破壊率		100	100	100	100	100

請求の範囲

[請求項1] ポリオールを含む硬化剤（A）と、
 イソシアネート基末端プレポリマー（B）と、
 化合物（C）と、を含み、
 前記化合物（C）は、式（1）で表される化合物である、ウレタン
樹脂形成性組成物：



式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、アルキル基、脂環式炭化水素基、アリアル基又は複素環基である。

[請求項2] 前記硬化剤（A）が、架橋成分（a-1）を含む、請求項1に記載の組成物。

[請求項3] 前記硬化剤（A）が、脂肪族ジオール及び脂環式ジオールからなる群から選択される少なくとも1種のジオール（a-2）を含む、請求項1に記載の組成物。

[請求項4] 前記硬化剤（A）は、
 架橋成分（a-1）と、
 脂肪族ジオール及び脂環式ジオールからなる群から選択される少なくとも1種のジオール（a-2）と、を含む請求項1に記載の組成物。

[請求項5] 前記イソシアネート基末端プレポリマー（B）が、
 数平均分子量500以上のポリオール（b-1）と、
 ポリイソシアネート（b-2）と、
 任意成分である架橋成分（b-3）と、の反応生成物を含む、請求項1に記載の組成物。

[請求項6] 前記硬化剤（A）が、
 架橋成分（a-1）と、
 脂肪族ジオール及び脂環式ジオールからなる群から選択される少なくとも1種のジオール（a-2）と、を含み、

前記イソシアネート基末端プレポリマー (B) が、
数平均分子量 500 以上のポリオール (b-1) と、
ポリイソシアネート (b-2) と、
任意成分である架橋成分 (b-3) と、の反応生成物を含む、請求項 1 に記載の組成物。

[請求項7] 前記イソシアネート基末端プレポリマー (B) が、
数平均分子量 500 以上のポリオール (b-1) と、
ポリイソシアネート (b-2) と、
任意成分である架橋成分 (b-3) と、の反応生成物を含み、
前記ポリオール (b-1) が、カーボネート結合を有する、請求項 1 に記載の組成物。

[請求項8] 前記硬化剤 (A) が、
架橋成分 (a-1) と、
脂肪族ジオール及び脂環式ジオールからなる群から選択される少なくとも 1 種のジオール (a-2) と、を含み、
前記イソシアネート基末端プレポリマー (B) が、
数平均分子量 500 以上のポリオール (b-1) と、
ポリイソシアネート (b-2) と、
任意成分である架橋成分 (b-3) と、の反応生成物を含み、
前記ポリオール (b-1) がカーボネート結合を有する、請求項 1 に記載の組成物。

[請求項9] 前記ウレタン樹脂形成性組成物を硬化して得られる樹脂のウレタン基濃度が 2000 mmol/kg 以上 5500 mmol/kg 以下である、請求項 1～8 のいずれかに記載の組成物。

[請求項10] 前記硬化剤 (A) が有する架橋性基の含有量、及び前記イソシアネート基末端プレポリマー (B) が有する架橋性基の含有量の合計が、前記ウレタン樹脂形成性組成物中、50 mmol/kg 以上 1000 mmol/kg 以下である、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の組

成物。

- [請求項11] 前記化合物（C）の融点が100℃以下である、請求項1～8のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項12] 請求項1～8のいずれか1項に記載のウレタン樹脂形成性組成物を含む、ウレタン接着剤用組成物。
- [請求項13] 溶剤の含有量が1.0質量%以下である、請求項12に記載の組成物。
- [請求項14] 請求項12に記載の組成物を含む、自動車構造用接着剤。
- [請求項15] 請求項1～8のいずれか1項に記載の組成物の硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/004414

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C08G 18/08</i>(2006.01)i; <i>C08G 18/10</i>(2006.01)i; <i>C08G 18/32</i>(2006.01)i; <i>C08K 5/205</i>(2006.01)i; <i>C08L 75/04</i>(2006.01)i; <i>C09J 11/06</i>(2006.01)i; <i>C09J 175/04</i>(2006.01)i FI: C08G18/08 038; C08G18/10; C08G18/32 003; C08K5/205; C08L75/04; C09J11/06; C09J175/04</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G18/08; C08G18/10; C08G18/32; C08K5/205; C08L75/04; C09J11/06; C09J175/04		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2022/260101 A1 (TOSOH CORPORATION) 15 December 2022 (2022-12-15) claims, examples	1-15
A	JP 2021-91863 A (TOSOH CORPORATION) 17 June 2021 (2021-06-17) claims, examples	1-15
A	JP 2022-52132 A (TOSOH CORPORATION) 04 April 2022 (2022-04-04) claims, examples	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 01 April 2024		Date of mailing of the international search report 16 April 2024
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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/004414

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2022/260101 A1	15 December 2022	(Family: none)	
JP 2021-91863 A	17 June 2021	(Family: none)	
JP 2022-52132 A	04 April 2022	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08G 18/08(2006.01)i; C08G 18/10(2006.01)i; C08G 18/32(2006.01)i; C08K 5/205(2006.01)i; C08L 75/04(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 175/04(2006.01)i</p> <p>FI: C08G18/08 038; C08G18/10; C08G18/32 003; C08K5/205; C08L75/04; C09J11/06; C09J175/04</p>																												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08G18/08; C08G18/10; C08G18/32; C08K5/205; C08L75/04; C09J11/06; C09J175/04</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																		
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																											
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年																											
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年																											
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <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>A</td> <td>WO 2022/260101 A1 (東ソー株式会社) 15.12.2022 (2022 - 12 - 15) 請求の範囲, 実施例</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2021-91863 A (東ソー株式会社) 17.06.2021 (2021 - 06 - 17) 特許請求の範囲, 実施例</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2022-52132 A (東ソー株式会社) 04.04.2022 (2022 - 04 - 04) 特許請求の範囲, 実施例</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table> <p><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。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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></td> </tr> </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	A	WO 2022/260101 A1 (東ソー株式会社) 15.12.2022 (2022 - 12 - 15) 請求の範囲, 実施例	1-15	A	JP 2021-91863 A (東ソー株式会社) 17.06.2021 (2021 - 06 - 17) 特許請求の範囲, 実施例	1-15	A	JP 2022-52132 A (東ソー株式会社) 04.04.2022 (2022 - 04 - 04) 特許請求の範囲, 実施例	1-15	* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献	“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	“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	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
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 2022/260101 A1 (東ソー株式会社) 15.12.2022 (2022 - 12 - 15) 請求の範囲, 実施例	1-15																										
A	JP 2021-91863 A (東ソー株式会社) 17.06.2021 (2021 - 06 - 17) 特許請求の範囲, 実施例	1-15																										
A	JP 2022-52132 A (東ソー株式会社) 04.04.2022 (2022 - 04 - 04) 特許請求の範囲, 実施例	1-15																										
* 引用文献のカテゴリー	“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																											
“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	“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																											
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献	“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																											
“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	“&” 同一パテントファミリー文献																											
“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																												
<p>国際調査を完了した日</p> <p>01.04.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>16.04.2024</p>																											
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP)</p> <p>〒100-8915</p> <p>日本国</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>大塚 龍平 4J 2567</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																											

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/JP2024/004414

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2022/260101 A1	15.12.2022	(ファミリーなし)	
JP 2021-91863 A	17.06.2021	(ファミリーなし)	
JP 2022-52132 A	04.04.2022	(ファミリーなし)	