

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2023年10月12日(12.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/195462 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 18/58 (2006.01) C09J 175/00 (2006.01)  
C08G 18/80 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/013920

(22) 国際出願日: 2023年4月4日(04.04.2023)

(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 2022-064520 2022年4月8日(08.04.2022) JP

(71) 出願人: 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 稲留 将人 (INADOME, Masato); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 翔和 国際特許事務所 (SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目12番10号 HF溜池ビルディング2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, 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, 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).

規則4.17に規定する申立て:

一 出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則4.17(ii))

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CURABLE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a curable resin composition that can be used as an adhesive that exhibits an excellent impact resistance, heat resistance, and water resistance. The present invention is a curable resin composition comprising an epoxy resin (A), a blocked urethane (B), and an amine-type latent curing agent (C). Using Mw for the weight-average molecular weight and Mn for the number-average molecular weight of the blocked urethane (B), Mw is 15,000-38,000 and Mw/Mn is 1.9-3.0. The epoxy resin (A) is preferably a bisphenol-type epoxy resin, and the blocked urethane (B) preferably contains an oxybutylene group-containing blocked urethane and an oxypropylene group-containing blocked urethane.

(57) 要約: 本発明の目的は、耐衝撃性、耐熱性及び耐水性に優れた接着剤として使用できる硬化性樹脂組成物を提供することにある。本発明は、(A) エポキシ樹脂、(B) ブロックウレタン及び(C) アミン系潜在性硬化剤を含む硬化性樹脂組成物であって、(B) ブロックウレタンの重量平均分子量をMw、数平均分子量をMnとしたときに、Mwが15000~38000であり、及びMw/Mnが1.9~3.0である、硬化性樹脂組成物である。(A) エポキシ樹脂がビスフェノール型エポキシ樹脂であること、(B) ブロックウレタンが、オキシプロピレン基を有するブロックウレタン、及びオキシプロピレン基を有するブロックウレタンを含むことが好ましい。



WO 2023/195462 A1

## 明 細 書

**発明の名称**：硬化性樹脂組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、硬化性樹脂組成物に関し、より詳しくは、エポキシ樹脂、特定の分子量分布を有するブロックウレタン及びアミン系潜在性硬化剤を含む硬化性樹脂組成物に関する。

### 背景技術

[0002] 構造材料接合技術の応用産業は、輸送機器分野（自動車、鉄道車両、航空機など）、エネルギー分野（発電プラントなど）、及びインフラ分野（橋梁、建築物など）等、多岐に及ぶ。これらの分野においては、物性及び耐久性が良好であり安価であることからエポキシ樹脂が使用されることが多いが、耐衝撃性や接着力をさらに高めるために、ブロックウレタンが併用されることもある。ブロックウレタンとは、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの末端がブロック剤で封鎖されたものである。エポキシ樹脂とブロックウレタンを併用した組成物は、エポキシ樹脂による物性及び耐久性と、ブロックウレタンによる耐衝撃性及び接着性とを兼ね備えており、高性能の接着剤として使用することができる（例えば特許文献1、特許文献2など）。

[0003] エポキシ樹脂とブロックウレタンとを併用した組成物を硬化剤等により硬化反応させた場合、エポキシ樹脂が硬化剤の付加反応及びアミン等による自己重合により高分子量化する。一方で、ブロックウレタンに関する硬化反応の一例として、ブロックウレタン中のブロック剤が解離してイソシアネート基が発生し、このイソシアネート基とエポキシ樹脂の硬化反応時にエポキシ基の開環により発生する水酸基との反応が挙げられる。

[0004] 汎用的に使用されるビスフェノール型エポキシ樹脂が重合した場合のエポキシ樹脂の重合物は、芳香環の剛直な構造により強固な硬化物となり、ポリアルキレンポリエーテル骨格を有するブロックウレタンが主に重合したものについては柔軟な硬化物となる。エポキシ樹脂とブロックウレタンの両方を

含んだ硬化系においては、上記の硬化が複雑に絡み合うため、最終的に物性、耐久性、耐衝撃性、接着性及びそれ以外の各性能を含む、総合的にバランスの取れた性能を有する接着剤を得るためには、各成分の構造や配合比、分子量など、様々な要素を検討する必要がある。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開平05-155973号公報

特許文献2：US2021/0380749 A1

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] 自動車の製造工程においては、基材に塗料を焼き付ける工程など、高温に晒される工程が存在する。上記に挙げた特許文献1及び2に記載の樹脂組成物は、ある程度の物性及び接着性はあるものの、上記の工程における耐熱性に課題があり、高温に晒された後の接着剤としての諸性能が著しく低下してしまうことがあった。また、自動車の安全性を向上するために、接着剤においてもさらなる耐衝撃性及び耐水性なども求められていた。

すなわち、本発明は、耐衝撃性、耐熱性及び耐水性に優れた接着剤として使用できる硬化性樹脂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] そこで本発明者等は、上記課題を解決するために特にブロックウレタンの組成について鋭意検討した結果、エポキシ樹脂とブロックウレタンを併用した硬化系において、特定の分子量及び分子量分布を有するブロックウレタンを使用することで、耐衝撃性、耐熱性及び耐水性に優れた硬化性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明に至った。

[0008] すなわち、本発明は、(A) エポキシ樹脂、(B) ブロックウレタン及び(C) アミン系潜在性硬化剤を含む硬化性樹脂組成物であって、(B) ブロックウレタンの重量平均分子量を $M_w$ 、数平均分子量を $M_n$ としたときに、

Mwが15000～38000であり、Mw/Mnが1.9～3.0である、硬化性樹脂組成物である。

### 発明の効果

[0009] 本発明の硬化性樹脂組成物は、耐衝撃性、耐熱性及び耐水性に優れた接着剤を提供することができ、特に自動車、鉄道車両及び航空機などの高い接着性及び耐久性が求められる構造材料接合用の接着剤として好適に使用することができる。

### 発明を実施するための形態

[0010] 本発明の硬化性樹脂組成物は、(A) エポキシ樹脂、(B) ブロックウレタン及び(C) アミン系潜在性硬化剤を含むものである。

[0011] 本発明における(A) エポキシ樹脂としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ピロカテコール、フロログルシノール等の単核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化物；ジヒドロキシナフタレン、ビフェノール、メチレンビスフェノール(ビスフェノールF)、メチレンビス(オルトクレゾール)、エチリデンビスフェノール、イソプロピリデンビスフェノール(ビスフェノールA)、イソプロピリデンビス(オルトクレゾール)、テトラブromoビスフェノールA、1,3-ビス(4-ヒドロキシクミルベンゼン)、1,4-ビス(4-ヒドロキシクミルベンゼン)、1,1,3-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1,2,2-テトラ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、チオビスフェノール、スルホビスフェノール、オキシビスフェノール、フェノールノボラック、オルソクレゾールノボラック、エチルフェノールノボラック、ブチルフェノールノボラック、オクチルフェノールノボラック、レゾルシンノボラック、テルペンフェノール等の多核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化物；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、チオジグリコール、ジシクロペンタジエンジメタノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン(水素化ビスフェノールA)、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、ソルビトール等の多価アルコール類のポリグリシジルエーテル；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、コハク酸、グルタル酸、スベリン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸、トリマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸等の脂肪族、芳香族又は脂環族多塩基酸のグリシジルエステル類；グリシジルメタクリレートの単独重合体又は共重合体；N，N-ジグリシジルアニリン、ビス（4-（N-メチル-N-グリシジルアミノ）フェニル）メタン、ジグリシジルオルトトルイジン、N，N-ビス（2，3-エポキシプロピル）-4-（2，3-エポキシプロポキシ）-2-メチルアニリン、N，N-ビス（2，3-エポキシプロピル）-4-（2，3-エポキシプロポキシ）アニリン、N，N，N'，N'-テトラ（2，3-エポキシプロピル）-4，4'-ジアミノジフェニルメタン等のグリシジルアミノ基を有するエポキシ化合物；ビニルシクロヘキサジエポキシド、ジシクロペンタンジエンジエポキシド、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート等の環状オレフィン化合物のエポキシ化物；エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレン-ブタジエン共重合体等のエポキシ化共役ジエン重合体；トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環化合物が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0012] (A) エポキシ樹脂としては、エポキシ樹脂にウレタン骨格を付与したウレタン変性エポキシ樹脂を使用することもできる。上記ウレタン変性エポキシ樹脂は、分子内にエポキシ基とウレタン結合を有するものであり、例えば、分子内に水酸基を有するエポキシ化合物に対して、イソシアネート基を有する化合物を反応させることによって得ることができる。このようなウレタ

ン変性エポキシ樹脂は、特開2016-210922号公報等に記載の、公知の方法で得ることができる。

[0013] (A) エポキシ樹脂としては、エポキシ樹脂と、両末端にカルボキシ基を有するブタジエン-アクリロニトリルゴム (CTBN) 及び/又は両末端にアミノ基を有するブタジエン-アクリロニトリルゴム (ATBN) とを反応させて得られるゴム変性エポキシ樹脂を使用することもできる。

[0014] (A) エポキシ樹脂としては、キレート型エポキシ樹脂を使用してもよい。キレート型エポキシ樹脂とは、エポキシ樹脂中に鉄や銅などの金属原子 (金属イオン) に対して配位する化合物を含有するもの、及び配位する化合物により変性されたキレート変性エポキシ樹脂などが挙げられる。上記配位する化合物としては、例えば、アミノ基、カルボニル基、アミド基 (アミド結合)、水酸基、メルカプト基、P=O結合、S=O結合などを含む、金属原子 (金属イオン) に配位する部位を含む化合物が挙げられる。

[0015] 上記キレート変性エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、(株) ADEKA製のアデカレジンEP-49-10N、アデカレジンEP-49-10P、アデカレジンEP-49-10P2などが挙げられる。

[0016] 上記に挙げたエポキシ樹脂の中では、入手が容易であり、本発明の効果がより得られるという点で、ビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。また、接着性等の諸性能をさらに向上させる観点から、ビスフェノール型エポキシ樹脂と、ゴム変性エポキシ樹脂及び/又はキレート変性エポキシ樹脂とを併用することも好ましい。ゴム変性エポキシ樹脂及び/又はキレート変性エポキシ樹脂を併用する場合の含有量は、(A) エポキシ樹脂と (B) ブロックウレタンの合計質量に対して、それぞれ独立して、1~25質量%であることが好ましく、3~15質量%であることがより好ましい。

[0017] 本発明における (B) ブロックウレタンは、分子内にウレタン骨格を有するウレタン樹脂の末端イソシアネート基がブロック剤で封鎖されたものである。また、(B) ブロックウレタンの重量平均分子量をMw、数平均分子量をMnとしたときに、Mwが15000~38000であり、Mw/Mnが

1. 9~3.0であることを特徴とする。なお、 $M_w$ 、 $M_n$ の値は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により、下記の条件で測定することができる。

[0018] 測定装置：GL7700（GLサイエンス（株）製）  
カラム：「KF-803」（8.0mm I. D. × 30cm）× 1本 + 「KF-804」（8.0mm I. D. × 30cm）（昭和電工（株）製）  
検出器：RI7754A（示差屈折率計、GLサイエンス（株）製）  
カラム温度：40℃  
溶離液：THF  
流速：1.0mL/分  
注入量：10μL（試料濃度1質量%のTHF溶液）  
標準試料：下記の標準ポリスチレン（東ソー（株）製）を用いて検量線を作成する。

TSK標準ポリスチレン A-500  
TSK標準ポリスチレン A-1000  
TSK標準ポリスチレン A-2500  
TSK標準ポリスチレン A-5000  
TSK標準ポリスチレン F-1  
TSK標準ポリスチレン F-2  
TSK標準ポリスチレン F-4  
TSK標準ポリスチレン F-10  
TSK標準ポリスチレン F-20  
TSK標準ポリスチレン F-40

[0019] 本発明の効果をより得られるという観点から、 $M_w$ が20000~35000であり、 $M_w/M_n$ が1.9~2.5であることが好ましく、 $M_w$ が20000~25000であり、 $M_w/M_n$ が1.9~2.1であることがより好ましい。

[0020] 本発明における（B）ブロックウレタンは、イソシアネート基末端ウレタ

ンプレポリマーの末端がブロック剤で封鎖されたものであり、その製造方法としては、例えば、(B-1) ポリイソシアネートと、(B-2) ポリオールを反応させた末端イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーに、(B-3) ブロック剤を反応させることによって得る方法が挙げられる。

[0021] 上記(B-1) ポリイソシアネートとしては、例えば、分子内にイソシアネート基を少なくとも2つ有している化合物であればよく、例えば、フェニレンジイソシアネート、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、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂肪族又は脂肪族環式構造含有ジイソシアネート、などが挙げられる。これらは、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの中では、耐候性に優れ、安価で入手が可能であるという点で、脂肪族又は脂肪族環式構造含有ジイソシアネートが好ましく、ヘキサメチレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートがより好ましい。

[0022] 上記(B-2) ポリオールとしては、分子内に水酸基を少なくとも2つ有している化合物であればよく、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールなどが挙げられる。

[0023] 上記ポリエーテルポリオールとしては、例えば、開始剤にアルキレンオキサイドを付加重合させたもの、及び環状エーテル化合物を開環重合させたものなどが挙げられる。

[0024] 上記開始剤としては、例えば、水、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラ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、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、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、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタン



ジオール、1, 5-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタジオール、1, 8-オクタジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-メチル-1, 8-オクタジオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、エチレンジアミン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノブタン、1, 3-ジアミノブタン、1, 4-ジアミノブタン、燐酸、酸性リン酸エステル等が挙げられる。

[0025] 上記アルキレンオキサイドとしては、例えば、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、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン等が挙げられる。

[0026] 上記環状エーテル化合物としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、オキセタン、テトラヒドロピラン、オキセパン、1, 4-ジオキサンなどが挙げられる。

[0027] 上記ポリエステルポリオールとしては、例えば、低分子の水酸基を2つ以上有する化合物と多塩基酸とをエステル化反応させて得られる化合物、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン等の環状エステル化合物を開環重合反応して得られる化合物、及びこれらの共重合ポリエステル等が挙げられる。

[0028] 上記低分子の水酸基を2つ以上有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラ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、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、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、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 5-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタジオール

ル、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、等の脂肪族ジオール；1, 4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA等の脂肪族環式構造含有ジオール；ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、ビスフェノールS、ビスフェノールSのアルキレンオキサイド付加物等のビスフェノール型ジオール；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン等の水酸基を3つ有する化合物、などが挙げられる。

[0029] 上記多塩基酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー酸の脂肪族ジカルボン酸；1, 4-シクロヘキサジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸；オルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；それらの無水物、及びエステル誘導体等が挙げられる。

[0030] 上記ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、炭酸エステル及び／又はホスゲンと、低分子の水酸基を2つ以上有する化合物とを反応させて得られるものが挙げられる。

[0031] 上記炭酸エステルとしては、例えばジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、フェニルナフチルカーボネート等が挙げられる。

[0032] 上記ポリカーボネートポリオールを得るための低分子の水酸基を2つ以上有する化合物としては、例えば、上記ポリエステルポリオールを製造するために例示したものと同一ものが挙げられる。

[0033] また、(B-2) ポリオールは上記に挙げたものの他、低分子の水酸基を2つ以上もつ化合物を使用することもできる。そのような化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラ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、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、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、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 5-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリンなどが挙げられる。

[0034] 上記に挙げたものは単独で用いてもよく、2つ以上を併用してもよい。上記に挙げた(B-2) ポリオールの中では、本発明の効果がより得られるという観点から、ポリエーテルポリオールが好ましく、オキシプロピレン基を有するポリエーテルポリオール及びオキシブチレン基を有するポリオールがより好ましい。

[0035] 上記(B-3) ブロック剤としては、例えば、マロン酸ジエステル(マロン酸ジエチルなど)、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル(アセト酢酸エチルなど)等の活性メチレン化合物；アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム(MEKオキシム)、メチルイソブチルケトオキシム(MIBKオキシム)等のオキシム化合物；メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ヘプチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、イソノニルアルコール、ステアリルアルコール等の一価アルコール又はこれらの異性体；メチルグリコール、エチルグリコール、エチルジグリコール、エチルトリグリコール、ブチルグリコール、ブチルジグリコール等のグリコール誘導体；ジシクロヘキシルアミン等のアミン化合物；フェノール、クレゾール、エチルフェノール、n-プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、ブチルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、シクロヘキシルフェノール、クロロフ

エノール、ブロモフェノール、カルダノール、2-アリルフェノール、p-メトキシフェノール、o-メトキシフェノール、2,4-ジメトキシフェノール、2,6-ジメトキシフェノール、イソオイゲノール、4-(ジメチルアミノ)フェノール、p-クミルフェノール等のモノフェノール類；レゾルシン、カテコール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ジアリルビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、ナフトール、p-tert-ブチルカテコール、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン等のジフェノール類；ε-カプロラクタムなどが挙げられる。これらの中でも、特にジシクロヘキシルアミン、ジフェノール類、モノフェノール類及びε-カプロラクタムからなる群から選択される少なくとも1種の化合物を使用することが、強い接着性を有する硬化性樹脂組成物を確実に得る上から好ましく、モノフェノール類がより好ましく、tert-ブチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、p-クミルフェノール、カルダノール、2-アリルフェノール、p-メトキシフェノールがさらに好ましい。

[0036] 上記(B)ブロックウレタンの製造方法においては、(B-2)ポリオール中の水酸基の当量に対して、(B-1)ポリイソシアネート中のイソシアネート基の当量を過剰にすることで、末端がイソシアネート基であるウレタンプレポリマーを得ることができ、その後(B-3)ブロック剤を反応させることができる。上記(B-1)ポリイソシアネートと(B-2)ポリオールを反応させる比は、(B-2)ポリオール中の水酸基1当量に対して、(B-1)ポリイソシアネート中のイソシアネート基の当量が1.1~2.2当量であることが好ましく、1.3~2.1当量であることがより好ましい。(B-3)ブロック剤の使用量としては、(B-1)ポリイソシアネートと(B-2)ポリオールを反応させた後のウレタンプレポリマー中のイソシアネート基1当量に対して、0.8~1.2当量であることが好ましい。

[0037] 本発明における(B)ブロックウレタンは、特定の分子量及び分子量分布を有し、具体的には、(B)ブロックウレタンの重量平均分子量をMw、数平均分子量をMnとしたときに、Mwが15000~38000であり、M

$w/M_n$ が1.9～3.0である。このような分子量及び分子量分布を有するブロックウレタンを得る方法としては、例えば、上記に例示した反応原料の仕込み順序、反応温度、反応時間等を調整する方法や、2種以上の分子量及び／又は分子量分布の異なる複数のブロックウレタンをそれぞれ個別に製造した後、それらを混合して調整する方法が挙げられる。本発明においては、上記 $M_w$ 及び $M_w/M_n$ の値を容易に調整できるという観点から、2種以上の、分子量及び／又は分子量分布の異なる複数のブロックウレタンをそれぞれ個別に製造した後、それらを混合して調整する方法が好ましい。

[0038] 上記2種以上の分子量分布の異なるブロックウレタンを混合する場合においては、分子量分布の異なる2つのブロックウレタンを用いてもよく、3つ以上のブロックウレタンを用いてもよいが、作業効率の観点から分子量分布の異なる2つのブロックウレタンを用いることが好ましい。

[0039] 分子量分布の異なる2つのブロックウレタンを用いる場合、それらのブロックウレタンをそれぞれブロックウレタン1及びブロックウレタン2と定義すると、ブロックウレタン1の $M_w$ は30000～50000であることが好ましく、35000～45000であることがより好ましい。また、ブロックウレタン2の $M_w$ は5000～25000であることが好ましく、10000～20000であることがより好ましい。なお、それぞれの $M_w$ は、上記(B)ブロックウレタンの $M_w$ の測定方法と同様の方法で測定できる。混合する2つのブロックウレタンの $M_w$ 及び配合比を適宜調整することにより、(B)ブロックウレタンの $M_w$ 、 $M_w/M_n$ の数値範囲を調整することができる。

[0040] 上記2つのブロックウレタンを用いる場合、ブロックウレタン1及びブロックウレタン2は、分子骨格にオキシブチレン基若しくはオキシプロピレン基又はこれらの両方を有していることが好ましく、ブロックウレタン1がオキシブチレン基を有しており、ブロックウレタン2がオキシプロピレン基を有しているか、又はブロックウレタン1がオキシプロピレン基を有しており、ブロックウレタン2がオキシブチレン基を有していることがより好ましく

、ブロックウレタン1がオキシブチレン基を有しており、ブロックウレタン2がオキシプロピレン基を有していることがさらにより好ましい。

[0041] 本発明における(B)ブロックウレタンの含有量は、本発明の効果がより得られるという観点から、(A)エポキシ樹脂及び(B)ブロックウレタンの合計質量中、1~40質量%であることが好ましく、5~30質量%であることがより好ましい。

[0042] 本発明における(C)アミン系潜在性硬化剤としては、ジシアンジアミド、変性ポリアミン、ヒドラジド類、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、三フッ化ホウ素アミン錯塩、ウレア類及びメラミンなどが挙げられる。これらは、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0043] ここで、潜在性硬化剤とは、室温(25℃など)で反応する通常の硬化剤とは異なり、室温では反応しない、若しくは反応が非常に僅かであり、加熱等により反応を開始させることができる硬化剤であることを意味する。

[0044] 上記変性ポリアミンとしては、アミン類のエポキシ付加変性物、アミン類のアミド化変性物、アミン類のアクリル酸エステル変性物、アミン類のイソシアネート変性物及びアミン類のマンニヒ化変性物などが挙げられる。

[0045] 上記変性ポリアミンに使用されるアミン類としては、例えば、エチレンジアミン、ジ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、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン等の脂肪族ポリアミン；イソホロンジアミン、メンセンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、N-アミノエチルピペラジン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5.5)ウンデカン等の脂環式ポリアミン；m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、トリレン-2,4-ジアミン、トリレン-2,6-ジアミン、メシチレン-2,4-ジアミン、メシチレン-2,6-ジアミン、3,5-ジエチルトリレン-2,4-ジアミン、3,5-ジエチルトリレン-2,6-ジアミン等の単核ポリアミン；ビフェニレンジ

アミン、4,4-ジアミノジフェニルメタン、2,5-ナフチレンジアミン、2,6-ナフチレンジアミン等の芳香族ポリアミン；2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-アミノプロピルイミダゾール等のイミダゾール類が挙げられる。

[0046] 上記アミン類のエポキシ付加変性物は、上記アミン類と、フェニルグリシジルエーテル類、ブチルグリシジルエーテル類、ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル類、ビスフェノールF-ジグリシジルエーテル類、又はカルボン酸のグリシジルエステル類等の各種エポキシ樹脂とを、常法によって反応させることによって製造することができる。

[0047] 上記アミン類のアミド化変性物は、上記アミン類と、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸又はダイマー酸等のカルボン酸とを、常法によって反応させることによって製造することができる。

[0048] 上記アミン類のアクリル酸変性物は、上記アミン類と、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート又は2-エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル化合物とを、常法によって反応させることによって製造することができる。

[0049] 上記アミン類のイソシアネート変性物は、上記アミン類と、上記(B-1)ポリイソシアネートとして例示したイソシアネート化合物とを、常法によって反応させることによって製造することができる。

[0050] 上記アミン類のマンニヒ化変性物は、上記アミン類と、ホルムアルデヒド等のアルデヒド類と、フェノール、クレゾール、キシレノール、第三ブチルフェノール又はレゾルシン等の芳香環に少なくとも一個のアルデヒドとの反応性箇所を有するフェノール類とを、常法によって反応させることによって製造することができる。

[0051] 上記ヒドラジド類としては、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラ

ジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド及びフタル酸ジヒドラジド等が挙げられる。

[0052] 上記ウレア類としては、3-(p-クロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア、3-フェニル-1,1-ジメチルウレア、イソホロンジイソシアネート-ジメチルウレア及びトリレンジイソシアネート-ジメチルウレア等が挙げられる。これらのウレア類は通常、ジシアンジアミドと併用することでより硬化を促進することができる。

[0053] (C) アミン系潜在性硬化剤として、組成物の貯蔵安定性を向上させるためにフェノール樹脂を併用してもよい。フェノール樹脂としては、例えば、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、置換又は非置換のビフェノール等の1分子中に2個のフェノール性水酸基を有する化合物；フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェニルフェノール、アミノフェノール等のフェノール化合物及び $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のフェノール性化合物と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド化合物を酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック型フェノール樹脂；上記フェノール性化合物と、ジメトキシパラキシレン、ビス(メトキシメチル)ビフェニル等とから合成されるフェノールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂等のアラルキル型フェノール樹脂；パラキシリレン及び/又はメタキシリレン変性フェノール樹脂；メラミン変性フェノール樹脂；テルペン変性フェノール樹脂；上記フェノール性化合物と、ジシクロペンタジエンとから共重合により合成されるジシクロペンタジエン型フェノール樹脂及びジシクロペンタジエン型ナフトール樹脂；シクロペンタジエン変性フェノール樹脂；多環芳香環変性フェノール樹脂；ビフェニル型フェノール樹脂；上記フェノール性化合物と、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド



等の芳香族アルデヒド化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるトリフェニルメタン型フェノール樹脂；これら2種以上を共重合して得たフェノール樹脂などが挙げられる。これらのフェノール樹脂は、単独で用いても2種以上を組み合わせて用いてもよい。

- [0054] 本発明においては、これらのアミン系潜在性硬化剤の中でも、ジシアンジアミド、ポリアミン類としてイミダゾール類を用いたエポキシ変性ポリアミン（エポキシ変性イミダゾール類）、及びウレア類からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を使用することが、入手が容易で安価であり、高密着性を有する硬化性樹脂組成物が得られるので好ましく、ジシアンジアミド又は3-フェニル-1,1-ジメチルウレアを使用することがより好ましい。
- [0055] 本発明における（C）アミン系潜在性硬化剤の使用量は、（A）エポキシ樹脂及び（B）ブロックウレタンの合計質量100質量部に対して、1～30質量部が好ましく、組成物の粘度と硬化性のバランスから、5～15質量部がより好ましい。
- [0056] 本発明の硬化性樹脂組成物は、上記（A）成分、（B）成分及び（C）成分に加え、ゴム成分を含んでもよい。樹脂組成物にゴム成分を含有させることにより、樹脂組成物の接着性及び耐衝撃性をより向上させることができる。本発明において、ゴム成分とは、イソプレン、ブタジエン、スチレン、アクリロニトリル、クロロプレンなどのモノマーを重合させた骨格を有する成分であり、液状ゴムと粉末状ゴムが挙げられる。
- [0057] 上記液状ゴムとしては、例えば、ポリブタジエン、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、両末端にカルボキシル基を有するブタジエン-アクリロニトリルゴム（CTBN）、両末端にアミノ基を有するブタジエン-アクリロニトリルゴム（ATBN）などが挙げられる。
- [0058] 上記粉末状ゴムとしては、例えば、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、カルボン酸変性NBR、水素添加NBR、コアシェル型ゴム、スチレンブタジエンゴム、アクリルゴムなどが挙げられる。
- [0059] 上記コアシェル型ゴムとは、粒子がコア層とシェル層を有するゴムのこと

であり、例えば、外層のシェル層がガラス状ポリマー、内層のコア層がゴム状ポリマーで構成される2層構造、又は外層のシェル層がガラス状ポリマー、中間層がゴム状ポリマー、内層のコア層がガラス状ポリマーで構成される3層構造のもの等が挙げられる。ガラス状ポリマーは、例えば、メタクリル酸メチルの重合体、アクリル酸メチルの重合体、スチレンの重合体等で構成され、ゴム状ポリマー層は例えば、ブチルアクリレート重合体（ブチルゴム）、シリコンゴム、ポリブタジエン等で構成される。

[0060] 本発明の硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、上記成分以外の添加剤を含有してもよい。上記添加剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ベンジルアルコール、コールタール等の非反応性の希釈剤（可塑剤）；ガラス繊維、パルプ繊維、合成繊維、セラミック繊維等の繊維質充填材；ガラスクロス、アラミドクロス、カーボンファイバー等の補強材；顔料； $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $N-\beta-$ （アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $N-\beta-$ （アミノエチル）- $N'$ - $\beta-$ （アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta-$ （3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $N-\beta-$ （ $N$ -ビニルベンジルアミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤；キャンデリラワックス、カルナウバワックス、木ろう、イボタロウ、みつろう、ラノリン、鯨ろう、モンタンワックス、石油ワックス、脂肪族ワックス、脂肪族エステル、脂肪族エーテル、芳香族エステル、芳香族エーテル等の潤滑剤；増粘剤；チキソトロピック剤；酸化防止剤；光安定剤；紫外線吸収剤；難燃剤；消泡剤；防錆剤；コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ等の充填剤等の常用の添加剤を挙げることができる。本発明においては、さらにキシレン樹脂、石油樹脂等の粘着性の樹脂類を含有することもできる。

[0061] 本発明の硬化性樹脂組成物は、例えば、自動車、車両（新幹線、電車など）、土木、建築、船舶、飛行機、宇宙産業分野等の構造材料接合用接着剤として用いることができる。また、構造材料接合用接着剤以外の用途としては、一般事務用、医療用、電子材料用の接着剤としても用いることができる。電子材料用の接着剤としては、ビルドアップ基板等の多層基板の層間接着剤、ダイボンディング剤、アンダーフィル等の半導体用接着剤、BGA補強用アンダーフィル、異方性導電性フィルム（ACF）、異方性導電性ペースト（ACP）等の実装用接着剤等が挙げられる。

### 実施例

[0062] 以下本発明を実施例により、具体的に説明する。なお、以下の実施例等において％は特に記載がない限り質量基準である。

実施例で使用した原料は以下の通りである。

IPDI：イソホロンジイソシアネート（B-1）成分

HDI：ヘキサメチレンジイソシアネート（B-1）成分

PTMG-2000：ポリテトラメチレングリコール（数平均分子量2000、三菱ケミカル（株）製）（B-2）成分

G-3000B：グリセリンのプロピレンオキシド付加物（数平均分子量3000、（株）ADEKA製）（B-2）成分

TMP：トリメチロールプロパン（B-2）成分

G-300：グリセリンのプロピレンオキシド付加物（数平均分子量300、（株）ADEKA製）（B-2）成分

G-700：グリセリンのプロピレンオキシド付加物（数平均分子量700、（株）ADEKA製）（B-2）成分

PTBP：p-tert-ブチルフェノール（B-3）成分

PCP：p-クミルフェノール（B-3）成分

PMP：p-メトキシフェノール（B-3）成分

EP-4100E：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量：190g/eq.、（株）ADEKA製）（A）成分

EPR-1630 : ゴム変性エポキシ樹脂 (エポキシ当量 : 900 g / e q . 、 (株) ADEKA製) (A) 成分

EP-49-10P2 : キレート変性エポキシ樹脂 (エポキシ当量 : 300 g / e q . 、 (株) ADEKA製) (A) 成分

DICY : ジシアンジアミド (C) 成分

DYHARD UR300 : Fenuron (3-フェニル-1, 1-ジメチルウレア) (C) 成分

ホワイトンSB : 炭酸カルシウム (白石カルシウム (株) 製)

RY-200S : 疎水性ヒュームドシリカ (日本アエロジル (株) 製)

DY965 : フェノール末端ポリウレタン樹脂 (Huntsman社製)  
(B') 成分

[0063] [製造例1 ブロックウレタンBU-1の製造]

ジムロート、攪拌羽根、窒素ラインを装着した1Lの5つ口セパラブル丸底フラスコに、G-3000Bを300.0g (水酸基モル数 : 0.294モル)、IPDIを63.7g (イソシアネート基モル数 : 0.572モル) 加え、100~110℃で3時間反応させた。NCO%が3.21質量%であることを確認して、PTBPを45.0g (0.300モル) 添加し、さらに90~100℃で3時間反応させた。IR吸収スペクトルにてNCOの吸収が消失したことを確認して反応を終了させ、ブロックウレタンAを得た。

ジムロート、攪拌羽根、窒素ラインを装着した1Lの5つ口セパラブル丸底フラスコに、PTMG-2000を311.4g (水酸基モル数 : 0.318モル)、TMPを9.83g (水酸基モル数 : 0.220モル)、HDIを58.8g (イソシアネート基モル数 : 0.699モル) 加え、100~110℃で3時間反応させた。NCO%が1.78質量%であることを確認して、PTBPを28.7g (0.191モル) 添加し、さらに90~100℃で3時間反応させた。IR吸収スペクトルにてNCOの吸収が消失したことを確認後、ブロックウレタンAを加え、80℃で30分攪拌後ブロッ

クウレタンBU-1を得た。BU-1の重量平均分子量Mw及び重量平均分子量と数平均分子量の比Mw/Mnは下記に示した方法で測定した。結果を表1に示す。

- [0064] 測定装置：GL7700（GLサイエンス株式会社製）  
カラム：「KF-803」（8.0mm I. D. × 30cm）× 1本 + 「KF-804」（8.0mm I. D. × 30cm）  
検出器：RI7754A（示差屈折率計）  
カラム温度：40℃  
溶離液：THF  
流速：1.0mL/分  
注入量：10μL（試料濃度1質量%のTHF溶液）  
標準試料：下記の標準ポリスチレン（東ソー（株）製）を用いて検量線を作成した。

TSK標準ポリスチレン A-500  
TSK標準ポリスチレン A-1000  
TSK標準ポリスチレン A-2500  
TSK標準ポリスチレン A-5000  
TSK標準ポリスチレン F-1  
TSK標準ポリスチレン F-2  
TSK標準ポリスチレン F-4  
TSK標準ポリスチレン F-10  
TSK標準ポリスチレン F-20  
TSK標準ポリスチレン F-40

- [0065] [製造例2 ブロックウレタンBU-2の製造]

ジムロート、攪拌羽根、窒素ラインを装着した1Lの5つ口セパラブル丸底フラスコに、G-3000Bを300.0g（水酸基モル数：0.294モル）、HDIを50.0g（イソシアネート基モル数：0.595モル）加え、100～110℃で3時間反応させた。NCO%が3.61質量%で

あることを確認して、PCPを69.0g(0.325モル)添加し、さらに90~100℃で3時間反応させた。IR吸収スペクトルにてNCOの吸収が消失したことを確認して反応を終了させ、ブロックウレタンBを得た。

ジムロート、攪拌羽根、窒素ラインを装着した1Lの5つ口セパラブル丸底フラスコに、PTMG-2000を94.3g(水酸基モル数:0.096モル)、G-700を9.4g(水酸基モル数:0.037モル)、IPDIを21.5g(イソシアネート基モル数:0.193モル)加え、100~110℃で3時間反応させた。NCO%が2.00質量%であることを確認して、PCPを14.5g(0.068モル)添加し、さらに90~100℃で3時間反応させた。IR吸収スペクトルにてNCOの吸収が消失したことを確認後、ブロックウレタンBを加え、80℃で30分攪拌後ブロックウレタンBU-2を得た。BU-2の重量平均分子量Mw及び重量平均分子量と数平均分子量の比Mw/Mnは実施例1に記載の方法と同様の方法で測定した。結果を表1に示す。

[0066] [製造例3 ブロックウレタンBU-3の製造]

ジムロート、攪拌羽根、窒素ラインを装着した1Lの5つ口セパラブル丸底フラスコに、PTMG-2000を300.0g(水酸基モル数:0.306モル)、G-300を13.1g(水酸基モル数:0.119モル)、IPDIを68.5g(イソシアネート基モル数:0.615モル)加え、100~110℃で3時間反応させた。NCO%が2.08質量%であることを確認して、PMPを27.0g(0.217モル)添加し、さらに90~100℃で3時間反応させた。IR吸収スペクトルにてNCOの吸収が消失したことを確認して反応を終了させ、ブロックウレタンBU-3を得た。BU-3の重量平均分子量Mw及び重量平均分子量と数平均分子量の比Mw/Mnは実施例1に記載の方法と同様の方法で測定した。結果を表1に示す。

[0067] [製造例4 ブロックウレタンBU-4の製造]

ジムロート、攪拌羽根、窒素ラインを装着した1Lの5つ口セパラブル丸

底フラスコに、G-3000Bを300.0g（水酸基モル数：0.294モル）、IPDIを63.7g（イソシアネート基モル数：0.572モル）に加え、100～110℃で3時間反応させた。NCO%が3.21質量%であることを確認して、PMPを37.5g（0.302モル）添加し、さらに90～100℃で3時間反応させた。IR吸収スペクトルにてNCOの吸収が消失したことを確認して反応を終了させ、ブロックウレタンBU-4を得た。BU-4の重量平均分子量M<sub>w</sub>及び重量平均分子量と数平均分子量の比M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は実施例1に記載の方法と同様の方法で測定した。結果を表1に示す。

[0068] 上記製造例3、4で得られたブロックウレタンBU-3、BU-4は、本発明に用いられる（B）ブロックウレタンの範囲外の比較用のサンプルである。なお、比較用のブロックウレタンを（B'）成分とする。

[0069] [実施例1]

EP-4100Eを65g、EP-49-10P2を5g、EPR-1630を10g、ブロックウレタンBU-1を20g、DICYを7g、ホワイトンSBを25g、DYHARD UR300を1g、RY-200Sを1g、500mlディスポカップに加え、25℃で5分間、スパチュラで攪拌した後、遊星式攪拌機を使用してさらに攪拌し、硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物について、くさび型衝撃試験、オーバーベイク試験、カタプラズマ試験（耐水性試験）を下記の通り測定した。結果を表1に示す。

[0070] [くさび型衝撃試験]

被着材として鉄を使用し、硬化性樹脂組成物を180℃、30分で硬化させて接着試験片を作成後、ISO11343に従い、-40℃における衝撃強度を測定した。

[0071] [オーバーベイク試験]

被着材として鉄を使用し、硬化性樹脂組成物を180℃、30分で硬化させて接着試験片を作成後、JIS K 6854-3に従い、23℃におけ

るT型剥離強度を測定した。この結果を標準T型剥離強度とした。同様に被着材として鉄を使用し、220℃、30分で硬化させた接着試験片のT型剥離強度を測定した。この結果を220℃硬化時のT型剥離強度とし、標準T型剥離強度との比較により、オーバークイク（220℃）時の強度保持率を求めた。

$$\text{強度保持率} = (\text{220℃硬化時のT型剥離強度} / \text{標準T型剥離強度}) \times 100 \quad (\%)$$

[0072] [カタプラズマ試験（耐水性試験）]

被着材として鉄を使用し、硬化性樹脂組成物を180℃、30分で硬化させて接着試験片を作成後、イオン交換水でしめらせた脱脂綿で包み、次いで、さらにポリエチレンフィルムで包んだ。このように包んだ試験片を、70℃で168時間貯蔵した。その後試験片を包みから出し、23℃で24時間乾燥させ、JIS K 6854-3に従い、23℃におけるT型剥離強度を測定した。この結果をカタプラズマ試験後T型剥離強度とし、上記標準T型剥離強度との比較により、カタプラズマ試験後の強度保持率を下記式から求めた。

$$\text{強度保持率} = (\text{カタプラズマ試験後T型剥離強度} / \text{標準T型剥離強度}) \times 100 \quad (\%)$$

[0073] [実施例2、比較例1～3]

ブロックウレタンを表1の通りに変更したこと以外は、実施例1と同様に配合を行い、各種評価を行った。結果を表1に示す。比較例3で使用されているDY965のMw及びMw/Mnは他のブロックウレタンで測定した方法と同様に測定した。

[0074]



[表1]

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	
硬化性 樹脂組成物 (g)	(A)成分	EP-4100E	65	65	65	65	65
		EP-49-10P2	5	5	5	5	5
		EPR-1630	10	10	10	10	10
	(B)成分	BU-1	20				
		BU-2		20			
	(B')成分	BU-3			20		
		BU-4				20	
		DY965					20
	(C)成分	DICY	7	7	7	7	7
		DYHARD UR300	1	1	1	1	1
その他	ホワイトンSB	25	25	25	25	25	
	RY-200S	1	1	1	1	1	
ブロックウレタンの重量平均分子量 (Mw)		28296	21906	39182	15610	34754	
ブロックウレタンの重量平均分子量 (Mw) と 数平均分子量 (Mn) の比 Mw/Mn		2.19	1.92	2.57	1.54	1.84	
評価	-40℃衝撃強度 (N/mm)	26.90	26.70	25.80	1.10	13.50	
	標準T型剥離強度 (N/mm)	12.45	13.14	9.94	12.64	11.24	
	オーバーベイク後T型剥離強度 (N/mm)	8.17	12.84	3.54	12.18	4.75	
	オーバーベイク強度保持率 (%)	65.60	97.70	35.60	96.40	42.30	
	カタプラズマ試験後T型剥離強度 (N/mm)	9.76	9.96	5.90	9.99	6.21	
	カタプラズマ試験後の強度保持率 (%)	78.70	76.10	59.40	79.00	55.20	

[0075] 表1から分かる通り、本発明の硬化性樹脂組成物は-40℃における衝撃強度、オーバーベイク強度保持率及びカタプラズマ試験後の強度保持率の評価すべてにおいて良好な結果であり、本発明の硬化性樹脂組成物を用いないものについては、何れかの評価結果が良くなかった。

## 請求の範囲

- [請求項1] (A) エポキシ樹脂、(B) ブロックウレタン及び(C) アミン系潜在性硬化剤を含む硬化性樹脂組成物であって、(B) ブロックウレタンの重量平均分子量を $M_w$ 、数平均分子量を $M_n$ としたときに、 $M_w$ が15000～38000であり、 $M_w/M_n$ が1.9～3.0である、硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] (A) エポキシ樹脂がビスフェノール型エポキシ樹脂である、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] (B) ブロックウレタンが、オキシブチレン基を有するブロックウレタン、及びオキシプロピレン基を有するブロックウレタンを含む、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] (B) ブロックウレタンが、(B-1) ポリイソシアネートと、(B-2) ポリオールとから得られるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの末端を、(B-3) ブロック剤で封鎖したものである、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] 請求項1～4の何れか1項に記載の硬化性樹脂組成物からなる構造材料接合用接着剤。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/013920

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08G 18/58</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/80</i> (2006.01)i; <i>C09J 175/00</i> (2006.01)i FI: C08G18/58; C08G18/80; C09J175/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G18/58; C08G18/80; C09J175/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/218552 A1 (KANEKA CORPORATION) 29 October 2020 (2020-10-29) claims 1, 3, 5, 10, paragraphs [0030], [0177]-[0188], [0249], [0324]-[0358], examples	1-5
X	WO 2016/159223 A1 (KANEKA CORPORATION) 06 October 2016 (2016-10-06) claims 1, 11-14, 16-17, paragraphs [0027]-[0030], [0083]-[0087], [0123]-[0148], examples	1-5
A	JP 2020-132833 A (KANEKA CORPORATION) 31 August 2020 (2020-08-31) claim 1, paragraph [0191], C-8	1-5
A	JP 2021-008581 A (SUNSTAR ENGINEERING INC) 28 January 2021 (2021-01-28) claim 1, paragraph [0099]	1-5
A	JP 2001-064344 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) 13 March 2001 (2001-03-13) claim 1, paragraph [0054]	1-5
A	JP 2007-023238 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) 01 February 2007 (2007-02-01) claim 1, paragraphs [0087]-[0088]	1-5
A	JP 2001-048948 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) 20 February 2001 (2001-02-20) claim 1, paragraphs [0055]-[0056]	1-5
<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 "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 <b>16 June 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>27 June 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

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

International application No.

**PCT/JP2023/013920**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/218552	A1	29 October 2020	(Family: none)	
WO	2016/159223	A1	06 October 2016	(Family: none)	
JP	2020-132833	A	31 August 2020	(Family: none)	
JP	2021-008581	A	28 January 2021	US 2023/0013387 A1 claim 1, paragraphs [0186]- [0187] EP 3995523 A1 CN 113993927 A	
JP	2001-064344	A	13 March 2001	(Family: none)	
JP	2007-023238	A	01 February 2007	(Family: none)	
JP	2001-048948	A	20 February 2001	(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 18/58(2006.01)i; C08G 18/80(2006.01)i; C09J 175/00(2006.01)i</p> <p>FI: C08G18/58; C08G18/80; C09J175/00</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>C08G18/58; C08G18/80; C09J175/00</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 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023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>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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 - 2023年																									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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>X</td> <td>WO 2020/218552 A1 (株式会社カネカ) 29.10.2020 (2020 - 10 - 29) 請求項1, 3, 5, 10, [0030], [0177]-[0188], [0249], [0324]-[0358]実施例</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2016/159223 A1 (株式会社カネカ) 06.10.2016 (2016 - 10 - 06) 請求項1, 11-14, 16-17, [0027]-[0030], [0083]-[0087], [0123]-[0148]実施例</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2020-132833 A (株式会社カネカ) 31.08.2020 (2020 - 08 - 31) 請求項1, [0191]C-8</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2021-008581 A (サンスター技研株式会社) 28.01.2021 (2021 - 01 - 28) 請求項1, [0099]</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2001-064344 A (横浜ゴム株式会社) 13.03.2001 (2001 - 03 - 13) 請求項1, [0054]</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2007-023238 A (横浜ゴム株式会社) 01.02.2007 (2007 - 02 - 01) 請求項1, [0087]-[0088]</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2001-048948 A (横浜ゴム株式会社) 20.02.2001 (2001 - 02 - 20) 請求項1, [0055]-[0056]</td> <td>1-5</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> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	WO 2020/218552 A1 (株式会社カネカ) 29.10.2020 (2020 - 10 - 29) 請求項1, 3, 5, 10, [0030], [0177]-[0188], [0249], [0324]-[0358]実施例	1-5	X	WO 2016/159223 A1 (株式会社カネカ) 06.10.2016 (2016 - 10 - 06) 請求項1, 11-14, 16-17, [0027]-[0030], [0083]-[0087], [0123]-[0148]実施例	1-5	A	JP 2020-132833 A (株式会社カネカ) 31.08.2020 (2020 - 08 - 31) 請求項1, [0191]C-8	1-5	A	JP 2021-008581 A (サンスター技研株式会社) 28.01.2021 (2021 - 01 - 28) 請求項1, [0099]	1-5	A	JP 2001-064344 A (横浜ゴム株式会社) 13.03.2001 (2001 - 03 - 13) 請求項1, [0054]	1-5	A	JP 2007-023238 A (横浜ゴム株式会社) 01.02.2007 (2007 - 02 - 01) 請求項1, [0087]-[0088]	1-5	A	JP 2001-048948 A (横浜ゴム株式会社) 20.02.2001 (2001 - 02 - 20) 請求項1, [0055]-[0056]	1-5
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																								
X	WO 2020/218552 A1 (株式会社カネカ) 29.10.2020 (2020 - 10 - 29) 請求項1, 3, 5, 10, [0030], [0177]-[0188], [0249], [0324]-[0358]実施例	1-5																								
X	WO 2016/159223 A1 (株式会社カネカ) 06.10.2016 (2016 - 10 - 06) 請求項1, 11-14, 16-17, [0027]-[0030], [0083]-[0087], [0123]-[0148]実施例	1-5																								
A	JP 2020-132833 A (株式会社カネカ) 31.08.2020 (2020 - 08 - 31) 請求項1, [0191]C-8	1-5																								
A	JP 2021-008581 A (サンスター技研株式会社) 28.01.2021 (2021 - 01 - 28) 請求項1, [0099]	1-5																								
A	JP 2001-064344 A (横浜ゴム株式会社) 13.03.2001 (2001 - 03 - 13) 請求項1, [0054]	1-5																								
A	JP 2007-023238 A (横浜ゴム株式会社) 01.02.2007 (2007 - 02 - 01) 請求項1, [0087]-[0088]	1-5																								
A	JP 2001-048948 A (横浜ゴム株式会社) 20.02.2001 (2001 - 02 - 20) 請求項1, [0055]-[0056]	1-5																								
<p>国際調査を完了した日</p> <p>16.06.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>27.06.2023</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>中村 英司 4J 4772</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/JP2023/013920

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2020/218552 A1	29.10.2020	(ファミリーなし)	
WO 2016/159223 A1	06.10.2016	(ファミリーなし)	
JP 2020-132833 A	31.08.2020	(ファミリーなし)	
JP 2021-008581 A	28.01.2021	US 2023/0013387 A1 請求項1, [0186]-[0187] EP 3995523 A1 CN 113993927 A	
JP 2001-064344 A	13.03.2001	(ファミリーなし)	
JP 2007-023238 A	01.02.2007	(ファミリーなし)	
JP 2001-048948 A	20.02.2001	(ファミリーなし)	