

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02020/116283

発行日 令和3年10月14日 (2021.10.14)

(43) 国際公開日 令和2年6月11日 (2020.6.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO9J 175/04 (2006.01)	CO9J 175/04	4J034
CO8G 18/10 (2006.01)	CO8G 18/10	4J040
CO8G 18/28 (2006.01)	CO8G 18/28 090	
CO8G 18/79 (2006.01)	CO8G 18/79	
CO8G 18/62 (2006.01)	CO8G 18/62 004	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 28 頁)

出願番号 特願2020-559105 (P2020-559105)	(71) 出願人 305032254 サンスター技研株式会社 大阪府高槻市朝日町3番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2019/046384	
(22) 国際出願日 令和1年11月27日 (2019.11.27)	
(31) 優先権主張番号 特願2018-228495 (P2018-228495)	(74) 代理人 100106518 弁理士 松谷 道子
(32) 優先日 平成30年12月5日 (2018.12.5)	(74) 代理人 100156122 弁理士 佐藤 剛
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)	(72) 発明者 西村 大樹 大阪府高槻市朝日町3番1号 サンスター 技研株式会社内
	(72) 発明者 梅本 大輔 大阪府高槻市朝日町3番1号 サンスター 技研株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自動車用ウレタン系接着剤

(57) 【要約】

本発明は、プライマーレスウレタン系接着剤でありながら、ポリオレフィン系樹脂に対して高い接着力を有する接着剤組成物を提供する。本発明が提供する接着剤組成物は、(A) 末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー；(B) 1分子内に2個以上のアルコキシシリル基を有するシラン化合物と、末端にイソシアネート基を有するポリイソシアネートとの反応により得られる、アルコキシシリル基含有多官能性イソシアネート化合物；および(C1) 第1の硬化触媒を含有する主剤と、(D) 疎水性ポリオール；および(C2) 第2の硬化触媒を含有する硬化剤とを含む、二液型のウレタン系接着剤組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも、

(A) 末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー；

(B) 1 分子内に 2 個以上のアルコキシシリル基を有するシラン化合物と、末端にイソシアネート基を有するポリイソシアネートとの反応により得られる、アルコキシシリル基含有多官能性イソシアネート化合物；および

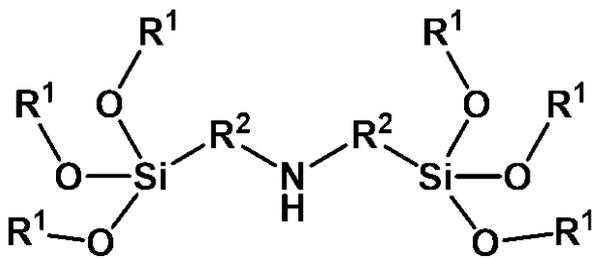
(C) 硬化触媒

を含む、ウレタン系接着剤。

【請求項 2】

前記 1 分子内に 2 個のアルコキシシリル基を有するシラン化合物が、下式：

【化 1】

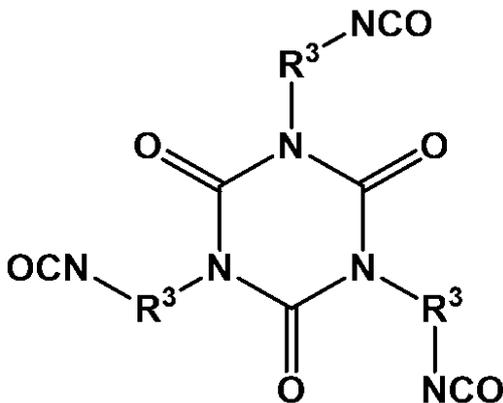


[式中、6 個の R^1 は、それぞれ、独立して、炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基であり、2 個の R^2 は、それぞれ、独立して、炭素数 1 ~ 10 個のアルキレン基である。] で表されるビスシリルアミン化合物である、請求項 1 に記載のウレタン系接着剤。

【請求項 3】

前記ポリイソシアネートが、下式：

【化 2】



[式中、3 個の R^3 は、それぞれ、独立して、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基で置換されていてもよい直鎖状もしくは環状アルキレン基；またはアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基で置換されていてもよいフェニレン基を有する有機基である。] で表される、ジイソシアネートの環状三量体であるイソシアヌレート型多官能性イソシアネート、下式：

：

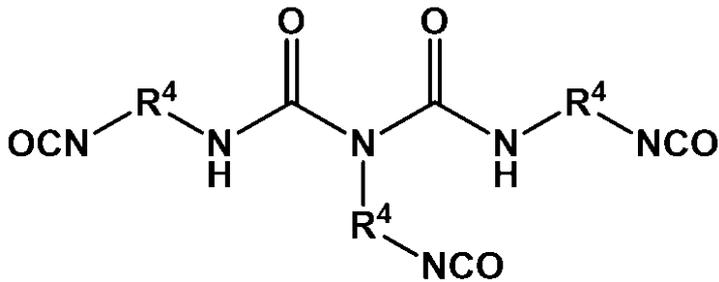
10

20

30

40

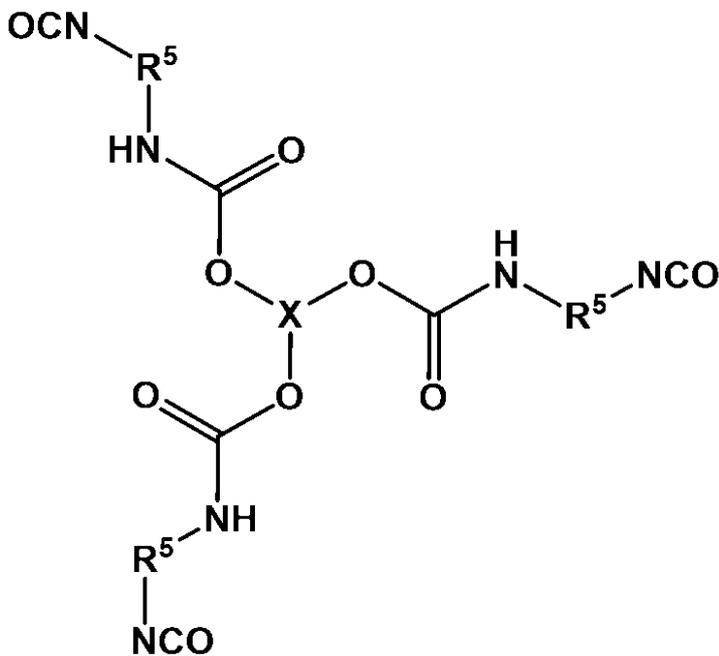
【化 3】



[式中、3個の R^4 は、それぞれ、独立して、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基で置換されていてもよい直鎖状もしくは環状アルキレン基；またはアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基で置換されていてもよいフェニレン基を有する有機基である。] で表される、ジイソシアネートとアミンとで形成されたウレア基へのジイソシアネートの付加体であるビウレット型多官能性イソシアネート、下式：

10

【化 4】

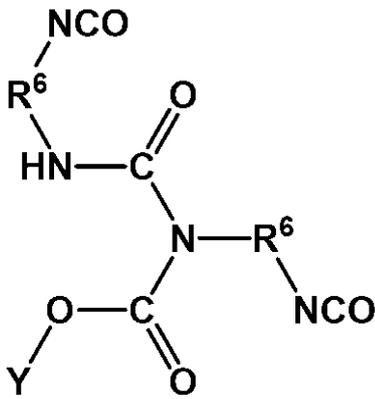


20

30

[式中、3個の R^5 は、それぞれ、独立して、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基で置換されていてもよい直鎖状もしくは環状アルキレン基；またはアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基で置換されていてもよいフェニレン基を有する有機基であり、Xは、炭素数1～3個の3価炭化水素基である。] で表される、多価アルコールへのジイソシアネートの付加体であるアダクト型多官能性イソシアネート、および下式：

【化5】



10

[式中、2個のR⁶は、それぞれ、独立して、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基で置換されていてもよい直鎖状もしくは環状アルキレン基；またはアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基で置換されていてもよいフェニレン基を有する有機基であり、Yは、炭素数1～3個のアルキル基である。]で表される、ジイソシアネートとアルコールとで形成されたウレタン基へのジイソシアネートの付加体であるアロファネート型多官能性イソシアネート

よりなる群から選択される多官能性イソシアネートである、請求項1または2に記載のウレタン系接着剤。

20

【請求項4】

前記末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーが、ポリオールとイソシアネートとの反応によって形成されたプレポリマーである、請求項1～3いずれかに記載のウレタン系接着剤。

【請求項5】

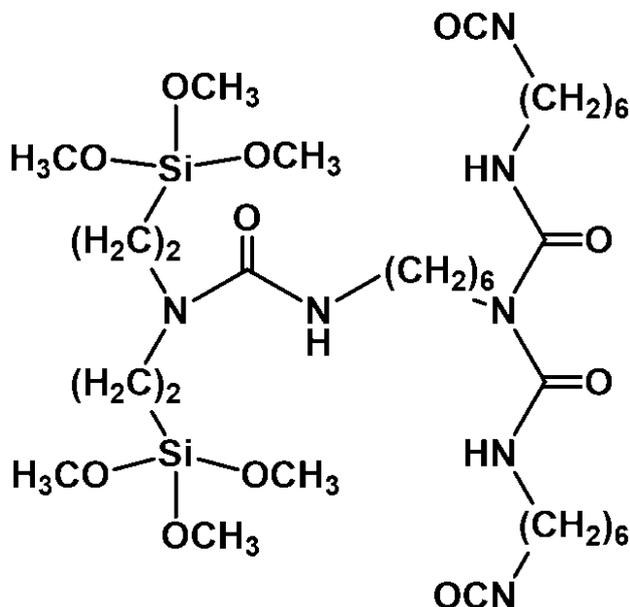
少なくとも一部の前記ポリオールが、水添ポリイソブレンポリオール、ロジン変性ポリオール、ポリブタジエンポリオールよりなる群から1つまたは複数選択されるポリオールである、請求項4に記載のウレタン系接着剤。

【請求項6】

前記アルコキシシリル基含有多官能性イソシアネート化合物が、下式：

30

【化6】



40

で表されるビスシリルアミン結合多官能性イソシアネート化合物である、請求項1～5いずれかに記載のウレタン系接着剤。

50

【請求項 7】

一液型の接着剤組成物である、請求項 1 ~ 6 いずれかに記載のウレタン系接着剤。

【請求項 8】

さらに、(D) ポリオールを含み、

(A) 末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー；

(B) 1分子内に2個以上のアルコキシシリル基を有するシラン化合物と、末端にイソシアネート基を有するポリイソシアネートとの反応により得られる、アルコキシシリル基含有多官能性イソシアネート化合物；および

(C1) 第1の硬化触媒

を含有する主剤と、

(D) ポリオール；および

(C2) 第2の硬化触媒

を含有する硬化剤と

を含む、二液型の接着剤組成物である、請求項 1 ~ 6 いずれかに記載のウレタン系接着剤。

10

【請求項 9】

前記(D) ポリオールが、水添ポリイソブレンポリオール、ロジン変性ポリオールおよびポリブタジエンポリオールからなる群から選択される疎水性ポリオールである、請求項 8 に記載のウレタン系接着剤。

【請求項 10】

充填剤または可塑剤をさらに含む、請求項 1 ~ 9 いずれかに記載のウレタン系接着剤。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、自動車用の樹脂構造材同士および樹脂構造材とガラスとを接着させるためのウレタン系接着剤に関する。本発明は、特に、構造材が樹脂材料で形成されている自動車用バックドア（樹脂バックドア）において、樹脂構造材同士および樹脂構造材とガラスとを接着させるための接着剤を提供する。

【背景技術】**【0002】**

ミニバン、ハッチバック、ステーションワゴンなどの形状の自動車のボデー後方に取り付けられた開閉部をバックドアという（リアゲート、テールゲート、ハッチゲートなどともいう）。このようなバックドアは、横方向に開くものもあるが、一般に、ダンパーを用いて上に開くものが多い。特に、ミニバンは、多くの荷物を積み下ろしできるように、バックドアが大きく作られており、その分、重量も増大する。バックドアの開閉の負荷を軽減するために、さらには、自動車の総重量を低減するためにも、バックドアの重量を軽くする必要がある。そこで、近年、構造材に樹脂材料を採用するバックドア（樹脂バックドア）が増えている。構造材に樹脂材料を用いれば、多様な形状に形成することができ、意匠性を高めることもできる。

30

【0003】

このような構造材にはポリオレフィン系樹脂が採用されている。ポリオレフィン系樹脂の具体的な例示は、ポリプロピレン（PP）ベースの樹脂（例えば、グラスファイバー入り強化ポリプロピレン樹脂（PPGF）、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体とポリプロピレンとのブレンド物（PP/EPDM）、タルク入り強化ポリプロピレン樹脂（PPTB）など）を含む。ポリオレフィン系樹脂は、軽量化や成形性に貢献できる反面、難接着性材料である。ぎ装工程において、樹脂バックドアの樹脂製ボデーに対してフレーム処理、コロナ処理、プラズマ処理などの表面改質処理を行った上でボデープライマーを塗布し、その後接着剤を塗布して樹脂部材同士を接着する、さらにウィンドーガラスに対してガラスプライマーおよび接着剤を塗布して、樹脂ボデーとウィンドーガラスとを接着する。

40

【0004】

50

特許文献1には、伸び、硬度等の硬化物性に優れ、塩化ビニル、特に軟質塩化ビニルとの接着性も良好な二液型ポリウレタン樹脂組成物が開示されている。かかるポリウレタン樹脂組成物は、ウレタンプレポリマー(A)とウレタン結合および/または尿素結合を分子内に少なくとも1つ有するイソシアネートシラン化合物(B)とを含有する第1液と、ポリオール化合物を含有する第2液とからなり、イソシアネートシラン化合物(B)は、2,4-トリレンジイソシアネート(2,4-TDI)などの芳香族ポリイソシアネート;ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)等の脂肪族ポリイソシアネート等と、N,N-ビス[(3-トリメトキシシリル)プロピル]アミンなどのアミノシラン化合物との反応生成物である。イソシアネートシラン化合物(B)が芳香族ポリイソシアネートとの反応生成物であれば、NCO基が芳香族性となるので、比較的極性の高い塩化ビニル、特に軟質塩化ビニルとの接着性がより良好となるので好ましいとされている。

10

【0005】

特許文献2には、プライマーを用いなくても、モルタルおよび軟質塩化ビニルに対して優れた接着性を有する2液硬化型ポリウレタン樹脂組成物が開示されている。かかる2液硬化型ポリウレタン樹脂組成物は、ウレタンプレポリマー(A)と、イソシアネート基、イソシアヌレート基および加水分解性ケイ素含有基をそれぞれ少なくとも1つ有する化合物とを含有する主剤と、ポリオール化合物を含有する硬化剤とを用いることが記載されている。

【0006】

特許文献3には、プライマー組成物を塗布することなく被着体(ガラス)に対して安定して優れた接着性を有するウレタン接着剤組成物が開示されている。かかるウレタン接着剤組成物は、ウレタンプレポリマー;ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット体(HDIビウレット体)と3-(N-フェニル)アミノプロピルトリメトキシシランとを反応して得られるイソシアネートシラン化合物とを含有する主剤と、ポリブタジエンジオールを含有する硬化剤とを有することを特徴とする。ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット体(HDIビウレット体)と3-(N-フェニル)アミノプロピルトリメトキシシランとの反応において、NCO基/NH基が1.5/1.0以上9.0/1.0以下の範囲内であれば、接着付与剤の接着性は十分に発揮されると記載されている。

20

【0007】

特許文献4には、(A)湿気存在下において基が反応する、ケイ素に結合した反応性ヒドロキシル又は加水分解性基を含有するポリマー、(B)ポリマー(A)のケイ素結合ヒドロキシル又は加水分解性基と反応する、少なくとも2つ、好ましくは少なくとも3つの基を含む架橋剤、(C)1つ以上の強化及び/又は非強化充填剤、(D)ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミンなどの特定構造のシランを含み、(D)が硬化触媒として機能する、湿気硬化性組成物が開示されている。ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン含有組成物はスズ触媒を加えることなく2成分系を硬化することができたとされている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

40

【特許文献1】特開2005-336429号公報

【特許文献2】特開2006-111811号公報

【特許文献3】特開2014-077094号公報

【特許文献4】特表2017-502147号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

プライマーは溶剤を含み、環境に対する影響が懸念されるため、プライマーの削減ないし撤廃(プライマーレス化)が求められている。プライマー塗布工程を廃止すれば、揮発性有機化合物(VOC)の低減、ラインタクトの短縮および人員削減等に寄与する。しか

50

しながら、プライマーレス化すると、表面改質処理した樹脂表面に直接接着することとなり、部材表面の凹凸形状により表面改質レベルにばらつきが発生すれば、接着力もばらついてしまう。したがって、ポリオレフィン系樹脂に対するプライマーレスでの接着力を向上させる必要がある。

【0010】

しかしながら、特許文献1～4のいずれにも、プライマーレスで、ポリオレフィン系樹脂に接着する技術については全く示されていない。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、少なくとも、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー、および、密着剤として、1分子内に2個以上のアルコキシシリル基を有するシラン化合物と複数のイソシアネート基を含有する多官能性イソシアネートとの反応により得られる、分子内に2個以上のアルコキシシリル基を有する多官能性イソシアネート化合物を含む、ウレタン系接着剤組成物を提供する。

10

【発明の効果】

【0012】

本発明のウレタン系接着剤を用いれば、ポリオレフィン系樹脂の表面にもプライマーを用いることなく高い接着性を発揮することができる。したがって、本発明のプライマーレスウレタン系接着剤は、自動車用樹脂バックドアのぎ装において、揮発性有機化合物(VOC)を低減し、ラインタクトを短縮し、人員コストの削減に寄与する。

20

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】せん断接着強度試験用の試料の概略断面図。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明のウレタン系接着剤は、少なくとも、

(A) 末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー；

(B) 1分子内に2個以上のアルコキシシリル基を有するシラン化合物と、末端にイソシアネート基を有するポリイソシアネートとの反応により得られる、アルコキシシリル基含有多官能性イソシアネート化合物；および

30

(C) 硬化触媒

を含む。

【0015】

本発明のウレタン系接着剤は、一液型の湿気硬化性接着剤とすることができる。

【0016】

本発明のウレタン系接着剤に、さらに、(D) ポリオールを含ませて、

(A) 末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー；

(B) 1分子内に2個以上のアルコキシシリル基を有するシラン化合物と、末端にイソシアネート基を有するポリイソシアネートとの反応により得られる、アルコキシシリル基含有多官能性イソシアネート化合物；および

40

(C1) 第1の硬化触媒

を含有する主剤と、

(D) ポリオール；および

(C2) 第2の硬化触媒

を含有する硬化剤と

を含む、二液型の接着剤組成物とすることもできる。

【0017】

本発明において接着剤組成物の主成分として用いる(A)ウレタンプレポリマーは、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー(以下、NCO末端プレポリマーと称す。)である。NCO末端プレポリマーは、種々のポリオールに対して過剰量のポリイ

50

ソシアネート化合物（通常、 $\text{OH} / \text{NCO} = 1 / 1.5 \sim 1 / 4.0$ ）を、常法により反応させることによって製造され得る。上記ポリオールとしては、例えばポリオキシアルキレンポリオール、ポリエーテルポリオール変性体、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなどのポリエーテルポリオール；縮合系ポリエステルポリオール、ラクトン系ポリエステルポリオール、ポリカーボネートジオールなどのポリエステルポリオール；アクリルポリオール、ポリブタジエン系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、ケン化工チレン-酢酸ビニル共重合体などの主鎖がC-C結合よりなるポリオール；その他難燃化用ポリオール、含リンポリオール、含ハロゲンポリオールなどが挙げられる。上記ポリイソシアネート化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート（TDI）、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、リジンジイソシアネート、イソプロピリデンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、ペンタメチレンジイソシアネート（PDI）、水添XDIなどが挙げられる。

10

【0018】

本発明において密着剤として用いる（B）アルコキシシリル基含有多官能性イソシアネート化合物は、1分子内に2個以上のアルコキシシリル基を有するシラン化合物と、末端にイソシアネート基を有するポリイソシアネートとの反応により得ることができる。

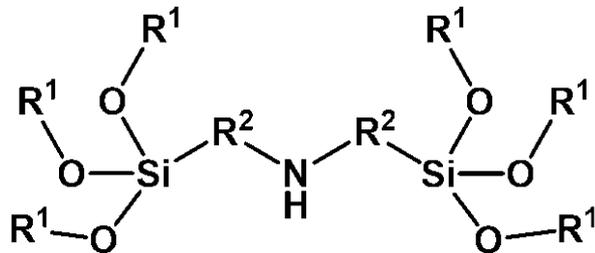
【0019】

本発明に用いる密着剤を得るための1分子内に2個以上のアルコキシシリル基を有するシラン化合物の例として、限定されないが、下式：

20

【0020】

【化1】

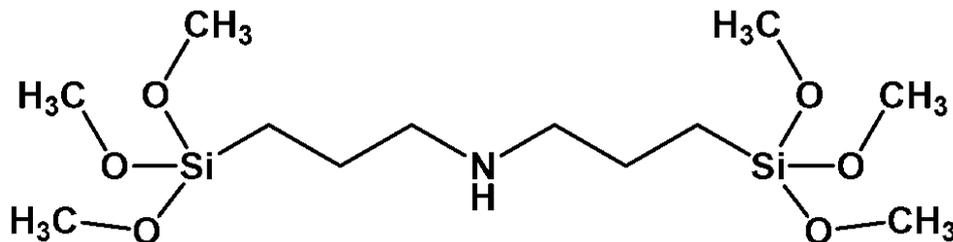


[式中、6個の R^1 は、それぞれ、独立して、炭素数1~3個のアルキル基であり、2個の R^2 は、それぞれ、独立して、炭素数1~10個のアルキレン基である。]で表されるビスシリルアミン化合物が挙げられる。より具体的には、下式：

30

【0021】

【化2】

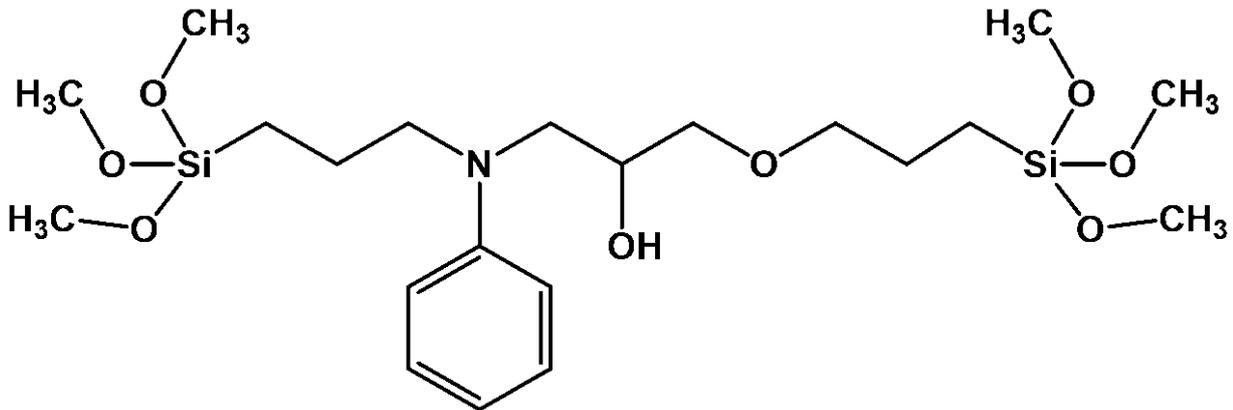


40

で表されるビス[3-(トリメトキシ)シリルプロピル]アミンまたは、下式：

【0022】

【化3】



10

で表される N - フェニル - N - [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] - 2 - ヒドロキシ - 3 - (トリメトキシシリル) プロポキシプロピルアミンが挙げられる。

【0023】

本発明に用いる密着剤を得るための末端にイソシアネート基を有するポリイソシアネートを構成するジイソシアネートの例として、限定されないが、トリレンジイソシアネート (T D I)、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I)、キシリレンジイソシアネート (X D I) などの芳香族系イソシアネート；および、ヘキサメチレンジイソシアネート (H D I)、ペンタメチレンジイソシアネート (P D I)、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート (I P D I)、イソプロピリデンビス (4 - シクロヘキシルイソシアネート)、水添 X D I などの脂肪族系イソシアネートが挙げられる。

20

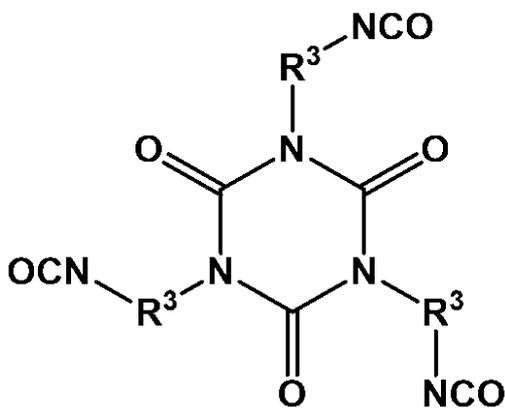
【0024】

上記ポリイソシアネートは、より具体的には、限定されないが、

下式：

【0025】

【化4】



30

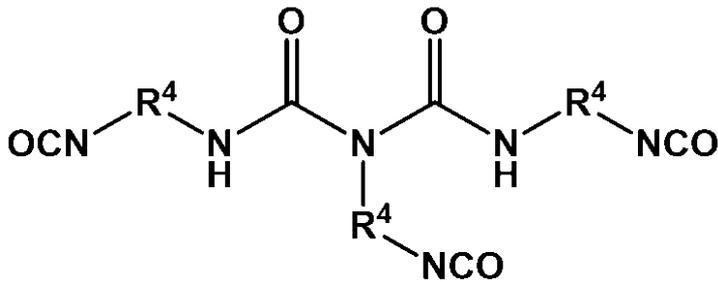
[式中、3 個の R³ は、それぞれ、独立して、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基で置換されていてもよい直線状もしくは環状アルキレン基；またはアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基で置換されていてもよいフェニレン基を有する有機基である。] で表される、ジイソシアネートの環状三量体であるイソシアヌレート型多官能性イソシアネート；

40

下式：

【0026】

【化5】

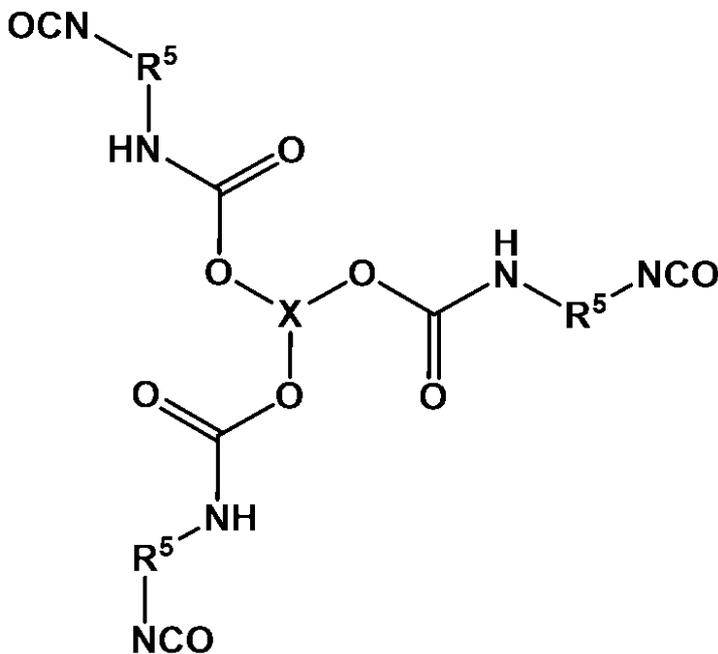


[式中、3個のR⁴は、それぞれ、独立して、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基で置換されていてもよい直鎖状もしくは環状アルキレン基；またはアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基で置換されていてもよいフェニレン基を有する有機基である。]で表される、ジイソシアネートとアミンとで形成されたウレア基へのジイソシアネートの付加体であるビウレット型多官能性イソシアネート；

式：

【0027】

【化6】



[式中、3個のR⁵は、それぞれ、独立して、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基で置換されていてもよい直鎖状もしくは環状アルキレン基；またはアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基で置換されていてもよいフェニレン基を有する有機基であり、Xは、炭素数1～3個の3価炭化水素基である。]で表される、多価アルコールへのジイソシアネートの付加体であるアダクト型多官能性イソシアネート；および

下式：

【0028】

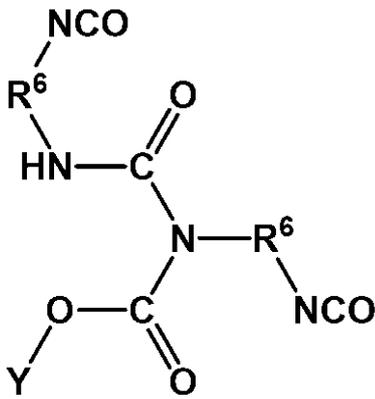
10

20

30

40

【化7】



10

[式中、2個のR⁶は、それぞれ、独立して、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基で置換されていてもよい直鎖状もしくは環状アルキレン基；またはアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基で置換されていてもよいフェニレン基を有する有機基であり、Yは、炭素数1～3個のアルキル基である。]で表される、ジイソシアネートとアルコールとで形成されたウレタン基へのジイソシアネートの付加体であるアロファネート型多官能性イソシアネートが挙げられる。

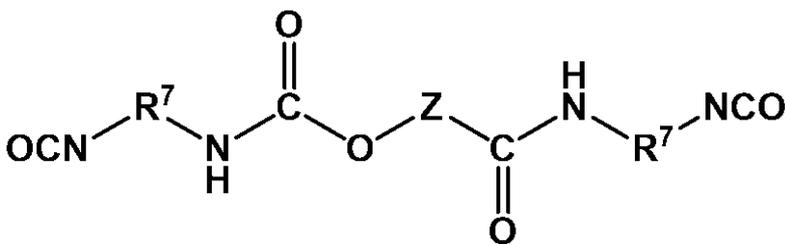
20

【0029】

本発明に用いる密着剤を得るための末端にイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物の例として、さらに、下式：

【0030】

【化8】



30

[式中、2つのR⁷は、それぞれ、独立して、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基で置換されていてもよい直鎖状もしくは環状アルキレン基；またはアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基で置換されていてもよいフェニレン基を有する有機基であり、Zは、置換されていてもよい炭素数1～40個のオキシアルキレン基である。]で表される、ポリウレタンプレポリマーが挙げられる。

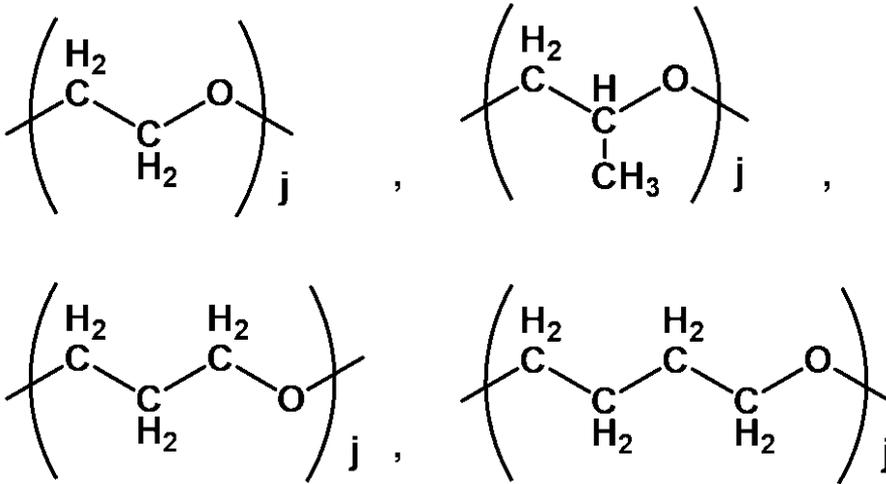
【0031】

上記ポリウレタンプレポリマー中のZを示す、炭素数1～3個のアルキレン基で置換されていてもよい炭素数1～40個のオキシアルキレン基としては、限定されることなく、下記のオキシアルキレン基が例示される。

40

【0032】

【化9】



10

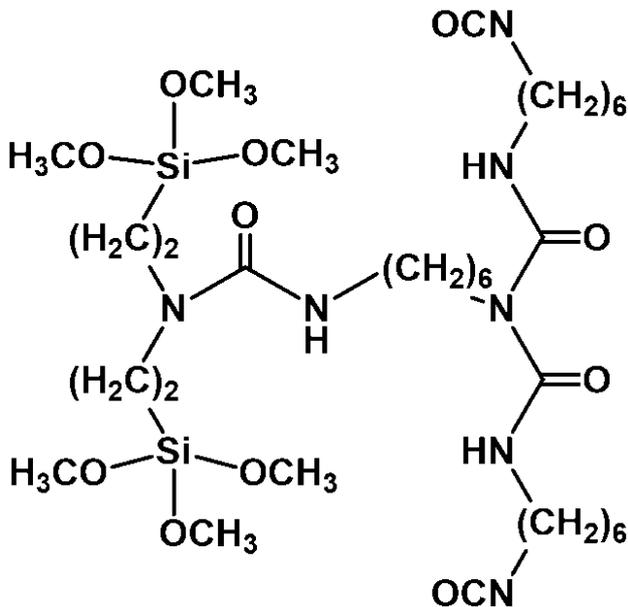
【0033】

本発明に用いる密着剤は、上記シラン化合物と上記ポリイソシアネートとを反応させることによって得ることができる。ポリイソシアネートが有する複数のイソシアネート基のうち少なくとも1個のイソシアネート基とシラン化合物中の官能基とを結合させることによって、2個以上のアルコキシシリル基を有する多官能性イソシアネート化合物を得ることができる。このような多官能性イソシアネート化合物として、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）ビウレットとビス[3-（トリメトキシ）シリルプロピル]アミンとの反応により得られるビスシリルアミン基結合多官能性イソシアネート化合物の一例を以下に示す。

20

【0034】

【化10】



30

40

【0035】

本発明の（A）成分100重量部に対し、（B）成分の含有量は0.5重量部以上、好ましくは1.0重量部以上、さらに好ましくは2重量部以上である。また、上限は、20重量部以下、好ましくは15重量部以下、さらに好ましくは10重量部以下である。

また、本発明に用いる密着剤中、NCO基/NH基が1.5以上、好ましくは2.0以上、さらに好ましくは2.7以上である。上限は、4.0以下、好ましくは3.7以下、最も好ましくは3.5以下である。NCO基/NH基が1.5を下回ると、密着剤の系中にNCO基が少なくなり、プレポリマーとの反応が少なくなり、密着性を向上できない。NCO基/NH基が4.0を超えると、密着剤中のシリル基の含有量が少なくなり、密着剤

50

の添加量を増やす必要が出てくるが、経済性やその他物性への悪影響がある。

【0036】

本発明において接着剤組成物を硬化させるために用いる(C)硬化触媒としては、例えば、有機錫化合物(ジブチル錫ジアセチルアセトネート、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸錫、ジブチル錫ジマレートなど); 2, 2'-ジモルホリノジエチルエーテル、ジ(2, 6-ジメチルモルホリノエチル)エーテル; カルボン酸ビスマス(2-エチルヘキサ酸ビスマス、オクチル酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマスなど); カルボン酸(安息香酸、フタル酸、2-エチルヘキサ酸、オクチル酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸など); トリエチレンジアミンとその塩; N, N-ジメチルアミノエチルモルフォリン; ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル; 1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7とその塩(フェノール塩、オクチル酸塩、オレイン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、ギ酸塩、等); イミダゾール系化合物(2-メチルイミダゾール、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-エチル-4-メチルイミダゾール、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、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾールトリメリテイト、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾリン、2, 3-ジヒドロ-1H-ピロロ[1, 2-a]ベンズイミダゾール、等)などが挙げられる。触媒の配合量は、通常、組成物全量中0.005~0.5%の範囲で選定され得る。

10

20

【0037】

本発明のウレタン系接着剤を二液型の接着剤組成物とする際に含ませる(D)ポリオールとしては、例えば、ポリオキシアルキレンポリオール; 縮合系ポリエステルポリオール、ラクトン系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のポリエステルポリオール; アクリルポリオール、ポリブタジエン系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、ケン化エチレン-酢酸ビニル共重合体などの主鎖がC-C結合よりなるポリオール; その他難燃化用ポリオール、含リンポリオール、含ハロゲンポリオールなどが挙げられる。ポリオールの中でも、ジオールおよびトリオールが好ましい。

30

【0038】

ポリオキシアルキレンポリオールとしては、ジオール、トリオール、テトラオールなどを開始剤としてエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなどを重合させた化合物であり、例えば、ポリエチレングリコール、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が挙げられる。これらのうち、ポリプロピレングリコール及び/又はポリオキシプロピレントリオールであるのが、液体成分を含有する組成物の硬度と破断伸びのバランスおよびコストのバランスに優れる理由から好ましい。

40

また、重量平均分子量が100~10000程度であるポリオールが好ましく、1000~5000であるポリオールがより好ましい。重量平均分子量がこの範囲であると、後述するポリイソシアネート化合物との反応によって生成するウレタンプレポリマーの物性(例えば、硬度、破断強度、破断伸び)および粘度が良好となる。

【0039】

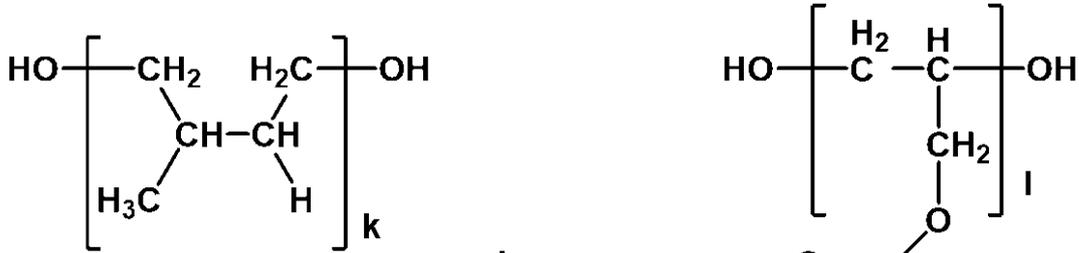
50

本発明のウレタン系接着剤を二液型の接着剤組成物とする際に含ませる(D)ポリオールは、上記ポリオールのみ限定されることなく、上記ポリオールの少なくとも一部を、例えば、下式で示される水添ポリイソプレンポリオール、ロジン変性ポリオール、ポリブタジエンポリオール等の疎水性ポリオールに置き換えることができる。本発明の二液型ウレタン系接着剤は、これらの疎水性ポリオールを含有するので、アルコキシシリル基含有多官能性イソシアネート化合物と一部反応することで、表面処理が不十分であっても、ポリオレフィン系樹脂のような難接着性樹脂被着体に対する接着性をさらに向上することができる。疎水性ポリオールは、硬化剤側に添加することがより好ましい。

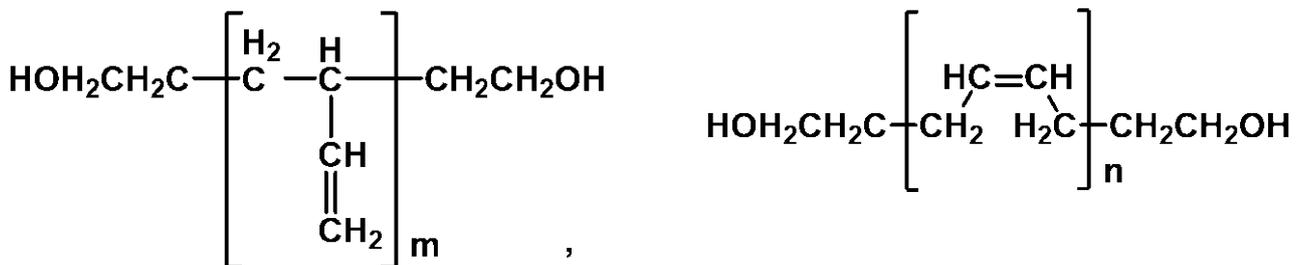
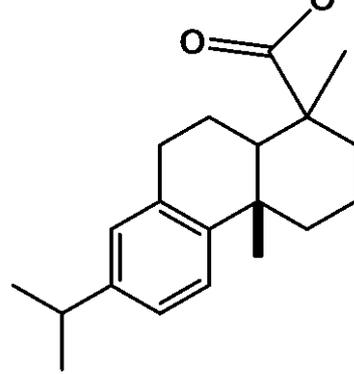
【0040】

【化11】

10



20



30

[式中、k、l、m、nは、それぞれ、独立して、整数を示す。]

【0041】

本発明のウレタン系接着剤に用いるその他の添加剤として、充填剤および可塑剤が挙げられる。

上記充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、カーボンブラック、クレー、ガラスバルーン、シリカバルーン、セラミックバルーン、プラスチックバルーン、タルク、酸化チタン、生石灰、カオリン、ゼオライト、珪藻土などが挙げられる。充填剤の配合量は、通常、組成物全量中5～50%の範囲で選定され得る。

40

上記可塑剤としては、例えば、ジイソニルフタレート、ジイソニルシクロヘキサン1,2-ジカルボキシレート(DINCH)、ジオクチルフタレート(DOP)、ジブチルフタレート、ジラウリルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジオクチルアジペート、ジイソデシルアジペート、トリオクチルホスフェート、トリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、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、エポキシステアリン酸アルキル、アルキルベンゼン、エポキシ化大豆油などが挙げられる。可塑剤の配合量は、通常、組成物全量中5～50%の範囲で選定され得る。

その他、老化防止剤、酸化防止剤、発泡剤、紫外線吸収剤、難燃剤、顔料等を、適量加

50

えてもよい。

【実施例】

【0042】

1. プレポリマー

水酸基価 25.0 のポリオキシプロピレントリオール 3000 g に 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) 350 g を加え、窒素雰囲気下に 80 で 3 時間反応させて得られた、NCO%含有量 1.90% および粘度 50000 mPa・S (20) の NCO 末端プレポリマーを用いた。ここで、NCO%含有量は、電位差滴定法により、JISK 0113 に準拠して測定した。

【0043】

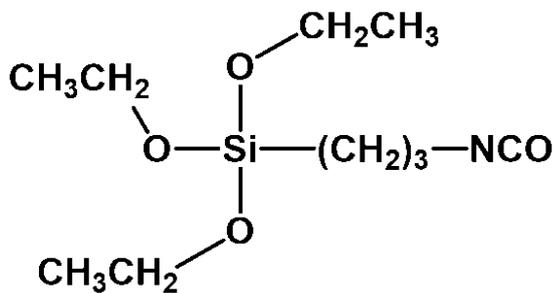
2. 密着剤

(1) 比較用の密着剤

比較のため、従来のシラン化合物として、下式：

【0044】

【化12】



10

20

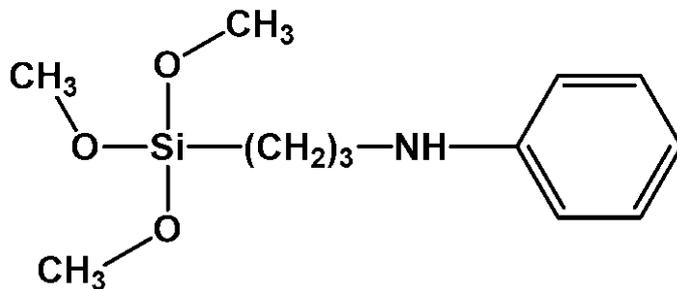
で表される 3 - (トリエトキシシリル) プロピルイソシアネートを密着剤 A とした。

【0045】

また、下式：

【0046】

【化13】

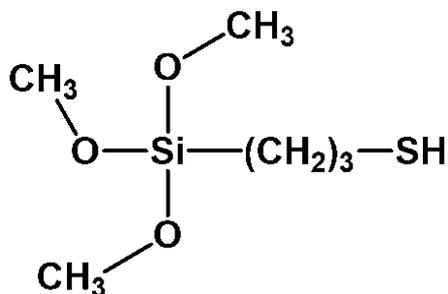


30

で表される N - 3 - (トリメトキシシリル) プロピル - N - フェニルアミン、下式：

【0047】

【化14】

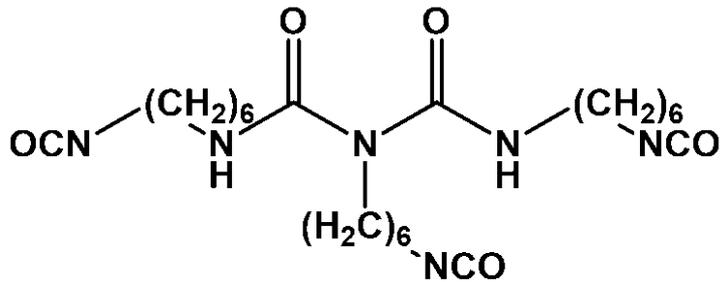


40

で表される 3 - (トリメトキシシリル) プロパンチオールを用いて、それぞれ、下式：

【0048】

【化 1 5】



で示されるビウレット型ヘキサメチレンジイソシアネート（HDIビウレット）と反応させて、NCO含有量が約10%である密着剤Bおよび密着剤Cを調製した。 10

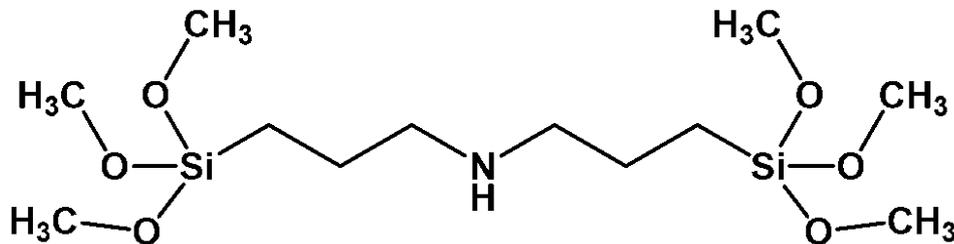
【0049】

(2) 本発明の密着剤

本発明の密着剤として、下式：

【0050】

【化 1 6】



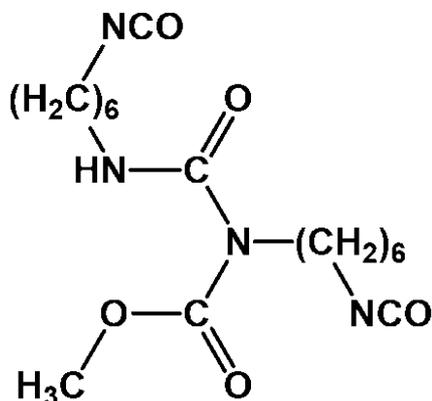
で表されるビス[3-(トリメトキシ)シリルプロピル]アミンを用いて、HDIビウレットと反応させて、NCO含有量が約10%である密着剤Dを調製した。 20

【0051】

本発明の密着剤として、ビス[3-(トリメトキシ)シリルプロピル]アミンを用いて、下式：

【0052】

【化 1 7】



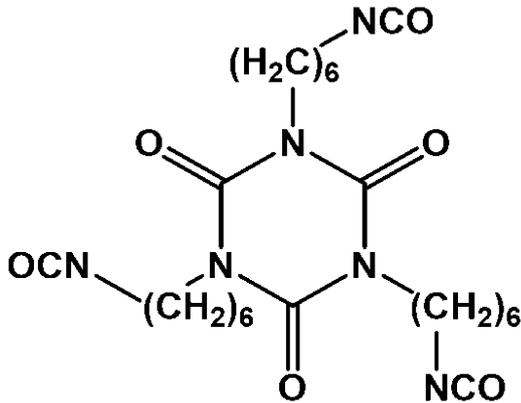
で表されるアロファネート型ヘキサメチレンジイソシアネート（HDIアロファネート）と反応させて、NCO含有量が約10%である密着剤Eを調製した。 40

【0053】

本発明の密着剤として、ビス[3-(トリメトキシ)シリルプロピル]アミンを用いて、下式：

【0054】

【化18】



10

で表されるイソヌレート型ヘキサメチレンジイソシアネート（HDIイソヌレート）と反応させて、NCO%含有量が約10%である密着剤Fを調製した。

【0055】

本発明の密着剤として、ビス[3-(トリメトキシ)シリルプロピル]アミンを用いて、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（NCO末端プレポリマー）と反応させて、NCO%含有量が約1.6%である密着剤Gを調製した。

NCO末端プレポリマーは、接着剤の主成分として用いるプレポリマーと同一であっても異なってもよいが、ここでは、水酸基価25.0のポリオキシプロピレントリオール3000gに4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）350gを加え、窒素雰囲気下に80℃で3時間反応させて得られた、NCO%含有量1.90%および粘度50000mPa・S（20℃）のNCO末端プレポリマーを用いた。

20

【0056】

3. 二液型接着剤組成物の調製

表1に示す配合で、二液型接着剤組成物の主剤を調製した。

【0057】

【表1】

		(重量%)							
主剤成分		主剤1	主剤2	主剤3	主剤4	主剤5	主剤6	主剤7	主剤8
ウレタンプレポリマー		38.0	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0	28.0
密着剤	A		3.0						
	B			3.0					
	C				3.0				
	D					3.0			
	E						3.0		
	F							3.0	
	G								13.0
カーボンブラック	カーボンブラック1/カーボンブラック2 の混合物 (質量比=70/30)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
充填剤	炭酸カルシウム	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0
可塑剤	ジイソニルフタレート	20.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0
触媒	2,2'-ジモルホリノジエチルエーテル	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
合計		100	100	100	100	100	100	100	100

30

40

カーボンブラック1:ニテロン #200、新日化カーボン社製
カーボンブラック2:ニテロン #300、新日化カーボン社製

【0058】

50

表 2 に示す配合で、二液型接着剤組成物の硬化剤を調製した。

【 0 0 5 9 】

【 表 2 】

硬化剤成分		(重量%)			
		硬化剤1	硬化剤2	硬化剤3	硬化剤4
ジオール	PPGジオール*1	68.0	45.0	45.0	45.0
	水添ポリイソプレンジオール*2		23.0		
	ロジン変性ジオール*3			23.0	
	ポリブタジエンジオール*4				23.0
充填剤	炭酸カルシウム	30.0	30.0	30.0	30.0
触媒	1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-ウンデセン7-オクチル酸塩	2.0	2.0	2.0	2.0
合計		100	100	100	100

*1: 旭硝子エクスセノール2020 数平均分子量2000のジオール(OH価:56mgKOH/g)

*2: 出光興産poly ip (水酸基含有量 0.83mol/kg、数平均分子量2500)

*3: 荏圃化学工業 D-6011 (水酸基価120mgKOH/g)

*4: 出光興産polybd R-45HT (水酸基価47mgKOH/g、数平均分子量2800)

【 0 0 6 0 】

4. ガラスファイバー強化ポリプロピレンに対する接着強度

サンスター技研株式会社保有の3 mmのガラスファイバー強化ポリプロピレン(「PP-GF40」、以下、「PPGF」という)にプラズマ処理を行って、2種類の表面処理レベルのPPGFプレートを得た。

プラズマ処理における表面処理レベルは、JIS K 6768に準拠して濡れ指数(dyne)を測定する。濡れ指数の測定は、23 にて、相対湿度50%の標準試験室雰囲気下で行う。試験片の上に、段階的に増加する濡れ張力を示す試験用混合液(エチレングリコールモノエチルエーテル、ホルムアミド、メタノールおよび水を段階的に所定の割合で混合した液体)を試験片表面にめん棒を用いて塗り広げる。2秒後に明るいとこで液膜を目視観察し、破れが生じているか否かを確認する。破れが生じていれば、表面張力の低い混合液で同様の手順を行い、破れが生じていなければ、表面張力の高い混合液で同様の手順を行う。この操作を繰り返して、濡れ指数を測定する。このようにして測定された濡れ指数が大きいほど親水性が高く、すなわち、表面処理レベルが向上していることを示す。通常、自動車製造において求められる表面処理レベルの仕様は、42 dyne~55 dyneである。したがって、42 dyne未達の濡れ指数のものは表面処理が不十分であり、その条件でも高い接着強度を示す接着剤は優れていると判断される。

【 0 0 6 1 】

そこで、この実験では、PPGFにプラズマ処理を行って、仕様の下限值である42 dyneの濡れ指数を示す表面処理PPGFプレートAおよび、それを下回る35 dyneの濡れ指数を示す表面処理PPGFプレートBを準備した。

各表面処理PPGFプレートを、100 mm x 25 mmの大きさに切断して、PPGF試験片1を作製した。100 mm x 25 mmの大きさに切断した電着塗装鋼板2との間に、各接着剤を、厚みが3 mmとなるように塗布し、硬化して、せん断接着強度試験サンプル(図1)を作製した。前記厚みは、硬化前の値で示すが、硬化前後で接着剤の厚みは変化しない。ここで、被着体に電着塗装鋼板を使用したのは、試験片の片側は確実に接着剤と接着させるためである。

このように作製したせん断接着強度試験サンプルを引張強度テスターに搭載し、PPGF試験片1と電着塗装鋼板2とを逆方向に200 mm/分の速度で引っ張り、破壊状態を確認した。破壊状態の評価基準は以下の通りである。

A: 接着層の凝集破壊

10

20

30

40

50

B : P P G F と接着層との間の部分的界面破壊

C : P P G F と接着層との間の完全界面破壊

【 0 0 6 2 】

各接着剤は、表 1 に示す主剤 1 0 重量部に対して、表 2 に示す硬化剤 1 重量部の比率で混合して調製した。調製後速やかに、せん断接着強度試験サンプルを作製した。

せん断接着強度試験サンプルを 2 0 6 5 % R H にて 3 日間養生した後に測定したせん断接着強度の値を初期特性とし、上記養生後、さらに 1 0 0 4 0 0 時間の加熱履歴後に測定したせん断接着強度の値 (M P a) を耐熱特性として評価した結果を表 3 に示す。

【 0 0 6 3 】

【 表 3 】

	主剤	硬化剤	PPGFに対する接着性評価*1 せん断接着強度 (MPa)			
			初期特性*2		耐熱特性*3	
			プレートA	プレートB	プレートA	プレートB
比較例1	1	1	C 1.2	C 0.8	C 1.0	C 0.9
比較例2	2	1	B 2.1	B 2.0	C 1.3	C 1.1
比較例3	3	1	A 3.0	B 2.7	B 2.9	C 1.2
比較例4	4	1	A 3.1	B 2.6	B 2.5	C 1.1
実施例1	5	1	A 3.3	A 3.1	A 3.4	B 2.2
実施例2	6	1	A 3.2	A 3.1	A 3.3	B 2.0
実施例3	7	1	A 3.3	A 3.1	A 3.4	B 2.4
実施例4	8	1	A 3.1	A 3.0	A 3.2	B 2.2
実施例5	5	2	A 3.6	A 3.5	A 3.7	A 3.5
実施例6	5	3	A 3.8	A 3.7	A 3.8	A 3.6
実施例7	5	4	A 3.8	A 3.6	A 3.6	A 3.5

*1: A 接着層の凝集破壊;

B PPGFと接着層との間の部分的界面破断;

C PPGFと接着層との間の完全界面破断。

*2: 20°C65%RH×3日間の養生後にせん断試験を実施した。

*3: 上記養生後、100°C×400日間の負荷試験後にせん断試験を実施した。

【 0 0 6 4 】

5 . 試験結果

(1) 密着剤を構成するシラン化合物の接着性に対する影響

比較例 1 は、密着剤を含まない接着剤の結果である。

初期段階で 42 dyne の表面処理レベルの P P G F プレート A に対しても、 1 0 0 % の面積で接着層が P P G F から界面破断を起こした。

比較例 2 ~ 4 は、それぞれ、従来の密着剤 (密着剤 A ~ C) で調製した接着剤の結果で

10

20

30

40

50

ある。初期特性は向上したものの、特に、35 dyneの不十分な表面処理レベルのPPGFプレートBに対して、耐熱特性が悪かった。

実施例1は、密着剤を構成するシラン化合物としてビス[3-(トリメトキシ)シリルプロピル]アミンを用いた、本発明の密着剤Dで調製した接着剤の結果である。

初期特性が向上し、35 dyneの不十分な表面処理レベルのPPGFプレートBに対しても接着層の凝集破壊が観察され、すなわち、PPGFに対する接着強度が優れていた。さらに、耐熱特性も向上し、35 dyneの不十分な表面処理レベルのPPGFプレートBに対しても、接着層はPPGFから完全には界面破断を起こさなかった。

【0065】

(2) 密着剤を構成する多官能性イソシアネートの接着性に対する影響

10

実施例2~4は、それぞれ、密着剤を構成するシラン化合物としてビス[3-(トリメトキシ)シリルプロピル]アミンと、各種多官能性イソシアネートとの反応により得られた、本発明の密着剤E~Gで調製した接着剤の結果である。

実施例1と同様に、初期特性が向上し、35 dyneの不十分な表面処理レベルのPPGFプレートBに対しても接着層の凝集破壊が観察され、すなわち、PPGFに対する接着強度が優れていた。さらに、耐熱特性も向上し、35 dyneの不十分な表面処理レベルのPPGFプレートBに対しても、接着層はPPGFから完全には界面破断を起こさなかった。

【0066】

(3) ポリオールの接着性に対する影響

20

実施例5~7は、密着剤として、実施例1と同様に、密着剤を構成するシラン化合物としてビス[3-(トリメトキシ)シリルプロピル]アミンを用いた、本発明の密着剤Dおよび、ポリオールとして、それぞれ、PPGジオールの一部を水添ポリイソブレンジオール、ロジン変性ジオール、ポリブタジエンジオールで置き換えて調製した接着剤の結果である。

ポリオールの少なくとも一部に水添ポリイソブレンジオール、ロジン変性ジオール、ポリブタジエンジオールなどの疎水性ポリオールを用いると、35 dyneの不十分な表面処理レベルのPPGFプレートBに対して、耐熱特性がさらに向上し、接着層の凝集破壊が観察され、すなわち、PPGFに対する接着強度が優れていた。

【産業上の利用可能性】

【0067】

30

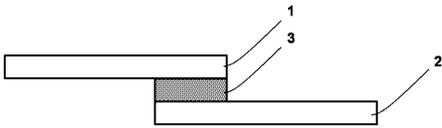
本発明の加熱硬化型ウレタン系接着剤は、自動車のぎ装工程において、構造材にPP系樹脂を採用するバックドア(樹脂バックドア)の表面処理レベルが不十分であっても、プライマーを用いることなく、高い接着性を示す。

【符号の説明】

【0068】

- 1 ガラスファイバー強化ポリプロピレン板
- 2 電着塗装鋼板
- 3 接着層

【 図 1 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2019/046384
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl. G09J11/06(2006.01) i, C09J175/04(2006.01) i, C08G18/77(2006.01) i FI: C09J175/04, C09J11/06, C08G18/77 080 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl. C09J11/06, C09J175/04, C08G18/77 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 1971-2020 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020 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.
X	JP 2005-139319 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.)	1-7, 10
Y	02 June 2005, claims 1-2, paragraphs [0023]-[0025], [0028], [0040], [0047], [0048], [0052], [0102], [0110]-[0112], [0114], [0115], [0123]-[0125], examples 5-7, paragraphs [0025], [0028]	5
X	JP 2006-111811 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.)	1-5, 8-10
Y	27 April 2006, claims 1-3, paragraphs [0017], [0019], [0025]-[0030], [0042], [0043], [0050], [0057], [0060], [0061], [0065], [0070], [0071]-[0075], synthesis example 4, example 7, paragraphs [0017], [0019]	5
<input checked="" 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 17.01.2020		Date of mailing of the international search report 04.02.2020
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/JP2019/046384

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-507399 A (ESSEX SPECIALITY PRODUCTS, INC.)	1-4, 7, 10
Y	29 June 1999, claims 1, 8-10, page 5, ninth line from the bottom to fifth line from the bottom, page 8, lines 12, 13, page 11, line 12 to page 12, line 12, page 13, lines 10-27	5
X	JP 2001-511216 A (ESSEX SPECIALITY PRODUCTS, INC.)	1-4, 7, 10
Y	07 August 2001, claims 1-2, 9, page 6, lines 15-18, page 7, line 13 to page 8, line 2, page 8, line 24 to page 10, eighth line from the bottom, page 12, line 25 to page 14, line 2, examples 1-2, 7, 12	5
X	JP 2003-26756 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.)	1-7, 10
Y	29 January 2003, claim 1, paragraphs [0001], [0002], [0014], [0016], [0022]-[0025], [0032], [0041]-[0043], example 1, paragraphs [0014], [0016]	5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/046384

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2005-139319 A	02.06.2005	(Family: none)	
JP 2006-111811 A	27.04.2006	(Family: none)	
JP 11-507399 A	29.06.1999	WO 1994/009046 A claims 1, 8-10, page 2, line 13 to line 16, page 3, line 31, to line 32, page 5, line 25 to page 6, line 13, page 6, line 37 to page 7, line 21, examples	
		US 5623044 A1 BR 9307293 A ZA 9307549 A AU 675083 B CA 2144530 A CN 1086242 A KR 10-1995-0703589 A	
JP 2001-511216 A	07.08.2001	WO 1998/036007 A1 claims 1-2, 9, page 2, line 31 to page 3, line 2, page 3, line 21 to page 4, line 2, page 4, line 24 to page 6, line 2, page 7, line 26 to page 8, line 25, examples 1-2, 7, 12	
		US 5852137 A AU 726695 B TW 494128 B CA 2278459 A CN 1245507 A KR 10-0502063 B1 AR 11588 A	
JP 2003-26756 A	29.01.2003	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号

PCT/JP2019/046384

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 11/06(2006.01)i; C09J 175/04(2006.01)i; C08G 18/77(2006.01)i FI: C09J175/04; C09J11/06; C08G18/77 080									
B. 調査を行った分野									
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09J11/06; C09J175/04; C08G18/77									
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table>		日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年
日本国実用新案公報	1922-1996年								
日本国公開実用新案公報	1971-2020年								
日本国実用新案登録公報	1996-2020年								
日本国登録実用新案公報	1994-2020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							
X	JP 2005-139319 A (横浜ゴム株式会社) 02.06.2005 (2005-06-02) 請求項1-2, [0023] - [0025], [0028], [0040], [0047] - [0048], [0052], [0102], [0110] - [0112], [0114] - [0115], [0123] - [0125], 実 施例5-7	1-7, 10							
Y	[0025], [0028]	5							
X	JP 2006-111811 A (横浜ゴム株式会社) 27.04.2006 (2006-04-27) 請求項1-3, [0017], [0019], [0025] - [0030], [0042] - [0043], [0050], [0057], [0060] - [0061], [0065], [0070], [0071] - [0075], 合 成例4, 実施例7	1-5, 8-10							
Y	[0017], [0019]	5							
<input checked="" type="checkbox"/> C権の続きにも文献が列挙されている。		<input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。							
* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であつ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 "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つて、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つて、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 "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 "G" 同一パテントファミリー文献								
国際調査を完了した日	17.01.2020	国際調査報告の発送日 04.02.2020							
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 上坊寺 宏枝 4Z 9834 電話番号 03-3581-1101 内線 3483								

国際調査報告

国際出願番号

PCT/JP2019/046384

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
X	JP 11-507399 A (エセックス スペシャルティ プロダクツ インコーポレーテッド) 29.06.1999 (1999-06-29) 請求項1, 8-10, 第5頁下から9行一下から5行, 第8頁第12行-第13行, 第11頁第12行-第12頁第12行, 第13頁第10行-第27行, 実施例1	1-4, 7, 10
Y		5
X	JP 2001-511216 A (エセックス スペシャルティ プロダクツ インコーポレイテッド) 07.08.2001 (2001-08-07) 請求項1-2, 9, 第6頁第15行-第18行, 第7頁第13行-第8頁第2行, 第8頁第24行-第10頁下から8行, 第12頁第25行-第14頁第2行, 実施例1-2, 7, 12	1-4, 7, 10
Y		5
X	JP 2003-26756 A (横浜ゴム株式会社) 29.01.2003 (2003-01-29) 請求項1, [0001] - [0002], [0014], [0016], [0022] - [0025], [0032], [0041] - [0043], 実施例1-4	1-7, 10
Y	[0014], [0016]	5

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/JP2019/046384

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2005-139319 A	02.06.2005	(ファミリーなし)	
JP 2006-111811 A	27.04.2006	(ファミリーなし)	
JP 11-507399 A	29.06.1999	WO 1994/009046 A Claims 1, 8-10, 第2頁第13行-第16行, 第3頁第31行-第32行, 第5頁第25行-第6頁第13行, 第6頁第37行-第7頁第21行, Example 1 US 5623044 A1 BR 9307293 A ZA 9307549 A AU 675083 B CA 2144530 A CN 1086242 A KR 10-1995-0703589 A	
JP 2001-511216 A	07.08.2001	WO 1998/036007 A1 Claims 1-2, 9, 第2頁第31行-第3頁第2行, 第3頁第21行-第4頁第2行, 第4頁第24行-第6頁第2行, 第7頁第26行-第8頁第25行, Examples 1-2, 7, 12 US 5852137 A AU 726695 B TW 494128 B CA 2278459 A CN 1245507 A KR 10-0502063 B1 AR 11588 A	
JP 2003-26756 A	29.01.2003	(ファミリーなし)	

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72)発明者 宮本 武治

大阪府高槻市朝日町3番1号 サンスター技研株式会社内

Fターム(参考) 4J034 BA08 CA02 CA13 CB01 CC01 CD16 DA01 DB04 DB05 DB07
 DC50 DG03 DG04 DG06 DP12 DP19 EA14 HA01 HA07 HB05
 HB07 HB08 HB12 HC03 HC09 HC12 HC22 HC35 HC46 HC52
 HC61 HC64 HC67 HC71 HC73 JA42 KA01 KB02 KC17 KC23
 KD02 KD03 KD12 KE02 QB13 QB14 RA08
 4J040 EF051 EF091 GA29 HA152 HB33 HC23 HC26 KA14 KA31 MA11
 NA16

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。