

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02020/095995

発行日 令和3年9月24日(2021.9.24)

(43) 国際公開日 令和2年5月14日(2020.5.14)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード(参考) |
|------------------------------|----------------|------------|
| C08G 18/80 (2006.01) | C08G 18/80 | 4J034 |
| C08G 18/00 (2006.01) | C08G 18/00 O30 | 4J036 |
| C08G 59/40 (2006.01) | C08G 59/40 | 4J040 |
| C09J 163/00 (2006.01) | C09J 163/00 | |
| C09J 175/04 (2006.01) | C09J 175/04 | |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

| | |
|---|--|
| 出願番号 特願2020-555583 (P2020-555583) | (71) 出願人 000000387 株式会社A D E K A 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP2019/043676 | |
| (22) 国際出願日 令和1年11月7日(2019.11.7) | |
| (31) 優先権主張番号 特願2018-210877 (P2018-210877) | (74) 代理人 110002170 特許業務法人翔和国际特許事務所 |
| (32) 優先日 平成30年11月8日(2018.11.8) | (72) 発明者 太田 啓介 埼玉県久喜市菖蒲町昭和沼20番地 株式会社A D E K A内 |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP) | (72) 発明者 稲留 将人 埼玉県久喜市菖蒲町昭和沼20番地 株式会社A D E K A内 |
| | (72) 発明者 石神 有香子 埼玉県久喜市菖蒲町昭和沼20番地 株式会社A D E K A内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

本発明の課題は、鉄同士の接着剤として用いられている構造材料用接着剤と同等の性能を保持しながら、鉄以外の材料も接着可能であり、さらには高温及び低温の環境下においても接着能力を保持することができる構造材料接合用接着剤を提供することにある。

本発明は、(A) エポキシ樹脂、(C) ブロックウレタン及び(D) 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、(C) ブロックウレタンが、(C-1) ポリイソシアネート、(C-2) ジオール、(C-3) イソシアネート基と反応する基を少なくとも3つ含む分岐剤を反応させて得られる末端イソシアネート基を有するウレタンポリマーに、(C-4) ブロック剤を反応させることによって得られるものである、硬化性樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(A) エポキシ樹脂、(C) ブロックウレタン及び(D) 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、

(C) ブロックウレタンが、(C-1) ポリイソシアネート、(C-2) ジオール、(C-3) イソシアネート基と反応する基を少なくとも3つ含む分岐剤を反応させて得られる末端イソシアネート基を有するウレタンポリマーに、(C-4) ブロック剤を反応させることによって得られるものであり、

(C-1) 成分中のイソシアネート基のモル数(NCO基数)と、(C-2) 成分中の水酸基と(C-3) 成分中のイソシアネート基と反応する基の合計のモル数(NCO反応基数)の比(NCO基数/NCO反応基数)が1.2以上1.8未満であり、

(C-2) 成分中の水酸基と(C-3) 成分中のイソシアネート基と反応する基の合計のモル数中、(C-3) 成分中のイソシアネート基と反応する基のモル数の割合が、1~50%である硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】

(B) ゴム成分を含む、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

(C-2) ジオールが、水、若しくはプロピレングリコールを開始剤としたプロピレンオキサイド付加重合物、及びポリテトラメチレングリコールから選択される少なくとも1種である、請求項1又は2に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

(C-3) 成分が、水酸基を少なくとも3つ有する化合物である、請求項1~3の何れか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

(C-3) 成分が、グリセリンのプロピレンオキサイド付加物、及びトリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加物から選択される少なくとも1種である、請求項1~4の何れか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項1~5の何れか1項に記載の硬化性樹脂組成物を含有する、構造材料接合用接着剤。

【請求項 7】

請求項1~5の何れか1項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化させた硬化物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、エポキシ樹脂、ブロックウレタン、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。自動車産業では、これまでは、鉄を中心とした材料がボディやエンジンに使用されてきたが、CO₂などの排出ガスの規制や、燃費の向上など、環境や安全に配慮した材料が求められてきており、鉄に代わる材料として、アルミや樹脂材料などの材料開発が盛んに行われている。アルミは鉄と比較して比重が約1/3と小さく、さらに熱伝導率が高く、耐食性が良好であるという特徴に加え、樹脂材料に比べ、リサイクル性に優れているという点で、注目されている材料である。アルミ以外の、鉄に代わる樹脂材料としては、不飽和ポリエステルやポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂に対して、ガラス繊維や炭素繊維などの繊維材料で補強した繊維強化材料(FRP)などが挙げられる。

【0003】

エポキシ樹脂は、塗料、注型材、接着剤、土木建築など、工業的に幅広い用途で使用されているが、ポリウレタン樹脂の末端イソシアネート基（NCO基）がブロック剤で封鎖されたブロックウレタンを併用した樹脂組成物は、高い接着力を有し、構造材料接合用の接着剤として使用されている（例えば、特許文献1、2など）。しかしながら、上記の文献に記載の樹脂組成物を用いた構造材料接合用接着剤は、鉄同士の接着性に関しては良好なもの、それ以外の部材の接着性においては課題があった。

【0004】

鉄以外の材料と接着させることのできる接着剤としては、可撓性を付与した変性エポキシ樹脂とブロックウレタンを併用した鋼材とFRP材の接着方法が知られている（例えば、特許文献3など）。この方法では、硬化物の柔軟性をある程度付与しながら弾性率をコントロールして、FRP材への接着強度を高める方法であるが、高温時及び低温時の接着保持力に課題があり、夏場などの高温にさらされる環境や、北欧や北米の冬場のような低温環境下で使用される材料としては満足のいくものではなかった。

10

【0005】

エポキシ樹脂、ブロックウレタンに他の成分を添加する方法により、接着剤の品質を高める方法も知られており、チクソトロピー剤として、芳香族イソシアネートと脂肪族アミンとの反応により得られる尿素誘導体を添加することにより、高強度、高接着の接着剤が提供されている（例えば、特許文献4など）。しかしながら、これらの方法では、耐衝撃性や、引張物性、せん断強さなどの諸物性は良好なもの、上記の異種材料に対する接着性や高温時及び低温時の接着保持力において課題があった。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平03-220221号公報

【特許文献2】US20090131605

【特許文献3】特開2017-088736号公報

【特許文献4】US20050159511

【発明の概要】

【0007】

本発明が解決しようとする課題は、鉄同士の接着剤として用いられている構造材料用接着剤と同等の性能を保持しながら、鉄以外の材料も接着可能であり、さらには高温及び低温の環境下においても接着能力を保持することができる構造材料接合用接着剤のための樹脂組成物を提供することである。

30

【0008】

本発明者等は鋭意検討し、ブロックウレタンの材料として、特定の分岐剤を併用することにより、鉄以外の材料に対する接着性が良好であり、高い柔軟性を持ち、かつ低温から高温までの幅広い温度領域において接着可能な硬化性樹脂組成物を見出して本発明に至った。即ち、本発明は、(A)エポキシ樹脂、(C)ブロックウレタン及び(D)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、(C)ブロックウレタンが、(C-1)ポリイソシアネート、(C-2)ジオール、(C-3)イソシアネート基と反応する基を少なくとも3つ含む分岐剤を反応させて得られる末端イソシアネート基を有するウレタンポリマーに、(C-4)ブロック剤を反応させることによって得られるものであり、(C-2)成分中の水酸基のモル数及び(C-3)成分中のイソシアネート基と反応する基のモル数を合計したモル数に対する、(C-1)成分中のイソシアネート基のモル数の比が、1.2以上1.8未満であり、(C-2)成分中の水酸基のモル数及び(C-3)成分中のイソシアネート基と反応する基のモル数を合計したモル数中の、(C-2)成分中の水酸基水酸基のモル数が、1~50%である硬化性樹脂組成物である。

40

【発明の効果】

【0009】

本発明の効果は、鉄以外の材料も接着することが可能であり、高温及び低温の環境下に

50

においても接着能力を保持することができる硬化性樹脂組成物、及び該樹脂組成物を用いた構造材料接合用接着剤を提供したことにある。本発明の構造材料接合用接着剤は、硬化物の弾性率と伸びのバランスが良好であり、高温及び低温の環境下における接着性に優れていることから、アルミやFRPなどの材料が使用された自動車、鉄道車両、航空機などの様々な輸送機械に適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、(C)ブロックウレタン及び(D)アミン系潜在性硬化剤を含み、(C)ブロックウレタンがポリイソシアネート、ジオール、分岐剤を特定の比率で反応させてなることを特徴とする。

10

【0011】

本発明における(A)エポキシ樹脂としては、公知のものを使用することができ、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ピロカテコール、フロログルク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合物；ジヒドロキシナフタレン、ピフェノール、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)、テトラプロモビスフェノール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合物；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、ヘキサジオール、ポリグリコール、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、ビスフェノールA-アルキレンオキシド付加物など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及び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；ビニルシクロヘキセンジエポキシド、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合物；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。

20

30

40

【0012】

また、(A)エポキシ樹脂として、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ができる。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

50

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、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】

本発明においては、これらのエポキシ樹脂の中でも、硬化物の物性や接着性が良好になること、さらには入手が容易で安価であることから、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合物、及び多価アルコール類のポリグリシジルエーテルが好ましく、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、及びビスフェノールFジグリシジルエーテルが特に好ましい。

【0014】

本発明における(C)ブロックウレタンとは、(C-1)ポリイソシアネート、(C-2)ジオール、(C-3)イソシアネート基と反応する基を少なくとも3つ含む分岐剤、を反応させて得られた、末端イソシアネート基を有するウレタンポリマーに、(C-4)ブロック剤を反応させることによって得られるものである。

すなわち、本発明における(C)ブロックウレタンは、(C-1)ポリイソシアネート、(C-2)ジオール、(C-3)イソシアネート基と反応する基を少なくとも3つ含む分岐剤からなる末端イソシアネート基を有するウレタンポリマーの末端イソシアネート基を、(C-4)ブロック剤でブロックした構造を有するものである。

【0015】

上記(C-1)ポリイソシアネートとしては、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等の芳香族ジイソシアネートや、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、テトラメチルキシリレ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、イソホロンジイソシアネートがより好ましい。

【0016】

上記(C-2)ジオールとしては、分子内に水酸基を2つ有している化合物であればよく、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリエーテルジオールを挙げることができる。

【0017】

上記ポリエステルジオールとしては、例えば、低分子量のジオールとジカルボン酸とをエステル化反応して得られる化合物、 ϵ -カプロラクトン、 γ -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。

【0018】

上記ポリエステルジオールの原料として使用できる低分子量のジオールとしては、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-プロパングリコール、1,3-プロパングリコール、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-ヘキサングリコール、1,6-ヘキサングリコール、2,5-ヘキサングリコール、1,7-ヘプタンジオール、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-プロパングリコール、ネオペンチルグリコール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパングリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサングリコール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、等の脂肪族ジオー

10

20

30

40

50

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；及びビスフェノール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等が挙げられる。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。

【0019】

上記ポリエステルジオールの原料として使用できるジカルボン酸としては、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、ピフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；及びそれらの無水物、又はエステル誘導体等が挙げられる。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。

10

【0020】

上記ポリカーボネートジオールとしては、例えば、炭酸エステル及び/又はホスゲンと、ジオールとを反応させて得られるものを使用することができる。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。

20

【0021】

上記ポリエステルジオールの原料として使用できるジオールとしては、例えば、上記ポリエステルジオールの原料として用いられる低分子量のジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリヘキサメチレンサクシネート、ポリカプロラクトン等のポリエステルポリオール等が挙げられる。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。

【0022】

上記ポリエーテルジオールとしては、例えば、ポリオールやポリアミン等を開始剤としたアルキレンオキサイド付加重合物や、環状エーテル化合物を開環重合させたもの等が挙げられる。

30

【0023】

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、テトラヒドロフラン等を使用することができる。

【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-ヘプタンジオール、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-ヘキサジオール、2-メチル-1，8-オクタンジオール、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、リン酸、酸性リン酸エステル等を使用することができる。

40

【0025】

50

上記環状エーテル化合物としては、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。

【0026】

本発明においては、これらのジオールの中でも、低温時の接着性に優れることなどの点から、ポリエーテルジオールが好ましく、水、若しくはプロピレングリコールを開始剤としたプロピレンオキサイド付加重合物、及びテトラヒドロフランを開環重合させたもの（ポリテトラメチレングリコール）がより好ましく、ポリテトラメチレングリコールが特に好ましい。

【0027】

(C-2)ジオールの数平均分子量は、樹脂組成物の接着性と製造するウレタンポリマーの粘度のバランスの観点から、500~10000が好ましく、1000~5000がより好ましく、2000~4000が好ましい。なお、数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)により、ポリスチレンを分子量標準とする、公知の方法で測定することができる。

【0028】

上記(C-3)成分は、イソシアネート基と反応する基を少なくとも3つ有する分岐剤である。ここで、イソシアネート基と反応する基とは、例えば、水酸基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基などである。本発明においては、イソシアネート基の反応性及び樹脂組成物の性能等のバランスの観点から、水酸基、アミノ基が好ましく、水酸基が特に好ましい。

【0029】

水酸基を少なくとも3つ有する分岐剤としては、例えば、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、トリトリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、トリエタノールアミン、トリエタノールアミン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、サッカロース等及びこれらの化合物に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加させた化合物等が挙げられる。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。

上記アルキレンオキサイドを付加させた化合物は、市販品を使用してもよく、例えば、(株)ADEKA製のアデカポリエーテルシリーズである、AM-302、AM-502、AM-702、GM-30、GR-2505、GR-3308、G-300、G-400、G-700、G-1500、G-3000B、G-4000、T-400などが挙げられる。

【0030】

アミノ基を少なくとも3つ有する分岐剤としては、メラミン、ポリエーテルポリアミン等が挙げられる。ポリエーテルポリアミンで市販されているものとしては、ハンツマン社製のジェファミンシリーズであるT-403、T-3000、T-5000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。

【0031】

本発明においては、これらの分岐剤の中でも、樹脂組成物の接着性とウレタンポリマーの製造の容易性とのバランスの観点から、水酸基を少なくとも3つ有する分岐剤が好ましく、トリメチロールプロパン、ソルビトール、グリセリンのプロピレンオキサイド付加物、及びトリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加物がより好ましく、ブロックウレタンの粘度を低減させることができ作業性が良好となる点で、グリセリンのプロピレンオキサイド付加物、及びトリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加物が特に好ましい。

【0032】

上記(C-4)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

10

20

30

40

50

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またはこれらの異性体；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、tert-ブチルフェノール、オクチルフェノール、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、クロロフェノール、プロモフェノール、パラクミルフェノール、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、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、イソイゲノール、4-(ジメチルアミノ)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、ハイドロキノン、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；-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、モノフェノール類および-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、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、及びp-メトキシフェノールが更に好ましい。

10

20

30

40

50

【0033】

本発明で用いる(C)ブロックウレタンにおいては、上記(C-1)~(C-4)成分の配合量の設定が、樹脂組成物の接着性の観点から重要である。

【0034】

(C-1)成分中のイソシアネート基のモル数(NCO基数)と、(C-2)成分中の水酸基と(C-3)成分中のイソシアネート基と反応する基の合計のモル数(NCO反応基数)の比(NCO基数/NCO反応基数)は1.2以上1.8未満であり、好ましくは1.3~1.7であり、より好ましくは1.4~1.6である。上記比が1.2より小さい場合は、(C-1)~(C-3)成分を反応させて得られるウレタンポリマーの分子量が大きくなり過ぎ、粘度も非常に大きくなることから好ましくなく、さらに1より小さい場合は、ウレタンポリマー中のイソシアネート基が存在しなくなるため、ブロック剤を反応させることができなくなり、ブロックウレタンを製造することができない。また、上記比が1.8以上である場合は、得られるブロックウレタンの分子量が小さくなり、樹脂組成物の硬化物における引張物性、せん断物性などの諸物性や、接着性が低下してしまうので好ましくない。

【0035】

(C-2)成分中の水酸基と(C-3)成分中のイソシアネート基と反応する基を合わせた基のモル数中の、(C-3)成分中のイソシアネート基と反応する基のモル数の割合((分岐剤中のNCO反応基数)/(ブロック剤を除くNCO反応基の総モル数)×100)は、1~50%であり、樹脂組成物の硬化物の柔軟性、高温時の物性保持の観点から、5~45%が好ましく、10~41%がより好ましい。上記割合が1%より低い場合は、硬化物の高温時の物性保持が悪くなり、50%より多い場合は、ブロックウレタンの粘度が著しく上昇し、ブロックウレタンの製造が困難になる。

【0036】

(C-4)成分であるブロック剤の使用量は、(C-1)成分、(C-2)成分、(C-3)成分を反応させることにより得られた末端イソシアネート基を有するウレタンポリマー中のイソシアネート基1モルに対して、0.8~1.2モル、好ましくは0.9~1.1モル、より好ましくは0.95~1.05モルである。ウレタンポリマー中のイソシ

アネート基濃度(NCO%)の測定は、JIS K 1603-1に準拠して測定することができ、得られたNCO%(質量%)をモル換算することにより、ウレタンポリマー中のNCO基のモル数が求められる。

【0037】

本発明における(C)ブロックウレタンの使用量としては、硬化物の接着性と柔軟性のバランスの観点から、(A)成分と(C)成分の合計質量に対して、5~60質量%が好ましく、7~50質量%がより好ましく、10~40質量%がより好ましい。

【0038】

本発明における(D)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て使用してもよい。

10

【0039】

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。

【0040】

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、アミン類のマンニヒ化変性物などが挙げられる。

20

【0041】

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、トリエチレントトラミン、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；ピ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。

30

【0042】

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、また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。

40

【0043】

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、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。

【0044】

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、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。

50

【0045】

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(C-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。

【0046】

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、及びフェノール、クレゾール、キシレノール、第三ブチルフェノール、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。

【0047】

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、フタル酸ジヒドラジド等が挙げられる。

【0048】

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、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。

【0049】

(D)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-ナフトール、-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一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ノ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用いてもよい。

【0050】

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一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、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。

【0051】

本発明における(D)アミン系潜在性硬化剤の使用量としては、(A)エポキシ樹脂と

10

20

30

40

50

(C) 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。

【0052】

本発明の樹脂組成物は、上記(A)成分、(C)成分及び(D)成分に加え、(B)ゴム成分を含んでもよい。樹脂組成物に(B)ゴム成分を含有させることにより、樹脂組成物の接着性をより向上させることができる。本発明において、(B)ゴム成分とは、イソブレン、ブタジエン、スチレン、アクリロニトリル、クロロブ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。

【0053】

上記液状ゴムは、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)、エポキシ樹脂に、CTBN及び/又はATBNを反応させて得られるゴム変性エポキシ樹脂などが挙げられる。

10

【0054】

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。

【0055】

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、また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、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)、シリコーンゴム、ポリブタジエン等で構成される。

20

【0056】

本発明においては、これらのゴム成分の中でも、樹脂組成物の接着性をより向上させるという観点から、液状ゴム、コアシェル型ゴムが好ましく、CTBN、若しくはCTBN及び/又はATBNを反応させて得られるゴム変性エポキシ樹脂がより好ましい。

30

【0057】

本発明における(B)ゴム成分の使用量としては、樹脂組成物の接着性と作業性のバランスの観点から、(A)エポキシ樹脂と後述する(C)ブロックウレタンの合計質量100質量部に対して、5~60質量部が好ましく、10~40質量部がより好ましい。

【0058】

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、バルブ繊維、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; -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(アミノエチル)-N'-アミノプロピルトリエトキシシラン、-アニリノプロピルトリエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、-(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-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-アミノプロピルトリエトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-クロロプロピルトリメトキシシラン、-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;

40

50

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常用の添加物を挙げることができる。本発明においては、更にキシレン樹脂、石油樹脂等の粘着性の樹脂類を含有することもできる。

【0059】

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。

10

【0060】

上記構造材料接合用接着剤が用いられる部材としては、金属、被覆金属、アルミニウム、プラスチック、FRPなどであり、本発明の構造材料接合用接着剤は、従来の接着剤と比べ鉄以外の部材に対する接着性に優れ、特にアルミニウムとの接着性が良好な材料である。

【実施例】

【0061】

以下本発明を実施例により、具体的に説明する。

実施例で使用した原料は以下の通りである。

20

(C-1)成分

IPDI：イソホロンジイソシアネート

HDI：ヘキサメチレンジイソシアネート

(C-2)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）

(C-3)成分

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

TMP：トリメチロールプロパン

30

Boltorn H-2004：水酸基を6つ有する数平均分子量3200の化合物、Perstorp社製

G-700：グリセリンのプロピレンオキサイド付加物（数平均分子量700、（株）ADEKA製）

ソルビトール

(C-4)成分

PTBP：p-tert-ブチルフェノール

PCP：p-クミルフェノール（Sasol社製）

PMP：p-メトキシフェノール（東京化成工業（株）製）

(A)成分

40

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）

(B)成分

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

(D)成分

DICY：ジシアンジアミド

Fenuron：3-フェニル-1,1-ジメチルウレア

その他の成分

RY-200S：疎水性ヒュームドシリカ（日本アエロジル（株）製）

50

【0062】

[製造例1 ブロックウレタンBU-1の合成]

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、(C-2)成分としてPTMG-2000を300.0g(水酸基モル数:0.306モル)、(C-3)成分としてTMPを3.96g(水酸基モル数:0.089モル)、(C-1)成分としてIPDIを68.2g(イソシアネート基モル数:0.612モル)加え、100~110で3時間反応させた。NCO%が2.45質量%であることを確認して、(C-4)成分としてPTBPを32.6g(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-1を得た。

10

【0063】

[製造例2 ブロックウレタンBU-2の合成]

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、(C-2)成分としてPTMG-2000を300.0g(水酸基モル数:0.306モル)、(C-3)成分としてBoltorn H-2004を27.0g(水酸基モル数:0.054モル)、(C-1)成分としてHDIを51.5g(イソシアネート基モル数:0.612モル)加え、100~110で3時間反応させた。NCO%が2.79質量%であることを確認して、(C-4)成分としてPTBPを37.8g(0.252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-2を得た。

20

【0064】

[製造例3 ブロックウレタンBU-3の合成]

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、(C-2)成分としてPTMG-2000を300.0g(水酸基モル数:0.306モル)、(C-3)成分としてソルビトールを1.7g(水酸基モル数:0.054モル)、(C-1)成分としてHDIを51.5g(イソシアネート基モル数:0.612モル)加え、100~110で3時間反応させた。NCO%が2.99質量%であることを確認して、(C-4)成分としてPTBPを37.8g(0.252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。

30

【0065】

[製造例4 ブロックウレタンBU-4の合成]

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、(C-2)成分としてPTMG-2000を300.0g(水酸基モル数:0.306モル)、(C-3)成分としてTMPを9.47g(水酸基モル数:0.212モル)、(C-1)成分としてHDIを56.6g(イソシアネート基モル数:0.673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、(C-4)成分としてPTBPを23.3g(0.155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。

40

【0066】

[製造例5 ブロックウレタンBU-5の合成]

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、(C-2)成分としてPTMG-2000を300.0g(水酸基モル数:0.306モル)、(C-3)成分としてTMPを5.2g(水酸基モル数:0.116モル)、(C-1)成分としてIPDIを68.2g(イソシアネート基モル数:0.612モル)加え、100~110で3時間反応させた。NCO%が2.13質量%であることを確認して、(C-4)成分としてPTBPを28.5g(0.190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

50

とを確認して反応を終了させ、ブロックウレタンBU-5を得た。

【0067】

[製造例6 ブロックウレタンBU-6の合成]

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、(C-2)成分としてPTMG-2000を300.0g(水酸基モル数:0.306モル)、(C-3)成分としてTMPを0.7g(水酸基モル数:0.016モル)、(C-1)成分としてHDIを42.0g(イソシアネート基モル数:0.499モル)加え、100~110で3時間反応させた。NCO%が2.17質量%であることを確認して、(C-4)成分としてPTBPを26.7g(0.178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-6を得た。

10

【0068】

[製造例7 ブロックウレタンBU-7の合成]

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、(C-2)成分としてPTMG-2000を300.0g(水酸基モル数:0.306モル)、(C-3)成分としてG-700を29.9g(水酸基モル数:0.119モル)、(C-1)成分として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2.17質量%であることを確認して、(C-4)成分としてPTBPを28.5g(0.190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-7を得た。

20

【0069】

[製造例8 ブロックウレタンBU-8の合成]

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、(C-2)成分としてPTMG-2000を300.0g(水酸基モル数:0.306モル)、(C-3)成分としてG-700を4.1g(水酸基モル数:0.016モル)、(C-1)成分としてIPDIを61.0g(イソシアネート基モル数:0.547モル)加え、100~110で3時間反応させた。NCO%が2.17質量%であることを確認して、(C-4)成分としてPCPを47.9g(0.225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-8を得た。

30

【0070】

[製造例9 ブロックウレタンBU-9の合成]

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、(C-2)成分としてPTMG-2000を300.0g(水酸基モル数:0.306モル)、(C-3)成分としてG-700を29.9g(水酸基モル数:0.119モル)、(C-1)成分として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2.17質量%であることを確認して、(C-4)成分としてPMPを23.5g(0.190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-9を得た。

40

【0071】

[製造例10 ブロックウレタンBU-10の合成]

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、(C-3)成分としてG-3000Bを300.0g(水酸基モル数:0.294モル)、(C-1)成分としてIPDIを66.4g(イソシアネート基モル数:0.596モル)加え、100~110で3時間反応させた。NCO%が3.46質量%であることを確認して、(C-4)成分としてPTBPを45.4g(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-10を得た。

50

【 0 0 7 2 】

[製造例 1 1 ブロックウレタン B U - 1 1 の合成]

ジムロート、攪拌羽根、窒素ラインを装着した 1 L の 5 つ口セパラブル丸底フラスコに、(C - 2) 成分として P T M G - 2 0 0 0 を 3 0 0 . 0 g (水酸基モル数 : 0 . 3 0 6 モル)、(C - 1) 成分として I P D I を 6 8 . 2 g (イソシアネート基モル数 : 0 . 6 1 2 モル) 加え、1 0 0 ~ 1 1 0 で 3 時間反応させた。N C O % が 3 . 4 9 質量 % であることを確認して、(C - 4) 成分として P T B P を 4 6 . 0 g (0 . 3 0 6 モル) 添加し、さらに 9 0 ~ 1 0 0 で 3 時間反応させた。I R 吸収スペクトルにて N C O 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 U - 1 1 を得た。

【 0 0 7 3 】

[製造例 1 2 ブロックウレタン B U - 1 2 の合成]

ジムロート、攪拌羽根、窒素ラインを装着した 1 L の 5 つ口セパラブル丸底フラスコに、(C - 2) 成分として P T M G - 2 0 0 0 を 3 0 0 . 0 g (水酸基モル数 : 0 . 3 0 6 モル)、(C - 1) 成分として I P D I を 4 4 . 3 g (イソシアネート基モル数 : 0 . 3 9 8 モル) 加え、1 0 0 ~ 1 1 0 で 3 時間反応させた。N C O % が 1 . 1 2 質量 % であることを確認して、(C - 4) 成分として P T B P を 1 3 . 8 g (0 . 0 9 2 モル) 添加し、さらに 9 0 ~ 1 0 0 で 3 時間反応させた。I R 吸収スペクトルにて N C O 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 U - 1 2 を得た。

【 0 0 7 4 】

[製造例 1 3 ブロックウレタン B U - 1 3 の合成]

ジムロート、攪拌羽根、窒素ラインを装着した 1 L の 5 つ口セパラブル丸底フラスコに、(C - 2) 成分として P T M G - 2 0 0 0 を 3 0 0 . 0 g (水酸基モル数 : 0 . 3 0 6 モル)、(C - 3) 成分として T M P を 1 . 5 4 g (水酸基モル数 : 0 . 0 3 4 モル)、(C - 1) 成分として H D I を 5 1 . 5 g (イソシアネート基モル数 : 0 . 6 1 2 モル) 加え、1 0 0 ~ 1 1 0 で 3 時間反応させた。N C O % が 1 . 8 0 質量 % であることを確認して、(C - 4) 成分として P T B P を 4 0 . 9 g (0 . 2 7 2 モル) 添加し、さらに 9 0 ~ 1 0 0 で 3 時間反応させた。I R 吸収スペクトルにて N C O 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 U - 1 3 を得た。

本製造例における (C - 1) 成分中のイソシアネート基のモル数 (N C O 基数) と、(C - 2) 成分中の水酸基と (C - 3) 成分中のイソシアネート基と反応する基の合計のモル数 (N C O 反応基数) の比 (N C O 基数 / N C O 反応基数) は、1 . 8 であった。

【 0 0 7 5 】

[製造例 1 4 ブロックウレタン B U - 1 4 の合成]

ジムロート、攪拌羽根、窒素ラインを装着した 1 L の 5 つ口セパラブル丸底フラスコに、(C - 2) 成分として P T M G - 2 0 0 0 を 3 0 0 . 0 g (水酸基モル数 : 0 . 3 0 6 モル)、(C - 3) 成分として T M P を 1 3 . 9 g (水酸基モル数 : 0 . 3 1 0 モル)、(C - 1) 成分として I P D I を 1 0 6 . 4 g (イソシアネート基モル数 : 0 . 9 5 5 モル) 加え、1 0 0 ~ 1 1 0 で反応を開始した。しかしながら、反応途中で系内の粘度が上昇してしまい、攪拌羽根による攪拌がうまく行えず、その後のブロック化の反応も行うことができず、ブロックウレタン B U - 1 4 を製造することができなかった。

本製造例における分岐剤率 ({ (C - 2) 成分中の水酸基と (C - 3) 成分中のイソシアネート基と反応する基を合わせた基のモル数中の、(C - 3) 成分中のイソシアネート基と反応する基のモル数の割合 } × 1 0 0 (%)) は、5 0 . 3 % であった。

【 0 0 7 6 】

上記製造例 1 0 ~ 1 3 で得られたブロックウレタン B U - 1 0 ~ B U - 1 3 は、本発明に用いられるブロックウレタンの範囲外である比較用のサンプルである。

【 0 0 7 7 】

上記製造例 1 ~ 1 3 で得られたブロックウレタン B U - 1 ~ B U - 1 3 について、C A P 2 0 0 0 + H (コーンプレート型粘度計、B R O O K F I E L D 社製) により、1 0 0 で回転数が 1 0 0 p p m の条件で粘度を測定した。結果を表 1、表 2 に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 8 】

[実施例 1]

EP - 4100E を 70 g、ブロックウレタン BU - 1 を 30 g、DICY を 7 g、炭酸カルシウムを 25 g、Fenuron を 1 g、RY - 200S を 1 g、500ml ディスポカップに加え、25 で 5 分間、スパチュラで撹拌した後、遊星式撹拌機を使用して更に撹拌し、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、弾性率、最大点伸度、T 型剥離強度を下記の通り測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 9 】

< 弾性率、最大点伸度 >

樹脂組成物を 180 、30 分で硬化させた後、JIS K 7161 - 1 に準拠した方法に従って試験片を作製し、弾性率、最大点伸度を測定した。構造材料接合用接着剤の用途においては、柔軟な物性が求められていることから、1000MPa 以下であるものを良品とし、最大点伸度においては、10% 以上のものを良品とした。

【 0 0 8 0 】

< T 型剥離強度 >

被着材として片側に鉄、もう一方にアルミを使用し、JIS K 6854 - 3 に従い、樹脂組成物を 180 、30 分で硬化させた後、80 における T 型剥離強度を測定した。

また、被着材として鉄を使用し、JIS K 6854 - 3 に従い、樹脂組成物を 180 、30 分で硬化させた後、-40 における T 型剥離強度を測定した。

【 0 0 8 1 】

[実施例 2 ~ 4、実施例 6 ~ 9、比較例 1 ~ 4]

ブロックウレタンを表 1、表 2 に記載の通りに変えたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、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、それぞれ弾性率、最大点伸度、T 型剥離強度を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 2 】

[実施例 5]

EP - 4100E を 60 g、EPR - 1630 を 10 g、ブロックウレタン BU - 5 を 30 g、DICY を 7 g、炭酸カルシウムを 25 g、Fenuron を 1 g、RY - 200S を 1 g、500ml ディスポカップに加え、25 で 5 分間、スパチュラで撹拌した後、遊星式撹拌機を使用して更に撹拌し、それぞれ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、弾性率、最大点伸度、T 型剥離強度を下記の通り測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 3 】

【表 1】

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ブロックウレタン | BU-1 | BU-2 | BU-3 | BU-4 | BU-5 | BU-6 | BU-7 | BU-8 | BU-9 |
| NCO index | 1.55 | 1.70 | 1.70 | 1.30 | 1.45 | 1.55 | 1.45 | 1.70 | 1.45 |
| 分岐剤率(%) | 23 | 15 | 15 | 41 | 28 | 5 | 28 | 5 | 28 |
| 粘度(mPa·s) | 34000 | 12000 | 13500 | 90000 | 74900 | 17100 | 21400 | 12000 | 21100 |
| 弾性率(MPa) | 880 | 1000 | 980 | 680 | 750 | 680 | 980 | 880 | 970 |
| 最大点伸度(%) | 29 | 17 | 19 | 42 | 34 | 32 | 31 | 31 | 28 |
| 剥離強度(KN/m) (Fe/Al, 80°C) | 3.83 | 3.90 | 3.75 | 3.80 | 4.30 | 3.40 | 3.80 | 3.80 | 4.40 |
| 剥離強度(KN/m) (Fe/Fe, -40°C) | 14.2 | 12.7 | 11.8 | 13.7 | 15.1 | 13.6 | 14.5 | 13.8 | 15.3 |
| 総合評価 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 |

10

20

30

40

50

【 0 0 8 4 】

【 表 2 】

| | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| ブロックウレタン | BU-10 | BU-11 | BU-12 | BU-13 |
| NCO index | 2.03 | 2.00 | 1.30 | 1.80 |
| 分岐剤率(%) | 0 | 0 | 0 | 10 |
| 粘度(mPa・s) | 1050 | 6125 | 45000 | 8400 |
| 弾性率(MPa) | 2100 | 1500 | 750 | 1500 |
| 最大点伸度(%) | 4 | 12 | 52 | 13 |
| 剥離強度(KN/m) (Fe/Al, 80°C) | 4.3 | 1.0 | 0.8 | 3.7 |
| 剥離強度(KN/m) (Fe/Fe, -40°C) | 11.8 | 10.8 | 10.7 | 9.9 |
| 総合評価 | 不合格 | 不合格 | 不合格 | 不合格 |

10

【 0 0 8 5 】

表 1、表 2 において、N C O i n d e x とは、それぞれ使用されているブロックウレタンを製造した時の、(C - 1) 成分中のイソシアネート基のモル数 (N C O 基数) と、(C - 2) 成分中の水酸基と (C - 3) 成分中のイソシアネート基と反応する基の合計のモル数 (N C O 反応基数) の比 (N C O 基数 / N C O 反応基数) を表し、分岐剤率 (%) とは、(C - 2) 成分中の水酸基と (C - 3) 成分中のイソシアネート基と反応する基を合わせた基のモル数中の、(C - 3) 成分中のイソシアネート基と反応する基のモル数の割合 ((分岐剤中の N C O 反応基数 / ブロック剤を除く N C O 反応基の総モル数) × 1 0 0) を表す。

20

【 0 0 8 6 】

表 1、表 2 の結果より、本発明の硬化性樹脂組成物は、弾性率、最大点伸度において良好なものであることが分かり、鉄、アルミに対する T 型剥離強度も良好であることから、鉄、アルミに対する接着性に優れることが分かった。本発明の硬化性樹脂組成物を用いないものは、弾性率、最大点伸度、T 型剥離強度の何れかの評価において、満足のいく結果が得られないことが分かった。

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/043676

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|---|--|
| C09J 11/06(2006.01)i; C09J 11/08(2006.01)i; C08L 21/00(2006.01)i; C08L 75/04(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i; C09J 175/04(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08G 18/00(2006.01)i; C08G 18/10(2006.01)i; C08G 18/32(2006.01)i; C08G 18/58(2006.01)i; C08G 18/80(2006.01)i FI: C08G18/80; C08G18/00 030; C08G18/32 096; C08G18/58; C08G18/10; C08L75/04; C08L21/00; C09J163/00; C09J175/04; C09J11/06; C09J11/08; C08L63/00 A | | |
| 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) C09J11/06; C09J11/08; C08L21/00; C08L75/04; C09J163/00; C09J175/04; C08L63/00; C08G18/00; C08G18/10; C08G18/32; C08G18/58; C08G18/80 | | |
| 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 2012-219222 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 12.11.2012 (2012-11-12) claims, paragraph [0025], examples | 1-7 |
| X | JP 2012-219223 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 12.11.2012 (2012-11-12) claims, paragraph [0036], examples | 1-7 |
| A | JP 52-114622 A (TAKEDA PHARMACEUTICAL COMPANY LIMITED) 26.09.1977 (1977-09-26) | 1-7 |
| A | JP 53-10652 A (ASAHI DENKA KOGYO KK.) 31.01.1978 (1978-01-31) | 1-7 |
| <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 | "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 |
| "E" | earlier application or patent but published on or after the international filing date | "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 |
| "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) | "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 |
| "O" | document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | "&" document member of the same patent family |
| "P" | document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |
| Date of the actual completion of the international search 29 January 2020 (29.01.2020) | | Date of mailing of the international search report 10 February 2020 (10.02.2020) |
| 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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/043676

| Patent Documents referred in the Report | Publication Date | Patent Family | Publication Date |
|---|------------------|---|------------------|
| JP 2012-219222 A | 12 Nov. 2012 | US 2014/0031500 A1 claims, examples WO 2012/141030 A1 | |
| JP 2012-219223 A | 12 Nov. 2012 | (Family: none) | |
| JP 52-114622 A | 26 Sep. 1977 | (Family: none) | |
| JP 53-10652 A | 31 Jan. 1978 | (Family: none) | |

国際調査報告

国際出願番号

PCT/JP2019/043676

| <p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C09J 11/06(2006.01)i; C09J 11/08(2006.01)i; C08L 21/00(2006.01)i; C08L 75/04(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i; C09J 175/04(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08G 18/00(2006.01)i; C08G 18/10(2006.01)i; C08G 18/32(2006.01)i; C08G 18/58(2006.01)i; C08G 18/80(2006.01)i FI: C08G18/80; C08G18/00 030; C08G18/32 096; C08G18/58; C08G18/10; C08L75/04; C08L21/00; C09J163/00; C09J175/04; C09J11/06; C09J11/08; C08L63/00 A</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>C09J11/06; C09J11/08; C08L21/00; C08L75/04; C09J163/00; C09J175/04; C08L63/00; C08G18/00; C08G18/10; C08G18/32; C08G18/58; C08G18/80</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>1971-2020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> <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 | 1971-2020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 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <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>JP 2012-219222 A（横浜ゴム株式会社）12.11.2012（2012-11-12） 特許請求の範囲，段落0025，実施例</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2012-219223 A（横浜ゴム株式会社）12.11.2012（2012-11-12） 特許請求の範囲，段落0036，実施例</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 52-114622 A（武田薬品工業株式会社）26.09.1977（1977-09-26）</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 53-10652 A（旭電化工業株式会社）31.01.1978（1978-01-31）</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table> <p><input 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。</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>“&” 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 | JP 2012-219222 A（横浜ゴム株式会社）12.11.2012（2012-11-12） 特許請求の範囲，段落0025，実施例 | 1-7 | X | JP 2012-219223 A（横浜ゴム株式会社）12.11.2012（2012-11-12） 特許請求の範囲，段落0036，実施例 | 1-7 | A | JP 52-114622 A（武田薬品工業株式会社）26.09.1977（1977-09-26） | 1-7 | A | JP 53-10652 A（旭電化工業株式会社）31.01.1978（1978-01-31） | 1-7 |
| 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 2012-219222 A（横浜ゴム株式会社）12.11.2012（2012-11-12） 特許請求の範囲，段落0025，実施例 | 1-7 | | | | | | | | | | | | | | | |
| X | JP 2012-219223 A（横浜ゴム株式会社）12.11.2012（2012-11-12） 特許請求の範囲，段落0036，実施例 | 1-7 | | | | | | | | | | | | | | | |
| A | JP 52-114622 A（武田薬品工業株式会社）26.09.1977（1977-09-26） | 1-7 | | | | | | | | | | | | | | | |
| A | JP 53-10652 A（旭電化工業株式会社）31.01.1978（1978-01-31） | 1-7 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 国際調査を完了した日 | 29.01.2020 | 国際調査報告の発送日 | 10.02.2020 | | | | | | | | | | | | | | |
| 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） | 久保 道弘 4J 4514 電話番号 03-3581-1101 内線 3457 | | | | | | | | | | | | | | |

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/JP2019/043676

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|------------------|------------|---|-----|
| JP 2012-219222 A | 12.11.2012 | US 2014/0031500 A1 CLAIMS, EXAMPLES WO 2012/141030 A1 | |
| JP 2012-219223 A | 12.11.2012 | (ファミリーなし) | |
| JP 52-114622 A | 26.09.1977 | (ファミリーなし) | |
| JP 53-10652 A | 31.01.1978 | (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 小川 亮

埼玉県久喜市菖蒲町昭和沼20番地 株式会社A D E K A 内

(72)発明者 永松 保

埼玉県久喜市菖蒲町昭和沼20番地 株式会社A D E K A 内

Fターム(参考) 4J034 BA07 BA08 CA15 CC03 CC12 CC26 CC45 CC61 CC62 CC65
 CC67 CE03 DA01 DA08 DB04 DB05 DB07 DC02 DC12 DC35
 DC42 DC43 DC50 DF01 DF02 DF16 DF20 DF22 DG03 DG04
 DG05 DG06 DG08 DG09 DG14 DG23 DH02 DK00 DK05 DK06
 DK08 HA01 HA07 HB12 HC03 HC09 HC12 HC13 HC22 HC46
 HC52 HC61 HC64 HC67 HC71 HC73 HD03 HD04 HD05 HD12
 HD15 JA01 JA12 JA32 JA42 QA03 QB13 QB14 RA08
 4J036 AC01 AC05 AD04 AD08 AF01 AF23 AF26 AG03 AG04 AG06
 AG07 AH01 AH04 AH07 AJ05 DC27 DC31 JA06
 4J040 EC372 EF151 EF331 JB02 KA16 NA12 NA15

(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。