

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2024年9月6日(06.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/181393 A1

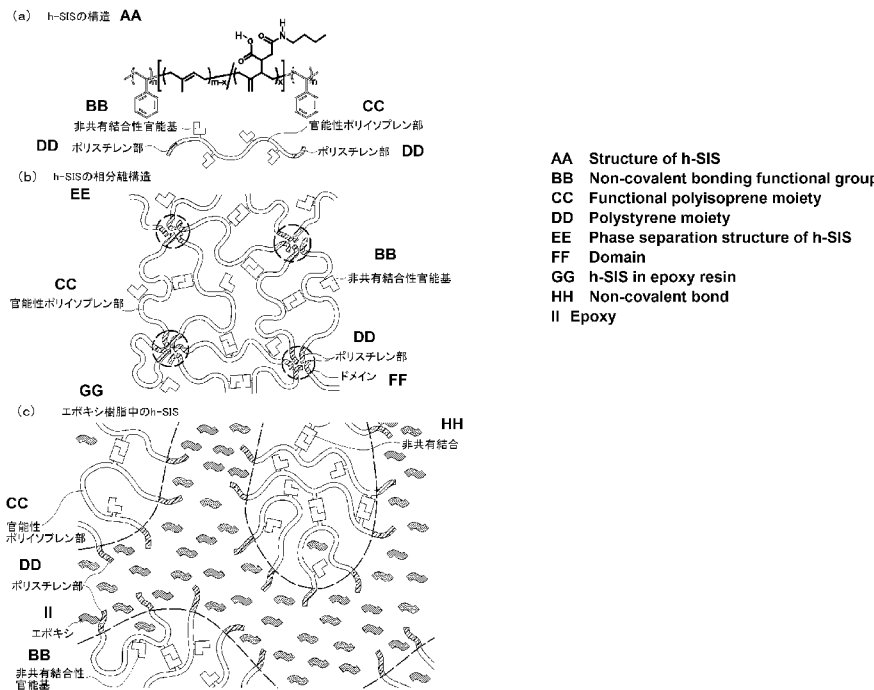
- (51) 国際特許分類:  
C09J 163/00 (2006.01) C09J 153/02 (2006.01)  
C09J 153/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/006923
- (22) 国際出願日: 2024年2月27日(27.02.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2023-028452 2023年2月27日(27.02.2023) JP
- (71) 出願人: アイシン化工株式会社(AISIN KAKO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4700492 愛知県豊田市藤岡飯野町大川ヶ原 1 1 4 1 番地 1 Aichi (JP). 国立大学法人東

海国立大学機構(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION TOKAI NATIONAL HIGHER EDUCATION AND RESEARCH SYSTEM) [JP/JP]; 〒4648601 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 Aichi (JP).

(72) 発明者: 坂口 和優(SAKAGUCHI Kazumasa); 〒4700492 愛知県豊田市藤岡飯野町大川ヶ原 1 1 4 1 番地 1 アイシン化工株式会社内 Aichi (JP). 加納 達弥(KANO Tatsuya); 〒4700492 愛知県豊田市藤岡飯野町大川ヶ原 1 1 4 1 番地 1 アイシン化工株式会社内 Aichi (JP). 服部 和男(HATTORI Kazuo); 〒4700492 愛知県豊田市藤岡飯野町大川ヶ原 1 1 4 1 番地 1 アイシン化工株式会社内 Aichi (JP). 藤井 吉朗(FUJII Yoshiro); 〒4700492 愛知県豊田市藤

(54) Title: EPOXY-BASED ADHESIVE COMPOSITION CONTAINING FUNCTIONAL BLOCK COPOLYMER, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND CURED PRODUCT OF EPOXY-BASED ADHESIVE CONTAINING FUNCTIONAL BLOCK COPOLYMER

(54) 発明の名称: 官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物及びその製造方法並びに官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤硬化物



(57) Abstract: The present invention makes it possible to improve toughness. An epoxy-based adhesive composition containing a functional block copolymer according to the present invention contains: an epoxy resin; a curing agent; and a functional block copolymer which is composed of a rubber polymer having a non-covalent bonding functional

岡飯野町大川ヶ原 1 1 4 1 番地 1 アイシン  
化工株式会社内 Aichi (JP). 野呂 篤史(NORO  
Atsushi); 〒4648601 愛知県名古屋市千種区  
不老町 1 番 国立大学法人東海国立大学機  
構内 Aichi (JP). 梶田 貴都(KAJITA Takato);  
〒4648601 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番  
国立大学法人東海国立大学機構内 Aichi (JP).  
酒井 武信(SAKAI Takenobu); 〒4648601 愛知  
県名古屋市千種区不老町 1 番 国立大学法  
人東海国立大学機構内 Aichi (JP). 山田 紗椰  
(YAMADA Saya); 〒4648601 愛知県名古屋市  
千種区不老町 1 番 国立大学法人東海国立大  
学機構内 Aichi (JP). 西本 実緒(NISHIMOTO  
Mio); 〒4648601 愛知県名古屋市千種区不老町  
1 番 国立大学法人東海国立大学機構内 Aichi  
(JP). 堀内純子(HORIUCHI Junko); 〒4648601  
愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 国立大学  
法人東海国立大学機構内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 V e s t a 国際特  
許事務所(VESTA INTERNATIONAL PATENT  
OFFICE); 〒5008367 岐阜県岐阜市宇佐南  
3 丁目 5 番 6 号 Gifu (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).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

group, the rubber polymer being incompatible with an epoxy resin and having a glass transition temperature ( $T_g$ ) of 25 °C or less, and a polymer that is compatible with an epoxy resin.

(57) 要約: 強靱性の向上を可能とすること。官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物は、エポキシ樹脂と、硬化剤と、エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度 ( $T_g$ )

が 25℃以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体とを含有する。

## 明 細 書

発明の名称：

官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物及びその製造方法並びに官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤硬化物

### 技術分野

[0001] 本発明は、例えば、自動車の構造用接着剤等の用途に適用できる官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物及びその製造方法並びに官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤硬化物であって、特に、強靱性の向上を可能する官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物及びその製造方法並びに官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤硬化物に関するものである。

### 背景技術

[0002] 近年、環境負荷物質の低減化の目的等から自動車等の車両において低燃費、低排ガス化の動きが加速し、車両の軽量化の技術開発が進んでいる。例えば、自動車の車体パネル等では、鋼板の厚みを薄くする薄肉化を行ったり、アルミニウム、樹脂等のより低比重な材料を使用する所謂、マルチマテリアル化を行ったりすることで、軽量化する試みがなされている。

[0003] ところが、軽量化のために車体パネル等に使用する鋼板の薄肉化を行うと、強度が低下する問題が生じる。そこで、車体の軽量化と強度を両立させる技術として、例えば、鋼板同士の接合をスポット溶接のみの点接合ではなく、接着剤を併用した面接合とする技術が開発されている。

また、従来の鋼板の接合に適用されてきたスポット溶接は、鋼板以外の材料との接着に不向きであり、アルミニウムや樹脂等の異種材との接着に対しては接着剤による接合が試みられている。

そして、こうしたスポット溶接との併用やスポット溶接ができない箇所の接着としては、剪断強度や引張強度等に優れる熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂を主剤とする熱硬化性のエポキシ系接着剤が使用されている。

[0004] しかしながら、エポキシ樹脂の硬化物は、硬くて可撓性に乏しいものである。殊に、一液性エポキシ樹脂では、高い剪断接着力を示すものの、伸びが不十分で撓みにくいために、剥離接着強度や衝撃接着強度が低いことが一般的である。

そこで、こうしたエポキシ樹脂の低撓性を改良するために、例えば、特許文献1に示すようなコアシェルゴム粒子による改質技術が知られている。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開平5-065491号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] ところが、こうしたコアシェルゴム粒子による改質の場合、エポキシ樹脂硬化時に相分離してゴム成分のドメインを形成し、そのドメインサイズが硬化条件に依存することで、安定した品質特性を得るのが困難なことがある。また、コアであるゴム状ポリマーがアクリル系共重合体等のシェルで被覆されているため、塗布性等を損なわない程度のゴム状ポリマーの含有量では、強撓性の向上にも限度がある。更に、コアシェルゴム粒子は、その製造に手間がかかりコストの上昇を招く。

[0007] そこで、本発明は、強撓性の向上を可能とする官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物及びその製造方法並びに官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤硬化物の提供を課題とするものである。

### 課題を解決するための手段

[0008] 請求項1の発明の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物は、エポキシ樹脂と、硬化剤と、前記エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度が25℃以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及び前記エポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体とを含有するものである。

[0009] 上記エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等の汎用エポキシ樹脂や、ウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂等が使用できるが、好ましくは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂等の汎用エポキシ樹脂である。

上記硬化剤としては、エポキシ基と反応する活性基を有するものであればよく、例えば、貯蔵安定性に優れるジシアンジアミド等のイミダゾール系化合物といった潜在性硬化剤が好んで使用される。

[0010] 上記官能性ブロック共重合体（ブロックポリマー）は、前記エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度（ $T_g$ ）が25℃以下であり非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーと前記エポキシ樹脂と相溶するポリマーとの異種のポリマー鎖が化学結合されたものである。

[0011] ここで、上記官能性ブロック共重合体中の非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーは、前記エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度（ $T_g$ ）が25℃以下と室温より低いガラス転移温度（ $T_g$ ）を有するポリマーであり、室温ではソフトセグメントに相当する。ガラス転移温度（ $T_g$ ）の下限値は、ゴム状ポリマーの種類によって決定される有限値であるが、例えば、最小値でも-120℃程度である。なお、ガラス転移温度（ガラス転移点： $T_g$ ）は、示差走査熱量測定（DSC）によって決定できるものである。

上記非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーは、非共有結合性官能基を有するモノマーを含むものであればよく、非共有結合性官能基が、ブロック共重合体に直接結合しているものであっても、連結基を介して結合しているものであってもよい。好ましくは、非共有結合性官能基を有する共役ジエン重合体であり、より好ましくは、イソプレン、ブタジエン、水素添加イソプレン、または、水素添加ブタジエン等の炭化水素系モノマーユニットの重合からなる主ポリマー鎖に、非共有結合性官能基を有するモノマーが重合した部分を含むものである。

[0012] 上記非共有結合性官能基とは、非共有結合可能な官能基を示し、分子間や分子内で非共有結合可能な官能基同士が非共有結合して擬似架橋点・物理架

橋点を形成できるものであればよく、例えば、アミド基、イミド基、カルボキシル基、フェノール基、ピリジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ウレタン基といった水素結合性官能基や、カルボキシレート基、ホスホネート基、スルホネート基、アンモニウム基、ピリジニウム基、イミダゾリウム基、ピラゾリウム基といったイオン結合性官能基がある。

即ち、上記非共有結合としては、水素結合やイオン結合があり、上記水素結合性官能基とは水素結合可能な官能基を示し、上記イオン結合性官能基とは、イオン性相互作用を生じるイオン結合可能な官能基を示す。

[0013] 上記ゴム状ポリマーのゴム状とは、ポリマーのガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $25^{\circ}\text{C}$  以下であることにより、ポリマー中のセグメントが室温ではソフトセグメントとして振る舞うことを意味する。なお、ソフトセグメントは、セグメント運動（セグメントのミクロブラウン運動）が活発に生じているものであり、ハードセグメントとは、セグメント運動が実質的に停止しているものである。因みに、セグメントは、ポリマー鎖の運動に関わる単位で、数～十数モノマー単位をひとまとめにした単位のことである。

[0014] また、上記官能性ブロック共重合体中の前記エポキシ樹脂と相溶するポリマーとは、室温よりも高いガラス転移温度 ( $T_g$ ) を有するブロック鎖であり、室温ではハードセグメントに相当する。好ましくは、芳香族ビニル重合体である。

[0015] 上記官能性ブロック共重合体としては、例えば、スチレン系熱可塑性エラストマー (Thermoplastic Styrenic Elastomer: TPS) であるポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体 (SIS) のポリイソプレン鎖に非共有結合性官能基が導入されてなるポリスチレンー官能性ポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体や、同じくスチレン系熱可塑性エラストマーであるポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体 (SBS) のポリブタジエン鎖に非共有結合性官能基が導入されてなるポリスチレンー官能性ポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体や、水添スチレン系熱可塑性エラストマー

であるポリスチレンーポリエチレン・プロピレンーポリスチレンブロック共重合体（SEPS）のポリエチレン・プロピレン鎖に非共有結合性官能基が導入されてなるポリスチレンー官能性ポリエチレン・プロピレンーポリスチレンブロック共重合体や、同じく水添スチレン系熱可塑性エラストマーであるポリスチレンーポリエチレン・ブチレンーポリスチレンブロック共重合体（SEBS）のポリエチレン・ブチレン鎖に非共有結合性官能基が導入されてなるポリスチレンー官能性ポリエチレン・ブチレンーポリスチレンブロック共重合体や、ポリイソブチレンを含有するスチレン系熱可塑性エラストマーであるポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレンブロック共重合体（SIBS）のポリイソブチレン鎖に非共有結合性官能基が導入されてなるポリスチレンー官能性ポリイソブチレンーポリスチレンブロック共重合体等が使用できる。例えば、特許第6516350号、特許第7071968号、特許第7198208号、国際公開2019/216241号公報に記載の官能性ブロック共重合体が使用できる。

[0016] 請求項2の発明の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物の前記官能性ブロック共重合体における前記非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー中の前記非共有結合性官能基は、水素結合性官能基及び／またはイオン結合性官能基であるものである。

上記水素結合性官能基は、水素結合可能な官能基であり、好ましくは、アミド基、イミド基、カルボキシル基、フェノール基、ピリジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ウレタン基（ウレタン結合）であり、より好ましくは、アミド基やカルボキシル基である。

上記イオン結合性官能基は、イオン性相互作用を生じるイオン結合可能な官能基であり、好ましくは、カルボキシレート基（カルボン酸塩）、ホスホネート基（リン酸塩）、スルホネート基（スルホン酸塩）、アンモニウム基（アンモニウム塩）、ピリジニウム基（ピリニジウム塩）、イミダゾリウム基（イミダゾリウム塩）、ピラゾリウム（ピラゾリウム塩）であり、より好ましくは、カルボキシレート基である。



- [0017] 請求項3の発明の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物の前記官能性ブロック共重合体における前記非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー中の前記非共有結合性官能基は、アミド基、イミド基、カルボキシル基、フェノール基、ピリジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ウレタン基、カルボキシレート基、ホスホネート基、スルホネート基、アンモニウム基、ピリジニウム基、イミダゾリウム基、またはピラゾリウム基の何れか1種以上であるものである。
- [0018] 請求項4の発明の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物の前記官能性ブロック共重合体中の前記非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーは、イソプレン、ブタジエン、水素添加イソプレン（エチレン・プロピレン）、または、水素添加ブタジエン（エチレン・ブチレン）のモノマーユニットを含有し、前記官能性ブロック共重合体中の前記エポキシ樹脂と相溶するポリマーは、スチレン骨格、メタクリル骨格、アクリル骨格、または、エーテル骨格を有するモノマーユニットを含有するものである。
- [0019] なお、上記イソプレンのモノマーユニットは、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ を重合してなるモノマーユニットであり、例えば、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$ の化学構造式で表されるものである。
- 上記水素添加イソプレンのモノマーユニットは、イソプレンモノマーユニットのイソプレンの二重結合部分に水素を添加したものであり、例えば、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ の化学構造式で表されるものである。
- 上記ブタジエンのモノマーユニットは、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ を重合してなるモノマーユニットであり、例えば、 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ や、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-$ の化学構造式で表されるものである。
- 上記水素添加ブタジエンのモノマーユニットは、ブタジエンモノマーユニットのブタジエンの二重結合部分に水素を添加したものであり、例えば、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ や、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-$ の化学構造式で表されるものである。
- [0020] 上記非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーは、これら共役ジエンま

たは水添共役ジエンの単位が主たる繰り返し単位であれば良く、ゴム状ポリマー中に、これら共役ジエンまたは水添共役ジエンの主たる繰り返し単位が、好ましくは、50質量%以上、より好ましくは、60質量%以上、更に好ましくは、80質量%以上の含有量であり、これら以外に非共有結合性官能基を有するモノマーを、好ましくは、50質量%未満、好ましくは、40質量%以下、更に好ましくは、30質量%以下で含んでいけばよい。

[0021] また、上記スチレン骨格は、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})-$  [Rは、Hまたは有機性官能基] の化学構造式で表されるものであり、例えば、ポリスチレン、炭素数1~12のアルキル基を置換基として有するポリスチレン類、エーテル基やエステル基を置換基として有するポリスチレン類等があり、より具体的には、例えば、ポリスチレン、ポリアセチルスチレン、ポリメチルスチレン、ポリジメチルスチレン、ポリビフェニルスチレン、ポリフェニルアセチルスチレン、ポリフェニルスチレン、ポリブロモエトキシスチレン、ポリブロモメトキシスチレン、ポリブロモスチレン、ポリブトキシメチルスチレン、ポリ-tert-ブチルスチレン、ポリブチリルスチレン、ポリクロロフルオロスチレン、ポリクロロメチルスチレン、ポリクロロスチレン、ポリジクロロスチレン、ポリジフルオロスチレン、ポリエトキシメチルスチレン、ポリシアノスチレン、ポリエトキシスチレン、ポリフルオロメチルスチレン、ポリフルオロスチレン、ポリヨードスチレン、ポリメトキシカルボニルスチレン、ポリメトキシメチルスチレン、ポリアニソイルスチレン、ポリベンゾイルスチレン、ポリメトキシスチレン、ポリパーフルオロスチレン、ポリフェノキシスチレン、ポリプロポキシスチレン、ポリトルオイルスチレン、ポリトリメチルスチレン等のスチレン類が挙げられる。好ましくは、ポリスチレンである。

[0022] 上記メタクリル骨格は、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOR})-$  [Rは、Hまたは有機性官能基] の化学構造式で表されるものであり、例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリロニトリル、ポリメタクリル酸アダマンチル、ポリメタクリル酸ベンジル、ポリメタクリル酸

—tert—ブチル、ポリメタクリル酸—tert—ブチルフェニル、ポリメタクリル酸シクロエチル、ポリメタクリル酸シアノエチル、ポリメタクリル酸シアノメチルフェニル、ポリメタクリル酸シアノフェニル、ポリメタクリル酸シクロデシル、ポリメタクリル酸シクロドデシル、ポリメタクリル酸シクロブチル、ポリメタクリル酸シクロヘキシル、ポリメタクリル酸シクロオクチル、ポリメタクリル酸フルオロアルキル、ポリメタクリル酸グリジジル、ポリメタクリル酸イソボルニル、ポリメタクリル酸イソブチル、ポリメタクリル酸フェニル、ポリメタクリル酸トリメチルシリル、ポリメタクリル酸キシレニル等のポリメタクリル酸エステルが挙げられる。

[0023] 上記アクリル骨格は、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOR})-$  [Rは、Hまたは有機性官能基] の化学構造式で表されるものであり、例えば、ポリアクリル酸アダマンチル、ポリアクリル酸—tert—ブチル、ポリアクリル酸—tert—ブチルフェニル、ポリアクリル酸シアノヘプチル、ポリアクリル酸シアノヘキシル、ポリアクリル酸シアノメチル、ポリアクリル酸シアノフェニル、ポリアクリル酸フルオロメチル、ポリアクリル酸メトキシカルボニルフェニル、ポリアクリル酸メトキシフェニル、ポリアクリル酸ナフチル、ポリアクリル酸ペンタクロロフェニル、ポリアクリル酸フェニル等のポリアクリル酸エステル類が挙げられる。

[0024] 上記エーテル骨格は、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$  [nは、1～8の自然数] の化学構造式で表されるものであり、例えば、ポリブトキシエチレン、ポリデシロキシエチレン、ポリエトキシエチレン、ポリヘキシロキシエチレン、ポリイソブトキシエチレン、ポリメトキシエチレン、ポリプロポキシエチレン等のポリビニルエーテル類が挙げられる。

[0025] こうしたスチレン骨格、メタクリル骨格、アクリル骨格、または、エーテル骨格は、官能性ブロック共重合体中のエポキシ樹脂と相溶するポリマー中に、好ましくは、80質量%以上、より好ましくは、90質量%以上、更に好ましくは、実質的に100質量%以上であるが、スチレン骨格、メタクリル骨格、アクリル骨格、または、エーテル骨格が主たる繰り返し単位であれ

ば、その他の単量体単位を含んでいてもよい。

[0026] 請求項5の発明の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物の前記官能性ブロック共重合体における前記非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー中の前記非共有結合性官能基は、その導入率が、前記非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーを構成するモノマーユニット100mol%に対して、下限値として、好ましくは、1mol%以上、より好ましくは、1.5mol%以上、更に、好ましくは、2.0mol%以上、上限値として、好ましくは30mol%以下、より好ましくは25mol%以下、更に好ましくは、20mol%以下の範囲内であるものである。

なお、上記非共有結合性官能基の導入率は、<sup>1</sup>H-NMRを用いた算出によるものである。

[0027] 請求項6の発明の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物の前記官能性ブロック共重合体中の前記非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーは、前記エポキシ樹脂100質量部に対し、0.5質量部以上、3000質量部以下、より好ましくは、0.8質量部以上、2800質量部以下、更に好ましくは、1.0質量部以上、2500質量部以下、特に好ましくは、1.5質量部以上、2000質量部以下の範囲内で含有するものである。

[0028] 請求項7の発明の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物の前記官能性ブロック共重合体中の前記エポキシ樹脂と相溶するポリマーの含有量は、好ましくは、3質量%以上、80質量%以下、より好ましくは、5質量%以上、70質量%以下、更に好ましくは、10質量%以上、50質量%以下の範囲内であるものである。

[0029] 請求項8の発明の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物の前記官能性ブロック共重合体中の前記エポキシ樹脂と相溶するポリマーは、その数平均分子量(M<sub>n</sub>)が、好ましくは、1000以上、50000以下、より好ましくは、1000以上、40000以下、更に好ましくは、1500以上、30000以下の範囲内のものである。なお、当該分子量は、ブ

ロック単位のポリマー分子量に相当するものである。また、数平均分子量（ $M_n$ ）は、標準ポリスチレンを用いたゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により求められるものである。

[0030] 請求項9の発明の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物の前記官能性ブロック共重合体は、その配合が、前記エポキシ樹脂100質量部に対し、好ましくは、1質量部以上、3500質量部以下、より好ましくは、1.5質量部以上、3400質量部以下、更に好ましくは、2質量部以上、3200質量部以下、特に好ましくは、3質量部以上、3000質量部以下の範囲内のものである。

[0031] 請求項10の発明の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物の前記官能性ブロック共重合体は、ポリイソプレンに前記非共有結合性官能基が導入されてなる官能性ポリイソプレンを含有する官能性スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリブタジエンに前記非共有結合性官能基が導入されてなる官能性ポリブタジエンを含有する官能性スチレン系熱可塑性エラストマー、水添ポリイソプレンに前記非共有結合性官能基が導入されてなる官能性水添ポリイソプレンを含有する官能性スチレン系熱可塑性エラストマー、または水添ポリブタジエンに前記非共有結合性官能基が導入されてなる官能性水添ポリブタジエンを含有する官能性スチレン系熱可塑性エラストマーであるものである。

[0032] 請求項11の発明の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物は、エポキシ樹脂と、硬化剤と、ポリイソプレン鎖に非共有結合性官能基が導入されてなるポリスチレンー官能性ポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体または水添ポリイソプレン鎖に非共有結合性官能基が導入されてなるポリスチレンー官能性水添ポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体とを含有するものである。

[0033] 上記ポリスチレンー官能性ポリイソプレンーポリスチレンブロックは、スチレン系熱可塑性エラストマー（TPS）であるポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体（SIS）のポリイソプレン鎖に非共

有結合性官能基が導入されてなるものであり、両末端に室温でハードセグメントとして振る舞うポリスチレンブロック、中央に室温でソフトセグメントとして振る舞う官能性ポリイソプレブロックを有するブロック共重合体である。

上記ポリスチレンー官能性水添ポリイソプレーポリスチレンブロックは、ポリスチレンーポリイソプレーポリスチレンブロック共重合体（S I S）のポリイソプレ部を水素添加してなるポリスチレンーポリエチレン・プロピレンーポリスチレンブロック共重合体（S E P S）の水添ポリイソプレ鎖、即ち、ポリエチレン・プロピレン鎖に非共有結合性官能基が導入されてなるポリスチレンー官能性ポリエチレン・プロピレンーポリスチレンブロックであり、両末端に室温でハードセグメントとして振る舞うポリスチレンブロック、中央に室温でソフトセグメントとして振る舞う官能性ポリエチレン・プロピレンブロックを有するブロック共重合体である。

[0034] 請求項 1 2 の発明の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物は、エポキシ樹脂と、硬化剤と、ポリブタジエン鎖に非共有結合性官能基が導入されてなるポリスチレンー官能性ポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体または水添ポリブタジエン鎖に非共有結合性官能基が導入されてなるポリスチレンー官能性水添ポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体とを含有するものである。

[0035] 上記ポリスチレンー官能性ポリブタジエンーポリスチレンブロックは、スチレン系熱可塑性エラストマー（T P S）であるポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体（S B S）のポリブタジエン鎖に非共有結合性官能基が導入されてなるものであり、両末端に室温でハードセグメントとして振る舞うポリスチレンブロック、中央に室温でソフトセグメントとして振る舞う官能性ポリブタジエンブロックを有するブロック共重合体である。

上記ポリスチレンー官能性水添ポリブタジエンーポリスチレンブロックは、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体（S B S

) のポリブタジエン部を水素添加してなるポリスチレンーポリエチレン・ブチレンーポリスチレンブロック共重合体 (SEBS) の水添ポリブタジエン鎖、即ち、ポリエチレン・ブチレン鎖に非共有結合性官能基が導入されてなるポリスチレンー官能性ポリエチレン・ブチレンーポリスチレンブロックであり、両末端に室温でハードセグメントとして振る舞うポリスチレンブロック、中央に室温でソフトセグメントとして振る舞う官能性ポリエチレン・ブチレンブロックを有するブロック共重合体である。

[0036] 請求項 13 の発明の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物の製造方法は、エポキシ樹脂と、硬化剤と、前記エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度が 25℃以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及び前記エポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体を含むエポキシ系接着剤組成物の製造方法であって、混合工程において少なくとも前記エポキシ樹脂及び前記官能性ブロック共重合体を溶媒と混合したのち、溶媒除去工程において溶媒を除去するものである。

上記混合工程における少なくともとは、混合工程において硬化剤やその他の添加剤を混合してもよいことを意味する。しかし、混合工程でなくとも溶媒除去工程後に硬化剤やその他の添加剤を混合してもよい。

上記溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン (THF)、2-メチルテトラヒドロフラン、トルエン、アセトン、シクロヘキサン、ノルマルヘキサン、酢酸エチル、メタノール、メチレンクロライド (ジクロロメタン)、メチルエチルケトン (MEK)、酢酸ブチル、メチルシクロヘキサン (MCH)、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 等が挙げられる。

[0037] 請求項 14 の発明の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤硬化物は、エポキシ樹脂と、硬化剤と、前記エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度が 25℃以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及び前記エポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体とを含むエポキシ系接着剤組成物が加熱により硬化されてなるものである。

## 発明の効果

[0038] 請求項1の発明に係る官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物によれば、エポキシ樹脂と、硬化剤と、前記エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度（ $T_g$ ）が25℃以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及び前記エポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体とを含有することにより、官能性ブロック共重合体中のエポキシ樹脂と相溶するポリマーがエポキシ樹脂と相溶する一方で非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーはエポキシ樹脂と非相溶なため、非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーによる伸び、柔軟性や、弾性率が発現される。よって、接着剤硬化物は強靱なものとなる。

特に、ゴム状ポリマーが非共有結合性官能基を有することにより、ポリマー鎖間で非共有結合性官能基同士が解離や再結合自在な非共有結合し擬似架橋点・物理架橋点を形成するから、強靱性の向上を可能とする。

[0039] 請求項2の発明に係る官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物によれば、前記官能性ブロック共重合体の前記非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー中の前記非共有結合性官能基は、水素結合性官能基及び／またはイオン結合性官能基であるから、応力緩和性の向上により、請求項1に記載の効果に加えて、耐衝撃性の向上が可能である。

[0040] 請求項3の発明の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物によれば、前記官能性ブロック共重合体の前記非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー中の前記非共有結合性官能基は、アミド基、イミド基、カルボキシル基、フェノール基、ピリジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ウレタン基、カルボキシレート基、ホスホネート基、スルホネート基、アンモニウム基、ピリジニウム基、イミダゾリウム基、またはピラゾリウム基の何れか1種以上であるから前記官能性ブロック共重合体の製造が比較的容易で歩留まりが良好なものであることにより、請求項1に記載の効果に加えて、低コスト化が可能となる。

[0041] 請求項4の発明に係る官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成



物によれば、前記官能性ブロック共重合体中の前記非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーは、イソプレン、ブタジエン、水素添加イソプレン、または、水素添加ブタジエンのモノマーユニットを含有し、前記ブロック共重合体中の前記エポキシ樹脂と相溶するポリマーは、スチレン骨格、メタクリル骨格、アクリル骨格、または、エーテル骨格を有するモノマーユニットを含有することにより、請求項1に記載の効果に加えて、ゴム弾性、耐熱老化性、耐候性等の特性の向上を可能とする。

[0042] 請求項5の発明に係る官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物によれば、前記非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー中の前記非共有結合性官能基の導入率が、前記非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーを構成するモノマーユニット100mol%に対して、1mol%以上、30mol%以下の範囲内であるから、請求項1に記載の効果に加えて、強靱性の向上を安定的に確保できる。

[0043] 請求項6の発明に係る官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物によれば、前記官能性ブロック共重合体中の前記非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーは、前記エポキシ樹脂100質量部に対し、0.5質量部以上、3000質量部以下の範囲内で含有するために、強靱性を向上させることができ、耐久性も向上できる。よって、請求項1に記載の効果に加えて、異種材の接着に適用する場合でも、信頼性の高い接着強度が得られる。

[0044] 請求項7の発明に係る官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物によれば、前記官能性ブロック共重合体中の前記エポキシ樹脂と相溶するポリマーの含有量は3質量%以上、80質量%以下の範囲内であるから、エポキシ樹脂との相溶性を向上でき均質に混合できる。よって、請求項1に記載の効果に加えて、接着剤硬化物の安定した特性が得られる。

[0045] 請求項8の発明に係る官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物によれば、前記官能性ブロック共重合体中の前記エポキシ樹脂と相溶するポリマーは、その数平均分子量が1000以上、50000以下の範囲内のものであるから、エポキシ樹脂との相溶性を向上でき均質に混合できる。よ

って、請求項 1 に記載の効果に加えて、接着剤硬化物の安定した特性が得られる。

[0046] 請求項 9 の発明に係る官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物によれば、前記ブロック共重合体は、前記エポキシ樹脂 100 質量部に対し、1 質量部以上、3500 質量部以下の範囲内の配合であるから、請求項 1 に記載の効果に加えて、良好な塗布性と強靱性向上との両立を可能とする。

[0047] 請求項 10 の発明に係る官能性ブロック共重合体は、ポリイソプレンに前記非共有結合性官能基が導入されてなる官能性ポリイソプレンを含有する官能性スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリブタジエンに前記非共有結合性官能基が導入されてなる官能性ポリブタジエンを含有する官能性スチレン系熱可塑性エラストマー、水添ポリイソプレンに前記非共有結合性官能基が導入されてなる官能性水添ポリイソプレンを含有する官能性スチレン系熱可塑性エラストマー、または水添ポリブタジエンに前記非共有結合性官能基が導入されてなる官能性水添ポリブタジエンを含有する官能性スチレン系熱可塑性エラストマーであるから安価に製造でき、かつ、伸び、柔軟性や弾性率に優れることにより、請求項 1 に記載の効果に加えて、低コストで、強靱性を向上できる。

[0048] 請求項 11 の発明に係る官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物によれば、エポキシ樹脂と、硬化剤と、ポリイソプレン鎖に非共有結合性官能基が導入されてなるポリスチレンー官能性ポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体または水添ポリイソプレン鎖に非共有結合性官能基が導入されてなるポリスチレンー官能性水添ポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体とを含有することにより、ポリスチレンー官能性ポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体またはポリスチレンー官能性水添ポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体におけるポリスチレン部がエポキシ樹脂と相溶する一方で、官能性ポリイソプレン部や官能性水素添加イソプレン部はエポキシ樹脂と非相溶なため、官能性ポリイソプレン部や官能性

水素添加イソプレン部による伸び、柔軟性や弾性率が発現される。よって、接着剤硬化物は強靱なものとなる。

特に、ポリスチレンー官能性ポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体の官能性ポリイソプレン部、または、ポリスチレンー官能性水添ポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体の官能性水添ポリイソプレン部が非共有結合性官能基を有することにより、ポリマー鎖間で非共有結合性官能基同士が解離や再結合自在な非共有結合し擬似架橋点・物理架橋点を形成するから、強靱性の向上を可能とする。

[0049] 請求項 1 2 の発明に係る官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物によれば、エポキシ樹脂と、硬化剤と、ポリブタジエン鎖に非共有結合性官能基が導入されてなるポリスチレンー官能性ポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体または水添ポリブタジエン鎖に非共有結合性官能基が導入されてなるポリスチレンー官能性水添ポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体とを含有することにより、ポリスチレンー官能性ポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体またはポリスチレンー官能性水添ポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体におけるポリスチレン部がエポキシ樹脂と相溶する一方で、官能性ポリブタジエン部や官能性水素添加ポリブタジエン部はエポキシ樹脂と非相溶なため、官能性ポリブタジエン部や官能性水素添加ポリブタジエン部による伸び、柔軟性や弾性率が発現される。よって、接着剤硬化物は強靱なものとなる。

特に、ポリスチレンー官能性ポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体の官能性ポリブタジエン部、または、ポリスチレンー官能性水添ポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体の官能性水添ポリブタジエン部が非共有結合性官能基を有することにより、ポリマー鎖間で非共有結合性官能基同士が解離や再結合自在な非共有結合し擬似架橋点・物理架橋点を形成するから、強靱性の向上を可能とする。

[0050] 請求項 1 3 の発明に係る官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物の製造方法によれば、エポキシ樹脂と、硬化剤と、前記エポキシ樹脂と

非相溶でガラス転移温度が25℃以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及び前記エポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体とを含有するエポキシ系接着剤組成物の製造方法であって、混合工程において少なくともエポキシ樹脂及び前記官能性ブロック共重合体を溶媒と混合し、溶媒除去工程において前記溶媒を除去することでエポキシ系接着剤組成物を得るものであり、得られたエポキシ系接着剤組成物は、官能性ブロック共重合体中のエポキシ樹脂と相溶するポリマーがエポキシ樹脂と相溶する一方で非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーはエポキシ樹脂と非相溶なため、非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーによる伸び、柔軟性や、弾性率が発現される。よって、接着剤硬化物は強靱なものとなる。

特に、ゴム状ポリマーが非共有結合性官能基を有することにより、ポリマー鎖間で非共有結合性官能基同士が解離や再結合自在な非共有結合し擬似架橋点・物理架橋点を形成するから、強靱性の向上を可能とする。

[0051] 請求項14の発明に係る官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤硬化物によれば、エポキシ樹脂と、硬化剤と、前記エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度が25℃以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及び前記エポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体とを含有するエポキシ系接着剤組成物が硬化してなるものであり、官能性ブロック共重合体中のエポキシ樹脂と相溶するポリマーがエポキシ樹脂と相溶する一方で非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーは非相溶なため、非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーによる伸び、柔軟性や、弾性率が発現される。よって、接着剤硬化物は強靱なものとなる。

特に、ゴム状ポリマーが非共有結合性官能基を有することにより、ポリマー鎖間で非共有結合性官能基同士が解離や再結合自在な非共有結合し擬似架橋点・物理架橋点を形成するから、強靱性の向上を可能とする。

### 図面の簡単な説明

[0052] [図1]図1(a)は、エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度( $T_g$ )が25℃

以下であり非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体の一例として、ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体 (S | S) のポリイソプレン鎖に非共有結合性官能基として水素結合性官能基であるカルボキシル基及びアミノ基が導入されてなるポリスチレンー官能性ポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体 (h-S | S) の合成方法を示す化学反応式である。図1 (b) は、エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度 ( $T_g$ ) が25℃以下であり非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体の一例として、ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体 (S | S) のポリイソプレン鎖に非共有結合性官能基としてイオン結合性官能基であるカルボキシレート基及び水素結合性官能基であるアミノ基が導入されてなるポリスチレンー官能性ポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体 (i-S | S) の合成方法を示す化学反応式である。

[図2]図2 (a) エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度 ( $T_g$ ) が25℃以下であり非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体の一例として、ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体 (S | S) のポリイソプレン鎖に非共有結合性官能基として水素結合性官能基であるカルボキシル基及びアミノ基が導入されてなるポリスチレンー官能性ポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体 (h-S | S) の分子構造を示す概念図である。図2 (b) はポリイソプレン鎖に非共有結合性官能基として水素結合性官能基であるカルボキシル基及びアミノ基が導入されているポリスチレンー官能性ポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体 (h-S | S) の相分離構造を示す概念図である。図2 (c) はポリイソプレン鎖に非共有結合性官能基として水素結合性官能基であるカルボキシル基及びアミノ基が導入されているポリスチレンー官能性ポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体 (h-S | S) をエポキシ樹脂と混合したときのエポキシ樹脂中のポリス

チレンー官能性ポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体（h-S | S）の構造を示す概念図である。

[図3]図3（a）エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度（ $T_g$ ）が25℃以下であり非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体の一例として、ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体（S | S）のポリイソプレン鎖に非共有結合性官能基としてイオン結合性官能基であるカルボキシレート基及び水素結合性官能基であるアミノ基が導入されているポリスチレンー官能性ポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体（i-S | S）の分子構造を示す概念図である。図3（b）はポリイソプレン鎖に非共有結合性官能基として水素結合性官能基であるカルボキシル基及びアミノ基が導入されてなるポリスチレンー官能性ポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体（i-S | S）の相分離構造を示す概念図である。図3（c）はポリイソプレン鎖に非共有結合性官能基としてイオン結合性官能基であるカルボキシレート基及び水素結合性官能基であるアミノ基が導入されているポリスチレンー官能性ポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体（i-S | S）をエポキシ樹脂と混合したときのエポキシ樹脂中のポリスチレンー官能性ポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体（i-S | S）の構造を示す概念図である。

[図4]図4は、本発明の実施の形態の実施例1に係る液状の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル図である。

[図5]図5は、本発明の実施の形態の実施例9に係る液状の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル図である。

[図6]図6は、本発明の実施の形態の実施例24に係る液状の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物、比較例6及び比較例10に係る液状のエポキシ系接着剤組成物、ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体（S | S）、並びに、実施例24で用いたポリスチレンー官能性ポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体（h-S | S-3）

のFT-IRスペクトル図である。

[図7]図7は本発明の実施の形態の実施例24に係る液状の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物並びに比較例6及び比較例10に係る液状のエポキシ系接着剤組成物の動的粘弾性測定における損失正接 ( $\tan \delta$ ) データのグラフである。

[図8]図8(a)はポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体(SIS)のTEM像、図8(b)は実施例24で用いたポリスチレン-官能性ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体(h-SIS-3)のTEM像、図8(c)は比較例10に係る液状のエポキシ系接着剤組成物のTEM像、図8(d)は実施例24に係る液状の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物硬化物のTEM像である。

[図9]図9(a)はポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体(SIS)と、比較例6に係る液状のエポキシ系接着剤組成物硬化物と、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体(SIS)を含有する比較例7~11に係るエポキシ系接着剤組成物の硬化物のDSCサーモグラムであり、図9(b)は、実施例15~19で用いたポリスチレン-官能性ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体(h-SIS-2)と、そのポリスチレン-官能性ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体を含有する実施例15~19に係る官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物の硬化物のDSCサーモグラムであり、図9(c)は、実施例21~25で用いたポリスチレン-官能性ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体(h-SIS-3)と、そのポリスチレン-官能性ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体を含有する実施例21~25に係る官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物の硬化物のDSCサーモグラムである。

[図10]図10は官能性ブロック共重合体を含有する実施例15~25及び27~31に係る官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物の硬化物と、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体(S

1 S) を含有する比較例 6 ~ 11 に係る液状のエポキシ系接着剤組成物の硬化物における、接着剤中のブロック共重合体の重量分率に対する剥離接着強度を示すグラフである。

[図11]図 11 は官能性ブロック共重合体を含有する実施例 15 ~ 25 及び 27 ~ 31 に係る官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物の硬化物と、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体 (S1S) を含有する比較例 6 ~ 11 に係る液状のエポキシ系接着剤組成物の硬化物における、接着剤中のブロック共重合体の重量分率に対する動的割裂抵抗性を示すグラフである。

[図12]図 12 は、ポリイソプレンとエポキシ樹脂の相分離状態を示す光学顕微鏡写真である。

### 発明を実施するための形態

[0053] 以下、本発明の実施の形態について説明する。

本発明の実施の形態の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物 (以下、単に「エポキシ系接着剤組成物」と称する場合がある) は、エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂に対する硬化剤を基本組成とした、即ち、分子中にエポキシ基 (オキシラン環) を 2 個以上有するエポキシ樹脂と活性水素や触媒作用を有する硬化剤成分とを基本組成とした熱硬化性のエポキシ樹脂組成物に、エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度が 25 °C 以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体 (以下、単に「官能性ブロック共重合体」と称する場合がある) を配合したものである。

[0054] エポキシ樹脂は、一般に、1 分子中にエポキシ基 (オキシラン環) を 2 個以上有し、硬化剤によって 3 次元化した硬化物を与える化合物である。例えば、ビスフェノール A 型、ビスフェノール F 型、臭素化ビスフェノール A 型、水添ビスフェノール A 型、ビスフェノール S 型、ビスフェノール AD 型、ビスフェノール AF 型、ビフェニル型等のビスフェニル基を有するエポキシ化合物、ポリアルキレングリコール型、アルキレングリコール型等のエポキ



シ化合物、ナフタレン環を有するエポキシ化合物、フルオレン基を有するエポキシ化合物等の二官能型のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型、オルソクレゾールノボラック型等のノボラック型エポキシ樹脂、多官能グリシジルエーテル、テトラフェニロールエタン型等の多官能型のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ダイマー酸等の合成脂肪酸のグリシジルエステル型エポキシ樹脂、N, N, N', N' -テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (TGDDM)、テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン、トリグリシジル-p-アミノフェノール、N, N-ジグリシジルアニリン等のグリシジルアミノ基を有する芳香族エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、トリシクロデカン環を有するエポキシ化合物 (例えば、ジシクロペンタジエンとm-クレゾールのようなクレゾール類またはフェノール類を重合させた後、エピクロルヒドリンを反応させる製造方法によって得られるエポキシ化合物)、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、ソルビトール型エポキシ樹脂、ポリグリセロール型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、ジアリールスルホン型エポキシ樹脂、ペンタエリスリトール型エポキシ樹脂、トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂等がある。更に、エポキシ樹脂として、ウレタン変性エポキシ樹脂、ダイマー酸変性、ゴム変性等の変性エポキシ樹脂を用いることも可能である。ウレタン変性エポキシ樹脂としては、分子中にウレタン結合と2個以上のエポキシ基とを有する樹脂であれば、その構造が特に限定されるものではないが、ウレタン結合とエポキシ基とを効率的に1分子中に導入することができる点から、イソシアネート基を有するウレタン結合含有化合物とヒドロキシ基含有エポキシ化合物とを反応させて得られる樹脂であることが好ましい。ゴム変性エポキシ樹脂はエポキシ基を2個以上有し、骨格のゴムとしては、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)、ブタジエン-アクリロニトリルゴム (CTBN) 等がある。こうしたエポキシ樹脂は、2種以上を組み合わせ使用することも可能である。

- [0055] このようなエポキシ樹脂は、その硬化反応が開環重合なので、他の熱硬化性樹脂に比べ硬化収縮が小さいものである。また、親水基と疎水基が分子内に存在することで、各種被着体との接着性も高いものである。
- [0056] これらの中でも、エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度が25℃以下であり非共有結合性官能基を有するゴム状ポリマーとエポキシ樹脂と相溶するポリマーとからなる官能性ブロック共重合体、例えば、ポリスチレン-官能性ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体等の官能性スチレン系熱可塑性エラストマーとの高い相溶性の観点から汎用エポキシ樹脂であるビスフェノールA型、ビスフェノールF型が好ましい。殊に、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンの反応で製造されるビスフェノールAジグリシジルエーテル（DGEBA）が一般的に使用される。ビスフェノールA型は、そのベンゼン環が接着性、耐熱性、耐薬品性等の好ましい特性を与えるものでもある。
- [0057] ビスフェノールA型エポキシ樹脂等は、分子量に応じて液状のものから固形のものまで使用できるが、ポリスチレン-官能性ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体等の官能性スチレン系熱可塑性エラストマーとの相溶性から、高分子量の常温で固体状のものまたは低分子量の常温で液状～半固形状のものが好ましく使用される。常温で固体状の汎用エポキシ樹脂は、通常、数平均分子量が900～3000程度であり、エポキシ当量が、400～2500 g/eqの範囲内であるものが好ましく、より好ましくは、450～2200 g/eqの範囲内のものである。常温で液状の汎用エポキシ樹脂は、通常、数平均分子量が300～500程度であり、エポキシ当量が、150～400 g/eqの範囲内であるものが好ましく、より好ましくは、180～300 g/eqの範囲内のものである。なお、エポキシ当量は1グラム当量のエポキシ基を含む樹脂のグラム数を意味する（単位：g/eq）。液状エポキシ樹脂であれば、5,000～30,000 mPa·s/25℃の範囲内の粘度のものが好ましく、より好ましくは、10,000～20,000 mPa·s/25℃の範囲内のものである。

[0058] 硬化剤としては、通常、エポキシ樹脂の硬化に用いられるもの、即ち、エポキシ基と反応する活性基を有するものであればよく、例えば、ジシアンジアミド、ポリアミノアミド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、2-n-ヘプタデシルイミダゾール等のイミダゾール系化合物、アジピン酸ジヒドラジド、ステアリン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、二塩基酸ヒドラジド等の有機酸ヒドラジド系化合物、N,N-ジアルキル尿素誘導体やN,N-ジアルキルチオ尿素誘導体等の尿素系化合物、テトラヒドロ無水フタル酸等の酸無水物、セミカルバジド、シアノアセトアミド、ジアミノジフェニルメタン、脂肪族や芳香族の3級アミン、ポリアミン、イソホロンジアミン、m-フェニレンジアミン等のアミン系化合物、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール等のアミノトリアゾール、N-アミノエチルピペラジン、メラミン類、アセトグアナミンやベンゾグアナミン等のグアナミン類、グアニジン類、ジメチルウレア類、三フッ化ホウ素錯化合物、三塩化ホウ素錯化合物、ルイス酸錯体、ポリメルカプタン、トリスジメチルアミノメチルフェノール等の液状フェノール、ポリチオール、トリフェニルホスフィン、ケチミン化合物、スルホニウム塩、オニウム塩、フェノールノボラック樹脂等がある。これらは、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせることもできる。

[0059] 中でも、配合の作業性等の観点から、室温ではエポキシ樹脂と化学反応を生じないジシアンジアミド、イミダゾール化合物、有機酸ヒドラジド等の熱により活性化される分散型の潜在性硬化剤が好適である。より好ましくは、接着強度、エポキシ樹脂中に微粉末の状態分散させる保存安定性等の観点から、熱溶解反応型であるジシアンジアミド（ポリエポキシド付加変性物、アミド化変性物、マンニヒ化変性物、ミカエル付加変性物等の誘導体も含む）である。ジシアンジアミドであれば、熱によって硬化剤成分が溶解・活性化するものであり、160～180℃の温度条件でエポキシ樹脂を硬化できる。

[0060] なお、硬化剤の配合量は、例えば、ジシアンジアミド等のアミン類であれ

ば、そのアミン当量とエポキシ当量を基に設定される。ジシアンジアミド等の硬化剤は、例えば、エポキシ樹脂の100質量部に対し、1～20質量部、好ましくは、2～15質量部、より好ましくは、5～10質量部で配合される。

[0061] 更に、本発明を実施する場合には、硬化時間の短縮や硬化温度を低下させてエポキシ樹脂と硬化剤との化学反応を促進させる硬化促進剤を配合してもよい。硬化促進剤（硬化加速剤）としては、例えば、ウレア系（ジメチル尿素等）、イミダゾール系、アミン系、トリフェニルホスフィン等が使用できる。

硬化促進剤を配合する場合には、エポキシ樹脂100質量部に対して、好ましくは、0.5～10質量部、より好ましくは、0.7～8質量部、更に好ましくは、1～5質量部の範囲内である。当該範囲内であれば、塗布性、粘度特性、接着性等を損なうことなく硬化促進効果が得られる。

[0062] エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度（ $T_g$ ）が25℃以下であり非共有結合性官能基を有するゴム状ポリマーとエポキシ樹脂と相溶するポリマーとからなる官能性ブロック共重合体は、エポキシ樹脂に対し相溶性のないポリマーブロックとエポキシ樹脂に対し相溶性のあるポリマーブロックとの2成分ブロック共重合体であるジブロックコポリマーまたはトリブロックポリマーであり、好ましくは、両末端にエポキシ樹脂に相溶するポリマーブロックを有し、内部にエポキシ樹脂に非相溶のポリマーブロックを有するトリブロックポリマーである。

[0063] エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度（ $T_g$ ）が25℃以下であり非共有結合性官能基を有するゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体は、好ましくは、芳香族ビニル重合体と共役ジエン重合体とのブロック共重合体に非共有結合性官能基が導入された官能性ブロック共重合体であり、例えば、ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体（S I S）やポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体（S B S）等のスチレン系熱可塑性エラスト

マーに変性処理等によって非共有結合性官能基を導入してなるポリスチレンー官能性ポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体やポリスチレンー官能性ポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体等の官能性スチレン系熱可塑性エラストマーや、ポリスチレンーポリエチレン・プロピレンーポリスチレンブロック共重合体（SEPS）やポリスチレンーポリエチレン・ブチレンーポリスチレンブロック共重合体（SEBS）等の水添スチレン系熱可塑性エラストマーに変性処理等によって非共有結合性官能基を導入してなるポリスチレンー官能性ポリエチレン・プロピレンーポリスチレンブロック共重合体やポリスチレンー官能性ポリエチレン・ブチレンーポリスチレンブロック共重合体等の官能性水添スチレン系熱可塑性エラストマー等が使用される。

[0064] 即ち、官能性ブロック共重合体としては、例えば、ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体（SIS）のポリイソプレン鎖に非共有結合性の官能基、好ましくは、水素結合性やイオン結合性の官能基を有するモノマーの重合部分を含ませたポリスチレンー官能性ポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体や、ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体（SIS）の水素添加物であるポリスチレンーポリエチレン・プロピレンーポリスチレンブロック共重合体（SEPS）のポリエチレン・プロピレン鎖に非共有結合性の官能基、好ましくは、水素結合性やイオン結合性の官能基を有するモノマーの重合部分を含ませたポリスチレンー官能性ポリエチレン・プロピレンーポリスチレンブロック共重合体や、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体（SBS）のポリブタジエン鎖に、非共有結合性の官能基、好ましくは、水素結合性やイオン結合性の官能基を有するモノマーの重合部分を含ませたポリスチレンー官能性ポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体や、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体（SBS）の水素添加物であるポリスチレンーポリエチレン・ブチレンーポリスチレンブロック共重合体（SEBS）のポリエチレン・ブチレン鎖に非共有結合性の官能基、

好ましくは、水素結合性やイオン結合性の官能基を有するモノマーの重合部分を含ませたポリスチレンー官能性ポリエチレン・ブチレンーポリスチレンブロック共重合体や、ポリイソブチレンを含有するスチレン系熱可塑性エラストマーであるポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレンブロック共重合体（S I B S）のポリイソブチレン鎖に非共有結合性の官能基、好ましくは、水素結合性やイオン結合性の官能基を有するモノマーの重合部分を含ませたポリスチレンー官能性ポリイソブチレンーポリスチレンブロック共重合体等が使用できる。これらは、両末端に25℃を超えるガラス転移温度（ $T_g$ ）を有しエポキシ樹脂と相溶するブロックと、内部に25℃以下のガラス転移温度（ $T_g$ ）を有しエポキシ樹脂と相溶しないゴム構造のブロックとを有するトリブロックポリマーである。

[0065] なお、上述したポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体（S I S）は、熱可塑性エラストマー（TPE）のうちのスチレン系熱可塑性エラストマー（TPS）の一種で、互いに非相溶なスチレン（S）とイソプレン（I）からなるトリブロック共重合体であり、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が約100℃のポリスチレンからなるブロック（ハードセグメント）とガラス転移温度（ $T_g$ ）が約-20~-80℃のイソプレンからなるブロック（ソフトセグメント）を基本構造単位に有する熱可塑性ブロック共重合体である。

こうしたポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体（S I S）に対し、そのポリイソプレン鎖に非共有結合性の官能基が導入された官能性ブロック共重合体であるポリスチレンー官能性ポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体は、互いに非相溶な、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が約100℃のポリスチレンブロック（ハードセグメント）と、ポリイソプレン鎖に非共有結合性官能基を有するモノマーの重合部分を含みガラス転移温度（ $T_g$ ）が25℃以下である官能性ポリイソプレンブロック（ソフトセグメント）とを基本構造単位に有する熱可塑性ブロック共重合体である。

[0066] また、上述したポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共

重合体（SBS）も、熱可塑性エラストマー（TPE）のうちのスチレン系熱可塑性エラストマー（TPS）の一種で、互いに非相溶なスチレン（S）とブタジエン（B）からなるトリブロック共重合体であり、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が約100℃のポリスチレンからなるブロック（ハードセグメント）とガラス転移温度（ $T_g$ ）が約-30~-80℃のブタジエンからなるブロック（ソフトセグメント）を基本構造単位に有する熱可塑性ブロック共重合体である。

こうしたポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体（SBS）に対し、そのポリブタジエン鎖に非共有結合性の官能基が導入された官能性ブロック共重合体であるポリスチレンー官能性ポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体は、互いに非相溶な、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が約100℃のポリスチレンブロック（ハードセグメント）と、ポリブタジエン鎖に非共有結合性官能基を有するモノマーの重合部分を含みガラス転移温度（ $T_g$ ）が25℃以下である官能性ポリブタジエンブロック（ソフトセグメント）とを基本構造単位に有する熱可塑性ブロック共重合体である。

[0067] 更に、上述した不飽和TPSであるポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体（SIS）のソフトセグメント（ポリイソプレン部）を水素添加することにより得られる飽和TPS（水添TPS）のポリスチレンーポリエチレン・プロピレンーポリスチレンブロック共重合体（SEPS）や、不飽和TPSであるポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体（SBS）のソフトセグメント（ポリブタジエン部）を水素添加することにより得られる飽和TPS（水添TPS）のポリスチレンーポリエチレン・ブチレンーポリスチレンブロック共重合体（SEBS）についても同様である。

[0068] 即ち、ポリスチレンーポリエチレン・プロピレンーポリスチレンブロック共重合体（SEPS）に対し、そのポリエチレン・プロピレン鎖に非共有結合性の官能基が導入された官能性ブロック共重合体であるポリスチレンー官能性ポリエチレン・プロピレンーポリスチレンブロック共重合体についても

、互いに非相溶な、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が約  $100^{\circ}\text{C}$  のポリスチレンブロック (ハードセグメント) と、ポリエチレン・プロピレン鎖に非共有結合性官能基を有するモノマーの重合部分を含みガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $25^{\circ}\text{C}$  以下である官能性ポリエチレン・プロピレンブロック (ソフトセグメント) とを基本構造単位に有する熱可塑性ブロック共重合体である。

また、ポリスチレンーポリエチレン・ブチレンーポリスチレンブロック共重合体 (SEBS) に対し、そのポリエチレン・ブチレン鎖に非共有結合性の官能基が導入されたポリスチレンー官能性ポリエチレン・ブチレンーポリスチレンブロック共重合体である官能性ブロック共重合体についても、互いに非相溶な、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が約  $100^{\circ}\text{C}$  のポリスチレンブロック (ハードセグメント) と、ポリエチレン・ブチレン鎖に非共有結合性官能基を有するモノマーの重合部分を含み官能性ポリエチレン・ブチレンからなるガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $25^{\circ}\text{C}$  以下である官能性ポリエチレン・ブチレンブロック (ソフトセグメント) とを基本構造単位に有する熱可塑性ブロック共重合体である。

[0069] 加えて、上述したポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレンブロック共重合体 (SIBS) は、熱可塑性エラストマー (TPE) のうちのイソブチレン系熱可塑性エラストマーの一種で、スチレン (S) とイソブチレン (IB) からなるトリブロック共重合体であり、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が約  $100^{\circ}\text{C}$  のポリスチレンからなるブロック (ハードセグメント) と、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が約  $-80^{\circ}\text{C}$  のポリイソブチレンからなるブロック (ソフトセグメント) を基本構造単位に有する熱可塑性ブロック共重合体である。

こうしたポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレンブロック共重合体 (SIBS) に対し、そのポリイソブチレン鎖に非共有結合性の官能基が導入された官能性ブロック共重合体であるポリスチレンー官能性ポリイソブチレンーポリスチレンブロック共重合体についても、互いに非相溶な、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が約  $100^{\circ}\text{C}$  のポリスチレンからなるスチレンブロックからなるポリマー (ハードセグメント) と、ポリイソブチレン鎖に非共有結合



性官能基を有するモノマーの重合部分を含みガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $25^{\circ}\text{C}$  以下である官能性ポリイソブチレンからなるポリマー (ソフトセグメント) とを基本構造単位に有する熱可塑性ブロック共重合体である。

[0070] こうした本実施の形態のエポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $25^{\circ}\text{C}$  以下であり非共有結合性官能基を有するゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体である官能性 (水添) スチレン系熱可塑性エラストマーは、例えば、変性剤による変性方法や、アルケンの官能基変換反応により、(水添) スチレン系熱可塑性エラストマーのポリイソプレン鎖、ポリブタジエン鎖、ポリエチレン・プロピレン鎖、ポリエチレン・ブチレン鎖、ポリイソブチレン鎖等のゴム状ポリマーに非共有結合性の官能基を導入することにより得られるものである。

[0071] ゴム状ポリマーに含まれる非共有結合性の官能基は、好ましくは、エポキシ基やグリシジル基などのオキシラン環骨格を有する官能基さらにはそれが開環して得られる水酸基を除く、水素結合性官能基やイオン結合性官能基であり、水素結合性官能基は、好ましくは、アミド基、イミド基、カルボキシル基、フェノール基、ピリジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、またはウレタン基であり、イオン結合性官能基は、好ましくは、カルボキシレート基、ホスホネート基、スルホネート基、アンモニウム基、ピリジニウム基、イミダゾリウム基、またはピラゾリウム基である。

なお、ゴム状ポリマーのモノマーに含まれる非共有結合性官能基は上記の何れか1種であってもよいし、上記の2種以上の官能基が導入されていてもよい。

[0072] ここで、(水添) スチレン系熱可塑性エラストマーに対し非共有結合性の官能基を導入して、エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $25^{\circ}\text{C}$  以下であり非共有結合性官能基を有するゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体である官能性スチレン系熱可塑性エラストマーを作製する方法について、(水添) スチレン系熱可塑性エラストマーに対し変性剤による変性処理等で非共有結合性の官能基を導

入する例で説明する。

[0073] 例えば、不飽和カルボン酸、不飽和ジカルボン酸無水物等の変性剤による変性方法で（水添）スチレン系熱可塑性エラストマーのゴム状ポリマーに対し非共有結合性の官能基を導入することができる。

変性剤として不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の炭素数8以下のエチレン性不飽和カルボン酸や、3, 6-エンドメチレン-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸等の共役ジエンと炭素数8以下の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ジカルボン酸とのディールス・アルダー付加物等）を使用することで、非共有結合性の官能基として、不飽和カルボン酸に由来するカルボキシル基（水素結合性官能基）を導入できる。

当該カルボキシル基を更に塩基処理して、カルボキシル基の一部または全部を塩基と反応させた場合には、更に別の非共有結合性官能基（例えば、水素結合性官能基であるアミド基や、カルボン酸の金属塩、即ち、イオン結合性官能基であるカルボキシレート基）が導入される。

[0074] 変性剤として不飽和ジカルボン酸無水物（例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等の炭素数8以下の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ジカルボン酸無水物や、3, 6-エンドメチレン-1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸等の共役ジエンと炭素数8以下の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ジカルボン酸無水物とのディールス・アルダー付加物等）を使用した場合には、不飽和ジカルボン酸無水物に由来する酸無水物基が導入されるから、更に、これを塩基処理して酸無水物基の一部または全部を塩基と反応させることで非共有結合性の官能基（例えば、水素結合性官能基であるアミド基や、カルボン酸の金属塩、即ち、イオン結合性官能基であるカルボキシレート基）を導入できる。または、酸無水物基を塩基により加水分解した場合には、別の非共有結合性の官能基（例えば、水素結合性官能基であるカルボキシル基）を導入できる。

加えて、変性剤としての不飽和ジカルボン酸無水物による変性処理により

不飽和ジカルボン酸無水物に由来する酸無水物基を導入し、更に、塩基処理によって酸無水物基を塩基と反応させてアミド基及びカルボキシル基としてから、更なる塩基処理によって、カルボキシル基を塩基と反応させることによりカルボキシル基をカルボン酸の塩、即ち、イオン結合性官能基であるカルボキシレート基にしてもよい。または、変性剤としての不飽和ジカルボン酸無水物による変性処理により導入された酸無水物基を塩基によって加水分解することによりカルボキシル基とし、更なる塩基処理によってカルボキシル基を塩基と反応させることにより、カルボン酸の塩、即ち、イオン結合性官能基であるカルボキシレート基としてもよい。

[0075] 即ち、ブロック共重合体の変性剤による変性後、塩基を混合して中和することで、変性により導入されたアレニウス酸に由来する酸性基（例えば、カルボキシル基等）とアレニウス塩基（例えば、金属含有化合物、アンモニウム、アミン化合物、ピリジン、イミダゾール等）との反応で生じるイオン結合性官能基（カルボン酸の塩等）を導入することができる。または、変性により導入されたブレンステッド酸に由来する酸性基とブレンステッド塩基との反応で生じるイオン結合性官能基（カルボン酸の塩等）を導入することができる。

[0076] なお、このような変性剤を用いた変性処理により非共有結合性の官能基を導入する場合には、その非共有結合性の官能基には、変性剤の残基（例えば、不飽和カルボン酸の残基、不飽和ジカルボン酸無水物の残基）が含まれることになる。変性剤としては、不飽和カルボン酸や不飽和ジカルボン酸無水物が好ましく、より好ましくは、不飽和ジカルボン酸無水物であり、更に好ましくは、炭素数8以下の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和脂肪族ジカルボン酸無水物であり、無水マレイン酸が特に好ましい。

[0077] また、変性剤の変性処理により導入されたカルボン酸基や酸無水物基と反応させる、または、酸無水物基を加水分解させる塩基処理に使用される塩基としては、例えば、アルカリ金属含有化合物（例えば、ナトリウム、リチウム、カリウム等のアルカリ金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、

酢酸塩、硫酸塩、リン酸塩等) や、アルカリ土類金属含有化合物 (例えば、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、酢酸塩、硫酸塩、リン酸塩等)、アミン化合物 (例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、脂環式アミン、複素環式アミン等)、アンモニア等が使用できる。例えば、塩基としてアミン化合物やアンモニアをカルボキシル基や酸無水物基と反応させることにより、非共有結合性官能基として水素結合性官能基であるアミド基が生成 (導入) される。好ましくは、変性処理により酸無水物基を形成し、更に塩基のアミン化合物との反応により非共有結合性官能基として水素結合性官能基であるアミド基とカルボキシル基の2種が導入された官能性ブロック共重合体である。

[0078] こうしたブロック共重合体の変性処理により、ゴム状ポリマーに非共有結合性官能基として、例えば、変性剤の不飽和カルボン酸等による変性によって生成されるカルボキシル基 (水素結合性官能基) や、それをアルカリ金属含有化合物、アルカリ土類金属含有化合物、アンモニア、アミン化合物等塩基と反応させて生成される官能基 (例えば、水素結合性官能基であるアミド基や、カルボキシル酸の金属塩、即ち、イオン結合性官能基であるカルボキシレート基) や、変性剤の不飽和ジカルボン酸無水物等による変性によって生成される酸無水物基 (不飽和ジカルボン酸無水物に由来する基) をアルカリ金属含有化合物、アルカリ土類金属含有化合物、アンモニア、アミン化合物等の塩基と反応または塩基で加水分解させて生成される官能基 (例えば、水素結合性官能基であるアミド基やカルボキシル基や、イオン結合性官能基であるカルボキシレート基等) や、それを更なる塩基と反応または塩基で加水分解させて生成される官能基 (例えば、イオン結合性官能基であるカルボキシレート基) 等を含ませることができる。

[0079] なお、ゴム状ポリマーは、非共有結合性の官能基を1種または2種以上有するモノマーを1種含むものであってもよいし、非共有結合性の官能基を1種または2種以上有するモノマーを2種以上含むものであってもよい。

更に、非供給結合性の官能基は、ゴム状ポリマーの主鎖に直接結合してい

るものに限られず、連結基を介して結合していてもよい。

[0080] ここで、官能性ブロック共重合体におけるゴム状ポリマーの非共有結合性官能基の導入率は、非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーを構成するモノマーユニット100mol%に対して、好ましくは、1mol%以上、30mol%以下、より好ましくは、2.5mol%以上、25mol%以下、更に好ましくは、5mol%以上、20mol%以下の範囲内であるものである。

当該範囲内であれば、分子間または分子内での非共有結合性官能基同士による非共有結合が再配列可能な程度で、非共有結合性架橋点への応力の集中を招かない程度であることにより、強靱性の向上を安定的に確保できる。

[0081] また、官能性ブロック共重合体は、その重量平均分子量(Mw)が、好ましくは、30,000~500,000の範囲内のものであり、より好ましくは、60,000~480,000、更に好ましくは、90,000~450,000の範囲内のものである。

更に、官能性ブロック共重合体中のゴム状ポリマーの重量平均分子量(Mw)が、好ましくは、10,000~500,000の範囲内であり、より好ましくは、40,000~400,000の範囲内であり、官能性ブロック共重合体中のエポキシ樹脂と相溶するポリマーの重量平均分子量(Mw)が、好ましくは、3,000~50,000の範囲内であり、より好ましくは、6,000~20,000の範囲内である。

[0082] なお、上述した非共有結合性の官能基を導入するポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体(SIS)の製造方法としては、一般的には、まず、精製したシクロヘキサン等の溶媒(例えば、ヘキサン、シクロヘキサン等)を重合器に張り込み、次いで、精製したスチレンを添加し、重合開始剤としてブチルリチウム等のリチウム触媒を入れて窒素下で、ポリスチレンブロックを重合してポリスチレンリチウムを生成する。次に、イソプレンを添加してポリスチレンーポリイソプレンリチウムを生成し、更に、スチレンを添加して、ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンリチ

ウムを生成し、重合完了後に、水、酸、アルコール等で活性末端（リチウム）を失活させる。これより、ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体（S I S）が製造される。殊に、こうしたリビングアニオン重合による製造方法では、スチレンやイソプレンの含有量、分子量、分子量分布や、スチレンとイソプレンの連鎖、分岐構造、イソプレン部の異性体組成等のモノマー配列の制御が可能でポリマー構造設計の自由度が高いものである。ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体（S I S）としては、溶液重合（バッチ）式等の公知の方法で製造されたものも使用でき、例えば、日本ゼオン社のQuintack（登録商標）、TSRC社のVECTOR（登録商標）、クラレ社のハイプラー、クレイトンポリマー・ジャパン社のクレイトンD等の市販のものを使用することもできる。なお、ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体は、通常、両末端の二つのスチレンブロックの分子量は同じとする対称のものを用いるが、両末端の二つのスチレンブロックの分子量が相違する非対称のものであってもよい。

[0083] また、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体（SBS）についても、ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体（S I S）と同様、上記製法において、イソプレンの代わりにブタジエンを使用することで製造されたものが使用でき、例えば、旭化成ケミカルズ社のタフプレ（登録商標）、アサプレ（登録商標）や、ダイセル化学工業社のエポフレンド等の市販のものを使用することもできる。

ポリスチレンーポリエチレン・プロピレンーポリスチレンブロック共重合体（SEPS）としても、例えば、クラレ社のセプトン、TSRC社のTAIPOL（登録商標）等の市販のものが使用でき、ポリスチレンーポリエチレン・ブチレンーポリスチレンブロック共重合体（SEBS）としても、例えば、旭化成ケミカルズ社のタフテック、三菱化学社のラバロン、リケンテクノス社のアクティマー、アロン化成社のエラストマーAR、クレイトンポリマー・ジャパン社のクレイトンG等の市販のものが使用できる。

ポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレンブロック共重合体（SIBS）としては、例えば、リビングカチオン重合することにより製造されたものが使用でき、例えば、カネカ社のSIBSTAR（登録商標）等の市販のものが使用できる。

[0084] こうした水素結合性官能基やイオン結合性官能基といった非共有結合性官能基が導入されたゴム状ポリマーを含む官能性ブロック共重合体によれば、分子間や分子内で非共有結合性官能基同士が非共有結合し、その非共有結合が解離や再結合が自在なものであるから、非共有結合による可逆的な擬似架橋点・物理架橋点、即ち、分子間や分子内で動的な結合能が付与されることにより、高い強靱性が発現される。

[0085] 即ち、エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度（ $T_g$ ）が25℃以下である非共有結合性官能基を有するゴム状ポリマーとエポキシ樹脂と相溶するポリマーとからなる官能性ブロック共重合体によれば、官能性ブロック共重合体中のエポキシ樹脂と相溶するポリマーがエポキシ樹脂と相溶する一方で、非共有結合性官能基を有するゴム状ポリマーはエポキシ樹脂と非相溶なため、エポキシ樹脂中に、エポキシ樹脂と非相溶なゴム状ポリマーが分散され、ゴム状ポリマーによる伸び、柔軟性や、弾性率が発揮される。よって、接着剤硬化物が強靱化される。

特に、官能性ブロック共重合体中のエポキシ樹脂と非相溶なゴム状ポリマーが非共有結合性官能基を有することにより、分子間や分子内で非共有結合性官能基同士が非共有結合し可逆的な擬似架橋点・物理架橋点を形成するものであるから、破断伸び、最大応力、靱性等の弾性、柔軟性が向上し、強靱性をより高めることができる。

よって、エポキシ樹脂硬化物の剥離強度、耐衝撃性を向上できる。

[0086] そして、エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度が25℃以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなるこの官能性ブロック共重合体による強靱化によって、接着剤組成物の硬化時の硬化収縮や熱収縮で生じる内部応力や、接着後の接着材と被着

材間の熱膨張係数差によるそれら界面に生じる応力を緩和できることで、エポキシ樹脂硬化物である接着剤硬化物の耐久性を向上できる。

[0087] ここで、好ましくは、官能性ブロック共重合体中のエポキシ樹脂と相溶するポリマーの含有量は3質量%以上、80質量%以下の範囲内のものであれば、エポキシ樹脂と相溶性を高くできることにより均質に混合できるから、接着剤硬化物のより安定した特性が得られる。より好ましくは、5質量%以上、70質量%以下、更に好ましくは、10質量%以上、50質量%以下の範囲内である。因みに、TPSを取り扱う化学メーカーでは、一般にはポリスチレン重量分率が10~50wt%のものが販売されていることから、当該範囲内であれば製造が容易であり、より安定した特性の接着剤硬化物が得られる。

非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーの含有量からすれば、官能性ブロック共重合体中の非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーの含有量が20質量%以上、97質量%以下の範囲内であれば、安定して、伸び、柔軟性や弾性率を高めることができ、剥離強度や耐衝撃性を高めることができる。より好ましくは、30質量%以上、95質量%以下、更に好ましくは、50質量%以上、90質量%以下の範囲内である。

[0088] また、官能性ブロック共重合体は、好ましくは、エポキシ樹脂100質量部に対し、1質量部以上、3500質量部以下の範囲内であれば、塗布性を損なうことなく、効果的にエポキシ樹脂硬化物を強靱化できる。より好ましくは、1.5質量部以上、3400質量部以下、更に好ましくは、2質量部以上、3200質量部以下、特に好ましくは、3.0質量部以上、3000質量部以下の範囲内である。

[0089] 更に、官能性ブロック共重合体中の非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーが、エポキシ樹脂100質量部に対し、好ましくは、0.5質量部以上、3000質量部以下の範囲内であれば、安定して、伸び、柔軟性や弾性率を高めることができ、剥離強度や耐衝撃性を高めることができる。より好ましくは、0.8質量部以上、2800質量部以下、更に好ましくは、1.



0質量部以上、2500質量部以下、特に好ましくは、1.5質量部以上、2000質量部以下の範囲内である。

加えて、ブロック共重合体中のエポキシ樹脂と相溶するポリマー含有量が、エポキシ樹脂100質量部に対し、0.1質量部以上、650質量部以下の範囲内であれば、エポキシ樹脂との相溶性を高くでき均質に混合できるから、接着剤硬化物のより安定した特性が得られる。より好ましくは、0.15質量部以上、620質量部以下、より好ましくは、0.2質量部以上、600質量部以下の範囲内である。

[0090] 特に、官能性ブロック共重合体中の非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーは、ポリイソプレン鎖に非共有結合性官能基が導入されてなる官能性ポリイソプレン、ポリブタジエン鎖に非共有結合性官能基が導入されてなる官能性ポリブタジエン、水素添加イソプレン鎖であるポリエチレン・プロピレン鎖に非共有結合性官能基が導入されてなる官能性水添ポリイソプレン、または、水素添加ブタジエン鎖であるポリエチレン・ブチレン鎖に非共有結合性官能基が導入されてなる官能性水添ポリブタジエンのモノマーユニットを含有するものが好ましく、これらのモノマーユニット含有量が、好ましくは、50m o l %以上、より好ましくは70m o l %以上、更に好ましくは90m o l %以上のものである。当該範囲内であれば安定的に強靱性の向上を確保できる。

また、エポキシ樹脂と相溶するポリマーは、スチレン骨格、メタクリル骨格、アクリル骨格、または、エーテル骨格を有するモノマーユニットを含有するものが好ましく、これらのモノマーユニットの含有量が、好ましくは、50m o l %以上、より好ましくは70m o l %以上、更に好ましくは90m o l %以上のものである。

これにより、ゴム弾性、耐熱老化性、耐候性等の特性の向上を可能とする。

[0091] より好ましくは、官能性ブロック共重合体は、ポリイソプレンに非共有結合性官能基が導入されてなる官能性ポリイソプレンを含有する官能性スチレ

ン系熱可塑性エラストマー、ポリブタジエンに非共有結合性官能基が導入されてなる官能性ポリブタジエンを含有する官能性スチレン系熱可塑性エラストマー、水添ポリイソプレンに非共有結合性官能基が導入されてなる官能性水添ポリイソプレンを含有する官能性スチレン系熱可塑性エラストマー、または水添ポリブタジエンに非共有結合性官能基が導入されてなる官能性水添ポリブタジエンを含有する官能性スチレン系熱可塑性エラストマーである。

こうした官能性（水添）スチレン系熱可塑性エラストマーは、スチレン系熱可塑性エラストマーの入手や製造が容易なこともあって、比較的 low コストで製造できるものであり、かつ、弾性率が高いことにより、低コストでエポキシ樹脂硬化物の強靱性を可能として剥離強度や耐衝撃性を高めることができる。

[0092] ところで、本実施の形態において、エポキシ系接着剤組成物を製造する方法は特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂及び官能性ブロック共重合体を溶媒と混合する混合工程と、溶媒を加熱等により蒸発させて除去する溶媒除去工程とを実施することによりマスターバッチ形態のエポキシ系接着剤組成物を作製する。このとき、硬化剤は、混合工程においてエポキシ樹脂、官能性ブロック共重合体及び溶媒と一緒に混合させてもよいし、溶媒除去工程後に混合してもよい。更に、接着の対象物に応じ、マスターバッチ形態のエポキシ系接着剤組成物を他の添加剤と混合することで、目的の特性とする接着剤組成物の配合とすることも可能である。

[0093] エポキシ樹脂と、官能性ブロック共重合体と、溶媒とを混合（混練を含む）するときの混合機（混練機を含む）としては、例えば、プラネタリーミキサー、ディスパー（ディゾルパー）、ヘンシェルミキサー、ニーダー、ロールミル、ホモジナイザー、インターミキサー、ニーダー、ロール等が使用できる。少なくともエポキシ樹脂と官能性ブロック共重合体とを溶媒に加えて混合（混練を含む）することで材料の均質な混合、分散が可能となる。

[0094] このときの溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン（THF）、２メチルテトラヒドロフラン、トルエン、アセトン、シクロヘキサン、ノルマ

ルヘキサン、酢酸エチル、メタノール、メチレンクロライド（ジクロロメタン）、メチルエチルケトン（MEK）、酢酸ブチル、メチルシクロヘキサン（MCH）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等が使用できる。

[0095] こうして作製された本実施の形態のエポキシ系接着剤組成物は、液状やペースト状や膜状（シート）状であり、液状やペースト状のものであれば、公知の方法、例えば、ポンプ等を使用したスプレ、ガン、刷毛塗り等の方法で接着対象物（被着材）に塗布できる。例えば、接着対象物が車体の場合には、車体工程等において、ポンプ等を使用したスプレ、ガン等の方法で車体の接合個所に塗布される。膜状（シート状）のものでは、樹脂や官能性ブロック共重合体を溶媒に混合した溶液を被着材に塗布し、乾燥させることで被着材に施工することもできるし、被着材に貼付することもできる。

[0096] エポキシ樹脂100質量部に対し、官能性ブロック共重合体を0.5質量部以上、60質量部以下の配合では、液状またはペースト状のエポキシ系接着剤組成物を得ることができる。

例えば、官能性ブロック共重合体と溶媒とエポキシ樹脂の混合により作製される液状またはペースト状混合物から溶媒を揮発除去することで液状またはペースト状のエポキシ系接着剤組成物を得ることができる。液状またはペースト状のエポキシ系接着剤組成物においては、エポキシ樹脂100質量部に対し、好ましくは、官能性ブロック共重合体を2.0質量部以上、56質量部以下、より好ましくは、3.0質量部以上、55質量部以下の配合である。

[0097] また、エポキシ樹脂100質量部に対し、官能性ブロック共重合体が60質量部を超え、3500質量部以下の配合では、膜状のエポキシ系接着剤組成物を得ることができる。

例えば、官能性ブロック共重合体と溶媒とエポキシ樹脂の混合により作製された溶液を、シートを敷いた板やバッド等のシート（基材）上に拡げ、溶媒を揮発除去することで膜状のエポキシ系接着剤組成物を得ることができる。

。膜状のエポキシ系接着剤組成物においては、エポキシ樹脂100質量部に対し、好ましくは、官能性ブロック共重合体を80質量部以上、3500質量部以下、より好ましくは、100質量部以上、3000質量部以下の配合である。

[0098] 本発明を実施する場合には、必要に応じ、即ち、接着対象（被着材）、接着箇所環境、所望とする特性等に応じ、添加剤、例えば、粘度の低減、流動性の向上を図るための反応性希釈剤（エポキシ基を有するエポキシ系反応型希釈剤等）、重質炭酸カルシウム、タルク等の充填材、シリカ微粉末、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、コロイダル炭酸カルシウム（微粒炭酸カルシウム）、セピオライト、コロイド性含水ケイ酸アルミニウム／有機複合体等のチキソトロピー付与剤（揺変性付与、チキソ剤）、粘度調整剤（増粘剤）や、多官能型エポキシ樹脂（例えば、ノボラック型エポキシ樹脂）、グリシジルアミン系樹脂、グリシジルエーテル系樹脂等の耐熱性付与剤、接着性を改良する接着性改良剤としてのアクリル樹脂、カップリング剤等を配合することもできる。その他にも、各種の添加剤、例えば、顔料、染料、着色剤、消泡剤、レベリング剤、粘着付与剤（接着付与剤）、難燃剤、触媒、可塑剤、反応遅延剤、老化防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、導電性付与剤、潤滑剤、摺動性付与剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、分散剤、分散安定剤、脱水剤、架橋剤、防錆剤、溶剤等を配合することも可能である。

[0099] こうして本実施の形態のエポキシ系接着剤組成物によれば、エポキシ樹脂と、硬化剤と、エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度（ $T_g$ ）が25℃以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体とを含有することにより、エポキシ樹脂の可撓性に乏しく硬くて脆いという低靱性が、エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度（ $T_g$ ）が25℃以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体の配合により改良され、強靱な接着剤硬化物が得られる。

これは、官能性ブロック共重合体中のエポキシ樹脂と相溶するポリマーが

エポキシ樹脂と相溶し、かつ、官能性ブロック共重合体中のエポキシ樹脂と相溶するポリマーと官能性ブロック共重合体中のエポキシ樹脂と非相溶な非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーが化学結合で繋がれていることで、室温でも、非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーはエポキシ樹脂中に分散して存在することとなり、非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーによる伸び、柔軟性や弾性率が発現されるためと考える。

[0100] 特に、水素結合性官能基やイオン結合性官能基といった非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーを含む官能性ブロック共重合体によれば、分子間や分子内で非共有結合性官能基同士が非共有結合し、その非共有結合が解離や再結合が自在なものであるから、非共有結合による可逆的な擬似架橋点・物理架橋点、即ち、分子間や分子内で動的な結合能が付与されることにより、接着剤硬化物はより高い強靱性が発現される。

[0101] そして、こうした官能性ブロック共重合体により高い強靱性が付与されることで、硬化時に生じる硬化収縮の応力や、硬化温度から室温まで冷却される時に生じる熱収縮の応力を緩和でき、また、接着後の接着剤硬化物の層と被着材間の熱膨張係数差による両者間界面に生じる応力の緩和、特に熱膨張率に差がある異種材の接着の場合には異種材間に生じる応力が大きくなるがそうした応力も効果的に緩和することが可能となる。故に、剥離強度が向上する。また、官能性ブロック共重合体の非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーの伸び、柔軟性や弾性率の発揮により衝撃エネルギーを吸収しやすくなることで、得られる接着剤硬化物の耐衝撃性が向上する。特に、官能性ブロック共重合体のゴム状ポリマーが有する非共有結合性官能基同士の非共有結合による可逆的な擬似架橋点・物理架橋点の形成やその組み換え、即ち、非共有結合官能基同士の非共有結合の再配列により、応力の分散、緩和を可能とすることにより、高い耐衝撃性を得ることができる。

よって、これら応力や衝撃エネルギーを官能性ブロック共重合体の配合により緩和できることで、接着剤硬化物の耐久性を向上できる。

[0102] 特に、エポキシ樹脂が熱硬化性であるのに対し、エポキシ樹脂と非相溶で

ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $25^{\circ}\text{C}$  以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体が熱可塑性エラストマーであると、熱特性が相反する材料の混合となるが、官能性ブロック共重合体のエポキシ樹脂と相溶するポリマーがエポキシ樹脂と相溶性があることにより、エポキシ樹脂と官能性ブロック共重合体とが分離することなく混ぜ合わせることができる。このとき、上述したように、所定の溶媒に混合することで、より容易に均質にエポキシ樹脂と官能性ブロック共重合体との混合が可能である。

[0103] ところで、エポキシ樹脂の強靱化に関しては、従来、エポキシ樹脂の主鎖、側鎖、或いは末端にゴム系構造や直鎖上の高分子構造を導入することによって可撓性を付与する方法もあるが、こうした方法によると、材料が高粘度になることで塗布性が損なわれたり、架橋密度が低下することによりエポキシ樹脂の耐熱性、接着性等の本来の特性の劣化が生じたりする。

また、エポキシ樹脂の改質に可撓性付与剤として液状ゴム（例えば、ブタジエンアクリロニトリルコポリマー）が使用されることがあるが、こうした液状ゴムの場合には、エポキシ樹脂との相溶性が悪く混ざり難いことで、それらの混合反応に時間と手間を要するうえ、硬化エポキシ樹脂中では十分な相溶性を示さないことで分散性が悪く、強靱化を図るにも限度があり、更に、硬化時に相分離して数～数十マイクロメートル以上の大きなドメイン（分散ゴム粒子相）が形成され、そのようなドメインの形成も硬化条件に強く依存するため、安定した特性が得られ難くなる。即ち、有効な改質、安定的な品質を得るためには、液状ゴムの添加量、硬化条件等により相分離構造の発現の制御を要する手間、精密さを要する。また、一部の未架橋ゴムがエポキシ樹脂の硬化物中に一部溶解して残存することでエポキシ樹脂のガラス転移温度 ( $T_g$ ) を低下させ、弾性率低下を伴うこともあり、エポキシ樹脂本来の物性の変化を招く場合もある。

[0104] 液状ゴムのこのような問題点を改善するために、コアシェル型ゴム粒子を使用することも知られているが、熱硬化性樹脂に対し粉体のコアシェル型ゴ

ム粒子を破壊することなく均一に混合分散するのは難しく、また、シェル分もあるため、ゴム成分の添加量に対する靱性の改善効果が小さくなってしまい、塗布性を損なわずに、接着剤組成物の柔軟性、伸びを改善して強靱化を図るにも限度がある。更に、こうしたコアシェル型ゴム粒子はその作製に手間を要するものであり、高コストである。

[0105] これに対し、本実施の形態のエポキシ系接着剤組成物は、エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $25^{\circ}\text{C}$  以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体の配合により強靱性を付与するものである。即ち、官能性ブロック共重合体のエポキシ樹脂と相溶するポリマーがエポキシ樹脂と相溶性があることにより、室温下でもドメインが形成されずに、非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーによる伸び、柔軟性や弾性率が発現される。

特に、水素結合性官能基やイオン結合性官能基といった非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーを含む官能性ブロック共重合体によれば、分子間や分子内で非共有結合性官能基同士が非共有結合し、その非共有結合が解離や再結合が自在なものであるから、非共有結合による可逆的な擬似架橋点・物理架橋点、即ち、分子間や分子内で動的な結合能が付与されることにより、高い強靱性が得られる。

これよりエポキシ樹脂からなる接着剤硬化物の剥離強度や耐衝撃性を向上できる。

[0106] つまり、エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $25^{\circ}\text{C}$  以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体であれば、官能性ブロック共重合体のエポキシ樹脂と相溶するポリマーがエポキシ樹脂と相溶性があることにより非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーのエポキシ樹脂への分散性が良く、非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーによる伸び、柔軟性や弾性率が発現され、特に、ゴム状ポリマーの非共有結合性官能基同士が分子間や分子内で非共有結合することにより、剥離強度及び耐衝撃性を向上させ

る高い強靱性が発揮される。また、エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $25^{\circ}\text{C}$  以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体は、その合成も比較的容易にできるものであり、低コスト化が可能である。

[0107] そして、こうしたエポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $25^{\circ}\text{C}$  以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体の配合により柔軟性、伸びや弾性率が付与され強靱化されることで、エポキシ系接着剤組成物の硬化過程や冷却過程で生じる内部応力や接着剤と被着材との間の両者の熱膨張係数の差により界面に生じる内部応力を軽減でき、クラックや欠陥の成長に対する抵抗力を付与できるから、クラックの発生も抑制される。

[0108] 更に、エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $25^{\circ}\text{C}$  以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体であれば、塗布性を損なうことなく、また、エポキシ樹脂の本来の特性（耐熱性、接着性、機械的特性、耐久性等）を維持したまま、強靱性を向上させることが可能で、硬化や熱で生じる収縮に伴う残留歪みの吸収を可能とする低応力化により、耐クラック性、耐疲労性、耐久性の向上も可能とする。

加えて、エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $25^{\circ}\text{C}$  以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体においては、非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーとエポキシ樹脂と相溶するポリマーとが互いに非相溶で、それらの比率を変えた官能性ブロック共重合体の製造が容易であり、非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーとエポキシ樹脂と相溶するポリマーの比率の制御により接着剤硬化物の物性の制御も容易にできる。更に、柔軟性、伸びや弾性率の向上により振動減衰効果も期待できる。

[0109] 以下、本発明の実施の形態に係る官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物の実施例について説明する。



## [実施例 1]

実施例 1 では、エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $25^{\circ}\text{C}$  以下である非共有結合性官能基を有するゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体として、スチレン系熱可塑性エラストマーであるポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体 (以下、「SIS」とも称する) に対し、変性剤による変性処理を行い、更に、塩基処理を行うことにより、ポリイソプレン鎖に非共有結合性官能基として水素結合性官能基であるアミド基及びカルボキシル基が導入されたポリスチレン-官能性ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体 (以下、「h-SIS」とも称する) を用いた。

[0110] ここでは、文献 (Polymer 2021, 217, 123419.、ACS Omega 2022, 7 (3), 2821-2830.) に基づいて、SISとしてQuintac (登録商標) 3440 (日本ゼオン社製、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体組成物) を無水マレイン酸と反応させて無水コハク酸ユニットをポリイソプレンブロック中に導入し、その無水コハク酸ユニットをn-ブチルアミンとアシル置換反応させることでh-SISを合成することにより、実施例 1 のh-SIS (以下、「h-SIS-1」とも称する) を得た。なお、プロトン核磁気共鳴分光 ( $^1\text{H-NMR}$ ) 測定によりブロック共重合体中のポリイソプレンブロックに対する無水コハク酸ユニットの導入率を決定したところ、 $5.6\text{ mol}\%$ であった。

[0111] そして、実施例 1 では、このようにしてSISを無水マレイン酸及びn-ブチルアミンで変性させることにより得られたアミド基 (水素結合性官能基) 及びカルボキシル基 (水素結合性官能基) を有する官能性ブロック共重合体、即ち、h-SISと、常温で液状の汎用エポキシ樹脂であるビスフェノールA型エポキシ樹脂 (二官能エポキシ樹脂であるビスフェノールAジグリシジルエーテル: DGEBA) (以下、「EP樹脂」とも称する) と、潜在性硬化剤であるジシアンジアミド (以下、「DICY」とも称する) と、硬

化促進剤としてのフェニル-1, 1-ジメチルウレアA（以下、「DCMU」とも称する）と、コロイダル炭酸カルシウム（白石工業株式会社製、ビスコエクセル（登録商標）30HV）、（以下、「CaCO<sub>3</sub>」とも称する）と、酸化カルシウム（以下、「CaO」とも称する）とを含有する液状の接着剤組成物（以下、「接着剤」とする）を作製した。

[0112] なお、h-SISは、EP樹脂と相溶するポリマーとしてポリスチレンブロック（以下、「Sブロック」とも称する）を有し、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が25℃以下であるゴム状ポリマーとして非共有結合性官能基であるアミド基（水素結合性官能基）及びカルボキシル基（水素結合性官能基）を有するポリイソプレンブロック（以下、「h-Iブロック」とも称する）を有し、当該ゴム状ポリマーはEP樹脂に非相溶（不溶）なポリマーである。h-SIS-1のベースポリマーであるSISのSブロック含有率は19wt%であり、Iブロック含有率は、81wt%である。

[0113] 実施例1では、まず100質量部のEP樹脂に対して3質量部のh-SISを混合した比較的均質な液状混合物を調製した。続いて得られた液状混合物中のEP樹脂100質量部に対して、6質量部のDICYと、1質量部のDCMUと、35質量部のCaCO<sub>3</sub>と、1質量部のCaOを加え、脱泡攪拌して混合することで得られた液状混合物を接着剤とした。

[0114] 詳細には、実施例1では、24gのh-SIS-1と150gのTHFと、老化防止剤としてIrganox（登録商標）565（ヒンダードフェノール系酸化防止剤、BASF社製）を0.017gとIrgafos（登録商標）168（リン系加工安定剤、BASF社製）を0.024g加えて攪拌した。更にEP樹脂を120g添加し、室温でメカニカルスターラーを用いてよく攪拌して均質な溶液を得た。続いて、得られた混合溶液をロータリーエバポレーションすることで、THFを蒸発させた。更に、55℃で8時間、メカニカルスターラーで攪拌し、真空乾燥を行うことで、THFをほとんど蒸発させた。得られたh-SIS-1とEP樹脂からなる混合物は比較的均質であり、液状であった。

[0115] なお、得られた液状混合物の組成を確認するためにプロトン核磁気共鳴分光 ( $^1\text{H-NMR}$ ) 法によりスペクトルを得た。溶媒には重クロロホルムを使用した。得られた $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図4に示す。h-SIS中のh-Iブロックのプロトンに由来するシグナル、EP樹脂のエポキシ環のプロトンに由来するシグナル(a)、THFのプロトンに由来するシグナル(g)の積分比から各成分のモル比を計算し、重量比を見積もったところ、液状混合物にはEP樹脂100質量部に対して、h-SISが18質量部含まれており、THF 0.35質量部含まれていたがほとんど除かれていることが分かった。

[0116] 更に、得られた液状混合物に対してEP樹脂を加え、EP樹脂100質量部に対して、h-SIS-1が3質量部となるようにし、DICYを6質量部、DCMUを1質量部、 $\text{CaCO}_3$ を35質量部、CaOを1質量部加えて脱泡攪拌し、混合物(接着剤組成物)を得た。得られた混合物は比較的均質な液状であり、一液熱硬化型エポキシ系接着剤組成物である。

[0117] [実施例2]

実施例2では、EP樹脂100質量部に対して、h-SIS-1を6質量部、DICYを6質量部、DCMUを2質量部、 $\text{CaCO}_3$ を36質量部、CaOを2質量部の配合とした以外は、実施例1と同様にして、h-SIS-1とEP樹脂とDICYとDCMUと $\text{CaCO}_3$ とCaOとからなる液状混合物を作製し、これを接着剤とした。

[0118] [実施例3]

実施例3では、EP樹脂100質量部に対して、h-SIS-1を10質量部、DICYを6質量部、DCMUを2質量部、 $\text{CaCO}_3$ を38質量部、CaOを2質量部の配合とした以外は、実施例1と同様にして、h-SIS-1とEP樹脂とDICYとDCMUと $\text{CaCO}_3$ とCaOとからなる液状混合物を作製し、これを接着剤とした。

[0119] [実施例4]

実施例4では、EP樹脂100質量部に対して、h-SIS-1を13質

量部、DICYを6質量部、DCMUを2質量部、CaCO<sub>3</sub>を39質量部、CaOを2質量部の配合とした以外は、実施例1と同様にして、h-SIS-1とEP樹脂とDICYとDCMUとCaCO<sub>3</sub>とCaOとからなる液状混合物を作製し、これを接着剤とした。

[0120] [実施例5]

実施例5では、EP樹脂100質量部に対して、h-SIS-1を17質量部、DICYを6質量部、DCMUを2質量部、CaCO<sub>3</sub>を40質量部、CaOを2質量部の配合とした以外は、実施例1と同様にして、h-SIS-1とEP樹脂とDICYとDCMUとCaCO<sub>3</sub>とCaOとからなる液状混合物を作製し、これを接着剤とした。

[0121] [実施例6]

実施例6では、13.3gのh-SISと、6.68gのEP樹脂と、0.466gのDICYとをTHFとメタノールの混合溶媒（重量比8：2）133gに溶解させた。老化防止剤としてIrganox（登録商標）565を0.0093gとIrgafos（登録商標）168を0.0133g加えて攪拌した。そして、得られた溶液をテフロン（登録商標）シートが敷かれた20×16.5cmのバットに移し、35℃で1日間溶媒キャストを行った。その後、室温で2日以上真空乾燥し、揮発性の溶媒（THFとメタノール）を蒸発させることで混合物（接着剤組成物）を得た。得られた混合物は比較的均質な膜状（シート状）であり、EP樹脂100質量部に対して、h-SIS-1を200質量部、DICYを7質量部の配合としたh-SISとEP樹脂とDICYとからなる一液熱硬化型エポキシ系接着剤組成物である。

[0122] [実施例7]

実施例7では、EP樹脂100質量部に対してh-SIS-1を100質量部の配合とした以外は、実施例6と同様にして、h-SIS-1とEP樹脂とDICYからなる混合膜を作製し、これを接着剤とした。

[0123] [実施例8]

実施例8では、EP樹脂100質量部に対してh-SIS-1を600質量部の配合とした以外は、実施例6と同様にして、h-SIS-1とEP樹脂とDICYからなるからなる混合膜を作製し、これを接着剤とした。

[0124] [実施例9]

実施例9ではエポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度 ( $T_g$ ) が25℃以下である非共有結合性官能基を有するゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体として、スチレン系熱可塑性エラストマーであるポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体 (SIS) に対し、変性剤及び塩基による変性処理を行い、更に塩基によって中和を行うことにより、SISのポリイソプレン鎖に非共有結合性官能基として水素結合性官能基であるアミド基及びイオン性官能基であるカルボキレート基が導入されたポリスチレン-官能性ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体 (以下、「i-SIS」とも称する) を用いた。

[0125] ここでは、文献 (Polymer 2021, 217, 123419.、ACS Omega 2022, 7 (3), 2821-2830.) に基づき、上記h-SIS中のカルボキシ基を塩基であるナトリウムメトキシドで中和反応させることでイオン性官能基を有するi-SISを合成している。即ち、実施例1のh-SIS-1とナトリウムメトキシドを反応させ、i-SISを得た。具体的には、実施例1で得られたh-SIS-1を22.5gと160gのTHF、40gのメタノール (THFとメタノールの重量比8/2) を丸底フラスコに加え、室温でメカニカルスターラーを用いてよく攪拌して均質な溶液を得た。その後、ナトリウムメトキシドのメタノール溶液 (濃度5mol/L) 3.0mLを加えた。このとき、h-SIS-1中の無水コハク酸ユニット導入量とナトリウムメトキシドはほぼ等モル量とした。

[0126] これより、SISを無水マレイン酸及びn-ブチルアミンで変性させてなる官能性ブロック共重合体であるh-SIS-1のカルボキシル基のカルボン酸を塩基であるナトリウムメトキシドで中和してカルボキシレート基に変

性させた官能性ブロック共重合体（以下、「 $i-SIS-1$ 」とも称する）を得た。

即ち、 $h-SIS$ 中のカルボキシル基は酸性のため、上述の工程によって、塩基性化合物であるナトリウムメトキシドとの反応により、塩または酸-塩基複合体であるカルボキシレートを形成する。これより、無水マレイン酸（変性剤）及び $n$ -ブチルアミン（塩基）で変性させ、更にナトリウムメトキシド（塩基）によるカルボン酸の中和を行うことにより得られたものは、 $SIS$ のポリイソプレン鎖にカルボキシレート基（イオン結合性官能基）とアミド基（水素結合性官能基）を有するモノマーが重合している部分を含む官能性ブロック共重合体である。なお、 $SIS$ を変性及び塩基処理して $h-SIS$ を形成し、更に $h-SIS$ を塩基処理することで、アミド基（水素結合性官能基）及びカルボキシレート基（イオン結合性官能基）を有する官能性ブロック共重合体（ $i-SIS$ ）としたその化学反応式を図1（b）に示す。

因みに官能性ブロック共重合体中のポリイソプレンブロック100モル%中の、イオン結合性基の含有率（＝カルボキシレートイオン数／（カルボキシレートイオン数＋カルボキシル基数）＝酸無水物基の導入率×カルボキシル基に対して使用したナトリウムメトキシドのモル分率）は5.6モル%であった。

[0127] なお、 $i-SIS-1$ は、EP樹脂と相溶するポリマーとしてポリスチレンブロック（Sブロック）を有し、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が25℃以下であるゴム状ポリマーとして非共有結合性官能基であるアミド基（水素結合性官能基）及びカルボキシレート基（イオン結合性官能基）を有するポリイソプレンブロック（以下、「 $i-I$ ブロック」とも称する）を有し、当該ゴム状ポリマーはEP樹脂に非相溶（不溶）なポリマーである。 $i-SIS$ のベースである $SIS$ のSブロック含有率は19wt%であり、Iブロック含有率は、81wt%である。

[0128] 上記の $i-SIS-1$ を含む混合溶液に、さらにEP樹脂を112.5g

添加し、室温でメカニカルスターラーを用いてよく攪拌し続いて、得られた混合溶液をロータリーエバポレーションすることで、THFとメタノールの混合溶媒を蒸発させた。更に、55℃で10時間、メカニカルスターラーで攪拌し、真空乾燥を行うことで、THFとメタノールをほとんど蒸発させた。得られたi-SIS-1とEP樹脂からなる混合物は比較的均質であり、液状であった。

[0129] なお、得られた液状混合物の組成を確認するためにプロトン核磁気共鳴分光(1H-NMR)法によりスペクトルを得た。溶媒には重クロロホルムを使用した。得られた1H-NMRスペクトルを図5に示す。i-SIS-1中のi-ブロックのプロトンに由来するシグナル、EP樹脂のエポキシ環のプロトンに由来するシグナル(a)、THFのプロトンに由来するシグナル(g)、メタノールのプロトンに由来するシグナル(i)の積分比から各成分のモル比を計算し、重量比を見積もったところ、液状混合物にはEP樹脂100質量部に対して、i-SISが19質量部含まれており、THFが0.54質量部、メタノールが0.05質量部含まれていたがほとんど除かれていることが分かった。

[0130] 実施例9では、上述のi-SIS-1を含む液状混合物に対してEP樹脂を加え、EP樹脂100質量部に対して、i-SIS-1が3質量部となるようにし、続いて得られた液状混合物中のEP樹脂100質量部に対して、6質量部のDICYと、1質量部のDCMUと、35質量部のCaCO<sub>3</sub>と、1質量部のCaOを加え、脱泡攪拌して混合することで得られた液状混合物(接着剤組成物)を得た。得られた混合物は比較的均質な液状であり、i-SISとEP樹脂とDICYとDCMUとCaCO<sub>3</sub>とCaOとからなる一液熱硬化型エポキシ系接着剤組成物である。

[0131] [実施例10]

実施例10では、EP樹脂100質量部に対して、i-SISを6質量部、DICYを6質量部、DCMUを2質量部、CaCO<sub>3</sub>を36質量部、CaOを2質量部の配合とした以外は、実施例7と同様にして、i-SISとE

P樹脂とDICYとDCMUとCaCO<sub>3</sub>とCaOとからなる液状混合物を作製し、これを接着剤とした。

[0132] [実施例11]

実施例11では、EP樹脂100質量部に対して、i-SISを9質量部、DICYを6質量部、DCMUを2質量部、CaCO<sub>3</sub>を37質量部、CaOを2質量部の配合とした以外は、実施例7と同様にして、i-SISとEP樹脂とDICYとDCMUとCaCO<sub>3</sub>とCaOとからなる液状混合物を作製し、これを接着剤とした。

[0133] [実施例12]

実施例10では、EP樹脂100質量部に対して、i-SISを13質量部、DICYを6質量部、DCMUを2質量部、CaCO<sub>3</sub>を39質量部、CaOを2質量部の配合とした以外は、実施例7と同様にして、i-SISとEP樹脂とDICYとDCMUとCaCO<sub>3</sub>とCaOとからなる液状混合物を作製し、これを接着剤とした。

[0134] [実施例13]

実施例13では、EP樹脂100質量部に対して、i-SISを17質量部、DICYを6質量部、DCMUを2質量部、CaCO<sub>3</sub>を40質量部、CaOを2質量部の配合とした以外は、実施例7と同様にして、i-SISとEP樹脂とDICYとDCMUとCaCO<sub>3</sub>とCaOとからなる液状混合物を作製し、これを接着剤とした。

[0135] [実施例14]

実施例14では、13.4gのh-SIS-1をTHFとメタノールの混合溶媒（重量比8：2）130gに溶解させ、ナトリウムメトキシドのメタノール溶液（濃度5mol/L）1.74mLを加えてi-SIS-1とした後に、6.67gのEP樹脂と、0.467gのDICYを加えて溶解させた。さらに老化防止剤を適宜加えて攪拌した。そして、得られた溶液をテフロン（登録商標）シートが敷かれた20×16.5cmのバットに移し、35℃で1日間溶媒キャストを行った。その後、室温で2日以上真空乾燥し



、揮発性の溶媒（THFとメタノール）を蒸発させることで混合物（接着剤組成物）を得た。得られた混合物は比較的均質な膜状（シート状）であり、EP樹脂100質量部に対して、i-SIS-1を200質量部、DICYを7質量部の配合としたi-SIS-1とEP樹脂とDICYとからなる一液熱硬化型エポキシ系接着剤組成物である。

[0136] [実施例15]

実施例15では、実施例1と同様にして無水コハク酸ユニット導入率が2.1mol%のh-SIS（以下、「h-SIS-2」とも称する）を合成し、100質量部のEP樹脂に対して4.8質量部のh-SIS-2を含む比較的均質な液状混合物を調製した。得られた液状混合物中のEP樹脂100質量部に対して、7質量部のDICYと1質量部のアミンダクト系加速剤（アミキュアTMMY-24、以下「AA」とも称する）、19.9質量部（混合物全体を100質量部としたときの15質量部）のCaCO<sub>3</sub>を加え、よく攪拌することで得られた液状混合物を接着剤とした。

[0137] [実施例16]

実施例16では、実施例15と同様にして100質量部のEP樹脂に対して、9.8質量部のh-SIS-2を含む比較的均質な液状混合物を調製し、7質量部のDICYと1質量部のAA、20.8質量部（混合物全体を100質量部としたときの15質量部）のCaCO<sub>3</sub>を加え、よく混合することで得られた液状混合物を接着剤とした。

[0138] [実施例17]

実施例17では、実施例15と同様にして100質量部のEP樹脂に対して、15質量部のh-SIS-2を含む比較的均質な液状混合物を調製し、7質量部のDICYと1質量部のAA、21.7質量部（混合物全体を100質量部としたときの15質量部）のCaCO<sub>3</sub>を加え、よく混合することで得られた液状混合物を接着剤とした。

[0139] [実施例18]

実施例18では、実施例15と同様にして100質量部のEP樹脂に対し

て、21質量部のh-SIS-2を含む比較的均質な液状混合物を調製し、7質量部のDICYと1質量部のAA、22.8質量部（混合物全体を100質量部としたときの15質量）のCaCO<sub>3</sub>を加え、よく混合することで得られた液状混合物を接着剤とした。

[0140] [実施例19]

実施例19では、実施例15と同様にして100質量部のEP樹脂に対して、24質量部のh-SIS-2を含む比較的均質な液状混合物を調製し、7質量部のDICYと1質量部のAA、23.3質量部（混合物全体を100質量部としたときの15質量）のCaCO<sub>3</sub>を加え、よく混合することで得られた液状混合物を接着剤とした。

[0141] [実施例20]

実施例20では、実施例15と同様にして100質量部のEP樹脂に対して、28質量部のh-SIS-2を含む比較的均質な液状混合物を調製し、7質量部のDICYと1質量部のAA、24.0質量部（混合物全体を100質量部としたときの15質量）のCaCO<sub>3</sub>を加え、よく混合することで得られた液状混合物を接着剤とした。

[0142] [実施例21]

実施例21では、実施例1と同様にして無水コハク酸ユニット導入率が4.4mol%のh-SIS（以下、h-SIS-3とも称する）を合成し、実施例1と同様にして100質量部のEP樹脂に対して、6.0質量部のh-SIS-3を含む比較的均質な液状混合物を調製し、7質量部のDICYと1質量部のAA、20.1質量部（混合物全体を100質量部としたときの15質量）のCaCO<sub>3</sub>を加え、よく混合することで得られた液状混合物を接着剤とした。

[0143] [実施例22]

実施例22では、実施例21と同様にして100質量部のEP樹脂に対して、9.0質量部のh-SIS-3を含む比較的均質な液状混合物を調製し、7質量部のDICYと1質量部のAA、20.6質量部（混合物全体を1

00質量部としたときの15質量)のCaCO<sub>3</sub>を加え、よく混合することで得られた液状混合物を接着剤とした。

[0144] [実施例23]

実施例23では、実施例21と同様にして100質量部のEP樹脂に対して、16質量部のh-SIS-3を含む比較的均質な液状混合物を調製し、7質量部のDICYと1質量部のAA、21.9質量部(混合物全体を100質量部としたときの15質量)のCaCO<sub>3</sub>を加え、よく混合することで得られた液状混合物を接着剤とした。

[0145] [実施例24]

実施例24では、実施例21と同様にして100質量部のEP樹脂に対して、19質量部のh-SIS-3を含む比較的均質な液状混合物を調製し、7質量部のDICYと1質量部のAA、22.4質量部(混合物全体を100質量部としたときの15質量)のCaCO<sub>3</sub>を加え、よく混合することで得られた液状混合物を接着剤とした。

[0146] [実施例25]

実施例25では、実施例10と同様にして100質量部のEP樹脂に対して、24質量部のh-SIS-3を含む比較的均質な液状混合物を調製し、7質量部のDICYと1質量部のAA、23.3質量部(混合物全体を100質量部としたときの15質量)のCaCO<sub>3</sub>を加え、よく混合することで得られた液状混合物を接着剤とした。

[0147] [実施例26]

実施例26では、実施例6と同様にして100質量部のEP樹脂に対して、3000質量部のh-SIS-1と7質量部のDICY、1質量部のAAを配合した混合膜を作製し、これを接着剤とした。

[0148] [実施例27]

実施例27では、実施例1と同様にして無水コハク酸ユニット導入率が約7.5mol%のh-SIS(以下、h-SIS-4とも称する)を合成し、実施例1と同様にして100質量部のEP樹脂に対して、4.8質量部の

h-SIS-3を含む比較的均質な液状混合物を調製し、7質量部のDICYと1質量部のAA、19.9質量部（混合物全体の15質量部）のCaCO<sub>3</sub>を加え、よく混合することで得られた液状混合物を接着剤とした。

[0149] [実施例28]

実施例28では、実施例27と同様にして100質量部のEP樹脂に対して、9.7質量部のh-SIS-4を含む比較的均質な液状混合物を調製し、7質量部のDICYと1質量部のAA、20.8質量部（混合物全体の15質量部）のCaCO<sub>3</sub>を加え、よく混合することで得られた液状混合物を接着剤とした。

[0150] [実施例29]

実施例29では、実施例27と同様にして100質量部のEP樹脂に対して、14質量部のh-SIS-4を含む比較的均質な液状混合物を調製し、7質量部のDICYと1質量部のAA、21.5質量部（混合物全体を100質量部としたときの15質量部）のCaCO<sub>3</sub>を加え、よく混合することで得られた液状混合物を接着剤とした。

[0151] [実施例30]

実施例30では、実施例27と同様にして100質量部のEP樹脂に対して、21質量部のh-SIS-4を含む比較的均質な液状混合物を調製し、7質量部のDICYと1質量部のAA、22.8質量部（混合物全体を100質量部としたときの15質量部）のCaCO<sub>3</sub>を加え、よく混合することで得られた液状混合物を接着剤とした。

[0152] [実施例31]

実施例31では、実施例10と同様にして100質量部のEP樹脂に対して、24質量部のh-SIS-4を含む比較的均質な液状混合物を調製し、7質量部のDICYと1質量部のAA、23.3質量部（混合物全体を100質量部としたときの15質量部）のCaCO<sub>3</sub>を加え、よく混合することで得られた液状混合物を接着剤とした。

[0153] また、比較例として、官能性ブロック共重合体を配合しない接着剤組成物

も作製した。

[比較例 1]

比較例 1 では、EP 樹脂以外のポリマーを使用せず、EP 樹脂 100 質量部に対して DICY を 6 質量部、DCMU を 1 質量部、CaCO<sub>3</sub> を 34 質量部、CaO を 1 質量部配合し、攪拌して得られた液状混合物を接着剤とした。

[0154] [比較例 2]

比較例 2 では、非共有結合性官能基を有した官能性ブロック共重合体を使用せず、実施例 1 と同様の手順で、EP 樹脂 100 質量部に対して、非共有結合性官能基を持たない SIS を 5 質量部、DICY を 6 質量部、DCMU を 1 質量部、CaCO<sub>3</sub> を 34 質量部、CaO を 1 質量部配合し、得られた液状混合物を接着剤とした。

[0155] [比較例 3]

比較例 3 では、EP 樹脂以外のポリマーを使用せず、EP 樹脂 100 質量部に対して DICY を 7 質量部、AA を 1 質量部配合し、攪拌して得られた液状混合物を接着剤とした。

[0156] [比較例 4]

比較例 4 では、非共有結合性官能基を有した官能性ブロック共重合体を使用せず、実施例 6 と同様の手順で、EP 樹脂 100 質量部に対して、非共有結合性官能基を持たない SIS を 200 質量部、DICY を 7 質量部含有する混合膜を作製し、これを接着剤とした。

[0157] [比較例 5]

比較例 5 では、非共有結合性官能基を有した官能性ブロック共重合体を使用せず、実施例 6 と同様の手順で、EP 樹脂 100 質量部に対して、非共有結合性官能基を持たない SIS を 600 質量部、DICY を 7 質量部含有する混合膜を作製し、これを接着剤とした。

[0158] [比較例 6]

比較例 6 では、EP 樹脂以外のポリマーを使用せず、EP 樹脂 100 質量

部に対してD I C Yを7質量部、A Aを1質量部、C a C O<sub>3</sub>を19.1質量部（混合物全体を100質量部としたときの15質量部）配合し、攪拌して得られた液状混合物を接着剤とした。

[0159] [比較例7]

比較例7では、非共有結合性官能基を有した官能性ブロック共重合体を使用せず、実施例1と同様の手順で、EP樹脂100質量部に対して、非共有結合性官能基を持たないS I Sを5.6質量部、D I C Yを7質量部、A Aを1質量部、C a C O<sub>3</sub>を20.0質量部（混合物全体を100質量部としたときの15質量部）配合し、得られた液状混合物を接着剤とした。

[0160] [比較例8]

比較例8では、非共有結合性官能基を有した官能性ブロック共重合体を使用せず、実施例1と同様の手順で、EP樹脂100質量部に対して、非共有結合性官能基を持たないS I Sを9.6質量部、D I C Yを7質量部、A Aを1質量部、C a C O<sub>3</sub>を20.8質量部（混合物全体を100質量部としたときの15質量部）配合し、得られた液状混合物を接着剤とした。

[0161] [比較例9]

比較例9では、非共有結合性官能基を有した官能性ブロック共重合体を使用せず、実施例1と同様の手順で、EP樹脂100質量部に対して、非共有結合性官能基を持たないS I Sを16質量部、D I C Yを7質量部、A Aを1質量部、C a C O<sub>3</sub>を21.9質量部（混合物全体を100質量部としたときの15質量部）配合し、得られた液状混合物を接着剤とした。

[0162] [比較例10]

比較例10では、非共有結合性官能基を有した官能性ブロック共重合体を使用せず、実施例1と同様の手順で、EP樹脂100質量部に対して、非共有結合性官能基を持たないS I Sを19質量部、D I C Yを7質量部、A Aを1質量部、C a C O<sub>3</sub>を22.4質量部（混合物全体を100質量部としたときの15質量部）配合し、得られた液状混合物を接着剤とした。

[0163] [比較例11]

比較例 1 1 では、非共有結合性官能基を有した官能性ブロック共重合体を使用せず、実施例 1 と同様の手順で、EP 樹脂 100 質量部に対して、非共有結合性官能基を持たない SIS を 26 質量部、DICY を 7 質量部、AA を 1 質量部、CaCO<sub>3</sub> を 23.6 質量部（混合物全体を 100 質量部としたときの 15 質量部）配合し、得られた液状混合物を接着剤とした。

[0164] [比較例 1 2]

比較例 1 2 では、非共有結合性官能基を有した官能性ブロック共重合体を使用せず、実施例 1 と同様の手順で、EP 樹脂 100 質量部に対して、非共有結合性官能基を持たない SIS を 28 質量部、DICY を 7 質量部、AA を 1 質量部、CaCO<sub>3</sub> を 24.0 質量部（混合物全体を 100 質量部としたときの 15 質量部）配合し、得られた液状混合物を接着剤とした。

[0165] [比較例 1 3]

比較例 1 3 では、非共有結合性官能基を有した官能性ブロック共重合体を使用せず、実施例 2 6 と同様の手順で、EP 樹脂 100 質量部に対して、非共有結合性官能基を持たない SIS を 3000 質量部、DICY を 7 質量部、AA を 1 質量部配合し、得られた膜状混合物を接着剤とした。

[0166] ここで、非共有結合性官能基として水素結合性官能基を有する h-SIS を含有したエポキシ系接着剤組成物の代表として実施例 2 4、非共有結合性官能基を持たない SIS を含有したエポキシ系接着剤組成物の代表として比較例 1 0、及び EP 樹脂以外のポリマーを使用していないエポキシ系接着剤組成物の代表として比較例 6 に関して、接着剤硬化物を調製し、フーリエ変換赤外分光法（FT-IR）により接着剤硬化物中の水素結合の形成、動的粘弾性測定により緩和挙動の確認、そして透過型電子顕微鏡（TEM）によりナノ構造の観察を行った。

[0167] (FT-IR)

実施例 2 4、比較例 6、及び比較例 1 0 の液状接着剤を臭化カリウム（KBr）プレートに挟んで 170℃ に加熱したオーブンに移し、50 分後にオーブンから取り出すことにより、加熱硬化した FT-IR 測定用の試料を得

た。また、対照試料としてh-SIS-3、及びSISの膜をTHF溶媒を用いてKBrプレート上に調製した。FT-IR測定はFT/IR-6100（JASCO製）を用いて、室温で測定し、積算回数は1024回とした。

得られた実施例24、比較例6、比較例10の加熱硬化試料、SIS、及びh-SIS-3のFT-IRスペクトルを図6にそれぞれ実線、点線、破線、一点鎖線、二点鎖線で示す。h-SIS-3のスペクトルでは、水素結合を形成したカルボキシ基のC=O伸縮振動に由来する（図6中の矢印で示した）吸収が $1707\text{ cm}^{-1}$ に見られ、h-SIS-3を含有する実施例24のスペクトルのみが、水素結合を形成したカルボキシ基のC=O伸縮振動に由来する吸収を示したことから、実施例24の硬化試料で水素結合が形成しており、一方で非共有結合性官能基を持たないSISを用いた比較例10やEP樹脂以外のポリマーを使用しなかった比較例6のサンプルでは、カルボキシ基由来の水素結合が存在しないことを確認した。

[0168]（動的粘弾性測定）

実施例24、比較例6、及び比較例10の液状接着剤をシリコン製の型（幅約4.5m×長さ約350mm×厚さ約2mm）に移し、60℃で脱泡後に170℃に加熱したオーブンに移し、50分後にオーブンから取り出すことにより加熱硬化した試験片を得た。また、対照試料としてh-SIS-3、及びSISの膜をTHF溶媒を用いた溶液キャスト法により調製した。得られた試験片を用い、Rheogel E4000（ユービーエム製）を用いて、周波数10Hz、歪み0.1%、冶具間距離20mm、温度範囲-100~300℃、昇温速度10℃/minの条件で引張動的粘弾性測定を行った。

得られた損失正接（ $\tan\delta$ ）のデータを図7に示す。EP樹脂以外のポリマーを使用しなかった比較例6の試料では、-50℃と170℃付近にそれぞれ非常にブロードなピークと大きなピークが見られ、それぞれEP樹脂の $\beta$ 緩和と $T_g$ に由来するピークと考えられる。また、非共有結合性官能基を



持たないS I Sを含有する比較例10の試料では、 $-50^{\circ}\text{C}$ 付近に比較的大きなピークが見られた。S I Sでも $-50^{\circ}\text{C}$ 付近に大きなピークが見られたことからそのピークはS I SのIブロックの $T_g$ に由来するピークであると考えられる。水素結合性官能基を有するh-S I Sを含有する実施例24の試料では、h-Iブロックの $T_g$ に由来するピークが比較例10のものに対して高温までテーリング（ピークトップは $-40^{\circ}\text{C}$ ）していた。h-S I S-3では、約 $8^{\circ}\text{C}$ に水素結合の緩和に由来するピークが見られることから、実施例24の試料でのピークは、EP樹脂の $\beta$ 緩和とh-Iブロックの $T_g$ 、及びh-Iブロック中の水素結合の緩和に由来するピークが重なっていると考えられる。室温付近の $26^{\circ}\text{C}$ における $\tan \delta$ の値は、比較例6の試料では0.022であるのに対し、比較例10の試料では0.029と大きくなっており、柔らかいゴム状成分であるIブロックが存在することで応力緩和能がいくらか高まっていることを示唆している。また、実施例24の試料の $26^{\circ}\text{C}$ における $\tan \delta$ 値は、0.033と比較例10の値よりも大きく、これは水素結合の緩和に由来するものと考えられ、h-S I S-3を含有させるとS I Sを含有させた場合よりも高い応力分散能を示すことを示唆している。

[0169] (TEM観察)

ブロック共重合体を含有する実施例24、及び比較例10のサンプルを $170^{\circ}\text{C}$ に加熱したオーブンに移し、50分後にオーブンから取り出すことにより加熱硬化した試験片を得た。また、対照試料としてh-S I S-3、及びS I Sの膜をTHF溶媒を用いた溶液キャスト法により調製し、エポキシ樹脂中に包埋した。これらのサンプルについて、マイクローム法により厚さ $80\text{nm}$ 程度の超薄切片を作製した。TEM像のコントラストを強くするために、四酸化オスミウム蒸気により一晩染色を行った。JEM-1400Flash (JEOL製)を用いて、加速電圧 $100\text{kV}$ でTEM観察を行った。

S I S、h-S I S-3、比較例10、及び実施例24の接着剤硬化物のTEM像をそれぞれ図8(a)、図8(b)、図8(c)、及び図8(d)

に示す。四酸化オスミウム蒸気による染色を行っているため、 $l$ または $h-l$ ブロックの相が暗く、 $S$ ブロック及び $EP$ 樹脂の相が明るく見えている。図8(a)及び図8(b)では、暗い連続相上に球または柱状の明るい微細な相(10~20nm程度)が見られ、 $SIS$ や $h-SIS-3$ は、 $l$ または $h-l$ のマトリックス中に $S$ ブロックの孤立マイクロドメイン(柱もしくは球)が存在するナノ相分離構造を形成していることがわかった。図8(c)では暗い連続相と明るい島状の微細な相に加え、数十~数百nmオーダーの球状のドメインが多数見られた。図8(a)の明るい微細な相と比べて明るい島状の微細な相が若干大きく見えており、ポリスチレンは $EP$ 樹脂と相溶することから、 $S$ ブロックと $EP$ 樹脂が混合した微細な相が $l$ ブロックのマトリックス中に浮いている構造となっていると考えられる。一方、 $SIS$ に対して大量の $EP$ 樹脂が存在することから $S$ ブロックと混ざりきれなかった $EP$ 樹脂も存在するはずで、これが数十~数百nmオーダーの球状のドメインとして見えていると考えられる。図8(d)でも図8(c)と同様に暗い連続相と明るい島状の微細な相(10~20nm程度)に加え、数十~数百nmオーダーのドメインが多数見られたが、一方で図8(c)と比べてそのドメインのサイズは大きかった。これは水素結合性官能基を有する $h-SIS-3$ では水素結合の効果で $h-l$ ブロックが凝集しやすくなっており、その効果で $S$ ブロックと混ざりきれなかった $EP$ 樹脂の割合が大きくなったためと考えられる。

[0170] (示差走査熱量測定(DSC))

実施例15~19、実施例21~25、比較例6~11の接着剤硬化物、及び $SIS$ 、 $h-SIS-2$ 、 $h-SIS-3$ に関して $T_g$ を評価するためにDSC測定を行った。接着剤硬化物については、各サンプルを170℃に加熱したオープンに移し、50分後にオープンから取り出すことにより接着剤硬化物を得た。各試料をアルミニウム製のパンに入れ、DSC Q2000(TA Instruments製)を用いて、窒素ガス流速50min/mL、昇温速度10℃/min、温度範囲-80~230℃でDSC測定を

行った。

[0171] 図9(a)にSISと、比較例6の接着剤硬化物と、SISを含有する比較例7～11の接着剤硬化物、図9(b)にh-SIS-2と、h-SIS-2を含有する実施例15～19の接着剤硬化物、図9(c)にh-SIS-3と、h-SIS-3を含有する実施例21～25の接着剤硬化物のDSCサーモグラムを示す。サーモグラム中の白抜き矢印(▽)はゴム状成分、黒矢印(▼)はEP樹脂に由来する $T_g$ の位置を表しており、 $T_g$ の値は下記の表3にまとめてある。SISやh-SISを15質量部以上配合した試料では、Iやh-Iブロックに由来する $T_g$ が $-60\sim-50^\circ\text{C}$ 付近に見られた。これはIやh-IブロックはEP樹脂と非相溶であるためと考えられる。SISやh-SISを15質量部未満配合した試料では、Iやh-Iブロックに由来する $T_g$ が見られなかったが、これは試料中のIやh-Iブロックの割合が少なく、サーモグラムにおけるステップを検出できなかったためと考えられ、このようなことはブロック共重合体試料のDSC測定ではよく観測される。また、SISやh-SISの含有量が増えるに連れてIやh-Iブロックに由来する $T_g$ が少し高くなる傾向が見られ、これはIまたはh-IブロックとEP樹脂との界面でわずかに溶解したり、反応が生じたりすることで分子運動性が少し低下したためと考えられ、その影響はわずかである。EP樹脂に由来する $150^\circ\text{C}$ 付近の $T_g$ はSISやh-SISの含有量にかかわらずほとんど変化していないことから、SISやh-SISを含むことによる接着剤の耐熱性はほとんど低下していないことがわかった。これは、Iまたはh-IブロックはEP樹脂と非相溶であり、EP樹脂と相溶するSブロック( $T_g$ は約 $100^\circ\text{C}$ )の量は全体に対して3%以下と少なく、EP樹脂の $T_g$ に対する影響が小さかったためと考えられる。

[0172] 各配合で作製した実施例及び比較例の各エポキシ系接着剤組成物について、接着剤硬化物の剪断引張試験、T形剥離試験、及び耐衝撃試験を実施し、また、弾性率を測定した。

(剪断引張試験)

液状の接着剤（実施例1～実施例5、実施例9～実施例13、実施例15～実施例25、比較例1～比較例3、及び比較例6～比較例12）については、それをスペーサーのガラスビーズ（約0.2mm）とともに厚さ1.6mm、幅25mm、長さ100mmのSPC270製の基材2枚の間に塗布して挟み、クリップで固定した。このとき接着面積は約25mm×12.5mmとなるようにした。続いて、作製した試料を170℃に加熱したオーブンに移し、50分後にオーブンから取り出すことにより接着剤組成物が加熱硬化し基材間が接着された試験片を得た。そして、得られた試験片について剪断引張試験を行った。このときの測定装置には島津製作所製のAGS-X、10kNロードセル、空気式平面形つかみ具を用い、つかみ具の空気圧0.40MPa、室温、引張速度50mm/minにて剪断引張試験を行った。

[0173] 膜状の接着剤組成物（実施例6～実施例8、実施例14、実施例26、比較例4～比較例5、及び比較例13）については、約25mm×12.5mmの大きさに切り取り、スペーサーのガラスビーズ（約0.2mm）とともに厚さ1.6mm、幅25mm、長さ100mmのSPC270製基材2枚の間に挟み、クリップで固定した（接着面積は約25mm×12.5mm）。続いて、作製した試料を170℃に加熱したオーブンに移し、50分後にオーブンから取り出すことにより、混合膜（膜状の接着剤組成物）が加熱硬化し基材間が接着された試験片を得た。得られた試験片については、上記と同じ条件で剪断引張試験を行った。

各試料について3回ずつ試験を行ったときの平均値を下記の表1乃至表4に示す。

[0174] （T形剥離試験）

T形剥離試験は、JIS K6854-3（1999）のT形剥離接着強さ試験法に準拠して測定した。

液状の接着剤（実施例1～実施例5、実施例9～実施例13、実施例15～実施例25、実施例27～実施例31、比較例1～比較例3、及び比較例

6～比較例12)については、それをスペーサーのガラスビーズ(約0.2 mm)とともに厚さ0.8 mm、幅25 mm、長さ150 mmの被接着面を有するSPC270製のT形剥離試験用基材2枚の間に塗布して挟み、クリップで固定した。続いて、作製した試料を170℃に加熱したオーブンに移し、50分後にオーブンから取り出すことにより接着剤組成物が加熱硬化し基材間が接着された試験片を得た。そして、得られた試験片についてT形剥離試験を行った。このときの測定装置には島津製作所製のAGS-X、5000Nロードセル、空気式平面形つかみ具を用い、つかみ具の空気圧0.40 MPa、室温、引張速度200 mm/minにてT形剥離試験を行った。

[0175] 膜状の接着剤組成物(実施例6～実施例8、実施例14、実施例26、比較例4～比較例5、比較例13)については、約25 mm×150 mmの大きさに切り取り、スペーサーのガラスビーズ(約0.2 mm)とともに厚さ0.8 mm、幅25 mm、長さ150 mmの被接着面を有するSPC270製のT形剥離試験用基材2枚の間に挟み、クリップで固定した。続いて、作製した試料を170℃に加熱したオーブンに移し、50分後にオーブンから取り出すことにより、混合膜(膜状の接着剤組成物)が加熱硬化し基材間が接着された試験片を得た。得られた試験片については上記と同じ条件でT形剥離試験を行った。

[0176] 各試料について3回ずつ試験を行ったときの下記の平均値を表1乃至表4に示す。

また、ブロック共重合体を持たない比較例6、SISを含有する比較例7～12、官能性ブロック共重合体を含有する実施例15～25及び実施例26～31に関して、接着剤中のブロック共重合体の重量分率に対する剥離接着強度のプロットを図10に示す。

[0177] (耐衝撃試験)

耐衝撃試験は、JIS K6865に準拠する衝撃条件下における動的割裂抵抗性試験(くさび衝撃法)により測定した。

液状の接着剤(実施例1～実施例5、実施例9～実施例13、実施例15

～実施例 25、実施例 27～実施例 31、比較例 1～比較例 3、及び比較例 6～比較例 11) については、それを、スペーサーのガラスビーズ (約 0.2 mm) とともに厚さ 0.8 mm、幅 25 mm、長さ 150 mm の被接着面を有する SPC270 製の動的割裂抵抗性試験基材である冷間圧延用鋼板 2 枚の間に塗布して挟み、クリップで固定した (接着面積は約 25 mm × 12.5 mm)。続いて、作製した試料を 170℃ に加熱したオーブンに移し、60 分後にオーブンから取り出すことにより、加熱硬化した混合膜で基材間が接着された対称くさび試験片を得た。そして、高速引張試験機 (島津製作所製) を用いて、室温 (20℃ 程度)、試験速度 2 m/s の条件で対称くさび試験片に対し試験用くさび (焼入れ鋼製) で割裂させるような負荷を与える衝撃試験を実施して、試験時全変位 (ストローク) 中の 25～90% の範囲での試験力 (強度) (kN) を測定し、平均強度 (kN) を試験片の幅 (mm) で除して衝撃強度を算出した。

[0178] 膜状の接着剤組成物 (実施例 6～実施例 8、実施例 14、実施例 26、比較例 4～比較例 5、及び比較例 13) については、約 25 mm × 150 mm の大きさに切り取り、スペーサーのガラスビーズ (約 0.2 mm) とともに厚さ 0.8 mm、幅 25 mm、長さ 150 mm の被接着面を有する SPC270 製の動的割裂抵抗性試験基材である冷間圧延用鋼板 2 枚の間に挟み、クリップで固定した (接着面積は約 25 mm × 12.5 mm)。その後は、上述と同様にして、試験片を作成して衝撃試験を実施した。

[0179] 耐衝撃試験の結果は以下の表 1 乃至表 4 に示した通りである。なお、表 1 乃至表 4 に示す値は、各試料について 2 回もしくは 3 回ずつ試験を行ったときの平均値である。また、ブロック共重合体を持たない比較例 6、SIS を含有する比較例 7～11、官能性ブロック共重合体を含有する実施例 15～19、実施例 21～25 及び実施例 26～31 に関して、接着剤中のブロック共重合体の重量分率に対する衝撃強度のプロットを図 11 に示す。

これら実施例及び比較例の配合組成及び各種試験の結果をまとめて以下の表 1 乃至表 4 に示す。

[0180] [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
官能性ブロック 共重合体	h-SIS	3	6	10	13	17	200	100	600
	無水コハク酸 エニット導入率 (mol%)	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
エポキシ樹脂		100	100	100	100	100	100	100	100
潜在性硬化剤	DICY	6	6	6	6	6	7	7	7
硬化促進剤	DCMU	1	2	2	2	2	0	0	0
添加剤	コロイダル 炭酸カルシウム	35	36	38	39	40	0	0	0
	酸化カルシウム	1	2	2	2	2	0	0	0
剥離強度 N/25mm		46	51	75	78	87	120	83	56
耐衝撃 kN/m		1.8	2.1	6.5	6.2	9.4	34.9	36.8	14.9
せん断強度 MPa		19.5	19.4	20.7	19.6	20.2	4.1	6.5	1.1

[0181] [表2]

		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
官能性ブロック 共重合体	I-SIS	3	6	9	13	17	200
	エポキシ樹脂	100	100	100	100	100	100
潜在性硬化剤	DICY	6	6	6	6	6	7
硬化促進剤	DCMU	1	2	2	2	2	0
添加剤	コロイダル 炭酸カルシウム	35	36	37	39	40	0
	酸化カルシウム	1	2	2	2	2	0
剥離強度 N/25mm		61	71	66	76	78	37.1
耐衝撃 kN/m		1.7	5.3	4.5	6.9	7.3	19.8
せん断強度 MPa		20.0	19.7	19.5	19.4	19.1	5.0

[0182]



[表3]

	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31
官能性ブロック 共重合体	4.8	9.8	15	21	24	28	6.0	9.0	16	19	24	3000	4.8	9.7	14	21	24
	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	5.6	~7.5	~7.5	~7.5	~7.5	~7.5
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
潜在性硬化剤																	
硬化促進剤																	
添加剤	19.9	20.8	21.7	22.8	23.3	24.0	20.1	20.6	21.9	22.4	23.3	0	19.9	20.8	21.5	22.8	23.3
T <sub>g</sub> (°C)	147	154	148	146	149	-	144	150	143	150	153	-	-	-	-	-	-
	-	-	-53.2	-53.8	-51.7	-	-	-	-53.5	-49.6	-48.6	-	-	-	-	-	-
剥離強度 N/25mm	76	80	82	85	92	93	75	77	83	89	97	68	74	83	90	98	115
耐衝撃 kJ/m	2.0	5.1	6.8	9.0	10.7	-	5.8	7.9	7.5	13.1	14.0	-	3.7	8.5	9.4	12.2	15.2
せん断強度 MPa	25	25	21	21	19	15	25	25	21	21	19	1.2	-	-	-	-	-

[0183]

[表4]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13
官能性ブロック共重合体	h-SIS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	I-SIS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ブロック共重合体	SIS	0	5	0	200	600	0	9.6	16	19	26	28	3000
エポキシ樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
潜在性硬化剤	DICY	6	6	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
硬化促進剤	DCMU	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	アミン アダクト系	0	0	1	0	0	1	1	1	1	1	1	1
添加剤	コロイダル 炭酸 カルシウム	34	34	0	0	0	19.1	20.0	20.8	21.9	22.4	23.6	24.0
	酸化 カルシウム	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
T <sub>g</sub> °C	エポキシ樹脂 由来	-	-	-	-	148	148	148	141	149	156	-	-
	ゴム状成分 由来	-	-	-	-	-	-	-	-55.9	-53.1	-51.4	-	-
剥離強度 N/25mm	48.5	45.3	26.7	45.1	52.1	45	55	60	59	57	62	57	55
耐衝撃 kN/m	1.1	1.3	1.8	11.4	11.8	0.62	1.8	4.1	5.8	5.5	7.1	-	-
せん断強度 MPa	19.4	18.7	16.5	1.8	1.5	23	24	23	22	19	17	13	1.6

[0184] 表1に示すように、官能性ブロック共重合体を配合せずに、EP樹脂、潜

在性硬化剤のDICY、及び硬化促進剤のDCMUのみからなる比較例1では、剪断試験における剪断引張強度が19.4MPaであり、T形剥離試験における剥離強度が48.5N/25mmであり、耐衝撃試験における耐衝撃強度が1.1kN/mであった。

[0185] これに対し、官能性ブロック共重合体を配合した液状の接着剤の実施例1～5及び実施例9～13では、剪断強度が良好であることに加え、剥離強度や耐衝撃強度に優れ比較例1よりも剥離強度や耐衝撃性が向上しているものであった。これは、実施例1～5及び実施例9～13では、何れも、比較例1より弾性率が極めて高いものであることから、h-SIS中のSブロックがEP樹脂と相溶するもh-SIS中のゴム状ポリマーであるh-IブロックはEP樹脂と相溶せず、h-SIS中のSブロックがEP樹脂と相溶することによりEP樹脂中にh-Iブロックが分散して、EP樹脂の加熱硬化後もh-Iブロックはゴムとして機能し、h-Iブロックによる伸び、柔軟性や弾性率の付与により、エポキシ樹脂が強靱化されたためと考えられる。

[0186] 即ち、鎖状につながる官能性ポリイソプレンブロックの両端にポリスチレンブロックが重合しているポリスチレン-官能性ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体(h-SISやi-SIS)の単体では、図2(b)や図3(b)に示すように、室温(常温)では、ポリスチレンブロック(ハードセグメント)と、官能性ポリイソプレンブロック(ソフトセグメント)が熱力学的に相溶せず(独立して混じり合わず)、ポリスチレン部は凝集してポリスチレンドメインを形成しマイクロ相分離構造をとる、つまりは、ポリスチレン部のガラス転移温度( $T_g$ )が室温より高い温度であることによりガラス状にあり、その硬いポリスチレン部が集合、凝集しドメインを形成することにより官能性ポリイソプレン部を物理架橋する擬似架橋点を形成する。

[0187] これに対し、エポキシ樹脂と硬化剤とポリスチレン-官能性ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体等を混合したエポキシ系接着剤組成物からなる接着剤硬化物では、図2(c)や図3(c)に示すように、室温(常温)で、ポリスチレン-官能性ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重

合体のポリスチレン部がエポキシ樹脂と相溶性があることにより、ポリスチレン部が集合、凝集して擬似架橋点を形成することなく、官能性ポリイソプレレン部がエポキシ樹脂中に分散して、ゴム状の官能性ポリイソプレレン部の働きで柔軟性、伸びや弾性率が付与されるものと考えられる。更に、図8のTEM像にみられるようにSブロックと混ざっていないEP樹脂の球状ドメインが、マイクロメートル以下の数十～数百nmオーダーで比較的均質に分散していることから、エポキシ樹脂の強靱化が図られるものと推察される。

これより、エポキシ樹脂硬化物が強靱化され、弾性率や、剥離強度や、耐衝撃性が向上しているものと推測される。

[0188] 更に、実施例1～5及び実施例9～13の接着剤においては、非共有結合性官能基を有する官能性ブロック共重合体（h-SIS、i-SIS）に替えて、非共有結合性官能基を有さないブロック共重合体（SIS）を配合した比較例2の接着剤と比べても、何れも、剥離強度や耐衝撃強度に優れていた。

[0189] これは、非共有結合性官能基を有する官能性ブロック共重合体（h-SIS、i-SIS）においては、図2（c）や図3（c）に示すように、分子間や分子内で水素結合性官能基やイオン結合性官能基といった非共有結合性官能基同士が非共有結合し、その非共有結合が解離や再結合が自在なものであるから、非共有結合による可逆的な擬似架橋点・物理架橋点、即ち、分子間や分子内で動的な結合能が付与され、外力が加えられたときにはその結合が切断されエネルギーを分散することにより、即ち、応力を分散できることにより、高い強靱性を発揮するものと思われる。

[0190] また、膜状の接着剤の実施例6～8や実施例14においても、実施例1～5及び実施例9～13と同様、比較例3～5よりも剥離強度や耐衝撃強度の向上がみられた。

なお、膜状の接着剤において、液状の接着剤と比較して剪断強度が低いのは、膜状の接着剤では液状の接着剤に比べ相対的にエポキシ樹脂量が少なくなっているためである。

[0191] 実施例1～5と実施例6～8との比較や、実施例9～13と実施例14との比較から、好ましくは、エポキシ樹脂100質量部に対し、官能性ブロック共重合体（h-SIS、i-SIS）が3質量部以上、20質量部以下の範囲内とした液状の接着剤組成物であれば、剪断強度を維持したまま、耐衝撃性や剥離強度の向上を可能とする。こうした液状の接着剤組成物は、自動車の構造用接着剤等の用途にも好適である。

なお、本発明者らの実験研究によれば、官能性ポリソプレンブロック（h-Iブロック、i-Iブロック）等の官能性ブロック共重合体における非共有結合性官能基を有するゴム状ポリマーの含有率が高いほど、換言すれば、エポキシ樹脂と相溶するポリマーであるポリスチレンブロック（Sブロック）の含有率が小さいほど、耐衝撃性等が向上することを確認している。

[0192] 表4に示すように、官能性ブロック共重合体を配合せずに、EP樹脂、潜在性硬化剤のDICY、硬化促進剤のAA、及び添加剤のCaCO<sub>3</sub>からなる比較例6では、剪断試験における剪断引張強度が23MPa、T形剥離試験における剥離強度が45N/25mm、耐衝撃試験における耐衝撃強度が0.62kN/mであった。

[0193] これに対し、官能性ブロック共重合体を配合した液状の接着剤の実施例15～25及び実施例27～31では、剪断強度が良好であることに加え、比較例6よりも剥離強度や耐衝撃強度に優れていた。これは、h-SIS中のSブロックがEP樹脂と相溶するもh-SIS中のゴム状ポリマーであるh-IブロックはEP樹脂と相溶せず、h-SIS中のSブロックがEP樹脂と相溶することによりEP樹脂中にh-Iブロックが分散して、EP樹脂の加熱硬化後もh-Iブロックはゴムとして機能し、h-Iブロックによる伸び、柔軟性を付与しているだけでなく、図8のTEM像にみられるようにSブロックと混ざっていないEP樹脂の球状ドメインが、マイクロメートル以下の数十～数百nmオーダーで比較的均質に分散しており、エポキシ樹脂が強靱化されたためと考えられる。

[0194] 即ち、鎖状につながる官能性ポリソプレンブロックの両端にポリスチレ

ンブロックが重合しているポリスチレンー官能性ポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体（h-S | SやI-S | S）の単体では、図2（b）や図3（b）に示すように、室温（常温）では、ポリスチレンブロック（ハードセグメント）と、官能性ポリイソプレンブロック（ソフトセグメント）が熱力学的に相溶せず（独立して混じり合わず）、ポリスチレン部は凝集してポリスチレンドメインを形成しマイクロ相分離構造をとる、つまりは、ポリスチレン部のガラス転移温度（ $T_g$ ）が室温より高い温度であることによりガラス状にあり、その硬いポリスチレン部が集合、凝集しドメインを形成することにより官能性ポリイソプレン部を物理架橋する擬似架橋点を形成する。

[0195] これに対し、エポキシ樹脂と硬化剤とポリスチレンー官能性ポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体等を混合したエポキシ系接着剤組成物からなる接着剤硬化物では、図2（c）や図3（c）に示すように、室温（常温）で、ポリスチレンー官能性ポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体のポリスチレン部がエポキシ樹脂と相溶性があることにより、ポリスチレン部が集合、凝集して擬似架橋点を形成することなく、官能性ポリイソプレン部がエポキシ樹脂中に分散して、ゴム状の官能性ポリイソプレン部の働きで柔軟性、伸びや弾性率が付与されるものと考えられる。更に、図8のTEM像にみられるようにSブロックと混ざっていないEP樹脂の球状ドメインが、マイクロメートル以下の数十～数百nmオーダーで比較的均質に分散していることから、エポキシ樹脂の強靱化が図られるものと推察される。

これより、エポキシ樹脂硬化物が強靱化され、弾性率や、剥離強度や、耐衝撃性が向上しているものと推測される。

[0196] 更に、実施例15～25及び実施例27～31の接着剤においては、非共有結合性官能基を有する官能性ブロック共重合体（h-S | S）に替えて、非共有結合性官能基を有さないブロック共重合体（S | S）を配合した比較例7～12の接着剤と比べても、何れも、剥離強度や耐衝撃強度に優れていた。

[0197] これは、非共有結合性官能基を有する官能性ブロック共重合体（h-S |

S)においては、図2(c)や図3(c)に示すように、分子間や分子内で水素結合性官能基(非共有結合性官能基)同士が非共有結合し、その非共有結合が解離や再結合が自在なものであるから、非共有結合による可逆的な擬似架橋点・物理架橋点、即ち、分子間や分子内で動的な結合能が付与され、外力が加えられたときにはその結合が切断されエネルギーを分散することにより、即ち、応力を分散できることにより、高い強靱性を発揮するものと思われる。

[0198] また、無水コハク酸ユニット導入率が約7.5mol%のh-S1S-4を含有する実施例27~31の接着剤は、無水コハク酸ユニット導入率が4.4mol%のh-S1S-3を含有する実施例21~25でそれぞれ対応する配合組成の接着剤と比べて、剥離強度や耐衝撃強度に優れる傾向があり、実施例21~25の接着剤も無水コハク酸ユニット導入率が2.1mol%のh-S1S-2を含有する実施例15~20でそれぞれ対応する配合組成の接着剤と比べて、剥離強度や耐衝撃強度に優れる傾向がみられた。これは、無水コハク酸ユニット導入率が大きいほど非共有結合による可逆的な擬似架橋点・物理架橋点の数が増え、応力分散能が高くなったためと考えられる。

[0199] また、膜状の接着剤の実施例26においても、実施例15~25及び実施例27~31と同様、比較例6や比較例13の接着剤よりも剥離強度の向上がみられた。

なお、実施例26において、比較例6と比較して剪断強度が低いのは、実施例26は、比較例6よりも相対的にエポキシ樹脂量が少なくなっているためである。

因みに、本発明者らの実験研究によれば、ダンベル状7号形を用いたダンベル弾性率の測定により、上述の実施例では比較例よりも弾性率が高くなることを確認している。

[0200] ここで、参考までに本発明者らは、エポキシ樹脂との相溶性に関し、以下の実験を行っている。

## [参考例 1]

参考例 1 では、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 25℃以下であるゴム状ポリマーであるポリイソプレン (1, 4 構造リッチ、数平均分子量 15 万、以下、「PI」とも称する) と、ビスフェノール A 型のエポキシ樹脂 (プレポリマー) (以下、「EP 樹脂」とも称する) との相溶性を確認した。

[0201] EP 樹脂 100 質量部に対し、PI が 11、43、100、233、900 質量部となるように PI と EP 樹脂を秤りとり、PI と EP 樹脂の共通良溶媒であるテトラヒドロフラン (THF) を加えて約 10 wt % の溶液を調製した。得られた溶液をカバーガラス上に約 1~2 滴滴下した。溶液を滴下したカバーガラスを 40℃ のホットプレート上に静置し、THF を蒸発させた。得られた試料の光学顕微鏡観察を行ったところ (図 12 参照)、いずれも数十~数百  $\mu\text{m}$  程度のマクロ相分離が見られ、PI と EP 樹脂は非相溶であることが確認された。

## [0202] [参考例 2]

参考例 2 では、ポリスチレン (Polymer Source Inc. 製、製品番号 P41847-S、数平均分子量 1 万 1 千、以下、「PS1」とも称する) と EP 樹脂との相溶性を確認した。

参考例 1 と同様にして EP 樹脂 100 質量部に対し、PS1 が 11、43、100、233、900 質量部となるように混合物を調製し、光学顕微鏡観察を行ったところ、いずれも均質で相分離が見られなかったことから、PS1 と EP 樹脂は相溶することが確認された。

## [0203] [参考例 3]

参考例 3 では、ポリスチレン (Polymer Source Inc. 製、製品番号 P40440-S、数平均分子量 1 万 7 千、以下、「PS2」とも称する) と EP 樹脂との相溶性を確認した。

参考例 1 と同様にして EP 樹脂 100 質量部に対し、PS2 が 11、43、100、233、900 質量部となるように混合物を調製し、光学顕微鏡観察を行ったところ、いずれも均質で相分離が見られなかったことから、P



S 2 と E P 樹脂も相溶することが確認された。

[0204] [参考例 4]

参考例 4 では、ポリスチレン (Polymer Source Inc. 製、製品番号 P 1 5 0 7 - S、数平均分子量 2 万 4 千、以下、「PS 3」とも称する) と E P 樹脂との相溶性を確認した。

参考例 1 と同様にして E P 樹脂 1 0 0 質量部に対し、PS 3 が 1 1、4 3、1 0 0、2 3 3、9 0 0 質量部となるように混合物を調製し、光学顕微鏡観察を行ったところ、いずれも均質で相分離が見られなかったことから、PS 3 と E P 樹脂も相溶することが確認された。

[0205] [参考例 5]

参考例 5 では、ポリスチレン (Polymer Source Inc. 製、製品番号 P 4 0 3 8 2 - S、数平均分子量 3 万 4 千、以下、「PS 4」とも称する) と E P 樹脂との相溶性を確認した。

参考例 1 と同様にして E P 樹脂 1 0 0 質量部に対し、PS 4 が 1 1、4 3、1 0 0、2 3 3、9 0 0 質量部となるように混合物を調製し、光学顕微鏡観察を行ったところ、いずれも均質で相分離が見られなかったことから、PS 4 と E P 樹脂も相溶することが確認された。

[0206] [参考例 6]

参考例 6 では、ポリブタジエン (数平均分子量 3 千、以下、「PB」とも称する) と E P 樹脂との相溶性を確認した。

参考例 1 と同様にして E P 樹脂 1 0 0 質量部に対し、PB が 1 1、1 0 0、9 0 0 質量部となるように混合物を調製し、光学顕微鏡観察を行ったところ、いずれも数十  $\mu\text{m}$  程度のマクロ相分離が見られ、PB と E P 樹脂は非相溶であることが確認された。

[0207] 以上の結果から、本実施の形態において、官能性ブロック共重合体におけるエポキシ樹脂と相溶するポリマーとは、エポキシ樹脂と高い親和性を有し、相が分離することなく混ざり合うものである。また、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 2 5  $^{\circ}\text{C}$  以下であるゴム状ポリマーのポリイソプレンが、エポキシ樹脂と

混ざり合うことなく相が分離してしまいエポキシ樹脂との相溶性を示さないことから、ポリイソプレン鎖に非共有結合性官能基を導入した官能性ポリイソプレンにおいても、エポキシ樹脂と非相溶であるものと推測できる。

[0208] このように、エポキシ樹脂と、潜在性硬化剤と、エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $25^{\circ}\text{C}$  以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体として、ポリスチレン-官能性ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体 ( $h-SIS$ 、 $i-SIS$ ) といったスチレン系熱可塑性エラストマーとを含有した一液熱硬化型エポキシ系接着剤組成物によれば、室温 (常温) 下で官能性ブロック共重合体のポリスチレン部がエポキシ樹脂との相溶性が良好であることで、ポリスチレン部の凝集による擬似架橋点の形成が生じないことにより、ゴム状ポリマーの非共有結合性官能基を有した官能性ポリイソプレン部による柔軟性、伸びや弾性率の付与効果によって、エポキシ樹脂硬化物である接着剤硬化物が強靱化される。これより、剥離強度や耐衝撃強度が向上する。

[0209] 特に、ゴム状ポリマーが非共有結合性官能基を有することにより、分子間や分子内で水素結合性官能基やイオン結合性官能基といった非共有結合性官能基同士が解離や再結合が自在な非共有結合し、応力を分散できることにより、非共有結合性官能基を持たないゴム状ポリマーよりもより高い強靱性を発揮することができる。

[0210] したがって、接着剤が硬化する際の硬化収縮や熱収縮の内部応力を緩和でき、また、接着後の接着剤層と被着材間との熱膨張係数差による両者間の界面に生じる応力を緩和できるから、接着剤硬化物の耐久性を高めることが可能となる。

[0211] なお、上記実施例は一液熱硬化型エポキシ樹脂系であり一液性であれば、二液混合型のような計量、混合の作業性の手間やポットライフの制約がなく、品質もより安定する。更に、貯蔵、保管スペースをとらない。

また、上記実施例においては、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチ

レンブロック共重合体（S I S）のポリイソプレン鎖に非共有結合性官能基を導入したポリスチレンー官能性ポリイソプレンーポリスチレンブロック共重合体（h-S I S、i-S I S）の例で説明したが、本発明を実施する場合には、ポリスチレンーポリエチレン・プロピレンーポリスチレンブロック共重合体（S P E S）のポリエチレン・プロピレン鎖に非共有結合性官能基を導入したポリスチレンー官能性ポリエチレン・プロピレンーポリスチレンブロック共重合体や、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体（S B S）のポリブタジエン鎖に非共有結合性官能基を導入したポリスチレンー官能性ポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体や、ポリスチレンーポリエチレン・ブチレンーポリスチレンブロック共重合体（S E B S）のポリエチレン・ブチレン鎖に非共有結合性官能基を導入したポリスチレンー官能性ポリエチレン・ブチレンーポリスチレンブロック共重合体や、ポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレンブロック共重合体（S I B S）のポリイソブチレン鎖に非共有結合性官能基を導入したポリスチレンー官能性ポリイソブチレンーポリスチレンブロック共重合体等でも同様にエポキシ樹脂硬化物を強靱化できる。

[0212] 以下、本発明の実施の形態に係る官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物として、ポリスチレンーポリエチレン・ブチレンーポリスチレンブロック共重合体（S E B S）のポリエチレン・ブチレン鎖（水添ポリブタジエン鎖）に非共有結合性官能基を導入したポリスチレンー官能性ポリエチレン・ブチレンーポリスチレンブロック共重合体（ポリスチレンー官能性水添ポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体）の実施例についても説明する。

[0213] [実施例 3 2]

実施例 3 2 では、エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度（ $T_g$ ）が 25℃以下である非共有結合性官能基を有するゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体として、スチレン系熱可塑性エラストマーであるポリスチレンーポリエチレン・ブチレンーポリスチ

レンブロック共重合体（SEBS）に対し、そのポリエチレン・ブチレン鎖に非共有結合性官能基として水素結合性官能基が導入されたポリスチレンー官能性ポリエチレン・ブチレンーポリスチレンブロック共重合体を用いた。

[0214] 具体的には、実施例32では、常温で空気中の水分子によって徐々に水素結合性官能基であるカルボン酸基を生じるポリスチレンー無水マレイン酸ユニット導入ポリ（エチレンー $r$ ーブチレン）ーポリスチレンブロック共重合体（Aldrich製、無水マレイン酸ユニット含有率：約2wt%程度（カタログ値）、製品番号432431）に対して、無水マレイン酸ユニットのほぼ全てを開環してジカルボン酸の状態にしたポリスチレンー水素結合性官能基導入ポリ（エチレンー $r$ ーブチレン）ーポリスチレンブロック共重合体（水素結合性官能基含有率は無水マレイン酸ユニット含有率の2倍となる、以下、「 $h$ -SEBS」とも称する）を用意し、これを用いて実施例1のときと同様に、100質量部のEP樹脂に対して、7.4質量部の $h$ -SEBSを含む比較的均質な液状混合物を調製し、7質量部のDICYと、1質量部のAAと、20.0質量部のCaCO<sub>3</sub>とを配合し、よく混合することで得られた液状混合物を接着剤とした。

[0215] なお、上述の $h$ -SEBSは次のように合成することができる。10gのポリスチレンー無水マレイン酸ユニット導入ポリ（エチレンー $r$ ーブチレン）ーポリスチレンブロック共重合体を89gのTHFに溶解し、1.6gの純水と9.1gのトリエチルアミンを加えて50℃で20時間攪拌する。その後、得られた溶液を、500mL以上のアセトニトリルに数滴の濃塩酸を混合した溶媒に滴下することでポリマーを精製・沈殿させ、吸引ろ過によりポリマーを回収し、40℃で真空乾燥を行うことで $h$ -SEBSが得られる。

[0216] [実施例33]

実施例33では、EP樹脂100質量部に対して、 $h$ -SEBSを17質量部、CaCO<sub>3</sub>を21.7質量部の配合とした以外は、実施例32と同様に、 $h$ -SEBSとEP樹脂とDICYとAAとCaCO<sub>3</sub>とからなる液状

混合物を作製し、これを接着剤とした。

[0217] [実施例34]

実施例34では、EP樹脂100質量部に対して、h-SEBSを21質量部、CaCO<sub>3</sub>を22.6質量部の配合とした以外は、実施例32と同様にして、h-SEBSとEP樹脂とDICYとAAとCaCO<sub>3</sub>とからなる液状混合物を作製し、これを接着剤とした。

[0218] [実施例35]

実施例35では、EP樹脂100質量部に対して、h-SEBSを27質量部、CaCO<sub>3</sub>を23.5質量部の配合とした以外は、実施例32と同様にして、h-SEBSとEP樹脂とDICYとAAとCaCO<sub>3</sub>とからなる液状混合物を作製し、これを接着剤とした。

[0219] また、比較例として、官能性ブロック共重合体であるh-SEBSに替えてブロック共重合体(SEBS)を配合した接着剤を作製した。

[比較例14]

比較例14では、実施例32のときと同様にして100質量部のEP樹脂に対して、8.0質量部のポリスチレンーポリ(エチレンーブチレン)ーポリスチレンブロック共重合体(Aldrich製、製品番号200557、以下「SEBS」とも称する)を含む比較的均質な液状混合物を調製し、7質量部のDICYと、1質量部のAAと、20.0質量部のCaCO<sub>3</sub>とを配合し、よく混合することで、得られた液状混合物を接着剤とした。

[0220] [比較例15]

比較例15では、EP樹脂100質量部に対して、SEBSを17質量部、CaCO<sub>3</sub>を21.7質量部の配合とした以外は、比較例14と同様にして、SEBSとEP樹脂とDICYとAAとCaCO<sub>3</sub>とからなる液状混合物を作製し、これを接着剤とした。

[0221] [比較例16]

比較例16では、EP樹脂100質量部に対して、SEBSを22質量部、CaCO<sub>3</sub>を22.6質量部の配合とした以外は、比較例14と同様にして

、SEBSとEP樹脂とDICYとAAとCaCO<sub>3</sub>とからなる液状混合物を作製し、これを接着剤とした。

[0222] [比較例17]

比較例17では、EP樹脂100質量部に対して、SEBSを26質量部、CaCO<sub>3</sub>を23.5質量部の配合とした以外は、比較例14と同様にして、SEBSとEP樹脂とDICYとAAとCaCO<sub>3</sub>とからなる液状混合物を作製し、これを接着剤とした。

[0223] そして、実施例32乃至実施例35、比較例14乃至比較例17についても、上述と同様にしてT形剥離試験、耐衝撃試験、及び剪断引張試験を実施した。

これら実施例32乃至実施例35、比較例14乃至比較例17の配合組成及び各種の試験結果をまとめて以下の表5に示す。

[0224]

[表5]

		実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17
官能性ブロック 共重合体	h-SEBS	7.4	17	21	27	0	0	0	0
	無水マレイン酸 ユニット含有率 (wt%)	~2	~2	~2	~2	-	-	-	-
ブロック 共重合体	SEBS	0	0	0	0	8.0	17	22	26
エポキシ樹脂		100	100	100	100	100	100	100	100
潜在性硬化剤	DICY	7	7	7	7	7	7	7	7
硬化促進剤	アミンアダクト系	1	1	1	1	1	1	1	1
添加剤	コロイダル 炭酸カルシウム	20.0	21.7	22.6	23.5	20.0	21.7	22.6	23.5
剥離強度 N/25mm		74	136	130	143	68	74	76	77
耐衝撃 KN/m		1.5	8.5	-	13.1	1.0	1.5	-	6.2
せん断強度 MPa		20	26	24	25	19	21	19	19

[0225] 表5に示すように、官能性ブロック共重合体としてh-SEBSを配合した液状の接着剤である実施例32乃至実施例35においても、剪断強度が良好であることに加え、剥離強度及び耐衝撃強度に優れていた。

これは、実施例32乃至実施例35では、 $h$ -SEBS中のSブロックがEP樹脂と相溶するも $h$ -SEBS中のゴム状ポリマーである $h$ -EBブロックが分散して、EP樹脂の加熱硬化後も $h$ -EBブロックはゴムとして機能し、 $h$ -EBブロックによる伸び、柔軟性や弾性率を付与し、エポキシ樹脂が強靱化されたためと考えられる。

[0226] そして、実施例32乃至実施例35の接着剤では、非共有結合性官能基を有する官能性ブロック共重合体 ( $h$ -SEBS) に替えて非共有結合性官能基を有さないブロック共重合体 (SEBS) を配合した比較例14乃至比較例17の接着剤と比べても、剥離強度や耐衝撃強度の向上がみられた。

上述したように、非共有結合性官能基を有する官能性ブロック共重合体 ( $h$ -SEBS) においては、分子間や分子内で水素結合性官能基等の非共有結合性官能基同士が非共有結合し、その非共有結合で解離や再結合が自在なものであるから、非共有結合による可逆的な擬似架橋点・物理架橋点、即ち、分子間や分子内で動的な結合能が付与され、外力が加えられたときにはその結合が切断されエネルギーを分散することにより、即ち、応力を分散することにより、高い強靱性を発揮するものと思われる。

[0227] 以上説明してきたように、上記実施の形態の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物は、エポキシ樹脂と、硬化剤と、エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度 ( $T_g$ ) が25℃以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体とを含有するものである。

したがって、上記実施の形態の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物によれば、エポキシ樹脂による高い接着性が発揮され、また、官能性ブロック共重合体のエポキシ樹脂と相溶するポリマーがエポキシ樹脂との相溶性が良く、一方で非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーがエポキシ樹脂と相溶せずエポキシ樹脂中に分散することで、非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーによる伸び、柔軟性や、弾性率が発現される。特に、ゴム状ポリマーが非共有結合性官能基を有することにより、ポリマー鎖間



で非共有結合性官能基同士が解離や再結合が自在な非共有結合し擬似架橋点・物理架橋点を形成するから、強靱性の向上を可能とする。

よって、接着剤硬化物の強靱性の向上を可能とし、剥離強度や耐衝撃性が高く、耐久性の高い接着剤硬化物が得られる。

[0228] 特に、上記実施の形態の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物において、非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー中の非共有結合性官能基が、水素結合性官能基及び／またはイオン結合性官能基であれば、安定して応力緩和性を向上でき、耐衝撃性の向上が可能である。

[0229] また、非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー中の非共有結合性官能基が、アミド基、イミド基、カルボキシル基、フェノール基、ピリジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ウレタン基、カルボキシレート基、ホスホネート基、スルホネート基、アンモニウム基、ピリジニウム基、イミダゾリウム基、またはピラゾリウム基の何れか1種以上であれば官能性ブロック共重合体の製造が比較的容易で歩留まりが良好なものであることにより低コスト化できる。

[0230] 更に、非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー中の非共有結合性官能基の導入率が、非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーを構成するモノマーユニット100mol%に対して、1mol%以上、30mol%以下の範囲内であれば、強靱性の向上を安定的に確保できる。

[0231] そして、官能性ブロック共重合体中の非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーが、イソプレン、ブタジエン、水素添加イソプレン、または、水素添加ブタジエンのモノマーユニットを含有し、ブロック共重合体のエポキシ樹脂と相溶するポリマーが、スチレン骨格、メタクリル骨格、アクリル骨格、または、エーテル骨格を有するモノマーユニットを含有するものであれば、ゴム弾性、耐熱老化性、耐候性等の特性の向上を可能とする。

[0232] 中でも、官能性ブロック共重合体が、ポリイソプレンに非共有結合性官能基が導入されてなる官能性ポリイソプレンを含有する官能性スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリブタジエンに非共有結合性官能基が導入されてなる

官能性ポリブタジエンを含有する官能性スチレン系熱可塑性エラストマー、水添ポリイソプレンに非共有結合性官能基が導入されてなる官能性水添ポリイソプレンを含有する官能性スチレン系熱可塑性エラストマー、または水添ポリブタジエンに非共有結合性官能基が導入されてなる官能性水添ポリブタジエンを含有する官能性スチレン系熱可塑性エラストマーであれば、低コスト化が可能で、また、伸び、柔軟性や弾性率に優れることにより、強靱性を向上でき、剥離強度や耐衝撃強度を向上できる。

[0233] また、官能性ブロック共重合体の非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーがエポキシ樹脂100質量部に対し、0.5質量部以上、3000質量部以下の範囲内の含有であれば、強靱性をより高くでき、耐久性をより向上できる。よって、異種材の接着に適用する場合でも、信頼性の高い接着強度が得られる。

[0234] 更に、官能性ブロック共重合体中のエポキシ樹脂と相溶するポリマーの含有量が3質量%以上、80質量%以下の範囲内であれば、エポキシ樹脂と相溶性を向上でき均質に混合できるから、接着剤硬化物の安定した特性が得られる。

[0235] 加えて、官能性ブロック共重合体のエポキシ樹脂と相溶するポリマーの数平均分子量が1000以上、50000以下の範囲内のものであることによっても、エポキシ樹脂と相溶性を向上でき均質に混合できることで、接着剤硬化物の安定した特性が得られる。

[0236] また、官能性ブロック共重合体が、エポキシ樹脂100質量部に対し、1質量部以上、3500質量部以下、より好ましくは、0.8質量部以上、280質量部以下、更に好ましくは、1質量部以上、2500質量部以下の範囲内の配合であれば、良好な塗布性と強靱性向上との両立を可能とする。

そして、上記実施の形態のエポキシ系接着剤組成物において、ジシアンジアミド等の潜在性硬化剤の配合量が、好ましくは、エポキシ樹脂100質量部に対し、1質量部以上、20質量部以下、より好ましくは、5質量部以上、10質量部以下の範囲内であれば、塗布性や耐水性を損なうことなくエポ

キシ樹脂を硬化できる。

[0237] また、上記実施例のブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物は、エポキシ樹脂と、硬化剤と、ポリイソプレン鎖に非共有結合性官能基が導入されてなるポリスチレン-官能性ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体（h-SISやi-SIS）とを含有するものである。したがって、上記実施例のエポキシ系接着剤組成物によれば、エポキシ樹脂による高い接着性が発揮され、また、ポリスチレン-官能性ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体（h-SISやi-SIS）による伸び、柔軟性や弾性率が付与される。よって、接着剤硬化物の強靱性の向上を可能とし、耐久性の高い接着剤硬化物が得られる。

[0238] 即ち、ポリスチレン-官能性ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体（h-SISやi-SIS）のポリスチレン部がエポキシ樹脂と相溶性があることにより、ポリスチレン部とエポキシ樹脂の相溶化により、エポキシ樹脂中に官能性ポリイソプレン部が微分散化し、官能性ポリイソプレン部による伸び、柔軟性や弾性率により、強靱性が付与される。

[0239] 特に、上記実施例では、水素結合性官能基であるアミド基やカルボキシル基や、イオン結合性官能基であるカルボキシレート基といった非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー中の非共有結合性官能基が、ポリマー鎖間で非共有結合性官能基同士が解離や再結合が自在な非共有結合し擬似架橋点・物理架橋点を形成するから、強靱性の向上を可能とする。

[0240] よって、硬化収縮時や熱収縮時の内部応力や、接着後の接着剤層と被着材間との熱膨張係数差による両者間の界面に生じる応力を緩和できる。つまり、ポリスチレン-官能性ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体（h-SISやi-SIS）の配合による応力の分散、強靱性の向上によって、剥離接着強度や衝撃接着強度といった接着強度が向上する。よって、強靱性があり耐久性の高い接着硬化物となる。

[0241] そして、こうしたポリスチレン-官能性ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体（h-SISやi-SIS）は、エポキシ樹脂本来の特性（

例えば、接着性、耐熱性、温度特性等)を損なうことなく、官能性ポリイソプレンの配合量による靱性の向上効果が高いものである。また、エポキシ樹脂の本来の耐熱性は維持されることで耐用温度域も広いものである。更に、ポリスチレンー官能性ポリイソプレナーポリスチレンブロック共重合体(h-SISやi-SIS)を作製するときの原料となるポリスチレンーポリイソプレナーポリスチレンブロック共重合体(SIS)では、その重合制御が可能で、スチレンやイソプレンの含有量制御により所望とする伸び、柔軟性や弾性率の特性を得ることも可能である。

[0242] また、エポキシ樹脂と、硬化剤と、水添ポリイソプレ鎖に非共有結合性官能基が導入されてなるポリスチレンー官能性水添ポリイソプレナーポリスチレンブロック共重合体とを含有するブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物についても同様である。

更に、エポキシ樹脂と、硬化剤と、ポリブタジエン鎖に非共有結合性官能基が導入されてなるポリスチレンー官能性ポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体または水添ポリブタジエン鎖に非共有結合性官能基が導入されてなるポリスチレンー官能性水添ポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体とを含有するブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物についても同様である。

[0243] ところで、上記の説明は、エポキシ樹脂と、硬化剤と、エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度( $T_g$ )が25℃以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体とを含有する接着剤組成物の製造方法であって、少なくともエポキシ樹脂と官能性ブロック共重合体とを溶媒に加え混合する混合工程と、溶媒を除去する溶媒除去工程とを具備する官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物の製造方法の発明と捉えることもできる。

[0244] 上記実施の形態の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物の製造方法によれば、得られた接着剤組成物は、エポキシ樹脂と、硬化剤と、エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度( $T_g$ )が25℃以下である非共有結

合性官能基を有したゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体とを含有することにより、エポキシ樹脂による高い接着性が発揮され、また、官能性ブロック共重合体のエポキシ樹脂と相溶するポリマーがエポキシ樹脂との相溶性が良く、一方で非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーがエポキシ樹脂と相溶せずエポキシ樹脂中に分散することで、非共有結合性官能基を有した系ゴム状ポリマーによる伸び、柔軟性や、弾性率が発揮される。

特に、ゴム状ポリマーが非共有結合性官能基を有することにより、ポリマー鎖間で非共有結合性官能基同士が解離や再結合が自在な非共有結合し擬似架橋点・物理架橋点を形成するから、強靱性の向上を可能とする。

よって、接着剤硬化物の強靱性の向上を可能とし、剥離強度や耐衝撃性が高く、耐久性の高い接着剤硬化物が得られる。

[0245] 特に、上記実施の形態のエポキシ系接着剤組成物の製造方法によれば、エポキシ樹脂と、エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $25^{\circ}\text{C}$  以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体とを材料劣化を生じることなく短時間で容易に均一に混合、分散でき、取扱いやすいものとなる。

[0246] 更に、上記の説明は、エポキシ樹脂と、硬化剤と、エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $25^{\circ}\text{C}$  以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなるブロック共重合体とを含有するエポキシ系接着剤組成物が硬化してなる官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤硬化物の発明と捉えることもできる。

上記実施の形態の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤硬化物によれば、エポキシ樹脂と、硬化剤と、エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $25^{\circ}\text{C}$  以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体とを含有することにより、エポキシ樹脂による高い接着性が発揮され、また、官能性ブロック共重合体のエポキシ樹脂と相溶するポリマーがエポキシ樹脂との

相溶性が良いが良く、一方で非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーがエポキシ樹脂と相溶せずエポキシ樹脂中に分散することで、非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーによる伸び、柔軟性や、弾性率が発揮される。

特に、ゴム状ポリマーが非共有結合性官能基を有することにより、ポリマー鎖間で非共有結合性官能基同士が解離や再結合が自在な非共有結合し擬似架橋点・物理架橋点を形成するから、強靱性の向上を可能とする。

よって、接着剤硬化物の強靱性の向上を可能とし、剥離強度や耐衝撃性が高く、耐久性の高いものとなる。

[0247] こうした本発明の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物は、自動車、新幹線、電車等の車両、土木、建築、エレクトロニクス、航空機、宇宙産業分野等の構造部材（例えば、金属材料、プラスチック等の有機・高分子材料、コンクリート等の無機材料等からなる）に対する接着剤としての他、医療用、一般事務用、電子材料用の接着剤（例えば、ビルドアップ基板等の電子機器の基板の層間接着剤、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）としても利用可能で広い分野に適用可能である。また、接着剤としての用途に限らず、エポキシ樹脂組成物として一般用途向けの物品、例えば、塗料、コーティング剤、成形材料（シート、フィルム、FRP等を含む）、絶縁材料（プリント基板、電線被覆等を含む）、封止剤（例えば、コンデンサ、トランジスタ、ダイオード、発光ダイオード、IC、LSI用等のポッティング、デッピンング、トランスファーモールド封止、IC、LSI類のCOB、COF、TAB用等といったポッティング封止、フリップチップ用等のアンダーフィル、QFP、BGA、CSP等のICパッケージ類実装時の封止）等に適用することも可能である。

[0248] 中でも、エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度（ $T_g$ ）が25℃以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及びエポキシ樹脂と相溶するポリマーからなるブロック共重合体の配合による強靱化によって、自動車や

航空機等の車体のドア、フード等のヘミング部へ用いるヘミング用接着剤や構造用接着剤に好適に使用できる。特に、エポキシ樹脂は材料強度や接着性も高く、官能性ブロック共重合体の配合による強靱化により接着剤硬化物の耐久性、耐衝撃性も高いことから、高い剥離強度等の接着強度が要求される構造用接着剤にも好適である。また、耐衝撃性が向上することにより安全性の向上、耐疲労性の効果も期待できる。その他、風力発電羽根や、積層板、封止材、絶縁材の電子材料や、例えば、工業用、自転車等で使用される複合材料の用途にも適用できる。

[0249] 本発明を実施する場合には、官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物のその他の部分の組成、成分、配合量、製造方法等については、上記実施の形態に限定されるものではない。更に、本発明の実施の形態及び実施例で挙げている数値は、その全てが臨界値を示すものではなく、ある数値は実施に好適な好適値を示すものであるから、上記数値を若干変更してもその実施を否定するものではない。

## 請求の範囲

- [請求項1] エポキシ樹脂と、硬化剤と、前記エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度が25℃以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及び前記エポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体とを含有することを特徴とする官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物。
- [請求項2] 前記官能性ブロック共重合体中の前記非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー中の前記非共有結合性官能基は、水素結合性官能基及び／またはイオン結合性官能基であることを特徴とする請求項1に記載の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物。
- [請求項3] 前記官能性ブロック共重合体中の前記非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー中の前記非共有結合性官能基は、アミド基、イミド基、カルボキシ基、フェノール基、ピリジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ウレタン基、カルボキシレート基、ホスホネート基、スルホネート基、アンモニウム基、ピリジニウム基、イミダゾリウム基、またはピラゾリウム基の何れか1種以上であることを特徴とする請求項1に記載の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物。
- [請求項4] 前記官能性ブロック共重合体中の前記非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーは、イソプレン、ブタジエン、水素添加イソプレン、または水素添加ブタジエンのモノマーユニットを含有し、  
前記官能性ブロック共重合体中の前記エポキシ樹脂と相溶するポリマーは、スチレン骨格、メタクリル骨格、アクリル骨格、またはエーテル骨格を有するモノマーユニットを含有することを特徴とする請求項1に記載の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物。
- [請求項5] 前記官能性ブロック共重合体中の前記非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー中の前記非共有結合性官能基の導入率が、前記非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーを構成するモノマーユニット1



00mol%に対して1mol%以上、30mol%以下の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物。

[請求項6] 前記官能性ブロック共重合体中の前記非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマーは、前記エポキシ樹脂100質量部に対し、0.5質量部以上、3000質量部以下の範囲内で含有することを特徴とする請求項1に記載の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物。

[請求項7] 前記官能性ブロック共重合体中の前記エポキシ樹脂と相溶するポリマーの含有量は3質量%以上、80質量%以下の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物。

[請求項8] 前記官能性ブロック共重合体中の前記エポキシ樹脂と相溶するポリマーは、その数平均分子量が1000以上、50000以下の範囲内のものであることを特徴とする請求項1に記載の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物。

[請求項9] 前記官能性ブロック共重合体は、前記エポキシ樹脂100質量部に対し、1質量部以上、3500質量部以下の範囲内の配合であることを特徴とする請求項1に記載の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物。

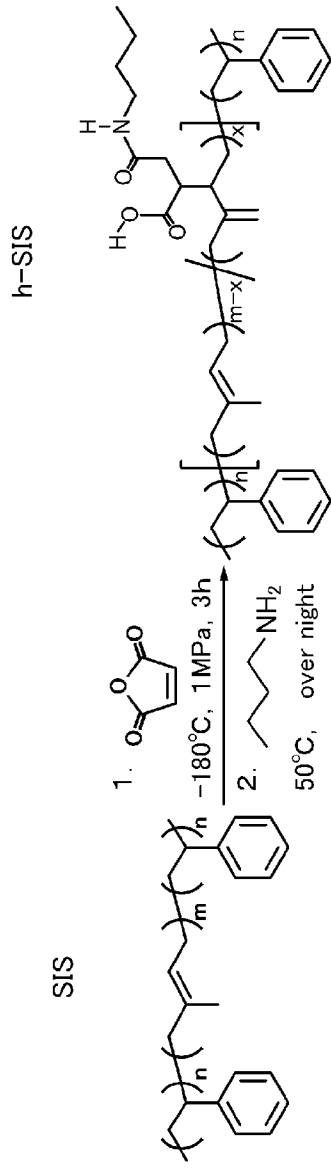
[請求項10] 前記官能性ブロック共重合体は、ポリイソプレンに前記非共有結合性官能基が導入されてなる官能性ポリイソプレン、ポリブタジエンに前記非共有結合性官能基が導入されてなる官能性ポリブタジエン、水添ポリイソプレンに前記非共有結合性官能基が導入されてなる官能性水添ポリイソプレン、または水添ポリブタジエンに前記非共有結合性官能基が導入されてなる官能性水添ポリブタジエンの何れかを含有する官能性スチレン系熱可塑性エラストマーであることを特徴とする請求項1に記載の官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物

- 。
- [請求項11] エポキシ樹脂と、硬化剤と、ポリイソプレン鎖に非共有結合性官能基が導入されてなるポリスチレン-官能性ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体または水添ポリイソプレン鎖に非共有結合性官能基が導入されてなるポリスチレン-官能性水添ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体とを含有することを特徴とする官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物。
- [請求項12] エポキシ樹脂と、硬化剤と、ポリブタジエン鎖に非共有結合性官能基が導入されてなるポリスチレン-官能性ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体または水添ポリブタジエン鎖に非共有結合性官能基が導入されてなるポリスチレン-官能性水添ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体とを含有することを特徴とする官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物。
- [請求項13] エポキシ樹脂と、硬化剤と、前記エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度が25℃以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及び前記エポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体とを含有する官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物の製造方法であって、
- 少なくとも前記エポキシ樹脂及び前記官能性ブロック共重合体を溶媒と混合する混合工程と、
- 前記溶媒を除去する溶媒除去工程と
- を具備することを特徴とする官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物の製造方法。
- [請求項14] エポキシ樹脂と、硬化剤と、前記エポキシ樹脂と非相溶でガラス転移温度が25℃以下である非共有結合性官能基を有したゴム状ポリマー及び前記エポキシ樹脂と相溶するポリマーからなる官能性ブロック共重合体とを含有する官能性ブロック共重合体含有エポキシ系接着剤組成物が硬化してなることを特徴とする官能性ブロック共重合体含有

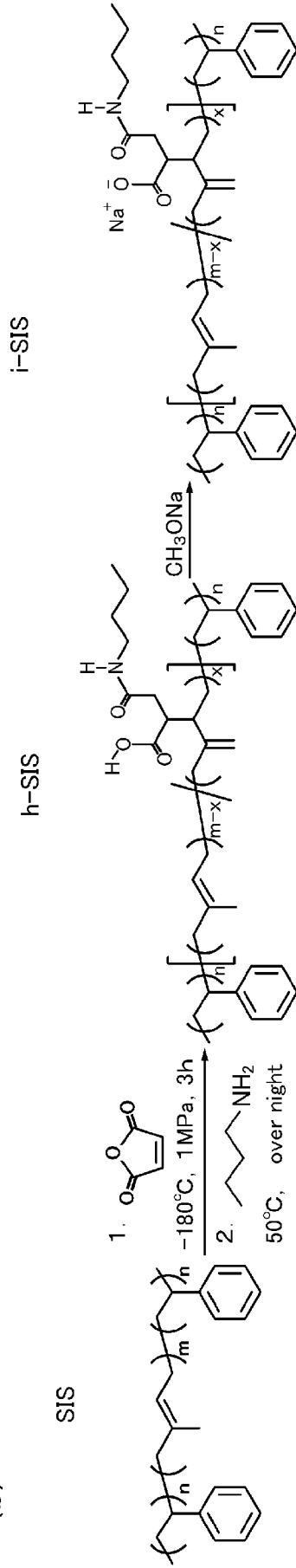
エポキシ系接着剤硬化物。

[ 1 ]

(a)

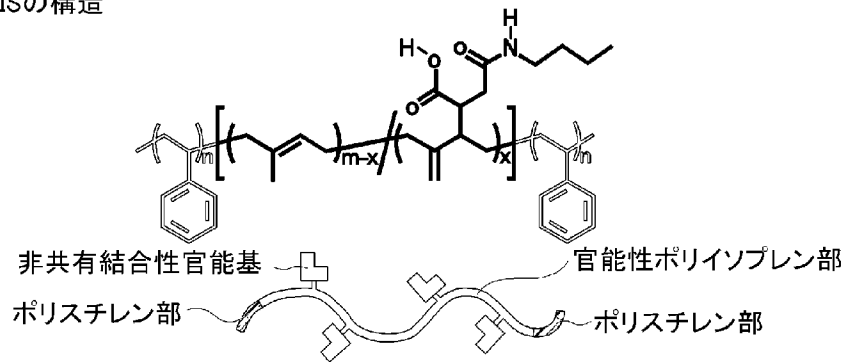


(b)

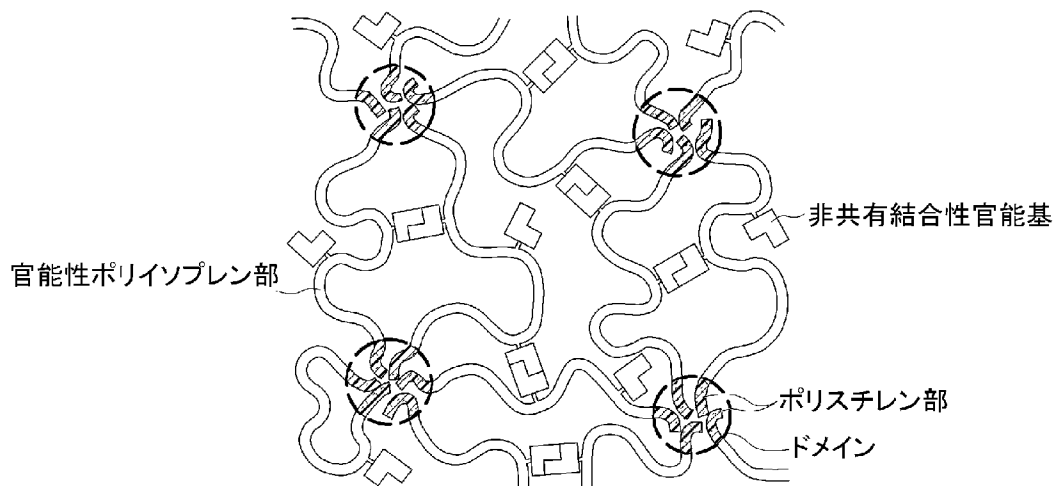


[図2]

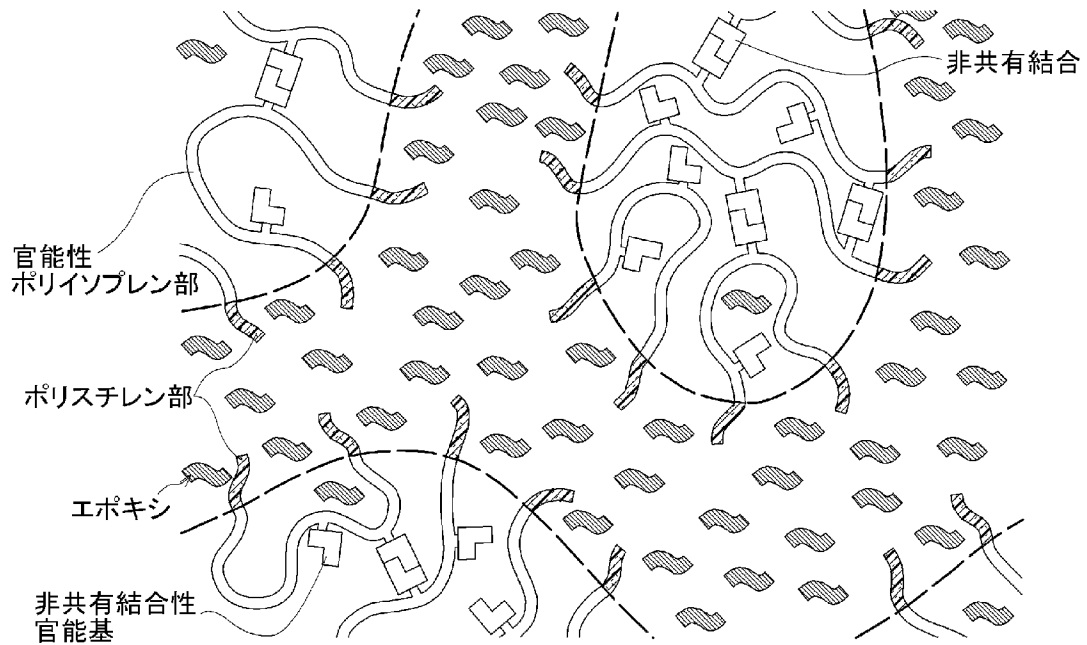
(a) h-SISの構造



(b) h-SISの相分離構造

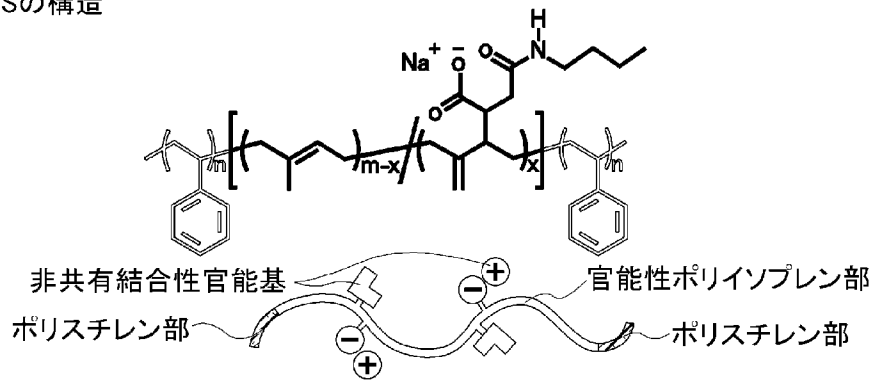


(c) エポキシ樹脂中のh-SIS

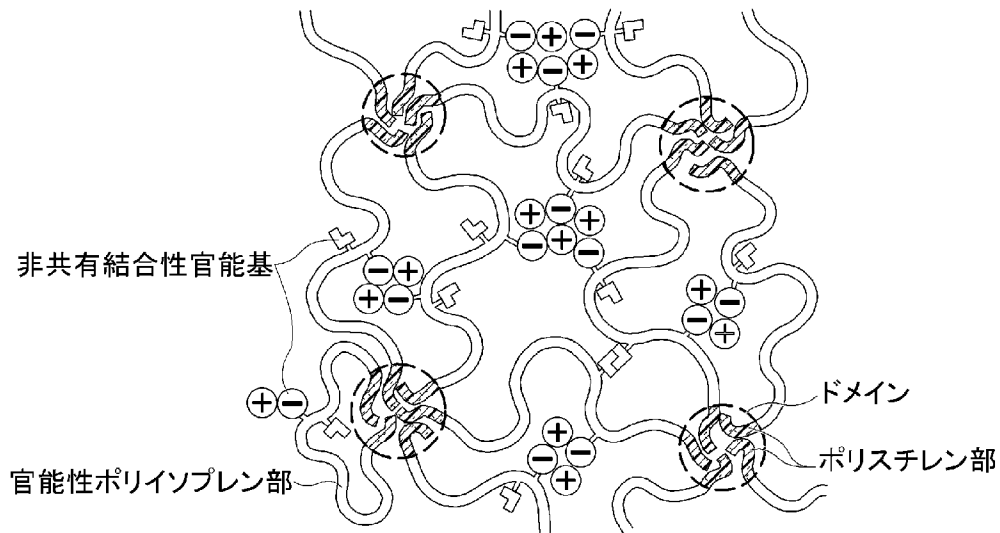


[図3]

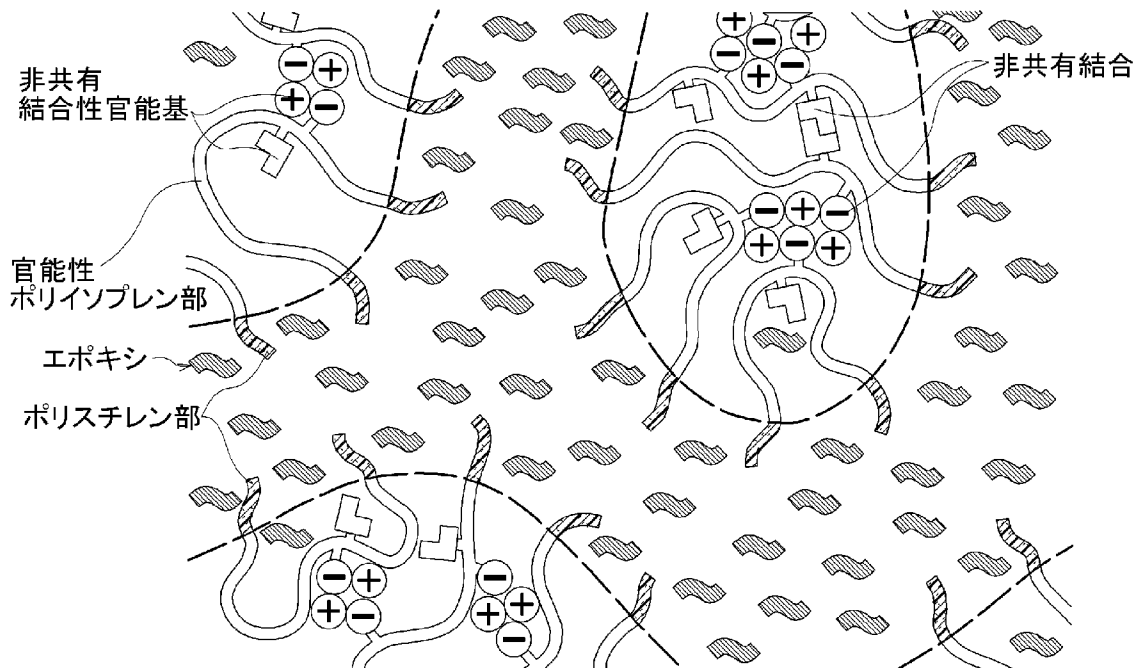
(a) i-SISの構造



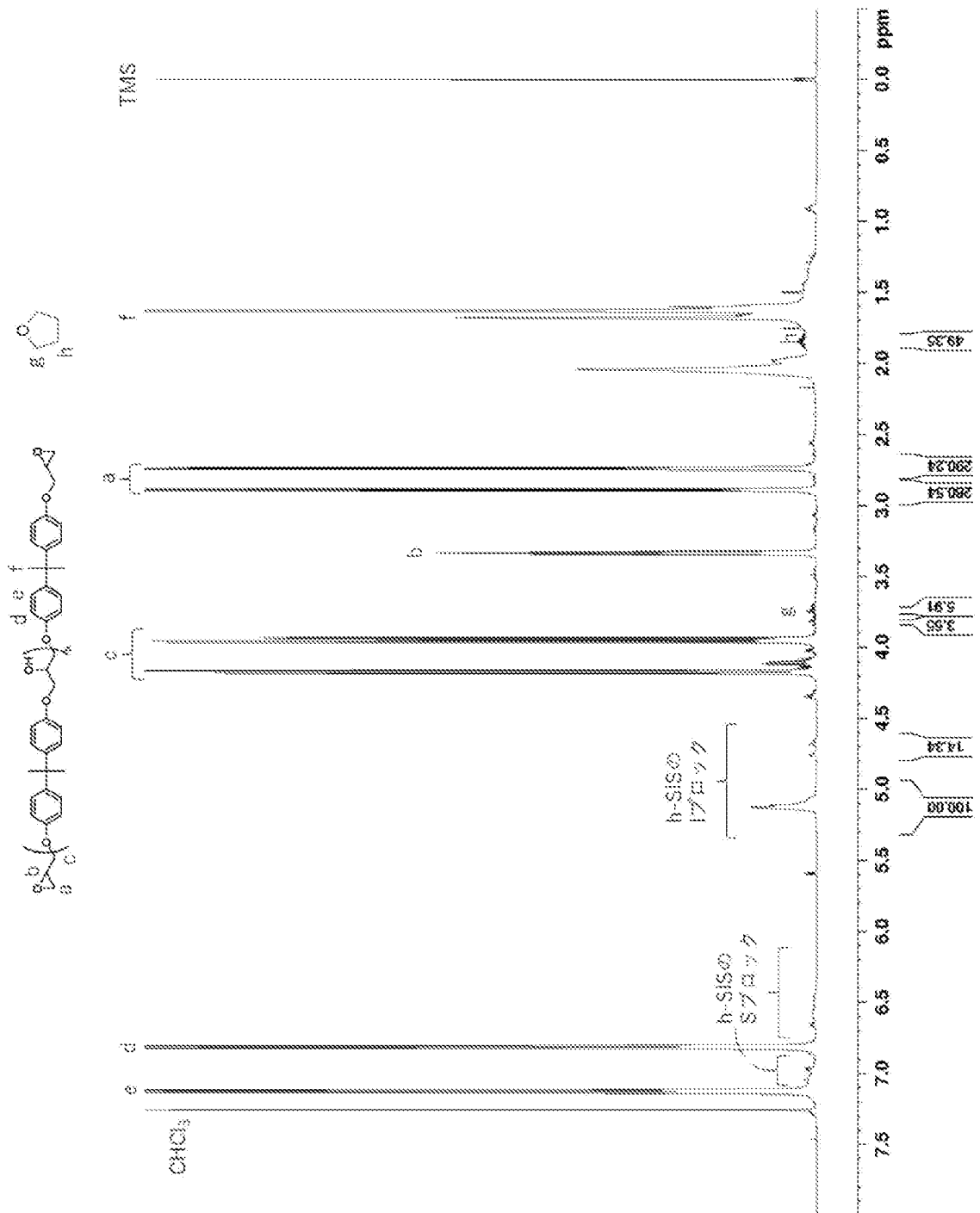
(b) i-SISの相分離構造



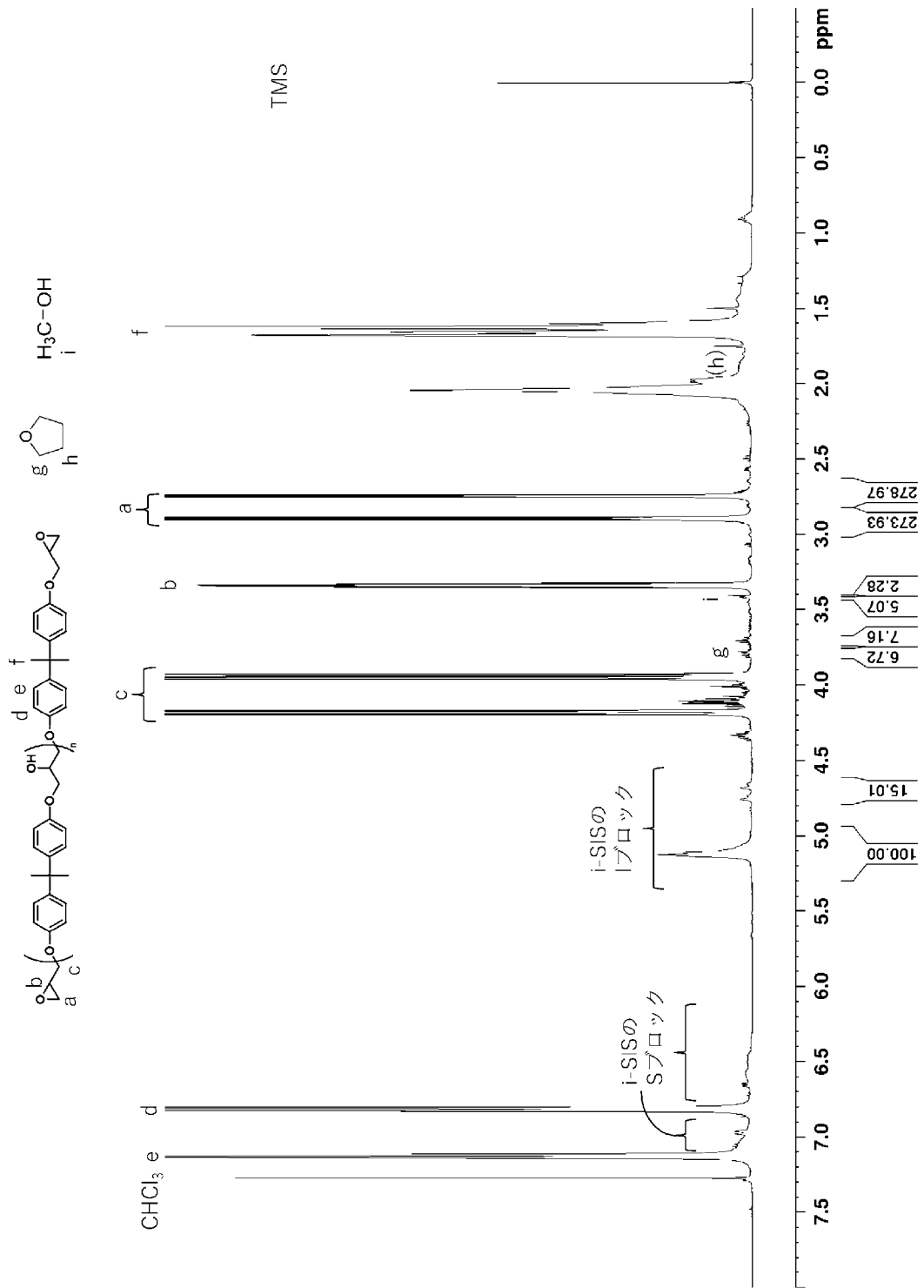
(c) エポキシ樹脂中のi-SIS



[図4]

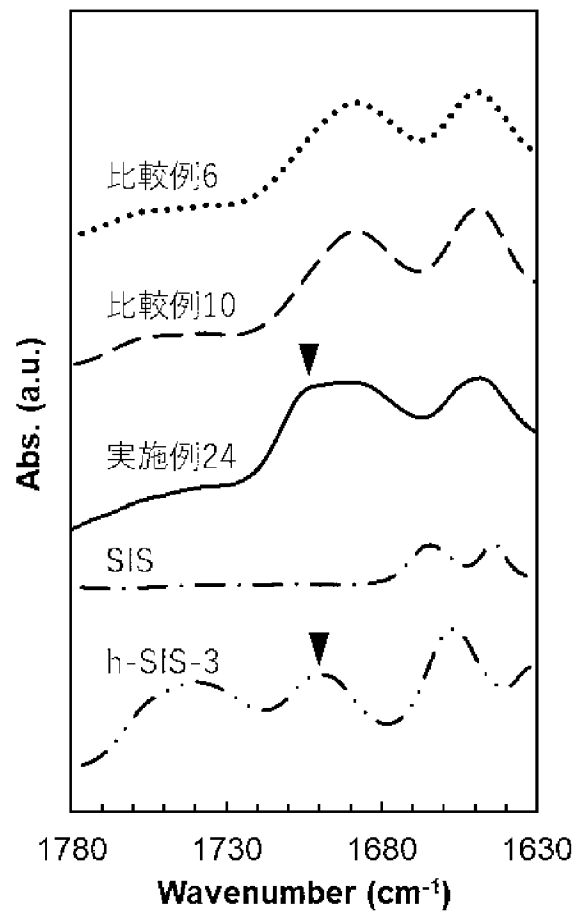


[図5]

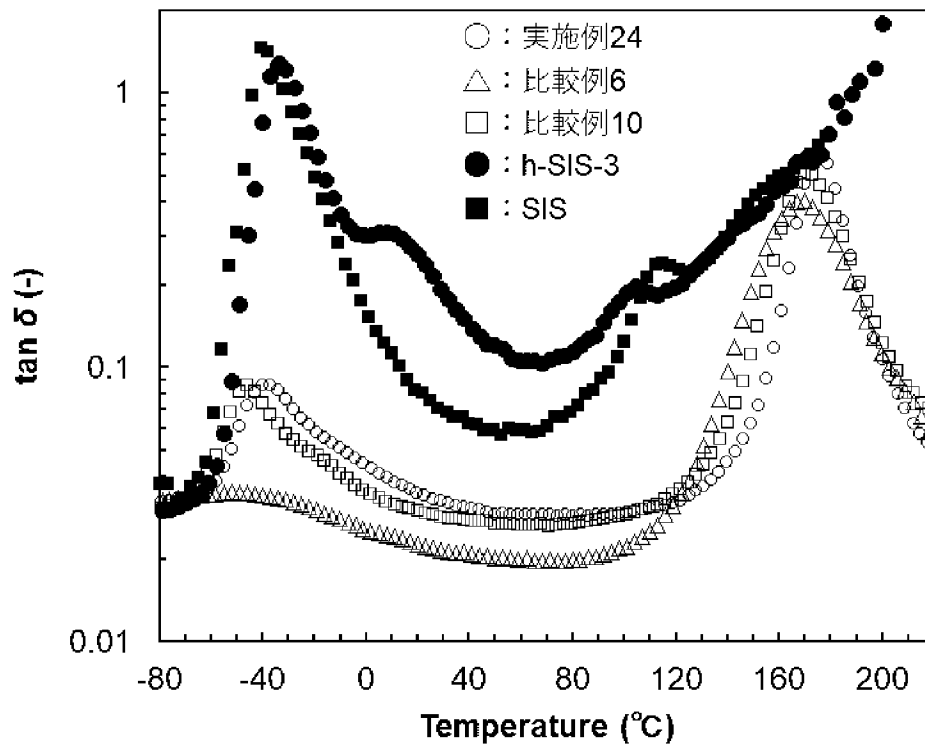




[図6]

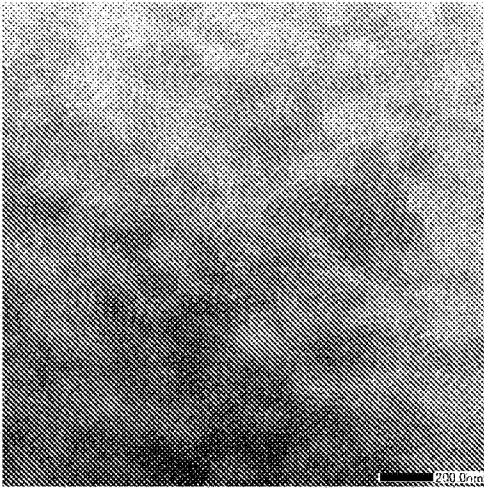


[図7]

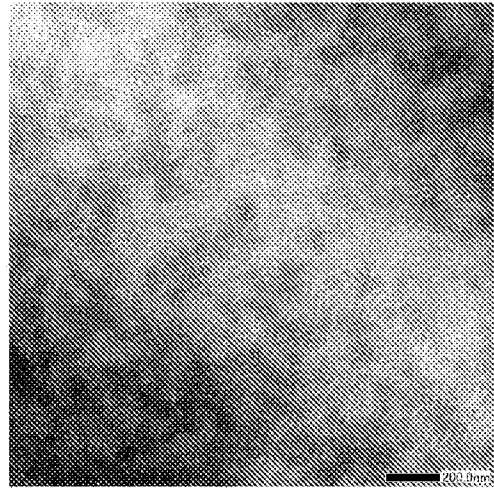


[図8]

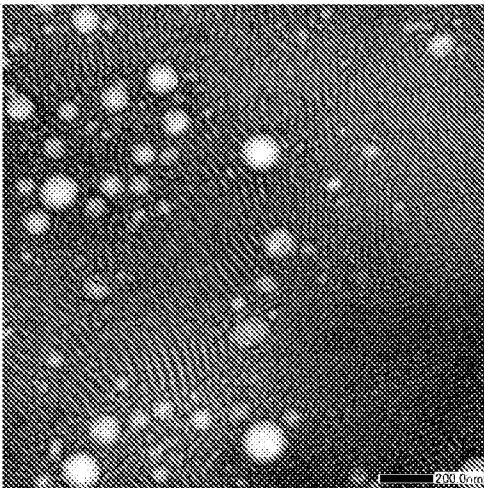
(a)



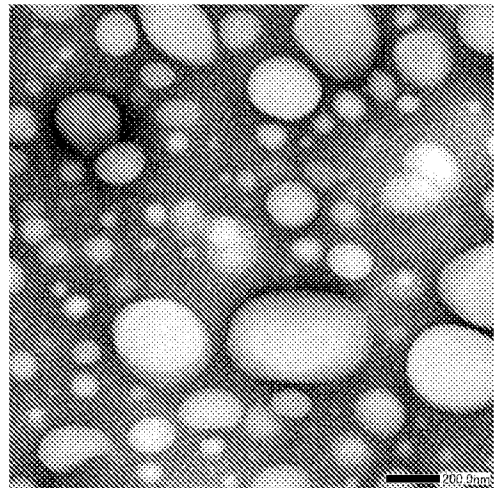
(b)



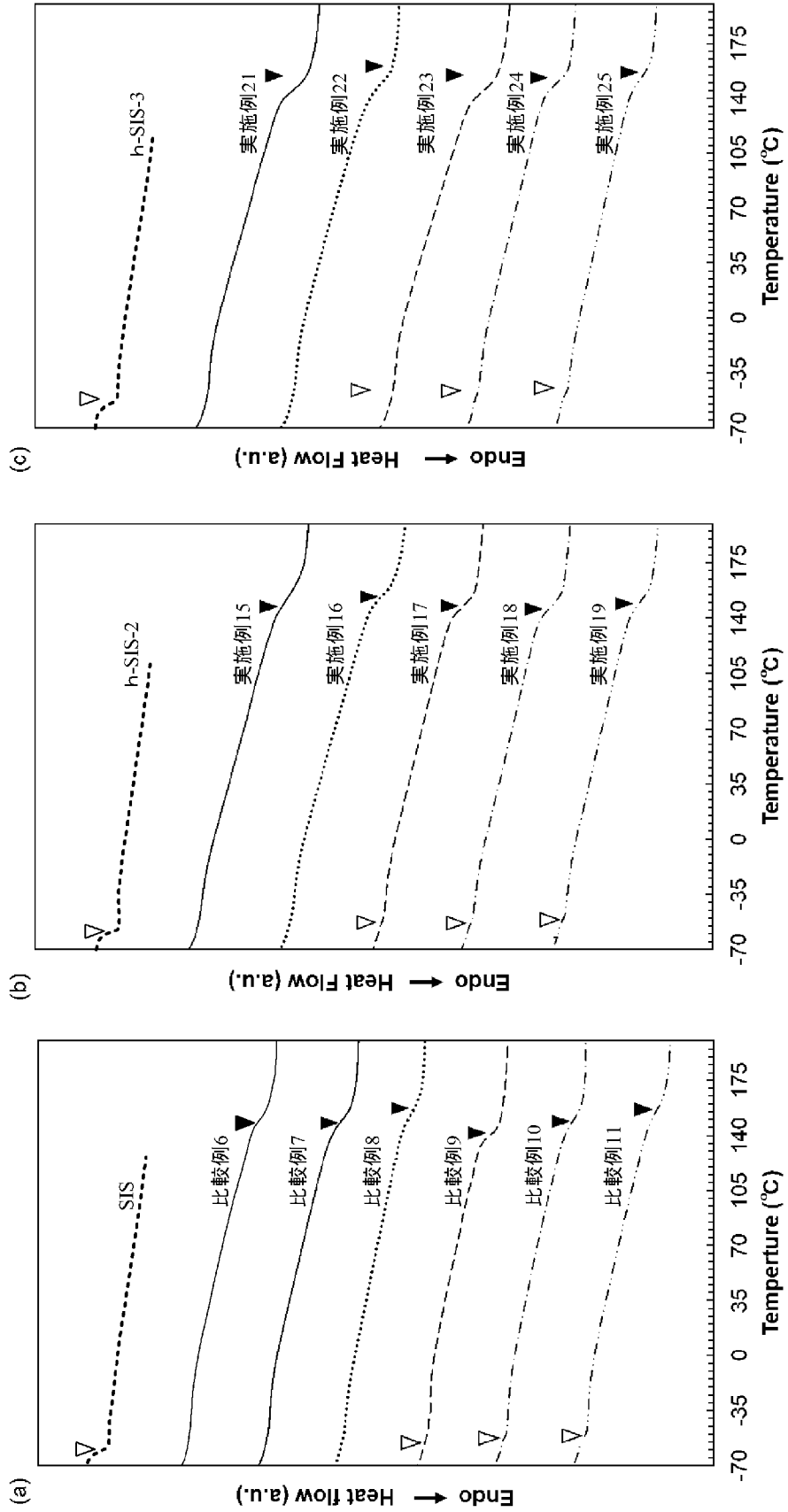
(c)



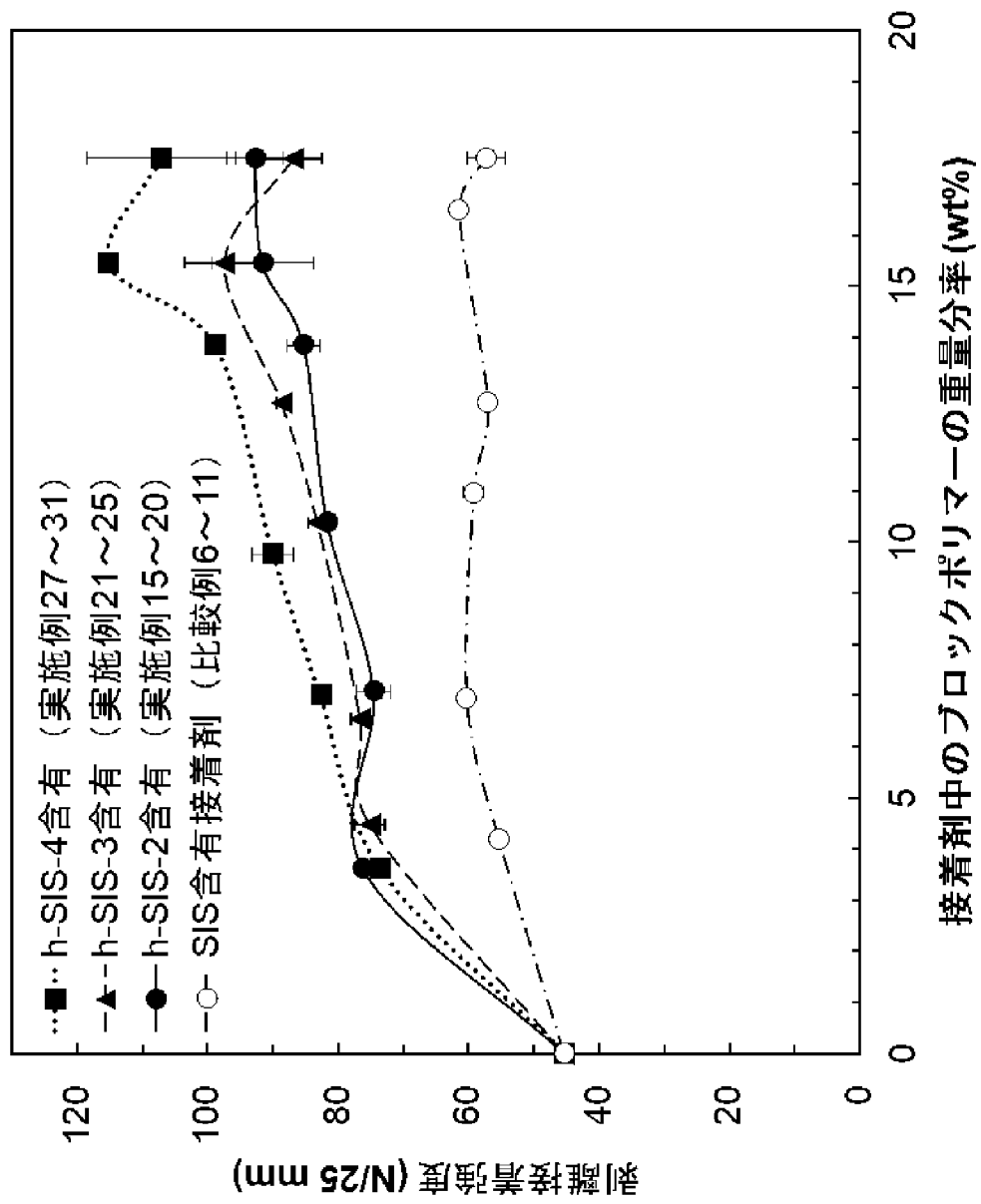
(d)



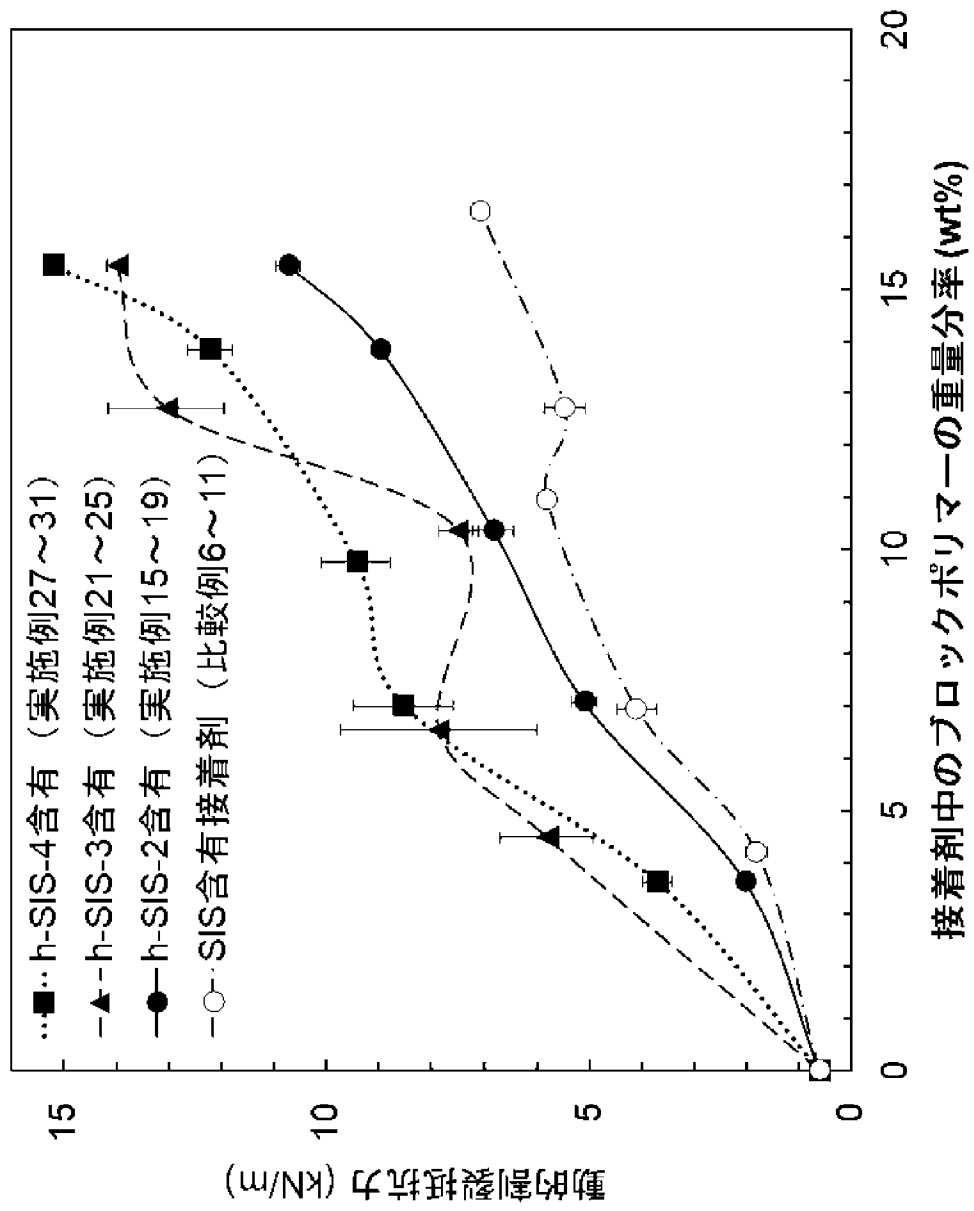
[圖9]



[図10]

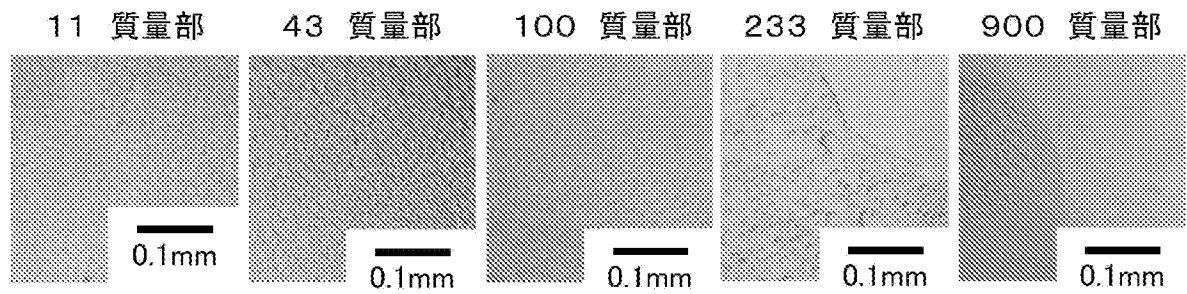


[図11]



[図12]

エポキシ樹脂100質量部に対するポリイソプレンの質量部



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/006923

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C09J 163/00</i> (2006.01)i; <i>C09J 153/00</i> (2006.01)i; <i>C09J 153/02</i> (2006.01)i FI: C09J163/00; C09J153/00; C09J153/02		
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) C09J163/00; C09J153/00; C09J153/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<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	JP 2009-127031 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 11 June 2009 (2009-06-11) claims, paragraphs [0020], [0021], [0060], [0061], examples	1-14
X	JP 57-149369 A (ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 14 September 1982 (1982-09-14) claims, p. 2, lower right column, p. 3, upper right column, p. 4, upper left column, examples	1-14
X	JP 57-149370 A (ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 14 September 1982 (1982-09-14) claims, p. 2, lower right column, p. 3, upper right column, p. 4, upper left column, examples	1-14
A	JP 2022-076304 A (PS JAPAN CORP.) 19 May 2022 (2022-05-19) paragraph [0041]	1-14
A	JP 2014-091770 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 19 May 2014 (2014-05-19) paragraph [0053]	1-14
<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 "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>08 April 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>23 April 2024</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

International application No.

**PCT/JP2024/006923**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-121349 A (UNITIKA LTD.) 07 July 2016 (2016-07-07) paragraph [0102]	1-14
A	JP 2014-201642 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 27 October 2014 (2014-10-27) paragraph [0097]	1-14
A	JP 2016-089099 A (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION NAGOYA UNIVERSITY) 23 May 2016 (2016-05-23) entire text, all drawings	1-14
A	WO 2019/216241 A1 (ZEON CORPORATION) 14 November 2019 (2019-11-14) entire text, all drawings	1-14

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

International application No.

**PCT/JP2024/006923**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2009-127031 A	11 June 2009	(Family: none)	
JP 57-149369 A	14 September 1982	(Family: none)	
JP 57-149370 A	14 September 1982	(Family: none)	
JP 2022-076304 A	19 May 2022	(Family: none)	
JP 2014-091770 A	19 May 2014	WO 2014/068986 A1 paragraph [0054] CN 103975035 A KR 10-2014-0084030 A TW 201425514 A	
JP 2016-121349 A	07 July 2016	(Family: none)	
JP 2014-201642 A	27 October 2014	(Family: none)	
JP 2016-089099 A	23 May 2016	(Family: none)	
WO 2019/216241 A1	14 November 2019	US 2021/0230336 A1 entire text, all drawings	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 163/00(2006.01)i; C09J 153/00(2006.01)i; C09J 153/02(2006.01)i FI: C09J163/00; C09J153/00; C09J153/02		
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）） C09J163/00; C09J153/00; C09J153/02 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
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 2009-127031 A (信越化学工業株式会社) 11.06.2009 (2009 - 06 - 11) 請求の範囲、段落 [0020] - [0021]、[0060] - [0061]、 実施例	1-14
X	JP 57-149369 A (旭化成工業株式会社) 14.09.1982 (1982 - 09 - 14) 特許請求の範囲、第2頁右下欄、第3頁右上欄、第4頁左上欄、実施例	1-14
X	JP 57-149370 A (旭化成工業株式会社) 14.09.1982 (1982 - 09 - 14) 特許請求の範囲、第2頁右下欄、第3頁右上欄、第4頁左上欄、実施例	1-14
A	JP 2022-076304 A (P S ジャパン株式会社) 19.05.2022 (2022 - 05 - 19) 段落 [0041]	1-14
A	JP 2014-091770 A (東洋インキSCホールディングス株式会社) 19.05.2014 (2014 - 05 - 19) 段落 [0053]	1-14
A	JP 2016-121349 A (ユニチカ株式会社) 07.07.2016 (2016 - 07 - 07) 段落 [0102]	1-14
<input checked="" 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。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献 “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 “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 “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 “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 08.04.2024	国際調査報告の発送日 23.04.2024	
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） 松原 宜史 4Z 4162 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-201642 A (日立化成株式会社) 27.10.2014 (2014 - 10 - 27) 段落 [ 0 0 9 7 ]	1-14
A	JP 2016-089099 A (国立大学法人名古屋大学) 23.05.2016 (2016 - 05 - 23) 全文、全図	1-14
A	WO 2019/216241 A1 (日本ゼオン株式会社) 14.11.2019 (2019 - 11 - 14) 全文、全図	1-14

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/006923

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2009-127031 A	11.06.2009	(ファミリーなし)	
JP 57-149369 A	14.09.1982	(ファミリーなし)	
JP 57-149370 A	14.09.1982	(ファミリーなし)	
JP 2022-076304 A	19.05.2022	(ファミリーなし)	
JP 2014-091770 A	19.05.2014	WO 2014/068986 A1 段落 [ 0 0 5 4 ] CN 103975035 A KR 10-2014-0084030 A TW 201425514 A	
JP 2016-121349 A	07.07.2016	(ファミリーなし)	
JP 2014-201642 A	27.10.2014	(ファミリーなし)	
JP 2016-089099 A	23.05.2016	(ファミリーなし)	
WO 2019/216241 A1	14.11.2019	US 2021/0230336 A1 全文、全図	