

(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
2017年2月2日(02.02.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/018486 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01) C09J 109/02 (2006.01)
C09J 4/02 (2006.01) C09J 157/04 (2006.01)
C09J 11/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/072175
- (22) 国際出願日: 2016年7月28日(28.07.2016)
- (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 2015-150268 2015年7月30日(30.07.2015) JP
特願 2015-150269 2015年7月30日(30.07.2015) JP
- (71) 出願人: デンカ株式会社(DENKA COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宮崎 隼人(MIYAZAKI, Hayato); 〒3778520 群馬県渋川市中村1135 デンカ株式会社 渋川工場内 Gunma (JP). 深尾 健司(FUKAO, Kenji); 〒3778520 群馬県渋川市中村1135 デンカ株式会社 渋川工場内 Gunma (JP). 宇野 弘基(UNO, Hiroki); 〒3778520 群馬県渋川市中村1135 デンカ株式会社 渋川工場内 Gunma (JP). 後藤 慶次(GOTO, Yoshitsugu); 〒3778520 群馬県渋川市中村1135 デンカ株式会社 渋川工場内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: S K特許業務法人, 外(SK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾3-1-2-40 広尾ビル4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITION

(54) 発明の名称: 組成物

(57) Abstract: Provided is a (meth) acrylic adhesive composition having excellent peeling strength at low-temperatures and resistance to strong impact. The composition comprises an elastomer having a (meth) acrylonitrile content of 10-30 mol% and not containing a polymerizable vinyl monomer (1), a polymerization initiator (2), a reducing agent (3), or, at an end thereof, a polymerizable unsaturated double bond. The composition comprises an elastomer having a polymerizable vinyl monomer (1), a polymerization initiator (2), a reducing agent (3), and, at an end thereof, a polymerizable unsaturated double bond (4), and a (meth) acrylonitrile content of 10-30 mol% and an elastomer not having polymerizable unsaturated double bond (5) at an end thereof.

(57) 要約: 低温における剥離強度に優れ、強い衝撃にも耐えられる(メタ)アクリル系接着剤組成物の提供。(1)重合性ビニルモノマー、(2)重合開始剤、(3)還元剤、(4)末端に重合性不飽和二重結合を有さず、かつ、(メタ)アクリロニトリル含有量が10~30モル%であるエラストマーを含有してなる組成物。(1)重合性ビニルモノマー、(2)重合開始剤、(3)還元剤、(4)末端に重合性不飽和二重結合を有し、かつ、(メタ)アクリロニトリル含有量が10~30モル%であるエラストマー、(5)末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマーを含有してなる組成物。



WO 2017/018486 A1

明 細 書

発明の名称：組成物

技術分野

[0001] 本発明は、例えば、低温でも接着強度が良好である（メタ）アクリル系接着剤組成物に関する。

背景技術

[0002] 省力化、省資源及び省エネルギーの点で、常温下、短時間で接着する接着剤として、常温速硬化型接着剤組成物が使用されている。従来、常温速硬化型接着剤組成物としては、二剤型速硬化エポキシ系接着剤組成物、嫌気性接着剤組成物、瞬間接着剤組成物及び第二世代のアクリル系接着剤組成物（S G A）が知られている。

[0003] 二剤型速硬化エポキシ系接着剤は、主剤と硬化剤を計量、混合して被着体に塗布し、主剤と硬化剤の反応により硬化するものである。しかしながら、二剤型速硬化エポキシ系接着剤はより高い剥離強度と衝撃強度が要求されている。

[0004] 嫌気性接着剤は、被着体間において接着剤組成物を圧着して空気を遮断することにより硬化するものである。しかしながら、嫌気性接着剤組成物は、圧着する際に接着剤組成物の一部が被着体からハミ出した場合、ハミ出した部分が空気に接触しても硬化する性質が要求されている。又、被着体間のクリアランスが大きい場合にも硬化する性質が要求されている。

[0005] 瞬間接着剤は通常シアノアクリレートを主成分とし、作業性に優れている。しかしながら、より高い剥離強度や衝撃強度が要求されている。

[0006] S G Aは二剤型アクリル系接着剤であるが、二剤の正確な計量を必要とせず、計量や混合が不完全でも二剤の接触だけで、常温で数分～数十分で硬化するために、作業性に優れ、しかも剥離強度や衝撃強度が高く、ハミ出し部分の硬化も良好であるために、電気・電子部品分野から土木・建築分野に至るまで幅広く用いられている。最近では、臭気を抑えたS G Aも出てきており

、換気設備の不十分な場所においても作業が可能である。

[0007] 各種要求特性の中には、低温環境下での特性が求められてきており、接着剤硬化物も氷点下の環境に晒される。

[0008] 低温条件では、接着剤硬化物が脆くなり、接着強度が低下し、剥離が生じることがある。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平11-147921号公報

特許文献2：特開2001-55423号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 低温での剥離強度を液状エラストマーにより改良する方法が特許文献1に開示されている。しかしながら、メタクリル酸メチルを含有しないことにより、低臭気、低揮発性の組成物が得られることについて、記載がない。低臭気、低揮発性の組成物が特許文献2に開示されている。しかしながら、(メタ)アクリロニトリル含有量について記載がない。

[0011] 本発明は、例えば、低温における剥離強度に優れ、且つ低臭気である二剤型(メタ)アクリル系接着剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 発明者等は、特定の組成の重合性ビニルモノマーと、重合開始剤と、還元剤と、(メタ)アクリロニトリル含有量が特定の範囲にあるエラストマーと、を含有する組成物を用いた場合に、低温における剥離強度に優れ、且つ低臭気である二剤型(メタ)アクリル系接着剤を提供できることを見出した。

[0013] 即ち、本発明は、

下記(1)～(4)を含有してなる組成物であり、

(1) (1-1)～(1-4)を含有する重合性ビニルモノマー

(1-1)一般式(A)の化合物

一般式 (A) $Z-O-(R_2O)_p-R_1$

[式中、Zは(メタ)アクリロイル基を示し、 R_1 はフェニル基又は炭素数1～3個のアルキル基を有するフェニル基を示す。 R_2 は $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-C_4H_8-$ 又は $-C_6H_{12}-$ を示し、pは1～10の整数を表す。]

(1-2) 一般式 (B) の化合物

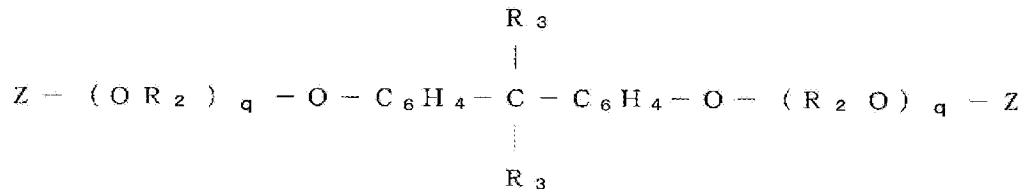
一般式 (B) $Z-O-(R_2O)_p-H$

[式中、Z、 R_2 及びpは前述の通りである。]

(1-3) 一般式 (C) の化合物

[化3]

一般式 (C)



[式中、Zは(メタ)アクリロイル基を示し、 R_2 は $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-C_4H_8-$ 又は $-C_6H_{12}-$ を示す。 R_3 は、水素又は炭素数1～4個のアルキル基を示し、qは0以上の数を表す。]

(1-4) 一般式 (D) の化合物

一般式 (D) $Z-O-R_4$

[式中、Zは(メタ)アクリロイル基を示し、 R_4 は炭素数3～16個のアルキル基を表す。]

(2) 重合開始剤、

(3) 還元剤、

(4) 末端に重合性不飽和二重結合を有さず、かつ、(メタ)アクリロニトリル含有量が10～30モル%であるエラストマー

(4) 末端に重合性不飽和二重結合を有さず、かつ、(メタ)アクリロニト

リル含有量が10～30モル%であるエラストマーがジエン系共重合体である該組成物であり、第一剤に少なくとも(2)重合開始剤を含有してなり、第二剤に少なくとも(3)還元剤を含有してなる二剤型の該組成物であり、該組成物を含有してなる硬化性樹脂組成物であり、該硬化性樹脂組成物を含有してなる接着剤組成物であり、該接着剤組成物を使用して被着体を接着してなる接合体であり、該接着剤組成物を使用して被着体を接着してなる接着方法である。

[0014] 即ち、本発明は、

下記(1)～(5)を含有してなる組成物であり、

(1) (1-1)～(1-4)を含有する重合性ビニルモノマー

(1-1) 一般式(A)の化合物

一般式(A) $Z-O-(R_2O)_p-R_1$

[式中、Zは(メタ)アクリロイル基を示し、 R_1 はフェニル基又は炭素数1～3個のアルキル基を有するフェニル基を示す。 R_2 は $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-C_4H_8-$ 又は $-C_6H_{12}-$ を示し、pは1～10の整数を表す。]

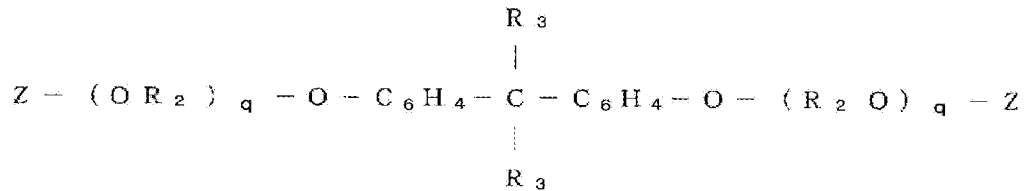
(1-2) 一般式(B)の化合物

一般式(B) $Z-O-(R_2O)_p-H$ [式中、Z、 R_2 及びpは前述の通りである。]

(1-3) 一般式(C)の化合物

[化4]

一般式 (C)



[式中、Zは(メタ)アクリロイル基を示し、R₂は-C₂H₄-、-C₃H₆-、-CH₂CH(CH₃)-、-C₄H₈-又は-C₆H₁₂-を示す。R₃は、水素又は炭素数1~4個のアルキル基を示し、qは0以上の数を表す。]

(1-4) 一般式 (D) の化合物

一般式 (D) Z-O-R₄

[式中、Zは(メタ)アクリロイル基を示し、R₄は炭素数3~16個のアルキル基を表す。]

- (2) 重合開始剤、
 - (3) 還元剤、
 - (4) 末端に重合性不飽和二重結合を有し、かつ、(メタ)アクリロニトリル含有量が10~30モル%であるエラストマー、
 - (5) 末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマー
- (5) 末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマーが、(メタ)アクリロニトリル含有量が10~30モル%のエラストマーである該組成物であり、(5) 末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマーがジエン系共重合体である該組成物であり、第一剤に少なくとも(2) 重合開始剤を含有してなり、第二剤に少なくとも(3) 還元剤を含有してなる二剤型の該組成物であり、該硬化性樹脂組成物を含有してなる接着剤組成物であり、該接着剤組成物を使用して被着体を接着してなる接合体であり、該接着剤組成物を使用して被着体を接着してなる接着方法である。

発明の効果

[0015] 本発明は、例えば、低温における剥離強度を向上させ、且つ低臭気である（メタ）アクリル系接着剤組成物を提供できる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0017] <第1の実施形態>

本発明の一実施形態においては、下記（1）～（4）を含有してなる組成物である。

（1）（1-1）～（1-4）を含有する重合性ビニルモノマー

（1-1）一般式（A）の化合物

一般式（A） $Z-O-(R_2O)_p-R_1$

[式中、Zは（メタ）アクリロイル基を示し、 R_1 はフェニル基又は炭素数1～3個のアルキル基を有するフェニル基を示す。 R_2 は $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-C_4H_8-$ 又は $-C_6H_{12}-$ を示し、pは1～10の整数を表す。]

（1-2）一般式（B）の化合物

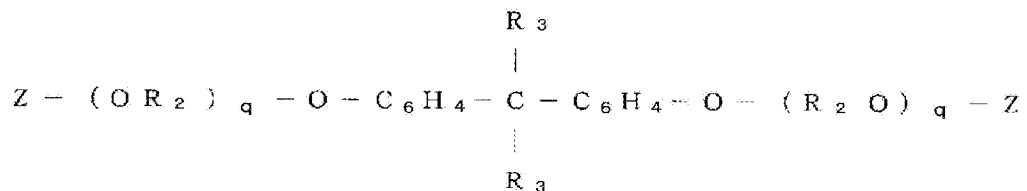
一般式（B） $Z-O-(R_2O)_p-H$

[式中、Z、 R_2 及びpは前述の通りである。]

（1-3）一般式（C）の化合物

[化5]

一般式（C）



[式中、Zは（メタ）アクリロイル基を示し、 R_2 は $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-C_4H_8-$ 又は $-C_6H_{12}-$ を示す。 R_3 は、水素又は炭素数1～4個のアルキル基を示し、qは0以上の数を表す。]

(1-4) 一般式 (D) の化合物

一般式 (D) $Z-O-R_4$

[式中、Zは(メタ)アクリロイル基を示し、 R_4 は炭素数3~16個のアルキル基を表す。]

(2) 重合開始剤、

(3) 還元剤、

(4) 末端に重合性不飽和二重結合を有さず、かつ、(メタ)アクリロニトリル含有量が10~30モル%であるエラストマー

本実施形態では、重合性ビニルモノマーとして、(1-1)、(1-2)、(1-3)及び(1-4)を含有する。(1)重合性ビニルモノマーは、ラジカル重合可能であれば良い。中でも硬化速度等の点から、重合性ビニルモノマーが、重合性(メタ)アクリル酸誘導体であることがより好ましい。重合性ビニルモノマー100質量部中、重合性(メタ)アクリル酸誘導体が70質量部以上であることが好ましく、重合性ビニルモノマーが全て重合性(メタ)アクリル酸誘導体であることがより好ましい。以下、(1)重合性ビニルモノマー100質量部中とは、(1-1)、(1-2)、(1-3)及び(1-4)の合計100質量部中であることが好ましい。

[0018] 本実施形態で使用する(1-1)一般式(A)の化合物とは以下の構造をいう。

[0019] 一般式 (A) $Z-O-(R_2O)_p-R_1$

[式中、Zは(メタ)アクリロイル基を示し、 R_1 はフェニル基又は炭素数1~3個のアルキル基を有するフェニル基を示す。 R_2 は $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-C_4H_8-$ 又は $-C_6H_{12}-$ を示し、pは1~10の整数を表す。]

[0020] (1-1)一般式(A)の化合物としては、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、フェノキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレ

ート及びフェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中では、接着性の点で、フェノキシエチル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0021] (1-1) 一般式 (A) の化合物の使用量は、(1) 重合性ビニルモノマー 100 質量部中、10~60 質量部が好ましく、20~50 質量部がより好ましい。10 質量部未満だと接着性が低下するおそれがあり、60 質量部を越えても接着性が低下するおそれがある。

[0022] 本実施形態で使用する (1-2) 一般式 (B) の化合物とは以下の構造をいう。

[0023] 一般式 (B) $Z-O-(R_2O)_p-H$

[式中、Z、 R_2 及びpは前述の通りである。]

[0024] (1-2) 一般式 (B) の化合物としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート及びポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中では、接着性や耐湿性の点で、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートが好ましい。ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの中では、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート及び／又は2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートが好ましく、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートがより好ましい。

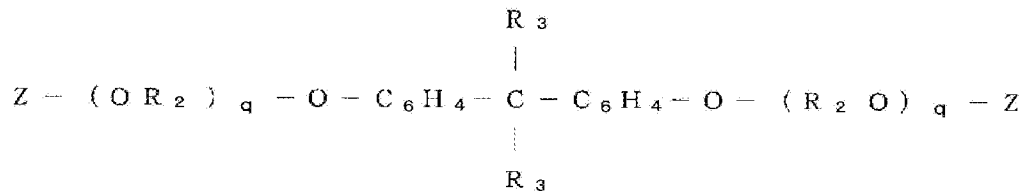
[0025] (1-2) 一般式 (B) の化合物の使用量は、(1) 重合性ビニルモノマー 100 質量部中、10~70 質量部が好ましく、20~60 質量部がより好ましい。10 質量部未満だと接着性が低下するおそれがあり、70 質量部を越えると耐湿性が低下するおそれがある。

[0026] 本実施形態で使用する (1-3) 一般式 (C) の化合物とは以下の構造をいう。

[0027]

[化6]

一般式 (C)



[式中、Zは(メタ)アクリロイル基を示し、R₂は-C₂H₄-、-C₃H₆-、-CH₂CH(CH₃)-、-C₄H₈-又は-C₆H₁₂-を示す。R₃は、水素又は炭素数1~4個のアルキル基を示し、qは0以上の数を表す。]

[0028] このような(メタ)アクリル系モノマーとしては、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシプロポキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシテトラエトキシフェニル)プロパン及び2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン等が挙げられる。これらの中では、接着性の点で、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパンが好ましい。

[0029] 又、qは0以上の数である。qは1以上が好ましく、3以上がより好ましい。qは15以下が好ましく、10以下がより好ましく、8以下が最も好ましい。qは5が尚更好ましい。

[0030] (1-3)一般式(C)の化合物の使用量は、(1)重合性ビニルモノマー100質量部中、1~30質量部が好ましく、3~20質量部がより好ましい。1質量部未満だと接着性が低下するおそれがあり、30質量部を越えると耐湿性が低下するおそれがある。

[0031] 本実施形態で使用する(1-4)一般式(D)の化合物とは以下の構造をいう。

[0032] 一般式 (D) $Z-O-R_4$

[式中、Zは(メタ)アクリロイル基を示し、 R_4 は炭素数3~16個のアルキル基を表す。]

[0033] (1-4) 一般式 (D) の化合物としては、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、n-ラウリル(メタ)アクリレート及びトリデシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中では接着性や耐湿性の点で、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートが好ましい。

[0034] 式中、 R_4 の炭素数は3~16個が好ましく、4~13個がより好ましい。3個未満だと耐湿性が低下するおそれがあり、16個を越えると接着性が低下するおそれがある。

[0035] (1-4) 一般式 (D) の化合物の使用量は、(1) 重合性ビニルモノマー100質量部中、5~40質量部が好ましく、7~35質量部がより好ましく、10~30質量部が最も好ましい。5質量部未満だと耐湿性が低下するおそれがあり、40質量部を越えると接着性、特に鉄に対する引張剪断強度が低下するおそれがある。

[0036] 本実施形態で使用する(2) 重合開始剤としては、熱ラジカル重合開始剤が好ましい。熱ラジカル重合開始剤の中では、有機過酸化物が好ましい。有機過酸化物としては、クメンヒドロパーオキシド、パラメンタンヒドロパーオキシド、ターシャリーブチルヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンジヒドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド及びターシャリーブチルパーオキシベンゾエート等が挙げられる。これらの1種又は2種以上が使用できる。これらの中では反応性の点で、クメンヒドロパーオキシドが好ましい。

[0037] (2) 重合開始剤の使用量は、(1) 重合性ビニルモノマー100質量部に対して、0.5~10質量部が好ましく、1~7質量部がより好ましい。0.5質量部未満だと硬化速度が遅いおそれがあり、10質量部を越えると貯蔵安定性が悪くなるおそれがある。

- [0038] 本実施形態で使用する（３）還元剤は、前記重合開始剤と反応し、ラジカルを発生する公知の還元剤であれば使用できる。代表的な還元剤としては例えば、第３級アミン、チオ尿素誘導体及び遷移金属塩等が挙げられる。
- [0039] 第３級アミンとしては例えば、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン及びN，N-ジメチルパラトルイジン等が挙げられる。チオ尿素誘導体としては例えば、2-メルカプトベンズイミダゾール、メチルチオ尿素、ジブチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素及びエチレンチオ尿素等が挙げられる。遷移金属塩としては、例えば、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅及びバナジルアセチルアセトネート等が挙げられる。これらの中では、反応性の点で、遷移金属塩が好ましく、バナジルアセチルアセトネートがより好ましい。
- [0040] （３）還元剤の使用量は（１）重合性ビニルモノマー100質量部に対して、0.01～5質量部が好ましく、0.05～1質量部がより好ましい。0.01質量部未満だと硬化速度が遅いおそれがあり、5質量部を越えると貯蔵安定性が低下するおそれがある。
- [0041] 本実施形態では、（４）末端に重合性不飽和二重結合を有さず、かつ、（メタ）アクリロニトリル含有量が10～30モル%であるエラストマーを使用する。
- [0042] （４）末端に重合性不飽和二重結合を有さず、かつ、（メタ）アクリロニトリル含有量が10～30モル%であるエラストマーとしては、（メタ）アクリロニトリル-ブタジエン-（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリロニトリル-ブタジエン-メチル（メタ）アクリレート共重合体、（メタ）アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体等といったジエン系共重合体等が挙げられる。
- [0043] （４）末端に重合性不飽和二重結合を有さず、かつ、（メタ）アクリロニトリル含有量が10～30モル%であるエラストマーとしては、（１）重合性ビニルモノマーに可溶なエラストマーが好ましい。
- [0044] これらの中では、溶解性及び接着性の点で、ジエン系共重合体が好ましい。

ジエン系共重合体の中では、(メタ)アクリロニトリル-ブタジエン-(メタ)アクリル酸共重合体及び/又は(メタ)アクリロニトリル-ブタジエン共重合体が好ましく、(メタ)アクリロニトリル-ブタジエン共重合体がより好ましい。

[0045] (4) 末端に重合性不飽和二重結合を有さず、かつ、(メタ)アクリロニトリル含有量が10~30モル%であるエラストマーにおいて、(メタ)アクリロニトリル含有量は、低温における剥離強度に優れ、強い衝撃にも耐えられる点で、10~30モル%が好ましく、15~25モル%がより好ましく、13~20モル%が最も好ましい。(メタ)アクリロニトリル含有量が10モル%以上であると本発明の効果が得られやすく、30モル%以下であると銅等の金属が被着対象である場合にも腐食を生じにくい。

[0046] (4) 末端に重合性不飽和二重結合を有さず、かつ、(メタ)アクリロニトリル含有量が10~30モル%であるエラストマーの使用量は、(1)重合性ビニルモノマー100質量部に対して、5~35質量部が好ましく、10~30質量部がより好ましく、15~20質量部が最も好ましい。5質量部未満だと低温での剥離強度や耐衝撃性が小さいおそれがあり、35質量部を超えると、粘度が上昇し、作業性が悪くなり、硬化性が不十分であるおそれがある。

[0047] 本実施形態における組成物は空気に接している部分の硬化を迅速にするために各種パラフィン類を使用することができる。パラフィン類としては例えば、パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、カルナバろう、蜜ろう、ラノリン、鯨ろう、セレシン及びカンデリラろう等が挙げられる。これらの中では、パラフィンが好ましい。パラフィン類の融点は40~100℃が好ましい。

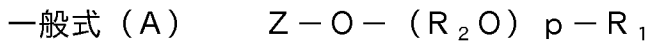
[0048] パラフィン類の使用量は、(1)重合性ビニルモノマー100質量部に対して、0.1~5質量部が好ましい。0.1質量部未満だと空気に接している部分の硬化が悪くなるおそれがあり、5質量部を超えると接着強度が低下するおそれがある。

- [0049] 更に、貯蔵安定性を改良する目的で重合禁止剤を含む各種の酸化防止剤等を使用することができる。
- [0050] 更に、本実施形態では接着性を向上させ、硬化速度を速くするために、リン酸塩を使用することが好ましい。
- [0051] 尚、これらの他にも所望により可塑剤、充填剤、着色剤及び防錆剤等の既に知られている物質を使用することもできる。
- [0052] 以上、本実施形態で使用する成分について説明したが、更に上記（１－１）、（１－２）、（１－３）及び（１－４）以外の臭気の少ない化合物を使用してもよい。
- [0053] 本発明の実施態様としては、接着剤組成物として使用することが好ましい。この場合には例えば、二剤型の接着剤組成物として使用することが挙げられる。二剤型については、成分全てを貯蔵中は混合せず、接着剤組成物を第一剤及び第二剤に分け、第一剤に少なくとも（２）重合開始剤を、第二剤に少なくとも（３）還元剤と必要に応じてリン酸塩を含有させ、別々に貯蔵する。この場合、両剤を同時に又は別々に塗布して接触、硬化することによって、二剤型の接着剤組成物として使用できる。
- [0054] 別の実施態様としては、第一剤及び第二剤のいずれか一方又は両方に重合性ビニルモノマー及びその他の任意の成分を予め含有せしめ、硬化時に両者を混合することによって、一剤型の接着剤組成物として使用できる。
- [0055] これらの実施態様の中では、貯蔵安定性に優れる点で、二剤型の接着剤組成物として使用することが好ましい。
- [0056] 本発明では、硬化性樹脂組成物の硬化体により、被着体を接合して接合体を作製する。被着体の各種材料については、紙、木材、セラミック、ガラス、陶磁器、ゴム、プラスチック、モルタル、コンクリート及び金属等制限はないが、被着体が金属の場合、特に鉄やステンレスの場合により優れた接着性を示す。
- [0057] <第２の実施形態>
本発明の一実施形態においては、下記（１）～（５）を含有してなる組成物

である。

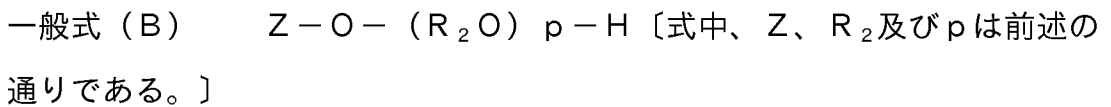
(1) (1-1) ~ (1-4) を含有する重合性ビニルモノマー

(1-1) 一般式 (A) の化合物



[式中、Zは(メタ)アクリロイル基を示し、R₁はフェニル基又は炭素数1~3個のアルキル基を有するフェニル基を示す。R₂は-C₂H₄-, -C₃H₆-, -CH₂CH(CH₃)-、-C₄H₈-又は-C₆H₁₂-を示し、pは1~10の整数を表す。]

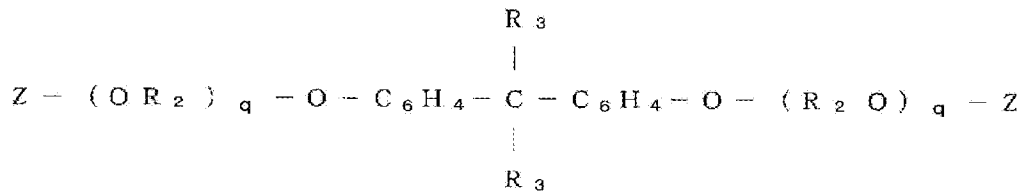
(1-2) 一般式 (B) の化合物



(1-3) 一般式 (C) の化合物

[化7]

一般式 (C)



[式中、Zは(メタ)アクリロイル基を示し、R₂は-C₂H₄-, -C₃H₆-, -CH₂CH(CH₃)-、-C₄H₈-又は-C₆H₁₂-を示す。R₃は、水素又は炭素数1~4個のアルキル基を示し、qは0以上の数を表す。]

(1-4) 一般式 (D) の化合物



[式中、Zは(メタ)アクリロイル基を示し、R₄は炭素数3~16個のアルキル基を表す。]

(2) 重合開始剤、

(3) 還元剤、

(4) 末端に重合性不飽和二重結合を有し、かつ、(メタ)アクリロニトリル含有量が10～30モル%であるエラストマー、

(5) 末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマー

本実施形態の(1)(1-1)～(1-4)を含有する重合性ビニルモノマー、(2)重合開始剤、(3)還元剤、パラフィン類の詳細(例えば、具体例と使用量)は、第1の発明に記載した通りである。

[0058] 本実施形態で使用する(4)末端に重合性不飽和二重結合を有し、かつ、(メタ)アクリロニトリル含有量が10～30モル%であるエラストマーは、ゴムであり、ゴム成分の末端に重合性不飽和二重結合を有する化合物である。(4)の中では、ゴム成分の両末端に重合性不飽和二重結合を有する化合物が好ましい。

[0059] 重合性不飽和二重結合としては、反応性が良好である点で、(メタ)アクリロイル基及び/又はビニル基が好ましく、(メタ)アクリロイル基がより好ましい。

[0060] ゴム成分としては、ジエン系(共)重合体が好ましい。ジエン系(共)重合体としては、ブタジエン- (メタ)アクリロニトリルゴム、(メタ)アクリロニトリル-ブタジエン- (メタ)アクリル酸ゴム等が挙げられる。ジエン系(共)重合体の中では、可撓性が良好で、上記モノマーとの相溶性が良好な点から、ブタジエン- (メタ)アクリロニトリルゴムが好ましく、ブタジエン-アクリロニトリルゴムがより好ましい。

[0061] (メタ)アクリロニトリル含有量は、低温における剥離強度に優れ、強い衝撃にも耐えられる点で、10～30モル%が好ましく、15～25モル%がより好ましく、13～20モル%が最も好ましい。(メタ)アクリロニトリル含有量が10モル%以上であると本発明の効果が得られやすく、30モル%以下であると銅等の金属が被着対象である場合にも腐食を生じにくい。

[0062] 上記ゴム成分の分子鎖の両末端に重合性不飽和二重結合を導入する方法としては、例えば、ゴム成分の両末端にカルボキシル基を導入したあと、該カルボキシル基にグリシジル(メタ)アクリレートを反応させるか、又は、該カ

ルボキシル基とヒドロキシ（メタ）アクリレート脱水反応させる方法が挙げられる。又、予め、ジイソシアネートとヒドロキシ（メタ）アクリレートを反応させ、これを末端に反応性水酸基を有する液状ゴムと反応させても良い。

[0063] これらの中では、ゴム成分の両末端にカルボキシル基を導入したあと、該カルボキシル基にグリシジル（メタ）アクリレートを反応させることにより得られるゴムが好ましい。

例えば、ゴム成分として（メタ）アクリロニトリルゴムを用い、ゴム成分の両末端にカルボキシル基を導入したあと、該カルボキシル基にグリシジルメタクリレートを反応させることにより得られるゴムとしては、An Emerald Performance material社製「Hypro 1300X33LC VTBNX」等が挙げられる。

[0064] （４）末端に重合性不飽和二重結合を有し、かつ、（メタ）アクリロニトリル含有量が10～30質量%であるゴムは、液状のゴムが好ましい。液状のゴムとは、常温（23℃）で液状のゴムをいう。

[0065] これら（４）末端に重合性不飽和二重結合を有し、かつ、（メタ）アクリロニトリル含有量が10～30質量%であるゴムの数平均分子量は、1000～1000000が好ましく、2000～500000がより好ましい。1000未満であると、低温での剥離強度に影響があるおそれがあり、100000を超えると、流動性がなくなるおそれがある。

[0066] 本発明の実施例では、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定した、ポリスチレン換算の数平均分子量を使用した。具体的には、平均分子量は、下記の条件にて、溶剤としてテトラヒドロフランを用い、GPCシステム（東ソー社製SC-8010）を使用し、市販の標準ポリスチレンで検量線を作成して求めた。

[0067] 流速：1.0ml/min

設定温度：40℃

カラム構成：東ソー社製「TSK guardcolumn MP (XL)

」6.0mmID×4.0cm1本、及び東ソー社製「TSK-GELMUL T I P O R E H X L - M」7.8mmID×30.0cm（理論段数16,000段）2本、計3本（全体として理論段数32,000段）、

サンプル注入量：100 μ l（試料液濃度1mg/ml）

送液圧力：39kg/cm²

検出器：RI検出器

[0068]（4）末端に重合性不飽和二重結合を有し、かつ、（メタ）アクリロニトリル含有量が10～30質量%であるゴムの使用量は、（1）重合性ビニルモノマー100質量部に対して、1～50質量部が好ましく、5～30質量部がより好ましく、10～20質量部が最も好ましい。1質量部未満だと低温での剥離強度や耐衝撃性が小さいおそれがあり、50質量部を超えると、粘度が上昇し、作業性が悪くなり、硬化性が不十分であるおそれがある。

[0069] 本実施形態では、（5）末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマーを使用する。

[0070]（5）末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマーとしては、（メタ）アクリロニトリル-ブタジエン-（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリロニトリル-ブタジエン-メチル（メタ）アクリレート共重合体、（メタ）アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体等といったジエン系共重合体、クロロスルホン化ポリエチレン、スチレン-ポリブタジエン-スチレン系合成ゴムといったスチレン系熱可塑性エラストマー、ウレタン系エラストマー等が挙げられる。（5）末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマーとしては、（1）重合性ビニルモノマーに可溶なエラストマーが好ましい。

[0071] これらの中では、溶解性及び接着性の点で、ジエン系共重合体が好ましい。ジエン系共重合体の中では、（メタ）アクリロニトリル-ブタジエン-（メタ）アクリル酸共重合体及び／又は（メタ）アクリロニトリル-ブタジエン共重合体が好ましく、（メタ）アクリロニトリル-ブタジエン共重合体の方がより好ましい。

- [0072] (5) 末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマーは、(メタ)アクリロニトリル構造を有することが好ましい。(メタ)アクリロニトリル構造を有する場合、(メタ)アクリロニトリル含有量は、低温における剥離強度に優れ、強い衝撃にも耐えられる点で、10～30モル%が好ましく、15～25モル%がより好ましく、13～20モル%が最も好ましい。(メタ)アクリロニトリル含有量が10モル%以上であると本発明の効果が得られやすく、30モル%以下であると銅等の金属が被着対象である場合にも腐食を生じにくい。
- [0073] (5) 末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマーの使用量は、(1) 重合性ビニルモノマー100質量部に対して、5～35質量部が好ましく、7～33質量部がより好ましく、10～30質量部が最も好ましい。
- [0074] (4) 末端に重合性不飽和二重結合を有し、かつ、(メタ)アクリロニトリル含有量が10～30質量%であるゴムと(5) 末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマーを併用する場合、その含有割合は、(4)と(5)の合計100質量部中、質量比で、(4) : (5) = 10～90 : 90～10が好ましく、30～70 : 70～30がより好ましく、40～60 : 60～40が最も好ましい。
- [0075] 更に、貯蔵安定性を改良する目的で重合禁止剤を含む各種の酸化防止剤等を使用することができる。
- [0076] 更に、本実施形態では接着性を向上させ、硬化速度を速くするために、リン酸塩を使用することが好ましい。
- [0077] 尚、これらの他にも所望により可塑剤、充填剤、着色剤及び防錆剤等の既に知られている物質を使用することもできる。
- [0078] 以上、本実施形態で使用する成分について説明したが、更に上記(1-1)、(1-2)、(1-3)及び(1-4)以外の臭気の少ない化合物を使用してもよい。
- [0079] 本発明の実施態様としては、接着剤組成物として使用することが好ましい。この場合には例えば、二剤型の接着剤組成物として使用することが挙げられ

る。二剤型については、成分全てを貯蔵中は混合せず、接着剤組成物を第一剤及び第二剤に分け、第一剤に少なくとも(2)重合開始剤を、第二剤に少なくとも(3)還元剤と必要に応じてリン酸塩を含有させ、別々に貯蔵する。この場合、両剤を同時に又は別々に塗布して接触、硬化することによって、二剤型の接着剤組成物として使用できる。

[0080] 別の実施態様としては、第一剤及び第二剤のいずれか一方又は両方に重合性ビニルモノマー及びその他の任意の成分を予め含有せしめ、硬化時に両者を混合することによって、一剤型の接着剤組成物として使用できる。

[0081] これらの実施態様の中では、貯蔵安定性に優れる点で、二剤型の接着剤組成物として使用することが好ましい。

[0082] 本発明では、硬化性樹脂組成物の硬化体により、被着体を接合して接合体を作製する。被着体の各種材料については、紙、木材、セラミック、ガラス、陶磁器、ゴム、プラスチック、モルタル、コンクリート及び金属等制限はないが、被着体が金属の場合、特に鉄やステンレスの場合により優れた接着性を示す。

実施例

[0083] 以下実験例により本発明を更に詳細に説明する。

(実験例A)

表1に示す組成からなる接着剤組成物を調製し、各種物性を測定した。結果を表1に示す。各物質の使用量の単位は質量部で示す。各物質について2, 2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパンは $q=5$ のものをを用い、パラフィン類としては、融点 $40\sim 100^{\circ}\text{C}$ のパラフィンを用い、各種物性については、以下のようにして測定した。

[0084] 表中に記載した各物質については、次のような略号を使用した。

アクリロニトリル-ブタジエンゴム：末端に重合性不飽和二重結合を有さない、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体

AN量：アクリロニトリル-ブタジエンゴムに含まれるアクリロニトリル含有量(モル%)

[0085] [引張剪断強度（引張剪断接着強さ）] 試験片として100×25×1.6 mmのSPCC-Dのウエス拭き処理鋼板を用いた。温度23℃、湿度50%の環境下でJIS K-6850に従い、一枚の試験片の片面に第一剤を塗布し、もう一枚の試験片に第二剤を塗布した。その後直ちに塗布面同士を重ね合わせて貼り合わせた。こののち、室温で24時間養生し、これを引張剪断強度測定用試料とした。試料の引張剪断強度（単位：MPa）は、温度23℃、湿度50%の環境下で引張速度10mm/分で測定した。

[0086] [剥離強度（剥離接着強さ）] 試験片として200×25×1.6 mmのSPCC-Dのウエス拭き処理鋼板と200×25×1.5 mmのSUS304のウエス拭き処理鋼板を用いた。温度23℃、湿度50%の環境下でJIS K-6854に従い、一枚の試験片の片面に第一剤を塗布し、もう一枚の試験片の片面に第二剤を塗布した。その後直ちに塗布面同士を重ね合わせて貼り合わせた。こののち、室温で24時間養生し、これをT剥離強度測定用試料とした。低温特性の確認として、温度23℃、湿度50%の環境下、引張速度50mm/分でのT剥離強度と、温度-20℃の環境下、引張速度50mm/分でのT剥離強度とを比較した。又、温度-20℃の環境下での剥離の破断距離も比較した。

剥離の破断距離は、以下の方法により測定した。T剥離強度測定用試料を用い、チャック間を1cmに設定し、上記の試験片の上端部と下端部を固定し、-20℃の温度で引張速度50mm/分の速度で試験片を上下に引張り、破断に至る引張り距離を測定した。破断距離が大きいほど、剥離強度が大きい。

[0087] [耐衝撃試験] 試験片としてパネル2000×500×1.5 mmのSUS304のウエス拭き処理板と補強材1800×20×1.5 mmのSPCC-Dのウエス拭き処理板を用いた。温度23℃、湿度50%の環境下でパネルの中央部の位置に第一剤を塗布し、補強材に第二剤を塗布した。その後直ちに塗布面同士を重ね合わせて貼り合わせた。この後、室温で24時間養生し、これを耐衝撃試験測定用試料とした。耐衝撃試験は補強材を裏側にした

パネルを水平にして、両端部を支持持ちで固定した。パネルの表面から800mmの高さ、パネルの端部から1000mmの位置に45kgの鉄球を吊り下げた。鉄球を自然落下してパネルに衝撃を加え、裏面にある補強材がパネルから剥離する状況を観察した。

下記式により補強材の剥離率を算出した。

補強材の剥離率(%) = (補強材が剥がれた面積) / (接着剤を塗布した接着剤塗布面の面積) × 100 (%)

[0088] 〔臭気〕各硬化性樹脂組成物の臭気の強さを次のようにした。

樹脂組成物を使用して直径10mm×厚さ1mmの硬化物を作製し、ガラス瓶に硬化物を入れて密栓し、1時間放置後、臭いセンサー（カルモア社製）を使用して臭気を測定した。尚、試験をした室内の測定値360であった。数値が大きいほど、臭気が強いことを表している。臭気の数値は、1000以下が好ましく、600以下がより好ましく、500以下が最も好ましい。

[0089]

[表1]

| 実験No. | 実験例1 | 実験例2 | 実験例3 | 実験例4 | 実験例5 | 実験例6 | 実験例7 | 実験例8 |
|-------|-------------------------------------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|
| 第一剤 | (1-1)フェニルメチルメタクリレート | 0 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| | (1-2)2-ヒドロキシエチルメタクリレート | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| | (1-3)2,2-ビス(4-メタクリロキシホリエトキシエニル)プロパン | 0 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | (1-4)2-エチルヘキシルメタクリレート | 20 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | (2)クメンハイドロキシパーオキサイド | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | (4)アクリロニトリル-ブタジエンゴム(AN量:15%) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 10 |
| | (4)アクリロニトリル-ブタジエンゴム(AN量:19.5%) | 0 | 0 | 0 | 10 | 15 | 20 | 0 |
| | パラフィン | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | メチルメタクリレート | 40 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | ブタジエンゴム | 0 | 0 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 第二剤 | アクリロニトリル-ブタジエンゴム(AN量:35%) | 10 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | (1-1)フェニルメチルメタクリレート | 0 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| | (1-2)2-ヒドロキシエチルメタクリレート | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| | (1-3)2,2-ビス(4-メタクリロキシホリエトキシエニル)プロパン | 0 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | (1-4)2-エチルヘキシルメタクリレート | 20 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | (3)パナシルアセラルゼトネート | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | (4)アクリロニトリル-ブタジエンゴム(AN量:15%) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 15 |
| | (4)アクリロニトリル-ブタジエンゴム(AN量:19.5%) | 0 | 0 | 0 | 10 | 15 | 20 | 0 |
| | パラフィン | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | メチルメタクリレート | 40 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 評価 | ブタジエンゴム | 0 | 0 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | アクリロニトリル-ブタジエンゴム(AN量:35%) | 10 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 引張剪断接着強さ【MPa】 | 22 | 22 | 23 | 23 | 22 | 22 | 21 |
| | 23°C環境下剥離接着強さ【kN/m】 | 7.0 | 5.0 | 6.0 | 6.0 | 7.5 | 8.5 | 6.3 |
| | -20°C環境下剥離接着強さ【kN/m】 | 6.0 | 測定不可 | 4.0 | 4.0 | 7.0 | 8.0 | 4.5 |
| | -20°C環境下剥離破断距離【mm】 | 180以上 | 10 | 150 | 150 | 180以上 | 180以上 | 180以上 |
| | 耐衝撃試験(補強材の剥離率)【%】 | 0 | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 臭気 | 3000 | 560 | 560 | 550 | 500 | 480 | 550 |
| | 備考 | 比較例 | 比較例 | 比較例 | 実施例 | 実施例 | 実施例 | 実施例 |
| | 組成の単位は質量部。 | 比較例 | 比較例 | 比較例 | 実施例 | 実施例 | 実施例 | 実施例 |

組成の単位は質量部。

[0090] 表1から以下のことが認められる。本発明は、(4)を使用するので、低温における剥離強度が高く、耐衝撃性が大きい。実験例6は、(4)の量が多い分、(1-1)～(1-4)からなる(メタ)アクリレートの含有割合が少ないので、低臭気、低揮発性を達成できる。アクリロニトリルを含有しないブタジエンゴムを使用した実験例3は、ブタジエンゴムが溶解せず、評価ができない。アクリロニトリル含有量が大きい実験例2は、低温における剥離強度が低く、耐衝撃性が小さい。(1-1)(1-3)の代わりに、メチルメタクリレートを使用した実験例1は、臭気が大きく、本発明の効果を有しない。

(実験例B)

表2に示す組成からなる接着剤組成物を調製し、各種物性を測定した。結果を表2に示す。

各物質の使用量の単位は質量部で示す。各物質について2, 2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパンは $q=5$ のものを、パラフィン類としては、融点 $40\sim 100^{\circ}\text{C}$ のパラフィンを用い、各種物性については、実験例Aと同様にして測定した。

[0091]

[表2]

| 実験No. | 実験例9 | 実験例10 | 実験例11 | 実験例12 | 実験例13 | 実験例14 | |
|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 第一剤 | (1-1)アクリロニトリル | 0 | 40 | 40 | 40 | 40 | |
| | (1-2)2-ヒドロキシエチルメタクリレート | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | |
| | (1-3)2-ヒス(4-メチロキシホリエトキシフエニル)アロハン | 0 | 10 | 10 | 10 | 10 | |
| | (1-4)2-エチルヘキシルメタクリレート | 20 | 10 | 10 | 10 | 10 | |
| | (2)タンハイトロシハ-オキサド | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | |
| | (4)液状NBR (AN量:18%) | 0 | 10 | 0 | 5 | 10 | |
| | (5)NBR (AN量:35%) | 10 | 10 | 0 | 0 | 0 | |
| | (5)NBR (AN量:19.5%) | 0 | 0 | 10 | 10 | 10 | |
| | パラフィン | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| | メタルメタクリレート | 40 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| | 第二剤 | (1-1)アクリロニトリル | 0 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| | | (1-2)2-ヒドロキシエチルメタクリレート | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| | | (1-3)2-ヒス(4-メチロキシホリエトキシフエニル)アロハン | 0 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | | (1-4)2-エチルヘキシルメタクリレート | 20 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | | (3)パシアルアセリブトネート | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| (4)液状NBR (AN量:18%) | | 0 | 10 | 0 | 5 | 10 | |
| (5)NBR (AN量:35%) | | 10 | 10 | 0 | 0 | 0 | |
| (5)NBR (AN量:19.5%) | | 0 | 0 | 10 | 10 | 10 | |
| パラフィン | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| メタルメタクリレート | | 40 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| 評価 | | 引張剪断接着強さ【MPa】 | 22 | 25 | 20 | 22 | 21 |
| | | 23°C環境下剥離接着強さ【kN/m】 | 7.0 | 6.3 | 4.3 | 5.0 | 6.2 |
| | | -20°C環境下剥離接着強さ【kN/m】 | 6.0 | 測定不可 | 2.6 | 5.0 | 7.7 |
| | | -20°C環境下剥離破断距離【mm】 | 180以上 | 10 | 150 | 180以上 | 180以上 |
| | | 耐衝撃試験(補強材の剥離率)【%】 | 0 | 100 | 0 | 0 | 0 |
| 臭気 | 3000 | 540 | 560 | 530 | 500 | 480 | |
| 備考 | 比較例 | 実施例 | 比較例 | 実施例 | 実施例 | 実施例 | |

組成の単位は質量部。

[0092] 表中に記載した各物質については、次のような略号を使用した。

液状NBR：末端に重合性不飽和二重結合を有する液状アクリロニトリルゴム (An Emerald Performance material 社製、Hypro 1300X33LC VTBNX、液状、数平均分子量 3900)

NBR：アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマー (市販品)

A N量：末端に反応性不飽和二重結合を有する液状NBRやアクリロニトリル-ブタジエン共重合体に含まれるアクリロニトリル含有量（モル％）

[0093] 表2から以下のことが認められる。本発明は、（4）の量が増えるに連れて低温における剥離強度が高く、耐衝撃性が大きい。実験例14は、（4）と（5）の量が多い分、（1-1）～（1-4）からなる（メタ）アクリレートの含有割合が少ないので、低臭気、低揮発性を達成できる。実験例10は、（4）を含有するので、実験例11より剥離強度が高い。しかしながら、実験例10は、（5）のアクリロニトリル含有量が大きいので、耐衝撃性が小さい。（1-1）（1-3）の代わりに、メチルメタクリレートを使用した実験例9は、臭気が大きく、本発明の効果を有しない。

産業上の利用可能性

[0094] 本発明の接着剤組成物により、低臭気かつ低温における剥離強度が高い二剤型（メタ）アクリル系接着剤組成物が得られる。そのため、換気が不十分な場所でも作業が可能であり、接着剤硬化物が寒冷地域においても剥離しない、適応環境が広がった接着剤が得られる。更に、強い衝撃にも耐えられる二剤型（メタ）アクリル系接着剤を提供することができるので、作業環境の改善だけでなく、様々な産業分野に適用することができ、有益である。

請求の範囲

[請求項1] 下記(1)～(4)を含有してなる組成物。

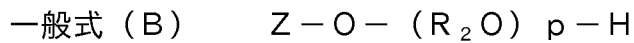
(1) (1-1)～(1-4)を含有する重合性ビニルモノマー

(1-1)一般式(A)の化合物



[式中、Zは(メタ)アクリロイル基を示し、R₁はフェニル基又は炭素数1～3個のアルキル基を有するフェニル基を示す。R₂は-C₂H₄-、-C₃H₆-、-CH₂CH(CH₃)-、-C₄H₈-又は-C₆H₁₂-を示し、pは1～10の整数を表す。]

(1-2)一般式(B)の化合物

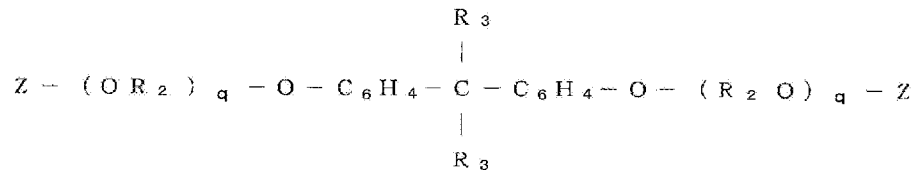


[式中、Z、R₂及びpは前述の通りである。]

(1-3)一般式(C)の化合物

[化1]

一般式(C)



[式中、Zは(メタ)アクリロイル基を示し、R₂は-C₂H₄-、-C₃H₆-、-CH₂CH(CH₃)-、-C₄H₈-又は-C₆H₁₂-を示す。R₃は、水素又は炭素数1～4個のアルキル基を示し、qは0以上の数を表す。]

(1-4)一般式(D)の化合物



[式中、Zは(メタ)アクリロイル基を示し、R₄は炭素数3～16個のアルキル基を表す。]

(2) 重合開始剤、

(3) 還元剤、

(4) 末端に重合性不飽和二重結合を有さず、かつ、(メタ)アクリロニトリル含有量が10～30モル%であるエラストマー

[請求項2] (4) 末端に重合性不飽和二重結合を有さず、かつ、(メタ)アクリロニトリル含有量が10～30モル%であるエラストマーがジエン系共重合体である請求項1記載の組成物。

[請求項3] (4) 末端に重合性不飽和二重結合を有さず、かつ、(メタ)アクリロニトリル含有量が10～30モル%であるエラストマーの使用量が、(1)重合性ビニルモノマー100質量部に対して、5～35質量部である請求項1又は2記載の組成物。

[請求項4] (1-1)一般式(A)の化合物の使用量が、(1)重合性ビニルモノマー100質量部中、10～60質量部であり、(1-2)一般式(B)の化合物の使用量が、(1)重合性ビニルモノマー100質量部中、10～70質量部であり、(1-3)一般式(C)の化合物の使用量が、(1)重合性ビニルモノマー100質量部中、1～30質量部であり、(1-4)一般式(D)の化合物の使用量が、(1)重合性ビニルモノマー100質量部中、5～40質量部であり、(4)末端に重合性不飽和二重結合を有さず、かつ、(メタ)アクリロニトリル含有量が10～30モル%であるエラストマーの使用量が、(1)重合性ビニルモノマー100質量部に対して、5～35質量部である請求項1～3のいずれか1項記載の組成物。

[請求項5] 更に、パラフィン類を含有してなる請求項1～4のいずれか1項記載の組成物。

[請求項6] 第一剤に少なくとも(2)重合開始剤を含有してなり、第二剤に少なくとも(3)還元剤を含有してなる二剤型の請求項1～5のいずれか1項記載の組成物。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか1項記載の組成物を含有してなる硬化性樹脂組成物。

[請求項8] 請求項7記載の硬化性樹脂組成物を含有してなる接着剤組成物。

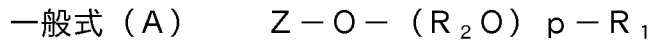
[請求項9] 請求項8記載の接着剤組成物を使用して被着体を接着してなる接合体。

[請求項10] 請求項8記載の接着剤組成物を使用して被着体を接着してなる接着方法。

[請求項11] 下記(1)～(5)を含有してなる組成物。

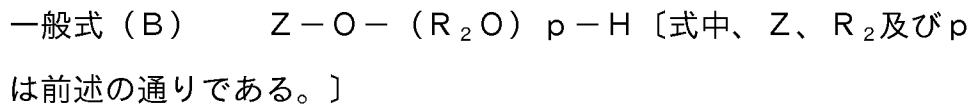
(1) (1-1)～(1-4)を含有する重合性ビニルモノマー

(1-1)一般式(A)の化合物



[式中、Zは(メタ)アクリロイル基を示し、R₁はフェニル基又は炭素数1～3個のアルキル基を有するフェニル基を示す。R₂は-C₂H₄-、-C₃H₆-、-CH₂CH(CH₃)-、-C₄H₈-又は-C₆H₁₂-を示し、pは1～10の整数を表す。]

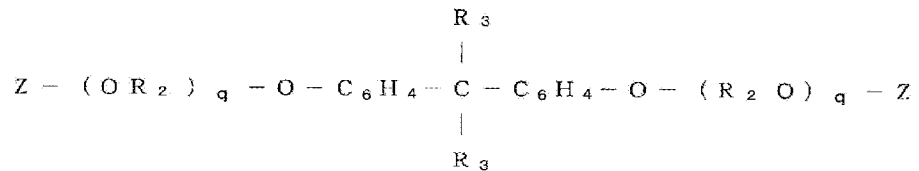
(1-2)一般式(B)の化合物



(1-3)一般式(C)の化合物

[化2]

一般式(C)



[式中、Zは(メタ)アクリロイル基を示し、R₂は-C₂H₄-、-C₃H₆-、-CH₂CH(CH₃)-、-C₄H₈-又は-C₆H₁₂-を示す。R₃は、水素又は炭素数1～4個のアルキル基を示し、qは0以上の数を表す。]

(1-4)一般式(D)の化合物



[式中、Zは(メタ)アクリロイル基を示し、R₄は炭素数3～16

個のアルキル基を表す。]

(2) 重合開始剤、

(3) 還元剤、

(4) 末端に重合性不飽和二重結合を有し、かつ、(メタ)アクリロニトリル含有量が10～30モル%であるエラストマー、

(5) 末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマー

[請求項12]

(5) 末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマーが、(メタ)アクリロニトリル含有量が10～30モル%のエラストマーである請求項11記載の組成物。

[請求項13]

(5) 末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマーがジエン系共重合体である請求項11又は12記載の組成物。

[請求項14]

(4) 末端に重合性不飽和二重結合を有し、かつ、(メタ)アクリロニトリル含有量が10～30モル%であるエラストマーと(5)末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマーの含有割合が、(4)と(5)の合計100質量部中、質量比で、(4) : (5) = 10～90 : 90～10である請求項11～13のいずれか1項記載の組成物。

[請求項15]

(4) 末端に重合性不飽和二重結合を有し、かつ、(メタ)アクリロニトリル含有量が10～30モル%であるエラストマーの使用量が、(1)重合性ビニルモノマー100質量部に対して、1～50質量部であり、(5)末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマーの使用量が、(1)重合性ビニルモノマー100質量部に対して、5～35質量部である請求項11～14のいずれか1項記載の組成物。

[請求項16]

(1-1)一般式(A)の化合物の使用量が、(1)重合性ビニルモノマー100質量部中、10～60質量部であり、(1-2)一般式(B)の化合物の使用量が、(1)重合性ビニルモノマー100質量部中、10～70質量部であり、(1-3)一般式(C)の化合物の使用量が、(1)重合性ビニルモノマー100質量部中、1～30質

量部であり、(1-4)一般式(D)の化合物の使用量が、(1)重合性ビニルモノマー100質量部中、5~40質量部であり、(4)末端に重合性不飽和二重結合を有し、かつ、(メタ)アクリロニトリル含有量が10~30モル%であるエラストマーの使用量が、(1)重合性ビニルモノマー100質量部に対して、1~50質量部であり、(5)末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマーの使用量が、(1)重合性ビニルモノマー100質量部に対して、5~35質量部である請求項11~15のいずれか1項記載の組成物。

[請求項17] 更に、パラフィン類を含有してなる請求項11~16のいずれか1項記載の組成物。

[請求項18] 第一剤に少なくとも(2)重合開始剤を含有してなり、第二剤に少なくとも(3)還元剤を含有してなる二剤型の請求項11~17のいずれか1項記載の組成物。

[請求項19] 請求項11~18のいずれか1項記載の組成物を含有してなる硬化性樹脂組成物。

[請求項20] 請求項19記載の硬化性樹脂組成物を含有してなる接着剤組成物。

[請求項21] 請求項20記載の接着剤組成物を使用して被着体を接着してなる接合体。

[請求項22] 請求項20記載の接着剤組成物を使用して被着体を接着してなる接着方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/072175

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F2/44(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i, C09J11/00(2006.01)i, C09J109/02(2006.01)i, C09J157/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F2/00-2/60, C08F20/00-20/70, C08L1/00-101/14, C09J4/00-201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2016 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2016 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2016 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
Caplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | WO 2013/021945 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 14 February 2013 (14.02.2013), claims 1 to 19; paragraphs [0079] to [0086] & JP 2013-821945 A & TW 201313861 A | 1-22 |
| A | WO 2012/161221 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 29 November 2012 (29.11.2012), claims 1 to 20; paragraphs [0079] to [0086] & JP 5941043 B2 & TW 201249950 A | 1-22 |

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "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 |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "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 |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family |
| "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 | |

| | |
|--|--|
| Date of the actual completion of the international search 26 August 2016 (26.08.16) | Date of mailing of the international search report 06 September 2016 (06.09.16) |
|--|--|

| | |
|--|---|
| Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer Telephone No. |
|--|---|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/072175

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | WO 2011/102341 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 25 August 2011 (25.08.2011), claims 1 to 18; paragraphs [0068], [0077] to [0080] & JP 5847698 B2 & CN 102763195 A & TW 201201262 A | 1-22 |
| A | JP 2011-89055 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 06 May 2011 (06.05.2011), claims 1 to 13; paragraphs [0079] to [0088] (Family: none) | 1-22 |
| A | WO 2009/041248 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 02 April 2009 (02.04.2009), claims 1 to 15; paragraphs [0038], [0045] to [0050] & JP 5498791 B2 & US 2010/0236716 A1 claims 1 to 15; paragraphs [0077] to [0086] & EP 2194105 A1 & CN 101802119 A | 1-22 |
| A | JP 2002-308944 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 23 October 2002 (23.10.2002), claims 1 to 10; paragraphs [0056] to [0076] (Family: none) | 1-22 |
| A | JP 2002-265509 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 18 September 2002 (18.09.2002), claims 1 to 7; paragraphs [0052], [0060] to [0067] & US 2002/0193487 A1 claims 1 to 7; paragraphs [0061], [0079] to [0084] & EP 1258518 A2 | 1-22 |
| A | JP 2001-55423 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 27 February 2001 (27.02.2001), claims 1 to 12; paragraphs [0064] to [0074] (Family: none) | 1-22 |
| A | JP 2001-55422 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 27 February 2001 (27.02.2001), claims 1 to 12; paragraphs [0059] to [0065] (Family: none) | 1-22 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/072175

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 2001-55420 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 27 February 2001 (27.02.2001), claims 1 to 12; paragraphs [0058] to [0064] (Family: none) | 1-22 |
| A | JP 10-7753 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 13 January 1998 (13.01.1998), claims 1 to 8; paragraphs [0027], [0033] to [0035] & US 5863989 A claims 1 to 21; column 6, lines 33 to 43; column 7, line 39 to column 11, line 38 & EP 802249 A1 | 1-22 |

| <p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08F2/44(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i, C09J11/00(2006.01)i, C09J109/02(2006.01)i, C09J157/04(2006.01)i</p> | | | | | | | | | | | | |
|---|---|-----------------|--------------------------------|---|--|---|---|---|---------------------------|--|------------------------------|--|
| <p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08F 2/00-2/60, C08F 20/00-20/70, C08L 1/00-101/14, C09J 4/00-201/10</p> | | | | | | | | | | | | |
| <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table> | | | 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | 日本国公開実用新案公報 | 1971-2016年 | 日本国実用新案登録公報 | 1996-2016年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2016年 | | |
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | | | | | | | | | | | |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2016年 | | | | | | | | | | | |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2016年 | | | | | | | | | | | |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2016年 | | | | | | | | | | | |
| <p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p> <p>CAplus (STN), REGISTRY (STN)</p> | | | | | | | | | | | | |
| <p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2013/021945 A1 (電気化学工業株式会社) 2013.02.14, 請求項1-19, [0079] - [0086] & JP 2013-821945 A & TW 201313861 A</td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2012/161221 A1 (電気化学工業株式会社) 2012.11.29, 請求項1-20, [0079] - [0086] & JP 5941043 B2 & TW 201249950 A</td> <td>1-22</td> </tr> </tbody> </table> | | | 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 | A | WO 2013/021945 A1 (電気化学工業株式会社) 2013.02.14, 請求項1-19, [0079] - [0086] & JP 2013-821945 A & TW 201313861 A | 1-22 | A | WO 2012/161221 A1 (電気化学工業株式会社) 2012.11.29, 請求項1-20, [0079] - [0086] & JP 5941043 B2 & TW 201249950 A | 1-22 | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 | | | | | | | | | | |
| A | WO 2013/021945 A1 (電気化学工業株式会社) 2013.02.14, 請求項1-19, [0079] - [0086] & JP 2013-821945 A & TW 201313861 A | 1-22 | | | | | | | | | | |
| A | WO 2012/161221 A1 (電気化学工業株式会社) 2012.11.29, 請求項1-20, [0079] - [0086] & JP 5941043 B2 & TW 201249950 A | 1-22 | | | | | | | | | | |
| <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> | | | | | | | | | | | | |
| <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</td> <td>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table> | | | 「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 | 「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの | 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | 「X」 特に関連のある文献であって、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 | 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) | 「Y」 特に関連のある文献であって、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 | 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 | 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |
| 「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 | 「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの | | | | | | | | | | | |
| 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | 「X」 特に関連のある文献であって、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 | | | | | | | | | | | |
| 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) | 「Y」 特に関連のある文献であって、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 | | | | | | | | | | | |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 | | | | | | | | | | | |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | | | | | | | | | | | | |
| <p>国際調査を完了した日</p> <p>26.08.2016</p> | <p>国際調査報告の発送日</p> <p>06.09.2016</p> | | | | | | | | | | | |
| <p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p> | <p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>久保田 英樹</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p> | <p>4 J 3776</p> | | | | | | | | | | |

| C (続き) . 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 | WO 2011/102341 A1 (電気化学工業株式会社) 2011.08.25, 請求項1-18, [0068], [0077] - [0080] & JP 5847698 B2 & CN 102763195 A & TW 201201262 A | 1-22 |
| A | JP 2011-89055 A (電気化学工業株式会社) 2011.05.06, 請求項1-13, [0079] - [0088] (ファミリーなし) | 1-22 |
| A | WO 2009/041248 A1 (電気化学工業株式会社) 2009.04.02, 請求の範囲1-15, [0038], [0045] - [0050] & JP 5498791 B2 & US 2010/0236716 A1, 請求の範囲1-15, [0077] - [0086] & EP 2194105 A1 & CN 101802119 A | 1-22 |
| A | JP 2002-308944 A (電気化学工業株式会社) 2002.10.23, 請求項1-10, [0056] - [0076] (ファミリーなし) | 1-22 |
| A | JP 2002-265509 A (電気化学工業株式会社) 2002.09.18, 請求項1-7, [0052], [0060] - [0067] & US 2002/0193487 A1, 請求の範囲1-7, [0061], [0079] - [0084] & EP 1258518 A2 | 1-22 |
| A | JP 2001-55423 A (電気化学工業株式会社) 2001.02.27, 請求項1-12, [0064] - [0074] (ファミリーなし) | 1-22 |
| A | JP 2001-55422 A (電気化学工業株式会社) 2001.02.27, 請求項1-12, [0059] - [0065] (ファミリーなし) | 1-22 |
| A | JP 2001-55420 A (電気化学工業株式会社) 2001.02.27, 請求項1-12, [0058] - [0064] (ファミリーなし) | 1-22 |
| A | JP 10-7753 A (電気化学工業株式会社) 1998.01.13, 請求項1-8, [0027], [0033] - [0035] & US 5863989 A, 請求の範囲1-21, 第6欄第33-43行, 第 7欄第39行-第11欄第38行 & EP 802249 A1 | 1-22 |