(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
2015 年 9 月 17 日(17.09.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/137156 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 4/04 (2006.01) *C09J 11/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/055827

(22) 国際出願日: 2015 年 2 月 27 日(27.02.2015)

(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 2014-048607 2014 年 3 月 12 日(12.03.2014) JP

(71) 出願人: 東亞合成株式会社(TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目１４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 石▲崎▼　謙一(ISHIZAKI Kenichi); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町８番地　東亞合成株式会社内 Aichi (JP). 安藤　裕史(ANDO Yushi); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町８番地　東亞合成株式会社内 Aichi (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)）

WO 2015/137156 A1

(54) **Title**: 2-CYANOACRYLATE ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称 : ２－シアノアクリレート系接着剤組成物

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide an adhesive composition manifesting an exceptional adhesion rate to metals and low-polarity thermoplastic elastomers together with having an exceptional appearance because the cured product does not turn white, as well as having excellent storage stability. A 2-cyanoacrylate adhesive composition containing a 2-cyanoacrylic acid ester (a) and an onium salt (b) represented by general formula (1). C^+A^- (1) [In formula (1), C^+ is an onium cation, and A^- is a bis(fluorosulfonyl)imide anion.]

(57) 要約: 金属及び極性が低い熱可塑性エラストマーに対し優れた接着速度を発現するとともに、硬化物が白濁しないため外観に優れ、貯蔵安定性も良好な接着剤組成物を提供することを目的とする。 ２－シアノアクリル酸エステル（ａ）と、下記一般式（１）で表されるオニウム塩（ｂ）とを含有する２－シアノアクリレート系接着剤組成物。 C^+A^- （１） ［式（１）において、C^+はオニウムカチオンであり、A^-はビス（フルオロスルホニル）イミドアニオンである。］

明　細　書

発明の名称 ： ２－シアノアクリレート系接着剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、２－シアノアクリル酸エステルを主成分とする２－シアノアクリレート系接着剤組成物に関する。

背景技術

[0002] ２－シアノアクリレート系接着剤組成物は、主成分である２－シアノアクリル酸エステルが有する特異なアニオン重合性により、被着体表面に付着する僅かな水分等の微弱なアニオンによって重合を開始し、各種材料を短時間で強固に接合することができる。そのため、所謂、瞬間接着剤として、工業用、医療用及び家庭用等の広範な分野において用いられている。しかし、２－シアノアクリレート系接着剤組成物の硬化はアニオン重合により進行するため、被着体が酸性を呈する木材や、酸化被膜を形成し易い金属の場合には、アニオン重合が阻害され、結果として接着速度が遅くなり、十分な接着強さを得ることはできないという問題がある。また、被着体が極性の低い熱可塑性エラストマー等の場合には、アニオン重合が抑制され、接着速度が遅くなるという問題がある。従来これらの問題を解決するために、各種の添加剤が提案されている。例えば、特許文献１にはクラウンエーテル類を含有する接着剤組成物が開示されており、特許文献２にはポリアルキレンオキサイド類を含有する接着剤組成物が開示されている。また、特許文献３及び４には、カリックスアレン類を含有する接着剤組成物が開示されている。更に、特許文献５には、相間移動触媒を２－シアノアクリレート系組成物の硬化促進剤として使用することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開昭５３－１２９２３１号公報

特許文献2：特開昭６３－１２８０８８号公報

特許文献3：特開昭６０－１７９４８２号公報

特許文献4：特開２０００－４４８９１号公報

特許文献5：英国特許出願公開第２２２８９４３号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献１～４に開示される接着剤組成物は、各種被着体の接着速度を速めることはできるものの、生産性の更なる向上が要求される中で、被着体が金属や極性の低い熱可塑性エラストマーの場合の接着速度は満足できるものではなかった。また、特許文献５に具体的に記載された相間移動触媒を硬化促進剤として使用した場合でも、被着体が金属や極性の低い熱可塑性エラストマーの場合の接着速度は不十分であった。

また、クラウンエーテル類、又はポリアルキレンオキサイド類を含有する特許文献１～２に開示される接着剤組成物は、被着体をＥＰＤＭ、メタクリル樹脂などとした場合、硬化物が白濁する問題があった。カリックスアレン誘導体を含有する特許文献３～４に開示される接着剤組成物は、被着体を軟質ＰＶＣとした場合には同様に硬化物が白濁する問題があった。

[0005] 本発明は、前記の従来の状況に鑑みてなされたものであり、金属及び極性が低い熱可塑性エラストマーに対し優れた接着速度を発現するとともに、貯蔵安定性も良好な接着剤組成物を提供することを目的とする。また、広範囲の被着体において、白濁しないため外観に優れた硬化物をもたらす接着剤組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、特定の構造を有するオニウム塩を２－シアノアクリル酸エステルに配合することにより、金属及び極性が低い熱可塑性エラストマーに対し優れた接着速度を発現するとともに、硬化物の外観や貯蔵安定性に優れる接着剤組成物が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0007] 本発明は以下のとおりである。

１．２－シアノアクリル酸エステル（ａ）と、下記一般式（１）で表される

オニウム塩（ｂ）とを含有する２－シアノアクリレート系接着剤組成物。

C^+A^- （１）

［式（１）において、C^+はオニウムカチオンであり、A^-はビス（フルオロスルホニル）イミドアニオンである。］

２．前記オニウム塩（ｂ）のカチオンが、第四級アンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、及び第三級スルホニウムカチオンからなる群より選択される少なくとも一つのオニウムカチオンである前記１に記載の２－シアノアクリレート系接着剤組成物。

３．前記オニウム塩（ｂ）の含有量が、前記２－シアノアクリル酸エステル（ａ）１００質量部に対して、１０～２００００ｐｐｍである前記１又は２に記載の２－シアノアクリレート系接着剤組成物。

発明の効果

[0008] 本発明の２－シアノアクリレート系接着剤組成物は、２－シアノアクリル酸エステルと、特定構造のオニウム塩とを含有しているため、金属及び極性が低い熱可塑性エラストマーに対し優れた接着速度を発現するとともに、貯蔵安定性も良好である。更には、広範囲の被着体の接着、充填、又はポッティングにおいても硬化物の白濁が起こらないため、外観に優れた硬化物が得られる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の２－シアノアクリレート系接着剤組成物（以下、単に「接着剤組成物」ともいう）について詳しく説明する。

本発明の接着剤組成物は、２－シアノアクリル酸エステル（ａ）と、特定の構造を有するオニウム塩（ｂ）とを含有する。

[0010] 前記「２－シアノアクリル酸エステル（ａ）」としては、この種の接着剤組成物に一般に使用される２－シアノアクリル酸エステルを特に限定されることなく用いることができる。この２－シアノアクリル酸エステルとしては、２－シアノアクリル酸のメチル、エチル、クロロエチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、アリル、プロパギル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｎ－ペンチ

ル、ｎ－ヘキシル、シクロヘキシル、フェニル、テトラヒドロフルフリル、ヘプチル、２－エチルヘキシル、ｎ－オクチル、２－オクチル、ｎ－ノニル、オキソノニル、ｎ－デシル、ｎ－ドデシル、メトキシエチル、メトキシプロピル、メトキシイソプロピル、メトキシブチル、エトキシエチル、エトキシプロピル、エトキシイソプロピル、プロポキシメチル、プロポキシエチル、イソプロポキシエチル、プロポキシプロピル、ブトキシメチル、ブトキシエチル、ブトキシプロピル、ブトキシイソプロピル、ブトキシブチル、２，２，２－トリフルオロエチル及びヘキサフルオロイソプロピル等のエステルが挙げられる。これらの２－シアノアクリル酸エステルは１種のみ用いてもよく、２種以上を併用してもよい。また、これらの２－シアノアクリル酸エステルのうち、硬化性に優れることから、炭素数３以下のアルキル基を有する２－シアノアクリル酸エステルが好ましく、２－シアノアクリル酸エチルが更に好ましい。

[0011] 本発明の接着剤組成物は、「下記一般式（１）で表されるオニウム塩（ｂ）」を含有する。このオニウム塩は接着剤組成物の硬化促進剤として機能し、特に金属や熱可塑性エラストマーに対する接着速度を向上させる化合物である。

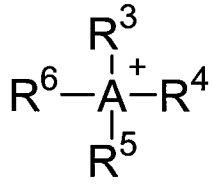
C^+A^- （１）

［式（１）において、C^+はオニウムカチオンであり、A^-はビス（フルオロスルホニル）イミドアニオンである。］

[0012] 前記オニウム塩のカチオンは、オニウム塩に２－シアノアクリル酸エステルへの溶解性を付与できるものであれば、特に限定されない。例えば、下記一般式（２）で表されるオニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン及び一般式（３）で表されるオニウムカチオンが挙げられる。

[0013]

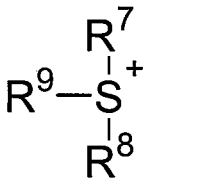
[化1]



（２）

［式（２）において、R^3～R^6は、それぞれ独立して、非置換若しくは置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基又はアルキニル基である；あるいは、R^3～R^6の一部又は全部が、Ａで示される原子と一緒になって、非置換又は置換の３～１０員環（ここで、該環はＯ、Ｓ等のヘテロ原子を含んでいてもよい）を形成し、該環の形成に関与していないR^3～R^6は、前記で定義したとおりである；そしてＡは、窒素原子又はリン原子を表す。なお、上記置換のアルキル基の具体例としては、例えば、アルコキシ基及びアルカノイル基が挙げられる。上記非置換若しくは置換のアルキル基の炭素数は１～２０が好ましく、１～１６がより好ましい。また、R^3～R^6の一部が環を形成する場合、通常、R^3～R^6のうちの２または３つが環を形成する。R^3～R^6の２つが環を形成する式（２）化合物の具体例としては、ピペリジニウムカチオン、モルホリニウムカチオン、ピロリジニウムカチオンなどが挙げられる。］

[0014] [化2]



（３）

［式（３）において、R^7～R^9は、それぞれ独立して、非置換若しくは置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基又はアルキニル基である；あるいは、R^7～R^9の一部又は全部が、硫黄原子と一緒になって、非置換又は置換の３～１０員環（ここで、該環はＯ、Ｓ等のヘテロ原子を含んでいてもよい）を形成し、該環の形成に関与していないR^7

～R^9は、前記で定義したとおりである。なお、上記置換のアルキル基の具体例としては、例えば、アルコキシ基及びアルカノイル基が挙げられる。上記非置換若しくは置換のアルキル基の炭素数は１～２０が好ましく、１～１６がより好ましい。]

[0015] 前記一般式（２）で表されるオニウムカチオンの代表例としては、第四級アンモニウムカチオン、第四級ホスホニウムカチオン等が挙げられる。

[0016] 第四級アンモニウムカチオンの具体例としては、テトラメチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラ－ｎ－ブチルアンモニウム、トリメチル－ｎ－プロピルアンモニウム、トリメチルイソプロピルアンモニウム、ｎ－ブチルトリメチルアンモニウム、イソブチルトリメチルアンモニウム、ｔ－ブチルトリメチルアンモニウム、ｎ－ヘキシルトリメチルアンモニウム、ジメチルジ－ｎ－プロピルアンモニウム、ジメチルジイソプロピルアンモニウム、ジメチル－ｎ－プロピルイソプロピルアンモニウム、メチルトリ－ｎ－プロピルアンモニウム、メチルトリイソプロピルアンモニウム、メチルジ－ｎ－プロピルイソプロピルアンモニウム、メチル－ｎ－プロピルジイソプロピルアンモニウム、トリエチル－ｎ－プロピルアンモニウム、トリエチルイソプロピルアンモニウム、ｎ－ブチルトリエチルアンモニウム、トリエチルイソブチルアンモニウム、ｔ－ブチルトリエチルアンモニウム、ジ－ｎ－ブチルジメチルアンモニウム、ジイソブチルジメチルアンモニウム、ジ－ｔ－ブチルジメチルアンモニウム、ｎ－ブチルエチルジメチルアンモニウム、イソブチルエチルジメチルアンモニウム、ｔ－ブチルエチルジメチルアンモニウム、ｎ－ブチルイソブチルジメチルアンモニウム、ｎ－ブチル－ｔ－ブチルジメチルアンモニウム、ｔ－ブチルイソブチルジメチルアンモニウム、ジエチルジ－ｎ－プロピルアンモニウム、ジエチルジイソプロピルアンモニウム、ジエチル－ｎ－プロピルイソプロピルアンモニウム、エチルトリ－ｎ－プロピルアンモニウム、エチルトリイソプロピルアンモニウム、エチルイソプロピルジ－ｎ－プロピルアンモニウム、エチ

ルジイソプロピル－ｎ－プロピルアンモニウム、ジエチルメチル－ｎ－プロピルアンモニウム、エチルジメチル－ｎ－プロピルアンモニウム、エチルメチルジ－ｎ－プロピルアンモニウム、ジエチルイソプロピルメチルアンモニウム、エチルイソプロピルジメチルアンモニウム、エチルジイソプロピルメチルアンモニウム、エチルメチル－ｎ－プロピルイソプロピルアンモニウム、テトラ－ｎ－プロピルアンモニウム、テトライソプロピルアンモニウム、トリイソプロピル－ｎ－プロピルアンモニウム、ジイソプロピルジ－ｎ－プロピルアンモニウム、イソプロピルトリ－ｎ－プロピルアンモニウム、ブチルトリメチルアンモニウム、トリメチルペンチルアンモニウム、ヘキシルトリメチルアンモニウム、ヘプチルトリメチルアンモニウム、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルノニルアンモニウム、デシルトリメチルアンモニウム、トリメチルウンデシルアンモニウム、ドデシルトリメチルアンモニウム、ジデシルジメチルアンモニウム、ジラウリルジメチルアンモニウム、ジメチルジスチリルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジパルミチルアンモニウム、エチルヘキサデシルジメチルアンモニウム、ヘキシルジメチルオクチルアンモニウム、ドデシル（フェロセニルメチル）ジメチルアンモニウム、Ｎ－メチルホマトロピニウム等のテトラアルキルアンモニウムカチオン；ベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウム、ベンジルドデシルジメチルアンモニウム等の芳香族アルキル基置換アンモニウムカチオン；トリメチルフェニルアンモニウム、テトラフェニルアンモニウム等の芳香族置換アンモニウムカチオン；ピロリジニウム（例えば、１，１－ジメチルピロリジニウム、１－エチル－１－メチルピロリジニウム、１，１－ジエチルピロリジニウム、１，１－テトラメチレンピロリジニウム、１－ブチル－１－メチルピロリジニウム）、ピペリジニウム（例えば、１，１－ジメチルピペリジニウム、１－エチル－１－メチルピペリジニウム、１，１－ジエチルピペリジニウム、１－ブチル－１－メチルピペリジニウム）、モルホリニウム（例えば、１，１－ジメチルモルホリニウム、１－エチル－１－メチル

モルホリニウム、１，１－ジエチルモルホリニウム）等の脂肪族環状アンモニウムカチオン等が挙げられる。

[0017] また、第四級ホスホニウムカチオンの具体例としては、テトラメチルホスホニウム、トリエチルメチルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム等のカチオンを挙げることができる。

[0018] イミダゾリウムカチオンの具体例としては、１，３－ジメチルイミダゾリウム、１，２，３－トリメチルイミダゾリウム、１－エチル－３－メチルイミダゾリウム、１－エチル－２，３－ジメチルイミダゾリウム、１－メチル－３－ｎ－オクチルイミダゾリウム、１－ヘキシル－３－メチルイミダゾリウム、１，３－ジエチルイミダゾリウム、１，２－ジエチル－３－メチルイミダゾリウム、１，３－ジエチル－２－メチルイミダゾリウム、１，２－ジメチル－３－ｎ－プロピルイミダゾリウム、１－ｎ－ブチル－３－メチルイミダゾリウム、１－ｎ－ブチル－２，３－ジメチルイミダゾリウム、１，２，４－トリメチル－３－ｎ－プロピルイミダゾリウム、１，２，３，４－テトラメチルイミダゾリウム、１，２，３，４，５－ペンタメチルイミダゾリウム、２－エチル－１，３－ジメチルイミダゾリウム、１，３－ジメチル－２－ｎ－プロピルイミダゾリウム、１，３－ジメチル－２－ｎ－ペンチルイミダゾリウム、２－ｎ－ヘプチル－１，３－ジメチルイミダゾリウム、１，３，４－トリメチルイミダゾリウム、２－エチル－１，３，４－トリメチルイミダゾリウム、１，３－ジメチルベンゾイミダゾリウム、３－メチル－１－フェニルイミダゾリウム、１－ベンジル－３－メチルイミダゾリウム、２，３－ジメチル－１－フェニルイミダゾリウム、１－ベンジル－２，３－ジメチルイミダゾリウム、１，３－ジメチル－２－フェニルイミダゾリウム、２－ベンジル－１，３－ジメチルイミダゾリウム、１，３－ジメチル－２－ｎ－ウンデシルイミダゾリウム、１，３－ジメチル－２－ｎ－ヘプタデシルイミダゾリウム等のカチオンが挙げられる。

[0019] ピリジニウムカチオンとしては、１－メチルピリジニウム、１－エチルピリジニウム、１－ｎ－プロピルピリジニウム、１－イソプロピルピリジニウ

ム、１－ｎ－ブチルピリジニウム、１－ｎ－ブチル－３－メチルピリジニウム等のカチオンが挙げられる。

[0020] 前記一般式（３）で表される第三級スルホニウムカチオンの具体例としては、トリメチルスルホニウム、トリエチルスルホニウム、トリプロピルスルホニウム、トリフェニルスルホニウム等のカチオンが挙げられる。

[0021] 前記オニウムカチオンの中でも、２－シアノアクリル酸エステルへの溶解性に優れること、及び硬化促進能と接着剤組成物の貯蔵安定性のバランスの点から第四級アンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン又は第三級スルホニウムカチオンが好ましく、第四級アンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン又はピリジニウムカチオンが更に好ましい。

[0022] 次に、前記オニウム塩のアニオンは、ビス（フルオロスルホニル）イミドアニオンである。ビス（フルオロスルホニル）イミドアニオンは求核性がほとんどないため、オニウム塩として接着剤組成物中に存在しても、接着剤組成物の貯蔵安定性に悪影響を及ぼすことはない。一方、当該アニオンの共役酸は超強酸であるため、被着体表面に存在する極めてわずかな塩等と反応することにより、求核性を有し、２－シアノアクリル酸エステルの重合開始剤となり得るアニオンを遊離させる。その結果、被着体が金属及び／又は極性の低い熱可塑性エラストマーの場合でも、優れた接着速度を発現することができる。

[0023] 本発明に用いられるオニウム塩は、前記カチオンとアニオンの組合せであれば特に限定されない。オニウム塩の具体例としては、テトラエチルアンモニウムビス（フルオロスルホニル）イミド、テトラ－ｎ－ブチルアンモニウムビス（フルオロスルホニル）イミド、メチルトリ－ｎ－オクチルアンモニウムビス（フルオロスルホニル）イミド、ドデシルトリメチルアンモニウムビス（フルオロスルホニル）イミド、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムビス（フルオロスルホニル）イミド、１－エチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムビス（フルオロスルホニル）イミド、１－ブチル－３－メチルイ

ミダゾリウムビス（フルオロスルホニル）イミド、１－ブチル－２，３－ジメチルイミダゾリウムビス（フルオロスルホニル）イミド、１－エチル－１－メチルピペリジニウムビス（フルオロスルホニル）イミド、１－ブチル－１－メチルピペリジニウムビス（フルオロスルホニル）イミド、１－エチル－１－メチルピロリジニウムビス（フルオロスルホニル）イミド、１－ブチル－１－メチルピロリジニウムビス（フルオロスルホニル）イミド、１－メチル－１－プロピルピロリジニウムビス（フルオロスルホニル）イミド、４－メチル－１－オクチルピリジニウムビス（フルオロスルホニル）イミド、１－エチルピリジニウムビス（フルオロスルホニル）イミド、１－エチル－３－メチルピリジニウムビス（フルオロスルホニル）イミド、１－ブチル－３－メチルピリジニウムビス（フルオロスルホニル）イミド、トリエチルスルホニウムビス（フルオロスルホニル）イミド、トリエチルメチルホスホニウムビス（フルオロスルホニル）イミド等が挙げられる。これらのオニウム塩は１種のみ用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0024] 本発明のオニウム塩は、公知の方法により製造することができる。例えば、Ｍａｒｔｉｎ ＢｅｒａｎらのＺ．Ａｎｏｒｇ．Ａｌｌｇ．Ｃｈｅｍ．，２００５，６３１，５５－５９に記載のように、尿素とフルオロスルホン酸からビス（フルオロスルホニル）イミドアニオンを製造した後、Ｈｉｒｏｙｕｋｉ ＯｈｎｏらのＪ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．ＳＯｃ．，２００５，２７，２３９８－２３９９、又はＰｅｔｅｒ ＷａｓｓｅｒｓｃｈｅｉｄらのＧｒｅｅｎ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，２００２，４，１３４－１３８に記載のように、これを対応するオニウムハライドと反応させ、製造することができる。

[0025] 接着剤組成物における前記オニウム塩（ｂ）の含有量は、２－シアノアクリル酸エステル（ａ）１００質量部に対して、１０～２００００ｐｐｍであることが好ましく、２５～１５０００ｐｐｍであることがより好ましく、５０～１００００ｐｐｍであることが更に好ましい。前記含有量が上記範囲にあると、硬化促進剤としての効果が十分に発現するとともに、接着剤組成物の貯蔵安定性が良好に維持される。

[0026] 前記オニウム塩が、接着剤組成物の貯蔵安定性に悪影響を及ぼすことなく、金属及び熱可塑性エラストマーに対する接着速度を向上させることができる理由は明らかではないが、次のように推測される。オニウム塩を構成する求核性の低いアニオンの共役酸は強酸であるため、被着体表面に存在する塩と反応することにより、求核性を有し、２－シアノアクリル酸エステルの重合開始剤となり得るアニオンを遊離させる。一方、このような塩が存在しない貯蔵中には、前記アニオン交換反応、それに続く高反応性のアニオンの遊離も起こさないため、貯蔵安定性も良好であると考えられる。

[0027] 本発明の接着剤組成物には、前記オニウム塩以外の硬化促進剤として、従来からこの種の接着剤組成物に配合して用いられている硬化促進剤を配合することができる、当該硬化促進剤としては、ポリアルキレンオキサイド類、クラウンエーテル類、シラクラウンエーテル類、カリックスアレン類、シクロデキストリン類及びピロガロール系環状化合物類等が挙げられる。

[0028] 前記ポリアルキレンオキサイド類とは、ポリアルキレンオキサイド及びその誘導体であって、例えば、特公昭６０－３７８３６号、特公平１－４３７９０号、特開昭６３－１２８０８８号、特開平３－１６７２７９号、米国特許第４３８６１９３号、米国特許第４４２４３２７号等で開示されているものが挙げられる。具体的には、（１）ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレンオキサイド、（２）ポリエチレングリコールモノアルキルエステル、ポリエチレングリコールジアルキルエステル、ポリプロピレングリコールジアルキルエステル、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル等のポリアルキレンオキサイドの誘導体などが挙げられる。

[0029] また、クラウンエーテル類としては、例えば、特公昭５５－２２３８号、特開平３－１６７２７９号等で開示されているものが挙げられる。具体的には、１２－クラウン－４、１５－クラウン－５、１８－クラウン－６、ベン

ゾ－１２－クラウン－４、ベンゾ－１５－クラウン－５、ベンゾ－１８－クラウン－６、ジベンゾ－１８－クラウン－６、ジベンゾ－２４－クラウン－８、ジベンゾ－３０－クラウン－１０、トリベンゾ－１８－クラウン－６、ａｓｙｍ－ジベンゾ－２２－クラウン－６、ジベンゾ－１４－クラウン－４、ジシクロヘキシル－２４－クラウン－８、シクロヘキシル－１２－クラウン－４、１，２－デカリル－１５－クラウン－５、１，２－ナフト－１５－クラウン－５、３，４，５－ナフチル－１６－クラウン－５、１，２－メチルベンゾ－１８－クラウン－６、１，２－ｔｅｒｔ－ブチル－１８－クラウン－６、１，２－ビニルベンゾ－１５－クラウン－５等が挙げられる。シラクラウンエーテル類としては、例えば、特開昭６０－１６８７７５号等で開示されているものが挙げられる。具体的には、ジメチルシラ－１１－クラウン－４、ジメチルシラ－１４－クラウン－５、ジメチルシラ－１７－クラウン－６等が挙げられる。

[0030] また、カリックスアレン類としては、例えば、特開昭６０－１７９４８２号、特開昭６２－２３５３７９号、特開昭６３－８８１５２号等で開示されているものが挙げられる。具体的には、５，１１，１７，２３，２９，３５－ヘキサ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌ－３７，３８，３９，４０，４１，４２－ヘキサヒドロオキシカリックス〔６〕アレン、３７，３８，３９，４０，４１，４２－ヘキサヒドロオキシカリックス〔６〕アレン、３７，３８，３９，４０，４１，４２－ヘキサ－（２－オキソ－２－エトキシ）－エトキシカリックス〔６〕アレン、２５，２６，２７，２８－テトラ－（２－オキソ－２－エトキシ）－エトキシカリックス〔４〕アレン、４－ｔｅｒｔ－ブチルカリックス〔４〕アレン－０，０’，０’’，０’’’－四酢酸テトラエチル等が挙げられる。シクロデキストリン類としては、例えば、特表平５－５０５８３５号等で開示されているものが挙げられる。具体的には、α－、β－又はγ－シクロデキストリン等が挙げられる。ピロガロール系環状化合物類としては、特開２０００－１９１６００号等で開示されている化合物が挙げられる。具体的には、３，４，５，１０，１１，１２，１７，１８，１９

，２４，２５，２６－ドデカエトキシカルボメトキシ－Ｃ－１、Ｃ－８、Ｃ－１５、Ｃ－２２－テトラメチル［１４］－メタシクロファン等が挙げられる。これらの硬化促進剤は、１種のみ用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0031] 接着剤組成物におけるオニウム塩以外の硬化促進剤の含有量は、２－シアノアクリル酸エステル１００質量部に対して、１０～３００００ｐｐｍであることが好ましく、５０～２００００ｐｐｍであることがより好ましく、１００～１００００ｐｐｍであることが更に好ましい。前記含有量が１０～３００００ｐｐｍの範囲内であれば、接着剤組成物の貯蔵安定性を損なうことなく、各種被着体に対する接着速度を向上させることができる。

[0032] 本発明の接着剤組成物には、前記硬化促進剤の他に、従来、２－シアノアクリル酸エステルを含有する接着剤組成物に配合して用いられている安定剤、可塑剤、増粘剤、粒子、着色剤、香料、溶剤、強度向上剤等を、目的に応じて、接着剤組成物の硬化性及び接着強さ等を損なわない範囲で適量配合することができる。

[0033] 安定剤としては、（１）二酸化硫黄及びメタンスルホン酸等の脂肪族スルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸等の芳香族スルホン酸、三弗化ホウ素メタノール及び三弗化ホウ素ジエチルエーテル等の三弗化ホウ素錯体、HBF_4、並びにトリアルキルボレート等のアニオン重合禁止剤、（２）ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ｔ－ブチルカテコール、カテコール及びピロガロール等のラジカル重合禁止剤などが挙げられる。これらの安定剤は１種のみ用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0034] また、可塑剤としては、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリブチル、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、セバシン酸ジメチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ビス(２－エチルヘキシル)、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソトリデシル、フタル酸ジペンタデシル、テレフタル酸ジオクチル、イ

ソフタル酸ジイソノニル、トルイル酸デシル、ショウノウ酸ビス（２－エチルヘキシル）、２－エチルヘキシルシクロヘキシルカルボキシレート、フマル酸ジイソブチル、マレイン酸ジイソブチル、カプロン酸トリグリセライド、安息香酸２－エチルヘキシル、ジプロピレングリコールジベンゾエート等が挙げられる。これらの中では、２－シアノアクリル酸エステルとの相溶性が良く、かつ可塑化効率が高いという点から、アセチルクエン酸トリブチル、アジピン酸ジメチル、フタル酸ジメチル、安息香酸２－エチルヘキシル、ジプロピレングリコールジベンゾエートが好ましい。これらの可塑剤は１種のみ用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0035] 増粘剤としては、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルとアクリル酸エステルとの共重合体、メタクリル酸メチルとその他のメタクリル酸エステルとの共重合体、アクリルゴム、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、セルロースエステル、ポリアルキル－２－シアノアクリル酸エステル及びエチレン－酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。これらの増粘剤は１種のみ用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

実施例

[0036] 以下に、実施例を挙げ、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではなく、また、本発明の主旨を超えない限り、本発明に様々な改変や変更を行うことが可能であるい。尚、下記において、部及び％は、特に断らない限り、質量基準である。

[0037] １．評価方法

（１）接着速度

ＪＩＳ　Ｋ　６８６１「α－シアノアクリレート系接着剤の試験方法」に準じて、２３℃、６０％ＲＨ環境下で接着速度を測定した。使用した試験片は次のとおりである。

・アルミニウム：日本テストパネル社製、アルミニウム試験片（材質：Ａ１０５０Ｐ）

・鉄：日本テストパネル社製、鉄試験片（材質Ｓ１０Ｃ）

・スチレン系熱可塑性エラストマー：リケンテクノス社製　商品名「アクティマー　ＡＥ－２０６０Ｓ」

（２）粘度

Ｅ型粘度計を用い、２５℃、１００ｒｐｍの条件下にて測定した。

（３）貯蔵安定性

初期の接着速度及び粘度と、５０℃、９５％ＲＨ環境下で２週間保管後の接着速度及び粘度を比較して評価した。保管は、接着剤組成物１．５ｇを２ｇポリエチレン容器に密封して行った。

（４）硬化物外観

縦２５ｍｍ×横５０ｍｍ×厚さ３ｍｍのＥＰＤＭ（エチレンプロピレンゴム）板、及び軟質ＰＶＣ（ポリ塩化ビニル）板の平面に、接着剤組成物を数滴垂らし、２３℃、６０％ＲＨ環境下で３日間放置し、硬化させた。その硬化物の外観を目視で観察し、評価結果は○×で表した。「○」は、硬化物に白濁及びシワがないことを、「×」は硬化物に白濁又はシワが見られることを示す。使用した試験片は次のとおりである。

・ＥＰＤＭ：中京ゴム社製、ＥＰＤＭ－５０６５／３ｔ

・軟質ＰＶＣ：日本ウェーブロック社製、商品名「タフニール　Ｄブルー」

[0038] ２．２－シアノアクリレート系接着剤組成物の製造

・実施例１

２－シアノアクリル酸エチルに、二酸化硫黄を４０ｐｐｍ、ハイドロキノンを１０００ｐｐｍ（２－シアノアクリル酸エチルを１００質量部とする）配合し、これに１－エチル－３－メチルイミダゾリウムビス（フルオロスルホニル）イミド（第一工業製薬社製　商品名「エレクセルＡＳ－１１０」）を１００ｐｐｍ（表１参照）配合して、室温（１５～３０℃）で３０分間撹拌、混合して接着剤組成物を製造した。得られた接着剤組成物を用いて、アルミニウム、鉄及び熱可塑性エラストマーに対する接着速度、粘度、貯蔵安定性、並びに硬化物外観を評価した。結果は表２のとおりである。

[0039] ・実施例２～１０及び比較例１～４

接着剤組成物に配合するオニウム塩、又は硬化促進剤を表１、３のように代えた以外は、実施例１と同様にして接着剤組成物を製造して評価した。結果は表２、４のとおりである。

[0040] [表1]

		オニウム塩		
		種類		含有量(ppm)
実施例	1	１－エチル－３－メチルイミダゾリウムビス（フルオロスルホニル）イミド	第一工業製薬社製 エレクセルＡＳ－１１０	100
	2	１－エチル－３－メチルイミダゾリウムビス（フルオロスルホニル）イミド	第一工業製薬社製 エレクセルＡＳ－１１０	250
	3	１－エチル－３－メチルイミダゾリウムビス（フルオロスルホニル）イミド	第一工業製薬社製 エレクセルＡＳ－１１０	500
	4	１－エチル－３－メチルイミダゾリウムビス（フルオロスルホニル）イミド	第一工業製薬社製 エレクセルＡＳ－１１０	2000
	5	４－メチル－１－オクチルピリジニウムビス（フルオロスルホニル）イミド	第一工業製薬社製 エレクセルＡＳ－８０４	500
	6	４－メチル－１－オクチルピリジニウムビス（フルオロスルホニル）イミド	第一工業製薬社製 エレクセルＡＳ－８０４	1000
	7	４－メチル－１－オクチルピリジニウムビス（フルオロスルホニル）イミド	第一工業製薬社製 エレクセルＡＳ－８０４	10000
	8	ドデシルトリメチルアンモニウムビス（フルオロスルホニル）イミド	第一工業製薬社製 ＭＰ－４０２	100
	9	ドデシルトリメチルアンモニウムビス（フルオロスルホニル）イミド	第一工業製薬社製 ＭＰ－４０２	250
	10	ドデシルトリメチルアンモニウムビス（フルオロスルホニル）イミド	第一工業製薬社製 ＭＰ－４０２	500

[0041]

[表2]

	初期				50℃、95%RH×2週間後				硬化物外観	
	接着速度（秒）			粘度 (mPa・s)	接着速度（秒）			粘度 (mPa・s)	EPDM上	軟質PVC上
	アルミニウム	鉄	熱可塑性エラストマー		アルミニウム	鉄	熱可塑性エラストマー			
実施例 1	30	30	60	2.2	30	30	60	2.4	○	○
実施例 2	30	20	30	2.2	30	20	45	2.4	○	○
実施例 3	20	15	30	2.2	20	20	30	2.5	○	○
実施例 4	10	10	20	2.6	20	20	30	3.1	○	○
実施例 5	30	30	45	2.4	30	30	45	2.7	○	○
実施例 6	20	20	30	2.7	30	20	45	3.0	○	○
実施例 7	10	10	20	3.0	30	20	30	3.9	○	○
実施例 8	30	30	60	2.3	30	30	60	2.5	○	○
実施例 9	20	20	45	2.4	30	20	45	2.6	○	○
実施例 10	15	15	30	2.5	20	15	30	2.7	○	○

[0042] [表3]

		添加剤		
		種類	商品名等	含有量(ppm)
比較例	1	１５－クラウン－５	日本曹達社製「クラウンエーテル　0-１５」	2500
	2	１８－クラウン－６	キシダ化学社製試薬	500
	3	４－tert－ブチルカリックス〔4〕アレーン－0, 0', 0", 0'''－四酢酸テトラエチル	スガイ化学工業社製「ＣＡＬＩＸＢ４－ＥＡ」	2000
	4	未添加	—	－

[0043]

[表4]

		初期				50℃、95%RH×2週間後				硬化物外観	
		接着速度（秒）			粘度 (mPa・s)	接着速度（秒）			粘度 (mPa・s)	EPDM上	軟質PVC上
		アルミニウム	鉄	熱可塑性エラストマー		アルミニウム	鉄	熱可塑性エラストマー			
比較例	1	45	45	180	2.1	45	45	180	2.5	×	×
	2	60	60	120	2.1	90	60	180	3.7	×	×
	3	60	45	180	2.2	60	60	300	2.5	○	×
	4	120	120	300	2.1	120	180	>300	2.1	×	×

[0044] 表２、４の結果によれば、実施例１～１０の接着剤組成物は、従来の接着剤組成物（比較例１～４）に比べ、アルミニウム、鉄及び極性の低い熱可塑性エラストマーに対して優れた接着速度を発現する。また、本発明の接着剤組成物は、５０℃、９５％ＲＨで２週間後の粘度変化も１．５倍以内であり、貯蔵安定性にも優れていることがわかる。更に、ＥＰＤＭ、軟質ＰＶＣのいずれの被着体上においても、硬化物の外観が優れていた。

産業上の利用可能性

[0045] 本発明は、２－シアノアクリル酸エステルを含有し、所謂、瞬間接着剤として一般家庭用、医療分野等の他、各種産業界などの広範な製品、技術分野において利用することができる。特に、金属や低極性の被着体で、短時間接着が要求される用途に有用である。

請求の範囲

[請求項1] ２－シアノアクリル酸エステル（ａ）と、下記一般式（１）で表されるオニウム塩（ｂ）とを含有する２－シアノアクリレート系接着剤組成物。

C^+A^- （１）

［式（１）において、C^+はオニウムカチオンであり、A^-はビス（フルオロスルホニル）イミドアニオンである。］

[請求項2] 前記オニウム塩（ｂ）のカチオンが、第四級アンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、及び第三級スルホニウムカチオンからなる群より選択される少なくとも一つのオニウムカチオンである請求項１に記載の２－シアノアクリレート系接着剤組成物。

[請求項3] 前記オニウム塩（ｂ）の含有量が、前記２－シアノアクリル酸エステル（ａ）１００質量部に対して、１０～２００００ｐｐｍである請求項１又は２に記載の２－シアノアクリレート系接着剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/055827

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09J4/04(2006.01)i, *C09J11/06*(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)
C09J1/00-201/10

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 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/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	GB 2228943 A (Loctite(Ireland)Ltd.), 12 September 1990 (12.09.1990), claims; page 1, lines 19 to 26; page 3, line 25 to page 4, line 9 (Family: none)	1-3
A	JP 2011-529979 A (Ethicon, Inc.), 15 December 2011 (15.12.2011), claims; paragraphs [0016] to [0019] & US 2010/0030258 A1 & WO 2010/014641 A2 & EP 2307515 A2 & CN 102112569 A	1-3
A	JP 2000-516289 A (Loctite (Ireland) Ltd.), 05 December 2000 (05.12.2000), claims & WO 1998/007801 A1 & EP 918831 A1	1-3

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 May 2015 (11.05.15)	19 May 2015 (19.05.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/055827

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 62-100567 A (Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.), 11 May 1987 (11.05.1987), claims & US 4980086 A	1-3
A	JP 58-089674 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 28 May 1983 (28.05.1983), claims & US 4460759 A & EP 80269 A1	1-3
P,A	WO 2014/042082 A1 (Toagosei Co., Ltd.), 20 March 2014 (20.03.2014), claims; paragraphs [0009] to [0021], [0028] to [0030] & TW 201410829 A	1-3

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０５５８２７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09J4/04(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i

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））

Int.Cl.　C09J 1/00-201/10

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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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）

CAplus/REGISTRY(STN)

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	GB 2228943 A (Loctite(Ireland)Limited) 1990.09.12, CLAIMS,第１頁第１９－２６行,第３頁第２５行－第４頁第９行 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2011-529979 A (エシコン・インコーポレイテッド) 2011.12.15, 特許請求の範囲,【0016】-【0019】 & US 2010/0030258 A1 & WO 2010/014641 A2 & EP 2307515 A2 & CN 102112569 A	1-3

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　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

「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

「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	国際調査報告の発送日
１１．０５．２０１５	１９．０５．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｚ　５８１１
中野　孝一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０

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	JP 2000-516289 A（ロックタイト（アイルランド）リミテッド）2000.12.05, 特許請求の範囲 & WO 1998/007801 A1 & EP 918831 A1	1-3
A	JP 62-100567 A（東亜合成化学工業株式会社）1987.05.11, 特許請求の範囲 & US 4980086 A	1-3
A	JP 58-089674 A（ミネソタ・マイニング・アンド・マニユフアクチユアリング・コンパニー）1983.05.28, 特許請求の範囲 & US 4460759 A & EP 80269 A1	1-3
P,A	WO 2014/042082 A1（東亜合成株式会社）2014.03.20, 請求の範囲,[0009]-[0021],[0028]-[0030] & TW 201410829 A	1-3