

(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
2010年7月22日(22.07.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/082482 A1

PCT

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01) *C09J 4/02* (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01) *C09J 133/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/000142
- (22) 国際出願日: 2010年1月13日(13.01.2010)
- (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 2009-006545 2009年1月15日(15.01.2009) JP
特願 2009-042599 2009年2月25日(25.02.2009) JP
特願 2009-147312 2009年6月22日(22.06.2009) JP
特願 2009-160022 2009年7月6日(06.07.2009) JP
特願 2009-183571 2009年8月6日(06.08.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社力ネカ(KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2-4 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮本正広(MIYAMOTO, Masahiro) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会社力ネカ内 Osaka (JP).
- (74) 共通の代表者: 株式会社力ネカ(KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2-4 Osaka (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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: CURABLE COMPOSITION, CURED OBJECT OBTAINED THEREFROM, AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 硬化性組成物、その硬化物、及びその製造方法

(57) Abstract: Fine polymer particles are dispersed as primary particles in a vinyl monomer to provide a high-quality composition in which the dispersed state and stability of the particles have been regulated to a high degree and to provide a cured object obtained from the composition. Thus, the composition is a curable composition having excellent handleability and containing fine polymer particles as a toughening agent. The curable composition comprises 100 parts by weight of a vinyl monomer (A) and 0.1-100 parts by weight of fine polymer particles (B) having a volume-average particle diameter of 0.05-1 μm , and is characterized in that the fine polymer particles (B) have been dispersed as primary particles in the vinyl monomer (A).

(57) 要約: ビニルモノマー中にポリマー微粒子を単分散させることを目的とし、その分散状態や安定性が高度に制御された高品質の組成物やその硬化物を提供することで、ポリマー微粒子を韌性付与剤として用いた、取り扱い性に優れる硬化性組成物を提供するために、本発明の硬化性組成物は、ビニルモノマー(A) 100重量部、体積平均粒子径が0.05~1 μm のポリマー微粒子(B) 0.1~100重量部を含む硬化性組成物であって、前記ポリマー微粒子(B)が前記ビニルモノマー(A)中で一次分散していることを特徴とする硬化性組成物である。

WO 2010/082482 A1

明 細 書

発明の名称： 硬化性組成物、その硬化物、及びその製造方法 技術分野

[0001] この発明は、ポリマー微粒子で改質された硬化性樹脂材料、及び硬化性樹脂組成物、さらにこれらを硬化して得ることができる樹脂硬化物に関する。

背景技術

[0002] (メタ) アクリル酸エステル系モノマー、芳香族ビニルモノマー、ビニルエーテルモノマーなどのビニルモノマー類は、硬化性材料として接着剤、樹脂シラップ、歯科用樹脂、コーティング材料、光硬化性材料などに広く使用されている。靱性を改良する目的でこれらモノマーに、市販されている粉体状のコアシェル型ポリマー微粒子を混合して用いる技術が、特開平4-275204（特許文献1）やカナダ特許CA1192688（特許文献2）に開示されている。

[0003] このような粉体状のコアシェル型ポリマーの1粒は、複数個のコアシェルポリマー微粒子、例えば0.1～1 μ m程度の1次粒子径となるように形成されたコアシェル型ポリマー微粒子が、多数凝集して数十～数百 μ m程度の粒度となったものであることは周知である。

[0004] このような粉体状のコアシェル型ポリマーを、ビニルモノマーを主成分とする硬化性組成物へ、強制的に機械的せん断力などをかけて混合すれば、見かけ上は混合したような状態にできるが、実際には、コアシェル型ポリマーは1次粒子までは分散できずに、殆どの1次粒子が凝集したままでビニルモノマー中に存在している。硬化前のこのような硬化性組成物は、凝集体として存在するコアシェル型ポリマーへ強力な機械的せん断力を伝達するに十分な粘度がないケースが殆どで、結果としてコアシェル型ポリマーは一次粒子の状態ではなく凝集体のままである。加えて、望ましくない硬化反応や品質劣化を避けるため、硬化性組成物に熱を掛けてコアシェル型ポリマーの分散を促進させる方法には多くの制限を伴う。このようなことから、粉体状のグ

ラフトゴム粒子（コアシェル型ポリマー）は、硬化性組成物（熱硬化性樹脂）、特に粘度の低いビニルモノマー類に、分散が不十分な状態、即ち、凝集体のままで混合され使用され続けてきた。

[0005] コアシェル型ポリマーを一次粒子で分散させることが容易な熱可塑性樹脂においては、コアシェル型ポリマーが高い靱性改良効果を示すことは周知である。従って、熱硬化性樹脂、即ち硬化性組成物の靱性改良をコアシェル型ポリマーで実施する場合も、一次粒子で分散させることが望まれていた。しかしながら前述のような技術的制約から、従来技術では、混合前のコアシェルポリマーの好ましい状態に関する提案はなされていても、実際にビニルモノマー中へコアシェル型ポリマーを混合し、一次粒子で安定に分散している状態を実現し、更にこれを保持することは極めて困難であった。さらにこのような問題は、炭素数3以上のアルコール化合物と（メタ）アクリル酸よりなる（メタ）アクリル酸エステル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、ビニルエーテル系モノマーよるなる群から選ばれるビニルモノマーにおいて、より顕著であった。

[0006] ところで、（メタ）アクリル系の接着剤は、短時間で接着強度が発現する、例えばエポキシ樹脂系接着剤に比べて各成分の混合比率の許容範囲が広い、低温での硬化が速い等、使い易い特性を有しているので、構造用接着剤として産業上様々な用途で利用されており、これにより、従来、リベット接合や溶接がなされていた分野を接着に置き換えることや、プラスチックと金属材料との接合のような、リベット止めや溶接が従来困難であった材料の組み合わせで接合することが可能になる等、極めて有用である。

[0007] 例えば、特許文献3には、（メタ）アクリル酸エステルモノマー、ラジカル重合開始剤、クロルスルホン化ポリエチレン又は塩化スルホニルと塩素化ポリエチレンとの混合物、及びグラフト共重合体を含むアクリル系接着剤が開示されており、更に、（メタ）アクリル酸、及び開始剤を好ましくは含むこと、及び、好ましいグラフト共重合体がMBSやアクリルゴムに（メタ）アクリル酸エステルをグラフトしたコアシェル共重合体であることが、記載

されている。

[0008] また、特許文献 4 には、安全性が高く、接着性、保存安定性にも優れた二液性接着剤組成物として、

- (1) (メタ) アクリル系単量体、
- (2) クロルスルホン化ポリエチレン又は塩化スルホニルと塩素化ポリエチレンとの混合物、
- (3) 有機過酸化物、
- (4) アルキレン基の炭素数が 2～4 のヒドロキシアルキルアクリレート又はヒドロキシアルキルメタクリレートと多価カルボン酸又は無水カルボン酸との反応により得られるカルボキシル基含有単量体、
- (5) 単官能エポキシ化合物、
- (6) 酸化防止剤、及び
- (7) アミン系活性化剤

からなる二液性接着剤組成物が開示されている。

[0009] 上述の特許文献 3、及び特許文献 4 に示すように、一般にこれらアクリル系接着剤は、クロロプレンや、スチレンブタジエンブロック共重合体、クロロスルホン化ポリエチレン、ゴム重合体をコアとするコアシェル型ポリマー等の種々のゴム状重合体を含んでいる。

[0010] ところで、このようなアクリル系接着剤に含まれるゴム状重合体は、(メタ) アクリル酸エステルモノマーに溶解する溶解性の非架橋ゴム重合体、即ち、クロロプレンや、スチレンブタジエンブロック共重合体、クロルスルホン化ポリエチレンのような溶解性エラストマーと、コアシェル型ポリマーに代表されるグラフト共重合体のような(メタ) アクリル酸エステルモノマーに溶解しない不溶性の架橋ゴム重合体、即ち、不溶性エラストマーと、に分類される。

[0011] そして、特許文献 3 で用いられている不溶性エラストマーである、コアシェル型ポリマーは、粉体として市販されているものであって、この粉体のコ

アシェル型ポリマーを、アクリル系接着剤の主成分であるアクリルモノマーに添加混合して、アクリル系接着剤を得ている。

[0012] このような粉体のコアシェル型ポリマーは、一般に、熱可塑性樹脂に耐衝撃性改良剤として添加され、成形加工時に高剪断を付与することにより、熱可塑性樹脂中に一次粒子の状態で分散させることで、その靱性改良効果が効果的に発現することが知られている。

[0013] ところで、嫌気性の接着剤やシール剤などの嫌気性硬化物は、空気と接触している間は長期に渡って硬化することなく安定に存在可能であるが、一旦、使用に際して空気との接触が絶たれた状態になると、直ちに硬化が開始し、所定の時間で硬化する１液型の硬化性組成物として知られている。このような嫌気性接着剤の例が、特許文献５に開示されている。

[0014] さらに、特許文献６には、自動車部品などの分野で密封性を要する箇所において使用される液状ガスケットであり、耐油性、柔軟性に優れ特に高温雰囲気下での使用にも柔軟性を失うことがない嫌気硬化性シール剤組成物として、ウレタン（メタ）アクリレートプレポリマー、ラジカル重合性モノマー及び有機過酸化物からなる嫌気硬化性シール剤において、さらにゴム状ポリマーのコアとガラス状ポリマーのシェルからなるコアシェル系微粒子を加えた嫌気性シール剤が開示されており、シール部材の振動や外部応力に対応できる柔軟性やシール性を維持するだけの反発力に優れ、油面接着性に優れることが記載されている。

[0015] この特許文献６のコアシェル系微粒子は、即ち、コアシェル型ポリマーであり、粉体として市販されているものであって、この粉体のコアシェル型ポリマーを、嫌気性接着剤に添加混合することで、コアシェル型ポリマーを含んでなる嫌気性の硬化組成物としている。

[0016] このような粉体のコアシェル型ポリマーは、一般に、熱可塑性樹脂に耐衝撃性改良剤として添加され、成形加工時に高剪断を付与することにより、熱可塑性樹脂中に一次粒子の状態で分散させることで、その靱性改良効果が効果的に発現することが知られている。

[0017] このように、粉体状のコアシェル型ポリマーを（メタ）アクリル酸エステルモノマーと混合し、ペースト状態として用いることが行われてきたが、コアシェル型粒子はこの際、一次粒子では分散できておらず、そのままの状態を利用してきた。見かけ上は混合したような状態にできるものの、実際には、コアシェル型ポリマーは１次粒子までは分散できずに、殆どの１次粒子が凝集したままでビニルモノマー中に存在している。コアシェル型ポリマーを一次粒子で分散させることが容易な熱可塑性樹脂においては、コアシェル型ポリマーが高い靱性改良効果を示すこと、及び一次粒子でコアシェル型ポリマーが分散することが重要であることはよく知られている。しかしながら従来技術では、混合前のコアシェルポリマーの好ましい状態に関する提案はなされていても、実際にビニルモノマー中へコアシェル型ポリマーを混合し、一次粒子で安定に分散している状態を実現し、更にこれを保持することは極めて困難であった。

[0018] このような技術背景から、コアシェル型ポリマーを含んでなる嫌気性アクリル系接着剤組成物においては、コアシェル型ポリマーが凝集したままの状態であり、一次粒子の状態では分散できていなかったため、本来コアシェル型ポリマーが発揮できる性能を出せておらず、改良の余地があった。

[0019] ところで、光硬化性の接着剤は紫外線等の照射により速やかに硬化することで接着剤として機能することから、様々な産業材料の組み立て等に用いられており、短時間で被接着物を固定することができ、かつ硬化に際して必要とするエネルギー量が少ない等、優れた接着剤として、産業上広く使用されている。

[0020] 特許文献７には、光硬化性樹脂中に、ゴム弾性を有するコア粒子と、このコア粒子表面に形成されたシェル層を有するコアシェル型の樹脂微粒子を含んでなる光硬化性樹脂組成物を、ガラス基板との接着性が改良された、シーリング剤、封口剤として使用する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0021] 特許文献1：特開平4－275204号公報

特許文献2：カナダ公開1192688号公報

特許文献3：米国特許第4, 536, 546号公報

特許文献4：特開平05－306379号公報

特許文献5：米国特許3, 218, 305号

特許文献6：特開平10－237420号公報

特許文献7：特開2005－015757号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0022] 本発明は、従来技術では困難であった、ビニルモノマー（A）中にポリマー微粒子を単分散、即ち、一次分散させることを目的として為された発明であり、さらに、その分散状態や安定性が高度に制御された高品質の組成物やその硬化物を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0023] 鋭意検討した結果、本発明者は、特定の構成を有する硬化性組成物とすれば、ビニルモノマー中でのポリマー微粒子の分散状態や安定性を高度に制御でき、高品質の組成物やその硬化物を提供できる技術を見出し、本発明を完成した。

[0024] すなわち、本発明は、ビニルモノマー（A）100重量部、体積平均粒子径が0.05～1 μ mのポリマー微粒子（B）0.1～100重量部重量部を含む硬化性組成物であって、前記ポリマー微粒子（B）が前記ビニルモノマー（A）中で一次分散していることを特徴とする硬化性組成物に関する。

[0025] 好ましい実施態様は、前記硬化性組成物であって、ビニルモノマー（A）100重量部に対して前記ポリマー微粒子（B）を0.1～45重量部含む硬化性組成物とすることである。

[0026] 好ましい実施態様は、前記硬化性組成物であって、その硬化性組成物中の活性酸素濃度が50ppm、より好ましくは20ppm未満であることを特徴とする硬化性組成物とすることであり、その硬化物の機械的強度が優れる

だけでなく、ポリマー微粒子（B）由来の不純物によるビニルモノマー（A）の品質劣化が実質的抑えられ、かつ、ビニルモノマー（A）の安定性が確保された、保存性に優れた安定な硬化性組成物となる。

[0027] つまり、従来、ビニルモノマー（A）とポリマー微粒子（B）よりなる組成物を得る際に、ポリマー微粒子（B）の分散状態をより細かく、一次粒子での分散状態により近くしようとする為には、高温下や高せん断力を長時間伴うような混合方法を避けることができず、このためビニルモノマー（A）の劣化や望まない重合の防止、更にはそれらが原因となる保存性の低下を回避することが困難であった。

[0028] 鋭意検討の結果、ビニルモノマー（A）中にポリマー微粒子（B）が一次粒子で分散した硬化可能な組成物で、かつ保存性に優れた安定な組成物を得るためには、特定の硬化性組成物で、かつ該組成物中の活性酸素濃度を特定量未満とすることが必要なことを見出した。

[0029] 好ましい実施態様は、前記ビニルモノマー（A）を、炭素数3以上のアルコール、及び（メタ）アクリル酸から合成される（メタ）アクリル酸エステル系モノマーと、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと、芳香族ビニル系モノマーと、ビニルエーテル系モノマーとからなる群から選ばれる1種以上とすることである。

[0030] 好ましい実施態様は、前記ポリマー微粒子（B）を、その内側に存在する弾性コア層、及びその最も外側に存在するシェル層の少なくとも2層を含むコア／シェルグラフト共重合体とし、かつ、前記弾性コア層を、ガラス転移温度が0℃未満のゴム状重合体とすることである。

[0031] 好ましい実施態様は、前記シェル層を、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、及びグリシジル（メタ）アクリレートからなる群から選ばれる1種以上のモノマー（BS-1）2～90重量%と、アルキル（メタ）アクリレート、スチレン、及び α -メチルスチレン、及び（メタ）アクリロニトリルからなる群から選ばれる1種以上のモノマー（BS-2）2～98重量%と、多官能性ビニルモノマー（

BS-3) 0~10重量%と、これらのモノマーと共重合可能なその他のビニルモノマー (BS-4) 0~10重量%と、の合計100重量%のシェル層単量体の共重合体とすることである。

[0032] 好ましい実施態様は、前記シェル層単量体を、スチレンを必須成分として含む単量体混合物とすることである。

[0033] また、本発明は、このような本発明の硬化性組成物を硬化してなる硬化物に関する。

[0034] さらに、本発明は、このような本発明の硬化性組成物、前記ビニルモノマー (A) に溶解するエラストマー2~50重量部、エチレン性不飽和カルボン酸化合物、及びラジカル重合開始剤を含む (メタ) アクリル系接着剤組成物であって、前記ビニルモノマー (A) が、前記炭素数3以上のアルコール、及び (メタ) アクリル酸から合成される (メタ) アクリル酸エステルモノマーと、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートと、からなる群から選ばれる1種以上の (メタ) アクリル酸エステルモノマーを主成分とする、 (メタ) アクリル系接着剤組成物に関する。

[0035] このような本発明の (メタ) アクリル系接着剤組成物は、高剪断を付与することなく、その組成物中、例えば、 (メタ) アクリル酸エステルモノマー (A) 中に、コアシェル型ポリマーであるポリマー微粒子 (B) が一次粒子の状態で安定に分散しており、コアシェル型ポリマーの各一次粒子の機械的強度改善効果が十分に発揮できるので、その硬化物は韌性に優れる。

[0036] 好ましい実施様態は、前記ビニルモノマー (A) が、炭素数1以上、2以下のアルコール、及び (メタ) アクリル酸から合成される (メタ) アクリル酸エステルモノマーを、従成分として含むようにすることである。

[0037] さらに、本発明は、このような本発明の硬化性組成物、ハイドロパーオキシド系有機過酸化物0.01~12重量部、有機スルフィミド化合物0.01~10重量部、アミン化合物0.01~3重量部、及び重合禁止剤0~0.2重量部を含む嫌気性接着剤組成物であって、前記アミン化合物が、N, N-二置換アリールアミン類、及びヘテロ環式二級アミンの水素化物類から

なる群から選ばれる1つ以上であり、かつ、前記重合禁止剤が、キノン類、及びフェノール類からなる群から選ばれる1つ以上であることを特徴とする嫌気性接着剤組成物に関する。

[0038] このような本発明の嫌気性接着剤組成物は、特定の硬化性組成物を主成分とする組成物であって、高剪断を付与することなく、その組成物中、ビニルモノマー（A）中に、コアシェル型ポリマーであるポリマー微粒子が一次粒子の状態で安定に分散しているので、コアシェル型ポリマーの各一次粒子の機械的強度改善効果が発揮でき、その硬化物は靱性に優れ、例えば、接着剤やシール剤として好適に用いられる、優れた嫌気性接着剤組成物である。

[0039] 好ましい実施形態は、前記ビニルモノマー（A）が、炭素数3以上のアルコール、及び（メタ）アクリル酸から合成される（メタ）アクリル酸エステルモノマーと、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと、からなる群から選ばれる1種以上の（メタ）アクリル酸エステルモノマーである、嫌気性接着剤組成物することである。

[0040] さらに、本発明は、このような本発明の硬化性組成物を含んでなる、光硬化性接着剤組成物に関する。

[0041] このような本発明の光硬化性接着剤組成物は、特定の硬化性組成物を主成分とする組成物であって、高剪断を付与することなく、その組成物中、ビニルモノマー（A）中に、コアシェル型ポリマーであるポリマー微粒子が一次粒子の状態で安定に分散しているので、コアシェル型ポリマーの各一次粒子の機械的強度改善効果が発揮でき、その硬化物は接着強度に優れる。

[0042] つまり、コアシェル型ポリマーであるポリマー微粒子（B）が一次粒子の状態で分散したビニルモノマー組成物を用いて、光硬化性接着剤組成物を作成することで、優れた接着剤組成物が得られることを見出した。

[0043] 特許文献7において使用されているポリマー微粒子、即ちコアシェル型のポリマー微粒子としては、市販の粉末状のコアシェル型ポリマー粒子が使用されており、コアシェル型ポリマー微粒子の好ましい粒子径に関する記載は開示されているものの、特許文献7で開示されている光硬化性樹脂組成物中

における、該コアシェル型ポリマー微粒子の分散状態や分散粒子径に関する開示や示唆は見られない。

[0044] つまり、上述のように、粉体のコアシェル型ポリマーを、アクリル系接着剤の主成分や嫌気性接着剤の構成成分である例えばアクリルモノマーに添加混合して、アクリル系接着剤や嫌気性接着剤を得る場合、又は、ビニルモノマー、例えば（メタ）アクリル酸エステルモノマーに、粉体のコアシェル型ポリマーを添加混合した液状若しくはペースト状の混合物を得た後、必要な成分を配合して光硬化性接着剤を得る場合には、液状もしくは粉体のコアシェル型ポリマーを（メタ）アクリル酸エステルモノマーに添加混合し、ペースト状態の混合物を得ることとなる。このようなペースト状混合物中において、コアシェル型ポリマーは、一次粒子の状態では分散しておらず、殆どのコアシェル型ポリマーは、その１次粒子が凝集した凝集体の状態（メタ）アクリル酸エステルモノマー中に存在しており、熱硬化性組成物であるこのような混合ペーストは、上述した熱可塑性樹脂組成物のような成形加工時の高剪断が付与されることなく、そのままの状態では硬化されることとなる。

[0045] つまり、粉体状のコアシェル型ポリマーを（メタ）アクリル酸エステルモノマーへ添加混合し、ペースト状態として用いることが行われてきたが、コアシェル型粒子は、この際、一次粒子では分散できておらず、凝集したままの状態では利用されてきた。見かけ上は混合したような状態にできるものの、実際には、コアシェル型ポリマーは１次粒子までは分散できずに、殆ど１次粒子が凝集したままビニルモノマー中に存在している。

[0046] しかしながら従来技術では、混合前のコアシェル型ポリマーの好ましい状態に関する提案はなされていても、実際にビニルモノマー中へコアシェル型ポリマーを混合し、一次粒子で安定に分散している状態を実現し、更にこれを保持することは極めて困難であった。

[0047] このように、従来のコアシェル型ポリマーを含むアクリル系接着剤組成物や嫌気性接着剤組成物、光硬化性接着剤組成物、及びそれらの硬化物は、コアシェル型ポリマーを一次粒子が凝集した状態で含むのでコアシェル型ポリ

マーの各一次粒子が発揮できる性能を十分に引き出せておらず、改良の余地があった。

[0048] そして、これらのアクリル系接着剤組成物や嫌気性接着剤組成物、光硬化性接着剤組成物のような熱硬化性組成物では、熱可塑性組成物における熱整形時のように、コアシェル型ポリマーの分散性を向上させるために、組成物に高剪断を付与することは困難であった。

[0049] このような状況に鑑み、従来技術では得られなかった、コアシェル型ポリマーの各一次粒子の機械的強度向上効果が十分に発揮された優れた品質を有する、コアシェル型ポリマー微粒子により改質されたアクリル系接着剤組成物や嫌気性接着剤組成物、光硬化性接着剤組成物を提供するために、本発明は為された。

[0050] 鋭意検討の結果、コアシェル型ポリマーであるポリマー微粒子（Ｂ）が一次粒子の状態で分散したビニルモノマー組成物を用いて、アクリル系接着剤や嫌気性接着剤組成物、光硬化性接着剤組成物を作成することで、優れた接着剤組成物が得られることを見出した。

[0051] またさらに、本発明は、本発明の（メタ）アクリル系接着剤組成物、又は、嫌気性接着剤組成物、光硬化性接着剤組成物の硬化物であって、前記ポリマー微粒子（Ｂ）が、この硬化物中で一次粒子の状態で分散していることを特徴とする、硬化物に関する。

[0052] さらに、本発明は、順に、前記ポリマー微粒子（Ｂ）の緩凝集体を得る第１工程、前記ポリマー微粒子（Ｂ）を有機溶媒に分散させた分散液を得る第２工程、及び硬化性組成物を得る第３工程を含み、前記第３工程が、順に、前記第２工程で得たポリマー微粒子有機分散液に前記ビニルモノマー（Ａ）を添加する操作、及び前記有機溶媒を除去する操作からなり、かつ、前記有機溶媒を除去する第３工程の操作を、不活性ガス、及び酸素からなる気体であって、酸素含有量が２～８体積％である気体の雰囲気下で主に実施することを特徴とする硬化性組成物の製造方法に関する。

[0053] 好ましい実施態様は、前記有機溶媒を、その沸点が６０℃未満の有機溶媒

とすることである。

[0054] 好ましい実施態様は、前記不活性ガス、及び酸素からなる気体の雰囲気を、260～650 mmHg とすることである。

[0055] 好ましい実施対応は、前記有機溶媒を除去する操作を、主に20～51℃で実施することである。

発明の効果

[0056] 本発明の硬化性組成物では、ビニルモノマー中にポリマー微粒子を一次分散させつつ、その分散状態や安定性を高度に制御されることが可能なので、その硬化物は樹脂本来の特性を維持したまま、例えば十分な靱性を有する等の、品質が改良された硬化物となる。

発明を実施するための形態

[0057] (硬化性組成物)

本発明の硬化性組成物は、ビニルモノマー(A) 100重量部、体積平均粒子径が0.05～1 μ mのポリマー微粒子(B) 0.1～100重量部、好ましくは0.1～45重量部を含む硬化性組成物であって、前記ポリマー微粒子(B)が前記ビニルモノマー(A)中で一次分散していることを特徴とする硬化性組成物なので、それを含む硬化物は、靱性と硬さとが両立する。

[0058] 好ましくは、前記組成物中に含まれる活性酸素重量濃度が50 ppm未満であることを特徴とする硬化性組成物なので、その硬化物は、靱性と硬とが両立した機械的強度が優れたものとなるだけでなく、ポリマー微粒子(B)由来の不純物によるビニルモノマー(A)の品質劣化が実質的抑えられ、かつ、ビニルモノマー(A)の劣化を回避し安定性が確保された、保存性に優れた安定な硬化性組成物となる。

[0059] 本発明の硬化性組成物は、上述したように前記ビニルモノマー(A) 100重量部に対して、前記ポリマー微粒子(B)を0.1～100重量部含むことを要するが、ポリマー微粒子(B)の含有量が、0.1重量部未満だと本発明の効果にバラつきが見られることがあり、100重量部を超えると、

粘度が高くなりすぎて、取り扱いに支障をきたす場合がある。硬化物の靱性と硬さとをバランスさせ、及び取り扱いやすい粘度とする観点から、好ましくは0.1～70重量部である。より好ましくはポリマー微粒子（B）の含量が17～70重量部になるように、またさらに好ましくはポリマー微粒子（B）の含量が15～45重量部、特に好ましくは15～30重量部になるように本発明の組成物を調製し、これを必要に応じて適宜希釈して使用し硬化性組成物を作るという使用形態が、工業的には好ましい。

[0060] 本発明における、ポリマー微粒子（B）の1次粒子径は、体積平均粒子径が、0.05～1 μm の範囲にある。さらに本発明の組成物においてこのポリマー微粒子（B）は、ビニルモノマー（A）の連続層中に、一次粒子で分散しており、即ち、（B）は（A）中で0.05～1 μ の粒子径で分散している。また、ポリマー微粒子（B）は、ビニルモノマー（A）成分に膨潤することはあっても溶解しない。さらに、ポリマー微粒子（B）は、その良溶剤とされる溶媒に対しても膨潤することはあっても溶解して微粒子の形態を失うことはないように、架橋構造を有するポリマーとすることが好ましい。前記ポリマー微粒子（B）が、前記ビニルモノマー（A）の連続層中に、一次粒子の状態で分散している（以下、一次分散とも呼ぶ。）ことは、その分散粒子径を測定することにより、例えば、光散乱を利用した粒子径測定装置を利用して本発明の組成物中のポリマー微粒子（B）の粒子径を測定することにより確認できる。或いは、本発明の組成物またはそれを含む配合物を適切な方法で硬化させた後、透過型電子顕微鏡画像等を含む光学的手法で観察し、一次粒子で分散していることが観察されれば、硬化前もポリマー微粒子（B）は一次粒子で分散していたと当然判断できる。なお、本明細書において、一次分散しているとは、後述する粒子分散率が90%以上であることである。

[0061] また、ポリマー微粒子（B）の「安定な分散」とは、ポリマー微粒子（B）が、ビニルモノマー（A）中で凝集したり、分離したり、沈殿したりすることなく、定常的に通常の条件下にて、長期間に渡って、分散している状態

を意味し、また、ポリマー微粒子（B）のビニルモノマー（A）中での分布も実質的に変化せず、また、本発明の組成物を危険がない範囲で加熱することで粘度を下げて攪拌したりしても、「安定な分散」を保持できることが好ましい。

[0062] 本発明の（メタ）アクリル系接着剤組成物は、ビニルモノマー（A）100重量部を含むこのような本発明の硬化性組成物、前記ビニルモノマー（A）に溶解するエラストマー2～50重量部、エチレン性不飽和カルボン酸化合物、及びラジカル重合開始剤を含む（メタ）アクリル系接着剤組成物であり、前記ポリマー微粒子（B）が前記ビニルモノマー（A）中で一次分散していることを特徴とする。

[0063] 本発明の嫌気性接着剤組成物は、ビニルモノマー（A）100重量部を含むこのような本発明の硬化性組成物、ヒドロパーオキシド系有機過酸化物0.01～12重量部、有機スルフィミド化合物0.01～10重量部、アミン化合物0.01～3重量部、及び重合禁止剤0～0.2重量部を含む嫌気性接着剤組成物であって、前記ポリマー微粒子（B）が前記ビニルモノマー（A）中で一次分散していることを特徴とする。

[0064] 本発明の嫌気性接着性組成物は、空気との接触が保たれている間は重合しない一方で、空気との接触が絶たれた後は速やかに重合する必要があるもので、前記アミン化合物は、N，N－二置換アリールアミン類、及びヘテロ環式二級アミンの水素化物類からなる群から選ばれる1つ以上であることを要し、かつ、前記重合禁止剤は、キノン類、及びフェノール類からなる群から選ばれる1つ以上であることを要す。

[0065] また、有機スルホンイミド化合物や有機過酸化物が、上記の範囲を超えて少なすぎる場合は、嫌気硬化性が発現しないことがある一方、多すぎる場合は本発明の接着剤組成物の保存性が低下し、望ましくない自発重合が起こる可能性が高くなるため、何れのケースも好ましくない。更にまた、重合禁止剤が、上記の範囲を超えて少なすぎる場合は、本発明の接着剤組成物の保存性が低下し、望ましくない自発重合が起こる可能性が高くなる可能性があり

、多すぎる場合は禁止作用が強くなり、硬化が阻害される場合があるため、好ましくない。

[0066] 本発明の光硬化性接着剤組成物は、ビニルモノマー（A）100重量部を含むこのような本発明の硬化性組成物、及び光重合開始剤0～12重量部を含んでなる光硬化性組成物であり、前記ポリマー微粒子（B）が前記ビニルモノマー（A）中で一次分散していることを特徴とする。

[0067] 本発明の光硬化性接着剤組成物は、上述したように前記ビニルモノマー（A）100重量部に対して、光重合開始剤を0～12重量部含んでなる。この光重合開始剤は、紫外線、可視光線、電子線などの活性エネルギー線の照射を受けることで、ラジカルを発生させることができる化合物であって、光ラジカル開始剤とも呼ばれ、好ましい含有量としては0～12重量部である。電子線（EB）によって本発明の接着剤組成物を硬化させる際には、この光重合開始剤がなくとも本発明の接着剤組成物を硬化させることが可能であり、必ずしも必要ではない。

[0068] 本発明の光硬化性接着剤組成物は、上述したように光重合開始剤を含み、このラジカル重合開始剤によってフリーラジカルが発生することにより、その組成物中の炭素—炭素不飽和二重結合の重合反応（架橋反応含む）が起こり、本発明の組成物が硬化することで接着剤として機能する。このような光重合開始剤とともに、必要に応じて、光増感剤を使用することが好ましい。

[0069] 上述の一次分散を確保するために本発明では、前記ビニルモノマー（A）が、炭素数3以上のアルコール、及び（メタ）アクリル酸から合成される（メタ）アクリル酸エステルモノマーと、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと、からなる群から選ばれる1種以上の（メタ）アクリル酸エステルモノマーを主成分とする、即ち、この（メタ）アクリル酸エステルモノマーがビニルモノマー（A）の50重量%を越えることが好ましい、嫌気性接着剤組成物とする場合には、100重量%とすることが好ましい。

[0070] このような本発明に係るビニルモノマー（A）は、本発明の組成物において、ポリマー微粒子（B）の一次分散を維持しつつ、その粘度を調整する観

点から、炭素数 1 以上、2 以下のアルコール、及び（メタ）アクリル酸から合成される（メタ）アクリル酸エステルモノマーを従成分として含む、即ち、この（メタ）アクリル酸エステルモノマーがビニルモノマー（A）の 50 重量%未満である、ことが好ましい。

[0071] このような炭素数 1 以上、2 以下のアルコール、及び（メタ）アクリル酸から合成される（メタ）アクリル酸エステルモノマーとしては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル等が例示できる。

[0072] 本発明の（メタ）アクリル系接着剤組成物、嫌気性接着剤組成物、又は光硬化性接着剤組成物は、上述したように前記ビニルモノマー（A）100 重量部に対して、前記ポリマー微粒子（B）を 0.1～100 重量部含むことを要するが、ポリマー微粒子（B）の含有量が、0.1 重量部未満だと本発明の効果にバラつきが見られることがあり、100 重量部を超えると、粘度が高くなりすぎて、取り扱いに支障をきたす場合がある。好ましくはポリマー微粒子（B）の含量を 0.1～45 重量部、より好ましくは 1～40 重量部、さらに好ましくは、2～40 重量部とすることである。

[0073] 本発明の（メタ）アクリル系接着剤組成物は、上述したように前記ビニルモノマー（A）100 重量部に対して、エラストマーを 2～50 重量部含むことが好ましいが、このエラストマーは、ビニルモノマー（A）と共に接着剤硬化物を構成するポリマー鎖の一部となって、本発明の接着剤組成物の硬さや伸びを適切に調整する役割があることから、ビニルモノマー（A）に溶解する熱可塑性のエラストマーであることが好ましく、好ましい含有量としては、2～40 重量部である。

[0074] 本発明の（メタ）アクリル系接着剤組成物は、その被接着体に対する界面での接着強度を確保し、耐界面剥離性を付与する観点から、上述したようにエチレン性不飽和カルボン酸化合物を含むことを要するが、その好ましい含有量は、前記ビニルモノマー（A）100 重量部に対して、1～20 重量部である。

[0075] 本発明の（メタ）アクリル系接着剤組成物は、上述したようにラジカル重

合開始剤を含み、このラジカル重合開始剤からフリーラジカルが発生することにより、その組成物中の炭素—炭素不飽和二重結合の重合反応（架橋反応含む）が起こり、本発明の組成物が硬化することで接着剤として機能する。その好ましい含有量は、接着剤組成物の保存安定性と硬化速度のバランスの観点から、前記ビニルモノマー（A）100重量部に対して、0.05～5重量部である。このようなラジカル重合開始剤とともに、必要に応じて、助触媒や硬化促進剤を使用することが好ましい。

[0076] （硬化性組成物の製造方法）

本発明に係るポリマー微粒子（B）を、本発明に係るビニルモノマー（A）に、本発明の要件を満たす形態で分散させる方法としては、本発明の要件を満たす限り種々の方法が利用できるが、例えば、国際公開WO2005/28546に記載の方法を利用することが好ましい。

[0077] また、このような（B）を（A）に分散させる手段としては例えば水性ラテックス状態で得られた（B）を（A）と接触させた後、水等の不要な成分を除去する方法、（B）を一旦有機溶剤に抽出後に（A）と混合してから有機溶剤を除去する方法なども挙げられるが、前記有機溶媒を含め不要な成分を除去して、本発明の組成物を得る操作を、不活性ガス、及び酸素からなる混合気体であって、酸素含有量が2～8体積%である気体の雰囲気下で主に実施する方法を用いることが好ましい。前記酸素含有量を2～8体積%とする理由は、ビニルモノマー（A）中の溶存酸素量を十分なものとすることでモノマー（A）の予定しない重合等の品質劣化を防止するため、及び、（B）を（A）に混合分散させる際の工業的な製造安全上の観点からである。より好ましくは2～6体積%、特に好ましくは3～5体積%である。なお、例えば空気雰囲気下（酸素濃度約21vol%）では、活性酸素が増加する傾向が認められ好ましくない。

[0078] 本発明において、ポリマー微粒子（B）をビニルモノマー（A）に、本発明の要件を満たす形態で分散させる方法としては、前述のような特定の酸素濃度である混合気体の雰囲気下で実施しつつ、前記国際公開WO2005/

28546に記載の方法を利用することが好ましい。

具体的には、本発明の硬化性組成物の製造方法は、順に、ポリマー微粒子緩凝集体を得る第1工程、ポリマー微粒子分散液を得る第2工程、及び硬化性組成物を得る第3工程を含んで調製されることが好ましい。

[0079] この第2工程で用いる有機溶媒としては、本発明の効果が効果的に得られる沸点が60℃未満のものをを用いることが好ましい。この第二工程で使用する有機溶媒の一部をビニルモノマー（A）成分で置き換えることも可能である。その際の有機溶媒と（A）成分との比率には特に限定されないが、経済的観点では、90/10～0/100であることが好ましく、60/40～0/100であることがより好ましい。更にこの第3工程は、前記不活性ガス及び酸素からなる気相部の圧力が、260～650mmHgの雰囲気下で実施されることが好ましく、本発明の効果が効果的に得られる。また、好ましくは、前記有機溶媒を除去する操作を、主に20～51℃で実施することである。即ち、ビニルモノマー（A）の予定外の重合を防止し、また、不純物の生成を防止しながら、本発明の硬化性組成物を製造することができる。

[0080] 好ましい前記不活性ガスとしては、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、ネオン、アルゴン等が例示される。好ましくは、本発明の組成物は遮光下にて製造される。

[0081] 好ましい前記有機溶剤としては、酢酸メチル、メチラール、ギ酸メチルが例示される。また適宜、ペンタン、t-ブチルメチルエーテル、ギ酸エチルを併用することも可能である。

[0082] このような条件下で得られる本発明の組成物は、活性酸素濃度が50ppm未満であることを特徴とする。好ましくは、活性酸素濃度が20ppm未満であると、本発明の組成物はより安定で保存性に優れたものとなる。更に好ましくは10ppm未満であり、特に好ましくは5ppm以下である。

[0083] （硬化物）

また、本発明の硬化物は、このような本発明の硬化性組成物、又は、それを含む組成物を硬化してなる硬化物であって、前記ポリマー微粒子（B）が

、前記ビニルモノマー（Ａ）、又はそれを含む樹脂原料が重合してなるマトリックス樹脂中に、一次粒子の状態で分散しているので、例えば靱性と硬さが両立している。

[0084] また、本発明の硬化物としては、このような本発明の（メタ）アクリル系接着剤組成物、又は、このような本発明の嫌気性接着剤組成物を硬化してなる硬化物も含み、前記ポリマー微粒子（Ｂ）が、前記ビニルモノマー（Ａ）、又はそれを含む樹脂原料が重合してなるマトリックス樹脂中に、一次粒子の状態で分散しているので、接着層となる硬化物自体が破壊される際に、進展するクラックがより多くのゴム粒子とぶつかる確立が高くなることに加え、せん断降伏やクレーズなどのより多くのエネルギーを吸収する変形が起き易くなるため、高い接着強度を示す。

[0085] （ビニルモノマー（Ａ））

本発明に係るビニルモノマー（Ａ）としては、任意のビニルモノマーが使用できるが、安定的な本発明の硬化性組成物を得る観点から好ましくは、炭素数３以上のアルコール、及び（メタ）アクリル酸から合成される（メタ）アクリル酸エステル系モノマーと、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと、芳香族ビニル系モノマーと、ビニルエーテル系モノマーとからなる群から選ばれる１種以上である。

[0086] 本発明に係るビニルモノマー（Ａ）は、上述したように、本発明に係るポリマー微粒子（Ｂ）の前記一次分散性を確保するために、好ましくは、炭素数３以上のアルコール、及び（メタ）アクリル酸から合成される（メタ）アクリル酸エステルモノマーと、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと、からなる群から選ばれる１種以上の（メタ）アクリル酸エステルモノマーを主成分とする。

[0087] 本発明に係るビニルモノマー（Ａ）としては、安定的な本発明の嫌気性接着剤組成物を得るために嫌気重合性の観点から、特に好ましくは、ポリ（アルキレングリコール）構造を有する（メタ）アクリレートと、炭素数３以上で分子内に２個以上の水酸基を有するアルコール、及び（メタ）アクリル酸

から合成される（メタ）アクリル酸エステルモノマーと、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと、である。

[0088] 本発明の光硬化性接着剤組成物に係るビニルモノマー（A）としては、上述したように、本発明に係るポリマー微粒子（B）の前記一次分散性を確保するために、炭素数3以上のアルコール、及び（メタ）アクリル酸から合成される単官能（メタ）アクリル酸エステルモノマーと、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと、からなる群から選ばれる1種以上の単官能（メタ）アクリル酸エステルモノマー、及び／又は、2官能以上の多官能（メタ）アクリル酸エステル、を主成分とすることが好ましい。

[0089] なお、本明細書において（メタ）アクリル酸エステルは、アクリル酸エステル、及び／又は、メタクリル酸エステル、を意味する。

[0090] （炭素数3以上のアルコール、及び（メタ）アクリル酸から合成される（メタ）アクリル酸エステルモノマー）

前記炭素数3以上のアルコール、及び（メタ）アクリル酸から合成される（メタ）アクリル酸エステル系モノマーとしては、ブチル（メタ）アクリレートやプロピル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、イソデシルアクリレート、などのアルキル（メタ）アクリレートその他、シクロヘキシル（メタ）アクリレートやイソボルニル（メタ）アクリレートのような脂環式（メタ）アクリレートも含まれ、また、2-メトキシエチル（メタ）アクリレートや2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエトキシエチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、

テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレートのようなアルキルオキシ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチルメタアクリレートや2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートのような水酸基含有（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートのようなエポキシ基含有（メタ）アクリレートその他、アリル（メタ）アクリレートのようなエチレン性不飽和二重結合を有する（メタ）アクリレ

ートなどが例示される。

- [0091] さらに、前記（メタ）アクリル酸エステルモノマーとしては、分子中に複数の（メタ）アクリレート基を有するビニルモノマーとしても良い。このような（メタ）アクリル基を2つ有するビニルモノマー（A）として、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレートその他、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート類として、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（200）ジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（400）ジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（600）ジ（メタ）アクリレート等が例示される。
- [0092] また、3つの（メタ）アクリレート基を有する（A）として、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリエトキシトリ（メタ）アクリレートのようなアルコキシレーテッドトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート類、グリセロールプロポキシトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレートなどが例示される。
- [0093] さらに、4つの（メタ）アクリル基を有する（A）として、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、などが例示される。
- [0094] またさらに、5つの（メタ）アクリル基を有する（A）として、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートなどが例示される。
- [0095] またさらに、6つの（メタ）アクリル基を有する（A）として、ジトリメチロールプロパンヘキサ（メタ）アクリレートなどが例示される。
- [0096] これらの炭素数3以上のアルコール、及び（メタ）アクリル酸から合成さ

れる（メタ）アクリル酸エステル系モノマーの内、工業的な利用頻度の観点から、イソボルニルアクリレート、イソデシルアクリレート、テトラヒドフルフルルアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート（HDODA）、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート（TRPGDA）、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート（TMP TA）、トリメチロールプロパントリエトキシトリ（メタ）アクリレート（TMP TE TA）、グリセロールプロポキシトリアクリレート（GP TA）、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート（DTMP TA）がより好ましい。

[0097] また、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートも（A）成分として、工業的な利用価値の観点から好ましい。

[0098] また、本発明の嫌気性接着剤組成物では、これらの前記（メタ）アクリル酸エステルモノマーの内、工業的な利用頻度の観点から、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（200）ジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（400）ジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（600）ジ（メタ）アクリレート、のようなポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート類、テトラヒドフルフルルアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート（HDODA）、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート（TRPGDA）、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート（TMP TA）、トリメチロールプロパントリエトキシトリ（メタ）アクリレート（TMP TE TA）、及び2-ヒドロキシエチルメタアクリレートや2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートのような水酸基含有（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートがより好ましい。

- [0099] また、本発明の光硬化性接着剤組成物では、これらの前記（メタ）アクリル酸エステルモノマーの内、工業的な利用頻度の観点から、イソボルニルアクリレート、イソデシルアクリレート、テトラヒドフルフルリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート（HDODA）、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート（TRPGDA）、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート（TMP TA）、トリメチロールプロパントリエトキシトリアクリレート（TMP TE TA）、グリセロールプロポキシトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、がより好ましい。
- [0100] 前記芳香族ビニル系モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、炭素数1～12までのアルキル基を有するアルキルスチレン、メトキシスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、ジビニルベンゼン、フェニルスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられる。これらの芳香族ビニル系モノマーの内、工業的な利用頻度の観点から、スチレンがより好ましい。
- [0101] 前記ビニルエーテル系モノマーとしては、工業的な入手の容易さの観点から、分子内に1個以上のビニルエーテル構造を有しており、かつ、分子内に2個以下のビニル基を有するものが好ましい。そのようなビニルエーテル系モノマーとしては、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールモノビニルエーテル、ネオペンチルグリコールモノビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、酢酸ビニル、などが例示される。これらのビニルエーテル系モノマーの内、工業的な利用頻度の観点から、トリエチ

レングルコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールモノビニルエーテル、及び酢酸ビニルがより好ましい。

[0102] 更に、このような本発明に係るビニルモノマー（A）に、前記（メタ）アクリル酸エステル系モノマー、前記芳香族ビニル系モノマー、及び前記ビニルエーテル系モノマーと共重合可能なモノマー成分を適宜添加することも可能である。そのようなモノマー成分として、ビニルシアン系モノマー、（メタ）アクリルアミド系モノマー、アリルエステル系モノマー、ビニルエーテル系モノマーなどが挙げられる。ビニルシアン系モノマーとしては（メタ）アクリロニトリルが、（メタ）アクリルアミド系モノマーとしては、（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミドが、アリルエステル系モノマーとしては、フタル酸ジアリルが、ビニルエーテル系モノマーとしてはプロパンジオールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、などが例示できる。

[0103] 本発明に係るビニルモノマー（A）は、上記例示したビニルモノマー類のオリゴマー、またはプレポリマーを、本発明の組成物の粘度や、本発明に係るポリマー微粒子（B）の安定な前記ビニルモノマー（A）成分中での分散性を阻害しない範囲で含んでいても構わない。

[0104] （その他のビニルモノマー）

本発明に於いては更に、炭素数3以上のアルコール、及び（メタ）アクリル酸から合成される（メタ）アクリル酸エステルモノマーと、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートからなる群より選ばれる1以上の（メタ）アクリル酸エステルモノマー（A）の存在下で、（A）に属さない、炭素数1以上のアルコール、及び（メタ）アクリル酸から合成される（メタ）アクリル酸エステルモノマーからなる群より選ばれる1種以上の（メタ）アクリル酸エステルモノマーや、芳香族ビニルモノマー、ビニルシアン系モノマー、（メ

タ) アクリルアミド系モノマー、アリルエステルモノマーを使用することも可能である。

[0105] このような(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチルなどが例示できる。同様にこのような芳香族ビニル系モノマーとして、スチレン、 α -メチルスチレン、炭素数1~12までのアルキル基を有するアルキルスチレン、メトキシスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、ジビニルベンゼン、フェニルスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられる。これらの芳香族ビニル系モノマーの内、工業的な利用頻度の観点から、スチレンがより好ましい。同様にこのようなビニルシアン系モノマーとしては、(メタ)アクリロニトリルなどが例示できるが、アクリロニトリルが工業的見地からは好ましい。

[0106] 更に(メタ)アクリルアミド系モノマーとしては、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミドが、アリルエステルモノマーとしては、フタル酸ジアリルなどが例示できる。

[0107] (ポリマー微粒子(B))

本発明に係るポリマー微粒子(B)は、好ましくは、その内側に存在する弾性コア層、及びその最も外側に存在するシェル層の少なくとも2層を含むコアシェル型構造のポリマー微粒子であって、かつ、その弾性コア層が、ガラス転移温度が0℃未満のゴム状重合体からなる。より好ましくは、本発明に係るポリマー微粒子(B)は、このようなゴム状重合体からなる弾性コア層の存在下に、グラフト共重合可能なモノマー成分をグラフト重合してシェル層を形成したポリマー微粒子であり、この場合、その内部に存在する弾性コア層と、その表面にグラフト重合してこの弾性コア層の周囲、又は一部を覆っている、少なくとも1つのシェル層を有する構造となる。

[0108] 本発明に係るシェル層は、弾性コア層に対して、弾性コア層/シェル層比率(各々の重合体を形成する単量体の質量比)で、30/70~99/1の範囲であることが好ましく、即ち、ポリマー微粒子(B)に占めるシェル重

合体の量は、本発明の要件を満たすのに必要な量以上であればよく、 $60/40 \sim 90/10$ であることがより好ましく、 $70/30 \sim 88/12$ であることが更に好ましい。弾性コア層／シェル層比率が $30/70$ をはずれて弾性コア層の比率が低下すると、本発明の組成物の粘度が高くなり、取扱いのし難い組成物になる場合がある。また、 $99/1$ をはずれシェル層の比率が低下すると、ポリマー微粒子の取扱い時に凝集をきたし易く、操作性に問題が生じる場合がある。また、本発明の組成物の硬化物に期待する物性が得られない可能性がある。

[0109] (弾性コア層)

本発明に係る弾性コア層は、本発明に係る硬化物に、靱性を付与し得るゴムとしての性質を有するゴム状重合体からなる。また、弾性コア層は単層構造であることが多いが、多層構造であってもよい。また、弾性コア層が多層構造の場合は、各層のポリマー組成が各々相違していてもよい。

[0110] このような本発明に係るゴム状重合体は、架橋構造を有していることが好ましく、このような架橋ゴム重合体とした場合には、このゴム状重合体は、本発明に係るビニルモノマー（Ａ）成分に溶解せず、また、その良溶剤とされる溶媒に対しても膨潤することはあっても溶解はしない。

[0111] 前記ゴム状重合体のガラス転移温度（ T_g ）は、好ましくは 0°C 未満であるが、靱性付与効果を大きくする観点から、より好ましくは -20°C 以下、より好ましくは -45°C 以下である。

[0112] 前記弾性コア層は、通常球形の形状を有するが、この場合のポリマー微粒子（Ｂ）中の弾性コア層であるコア部分の体積平均粒子径は、ポリマー微粒子（Ｂ）の体積平均粒子径が $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲となる限りにおいて、好ましくは $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.05 \sim 0.6 \mu\text{m}$ である。上述したようにコア部分は前記ビニルモノマー（Ａ）に好ましくは不溶なので、その場合、本発明の組成物の硬化物を、例えば透過型電子顕微鏡（TEM）を使って観察すれば、容易にコア部分の粒子径を確認できる。

[0113] このようなゴム状重合体は、ゴム状重合体形成用単量体を重合したもので

あるが、その内で主となる単量体、即ち、第1単量体となる単量体の種類に応じて、主に共役ジエン系単量体を重合することにより得られるジエン系ゴム、主に（メタ）アクリル酸エステル系単量体を重合することにより得られるアクリルゴム、及びポリシロキサンゴムが挙げられ、これらを併用したもの、又は、複合化したものが用いられ得るが、コストの観点から、好ましくはジエン系ゴム、又は、アクリルゴムである。ゴム状重合体形成用単量体には前記第1単量体以外に、更に芳香族ビニルモノマー、ビニルシアン系モノマーを含んでもよい。

[0114] アクリル系ゴムとする場合に好ましい第1単量体は、アクリル酸ブチルやアクリル酸2-エチルヘキシルであり、ジエン系ゴムとする場合に好ましい第1単量体は、ブタジエン、イソプレンなどである。

[0115] （弾性コア層の架橋）

本発明に係る弾性コア層は、上記単量体を重合してなるポリマー成分に架橋構造が導入されていることが好ましい。架橋構造の導入方法としては、特に限定されるものではなく、一般的に用いられる手法を採用することができる。例えば、上記モノマーを重合してなるポリマー成分に架橋構造を導入する方法としては、ポリマー成分に後述する多官能性単量体等の架橋性単量体を添加し、次いで重合する方法等が挙げられる。具体的には、前記弾性コア層は、ゲル含量が60質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましく、95質量%以上であることが特に好ましい。なお、本明細書でいうゲル含量とは、凝固、乾燥により得られたクラム約1.2gをトルエン100gに浸漬し、23℃で24時間静置した後に不溶分と可溶分を分別したときの、不溶分と可溶分の合計量に対する不溶分の比率を意味する。

[0116] （多官能性単量体）

前記多官能性単量体としては、ブタジエンは含まれず、アリル（メタ）アクリレート、アリルアルキル（メタ）アクリレート等のアリルアルキル（メタ）アクリレート類；ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、エチレンジ

リコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等の多官能性（メタ）アクリレート類；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン等が挙げられる。特に好ましくはアリルメタアクリレート、トリアリルイソシアヌレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、及びジビニルベンゼン等を例示できる。

[0117] （シェル層）

本発明に係るシェル層は、前記ポリマー微粒子（B）と前記ビニルモノマー（A）との相溶性を向上させ、本発明に係る硬化性組成物、又はその硬化物中においてポリマー微粒子（B）が一次粒子の状態で分散することを可能にする役割を担うシェル重合体からなる。

[0118] このようなシェル重合体は、好ましくは弾性コア層にグラフトしている。より正確には、シェル層の形成に用いる単量体成分が、弾性コア層を形成するコアポリマーにグラフト重合して、実質的にシェル層と弾性コア層とが化学結合していることが好ましい。即ち、好ましくは、シェル重合体は、コアポリマーの存在下にシェル重合体の構成成分であるモノマー（混合物）をグラフト重合させることで形成され、このようにすることで、このコアポリマーにグラフト重合されており、コアポリマーの一部又は全体を覆っている。この重合操作は、水性のポリマーラテックス状態で調製され存在するコアポリマーのラテックス対して、シェル重合体の構成成分であるモノマーを加えて重合させることで実施する。このようにして得られる（B）の一次粒子径は0.05～1 μm である。また、シェル層を構成するポリマーのT_gには特に制限はなく、0℃未満であってよい。

[0119] このようなシェル重合体は、シェル重合体形成用単量体（BS）を重合したものであるが、上述の一次分散性を効果的に確保する観点からは、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、及びグリシジル（メタ）アクリレートからなる群から選ばれる1種以上のモノマー（BS-1）2～90重量%と、アルキル（メタ）アクリレー

ト、スチレン、及び α -メチルスチレン、及び（メタ）アクリロニトリルからなる群から選ばれる１種以上のモノマー（ＢＳ－２）２～９８重量％と、多官能性ビニルモノマー（ＢＳ－３）０～１０重量％と、これらのモノマーと共重合可能なその他のビニルモノマー（ＢＳ－４）０～１０重量％と、の合計１００重量％のシェル重合体形成用単量体（ＢＳ）の共重合体であることが好ましい。

[0120] このようなシェル重合体形成用単量体（ＢＳ）の組み合わせとしては、例えば、（１）モノマー（ＢＳ－１）である炭素数２～１０でかつ酸素原子によるエーテル結合を１つ以上含むアルコキシアルキル基を有するアルコキシアルキル（メタ）アクリレート、及びモノマー（ＢＳ－２）である炭素数２～１０のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートの組み合わせ、（２）モノマー（ＢＳ－１）である炭素数２～１０でヒドロキシル基を１つ含むヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、及びモノマー（ＢＳ－２）である炭素数２～１０のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートの組み合わせ、（３）モノマー（ＢＳ－１）である炭素数２～１０でかつ酸素原子によるエーテル結合を１つ含むアルコキシアルキル基を有するアルコキシアルキル（メタ）アクリレート（ $m-1$ ）、及びモノマー（ＢＳ－２）である（メタ）アクリロニトリルとの組み合わせ、等が好ましく例示できる。また、特に、ポリマー微粒子（Ｂ）がビニルモノマー（Ａ）中において一次粒子で分散することを実現しつつ、同時に、ポリマー微粒子（Ｂ）を水性ポリマーラテックスの状態です工業的に困難なく調製する、即ち、攪拌やポンプによる移液などの機械的せん断力に対して安定な水性ポリマーラテックスとして得るという観点から、シェル重合体形成用単量体（ＢＳ）中のモノマー（ＢＳ－２）としてスチレンを必須成分として含むことが好ましい。

[0121] 前記シェル重合体形成用単量体（ＢＳ）中の、モノマー（ＢＳ－１）、モノマー（ＢＳ－２）、多官能性ビニルモノマー（ＢＳ－３）、及びこれらのモノマーと共重合可能なその他のビニルモノマー（ＢＳ－４）の比率について

て、より安定な硬化性組成物を得る観点から、モノマー（BS-1）2～90重量%、モノマー（BS-2）2～98重量%、多官能性ビニルモノマー（BS-3）0～10重量%、及びこれらのモノマーと共重合可能なその他のビニルモノマー（BS-4）0～10重量%とすることが好ましく、シェル層に架橋構造を導入して上述した膨潤を十分に防止する観点からは、多官能性ビニルモノマー（BS-3）0.1～5重量%を必須成分として含むシェル重合体形成用単量体（BS）とすることがより好ましい。

[0122] 前記モノマー（BS-1）中のアルコキシアルキル（メタ）アクリレートとしては、（メタ）アクリル酸2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸4-メトキシブチル、（メタ）アクリル酸2-エトキシエチル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル、及び（メタ）アクリル酸2-フェノキシエチルが好ましく例示できる。

[0123] 前記モノマー（BS-1）中のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとしては、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチルが好ましく例示できる。

[0124] 前記モノマー（BS-2）中の炭素数2～10のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートとしては、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸第三ブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシルが好ましく例示できる。

[0125] 前記多官能性ビニルモノマー（BS-3）としては、（メタ）アクリル酸アリル、1,3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、フタル酸ジアリル、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン（トリ）アクリレート、トリアリルイソシアヌレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリアクリレートが好ましく例示できる。

[0126] 前記これらのモノマーと共重合可能なその他のビニルモノマー（BS-4）としては、（メタ）アクリルアミド系モノマー、アリルエステル系モノマー、N-ビニルアミド系モノマーなどが挙げられる。（メタ）アクリルアミ

ド系モノマーとしては、（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチル（メタ）アクリルアミド、N－イソプロピル（メタ）アクリルアミドが、アリルエステル系モノマーとしては、フタル酸ジアリルが、N－ビニルアミド系モノマーとしては、N－ビニルピロリドン、N－ビニルカプロラクタムなどが例示できる。

[0127] （重合禁止剤）

本発明の硬化性組成物は、前記ビニルモノマー（A）の望ましくない自発重合や品質劣化を防止するため、重合禁止剤を含んでいてもよい。一般的に重合禁止剤として市販のラジカル重合性モノマーに添加されているものは使用可能である。好気性（Aerobic）、嫌気性（Anaerobic）のどちらの禁止剤も使用可能であり、フェノール系化合物、芳香族アミン系化合物、ニトロキシ系化合物、ニトロソ化合物、キノン系化合物等が例示される。具体的には、ヒドロキノン、MEHQ（ヒドロキノンモノメチルエーテル）、カテコール、t－ブチルカテコール、ジ－t－ブチルフェノール、ベンゾキノン、フェノチアジン、TEMPO（2，2，6，6－テトラメチルピペリジン－1－オキシル）、OH－TEMPO（4－ヒドロキシ－2，2，6，6－テトラメチルピペリジン－1－オキシル）、ビタミンC、ビタミンE、フェニレンジアミン、Chemtura社からのNaugard、住友化学からのスミライザー、p－ニトロソフェノール、などが例示できる。

[0128] 本発明の硬化性組成物を嫌気性接着剤組成物とする場合には、接着剤組成物は、使用に供される前に好ましくない自発的な重合反応を起こすことを避け、実用的に問題ない期間、安定に保存できるようにするために、また、使用に供され空気との接触が絶たれた後、硬化して接着部位が固定化するまでの時間を調節するために、キノン類、フェノール類よりなる群から選ばれる1つ以上の重合禁止剤を0～2000ppm含む。

[0129] 前記キノン類としては、ベンゾキノン、ナフトキノン等が挙げられる。前記フェノール類として、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、

t-ブチルヒドロキノン、t-ブチルカテコール等が挙げられる。

[0130] <ビニルモノマー（A）に溶解するエラストマー>

本発明の組成物におけるビニルモノマー（A）に溶解するエラストマーは、前記ビニルモノマー（A）に溶解する、熱可塑性のエラストマーである。このような本発明に係るビニルモノマー（A）に溶解するエラストマーとしては、好ましくは、クロロスルホン化ポリエチレン、ブタジエン系ポリマー、ポリクロロプレン、塩素化ポリエチレン、エチレンとアクリル酸エステル共重合体、及びエピクロロヒドリンゴム等が例示できるが、接着特性や取り扱い易さの観点から好ましくはクロロスルホン化ポリエチレンとブタジエン-アクリロニトリル共重合体である。

[0131] 前記クロロスルホン化ポリエチレンとしては、100gのクロロスルホン化ポリエチレンあたり、25～70重量%の結合塩素含量、及び3～160mmolのクロロスルホニル基を有するものが利用できる。市販品としては、デュポンエラストマー株式会社の製品であるHypalon（登録商標）が好ましく例示できる。

[0132] 前記ブタジエン系ポリマーとしては、ブタジエンスチレンコポリマー（ランダム共重合体、ブロック共重合体やグラフト共重合体を含む）、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、アクリルエステルブタジエンゴム（ブタジエンと（メタ）アクリル酸エステルの共重合体）等が利用できるが、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体（NBR）がビニルモノマー（A）へ溶解しやすいことから好ましく、アクリロニトリル含量が5～45重量%のNBRが好ましい。

[0133] このようなエラストマーを用いる際には、必要に応じてクロロスルホニル基を有する有機化合物を同時に使用することもできる。クロロスルホニル基を有する有機化合物としては、トルエンスルホニルクロリド、ジフェニルエーテル-4,4'-ジスルホニルクロリドのような芳香族スルホニルクロリドや、メタンスルホニルクロリド、ブタンスルホニルクロリドのような脂肪族スルホニルクロリドが例示できる。

[0134] <エチレン性不飽和カルボン酸化合物>

本発明の組成物におけるエチレン性不飽和カルボン酸化合物としては、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、アセチレンジカルボン酸等が例示できる。このような化合物は、接着剤組成物と接着される基材との界面接着を確保する上で必要な成分である。

[0135] <ラジカル重合開始剤>

本発明の組成物におけるラジカル重合開始剤としては、有機過酸化物、或いは光線や電子線、熱によりフリーラジカルを発生可能な化合物を用いることができるが、好ましくは過酸化ベンゾイル、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキシド等の有機過酸化物であり、より好ましくは、有機過酸化物の中でも、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシドである。

[0136] <助触媒>

上述したラジカル重合開始剤とともに使用される前記助触媒は、ラジカル重合開始剤に作用してラジカルを発生させ、所定の時間で本発明の接着剤を硬化せしめるための添加剤であり、*N,N*-ジメチルアニリンや、*N,N*-ジエチルアニリン、*N,N*-ジメチルトルイジン、*N,N*-ジエチルトルイジン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、更には、ブチルアルデヒド・アニリン、ブチルアルデヒド・ブチルアミンのような、アルデヒドとアミンの反応生成物等が好ましく例示される。ブチルアルデヒド・アニリンの反応生成物は工業的に生産され入手可能であり、好ましくは、ノクセラー 8（登録商標）（大内新興化学製）、VANAX 808（登録商標）（R. T. Vanderbilt 社製）、Reilly PDHP（登録商標）（Vertellus Specialty Chemicals 社製）などが例示できる。

[0137] これら助触媒の使用量は、前記ビニルモノマー（A）100重量部に対して、0.01～10重量部用いることが好ましい。

[0138] <硬化促進剤（プロモーター）>

上述したラジカル重合開始剤とともに使用される前記硬化促進剤は、ラジカル重合開始剤の分解反応の触媒として作用する添加剤であり、ナフテン酸コバルトやナフテン酸鉄、オクタン酸銅、ヘキサン酸鉄、銅アセチルアセトン等のコバルトや鉄、銅、錫、鉛等の金属塩が挙げられ、使用する場合には、前記ビニルモノマー（A）100重量部に対して、0.00001～1重量部用いることが好ましい。

[0139] <エポキシ樹脂>

本発明の組成物は、クロロスルホニル基の反応により生成し得る酸成分を吸収する、或いは本発明の組成物を構成する成分間の相溶性を確保する目的のほか、アクリルモノマー（A）の希釈剤とする目的で、エポキシ樹脂を、前記ビニルモノマー（A）100重量部に対して、0.1～30重量部さらに含むことが好ましく、このようなエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAや；ビスフェノールFの単官能性そして多官能のグリシジルエーテル；3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸エステルや3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸エステルのような脂環式エポキシ化合物樹脂、及びそれらの組み合わせ等が挙げられるが、好ましくは、例えば、Hexion Specialty Chemicals社のEpon 828やダウ・ケミカル社のDER 331として市販されている、ビスフェノールA型エポキシ樹脂である。ビスフェノールF型エポキシ樹脂は、例えば、Hexion Specialty Chemicals社のEpon 862やEpon 863として一般に市販されている。

[0140] <接着剤組成物の好ましい実施形態>

本発明の接着剤組成物は、その構成成分であるビニルモノマー（A）、ポリマー微粒子（B）、エチレン性不飽和カルボン酸化合物、ビニルモノマー（A）に溶解するエラストマー、及びラジカル重合開始剤を適切な組み合わせで2つに分けた、2液型の接着剤として、使用の際に適切な比率で両者を混合することが好ましい。このようにすると、本発明の接着剤組成物は、長

期に渡り安定に保管可能になる。

[0141] この2液のうち片方は、アクティベーター側であり、ラジカル重合開始剤の構成成分であるフリーラジカルの発生剤か、もしくはフリーラジカルの発生を促進させる成分の何れかを含んでなる。有機過酸化物はフリーラジカルの発生剤に含まれるが、これは、フリーラジカルの発生を促進させる成分として含まれる助触媒や硬化促進剤（プロモーター）とは、同じ側に含まれない（配合しない）。このアクティベーター側ではない、もう片側は、接着側または接着成分という。本発明の組成物に含まれるビニルモノマー（A）、及びポリマー微粒子（B）は、アクティベーター側でも、接着側でも、或いはその両方にでも含むことができる。このようにした本発明の接着剤組成物は、使用する直前に、両構成成分を混ぜ合わせて、接着される基材に塗布することで使用できる。或いは、接着される基材のうち、片方にアクティベーター側を塗布し、接着側を基材の他方に塗布して、両者を貼り合せれば、接着面で2液が接触するので硬化が開始し、接着剤として使用できる。接着側とアクティベーター側は、接着側：アクティベーター側＝20：1～1：20の割合で混合するように調製することが好ましく、10：1～0.8：1.2の割合がさらに好ましい。

[0142] <ハイドロパーオキシド系有機過酸化物>

本発明に用いるハイドロパーオキシド系有機過酸化物は、空気との接触が保たれている間は、本発明の嫌気性接着剤組成物を重合させる作用が弱い一方で、空気との接触が絶たれた後は、本発明に係る、有機スルホンイミド化合物やアミン化合物とともに作用して速やかにフリーラジカルを発生して、重合を開始できる能力を有する。このようなハイドロパーオキシド系有機過酸化物としては、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシドなどが例示される。

[0143] このような本発明に係るハイドロパーオキシド系有機過酸化物は、ビニルモノマー（A）100重量部に対して、0.01～12重量部を用いることが好ましく、0.05～5重量部の範囲がより好ましい。

[0144] <有機スルホンイミド化合物、及びアミン化合物>

本発明において、有機スルホンイミド化合物と、N，N-二置換アリールアミン類、及びヘテロ環式二級アミンの水素化物類よりなる群から選ばれる1つ以上のアミン化合物とは、硬化促進剤、即ち、ラジカル重合開始剤である前記有機過酸化物の分解反応の触媒として作用する添加剤である。

[0145] 前記有機スルホンイミド化合物は、ビニルモノマー（A）100重量部に対して、0.01～10重量部の範囲で本発明の接着剤組成物に含まれていることが好ましく、0.05～5重量部の範囲がより好ましく、好ましくは α -ベンゾイックスルフィミド類である。

[0146] 前記アミン化合物は、ビニルモノマー（A）100重量部に対して、0.01～3重量部の範囲で本発明の接着剤組成物に含まれていることが好ましく、好ましくは、N，N-ジメチルパラトルイジンである。

[0147] 前記N，N-二置換アリールアミン類としては、N，N-ジメチルアニリン、N，N-ジエチルアニリン、N，N-ジメチルトルイジン等が挙げられ、前記ヘテロ環式二級アミンの水素化物類としては、1，2，3，4-テトラヒドロキノリン等が挙げられる。

[0148] <光重合開始剤>

本発明の光硬化性接着剤組成物に係る光重合開始剤は、紫外線、電子線、可視光線の照射を受けて、ビニルモノマー（A）をラジカル重合させるものの中から選択できる。

[0149] このような光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、4，4-ビス（N，N'-ジメチルアミノ）ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、ベンゾインやベンゾインアルキルエーテル（アルキル＝メチル、エチル、イソプロピル）等のベンゾイン類、2，2-ジメトキシアセトフェノン、1，1-ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類、ベンジルジメチルケタール（Irgacure 651、チバスペシャルティケミカル製）等のベンジルケタール類、2-メチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン等のアントラキノン類、フェニルジ（2，4，6-トリメチ

ルベンゾイル)ホスフィンオキシド(Irgacure 819、チバスペシャルティケミカル製)等のビスアシルホスフィンオキシド類、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルージフェニルホスフィンオキシド等のベンゾイルホスフィンオキシド類、トリフェニルホスフィンの他、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(例えばIrgacure 184、チバスペシャルティケミカル製など)、2-ヒドロキシイソプロピルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-1-プロパノン等の α -ヒドロキシフェニルケトン類、チオキサントンや2-クロロチオキサントン等のチオキサントン類、カンファーキノン等が例示できる他、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、キノキサリン誘導体なども使用可能である。

[0150] このような光重合開始剤は、電子線で本発明の組成物を硬化させる際には必ずしも必要でない一方、紫外線や可視光線で硬化させる場合には必要である。好ましい光重合開始剤の配合量は、ビニルモノマー(A)100重量部に対して、0.1~12重量部である。本発明の用件を満たす接着剤組成物が、光透過性良好で特に紫外線や可視光線を遮ったり、散乱したりすることがなければ、より好ましくは0.3~8重量部である。これら複数の光重合開始剤を組み合わせ使用することもできる。

[0151] 更にこれら光重合開始剤は、慣用的に組み合わせ使用される光増感剤を含んでいてもよい。光増感剤とは、それ自身単独では紫外線等の照射によって活性化しないが、光開始剤と一緒に使用すると、光開始剤単独の場合よりも、ラジカル重合を進行しやすくさせる機能を有する。そのような光増感剤としては、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、ピペリジン、N,N-ジメチルアニリン、トリエチレンテトラミン、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミン類、O-トリルチオウレアのような尿素系化合物、s-ベンジルーイソチウロニウム-p-トリルエンスルフィネート等の硫黄化合物、N,N-ジメチルーp-アミノベンゾニトリル等のニトリル類、ナトリウムジエチルチオフォスフェート等のリ

ン化合物等が例示され、0～6重量部添加することが好ましい。

[0152] <硬化>

本発明の光硬化性接着剤組成物は、被接着物に適宜塗布して貼り合せた後、例えば高圧水銀ランプやメタルハライドランプにより、1～4, 000 mJ/cm²の積算光量で紫外線を照射することにより、硬化可能である。

[0153] (添加剤)

本発明の組成物の使用に際しては、有機過酸化物や光硬化開始剤、硬化促進剤、連鎖移動剤、光増感剤、還元剤、可塑剤、充填剤、接着性付与剤（プライマーを含む）、染料、顔料、安定剤、紫外線吸収剤、希釈剤（反応性／非反応性）、有機溶剤などを混合することができる。

[0154] また、本発明の接着剤組成物には、更に必要に応じて、空気と接触する界面部分での酸素による硬化阻害を避ける目的で、ワックスやパラフィン類を添加することも可能である。更に充填剤、着色剤、増量剤、チキソトロピー付与剤、有機溶剤、水、シランカップリング剤などのカップリング剤類、酸化防止剤、光開始剤、光増刊剤、等を添加して用いることも可能である。

[0155] (用途)

本発明の硬化性組成物は、熱硬化性組成物、若しくはそのマスターバッチ、又は、熱可塑性樹脂原料として、接着剤、樹脂シラップ、コーティング材料、オーバプリントワニス、ソルダーマスク、紫外線／電子線による硬化材料、光造形材料、注型用材料、プラスチック、レジンコンクリートやレジンモルタル、キャスト材料、絶縁用樹脂、嫌気硬化性樹脂、ねじ止め剤、ボンディングペースト、シーリング剤、ガスケット、パッキンなどに使用可能である。

実施例

[0156] 以下、実施例および比較例によって本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0157] (評価方法)

先ず、各実施例、及び比較例の組成物の評価方法について、以下説明する

。

[0158] (1) 体積平均粒子径

ポリマー微粒子 (B) の体積平均粒子径を、粒子径測定装置 (日機装 (株) 製 *Microtrac UPA*) で測定した。

[0159] (2) 分散状態観察、及び粒子分散率

透過型電子顕微鏡による、本発明の実施例及び比較例で得た組成物の硬化物に含まれる、ポリマー微粒子 (B) の分散状態観察と、粒子分散率の算出：

各実施例、比較例中に記載の所定の方法で硬化物を得た後、四酸化オスミウム或いは四酸化ルテニウムで染色した超薄切片を作製し、これを透過型電子顕微鏡で観察、 $16 \times 22 \mu\text{m}$ の範囲を少なくとも 2 箇所撮影し、得られた TEM 写真において、 5 cm 四方のエリア ($5 \mu\text{m}$ 四方のエリア) を無作為に 4 カ所選択して、ゴム状重合体粒子の総個数 B_0 と、3 個以上が接触しているゴム状重合体粒子の個数 B_1 (なお、ある 1 個のゴム状重合体粒子が n 個に接触している場合、個数は n 個とカウントする) を求め、下記の式 1 により算出した。

[0160] [数1]

$$\text{粒子分散率 (\%)} = (1 - (B_1 / B_0)) \times 100 \quad (\text{式 1})$$

[0161] (3) 実施例中の組成物の粘度：

Malvern 社製の *Bohlin CVOR* 型レオメーターにて、 40 mm 径のコーンを用いて、コーン／プレート型の構成で粘度を測定した。

[0162] (4) 微量活性酸素濃度の定量

微量活性酸素濃度の定量は以下の手順で実施した。

[0163] まず、微量活性酸素濃度を測定するサンプルを 125 mL のマイヤーに精秤し、これに 25 mL の後述する酢酸－クロロホルム溶媒 (2 + 1) を加えた後、1.5 分間窒素でバブリングしながら、サンプルを溶解した。これに

後述するヨウ化カリウム溶液（50%）を1mL加え、更に窒素で1分間バブリングしながら混合した。なおバブリングは、ASTM D2340-03に準拠してガラスキャピラリーを用いた。

[0164] 次に、マイヤー内を窒素雰囲気中に保持したまま、ガラス栓でマイヤーを密封し、1時間暗所に静置した。この間、活性酸素が存在すれば遊離ヨウ素が発生し溶液が着色することとなる。静置後、この溶液を窒素雰囲気下のまま、0.01Nチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、遊離ヨウ素の色が消失した時点を終点とした。なお、100mLのマイヤーにサンプル以外の試薬を全て同様の手順で加えたものも同時に用意して、ブランクとして同様に滴定した。

[0165] サンプル中に含まれる活性酸素濃度は下記の式2で算出した。

[0166] [数2]

$$\begin{aligned} & \text{活性酸素濃度、ppm (mg/kg)} \\ & = [(A-B) \times N \times 8.00 \times 1,000] / w \quad (\text{式2}) \end{aligned}$$

[0167] ここで、A、B、N、wは下記の通りである。

A：サンプル溶液の滴定に要した0.01Nチオ硫酸ナトリウム標準液の量。

B：ブランクの滴定に要した0.01Nチオ硫酸ナトリウム標準液の量。

N：0.01Nチオ硫酸ナトリウム標準液の規定度。

w：上記で精秤した、微量活性酸素濃度を測定するサンプルの量。

[0168] またここで、式2の(A-B)の量が少なくなりすぎないようにするため、10mLのビュレットを使用する場合、通常はサンプル量wを微量活性酸素の含量に応じておよそ2~8gの範囲とした。

[0169] 前記酢酸クロロホルム溶媒（2+1）としては、室温にて、200mLの酢酸と100mLのクロロホルムを混合したものを、ASTM D2340-03に記載の手順に従い調製し用いた。

[0170] また、前記ヨウ化カリウム溶液（50%）としては、20gのヨウ化カリ

ウムを20mLの室温で脱気した（De-aerated）蒸留水に溶解したものも、ASTM D2340-03に記載の手順に従い調製した。ここで、脱気した（De-aerated）蒸留水としては、通常の蒸留水に窒素を10分間バブリングして、溶存酸素を追い出したものを用いた。

[0171] さらに、前記0.01Nチオ硫酸ナトリウム標準液としては、和光純薬（株）製で市販のものをそのまま使用し、規定度としてはメーカーの分析値を用いた。

[0172] （5）濾過試験の方法

サンプル10gをMEK10gと混合した後、0.45 μ mの目開きのフィルター（膜材質：RC〔再生セルロース〕）を通し、全てが濾過できる場合をパス（Passed）、フィルターが詰まって全量を濾過することができない場合をノットパス（Not Passed）とした。

[0173] （6）熱安定性試験1

サンプル100gを、空気雰囲気中で、ガラス瓶に入れた状態で、95℃で2時間静置した。

[0174] （7）熱安定性試験2

サンプル100gを、内容積140mLガラス瓶に取って気相部を窒素置換後に密閉した後、110℃で静置し、1時間毎にガラス瓶を取り出して傾ける等して、その粘度の経時変化を観察した。

[0175] （8）せん断接着強度（Lap-Shear Strength）

JIS-K6850に記載の方法に準拠し、25×100mm×1.6mm厚みの鋼板2枚を使用し、片方の板の表面に25mm幅×12.5mmの範囲で塗布して接着面を作り、100 μ mの接着層厚みで両方の板を張り合わせ、該接着試験片を調製した後、室温で48時間以上放置して硬化したサンプルにつき、その後接着強度を、試験時の歪み速度を1mm/min.として、測定した。

[0176] （ポリマー微粒子の作成）

以下に記載する方法で、各実施例、及び比較例で使用するポリマー微粒子

B 1 ～ B 4、及び B 3 X と、B C 1 ～ B C 2 を作成した。

[0177] [ジエンゴム系ポリマー微粒子 (B 1) の作成]

1 0 0 L 耐圧重合機中に、水 2 0 0 重量部、リン酸三カリウム 0. 0 3 重量部、リン酸二水素カリウム 0. 2 5 重量部、エチレンジアミン 4 酢酸 0. 0 0 2 重量部、硫酸第一鉄 0. 0 0 1 重量部、及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1. 5 重量部を投入し、攪拌しつつ十分に窒素置換を行なって酸素を除いた後、ブタジエン 7 7 重量部、及びスチレン 2 3 重量部 (1 0 0 重量部) を投入し、4 5 °C に昇温した。その温度を維持しながらそこに、パラメンタンヒドロパーオキシド 0. 0 1 5 重量部、続いてナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0. 0 4 重量部を投入し重合を開始した。重合開始から 4 時間目に、パラメンタンヒドロパーオキシド 0. 0 1 重量部、エチレンジアミン四酢酸 0. 0 0 1 5 重量部、及び硫酸第一鉄 0. 0 0 1 重量部を投入した。重合 1 0 時間目に減圧下残存モノマーを脱揮除去し、重合を終了した。重合転化率は 9 8 % であった。このようにしてコアポリマーとなる、スチレン・ブタジエン共重合体からなるゴム状重合体 (S B R) の水性ラテックスを得た。

[0178] 次に、3 L ガラス容器に、このゴム状重合体の水性ラテックス 1 3 0 0 g (スチレン・ブタジエン共重合体を固形分であるゴム粒子として 4 2 0 g 含む) を仕込み、純水 4 4 0 g を加えて、窒素置換、攪拌を行いながら、6 0 °C に昇温した。この水性ラテックスに、メタクリル酸グリシジル (GMA) 2 0. 2 g、アクリロニトリル (AN) 1 5. 2 g、スチレン (St) 5 0. 6 g、及びメタクリル酸アリル (A IMA) 0. 9 g からなるモノマー混合物 (8 6. 9 g) と、t-ブチルヒドロパーオキシド 0. 3 g と、からなる混合物を 1 2 0 分にわたり加え、グラフト重合させた。前記混合物添加終了後、更に 2 時間攪拌を続けて反応を完結させることで、ポリマー微粒子 (B 1) (5 0 6. 9 g) を含む水性ラテックスを得た。重合転化率は 9 9 % であった。この水性ラテックス状態のポリマー微粒子 (B 1) の一部をとって水で希釈し、粒子径測定装置 (日機装 (株) 製 Microtrac U

PA) で体積平均粒子径を測定したところ、 $0.1\ \mu\text{m}$ で粒子径分布はシャープな単分散であった。

[0179] [アクリル系ポリマー微粒子 (B2) の作成]

窒素雰囲気下、2 L のガラス反応容器に、水 650 g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.5 g、硫酸ナトリウム 0.5 g、リン酸三カリウム 0.25 g、硫酸鉄 (II) 六水和物 5 mg、EDTA (エチレンジアミン四酢酸) 20 mg、及びナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.8 g を仕込んで 60°C とした後、アクリル酸ブチル (BA) 400 g、メタクリル酸アリル (AMA) 16 g、及びクメンハイドロパーオキシド 0.5 g の混合物を 350 分にわたって加え、その後 90 分時間攪拌を続けた。この間そこに、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (合計 2 g) を 2 度に分けて加えた。このようにしてアクリル酸ブチルを主成分とする単量体混合物の重合体であるゴム状のコポリマー (416 g) の水性ラテックスを得た。

[0180] 次に、このコアポリマーの水性ラテックスに、アクリル酸 2-メトキシエチル 25 g、アクリル酸ブチル 30 g、アクリル酸エチル 45 g、及び架橋剤であるメタクリル酸アリル 3.5 g からなるモノマー混合物 (103.5 g) と、 t -ブチルハイドロパーオキシド 0.2 g と、からなる混合物を 120 分にわたり加え、グラフト重合させた。前記混合物添加終了後、更に 2 時間攪拌を続けて反応を完結させることで、ポリマー微粒子 (B2) を含む水性ラテックスを得た。重合転化率は 99% であった。この水性ラテックス状態のポリマー微粒子 (B2) (519.5 g) の一部をとって水で希釈し、粒子径測定装置 (日機装 (株) 製 Microtrac UPA) で体積平均粒子径を測定したところ、 $0.2\ \mu\text{m}$ であり粒子径分布はシャープな単分散であった。

[0181] [ジエンゴム系ポリマー微粒子 (B3) の作成]

3 L ガラス容器に、上述のスチレン・ブタジエン共重合体からなるゴム状重合体の水性ラテックス 1300 g (スチレン・ブタジエン共重合体を固形

分であるゴム粒子として420 g含む)を仕込み、純水440 gを加えて、窒素置換、攪拌を行いながら、60℃に昇温した。このスチレン・ブタジエンゴムを主成分とするコアポリマーの水性ラテックスに、アクリル酸4-ヒドロキシブチル(4-HBA)10.1 g、アクリル酸ブチル(BA)15.2 g、及びスチレン(St)60.7 g、からなるモノマー混合物(86 g)と、t-ブチルヒドロパーオキサイド0.4 gと、からなる混合物を120分にわたり加え、グラフト重合させた。前記混合物添加終了後、更に2時間攪拌を続けて反応を完結させることで、ポリマー微粒子(B3)を含む水性ラテックスを得た。重合転化率は99%であった。この水性ラテックス状態のポリマー微粒子(B3)(506.4 g)の一部をとって水で希釈し、粒子径測定装置(日機装(株)製Microtrac UPA)で体積平均粒子径を測定したところ、0.1 µmで粒子径分布はシャープな単分散であった。

[0182] [ジエンゴム系ポリマー微粒子(B4)の作成]

3 Lガラス容器に、上述のスチレン・ブタジエン共重合体からなるゴム状重合体の水性ラテックス1300 g(スチレン・ブタジエン共重合体を固形分であるゴム粒子として420 g含む)を仕込み、純水440 gを加えて、窒素置換、攪拌を行いながら、60℃に昇温した。このスチレン・ブタジエンゴムを主成分とするコアポリマーの水性ラテックスに、アクリル酸2-メトキシエチル(2-MEA)20.2 g、アクリロニトリル(AN)5.1 g、アクリル酸ブチル(BA)60.7 g、及び架橋剤であるメタクリル酸アリル(AI MA)1.3 g、からなるモノマー混合物(87.3 g)と、重合開始剤であるt-ブチルヒドロパーオキサイド0.4 gと、からなる混合物を120分にわたり加え、グラフト重合させた。前記混合物添加終了後、更に2時間攪拌を続けて反応を完結させることで、ポリマー微粒子(B4)(507.3 g)を含む水性ラテックスを得た。重合転化率は99%であった。この水性ラテックス状態のポリマー微粒子(B4)につき、上記と同様の方法で体積平均粒子径を測定したところ、0.1 µmで粒子径分布はシャ

ープな単分散であった。

[0183] [比較例で用いるジエンゴム系ポリマー微粒子（BC1）の作成]

100L耐圧重合機中に、水200重量部、リン酸三カリウム0.03重量部、リン酸二水素カリウム0.25重量部、エチレンジアミン4酢酸0.002重量部、硫酸第一鉄0.001重量部、及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.5重量部を投入し、攪拌しつつ十分に窒素置換を行なって酸素を除いた後、ブタジエン75重量部、及びスチレン25重量部（100重量部）を投入し、45℃に昇温した。その温度を維持しながらそこに、パラメンタンヒドロパーオキサイド0.015重量部、続いてナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.04重量部を投入し重合を開始した。重合開始から4時間目に、パラメンタンヒドロパーオキサイド0.01重量部、エチレンジアミン四酢酸0.0015重量部、及び硫酸第一鉄0.001重量部を投入した。重合10時間目に減圧下残存モノマーを脱揮除去し、重合を終了した。重合転化率は98%であった。このようにしてコアポリマーとなる、スチレン・ブタジエン共重合体からなるゴム状重合体（SBR）の水性ラテックスを得た。

[0184] 次に、3Lガラス容器に、このゴム状重合体の水性ラテックス1176g（スチレン・ブタジエン共重合体を固形分であるゴム粒子として380g含む）を仕込み、

純水440gを加えて、窒素置換、攪拌を行いながら、60℃に昇温した。この水性ラテックスに、メタクリル酸メチル（MMA）116.5g、及びアクリル酸エチル（EA）10.1gからなるモノマー混合物（126.6g）と、t-ブチルヒドロパーオキサイド0.3gと、からなる混合物を120分にわたり加え、グラフト重合させた。前記混合物添加終了後、更に2時間攪拌を続けて反応を完結させることで、比較例のポリマー微粒子（BC1）（506.6）を含む水性ラテックスを得た。重合転化率は99%であった。この水性ラテックス状態のポリマー微粒子（BC1）の一部をとって水で希釈し、粒子径測定装置（日機装（株）製Microtrac UPA

）で体積平均粒子径を測定したところ、 $0.1\ \mu\text{m}$ で粒子径分布はシャープな単分散であった。

[0185] [比較例で用いるアクリルゴム系ポリマー微粒子（BC2）の作成]

窒素雰囲気下、2 Lのガラス反応容器に、水650 g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5 g、硫酸ナトリウム0.5 g、リン酸三カリウム0.25 g、硫酸鉄(II)六水和物5 mg、EDTA（エチレンジアミン四酢酸）20 mg、及びナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.8 gを仕込んで60℃とした後、アクリル酸ブチル（BA）375 g、メタクリル酸アリル（A IMA）3.8 g、及びクメンハイドロパーオキシド0.4 gの混合物を350分にわたって加え、その後90分時間攪拌を続けた。この間そこに、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（合計2 g）を2度に分けて加えた。このようにしてアクリル酸ブチルを主成分とする単量体混合物の重合物であるゴム状のコポリマー（378.8 g）の水性ラテックスを得た。

[0186] 次に、このコアポリマーの水性ラテックスに、メタクリル酸メチル（MMA）70 g、スチレン（St）50 g、アクリル酸ブチル（BA）5 g、及びメタクリル酸アリル（A IMA）1.3 gからなるモノマー混合物（126.3 g）と、t-ブチルハイドロパーオキシド0.2 gと、からなる混合物を120分にわたり加え、グラフト重合させた。前記混合物添加終了後、更に2時間攪拌を続けて反応を完結させることで、比較例のポリマー微粒子（BC2）を含む水性ラテックスを得た。重合転化率は99%であった。この水性ラテックス状態のポリマー微粒子（BC2）（505.1 g）の一部をとって水で希釈し、粒子径測定装置（日機装（株）製Microtrac UPA）で体積平均粒子径を測定したところ、 $0.2\ \mu\text{m}$ であり粒子径分布はシャープな単分散であった。

[0187] 上記ポリマー微粒子B1～B4、及びBC1～BC2の各組成を、表1に示す。

[0188]

[表1]

ポリマー 微粒子	コア		シェル		合計部数
	組成	部数	組成	部数	
B1	SBR	82.8	GMA/AN/St/AIMA	4/3/10/0.2	100
B2	BA/AIMA	77/3	2-MEA/BA/EA/AIMA	4.8/5.8/8.7/0.7	100
B3	SBR	83	4-HBA/BA/St	2/3/12	100
B4	SBR	82.8	2-MEA/AN/BA/AIMA	4/1/12/0.2	100
BC1	SBR	75	MMA/EA	23/2	100
BC2	BA/AIMA	74.2/0.8	MMA/St/BA/AIMA	13.9/9.9/1.0/0.2	100

[0189] [アクリルゴム系ポリマー微粒子（B3X）の作成]

窒素雰囲気下、2 Lのガラス反応容器に、水650 g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5 g、硫酸ナトリウム0.5 g、リン酸三カリウム0.25 g、硫酸鉄(II)六水和物5 mg、EDTA（エチレンジアミン四酢酸）20 mg、及びナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.8 gを仕込んで60℃とした後、アクリル酸ブチル（BA）375 g、メタクリル酸アリル（AIMA）3.8 g、及びクメンハイドロパーオキシド0.4 gの混合物を350分にわたって加え、その後90分時間攪拌を続けた。この間そこに、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（合計2 g）を2度に分けて加えた。このようにしてアクリル酸ブチルを主成分とする単量体混合物の重合物であるゴム状のコポリマー（378.8 g）の水性ラテックスを得た。

[0190] 次に、このコアポリマーの水性ラテックスに、メタクリル酸メチル（MMA）70 g、スチレン（St）50 g、アクリル酸ブチル（BA）5 g、及びメタクリル酸アリル（AIMA）1.3 gからなるモノマー混合物（126.3 g）と、t-ブチルハイドロパーオキシド0.2 gと、からなる混合物を120分にわたり加え、グラフト重合させた。前記混合物添加終了後、更に2時間攪拌を続けて反応を完結させることで、比較例のポリマー微粒子（B3X）を含む水性ラテックスを得た。重合転化率は99%であった。この水性ラテックス状態のポリマー微粒子（B3X）（505.1 g）の一部をとって水で希釈し、粒子径測定装置（日機装（株）製Microtrac

UPA) で体積平均粒子径を測定したところ、 $0.2 \mu\text{m}$ であり粒子径分布はシャープな単分散であった。

[0191] 上記ポリマー微粒子B2、及びB3Xの各組成の概要を、表2に示す。

[0192] [表2]

ポリマー 微粒子	コア		シェル		合計部数
	組成	部数	組成	部数	
B2	BA/A1MA	77/3	2-MEA/BA/EA/A1MA	4.8/5.8/8.7/0.7	100
B3X	BA/A1MA	74.2/0.8	MMA/St/BA/A1MA	13.8/9.9/1/0.3	100

[0193] 以下は、本発明の硬化性組成物全般についての実験結果である。

[0194] (実施例1：ポリマー微粒子(B1)を含む(メタ)アクリル系モノマー組成物)

ポリマー微粒子(B1)を含む水性ラテックス1000gへ、酢酸メチル1000gを加え攪拌した後、更に700gの水を加えてポリマー微粒子(B)を再沈させた。再沈物から液相を分離後、この再沈物に1300gの酢酸メチルを加え室温で90分間攪拌し、更にビニルモノマー(A)としてメタクリル酸シクロヘキシル(CHMA)1580gを混合した後、酢酸メチルを減圧下で留去することで、100重量部のメタクリル酸シクロヘキシル中にポリマー微粒子(B)であるグラフト重合体粒子が17.6重量部、即ち、15重量%のポリマー微粒子(B)が分散した本発明の組成物(1859g)を得た。

[0195] この組成物をメチルエチルケトンで希釈し、粒子径測定装置(日機装(株)製Microtrac UPA)にて、ポリマー微粒子(B)の体積平均粒子径を再び測定したところ、体積平均粒子径は $0.1 \mu\text{m}$ で、粒子径分布は水性ラテックス状態の(B)と同様にシャープな単分散であった。

[0196] また、得られた組成物の10gを取って10gのメチルエチルケトンで希釈し合計20gの溶液とした後、 $0.45 \mu\text{m}$ の目開きのフィルター(膜材

質：RC〔再生セルロース〕）を通すことでフィルター評価を実施したところ、20 gの溶液は全てろ過できた。

[0197] 更にこの組成物33.3 g、アクリル酸シクロヘキシル56.7 g、及びトリメチロールプロパントリアクリレート（TMPTA）10 gよりなる混合物を作成し、ここにC_o-NAP（ナフテン酸コバルト溶液、コバルト濃度6%、和光純薬製）0.2 g、及びN,N-ジメチルアニリン0.05 gを加えよく混合した後、更にパーメックN（日本油脂製）1.25 gを良く混合し、その後、離型剤を塗布したガラス型に注いで、室温で24時間、引き続き50℃で1時間の条件で硬化させた。得られた硬化物より超薄切片を作製しTEM（透過型電子顕微鏡）写真を（倍率10000倍）撮影し、上述の手順にしたがって、粒子分散率を評価した。評価の結果、粒子分散率は95%よりも高く、1次粒子で分散していることを確認した。

[0198] 本発明の組成物を硬化させた硬化物中において、ポリマー微粒子（B）が一次粒子で分散しているということは、即ち、本発明の組成物中でもポリマー微粒子（B）が一次粒子で分散していると考えられる。

[0199] （実施例2：ポリマー微粒子（B2）を含む（メタ）アクリル系モノマー組成物）

ポリマー微粒子（B2）を含む水性ラテックス300 gへ、300 gの酢酸メチルを加え攪拌した後、更に水を加えてポリマー微粒子（B）を再沈させた。再沈物より液相を分離後、この再沈物に500 gの酢酸メチルを加え室温で90分間攪拌し、更にビニルモノマー（A）としてアクリル酸イソボルニル（IBOA）200 gを混合した後、酢酸メチルを減圧下で留去することで、100重量部のアクリル酸イソボルニル中にポリマー微粒子（B）であるグラフト重合体粒子が42.9重量部、即ち、30重量%のポリマー微粒子（B2）が分散した本発明の組成物（300 g）を得た。

[0200] この組成物をメチルエチルケトンで希釈し、実施例1と同様にして、ポリマー微粒子（B2）の体積平均粒子径を測定したところ、体積平均粒子径は0.2 μmで、粒子径分布は水性ラテックス状態の（B）と同様にシャープ

な単分散であった。

[0201] また、実施例 1 と同様の方法でフィルター評価を実施したところ、20 g の溶液は全てろ過できた。

[0202] さらに、この組成物は、25℃での粘度が1.6 Pa・sであり、この粘度、及びポリマー微粒子（B2）の分散状態は遮光下の冷暗所で3ヶ月間放置後も変化しなかった。

[0203] （実施例 3～5、7、及び8：ポリマー微粒子（B2）を含む（メタ）アクリル系モノマー組成物）

実施例 3～5、7、及び8として、実施例 2 のビニルモノマー（A）としてアクリル酸イソボルニル（IBOA）200 g に代えて、

実施例 3 ではアクリル酸テトラヒドロフルフリル（THFA）480 g を、

実施例 4 ではメタアクリル酸ヒドロキシエチル（HEMA）255 g を、

実施例 5 では1,6-ヘキサンジオールジアクリレート（HDODA）480 g を、

実施例 7 ではトリメチロールプロパンリアクリレート（TMPTA）522 g を、

実施例 8 ではジトリメチロールプロパンテトラアクリレート（DTMPTA）522 g を、各々用いたこと以外は実施例 2 と同様にして、

実施例 3 では100重量部のアクリル酸テトラヒドロフルフリル（THFA）中にポリマー微粒子（B）であるグラフト重合体粒子が17.7重量部、即ち、15重量%のポリマー微粒子（B2）が分散した本発明の組成物（565 g）を、

実施例 4 では100重量部のメタアクリル酸ヒドロキシエチル（HEMA）中にポリマー微粒子（B）であるグラフト重合体粒子が33.3重量部、即ち、25重量%のポリマー微粒子（B2）が分散した本発明の組成物を、

実施例 5 では100重量部の1,6-ヘキサンジオールジアクリレート中にポリマー微粒子（B）であるグラフト重合体粒子が17.7重量部、即ち、15重量%のポリマー微粒子（B2）が分散した本発明の組成物（565 g

) を、

実施例 7 では 100 重量部のトリメチロールプロパントリアクリレート中にポリマー微粒子 (B) であるグラフト重合体粒子が 16.3 重量部、即ち、14 重量%のポリマー微粒子 (B) が、分散した本発明の組成物 (607 g) を、

実施例 8 では 100 重量部のジトリメチロールプロパンテトラアクリレート中にポリマー微粒子 (B) であるグラフト重合体粒子が 16.3 重量部、即ち、14 重量%のポリマー微粒子 (B2) が分散した本発明の組成物 (607 g) を、
各々得た。

[0204] これらの組成物をメチルエチルケトンで希釈し、実施例 2 と同様にして、ポリマー微粒子 (B2) の体積平均粒子径を測定したところ、体積平均粒子径は $0.2 \mu\text{m}$ で、粒子径分布は水性ラテックス状態の (B) と同様にシャープな単分散であった。

[0205] また、これらの組成物につき、実施例 2 と同様の方法でフィルター評価を実施したところ、20 g の溶液は全てろ過できた。

[0206] さらに、実施例 7 の組成物の粘度は 25°C で $0.4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、実施例 8 の組成物の組成物の粘度は 25°C で $1.4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ で各々あった。

[0207] (実施例 6、9 : ポリマー微粒子 (B3) を含む (メタ) アクリル系モノマー組成物)

実施例 6、及び 9 として、

実施例 2 のポリマー微粒子 (B2) を含む水性ラテックス 300 g に代えて、

実施例 6 ではポリマー微粒子 (B3) を含む水性ラテックス 300 g を、

実施例 9 ではポリマー微粒子 (B4) を含む水性ラテックス 300 g を、

実施例 2 のビニルモノマー (A) としてアクリル酸イソボルニル (IBOA) 200 g に代えて、

実施例 6 ではトリエチレングリコールジアクリレート (TEGDA) 480

g を、

実施例 9 ではアクリル酸シクロヘキシル (CHA) 480 g を、

各々用いたこと以外は実施例 2 と同様にして、

実施例 6 では 100 重量部のトリエチレングリコールジアクリレート中にポリマー微粒子 (B) であるグラフト重合体粒子が 17.7 重量部、即ち、15 重量%のポリマー微粒子 (B3) が分散した本発明の組成物を、

実施例 9 では 100 重量部のアクリル酸シクロヘキシル (CHA) 中にポリマー微粒子 (B) であるグラフト重合体粒子が 17.7 重量部、即ち、15 重量%のポリマー微粒子 (B4) が分散した本発明の組成物を、

各々得た。

[0208] これらの組成物をメチルエチルケトンで希釈し、実施例 2 と同様にして、実施例 6 ではポリマー微粒子 (B3) の、実施例 9 ではポリマー微粒子 (B4) の、各々の体積平均粒子径を測定したところ、いずれも体積平均粒子径は $0.1 \mu\text{m}$ で、粒子径分布は水性ラテックス状態の (B) と同様にシャープな単分散であった。

[0209] また、これらの組成物につき、実施例 2 と同様の方法でフィルター評価を実施したところ、20 g の溶液は全てろ過できた。

[0210] (実施例 10)

実施例 2 ~ 5、及び実施例 7 で得た組成物を用いて以下のような混合物を作成した。即ち、実施例 2 の組成物 7.7 g、アクリル酸イソボルニル 56.35 g、

実施例 3 の組成物 5 g、アクリル酸テトラヒドロフルフリル 0.5 g、実施例 4 の組成物 2 g、メタクリル酸ヒドロキシエチル 8 g、実施例 5 の組成物 5 g、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート 5.25 g、実施例 7 の組成物 5 g、及びトリメチロールプロパントリアクリレート 5.2 g の混合物、合計 100 g (ポリマー微粒子含量 5 g) である。

[0211] この混合物に、N,N-ジメチルアニリン 0.1 g を混合後、過酸化ベンゾイル 1 g とスチレンモノマー 5 g のペースト状混合物を加えてすばやく混

合し、離型剤を塗布したガラス型へ注いで、室温で24時間、続いて60°Cで2時間硬化させた。この硬化物を実施例1と同様にしてTEM観察して、粒子分散率を評価した結果、粒子分散率は90%を超えていた。

[0212] (比較例1)

水性ラテックス状態のポリマー微粒子(BC1)へ塩化カルシウム水溶液(3wt%)を加えて凝固させ、脱水したのち、室温で3日間乾燥させた。得られた粉末状のポリマー微粒子(BC1)80gを、(A)成分であるメタクリル酸メチル(MMA)920gに加え、ホモミキサーで2時間混合し分散させることで比較例1の組成物を得た。この間、混合物の温度が高くなるとメタクリル酸メチルの重合の可能性があるので適宜冷却しながら分散させた。

[0213] このようにして得た比較例1の組成物10gをメチルエチルケトン10gで希釈して合計20gの混合物とした後、0.45μmの目開きの直径25mmのフィルター(膜材質:RC[再生セルロース])を通したところ、目詰まりが発生し、20gの溶液の半分以上をろ過できなかった。同じ0.45μmの目開きのフィルターで膜材質をPTFE[テフロン(登録商標)]の直径25mmのものに変えて同様に試みたが、結果は同様にろ過できなかった。実施例1と同様にして体積平均粒子径の測定をしたところ、3μmであり、粒子径分布は広く変化しており、ポリマー微粒子が水性ラテックス状態であったときの粒子径分布とは明らかに異なっていた。

[0214] (比較例2)

水性ラテックス状態のポリマー微粒子(BC2)へ塩化カルシウム水溶液(3wt%)を加えて凝固させ、脱水したのち、室温減圧下で3日間乾燥させた。得られた粉末状のポリマー微粒子(BC2)100gに、(A)成分であるメタクリル酸メチル300gを加え、ホモミキサーで混合しようとしたが、混合物は半固形状の不均一な混合物となりホモミキサーで処理できる状態ではなかった。そこで改めて100gの(BC2)に、(A)成分である900gのメタクリル酸メチル(MMA)を加え、2時間混合し分散させ

ることで比較例 2 の組成物を得た。この間、混合物の温度が高くなるとメタクリル酸メチルの重合の可能性があるので適宜冷却しながら分散させた。

- [0215] このようにして得た比較例 2 の組成物 10 g をメチルエチルケトン 10 g で希釈して合計 20 g の混合物とした後、1 μ m の目開き直径 25 mm のフィルター（膜材質：RC [再生セルロース]）を通したところ、目詰まりが発生し、20 g の溶液の半分以上をろ過できなかった。更に比較例 2 の組成物 40 g を、メタクリル酸メチル 25 g、トリメチロールプロパントリアクリレート 5 g で希釈して混合物を作成し、ここに 0.06 g の N,N-ジメチルアニリンを加えよく混合した後、更この混合物へ過酸化ベンゾイル 0.8 g とメタクリル酸メチル 10 g の混合物を加えてよく混合し、ガラス型へ注いで硬化させた。この硬化物を実施例 1 と同様に TEM 観察して写真を得た後、粒子分散率を評価したところ、粒子分散率は 20% 未満であった。

- [0216] （比較例 3）

ポリマー微粒子（BC2）を含む水性ラテックス（300 g）を、300 g の酢酸メチルへ攪拌しながら加えた後、更に水を加えてポリマー微粒子を再沈させた。再沈物と液相を分離できたが、分離した液相は強く白濁しており、ポリマーの一部が再沈せずに液相に残っていることを示唆していた。この再沈物に 350 g の酢酸メチルを加えて室温で 1.5 時間攪拌した。更にビニルモノマーとして、メタクリル酸メチル（MMA）740 g を混合後、酢酸メチルを減圧下で留去することで、100 重量部のメタクリル酸メチル中にポリマー微粒子（BC2）が 11.5 重量部、即ち 10 wt% が分散した比較例の組成物（783 g）を得た。

- [0217] この組成物 10 g を酢酸メチル 10 g で希釈し合計 20 g の溶液とした後、0.45 μ m の目開きのフィルター（膜材質：PTFE [テフロン（登録商標）]）を通すフィルター評価を試みたが、目詰まりが発生し 20 g の半分以上をろ過できなかった。

- [0218] （比較例 4）

比較例 2 と同様にして得た粉末状のポリマー微粒子（BC2）100 g を

、メタクリル酸シクロヘキシル（CHMA）900 gに加え、ホモミキサーで2時間混合し分散させることで比較例4の組成物を得た。この間、混合物の温度が高くなるとメタクリル酸シクロヘキシルの重合の可能性があるので適宜冷却しながら分散させた。

[0219] このようにして得た比較例4の組成物10 gをメチルエチルケトン10 gで希釈して合計20 gの混合物とした後、0.45 μ mの目開きのフィルター（膜材質：RC [再生セルロース]）を通したところ、目詰まりが発生し、20 gの溶液の半分以上をろ過できなかった。

[0220] （比較例5）

比較例1と同様にして得た粉末状のポリマー微粒子（BC1）100 gを、メタクリル酸ヒドロキシエチル（HEMA）900 gに加え、ホモミキサーで2時間混合し分散させることで比較例5の組成物を得た。この間、混合物の温度が高くなるとメタクリル酸シクロヘキシルの重合の可能性があるので適宜冷却しながら分散させた。

[0221] このようにして得た比較例5の組成物10 gをメチルエチルケトン10 gで希釈して合計20 gの混合物とした後、0.45 μ mの目開きで直径25 mmののフィルター（膜材質：RC [再生セルロース]）を通したところ、目詰まりが発生し、20 gの溶液の半分以上をろ過できなかった。

[0222] （比較例6）

比較例1と同様にして得た粉末状のポリマー微粒子（BC1）80 gを、トリメチロールプロパントリアクリレート（TMPTA）920 gに加え、ホモミキサーで混合し分散させることで比較例6の組成物を得ようとしたが、この間、適宜冷却しながら重合を避けつつ分散させようとしたものの、混合物は増粘してしまい、望ましくない重合（自発重合）が起きていると思われるので、混合を中止した。

[0223] （比較例7）

比較例1と同様にして得た粉末状のポリマー微粒子（BC1）80 gを、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート（HDODA）920 gに加え、

ホモミキサーで混合し分散させることで比較例 7 の組成物を得ようとしたが、この間、適宜冷却しながら重合を避けつつ分散させようとしたものの、混合物は次第に増粘し、望ましくない重合（自発重合）が起きていると思われたので、混合を中止した。この混合物 10 g をメチルエチルケトン 10 g で希釈し 20 g とした後、0.45 μ m の目開きで直径 25 mm のフィルター（膜材質：RC [再生セルロース]）を通したところ、目詰まりのため 20 g の溶液の半分以上がろ過できなかった。

[0224] 上記実施例 1～9、及び比較例 1～7 の各組成、及び実験結果を、表 3 にまとめて示す。

[0225] [表3]

	(A)成分	(B)成分		0.45 μ m フィルター 評価	備考
		コアシェ ル	wt%		
実施例 1	CHMA	B1	15	Pass	硬化物粒子分散率95%以上
実施例 2	IBOA	B2	30	Pass	粘度1.6Pa・s
実施例 3	THFA	B2	15	Pass	
実施例 4	HEMA	B2	25	Pass	
実施例 5	HDODA	B2	15	Pass	
実施例 6	TEGDA	B3	15	Pass	
実施例 7	TMPTA	B2	14	Pass	粘度0.4Pa・s
実施例 8	DTMPTA	B2	14	Pass	粘度1.4Pa・s
実施例 9	CHA	B4	15	Pass	
比較例 1	MMA	BC1	10	Not Pass	
比較例 2	MMA	BC2	10	Not Pass	硬化物粒子分散率20%未満
比較例 3	MMA	BC2	10	Not Pass	
比較例 4	CHMA	BC2	10	Not Pass	
比較例 5	HEMA	BC1	10	Not Pass	
比較例 6	TMPTA	BC1	8		混合中増粘、重合
比較例 7	HDODA	BC1	8		混合中増粘、重合

[0226] （実施例 11）

ポリマー微粒子（B1）を含む水性ラテックス 1000 g へ、酢酸メチル 1000 g を加え攪拌した後、更に 700 g の水を加えてポリマー微粒子（B）を再沈させた。再沈物から液相を分離後、この再沈物に 1300 g の酢

酸メチルを加え室温で90分間攪拌し、更にビニルモノマー（A）としてアクリル酸シクロヘキシル（CHA）1580gを混合した後、7vol%酸素を含む窒素酸素混合ガス雰囲気下、400mmHgから揮発分の留去と共に徐々に280mmHgまで圧力を下げ、48～53℃の温水で加温して、酢酸メチルを減圧下で留去することで（適宜、留去操作中に7vol%酸素を含む窒素酸素混合ガスを系中に導入した）、100重量部のアクリル酸シクロヘキシル中にポリマー微粒子（B）であるグラフト重合体粒子が17.6重量部、即ち、15重量%のポリマー微粒子（B）が分散した組成物（1859g）を得た。

[0227] 得られた組成物の活性酸素濃度は18ppmであり、濾過試験はパスであった。また、この組成物をメチルエチルケトンで希釈し、粒子径測定装置（日機装（株）製Microtrac UPA）にて、ポリマー微粒子（B）の体積平均粒子径を再び測定したところ、体積平均粒子径は0.1μmで、粒子径分布は水性ラテックス状態の（B）と同様にシャープな単分散であった。

[0228] 更にこの組成物33.3g、アクリル酸シクロヘキシル56.7g、及びトリメチロールプロパントリアクリレート（TMPTA）10gよりなる混合物を作成し、ここにCoo-NAP（ナフテン酸コバルト溶液、コバルト濃度6%、和光純薬製）0.2g、及びN,N-ジメチルアニリン0.05gを加えよく混合した後、更にパーメックN（日本油脂製）1.25gを良く混合し、その後、離型剤を塗布したガラス型に注いで、室温で24時間、引き続き50℃で1時間の条件で硬化させた。得られた硬化物より超薄切片を作製しTEM（透過型電子顕微鏡）写真を（倍率10000倍）撮影し、上述の手順にしたがって、粒子分散率を評価した。評価の結果、粒子分散率は95%よりも高く、1次粒子で分散していることを確認した。

[0229] 本発明の組成物を硬化させた硬化物中において、ポリマー微粒子（B）が一次粒子で分散しているということは、即ち、本発明の組成物中でもポリマー微粒子（B）が一次粒子で分散していると考えられる。

[0230] (実施例 12)

ポリマー微粒子 (B2) を含む水性ラテックス 300 g へ、酢酸メチル 300 g を加え攪拌した後、更に 210 g の水を加えてポリマー微粒子 (B) を再沈させた。再沈物から液相を分離後、この再沈物に 1300 g の酢酸メチルを加え室温で 90 分間攪拌し、更にビニルモノマー (A) としてアクリル酸シクロヘキシル (CHA) 378 g を混合した後、6 vol % 酸素を含む窒素酸素混合ガス雰囲気下、400 mmHg から揮発分の留去と共に徐々に 280 mmHg まで圧力を下げ、42~48℃の温水で加温して、酢酸メチルを減圧下で留去することで (適宜、留去操作中に前述の窒素酸素混合ガスを系中に導入した)、100 重量部のアクリル酸シクロヘキシル中にポリマー微粒子 (B) であるグラフト重合体粒子が 22 重量部、即ち、18 重量% のポリマー微粒子 (B) が分散した本発明の組成物 (461 g) を得た。

[0231] 得られた組成物の活性酸素濃度は 5 ppm であり、濾過試験はパスであった。また、この組成物をメチルエチルケトンで希釈し、粒子径測定装置 (日機装 (株) 製 Microtrac UPA) にて、ポリマー微粒子 (B) の体積平均粒子径を再び測定したところ、体積平均粒子径は 0.1 μ m で、粒子径分布は水性ラテックス状態の (B) と同様にシャープな単分散であった。

[0232] (実施例 13)

ポリマー微粒子 (B2) を含む水性ラテックス 300 g へ、300 g のメチラールを加え攪拌した後、更に 150 g の水を加えてポリマー微粒子 (B) を再沈させた。再沈物より液相を分離後、この再沈物に 500 g のメチラールを加え室温で 90 分間攪拌し、更にビニルモノマー (A) としてアクリル酸イソボルニル (IBOA) 200 g を混合した後、5 vol % 酸素を含む窒素酸素混合ガス雰囲気下、450 mmHg から揮発分の留去と共に徐々に 320 mmHg まで圧力を下げ、38~43℃の温水で加温しつつ、メチラールを留去 (適宜、留去操作中に前述の窒素酸素混合ガスを系中に導入した) することで、100 重量部のアクリル酸イソボルニル中にポリマー微粒

子（Ｂ）であるグラフト重合体粒子が４２．９重量部、即ち、３０重量％のポリマー微粒子（Ｂ２）が分散した本発明の組成物（３００ｇ）を得た。

[0233] 得られた組成物の活性酸素濃度は９ppmであり、２５℃での粘度は１．４Pa・sであり、濾過試験はパスであった。また、この組成物をメチルエチルケトンで希釈し、実施例１１と同様にして、ポリマー微粒子（Ｂ２）の体積平均粒子径を測定したところ、体積平均粒子径は０．２μmで、粒子径分布は水性ラテックス状態の（Ｂ）と同様にシャープな単分散であった。

[0234] （比較例１１）

ポリマー微粒子（Ｂ２）を含む水性ラテックス３００ｇへ、酢酸メチル３００ｇを加え攪拌した後、更に２１０ｇの水を加えてポリマー微粒子（Ｂ）を再沈させた。再沈物から液相を分離後、この再沈物に３６０ｇのメチルエチルケトンを加え室温で９０分間攪拌し、更にビニルモノマー（Ａ）としてアクリル酸シクロヘキシル（ＣＨＡ）３７８ｇを混合した後、ほぼ酸素２０体積％、及び窒素８０体積％からなる空気雰囲気下、３００mmHgから揮発分の留去と共に徐々に１２０mmHgまで圧力を下げ、６５～７０℃の温水で加温して、メチルエチルケトンを減圧下で留去することで（適宜、留去操作中に空気を系中に導入した）、１００重量部のアクリル酸シクロヘキシル中にポリマー微粒子（Ｂ）であるグラフト重合体粒子が２２重量部、即ち、１８重量％のポリマー微粒子（Ｂ）が分散した本発明の組成物（４６１ｇ）を得た。

[0235] 得られた組成物の活性酸素濃度は９０ppmであり、濾過試験はパスであった。また、この組成物をメチルエチルケトンで希釈し、粒子径測定装置（日機装（株）製Microtrac UPA）にて、ポリマー微粒子（Ｂ）の体積平均粒子径を再び測定したところ、体積平均粒子径は０．１μmで、粒子径分布は水性ラテックス状態の（Ｂ）と同様にシャープな単分散であった。

[0236] （比較例１２）

水性ラテックス状態のポリマー微粒子（Ｂ３Ｘ）へ塩化カルシウム水溶液

(3 w t %)を加えて凝固させ、脱水したのち、室温減圧下で3日間乾燥させた。得られた粉末状のポリマー微粒子(B 3 X) 1 0 0 gに、(A)成分であるアクリル酸シクロヘキシル(C H A) 3 0 0 gを加え、ホモミキサーで混合しようとしたが、混合物は半固形状の不均一な混合物となりホモミキサーで処理できる状態ではなかった。そこで改めて1 0 0 gの(B 3 X)に、(A)成分である8 8 0 gのアクリル酸シクロヘキシル(C H A)を加え、ホモミキサーで2. 5時間、5 0 0 mm H gにて、7 0 ~ 7 5 °C(混合物の温度)に保って、適宜空気を混合物中に浸したテフロン(登録商標)管を通じて導入しながら、混合し分散させることで、比較例 1 2の組成物を得た。

[0237] この比較例 1 2の組成物の微量活性酸素濃度は1 0 1 p p mであり、濾過試験はノットパスであった。

[0238] 更に、この比較例 1 2の組成物4 0 gを、メタクリル酸メチル2 5 g、トリメチロールプロパントリアクリレート5 gで希釈して混合物を作成し、ここに0. 0 6 gのN, N-ジメチルアニリンを加えよく混合した後、更この混合物へ過酸化ベンゾイル0. 8 gとメタクリル酸メチル1 0 gの混合物を加えてよく混合し、ガラス型へ注いで硬化させた。この硬化物を実施例 1 1と同様にT E M観察して写真を得た後、粒子分散率を評価したところ、粒子分散率は2 0 %未満であった。

[0239] 表 4に実施例 1 1、及び 1 2と、比較例 1 1、及び 1 2と、の各硬化性組成物サンプルのコアシェル、及びモノマーの内訳、及び調整方法と、活性酸素濃度と、の関係をまとめて示す。

[0240]

[表4]

	(A)成分	(B)成分		作成方法	活性酸素濃度
		コアシェル	wt%	溶剤	(ppm)
実施例 1 1	CHA	B1	15	酢メチ	18
実施例 1 2	CHA	B2	18	酢メチ	5
実施例 1 3	IBOA	B2	30	メチラール	8
比較例 1 1	CHA	B2	18	MEK	90
比較例 1 2	CHA	B3X	10	ミキサー	101

[0241] (比較例 1 3)

ポリマー微粒子 (B 3 X) を含む水性ラテックス (3 0 0 g) を、3 0 0 g のメチルエチルケトン (MEK) へ攪拌しながら加えた後、更に水を加えてポリマー微粒子を再沈させた。再沈物と液相を分離できたが、分離した液相は強く白濁しており、ポリマーの一部が再沈せずに液相に残っていることを示唆していた。この再沈物に3 3 0 g のMEKを加えて室温で1. 5時間攪拌した。更にビニルモノマーとして、アクリル酸シクロヘキシル (CHA) 7 2 1 g を混合後、3 0 0 mmHg から開始して揮発分の留去と共に除去に1 2 0 mmHg まで圧力を下げつつ、6 5 ~ 7 0 °C の温水で加温、少量の空気を適宜導入しながら、MEK を減圧下で留去することで、1 0 0 重量部のアクリル酸シクロヘキシル中にポリマー微粒子 (B 3 X) が1 1. 1 重両部、即ち1 0 w t % が分散した比較例の組成物 (8 0 0 g) を得た。

[0242] この比較例 1 3 の組成物の微量活性酸素濃度は8 6 p p m であり、濾過試験はノットパスであった。

[0243] 実施例 1 2、及び1 3 と、比較例 1 1 の各硬化性組成物サンプルの活性酸素濃度と保存安定性の評価との関係をつき調べるために、各組成物につき、熱安定性促進試験 1 の前後で、濾過試験を実施した。その結果を表 5 に示す。

[0244] [表5]

	(A)成分	(B)成分 コアシェ ル	活性酸素 濃度 (ppm)	濾過試験	
				熱安定性試験 1 後	熱安定性試験 1 前
実施例 1 2	CHA	B2	5	Passed	Passed
実施例 1 3	IBOA	B2	8	Passed	Passed
比較例 1 1	CHA	B2	90	Not Passed	Passed

[0245] 実施例 1 2、及び比較例 1 1 の各硬化性組成物サンプルの活性酸素濃度と保存安定性の評価との関係をつき調べるために、各組成物につき、熱安定性促進試験 2 を実施した。その結果を表 6 に示す。

[0246] [表6]

	(A)成分	(B)成分 コアシェ ル	活性酸素 濃度 (ppm)	熱安定性試験 2
実施例 1 2	CHA	B2	5	5h で増粘を観察
比較例 1 1	CHA	B2	90	2h で増粘を観察

[0247] 以下は、本発明の（メタ）アクリル系接着剤組成物についての実験結果である。

[0248] （ポリマー微粒子（B 2）を含む組成物 X 1）

ポリマー微粒子（B 2）を含む水性ラテックス 1 0 0 0 g へ、酢酸メチル 1 0 0 0 g を加え攪拌した後、更に 7 0 0 g の水を加えてポリマー微粒子（B 2）を再沈させた。再沈物から液相を分離後、この再沈物に 1 3 0 0 g の酢酸メチルを加え室温で 9 0 分間攪拌し、更にビニルモノマー（A）としてメタクリル酸シクロヘキシル（CHMA）1 5 8 0 g を混合した後、酢酸メチルを減圧下で留去することで、1 0 0 重量部のメタクリル酸シクロヘキシル中にポリマー微粒子（B 2）であるグラフト重合体粒子が 1 7. 6 重量部、即ち、1 5 重量%のポリマー微粒子（B 2）が分散した組成物 X 1（1 8 5 9 g）を得た。

[0249] この組成物 X 1 をメチルエチルケトンで希釈し、粒子径測定装置（日機装

(株)製Microtrac UPA)にて、ポリマー微粒子(B)の体積平均粒子径を再び測定したところ、体積平均粒子径は $0.2\mu\text{m}$ で、粒子径分布は水性ラテックス状態の(B2)と同様にシャープな単分散であった。

[0250] また、得られた組成物X1の10gを取って10gのメチルエチルケトンで希釈し合計20gの溶液とした後、 $0.45\mu\text{m}$ の目開きのフィルター(膜材質:RC[再生セルロース])を通すことでフィルター評価を実施したところ、20gの溶液は全てろ過できた。

[0251] さらに、この組成物X1においてポリマー微粒子(B2)の分散状態は遮光下の冷暗所で3ヶ月間放置後も変化しなかった。

[0252] <ポリマー微粒子(B2)を含む組成物X2>

上記組成物X1の調整において、メタクリル酸シクロヘキシル(CHMA)1580gに代えて、アクリル酸シクロヘキシル(CHA)1580gを用いたこと以外は同様にして、組成物X2(1859g)を得た。

[0253] この組成物X2をメチルエチルケトンで希釈し、粒子径測定装置(日機装(株)製Microtrac UPA)にて、ポリマー微粒子(B2)の体積平均粒子径を再び測定したところ、体積平均粒子径は $0.2\mu\text{m}$ で、粒子径分布は水性ラテックス状態の(B2)と同様にシャープな単分散であった。

[0254] また、得られた組成物X2の10gを取って10gのメチルエチルケトンで希釈し合計20gの溶液とした後、 $0.45\mu\text{m}$ の目開きのフィルター(膜材質:RC[再生セルロース])を通すことでフィルター評価を実施したところ、20gの溶液は全てろ過できた。

[0255] さらに、この組成物X2においてポリマー微粒子(B2)の分散状態は遮光下の冷暗所で3ヶ月間放置後も変化しなかった。

[0256] (比較例で用いる、ポリマー微粒子BC1を含む組成物XC1)

水性ラテックス状態のポリマー微粒子(BC1)へ塩化カルシウム水溶液(3wt%)を加えて凝固させ、脱水したのち、室温で3日間乾燥させた。得られた粉末状のポリマー微粒子(BC1)120gを、(A)成分として

、メタクリル酸シクロヘキシル（CHMA）325.6 gと、アクリル酸シクロヘキシル325.6 gと、メタクリル酸メチル（MMA）228.8 gの合計880 gのビニルモノマー混合物へ2回に分けて加え、ホモミキサーで2時間かけて混合分散させることで、ポリマー微粒子（BC1）が13.6重量部、即ち、12重量%のポリマー微粒子（BC1）が分散した組成物XC1（1000 g）を得た。この間、混合物の温度が高くなるとメタクリル酸メチルの重合の可能性があるので適宜冷却しながら分散させた。混合物には少量のブツが認められたが、そのまま比較例21の実施に使用した。

[0257] このようにして得た組成物XC110 gをメチルエチルケトン10 gで希釈して合計20 gの混合物とした後、0.45 μ mの目開きの直径25 mmのフィルター（膜材質：RC [再生セルロース]）を通したところ、目詰まりが発生し、20 gの溶液の半分以上をろ過できなかった。同じ0.45 μ mの目開きのフィルターで膜材質をPTFE [テフロン（登録商標）]の直径25 mmのものに変えて同様に試みたが、結果は同様にろ過できなかった（実施例21）

上記で得た、（A）成分がCHMAの組成物X1を5 gと、（A）成分がCHAの組成物X2を5 gと、追加の（A）成分としてメタクリル酸メチル3 gと、からなる混合物に、ビニルモノマー（A）に溶解するエラストマーとしてクロロスルホン化ポリエチレン（デュポンエラストマー製、Hypalon 30（登録商標））を2.0 g添加して24時間放置後、攪拌混合して均一な混合物を得た。ここに、エチレン性不飽和カルボン酸化合物としてメタクリル酸1 gを添加し攪拌した後、更にHexion Specialty Chemicals社製のビスフェノールA型エポキシ樹脂であるEPON828を0.2 gと、ラジカル重合開始剤であるクメンハイドロパーオキサイド0.1 gを添加し攪拌することで、本発明の接着剤組成物として、2液アクリル系接着剤のA液を得た。

[0258] 更に別の容器に、上記で得た、（A）成分がCHMAの組成物X1を4 g、及び（A）成分がCHAの組成物X2を4 gの合計8 g取り、これに助触

媒であるVertellus Specialty Chemicals製のジヒドロフェニルピリジン Reilly PDHP（登録商標）を0.5 g 添加混合することで、2液アクリル接着剤のB液を得た。

[0259] このようにして得たA液とB液を1：1の体積比で混合し本発明の接着剤組成物を得、この接着材組成物を用いて、上述の方法でせん断接着強度を測定したところ、27 N/mm²であった。

[0260] 表7に、調整した各液の各成分の含有量を、ビニルモノマー（A）を100重量部としたときの重量部で示す。混合液における各成分の重量部数は、A液、B液共に密度1.0 g/mLとして計算した計算値である。

[0261] [表7]

	実施例2 1			実施例2 2			比較例2 1		
	A液	B液	混合液	A液	B液	混合液	A液	B液	混合液
ビニルモノマー（A）	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100	100	100
ポリマー微粒子（B）	13.0	17.6	15.3	13.0	17.6	13.5	13.6	13.6	13.6
エラストマー	17.4	0.0	8.7	17.4	0.0	15.7	17.5	0	15.8
エチレン性不飽和カルボン酸	8.7	0.0	4.4	8.7	0.0	7.8	8.7	0	7.8
ラジカル重合開始剤	0.9	0.0	0.5	0	36.8	3.7	0	36.9	3.7
助触媒	0.0	7.4	3.7	1.2	0.0	1.1	1.2	0	1.1
エポキシ樹脂	1.7	0.0	0.9	1.7	0.0	1.5	1.7	0	1.5

[0262] （実施例2 2）

上記で得た、（A）成分がCHMAの組成物X 1を5 g、及び（A）成分がCHAの組成物X 2を5 gからなる、合計10 gの組成物に対し、追加の（A）成分としてメタクリル酸メチル3 g、及びビニルモノマー（A）に溶解するエラストマーとしてニトリルゴム（NBR）（日本ゼオン社製、Nippon DN401L（登録商標）、結合アクリロニトリル量18 wt %）を2.0 g 添加して24時間放置後、攪拌混合して均一な混合物を得た。ここに、エチレン性不飽和カルボン酸化合物としてメタクリル酸1 g、助触媒としてN，N-ジメチル- α -トルイジン0.14 g、を添加し攪拌した後、更にEPON 828を0.2 gを添加し攪拌することで、本発明の接着剤組成物として、2液アクリル系接着剤のA液を得た。

[0263] 更に別の容器に、上記で得た、(A)成分がCHMAの組成物X1を4g、及び(A)成分がCHAの組成物X2を4gの合計8g取り、これにラジカル重合開始剤である過酸化ベンゾイルペースト(Arkema社製、Luperox ACT50(登録商標)、過酸化ベンゾイル50wt%含有)を2.5g添加混合することで、2液アクリル接着剤のB液を得た。

[0264] このようにして得たA液とB液を9:1の体積比で混合し本発明の接着剤組成物を得、この接着材組成物を用いて、上述の方法でせん断接着強度を測定したところ、 26 N/mm^2 であった。

[0265] (比較例21)

上記で得た組成物XC1の13gに、ビニルモノマー(A)に溶解するエラストマーとしてニトリルゴム(NBR)(日本ゼオン社製、Nipol DN401L(登録商標)、結合アクリロニトリル量18wt%)を2.0g添加して24時間放置後、攪拌混合して均一な混合物を得た。ここに、エチレン性不飽和カルボン酸化合物としてメタクリル酸1g、助触媒としてN,N-ジメチルーオートルイジン0.14g、を添加し攪拌した後、更にEPON828を0.2g添加し攪拌することで、比較例の接着剤組成物として、2液アクリル系接着剤のA液を得た。

[0266] 更に別の容器に、上記で得た組成物XC1の8gに、ラジカル重合開始剤である過酸化ベンゾイルペースト(Arkema社製、Luperox ACT50(登録商標)、過酸化ベンゾイル50wt%含有)を2.6g添加混合することで、2液アクリル接着剤のB液を得た。

[0267] このようにして得たA液とB液を9:1の体積比で混合し本発明の接着剤組成物を得、この接着材組成物を用いて、上述の方法でせん断接着強度を測定したところ、 8 N/mm^2 であった。

[0268] 以下は、本発明の嫌気性接着剤組成物についての実験結果である。

[0269] (実施例31)

[1-3: ジエンゴム系ポリマー微粒子(B31)の作成]

100L耐圧重合機中に、水200重量部、リン酸三カリウム0.03重

量部、リン酸二水素カリウム 0.25 重量部、エチレンジアミン 4 酢酸 0.002 重量部、硫酸第一鉄 0.001 重量部、及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1.5 重量部を投入し、攪拌しつつ十分に窒素置換を行なって酸素を除いた後、ブタジエン 77 重量部、及びスチレン 23 重量部（100 重量部）を投入し、45℃に昇温した。その温度を維持しながらそこに、パラメンタンハイドロパーオキサイド 0.015 重量部、続いてナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.04 重量部を投入し重合を開始した。重合開始から 4 時間目に、パラメンタンハイドロパーオキサイド 0.01 重量部、エチレンジアミン四酢酸 0.0015 重量部、及び硫酸第一鉄 0.001 重量部を投入した。重合 10 時間目に減圧下残存モノマーを脱揮除去し、重合を終了した。重合転化率は 98%であった。このようにしてコアポリマーとなる、スチレン・ブタジエン共重合体からなるゴム状重合体（SBR）の水性ラテックスを得た。

- [0270] 次いで、3 L ガラス容器に、上述のスチレン・ブタジエン共重合体からなるゴム状重合体の水性ラテックス 1300 g（スチレン・ブタジエン共重合体を固形分であるゴム粒子として 420 g 含む）を仕込み、純水 440 g を加えて、窒素置換、攪拌を行いながら、60℃に昇温した。このスチレン・ブタジエンゴムを主成分とするコアポリマーの水性ラテックスに、アクリル酸 4-ヒドロキシブチル（4-HBA）2.5 g、アクリル酸ブチル（BA）13.7 g、及びスチレン（St）69.8 g、からなるモノマー混合物（86 g）と、t-ブチルハイドロパーオキサイド 0.4 g と、からなる混合物を 120 分にわたり加え、グラフト重合させた。前記混合物添加終了後、更に 2 時間攪拌を続けて反応を完結させることで、ポリマー微粒子（B31）を含む水性ラテックスを得た。重合転化率は 99%であった。この水性ラテックス状態のポリマー微粒子（B31）（506.4 g）の一部をとって水で希釈し、粒子径測定装置（日機装（株）製 Microtrac UPA）で体積平均粒子径を測定したところ、0.1 µm で粒子径分布はシャープ

な単分散であった。

[0271] (ポリマー微粒子 (B 3 1) を含む (メタ) アクリル系モノマー組成物)

ポリマー微粒子 (B 3 1) を含む水性ラテックス 300 g へ、300 g の酢酸メチルを加え攪拌した後、更に水を加えてポリマー微粒子 (B 3 1) を再沈させた。再沈物より液相を分離後、この再沈物に 500 g の酢酸メチルを加え室温で 90 分間攪拌し、更にビニルモノマー (A) としてポリエチレングリコール (400) ジメタクリレート (PEG 400 DMA) 255 g を混合した後、酢酸メチルを減圧下で留去することで、100 重量部の PEG 400 DMA 中にポリマー微粒子 (B 3 1) であるグラフト重合体粒子が 33.4 重量部、即ち、25 重量%のポリマー微粒子 (B 3 1) が分散した本発明の組成物 (340 g) を得た。

[0272] この組成物をメチルエチルケトンで希釈し、粒子径測定装置 (日機装 (株) 製 Microtrac UPA) にて、ポリマー微粒子 (B 3 1) の体積平均粒子径を測定したところ、体積平均粒子径は $0.1 \mu\text{m}$ で、粒子径分布は水性ラテックス状態の (B 3 1) と同様にシャープな単分散であった。

[0273] また、得られた組成物の 10 g を取って 10 g のメチルエチルケトンで希釈し合計 20 g の溶液とした後、 $0.45 \mu\text{m}$ の目開きのフィルター (膜材質: RC [再生セルロース]) を通すことでフィルター評価を実施したところ、20 g の溶液は全てろ過できた。

[0274] さらに、この組成物においてポリマー微粒子 (B 3 1) の分散状態は遮光下の冷暗所で 3 ヶ月間放置後も変化しなかった。

[0275] 上記のように調製したポリマー微粒子 (B 3 1) を含む (メタ) アクリル系モノマー組成物 2.76 g に、ポリエチレングリコール (400) ジメタクリレート (PEG 400 DMA) 2.24 g、ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) 0.3 g を混合して、PEG 400 DMA 93 重量部と HEMA 7 重量部からなるビニルモノマー (A) 100 重量部と、ポリマー微粒子 (B 3 1) 25 重量部からなる混合物を得た。ここに、有機スルホンイミド化合物として、 α -ベンゾイックスルフィミド 0.013 g (0.2

6重量部)、アミン化合物としてN,N-ジメチルパラトルイジン0.032g(0.63重量部)、有機過酸化物として、クメンハイドロパーオキシド0.13g(2.6重量部)を加え溶解させ、本発明の嫌気性接着剤組成物を得た。この接着剤組成物を用いて、上述の方法でせん断接着強度を測定した結果、4N/mm²であった。

[0276] 表8に、調整した接着剤組成物の各成分の含有量を、ビニルモノマー(A)を100重量部としたときの重量部で示す。

[0277] [表8]

	実施例31	比較例31
(A)成分:PEG400DMA	93	93
(A)成分:ヒドロキシエチルメタクリレート	7	7
ポリマー微粒子(B)または(BC1)	13.6	13.6
有機スルホンイミド	0.26	0.26
アミン化合物	0.63	0.63
有機過酸化物	2.6	2.6

[0278] (比較例31)

(ポリマー微粒子(BC1)を含む(メタ)アクリル系モノマー組成物)
水性ラテックス状態のポリマー微粒子(BC1)へ塩化カルシウム水溶液(3wt%)を加えて凝固させ、脱水したのち、室温で3日間乾燥させた。得られた粉末状のポリマー微粒子(BC1)200gを(A)成分であるポリエチレングリコール(400)ジメタクリレート(PEG400DMA)752gとヒドロキシエチルメタアクリレート48gの混合物に、ホモミキサーで混合しようとしたが、混合物はホモミキサーで混合分散できないような高粘度であった。そこで改めて、得られた粉末状のポリマー微粒子(BC1)120gを(A)成分であるポリエチレングリコール(400)ジメタクリレート(PEG400DMA)822gとヒドロキシエチルメタアクリレート58gの混合物に、ホモミキサーで混合しつつ2回に分けて加えて分散させ、PEG400DMA93重量部とHEMA7重量部からなるビニルモノマー(A)100重量部と、ポリマー微粒子(BC1)13.6重量部

からなる混合物を得た。この間、混合物の温度が高くなるとポリエチレングリコール（４００）ジメタクリレートの重合の可能性があるので適宜冷却しながら分散させた。この得られた混合物には少量のブツが認められたがそのまま使用した。

[0279] このようにして得た組成物１０ｇをメチルエチルケトン１０ｇで希釈して合計２０ｇの混合物とした後、０．４５μmの目開きの直径２５mmのフィルター（膜材質：ＲＣ〔再生セルロース〕）を通したところ、目詰まりが発生し、２０ｇの溶液の半分以上をろ過できなかった。同じ０．４５μmの目開きのフィルターで膜材質をＰＴＦＥ〔テフロン（登録商標）〕の直径２５mmのものに変えて同様に試みたが、ろ過できなかった。

[0280] 上記のように調製したポリマー微粒子（ＢＣ１）を含む（メタ）アクリル系モノマー組成物５．７４ｇに、有機スルホンイミド化合物として、*o*-ベンゾイックスルフィミド０．０１３ｇ（０．２６重量部）、*N,N*-ジメチルパラトルイジン０．０３２ｇ（０．６３重量部）、有機過酸化物として、クメンハイドロパーオキシド０．１３ｇ（２．６重量部）を加え溶解させた後、実施例３１と同様に、接着強度を測定した結果、１．５Ｎ／mm²であり、実施例３１の結果に比べて劣っていた。

[0281] 以下は、本発明の光硬化性接着剤組成物についての実験結果である。

[0282] （ポリマー微粒子（Ｂ２）を含む組成物Ｚ１）

ポリマー微粒子（Ｂ２）を含む水性ラテックス１０００ｇへ、酢酸メチル１０００ｇを加え攪拌した後、更に７００ｇの水を加えてポリマー微粒子（Ｂ）を再沈させた。再沈物から液相を分離後、この再沈物に１３００ｇの酢酸メチルを加え室温で９０分間攪拌し、更にビニルモノマー（Ａ）としてアクリル酸イソボルニル（*i*ＢＯＡ）１５８０ｇを混合した後、酢酸メチルを減圧下で留去することで、１００重量部のアクリル酸イソボルニル中にポリマー微粒子（Ｂ）であるグラフト重合体粒子が１７．７重量部、即ち、１５重量％のポリマー微粒子（Ｂ）が分散した組成物Ｚ１（１８５９ｇ）を得た。

[0283] この組成物Z1をメチルエチルケトンで希釈し、粒子径測定装置（日機装（株）製Microtrac UPA）にて、ポリマー微粒子（B）の体積平均粒子径を再び測定したところ、体積平均粒子径は $0.2\mu\text{m}$ で、粒子径分布は水性ラテックス状態の（B）と同様にシャープな単分散であった。

[0284] また、得られた組成物Z1の10gを取って10gのメチルエチルケトンで希釈し合計20gの溶液とした後、 $0.45\mu\text{m}$ の目開きのフィルター（膜材質：RC〔再生セルロース〕）を通すことでフィルター評価を実施したところ、20gの溶液は全てろ過できた。

[0285] さらに、この組成物Z1においてポリマー微粒子（B1）の分散状態は遮光下の冷暗所で3ヶ月間放置後も変化しなかった。

[0286] <ポリマー微粒子（B2）を含む組成物Z2～Z4>

上記組成物Z1の調整において、アクリル酸イソボルニル（iBOA）に代えて、組成物Z2ではフェノキシエチルアクリレート（PEA）を、組成物Z3では、ポリエチレングリコール（400）ジアクリレート（PEG400DA）を、組成物Z4では、テトラヒドロフルフリルアクリレート（THFA）を、用いたこと以外は同様にして、組成物Z2～Z4を得た。

[0287] この組成物Z2～Z4のそれぞれをメチルエチルケトンで希釈し、粒子径測定装置（日機装（株）製Microtrac UPA）にて、ポリマー微粒子（B）の体積平均粒子径を再び測定したところ、体積平均粒子径は $0.2\mu\text{m}$ で、粒子径分布は水性ラテックス状態の（B）と同様にシャープな単分散であった。

[0288] また、得られた組成物Z2～Z4の10gを取って10gのメチルエチルケトンで希釈し合計20gの溶液とした後、 $0.45\mu\text{m}$ の目開きのフィルター（膜材質：RC〔再生セルロース〕）を通すことでフィルター評価を実施したところ、20gの溶液は全てろ過できた。

[0289] さらに、この組成物Z2～Z4においてポリマー微粒子（B2）の分散状態は遮光下の冷暗所で3ヶ月間放置後も変化しなかった。

[0290] (比較例で用いる、ポリマー微粒子BC1を含む組成物ZC1)

水性ラテックス状態のポリマー微粒子 (BC1) へ塩化カルシウム水溶液 (3 wt %) を加えて凝固させ、脱水したのち、室温で3日間乾燥させて、粉末状のポリマー微粒子 (BC1) を得た。

[0291] (A) 成分として、イソボルニルアクリレート 150 g、フェノキシエチルアクリレート 300 g、(PEG 400 DA) 300 g、テトラヒドロフルフリルアクリレート (THFA) 100 g の混合物 (計 850 g) に、ポリマー微粒子 (BC1) 123 g を、2回に分けて加え、ホモミキサーで1時間かけて混合分散させた。この間、混合物の温度が高くなると (A) 成分の望ましくない重合の可能性があるので適宜冷却しながら分散させた。このようにして、ポリマー微粒子が分散した組成物 ZC1 (973 g) を得た。この ZC1 は、ポリマー微粒子 (BC1) を 14.5 重量部、即ち 12.6 重量% 含む。

[0292] このようにして得た組成物 ZC1 の 10 g をメチルエチルケトン 10 g で希釈して合計 20 g の混合物とした後、0.45 μ m の目開きの直径 25 mm のフィルター (膜材質: RC [再生セルロース]) を通したところ、目詰まりが発生し、20 g の溶液の半分以上をろ過できなかった。同じ 0.45 μ m の目開きのフィルターで膜材質を PTFE [テフロン (登録商標)] の直径 25 mm のものに変えて同様に試みたが、結果は同様にろ過できなかった。

[0293] (実施例 41)

上記で得た組成物を用いて、組成物 Z1 を 12.6 g、組成物 Z2 を 25.2 g、Z3 を 25.2 g、Z4 を 8.4 g に加えて更に、イソボルニルアクリレート 2.4 g、フェノキシエチルアクリレート 4.8 g、ポリエチレングリコール (400) ジアクリレート (PEG 400 DA) 4.8 g、テトラヒドロフルフリルアクリレート 1.6 g を混合したものに、CD9053 (酸変性アクリレート、Sartomer 社製) 5 g を混合して、90 g の混合物 (ポリマー微粒子を 12 重量% 含む) を得た。なお、この混合物は

空気雰囲気下、60℃にて攪拌しても、ポリマー微粒子の分離等観察されず、安定であった。この混合物の9gを取って、ここへ光重合開始剤であるIrgacure 184（1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン）0.36gを加えて、光硬化性接着剤組成物を得た。

- [0294] この接着剤組成物を、幅25mm×長さ100mm×3mm厚みのガラス板の片端から幅25×長さ12.5mmの部分に塗布し、幅25mm×長さ100mm×1mm厚みのPC（ポリカーボネート）シートの片端と貼り合せて、幅25×長さ12.5mmの接着面とした（少量の100μmのガラスビーズを接着層厚み制御のために用いた）。この接着面をUV照射装置（ECS-301、アイグラフィクス社製）を用いて、120W/cmのメタルハイドランプで610mJ/cm²の積算光量で硬化させることで、せん断接着試験片を得た。室温で24時間放置後に、JIS-K6850に記載の方法に準拠して、接着試験片の接着強度を、試験時の歪み速度を1mm/min.として測定した結果、6N/mm²であった。

- [0295] （実施例42）

上記で得た組成物を用いて、組成物Z2を25g、Z3を50g、及びZ4を9g混合したものに、CD9053（酸変性アクリレート、Sartomer社製）6gを混合して、90gの混合物（ポリマー微粒子を14重量%含む）を得た。なお、この混合物は空気雰囲気下、60℃にて攪拌しても、ポリマー微粒子の分離等観察されず、安定であった。この混合物の9gを取って、ここへ光重合開始剤であるIrgacure 184（1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン）0.36gを加えて溶解し、光硬化性接着剤組成物を得た。

- [0296] この接着剤組成物を用いて、実施例41と同様にして、せん断接着試験片を得た。室温で24時間放置後にせん断接着強度を測定した結果、8N/mm²であった。

- [0297] （比較例41）

上記で得た組成物ZC1を8.5gに、CD9053（酸変性アクリレー

ト、Sartomer社製) 0.5 gを混合して、9 gの混合物(ポリマー微粒子を12重量%含む)を得た。ここへ更に、光重合開始剤であるIrgacure 184 (1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン) 0.36 gを加えて、光硬化性接着剤組成物を得た。この接着剤組成物を、実施例41と同様のガラス板に塗布後、同様の手順で硬化させ、接着層を得た。室温で24時間放置後にせん断接着強度を測定した結果、4 N/mm²であった。

請求の範囲

- [請求項1] ビニルモノマー（A） 100重量部、体積平均粒子径が0.05～1 μ mのポリマー微粒子（B） 0.1～100重量部を含む硬化性組成物であって、
- 該ポリマー微粒子（B）が該ビニルモノマー（A）中で一次分散していることを特徴とする硬化性組成物。
- [請求項2] 請求項1に記載の硬化性組成物であって、該硬化性組成物中の活性酸素濃度が50ppm未満であることを特徴とする硬化性組成物。
- [請求項3] 前記ビニルモノマー（A）が、炭素数3以上のアルコール、及び（メタ）アクリル酸から合成される（メタ）アクリル酸エステル系モノマーと、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと、芳香族ビニル系モノマーと、ビニルエーテル系モノマーとからなる群から選ばれる1種以上である、請求項1、又は2に記載の硬化性組成物。
- [請求項4] 前記ポリマー微粒子（B）が、その内側に存在する弾性コア層、及びその最も外側に存在するシェル層の少なくとも2層を含むコア／シェルグラフト共重合体であって、かつ、
- 該弾性コア層が、ガラス転移温度が0℃未満のゴム状重合体からなる、請求項1～4のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [請求項5] 前記シェル層が、
- アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、及びグリシジル（メタ）アクリレートからなる群から選ばれる1種以上のモノマー（BS-1）2～90重量%と、
- アルキル（メタ）アクリレート、スチレン、及び α -メチルスチレン、及び（メタ）アクリロニトリルからなる群から選ばれる1種以上のモノマー（BS-2）2～98重量%と、
- 多官能性ビニルモノマー（BS-3）0～10重量%と、
- これらのモノマーと共重合可能なその他のビニルモノマー（BS-4）0～10重量%と、

の合計 100 重量%のシェル層単量体の共重合体であることを特徴とする請求項 4 に記載の硬化性組成物。

[請求項6] 前記シェル層単量体が、スチレンを必須成分として含むことを特徴とする、請求項 4 に記載の硬化性組成物。

[請求項7] 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の硬化性組成物を硬化してなる硬化物。

[請求項8] 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の硬化性組成物、前記ビニルモノマー（A）に溶解するエラストマー 2 ～ 50 重量部、エチレン性不飽和カルボン酸化合物、及びラジカル重合開始剤を含む（メタ）アクリル系接着剤組成物であって、

該ビニルモノマー（A）が、炭素数 3 以上のアルコール、及び（メタ）アクリル酸から合成される（メタ）アクリル酸エステルモノマーと、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと、からなる群から選ばれる 1 種以上の（メタ）アクリル酸エステルモノマーを主成分とする、（メタ）アクリル系接着剤組成物。

[請求項9] 前記ビニルモノマー（A）が、炭素数 1 以上、2 以下のアルコール、及び（メタ）アクリル酸から合成される（メタ）アクリル酸エステルモノマーを、従成分として含む、請求項 8 に記載の（メタ）アクリル系接着剤組成物。

[請求項10] 請求項 8、又は 9 に記載の（メタ）アクリル系接着剤組成物の硬化物であって、前記ポリマー微粒子（B）が、この硬化物中で一次粒子の状態で分散していることを特徴とする、硬化物。

[請求項11] 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の硬化性組成物、ハイドロパーオキシド系有機過酸化物 0.01 ～ 12 重量部、有機スルフィミド化合物 0.01 ～ 10 重量部、アミン化合物 0.01 ～ 3 重量部、及び重合禁止剤 0 ～ 0.2 重量部を含む嫌気性接着剤組成物であって、

該アミン化合物が、N，N－二置換アリールアミン類、及びヘテロ環式二級アミンの水素化物類からなる群から選ばれる 1 つ以上であり

、かつ、

該重合禁止剤が、キノン類、及びフェノール類からなる群から選ばれる１つ以上であることを特徴とする嫌気性接着剤組成物。

[請求項12] 前記ビニルモノマー（Ａ）が、炭素数３以上のアルコール、及び（メタ）アクリル酸から合成される（メタ）アクリル酸エステルモノマーと、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと、からなる群から選ばれる１種以上の（メタ）アクリル酸エステルモノマーである、請求項１１に記載の嫌気性接着剤組成物。

[請求項13] 請求項１１、又は１２に記載の嫌気性接着性組成物の硬化物であって、前記ポリマー微粒子（Ｂ）が、前記ビニルモノマー（Ａ）の硬化物中で一次粒子の状態で分散していることを特徴とする、硬化物。

[請求項14] 請求項１～６のいずれかに記載の硬化性組成物を含んでなる、光硬化性接着剤組成物。

[請求項15] 請求項１～６のいずれかに記載の硬化性組成物の製造方法であって、順に、
前記ポリマー微粒（Ｂ）の緩凝集体を得る第１工程、前記ポリマー微粒子（Ｂ）を有機溶媒に分散させた分散液を得る第２工程、及び硬化性組成物を得る第３工程を含み、

該第３工程が、順に、該第２工程で得たポリマー微粒子有機分散液に前記ビニルモノマー（Ａ）を添加する操作、及び前記有機溶媒を除去する操作からなり、かつ、

該有機溶媒を除去する第３工程の操作を、不活性ガス、及び酸素からなる気体であって、酸素含有量が２～８体積％である気体の雰囲気下で主に実施することを特徴とする硬化性組成物の製造方法。

[請求項16] 請求項１５に記載の硬化性組成物の製造方法であって、前記有機溶媒の沸点が６０℃未満である硬化性組成物の製造方法。

[請求項17] 請求項１５、又は１６に記載の硬化性組成物の製造方法であって、前記不活性ガス、及び酸素からなる気体の雰囲気が、２６０～６５

0 mmHg である、硬化性組成物の製造方法。

[請求項18] 請求項 15 ～ 17 のいずれかに記載の硬化性組成物の製造方法であって、

前記有機溶媒を除去する操作を、主に 20 ～ 51℃ で実施する、硬化性組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/000142

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/44(2006.01)i, C08F220/18(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i, C09J133/00(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)

C08F2/44, C08F220/18, C09J4/02, C09J133/00

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-2046 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 11 January 2007 (11.01.2007), (claim 1; paragraphs [0015] to [0049]) (Family: none)	1, 2, 4-7 3
X A	WO 2007/68625 A1 (Huntsman Advanced Materials (Switzerland) GmbH), 21 June 2007 (21.06.2007), claims; page 4, lines 3 to 27; page 9, lines 2 to 23; page 10, line 25 to page 11, line 5 & JP 2009-519368 A & US 2008/0302479 A1 & EP 1960490 A1	1-4, 6, 7 5

☐ 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
12 April, 2010 (12.04.10)

Date of mailing of the international search report
20 April, 2010 (20.04.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/000142

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention in claim 1 and the inventions in claims 8, 11, 14, and 15 have a technical matter common therebetween which resides in "a curable composition which comprises 100 parts by weight of a vinyl monomer (A) and 0.1-100 parts by weight of fine polymer particles (B) having a volume-average particlediameter of 0.05-1 μ m, characterized in that the fine polymer particles (B) have been dispersed as primary particles in the vinyl monomer (A)". However, the technical matter is known as apparent from the fact that the matter is described in document 1 (claim 1, [0015], [0036], [0039], [0040], [0047], examples). This matter cannot hence be considered to be a technical feature (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-7

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/000142

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

which makes a contribution over the prior art.

Any other matter common between the invention in claim 1 and the inventions in claims 8, 11, 14, and 15 is not regarded as a special technical feature in the meaning of the second sentence of PCT Rule 13.2. Therefore, the invention in claim 1 and the inventions in claims 8-10, 11-13, 14, and 15-18 cannot be regarded as a group of inventions which are so linked as to form a single general inventive concept.

Document 1: JP 2007-2046 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 11 January 2007 (11.01.2007), (Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F2/44(2006.01)i, C08F220/18(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i, C09J133/00(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（I P C））

Int.Cl. C08F2/44, C08F220/18, C09J4/02, C09J133/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 A	JP 2007-2046 A（三菱レイヨン株式会社）2007.01.11, （請求項1、[0015]～[0049]）（ファミリーなし）	1, 2, 4-7 3
X A	WO 2007/68625 A1（ハンツマン アドバンスド マテリアルズ（スイツァランド）ゲーエムベーハー）2007.06.21, 特許請求の範囲、4頁3～27行、9頁2～23行、10頁25～11頁5行 & JP 2009-519368 A & US 2008/0302479 A1 & EP 1960490 A1	1-4, 6, 7 5

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

1 2 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

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）

繁田 えい子

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9 3 4 2

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明と、請求項8、11、14、15に係る発明とは、「ビニルモノマー(A) 100重量部、体積平均粒子径が0.05～1 μ mのポリマー微粒子(B) 0.1～100重量部を含む硬化性組成物であって、ポリマー微粒子(B)がビニルモノマー(A)中で一次分散している硬化性組成物」という共通の技術的事項を有するが、当該技術的事項は、文献1に記載されている（請求項1、[0015]、[0036]、[0039]、[0040]、[0047]、実施例）ように公知であるから、この点を先行技術に対して貢献する技術的特徴と認めることはできない。

（特別ページに続く）

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

1 - 7

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

第 III 欄の続き

そして、請求項 1 に係る発明と、請求項 8、11、14、15 に係る発明との間には、PCT 規則 13.2 の第 2 文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しない。したがって、請求項 1 に係る発明と、請求項 8～10、11～13、14、15～18 に係る発明とは、単一の一般的発明概念を形成するように関連している一群の発明とすることはできない。

文献 1 : JP 2007-2046 A (三菱レイヨン株式会社) 2007.01.11, (ファミリーなし)