



## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |  |                                                                                                                                    |                                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| (51) 国際特許分類 3<br>C09J 3/14 // C08C 19/28, 19/34<br>C08F299/00                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |  | A1                                                                                                                                 | (11) 国際公開番号<br>WO 83/ 00341<br>(43) 国際公開日<br>1983年2月3日 (03. 02. 83) |
| (21) 国際出願番号<br>PCT / JP82 / 00279<br>(22) 国際出願日<br>1982年7月20日 (20. 07. 82)<br>(31) 優先権主張番号<br>特願昭56-112209<br>1981年7月20日 (20. 07. 81)<br>(33) 優先権主張国<br>JP<br>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br>ブリヂストンタイヤ株式会社<br>(BRIDGESTONE TIRE CO., LTD) [JP / JP]<br>〒104 東京都中央区京橋1丁目10番1号 Tokyo, (JP)<br>(72) 発明者 ; および<br>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)<br>内藤 寿夫 (NAITO, Kazuo) [JP / JP]<br>〒213 神奈川県川崎市高津区馬絹969-1<br>Kanagawa, (JP)<br>布施 正 (FUSE, Tadashi) [JP / JP]<br>〒189 東京都東村山市恩多町2-29-1 Tokyo, (JP)<br>田沼逸夫 (TANUMA, Itsuo) [JP / JP]<br>〒359 埼玉県所沢市上新井1188の5 Saitama, (JP)<br>福浦幸男 (FUKUURA, Yukio) [JP / JP]<br>〒350 埼玉県川越市中原町219の1 Saitama, (JP)<br>石川 光 (ISHIKAWA, Hikaru) [JP / JP]<br>〒185 東京都国分寺市南町1-9-17 Tokyo, (JP) |  | (74) 代理人<br>弁理士 小島隆司 (KOJIMA, Takashi)<br>〒104 東京都中央区銀座4丁目13番18号<br>医療ビル3階 Tokyo, (JP)<br>(81) 指定国<br>DE, US.<br>添付公開書類<br>国際調査報告書 |                                                                     |

(54) Title: ANAEROBIC ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称 嫌気性接着剤組成物

## (57) Abstract

An anaerobic adhesive composition containing a polymer having a polymerizable side chain and molecular weight of at least 500, an organic acid having a vinyl or methacryl group and polymerizable with said polymer, a polymerization catalyst and, preferably, a vinyl monomer. This composition is used for adhering various metals, plastics, FRP, glass, etc. and imparts good adhesive force, water resistance, heat resistance, and fatigue resistance.

## (57) 要約

重合可能な側鎖を有する分子量500以上の重合体と、ビニル基又はメタクリル基を有し、上記重合体と重合可能な有機酸と、重合触媒と、好ましくはビニル単量体とを含有し、各種金属、プラスチック、FRP、ガラスなどの被着体の接着に使用されて、良好な接着力、耐水性、耐熱性、耐疲労性を与える嫌気性接着剤組成物が開示されている。

(57) 要約

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

|    |           |    |             |    |        |
|----|-----------|----|-------------|----|--------|
| AT | オーストリア    | FR | フランス        | MR | モーリタニア |
| AU | オーストラリア   | GA | ガボン         | MW | マラウイ   |
| BB | バルバドス     | GB | イギリス        | NL | オランダ   |
| BE | ベルギー      | HU | ハンガリー       | NO | ノルウェー  |
| BG | ブルガリア     | IT | イタリア        | RO | ルーマニア  |
| BJ | ベナン       | JP | 日本          | SD | スーダン   |
| BR | ブラジル      | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | SE | スウェーデン |
| CF | 中央アフリカ共和国 | KR | 大韓民国        | SN | セネガル   |
| CG | コンゴ       | LI | リヒテンシュタイン   | SU | ソビエト連邦 |
| CH | スイス       | LK | スリランカ       | TD | チャード   |
| CM | カメルーン     | LU | ルクセンブルグ     | TG | トーゴ    |
| DE | 西ドイツ      | MC | モナコ         | US | 米国     |
| DK | デンマーク     | MG | マダガスカル      |    |        |
| FI | フィンランド    | ML | マリ          |    |        |

## 明 細 書

## 嫌 気 性 接 着 剤 組 成 物

## 技術分野

本発明は新規な嫌気性接着剤組成物に関する。更に詳しくは、各種の金属、プラスチック、FRP、ガラスなどの被着体の接着に有用に用いられる嫌気性接着剤組成物に関する。

## 背景技術

近年、室温で迅速に硬化し且つ定量的混合等の煩雑な操作を要しない接着剤は著しい進歩を遂げており、特にアクリルまたはメタクリル酸エステルを一成分とする嫌気性接着剤や第一世代のゴム変性アクリル接着剤、第二世代のゴム変性アクリル接着剤 (SGA と略称する) 等が相次いで登場している。

日本特許公告昭 29 - 3348 はテトラエチレングリコールジメタクリレートのようなエステルが嫌气的条件下で迅速に重合することを開示している。このような嫌气的条件下で重合硬化する接着剤は嫌気性接着剤と称され、工業的にはネジの緩み止め、軸嵌合等に賞用され、さらに進んで構造用用途に用いられるものも出てきた。しかしこのような嫌気性接着剤も構造用用途としては、耐水、耐熱性が低い、高価である、間隙充填性が一般に小さい、はみ出し部が硬化せず粘着して美観並びに作業の妨げとなる



## 2

等、多くの問題点を有している。

また、日本特許公告昭 5 3 - 4 1 6 9 9 はクロル  
スルフォニル基を側鎖に有する高分子物質と重合可  
能なビニル単量体とからなる組成物にラジカル生成  
5 剤、促進剤等の成分を加えたものが室温で迅速に硬  
化し、接着剤となることを開示しており、SGA として  
登場している。この接着剤は室温で硬化する、多  
くの室温硬化型エポキシ接着剤の如く二液を計量混  
合する必要がない、高い接着力、耐衝撃性を有する  
10 等の多くの特徴を有するものの、なお耐熱性、高温  
時接着力保持性、耐疲労性、引張接着力等に不充分  
な点がある。

#### 発明の開示

本発明者らは上述した欠点のない嫌気性接着剤組  
15 成物を得べく鋭意研究の結果、少なくとも一種の重  
合触媒と重合可能な側鎖を有する分子量 5 0 0 以上  
の重合体の組成物に対し、重合可能な有機酸または  
有機酸とビニル単量体とを配合してなる嫌気性接着  
剤組成物が耐熱性、高温時接着力保持性、引張接着  
20 力、接合部の耐疲労性にすぐれ、また接着剤のはみ  
出し部も粘着することがないという極めてすぐれた  
性質をもったものであることを見出し、本発明に到  
達した。

24 従って、本発明の目的は、剪断接着力、引張接着



## 3

力に優れ、耐水性、耐熱性、耐疲労性が良好で、はみ出し部が粘着性を示すことのない新規嫌気性接着剤組成物を提供することにある。

5 本発明によれば、上記目的を達成するため、重合可能な側鎖を有する分子量500以上の重合体と、少くとも一種の重合触媒とよりなる組成物に対し、ビニル基又はメタクリル基を有し、上記組成物と重合可能な有機酸を含有してなる嫌気性接着剤組成物が提供される。

10 本発明の好適な態様としては、上記成分に加えて更にビニル単量体が配合される。

本発明のその他の目的、特長、利点は下記の記述からより明瞭になろう。

発明を実施するための最良の形態

15 本発明の嫌気性接着剤組成物は、

(1) 重合可能な側鎖を有する分子量500以上の重合体、

(2) ビニル基又はメタクリル基を有し、上記重合体と重合可能な有機酸、及び

20 (3) 重合触媒

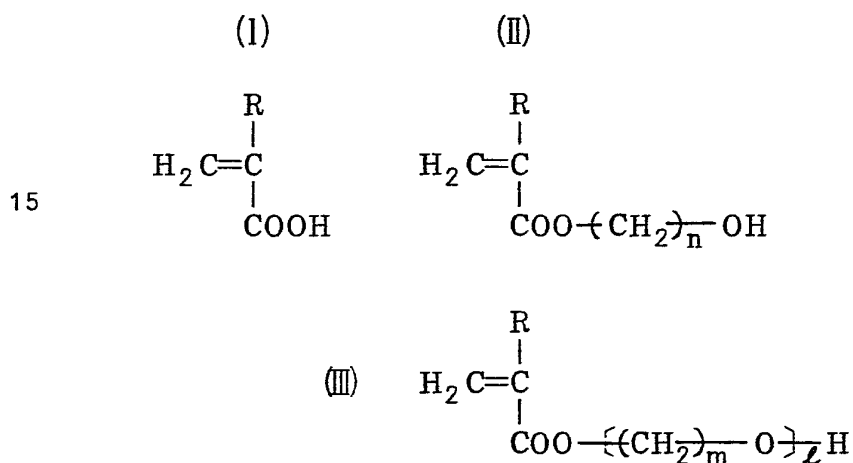
を含有している。好ましくは、(1)，(2)，(3)の成分に加えて、

(4) ビニル単量体

24 を配合する。



本発明の接着剤組成物に用いられる第1成分である重合可能な側鎖を有する分子量500以上の重合体は、本発明者らの提案した日本特許公告昭53-6198に開示された方法により得られる。すなわち、アルキルハイポハライトまたは一般式  $X-N \begin{matrix} \nearrow A \\ \searrow B \end{matrix}$  (ここでXはハロゲン原子を表わし、Aはカルボン酸残基、スルホン酸残基または炭酸モノエステルを表わし、Bは水素原子、ハロゲン原子またはカルボン酸残基を表わす) で示されるN-ハロアミド化合物の存在下で、炭素-炭素不飽和二重結合を有する分子量500以上の物質と下記一般式



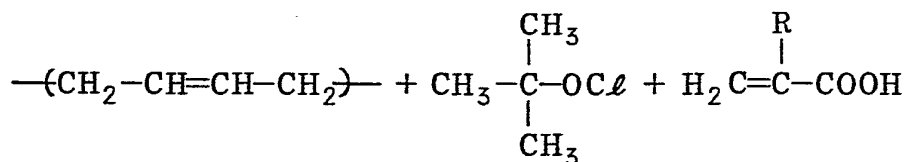
(ここでRは水素原子またはメチル基を表わし、nは2~5から選ばれる整数、mは1~4から選ばれる整数、lは1~30から選ばれる整数をそれぞれ表わす) で示される重合性不飽和モノマーの少なくとも一つとを反応させて得られる。

## 5

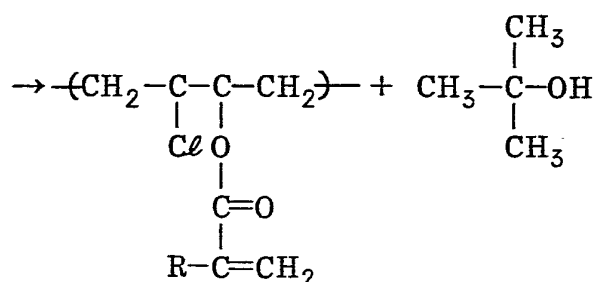
炭素 - 炭素不飽和二重結合を有する分子量 500 以上の物質としては主鎖又は側鎖に炭素 - 炭素不飽和結合を有する分子量 500 以上の広汎な物質が用いられる。例示すると、天然ゴム、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリクロロプレン、ブタジエン - スチレン共重合体、ブタジエン - アクリロニトリル共重合体、ブタジエン - アクリル酸共重合体、ブタジエン - メタクリル酸共重合体、ブタジエン - メチルアクリレート共重合体、ブタジエン - メチルメタクリレート共重合体、ブタジエン - ビニルピリジン - スチレン共重合体、エチレン - プロピレン - シクロペンタジエン共重合体、エチレン - プロピレン - 5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン共重合体、エチレン - プロピレン - 1,4 - ヘキサジエン共重合体、イソブチレン - イソプレン共重合体、イソブチレン - イソプレン共重合体のハロゲン化物または高不飽和物、ノルボルネン開環重合体等が挙げられ、これらの 1 種又は 2 種以上の組合せが用いられる。この炭素 - 炭素不飽和二重結合を有する分子量 500 以上の物質を前述のアルキルハイポハライトまたは N - ハロアミドの存在下に一般式

$$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{COOH} \end{array} \quad (\text{ここで R は水素原子またはメチル基を表わす})$$
 で示される有機酸と反応させた場合には、

例えば次式の如く反応する。



5



10       このようなアクリロキシまたはメタクリロキシ  
ロキシ基のような側鎖の導入は、本発明の目的には、  
炭素 - 炭素不飽和二重結合を有する分子量 500 以  
上の物質の重量当り上記一般式(I)~(Ⅳ)の有機酸また  
はその誘導体であるアルコールが、 $1/100 \sim 1/5000$   
15   モル当量となるよう調製される。 $1/100$ モル当量を  
超えると重合体のゲル化がみられ、また  $1/5000$   
モル当量未満では実質的に側鎖を導入する意義が少  
なくなる。とくに  $1/200 \sim 1/3000$ モルが好ましい。

なお、このようにメタクリロキシ基、アクリ  
 20   ロキシ基のような重合可能な側鎖の量が分子量  
      500以上の炭素-炭素不飽和二重結合を有する物  
      質の単位重量当り  $1/100 \sim 1/5000$  モル当量、より  
      好ましくは  $1/200 \sim 1/3000$  モル当量の重合体（第  
 24   1成分）、即ち分子量500以上の炭素-炭素不飽



## 7

和二重結合を有する物質の変性率が  $1/100 \sim 1/5000$ 、  
より好ましくは  $1/200 \sim 1/3000$  である重合体を得  
る場合、重合性不飽和モノマーを上記モル当量範囲  
になるような所定量において加えて反応を行なわせ  
5 ることができる。また、アルキルハイポハライト又は  
N - ハロアミド化合物の使用量を調節することによ  
り、上記変性率範囲とすることもできる。即ち、  
重合性不飽和モノマーを過剰に加える一方、アルキ  
ルハイポハライト又は N - ハロアミド化合物を重合  
10 性不飽和モノマーの反応に使用される量が上記モル  
当量範囲の所定量になるような量において加え、反  
応を行なわせることにより、側鎖導入量を上記範囲  
の所定量とすることができる。この場合、反応にあ  
ずからない過剰分の重合性不飽和モノマーは反応物  
15 中に残存する。

また、この反応は多くの場合、分子量 500 以上  
の物質を適当な溶媒に溶解させた溶液状で行なわれ  
るが、常態で液状もしくは粘稠物として得られる物  
質は、そのままの状態に用いることができる  
20 ことは言うまでもない。使用される溶媒は用いる分  
子量 500 以上の物質に対して溶解性のよいもの、  
且つアルキルハイポハライトまたは N - ハロアミド  
および重合性不飽和モノマーを安定に溶解するもの  
24 が選択され、単一のままあるいは混合溶媒として用



いられる。溶媒の具体例を挙げるならば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族系溶媒、シクロヘキサンなどの脂環族系溶媒、ベンゼン、ニトロベンゼン、ハロゲン化ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、酢酸エチル、酢酸メチルなどのエステル系溶媒、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素溶媒などであり、中でも好ましくはトルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、アセトン、ジクロルメタン、ヘプタン、酢酸エチル、メチルエチルケトンである。

また分子量 500 以上の物質を溶解させる溶媒としては、特公昭 53 - 6198 に記載された如く、一種または二種以上のビニル化合物を用いることもできる。具体例としてスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどのスチレン誘導体、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸トリアシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸グリシジル、ジメタク



リル酸エチル、シメタクリル酸 - 1,3 - ブチレンなどのアクリル酸誘導体、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、アクリロニトリル、ビニルピリジンなどが挙げられる。

- 5       さらに分子量 500 以上の物質が固体である場合でも、比較的化学的に安定であってゲル化反応を起しにくい場合には当該物質を溶剤の不存在下、あるいは一種または二種以上の重合可能なビニル単量体の存在下で適当な粘度に調整された分子量 500 以上  
10   上の物質を高剪断力下で機械的に混練しつつ反応を行なわせることもできる。

- 上記の分子量 500 以上の物質とアルキルハイポ  
      ハライトまたは N - ハロアミドの存在下に反応する  
      上記一般式 (I) ~ (Ⅳ) の有機酸またはその誘導体の具体  
15   例は、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸 2 -  
      ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエ  
      チル、あるいはアクリル酸ポリエチレングリコール、  
      メタクリル酸ポリエチレングリコール、メタクリル  
      酸ポリテトラメチレングリコール等のモノエステル  
20   であって、中でもアクリル酸、メタクリル酸が好ま  
      しい。

- アルキルハイポハライトまたは N - ハロアミドの  
      具体例としては、アルキルハイポハライトとして第  
24   一級アルキルハイポハライト、第二級アルキルハイ



ポハライト、第三級アルキルハイポハライトがあるが、中でも安定な第三級アルキルハイポハライトである第三級ブチルハイポクロライト、第三級ブチルハイポブロマイト、第三級アミルハイポクロライト

5    などが好ましい。またN - ハロアミドとしては、炭酸モノエステル残基を持つものとして、N,N - ジクロロエチルウレタン、N,N - ジクロロメチルウレタン、N,N - ジクロロプロピルウレタン、N,N - ジクロロブチルウレタン、N,N - ジクロロペンチルウレ

10    タン、N,N - ジクロロヘキシルウレタン、N,N - ジブromoメチルウレタン、N,N - ジブromoエチルウレタン、N,N - ジブromoプロピルウレタン、N,N - ジブromoブチルウレタン、N,N - ジブromoペンチルウレタン、N,N - ジブromoヘキシルウレタン、N,N -

15    ジクロロアリルウレタン、N,N - ジクロロイソプロピルウレタン、N,N - ジクロロ - sec - ブチルウレタン、N,N - ジクロロベンジルウレタン、N,N - ジクロロフェニルウレタン、N,N - ジクロロメタリルウレタンなどあるが、この他にもN,N,N',N' - テトラ

20    クロロエチレングリコールビスカルバメート、N,N,N',N' - テトラブromoエチレングリコールビスカルバメートも使用することができる。また、スルホン酸残基を有するN - ハロアミドとしては、代表的なものとしてN,N - ジクロロベンゼンスルホンアミド、

24



## 11

N,N - ジブロモベンゼンスルホンアミドがある。その他の N,N - ジハロスルホンアミド基を有する化合物としては N,N - ジクロロメチルスルホンアミド、N,N - ジブロモメチルスルホンアミド、N,N - ジクロロエチルスルホンアミド、N,N - ジブロモエチルスルホンアミド、N,N - ジクロロプロピルスルホンアミド、N,N - ジブロモプロピルスルホンアミド、N,N - ジクロロブチルスルホンアミド、N,N - ジブ  
5   ロモブチルスルホンアミド、N,N - ジクロロペンチ  
10   ルスルホンアミド、N,N - ジブロモペンチルスル  
      ホンアミド、N,N - ジクロロヘキシルスルホンアミド、  
      N,N - ジブロモヘキシルスルホンアミド、N,N - ジ  
      クロロ - p - トルエンスルホンアミド、N,N - ジブ  
      ロモ - p - トルエンスルホンアミド、N,N - ジクロ  
15   ロ - o - トルエンスルホンアミド、N,N - ジブロモ  
      - o - トルエンスルホンアミド、N,N - ジクロロ -  
      p - クロロベンゼンスルホンアミド、N,N - ジブ  
      ロモ - p - クロロベンゼンスルホンアミド、N,N - ジ  
      クロロ - p - ブロモベンゼンスルホンアミド、N,N  
20   - ジブロモ - p - ブロモベンゼンスルホンアミド、  
      N,N - ジクロロ - p - ヨードベンゼンスルホンア  
      ミド、N,N - ジブロモ - p - ヨードベンゼンスル  
      ホンアミドがあり、さらに N,N,N',N' - テトラクロロ - 1,3  
24   - ベンゼンジスルホンアミド、N,N,N',N' - テトラブ



ロモ - 1,3 - ベンゼンジスルホンアミド、N,N,N',N'  
- テトラブロモ - 1,5 - ナフタリンジスルホンアミ  
ド、N,N,N',N' - テトラクロロ - 1,5 - ナフタリンジ  
スルホンアミド、N,N,N',N' - テトラクロロ - オキシ  
5 ビス ( ベンゼンスルホンアミド )、N,N,N',N' - テト  
ラブロモ - オキシビス ( ベンゼンスルホンアミド )、  
N,N,N',N' - テトラクロロ - 4,4 - ビフェニルジスル  
ホンアミド、N,N,N',N' - テトラブロモ - 4,4 - ビフ  
ェニルジスルホンアミド、N,N,N',N',N',N' - ヘキサク  
10 ロロ - 1,3,5 - トリスルホンアミドなども用いるこ  
とができる。カルボン酸残基を有する N - ハロアミ  
ドとしては、N,N- ジクロロアセタミド、N,N- ジブ  
ロモアセタミド、N - クロロコハク酸イミド、N -  
ブロモコハク酸イミドなどがある。

15       なお、第 1 成分である重合可能な側鎖を有する重  
合体は、第 2 成分である有機酸、ビニル重合体、接  
着剤組成物の溶剤に可溶であるものが好適に用いら  
れる。

また、この第 1 成分である重合可能な側鎖を有す  
20       る重合体は、接着剤組成物 100 重量部中に 10 ~  
90 重量部含有していることが好ましい。

本発明に用いられる第 2 成分である重合可能な有  
機酸としては、アクリル酸、メタクリル酸が好適に  
24       用いられる。その配合量は、この有機酸を含む最終



接着剤組成物全体を100重量部としたとき4～80重量部とすることが効果的である。4重量部未満および80重量部を超えれば耐水性、接着性共に満足な結果が得られない。

- 5 本発明の接着剤組成物には、上記第1成分及び第2成分に加えて重合可能なビニル単量体を配合することが好ましい。本発明に用いられ得る重合可能なビニル単量体の具体例は、メタクリル酸メチル、メ  
10 タクリル酸エチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘ  
キシル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ヘキシル、  
15 アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ステアリル、メタ  
クリル酸グリシジル、ジメタクリル酸エチル、ジメ  
20 タクリル酸-1,3-ブチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、テトラメタクリル酸ペンタエリスリトール、メタクリル酸t-ブチル、  
24 メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-ヒドロ



キシエチル、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸テトラエチレングリコール、トリアクリル酸トリメチロールプロパンあるいはメタクリル酸、アクリル酸とビスフェノール A ジグリシシ  
5 ジル、ジイソシアナート、エピクロルヒドリン等との縮合物、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどのスチレン誘導体、酢酸ビニル、ビニルピリジン、アクリルアミド、メタアクリルアミドなどであって、第一の構成  
10 成分である重合可能な側鎖を有する重合体との相容性、組成物の性能等を考慮して一種または二種以上選ばれる。

これらのビニル単量体は、接着剤組成物 100 重量部中に 0 ~ 80 重量部、特に 0.5 ~ 80 重量部含有  
15 していることが好ましい。

本発明の接着剤組成物には、重合触媒が添加される。本発明に用いられる重合硬化触媒としては、公知の有機パーオキサイドおよびヒドロパーオキサイドが好適に用いられる。重合硬化触媒の接着剤組成物 100 重量部に対する配合量は 0.05 ~ 10 重量部であり、0.1 ~ 5 重量部が好ましい。0.05 重量部未満の添加では重合硬化の時間が長くなり、また 10 重量部を超えれば通常有益な効果をもたらさ  
20 ず、棚寿命を著しく減少させ、また経費の増加の見  
24

## 15

地から好ましくない。有機パーオキサイドおよびハ  
イドロパーオキサイドの具体例としては、メチルエ  
チルケトンパーオキサイドの如きケトンパーオキサ  
イド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、クメン  
5 ハイドロパーオキサイドの如きハイドロパーオキサ  
イド、ジクミルパーオキサイドの如きジアルキルパ  
ーオキサイド、アセチルパーオキサイドの如きジア  
シルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキサイドベ  
ンゾエートの如きパーオキシエステル等を挙げるこ  
10 とができる。

本発明においては、このようなラジカル生成剤の  
反応を促進するため、N,N-ジメチルアニリン、  
N,N-ジメチルトルイジン、N,N-ジエチルアニリ  
ン、グアニジン、N,N-ジイソプロピル（*p*-トル  
15 イジン）等の第三級アミン化合物、コバルト、ニッ  
ケル、マンガン、鉄等のナフテネート、プロピオン  
酸鉄、オクトン酸銅、ヘキソン酸鉄、アルデヒドア  
ミン縮合物、テトラヒドロキノリン、バナジウム  
系化合物、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、  
20 ジメドン等、多くの公知の化合物を単独または組み  
合せて用いることができる。これらの反応促進剤は、  
効果量使用することができ、プライマーとして単独  
または適当な溶媒に溶解し、被着体の一方または双  
24 方に塗布されるか、あるいは接着剤組成物を二分し



てその一方にはラジカル生成剤を、他方には反応促進剤を添加しておき、使用にあたって両者を混合する等の方法により用いられる。また接着剤の棚寿命を格別問題としない場合には接着剤組成物を二分せず  
5 ずにそのまま加えることもできる。

また本接着剤組成物は、その棚寿命改善のため公知の重合抑制剤を少量用いることができる。具体例として p - ベンゾキノンの如きキノン類、ハイドロキノ  
ンモノメチルエーテル、2,6 - ジ - t - ブチル p  
10 - クレゾールの如きフェノール類、2,5 - ジ - t -  
ブチルハイドロキノンの如き多価フェノール類等を  
挙げるることができる。

本接着剤組成物は、例えばガラス等との接着性改良のため公知のシランカップリング剤を添加しても  
15 よく、またさらにシリカ、クレー、カーボンブラッ  
ク、無機や有機の短繊維、炭酸カルシウム、着色剤  
等を適量含んでもよい。

更に、本発明の接着剤組成物は溶剤を含むことができる。溶剤としては、上述した第 1 成分である重  
20 合体の製造法について説明したときに挙げた溶媒を  
使用することができる。

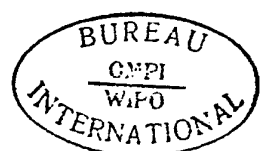
本発明の接着剤組成物は、第 1 成分である重合体  
に第 2 成分である有機酸及び重合触媒の必要量、そ  
24 れにビニル単量体、その他所用の成分を加えて製造



することができる。また、第1成分である重合体の製造時に、分子量500以上の物質と反応させる重合性不飽和モノマーとして第2成分である有機酸を過剰に、即ち分子量500以上の物質と反応する量  
5 以上に加えた場合（この過剰量の有機酸は第1成分である重合体の製造において、溶媒としての作用を有する）、或いは溶媒としてビニル単量体を用いた場合は、製造された第1成分の重合体を含む反応物中に過剰分の第2成分である有機酸やビニル単量体、  
10 或いは他の溶媒が含有されているので、この反応物をそのまま使用することにより、これに重合触媒、更に任意成分を加えるだけで接着剤組成物を得ることができる。従って、この場合は、前記反応物に有機酸及び／又はビニル単量体が既に加えられている  
15 ので、必ずしもこの反応物に対し有機酸、ビニル単量体を加えなくともよい。

本発明になる接着剤組成物は、各種の金属、プラスチック、FRP、ガラス等の接着に有用に用いられる。

20 本発明になる接着剤組成物は、公知の使用法に従って使用することができ、例えば刷毛塗り、スプレー塗り、浸漬法、ロールコーター法、ドクターナイフ法等、被着物の種類、形状などに応じ、適宜な方法  
24 法を採用して被着物に塗布することができる。また、



本発明の接着剤組成物はそのまま塗布してもよく、  
溶剤で希釈して塗布するようにしてもよい。

次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明  
するが、本発明は下記の実施例に限定されるもので  
5 はない。

#### 実施例 1 ～ 3

極高 NBRN - 206 (グッドイヤー社製) 100 g を  
ロールミルで素練後、攪拌器と滴下漏斗を備えた三  
つ口フラスコに入れ、メチルエチルケトンの 10 %  
10 溶液となるよう調整した。三つ口フラスコにメタク  
リル酸 4.3 g を加えてよく攪拌し、次に t - ブチル  
ハイポクロライト 3.6 g を滴下漏斗にとり、ポリマ  
ー溶液をよく攪拌しながら徐々に滴下した。滴下中  
反応液が室温以下に保持されるようフラスコを水冷  
15 した。滴下終了後反応液を大過剰のメタノールに注  
いで変性率 1/3000 の変性ポリマーを回収した。

変性ポリマーは再度メチルエチルケトンに溶解し、  
メタノールに注ぐという精製を繰り返した後、風乾  
し、次いで表 1 に示すような組成のメタクリル酸メ  
20 チル、メタクリル酸、メタクリル酸 2 - ヒドロキシ  
エチル、ジメタクリル酸エチレン等の混合物に溶解  
させ、さらに触媒、安定剤を加え、表 1 に示す組成  
の接着剤を作成した。

24 次に、調製された接着剤を 3.0 mm 厚さ、100 mm



- 長さ×25mm幅の2枚の純アルミニウム片（試片）の端部間に接着部分が25mm幅×12.5mm長になるように塗布した後、ペーパークリップで挟み、硬化させた。なお、アルミニウム片はその接着表面を
- 5 #100研磨紙で研磨し、アセトンで脱脂した後、プライヤーとしてブチルアルデヒドアミン-アニリン縮合体を塗布した。このようにして作成した接着試験片を室温で24時間以上放置した後、インストロン型引張試験機を用いてクロスヘッドスピード
- 10 5mm/min.、室温20℃下で剪断接着力（引張り剪断力）を測定した。

- なお、下記の例において、特に記述のない限り、接着試験片の作成法、剪断接着力の測定法は上記方法に準じる。試片としてアルミニウム片以外のもの
- 15 を用いた場合も同様である。

また、下記表に示す接着剤組成において、成分の数値はいずれも重量部を示す。



表 1

|                   | 実施例1    | 実施例2    | 実施例3                   |
|-------------------|---------|---------|------------------------|
| 1/3000 変性NBR N206 | 20      | 20      | 20                     |
| メタクリル酸メチル         | 60      | 63      | 60                     |
| メタクリル酸2-ヒドロキシエチル  |         |         | 9                      |
| メタクリル酸            | 20      | 15      | 9                      |
| ジメタクリル酸エチレン       |         | 2       | 2                      |
| クメンハイドロパーオキサイド    | 3       | 3       | 3                      |
| p-ベンゾキノン          | 300 ppm | 300 ppm | 300 ppm                |
| 剪断接着力 $kg/cm^2$   | 167     | 156     | 171 以上<br>アルミニウム<br>破壊 |

表1より本発明の接着剤組成物が被着体破壊またはそれに準ずる剪断力にまで耐え得るすぐれた接着力を示すことがわかる。また接着部のはみ出し部は良好に硬化し粘着性を示さなかった。

#### 実施例4～6

実施例1～3で用いたNBRに代えてブロックSBR、クロロプレン、液状ブタジエン、ポリブタジエン等を用いて、実施例1～3と同様にして表2に示す組成の接着剤を作成し、その接着力をアルミニウム片を用いて評価した。結果を表2に示す。



表 2

|                                     | 実施例 4   | 実施例 5    | 実施例 6   |
|-------------------------------------|---------|----------|---------|
| 変性 ソル プ レ ン 4 1 4 * <sup>1</sup>    | 25      |          |         |
| 変性 ク ロ ロ プ レ ン (CRW) * <sup>2</sup> |         | 20       |         |
| 変性 液 状 ポ リ フ タ ジ エ ン * <sup>3</sup> |         |          | 26.3    |
| 変性 ポ リ フ タ ジ エ ン * <sup>4</sup>     |         |          | 3.7     |
| メ タ ク リ ル 酸 メ チ ル                   | 55      | 69       | 54      |
| メ タ ク リ ル 酸                         | 20      | 10       | 15      |
| トリメチロールプロパン<br>トリメタクリレート            |         |          | 1       |
| ジメタクリル酸エチレン                         |         | 1        |         |
| クメンハイドロパーオキサイド                      | 3       |          | 3       |
| p - ベ ン ゾ キ ノ ン                     | 300 ppm | 300 ppm  | 300 ppm |
| エピコート 828 * <sup>5</sup>            |         | 3        |         |
| 剪断接着力 $\text{kg/cm}^2$              | 160     | 172以上    | 140     |
|                                     |         | アルミニウム破壊 |         |

\*1 日本エラストマー社製 変性率 1/500

\*2 電気化学社製 //

\*3 日本石油化学社製 //

20 \*4 日本合成ゴム社製 //

\*5 シェル化学社製 ビスフェノールA型エポキシ樹脂

接着力は実施例1～3と同様にして測定した。表  
2から明らかな如く本発明の組成物には種々の変性  
24 ポリマーが使用できる。



## 実施例 7 ～ 11 , 比較例 1

実施例 4 のソルプレン変性物に対しメタクリル酸、  
メタクリル酸メチルを変量とした表 3 に示す接着剤  
を作成し、その接着力を軟鋼 S S 4 1 及びアルミニ  
5 ウム片を用いてそれぞれ測定した。結果を表 3 に示  
す。

表 3

|                                            | 比較例 1   | 実施例 7   | 8       | 9       | 10      | 11      |
|--------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 変性ソルpren 414 (1/500 変性)                    | 30      | 30      | 30      | 30      | 30      | 30      |
| メタクリル酸メチル                                  | 70      | 60      | 50      | 30      | 0       | 65      |
| メタクリル酸                                     |         | 10      | 20      | 40      | 70      | 5       |
| クメンハイドロパーオキシサイド                            | 0.5     | 0.5     | 0.5     | 0.5     | 0.5     | 0.5     |
| p-ベンゾキノン                                   | 300 ppm | 300 ppm | 300 ppm | 300 ppm | 300 ppm | 300 ppm |
| 軟鋼 S S 4 1 に対する剪断接着力<br>kg/cm <sup>2</sup> | 90      | 220     | 247     | 245     | 110     | 150     |
| 温水浸漬後接着力保持率 %                              | 15      | 67      | 98      | 82      | 10      | 50      |
| アルミニウムに対する剪断接着力 kg/cm <sup>2</sup>         | 18      | 132     | 160     | 153     | 150     | 100     |
| 温水浸漬後接着力保持率 %                              | 33      | 89      | 100     | 100     | 93      | 70      |



## 24

- 註 1 軟鋼 SS41 の試片は 1.6 mm 厚×25 mm 幅×100 mm 長  
2 アルミニウム片は 3 mm 厚×25 mm 幅×100 mm 長  
接着部長さ 12.5 mm  
3 プライマーとしてブチルアルデヒド-アニ  
5 リン縮合物使用  
4 温水浸漬条件は 70℃ に 10 時間浸漬し、  
後 14 時間室温まで浸漬したままで戻す。  
これを 1 サイクルとし、表中の値は 5 サイ  
クル繰り返した後の接着力の初期接着力に  
10 対する割合を示す。

表 3 から明らかな如く本発明の組成物はメタクリ  
ル酸の一定量の存在下で高接着力を示し、また耐水  
性も高い水準が保たれることがわかる。

実施例 12 ~ 14 , 比較例 2

- 15 メタクリル酸に代えてアクリル酸を使用した表 4  
に示す組成の接着剤を作成し、実施例 7 ~ 14 の場  
合と同様にして接着力を評価した。

20

24



表 4

|                                    | 実施例 12  | 13      | 14      | 比較例 2   |
|------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| 変性ソルブレン 414 (変性率 1/500)            | 25      | 25      | 25      | 25      |
| メタクリル酸メチル                          | 67      | 59      | 51      | 75      |
| アクリル酸                              | 8       | 16      | 24      | 0       |
| クメンハイドロパーオキシサイド                    | 0.5     | 0.5     | 0.5     | 0.5     |
| p-ベンゾキノン                           | 300 ppm | 300 ppm | 300 ppm | 300 ppm |
| 軟鋼 SS41 に対する剪断接着力 $\text{kg/cm}^2$ | 270     | 235     | 259     | 60      |
| アルミニウムに対する剪断接着力 $\text{kg/cm}^2$   | 178     | 170     | 155     | 35      |

プライマー：ブチルアルデヒド-アニリン縮合物使用



接着試験片作成後および試験条件は実施例 1 ～ 3 と全く同様に実施した。但し軟鋼試片の厚さは 1.6 mm とした。表 4 よりアクリル酸はメタクリル酸と同様の効果を有することがわかる。

5 実施例 15 ～ 18 , 比較例 3

ソルプレックス 414 をベースポリマーとし、変性率を変化させて得た変性ソルプレックスを用い、表 5 に示す組成の接着剤を作成し、そのアルミニウムに対する接着力とセットタイムを調べた結果を表 5 に示す。

10 ここでセットタイムとは接着剤を被着面に塗布した後 1 kg の荷重をかけて被着面が相互に動かなくなるまでの時間を分で示した。接着試験片の作成、接着力試験法は実施例 1 ～ 3 と同様に行なった。

15

20

24



表 5

|                                            | 比較例 3   | 実施例 15  | 16      | 17      | 18      |
|--------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 変性ソルブレン 414                                | 30      | 30      | 30      | 30      | 30      |
| 変性率                                        | 0       | 1/3000  | 1/1000  | 1/500   | 1/100   |
| メタクリル酸メチル                                  | 50      | 50      | 50      | 50      | 50      |
| メタクリル酸                                     | 20      | 20      | 20      | 20      | 20      |
| クメンハイドロパーオキシサイド                            | 0.5     | 0.5     | 0.5     | 0.5     | 0.5     |
| p-ペンゾキノン                                   | 300 ppm | 300 ppm | 300 ppm | 300 ppm | 300 ppm |
| アルミニウムに対する剪断速度 $\text{J/kg} / \text{cm}^2$ | 60      | 115     | 135     | 160     | ゲル化     |
| セットタイム min                                 | 30      | 5       | 2       | 1以下     | —       |

プライマー：ブチアルデヒド-アエリン縮合物使用



表から明らかな如く変性率  $1/3000$  以下では高接着力が得られず、またセットタイムも著しく長い。また  $1/100$  以上の変性率では接着剤がゲル化して測定不能であった。

# 5 実施例 19

厚さ  $3\text{ mm}$  × 幅  $25\text{ mm}$  × 長さ  $100\text{ mm}$  のアルミニウム試片を実施例 3 の接着剤でラップ長さ  $12.5\text{ mm}$  となるよう接着し、恒温槽中で所定温度で 1 時間放置し、その温度で剪断接着力を測定した。結果は  $20^\circ\text{C}$  で測定値を  $100$  とした相対値で示した。

表 6

|                         | $20^\circ\text{C}$ | $60^\circ\text{C}$ | $100^\circ\text{C}$ | $120^\circ\text{C}$ |
|-------------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| 実施例 3 の接着剤              | 100                | 90                 | 85                  | 75                  |
| 市販 SGA プライマータイプ         | 100                | 80                 | 65                  | 55                  |
| 市販構造用嫌気性接着剤             | 100                | 60                 | 25                  | 15                  |
| 市販変性アクリル系接着剤<br>二液混合タイプ | 100                | 65                 | 25                  | 20                  |
| 市販熱硬化型エポキシ<br>接着剤       | 100                | 100                | 68                  | 23                  |

また実施例 3 の接着剤は  $100^\circ\text{C}$  × 30 日の熱老化後も全く接着力の低下がみられなかった。さらに  $150^\circ\text{C}$  の雰囲気中に 2 時間以上曝した後もむしろ接着力の向上がみられた。

このように本発明の組成物は極めてすぐれた耐熱



性を有する。

実施例 20 , 比較例 4 ~ 5

実施例 3 の接着剤で軟鋼 S S 4 1 試片 ( 厚さ 1.6  
mm × 幅 25 mm × 長 100 mm ) を接着し ( 接着部長さ  
25 mm ) 、油圧サーボ式疲労試験機 ( 鷺宮製作所製、  
サーボパック 10 ) を用い、先ず静的な力が 400  
kg となるよう試片を伸張し、さらに動的な力を 10  
Hz で加え、試片が疲労破断するまでの回数を測定し  
た。

10

表 7

15

|              | 実施例 20           | 比較例 4                | 比較例 5                   |
|--------------|------------------|----------------------|-------------------------|
| 接着剤          | 実施例 3 の<br>接 着 剤 | 市販 SGA<br>プライマー<br>型 | 市販一液熱硬<br>化型エポキシ<br>接着剤 |
| 動的加振 ± 100kg | > 100 万回         | 10~41 万回             |                         |
| 加振 ± 150 kg  | > 100 万回         |                      |                         |
| 加振 ± 200 kg  | 24 万回            | 5.6 万回               | 3.9 万回                  |

20

本発明の組成物はエポキシ構造接着剤に対しては  
もとより市販変性アクリル構造用接着剤に対しても  
すぐれた耐疲労性を有する。

実施例 21 ~ 26

24

実施例 7 ~ 11 と同様にしてソルpren 414 を  
1/500 の変性率で変性し、代表的な重合禁止剤を添  
加した表 8 の組成の接着剤を作成し、その接着力を



測定した。またラジカル生成剤としてクメンハイド  
ロパーオキサイドに代えてメチルエチルケトンパー  
オキサイドを使用した例を実施例 26 に示す。剪断  
5 接着力はアルミニウム片を用い、実施例 1 ～ 3 と全  
く同様にして測定した。



表 8

|                               | 実施例 21 | 22     | 23      | 24     | 25     | 26     |
|-------------------------------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| 変性ソルブレン                       | 30     | 30     | 30      | 30     | 30     | 30     |
| メタクリル酸メチル                     | 35     | 35     | 35      | 35     | 35     | 35     |
| メタクリル酸                        | 35     | 35     | 35      | 35     | 35     | 35     |
| クメンハイドロパーオキシ<br>サイド           | 1      | 1      | 1       | 1      | 0.5    | 0      |
| メチルエチルケトンパー<br>オキシサイド         |        |        |         |        |        | 0.5    |
| p-ベンゾキノン                      | 300ppm |        |         |        | 300ppm | 300ppm |
| ハイドロキノン                       |        | 300ppm | 1000ppm |        |        |        |
| 2,6-ジ-tert-ブチル-<br>4-メチルフェノール |        |        |         | 100ppm |        |        |
| 剪断接着力 $\text{kg/cm}^2$        | 160    | 155    | 150     | 150    | 162    | 140    |

表 8 から明らかな如く本発明の組成物には広汎な重合禁止剤が接着力を損うことなく使用可能であり、またラジカル生成剤としてメチルエチルケトンパーオキシサイドも有効であることがわかる。

5 実施例 27 ~ 31

表 8 に示す接着剤を使用し、被着体として FRP を用いた場合の剪断接着力を測定した。



表 9

|                                                         | 実施例 27   | 28          | 29       | 30       | 31       | 参考例 1      |
|---------------------------------------------------------|----------|-------------|----------|----------|----------|------------|
| 変性極高 NBR (1/3000 変性)                                    | 20       |             |          |          |          |            |
| 変性ソルブレン 414 (1/500 変性)                                  |          | 25          | 25       | 30.4     | 25       |            |
| ポリメチルメタクリレート                                            |          |             | 10       | 10       |          | 市販         |
| メタクリル酸メチル                                               | 60       | 45          | 45       | 57       | 45       | S          |
| メタクリル酸                                                  | 13       | 30          | 30       | 12.9     | 30       | G          |
| メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル                                       | 5        |             |          |          |          | A          |
| ジメタクリル酸エチレン                                             | 2        |             |          |          |          |            |
| シラン処理クレ- *1                                             |          |             |          |          | 20       |            |
| クメンハイドロパーオキシサイド                                         |          |             | 0.5      | 0.5      | 0.5      |            |
| メチルエチルケトンパーオキシサイド                                       |          | 3           |          |          |          |            |
| p-ベンジキノン                                                | 300 ppm  | 300 ppm     | 300 ppm  | 300 ppm  | 300 ppm  |            |
| SMC 用 FRP (ガラス 30%、炭酸カルシウム入) に対する剪断接着力 $\text{kg/cm}^2$ |          | 54<br>材破 *2 |          |          |          | 47<br>一部材破 |
| FRP 低収縮レジンに対する剪断接着力 $\text{kg/cm}^2$                    | 54<br>材破 | 63<br>材破    | 58<br>材破 | 56<br>材破 | 76<br>材破 | 13         |

プライマー ジメチルアエリン/ナフテン酸コバルト = 1/1 の 50% メチルエチルケトン溶液、但し市販 SGA に対しては

試験片 \*1 \*2

厚さ 3 mm × 幅 25 mm × 長さ 100 mm; ラップ長さ 12.5 mm, 引張速度 5 mm/min 室温

被着体母材破壊を表わす



表 9 から明らかな如く本発明の組成物は FRP 材料に良好に接着する。

#### 実施例 3 2 ~ 3 4

被着体間の間隙を変えた場合の接着力を示したもので、実施例の組成物は広い間隙の被着体を良好に接着する。組成物は実施例 3 1 の接着剤を使用した。

表 1 0

|                              | 実施例3 2 | 3 3 | 3 4 |
|------------------------------|--------|-----|-----|
| 間 隙    mm                    | 0.0 5  | 0.6 | 0.8 |
| 低収縮    FRP                   | 7 6    | 6 8 | 5 1 |
| レジン同士の剪断接着力 $\text{kg/cm}^2$ | 材 破    | 材 破 |     |

#### 実施例 3 5

表 1 1 に示す組成の本発明組成物のナイロン、ポリエステル樹脂およびガラス板への接着力を測定した。なお、ガラス板への接着力は圧縮剪断力で評価した。

35

表 1 1

|    |                             | 実施例3 5        | 参考例2                  |
|----|-----------------------------|---------------|-----------------------|
| 5  | 変性ソルprene 414 (1/500 変性)    | 2 5           | 市<br>販<br>S<br>G<br>A |
|    | メタクリル酸メチル                   | 4 5           |                       |
|    | メタクリル酸                      | 3 0           |                       |
|    | クメンハイドロペーオキサイド              | 0.5           |                       |
|    | p-ベンゾキノ                     | 3 0 0 ppm     |                       |
| 10 | 被着体                         |               |                       |
|    | ナイロン 6 *1                   | 2 8           | 1 5                   |
|    | ナイロン 1 2 *2                 | 1 7           | 1 1                   |
|    | ナイロン6 (ガラス入り<15%>)          | 2 6           | —                     |
|    | ポリブチレンテレフタレート (ガラス・マイカ入り)*3 | 5 1           | 4 9                   |
|    | ポリエチレンテレフタレート *4            | 材 破           | 一部材破                  |
| 15 | 5 mm厚ガラス板 *5                | 120 以上<br>材 破 | 120 以上<br>材 破         |

プライマー ブチルアルデヒド-アニリン縮合物

\*1 東レ社製 厚3 mm×幅25 mm×長100 mm

\*2 ダイセル社製 厚1.8 mm×幅25 mm×長100 mm

\*3 東レ社製 厚2 mm×幅25 mm×長100 mm

20 \*4 デュポン社製 厚4 mm×幅25 mm×長100 mm

\*5 厚5 mm×幅25 mm×長50 mm, 接着部5 mm×25 mm, アセトン  
清拭, 圧縮方向で接着力評価

23 なお、他の試験片は接着部長さ12.5 mm、引張速



度 5 mm / min、室温で試験し、試験片は予め #100 研磨紙で接着部研磨後アセトンで脱脂した。

### 実施例 3 6

表 1 2 の本発明の組成物を 1.6 mm 厚 × 25 mm 幅 ×  
 100 mm 長の軟鋼片に挟み（接合部 25 mm × 12.5 mm  
 長）、一切の硬化促進剤（プライマー）を除いた状  
 態で硬化させ、20℃ 24 時間後と 48 時間後の剪  
 断接着力を測定した。試片は予め #100 研磨紙で  
 研磨し、アセトンで清拭した。表 1 2 に示したよう  
 に本発明の組成物は嫌氣的条件下で良好に硬化し、  
 高い接着力を示した。

表 1 2

|                                                           | 実施例 3 6   | 参考例 3 |
|-----------------------------------------------------------|-----------|-------|
| 変性ソルprene 414 (1/500 変性)                                  | 2 5       | 市     |
| メタクリル酸メチル                                                 | 4 5       | 販     |
| メタクリル酸                                                    | 3 0       | S     |
| クメンハイドロペーオキサイド                                            | 1. 0      | G     |
| p - ベンゾキノン                                                | 3 0 0 ppm | A     |
| 軟鋼 S S 4 1 に対する剪断接着力<br>kg/cm <sup>2</sup> 20℃ × 24 hrs 後 | 1 8 0     | 0     |
| 同 20℃ × 48 hrs 後 kg/cm <sup>2</sup>                       | 2 1 5     | 0     |

### 実施例 3 7

表 1 3 の本発明の組成物を用い、軟鋼 S S 4 1 円



37

板（径 40 mm 厚さ 10 mm 中心のつかみ径 12 mm）同士を接着し、インストロン型試験機で引張速度 5 mm/min で引張接着力を測定した。接着面積は 12.56 cm<sup>2</sup> であった。

表 13

5

10

15

|                                  | 実施例 37  | 参考例 4*1     | 参考例 5*2 |
|----------------------------------|---------|-------------|---------|
| 変性ソルpren 414 (1/500)             | 25      | 市販構造用嫌気性接着剤 | 市販 SGA  |
| メタクリル酸メチル                        | 45      |             |         |
| メタクリル酸                           | 30      |             |         |
| クメンハイドロパーオキサイド                   | 3       |             |         |
| p-ベンゾキノン                         | 300 ppm |             |         |
| プライマー<br>ブチルアルデヒド-<br>アニリン縮合物    | 使用      |             |         |
| 引張接着力<br>kg/cm <sup>2</sup> (室温) | 220     | 136         | 156     |

\*1, \*2 メーカー指定のプライマー使用

表 13 から明らかな如く本発明の組成物は従来の接着剤に比し極めてすぐれた引張接着力を有することがわかる。

20

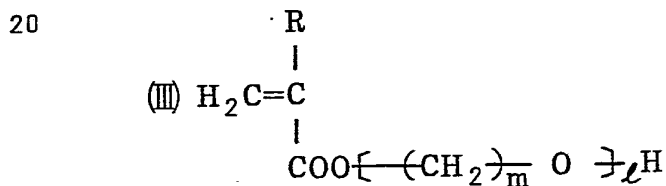
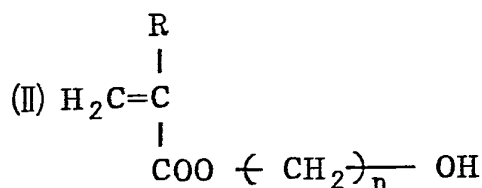
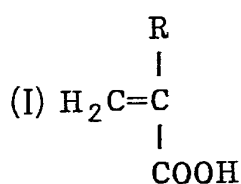


## 請 求 の 範 囲

1. 重合可能な側鎖を有する分子量500以上の重合体と、ビニル基又はメタクリル基を有し、上記重合体と重合可能な有機酸と、及び重合触媒とを含む  
5 有する嫌気性接着剤組成物。

2. 更にビニル単量体が加えられた請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 重合可能な側鎖を有する分子量500以上の重合体が、アルキルハイポハライトまたは一般式  
10 
$$X - N \begin{matrix} \swarrow A \\ \searrow B \end{matrix}$$
 (ここでXはハロゲン原子を表わし、Aはカルボン酸残基、スルホン酸残基または炭酸モノエステルを表わし、Bは水素原子、ハロゲン原子またはカルボン酸残基を表わす)で示されるN-ハ  
15 ロアミド化合物の存在下で、炭素-炭素不飽和二重結合を有する分子量500以上の物質と下記一般式



24 (ここでRは水素原子またはメチル基を表わし、n



は 2 ～ 5 から選ばれる整数、 $m$  は 1 ～ 4 から選ばれる整数、 $l$  は 1 ～ 30 から選ばれる整数をそれぞれ表わす) で示される重合性不飽和モノマーの少なくとも一つとを反応させて得られるものである請求の  
5 範囲第 1 項又は第 2 項記載の組成物。

4. 分子量 500 以上の重合体の重合可能な側鎖がメタクリロイロキシ基またはアクリロイロキシ基である請求の範囲第 3 項記載の組成物。

5. メタクリロイロキシ基またはアクリロイロキシ  
10 シ基の量が分子量 500 以上の炭素 - 炭素不飽和二重結合を有する物質の単位重量当り  $1/100 \sim 1/5000$  モル当量である請求の範囲第 4 項記載の組成物。

6. 重合可能な側鎖を有する分子量 500 以上の重合体が接着剤組成物 100 重量部中に 10 ～ 90  
15 重量部含有している請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の組成物。

7. 重合可能な有機酸がメタクリル酸およびアクリル酸から選ばれた少なくとも 1 種である請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の組成物。

20 8. 重合可能な有機酸の量が当該有機酸を含む最終接着剤組成物を 100 重量部としたとき、4 ～ 80 重量部である請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP82/00279

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                |                                                                  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| <b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>3</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                |                                                                  |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC<br>Int. Cl. <sup>3</sup> C09J 3/14// C08C 19/28, C08C 19/34, C08F 299/00                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                |                                                                  |
| <b>II. FIELDS SEARCHED</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                |                                                                  |
| Minimum Documentation Searched <sup>4</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                |                                                                  |
| Classification System                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Classification Symbols                                                                                         |                                                                  |
| IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | C09J 3/14, C08C 19/28, C08C 19/34, C08F 299/00                                                                 |                                                                  |
| Documentation Searched other than Minimum Documentation<br>to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>5</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                |                                                                  |
| <b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>14</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                |                                                                  |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Citation of Document, <sup>16</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>17</sup> | Relevant to Claim No. <sup>18</sup>                              |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | JP, A, 55-84307 (Bridgestone Tire Co., Ltd.)<br>25. June. 1980 (25.06.80)                                      | 1 - 8                                                            |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | JP, A, 52-71590 (Bridgestone Tire Co., Ltd.)<br>15. June. 1977 (15.06.77)                                      | 1 - 8                                                            |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: <sup>15</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"g" document member of the same patent family</p> </div> </div> |                                                                                                                |                                                                  |
| <b>IV. CERTIFICATION</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                |                                                                  |
| Date of the Actual Completion of the International Search <sup>2</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                | Date of Mailing of this International Search Report <sup>2</sup> |
| September 21, 1982 (21.09.82)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                | October 4, 1982 (04.10.82)                                       |
| International Searching Authority <sup>1</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                | Signature of Authorized Officer <sup>20</sup>                    |
| Japanese Patent Office                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                |                                                                  |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                               |                                                                                       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| I. 発明の属する分野の分類                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                               |                                                                                       |
| 国際特許分類 (IPC)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                               |                                                                                       |
| Int. Cl. <sup>8</sup> 009J3/14 / 008019/28, 008019/34<br>008F299/00                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                               |                                                                                       |
| II. 国際調査を行った分野                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                               |                                                                                       |
| 調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                               |                                                                                       |
| 分類体系                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 分類記号                                                          |                                                                                       |
| I P O                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 009J3/14, 008019/28, 008019/34,<br>008F299/00                 |                                                                                       |
| 最小限資料以外の資料で調査を行ったもの                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                               |                                                                                       |
| III. 関連する技術に関する文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                               |                                                                                       |
| 引用文献の<br>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                             | 請求の範囲の番号                                                                              |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | J P, A, 55-84307 (ブリヂストンタイヤ株式会社)<br>25. 6月. 1980 (25. 06. 80) | 1-8                                                                                   |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | J P, A, 52-71590 (ブリヂストンタイヤ株式会社)<br>15. 6月. 1977 (15. 06. 77) | 1-8                                                                                   |
| <p>*引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の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</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリーの文献</p> |                                                               |                                                                                       |
| IV. 認 証                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                               |                                                                                       |
| 国際調査を完了した日                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 国際調査報告の発送日                                                    |                                                                                       |
| 21. 09. 82                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 04. 10. 82                                                    |                                                                                       |
| 国際調査機関                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 権限つある職員                                                       | 4 J 7 0 1 6                                                                           |
| 日本国特許庁 (ISA/JP)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 特許庁審査官 小林 正 巳                                                 |  |