

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4650979号  
(P4650979)

(45) 発行日 平成23年3月16日(2011.3.16)

(24) 登録日 平成22年12月24日(2010.12.24)

(51) Int.Cl. F I  
C O 9 J 4/04 (2006.01) C O 9 J 4/04  
C O 9 J 11/06 (2006.01) C O 9 J 11/06

請求項の数 4 (全 12 頁)

|           |                               |           |                      |
|-----------|-------------------------------|-----------|----------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2001-934 (P2001-934)        | (73) 特許権者 | 000216243            |
| (22) 出願日  | 平成13年1月9日(2001.1.9)           |           | 田岡化学工業株式会社           |
| (65) 公開番号 | 特開2002-201436 (P2002-201436A) |           | 大阪府大阪市淀川区西三国4丁目2番11号 |
| (43) 公開日  | 平成14年7月19日(2002.7.19)         | (72) 発明者  | 西野 幸紀                |
| 審査請求日     | 平成19年11月1日(2007.11.1)         |           | 大阪市淀川区西三国4丁目2番11号    |
|           |                               |           | 田岡化学工業株              |
|           |                               |           | 式会社内                 |
|           |                               | (72) 発明者  | 梶垣 英三                |
|           |                               |           | 大阪市淀川区西三国4丁目2番11号    |
|           |                               |           | 田岡化学工業株              |
|           |                               |           | 式会社内                 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】  $\alpha$ -シアノアクリレート系接着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

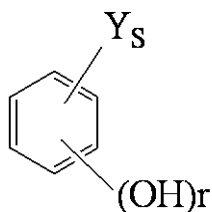
【請求項1】

プラスチック材料製ノズルおよび／またはキャップおよび／またはチューブを持つ容器を使用する $\alpha$ -シアノアクリレート系接着剤組成物において、 $\alpha$ -シアノアクリレートに対して、1,2-クロウン-4-エーテルの10重量%希釈水溶液のpHが8.0以下である1,2-クロウン-4-エーテルを、0.05～5.0重量%含有したことを特徴とする $\alpha$ -シアノアクリレート系接着剤組成物。

【請求項2】

下記一般式(1)で示されるポリヒドロキシ化合物を $\alpha$ -シアノアクリレートに対して、0.001～1.0重量%含有して成ることを特徴とする請求項1に記載の $\alpha$ -シアノアクリレート系接着剤組成物。

【化1】



(1)

(式中、rは2～6の整数を表わし、少なくとも2個のヒドロキシル基は、隣接位置にあるものとする。Yは水素原子、直鎖または分岐のあるアルキル基、アルコキシル基、カル

ボキシル基、アルコキシカルボニル基又はハロゲン原子を表わし、sは0～4の整数を表わす。)

【請求項3】

アニオン重合禁止剤として $\text{HBF}_4$ と $\text{SO}_2$ を併用することを特徴とする請求項1または請求項2のいずれかに記載の $\alpha$ -シアノアクリレート系接着剤組成物。

【請求項4】

増粘剤として重量平均分子量10万～200万のポリメタクリル酸アルキル単独重合体または異種のメタクリル酸エステルの共重合体若しくはメタクリル酸エステルとアクリル酸エステルとの共重合体を $\alpha$ -シアノアクリレートに対して、0.1～50重量%含有して成ることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載の $\alpha$ -シアノアクリレート系接着剤組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プラスチック材料製ノズルおよび／またはキャップおよび／またはチューブを持つ容器を使用する $\alpha$ -シアノアクリレート系接着剤組成物において、優れた速硬化性と同時に保存中の硬化が非常に起こり難いという優れた保存安定性を有する $\alpha$ -シアノアクリレート系接着剤組成物に関する。本発明の接着剤組成物はアクリル、クロムメッキ、ニッケルメッキ、FRP、ベークライト、熱可塑性エラストマー（以下TPEと略記する）、EPDMゴム等の難接着材料や紙、木材、皮革、セラミックス等の多孔質材料の接着において好ましく用いられる。

20

【0002】

【従来の技術】

$\alpha$ -シアノアクリレートは被着体や空気中の水分、アルカリ物質等のアニオン活性種等により極めてアニオン重合を起こしやすいため、触媒の添加や加熱を行うことなく短時間で重合硬化する性質を有するのでゴム、プラスチック、金属、ガラス等の瞬間接着剤として広く利用されている。

【0003】

しかしながら従来の $\alpha$ -シアノアクリレート系接着剤は難接着材料であるアクリル、クロムメッキ、ニッケルメッキ、FRP、ベークライト、TPE、EPDMゴム等や多孔質材料である紙、木材、皮革、セラミックス等の被着物の接着においては速硬化性が十分ではない。これらの欠点の解決手段として、 $\alpha$ -シアノアクリレート系接着剤に硬化促進剤を添加する方法が知られているが、難接着性材料に対し十分な速硬化性が得られる程度に硬化促進剤を添加した場合には、接着剤自身の保存安定性が著しく損なわれるという欠点を有していた。

30

【0004】

また $\alpha$ -シアノアクリレート系接着剤は水分の存在によって重合しやすく、硬化促進剤を添加すると、より顕著にこの現象が生じる為に、硬化促進剤を添加した $\alpha$ -シアノアクリレート系接着剤を長期保存するには、水分を全く通さない金属容器に充填して保存するか、あるいはプラスチック容器に接着剤を充填した場合には低湿度に管理された環境下に保存する必要がある、保存上非常に不便な状況にあった。また金属容器を使用した場合においても通常、ノズルおよびキャップの一方または両方にポリエチレン、ポリプロピレン等の透湿性のあるプラスチック材料が使用され、さらに接着剤使用時にはキャップを開けることとなり、吸湿は避けることができず、保存安定性の低下を招くことが避けられなかった。このため一度使用して保管した後、ノズル内部で接着剤が固まり、2回目以降の使用時に接着剤が出なかったり、容器中の接着剤組成物全体が固化して使用できなくなるといった問題が起き、これの改良が強く望まれている。

40

【0005】

また、一般に工業用に用いられる接着剤塗布機において、接着剤は透湿性材料である細い径のプラスチック製チューブから吐出口のプラスチック製ノズルへ導出されるが、この場

50

合においても休止時あるいは夏期使用時等にチューブあるいはノズル内で吸湿による増粘またはゲル化あるいは固化が ocorrência やすく、この点の改良も強く望まれている。

#### 【0006】

本発明におけるノズルとは、接着剤組成物容器本体の接着剤出口部に接続されているものを言い、容器本体にねじ込んだものあるいは融着したものあるいは一体成形したもの等が挙げられる。またそれ以外に、ペンタイプ容器の先端部分、または自動塗布機に使用するチューブの接着剤出口部に取り付けられたもの等が挙げられる。

#### 【0007】

本発明におけるキャップとは接着剤組成物を使用しない時にノズル先端部又は接着剤組成物容器本体を密閉できる構造のものを言い、一般的に知られているノズルを覆うタイプのものや、接着剤組成物容器本体を覆うタイプ（二重容器）等が挙げられる。

10

#### 【0008】

本発明におけるチューブとは、接着剤用自動塗布機等に使用される接着剤組成物容器とノズルを中継するものを言い、一般的に細い径のプラスチック製チューブが使用されている。

#### 【0009】

速硬化性を改良する方法としては、昭和50～60年にかけて硬化促進剤として種々の化合物が探索されてきた。例えば、特開昭54-28342号公報にはポリエチレングリコール誘導体が、特開昭60-179482号公報にはカリックスアレン類が開示されている。また特公昭55-2238号公報にはクラウンエーテル類が紙、木材への接着に対し

20

て硬化促進剤として有効であることが記載されている。また、特開昭62-100568号公報には、速硬化性を有し、貯蔵時及び使用時の安定性について改良された接着剤組成物が提案されている。

#### 【0010】

しかしながら、これらの添加剤あるいは公知の接着剤組成物を使用した場合でも、優れた速硬化性を有すると同時に、透湿性材料を用いたノズル詰まり等を起こさず、実質的に満足の得られる優れた保存安定性を有する $\alpha$ -シアノアクリレート系接着剤は得られていない。ここでいうノズル詰まりとは、接着剤を被着体に使用後、ノズル内部に溜まった接着剤の吸湿が進み、急速にゲル化または固化を起こし、次に使う時にノズル部が閉塞し、容器内の接着剤に異常がなくても接着剤が出てこないという現象である。この現象はノズルに溜まった接着剤の水分にさらされる表面積が容器内の接着剤と比較して大幅に大きいため起こると推測されるが、このノズル詰まりはしばしば見られ、 $\alpha$ -シアノアクリレート系接着剤の大きな欠点の一つであった。また、特公昭55-2238号公報にはクラウンエーテル類（15-クラウン-5-エーテル、18-クラウン-6-エーテル、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6-エーテル）を使用した場合に多孔質材料の接着速度が改善される事が記載されている。また、特開昭62-100568号公報には2-シアノアクリレートにBF<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>および18-クラウン-6-エーテル等を配合した場合に、従来のものより保存安定性が改良される事が記載されているが、いずれの場合にも容器に付随するノズルおよび／またはキャップおよび／またはチューブのいずれかに透湿性プラスチック材料を使用した場合において吸湿条件下に十分な性能は得られていない。

30

40

#### 【0011】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的はアクリル、クロムメッキ、ニッケルメッキ、FRP、ベークライト、TPE、EPDMゴム等の難接着材料や紙、木材、皮革、セラミックス等の多孔質材料の接着において特に優れた速硬化性を有し、且つ、プラスチック材料製ノズルおよび／またはキャップおよび／またはチューブを持つ容器を使用する $\alpha$ -シアノアクリレート系接着剤組成物において、優れた保存安定性を有する $\alpha$ -シアノアクリレート系接着剤組成物を提供することにある。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

50

本発明者らは課題解決に向けて鋭意検討した結果、プラスチック材料製ノズルおよび／またはキャップおよび／またはチューブを持つ容器を使用するα-シアノアクリレート系接着剤組成物において、α-シアノアクリレートに対して、1,2-クラウン-4-エーテルを0.05～5.0重量%含有していた場合、アクリル、クロムメッキ、ニッケルメッキ、FRP、ベークライト、TPPE、EPDMゴム等の難接着材料や紙、木材、皮革、セラミックス等の多孔質材料の接着に優れた速硬化性を有すると同時に使用中あるいは保存中の硬化が非常に起り難いことを見出し、本発明を完成した。

#### 【0013】

すなわち、本発明はプラスチック材料製ノズルおよび／またはキャップおよび／またはチューブを持つ容器を使用するα-シアノアクリレート系接着剤組成物において、α-シアノアクリレートに対して、1,2-クラウン-4-エーテルを0.05～5.0重量%含有したことを特徴とするα-シアノアクリレート系接着剤組成物に関する。

10

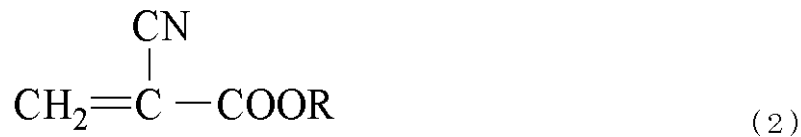
#### 【0014】

以下本発明について詳細に説明する。

本発明に使用されるα-シアノアクリレートとしては、下記一般式(2)で示されるα-シアノアクリレートが好適に用いられる。

#### 【0015】

#### 【化2】



20

(式中Rは炭素数1～16の飽和または不飽和の脂肪族もしくは脂環族基又は芳香族基を示す。)

#### 【0016】

α-シアノアクリレートの具体例としては、例えば、α-シアノアクリル酸のメチル、エチル、n-プロピル、i s o-プロピル、n-ブチル、i s o-ブチル、s e c-ブチル、オクチル、ネオペンチル、シクロヘキシル、エチルヘキシル、ドデシル、アリル、メトキシエチル、エトキシエチル、メトキシプロピル、ベンジル、フェニル、シリル、クロロエチル等のエステル類が挙げられる。またこれらのα-シアノアクリレートは1種又は2種以上を混合して使用することができる。

30

#### 【0017】

本発明に用いられる1,2-クラウン-4-エーテルは公知の方法で合成される。一般的な合成法としては特開昭54-119483号公報、特公昭59-27351号公報、特公昭59-519号公報、特開昭53-98985号公報、T e t r a h e d r o n L e t t e r s , V o l . 37, N o 14, 2463-2466<1996>等に記載されている方法が挙げられる。

#### 【0018】

1,2-クラウン-4-エーテルのα-シアノアクリレートに対する具体的な添加量としては0.05～5.0重量%が好ましく、0.1～3.0重量%が更に好ましい範囲である。添加量が少なすぎると硬化速度が不十分であり、一方添加量が多すぎると保存安定性が悪化する。

40

#### 【0019】

本発明のα-シアノアクリレート系接着剤組成物に使用するプラスチック材料製ノズル、キャップ、チューブ等の材質としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン樹脂、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレンおよびその他のフッ素樹脂、非晶ポリアリレート等のプラスチックが挙げられ、これらは単独で使用するか、もしくは必要により2種以上の混合物や多層構造物として用いることができ、特にポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレンが好適に用いられる。

50

## 【0020】

本発明の $\alpha$ -シアノアクリレート系接着剤組成物を充填する容器としては、上述したプラスチックのほかにポリ-4-メチルペンテン-1、アイオノマー、ポリ塩化ビニリデン、ABS樹脂、メタクリル樹脂、ポリビニルアルコール、セルロース系プラスチック、TPE、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ユリア・メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、ポリイミド樹脂、光硬化性樹脂、変性ポリフェニレンエーテル、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチンナフタレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリアミドイミド、ポリアリルエーテルニトリル、ポリベンゾイミダゾール等のプラスチック材料やアルミニウム等の金属材料が使用され、これらは単独で使用するか、もしくは必要により2種以上の混合物や多層構造物として用いることができる。特にポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレンおよびアルミニウムが好適に用いられる。

10

## 【0021】

本発明の $\alpha$ -シアノアクリレート系接着剤組成物は特定のポリヒドロキシ化合物を添加することにより、1,2-クラウン-4-エーテルの硬化促進効果を更に向上させることが出来る。該ポリヒドロキシ化合物としては具体的にはピロガロール、カテコール、ジ-*tert*-ブチルカテコール、1,2,4-トリヒドロキシベンゼン、ヘキサヒドロキシベンゼン、ガーリック酸、ガーリック酸エチル、ガーリック酸メトキシエチルエステル、ジクロロガーリック酸等が挙げられ、これらは必要により1種または2種以上の混合物として用いられる。該ポリヒドロキシ化合物の添加量は、 $\alpha$ -シアノアクリレートに対して0.001~1.0重量%が好ましく、更に好ましくは0.005~0.5重量%である。

20

## 【0022】

また本発明の $\alpha$ -シアノアクリレート系接着剤組成物には、アニオン重合禁止剤を添加するのが好ましい。該アニオン重合禁止剤としては、具体的には二酸化イオウ、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、三弗化ホウ素ジエチルエーテル、 $\text{HBF}_4$ 、トリアルキルボレート等が好適に用いられる。これらの化合物は目的に応じて1種又は2種以上を併用して使用することが出来るが $\text{HBF}_4$ と二酸化イオウの併用が特に好ましい。該アニオン重合禁止剤の使用量は、 $\alpha$ -シアノアクリレートに対してそれぞれ0.1~100ppmが好ましく、0.5~50ppmが更に好ましい範囲である。

30

## 【0023】

本発明の $\alpha$ -シアノアクリレート系接着剤組成物には増粘剤を添加することもできる。増粘剤としてはポリメタクリル酸アルキル単体重合体、異種のメタクリル酸エステルの共重合体、メタクリル酸エステルとアクリル酸エステルの共重合体や、アクリルゴム、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、セルロースエステル、ポリアルキル- $\alpha$ -シアノアクリレート、エチレン-酢ビ共重合体等が挙げられ、これらは1種又は2種以上を併用しても良い。具体的な化合物としては、例えば、ポリメタクリル酸アルキル単体重合体としては、ポリメチルメタクリレート（PMMAと以下略記する。）、ポリエチルメタクリレート、ポリプロピルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート等が挙げられる。異種のメタクリル酸エステルの共重合体、メタクリル酸エステルとアクリル酸エステルの共重合体の原料として使用される化合物としては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸-*n*-プロピル、メタクリル酸-*iso*-プロピル、メタクリル酸-*n*-ブチル、メタクリル酸-*iso*-ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-*n*-プロピル、アクリル酸-*iso*-プロピル、アクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸-*iso*-ブチル等が挙げられる。ポリメタクリル酸アルキル、異種のメタクリル酸エステルの共重合体、メタクリル酸エステルとアクリル酸エステルの共重合体については、重量平均分子量10万~200万ものが好ましい。また、増粘剤の含有量は $\alpha$ -シアノアクリレートに対して0.1~50重量%が好ましく、更に好ましくは1~30重量%である。

40

50

## 【0024】

本発明の $\alpha$ -シアノアクリレート系接着剤組成物には、必要によりラジカル重合禁止剤が添加される。該ラジカル重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、カテコール、 $t$ -ブチルカテコール等が挙げられる。該ラジカル重合禁止剤の添加量は $\alpha$ -シアノアクリレートに対して通常0.001～1.0重量%、好ましくは0.005～0.5重量%である。

## 【0025】

本発明の $\alpha$ -シアノアクリレート系接着剤組成物には、用途に応じて可塑剤、着色剤、香料、溶剤、接着強度向上剤、無機フィラー等を $\alpha$ -シアノアクリレートモノマーの保存安定性及び速硬化性を阻害しない範囲で適宜添加配合して使用することができる。

10

## 【0026】

ここでいう可塑剤としては、例えば、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソデシル、アセチルクエン酸トリメチル、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリブチル等が挙げられる。

## 【0027】

無機フィラーとしては、疎水性シリカ、親水性シリカ等をチキソトロピー性付与剤として添加することができる。

## 【0028】

また本発明者らは、12-クラウン-4-エーテルの10重量%希釈水溶液のpHと接着剤組成物の性能に相関性があり、該pHが8.0以下の12-クラウン-4-エーテルを選択使用すればさらに優れた性能が得られることも見出した。

20

## 【0029】

上記知見により、本発明においては、好ましくは12-クラウン-4-エーテルの10重量%希釈水溶液のpHが8.0以下のものを選択使用するが、pH2.0～7.5のものを選択使用することが更に好ましい。

## 【0030】

## 【発明の効果】

本発明の $\alpha$ -シアノアクリレート系接着剤組成物は、プラスチック材料製ノズルおよび／またはキャップおよび／またはチューブを持つ容器を使用する $\alpha$ -シアノアクリレート系接着剤組成物において、保存中の硬化が非常に起こり難く、保存安定性が改良され、且つ、これまで速硬化性の向上が強く要望されていたアクリル、クロムメッキ、ニッケルメッキ、FRP、ベークライト、TPE、EPDMゴム等の難接着材料や紙、木材、皮革、セラミックス等の多孔質材料の接着において特に優れた速硬化性を有している。

30

## 【0031】

## 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

## 【0032】

実施例中の測定及び評価は次の方法によった。

## 〈セットタイム（速硬化性の測定及び評価）〉

被着物として紙、米松、EPDMゴム、アクリルを用い、JISK6861に準じて測定した。（単位：秒）

40

セットタイムは短いほど速硬化性は優れている。

## 〈保存安定性（容器本体中の接着剤組成物の保存安定性の測定及び評価）〉

接着剤組成物を2gポリエチレン製ボトルに充填し、60℃95%RH雰囲気下でのゲル化日数を測定した。

湿度を有する実際の環境を再現する為、加温および加湿条件での暴露とし、容器は $\alpha$ -シアノアクリレート系接着剤の容器として一般に用いられているポリエチレン製ボトルを使用した。

ゲル化までに要した日数により保存安定性を以下のように評価した。

◎：13日以上、○：10～12日、△：6～10日、×：5日以下

50

〈耐ノズル詰まり性（ノズル部の接着剤組成物の保存安定性の測定及び評価）〉 接着剤組成物 3 g をアルミチューブに充填する。開封後ポリエチレン製のノズルおよびノズルの先端にキャップを取り付ける。次に市販の NBR 試験片（日本テストパネル社製 1 × 25 × 100 mm）上にノズルの先を接触させながら約 10 cm 塗布する。キャップでノズル先端部に蓋をして 30 分間放置した後、同様に NBR 上に塗布しキャップでノズル先端部に蓋をする。この状態で 60 °C 95 % RH 雰囲気下に暴露し、ノズル内部に溜まった接着剤組成物が固化し、ノズルを塞いだ為に接着剤が出なくなった日数を測定した。

ノズルが閉塞するまでの日数により耐ノズル詰まり性を以下のように評価した。

◎：10 日以上、○：7～9 日、△：4～6 日、×：3 日以下

#### 【0033】

10

##### 実施例 1

エチル- $\alpha$ -シアノアクリレートに対して、アニオン重合禁止剤として  $\text{HBF}_4$  10 ppm および  $\text{SO}_2$  10 ppm とラジカル重合禁止剤としてヒドロキノン 1500 ppm と増粘剤として重量平均分子量 90 万の PMMA（住友化学工業株式会社製）4 重量% とを添加し、さらにクラウンエーテル化合物として 10 重量% 希釈水溶液の pH が 6.9 である 12-クラウン-4-エーテル（以下 12CRE と略記する。）を 1.2 重量% 添加して接着剤組成物を調製した。この接着剤組成物のセットタイム、保存安定性および耐ノズル詰まり性を表 1 に示した。

#### 【0034】

20

##### 実施例 2

実施例 1 の 10 重量% 希釈水溶液の pH が 6.9 である 12CRE の添加量をエチル- $\alpha$ -シアノアクリレートに対して、0.3 重量% にする以外は実施例 1 と同様にして接着剤組成物を調製した。この接着剤組成物のセットタイム、保存安定性および耐ノズル詰まり性を表 1 に示した。

#### 【0035】

##### 比較例 1

実施例 1 の 10 重量% 希釈水溶液の pH が 6.9 である 12CRE に替えて 10 重量% 希釈水溶液の pH が 7.6 である 15-クラウン-5-エーテル（東京化成試薬）をエチル- $\alpha$ -シアノアクリレートに対して、0.5 重量% 添加する以外は実施例 1 と同様にして接着剤組成物を調製した。この接着剤組成物のセットタイム、保存安定性および耐ノズル詰まり性を表 1 に示した。

30

#### 【0036】

##### 比較例 2

実施例 1 の 10 重量% 希釈水溶液の pH が 6.9 である 12CRE に替えて 10 重量% 希釈水溶液の pH が 6.6 である 18-クラウン-6-エーテル（東京化成試薬）をエチル- $\alpha$ -シアノアクリレートに対して、0.5 重量% 添加する以外は実施例 1 と同様にして接着剤組成物を調製した。この接着剤組成物のセットタイム、保存安定性および耐ノズル詰まり性を表 1 に示した。

#### 【0037】

##### 比較例 3

40

実施例 1 の 10 重量% 希釈水溶液の pH が 6.9 である 12CRE に替えて 10 重量% 希釈水溶液の pH が 6.6 である 18-クラウン-6-エーテル（東京化成試薬）をエチル- $\alpha$ -シアノアクリレートに対して、0.01 重量% 添加する以外は実施例 1 と同様にして接着剤組成物を調製した。この接着剤組成物のセットタイム、保存安定性および耐ノズル詰まり性を表 1 に示した。

#### 【0038】

##### 比較例 4

実施例 1 の 10 重量% 希釈水溶液の pH が 6.9 である 12CRE に替えて 10 重量% 希釈水溶液の pH が 7.0 である t-ブチルカリックス-6-アレン（アルドリッチ試薬）をエチル- $\alpha$ -シアノアクリレートに対して、0.3 重量% 添加する以外は実施例 1 と同

50

様にして接着剤組成物を調製した。この接着剤組成物のセットタイム、保存安定性および耐ノズル詰まり性を表1に示した。

【0039】

比較例5

エチルー $\alpha$ -シアノアクリレートに対して、アニオン重合禁止剤としてBF<sub>3</sub>10ppmおよびSO<sub>2</sub>20ppmとラジカル重合禁止剤としてヒドロキノン500ppmと増粘剤として重量平均分子量90万のポリメチルメタクリレート（住友化学工業株式会社製）3重量%とを添加し、さらにクラウンエーテル化合物として10重量%希釈水溶液のpHが6.6である18クラウン-6-エーテル（東京化成試薬）を0.05重量%添加して接着剤組成物を調製した。この接着剤組成物のセットタイム、保存安定性および耐ノズル詰まり性を表1に示した。

10

【0040】

実施例3

実施例1の10重量%希釈水溶液のpHが6.9である12CREに替えて10重量%希釈水溶液のpHが6.0である12CREをエチルー $\alpha$ -シアノアクリレートに対して、0.5重量%添加する以外は実施例1と同様にして接着剤組成物を調製した。この接着剤組成物のセットタイム、保存安定性および耐ノズル詰まり性を表2に示した。

【0041】

実施例4

実施例3のHBF<sub>4</sub>10ppmおよびSO<sub>2</sub>10ppmに替えてHBF<sub>4</sub>をエチルー $\alpha$ -シアノアクリレートに対して、15ppm添加する以外は実施例3と同様にして接着剤組成物を調製した。この接着剤組成物のセットタイム、保存安定性および耐ノズル詰まり性を表2に示した。

20

【0042】

実施例5

実施例3のHBF<sub>4</sub>10ppmおよびSO<sub>2</sub>10ppmに替えてSO<sub>2</sub>をエチルー $\alpha$ -シアノアクリレートに対して、30ppm添加する以外は実施例3と同様にして接着剤組成物を調製した。この接着剤組成物のセットタイム、保存安定性および耐ノズル詰まり性を表2に示した。

【0043】

実施例6

実施例1の10重量%希釈水溶液のpHが6.9である12CREに替えて10重量%希釈水溶液のpHが3.8である12CREの添加量をエチルー $\alpha$ -シアノアクリレートに対して、1.0重量%にする以外は実施例1と同様にして接着剤組成物を調製した。この接着剤組成物のセットタイム、保存安定性および耐ノズル詰まり性を表3に示した。

30

【0044】

実施例7

実施例6の接着剤組成物にさらにエチルー $\alpha$ -シアノアクリレートに対して、ピロガロールを0.05重量%添加する以外は実施例6と同様にして接着剤組成物を調製した。この接着剤組成物のセットタイム、保存安定性および耐ノズル詰まり性を表3に示した。

40

【0045】

実施例8

実施例6の重量平均分子量90万のPMMAに替えて重量平均分子量15万のPMMA（住友化学工業株式会社製）をエチルー $\alpha$ -シアノアクリレートに対して、12重量%添加する以外は実施例4と同様にして接着剤組成物を調製した。この接着剤組成物のセットタイム、保存安定性および耐ノズル詰まり性を表4に示した。

【0046】

実施例9

実施例6の重量平均分子量90万のPMMAに替えて重量平均分子量7万のPMMA（住友化学工業株式会社製）をエチルー $\alpha$ -シアノアクリレートに対して、23重量%添加す

50

る以外は実施例 4 と同様にして接着剤組成物を調製した。この接着剤組成物のセットタイム、保存安定性および耐ノズル詰まり性を表 4 に示した

【0047】

実施例 10

実施例 1 の 10 重量%希釈水溶液の pH が 6.9 である 12CRE に替えて 10 重量%希釈水溶液の pH が 7.5 である 12CRE の添加量を  $\alpha$ -シアノアクリレートに対して、1.2 重量%にすることと  $\alpha$ -シアノアクリレートとしてメチルシアノアクリレートを用いる以外は実施例 1 と同様にして接着剤組成物を調製した。この接着剤組成物のセットタイム、保存安定性および耐ノズル詰まり性を表 5 に示した。

【0048】

10

実施例 11

実施例 1 の 10 重量%希釈水溶液の pH が 6.9 である 12CRE に替えて 10 重量%希釈水溶液の pH が 7.5 である 12CRE の添加量を  $\alpha$ -シアノアクリレートに対して、0.3 重量%にすることと  $\alpha$ -シアノアクリレートとしてイソプロピルシアノアクリレートを用いる以外は実施例 1 と同様にして接着剤組成物を調製した。この接着剤組成物のセットタイム、保存安定性および耐ノズル詰まり性を表 5 に示した。

【0049】

実施例 12

実施例 1 の 10 重量%希釈水溶液の pH が 6.9 である 12CRE に替えて 10 重量%希釈水溶液の pH が 7.5 である 12CRE の添加量を  $\alpha$ -シアノアクリレートに対して、2.0 重量%にすることと  $\alpha$ -シアノアクリレートとしてメトキシエチルシアノアクリレートを用いる以外は実施例 1 と同様にして接着剤組成物を調製した。この接着剤組成物のセットタイム、保存安定性および耐ノズル詰まり性を表 5 に示した。

20

【0050】

実施例 13

実施例 1 の 10 重量%希釈水溶液の pH が 6.9 である 12CRE に替えて 10 重量%希釈水溶液の pH が 7.5 である 12CRE の添加量を  $\alpha$ -シアノアクリレートに対して、0.5 重量%にすることと  $\alpha$ -シアノアクリレートとしてエトキシエチルシアノアクリレートを用いる以外は実施例 1 と同様にして接着剤組成物を調製した。この接着剤組成物のセットタイム、保存安定性および耐ノズル詰まり性を表 5 に示した。

30

【0051】

【表 1】

|                  | セットタイム (秒) |     |            |            | 保 存 安<br>定性 | 耐 ノ ズ<br>ル 詰 ま<br>り 性 |
|------------------|------------|-----|------------|------------|-------------|-----------------------|
|                  | 紙          | 米松  | EPDM<br>ゴム | ア ク<br>リ ル |             |                       |
| 実<br>施<br>例<br>1 | 10         | 15  | 10         | 60         | ◎           | ○                     |
| 実<br>施<br>例<br>2 | 30         | 40  | 15         | 120        | ◎           | ◎                     |
| 比<br>較<br>例<br>1 | 30         | 40  | 20         | 180        | △           | △                     |
| 比<br>較<br>例<br>2 | 10         | 20  | 10         | 120        | ×           | ×                     |
| 比<br>較<br>例<br>3 | 60         | 180 | 30         | 240        | ○           | △                     |
| 比<br>較<br>例<br>4 | 20         | 20  | 30         | 150        | △           | △                     |
| 比<br>較<br>例<br>5 | 30         | 50  | 15         | 120        | △           | △                     |

10

20

30

【 0 0 5 2 】

【表 2】

|                  | セットタイム (秒) |    |            | 保 存 安<br>定性 | 耐 ノ ズ<br>ル 詰 ま<br>り 性 |
|------------------|------------|----|------------|-------------|-----------------------|
|                  | 紙          | 米松 | EPDM<br>ゴム |             |                       |
| 実<br>施<br>例<br>3 | 20         | 30 | 15         | ◎           | ○                     |
| 実<br>施<br>例<br>4 | 20         | 30 | 15         | ○           | ○                     |
| 実<br>施<br>例<br>5 | 20         | 25 | 15         | ○           | ○                     |

40

【 0 0 5 3 】

【表 3】

50

|                  | セットタイム (秒) |    |            |            | 保 存 安<br>定性 | 耐 ノ ズ<br>ル 詰 ま<br>り 性 |
|------------------|------------|----|------------|------------|-------------|-----------------------|
|                  | 紙          | 米松 | EPDM<br>ゴム | ア ク リ<br>ル |             |                       |
| 実<br>施<br>例<br>6 | 10         | 20 | 10         | 80         | ◎           | ○                     |
| 実<br>施<br>例<br>7 | 5          | 15 | 10         | 80         | ◎           | ○                     |

10

【 0 0 5 4 】

【表 4】

|                  | セットタイム (秒) |    |            | 保 存 安<br>定性 | 耐 ノ ズ<br>ル 詰 ま<br>り 性 |
|------------------|------------|----|------------|-------------|-----------------------|
|                  | 紙          | 米松 | EPDM<br>ゴム |             |                       |
| 実<br>施<br>例<br>8 | 10         | 20 | 10         | ◎           | ○                     |
| 実<br>施<br>例<br>9 | 10         | 20 | 10         | △           | ○                     |

20

【 0 0 5 5 】

【表 5】

|                   | セットタイム (秒) |    |            |            | 保 存 安<br>定性 | 耐 ノ ズ<br>ル 詰 ま<br>り 性 |
|-------------------|------------|----|------------|------------|-------------|-----------------------|
|                   | 紙          | 米松 | EPDM<br>ゴム | ア ク リ<br>ル |             |                       |
| 実<br>施<br>例<br>10 | 10         | 15 | 10         | 60         | ◎           | ◎                     |
| 実<br>施<br>例<br>11 | 30         | 40 | 30         | 180        | ◎           | ◎                     |
| 実<br>施<br>例<br>12 | 15         | 30 | 15         | 120        | ◎           | ◎                     |
| 実<br>施<br>例<br>13 | 40         | 50 | 40         | 250        | ◎           | ◎                     |

30

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 若槻 築  
大阪市淀川区西三国4丁目2番11号 田岡化学工業株  
式会社内

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 特開昭62-100567 (JP, A)  
特開2001-164199 (JP, A)  
特開昭53-129231 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09J 1/00-201/10