

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年8月2日(02.08.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/139152 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 290/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2017/046702

(22) 国際出願日:

2017年12月26日(26.12.2017)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

201710061562.0 2017年1月26日(26.01.2017) CN

(71) 出願人: デンカ株式会社(DENKA COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 宇野 弘基(UNO, Hiroki); 〒3778520 群馬県渋川市中村1135番地 デンカ株式会社 渋川工場内 Gunma (JP). 須藤 洋(SUTO, Hiroshi); 〒3778520 群馬県渋川市中村1135番地 デンカ株式会社 渋川工場内 Gunma (JP). 根岸 豊(NEGISHI, Yutaka); 〒3778520 群馬県渋川市中村1135番地 デンカ株式会社 渋川工場内 Gunma (JP). 後藤 慶次(GOTO, Yoshitsugu); 〒1948560 東京都町田市旭町三丁目5番1号 デンカ株式会社 デンカイノベーションセンター内 Tokyo (JP). 大島 和宏(OSHIMA, Kazuhiro); 215126 江蘇省蘇州市蘇州工業園区興浦路333号現代工業坊1D 電化新材料研発(蘇州)有限公司内 Jiangsu (CN). 夏 秉乾(XIA, Bingqian); 215126 江蘇省蘇州市蘇州工業園区興浦路333号現代工業坊1D 電化新材料研発(蘇州)有限公司内 Jiangsu (CN).

(74) 代理人: S K 特 許 業 務 法 人, 外
(SK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM

et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾3-12-40 広尾ビル4階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITION

(54) 発明の名称: 組成物

(57) Abstract: Provided is a composition which exhibits excellent curability in a deep portion. The present invention provides a composition which contains a polymerizable vinyl monomer A, a polymerization initiator B that contains a radical photopolymerization initiator B1, an elastomer C that has a polymerizable unsaturated double bond at an end, and an elastomer D that does not have a polymerizable unsaturated double bond at an end. The elastomer D has a (meth)acrylonitrile content of 10-30% by mole.

(57) 要約: 深部硬化性に優れる組成物の提供。重合性ビニルモノマーAと、光ラジカル重合開始剤B1を含有する重合開始剤Bと、末端に重合性不飽和二重結合を有するエラストマーCと、末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマーDとを含有してなる組成物であって、エラストマーDの(メタ)アクリロニトリル含有量が10~30モル%である、組成物が提供される。



WO 2018/139152 A1

明 細 書

発明の名称：組成物

技術分野

[0001] 本発明は、例えば、接着性組成物に関する。

背景技術

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

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

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

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

[0006] S G Aは二剤型アクリル系接着剤であるが、二剤の正確な計量を必要とせず、計量や混合が不完全でも二剤の接触だけで、常温で数分～数十分で硬化するために、作業性に優れ、しかも剥離強度や衝撃強度が高く、ハミ出し部分の硬化も良好であるために、電気・電子部品分野から土木・建築分野に至るまで幅広く用いられている。最近では、臭気を抑えたS G Aも出てきており、換気設備の不十分な場所においても作業が可能である。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平 1 1 - 1 4 7 9 2 1 号公報

特許文献2：特開 2 0 0 1 - 5 5 4 2 3 号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 二剤型アクリル系接着剤は、特許文献 1 ～ 2 に開示されている。しかしながら、光ラジカル重合開始剤について記載がない。

[0009] 本発明は、例えば、低温での接着性や深部硬化性に優れる組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 発明者等は、特定の組成の重合性ビニルモノマーと、光重合開始剤と、特定のエラストマーと、を含有する組成物を用いた場合に、低温での接着性や深部硬化性に優れる二剤型（メタ）アクリル系接着剤を提供できることを見出した。

[0011] 即ち、本発明によれば、
重合性ビニルモノマー A と、
光ラジカル重合開始剤 B 1 を含有する重合開始剤 B と、
末端に重合性不飽和二重結合を有するエラストマー C と、
末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマー D と
を含有してなる組成物であって、
エラストマー D の（メタ）アクリロニトリル含有量が 1 0 ～ 3 0 モル%である、組成物が提供される。

好ましくは、

モノマー A は、モノマー A 1 ～ A 4 のうち 2 種以上を含有し、
モノマー A 1 は、フェニル基を有する単官能（メタ）アクリレートであり、
モノマー A 2 は、ヒドロキシル基を有する単官能（メタ）アクリレートであ

り、

モノマー A 3 は、ビスフェノール構造を有する多官能（メタ）アクリレートであり、

モノマー A 4 は、アルキル基を有する単官能（メタ）アクリレートである、組成物が提供される。

好ましくは、

モノマー A は、モノマー A 1 ～ A 4 のうち 3 種以上を含有し、

モノマー A 1 は、フェニル基を有する単官能（メタ）アクリレートであり、

モノマー A 2 は、ヒドロキシル基を有する単官能（メタ）アクリレートであり、

モノマー A 3 は、ビスフェノール構造を有する多官能（メタ）アクリレートであり、

モノマー A 4 は、アルキル基を有する単官能（メタ）アクリレートである、組成物が提供される。

好ましくは、

モノマー A は、モノマー A 1 ～ A 4 を含有し、

モノマー A 1 は、フェニル基を有する単官能（メタ）アクリレートであり、

モノマー A 2 は、ヒドロキシル基を有する単官能（メタ）アクリレートであり、

モノマー A 3 は、ビスフェノール構造を有する多官能（メタ）アクリレートであり、

モノマー A 4 は、アルキル基を有する単官能（メタ）アクリレートである、組成物が提供される。

好ましくは、エラストマー C の（メタ）アクリロニトリル含有量が 10 ～ 30 モル％である組成物が提供される。

好ましくは、エラストマー D がジエン系共重合体である組成物が提供される。

好ましくは、エラストマー C とエラストマー D の含有割合が、C と D の合計

100質量部中、質量比で、 $C : D = 10 \sim 90 : 90 \sim 10$ である組成物が提供される。

好ましくは、モノマーA 100質量部に対して、エラストマーC, Dの配合量が、それぞれ、1～50質量部、5～35質量部である組成物が提供される。

好ましくは、モノマーA 100質量部中、モノマーA 1, A 2, A 3, A 4の配合量は、それぞれ、10～60質量部、10～70質量部、1～30質量部、5～40質量部であり、

エラストマーCの(メタ)アクリロニトリル含有量が10～30モル%であり、

モノマーA 100質量部に対して、エラストマーC, Dの配合量が、それぞれ、1～50質量部、5～35質量部である組成物が提供される。

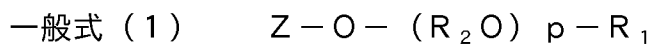
好ましくは、パラフィン類を更に含有してなる組成物が提供される。

好ましくは、重合開始剤Bが熱ラジカル重合開始剤B 2を更に含有してなる組成物が提供される。

好ましくは、還元剤Eを更に含有してなる組成物が提供される。

好ましくは、第一剤に少なくとも熱ラジカル重合開始剤B 2を含有してなり、第二剤に少なくとも還元剤Eを含有してなる二剤型の組成物が提供される。

好ましくは、モノマーA 1が、一般式(1)の化合物である組成物が提供される。



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

好ましくは、モノマーA 2が、一般式(2)の化合物である組成物が提供される。

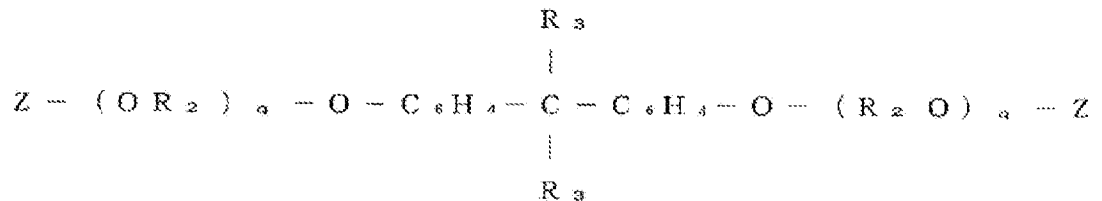
一般式 (2) $Z-O-(R_2O)_p-H$

〔式中、Zは(メタ)アクリロイル基を示し、 R_2 は $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-C_4H_8-$ 又は $-C_6H_{12}-$ を示し、pは1～10の整数を表す。〕

好ましくは、モノマーA3が、一般式(3)の化合物である組成物が提供される。

一般式 (3)

[化1]



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

好ましくは、モノマーA4が、一般式(4)の化合物である組成物が提供される。

一般式 (4) $Z-O-R_4$

〔式中、Zは(メタ)アクリロイル基を示し、 R_4 は炭素数1～16個のアルキル基を表す。〕

好ましくは、前記組成物を含有してなる硬化性樹脂組成物が提供される。

好ましくは、前記硬化性樹脂組成物を含有してなる接着剤組成物が提供される。

好ましくは、前記接着剤組成物を使用して被着体を接着してなる接合体が提供される。

好ましくは、前記接着剤組成物を使用して被着体を接着してなる接着方法が提供される。

好ましくは、接着剤組成物を使用して被着体を接着する際、予め被着体の端部に存在する接着剤組成物に可視光線又は紫外線を照射する接着方法が提供される。

発明の効果

[0012] 本発明は、例えば、低温での接着性や深部硬化性に優れる組成物を提供できる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0014] 本発明の一実施形態の組成物は、

重合性ビニルモノマーAと、

光ラジカル重合開始剤B 1を含有する重合開始剤Bと、

末端に重合性不飽和二重結合を有するエラストマーCと、

末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマーDと

を含有してなる組成物であって、

エラストマーDの（メタ）アクリロニトリル含有量が10～30モル%である、組成物である。

[0015] 1. モノマーA

モノマーAは、ラジカル重合可能であれば良い。中でも硬化速度等の点から、モノマーAが、重合性（メタ）アクリル酸誘導体であることがより好ましい。モノマーA 100質量部中、重合性（メタ）アクリル酸誘導体が70質量部以上であることが好ましく、モノマーAが全て重合性（メタ）アクリル酸誘導体（以下（メタ）アクリレートということもある）であることがより好ましい。（メタ）アクリレートは、単官能（メタ）アクリレートであっても、多官能（メタ）アクリレートであってもよい。単官能（メタ）アクリレートとは、（メタ）アクリロイルオキシ基を1個有する化合物をいう。多官能（メタ）アクリレートとは、（メタ）アクリロイルオキシ基を2個以上有する化合物をいう。多官能（メタ）アクリレートの中では、（メタ）アクリロイルオキシ基を2個有する化合物が好ましい。

[0016] モノマーAは、モノマーA 1、モノマーA 2、モノマーA 3、及びモノマーA 4のうちの一部又は全部を含有することが好ましく、全部を含有することがさらに好ましい。モノマーAは、モノマーA 1、モノマーA 2、モノマーA 3、及びモノマーA 4のうちの1種以上を含有することが好ましく、モノマーA 1、モノマーA 2、モノマーA 3、及びモノマーA 4のうちの2種以上を含有することがより好ましく、モノマーA 1、モノマーA 2、モノマーA 3、及びモノマーA 4のうちの3種以上を含有することが最も好ましく、モノマーA 1、モノマーA 2、モノマーA 3、及びモノマーA 4全てを含有することが尚更好ましい。モノマーA 100質量部中とは、モノマーA 1～A 4の合計100質量部中であることが好ましい。

[0017] 1-1. モノマーA 1

モノマーA 1は、フェニル基を有する単官能（メタ）アクリレートである。フェニル基は、置換基を有しても良い。フェニル基は、ベンジル基を包含する。モノマーA 1の中では、一般式（1）の化合物が好ましい。

[0018] 一般式（1） $Z-O-(R_2O)_p-R_1$

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

[0019] 一般式（1）の化合物としては、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、フェノキシジプロピレングリコール（メタ）アクリレート及びフェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中では、接着性の点で、フェノキシエチル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0020] モノマーA 1の配合量は、モノマーA 100質量部中、10～60質量部が好ましく、20～50質量部がより好ましい。10質量部未満だと接着性が

低下するおそれがあり、60質量部を越えても接着性が低下するおそれがある。

[0021] 1-2. モノマーA2

本実施形態で使用するモノマーA2は、ヒドロキシル基を有する単官能（メタ）アクリレートである。

本実施形態で使用するモノマーA2の中では一般式（2）の化合物が好ましい。

[0022] 一般式（2） $Z-O-(R_2O)_p-H$

〔式中、Zは（メタ）アクリロイル基を示し、 R_2 は $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-C_4H_8-$ 又は $-C_6H_{12}-$ を示し、 p は1～10の整数を表す。〕

[0023] 一般式（2）の化合物としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート及びポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中では、接着性や耐湿性の点で、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートが好ましい。ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの中では、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート及び／又は2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートが好ましく、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0024] モノマーA2の配合量は、モノマーA100質量部中、10～70質量部が好ましく、20～60質量部がより好ましい。10質量部未満だと接着性が低下するおそれがあり、70質量部を越えると耐湿性が低下するおそれがある。

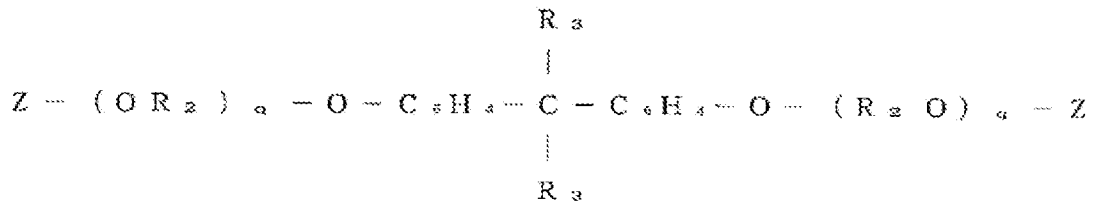
[0025] 1-3. モノマーA3

本実施形態で使用するモノマーA3は、ビスフェノール構造を有する多官能（メタ）アクリレートである。ビスフェノール構造の中では、ビスフェノールA構造が好ましい。

本実施形態で使用するモノマー A 3 の中では、一般式 (3) の化合物が好ましい。

[0026] 一般式 (3)

[化2]



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

[0027] このような(メタ)アクリル系モノマーとしては、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシプロポキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシテトラエトキシフェニル)プロパン及び2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン等が挙げられる。これらの中では、接着性の点で、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパンが好ましい。

[0028] 又、qは0以上の数である。qは1以上が好ましく、3以上がより好ましい。qは15以下が好ましく、10以下がより好ましく、8以下が最も好ましい。qは5が尚更好ましい。

[0029] モノマー A 3 の配合量は、モノマー A 100 質量部中、1~30 質量部が好ましく、3~20 質量部がより好ましい。1 質量部未満だと接着性が低下するおそれがあり、30 質量部を越えると耐湿性又は接着性が低下するおそれがある。

[0030] 1-4. モノマーA4

本実施形態で使用するモノマーA4は、アルキル基を有する単官能（メタ）アクリレートである。アルキル基としては、非置換の飽和炭化水素基が好ましい。アルキル基の炭素数は1～20個が好ましい。

本実施形態で使用するモノマーA4の中では、一般式（4）の化合物が好ましい。

[0031] 一般式（4） $Z-O-R_4$

〔式中、Zは（メタ）アクリロイル基を示し、 R_4 は炭素数1～16個のアルキル基を表す。〕

[0032] 一般式（4）の化合物としては、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、n-ラウリル（メタ）アクリレート及びトリデシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中では接着性、耐湿性、又は低臭気性の点で、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0033] 式中、 R_4 の炭素数は3～16個が好ましく、4～13個がより好ましい。3個未満だと耐湿性又は低臭気性が低下するおそれがあり、16個を越えると接着性が低下するおそれがある。

[0034] モノマーA4の配合量は、モノマーA100質量部中、5～40質量部が好ましく、7～35質量部がより好ましく、10～30質量部が最も好ましい。5質量部未満だと耐湿性又は接着性が低下するおそれがあり、40質量部を越えると接着性、特に鉄に対する引張剪断強度が低下するおそれがある。

[0035] 2. 重合開始剤B

本発明で使用する重合開始剤Bは、光ラジカル重合開始剤B1を含有する。

2-1. 光ラジカル重合開始剤B1

光ラジカル重合開始剤B1としては、ベンゾフェノン及びその誘導体、ベンジル及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール等のベン

ゾイン誘導体、ジエトキシアセトフェノン、4-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン等のアセトフェノン誘導体、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート、p-ジメチルアミノエチルベンゾエート、ジフェニルジスルフィド、チオキサントン及びその誘導体、カンファークノン、7,7-ジメチル-2,3-ジオキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-カルボン酸、7,7-ジメチル-2,3-ジオキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-カルボキシー-2-ブロモエチルエステル、7,7-ジメチル-2,3-ジオキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-カルボキシー-2-メチルエステル、7,7-ジメチル-2,3-ジオキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-カルボン酸クロライド等のカンファークノン誘導体、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1等の α -アミノアルキルフェノン誘導体、ベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ベンゾイルジエトキシホスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジメトキシフェニルホスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジエトキシフェニルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド誘導体、オキシフェニルアセチックアシッド2-[2-オキソ-2-フェニルアセトキシエトキシ]エチルエステル及びオキシフェニルアセチックアシッド2-[2-ヒドロキシエトキシ]エチルエステル等が挙げられる。これらの中では、硬化性に優れる点で、ベンゾイン誘導体が好ましい。ベンゾイン誘導体の中では、ベンジルジメチルケタールが好ましい。

光ラジカル重合開始剤B1の使用量は、モノマーA100質量部に対して、0.5~10質量部が好ましく、1~7質量部がより好ましい。0.5質量部未満だと硬化速度が遅いおそれがあり、10質量部を越えると貯蔵安定性が悪くなるおそれがある。

[0036] 2-2. 熱ラジカル重合開始剤B2

更に、重合開始剤Bは、光ラジカル重合開始剤B 1と熱ラジカル重合開始剤B 2を含有することが好ましい。

熱ラジカル重合開始剤B 2の中では、有機過酸化物が好ましい。有機過酸化物としては、クメンハイドロパーオキサイド、パラメンタンハイドロパーオキサイド、ターシャリーブチルハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド及びターシャリーブチルパーオキシベンゾエート等が挙げられる。これらの1種又は2種以上が使用できる。これらの中では反応性の点で、クメンハイドロパーオキサイドが好ましい。

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

[0038] 3. 還元剤E

熱ラジカル重合開始剤B 2を使用する場合、還元剤Eを併用することが好ましい。

本実施形態で使用する還元剤Eは、前記重合開始剤と反応し、ラジカルを発生する公知の還元剤であれば使用できる。代表的な還元剤としては例えば、第3級アミン、チオ尿素誘導体及び遷移金属塩等が挙げられる。

[0039] 第3級アミンとしては例えば、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン及びN,N-ジメチルパラトルイジン等が挙げられる。チオ尿素誘導体としては例えば、2-メルカプトベンズイミダゾール、メチルチオ尿素、ジブチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素及びエチレンチオ尿素等が挙げられる。遷移金属塩としては、例えば、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅及びバナジルアセチルアセトネート等が挙げられる。これらの中では、反応性の点で、遷移金属塩が好ましい。遷移金属塩の中では、バナジルアセチルアセトネートがより好ましい。

[0040] 還元剤Eの使用量はモノマーA 100質量部に対して、0.01～5質量部

が好ましく、0.05～1質量部がより好ましい。0.01質量部未満だと硬化速度が遅いおそれがあり、5質量部を越えると貯蔵安定性が低下するおそれがある。

[0041] 4. エラストマーC

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

[0042] 重合性不飽和二重結合としては、反応性が良好である点で、（メタ）アクリロイル基及び／又はビニル基が好ましく、（メタ）アクリロイル基がより好ましい。

[0043] ゴム成分としては、ジエン系（共）重合体が好ましい。ジエン系（共）重合体としては、ブタジエンー（メタ）アクリロニトリルゴム、（メタ）アクリロニトリルーブタジエンー（メタ）アクリル酸ゴム等が挙げられる。ジエン系（共）重合体の中では、可撓性が良好で、上記モノマーとの相溶性が良好な点から、ブタジエンー（メタ）アクリロニトリルゴムが好ましく、ブタジエンーアクリロニトリルゴムがより好ましい。

[0044] （メタ）アクリロニトリル含有量は、低温における剥離強度に優れ、強い衝撃にも耐えられる点で、10～30モル%が好ましく、13～25モル%がより好ましく、15～20モル%が最も好ましい。（メタ）アクリロニトリル含有量が10モル%以上であると本発明の効果が得られやすく、30モル%以下であると銅等の金属が被着対象である場合にも腐食を生じにくい。

[0045] 上記ゴム成分の分子鎖の両末端に重合性不飽和二重結合を導入する方法としては、例えば、ゴム成分の両末端にカルボキシル基を導入したあと、該カルボキシル基にグリシジル（メタ）アクリレートとを反応させるか、又は、該カルボキシル基とヒドロキシ（メタ）アクリレートを脱水反応させる方法が挙げられる。又、予め、ジイソシアネートとヒドロキシ（メタ）アクリレート

を反応させ、これを末端に反応性水酸基を有する液状ゴムと反応させても良い。

[0046] これらの中では、ゴム成分の両末端にカルボキシル基を導入したあと、該カルボキシル基にグリシジル（メタ）アクリレートに反応させることにより得られるゴムが好ましい。

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

[0047] エラストマーCは、液状のゴムが好ましい。液状のゴムとは、常温（23℃）で液状のゴムをいう。エラストマーCの（メタ）アクリロニトリル含有量は、低温における剥離強度に優れ、強い衝撃にも耐えられる点で、10～30モル％が好ましい。

[0048] これらエラストマーCの数平均分子量は、1000～1000000が好ましく、2000～500000がより好ましい。1000未満であると、低温での剥離強度に影響があるおそれがあり、1000000を超えると、流動性がなくなるおそれがある。

[0049] 本発明の実験例では、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定した、ポリスチレン換算の数平均分子量を使用した。具体的には、平均分子量は、下記の条件にて、溶剤としてテトラヒドロフランを用い、GPCシステム（東ソー社製SC-8010）を使用し、市販の標準ポリスチレンで検量線を作成して求めた。

[0050] 流速：1.0 ml/min

設定温度：40℃

カラム構成：東ソー社製「TSK guardcolumn MP (XL)」6.0 mm ID×4.0 cm 1本、及び東ソー社製「TSK-GEL MUEL T I P O R E H X L - M」7.8 mm ID×30.0 cm（理論段数16

， 000 段） 2 本、計 3 本（全体として理論段数 32， 000 段）、

サンプル注入量：100 μ l（試料液濃度 1 mg / ml）

送液圧力：39 kg / cm^2

検出器：RI 検出器

[0051] エラストマー C の使用量は、モノマー A 100 質量部に対して、1～50 質量部が好ましく、5～30 質量部がより好ましく、10～20 質量部が最も好ましい。1 質量部未満だと低温での剥離強度や耐衝撃性が小さいおそれがあり、50 質量部を超えると、粘度が上昇し、作業性が悪くなり、硬化性が不十分であるおそれがある。

[0052] 5. エラストマー D

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

[0053] エラストマー D としては、（メタ）アクリロニトリルブタジエンー（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリロニトリルブタジエンーメチル（メタ）アクリレート共重合体、（メタ）アクリロニトリルブタジエン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体等といったジエン系共重合体、クロロスルホン化ポリエチレン、スチレンーポリブタジエンスチレン系合成ゴムといったスチレン系熱可塑性エラストマー、ウレタン系エラストマー等が挙げられる。エラストマー D としては、モノマー A に可溶なエラストマーが好ましい。

[0054] これらの中では、溶解性及び接着性の点で、ジエン系共重合体が好ましい。ジエン系共重合体の中では、（メタ）アクリロニトリルブタジエンー（メタ）アクリル酸共重合体及び／又は（メタ）アクリロニトリルブタジエン共重合体が好ましく、（メタ）アクリロニトリルブタジエン共重合体がより好ましい。

[0055] エラストマー D は、（メタ）アクリロニトリル構造を有することが好ましい。（メタ）アクリロニトリル構造を有する場合、（メタ）アクリロニトリル含有量は、低温における剥離強度に優れ、強い衝撃にも耐えられる点で、1

～30モル%が好ましく、10～27モル%がより好ましく、13～25モル%が最も好ましく、15～20モル%が尚更好ましい。(メタ)アクリロニトリル含有量が1モル%以上であると本発明の効果が得られやすく、30モル%以下であると銅等の金属が被着対象である場合にも腐食を生じにくい。

[0056] エラストマーDの使用量は、モノマーA100質量部に対して、5～35質量部が好ましく、7～33質量部がより好ましく、10～30質量部が最も好ましい。

[0057] エラストマーCとエラストマーDを併用する場合、その含有割合は、CとDの合計100質量部中、質量比で、C：D＝10～90：90～10が好ましく、30～70：70～30がより好ましく、40～60：60～40が最も好ましい。

[0058] 本実施形態における組成物は空気に接している部分の硬化を迅速にするために各種パラフィン類を使用できる。パラフィン類としては例えば、パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、カルナバろう、蜜ろう、ラノリン、鯨ろう、セレシン及びカンデリラろう等が挙げられる。これらの中では、パラフィンが好ましい。パラフィン類の融点は40～100℃が好ましい。

[0059] パラフィン類の使用量は、モノマーA100質量部に対して、0.1～5質量部が好ましい。0.1質量部未満だと空気に接している部分の硬化が悪くなるおそれがあり、5質量部を越えると接着強度が低下するおそれがある。

[0060] 更に、貯蔵安定性を改良する目的で重合禁止剤を含む各種の酸化防止剤等を使用できる。

[0061] 更に、本実施形態では接着性を向上させ、硬化速度を速くするために、リン酸塩を使用できる。

[0062] 尚、これらの他にも所望により可塑剤、充填剤、着色剤及び防錆剤等の既知られている物質を使用できる。

[0063] 以上、本実施形態で使用する成分について説明したが、更に上記モノマーA1～A4以外の臭気の少ない化合物を使用してもよい。

[0064] 本発明の実施形態としては、接着剤組成物として使用することが好ましい。

光ラジカル重合開始剤 B 1 を使用する場合には例えば、可視光線又は紫外線を照射して、組成物を硬化させることが挙げられる。このような可視光線又は紫外線を照射するためのエネルギー照射源としては、重水素ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンランプ、キセノン水銀混成ランプ、ハロゲンランプ、エキシマランプ、インジウムランプ、タリウムランプ、LEDランプ、無電極放電ランプ等のエネルギー照射源が挙げられる。

熱ラジカル重合開始剤 B 2 を使用する場合には例えば、二剤型の接着剤組成物として使用することが挙げられる。二剤型については、成分全てを貯蔵中は混合せず、接着剤組成物を第一剤及び第二剤に分け、第一剤に少なくとも熱ラジカル重合開始剤 B 2 を、第二剤に少なくとも還元剤 E を含有させ、別々に貯蔵する。この場合、両剤を同時に又は別々に塗布して接触、硬化することによって、二剤型の接着剤組成物として使用できる。

[0065] 別の実施形態としては、第一剤及び第二剤のいずれか一方又は両方に重合性ビニルモノマー及びその他の任意の成分を予め含有せしめ、硬化時に両者を混合することによって、一剤型の接着剤組成物として使用できる。

[0066] これらの実施形態の中では、貯蔵安定性に優れる点で、二剤型の接着剤組成物として使用することが好ましい。

本実施形態が光ラジカル重合開始剤 B 1 と熱ラジカル重合開始剤 B 2 を含有する場合、以下の効果を有する。

可視光線又は紫外線が進入できない部分が存在しても、熱ラジカル重合により、接着剤組成物を硬化できる。

接着剤組成物を使用して被着体を接着する際、予め被着体の端部に存在する接着剤組成物に可視光線又は紫外線を照射して仮固定し、その後静置して被着体を本硬化することができる。可視光線又は紫外線を照射して仮固定することにより、高精度な寸法にて被着体を接着できる。

[0067] 本発明では、硬化性樹脂組成物の硬化体により、被着体を接合して接合体を

作製する。被着体の各種材料については、紙、木材、セラミック、ガラス、陶磁器、ゴム、プラスチック、モルタル、コンクリート及び金属等制限はないが、被着体が金属の場合、特に鉄やステンレスの場合により優れた接着性を示す。

実験例

[0068] 以下実験例により本発明を更に詳細に説明する。

[0069] (実験例)

表 1 に示す組成からなる接着剤組成物を調製し、各種物性を測定した。第一剤と第二剤は等量混合した。結果を表 1 に示す。

各物質の使用量の単位は質量部で示す。各物質について 2, 2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパンは $q=5$ のものを用い、パラフィン類としては、融点 $40\sim100^{\circ}\text{C}$ のパラフィンを用い、各種物性については、下記記載の方法にて測定した。

[0070]

[表1]

表1			実施例						比較例		
			1	2	3	4	5	6	1	2	3
第一剤	A	A1	フェノキシエチルメタクリレート	40	40	40	40	40	40	40	40
		A2	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	40	40	40	40	40	40	40	40
		A3	2,2-ビス(4-メタクリロキシホリエトキシフェニル)プロパン	10	10	10	10	10	10	10	10
		A4	2-エチルヘキシルメタクリレート	10	10	10	10	10	10	10	10
			メチルメタクリレート	0	0	0	0	0	0	0	0
	B	B1	ベンジルシメチルケタール	3	3	1	3	5	7	3	3
		B2	クメンハイドロキシアセト	4	4	4	4	4	4	4	4
	C	液状NBR (AN量: 18%)		5	30	10	10	10	10	10	0
	D	NBR (AN量: 35%)		0	0	0	0	0	0	10	0
		NBR (AN量: 19.5%)		10	10	10	10	10	10	0	10
	パラフィン			1	1	1	1	1	1	1	1
第二剤	A	A1	フェノキシエチルメタクリレート	40	40	40	40	40	40	40	40
		A2	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	40	40	40	40	40	40	40	40
		A3	2,2-ビス(4-メタクリロキシホリエトキシフェニル)プロパン	10	10	10	10	10	10	10	10
		A4	2-エチルヘキシルメタクリレート	10	10	10	10	10	10	10	10
			メチルメタクリレート	0	0	0	0	0	0	0	0
	C	液状NBR (AN量: 18%)		5	30	10	10	10	10	10	0
	D	NBR (AN量: 35%)		0	0	0	0	0	0	10	0
		NBR (AN量: 19.5%)		10	10	10	10	10	10	0	10
	E	バナジウムアセチルアセト		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	パラフィン			1	1	1	1	1	1	1	1
評価	引張剪断接着強さ【MPa】			22	21	24	26	25	24	25	20
	23℃環境下剥離接着強さ【kN/m】			5.0	6.2	5.8	6.0	6.0	5.9	6.3	4.3
	-20℃環境下剥離接着強さ【kN/m】			5.0	9.3	8.1	8.3	8.4	8.0	測定不可	2.6
	-20℃環境下剥離破断距離【mm】			180以上	180以上	180以上	180以上	180以上	180以上	10	150以上
	耐衝撃試験(補強材の剥離率)【%】			0	0	0	0	0	0	100	0
	深部硬化性【mm】			1.5	1.5	1.1	1.5	1.4	1.2	1.5	1.5
	臭気			530	480	500	500	500	500	540	560

組成の単位は質量部。

[0071] 表中に記載した各物質については、次のような略号を使用した。

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

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

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

[0072] 〔引張剪断強度（引張剪断接着強さ）〕試験片として100×25×1.6 mmのSPCC-Dのウエス拭き処理鋼板を用いた。温度23℃、湿度50%の環境下でJIS K-6850に従い、一枚の試験片の片面に第一剤を塗布し、もう一枚の試験片に第二剤を塗布した。その後直ちに塗布面同士を重ね合わせて貼り合わせた。こののち、室温で24時間養生し、これを引張剪断強度測定用試料とした。試料の引張剪断強度（単位：MPa）は、温度23℃、湿度50%の環境下で引張速度10 mm/分で測定した。

[0073] 〔剥離強度（剥離接着強さ）〕試験片として200×25×1.6 mmのSPCC-Dのウエス拭き処理鋼板と200×25×1.5 mmのSUS304のウエス拭き処理鋼板を用いた。温度23℃、湿度50%の環境下でJIS K-6854に従い、一枚の試験片の片面に第一剤を塗布し、もう一枚の試験片の片面に第二剤を塗布した。その後直ちに塗布面同士を重ね合わせて貼り合わせた。こののち、室温で24時間養生し、これをT剥離強度測定用試料とした。低温特性の確認として、温度23℃、湿度50%の環境下、引張速度50 mm/分でのT剥離強度と、温度-20℃の環境下、引張速度50 mm/分でのT剥離強度とを比較した。又、温度-20℃の環境下での剥離の破断距離も比較した。

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

[0074] 〔耐衝撃試験〕試験片としてパネル2000×500×1.5 mmのSUS304のウエス拭き処理鋼板と補強材1800×20×1.5 mmのSPCC-Dのウエス拭き処理鋼板を用いた。温度23℃、湿度50%の環境下でパネルの中央部の位置に第一剤を塗布し、補強材に第二剤を塗布した。その後直ちに塗布面同士を重ね合わせて貼り合わせた。この後、室温で24時間

養生し、これを耐衝撃試験測定用試料とした。耐衝撃試験は補強材を裏側にしたパネルを水平にして、両端部を支持持ちで固定した。パネルの表面から800mmの高さ、パネルの端部から1000mmの位置に45kgの鉄球を吊り下げた。鉄球を自然落下してパネルに衝撃を加え、裏面にある補強材がパネルから剥離する状況を観察した。

下記式により補強材の剥離率を算出した。

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

[0075] [深部硬化性試験] 深部硬化性を以下のように測定した。

接着剤を内径4mmの黒色ウレタンチューブ(長さ10mm)へ充填し、開口部から紫外線を照射する。照射条件としては以下の通りである。紫外線照射装置としてはHOYA社のLED照射機を用い、365nmの積算照射量が9000mJ/cm²となる条件にて60秒間照射し、硬化させた。照射後、未硬化部を取り除いた接着剤硬化物の厚みをノギスにより計測した。

[0076] [臭気] 各硬化性樹脂組成物の臭気の強さを次のようにした。

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

[0077] 表1から以下のことが認められる。本発明は、光ラジカル重合開始剤B1を含有するので、深部硬化性が優れる。本発明は、エラストマーCの量が増えるに連れて低温における剥離強度が高い。実施例2は、エラストマーCとエラストマーDの合計量が多い分、モノマーA1～A4からなる(メタ)アクリレートの含有割合が少ないので、低臭気、低揮発性を達成できる。比較例1は、エラストマーDのアクリロニトリル含有量が大きいので、耐衝撃性が小さい。比較例2は、エラストマーCを含有しないので、剥離強度が低い。比較例3は、光ラジカル重合開始剤B1を含有しないので、深部硬化性が得

られない。

産業上の利用可能性

[0078] 本発明の接着剤組成物により、深部硬化性が優れた組成物、例えば、即座に深部まで硬化する二剤型（メタ）アクリル系接着剤組成物が得られる。そのため、硬化体内部の硬化が進行し易く、速硬化性の二剤型（メタ）アクリル系接着剤組成物が得られる。

接着剤硬化物は氷点下の環境に晒されるため、低温環境下での特性が求められている。低温条件では、接着剤硬化物が脆くなり、接着強度が低下し、剥離が生じることがある。

本発明の接着剤組成物により、低臭気かつ低温における剥離強度が高い二剤型（メタ）アクリル系接着剤組成物が得られる。本発明の接着剤組成物はメタクリル酸メチルを含有しないことにより、低臭気、低揮発性の組成物が得られる。そのため、換気が不十分な場所でも作業が可能であり、接着剤硬化物が寒冷地域においても剥離しない、適応環境が広がった接着剤が得られる。

更に、強い衝撃にも耐えられる二剤型（メタ）アクリル系接着剤を提供することができるので、作業環境の改善だけでなく、様々な産業分野に適用することができ、有益である。

請求の範囲

- [請求項1] 重合性ビニルモノマーAと、
光ラジカル重合開始剤B1を含有する重合開始剤Bと、
末端に重合性不飽和二重結合を有するエラストマーCと、
末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマーDと
を含有してなる組成物であって、
エラストマーDの（メタ）アクリロニトリル含有量が1～30モル%
である、組成物。
- [請求項2] モノマーAは、モノマーA1～A4のうち2種以上を含有し、
モノマーA1は、フェニル基を有する単官能（メタ）アクリレートで
あり、
モノマーA2は、ヒドロキシル基を有する単官能（メタ）アクリレート
であり、
モノマーA3は、ビスフェノール構造を有する多官能（メタ）アクリ
レートであり、
モノマーA4は、アルキル基を有する単官能（メタ）アクリレートで
ある、請求項1記載の組成物。
- [請求項3] モノマーAは、モノマーA1～A4のうち3種以上を含有し、
モノマーA1は、フェニル基を有する単官能（メタ）アクリレートで
あり、
モノマーA2は、ヒドロキシル基を有する単官能（メタ）アクリレート
であり、
モノマーA3は、ビスフェノール構造を有する多官能（メタ）アクリ
レートであり、
モノマーA4は、アルキル基を有する単官能（メタ）アクリレートで
ある、請求項1記載の組成物。
- [請求項4] モノマーAは、モノマーA1～A4を含有し、
モノマーA1は、フェニル基を有する単官能（メタ）アクリレートで

あり、

モノマーA 2は、ヒドロキシル基を有する単官能（メタ）アクリレートであり、

モノマーA 3は、ビスフェノール構造を有する多官能（メタ）アクリレートであり、

モノマーA 4は、アルキル基を有する単官能（メタ）アクリレートである、請求項1記載の組成物。

[請求項5] エラストマーCの（メタ）アクリロニトリル含有量が10～30モル％である請求項1記載の組成物。

[請求項6] エラストマーDがジエン系共重合体である請求項1記載の組成物。

[請求項7] エラストマーCとエラストマーDの含有割合が、CとDの合計100質量部中、質量比で、C：D＝10～90：90～10である請求項5記載の組成物。

[請求項8] モノマーA 100質量部に対して、エラストマーC、Dの配合量が、それぞれ、1～50質量部、5～35質量部である請求項5記載の組成物。

[請求項9] モノマーA 100質量部中、モノマーA 1，A 2，A 3，A 4の配合量は、それぞれ、10～60質量部、10～70質量部、1～30質量部、5～40質量部であり、
エラストマーCの（メタ）アクリロニトリル含有量が10～30モル％であり、
モノマーA 100質量部に対して、エラストマーC、Dの配合量が、それぞれ、1～50質量部、5～35質量部である請求項4記載の組成物。

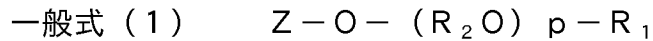
[請求項10] パラフィン類を更に含有してなる請求項1記載の組成物。

[請求項11] 重合開始剤Bが熱ラジカル重合開始剤B 2を更に含有してなる請求項1記載の組成物。

[請求項12] 還元剤Eを更に含有してなる請求項11記載の組成物。

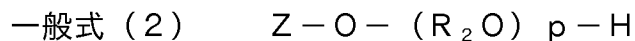
[請求項13] 第一剤に少なくとも熱ラジカル重合開始剤B 2を含有してなり、第二剤に少なくとも還元剤Eを含有してなる二剤型の請求項1 2記載の組成物。

[請求項14] モノマーA 1が、一般式(1)の化合物である請求項2～4のいずれか1項記載の組成物。



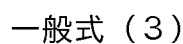
〔式中、Zは(メタ)アクリロイル基を示し、 R_1 はフェニル基又は炭素数1～3個のアルキル基を有するフェニル基を示す。 R_2 は $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-C_4H_8-$ 又は $-C_6H_{12}-$ を示し、 p は1～10の整数を表す。〕

[請求項15] モノマーA 2が、一般式(2)の化合物である請求項2～4のいずれか1項記載の組成物。

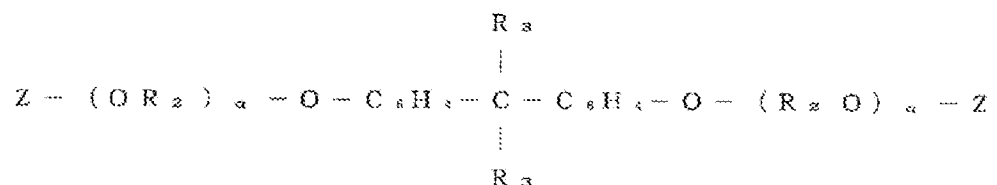


〔式中、Zは(メタ)アクリロイル基を示し、 R_2 は $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-C_4H_8-$ 又は $-C_6H_{12}-$ を示し、 p は1～10の整数を表す。〕

[請求項16] モノマーA 3が、一般式(3)の化合物である請求項2～4のいずれか1項記載の組成物。



[化3]



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

[請求項17] モノマー A 4 が、一般式 (4) の化合物である請求項 2 ～ 4 のいずれか 1 項記載の組成物。



〔式中、Z は (メタ) アクリロイル基を示し、R₄ は炭素数 1 ～ 16 個のアルキル基を表す。〕

[請求項18] 請求項 1 ～ 17 のいずれか 1 項記載の組成物を含有してなる硬化性樹脂組成物。

[請求項19] 請求項 18 記載の硬化性樹脂組成物を含有してなる接着剤組成物。

[請求項20] 請求項 19 記載の接着剤組成物を使用して被着体を接着してなる接合体。

[請求項21] 請求項 19 記載の接着剤組成物を使用して被着体を接着してなる接着方法。

[請求項22] 請求項 19 記載の接着剤組成物を使用して被着体を接着する際、予め被着体の端部に存在する接着剤組成物に可視光線又は紫外線を照射する接着方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/046702

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F290/04 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08F290/04

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2014-517088 A (HENKEL CORP.) 17 July 2014, claims 1-2, 4-5, 8-9, paragraphs [0002], [0018]-[0029] & US 2013/0197130 A1, paragraph [0023] & CN 103534327 A	1, 5-8, 18-22 2-4, 9-17
X	JP 55-143557 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 08 November 1980, claims 1-8, page 6, upper left column, line 2 to page 7, lower right column, line 14, page 10, upper left column, line 17 to lower right column, line 5, page 12, upper left column, line 14 to lower right column, line 5, page 12, lower right column, lines 8-16, page 16, lower right column, line 1 to page 25, upper right column, line 16, examples 9, 13, 15, 17, 27, 28 & US 4272608 A1, claim 1 & GB 2046285 A & DE 3012841 A1 & FR 2453429 A1	1-3, 5-7, 10, 14-22 4, 8-9, 11-21
Y	JP 2001-055423 A (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 21 February 2001, claims 1-4, 9-12, paragraphs [0008]-[0009], [0036]-[0038], [0040], [0046], [0052]-[0077] (Family: none)	4, 8-9, 11-21
A	JP 61-148215 A (KANEKA CORP.) 05 July 1986, page 4, upper right column, lines 3-6 (Family: none)	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 March 2018 (13.03.2018)

Date of mailing of the international search report
27 March 2018 (27.03.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F290/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F290/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2014-517088 A（ヘンケル コーポレイション）2014.07.17 請求項 1-2、4-5、8-9、[0002]、[0018]-[0029] & US 2013/0197130 A1、[0023] & CN 103534327 A	1、5-8、18-22 2-4、9-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.03.2018

国際調査報告の発送日

27.03.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中村 英司

4 J

4772

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 55-143557 A (イー・アイ・デュポン・ド・ネモアース・アンド・ コンパニー) 1980. 11. 08	1-3、5-7、10、 14-22
Y	請求項 1-8、第 6 頁左上欄第 2 行-第 7 頁右下欄第 14 行、第 10 頁左 上欄第 17 行-同頁右下欄第 5 行、第 12 頁左上欄第 14 行-同頁右下欄 第 5 行、第 12 頁右下欄第 8-16 行、第 16 頁右下欄第 1 行-第 25 頁右 上欄第 16 行、実施例 9、13、15、17、27、28 & US 4272608 A1、請求項 1 & GB 2046285 A & DE 3012841 A1 & FR 2453429 A1	4、8-9、11-21
Y	JP 2001-055423 A (電気化学工業株式会社) 2001. 02. 27 請求項 1-4、9-12、[0008]-[0009]、[0036]-[0038]、[0040]、[0046]、 [0052]-[0077] (ファミリーなし)	4、8-9、11-21
A	JP 61-148215 A (鐘淵化学工業株式会社) 1986. 07. 05 第 4 頁右上欄第 3-6 行 (ファミリーなし)	1-22