(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
2016 年 1 月 7 日(07.01.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/002534 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 25/08 (2006.01) *C09J 181/00* (2006.01)
C09J 7/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/067648

(22) 国際出願日: 2015 年 6 月 18 日(18.06.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-136126 2014 年 7 月 1 日(01.07.2014) JP

(71) 出願人: 株式会社ブリヂストン(**BRIDGESTONE CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 北野　創(**KITANO, Hajime**); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目１番１号　株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 中島　淳，外(**NAKAJIMA, Jun** et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号　ＨＫ新宿ビル７階　太陽国際特許事務所 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2016/002534 A1

(54) **Title**: SUPERPOSED BODY, METHOD FOR PRODUCING LAMINATE, LAMINATE AND ADHESIVE COMPOSITION FILM

(54) 発明の名称 : 重ね合わせ体、積層体の製造方法、積層体、及び接着組成物膜

(57) **Abstract**: A superposed body which comprises: a first layer containing an unvulcanized rubber; and a second layer which is in contact with the first layer and is formed using a composition (X) that contains a polythiol compound, a compound having a functional group reactive with a thiol group and a radical generator so that the ratio of the total number of moles (FG) of the functional groups reactive with a thiol group, said functional groups being contained in the compound having a functional group reactive with a thiol group, to the total number of moles (SH) of the thiol groups contained in the polythiol compound, namely FG/SH is from 0.15 to 0.25 (inclusive).

(57) 要約: 未加硫ゴムを含む第１の層と、ポリチオール化合物、チオール基と反応する官能基を有する化合物、及びラジカル発生剤を、前記ポリチオール化合物に含まれるチオール基の合計モル数（ＳＨ）に対する、前記チオール基と反応する官能基を有する化合物に含まれる前記チオール基と反応する官能基の合計モル数（ＦＧ）の比（ＦＧ／ＳＨ）が０．１５以上０．２５以下で含む組成物（Ｘ）を用いて形成され、前記第１の層に接する第２の層と、を有する重ね合わせ体。

明　細　書

発明の名称 ：

重ね合わせ体、積層体の製造方法、積層体、及び接着組成物膜

技術分野

[0001] 本発明は、重ね合わせ体、積層体の製造方法、積層体、及び接着組成物膜に関し、詳しくは、例えば、未加硫ゴムを用いた重ね合わせ体、前記重ね合わせ体を用いた積層体の製造方法及び積層体、並びに未加硫ゴムと加硫ゴムとの接着に好適な接着組成物膜に関する。

背景技術

[0002] 従来から、ゴムに対する接着力が良好な材料が求められていたが、ゴムに対する十分な接着力を得られる材料がなかった。

未加硫ゴムと加硫ゴムとを接着する方法は、例えば、特開２００７－２１７５５９号公報に開示されており、この方法においては、加硫ゴム部材を表面処理した後、当該表面処理面に未加硫ゴム部材を加硫接着させる。

また特開２００５－７５０１０号公報には、熱可塑樹脂又は熱可塑樹脂積層体と未加硫ゴム組成物とを貼り合わせて加硫して得られる積層体において、ジエン系ゴムを加硫可能な多硫化物含有有機化合物を配合した未加硫ゴム組成物を用いることが開示されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] しかしながら、これらの特許文献に記載の方法は、接着力について未だ改善の余地がある。

そこで、本開示は、例えば、エネルギー付与により第１の層と第２の層とが高い接着力で接着する重ね合わせ体、前記重ね合わせ体を用いた積層体の製造方法、及び前記積層体の製造方法により製造された積層体を提供することを目的とする。

また本開示は、例えば、未加硫ゴムと加硫ゴムとの接着において高い接着

力を発揮する接着組成物膜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

[0004] 上記の目的を達成するために、本発明のある態様によれば、未加硫ゴムを含む第１の層と、ポリチオール化合物、チオール基と反応する官能基を有する化合物、及びラジカル発生剤を、前記ポリチオール化合物に含まれるチオール基の合計モル数（ＳＨ）に対する、前記チオール基と反応する官能基を有する化合物に含まれる前記チオール基と反応する官能基の合計モル数（ＦＧ）の比（ＦＧ／ＳＨ）が０．１５以上０．２５以下で含む組成物（Ｘ）を用いて形成され、前記第１の層に接する第２の層と、を有する重ね合わせ体、が提供される。

また、本発明の別の態様によれば、ポリチオール化合物、チオール基と反応する官能基を有する化合物、及びラジカル発生剤を前記ポリチオール化合物に含まれるチオール基の合計モル数（ＳＨ）に対する前記チオール基と反応する官能基を有する化合物に含まれる前記チオール基と反応する官能基の合計モル数（ＦＧ）の比（ＦＧ／ＳＨ）が０．１５以上０．２５以下で含む組成物（Ｘ）の塗膜と、ポリチオール化合物、チオール基と反応する官能基を有する化合物、及びラジカル発生剤を前記ポリチオール化合物に含まれるチオール基の合計モル数（ＳＨ’）に対する前記チオール基と反応する官能基を有する化合物に含まれる前記チオール基と反応する官能基の合計モル数（ＦＧ’）の比（ＦＧ’／ＳＨ’）が０．２５より大きく１．２０以下で含む組成物（Ｙ）の塗膜と、が接触した状態で、前記組成物（Ｘ）の塗膜における前記ポリチオール化合物と前記チオール基と反応する官能基を有する化合物との重合及び前記組成物（Ｙ）の塗膜における前記ポリチオール化合物と前記チオール基と反応する官能基を有する化合物との重合により、前記組成物（Ｘ）の塗膜及び前記組成物（Ｙ）の塗膜がフィルム化された接着組成物膜、が提供される。

発明の効果

[0005] 本発明の実施形態によれば、エネルギー付与により第１の層と第２の層と

が高い接着力で接着する重ね合わせ体、前記重ね合わせ体を用いた積層体の製造方法、及び前記積層体の製造方法により製造された積層体を提供することができる。

また、本発明の実施形態によれば、未加硫ゴムと加硫ゴムとの接着において高い接着力を発揮する接着組成物膜を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0006] ［重ね合わせ体］

本発明の一実施形態における重ね合わせ体は、未加硫ゴムを含む第１の層と、ポリチオール化合物（以下、組成物（Ｘ）に用いられるポリチオール化合物を「ポリチオール化合物（Ａ）」ともいう）、チオール基と反応する官能基を有する化合物（以下、組成物（Ｘ）に用いられるチオール基と反応する官能基を有する化合物を「チオール基と反応する官能基を有する化合物（Ｂ）」又は「化合物（Ｂ）」ともいう）、及びラジカル発生剤（以下、組成物（Ｘ）に用いられるラジカル発生剤を「ラジカル発生剤（Ｃ）」ともいう）が、前記ポリチオール化合物（Ａ）に含まれるチオール基の合計モル数（ＳＨ）に対する、前記化合物（Ｂ）に含まれる前記チオール基と反応する官能基の合計モル数（ＦＧ）の比（ＦＧ／ＳＨ）が０．１５以上０．２５以下で含まれる組成物（Ｘ）を用いて形成され、前記第１の層に接する第２の層と、を有する。

[0007] なお、本明細書を通じて、「ＳＨ」は、ポリチオール化合物（Ａ）に含まれるチオール基の合計モル数を示し、「ＦＧ」は、チオール基と反応する官能基を有する化合物（Ｂ）に含まれるチオール基と反応する官能基の合計モル数を示す。また、「比（ＦＧ／ＳＨ）」は、ポリチオール化合物（Ａ）に含まれるチオール基の合計モル数（ＳＨ）に対する、チオール基と反応する官能基を有する化合物（Ｂ）に含まれるチオール基と反応する官能基の合計モル数（ＦＧ）の割合を示す（すなわち「比（ＦＧ／ＳＨ）＝ＦＧ÷ＳＨ」である）。

[0008] なお、本明細書を通じて、ポリチオール化合物（Ａ）、チオール基と反応

する官能基を有する化合物（Ｂ）、及びラジカル発生剤（Ｃ）、並びに後述する触媒（Ｄ）及び表面調整剤（Ｅ）を、それぞれ、成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）、成分（Ｄ）、及び成分（Ｅ）ということがある。

また、成分（Ｂ）に含まれる「チオール基と反応する官能基」を、「反応性官能基」と称する場合がある。

[0009] 本発明の実施形態では、前記のとおり、比（ＦＧ／ＳＨ）が０．１５以上０．２５以下である組成物（Ｘ）を用いて形成された第２の層が、未加硫ゴムを含む第１の層と接して設けられている。

上記「組成物（Ｘ）を用いて形成された第２の層」としては、例えば、組成物（Ｘ）を塗布して得られる塗膜の層のほか、前記塗膜を形成する組成物（Ｘ）中の成分（Ａ）と成分（Ｂ）とが重合して組成物（Ｘ）がフィルム化した接着組成物膜の層が挙げられる。

[0010] ここで「フィルム化する」とは、組成物（Ｘ）が膜状に成形され、組成物（Ｘ）中の成分（Ａ）と成分（Ｂ）とが重合して硬化することで、形状保持性が付与されることをいう。ただし組成物（Ｘ）のフィルム化は、成分（Ａ）と成分（Ｂ）との共重合のみによってフィルム化される場合に限られず、成分（Ｂ）の単独重合がフィルム化に寄与していてもよい。本明細書では、フィルム化していない第２の層を「塗膜の層」と称する。

すなわち、前記「塗膜の層」は、組成物（Ｘ）がフィルム化される前の状態であり、未重合の成分（Ａ）及び成分（Ｂ）が存在する。そのため、「塗膜の層」である第２の層を用いた重ね合わせ体では、重ね合わせ体を用いて積層体を製造する際に付与するエネルギーによって、組成物（Ｘ）中の成分（Ａ）と成分（Ｂ）との重合（フィルム化）が起こる。

[0011] 第２の層が「塗膜の層」である場合及び第２の層が「接着組成物膜の層」である場合のいずれにおいても、前記重ね合わせ体は、エネルギーの付与により第１の層と第２の層とが高い接着力で接着する。

具体的には、重ね合わせ体の第２の層に対して、第２の層に含まれる成分（Ｃ）を活性化させるエネルギーを付与することで第２の層が接着層となり

、第１の層に由来する層と前記接着層とが高い接着力で接着した積層体が得られる。

その理由は明らかではないが、次のように推測される。

[0012] 前記の通り、第２の層は、第１の層に接して設けられ、かつ、組成物（Ｘ）を用いて形成された層である。

そのため、まず、第２の層を形成する過程又は重ね合わせ体にエネルギーを付与する過程において、組成物（Ｘ）に含まれる成分（Ａ）の一部のチオール基と成分（Ｂ）の反応性官能基とが反応することで、成分（Ａ）と成分（Ｂ）との重合が起こる。

[0013] 一方、重ね合わせ体に対して成分（Ｃ）を活性化させるエネルギーを付与することで、第２の層に含まれる成分（Ｃ）が活性化する。活性化した成分（Ｃ）は、成分（Ａ）における他のチオール基（すなわち成分（Ｂ）の反応性官能基と反応していないチオール基）に作用してチイルラジカルを生成する。そして生成したチイルラジカルが、第１の層の未加硫ゴム（第２の層に接する未加硫ゴム）に含まれる炭素－炭素二重結合とチオール・エン反応（Thiol-Ene Reactions）を起こすことで、第１の層と第２の層との界面に化学的な結合が生じる。

[0014] 特に本発明の実施形態では、組成物（Ｘ）の前記比（ＦＧ／ＳＨ）が前記範囲であることにより、成分（Ａ）と成分（Ｂ）との重合による膜強度と、第１の層と第２の層との界面における化学的な結合による界面接着力と、のバランスが良好となる。そのため、第１の層と第２の層とが高い接着力で接着した積層体が得られると推測される。

以下、本明細書において単に「接着力」という場合は、界面接着力と膜強度とのバランスを含めた総合的な接着の力を意味する。

[0015] 前記重ね合わせ体は、第１の層及び第２の層のほかに、第３の層を有してもよい。具体的には、前記重ね合わせ体は、第１の層と、第２の層と、第３の層と、をこの順で有する重ね合わせ体であってもよい。

第３の層としては、例えば、未加硫ゴム、加硫ゴム、樹脂、及び金属から

選ばれる少なくとも１種を含む層が挙げられる。すなわち、前記重ね合わせ体は、第３の層が未加硫ゴムを含む形態（第１実施形態）、第３の層が樹脂及び金属の少なくとも１種（以下「樹脂等」と称する場合がある）を含む形態（第２実施形態）、及び第３の層が加硫ゴムを含む形態（第３実施形態）が挙げられる。

なお、以下において、「樹脂及び金属の少なくとも１種」を「樹脂等」と称する場合がある。

[0016] ＜組成物（Ｘ）＞

まず、すべての実施形態において共通して用いられる組成物（Ｘ）について説明する。

組成物（Ｘ）は、前記の通り、ポリチオール化合物（Ａ）、チオール基と反応する官能基を有する化合物（Ｂ）、及びラジカル発生剤（Ｃ）を含み、前記ポリチオール化合物（Ａ）に含まれるチオール基の合計モル数（ＳＨ）に対する、前記チオール基と反応する官能基を有する化合物（Ｂ）に含まれる前記チオール基と反応する官能基の合計モル数（ＦＧ）の比（ＦＧ／ＳＨ）が０．１５以上０．２５以下である。

以下、組成物（Ｘ）の各成分について詳細に説明する。

[0017] ＜＜ポリチオール化合物（Ａ）＞＞

本発明において、ポリチオール化合物とは、１分子中にチオール基を２つ以上有する化合物のことをいう。成分（Ａ）としては、ポリチオール化合物を１種のみ用いてもよいし、２種以上のポリチオール化合物を併用してもよい。

ポリチオール化合物（Ａ）について、１分子中のチオール基の数は上述の成分（Ｂ）中の（メタ）アクリロイル基の合計モル数との関係を満たす限りにおいては特に制限はないが、接着力を向上させる観点から、１分子中にチオール基を３つ以上有するものが好ましい。前記ポリチオール化合物（Ａ）の１分子中のチオール基の数の上限については特に限定はなく、本発明の効果を阻害しない限り適宜選定することができる。前記ポリチオール化合物（

Ａ）について、１分子中のチオール基の数は、例えば、低分子化合物の場合と高分子化合物との場合で異なることがあるが、通常２～７、好ましくは３～６、更に好ましくは３～４の範囲で適宜決定することができる。但し、当該範囲は本発明の範囲を制限するものではない。

また、ポリチオール化合物（Ａ）には、１級、２級及び３級のチオールが含まれるが、接着力を向上させる観点から、１級チオールが好ましい。

ポリチオール化合物（Ａ）の分子量は、接着力を向上させる観点から、好ましくは３０００以下であり、より好ましくは２０００以下であり、更に好ましくは１０００以下であり、より更に好ましくは９００以下であり、特に好ましくは８００以下である。また、ポリチオール化合物（Ａ）の分子量の下限は特に限定はないが、例えば、２００以上が好ましく、３００以上が更に好ましい。なお、ポリチオール化合物（Ａ）がポリマーの場合、分子量とは、スチレン換算の数平均分子量のことをいう。

[0018] ポリチオール化合物（Ａ）としては、例えば、ヘテロ原子を含んでいてもよい脂肪族ポリチオール及びヘテロ原子を含んでいてもよい芳香族ポリチオールが挙げられ、接着力を向上させる観点から、ヘテロ原子を含んでいてもよい脂肪族ポリチオールが好ましい。

ここで、「ヘテロ原子を含んでいてもよい脂肪族ポリチオール」とは、１分子中にチオール基を２つ以上有する、ヘテロ原子を含んでもよい脂肪族化合物のことをいう。また、「ヘテロ原子を含んでいてもよい芳香族ポリチオール」とは、１分子中にチオール基を２つ以上有する、ヘテロ原子を含んでもよい芳香族化合物のことをいう。

前記ヘテロ原子は、接着力の向上の観点から、好ましくは酸素、窒素、硫黄、リン、ハロゲン、及びケイ素から選択される少なくとも１種が挙げられ、更に好ましくは酸素、窒素、硫黄、リン、及びハロゲンから選択される少なくとも１種であり、特に好ましくは酸素、窒素、及び硫黄から選択される少なくとも１種である。

[0019] （ヘテロ原子を含んでいてもよい脂肪族ポリチオール）

前記ヘテロ原子を含んでいてもよい脂肪族ポリチオールとしては、例えば、炭素数２～２０のアルカンジチオール等のようにチオール基以外の部分が脂肪族炭化水素であるポリチオール、アルコールのハロヒドリン付加物のハロゲン原子をチオール基で置換してなるポリチオール、ポリエポキシド化合物の硫化水素反応生成物からなるポリチオール、分子内に水酸基２～６個を有する多価アルコールとチオグリコール酸とのエステル化により得られるチオグリコール酸エステル化物、分子内に水酸基２～６個を有する多価アルコールとメルカプト脂肪酸とのエステル化により得られるメルカプト脂肪酸エステル化物、イソシアヌレート化合物とチオールとを反応させてなるチオールイソシアヌレート化合物、ポリスルフィド基を含有するチオール、チオール基で変性されたシリコーン、チオール基で変性されたシルセスキオキサン等が挙げられる。

なお、前記分子内に水酸基２～６個を有する多価アルコールとしては、例えば、炭素数２～２０のアルカンジオール、ポリ（オキシアルキレン）グリコール、グリセロール、ジグリセロール、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。

[0020] 上述のヘテロ原子を含んでいてもよい脂肪族ポリチオールの例示中、接着力の向上の観点から、チオール基以外の部分が脂肪族炭化水素であるポリチオール、アルコールのハロヒドリン付加物のハロゲン原子をチオール基で置換してなるポリチオール、ポリエポキシド化合物の硫化水素反応生成物からなるポリチオール、チオグリコール酸エステル化物、メルカプト脂肪酸エステル化物、及びチオールイソシアヌレート化合物が好ましく、メルカプト脂肪酸エステル化物及びチオールイソシアヌレート化合物が更に好ましく、メルカプト脂肪酸エステル化物が特に好ましい。同様の観点から、ポリスルフィド基やシロキサン結合を含有しないチオールも好ましい。

[0021] （チオール基以外の部分が脂肪族炭化水素であるポリチオール）

チオール基以外の部分が脂肪族炭化水素であるポリチオールの例としては

炭素数２～２０のアルカンジチオールがある。

前記炭素数２～２０のアルカンジチオールとしては、１，２－エタンジチオール、１，１－プロパンジチオール、１，２－プロパンジチオール、１，３－プロパンジチオール、２，２－プロパンジチオール、１，４－ブタンジチオール、２，３－ブタンジチオール、１，５－ペンタンジチオール、１，６－ヘキサンジチオール、１，８－オクタンジチオール、１，１０－デカンジチオール、１，１－シクロヘキサンジチオール、１，２－シクロヘキサンジチオール等が挙げられる。

[0022]（チオグリコール酸エステル化物）

チオグリコール酸エステル化物としては、１，４－ブタンジオールビスチオグリコレート、１，６－ヘキサンジオールビスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート等が挙げられる。

[0023]（メルカプト脂肪酸エステル化物）

メルカプト脂肪酸エステル化物としては、接着力の向上の観点から、１級チオール基を有するβ－メルカプト脂肪酸エステル化物が好ましく、分子内に水酸基２～６個を有する多価アルコールの、β－メルカプトプロピオン酸エステル化物が更に好ましい。また、１級チオール基を有するメルカプト脂肪酸エステル化物は、接着力の向上の観点から、１分子中におけるチオール基の数が４～６個であることが好ましく、４個又は５個であることが好ましく、４個であることが更に好ましい。

[0024] 前記１級チオール基を有するβ－メルカプトプロピオン酸エステル化物としては、好ましくはテトラエチレングリコールビス（３－メルカプトプロピオネート）［ＥＧＭＰ－４］、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオネート）［ＴＭＭＰ］、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）［ＰＥＭＰ］、及びジペンタエリスリトールヘキサキス（３－メルカプトプロピオネート）［ＤＰＭＰ］が挙げられる。これらの中で、ＰＥＭＰ及びＤＰＭＰが好ましく、ＰＥＭＰが更に好ましい

。

[0025] なお、２級チオール基を有するβ－メルカプトプロピオン酸エステル化物としては、分子内に水酸基２～６個を有する多価アルコール類と、β－メルカプトブタン酸とのエステル化物が挙げられ、具体的には、１，４－ビス（３－メルカプトブチリルオキシ）ブタン、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）等が挙げられる。

[0026]（チオールイソシアヌレート化合物）

イソシアヌレート化合物とチオールとを反応させてなるチオールイソシアヌレート化合物としては、接着力の向上の観点から、１級チオール基を有するチオールイソシアヌレート化合物が好ましい。また、１級チオール基を有するチオールイソシアヌレート化合物としては、接着力の向上の観点から、１分子中におけるチオール基の数が２～４個であることが好ましく、３個であることが更に好ましい。

前記１級チオール基を有するチオールイソシアヌレート化合物としては、トリス－［（３－メルカプトプロピオニルオキシ）－エチル］－イソシアヌレート（ＴＥＭＰＩＣ）が好ましい。

[0027]（チオール基で変性されたシリコーン）

チオール基で変性されたシリコーンとしては、メルカプト変性シリコーンオイル（例えば、商品名ＫＦ－２００１、ＫＦ－２００４、Ｘ－２２－１６７Ｂ（信越化学工業）、ＳＭＳ０４２、ＳＭＳ０２２（Ｇｅｌｅｓｔ社）、ＰＳ８４９、ＰＳ８５０（ＵＣＴ社））等が挙げられる。

[0028]（ヘテロ原子を含んでいてもよい芳香族ポリチオール）

ポリチオール化合物（Ａ）として用いることのできる芳香族ポリチオールとしては、以下で例示する芳香族ポリチオールが挙げられる。上述のように、これら芳香族ポリチオールはヘテロ原子を含むものであってもよい。芳香族ポリチオールとしては、１，２－ジメルカプトベンゼン、１，３－ジメルカプトベンゼン、１，４－ジメルカプトベンゼン、１，２－ビス（メルカプトメチル）ベンゼン、１，３－ビス（メルカプトメチル）ベンゼン、１，４

－ビス（メルカプトメチル）ベンゼン、１，２－ビス（メルカプトエチル）ベンゼン、１，３－ビス（メルカプトエチル）ベンゼン、１，４－ビス（メルカプトエチル）ベンゼン、１，２，３－トリメルカプトベンゼン、１，２，４－トリメルカプトベンゼン、１，３，５－トリメルカプトベンゼン、１，２，３－トリス（メルカプトメチル）ベンゼン、１，２，４－トリス（メルカプトメチル）ベンゼン、１，３，５－トリス（メルカプトメチル）ベンゼン、１，２，３－トリス（メルカプトエチル）ベンゼン、１，２，４－トリス（メルカプトエチル）ベンゼン、１，３，５－トリス（メルカプトエチル）ベンゼン、２，５－トルエンジチオール、３，４－トルエンジチオール、１，３－ジ（ｐ－メトキシフェニル）プロパン－２，２－ジチオール、１，３－ジフェニルプロパン－２，２－ジチオール、フェニルメタン－１，１－ジチオール、２，４－ジ（ｐ－メルカプトフェニル）ペンタン等が挙げられる。

[0029] ＜＜チオール基と反応する官能基を有する化合物（Ｂ）＞＞

本発明において、チオール基と反応する官能基を有する化合物とは、チオール基と反応する官能基（反応性官能基）を、分子中に少なくとも１以上有している化合物をいう。

[0030] 反応性官能基としては、例えば、イソシアネート基、アクリロイル基、メタクリロイル基、エポキシ基、アリル基、ビニル基、アリルオキシ基、ビニルオキシ基、ノルボルネン骨格を有する基等が挙げられる。

また、ノルボルネン骨格を有する基としては、例えば、無置換のノルボルネニル基が挙げられる。

成分（Ｂ）は、１分子中に、反応性官能基を１種のみ含む化合物でもよく、２種以上含む化合物でもよい。

[0031] 成分（Ｂ）について１分子中における反応性官能基の数は、上述の成分（Ａ）中のチオール基の合計モル数との関係を満たす限りにおいては特に制限はない。

例えば成分（Ｂ）が反応性官能基としてアクリロイル基を含む場合、１分

子中の反応性官能基の数は、例えば、低分子化合物の場合と高分子化合物（例えばオリゴマー、ポリマー等）の場合とで異なることがあるが、接着力を高める観点から、１以上７０以下が挙げられ、１以上２０以下が好ましく、２以上１０以下がより好ましく、３以上７以下がさらに好ましい。

一方、成分（Ｂ）に含まれる反応性官能基がいずれもアクリロイル基以外の官能基である（すなわちアクリロイル基を含まない）場合、１分子中の末端二重結合の数は、例えば、低分子化合物の場合と高分子化合物（例えばオリゴマー、ポリマー等）の場合とで異なることがあるが、接着力を高める観点から、２以上７０以下が挙げられ、２以上１０以下が好ましく、３以上７以下がより好ましい。

[0032] すなわち、アクリロイル基を含む化合物は反応性が高く、エネルギーの付与によって重合しやすいため、１分子中にアクリロイル基を１つのみ有する化合物も成分（Ｂ）として好適に用いられる。一方、アクリロイル基を含まない化合物は、アクリロイル基を含む化合物に比べて上記反応性が低いため、１分子中の反応性官能基の数が２以上である化合物が成分（Ｂ）として好適に用いられる。

[0033] なお、成分（Ｂ）が高分子化合物である場合、成分（Ｂ）の数平均分子量としては、接着力を向上させる観点から、例えば５００００以下が挙げられ、好ましくは４００００以下であり、より好ましくは３５０００以下である。成分（Ｂ）の数平均分子量の下限は特に限定されないが、成分（Ｂ）の数平均分子量としては、例えば２０００以上が挙げられる。

[0034] 成分（Ｂ）としては、例えば、イソシアネート基を２つ以上有するポリイソシアネート、アクリロイル基を１つ有するモノアクリレート、アクリロイル基を２つ以上有するポリアクリレート、メタクリロイル基を２つ以上有するポリメタクリレート、エポキシ基を２つ以上有するエポキシ化合物、アリル基を２つ以上有するアリル化合物、ビニル基を２つ以上有するビニル化合物、アリルオキシ基を２つ以上有するアリルエーテル化合物又はアリルエステル化合物、ビニルオキシ基を２つ以上有するビニルエーテル化合物又はビ

ニルエステル化合物、ノルボルネニル基を２つ以上有するノルボルネン化合物等が挙げられる。

なお、成分（Ｂ）としては、チオール基と反応する官能基を有する化合物を１種のみ用いてもよいし、チオール基と反応する官能基を有する化合物を２種以上併用してもよい。

[0035] 成分（Ｂ）としては、耐熱性の高い積層体を得る観点から、反応性官能基のほかに、さらに環状構造を分子中に有する化合物が好ましい。

環状構造は、環を構成していれば特に限定されず、環状構造としては、例えば、脂肪族環構造、芳香族環構造、複素環構造等が挙げられる。

[0036] 脂肪族環構造としては、炭素で構成された環構造のうち芳香族環構造以外のものが挙げられ、脂肪族環構造は、飽和脂肪族環構造であっても不飽和脂肪族環構造であってもよい。

脂肪族環構造の具体例としては、例えば単環式の脂肪族環構造が挙げられ、さらに具体的には、例えば、シクロヘキサン等のシクロアルカンの構造、又はシクロヘキセン等のシクロアルケンの構造が挙げられる。単環式の脂肪族環構造を構成する炭素数は、例えば３以上２０以下の範囲が挙げられ、４以上１２以下の範囲が好ましく、５以上８以下の範囲がより好ましく、６が最も好ましい。

[0037] 脂肪族環構造は、単環式に限られず、多環式の脂肪族環構造であってもよい。多環式の脂肪族環構造としては、例えば、デカリン等の多環式シクロアルカンの構造、又はノルボルネン等の多環式シクロアルケンの構造等が挙げられる。多環式の脂肪族環構造において、それぞれの環を構成する炭素数としては、例えば３以上２０以下の範囲が挙げられ、４以上１２以下の範囲が好ましく、５以上８以下の範囲がより好ましく、多環式の脂肪族環構造として６員環を有するものがさらに好ましい。

[0038] 芳香族環構造としては、π電子を持つ炭素が環状に並んだ不飽和の環状構造が挙げられる。芳香族環構造の具体例としては、例えば、ベンゼン、［４ｎ＋２］アヌレン（ただしｎは、１以上４以下）等の単環式の芳香族環構造

のほか、ナフタレン、アズレン、インデン、フルオレン、アントラセン等の多環式の芳香族環構造が挙げられる。芳香族環構造としては、上記の中でも、ベンゼン環（炭素数６の芳香族環）を有する単環式又は多環式の芳香族環構造が好ましく、単環式のベンゼン環構造が最も好ましい。

[0039] 複素環構造は、１つ以上のヘテロ原子を含んで構成されたヘテロ環構造であり、単環式であっても多環式であってもよく、脂肪族であっても芳香族であってもよい。ヘテロ原子は、環構造を形成する炭素以外の原子であり、ヘテロ原子として具体的には、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等が挙げられる。

複素環構造の具体例としては、前記脂肪族環構造又は前記芳香族環構造の１つ以上（具体的には、例えば、１つ以上３つ以下）の炭素原子がヘテロ原子に置き換えられた構造が挙げられる。単環式の複素環構造を構成する原子数としては、例えば３以上１０以下が挙げられ、５以上８以下の範囲が好ましく、６が最も好ましい。また多環式の複素環構造において、それぞれの環を構成する原子数としては、例えば３以上１０以下が挙げられ、５以上８以下の範囲が好ましく挙げられる。また、多環式の複素環構造として６員環を有するものがさらに好ましく挙げられる。

[0040] なお、上記脂肪族環構造、芳香族環構造、及び複素環構造は、さらに置換基を有していてもよい。上記置換基としては、例えば、（メタ）アクリロイル基のほか、酸素原子（＝Ｏ）、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられる。

また、上記置換基は、環状構造を構成する原子に直接導入されていてもよく、連結基を介して導入されていてもよい。さらに、成分（Ｂ）の１分子中に２以上の環状構造を有する場合は、一方の環状構造を構成する原子と他方の環状構造を構成する原子とが単結合で結合してもよく、連結基を介して結合してもよい。上記連結基としては、例えば、アルキレン基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、スルフィド結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合等が挙げられる。

[0041] 成分（Ｂ）は、１分子中に上記環状構造を１種のみ含んでもよく、２種以上含んでもよい。また成分（Ｂ）は、１分子中に単環式の環状構造のみ含んでもよく、多環式の環状構造のみ含んでもよく、単環式の環状構造と多環式の環状構造との両方を含んでもよい。

成分（Ｂ）の１分子中に含まれる環の数としては、低分子化合物の場合と高分子化合物の場合とで異なることがあるが、例えば１以上１００以下が挙げられ、１以上５０以下が挙げられ、その中でも１以上２０以下が好ましく、２以上１０以下がより好ましい。

なお、多環式の環状構造を含む場合、それぞれの環の数を数えて上記「環の数」とする。具体的には、例えば１分子中に環状構造としてアントラセン構造を１つのみ有する場合は、上記「環の数」が３となる。

[0042] また成分（Ｂ）としては、膜強度の高い接着層を有する積層体を得る観点から、窒素原子を有する化合物が好ましい。

窒素原子を有する化合物としては、例えば、環状構造として窒素原子をヘテロ原子として含む複素環構造を有する化合物、環状構造を構成する原子に窒素原子を含む置換基又は連結基が結合した化合物等が挙げられる。なお、前記置換基又は連結基に含まれる窒素原子は、前記環状構造を構成する原子に直接結合していてもよい。

窒素原子を有する化合物として具体的には、例えば、ウレタン骨格及びイソシアヌレート環の少なくとも一方を有する化合物が挙げられる。また、窒素原子を有する化合物は、接着性及び接着層の耐熱性を両立させる観点から、イソシアヌレート環及びウレタン結合の両方を有する化合物が好ましい。

[0043] ウレタン骨格を有する化合物としては、例えば、有機イソシアネート化合物に、分子中に１個以上の反応性官能基と１個のヒドロキシ基とを有するヒドロキシ基含有化合物を反応させたウレタン化合物が挙げられる。また、ウレタン骨格を有する化合物は、有機イソシアネート化合物に、ヒドロキシ基含有化合物並びに必要に応じてアルカンジオール、ポリエーテルジオール、ポリブタジエンジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオー

ル及びアミドジオールから選ばれる少なくとも１種のジオールを反応させた化合物であってもよい。

有機イソシアネート化合物にヒドロキシ含有化合物を反応させてウレタン化合物を得る方法としては、公知の方法を用いることができる。

[0044] 有機イソシアネート化合物としては、例えば、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、ジベンジルジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、２－メチルペンタン－１，５－ジイソシアネート、３－メチルペンタン－１，５－ジイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレン－１，６－ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添トリメチルキシリレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネートがある。さらに、これらのアダクト変性体、カルボジイミド変性体、アロファネート変性体、ビウレット変性体、ウレトジオン変性体、ウレトイミン変性体、イソシアヌレート変性体等の変性体も挙げられる。

[0045] ヒドロキシ基含有化合物としては、例えばウレタン化合物がメタクリレートである場合、例えば、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、４－ヒドロキシブチルメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート等のヒドロキシ基含有メタクリレートが挙げられる。

[0046] ウレタン化合物がメタクリレート以外の化合物である場合も、ヒドロキシ基含有化合物として、上記ヒドロキシ基含有メタクリレートに対応する化合物（すなわち、ヒドロキシ基含有メタクリレートのメタクリロイル基を、対

応する各反応性官能基に代えた化合物）を用いることができる。

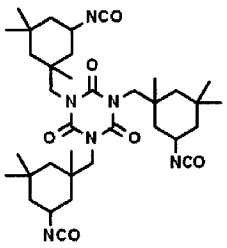
[0047] イソシアヌレート環を有する化合物としては、例えば、イソシアヌレート環及びヒドロキシ基を有する化合物に、反応性官能基を有しヒドロキシ基と反応する化合物（例えばメタクリル酸等）を反応させて得られたものが挙げられる。

イソシアヌレート環及びヒドロキシ基を有する化合物としては、例えば、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、トリス（ヒドロキシメチル）イソシアヌレート等が挙げられる。

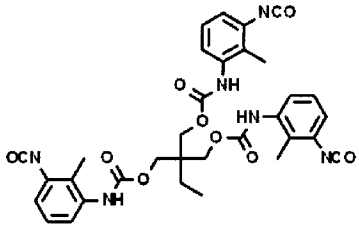
[0048] ウレタン骨格及びイソシアヌレート環の少なくとも一方を有する化合物の具体例としては、例えば、下記構造式（１）～（３）で示される化合物及び下記一般式（４）～（６）で示される化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0049]

[化1]



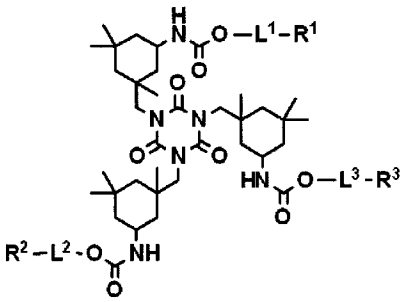
構造式（１）
「Z-Iso」



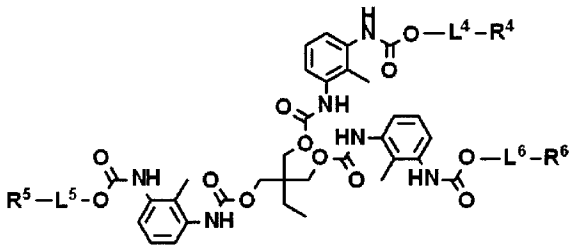
構造式（２）
「L-Iso」



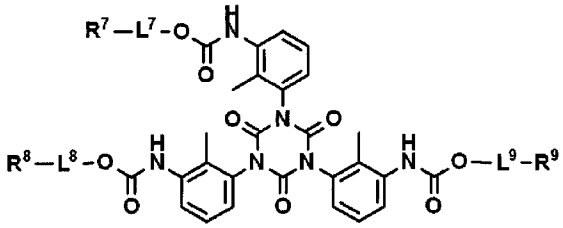
構造式（３）
「D-Iso」



一般式（４）



一般式（５）



一般式（６）

[0050] 上記一般式（４）～（６）中、Ｒ[1]～Ｒ[9]は、各々独立に、アクリロイル基、メタクリロイル基、エポキシ基、ビニル基、又はノルボルネニル基を示し、Ｌ[1]～Ｌ[9]は、各々独立に、炭素数１以上４以下のアルキレン基を示す。

[0051] 上記一般式（４）～（６）で示される化合物は、接着層の膜強度の観点から、それぞれＲ[1]～Ｒ[3]、Ｒ[4]～Ｒ[6]、及びＲ[7]～Ｒ[9]が同じ基である（すなわち、１分子中に存在する反応性官能基が１種類のみである）ことが好ましい。

また上記一般式（４）～（６）中のＬ[1]～Ｌ[9]は、積層体の耐熱性の観点から、炭素数が少ないほうが好ましく、炭素数１以上２以下のアルキレン基で

あることがより好ましい。

[0052] なお、成分（Ｂ）は、上記化合物に限定されるものではなく、反応性官能基を有する化合物であればその他の化合物でもよい。

以下、反応性官能基を有するその他の化合物を例示するが、これらに限定されるものでもない。

[0053]（イソシアネート基を有する化合物）

２以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートとしては、例えば、前述の有機イソシアネート化合物が挙げられる。

[0054]（メタクリロイル基を有する化合物）

２以上のメタクリロイル基を有するポリメタクリレートのうち、ジメタクリレートの具体例としては、例えば、１，６－ヘキサンジオールジメタクリレート等の直鎖アルカンジオールのジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート等の分岐構造を有するアルカンジオールのジメタクリレート、ジシクロペンタンジオールジメタクリレート等の環構造を有するアルカンジオールのジメタクリレート、及びポリエチレングリコールジメタクリレート等のポリエーテルジオールのジメタクリレート等が挙げられる。

また、ジメタクリレートの具体例として、直鎖アルカンジオールのジメタクリレートのアルキレンオキサイド付加物、分岐構造を有するアルカンジオールのジメタクリレートのアルキレンオキサイド付加物、環構造を有するアルカンジオールのジメタクリレートのアルキレンオキサイド付加物、及びポリエーテルジオールのジメタクリレートのアルキレンオキサイド付加物等も挙げられる。

なお、前記直鎖アルカンジオールのジメタクリレート、前記分岐構造を有するアルカンジオールのジメタクリレート、及び環構造を有するアルカンジオールのジメタクリレートにおけるアルカンジオールの炭素数としては、例えば２以上５０以下が挙げられる。

また、前記ポリエーテルのジオールジメタクリレートにおけるポリエーテルの繰り返し単位数としては、例えば２以上１５以下が挙げられる。

[0055] ３官能以上の多官能メタクリレートの具体例としては、例えば、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン等の多価アルコールのメタクリル酸変性物（例えば、多価アルコールとメタクリル酸とのエステル）又はそのアルキレンオキサイド変性物（例えば、前記エステルのアルキレンオキサイド付加物）等が挙げられる。なお、多価アルコールの炭素数としては、例えば６以上１００以下が挙げられる。

３官能以上の多官能メタクリレートとして、さらに具体的には、例えば、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート等が挙げられる。

[0056] また、メタクリロイル基を有する化合物として、エポキシポリメタクリレートやポリエステルポリメタクリレート、メタクリロイル基含有メタクリル酸エステル共重合体等も用いることができる。

エポキシポリメタクリレートの具体例としては、ビスフェノールＡとエピクロルヒドリンの縮合反応で得られるビスフェノール型エポキシ樹脂とメタクリル酸とを反応させたビスフェノール型エポキシジメタクリレートが挙げられる。

ポリエステルポリメタクリレートの具体例としては、フタル酸等の多塩基酸とエチレングリコール等の多価アルコールとメタクリル酸との反応で得られる化合物が挙げられる。

[0057]（アクリロイル基を有する化合物）

モノアクリレートの具体例としては、例えば、ヘキシルアクリレートやステアリルアクリレート等の直鎖アルカノールのアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート等の分岐構造を有するアルカノールのアクリレート、シクロヘキシルアクリレートやイソボルニルアクリレート等の環構造を有する脂肪族アルカノールのアクリレート、ベンジルアクリレート等の芳香族アルコールのアクリレート等が挙げられ、その他にも、２－クロロエチルアクリ

レート等のハロゲン化アルコールのアクリレートや、３－メトキシブチルアクリレート等のアルコキシアルコールのアクリレート等も挙げられる。

また、２以上のアクリロイル基を有するポリアクリレートの具体例としては、上記ジメタクリレート及び多官能メタクリレートのメタクリロイル基をアクリロイル基に代えた化合物が挙げられる。

[0058]（エポキシ基を有する化合物）

２以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物としては、芳香族エポキシド、脂肪族エポキシド、脂環族エポキシド、これらの変性体等が挙げられる。

芳香族エポキシドとしては、例えば、下記構造式（７）又は構造式（８）で示される化合物等のビスフェノールＡ型エポキシ化合物、ビスフェノールＦ型エポキシ化合物、ビスフェノールＳ型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、下記構造式（９）で示される化合物等のクレゾールノボラック型エポキシ化合物、ポリフェノール型エポキシ化合物、ビフェニル型エポキシ化合物、ナフタレン環含有エポキシ化合物、フルオレン型エポキシ化合物等が挙げられる。

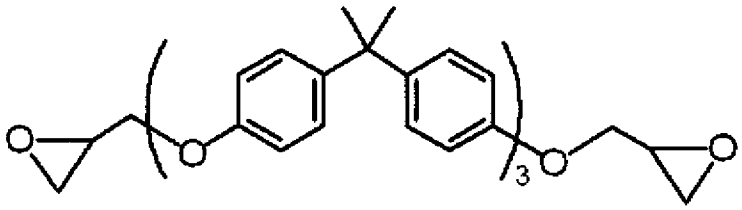
[0059] 脂肪族エポキシドとしては、例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

脂環式エポキシドとしては、例えば、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル等が挙げられる。

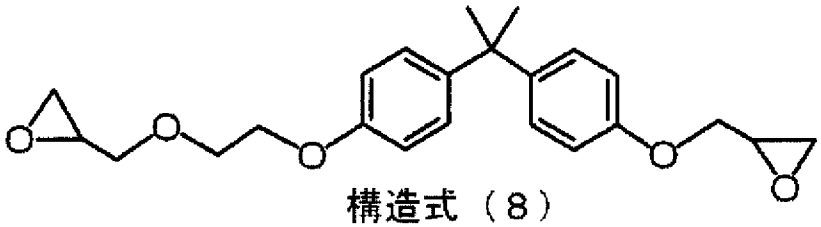
芳香族エポキシド、脂肪族エポキシド、脂環式エポキシドの変性体としては、例えば、下記構造式（１０）で示される化合物等の水素添加ビスフェノールＡ型エポキシ化合物、水素添加ビスフェノールＦ型エポキシ化合物、水素添加ビフェニル型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノール型エポキシ化合物等が挙げられる。

[0060]

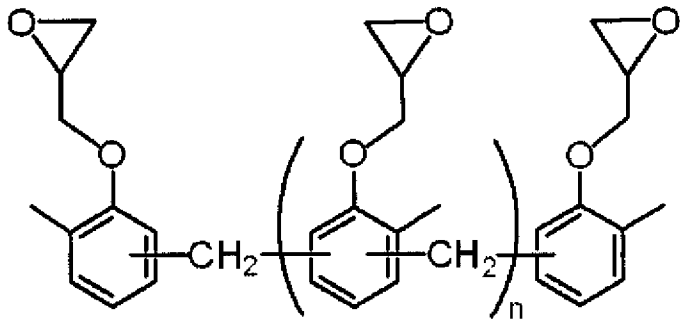
[化2]



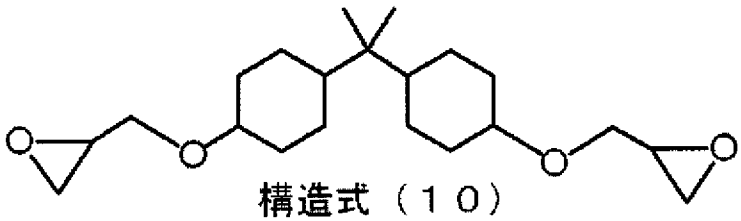
構造式（７）



構造式（８）



構造式（９）



構造式（１０）

[0061]（アリルオキシ基を有する化合物）

２以上のアリルオキシ基を有するアリルエーテル化合物としては、例えば、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、トリメチロールプロパントリ

アリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、グリセリン１，３－ジアリルエーテル、ビスフェノールＡジアリルエーテル、ウレタンアリルエーテルオリゴマー等のように、ジアルコール又は多価アルコールにおける２以上のアルコール性水酸基がアリルオキシ基に置換された化合物が挙げられる。

また、２以上のアリルオキシ基を有するアリルエステル化合物としてはフタル酸ジアリルなどが挙げられる。

[0062] （アリル基を有する化合物、ビニルオキシ基を有する化合物、及びビニル基を有する化合物）

２以上のアリル基を有するアリル化合物、２以上のビニルオキシ基を有するビニルエーテル化合物、及び２以上のビニル基を有するビニル化合物の具体例としては、上記アリルエーテル化合物のアリルオキシ基を、それぞれ、アリル基、ビニルオキシ基、及びビニル基に代えた化合物が挙げられる。

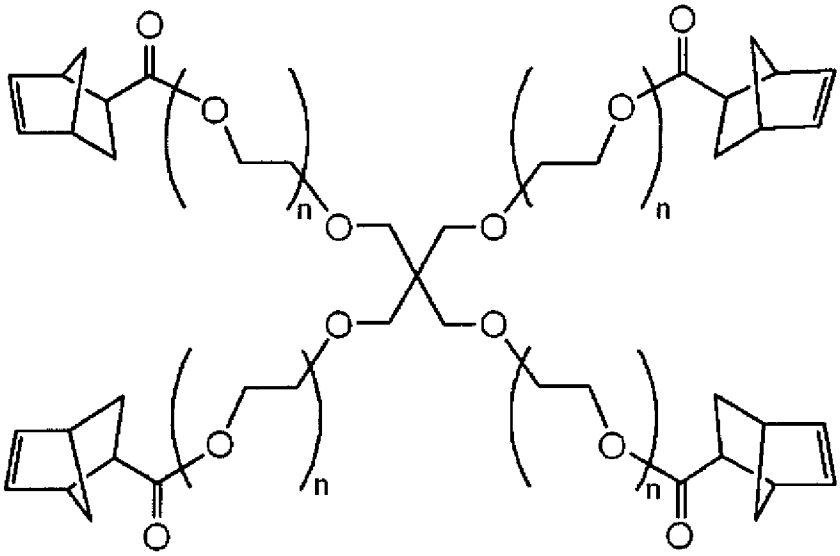
また、２以上のビニルオキシ基を有するビニルエステル化合物としては、上記アリルエステル化合物のアリルオキシ基を、ビニルオキシ基に代えた化合物が挙げられる。

[0063] （ノルボルネニル基を有するノルボルネン化合物）

２以上のノルボルネニル基を有するノルボルネン化合物の具体例としては、例えば、下記構造式（１１）で示される化合物（PEG-tetranorbornene）、下記構造式（１２）で示される化合物（tri-(norborn-2-ene-5-carboxylate)、TMPTN）、下記構造式（１３）で示される化合物（pentaerythritol tetra-(norborn-2-ene-5-carboxylate)、PTN4）、下記構造式（１４）で示される化合物（pentaerythritol tri-(norborn-2-ene-5-carboxylate)、PTN3）、及び下記構造式（１５）で示される化合物（di(trimethylolpropane) tetra-(norborn-2-ene-5-carboxylate)、DTTN）等が挙げられる。

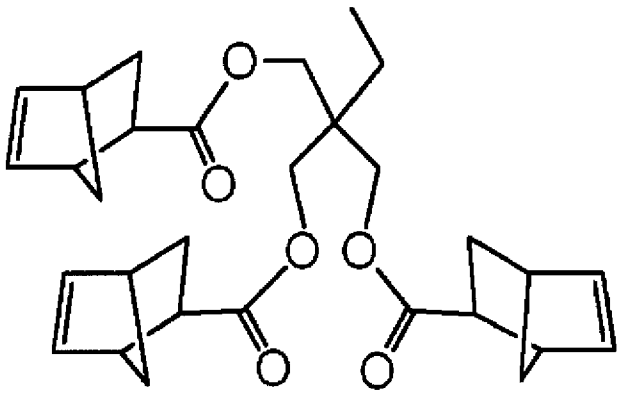
[0064]

[化3]



構造式（１１）

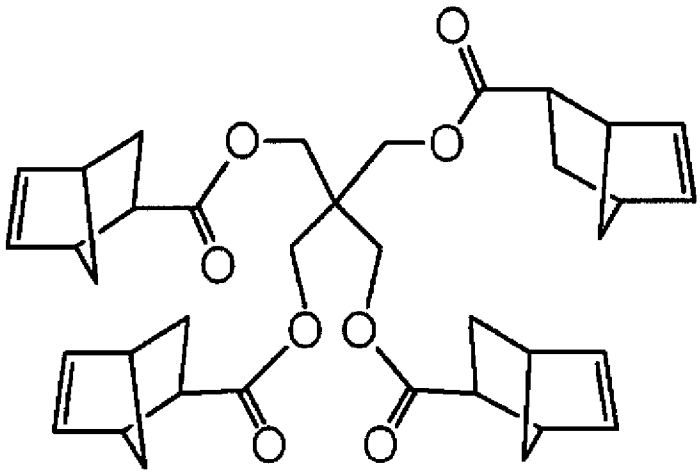
[0065] [化4]



構造式（１２）

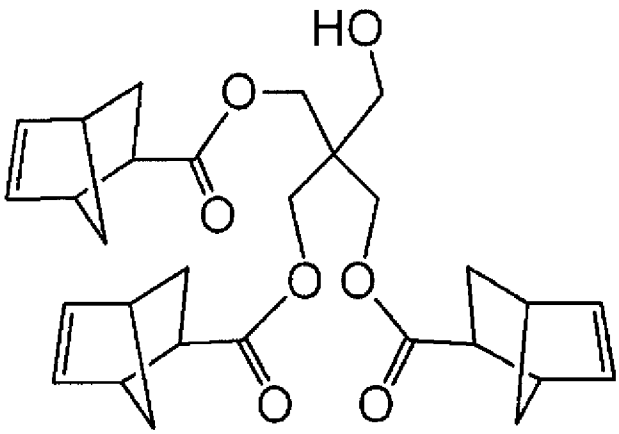
[0066]

[化5]



構造式（１３）

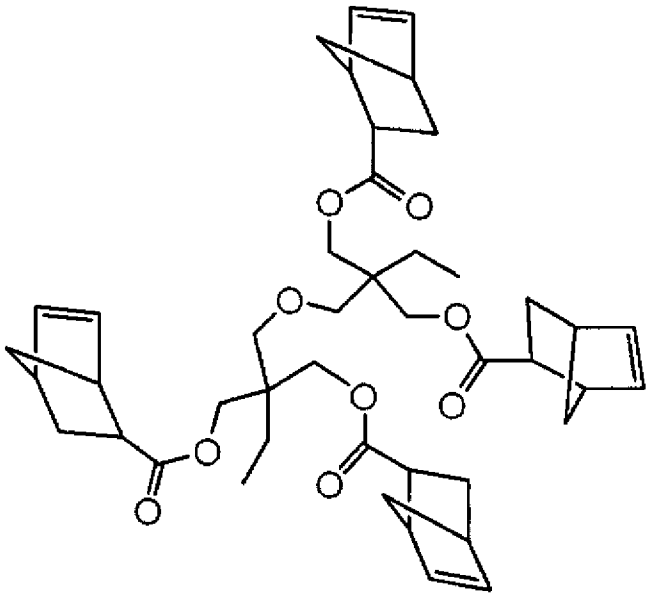
[0067] [化6]



構造式（１４）

[0068]

[化7]



構造式（１５）

[0069] ＜＜ラジカル発生剤（Ｃ）＞＞

ラジカル発生剤とは、熱や光等のエネルギーが付与されることでラジカルを発生させる化合物であり、具体的には、熱や光によって活性化された後、ポリチオール化合物（Ａ）のチオール基に作用してチイルラジカルを発生する化合物である。すなわち成分（Ｃ）は、エネルギー付与工程において、重ね合わせ体の第１の層と第２の層との界面における反応に寄与する成分である。

ラジカル発生剤（Ｃ）としては、熱ラジカル発生剤及び光ラジカル発生剤の少なくとも１種を用いることができる。これらの中で、接着性の向上の観点から、熱ラジカル発生剤が好ましく、過酸化物からなる熱ラジカル発生剤がより好ましい。過酸化物からなる熱ラジカル発生剤としては、有機過酸化物からなる熱ラジカル発生剤及び無機過酸化物からなる熱ラジカル発生剤が挙げられ、その中でも有機過酸化物からなる熱ラジカル発生剤が更に好ましい。

以下、成分（Ｃ）の具体例を示すが、成分（Ｃ）はこれらに限定されるも

のではない。

[0070] 有機過酸化物からなる熱ラジカル発生剤としては、例えば、ｔ－ブチル＝２－エチルペルオキシヘキサノアート、ジラウロイルパーオキサイド、１，１，３，３－テトラメチルブチル＝パーオキシ－２－エチルヘキサノアート、１，１－ジ（ｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサノン、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ｔ－ブチルクミルパーオキサイド、１，１－ジ（ｔ－ヘキシルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、ｔ－アミル＝パーオキシ－２－エチルヘキサノアート、ジ（２－ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、ジ（ｔ－ブチル）パーオキサイド、１，１’－ジ（２－ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、過酸化ベンゾイル、１，１’－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、ジ（３，５，５－トリメチルヘキサノイル）パーオキサイド、ｔ－ブチル＝パーオキシネオデカノアート、ｔ－ヘキシル＝パーオキシネオデカノアート、ジクミルパーオキサイド等が挙げられる。これらの中でも、好ましくは、ｔ－ブチル＝２－エチルペルオキシヘキサノアート、ジラウロイルパーオキサイド、１，１，３，３－テトラメチルブチル＝パーオキシ－２－エチルヘキサノアート、１，１－ジ（ｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサノン、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、及びｔ－ブチルクミルパーオキサイドの少なくとも１種である。有機過酸化物からなる熱ラジカル発生剤は、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0071] 無機過酸化物からなる熱ラジカル発生剤としては、過酸化水素と鉄（ＩＩ）塩との組み合わせ、過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムとの組み合わせ、等の酸化剤と還元剤の組み合わせからなるレドックス発生剤が挙げられる。無機過酸化物からなる熱ラジカル発生剤は、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0072] 光ラジカル発生剤としては、公知のものを広く用いることができ、特に制限されるものではない。

例えば分子内開裂型の光ラジカル発生剤が挙げられ、ベンゾインエチルエ

ーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル系光ラジカル発生剤；２，２－ジエトキシアセトフェノン、４’－フェノキシ－２，２－ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン系光ラジカル発生剤；２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオフェノン、４’－イソプロピル－２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオフェノン、４’－ドデシル－２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオフェノン等のプロピオフェノン系光ラジカル発生剤；ベンジルジメチルケタール、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン及び２－エチルアントラキノン、２－クロロアントラキノン等のアントラキノン系光ラジカル発生剤；アシルフォスフィンオキサイド系光ラジカル発生剤等が挙げられる。

[0073] また、その他水素引き抜き型の光ラジカル発生剤としてベンゾフェノン／アミン系光ラジカル発生剤、ミヒラーケトン／ベンゾフェノン系光ラジカル発生剤、チオキサントン／アミン系光ラジカル発生剤等を挙げることができる。また未反応光ラジカル発生剤のマイグレーションを避けるため非抽出型光ラジカル発生剤を用いることができる。例えばアセトフェノン系光ラジカル発生剤を高分子化したもの、ベンゾフェノンにアクリル基の二重結合を付加したものがある。

これらの光ラジカル発生剤は、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0074] なお、前記組成物（Ｘ）は、成分（Ｃ）のほかに、例えば組成物（Ｘ）のフィルム化を促進させるためのラジカル発生剤等のその他のラジカル発生剤を含んでいてもよい。上記成分（Ｃ）として用いるラジカル発生剤と上記その他のラジカル発生剤とを併用する場合は、活性化に必要なエネルギーの種類が互いに同じものを併用してもよく、活性化に必要なエネルギーの種類が異なるものを併用してもよい。

[0075] 具体的には、例えば、成分（Ｂ）の反応性官能基が炭素－炭素二重結合を有する基である場合は、例えば組成物（Ｘ）のフィルム化を促進させるためのラジカル発生剤として光ラジカル発生剤を用い、成分（Ｃ）として熱ラジ

カル発生剤を用いることができる。そして、光照射によって成分（Ａ）と成分（Ｂ）とを重合させて組成物（Ｘ）をフィルム化し、得られた接着組成物膜を用いて重ね合わせ体を形成してもよい。ここで、炭素－炭素二重結合を有する反応性官能基としては、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基、ビニル基、アリルオキシ基、ビニルオキシ基、ノルボルネニル基等が挙げられる。

[0076] 上記組成物（Ｘ）のフィルム化を促進させるためのラジカル発生剤を含有する組成物（Ｘ）は、成分（Ａ）と成分（Ｂ）とを室温で重合させるための触媒等をさらに含んでもよい。ただし、上記組成物（Ｘ）のフィルム化を促進させるためのラジカル発生剤を含有する組成物（Ｘ）は、上記触媒等を含まなくてもフィルム化される。そのため、組成物（Ｘ）として、上記組成物（Ｘ）のフィルム化を促進させるためのラジカル発生剤を含有し、かつ、上記触媒を含まない組成物（Ｘ）を用いることで、組成物（Ｘ）の保存安定性と、重ね合わせ体にエネルギーを付与して得られた積層体における接着層の膜強度と、の両方が得られる。

[0077] 成分（Ｃ）とその他のラジカル発生剤とを併用する形態としては、上記形態に限定されず、例えば、成分（Ｃ）として光ラジカル発生剤を用い、組成物（Ｘ）をフィルム化させるラジカル発生剤として熱ラジカル発生剤を用いる形態でもよい。また、成分（Ｃ）とその他のラジカル発生剤とを併用する形態は、異なる波長の光で活性化する２種類の光ラジカル発生剤を用い、光照射によって組成物（Ｘ）をフィルム化した後、組成物（Ｘ）のフィルム化に用いた光とは異なる波長の光を重ね合わせ体に照射して積層体を得る形態でもよい。

[0078] ＜＜任意成分＞＞

前記組成物（Ｘ）は、更に任意成分が配合されてもよい。任意成分としては、触媒、表面調整剤、溶剤、バインダー、フィラー、顔料分散剤、導電性付与剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、乾燥防止剤、浸透剤、ｐＨ調整剤、金属封鎖剤、防菌防かび剤、界面活性剤、可塑剤、ワックス、レベリング剤等

が挙げられる。

[0079] （触媒（Ｄ））

前記組成物（Ｘ）は、成分（Ａ）と成分（Ｂ）との反応を促進させる触媒（以下、「触媒（Ｄ）」ともいう）を用いてもよい。

例えば成分（Ｂ）が反応性官能基としてイソシアネート基を含む場合、触媒（Ｄ）としては、任意のチオウレタン化触媒を用いることができる。

該チオウレタン化触媒としては、例えば、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズチオカルボキシレート、ジブチルスズジマレエート、ジオクチルスズチオカルボキシレート、オクテン酸スズ、モノブチルスズオキシド等の有機スズ化合物；塩化第一スズ等の無機スズ化合物；オクテン酸鉛等の有機鉛化合物；ビス（２－ジメチルアミノエチル）エーテル、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルヘキサメチレンジアミン、トリエチレンジアミン（ＴＥＤＡ）、ベンジルジメチルアミン、２，２’-ジモルホリノエチルエーテル、Ｎ－メチルモルフォリン等のアミン類；ｐ-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、フルオロ硫酸等の有機スルホン酸；硫酸、リン酸、過塩素酸等の無機酸；ナトリウムアルコラート、水酸化リチウム、アルミニウムアルコラート、水酸化ナトリウム等の塩基類；テトラブチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等のチタン化合物；ビスマス化合物；四級アンモニウム塩等が挙げられる。

これらの中でも、チオウレタン化触媒として好ましくは上記アミン類であり、より好ましくはトリエチレンジアミン（ＴＥＤＡ）である。これら触媒は、１種単独で用いてもよく、２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0080] また、成分（Ｂ）が反応性官能基としてアクリロイル基及びメタクリロイル基の少なくとも１種を含む場合、触媒（Ｄ）としては、任意のマイケル付加触媒を用いることができる。

該マイケル付加触媒としては、例えば、アミン系触媒、塩基触媒、有機金属触媒等が挙げられる。

アミン系触媒としては、例えば、プロリン、トリアザビシクロデセン（Ｔ

ＢＤ）、ジアザビシクロウンデセン（ＤＢＵ）、ヘキサヒドロメチルピリミドピリジン（ＭＴＢＤ）、ジアザビシクロノナン（ＤＢＮ）、テトラメチルグアニジン（ＴＭＧ）、トリエチレンジアミン（ＴＥＤＡ）等が挙げられる。

塩基触媒としては、例えば、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムターシャリーブトキシド、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、ナトリウム金属、リチウムジイソプロピルアミド（ＬＤＡ）、ブチルリチウム等が挙げられる。

有機金属触媒としては、例えば、ルテニウムシクロオクタジエンシクロオクタトリエン、ヒドリドルテニウムなどのルテニウム系触媒、三塩化鉄や鉄アセチルアセトナートなどの鉄系触媒、ニッケルアセチルアセトナート、酢酸ニッケル、ニッケルサリチルアルデヒドなどのニッケル触媒、銅系触媒、パラジウム系触媒、スカンジウム系触媒、ランタン系触媒、イッテルビウム系触媒、スズ系触媒等が挙げられる。

これら触媒は、１種単独で用いてもよく、２種以上組み合わせて用いてもよい。

マイケル付加触媒としては、これらの中でもアミン系触媒が好ましく、１分子内に２つ以上のアミノ基を有するアミン系触媒がさらに好ましく、環構造を有するアミン系触媒が特に好ましく、その中でもトリエチレンジアミンが最も好ましい。

[0081] また、成分（Ｂ）が反応性官能基としてエポキシ基を含む場合、触媒（Ｄ）としては、任意のアニオン重合触媒を用いることができる。

該アニオン重合触媒としては、例えばアミン系触媒が挙げられる。

アミン系触媒としては、例えば、ジアミン等が挙げられ、具体的には、ビス（２－ジメチルアミノエチル）エーテル、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルヘキサメチレンジアミン、トリエチレンジアミン（ＴＥＤＡ）、ベンジルジメチルアミン、２，２’－ジモルホリノエチルエーテル、Ｎ－メチルモルフォリン等が挙げられる。これらの中でも、好ましくはトリエチレンジア

ミン（ＴＥＤＡ）である。これら触媒は、１種単独で用いてもよく、２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0082]（表面調整剤（Ｅ））

前記組成物（Ｘ）には、必要に応じて表面調整剤（以下、「表面調整剤（Ｅ）」ともいう）を含めることができる。表面調整剤（Ｅ）としては、任意の表面調整剤を使用することができる。該表面調整剤としては、アクリル系、ビニル系、シリコーン系、フッ素系、シリコーンアクリレート系などが挙げられる。これらの中でも、相溶性と表面張力低下能の観点から、表面調整剤（Ｅ）として、シリコーンアクリレート系が好ましい。

[0083]（溶剤）

前記組成物（Ｘ）には、必要に応じて溶剤を含めることができる。溶剤としては、他の配合成分と反応しないものであれば特に制限はなく、芳香族溶媒や脂肪族溶媒が挙げられる。

芳香族溶媒の具体例としては、トルエン、キシレン等が挙げられる。脂肪族溶媒としては、ヘキサン、酢酸ブチル、ＭＥＫ（メチルエチルケトン）等が挙げられる。

[0084]＜＜各成分の配合量＞＞

ポリチオール化合物（Ａ）に含まれるチオール基の合計モル数（ＳＨ）に対する、前記化合物（Ｂ）に含まれる反応性官能基の合計モル数（ＦＧ）の比（ＦＧ／ＳＨ）は、０．１５以上０．２５以下である。

比（ＦＧ／ＳＨ）が０．１５以上であることにより、０．１５より小さい場合に比べて、重ね合わせ体にエネルギーを付与して得られた積層体における接着層の膜強度が高くなる。また、当該比（ＦＧ／ＳＨ）が０．２５以下であることにより、０．２５より大きい場合に比べて、成分（Ｂ）中の反応性官能基に対する成分（Ａ）中のチオール基の割合が多く、反応性官能基と反応せずに残存するチオール基の量が多くなる。そのため、重ね合わせ体へのエネルギー付与によって、チオール基と第１の層の表面における炭素－炭素二重結合との間でチオール・エン反応が十分に行われ、第１の層と接着層

との界面における高い界面接着力が得られやすい。

特に、前記重ね合わせ体では、第１の層が未加硫ゴムを含むため、第１の層が未加硫ゴムを含まず加硫ゴムのみである場合等に比べて、比（ＦＧ／ＳＨ）が小さい（すなわちチオール基の割合が多い）方が、高い接着力が得られやすい。

なお、当該比（ＦＧ／ＳＨ）は、好ましくは０．１７以上、より好ましくは０．２０以上である。また当該比（ＦＧ／ＳＨ）は、好ましくは０．２２以下であり、より好ましくは０．２０以下である。

[0085] ここで、「ポリチオール化合物（Ａ）に含まれるチオール基の合計モル数（ＳＨ）」は、ポリチオール化合物（Ａ）のモル数に、ポリチオール化合物（Ａ）の１分子が有するチオール基数を乗じることにより算出することができる。つまり、「ポリチオール化合物（Ａ）に含まれるチオール基の合計モル数（ＳＨ）」は、前記組成物（Ｘ）中に含有されるポリチオール化合物（Ａ）の総量中のチオール基の総量を指すものであり、ポリチオール化合物一分子中のチオール基の数を指すものではない。

また、「化合物（Ｂ）に含まれる反応性官能基の合計モル数（ＦＧ）」は、配合量を理論分子量で除し、化合物（Ｂ）の１分子が有する反応性官能基の数を乗じることにより求めることができる。つまり、「化合物（Ｂ）に含まれる反応性官能基の合計モル数（ＦＧ）」は、前記組成物（Ｘ）中に含有される化合物（Ｂ）の総量中の反応性官能基の総量を指すものであり、化合物（Ｂ）一分子中の反応性官能基の数を指すものではない。

[0086] なお、成分（Ｂ）の反応性官能基がいずれもイソシアネート基である場合は、ＪＩＳ　Ｋ１６０３－１　Ｂ法により測定し、化合物（Ｂ）に含まれるイソシアネート基の合計モル数を求めてもよい。

また、化合物（Ｂ）がエポキシ樹脂である場合は、ＪＩＳ　Ｋ７２３６：２００１に準拠した方法により、エポキシ樹脂のエポキシ当量（１当量のエポキシ基を含む樹脂の質量）を測定し、エポキシ樹脂の数平均分子量を得られたエポキシ当量で除して、化合物（Ｂ）に含まれるエポキシ基の合計モル

数を算出してもよい。

[0087] なお、組成物（Ｘ）を調製した後や、接着組成物膜又は接着層が形成された後に前記チオール基の合計モル数（ＳＨ）や前記反応性官能基の合計モル数（ＦＧ）を求める場合は、例えば、ＮＭＲ測定やＩＲ測定等の公知の測定手法を用いて組成物（Ｘ）（接着組成物膜又は接着層となる前の組成物）に含まれる成分（Ａ）及び成分（Ｂ）の分子構造及び含有量を確認した上で、前記方法により（ＳＨ）値及び（ＦＧ）値を求めてもよい。

[0088] ポリチオール化合物（Ａ）に含まれるチオール基の合計モル数に対する、配合されるラジカル発生剤（Ｃ）の合計モル数の比（ラジカル発生剤（Ｃ）／チオール基）は、０．０２５以上であることが好ましい。これにより、十分な接着力（特に界面接着力）を発揮することができる。同様の観点から、当該比（ラジカル発生剤（Ｃ）／チオール基）は、好ましくは０．０３以上であり、更に好ましくは０．０３５以上であり、特に好ましくは０．０４以上である。また、接着力の向上の観点から、当該比（ラジカル発生剤（Ｃ）／チオール基）は、好ましくは０．８０以下であり、更に好ましくは０．７０以下であり、特に好ましくは０．６０以下である。

[0089] また、組成物（Ｘ）をフィルム化させるその他のラジカル発生剤として光ラジカル発生剤を用いる場合、ポリチオール化合物（Ａ）に含まれるチオール基の合計モル数に対する、配合される光ラジカル発生剤の合計モル数の比（光ラジカル発生剤／チオール基）は、接着層の高い膜強度を得る観点から０．０００１以上であることが好ましく、更に好ましくは０．０００５以上であり、特に好ましくは０．００１以上である。また、接着層強度向上の観点から、当該比（光ラジカル発生剤／チオール基）は、好ましくは０．０５以下であり、更に好ましくは０．０２以下であり、特に好ましくは０．０１以下である。

[0090] 成分（Ｂ）が反応性官能基としてイソシアネート基を含む場合、前記の通り、成分（Ｄ）としてチオウレタン化触媒を組成物（Ｘ）中に含んでもよい。組成物（Ｘ）中におけるチオウレタン化触媒の含有量は、成分（Ａ）と成

分（Ｂ）とのチオウレタン化反応を十分に促進して接着層の膜強度を高める観点から、イソシアネート基を含む成分（Ｂ）１００質量部に対して、０．００００１質量部～５質量部であることが好ましく、０．０００１質量部～０．５質量部が更に好ましく、０．００１質量部～０．１質量部が特に好ましい。

[0091] 成分（Ｂ）が反応性官能基としてアクリロイル基及びメタクリロイル基の少なくとも１種を含む場合、前記の通り、成分（Ｄ）としてマイケル付加触媒を組成物（Ｘ）中に含んでもよい。組成物（Ｘ）中におけるマイケル付加触媒の含有量は、成分（Ａ）と成分（Ｂ）とのマイケル付加反応を促進して接着層の膜強度を高める観点から、アクリロイル基及びメタクリロイル基の少なくとも１種を含む成分（Ｂ）１００質量部に対して、０．００００１質量部～５質量部であることが好ましく、０．０００１質量部～０．５質量部が更に好ましく、０．００１質量部～０．１質量部が特に好ましい。

[0092] 成分（Ｂ）が反応性官能基としてエポキシ基を含む場合、前記の通り、成分（Ｄ）としてアニオン重合触媒を含んでもよい。組成物（Ｘ）中におけるアニオン重合触媒の含有量は、成分（Ａ）と成分（Ｂ）とのアニオン重合を促進して接着層の膜強度を高める観点から、エポキシ基を含む成分（Ｂ）１００質量部に対して、０．００００１質量部～５質量部であることが好ましく、０．０００１質量部～０．５質量部が更に好ましく、０．００１質量部～０．１質量部が特に好ましい。

[0093] 上述のとおり、前記組成物（Ｘ）は、成分（Ａ）～（Ｃ）及び任意成分である（Ｄ）の他に、その他の任意成分（例えば、表面調整剤（Ｅ）、溶剤など）を含有してもよい。しかし、ゴム（特に未加硫ゴム）を強力に接着するという観点から、組成物（Ｘ）から溶剤を除いた成分（すなわち固形分）全体に対する成分（Ａ）～（Ｄ）の合計含有量は、好ましくは８０質量％以上、より好ましくは９０質量％以上、更に好ましくは９５質量％以上、特に好ましくは９８質量％以上である。

同様の観点から、組成物（Ｘ）から溶剤を除いた成分全体に対する成分（

Ａ）～（Ｅ）の合計含有量は、好ましくは９０質量％以上、より好ましくは９５質量％以上、更に好ましくは９９質量％以上、特に好ましくは１００質量％である。

[0094] また、組成物（Ｘ）中に含まれる溶剤の量は、特に限定されないが、積層体製造時における乾燥工程等の作業負荷を低減させる観点で、組成物（Ｘ）全体に対して５０質量％以下が好ましく、３０質量％以下がより好ましい。

上記組成物（Ｘ）では、上記組成であるため、従来の接着剤（例えばとりアジンチオール系接着剤等）よりも溶剤の量を少なくすることができる。そして、溶剤の量が上記範囲の組成物（Ｘ）を用いることにより、組成物（Ｘ）の乾燥工程にかかる時間を抑制でき、また組成物（Ｘ）が接する未加硫ゴムに対する膨潤を抑制することができる。

[0095] ＜第１実施形態＞

第１実施形態では、第３の層が未加硫ゴムを含む層である。

未加硫ゴムを含む第３の層は、第３の層に含まれる未加硫ゴムが第２の層に直接接触するように設けられていることが望ましい。すなわち、未加硫ゴムを含む第１の層と、第１の層に接し組成物（Ｘ）を用いて形成された第２の層と、第２の層に接し未加硫ゴムを含む第３の層と、をこの順に有する重ね合わせ体が好ましい。

重ね合わせ体が上記構成であることにより、第２の層に対して成分（Ｃ）を活性化させるエネルギーを付与することで、第１の層と第２の層との界面と同様に第２の層と第３の層との界面においても化学的な結合が生じる。そのため、第２の層における組成物（Ｘ）中の成分（Ａ）と成分（Ｂ）とが重合することによる接着層の高い膜強度と、第２の層が第１の層及び第３の層の両方と化学的に結合することによる高い界面接着力と、が得られる。その結果、第１の層と第３の層とが接着層を介して高い接着力で接着された積層体が得られる。

[0096] なお、第１の層に含まれる未加硫ゴムと第３の層に含まれる未加硫ゴムとは、同種のものであってもよく、異種のものであってもよい。

本実施形態では、前記の通り、第１の層と第３の層とが、組成物（Ｘ）を用いて形成された層を介して接着される。そのため、第１の層に含まれる未加硫ゴムと第３の層に含まれる未加硫ゴムとが、直接接着しにくい組み合わせであっても、各未加硫ゴムが第２の層との界面において化学的に結合し、高い接着力で接着される。

以下、各層及び重ね合わせ体の製造方法について説明する。

[0097] ＜＜第１の層及び第３の層＞＞

第１の層及び第３の層に含まれる未加硫ゴムは特に限定されず、それぞれ独立に、例えば天然ゴム（ＮＲ）；ポリイソプレン合成ゴム（ＩＲ）、ポリブタジエンゴム（ＢＲ）、スチレン－ブタジエン共重合体ゴム（ＳＢＲ）、アクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）、クロロプレンゴム（ＣＲ）、ブチルゴム（ＩＩＲ）等の共役ジエン系合成ゴム；エチレン－プロピレン共重合体ゴム（ＥＰＭ）；エチレン－プロピレン－ジエン共重合体ゴム（ＥＰＤＭ）；ポリシロキサンゴムなどが挙げられ、これらのゴム層の材料は、単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中では天然ゴム（ＮＲ）、並びに、天然ゴム及びスチレン－ブタジエン共重合体ゴムの混合物（ＳＢＲ／ＮＲ）が好ましい。

[0098] 第１の層及び第３の層は、少なくとも第２の層と接触する面に未加硫ゴムが含まれていればよく、例えば第２の層と接触する面と反対側の面に未加硫ゴム以外の材料（加硫ゴム、樹脂、金属等）が含まれていてもよい。

具体的には、例えば、未加硫ゴム以外の材料で構成された部材の表面に未加硫ゴムの膜が形成されたものを第１の層及び第３の層の少なくとも一方に用いてもよい。そして、得られた重ね合わせ体にエネルギーを付与し、第２の層を接着層に変化させつつ、未加硫ゴムの膜を加硫することで、第２の層に加えて前記未加硫ゴムの膜も接着剤の役割を果たすことも考えられる。このようにして、前記未加硫ゴム以外の材料で構成された部材との接着を行ってもよい。

[0099] ＜＜第２の層＞＞

前記の通り、第２の層としては、例えば、第１の層及び第３の層の少なくとも一方の表面に組成物（Ｘ）を塗布して得られる塗膜の層、及び組成物（Ｘ）中の成分（Ａ）と成分（Ｂ）とが重合してフィルム化した接着組成物膜の層が挙げられる。

そして前記の通り、第２の層が塗膜の層である場合はエネルギー付与工程において前記フィルム化が行われ、第２の層が接着組成物膜の層である場合はエネルギー付与工程の前に前記フィルム化が行われる。

なお、第２の層の形成に用いられる組成物（Ｘ）は前記の通りである。

[0100] ＜＜重ね合わせ体の製造方法＞＞

以下、重ね合わせ体の製造方法について、第２の層が塗膜の層である場合と第２の層が接着組成物膜の層である場合とに分けて説明する。

[0101] －第２の層が塗膜の層である場合－

第２の層が塗膜の層である場合、まず、第１の層及び第３の層の少なくとも一方の表面（第２の層と接する面）に上記組成物（Ｘ）を塗布する。

すなわち、第１の層の表面のみに組成物（Ｘ）を塗布して塗膜を形成する場合は、前記塗膜上に第３の層を貼り合わせることで重ね合わせ体が得られ、前記塗膜が第２の層となる。第３の層の表面のみに組成物（Ｘ）を塗布した場合も同様に、前記塗膜上に第１の層を貼り合わせることで重ね合わせ体が得られ、前記塗膜が第２の層となる。

また、例えば、第１の層及び第３の層の両方の表面に組成物（Ｘ）を塗布することで、第１の層上に第１の塗膜を形成し、第３の層上に第２の塗膜を形成してもよい。その場合は、第１の塗膜と第２の塗膜とを互いに接触するように貼り合わせることで重ね合わせ体が得られ、第１の塗膜及び第２の塗膜で構成された塗膜全体の層が第２の層となる。

[0102] 第１の層及び第３の層の少なくとも一方の表面に組成物（Ｘ）を塗布する塗布法としては、例えば、スプレー塗布法、浸漬塗布法、スピンコート法等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

また、塗膜の厚み、形状、大きさ等は、目的に応じて適宜設定すればよい

。

[0103] なお、第１の層及び第３の層の少なくとも一方の表面に組成物（Ｘ）を塗布した後、重ね合わせ体を形成する前に、必要に応じて所定時間放置することで、塗膜の粘度を上昇させてもよい。例えば組成物中に触媒（Ｄ）が含まれる場合のように組成物中の成分（Ａ）と成分（Ｂ）とが室温で重合が開始する場合は、上記放置によって重合反応が起こり、塗膜の粘度が上昇する場合がある。また、室温で揮発する溶剤が組成物中に含まれる場合も、上記放置によって溶剤が揮発し、塗膜の粘度が上昇する場合がある。そして、塗膜の粘度を上昇させた後に重ね合わせ体を形成することで、重ね合わせ体に圧力をかけながらエネルギーを付与しても、塗膜が重ね合わせ体からはみ出ることが起こりにくくなり、取り扱い性が向上する場合がある。

また同様の理由で、重ね合わせ体を形成した後、重ね合わせ体にエネルギーを付与する前においても、必要に応じて所定時間放置することで、第２の層の粘度を上昇させてもよい。

放置時間としては、組成物の組成によっても異なるが、例えば０～３０分間の範囲が挙げられ、好ましくは１～１５分間である。

[0104] －第２の層が接着組成物膜の層である場合－

接着組成物膜は、前記の通り、組成物中の成分（Ａ）と成分（Ｂ）とが重合してフィルム化された膜である。

第２の層が接着組成物膜の層である場合、例えば、上記第２の層が塗膜である場合と同様に第１の層及び第３の層の少なくとも一方の表面に上記組成物（Ｘ）を塗布して塗膜を形成し、その後に塗膜をフィルム化して接着組成物膜を形成してもよい。

具体的には、例えば第１の層に塗膜を形成し、塗膜をフィルム化して接着組成物を形成した場合、接着組成物膜における第１の層と接していない面に第３の層が接触するように貼り合わせることで重ね合わせ体が得られ、前記接着組成物膜が第２の層となる。第３の層に塗膜を形成した場合も同様である。

なお、前述した第２の層が塗膜の層である重ね合わせ体を得た後に、前記塗膜をフィルム化し、第２の層が接着組成物膜の層である重ね合わせ体としてもよい。

[0105] また、例えば、第１の層及び第３の層以外の支持体上に組成物（Ｘ）を付与して塗膜を形成し、フィルム化により接着組成物膜を形成して、その後支持体上の接着組成物膜を第１の層又は第３の層上に付与することで第２の層を形成してもよい。その場合、例えば、得られた接着組成物膜における支持体と反対の面に第１の層又は第３の層を貼り合わせた後に支持体を剥離してもよく、あらかじめ支持体を剥離した接着組成物膜に第１の層及び第３の層を貼り合わせてもよい。

[0106] 接着組成物膜を形成するための支持体は特に限定されないが、例えば、剥離シート等のシート状の支持体、台座等が挙げられる。支持体の厚みや形状は、形成する接着組成物膜の形状等に応じて適宜設定することができる。

[0107] シート状の支持体に用いることのできる材料としては、例えば紙、樹脂、樹脂でコーティングされた紙、金属等が挙げられる。

例えば、樹脂製の剥離シートの材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン４６、変性ナイロン６Ｔ、ナイロンＭＸＤ６、ポリフタルアミド等のポリアミド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリチオエーテルスルフォン等のケトン系樹脂、ポリスルフォン、ポリエーテルスルフォン等のスルフォン系樹脂等が挙げられる。その他、剥離シートとしては、ポリエーテルニトリル、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、トリアセチルセルロース、ポリスチレン、ポリビニルクロライド等の有機樹脂を主成分とする透明樹脂基板を好適に用いることができる。

[0108] 組成物（Ｘ）の塗膜をフィルム化する方法は、組成物（Ｘ）の組成及び特性に応じて適宜選択される。

成分（Ａ）と成分（Ｂ）とが室温環境下で重合する組成物（Ｘ）を用いた

場合、例えば塗膜を室温で所定時間放置することで、塗膜がフィルム化し、接着組成物膜が得られる。成分（Ａ）と成分（Ｂ）とが室温環境下で重合する組成物としては、例えば、成分（Ｂ）が反応性官能基としてイソシアネート基、アクリロイル基、メタクリロイル基、及びエポキシ基の少なくとも１種を含み、かつ、触媒（Ｄ）を含む組成物（Ｘ）が挙げられる。

[0109] なお、室温環境下で重合する組成物（Ｘ）を用いた場合であっても、組成物（Ｘ）中の成分（Ｃ）が活性化しない程度であれば加熱してもよい。その観点から、放置時における塗膜の温度は、０℃以上６０℃以下が好ましく、より好ましくは１５℃以上４０℃以下である。また放置時間としては、接着組成物膜の形状を維持し得る程度に保形させる観点から、好ましくは１分間以上であり、より好ましくは３分間以上である。

[0110] また、光照射によって成分（Ａ）と成分（Ｂ）とが重合する組成物（Ｘ）を用いた場合、塗膜に光照射を行ってフィルム化し、接着組成物膜を得る。成分（Ａ）と成分（Ｂ）とが光照射によって重合する組成物（Ｘ）としては、例えば、前記のように、成分（Ｂ）の反応性官能基が炭素－炭素二重結合を有し、かつ、その他のラジカル発生剤として光ラジカル発生剤を含む組成物（Ｘ）が挙げられる。上記組成物（Ｘ）では、塗膜中における成分（Ａ）のチオール基が、光で活性化した光ラジカル重合剤によってチイルラジカルとなり、成分（Ｂ）の反応性官能基に含まれる炭素－炭素二重結合とチオール・エン反応を起こして重合する。

[0111] 光照射手段や照射する光の波長は、塗膜のフィルム化に寄与する光ラジカル発生剤を活性化させるものであればよく、特に限定されない。光照射手段の具体例としては、例えば、超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光灯、半導体レーザー、発光ダイオード（ＬＥＤ）等が挙げられる。また照射する光の波長としては、例えば３００ｎｍ以上４２０ｎｍ以下の範囲が挙げられ、３５０ｎｍ以上４００ｎｍ以下がより好適に挙げられる。

[0112] また、照射する光の強度としては、用いる光照射手段にもよるが、例えば

ＬＥＤを用いた場合、硬化性の観点から１００ｍＷ／ｃｍ^{2}以上２０００ｍＷ／ｃｍ^{2}以下の範囲が好ましく挙げられる。また光照射積算光量についても、用いる光照射手段及び光の強度等にもよるが、例えばＬＥＤを用い上記範囲の強度で光照射を行った場合、接着組成物膜の保形性や高い接着力等を得る観点から、１５０ｍＪ／ｃｍ^{2}以上１８００ｍＪ／ｃｍ^{2}以下が好ましく挙げられる。

[0113] 接着組成物膜の厚さは、接着する対象（第１の層及び第３の層）や要求される接着力等に応じて適宜選択することができるが、例えば、２０～１０００μｍであり、好ましくは３０～３００μｍであり、より好ましくは３０～２００μｍである。

接着組成物膜の大きさは、接着する対象（第１の層及び第３の層）や要求される接着力等に応じて適宜選択することができる。

[0114] ＜第２実施形態＞

第２実施形態では、第３の層が樹脂及び金属の少なくとも１種（樹脂等）を含む層である。

第３の層が樹脂等を含む層である場合、第２の層と第３の層との間に、前記樹脂等に対して接着力を有する接着剤を用いて形成された第４の層を有することが望ましい。すなわち、第１の層と、第１の層に接触する第２の層と、第２の層に接触する第４の層と、第４の層に接触する第３の層と、をこの順に有する重ね合わせ体が好ましい。

[0115] 上記重ね合わせ体は、第２の層に対して成分（Ｃ）を活性化させるエネルギーを付与することで第１の層と第２の層との界面に化学的な結合が生じ、第２の層が接着層となる。そして第４の層が樹脂等に対して接着力を有することから、第４の層を介して接着層と第３の層とが強力に接着される。

すなわち、上記構成の重ね合わせ体を用いると、接着層の高い膜強度と、第１の層と第２の層との界面における化学的な結合による高い界面接着力と、樹脂等に対して接着力を有する接着剤による接着層と第３の層との高い接着力と、が得られる。その結果、第１の層と第３の層とが接着層及び第４の

層を介して高い接着力で接着された積層体が得られる。

以下、各層及び重ね合わせ体の製造方法について説明するが、前記実施形態と同様の内容については記載を省略する場合がある。

[0116] ＜＜第４の層＞＞

第４の層に用いられる「樹脂等に対して接着力を有する接着剤」とは、以下の条件を満たす接着剤を言う。

具体的には、まず、第３の層に含まれる「樹脂等」同士を、接着剤を介して接着させた積層体を作製し、前記積層体の末端における「樹脂等」を引張速度５０ｍｍ／分の条件で１８０°の方向に引っ張って２５℃における剥離強度（Ｎ／２５ｍｍ）を測定する。そして、測定で得られた剥離強度が１００（Ｎ／２５ｍｍ）以上となる接着剤を、「樹脂等に対して接着力を有する接着剤」とする。「樹脂等に対して接着力を有する接着剤」の具体例は後述する。

[0117] 樹脂等に対して接着力を有する接着剤は、上記条件を満たすものであれば特に限定されないが、組成物（Ｘ）を用いて形成された接着層及び第３の層に対する接着力の観点から、例えば溶剤希釈型ハロゲン化ゴム系接着剤が挙げられる。また、溶剤希釈型ハロゲン化ゴム系接着剤の中でも、上記接着層及び第３の層に対する接着力の観点から、ケムロック２０００、メタロックＰＨ５６等が好適に用いられる。

なお、第４の層の厚さは、用いる接着剤の種類等に応じて適宜選択することができる。

[0118] ＜＜第３の層＞＞

第３の層に用いられる樹脂及び金属の少なくとも１種は、特に限定されるものではない。

また、第３の層が樹脂等である場合、第４の層と接触する面にあらかじめプライマー処理や表面処理を行うことが好ましく、それによって第４の層と第３の層との界面におけるより高い接着力が得られる。

[0119] ＜＜重ね合わせ体の製造方法＞＞

第２の層が塗膜の層である場合、第１の層に第２の層及び第４の層を順に形成した後に第３の層を貼り合わせてもよく、第３の層に第４の層及び第２の層を順に形成した後に第１の層を貼り合わせてもよい。また、第１の層に第２の層を形成し、第３の層に第４の層を形成した後に、第２の層と第４の層とが接触するように貼り合わせてもよい。

[0120] 第２の層が接着組成物膜の層である場合、第１の層上又は第４の層上に形成された組成物（Ｘ）の塗膜をフィルム化した後に、他の層を形成又は貼り合わせを行ってもよく、第２の層が塗膜の層である重ね合わせ体を得た後に塗膜をフィルム化してもよい。

[0121] また、他の支持体上に組成物（Ｘ）を付与して塗膜を形成し、塗膜をフィルム化して得られた接着組成物膜を用いて重ね合わせ体を製造してもよい。

具体的には、例えば、支持体上の接着組成物膜に、第１の層を貼り合わせた後に支持体を剥離してもよく、第４の層を形成した第３の層を貼り合わせた後に支持体を剥離してもよく、第４の層を形成し第３の層を貼り合わせた後に支持体を剥離してもよい。また、あらかじめ支持体から剥離した接着組成物膜を用いて重ね合わせ体を製造してもよい。

その他の事項（例えば、塗膜の形成方法や用いる支持体等）については前記実施形態と同様である。

[0122] ＜第３実施形態＞

第３実施形態では、第３の層が加硫ゴムを含む層である。

第３の層が加硫ゴムを含む層である場合、第２の層と第３の層との間に、後述する組成物（Ｙ）を用いて形成された第５の層を有することが望ましい。すなわち、第１の層と、第１の層に接触する第２の層と、第２の層に接触する第５の層と、第５の層に接触する第３の層と、をこの順に有する重ね合わせ体が好ましい。

[0123] ここで組成物（Ｙ）は、ポリチオール化合物（以下、組成物（Ｙ）に用いられるポリチオール化合物を「ポリチオール化合物（Ａ’）」ともいう）、チオール基と反応する官能基を有する化合物（以下、組成物（Ｙ）に用いら

れるチオール基と反応する官能基を有する化合物を「チオール基と反応する官能基を有する化合物（Ｂ’）」又は「化合物（Ｂ’）」ともいう）、及びラジカル発生剤（以下、組成物（Ｙ）に用いられるラジカル発生剤を「ラジカル発生剤（Ｃ’）」ともいう）を前記ポリチオール化合物（Ａ’）に含まれるチオール基の合計モル数（ＳＨ’）に対する前記化合物（Ｂ’）に含まれる前記チオール基と反応する官能基の合計モル数（ＦＧ’）の比（ＦＧ’／ＳＨ’）が０．２５より大きく１．２０以下で含む組成物である。

以下、ポリチオール化合物（Ａ’）、チオール基と反応する官能基を有する化合物（Ｂ’）、及びラジカル発生剤（Ｃ’）を、それぞれ、成分（Ａ’）、成分（Ｂ’）、及び成分（Ｃ’）ということがある。

[0124] 上記組成物（Ｙ）は、組成物（Ｘ）との親和性が高い上に、加硫ゴムに対して高い接着力で接着する。

具体的には、組成物（Ｘ）の場合と同様に、組成物（Ｙ）に含まれる成分（Ａ’）の一部のチオール基と成分（Ｂ’）の反応性官能基とが反応して、成分（Ａ’）と成分（Ｂ’）との重合が起こる。その一方で、エネルギーの付与により成分（Ｃ’）が活性化し、成分（Ａ’）における他のチオール基に作用してチイルラジカルを生成する。そして生成したチイルラジカルが、第３の層の加硫ゴム（第５の層に接する加硫ゴム）に含まれる炭素－炭素二重結合とチオール・エン反応（Thiol-Ene Reactions）を起こすことで、第５の層と第３の層との界面に化学的な結合が生じる。また、加硫ゴムが炭素－炭素二重結合を含んでいなくても、チイルラジカルが加硫ゴム中の炭素－炭素結合主鎖から水素を引き抜き、化学的に結合する場合がある。そして、組成物（Ｙ）における前記比（ＦＧ’／ＳＨ’）が前記範囲であるため、成分（Ａ’）と成分（Ｂ’）との重合による膜強度と、組成物（Ｙ）と加硫ゴムとの界面における化学的な結合による界面接着力と、のバランスが良好となると推測される。

[0125] そのため第２の層及び第５の層に、成分（Ｃ）を活性化させるエネルギー及び成分（Ｃ’）を活性化させるエネルギーを付与すると、第２の層及び第

５の層が接着層となり、第１の層と接着層との界面に加え、接着層と第３の層との界面にも化学的な結合が生じる。そして接着層の高い膜強度、第１の層と接着層との界面における高い界面接着力、及び第３の層と接着層との界面における高い界面接着力がバランス良く得られ、その結果、第１の層と第３の層とが接着層を介して高い接着力で接着された積層体が得られる。

[0126] なお、上記重ね合わせ体においては、第２の層及び第５の層が、それぞれ独立に、塗膜の層であってもよく、接着組成物膜の層であってもよい。

また上記重ね合わせ体においては、第２の層及び第５の層の少なくとも一方がフィルム化される前に、第２の層と第５の層とが接触したものであることが好ましい。第２の層及び第５の層がフィルム化される前に接触する形態として具体的には、例えば、第２の層及び第５の層が、それぞれ組成物（Ｘ）の塗膜の層及び組成物（Ｙ）の塗膜の層である形態のほか、組成物（Ｘ）の塗膜と組成物（Ｙ）の塗膜とが接触した状態で各塗膜がフィルム化した接着組成物膜である形態が挙げられる。

以下、各層及び重ね合わせ体の製造方法について説明するが、前記実施形態と同様の内容については記載を省略する場合がある。

[0127] ＜＜第５の層＞＞

第５の層に用いられる組成物（Ｙ）は、前記の通り、成分（Ａ’）、成分（Ｂ’）、及び成分（Ｃ’）を含み、比（ＦＧ’／ＳＨ’）が０．２５より大きく１．２０以下である。 上記成分（Ａ’）、成分（Ｂ’）、及び成分（Ｃ’）としては、それぞれ組成物（Ｘ）における成分（Ａ）、成分（Ｂ）、及び成分（Ｃ）と同様のものが用いられる。

また組成物（Ｙ）は、組成物（Ｘ）と同様に、必要に応じて、成分（Ａ’）と成分（Ｂ’）との反応を促進させる触媒として前記成分（Ｄ）を含んでもよく、前記成分（Ｅ）、前記溶剤、及びその他の成分を含んでもよい。

[0128] なお、第２の層に用いられる組成物（Ｘ）と第５の層に用いられる組成物（Ｙ）との組み合わせは、それぞれの組成物が前述の条件（すなわち比（ＦＧ／ＳＨ）及び比（ＦＧ’／ＳＨ’））を満たす限り特に限定されない。す

なわち、組成物（Ｘ）と組成物（Ｙ）とが、比（ＦＧ／ＳＨ）と比（ＦＧ’／ＳＨ’）とが異なる以外は同じ成分及び組成であってもよいし、互いに異なる種類の成分で構成されたものであってもよい。

[0129] ＜＜第３の層＞＞

第３の層に用いられる加硫ゴムは、特に限定されるものではなく、加硫ゴムとして、例えば、前述の第１の層に含まれる未加硫ゴムと同様のゴムを加硫したものが挙げられる。

ただし、第１の層に用いられる未加硫ゴムと第３の層に用いられる加硫ゴムとは、同種のものであってもよく、異種のものであってもよい。

[0130] 前記の通り、重ね合わせ体にエネルギーを付与することで、第５の層と第３の層との界面において化学的な結合が生じる。そのため、第３の層の接着面（第５の層と接触する面）に研磨等の粗面化処理やその他の表面処理を行わなくても、十分に高い接着力で接着された積層体が得られる。そして、第３の層の接着面への表面処理を省略することで、接着工程の簡素化及び効率化を図ることができる。

ただし、第３の層に直接組成物（Ｙ）の塗膜を形成する場合は、第３の層の接着面に粗面化処理を行ってアンカー効果を利用することもできる。粗面化された第３の層の接着面に組成物（Ｙ）の塗膜が接触し、凹凸に組成物（Ｙ）が入りこんだ後に成分（Ａ’）と成分（Ｂ’）との重合が起こることで、より高い界面接着力が得られる。

[0131] ＜＜重ね合わせ体の製造方法＞＞

第２の層及び第５の層が塗膜の層である場合、第１の層に第２の層及び第５の層を順に形成した後に第３の層を貼り合わせてもよく、第３の層に第５の層及び第２の層を順に形成した後に第１の層を貼り合わせてもよい。また、第１の層に第２の層を形成し、第３の層に第５の層を形成した後に、第２の層と第５の層とが接触するように貼り合わせてもよい。

[0132] 第２の層及び第５の層が接着組成物膜の層である場合、第１の層及び第３の層のいずれか一方に組成物（Ｘ）の塗膜及び組成物（Ｙ）の塗膜の両方を

順次形成し、フィルム化して接着組成物膜の層を形成した後に、他の層を貼り合わせてもよい。また、第２の層及び第５の層がいずれも塗膜の層である重ね合わせ体を得た後に塗膜をフィルム化してもよい。

[0133] また、第１の層及び第３の層以外の支持体上に、組成物（Ｘ）の塗膜及び組成物（Ｙ）の塗膜の少なくとも一方を形成し、組成物（Ｘ）の塗膜及び組成物（Ｙ）の塗膜が一体としてフィルム化した接着組成物膜を形成してもよい。

具体的には、例えば、第１の支持体に組成物（Ｘ）の塗膜を形成し、第２の支持体に組成物（Ｙ）の塗膜を形成し、組成物（Ｘ）の塗膜と組成物（Ｙ）の塗膜とを接触させてからフィルム化し、両面に各支持体を有する接着組成物膜を得る方法が挙げられる。この場合、例えば、第１の支持体を剥離して第１の層と接着組成物膜とを貼り合わせた後に第２の支持体を剥離してもよく、第２の支持体を剥離して第３の層と接着組成物膜とを張り合わせた後に第１の支持体を剥離してもよい。また第１の支持体及び第２の支持体の両方を剥離した後に、それぞれ第１の層及び第３の層と貼り合わせてもよい。

また、１つの支持体上に組成物（Ｘ）の塗膜及び組成物（Ｙ）の塗膜を順に形成してフィルム化することで、接着組成物膜を得てもよい。

[0134] なお、接着組成物膜の厚さは、接着する対象や要求される接着力等に応じて適宜選択することができるが、例えば、第２の層の厚さ及び第５の層の厚さの合計として、２０～１０００μｍの範囲が挙げられ、好ましくは３０～３００μｍであり、より好ましくは３０～２００μｍである。

その他の事項（例えば、塗膜の形成方法や用いる支持体等）については前記実施形態と同様である。

[0135] ［積層体の製造方法］

本発明の一実施形態における積層体の製造方法は、前述の重ね合わせ体を形成する重ね合わせ体形成工程と、前記重ね合わせ体に対し、前記第２の層に含まれる前記ラジカル発生剤（Ｃ）を活性化させるエネルギーを付与するエネルギー付与工程と、を含む。

[0136] 例えば重ね合わせ体として、前記第１実施形態の重ね合わせ体を用いた場合、エネルギー付与工程におけるエネルギーの付与によって第２の層が接着層となり、第１の層に由来する層と接着層と第３の層に由来する層とをこの順で有する積層体が得られる。

なお、積層体を構成する「第１の層に由来する層」は、エネルギー付与工程の前において「未加硫ゴムを含む第１の層」であった層を意味し、積層体の製造過程において第１の層が変化したものも含む概念である。具体的には、第１の層に由来する層は、例えば重ね合わせ体を構成する第１の層に含まれる未加硫ゴムがエネルギー付与工程によって加硫されたものでもよく、エネルギー付与工程を経た後も未加硫ゴムのままであるものでもよい。「第３の層に由来する層」についても同様である。

[0137] また、前記第２実施形態の重ね合わせ体を用いた場合、エネルギーの付与によって第２の層が接着層となり、第１の層に由来する層と接着層と第４の層に由来する層と第３の層に由来する層とをこの順で有する積層体が得られる。

第１の層に由来する層、第４の層に由来する層、及び第３の層に由来する層については上記と同様である。なお、例えば第３の層が光硬化性の樹脂であり、付与するエネルギーが光である場合、第３の層に由来する層としては、光硬化性の樹脂が光硬化した層が挙げられる。

[0138] また、前記第３実施形態の重ね合わせ体を用いた場合、エネルギーの付与によって第２の層及び第５の層が接着層となり、第１の層に由来する層と接着層と第３の層に由来する層とをこの順で有する積層体が得られる。第１の層に由来する層及び第３の層に由来する層については上記と同様である。

[0139] いずれの実施形態における重ね合わせ体を用いた場合においても、前記積層体の製造方法によれば、少なくともエネルギー付与により第１の層と第２の層とが高い接着力で接着する。そして、第１の層に由来する層と第３の層に由来する層とが、接着層を介して高い接着力で接着された積層体が得られる。

[0140] ＜エネルギー付与工程＞

前記方法により重ね合わせ体を得た後、重ね合わせ体にエネルギーを付与する。

なお、前記の通り、第１実施形態の重ね合わせ体を用いる場合及び第２実施形態の重ね合わせ体を用いる場合においては、組成物（Ｘ）に含まれる成分（Ｃ）を活性化させるエネルギーを付与する。

また第３実施形態の重ね合わせ体を用いる場合は、組成物（Ｘ）に含まれる成分（Ｃ）を活性化させるエネルギー及び組成物（Ｙ）に含まれる成分（Ｃ’）を活性化させるエネルギーを、それぞれ各々の層に付与する。なお、成分（Ｃ）を活性化させるエネルギーと成分（Ｃ’）を活性化させるエネルギーとは、同種のエネルギーであってもよく、異種のエネルギーであってもよい。また、成分（Ｃ）を活性化させるエネルギーと成分（Ｃ’）を活性化させるエネルギーとを、同時に付与してもよいし、別々に付与してもよい。

以下、第１実施形態の重ね合わせ体を用いる場合の成分（Ｃ）を活性化させるエネルギーについて説明するが、第２実施形態の重ね合わせ体を用いる場合及び第３実施形態の重ね合わせ体を用いる場合についても同様である。また第３実施形態の重ね合わせ体を用いる場合における成分（Ｃ’）を活性化させるエネルギーについても同様である。

[0141] 重ね合わせ体に付与するエネルギーの種類は、組成物（Ｘ）に含まれる成分（Ｃ）の種類によって決まる。

組成物（Ｘ）が成分（Ｃ）として熱ラジカル発生剤を含んでいる場合、エネルギー付与工程において重ね合わせ体に熱エネルギーを付与する。加熱温度としては、熱ラジカル発生剤が効率よくラジカルを発生する温度を適宜選択することができるが、好ましくは熱ラジカル発生剤の１分間半減期温度±３０℃付近である。

[0142] また、組成物（Ｘ）が成分（Ｃ）として光ラジカル発生剤を含んでいる場合、エネルギー付与工程において重ね合わせ体に光エネルギーを付与する。接着力の向上及びコスト低減の観点から、光源としては、紫外線ランプを好

適に用いることができる。また、同様の観点から、光照射時間は、好ましくは数秒～数十秒である。

[0143] 組成物（Ｘ）が複数種のラジカル発生剤を含む場合、エネルギー付与工程において、少なくとも成分（Ｃ）として含まれるラジカル発生剤（Ｃ）が活性化するエネルギーを重ね合わせ体に付与すればよい。また、エネルギー付与工程において重ね合わせ体に付与されたエネルギーによって、成分（Ｃ）の活性化と共に、その他のラジカル発生剤が活性化されてもよい。具体的には、例えば組成物（Ｘ）が成分（Ｃ）として熱ラジカル発生剤を含み、その他のラジカル発生剤として光ラジカル発生剤を含む場合、エネルギー付与工程では、少なくとも熱エネルギーを付与すればよく、熱エネルギー及び光エネルギーの両方を付与してもよい。また、例えば、成分（Ｃ）もその他のラジカル発生剤も光ラジカル発生剤である場合、エネルギー付与工程において、成分（Ｃ）のみが活性化する波長の光を照射してもよく、両方の光ラジカル発生剤が活性化する光を照射してもよい。

[0144] エネルギー付与工程においては、必要に応じて重ね合わせ体にその厚み方向のプレス圧を加えながらエネルギーを付与してもよい。

重ね合せ体にプレス圧を加える場合、接着力を向上させる観点から、プレス圧は、好ましくは０．１～５．０ＭＰａであり、更に好ましくは０．４～４．０ＭＰａであり、特に好ましくは０．５～３．０ＭＰａである。プレス時間は、好ましくは５～１２０分間であり、更に好ましくは１０～６０分間であり、特に好ましくは１５～４５分間である。

[0145] 前記積層体の製造方法では、必要に応じて、乾燥工程等のその他の工程をさらに有していてもよい。

[0146] ［積層体］

本発明の一実施形態に係る積層体は、上記積層体の製造方法により得られた積層体である。

例えば前記第１実施形態の重ね合わせ体を用いた場合、前記積層体は、第１の層に由来する層と、第２の層がエネルギー付与工程によって変化した接

着層（第２の層に由来する接着層）と、第３の層に由来する層と、がこの順に積層されたものである。すなわち前記積層体は、未加硫ゴムを含む層に由来するゴム層と、組成物（Ｘ）に由来する接着層と、未加硫ゴムを含む層に由来するゴム層と、をこの順で有する積層体である。

[0147] また前記第２実施形態の重ね合わせ体を用いた場合、前記積層体は、第１の層に由来する層と、第２の層に由来する接着層と、第４の層に由来する接着層と、第３の層に由来する層と、がこの順に積層されたものである。すなわち前記積層体は、未加硫ゴムを含む層に由来するゴム層と、組成物（Ｘ）に由来する接着層と、樹脂等に対して接着力を有する接着剤に由来する層と、樹脂等に由来する層と、をこの順で有する積層体である。

[0148] また前記第３実施形態の重ね合わせ体を用いた場合、前記積層体は、第１の層に由来する層と、第２の層及び第５の層に由来する接着層と、第３の層に由来する層と、がこの順に積層されたものである。すなわち前記積層体は、未加硫ゴムを含む層に由来するゴム層と、組成物（Ｘ）及び組成物（Ｙ）に由来する接着層と、加硫ゴムを含む層と、をこの順で有する積層体である。

[0149] なお、上記「組成物（Ｘ）に由来する接着層」は、前記エネルギーの付与前において、「組成物（Ｘ）を塗布した塗膜の層又は組成物（Ｘ）の塗膜がフィルム化した接着組成物膜の層（すなわち前記第２の層）」であったものを意味する。また「組成物（Ｘ）及び組成物（Ｙ）に由来する接着層」も同様に、エネルギーの付与前において前記第２の層及び第５の層であったものを意味する。

そして「組成物（Ｘ）に由来する接着層」及び「組成物（Ｘ）及び組成物（Ｙ）に由来する接着層」は、第２の層がエネルギーの付与によって第１の層中の未加硫ゴムと化学的に結合したものである。また前記第１実施形態においては第２の層が第３の層とも化学的に結合し、前記第２実施形態においては第２の層が第４の層を介して第３の層と接着し、前記第３実施形態においては第５の層が第３の層と化学的に結合している。

[0150] すなわち前記積層体は、少なくとも第１の層に由来する層が接着層と高い接着力で接着されたものである。そして前記各実施形態においては、第１の層に由来する層が接着層を介して第３の層に由来する層に高い接着力で接着されたものである。

なお、接着層によって接着される上記第１の層に由来する層及び上記第３の層に由来する層は、接着面全体が接着層を介して接着されていてもよいし、それぞれの層における表面の一部のみが接着層を介して接着されているものであってもよい。

第１の層に由来する層、接着層、及び第３の層に由来する層の寸法や層数は、それぞれ目的に応じて適宜選択することができる。

実施例

[0151] 以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

[0152] （実施例Ａ）

［原料等］

原料等としては、次のものを用いた。

＜ポリチオール化合物（Ａ）（成分（Ａ））＞

・ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）（ＰＥＭＰ）：ＳＣ有機化学株式会社製（１級チオール）

・ペンタエリスリトールテトラキス（チオグリコレート）（ＰＥＴＧ）：淀化学株式会社製（１級チオール）

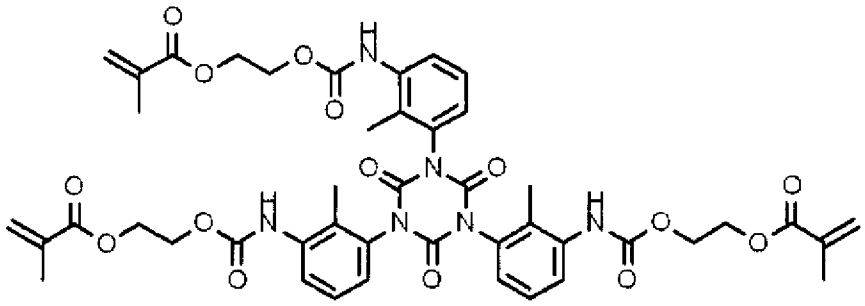
[0153] ＜反応性官能基を有する化合物（Ｂ）（成分（Ｂ））＞

・前記構造式（１）で示される化合物（Z-Iso）（反応性官能基：イソシアネート基）

・下記構造式（１６）で示される化合物（D-MAc）（反応性官能基：メタクリロイル基）

[0154]

[化8]



構造式（１６）
「D-MAc」

[0155] ＜ラジカル発生剤（Ｃ）（成分（Ｃ））＞

・熱ラジカル発生剤：ｔ－ブチル－２－エチルペルオキシヘキサノアート：日油株式会社製、商品名「パーブチルＯ」

＜その他のラジカル発生剤＞

・光ラジカル発生剤：２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニル－フォスフィンオキサイド（ＴＰＯ）：ＢＡＳＦ社製、商品名「ＬＵＣＩＲＩＮ　ＴＰＯ」

[0156] ＜触媒（Ｄ）（成分（Ｄ））＞

・トリエチレンジアミン（ＴＥＤＡ）：Ａｉｒ　Ｐｒｏｄｕｃｔｓ社製、商品名「ＤＡＢＣＯ　３３ＬＹ　ｃａｔａｌｙｓｔ」

[0157] ＜表面調整剤（Ｅ）（成分（Ｅ））＞

・シリコーンアクリレート系表面調整剤：東洋ケミカルズ株式会社製、商品名「ＳＩＵ２４００」

[0158] ［チオール基の合計モル数（ＳＨ）の測定］

「ポリチオール化合物（Ａ）に含まれるチオール基の合計モル数（ＳＨ）」は、配合量を理論分子量で除し、ポリチオール化合物（Ａ）の１分子が有するチオール基数を乗じることにより算出することにより求めた。

[0159] ［反応性官能基の合計モル数（ＦＧ）の測定］

反応性官能基がイソシアネート基である場合は、ＪＩＳ　Ｋ１６０３－１

Ｂ法により測定し、成分（Ｂ）に含まれるイソシアネート基の合計モル数を求めた。

反応性官能基がメタクリロイル基である場合は、配合量を理論分子量で除し、成分（Ｂ）の１分子が有するメタクリロイル基の数を乗じることにより算出した。

[0160] ［第１の層］

下記表１の配合に従い、未加硫ゴム（縦１００ｍｍ×２５横ｍｍ×厚さ３ｍｍ）を製造した。具体的には、下記成分を下記表１に示す配合で混合して上記寸法に成形し、加硫を行わずに第１の層として用いた。

[0161] [表1]

		ｺﾞﾑ種
		NR/SBR
配合	NR	20
	SBR	80
	ｶｰﾎﾞﾝﾌﾞﾗｯｸ	50
	ｽﾃｱﾘﾝ酸	2
	老化防止剤	1
	亜鉛華	3
	加硫促進剤1	0.4
	加硫促進剤2	0.2
	硫黄	1.4

＊：表中の数値は、質量部である。

[0162] なお、表１中の各成分の詳細は、次のとおりである。

天然ゴム（ＮＲ）：ＲＳＳ＃３

スチレン・ブタジエン共重合体ゴム（ＳＢＲ）：ＪＳＲ社製、商品名「ＪＳＲ　１５００」

老化防止剤：Ｎ－フェニル－Ｎ’－（１，３－ジメチルブチル）－ｐ－フ

ェニレンジアミン、大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクラック６Ｃ」

加硫促進剤１：１，３－ジフェニルグアニジン、大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクセラーＤ（Ｄ－Ｐ）」

加硫促進剤２：ジ－２－ベンゾチアゾリルジスルフィド、大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクセラーＤＭ－Ｐ（ＤＭ）」

[0163] ［第３の層］

第３の層として、上記第１の層と同じ未加硫ゴム（縦１００ｍｍ×２５横ｍｍ×厚さ３ｍｍ）を用いた。

[0164] ［実施例及び比較例］

＜比較例Ａ－１＞

下記表２（各成分の数値は不揮発分の含有量（質量％）を示す。）に従って上記（Ａ）～（Ｅ）の各成分に必要に応じて溶剤（メチルエチルケトン）を添加して配合した組成物（Ｘ）を得た。なお、得られた組成物（Ｘ）における溶剤の量は、組成物（Ｘ）全体に対して１９質量％であった。

[0165] 第１の層の表面に、得られた組成物（Ｘ）を塗布して塗膜を形成し、室温（２５℃）で１８０分間放置することで、厚さ１００μｍの接着組成物膜を得た。

接着組成物膜における第１の層と接していない面に、第３の層を接触させることで、第１の層と接着組成物膜の層である第２の層と第３の層とをこの順に有する重ね合わせ体を得た。

得られた重ね合わせ体を、温度１５０℃にて２．５ＭＰａのプレス圧を加えながら３０分間保持することで、第１の層の未加硫ゴムが加硫されたゴム層と組成物（Ｘ）に由来する接着層と第３の層の未加硫ゴムが加硫されたゴム層とをこの順に有する積層体を得た。

なお、得られた積層体における接着層の厚みは１００μｍであった。

[0166] ＜比較例Ａ－２＞

組成物（Ｘ）の作製に用いる各成分（Ａ）～（Ｅ）の種類及び量を下記表

２に示す通りにした以外は、比較例Ａ－１と同様にして積層体を得た。

[0167] ＜比較例Ａ－３＞

下記表２（各成分の数値は不揮発分の含有量（質量％）を示す。）に従って上記（Ａ）～（Ｅ）の各成分に必要に応じて溶剤（メチルエチルケトン）を添加して配合した組成物（Ｘ）を得た。

[0168] 第１の層の表面に、得られた組成物（Ｘ）を塗布して塗膜を形成した。得られた塗膜に、３６５ｎｍの光を発する発光ダイオード（ＵＶ－ＬＥＤ、センテック社製　ＬＥＤ－ＵＶ照射ヘッド（水冷式）、光の強度１２００ｍＷ／ｃｍ^2）によって積算光量が８００ｍＪ／ｃｍ^{2}になるように光を照射し接着組成物膜を得た。得られた接着組成物膜の厚みは１００μｍであった。

接着組成物膜における第１の層と接していない面に、第３の層を接触させることで、第１の層と接着組成物膜の層である第２の層と第３の層とをこの順に有する重ね合わせ体を得た。

得られた重ね合わせ体を、温度１５０℃にて２．５ＭＰａのプレス圧を加えながら３０分間保持することで、第１の層の未加硫ゴムが加硫されたゴム層と組成物（Ｘ）に由来する接着層と第３の層の未加硫ゴムが加硫されたゴム層とをこの順に有する積層体を得た。

なお、得られた積層体における接着層の厚みは１００μｍであった。

[0169] ＜実施例Ａ－１、実施例Ａ－２＞

組成物（Ｘ）の作製に用いる各成分（Ａ）～（Ｅ）の種類及び量を下記表２に示す通りにした以外は、比較例Ａ－１と同様にして積層体を得た。

[0170] ＜実施例Ａ－３＞

組成物（Ｘ）の作製に用いる各成分（Ａ）～（Ｅ）の種類及び量を下記表２に示す通りにした以外は、比較例Ａ－３と同様にして積層体を得た。

[0171] ＜実施例Ａ－４＞

組成物（Ｘ）の作製に用いる各成分（Ａ）～（Ｅ）の種類及び量を下記表２に示す通りにした以外は、比較例Ａ－１と同様にして積層体を得た。

[0172] ＜実施例Ａ－５＞

第１の層の表面に、得られた組成物（Ｘ）を塗布して塗膜を形成した後、室温（２５℃）で１８０分間放置する工程を経ずに第３の層を接触させ、第１の層と塗膜の層である第２の層と第３の層とをこの順に有する重ね合わせ体を得た以外は、実施例Ａ－２と同様にして積層体を得た。

なお、得られた積層体における接着層の厚みは１００μｍであった。

[0173] 上記実施例及び比較例で得られた積層体について、下記のとおりに接着層についての接着力を測定した。その結果を表２に示す。

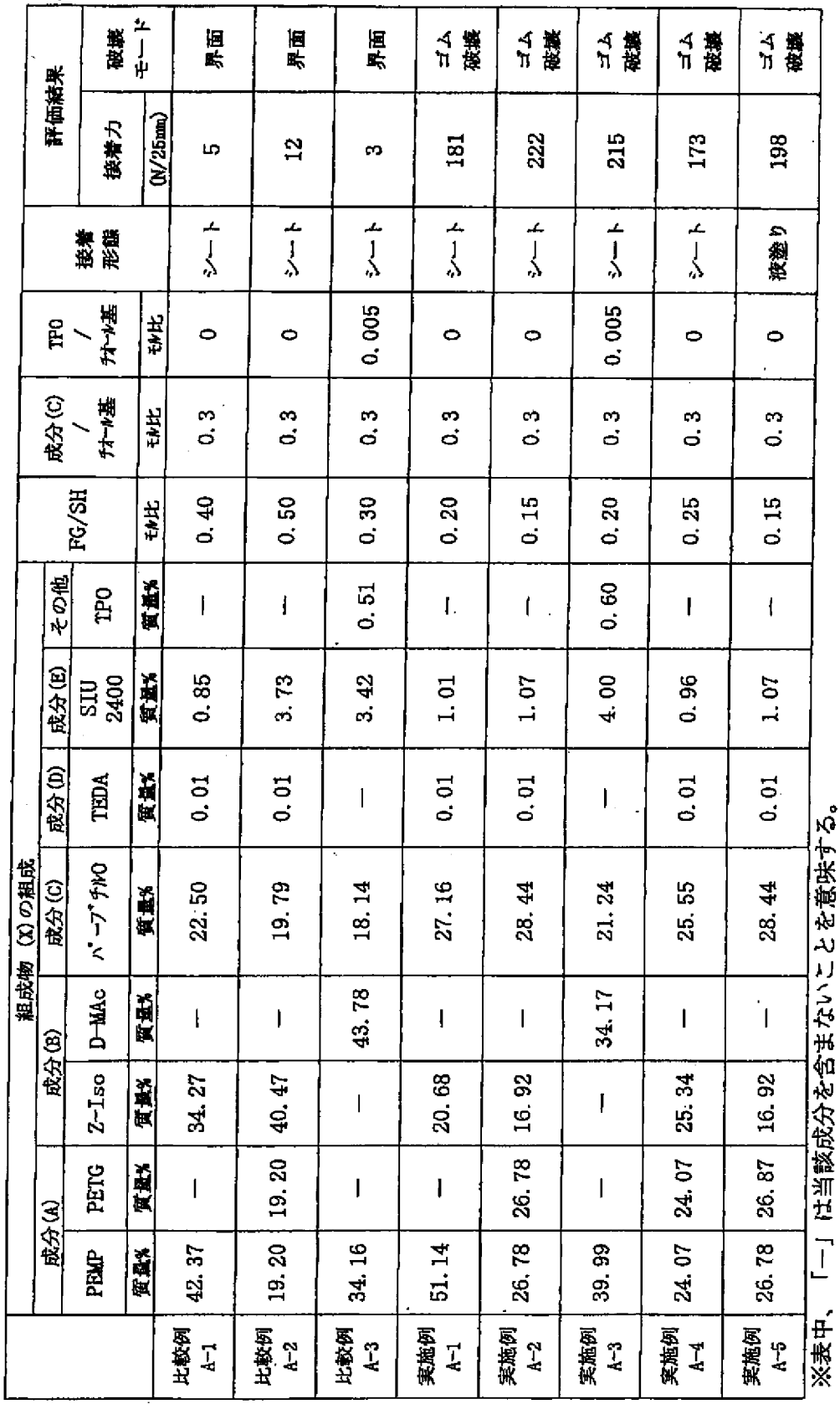
[0174] ［接着層についての接着力の測定方法（Ｔピール試験）］

積層体の末端における第１の層に由来するゴム層と第３の層に由来するゴム層とを、引張速度５０ｍｍ／分の条件で、１８０°の方向に引っ張ることでＴピール試験を行い、剥離強度（Ｎ／２５ｍｍ）を測定して接着力の指標とした。併せて表２に破壊モードを示す。

評価結果における「接着力」の値としては、剥離強度が１００Ｎ／２５ｍｍ以上であれば剥離が起こる前にゴム基材が破壊されるレベルの十分な接着力を有する。好ましくは３００Ｎ／２５ｍｍ以上である。一方、「接着力」の値（剥離強度）が１００Ｎ／２５ｍｍ未満である場合は、第１の層に由来するゴム層と接着層との界面及び第３の層に由来するゴム層と接着層との界面での化学結合が十分でなく前記界面で剥離するか、又は接着層の凝集力が十分でなく接着層自身が凝集破壊してしまい、接着力が十分とは言えない。

[0175]

[表2]



	組成物 (X) の組成								FG/SH	成分(C)/ナトリウム基	TPO/ナトリウム基	接着形態	評価結果	
	成分(A)		成分(B)		成分(C)	成分(D)	成分(E)	その他					接着力 (N/25mm)	破壊モード
	PBMP	PETG	Z-Iso	D-MAc	パープチルO	TEDA	SIU 2400	TPO						
	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	モル比	モル比	モル比			
比較例 A-1	42.37	—	34.27	—	22.50	0.01	0.85	—	0.40	0.3	0	シート	5	界面
比較例 A-2	19.20	19.20	40.47	—	19.79	0.01	3.73	—	0.50	0.3	0	シート	12	界面
比較例 A-3	34.16	—	—	43.78	18.14	—	3.42	0.51	0.30	0.3	0.005	シート	3	界面
実施例 A-1	51.14	—	20.68	—	27.16	0.01	1.01	—	0.20	0.3	0	シート	181	ゴム破壊
実施例 A-2	26.78	26.78	16.92	—	28.44	0.01	1.07	—	0.15	0.3	0	シート	222	ゴム破壊
実施例 A-3	39.99	—	—	34.17	21.24	—	4.00	0.60	0.20	0.3	0.005	シート	215	ゴム破壊
実施例 A-4	24.07	24.07	25.34	—	25.55	0.01	0.96	—	0.25	0.3	0	シート	173	ゴム破壊
実施例 A-5	26.78	26.87	16.92	—	28.44	0.01	1.07	—	0.15	0.3	0	被塗り	198	ゴム破壊

※表中、「—」は当該成分を含まないことを意味する。

[0176] ［評価］

上述の表に示すとおり、実施例では、成分（Ａ）～（Ｃ）を含み、かつ成分（Ａ）に含まれるチオール基の合計モル数に対する、成分（Ｂ）に含まれる反応性官能基の合計モル数の比（ＦＧ／ＳＨ）が０．１５以上０．２５以下である組成物（Ｘ）を用いて第２の層を形成しているため、接着力が高かった。

一方、比較例では、比（ＦＧ／ＳＨ）が前記範囲外であるため、接着力が低かった。

[0177] （実施例Ｂ）

［原料等］

成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）、成分（Ｄ）、成分（Ｅ）、及びその他のラジカル発生剤については、前記実施例Ａと同様である。

また、その他の原料等としては、次のものを用いた。

[0178] ＜樹脂及び金属の少なくとも１種に対して接着力を有する接着剤＞

・ケムロック２０００（ＣＨ２０００）：溶剤希釈型ハロゲン化ゴム系接着剤、Ｌｏｒｄ社製、商品名「ケムロック２０００」

[0179] ［第１の層］

前記実施例Ａで用いた第１の層と同じ未加硫ゴム（縦１００ｍｍ×２５横ｍｍ×厚さ３ｍｍ）を第１の層として用いた。

[0180] ［第３の層］

第３の層として、以下の樹脂及び金属を準備した。なお、いずれも「縦１００ｍｍ×２５横ｍｍ×厚さ３ｍｍ」の大きさに切断して用いた。

[0181] ＜樹脂＞

・ＸＰＡ９０５５（樹脂種：ナイロン系エラストマー、製造元：宇部興産社製、品名：ＸＰＡ９０５５）

・Ｐｅｂａｘ５５３３：（樹脂種：ナイロン系エラストマー、製造元：アルテマ社製、品名：ＸＰＡ９０５５）

[0182] ＜金属＞

・鋼板（株式会社テストピース社製、品番：ＳＰＣＣ）

なお、第３の層が金属である場合、上記金属における第４の層と接する面に以下の表面処理を行って第３の層として用いた。具体的には、ブラスト処理による表面洗浄及び粗度付与を行った。

[0183] ［実施例及び比較例］

＜実施例Ｂ－１＞

下記表３（各成分の数値は不揮発分の含有量（質量％）を示す。）に従って上記（Ａ）～（Ｅ）の各成分に必要に応じて溶剤（メチルエチルケトン）を添加して配合した組成物（Ｘ）を得た。

[0184] 剥離シートに、ケムロック２０００をスプレー塗布し、厚さ１０μｍの層（第４の層）を形成した。

その後、ケムロック２０００の層上に、得られた組成物（Ｘ）を塗布して塗膜を形成した。得られた塗膜に、３６５ｎｍの光を発する発光ダイオード（ＵＶ－ＬＥＤ、センテック社製　ＬＥＤ－ＵＶ照射ヘッド（水冷式）、光の強度１２００ｍＷ／ｃｍ^2）によって積算光量が８００ｍＪ／ｃｍ^{2}になるように光を照射し接着組成物膜を得た。得られた接着組成物膜の厚みは１００μｍであった。

[0185] 接着組成物膜における剥離シートと接していない面に、第１の層の表面を接触させて貼り合わせ、剥離シートを剥離した。

その後、ケムロック２０００の層上（剥離シートが剥離された面）に、表３に示す第３の層を貼り合わせることで、第１の層と接着組成物膜の層である第２の層とケムロック２０００の層である第４の層と第３の層とをこの順に有する重ね合わせ体を得た。

[0186] 得られた重ね合わせ体を、温度１５０℃にて２．５ＭＰａのプレス圧を加えながら３０分間保持することで、第１の層の未加硫ゴムが加硫されたゴム層と組成物（Ｘ）に由来する接着層と第４の層に由来する層と第３の層とをこの順に有する積層体を得た。

なお、得られた積層体における接着層の厚みは１００μｍであった。

[0187] ＜実施例Ｂ－２、実施例Ｂ－３＞

組成物（Ｘ）の作製に用いる各成分（Ａ）～（Ｅ）の種類及び量並びに第３の層を下記表３に示す通りにした以外は、実施例Ｂ－１と同様にして積層体を得た。

[0188] ＜比較例Ｂ－１＞

第３の層上にケムロック２０００を直接スプレー塗布し、厚さ１０μｍの層（第４の層）を形成した。

その後、ケムロック２０００の層における第３の層と接していない面に第１の層を貼り合わせ、第１の層と第４の層と第３の層とをこの順に有する重ね合わせ体を得た。

得られた重ね合わせ体を、温度１５０℃にて２．５ＭＰａのプレス圧を加えながら３０分間保持することで、第１の層の未加硫ゴムが加硫されたゴム層と第４の層に由来する層と第３の層とをこの順に有する積層体を得た。

[0189] 上記実施例及び比較例で得られた積層体について、下記のとおりに第１の層に由来するゴム層と第３の層との接着力を測定した。その結果を表３に示す。

[0190] ［接着力の測定方法（１８０度ピール試験）］

積層体の末端における第１の層に由来するゴム層と第３の層とを、引張速度５０ｍｍ／分の条件で、１８０°の方向に引っ張ることで１８０度ピール試験を行い、剥離強度（Ｎ／２５ｍｍ）を測定して接着力の指標とした。併せて表３に破壊モードを示す。

評価結果における「接着力」の値としては、剥離強度が１００Ｎ／２５ｍｍ以上であれば剥離が起こる前にゴム基材が破壊されるレベルの十分な接着力を有する。好ましくは３００Ｎ／２５ｍｍ以上である。一方、「接着力」の値（剥離強度）が１００Ｎ／２５ｍｍ未満である場合は、第１の層に由来するゴム層と第３の層との接着が十分でなく、各界面で剥離するか、又は接着層自身が凝集破壊してしまい、接着力が十分とは言えない。

[0191]

[表3]

	組成物 (X) の組成									FG/SH	成分 (C) / チオール基	TPO / チオール基	接着形態	第3の層	評価結果	
	成分 (A)		成分 (B)		成分 (C)	成分 (D)	成分 (E)	その他							接着力 (N/25mm)	破壊モード
	PEMP	PETG	Z-Iso	D-MAc	パーブチル O	TEDA	SIU 2400	TPO								
	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%		モル比	モル比	モル比				
実施例 B-1	39.99	—	—	34.17	21.24	—	4.00	0.60		0.20	0.3	0.05	シート	XPA9055	176	ゴム破壊
実施例 B-2	26.78	26.78	16.92	—	28.44	0.01	1.07	—		0.15	0.3	0	シート	Pebax 5333	215	ゴム破壊
実施例 B-3	26.78	26.78	16.92	—	28.44	0.01	1.07	—		0.15	0.3	0	シート	鋼板	225	ゴム破壊
比較例 B-1	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—	—	—	XPA9055	24	界面

※表中、「—」は当該成分を含まないことを意味する。

[0192] ［評価］

上述の表に示すとおり、実施例では、成分（Ａ）～（Ｃ）を含み、かつ成分（Ａ）に含まれるチオール基の合計モル数に対する、成分（Ｂ）に含まれる反応性官能基の合計モル数の比（ＦＧ／ＳＨ）が０．１５以上０．２５以下である組成物（Ｘ）を用いて第２の層を形成しているため、接着力が高かった。

一方、比較例では第２の層を用いていないため、接着力が低かった。

[0193] （実施例Ｃ）

［原料等］

成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）、成分（Ｄ）、成分（Ｅ）、及びその他のラジカル発生剤については、前記実施例Ａと同様である。

また、成分（Ａ’）、成分（Ｂ’）、及び成分（Ｃ’）として、それぞれ上記成分（Ａ）、成分（Ｂ）、及び成分（Ｃ）と同様のものを用いた。

[0194] ［第１の層］

前記実施例Ａで用いた第１の層と同じ未加硫ゴム（縦１００ｍｍ×２５横ｍｍ×厚さ３ｍｍ）を第１の層として用いた。

[0195] ［第３の層］

前記実施例Ａで用いた第１の層と同じ未加硫ゴムを、１６５℃で３０分間加硫して加硫ゴム（縦１００ｍｍ×２５横ｍｍ×厚さ３ｍｍ）を製造し、これを第３の層として用いた。

[0196] ［実施例及び比較例］

＜実施例Ｃ－１＞

前記実施例Ａ－２と同様にして組成物（Ｘ）を得た。

下記表４（各成分の数値は不揮発分の含有量（質量％）を示す。）に従って上記（Ａ’）～（Ｃ’）及び（Ｄ）～（Ｅ）の各成分に必要に応じて溶剤（メチルエチルケトン）を添加して配合した組成物（Ｙ）を得た。

[0197] 第１の層の表面に、得られた組成物（Ｘ）を塗布して組成物（Ｘ）の塗膜を形成した。一方、剥離シートの表面に、得られた組成物（Ｙ）を塗布して

組成物（Ｙ）の塗膜を形成した。

形成された組成物（Ｘ）の塗膜及び組成物（Ｙ）の塗膜が液状のうちに（塗膜形成後５分以内に）、組成物（Ｘ）と組成物（Ｙ）とが接触するように、組成物（Ｘ）の塗膜が形成された第１の層と組成物（Ｙ）の塗膜が形成された剥離シートとを貼り合わせた。その後、室温（２５℃）で１８０分間放置することで、組成物（Ｘ）の塗膜及び組成物（Ｙ）の塗膜がフィルム化した厚さ２００μｍの接着組成物膜（第２の層及び第５の層）を得た。

[0198] 剥離シートを剥離し、接着組成物膜における第１の層と接していない面（剥離シートが剥離された面）に、第３の層を貼り合わせることで、第１の層と接着組成物膜の層である第２の層及び第５の層と第３の層とをこの順に有する重ね合わせ体を得た。

[0199] 得られた重ね合わせ体を、温度１５０℃にて２．５ＭＰａのプレス圧を加えながら３０分間保持することで、第１の層の未加硫ゴムが加硫されたゴム層と組成物（Ｘ）及び組成物（Ｙ）に由来する接着層と第３の層とをこの順に有する積層体を得た。

なお、得られた積層体における接着層の厚みは１００μｍであった。

[0200] ［接着層についての接着力の測定方法（Ｔピール試験）］

積層体の末端における第１の層に由来するゴム層と第３の層とを、引張速度５０ｍｍ／分の条件で、１８０°の方向に引っ張ることでＴピール試験を行い、剥離強度（Ｎ／２５ｍｍ）を測定して接着力の指標とした。

その結果、実施例Ｃ－１においては、剥離強度の値（接着力）が１９５（Ｎ／２５ｍｍ）であり、破壊モードはゴム破壊であった。

なお前記の通り、評価結果における「接着力」の値としては、剥離強度が１００Ｎ／２５ｍｍ以上であれば剥離が起こる前にゴム基材が破壊されるレベルの十分な接着力を有する。

[0201]

[表4]

	組成物（Y）の組成						FG'/SH'	成分(C')/チオール基
	成分(A')		成分(B')	成分(C')	成分(D)	成分(E)		
	PEMP	PETG	Z-Iso	パーブチルO	TEDA	SIU2400		
	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	モル比	モル比
実施例C-1	18.46	18.46	42.73	19.60	0.01	0.74	0.55	0.3

※表中、「－」は当該成分を含まないことを意味する。

[0202] ［評価］

上述の表に示すとおり、実施例では、成分（Ａ）～（Ｃ）を含み、比（ＦＧ／ＳＨ）が０．１５以上０．２５以下である組成物（Ｘ）を用いて第２の層を形成し、かつ、成分（Ａ’）～（Ｃ’）を含み、比（ＦＧ’／ＳＨ’）が０．２５より大きく１．２０以下である組成物（Ｙ）を用いて第５の層を形成しているため、接着力が高かった。

２０１４年７月１日に出願された日本国特許出願２０１４－１３６１２６号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0203] 本発明の一実施形態における重ね合わせ体は、エネルギーの付与により未加硫ゴムを含む層と組成物（Ｘ）を用いて形成された層とが高い接着力で接着するため、未加硫ゴム同士の接着に加え、未加硫ゴムと他の部材（加硫ゴム、樹脂、及び金属）との接着にも利用できる。

請求の範囲

[請求項1] 未加硫ゴムを含む第１の層と、

ポリチオール化合物、チオール基と反応する官能基を有する化合物、及びラジカル発生剤を、前記ポリチオール化合物に含まれるチオール基の合計モル数（ＳＨ）に対する、前記チオール基と反応する官能基を有する化合物に含まれる前記チオール基と反応する官能基の合計モル数（ＦＧ）の比（ＦＧ／ＳＨ）が０．１５以上０．２５以下で含む組成物（Ｘ）を用いて形成され、前記第１の層に接する第２の層と、

を有する重ね合わせ体。

[請求項2] 前記チオール基と反応する官能基を有する化合物は、前記チオール基と反応する官能基として、イソシアネート基、アクリロイル基、メタクリロイル基、エポキシ基、アリル基、ビニル基、アリルオキシ基、ビニルオキシ基、及びノルボルネン骨格を有する基から選択される少なくとも１種を含む、請求項１に記載の重ね合わせ体。

[請求項3] 前記ポリチオール化合物が、１分子中にチオール基を３つ以上有する、請求項１又は請求項２に記載の重ね合わせ体。

[請求項4] 前記チオール基と反応する官能基を有する化合物が、１分子中に前記チオール基と反応する官能基を３つ以上有する、請求項１～請求項３のいずれか１項に記載の重ね合わせ体。

[請求項5] 前記チオール基と反応する官能基を有する化合物が、環状構造を有する、請求項１～請求項４のいずれか１項に記載の重ね合わせ体。

[請求項6] 前記第１の層と、前記第２の層と、未加硫ゴム、加硫ゴム、樹脂、及び金属から選ばれる少なくとも１種を含む第３の層と、をこの順で有する、請求項１～請求項５のいずれか１項に記載の重ね合わせ体。

[請求項7] 前記第３の層が未加硫ゴムを含み、かつ、前記第２の層に接する、請求項６に記載の重ね合わせ体。

[請求項8] 前記第３の層が樹脂及び金属の少なくとも１種を含み、

前記第２の層と前記第３の層との間に、前記樹脂及び金属の少なくとも１種に対して接着力を有する接着剤を用いて形成された第４の層を有する、請求項６に記載の重ね合わせ体。

[請求項9] 前記第３の層が加硫ゴムを含み、

前記第２の層と前記第３の層との間に、ポリチオール化合物、チオール基と反応する官能基を有する化合物、及びラジカル発生剤を前記ポリチオール化合物に含まれるチオール基の合計モル数（ＳＨ’）に対する前記チオール基と反応する官能基を有する化合物に含まれる前記チオール基と反応する官能基の合計モル数（ＦＧ’）の比（ＦＧ’／ＳＨ’）が０．２５より大きく１．２０以下で含む組成物（Ｙ）を用いて形成された第５の層を有する、請求項６に記載の重ね合わせ体。

[請求項10] 前記第２の層及び前記第５の層は、前記組成物（Ｘ）の塗膜と前記組成物（Ｙ）の塗膜とが接触した状態で、前記組成物（Ｘ）の塗膜における前記ポリチオール化合物と前記チオール基と反応する官能基を有する化合物との重合及び前記組成物（Ｙ）の塗膜における前記ポリチオール化合物と前記チオール基と反応する官能基を有する化合物との重合により前記組成物（Ｘ）の塗膜及び前記組成物（Ｙ）の塗膜がフィルム化された接着組成物膜である、請求項９に記載の重ね合わせ体。

[請求項11] 前記第２の層は、前記ポリチオール化合物と前記チオール基と反応する官能基を有する化合物とが重合して前記組成物（Ｘ）の塗膜がフィルム化された接着組成物膜である、請求項１～請求項８のいずれか１項に記載の重ね合わせ体。

[請求項12] 請求項１～請求項８及び請求項１１のいずれか１項に記載の重ね合わせ体を形成する重ね合わせ体形成工程と、

前記重ね合わせ体に対し、前記重ね合わせ体の前記第２の層に含まれる前記ラジカル発生剤を活性化させるエネルギーを付与し、前記第

２の層を接着層とすることで、前記第１の層上に前記接着層を有する積層体を得る、エネルギー付与工程と、

を含む積層体の製造方法。

[請求項13] 請求項９又は請求項１０に記載の重ね合わせ体を形成する重ね合わせ体形成工程と、

前記重ね合わせ体に対し、前記重ね合わせ体の前記第２の層に含まれる前記ラジカル発生剤を活性化させるエネルギー及び前記第５の層に含まれる前記ラジカル発生剤を活性化させるエネルギーを付与し、前記第２の層及び前記第５の層を接着層とすることで、前記第１の層と前記接着層と前記第３の層とをこの順に有する積層体を得る、エネルギー付与工程と、

を含む積層体の製造方法。

[請求項14] 請求項１２又は請求項１３に記載の積層体の製造方法により得られた積層体。

[請求項15] ポリチオール化合物、チオール基と反応する官能基を有する化合物、及びラジカル発生剤を前記ポリチオール化合物に含まれるチオール基の合計モル数（ＳＨ）に対する前記チオール基と反応する官能基を有する化合物に含まれる前記チオール基と反応する官能基の合計モル数（ＦＧ）の比（ＦＧ／ＳＨ）が０．１５以上０．２５以下で含む組成物（Ｘ）の塗膜と、ポリチオール化合物、チオール基と反応する官能基を有する化合物、及びラジカル発生剤を前記ポリチオール化合物に含まれるチオール基の合計モル数（ＳＨ’）に対する前記チオール基と反応する官能基を有する化合物に含まれる前記チオール基と反応する官能基の合計モル数（ＦＧ’）の比（ＦＧ’／ＳＨ’）が０．２５より大きく１．２０以下で含む組成物（Ｙ）の塗膜と、が接触した状態で、

前記組成物（Ｘ）の塗膜における前記ポリチオール化合物と前記チオール基と反応する官能基を有する化合物との重合及び前記組成物（

Ｙ）の塗膜における前記ポリチオール化合物と前記チオール基と反応する官能基を有する化合物との重合により、前記組成物（Ｘ）の塗膜及び前記組成物（Ｙ）の塗膜がフィルム化された接着組成物膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/067648

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B25/08(2006.01)i, *C09J7/00*(2006.01)i, *C09J181/00*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B32B1/00-43/00, C09J1/00-5/10, C09J9/00-201/10, C09J7/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-80497 A (Bridgestone Corp.), 08 May 2014 (08.05.2014), claims; paragraph [0042]; table 1 & WO 2014/061267 A1	1-15
A	WO 2014/068998 A1 (Bridgestone Corp.), 08 May 2014 (08.05.2014), claims; examples (Family: none)	1-15
A	JP 2009-256465 A (Bridgestone Corp.), 05 November 2009 (05.11.2009), claims; examples (Family: none)	1-15

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 August 2015 (13.08.15)	25 August 2015 (25.08.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/067648

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-291126 A (LIM Kunststoff-Technologie GmbH), 20 December 1986 (20.12.1986), claims & US 4774142 A & EP 209512 A2 & AT 383777 A	1-15
A	JP 2013-544903 A (Mercene Labs AB), 19 December 2013 (19.12.2013), claims; paragraph [0001]; examples & US 2013/0331528 A1 & WO 2012/042059 A1 & EP 2622002 A1 & CN 103221458 A & KR 10-2014-0031164 A	1-15
A	JP 2-123183 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 10 May 1990 (10.05.1990), claims; page 7, upper right column, line 8 to lower left column, line 1; examples (Family: none)	1-15
A	JP 2004-211038 A (Uchiyama Manufacturing Corp.), 29 July 2004 (29.07.2004), claims; example 4 (Family: none)	1-15
A	JP 3-64389 A (Toshiba Silicone Co., Ltd.), 19 March 1991 (19.03.1991), claims; tables 4, 5 (Family: none)	1-15
A	JP 2011-105852 A (Bridgestone Corp.), 02 June 2011 (02.06.2011), claims; table 1 (Family: none)	1-15
A	JP 2006-272784 A (Toyoda Gosei Co., Ltd., Nishiyori Kabushiki Kaisha), 12 October 2006 (12.10.2006), claims; table 1 & US 2006/0223399 A1 & CN 1840950 A	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/067648

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

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

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

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

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

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

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

The technical feature common to the inventions of claims 1-15 is a layer which is "formed using a composition (X) that contains a polythiol compound, a compound having a functional group reactive with a thiol group and a radical generator so that the ratio of the total number of moles (FG) of the functional groups reactive with a thiol group, said functional groups being contained in the compound having a functional group reactive with a thiol group, to the total number of moles (SH) of the thiol groups contained in the polythiol compound, namely FG/SH is from 0.15 to 0.25 (inclusive)".
(Continued to extra sheet)

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

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

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

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

However, it is apparent the above-said common matter is not novel, since said matter is disclosed in JP 2014-80497 A (Bridgestone Corp.), 08 May 2014 (08.05.2014)(see examples 3-11) which is listed in Box No. C.

Therefore, it is not considered that said common matter is a special technical feature prescribed under PCT Rule 13.1.

Further, it is also not considered that there is other same or corresponding special technical feature among the inventions of claims 1-15.

Consequently, the inventions of claims 1-15 do not satisfy the requirement of unity of invention prescribed under PCT Rule 13.1.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０６７６４８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B25/08(2006.01)i, C09J7/00(2006.01)i, C09J181/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B1/00-43/00, C09J1/00-5/10, C09J9/00-201/10, C09J7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2014-80497 A (株式会社ブリヂストン) 2014.05.08, 【特許請求の範囲】、【００４２】、【表１】 & WO 2014/061267 A1	1-15
A	WO 2014/068998 A1 (株式会社ブリヂストン) 2014.05.08, 請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-15
A	JP 2009-256465 A (株式会社ブリヂストン) 2009.11.05, 【特許請求の範囲】、実施例（ファミリーなし）	1-15

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１３．０８．２０１５	２５．０８．２０１５

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

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　３６３９
佐藤　玲奈

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 61-291126 A（エルアイエム　クンストストツフーテヒノロギーゲゼルシヤフト　エム．ベー．ハー．）1986.12.20, 特許請求の範囲 & US 4774142 A & EP 209512 A2 & AT 383777 A	1-15
A	JP 2013-544903 A（メルセンヌ　ラボ　アクチボラゲット）2013.12.19, 【特許請求の範囲】、【０００１】、実施例 & US 2013/0331528 A1 & WO 2012/042059 A1 & EP 2622002 A1 & CN 103221458 A & KR 10-2014-0031164 A	1-15
A	JP 2-123183 A（横浜ゴム株式会社）1990.05.10, 特許請求の範囲、第７頁右上欄第８行－左下欄第１行、実施例（ファミリーなし）	1-15
A	JP 2004-211038 A（内山工業株式会社）2004.07.29, 【特許請求の範囲】、実施例４（ファミリーなし）	1-15
A	JP 3-64389 A（東芝シリコーン株式会社）1991.03.19, 特許請求の範囲、第４表、第５表（ファミリーなし）	1-15
A	JP 2011-105852 A（株式会社ブリヂストン）2011.06.02, 【特許請求の範囲】、【表１】（ファミリーなし）	1-15
A	JP 2006-272784 A（豊田合成株式会社、ニシヨリ株式会社）2006.10.12, 【特許請求の範囲】、【表１】 & US 2006/0223399 A1 & CN 1840950 A	1-15

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０６７６４８

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

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

１．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

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

請求項１－１５に係る発明の共通の事項は、「ポリチオール化合物、チオール基と反応する官能基を有する化合物、及びラジカル発生剤を、前記ポリチオール化合物に含まれるチオール基の合計モル数（ＳＨ）に対する、前記チオール基と反応する官能基を有する化合物に含まれる前記チオール基と反応する官能基の合計モル数（ＦＧ）の比（ＦＧ／ＳＨ）が０．１５以上０．２５以下で含む組成物（Ｘ）を用いて形成された」層である。

しかしながら、当該共通の事項は、第Ｃ欄に記載の文献JP 2014-80497 A（株式会社ブリヂストン）2014.05.08に記載されていることから（実施例３－１１を参照）、新規でないことは明らかである。したがって、当該共通の事項は、ＰＣＴ規則１３．１に規定される特別な技術的特徴であるとは認められない。

また、請求項１－１５に係る発明の間に、他に同一又は対応する特別な技術的特徴が存在するものとも認められない。

よって、請求項１－１５に係る発明は、ＰＣＴ規則１３．１に規定する発明の単一性の要件を満たすものではない。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。