

(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8月25日(25.08.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/133166 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 4/04 (2006.01) C09J 11/08 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/054736
- (22) 国際出願日: 2016年2月18日(18.02.2016)
- (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 2015-029364 2015年2月18日(18.02.2015) JP
- (71) 出願人: 東亜合成株式会社(TOAGOSEI CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目1番4号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 安藤 勝(ANDO Masaru); 〒9330195 富山県高岡市伏木二丁目1番3号 東亜合成株式会社内 Toyama (JP). 吉田 典史(YOSHIDA Norifumi); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 寺井 宏介(TERAI Hiroyuki); 〒9330195 富山県高岡市伏木二丁目1番3号 東亜合成株式会社内 Toyama (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))

(54) Title: 2-CYANOACRYLATE ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 2-シアノアクリレート系接着剤組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide an adhesive composition that actualizes excellent water resistance and hot water resistance without impairing the instant adhesiveness. [Solution] A 2-cyanoacrylate adhesive composition characterized by containing a 2-cyanoacrylic acid ester and a specific phthalic anhydride derivative wherein the content of the aforementioned phthalic anhydride derivative is 0.01-5 mass% relative to the total amount of adhesive composition. The adhesive composition preferably also contains an elastomer.

(57) 要約: 【課題】瞬間接着性を損なうことなく、優れた耐水性及び耐温水性を発現する接着剤組成物を提供する。【解決手段】2-シアノアクリル酸エステルと、特定の無水フタル酸誘導体とを含有し、前記無水フタル酸誘導体の含有量が、接着剤組成物全量に対して0.01～5質量%であることを特徴とする2-シアノアクリレート系接着剤組成物。当該接着剤組成物は、エラストマーを更に含有することが好ましい。



WO 2016/133166 A1

明 細 書

発明の名称： ２－シアノアクリレート系接着剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、２－シアノアクリレート系接着剤組成物に関する。更に詳しくは、本発明は２－シアノアクリル酸エステルを含有する接着剤組成物であって、硬化性を損なうことなく、優れた耐水性及び耐温水性を発現する接着剤組成物に関する。

背景技術

[0002] ２－シアノアクリレート系接着剤組成物は、主成分である２－シアノアクリル酸エステルが有する特異なアニオン重合性により、被着体表面に付着する僅かな水分等の微弱なアニオンによって重合を開始し、各種材料を短時間で強固に接合することができる。そのため、所謂、瞬間接着剤として、工業用、医療用、家庭用等の広範な分野において用いられている。しかし、この接着剤組成物は耐熱性や耐水性が低く、厳しい環境下で接着物を使用すると、接着強さが低下するという問題がある。

従来、このような問題点を改良するため、種々の添加剤を配合する改質方法が提案されている。例えば、特許文献１には、２－シアノアクリル酸エステルに芳香族多価カルボン酸及びその無水物から選ばれた少なくとも１種の化合物を添加した接着剤組成物が開示されている。また、特許文献２には、特定の添加剤として無水フタル酸が開示されており、湿気又は高温の環境下における接着耐久性が優れていることが記載されている。更に、特許文献３には、２－シアノアクリル酸エステル、及び水素化無水物を含むシアノアクリレート系接着剤組成物が開示されており、耐熱性が向上することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開昭５２－７８９３３号公報

特許文献2：特表昭57－501529号公報

特許文献3：特表2014－522899号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1に記載された芳香族多価カルボン酸は、耐熱性を向上させることはできるものの、その酸性度により接着剤組成物の硬化速度を低下させるという問題がある。また、特許文献1及び2に記載された無水フタル酸等の酸無水物は、耐熱性を向上させることはできるものの、耐水性や耐温水性は不十分であった。更に、特許文献3に記載された水素化無水物も、耐熱性を向上させることはできるものの、十分な耐温水性は得られなかった。

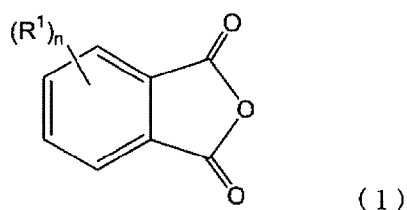
[0005] 本発明は、上記の従来状況に鑑みてなされたものであり、2－シアノアクリル酸エステルを含有する接着剤組成物であって、硬化性を損なうことなく、優れた耐水性及び耐温水性を発現する接着剤組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、2－シアノアクリル酸エステル、及び特定の無水フタル酸誘導体を含有する接着剤組成物が、硬化性、耐水性及び耐温水性を併せ持つことを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0007] すなわち、本発明は、その一局面によれば、2－シアノアクリル酸エステル（a）と、下記一般式（1）で表される無水フタル酸誘導体（b）とを含有し、前記無水フタル酸誘導体の含有量が、接着剤組成物全量に対して0.01～5質量%であることを特徴とする2－シアノアクリレート系接着剤組成物を提供する。

[化1]



[式中、 R^1 は、アルキル基、アシル基、アシルオキシ基、アリロキシカルボニル基、アリール基、ヒドロキシ基、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子であり、 n は1～4の整数である。]

本発明の好ましい態様によれば、本発明の2-シアノアクリレート系接着剤組成物は、エラストマー(c)を更に含有し、前記エラストマーの含有量が、接着剤組成物全量に対して1～30質量%である。

本発明のより好ましい態様によれば、上記エラストマー(c)は、2-シアノアクリル酸エステルに難溶性の重合体となり得る単量体、及び2-シアノアクリル酸エステルに可溶性の重合体となり得る単量体を用いてなる共重合体。

本発明の別のより好ましい態様によれば、上記エラストマー(c)は、2-シアノアクリル酸エステルに難溶性の重合体となり得る単量体、2-シアノアクリル酸エステルに可溶性の重合体となり得る単量体、及びカルボキシ基含有単量体を用いてなる共重合体である。

本発明の更により好ましい態様によれば、上記2-シアノアクリル酸エステルに難溶性の重合体となり得る単量体は、エチレン、プロピレン、イソブレン及びブタジエンからなる群より選ばれた少なくとも1つであり、上記2-シアノアクリル酸エステルに可溶性の重合体となり得る単量体は、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1つである。

発明の効果

[0008] 本発明の2-シアノアクリレート系接着剤組成物は、2-シアノアクリル酸エステル及び特定構造の無水フタル酸誘導体を含むので、接着時の速

硬化性を損なうことなく、耐水性及び耐温水性に優れた硬化物を提供することができる。

また、当該接着剤組成物がエラストマーを更に含有する場合は、得られる硬化物の耐温水性がより向上する。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の一実施形態について説明すると以下の通りであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

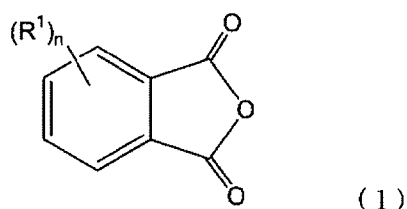
[0010] 本発明の２シアノアクリレート系接着剤組成物（以下、単に「接着剤組成物」ともいう）は、シアノアクリル酸エステル（a）、及び特定構造の無水フタル酸誘導体（b）を特定量含有する接着剤組成物である。

[0011] 上記「シアノアクリル酸エステル（a）」としては、この種の接着剤組成物に一般に使用される２シアノアクリル酸エステルを特に限定されることなく用いることができる。この２シアノアクリル酸エステルとしては、２シアノアクリル酸のメチル、エチル、クロロエチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、アリル、プロパギル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、シクロヘキシル、フェニル、テトラヒドロフルフリル、ヘプチル、２－エチルヘキシル、ｎ－オクチル、２－オクチル、ｎ－ノニル、オキソノニル、ｎ－デシル、ｎ－ドデシル、メトキシエチル、メトキシプロピル、メトキシイソプロピル、メトキシブチル、エトキシエチル、エトキシプロピル、エトキシイソプロピル、プロポキシメチル、プロポキシエチル、イソプロポキシエチル、プロポキシプロピル、ブトキシメチル、ブトキシエチル、ブトキシプロピル、ブトキシイソプロピル、ブトキシブチル、２，２，２－トリフルオロエチル及びヘキサフルオロイソプロピル等のエステルが挙げられる。これらの中でも、硬化性に優れる接着剤組成物が得られることから、炭素数１～４のアルキル基を有する２シアノアクリル酸アルキルエステルが好ましい。これらの２シアノアクリル酸エステルは１種のみ用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0012] 本発明の接着剤組成物は、下記一般式（１）で表される「無水フタル酸誘

導体（b）」を含有する。当該無水フタル酸誘導体を含有するので、接着剤層と被着体との密着性が向上し、その結果、耐熱性、耐水性及び耐温水性等の耐久性を向上させることができる。

[0013] [化2]



[0014] 上記一般式（1）において、R¹は、アルキル基、アシル基、アシルオキシ基、アリロキシカルボニル基、アリール基、ヒドロキシ基、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子であり、nは1～4の整数である。2-シアノアクリル酸エステルへの溶解性、接着剤組成物の安定性及び硬化性の観点から、R¹は、炭素数1～4のアルキル基、塩素原子又は臭素原子であることが好ましい。

[0015] 上記一般式（1）の具体的な化合物としては、例えば、3-メチルフタル酸無水物、4-メチルフタル酸無水物、4-tert-ブチルフタル酸無水物、3-ヒドロキシフタル酸無水物、4-ヒドロキシフタル酸無水物、3-アセトキシフタル酸無水物、4-ベンゾイルフタル酸無水物、4-フェニルフタル酸無水物、4-フェノキシカルボニルフタル酸無水物、3-クロロフタル酸無水物、4-クロロフタル酸無水物、3-ブromoフタル酸無水物、4-ブromoフタル酸無水物、3-ヨードフタル酸無水物、4-ヨードフタル酸無水物、3,4-ジクロロフタル酸無水物、3,5-ジクロロフタル酸無水物、3,6-ジクロロフタル酸無水物、4,5-ジクロロフタル酸無水物、3,4-ジブromoフタル酸無水物、3,5-ジブromoフタル酸無水物、3,6-ジブromoフタル酸無水物、4,5-ジブromoフタル酸無水物、3,4-ジヨードフタル酸無水物、3,5-ジヨードフタル酸無水物、3,6-ジヨードフタル酸無水物、4,5-ジヨードフタル酸無水物、4-ブromo-5-ヨードフタル酸無水物、3,4,5-トリクロロフタル酸無水物、3,4,

、 6-トリクロロフタル酸無水物、 3, 4, 5-トリブロモフタル酸無水物、 3, 4, 6-トリブロモフタル酸無水物、 3, 4, 5-トリヨードフタル酸無水物、 3, 4, 6-トリヨードフタル酸無水物、テトラブロモフタル酸無水物、テトラクロロフタル酸無水物、及びテトラヨードフタル酸無水物等が挙げられる。

[0016] 上記無水フタル酸誘導体の含有量は、接着剤組成物全量に対して0.01～5質量%である。好ましい含有量は、0.05～4質量%であり、より好ましくは0.1～3質量%である。含有量が0.01質量%未満であると、接着剤の耐水性や、耐温水性が向上しない。一方、含有量が5質量%を超えると、接着剤組成物の硬化性が低下する場合がある。

[0017] 本発明の接着剤組成物は、上記成分に加えて、「エラストマー(c)」を含有することが好ましい。エラストマーを含有する場合、より耐熱性、耐水性及び耐温水性などの耐久性が向上する。当該エラストマーとは、常温(20℃±15℃)付近でゴム状弾性を有するもの、又は周波数1Hzで測定された動的粘弾性の損失正接(tanδ)のピークが20℃以下にあるものであることが好ましく、2-シアノアクリル酸エステルに溶解するものであれば特に限定されない。常温(20℃±15℃)付近でゴム状弾性を有するエラストマーとしては、アクリル酸エステル系共重合体、アクリロニトリルスチレン系共重合体、アクリロニトリルスチレン-アクリル酸エステル系共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン系共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン系共重合体、スチレン-ブタジエン系共重合体、スチレン-イソプレン系共重合体、エチレン-アクリル酸エステル系共重合体、エチレン-プロピレン系共重合体、エチレン-酢酸ビニル系共重合体、ポリウレタン系共重合体、ポリエステル系共重合体、フッ素系共重合体、ポリイソプレン系共重合体、クロロプレン系共重合体等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を併用してもよい。

また、周波数1Hzで測定された動的粘弾性の損失正接(tanδ)のピークが20℃以下にあるエラストマーとしては、コアシェル型エラストマー

も用いることができる。コアシェル型エラストマーにおいて、コア及び／又はシェルを構成する重合体のガラス転移点は20℃以下であることが好ましく、-10℃以下であることがより好ましい。このような重合体を形成するコア相の単量体としては、アクリル酸エステルが挙げられ、炭素数2～8のアルキル基を有するアクリル酸エステルが好ましい。一方、最外層を形成するシェル相は2-シアノアクリル酸エステルと相溶・分散しやすい高分子成分であれば特に限定されないが、ガラス転移点が60℃以上のガラス状重合体を最外層に形成させることが好ましい。ガラス状重合体を形成する単量体としては、メタクリル酸メチル及びスチレンなどが挙げられる。

[0018] また、これらのエラストマーのうち好ましいものとして、2-シアノアクリル酸エステルに難溶性の重合体となり得る単量体、及び、2-シアノアクリル酸エステルに可溶性の重合体となり得る単量体（但し、下記カルボキシ基含有単量体を除く）を用いてなる共重合体が挙げられる。この共重合体は、2-シアノアクリル酸エステルに難溶性の重合体となり得る単量体が重合してなる難溶性セグメントと、2-シアノアクリル酸エステルに可溶性の重合体となり得る単量体が重合してなる可溶性セグメントとを備える。

[0019] 2-シアノアクリル酸エステルに難溶性の重合体となり得る単量体は特に限定されず、エチレン、プロピレン、イソプレン、ブタジエン、クロロプレン、1-ヘキセン及びシクロペンテン等が挙げられる。これらの単量体は1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。難溶性の重合体となり得る単量体としては、エチレン、プロピレン、イソプレン、ブタジエン及びクロロプレンが用いられることが多く、エチレン、プロピレン、イソプレン、及びブタジエンのうち少なくとも1種であることが好ましい。

[0020] また、2-シアノアクリル酸エステルに可溶性の重合体となり得る単量体も特に限定されず、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルエーテル、スチレン及びアクリロニトリル等が挙げられ、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルのうち少なくとも1種であることが好ましい。アクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸

メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-プロピル、アクリル酸 *i*-プロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸 *i*-ブチル、アクリル酸 *n*-ヘキシル、アクリル酸 *n*-ヘプチル、アクリル酸 *n*-オクチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸メトキシプロピル、アクリル酸エトキシエチル及びアクリル酸エトキシプロピル等が挙げられる。これらの単量体は 1 種のみ用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0021] 更に、メタクリル酸エステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 *n*-プロピル、メタクリル酸 *i*-プロピル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸 *i*-ブチル、メタクリル酸 *n*-ヘキシル、メタクリル酸 *n*-ヘプチル、メタクリル酸 *n*-オクチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシプロピル、メタクリル酸エトキシエチル及びメタクリル酸エトキシプロピル等が挙げられる。これらの単量体は 1 種のみ用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。また、アクリル酸エステルとメタクリル酸エステルとを併用してもよい。

[0022] 難溶性の重合体となり得る単量体が重合してなる難溶性セグメントと、可溶性の重合体となり得る単量体が重合してなる可溶性セグメントとの割合は特に限定されず、これらのセグメントの合計を 100 モル%とした場合に、難溶性セグメントが 5～90 モル%、好ましくは 10～80 モル%、可溶性セグメントが 10～95 モル%、好ましくは 20～90 モル%であればよい。この割合は、難溶性セグメントが 30～80 モル%、可溶性セグメントが 20～70 モル%、特に難溶性セグメントが 40～80 モル%、可溶性セグメントが 20～60 モル%、更に難溶性セグメントが 50～75 モル%、可溶性セグメントが 25～50 モル%であることがより好ましい。難溶性セグメントが 5～90 モル%であり、可溶性セグメントが 10～95 モル%であれば、特に難溶性セグメントが 30～80 モル%であり、可溶性セグメントが 20～70 モル%であれば、共重合体を 2-シアノアクリル酸エステルに適度に溶解させることができ、高いせん断接着強さ等と、優れた耐久性とを

併せて有する接着剤組成物とすることができる。

各々のセグメントの割合は、プロトン核磁気共鳴分光法（以下「 $^1\text{H-NMR}$ 」と表記する）測定によるプロトンの積分値により算出することができる。

[0023] 更に、上記のエラストマーのうち特に好ましいものとして、2-シアノアクリル酸エステルに難溶性の重合体となり得る単量体、2-シアノアクリル酸エステルに可溶性の重合体となり得る単量体、及びカルボキシ基含有単量体を用いてなる共重合体も挙げられる。通常、この共重合体において、カルボキシ基含有単量体は少量含有されていればよい。カルボキシ基含有単量体も特に限定されず、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸及び桂皮酸等が挙げられる。これらの単量体は1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。カルボキシ基含有単量体としては、アクリル酸及びメタクリル酸が用いられることが多く、これらはいずれか一方を用いてもよく、併用してもよい。このカルボキシ基含有単量体が重合してなるカルボキシ基含有セグメントは、親水性の高い2-シアノアクリル酸エステルに可溶性のセグメントになる。当該エラストマーがカルボキシ基を有する共重合体である場合、より優れた接着耐久性を発現する接着剤組成物が提供される。

[0024] カルボキシ基含有セグメントの割合も特に限定されないが、難溶性セグメント、可溶性セグメント、及びカルボキシ基含有セグメントの合計を100モル%とした場合に、0.1～5モル%、特に0.3～4モル%、更に0.4～3モル%であることが好ましい。また、この含有量は、0.5～2.5モル%、特に0.5～2.3モル%であることがより好ましい。カルボキシ基含有セグメントが0.1～5モル%、特に0.5～2.3モル%であれば、被着体に塗布後、速やかに硬化し、かつ、優れた耐温水性を有する接着剤組成物とすることができる。

カルボキシ基含有セグメントの割合は、JIS K0070に準じ、電位差滴定法又は指示薬滴定法により測定することができる。

[0025] ここで、共重合体としては、例えば、エチレン／アクリル酸メチル共重合体、エチレン／アクリル酸メチル／アクリル酸ブチル共重合体、エチレン／メタクリル酸メチル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、ブタジエン／アクリル酸メチル共重合体、ブタジエン／アクリロニトリル共重合体、ブタジエン／アクリロニトリル／アクリル酸エステル共重合体、及びブタジエン／スチレン／アクリロニトリル／アクリル酸メチル共重合体等を用いることができる。この共重合体としては、エチレン／アクリル酸メチル共重合体、エチレン／アクリル酸メチル／アクリル酸ブチル共重合体が特に好ましい。また、上記の各々の共重合体に用いられる単量体と、アクリル酸及び／又はメタクリル酸等のカルボキシ基含有単量体とを重合させてなる共重合体、例えば、エチレン／アクリル酸メチル／アクリル酸共重合体、エチレン／アクリル酸メチル／メタクリル酸共重合体、エチレン／アクリル酸メチル／アクリル酸ブチル／アクリル酸共重合体、エチレン／アクリル酸メチル／アクリル酸ブチル／メタクリル酸共重合体等を用いることもできる。これらの共重合体は1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよく、カルボキシ基含有単量体を用いない共重合体と、カルボキシ基含有単量体を用いた共重合体とを併用してもよい。

[0026] エラストマーの平均分子量も特に限定されないが、数平均分子量 (M_n) が5000～500000、特に15000～150000、更に20000～100000であることが好ましい。エラストマーの数平均分子量が5000～500000であれば、エラストマーが2-シアノアクリル酸エステルに容易に溶解し、特に耐温水性試験後の接着強さが高い接着剤組成物とすることができる。また、エラストマーの重量平均分子量 (M_w) は、5000～1000000、特に10000～1000000であることが好ましく、 M_w/M_n は1.00～10.0、特に1.00～8.0であることが好ましい。

[0027] 上記エラストマーの含有量は、接着剤組成物全量に対して1～30質量%であることが好ましい。2-シアノアクリル酸エステルの種類等にもよるが

、上記エラストマーのより好ましい含有量は2～20質量%であり、上記エラストマーの更により好ましい含有量は3～15質量%である。上記エラストマーの含有量が1～30質量%であれば、接着剤組成物の硬化性が大きく低下することなく、優れた耐久性を有する接着剤組成物とすることができる。

[0028] 本発明の接着剤組成物には、上記の成分の他に、従来、2-シアノアクリル酸エステルを含有する接着剤組成物に配合して用いられているアニオン重合促進剤、安定剤、可塑剤、増粘剤、ヒュームドシリカ、粒子、充填剤、着色剤、香料、溶剤、強度向上剤等を、目的等に応じて、接着剤組成物の硬化性及び接着強さ等を損なわない範囲で適量配合することができる。

[0029] アニオン重合促進剤としては、ポリアルキレンオキサイド類、クラウンエーテル類、シラクラウンエーテル類、カリックスアレン類、シクロデキストリン類及びピロガロール系環状化合物類等が挙げられる。ポリアルキレンオキサイド類とは、ポリアルキレンオキサイド及びその誘導体であって、例えば、特公昭60-37836号、特公平1-43790号、特開昭63-128088号、特開平3-167279号、米国特許第4386193号、米国特許第4424327号等で開示されているものが挙げられる。具体的には、(1) ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレンオキサイド、(2) ポリエチレングリコールモノアルキルエステル、ポリエチレングリコールジアルキルエステル、ポリプロピレングリコールジアルキルエステル、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル等のポリアルキレンオキサイドの誘導体などが挙げられる。クラウンエーテル類としては、例えば、特公昭55-2236号、特開平3-167279号等で開示されているものが挙げられる。具体的には、12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6、ベンゾ-12-クラウン-4、ベンゾ-15-クラウン-5、ベンゾ-

18-クラウン-6、ジベンゾ-18-クラウン-6、ジベンゾ-24-クラウン-8、ジベンゾ-30-クラウン-10、トリベンゾ-18-クラウン-6、*asym*-ジベンゾ-22-クラウン-6、ジベンゾ-14-クラウン-4、ジシクロヘキシル-24-クラウン-8、シクロヘキシル-12-クラウン-4、1,2-デカリル-15-クラウン-5、1,2-ナフト-15-クラウン-5、3,4,5-ナフチル-16-クラウン-5、1,2-メチルベンゾ-18-クラウン-6、1,2-*tert*-ブチル-18-クラウン-6、1,2-ビニルベンゾ-15-クラウン-5等が挙げられる。シラクラウンエーテル類としては、例えば、特開昭60-168775号等で開示されているものが挙げられる。具体的には、ジメチルシラ-11-クラウン-4、ジメチルシラ-14-クラウン-5、ジメチルシラ-17-クラウン-6等が挙げられる。カリックスアレン類としては、例えば、特開昭60-179482号、特開昭62-235379号、特開昭63-88152号等で開示されているものが挙げられる。具体的には、5,11,17,23,29,35-ヘキサ-*tert*-butyl-37,38,39,40,41,42-ヘキサヒドロオキシカリックス〔6〕アレン、37,38,39,40,41,42-ヘキサヒドロオキシカリックス〔6〕アレン、37,38,39,40,41,42-ヘキサ-(2-オキソ-2-エトキシ)-エトキシカリックス〔6〕アレン、25,26,27,28-テトラ-(2-オキソ-2-エトキシ)-エトキシカリックス〔4〕アレン、テトラキス(4-*t*-ブチル-2-メチレンフェノキシ)エチルアセテート等が挙げられる。シクロデキストリン類としては、例えば、特表平5-505835号等で開示されているものが挙げられる。具体的には、 α -、 β -又は γ -シクロデキストリン等が挙げられる。ピロガロール系環状化合物類としては、特開2000-191600号等で開示されている化合物が挙げられる。具体的には、3,4,5,10,11,12,17,18,19,24,25,26-ドデカエトキシカルボメトキシ-C-1、C-8、C-15、C-22-テトラメチル〔14〕-メタシクロファン等が挙げられ

る。これらのアニオン重合促進剤は1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0030] また、安定剤としては、(1) 二酸化イオウ及びメタンスルホン酸等の脂肪族スルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の芳香族スルホン酸、三弗化ホウ素メタノール及び三弗化ホウ素ジエチルエーテル等の三弗化ホウ素錯体、 HBF_4 並びにトリアルキルボレート等のアニオン重合禁止剤、(2) ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、t-ブチルカテコール、カテコール及びピロガロール等のラジカル重合禁止剤などが挙げられる。これらの安定剤は1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0031] 可塑剤は本発明の効果が損なわれない範囲であれば含有させることができ、エラストマーとして特に、難溶性の重合体となり得る単量体を多く用いなる共重合体、即ち、難溶性セグメントが多い共重合体（難溶性セグメントの割合が65モル%以上の共重合体）を用いる場合、適量含有させることで、その溶解性を向上させることができる。この可塑剤としては、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリブチル、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、セバシン酸ジメチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソトリデシル、フタル酸ジペンタデシル、テレフタル酸ジオクチル、イソフタル酸ジイソノニル、トルイル酸デシル、ショウノウ酸ビス(2-エチルヘキシル)、2-エチルヘキシルシクロヘキシルカルボキシレート、フマル酸ジイソブチル、マレイン酸ジイソブチル、カプロン酸トリグリセライド、安息香酸2-エチルヘキシル、ジプロピレングリコールジベンゾエート等が挙げられる。これらの中では、2-シアノアクリル酸エステルとの相溶性が良く、かつ可塑化効率が高いという点から、アセチルクエン酸トリブチル、アジピン酸ジメチル、フタル酸ジメチル、安息香酸2-エチルヘキシル、ジプロピレングリコールジベンゾエートが好ましい。これらの可塑剤は1種のみ用いてもよく、2種以上を併用しても

よい。また、可塑剤の含有量は特に限定されないが、接着剤組成物全量に対して3～50質量%、特に10～45質量%、更に20～40質量%であることが好ましい。可塑剤の含有量が3～50質量%であれば、特にエラストマーとして難溶性セグメントが多い共重合体（難溶性セグメントの割合が65モル%以上の共重合体）を用いるときに、該共重合体の2-シアノアクリル酸エステルへの溶解を容易とし、特に耐温水試験後の接着強さの保持率を向上させることができる。

[0032] 更に、増粘剤としては、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルとアクリル酸エステルとの共重合体、メタクリル酸メチルとその他のメタクリル酸エステルとの共重合体、アクリルゴム、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、セルロースエステル、ポリアルキル-2-シアノアクリル酸エステル及びエチレン-酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。これらの増粘剤は1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。増粘剤の含有量は特に限定されないが、接着剤組成物全量に対して0.1～20質量%が好ましく、0.5～15質量%であることがより好ましい。

[0033] 接着剤組成物にはヒュームドシリカを含有させることもできる。このヒュームドシリカは、超微粉（一次粒子径が500nm以下、特に1～200nm）の無水シリカであり、この無水シリカは、例えば、四塩化ケイ素を原料とし、高温の炎中において気相状態での酸化に起因して生成する超微粉（一次粒子径が500nm以下、特に1～200nm）の無水シリカであって、親水性の高い親水性シリカと、疎水性の高い疎水性シリカとがある。このヒュームドシリカとしては、いずれも用いることができるが、2-シアノアクリル酸エステルへの分散性がよいため疎水性シリカが好ましい。また、エラストマーとして2-シアノアクリル酸エステルに可溶性の重合体となり得る単量体を多く用いてなる共重合体、即ち、可溶性セグメント（カルボキシ基含有セグメントを含む）が多い共重合体を用いる場合は、親水性シリカを組み合わせて用いることが好ましく、難溶性の重合体となり得る単量体を多く用いてなる共重合体、即ち、難溶性セグメントが多い共重合体（難溶性セグ

メントの割合が65モル%以上の共重合体)を用いる場合は、疎水性シリカを組み合わせる用いることが好ましい。

[0034] 親水性シリカとしては市販の各種の製品を用いることができ、例えば、アエロジル50、130、200、300及び380(以上、商品名であり、日本アエロジル社製である)等が挙げられる。これらの親水性シリカの比表面積は、それぞれ $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $130 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $300 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ である。また、市販の親水性シリカとしては、レオロシールQS-10、QS-20、QS-30及びQS-40(以上、商品名であり、トクヤマ社製である)等を用いることができる。これらの親水性シリカの比表面積は、それぞれ $140 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $220 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $300 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ である。この他、CABOT社製等の市販の親水性シリカを用いることもできる。親水性シリカの比表面積は、 $20 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

[0035] 更に、疎水性シリカとしては、親水性シリカの表面を処理することで疎水化された製品を使用することもできる。親水性シリカを表面処理して疎水性シリカを得る方法としては、例えば、親水性シリカと、親水性シリカの表面に存在するヒドロキシ基と反応し、疎水基を形成し得る化合物、又は親水性シリカの表面に吸着され、表面に疎水性の層を形成し得る化合物と、を溶媒の存在下又は不存在下に接触させ、好ましくは加熱する方法が挙げられる。

[0036] 親水性シリカを表面処理して疎水化するのに用いる化合物としては、*n*-オクチルトリアルコキシシラン等の疎水基を有するアルキル、アリール、アラキル系の各種のシランカップリング剤、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン等のシリル化剤、ポリジメチルシロキサン等のシリコーンオイル、ステアリルアルコール等の高級アルコール、及びステアリン酸等の高級脂肪酸などが挙げられる。疎水性シリカとしては、いずれの化合物を用いて疎水化された製品を用いてもよい。

[0037] 市販の疎水性シリカとしては、例えば、シリコーンオイルで表面処理され、疎水化されたアエロジルRY200、R202、ジメチルシリル化剤で表

面処理され、疎水化されたアエロジル R 9 7 4、R 9 7 2、R 9 7 6、 η -オクチルトリメトキシシランで表面処理され、疎水化されたアエロジル R 8 0 5、トリメチルシリル化剤で表面処理され、疎水化されたアエロジル R 8 1 1、R 8 1 2（以上、商品名であり、日本アエロジル社製である）及びメチルトリクロロシランで表面処理され、疎水化されたレオロシール MT-1 0（商品名であり、トクヤマ社である）等が挙げられる。これらの疎水性シリカの比表面積は、それぞれ $100 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $100 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $170 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $110 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $250 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $150 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $150 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $260 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $120 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$ である。疎水性シリカの比表面積は、 $20 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

[0038] 接着剤組成物におけるヒュームドシリカの好ましい含有量は、接着剤組成物全量に対して $1 \sim 30$ 質量%である。このヒュームドシリカの更に好ましい含有量は、 α -シアノアクリル酸エステルの種類、エラストマーの製造に用いた単量体の種類及び割合、並びにヒュームドシリカの種類等にもよるが、 $1 \sim 25$ 質量%であり、特に好ましい含有量は $2 \sim 20$ 質量%である。ヒュームドシリカの含有量が $1 \sim 30$ 質量%であれば、接着剤組成物の硬化性や接着強さ等を損なわず、作業性も良好な接着剤組成物とすることができる。

実施例

[0039] 本発明について、実施例及び比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。当業者は本発明の範囲を逸脱することなく、種々の変更、修正及び改変を行うことができる。なお、下記において、部及び%は、特に断らない限り、質量基準である。

[0040] 1. 評価方法

(1) 接着速度

J I S K 6 8 6 1 「 α -シアノアクリレート系接着剤の試験方法」第 7. 1. 3 項に記載された試験片を使用し、各接着剤組成物を用いて 23°C

、60%RH環境下で貼り合わせて測定した。使用した試験片の材質は次のとおりである。

試験片：アルミニウム（JIS A6063Sに規定された材質）

[0041] （2）衝撃はく離接着強さ

JIS K 6855「接着剤の衝撃接着強さ試験方法」に準じて、23℃、50%RH環境下で衝撃はく離接着強さを測定した。使用した試験片の材質は次のとおりである。

試験片：鉄（JIS SGD400Dに規定された材質）

[0042] （3）耐水性及び耐温水性

JIS K 6861「 α -シアノアクリレート系接着剤の試験方法」第7.1.3項に記載された試験片を使用し、各接着剤組成物を用いて23℃、60%RH環境下で貼り合わせ、23℃で1日静置して養生した後、JIS K 6861に準じて引張り接着強さを測定した（これを「初期強度」とする）。次いで、23℃又は74℃の温水に7日間浸漬した後の引張り接着強さを測定し（これを「試験後強度」とする）、下記のようにして保持率を算出した。

$$\text{保持率（\%）} = (\text{試験後強度} / \text{初期強度}) \times 100$$

使用した試験片の材質は次のとおりである。

試験片：アルミニウム（JIS A6063Sに規定された材質）

[0043] 2. 2-シアノアクリレート系接着剤組成物の製造

（1）実施例1

2-シアノアクリル酸エチルに、二酸化硫黄を20ppm、ハイドロキノン₂を1000ppm（2-シアノアクリル酸エチルを100質量部とする）配合した。次に、接着剤組成物全量に対してテトラクロロフタル酸無水物0.5%、及びポリメタクリル酸メチル4%を配合して、23℃で1時間攪拌し、溶解させて接着剤組成物を製造した。結果は表2のとおりである。

[0044] （2）実施例2～11及び比較例1～8

接着剤組成物に配合する添加剤、エラストマー、増粘剤及びヒュームドシ

リカを表1のようにした以外は、実施例1と同様にして接着剤組成物を製造した。結果は表2のとおりである。

[0045] [表1]

表1

	添加剤		エラストマー		増粘剤		ヒュームドシリカ	
	種類	含有量 (%)	種類	含有量 (%)	種類	含有量 (%)	種類	含有量 (%)
実施例1	テトラクロロフタル酸無水物	0.5	-	-	PMMA	4	-	-
実施例2	4-メチルフタル酸無水物	0.5	-	-	PMMA	4	-	-
実施例3	4-ブロモフタル酸無水物	0.5	-	-	PMMA	4	-	-
実施例4	4-メチルフタル酸無水物	0.25	-	-	-	-	-	-
実施例5	4-メチルフタル酸無水物	0.5	-	-	-	-	-	-
実施例6	4-メチルフタル酸無水物	1	-	-	-	-	-	-
実施例7	4-メチルフタル酸無水物	0.5	ASA	4	-	-	-	-
実施例8	4-メチルフタル酸無水物	0.5	ASA	8	-	-	-	-
実施例9	4-メチルフタル酸無水物	0.5	ASA	12	-	-	-	-
実施例10	4-メチルフタル酸無水物	0.5	ASA	4	-	-	RY200	4
実施例11	4-メチルフタル酸無水物	0.5	Vamac DP	4	-	-	RY200	4
比較例1	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例2	アコニット酸	0.02	-	-	-	-	-	-
比較例3	-	-	-	-	PMMA	4	-	-
比較例4	-	-	ASA	4	-	-	-	-
比較例5	アコニット酸	0.02	-	-	PMMA	4	-	-
比較例6	無水フタル酸	0.5	-	-	PMMA	4	-	-
比較例7	無水1,8-ナフタル酸	0.5	-	-	PMMA	4	-	-
比較例8	cis-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物	0.5	-	-	PMMA	4	-	-

[0046] 表1中の略号は、以下の材料を示す。

<エラストマー>

ASA : UMG ABS社製 商品名「ダイヤラックS510」(アクリロニトリル／ブタジエン／アクリル酸ブチル／スチレン共重合体)

Vamac DP : デュポンエラストマー社製 商品名「VamacDP」(エチレン／アクリル酸メチル共重合体)

<増粘剤>

PMMA : ポリメタクリル酸メチル、分子量100万

<ヒュームドシリカ>

RY200 : 日本アエロジル社製 商品名「アエロジルRY200」(疎水性シリカ、比表面積 $100 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$)

[0047]

[表2]

表2

	接着速度 (秒)	衝撃剥離強さ (kJ/m ²)	耐水性			引張接着強さ(N/mm ²)	
			初期	23℃水×7日	74℃水×7日	保持率	保持率
実施例1	≦3	>30	28	27	11	96%	39%
実施例2	≦3	>30	32	31	10	97%	31%
実施例3	≦3	>30	30	25	10	83%	33%
実施例4	≦3	>30	29	28	11	97%	38%
実施例5	≦3	>30	32	30	12	94%	38%
実施例6	≦3	>30	29	27	13	93%	45%
実施例7	≦3	>30	35	未評価	12		34%
実施例8	≦3	>30	32	未評価	13		41%
実施例9	≦3	>30	25	未評価	15		60%
実施例10	≦5	>30	27	未評価	13		48%
実施例11	≦5	>30	20	未評価	16		80%
比較例1	≦3	16	26	10	3	38%	12%
比較例2	≦3	>30	35	18	3	51%	9%
比較例3	≦3	18	28	11	3	39%	11%
比較例4	≦3	>30	23	9	4	39%	17%
比較例5	≦3	>30	33	16	4	48%	12%
比較例6	≦3	>30	32	31	5	97%	16%
比較例7	≦3	>30	25	13	5	52%	20%
比較例8	≦3	>30	32	20	6	63%	19%

[0048] 表2の結果によれば、実施例1～6の接着剤組成物は、瞬間接着性を損なうことなく、耐水性及び耐温水性に優れることがわかる。また、実施例7～11の接着剤組成物も、耐温水性が良好であった。一方、特定の無水フタル酸誘導体を含む比較例1～5、7及び8の接着剤組成物では、耐水性及び耐温水性が大きく低下した。また、無水フタル酸を含む比較例6で

は、耐水性の評価においては接着強度を保持しているものの、耐温水性の評価においては接着強さが大きく低下した。

産業上の利用可能性

[0049] 本発明の２－シアノアクリレート系接着剤組成物は、所謂、瞬間接着剤として工業用、医療用及び家庭用等の広範な分野において、幅広い製品に利用することができる。特に、耐水性や耐温水性が要求される用途に有用である。

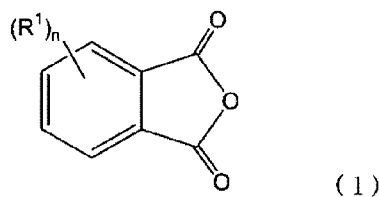
。

請求の範囲

〔請求項1〕 2-シアノアクリル酸エステル（a）と、下記一般式（1）で表される無水フタル酸誘導体（b）とを含有し、

前記無水フタル酸誘導体の含有量が、接着剤組成物全量に対して0.01～5質量％であることを特徴とする2-シアノアクリレート系接着剤組成物。

〔化1〕



〔式中、R¹は、アルキル基、アシル基、アシルオキシ基、アリロキシカルボニル基、アリール基、ヒドロキシ基、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子であり、nは1～4の整数である。〕

〔請求項2〕 エラストマー（c）を更に含有し、前記エラストマーの含有量が、接着剤組成物全量に対して1～30質量％である請求項1に記載の2-シアノアクリレート系接着剤組成物。

〔請求項3〕 上記エラストマー（c）が、2-シアノアクリル酸エステルに難溶性の重合体となり得る単量体、及び2-シアノアクリル酸エステルに可溶性の重合体となり得る単量体を用いてなる共重合体である請求項2に記載の2-シアノアクリレート系接着剤組成物。

〔請求項4〕 上記エラストマー（c）が、2-シアノアクリル酸エステルに難溶性の重合体となり得る単量体、2-シアノアクリル酸エステルに可溶性の重合体となり得る単量体、及びカルボキシ基含有単量体を用いてなる共重合体である請求項2又は3に記載の2-シアノアクリレート系接着剤組成物。

〔請求項5〕 上記2-シアノアクリル酸エステルに難溶性の重合体となり得る単量体が、エチレン、プロピレン、イソプレン及びブタジエンからなる

群より選ばれた少なくとも1つであり、上記2-シアノアクリル酸エステルに可溶性の重合体となり得る単量体が、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1つである請求項3又は4に記載の2-シアノアクリレート系接着剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054736

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J4/04(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J11/08(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)

C09J1/00-201/10

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 57-501529 A (Loctite Corp.), 26 August 1982 (26.08.1982), claims; page 2, upper right column, line 23 to lower left column, line 4; examples & US 4450265 A claims; column 1, lines 47 to 55; examples & EP 58187 A1	1-5
A	JP 52-078933 A (Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.), 02 July 1977 (02.07.1977), claims; page 2, upper left column, lines 17 to 20; upper right column, line 16; examples & US 4196271 A column 1, lines 54 to 57; examples	1-5

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 April 2016 (25.04.16)

Date of mailing of the international search report
10 May 2016 (10.05.16)

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/JP2016/054736

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 7-097550 A (Loctite Corp.), 11 April 1995 (11.04.1995), claims; examples (particularly, table 2) & US 5288794 A claims; examples (particularly, table 2) & EP 594317 A1	1-5
A	WO 2014/140798 A2 (HENKEL IP & HOLDING GMBH), 18 September 2014 (18.09.2014), claims; examples & JP 2016-511317 A claims; examples & US 2014/0262021 A1 & EP 2970719 A2 & CN 105121571 A & KR 10-2015-0129705 A	1-5
A	JP 1-182385 A (Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.), 20 July 1989 (20.07.1989), claims; examples (particularly, example 8) (Family: none)	1-5
A	JP 2-020581 A (Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.), 24 January 1990 (24.01.1990), claims; examples (particularly, example 7; comparative example 5) (Family: none)	1-5
A	JP 2014-522899 A (Henkel Ireland Ltd.), 08 September 2014 (08.09.2014), claims; examples & US 2014/0124137 A1 claims; examples & WO 2013/011421 A1 & EP 2732000 A1 & KR 10-2014-0083967 A & CN 104284955 A	1-5
A	JP 2009-500517 A (Henkel Corp.), 08 January 2009 (08.01.2009), claims; examples & US 2008/0314519 A1 claims; examples & WO 2007/008971 A1 & EP 1907496 A1 & KR 10-2008-0035606 A & CN 101258211 A	1-5
A	JP 6-057214 A (Taoka Chemical Co., Ltd.), 01 March 1994 (01.03.1994), claims; paragraphs [0014] to [0017]; examples (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09J4/04(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J11/08(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. C09J1/00-201/10

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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 57-501529 A（ロクタイト・コーポレーション） 1982.08.26, 特許請求の範囲、 第2頁右上欄第23行一同頁左下欄第4行、実施例 & US 4450265 A, 特許請求の範囲、第1欄第47-55行、実施例 & EP 58187 A1	1-5

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.04.2016

国際調査報告の発送日

10.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/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）

▲吉▼澤 英一

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

4Z

5811

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 52-078933 A (東亜合成化学工業株式会社) 1977.07.02, 特許請求の範囲、第2頁左上欄第17-20行、 同頁右上欄第16行、実施例 & US 4196271 A, 第1欄第54-57行、実施例	1-5
A	JP 7-097550 A (ロクタイト・コーポレーション) 1995.04.11, 特許請求の範囲、実施例 (特に表2) & US 5288794 A, 特許請求の範囲、実施例 (特に表2) & EP 594317 A1	1-5
A	WO 2014/140798 A2 (HENKEL IP & HOLDING GMBH) 2014.09.18, 請求の範囲、実施例 & JP 2016-511317 A, 特許請求の範囲、実施例 & US 2014/0262021 A1 & EP 2970719 A2 & CN 105121571 A & KR 10-2015-0129705 A	1-5
A	JP 1-182385 A (東亜合成化学工業株式会社) 1989.07.20, 特許請求の範囲、実施例 (特に実施例8) (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2-020581 A (東亜合成化学工業株式会社) 1990.01.24, 特許請求の範囲、実施例 (特に実施例7、比較例5) (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2014-522899 A (ヘンケル アイランド リミテッド) 2014.09.08, 特許請求の範囲、実施例 & US 2014/0124137 A1, 特許請求の範囲、実施例 & WO 2013/011421 A1 & EP 2732000 A1 & KR 10-2014-0083967 A & CN 104284955 A	1-5
A	JP 2009-500517 A (ヘンケル コーポレーション) 2009.01.08, 特許請求の範囲、実施例 & US 2008/0314519 A1, 特許請求の範囲、実施例 & WO 2007/008971 A1 & EP 1907496 A1 & KR 10-2008-0035606 A & CN 101258211 A	1-5

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 6-057214 A (田岡化学工業株式会社) 1994.03.01, 特許請求の範囲、段落[0014]-[0017]、実施例 (ファミリーなし)	1-5