

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年4月2日 (02.04.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/041248 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 4/00 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
C08F 2/48 (2006.01) C09J 109/02 (2006.01)
C09J 5/00 (2006.01) C09J 133/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/066103
- (22) 国際出願日: 2008年9月5日 (05.09.2008)
- (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2007-248324 2007年9月26日 (26.09.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 比舎 佑基 (HISHA, Yuki) [JP/JP]; 〒3778520 群馬県渋川市中村1135番地 電気化学工業株式会社 渋川工場内 Gunma (JP). 依田 公彦 (YODA, Kimihiko) [JP/JP]; 〒3778520 群馬県渋川市中村1135番地 電気化学工業株式会社 渋川工場内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITIONS AND JOINTING METHOD

(54) 発明の名称: 接着剤組成物及び接合方法

(57) Abstract: The invention provides an adhesive composition which has high adhesiveness and curability at a high speed of the order of several seconds and exhibits high retention in durability test including high-temperature and high-humidity test. A two-part adhesive composition characterized by consisting of the first fluid which comprises (A) a nitrile/butadiene rubber having an acrylonitrile content of 10 to 30%, (B) a polymerizable (meth)acrylic liquid composition, (C) an organic peroxide, and (D) a basic compound having an amine structure and the second fluid which comprises (E) a condensate of amine with aldehyde and (F) a copper-containing reducing agent, preferably, a two-part adhesive composition as described above characterized in that the first fluid further contains a photopolymerization initiator; and a method of jointing with the same.

(57) 要約: 高い接着性と秒単位の高速硬化性を有し、高温高湿試験をはじめとする耐久性試験にて、高い保持率を呈する接着剤組成物を提供する。(A) アクリロニトリル含量10~30%のニトリルブタジエンラバー、(B) 重合可能な(メタ)アクリル系液状組成物、(C) 有機過酸化化合物、及び(D) アミン構造を有する塩基性化合物を含有する第一剤と、(E) アミンとアルデヒドの反応縮合物、及び(F) 銅を含む還元剤を含有する第二剤とからなることを特徴とする二剤型の接着剤組成物であり、好ましくは、第一液に光重合開始剤を含有することを特徴とする接着剤組成物、それを用いた接合方法。

WO 2009/041248 A1

明 細 書

接着剤組成物及び接合方法

技術分野

[0001] 本発明は、接着剤組成物と接合方法に関する。更に詳しくは、金属部品、セラミック部品などに使用される二剤型の高速硬化接着剤組成物、及びそれを用いる接合方法に関するものである。

背景技術

[0002] 常温で短時間に硬化する接着剤の要求は、生産ライン効率の向上、低コスト化の観点より、増大傾向にある。従来、常温速硬化型接着剤としてよく知られるものには、二剤速硬化型エポキシ接着剤、瞬間接着剤、嫌気性接着剤、非嫌気性アクリル接着剤等がある。

[0003] 二剤速硬化型エポキシ接着剤は、主剤と硬化剤を計量、混合して使用するものであり、計量、混合が十分に行われないと著しい強度低下を生じる恐れがある。また、計量、混合が十分に行われていても剥離強度、衝撃強度が低いという欠点がある。

[0004] 瞬間接着剤は、優れた作業性を有しているが、一般に剥離強度、衝撃強度が低く、耐熱性、耐湿性に劣るため、使用範囲が著しく限定される。

[0005] 嫌気性接着剤は、接着剤を接着する材料間で圧着して空気を遮断することにより硬化する接着剤であるため、当然、はみ出し部分など空気に接触する部分は硬化しない。従って、多孔質な被着体や被着体間のバランスが大きい場合、十分に硬化せず、接着不良を生じる。

[0006] 非嫌気性アクリル系接着剤は、一般に、第二世代アクリル接着剤(SGA)と呼ばれ、二剤性であるが、二剤の正確な計量を必要とせず、極めてラフな計量、混合により常温で数分から数十分で硬化するという優れた作業性を有し、しかも高い剥離強度、衝撃強度を有し、はみ出し部分の硬化も良好であるため広く用いられるようになってきた。

[0007] しかしながら、生産ライン効率の向上、低コスト化の観点より、常温で数分から数十分の硬化時間を有するアクリル系接着剤について更に硬化時間を短時間化する要

求が増えている。

[0008] 例えば、特許文献1に開示された接着剤はウレタンアクリレート、アクリル酸エステルモノマー、芳香族パーエステル、有機酸、及び遷移金属からなり、45秒のセットタイムで硬化している。

[0009] また、特許文献2に開示された接着剤は、特定のウレタンアクリレート、アクリル酸エステルモノマー、パーオキシエステル、及びレドックス系形成する化合物からなる促進剤よりなり、やはり1分以内の速いセットタイムで硬化している。

[0010] 特許文献3に開示された接着剤組成物は、クロロスルホン酸化ポリエチレンと特定のアクリル系モノマーとの特定比率での混合物、クメンハイドロパーオキサイド、アルデヒド-アミン縮合物、及び遷移金属の酸化性有機化合物からなり、数秒の硬化時間で硬化することが開示されている。

[0011] 特許文献4及び特許文献5には、アクリル系モノマーに対して、パーオキシエステルとアミン-アルデヒドの反応縮合物、銅の塩、及び芳香族水酸基含有化合物を混合することにより、速硬性のアクリル系接着剤が得られることが開示されている。

特許文献1:米国特許第4348503号明細書

特許文献2:特開昭60-199085号公報

特許文献3:特開昭55-065277号公報

特許文献4:特開平03-134080号公報

特許文献5:特開平03-134081号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0012] しかし、上記特許文献1～5に開示される接着剤組成物はいずれも、例えば、高温高湿条件下において、強度低下を生じるといった欠点を有している。また、特許文献4や特許文献5に開示される接着剤組成物は、初期接着性は良好であるが、高温高湿条件下では、著しい強度低下を生じる欠点を有する。

[0013] さらに、上記特許文献1～5に開示される接着剤組成物は、金属鋼板に対し界面破壊を生じ、被着体に対して強固な接着性が得られないといった欠点も有している。

[0014] 本発明は、上記のような公知技術の事情に鑑みてなされたもので、高い接着性と秒

単位的高速硬化性を有し、高温高湿試験をはじめとする耐久性試験によっても、高い保持率を呈する接着剤組成物を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者は、前記の課題を解決するべく鋭意研究を重ねた結果、アクリロニトリル含量10～30%のニトリルブタジエンラバー、重合可能な(メタ)アクリル系組成物、有機過酸化物、及びアミン構造を含有する塩基性化合物から主としてなる第一剤と、アミンとアルデヒドの反応縮合物、銅を含有する還元剤から主としてなる第二剤よりなる二剤型の組成物、及び該組成物を使用する接合方法が前記目的を達成し得ることを見だし、本発明に至ったものである。

なお、本発明において、パーセントは、特に断りのない限り、質量基準である。

[0016] 本発明は、下記を特徴とする要旨を有するものである。

1. (A)アクリロニトリル含量10～30%のニトリルブタジエンラバー、(B)重合可能な(メタ)アクリル系組成物、(C)有機過酸化物、及び(D)アミン構造を有する塩基性化合物を含有する第一剤と、(E)アミンとアルデヒドの反応縮合物、及び(F)銅を含む還元剤を含有する第二剤とからなることを特徴とする二剤型の組成物。

2. (A)アクリロニトリル含量10～30%のニトリルブタジエンラバー、(B)重合可能な(メタ)アクリル系組成物、(C)有機過酸化物、及び(D)アミン構造を有する塩基性化合物を含有する第一剤と、(E)アミンとアルデヒドの反応縮合物、及び(F)銅を含む還元剤を含有する第二剤とを使用することを特徴とする接合方法。

3. 前記第一剤を被着体の一方に塗布し、前記第二剤を被着体の他方に塗布し、両者の被着面を接触させる上記2に接合方法。

[0017] 4. 第一剤が、(G)光重合開始剤を含有する上記1～3のいずれかに記載の組成物又は接合方法。

5. 第一剤が、重合禁止剤を含有する上記1～4のいずれかに記載の組成物又は接合方法。

6. 第二剤が、(H)溶剤を含有する上記1～5のいずれかに記載の組成物又は接合方法。

7. (B)成分が、イソボルニルメタクリレートを含有する上記1～6のいずれかに記載の

組成物又は接合方法。

8. (B)成分が、イソボルニルメタクリレート、(メタ)アクリル酸、2, 2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス[4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパン及びトリメチロールプロパントリメタクリレートからなる群のうちの1種又は2種以上を含有する上記1~7のいずれかに記載の組成物又は接合方法。

[0018] 9. (C)成分が、クメンハイドロパーオキシド又はt-ブチルパーオキシベンゾエートである上記1~8のいずれかに記載の組成物又は接合方法。

10. (D)成分が、第一級アミン構造又は第2級アミン構造を含有する塩基性化合物である上記1~9のいずれかに記載の組成物又は接合方法。

11. (E)成分が、アルデヒドアニリンである上記1~10のいずれかに記載の組成物又は接合方法。

12. 上記1~11のいずれかに記載の組成物を含有する接着剤組成物。

13. 上記12に記載の接着剤組成物を用いる接合方法。

14. 上記12に記載の接着性組成物を用いてなる接合体。

発明の効果

[0019] 本発明の組成物は、(A)アクリロニトリル含量10~30%のニトリルブタジエンラバー、(B)重合可能な(メタ)アクリル系組成物、(C)有機過酸化物、及び(D)アミン構造を有する塩基性化合物を含有する第一剤と、(E)アミンとアルデヒドの反応縮合物、及び(F)銅を含む還元剤を含有する第二剤とからなる構成を有している。本発明の組成物を含有する接着剤組成物は、高い接着性と秒単位の高速硬化性を有し、高温高湿試験をはじめとする耐久性試験にて、高い保持率を呈するという特徴を有している。

また、本発明の組成物を使用した接合方法は、上記組成物の特徴を反映して、極めて短時間に被着体同士を接合でき、例えば、種々の接合を伴う生産ラインにおいて生産性を向上させ、合理化に寄与することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0020] 以下に、本発明についてさらに詳細に説明する。

本発明の組成物における第一剤に含有される、(A)成分は、アクリロニトリル含量1

0～30%のニトリルブタジエンラバーで、高温高湿試験をはじめとする耐久性試験にて、高い保持率を示すための必須成分となる。

[0021] (A)成分のアクリロニトリル含量は10～30%のものが選択され、5～20%がより望ましい。アクリロニトリル含量が10%未満では本発明の効果を顕著には得がたいし、30%を超えるものを使用すると銅などの金属を被着対象とした場合に腐食の原因となる。

(A)成分の含量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して、1～30質量部が望ましく、3～20質量部がより望ましい。(A)成分の含量が1質量部以上であれば接着耐久性が低下せず、30質量部以下であれば接着剤の粘度が上昇せず、使用しやすい。

[0022] 第一剤に含有される(B)成分は、重合可能な(メタ)アクリル系組成物で、ラジカル重合可能であればいかなるものでもよく、その例を示せば次の通りである。なお、本発明で、(メタ)アクリル系組成物とは、メタクリル酸エステル及び／又はアクリル酸エステルを意味し、以下では、(メタ)アクリレートのように記載することがある。例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、メトキシ化シクロトリエン(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、アルキルオキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変成テトラフルフリル(メタ)アクリレート、エトキシカルボニルメチル(メタ)アクリレート、フェノールエチレンオキシド変成アクリレート、パラクミルフェノールエチレンオキシド変成アクリレート、ノニルフェノールエチレンオキシド変成アクリレート、ノニルフェ

ノールポリプロピレンオキシド変成アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、ポリグリセロールジ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオール(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート(大阪有機化学社製、「ビスコート#540」)、ポリエステル(メタ)アクリレート(東亜合成社製、「アロニックスM-6100」、共栄化学社製、「エポキシエステル3000M」)、ウレタンアクリレート(東亜合成社製、「アロニックスM-1100」)、ポリエチレングリコールウレタン変成ジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールウレタン変成ジ(メタ)アクリレート、エポキシアクリレート(東亜合成社製、「アロニックスM-5710」)、ポリブタジエンジメタクリレート(日本曹達社製、「TE-2000」)、アクリロニトリルブタジエンメタクリレート(宇部興産社製、「HyCAr VTBN X」)、ベンジル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシプロポキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシテトラエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス[4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパン、ペンタエリストールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリストールヘキサ(メタ)アクリレート、トルエンジイソシアネート、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が挙げられる。

[0023] 上記の(B)成分は、第一剤において1種又は2種以上使用することができるが、イソボルニルメタクリレートであることが望ましい。(B)成分は、イソボルニルメタクリレート、(メタ)アクリル酸、2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス[4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパン、及びトリメチロールプロパントリメタクリレートからなる群のうちの1種又は2種以上であることが望ましい。

(B)成分として、イソボルニルメタクリレート、(メタ)アクリル酸、2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス[4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパン、及びトリメチロールプロパントリメタクリレートを使用する場合、イソボ

ルニルメタクリレート、(メタ)アクリル酸、2, 2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス[4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパン及びトリメチロールプロパントリメタクリレートの合計100質量部中、イソボルニルメタクリレート:(メタ)アクリル酸:2, 2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン:2, 2-ビス[4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパン:トリメチロールプロパントリメタクリレートの含有比率が、10~70:1~40:0.1~10:5~45:0.1~10(質量部)が望ましく、20~60:5~20:1~5:10~35:1~5(質量部)がより望ましい。これは、高温高湿試験をはじめとする耐久性試験にて、高い保持率を示すためである。

第一剤における、(B)成分の含量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して、70~99質量部が望ましく、80~97質量部がより望ましい。70質量部以上であれば粘度が上昇しないので使用しやすく、99質量部以下であればと接着耐久性が低下しない。

[0024] 第一剤における(C)成分は、有機過酸化物で重合開始剤としての機能を有するものであればいかなるものでもよい。例えば、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート、ターシャリーブチルオキシアセテート、ターシャリーブチルパーオキシイソブチレート、ターシャリーブチルパーオキシフタレート、クメンハイドロパーオキサイド等が挙げられる。中でも高速硬化を示すという観点からは、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエートが、さらに高速硬化と貯蔵安定性という観点からは、クメンハイドロパーオキサイドが最も好ましい。

[0025] 第一剤における(C)成分の含量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して、0.1~10質量部が望ましく、1~7質量部がより望ましい。(C)成分の含量が0.1質量部以上であれば本発明の目的の一つである高速硬化が達成できるし、10質量部以下で接着剤の貯蔵安定性も十分に確保できる。

[0026] 第一剤における(D)成分は、アミン構造を有する塩基性化合物であり、高速硬化の助成を目的とするものであればよい。その例を示せば以下ようになる。ベンゾトリアゾール、フェノチアジン、サッカリン、1-アセチル-2-フェニルヒドラジン、ポリエチレンイミン、変性ポリエチレンイミン(日本触媒社製)、N, N-ジメチルアニリン、変性ジヒドロピリジン、2-メチルイミダゾール、2-ヒドロキシエチルパラトルイジン、エタ

ノールアミン、ジエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ブチルジエタノールアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、2, 2-ビピリジン、1, 10-フェナントロリン、アンモニア、 δ -イミノマロン酸エステル、エチルアザン、フェニルアミン、ベンジルアミン、1-ベンゾフラン-2-アミン、4-キリルアミン、ペンタン-1, 2, 5-トリアミン、ベンゼン-1, 2, 4, 5-テトラアミン、ビス(2-クロロエチル)アミン、ブチル(エチル)メチルアミン、(2-クロロエチル)(プロピル)アミン、ヘキサン-1-イミン、イソプロピリデンアミン、エタン-1, 2-ジイミン、カルボジイミド、o-アセチルヒドロキシルアミン、o-カルボキシヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン-o-スルホン酸、o-ヒドロキシアニリン、塩酸フェニルプロパノールアミン、カテコールアミン、インドールアミン、ポリアクリルアミン、ジシクロヘキシルカルボジイミド、アセチルチオ尿素、ベンゾイルチオ尿素、2-フェニルヒドラジン-1-カルボアルデヒド、2, 2, 2-トリフルオロ-N'-フェニルアセトヒドラジド、1-クロトノイル-2-フェニルヒドラジン、1-(2-カルボキシアクリロイル)-2-フェニルヒドラジン、1-カルバモイル-2-フェニルヒドラジン、1, 4-ジフェニルチオセミカルバジド、2, 4-ジフェニルチオセミカルバジド、N, N'-ジアセチルチオ尿素、2-チオキノイミダゾリジン-4-オン、1-アセチル-2-チオヒダントイン等が挙げられる。

なかでも、(D)成分としては、第一級アミン構造又は第2級アミン構造を含有する塩基性化合物であることが望ましい。第一級アミン構造又は第2級アミン構造を含有する塩基性化合物としては、サッカリン、ベンゾトリアゾール、フェノチアジンが挙げられる。

[0027] (D)成分は、1種又は2種以上使用することができるが、フェノチアジン、サッカリンが望ましい。(D)成分は、フェノチアジン、ベンゾトリアゾール及びサッカリンからなる群のうちの1種又は2種以上であることが望ましい。フェノチアジン、ベンゾトリアゾール及びサッカリンを使用する場合、その使用割合は、フェノチアジン、ベンゾトリアゾール及びサッカリンの合計100質量部中、フェノチアジン:ベンゾトリアゾール:サッカリン=2~45:15~95:3~80(質量部)が望ましく、5~15:70~80:15~25(質量部)がより望ましい。これは、(B)成分との溶解性が高く、非常に高速に硬化が促進されるので有利であるからである。

第一剤における(D)成分の含量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して、0.1~10質量部が望ましく、0.5~5質量部がより望ましい。(D)成分の含量が0.5質量部以下であれば高速硬化性が得られない可能性があり、10質量部以上であれば未硬化を生ずる可能性がある。

[0028] 本発明では、(A)成分、(B)成分、(C)成分、及び(D)成分を含有するものを第一剤とするが、第一剤には、この他に、はみ出し部硬化のために光重合開始剤を添加することができるし、被着体への密着性向上のための添加剤(密着性付与剤)、さらに剛性及び低硬化収縮性付与のために無機充填剤を含有することができる。

[0029] 上記(G)光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾイルイソプロピルエーテル、ベンゾイル安息香酸、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ビスジエチルアミノベンゾフェノン、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、チオキサントン、1-(4-イソプロピルフェニル)2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、カンファーキノン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタン-1-オン、ビス(2,6-ジメチルベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド等が挙げられる。

第一剤における(G)成分の含量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して、0.01~10質量部が望ましく、0.1~5質量部がより望ましい。(G)成分の含量が0.01質量部以上であれば光により硬化し、10質量部以下であれば接着強度が低下しない。

[0030] 第一剤における上記密着性付与剤としては、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル

トリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -ユレイドプロピルトリエトキシシラン、ヒドロキシエチルメタクリレートリン酸エステル、メタクリロキシオキシエチルアシッドフォスフェート、メタクリロキシオキシエチルアシッドフォスフェートモノエチルアミンハーフソルト等が挙げられる。金属被着対象への接着性という観点からは、特にメタクリロキシオキシエチルアシッドフォスフェート及びメタクリロキシオキシエチルアシッドフォスフェートモノエチルアミンハーフソルトが好まれる。

第一剤における上記密着性付与剤の使用量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して、0.1~5質量部が望ましく、0.5~3質量部がより望ましい。密着性付与剤の使用量が0.1質量部以上であれば接着性向上が認められ、5質量部以下であれば貯蔵安定性が低下しない。

[0031] 第一剤における上記無機充填剤としては、石英、石英ガラス、熔融シリカ、球状シリカ等のシリカ粉や、球状アルミナ、破碎アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、酸化チタン等の酸化物類、窒化ホウ素、窒化珪素、窒化アルミニウム等の窒化物類、炭化珪素等の炭化物類、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水酸化物類、銅、銀、鉄、アルミニウム、ニッケル、チタン等の金属類や合金類、ダイヤモンド、カーボン等の炭素系充填材などが挙げられる。これらの無機充填剤は1種または2種以上を使用することができる。

[0032] 次に、本発明の組成物における第二剤を構成する(E)成分と(F)成分について説明する。

[0033] 第二剤における(E)成分は、アミンとアルデヒドの反応縮合物である。アミンとアルデヒドの反応縮合物としては、例えば、プロピオン酸のような有機カルボン酸、又はリン酸、酢酸のような無機酸の共存下にアミン1モルに対して少なくとも1モル、好ましくは1.5~3モルのアルデヒドを40~70°Cで反応させることで得られるアミン複合混合物が挙げられる。

[0034] また、アミンとアルデヒドの反応縮合物の他の例として、具体的にはブチルアミン又

はアニリンとブチルアルデヒドの反応縮合物、アルデヒドアニリン等がある。

[0035] (E)成分の含量は、第二剤全体に対して、0.05重量%以上であることが望ましく、0.1~90質量%であることがより望ましく、0.5~50質量%であることが最も望ましい。(E)成分の含量が0.1質量%以上であれば高速硬化が認められ、90質量%以下であれば未硬化部分が発生しない。

[0036] 第二剤における(F)成分は銅を含む還元剤であり、例えば、酢酸銅、ナフテン酸銅、オクチル酸銅、アセチルアセトン銅錯体、硫酸銅、酸化銅などが挙げられる。

[0037] (F)成分は、(E)成分との共存により安定な銅触媒を形成するという観点から、特に、ナフテン酸銅、又はオクチル酸銅が好ましく選択される。

[0038] (F)成分の含量は、第二剤全体に対して、0.0001重量%以上であることが望ましく、0.0005~1重量%であることがより望ましく、0.005~0.7質量%であることが最も望ましい。(F)成分の含量が0.0005質量%以上であれば高速硬化が認められ、1質量%以下であれば接着性が低下しない。

第二剤は、液状であることが望ましく、(E)成分と(F)成分を溶剤に溶解又は分散させて第二剤とすることが硬化促進剤としての作用が優れている。これに適した溶剤としては、揮発性有機溶剤が好ましい。揮発性有機溶剤としては、沸点が好ましくは35~110°C、特に好ましくは45~70°Cのものが好ましい。沸点が35~110°Cの揮発性溶剤としては、アセトン、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、トルエン、塩化メチレン、トリクロロエタン、テトラヒドロフラン、ヘキサン、ジエチルエーテル、ベンゼン、クロロホルムなどがある。

溶剤の使用量は、第二剤全体に対して、0.1~98質量%であることが望ましく、10~95質量%であることがより望ましく、50~90質量%であることが最も望ましい。

本発明の組成物の第一剤は、エラストマーを含有することができる。エラストマーとしては、アクリルゴム、ウレタンゴムなどの各種エラストマー；メタクリル酸メチルーブタジエンスチレン系グラフト共重合体(ブタジエン/MMA/ST共重合体)；アクリロニトリルーブタジエンスチレン系グラフト共重合体などのグラフト共重合体等が挙げられる。

第一剤におけるエラストマーの含量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対

して、0.1～95質量部が望ましく、5～75質量部がより望ましい、10～25質量部がより望ましい。エラストマーの含量が0.1質量部以上であれば硬化性が悪くなる可能性があり、95質量部以下であれば粘度が上昇しないので使用が容易となる。

本発明の組成物の第一剤は、貯蔵安定性の改良のために、重合禁止剤を含有することができる。重合禁止剤としては、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、メチルヒドロキノン、ヒドロキノン、2,2-メチレン-ビス(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、カテコール、ヒドロキノンモノメチルエーテル、モノターシャリーブチルヒドロキノン、2,5-ジターシャリーブチルヒドロキノン、*p*-ベンゾキノン、2,5-ジフェニル-*p*-ベンゾキノン、2,5-ジターシャリーブチル-*p*-ベンゾキノン、ピクリン酸、クエン酸、フェノチアジン、ターシャリーブチルカテコール、2-ブチル-4-ヒドロキシアニソール及び2,6-ジターシャリーブチル-*p*-クレゾール等が挙げられる。

第一剤における重合禁止剤の含量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して、0.001～5質量部が望ましく、0.1～3質量部がより望ましい。

[0039] なお、本発明の接着剤組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、アクリルゴム、ウレタンゴムなどの各種エラストマー、メタクリル酸メチル-ブタジエンスチレン系グラフト共重合体や、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン系グラフト共重合体などのグラフト共重合体、増量材、補強材、可塑剤、増粘剤、染料、顔料、難燃剤及び界面活性剤等の添加剤を含有することができる。これらの添加剤は、本発明の組成物を構成する第一剤及び／又は第二剤に添加してもよいし、また、本発明の組成物中に添加してもよい。

[0040] 本発明の組成物では、第一剤が液状であるのが好ましく、また、第二剤も液状であるのが好ましい。これらの第一剤及び第二剤の粘度は、好ましくは、1000～20000 mPa・Sであり、特には、8000～13000 mPa・Sである。本発明の接着剤組成物は第一剤と第二剤とを接触させることにより、速やかに、短時間で硬化する。

[0041] 本発明の接着剤組成物を用いて2つの被着体を接合する場合、硬化速度が速いため、第一剤を一方の被着体に塗布し、第二剤を他方の被着体に塗布し、第二剤が揮発性溶剤を含有する場合はこれを揮散させた後、各被着体の塗布面を合わせて

接合する方法が望ましい。なお、この方法において、第一剤と第二剤の接触が行われなかったはみ出し部などが生じる場合、第一剤に光重合開始剤を添加しておくことにより、はみ出し部に紫外線照射して硬化させることができる。

[0042] 本発明の接合方法は、前記接着剤組成物の特徴を反映して、極めて短時間に被着材同士を接合でき、いろいろな生産ラインにおいて、生産性を向上させ、合理化に寄与することができる。

[0043] 本発明の組成物及び該組成物を使用した接合方法で接合された接合体は、上、記接着剤組成物の特徴を反映して、高温高湿試験をはじめとする耐久性試験を経ても、高い保持率を呈する特徴を発揮する。

実施例

[0044] 以下に、以下に、実施例及び比較例をあげて更に本発明を説明するが、これらは何れも例示的なものであって本発明の解釈を限定するものではない。

(実施例1～4、及び比較例1～7)

表1に示した通りに、(A)～(D)成分と、その他本発明の目的を損なわない程度の添加剤を表1の割合で混合し、更に粘度調整のためにエラストマーを加え、第一剤とした。

[0045] (E)成分としてn-ブチルアルデヒドアニリン、(F)成分としてナフテン酸銅(銅濃度5%)、その他希釈剤としてアセトンを表1の割合で混合し、第二剤とした。n-ブチルアルデヒドアニリンは、n-ブチルアルデヒドとアニリンの反応縮合物である。n-ブチルアルデヒドアニリンは、酸の共存下にアニリン1モルに対して2モルのn-ブチルアルデヒドを60°Cで反応させることで得られる。

表1において、第一剤と第二剤の各成分の数値は、質量部を意味する。また、表1におけるANはアクリロニトリルであり、NBRはニトリルブタジエンラバーであり、MMAはメタクリル酸メチルであり、STはスチレンである。

[0046] 前記第一剤と第二剤とからなる接着剤組成物の固着時間及び硬化体の引張せん断接着強さを下記の方法で測定した。

[0047] (固着時間の測定)

引張せん断強度の測定用試験片(長さ100mm、幅25mm、厚さ1.6mmの板状

体)の一方に第一剤を塗布し、他方の試験片に第二剤を塗布し、第二剤の揮発性溶剤を揮散させた後、各被着体の塗布面を合わせて接着し、4kgの荷重をかけても取れなくなるまでの時間を固着時間とした。

[0048] (引張せん断接着強さ)

被着体として、長さ100mm、幅25mm、1.6mm厚の板状体からなる鉄試験片(サンドブラスト処理)を上記塗布方法により接着し、引張試験機(引張速度10mm/分)で測定した。

[0049] (耐湿性評価)

前記引張せん断接着強さ測定用試験片を用いて上記引張せん断接着強さ評価と同様な試験片を作製後、温度60°C、湿度90%の雰囲気中にて500時間放置した。次いで、これを取り出し、23°C×50%RH(相対湿度)の雰囲気の内にて30分以上放置後、引張せん断接着強さを測定した。

(粘度)

JIS K-6838に準拠して測定した。試料(第一剤)を液温25°Cに調整し、B型粘度計(ローターNo. 5及び回転数20rpm)で2分間攪拌した後、指針の目盛りより粘度を算出した。

[0050] 以上の結果を、表1に示した。

[表1]

表 1

成分	名称	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	実施例5
A	AN含量15%NBR	6.1	6.1	6.1	6.1	-	6.1	6.1	6.1	6.1	-	6.1
	AN含量41%NBR	-	-	-	-	6.1	-	-	-	-	-	-
B	インポルニルメタクリレート	46.3	46.3	46.3	46.3	46.3	46.3	46.3	46.3	46.3	-	-
	メタクリル酸	10.0	10.0	10.0	7.5	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	-	10.0
	2,2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	-	3.3
	2,2-ビス[4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパン	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	-	23.5
C	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40.0	-
	ジシクロペンチエチルオキシエチルメタクリレート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-
	トリメチロールプロパントリメタクリレート	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	-	3.3
	ト-ブチルパーオキシベンゾエート	5.0	5.0	-	-	5.0	-	-	5.0	5.0	5.0	5.0
D	クメンハイドロパーオキサイド	-	-	5.0	5.0	-	-	-	-	-	-	-
	フェノチアジン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-	0.2	0.2	0.2	0.2
	ベンゾトリアゾール	2	2	2	2	2	2	-	2	2	2	2
	サッカリン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	0.5	0.5	0.5	0.5
G	ベンジルジメチルケタール	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
	(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアシッドフオスフェート	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
添加剤	1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ブタジエン/MMA/ST共重合体	15.0	-	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	-	15.0
E	n-ブチルアルデヒドアニリン	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	-	12.5	12.5	12.5
	ナフテン酸銅(銅分5%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
F	アセトン	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
	その他	10秒以下	10秒以下	10秒以下	15秒	10秒以下	10秒以下	30秒	2時間以上	未硬化	30秒	10秒以下
第二剤	引張せん断接着強さ	21MPa	21MPa	21MPa	19MPa	21MPa	未硬化	21MPa	14MPa	未硬化	18MPa	21MPa
	引張せん断接着強さ(耐湿性)	20MPa	20MPa	20MPa	18MPa	10MPa	未硬化	20MPa	14MPa	未硬化	9MPa	13MPa
固着時間	粘度(mPa·s)	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	2000	15000
		10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	2000	15000

[0051] (実施例6及び比較例7)

実施例1及び比較例1の接着剤組成物を用いて銅板を接着して得た接合体について、密閉ガラス容器中にて銅板腐食試験を実施した。実施例1の接着剤組成物を用いて接着した銅板(実施例6)は変化が見られないのに対し、比較例1の接着剤組成物を用いて接着した銅板(比較例7)は銅板表面の酸化が観測された。

[0052] (実施例7)

実施例1の接着剤組成物の第一剤に対し、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタールを1部添加し、溶解して組成物を調製した。引張せん断接着強度の測定用の鉄試験片の接着面に実施例1の第二剤をはみ出さないように塗布し、もう一方の試験片に上記組成物を塗布し、組成物がはみ出すように接着した。このはみ出し部分に紫外線を照射したところ、硬化物の表面は指で触れてみてもタックは完全に無くなっていた。

産業上の利用可能性

[0053] 本発明の接着剤組成物及びこれを使用した接合方法は、常温の硬化反応が極めて速く、接着性及び耐湿性に優れるため、いろいろな生産ラインに適用するとき、生産時間の短縮、或いは合理化が可能となり、産業上非常に有用である。

なお、2007年9月26日に出願された日本特許出願2007-248324号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [1] (A)アクリロニトリル含量10～30%のニトリルブタジエンラバー、(B)重合可能な(メタ)アクリル系組成物、(C)有機過酸化物、及び(D)アミン構造を有する塩基性化合物を含有する第一剤と、(E)アミンとアルデヒドの反応縮合物、及び(F)銅を含む還元剤を含有する第二剤とからなることを特徴とする二剤型の組成物。
- [2] 第一剤が、(G)光重合開始剤を含有することを特徴とする請求項1に記載の組成物。
- [3] 第一剤が、エラストマーを含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の組成物。
- [4] 第一剤が、重合禁止剤を含有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の組成物。
- [5] 第二剤が、(H)溶剤を含有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の組成物。
- [6] (B)成分が、イソボルニルメタクリレートを含有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の組成物。
- [7] (B)成分が、イソボルニルメタクリレート、(メタ)アクリル酸、2, 2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス[4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパン及びトリメチロールプロパントリメタクリレートからなる群のうちの1種又は2種以上を含有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか一項に記載の組成物。
- [8] (C)成分が、クメンハイドロパーオキシド又はt-ブチルパーオキシベンゾエートであることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか一項に記載の組成物。
- [9] (D)成分が、第一級アミン構造又は第二級アミン構造を含有する塩基性化合物であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか一項に記載の組成物。
- [10] (E)成分が、アルデヒドアニリンであることを特徴とする請求項1乃至9のいずれか一項に記載の組成物。
- [11] 請求項1乃至10のいずれか一項に記載の組成物を含有することを特徴とする接着剤組成物。
- [12] 請求項11に記載の接着剤組成物を用いる接合方法。

- [13] 請求項11に記載の接着性組成物を用いてなる接合体。
- [14] (A)アクリロニトリル含量10～30%のニトリルブタジエンラバー、(B)重合可能な(メタ)アクリル系組成物、(C)有機過酸化物、及び(D)アミン構造を有する塩基性化合物を含有する第一剤と、(E)アミンとアルデヒドの反応縮合物、及び(F)銅を含む還元剤を含有する第二剤とを使用することを特徴とする接合方法。
- [15] 前記第一剤を被着体の一方に塗布し、前記第二剤を被着体の他方に塗布し、両者の被着面を接触させる請求項14に記載の接合方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/066103

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09J4/00(2006.01)i, C08F2/48(2006.01)i, C09J5/00(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J109/02(2006.01)i, C09J133/20(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)
C09J1/00-021/10, C08F2/00-2/60

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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 4-046977 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 17 February, 1992 (17.02.92), (Family: none)	1-15
A	JP 2004-045511 A (Cannon Chemicals Inc.), 12 February, 2004 (12.02.04), (Family: none)	1-15
A	JP 2-000681 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 05 January, 1990 (05.01.90), (Family: none)	1-15
A	JP 9-241585 A (Okura Industrial Co., Ltd.), 16 September, 1997 (16.09.97), (Family: none)	1-15

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 29 October, 2008 (29.10.08)	Date of mailing of the international search report 11 November, 2008 (11.11.08)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/066103

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 59-108069 A (Okura Industrial Co., Ltd.), 22 June, 1984 (22.06.84), (Family: none)	1-15
A	JP 1-168777 A (Konishi Co., Ltd.), 04 July, 1989 (04.07.89), (Family: none)	1-15
A	JP 2003-002915 A (Matsumoto Pharmaceutical Manufacture Co., Ltd.), 08 January, 2003 (08.01.03), (Family: none)	1-15
A	JP 58-196279 A (CIBA GEIGY AG.), 15 November, 1983 (15.11.83), & EP 93085 A & US 4496694 A & ES 8500305 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09J4/00(2006.01)i, C08F2/48(2006.01)i, C09J5/00(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J109/02(2006.01)i, C09J133/20(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. C09J1/00-021/10, C08F2/00-2/60

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	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008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 請求の範囲の番号
A	JP 4-046977 A (電気化学工業株式会社) 1992.02.17 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2004-045511 A (キヤノン化成株式会社) 2004.02.12 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2-000681 A (電気化学工業株式会社) 1990.01.05 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 9-241585 A (大倉工業株式会社) 1997.09.16 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 59-108069 A (大倉工業株式会社) 1984.06.22 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 1-168777 A (コニシ株式会社) 1989.07.04 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2003-002915 A (松本製薬工業株式会社) 2003.01.08 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 58-196279 A (CIBA GEIGY AG) 1983.11.15 & EP 93085 A & US 4496694 A & ES 8500305 A	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、一般的な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
29. 10. 2008

国際調査報告の発送日
11. 11. 2008

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)
 小石 真弓
 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4V 9727