

(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
2023年11月23日(23.11.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/224054 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 222/30 (2006.01) C08F 2/40 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/018356

(22) 国際出願日: 2023年5月16日(16.05.2023)

(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 2022-083352 2022年5月20日(20.05.2022) JP

(71) 出願人:株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津16
21番地 Okayama (JP).

(72) 発明者:稲富 敦(INATOMI Atsushi); 〒3050841
茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社
クラレ内 Ibaraki (JP). 中原 淳裕(NAKAHARA
Atsuhiko); 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘
41番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人:弁理士法人大谷特許事務所(OHTANI
PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎
ノ門三丁目25番2号 虎ノ門E S
ビル7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT, LAMINATE, AND METHOD FOR PRODUCING LAMI-
NATE

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、硬化物、積層体及び積層体の製造方法

(57) Abstract: Provided are a resin composition from which an adhesive having excellent heat resistance and moisture
resistance can be obtained, and a cured product using the same. Also provided are a laminate using the cured product, and a
method for producing a laminate. The resin composition contains 1,1-dicyanoethylene (A) and a polymerizable monomer
(B) represented by general formula (I), and is characterized in that the content of 1,1-dicyanoethylene (A) is 2.0-99.9 mass
% of the total of 1,1-dicyanoethylene (A) and the polymerizable monomer (B). $CHR^1 = CR^2R^3$ (I)

(57) 要約: 耐熱性及び耐湿性に優れた接着剤を与えることができる樹脂組成物、及びそれを用いた硬化物を
提供する。また、前記硬化物を用いた積層体、及び積層体の製造方法を提供する。1, 1-ジシアノエチ
レン(A)及び下記一般式(I)で表される重合性単量体(B)を含む樹脂組成物であり、前記1, 1-
ジシアノエチレン(A)の含有量が、前記1, 1-ジシアノエチレン(A)と前記重合性単量体(B)との
合計中、2.0~99.9質量%であることを特徴とする、樹脂組成物。 $CHR^1 = CR^2R^3$ (I)

WO 2023/224054 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物、硬化物、積層体及び積層体の製造方法
技術分野

[0001] 本発明は、1, 1-ジシアノエチレンと特定の重合性単量体とを含む樹脂組成物、硬化物、積層体及び積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 速硬化性の接着剤用途においては、水やアルコールのような弱いルイス塩基性化合物でもアニオン重合が進行する2-シアノアクリル酸アルキルエステルが主原料として使用されている。前記用途においては、接着力以外にも耐熱性や耐湿性を有していることが求められており、例えば特許文献1及び特許文献2では種々の添加剤を添加することにより耐熱性や耐湿性を付与した接着剤が提案されている。

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：国際公開第2016/133166号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1及び特許文献2に記載された接着剤は、従来の接着剤と比較して耐熱性及び耐湿性が改善しているものの十分ではないため、更なる改善が求められている。

[0005] 本発明は、耐熱性及び耐湿性に優れた接着剤を与えることができる樹脂組成物、及びそれを用いた硬化物を提供することを課題とする。また、前記硬化物を用いた積層体、及び積層体の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らが検討を行ったところ、反応性が高い2-シアノアクリル酸アルキルエステルは他のモノマーと共重合しにくい性質を有するが、1, 1-

ジシアノエチレンとは共重合しやすいことを知見した。そしてこの知見に基づいて更に検討を行ったところ、1, 1-ジシアノエチレンと、特定の構造を有する重合性単量体とを特定の比率で含む樹脂組成物から得られた硬化物が接着性に優れるだけでなく、耐熱性や耐湿性にも優れていることを発見し、本発明を完成させた。

[0007] すなわち、本発明は下記 [1] ~ [6] を提供する。

[1] 1, 1-ジシアノエチレン (A) 及び下記一般式 (1) で表される重合性単量体 (B) を含む樹脂組成物であり、

前記 1, 1-ジシアノエチレン (A) の含有量が、前記 1, 1-ジシアノエチレン (A) と前記重合性単量体 (B) との合計中、2. 0 ~ 99. 9 質量%であることを特徴とする、樹脂組成物。



(一般式 (1) 中、R¹は水素原子、アルキル基、アルケニル基、及びアルコキシ基から選ばれる1種以上であり、

R²はシアノ基、カルボキシ基、-COOR⁴ (R⁴は炭素数1~10のアルキル基又は炭素数6~20のアリール基である。) で表されるエステル基及び酸無水物基から選ばれる1種以上であり、

R³はカルボキシ基、-COOR⁵ (R⁵は炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~20のアリール基又は2価以上の連結基である。) で表されるエステル基及び酸無水物基から選ばれる1種以上である。)

[0008] [2] 前記重合性単量体 (B) が、2-シアノアクリル酸アルキルエステル、2-シアノペンタジエン酸アルキルエステル、及びメチリデンマロン酸ジアルキルエステルから選ばれる1種以上である、前記 [1] に記載の樹脂組成物。

[3] 更にブレンステッド酸性化合物を含む、前記 [1] 又は [2] に記載の樹脂組成物。

[4] 前記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の樹脂組成物をルイス塩基性化合物で硬化させた硬化物。

[5] 前記[4]に記載の硬化物を含む層を有する積層体。

[6] 第1の被接着体と第2の被接着体とを、前記[1]～[3]のいずれかに記載の樹脂組成物で接着する接着工程を含む、積層体の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、耐熱性及び耐湿性に優れた接着剤を与えることができる樹脂組成物、及びそれを用いた硬化物を提供することができる。また、前記硬化物を用いた積層体、及び積層体の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] [樹脂組成物]

本発明の樹脂組成物は、1, 1-ジシアノエチレン(A)及び下記一般式(1)で表される重合性単量体(B)を含む樹脂組成物であり、

前記1, 1-ジシアノエチレン(A)の含有量が、前記1, 1-ジシアノエチレン(A)と前記重合性単量体(B)との合計中、2.0～99.9質量%であることを特徴とするものである。



(一般式(1)中、R¹は水素原子、アルキル基、アルケニル基、及びアルコキシ基から選ばれる1種以上であり、

R²はシアノ基、カルボキシ基、-COOR⁴(R⁴は炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基である。)で表されるエステル基及び酸無水物基から選ばれる1種以上であり、

R³はカルボキシ基、-COOR⁵(R⁵は炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は2価以上の連結基である。)で表されるエステル基及び酸無水物基から選ばれる1種以上である。)

[0011] <1, 1-ジシアノエチレン(A)>

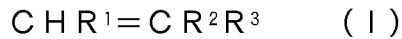
本発明の樹脂組成物は1, 1-ジシアノエチレン(A)を用いる。1, 1-ジシアノエチレン(A)は反応性に優れるため速硬化性の接着剤の原料として好ましく、また後述する重合性単量体(B)と組み合わせて用いることにより、耐熱性や耐湿性に優れた接着剤用の樹脂組成物を得ることができる

。

1, 1-ジシアノエチレンはJ. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 9078-9081やUS2476 270に記載の製造方法により取得できる。

[0012] <重合性単量体 (B)>

重合性単量体 (B) は下記一般式 (1) で表される単量体である。



[0013] 一般式 (1) 中、R¹は水素原子、アルキル基、アルケニル基、及びアルコキシ基から選ばれる1種以上である。

[0014] R¹のアルキル基としては、炭素数が1~12のアルキル基であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、及びn-ヘキシル基等が挙げられる。

[0015] R¹のアルケニル基としては、炭素数が2~12のアルケニル基であることが好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基、ペンテニル基、プレニル基、ヘキセニル基 (cis-3-ヘキセニル基等)、及びシクロヘキセニル基等が挙げられる。

[0016] R¹のアルコキシ基としては、炭素数1~10のアルコキシ基であることが好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、及びtert-ブトキシ基等が挙げられる。

[0017] R¹はこれらの中でも水素原子、アルキル基、及びアルケニル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

[0018] 一般式 (1) 中、R²はシアノ基、カルボキシ基、-COOR⁴ (R⁴は炭素数1~10のアルキル基又は炭素数6~20のアリール基である。) で表されるエステル基及び酸無水物基から選ばれる1種以上である。

[0019] R²は-COOR⁴で表されるエステル基であってもよく、この場合のR⁴は炭

素数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基である。

R⁴の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、及び *n*-ヘキシル基等が挙げられる。

R⁴の炭素数 6 ~ 20 のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、及びナフチル基等が挙げられる。

[0020] R²は酸無水物基であってもよく、例えば、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ナジック酸、無水グルタル酸、無水ジメチルグルタル酸、無水ジエチルグルタル酸、無水コハク酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、及びメチルテトラヒドロ無水フタル酸等に由来する酸無水物基が挙げられる。

[0021] R²はこれらの中でもシアノ基、カルボキシ基、及び -COOR⁴ (R⁴は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基である。) が好ましく、シアノ基であることがより好ましい。

[0022] R³はカルボキシ基、-COOR⁵ (R⁵は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基又は 2 価以上の連結基である。) で表されるエステル基及び酸無水物基から選ばれる 1 種以上である。

R³が -COOR⁵ である場合、R⁵は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基又は 2 価以上の連結基である。

R⁵の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、及び *n*-ヘキシル基等が挙げられる。

R⁵の炭素数 6 ~ 20 のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、及びナフチル基等が挙げられる。

[0023] R⁵の 2 価以上の連結基としては、例えばエチレングリコール、グリセリン

等の2価以上のアルコールに由来する連結基が挙げられる。R⁵が2価以上の連結基である場合の具体的な化合物としては、エチレングリコールと2つの2-シアノアクリル酸とがエステル化反応することにより得られる化合物（いわゆる「2官能シアノアクリレート」）やグリセリンと3つの2-シアノアクリル酸とがエステル化反応することにより得られる化合物（いわゆる「3官能シアノアクリレート」）が挙げられる。

前記連結基を構成する化合物としては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、及び1,12-ドデカンジオール等のジオール類、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、及びソルビトール等の3価以上の多価アルコール類等が挙げられる。

本発明においては入手容易性の観点から、前記2価以上の連結基は2～3価の連結基であることが好ましい。

[0024] R³は酸無水物基であってもよく、例えば、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ナジック酸、無水グルタル酸、無水ジメチルグルタル酸、無水ジエチルグルタル酸、無水コハク酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、及びメチルテトラヒドロ無水フタル酸等に由来する酸無水物基が挙げられる。

[0025] R³は、接着性を向上させる観点から、カルボキシ基、-COOR⁵（R⁵は炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は2価以上の連結基である。）で表されるエステル基が好ましく、-COOR⁵（この場合のR⁵は炭素数1～6のアルキル基又は2～3価の連結基である。）で表されるエステル基であることがより好ましい。

[0026] 前記重合性単量体（B）は、樹脂組成物を接着剤として用いた場合の接着力を向上させる観点から、2-シアノアクリル酸アルキルエステル、2-シアノペンタジエン酸アルキルエステル、及びメチリデンマロン酸ジアルキル

エステルから選ばれる1種以上が好ましく、2-シアノアクリル酸エチルであることがより好ましい。

[0027] 前記重合性単量体(B)の製造方法に特に制限はなく、公知の方法を単独で又は組み合わせて製造することができる。また、前記重合性単量体(B)は市販品を用いることもでき、例えば、2-シアノアクリル酸エチル(Aldrich社製)等が挙げられる。

[0028] <各成分の含有量>

本発明の樹脂組成物において前記1, 1-ジシアノエチレン(A)の含有量は、1, 1-ジシアノエチレン(A)と重合性単量体(B)との合計中、2.0~99.9質量%である。1, 1-ジシアノエチレン(A)の含有量が前記下限値以上であると樹脂組成物から得られる硬化物の耐熱性及び耐湿性が向上する。一方、1, 1-ジシアノエチレン(A)の含有量が前記上限値以下であると樹脂組成物の速硬化性が向上する。

前記観点から、前記1, 1-ジシアノエチレン(A)の含有量は、1, 1-ジシアノエチレン(A)と重合性単量体(B)との合計中、7.0~99.9質量%であることが好ましく、30.0~99.9質量%であることがより好ましく、50.0~99.9質量%であることが更に好ましく、70.0~99.9質量%であることがより更に好ましい。

また、前記重合性単量体(B)の含有量は、1, 1-ジシアノエチレン(A)と重合性単量体(B)との合計中、0.1~93.0質量%であることが好ましく、0.1~70.0質量%であることがより好ましく、0.1~50.0質量%であることが更に好ましく、0.1~30.0質量%であることがより更に好ましい。

[0029] 本発明の樹脂組成物中の1, 1-ジシアノエチレン(A)と重合性単量体(B)との合計含有量に特に制限はないが、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることが更に好ましく、実質的に100質量%であることがより更に好ましい。

[0030] <ブレンステッド酸性化合物>

本発明の樹脂組成物は、更にブレンステッド酸性化合物を含むことが好ましい。本発明の樹脂組成物がブレンステッド酸性化合物を含有すると、1, 1-ジシアノエチレン (A) の反応性を制御でき保存安定性が向上する。より具体的には、1, 1-ジシアノエチレン (A) は微量の水分で硬化してしまうため製造過程で水分を完全に除去することが好ましいが、水分を完全に除去することは現実的には困難であるため、ブレンステッド酸性化合物を用いて水をプロトン化することによって硬化を抑制する（重合開始を抑制する）ことが好ましい。

[0031] 本発明に用いることができるブレンステッド酸性化合物としては、反応性の向上及び入手容易性の観点から、無機酸、カルボン酸、及び有機スルホン酸等が挙げられ、これらの中でも、硫酸、塩酸、硝酸、酢酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、及びメタンスルホン酸から選ばれる1種以上であることが好ましく、二酸化硫黄や五酸化ニリンのように水と反応してブレンステッド酸性を示す化合物を生成する化合物でもよい。

[0032] 本発明の樹脂組成物がブレンステッド酸性化合物を含有する場合、その含有量は樹脂組成物全量中に0.0001～2.0質量%であることが好ましく、0.001～1.0質量%であることがより好ましく、0.001～0.05質量%であることがより更に好ましい。ブレンステッド酸性化合物の含有量が前記範囲内であると保存安定性が良好になり、高い引張せん断接着強さが得られる。

[0033] 保存安定性の観点から樹脂組成物全量中の前記1, 1-ジシアノエチレン (A) の含有量は、80質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることが更に好ましく、10質量%以下であることがより更に好ましい。

[0034] <その他の成分>

本発明の樹脂組成物は、前記各成分以外にその他の成分として、溶剤、充填剤、増粘剤、老化防止剤、可塑剤、難燃剤、安定剤、及び酸化防止剤等を

更に含んでもよい。

本発明の樹脂組成物がその他の成分を含有する場合、その含有量は樹脂組成物全量中に0.001質量%以上であることが好ましく、また10質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であることがより好ましい。

[0035] <樹脂組成物の製造方法>

本発明の樹脂組成物の製造方法に特に制限はなく、例えば、1,1-ジシアノエチレン(A)、前記重合性単量体(B)及び必要に応じてその他の成分を混合する混合工程を含む製造方法により製造することができるが、空气中で混合すると空气中的水分により重合反応が進行するため乾燥雰囲気下で製造することが好ましい。なお、各成分を混合する方法に特に制限はなく、公知の方法で混合することができる。

[0036] [硬化物]

本発明の硬化物は、前述の本発明の樹脂組成物をルイス塩基性化合物で硬化させたものであり、より具体的にはルイス塩基性化合物を触媒とし、前記樹脂組成物中の各成分を共重合した共重合体である。

[0037] <ルイス塩基性化合物>

本発明に用いるルイス塩基性化合物に特に制限はないが、例えば、水、アルコール及びアルキルアミンから選ばれる1種以上を用いることができ、アルコールとしてはメタノール、エタノール及びプロパノール等が挙げられる。

アルキルアミンとしてはトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルエチルアミン、N,N-ジメチルプロピルアミン、及びN,N-ジメチルイソプロピルアミン等の第三級アミンが挙げられる。

[0038] <硬化物の製造方法>

硬化物の製造方法に特に制限はなく、本発明の樹脂組成物とルイス塩基性化合物とを室温(23℃)下で混合することにより得ることができるが、一般的には本発明の樹脂組成物と空气中的水分(ルイス塩基性化合物)とが反

応することにより硬化物を得ることができる。

ルイス塩基性化合物の量は、特に制限はないが前記樹脂組成物100質量部に対して0.001~1.0質量部であることが好ましく、0.01~0.5質量部であることが更に好ましい。ルイス塩基性化合物の含有量が前記範囲内であると前記樹脂組成物が速やかに反応する。

[0039] [積層体及びその製造方法]

本発明の積層体は前記硬化物を含む層を有する積層体であり、積層構成に特に制限はないが、2つの被接着体の間に前記硬化物を有することが好ましい。2つの被接着体の間に前記硬化物を有することにより被接着体同士を強固に接着することができる。

[0040] 本発明の積層体に用いる被接着体に特に制限はないが、合成樹脂、金属、セラミックス及び布帛等が挙げられる。

合成樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンと炭素数3~20の α -オレフィン（例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン等）の1種以上との共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体等のポリオレフィン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。

金属としては、ステンレス鋼板、冷延鋼板、合金化亜鉛メッキ鋼板等の鋼板が挙げられる。

[0041] 積層体を構成する被接着体の厚さに特に制限はない。一方、前記硬化物を含む層の厚さは、被接着体同士を強固に接着する観点から、0.01~2.0mmであることが好ましく、0.015~1.5mmであることがより好ましく、0.02~1.2mmであることが更に好ましい。

[0042] 積層体の製造方法に特に制限はないが、第1の被接着体と第2の被接着体とを、前記樹脂組成物で接着する接着工程を含む本発明の積層体の製造方法で製造することが好ましい。

第1の被接着体と第2の被接着体とを、前記樹脂組成物で接着する方法に

特に制限はないが、例えば一方の被接着体に前記樹脂組成物を塗布し、これに他方の被接着体を重ねて硬化させることにより接着することができる。

[0043] 被接着体に前記樹脂組成物を塗布する方法に特に制限はないが、例えば、スピンコート法、スプレーコート法、バーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ロールナイフコート法、ブレードコート法、ダイコート法、及びグラビアコート法等が挙げられる。

[0044] 被接着体に対する前記樹脂組成物の塗布量に特に制限はないが、0.01～3.0 $\mu\text{L}/\text{mm}^2$ であることが好ましく、0.05～2.5 $\mu\text{L}/\text{mm}^2$ であることがより好ましく、0.1～2.0 $\mu\text{L}/\text{mm}^2$ であることが更に好ましい。塗布量が前記下限値以上であると被接着体同士を強固に接着することができる。一方、塗布量が前記上限値以下であると適切な量で両者を接着することができる。

実施例

[0045] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例及び比較例で使用した化合物は以下のとおりである。

[0046] <1, 1-ジシアノエチレン (A)>

1, 1-ジシアノエチレン

[0047] <重合性単量体 (B)>

2-シアノアクリル酸エチル (Aldrich社製)

2-シアノアクリル酸ブチル (United States Biological社製)

メチリデンマロン酸ジエチル(富士フィルム和光純薬株式会社製)

<ブレンステッド酸性化合物>

メタンスルホン酸

[0048] <積層体の材料>

・鋼板 (株式会社スタンダードテストピース社製、縦25 mm、横100 mm、厚さ1.6 mm)

[0049] <実施例1>

乾燥窒素下で、1, 1-ジシアノエチレン (A) 0.02 g、2-シアノアクリル酸エチル (重合性単量体 (B)) 0.98 g を混合した。更にこの混合物に対してブレンステッド酸性化合物 (メタンスルホン酸) を、その含有量が樹脂組成物全量中に0.01質量%になるように配合することにより樹脂組成物を調合した。この樹脂組成物を、JIS K6861:1995 に準じて評価した。具体的には鋼板の12.5 mm×25 mmの範囲に得られた樹脂組成物100 μLを塗布し、この塗布面に対して別の鋼板を重ねた。その後、室温(23℃)、湿度50%RH下で1日静置してルイス塩基性化合物として水分を混入させることで樹脂組成物を硬化させることにより2枚の鋼板を接着して積層体を得た。次いで下記条件ごとにそれぞれの積層体について引張せん断接着強さを測定した。結果を表1に示す。

[0050] <常態接着試験>

25%RH、25℃にて積層体の引張せん断接着強さを万能材料試験機5969型(インストロン社製)で引張速度20 mm/minにて測定した。

<耐熱接着試験>

恒温恒湿槽にて25%RH、120℃で3日間積層体を静置し、その後25%RH、25℃にて積層体の引張せん断接着強さを万能材料試験機5969型(インストロン社製)で引張速度20 mm/minにて測定した。

[0051] <耐湿接着試験>

恒温恒湿槽にて90%RH、40℃で1日間積層体を静置し、その後、25%RH、25℃にて積層体の引張せん断接着強さを万能材料試験機5969型(インストロン社製)で引張速度20 mm/minにて測定した。

[0052] <保存安定性の評価方法>

実施例及び比較例に記載の配合に従って調製した樹脂組成物を、温度50℃、湿度50%の試験環境で3時間静置し、析出物発生の有無を確認することにより保存安定性を評価した。

[0053] <実施例2~16、比較例1~4>

表1~3に記載の配合に従って樹脂組成物を調製したこと以外は実施例1

と同様に積層体を作成し、同様に引張せん断接着強さを測定した。結果を表1～3に示す。

[0054] <実施例17～22>

表4に記載の配合に従って調製した樹脂組成物を、温度50℃、湿度50%の試験環境で3時間静置して大気中の水分を混入させた際の析出物発生の有無を評価した。結果を表4に示す。

[0055] [表1]

表1

			実施例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
配合 (質量部)	(A)	1, 1-ジシアノエチレン	2	5	8	10	50	90	99	99.9
	(B)	2-シアノアクリル酸エチル	98	95	92	90	50	10	1	0.1
		2-シアノアクリル酸ブチル	-	-	-	-	-	-	-	-
		メチリデンマロン酸ジエチル	-	-	-	-	-	-	-	-
(A)と(B)との合計中の(A)の含有量[質量%]			2.0	5.0	8.0	10.0	50.0	90.0	99.0	99.9
プレステッド 酸性化合物 (質量%)*1	メタンサルホン酸		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
評価	常態における 引張せん断接着強さ[MPa]		8.9	8.8	8.6	8.5	8.5	8.9	9.0	9.5
	耐熱条件後の 引張せん断接着強さ[MPa]		1.25	2.86	3.22	3.89	4.05	5.15	5.05	6.27
	耐湿条件後の 引張せん断接着強さ[MPa]		1.81	1.78	2.24	2.52	3.52	4.00	6.92	4.07

*1: 樹脂組成物中のプレステッド酸性化合物の含有量

[0056]

[表2]

表2

			実施例							
			9	10	11	12	13	14	15	16
配合 (質量部)	(A)	1, 1-ジシアノエチレン	2	2	99.9	99.9	50	50	90	90
	(B)	2-シアノアクリル酸エチル	98	98	0.1	0.1	-	-	-	-
		2-シアノアクリル酸ブチル	-	-	-	-	50	-	10	-
		メチリデンマロン酸ジエチル	-	-	-	-	-	50	-	10
(A)と(B)との合計中の(A)の含有量[質量%]			2.0	2.0	99.9	99.9	50.0	50.0	90.0	90.0
プレステッド 酸性化合物 (質量%)*1	メタンスルホン酸		0.001	1.0	0.001	1.0	0.01	0.01	0.001	0.001
評価	常態における 引張せん断接着強さ[MPa]		10	8.3	11.0	8.9	7.5	5.8	8.4	8.0
	耐熱条件後の 引張せん断接着強さ[MPa]		1.52	1.20	6.69	6.10	3.74	2.45	5.00	4.55
	耐湿条件後の 引張せん断接着強さ[MPa]		1.90	1.76	4.52	3.83	3.50	2.20	3.95	3.22

* 1: 樹脂組成物中のプレステッド酸性化合物の含有量

[0057]

[表3]

表3

			比較例			
			1	2	3	4
配合 (質量部)	(A)	1, 1-ジシアノエチレン	-	1	-	-
	(B)	2-シアノアクリル酸エチル	100	99	-	-
		2-シアノアクリル酸ブチル	-	-	100	-
		メチリデンマロン酸ジエチル	-	-	-	100
(A)と(B)との合計中の(A)の含有量[質量%]			0.0	1.0	0.0	0.0
プレステッド 酸性化合物 (質量%)*1	メタンスルホン酸		0.01	0.01	0.01	0.01
評価	常態における 引張せん断接着強さ[MPa]		8.8	8.9	7.4	硬化 しない
	耐熱条件後の 引張せん断接着強さ[MPa]		0.81	0.80	0.66	硬化 しない
	耐湿条件後の 引張せん断接着強さ[MPa]		1.61	1.66	1.70	硬化 しない

* 1: 樹脂組成物中のプレステッド酸性化合物の含有量

[0058] [表4]

表4

			実施例					
			17	18	19	20	21	22
配合 (質量部)	(A)	1,1-ジシアノエチレン	99.9	99.9	99.9	5	99.9	5
	(B)	2-シアノアクリル酸 エチル	0.1	0.1	0.1	95	0.1	95
プレステッド酸性 化合物(質量%)	メタンスルホン酸		1.0	0.1	0.001	0.1	-	-
評価	保存安定性評価後の 析出物の有無		無	無	無	無	有	有

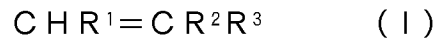
[0059] 表1の結果より明らかなように、本発明の樹脂組成物は接着剤として用いた場合に優れた耐熱性及び耐湿性を示すことが分かる。

また表4の結果より、本発明の樹脂組成物は保存安定性も優れていることが分かる。

請求の範囲

[請求項1] 1, 1-ジシアノエチレン (A) 及び下記一般式 (I) で表される重合性単量体 (B) を含む樹脂組成物であり、

前記 1, 1-ジシアノエチレン (A) の含有量が、前記 1, 1-ジシアノエチレン (A) と前記重合性単量体 (B) との合計中、2.0～99.9質量%であることを特徴とする、樹脂組成物。



(一般式 (I) 中、R¹は水素原子、アルキル基、アルケニル基、及びアルコキシ基から選ばれる1種以上であり、

R²はシアノ基、カルボキシ基、-COOR⁴ (R⁴は炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基である。) で表されるエステル基及び酸無水物基から選ばれる1種以上であり、

R³はカルボキシ基、-COOR⁵ (R⁵は炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は2価以上の連結基である。) で表されるエステル基及び酸無水物基から選ばれる1種以上である。)

[請求項2] 前記重合性単量体 (B) が、2-シアノアクリル酸アルキルエステル、2-シアノペンタジエン酸アルキルエステル、及びメチリデンマロン酸ジアルキルエステルから選ばれる1種以上である、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項3] 更にブレンステッド酸性化合物を含む、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

[請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物をルイス塩基性化合物で硬化させた硬化物。

[請求項5] 請求項4に記載の硬化物を含む層を有する積層体。

[請求項6] 第1の被接着体と第2の被接着体とを、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物で接着する接着工程を含む、積層体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/018356

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08F 222/30</i> (2006.01)i; <i>C08F 2/40</i> (2006.01)i FI: C08F222/30; C08F2/40 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) C08F222/30; C08F2/40		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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.
X A	JP 2021-59620 A (RICOH CO., LTD.) 15 April 2021 (2021-04-15) claims, paragraph [0039], examples	1-3, 5, 6 4
A	US 4199359 A (XEROX CORP.) 22 April 1980 (1980-04-22) claims, examples	1-6
A	JP 63-277218 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 15 November 1988 (1988-11-15) claims, examples	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 24 July 2023		Date of mailing of the international search report 01 August 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/018356

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-59620	A	15 April 2021	US 2021/0102081 A1 claims, paragraph [0063], examples	
US	4199359	A	22 April 1980	(Family: none)	
JP	63-277218	A	15 November 1988	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 222/30(2006.01)i; C08F 2/40(2006.01)i FI: C08F222/30; C08F2/40		
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）） C08F222/30; C08F2/40 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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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
X A	JP 2021-59620 A (株式会社リコー) 15.04.2021 (2021 - 04 - 15) 特許請求の範囲、[0039]、実施例	1-3, 5, 6 4
A	US 4199359 A (XEROX CORP) 22.04.1980 (1980 - 04 - 22) 特許請求の範囲、実施例	1-6
A	JP 63-277218 A (凸版印刷株式会社) 15.11.1988 (1988 - 11 - 15) 特許請求の範囲、実施例	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、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	
24.07.2023	01.08.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 谷合 正光 4J 7879 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/018356

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-59620 A	15.04.2021	US 2021/0102081 A1 特許請求の範囲、[006 3]、実施例	
US 4199359 A	22.04.1980	(ファミリーなし)	
JP 63-277218 A	15.11.1988	(ファミリーなし)	