(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
2022年10月6日(06.10.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/210166 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 285/00 (2006.01) *C09J 11/06* (2006.01)
C09J 4/02 (2006.01) *C09J 11/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/013513

(22) 国際出願日： 2022年3月23日(23.03.2022)

(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 2021-059627 2021年3月31日(31.03.2021) JP

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

(72) 発明者: ▲高▼橋 佑輔(**TAKAHASHI Yusuke**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). ▲高▼野 千亜紀(**TAKANO Chiaki**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 栗村 啓之(**KURIMURA Hiroyuki**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 速水 進治(**HAYAMI Shinji**); 〒1410031 東京都品川区西五反田７丁目９番２号 ＫＤＸ五反田ビル９階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, 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：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION, BONDED BODY AND METHOD FOR PRODUCING ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称： 接着剤組成物、接合体および接着剤組成物の製造方法

(57) **Abstract:** An adhesive composition which contains a polymerizable monomer that has a (meth)acryloyl group, a radical polymerization initiator and polymer particles that are swellable with an organic solvent, wherein with respect to the particle size distribution of secondary particles, which are aggregates of the polymer particles, in the adhesive composition as determined by a laser diffraction/scattering method, the proportion of the secondary particles having a diameter of 1 μm to 200 μm is 30% by volume or more.

(57) 要約：（メタ）アクリロイル基を有する重合性モノマーと、ラジカル重合開始剤と、有機溶剤により膨潤する性質を有するポリマー粒子と、を含む接着剤組成物であって、レーザ回折・散乱法により求められる、接着剤組成物中の、ポリマー粒子の凝集体である二次粒子の粒径分布において、直径１μm以上２００μm以下の二次粒子の割合が３０体積％以上である接着剤組成物。

WO 2022/210166 A1

明　細　書

発明の名称 ：

接着剤組成物、接合体および接着剤組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、接着剤組成物、接合体および接着剤組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 接着剤組成物としては、エポキシ系接着剤、アクリル系接着剤、ウレタン系接着剤等が知られている。これらの中でも、アクリル系接着剤は、一般に、油面接着性や作業性の良さ等の点で優れる。

[0003] アクリル系接着剤の一例として、特許文献１を挙げることができる。特許文献１には、（１）（メタ）アクリル酸誘導体モノマー、（２）重合開始剤、（３）還元剤および（４）ジエン系コアシェル重合体を含有するアクリル系接着剤組成物が記載されている。この組成物において、ジエン系コアシェル重合体はＭＢＳ樹脂（メチルメタクリレート・アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体）であって、（メタ）アクリル酸誘導体モノマーに膨潤可能であり、且つ２５℃でのトルエン中での膨潤度が９．５以上である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第４７０７３２０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者は検討の結果、特許文献１に記載の接着剤組成物よりも、貯蔵安定性の観点で改善が見られた接着剤組成物を完成させた。具体的には、本発明により、製造後に時間が経過しても、所望の接着強度が得られる接着剤組成物を完成させた。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、以下に提供される発明を完成させた。

[0007] 本発明によれば、

（メタ）アクリロイル基を有する重合性モノマーと、

ラジカル重合開始剤と、

有機溶剤により膨潤する性質を有するポリマー粒子と、を含む接着剤組成物であって、

レーザ回折・散乱法により求められる、当該接着剤組成物中の、前記ポリマー粒子の凝集体である二次粒子の粒径分布において、直径１μｍ以上２００μｍ以下の二次粒子の割合が３０体積％以上である接着剤組成物

が提供される。

[0008] また、本発明によれば、

第１の構造部材と、

第２の構造部材と、

前記第１の構造部材と前記第２の構造部材とを接合する、上記の接着剤組成物の硬化体とを含む接合体

が提供される。

[0009] また、本発明によれば、

上記の接着剤組成物を製造する製造方法であって、

前記重合性モノマーが入った容器内に、前記ポリマー粒子を投入して攪拌し、前記重合性モノマーに前記ポリマー粒子を分散させる分散工程を含み、

前記投入の際の前記重合性モノマーの温度は、０℃以上４０℃以下である、接着剤組成物の製造方法

が提供される。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、貯蔵安定性が良好で、高い接着強度が得られる接着剤組成物が提供される。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。

[0012] 本明細書中、数値範囲の説明における「Ｘ～Ｙ」との表記は、特に断らない限り、Ｘ以上Ｙ以下のことを表す。例えば、「１～５質量％」とは「１質量％以上５質量％以下」を意味する。

本明細書中、使用量は、第１剤と第２剤の合計に対する量を表すことが好ましい。

[0013] 本明細書における基（原子団）の表記において、置換か無置換かを記していない表記は、置換基を有しないものと置換基を有するものの両方を包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有しないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

本明細書における「（メタ）アクリル」との表記は、アクリルとメタクリルの両方を包含する概念を表す。「（メタ）アクリレート」等の類似の表記についても同様である。

本明細書における「有機基」の語は、特に断りが無い限り、有機化合物から１つ以上の水素原子を除いた原子団のことを意味する。例えば、「１価の有機基」とは、任意の有機化合物から１つの水素原子を除いた原子団のことを表す。

[0014] ＜接着剤組成物＞

本実施形態の接着剤組成物は、（メタ）アクリロイル基を有する重合性モノマーと、ラジカル重合開始剤と、有機溶剤により膨潤する性質を有するポリマー粒子と、を含む。

レーザ回折・散乱法により求められる、本実施形態の接着剤組成物中の、上記ポリマー粒子の凝集体である二次粒子の粒径分布において、直径１μｍ以上２００μｍ以下の二次粒子の割合は、３０体積％以上、好ましくは４０体積％以上、さらに好ましくは５０体積％以上である。この値は１００体積％であってもよく、９９．５体積％以下であってもよい。

[0015] 本発明者は、接着剤組成物の貯蔵安定性の改良のために様々な検討を行っ

た。本発明者は、上記のように、ポリマー粒子の凝集体である二次粒子の粒径分布において、直径１μｍ以上２００μｍ以下の二次粒子の割合が３０体積％以上とした。これにより、貯蔵安定性が良好で、高い接着強度が得られる接着剤組成物を提供することができた。

[0016] 本実施形態の接着剤組成物の製造方法は限定されないが、ポリマー粒子の凝集体である二次粒子の粒径分布を適切に制御する観点では、適切な製造方法・製造条件を採用することが好ましい。製造方法・製造条件のポイントとしては、例えば、重合性モノマーとポリマー粒子とを混合する際の温度、混合の際の攪拌速度（攪拌周速度）等を適切に制御することが挙げられる。製造方法・製造条件の詳細は追って説明する。

[0017] 以下、本実施形態の接着剤組成物が含むことができる成分、本実施形態の接着剤組成物の物性、その他本実施形態の接着剤組成物に関係する事項の説明を続ける。

[0018]（重合性モノマー）

本実施形態の接着剤組成物は、（メタ）アクリロイル基を有する重合性モノマーを含む。本明細書では、（メタ）アクリロイル基を有する重合性モノマーのことを、単に「重合性モノマー」とも表記する。

[0019] 重合性モノマーとして具体的には、以下のようなものが挙げられる。

（ｉ）一般式

$Z-O-R_1$

で示されるモノマー。

一般式中、Ｚは（メタ）アクリロイル基、$CH_2=CHCOOCH_2CH_2-$基、$CH_2=C(CH_3)COOCH_2-CH_2CH_2-$基、$CH_2=CHCOOCH_2-CH(OH)-$基、$CH_2=C(CH_3)COOCH_2-CH(OH)-$、$CH_2=CHCOOCH_2-CH(OH)CH_2-$基又は$CH_2=C(CH_3)COOCH_2-CH(OH)CH_2-$基を示し、$R_1$は水素、炭素数１以上２０以下のアルキル基、シクロアルキル基、ベンジル基、フェニル基、テトラヒドロフルフリル基、グリシジル基、ジシクロペンチル基、ジシクロペンテ

ニル基、（メタ）アクリロイル基およびイソボルニル基を示す。

[0020] このようなモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンチル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニル、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、イソボルニル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸等が挙げられる。

[0021] （ｉｉ）一般式

$Z-O-(R_2O)_p-R_1$

で示されるモノマー。

一般式中、Ｚ及びR_1は前述の通りである。R_2は$-C_2H_4-$、$-C_3H_6-$、$-CH_2CH(CH_3)-$、$-C_4H_8-$又は$-C_6H_{12}-$を示し、ｐは１以上２５以下の整数を表す。

[0022] このようなモノマーとしては例えば、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、エトキシエチル（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、フェノキシエチル（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、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0023] （ｉｉｉ）一般式

[化1]

$$Z-(OR_2)_q-O-C_6H_4-\underset{\displaystyle R_3}{\overset{\displaystyle R_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C_6H_4-O-(R_2O)_q-Z$$

で示されるモノマー。

一般式中、Ｚ及びR_2は前述の通りである。R_3は水素又は炭素数１以上４以下のアルキル基を示し、ｑは０以上８以下の整数を表す。Ｚ、R_2、R_3、

ｑはそれぞれ同一でも異なっても良い。

[0024] このようなモノマーとしては、例えば、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロキシエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロキシジエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロキシプロポキシフェニル）プロパン及び２，２－ビス（４－（メタ）アクリロキシテトラエトキシフェニル）プロパン、エトキシ化ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0025] （ｉｖ）上記（ｉ）、（ｉｉ）または（ｉｉｉ）に含まれない多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル。

[0026] このような単量体としては、例えば、トリメチロールプロパントリ（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、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0027] （ｖ）（メタ）アクリロイルオキシ基を有するウレタンプレポリマー。このような単量体は、例えば水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル、有機ポリイソシアネート及び多価アルコールを反応することにより得られる。

[0028] 水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては例えば、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル及び（メタ）アクリル酸ヒドロキシブチル等が挙げられる。

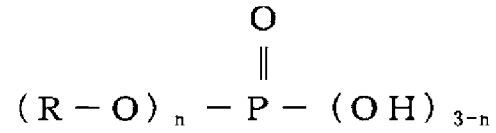
[0029] 有機ポリイソシアネートとしては、例えば、トルエンジイソシアネート、４，４－ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネート等が挙げられる。

多価アルコールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール及びポリエステルポリオール等が挙げられる。

[0030] （ｖｉ）一般式（ｌ）で示される酸性リン酸化合物。

[0031] [化2]

一般式（Ｉ）



[0032] 上記一般式中、Ｒは　$CH_2=CR_4CO(OR_5)_m-$基（但し、R_4は水素又はメチル基、R_5は$-C_2H_4-$、$-C_3H_6-$、$-CH_2CH(CH_3)-$、$-C_4H_8-$、$-C_6H_{12}-$または$-C_2H_4-OCO-C_5H_{10}-$を示し、ｍは１以上１０以下の整数を表す。）を示し、ｎは１又は２の整数を表す。

[0033] 一般式（Ｉ）で示される酸性リン酸化合物としては例えば、アシッドホスホオキシエチル（メタ）アクリレート、アシッドホスホオキシプロピル（メタ）アクリレート、ビス（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）フォスフェート、２－（メタ）アクロイロキシエチルアシッドホスフェート等が挙げられる。

[0034] 特に好ましい重合性モノマー（単官能および多官能）は、以下である。

・単官能

メチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ノニルフェノール（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、イソボルニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（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、ジシクロペンタニルオキシエチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートおよび（メタ）アクリル酸

・多官能

エチレンオキサイド変性ジ（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、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ビス

フェノールＡジ（メタ）アクリレート、およびエトキシ化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート

[0035] 本実施形態の接着剤組成物は、（ｉ）～（ｖｉ）のモノマーのうち１のみを含んでもよいし、２以上を含んでもよい。これらの中では、接着性が大きく、接着後の被着体の接着歪みが小さい点で、（ｉ）、（ｉｉ）および（ｖｉ）のうち１または２以上が好ましく、（ｉ）、（ｉｉ）および（ｖｉ）を併用することがより好ましい。

（ｉ）と（ｉｉ）を併用した場合、その組成比は質量比で（ｉ）：（ｉｉ）＝５０～９５：５～５０が好ましく、６０～８０：２０～４０がより好ましい。（ｖｉ）を用いる場合、使用量は、（ｉ）と（ｉｉ）の合計１００質量部に対して０．０５質量部以上１０質量部以下が好ましく、０．１質量部以上５質量部以下がより好ましい。

[0036] （ラジカル重合開始剤）

本実施形態の接着剤組成物は、ラジカル重合開始剤を含む。ラジカル重合開始剤により重合性モノマーの重合性炭素－炭素二重結合が重合され、物品の接着が可能となる。

[0037] ラジカル重合開始剤としては、熱ラジカル重合開始剤が好ましい。熱ラジカル重合開始剤としては、有機過酸化物を好ましく挙げることができる。有機過酸化物としては、クメンハイドロパーオキサイド、パラメンタンハイドロパーオキサイド、ターシャリーブチルハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート、ベンゾイルパーオキサイド等が挙げられる。これらの中では、安定性の点で、クメンハイドロパーオキサイドが好ましい。

ちなみに、ラジカル重合開始剤と、後述の還元剤とを併用することで、硬化性を一層高めたり、室温硬化を実現できたりする。

[0038] ラジカル重合開始剤の量は、重合性モノマー１００質量部に対して０．１質量部以上２０質量部以下が好ましく、０．４質量部以上１０質量部以下が

より好ましい。適度に多い量のラジカル重合開始剤を用いることで、硬化速度を十分に早くすることができる。一方、ラジカル重合開始剤の量が多すぎないことにより、貯蔵安定性を一層高めることができる。

[0039] （ポリマー粒子）

本実施形態の接着剤組成物は、有機溶剤により膨潤する性質を有するポリマー粒子を含む。「有機溶剤により膨潤する」とは、ポリマー粒子を有機溶剤等の液体と接触させたとき、ポリマー粒子が液体を吸収して膨らむ性質を有することを意味する。具体的には、膨潤度は、好ましくは５倍以上、より好ましくは７倍以上、さらに好ましくは９．５倍以上、特に好ましくは１０倍以上である。膨潤度の上限は、例えば１５倍である。

[0040] 膨潤度は、前述の特許文献１の段落００４９に記載のようにして測定することができる。つまり、２５℃にて、試料１ｇをトルエン１００ｍＬ中で２４時間静置し、その後トルエン中に膨潤したゲルを１００メッシュの金網（質量Ａ）にて濾過する。１分後、膨潤したゲルと金網の質量Ｂを測定し、室温にて一昼夜風乾後、真空乾燥を行い、乾燥したゲルと金網の質量Ｃを測定する。そして、膨潤度（倍）＝（Ｂ－Ａ）／（Ｃ－Ａ）の式により膨潤度を求めることができる。

[0041] ポリマー粒子が膨潤性であることにより、ポリマー粒子中に重合性モノマーが入り込み、ポリマー粒子中で重合が起こり、結果として接着強度等が一層高まることが期待される。

本明細書では、有機溶剤により膨潤する性質を有するポリマー粒子を、単に「ポリマー粒子」とも表記する。

[0042] 念のため述べておくと、本明細書中の、ポリマー粒子の各種粒子径や粒径分布に関する数値は、特に断りのない限り、接着剤組成物中におけるポリマー粒子の数値（ポリマー粒子が膨潤している場合には、膨潤した状態における粒径等）を表す。

[0043] 一観点として、ポリマー粒子は、好ましくは、コアシェル型ポリマー粒子を含む。コアシェル型ポリマー粒子は、国際公開第２００５／０２８５４６

号や特開２０１６－１０４８３４号公報等に記載の方法により得られる。

別観点として、ポリマー粒子は、好ましくは、ジエン系ポリマーを含み、より好ましくは、ポリマー粒子を構成するポリマーは、（メタ）アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、および／または、メチル（メタ）アクリレート・（メタ）アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体を含む。

[0044] 二次粒子の粒径分布から求められる二次粒子のメジアン径D_{50}は、好ましくは１μｍ以上２００μｍ以下、より好ましくは５μｍ以上１８０μｍ以下、さらに好ましくは１０μｍ以上１５０μｍ以下である。

二次粒子の粒径分布から求められる二次粒子の累積９０％径D_{90}は、好ましくは１０μｍ以上５００μｍ以下、より好ましくは２０μｍ以上４００μｍ以下、さらに好ましくは３０μｍ以上３００μｍ以下である。

これら数値は、前述の直径１μｍ以上２００μｍ以下の二次粒子の割合とは異なる観点から、粗大な二次粒子が比較的少ないことを規定したものである。これら数値を調整することで、接着剤組成物の性能を一層高めうる。

二次粒子のメジアン径D_{50}と二次粒子の累積９０％径D_{90}の調整は、例えば、重合性モノマーとポリマー粒子とを混合する際の温度、混合の際の剪断力等を適切に制御することにより行う。剪断力は、例えば、攪拌羽根の回転数、攪拌羽根の直径、および、攪拌速度（攪拌周速度）等を適宜選択することにより調整する。

[0045] ちなみに、ポリマー粒子の「一次粒子」の体積平均粒子径は、好ましくは０．０１μｍ以上１μｍ以下、より好ましくは０．０２μｍ以上０．８μｍ以下、さらに好ましくは０．０３μｍ以上０．６μｍ以下である。一次粒子の体積平均粒子径を適切に選択することによっても、接着剤組成物の性能を一層高めうる。

例えば、ポリマー粒子に対して、粉砕工程と、粉砕処理後の篩分級工程とを行うことにより、「一次粒子」の体積平均粒子径を調整することができる。適切な粒径分布を有するポリマー粒子を使用することにより、「一次粒子

」の体積平均粒子径を調整することもできる。

[0046] 好ましく使用可能なポリマー粒子は、例えば、デンカ株式会社や株式会社カネカから入手可能である。

[0047] ポリマー粒子の量は、重合性モノマー１００質量部に対して０．１質量部以上３０質量部以下が好ましく、１質量部以上２０質量部以下がより好ましい。適度に多いポリマー粒子を用いることで、硬化膜の靭性を一層高めることができる。一方、ポリマー粒子の量が多すぎないことにより、重合性モノマーおよび重合開始剤を十分な量用いることができ、硬化性が一層高まる傾向がある。

[0048] （エラストマー）

本実施形態の接着剤組成物は、好ましくは、１または２以上のエラストマーを含む。エラストマーは、前述のポリマー粒子を除くことが好ましい。エラストマーを用いることにより、接着剤組成物の硬化体が適度な弾性を有することとなり、例えば靭性の一層の向上を図ることができる。

[0049] エラストマー成分としては、（メタ）アクリロニトリル－ブタジエン－（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリロニトリル－ブタジエン－メチル（メタ）アクリレート共重合体、並びに、（メタ）アクリロニトリル－ブタジエン共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体、クロロスルホン化ポリエチレン、スチレン－ポリブタジエン－スチレン系合成ゴムといったスチレン系熱可塑性エラストマー、並びに末端を（メタ）アクリル変性したポリブタジエンや、ウレタン系エラストマーが挙げられる。

[0050] 中でも、溶解性及び接着性の点で、（メタ）アクリロニトリル－ブタジエン－（メタ）アクリル酸共重合体、および（メタ）アクリロニトリル－ブタジエン共重合体（ＮＢＲ等）からなる群より選ばれる１種以上が好ましい。

[0051] エラストマーを用いる場合、その量は、重合性モノマー１００質量部に対して、ポリマー粒子との総和で、５質量部以上４０質量部以下が好ましく、１０質量部以上３０質量部以下がより好ましい。

[0052] （還元剤）

本実施形態の接着剤組成物は、１または２以上の還元剤を含むことが好ましい。ラジカル重合開始剤と還元剤とを併用することで、硬化性を一層高めたり、室温硬化を実現できたりする。

還元剤は、重合開始剤と反応し、ラジカルを発生する公知の還元剤であればよい。還元剤としては、第３級アミン、チオ尿素誘導体、遷移金属塩からなる群より選択される少なくとも一種が好ましく、遷移金属塩がより好ましい。チオ尿素誘導体としては、アセチルチオ尿素、エチレンチオ尿素等を挙げることができる。遷移金属塩としては、ナフテン酸コバルト、オクチル酸コバルト、ナフテン酸銅及びバナジルアセチルアセトナート等が挙げられる。遷移金属塩の中では、バナジルアセチルアセトナートが好ましい。

[0053] 還元剤を用いる場合、その使用量は、重合性モノマー１００質量部に対して０．０１質量部以上１０質量部以下が好ましく、０．１質量部以上５質量部以下がより好ましい。０．０１質量部以上用いることで硬化速度が十分に速くなり、１０質量部以下とすることで貯蔵安定性がより良好となる。

[0054] （パラフィン）

本実施形態の接着剤組成物は、パラフィンを含んでもよい。具体的には、空気に接している部分の硬化を迅速にするために各種パラフィン類を使用することができる。パラフィンとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、カルナバろう、蜜ろう、ラノリン、鯨ろう、セレシン及びカンデリラろう等が挙げられる。

[0055] 本実施形態の接着剤組成物がパラフィンを含む場合、１のみのパラフィンを含んでもよいし、２以上のパラフィンを含んでもよい。

本実施形態の接着剤組成物がパラフィンを含む場合、その量は、重合性モノマー１００質量部に対して、０．０１質量部以上３質量部以下が好ましく、０．５質量部以上２質量部以下がより好ましい。ある程度多くの量のパラフィンを用いることで、硬化迅速化の効果を十分に得ることができる。一方、パラフィンの量が多すぎないことにより、十分な接着性を得つつ、硬化迅速化の効果を得ることができる。

[0056]（その他成分）

本実施形態の接着剤組成物は、上記以外の任意成分を含んでもよいし、含まなくてもよい。

一例として、本実施形態の接着剤組成物は、使用時の膜厚調整のため、スペーサー（粒子）等を含んでもよい。スペーサーは、典型的にはポリオレフィン等の樹脂製の球状粒子である。

[0057] 別の例として、本実施形態の接着剤組成物は、貯蔵安定性の向上（保管時の変質を抑制）するため、各種の安定剤を含んでもよい。安定剤の種類としては、（ｉ）フェノール系酸化防止剤として知られている化合物、（ｉｉ）キノン系化合物、例えばｐ－ベンゾキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル等、（ｉｉｉ）重合禁止剤として知られている化合物、例えばフェノチアジン等のアミン系重合禁止剤、（ｉｖ）安定ラジカルを有する安定ラジカル型化合物等、を挙げることができる。中でも接着剤としての性能（引っ張りせん断接着強度や貯蔵弾性率）を損なわず貯蔵安定性を向上させるという点で安定ラジカル型化合物を用いることが望ましい。

[0058] 安定ラジカルとしてはニトロキシドラジカルが好ましい。ニトロキシドラジカルである安定ラジカル型化合物として具体的には、１－オキシル－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシル、４－（メタ）アクリロイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシル等を挙げることができる。安定型ラジカル化合物を用いる場合、これらから１種以上を用いることが好ましい。

[0059] 安定ラジカル型化合物等の安定剤を用いる場合、その含有量としては、接着剤としての性能を損なわず貯蔵安定性を向上させるという点で、重合性モノマー１００質量部に対して、例えば０．００１質量部以上１質量部以下、好ましくは０．００１質量部以上０．５質量部以下、より好ましくは０．０１質量部以上０．３質量部以下、さらに好ましくは０．０２質量部以上０．１質量部以下である。

[0060] （一剤型／二剤型）

本実施形態の接着剤組成物は、いわゆる一剤型であってもよいし、二剤型（別々の容器に充填された２の剤を、使用直前に混合して用いる接着剤組成物）であってもよい。

二剤型の場合、好ましくは、ラジカル重合開始剤が第一剤に、還元剤が第二剤に、それぞれ含まれる。ただし、第３級アミンは、第一剤に含まれることが好ましく、チオ尿素誘導体や遷移金属塩は第二剤に含まれることが好ましい。他の成分は適宜二剤に混合することができる。使用直前に第一剤と第二剤とを混合して用いればよい。

ちなみに、本実施形態の接着剤組成物が二剤型である場合、第一剤と第二剤を混合した後の接着剤組成物が、上述の各成分の好適含有量の範囲で各成分を含むように、第一剤および第二剤中の各成分の量を調整することが好ましい。

[0061] ＜接着剤組成物の製造方法＞

本実施形態の接着剤組成物の製造方法は限定されない。しかしながら、ポリマー粒子の凝集体である二次粒子の粒径分布を適切に制御する観点では、適切な製造方法・製造条件を採用することが好ましい。製造方法・製造条件のポイントとしては、例えば、重合性モノマーとポリマー粒子とを混合する際の温度、混合の際の攪拌速度等を適切に制御することが挙げられる。

[0062] 本実施形態の接着剤組成物の製造方法は、好ましくは、重合性モノマーが入った容器内に、ポリマー粒子を投入して攪拌し、重合性モノマーに前記ポリマー粒子を分散させる分散工程を含む。この分散工程において、ポリマー粒子の投入の際の容器内の重合性モノマーの温度は、好ましくは０℃以上４０℃以下、より好ましくは１５℃以上３５℃以下である。

ポリマー粒子投入の際の重合性モノマーの温度が０℃以上であることにより、より短い時間でポリマー粒子が重合性モノマー中に分散しやすくなる。

また、投入の際の重合性モノマーの温度が４０℃以下であることにより、ポリマー粒子の塊（凝集体、継粉）が生じづらくなるため、良好なポリマー

分散状態を得やすい。

[0063] 分散工程は、好ましくは、攪拌羽根を用いて、重合性モノマーとポリマー粒子とを混合する。重合性モノマー中にポリマー粒子を十分均一に分散させるため、攪拌羽根の攪拌周速度は、好ましくは３００ｍｍ／ｓ以上、より好ましくは５００ｍｍ／ｓ以上である。攪拌周速度の上限は特に無いが、設備装置の制約から、例えば３０００００ｍｍ／ｓ以下である。

[0064] ＜接着剤組成物の用途／接合体＞

本実施形態の接着剤組成物を物品に塗布して硬化させる等することで、接着剤組成物の硬化体を含む接合体が得られる。具体的には、本実施形態の接着剤組成物を用いることで、第１の構造部材と、第２の構造部材と、第１の構造部材と第２の構造部材とを接合する接着剤組成物の硬化体と、を含む接合体を得ることができる。

本実施形態の接着剤組成物は、特に還元剤を含む場合、好ましくは加熱をせずとも（室温で）硬化して、物品を接着することができる。もちろん、接合体を得るに際して加熱を行うことは排除されない。

[0065] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することができる。また、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれる。

実施例

[0066] 本発明の実施態様を、実施例および比較例に基づき詳細に説明する。念のため述べておくと、本発明は実施例のみに限定されない。

[0067] ＜接着剤組成物の製造＞

各実施例および比較例のＡ剤（第１剤）およびＢ剤（第２剤）を、それぞれ、以下のようにして製造した。

（１）温度調節が可能な調合用の容器内に、後掲の表の「重合性モノマー」に記載のモノマー（単位：質量部、他成分も同様）および「エラストマー」に記載のＮＢＲを入れ、攪拌羽根（アンカー翼）を用いて６０℃で１時間攪

拌混合した。

（２）容器内に、後掲の表の「ポリマー粒子」に記載のポリマー粒子を投入した。ポリマー粒子の投入の際の温度は後掲の表に示した。そして、攪拌羽根を用いて１時間混合した。攪拌羽根の回転数、攪拌羽根の直径、および、攪拌周速度は表に記載の通りとした。

（３）残りの成分を容器内に投入し、さらに室温で２４時間攪拌して十分に混合した。

[0068] 後掲の表において、重合性モノマー、ラジカル重合開始剤、還元剤および４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシルについては、市場で流通している物を適宜用いた。

ポリマー粒子およびエラストマーの詳細は以下の通りである。

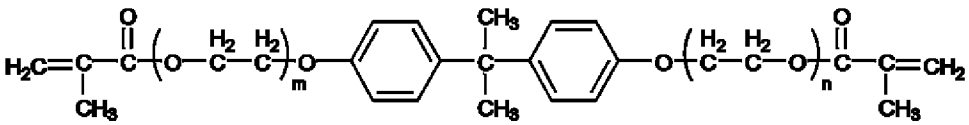
製品１：コアシェル型粒子、メチルメタクリレート・アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、特許文献１の段落００４９に記載のようにして測定した膨潤度：１４．０

製品２：コアシェル型粒子、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、特許文献１の段落００４９に記載のようにして測定した膨潤度：１０．１

ＮＢＲ：ＪＳＲ株式会社製「２３０Ｓ」（結合アクリロニトリル量：３５％、ムーニー粘度：５６）

エトキシ化ビスフェノールＡジメタクリレートの構造は以下の通りである。

[0069] [化3]



[0070] ＜接着剤組成物中のポリマー粒子の粒径分布測定＞

以下手順で測定した。

（１）接着剤組成物１ｇを、１０ｍＬガラスバイアルに取り、ここに４ｇの

メチルメタクリレート（東京化成工業製、＞９９．８％）を加えた（組成物を希釈して粒径分布を測定しやすくするために、メチルメタクリレートを用いた）。

（２）ガラスバイアルのフタを閉め、振らずに２３℃で２４時間静置した。静置後のガラスバイアルから上澄みをスポイトで取り、この上澄み中に含まれるポリマー粒子の粒径分布を測定した。粒径分布の測定は、ＪＩＳ　Ｚ８８２５：２０１３に従い、島津製作所製レーザ回折式粒径分布測定装置「ＳＡＬＤ－２２００」を用いて、測定温度：２３℃、測定溶媒：メチルメタクリレート（東京化成工業製、＞９９．８％）にて実施した。

（３）測定結果から、以下を求めた。

・二次粒子の粒径分布における、直径１μｍ以上２００μｍ以下の二次粒子の割合

・二次粒子のメジアン径D_{50}

・二次粒子の累積９０％径D_{90}

[0071] 補足しておくと、一般には、粒径分布の測定においては、二次粒子をできるだけ少なくするために超音波分散等を行うことが多い。しかし、今回は、接着剤組成物中でのポリマー粒子の凝集状態を反映した粒径分布の情報を得るため、超音波分散等の分散処理は行わず、メチルメタクリレートでの希釈処理のみを行った。

[0072] ＜ポリマー粒子そのもの（一次粒子）の粒径分布測定＞

以下の手順で測定した。

（１）ポリマー粒子（製品１または製品２）０．１ｇを１０ｍＬガラスバイアルに取り、濃度０．２質量％のヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を４．９ｇ添加し、超音波（１３０Ｗ）にて１０分間分散処理を行った。

（２）この分散液に含まれるポリマー粒子の粒径分布を測定した。粒径分布の測定は、ＪＩＳ　Ｚ　８８２５：２０１３に従い、島津製作所製レーザ回折式粒径分布測定装置「ＳＡＬＤ－２２００」を用いて、測定温度：２３℃、測定溶媒：純水にて実施した。

（３）測定結果のうち、ポリマー粒子の一次粒子の体積平均粒子径とした。

[0073] ＜粘性に関する測定・評価＞

ＪＩＳ　Ｋ　６８３８に従い、各接着剤組成物（Ａ剤、Ｂ剤）の粘度を、Ｂ型粘度計を用いて、ローター回転数２０ｒｐｍ、測定時間２分、測定雰囲気温度２５℃にて粘度（単位：ｍＰａ・ｓ）を測定した。この粘度測定値をＡ１とした。なお、各接着剤組成物（Ａ剤、Ｂ剤）は測定前に２５℃雰囲気に２４時間以上静置しておき、液温が２５℃となるように調整した。

さらに、各接着剤組成物（Ａ剤、Ｂ剤）を、それぞれ５００ｍＬポリエチレンボトルに５００ｇ充填し、これを２３℃で一週間静置した。そして、静置後のＡ剤、Ｂ剤の粘度を同様の方法で測定した。この粘度測定値をＡ２とした。そして、粘度保持率Ａ（％）を次式で算出した

Ａ（％）＝（Ａ２／Ａ１）×１００

[0074] また、粘性については、チキソトロピックインデックス（ＴＩ）も測定した。具体的には、上記Ａ１の値と回転数を、２０ｒｐｍから２ｒｐｍに変えた以外はＡ１の測定と同様にして測定した粘度Ａ１’から、Ａ１’／Ａ１の計算によりＴＩを求めた。

[0075] ＜接着靭性の評価＞

ＪＩＳ　Ｋ　６８５４に準じて以下のようにして評価した。評価は温度２３℃、相対湿度５０％の環境下にて実施した。

まず、各実施例および各比較例の接着剤組成物の、Ａ剤とＢ剤とを等量混合した混合物を準備した。この混合物を、素早く、一枚の試験片（２００ｍｍ×２５ｍｍ×１．６ｍｍ、ＳＥＣＣ鋼板）の片方に塗布した。その後直ちに、もう片方の試験片（２００ｍｍ×２５ｍｍ×０．５ｍｍ：ＳＥＣＣ鋼板）を重ね合わせて張り合わせ、クリップで固定した。そして、室温で２４時間養生した。このようにして評価用サンプルを得た。

得られた評価用サンプルを用いて、剥離接着強さ（剥離強度、単位：ｋＮ／ｍ）を測定した。剥離接着強さ（単位：ｋＮ／ｍ）は、温度２３℃、相対湿度５０％の環境下において、引張速度５０ｍｍ／分で測定した。測定は３

回行い、平均値を剥離強度として表に記載した。また、３回の標準偏差も表に記載した。さらに、破壊状態を観察した結果も表に記載した。破壊状態においては、破壊の種類の面積率を求めた。一般に強い接着強さが得られるのは凝集破壊が起きる場合なので、破壊状態においては凝集破壊が好ましい。

[0076] 上記の種々の情報をまとめて下表に示す。重合性モノマー、ポリマー粒子、エラストマー、ラジカル重合開始剤、還元剤、その他の成分の量の単位は質量部である。

[0077]

[表1]

表1

		実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		比較例1	
		A剤	B剤	A剤	B剤	A剤	B剤	A剤	B剤	A剤	B剤	A剤	B剤
重合性モノマー	メチルメタクリレート	60	60	60	60	60	60	30	30			60	60
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	20	19	20	19	17	16	50	49			20	19
	ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート	20	20	20	20	10	10					20	20
	2-メタクロイロキシエチルアシッドホスフェート		1		1		1		1				1
	メタクリル酸					13	13						
	エチルヘキシルメタクリレート							20	20	20	20		
	フェノキシエチルメタクリレート									40	40		
	ヒドロキシプロピルメタクリレート									30	30		
	エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート									10	10		
ポリマー粒子	製品1	7	7	10	10	10	10			14	14	7	7
	製品2							6	6				
エラストマー	NBR	7	7	10	10	10	10	4	4	7	7	7	7
ラジカル重合開始剤	クメンハイドロパーオキサイド	5		5		3		5		5		5	
還元剤	バナジルアセチルアセトナート		0.5				0.1				0.5		0.5
	アセチルチオ尿素				1				2.5				
その他の成分	4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシル									0.05			
ポリマー粒子の投入温度	温度：℃	35.1	34.2	38.1	33.7	24.1	31.3	21.8	33.5	33.7	37.1	61.0	60.7
ポリマー粒子の分散条件	攪拌羽回転数：rpm	201	198	180	177	185	186	150	140	240	244	50	50
	攪拌羽直径：mm	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	攪拌周速度：mm/s	842	829	754	741	775	779	628	586	1005	1022	209	209
粒径分布	二次粒子の粒径分布における、直径1～200μmの二次粒子の割合（単位：体積%）	89.2	85.3	82.1	76.9	99.2	92.8	97.5	67.5	98.7	86.4	0.0	0.0
	二次粒子のメジアン径D_{50}（単位：μm）	20.5	17.7	85.0	75.1	94.3	67.6	27.1	20.4	21.5	83.3	735.9	822.2
	二次粒子の累積90%径D_{90}（単位：μm）	86.5	53.0	180.7	180.2	151.4	169.5	96.0	109.0	101.8	142.9	923.2	961.6
	ポリマー粒子の一次粒子の体積平均粒子径（ポリマー粒子そのものを分散させて測定した値、単位：μm）	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.145	0.145	0.055	0.055	0.055	0.055
粘性	製造直後の粘度(23℃、20rpm)A1（mPa・s）	20100	21000	10400	11800	15600	14600	3040	3170	19600	21600	19190	17260
	23℃×1週間静置後の粘度(23℃、20rpm)A2（mPa・s）	20900	20300	10600	12100	14600	13900	3010	3030	19800	21500	15870	10460
	粘度保持率A(%)	104	97	102	103	94	95	99	96	101	100	83	61
	T1（チキソトロピックインデックス）	3.1	3.1	3.7	3.4	2.8	2.8	2.1	2.2	4.1	4.3	2.3	1.9
接着靭性	剥離強度：kN/m	4.7		5.8		5.4		4.7		3.5		2.9	
	ばらつき：剥離強度(n=3測定)の標準偏差	0.1		0.03		0.06		0.1		0.1		0.3	
	破壊状態	凝集破壊100%		凝集破壊100%		凝集破壊100%		凝集破壊100%		凝集破壊100%		凝集破壊および60%界面破壊および40%	

[0078] 上表に示されるとおり、ポリマー粒子の直径１μｍ以上２００μｍ以下の

二次粒子の割合が３０体積％以上である接着剤組成物の粘度保持率Ａは、ほぼ１００％であった。つまり、貯蔵安定性は良好であった。

また、ポリマー粒子の直径１μｍ以上２００μｍ以下の二次粒子の割合が３０体積％以上である接着剤組成物を用いることで、ＳＥＣＣ鋼板同士を強く接着することができた。つまり、高い接着強度を得ることができた。

[0079] 本発明者は、接着剤組成物の貯蔵安定性の改良のために様々な検討を行った。検討を通じ、特許文献１に記載のような従来の接着剤組成物においては、組成物中でポリマー粒子（ジエン系コアシェル重合体等）が過度に凝集して粗大な二次粒子を形成してしまい、このことが経時による接着強度の低下につながっていたと推定された。具体的には、特許文献１に記載の接着剤組成物は、製造後の時間の経過により、所望の接着強度が得られなくなるおそれがあり、製造後は速やかに使用することが好ましいという課題があった。

この推定に基づき、本発明者は、上記のように、ポリマー粒子の凝集体である二次粒子の粒径分布において、直径１μｍ以上２００μｍ以下の二次粒子の割合が３０体積％以上とした。これにより、貯蔵安定性が良好で、高い接着強度が得られる接着剤組成物を提供することができた。

[0080] 本明細書では、主として、（メタ）アクリロイル基を有する重合性モノマーと、ラジカル重合開始剤と、有機溶剤により膨潤する性質を有するポリマー粒子と、を含み、ポリマー粒子の凝集体である二次粒子の粒径分布が特徴的な「接着剤組成物」について説明した。しかし、本明細書で説明した接着剤組成物は、接着以外の分野、例えば被覆材や注入剤としても使用可能である。換言すると、本明細書で説明した接着剤組成物は、用途が限定されない組成物、硬化性組成物、樹脂組成物として使用することもできる。

[0081] この出願は、２０２１年３月３１日に出願された日本出願特願２０２１－０５９６２７号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

[請求項1] （メタ）アクリロイル基を有する重合性モノマーと、

ラジカル重合開始剤と、

有機溶剤により膨潤する性質を有するポリマー粒子と、を含む接着剤組成物であって、

レーザ回折・散乱法により求められる、当該接着剤組成物中の、前記ポリマー粒子の凝集体である二次粒子の粒径分布において、直径１μｍ以上２００μｍ以下の二次粒子の割合が３０体積％以上である接着剤組成物。

[請求項2] 請求項１に記載の接着剤組成物であって、

前記二次粒子の粒径分布から求められる二次粒子のメジアン径D_{50}が１μｍ以上２００μｍ以下である接着剤組成物。

[請求項3] 請求項１または２に記載の接着剤組成物であって、

前記二次粒子の粒径分布から求められる二次粒子の累積９０％径D_{90}が１０μｍ以上５００μｍ以下である接着剤組成物。

[請求項4] 請求項１～３のいずれか１項に記載の接着剤組成物であって、

前記ポリマー粒子の一次粒子の体積平均粒子径が０．０１μｍ以上１μｍ以下である接着剤組成物。

[請求項5] 請求項１～４のいずれか１項に記載の接着剤組成物であって、

前記ポリマー粒子を構成するポリマーは、ジエン系ポリマーを含む接着剤組成物。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか１項に記載の接着剤組成物であって、

前記ポリマー粒子を構成するポリマーは、（メタ）アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、および／または、メチル（メタ）アクリレート・（メタ）アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体を含む接着剤組成物。

[請求項7] 請求項１～６のいずれか１項に記載の接着剤組成物であって、

前記ポリマー粒子は、コアシェル型ポリマー粒子を含む接着剤組成

物。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか１項に記載の接着剤組成物であって、

さらにエラストマーを含む接着剤組成物。

[請求項9] 請求項１～８のいずれか１項に記載の接着剤組成物であって、

さらに、安定ラジカルを有する安定ラジカル型化合物を含む接着剤組成物。

[請求項10] 請求項９に記載の接着剤組成物であって、

前記安定ラジカルがニトロキシドラジカルである接着剤組成物。

[請求項11] 請求項９または１０に記載の接着剤組成物であって、

前記安定ラジカル型化合物が、１－オキシル－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシルおよび４－（メタ）アクリロイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシルからなる群より選択される少なくとも一種を含む接着剤組成物。

[請求項12] 請求項９～１１のいずれか１項に記載の接着剤組成物であって、

前記安定ラジカル型化合物の含有量が、前記重合性モノマー１００質量部に対して、０．００１質量部以上０．５質量部以下である接着剤組成物。

[請求項13] 請求項１～１２のいずれか１項に記載の接着剤組成物であって、

さらに還元剤を含む接着剤組成物。

[請求項14] 請求項１３に記載の接着剤組成物であって、

当該接着剤組成物は、第１剤と第２剤とからなり、使用直前に混合して用いる２剤型の接着剤組成物であり、前記第１剤が前記ラジカル重合開始剤を含み、前記第２剤が前記還元剤を含む接着剤組成物。

[請求項15] 第１の構造部材と、

第２の構造部材と、

前記第１の構造部材と前記第２の構造部材とを接合する、請求項１～１４のいずれか１項に記載の接着剤組成物の硬化体とを含む接合体

。

[請求項16] 請求項１～１４のいずれか１項に記載の接着剤組成物を製造する製造方法であって、

前記重合性モノマーが入った容器内に、前記ポリマー粒子を投入して攪拌し、前記重合性モノマーに前記ポリマー粒子を分散させる分散工程を含み、

前記投入の際の前記重合性モノマーの温度は、０℃以上４０℃以下である、接着剤組成物の製造方法。

[請求項17] 請求項１６に記載の製造方法であって、

前記攪拌は、攪拌羽根を用い、３００ｍｍ／ｓ以上の攪拌周速度で行われる、接着剤組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/013513

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 285/00(2006.01)i; ***C09J 4/02***(2006.01)i; ***C09J 11/06***(2006.01)i; ***C09J 11/08***(2006.01)i
FI: C09J4/02; C09J11/06; C08F285/00; C09J11/08

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)

C08F285/00; C09J4/02; C09J11/06; C09J11/08

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-226579 A (ILLINOIS TOOL WORKS INC <ITW>) 17 August 1992 (1992-08-17) claims, paragraphs [0024]-[0036], [0041]-[0042], [0052]-[0055], examples 7-8, 14	1-8, 13-17
Y		9-12
Y	WO 2020/110911 A1 (EMULSION TECHNOLOGY CO., LTD.) 04 June 2020 (2020-06-04) paragraphs [0113]-[0115]	9-12
Y	WO 2007/046190 A1 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 26 April 2007 (2007-04-26) claims 1, 3-4, paragraphs [0051], [0056]-[0061]	9-12
A	WO 2017/170957 A1 (DENKA COMPANY LTD) 05 October 2017 (2017-10-05) entire text	1-17
A	JP 2009-519368 A (HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS (SWITZERLAND) GMBH) 14 May 2009 (2009-05-14) entire text	1-17
A	JP 2020-527621 A (ARKEMA FRANCE) 10 September 2020 (2020-09-10) entire text	1-17

☑ 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
24 May 2022	**07 June 2022**
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

International application No.
PCT/JP2022/013513

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-155892 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 01 September 2016 (2016-09-01) entire text	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/013513

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 4-226579 A	17 August 1992	US 5112691 A claims, column 3, line 25 to column 4, line 68, column 5, lines 45-57, examples 7-8, 14 JP 2-167377 A US 5206288 A US 4942201 A EP 357304 A2 AU 7941391 A CA 2044861 A1 BR 9102646 A IE 912336 A1 TW 198058 B KR 10-1992-0002729 A AU 3904589 A KR 10-1990-0003323 A	
WO 2020/110911 A1	04 June 2020	CN 113039253 A KR 10-2021-0095872 A	
WO 2007/046190 A1	26 April 2007	CN 101292006 A KR 10-2008-0068865 A CN 102222649 A CN 102277091 A TW 200718764 A	
WO 2017/170957 A1	05 October 2017	TW 201809023 A	
JP 2009-519368 A	14 May 2009	US 2008/0302479 A1 entire text US 2011/0139819 A1 US 2012/0261071 A1 WO 2007/068625 A1 EP 1960490 A1 EP 2363443 A2 CN 101356247 A AU 2006326140 A1 KR 10-2008-0079259 A IN 8319DEN2014 A AU 2012216649 A	
JP 2020-527621 A	10 September 2020	US 2020/0216717 A1 entire text WO 2019/012088 A1 EP 3652262 A1 FR 3068979 A1 CN 110832044 A KR 10-2020-0027997 A SG 11201912605W A	
JP 2016-155892 A	01 September 2016	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/013513

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 285/00(2006.01)i; C09J 4/02(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 11/08(2006.01)i
FI: C09J4/02; C09J11/06; C08F285/00; C09J11/08

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））

C08F285/00; C09J4/02; C09J11/06; C09J11/08

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 4-226579 A (イリノイ　ツール　ワークス　インコーポレーテツド) 17.08.1992 (1992-08-17) 特許請求の範囲，［００２４］－［００３６］，［００４１］－［００４２］，［００５２］－［００５５］，実験例７－８，１４	1-8,13-17
Y		9-12
Y	WO 2020/110911 A1 (株式会社イーテック) 04.06.2020 (2020-06-04) ［０１１３］－［０１１５］	9-12
Y	WO 2007/046190 A1 (日立化成工業株式会社) 26.04.2007 (2007-04-26) 請求項１，３－４，［００５１］，［００５６］－［００６１］	9-12
A	WO 2017/170957 A1 (デンカ株式会社) 05.10.2017 (2017-10-05) 文献全体	1-17
A	JP 2009-519368 A (ハンツマン アドバンスト マテリアルズ （スイッツァランド）ゲーエムベーハー) 14.05.2009 (2009-05-14) 文献全体	1-17
A	JP 2020-527621 A (アルケマ フランス) 10.09.2020 (2020-09-10) 文献全体	1-17

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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
24.05.2022	07.06.2022

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）
上坊寺　宏枝 4Z 9834

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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 2016-155892 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 01.09.2016 (2016-09-01) 文献全体	1-17

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/JP2022/013513

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 4-226579 A	17.08.1992	US 5112691 A 特許請求の範囲，第３欄第２５行－第４欄第６８行，第５欄第４５行－第５７行，例７－８，１４ JP 2-167377 A US 5206288 A US 4942201 A EP 357304 A2 AU 7941391 A CA 2044861 A1 BR 9102646 A IE 912336 A1 TW 198058 B KR 10-1992-0002729 A AU 3904589 A KR 10-1990-0003323 A	
WO 2020/110911 A1	04.06.2020	CN 113039253 A KR 10-2021-0095872 A	
WO 2007/046190 A1	26.04.2007	CN 101292006 A KR 10-2008-0068865 A CN 102222649 A CN 102277091 A TW 200718764 A	
WO 2017/170957 A1	05.10.2017	TW 201809023 A	
JP 2009-519368 A	14.05.2009	US 2008/0302479 A1 文献全体 US 2011/0139819 A1 US 2012/0261071 A1 WO 2007/068625 A1 EP 1960490 A1 EP 2363443 A2 CN 101356247 A AU 2006326140 A1 KR 10-2008-0079259 A IN 8319DEN2014 A AU 2012216649 A	
JP 2020-527621 A	10.09.2020	US 2020/0216717 A1 文献全体 WO 2019/012088 A1 EP 3652262 A1 FR 3068979 A1 CN 110832044 A KR 10-2020-0027997 A SG 11201912605W A	
JP 2016-155892 A	01.09.2016	（ファミリーなし）	