

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008 年 10 月 16 日 (16.10.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/123554 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 5/04 (2006.01) C09J 133/14 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) C09D 5/00 (2006.01)
- (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 1 7 番地 S 1 A 神田スクエア 4 階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/056607
- (22) 国際出願日: 2008 年 4 月 2 日 (02.04.2008)
- (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 2007-098650 2007 年 4 月 4 日 (04.04.2007) 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).
- (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, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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 1 1 3 5 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 1 1 3 5 番地 電気化学工業株式会社 渋川工場内 Gunma (JP).
- (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: PRIMER COMPOSITION FOR ACRYLIC ADHESIVE, BONDING METHOD, AND BONDED BODY

(54) 発明の名称: アクリル系接着剤用のプライマー組成物、接着方法及び接合体

(57) Abstract: Disclosed is a primer composition for assisting an acrylic adhesive, which exhibits a temporary fixing effect extremely quickly and is completely cured in a short time at room temperature, while allowing to maintain excellent characteristics of the acrylic adhesive. Specifically disclosed is a primer composition containing a basic compound containing a primary amine structure, a secondary amine structure or a tertiary amine structure as a component (A), a liquid oligomer as a component (B), and a solvent as a component (C). Preferably, the component (A) is a compound containing the main chain having an ethylene imine skeleton or an ethylene imine having a molecular weight of 50-70,000. Also specifically disclosed is a bonding method wherein the primer composition is applied in spots on the surface of an object to be bonded and the object to be bonded is joined with another object to be bonded through an acrylic adhesive.

(57) 要約: アクリル蛍雪着剤の優れた特性を維持しながら、常温下で、極めて速く仮止め効果を発揮し、且つ速く完全硬化する性質を有するアクリル系接着剤を助成するプライマー組成物を提供する。(A) 成分は第一級アミン構造、第二級アミン構造又は第三級アミン構造を含有する塩基性化合物、(B) 成分は液状オリゴマー、(C) 成分は溶剤を含有するプライマー組成物である。好ましくは、(A) 成分がエチレンイミンを骨格とする主鎖を含有した化合物、あるいは、分子量 50~70000 のエチレンイミンである。また、前記プライマー組成物と、それを被着体の表面に点塗布し、アクリル系接着剤を介して他の被着体と接合することを特徴とする接着方法である。

WO 2008/123554 A1

明 細 書

アクリル系接着剤用のプライマー組成物、接着方法及び接合体 技術分野

[0001] 本発明は、常温で容易に硬化するなど高速硬化性に優れ、強固な接着を助成するプライマー組成物、接着方法並びに接合体に関するものであり、特に鋼板製家具や事務用品等の用途に好適なアクリル系接着剤用プライマー組成物とそれを用いる接着方法並びに接合体に関する。

背景技術

[0002] アクリル系接着剤は、アクリル系モノマーやオリゴマーを、重合開始剤としての有機過酸化物と、その有機過酸化物を分解してラジカルを発生させる還元剤とを利用して、重合させ硬化させることにより接着が行われるようにしたものである。

[0003] 有機過酸化物と還元剤との組み合わせは、一般に「硬化開始剤系」と呼ばれる。また、「二剤型アクリル系接着剤」とは、硬化開始剤系成分を(A)有機過酸化物を含有する組成物と(B)還元剤を含有する組成物との二剤に分離したアクリル系接着剤であり、大部分は(A)と(B)の二剤が液状であることから二液主剤型接着剤とも呼ばれている。

[0004] 二剤型アクリル系接着剤は、(A)と(B)の二液を使用直前に混合して被着体に塗布して接着する方法と、一方の被着体表面に(A)を他方の被着体表面に(B)を塗布し、互いに接合して接着する方法で用いられる。

[0005] 従来の二剤型アクリル系接着剤は固着するまでに数分から数時間の硬化時間を有する特徴があり、常温での硬化時間はエポキシ系接着剤に比べ、高速で硬化するものが開発されている(特許文献1～4参照)。

[0006] 特許文献1:特開昭52-018478号公報

特許文献2:英国特許第715382号公報

特許文献3:米国特許第3, 591, 438号明細書

特許文献4:米国特許第3, 625, 930号明細書

[0007] しかしながら、これらのアクリル系接着剤を単独で用いても、最終的な接着特性を保

持しつつ、常温で10秒程度以内に硬化する、いわゆる「秒速硬化」する接着剤はなかった。このために、接合してから硬化固定するまで、接着位置のズレや外れなどを防止する目的で、仮固定治具が使用されているのが現状である。

- [0008] 現状のアクリル系接着剤を用いる場合には、接着をする現場において多数の仮固定治具を使用しなければならない欠点があり、例えば鋼板製品製造等での生産性が改善できず、コストを低下させる妨げとなっていた。前記の欠点を解決した、仮固定治具を使用しなくとも定位置に接着できる接合方法が強く望まれている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、従来技術の前記問題の解決を具体的課題としてなされたもので、アクリル系接着剤の優れた特性を維持しながら、常温下で、極めて速く仮止め効果を発揮し、且つ速く完全硬化する性質を有するアクリル系接着剤を助成するプライマー組成物を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

- [0010] すなわち、本発明は以下の要旨を有するものである。

(1) 下記(A)成分、(B)成分、及び(C)成分を含有することを特徴とするアクリル系接着剤用のプライマー組成物。

(A)成分:第一級アミン構造、第二級アミン構造又は第三級アミン構造を含有する塩基性化合物、

(B)成分:オリゴマー、

(C)成分:溶剤

(2) (B)成分と(C)成分の合計量100質量部に対して、(A)成分が0.5～5質量部、(B)成分が10～90質量部、(C)成分が10～90質量部である上記(1)に記載のプライマー組成物。

(3) (A)成分の塩基性化合物が、エチレンイミンを骨格とする主鎖を含有した化合物である上記(1)又は(2)に記載のプライマー組成物。

(4) (A)成分の塩基性化合物が、数平均分子量50～70000のエチレンイミンである上記(1)乃至(3)のいずれか一項に記載のプライマー組成物。

(5) (A)成分塩基性化合物が、1分子中に5～25mmol/g-solidのアミン価を持つエチレンイミンである上記(1)乃至(4)のいずれか一項に記載のプライマー組成物。

(6)アクリル系接着剤が、(A')重合可能なアクリル系組成物、(B')有機過酸化物、及び(C')還元剤を含有することを特徴とする上記(1)乃至(5)のいずれか一項に記載のプライマー組成物。

(7)前記アクリル系接着剤が、(A')重合可能なアクリル系組成物の100質量部に対して、(B')有機過酸化物を0.1～10質量部、及び(C')還元剤を0.04～5質量部含有する上記(6)に記載のプライマー組成物。

(8)前記(A')重合可能なアクリル系組成物が、(A'-1)多官能(メタ)アクリレート、及び(A'-2)単官能(メタ)アクリレートを含有する上記(6)又は(7)に記載のプライマー組成物。

(9)前記(A'-2)単官能(メタ)アクリレートが、(A'-2-1)ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートと(A'-2-2)ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート以外の(メタ)アクリレートを含有する上記(8)に記載のプライマー組成物。

(10)上記(1)乃至(9)のいずれか一項に記載のプライマー組成物を被着体の表面に塗布し、アクリル系接着剤を介して他の被着体と接合することを特徴とする接着方法。

(11)前記塗布の方法が、点塗布である上記(10)に記載の接着方法。

(12)上記(10)又は(11)に記載の接着方法で接合してなることを特徴とする接合体。

発明の効果

[0011] 本発明のプライマー組成物は、アクリル系接着剤と速やかに反応し、硬化し、仮止め効果を発揮する。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 本発明において、(A)成分は、第一級アミン構造、第二級アミン構造、又は第三級アミン構造を含有した塩基性化合物であり、アクリル系接着剤中の還元剤と反応して有機過酸化物を高速分解することにより、接着剤を速やかに硬化させる機能を発揮

する材料である。このような化合物としては、例えば、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、アルキリデンマロン酸エステル、 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-キノリルアミン、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などが挙げられる。

[0013] 前記化合物の中で、ポリエチレンイミンを骨格とする主鎖を含有した化合物は、速硬性且つ安全性という理由で好ましく選択される。この様な化合物として、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:エポミン)等が挙げられる。

[0014] また、(A)成分としては、数平均分子量が50~70000のエチレンイミンが好ましく、200~800のエチレンイミンがより好ましい。

[0015] (A)成分としては、1分子中に5~25mmol/g-solidのアミン価を持つエチレンイミンが高速硬化という理由から好ましく、1分子中に10~20mmol/g-solidのアミン価を持つエチレンイミンがより好ましい。数平均分子量が50以上ならば硬化するし、数平均分子量が70000以下だと柔軟な樹脂にならない。

[0016] (A)成分は、取り扱い性や性能を向上させる目的で複数を混合使用してもよいが、(B)成分と(C)成分との合計100質量部に対し、0.5~5質量部が好ましく選択され、1~4質量部がさらに好ましい。0.5質量部以上ならば数10秒以内に硬化するので、硬化速度が充分になるし、5質量部以下ならば最終強度が低下しない。

[0017] (B)成分は、オリゴマーであり、液状オリゴマーが好ましい。液状オリゴマーとしては

、例えば、日本曹達社製の「NISSO-PB TEAI-1000」(両末端アクリレート変性水素添加ブタジエン系オリゴマー)、日本曹達社製の「NISSO-PB TE-2000」(両末端メタクリレート変性ブタジエン系オリゴマー)、クラレ社製の「UC-203」(イソブレン重合物の無水マレイン酸付加物と2-ヒドロキシエチルメタクリレートとのエステル化物オリゴマー)、東亜合成社製の「ARUFON UP-1000」シリーズ(無官能基樹脂ノンスチレン型アクリルオリゴマー)等の液状アクリルオリゴマー;日本ゼオン社製の「Quintone 1000」シリーズ(脂環族系炭化水素樹脂)等のシクロペンタジエン樹脂;新日本石油社製の「日石ネオポリマー」(芳香族系石油樹脂)、荒川化学社製の「アルコン」(脂環族飽和炭化水素樹脂)等の石油樹脂などが挙げられる。これらの中では、貯蔵安定性の点で、日本曹達社製の「NISSO-PB TEAI-1000」や、「ARUFON UP-1000」シリーズ等の液状アクリルオリゴマーが好ましい。

[0018] 前記オリゴマーの中で、(B)成分としては、数平均分子量100~10000のオリゴマーであることが、完全硬化という理由から好ましく、数平均分子量500~5000のオリゴマーであることがより好ましい。数平均分子量が100以上ならば、プライマー組成物塗布部分は硬化し、数平均分子量が10000以下ならば、樹脂が軟質化することなく硬化する。

[0019] (B)成分は、(B)成分と(C)成分との合計100質量部に対し、10~90質量部が好ましく選択され、30~70質量部がさらに好ましい。10質量部以上ならば攪拌効率が低下しないし、90質量部以下なら高速硬化性を発揮する。

[0020] (C)成分は、溶剤であり、プライマーの塗布形態によりプライマーの濡れ拡がりを制御する機能を付与する。このような溶剤としては、例えば、イソプロピルアルコール、アセトン、酢酸エチル、メタノール、エタノール、ブタノール、トルエン、テトラヒドロフラン、ヘキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルスルホキシド、ベンゼン、クロロホルム、ジクロロメタン、トリフルオロメタンなどが挙げられる。

[0021] (C)成分は、(B)成分と(C)成分との合計100質量部に対し、10~90質量部が好ましく選択され、30~70質量部がさらに好ましい。10質量部以下ならば貯蔵安定性が低下しないし、90質量部以下ならば攪拌効率が低下しない。

[0022] 尚、本発明のプライマー組成物に関して、保存安定性を改善する目的で重合禁止

剤を少量添加することができる。例えば、ハイドロキノン、ピロガロール、モノメチルヒドロキノンなどのフェノール系の安定剤を配合しても良い。

また、流動性などの改良を目的として、保存安定性を阻害しない程度の充填材、例えば、高純度の超微粉末シリカ、などを添加しても良い。

更に、特性改良の目的で、シランカップリング剤や磷酸(メタ)アクリレートエタノールアミン塩などを添加しても良い。

[0023] 本発明のアクリル系接着剤としては、(A')重合可能なアクリル系組成物、(B')有機過酸化物、(C')還元剤を含有することが好ましい。

[0024] (A')重合可能なアクリル系組成物としては、(A'-1)多官能(メタ)アクリレート、及び(A'-2)単官能(メタ)アクリレートを含有することが好ましい。

[0025] (A'-1)多官能(メタ)アクリレートとしては、オリゴマー／ポリマー末端又は側鎖に2個以上(メタ)アクロイル化された多官能(メタ)アクリレートオリゴマー／ポリマーや2個以上の(メタ)アクロイル基を有するモノマーを使用することができる。例えば、多官能(メタ)アクリレートオリゴマー／ポリマーとしては、1, 2-ポリブタジエン末端ウレタン(メタ)アクリレート(例えば、日本曹達社製TE-2000、TEA-1000)、前記(メタ)アクリレートの水素添加物(例えば、日本曹達社製TEAI-1000)、1, 4-ポリブタジエン末端ウレタン(メタ)アクリレート(例えば、大阪有機化学社製BAC-45)、ポリイソプレン末端(メタ)アクリレート、ポリエステル系ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエーテル系ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ビスA型エポキシ(メタ)アクリレート(例えば、大阪有機化学社製ビスコート#540、あるいは昭和高分子社製ビスコートVR-77)などが挙げられる。

[0026] 2官能(メタ)アクリレートモノマーとして、1, 3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(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、1, 9-ノナンジオールジ(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、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、2-エチルー2-ブチループロパンジオール(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ステアリン酸変性ペンタエリストールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、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、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシテトラエトキシフェニル)プロパン等が挙げられる。

[0027] 3官能(メタ)アクリレートモノマーとしては、トメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス[(メタ)アクリロキシエチル]イソシアヌレート等が挙げられる。

[0028] 4官能以上の(メタ)アクリレートモノマーとしては、ジメチロールプロパンテトラ(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、ペンタエリスリトールエトキシテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリストールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリストールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0029] (A'-2)単官能(メタ)アクリレートモノマーとしては、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、ジシクロペンテニロキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、メトキシ化シクロデカトリエン(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、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、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、t-ブチルアミノエチル(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サイド変性アクリレート、フェノール(エチレンオキサイド2モル変性)アクリレート、フェノール(エチレンオキサイド4モル変性)アクリレート、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート、ノニルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート、ノニルフェノール(エチレンオキサイド4モル変性)アクリレート、ノニルフェノール(エチレンオキサイド8モル変性)アクリレート、ノニルフェノール(プロピレンオキサイド2.5モル変性)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、エチ

レンオキシド変性フタル酸(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性コハク酸(メタ)アクリレート、トリフロロエチル(メタ)アクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、 ω -カルボキシーポリカプロラク톤モノ(メタ)アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ダイマー、 β -(メタ)アクロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、 n -(メタ)アクロイルオキシアルキルヘキサヒドロフタルイミド等が挙げられる。

- [0030] (A'-2)単官能(メタ)アクリレートモノマーとしては、(A'-2-1)ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートである、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、又は4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートと、(A'-2-2)ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート以外の(メタ)アクリレートとを併用することが好ましい。
- [0031] (A'-2-1)ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートと(A'-2-2)ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート以外の(メタ)アクリレートの混合割合は、15~80:85~20(質量比)が好ましく選択され、25~60:75~40(質量比)がさらに好ましい。
- [0032] (A'-1)多官能(メタ)アクリレートと(A'-2)単官能(メタ)アクリレートの混合割合は、3~55:97~45(質量比)が好ましく選択され、5~45:95~55(質量比)がさらに好ましい。
- [0033] (B')有機過酸化物は、アクリル酸エステル系モノマーのラジカル重合開始剤であり、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエステルケトンハイドロパーオキサイド、 t -ブチルハイドロパーオキサイド、ジ- t -ブチルハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、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等を挙げることができる。(B')有機過酸化物としては、クメンハイドロパーオキサイドが好ましい。
- [0034] (B')有機過酸化物の含有量については、(A')重合可能なアクリル系組成物100質量部に対して、0.1~10質量部が好ましく、1~8質量部がより好ましい。0.1質量部以上ならば硬化不良が発生することもなく、また、10質量部以下ならば皮膚刺激性が増加したり、保存安定性が低下したりすることもない。
- [0035] (C')還元剤としては、例えばオクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト、バナジルア

セチルアセトネート等の金属石けん;ジメチル-P-トルイジン、ジエチル-P-トルイジン、ジイソプロパノール-P-トルイジン等のP-トルイジン化合物;チオウレア、アセチルチオウレア、テトラメチルチオウレア、エチレンチオウレア等のチオウレア化合物;メルカプトベンゾイミダゾール等のチオアミド化合物等を挙げることができる。

[0036] (C')還元剤の含有量については、(A')重合可能なアクリル系組成物100質量部に対して、0.04~5質量部が好ましく、0.08~3質量部がより好ましい。0.04質量部以上ならば硬化不良が発生することもなく、また、5質量部以下ならば皮膚刺激性が増加したり、保存安定性が低下したりすることもない。

[0037] 本発明のアクリル系接着剤は、密着性を向上させるために、エラストマー成分をさらに含有することが好ましい。エラストマー成分とは、常温でゴム状弾性を有する高分子物質をいい、重合性ビニルモノマーに溶解又は分散できるものが好ましい。

[0038] このようなエラストマー成分としては、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBRゴム)、線状ポリウレタン、スチレン-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ブタジエンゴム等の各種合成ゴム、あるいは天然ゴム;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;ポリエチレン-EPDM合成ゴムといったオレフィン系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。これらのエラストマー成分は相溶性が良ければ、1種又は2種以上を使用してもよい。

[0039] これらの中では、重合可能なアクリル系組成物に対する溶解性と接着性が良好な点で、アクリロニトリル-ブタジエンゴムが好ましい。

[0040] エラストマー成分の含有量は、(A')重合可能なアクリル系組成物とエラストマー成分の合計100質量部中、5~40質量部が好ましく選択され、10~35質量部がさらに好ましい。

[0041] 本発明のアクリル系接着剤は、乾性油を含有しても良い。乾性油としては、例えば、亜麻仁油、ボイル油など、いわゆる、不飽和脂肪酸のグリセリンエステル等が挙げられる。

[0042] 乾性油の含有量については、(A')重合可能なアクリル系組成物100質量部に対して、0.1~20質量部が好ましく、2~10質量部がより好ましい。0.04質量部以上ならば硬化不良が発生することもなく、また、5質量部以下ならば皮膚刺激性が増加

したり、保存安定性が低下したりすることもない。

[0043] 本発明のアクリル系接着剤は、パラフィンワックスを含有しても良い。

パラフィンワックスの含有量については、(A')重合可能なアクリル系組成物100質量部に対して、0.3～3質量部が好ましく、0.5～2質量部がより好ましい。0.3質量部以上ならば硬化不良が発生することもなく、また、3質量部以下ならば皮膚刺激性が増加したり、保存安定性が低下したりすることもない。

本発明のアクリル系接着剤は、充填材を含有しても良い。

[0044] 本発明の充填材としては、有機質粉体、無機質粉体、金属質粉体等が挙げられる。

無機質粉体の充填材としては、ガラス質バルーン、シラスバルーン、セラミックス粉、セラミックスバルーン、ガラス粉、短繊維状ガラス、シリカ粉、超微粉シリカ、アルミナ粉、マイカ粉、セラミックス粉、珪砂、砂、岩石粉、マグネシア粉、炭酸カルシウム粉、炭化珪素粉、窒化珪素粉、窒化アルミ粉、カーボン粉、カオリンクレー、乾燥粘土鉱物粉、フェライト粉、乾燥珪藻土粉等が挙げられる。また、使用目的により顔料類、あるいは種々の金属粉なども挙げられる。

[0045] 有機質粉体の充填材としては、例えば、ポリエチレン粉、ポリプロピレン粉、ゴム粉、プラスチックバルーン、ナイロン粉、プラスチック短繊維粉、シリコーンゴム粉、架橋アクリル粉、架橋ポリスチレン粉、ポリエステル粉、テフロン(登録商標)粉、ポリビニルアルコール粉、ポリビニルブチラール粉、ポリカーボネート粉、エポキシ樹脂粉、硬化エポキシ樹脂粉等の合成高分子粉末が挙げられる。

[0046] 充填材の含有量については、(A')重合可能なアクリル系組成物100質量部に対して、10～30質量部が好ましく、15～25質量部がより好ましい。

[0047] 本発明では、(B')有機過酸化物の保存安定性を改善する目的で酸化防止剤を少量添加することができる。酸化防止剤としては、ハイドロキノン、ピロガロール、モノメチルヒドロキノンなどのフェノール系の酸化防止剤; p-ベンゾキノン、クエン酸等が挙げられる。

[0048] 酸化防止剤の含有量は、(A')重合可能なアクリル系組成物100質量部に対し、0.001～1.0質量部が好ましく選択され、0.005～0.2質量部がさらに好ましい。

- [0049] 本発明は、密着性付与剤を少量添加することができる。密着付与剤としては γ -ク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、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸フォスフェート等、燐酸メタクリレートエタノールアミン中和液が挙げられる。これらの中では、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、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸フォスフェート等、燐酸メタクリレートエタノールアミン中和液等のリン酸(メタ)アクリレートが好ましい。
- [0050] 密着性付与剤の含有量は、(A')重合可能なアクリル系組成物100質量部に対し、0.05~5.0質量部が好ましく選択され、0.2~2.5質量部がさらに好ましい。
- [0051] 本発明のアクリル系接着剤は、含窒素化合物を含有しても良い。
- [0052] 本発明の含窒素化合物としては、イミダゾール誘導体、トリアジン誘導体、エタノールアミン誘導体等が好ましく挙げられる。これらのうち、イミダゾール誘導体、トリアジン誘導体等がより好ましく挙げられる。
- [0053] イミダゾール誘導体としては、例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1-シアノエチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェ

ニルイミダゾール、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジン、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2, 3-ジヒドロ-1H-ピロロ(1, 2-A)ベンズイミダゾール、4, 4'-メチレンビス(2-エチル-5-メチルイミダゾール)、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン等が挙げられる。

[0054] トリアジン誘導体としては、例えば、2, 4-ジアミノ-6-ビニル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-s-トリアジン、トリアジン誘導体イソシアヌル酸付加物等が挙げられる。

[0055] エタノールアミン誘導体としては、例えば、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N, N'-ジ(エチルオキシ)アニリン、ジエタノールトルイジン等が挙げられる。

[0056] 含窒素化合物は、取り扱い性や性能を向上させる目的で二種以上混合使用してもよいが、その使用量は(C')還元剤1モルに対して、0.8~3モルが好ましく、1~2モルが更に好ましい。0.8モル以上ならば金属に対する接着性が向上し、3モル以下ならば表面硬化性が低下しない。

[0057] 本発明のプライマー組成物は前記した通りに、アクリル系接着剤と接触して当該アクリル系接着剤の硬化を著しく促進することができるので、前記プライマー組成物を被着体の表面に塗布し、アクリル系接着剤を介して他の被着体と接合する接着方法が可能となる。特に、前記プライマー組成物を被着体の表面に点塗布し、アクリル系接着剤を介して他の被着体と接合する接着方法が好ましい。この接着法により、部分高速硬化接合を実現することができるので、接着作業におけるポットライフを生産ラインに適合させることができ、位置ズレを起こすことなく接合された接合体を得ることができる。また、当該接合体は、十分な接着強度を保持すると共に外観上も優れるという特徴を有する。

[0058] 尚、前記接着方法において、プライマー組成物を被着体に対し、全面塗布するとアクリル系接着剤の接着強度を低下させてしまうことがある。そこで、接合面に対し部分

的に点塗布を行うことで、アクリル系接着剤の強度を保持しつつ、プライマー塗布部分のみ高速硬化することが特に好ましい。

[0059] 即ち、本発明において、前記プライマー組成物は、アクリル系接着剤の接着強度を低下させない程度にまで接合面に塗布することができる。本発明者の検討によれば、被着体同士の接合面全体の7割以下であれば本発明の効果が得られるが、2割以下であれば確実に本発明の効果が達成できる。

[0060] 本発明のプライマー組成物は、幅25mm×長さ45mmの面積を有する被着体の表面に、プライマー組成物0.0001～0.02gを点塗布することが好ましく、0.0005～0.01gを点塗布することがさらに好ましい。

[0061] 本発明のプライマー組成物は、幅25mm×長さ45mmの面積を有する被着体の表面に、1～3点を点塗布することがより好ましい。

[0062] 前記接着方法は、一方の被着体の表面(接合面)にアクリル系接着剤を塗布し、接着剤のみでの硬化を開始させておき、他の被着体の表面(接合面)にプライマー組成物を点塗布し、両塗布面を接合し、プライマー組成物の塗布部分のみ高速硬化反応を生じさせて仮止め接着させる方法である。

本発明のプライマー組成物は、高速硬化用のプライマーに好適で、両被着体を接合するとほとんど瞬時に部分硬化し、仮止めできるので、接着作業を生産性高く行う場合に好適である。

本発明の接着方法は、溶接やリベット接合に代替されうる接合方法であり、いろいろな用途に適する。特にアクリル系接着剤が適用しやすい鋼等の金属を用いている家具や事務用品向けの鋼板製品の接合に好適である。

[0063] また、本発明の接合体は、前記プライマー組成物、及び接着方法を利用して得られたものであり、接着作業におけるポットライフが生産ラインに適合されており、その結果、位置ズレを起こすことなく接合されており、十分な接着強度を保持すると共に外観上も優れるという特徴を有している。

実施例

[0064] 実施例、比較例に基づいて、本発明をさらに詳説するが、これらに限定して解釈されるものではない。

尚、各種物性は次に示す方法によって測定した。

[0065] <接着強度>

接着試験片 : 鉄(テストピース社製、「SPCC」)

接着試験片の表面処理 : アセトン脱脂

鉄/鉄引張せん断強度: JIS K-6855に準拠して測定した。

[0066] <仮止め効果の確認試験>

23℃、相対湿度50%雰囲気、試験用鉄ブロック大200g(25×45×20mm)にプライマー組成物を約0.001g程度点塗布し、ついで2液主剤型アクリル系接着剤が入れてあるスタティックミキサー付き2連式塗布ガンから、他方の試験用鉄ブロック小50g(25×25×8mm)に平らに2液主剤型アクリル系接着剤を塗布した。その後、直立させた試験用鉄ブロック大に垂直方向に試験用鉄ブロック小を接合し、自重による位置ズレを起こさない時間を仮止め効果の発現時間として概算した。

[0067] (実施例1)

〈アクリル系接着剤の製造:A剤〉

2-ヒドロキシエチルメタクリレート20g、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート30g、ベンジルメタクリレート10g、1,2-ポリブタジエンウレタン変性ジメタクリレート40g、超微粉シリカ20g、及びパラフィンワックス1gを、ステンレス製容器の中に投入して攪拌混合しながら70℃まで加熱してパラフィンワックスを溶解した後、25℃に冷却した。次いで、亜麻仁油6g、及びクメンハイドロパーオキサイド(日本油脂社製、「パークミルH80」)2.4gを投入し、混合攪拌してA剤を得た。

[0068] 〈アクリル系接着剤の製造:B剤〉

2-ヒドロキシエチルメタクリレート20g、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート30g、ベンジルメタクリレート10g、1,2-ポリブタジエンウレタン変性ジメタクリレート40g、超微粉シリカ20g、パラフィンワックス1g、及び2-メチルイミダゾール0.26gを、ステンレス製容器の中に投入して攪拌混合しながら70℃まで加熱してパラフィンワックス及び2-メチルイミダゾールを溶解した後、25℃に冷却した。次いで、オクチル酸コバルト2.4gを投入し、混合攪拌後に燐酸メタクリレートエタノールアミン中和液0.25gを添加し、混合攪拌してB剤を得た。

[0069] 〈プライマー組成物の製造〉

ポリエチレンイミン(日本触媒社製、「SP-006」、数平均分子量600、アミン価20 mmol/g-solid) 2.5g、ノンスチレン型(無官能基)アクリルポリマー(東亜合成社製、「ARUFON UP-1000」、平均分子量3000) 50g、及びイソプロピルアルコール50gを、ステンレス製容器の中で混合攪拌し、プライマー組成物を得た。

[0070] 〈試験片の作製と評価結果〉

23°C、相対湿度50%雰囲気です試験用鉄ブロック大200g(幅25mm×長さ45mm×厚さ20mm)に実施例1で製造したプライマー組成物を約0.001g程度2点(塗布位置は、上から22.5mm、左右から5mm以下、同様である。)塗布した。次いで、実施例1で製造したA剤及びB剤のアクリル系接着剤が入れてあるスタティックミキサー付き2連式塗布ガンから、他方の試験用鉄ブロック小50g(幅25mm×長さ25mm×厚さ8mm)にA剤及びB剤(合計で0.2g)を平らに塗布した。その後、直立させた試験用鉄ブロック大に垂直方向に試験用鉄ブロック小を接合し、自重による位置ズレを起こさない時間を測定した結果、5秒であった。また、1日養生後の鉄/鉄せん断強度は18MPaであった。

[0071] 〈低温接着試験〉

-30°Cの低温室に、実施例1で製造したA剤とB剤が入れてあるラインミキサー付き2連式塗布ガン(電気化学工業社製)と鉄試験片を1昼夜放置して、試験片(幅25mm×長さ100mm×厚さ1.6mm)にA剤及びB剤(合計で0.2g)を塗布し、別の鉄試験片(幅25mm×長さ100mm×厚さ1.6mm)に実施例1で製造したプライマー組成物を約0.001g程度2点(塗布位置は、上から6.75mm、左右から5mm)塗布した。両試験片を接合した結果、約10秒で固着し、1日養生後に23°Cに戻し、せん断強度を測定した結果は、17MPaであった。

[0072] (実施例2)

〈アクリル系接着剤の製造:A剤〉

2-ヒドロキシエチルメタクリレート(共栄社化学社製、「ライトエステルHO」) 25g、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート(共栄社化学社製、「ライトエステルHOP」) 17g、フェノキシエチルメタクリレート(共栄社化学社製、「ライトエステルPO」) 35g、アクリル

オリゴマー(新中村化学社製、「BPE500」)9g、及びパラフィンワックス(日本精錬社製)1gを、ステンレス製容器の中に投入して攪拌混合しながら70℃まで加熱してパラフィンワックスを溶解した後、25℃に冷却した。次いで、NBRゴム(日本ゼオン社製、「DN612P」)13gを混合溶解し、CIT(クエン酸)1g、PBQ(p-ベンゾキノン)0.05g、及びクメンハイドロパーオキサイド(日本油脂社製、「パークミルH80」)5gを添加し、混合攪拌してA剤を得た。

[0073] 〈アクリル系接着剤の製造:B剤〉

2-ヒドロキシエチルメタクリレート(共栄社化学社製、「ライトエステルHO」)25g、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート(共栄社化学社製、「ライトエステルHOP」)17g、フェノキシエチルメタクリレート(共栄社化学社製、「ライトエステルPO」)35g、アクリルオリゴマー(新中村化学社製、「BPE500」)9g、及びパラフィンワックス(日本精錬社製)1gを、ステンレス製容器の中に投入して攪拌混合しながら70℃まで加熱してパラフィンワックスを溶解した後、25℃に冷却した。次いで、NBRゴム(日本ゼオン社製、「DN612P」)13gを混合溶解し、CIT(クエン酸)1g、PSN(フェノチアジン)0.2g、JPA(2-ヒドロキシエチルメタクリル酸フォスフェート)2g、及びバナジルアセチルアセトネート(新興化学社製、「VoAA」)0.2gを添加し、混合攪拌してB剤を得た。

[0074] 〈プライマー組成物の製造〉

N,N-ジメチルアニリン(和光純薬社製)2.5g、日本曹達社製、「NISSO-PBTE-2000」(両末端メタクリレート変性ブタジエン系オリゴマー 平均分子量2000)50g、及びイソプロピルアルコール50gを、ステンレス製容器の中で混合攪拌し、プライマー組成物を得た。

[0075] 〈試験片の作製と評価結果〉

実施例2で製造したアクリル系接着剤であるA剤、B剤、及びプライマー組成物を用いた以外は、実施例1と同様にして試験片を作製し、評価を行った。その結果、自重による位置ズレを起こさない時間は、10秒であった。また、1日養生後の鉄/鉄せん断強度は23MPaであった。

[0076] 〈低温接着試験〉

実施例2で製造したアクリル系接着剤であるA剤、B剤、及びプライマー組成物を用

いた以外は、実施例1と同様にして試験片を作製し、評価を行った。両試験片は、約13秒で固着して、1日養生後に23℃に戻し、せん断強度を測定した結果は、18MPaであった。

[0077] (比較例1)

23℃、相対湿度50%雰囲気です試験用鉄ブロック大200g(幅25mm×長さ45mm×厚さ20mm)に実施例1に記載のプライマー組成物約0.001g程度を全面塗布し、次いで実施例1に記載のA剤及びB剤のアクリル系接着剤が入れてあるスタティックミキサー付き2連式塗布ガンから、他方の試験用鉄ブロック小50g(幅25mm×長さ25mm×厚さ8mm)に平らにA剤及びB剤(合計で0.2g)を塗布した。その後、直立させた試験用鉄ブロック大に垂直方向に試験用鉄ブロック小を接合し、自重による位置ズレ起こさない時間を測定した結果、10秒であった。また、1日養生後の鉄／鉄せん断強度は、2.3MPaであり、界面破壊を示した。

[0078] (比較例2)

〈アクリル系接着剤の製造:A剤〉

亜麻仁油、及びクメンハイドロパーオキシドを投入した後で、燐酸メタクリレートエタノールアミン中和液0.25gを添加し、混合攪拌した以外は実施例1と同様にしてA剤を得た。

[0079] 〈アクリル系接着剤の製造:B剤〉

実施例1と同様にしてB剤を得た。

[0080] 〈試験片の作製と評価結果〉

23℃、相対湿度50%雰囲気です、比較例2で製造したA剤及びB剤のアクリル系接着剤が入れてあるスタティックミキサー付き2連式塗布ガンから、試験用鉄ブロック小50g(幅25mm×長さ25mm×厚さ8mm)に平らに、A剤及びB剤(合計で0.2g)を塗布した。その後、直立させた試験用鉄ブロック大200g(幅25mm×長さ45mm×厚さ20mm)に垂直方向に試験用鉄ブロック小を接合し、自重による位置ズレ起こさない時間を測定した結果、15分であった。また、1日養生後の鉄／鉄せん断強度は19MPaであった。

[0081] 〈低温接着試験〉

−30℃の低温室に、比較例2で製造したA剤とB剤が入れてあるラインミキサー付き2連式塗布ガン(電気化学工業社製)と鉄試験片を1昼夜放置して、試験片にA剤及びB剤を塗布し、接合した結果、約70分で固着し、1日養生後に23℃に戻し、せん断強度を測定した結果は、18MPaであった。

[0082] (比較例3)

〈アクリル系接着剤の製造:A剤〉

実施例2と同様にしてA剤を得た。

[0083] 〈アクリル系接着剤の製造:B剤〉

実施例2と同様にしてB剤を得た。

[0084] 〈試験片の作製と評価結果〉

比較例3で製造したアクリル系接着剤であるA剤、B剤を用いた以外は、比較例2と同様にして試験片を作製し、評価を行った。その結果、自重による位置ズレを起こさない時間は、6分であった。また、1日養生後の鉄／鉄せん断強度は25MPaであった。

[0085] (実施例3～12)

表1及び表2に示す種類の原材料を表1及び表2に示す組成で混合して、仮止め効果の確認試験を行った。それらの結果を表1及び表2に示す。

各実施例のプライマー組成物は、表1、及び表2に示した(A)成分、(B)成分、及び(C)成分を混合攪拌して作製した。

[0086] 〈試験片の作製と評価結果〉

表1及び表2に示したアクリル系接着剤、及び各実施例のプライマー組成物を用いた以外は実施例1と同様にして試験片を作製し、評価を行った。自重による位置ズレを起こさない時間を測定し、この時間を仮止め効果とした。

[0087] 〈攪拌効率試験〉

表1及び表2に示した(A)成分、(B)成分、及び(C)成分を混合攪拌し、プライマー組成物を得た。混合直後に均一溶液になった場合を○、均一溶液になるまでの攪拌時間が30～60分である場合を△、60分を超えても均一溶液とならない場合を×とした。得られた結果を、表1及び表2に示す。

[0088] [表1]

	単位	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
イソプロピルアルコール	g	90	70	50	30	10
ノンスチレン型(無官能基)アクリルポリマー	g	10	30	50	70	90
ポリエチレンイミン	g	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
実施例1のアクリル系接着剤を用いた場合の仮止め効果	秒	5	5	5	5	15
攪拌効率試験		△	○	○	○	○

[0089] [表2]

	単位	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
アセトン	g	90	70	50	30	10
両末端メタクリレート変性ブタジエン系オリゴマー	g	10	30	50	70	90
N, N-ジメチルアニリン	g	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
実施例2のアクリル系接着剤を用いた場合の仮止め効果	秒	10	10	10	10	15
攪拌効率試験		△	○	○	○	○

産業上の利用可能性

[0090] 本発明のプライマー組成物、それを用いた接着方法及び接合体は、従来のアクリル系接着剤の瞬間接着性に乏しいという欠点が改善され、初期固着性を与えられることから、従来技術において必要であった位置固定用の治具を必要としないという効果を発揮できる。加えて、本硬化にかかる時間を従来よりも短縮できるので接合製品を出荷するまでに要する完全硬化状態に至る時間を短縮でき、ライン効率を向上させることに寄与できるなど、例えば鋼板製の家具や事務用品の製造等を初めとするさまざまな産業において、生産性を向上させることができ、産業上有用である。

なお、2007年4月4日出願された日本特許出願2007-098650号の明細書、特許請求の範囲、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] 下記(A)成分、(B)成分、及び(C)成分を含有することを特徴とするアクリル系接着剤用のプライマー組成物。
- (A)成分:第一級アミン構造、第二級アミン構造又は第三級アミン構造を含有する塩基性化合物
- (B)成分:オリゴマー
- (C)成分:溶剤
- [2] (B)成分と(C)成分の合計量100質量部に対して、(A)成分が0.5～5質量部、(B)成分が10～90質量部、(C)成分が10～90質量部であることを特徴とする請求項1に記載のプライマー組成物。
- [3] (A)成分の塩基性化合物が、エチレンイミンを骨格とする主鎖を含有した化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載のプライマー組成物。
- [4] (A)成分の塩基性化合物が、数平均分子量50～70000のエチレンイミンであ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プライマー組成物。
- [5] (A)成分の塩基性化合物が、1分子中に5～25mmol/g-solidのアミン価を持つエチレンイミンであ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プライマー組成物。
- [6] アクリル系接着剤が、(A')重合可能なアクリル系組成物、(B')有機過酸化物、及び(C')還元剤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プライマー組成物。
- [7] 前記アクリル系接着剤が、(A')重合可能なアクリル系組成物の100質量部に対して、(B')有機過酸化物を0.1～10質量部、及び(C')還元剤を0.04～5質量部含有することを特徴とする請求項6に記載のプライマー組成物。
- [8] (A')重合可能なアクリル系組成物が、(A'-1)多官能(メタ)アクリレート、及び(A'-2)単官能(メタ)アクリレートを含有することを特徴とする請求項6又は7に記載のプライマー組成物。
- [9] (A'-2)単官能(メタ)アクリレートが、(A'-2-1)ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートと(A'-2-2)ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート以外の(メタ)アクリレートを

含有することを特徴とする請求項8に記載のプライマー組成物。

- [10] 請求項1乃至9のいずれか一項に記載のプライマー組成物を被着体の表面に塗布し、アクリル系接着剤を介して他の被着体と接合することを特徴とする接着方法。
- [11] 前記塗布の方法が、点塗布であることを特徴とする請求項10に記載の接着方法。
- [12] 請求項10又は11に記載の接着方法で接合してなることを特徴とする接合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/056607

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J5/04(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J133/14(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)n

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)

C09J5/04, C09J11/06, C09J133/14, C09D5/00

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008

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.
X	JP 2002-235055 A (Nitto Denko Corp.), 23 August, 2002 (23.08.02), Par. Nos. [0043] to [0045] (Family: none)	1-5, 10, 12
P, X	JP 2007-169352 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 05 July, 2007 (05.07.07), Claims; Par. Nos. [0027] to [0040] (Family: none)	1-12
A	JP 5-125331 A (Okura Industrial Co., Ltd.), 21 May, 1993 (21.05.93), & JP 2846710 B2	1-12

☒ 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
27 June, 2008 (27.06.08)Date of mailing of the international search report
08 July, 2008 (08.07.08)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/056607

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 2002-338610 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 27 November, 2002 (27.11.02), Claims (Family: none)	1-12
A	JP 61-40388 A (Sunstar Engineering Inc.), 26 February, 1986 (26.02.86), Page 4, lower right column, lines 8 to 9 & JP 3-69385 B2	1-12
A	JP 2007-070611 A (Nitto Denko Corp.), 22 March, 2007 (22.03.07), Page 5, lines 1 to 2; page 8, line 19; Par. No. [0042] & US 2007/0031660 A1 & CN 1912039 A & JP 2007-262318 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J5/04(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J133/14(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. C09J5/04, C09J11/06, C09J133/14, C09D5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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
X	JP 2002-235055 A（日東電工株式会社）2002.08.23 【0043】 - 【0045】（ファミリーなし）	1-5, 10, 12
P, X	JP 2007-169352 A（電気化学工業株式会社）2007.07.05 【特許請求の範囲】【0027】 - 【0040】（ファミリーなし）	1 - 12
A	JP 5-125331 A（大倉工業株式会社）1993.05.21 & JP 2846710 B2	1 - 12

☒ 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

2 7 . 0 6 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 7 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

大畑 通隆

4 V

9 4 4 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

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 請求の範囲の番号
A	JP 2002-338610 A (電気化学工業株式会社) 2002. 11. 27 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1 - 12
A	JP 61-40388 A (サンスター技研株式会社) 1986. 02. 26 第4頁右下欄第8-9行 & JP 3-69385 B2	1 - 12
A	JP 2007-070611 A (日東電工株式会社) 2007. 03. 22 第5頁第1-2行, 第8頁第19行, 【0042】 & US 2007/0031660 A1 & CN 1912039 A & JP 2007-262318 A	1 - 12