

明 細 書

発明の名称：

嫌気硬化型接着剤組成物、接着積層体、及び、モーター

技術分野

[0001] 本発明は、嫌気硬化型接着剤組成物、接着積層体、及び、モーターに関する。

背景技術

[0002] 近年、小型モーターのモーターコア製造時、鋼板の積層を接着剤で行う手法が注目されている。従来の方法である物理的な凹凸による鋼板の固定と比べると、鋼板の積層を接着剤で行う手法のほうが、鋼板の歪が低減され、エネルギー効率が改善されると期待されている。

[0003] 従来の嫌気硬化型接着剤組成物の例としては、特許文献１に記載のものが挙げられる。

特許文献１には、リン酸エステル化合物を含む嫌気硬化型接着剤が開示されている。

[0004] 特許文献１：国際公開第２０１９／１２３８８５号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献１は、上述したように、リン酸エステル化合物を含む嫌気硬化型接着剤を開示している。特許文献１では、有機溶剤と嫌気硬化促進剤をパンチングオイルに溶解して鋼板に塗工後、室温での乾燥工程で実質的にパンチングオイルを蒸散させてから嫌気硬化型接着剤を常温で硬化させる工法が提案されている。

従来、モーターコアの製造や作動時には高温がかかるため、接着剤にも高温中での接着強度が求められること、すなわち油面接着性と高温中での接着強度が重要である。

[0006] 本発明が解決しようとする課題は、油面接着性に優れ、且つ高温（１５０

℃) 中での接着強度に優れる嫌気硬化型接着剤組成物を提供することである。

本発明が解決しようとする他の課題は、上記嫌気硬化型接着剤組成物を用いた接着積層体及びモーターを提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 前記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

<1> 1分子中に(メタ)アクリロイル基を2個以上有するポリマー又はオリゴマー、前記ウレタン(メタ)アクリレート以外の多官能エチレン性不飽和化合物、ラジカル重合開始剤、及び、嫌気硬化触媒を含む嫌気硬化型接着剤組成物。

<2> 前記ポリマー及びオリゴマーの総含有量が、接着剤組成物の全質量に対し、30質量%~70質量%である<1>に記載の嫌気硬化型接着剤組成物。

<3> 前記ポリマー又はオリゴマー以外の多官能エチレン性不飽和化合物の含有量が、接着剤組成物の全質量に対し、1質量%~20質量%である<1>又は<2>に記載の嫌気硬化型接着剤組成物。

<4> 前記ラジカル重合開始剤が、有機過酸化物である<1>~<3>のいずれか1つに記載の嫌気硬化型接着剤組成物。

<5> 芳香環とエチレン性不飽和基とを有する化合物を更に含む<1>~<3>のいずれか1つに記載の嫌気硬化型接着剤組成物。

<6> 前記芳香環とエチレン性不飽和基とを有する化合物が、エチレン性不飽和基を1つのみ有する化合物を含む<5>に記載の嫌気硬化型接着剤組成物。

<7> 前記芳香環とエチレン性不飽和基とを有する化合物が、エチレン性不飽和基を有するオキシカルボニル基を芳香環上に有する化合物を含む<5>又は<6>に記載の嫌気硬化型接着剤組成物。

<8> 前記芳香環とエチレン性不飽和基とを有する化合物が、エチレン性不飽和基を有するフタル酸変性化合物を含む<5>~<7>のいずれか1つ

に記載の嫌気硬化型接着剤組成物。

< 9 > 前記エチレン性不飽和基を有するフタル酸変性化合物が、フタル酸モノ（メタ）アクリロキシ（ポリ）アルキレンオキシアルキルを含む< 8 >に記載の嫌気硬化型接着剤組成物。

< 10 > 鋼板用嫌気硬化型接着剤組成物である< 1 >～< 9 >のいずれか1つに記載の嫌気硬化型接着剤組成物。

< 11 > < 1 >～< 10 >のいずれか1つに記載の嫌気硬化型接着剤組成物により2つ以上の鋼板を接着及び積層してなる接着積層体。

< 12 > < 11 >に記載の接着積層体を備えるモーター。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、油面接着性に優れ、且つ高温（150℃）中での接着強度に優れる嫌気硬化型接着剤組成物を提供することを提供することができる。

本発明によれば、上記嫌気硬化型接着剤組成物を用いた接着積層体及びモーターを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、本実施形態に係る接着積層体（モーターコア）の一例を示す斜視図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に記載する構成要件の説明は、本開示の代表的な実施形態に基づいてなされることがあるが、本開示はそのような実施態様に限定されるものではない。本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、「質量％」と「重量％」とは同義であり、「質量部」と「重量部」とは同義である。

本開示において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

本開示において、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート及びメタクリレートの少なくとも一方を示す。「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも一方を示す。「(メタ)アクリロイル基」とは、アクリロイル基及びメタクリロイル基の少なくとも一方を示す。「(メタ)アクリロキシ基」とは、アクリロキシ基及びメタクリロキシ基の少なくとも一方を示す。「(メタ)アクリルアミド基」とは、アクリルアミド基及びメタクリルアミド基の少なくとも一方を示す。

以下において、本開示の内容について詳細に説明する。

[0011] (嫌気硬化型接着剤組成物)

本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、1分子中に(メタ)アクリロイル基を2個以上有するポリマー又はオリゴマー、前記ポリマー又はオリゴマー以外の多官能エチレン性不飽和化合物、ラジカル重合開始剤、及び、嫌気硬化触媒を含む。

本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、鋼板用嫌気硬化型接着剤組成物として好適に用いることができる。

[0012] 本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、1分子中に(メタ)アクリロイル基を2個以上有するポリマー又はオリゴマー、前記ポリマー又はオリゴマー以外の多官能エチレン性不飽和化合物を含むことにより、詳細な機構は不明であるが、オイル等の油の存在下でも接着性能に影響を及ぼさず、常温(例えば、10℃～35℃)かつ短時間での硬化性を有する。そのため、本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、油が付着した接着面においても、優れた接着性(油面接着性)を有する。本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、多官能エチレン性不飽和化合物が強固な架橋構造を形成することで、油面接着性に優れ、且つ高温であっても接着強度が維持できると推定している。

[0013] 本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、高温中での接着強度に優れることから、鋼板を接着して積層した接着積層体、モーターコア、及びモーター等の製造に好適に用いることができる。

[0014] <1分子中に（メタ）アクリロイル基を2個以上有するポリマー又はオリゴマー>

本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、1分子中に（メタ）アクリロイル基を2個以上有するポリマー又はオリゴマーを含む。

本明細書においては、「オリゴマー」とは、重量平均分子量500以上5,000未満の重合体である。「ポリマー」とは、重量平均分子量5,000以上の重合体である。本開示における「分子量」とは、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）により測定した重量平均分子量を、標準物質としてポリスチレンを使用して換算した値を意味する。重量平均分子量は例えば下記の条件でGPC測定を行い、求めることができる。

ゲルパーミエーションクロマトグラフ（東ソー社製 HLC-8320GPC以下、「GPC」と略す）により、テトラヒドロフラン溶媒中、40℃において、GPCカラム「TSK gel SuperMultipore HZ-M」（東ソー社製）を用いて分離し、リテンションタイムから標準ポリスチレン換算の重量平均子量を算出する。

[0015] 前記1分子中に（メタ）アクリロイル基を2個以上有するポリマー又はオリゴマーに含まれる（メタ）アクリロイル基の位置は末端であることが好ましいが、ポリマー又はオリゴマーの主鎖を構成するモノマー単位中に含まれていてもよい。

前記1分子中に（メタ）アクリロイル基を2個以上有するポリマー又はオリゴマーとしては、特に制限はないが、油面接着性の観点から、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、エステル（メタ）アクリレート、イソプレン系（メタ）アクリレート、水添イソプレン系（メタ）アクリレート及び（メタ）アクリル基含有アクリルポリマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましく、ウレタン（メタ

）アクリレート又はエポキシ（メタ）アクリレートであることがより好ましく、ウレタン（メタ）アクリレートであることが特に好ましい。

[0016] 前記ウレタン（メタ）アクリレートは、多価アルコール、多価イソシアネート及びヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物の反応物や、多価アルコールを使用せずに多価イソシアネート及びヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物との反応物が挙げられる。

多価アルコールの具体例としては、ポリエーテルポリオール（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等）、多価アルコールと多塩基酸との反応によって得られるポリエステルポリオール、多価アルコールと多塩基酸と ϵ -カプロラクトンとの反応によって得られるカプロラクトンポリオール、及び、ポリカーボネートポリオール（例えば、1, 6-ヘキサンジオールとジフェニルカーボネートとの反応によって得られるポリカーボネートポリオール等）等が挙げられる。

有機多価イソシアネートの具体例としては、脂環族多価イソシアネート（イソホロンジイソシネート及びジシクロペンタニルジイソシアネート等）、脂肪族多価イソシアネート（ヘキサメチレンジイソシアネート及びトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等）、及び芳香族多価イソシアネート（トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート等）等が挙げられる。

前記ウレタン（メタ）アクリレートとしては、原料ポリオールとして、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール又はポリカーボネートポリオールから製造されたものが、経年劣化抑制、接着性に優れる点で好ましい。原料有機ポリイソシアネートとしては、イソホロンジイソシネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネートから製造されたものが、経年劣化抑制に優れる点で好ましい。

[0017] 前記ウレタン（メタ）アクリレートとしては、ポリブタジエン骨格を有するウレタン（メタ）アクリレート、水添ポリブタジエン骨格を有するウレタン（メタ）アクリレート、ポリカーボネート骨格を有するウレタン（メタ）

アクリレート、水添ビスフェノールA骨格を有するウレタン（メタ）アクリレート、ポリエーテル骨格を有するウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル骨格を有するウレタン（メタ）アクリレート、及びひまし油骨格を有するウレタン（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0018] エポキシ（メタ）アクリレートとしては、例えば、エポキシ樹脂（例えば、従来公知の芳香族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等）と、（メタ）アクリル酸とを反応させて得られる（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0019] 前記1分子中に（メタ）アクリロイル基を2個以上有するポリマー又はオリゴマーは、油面接着性の観点から、動的粘弾性測定（1 Hz, 2°C/min.）で観測される $\tan \delta$ の最大値が25°C以下で観測される化合物を含むことが好ましい。

更に、前記1分子中に（メタ）アクリロイル基を2個以上有するポリマー又はオリゴマーは、油面接着性の観点から、E型粘度計で測定される25°Cでの粘度が500 mPa・s以上である化合物を含むことが好ましい。

[0020] 本開示の嫌気硬化型接着剤組成物が、前記1分子中に（メタ）アクリロイル基を2個以上有するポリマー又はオリゴマーを2種以上含む場合は、前記1分子中に（メタ）アクリロイル基を2個以上有するポリマー又はオリゴマーは、以下の態様であることが好ましい。

前記1分子中に（メタ）アクリロイル基を2個以上有するポリマー又はオリゴマーは、油面接着性の観点から、動的粘弾性測定（1 Hz, 2°C/min.）で観測される $\tan \delta$ の極大値が25°C以下で観測される化合物と、動的粘弾性測定（1 Hz, 2°C/min.）で観測される $\tan \delta$ の極大値が25°Cを超えて観測される化合物と、を含むことが好ましい。

前記1分子中に（メタ）アクリロイル基を2個以上有するポリマー又はオリゴマーは、油面接着性の観点から、動的粘弾性測定（1 Hz, 2°C/min.）で観測される $\tan \delta$ の極大値が25°C以下で観測される化合物と、前記化合物の $\tan \delta$ の極大値よりも30°C以上高い前記 $\tan \delta$ の極大値

である化合物と、を含むことが好ましい。

前記1分子中に(メタ)アクリロイル基を2個以上有するポリマー又はオリゴマーは、油面接着性の観点から、E型粘度計で測定される25℃での粘度が1,000 mPa・s以上である化合物を2種以上含むことが好ましい。

$\tan \delta$ の極大値は例えば下記の動的粘弾性測定装置を使用して次の手順にて測定できる。 $\tan \delta$ は測定中に検出される貯蔵弾性率と損失弾性率の比率から算出され、例えば50 mm×20 mm、厚み1 mmに切り出した接着剤硬化物サンプルを測定機器に取り付けて-60℃まで冷却して5分間等温保持した後、周波数1 Hzで周期的に引っ張りながら2℃/minで250℃まで昇温する条件にて $\tan \delta$ の極大値を確認する。

測定機器：SEIKO Instruments 社製 DMS6100

測定雰囲気：窒素

[0021] 本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、前記1分子中に(メタ)アクリロイル基を2個以上有するポリマー又はオリゴマーを、1種単独で含んでも、2種以上を含んでもよい。

前記1分子中に(メタ)アクリロイル基を2個以上有するポリマー又はオリゴマーの総含有量は、油面接着性の観点から、接着剤組成物の全質量に対し、5質量%～90質量%であることが好ましく、10質量%～70質量%であることがより好ましく、15質量%～60質量%であることが特に好ましい。

[0022] <多官能エチレン性不飽和化合物>

本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、多官能エチレン性不飽和化合物を含む。

本開示における「多官能エチレン性不飽和化合物」は、特に断りのない限り、ポリマー及びオリゴマー以外の多官能エチレン性不飽和化合物を示す。

多官能エチレン性化合物は、2つ以上のエチレン性不飽和基を有する化合物であればよく、硬化性の観点から、多官能(メタ)アクリレート化合物を

含むことが好ましい。

多官能エチレン性化合物における官能数は、特に制限はない。高温中での接着強度の観点から、多官能エチレン性化合物は、2官能～20官能のエチレン性不飽和化合物を含むことが好ましく、3官能～12官能のエチレン性不飽和化合物を含むことがより好ましく、4官能～10官能のエチレン性不飽和化合物を含むことが更に好ましく、5官能～8官能のエチレン性不飽和化合物を含むことが特に好ましい。

[0023] 前記多官能エチレン性不飽和化合物としては、特に限定されないが、例えば、1, 3-

ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブチレングリコールジ(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、1, 6-ヘキサングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(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、プロピレングリコールジ(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、エチレンオキシド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート、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リトールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリロイルイソシアヌレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(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、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エピクロロヒドリン変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エピ

クロロヒドリン変性グリセロールトリ（メタ）アクリレート、トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ジトリ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、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、及びカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0024] これらのうち、耐熱性、鋼板に対する接着性、及び、高温中での接着強度の観点から、多官能エチレン性不飽和化合物は、ジペンタエリスリトールペンタ（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）アクリレートよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含むことが好ましい。

[0025] 本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、前記多官能エチレン性不飽和化合物を、1種単独で含んでも、2種以上を含んでもよい。

前記多官能エチレン性不飽和化合物の含有量は、高温中での接着強度の観点から、接着剤組成物の全質量に対し、0.1質量%～60質量%であることが好ましく、0.5質量%～50質量%であることがより好ましく、1質量%～40質量%であることが特に好ましい。一実施形態において、前記多官能エチレン性不飽和化合物の含有量は、接着剤組成物の全質量に対して、5質量%以上であることが好ましい。

[0026] <ラジカル重合開始剤>

本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、ラジカル重合開始剤を含む。

前記ラジカル重合開始剤としては、有機過酸化物、光ラジカル発生剤などが挙げられるが、嫌気硬化性の観点から、有機過酸化物が好ましい。

前記有機過酸化物としては、例えば、ヒドロパーオキシド類、ケトンパーオキシド類、ジアリルパーオキシド類、及びパーオキシエステル類等が挙げられる。中でも、保存安定性の観点から、ヒドロパーオキシド類が好ましく用いられる。ヒドロパーオキシド類としては、例えば、ク

メ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、*p*-メンタン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、シクロヘキサンパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド等が挙げられる。

[0027] 前記有機過酸化物としては、嫌気硬化性が優れるという観点から、1時間半減期温度が80℃～300℃の範囲である有機過酸化物が好ましく、100℃～200℃の範

囲である有機過酸化物がより好ましい。前記の1時間半減期温度は、ベンゼン中で、過酸化物の濃度は0.1mol/Lの条件で熱分解により測定された値である。

[0028] 前記の1時間半減期温度が80℃～300℃の範囲である有機過酸化物としては、ハイドロパーオキサイド類が挙げられる。ハイドロパーオキサイドの具体例としては、*p*-メンタンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、及び*t*-ブチルハイドロパーオキサイドなどが挙げられる。

[0029] 前記光ラジカル発生剤としては、特に限定されないが、例えば、アセトフェノン系光ラジカル重合開始剤、ベンゾイン系光ラジカル重合開始剤、ベンゾフェノン系光ラジカル重合開始剤、チオキサントン系光ラジカル重合開始剤、アシルホスフィンオキサイド系光ラジカル重合開始剤、チタノセン系光ラジカル重合開始剤等が挙げられる。

[0030] 前記アセトフェノン系光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン、及び2-ヒドロキシ-2-メチル-1

ー〔４ー（１ーメチルビニル）フェニル〕プロパノンオリゴマー等が挙げられる。

前記アセトフェノン系光ラジカル重合開始剤の市販品としては、IRGACURE 184、IRGACUR 1173、IRGACURE 2959、IRGACURE 127（BASF社製）、及びESACURE KIP-150（Lamberti s. p. a. 社製）が挙げられる。

前記アシルホスフィンオキサイド系光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ビス（２，４，６ートリメチルベンゾイル）フェニルフォスフィンオキサイド、及び２，４，６ートリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。

前記アシルホスフィンオキサイド系光ラジカル重合開始剤の市販品としては、Omni rad TPO、Omni rad 819（IGM Resins B. V. 社製）、IRGACURE 819DW（BASF社製）が挙げられる。

[0031] 本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、前記ラジカル重合開始剤を、１種単独で含んでも、２種以上を含んでもよい。

前記ラジカル重合開始剤の含有量は、嫌気硬化性、及び、高温中での接着強度の観点から、接着剤組成物の全質量に対し、０．０５質量％～２０質量％であることが好ましく、０．１質量％～１０質量％であることがより好ましく、０．５質量％～５質量％であることが特に好ましい。

[0032] <嫌気硬化触媒>

本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、嫌気硬化触媒を含む。

前記嫌気硬化触媒としては、サッカリン、アミン化合物、アゾール化合物、メルカプタン化合物、ヒドラジン化合物、及び、これらの塩などが挙げられる。

中でも、サッカリンとヒドラジン化合物又はその塩との併用が、嫌気硬化性の観点から好ましい。

[0033] 前記アミン化合物としては、例えば、複素環第二級アミン（例えば、例え

ば、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、及び1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナルジン等）、複素環第三級アミン（例えば、キノリン、メチルキノリン、キナルジン、キノキサリンフェナジン等）、芳香族第三級アミン（例えば、N, N-ジメチルアニシジン、N, N-ジメチルアニリン、N, N'-ジメチル-p-トルイジン等）などが挙げられる。

[0034] 前記アゾール化合物としては、例えば、1, 2, 4-トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、ベンゾトリアゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、ベンゾキサゾール、1, 2, 3-ベンゾチアジアゾール、及び3-メルカプトベンゾトリゾール等が挙げられる。

[0035] 前記メルカプタン化合物としては、例えば、n-ドデシルメルカプタン、エチルメルカプタン、及びブチルメルカプタン等の直鎖型メルカプタン等が挙げられる。

[0036] 前記ヒドラジン化合物としては、例えば、1-アセチル-2-フェニルヒドラジン、1-アセチル-2-(p-トリル)ヒドラジン、1-ベンゾイル-2-フェニルヒドラジン、1-(1', 1', 1'-トリフルオロ)アセチル-2-フェニルヒドラジン、1, 5-ジフェニルカルボヒドラジン、1-フォーミル-2-フェニルヒドラジン、1-アセチル-2-(p-ブロモフェニル)ヒドラジン、1-アセチル-2-(p-ニトロフェニル)ヒドラジン、1-アセチル-2-(2'-フェニルエチルヒドラジン)、p-ニトロフェニルヒドラジン、及びp-トリルスルホニルヒドラジド等が挙げられる。

前記ヒドラジン化合物の塩としては、4-メチルスルホニルフェニルヒドラジン塩酸塩、ヒドラジン-塩酸塩、及びp-トリルヒドラジン塩酸塩等が挙げられる。

[0037] 本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、前記嫌気硬化触媒を、1種単独で含んでいても、2種以上を含んでいてもよい。

前記嫌気硬化触媒の含有量は、嫌気硬化性、及び、高温中での接着強度の観点から、接着剤組成物の全質量に対し、0.05質量%～30質量%であ

ることが好ましく、0.1質量%～20質量%であることがより好ましく、0.2質量%～10質量%であることが特に好ましい。

[0038] <芳香環とエチレン性不飽和基とを有する化合物>

本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、芳香環とエチレン性不飽和基とを有する化合物を更に含むことが好ましい。

芳香環とエチレン性不飽和基とを有する化合物は、分子量1,000未満の化合物であることが好ましく、分子量500未満の化合物であることがより好ましい。

前記芳香環とエチレン性不飽和基とを有する化合物における芳香環は、特に制限はないが、油面接着性の観点から、芳香族炭化水素環であることが好ましく、ベンゼン環又はナフタレン環であることがより好ましく、ベンゼン環であることが特に好ましい。

前記芳香環とエチレン性不飽和基とを有する化合物におけるエチレン性不飽和基は、特に制限はないが、硬化性、及び、油面接着性の観点から、(メタ)アクリロキシ基、(メタ)アクリルアミド基、スチリル基、アリル基、ビニルエーテル基及びビニルエステル基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の基であることが好ましく、(メタ)アクリロキシ基であることがより好ましい。

前記芳香環とエチレン性不飽和基とを有する化合物としては、例えば、スチレン及びその誘導体、ベンジル(メタ)アクリレート、芳香族カルボン酸の(メタ)アクリレート化合物、(ポリ)アルキレングリコール変性芳香族カルボン酸の(メタ)アクリレート化合物等が挙げられる。

[0039] 前記芳香環とエチレン性不飽和基とを有する化合物におけるエチレン性不飽和基の数は、特に制限はないが、油面接着性の観点から、1～6であることが好ましく、1～3であることがより好ましく、1又は2であることが更に好ましい。

前記芳香環とエチレン性不飽和基とを有する化合物は、油面接着性の観点から、エチレン性不飽和基を1つのみ有する化合物を含むことがより好まし

い。

前記芳香環とエチレン性不飽和基とを有する化合物は、油面接着性の観点から、エステル結合を有する化合物を含むことが好ましく、エチレン性不飽和基を有するオキシカルボニル基を芳香環上に有する化合物を含むことがより好ましい。

[0040] 前記芳香環とエチレン性不飽和基とを有する化合物は、油面接着性の観点から、エチレン性不飽和基を有するフタル酸変性化合物を含むことが好ましい。

前記エチレン性不飽和基を有するフタル酸変性化合物としては、1つ以上のエチレン性不飽和基、及び、フタル酸構造（1，2－ビス（カルボニルオキシ）ベンゼン構造）を有している化合物であればよい。

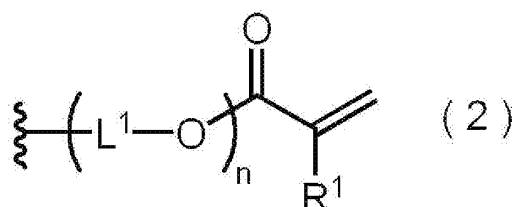
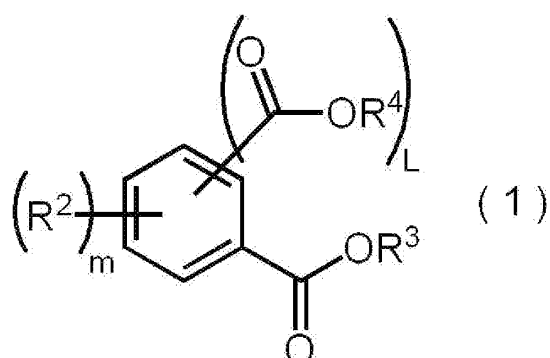
前記エチレン性不飽和基を有するフタル酸変性化合物におけるエチレン性不飽和基を有する基は、フタル酸構造における2つのカルボニルオキシ基のうち、1つ又は2つに結合していてもよいし、フタル酸構造のベンゼン環上に結合していてもよい。

[0041] 前記エチレン性不飽和基を有するフタル酸変性化合物は、油面接着性の観点から、エチレン性不飽和基を1つのみ有するフタル酸変性化合物を含むことが好ましく、フタル酸モノ（メタ）アクリロキシ（ポリ）アルキレンオキシアルキルを含むことがより好ましい。

更に、前記エチレン性不飽和基を有するフタル酸変性化合物は、油面接着性の観点から、下記式（1）で表される化合物を含むことが好ましい。

[0042]

[化1]



[0043] 式(1)及び式(2)中、 L^1 はそれぞれ独立に、炭素数1～10の炭化水素基(例えばエチレン基又は1, 2-プロピレン基などの脂肪族炭化水素基)を表す。 R^1 はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。 R^2 はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基、アシル基又はアシルオキシ基を表す。 R^3 は、式(2)で表される基を表す。 R^4 は、水素原子、アルキル基、アリール基又は式(2)で表される基を表す。 L は、0又は1を表す。 m は、0～4の整数を表す。 n は1以上100以下の整数を表す。

[0044] 式(2)における L^1 の1, 2-プロピレン基は、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ であっても、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ であってもよい。

式(2)における L^1 は、油面接着性の観点から、エチレン基であることが好ましい。

式(2)における R^1 は、硬化性、及び、油面接着性の観点から、水素原子

であることが好ましい。

式(1)における R^2 は、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基又はアリーロキシ基であることが好ましく、アルキル基、アリール基、アルコキシ基又はアリーロキシ基であることがより好ましい。前記アルキル基及びアルコキシ基の炭素数は、好ましくは1～10であり、より好ましくは1～5である。

式(1)における R^2 及び $-COOR^4$ の結合位置は、任意のベンゼン環上の位置である。中でも、 $-COOR^4$ の結合位置は、油面接着性の観点から、 $-COOR^3$ の結合位置のオルト位であることが好ましい。

式(1)における R^4 は、水素原子、アルキル基又は式(2)で表される基であることが好ましく、水素原子又は式(2)で表される基であることがより好ましい。前記アルキル基の炭素数は、好ましくは1～10であり、より好ましくは1～5である。

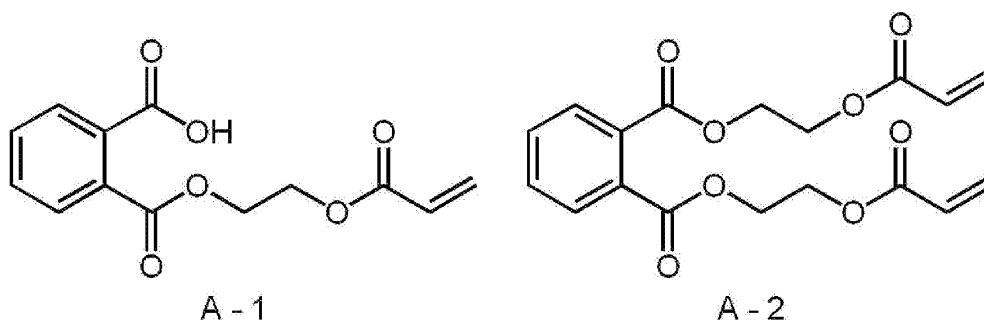
式(1)における L は、油面接着性の観点から、1であることが好ましい。

式(1)における m は、0～3の整数であることが好ましく、0又は1であることがより好ましく、0であることが特に好ましい。

式(2)における n は、油面接着性の観点から、1～50の整数であることが好ましく、1～20の整数であることがより好ましく、1～10の整数であることが更に好ましく、1であることが特に好ましい。

[0045] 前記芳香環とエチレン性不飽和基とを有する化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられるが、これに制限されない。

[0046] [化2]



[0047] 本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、前記芳香環とエチレン性不飽和基とを有する化合物を、1種単独で含んでいても、2種以上を含んでいてもよい。

前記芳香環とエチレン性不飽和基とを有する化合物の含有量は、油面接着性の観点から、接着剤組成物の全質量に対し、0.01質量%~10質量%であることが好ましく、0.05質量%~5質量%であることがより好ましく、0.1質量%~2質量%であることが特に好ましい。

[0048] <単官能エチレン性不飽和化合物>

本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、嫌気硬化性の観点から、単官能エチレン性不飽和化合物を含むことが好ましい。

単官能エチレン性不飽和化合物としては、エチレン性不飽和基を1つのみ有する化合物であればよい。

[0049] 前記単官能エチレン性不飽和化合物としては、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、テトラヒドロフルフリル（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、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、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、フェニル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェニルポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、グリシジル（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、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、グリセロール (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、ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、変性ブチル (メタ) アクリレート、エピクロロヒドリン変性フェノキシ (メタ) アクリレート、エチレンオキサイド変性フタル酸 (メタ) アクリレート、エチレンオキサイド変性コハク酸 (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル (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、モルホリノ (メタ) アクリレート、N-フェニルマレイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル) マレイミド、N-(4-アセチルフェニル) マレイミド、N-(4-メトキシフェニル) マレイミド、N-(4-エトキシフェニル) マレイミド、N-(4-クロロフェニル) マレイミド、N-(4-ブロモフェニル) マレイミド、及びN-ベンジルマレイミド等が挙げられる。

[0050] これらのうち、耐熱性、及び、鋼板に対する接着性の観点から、前記単官能エチレン性不飽和化合物は、ジペンタエリスリトールペンタ (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) アクリレートよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含むことが好ましく、ジペンタエリスリトールペンタ (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) アクリレートよりなる群から選ばれた少なくとも2種の化合物を含むことがより好ましい。

これらのうち、鋼板に対する接着力の観点から、前記単官能エチレン性不飽和化合物は、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、モルホリノ (メタ) アクリレート、N-フェニルマレイミド、及び、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレートよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含むことが好ましく、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、モルホリノ (メタ) アクリレート、N-フェニルマレイミド、及び、テトラヒド

ロフルフリル（メタ）アクリレートよりなる群から選ばれた少なくとも２種の化合物を含むことがより好ましい。

[0051] 単官能エチレン性不飽和化合物は、高温中での接着強度、及び、鋼板に対する接着力の観点から、ヒドロキシ基を有する単官能エチレン性不飽和化合物を含むことが好ましく、ヒドロキシ基を有する単官能（メタ）アクリレート化合物を含むことがより好ましい。

ヒドロキシ基を有する単官能エチレン性不飽和化合物は、前述した単官能エチレン性不飽和化合物のうち、ヒドロキシ基を有するものが好ましく挙げられる。

本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、前記ヒドロキシ基を有する単官能エチレン性不飽和化合物を、１種単独で含んでいても、２種以上を含んでいてもよい。

前記ヒドロキシ基を有する単官能エチレン性不飽和化合物の含有量は、嫌気硬化性、及

び、高温中での接着強度の観点から、接着剤組成物の全質量に対し、５質量％～７５質量％であることが好ましく、１０質量％～７０質量％であることがより好ましく、２０質量％～６５質量％であることが更に好ましく、３０質量％～６０質量％であることが特に好ましい。

[0052] 単官能エチレン性不飽和化合物は、カルボキシ基又は酸無水物構造を有する単官能エチレン性不飽和化合物を含むことが好ましい。

カルボキシ基を有する単官能エチレン性不飽和化合物としては、不飽和カルボン酸類が好適に挙げられる。

不飽和カルボン酸類としては、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、シトラコン酸、桂皮酸、不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル等が挙げられる。不飽和ジカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、及びシトラコン酸等が挙げられる。

酸無水物基を有する単官能エチレン性不飽和化合物としては、不飽和カル

ボン酸無水物類が好適に挙げられる。

不飽和カルボン酸無水物類としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、及び無水シトラコン酸等が挙げられる。

中でも、耐熱性、及び、鋼板に対する接着性の観点から、（メタ）アクリル酸が好ましい。

本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、前記カルボキシ基又は酸無水物構造を有する単官能エチレン性不飽和化合物を、1種単独で含んでいても、2種以上を含んでいてもよい。

前記カルボキシ基又は酸無水物構造を有する単官能エチレン性不飽和化合物の含有量は、嫌気硬化性、及び、高温中での接着強度の観点から、接着剤組成物の全質量に対し、0.01質量%～10質量%であることが好ましく、0.05質量%～5質量%であることがより好ましく、0.1質量%～2質量%であることが特に好ましい。

[0053] 本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、前記単官能エチレン性不飽和化合物を、1種単独で含んでいても、2種以上を含んでいてもよいが、高温中での接着強度の観点から、2種以上含むことが好ましく、3種以上含むことがより好ましい。

前記単官能エチレン性不飽和化合物の含有量は、高温中での接着強度の観点から、接着剤組成物の全質量に対し、5質量%～90質量%であることが好ましく、10質量%～80質量%であることがより好ましく、15質量%～80質量%であることが特に好ましい。

[0054] <酸及び／又は酸無水物>

本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、エチレン性不飽和基を有しない、酸及び／又は酸無水物を含んでいてもよい。

酸又は酸無水物としては、特に制限はなく、公知の酸又は酸無水物を用いることができる。酸又は酸無水物は、有機酸又は有機酸無水物であることが好ましく、カルボン酸又はカルボン酸無水物であることが好ましい。

酸又は酸無水物としては、ピロメリット酸、及び無水トリメリット酸等を好

適に挙げることができる。

- [0055] 本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、酸又は酸無水物を、1種単独で含んでいても、2種以上を含んでいてもよく、酸と酸無水物とを併用してもよい。

前記酸及び酸無水物の含有量は、嫌気硬化性、及び、油面接着性の観点から、接着剤組成物の全質量に対し、0.01質量%～10質量%であることが好ましく、0.05質量%～5質量%であることがより好ましい。

- [0056] <その他の成分>

本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、前述した以外のその他の成分として、本開示の目的を損なわない範囲で、添加剤を含んでもよい。添加剤としては、例えば、充填材、各種エラストマー、保存安定剤、酸化防止剤、光安定剤、重金属不活性剤、シランカップリング剤、タッキファイヤー、可塑剤、消泡剤、顔料、防錆剤、レベリング剤、分散剤、レオロジー調整剤、及び難燃剤等が挙げられる。

- [0057] 本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、硬化物の弾性率、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を含んでもよい。具体的には、有機質粉体、無機質粉体等が挙げられる。

- [0058] 無機質粉体の充填材としては、特に限定されないが、ガラス、フュームドシリカ、アルミナ、マイカ、セラミックス、シリコーンゴム粉体、炭酸カルシウム、窒化アルミニウム、カーボン粉、カオリンクレー、乾燥粘土鉱物、及び乾燥珪藻土等が挙げられる。

無機質粉体の含有量は、末端に（メタ）アクリロイル基を有するポリマー又はオリゴマー、前記多官能エチレン性不飽和化合物、前記芳香環とエチレン性不飽和基とを有する化合物、及び、他のエチレン性不飽和化合物の総含有量（以下、「重合成分」ともいう）100質量部に対し、0.1質量部～100質量部が好ましい。

- [0059] フュームドシリカは、接着積層鋼板用ラジカル重合性接着剤組成物の粘度調整又は硬化物の機械的強度を向上させる目的で配合される。好ましくは、

表面処理したフュームドシリカなどが用いられる。表面処理の材質としては、例えば、ジメチルシラン、トリメチルシラン、アルキルシラン、メタクリロキシシラン、オルガノクロロシラン、ポリジメチルシロキサン、ヘキサメチルジシラザン等が挙げられる。

フュームドシリカの市販品としては、例えば、アエロジル（登録商標）R 972、R 972V、R 972CF、R 974、R 976、R 976S、R 9200、RX50、NAX50、NX90、RX200、RX300、R 812、R 812S、R 8200、RY50、NY50、RY200S、RY200、RY300、R104、R106、R202、R805、R816、T805、R711、RM50、及びR7200等（以上、日本アエロジル（株）製）が挙げられる。

[0060] 有機質粉体の充填材としては、特に限定されないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン（登録商標）、架橋アクリル、架橋ポリスチレン、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラル、及びポリカーボネート等が挙げられる。

有機質粉体の含有量は、重合成分100質量部に対し、0.1質量部～100質量部が好ましい。

[0061] 本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、保存安定剤を含んでいてもよい。

保存安定剤としては、ラジカル吸収剤、及び金属キレート化剤等を添加することもできる。ラジカル吸収剤としては、例えば、ベンゾキノン、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル等が挙げられる。金属キレート化剤としては、例えば、ラジカル吸収剤、エチレンジアミン四酢酸又はその二ナトリウム塩、シュウ酸、アセチルアセトン、 α -アミノフェノール等が挙げられる。

中でも、本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、保存安定性の観点から、ラジカル吸収剤と、金属キレート化剤とを含むことが好ましく、ヒドロキノン及びヒドロキノンモノメチルエーテルよりなる群から選ばれた少なくとも1種と、エチレンジアミン四酢酸及びエチレンジアミン四酢酸二ナトリウ

ム塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種とを含むことがより好ましい。

保存安定剤の含有量は、重合成分100質量部に対し、0.0001質量部～1質量部が好ましい。

[0062] 本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、酸化防止剤を含んでいてもよい。

酸化防止剤としては、例えば、 β -ナフトキノン、2-メトキシ-1,4-ナフトキノン、メチルヒドロキノン、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、モノ-tert-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-tert-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-tert-ブチル-p-ベンゾキノン等のキノン系化合物；フェノチアジン、2,2-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、カテコール、tert-ブチルカテコール、2-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、3,9-ビス[2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニロキシ]-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサン-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、ベンゼンプロパン酸、3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒド

ロキシー、C 7-C 9 側鎖アルキルエステル、2, 4-ジメチル-6-(1-メチルペンタデシル)フェノール、ジエチル〔〔3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル〕メチル〕フォスフォネート、3, 3', 3'', 5, 5', 5''-ヘキサ-tert-ブチル-a, a', a''-(メシチレン-2, 4, 6-トリル)トリ-p-クレゾール、カルシウムジエチルビス〔〔3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル〕メチル〕フォスフォネート、4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール、エチレンビス(オキシエチレン)ビス〔3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート〕、ヘキサメチレンビス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、1, 3, 5-トリス〔(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-キシリル)メチル〕-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、N-フェニルベンゼンアミンと2, 4, 6-トリメチルペンテンとの反応生成物、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(4, 6-ビス(オクチルチオ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノール、ピクリン酸、クエン酸等のフェノール類; トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト、トリス〔2-〔〔2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチルジベンゾ〔d, f〕〔1, 3, 2〕ジオキサフォスフェフィン-6-イル〕オキシ〕エチル〕アミン、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジフォスファイト、ビス〔2, 4-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-6-メチルフェニル〕エチルエステル亜リン酸、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)〔1, 1-ビスフェニル〕-4, 4'-ジイルビスホスフォナイト、6-〔3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ〕-2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチルジベンゾ〔d, f〕〔1, 3, 2〕ジオキサフォス

フェフィン等のリン系化合物；ジラウリル3，3'－チオジプロピオネート、ジミリスチル3，3'－チオジプロピオネート、ジステアリル3，3'－チオジプロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス（3－ラウリルチオプロピオネート）、2－メルカプトベンズイミダゾール等のイオウ系化合物；フェノチアジン等のアミン系化合物；ラクトン系化合物；ビタミンE系化合物等が挙げられる。中でもフェノール系化合物が好適である。

[0063] 本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、シランカップリング剤を含んでもよい。

シランカップリング剤としては、特に限定されないが、 γ －クロロプロピルトリメトキシシラン、オクテニルトリメトキシシラン、グリシドキシオクチ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 －ユレイドプロピルトリエトキシシラン、p－スチリルトリメトキシシラン、及び3－（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

前記シランカップリング剤（密着性付与剤）の含有量は、鋼板に対する接着性の観点から、重合成分100質量部に対し、0.05質量部～30質量部が好ましく、0.2質量部～10質量部がより好ましい。

[0064] 本開示の嫌気硬化型接着剤組成物の製造方法は、特に制限はなく、公知の方法により製造することができる。例えば、各成分を所定量配合して、ミキサー等の混合手段を使用して、好ましくは10℃～100℃の温度で、好ましくは0.1時間～5時間混合することにより製造することができる。

[0065] 本開示の嫌気硬化型接着剤組成物の25℃における粘度は、鋼板に塗布された前記接着剤組成物の広がりやすさ、及び、前記接着剤組成物が鋼板の貼り合わせ時に接着面から極端にはみ出さないという観点から、10,000 mPa・s以下であることが好ましく、10 mPa・s～8,000 mPa・sであることがより好ましく、25 mPa・s～5,000 mPa・sであることが更に好ましく、50 mPa・s～3,000 mPa・sであるこ

とが特に好ましい。

本開示の嫌気硬化型接着剤組成物の粘度の測定方法は、次の通りである。

接着剤組成物を規定量採取して測定用カップ内に吐出する。EHD型粘度計（東機産業（株）製）にて25℃環境下、せん断速度76.6（1/s）の条件で粘度測定を行う。

[0066]（接着積層体）

本開示の接着積層体は、本開示の嫌気硬化型接着剤組成物により2つ以上の鋼板を接着及び積層してなる接着積層体である。

鋼板としては、特に制限はなく、電磁鋼板、冷延鋼板等が好適に挙げられる。

電磁鋼板は、方向性電磁鋼板であっても、無方向性電磁鋼板であってもよい。本開示の接着積層体が、後述するモーターコア、ローター、及びステーター等に用いられる場合は、電磁鋼板は無方向性電磁鋼板であることが好ましい。

鋼板の形状、特に面方向の形状としては、特に制限なく、所望に応じ、適宜形状を選択することができる。

鋼板の厚さについても、特に制限はなく、用途に応じ、適宜選択することができる。

例えば、本開示の接着積層体がモーターに用いられる場合の鋼板の厚さは、モーターの小型化に伴い接着積層体のさらなる極薄板化のニーズが増していることから、0.10mm～0.35mmが好ましく、0.15mm～0.30mmがより好ましい。本開示の接着積層体がモーターに用いられる場合における接着剤層の厚さも、同様のニーズから、0.1μm～1,000μmが好ましく、0.5μm～500μmがより好ましい。

本開示の接着積層体に使用される鋼板の枚数は、特に制限はなく、モーター等の使用態様に応じて、適宜選択することができる。

[0067] 本開示に用いられる無方向性電磁鋼板では、磁化力5000A/mで励磁した場合の全周方向平均の磁束密度 B_{50} は、1.50（T）以上であること

が好ましく、1.60 (T) 以上) であることがより好ましい。

[0068] ここで、「無方向性電磁鋼板の全周方向平均の磁束密度 B_{50} 」とは、圧延方向(0°)、並びに圧延方向に対して、 22.5° 、 45° 、 67.5° 、及び 90° の5方向における磁束密度 B_{50} の平均値である。

[0069] 母材鋼板(鋼板の母材)の化学組成は、基本元素を含有し、必要に応じて任意元素を含有し、残部がFe及び不純物からなる。母材鋼板の化学組成は例えば、次の元素を含有する。以下、特に断りがない限り、「%」は質量%を意味する。

[0070] [基本元素]

母材鋼板の化学組成は、基本元素として、Si、Al及びMnを含有する。以下、これらの元素について説明する。

[0071] Si : 2.5 ~ 4.5 %

珪素(Si)は、鋼の電気抵抗を高め、渦電流損を低減する。その結果、鋼板の鉄損が低下する。Siは、鋼の強度を高める。Si含有量が2.5%以上であると、鋼板の鉄損はより低下することができる。一方、Si含有量が4.5%以下であると、鋼の加工性はより優れる。したがって、Si含有量は2.5 ~ 4.5%であることが好ましい。Si含有量のより好ましい下限は2.6%であり、更に好ましくは2.7%である。Si含有量のより好ましい上限は4.3%であり、更に好ましくは4.2%である。

[0072] Al : 0.1 ~ 1.5 %

アルミニウム(Al)は、鋼の電気抵抗を高め、渦電流損を低減する。その結果、鋼板の鉄損が低下する。Al含有量が0.1%以上であると、鋼板の鉄損はより低下することができる。一方、Al含有量が1.5%以下であると、飽和磁束密度の低下の発生は抑制される。したがって、Al含有量は0.1 ~ 1.5%であることが好ましい。Al含有量のより好ましい下限は0.15%であり、更に好ましくは0.2%である。Al含有量のより好ましい上限は1.4%であり、更に好ましくは1.3%である。

[0073] Mn : 0.2 ~ 4.0 %

マンガン（Mn）は、鋼の電気抵抗を高め、渦電流損を低減する。その結果、鋼板の鉄損が低下する。Mnは、磁気特性に対して好ましくない{111}<112>集合組織の生成を抑制する。Mn含有量が0.2%以上であると、鋼板の鉄損はより低下することができ、前記{111}<112>集合組織の生成をより抑制することができる。一方、Mn含有量が4.0%以下であると、集合組織の変化は抑制され、ヒステリシス損の劣化は抑制される。したがって、Mn含有量は0.2~4.0%であることが好ましい。Mn含有量のより好ましい下限は0.3%であり、更に好ましくは0.4%である。Mn含有量のより好ましい上限は3.8%であり、更に好ましくは3.6%である。

[0074] 本開示において、母材鋼板の化学組成は、不純物を含有してもよい。ここで、「不純物」は、母材鋼板を工業的に生産するときに、原料として鉱石やスクラップから混入する元素と、製造環境等から混入する元素と、を含む。不純物としては、例えば、C、P、S、N等の元素が挙げられる。

[0075] 母材鋼板10の化学組成は、周知の化学分析法により測定できる。たとえば、母材鋼板10の化学組成は、ICP-AES（Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry）を用いて測定すればよい。

[0076] 本開示の接着積層体の用途としては、特に制限はなく、種々の用途に用いることができる。

中でも、本開示の接着積層体は、モーターのモーターコアなどに好適に用いられる。本開示の嫌気硬化型接着剤組成物の硬化物により、モーターコアを構成する複数の電磁鋼板の各々は、電氣的に絶縁される。そのため、本開示の接着積層体を用いたモーターコアは、電流損失が少なく、高性能及び高信頼性を有し、応力を面で分散し、応力集中及び歪み集中が生じない。その結果、本開示の接着積層体は、モーターのモーターコアなどに好適に用いられる。

[0077] 本開示の接着積層体の製造方法としては、特に制限はないが、溶剤及び有

機金属錯体を含むプライマー組成物を鋼板に付与する工程と、プライマー組成物を付与した鋼板に油を付与する工程と、油を付与した鋼板に本開示の嫌気硬化型接着剤組成物を付与する工程と、前記接着剤組成物を付与した鋼板に他の鋼板を貼り合わせる工程と、を含むことが好ましい。

[0078] 本開示において使用されるプライマー組成物としては、特に限定されないが、例えば、有機金属錯体を溶剤により希釈した組成物などが挙げられる。有機金属錯体としては、例えば、エチルヘキサン酸銅、ペンタジオン鉄、ペンタジオンコバルト、ペンタジオン銅、プロピレンジアミン銅、エチレンジアミン銅、鉄ナフテート、ニッケルナフテート、コバルトナフテート、銅ナフテート、銅オクテート、鉄ヘキソエート、鉄プロピオネート、アセチルアセトンバナジウム等が挙げられる。溶剤としては、例えば、エタノール、トルエン、アセトン、ヘプトン等が挙げられる。

前記油としては、例えば、パンチングオイル等が挙げられる。

前記「パンチングオイル」とは、かじりや焼き付きを防止する目的で 사용되는オイルである。パンチングオイルの成分は、特に限定されないが、鉱物油や合成油を主成分とするものが挙げられ、更に、任意成分として防錆剤、防腐剤等を添加してもよい。

[0079] 他の鋼板を貼り合わせる工程の後、前記接着剤組成物をより短時間で硬化させるため、加熱を行うことができる。

加熱方法は、特に限定されないが、恒温槽、遠赤外線ヒータなどが挙げられる。

加熱に際しての加熱温度及び加熱時間は、十分に硬化できる条件であればよい。加熱温度は、好ましくは40℃～300℃、より好ましくは60℃～150℃である。加熱時間は、好ましくは10秒～3時間、より好ましくは20秒～60分である。接着積層体の位置ずれの発生を防止する観点から、接着積層体を恒温層に入れるに際して、接着積層体は予め固定治具などで固定されることが好ましい。

[0080] プライマー組成物、油、及び前記接着剤組成物の塗布方法としては、特に

限定されないが、公知の方法を用いることができる。塗布手段としては、例えば、ローラ、ディスペンシング、スプレー、インクジェット、ディッピングなどが挙げられる。

- [0081] 貼り合わせる他の鋼板は、プライマー組成物、及び、油を貼り合わせる面に付与されていてもよい。貼り合わせる他の鋼板は、前記接着剤組成物を貼り合わせる面に付与されていてもよい。

本開示の接着積層体の製造方法は、前記他の鋼板を貼り合わせる工程にて得られた積層体を、前記プライマー組成物を鋼板に付与する工程における鋼板として用いる。これにより、3以上の鋼板と本開示の嫌気硬化型接着剤組成物が硬化してなる接着剤層とが積層した接着積層体を得られる。

- [0082] 本開示の接着積層体を所望の形状とするため、接着積層体を得た後、プレス成形装置等により、打ち抜きプレス加工を行ってもよい。貼り合わせる前の鋼板に対し、打ち抜きプレス加工を行ってもよいし、前記貼り合わせ工程の中に、打ち抜きプレス加工を行ってもよい。

更に、前記プライマー組成物を鋼板に付与する工程に使用する鋼板に対し、打ち抜きプレス加工を行ってもよい。

- [0083] 本開示の接着積層体をモーターコアとして用いる場合、本開示の接着積層体は、電磁鋼板を積層した形態であってもよい。具体的には、本開示の接着積層体は、電磁鋼板を打ち抜いて、打ち抜き部材（鋼板ブランク）を作製し、この打ち抜き部材を積層一体化したモーターコアであってもよい。例えば、本開示の接着積層体の一例として、図1に示すモーターコアが挙げられる。

- [0084] 図1は、本実施形態に係る接着積層体（モーターコア）の一例を表す模式図である。図1に示すように、接着積層体（モーターコア）300は、電磁鋼板の打ち抜き部材31を本開示の嫌気硬化型接着剤組成物（不図示）を介して複数枚積層して一体化した積層部33として形成されている。打ち抜き部材31は、外周側にヨーク部37、ヨーク部37の内周面から径方向内側に向かって突出しているティース部35が形成されている。

[0085] 以上、図1に示すモーターコアについて説明したが、本実施形態に係る接着積層体はこれらに限定されるものではない。

[0086] 次に、モーターコアの製造方法について説明する。

モーターコアの製造方法は、特に限定されず、通常工業的に採用されている製造方法によって製造すればよい。

以下、モーターコアの好ましい製造方法の一例について説明する。

モーターコアの好ましい製造方法の一例は、電磁鋼板に、打ち抜き加工を施して打ち抜き部材を得る打ち抜き工程と、打ち抜き部材を積層する積層工程と、を有する。

[0087] ー打ち抜き工程ー

まず、電磁鋼板を、目的に応じて、所定の形状に打ち抜き、積層枚数に応じて、所定の枚数の打ち抜き部材を作製する。電磁鋼板を打ち抜いて、打ち抜き部材を作製する方法は特に限定されず、従来公知のいずれの方法を採用してもよい。

打ち抜き部材は、所定の形状に打ち抜かれるときに、打ち抜き部材を積層して固定するためのかしめ部を形成してもよい。

[0088] ー積層工程ー

打ち抜き工程で作成した打ち抜き部材を積層し固定することにより、モーターコアが得られる。

積層した打ち抜き部材を固定する方法は、本開示の嫌気硬化型接着剤組成物を少なくとも用いればよいが、例えば、打ち抜き部材に、本開示の嫌気硬化型接着剤組成物を塗布して接着剤層を形成し、接着剤層を介して固定される。かしめ加工を適用して、各々の打ち抜き部材に形成されたかしめ部を機械的に相互に嵌め合わせて固定する方法を、積層した打ち抜き部材を固定する方法に組み合わせてもよい。

[0089] かしめ加工部は打ち抜き部材の金属面が接触するため、部材間の絶縁性が低下する恐れがある。しかしながら、本開示の嫌気硬化型接着剤組成物による結合と組み合わせることで、かしめ加工部の数量を減らしたり、あるいは接

合する箇所を磁気回路上の重要な場所から外すことが可能となる。その結果、モーターコアの損失は低減され得る。

[0090] 以上の工程を経てモーターコアが得られる。モーターコアは、油面接着性に優れる本開示の嫌気硬化型接着剤組成物を用いて製造される。そのため、前記接着剤組成物の硬化物の絶縁性が高いことによりモーターコアの電流損失が少ない。応力を面で分散し、応力集中及び歪み集中が生じないことから、モーターコアは、高性能であり、かつ信頼性にも優れる。

[0091] (モーター)

本開示のモーターは、本開示の接着積層体を備える。

本開示の接着積層体をモーターコアに用いたモーターは、携帯電話の振動、カメラのフォーカス調整、ハードディスクの駆動、自動車の駆動などに好適に用いられる。本開示のモーターは、電流損失が少なく効率が優れる。

実施例

[0092] 以下、実施例に基づいて本開示を具体的に説明する。本開示は、これらの実施例により限定されるものではない。以下において「部」及び「%」は、特に断らない限り、「質量部」及び「質量%」をそれぞれ意味する。

[0093] <ベース組成物 1～3 の調製>

表 1 に記載の各成分を表 1 に記載の含有量となるように、常温（25℃）にてミキサーで 60 分混合し、ベース組成物 1～3 をそれぞれ得た。

[0094]

[表1]

	ベース 組成物1 (質量%)	ベース 組成物2 (質量%)	ベース 組成物3 (質量%)
軟質UMA-1	31.2	—	—
硬質UMA-1	14.6	—	—
軟質UMA-2	—	31.2	31.2
硬質UMA-2	—	14.6	—
エポキシアクリレート	—	—	14.6
THFMA	6.4	6.4	6.4
HEMA	45.8	45.8	45.8
HOA-MPL	2	2	2

[0095] 表1に記載の略号の詳細を、以下に示す。

軟質UMA-1：トリレンジイソシアネートに基づく構成単位を有する芳香族3官能ウレタンメタクリレート（重量平均分子量：42,000、 $\tan \delta$ の極大値：-34℃）

硬質UMA-1：トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートに基づく構成単位を有する脂肪族2官能ウレタンメタクリレート（重量平均分子量：1,100、 $\tan \delta$ の極大値：125℃）

軟質UMA-2：イソホレンジイソシアネートに基づく構成単位を有する脂環族2官能ウレタンメタクリレート（重量平均分子量：10,600、 $\tan \delta$ の極大値：-10℃）

硬質UMA-2：イソホレンジイソシアネートに基づく構成単位を有する脂環族2官能ウレタンメタクリレート（重量平均分子量：3,300、 $\tan \delta$ の極大値：50℃）

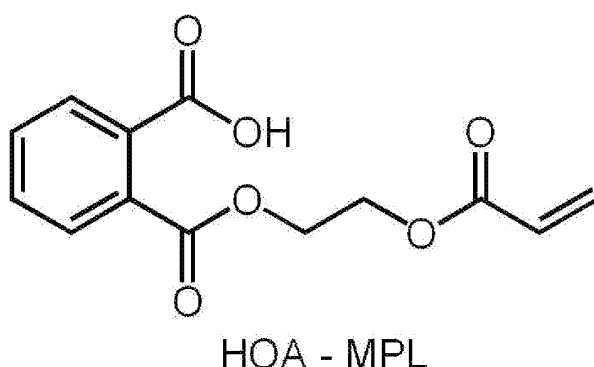
エポキシアクリレート：ビスフェノールA型エポキシ樹脂のアクリル酸付加物（重量平均分子量500以上）

THFMA：テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ライトエステルTHF（1000）、共栄社化学（株）製

HEMA：2-ヒドロキシエチルメタアクリレート、三菱ガス化学（株）製

HOA-MPL：下記化合物、共栄社化学（株）製

[0096] [化3]



[0097] （実施例 1～5、並びに、比較例 1 及び 2）

表 2 に記載の各成分を表 2 に記載の含有量となるように、常温（25℃）にてミキサーで 60 分混合し、実施例 1～5、並びに、比較例 1 及び 2 の嫌気硬化型接着剤組成物をそれぞれ得た。

表 3 に各嫌気硬化型接着剤組成物の 25℃における粘度を示す。粘度は、前述した方法により測定した。

[0098] ＜油面接着性、及び、高温中での接着強度評価＞

表 3 に記載の各種電磁鋼板について同種の 2 枚を 1 組とし、片方の先端に $1 \mu\text{L}/\text{cm}^2$ の AT クイッカ CM（プライマー、東亜合成（株）製）を塗布した。続いてその上に表 3 に記載の各種工作油を $2 \mu\text{L}/\text{cm}^2$ 塗り広げ、プライマーを塗布していない鋼板上にも同様に工作油を $2 \mu\text{L}/\text{cm}^2$ 塗り広げた。更にプライマーを塗布せず、工作油のみが塗工された鋼板上に接着剤を 0.1 g 滴下し、即座に 2 枚の鋼板を貼り合わせ、ダブルクリップ 2 個で圧縮した。以上の工程は 20 秒以内に実施し、接着面積は $5 \text{ cm}^2 \sim 6 \text{ cm}^2$ とした。得られた試験片は 25℃で 12 時間～24 時間静置した。

静置後の試験片についてはクリップを外したのち、（株）東洋精機製作所製の St ro g r a p h 20-C を用い、室温下、又は、150℃中、10

mm/min. で試験片を引っ張ることで、引張せん断強さ (MPa) を測定した。

[0099] [表2]

各成分の単位: 質量%	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
ベース組成物1	59.5	59.5	—	—	—	96.9	—
ベース組成物2	—	—	59.5	—	—	—	—
ベース組成物3	—	—	—	59.5	—	—	—
軟質UMA-2	—	—	—	—	46.7	—	—
軟質UMA-1	—	—	—	—	—	—	36.4
硬質UMA-1	—	—	—	—	—	—	27.2
HOA-MPL	—	—	—	—	1.1	—	—
HEMA	26.5	26.5	26.5	26.5	38.2	—	29.2
IBXMA	5.45	5.45	5.45	5.45	5.45	—	4.8
M-405	5.45	—	5.45	5.45	5.45	—	—
M-450	—	5.45	—	—	—	—	—
AA	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	—
サッカリン	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
EDTA-2Na	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
パークミルH	2	2	2	2	2	2	2

[0100] 前述した以外の表2における略号の詳細は、以下の通りである。

IBXMA : イソボルニルメタクリレート、東京化成工業 (株) 製

M-405 : ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、及び、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物、東亜合成 (株) 製アロニックス (登録商標) M-405

M-450 : ペンタエリスリトールテトラアクリレート、東亜合成 (株) 製アロニックス (登録商標) M-450

AA : アクリル酸、東亜合成 (株) 製

EDTA-2Na : エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩、富士フィルム和光純薬 (株) 製

パークミルH : クメンハイドロパーオキシド、日油 (株) 製

[0102] 表3における略号の詳細は、以下の通りである。

<鋼板>

日鉄 P : 厚さ0.30mm、密度7.65kg/dm²、日本製鉄(株)
製30HX1600・G

日鉄 Cr : 厚さ0.30mm、密度7.65kg/dm²、日本製鉄(株)
) 製30HX1600・L

JFE 35JN300A : 無方向性電磁鋼帯、厚さ0.35mm、密度
7.65kg/dm²、JFEスチール(株) 製JNコア 35JN300A

日鉄 35H300L : 厚さ0.35mm、密度7.65kg/dm²、日
本製鉄(株) 製35H300・L

[0103] <オイル>

ダフニー : 出光興産(株) 製ダフニーニューパンチオイル

G-6339F : パンチングオイル(鉱物油)、日本工作油(株) 製

[0104] 表3に示すように、本開示の嫌気硬化型接着剤組成物は、油面接着性、及び、高温中での接着強度に優れる。

産業上の利用可能性

[0105] 本開示は、例えば、接着積層法の工程の簡略化、モーターのローターやステーターの高性能、高信頼性化に寄与する接着積層体を得ることができる嫌気硬化型接着剤組成物を提供するものであることから、極めて有効であり、広範な製品、技術分野において利用することができ、産業上有用である。

[0106] 2021年11月30日に出願された日本国特許出願2021-194894の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 1分子中に（メタ）アクリロイル基を2個以上有するポリマー又はオリゴマー、
前記ポリマー又はオリゴマー以外の多官能エチレン性不飽和化合物、
ラジカル重合開始剤、及び、
嫌気硬化触媒を含む
嫌気硬化型接着剤組成物。
- [請求項2] 前記ポリマー又はオリゴマーの総含有量が、接着剤組成物の全質量に対し、30質量%～70質量%である請求項1に記載の嫌気硬化型接着剤組成物。
- [請求項3] 前記ポリマー又はオリゴマー以外の多官能エチレン性不飽和化合物の含有量が、接着剤組成物の全質量に対し、1質量%～20質量%である請求項1に記載の嫌気硬化型接着剤組成物。
- [請求項4] 前記ラジカル重合開始剤が、有機過酸化物である請求項1に記載の嫌気硬化型接着剤組成物。
- [請求項5] 芳香環とエチレン性不飽和基とを有する化合物を更に含む請求項1に記載の嫌気硬化型接着剤組成物。
- [請求項6] 前記芳香環とエチレン性不飽和基とを有する化合物が、エチレン性不飽和基を1つのみ有する化合物を含む請求項5に記載の嫌気硬化型接着剤組成物。
- [請求項7] 前記芳香環とエチレン性不飽和基とを有する化合物が、エチレン性不飽和基を有するオキシカルボニル基を芳香環上に有する化合物を含む請求項5に記載の嫌気硬化型接着剤組成物。
- [請求項8] 前記芳香環とエチレン性不飽和基とを有する化合物が、エチレン性不飽和基を有するフタル酸変性化合物を含む請求項5に記載の嫌気硬化型接着剤組成物。
- [請求項9] 前記エチレン性不飽和基を有するフタル酸変性化合物が、フタル酸

モノ（メタ）アクリロキシ（ポリ）アルキレンオキシアルキルを含む
請求項 8 に記載の嫌気硬化型接着剤組成物。

[請求項10] 鋼板用嫌気硬化型接着剤組成物である請求項 1 に記載の嫌気硬化型
接着剤組成物。

[請求項11] 請求項 1 ～請求項 10 のいずれか 1 項に記載の嫌気硬化型接着剤組
成物により 2 つ以上の鋼板を接着及び積層してなる接着積層体。

[請求項12] 請求項 11 に記載の接着積層体を備えるモーター。