

明 細 書

発明の名称： 2液型接着性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、2液型接着性組成物に関する。本願は、2020年4月3日に
出願された日本国特許出願第2020-067496号に対し優先権を主張
し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 低表面エネルギー樹脂基材、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピ
レン（PP）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリアセタール
（POM）、ナイロン6（PA6）、ポリエチレンテレフタレート（PET
）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリジメチルシリコーン（P
DMS）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、変性ポリフェニレン
エーテル（PPE）、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、シクロオレ
フィンポリマー（COP）、シクロオレフィンコポリマー（COC）、ポリ
メチルペンテン（PMP）、液晶ポリエステル（LCP）や、高表面エネル
ギー樹脂基材、例えば、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリカーボネート（P
C）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、などの様々なプラスチック
樹脂を1剤でバランス良く接着できる有効な接着剤が必要とされている。低
表面エネルギープラスチックは、難接着性であることは周知である。

[0003] これらの難接着性基材を接着する場合、火炎処理、イトロ処理、コロナ放
電、プラズマ処理、オゾン又は酸化性の酸による酸化、スパッタエッチング
などの表面処理を必要とすることが多い。高表面エネルギー材料を含むプラ
イマーを用いて難接着性基材の表面を被覆してもよいが、プライマーを十分
に付着させるために上記表面処理を必要とすることがある。このように、難
接着性基材の接着は複雑かつ高価な処理を必要とすることが多く、そのよう
な処理を施しても十分な接着力が得られない場合もある。

[0004] 一方、第二世代のアクリル系接着剤組成物（SGA）と称される2液主剤

型のアクリル系接着剤は、2剤の正確な計量を必要とせず、計量や混合が不完全でも2剤の接触だけで、常温で数分～数十分で硬化するために、作業性に優れ、しかも剥離強度や衝撃強度が高く、ハミ出し部分の硬化も良好であるために、電気・電子部品分野から土木・建築分野に至るまで幅広く用いられている。最近では、臭気を抑えたSGAも出てきており、換気設備の不十分な場所においても作業が可能である。

[0005] しかし、従来の2液型アクリル系接着剤（SGA）は、その接着剤1剤で低表面エネルギーから高表面エネルギーのプラスチック樹脂を幅広く接着することは困難であった。

[0006] 例えば、特許文献1には、アルキルボラン錯体を開始剤とする2液型アクリル系接着剤（SGA）が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2019-143063

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1に開示されるような有機ホウ素アミン錯体に基づく重合開始剤システムを含むアクリル接着剤では、PA6やPOMなどを接着することが出来ない上、可使時間が短い為に大面積接着が出来ない、接着剤を冷蔵保管しなければならない等の課題があった。

本発明は、低表面エネルギー樹脂基材、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリアセタール（POM）、ナイロン6（PA6）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリジメチルシリコーン（PDMS）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、変性ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、シクロオレフィンポリマー（COP）、シクロオレフィンコポリマー（CO

C)、ポリメチルペンテン (PMP)、液晶ポリエステル (LCP) や、高表面エネルギー樹脂基材、例えば、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリカーボネート (PC)、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、などの様々なプラスチック樹脂を、1 剤でバランス良く接着できる 2 液型接着性組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、下記の態様を包含する。

(1) 下記 (A) ～ (D) の成分を含有する接着性組成物。

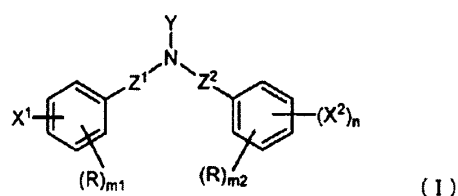
(A) ラジカル重合性化合物

(B)

(B-1) 式 (1) で表される重合性化合物由来の繰り返し単位の少なくとも 1 種からなるポリマー、又は

(B-2) 式 (1) で表される重合性化合物由来の繰り返し単位の少なくとも 1 種と、他のラジカル重合性化合物由来の繰り返し単位の少なくとも 1 種とからなるポリマー。

[化1]



(式中、 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立に、C7～C20のアルキル基又はC7～C20のアルコキシ基を表し、 n は0又は1を表し、 Z^1 、 Z^2 は、それぞれ独立に、単結合又はC1～C3アルキレン基を表し、各Rは、それぞれ独立に、有機基又はハロゲノ基を表し、 m_1 、 m_2 は、それぞれ独立に、0～4いずれかの整数を表し、Yは、重合可能な官能基を表す。)

(C) 重合開始剤

(D) 還元剤

(2) 重合開始剤がクメンハイドロパーオキサイドである、(1)に記載の

接着性組成物。

(3) 還元剤がバナジルアセチルアセトナート、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト及びエチレンチオ尿素からなる群から選ばれる少なくとも1つである、(1) または (2) に記載の接着性組成物。

(4) さらにポリブタジエンを含むものである、(1) ～ (3) のいずれかに記載の接着性組成物。

(5) 少なくとも成分 (C) を含有する第1剤と、少なくとも成分 (D) を含有する第2剤の混合物からなる、(1) ～ (4) のいずれかに記載の接着性組成物。

(6) (1) ～ (5) のいずれかに記載の接着性組成物をプラスチック基材上に塗布し、硬化させた層を基材上又は基材間に設けた成形体。

発明の効果

[0010] 本発明は、低表面エネルギー樹脂基材、例えば、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリアセタール (POM)、ナイロン6 (PA6)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリジメチルシリコーン (PDMS)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、変性ポリフェニレンエーテル (PPE)、ポリフェニレンサルファイド (PPS)、シクロオレフィンポリマー (COP)、シクロオレフィンコポリマー (COC)、ポリメチルペンテン (PMP)、液晶ポリエステル (LCP) や、高表面エネルギー樹脂基材、例えば、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリカーボネート (PC)、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、などの様々なプラスチック樹脂を、1剤でバランス良く接着できる2液型接着性組成物を提供できる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。

[0012] 本発明の接着性組成物は、少なくとも、以下に示す成分 (A) ～ (D) を含有する。

ただし、接着剤として使用する前には、2剤に分離されており、基材に塗布する直前又は塗布時に2剤を混合することにより、本発明の接着性組成物を形成する。すなわち、本発明の接着性組成物は、少なくとも成分（C）を含有する第1剤と、少なくとも成分（D）を含有する第2剤の混合物からなる。

<成分（A）ラジカル重合性化合物>

本発明で使用する（1）ラジカル重合性化合物とは、分子中にラジカル重合可能な基を少なくとも1個以上有する化合物をいう。ラジカル重合性化合物は、何れも常温、常圧で液体乃至固体のモノマー、オリゴマー乃至ポリマーの化学形態を有する。

このようなラジカル重合性化合物の例としては、

アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸及びそれらの塩、エステル、酸アミド又は酸無水物；

（メタ）アクリロニトリル；

スチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-t-ブトキシスチレン、p-t-ブトキシカルボニルスチレン等のスチレン類；

酢酸ビニル、モノクロロ酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバル酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル、アジピン酸ジビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル等のその他のビニル化合物類；

エチレン、プロピレン、ブタジエン等のオレフィン化合物；

それらのオリゴマー類、ポリマー類等が挙げられる。

上記ラジカル重合性成分のうち、（メタ）アクリル酸類が好ましい。

[0013] （メタ）アクリル酸類とは、「アクリル酸類」又は「メタアクリル酸類」を意味する。本発明の（メタ）アクリル酸類は、単官能または多官能の（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリレート（（メタ）アクリル酸エステル）、

(メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリロニトリル及びそれらのオリゴマー、ポリマーを含む。

[0014] (メタ) アクリル酸類のうち、(メタ) アクリレートが好ましく、(メタ) アクリロイル基を1個有する単官能(メタ) アクリレートがより好ましい。

単官能(メタ) アクリレートのうち、アルキル(メタ) アクリレート、脂環式アクリレート、エーテル骨格を有する(メタ) アクリレート、環状エーテル骨格を有する(メタ) アクリレート、芳香族基を有する(メタ) アクリレートからなる群のうちの1種以上が好ましい。

[0015] 単官能(メタ) アクリレートを以下に例示する。

アルキル(メタ) アクリレートとしては、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、イソプロピル(メタ) アクリレート、ブチル(メタ) アクリレート、イソブチル(メタ) アクリレート、t-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、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、イソノニル(メタ) アクリレート等が挙げられる。これらの1種以上が使用できる。

[0016] 脂環式(メタ) アクリレートとしては、脂環式炭化水素基を有する(メタ) アクリレートが好ましい。脂環式炭化水素基を有する(メタ) アクリレートとしては、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) アクリレートが挙げられる。これらの1種以上が使用できる。

[0017] エーテル骨格を有する(メタ) アクリレートとしては、2-メトキシエチル(メタ) アクリレート、2-エトキシエチル(メタ) アクリレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル(メタ) アクリレートが挙げられる。これらの1種以上が使用できる。

[0018] 環状エーテル骨格を有する（メタ）アクリレートとしては、グリシジル（メタ）アクリレート、フルフリル（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、3-エチル-3-オキセタニルメチル（メタ）アクリレート、（2-メチル-エチル-1, 3-ジオキソラン-4-イル）メチル（メタ）アクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマール（メタ）アクリレート、γ-ブチロラクトン（メタ）アクリレート、ジオキソラン（メタ）アクリレート、オキセタン（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの1種以上が使用できる。

[0019] 芳香族基を有する（メタ）アクリレートとしては、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、メチルベンジル（メタ）アクリレート、エチルベンジル（メタ）アクリレート、プロピルベンジル（メタ）アクリレート、メトキシベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、クロロベンジル（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの1種以上が使用できる。

[0020] 多官能（メタ）アクリレートを以下に例示する。

多官能（メタ）アクリレートは、分子中に（メタ）アクリレート基を2つ以上有する化合物であり、例えばネオペンチルグリコールジ（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アクリレート、ジ（メタ）アクリロイルイソシアヌレート、アルキレンオキサイド変性ビスフェノールジ（メタ）アクリレート、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、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、2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロキシポリエトキシフェニル）プロパンなどの2官能（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、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）アクリレート等の3官能以上の（メタ）アクリレートが挙げられる。これらの1種以上が使用できる。

[0021] （メタ）アクリレートオリゴマーとしては、例えば、ポリブタジエン骨格のウレタン（メタ）アクリレート、水添ポリブタジエン骨格のウレタン（メタ）アクリレート、ポリカーボネート骨格のウレタン（メタ）アクリレート、ポリエーテル骨格のウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル骨格のウレタン（メタ）アクリレート、ひまし油骨格のウレタン（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、エポキシ（メタ）アクリレートオリゴマーなどがあげられる。これらの1種以上が使用できる。

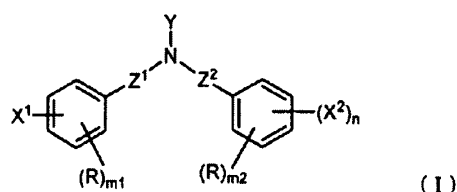
[0022] （メタ）アクリルアミドとしては、メチル（メタ）アクリルアミド、ジメチル（メタ）アクリルアミド、エチル（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、ジエチル（メタ）アクリルアミド、n-プロピル（メタ）アクリルアミド、ジプロピル（メタ）アクリルアミド、ジイソプロピル（メタ）アクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、n-ブチル（メタ）アクリルアミド、i-ブチル（メタ）アクリルアミド、n-ヘキシル（メタ）アクリルアミド、2-エチルヘキシル（メタ）アクリルアミド、デシル（メタ）アクリルアミド、ラウリル（メタ）アクリルアミド、ステアリル（メタ）アクリルアミド、シクロヘキシル（メタ）アクリルアミド、トリチル（メタ）アクリルアミド、4-t-ブチルシクロヘキシルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、4-アクリロイルモルホリン、4-メタクリロイルモルホリン、[3-（アクリロイルアミノ）プロピル]トリメチルアミノウムクロリド、[3-（メタクリロイル

アミノ) プロピル] トリメチルアミニウムクロリド等が挙げられる。これらの1種以上が使用できる。

[0023] <成分(B) 式(1) で表される重合性化合物由来の繰り返し単位を有するポリマー>

本発明で使用する成分(2)の式(1)で表される重合性化合物由来の繰り返し単位を有するポリマーは、下記式(1)で表される重合性化合物由来の繰り返し単位の少なくとも1種からなるポリマー、又は、当該繰り返し単位の少なくとも1種と他のラジカル重合性化合物由来の繰り返し単位の少なくとも1種とからなるポリマーである。

[化2]



すなわち、本発明で使用する成分(2)のポリマーは、具体的には、以下のポリマーを包含する。

i) 式(1)で表される重合性化合物由来の繰り返し単位の1種のみからなるホモポリマー、

ii) 式(1)で表される重合性化合物由来の繰り返し単位の2種以上からなるコポリマー、

iii) 式(1)で表される重合性化合物由来の繰り返し単位の1種と、他のラジカル重合性化合物由来の繰り返し単位の少なくとも1種とからなるコポリマー

iv) 式(1)で表される重合性化合物由来の繰り返し単位の2種以上と、他のラジカル重合性化合物由来の繰り返し単位の少なくとも1種とからなるコポリマー

上記ポリマーのうち、ii)~iv)のコポリマーは、各繰り返し単位が、ランダム配列されているもの、交互配列されているもの、ブロック配列されてい

るもののいずれでもよい。

また、本発明のコポリマーの場合は、分子鎖が、直鎖であってもよいし、分岐鎖であってもよい。分岐鎖は、一点で分岐してなる分岐鎖（スター型）、複数点で分岐してなる分岐鎖（グラフト型）などが挙げられる。

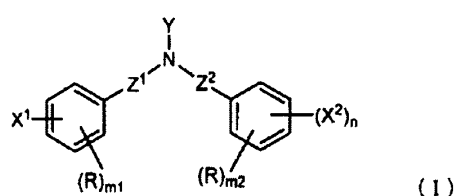
[0024] 本発明のポリマーの数平均分子量は、基材上への塗布可能な範囲内であれば、制限はなく、例えば、1,000～1,000,000、5,000～500,000、10,000～150,000、10,000～200,000、20,000～100,000などの範囲内の数平均分子量のコポリマーを挙げることができる。

また、本発明に係るポリマーの分子量分布（PDI）は、重量平均分子量／数平均分子量（ M_w/M_n ）の比で、好ましくは1.0～5.0、より好ましくは1.0～4.0、最も好ましくは1.0～3.0である。

なお、重量平均分子量及び数平均分子量は、THFを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）にて測定したデータを、標準として使用するポリメタクリル酸メチルの分子量に基づいて換算した値である。

[0025] （式（1）で表される重合性化合物）

[化3]



[0026] 式中、

X^1 、 X^2 は、それぞれ独立に、C7～C20のアルキル基又はC7～C20のアルコキシ基を表す。

[0027] X^1 及び X^2 における、C7～C20のアルキル基としては、直鎖のものも、分岐鎖のものも、好ましく用いることができる。

直鎖のものとしては、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、

n-ヘキサデシル基、n-オクタデシル基、n-エイコシル基等が挙げられる。

分岐鎖のものとしては、1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピル基、1, 1, 3-トリメチルブチル基、1-エチルペンチル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基、2, 2, 3, 3-テトラメチルブチル基、1, 2, 4-トリメチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基、2, 2, 4-トリメチルペンチル基、1-エチル-4-メチルペンチル基、3-エチル-3-メチルペンチル基、3-エチル-4-メチルペンチル基、1-エチル-1-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルヘキシル基、3, 3-ジメチルヘキシル基、4, 4-ジメチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、6-メチルヘプチル基、1, 3, 5-トリメチルヘキシル基、1, 1, 3-トリメチルヘキシル基、1-ブチル-1-メチルヘプチル基、1-メチルヘプチル基、1-メチル-1-オクチルウンデシル基等が挙げられる。

X¹及びX²における、C₇～C₂₀のアルコキシ基としては、直鎖のものも、分岐鎖のものも、好ましく用いることができる。

直鎖のものとしては、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基、n-ドデシルオキシ基、n-トリデシルオキシ基、n-テトラデシルオキシ基、n-ヘキサデシルオキシ基、n-オクタデシルオキシ基、n-エイコシルオキシ基等が挙げられる。

分岐鎖のものとしては、1, 1, 2, 2-テトラメチルプロピルオキシ基、1, 1, 3-トリメチルブチルオキシ基、1-エチルペンチルオキシ基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルオキシ基、2, 2, 3, 3-テトラメチルブチルオキシ基、1, 2, 4-トリメチルペンチルオキシ基、2, 4, 4-トリメチルペンチルオキシ基、2, 2, 4-トリメチルペンチルオキシ基、1-エチル-4-メチルペンチルオキシ基、3-エチル-3-メチルペンチルオキシ基、3-エチル-4-メチルペンチルオキシ基、1-エチル-1-メチルペンチルオキシ基、1, 1-ジメチルヘキシルオキシ基、3, 3

ージメチルヘキシルオキシ基、4, 4-ジメチルヘキシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3-エチルヘキシルオキシ基、6-メチルヘプチルオキシ基、1, 3, 5-トリメチルヘキシルオキシ基、1, 1, 3-トリメチルヘキシルオキシ基、1-ブチル-1-メチルヘプチルオキシ基、1-メチルヘプチルオキシ基、1-メチル-1-オクチルウンデシルオキシ基等が挙げられる。

[0028] 式中、 n は0又は1を表す。

[0029] 式中、 Z^1 、 Z^2 は、それぞれ独立に、単結合又はC1～C3アルキレン基を表す。

Z^1 、 Z^2 におけるC1～C3アルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロパン-1, 3-ジイル等が挙げられる。

[0030] 式中、Rは、有機基又はハロゲノ基を表す。

有機基としては、化学的に許容され、本発明の効果を有する限りにおいて特に制限されない。有機基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 s -ブチル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基などのC1～C6アルキル基や、フェニル基、ナフチル基などのC6～C10アリール基や、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 s -ブトキシ基、 i -ブトキシ基、 t -ブトキシ基などのC1～C6アルコキシ基や、クロロメチル基、クロロエチル基、トリフルオロメチル基、1, 2-ジクロロ- n -プロピル基、1-フルオロ- n -ブチル基、パーフルオロ- n -ペンチル基などのC1～C6ハロアルキル基等が挙げられる。

ハロゲノ基としては、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、イオド基などが挙げられる。

[0031] 式中、 m_1 、 m_2 は、それぞれ独立に、0～4いずれかの整数を表す。

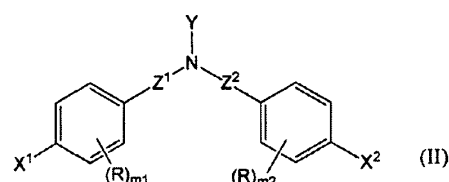
[0032] 式中、Yは、重合可能な官能基を表す。重合可能な官能基としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニルオキシカルボニル基、プロパー-1-エン-2-イルオキシカルボニル基、アリルオキシカ

ルボニル基等の重合可能な炭素－炭素二重結合を有する基等が挙げられる。

本発明においては、Yとしては、アクリロイル基、メタクリロイル基が好ましい。

[0033] 上記式（I）で表される化合物は、以下の式（II）で表される化合物を包含する。

[化4]



式中、Y、Z¹、Z²、X¹、X²、R、m₁及びm₂は、式（I）において説明したものと同一のものである。

[0034] 本発明に用いる式（I）又は式（II）で表される重合性化合物のうち、好ましくは、N，N－ビス(4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル)アクリルアミド、N，N－ビス(4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル)メタクリルアミド、N－フェニル-N-(4-(2,4,4-トリメチルペンタン-2-イル)フェニル)アクリルアミド、N－フェニル-N-(4-(2,4,4-トリメチルペンタン-2-イル)フェニル)メタクリルアミド、N，N－ビス(4-オクチルフェニル)アクリルアミド、N，N－ビス(4-オクチルフェニル)メタクリルアミド、N-(4-オクチルフェニル)-N-フェニルアクリルアミド、N-(4-オクチルフェニル)-N-フェニルメタクリルアミド、が挙げられる。

[0035] (他のラジカル重合性化合物)

「他のラジカル重合性化合物」とは、式（I）で表される化合物以外のラジカル重合性化合物であり、融点、粘度又は屈折率などの目的とする物性に依りて適宜選定すればよく、特に限定されるものではないが、（メタ）アクリル酸類、（メタ）アクリロニトリル、スチレン類、ビニル系化合物、オレフィン化合物、不飽和カルボン酸無水物等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を使用することができる。具体的には、成分（1）ラジカル重合性化

合物において例示されたものと同様の化合物が挙げられる。

特に、「他のラジカル重合性化合物」としては、(メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド等の(メタ) アクリル酸類、不飽和ジカルボン酸無水物、スチレン類が好ましく、(メタ) アクリレートとしては、無置換の又は置換基を有していてもよいC 1～C 18アルキル(メタ) アクリレートであることが好ましい。

アルキル(メタ) アクリレートのアルキル部位は、直鎖、分岐、環状(脂環族)のいずれでもよく、好ましくは直鎖又は分岐のアルキル基である。直鎖又は分岐のアルキル(メタ) アクリレートの場合、アルキル部位は好ましくはC 1～C 12である。

[0036] 「置換基を有していてもよいC 1～C 18アルキル(メタ) アクリレート」の置換基としては、脂肪族炭化水素基、極性基、芳香族炭化水素基、ヘテロ芳香族基、置換アミノ基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、エチニル基等のアルキニル基が挙げられる。

極性基としては、水酸基、アミノ基、テトラヒドロフルフリル基等が挙げられる。

芳香族炭化水素基は、1個又はそれ以上の環を含む、芳香族炭化水素基である。たとえば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

ヘテロ芳香族基は、ヘテロ原子としてO、S、又はNを1個以上有する芳香族基である。たとえば、ピリジニル基、チエニル基、フリル基、ベンズイミダゾリル基等が挙げられる。

置換アミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジメチルアミノ基、メチルエチルアミノ基等が挙げられる。

[0037] 「無置換の又は置換基を有していてもよいC 1～C 18アルキル(メタ) アクリレート」としては、具体的には、メチル(メタ) アクリレート、エチ

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、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、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、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、トリチル（メタ）アクリレート、4-*t*-ブチルシクロヘキシル（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、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、（2-アクリロイルオキシエチル）トリメチルアミニウムクロリド、（2-メタクリロイルオキシエチル）トリメチルアミニウムクロリド、（2-アクリロイルオキシエチル）ジメチルベンジルアミニウムクロリド、（2-メタクリロイルオキシエチル）ジメチルベンジルアミニウムクロリド等が挙げられる。

[0038] （メタ）アクリルアミドとしては、メチル（メタ）アクリルアミド、ジメチル（メタ）アクリルアミド、エチル（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、ジエチル（メタ）アクリルアミド、*n*-プロピル（メタ）アクリルアミド、ジプロピル（メタ）アクリルアミド、ジイソプロピル（メタ）アクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、*n*-ブチル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

不飽和ジカルボン酸無水物としては、マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物等が挙げられる。

スチレン類としては、スチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-ブロモスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-*t*-ブトキシスチレン、*p*-*t*-ブトキシカルボニルスチレン等が挙げられる。

[0039] （繰返し単位の組成割合）

本発明に用いるポリマー中、式（1）で表される重合性化合物由来の繰返し単位と、他のラジカル重合性化合物に由来する繰返し単位の含有量は特

に制限されない。式（I）で表される重合性化合物由来の繰返し単位と、他のラジカル重合性化合物に由来する繰返し単位は、モル比で、100：0～50：50、99.5：0.5～60：40、99：1～70：30、98：2～75：25、95：5～80：20等の範囲を選択することができる。

[0040] （成分（A）及び（B）の配合割合）

成分（A）と成分（B）の配合割合は、特に制限はないが、（A）100質量部に対して、0.1～80質量部が好ましく、1～50質量部がより好ましく、1～30質量部が最も好ましい。

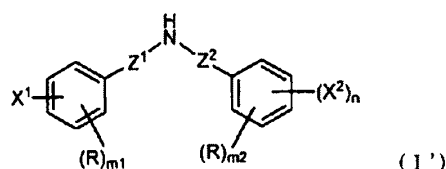
[0041] （式（I）及び式（II）で表される化合物の製法）

本発明に用いる重合性化合物である式（I）及び式（II）で表される化合物は、実施例の方法や他の公知の方法により合成することができる。

たとえば、式（I）のYがアクリロイル基又はメタクリロイル基の場合は、以下の方法により製造することができる。

式（I'）

[化5]



（式中、 X^1 、 X^2 、 n 、 Z^1 、 Z^2 、 R 、 m_1 、 m_2 は、式（I）における定義と同じである。）で表される第2級アミンと（メタ）アクリル酸クロライド等の（メタ）アクリル酸ハライドとを、溶媒中、塩基の存在下で反応させる。

溶媒としては、N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N，N-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒、テトラヒドロフラン（THF）、1，2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、メチルセルソルブ等のエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、ジクロロベンゼ

ン、ベンゾニトリル等の芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられ、これらの1種又は2種以上の混合溶媒を使用することができる。

塩基としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の脂肪族アミン、ピリジン、N-エチルピリジン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジメチルアミノピリジン等の芳香族アミン、ナトリウムエチラート、ナトリウムメチラート等の金属アルコキシド等の有機塩基や、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の炭酸塩等の無機塩基を用いることができる。

反応温度は、-50℃～200℃である。

[0042] (ポリマーの重合方法)

本発明に用いるポリマーは、式(I)又は式(II)で表される重合性化合物の少なくとも1種を重合、又は当該化合物と他の重合性化合物とを重合したものであれば、特に制限なく使用することができる。重合反応は、特に制限されず、ポリアクリレート等を合成する公知の方法であってもよく、例えば、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、開環重合、配位重合等を挙げることができる。実施例にその一例を示す。

たとえば、式(I)又は(II)のYがアクリロイル基又はメタクリロイル基である化合物と(メタ)アクリレートをラジカル重合する場合は、式(I)又は式(II)で表される重合性化合物と(メタ)アクリレートを溶媒中で、ラジカル重合開始剤の存在下で、加熱又は光照射して重合反応を行う。

重合溶媒は、重合反応に関与せず、かつ重合体と相溶性のある溶媒であれば特に制限されず、具体的には、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、トリオキサンなどのエーテル系化合物や、酢酸エチ

ルなどのエステル系化合物や、メチルエチルケトンやシクロヘキサノンなどのケトン系化合物や、ヘキサンやトルエンなどの脂肪族、芳香族又は脂環式炭化水素化合物などの非極性溶媒又は低極性溶媒を例示することができる。これらの溶媒は、1種単独で、又は2種以上の混合溶媒として用いることができる。

ラジカル重合開始剤としては、たとえば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサニカルボニトリル、アゾビス-2-アミジノプロパン・塩酸塩、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、過酸化ジ-*t*-ブチルクメンヒドロペルオキシド、過酸化アセチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなどが挙げられる。

[0043] <成分(C) 重合開始剤>

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、有機過酸化物が好ましい。有機過酸化物としては、クメンヒドロパーオキシド、パラメンタンヒドロパーオキシド、ターシャリーブチルヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンジヒドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド及びターシャリーブチルパーオキシベンゾエート等が挙げられる。これらの中では、安定性の点で、クメンヒドロパーオキシドが好ましい。

[0044] 重合開始剤の使用量は、(A) 100質量部に対して、0.1~20質量部が好ましく、0.5~10質量部がより好ましく、0.8~5質量部が最も好ましい。0.1質量部以上だと硬化速度が早くなる。20質量部以下だと貯蔵安定性が良くなる。

[0045] <成分(D) 還元剤>

還元剤は、前記重合開始剤と反応し、ラジカルを発生する還元剤であれば使用できる。

[0046] 還元剤としては、第3級アミン、チオ尿素誘導体、遷移金属塩等が挙げられる。第3級アミンとしては、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ト

リブチルアミン及びN，N－ジメチルパラトルイジン等が挙げられる。チオ尿素誘導体としては、2－メルカプトベンズイミダゾール、メチルチオ尿素、ジブチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素及びエチレンチオ尿素等が挙げられる。遷移金属塩としては、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト、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。これらの中では、反応性の点で、遷移金属塩が好ましい。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。

[0047] 還元剤の使用量は、(A) 100質量部に対して、0.05～15質量部が好ましく、0.1～5質量部がより好ましい。0.05質量部以上だと硬化速度が早くなる。15質量部以下だと貯蔵安定性が良くなる。

[0048] <任意成分>

本発明の接着性組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、シランカップリング剤等の接着助剤、増粘剤、エラストマー、コアシェルポリマー、反応性希釈剤、非反応性希釈剤又は溶媒、ビニル芳香族化合物、パラフィン類、非反応性着色剤、充填材、酸化防止剤、光安定剤、リン酸塩、可塑剤、タックファイヤー等の粘着付与剤、BHT等の保存安定剤、染料、顔料、難燃剤、増感剤、重金属不活性剤、イオントラップ剤、乳化剤、水分散安定剤、消泡剤、離型剤、レベリング剤、レオロジーコントロール剤、界面活性剤等の添加剤を適量配合しても良い。

[0049] 前記シランカップリング剤としては、例えば、3－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3－グリシドキシプロピルメチルジプロピルオキシシラン、3－グリシドキシプロピルジメチルモノメトキシシラン、3－グリシドキシプロピルジメチルモノエトキシシラン、3－グリシドキシプロピルジメチルモノプロピルオキシシラン、2－(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、3－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のグリシジル基含有シランカップリング剤、ビニルトリス(β

ーメトキシエトキシ) シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のビニル基含有シランカップリング剤、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルジメチルモノメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルジメチルモノエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジプロピルオキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジプロピルオキシシラン、3-アクリロキシプロピルジメチルモノプロピルオキシシラン、3-アクリロキシプロピルジメチルモノエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルジメチルモノプロピルオキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の(メタ)アクリロイル基含有シランカップリング剤、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、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シランカップリング剤、その他 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0050] 前記増粘剤として、分子量約10,000~約40,000のポリブチルメタクリレートなどが有効である。増粘剤を用いることにより、接着剤の粘度をより塗布性に優れた粘性のシロップのような稠度に増大させることができる。このような増粘剤は接着剤の全質量に対して一般に約50質量%以下の量で使用する事ができる。

[0051] 本接着性組成物では、エラストマーを使用することができる。エラストマー材料は接着剤硬化物の破壊靱性を改善することができる。例えば、剛性の高降伏強度材料(例えば、可撓性の高分子基材などの材料ほど容易にエネルギーを機械的に吸収しない金属基材)を接着するときには有益な場合がある。このような添加剤は接着剤の全質量に対して一般に約50質量%以下の量で

使用することができる。

- [0052] 本接着性組成物に使用するエラストマーとしては、常温でゴム状弾性を有する高分子物質が好ましく、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。
- [0053] このようなエラストマーとしては、ポリブタジエン、(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、メチル(メタ)アクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体(MBS)、(メタ)アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、スチレン-ブタジエン等のブタジエン(共)重合体、並びに、線状ポリウレタン等の各種合成ゴム、天然ゴム、各種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は相溶性に問題がなければ、1種以上を使用してもよい。
- [0054] コアシェルポリマーを用いて、接着剤の塗布性及び流動特性を改良することもできる。改良された塗布性及び流動特性は、接着剤がシリンジタイプの塗布機から分配されるときに残る望ましくない糸引き(ストリング)又は接着剤が垂直面に適用された後の垂れ(サグ)の低減によって確認できる。コアシェルポリマーは、接着剤の全質量に対して、一般に約5質量%以上、約10質量%以上、又は約20質量%以上、約50質量%以下、約40質量%以下、又は約30質量%以下の量で加えることができる。
- [0055] 反応性希釈剤を添加してもよい。好適な反応性希釈剤として、1,4-ジオキソ-2-ブテン官能性化合物、及びアジリジン化合物が挙げられる。
- [0056] ビニル芳香族化合物を添加して、重合速度、硬化時間及び接着剤硬化物の所望の特性に実質的に影響を与えずに接着剤の可使時間を長くすることもできる。
- [0057] 有用なビニル芳香族化合物として、例えば、3-イソプロペニル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネートを、単官能性又は多官能性の反応性水素化合物、好ましくは、単官能性又は多官能性のアミン、アルコール、又はそれらの組み合わせと反応させることにより調製した α -メチルスチレン基含

有オリゴマーが挙げられる。特に好ましい単官能性又は多官能性のアミンとして、Huntsman PetroChemical Corp.、テキサス州、ヒューストンから入手可能な、商品名JEFFAMINEとして市販されているアミン末端ポリエーテル、例えばJEFFAMINE ED 600（名目分子量600のジアミン末端ポリエーテル）、JEFFAMINE D 400（名目分子量400のジアミン末端ポリエーテル）、JEFFAMINE D 2000（名目分子量2000を有するジアミン末端ポリエーテル）、JEFFAMINE T 3000（名目分子量3000のトリアミン末端ポリエーテル）、及びJEFFAMINE M 2005（名目分子量2000のモノアミン末端ポリエーテル）が挙げられる。好適なアルコール含有化合物として、例えばポリプロピレングリコール、ポリカプロラクトントリオール、及びジエチレングリコールが挙げられる。ビニル芳香族化合物は、接着剤の全質量に対して、一般に約1質量%以上、約2質量%以上、又は約5質量%以上、約30質量%以下、約20質量%以下、又は約10質量%以下の量で加えることができる。

[0058] 非反応性希釈剤又は溶媒（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、N-メチルカプロラクタムなど）、非反応性着色剤、充填剤（例えば、カーボンブラック、ポリエチレン、空洞ガラス／セラミックスビーズ、シリカ、二酸化チタン、中実ガラス／セラミック微小球、シリカアルミナセラミック微小球、導電性及び／又は熱伝導性粒子、帯電防止化合物、チヨークなど）などが挙げられる。様々な任意の添加剤は、モノマーの重合速度又は接着剤硬化物の所望の特性を本質的に低下させない量で添加することができる。

[0059] 本発明の接着性組成物は、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。パラフィン類としては例えば、パラフィン、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。これらの中では、パラフィンが好ましい。パラフィン類の融点は40～100℃が好ま

しい。

[0060] パラフィン類の使用量は、(1) 重合性ビニルモノマー 100 質量部に対して、0.1～5 質量部が好ましい。0.1 質量部以上だと空気に接している部分の硬化が良くなり、5 質量部以下だと接着強度が低下しない。

[0061] 更に、貯蔵安定性を改良する目的で重合禁止剤を含む各種の酸化防止剤等を使用することができる。酸化防止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2,6-ジターシャリーブチル-p-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、トリフェニルホスファイト、フェノチアジン及びN-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン等が挙げられる。

[0062] 酸化防止剤の使用量は、(1) 重合性ビニルモノマー 100 質量部に対して、0.001～3 質量部が好ましく、0.01～1 質量部がより好ましい。0.001 質量部以上だと効果を有し、3 質量部以下だと接着性が向上する。

[0063] 上記の任意成分のうち、酸化防止剤及び光安定剤の添加は、接着剤組成物の耐候性向上のために好ましい。酸化防止剤及び光安定剤としては市販品を使用することができる。例えば、スミライザー（登録商標）BHT、スミライザー（登録商標）S、スミライザー（登録商標）BP-76、スミライザー（登録商標）MDP-S、スミライザー（登録商標）GM、スミライザー（登録商標）BBM-S、スミライザー（登録商標）WX-R、スミライザー（登録商標）NW、スミライザー（登録商標）BP-179、スミライザー（登録商標）BP-101、スミライザー（登録商標）GA-80、スミライザー（登録商標）TNP、スミライザー（登録商標）TPP-R、スミライザー（登録商標）P-16（住友化学株式会社製）、アデカスタブ（登録商標）AO-20、アデカスタブ（登録商標）AO-30、アデカスタブ（登録商標）AO-40、アデカスタブ（登録商標）AO-50、アデカスタブ（登録商標）AO-60、アデカスタブ（登録商標）AO-70、アデカスタブ（登録商標）AO-80、アデカスタブ（登録商標）AO-330

、アデカスタブ（登録商標）PEP-4C、アデカスタブ（登録商標）PEP-8、アデカスタブ（登録商標）PEP-24G、アデカスタブ（登録商標）PEP-36、アデカスタブ（登録商標）HP-10、アデカスタブ（登録商標）2112、アデカスタブ（登録商標）260、アデカスタブ（登録商標）522A、アデカスタブ（登録商標）329K、アデカスタブ（登録商標）1500、アデカスタブ（登録商標）C、アデカスタブ（登録商標）135A、アデカスタブ（登録商標）3010（旭電化工業株式会社製）、チヌビン（登録商標）770、チヌビン（登録商標）765、チヌビン（登録商標）144、チヌビン（登録商標）622、チヌビン（登録商標）111、チヌビン（登録商標）123、チヌビン（登録商標）292（チバスペシャリティケミカルズ株式会社（BASF社）製）等が挙げられる。これらの酸化防止剤及び光安定剤の配合量は特に限定されないが、（B）成分100質量部に対して、好ましくは0.001～10質量部、より好ましくは0.01～5質量部である。

[0064] 更に、本実施形態では接着性を向上させ、硬化速度を速くするために、リン酸塩を使用することがこのましい。

[0065] リン酸塩の中では、接着性や硬化速度の点で、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）アクリレート及びビス（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル）フォスフェート等が挙げられる。これらの中では、接着性や硬化速度の点で、アシッドホスホオキシエチル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0066] リン酸塩の使用量は、（1）重合性ビニルモノマー100質量部に対して、0.05～10質量部が好ましく、0.1～7質量部がより好ましい。0.05質量部以上だと硬化速度が早くなり、特にアルミニウムへの接着性が向上し、10質量部以下だと接着性が向上する。

[0067] <接着剤組成物の使用形態>

本発明の接着性組成物は、火炎処理、イトロ処理、コロナ放電、プライマー処理などの複雑な表面処理技術を使用せずに、難接着性材料である低表面

エネルギープラスチック又はポリマー基材を接着する場合に特に有用である。本開示における「低表面エネルギープラスチック」とは、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、シクロオレフィンポリマー（COP）、シクロオレフィンコポリマー（COC）などのオレフィン系材料、ポリアセタール（POM）、ナイロン6（PA6）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリジメチルシリコン（PDMS）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、変性ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、ポリメチルペンテン（PMP）、液晶ポリエステル（LCP）、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン（ABS）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などのフッ素化ポリマー、並びにこれらの材料のエラストマー変性体、及びこれらの材料とエチレン-プロピレンゴム（EPM）、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）などのエラストマーとのポリマーブレンドが挙げられる。本開示における「高表面エネルギープラスチック」とは、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリカーボネート（PC）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）が挙げられる。本開示の2液型接着剤は、酸素を吸着しやすいエラストマー変性体及びエラストマーのポリマーブレンドを含む基材に有利に使用することができる。好適なエラストマー変性体及びエラストマーのポリマーブレンドを含む基材として、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンのエラストマー変性体、又はエチレン-プロピレンゴム（EPM）、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）などのエラストマーとポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリマーブレンドを含む、オレフィン系エラストマー基材、特に、ポリプロピレンのエラストマー変性体及びエチレン-プロピレンゴム（EPM）、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）などのエラストマーとポリプロピレンのポリマーブレンドを含むポリプロピレン系エラストマー基材が挙げられる。しかしながら、本発明はこの程度に限定されず、いかなる熱可塑性樹脂並びに木、セラミック、コンクリート及び下塗りされた金属、繊維強化プラスチックを接着する

のに該組成物が使用されてもよい。

[0068] 本発明の接着性組成物は、2液型の接着性組成物として使用することが好ましい。2液型については、本実施形態の接着剤組成物の必須成分全てを貯蔵中は混合せず、接着剤組成物を第1剤及び第2剤に分け、第1剤に少なくとも重合開始剤（成分（C））を、第2剤に少なくとも還元剤（成分（D））を別々に貯蔵する。

具体的には、第1剤を、成分（A）、（B）及び（C）を含有する組成物とし、第2剤を、成分（A）、（B）及び（D）を含有する組成物とすることができる。また、第1剤を（A）及び（C）を含有する組成物とし、第2剤を成分（B）及び（D）を含有する組成物としたり、第1剤を（A）、（B）及び（C）を含有する組成物とし、第2剤を（D）のみとすること等もできる。それぞれの剤には、必要に応じて、任意成分を添加すればよい。

2液型は貯蔵安定性に優れる点で好ましい。この場合、両剤を同時に又は別々に塗布して接触、硬化することにより、2液型接着剤組成物として使用できる。

[0069] 本発明の接着性組成物は、2剤の正確な計量を必要とせず、不完全な計量や混合、時には2剤の接触だけでも、常温で硬化する。本発明の接着性組成物の硬化には、紫外線を必要としない。本発明の接着性組成物は、作業性に優れる。

[0070] <成形体>

本発明の成形体は、前記の接着性組成物を、プラスチック基材上に塗布し、前記の接着性組成物を硬化させた層を基材上又は基材間に直接設けたものである。

実施例

[0071] 実施例において得られたポリマーの数平均分子量の測定は、以下の装置及び条件で行った。

[装置]

サンプル注入装置：Waters 2695 アライアンス

分離カラム：Shodex K F-G、805 L、804 L、804 L

検出器：Waters 2414 示差屈折 (RI) 検出器2998 フォトダイオードアレイ (PDA) 検出器

カラムオーブン：Waters社製カラムオーブン

[条件]

カラムオーブン温度：40℃

RI 検出器温度：40℃

移動相：テトラヒドロフラン

流量：1.0 mL/min

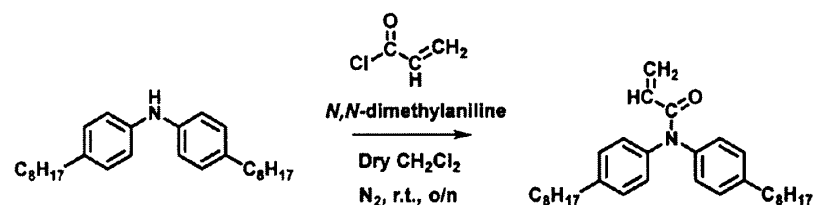
標準注入量：200 μL

PDA 検出器抽出波：254.0 nm

定量計算：標準ポリメタクリル酸メチル換算

[0072] (合成実施例1) N,N-ビス(4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル)アクリルアミド (DOPAA) の合成

[化6]



窒素置換した1 Lの四ツ口フラスコに、ビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル]アミン(50.00 g, 0.127 mol)、N,N-ジメチルアニリン(46.17 g, 0.381 mol)、及び超脱水ジクロロメタン 477 mLを仕込み、均一に溶解するまで攪拌した。次に、反応溶液を氷/エタノールバスで0℃以下に冷却し、アクリル酸クロライド(22.99 g, 0.254 mol)をゆっくり滴下し、30分間攪拌した。その後、反応液を室温まで昇温し、24時間反応を行った。反応終了後、エバポレーターで溶媒を留去し、粗生成物を酢酸エチル250 mLに溶解した。その後、1 N塩酸水溶液、飽和重曹水、食塩水で水洗した。有機層を硫酸マグネシウムで脱水し、その後濾液をエバポレーターで留去した。得られた

粗生成物をヘキサンで再結晶精製することで、N,N-ビス(4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル)アクリルアミド(38.67 g, 収率68%)を得た。質量分析の結果を以下に示す。

High Resolution ESI-TOF-MS m/z Calcd. for $[C_{31}H_{45}NO([M+Na]^+)]$: 470.3393
found 470.3317.

- [0073] (合成実施例2) 接着性高分子1 (DOPAA/EA=90/10)の作製
300 mL四つ口フラスコにDOPAA 26.98 g、アクリル酸エチル (EA:東京化成品) 3.04 g、AIBN (東京化成品) 0.20 gを仕込み、トルエン45 gに溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気化で65℃、6時間加熱撹拌した。その後、AIBN 0.10 gを加え、80℃で5時間撹拌した。加熱撹拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール800 mL中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて60℃、減圧による乾燥を行った。収量28.19 g、 $M_n=17,379$ 、 $M_w/M_n=2.08$
- [0074] (合成実施例3) 接着性高分子2 (DOPAA/EA=90/10)の作製
300 mL四つ口フラスコにDOPAA 26.98 g、アクリル酸エチル (EA:東京化成品) 3.04 g、AIBN (東京化成品) 0.20 gを仕込み、トルエン40.62 gに溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気化で65℃、6時間加熱撹拌した。その後、AIBN 0.10 gを加え、80℃で5時間撹拌した。加熱撹拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール800 mL中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて60℃、減圧による乾燥を行った。収量27.82 g、 $M_n=26,399$ 、 $M_w/M_n=2.20$
- [0075] (合成実施例4) 接着性高分子3 (DOPAA/EA=90/10)の作製
300 mL四つ口フラスコにDOPAA 26.98 g、アクリル酸エチル (EA:東京化成品) 3.04 g、AIBN (東京化成品) 0.20 g

を仕込み、トルエン 36.69 g に溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気化で 65℃、6 時間加熱撹拌した。その後、AIBN 0.10 g を加え、80℃で 5 時間撹拌した。加熱撹拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール 800 mL 中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて 60℃、減圧による乾燥を行った。

収量 29.01 g、 $M_n = 29,109$ 、 $M_w/M_n = 2.10$

[0076] (合成実施例 5) 接着性高分子 4 (DOPAA/EA=90/10) の作製

300 mL 四つ口フラスコに DOPAA 26.98 g、アクリル酸エチル (EA: 東京化成品) 3.04 g、AIBN (東京化成品) 0.20 g を仕込み、トルエン 33.18 g に溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気化で 65℃、6 時間加熱撹拌した。その後、AIBN 0.10 g を加え、80℃で 5 時間撹拌した。加熱撹拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール 800 mL 中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて 60℃、減圧による乾燥を行った。

収量 28.87 g、 $M_n = 31,641$ 、 $M_w/M_n = 2.20$

[0077] (合成実施例 6) 接着性高分子 5 (DOPAA/EA=90/10) の作製

300 mL 四つ口フラスコに DOPAA 26.98 g、アクリル酸エチル (EA: 東京化成品) 3.04 g、AIBN (東京化成品) 0.20 g を仕込み、トルエン 30.02 g に溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気化で 65℃、6 時間加熱撹拌した。その後、AIBN 0.10 g を加え、80℃で 5 時間撹拌した。加熱撹拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール 800 mL 中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて 60℃、減圧による乾燥を行った。

収量 27.31 g、 $M_n = 34,687$ 、 $M_w/M_n = 2.38$

[0078] (合成実施例 7) 接着性高分子 6 (DOPAA/EA=90/10) の作製

300 mL 四つ口フラスコに DOPAA 26.98 g、アクリル酸エチル (EA: 東京化成品) 3.04 g、AIBN (東京化成品) 0.20 g を仕込み、トルエン 20.02 g に溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気化で 65℃、6 時間加熱撹拌した。その後、AIBN 0.10 g を加え、80℃で 5 時間撹拌した。加熱撹拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール 800 mL 中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて 60℃、減圧による乾燥を行った。収量 28.11 g、 $M_n = 36,941$ 、 $M_w/M_n = 2.94$

[0079] (合成実施例 8) 接着性高分子 7 (DOPAA/EA = 85/15) の作製

300 mL 四つ口フラスコに DOPAA 25.52 g、アクリル酸エチル (EA: 東京化成品) 4.50 g、AIBN (東京化成品) 0.20 g を仕込み、トルエン 45.03 g に溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気化で 65℃、6 時間加熱撹拌した。その後、AIBN 0.10 g を加え、80℃で 5 時間撹拌した。加熱撹拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール 800 mL 中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて 60℃、減圧による乾燥を行った。収量 29.33 g、 $M_n = 21,484$ 、 $M_w/M_n = 2.11$

[0080] (合成実施例 9) 接着性高分子 8 (DOPAA/EA = 80/20) の作製

300 mL 四つ口フラスコに DOPAA 24.02 g、アクリル酸エチル (EA: 東京化成品) 6.00 g、AIBN (東京化成品) 0.20 g を仕込み、トルエン 45.03 g に溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気化で 65℃、6 時間加熱撹拌した。その後、AIBN 0.10 g を加え、80℃で 5 時間撹拌した。加熱撹拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール 800 mL 中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて 60℃、減圧による乾燥を行った。

収量 28.13 g、 $M_n = 24,577$ 、 $M_w/M_n = 1.98$

[0081] (合成実施例 10) 接着性高分子 9 (DOPAA/EA = 70/30) の作製

300 mL 四つ口フラスコに DOPAA 21.01 g、アクリル酸エチル (EA: 東京化成品) 9.00 g、AIBN (東京化成品) 0.20 g を仕込み、トルエン 45.03 g に溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気化で 65℃、6 時間加熱撹拌した。その後、AIBN 0.10 g を加え、80℃で 5 時間撹拌した。加熱撹拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール 800 mL 中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて 60℃、減圧による乾燥を行った。

収量 28.83 g、 $M_n = 19,320$ 、 $M_w/M_n = 2.18$

[0082] (合成実施例 11) 接着性高分子 10 (DOPAA/MA = 90/10) の作製

300 mL 四つ口フラスコに DOPAA 18.10 g、アクリル酸メチル (MA: 東京化成品) 2.00 g、AIBN (東京化成品) 0.14 g を仕込み、トルエン 30 g に溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気化で 65℃、6 時間加熱撹拌した。その後、AIBN 0.07 g を加え、80℃で 5 時間撹拌した。加熱撹拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール 800 mL 中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて 60℃、減圧による乾燥を行った。収量 16.23 g、 $M_n = 13,360$ 、 $M_w/M_n = 1.84$

[0083] (合成実施例 12) 接着性高分子 11 (DOPAA/nBA = 90/10) の作製

300 mL 四つ口フラスコに DOPAA 18.09 g、アクリル酸 n-ブチル (nBA: 東京化成品) 2.10 g、AIBN (東京化成品) 0.18 g を仕込み、トルエン 30 g に溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気化で 65℃、6 時間加熱撹拌した。その後、AIBN 0.09 g を加え、80℃で 5 時間撹拌した。加熱撹拌を停止するとともに反応

液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール800 mL中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて60℃、減圧による乾燥を行った。収量17.93 g、 $M_n=15,615$ 、 $M_w/M_n=1.71$

[0084] (合成実施例13) 接着性高分子12 (DOPAA/iBA=90/10)の作製

300 mL四つ口フラスコにDOPAA 18.09 g、アクリル酸iブチル (iBA:東京化成品) 2.10 g、AIBN (東京化成品) 0.18 gを仕込み、トルエン30 gに溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気化で65℃、6時間加熱撹拌した。その後、AIBN 0.09 gを加え、80℃で5時間撹拌した。加熱撹拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール800 mL中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて60℃、減圧による乾燥を行った。収量18.03 g、 $M_n=16,271$ 、 $M_w/M_n=1.88$

[0085] (合成実施例14) 接着性高分子13 (DOPAA/THFA=90/10)の作製

300 mL四つ口フラスコにN,N-ビス(4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル)アクリルアミド (DOPAA) 26.97 g、アクリル酸テトラヒドロフルフリル (THFA:東京化成品) 2.99 g、AIBN (東京化成品) 0.20 gを仕込み、トルエン45 gに溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気化で65℃、6時間加熱撹拌した。その後、AIBN 0.10 gを加え、80℃で5時間撹拌した。加熱撹拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール800 mL中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて60℃、減圧による乾燥を行った。収量27.23 g、 $M_n=13,901$ 、 $M_w/M_n=2.21$

[0086] (合成実施例15) 接着性高分子14 (DOPAA/HEA=90/10)の作

製

300 mL 四つ口フラスコに DOPAA 27.10 g、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEA: 東京化成品) 3.03 g、AIBN (東京化成品) 0.20 g を仕込み、トルエン 45 g に溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気化で 65℃、6 時間加熱撹拌した。その後、AIBN 0.10 g を加え、80℃ で 5 時間撹拌した。加熱撹拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール 800 mL 中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて 60℃、減圧による乾燥を行った。収量 27.15 g、 $M_n = 22,703$ 、 $M_w/M_n = 2.29$

[0087] (合成実施例 16) 接着性高分子 15 (DOPAA/EHA = 90/10) の作製

300 mL 四つ口フラスコに DOPAA 27.03 g、アクリル酸 2-エチルヘキシル (EHA: 東京化成品) 3.02 g、AIBN (東京化成品) 0.20 g を仕込み、トルエン 45 g に溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気化で 65℃、6 時間加熱撹拌した。その後、AIBN 0.10 g を加え、80℃ で 5 時間撹拌した。加熱撹拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール 800 mL 中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて 60℃、減圧による乾燥を行った。収量 26.90 g、 $M_n = 12,588$ 、 $M_w/M_n = 1.80$

[0088] (合成実施例 17) 接着性高分子 16 (DOPAA/スチレン = 90/10) の作製

300 mL 四つ口フラスコに DOPAA 30.00 g、スチレン (東京化成品) 3.33 g、AIBN (東京化成品) 0.20 g を仕込み、トルエン 50 g に溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気化で 65℃、6 時間加熱撹拌した。その後、AIBN 0.10 g を加え、80℃ で 5 時間撹拌した。加熱撹拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール800mL中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて60℃、減圧による乾燥を行った。収量31.60g、 $M_n = 22,408$ 、 $M_w/M_n = 2.36$

[0089] (合成実施例18) 接着性高分子17 (DOPAA/DEAA=90/10)の作製

300mL四つ口フラスコにDOPAA 30.00g、N,N-ジエチルアクリルアミド (DEAA: 東京化成品) 3.33g、AIBN (東京化成品) 0.19gを仕込み、トルエン50gに溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気化で65℃、6時間加熱撹拌した。その後、AIBN 0.10gを加え、80℃で5時間撹拌した。加熱撹拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール800mL中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて60℃、減圧による乾燥を行った。収量30.00g、 $M_n = 25,377$ 、 $M_w/M_n = 2.08$

[0090] (合成実施例19) 接着性高分子18 (DOPAA/無水マレイン酸=90/10)の作製

300mL四つ口フラスコにDOPAA 20.00g、無水マレイン酸 (東京化成品) 2.22g、AIBN (東京化成品) 0.14gを仕込み、トルエン22.2gに溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気化で65℃、6時間加熱撹拌した。その後、AIBN 0.10gを加え、80℃で5時間撹拌した。加熱撹拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール800mL中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて60℃、減圧による乾燥を行った。収量20.07g、 $M_n = 28,576$ 、 $M_w/M_n = 1.78$

[0091] (合成実施例20) 接着性高分子19 (DOPAA/iBMA=90/10)の作製

300 mL四つ口フラスコにDOPAA 20.00 g、メタクリル酸イソブチル (iBMA:東京化成品) 2.22 g、AIBN (東京化成品) 0.13 gを仕込み、トルエン22.2 gに溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気化で65℃、6時間加熱撹拌した。その後、AIBN 0.10 gを加え、80℃で5時間撹拌した。加熱撹拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール800 mL中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて60℃、減圧による乾燥を行った。収量21.11 g、 $M_n = 26,758$ 、 $M_w/M_n = 2.33$

[0092] (合成実施例21) 接着性高分子20 (DOPAA/EHMA=90/10)の作製

300 mL四つ口フラスコにDOPAA 20.00 g、メタクリル酸2-エチルヘキシル (EHMA:東京化成品) 2.22 g、AIBN (東京化成品) 0.12 gを仕込み、トルエン22.2 gに溶解させた。減圧操作を加えて脱気を行い、窒素雰囲気化で65℃、6時間加熱撹拌した。その後、AIBN 0.10 gを加え、80℃で5時間撹拌した。加熱撹拌を停止するとともに反応液をサンプリングし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行った。反応液をメタノール800 mL中に滴下することで粉体化を行った。得られた析出物をろ別し、真空乾燥機にて60℃、減圧による乾燥を行った。収量21.38 g、 $M_n = 35,929$ 、 $M_w/M_n = 1.90$

[0093] (合成実施例22) 接着性高分子21(ポリ{N,N-ビス(4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル)アクリルアミド} (PDOPAA))の作製

500 mL四つ口フラスコにDOPAA 100.0 g、トルエン 150.0 g、AIBN 0.322 gを仕込み、窒素雰囲気下で30℃に加温した。系内が均一になったことを確認後、マグネティックスターラーで撹拌しながらダイアフラムポンプにて減圧脱気を3回行った。脱気後、65℃に加温し24時間撹拌した。その後、フラスコを室温に戻し、メタノール 1600 mLを用いて再沈殿を行い2時間120℃で真空乾

燥することで白色粉末を得た。収量 96.00 g、 $M_n = 14,315$ 、 $M_w / M_n = 1.89$

[0094] (接着性組成物の調製)

表 1～11に示す量の各成分を攪拌混合し、接着性組成物を得た。(2) クメンハイドロパーオキサイドを使用した組成物を第 1 剤、(3) バナジルアセチルアセトナートを使用した組成物を第 2 剤とした。第 1 剤と第 2 剤を等量ずつ攪拌混合し、接着性組成物を得た。

[0095] 表 1～11において各配合物質の配合量は質量部で示される。各配合物質の詳細は下記の通りである。

- ・EHMA : メタクリル酸 2-エチルヘキシル、市販品
- ・MMA : メタクリル酸メチル、市販品
- ・EMA : メタクリル酸エチル、市販品
- ・nBMA : メタクリル酸n-ブチル、市販品
- ・iBMA : メタクリル酸i-ブチル、市販品
- ・CHMA : メタクリル酸シクロヘキシル、市販品
- ・IBOMA : メタクリル酸イソボルニル、市販品
- ・LMA : メタクリル酸ラウリル、市販品
- ・BzMA : メタクリル酸ベンジル、市販品
- ・THFMA : メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、市販品
- ・クメンハイドロパーオキサイド : 市販品
- ・バナジルアセチルアセトナート : 市販品
- ・オクチル酸コバルト : 市販品
- ・ナフテン酸コバルト : 市販品
- ・エチレンチオ尿素 : 市販品
- ・NBR : アクリルニトリル-ブタジエン-ゴム、市販品
- ・SBR : スチレン-ブタジエン-ゴム、市販品
- ・Bis-GMA : 2,2-ビス[4-(4-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)フェニル]プロパン、市販品

・TE-2000：日本曹達（株）、末端ウレタンメタクリレート変性ポリブタジエン
・TEA1-1000：日本曹達（株）、末端ウレタンアクリレート変性ポリブタジエン

[0096]（引張剪断強度（引張剪断接着強さ））

試験片として、以下のものを使用した。

実施例1～40、比較例1～4：ポリプロピレン（PP）

実施例41：高密度ポリエチレン（HDPE）

実施例42：低密度ポリエチレン（LDPE）

実施例43：シクロオレフィンポリマー（COP）

実施例44：シクロオレフィンコポリマー（COC）

実施例45：ポリメチルペンテン（PMP）

実施例46・61：ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）

実施例47：ポリジメチルシリコーン（PDMS）

実施例48：ポリカーボネート（PC）

実施例49：ポリスチレン（PS）

実施例50：ポリメチルメタクリレート（PMMA）

実施例51：ポリエチレンテレフタレート（PET）

実施例52：硬質ポリ塩化ビニル（PVC）

実施例53：ナイロン6（PA6）

実施例54：ポリアセタール（POM）

実施例55：ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）

実施例56：液晶ポリエステル（LCP）

実施例57：ポリフェニレンサルファイド（PPS）

実施例58：変性ポリフェニレンエーテル（m-PPE）

実施例59：ポリブチレンテレフタレート（PBT）

実施例60：アクリルニトリルブタジエンスチレン（ABS）

被着体の基板は全て100×25×2.0mmのサイズを使用した。被着体をウェス拭きしてから用いた。温度23℃、湿度50%の環境下でJIS

K-6850に従い、一枚の試験片の片面に第1剤と第2剤を混合した接着剤組成物を塗布し、直ちに試験片同士を貼り合わせた。接着剤層の厚さは、0.1mmにした。その後、室温で24時間養生し、これを引張剪断強度測定用試料とし、引張剪断強度（単位：MPa）の測定を行い、引張剪断強度とした。測定は、温度23℃の環境下、引張速度10mm/分で行った。

[0097] [表1]

表1	試薬	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
第1剤	(A)EHMA	100	100	100	100	100	100	100	100
	(B)接着高分子1	15							
	接着高分子2		15						
	接着高分子3			15					
	接着高分子4				15				
	接着高分子5					15			
	接着高分子6						15		
	接着高分子7							15	
	接着高分子8								15
	(C)メソハイト®ポバ- オキソレート	5	5	5	5	5	5	5	5
第2剤	(A)EHMA	100	100	100	100	100	100	100	100
	(B)接着高分子1	15							
	接着高分子2		15						
	接着高分子3			15					
	接着高分子4				15				
	接着高分子5					15			
	接着高分子6						15		
	接着高分子7							15	
	接着高分子8								15
	(D)ハネナジ®MTセチルア セトレート	1	1	1	1	1	1	1	1
評価	被着体	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP
	引張剪断接着強度/MPa	1.11	1.22	2.44	2.35	1.37	1.40	1.74	1.84
	破壊機構	界面	界面	材料破壊	界面	界面	界面	界面	界面

[0098]

[表2]

表 2	試薬	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
第 1 剤	(A)EHMA	100	100	100	100	100	100	100	100
	(B)接着高分子 9	15							
	接着高分子 10		15						
	接着高分子 11			15					
	接着高分子 12				15				
	接着高分子 13					15			
	接着高分子 14						15		
	接着高分子 15							15	
	接着高分子 16								15
	(C)グルンハイト [®] ロハ [®] - チサイト [®]	5	5	5	5	5	5	5	5
第 2 剤	(A)EHMA	100	100	100	100	100	100	100	100
	(B)接着高分子 9	15							
	接着高分子 10		15						
	接着高分子 11			15					
	接着高分子 12				15				
	接着高分子 13					15			
	接着高分子 14						15		
	接着高分子 15							15	
	接着高分子 16								15
	(D)ハ ⁺ ナ ⁺ ノ ⁺ ル ⁺ ア ⁺ セ ⁺ チ ⁺ ル ⁺ セトナート	1	1	1	1	1	1	1	1
評価	被着体	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP
	引張剪断接着強度/MPa	1.17	1.54	1.63	1.38	1.51	1.33	1.28	1.74
	破壊機構	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面

[0099]

[表3]

表 3	試薬	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21
第 1 剤	(A) EHMA	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
	(B) 接着高分子 17	1 5				
	接着高分子 18		1 5			
	接着高分子 19			1 5		
	接着高分子 20				1 5	
	接着高分子 21					1 5
	(C) クレソライト [®] ロハ [®] -オキサイト [®]	5	5	5	5	5
第 2 剤	(A) EHMA	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
	(B) 接着高分子 17	1 5				
	接着高分子 18		1 5			
	接着高分子 19			1 5		
	接着高分子 20				1 5	
	接着高分子 21					1 5
	(D) パナジ [®] ルアセチルアセトナート	1	1	1	1	1
評価	被着体	PP	PP	PP	PP	PP
	引張剪断接着強度/MPa	1.44	2.07	1.94		1.11
	破壊機構	界面	界面	界面	界面	界面

[0100] [表4]

表 4	試薬	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25
第 1 剤	(A) MMA	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
	(B) 接着高分子 3	1 5	1 0	1 0	1 0
	(C) クレソライト [®] ロハ [®] -オキサイト [®]	5	5	5	5
第 2 剤	(A) MMA	1 0 0			
	(B) 接着高分子 3	1 5	1 0	1 0	1 0
	(D) パナジ [®] ルアセチルアセトナート	1			
	オクチル酸コハ [®] ルト		1		
	ナフテン酸コハ [®] ルト			1	
	エチレンジイソ尿素				1
評価	被着体	PP	PP	PP	PP
	引張剪断接着強度/MPa	1.12	0.65	0.38	1.02
	破壊機構	界面	界面	界面	界面

[0101]

[表5]

表 5	試薬	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34
第 1 剤	(A) EMA	100								
	nBMA		100							
	iBMA			100						50
	CHMA				100					
	IBOMA					100				
	LMA						100			50
	BzMA							100		
	THFMA								100	
	(B) 接着高分子 3	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	(C) クロロハイドロキノン オキサイド	5	5	5	5	5	5	5	5	5
第 2 剤	(A) EMA	100								
	nBMA		100							
	iBMA			100						50
	CHMA				100					
	IBOMA					100				
	LMA						100			50
	BzMA							100		
	THFMA								100	
	(B) 接着高分子 3	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	(D) ハイドロキノン セトナート	1	1	1	1	1	1	1	1	1
評価	被着体	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP	PP
	引張剪断接着強度/MPa	0.78	0.98	0.61	0.45	0.37	0.76	0.55	1.06	1.58
	破壊機構	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面

[0102]

[表6]

表 6	試薬	実施例 35	実施例 36	実施例 37	実施例 38	実施例 39	実施例 40
第 1 剤	(A)MMA	100					100
	EHMA		100	100	100	100	
	(B)接着高分子 3	10	15	15	15	15	10
	(C)タメソハイト [®] ロハ [®] ー オキセイト [®]	5	5	5	5	5	5
	(他)NBR	15					10
	SBR		10				10
	Bis-GMA			5			
	TE-2000				5		
	TEAI-1000					5	
第 2 剤	(A)MMA	100					100
	EHMA		100	100	100	100	
	(B)接着高分子 3	10	15	15	15	15	10
	(D)ハ [®] ナシ [®] ルアセチル セトナート	5	5	5	5	5	5
	(他)NBR	15					10
	SBR		10				10
	Bis-GMA			5			
	TE-2000				5		
	TEAI-1000					5	
評価	被着体	PP	PP	PP	PP	PP	PP
	引張剪断接着強度/MPa	1.33	2.39	1.65	1.69	2.22	1.28
	破壊機構	界面	材料破壊	界面	界面	界面	界面

[0103] [表7]

表 7	試薬	実施例 41	実施例 42	実施例 43	実施例 44	実施例 45	実施例 46	実施例 47	実施例 48	実施例 49
第 1 剤	(A)EHMA	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(B)接着高分子 3	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	(C)タメソハイト [®] ロハ [®] ー オキセイト [®]	5	5	5	5	5	5	5	5	5
第 2 剤	(A)EHMA	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(B)接着高分子 3	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	(D)ハ [®] ナシ [®] ルアセチル セトナート	1	1	1	1	1	1	1	1	1
評価	被着体	HDPE	LDPE	COP	COC	PMP	PTFE	PDMS	PC	PS
	引張剪断接着強度/MPa	1.69	1.33	2.89	3.78	2.34	1.09	0.55	3.11	1.58
	破壊機構	材料破壊	材料破壊	界面	界面	界面	材料破壊	材料破壊	界面	材料破壊

[0104]

[表8]

表 8	試薬	実施例 50	実施例 51	実施例 52	実施例 53	実施例 54	実施例 55	実施例 56	実施例 57	実施例 58
第 1 剤	(A) EHMA	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(B) 接着高分子 3	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	(C) クメンハイト [®] ロハ [®] ーオキサイト [®]	5	5	5	5	5	5	5	5	5
第 2 剤	(A) EHMA	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(B) 接着高分子 3	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	(D) ハ [®] ナジ [®] ルアセチルアセトナート	1	1	1	1	1	1	1	1	1
評価	被着体	PMMA	PET	PVC	PA6	POM	PEEK	LCP	PPS	m-PPE
	引張剪断接着強度/MPa	3.47	3.07	2.09	2.87	2.11	2.88	2.27	3.26	3.78
	破壊機構	界面	界面	界面	界面	界面	界面	材料破壊	界面	界面

[0105] [表9]

表 9	試薬	実施例 59	実施例 60
第 1 剤	(A) EHMA	100	100
	(B) 接着高分子 3	15	15
	(C) クメンハイト [®] ロハ [®] ーオキサイト [®]	5	5
第 2 剤	(A) EHMA	100	100
	(B) 接着高分子 3	15	15
	(D) ハ [®] ナジ [®] ルアセチルアセトナート	1	1
評価	被着体	PBT	ABS
	引張剪断接着強度/MPa	2.76	4.02
	破壊機構	界面	界面

[0106]

[表10]

表 10	試薬	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
第 1 剤	(A)EHMA	1 0 0			
	MMA		1 0 0		
	THFMA			1 0 0	
	BzMA				1 0 0
	(C)クメンハイドロパーオキシド	5	5	5	5
	(他)SBR	1 0			
	NBR		1 5	1 5	1 5
第 2 剤	(A)EHMA	1 0 0			
	MMA		1 0 0		
	THFMA			1 0 0	
	BzMA				1 0 0
	(D)ハニジンルアセチルアセトナート	1	1	1	1
	(他)SBR	1 0			
	NBR		1 5	1 5	1 5
評価	被着体	PP	PP	PP	PP
	引張剪断接着強度/MPa	0.78	0.22	0.29	0.13
	破壊機構	界面	界面	界面	界面

[0107] [表11]

表 11	試薬	実施例 61
第一剤	(A)EHMA	1 0 0
	(B)接着高分子 3	1 5
	(C)クメンハイドロパーオキシド	5
第二剤	(A)EHMA	1 0 0
	(B)接着高分子 3	1 5
	(D)ハニジンルアセチルアセトナート	1
評価	被着体	PTFE
	引張剪断接着強度/MPa	1.13
	破壊機構	材料破壊

[0108] この試験結果から、本発明の接着剤組成物が、低表面エネルギー樹脂基材、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリアセタール（POM）、ナイロン6（PA6）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリジメチルシリコン（PDMS）、ポリエーテルエー

テルケトン（PEEK）、変性ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、シクロオレフィンポリマー（COP）、シクロオレフィンコポリマー（COC）、ポリメチルペンテン（PMP）、液晶ポリエステル（LCP）や、高表面エネルギー樹脂基材、例えば、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリカーボネート（PC）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、などの様々なプラスチック樹脂に対して接着性が優れることが分かる。

本発明の接着性組成物は、より幅広い基材への接着が可能であり、より様々な組成物の形態を取ることができる。