

明 細 書

発明の名称： 接着性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、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2020-067404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] 従来、(メタ)アクリレートを主成分とするラジカル硬化性接着剤は、光硬化、加熱硬化、嫌気硬化、2液混合硬化などさまざまな硬化手法が可能であり、自動車・輸送機分野、電気・電子部品、航空機、建材、スポーツ用品、土木、包装、医療など広い分野で用いられている。しかしながら、従来のラジカル硬化性接着剤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することが困難であった。

[0003] 例えば、特許文献1には、ウレタン(メタ)アクリレート、分子内に水酸基を有するエチレン性不飽和基含有化合物、ホモポリマーのガラス転移温度が50℃以上となるエチレン性不飽和基含有化合物、ホモポリマーのガラス転移温度が20℃以下となるエチレン性不飽和基含有化合物を所定量含む

プラスチック製フィルム又はシート用活性エネルギー線硬化型接着性組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-009339号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1に開示されたプラスチック製フィルム又はシート用活性エネルギー線硬化型接着性組成物では、様々なプラスチックをバランス良く接着することは困難だった。

[0006] 本発明は、上記の状況に鑑みてされたものであり、様々な難接着材質に対する接着性に優れる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

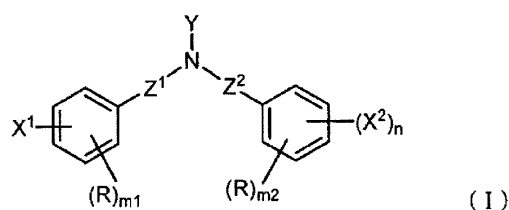
[0007] 本発明は、下記の通りである。

(1) 下記(A)～(C)を含有する接着性組成物。

(A) ラジカル重合性化合物

(B) 式(1)

[化1]



(式中、 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立に、 $C_7 \sim C_{20}$ のアルキル基又は $C_7 \sim C_{20}$ 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 $C_1 \sim C_3$ 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。)

で表される重合性化合物由来の繰り返し単位を有する、重量平均分子量が35,000～110,000のポリマー

(C) ラジカル重合開始剤

(2) 式(1)中、Yがアクリロイル基又はメタクリロイル基である(1)に記載の接着性組成物。

(3) 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が、式(1)で表される重合性化合物由来の繰り返し単位と、(メタ)アクリル酸エステル由来の繰り返し単位を有するコポリマーである、(1)または(2)に記載の接着性組成物。

(4) 接着性組成物が、プラスチック基材用の接着性組成物である(1)～(3)のいずれかに記載の接着性組成物。

(5) (C) ラジカル重合開始剤が、光重合開始剤である、(1)～(4)のいずれかに記載の接着性組成物。

(6) (C) ラジカル重合開始剤が、有機過酸化物である、(1)～(4)のいずれかに記載の接着性組成物。

(7) 接着性組成物がコーティング剤である、(5)に記載の接着性組成物。

(8) コーティング剤がプライマーである、(7)に記載の接着性組成物。

(9) 接着性組成物が接着剤である、(5)または(6)に記載の接着性組成物。

(10) (1)～(9)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

[0008] 本発明は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、シクロオレフィンポリマーなど様々な難接着材質に対する接着性に優れた接着性組成物を提供できる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本実施形態を詳細に説明する。

[0010] < (A) 成分 > ラジカル重合性化合物

ラジカル重合性化合物としては、特に限定されないが、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリロイル基などの不飽和2重結合を有する基を有するモノマーや、そのオリゴマー、ポリマーなどを用いることができる。なお、本発明において、「(メタ)アクリロイル基」は、「アクリロイル基」及び/又は「メタクリロイル基」を意味する。

[0011] 上記ラジカル重合性化合物として、好ましくは、単官能もしくは多官能の(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド又はそれらのオリゴマーなどを用いることができる。

[0012] 上記単官能の(メタ)アクリレートモノマーは、例えば、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、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-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、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、エポキシ(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、（メタ）アクリロイルモルフォリン、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。

[0013] 上記多官能の（メタ）アクリレートモノマーは分子中に（メタ）アクリレート基を2つ以上、好ましくは2から6個を有するモノマーであり、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、ジオキサングリコールジ（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）プロパン等の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トトラ（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。

[0014] （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。

[0015] これらの単官能もしくは多官能の（メタ）アクリレートモノマー又は（メタ）アクリレートオリゴマーは、1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0016] （メタ）アクリルアミドとしては、ジメチル（メタ）アクリルアミド、ジエチル（メタ）アクリルアミド、イソプロピル（メタ）アクリルアミド等を挙げることができる。

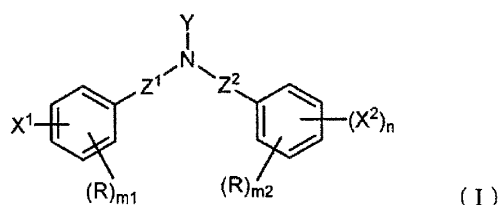
上記（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド以外のラジカル重合性化合物としては、融点、粘度又は屈折率などの目的とする物性に応じて適宜選定すればよく、特に限定されるものではないが、具体的には、以下のものが挙げられる。

[0017] スチレン、無水マレイン酸、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルエーテル、アクロレイン、ジビニルベンゼン等のビニル系化合物；エチレン、プロピレン、ブタジエン等のオレフィン化合物等。

[0018] <（B）成分>式（I）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

（B）成分は、式（I）

[化2]



(式中、 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立に、 $C_7 \sim C_{20}$ のアルキル基又は $C_7 \sim C_{20}$ 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 $C_1 \sim C_3$ 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。)

で表される重合性化合物由来の繰返し単位を有するポリマーであり、重量平均分子量が35,000～110,000のポリマーである。

[0019] 式(1)で表される重合性化合物由来の繰返し単位を有するポリマーは、式(1)で表される重合性化合物由来の繰返し単位を1種又は2種以上有するポリマーをいう。

式(1)で表される重合性化合物由来の繰返し単位を有するポリマーは、さらに式(1)以外の他のラジカル重合性化合物に由来する繰返し単位として、(メタ)アクリル酸エステル由来の繰返し単位を有することもできる。

[0020] 式(1)で表される重合性化合物由来の繰返し単位の2種以上からなるコポリマーや、式(1)で表される重合性化合物由来の繰返し単位と、(メタ)アクリル酸エステル由来の繰返し単位からなるコポリマーである場合は、各繰返し単位が、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。

[0021] 上記コポリマーは、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。

[0022] (式(1)で表される重合性化合物)

式(1)中、 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立に、 $C_7 \sim C_{20}$ のアルキル基又は $C_7 \sim C_{20}$ のアルコキシ基を表す。

[0023] X^1 及び X^2 における、 $C_7 \sim C_{20}$ 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-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-オクタウンデシルオキシ基等が挙げられる。

[0024] 式中、nは0又は1を表す。

[0025] 式中、Z¹、Z²は、それぞれ独立に、単結合又はC₁～C₃アルキレン基を表す。

Z¹、Z²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。

[0026] 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、イオド基が挙げられる。

[0027] 式中、m₁、m₂は、それぞれ独立に、0～4いずれかの整数を表す。

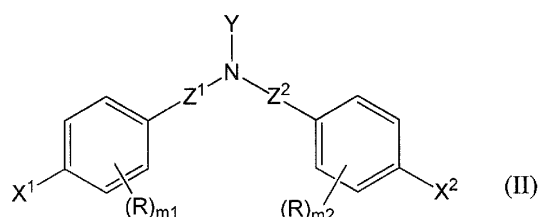
[0028] 式中、Yは、重合可能な官能基を表す。重合可能な官能基としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニルオキシカルボ

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。

[0029] 上記式（Ⅰ）は、以下の式（Ⅱ）で表される化合物を包含する。

[化3]



式中、Ｙ、Ｚ^１、Ｚ^２、Ｘ^１、Ｘ^２、Ｒ、ｍ_１、ｍ_２は、式（Ⅰ）において説明したものと同一ものである。

[0030] 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で、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。

[0031] （（メタ）アクリル酸エステル）

（メタ）アクリル酸エステルとは、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）アクリル酸エステルであることが好ましい。

アルキル（メタ）アクリル酸エステルのアルキル部位は、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）アクリル酸エステルの場合、アルキル部位は好ましくはC 1 ～C 12である。

[0032] （メタ）アクリル酸エステルに置換されてもよい置換基としては、脂肪族基、極性基、芳香族基、ヘテロ芳香族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等が挙げられる。

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。

[0033] （メタ）アクリル酸エステルとしては、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。

[0034] (繰り返し単位の組成割合)

本発明に用いる (B) 成分が、式 (1) で表される重合性化合物由来の繰り返しおよび (メタ) アクリル酸エステル由来の繰り返し単位を有するものである場合、即ち式 (1) で表される重合性化合物由来の繰り返し単位と (メタ) アクリル酸エステルに由来する繰り返し単位からなるコポリマーである場合には、コポリマー中、式 (1) で表される重合性化合物由来の繰り返し単位と、(メタ) アクリル酸エステルに由来する繰り返し単位の含有量は特に制限されない。式 (1) で表される重合性化合物由来の繰り返し単位と、(メタ) アクリル酸エステルに由来する繰り返し単位は、モル比で 99.5 : 0.5 ~ 60 : 40、99 : 1 ~ 70 : 30、98 : 2 ~ 75 : 25、95 : 5 ~ 80 : 20、20 : 80 ~ 5 : 95、40 : 60 ~ 0.5 : 99.5 等の範囲を選択することができる。

[0035] 本発明に用いる成分 (B) は、式 (1) で表される重合性化合物由来の繰り返し単位のみからなるポリマー、または式 (1) で表される重合性化合物由来の繰り返し単位と (メタ) アクリル酸エステルに由来する繰り返し単位を有するコポリマーであれば、特に制限なく使用することができ、その他のラジカル重合性化合物由来の繰り返し単位を有していてもよい。

[0036] (その他のラジカル重合性化合物)

その他のラジカル重合性化合物由来の繰り返し単位とは、式 (1) で表される重合性化合物由来の繰り返し単位および (メタ) アクリル酸エステル由来の繰り返し単位以外の、1 種又は 2 種以上のラジカル重合性化合物由来の繰り返し単位を意味する。

式 (1) で表される重合性化合物及び (メタ) アクリル酸エステル以外の重合性化合物としては、融点、粘度又は屈折率などの目的とする物性に応じて適宜選定すればよく、特に限定されるものではないが、具体的には、以下のものが挙げられる。

[0037] (メタ) アクリルアミド、スチレン、無水マレイン酸、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルエーテル、アクロレイ

ン、ジビニルベンゼン等のビニル系化合物；エチレン、プロピレン、ブタジエン等のオレフィン化合物等。

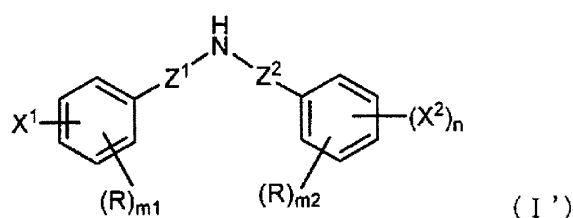
[0038] (式(1)及び式(11)で表される化合物の製法)

本発明に用いる重合性化合物である式(1)及び式(11)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(1)のYがアクリル基又はメタクリル基の場合は、以下の方法により製造することができる。

式(1')

[化4]



(式中、 X^1 、 X^2 、 n 、 Z^1 、 Z^2 、 R 、 m_1 、 m_2 は、式(1)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°C ～ 200°C である。

[0039] (ポリマーの重合方法)

本発明に用いるポリマーは、式(1)で表される重合性化合物のみ、あるいは、式(1)で表される重合性化合物と(メタ)アクリル酸エステル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(1)のYがアクリル基又はメタクリル基である化合物と(メタ)アクリル酸エステルの化合物をラジカル重合する場合は、式(1)又は式(11)で表される重合性化合物と(メタ)アクリル酸エステルの化合物を溶媒中で、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ンカルボニトリル、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。

[0040] 本発明の接着性組成物に用いるポリマーの分子量は、重量平均分子量で35,000~110,000であり、好ましくは、55,000~80,000である。

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。

[0041] 本明細書において、「重量平均分子量」とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)をいう。

[0042] [GPCの測定装置]

東ソー株式会社製 EcoSEC HLC-8320GPC

[GPC測定件]

GPCカラム: TSK gel SuperMultipore HZ-M

流量: 0.35 ml/min

注入量: 40 μ m

カラム温度: 40°C

システム温度: 40°C

溶離液: テトラヒドロフラン

[0043] ((A)成分と(B)成分の配合割合)

(A)成分と(B)成分の配合割合は、特に制限はないが、(A)成分100質量部に対して、(B)成分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質量部が特に好ましい。

[0044] <(C)成分>ラジカル重合開始剤

本発明で使用することができる(C)成分としては、光ラジカル重合開始剤または有機過酸化物等が挙げられる。本発明の接着性組成物の硬化形態は、本発明の(C)成分の選択により、光硬化、加熱硬化又はレドックス硬化を選択することが可能である。例えば、接着性組成物に関して「光硬化性」を付与したい場合は、光ラジカル開始剤を選択し、「加熱硬化又はレドックス反応による硬化」を付与したい場合は、有機過酸化物を選択すればよい。

[0045] 前記(C)成分の配合量は特に限定されるものではないが、(A)成分の100質量部に対して、(C)成分が0.01質量部以上、10質量部以下添加されることが好ましい。(C)成分が0.01質量部以上であることで硬化性が優れ、10質量部未満であることで接着剤組成物の保存性が良好とすることができる。より好ましくは、0.04質量部以上8質量部以下添加され、さらに好ましくは、0.06質量部以上6質量部以下添加される。

[0046] 本発明に用いられる(C)成分である光ラジカル開始剤は、活性エネルギー線を照射することにより、ラジカルが発生する化合物であれば限定されるものではない。(C)成分としては、例えば、アセトフェノン系光ラジカル開始剤、ベンゾイン系光ラジカル開始剤、ベンゾフェノン系光ラジカル開始剤、チオキサントン系光ラジカル開始剤、アシルホスフィンオキサイド系光ラジカル開始剤、チタノセン系光ラジカル開始剤等が挙げられ、この中でも光硬化性に優れるという観点からアセトフェノン系光ラジカル開始剤、アシルホスフィンオキサイド系光ラジカル開始剤が好ましい。また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。

[0047] 前記のアセトフェノン系光ラジカル開始剤としては、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、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-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が、この限りではない。市販品としては、IRGACURE(登録商標)184、DAROCUR(登録商標)1173(BASF社製)などがあげられる。

[0048] 前記のアシルホスフィンオキサイド系光ラジカル開始剤としては、例えば、ビス(2,4,6-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、2,4,6-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が、この限りではない。

[0049] 本発明に用いられる(C)成分である有機過酸化物とは、50℃以上の加熱又はレドックス反応によりラジカル種が発生する化合物である。レドックス反応を用いると、室温でラジカル種を発生させることができるので好ましい。(C)成分としては特に限定されるものではないが、例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルアセトアセテートパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド化合物；1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン等のパーオキシケタール化合物；t-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、p-メンタンヒドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロパ

ーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド等のヒドロパーオキサイド化合物；ジ t -ブチルパーオキサイド、 t -ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 α , α' -ビス（ t -ブチルパーオキシ- m -イソプロピル）ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（ t -ブチルパーオキシ）ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（ t -ブチルパーオキシ）ヘキシン-3等のジアルキルパーオキサイド化合物；アセチルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、サクシニクアシッドパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、 m -トルオイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド化合物；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ n -プロピルパーオキシジカーボネート、ビス-（4- t -ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジミリスチルパーオキシジカーボネート、ジ2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ（3-メチル-3-メトキシブチル）パーオキシジカーボネート、ジアリルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート化合物； t -ブチルパーオキシアセテート、 t -ブチルパーオキシイソブチレート、 t -ブチルパーオキシピバレート、 t -ブチルパーオキシネオデカノエート、クミルパーオキシネオデカノエート、 t -ブチル-2-エチルペルオキシヘキサノエート、 t -ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、 t -ブチルパーオキシラウレート、 t -ブチルパーオキシベンゾエート、ジ t -ブチルパーオキシイソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、 t -ブチルパーオキシマレックアシッド、 t -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、クミルパーオキシオクトエート、 t -ヘキシルパーオキシネオデカノエート、 t -ヘキシルパーオキシピバレート、 t -ブチルパーオキシネオヘキサノエート、 t -ヘキシ

ルパーオキシネオヘキサノエート、クミルパーオキシネオヘキサノエート等のパーオキシエステル化合物；及びアセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシアリルカーボネート等が挙げられる。これらの有機過酸化物は単独で使用されてもよく、又は複数併用されてもよい。これらのうち、硬化性の観点から、ジアルキルパーオキサイド化合物、パーオキシジカーボネート化合物、パーオキシエステル化合物が好ましく用いられる。また、レドックス反応に適した有機過酸化物としてはジアルキルパーオキサイド化合物が挙げられる。

[0050] (C) 成分として有機過酸化物を用いた場合、レドックス反応を促進させる目的で硬化促進剤を配合させることができる。そのような硬化促進剤としては、特に限定されないが、好ましくは、サッカリン（*o*-ベンゾイックスルフィミド）、ヒドラジン系化合物、アミン化合物、メルカプタン化合物、金属有機化合物等が使用される。前記の硬化促進剤は、単独で使用されてもよく、又は複数併用されてもよい。併用することが硬化促進効果が良好であるためにより好ましい。

[0051] 前記ヒドラジン系化合物としては、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-フォーマイル-2-フェニルヒドラジン、1-アセチル-2-(*p*-ブromo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)、エチルカルバゼート、*p*-ニトロフェニルヒドラジン、*p*-トリスルホニルヒドラジド等が挙げられる。

[0052] 前記アミン化合物としては、例えば、2-エチルヘキシルアミン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナルジン等の複素環第二級アミン；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の複素環第三級アミン；N, N-ジメチルパラートル

イジン、N，N－ジメチルーアニシジン、N，N－ジメチルアニリン等の芳香族第三級アミン；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、3－メルカプトベンゾトリゾール等のアゾール系化合物等が挙げられる。

[0053] 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、ブチルメルカプタン、トリスー〔（3－メルカプトプロピオニルオキシ）－エチル〕－イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラキス（3－メルカプトプロピオネート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（3－メルカプトプロピオネート）、トリメチロールプロパントリス（3－メルカプトプロピオネート）、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート等が挙げられる。

[0054] 前記金属有機化合物としては、例えば、ペンタジオン鉄、ペンタジオンコバルト、ネオデカン酸コバルト、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、ネオデカン酸銅、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。

[0055] 本発明の接着性組成物は、一液型組成物として使用することもできるが、二液型組成物としても使用できる。二液型組成物とする際、一方の液に（C）成分のラジカル重合開始剤を含め、他方の液に金属有機化合物を含めることが好ましい。このように（C）成分のラジカル重合開始剤と金属有機化合物とを、別々の液に分けることにより貯蔵中に無駄な反応を抑えることができ、貯蔵安定性を高めることができる。そして、使用の際に二つの液を混合するか、又は別々に塗布した後接触させて硬化させることができる。ここで、（C）成分のラジカル重合開始剤及び金属有機化合物以外の成分は、任意の割合で分割していずれの液にも含めることができる。

[0056] <任意成分>

本発明に対し、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、酸化防止剤、光安定剤、充填材、タッキファイヤー等の粘着付与剤、ビニル芳香族化合物、パラフィン類、非反応性着色剤、リン酸塩、ゴム状ポリマー微粒子、BHT等の保存安定剤、可塑剤、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、ワックス、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。

[0057] 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-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。

[0058] 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、接着性組成物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性組成物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。

[0059] 本発明の接着性組成物は、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性組成物の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他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性組成物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。

[0060] 本発明の接着性組成物で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。

[0061] 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）、スチレン-ブタジエン、（メタ）アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）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35,000～110,0

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。

- [0062] コアシエルポリマーを用いて、接着性組成物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、接着性組成物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）又は接着性組成物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。コアシエルポリマーは、接着性組成物の全質量に対して、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。
- [0063] 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。
- [0064] 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、チョークなど）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性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。
- [0065] 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。
- [0066] 酸化防止剤の使用量は、（A）ラジカル重合性化合物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。

[0067] 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、（A）成分1

00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。

[0068] <接着性組成物の適用基材>

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－プロピレングム（EPM）、エチレン－プロピレン－ジエングム（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。

[0069] <製造方法>

本発明の接着性組成物は、従来公知の方法により製造することができる。例えば、（A）成分～（C）成分の所定量を配合して、ミキサー等の混合手段を使用して、好ましくは10～70℃の温度で好ましくは0.1～5時間混合することにより製造することができる。また、遮光環境下で製造することが好ましい。

[0070] <塗布方法>

本発明の接着性組成物を被着体への塗布する方法としては、公知のシール剤や接着剤の方法が用いられる。例えば、自動塗布機を用いたディスペンシング、スプレー、インクジェット、スクリーン印刷、グラビア印刷、ディッピング、スピンコートなどの方法を用いることができる。なお、本発明の接着性組成物は、塗布性の観点から25℃で液状であることが好ましい。なお、25℃で液状とは、25℃におけるコーンプレート型粘度計で0.01～1000Pa・sの粘度を示すものである。

[0071] <硬化方法および硬化物>

本発明の接着性組成物の硬化形態は、本発明の（C）成分の選択により、光硬化、加熱硬化又はレドックス硬化を選択することが可能である。例えば、接着性組成物に関して「光硬化性」を付与したい場合は、光ラジカル開始剤を選択し、「加熱硬化又はレドックス反応による硬化」を付与したい場合は、有機過酸化物を選択すればよい。

[0072] 本発明の接着性組成物において光硬化性を付与した場合の硬化条件は、本発明の接着剤組成物を紫外線、可視光等の光を照射することにより硬化させ

るに際しての光源は特に限定されず、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ、ナトリウムランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、LED、蛍光灯、太陽光、電子線照射装置等が挙げられる。光照射の照射量は硬化物の特性の観点で $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上である。上限としては特に制限はないが、例えば、 $10000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下である。

[0073] また、本発明の接着性組成物において加熱硬化性を付与した場合の硬化条件は、特に限定されないが、例えば、 45°C 以上 200°C 未満の温度が好ましく、より好ましくは、 50°C 以上 150°C 未満である。硬化時間は特に限定されないが、 45°C 以上 200°C 未満の温度の場合には3分以上5時間未満が好ましく、10分以上3時間以内がさらに好ましい。本発明の接着性組成物を硬化させて得られた硬化物もまた本発明の実施形態の一部である。本発明の接着性組成物で接着してなる接合体もまた本発明の実施形態の一部である。

[0074] <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、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。

[0075] <用途>

本発明の接着性組成物の具体的な用途としては、自動車・輸送機分野では、自動車用のスイッチ部分、ヘッドランプ、エンジン内部品、電装部品、駆動エンジン、ブレーキオイルタンク、フロントフード、フェンダー、ドアなどのボディパネル、ウインドウ等の接着等；フラットパネルディスプレイでは、液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンス、発光ダイオード表示装置、フィールドエミッションディスプレイの接着等；記録分野では、ビデオディスク、CD、DVD、MD、ピックアップレンズ、ハードディスク周辺（スピンドルモータ用部材、磁気ヘッドアクチュエータ用部材など）、ブルーレイディスク等の接着等；電子材料分野では、電子部品、電気回路、

電気接点あるいは半導体素子等の封止材料、ダイボンド剤、導電性接着剤、異方性導電性接着剤、ビルドアップ基板を含む多層基板の層間接着剤、ソルダーレジスト等；電池分野では、リチウム電池、マンガン電池、アルカリ電池、ニッケル系電池、燃料電池、シリコン系太陽電池、色素増感型太陽電池、有機太陽電池等の接着等；光部品分野では、光通信システムでの光スイッチ周辺、光コネクタ周辺の光ファイバー材料、光受動部品、光回路部品、光電子集積回路周辺の等の接着剤等；光学機器分野では、カメラモジュール、スチールカメラのレンズ用材料、ファインダプリズム、ターゲットプリズム、ファインダーカバー、受光センサー部、撮影レンズ、プロジェクションテレビの投射レンズ等の接着剤等；インフラ分野では、ガスパイプ、水道管などの接着、ライニング剤、封止、注型、成形、コーティング材等に使用が可能である。

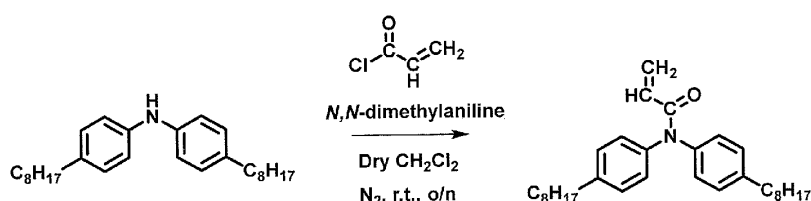
- [0076] 前記自動車・輸送機分野で使用されている樹脂としては、例えば、PP（ポリプロピレン）、PE（ポリエチレン）、ポリウレタン、ABS、フェノール樹脂、CFRP（炭素繊維強化プラスチック）、GFRP（ガラス繊維強化プラスチック）などが使用されている。特に、車体には、CFRP（炭素繊維強化プラスチック）、GFRP（ガラス繊維強化プラスチック）が使用されている。また、燃料電池の電解質膜のフレームには、PP、PENなどの難接着な材質で構成されている。また、カメラモジュールの接着箇所としては、CMOS、CCDなどのイメージセンサーと基板との間、カットフィルターと基板との間、基板と筐体との間、筐体とカットフィルターとの間、筐体とレンズユニットとの間等が挙げられる。筐体やレンズユニットの材質は、LCP（液晶ポリマー）、PPS（ポリフェニレンサルファイド）、ポリカーボネートなどの難接着な材質で作られている。

実施例

- [0077] 以下に実施例をあげて本発明を更に詳細の説明をするが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また、下記実施例において、特記しない限り、操作は室温（25℃）／相対湿度40～50％RHの条件下で行われ

た。

- [0078] (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5]



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撹拌した。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分間撹拌した。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 $[\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{NO}([\text{M}+\text{Na}]^+)]$: 470.3393
found 470.3317.

- [0079] (合成実施例2) 接着性高分子1(DOPAA/EA=90/10)の作製
300 mL四ツ口フラスコに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28.19g、 $M_w=36,148$ 、 $M_w/M_n=2.08$

- [0080] (合成実施例3) 接着性高分子2 (DOPAA/EA=90/10) の作製
300mL四つ口フラスコにDOPAA 26.98g、アクリル酸エチル (EA:東京化成品) 3.04g、AIBN (東京化成品) 0.17gを仕込み、トルエン45g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26.33g、 $M_w=46,229$ 、 $M_w/M_n=2.07$

- [0081] (合成実施例4) 接着性高分子3 (DOPAA/EA=90/10) の作製
300mL四つ口フラスコにDOPAA 26.98g、アクリル酸エチル (EA:東京化成品) 3.04g、AIBN (東京化成品) 0.15gを仕込み、トルエン45g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 0.08g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25.98g、 $M_w=53,810$ 、 $M_w/M_n=2.11$

- [0082] (合成実施例5) 接着性高分子4 (DOPAA/EA=90/10) の作製
300mL四つ口フラスコにDOPAA 26.98g、アクリル酸エチル (EA:東京化成品) 3.04g、AIBN (東京化成品) 0.20g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、 $M_w = 58,078$ 、 $M_w/M_n = 2.20$

[0083] (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 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、 $M_w = 61,128$ 、 $M_w/M_n = 2.10$

[0084] (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 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、 $M_w = 69,610$ 、 $M_w/M_n = 2.20$

[0085] (合成実施例 8) 接着性高分子 7 (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、 $M_w = 82,555$ 、 $M_w/M_n = 2.38$

[0086] (合成実施例 9) 接着性高分子 8 (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、 $M_w = 108,606$ 、 $M_w/M_n = 2.94$

[0087] (接着性組成物の調製)

表 1～4 に示す量の各成分を遮光環境下で 25℃にて撹拌配合し、接着性組成物を得た。

[0088] 表 1～4 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。

IBOX: アクリル酸イソボルニル、市販品

EHA: アクリル酸 2-エチルヘキシル、市販品

TPO: ジフェニル (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) ホスフィンオキシド、市販品

[0089] 表 1 ～ 4 の実施例において使用した試験方法は下記の通りである。

[0090] (被着体)

・ 第 1 被着体

高密度ポリエチレン (HDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE)、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)、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)、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)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、ポリスチレン (PS) を用いた。なお、基材は全て 2.0 mm 厚 × 25 mm × 100 mm サイズを使用した。基材は全て市販品を用いた。

・ 第 2 被着体

2.0 mm 厚 × 25 mm × 100 mm サイズのポリカーボネート (PC) を使用した。基材は市販品を用いた。

[0091] (試験片の作製)

各光硬化性接着性組成物を、それぞれ、100 μm 厚になるように第 1 被着体に塗布した。

[0092] 次に、25 mm × 25 mm の接着面積になるように第 2 被着体の PC (ポリカーボネート) を貼り合わせた後、積算光量 2000 mJ/m² の紫外線を照射して硬化させ試験片とした。

[0093] (引張剪断強度 (引張剪断接着強さ))

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 100 mm/分で行った。

[0094]

[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
接着性 高分子	(A)IBOX	50	50	50	50	50	50	50	50
	EHA	50	50	50	50	50	50	50	50
	(B)接着高分子1	10							
	接着高分子2		10						
	接着高分子3			10					
	接着高分子4				10				
	接着高分子5					10			
	接着高分子6						10		
	接着高分子7							10	
	接着高分子8								10
	(C)TPO	4	4	4	4	4	4	4	4
被着体		PC/PP	PC/PP	PC/PP	PC/PP	PC/PP	PC/PP	PC/PP	PC/PP
評価	引張剪断接着強度/MPa	1.87	1.91	1.90	2.31	2.44	2.37	1.61	1.03
	破壊機構	界面	界面	界面	PP破壊	PP破壊	PP破壊	界面	界面

※評価（破壊機構）：基材と接着剤の界面での破壊を「界面破壊」とし、基材（PP）の破壊又は切断を「PP破壊」とした。

[0095] [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
接着性 高分子	(A)IBOX	50	50	50	50	50	50	50	50
	EHA	50	50	50	50	50	50	50	50
	(B)接着高分子5	10	10	10	10	10	10	10	10
	(C)TPO	4	4	4	4	4	4	4	4
被着体		HDPE/PC	LDPE/PC	COP/PC	COC/PC	PMP/PC	PTFE/PC	PDMS/PC	POM/PC
評価	引張剪断接着強度/MPa	1.65	1.27	2.33	3.09	2.82	1.02	0.66	2.07
	破壊機構	HDPE破壊	LDPE破壊	界面	界面	界面	PTFE破壊	PDMS破壊	界面

[0096] [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	実施例22	実施例23	実施例24
接着性 高分子	(A)IBOX	50	50	50	50	50	50	50	50
	EHA	50	50	50	50	50	50	50	50
	(B)接着高分子5	10	10	10	10	10	10	10	10
	(C)TPO	4	4	4	4	4	4	4	4
被着体		PET/PC	PBT/PC	LCP/PC	PA6/PC	PEEK/PC	PPE/PC	PPS/PC	PS/PC
評価	引張剪断接着強度/MPa	3.88	2.97	2.22	2.39	2.00	2.76	2.30	2.84
	破壊機構	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面	界面

[0097] [表4]

表 4	試薬	実施例25	実施例26	実施例27
接着性 高分子	(A)IBOX	50	50	50
	EHA	50	50	50
	(B)接着高分子5	10	10	10
	(C)IPO	4	4	4
被着体		ABS/PC	PMMA/PC	PVC/PC
評価	引張剪断接着強度/MPa	3.50	3.11	3.41
	破壊機構	界面	界面	界面

[0098] この試験結果から、本発明の接着性組成物が、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。

なお、本発明の式（I）で表される化合物由来の繰り返し単位を有するポリマーを使用しない場合や、他のポリマー等を使用する場合は、上記の様々なプラスチック樹脂に対して優れた接着性は得られない。