(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2020-200479
(P2020-200479A)
(43)公開日　令和2年12月17日(2020.12.17)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C09J 4/02	(2006.01)	C09J	4/02	4J026
C09J 11/08	(2006.01)	C09J	11/08	4J040
C09J 11/06	(2006.01)	C09J	11/06	4J100
C08F 220/20	(2006.01)	C08F	220/20	4J127
C08F 279/02	(2006.01)	C08F	279/02	

審査請求 有　請求項の数 5　ＯＬ　（全 16 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2020-150098 (P2020-150098)
(22)出願日　令和2年9月7日 (2020.9.7)
(62)分割の表示　特願2018-543947 (P2018-543947)の分割
原出願日　平成29年10月4日 (2017.10.4)
(31)優先権主張番号　特願2016-197675 (P2016-197675)
(32)優先日　平成28年10月6日 (2016.10.6)
(33)優先権主張国・地域又は機関　日本国(JP)

(71)出願人　000003296
デンカ株式会社
東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号
(74)代理人　110000523
アクシス国際特許業務法人
(72)発明者　芹澤　伸也
東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号
デンカ株式会社内
(72)発明者　佐々木　麻希子
東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号
デンカ株式会社内
(72)発明者　中島　剛介
東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号
デンカ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】組成物

(57)【要約】
【課題】高温下でも十分な引っ張りせん断強度または剥離強度を発現する接着剤組成物の提供。
【解決手段】（１）（１－１）三環が脂環族である三環式単官能（メタ）アクリレートと（１－２）三環が脂環族である三環式二官能（メタ）アクリレート、（１－３）ビスフェノール構造を有する二官能（メタ）アクリレートを含有する重合性モノマー、（２）重合開始剤、（３）還元剤を含有する組成物であり、（１－１）三環式単官能（メタ）アクリレートが（１）重合性モノマー中４０～７５質量％であり、（１－２）三環式二官能（メタ）アクリレートが（１）重合性モノマー中１０～４０質量％であり、（１－３）ビスフェノール構造を有する二官能（メタ）アクリレートが（１）重合性モノマー中１５～４０質量％である組成物。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
（１）（１－１）三環が脂環族である三環式単官能（メタ）アクリレートと（１－２）三環が脂環族である三環式二官能（メタ）アクリレート、（１－３）ビスフェノール構造を有する二官能（メタ）アクリレートを含有する重合性モノマー、（２）重合開始剤、（３）還元剤を含有する組成物であり、（１－１）三環式単官能（メタ）アクリレートが（１）重合性モノマー中４０～７５質量％であり、（１－２）三環式二官能（メタ）アクリレートが（１）重合性モノマー中１０～４０質量％であり、（１－３）ビスフェノール構造を有する二官能（メタ）アクリレートが（１）重合性モノマー中１５～４０質量％である組成物。
【請求項２】
更に、（４）エラストマーを含有する請求項１記載の組成物。
【請求項３】
（４）エラストマーが、（４－１）末端に重合性不飽和二重結合を有するエラストマーを含有する請求項２記載の組成物。
【請求項４】
（４）エラストマーが、（４－２）末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマーを含有する請求項２記載の組成物。
【請求項５】
（４）エラストマーが、（４－３）メチル（メタ）アクリレート－ブタジエン－（メタ）アクリロニトリル－スチレン共重合体を含有する請求項２記載の組成物。
【請求項６】
（４）エラストマーが、（４－１）末端に重合性不飽和二重結合を有するエラストマー、（４－２）末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマー、および（４－３）メチル（メタ）アクリレート－ブタジエン－（メタ）アクリロニトリル－スチレン共重合体を含有する請求項２記載の組成物。
【請求項７】
（４）エラストマーのうちの（メタ）アクリロニトリル含有量が２０モル％以下である請求項２～６のうちの１項記載の組成物。
【請求項８】
請求項１～７のうちの１項記載の組成物を第一剤と第二剤の二剤に分け、第一剤が少なくとも（２）重合開始剤を含有し、第二剤が少なくとも（３）還元剤を含有する組成物。
【請求項９】
請求項１～８のうちの１項記載の組成物からなる硬化性樹脂組成物。
【請求項１０】
請求項１～８のうちの１項記載の組成物からなる接着剤組成物。
【請求項１１】
請求項１０記載の接着剤組成物を介して接合する接合体。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、重合性モノマーを含有する組成物に関する。例えば、重合性モノマーが重合性（メタ）アクリル酸誘導体である接着剤組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
常温下で硬化する常温硬化型接着剤への要求は、省力化、省資源及び省エネルギー等のため、年々増大する傾向にある。従来、常温硬化型接着剤として例えば、第二世代のアクリル系接着剤（ＳＧＡ）が知られている。
【０００３】
ＳＧＡは二剤型であるが、二剤の正確な計量を必要とせず、不完全な計量や混合でも常温

で硬化するため、作業性に優れる。しかもＳＧＡは剥離強度や衝撃強度が高いために広く用いられている。このようなＳＧＡは特許文献１～２に開示されている。

【０００４】

特許文献３は、ノボラック型ビニルエステル、（Ｂ）数平均分子量が８００以上のビスフェノールＡ型ビニルエステル、（Ｃ）（メタ）アクリロキシ部分を除く分子構造の炭素原子数が６以上１２以下である、アルキル（メタ）アクリレート、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、アルキルポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート、アルコキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート、アルキレンジ（メタ）アクリレート及びポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートから選ばれた少なくとも一種の（メタ）アクリル酸エステル化合物、（Ｄ）有機過酸化物及び（Ｅ）硬化促進剤を含有してなる二剤型の接着剤組成物を記載している。しかしながら、三環式二官能（メタ）アクリレートについて記載はない。

【０００５】

特許文献４は、（ａ）メタクリル酸１０～１５０質量部、（ｂ）イソボルニル（メタ）アクリレートを必須成分として含むメタクリル酸以外の（メタ）アクリル系モノマー１００質量部、（ｃ）末端に重合性不飽和二重結合を有する液状ゴム５～６０質量部、及び、（ｄ）有機過酸化物、更に、（ｅ）該有機過酸化物とレドックス触媒系を形成する還元剤を必須成分として含むことを特徴とする耐熱性アクリル系接着剤組成物を記載している。しかしながら、三環式二官能（メタ）アクリレートについて記載はない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】特開昭４９－１３２１１９号公報

【特許文献２】特開昭５３－２５４３号公報

【特許文献３】特開２００５－５４１０７号公報

【特許文献４】特開平９－２４１５８５号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

しかしながら特許文献１～２に例示される第二世代アクリル系接着剤については、耐熱性を向上し、高温雰囲気下で使用できることが求められていた。特許文献３に示される組成物は、加熱硬化が必要であり、エラストマー成分を含んでいないことから低温での特性に問題がある可能性が高い。又、特許文献４ではメタクリル酸を必須成分として含有する耐熱性組成物が開示されているが、近年、メタクリル酸等臭気が強い原料を使用しない接着剤への要求が固まっている。

【０００８】

高温雰囲気下で使用される接着剤としてはエポキシ系接着剤があるが、硬化時に加熱が必要となる場合が多いことや、引っ張りせん断強度は高いものの剥離強度が低いといった問題がある。

【０００９】

よって、十分な引っ張りせん断強度及び剥離強度を有し、室温硬化できる第二世代アクリル系接着剤への要求が高まっている。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明はこれらの要求を満たす、例えば、高温下でも十分な引っ張りせん断強度または剥離強度を発現する接着剤組成物を提供することを目的とする。

【００１１】

即ち、本発明は以下を提供できる。（１）（１－１）三環が脂環族である三環式単官能（メタ）アクリレートと（１－２）三環が脂環族である三環式二官能（メタ）アクリレート、（１－３）ビスフェノール構造を有する二官能（メタ）アクリレートを含有する重合性

モノマー、（２）重合開始剤、（３）還元剤を含有する組成物であり、（１－１）三環式単官能（メタ）アクリレートが（１）重合性モノマー中４０～７５質量％であり、（１－２）三環式二官能（メタ）アクリレートが（１）重合性モノマー中１０～４０質量％であり、（１－３）ビスフェノール構造を有する二官能（メタ）アクリレートが（１）重合性モノマー中１５～４０質量％である組成物であり、更に、（４）エラストマーを含有する該組成物であり、（４）エラストマーが、（４－１）末端に重合性不飽和二重結合を有するエラストマーを含有する該組成物であり、（４）エラストマーが、（４－２）末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマーを含有する該組成物であり、（４）エラストマーが、（４－３）メチル（メタ）アクリレート－ブタジエン－（メタ）アクリロニトリル－スチレン共重合体を含有する該組成物であり、（４）エラストマーが、（４－１）末端に重合性不飽和二重結合を有するエラストマー、（４－２）末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマー、および（４－３）メチル（メタ）アクリレート－ブタジエン－（メタ）アクリロニトリル－スチレン共重合体を含有する該組成物であり、（４）エラストマーのうちの（メタ）アクリロニトリル含有量が２０モル％以下である該組成物であり、該組成物を第一剤と第二剤の二剤に分け、第一剤が少なくとも（２）重合開始剤を含有し、第二剤が少なくとも（３）還元剤を含有する組成物であり、該組成物からなる硬化性樹脂組成物であり、該組成物からなる接着剤組成物であり、該接着剤組成物を介して接合する接合体である。

【発明の効果】

【００１２】

本発明に係る接着剤組成物は、例えば、高温下でも十分な引っ張りせん断強度または剥離強度を発現することができる。

【発明を実施するための形態】

【００１３】

（重合性モノマー）

重合性モノマーはラジカル重合可能なものであればよい。これらの中では、硬化速度や接着性等の点で、重合性ビニルモノマーが好ましい。重合性ビニルモノマーの中では、重合性（メタ）アクリル酸誘導体が好ましい。重合性（メタ）アクリル酸誘導体は重合性モノマー１００質量部中、７０質量部以上であることが好ましく、重合性モノマーが全て重合性（メタ）アクリル酸誘導体であることが好ましい。ここで重合性（メタ）アクリル酸誘導体とは、重合性アクリル酸誘導体又は重合性メタクリル酸誘導体をいう。これらは通常、液状ないし固形のものが利用される。重合性（メタ）アクリル酸誘導体の中では、（メタ）アクリレートが好ましい。単官能（メタ）アクリレートとは、（メタ）アクリロイル基を１個有する化合物をいう。二官能（メタ）アクリレートとは、（メタ）アクリロイル基を２個有する化合物をいう。

【００１４】

重合性モノマーとしては、（１－１）三環が脂環族である三環式単官能（メタ）アクリレートと（１－２）三環式二官能（メタ）アクリレート、および（１－３）ビスフェノール構造を有する二官能（メタ）アクリレートからなることが好ましい。

【００１５】

（三環式単官能（メタ）アクリレート）

三環式単官能（メタ）アクリレートとは、三環が脂環族である三環式単官能（メタ）アクリレートをいう。三環とは、三個の接続した環をいう。本発明の三環式単官能（メタ）アクリレートとは、三個の接続した環を含む脂環族炭化水素基を有する単官能（メタ）アクリレートをいう。脂環族炭化水素基としては、非置換の飽和炭化水素基が好ましい。三環式単官能（メタ）アクリレートの中では、ジシクロペンタン骨格とこれに接続した一環を含む構造や、またはジシクロペンタジエン骨格を有する単官能（メタ）アクリレートが好ましい。ジシクロペンタン骨格とこれに接続した一環を含む構造やジシクロペンタジエン骨格を有する単官能（メタ）アクリレートとしては、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オキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（

メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中では、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレートが好ましい。ジシクロペンタニル（メタ）アクリレートとしては例えば、日立化成社製のＦＡ－５１３Ｍが挙げられる。

【００１６】

三環式単官能（メタ）アクリレートの使用量は、（１）重合性モノマー中４０～７５質量％が好ましく、５０～６５質量％が最も好ましい。なお本明細書における数値範囲は別段の断わりがない限りは上限値と下限値を含むものとする。

【００１７】

（三環式二官能（メタ）アクリレート）

三環式二官能（メタ）アクリレートとは、三環が脂環族である三環式二官能（メタ）アクリレートをいう。三環とは、三個の接続した環をいう。本発明の三環式二官能（メタ）アクリレートとは、三個の接続した環を含む脂環族炭化水素基を有する二官能（メタ）アクリレートをいう。脂環族炭化水素基としては、非置換の飽和炭化水素基が好ましい。三環式二官能（メタ）アクリレートの中では、ジシクロペンタン骨格とこれに接続した一環を含む構造や、ジシクロペンタジエン骨格を有する二官能（メタ）アクリレートが好ましい。ジシクロペンタン骨格とこれに接続した一環を含む構造やジシクロペンタジエン骨格を有する二官能（メタ）アクリレートの中では、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレートが好ましい。トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレートとしては例えば、新中村化学工業株式会社製のＮＫエステルＡ－ＤＣＰやＤＣＰが挙げられる。

【００１８】

三環式二官能（メタ）アクリレートの使用量は、（１）重合性モノマー中１０～４０質量％が好ましく、１０～３０質量％が最も好ましい。

【００１９】

三環式単官能（メタ）アクリレートや三環式二官能（メタ）アクリレートは、例えば、（メタ）アクリル酸と、少なくとも１個の二重結合を含んでいる三環式炭化水素との反応により、得られる。三環式炭化水素としては、ジシクロペンタジエン、グルジュネン、アリストレン、セドレン、ブルボネン、トリシクロアルケン等が挙げられる。三環式炭化水素の中では、ジシクロペンタジエンが好ましい。

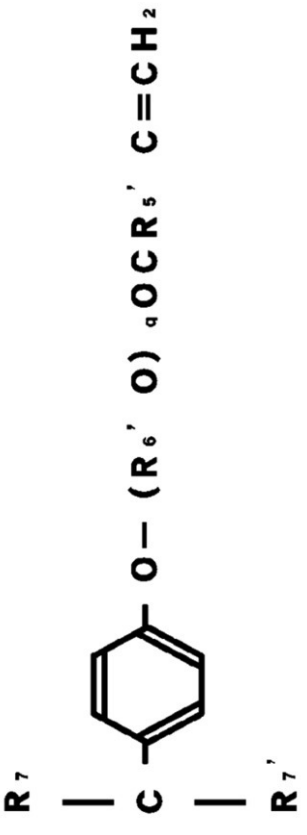
【００２０】

（ビスフェノール構造を有する二官能の重合性モノマー）

ビスフェノール構造を有する二官能（メタ）アクリレートとは、ビスフェノール骨格の末端にオキシアルキレン構造を介し、（メタ）アクリロイル基を２個有するジ（メタ）アクリレートが好ましい。オキシアルキレン構造は水酸基を有しても良い。（１－３）の中では、一般式（Ａ）の化合物が好ましい。

【化１】

式（Ａ）



（式（Ａ）中、R_5、R_5’は水素原子又はメチル基を示す。R_5、R_5’は同一でも良く、異なっていても良い。R_6、R_6’はアルキレン基を示す。アルキレン基は水酸基を有してもよい。R_6、R_6’は同一でも良く、異なっていても良い。R_7、R_7’は水素原子又は炭素数１～４個のアルキル基を示す。R_7、R_7’は同一でも良く、異なっていても良い。ｐ、ｑは同一でも良く、異なっていても良い。）

【００２１】

（１－３）の一般式（Ａ）においては、貯蔵安定性の点で、R_6、R_6’が水酸基を有しないアルキレン基であることが好ましい。

【００２２】

（１－３）R_6、R_6’が水酸基を有しないアルキレン基である二官能（メタ）アクリレートとしては、ＮＫエステルＢＰＥ－１００（新中村化学工業株式会社製）、ＮＫエステルＢＰＥ－２００（新中村化学工業株式会社製）、ＮＫエステルＢＰＥ－５００（新中村化学工業株式会社製）、ライトエステルＢＰ－２ＥＭ（共栄社化学株式会社製）、ライトエステルＢＰ－６ＥＭ（共栄社化学株式会社製）、Ｍ－２１１Ｂ（東亜合成株式会社製）、Ｍｉｒａｍｅｒ Ｍ２４１（Ｍｉｗｏｎ Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ．，Ｌｔｄ．製）、Ｍｉｒａｍｅｒ Ｍ２４５（Ｍｉｗｏｎ Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ．，Ｌｔｄ．製）、Ｍｉｒａｍｅｒ Ｍ２４９（Ｍｉｗｏｎ Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ．，Ｌｔｄ．製）、Ｍｉｒａｍｅｒ Ｍ２１０１（Ｍｉｗｏｎ Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ．，Ｌｔｄ．製）等が挙げられる。これらの１種又は２種以上を用いることができる。

【００２３】

これらの中では、樹脂強度が大きい点で、以下が好ましい。R_5、R_5’はメチル基が好ましい。R_6、R_6’は炭素数１～１２のアルキレン基が好ましく、エチレン基がより好ましい。アルキレン基は水酸基を有しないことが好ましい。

【００２４】

ｐ＋ｑは、硬化体の樹脂特性及び耐燃焼性の点で、１５以下が好ましく、１０がより好ましい。ｐ、ｑはそれぞれ独立に、１～２０の数であり、１～８が好ましく、５がより好ましい。

【００２５】

ビスフェノール構造を有する二官能（メタ）アクリレートの使用量は、（１）重合性モノマー中１５～４０質量％であることが好ましく、１５～３０質量％がより好ましい。

【００２６】

更に、本発明の硬化性樹脂組成物には、重合性モノマー以外の重合性物質を併用することができる。このような重合性物質としては、重合性不飽和結合を有するマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸やシトラコン酸等のポリカルボン酸、クロトン酸やイソクロトン酸等のモノカルボン酸、及び炭素数６以上の重合性オレフィン系炭化水素等が挙げられる。これらの１種又は２種以上を使用することができる。

【００２７】

重合性モノマー以外の重合性物質を使用する場合、その使用量は硬化速度等の観点で、重合性モノマー１００質量部中、３０質量部未満が好ましい。

【００２８】

（重合開始剤）

本発明で使用する（２）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の中では、反応性の点で、有機過酸化物が好ましい。

【００２９】

有機過酸化物としては、クメンハイドロパーオキサイド、パラメンタンハイドロパーオキサイド、ターシャリーブチルハイドロパーオキサイド等が挙げられる。これらのうち、反応性の点で、クメンハイドロパーオキサイドが好ましい。

【００３０】

有機過酸化物の使用量は、重合性モノマー１００質量部に対して０．１～２０質量部が好ましく、０．５～１５質量部がより好ましい。０．１質量部未満だと硬化速度が遅い場合があり、２０質量部を超えると貯蔵安定性が悪い場合がある。

【００３１】

（還元剤）

本発明で使用する（３）還元剤は、前記重合開始剤と反応し、ラジカルを発生する公知の還元剤であれば使用できる。還元剤としては、例えば、第３級アミン、チオ尿素誘導体及び遷移金属塩等が挙げられる。

【００３２】

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、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、エチレンチオ尿素、アセチル－２－チオ尿素、ベンゾイルチオ尿素、Ｎ，Ｎ－ジフェニルチオ尿素、Ｎ，Ｎ－ジエチルチオ尿素、Ｎ，Ｎ－ジブチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素等が挙げられる。遷移金属塩としては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、バナジルアセチルアセトネート等が挙げられる。遷移金属塩の中では、バナジルアセチルアセトネートが好ましい。これらの１種又は２種以上を使用しても良い。これらの中では、遷移金属塩が好ましい。

【００３３】

還元剤の使用量は、重合性モノマー１００質量部に対して０．０１～１０質量部が好ましく、０．１～５質量部がより好ましい。０．０１質量部未満だと硬化速度が遅い場合があり、１０質量部を超えると貯蔵安定性が悪い場合がある。

【００３４】

（エラストマー）

本発明では、剥離強度と衝撃強度向上のため、（４）エラストマーを硬化性樹脂組成物に使用することが好ましい。

【００３５】

本発明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をいい、重合性モノマーに溶解又は分散できるものが好ましい。

【００３６】

このようなエラストマーとしては、ブタジエン重合体、（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－（メタ）アクリロニトリル－スチレン共重合体、ブタジエン－スチレン－メチル（メタ）アクリレート共重合体、並びに（メタ）アクリロニトリル－ブタジエンゴム、線状ポリウレタン、スチレン－ブタジエ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成分は相溶性に問題がなければ、１種又は２種以上を使用してもよい。

【００３７】

エラストマーは、末端に重合性不飽和二重結合を有しても良く、末端に重合性不飽和二重結合を有しなくても良い。エラストマーの末端に重合性不飽和二重結合を有する場合、接着剤が高粘度となり、塗布性が低下することを抑制できる。エラストマーの末端に重合性不飽和二重結合を有する場合、エラストマーの両末端に重合性不飽和二重結合を有する化合物が好ましい。

【００３８】

重合性不飽和二重結合としては、反応性が良好である点で、（メタ）アクリロイル基及び／又はビニル基が好ましく、（メタ）アクリロイル基がより好ましい。

【００３９】

上記エラストマーの分子鎖の両末端に重合性不飽和二重結合を導入する方法としては、例えば、エラストマーの両末端にカルボキシル基を導入したあと、該カルボキシル基にグリシジル（メタ）アクリレートを反応させるか、又は、該カルボキシル基とヒドロキシ（メタ）アクリレートを脱水反応させる方法が挙げられる。又、予め、ジイソシアネートとヒドロキシ（メタ）アクリレートを反応させ、これを末端に反応性水酸基を有する液状ゴムと反応させても良い。

【００４０】

これらの中では、エラストマーの両末端にカルボキシル基を導入したあと、該カルボキシル基にグリシジル（メタ）アクリレートを反応させることにより得られるエラストマーが好ましい。例えば、ゴム成分として（メタ）アクリロニトリルゴムを用い、ゴム成分の両末端にカルボキシル基を導入したあと、該カルボキシル基にグリシジルメタクリレートを反応させることにより得られるゴムとしては、Ａｎ Ｅｍｅｒａｌｄ Ｐｅｒｆｏｒｍａｎｃｅ ｍａｔｅｒｉａｌ社製「Ｈｙｐｒｏ １３００Ｘ３３ＬＣ ＶＴＢＮＸ」等が挙

げられる。

【００４１】

エラストマーの構成成分として（メタ）アクリロニトリルを有する場合、例えば、（メタ）アクリロニトリル－ブタジエンゴム構造を有する場合、（メタ）アクリロニトリル含有量は、低温における剥離強度に優れ、強い衝撃にも耐えられる点で、以下の範囲が好ましい。（メタ）アクリロニトリル含有量は、３０モル％以下が好ましく、２５モル％以下がより好ましく、２０モル％以下が最も好ましい。（メタ）アクリロニトリル含有量は、１モル％以上が好ましく、３モル％以上がより好ましく、１０モル％以上が最も好ましい。（メタ）アクリロニトリル含有量が１０モル％以上であると本発明の効果が得られやすく、（メタ）アクリロニトリル含有量が３０モル％以下であると銅等の金属が被着対象である場合にも腐食を生じにくい。

【００４２】

エラストマーの中では、重合性モノマーに対する溶解性や接着性が良好な点で、（４－１）末端に重合性不飽和二重結合を有するエラストマー、（４－２）末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマー、（４－３）メチル（メタ）アクリレート－ブタジエン－（メタ）アクリロニトリル－スチレン共重合体からなる１種以上が好ましく、（４－１）末端に重合性不飽和二重結合を有するエラストマー、（４－２）末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマー、および（４－３）メチル（メタ）アクリレート－ブタジエン－（メタ）アクリロニトリル－スチレン共重合体を含有することがより好ましい。（４－１）末端に重合性不飽和二重結合を有するエラストマー、（４－２）末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマーとしては、（４－３）メチル（メタ）アクリレート－ブタジエン－（メタ）アクリロニトリル－スチレン共重合体を除くことが好ましい。

【００４３】

（４－１）末端に重合性不飽和二重結合を有するエラストマー、（４－２）末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマー、（４－３）メチル（メタ）アクリレート－ブタジエン－（メタ）アクリロニトリル－スチレン共重合体を含有する場合、その含有割合は、（４－１）、（４－２）、（４－３）の合計１００質量部中、質量比で、（４－１）：（４－２）：（４－３）＝５～３０：３０～８０：１０～５０が好ましく、１０～２０：５０～７０：２０～３０がより好ましい。

【００４４】

（４－１）末端に重合性不飽和二重結合を有するエラストマーの中では、（メタ）アクリロニトリル－ブタジエンゴムが好ましい。（４－２）末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマーの中では、（メタ）アクリロニトリル－ブタジエンゴムが好ましい。（４－３）メチル（メタ）アクリレート－ブタジエン－（メタ）アクリロニトリル－スチレン共重合体の中では、末端に重合性不飽和二重結合を有しないことが好ましい。

【００４５】

エラストマーの使用量は、（１）重合性モノマー１００質量部に対して、５～５０質量部が好ましく、１０～４０質量部がより好ましく、２０～３５質量部が最も好ましい。５質量部未満だと低温での剥離強度や耐衝撃性が小さい場合があり、５０質量部を超えると、粘度が上昇し、作業性が悪くなり、硬化性が不十分である場合がある。

【００４６】

（粒状物質）

本発明では、粒状物質を使用することが好ましい。粒状物質としては、（１）～（４）に溶解しない粒状物質を使用することが好ましい。粒状物質により、硬化体が一定の厚みを保持することが容易となり、寸法精度が向上したまま接着でき、硬化体の厚みを制御できる。

【００４７】

（１）～（４）に溶解しない粒状物質としては、有機粒子、無機粒子いずれでもかまわない。有機粒子としては、ポリエチレン粒子、ポリプロピレン粒子、架橋ポリメタクリル酸メチル粒子、架橋ポリスチレン粒子、架橋ポリメタクリル酸メチルポリスチレン共重合体

粒子等が挙げられる。無機粒子としては、ガラス、シリカ、アルミナ、チタン等セラミック粒子が挙げられる。

【００４８】

粒状物質は、加工精度の向上、つまり接着剤の膜厚の制御の点で、球状が好ましい。これらの中では、粒子の沈降等に因る貯蔵安定性や組成物の反応性の点で、有機粒子が好ましい。有機粒子の中では、ポリエチレン粒子が好ましい。

【００４９】

粒状物質のレーザー法による平均粒径は、２０～２００μｍが好ましい。寸法精度の点で、平均粒径は３５～１５０μｍが好ましく、５０～１２０μｍが最も好ましい。本発明における粒子径及び粒径分布の標準偏差は、島津製作所製「レーザー回折式粒度分布測定装置ＳＡＬＤ－２２００」により測定する。

【００５０】

粒状物質の使用量は、重合性モノマー１００質量部に対して０．０１～１０質量部が好ましく、０．１～５質量部がより好ましい。

【００５１】

更に空気に接している部分の硬化を迅速にするため、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、パラフィン、カルナバロウ、蜜ロウ等が挙げられる。

【００５２】

更に貯蔵安定性を向上させる目的で重合禁止剤を使用することができる。重合禁止剤としては、アミン系、フェノール系、キノン系等が挙げられる。

【００５３】

本発明の実施態様としては、例えば、二剤型の組成物として使用することが挙げられる。二剤型については、本発明の必須成分全てを貯蔵中は混合せずに第一剤と第二剤に分け、第一剤に少なくとも重合開始剤を、第二剤に少なくとも還元剤を別々に貯蔵する。この場合、第一剤、第二剤を同時又は別々に塗布し、接触、硬化することにより、二剤型の組成物として使用することができる。

二剤型の組成物である場合、各成分の使用量は、第一剤と第二剤の合計１００質量部中の質量部であることが好ましい。

【００５４】

本発明の組成物は硬化性樹脂組成物として使用できる。本発明の組成物は接着剤組成物として使用できる。本発明の接着剤組成物により被着体を接合して接合体を作製する。被着体の各種材料については、紙、木材、セラミック、ガラス、陶磁器、ゴム、プラスチック、モルタル、コンクリート及び金属等制限はないが、被着体が金属等の場合、優れた接着性を示す。

【実施例】

【００５５】

以下実験例により本発明を詳細に説明する。尚、以下、各物質の使用量の単位は質量部で示す。

【００５６】

（使用材料）

（１－１）三環式単官能（メタ）アクリレートとして、下記を用いた。

ＦＡ－５１３Ｍ（日立化成社製）：ジシクロペンタニルメタクリレート

（１－２）三環式二官能（メタ）アクリレートとして、下記を用いた。

ＮＫエステルＤＣＰ（新中村化学工業社製）：トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート

（１－３）ビスフェノール構造を有する二官能（メタ）アクリレートを含有する重合性モノマーとして、下記を用いた。

ＢＰＥ５００（新中村化学工業社製）：２，２－ビス（４－（メタクリロキシポリエトキシ）フェニル）プロパン、上記一般式（Ａ）において、ｐ＝５、ｑ＝５

（２）重合開始剤として、下記を用いた。

重合開始剤：クメンハイドロパーオキサイド（市販品）
（３）還元剤として、下記を用いた。
還元剤：バナジルアセチルアセトネート（市販品）
（４－１）末端に重合性不飽和二重結合を有するエラストマーとして、下記を用いた。
Ｈｙｐｒｏ™１３００Ｘ３３ＬＣ　ＶＴＢＮＸ（ＣＶＣ　Ｔｈｅｒｍｏｓｅｔ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｉｅｓ社製）：両末端にメタクリロイル基を有するアクリロニトリル－ブタジエンゴム、アクリロニトリル含有量１８モル％
（４－２）末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマーとして、下記を用いた。
Ｎ２４０Ｓ（ＪＳＲ社製）：アクリロニトリル－ブタジエンゴム、アクリロニトリル含有量２６モル％
Ｎ２５０Ｓ（ＪＳＲ社製）：アクリロニトリル－ブタジエンゴム、アクリロニトリル含有量１９．５モル％
（４－３）メチル（メタ）アクリレート－ブタジエン－（メタ）アクリロニトリル－スチレン共重合体として、下記を用いた。
ＢＬ－２０（デンカ社製）：メチルメタクリレート－ブタジエン－アクリロニトリル－スチレン共重合体、アクリロニトリル含有量３モル％、但し末端に重合性不飽和二重結合を有しない。
【００５７】
各種物性は次のように測定した。
【００５８】
（引っ張りせん断強度（引っ張りせん断接着強さ））
ＪＩＳ Ｋ－６８５０：１９９９、接着剤－剛性被着材の引っ張りせん断強さ試験方法に準拠し、一枚の試験片（１００×２５×１．６ｍｍ、鉄板、規格ＳＰＣＣ）の片面に第一剤と第二剤を混合した接着剤を塗布し、もう一方の試験片（１００×２５×１．６ｍｍ、鉄板、規格ＳＰＣＣ）と直ちに重ね合わせて貼り合わせたのち、室温で２４時間養生し、これを引っ張りせん断接着強さ測定用試料とした。尚、接着剤組成物層の厚さを均一化するため、粒径１００μｍのポリエチレンフィラーを接着剤組成物に添加した。ポリエチレンフィラーは球状である。ポリエチレンフィラーの使用量は、重合性モノマー１００質量部に対して２質量部である。引っ張りせん断接着強さ（単位：ＭＰａ）は、温度２３℃、相対湿度５０％の環境下で、引張速度１０ｍｍ／分の条件で測定した。又、高温下での接着性の評価として、室温で２４時間養生した試料を８０℃の高温槽ＳＰＨＨ－２０１（エスペック社製、登録商標）で３０分加温したのち８０℃雰囲気下で同様に評価した。
【００５９】
室温での引っ張りせん断強度が１８ＭＰａ以上、８０℃雰囲気下における引っ張りせん断強度が１４ＭＰａ以上の場合、室温及び高温下においても十分な接着強度を発現する点で、好ましい。
【００６０】
（Ｔ形剥離強度）
ＪＩＳ Ｋ－６８５４－３：１９９９、接着剤－はく離接着強さ試験方法　Ｔ形はく離に準拠し、一枚の試験片（２００×２５×１．０ｍｍ、アルミニウム板、規格Ａ５０５２Ｐ）の片面に第一剤と第二剤を混合した接着剤を塗布し、もう一方の試験片（２００×２５×１．０ｍｍ、アルミニウム板、規格Ａ５０５２Ｐ）と直ちに重ね合わせて貼り合わせたのち、室温で２４時間養生し、これを剥離接着強さ測定用試料とした。尚、接着剤組成物層の厚さを均一化するため、粒径１００μｍのポリエチレンフィラーを接着剤組成物に添加した。ポリエチレンフィラーは球状である。ポリエチレンフィラーの使用量は、重合性モノマー１００質量部に対して２質量部である。剥離接着強さ（単位：ｋＮ／ｍ）は、温度２３℃、相対湿度５０％の環境下で、引張速度５０ｍｍ／分の条件で測定した。又、耐寒性の評価として、室温で２４時間養生した試料を－２０℃の低温恒温器ＷＵ－２００（エスペック社製、登録商標）で３０分冷却し、－２０℃の雰囲気下で同様に評価した。
【００６１】

室温のＴ形剥離強度が３．０ｋＮ／ｍ以上であり、－２０℃雰囲気下でのＴ形剥離強度が１．５ｋＮ／ｍ以上であることが、室温及び低温下でも十分な接着強度を発現する点で、好ましい。

【００６２】

（実験例１）

表１に示す組成にて第一剤と第二剤を調製した。

【００６３】

エラストマーは、（４－１）末端に重合性不飽和二重結合を有するエラストマー、（４－２）末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマー、（４－３）メチル（メタ）アクリレート－ブタジエン－（メタ）アクリロニトリル－スチレン共重合体の合計１００質量部中、（４－１）末端に重合性不飽和二重結合を有するエラストマー１５質量％、（４－２）末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマー６０質量％、および（４－３）メチル（メタ）アクリレート－ブタジエン－（メタ）アクリロニトリル－スチレン共重合体２５質量％を含有するエラストマーを用いた。エラストマーの使用量は、（１）重合性モノマー１００質量部に対して、３０質量部とした。第一剤と第二剤を等量混合し、接着剤組成物を調製した。接着剤組成物について、引っ張りせん断強度及びＴ形剥離強度の測定を行った。結果を表１に併記した。

【００６４】

（実験例２～１１）

表１に示す通り、重合性モノマーの配合比率を変更したほかは、実験例１と同様に評価した。結果を表１に併記した。

【００６５】

表１に示した通り、（１－１）三環式単官能（メタ）アクリレートが（１）重合性モノマー中４０～７５質量％であり、（１－２）三環式二官能（メタ）アクリレートが（１）重合性モノマー中１０～４０質量％であり、（１－３）ビスフェノール構造を有する二官能（メタ）アクリレートが（１）重合性モノマー中１５～４０質量％である場合には、引っ張りせん断強度、Ｔ形剥離強度ともに十分な接着強度を示した。反面、上記条件のいずれかを満たさなかった場合には、引っ張りせん断強度またはＴ形剥離強度が低くなった。

【００６６】

（実験例１２）

（４－２）末端に重合性不飽和二重結合を有しないエラストマーとして、アクリロニトリル－ブタジエンゴム（アクリロニトリル含有量２６モル％）を用いたほかは、実験例１と同様に評価した。結果を表１に併記した。表１に併記した通り、２３℃でのＴ形剥離強度は高かったが、－２０℃でのＴ形剥離強度が高くなかった。

【００６７】

【表１－１】

				実験例 1		実験例 2		実験例 3		実験例 4		実験例 5		実験例 6	
				実施例		実施例		比較例		実施例		比較例		実施例	
				第一剤	第二剤	第一剤	第二剤	第一剤	第二剤	第一剤	第二剤	第一剤	第二剤	第一剤	第二剤
(1-1)	モノマー1	FA-513M	ジシクロペンタニルメタクリレート	60	60	40	40	30	30	70	70	80	80	60	60
(1-2)	モノマー2	DCP	トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート	15	15	30	30	35	35	10	10	10	10	10	10
(1-3)	モノマー3	BPE-500	2,2-ビス(4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン	25	25	30	30	35	35	20	20	10	10	30	30
(2)	重合開始剤		クメンハイドロパーオキサイド	4		4		4		4		4		4	
(3)	還元剤		バナジルアセチルアセトネート		0.4		0.4		0.4		0.4		0.4		0.4
(4)	エラストマー		エラストマー1～4の合計量	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
(4-1)	エラストマー1	Hypro 1300X33LC VTBNX	両末端にメタクリロイル基を有するアクリロニトリル-ブタジエンゴム(AN18%)	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%
(4-2)	エラストマー2	N240S	アクリロニトリル-ブタジエンゴム(AN26%)												
(4-2)	エラストマー3	N250S	アクリロニトリル-ブタジエンゴム(AN19.5%)	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%
(4-3)	エラストマー4	BL-20	メチルメタクリレート-ブタジエン-アクリロニトリル-スチレン共重合体(AN3%)	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%
引っ張りせん断強度 (MPa)			23℃	21.8		20.2		20.2		22.2		22.3		22.1	
			80℃	15.8		15.2		15.2		15.9		16.5		15.5	
T形剥離強度 (kN/m)			-20℃	2.5		2.4		0.7		2.2		0.5		2.6	
			23℃	3.7		3.5		3.0		3.3		2.5		3.8	

各成分の単位は質量部。

但し、エラストマー1～4は、エラストマー1～4の合計100質量%中の質量%。

【表１－２】

				実験例 7		実験例 8		実験例 9		実験例 10		実験例 11		実験例 12	
				比較例		実施例		比較例		実施例		比較例		実施例	
				第一剤	第二剤	第一剤	第二剤	第一剤	第二剤	第一剤	第二剤	第一剤	第二剤	第一剤	第二剤
(1-1)	モノマー1	FA-513M	ジシクロペンタニルメタクリレート	60	60	40	40	40	40	75	75	50	50	60	60
(1-2)	モノマー2	DCP	トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート	5	5	40	40	50	50	10	10	40	40	15	15
(1-3)	モノマー3	BPE-500	2,2-ビス(4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン	35	35	20	20	10	10	15	15	10	10	25	25
(2)	重合開始剤		クメンハイドロパーオキサイド	4		4		4		4		4		4	
(3)	還元剤		バナジルアセチルアセトネート		0.4		0.4		0.4		0.4		0.4		0.4
(4)	エラストマー		エラストマー1～4の合計量	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
(4-1)	エラストマー1	Hypro 1300X33LC VTBNX	両末端にメタクリロイル基を有するアクリロニトリルブタジエンゴム(AN18%)	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%
(4-2)	エラストマー2	N240S	アクリロニトリルブタジエンゴム(AN26%)											60%	60%
(4-2)	エラストマー3	N250S	アクリロニトリルブタジエンゴム(AN19.5%)	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%	60%		
(4-3)	エラストマー4	BL-20	メチルメタクリレートブタジエンアクリロニトリルスチレン共重合体(AN3%)	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%
引っ張りせん断強度 (MPa)			23℃	18.3		21.3		23.5		22.6		21.5		21.5	
			80℃	11.4		15.8		16.0		16.1		16.5		15.6	
T形剥離強度 (kN/m)			-20℃	2.8		1.6		0.1		1.6		0.2		1.1	
			23℃	4.2		3.0		2.2		3.1		2.3		3.1	

各成分の単位は質量部。

【００６８】

本発明の実施形態に係る接着剤組成物は接着性を有し、かつ引っ張りせん断強度とＴ形剥離強度という両方の物性にも優れる。本発明の実施形態に係る接着剤組成物はさらに、例えば８０℃以上といった、高温雰囲気下においても十分な引っ張りせん断強度を有する。

本発明の実施形態に係る接着剤組成物はさらに、例えば－２０℃以下といった、低温雰囲気下においても十分なＴ形剥離強度を有することもできる。
【手続補正書】
【提出日】令和2年9月7日(2020.9.7)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
（１）（１－１）三環が脂環族である三環式単官能（メタ）アクリレートと（１－２）三環が脂環族である三環式二官能（メタ）アクリレート、（１－３）ビスフェノール構造を有する二官能（メタ）アクリレートを含有する重合性モノマー、（２）重合開始剤、（３）還元剤、を含有する組成物であり、（１－１）三環式単官能（メタ）アクリレートが（１）重合性モノマー中４０～７５質量％であり、（１－２）三環式二官能（メタ）アクリレートが（１）重合性モノマー中１０～４０質量％であり、（１－３）ビスフェノール構造を有する二官能（メタ）アクリレートが（１）重合性モノマー中１５～４０質量％である組成物。
【請求項２】
請求項１記載の組成物を第一剤と第二剤の二剤に分け、第一剤が少なくとも（２）重合開始剤を含有し、第二剤が少なくとも（３）還元剤を含有する組成物。
【請求項３】
請求項１又は２記載の組成物からなる硬化性樹脂組成物。
【請求項４】
請求項１又は２記載の組成物からなる接着剤組成物。
【請求項５】
請求項４記載の接着剤組成物を介して接合する接合体。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード（参考）
C08F 290/04	*(2006.01)*	C08F 290/04	

Fターム(参考) 4J026 AA68 AC11 AC12 BA28 BB04 DB05 DB06 DB07 DB16 FA07
FA09 GA10
4J040 DB042 DF022 DF082 FA131 JA13 KA11 KA21 MA02
4J100 AL08P AL62Q AL66R BA02R BC07Q BC28P BC37P BC45R CA03 CA05
CA23 DA47 EA03 FA08 FA18 JA03
4J127 AA03 BB031 BB111 BB221 BC021 BC151 BD071 BG261 BG26Y CA03
CB151 CB282 CB283 CC021 CC022 CC033 CC133 DA39 FA14