

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6297857号
(P6297857)

(45) 発行日 平成30年3月20日(2018.3.20)

(24) 登録日 平成30年3月2日(2018.3.2)

(51) Int.Cl.

F 1

C09J 4/02 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)C09J 4/02
C09J 11/06

請求項の数 6 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2014-32239 (P2014-32239)
 (22) 出願日 平成26年2月21日 (2014.2.21)
 (65) 公開番号 特開2015-157888 (P2015-157888A)
 (43) 公開日 平成27年9月3日 (2015.9.3)
 審査請求日 平成29年2月6日 (2017.2.6)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133
 -3427, セントポール, ポストオ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100128495
 弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2液型接着剤及びそれを含む構造体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) (1) イソボルニルメタクリレートと、(2) フェノキシエチルメタクリレートを含む主剤、及び

(B) オルガノボランを含む開始剤

からなる2液型接着剤であって、前記イソボルニルメタクリレート100質量部に対して前記フェノキシエチルメタクリレートを40~200質量部含む、2液型接着剤。

【請求項 2】

前記主剤が、重合性成分を基準として、前記イソボルニルメタクリレートを25質量%以上含む、請求項1に記載の2液型接着剤。 10

【請求項 3】

前記主剤が、重合性成分を基準として、前記イソボルニルメタクリレート及び前記フェノキシエチルメタクリレートを合計して80質量%以上含む、請求項1又は2のいずれかに記載の2液型接着剤。

【請求項 4】

前記主剤が炭素数5以上の直鎖又は分岐アルキル(メタ)アクリレートを含まない、請求項1~3のいずれか一項に記載の2液型接着剤。

【請求項 5】

オレフィン系エラストマー基材の接着に使用される請求項1~4のいずれか一項に記載の2液型接着剤。 20

【請求項 6】

第1のオレフィン系エラストマー基材と、

第2のオレフィン系エラストマー基材と、

前記第1のオレフィン系エラストマー基材と前記第2のオレフィン系エラストマー基材との間に介在し、前記第1のオレフィン系エラストマー基材と前記第2のオレフィン系エラストマー基材とを接合する、請求項1～4のいずれか一項の2液型接着剤の硬化物とを有する構造体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本開示は、2液型接着剤及びそれを含む構造体に関し、特に、低表面エネルギー基材用の反応性2液型接着剤及びそれを含む構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)及びポリテトラフルオロエチレン(PTEF)などの低表面エネルギープラスチック基材を接着剤により接着するために効率的で有効な手段が必要とされている。これらの基材は難接着性であることは周知である。

【0003】

20

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】

空気又は酸素の存在下で作用する好気性開始剤であるオルガノボランを含む開始剤(硬化剤)と(メタ)アクリルモノマーを含む主剤とから構成される反応性2液型接着剤は、ポリプロピレンなどの難接着性基材に対して優れた接着力を示すことが知られている。

【0005】

30

特許文献1(特表2002-517594号公報)には、「第1のエチレン性不飽和モノマー、及び第2のエチレン性不飽和モノマー、を含むモノマーブレンドを含む、好気性開始剤と共に使用するための重合性組成物であって、該モノマーブレンドが、少なくとも約160の平均沸点、及び少なくとも3.25の平均のモノマーの親フッ素性を有すると共に、重合して少なくとも約-20のガラス転移温度を有するポリマーとなることができる重合性組成物」が記載されている。

【0006】

40

特許文献2(特表2005-514489号公報)には、「(i)有機ボランと、(ii)少なくとも1種類の重合性モノマーと、(iii)式(1): $[M^a + L_n][X^{-m}]_{a/m}$ (1)による金属塩とを含み、式中、Mは2つの化学的に利用可能な酸化状態を有し正電荷aを有する金属陽イオンであり、aは1～6の範囲の整数であり、Xは電荷-mを有する対イオンであり、mは1～3の範囲の整数であり、Lは共有結合しているリガンドであり、nは0～10の範囲の整数であり、前記金属陽イオンと共有結合しているリガンドの数を表している、接着性組成物」が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特表2002-517594号公報

【特許文献2】特表2005-514489号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0008】

軽量、安価及び無害であるポリオレフィン系樹脂、特にポリプロピレン系樹脂が自動車用途において使用されている。このような樹脂を含む自動車の外装部品に用いられる接着剤には、高い耐候性、例えば比較的高温での耐水性が要求される。強度、耐衝撃性などの特性が要求されるドアモジュール、バンパーなどの構造部品には、エラストマーをブレンドした又はエラストマーで変性したポリプロピレン（耐衝撃性ポリプロピレン）が使用されることが多い。エラストマーには（メタ）アクリル系接着剤が浸透しやすいことが知られているが、好気性開始剤を用いた（メタ）アクリル系接着剤をこのようなオレフィン系エラストマー基材に適用すると、雰囲気中の酸素に加えてエラストマーに吸着された酸素によって、好気性開始剤の活性種が重合初期に多量に発生する。その結果、得られるポリマーの重合度が低くなり、接着に必要な凝集力が得られない場合がある。10

【0009】

また、好気性開始剤を用いた（メタ）アクリル系接着剤は、比較的高い雰囲気温度、例えば夏場にしばしば遭遇する35程度の温度で硬化したときも同様に、好気性開始剤の活性種が重合初期に多量に発生するため、十分な接着強度が得られないことがある。

【0010】

本開示は、オレフィン系エラストマー基材などの難接着性材料に対して、35といった比較的高温で硬化したときに優れた接着強度を示し、かつ耐温水性を有する、例えば70の水中で168時間置いた後でも接着強度を維持することのできる接着剤を提供する。20

【課題を解決するための手段】

【0011】

本開示の一実施態様によれば、（A）（1）イソボルニルメタクリレートと、（2）フェノキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート及びシクロヘキシリメタクリレートからなる群より選択される少なくとも1種の単環式メタクリレートとを含む主剤、及び（B）オルガノボランを含む開始剤からなる2液型接着剤であって、前記イソボルニルメタクリレート100質量部に対して前記単環式メタクリレートを40～200質量部含む、2液型接着剤が提供される。

【0012】

本開示の別の実施態様によれば、第1のオレフィン系エラストマー基材と、第2のオレフィン系エラストマー基材と、前記第1のオレフィン系エラストマー基材と前記第2のオレフィン系エラストマー基材との間に介在し、前記第1のオレフィン系エラストマー基材と前記第2のオレフィン系エラストマー基材とを接合する、上記2液型接着剤の硬化物とを有する構造体が提供される。30

【発明の効果】

【0013】

本開示によれば、エラストマーとポリプロピレンのポリマーブレンド、エラストマー変性ポリプロピレンなどの難接着性材料に対して、35といった比較的高温で硬化したときでも優れた接着強度を示し、かつ耐温水性を有する、例えば70の水中で168時間置いた後でも接着強度を維持することのできる2液型接着剤を得ることができる。40

【0014】

なお、上述の記載は、本発明の全ての実施態様及び本発明に関する全ての利点を開示したものとみなしてはならない。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本開示の一実施態様の構造体の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の代表的な実施態様を例示する目的でより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施態様に限定されない。50

【0017】

本開示における「(メタ)アクリル」とは、「アクリル」又は「メタクリル」を意味し、
「(メタ)アクリレート」とは、「アクリレート」又は「メタクリレート」を意味する。
。

【0018】

本開示における「重合性成分」とは、主剤(A)に含まれるイソボルニルメタクリレート及び単環式メタクリレートに加えて、必要に応じて主剤(A)及び/又は開始剤(B)に含まれる、他の(メタ)アクリルモノマー又はオリゴマー、他の重合性のモノマー又はオリゴマー、その他イソボルニルメタクリレート及び単環式メタクリレートと反応又は重合可能な成分を意味する。「重合性成分」が質量部に関して用いられるときは、これらの成分の合計量を意味する。 10

【0019】

本開示の一実施態様の2液型接着剤は(A)主剤及び(B)開始剤からなる。主剤は(1)イソボルニルメタクリレートと、(2)フェノキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート及びシクロヘキシルメタクリレートからなる群より選択される少なくとも1種の単環式メタクリレートとを含む。開始剤は好気性開始剤であるオルガノボランを含む。2液型接着剤はイソボルニルメタクリレート100質量部に対して単環式メタクリレートを約40~約200質量部含む。重合性成分として、アクリレートよりも重合反応性の低い成分(1)及び(2)のメタクリレートを使用して重合速度を制御することにより、ポリマーの重合度を上げて接着剤硬化物に必要な凝集力を付与することができる。 20

【0020】

主剤(A)の成分(1)であるイソボルニルメタクリレートは、そのホモポリマーのガラス転移温度(T_g)が高いことから、接着剤硬化物に凝集力を付与する。また、いかなる理論に拘束されるわけではないが、イソボルニルメタクリレートは重合反応性が比較的低いためオレフィン系エラストマー基材中に吸着された酸素の影響を受けにくく、その結果、このような基材表面近傍の接着剤が浸透した領域において、ポリマーの重合度を上げて接着剤硬化物の界面接着力を向上させることに寄与すると考えられている。 30

【0021】

いくつかの実施態様において、主剤は、重合性成分を基準としてイソボルニルメタクリレートを約25質量%以上、約30質量%以上又は約33質量%以上、約70質量%以下、約60質量%以下又は約50質量%以下含む。イソボルニルメタクリレートの含有量を上記範囲とすることにより、接着剤硬化物により優れた接着力を付与することができる。 30

【0022】

主剤の成分(2)である単環式メタクリレートは、それらのホモポリマーが、環構造に由来して比較的高く、しかしイソボルニルメタクリレートのホモポリマーと比べて低い T_g を有することから、接着剤硬化物の凝集力を顕著に低下させずに接着剤硬化物の脆性の改善に寄与する。単環式メタクリレートは、フェノキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート及びシクロヘキシルメタクリレートからなる群より選択される少なくとも1種である。これらの単環式メタクリレートは沸点が高いことから作業時の臭気発生を防止又は抑制することができ、比較的高温で硬化したときに、揮発による接着剤の組成変化を起こしにくい。これらの単環式メタクリレートの中でも、イソボルニルメタクリレートと組み合わせたときに、接着剤硬化物に高い凝集力及び界面接着力を付与できることから、フェノキシエチルメタクリレートを有利に使用することができる。 40

【0023】

成分(2)の単環式メタクリレートは、成分(1)のイソボルニルメタクリレート100質量部に対して約40質量部以上、約200質量部以下使用する。いくつかの実施態様では、イソボルニルメタクリレート100質量部に対して、単環式メタクリレートを約50質量部以上、又は約60質量部以上、約190質量部以下、又は約180質量部以下使用する。 50

【0024】

主剤(A)は、任意成分として、さらに他の(メタ)アクリルモノマー又はオリゴマーを含んでもよい。そのような(メタ)アクリルモノマー又はオリゴマーとして、例えば、アルキル部位の炭素数が1～約12、1～約8、又は1～約4の直鎖又は分岐アルキル(メタ)アクリレート、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、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、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート；ヘテロ原子を含む一価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル、例えば2-エトキシエチル(メタ)アクリレート；多価アルコールと(メタ)アクリル酸との部分又は完全エステル、例えばエチレンギリコール、ジエチレンギリコール、ポリエチレンギリコール、トリメチロールプロパン、トリエチレンギリコール、テトラエチレンギリコール、ジプロピレンギリコール、トリプロピレンギリコール、テトラプロピレンギリコール、ペンタプロピレンギリコール、ポリプロピレンギリコール、エトキシ化若しくはプロポキシ化ジフェニロールプロパン、ヒドロキシ末端ポリウレタンの(メタ)アクリル酸エステル、脂肪族ポリエステル系ウレタン(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの(メタ)アクリルモノマー又はオリゴマーを使用する場合、重合性成分を基準として、例えば、約0.1質量%以上、約1質量%以上、又は約2質量%以上、約20質量%以下、約10質量%以下又は約5質量%以下の量で使用される。炭素数の多い直鎖又は分岐アルキル(メタ)アクリレートは、それらのホモポリマーの低Tgに起因して、接着剤硬化物の凝集力及び界面接着力を低下させる場合があることから、いくつかの実施態様では、主剤は炭素数5以上の直鎖又は分岐アルキル(メタ)アクリレートを含まない。10

【0025】

主剤(A)は、任意成分として、さらに他の重合性モノマー又はオリゴマー、例えば、酢酸ビニル、塩化ビニル、フッ化ビニル、臭化ビニル、スチレン、ジビニルベンゼン、クロトン酸エステル、マレイン酸エステル、スチレン化不飽和ポリエステル樹脂、N,N-ジメチルアクリルアミド、及びN,N-ジエチルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N-(アクリロイル)モルホリン、N-(アクリロイル)ピペリジンなどの窒素含有重合性モノマー、並びにそれらの組み合わせを含んでもよい。これらの重合性モノマー又はオリゴマーを、接着剤硬化物の所望の特性に顕著に影響を及ぼさない量で使用することができる。20

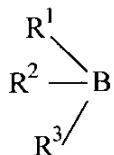
【0026】

いくつかの実施態様では、主剤(A)は、重合性成分を基準として、成分(1)のイソボルニルメタクリレート及び成分(2)の単環式メタクリレートを合計して約80質量%以上、約85質量%以上又は約90質量%以上含む。ある実施態様では、重合性成分は、成分(1)のイソボルニルメタクリレート及び成分(2)の単環式メタクリレートからなる。30

【0027】

開始剤(B)はオルガノボランを含む。オルガノボランは、重合性を有するモノマーのフリーラジカル重合を開始して、接着剤として機能するのに必要なポリマーを生成する。オルガノボランは以下の一般式：40

【化1】



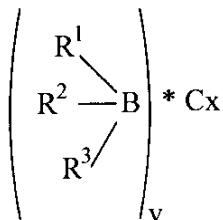
によって表すことができる。式中、R¹は炭素数1～約10のアルキル基であり、R²及びR³は、同じでも異なってもよく、独立に炭素数1～約10のアルキル基、及び炭素数50

6～10のアリール基から選択される。好ましくは、R¹、R²、及びR³は独立に、1～約5個の炭素原子を有するアルキル基から選択される。R¹、R²、及びR³は全て異なってもよく、R¹、R²、及びR³の中の2つ以上が同じであってもよい。R¹、R²、及びR³と、これらが結合しているホウ素原子(B)とが1つになって開始剤が形成される。具体的なオルガノボランとして、例えば、トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリ-n-プロピルボラン、トリイソプロピルボラン、トリ-n-ブチルボラン、トリイソブチルボラン、及びトリ-s e c -ブチルボランが挙げられる。

【0028】

オルガノボランは錯化剤と錯形成することにより安定化することができる。オルガノボラン錯体は以下の一般式：

【化2】



10

で表すことができる。式中、R¹、R²、及びR³は前述のとおりであり、Cxは錯化剤である。

【0029】

有用な錯化剤(Cx)として、例えば、アミン錯化剤、アミジン錯化剤、水酸化物錯化剤、及びアルコキシド錯化剤が挙げられる。錯体中のホウ素原子の錯化剤(Cx)に対する比率は「v」で表され、好ましくは錯化剤及びホウ素原子が効果的な比率となるように選択される。錯体中のホウ素原子と錯化剤の錯形成部位の比率は好ましくは約1:1である。ホウ素原子と錯化剤の錯形成部位の比率が1:1を超える、すなわちホウ素原子が錯化剤の錯形成部位に対して過剰量となると、自然発火性を有する傾向がある遊離のオルガノボランが生じる場合がある。

20

【0030】

アミン錯化剤として、少なくとも1つのアミノ基を有する種々の化合物又はそれらの混合物を使用することができる。アミン錯化剤はモノアミン又はポリアミン(すなわち、2以上のアミノ基、例えば2～4のアミノ基を有する化合物)であってもよい。ポリアミンは複数のアミノ基がそれぞれ錯形成部位として機能しうることから、ポリアミン1分子に対して2分子以上のオルガノボランが錯形成することができる。

30

【0031】

ある実施態様では、アミン錯化剤は、第1級又は第2級のモノアミンである。そのようなモノアミンとして、例えば、アンモニア、エチルアミン、ブチルアミン、ヘキシリアルアミン、オクチルアミン、ベンジルアミン、モルホリン、ピペリジン、ピロリジン、及びポリオキシアルキレンモノアミン(例えば、商品名J E F F A M I N E M 7 1 5 及びM 2 0 0 5、H u n t s m a n P e t r o C h e m i c a l C o r p .、テキサス州、ヒューストンから入手可能)が挙げられる。

40

【0032】

別の実施態様では、アミン錯化剤はポリアミンである。そのようなポリアミンとして、アルカンジアミン、例えば1,2-エタンジアミン、1,3-プロパンジアミン、1,5-ペンタジアミン、1,6-ヘキサンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、及び3-メチル-1,5-ペンタンジアミン；アルキルポリアミン、例えばトリエチレンテトラアミン及びジエチレントリアミン；ポリオキシアルキレンポリアミン、例えばポリエチレンオキシドジアミン、ポリプロピレンオキシドジ

50

アミン、ポリプロピレンオキシドトリアミン、ジエチエングリコールジプロピルアミン、トリエチレングリコールジプロピルアミン、ポリテトラメチレンオキシドジアミン、ポリ(エチレンオキシド-*c o*-プロピレンオキシド)ジアミン、及びポリ(エチレンオキシド-*c o*-プロピレンオキシド)トリアミン；並びにこれらの異性体が挙げられる。

【0033】

アミジン錯化剤として、例えば国際公開第01/32717号パンフレットに記載されているものを使用することができる。そのようなアミジン錯化剤として、例えばN,N,N',N'-テトラメチルグアニジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、2-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾリン、及び4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジンが挙げられる。10

【0034】

水酸化物錯化剤及びアルコキシド錯化剤として、例えば国際公開第01/32716号パンフレット記載されているものを使用することができる。そのような水酸化物錯化剤及びアルコキシド錯化剤として、例えば一般式： $M^{m+}(R^4O^-)_n$ （式中、R⁴は独立に、水素又は有機基（例えば、アルキル基又はアルキレン基）から選択され、M^{m+}は、対陽イオン（例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラアルキルアンモニウム、又はそれらの組み合わせ）を表し、mは1以上の整数であり、nは1以上の整数である。）で表されるものが挙げられる。20

【0035】

オルガノボラン錯体は、公知の技術を使用して容易に調製することができる。一般に、錯化剤をオルガノボランと不活性雰囲気中で攪拌しながら混合する。発熱が観察されることが多いため、混合物を冷却する、及び／又はオルガノボランをゆっくりと錯化剤に添加することが望ましい。成分の蒸気圧が高い場合、約70～80より低い反応温度に維持することが望ましい。材料を十分に混合してから錯体を室温まで冷却する。特殊な保存条件は必要としないが、冷暗所で封をした容器中に錯体を保存することが好ましい。20

【0036】

オルガノボランは、主剤の重合性のモノマーが所望の重合度のポリマーを生成して、接着剤硬化物が所望の特性を有するのに有効な量で使用される。オルガノボランの量が少なすぎると、重合が完全に進行せず接着剤硬化物の接着性が不十分となる場合がある。一方、オルガノボランの量が多すぎると、重合の進行が急速すぎて作業に必要な可使時間が確保できない場合があり、あるいは、得られるポリマーの重合度が低くなり、接着に必要な凝集力が得られない場合がある。30

【0037】

オルガノボランの使用量は、接着剤の全質量（主剤（A）及び開始剤（B）を合計した質量）から充填材、非反応性希釈剤、及びその他の非反応性材料を引いた質量を基準とし、オルガノボランをホウ素として換算したときに、一般に約0.003質量%以上、約1.5質量%以下、好ましくは約0.008質量%以上、約0.5質量%以下、より好ましくは約0.01質量%以上、約0.3質量%以下となる量である。本開示において、オルガノボランに対する「非反応性」とは、引き抜き可能な水素原子又は不飽和結合が存在しない材料又は成分について用いられる。接着剤中のホウ素の質量%は、次式：40

【数1】

$$\frac{(\text{接着剤中のオルガノボランの質量}) \times (\text{オルガノボラン中のホウ素の質量\%})}{(\text{非反応性成分を含まない接着剤の全質量})}$$

により計算することができる。

【0038】

開始剤（B）は、オルガノボラン錯体を溶解又は希釈するために、アジリジン化合物な50

どの適当な希釈剤又はそれらの組み合わせを含んでもよい。このような希釈剤は、例えば国際公開第98/17694号パンフレットに記載されている。希釈剤は、オルガノボラン又はオルガノボラン錯体に対して反応性ではなく、オルガノボラン又はオルガノボラン錯体の增量剤として機能する。

【0039】

希釈剤として使用されるアジリジン化合物は、例えば、メチル、エチル又はプロピルアジリジン部分を形成するようにその炭素原子が任意に短鎖アルキル基（例えば、炭素数1～約10の有機基、好ましくはメチル、エチル又はプロピル）によって置換されていてもよい、少なくとも1つのアジリジン環又は基を有する。いくつかの実施態様ではアジリジン化合物はポリアジリジンである。

10

【0040】

有用な市販のポリアジリジンの例として、商品名クロスリンクカーCX-100（DSM NeoResins、マサチューセッツ州、ウィルミントンより入手可能）などが挙げられる。

【0041】

アジリジン化合物はオルガノボラン錯体に可溶性であることが有利であり、このようなアジリジン化合物を用いて保管性に優れた2液型接着剤を提供することができる。アジリジン化合物は主剤に含まれるモノマーに可溶性であることが有利であり、このようなアジリジン化合物を用いて均一な混合物を容易に形成することができ、接着剤の作業性を向上することができる。アジリジン化合物の使用量は、一般に、接着剤の全質量を基準として、約50質量%以下、好ましくは約25質量%以下、より好ましくは約10質量%以下である。オルガノボラン錯体は、相当量（例えば、約75質量%以上、最高で約100質量%）がアジリジン化合物に溶解しててもよい。

20

【0042】

オルガノボラン錯体を開始剤に含む場合、主剤（A）は脱錯化剤をさらに含む。本開示において「脱錯化剤」とは例えば、錯化剤中のアミノ基、アミジン基、水酸化物基又はアルコキシド基と反応することにより、オルガノボランを錯化剤から解離させることができる化合物を意味する。脱錯化剤によって主剤に含まれる重合性のモノマーの反応を開始することができる。

【0043】

30

オルガノボランがアミン錯化剤と錯形成する場合、好適な脱錯化剤はアミン反応性化合物である。有用なアミン反応性化合物の一般的な種類として、酸、酸無水物、アルデヒド、及び-ケトン化合物が挙げられる。アミン反応性化合物として、イソシアネート、酸塩化物、塩化スルホニルなど、例えばイソホロンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、及び塩化メタクリロイルなどを使用することもできる。

【0044】

有用な酸として、ルイス酸（例えば、SnCl₄、TiCl₄など）、及びブレンステッド酸（例えば、炭素数1～約8の直鎖若しくは分岐の飽和若しくは不飽和アルキル基を有する脂肪族カルボン酸、又は置換若しくは非置換の炭素数6～10の芳香環を有する芳香族カルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、酢酸、安息香酸、及びp-メトキシ安息香酸、塩酸、硫酸、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、ケイ酸など）が挙げられる。シウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのジカルボン酸；及び1,2-エチレンビスマレート、1,2-プロピレンビスマレート、2,2'-ジエチレングリコールビスマレート、2,2'-ジプロピレングリコールビスマレート、トリメチロールプロパントリマレートなどのカルボン酸エステルを使用することもできる。

40

【0045】

アミン反応性化合物として鎖状又は環状の酸無水物を使用することもできる。酸無水物にフリーラジカル重合性基、例えばエチレン性不飽和基が存在すると、主剤に含まれる重合性のモノマーとの共重合が可能な場合がある。有用な酸無水物として、例えば無水酢酸

50

、無水プロピオン酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸などが挙げられる。

【0046】

有用なアルデヒドとして、例えば、ベンズアルデヒド、o-、m-、及びp-ニトロベンズアルデヒド、2,4-ジクロロベンズアルデヒド、p-トリルアルデヒド、3-メトキシ-4-ヒドロキシベンズアルデヒドなどが挙げられる。アセタールなどでブロックされたアルデヒドも使用することができる。

【0047】

有用な-ケトン化合物として、例えば国際公開第2003/057743号パンフレットに記載されたものを使用することができる。このような-ケトン化合物として、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸t-ブチル、アセト酢酸2-メタクリロイルオキシエチル、ジエチレングリコールビス(アセトアセテート)、ポリカプロラクトントリス(アセトアセテート)、プロピレングリコールビス(アセトアセテート)、ポリ(スチレン-co-アリルアセトアセテート)、N,N-ジメチルアセトアセトアミド、N-メチルアセトアセトアミド、アセトアセトアニリド、エチレンビス(アセトアセトアミド)、プロピレングリコールビス(アセトアセトアミド)、アセトアセトアミド、アセトアセトニトリルなどを使用することができる。

【0048】

脱錯化剤は、有効量、すなわち錯化剤からオルガノボランを解離させて重合を促進するために有効であるが、接着剤硬化物の所望の特性に実質的に影響を与えない量で使用される。当業者には理解できるように、脱錯化剤の使用量が多すぎると、重合の進行が急速すぎて作業に必要な可使時間が確保できない場合があり、あるいは、得られるポリマーの重合度が低くなり、接着に必要な凝集力が得られない場合がある。一方、脱錯化剤の使用量が少なすぎると、重合が完全に進行せず接着剤硬化物の接着性が不十分となる場合がある。脱錯化剤は、一般に、脱錯化剤中のアミン反応性基、アミジン反応性基、水酸化物反応性基、又はアルコキシド反応性基と、錯化剤中のアミノ基、アミジン基、水酸化物基、又はアルコキシド基とのモル比率が0.1:1.0~10.0:1.0の範囲となる量で使用され、好ましくは脱錯化剤中のアミン反応性基、アミジン反応性基、水酸化物反応性基、又はアルコキシド反応性基と、錯化剤中のアミノ基、アミジン基、水酸化物基、又はアルコキシド基とのモル比率が0.2:1.0~4.0:1.0の範囲、又は約1.0:1.0となる量で使用される。

【0049】

主剤(A)及び/又は開始剤(B)は、接着剤の硬化動力学を調整して可使時間及び重合速度の好適なバランスを提供することができる、少なくとも1種類の金属塩を含んでもよい。

【0050】

金属塩の金属陽イオンとして、例えばバナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、アンチモン、白金、及びセリウムの陽イオンが挙げられる。金属陽イオンの中でも、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、パラジウム、及びアンチモンの陽イオンが好ましく、低コスト、高活性、及び良好な加水分解安定性のため、マンガン、鉄、コバルト、及び銅の陽イオンがより好ましく、銅及び鉄の陽イオンがさらにより好ましい。金属陽イオンは、水、アンモニア、アミンなどの電子供与性配位子、又はカルボニル(一酸化炭素)、イソニトリル類、ホスフィン類、ホスフィット類、アルシン類、ニトロシリル(酸化窒素)、エチレンなどの電子供与性配位子を有していてもよい。

【0051】

金属塩の対イオン(陰イオン)として、例えば、ハロゲン化物イオン、ホウ酸イオン、スルホン酸イオン、及びカルボン酸イオンが挙げられ、塩化物イオン、臭化物イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ナフテン酸イオン、及び2-エチルヘキサン酸イオンが好ましい。

【0052】

10

20

30

40

50

好適な金属塩の例として、臭化銅(II)、塩化銅(II)、2-エチルヘキサン酸銅(II)、臭化鉄(III)、臭化バナジウム(III)、臭化クロム(III)、臭化ルテニウム(III)、テトラフルオロホウ酸銅(II)、トリフルオロメタンスルホン酸銅(II)、ナフテン酸銅(II)、臭化銅(I)、臭化鉄(II)、臭化マンガン(II)、臭化コバルト(II)、臭化ニッケル(II)、臭化アンチモン(III)、及び臭化パラジウム(II)が挙げられる。

【0053】

金属塩は有効量、すなわち接着剤の硬化動力学には影響を与えるが、接着剤硬化物の所望の特性に実質的に影響を与えない量で使用される。金属塩は、一般に接着剤の全質量を基準として最大約40,000 ppmであり、好ましくは約60 ppm以上、約20,000 ppm以下、より好ましくは約100 ppm以上、約4,000 ppm以下である。
10 金属塩は主剤に対して溶解性である、あるいは使用中の接着剤に対して少なくとも部分的に溶解することが有利である。

【0054】

本開示の2液型接着剤は、さらに任意の添加剤を含んでもよい。このような添加剤は一般に主剤(A)に加えられるが、開始剤の機能を損なわない限り開始剤(B)に加えることもできる。

【0055】

有用な添加剤の1つは、分子量約10,000～約40,000のポリブチルメタクリレートなどの増粘剤である。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ことができる。
20

【0056】

他の有用な添加剤はエラストマー材料である。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。

【0057】

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。
30 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。

【0058】

反応性希釈剤を主剤(A)及び/又は開始剤(B)に添加してもよい。好適な反応性希釈剤として、米国特許第6,252,023号明細書に記載されているような1,4-ジオキソ-2-ブテン官能性化合物、及び米国特許第5,935,711号明細書に記載されているようなアジリジン化合物が挙げられる。
40

【0059】

国際公開第01/68783号パンフレットに記載されたようなビニル芳香族化合物を開始剤(B)及び/又は主剤(A)に添加して、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。

【0060】

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-,-ジメチルベンジルイソシアネート(Cytec Industries, Inc.、ニュージャージー州、ウッドランドパークから商品名「TMI」として入手可能)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-メチルスチレン基含有オリゴ
50

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 JEFFFAMINE として市販されているアミン末端ポリエーテル、例えば JEFFFAMINE ED600 (名目分子量 600 のジアミン末端ポリエーテル)、JEFFFAMINE D400 (名目分子量 400 のジアミン末端ポリエーテル)、JEFFFAMINE D2000 (名目分子量 2000 を有するジアミン末端ポリエーテル)、JEFFFAMINE T3000 (名目分子量 3000 のトリアミン末端ポリエーテル)、及び JEFFFAMINE M2005 (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。
10

【0061】

ヒドロキノンモノメチルエーテル、トリス (N - ニトロソ - N - フェニルヒドロキシルアミン) アルミニウム塩などの阻害剤を主剤 (A) に少量添加して、例えば貯蔵中の重合性モノマーの劣化を防止又は低減することができる。阻害剤は、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。阻害剤は、重合性成分を基準として、一般に約 100 ppm 以上、約 10,000 ppm 以下の量で使用することができる。
20

【0062】

他の任意の添加剤として、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、空洞ガラス / セラミックスピーズ、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。

【0063】

本開示の 2 液型接着剤は、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」とは、表面エネルギーが 45 mJ/m^2 未満、より典型的には 40 mJ/m^2 未満又は 35 mJ/m^2 未満である材料に関して用いられる。このような材料として、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP) などのオレフィン系材料、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン (ABS)、及び表面エネルギーが 20 mJ/m^2 未満である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。本開示の 2 液型接着剤を実用的に用いることのできる、比較的高い表面エネルギーの他のポリマーとして、ポリカーボネート (PC)、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、及びポリ塩化ビニル (PVC) 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
30
40
50

トマー基材が挙げられる。

【0064】

本開示の2液型接着剤の主剤(A)及び開始剤(B)は、このような材料を扱う場合に通常実施されるように混合される。本開示の2液型接着剤は、接着剤を基材に適用する前に一部又は全部が混合される。

【0065】

2液型接着剤が商業的及び工業的環境で使用される場合、主剤(A)及び開始剤(B)が混合される比率は簡便な整数であることが、従来の市販の供給装置を使用した接着剤の適用が容易になるため有利である。このような供給装置として、米国特許第4,538,920号明細書及び第5,082,147号明細書に記載されたようなダブルシリンジ型アプリケーター、例えば商品名「ミックスパック」(MIXPAC)(ConProTeC, Inc.、ニューハンブシャー州、セーレムより入手可能)を使用することができる。
10

【0066】

通常、供給装置は、並んで配置された1組の管状容器を備え、接着剤の主剤及び開始剤の一方をそれぞれの管が受け入れるように設計されている。各管で1つずつの2つのプランジャーを同時に移動し(例えば手で動かすか又は手動のギア機構を用いて)、管の内容物が共通の細長い混合室に送り込まれる。混合室は2液の混合を促進するためのスタティックミキサーを備えていてもよい。混合された接着剤は、混合室から基材上に供給される。管が空になると、新しい管と取り替えて適用工程を続けることができる。
20

【0067】

接着剤の主剤及び開始剤が混合される比率は、管の直径によって調節することができる。このとき、各プランジャーは一定の直径の管の内部に適合した寸法を有し、プランジャーは同じ速度で管内を移動する。供給装置は種々の異なる2液型接着剤の使用を意図している場合が多く、プランジャーは、好適な混合比で接着剤の主剤及び開始剤を供給するような寸法を有する。いくつかの実施態様において、主剤と開始剤の混合比は一般に1:1、2:1、4:1、及び10:1である。

【0068】

接着剤の主剤及び開始剤が端数の混合比(例えば100:3.5)で混合される場合、使用者は接着剤の2つの液を手で秤量することになる。そのため、接着剤の2つの液は、10:1以下、より好ましくは4:1、3:1、2:1、又は1:1などの一般的な整数混合比で混合可能であることが、接着剤の商業的及び工業的有用性を高め、現在利用可能な供給装置の使用を容易にするために有利である。接着剤の2液の混合比を整数混合比(例えば10:1、4:1、3:1、2:1、又は1:1)に調整する目的で、開始剤に既に説明したビニル芳香族化合物を有利に添加することができる。
30

【0069】

2つの液が混合された後、接着剤は、接着剤の可使時間以内に使用されることが好ましい。接着剤は一方又は両方の基材に適用され、次に基材に圧力を加えて基材を互いに接合し、ボンドラインから過剰の接着剤が押し出される。このようにすると、空気中に露出しており硬化が進行しすぎる可能性のある接着剤を除去することもできる。一般に、接着は接着剤が基材に適用された後に短時間で行われ、接着剤の可使時間内で行われることが好ましい。接着層の厚さは一般に約0.01mm以上、約0.3mm以下であるが、基材間の隙間の充填が必要とされる場合には1.0mmを超えてよい。接着工程は室温で容易に実施することができ、必要に応じて高温中で接着剤を後硬化することもできる。
40

【0070】

本開示の2液型接着剤を用いた実施態様として、例えば、図1に示すような、第1のオレフィン系エラストマー基材12と、第2のオレフィン系エラストマー基材16と、第1のオレフィン系エラストマー基材12と第2のオレフィン系エラストマー基材16との間に介在し、第1のオレフィン系エラストマー基材12と第2のオレフィン系エラストマー基材16とを接合する2液型接着剤の硬化物14とを有する構造体10が提供される。
50

【実施例】**【0071】**

以下の実施例において、本開示の具体的な実施態様を例示するが、本発明はこれに限定されるものではない。部及びパーセントは全て、特に明記しない限り質量による。

【0072】

<接着剤評価方法>

(1) 35 養生後のせん断強度試験(O L S (35 C C u r e))

せん断強度試験用の試験片として、 $2.5\text{ cm} \times 10\text{ cm} \times 0.3\text{ cm}$ の大きさにカットした表面未処理のエラストマー変性ポリプロピレン T S O P - G P 6 B (豊田通商株式会社) 又はポリプロピレンナチュラル P P - N - B N (コウベポリシート(商標)、新神戸電機株式会社) を用いた。1枚の試験片に混合した2液型接着剤を塗布後、すぐにもう1枚の試験片で接着剤を挟み、接着剤の塗布面積が $1\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$ になるように位置を調整しながら、クリップで2枚の試験片を挟んで固定した。クリップで固定した試験片を35℃で1日間養生し、その後クリップを取り外した。養生後の接着試験片は、引っ張り試験機 R T C - 1325 A (株式会社エーアンドディー) を用いて、23℃で $5\text{ cm}/\text{分}$ にてせん断方向に引っ張り、最大せん断強度を M P a で測定し、破壊後の試験片を目視観察して破壊モードを確認した。
10

【0073】**(2) 耐温水試験(O L S (70 C W 168 h))**

(1)と同様の方法で作製した接着試験片を70℃の温水中に168時間浸漬し、取り出してから23℃で1時間以上放置したのちに、(1)と同様にせん断強度を測定し、破壊モードを目視観察で確認した。
20

【0074】

<例1～5、及び比較例1～11>

<-メチルスチレン基含有オリゴマーの合成(A M S P U 2 4 0 0)>

120.60 g の T M I (3-イソプロペニル-, -ジメチルベンジルイソシアネート、C y t e c I n d u s t r i e s , I n c .) と 600.00 g の J E F F A M I N E D 2 0 0 0 (ジアミン末端ポリプロピレングリコール、名目分子量 2 0 0 0 、H u n t s m a n P e t r o c h e m i c a l C o r p .) を混合し、室温中にて温度調整なしで一昼夜反応させた。I R スペクトル測定の結果、 2265 cm^{-1} の周波数のイソシアネートによるピークが消えていることから、反応が完結していることを確認した。このようにして -メチルスチレン基含有オリゴマー (A M S P U 2 4 0 0) を得た。
30

【0075】

<開始剤(B)>

11.87 g のモル比率が 2 : 1 であるトリエチルボラン : 1, 6-ヘキサンジアミン錯体を 22.03 g の C X - 1 0 0 (トリメチロールプロパントリス(3-(2-メチルアジリジン))プロピオネット、D S M N e o R e s i n s) に溶解した。さらに 62.30 g の A M S P U 2 4 0 0 、3.60 g の C a b - O - S i l T S - 7 2 0 (シラン修飾ヒュームドシリカ、C a b o t C o r p .) 、0.20 g の X C - 7 2 (カーボンブラック、C a b o t C o r p .) を混合した後、減圧下で気泡が発生しなくなるまで脱気した。得られた開始剤を例1～5及び比較例1～11全てに使用した。
40

【0076】

<主剤(A)>

表1に主剤に使用した材料を示す。表2に例1～5及び比較例1～11の主剤の組成を示す。主剤の全質量が 100 g になるよう各成分を 200 mL のガラス瓶に秤量し、60℃で30分間放置後、「あわとり練太郎」A R E - 5 0 0 (自転公転ミキサー、株式会社シンキー) を用いて 2000 rpm にて 2 分間攪拌した。

【0077】

【表1】

| 商品名又は略称 | 説明 | 供給元 |
|------------------------|--------------------------|------------------|
| I BXMA | イソボルニルメタクリレート | 三菱レイヨン株式会社 |
| PhEMA | フェノキシエチルメタクリレート | Sartomer Company |
| THFMA | テトラヒドロフルフリルメタクリレート | 三菱レイヨン株式会社 |
| CHMA | シクロヘキシルメタクリレート | 三菱レイヨン株式会社 |
| I BXA | イソボルニルアルアクリレート | 共栄社化学株式会社 |
| HEMA | ヒドロキシエチルメタクリレート | 三菱レイヨン株式会社 |
| BZMA | ベンジルメタクリレート | 三菱レイヨン株式会社 |
| BZA | ベンジルアクリレート | 大阪有機化学工業株式会社 |
| SA | 無水コハク酸 | DSM社 |
| CuBr | 臭化銅(II) | 日本化学産業株式会社 |
| NMC | N-メチルカプロラクタム | 和光純薬工業株式会社 |
| Kaneace (登録商標) B564 | コアシェルポリマー | 株式会社カネカ |
| Zefiac (登録商標) F351 | コアシェルポリマー | ゼオノン化成株式会社 |
| E-Sphere SL300 | シリカアルミナセラミック微小球 | Enviro Spheres |
| CN965 | 脂肪族ポリエスチル系 ウレタンアクリレート | Sartomer Company |
| TiO ₂ CR60 | 二酸化チタン | 石原産業株式会社 |

【0078】

【表2 - 1】

表2

| | 例1 | 例2 | 例3 | 例4 | 例5 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| I BXMA | 45.76 | 36.61 | 27.46 | 36.61 | 36.61 | 73.22 | 54.92 | 18.31 |
| Ph EMA | 27.46 | 36.61 | 45.76 | | | | 18.31 | 54.92 |
| TH FMA | | | 36.61 | | | | | |
| CHMA | | | | 36.61 | | | | |
| I BXA | | | | | | | | |
| HEMA | | | | | | | | |
| BZMA | | | | | | | | |
| BZA | | | | | | | | |
| SA | 0.62 | 0.62 | 0.62 | 0.62 | 0.62 | 0.62 | 0.62 | 0.62 |
| CuBr | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 |
| NMC | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 |
| B564 | 15.00 | 15.00 | 15.00 | 15.00 | 15.00 | 15.00 | 15.00 | 15.00 |
| F351 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 |
| SL300 | 1.98 | 1.98 | 1.98 | 1.98 | 1.98 | 1.98 | 1.98 | 1.98 |
| CN965 | 2.37 | 2.37 | 2.37 | 2.37 | 2.37 | 2.37 | 2.37 | 2.37 |
| CR60 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| 合計 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

【表2-2】

| | 比較例 4 | 比較例 5 | 比較例 6 | 比較例 7 | 比較例 8 | 比較例 9 | 比較例 10 | 比較例 11 |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| I BXMA | 9. 15 | | | 3 6. 6 1 | 3 6. 6 1 | 3 6. 6 1 | 3 6. 6 1 | |
| Ph EMA | 64. 07 | 73. 22 | 36. 61 | | | | | |
| THFMA | | | | | | 7 3. 2 2 | | |
| CHMA | | | | | | | 7 3. 2 2 | |
| IBXA | | | 3 6. 6 1 | | | | | |
| HEMA | | | | 3 6. 6 1 | | | | |
| BZMA | | | | | 3 6. 6 1 | | | |
| BZA | | | | | | 3 6. 6 1 | | |
| SA | 0. 62 | 0. 62 | 0. 62 | 0. 62 | 0. 62 | 0. 62 | 0. 62 | 0. 62 |
| CuBr | 0. 20 | 0. 20 | 0. 20 | 0. 20 | 0. 20 | 0. 20 | 0. 20 | 0. 20 |
| NMC | 0. 60 | 0. 60 | 0. 60 | 0. 60 | 0. 60 | 0. 60 | 0. 60 | 0. 60 |
| B564 | 15. 00 | 15. 00 | 15. 00 | 15. 00 | 15. 00 | 15. 00 | 15. 00 | 15. 00 |
| F351 | 5. 00 | 5. 00 | 5. 00 | 5. 00 | 5. 00 | 5. 00 | 5. 00 | 5. 00 |
| SL300 | 1. 98 | 1. 98 | 1. 98 | 1. 98 | 1. 98 | 1. 98 | 1. 98 | 1. 98 |
| CN965 | 2. 37 | 2. 37 | 2. 37 | 2. 37 | 2. 37 | 2. 37 | 2. 37 | 2. 37 |
| CR60 | 1. 00 | 1. 00 | 1. 00 | 1. 00 | 1. 00 | 1. 00 | 1. 00 | 1. 00 |
| 合計 | 1 0 0. 0 | 1 0 0. 0 | 1 0 0. 0 | 1 0 0. 0 | 1 0 0. 0 | 1 0 0. 0 | 1 0 0. 0 | 1 0 0. 0 |

(表2の続き)

【0079】

<接着剤>

体積比10:1のデュアルシリンジアプリケーター(ミックスパック CD050-10-PP、エーディーウェイ株式会社)の体積比1側に開始剤を、体積比10側に主剤を充填した後、10cmの長さの17ステージのスタティックミックスノズル(MX5.4-17-S、エーディーウェイ株式会社)を装着し、主剤及び開始剤を同時に押し出すことにより、スタティックミックスノズル中で混合した接着剤の塗布を行った。35 養生後のせん断強度試験(OLS(35°Cure))及び耐温水試験(OLS(70°CW168h))による接着剤硬化物の評価結果を表3に示す。

【0080】

【表3】

| | TSOP | PP |
|--------|------------------------------|-------------------------------|
| | OLS (35CCure) (MPa／破壊モード) | OLS (70CW168h) (MPa／破壊モード) |
| 例 1 | 4. 79／材料破壊 | 4. 56／材料破壊 |
| 例 2 | 4. 88／材料破壊 | 4. 57／材料破壊 |
| 例 3 | 4. 81／材料破壊 | 4. 65／材料破壊 |
| 例 4 | 4. 76／材料破壊 | 4. 66／材料破壊 |
| 例 5 | 4. 75／材料破壊 | 4. 95／材料破壊 |
| 比較例 1 | 2. 41／凝集破壊 | 0. 96／界面破壊 |
| 比較例 2 | 2. 94／凝集破壊 | |
| 比較例 3 | 4. 05／界面破壊 | |
| 比較例 4 | 3. 79／界面破壊 | |
| 比較例 5 | 0. 68／界面破壊 | |
| 比較例 6 | 3. 66／界面破壊 | 4. 24／凝集破壊と界面破壊の混合 |
| 比較例 7 | 5. 04／界面破壊 | 10. 90／凝集破壊 |
| 比較例 8 | 1. 80／界面破壊 | 3. 65／凝集破壊と界面破壊の混合 |
| 比較例 9 | 1. 29／界面破壊 | |
| 比較例 10 | 0. 52／界面破壊 | |
| 比較例 11 | 0. 43／界面破壊 | |

表3

【0081】

表3に示すように、35で1日間養生した例1～5の接着試験片はいずれも材料破壊であり、接着剤硬化物のせん断強度は4.5 MPa以上であることがわかる。また、例1～5の接着試験片を70の温水中に168時間(1週間)放置する耐温水試験後のせん断強度も4.5 MPa以上であることがわかる。例1～5の接着剤は、35と比較的高温での養生においてもエラストマー変性ポリプロピレンに対し良好な接着強度を示し、かつ耐温水性が高い。本開示の実施態様の一部を以下の項目[1]～[7]に記載する。

[1]

(A) (1) イソボルニルメタクリレートと、(2) フェノキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート及びシクロヘキシルメタクリレートからなる群より選択される少なくとも 1 種の単環式メタクリレートとを含む主剤、及び

(B) オルガノボランを含む開始剤

からなる 2 液型接着剤であって、前記イソボルニルメタクリレート 100 質量部に対して前記単環式メタクリレートを 40 ~ 200 質量部含む、2 液型接着剤。

[2]

前記主剤が、重合性成分を基準として、前記イソボルニルメタクリレートを 25 質量 % 以上含む、項目 1 に記載の 2 液型接着剤。

10

[3]

前記単環式メタクリレートがフェノキシエチルメタクリレートである、項目 1 又は 2 のいずれかに記載の 2 液型接着剤。

[4]

前記主剤が、重合性成分を基準として、前記イソボルニルメタクリレート及び前記単環式メタクリレートを合計して 80 質量 % 以上含む、項目 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の 2 液型接着剤。

[5]

前記主剤が炭素数 5 以上の直鎖又は分岐アルキル(メタ)アクリレートを含まない、項目 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の 2 液型接着剤。

20

[6]

オレフィン系エラストマー基材の接着に使用される項目 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の 2 液型接着剤。

[7]

第 1 のオレフィン系エラストマー基材と、

第 2 のオレフィン系エラストマー基材と、

前記第 1 のオレフィン系エラストマー基材と前記第 2 のオレフィン系エラストマー基材との間に介在し、前記第 1 のオレフィン系エラストマー基材と前記第 2 のオレフィン系エラストマー基材とを接合する、項目 1 ~ 5 のいずれか一項の 2 液型接着剤の硬化物と

を有する構造体。

30

【符号の説明】

【0082】

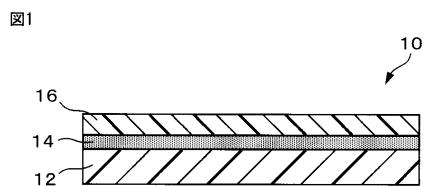
10 構造体

12 第 1 のオレフィン系エラストマー基材

14 2 液型接着剤の硬化物

16 第 2 のオレフィン系エラストマー基材

【図1】



フロントページの続き

(74)代理人 100093665
弁理士 蛭谷 厚志

(74)代理人 100146466
弁理士 高橋 正俊

(74)代理人 100173107
弁理士 胡田 尚則

(72)発明者 入江 慎一
神奈川県相模原市中央区南橋本3丁目8-8 住友スリーエム株式会社内

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 特表2002-517594 (JP, A)
特表2003-526729 (JP, A)
米国特許第5310835 (US, A)
特開平6-93235 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00 - 201/10