

(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2017-122202
(P2017-122202A)

(43) 公開日 平成29年7月13日(2017.7.13)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C09J	4/02	(2006.01)	C09J 4/02
C08F	4/40	(2006.01)	C08F 4/40
C08F	2/44	(2006.01)	C08F 2/44 C
C08F	261/12	(2006.01)	C08F 261/12
C09J	11/08	(2006.01)	C09J 11/08
			4J011
			4J015
			4J026
			4J040

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2016-2810 (P2016-2810)
(22) 出願日 平成28年1月8日 (2016.1.8)

(71) 出願人 000002174
積水化学工業株式会社
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(74) 代理人 110000914
特許業務法人 安富国際特許事務所
(72) 発明者 永井 康晴
大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
(72) 発明者 河田 晋治
大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
(72) 発明者 野本 博之
大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二液混合系接着剤

(57) 【要約】

【課題】有機材料と無機材料のいずれに対しても優れた接着性を発揮できる二液混合系接着剤を提供する。

【解決手段】重合性不飽和基を有する化合物及び有機過酸化物を含有する第一液と、重合性不飽和基を有する化合物及び前記有機過酸化物とレドックス触媒系を形成する還元剤又は硬化促進剤を含有する第二液との少なくとも二液を有する二液混合系接着剤であって、前記第一液、前記第二液のいずれか一方又は両方に、イミン構造を有する変性ポリビニルアセタールを含有する二液混合系接着剤。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

重合性不飽和基を有する化合物及び有機過酸化物を含有する第一液と、重合性不飽和基を有する化合物及び前記有機過酸化物とレドックス触媒系を形成する還元剤又は硬化促進剤を含有する第二液との少なくとも二液を有する二液混合系接着剤であって、前記第一液、前記第二液のいずれか一方又は両方に、イミン構造を有する変性ポリビニルアセタールを含有することを特徴とする二液混合系接着剤。

【請求項 2】

重合性不飽和基を有する化合物の含有量の合計 100 重量部に対するイミン構造を有する変性ポリビニルアセタールの含有量の合計が 5 ~ 100 重量部であることを特徴とする請求項 1 に記載の二液混合系接着剤。

10

【請求項 3】

重合性不飽和基を有する化合物は、(メタ)アクリルモノマー及び/又は(メタ)アクリルオリゴマーであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の二液混合系接着剤。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、有機材料と無機材料のいずれに対しても優れた接着性を発揮できる二液混合系接着剤に関する。

20

【背景技術】**【0002】**

重合性不飽和基を有する化合物及び有機過酸化物を含有する第一液と、重合性不飽和基を有する化合物及び該有機過酸化物とレドックス触媒系を形成する還元剤又は硬化促進剤を含有する第二液との二液からなる二液混合系接着剤は、混合せずに各々の液で保存する限りでは反応せずに高い貯蔵安定性を有する。一方、二液を混合することにより、光や熱等の外的エネルギーを加えることを要せずに硬化させることができることから、接着剤のみならず、塗料、コーティング剤等の分野で広く用いられている。(例えば、特許文献 1)

【0003】

しかしながら、このような二液混合系接着剤は、ガラスや金属等の無機材料に対する接着力は優れるものの、有機材料に対する接着性に劣るという問題があった。なかでも、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン等の有機材料に対する接着性に劣っていた。有機材料に対して優れた接着性を有する接着剤としてはエポキシ系接着剤等、多く存在するが、有機材料だけではなく、金属等の無機材料にも優れた接着性を発揮できる接着剤はなかった。

30

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献 1】特開 2013 - 117011 号公報

40

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

本発明は、上記現状に鑑み、有機材料と無機材料のいずれに対しても優れた接着性を発揮できる二液混合系接着剤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】**【0006】**

本発明は、重合性不飽和基を有する化合物及び有機過酸化物を含有する第一液と、重合性不飽和基を有する化合物及び前記有機過酸化物とレドックス触媒系を形成する還元剤又は硬化促進剤を含有する第二液との少なくとも二液を有する二液混合系接着剤であって、前

50

記第一液、前記第二液のいずれか一方又は両方に、イミン構造を有する変性ポリビニルアセタールを含有する二液混合系接着剤である。

以下に本発明を詳述する。

【0007】

本発明者らは、鋭意検討の結果、二液混合系接着剤の第一液、第二液のいずれか一方又は両方に、イミン構造を有する変性ポリビニルアセタールを配合した二液混合系接着剤は、有機材料と無機材料のいずれに対しても優れた接着性を発揮できることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

本発明の二液混合系接着剤は、重合性不飽和基を有する化合物及び有機過酸化物を含有する第一液と、重合性不飽和基を有する化合物及び上記有機過酸化物とレドックス触媒系を形成する還元剤又は硬化促進剤を含有する第二液との少なくとも二液を有する。このような二液を混合することにより、光や熱等の外的エネルギーを加えることを要せずに硬化させることができ、被着体に対する接着力を発揮することができる。

10

【0009】

上記第一液と上記第二液とに含有される重合性不飽和基を有する化合物は、同じであってもよく、異なってもよい。

上記重合性不飽和基を有する化合物は特に限定されないが、特に高い反応性を発揮できることから、単官能、2官能又は3官能以上の(メタ)アクリルモノマーや、該(メタ)アクリルモノマーが複数個結合した(メタ)アクリルオリゴマーが好適である。

20

【0010】

上記単官能(メタ)アクリルモノマーとしては、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、ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-メタクロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート等が挙げられる。

上記2官能(メタ)アクリルモノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

30

上記3官能以上の(メタ)アクリルモノマーとしては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、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アクリレート、トリ(2-アクリロイルオキシエチル)フォスフェート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、トリアリルイソシアヌレート及びその誘導体等が挙げられる。

40

これらの(メタ)アクリルモノマーや(メタ)アクリルオリゴマーは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0011】

また、上記(メタ)アクリルモノマーや(メタ)アクリルオリゴマーに加えて、(メタ)アクリル酸を用いることもできる。

更に、上記(メタ)アクリルモノマーや(メタ)アクリルオリゴマーに加えて、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、アクリルアミド等の(メタ)アクリルア

50

ミド化合物、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタム、N - ビニルアセトアミド、N - アクリロイルモルフォリン、アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル等のビニル化合物を用いることもできる。

【0012】

上記第一液に含有される有機過酸化物としては特に限定されず、例えば、1 - メチル - 1 - フェニル - エチル = ヒドロペルオキシド、t - ブチルヒドロパーオキシド、p - メンタンヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類や、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、t - ブチルパーオキシデカノエート等のパーオキシエステル類や、1, 5 - ジ - t - ブチルパーオキシ - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン等のパーオキシケタール類や、アセト酢酸エチルパーオキシド等のケトンパーオキシド類や、過酸化ベンゾイル等のジアシルパーオキシド類等が挙げられる。これらの有機過酸化物は単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

10

【0013】

上記第一液における上記有機過酸化物の含有量は、重合性不飽和基を有する化合物の含有量の合計（即ち、第一液及び第二液に含有される重合性不飽和基を有する化合物、及び、更に第三液等に重合性不飽和基を有する化合物が含まれる場合には、これを加えた重合性不飽和基を有する化合物の含有量の合計）100重量部に対する好ましい下限が0.1重量部、好ましい上限が20重量部である。上記有機過酸化物の配合量がこの範囲内であると、上記第一液の保存安定性と、二液を混合したときの優れた反応性とを両立することができる。上記有機過酸化物の配合量のより好ましい下限は1重量部、より好ましい上限は10重量部である。

20

【0014】

上記第二液に含有される上記有機過酸化物とレドックス触媒系を形成する還元剤又は硬化促進剤（以下、単に「還元剤又は硬化促進剤」ともいう。）としては、2 - イミダゾリジンチオン等のチオ尿素化合物や、コバルトアセチルアセトナート等の金属アセチルアセトナートや、N, N - ジメチルアニリン、トリエチルアミン等の第3級アミン類や、ジエチレントリアミン等のポリアミン、アスコルビン酸等の還元性有機化合物、ナフテン酸コバルト等の金属石鹸等が挙げられる。

【0015】

上記第二液における上記還元剤又は硬化促進剤の配合量は、重合性不飽和基を有する化合物の含有量の合計（即ち、第一液及び第二液に含有される重合性不飽和基を有する化合物、及び、更に第三液等に重合性不飽和基を有する化合物が含まれる場合には、これを加えた重合性不飽和基を有する化合物の含有量の合計）100重量部に対する好ましい下限が0.1重量部、好ましい上限が20重量部である。上記還元剤又は硬化促進剤の配合量がこの範囲内であると、第二液の保存安定性と、二液を混合したときの優れた反応性とを両立することができる。上記還元剤又は硬化促進剤の配合量のより好ましい下限は1重量部、より好ましい上限は10重量部である。

30

【0016】

上記第一液、上記第二液のいずれか一方又は両方は、イミン構造を有する変性ポリビニルアセタール（以下、単に「変性ポリビニルアセタール」ともいう。）を含有する。これにより、本発明の二液混合系接着剤は、有機材料と無機材料のいずれに対しても優れた接着性を発揮することができる。また、上記変性ポリビニルアセタールを配合することにより、二液を混合した後の可使時間を延長できることから、本発明の二液混合系接着剤の取り扱い性が向上するという効果も得られる。

40

なお、上記変性ポリビニルアセタールが上記第一液、上記第二液のいずれか一方のみに含有される場合には、上記第一液又は上記第二液の混練が容易となる。一方、上記変性ポリビニルアセタールが上記第一液、上記第二液の両方に含有される場合には、二液を混合したときに、より均一な組成物を得ることができる。

【0017】

50

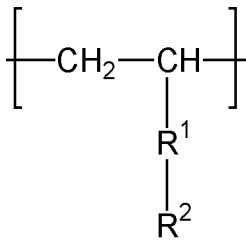
上記イミン構造を有する変性ポリビニルアセタールは、イミン構造を有する構成単位を含む。

なお、本明細書においてイミン構造とは、C = N結合を有する構造を意味する。

上記イミン構造を有する構成単位としては、例えば、下記式(1)に示す構成単位が挙げられる。

【0018】

【化1】



10

【0019】

式(1)中、R¹は、単結合、又は、アルキレン基を表し、R²は、イミン構造を有する基を表す。

【0020】

上記式(1)中、R¹がアルキレン基である場合、該アルキレン基の炭素数の好ましい下限は1、好ましい上限は12である。上記アルキレン基の炭素数が12を超えると、最適な強度が得られないことがある。上記R¹がアルキレン基である場合、上記アルキレン基の炭素数のより好ましい上限は5である。

20

【0021】

上記式(1)中、R¹がアルキレン基である場合、該アルキレン基としては、例えば、メチレン基、ジメチレン基(エチレン基)、トリメチレン基(n-プロピレン基)、テトラメチレン基(n-ブチレン基)、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基等の直鎖状アルキレン基、メチルメチレン基、メチルエチレン基、1-メチルペンチレン基、1,4-ジメチルブチレン基等の分岐状アルキレン基、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロヘキシレン基等の環状アルキレン基等が挙げられる。なかでも、メチレン基、ジメチレン基(エチレン基)、トリメチレン基(n-プロピレン基)、テトラメチレン基(n-ブチレン基)等の直鎖状アルキレン基が好ましく、メチレン基、ジメチレン基(エチレン基)がより好ましい。

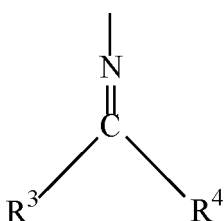
30

【0022】

上記R²としては、下記式(2)に示す官能基が挙げられる。

【0023】

【化2】



40

【0024】

式(2)中、R³は水素原子又は炭素数1~18の炭化水素基を表し、R⁴は炭素数1~18の炭化水素基を表す。

【0025】

上記炭化水素基としては、飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、芳香族系炭化水素基等が挙げられる。なお、上記炭化水素基は、飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、芳香族系炭化水素基のみからなるものであってもよく、これらが2種以上用いられたものであってもよい。

50

【0026】

上記飽和炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。なかでも、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基が好ましい。

上記芳香族系炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トルイル基、キシリル基、*t*-ブチルフェニル基、ベンジル基等が挙げられる。

【0027】

上記変性ポリビニルアセタールは、上記イミン構造を有する構成単位中、 R^1 が単結合、 R^3 が水素原子、 R^4 がメチル基又はエチル基であることが好ましい。

【0028】

上記変性ポリビニルアセタールは、イミン構造を有する構成単位の含有量の好ましい下限が0.1モル%、好ましい上限が20モル%である。

上記イミン構造を有する構成単位の含有量がこの範囲内であると、有機材料及び無機材料に対する十分な接着性を発揮でき、また、後述するアセタール化による変性ポリビニルアセタールの製造も容易である。上記イミン構造を有する構成単位の含有量のより好ましい下限は1.0モル%、より好ましい上限は15モル%である。

【0029】

上記変性ポリビニルアセタールは、更に、アミノ基又はアミド構造を有する構成単位を含んでもよい。上記アミノ基又はアミド構造を有することで、上記重合性不飽和基を有する化合物との間で架橋構造を形成させることもできる。なかでも、上記アミノ基又はアミド構造を側鎖に有することが好ましい。また、上記アミノ基又はアミド構造は、変性ポリビニルアセタールの主鎖を構成する炭素に直接結合してもよく、アルキレン基等の連結基を介して結合していてもよい。更に、上記アミノ基は第一級アミンでもよく、第二級アミンでもよい。

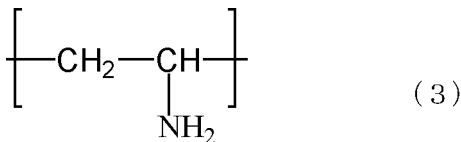
特に、上記アミノ基は、 $-NH_2$ であることが好ましい。

なお、本発明において、アミド構造とは、 $-C(=O)-NH-$ を有する構造をいう。

なかでも、上記アミノ基を有する構成単位は、下記式(3)に示す構造であることが好ましい。また、上記アミド基を有する構成単位は、下記式(4)に示す構造であることが好ましい。

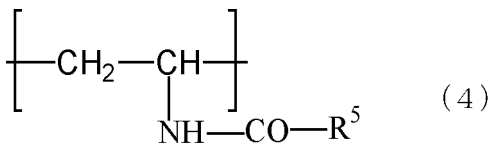
【0030】

【化3】



【0031】

【化4】



【0032】

式(4)中、 R^5 は水素原子又は炭素数1~10の炭化水素基を表す。

なお、上記炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基が挙げられる。

【0033】

上記変性ポリビニルアセタールがアミノ基又はアミド構造を有する構成単位を含む場合、

10

20

30

40

50

上記アミノ基又はアミド構造を有する構成単位の含有量の好ましい下限は0.1モル%、好ましい上限は20モル%である。上記アミノ基又はアミド構造を有する構成単位の含有量がこの範囲内であると、所期の効果を得ることができる。上記アミノ基又はアミド構造を有する構成単位の含有量のより好ましい下限は0.5モル%、より好ましい上限は10モル%である。

【0034】

上記変性ポリビニルアセタールのアセタール化度は特に限定されないが、好ましい下限が60モル%、好ましい上限は90モル%である。上記アセタール化度がこの範囲内であると、上記重合性不飽和基を有する化合物との相溶性に優れ、取り扱い性に優れた二液混合系接着剤とすることができ、また、沈殿法による合成工程において変性ポリビニルアセタールを容易に析出させることができる。上記アセタール化度のより好ましい下限は65モル%、より好ましい上限は85モル%である。

なお、変性ポリビニルアセタールのアセタール化度は、アセタール基が結合しているエチレン基量を、主鎖の全エチレン基量で除算して求めたモル分率を百分率(モル%)で表した値である。アセタール化度は、JIS K6728「ポリビニルブチラール試験方法」に準拠した方法により、アセチル基量とビニルアルコール量(水酸基の含有率)とを測定し、得られた測定結果からモル分率を算出し、次いで、100モル%からアセチル基量とビニルアルコール量とを差し引くことにより算出され得る。

【0035】

上記変性ポリビニルアセタールの水酸基量は特に限定されないが、好ましい下限は15モル%、好ましい上限は35モル%である。上記水酸基量がこの範囲内であると、より高い接着性を発揮することができる。上記水酸基量のより好ましい下限は17モル%、より好ましい上限は25モル%である。

なお、変性ポリビニルアセタールの水酸基量は、水酸基が結合しているエチレン基量を、主鎖の全エチレン基量で除算して求めたモル分率を百分率(モル%)で表した値である。水酸基が結合しているエチレン基量は、例えば、JIS K6728「ポリビニルブチラール試験方法」に準拠した方法により求めることができる。

【0036】

上記変性ポリビニルアセタールのアセチル基量は特に限定されないが、好ましい下限は0.0001モル%、好ましい上限は15モル%である。上記アセチル基量のより好ましい下限は0.01モル%、より好ましい上限は10モル%であり、更に好ましい下限は0.1モル%、更に好ましい上限は5モル%である。

なお、変性ポリビニルアセタールのアセチル基量は、主鎖の全エチレン基量から、アセタール基が結合しているエチレン基量と、水酸基が結合しているエチレン基量とを差し引いた値を、主鎖の全エチレン基量で除算して求めたモル分率を百分率(モル%)で表した値である。アセタール基が結合しているエチレン基量は、例えば、JIS K6728「ポリビニルブチラール試験方法」に準拠して測定できる。

【0037】

上記変性ポリビニルアセタールの重合度は特に限定されないが、好ましい下限は100、好ましい上限は4500である。上記変性ポリビニルアセタールの重合度がこの範囲内であると、接着性が高く、常温で取り扱い性に優れた接着剤を得ることができる。上記重合度のより好ましい下限は150、より好ましい上限は4000である。

【0038】

上記変性ポリビニルアセタールを調製する方法としては、例えば、上記イミン構造を有する単量体と、酢酸ビニルとを共重合させることによって得られたポリ酢酸ビニルをケン化し得られたポリビニルアルコールを、従来公知の方法によりアセタール化する方法が挙げられる。また、アミノ基又はアミド構造を有する構成単位を有するポリビニルアルコールを、従来公知の方法によりアセタール化することでイミン構造を導入する方法を用いてもよい。また、アミノ基又はアミド構造を有する構成単位を有するポリビニルアルコールを後変性して得られたイミン構造を有する変性ポリビニルアルコールを、従来公知の方法に

10

20

30

40

50

よりアセタール化する方法を用いてもよい。更に、未変性のポリビニルアセタールを後変性させることでイミン構造を導入してもよい。

【0039】

なかでも、アミノ基又はアミド構造を有する構成単位を有するポリビニルアルコールを、従来公知の方法によりアセタール化することでイミン構造を導入する方法が好ましい。このような方法によれば、アセタール化に使用するアルデヒド、酸触媒の量を過剰に添加することでイミン構造を容易に導入することができる。

なお、このような方法を用いる場合において、アミノ基又はアミド構造を有する構成単位、及び、イミン構造を有する構成要件を確認する方法としては、例えば、FT-IRを用いて、アミノ基のスペクトル(1600 cm⁻¹付近)を確認する方法や、¹³C-NMRを用いてイミン構造のスペクトル(160~170 ppm)を確認する方法等が挙げられる。

【0040】

上記アセタール化は、公知の方法を用いることが出来、水溶媒中、水と水との相溶性のある有機溶媒との混合溶媒中、あるいは有機溶媒中で行うことが好ましい。

上記水との相溶性のある有機溶媒としては、例えば、アルコール系有機溶剤を用いることができる。

上記有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール系有機溶剤や、キシレン、トルエン、エチルベンゼン、安息香酸メチル等の芳香族有機溶剤や、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等の脂肪族エステル系溶剤や、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、ベンゾフェノン、アセトフェノン等のケトン系溶剤や、ヘキサン、ペンタン、オクタン、シクロヘキサン、デカン等の低級パラフィン系溶剤や、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶剤や、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルテセトアミド、N-メチルピロリドン、アセトアニリド等のアミド系溶剤、アンモニア水、トリメチルアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、ジn-ブチルアミン、トリn-ブチルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、ピリジン等のアミン系溶剤等が挙げられる。これらは、単体で用いることもできるし、2種以上の溶媒を混合で用いることもできる。これらのなかでも、樹脂に対する溶解性および、精製時の簡易性の観点から、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、テトラヒドロフランが特に好ましい。

【0041】

上記アセタール化は、酸触媒の存在下において行うことが好ましい。

上記酸触媒は特に限定されず、塩酸等のハロゲン化水素や、硝酸、硫酸、リン酸等の鉱酸や、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸や、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸等のスルホン酸等が挙げられる。これらの酸触媒は、単独で用いられてもよく、2種以上の化合物を併用してもよい。なかでも、塩酸、硝酸、硫酸が好ましく、塩酸が特に好ましい。

上記アミノ基又はアミド構造を有する構成単位を有するポリビニルアルコールをアセタール化することでイミン構造を導入する方法においては、例えば、酸触媒を全体の1.0重量%以上添加することにより、イミン構造を容易に導入することができる。

【0042】

上記アセタール化に用いられるアルデヒドとしては、炭素数1~10の鎖状脂肪族基、環状脂肪族基又は芳香族基を有するアルデヒドが挙げられる。これらのアルデヒドとしては、従来公知のアルデヒドを使用できる。上記アセタール化反応に用いられるアルデヒドは、特に限定されるものではなく、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、n-バレルアルデヒド

10

20

30

40

50

、*n*-ヘキシルアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、*n*-ヘプチルアルデヒド、*n*-オクチルアルデヒド、*n*-ノニルアルデヒド、*n*-デシルアルデヒド等の脂肪族アルデヒドや、ベンズアルデヒド、シンナムアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、*o*-フェニルプロピオンアルデヒド等の芳香族アルデヒド等が挙げられる。これらのアルデヒドは、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。アルデヒドとしては、なかでも、アセタール化反応性に優れ、生成する樹脂に十分な内部可塑効果をもたらす、結果として良好な柔軟性を付与することができるブチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、*n*-ノニルアルデヒドが好ましく、ブチルアルデヒドがより好ましい。

10

【0043】

上記アルデヒドの添加量としては、目的とする変性ポリビニルアセタールのアセタール化度にあわせて適宜設定する事ができる。上記アルデヒドの添加量としては、目的とする変性ポリビニルアセタールのアセタール化度にあわせて適宜設定すればよい。特に、ポリビニルアルコール100モル%に対して、60~95モル%、好ましくは70~90モル%とすると、アセタール化反応が効率よく行われ、未反応のアルデヒドも除去しやすいため好ましい。

【0044】

上記第一液及び/又は上記第二液における上記変性ポリビニルアセタールの含有量の合計（即ち、第一液及び第二液に含有される変性ポリビニルアセタールの含有量の合計）は、重合性不飽和基を有する化合物の含有量の合計（即ち、第一液及び第二液に含有される重合性不飽和基を有する化合物、及び、更に第三液等に重合性不飽和基を有する化合物が含まれる場合には、これを加えた重合性不飽和基を有する化合物の含有量の合計）100重量部に対する好ましい下限が5重量部、好ましい上限が100重量部である。上記変性ポリビニルアセタールの含有量の合計がこの範囲内であると、二液を混合したときの優れた反応性を維持しつつ、有機材料と無機材料のいずれに対しても優れた接着性を発揮することができる。上記変性ポリビニルアセタールの配合量のより好ましい下限は20重量部、より好ましい上限は50重量部である。

20

【0045】

上記第一液、上記第二液のいずれか一方又は両方は、更に、天然ゴムや、ポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリジエン系、ポリ塩化ビニル系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、フッ素系、塩素化ポリエチレン系、ポリノルボルネン系、ポリスチレン・ポリオレフィン共重合体系、（水添）ポリスチレン・ブタジエン共重合体系、ポリスチレン・ビニルポリイソプレン共重合体系等のゴム弾性を示すエラストマーや、クロロスルホン化ポリエチレン、エチレンアクリルゴム、ニトリルゴム、クロロブレン重合体等の高分子量化合物を含有することが好ましい。このような高分子量化合物を含有することにより、混合後の硬化物の凝集力が向上する。

30

【0046】

上記第一液及び/又は上記第二液が上記高分子量化合物を含有する場合、上記高分子量化合物の含有量の合計（即ち、第一液及び第二液に含有される高分子量化合物の含有量の合計）は、重合性不飽和基を有する化合物の含有量の合計（即ち、第一液及び第二液に含有される重合性不飽和基を有する化合物、及び、更に第三液等に重合性不飽和基を有する化合物が含まれる場合には、これを加えた重合性不飽和基を有する化合物の含有量の合計）100重量部に対する好ましい上限が200重量部である。上記高分子量化合物の含有量の合計が200重量部以下であると、二液を混合したときの優れた反応性を維持しつつ、混合後の硬化物の凝集力を向上させることができる。上記高分子量化合物の配合量のより好ましい上限は35重量部である。

40

【0047】

上記第一液、上記第二液のいずれか一方又は両方は、更に、粘着付与樹脂、接着剤調整剤

50

、乳化剤、抗酸化剤、軟化剤、微粒子、充填剤、顔料、染料、シランカップリング剤、酸化防止剤、界面活性剤、ワックス等の公知の添加剤を含有していてもよい。

【0048】

本発明の二液混合系接着剤は、必要に応じて、更に第三液、第四液等の成分を有してもよい。

上記第三液等には、上記重合性不飽和基を有する化合物のほか、液状可塑剤、減粘剤、無機充填剤、重合促進剤等が含まれ得る。

【発明の効果】

【0049】

本発明によれば、有機材料と無機材料のいずれに対しても優れた接着性を発揮できる二液混合系接着剤を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】実施例における接着剤の引張せん断接着強さ試験方法に用いた試験片を説明する模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0051】

以下に実施例を挙げて本発明の態様を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

20

【0052】

(実施例1)

(1) 変性ポリビニルブチラールの調製

重合度600、鹼化度99モル%、上記式(3)に示すアミノ基(-NH₂)を有する構成単位を1.7モル%含有するポリビニルアルコール240gを純水1800gに加え、90の温度で約2時間攪拌し溶解させた。この溶液を40に冷却し、これに濃度35重量%の塩酸170gとn-ブチルアルデヒド275gとを添加し、液温を40に保持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。

その後、液温を40のまま3時間保持して反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を経て、変性ポリビニルブチラールの粉末を得た。

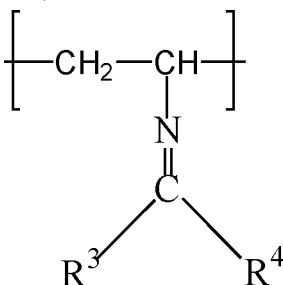
30

【0053】

得られた変性ポリビニルブチラールをDMSO-d₆(ジメチルスルホキサイド)に溶解し、¹³C-NMR(核磁気共鳴)スペクトルを用いて分析したところ、ブチラール化度が77.5モル%、水酸基量が20.0モル%、アセチル基量が0.4モル%であり、下記式(5)に示すイミン構造(R³は水素、R⁴はn-ブチル基)を有する構成単位の含有量が1.7モル%であることが確認できた。

【0054】

【化5】



40

【0055】

(2) 第一液の調製

重合性不飽和基を有する化合物としてメチルメタクリレート8.86重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート91.14重量部と、有機過酸化物として1-メチル-1-フェニル-エチル=ヒドロペルオキシド1.27重量部と、変性ポリビニルブチラール63

50

． 29 重量部と、高分子量化合物として SBR 樹脂（JSR 株式会社製、SBR 1502）151．90 重量部とを混合して、第一液を得た。

【0056】

（3）第二液の調製

重合性不飽和基を有する化合物としてメチルメタクリレート 28．57 重量部、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 42．86 重量部、メタクリル酸エステル 28．57 重量部と、還元剤又は硬化促進剤としてコバルトアセチルアセトナート 8．57 重量部と、変性ポリビニルブチラール 71．43 重量部と、高分子量化合物として SBR 樹脂（JSR 株式会社製、SBR 1502）171．43 重量部と、シリカ（キンセイマテック社製、平均粒径 3 ~ 24 μm HS - 05）5．71 重量部を混合して、第二液を得た。

10

【0057】

（実施例 2）

組成を表 1 に示したようにした以外は実施例 1 と同様にして第一液及び第二液を調製した。

【0058】

（比較例 1、2）

変性ポリビニルブチラールを配合しなかった以外は実施例 1、2 と同様にして第一液及び第二液を調製した。

【0059】

（比較例 3、4）

20

（1）ポリビニルブチラールの調製

重合度 650、鹸化度 99 モル% のポリビニルアルコール 250 g を純水 1800 g に加え、90 の温度で約 2 時間攪拌し溶解させた。この溶液を 40 に冷却し、これに濃度 35 重量% の塩酸 170 g と n - ブチルアルデヒド 275 g とを添加し、液温を 40 に保持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。

その後、液温を 40 のまま 3 時間保持して反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を経て、ポリビニルブチラールの粉末を得た。

【0060】

得られたポリビニルブチラールを DMSO - d_6 （ジメチルスルホキサイド）に溶解し、 ^{13}C - NMR（核磁気共鳴）スペクトルを用いて分析したところ、アセタール化度が 65．0 モル%、水酸基量が 34．0 モル%、アセチル基量が 1．0 モル%であることが確認できた。

30

【0061】

（2）第一液及び第二液の調製

変性ポリビニルブチラールに代えてポリビニルブチラールを配合した以外は実施例 1、2 と同様にして第一液及び第二液を調製した。

【0062】

（評価）

実施例及び比較例で得られた接着剤について、以下の方法により評価を行った。

結果を表 1 に示した。

40

【0063】

（各種材料に対する接着性の評価）

JIS K 6850 の接着剤の引張せん断接着強さ試験方法に準じて、図 1 に示したように試験片を作製した。評価対象とする基板としてアクリロニトリル - ブタジエン - スチレン樹脂（ABS）、ポリアミド（PA）、ポリカーボネート（PC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレン（PP）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、不飽和ポリエステル（UP）、ポリエチレン（PE）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ガラス、ステンレス（SUS304）、圧延鋼材（SS400）、アルミニウム（A1050）及びアルミニウム（A5052）を用い、第一液と第二液とを当量混合して調製した接着剤を基板に塗布して接着した。その

50

後、テンシロン万能材料試験機（エー・アンド・デイ社製、RTC-1350A）を用いて引張せん断接着強さを測定した。

【0064】

【表1】

	実施例1		実施例2		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		
	第一液	第二液	第一液	第二液	第一液	第二液	第一液	第二液	第一液	第二液	第一液	第二液	
組成（重量部）	重合性不飽和基を有する化合物	メチルメタクリレート	8.86	28.57	55.22	42.86	8.86	28.57	55.22	42.86	55.22	42.86	
		2-ヒドロキシエチルメタクリレート	91.14	42.86	44.78	42.86	91.14	42.86	44.78	42.86	44.78	42.86	
		メタクリル酸エステル	-	28.57	-	14.29	-	28.57	-	28.57	-	14.29	
	有機過酸化物	1-メチル-1-フェニル-エチルヒドロペルオキシド	1.27	-	5.97	-	1.27	-	5.97	-	5.97	-	
	還元剤又は硬化促進剤	2-イミダゾリジンチオン	-	-	-	4.29	-	-	4.29	-	-	4.29	
		コハルアセラルセトナート	-	8.57	-	-	-	-	-	8.57	-	-	
	イソ構造を有する変性ホリニルブチラール	63.29	71.43	37.31	35.71	-	-	-	-	-	-	-	
	ホリニルブチラール	-	-	-	-	-	-	-	-	63.29	71.43	37.31	35.71
	高分子量化合物	151.90	171.43	37.31	35.71	151.90	171.43	37.31	35.71	151.90	171.43	37.31	35.71
	その他	-	5.71	5.97	2.86	-	5.71	5.97	2.86	-	5.71	5.97	2.86
評価	シリカ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	ABS	1.59	-	1.40	-	1.34	-	4.01	-	1.30	-	0.72	
	PA	1.05	-	1.17	-	0.69	-	0.42	-	0.62	-	0.98	
	PC	1.77	-	1.04	-	1.04	-	0.33	-	1.70	-	0.58	
	PET	1.55	-	1.59	-	1.42	-	7.11	-	1.09	-	1.67	
	PP	0.33	-	0.68	-	0.44	-	0.07	-	0.00	-	0.46	
	PTFE	0.46	-	0.42	-	0.24	-	0.00	-	0.28	-	0.23	
	UP	1.73	-	2.53	-	2.15	-	1.67	-	1.58	-	1.59	
	PE	0.03	-	0.04	-	0.02	-	0.00	-	0.04	-	0.02	
	PBT	1.94	-	1.58	-	1.26	-	0.86	-	1.44	-	1.12	
	PVC	1.65	-	2.25	-	1.77	-	0.82	-	1.02	-	1.21	
	ガラス	3.06	-	18.53	-	0.00	-	14.60	-	0.00	-	12.78	
	SUS304	0.34	-	26.60	-	0.00	-	16.93	-	2.36	-	7.21	
	SS400	0.90	-	16.51	-	0.00	-	20.01	-	0.00	-	5.26	
	A1050	0.10	-	9.29	-	0.00	-	6.33	-	0.00	-	2.93	
A5052	1.95	-	7.34	-	0.00	-	12.89	-	0.00	-	2.98		

【産業上の利用可能性】

10

20

30

40

50

【 0 0 6 5 】

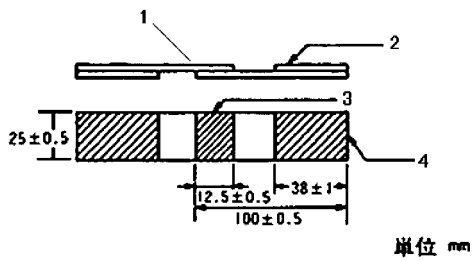
本発明によれば、有機材料と無機材料のいずれに対しても優れた接着性を発揮できる二液混合系接着剤を提供することができる。

【 符号の説明 】

【 0 0 6 6 】

- 1 基板
- 2 支持体（基板材料と同一の厚さ、同質のもの）
- 3 接着部分
- 4 つかみ部分

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 野村 高弘

大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4J011 AA05 PA67 PC08

4J015 CA05

4J026 AA34 BA27 BB04 DB06 DB16 DB24 DB26 FA05 GA07

4J040 DD071 DD072 FA131 GA13 HB41 HD43 KA16 KA17 LA06 MA02

MA10