

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年11月1日(01.11.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/199269 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 153/00 (2006.01) *C09J 4/04* (2006.01)
C09J 4/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/017090
- (22) 国際出願日: 2018年4月26日(26.04.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-087410 2017年4月26日(26.04.2017) JP
- (71) 出願人: 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋 1丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 安藤 勝 (ANDOU, Masaru); 〒3002611 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 安藤 裕史 (ANDOU, Yuushi); 〒9330195 富山県高岡市伏木二丁目1番3号 東亜合成株式会社内 Toyama (JP). 柴田 晃嗣 (SHIBATA, Akitsugu); 〒3002611 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 河合 道弘 (KAAI, Michihiro); 〒3002611 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 接着剤組成物

(57) Abstract: This adhesive composition contains: a polymerizable monomer (A); and a block copolymer (B) comprising a polymer block (a) containing a structural unit derived from a styrene compound and a structural unit derived from a maleimide compound, and an acrylic polymer block (b). The polymer block (a) has a solubility parameter of 10.0 or greater. The acrylic polymer block (b) has a solubility parameter of 9.0 or greater. The polymer block (a) comprises 30-99 mass% of the maleimide compound with respect to the total mass of the polymer block (a). The polymer block (a) has a glass transition temperature of 150 °C or higher. The acrylic polymer block (b) has a glass transition temperature of 20°C or less.

(57) 要約: 本発明の接着剤組成物は、重合性モノマー (A)、並びに、スチレン化合物に由来する構成単位及びマレイミド化合物に由来する構成単位を含む重合体ブロック (a) とアクリル系重合体ブロック (b) とを有するブロック共重合体 (B) を含有し、前記重合体ブロック (a) の溶解性パラメータが、10.0以上であり、前記アクリル系重合体ブロック (b) の溶解性パラメータが、9.0以上であり、前記重合体ブロック (a) は、前記重合体ブロック (a) の全質量に対して、マレイミド化合物に由来する構造単位を30質量%~99質量%有し、前記重合体ブロック (a) のガラス転移温度が、150°C以上であり、前記アクリル系重合体ブロック (b) のガラス転移温度が、20°C以下である。



WO 2018/199269 A1

明 細 書

発明の名称： 接着剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、接着剤組成物に関する。

背景技術

[0002] 工業的に広く使用されるシール材料として、ニトリルゴム、アクリルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム及び四フッ化エチレン樹脂（P T F E）等の各種エラストマーが挙げられる。これらの内でもアクリルゴムは、アクリル酸エステルを主体とするゴム状弾性体であり、耐熱性及び耐油性に優れることから、自動車用のパッキン、シール材をはじめ、各種ホース材、接着剤、コーティング材等の材料として広く用いられている。

特に自動車用途においては、エンジン出力の増大、静粛性を目的とした防音材の設置等に起因してエンジンルーム内が高温化する傾向にあり、接着剤を含む各種材料の耐熱性及び耐油性向上の要求が高まっている。

[0003] このような背景の下、耐熱性、耐油性の高いエラストマー組成物が幾つか提案されている。

特許文献1には、エポキシ基含有アクリルゴム（成分（A））、熱可塑性ポリエステル樹脂（成分（B））、並びに、オレフィン系重合体セグメント及びビニル系共重合体セグメントとからなる特定のグラフト共重合体又はその前駆体（成分（C））からなる組成物であって、上記（A）成分を架橋して得られる熱可塑性エラストマー組成物が開示されている。

また、特許文献2には、カルボキシル基含有アクリルゴムに、充填材と、箔状充填材とをそれぞれ少なくとも1種類混合してなるアクリルゴム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2007-45885号公報

特許文献2：特開2011-144364号公報

特許文献3：米国特許第4,440,910号明細書

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及び2に記載の組成物であっても、高度な耐熱性及び耐油性が要求されるような用途に対しては十分満足できるものではなかった。更に、流動性の観点からも接着剤としての使用は困難であった。

一方、エラストマー組成物を重合性モノマーに混合し、熱、光、湿気等で硬化させることで、エラストマーの性能を付与した接着剤組成物を提供する方法が広く知られている。例えば、特許文献3には、本質的にエラストマー性である強靱化添加剤として特定の有機ポリマーと、シアノアクリレートモノマーを混合することにより、ゴム強靱化されたシアノアクリレート系接着剤組成物を提供する方法が開示されている。しかしながら、接着剤硬化物の強靱化により耐冷熱サイクル性等の接着耐久性はやや向上するものの、より高度な要求に対しては十分ではなく、より高度な耐熱性や耐油性、耐冷熱サイクル性等を満足できる接着剤組成物は、未だ示されていない。

[0006] 本発明が解決しようとする課題は、耐油性及び耐冷熱サイクル性に優れた硬化物を得ることができる接着剤組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 前記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

<1> 重合性モノマー（A）、並びに、

スチレン化合物に由来する構成単位及びマレイミド化合物に由来する構成単位を含む重合体ブロック（a）とアクリル系重合体ブロック（b）とを有するブロック共重合体（B）を含有し、

前記重合体ブロック（a）の溶解性パラメータが、10.0以上であり、

前記アクリル系重合体ブロック（b）の溶解性パラメータSが、9.0以上であり、

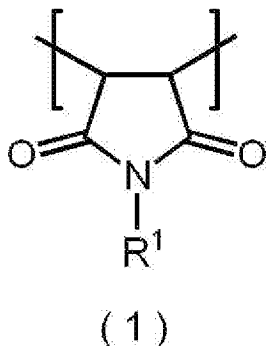
前記重合体ブロック（a）は、前記重合体ブロック（a）の全質量に対し

て、マレイミド化合物に由来する構造単位を 30 質量%～99 質量%有し、
前記重合体ブロック（a）のガラス転移温度が、150℃以上であり、
前記アクリル系重合体ブロック（b）のガラス転移温度が、20℃以下で
ある
接着剤組成物。

<2> 前記重合体ブロック（a）が、前記重合体ブロック（a）の全質量
に対して、スチレン化合物に由来する構成単位を 1 質量%～70 質量%有す
る、前記<1>に記載の接着剤組成物。

<3> 前記マレイミド化合物に由来する構成単位が、下記式（1）で表さ
れる構成単位である、前記<1>に記載の接着剤組成物。

[0008] [化1]



[0009] 式（1）中、R¹は水素原子、炭素数 1～3 のアルキル基又は－Ph－R²
を表し、Phはフェニレン基を表し、R²は水素原子、炭素数 1～3 のアルキ
ル基、ヒドロキシ基、炭素数 1 若しくは 2 のアルコキシ基、アセチル基又は
ハロゲン原子を表す。

[0010] <4> 前記重合体ブロック（a）が、アミド基を有するビニル化合物に由
来する構成単位を含む、前記<1>～<3>のいずれか 1 つに記載の接着剤
組成物。

<5> 前記ブロック共重合体（B）の数平均分子量が、10,000～5
00,000である、前記<1>～<4>のいずれか 1 つに記載の接着剤組
成物。

<6> 前記重合性モノマー（A）が、エチレン性不飽和化合物である、前

記＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載の接着剤組成物。

＜７＞ 前記重合性モノマー（Ａ）が、（メタ）アクリレート化合物及びシアノアクリレート化合物よりなる群から選ばれた少なくとも１種のモノマーである、前記＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載の接着剤組成物。

＜８＞ 前記ブロック共重合体（Ｂ）の含有量が、前記重合性モノマー（Ａ）１００質量部に対し、１質量部～１００質量部である、前記＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載の接着剤組成物。

＜９＞ 車載部品の接着用接着剤組成物である、前記＜１＞～＜８＞のいずれか１つに記載の接着剤組成物。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、耐油性及び耐冷熱サイクル性に優れた硬化物を得ることができる接着剤組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施形態に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。なお、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限值及び上限値として含む意味で使用される。

本発明において、「質量％」と「重量％」とは同義であり、「質量部」と「重量部」とは同義である。

また、本発明において、２以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。

[0013] （接着剤組成物）

本発明の接着剤組成物は、重合性モノマー（Ａ）、並びに、スチレン化合物に由来する構成単位及びマレイミド化合物に由来する構成単位を含む重合体ブロック（ａ）とアクリル系重合体ブロック（ｂ）とを有するブロック共重合体（Ｂ）を含有し、前記重合体ブロック（ａ）の溶解性パラメータが、１０．０以上であり、前記アクリル系重合体ブロック（ｂ）の溶解性パラメ

ータが、9.0以上であり、前記重合体ブロック（a）は、前記重合体ブロック（a）の全質量に対して、マレイミド化合物に由来する構造単位を30質量%～99質量%有し、前記重合体ブロック（a）のガラス転移温度が、150℃以上であり、前記アクリル系重合体ブロック（b）のガラス転移温度が、20℃以下である。

本発明の接着剤組成物は、車載部品の接着用接着剤組成物として好適に用いることができる。

[0014] 本発明者らが鋭意検討した結果、前記構成をとることにより、耐油性及び耐冷熱サイクル性に優れた硬化物を得ることができる接着剤組成物を提供できることを見出した。

これによる優れた効果の作用機構は明確ではないが、以下のように推定している。

前記ブロック共重合体（B）において、ガラス転移温度が150℃以上であるブロック（a）は、ハードセグメントとして機能し、ガラス転移温度が20℃以下であるブロック（b）は、ソフトセグメントとして機能すると推定される。

前記ブロック共重合体（B）は、ハードセグメントによって硬化後の組成物中において物理架橋するため、耐冷熱サイクル性に優れ、また、ハードセグメントのSP値が10.0以上、及び、ソフトセグメントのSP値が9.0以上であることにより、硬化物の親油性が低下するため、硬化後の耐油性に優れると推定される。

また、本発明の接着剤組成物は、特に異種の被着体間（例えば、金属と樹脂との間）の接着に使用した場合でも、得られる硬化物の耐冷熱サイクル性に優れる。

[0015] <重合性モノマー（A）>

本発明の接着剤組成物は、重合性モノマー（A）を含む。

重合性モノマーとしては、熱、光、湿気等により重合し、硬化して接着剤として機能するモノマーであれば、特に制限はなく、公知の重合性モノマー

を用いることができる。

重合性モノマーとしては、ラジカル重合性モノマーであっても、アニオン重合性モノマーであっても、カチオン重合性モノマーであってもよく、アクリル系モノマー、シアノアクリル系モノマー、エポキシ系モノマーが好ましく挙げられる。

また、重合性モノマーとしては、硬化性、並びに、硬化物の親油性及び耐冷熱サイクル性の観点から、エチレン性不飽和化合物が好ましく挙げられ、（メタ）アクリレート化合物及びシアノアクリレート化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のモノマーがより好ましく挙げられる。

[0016] 重合性モノマーとしては、ラジカル重合性モノマーが好ましく挙げられる。

前記ラジカル重合性モノマーが有するラジカル重合性基としては、（メタ）アクリル基等の（メタ）アクリロイル系基、スチレン基、アクリロニトリル基、ビニルエステル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、塩化ビニル基等が挙げられる。これらの中でも（メタ）アクリロイル系基を有するものが好ましい。

[0017] また、重合性モノマーとしては、アニオン重合性モノマーも好ましく挙げられる。

前記アニオン重合性モノマーが有するアニオン重合性基としては、（メタ）アクリル基等の（メタ）アクリロイル系基、スチレン基、アクリロニトリル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基等が挙げられる。中でも、（メタ）アクリロイル系基を有するものが好ましい。

[0018] 前記モノマーの具体例としては、（メタ）アクリレート系モノマー、スチレン系モノマー、アクリロニトリル、ビニルエステル系モノマー、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド系モノマー、共役ジエン系モノマー、ビニルケトン系モノマー、ハロゲン化ビニル・ハロゲン化ビニリデン系モノマー、多官能モノマー等が挙げられる。

[0019] (メタ) アクリレート系モノマーとしては、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 *n*-プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸 *n*-ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸 *tert*-ブチル、(メタ) アクリル酸 *n*-ペンチル、(メタ) アクリル酸 *n*-ヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸 *n*-ヘプチル、(メタ) アクリル酸 *n*-オクチル、(メタ) アクリル酸イソオクチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ノニル、(メタ) アクリル酸イソノニル、(メタ) アクリル酸デシル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸トルイル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸 2-メトキシエチル、(メタ) アクリル酸 3-メトキシブチル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸 2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ) アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ) アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ) アクリル酸 2-トリフルオロメチルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロエチルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロエチルー 2-パーフルオロブチルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロエチル、(メタ) アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ) アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロメチルー 2-パーフルオロエチルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロデシルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロヘキサデシルエチル、イソボロニルアクリレート等が挙げられる。

また、環構造を有する(メタ) アクリレート系モノマーが好ましく挙げられ、脂肪族環構造を有する(メタ) アクリレート系モノマーがより好ましく挙げられる。

[0020] スチレン系モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン等が挙げられる。ビニルエステル系モノマーとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等が挙げられる。アクリルアミド系モノマーとしては、アクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド等が挙げられる。共役ジエン系モノマーとしては、ブタジエン、イソプレン等が挙げられる。ビニルケトン系モノマーとしては、メチルビニルケトン等が挙げられる。ハロゲン化ビニル及びハロゲン化ビニリデン系モノマーとしては、塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニリデン等が挙げられる。

[0021] 多官能モノマーとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ネオペンチルグリコールポリプロポキシジアクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリアクリレート、ビスフェノールFポリエトキシジアクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジアクリレート、ジペンタエリスリトールポリヘキサノリドヘキサクリレート、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレートポリヘキサノリドトリアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート2-（2-アクリロイルオキシ-1, 1-ジメチル）-5-エチル-5-アクリロイルオキシメチル-1, 3-ジオキサン、テトラブromoビスフェノールAジエトキシジアクリレート、4, 4-ジメチルカプトジフェニルサルファイドジメタクリレート、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等が挙げられる。

[0022] また、重合性モノマーは、重合性基を有するオリゴマーやポリマーであってもよい。

オリゴマーとしては、ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂、フェノールノボラック型エポキシアクリレート樹脂、クレゾールノボラック型エポキシアクリレート樹脂、カルボキシル基変性エポキシアクリレート系樹脂等のエポキシアクリレート系樹脂；ポリオール（ポリテトラメチレングリコール、エチレングリコールとアジピン酸のポリエステルジオール、 ϵ -カプロラクトン変性ポリエステルジオール、ポリプロピレングリコール、ポリ

エチレングリコール、ポリカーボネートジオール、水酸基末端水添ポリイソプレン、水酸基末端ポリブタジエン、水酸基末端ポリイソブチレン等）と有機イソシアネート（トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等）から得られたウレタン樹脂を、水酸基含有（メタ）アクリレート {ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等} と反応させて得られたウレタンアクリレート系樹脂；前記ポリオールにエステル結合を介して（メタ）アクリル基を導入した樹脂；ポリエステルアクリレート系樹脂、ポリ（メタ）アクリルアクリレート系樹脂（重合性の反応基を有するポリ（メタ）アクリル酸エステル系樹脂）等が挙げられる。

[0023] 重合性モノマーとしては、シアノアクリル系モノマーが好ましく挙げられる。

シアノアクリル系モノマーとしては、2-シアノアクリレート化合物が好ましい。

2-シアノアクリレート化合物としては、この種の接着剤組成物に一般に使用される2-シアノアクリレート化合物を特に限定されることなく用いることができる。この2-シアノアクリレート化合物としては、2-シアノアクリル酸のメチル、エチル、クロロエチル、n-プロピル、i-プロピル、アリル、プロパルギル、n-ブチル、i-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、フェニル、テトラヒドロフルフリル、ヘプチル、2-エチルヘキシル、n-オクチル、2-オクチル、n-ノニル、オキソノニル、n-デシル、n-ドデシル、メトキシエチル、メトキシプロピル、メトキシイソプロピル、メトキシブチル、エトキシエチル、エトキシプロピル、エトキシイソプロピル、プロポキシメチル、プロポキシエチル、イソプロポキシエチル、プロポキシプロピル、ブトキシメチル、ブトキシエチル、ブトキシプロピル、ブトキシイソプロピル、ブトキシブチル、2, 2, 2-トリ

フルオロエチル及びヘキサフルオロイソプロピル等のエステルが挙げられる。

また、これらの2-シアノアクリレート化合物のうち、硬化性に優れることから、アルキル2-シアノアクリレート又はアルコキシアルキル2-シアノアクリレートが好ましく、エチル2-シアノアクリレート又はエトキシエチル2-シアノアクリレートがより好ましい。更に、硬化性及び汎用性の観点からは、アルキル2-シアノアクリレートが好ましく、硬化後の耐冷熱サイクル性の観点からは、アルコキシアルキル2-シアノアクリレートが好ましい。

[0024] 重合性モノマーとしては、カチオン重合性モノマーを用いてもよい。

カチオン重合性モノマーとしては、エポキシ系モノマーである、エポキシ化合物が挙げられる。

エポキシ化合物としては、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物であれば種々の化合物を使用することができ、好ましい化合物としては、炭素数2～10個を有するジオールのジグリシジルエーテル、脂環式エポキシ基を有する化合物、及び、芳香族エポキシ基を有する化合物等を挙げることができる。

[0025] エポキシ化合物としては、炭素数2～10個を有するジオールのジグリシジルエーテルが好ましく挙げられる。

なお、炭素数2～10個を有するジオールにおける「炭素数」とは、ジオールから水酸基を除いた部位を構成する炭素の数を意味する。

[0026] 炭素数2～10個を有するジオールのジグリシジルエーテルの具体例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、シクロヘキサジメチロールジグリシジルエーテル、1,9-ノナンジオールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピ

レングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル及びレゾルシンジグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0027] 炭素数2～10個を有するジオールのジグリシジルエーテルとしては、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル及び1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル等の炭素数4～6個を有するアルカンジオールのジグリシジルエーテルが、得られる組成物が低粘度となり、硬化物が接着力に優れ、更に無色透明である点で、より好ましい。

[0028] エポキシ化合物としては、脂環式エポキシ基を有する化合物が好ましく挙げられる。

脂環式エポキシ基を有する化合物の具体例としては、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートのカプロラクトン変性物、多価カルボン酸と3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアルコールのエステル化物又はカプロラクトン変性物、3, 4, 3', 4'-ジエポキシビシクロヘキシル、リモネンジオキサイド、4-ビニルシクロヘキセンジオキサイド、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、脂環式エポキシ基を有するシルセスキオキサン、脂環式エポキシ基を有するシリコンポリマー等が挙げられる。

[0029] 脂環式エポキシ基を有する化合物としては、1分子中に2個の脂環式エポキシ基を有する分子量200～500の化合物が、得られる組成物が低粘度となる点と、硬化物が接着力に優れる点でより好ましい。

[0030] エポキシ化合物としては、芳香族エポキシ基を有する化合物が好ましく挙げられる。

芳香族エポキシ基を有する化合物の具体例としては、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、臭素化

ビスフェノール A のジグリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、テレフタル酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル及び末端カルボン酸ポリブタジエンとビスフェノール A 型エポキシ樹脂の付加反応物等を挙げることができる。

[0031] また、エポキシ化合物としては、前述した以外の化合物を使用することもできる。

具体的には、ポリエチレングリコール（繰返し数 6 以上）ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール（繰返し数 4 以上）ジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコール（繰返し数 3 以上）ジグリシジルエーテル、水添ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、両末端水酸基のポリブタジエンジグリシジルエーテル等の炭素数 11 以上のジオールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。

これら以外にも、エポキシ化植物油、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メトキシシラン、ポリブタジエンの内部エポキシ化物、スチレン-ブタジエン共重合体の二重結合が一部エポキシ化された化合物〔例えば、ダイセル化学工業（株）製の“エポフレンド”〕、及びエチレン-ブチレン共重合体とポリイソプレンのブロックコポリマーのイソプレン単位が一部エポキシ化された化合物（例えば、K R A T O N 社製の“L-207”）等が挙げられる。

[0032] 本発明の接着剤組成物に用いられる重合性モノマーは、1 種のみ用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

本発明の接着剤組成物における重合性モノマーの含有量は、接着性及び硬化性の観点から、接着剤組成物の全質量に対し、40 質量%以上 99.5 質量%以下であることが好ましく、50 質量%以上 99 質量%以下であることがより好ましく、70 質量%以上 98 質量%以下であることが更に好ましく、80 質量%以上 95 質量%以下であることが特に好ましい。

[0033] <ブロック共重合体（B）>

本発明の接着剤組成物は、ブロック共重合体（B）を含有する。

本発明に用いられるブロック共重合体（B）は、スチレン化合物に由来する構成単位及びマレイミド化合物に由来する構成単位を含む重合体ブロック（a）（単に「ブロック（a）」ともいう。）とアクリル系重合体ブロック（b）（単に「ブロック（b）」ともいう。）とを有するブロック共重合体であり、前記重合体ブロック（a）の溶解性パラメータ（SP値）が、10.0以上であり、前記アクリル系重合体ブロック（b）の溶解性パラメータが、9.0以上であり、前記重合体ブロック（a）は、前記重合体ブロック（a）の全質量に対して、マレイミド化合物に由来する構造単位を30質量%～99質量%有し、前記重合体ブロック（a）のガラス転移温度（T_g）が、150℃以上であり、前記アクリル系重合体ブロック（b）のガラス転移温度が、20℃以下である。

本発明におけるブロック共重合体（B）は、前述したように、ガラス転移温度が150℃以上であるブロック（a）がハードセグメントとして機能し、ガラス転移温度が20℃以下であるブロック（b）が、ソフトセグメントとして機能すると推定される。

[0034] ブロック（a）のT_gは、150℃以上であり、硬化後の耐熱性及び耐冷熱サイクル性の観点から、200℃以上であることが好ましい。

また、ブロック（a）のT_gは、350℃以下が好ましく、300℃以下がより好ましい。

[0035] ブロック（b）のT_gは、20℃以下であり、0℃以下であることが好ましく、-20℃以下であることがより好ましい。ブロック（b）のT_gが20℃以下であれば室温（25℃）でも柔軟性を示すが、ブロック（b）のT_gが低いほど低温環境下でも柔軟性が確保されるため、硬化後の耐冷熱サイクル性が向上する。

また、ブロック（b）のT_gは、-100℃以上であることが好ましく、-80℃以上であることがより好ましい。

[0036] なお、T_gの値は、後述する実施例において記載する通り、示差走査熱量

測定（DSC）により得ることができる。

[0037] 前記ブロック共重合体（B）は、2以上のブロック（a）を有していても、2以上のブロック（b）を有していてもよく、各ブロック（a）又はブロック（b）の構造はそれぞれ、同一であっても、異なってもよい。

前記ブロック共重合体（B）におけるブロック共重合体の構造についても特に制限はなく、AB型ジブロックポリマー、又は、ABA型及びABC型トリブロックポリマー等、各種の線状又は分岐状のブロック共重合体を用いることができる。エラストマー材料として良好な性能が得られる点では、ブロック（a）－ブロック（b）－ブロック（a）からなる、ABAトリブロック共重合体等のA－(BA)_n型構造を有するものが好ましい。

[0038] 前記ブロック共重合体（B）におけるブロック（a）及びブロック（b）の含有量は、硬化物の耐油性及び耐冷熱サイクル性の観点から、ブロック共重合体（B）の全質量に対し、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることが更に好ましい。また、前記ブロック共重合体（B）は、ブロック（a）とブロック（b）とからなるブロック共重合体であることが好ましい。

また、前記ブロック共重合体（B）におけるブロック（a）及びブロック（b）の総数は、硬化物の耐油性及び耐冷熱サイクル性の観点から、2以上7以下であることが好ましく、2以上5以下であることがより好ましく、3であることが更に好ましい。

更に、前記ブロック共重合体（B）は、硬化物の耐油性及び耐冷熱サイクル性の観点から、ブロック（a）－ブロック（b）－ブロック（a）の構造を有するトリブロック共重合体であることが特に好ましい。

[0039] ーブロック（a）ー

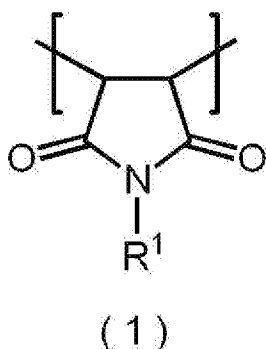
本発明に用いられるブロック共重合体（B）は、スチレン化合物に由来する構成単位及びマレイミド化合物に由来する構成単位を含む重合体ブロック（a）を少なくとも有する。

[0040] 重合体ブロック（a）を構成することができるマレイミド化合物には、マ

レイミド及びN-置換マレイミド化合物が含まれる。N-置換マレイミド化合物としては、例えば、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-n-プロピルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-n-ブチルマレイミド、N-イソブチルマレイミド、N-tert-ブチルマレイミド、N-ペンチルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-ヘプチルマレイミド、N-オクチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-ステアリルマレイミド等のN-アルキル置換マレイミド化合物；N-シクロペンチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のN-シクロアルキル置換マレイミド化合物；N-フェニルマレイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド、N-(4-アセチルフェニル)マレイミド、N-(4-メトキシフェニル)マレイミド、N-(4-エトキシフェニル)マレイミド、N-(4-クロロフェニル)マレイミド、N-(4-ブロモフェニル)マレイミド、N-ベンジルマレイミド等のN-アリール置換マレイミド化合物などが挙げられ、これらの内の1種又は2種以上を用いることができる。マレイミド化合物を含む単量体を重合することにより、ブロック(a)にマレイミド化合物に由来する構成単位を導入することができる。

[0041] 中でも、前記マレイミド化合物に由来する構成単位は、硬化物の耐油性及び耐冷熱サイクル性の観点から、下記式(1)で表される構成単位を少なくとも有することが好ましい。

[0042] [化2]



[0043] 式(1)中、R¹は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

[0044] 前記式(1)のR¹におけるアルキル基は、炭素数1～12であることが好

ましく、炭素数1～8であることがより好ましく、炭素数1～3であることが更に好ましい。また、前記アルキル基は、直鎖であっても、分岐を有していても、環構造を有していてもよく、また、下記置換基を有していてもよい。

置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アセチル基、ハロゲン原子及びアリール基が挙げられる。

前記式(1)の R^1 におけるアリール基は、炭素数6～20であることが好ましく、炭素数6～10であることがより好ましく、炭素数6～8であることが更に好ましい。また、前記アリール基は、下記置換基を有していてもよい。

置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アセチル基、ハロゲン原子、アルキル基及びアリール基が挙げられる。

また、前記式(1)の R^1 におけるアリール基は、 $-Ph-R^2$ であることが好ましい。なお、 Ph はフェニレン基を表し、 R^2 は水素原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アセチル基又はハロゲン原子を表す。

[0045] 前記式(1)における R^1 は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基又は $-Ph-R^2$ であることが好ましく、炭素数1～3のアルキル基又は $-Ph-R^2$ であることがより好ましく、 $-Ph-R^2$ であることが更に好ましい。

前記 R^2 は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、ヒドロキシ基、炭素数1若しくは2のアルコキシ基、アセチル基又はハロゲン原子であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

[0046] ブロック(a)において、前記マレイミド化合物に由来する構成単位が占める割合は、ブロック(a)の全質量に対し、30質量%～99質量%であり、硬化物の耐油性及び耐冷熱サイクル性の観点から、30質量%～95質量%であることが好ましく、30質量%～90質量%であることがより好ましく、40質量%～80質量%であることが特に好ましい。

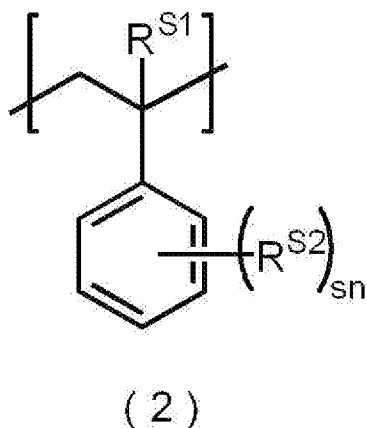
[0047] 重合体ブロック(a)を構成することができるスチレン化合物には、スチレン及びその誘導体が含まれる。具体的な化合物としては、スチレン、 α -

メチルスチレン、 β -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-イソブチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン、*o*-クロロメチルスチレン、*p*-クロロメチルスチレン、*o*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、ジビニルベンゼン等が例示され、これらの内の1種又は2種以上を用いることができる。スチレン化合物を含む単量体を重合することにより、ブロック（a）にスチレン化合物に由来する構成単位を導入することができる。

中でも、重合性の観点から、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、及び、*p*-ヒドロキシスチレンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物が好ましい。

[0048] 中でも、前記ブロック（a）は、硬化物の耐油性及び耐冷熱サイクル性の観点から、前記スチレン化合物に由来する構成単位として、下記式（2）で表される構成単位を少なくとも有することが好ましい。

[0049] [化3]



[0050] 式（2）中、 $\text{R}^{\text{S}1}$ は、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^{\text{S}2}$ はそれぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子を表し、s

nは0～5の整数を表す。

[0051] 式(2)における R^{s2} はそれぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基又は塩素原子であることが好ましく、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ヒドロキシ基又は塩素原子であることがより好ましい。

式(2)における s_n は、0～2の整数であることが好ましく、0又は1であることがより好ましく、0であることが特に好ましい。

[0052] ブロック(a)において、前記スチレン化合物に由来する構成単位が占める割合は、硬化物の耐油性及び耐冷熱サイクル性の観点から、ブロック(a)の全質量に対し、1質量%～70質量%であることが好ましく、5質量%～70質量%であることがより好ましく、10質量%～70質量%であることが更に好ましく、20質量%～60質量%であることが特に好ましい。

[0053] ブロック(a)は、前述したマレイミド化合物に由来する構成単位及びスチレン化合物に由来する構成単位以外に、他の単量体に由来する構成単位を有していてもよい。

他の単量体としては、(メタ)アクリル酸エステル化合物、アミド基を有するビニル化合物、アミノ基を有するビニル化合物、不飽和カルボン酸、不飽和酸無水物、ヒドロキシ基含有ビニル化合物等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの中でも、重合性モノマーへの相溶性の観点から、ブロック(a)は、アミド基を有するビニル化合物に由来する構成単位を含むことが好ましい。

ブロック(a)において、前記他の単量体に由来する構成単位を有する場合、前記他の単量体に由来する構成単位が占める割合は、ブロック(a)の全質量に対して、1質量%～50質量%であることが好ましく、5質量%～45質量%であることがより好ましく、10質量%～40質量%であることが更に好ましい。

[0054] (メタ)アクリル酸アルキルエステル化合物の具体例としては、(メタ)

アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t e r t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸n-ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸デシル及び(メタ)アクリル酸ドデシル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル化合物；

(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸t e r t-ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロドデシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル等の(メタ)アクリル酸の脂肪族環式エステル化合物；

(メタ)アクリル酸メトキシメチル、(メタ)アクリル酸エトキシメチル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸n-プロポキシエチル、(メタ)アクリル酸n-ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸エトキシプロピル、(メタ)アクリル酸n-プロポキシプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブトキシプロピル、(メタ)アクリル酸メトキシブチル、(メタ)アクリル酸エトキシブチル、(メタ)アクリル酸n-プロポキシブチル、(メタ)アクリル酸n-ブトキシブチル等の(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル化合物などが挙げられる。

[0055] アミド基を有するビニル化合物としては、(メタ)アクリルアミド、並びに、t e r t-ブチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド及び(メタ)アクリロイルモルホリン等の(メタ)アクリルア

ミド誘導体；並びに、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド及びN-ビニルイソブチルアミド等のN-ビニルアミド系単量体などが挙げられる。

[0056] アミノ基を有するビニル化合物としては、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート及びN, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0057] 不飽和カルボン酸としては、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、シトラコン酸、桂皮酸、更には、不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル（マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等のモノアルキルエステル）等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0058] 不飽和酸無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。

[0059] ヒドロキシ基含有ビニル化合物としては、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチル、並びに、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールのモノ（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。

[0060] ブロック（a）の溶解パラメータ（SP値、単位は特に断りのない場合（ cal/cm^3 ）^{1/2}である。）は、10.0（ cal/cm^3 ）^{1/2}以上であり、硬化後の耐油性の観点から、11.0（ cal/cm^3 ）^{1/2}以上であることが好ましく、12.0（ cal/cm^3 ）^{1/2}以上であることがより好ましい。また、ブロック（a）のSP値の上限については特に制限されないが、30（ cal/cm^3 ）^{1/2}以下であることが好ましい。

[0061] 本発明におけるSP値については、R. F. Fedorsにより著された「Polymer Engineering and Science」14(2), 147(1974)に記載の計算方法によって、算出することができる。具体的には、式(3)に示す計算方法による。

[0062] [数1]

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum \Delta E_{\text{vap}}}{\sum V}} \quad (3)$$

δ : SP値 ((cal/cm³)^{1/2})

ΔE_{vap} : 各原子団のモル蒸発熱 (cal/mol)

V : 各原子団のモル体積 (cm³/mol)

[0063] ブロック (b) -

本発明に用いられるブロック共重合体 (B) は、アクリル系重合体ブロック (b) を少なくとも有する。

前記ブロック (b) は、T_gが20℃以下であり、合成可能なブロックであれば特に限定されない。

本発明におけるアクリル系重合体ブロック (b) は、アクリル化合物に由来する構成単位を、ブロックの全質量に対し、50質量%以上含むブロックであり、アクリル化合物に由来する構成単位を、ブロックの全質量に対し、80質量%以上含むブロックであることが好ましく、アクリル化合物に由来する構成単位を、ブロックの全質量に対し、90質量%以上含むブロックであることがより好ましく、アクリル化合物に由来する構成単位からなるブロックであることが特に好ましい。

[0064] ブロック (b) のSP値は、9.0 (cal/cm³)^{1/2}以上であり、硬化後の耐油性及び耐冷熱サイクル性の観点から、9.5 (cal/cm³)^{1/2}以上であることが好ましく、9.7 (cal/cm³)^{1/2}以上であることがより好ましい。

ブロック (b) の S P 値は、熱可塑性の発現の観点から、上限については、 $20 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下であることが好ましい。

[0065] ブロック (a) の S P 値とブロック (b) の S P 値との差異 (差の絶対値) は、硬化後の耐冷熱サイクル性の観点から、 $0.3 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上であることが好ましく、 $0.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上であることがより好ましく、 $0.8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上であることが更に好ましく、 $1.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上であることが特に好ましい。また、重合性モノマーへの相溶性の観点から、ブロック (a) の S P 値とブロック (b) の S P 値との差異は $5.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下であることが好ましい。なお、 $2.0455 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2} = 1 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2} = 1 \text{ MPa}^{1/2}$ である。

[0066] 前記アクリル系重合体ブロックは、アクリル系単量体を含む単量体を重合することにより得ることができる。アクリル系単量体とは、アクリル酸及びアクリル酸エステル化合物等のアクリロイル基を有する不飽和化合物を指す。

アクリル酸エステル化合物としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 t e r t -ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル等のアクリル酸アルキルエステル化合物；

アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸メチルシクロヘキシル、アクリル酸 t e r t -ブチルシクロヘキシル、アクリル酸シクロドデシル等のアクリル酸の脂肪族環式エステル化合物；

アクリル酸メトキシメチル、アクリル酸エトキシメチル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシエチル、アクリル酸 n-プロポキシエチル、アクリル酸 n-ブトキシエチル、アクリル酸メトキシプロピル、アクリル酸エトキシプロピル、アクリル酸 n-プロポキシプロピル、アクリル酸 n-ブ

トキシプロピル、アクリル酸メトキシブチル、アクリル酸エトキシブチル、アクリル酸 *n*-プロポキシブチル、アクリル酸 *n*-ブトキシブチル等のアクリル酸アルコキシアルキルエステル化合物などが挙げられる。この他にも、アミド基、アミノ基、カルボキシ基及びヒドロキシ基等の官能基を有するアクリル酸エステル化合物を用いてもよい。

これらの中でも、柔軟性に優れたブロック共重合体を得られる点で炭素数 1～12 のアルキル基又は炭素数 2～8 のアルコキシアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル化合物が好ましい。また、耐熱性及び耐油性の観点を加味した場合、前記アクリル系単量体は、炭素数 1～3 のアルキル基又は炭素数 2～3 のアルコキシアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル化合物を含むものであることがより好ましい。

[0067] ブロック (b) において、アクリル系単量体に由来する構成単位が占める割合は、硬化後の耐油性及び耐冷熱サイクル性及び機械的物性の観点から、ブロック (b) の全質量に対して、50質量%～100質量%であることが好ましく、80質量%～100質量%であることがより好ましく、90質量%～100質量%であることが特に好ましい。

[0068] 本発明により奏される効果を妨げない限りにおいて、ブロック (b) は、前記アクリル系単量体以外の単量体由来の構成単位を含んでいてもよい。

アクリル系単量体以外の単量体としては、アクリロイル基以外の不飽和基を有する単量体を用いることができ、メタクリル酸エステル等のメタクリロイル基含有化合物、並びに、アルキルビニルエステル、アルキルビニルエーテル及びスチレン化合物等の脂肪族又は芳香族ビニル化合物などが挙げられる。

[0069] 前記ブロック共重合体 (B) におけるブロック (a) の含有量は、硬化物の耐油性及び耐冷熱サイクル性の観点から、ブロック共重合体 (B) の全質量に対し、10質量%～60質量%が好ましく、20質量%～50質量%がより好ましい。

また、前記ブロック共重合体 (B) におけるブロック (b) の含有量は、

硬化物の耐油性及び耐冷熱サイクル性の観点から、ブロック共重合体（B）の全質量に対し、40質量％～90質量％が好ましく、50質量％～80質量％がより好ましい。

[0070] 前記ブロック共重合体（B）の数平均分子量（ M_n ）は、重合性モノマーへの相溶性、組成物の粘度、及び、硬化後の接着強度の観点から、10,000～500,000であることが好ましく、20,000～400,000であることがより好ましく、50,000～200,000であることが更に好ましい。

また、前記ブロック共重合体（B）の重量平均分子量（ M_w ）の値を前記数平均分子量（ M_n ）の値で除して得られる分子量分布（ M_w/M_n ）は、重合性モノマーへの相溶性の観点から、1.5以下であることが好ましく、1.4以下であることがより好ましく、1.3以下であることが更に好ましく、1.2以下であることが特に好ましい。なお、分子量分布の下限値は1.0である。

なお、本発明における樹脂の数平均分子量（ M_n ）、及び、重量平均分子量（ M_w ）の値は、後述する実施例において記載する通り、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により得ることができる。

[0071] 本発明の接着剤組成物におけるブロック共重合体（B）の含有量は、硬化物の耐油性及び耐冷熱サイクル性の観点から、重合性モノマー（A）の含有量100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることが更に好ましい。また、接着速度や粘度の観点等から、100質量部以下であることが好ましい。

[0072] <<ブロック共重合体（B）（ブロック共重合体）の製造方法>>

前記ブロック共重合体（B）は、ブロック（a）及びブロック（b）を少なくとも有するブロック共重合体を得る限りにおいて特段の制限を受けるものではなく、公知の製造方法を採用することができる。例えば、リビングラジカル重合及びリビングアニオン重合等の各種制御重合法を利用する方法や

、官能基を有する重合体同士をカップリングする方法等を挙げることができる。これらの中でも、操作が簡便であり、広い範囲の単量体に対して適用することができる点、及び、保存安定性の観点から、リビングラジカル重合法が好ましく、後述するRAFT重合法がより好ましい。RAFT重合によって得られたブロック共重合体（B）は、重金属触媒を含まないため、接着剤組成物の保存安定性を最も高めることができる。

[0073] リビングラジカル重合は、バッチプロセス、セミバッチプロセス、乾式連続重合プロセス、連続攪拌槽型プロセス（CSTR）等のいずれのプロセスを採用してもよい。また、重合形式は、溶剤を用いないバルク重合、溶剤系の溶液重合、水系の乳化重合、ミニエマルジョン重合又は懸濁重合等の各種態様に適用することができる。

リビングラジカル重合法の種類についても特段の制限はなく、可逆的付加－開裂連鎖移動重合法（RAFT重合法）、ニトロキシラジカル法（NMP法）、原子移動ラジカル重合法（ATRP法）、有機テルル化合物を用いる重合法（TERP法）、有機アンチモン化合物を用いる重合法（SBRP法）、有機ビスマス化合物を用いる重合法（BIRP法）及びヨウ素移動重合法等の各種重合方法を採用することができる。これらの内でも、重合の制御性と実施の簡便さの観点から、RAFT重合法、NMP法及びATRP法が好ましく、RAFT重合法がより好ましい。

[0074] RAFT重合法では、特定の重合制御剤（RAFT剤）及び一般的なフリーラジカル重合開始剤の存在下、可逆的な連鎖移動反応を介して制御された重合が進行する。RAFT剤としては、ジチオエステル化合物、ザンテート化合物、トリチオカーボネート化合物及びジチオカーバメート化合物等、公知の各種RAFT剤を使用することができる。

RAFT剤は、活性点を1箇所のみ有する一官能のものを用いてもよいし、二官能以上のものを用いてもよい。前記A－(BA)_n型構造のブロック共重合体を効率的に得やすい点では、二官能型のRAFT剤を用いることが好ましい。

また、R A F T 剤の使用量は、用いる単量体及びR A F T 剤の種類等により適宜調整される。

[0075] R A F T 重合法による重合の際に用いる重合開始剤としては、アゾ化合物、有機過酸化化物及び過硫酸塩等の公知のラジカル重合開始剤を使用することができるが、安全上取り扱う、ラジカル重合時の副反応が起こりにくい点からアゾ化合物が好ましい。

前記アゾ化合物の具体例としては、2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' -アゾビス(2, 4 -ジメチルバレロニトリル)、2, 2' -アゾビス(4 -メトキシ-2, 4 -ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2, 2' -アゾビス(2 -メチルプロピオネート)、2, 2' -アゾビス(2 -メチルブチロニトリル)、1, 1' -アゾビス(シクロヘキサン-1 -カルボニトリル)、2, 2' -アゾビス[N - (2 -プロペニル) -2 -メチルプロピオンアミド]、2, 2' -アゾビス(N -ブチル-2 -メチルプロピオンアミド)等が挙げられる。

前記ラジカル重合開始剤は1種類のみ使用しても又は2種以上を併用してもよい。

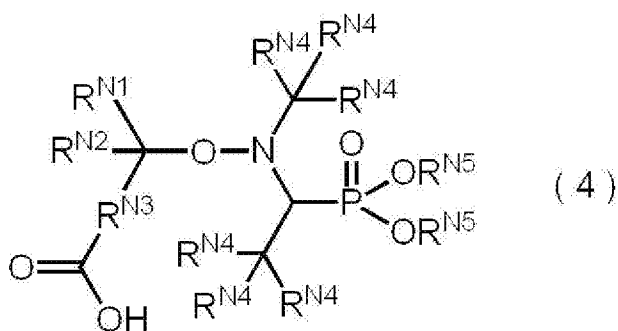
[0076] ラジカル重合開始剤の使用割合は特に制限されないが、分子量分布がより小さい重合体を得る点から、前記R A F T 剤1 m o l に対する前記ラジカル重合開始剤の使用量を0. 5 m o l 以下とすることが好ましく、0. 2 m o l 以下とするのがより好ましい。また、重合反応を安定的に行う観点から、R A F T 剤1 m o l に対するラジカル重合開始剤の使用量の下限は、0. 0 1 m o l である。よって、R A F T 剤1 m o l に対するラジカル重合開始剤の使用量は、0. 0 1 m o l ~ 0. 5 m o l の範囲が好ましく、0. 0 5 m o l ~ 0. 2 m o l の範囲がより好ましい。

[0077] R A F T 重合法による重合反応の際の反応温度は、4 0 °C ~ 1 0 0 °C であることが好ましく、4 5 °C ~ 9 0 °C であることがより好ましく、5 0 °C ~ 8 0 °C であることが更に好ましい。反応温度が4 0 °C 以上であれば、重合反応を円滑に進めることができる。一方、反応温度が1 0 0 °C 以下であれば、副

反応が抑制できるとともに、使用できる開始剤や溶剤に関する制限が緩和される。

[0078] NMP法では、ニトロキシドを有する特定のアルコキシアミン化合物等をリビングラジカル重合開始剤として用い、これに由来するニトロキシドラジカルを介して重合が進行する。本発明では、用いるニトロキシドラジカルの種類に特に制限はないが、アクリレートを含む単量体を重合する際の重合制御性の観点から、ニトロキシド化合物として式(4)で表される化合物を用いることが好ましい。

[0079] [化4]



[0080] 式(4)中、 R^{N1} はエチル基、メチル基又は水素原子を表し、 R^{N2} はエチル基、メチル基又はニトリル基を表し、 R^{N3} は $-(CH_2)_m-$ を表し、 m は0～2の整数を表し、 R^{N4} 及び R^{N5} はそれぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基を表す。

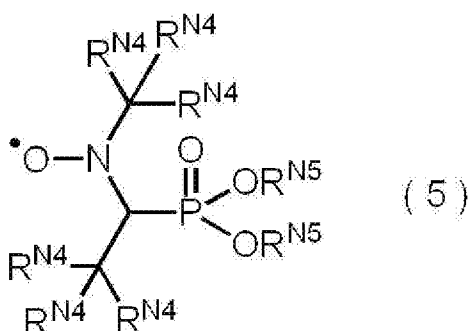
[0081] 前記式(4)で表されるニトロキシド化合物は、70℃～80℃程度の加熱により一次解離し、ビニル系単量体と付加反応を起こす。この際、2以上のビニル基を有するビニル系単量体にニトロキシド化合物を付加することにより多官能性の重合前駆体を得ることが可能である。次いで、前記重合前駆体を加熱下で二次解離することにより、ビニル系単量体をリビング重合することができる。

この場合、重合前駆体は分子内に2以上の活性点を有するため、より分子量分布の狭い重合体を得ることができる。前記 $A-(BA)_n$ 型構造のブロック共重合体を効率的に得やすい観点から、分子内に活性点を2つ有する二官能型の重合前駆体を用いることが好ましい。

また、ニトロキシド化合物の使用量は、用いる単量体及びニトロキシド化合物の種類等により適宜調整される。

[0082] 前記ブロック共重合体（B）をNMP法により製造する場合、前記式（4）で表されるニトロキシド化合物1molに対し、式（5）で表されるニトロキシドラジカルを0.001mol～0.2molの範囲で添加して重合を行ってもよい。

[0083] [化5]



[0084] 式（5）中、R^{N4}及びR^{N5}はそれぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基を表す。

[0085] 前記式（5）で表されるニトロキシドラジカルを0.001mol以上添加することにより、ニトロキシドラジカルの濃度が定常状態に達する時間が短縮される。これにより、重合をより高度に制御することが可能となり、より分子量分布の狭い重合体を得ることができる。一方、前記ニトロキシドラジカルの添加量が多すぎると重合が進行しない場合がある。前記ニトロキシド化合物1molに対する前記ニトロキシドラジカルのより好ましい添加量は0.01mol～0.5molの範囲であり、更に好ましい添加量は0.05mol～0.2molの範囲である。

[0086] NMP法における反応温度は、50℃～140℃であることが好ましく、60℃～130℃であることがより好ましく、70℃～120℃であることが更に好ましく、80℃～120℃であることが特に好ましい。反応温度が50℃以上であれば、重合反応を円滑に進めることができる。一方、反応温度が140℃以下であれば、ラジカル連鎖移動等の副反応が抑制される傾向がある。

[0087] ATRP法では、一般に有機ハロゲン化物を開始剤とし、触媒に遷移金属錯体を用いて重合反応が行われる。開始剤である有機ハロゲン化物は、一官能性のものを用いてもよいし、二官能以上のものでよい。前記A-(BA)_n型構造のブロック共重合体を効率的に得やすい点では、二官能性の化合物を用いることが好ましい。また、ハロゲン化物の種類としては、臭化物又は塩化物が好ましい。

[0088] ATRP法における反応温度は、20℃～200℃であることが好ましく、50℃～150℃であることがより好ましい。応温度20℃以上であれば、重合反応を円滑に進めることができる。

[0089] リビングラジカル重合法により、ブロック(a)-ブロック(b)-ブロック(a)からなる、ABAトリブロック共重合体等のA-(BA)_n型構造体を得る場合、各ブロックを順次重合することにより目的とするブロック共重合体を得てもよいが、以下に示す二段階の重合工程を含む方法により製造した場合は、より効率的に目的物が得られることから好ましい。例えば、第一重合工程として、アクリル系単量体を重合してアクリル系重合体ブロック(ブロック(b))を得た後、第二重合工程として、マレイミド化合物30質量%～99質量%及びスチレン化合物1質量%～70質量%を含む単量体混合物を重合してブロック(a)を得る。これにより、ブロック(a)-ブロック(b)-ブロック(a)からなる、ABAトリブロック共重合体を得ることができる。この方法によれば、各ブロックを順次重合して製造する場合に比較して工程を簡略化することができる。また、前記第一重合工程及び第二重合工程を繰り返すことにより、テトラブロック共重合体等のより高次のブロック共重合体を得ることができる。

前記第一重合工程及び第二重合工程を含む製造方法を採用する場合、重合開始剤は、前記二官能性の重合開始剤又は重合前駆体を用いることが好ましい。

[0090] 本発明では、ブロック共重合体の重合は、その重合方法によらず、必要に応じて連鎖移動剤の存在下で実施してもよい。

連鎖移動剤は公知のものを使用することができ、具体的には、エタントール、1-プロパンチオール、2-プロパンチオール、1-ブタンチオール、2-ブタンチオール、1-ヘキサンチオール、2-ヘキサンチオール、2-メチルヘプタン-2-チオール、2-ブチルブタン-1-チオール、1,1-ジメチル-1-ペンタンチオール、1-オクタンチオール、2-オクタンチオール、1-デカンチオール、3-デカンチオール、1-ウンデカンチオール、1-ドデカンチオール、2-ドデカンチオール、1-トリデカンチオール、1-テトラデカンチオール、3-メチル-3-ウンデカンチオール、5-エチル-5-デカンチオール、tert-テトラデカンチオール、1-ヘキサデカンチオール、1-ヘプタデカンチオール及び1-オクタデカンチオール等の炭素数2～20のアルキル基を有するアルキルチオール化合物の他、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトエタノール等が挙げられる。

連鎖移動剤は、1種又は2種以上を用いることができる。

[0091] 本発明では、リビングラジカル重合において公知の重合溶媒を用いることができる。具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン及びアニソール等の芳香族化合物；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル及び酢酸ブチル等のエステル化合物；アセトン及びメチルエチルケトン等のケトン化合物；ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、アルコール、水等が挙げられる。また、重合溶媒を使用せず、塊状重合等の態様で行ってもよい。

[0092] <重合開始剤>

本発明の接着剤組成物は、必要に応じて、重合開始剤を含有していてもよい。

本発明の接着剤組成物は、特に限定されないが、紫外線、可視光線及び電子線等の活性エネルギー線又は熱により硬化させてもよい。それぞれの硬化方法により重合開始剤として適切なものを使用する。

[0093] 活性エネルギー線により硬化させる場合には、光重合開始剤を含有するこ

とが好ましい。

光重合開始剤としては特に制限はないが、光ラジカル開始剤、又は、光アニオン開始剤が好ましく、光ラジカル開始剤がより好ましい。具体的には、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル及びベンゾインプロピルエーテル等のベンゾイン；アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン及びN, N-ジメチルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン；2-メチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン及び2-アミルアントラキノン等のアントラキノン；2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン及び2, 4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン；アセトフェノンジメチルケタール及びベンジルメチルケタール等のケタール；ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーズケトン及び4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド等のベンゾフェノン；並びに2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4'-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、カンファーキノン等を挙げることができる。これらの光重合開始剤は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。更に、アミン類等の増感剤と組み合わせてもよい。

[0094] 光カチオン重合開始剤としては、スルホニウム塩、ヨードニウム塩及びジアゾニウム塩等が挙げられる。

スルホニウム塩の例として、例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネ

ート、トリフェニルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジフェニル-4-（フェニルチオ）フェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-4-（フェニルチオ）フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4, 4'-ビス〔ジフェニルスルホニオ〕ジフェニルスルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、4, 4'-ビス〔ジ（ β -ヒドロキシエトキシ）フェニルスルホニオ〕ジフェニルスルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、4, 4'-ビス〔ジ（ β -ヒドロキシエトキシ）フェニルスルホニオ〕ジフェニルスルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、7-〔ジ（p-トルイル）スルホニオ〕-2-イソプロピルチオキサントンヘキサフルオロアンチモネート、7-〔ジ（p-トルイル）スルホニオ〕-2-イソプロピルチオキサントンテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、4-フェニルカルボニル-4'-ジフェニルスルホニオ-ジフェニルスルフィドヘキサフルオロホスフェート、4-（p-tert-ブチルフェニルカルボニル）-4'-ジフェニルスルホニオジフェニルスルフィドヘキサフルオロアンチモネート、4-（p-tert-ブチルフェニルカルボニル）-4'-ジ（p-トルイル）スルホニオジフェニルスルフィドテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等のトリアリールスルホニウム塩が挙げられる。

- [0095] ヨードニウム塩の例として、例えば、ジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリルクミルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、（4-メチルフェニル）〔4-（2-メチルプロピル）フェニル〕ヘキサフルオロホスフェート、ジ（4-ノニルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ（4-アルキルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等のジアリールヨードニウム塩が挙げられる。

ジアゾニウム塩の例として、例えば、ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。

[0096] 活性エネルギー線により硬化させる場合における活性エネルギー線源としては、特に限定されないが、その光重合開始剤の性質に応じて、例えば、高圧水銀灯、低圧水銀灯、電子線照射装置、ハロゲンランプ、発光ダイオード、半導体レーザー等による光及び電子線の照射が挙げられる。

[0097] 熱により硬化させる場合には、熱重合開始剤を含有することが好ましい。
熱重合開始剤としては、特に限定されないが、アゾ系開始剤、過酸化物、過硫酸物、及びレドックス開始剤が含まれる。

アゾ系開始剤としては、限定されるわけではないが、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、及び、2, 2'-アゾビス(メチルイソブチレート)等が挙げられる。

過酸化物開始剤としては、限定されるわけではないが、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化デカノイル、ジセチルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ジ(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(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、及び、過酸化ジクミル等が挙げられる。

過硫酸物開始剤としては、限定されるわけではないが、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、及び、過硫酸アンモニウムが挙げられる。

レドックス(酸化還元)開始剤としては、限定されるわけではないが、上

記過硫酸物開始剤とメタ亜硫酸水素ナトリウム及び亜硫酸水素ナトリウムの
ような還元剤との組み合わせ；有機過酸化物と第3級アミンに基づく系、例
えば過酸化ベンゾイルとジメチルアニリンに基づく系；並びに有機ヒドロパ
ーオキシドと遷移金属に基づく系、例えばクメンヒドロパーオキシドとコバ
ルトナフテートに基づく系等が挙げられる。他の開始剤としては、限定され
るわけではないが、1, 1, 2, 2-テトラフェニル-1, 2-エタンジオ
ールのようなピナコール等が挙げられる。

熱重合開始剤としては、アゾ系開始剤及び過酸化物系開始剤からなる群か
ら選ばれるものが好ましい。

これらの熱重合開始剤は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよ
い。

[0098] 熱硬化条件は、特に限定されないが、その温度は、使用する熱重合開始剤
、重合体及び添加される化合物等の種類により異なるが、50℃～250℃
の範囲内が好ましく、70℃～200℃の範囲内がより好ましい。硬化時間
は、使用する重合開始剤、単量体、溶媒、反応温度等により異なるが、1分
～24時間の範囲内であることが好ましい。

[0099] 重合開始剤は、1種単独で使用しても、2種以上を使用してもよい。

重合開始剤の含有量は、重合性モノマー100質量部に対して、0.01
質量部～50質量部であることが好ましく、0.1質量部～30質量部であ
ることがより好ましく、0.5質量部～10質量部であることが更に好まし
い。

[0100] <その他の成分>

本発明の接着剤組成物は、前記重合性モノマー（A）、前記ブロック共重
合体（B）、及び、前記重合開始剤以外のその他の成分を含有していてもよ
い。

その他の成分としては、従来、接着剤組成物に配合して用いられている安
定剤、硬化促進剤、可塑剤、増粘剤、粒子、着色剤、香料、溶剤、強度向上
剤等を、目的に応じて、接着剤組成物の硬化性及び接着強さ等を損なわない

範囲で適量配合することができる。

[0101] 安定剤としては、(1) 二酸化硫黄及びメタンスルホン酸等の脂肪族スルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の芳香族スルホン酸、三弗化ホウ素メタノール及び三弗化ホウ素ジエチルエーテル等の三弗化ホウ素錯体、 HBF_4 、並びにトリアルキルボレート等のアニオン重合禁止剤、(2) ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、t-ブチルカテコール、カテコール及びピロガロール等のラジカル重合禁止剤などが挙げられる。これらの安定剤は1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0102] 硬化促進剤は、公知の硬化促進剤を使用することができる。硬化促進剤としては、例えば、ポリエーテル化合物、カリックスアレン類、チアカリックスアレン類、ピロガロールアレン類、及びオニウム塩等が挙げられる。これらの硬化促進剤は1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0103] また、可塑剤としては、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリブチル、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、セバシン酸ジメチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソトリデシル、フタル酸ジペンタデシル、テレフタル酸ジオクチル、イソフタル酸ジイソノニル、トルイル酸デシル、ショウノウ酸ビス(2-エチルヘキシル)、2-エチルヘキシルシクロヘキシルカルボキシレート、フマル酸ジイソブチル、マレイン酸ジイソブチル、カプロン酸トリグリセライド、安息香酸2-エチルヘキシル、ジプロピレングリコールジベンゾエート等が挙げられる。これらの中では、重合性モノマーとの相溶性がよく、かつ可塑化効率が高いという点から、アセチルクエン酸トリブチル、アジピン酸ジメチル、フタル酸ジメチル、安息香酸2-エチルヘキシル、ジプロピレングリコールジベンゾエートが好ましい。これらの可塑剤は1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0104] 増粘剤としては、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルとアクリ

ル酸エステルとの共重合体、メタクリル酸メチルとその他のメタクリル酸エステルとの共重合体、アクリルゴム、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、セルロースエステル、ポリアルキル-2-シアノアクリル酸エステル及びエチレン-酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。これらの増粘剤は1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0105] 接着剤組成物に配合してもよい粒子は、接着剤組成物を使用した際の接着剤層の厚さを調整するためのものである。

前記粒子の平均粒子径は、 $10\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $15\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $15\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

粒子の材質は、使用する重合性モノマーに不溶であり、重合等の変質を引き起こさないものであれば特に限定されない。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド等の熱可塑性樹脂；不飽和ポリエステル、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼン-スチレン共重合体、ジビニルベンゼン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、ジアリルフタレート重合体等の架橋樹脂；球状シリカ、ガラスビーズ、ガラスファイバー等の無機化合物；シリコン化合物；有機ポリマー骨格とポリシロキサン骨格を含んでなる有機無機複合粒子等が挙げられる。

また、粒子の含有量は特に限定されないが、重合性モノマーの含有量を100質量部とした場合に、0.1質量部～10質量部であることが好ましく、1質量部～5質量部であることがより好ましく、1質量部～3質量部であることが更に好ましい。前記0.1質量部～10質量部の範囲であると、硬化速度や接着強さに与える影響を少なくすることができる。

本発明における粒子の平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置によって測定した体積基準の平均値である。

実施例

[0106] 以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。なお、本発明は、これらの実施例により限定されるものではない。また、以下において「部」及び「%」は、特に断らない限り、「質量部」及び「質量%」をそれぞれ意味する。

また、熱可塑性エラストマーにおけるブロックのSP値については、前述した方法により算出した。

[0107] [1] ブロック共重合体A～Kの製造

製造例で得られた重合体の分析方法について以下に記載する。

[0108] <分子量測定>

得られた重合体について、以下に記載の条件にてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定を行い、ポリスチレン換算による数平均分子量（ M_n ）及び重量平均分子量（ M_w ）を得た。また、得られた値から分子量分布（ M_w/M_n ）を算出した。

—測定条件—

カラム：東ソー（株）製TSKgel SuperMultiporeHZ
—M×4本

溶媒：テトラヒドロフラン

温度：40℃

検出器：示差屈折率計（RI）

流速：600 μ L/min

[0109] <重合体の組成比>

得られた重合体の組成比は ^1H -NMR測定より同定又は算出した。

[0110] <ガラス転移温度（ T_g ）>

得られた重合体のガラス転移温度（ T_g ）は、示差走査熱量計を用いて得られた熱流束曲線のベースラインと変曲点での接線の交点から決定した。熱流束曲線は試料約10mgを−50℃まで冷却し、5分間保持した後、10℃/minで300℃まで昇温し、引き続き−50℃まで冷却し、5分間保持した後、10℃/minで350℃まで昇温する条件で得た。

測定機器：エスアイアイ・ナノテクノロジー社製 DSC 6220

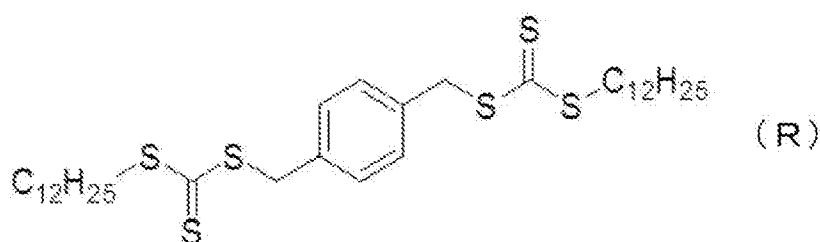
測定雰囲気：窒素雰囲気下

なお、アクリル系重合体ブロック（b）の T_g は、各製造例で得られた重合体を試料とした。また、実施例及び比較例において得られたブロック共重合体を試料とすることにより、（アクリル系重合体ブロック（b）の T_g とともに）重合体ブロック（a）の T_g が得られる。

[0111] <RAFT 剤の合成：（1，4－ビス（n－ドデシルスルファニルチオカルボニルスルファニルメチル）ベンゼンの合成>

ナス型フラスコに 1－ドデカンチオール（42.2 g）、20% KOH 水溶液（63.8 g）、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド（1.5 g）を加えて氷浴で冷却し、二硫化炭素（15.9 g）、テトラヒドロフラン（以下「THF」ともいう。）（38 ml）を加え 20 分撹拌した。 α ， α' －ジクロロ－p－キシレン（16.6 g）の THF 溶液（170 ml）を 30 分かけて滴下した。室温（25℃、以下同様。）で 1 時間反応させた後、クロロホルムから抽出し、純水で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥、ロータリーエバポレータで濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製した後、酢酸エチルから再結晶することにより、以下の式（R）で表される 1，4－ビス（n－ドデシルスルファニルチオカルボニルスルファニルメチル）ベンゼン（以下「DLBTTC」ともいう）を収率 80% で得た。¹H-NMR 測定より 7.2 ppm、4.6 ppm、3.4 ppm に目的物のピークを確認した。

[0112] [化6]



[0113] <重合体 1 の製造>

撹拌機、温度計を装着した 1 L フラスコに合成例 1 で得られた RAFT 剤

(DLBTC) (3.0 g)、2, 2'-アゾビス2-メチルブチロニトリル (以下「ABN-E」ともいう。) (0.17 g)、アクリル酸エチル (EA、456 g) 及びアニソール (Anisole、81.0 g) を仕込み、窒素バブリングで十分脱気し、60℃の恒温槽で重合を開始した。3時間30分後、室温まで冷却し反応を停止した。上記重合溶液を、ヘキサンから再沈殿精製、真空乾燥することで重合体1を得た。得られた重合体1の分子量はGPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 測定 (ポリスチレン換算) より、 M_n 72, 100、 M_w 78, 600、 M_w/M_n は1.09であった。

[0114] <重合体2の製造>

アクリル酸エチルに加えて、アクリル酸n-ブチル (BA) を用い、表1に記載の通り仕込み量を変更するとともに、反応時間を適宜調整した以外は重合体1の製造と同様の操作を行い、重合体2を得た。重合体2の分子量を測定し、表1に示した。また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定から重合体中のアクリル酸エチルとアクリル酸n-ブチルの組成比を決定したところ、アクリル酸エチル／アクリル酸n-ブチル=25／75 (質量%) であった。

[0115] <重合体3の製造>

アクリル酸エチルに代えて、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル (HA) を用い、表1に記載の通り仕込み量を変更するとともに、反応時間を適宜調整した以外は重合体1の製造と同様の操作を行い、重合体3を得た。重合体3の分子量を測定し、表1に示した。また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定から重合体中のアクリル酸n-ブチルとアクリル酸2-エチルヘキシルの組成比を決定したところ、アクリル酸n-ブチル／アクリル酸2-エチルヘキシル=76／24 (質量%) であった。

[0116] <重合体4の製造>

DLBTCの使用量を表1に記載の通りとするとともに、反応時間を適宜調整した以外は重合体3の製造と同様の操作を行い、重合体4を得た。重合体4の分子量を測定し、表1に示した。また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定から重合体

中のアクリル酸 *n*-ブチルとアクリル酸 2-エチルヘキシルの組成比を決定したところ、アクリル酸 *n*-ブチル／アクリル酸 2-エチルヘキシル = 75 / 25 (質量%) であった。

[0117] <重合体 5 の製造>

アクリル酸エチルに代えて、アクリル酸メチル (MA) を用い、表 1 に記載の通り仕込み量を変更するとともに、反応時間を適宜調整した以外は重合体 1 の製造と同様の操作を行い、重合体 5 を得た。重合体 5 の分子量を測定し、表 1 に示した。

[0118] <重合体 6 の製造>

表 1 に記載の通り仕込み量を変更するとともに、反応時間を適宜調整した以外は重合体 3 の製造と同様の操作を行い、重合体 6 を得た。重合体 6 の分子量を測定し、表 1 に示した。また、¹H-NMR 測定から重合体中のアクリル酸 *n*-ブチルとアクリル酸 2-エチルヘキシルの組成比を決定したところ、アクリル酸 *n*-ブチル／アクリル酸 2-エチルヘキシル = 25 / 75 (質量%) であった。

[0119] <重合体 7 の製造>

アクリル酸エチルに加え、アクリル酸イソボロニル (IBXA) を用い、表 1 に記載の通り仕込み量を変更するとともに、反応時間を適宜調整した以外は重合体 1 の製造と同様の操作を行い、重合体 7 を得た。重合体 7 の分子量を測定し、表 1 に示した。また、¹H-NMR 測定から重合体中のアクリル酸エチルとアクリル酸イソボロニルの組成比を決定したところ、アクリル酸エチル／アクリル酸イソボロニル = 55 / 45 (質量%) であった。

[0120]

[表1]

重合体No.		重合体1	重合体2	重合体3	重合体4	重合体5	重合体6	重合体7
モノマー	MA					392		
	EA	456	136					232
	BA		409	474	474		109	
	HA			158	158		326	
	IBXA							193
RAFT剤	DLBTTC	3.0	3.0	3.0	1.5	3.0	2.9	3.3
重合開始剤	ABN-E	0.17	0.17	0.17	0.09	0.17	0.16	0.18
溶媒	Anisole	81.0	96.8	112	112	166	85	129
分子量	Mn	72,100	74,300	72,100	175,000	71,200	72,200	70,600
	Mw	78,600	83,200	81,500	201,300	79,700	82,300	79,800
	Mw/Mn	1.09	1.12	1.13	1.15	1.12	1.14	1.13

[0121] なお、表1における各成分組成の単位は、gである。

[0122] <製造例1：ブロック共重合体Aの製造>

攪拌機、温度計を装着した1 Lフラスコに2- { [(2-カルボキシエチル) スルファニルチオカルボニル] スルファニル} プロパン酸 (0.70 g)、ABN-E (0.11 g)、N-フェニルマレイミド (PhMI、23.9 g)、スチレン (St、14.4 g) 及びアニソール (78.3 g) を仕込み、窒素バブリングで十分脱気し、70℃の恒温槽で重合を開始した。2時間後、室温まで冷却し反応を停止した後、アクリル酸エチル (193.5 g) 及びアニソール (30.2 g) を仕込み、窒素バブリングで十分脱気し、70℃の恒温槽で重合を開始した。6時間後、アニソール (120.5 g) を仕込み、室温まで冷却し反応を停止した後、N-フェニルマレイミド (28.7 g)、スチレン (18.7 g) 及びアニソール (19.4 g) を仕込み、窒素バブリングで十分脱気し、70℃の恒温槽で重合を開始した。8時間後、アニソール (171.7 g) を仕込み、室温まで冷却することで反応を停止した。反応を停止した重合溶液を、メタノールから再沈殿精製、真空乾燥することでブロック共重合体Aを得た。得られたブロック共重合体Aの分子量を測定した結果、Mn 86,500、Mw 124,000、Mw/Mnは1.43であった。

[0123] ブロック共重合体Aは、重合体ブロック(a)－重合体ブロック(b)－重合体ブロック(a)の構造を有するトリブロック共重合体であった。¹H-NMR測定から重合体ブロック(a)中のN-フェニルマレイミドとスチレンとの組成比を決定したところ、N-フェニルマレイミド／スチレン＝61／39(質量%)であり、重合体ブロック(a)と重合体ブロック(b)との組成比はブロック(a)／ブロック(b)＝32／68(質量%)であった。

[0124] <製造例2：ブロック共重合体Bの製造>

攪拌機、温度計を装着した1Lフラスコに2- {[(2-カルボキシエチル)スルファニルチオカルボニル]スルファニル}プロパン酸(0.70g)、ABN-E(0.11g)、N-フェニルマレイミド(24.0g)、スチレン(12.3g)、 α -メチルスチレン(α MeSt、2.5g)及びアニソール(78.4g)を仕込み、窒素バブリングで十分脱気し、70℃の恒温槽で重合を開始した。4.5時間後、室温まで冷却し反応を停止した後、アクリル酸エチル(97.8g)、アクリル酸ブチル(49.0g)、アクリル酸2-メトキシエチル(C-1、49.0g)及びアニソール(29.3g)を仕込み、窒素バブリングで十分脱気し、70℃の恒温槽で重合を開始した。4.5時間後、アニソール(122.0g)を仕込み、室温まで冷却し反応を停止した後、N-フェニルマレイミド(28.8g)、スチレン(15.9g)、 α -メチルスチレン(3.2g)及びアニソール(19.4g)を仕込み、窒素バブリングで十分脱気し、70℃の恒温槽で重合を開始した。10時間後、アニソール(167.7g)を仕込み、室温まで冷却することで反応を停止した。反応を停止した重合溶液を、メタノールから再沈殿精製、真空乾燥することでブロック共重合体Bを得た。得られたブロック共重合体Bの分子量を測定した結果、 M_n 76,600、 M_w 122,000、 M_w/M_n は1.59であった。

[0125] ブロック共重合体Bは、重合体ブロック(a)－重合体ブロック(b)－重合体ブロック(a)の構造を有するトリブロック共重合体であった。¹H-

NMR測定から重合体ブロック（a）中のN-フェニルマレイミド、スチレン、及び、 α -メチルスチレンの組成比を決定したところ、N-フェニルマレイミド／スチレン／ α -メチルスチレン＝61／32／7（質量％）であり、重合体ブロック（b）中のアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、及び、アクリル酸2-メトキシエチルの組成比を決定したところ、アクリル酸エチル／アクリル酸ブチル／アクリル酸2-メトキシエチル＝50／25／25（質量％）であった。重合体ブロック（a）と重合体ブロック（b）との組成比はブロック（a）／ブロック（b）＝31／69（質量％）であった。

[0126] ＜製造例3：ブロック共重合体Cの製造＞

攪拌機、温度計を装着した1 Lフラスコに重合体1（100.0 g）、ABN-E（0.05 g）、N-フェニルマレイミド（27.0 g）、スチレン（17.7 g）及びアニソール（391 g）を仕込み、窒素バブリングで十分脱気し、75℃の恒温槽で重合を開始した。3時間後、室温まで冷却し反応を停止した。反応を停止した重合溶液を、メタノールから再沈殿精製、真空乾燥することでブロック共重合体Cを得た。

[0127] ＜製造例4～11：ブロック共重合体D、E、F、G、H、I、J及びKの製造＞

フラスコに仕込む原料の種類及び仕込み量を表2に記載の通り変更するとともに、反応時間を適宜調整した以外は製造例3と同様の操作を行い、ブロック共重合体D、E、F、G、H、I、J及びKをそれぞれ得た。

[0128]

[表2]

製造例No.		製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6	製造例 7	製造例 8	製造例 9	製造例 10	製造例 11
モノマー	PhMI	27.0	27.0	27.0	27.0	64.0	13.2	27.0	26.7	27.3
	St	17.7	17.7	17.7	17.7	7.7	57.1	17.6	17.4	17.8
重合体	重合体1	100				100	100			
	重合体2		100							
	重合体3			100						
	重合体4				100					
	重合体5							100		
	重合体6								100	
	重合体7									100
重合開始剤	ABN-E	0.05	0.05	0.05	0.02	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
溶媒	Anisole	391	391	391	391	354	399	390	383	394

[0129] なお、表2における各成分組成の単位は、gである。

[0130] 製造例によって得られたブロック共重合体A～Kの分子量、並びに、¹H-NMR測定による重合体ブロック(a) (ブロック(a))と重合体ブロック(b) (ブロック(b))との組成比、SP値、T_g及びブロック共重合体における重合体ブロック(a)と重合体ブロック(b)との組成比について表3に記載した。

[0131] [表3]

ブロック共重合体No.			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
ブロック (a)	組成比 (質量%)	PhMI	61	61	62	62	62	62	81	34	61	62	61
		St	39	32	38	38	38	38	19	66	39	38	39
		α MeSt		7									
	SP値((cal/cm ³) ^{1/2})	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.7	12.0	13.0	13.0	13.0	
	T _g (°C)	218	232	220	221	219	221	257	155	219	219	220	
ブロック (b)	組成比 (質量%)	MA									100		
		EA	100	50	100	25			100	100			55
		BA		25		75	76	75				25	
		HA					24	25				75	
		C-1		25									
		IBXA											45
	SP値((cal/cm ³) ^{1/2})	10.2	10.1	10.2	9.9	9.7	9.7	10.2	10.2	10.6	9.4	10.1	
T _g (°C)	-10	-23	-11	-33	-45	-43	-10	-10	8	-60	22		
ブロック 共重合 体	分子量	Mn	86,500	78,600	103,300	105,100	102,600	244,400	102,000	100,000	102,600	103,900	102,500
		Mw	124,000	122,000	121,000	125,000	125,000	306,000	120,000	119,000	121,000	124,000	124,000
		Mw/Mn	1.43	1.59	1.17	1.19	1.22	1.25	1.18	1.18	1.18	1.19	1.21
	ブロック(a)(質量%)	32	31	30	29	30	28	29	33	30	30	31	
	ブロック(b)(質量%)	68	69	70	71	70	72	71	67	70	70	69	

[0132] [2] 接着剤組成物の製造

(実施例 1)

ブロック共重合体 A (100 部とする。) に対し、二酸化硫黄を 20 ppm、ヒドロキノン を 1000 ppm 配合したエトキシエチル 2-シアノアクリレート を 500 部配合して 23℃ で一晩攪拌し、溶解させて接着剤組成物を製造した。

[0133] (実施例 2～6 及び 9～12、並びに、比較例 2 及び 4)

ブロック共重合体 A を表 4 に記載の共重合体に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2～6 及び 9～12、並びに、比較例 2 及び 4 の接着剤組成物をそれぞれ製造した。

[0134] (実施例 7)

ブロック共重合体 A (100 部とする) に対し、二酸化硫黄を 20 ppm、ヒドロキノン を 1000 ppm 配合した 2-オクチル 2-シアノアクリレート を 500 部配合して 23℃ で一晩攪拌し、溶解させて接着剤組成物を製造した。

[0135] (実施例 8)

2-オクチル 2-シアノアクリレートの配合量を変更した以外は、実施例 7 と同様にして接着剤組成物を製造した。

[0136] (比較例 1)

ブロック共重合体 A を用いなかった以外は、実施例 1 と同様にして接着剤組成物を製造した。

[0137] (比較例 3)

ブロック共重合体 A を用いなかった以外は、実施例 7 と同様にして接着剤組成物を製造した。

[0138]

[表4]

	共重合体		重合性モノマー	
	種類	配合量(部)	種類	配合量(部)
実施例1	ブロック共重合体A	100	エトキシエチル2-シアノアクリレート	500
実施例2	ブロック共重合体B	100	エトキシエチル2-シアノアクリレート	500
実施例3	ブロック共重合体C	100	エトキシエチル2-シアノアクリレート	500
実施例4	ブロック共重合体D	100	エトキシエチル2-シアノアクリレート	500
実施例5	ブロック共重合体E	100	エトキシエチル2-シアノアクリレート	500
実施例6	ブロック共重合体F	100	エトキシエチル2-シアノアクリレート	500
実施例7	ブロック共重合体A	100	2-オクチル2-シアノアクリレート	500
実施例8	ブロック共重合体A	100	2-オクチル2-シアノアクリレート	300
実施例9	ブロック共重合体G	100	エトキシエチル2-シアノアクリレート	500
実施例10	ブロック共重合体H	100	エトキシエチル2-シアノアクリレート	500
実施例11	ブロック共重合体I	100	エトキシエチル2-シアノアクリレート	500
実施例12	ブロック共重合体J	100	エトキシエチル2-シアノアクリレート	500
比較例1	—	—	エトキシエチル2-シアノアクリレート	500
比較例2	Vamac	100	エトキシエチル2-シアノアクリレート	500
比較例3	—	—	2-オクチル2-シアノアクリレート	500
比較例4	ブロック共重合体K	100	エトキシエチル2-シアノアクリレート	500

[0139] ブロック共重合体以外の表中の略号は、以下の材料を示す。

V a m a c : 熱可塑性エラストマー、デュポンエラストマー社製、商品名「V a m a c G」(エチレン／アクリル酸メチル／アクリル酸ランダム共重合体)

[0140] 〔3〕 接着剤組成物の評価

<硬化物の耐油性 1>

接着剤組成物を 1 mm × 1 0 mm × 5 0 mm の型枠に流し込み、硬化促進剤(東亜合成(株)製、商品名「A A セッター」)を使用して強制硬化させた。硬化物をブレーキオイル(Gulf 社製 商品名「Gulf PRO GUARD Brake Fluid DOT 4」)に浸漬させ、5 0℃× 1 時間後の硬化物の形状を観察した。

A : 形状を保持した

B : 著しい形状変化が見られた

[0141] <硬化物の耐油性 2>

接着剤組成物を1 mm×10 mm×50 mmの型枠に流し込み、硬化促進剤（東亜合成製、商品名「AAセッター」）を使用して強制硬化させた。硬化物をガソリンに浸漬させ、50℃×1時間後の硬化物の形状を観察した。

A：形状を保持した

B：著しい形状変化が見られた

[0142] <耐冷熱サイクル性>

アルミニウム板（JIS A6061Pに規定された材質）とABS樹脂製（ABS樹脂として新神戸電機（株）製、商品名「ABS-N-WN」を用いた。）の試験片を、実施例1～12、及び、比較例1～4の接着剤組成物を用いて接着させ、23℃で3日間静置して養生させた後、JIS K6861に準じて引張せん断接着強さを測定した（これを初期強度とする）。接着養生後、冷熱衝撃試験機を用いて−40℃で1時間保持し、その後、80℃で1時間保持する冷熱サイクルを1サイクルとして10サイクル後の引張せん断接着強さを上記と同様にして測定し（これを試験後強度とする。）、下記のようにして保持率を算出した。

$$\text{保持率（\%）} = (\text{試験後強度} / \text{初期強度}) \times 100$$

[0143]

[表5]

	硬化物の 耐油性1	硬化物の 耐油性2	耐冷熱サイクル性 Al/ABS 引張せん断接着強さ(N/mm ²)		
			初期強度	試験後強度	保持率
実施例1	A	A	8.3	6.6	80%
実施例2	A	A	7.8	4.2	54%
実施例3	A	A	8.0	6.9	86%
実施例4	A	A	7.5	6.7	89%
実施例5	A	A	8.7*	8.4*	97%
実施例6	A	A	6.3	4.8	76%
実施例7	A	A	7.6	5.3	70%
実施例8	A	A	6.2	5.1	82%
実施例9	A	A	8.2	6.7	82%
実施例10	A	A	7.9	6.2	78%
実施例11	A	A	8.0	4.6	56%
実施例12	A	A	7.5	7.2	96%
比較例1	B	A	8.7*	0.0	0%
比較例2	B	A	5.2	1.1	21%
比較例3	A	B	8.1	0.0	0%
比較例4	A	A	7.8	1.4	18%

[0144] 表5中の*印は、ABS樹脂製試験片の母材破壊を示す。

[0145] 表5の結果によれば、実施例1～12の接着剤組成物は、比較例1～3の接着剤組成物に対して、硬化後の耐油性に優れていた。また、実施例1～12はいずれも耐冷熱サイクル試験後の保持率が50%以上であったが、比較例1～4は30%以下であった。

産業上の利用可能性

[0146] 本発明の接着剤組成物は、接着剤として一般家庭用、医療分野等の他、各種産業界などの広範な製品、技術分野において利用することができる。特に、自動車部品、電気部品、電子部品、各種履物の接着に有用である。

また、本発明の接着剤組成物は、特に異種の被着体間（例えば、金属と樹脂との間）の接着に好適に使用することができる。

[0147] 2017年4月26日に出願された日本国特許出願第2017-0874

10号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び、技術規格は、個々の文献、特許出願、及び、技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1]

重合性モノマー（A）、並びに、

スチレン化合物に由来する構成単位及びマレイミド化合物に由来する構成単位を含む重合体ブロック（a）とアクリル系重合体ブロック（b）とを有するブロック共重合体（B）を含有し、

前記重合体ブロック（a）の溶解性パラメータが、10.0以上であり、

前記アクリル系重合体ブロック（b）の溶解性パラメータが、9.0以上であり、

前記重合体ブロック（a）は、前記重合体ブロック（a）の全質量に対して、マレイミド化合物に由来する構造単位を30質量%～99質量%有し、

前記重合体ブロック（a）のガラス転移温度が、150℃以上であり、

前記アクリル系重合体ブロック（b）のガラス転移温度が、20℃以下である

接着剤組成物。

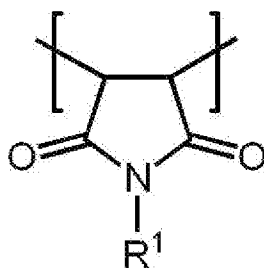
[請求項2]

前記重合体ブロック（a）が、前記重合体ブロック（a）の全質量に対して、スチレン化合物に由来する構成単位を1質量%～70質量%有する、請求項1に記載の接着剤組成物。

[請求項3]

前記マレイミド化合物に由来する構成単位が、下記式（1）で表される構成単位である、請求項1に記載の接着剤組成物。

[化1]



(1)

式（１）中、 R^1 は水素原子、炭素数１～３のアルキル基又は $-Ph-R^2$ を表し、 Ph はフェニレン基を表し、 R^2 は水素原子、炭素数１～３のアルキル基、ヒドロキシ基、炭素数１若しくは２のアルコキシ基、アセチル基又はハロゲン原子を表す。

- [請求項４] 前記重合体ブロック（a）が、アミド基を有するビニル化合物に由来する構成単位を含む、請求項１～請求項３のいずれか１項に記載の接着剤組成物。
- [請求項５] 前記ブロック共重合体（B）の数平均分子量が、１０，０００～５００，０００である、請求項１～請求項４のいずれか１項に記載の接着剤組成物。
- [請求項６] 前記重合性モノマー（A）が、エチレン性不飽和化合物である、請求項１～請求項５のいずれか１項に記載の接着剤組成物。
- [請求項７] 前記重合性モノマー（A）が、（メタ）アクリレート化合物及びシアノアクリレート化合物よりなる群から選ばれた少なくとも１種のモノマーである、請求項１～請求項６のいずれか１項に記載の接着剤組成物。
- [請求項８] 前記ブロック共重合体（B）の含有量が、前記重合性モノマー（A）１００質量部に対し、１質量部～１００質量部である、請求項１～請求項７のいずれか１項に記載の接着剤組成物。
- [請求項９] 車載部品の接着用接着剤組成物である、請求項１～請求項８のいずれか１項に記載の接着剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/017090

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09J153/00 (2006.01) i, C09J4/02 (2006.01) i, C09J4/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C09J1/00-201/10, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 59-74176 A (SUZUKI, Yuugo) 26 April 1984, claims, page 3, table 1 (Family: none)	1-9
A	JP 61-113609 A (ATLANTIC RICHFIELD COMPANY) 31 May 1986, claims, examples & EP 0182527 A1 & US 4532301 A	1-9
A	JP 2-255855 A (NIPPON SODA CO., LTD.) 16 October 1990, claims, examples (Family: none)	1-9
P, A	WO 2017/073287 A1 (TOAGOSEI CO., LTD.) 04 May 2017, claims, examples (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 July 2018 (25.07.2018)

Date of mailing of the international search report
07 August 2018 (07.08.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09J153/00(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i, C09J4/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09J1/00-201/10, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 59-74176 A（鈴木雄吾） 1984.04.26, 特許請求の範囲、第3頁、表1 （ファミリーなし）	1-9
A	JP 61-113609 A（アトランティック・リッチフィールド・カンパニー） 1986.05.31, 特許請求の範囲、実施例 & EP 0182527 A1 & US 4532301 A	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.07.2018

国際調査報告の発送日

07.08.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐宗 千春

4Z

5578

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2-255855 A (日本曹達株式会社) 1990.10.16, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-9
P, A	WO 2017/073287 A1 (東亜合成株式会社) 2017.05.04, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-9