(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
2017 年 10 月 5 日(05.10.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/170957 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01)　*C09J 11/06* (2006.01)
C08F 285/00 (2006.01)　*C09J 11/08* (2006.01)
C09J 4/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/013452

(22) 国際出願日: 2017 年 3 月 30 日(30.03.2017)

(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 2016-070071 2016 年 3 月 31 日(31.03.2016) JP

(71) 出願人: デンカ株式会社(DENKA COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 佐々木　麻希子(SASAKI, Makiko); 〒3778520 群馬県渋川市中村１１３５番地　デンカ株式会社　渋川工場内 Gunma (JP). 中島　剛介(NAKAJIMA, Gosuke); 〒3778520 群馬県渋川市中村１１３５番地　デンカ株式会社　渋川工場内 Gunma (JP).

(74) 代理人: アクシス国際特許業務法人(AXIS PATENT INTERNATIONAL); 〒1050004 東京都港区新橋二丁目６番２号　新橋アイマークビル 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, 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.

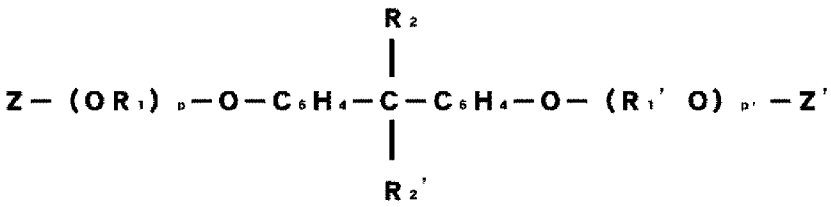
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, 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**: COMPOSITION

(54) 発明の名称 : 組成物

(A)



(57) **Abstract**: A composition having heat resistance is provided. The composition comprises (1) (meth)acrylates comprising (1-1) a monofunctional (meth)acrylate having an aromatic group, (1-2) a monofunctional (meth)acrylate having a hydroxy group, and (1-3) a polyfunctional (meth)acrylate represented by general formula (A), (2) elastomers including (2-1) an elastomer which comprises a silicone-modified acrylic core/shell (co)polymer, (3) a polymerization initiator, and (4) a reducing agent. Formula (A) (In the formula, Z and Z' may be the same or different and each represent a (meth)acryloyl group; R_1 and R_1' may be the same or different and each represent an alkylene group; R_2 and R_2' may be the same or different and each represent a hydrogen atom or a C_{1-4} alkyl group; and p and p' may be the same or different and each represent an integer of 0-8.)

(57) 要約: 耐熱性を有する組成物の提供。（１）（１－１）芳香族基を有する単官能（メタ）アクリレート、（１－２）水酸基を有する単官能（メタ）アクリレート、（１－３）一般式（Ａ）で示される多官能（メタ）アクリレートを含有する（メタ）アクリレート、（２）（２－１）シリコーン変性アクリル系コアシェル（共）重合体を含有するエラストマーを含有するエラストマー、（３）重合開始剤、（４）還元剤、を含有する組成物。 （式中、Ｚ、Ｚ'は（メタ）アクリロイス基を示す。Ｚ、Ｚ'は同一でも良く、異なっていても良い。R_1、R_1'はアルキレン基を示す。R_1、R_1'は同一でも良く、異なっていても良い。R_2、R_2'は水素又は炭素数１～４のアルキル基を示す。R_2、R_2'は同一でも良く、異なっていても良い。ｐ、ｐ'は０～８の整数を示す。ｐ、ｐ'は同一でも良く、異なっていても良い。）

WO 2017/170957 A1

明　細　書

発明の名称 ： 組成物

技術分野

[0001] 本発明は、例えば、組成物に関する。

背景技術

[0002] 省力化、省資源及び省エネルギーの点で、常温下、短時間で接着する接着剤として、常温速硬化型接着剤組成物が使用されている。従来、常温速硬化型接着剤組成物としては、二剤型速硬化エポキシ系接着剤組成物、嫌気性接着剤組成物、瞬間接着剤組成物及び第二世代のアクリル系接着剤組成物（ＳＧＡ）が知られている。

[0003] 二剤型速硬化エポキシ系接着剤は、主剤と硬化剤を計量、混合して被着体に塗布し、主剤と硬化剤の反応により硬化するものである。しかしながら、二剤型速硬化エポキシ系接着剤はより高い剥離強度と衝撃強度が要求されている。

[0004] 嫌気性接着剤は、被着体間において接着剤組成物を圧着して空気を遮断することにより硬化するものである。しかしながら、嫌気性接着剤組成物は、圧着する際に接着剤組成物の一部が被着体からハミ出した場合、ハミ出した部分が空気に接触しても硬化する性質が要求されている。又、被着体間のクリアランスが大きい場合にも硬化する性質が要求されている。

[0005] 瞬間接着剤は通常シアノアクリレートを主成分とし、作業性に優れている。しかしながら、より高い剥離強度や衝撃強度が要求されている。

[0006] ＳＧＡは二剤型（メタ）アクリル系接着剤であるが、二剤の正確な計量を必要とせず、計量や混合が不完全でも二剤の接触だけで、常温で数分～数十分で硬化するため作業性に優れる。更に、剥離強度や衝撃強度が高く、ハミ出し部分の硬化も良好であるために、電気・電子部品分野から土木・建築分野、輸送車両分野に至るまで幅広く用いられている。

[0007] 輸送車両分野では、鋼板やアルミ合金に対して焼付塗装処理を施すことが多

いが、この焼付塗装処理工程では、例えば２２０℃で１時間といった高温に曝される。そのため、焼付塗装処理工程を通る輸送車両部品の接着では、このような高温下での処理に耐えうる耐熱性をもたなければならない。

[0008] ＳＧＡは、鋼板に対する接着では、高温焼付処理後も接着性を保持するが、アルミ合金等熱膨張率の大きい被着体に対する接着では高温焼付処理をすると、接着強度が低下することがあり、改良が求められていた。

[0009] 特許文献１～４が開示されている。

[0010] 特許文献１は、エラストマー（Ａ）が１～３０質量%、水酸基含有アクリル酸誘導体（Ｂ）が４０～９９質量%、前記（Ｂ）以外の（メタ）アクリル系重合性単量体（Ｃ）が０～５９質量%、重合開始剤（Ｄ）及び還元剤（Ｅ）を含む接着剤組成物を記載している。しかしながら、本発明の（１－３）の構造について記載がない。特許文献１は、耐熱性の向上効果については報告がない。

[0011] 特許文献２は、コアシェル構造を有する樹脂微粒子（ａ）及び光硬化樹脂（ｂ）を含有し、Ｅ型粘度計を用いて測定した２５℃における粘度が１００Ｐａ・ｓ以下であり、プリベイク後の粘度が１００Ｐａ・ｓ以上４００Ｐａ・ｓ以下である液晶シール剤を記載している。しかしながら、本発明の（１－３）の構造について記載がない。特許文献２は、接着剤組成物の増粘及び硬化のために９０～１３０℃で加熱処理を行っているが、本発明のような２２０℃といった高温焼付条件下での耐熱性に関する報告はない。

[0012] 特許文献３は、２０ｒｐｍでの静止粘度が１１万ｍＰａ以下であり、２ｒｐｍでの静止粘度を２０ｒｐｍでの静止粘度で割ったチクソトロピー係数が１．７以上であり、（１）重合性ビニルモノマーを含有してなる硬化性樹脂組成物を記載している。しかしながら、本発明の（２－１）について記載がない。

[0013] 特許文献４は、（１）（メタ）アクリル酸誘導体モノマー、（２）重合開始剤、（３）還元剤、（４）ジエン系コアシェル重合体を含有してなるアクリル系接着剤組成物であって、前記ジエン系コアシェル重合体が、前記（メタ

）アクリル酸誘導体モノマーに膨潤可能であり、且つ２５℃でのトルエン中での膨潤度が９．５以上であることを特徴とする二剤型アクリル系接着剤組成物を記載している。しかしながら、本発明の（２－１）について記載がない。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特開２０１５－３０７４８号公報

特許文献2：特開２０１０－２７７０７２号公報

特許文献3：特開２００２－３０８９４４号公報

特許文献4：特開２００５－１７９５４８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] 本発明は、前記従来技術の状況に鑑みて、例えば、耐熱性を有する組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0016] 即ち、本発明は下記の通りである。

[0017] ＜１＞（１）下記（１－１）、（１－２）、及び（１－３）を含有する（メタ）アクリレート、

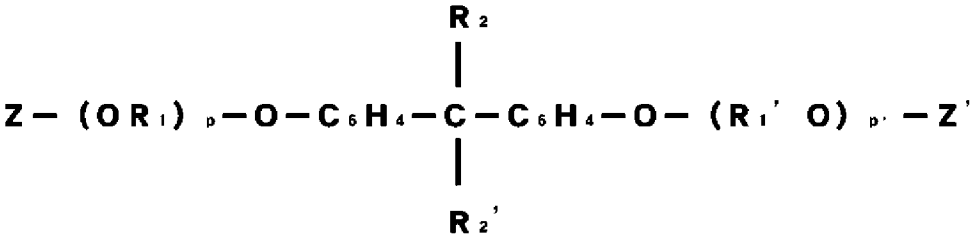
（１－１）芳香族基を有する単官能（メタ）アクリレート、

（１－２）水酸基を有する単官能（メタ）アクリレート、

（１－３）一般式（Ａ）

[化1]

式（A）



（式中、Z、Z’は（メタ）アクリロイル基を示す。Z、Z’は同一でも良く、異なっていても良い。R_1、R_1’はアルキレン基を示す。R_1、R_1’は同一でも良く、異なっていても良い。R_2、R_2’は水素又は炭素数１～４のアルキル基を示す。R_2、R_2’は同一でも良く、異なっていても良い。p、p’は０～８の整数を示す。p、p’は同一でも良く、異なっていても良い。）

で示される多官能（メタ）アクリレート、

（２）下記（２－１）を少なくとも含有するエラストマー、

（２－１）シリコーン変性アクリル系コアシェル（共）重合体を含有するエラストマーを含有するエラストマー、

（３）重合開始剤、並びに

（４）還元剤、

を含有する組成物。

[0018] ＜２＞成分（２－１）において、コア部分がシリコーン・アクリル複合ゴムであり、シェル部分がビニル系重合体である＜１＞記載の組成物。

[0019] ＜３＞成分（２－１）のシェル部分が（メタ）アクリル酸アルキルエステルである＜１＞又は＜２＞記載の組成物。

[0020] ＜４＞成分（２－１）の使用量が、成分（１）及び成分（２）の合計１００質量部に対して、５～４０質量部である＜１＞～＜３＞記載の組成物。

[0021] ＜５＞更に、成分（２）が

（２－２）成分（２－１）以外のエラストマー

を含有する＜１＞～＜４＞のうちの１項記載の組成物。

[0022] ＜６＞成分（２－２）がコアシェル（共）重合体でない＜５＞記載の組成物。

[0023] ＜７＞成分（２－２）の使用量が、成分（１）及び成分（２）の合計１００質量部に対して、５～３０質量部である＜５＞又は＜６＞記載の組成物。

[0024] ＜８＞成分（１）１００質量部中、成分（１－１）１０～８５質量部、成分（１－２）５～６０質量部、成分（１－３）１～６０質量部である＜１＞～＜７＞記載の組成物。

[0025] ＜９＞更に、

（５）酸性リン酸化合物

を含有する＜１＞～＜８＞記載の組成物。

[0026] ＜１０＞更に、

（６）パラフィン類

を含有する＜１＞～＜９＞のうちの１項記載の組成物。

[0027] ＜１１＞＜１＞～＜１０＞記載の組成物を含有する硬化性樹脂組成物。

[0028] ＜１２＞＜１＞～＜１０＞のうちの１項記載の組成物を含有する接着剤組成物。

[0029] ＜１３＞＜１＞～＜１０＞記載のうちの組成物を第一剤と第二剤に分け、第一剤が少なくとも（３）重合開始剤を含有し、第二剤が少なくとも（４）還元剤を含有する二剤型の組成物。

[0030] ＜１４＞＜１２＞記載の接着剤組成物により接合する接合体。

発明の効果

[0031] 本発明は、例えば、耐熱性を有する。

発明を実施するための形態

[0032] 以下、本発明を詳細に説明する。

（１）（メタ）アクリレートとは、例えば、（メタ）アクリロイル基を有するモノマーをいう。単官能（メタ）アクリレートとは、（メタ）アクリロイル基を１個有するモノマーをいう。多官能（メタ）アクリレートとは、（メタ）アクリロイル基を２個以上有するモノマーをいう。使用量は特記しない

限り、第一剤と第二剤の合計に対する使用量が好ましい。（１）（メタ）アクリレートと（２）エラストマーの合計の含有量は、組成物１００質量部中、７０質量部以上であることが好ましく、８５質量部以上であることが好ましく、９０質量部以上であることが最も好ましい。

[0033] （１）（メタ）アクリレートは、（１－１）芳香族基を有する単官能（メタ）アクリレート、（１－２）水酸基を有する単官能（メタ）アクリレート、及び（１－３）一般式（Ａ）で示される多官能（メタ）アクリレートを含有することが好ましい。なお（１）（メタ）アクリレートは、上記（１－１）、（１－２）、及び（１－３）以外の（メタ）アクリレートを含んでもよいし、あるいは含んでいなくともよい。

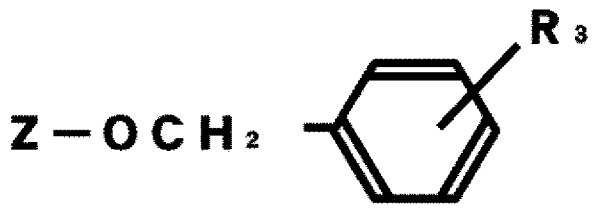
[0034] （１－１）芳香族基を有する単官能（メタ）アクリレートは、例えば、接着剤組成物を剛直にするほか、エラストマー成分の溶解性を向上させる。

[0035] （１－１）は、（１－２）を除くことが好ましい。（１－１）は、多官能である（１－３）とは定義上異なる。（１－１）は、水酸基も有しないことが好ましい。このような単量体としては、式（Ｂ）の（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中では、式（Ｂ）の（メタ）アクリレートが好ましい。

[0036]

[化2]

式（B）



（式（B）中、Zは（メタ）アクリロイル基を示す。R_3は水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～１２のアルコキシ基を示す。）

[0037] 式（Ｂ）の（メタ）アクリレートとしては、ベンジル（メタ）アクリレート、メチルベンジル（メタ）アクリレート、エチルベンジル（メタ）アクリレート、プロピルベンジル（メタ）アクリレート、メトキシベンジル（メタ）アクリレート、クロロベンジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。式（Ｂ）の（メタ）アクリレートの中では、ベンジル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0038] （１－１）の使用量は、（１）の合計１００質量部中、１０～８５質量部が好ましく、２０～７０質量部がより好ましく、３５～６５質量部が最も好ましい。１０質量部以上だとエラストマー成分の溶解性が向上し、作業性や塗布性が向上する。８５質量部以下だと剥離強度が向上する。

[0039] （１－２）水酸基を有する単官能（メタ）アクリレートは、例えば、被着体との密着性を向上させる。

[0040] （１－２）は、（１－１）を除くことが好ましい。（１－２）は、多官能である（１－３）とは定義上異なるものである。（１－２）は、芳香環を有しないことが好ましい。このような単量体としては、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールモノ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中では、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0041] ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの中では、式（Ｄ）の（メタ）アクリレートが好ましい。

式（Ｄ）　Ｚ－Ｏ－（R_7O）$_q$－Ｈ

（式（Ｄ）中、Ｚは（メタ）アクリロイル基を示す。R_7はアルキレン基を示す。ｑは１～１０の整数を示す。）

アルキレン基は、炭素数２～６個のアルキレン基が好ましい。ｑは１であることが好ましい。

[0042] 式（Ｄ）の（メタ）アクリレートとしては、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中では、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートからなる群の１種以上が好ましく、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートが最も好ましい。

[0043] （１－２）の使用量は、（１）の合計１００質量部中、５～６０質量部が好ましく、１０～５０質量部がより好ましく、１５～４０質量部が最も好ましい。５質量部以上だと接着性が向上する。６０質量部以下だとエラストマー成分の溶解性が向上し、作業性や塗布性が向上し、耐熱性が向上する。

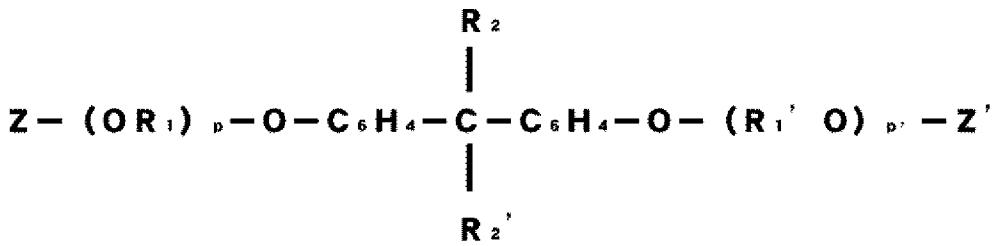
[0044] （１－３）一般式（Ａ）の単量体は以下の構造をいう。

一般式（Ａ）で示される単量体。

[0045]

[化3]

式（A）



（式中、Z、Z’は（メタ）アクリロイル基を示す。Z、Z’は同一でも良く、異なっていても良い。R_1、R_1’はアルキレン基を示す。R_1、R_1’は同一でも良く、異なっていても良い。R_2、R_2’は水素又は炭素数１～４のアルキル基を示す。R_2、R_2’は同一でも良く、異なっていても良い。p、p’は０～８の整数を示す。p、p’は同一でも良く、異なっていても良い。）

[0046] R_1、R_1’は炭素数２～６個のアルキレン基が好ましく、炭素数２個のエチレン基がより好ましい。R_2、R_2’はメチル基が好ましい。p、p’は０～８が好ましく、３～８がより好ましく、５が最も好ましい。

[0047] このような単量体としては、例えば、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロキシエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロキシジエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロキシプロポキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロキシテトラエトキシフェニル）プロパン及び２，２－ビス（４－（メタ）アクリロキシポリエトキシフェニル）プロパン等が挙げられる。これらの中では、２，２－ビス（４－（メタ）アクリロキシポリエトキシフェニル）プロパンが好ましい。

[0048] （１－３）の使用量は、（１）の合計１００質量部中、１～６０質量部が好ましく、１０～４５質量部がより好ましく、１５～３０質量部が最も好ましい。１質量部以上だと耐熱性が向上する。６０質量部以下だとエラストマー

成分の溶解性が向上し、作業性や塗布性が向上する。

[0049] （２）エラストマーは、例えば、（２－１）シリコーン変性アクリル系コアシェル（共）重合体を含有する。

[0050] （２－１）シリコーン変性アクリル系コアシェル（共）重合体とは、シリコーン・アクリルゴムを有するコアシェル型のエラストマーをいう。（共）重合体とは、重合体及び共重合体をいう。コアシェル型においては、例えば、コアは核を、シェルは殻をそれぞれ意味し、一つの粒子で核と殻の素材が異なる。

[0051] コアシェル型のエラストマーとしては、シリコーン・アクリルゴムがコア部分であることが好ましい。

[0052] シリコーン・アクリルゴムとしては、機械的特性の点で、シリコーンゴム重合体に、アルキル（メタ）アクリレートゴム重合体を複合化したシリコーン・アクリル複合ゴムが好ましい。複合化は、例えば、ポリオルガノシロキサンのラテックス中に、アルキル（メタ）アクリレート成分を添加し、ラジカル重合開始剤の存在下で重合することにより実施できる。シリコーン・アクリル複合ゴムとは、例えば、ポリオルガノシロキサンとポリアルキル（メタ）アクリレートとが互いに分離できないように絡み合った構造を有するゴムをいう。

[0053] シェル部分としては、ホモポリマーやコポリマー等が挙げられる。これらの中では、ホモポリマーが好ましい。ホモポリマーとしては、ポリスチレン、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸アルキルエステル等のビニル系重合体が好ましい。ビニル系重合体の中では、（メタ）アクリル酸アルキルエステル重合体が好ましい。（メタ）アクリル酸アルキルエステルの中では、（メタ）アクリル酸メチルが好ましい。コポリマーとしては、スチレン－（メタ）アクリロニトリル共重合体、スチレン－（メタ）メタクリル酸アルキルエステル共重合体、アクリル酸－メタクリル酸共重合体、スチレン－（メタ）アクリロニトリル－（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体等が挙げられる。コポリマーの中では、スチレン－（メタ）アクリロニト

リル共重合体が好ましい。

[0054] シェル部分は、例えば、以下のようにして得られる。コア部分であるゴムラテックスの存在下に、ビニル系単量体を添加して、重合を行い、グラフト共重合体のラテックスを得る。得られたグラフト共重合体ラテックスを、凝析し、固化することにより、シェル部分が得られ、コアシェル（共）重合体となる。

[0055] （２－１）シリコーン変性アクリル系コアシェル重合体の使用量は、（１）及び（２）の合計１００質量部に対して、５～４０質量部が好ましく、１５～３０質量部がより好ましい。５質量部以上だと高温焼付耐熱性が十分になる。４０質量部以下だと粘度が高くならず、作業上不都合が生じない。

[0056] （２）エラストマーは、（２－２）（２－１）以外のエラストマーを含有することが好ましい。（２－２）は、コアシェル（共）重合体でないことが好ましい。コアシェル（共）重合体でないとは、コアシェル構造を有しないことをいう。（２－２）は、（メタ）アクリレートに可溶なエラストマーが好ましい。なお（２）エラストマーは、上記（２－１）及び（２－２）以外のエラストマーを含んでもよいが、含んでいないことが好ましい。

[0057] （２－２）としては、例えば、（メタ）アクリロニトリル－ブタジエン－（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリロニトリル－ブタジエン－メチル（メタ）アクリレート共重合体、並びに、（メタ）アクリロニトリル－ブタジエン共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体、クロロスルホン化ポリエチレン、スチレン－ポリブタジエン－スチレン系合成ゴムといったスチレン系熱可塑性エラストマー、並びに末端を（メタ）アクリル変性したポリブタジエンや、ウレタン系エラストマー等が挙げられる。

[0058] これらの中では、溶解性及び接着性の点で、（メタ）アクリロニトリル－ブタジエン－メチル（メタ）アクリレート及びアクリロニトリル－ブタジエン共重合体からなる１種以上が好ましく、（メタ）アクリロニトリル－ブタジエン共重合体がより好ましい。

[0059] （２－２）の使用量は、（１）及び（２）の合計１００質量部に対して、５

～３０質量部が好ましく、８～１５質量部がより好ましい。５質量部以上だと低温下での剥離強度が向上する。３０質量部以下だと接着性が向上し、粘度が上昇せず、ハンドリング性が良くなる。

[0060] （３）重合開始剤としては、有機過酸化物が好ましい。有機過酸化物としては、例えば、クメンハイドロパーオキサイド、パラメンタンハイドロパーオキサイド、ターシャリーブチルハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド及びターシャリーブチルパーオキシベンゾエート等が挙げられる。これらの中では、安定性の点で、クメンハイドロパーオキサイドが好ましい。

[0061] （３）重合開始剤の使用量は、（１）及び（２）の合計１００質量部に対して、０．１～２０質量部が好ましく、０．５～１０質量部がより好ましく、０．８～５質量部が最も好ましい。０．５質量部以上だと硬化速度が早くなる。２０質量部以下だと貯蔵安定性が良くなり、１０質量部以下であるとさらに一層貯蔵安定性が良くなる。

[0062] （４）還元剤は、前記重合開始剤と反応し、ラジカルを発生する公知の還元剤であれば使用できる。代表的な還元剤としては例えば、第３級アミン、チオ尿素誘導体及び遷移金属塩等が挙げられる。

[0063] 第３級アミンとしては、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン及びＮ，Ｎ－ジメチルパラトルイジン等が挙げられる。チオ尿素誘導体としては、２－メルカプトベンズイミダゾール、メチルチオ尿素、ジブチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素及びエチレンチオ尿素等が挙げられる。遷移金属塩としては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅及びバナジルアセチルアセトネート等が挙げられる。これらの中では、反応性の点で、遷移金属塩が好ましい。遷移金属塩の中では、バナジルアセチルアセトネートが好ましい。

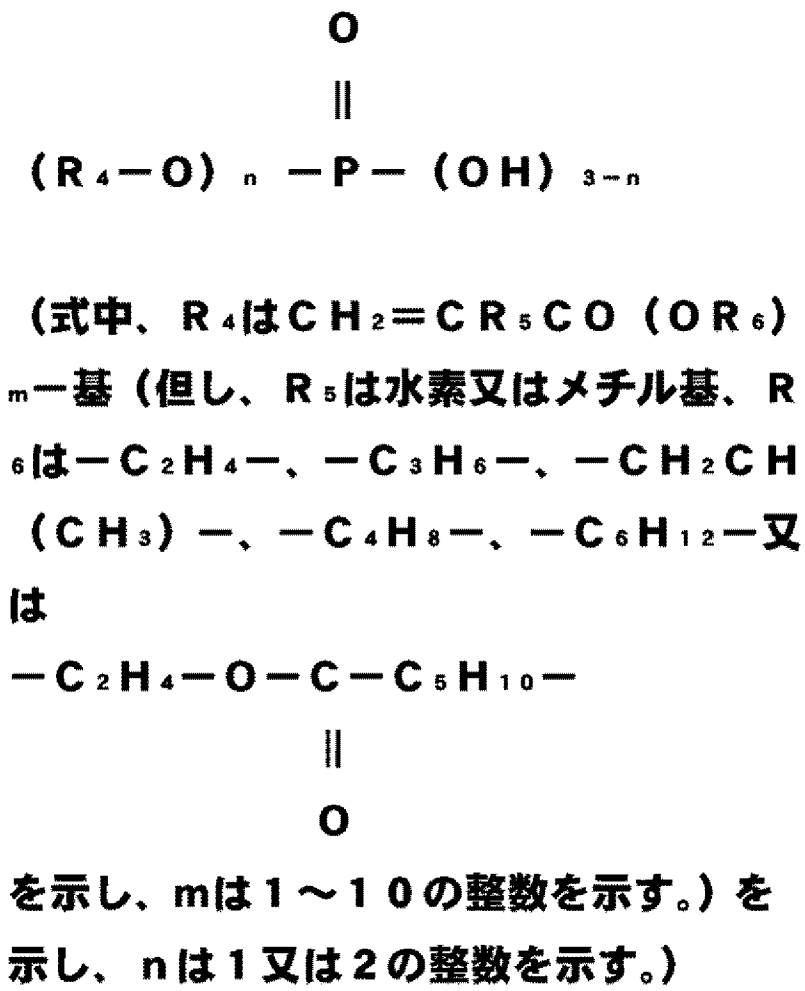
[0064] （４）還元剤の使用量は（１）及び（２）の合計１００質量部に対して、０．０５～１５質量部が好ましく、０．１～５質量部がより好ましい。０．０

５質量部以上だと硬化速度が早くなる。１５質量部以下だと貯蔵安定性が良くなる。

[0065] 本発明は、（５）酸性リン酸化合物を含有することが好ましい。（５）としては、一般式（Ｃ）で示される酸性リン酸化合物が好ましい。

[0066] [化4]

式（Ｃ）



（式中、R_4は$CH_2=CR_5CO(OR_6)_m$－基（但し、R_5は水素又はメチル基、R_6は$-C_2H_4-$、$-C_3H_6-$、$-CH_2CH(CH_3)-$、$-C_4H_8-$、$-C_6H_{12}-$又は

$-C_2H_4-O-C(=O)-C_5H_{10}-$

を示し、mは１～１０の整数を示す。）を示し、ｎは１又は２の整数を示す。）

[0067] （５）の成分としては例えば、アシッドホスホオキシエチル（メタ）アクリレート、アシッドホスホオキシプロピル（メタ）アクリレート及びビス（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）フォスフェート等が挙げられる。（

５）は、第二剤に含有することが好ましい。

[0068] （５）の使用量は、（１）及び（２）の合計１００質量に対して、０．０５～１０質量部が好ましく、０．１～７質量部がより好ましい。０．０５質量部以上だと硬化速度が早くなり、接着性が向上する。１０質量部以下だと接着性が向上する。

[0069] 本発明は、（６）パラフィン類を含有することが好ましい。（６）は、本発明の組成物において、空気に接している部分の硬化を迅速にする。パラフィン類としては例えば、パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、カルナバろう、蜜ろう、ラノリン、鯨ろう、セレシン及びカンデリラろう等が挙げられる。これらの中では、パラフィンが好ましい。

[0070] （６）の使用量は、（１）及び（２）の合計１００質量部に対して、０．１～５質量部が好ましい。０．１質量部以上だと空気に接している部分の硬化が良くなる。５質量部以下だと接着強度が向上する。

[0071] 更に、酸化防止剤等を使用することができる。

[0072] 本発明は、硬化性樹脂組成物として使用できる。本発明は、接着剤組成物として使用できる。本発明の実施態様として、二剤型の接着剤組成物として使用することが好ましい。二剤型については、本発明の接着剤組成物の必須成分全てを貯蔵中は混合せず、接着剤組成物を第一剤及び第二剤に分け、第一剤に少なくとも重合開始剤を、第二剤に少なくとも還元剤を別々に貯蔵する。二剤型は貯蔵安定性に優れる点で好ましい。この場合、両剤を同時に又は別々に塗布して接触、硬化することにより、二剤型の接着剤組成物として使用できる。

[0073] 本発明の接着剤組成物により被着体を接合して接合体を作製する。被着体の各種材料については、紙、木材、セラミック、ガラス、陶磁器、ゴム、プラスチック、モルタル、コンクリート及び金属等制限はないが、被着体が金属等の場合、優れた接着性を示す。

実施例

[0074] 以下実験例により本発明を更に詳細に説明する。なお、各物質の使用量の単

位は質量部で示す。

[0075] 各物質として下記市販品を使用した。

シリコーン／アクリルコアシェルゴム（シェル：（メタ）アクリル酸メチルポリマー）：

コア部分はシリコーン・アクリルゴムであり、シェル部分はメタクリル酸メチルポリマーであるシリコーン変性アクリル系コアシェル重合体

シリコーン／アクリルコアシェルゴム（シェル：スチレンアクリロニトリル共重合体）：

コア部分はシリコーン・アクリルゴムであり、シェル部分はスチレン－アクリロニトリル共重合体であるシリコーン変性アクリル系コアシェル重合体

ＮＢＲ：アクリロニトリル－ブタジエン共重合体

ＭＢＳ：メタクリル酸メチル－ブタジエン－スチレン共重合体であるコアシェル重合体

ブタジエン系コアシェル重合体：ブタジエン系のコアシェル重合体

アクリル系コアシェル重合体：アクリル系のコアシェル重合体

２，２－ビス（４－メタクリロキシポリエトキシフェニル）プロパン：式（Ａ）において、ｐ＝ｐ’＝５のものを用いた。

パラフィン類：パラフィン

酸性リン酸化合物：リン酸エステル、アシッドホスホキシエチルメタクリレート（構造式は以下）

$（CH_2=C（CH_3）-COOC_2H_4O）_nP（O）（OH）_{3-n}$

ｎは１または２である。

エポキシアクリレート：ＰＥ２１０（ｍｉｗｏｎ社）を使用。エポキシアクリレートは、一般式（Ａ）のR_1、R'_1がＯＨ基を有するので、（１－３）に該当せず、かつ多官能であるので（１－１）及び（１－２）にも該当しない。

[0076] 各種物性については、次のようにして測定した。

[0077] 〔引張剪断強度（引張剪断接着強さ）〕

試験片として１００×２５×２．０ｍｍのウエス拭き処理したアルミ合金Ａ５０５２板を用いた。温度２３℃、湿度５０％の環境下でＪＩＳＫ－６８５０：１９９９に従い、一枚の試験片の片面に第一剤と第二剤を混合した接着剤を塗布し、直ちに試験片同士を重ね合わせて貼り合わせた。こののち、室温で２４時間養生し、これを引張剪断強度測定用試料とし、引張剪断強度（単位：ＭＰａ）の測定を行い、初期の引張剪断強度とした。耐熱性の確認として、前記の引張剪断強度測定用試料に対して２２０℃で１時間焼付処理を施し、温度２３℃まで冷却し、引張剪断強度（単位：ＭＰａ）の測定を行い、焼付処理後の引張剪断強度とした。測定は何れも、温度２３℃の環境下、引張速度１０ｍｍ／分で行った。

[0078] 〔剥離強度（剥離接着強さ）〕

試験片として２００×２５×１ｍｍのウエス拭き処理したＡ５０５２板を用いた。温度２３℃、湿度５０％の環境下でＪＩＳＫ－６８５４－３：１９９９に従い、一枚の試験片の片面に第一剤と第二剤を混合した接着剤を塗布し、直ちに試験片同士を重ね合わせて貼り合わせた。こののち、室温で２４時間養生し、これを剥離強度測定用試料とし、剥離強度（単位：ｋＮ／ｍ）の測定を行い、初期の剥離強度とした。耐熱性の確認として、前記の剥離強度測定用試料に対して２２０℃で１時間焼付処理を施し、温度２３℃まで冷却し、剥離強度（単位：ｋＮ／ｍ）の測定を行い、焼付処理後の剥離強度とした。測定は何れも、温度２３℃の環境下、引張速度５０ｍｍ／分で行った。

[0079] 〔作業性〕

二剤型アクリル系接着剤組成物の作業性は、Ｂ型粘度計による測定で２０回転粘度の値により次のように判定した。

○：作業性が大変よい（粘度１００００００ｍＰａ・ｓ未満）。

△：作業性がよい（粘度１００００００ｍＰａ・ｓ以上２００００００ｍＰａ・ｓ未満）。

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

[0080] （実施例１～６、比較例１～４）

表１に示す実施例や比較例の組成にて二剤型アクリル系接着剤組成物を作製し、初期と焼付処理後の引張剪断強度測定と剥離強度測定と作業性測定を行った。シリコーン変性アクリル系コアシェル（共）重合体を使用することにより、焼付処理後も高い接着強度を示した。シェル部分が（メタ）アクリル酸メチルポリマーであるシリコーン変性アクリル系コアシェル重合体を使用することにより、特に焼付処理後も高い接着強度を示した。メタクリル酸メチルーブタジエンースチレン共重合体（ＭＢＳ）とアクリル系のコアシェル重合体を適用した場合は、焼付処理後の引張剪断強度及び剥離強度は低かった。ブタジエン系のコアシェル重合体を適用した場合は、コアシェルゴムが接着剤中でうまく分散しなかった。エポキシアクリレートを使用した場合は、焼付処理後の接着強度が低かった。

[0081]

[表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
第一剤	(1-1)	ベンジルメタクリレート	55	45	40	30	20	40	40	40	40	58
	(1-2)	2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	(1-3)	2,2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン	15	15	15	15	15	15	15	15	15	0
		エポキシアクリレート	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15
	(2-1)	シリコーン/アクリルコアシェルゴム(シェル:(メタ)アクリル酸メチルポリマー)	5	15	20	30	40	0	0	0	0	2
	(2-1)	シリコーン/アクリルコアシェルゴム(シェル:スチレンアクリロニトリル共重合体)	0	0	0	0	0	20	0	0	0	0
	(2-2)	NBR	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		MBS	0	0	0	0	0	0	20	0	0	0
		ブタジエン系コアシェル重合体	0	0	0	0	0	0	0	20	0	0
		アクリル系コアシェル重合体	0	0	0	0	0	0	0	0	20	0
	(3)	クメンハイドロキシパーオキサイド	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	(6)	パラフィン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
第二剤	(1-1)	ベンジルメタクリレート	55	45	40	30	20	40	40	40	40	58
	(1-2)	2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	(1-3)	2,2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン	15	15	15	15	15	15	15	15	15	0
		エポキシアクリレート	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15
	(2-1)	シリコーン/アクリルコアシェルゴム(シェル:(メタ)アクリル酸メチルポリマー)	5	15	20	30	40	0	0	0	0	2
	(2-1)	シリコーン/アクリルコアシェルゴム(シェル:スチレンアクリロニトリル共重合体)	0	0	0	0	0	20	0	0	0	0
	(2-2)	NBR	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		MBS	0	0	0	0	0	0	20	0	0	0
		ブタジエン系コアシェル重合体	0	0	0	0	0	0	0	20	0	0
		アクリル系コアシェル重合体	0	0	0	0	0	0	0	0	20	0
	(4)	ベンゾイルアセチルアセトネート	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	(5)	酸性リン酸化合物	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	(6)	パラフィン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
評価	引張剪断接着強さ[MPa]		16.8	15.6	14.4	13.2	10.2	13.3	11.4		17.6	18.6
		焼付処理後	10.6	12.9	13.5	13.9	13.8	4.7	3.9	コアシェルゴムが分散せず測定不可	2.3	2.1
	剥離接着強さ[kN/m]	初期	2.5	2.4	2.8	2.6	1.9	2.4	1.8		1.1	1.5
		焼付処理後	2.0	2.9	3.2	3.4	3.5	1.6	0.6		0.4	0.3
	作業性		○	○	○	○	△	○	○		○	○

産業上の利用可能性

[0082] 本発明により、例えば、耐熱性を有する二剤型接着剤組成物が得られる。得られた二剤型接着剤組成物は高温の焼付処理工程に耐えることができるので、産業上の有益性は大きい。

請求の範囲

[請求項1] （１）下記（１－１）、（１－２）、及び（１－３）を含有する（メタ）アクリレート、

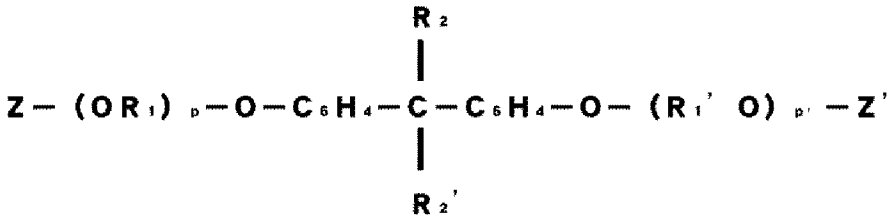
（１－１）芳香族基を有する単官能（メタ）アクリレート、

（１－２）水酸基を有する単官能（メタ）アクリレート、

（１－３）一般式（Ａ）

[化1]

式（Ａ）



（式中、Ｚ、Ｚ’は（メタ）アクリロイル基を示す。Ｚ、Ｚ’は同一でも良く、異なっていても良い。R_1、R_1’はアルキレン基を示す。R_1、R_1’は同一でも良く、異なっていても良い。R_2、R_2’は水素又は炭素数１～４のアルキル基を示す。R_2、R_2’は同一でも良く、異なっていても良い。ｐ、ｐ’は０～８の整数を示す。ｐ、ｐ’は同一でも良く、異なっていても良い。）

で示される多官能（メタ）アクリレート、

（２）下記（２－１）を少なくとも含有するエラストマー、

（２－１）シリコーン変性アクリル系コアシェル（共）重合体を含有するエラストマー、

（３）重合開始剤、並びに

（４）還元剤、

を含有する組成物。

[請求項2] 成分（２－１）において、コア部分がシリコーン・アクリル複合ゴムであり、シェル部分がビニル系重合体である請求項１記載の組成物。

[請求項3] 成分（２－１）のシェル部分が（メタ）アクリル酸アルキルエステル

である請求項１又は２記載の組成物。

[請求項4] 成分（２－１）の使用量が、成分（１）及び成分（２）の合計１００質量部に対して、５～４０質量部である請求項１～３のうちの１項記載の組成物。

[請求項5] 更に、成分（２）が

（２－２）成分（２－１）以外のエラストマー

を含有する請求項１～４のうちの１項記載の組成物。

[請求項6] 成分（２－２）がコアシェル（共）重合体でない請求項５記載の組成物。

[請求項7] 成分（２－２）の使用量が、成分（１）及び成分（２）の合計１００質量部に対して、５～３０質量部である請求項５又は６記載の組成物。

[請求項8] 成分（１）１００質量部中、成分（１－１）１０～８５質量部、成分（１－２）５～６０質量部、成分（１－３）１～６０質量部である請求項１～７のうちの１項記載の組成物。

[請求項9] 更に、

（５）酸性リン酸化合物

を含有する請求項１～８のうちの１項記載の組成物。

[請求項10] 更に、

（６）パラフィン類

を含有する請求項１～９のうちの１項記載の組成物。

[請求項11] 請求項１～１０のうちの１項記載の組成物を含有する硬化性樹脂組成物。

[請求項12] 請求項１～１０のうちの１項記載の組成物を含有する接着剤組成物。

[請求項13] 請求項１～１０のうちの１項記載の組成物を第一剤と第二剤に分け、第一剤が少なくとも（３）重合開始剤を含有し、第二剤が少なくとも（４）還元剤を含有する二剤型の組成物。

[請求項14] 請求項１２記載の接着剤組成物により接合する接合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/013452

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F2/44(2006.01)i, *C08F285/00*(2006.01)i, *C09J4/02*(2006.01)i, *C09J11/06*(2006.01)i, *C09J11/08*(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)
C08F2/44, C08F285/00, C09J4/02, C09J11/06, C09J11/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/21945 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 14 February 2013 (14.02.2013), the entire description & TW 201313861 A	1-14
A	JP 2012-532963 A (Dow Global Technologies L.L.C.), 20 December 2012 (20.12.2012), the entire specification & US 2012/0095133 A1 the entire specification & WO 2011/005925 A1 & EP 2451872 A1 & TW 201111437 A & CN 102471561 A & KR 10-2012-0044969 A	1-14

☒ 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	Date of mailing of the international search report
27 April 2017 (27.04.17)	16 May 2017 (16.05.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/013452

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP 2017-31266 A (Denka Co., Ltd.), 09 February 2017 (09.02.2017), the entire specification (Family: none)	1-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１３４５２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F2/44(2006.01)i, C08F285/00(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J11/08(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.　C08F2/44, C08F285/00, C09J4/02, C09J11/06, C09J11/08

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	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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	WO 2013/21945 A1（電気化学工業株式会社）2013.02.14, 明細書全体 & TW 201313861 A	1-14
A	JP 2012-532963 A（ダウ　グローバル　テクノロジーズ　エルエルシー）2012.12.20,　明細書全体 & US 2012/0095133 A1, 明細書全体 & WO 2011/005925 A1 & EP 2451872 A1 & TW 201111437 A & CN 102471561 A & KR 10-2012-0044969 A	1-14

☑　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	国際調査報告の発送日
２７．０４．２０１７	１６．０５．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｊ　９３４２
繁田　えい子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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
PA	JP 2017-31266 A（デンカ株式会社）2017.02.09, 明細書全体 ファミリーなし	1-14