

(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 2018/199268 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 4/04 (2006.01) *C09J 153/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/017089

(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 2017-087409 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(ANDO, 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(ANDO, 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: 2-CYANOACRYLATE-BASED ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 2-シアノアクリレート系接着剤組成物

(57) Abstract: This 2-cyanoacrylate adhesive composition contains a 2-cyanoacrylate-based compound (A), and a thermoplastic elastomer (B), wherein the thermoplastic elastomer (B) is a block copolymer having a block (a) and a block (b), and the glass transition temperature of the block (a) is 80° C or higher, and the glass transition temperature of the block (b) is 20° C or lower.

(57) 要約: 本発明の2-シアノアクリレート系接着剤組成物は、2-シアノアクリレート化合物(A)、及び、熱可塑性エラストマー(B)を含有し、前記熱可塑性エラストマー(B)が、ブロック(a)とブロック(b)とを有するブロック共重合体であり、前記ブロック(a)のガラス転移温度が、80℃以上であり、前記ブロック(b)のガラス転移温度が、20℃以下である。



WO 2018/199268 A1

明 細 書

発明の名称： ２－シアノアクリレート系接着剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、２－シアノアクリレート系接着剤組成物に関する。

背景技術

[0002] ２－シアノアクリレート化合物を含有する接着剤組成物は、主成分である２－シアノアクリレート化合物が有する特異なアニオン重合性により、被着体表面に付着する僅かな水分等の微弱なアニオンによって重合を開始し、各種材料を短時間で強固に接合することができる。そのため、いわゆる、瞬間接着剤として、工業用、医療用、家庭用等の広範な分野において用いられている。

[0003] しかしながら、２－シアノアクリレート化合物を含有する接着剤組成物は、その硬化物が硬く脆いことや、架橋構造を持たないため、優れたせん断接着強さを有する反面、剥離接着強さ、衝撃接着強さ及び耐熱性が低いという問題点を有する。

従来、これらの問題点を解決するために種々の改質剤を配合する方法が提案されているが、一般的な改質剤は２－シアノアクリレート化合物に溶解しないか、混合によって２－シアノアクリレート化合物をアニオン重合させるため、２－シアノアクリレート化合物に配合可能な改質剤は限定的である。このような改質剤を配合した接着剤組成物の例としては、特許文献１～３に記載のものが挙げられる。

特許文献１には、シアノアクリレートモノマー（ａ）とゴム状ポリマーのコアとガラス状ポリマーのシェルを有し、コアの架橋モノマーがコアに対して０．２～４．０重量％、グラフトモノマーがコアに対して０．２～５．０重量％の範囲であるコアシェルポリマー（ｂ）とを含有することを特徴とするシアノアクリレート系接着剤組成物が記載されている。

また、特許文献２には、（ａ）シアノアクリレート成分、並びに、（ｂ）

実質的に、（a）エチレン、メチルアクリレート及びカルボン酸硬化部位を有するモノマーの組合せの反応生成物、（b）エチレン及びメチルアクリレートのコポリマー並びに（a）及び（b）の組合せから選ばれてなり、離型剤、抗酸化剤、ステアリン酸および／またはポリエチレングリコールエーテルワックスを実質的に含まないゴム強硬化剤を含む、ゴム強硬化シアノアクリレート接着剤組成物が記載されている。

また、特許文献3には、（a）2-シアノアクリル酸エステルと、（b）加水分解性シリル基を有する重合体と、（c）エラストマーと、（d）酸触媒とを含有し、前記（b）、（c）及び（d）成分の含有量が、前記（a）成分を100質量部とした場合に、（b）成分は5～200質量部、（c）成分は5～50質量部、（d）成分は0.0005～0.5質量部であることを特徴とする接着剤組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平7-331186号公報

特許文献2：国際公開第2007/008971号

特許文献3：国際公開第2015/033738号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らは詳細な検討を行った結果、従来の2-シアノアクリレート化合物を含有する接着剤組成物は、温度変化の繰り返しに対する耐性である耐冷熱サイクル性、特に異種の被着体間での耐冷熱サイクル性に劣るという問題点を有することを見出した。

しかしながら、特許文献1に記載された方法では、耐衝撃性は向上するものの、耐冷熱サイクル性は十分満足できるものではないことを本発明者らは見出した。

更に、特許文献2に記載された方法においては、用いられるエラストマー

は非架橋性であり、耐熱性や、高温環境を含む耐冷熱サイクル性は劣るものであることを本発明者らは見出した。

[0006] 本発明が解決しようとする課題は、保存安定性、及び、硬化後の耐冷熱サイクル性に優れる２シアノアクリレート系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

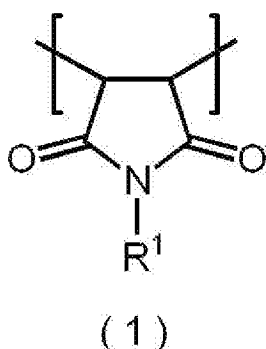
[0007] 前記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

<1> ２シアノアクリレート化合物（Ａ）、及び、熱可塑性エラストマー（Ｂ）を含有し、前記熱可塑性エラストマー（Ｂ）が、ブロック（ａ）とブロック（ｂ）とを有するブロック共重合体であり、前記ブロック（ａ）のガラス転移温度が、８０℃以上であり、前記ブロック（ｂ）のガラス転移温度が、２０℃以下である２シアノアクリレート系接着剤組成物。

<2> 前記ブロック（ａ）が、マレイミド化合物に由来する構成単位を少なくとも有する、前記<1>に記載の２シアノアクリレート系接着剤組成物。

<3> 前記ブロック（ａ）が、下記式（１）で表される構成単位を少なくとも有する、前記<1>又は<2>に記載の２シアノアクリレート系接着剤組成物。

[0008] [化１]



[0009] 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。

[0010] <4> 前記ブロック（a）が、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を少なくとも有する、前記<1>～<3>のいずれか1つに記載の2-シアノアクリレート系接着剤組成物。

<5> 前記ブロック（a）の溶解性パラメータが、 $10.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上である、前記<1>～<4>のいずれか1つに記載の2-シアノアクリレート系接着剤組成物。

<6> 前記ブロック（b）が、アクリル系重合体ブロックである、前記<1>～<5>のいずれか1つに記載の2-シアノアクリレート系接着剤組成物。

<7> 前記熱可塑性エラストマー（B）の数平均分子量が、 $10,000 \sim 500,000$ である、前記<1>～<6>のいずれか1つに記載の2-シアノアクリレート系接着剤組成物。

<8> 前記熱可塑性エラストマー（B）の含有量が、前記2-シアノアクリレート化合物（A）の含有量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2-シアノアクリレート系接着剤組成物。

<9> 前記熱可塑性エラストマー（B）が、リビングラジカル重合法により製造されたブロック共重合体である、前記<1>～<8>のいずれか1つに記載の2-シアノアクリレート系接着剤組成物。

<10> 前記熱可塑性エラストマー（B）が、可逆的付加-開裂連鎖移動重合法により製造されたブロック共重合体である、前記<1>～<9>のいずれか1つに記載の2-シアノアクリレート系接着剤組成物。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、保存安定性、及び、硬化後の耐冷熱サイクル性に優れる2-シアノアクリレート系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] (2-シアノアクリレート系接着剤組成物)

本発明の2-シアノアクリレート系接着剤組成物（以下、単に「接着剤組成物」ともいう。）は、2-シアノアクリレート化合物（A）、及び、熱可塑性エラストマー（B）を含有し、前記熱可塑性エラストマー（B）が、ブロック（a）とブロック（b）とを有するブロック共重合体であり、前記ブロック（a）のガラス転移温度が、80℃以上であり、前記ブロック（b）のガラス転移温度が、20℃以下である。

[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、保存安定性、及び、硬化後の耐冷熱サイクル性に優れる2-シアノアクリレート系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。

前記熱可塑性エラストマー（B）において、ガラス転移温度が80℃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。

前記熱可塑性エラストマー（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、ハードセグメント及びソフトセグメントの両方を有することにより、2-シアノアクリレート化合物との相溶性が向上し、2-シアノアクリレート化合物と

問題なく配合でき、2-シアノアクリレート化合物を含む接着性組成物の保存安定性に優れると推定される。

また、本発明の2-シアノアクリレート系接着剤組成物は、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、硬化後の耐冷熱サイクル性に優れる。

[0015] <2-シアノアクリレート化合物（A）>

本発明の接着剤組成物は、2-シアノアクリレート化合物（A）を含む。

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リル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、アルコキシアリル2-シアノアクリレートが好ましい。

[0016] 本発明の接着剤組成物に用いられる２－シアノアクリレート化合物は、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２－シアノアクリレート化合物の含有量は、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１００質量％以下であることが好ましく、５０質量％以上９９．９質量％以下であることがより好ましく、７０質量％以上９９．５質量％以下であることが更に好ましく、８０質量％以上９９．５質量％以下であることが特に好ましい。

[0017] <熱可塑性エラストマー（Ｂ）>

本発明の接着剤組成物は、熱可塑性エラストマー（Ｂ）を含有する。

本発明に用いられる熱可塑性エラストマー（Ｂ）は、ブロック（ａ）とブロック（ｂ）とを有するブロック共重合体であり、前記ブロック（ａ）のガラス転移温度（ T_g ）が、８０℃以上であり、前記ブロック（ｂ）のガラス転移温度が、２０℃以下である。

なお、前記ブロック（ａ）を重合体ブロック（ａ）ともいい、前記ブロック（ｂ）を重合体ブロック（ｂ）ともいう。

本発明における熱可塑性エラストマーとは、ガラス転移温度が８０℃以上であるブロック（ａ）（ハードセグメント）と、ガラス転移温度が２０℃以下であるブロック（ｂ）（ソフトセグメント）とを有するブロック共重合体である。

[0018] ハードセグメントとなり得るブロック（ａ）の T_g は、８０℃以上であり、１２０℃以上であることが好ましく、１５０℃以上であることがより好ましく、２００℃以上であることが特に好ましい。ハードセグメントの T_g は、一般的な２－シアノアクリレート系接着剤の耐熱温度である８０℃以上であればよいが、 T_g が高いほど、高温環境下（例えば、６０℃又は８０℃）でも物理架橋を維持するため、硬化後の耐熱性及び耐冷熱サイクル性が向上する。

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。

[0019] ソフトセグメントとなり得るブロック (b) の T_g は、 20°C 以下であり、 0°C 以下であることが好ましく、 -20°C 以下であることがより好ましい。ソフトセグメントの T_g が 20°C 以下であれば室温 (25°C) でも柔軟性を示すが、ソフトセグメントの 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°C 以上であることが好ましく、 -80°C 以上であることがより好ましい。

[0020] 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。

[0021] 前記熱可塑性エラストマー (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。

前記熱可塑性エラストマー (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。

[0022] 前記熱可塑性エラストマー (B) におけるブロック (a) 及びブロック (b) の含有量は、保存安定性、及び、硬化後の耐冷熱サイクル性の観点から、熱可塑性エラストマー (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、前記熱可塑性エラストマー (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、前記熱可塑性エラストマー (B) におけるブロック (a) 及びブロック (b) の総数は、保存安定性、及び、硬化後の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、前記熱可塑性エラストマー（B）は、保存安定性、及び、硬化後の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。

[0023] ブロック（a）－

本発明に用いられる熱可塑性エラストマー（B）は、ガラス転移温度が80℃以上であるブロック（a）を少なくとも有する。

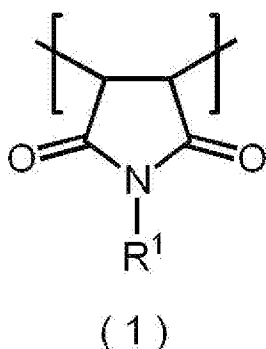
前記ブロック（a）は、2－シアノアクリレート化合物への相溶性、保存安定性、及び、硬化後の耐冷熱サイクル性の観点から、マレイミド化合物に由来する構成単位を含むブロックであることが好ましく、マレイミド化合物に由来する構成単位とスチレン化合物に由来する構成単位とを含むブロックであることがより好ましい。

[0024] 前記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romo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。

[0025] 中でも、前記ブロック（a）は、保存安定性、及び、硬化後の耐冷熱サイクル性の観点から、前記マレイミド化合物に由来する構成単位として、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より好ましい。

[0026] [化2]



[0027] 式（1）中、R¹は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

[0028] 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R¹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R¹におけるアリール基は、-Ph-R²であることが好ましい。なお、Phはフェニレン基を表し、R²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。

[0029] 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。

[0030] 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、保存安定性、及び、硬化後の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、30質量%～99質量%であることが好ましく、30質量%～95質量%であることがより好ましく、30質量%～90質量%であることが更に好ましく、40質量%～80質量%であることが特に好ましい。

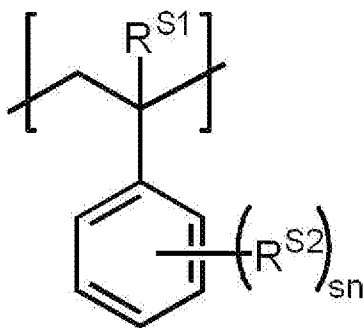
[0031] 前記スチレン化合物には、スチレン及びその誘導体が含まれる。具体的な化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-イソブチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン、*o*-クロロメチルスチレン、*p*-クロロメチルスチレン、*o*-クロロスチレン、*p*-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。

[0032] 中でも、前記ブロック（a）は、保存安定性、及び、硬化後の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。

[0033] [化3]



(2)

[0034] 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。

[0035] 式（２）における $\text{R}^{\text{S}2}$ 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。

[0036] 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、保存安定性、及び、硬化後の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。

[0037] 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、アミド基含有ビニル化合物、アミノ基含有ビニル化合物、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、２－シアノアクリレート化合物への相溶性の観点から、アミド基含有ビニル化合物が好ましい。

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。

[0038] （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*tert*－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*tert*－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。

[0039] アミド基含有ビニル化合物としては、(メタ) アクリルアミド、並びに、
tert-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。

[0040] アミノ基含有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。

[0041] 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。

[0042] 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。

- [0043] 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。
- [0044] 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、保存安定性、及び、硬化後の耐油性の観点から、10.0(cal/cm^3)^{1/2}以上であることが好ましく、11.0(cal/cm^3)^{1/2}以上であることがより好ましく、12.0(cal/cm^3)^{1/2}以上であることが更に好ましい。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。
- [0045] 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。
- [0046] [数1]

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

δ : SP値 ($(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$)

ΔE_{vap} : 各原子団のモル蒸発熱 (cal/mol)

V : 各原子団のモル体積 (cm^3/mol)

- [0047] —ブロック(b)—

本発明に用いられる熱可塑性エラストマー(B)は、ガラス転移温度が2

0℃以下であるブロック（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が、2-シアノアクリレート化合物への相溶性、保存安定性、及び、硬化後の耐冷熱サイクル性の観点から、アクリル系重合体ブロックであることが好ましい。

本発明におけるアクリル系重合体ブロックは、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。

[0048] ブロック（a）のSP値とブロック（b）のSP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、2-シアノアクリレート化合物への相溶性の観点から、ブロック（a）のSP値とブロック（b）のSP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。

[0049] 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tert-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tert-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、2-シアノアクリレート化合物への相溶性の観点から、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。

[0050] 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、保存安定性、並びに、硬化後の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、20質量%～100質量%であることが好ましく、50質量%～100質量%であることがより好ましく、80質量%～100質量%であることが更に好ましく、90質量%～100質量%であることが特に好ましい。

[0051] 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。

- [0052] また、ブロック（b）のSP値は、保存安定性、及び、硬化後の耐冷熱サイクル性の観点から、 $9.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上であることが好ましく、 $9.7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上であることがより好ましい。

ブロック（b）のSP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。

- [0053] 前記熱可塑性エラストマー（B）におけるブロック（a）の含有量は、保存安定性、及び、硬化後の耐冷熱サイクル性の観点から、熱可塑性エラストマー（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、前記熱可塑性エラストマー（B）におけるブロック（b）の含有量は、保存安定性、及び、硬化後の耐冷熱サイクル性の観点から、熱可塑性エラストマー（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。

- [0054] 前記熱可塑性エラストマー（B）の数平均分子量（ M_n ）は、2-シアノアクリレート化合物への相溶性、組成物の粘度、及び、硬化後の強度の観点から、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、前記熱可塑性エラストマー（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、2-シアノアクリレート化合物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。

[0055] 本発明の接着剤組成物における熱可塑性エラストマー (B) の含有量は、保存安定性、及び、硬化後の耐冷熱サイクル性の観点から、2-シアノアクリレート化合物 (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。

[0056] <<熱可塑性エラストマー (B) (ブロック共重合体) の製造方法>>

前記熱可塑性エラストマー (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熱可塑性エラストマー (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。

[0057] 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

ー開裂連鎖移動重合法（R A F T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（A T R P法）、有機テルル化合物を用いる重合法（T E R P法）、有機アンチモン化合物を用いる重合法（S B R P法）、有機ビスマス化合物を用いる重合法（B I R P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、R A F T重合法、NMP法及びA T R P法が好ましく、R A F T重合法がより好ましい。

[0058] R A F T重合法では、特定の重合制御剤（R A F T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。R A F T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R A F T剤を使用することができる。

R A F T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－(B A)_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R A F T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。

[0059] 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）、ジメチルー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。

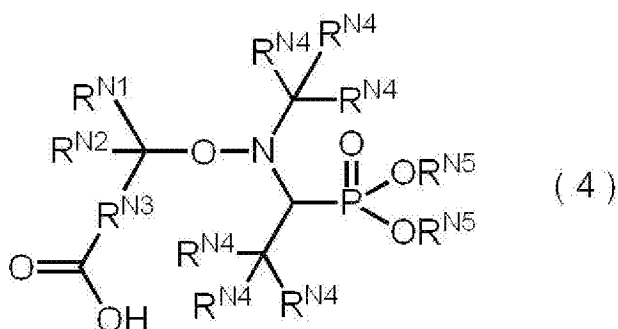
[0060] ラジカル重合開始剤の使用割合は特に制限されないが、分子量分布がより小さい重合体を得る点から、前記RAFT剤1molに対する前記ラジカル重合開始剤の使用量を0.5mol以下とすることが好ましく、0.2mol以下とするのがより好ましい。また、重合反応を安定的に行う観点から、RAFT剤1molに対するラジカル重合開始剤の使用量の下限は、0.01molである。よって、RAFT剤1molに対するラジカル重合開始剤の使用量は、0.01mol～0.5molの範囲が好ましく、0.05mol～0.2molの範囲がより好ましい。

[0061] RAFT重合法による重合反応の際の反応温度は、40℃～100℃であることが好ましく、45℃～90℃であることがより好ましく、50℃～80℃であることが更に好ましい。反応温度が40℃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100℃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。

[0062] 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用いて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。

[0063]

[化4]



[0064] 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。

[0065] 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。

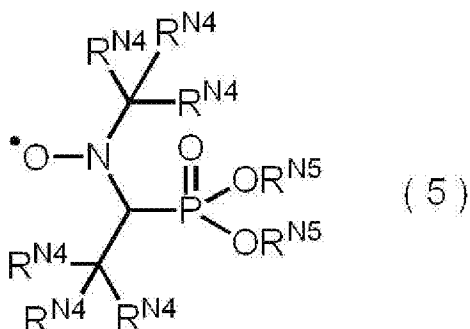
この場合、重合前駆体は分子内に2以上の活性点を有するため、より分子量分布の狭い重合体を得ることができる。前記A-(BA)_n型構造のブロック共重合体を効率的に得やすい観点から、分子内に活性点を2つ有する二官能型の重合前駆体を用いることが好ましい。

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。

[0066] 前記熱可塑性エラストマー(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。

[0067]

[化5]



[0068] 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。

[0069] 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。

[0070] 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。

[0071] 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。

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] 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、エタントオール、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－ヘキサントオール、2－ヘキサントオール、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。

[0075] 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。

[0076] <その他の成分>

本発明の接着剤組成物は、前記２－シアノアクリレート化合物（Ａ）及び前記熱可塑性エラストマー（Ｂ）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、２－シアノアクリル酸エステルを含有する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。

[0077] 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）ヒドロキノ

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。

[0078] 硬化促進剤は、2-シアノアクリレート系接着剤組成物のアニオン重合を促進するものであれば、いずれも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。

[0079] 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、2-シアノアクリレート化合物との相溶性がよく、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。

[0080] 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、ポリアルキルー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。

[0081] 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2-シアノアクリレート化合物に不溶であり、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、2-シアノアクリレート化合物の含有量を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

[0082] 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。

[0083]〔1〕ブロック共重合体A～J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。

[0084]＜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

[0085]＜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。

[0086]＜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DSC6220

測定雰囲気：窒素雰囲気下

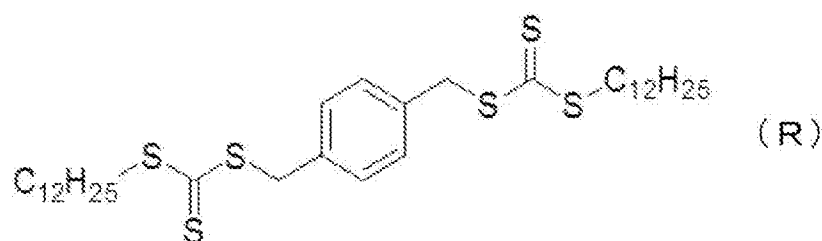
なお、アクリル系重合体ブロック（b）の T_g は、各製造例で得られた重合体を試料とした。また、実施例及び比較例において得られたブロック共重

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。

[0087] <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（42.2g）、20%KOH水溶液（63.8g）、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド（1.5g）を加えて氷浴で冷却し、二硫化炭素（15.9g）、テトラヒドロフラン（以下「THF」ともいう。）（38ml）を加え20分撹拌した。 α ， α ’－ジクロロ－p－キシレン（16.6g）のTHF溶液（170ml）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7.2ppm、4.6ppm、3.4ppmに目的物のピークを確認した。

[0088] [化6]



[0089] <重合体1の製造>

撹拌機、温度計を装着した1Lフラスコに合成例1で得られたRAFT剤（DLBTTC）（3.0g）、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。）（0.17g）、アクリル酸エチル（EA、456g）及びアニソール（Anisole、81.0g）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。反応を停止した重合溶液を、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。

[0090] <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、 ^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n-ブチルと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。

[0091] <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、 ^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-エチルヘキシルと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。

[0092] <重合体4の製造>

DLBTTC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、 ^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-エチルヘキシルと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。

[0093] <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。

[0094] <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、 $^1\text{H-NMR}$ 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＝25／75（質量％）であった。

[0095] [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
モノマー	MA					392	
	EA	456	136				
	BA		409	474	474		109
	HA			158	158		326
RAFT剤	DLBTTC	3.0	3.0	3.0	1.5	3.0	2.9
重合開始剤	ABN-E	0.17	0.17	0.17	0.09	0.17	0.16
溶媒	Anisole	81.0	96.8	112	112	166	85
分子量	Mn	72,100	74,300	72,100	175,000	71,200	72,200
	Mw	78,600	83,200	81,500	201,300	79,700	82,300
	Mw/Mn	1.09	1.12	1.13	1.15	1.12	1.14

[0096] なお、表 1 における各成分組成の単位は、g である。

[0097] <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、 M_n 86,500、 M_w 124,000、 M_w/M_n は1.43であった。

[0098] 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。

[0099] <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（24.0 g）、スチレン（12.3 g）、 α -メチルスチレン（ α MeSt、2.5 g）及びアニソール（78.4 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。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（97.8 g）、アクリル酸ブチル（49.0 g）、アクリル酸2-メトキシエチル（C-1、49.0 g）及びアニソール（29.3 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。4. 5時間後、アニソール（122.0 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（28.8 g）、スチレン（15.9 g）、 α -メチルスチレン（3.2 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。10時間後、アニソール（167.7 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。

[0100] 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。

[0101] <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。

[0102] <製造例4、5、6、8及び9：ブロック共重合体D、E、F、H及びI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、H 及び I をそれぞれ得た。

[0103] ＜製造例 7：ブロック共重合体 G 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）、A BN-E（0.05 g）、アクリル酸イソボロニル（IBXA、92.0 g）及びアニソール（102 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。6 時間後、室温まで冷却し反応を停止した。上記重合溶液を、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 G を得た。

[0104] ＜製造例 10：ブロック共重合体 J 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）、A BN-E（0.05 g）、アクリル酸イソボロニル（55.5 g）、アクリル酸エチル（EA、17.8 g）及びアニソール（179 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。6 時間後、室温まで冷却し反応を停止した。上記重合溶液を、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 J を得た。

[0105]

[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
モノマー	PhMI	27.0	27.0	27.0	27.0		27.0	26.8	
	St	17.7	17.7	17.7	17.7		17.6	17.5	
	IBXA					92.0			55.5
	EA								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	
重合開始剤	ABN-E	0.05	0.05	0.05	0.02	0.05	0.05	0.05	0.05
溶媒	Anisole	391	391	391	391	102	390	386	179

[0106] なお、表2における各成分組成の単位は、gである。

[0107] 製造例によって得られたブロック共重合体A～J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。

[0108]

[表3]

ブロック共重合体No.			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
ブロック (a)	組成比 (質量%)	PhMI	61	61	62	62	62	62		62	62	
		St	39	32	38	38	38	38		38	38	
		α MeSt		7								
		IBXA							100			78
		EA										24
	SP値($(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$)		13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	10.0	13.0	13.0	10.0
	T _g (°C)		218	232	220	221	219	221	101	218	219	61
ブロック (b)	組成比 (質量%)	MA								100		
		EA	100	50	100	25			100			100
		BA		25		75	78	75			25	
		HA					24	25			75	
		C-1		25								
	SP値($(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$)		10.2	10.1	10.2	9.9	9.7	9.7	10.2	10.6	9.4	10.2
	T _g (°C)		-10	-23	-11	-33	-45	-43	-10	8	-60	-10
ブロック 共重合 体	分子量	M _n	86500	76600	103300	105100	102600	244400	112600	102600	103900	111000
		M _w	124000	122000	121000	125000	125000	306300	136000	121000	124000	135000
		M _w /M _n	1.43	1.59	1.17	1.19	1.22	1.25	1.21	1.18	1.19	1.22
	ブロック(a)(質量%)		32	31	30	29	30	28	31	30	30	28
	ブロック(b)(質量%)		68	69	70	71	70	72	69	70	70	72

[0109] [2] 2-シアノアクリレート系接着剤組成物の製造

(実施例1)

エチル2-シアノアクリレートに、二酸化硫黄を20ppm、ハイドロキノン1000ppm配合し、エチル2-シアノアクリレート配合物を得た。次に、ブロック共重合体Aを20部（前記エチル2-シアノアクリレート配合物を100部とする。）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。

[0110] (実施例2及び3、並びに、比較例1～3)

ブロック共重合体Aを表4に記載の配合剤に変更した以外は、実施例1と同様にして接着剤組成物を製造した。

[0111]

[表4]

	2-シアノアクリレート		配合剤	
	種類	配合量(部)	種類	配合量(部)
実施例1	エチル2-シアノアクリレート	100	ブロック共重合体A	20
実施例2	エチル2-シアノアクリレート	100	ブロック共重合体B	20
実施例3	エチル2-シアノアクリレート	100	ブロック共重合体C	20
比較例1	エチル2-シアノアクリレート	100	—	—
比較例2	エチル2-シアノアクリレート	100	PMMA	10
比較例3	エチル2-シアノアクリレート	100	ASA	20

[0112] 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。

PMMA：ポリメタクリル酸メチル、分子量40万

ASA：コアシェル型ゴム粒子を含む樹脂、UMG ABS社製、商品名「ダイヤラックS510」、アクリロニトリル／ブタジエン／アクリル酸ブチル／スチレン共重合体

[0113] (実施例4)

エトキシエチル2-シアノアクリレートに、二酸化硫黄を20ppm、ハイドロキノンを1,000ppm配合し、エトキシエチル2-シアノアクリレート配合物を得た。次に、ブロック共重合体Aを20部（前記エトキシエチル2-シアノアクリレート配合物を100部とする）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。

[0114] (実施例5～8、並びに、比較例4及び5)

ブロック共重合体Aを表5に記載の配合剤に変更した以外は、実施例4と同様にして接着剤組成物を製造した。

[0115]

[表5]

	2-シアノアクリレート		配合剤	
	種類	配合量(部)	種類	配合量(部)
実施例4	エトキシエチル2-シアノアクリレート	100	ブロック共重合体A	20
実施例5	エトキシエチル2-シアノアクリレート	100	ブロック共重合体B	20
実施例6	エトキシエチル2-シアノアクリレート	100	ブロック共重合体D	20
実施例7	エトキシエチル2-シアノアクリレート	100	ブロック共重合体E	20
実施例8	エトキシエチル2-シアノアクリレート	100	ブロック共重合体F	20
比較例4	エトキシエチル2-シアノアクリレート	100	—	—
比較例5	エトキシエチル2-シアノアクリレート	100	Vamac	20

[0116] 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

[0117] (実施例9)

イソブチル2-シアノアクリレートに、二酸化硫黄を20ppm、ハイドロキノン1,000ppm配合した。次に、ブロック共重合体Aを20部(前記イソブチル2-シアノアクリレート配合物を100部とする)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。

[0118] (実施例10～14、及び、比較例6～8)

2-シアノアクリレートの種類、ブロック共重合体の種類及び配合量を表6に記載の配合に変更した以外は、実施例9と同様にして接着剤組成物を製造した。

[0119]

[表6]

	2-シアノアクリレート		配合剤	
	種類	配合量(部)	種類	配合量(部)
実施例9	イソブチル2-シアノアクリレート	100	ブロック共重合体A	20
実施例10	イソブチル2-シアノアクリレート	100	ブロック共重合体A	40
実施例11	イソプロピル2-シアノアクリレート	100	ブロック共重合体A	20
実施例12	イソブチル2-シアノアクリレート	100	ブロック共重合体G	20
実施例13	イソブチル2-シアノアクリレート	100	ブロック共重合体H	20
実施例14	イソブチル2-シアノアクリレート	100	ブロック共重合体I	20
比較例6	イソブチル2-シアノアクリレート	100	-	-
比較例7	イソブチル2-シアノアクリレート	100	ブロック共重合体J	20
比較例8	イソプロピル2-シアノアクリレート	100	-	-

[0120] [3] 2-シアノアクリレート系接着剤組成物の評価

<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。）の試験片とを、実施例1～14又は比較例1～8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）。実施例1～3、9～14及び比較例1～3、6～8においては、接着養生後、冷熱衝撃試験機を用いて-20℃で1時間保持し、その後、60℃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前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。実施例4～8、並びに、比較例4及び5においては、接着養生後、-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前記と同様にして測定し（これを試験後強度とする。）、保持率を算出した。

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

[0121] <保存安定性>

接着剤組成物をポリエチレン（PE）製の容器に充填後、アルミパックで

密封し、60℃環境下で放置した時の性状を観察した。

A：60℃で7日間経過した組成物の粘度値が初期に対して3倍以内の変化であった

B：60℃で7日間経過した組成物の粘度値が初期に対して3倍を超える変化であった

[0122] [表7]

	耐冷熱サイクル性 (-20℃⇔60℃) Al/ABS 引張せん断接着強度 (N/mm ²)			保存安定性
	初期強度	試験後強度	保持率	
実施例1	7.5	4.2	56%	A
実施例2	7.2	5.4	75%	A
実施例3	7.2	3.1	43%	A
比較例1	8.7*	0.0	0%	A
比較例2	8.7*	0.0	0%	A
比較例3	3.8	0.2	5%	B

[0123] 表7中の*印は、ABS樹脂製試験片の母材破壊を示す。

[0124] 表7の結果によれば、実施例1～3は初期の引張せん断接着強度、冷熱サイクル後の引張せん断接着強度ともに高く、接着剤組成物の保存安定性にも優れていた。一方、比較例1及び2は冷熱サイクル試験中に剥がれていた。比較例3は冷熱サイクル試験で剥がれなかったものの、試験後の強度は著しく低下していた。

[0125]

[表8]

	耐冷熱サイクル性 ($-40^{\circ}\text{C} \Leftrightarrow 80^{\circ}\text{C}$) Al/ABS 引張せん断接着強さ (N/mm^2)			保存安定性
	初期強度	試験後強度	保持率	
実施例4	8.3	6.6	80%	A
実施例5	7.8	4.2	54%	A
実施例6	7.5	6.7	89%	A
実施例7	8.7*	8.4*	97%	A
実施例8	6.3	4.8	76%	A
比較例4	8.7*	0.0	0%	A
比較例5	5.2	1.1	21%	A

[0126] 表8中の*印は、ABS樹脂製試験片の母材破壊を示す。

[0127] 表8の結果によれば、実施例4～8は、より広い温度範囲の冷熱サイクル試験においても50%以上の保持率を示しており、かつ接着剤組成物の保存安定性にも優れていた。一方、比較例4は冷熱サイクル試験中に剥がれていた。比較例5は冷熱サイクル試験で剥がれなかったものの、試験後の強度は著しく低下していた。

[0128] [表9]

	耐冷熱サイクル性 ($-20^{\circ}\text{C} \Leftrightarrow 60^{\circ}\text{C}$) Al/ABS 引張せん断接着強さ (N/mm^2)			保存安定性
	初期強度	試験後強度	保持率	
実施例9	8.0	5.3	66%	A
実施例10	7.0	5.1	73%	A
実施例11	7.8	4.8	62%	A
実施例12	7.3	4.1	56%	A
実施例13	8.1	4.3	53%	A
実施例14	7.8	6.5	83%	A
比較例6	8.7*	0.0	0%	A
比較例7	7.6	1.3	17%	A
比較例8	8.7*	0.0	0%	A

[0129] 表 9 中の＊印は、ABS の母材破壊を示す。

[0130] 表 9 の結果によれば、実施例 9 ～ 14 は初期の引張せん断接着強度、冷熱サイクル後の引張せん断接着強度ともに高く、接着剤組成物の保存安定性にも優れていた。一方、比較例 6 及び 8 は冷熱サイクル試験中に剥がれていた。比較例 7 は、冷熱サイクル試験で剥がれなかったものの、試験後の強度は著しく低下していた。

産業上の利用可能性

[0131] 本発明の接着剤組成物は、2-シアノアクリレート化合物を含有し、いわゆる、瞬間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。

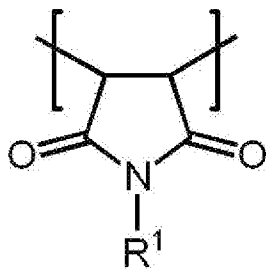
[0132] 2017 年 4 月 26 日に出願された日本国特許出願第 2017-087409 号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

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] 2-シアノアクリレート化合物（A）、及び、
熱可塑性エラストマー（B）を含有し、
前記熱可塑性エラストマー（B）が、ブロック（a）とブロック（b）とを有するブロック共重合体であり、
前記ブロック（a）のガラス転移温度が、80℃以上であり、
前記ブロック（b）のガラス転移温度が、20℃以下である
2-シアノアクリレート系接着剤組成物。
- [請求項2] 前記ブロック（a）が、マレイミド化合物に由来する構成単位を少なくとも有する、請求項1に記載の2-シアノアクリレート系接着剤組成物。
- [請求項3] 前記ブロック（a）が、下記式（1）で表される構成単位を少なくとも有する、請求項1又は請求項2に記載の2-シアノアクリレート系接着剤組成物。

[化1]



(1)

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。

- [請求項4] 前記ブロック（a）が、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を少なくとも有する、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の2-シアノアクリレート系接着

剤組成物。

- [請求項5] 前記ブロック（a）の溶解性パラメータが、 $10.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上である、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の2－シアノアクリレート系接着剤組成物。
- [請求項6] 前記ブロック（b）が、アクリル系重合体ブロックである、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の2－シアノアクリレート系接着剤組成物。
- [請求項7] 前記熱可塑性エラストマー（B）の数平均分子量が、10,000～500,000である、請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の2－シアノアクリレート系接着剤組成物。
- [請求項8] 前記熱可塑性エラストマー（B）の含有量が、前記2－シアノアクリレート化合物（A）の含有量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2－シアノアクリレート系接着剤組成物。
- [請求項9] 前記熱可塑性エラストマー（B）が、リビングラジカル重合法により製造されたブロック共重合体である、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の2－シアノアクリレート系接着剤組成物。
- [請求項10] 前記熱可塑性エラストマー（B）が、可逆的付加－開裂連鎖移動重合法により製造されたブロック共重合体である、請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の2－シアノアクリレート系接着剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/017089

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09J4/04 (2006.01) i, C09J153/00 (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, C08L1/00-101/16, C08F293/00-297/08

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)

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.
X A	JP 59-74176 A (SUZUKI, Yugo) 26 April 1984, claims, page 3, upper left column, line 6 to page 3, upper right column, line 20, example 1 (2), example 2, test results (A), table 1 (Family: none)	1-2, 4-10 3
Y A	JP 6-271817 A (THREEBOND CO., LTD.) 27 September 1994, claims, paragraphs [0012], [0016]-[0018], [0024], [0032], tables 1-2, examples 1-10 & EP 617100 A1, claims, page 2, lines 50-52, page 6, lines 39-42, tables 1-2, embodiments 1-10 & DE 69412158 C	1, 5, 7-10 2-4, 6



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
28 June 2018 (28.06.2018)

Date of mailing of the international search report
10 July 2018 (10.07.2018)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/017089

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 9-143431 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 03 June 1997, claims, paragraphs [0014]-[0015], [0037]-[0039], example 1 (Family: none)	1, 5, 7-10 2-4, 6
A	JP 2011-231210 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 17 November 2011, claims, paragraphs [0018], [0035]-[0036], tables 1, 5-6, preparation examples 1-25 (Family: none)	1-10
A	JP 53-30642 A (LOCTITE (IRELAND) LIMITED) 23 March 1978, claims, page 4, upper left column, lines 9-18 & US 4105715 A, claims, column 3, lines 41-59 & GB 1582871 A & DE 2731906 A & FR 2358454 A & IE 45111 B & AU 2694377 A & CA 1096993 A & IT 1079307 B & AU 522468 B	1-10
P, A	WO 2017/073287 A1 (TOAGOSEI CO., LTD.) 04 May 2017, claims, paragraph [0116] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09J4/04(2006.01)i, C09J153/00(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, C08L1/00-101/16, C08F293/00-297/08

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	1971-2018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)

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
X	JP 59-74176 A (鈴木雄吾)	1-2, 4-10
A	1984.04.26, 特許請求の範囲、第3頁左上欄第6行-同頁右上欄第20行、実施例1(ロ)、実施例2試験結果(A)、表1 (ファミリーなし)	3
Y	JP 6-271817 A (株式会社スリーボンド)	1, 5, 7-10
A	1994.09.27, 特許請求の範囲、【0012】【0016】-【0018】【0024】【0032】、 表1-2、実施例1-10 & EP 617100 A1	2-4, 6

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

28.06.2018

国際調査報告の発送日

10.07.2018

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)

澤村 茂実

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

4Z

9158

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
	Claims、第2頁第50-52行、第6頁第39-42行、TABLES 1-2、 Embodiments 1-10 & DE 69412158 C	
Y	JP 9-143431 A (日本ゼオン株式会社)	1, 5, 7-10
A	1997.06.03, 特許請求の範囲、【0014】 - 【0015】 【0037】 - 【0039】、 実施例1 (ファミリーなし)	2-4, 6
A	JP 2011-231210 A (東亜合成株式会社) 2011.11.17, 特許請求の範囲、【0018】 【0035】 - 【0036】、表1, 5-6、 製造例1-25 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 53-30642 A (ロクタイト (アイルランド) リミテッド) 1978.03.23, 特許請求の範囲、第4頁左上欄第9-18行 & US 4105715 A Claims、第3欄第41-59行 & GB 1582871 A & DE 2731906 A & FR 2358454 A & IE 45111 B & AU 2694377 A & CA 1096993 A & IT 1079307 B & AU 522468 B	1-10
P, A	WO 2017/073287 A1 (東亜合成株式会社) 2017.05.04, 請求の範囲、[0116] (ファミリーなし)	1-10