

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4381967号
(P4381967)

(45) 発行日 平成21年12月9日(2009.12.9)

(24) 登録日 平成21年10月2日(2009.10.2)

(51) Int. Cl. F I
C09J 4/02 (2006.01) C O 9 J 4/02
C09J 11/06 (2006.01) C O 9 J 11/06

請求項の数 12 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2004-353496 (P2004-353496)	(73) 特許権者	000003296
(22) 出願日	平成16年12月7日(2004.12.7)		電気化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2006-160861 (P2006-160861A)		東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
(43) 公開日	平成18年6月22日(2006.6.22)		日本橋三井タワー
審査請求日	平成17年8月2日(2005.8.2)	(72) 発明者	中野 辰夫
			東京都町田市旭町三丁目5番1号 電気化学工業株式会社中央研究所
		(72) 発明者	宮下 安男
			東京都町田市旭町三丁目5番1号 電気化学工業株式会社中央研究所
		審査官	松原 宜史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着剤組成物とそれを用いた接合体、接着剤組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(イ)(メタ)アクリル酸エステルモノマーに、(ロ)クメンヒドロパーオキシド、(ハ)コバルト石鹸、(ニ)イミダゾール誘導体、(ホ)リン酸(メタ)アクリレートからなることを特徴とする接着剤組成物。

【請求項2】

(イ)(メタ)アクリル酸エステルモノマーに、(ロ)クメンヒドロパーオキシド、(ハ)コバルト石鹸、(ニ)トリアジン誘導体、(ホ)リン酸(メタ)アクリレートからなることを特徴とする接着剤組成物。

【請求項3】

(ハ)成分1モルに対して(ニ)成分を0.8モル以上3モル未満含有し、しかも、(イ)成分の100質量部に対して、(ロ)成分を0.5~5質量部含有することを特徴とする請求項1又は請求項2記載の接着剤組成物。

【請求項4】

(ロ)成分を含有し(ハ)成分と(ニ)成分とを含有しないA剤と、(ロ)成分を含有せず(ハ)成分と(ニ)成分とを含有するB剤とからなる2剤から構成されることを特徴とする請求項1、請求項2又は請求項3記載の接着剤組成物。

【請求項5】

パラフィンワックスを含有することを特徴とする請求項1、請求項2、請求項3又は請求項4記載の接着剤組成物。

10

20

【請求項 6】

(イ)(メタ)アクリル酸エステルモノマーに、(ロ)クメンヒドロパーオキシド、(ハ)コバルト石鹸、(ニ)イミダゾール誘導体、(ホ)リン酸(メタ)アクリレートを混合してなる接着剤組成物の製造方法であり、予め(ハ)成分と(ニ)成分とを混合した後に、他成分を混合することを特徴とする接着剤組成物の製造方法。

【請求項 7】

(イ)(メタ)アクリル酸エステルモノマーに、(ロ)クメンヒドロパーオキシド、(ハ)コバルト石鹸、(ニ)トリアジン誘導体、(ホ)リン酸(メタ)アクリレートを混合してなる接着剤組成物の製造方法であり、予め(ハ)成分と(ニ)成分とを混合した後に、他成分を混合することを特徴とする接着剤組成物の製造方法。

10

【請求項 8】

パラフィンワックスを含有することを特徴とする請求項 6 又は請求項 7 記載の接着剤組成物の製造方法。

【請求項 9】

異種材料を、請求項 1、請求項 2、請求項 3、請求項 4 又は請求項 5 記載の接着剤組成物を用いて接合したことを特徴する接合体。

【請求項 10】

異種材料の一種が多孔性材料であり、他の一種が金属板であることを特徴とする請求項 9記載の接合体。

20

【請求項 11】

多孔性材料がコンクリートであることを特徴とする請求項 9記載の接合体。

【請求項 12】

金属板がクロメート処理されたニッケル鋼板であることを特徴とする請求項 10又は請求項 11記載の接合体。」

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、接着性、硬化性に優れたアクリル系接着剤組成物又はメタクリル系接着剤組成物(アクリル酸とメタクリル酸とを(メタ)アクリル酸と総記し、以下同様とする。)であり、特に、常温で容易に硬化して、金属と、紙、布、コンクリート構造体等の気孔性材料とを強固に接着する接着剤とその製造方法に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

従来、(メタ)アクリル系樹脂は、耐久性がよいこと、環境に優しいことなどから、成形材料や塗料、接着剤などの分野で幅広く利用されている。

【0003】

(メタ)アクリル系接着剤は、(メタ)アクリル系モノマーやオリゴマーを重合開始剤として有機過酸化物と、有機過酸化物を分解してラジカルを発生させる硬化剤を使用して重合し、硬化することにより接着作用を呈するものである。

【0004】

有機過酸化物と硬化剤の組み合わせは硬化開始剤系と呼ばれるが、2剤型(メタ)アクリル系接着剤は、硬化開始剤系を(A)有機過酸化物を含有する組成物と、(B)硬化剤を含有する組成物とからなる、(A)と(B)の2剤に硬化開始剤系成分を分離した(メタ)アクリル系接着剤で、(A)と(B)の2剤を使用直前に混合して被着体に塗布して接着が行うことができ作業性の高い接着剤である。

40

【0005】

(A)に使用する有機過酸化物については、常温での半減時間の長いクメンヒドロパーオキシド(以下、CHPと略記する)やジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシドが保存安定性の面から一般に使用されているし、有機過酸化物を分解して硬化させる、所謂、硬化剤については特許文献1~4にも開示されている。

50

【特許文献1】特公昭52-18478号公報。

【特許文献2】英国特許第715382号公報。

【特許文献3】米国特許第3,591,438号明細書。

【特許文献4】米国特許第3,625,930号明細書。

【0006】

(B)に使用される硬化剤は、大別して、エチレンチオウレア誘導体と金属石鹼が知られている。エチレンチオウレア誘導体では、金属表面への接着性が優れ、例えば鉄/鉄剥離などでは凝集破壊する特徴を有している。しかしながら、嫌気性(大気酸素により重合禁止を受けやすい性質)が強く無数の細孔を有しているコンクリート表面や厚紙などの接着には向かない欠点がある。

10

【0007】

一方、金属石鹼硬化剤、特に、コバルト石鹼は強力なドライヤー効果により無数の細孔を有しているコンクリート表面や厚紙などの細孔に侵入して硬化するので、これら多孔性材料と強力に接着することができる。しかしながら、残念なことに、金属表面には接着性が不十分で、例えば、鉄と鉄の剥離では界面破壊を起こし低強度であり、信頼性のある接着ができないという大きな欠点を有している。

【0008】

このように、従来の2剤型アクリル系接着剤は、異種材料の接着において、高強度の接合体が得られないという欠点があり、これらの欠点を解決した、金属とコンクリート、紙や布などの多孔性材料と接着できる接着剤が強く望まれている。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、(メタ)アクリル系接着剤の持つ優れた特性を維持しながら、従来技術の前記欠点を解決した常温硬化性(メタ)アクリル系接着剤組成物を提供することを目的になされたものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

即ち、本発明は、(イ)(メタ)アクリル酸エステルモノマーに、(ロ)クメンヒドロパーオキシド、(ハ)コバルト石鹼、(ニ)イミダゾール誘導体、(ホ)リン酸(メタ)アクリレートからなることを特徴とする接着剤組成物であり、(イ)(メタ)アクリル酸エステルモノマーに、(ロ)クメンヒドロパーオキシド、(ハ)コバルト石鹼、(ニ)トリアジン誘導体、(ホ)リン酸(メタ)アクリレートからなることを特徴とする接着剤組成物であり、(ハ)成分1モルに対して(ニ)成分を0.8モル以上3モル未満含有し、しかも、(イ)成分の100質量部に対して、(ロ)成分を0.5~5質量部含有することを特徴とする前記の接着剤組成物であり、(ロ)成分を含有し(ハ)成分と(ニ)成分とを含有しないA剤と、(ロ)成分を含有せず(ハ)成分と(ニ)成分とを含有するB剤とからなる2剤から構成されることを特徴とする前記の接着剤組成物であり、パラフィンワックスを含有することを特徴とする前記の接着剤組成物である。

30

【0012】

更に、本発明は、(イ)(メタ)アクリル酸エステルモノマーに、(ロ)クメンヒドロパーオキシド、(ハ)コバルト石鹼、(ニ)イミダゾール誘導体、(ホ)リン酸(メタ)アクリレートを混合してなる接着剤組成物の製造方法であり、予め(ハ)成分と(ニ)成分とを混合した後に、他成分を混合することを特徴とする接着剤組成物の製造方法であり、(イ)(メタ)アクリル酸エステルモノマーに、(ロ)クメンヒドロパーオキシド、(ハ)コバルト石鹼、(ニ)トリアジン誘導体、(ホ)リン酸(メタ)アクリレートを混合してなる接着剤組成物の製造方法であり、予め(ハ)成分と(ニ)成分とを混合した後に、他成分を混合することを特徴とする接着剤組成物の製造方法であり、パラフィンワックスを含有することを特徴とする前記の接着剤組成物の製造方法である。

40

【0013】

50

加えて、本発明は、異種材料を、前記の接着剤組成物を用いて接合したことを特徴とする接合体であり、好ましくは、異種材料の一種が多孔性材料であり、他の一種が金属板であることを特徴とする前記の接合体であり、更に好ましくは、多孔性材料がコンクリートであることを特徴とする前記の接合体であり、金属板がクロメート処理されたニッケル鋼板であることを特徴とする前記の接合体である。

【発明の効果】

【0014】

本発明の接着剤組成物は、コバルト石鹼と含窒素化合物とを、リン酸(メタ)アクリレートに共存させていることに技術上の特徴がある。

【0015】

コバルト石鹼に由来するコバルトイオンは、(メタ)アクリル系接着剤組成物において、C H P分解から始まる(メタ)アクリルモノマー重合など接着剤硬化に伴う反応を惹起し、ドライヤー効果を呈するものであるが、リン酸(メタ)アクリレートが存在する場合にはこれがコバルトイオンに配位して失活させてしまうという問題がある。

【0016】

本発明者は、当該系に更に含窒素化合物を共存させる場合に、驚くべきことに、含窒素化合物がコバルトイオンに作用し、前記リン酸アクリレートがコバルトイオンに配位してこれを失活させてしまう反応を阻止・緩和し、コバルトイオン特有のC H P分解性能やドライヤー効果を示して、多細孔面を有するコンクリートやスレート、モルタル、厚紙、布などに強力に接着するとともに、リン酸(メタ)アクリレートが金属との接着界面に作用して、金属や金属酸化表面に強力に接着するというところを見出し、本発明に至ったものである。

【0017】

即ち、本発明の接着剤組成物は、例えば金属と多孔性材料との接合体というような異種材料接合体、具体的には、コンクリート構造体と鋼板との接合体、クロメート鋼板と厚紙との接合体など、を接合するのに適し、しかも環境にやさしい常温硬化型の接着剤を提供できる特徴がある。つまり、本発明のアクリル系接着剤組成物は、従来の(メタ)アクリル系接着剤が持つ、常温で容易に硬化して環境に優しい長所を保持しながら、チオウレア誘導体硬化剤の持つ、コンクリート表面や厚紙など多孔性表面とは接着しない欠点とコバルト石鹼硬化剤の持つ金属表面の接着不足である欠点を改善することができ、金属板のコンクリート接着においても耐久性の良い組成物であり、同様に金属と厚紙、などの接着信頼性あげることができて、工業的な製造および施工に極めて重要な技術を提供するものである。

【0018】

また、本発明の接着剤組成物の製造方法は、前記異種材料接合用の接着剤を安定して提供でき、産業上有用である。また、本発明の接合体は、前記接着剤組成物を用いて接合されているので、接合強度が高く、いろいろな実用用途に好適な異種材料が提供できる特徴があり、特に、金属とコンクリートとの異種材料からなる接合体は建築土木分野に於いて補強材料、意匠材料としていろいろな用途に適用可能であるし、また、金属板がクロメート処理されたニッケル鋼板の場合にはスピーカーを始めとする各種電子部品、電気部品に適用でき、産業上極めて有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明に用いる(イ)(メタ)アクリル酸エステルモノマーについては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリアクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)

10

20

30

40

50

) アクリレート、メトキシ化シクロトリエン(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル
 オキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-
 ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレー
 ト、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アク
 リレート、アルキルオキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒド
 ロフルフリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)
 アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変成テトラフルフリル
 (メタ)アクリレート、エトキシカルボニルメチル(メタ)アクリレート、フェノールエ
 チレンオキシド変成アクリレート、パラクミルフェノールエチレンオキシド変成アクリレー
 ト、ノニルフェノールエチレンオキシド変成アクリレート、ノニルフェノールポリプロピ
 レンオキシド変成アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、ポリグ
 リセロールジ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、
 1,4ブタンジオール(メタ)アクリレート、1,6ヘキサンジオールジ(メタ)アクリ
 レート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ
 (メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート(大阪有機化学社製ビスコート#
 540)、ポリエステル(メタ)アクリレート(東亜合成社製アロニックスM-6100
 、共栄社化学社製エポキシエステル3000M)、ウレタンアクリレート(東亜合成社製
 アロニックスM-1100)、エポシアクリレート(東亜合成社製アロニックスM-5
 710)、ポリブタジエンメタクリレート(日本曹達社製TE-2000)、アクリル
 ニトリルブタジエンメタクリレート(宇部興産社製Hy-car VTBNX)等が挙げら
 れる。これらは硬化物の物性を調整する目的で、2種類以上混合して使用するが、単独で
 用いても良い。

10

20

【0020】

更に、特性改良などの目的でゴム成分や石油樹脂(日本石油社製ネオポリマーS、荒川
 化学社製アルコン)等などを溶解しても良いし、早期の表面乾燥性を付与する目的でパラ
 フィンワックスを添加しても良い。

【0021】

本発明に用いる(ロ)クメンヒドロパーオキサイドは、自然分解速度が非常に小さく、
 常温では無視できる程度であることから、2剤型の硬化開始剤系の一方に好適に用いられ
 る。

30

【0022】

(ロ)クメンヒドロパーオキサイドは、(イ)成分100質量部に対して、0.1~5
 質量部が好ましく、1~5質量部が一層好ましい。5質量部を超えると皮膚刺激性が増加
 するし、保存安定性が低下してくる。また、0.1質量部未満では硬化不良が発生するこ
 とがある。

【0023】

本発明に用いる(ハ)コバルト石鹸に関しては、この成分は有機過酸化化物CHPを分解し
 てラジカルを発生させ、同時にはみ出し部などの表面乾燥するコバルト脂肪酸塩類で、所
 謂、コバルト石鹸であり、例えば、ナフテン酸コバルトやオクチル酸コバルトなどが挙げ
 られる。

40

【0024】

(ハ)コバルト石鹸については、金属含有量により液状から半固体状までであるが、本発明
 に於いては、取り扱いが容易なものを使用すれば良く、また、配合割合に関しては、(イ)
 成分100質量部に対して、金属コバルトとして0.04質量部以上0.40質量部未
 満が好ましく、0.04質量部以上0.3質量部以下が一層好ましい。0.04質量部未満
 では硬化が遅くなり、表面硬化が悪くなり、0.40質量部以上では高価なコバルトの浪
 費となる。

【0025】

本発明に於いては、(ニ)含窒素化合物の存在が特徴であり、当該成分はコバルトイオン
 本来の特性を維持しながらコバルトイオンと反応して、リン酸(メタ)アクリレートとの反

50

応を妨害或いは遅延すると考えられる。

【0026】

本発明の(二)含窒素化合物としては、本発明者の検討に拠れば、後述する通りのイミダゾール誘導体、トリアジン誘導体、エタノールアミン誘導体が好ましく挙げられ、このうち前二者がより好ましく選択される。

【0027】

前記のイミダゾール誘導体としては、例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1-シアノエチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2,3-ジヒドロ-1H-ピロロ(1,2-A)ベンズイミダゾール、4,4'-メチレンビス(2-エチル-5-メチルイミダゾール)、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリンなどが挙げられる。

【0028】

前記のトリアジン誘導体としては、例えば、2,4-ジアミノ-6-ピニル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-s-トリアジン、およびトリアジン誘導体イソシアヌル酸付加物などが挙げられる。

【0029】

前記のエタノールアミン誘導体としては、例えば、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N,N'-ジ(エチルオキシ)アニリン、ジエタノールトルイジンなどが挙げられる。

【0030】

前記(二)含窒素化合物は、取り扱い性や性能を向上させる目的で複数混合使用してもよいが、(八)コバルト石鹼1モルに対して、0.8モル以上3モル未満が好ましく、1モル以上2モル以下が更に好ましい。0.8モル未満では金属に対する接着性が低下し、3モル以上では表面硬化性が低下することがある。

【0031】

本発明に用いる(ホ)リン酸(メタ)アクリレートは、予めエタノールアミンなどで中和してあっても良く、成分(イ)~(二)の合計量100質量部に対して、0.05質量部以上0.8質量部未満が好ましい。

【0032】

また、本発明の接着剤組成物には、発明の目的を阻害しない限りに於いて、いろいろな添加剤を含有できる。即ち、保存安定性を改良する目的で、重合禁止剤を少量添加するが、例えば、ハイドロキノン、ピロガロール、モノメチルヒドロキノンなどのフェノール系の安定剤を配合しても良いし、また、流動性などの改良を目的として、高純度の超微粉末シリカなどの充填剤を添加しても良い。更に、特性改良の目的で、シランカップリング剤などを添加しても良い。

【0033】

また、本発明の接着剤組成物は、(ロ)成分を含有し(ハ)成分と(ニ)成分とを含有しないA剤と、(ロ)成分を含有せず(ハ)成分と(ニ)成分とを含有するB剤とからなる2剤から構成されるようにすることができ、容易に2剤型の(メタ)アクリル系接着剤を提供できる。

10

20

30

40

50

<測定と結果> 23、相対湿度65%雰囲気では固着時間は25分であり、120分後には表面が乾燥状態であった。23、相対湿度65%雰囲気では1日養生した試験片を引っ張り試験機で測定した結果、鉄/鉄剪断強度は22MPa(引っ張り速度10mm/分)であり全面凝集破壊であった。同様に鉄/鉄剥離強度は36N/cmであり全面凝集破壊であった。同様にモルタル/鉄治具引っ張り試験(図1参照)をした結果、5.1MPaを示し、母材モルタルが破壊した。

【実施例2】

【0040】

(実施例2~11、参考例1)実施例1のA剤を使用して、実施例1のB剤のイミダゾール誘導体の種類を変えたこと以外は、実施例1と同一とした。測定結果を第1表に示す。

【表 1】

実施例	イミダゾール誘導体	添加量 g/B 剤 Kg **	鉄/鉄 剥離強度 N/cm (モト)	鉄/鉄 せん断強度 MPa	モルタル/鉄治具 剥し強度 MPa (モト)	固着 時間 分
実施例 2	2-メチルイミダゾール	2.3	36.8 (凝集)	21.2	5.1 (材破*)	25
実施例 3	2-フェニルイミダゾール	4.1	38.4 (凝集)	20.8	5.0 (材破*)	25
実施例 4	2-フェニル-4-メチルイミダゾール	4.5	34.4 (凝集)	22.0	5.2 (材破*)	25
実施例 5	2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール	5.3	40.0 (凝集)	21.4	4.8 (材破*)	25
実施例 6	2,3-ジヒドロ-1H-ピロロ[1,2-a]ベンズイミダゾール	4.4	32.0 (凝集)	22.9	5.0 (材破*)	25
実施例 7	1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール	4.6	41.6 (凝集)	21.5	5.3 (材破*)	25
実施例 8	2,4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル -(1')]-エチル-s-トリアジン	10.1	41.6 (凝集)	22.5	4.9 (材破*)	25
実施例 9	2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル -(1')]-エチル-s-トリアジン	6.2	36.8 (凝集)	23.7	4.7 (材破*)	25
実施例 10	2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル (1')]-エチル-s-トリアジン	7.0	35.2 (凝集)	22.6	5.1 (材破*)	25

*モルタル破壊 **0.028モル

10

20

30

40

同様にイミダゾール誘導体に変え、トリアジン誘導体としたときの結果を第2表に示す。

【 表 2 】

	トリアジン誘導体	添加量 g/B 剤 Kg **	鉄/鉄 剥離強度 N/cm (モト)	鉄/鉄セン断 強度 MPa	モルタル/鉄治具 剥し強度 MPa (モト)	固着時間 分
実施例 1 1	2,4-ジアミノ-6-メタロイルキエチル-s-トリ アジンイソシアヌル酸付加物 *モルタル破壊 **0.028モル	9.9	32.0 (凝集)	23.4	5.0 (材破**)	25

*モルタル破壊 **0.028モル

10

20

30

40

同様にイミダゾール誘導体に変え、エタノールアミン誘導体としたときの結果を第3表に示す。尚、何れの接着剤も120分後では表面乾燥状態であった。

【 例 3 】

	エタノールアミン誘導体	添加量 g/B剤g **	鉄/鉄 剥離強度 N/cm (モト)	鉄/鉄 強度 MPa	モルタル/鉄治具 剥し強度MPa (モト)	固着時間 分
参考例 1	N,N-ジ(ヒドロキシエチル)アニリン *モルタル破壊 **0.028モル	5.1	20.4 (凝集)	23.3	5.2 (材破*)	23

10

20

30

40

【 実施例 3 】

【 0 0 4 1 】

(実施例 1 3) < A 剤の製造 > 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 5 0 0 g、ジシクロ
ペンテニルオキシエチルメタクリレート 2 0 0 g、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロ

50

ピルアクリレート（東亜合成社製アロニックスM - 5710）180g、アクリルニトリル
 ブタジェンゴム（日本合成社製NBR - N2200SH）120g、パラフィンワックス
 10gを投入して攪拌混合しながら70℃まで加熱してゴムおよびパラフィンワックスを
 溶解してから25℃に冷却した。次いで、クメンハイドロパーオキサイド20gを投入し
 て攪拌混合してA剤を得た。

【0042】

< B剤の製造 > 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート500g、ジシクロペンテニルオキ
 シエチルメタクリレート200g、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピルアクリレ
 ート180g、アクリルニトリルブタジェンゴム120g、パラフィンワックス10g、2 -
 メチルイミダゾール（四国化成社製キュアゾール2MZ）2.3g（0.028モル）を投
 入して攪拌混合しながら70℃まで加熱してゴムおよび2 - メチルイミダゾール、パラ
 フィンワックスを溶解してから25℃に冷却した。次いで、オクチル酸コバルト（オクトラ
 イフCo8）20g（コバルト = 1.6g = 0.027モル）を投入し、攪拌混合して溶
 解後に燐酸メタクリレートエタノールアミン中和液1.2gを投入、攪拌混合してB剤を
 得た。

10

【0043】

< 測定と結果 > 実施例1と同様の条件で測定した結果、固着時間は45分であり、180
 分後には表面が乾燥状態であった。鉄 / 鉄剪断強度は20.2MPa全面凝集破壊、鉄 /
 鉄剥離強度は30N/cm全面凝集破壊であった。モルタル / 鉄冶金引張り強度4.8
 MPa母材モルタルが破壊した。

20

【実施例4】

【0044】

（実施例14）< A剤の製造 > 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート200g、ジシクロ
 ペンテニルオキシエチルメタクリレート400g、1, 2 - ポリブタジェンウレタン変成
 ジメタクリレート400g、パラフィンワックス10gを投入して攪拌混合しながら70
 ℃まで加熱してパラフィンワックスを溶解してから25℃に冷却した。次いで、リン酸メ
 タクリレートエタノールアミン中和液1.2g、クメンハイドロパーオキサイド20gを投
 入して攪拌混合してA剤を得た。

【0045】

< B剤の製造 > 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート200g、ジシクロペンテニルオキ
 シエチルメタクリレート400g、1, 2 - ポリブタジェンウレタン変成ジメタクリレ
 ート400g、パラフィンワックス10gを投入して攪拌混合しながら70℃まで加熱して
 、パラフィンワックスを溶解してから25℃に冷却した。次いで、2 - エチルイミダゾ
 ール（四国化成社製キュアゾール2EZ：分子量 = 96.1）を2.7g（0.028モル）
 を投入して攪拌混合溶解した。次いで、オクチル酸コバルト（オクトライフCo8）20
 g（コバルト = 1.6g = 0.027モル）を投入し、攪拌混合して溶解後に投入攪拌混
 合してB剤を得た。

30

【0046】

< 測定と結果 > 実施例1と同様の条件で測定した結果、固着時間は25分であり、120
 分後には表面が乾燥状態であった。鉄 / 鉄剪断強度は22MPa全面凝集破壊、鉄 / 鉄剥
 離強度は36N/cm全面凝集破壊であった。モルタル / 鉄冶金引張り強度5.1MP
 a、母材モルタルが破壊した。

40

【実施例5】

【0047】

（実施例15 ~ 18）実施例14のA剤を使用して、実施例14のB剤のイミダゾール誘
 導体量を変えて、実施例1と同様の条件で特性を評価した結果を第4表に示す。尚、乾燥
 性は1日後に観察した。

【表 4】

イミダゾール量 (g/B剤Kg) (キユアゾール2EZ)	2EZ/コバルト モル比	鉄/鉄 剥離強度 N/cm (モート)	鉄/鉄 せん断強度 MPa	モルタル/鉄 治具剥し強 度 MPa (モート)	固着 時間 分	乾燥性
比較例 1	0	5.8 (界面)	22.0	4.8 (材破*)	45	○
実施例 1 5	0.69	8.1 (界面)	21.2	5.0 (材破*)	25	◎
実施例 1 4	1.03	36.0 (凝集)	22.0	5.1 (材破*)	25	◎
実施例 1 6	1.91	34.0 (凝集)	20.2	4.8 (材破*)	47	◎
実施例 1 7	2.70	28.5 (凝集)	19.6	5.0 (材破*)	60	○
実施例 1 8	22.5	22.0 (凝集)	19.0	4.6 (材破*)	>120	△

*モルタル破壊

【実施例 6】

【0048】

(実施例 1 9 ~ 2 5) 実施例 1 4 の A 剤を使用して、実施例 1 4 の B 剤のイミダゾール誘導体/コバルト = 1.03 (モル/モル) を一定にして、B 剤中の濃度を変えて実施例 1 と同様の条件で特性を評価した結果を第 5 表に示す。

10

20

30

40

【 例 5 】

濃度 (g/B 剤Kg) キョウゾール2EZ/コハルト	鉄/鉄 剥離強度 N/cm (ト [〃])	鉄/鉄 せん断強度 MPa	モルタル/鉄治具 剥し強度 MPa (ト [〃])	固着 時間 分	乾燥性 (1日)
実施例 1 9 5.4/3.2	33.4 (凝集)	23.0	5.0 (材破*)	22	◎
実施例 2 0 2.7/1.6	36.0 (凝集)	22.0	5.1 (材破*)	25	◎
実施例 2 1 1.755/1.04	34.4 (凝集)	22.6	5.0 (材破*)	25	◎
実施例 2 2 1.35/0.80	32.0 (凝集)	22.0	4.8 (材破*)	25	◎
実施例 2 3 0.945/0.56	30.2 (凝集)	23.2	5.0 (材破*)	25	◎
実施例 2 4 0.675/0.40	30.4 (凝集)	23.0	5.1 (材破*)	25	○
実施例 2 5 0.338/0.20	31.2 (凝集)	22.4	2.6 (部分材破*)	65	△

*モルタル破壊

【 0 0 4 9 】

(比較例 2)

実施例 1 の A 剤を使用して、実施例 1 の B 剤のイミダゾール誘導体およびオクタフ Co 8 に代えて、エチレンチオウレア 20 g を投入したこと以外は実施例 1 と同様の条件で測定した結果、固着時間は 9 分であり、1 日後の表面はタックがある状態であった。鉄/鉄剪断強度は 18 MPa 全面凝集破壊、鉄/鉄剥離強度は 22 N/cm 全面凝集破壊であっ

10

20

30

40

50

た。モルタル/鉄治具引っ張り強度は0で硬化不良であった。

【実施例7】

【0050】

(実施例26) < A剤の製造 > 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート200g、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート400g、1, 2 - ポリブタジェンウレタン変成ジメタクリレート400g、亜麻仁油(吉原製油社製)80g、パラフィンワックス10g、を投入して攪拌混合しながら70℃まで加熱してパラフィンワックスを溶解してから25℃に冷却した。次いで、クメンヒドロパーオキサイド20g、リン酸メタクリレートエタノールアミン中和液2.5gを投入して攪拌混合してA剤を得た。

【0051】

< B剤の製造 > 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート200g、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート400g、1, 2 - ポリブタジェンウレタン変成ジメタクリレート400g、パラフィンワックス10gを投入して攪拌混合しながら70℃まで加熱してパラフィンワックスを溶解してから25℃に冷却した。次いで、2 - エチルイミダゾール2.7gを投入して攪拌混合溶解した。次いで、オクチル酸コバルト(オクトライフCo8)20gを投入し、攪拌混合して溶解後にリン酸メタクリレートエタノールアミン中和液を2.5g投入攪拌混合してB剤を得た。

【0052】

< 試験片の作成と評価結果 > 上記A剤10gとB剤10gをポリエチレン製容器にとり、直径100μmのポリエチレン粉末をスパーサーとして0.2g添加して、混合後に剥離試験片、およびモルタル表面に塗布接合して100gの重しを載せ23℃1日養生した。

【0053】

(比較例3) 実施例26のB剤中の2 - エチルイミダゾールを除去した接着剤を実施例26と同様に評価した。

【0054】

(比較例4) 実施例26のA剤中のリン酸メタクリレートエタノールアミン中和液およびB剤中の2 - エチルイミダゾール、リン酸メタクリレートエタノールアミン中和液を除去した接着剤を実施例26と同様に評価した。

【0055】

< 測定と結果 > モルタル/クロメート鋼板(日本テストパネル社製)剥離試験は図2で実施した。

10

20

30

【表 6】

接着剤	剥離強度	破壊モード
実施例 2 6	25.1 N/cm	凝集破壊
比較例 3	0	未硬化
比較例 4	2.0 N/cm	界面破壊

10

20

30

【産業上の利用可能性】

【0056】

本発明の接着剤組成物から得られる接着剤は、金属と多孔性材料との接合体というような異種材料接合体、具体的には、コンクリート構造体と鋼板との接合体、クロメート鋼板と厚紙との接合体など、を接合するのに適し、しかも環境にやさしい常温硬化型の接着剤であり、建築土木分野から電子電気分野の広い産業分野に渡り、いろいろな異種材料接合体を提供できる特徴があり、産業上極めて有用である。

【0057】

本発明の接着剤組成物の製造方法は、前記接着剤を、容易に安定して提供できるので、産業上重要である。

40

【0058】

本発明の接着剤組成物を用いてなる接合体は、従来にない接合強度の高い異種材料の接合体であるので、建築土木分野から電子電気分野の広い産業分野に渡り、いろいろな異種材料接合体を提供できる特徴があり、産業上極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1】モルタル/鉄引っ張り強度試験体の概略図。

【図2】モルタル/クロメート鋼板の引き剥がし試験体の概略図。

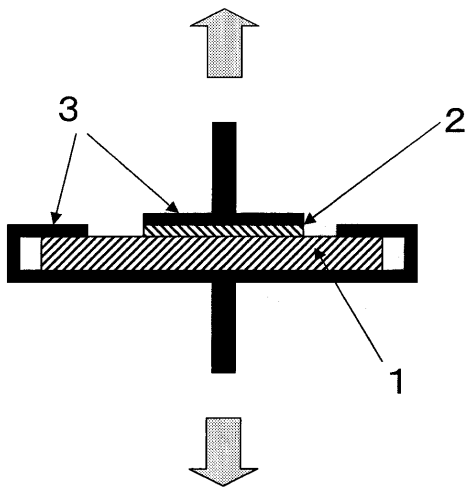
【符号の説明】

50

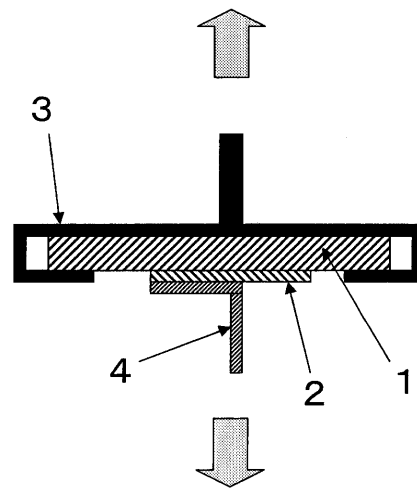
【 0 0 6 0 】

- 1 モルタル
- 2 接着剤
- 3 引っ張り用治具（鉄製）
- 4 クロメート鋼板

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭61-034083(JP,A)
特開2002-309184(JP,A)
特開平11-071436(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 1/00-201/10