

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年9月21日 (21.09.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/098438 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 4/04 (2006.01) C09J 133/14 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/305428
 - (22) 国際出願日: 2006年3月17日 (17.03.2006)
 - (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2005-078455 2005年3月18日 (18.03.2005) JP
 - (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社スリーボンド (Three Bond Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1930941 東京都八王子市狭間町1 4 5 6 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者; および
 - (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 本木 督和 (MOTOKI, Shigekazu).
 - (74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 栄光特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



(54) Title: CYANOACRYLATE ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: シアノアクリレート系接着剤組成物

(57) Abstract: A cyanoacrylate adhesive composition comprising (A) an α -cyanoacrylate, (B) a polyfunctional compound having a (meth)acryloyl group and (C) a peroxide. The adhesive composition exhibits excellent moist heat resistance and chemical resistance in a wide range of applications including the adhesion between iron surfaces, the adhesion between the surfaces of a synthetic elastomer (rubber) such as SEBS, EPDM and chloroprene elastomer (rubber), and the adhesion between the surfaces of different materials such as the combination of iron and a synthetic elastomer (rubber).

(57) 要約: 本発明は、(A) α -シアノアクリレート、(B) (メタ)アクリロイル基を有する多官能性化合物、(C) 過酸化物を含有するシアノアクリレート系接着剤組成物に関する。本発明によれば、鉄/鉄の接着はもちろんのこと、SEBS、EPDM、クロロプレンエラストマー(ゴム)などの合成エラストマー(ゴム)の接着、鉄/合成エラストマー(ゴム)の異種材質の接着等幅広い用途において、優れた耐湿熱性を有し、かつ、耐薬品性にも優れた α -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。

WO 2006/098438 A1

明 細 書

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、金属、ゴム、プラスチック等幅広い用途の瞬間接着に使用される α -シアノアクリレート系接着剤に関し、特に高温多湿の条件下における耐湿熱性および耐薬品性に優れるシアノアクリレート系接着剤組成物に関するものである。更に本発明は、上記特性に加えて、はみ出し部を光硬化させることで白化現象を防止し得るシアノアクリレート系接着剤組成物に関するものである。

背景技術

- [0002] α -シアノアクリレート系接着剤は被着体表面に吸着されている微量の水分により急速にアニオン重合、硬化して、被着体同士を短時間で極めて強固に接着させることから、一液常温硬化型の瞬間接着剤として、金属、プラスチック、ゴム、木材などの接着に広く利用されている。
- [0003] α -シアノアクリレート系接着剤は一般的に耐湿性・耐水性が悪く、特に水回り用途では使用が難しいという欠点があった。その理由として、 α -シアノアクリレート系接着剤硬化物自体が水やアルカリ性溶媒などによって分解することや、硬化物の柔軟性が乏しいために接着時に硬化歪みを生じやすく、外部応力や内部応力に対する緩和作用が乏しいことから、高湿熱下においては接着界面に及ぶ影響が大きいことなどがあげられる。しかし、1液、常温で湿気により迅速に硬化するというメリットは捨てがたく、生産性が良好で優れた耐湿性・耐水性を示す α -シアノアクリレート系接着剤が望まれている。
- [0004] 接着時に生じる内部応力、又は接着後に外部から加わる外部応力を緩和する手法としては、可撓性を付与する目的で飽和共重合ポリエステルを配合するもの(特開昭63-284279号公報)、アクリロニトリルブタジエン共重合体を配合するもの(特開平7-53924号公報)などが報告されている。ただこれらの系では柔軟性付与剤がシアノアクリレート硬化物中に分散して存在するだけであり、シアノアクリレート硬化物自体の劣化を防ぐものではないため、高湿熱環境下において満足する耐湿熱性を有する

とは言い難い。

[0005] また、これらとは別に α -シアノアクリレート系接着剤に特定のアクリルモノマーを配合することで、硬化物そのものの耐湿熱性を向上させる手法が報告されている。まず、C1～C4のアルキルもしくはアルコキシ(メタ)アクリレートを添加した α -シアノアクリレート系接着剤が特開昭58-185666号公報で報告されている。しかしながら、これでも十分な耐湿熱性を示すものではなかった。その後、特開平6-145605号公報及び特開平6-145606号公報には、ジペンタエリスリトール残基を含む3官能以上のアクリレートをシアノアクリレートに添加することが報告されている。これらの発明では、EPDMやクロロプレンゴムに対する耐湿熱接着性について報告しているが、いずれも70°C95%72時間と比較的短時間の促進試験の結果であり、高温熱下および水回り用途において十分な耐湿熱性を有するかと言うとやや疑問が残る。また、これらの発明で実施されている3官能以上のアクリレートは、3官能若しくは6官能のアクリレートのみである。

特許文献1:特開昭63-284279号公報

特許文献2:特開平7-53924号公報

特許文献3:特開昭58-185666号公報

特許文献4:特開平6-145605号公報

特許文献5:特開平6-145606号公報

[0006] 更に、 α -シアノアクリレート系接着剤の欠点の中でもう一つ大きなものとして、硬化物周辺に白い粉がふいたような現象(白化現象)が起こることがあり、接着材質の外観を著しく損ねてしまうと言う問題がある。白化現象は接着した際に接着界面からはみ出した α -シアノアクリレート系接着剤が蒸発し、空気中もしくは被着体表面の湿気によって硬化したものが被着体に付着することで起こる。このような白化現象が起こってしまうと外観上良くないだけでなく、電子部品などでは電気抵抗などの電気特性に悪影響を及ぼす可能性もあるため、 α -シアノアクリレート系接着剤の用途を狭めてしまう結果となっている。このため、白化現象を起こさずに外観も極めてきれいに硬化する α -シアノアクリレート系接着剤が望まれている。

[0007] 白化現象を防ぐ方法としては、アミン含有溶剤を接着界面からはみ出した α -シア

ノアクリレートに滴下もしくはスプレー塗布し、はみ出し部分を強制的に硬化させる方法が知られている。しかしこの方法はアミン臭や溶剤臭を感じ、作業的に好ましいものとは言えず、硬化後の外観が必ずしも良いとは限らない。また、より高分子量の α -シアノアクリレート、例えば炭素数3以上のアルキルエステルモノマー、もしくはアルコキシエチルエステルモノマーを用いると、その蒸気圧が小さくなるために蒸発しにくくなり、白化現象も低減させることができる。しかし、蒸発しないわけではないため、完全に白化現象を抑えられるものではない。また、接着スピードが落ちたり、接着強度、耐熱性が低下する傾向がある。このほか、光硬化性を付与することで、はみ出し部分に紫外線や可視光などを光照射することで硬化させる方法が報告されている(特開平9-249708、特開平11-166006、特開2003-277422)。この方法は外観をきわめてきれいに硬化させることが可能であり、光照射により短時間で硬化させることができるため、白化現象を抑えるのに大きな効果がある。しかし、基本的に一般的な α -シアノアクリレートがベースとなっているため、先に記述した耐湿熱性、耐薬品性、耐熱性といった耐久性は有しておらず、水回り用途や高湿熱環境下での用途、あるいは特殊環境下での使用には不向きであった。

特許文献6:特開平9-249708号公報

特許文献7:特開平11-166006号公報

特許文献8:特開2003-277422号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、鉄/鉄の接着はもちろんのこと、SEBS、EPDM、クロロプレンゴムなどの合成ゴム・エラストマーの接着、鉄/合成ゴム・エラストマーの異種材質の接着等幅広い用途において、優れた耐湿熱性を有し、かつ、耐薬品性にも優れた α -シアノアクリレート系接着剤組成物を提供することを目的とする。

また、本発明の他の目的は、上記特性に加え、はみ出し部を光硬化させることで白化現象を防止し得る α -シアノアクリレート系接着剤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

[0009] 上記課題を解決するために鋭意検討した結果、 α -シアノアクリレートに特定の(メタ)アクリレート及び過酸化物を含有する α -シアノアクリレート組成物が優れた耐湿熱性を示すことを見だし、本発明に至った。

[0010] 即ち、本発明では必須成分として(A) α -シアノアクリレート、(B)多官能の(メタ)アクリレート、(C)過酸化物を含有するシアノアクリレート系接着剤組成物により前記課題を解決した。

[0011] 本発明は、第1の好ましい態様として、上記(B)成分が(B1)ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレートである組成物、つまり、

(A) α -シアノアクリレート、

(B1)ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、

(C)過酸化物

を含有するシアノアクリレート系接着剤組成物を提供する。本態様の組成物は非常に優れた耐湿熱性を示すため好ましい。

[0012] また、本発明は、第2の好ましい態様として、上記(A)、(B)、(C)成分に加え、下記(D)および(E)成分を含有する組成物を提供する。

(D)芳香族電子系配位子を含有する周期律第VIII族遷移金属メタロセン化合物(E)分子内開裂型光ラジカル開始剤

本態様の組成物は、非常に優れた耐湿熱性を示し、且つ、光硬化性が良好なため優れた白化現象防止効果を示すことから好ましい。

発明の効果

[0013] 本発明によるシアノアクリレート系接着剤組成物は、優れた耐湿熱性を示し、且つ、適当な柔軟性を有しており、鉄/鉄やゴム/ゴムなど同系統の被着材接着だけではなく、ゴムと鉄など硬さの異なる被着材の接着についても対応でき、さらには、酸性雰囲気、アルカリ性雰囲気、沸騰水、ガソリンなどに対しても十分な耐性がある。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられる α -シアノアクリレート((A)成分)の種類としては、従来から公知の α -シアノアクリレートが使用可能である。具体的には、メチルー α -シアノアクリレート、エチルー α -シアノアクリレート、プロピ

ル- α -シアノアクリレート、ブチル- α -シアノアクリレート、シクロヘキシル- α -シアノアクリレート等のアルキル及びシクロアルキル- α -シアノアクリレート、アリル- α -シアノアクリレート、メタリル- α -シアノアクリレート、シクロヘキセニル- α -シアノアクリレート等のアルケニル及びシクロアルケニル- α -シアノアクリレート、プロパンギル- α -シアノアクリレート等のアルキニル- α -シアノアクリレート、フェニル- α -シアノアクリレート、トルイル- α -シアノアクリレート等のアリール- α -シアノアクリレート、ヘテロ原子を含有するメキシエチル- α -シアノアクリレート、エトキシエチル- α -シアノアクリレート、フルフリル- α -シアノアクリレート、ケイ素を含有するトリメチルシリルメチル- α -シアノアクリレート、トリメチルシリルエチル- α -シアノアクリレート、トリメチルシリルプロピル- α -シアノアクリレート、ジメチルビニルシリルメチル- α -シアノアクリレート等があげられる。この中でも性能的、コスト的な理由からエチル- α -シアノアクリレートが最も好ましい。

[0015] 本発明に用いられる(メタ)アクリレート成分(B)成分は、分子内に2つ以上の(メタ)アクリロイル基を有するものであればその効果が認められる。また、本発明をより特徴づけるためには(メタ)アクリロイル基を分子内に3個以上有する多官能性化合物とすることが有効である。3官能(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。4官能(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、プロポキシ化ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート等が挙げられる。5官能以上の(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。この他にも(メタ)アクリロイル基を分子内に3個以上有するウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレートを用いることができる。これらの中

でも4官能以上の(メタ)アクリレート化合物が好ましく、具体的にはジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。なお、前記ジトリメチロールプロパンテトラアクリレートは、商品名「NKエステル A-D-TMP」として、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートは商品名「NKエステル A-D-PH」として新中村化学工業社から市販されている。

[0016] 上記(B)成分の配合量は、(A)成分と(B)成分の合計量(100重量%)に対し1~50重量%となるように使用されることが適当であり、好ましくは5~40重量%であり、更に好ましくは10~30重量%である。(B)成分の添加量が1重量%未満であると良好な耐湿熱性が発現しない傾向があり、また50重量%を超えると硬化不良及び強度低下をきたす傾向がある。

[0017] 本発明に用いられる過酸化物((C)成分)の具体例としては、一般に知られるヒドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、パーオキシエステル、ジアシルパーオキシド、パーオキシジカーボネート、パーオキシケタール、ケトンパーオキシド等の有機過酸化物である。これらの中で好ましい化合物としては、tert-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート(パーブチルI:日本油脂社製)、2,5-ジメチル-2,5-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3(パーヘキシン25B:日本油脂社製)、クメンヒドロパーオキシド(パークミルH:日本油脂社製)である。

[0018] 上記(C)成分の配合量は、(A)成分と(B)成分の合計量100重量部に対し、0.01~10重量部で使用されることが適当であり、より好ましくは0.05~5重量部である。(C)成分の添加量が0.01重量部未満であると硬化性が悪くなる傾向があり、また、10重量部を超えると、保存安定性が悪化する傾向がある。

[0019] また、本発明の効果を損なわない限り、更に下記の成分のうちの1つあるいは複数の成分を本発明の組成物に加えても良い。

- (1)アニオン重合禁止剤
- (2)ラジカル重合禁止剤
- (3)芳香族電子系配位子を含有する周期律表第VIII族遷移金属メタロセン化合物
- (4)分子内開裂型光ラジカル開始剤
- (5)増粘剤

(6) 硬化促進剤、タフナー及び熱安定剤のような特定添加物

(7) 香料、染料、顔料等

- [0020] (1) アニオン重合禁止剤は、組成物の貯蔵安定性を増大させるために加えられる。既知の禁止剤の例として、二酸化硫黄、三酸化硫黄、酸化窒素、メタンスルホン酸、フッ化ホウ素、フッ化水素やp-トルエンスルホン酸等があげられる。
- [0021] (2) ラジカル重合禁止剤の例としては、キノン、ヒドロキノン、t-ブチルヒドロキノン、t-ブチルヒドロキシアニソール、t-ブチルカテコール、p-メキシフェノール等があげられる。
- [0022] (3) 芳香族電子系配位子を含有する周期律第VIII族遷移金属メタロセン化合物の具体例としては、遷移金属が鉄であるフェロセン、オスmiumであるオスモセン、ルテニウムであるルテノセン、コバルトであるコバルセン、ニッケルであるニッケルセンを始めとする周期律第VIII族遷移金属からなるメタロセン化合物を挙げることが出来る。これらの中でも、フェロセン或いはその誘導体が好ましい。また、特開2003-277422号公報に記載される芳香族電子系配位子を有する周期律表第VIII族の遷移金属メタロセン化合物が使用できる。これらの中で好ましい化合物としては、フェロセン、エチルフェロセン、n-ブチルフェロセン、ベンゾイルフェロセン、アセチルフェロセン、t-アミルフェロセン、1, 1'-ジメチルフェロセン、1, 1'-ジ-n-ブチルフェロセン、1, 1'-ジベンゾイルフェロセン、1, 1'-ジ(アセチルシクロペンタジエニル)アイロン、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)アイロン、ビス(シクロペンタジエニル)オスmium、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)オスmium、ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ルテニウムであり、この中でより好ましいのはフェロセン、エチルフェロセン、n-ブチルフェロセン、ベンゾイルフェロセンである。
- [0023] (4) 分子内開裂型光ラジカル開始剤の具体例としては、下記(イ)～(ホ)の光開始剤が挙げられ、これらを1種単独で、あるいは数種を混合して使用することができる。
- (イ) アセトフェノン系光開始剤として、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-t-ブチル-ジクロロアセトフェノン、4-t-ブチル-トリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-

ーイソプロピルフェニル)ー2ーヒドロキシー2ーメチルプロパンー1ーオン、1ー(4ー
ドデシルフェニル)ー2ーヒドロキシー2ーメチルプロパンー1ーオン、4ー(2ーヒドロキ
シエトキシ)ーフェニルー(2ーヒドロキシー2ープロピル)ケトン、1ーヒドロキシシクロ
ヘキシルフェニルケトン、2ーメチルー1ー(4ー(メチルチオ)フェニル)ー2ーモルホリ
ノプロパンー1ーオン、2ーベンジルー2ージメチルアミノー1ー(4ーモルフォリノフェ
ニル)ーブタンー1, 2, 2ージメトキシー2ーフェニルアセトフェノンなどが挙げられる
。

(ロ)ベンゾイン系光開始剤として、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイ
ンエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル
、ベンジルメチルケタールなどが挙げられる。

(ハ)アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤として、メチルイソブチロイルーメチル
ホスフィネート、メチルイソブチロイルーフェニルホスフィネート、2, 4, 6ートリメチルベ
ンゾイルフェニルエトキシホスフィンオキサイド、2, 4, 6ー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などが挙げられる。

(ニ)ビスアシルフォスフィンオキサイド系光開始剤として、ビス(2, 4, 6ートリメチル
ベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6ージメトキシベンゾイル)ー2, 4
, 4ートリメチルペンチルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

(ホ)その他の光開始剤として、ビス(η^5 ー2, 4ーシクロペンタジエンー1ーイル)ー
ビス(2, 6ージフルオロー3ー(1Hーピロールー1ーイル)ーフェニル)チタニウム、 α
ーアシロキシムエステル、メチルフェニルグリオキシレート、3, 3', 4, 4'ーテトラ(tー
ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2, 2'ーアゾビス(2ーメチルブチロニ
トリル)などが挙げられる。

これらの中でより好ましいのは2, 4, 6ートリメチルベンゾイルフェニルエトキシホスフ
インオキサイド、2, 4, 6ー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, 4, 6ートリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6ージメトキシ
ベンゾイル)ー2, 4, 4ートリメチルペンチルホスフィンオキサイドである。2, 4, 6ートリ
メチルベンゾイルフェニルエトキシホスフィンオキサイド及び2, 4, 6ートリメチルベン
ゾイルジフェニルホスフィンオキサイドはそれぞれ「ルシリンTPO」、「ルシリンTPOー

L]としてBASF社より市販されている。ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイドは「Irgacure819」、ビス(2, 6-ジメチキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイドは「Irgacure1700」としてチバ・スペシアルティ・ケミカルズ社より市販されている。なおIrgacure1700は2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-オンとビス(2, 6-ジメチキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイドの75:25の混合物である。

[0024] (5)増粘剤は組成物の粘度を増大させるために加えられる。増粘剤の例として、ポリ(メチル)メタクリレート、メタクリレートタイプ共重合体、アクリル系ラバー、セルロース誘導体、ポリビニルアセテート及びポリ(α -シアノアクリレート)等があげられる。この中でも分子量が10万~40万(g/mol)のポリ(メチル)メタクリレートを使用すると糸引きも少なく増粘することができ、より好ましい。

[0025] また、通常の多くの重合体添加剤もまた強靱化のために加えられる。その例として、特公平4-75268号公報に記載されるようなアクリル系エラストマー(ゴム)、アクリロニトリル共重合体エラストマー(ゴム)、フルオロエラストマー及び微細シリカフィラー等の充填剤があげられる。また、微細シリカフィラーについてはあらかじめナノレベルのシリカフィラーを分散させている(B)成分、多官能(メタ)アクリレートを用いることで、粘度を上昇させ過ぎずに樹脂強度を向上させることも可能である。この中でもアクリルゴムを使用すると耐衝撃性、耐はく離性が向上し、より好ましい。

[0026] (6)硬化促進剤の例としては、ポリエチレングリコール誘導体、クラウンエーテル及びその誘導体、カリックスアレーン誘導体、チアカリックスアレーン誘導体などがあげられる。

[0027] 上記した各種添加剤の添加量は、本発明の効果を損なわない程度に任意量を添加すればよい。例えば上記したポリ(メチル)メタクリレート、メタクリレートタイプ共重合体などの増粘剤や、アクリル系エラストマー(ゴム)、アクリロニトリル共重合体エラストマー(ゴム)などのエラストマー類、微細シリカフィラー等の充填剤は、(A)成分と(B)成分の合計量100重量部に対して1~50重量部の範囲で比較的多量に添加でき、また硬化促進剤などは極少量の添加で有効に作用する場合もある。

[0028] また、難接着材料として知られるポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフルオロエチレン

、ポリアセタールの非極性又は高結晶性プラスチック、更に軟質ポリ塩化ビニル、シリコンゴム、EPDM、SEBSなど非極性又は可塑剤が大量に配合されているゴムを接着する際にはプライマーと呼ばれる接着界面の仲介物質を使用することにより接着性を著しく向上させることができる。これは本発明の接着剤組成物においても同様である。一般的なプライマー成分としてはアルミニウムアルコラート及びアルミニウムキレート塩、ピリジン系化合物、ルチジン、第3級アミン、ホスフィン及びホスファイト系化合物、アルデヒドアニリン系化合物、アミジン化合物、イミダゾール誘導体、有機含窒化合物と無機塩基性化合物を併用する方法などが知られており、これらの化合物を溶媒等に溶解または分散して、被着体の一方若しくは両方の表面に予め塗布しプライマー層を形成するようにして用いる。更に、ラジカル重合を促進させる目的で上記プライマーに過酸化物を添加して使用しても良い。

- [0029] 本発明の第1の好ましい態様において、上記シアノアクリレート系接着剤組成物を構成する(B)成分はアクリロイル基及びメタクリロイル基を分子内に4個有する、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート(B1)である。中でも、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレートが最も好ましい。上記したように、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレートは「NKエステル AD-TMP」として新中村化学工業社から市販されている。
- [0030] (B1)成分の配合量は、上記(B)成分の配合量と同様、(A)成分と(B1)成分の合計量(100重量%)に対し、1~50重量%となるように使用されることが適当であり、好ましくは5~40重量%、更に好ましくは10~30重量%である。
- [0031] 本態様に基づくシアノアクリレート系接着剤組成物は、(B)成分として他の化合物を用いた場合に比べて、優れた耐湿熱性を示すため好ましい。
- [0032] また、第1の好ましい態様に基づくシアノアクリレート系接着剤組成物において、上記で例示した分子内開裂型光ラジカル開始剤のうち、ビスアシルフォスフィン(BAP O)系開裂型開始剤の一種であるビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド(Irgacure819:CibaSpecialtyChemicals社製)を用いることが、硬化性、貯蔵安定性、耐湿性、接着性などの性質の良好なバランスが得られる点で最も好ましい。

- [0033] 本発明の第2の好ましい態様において、シアノアクリレート系接着剤組成物は上記(A)、(B)、(C)成分に加え、上記(3)芳香族電子系配位子を含有する周期律第VIII族遷移金属メタロセン化合物(以下、(D)成分と呼ぶ)および上記(4)分子内開裂型光ラジカル開始剤(以下、(E)成分と呼ぶ)を含有する。
- [0034] 尚、上記(D)成分および(E)成分それぞれの具体例および好ましい例は上記(3)および(4)で述べた通りである。
- [0035] 上記(D)成分の配合量は選択する成分や(E)成分との組み合わせによっても異なるが、(A)成分と(B)成分の合計量100重量部に対し、0.0001~5重量部であり、より好ましくは0.001~1重量部である。(D)成分の添加量が0.0001重量部未満であると光硬化性が悪くなる傾向があり、5重量部を超えると保存安定性が低下する傾向がある。
- [0036] 上記(E)成分の添加量は(D)成分との組み合わせによって異なるが、(A)成分と(B)成分の合計量100重量部に対して、0.01~10重量部であり、より好ましくは0.05~3.0重量部である。
- [0037] なお、上記各成分それぞれを2種類以上の混合物として使用する際の添加量は各成分の合計量を上記の添加量とすることが好ましい。
- [0038] 本発明の第2の好ましい態様に基づくシアノアクリレート系接着剤組成物は被着体表面の微量の湿気による湿気硬化性と光照射による光硬化性を兼ね備えている。このため、従来のシアノアクリレート系接着剤では困難であった、被着体同士の間隔が大きい場合であったり、接着部からはみ出した部分、コーティングのように一对の被着体に挟まれていない場合においても、光照射することで速やかに硬化させることができる。
- [0039] 本態様では、(D)成分と(E)成分の複合作用により(A)成分に光硬化性を付与しているが、(E)成分は(B)成分に対する光ラジカル重合開始剤としても作用していると思われる。また、(E)成分の光硬化性を向上させる等の目的で、(E)成分以外の化合物、例えば、水素引き抜き型の光ラジカル開始剤を併用することもできる。
- [0040] 更に、メタロセン化合物の光吸収波長が500nm以上の長波長側にもあるため、本態様のシアノアクリレート系接着剤組成物はより広い波長領域、即ち紫外光、あるい

は可視光領域の光でも光硬化が可能である。これにより、例えば光ディスクなど紫外線吸収剤を含有した被着体などの接着についても有効である。

[0041] 光照射による硬化方法は、本態様のシアノアクリレート系接着剤組成物を被着体に塗布、接着した後、はみ出し部分などに高圧水銀灯、ハロゲンランプ、キセノンランプ、太陽光などを利用して主に電子線、紫外線、可視光、近赤外光を照射することによって硬化させるものである。照射光の有効波長はメタロセン化合物、分子内開裂型光ラジカル開始剤の種類によって異なるが、紫外光、可視光が好ましい。

実施例

[0042] 以下に実施例及び比較例を参照して本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

[0043] [実施例1A～6Aおよび比較例1A～7A]

表1Aに示す配合割合にてそれぞれ α -シアノアクリレート系接着剤組成物を調整した(実施例1A～6A及び比較例1A～5A)。次に、それぞれの組成物の特性を下記に示す試験方法を用いて評価した。その結果を表1Aに示す。

[0044] Fe(鉄)/Fe(鉄)の引張せん断接着強度試験はJIS K-6861に準じて行った。試験片は脱脂した100×25×1.6mmの冷間圧延鋼板(SPCC-SD)(アサヒビーテクノ社製)を用い、接着部(10×25mm)を#240のサンドペーパーにて研磨後洗浄し、それぞれ実施例1A～6A、比較例1A～5Aにて調整した接着剤にて試験片を接着、クリップにて固定し、23±2℃、55±5RH%の環境下に72時間放置し接着した。この時の接着強度を「初期」とした。更にこの接着試験片を80℃95%72時間及び1,000時間エージングした後、23±2℃、55±5RH%の環境下に24時間放置後、引張せん断接着強さを測定した結果が「80℃95% 72h」及び「80℃95% 1000h」欄に記載された値である。引張速度は毎分10mmである。

[0045] [表1]

表 1 A

	実施例1A	実施例2A	実施例3A	実施例4A	実施例5A	実施例6A	比較例1A	比較例2A	比較例3A	比較例4A	比較例5A
ECA	95	80	70	60	80	80	80	80	80	99.5	100
AD-TMP (4)	5	20	30	40	20	20				0.5	
S-1800A (1)							20				
A-TMPT (3)								20			
A-DPH (6)									20		
アクリルゴム					10						10
PMMA						20					
パークミルH	0.5	1	1	2	1	1	1	1	1		
Fe/Fe 引張せん断接着強度 (MPa)											
初期	14.0	12.9	11.7	11.9	13.8	16.3	14.2	12.5	14.2	14.2	15.8
80°C95%	72h	12.5	14.3	13.2	16.0	17.7	5.3	13.9	15.1	2.8	3.4
80°C95%	1000h	4.0	6.2	6.0	5.8	7.5	2.2	3.5	6.4	0	1.9

(注) 表中にて、アクリレート名称右側の括弧内の数字はアクリレートの官能基数を表す。

[0046] 尚、表1Aの配合表に記載された配合量は全て重量(g)である。また、各種略号は次のことを意味する。「ECA」は、エチル- α -シアノアクリレートである。「AD-TMP」はジトリメチロールプロパンテトラアクリレート(新中村化学工業社製: NKエステル AD-TMP)である。「S-1800A」はイソステアリアルアクリレート(新中村化学工業社製: NKエステル S-1800A)である。「A-TMPT」はトリメチロールプロパントリアクリレート(新中村化学工業社製: NKエステル A-TMPT)である。「A-DPH」はジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(新中村化学工業社製: NKエステル A-DPH)である。「アクリルゴム」はエチレンメタクリレート共重合体である。「PMMA」はポリメチルメタクリレートである。「パークミルH」はクメンハイドロオキシド(日本油脂社製)である。

[0047] 表1Aから、Fe(鉄)/Fe(鉄)では80°C95%1000時間と過酷な条件に暴露しても良好な耐湿熱性を有するものは実施例1A~6A及び比較例3Aであることが分かる。 α -シアノアクリレートにアクリルモノマーを混合すると、 α -シアノアクリレート系接着剤とアクリルモノマーは反応形態が異なるため共重合は期待できないが、シアノアクリレートがアニオン重合によって硬化した後にラジカル重合により網目状アクリル架橋構造の導入が期待できる。だが、表1Aの結果からアクリル成分の官能基(アクリロイル基またはメタクロイル基)数が3以下であると、80°C95%1000時間後において急激に強度低下が見られている。これはアクリル成分の架橋点の数が少ないことが原因と思われ、より架橋可能な官能基数が多いものを使用すると、アクリル成分が細かいラダー状構造を構成し、微細な凸凹を有する硬化物になることで物理的に湿気の進入を防ぐ効果があると思われる。SEM(走査電子顕微鏡)により破断面構造を観察したが、10,000倍においても均一に凸凹構造が見られることを確認している。

[0048] 次に、実施例5A, 6A及び比較例5Aで調整した α -シアノアクリレート系接着剤組成物、及び表2Aに示す配合割合にて調整した α -シアノアクリレート系接着剤組成物を(比較例6A~7A)を、以下に示す試験方法にて評価した。その結果を表2Aに合わせて記載した。

[0049] 表2Aに示す各種エラストマー(SEBS、CR、EPDM)の接着性についての試験方法を説明する。本試験はエポキシ樹脂系のカチオン電着塗装を施した100×25×1

. 6mmの冷間圧延鋼板 (SPCC-SD) にてエラストマー (ゴム) 材を挟み込むように接着し (カチオン電着鉄 / エラストマー / カチオン電着鉄のサンドイッチ式 (20 × 25 mm オーバーラップ))、引張せん断接着強さを測定するもので、それぞれ実施例 5A ~ 6A 及び比較例 5A ~ 7A にて調整した各種接着剤組成物にて試験片を貼合わせクリップにて固定した後、 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、 $55 \pm 5\text{RH}\%$ の環境下に 72 時間放置し接着した。この時の接着強度を「初期」とした。更にこの接着試験片を 80°C 95% 72 時間及び 1,000 時間エージングした後、 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、 $55 \pm 5\text{RH}\%$ の環境下に 24 時間放置後、引張せん断接着強さを測定した結果が「 80°C 95% 72h」及び「 80°C 95% 1000h」欄に記載された値である。引張速度は毎分 10mm である。また、表中、「プライマー TB1797 使用」とあるものについては、エラストマー (ゴム) 表面に瞬間接着剤用プライマーである TB1797 (スリーボンド 1797 (アミン系化合物) : スリーボンド社製) を塗布し、乾燥させた後接着を行ったものである。

[0050] [表2]

表 2 A

	実施例5A	実施例6A	比較例5A	比較例6A	比較例7A
ECA	80	80	100	80	80
AD-TMP (4)	20	20			
A-TMPT (3)				20	
A-DPH (6)					20
アクリルゴム	10		10	10	10
		20			
パークミルH	1	1		1	1
SEBS 引張せん断接着強度 (MPa)					
初期	1.1	1.2	0.9	1.2	0.6
80°C95% 72h	1.0	1.0	0.2	1.2	1.1
80°C95% 1000h	1.0	1.0	0	0.2	1.0
SEBS(プライマー-TB1797使用) 引張せん断接着強度 (MPa)					
初期	2.0	2.0	1.3	1.6	0.4
80°C95% 72h	1.9	1.8	0.3	1.8	1.4
80°C95% 1000h	2.0	1.8	0	0.2	1.1
CR(プライマー-TB1797使用) 引張せん断接着強度 (MPa)					
初期	3.3	—	2.0	2.5	0.9
80°C95% 72h	3.3	—	0.3	2.4	3.2
EPDM(プライマー-TB1797使用) 引張せん断接着強度 (MPa)					
初期	4.3	—	3.2	4.0	2.0
80°C95% 72h	4.3	—	0.2	3.2	4.3

(注)表中にて、アクリレート名称右側の括弧内の数字はアクリレートの官能基数を表す。

(注)表中の—は未測定を表す。

[0051] 表2A中のSEBSはポリスチレン-ポリ(エチレン/ブチレン)ブロック-ポリスチレン、EPDMはエチレンプロピレンジエン三元共重合体、CRはクロロプレンゴムのそれぞれ略である。

[0052] 表2Aによると、実施例5A~6Aと比較例5A~7Aを比較すると、プライマーの有り/無しに関わらず、実施例5A~6Aが80°C95%1000時間後においても強度低下が無く、優れた耐湿熱性を有していることが分かる。表1Aで良好な耐湿熱性を有していた比較例3Aにアクリルゴムを添加した系(比較例7A)では、硬さの異なる異種被着材間の接着性が低下していることが解る。この要因の1つとしては、比較例3A及

び7Aに使用しているアクリル成分がアクリロイル基を6つ有し、非常に硬い硬化物になるため、エラストマー(ゴム)／鉄のような硬さの異なる被着材の熱伸縮の違いや硬化収縮などの内部応力、その他の外部応力に対応しきれないことが考えられる。よって、表2Aから十分な耐湿熱性を保ち、且つ、程よい柔軟性を持たせるには4官能アクリレートを用いるのが好ましいと言える。

[0053] また、表2Aの結果から、難接着材として知られるエラストマー(ゴム)・プラスチックについては、接着する際にプライマーを併用する事で、接着力の立ち上がりが速くなり、且つ、十分な接着力が得られる事が分かる。さらに、実施例5AはEPDM、CRについても同様に優れた耐湿熱性を示すことが分かる。この結果から本発明は幅広いゴム材料について適応可能であると言える。

[0054] つぎに、実施例5A及び比較例5A～7Aで調整した α -シアノアクリレート系接着剤組成物について、その硬化物の耐薬品性試験の結果を表3Aに示す。この耐薬品性試験は下記の方法によって行った。先に説明したカチオン電着鉄／SEBS／カチオン電着鉄のサンドイッチ式にテストピースを接着し、 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $55 \pm 5\text{RH}\%$ の環境下にて72時間養生した。その後、各薬品に所定時間浸漬し、軽く洗浄・乾燥後、常温にて3時間放置した後テンシロン引張試験機にて引張せん断接着強さを測定した。引張速度は毎分10mmである。なお、今回の試験はすべてエラストマー(ゴム)表面をTB1797によってプライマー処理して行った。

[0055] 表3A中の「引張せん断接着強さ保持率」とは、浸漬後接着強度 \div 初期強度であり、これを百分率にて表中に示す。また、各薬品への浸漬条件を次に示す。

(1) 25%メタノール水溶液、(2) 37%硫酸水溶液、(3) 酸性洗剤及び(4) アルカリ性洗剤は常温(25 $^\circ\text{C}$)にて72時間浸漬した。(5) 沸騰水は沸騰水中にて30分、(6) ガソリンは常温(25 $^\circ\text{C}$)にて30分浸漬した。

[0056] [表3]

表 3 A

引張せん断 接着強さ 保持率	①25%メタノール水溶液	②37%硫酸水溶液	③酸性洗剤	④アルカリ性洗剤	⑤沸騰水	⑤ガソリン
実施例5A	100%	94.6%	100%	87.5%	82.6%	90.6%
比較例5A	92.7%	92.3%	66.5%	50.0%	0%	49.4%
比較例6A	94.6%	94.6%	75.6%	57.0%	17.1%	85.6%
比較例7A	100%	93.5%	100%	82.4%	80.7%	90.9%

[0057] 表3Aより特にシアノアクリレートポリマーを分解させるアルカリ性洗剤、沸騰水において耐久性の差が顕著に表れており、アクリロイル基を4以上有する実施例5A及び比較例7Aは、大きな強度低下はなく良好な耐薬品性があると言えるが、比較例7Aについては初期強度が弱いこと、組成物が硬くなり過ぎるなどの欠点も有するため、実施例5Aの方が総合的にバランスが良い。

[0058] [実施例1B～13Bおよび比較例1B～7B]

まず、実施例に先立ち、本発明のシアノアクリレート系接着剤組成物の評価に使用した測定機器等について説明する。

[0059] 光硬化する際に用いた紫外線照射装置は4kW高圧水銀灯(ウシオ電機社製)を用い、15cmの距離から試料に光照射を行った。1回の光照射の積算光量は1000mJ/cm²である。積算光量は積算光量計UIT-150(ウシオ電機社製)により測定した。

[0060] 表1Bに示す配合割合にてそれぞれ α -シアノアクリレート系接着剤組成物を調整した(実施例1B～13B及び比較例1B～7B)。次に、それぞれの組成物の特性を下記に示す試験方法を用いて評価した。その結果を表1Bに示す。

[0061] 高温高湿下での暴露試験はAl(アルミ)/Al(アルミ)の引張せん断接着強度試験にて評価した。試験片は脱脂した100×25×3.0mmのアルミニウム板(JIS H 4000(A1050P)アサヒビーテクノ社製)を用い、接着部(10×25mm)を#240のサンドペーパーにて研磨後洗浄し、それぞれ実施例1B～13B、比較例1B～7Bにて調整した接着剤にて試験片を接着、クリップにて固定し、1000mJ/cm²の紫外線照射をした後、23±2°C、55±5%RHの環境下に72時間放置し接着した。この時の接着強度を「初期」とした。更にこの接着試験片を80°C95%RH72時間及び1,000

時間エージングした後、 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $55 \pm 5\% \text{RH}$ の環境下に24時間放置後、引張せん断接着強さを測定した結果が「 $80^\circ\text{C} 95\% 72\text{h}$ 」及び「 $80^\circ\text{C} 95\% 1000\text{h}$ 」欄に記載された値である。引張速度は毎分10mmである。

[0062] 更に、高温熱時接着強度試験はFe(鉄)/Fe(鉄)の引張せん断接着試験にて評価した。試験片は脱脂した $100 \times 25 \times 1.6\text{mm}$ の冷間圧延鋼板(JIS G 3141(S PCC-SD) アサヒビーテクノ社製)を用い、接着部($10 \times 25\text{mm}$)を#240のサンドペーパーにて研磨後洗浄し、それぞれ実施例1B~13B、比較例1B~7Bにて調整した接着剤にて試験片を接着、クリップにて固定し、 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線照射をした後、 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $55 \pm 5\% \text{RH}$ の環境下に72時間放置し接着した。その後試験片を 120°C の環境下において1時間放置し、その温度環境下にて引張せん断接着強さを測定した結果が「 120°C 熱時1h後」欄に記載した値であり、 120°C 環境下において500時間放置した後、 120°C 環境下にて引張せん断接着強さを測定した結果が「 120°C 熱時500h後」欄に記載した値である。引張速度は毎分10mmである。

[0063] あわせて、接着した被着体に白化現象が発生したか否かを評価した結果が「白化現象の有無」欄に記載したものである。「あり」の場合が白化現象を確認したということであり、「なし」の場合が白化現象なくきれいに接着できたということであり、外観、被着体への汚染なく接着ができることを意味している。

[0064] [表4]

[0065] 尚、表1Bの配合表に記載された配合量は全て重量(g)である。また、表中の各種略号は次のことを意味する。「ECA」は、エチル- α -シアノアクリレートである。「S-1800A」はイソステアリルアクリレート(新中村化学工業社製: NKエステル S-1800A)である。「A-HD-N」は1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート(新中村化学工業社製: NKエステル A-HD-N)である。「A-TMPT」はトリメチロールプロパントリアクリレート(新中村化学工業社製: NKエステル A-TMPT)である。「AD-TMP」はジトリメチロールプロパンテトラアクリレート(新中村化学工業社製: NKエステル AD-TMP)である。「A-DPH」はジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(新中村化学工業社製: NKエステル A-DPH)である。「アクリルゴム」はエチレンメタクリレート共重合体である。「PMMA」はポリメチルメタクリレートである。「パークミルH」はクメンヒドロオキシド(日本油脂社製)である。「Irgacure819」はビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド(CibaSpecialtyChemicals社製)である。「Irgacure1700」は2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-オンとビス(2, 6-ジメチルベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシドの75:25の混合物である(CibaSpecialtyChemicals社製)。「LucirinTPO」は2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルエトキシホスフィンオキシド(BASF社製)である。「LucirinTPO-L」は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シド(BASF社製)である。

[0066] 表1Bから、80°C95%RH1000時間と過酷な条件に暴露しても良好な耐湿熱性を有するものは実施例1B~13B及び比較例2B~5Bであることが分かる。 α -シアノアクリレートにアクリルモノマーを混合すると、 α -シアノアクリレート系接着剤とアクリルモノマーは反応形態が異なるため共重合は期待できないが、シアノアクリレートがアニオン重合によって硬化した後にラジカル重合により網目状アクリル架橋構造の導入が期待できる。だが、表1Bの結果からアクリル成分の官能基(アクリロイル基またはメタクロイル基)数が1であると、80°C95%RH1000時間後において急激に強度低下が見られている。これはアクリル成分の架橋点の数が少ないことが原因と思われ、より架橋可能な官能基数が多いものを使用すると、アクリル成分が細かいラダー状構造を構成し、微細な凸凹を有する硬化物になることで物理的に湿気の進入を防ぐ効

果があると思われる。SEM(走査電子顕微鏡)により破断面構造を観察したが、10,000倍においても均一に凸凹構造が見られることを確認している。よって、より好ましくは3官能以上のアクリルモノマーを使用するのが適当である。

[0067] 120°C熱時引張せん断接着強度試験(Fe/Fe)の結果から、80°C95%RH暴露試験同様、実施例1B~13B及び比較例2B~5Bは良好な熱時強度を有しており、120°C環境下においても十分な実用強度を示していることが分かる。これは上記同様、アクリル成分の網目状架橋構造により熱時においても高強度を維持しているものと思われる。また、DMA(動的粘弾性測定)において確認したところ、120°C環境下において、十分な硬さ(貯蔵弾性率 E' が 10^8 Pa以上)を有し、且つ、 $\tan \delta$ が最大もしくは大きくなることがわかった。これは120°C環境下において硬いアクリル架橋構成成分と柔らかいシアノアクリレート成分とが共存し、柔らかいシアノアクリレート成分が内部応力及び外的衝撃などをうまく緩和することで良好な熱時強度を示しているものと思われる。

[0068] しかし、白化現象の有無について見てみると、白化現象がなく周辺への汚染なくきれいに接着・硬化できているのは実施例1B~13B及び比較例1Bのみである。この中で比較例1Bは十分な耐湿熱性及び熱時強度を有していないことから、このような用途には不向きであることがわかる。十分な耐湿熱性及び熱時強度を示していた比較例2B~5Bについては、硬化後に白化現象が生じており、外観及び周辺部品などへの汚染という点で使用範囲が非常に狭くなってしまふ欠点がある。実施例1B~13Bにおいては、耐湿熱性、熱時強度、外観等すべてにおいて良好な結果が得られており、幅広い用途への利用が可能である。

[0069] 次に、実施例6B及び比較例5B、7Bで調整した α -シアノアクリレート系接着剤組成物を、以下に示す試験方法にて評価した。その結果を表2Bに合わせて記載した。

[0070] 表2Bに示す各種ゴム(SEBS、CR、EPDM)の接着性についての試験方法を説明する。「セットタイム」はEPDMゴム板を用いて行った。100×25×2.0mmのEPDMゴム板と100×15×2.0mmのEPDMゴム板とを50mmのオーバーラップにて接着し、クリップにて固定して、350mJ/cm²の紫外線照射した後、照射後から手で引っ張ってとれなくなるまでの時間をセットタイムとする。接着強度についての試験は

カチオン電着塗装した100×25×1.6mmの冷間圧延鋼板(SPCC-SD)にてゴム材を挟み込むように接着し(カチオン電着鉄/ゴム/カチオン電着鉄のサンドイッチ式(20×25mmオーバーラップ))、引張せん断接着強さを測定するもので、それぞれ実施例6B及び比較例5B、7Bにて調整した各種接着剤組成物にて試験片を貼合わせクリップにて固定し、1000mJ/cm²の紫外線照射をした後、23±2℃、55±5%RHの環境下に72時間放置し接着した。この時の接着強度を「初期」とした。更にこの接着試験片を80℃95%RH72時間及び1,000時間エージングした後、23±2℃、55±5%RHの環境下に24時間放置後、引張せん断接着強さを測定した結果が「80℃95% 72h」及び「80℃95% 1000h」欄に記載された値である。引張速度は毎分10mmである。また、表中、「プライマーTB1797E使用」とあるものについては、ゴム表面に瞬間接着剤用プライマーであるTB1797E(スリーボンド1797E(アミン系化合物):スリーボンド社製)を塗布し、乾燥させた後接着を行ったものである。

[0071] [表5]

表 2 B

	実施例6B	比較例5B	比較例7B
ECA	80	80	100
AD-TMP(4)	20	20	
PMMA	20	20	20
パークミルH	0.5	0.5	
フェロセン	0.005		
Irgacure819	0.3		
セットタイム(秒)	5以下	20	5以下
白化現象の有無	なし	あり	あり
SEBS 引張せん断接着強度(MPa)			
初期	1.5	1.2	1.2
80°C95% 72h	1.2	1.0	0.4
80°C95% 1000h	1.0	1.0	0
SEBS(プライマー-TB1797E使用) 引張せん断接着強度(MPa)			
初期	2.0	2.0	1.4
80°C95% 72h	1.8	1.8	0.5
80°C95% 1000h	1.7	1.8	0
CR(プライマー-TB1797E使用) 引張せん断接着強度(MPa)			
初期	3.3	3.3	2.2
80°C95% 72h	3.3	3.3	0.4
EPDM(プライマー-TB1797E使用) 引張せん断接着強度(MPa)			
初期	4.3	4.3	3.2
80°C95% 72h	4.3	4.3	0.3

(注) 表中にて、アクリレート名称右側の括弧内の数字はアクリレートの官能基数を表す。

[0072] 表2B中のSEBSはポリスチレン-ポリ(エチレン/ブチレン)ブロック-ポリスチレン、CRはクロロプレンゴム、EPDMはエチレンプロピレンジエン三元共重合体のそれぞれ略である。

[0073] 表2Bからセットタイムを比較すると、比較例5Bに比べ、実施例6Bは格段に速硬化性が良くなっていることがわかる。これははみ出し部が光照射によって迅速に硬化したことによって仮固定の効果が得られていることによる。これにより製造工程で治具による固定時間が短縮でき、使用する治具数なども削減できることから大幅なコストダウン効果が得られると考えられる。また、SEBSの接着耐久性について実施例6Bと比較例5B、7Bを比較すると、プライマーの有り/無しに関わらず、実施例6B及び比較例5Bが80°C95%RH1000時間後においても強度低下が無く、優れた耐湿熱性を有していることが分かる。

- [0074] 更に、表2Bの結果から、難接着材として知られるゴム・プラスチックについては、接着する際にプライマーを併用する事で、接着力の立ち上がりが速くなり、且つ、十分な接着力が得られる事が分かる。さらに、実施例6B及び比較例5BはEPDM、CRについても同様に優れた耐湿熱性を示すことが分かる。この結果から本発明は幅広いゴム材料について適応可能であり、金属／金属といった同種被着体の接着だけでなく、ゴム・エラストマー／金属と言った硬さの異なる被着体についても適応できることが分かる。
- [0075] しかし、白化現象について比較してみると、実施例6Bでは白化現象がなく非常に外観良く接着しているのに対し、比較例5Bは白化現象がみられ、外観が悪くなっていることが分かる。特にカチオン電着塗装やEPDM、CRなどのゴム、エラストマーは黒色であることが多く、白化現象が目立ちやすいということもあり、実施例6Bのように白化現象が起きず、高い信頼性を有するシアノアクリレート系接着剤組成物を使用するのが適当である。
- [0076] つぎに、実施例6B及び比較例5B、7Bで調整した α -シアノアクリレート系接着剤組成物について、その硬化物の耐薬品性試験の結果を表3Bに示す。この耐薬品性試験は下記の方法によって行った。先に説明したカチオン電着鉄／SEBS／カチオン電着鉄のサンドイッチ式にテストピースを接着し、 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線照射をした後、 $23\pm 2^\circ\text{C}$ 、 $55\pm 5\%\text{RH}$ の環境下にて72時間養生した。その後、各薬品に所定時間浸漬し、軽く洗浄・乾燥後、常温にて3時間放置した後テンシロン引張試験機にて引張せん断接着強さを測定した。引張速度は毎分10mmである。なお、今回の試験はすべてゴム表面をTB1797Eによってプライマー処理して行った。
- [0077] 表3B中の「引張せん断接着強さ保持率」とは、浸漬後接着強度 \div 初期強度であり、これを百分率にて表中に示す。また、各薬品への浸漬条件を次に示す。
(1) 25%メタノール水溶液、(2) 37%硫酸水溶液、(3) 酸性洗剤及び(4) アルカリ性洗剤は常温(25 $^\circ\text{C}$)にて72時間浸漬した。(5) 沸騰水は沸騰水中にて30分、(6) ガソリンは常温(25 $^\circ\text{C}$)にて30分浸漬した。
- [0078] [表6]

表 3 B

引張せん断接着強さ 保持率	(1)25%メタノール 水溶液	(2)37%硫酸 水溶液	(3)酸性洗剤	(4)アルカリ性 洗剤	(5)沸騰水	(6)ガソリン	白化現象の 有無
実施例6B	100%	95.5%	100%	89.4%	84.3%	90.9%	なし
比較例5B	100%	94.6%	100%	87.5%	82.6%	90.6%	あり
比較例7B	92.7%	92.3%	66.5%	50.0%	0%	49.4%	あり

[0079] 表3Bより特にシアノアクリレートポリマーを分解させるアルカリ性洗剤、沸騰水において耐久性の差が顕著に表れている。比較例7Bについては沸騰水では強度が全くなくなるなど、耐久性が悪いことが分かる。実施例6B及び比較例5Bは、大きな強度低下はなく良好な耐薬品性があると言える。しかし、比較例5Bについては白化現象があるという欠点があるため、総合的には実施例6Bがより実用的である。

[0080] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2005年3月18日出願の日本特許出願(特願2005-078455)、2006年2月15日出願の日本特許出願(特願2006-37589)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0081] 本発明によるシアノアクリレート系接着剤組成物は、優れた耐湿熱性を示し、且つ、適当な柔軟性を有しており、鉄/鉄やゴム/ゴムなど同系統の被着材接着だけではなく、ゴムと鉄など硬さの異なる被着材の接着についても対応でき、さらには、酸性雰囲気、アルカリ性雰囲気、沸騰水、ガソリンなどに対しても十分な耐性がある。これにより、従来の瞬間接着剤では困難であった水回り用途や高湿環境下での用途、あるいは特殊環境下での使用など用途範囲が広がり、大いに工程短縮・コストダウンなど工業的に貢献するものである。

請求の範囲

- [1] (A) α -シアノアクリレート、(B) (メタ)アクリロイル基を有する多官能性化合物、(C) 過酸化物を含有するシアノアクリレート系接着剤組成物。
- [2] (B)成分が(B1)ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレートである請求項1に記載のシアノアクリレート系接着剤組成物。
- [3] 前記(A)成分と(B1)成分の合計量に対して、(B1)成分を1~50重量%、前記(A)成分と(B1)成分の合計量100重量部に対して(C)成分を0.01~5重量部含有する請求項2に記載のシアノアクリレート系接着剤組成物。
- [4] (A)成分がエチル- α -シアノアクリレートである請求項2に記載のシアノアクリレート系接着剤組成物。
- [5] さらに、(F)アクリルゴムを含有する請求項2に記載のシアノアクリレート系接着剤組成物。
- [6] さらに、(G)ポリメタクリル酸メチルを含有する請求項2に記載のシアノアクリレート系接着剤組成物。
- [7] さらに、(D)芳香族電子系配位子を含有する周期律第VIII族遷移金属メタロセン化合物および(E)分子内開裂型光ラジカル開始剤を含有する請求項1に記載のシアノアクリレート系接着剤組成物。
- [8] 前記(A)成分と(B)成分の合計量に対して、(B)成分を1~50重量%、前記(A)成分と(B)成分の合計量100重量部に対して、(C)成分を0.01~5重量部、(D)成分を0.0001~5重量部、(E)成分を0.01~10重量部含有する請求項7に記載のシアノアクリレート系接着剤組成物。
- [9] (A)成分がエチル- α -シアノアクリレートである請求項7に記載のシアノアクリレート系接着剤組成物。
- [10] (B)成分がジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレートである請求項7に記載のシアノアクリレート系接着剤組成物。
- [11] (D)成分がフェロセン、(E)成分が(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイドである請求項7に記載のシアノアクリレート系接着剤組成物。
- [12] さらに、(F)アクリルゴムを含有する請求項7に記載のシアノアクリレート系接着剤組

成物。

- [13] さらに、(G)ポリメタクリル酸メチルを添加する請求項7に記載のシアノアクリレート系接着剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/305428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09J4/04</i> (2006.01), <i>C09J11/06</i> (2006.01), <i>C09J133/14</i> (2006.01)		
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) C09J4/04, C09J11/06, C09J133/14		
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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006		
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.
Y	JP 10-176142 A (Toagosei Co., Ltd.), 30 June, 1998 (30.06.98), Claims; Par. Nos. [0016], [0021] (Family: none)	1-13
Y	JP 11-166006 A (Three Bond Co., Ltd.), 22 June, 1999 (22.06.99), Claims; Par. Nos. [0018] to [0024] (Family: none)	1-13
Y	JP 2001-89626 A (Three Bond Co., Ltd.), 03 April, 2001 (03.04.01), Claims; Par. No. [0017] (Family: none)	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 10 May, 2006 (10.05.06)		Date of mailing of the international search report 23 May, 2006 (23.05.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/305428

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 2005-89532 A (Toagosei Co., Ltd.), 07 April, 2005 (07.04.05), Claims; Par. Nos. [0016], [0035] (Family: none)	1-13

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), C09J11/06(2006.01), C09J133/14(2006.01)

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. C09J4/04, C09J11/06, C09J133/14

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	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 請求の範囲の番号
Y	JP 10-176142 A (東亜合成株式会社) 1998.06.30, 特許請求の範囲、 【0016】【0021】 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 11-166006 A (株式会社スリーボンド) 1999.06.22, 特許請求の 範囲、【0018】 - 【0024】 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2001-89626 A (株式会社スリーボンド) 2001.04.03, 特許請求の 範囲、【0017】 (ファミリーなし)	1-13

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 10.05.2006	国際調査報告の発送日 23.05.2006
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) 山田 泰之 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

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 請求の範囲の番号
P, A	JP 2005-89532 A (東亜合成株式会社) 2005. 04. 07, 特許請求の範囲、 【0016】【0035】 (ファミリーなし)	1 - 13