



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117730131 A

(43) 申请公布日 2024.03.19

(21) 申请号 202280052455.0

(22) 申请日 2022.07.27

(30) 优先权数据

2021-125688 2021.07.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/028935 2022.07.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/008478 JA 2023.02.02

(71) 申请人 AGC株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 下间仁 中村牧人 铃木千登志

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李恩华

(51) Int.Cl.

G09J 175/08 (2006.01)

权利要求书1页 说明书20页

(54) 发明名称

双组分型粘接剂组合物和固化物

(57) 摘要

本发明提供固化物的拉伸特性优异、粘弹性特性(储能模量)的温度依赖性小、能够在宽的温度范围内稳定地表现出粘接性的双组分型粘接剂组合物和固化物。一种双组分型粘接剂组合物,其包含:含有异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物的主剂,和含有官能团的数量为4个以上的聚氧亚烷基聚合物的固化剂,所述聚氧亚烷基聚合物的数均分子量为6000以上。

1. 一种双组分型粘接剂组合物,其包含:
含有异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物的主剂,和
含有官能团的数量为4个以上的聚氧亚烷基聚合物的固化剂,
所述聚氧亚烷基聚合物的数均分子量为6000以上。
2. 根据权利要求1所述的双组分型粘接剂组合物,其中,所述聚氧亚烷基聚合物中的基于环氧丙烷的单元的比例为60质量%以上。
3. 根据权利要求1或2所述的双组分型粘接剂组合物,其中,所述聚氧亚烷基聚合物具有基于环氧乙烷的单元。
4. 根据权利要求3所述的双组分型粘接剂组合物,其中,在所述聚氧亚烷基聚合物中,所述聚氧亚烷基聚合物中的基于环氧乙烷的单元的比例为5质量%以上且40质量%以下。
5. 根据权利要求1或2所述的双组分型粘接剂组合物,其中,所述聚氧亚烷基聚合物的数均分子量除以每1分子所述聚氧亚烷基聚合物的官能团的数量所得到的交联间分子量为1400以上且9000以下。
6. 根据权利要求1或2所述的双组分型粘接剂组合物,其中,所述官能团为羟基。
7. 根据权利要求6所述的双组分型粘接剂组合物,其中,异氰酸酯指数为80以上且150以下,所述异氰酸酯指数表示所述异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物中的异氰酸酯基相对于所述聚氧亚烷基聚合物中的羟基的摩尔比(异氰酸酯基/羟基)的100倍。
8. 根据权利要求1或2所述的双组分型粘接剂组合物,其中,所述双组分型粘接剂组合物中的所述主剂和所述固化剂的总计的比例为50质量%以上。
9. 一种固化物,其是将权利要求1或2所述的双组分型粘接组合物固化而成的。

双组分型粘接剂组合物和固化物

技术领域

[0001] 本发明涉及双组分型粘接剂组合物,特别是涉及将树脂与金属等不同种材料粘接的氨基甲酸酯系双组分固化型的双组分型粘接剂组合物和固化物。

背景技术

[0002] 在汽车领域中,在环境意识的提高、无汽油的趋势进展的过程中,作为燃耗改善对策,要求轻量化。汽车的车身、前车门、后车门、后背门、前保险杠、后保险杠、车门嵌饰条等内外饰件通常使用钢板,但为了应对轻量化的要求,代替钢板而将碳纤维强化塑料、玻璃纤维强化塑料等强化塑料、以聚丙烯为首的各种树脂材料用作汽车的内外装饰部件的情况增加。随之而来的,使金属与树脂等不同种材料粘接的技术的重要性增加。

[0003] 在使树脂材料与金属等不同种材料粘接的粘接剂中,除了粘接性以外,还要求固化后的粘接剂的耐热性、耐湿热性、在负载自重的状态下长时间保持的耐蠕变性、特别是高温下的耐蠕变性。因此,正在研究应用双组分固化型的氨基甲酸酯系粘接剂来代替以往使用的环氧系粘接剂。

[0004] 例如,专利文献1公开了一种双组分固化型粘接剂组合物,其具有:还包含氨基甲酸酯预聚物和作为未反应多异氰酸酯的剩余部分的残留多异氰酸酯的主剂,和以特定量比包含1分子中具有至少2个羟基的数均分子量1000以上的非结晶性多元醇化合物和多胺化合物的固化剂,认为能够得到断裂强度、断裂伸长率等拉伸特性优异、粘弹性特性的温度依赖性小的固化物,并且能够抑制发泡。

[0005] 专利文献2公开了一种双组分型氨基甲酸酯系粘接剂组合物,其具有:包含具有异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物的主剂,和含有在末端具有环氧乙烷、且在1分子中具有3个含活性氢的基团即三官能的特定的多元醇化合物的固化剂,认为初始粘接性和长期粘接性优异。

[0006] 专利文献3公开了一种双组分型聚氨酯粘接剂组合物,其将用环氧乙烷封端的三官能的聚环氧丙烷与以特定量比混合有特定的多元醇和多异氰酸酯的多异氰酸酯成分混合,认为在宽范围的温度条件下维持良好的特性。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:国际公开第2020/067527号

[0010] 专利文献2:国际公开第2019/240046号

[0011] 专利文献3:国际公开第2016/204978号

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 然而,由上述专利文献中的双组分型粘接剂组合物得到的固化物在高温下或低温下粘接性变弱,从进一步提高宽范围的温度下的粘接性的观点出发,粘接性的温度依赖性

还存在改善的余地。

[0014] 鉴于上述问题,本发明的课题在于提供固化物的拉伸特性优异、粘弹性特性(储能模量)的温度依赖性小、能够在宽的温度范围内稳定地表现出粘接性的双组分型粘接剂组合物和将该双组分型粘接剂组合物固化而成的固化物。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本发明人等为了解决上述课题进行了深入研究,结果发现:包含含有末端为异氰酸酯基的预聚物的主剂、和作为固化剂的特定的聚氧亚烷基聚合物的双组分型粘接剂组合物能够解决上述课题,从而完成了本发明。

[0017] 即,本发明为如下所述:

[0018] [1]一种双组分型粘接剂组合物,其包含:含有异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物的主剂,和含有官能团的数量为4个以上的聚氧亚烷基聚合物的固化剂,所述聚氧亚烷基聚合物的数均分子量为6000以上。

[0019] [2]根据上述[1]所述的双组分型粘接剂组合物,其中,所述聚氧亚烷基聚合物中的基于环氧丙烷的单元的比例为60质量%以上。

[0020] [3]根据上述[1]或[2]所述的双组分型粘接剂组合物,其中,所述聚氧亚烷基聚合物具有基于环氧乙烷的单元。

[0021] [4]根据上述[3]所述的双组分型粘接剂组合物,其中,在所述聚氧亚烷基聚合物中,所述聚氧亚烷基聚合物中的基于环氧乙烷的单元的比例为5质量%以上且40质量%以下。

[0022] [5]根据上述[1]~[4]中任一项所述的双组分型粘接剂组合物,其中,所述聚氧亚烷基聚合物的数均分子量除以每1分子所述聚氧亚烷基聚合物的官能团的数量所得到的交联间分子量为1400以上且9000以下。

[0023] [6]根据上述[1]~[5]中任一项所述的双组分型粘接剂组合物,其中,所述官能团为羟基。

[0024] [7]根据上述[6]所述的双组分型粘接剂组合物,其中,异氰酸酯指数为80以上且150以下,所述异氰酸酯指数表示所述异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物中的异氰酸酯基相对于所述聚氧亚烷基聚合物中的羟基的摩尔比(异氰酸酯基/羟基)的100倍。

[0025] [8]根据上述[1]~[7]中任一项所述的双组分型粘接剂组合物,其中,所述双组分型粘接剂组合物中的所述主剂和所述固化剂的总计的比例为50质量%以上。

[0026] [9]一种固化物,其是将上述[1]~[8]中任一项所述的双组分型粘接剂组合物固化而成的。

[0027] 发明的效果

[0028] 根据本发明,能够提供固化物的拉伸特性优异、粘弹性特性(储能模量)的温度依赖性小、能够在宽的温度范围内稳定地表现出粘接性的双组分型粘接剂组合物和该双组分型粘接剂组合物固化而成的固化物。

具体实施方式

[0029] 本说明书中的术语的定义、含义如下所述。

[0030] 在本说明书中,可以任意地采用优选的物质,可以说优选的物质彼此的组合是更

优选的。

[0031] 在本说明书中,“XX~YY”的记载是指“XX以上且YY以下”。另外,在本说明书中,关于优选的数值范围(例如,含量等范围),分层次地记载的下限值和上限值可分别独立地组合。例如,根据“优选为10~90、更优选为30~60”的记载,也可以将“优选的下限值(10)”与“更优选的上限值(60)”组合而设为“10~60”。另外,在本说明书中记载的数值范围中,该数值范围的上限值或下限值也可以替换为实施例所示的值。

[0032] 构成聚合物的“单元”是指单体通过聚合而形成的原子团。

[0033] “聚氧亚烷基聚合物”是指具有聚氧亚烷基链的聚合物。另外,将基于环氧烷烃的重复单元称为“环氧烷单元”。

[0034] “异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物”是指使1分子中具有2个以上的羟基的有机化合物与多异氰酸酯化合物反应而得到的、在分子链的末端的至少一部分具有异氰酸酯基的化合物。

[0035] “交联间分子量”是指聚氧亚烷基聚合物的数均分子量(Mn)除以平均官能团数(每1分子聚氧亚烷基聚合物的官能团的数量)而得的值。

[0036] (双组分型粘接剂组合物)

[0037] 本发明为一种双组分型粘接剂组合物,其包含:含有异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物的主剂,和含有官能团的数量为4个以上的聚氧亚烷基聚合物的固化剂,所述聚氧亚烷基聚合物的数均分子量为6000以上。

[0038] 对于本发明的双组分型粘接剂组合物,其固化物的拉伸特性优异、粘弹性特性(储能模量)的温度依赖性小、能够在宽的温度范围内稳定地表现出粘接性。以下,对各成分进行说明。

[0039] <主剂>

[0040] 本发明的双组分型粘接剂组合物中的主剂含有异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物。

[0041] 异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物通过如下进行反应而得到:使多异氰酸酯化合物与1分子中具有2个以上的含活性氢的基团的化合物(以下,称为“活性氢化合物”)以异氰酸酯基相对于含活性氢的基团而言过量的方式反应而得到。作为含活性氢的基团,例如可列举出羟基、氨基、亚氨基。

[0042] 作为该活性氢化合物,例如可列举出1分子中具有2个以上的羟基的多元醇、1分子中具有2个以上的氨基的多胺等,优选为多元醇。

[0043] -多元醇-

[0044] 从通过与多异氰酸酯化合物反应而得到的异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物的粘度在常温下具有适度的流动性的观点出发,多元醇的数均分子量(Mn)优选为1000以上且50000以下、更优选为5000~30000。在本发明中,上述Mn为通过与后述的聚氧亚烷基聚合物的Mn的测定方法相同的方法得到的值。多元醇的Mn在上述的适当的范围以内时,使本发明的双组分型粘接剂组合物固化而成的固化物的拉伸特性、粘弹性特性容易变得良好。

[0045] 多元醇只要为具有2个以上的羟基的化合物,其分子量和骨架等就没有特别限定。作为多元醇,例如可列举出聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚合物多元醇、聚(甲基)丙烯酸类多元醇、聚碳酸酯多元醇、蓖麻油系多元醇、聚烯烃多元醇,可以没有特别限定地使用日本特

开2020-37689号公报的[0016]~[0028]所记载的多元醇。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0046] 另外,作为多元醇,也可以使用在聚醚多元醇中分散有具有基于(甲基)丙烯酸酯单体的单元的聚合物的聚合物多元醇。聚合物多元醇可以为市售品,例如,可列举出“ULTIFLOW(注册商标)”系列、“SHARPFLOW(注册商标)”系列(以上,三洋化成工业株式会社制)、“Excenol(注册商标)”系列(AGC株式会社制)等。

[0047] 进一步,也可以使用后述的官能团的数量为4个以上的聚氧亚烷基聚合物。

[0048] 需要说明的是,本说明书中(甲基)丙烯酸是指丙烯酸和/或甲基丙烯酸,(甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。

[0049] -多异氰酸酯化合物-

[0050] 在异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物的制造中使用的多异氰酸酯化合物为1分子中具有2个以上的异氰酸酯基的有机化合物。1分子中的异氰酸酯基的数量优选为2~4。多异氰酸酯化合物可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0051] 作为多异氰酸酯化合物,例如可列举出:四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、2-甲基戊烷-1,5-二异氰酸酯、3-甲基戊烷-1,5-二异氰酸酯等直链或支链的脂肪族二异氰酸酯化合物;

[0052] 降冰片烷二异氰酸酯(NBDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、甲基亚环己基二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸酯甲基)环己烷、二环己基甲烷二异氰酸酯(H₁₂MDI)等脂环式二异氰酸酯化合物;

[0053] 甲苯二异氰酸酯(TDI)、2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、1,3-苯二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、 $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha'$ -四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二苄基二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯化合物;

[0054] 二烷基二苯基甲烷二异氰酸酯、四烷基二苯基甲烷二异氰酸酯等芳香脂肪族二异氰酸酯化合物;

[0055] 上述二异氰酸酯化合物的异氰脲酸酯改性体;上述二异氰酸酯化合物的缩二脲改性体;上述二异氰酸酯化合物的脲基甲酸酯改性体;上述二异氰酸酯化合物的碳二亚胺改性体;使上述二异氰酸酯化合物与1分子中具有3个以上羟基的多元醇反应而得到的3官能以上的异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物(加合物改性体);水分散型异氰酸酯、封端异氰酸酯等水分散性的多异氰酸酯化合物;三苯基甲烷三异氰酸酯等1分子中具有3个以上的异氰酸酯基的多异氰酸酯化合物。

[0056] 作为异氰脲酸酯改性体的市售品,例如可列举出DURANATE TPA-100、DURANATE TKA-100(旭化成株式会社制)、CORONATE HX(东曹株式会社制)。

[0057] 作为缩二脲改性体的市售品,例如可列举出DURANATE 24A-100、DURANATE 22A-75P(旭化成株式会社制)。

[0058] 作为3官能以上的异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物的市售品,例如可列举出

CORONATE L、CORONATE L-55E、CORONATE L-45E(均为东曹株式会社制)等。

[0059] 作为水分散型异氰酸酯的市售品,例如可列举出DURANATE WB40-100、DURANATE WB40-80D、DURANATE WT20-100、DURANATE WL70-100、DURANATE WE50-100、DURANATE WR80-70P(旭化成株式会社制)、AQUANATE 105、AQUANATE 130、AQUANATE 140、AQUANATE 200、AQUANATE 210(东曹株式会社制)等。

[0060] 作为封端异氰酸酯的市售品,例如可列举出SU-268A、NBP-211、MEIKANATE CX、MEIKANATE TP-10、DM-6400(均为明成化学工业株式会社制);WM44-L70G(旭化成株式会社制);Aqua BI200、Aqua BI220(均为Baxenden Chemical Ltd.制);Takelac W、Takelac WPB(均为三井化学株式会社制);BURNOCK(DIC株式会社制);ELASTRON(第一工业株式会社制)等。

[0061] 从能够得到上述多异氰酸酯化合物相对于上述活性氢化合物的反应性优异、固化物的拉伸特性优异、粘弹性特性(储能模量)的温度依赖性小、能够在宽的温度范围内稳定地表现出粘接性、高温(90℃)中的耐蠕变性优异的双组分型粘接剂组合物的观点出发,作为多异氰酸酯化合物中的异氰酸酯基的含量,优选为20质量%以上、更优选为25质量%以上、特别优选为30质量%以上,另外,优选为50质量%以下、更优选为45质量%以下、进一步优选为40质量%以下。

[0062] 作为含有上述优选的范围的异氰酸酯基的多异氰酸酯化合物的适当的具体例,为脂肪族二异氰酸酯化合物、脂环式二异氰酸酯化合物、芳香族二异氰酸酯化合物,可列举出MDI(异氰酸酯基含量33.6质量%)、聚合MDI(异氰酸酯基含量31.0质量%)、粗制MDI(MDI与三苯基甲烷三异氰酸酯的混合物)、IPDI(异氰酸酯基含量37.8质量%)等。

[0063] 在得到异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物时,表示多异氰酸酯化合物中的异氰酸酯基相对于多元醇中的羟基的摩尔比(异氰酸酯基/羟基)的100倍的异氰酸酯指数优选为110以上且600以下。

[0064] 异氰酸酯指数优选为120以上、更优选为125以上、特别优选为130以上,另外,优选为500以下、更优选为450以下、特别优选为400以下。上述异氰酸酯指数为上述优选的范围内时,由于能够制造具有适度的分子链长的异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物,因此生产性进一步提高。另外,上述异氰酸酯指数为上述优选的范围内时,从使本发明的双组分型粘接剂组合物固化而成的固化物的拉伸特性和粘弹性特性(储能模量)的温度依赖性变得更小的观点出发也是优选的。

[0065] 异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物能够使多元醇与多异氰酸酯化合物反应而制造。

[0066] 异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物的制造根据需要可以使用催化剂。作为催化剂,可列举出叔胺系化合物;锡系化合物;非锡系化合物等。催化剂可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0067] 作为叔胺系化合物,例如可列举出三乙胺、三亚乙基二胺、1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯(DBU)等。

[0068] 作为锡系化合物,例如可列举出二丁基二氯化锡、二丁基氧化锡、二丁基二溴化锡、二丁基二马来酸锡、二丁基二月桂酸锡(DBTDL)、二丁基二乙酸锡、二丁基硫化锡、三丁基硫化锡、三丁基氧化锡、三丁基乙酸锡、三乙基乙氧基锡、三丁基乙氧基锡、二辛基氧化

锡、三丁基氯化锡、三丁基三氯乙酸锡、2-乙基己酸锡等。

[0069] 作为非锡系化合物,例如可列举出二丁基二氯化钛、钛酸四丁酯、丁氧基三氯化钛等钛系化合物;油酸铅、2-乙基己酸铅、苯甲酸铅、环烷酸铅等铅系化合物;2-乙基己酸铁、乙酰丙酮铁等铁系化合物;苯甲酸钴、2-乙基己酸钴等钴系化合物;环烷酸锌、2-乙基己酸锌等锌系化合物;环烷酸镉等镉系化合物等。

[0070] 使用催化剂时的催化剂的使用量没有特别限制,相对于多元醇与多异氰酸酯化合物的总计100质量份,优选为0.001质量份以上、更优选为0.002质量份以上、特别优选为0.003质量份以上,另外,优选为1.0质量份以下、更优选为0.2质量份以下、特别优选为0.05质量份以下。

[0071] 在异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物的制造中,根据需要可以使用溶剂。

[0072] 作为溶剂,可列举出丙酮、甲乙酮等酮;乙酸乙酯等酯;甲苯、二甲苯等芳香族烃等。溶剂可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0073] 使用溶剂时的溶剂的使用量没有特别限制,相对于多元醇与多异氰酸酯化合物的总计100质量份,优选为30质量份以上、更优选为40质量份以上、特别优选为50质量份以上,另外,优选为500质量份以下、更优选为450质量份以下、特别优选为400质量份以下。

[0074] 作为异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物的制造方法,例如可列举出以下所示的方法。

[0075] 制造方法1:将多元醇、多异氰酸酯化合物、任意的催化剂、以及任意的溶剂一次性投入的方法

[0076] 制造方法2:投入多元醇、任意的催化剂、以及任意的溶剂,向其中滴加添加多异氰酸酯化合物的方法

[0077] 在制造方法2的情况下,原料中的低分子成分优先反应,能够使分子量分布更窄,反应控制变得容易。

[0078] 反应温度优选为50℃以上、更优选为60℃以上、特别优选为65℃以上,另外,小于100℃,优选为95℃以下、特别优选为80℃以下。由于将反应温度设为上述范围内则容易抑制氨基甲酸酯反应以外的副反应,因此容易得到所期望的异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物。

[0079] 反应结束后,可以添加反应终止剂使得上述催化剂失活。作为反应终止剂,例如可列举出乙酰丙酮。反应终止剂可以组合使用2种以上。

[0080] 异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物的Mn没有特别限制,优选为1500以上、更优选为2000以上、特别优选为2500以上,另外,优选为150000以下、更优选为100000以下、特别优选为50000以下。Mn为上述优选的范围内时,能够得到涂布性优异的粘合剂组合物,并且能够调整合成时的粘度。

[0081] 异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物的Mn可以与后述的聚氧亚烷基聚合物的Mn的测定方法同样地操作而求出。

[0082] 从固化性、粘接性和固化物的拉伸特性优异的观点出发,异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物优选为使聚醚多元醇与芳香族多异氰酸酯化合物反应而成的氨基甲酸酯预聚物。

[0083] <固化剂>

[0084] (聚氧亚烷基聚合物)

[0085] 本发明的双组分型粘接剂组合物包含含有官能团的数量为4个以上的聚氧亚烷基聚合物(以下也简称为“聚氧亚烷基聚合物”)的固化剂,所述聚氧亚烷基聚合物的数均分子量(以下也记为“ M_n ”)为6000以上。

[0086] 聚氧亚烷基聚合物的 M_n 优选为6500以上、更优选为7000以上。另一方面,聚氧亚烷基聚合物的 M_n 优选为60000以下、更优选为50000以下、进一步优选为45000以下。聚氧亚烷基聚合物的 M_n 为上述优选的范围内时,则使得到的双组分型粘接剂组合物固化而成的固化物的拉伸特性和粘弹性特性(储能模量)的温度依赖性容易变得更加良好。

[0087] 聚氧亚烷基聚合物的分子量分布没有特别限制,优选小于1.20。聚氧亚烷基聚合物的分子量分布若设为小于1.20,则反应性容易变得良好,使得到的双组分型粘接剂组合物固化而成的固化物的拉伸特性、粘弹性特性(储能模量)的温度依赖性容易变得更加良好。

[0088] 聚氧亚烷基聚合物的 M_n 和分子量分布为通过以下记载的方法测定所得到的值。

[0089] 对于作为分子量测定用的标准试样的聚合度不同的单分散聚苯乙烯的多种种类,使用市售的GPC测定装置(HLC-8320GPC、东曹株式会社制)进行测定,并基于聚苯乙烯的分子量与保持时间的关系制作标准曲线,将作为测定试样的聚氧亚烷基聚合物用四氢呋喃稀释至0.5质量%,使其通过孔径0.5 μm 的过滤器之后,对于该测定试样,使用上述GPC测定装置进行测定。使用上述标准曲线,对测定试样的GPC光谱进行计算机解析,由此求出测定试样的 M_n 和重均分子量(以下,称为 M_w)。

[0090] 分子量分布是根据上述 M_w 和 M_n 算出的值,为 M_w 相对于 M_n 的比率(以下,称为“ M_w/M_n ”)。

[0091] 聚氧亚烷基聚合物的不饱和度没有特别限制,优选为0.05meq/g以下、更优选为0.03meq/g以下、特别优选为0.02meq/g以下。聚氧亚烷基聚合物的不饱和度可以为0。聚氧亚烷基聚合物的不饱和度为上述上限值以下时,得到的双组分型粘接剂组合物的固化性更加良好。

[0092] 聚氧亚烷基聚合物的不饱和度为按照JIS K 1557-3:2007的方法所测定的值。

[0093] 本发明的双组分型粘接剂组合物中的固化剂所含有的聚氧亚烷基聚合物中的官能团的数量为4个以上,优选为4~10个、更优选为4~9个、进一步优选为4~8个、特别优选为4~6个。作为每1分子聚氧亚烷基聚合物的官能团的数量平均官能团数优选为4个以上、更优选为4.2个以上、进一步优选为4.5个以上、特别优选为4.8个以上,另外,优选为10个以下、更优选为9个以下、进一步优选为8个以下。

[0094] 聚氧亚烷基聚合物的平均官能团数为上述范围内时,则得到的双组分型粘接剂组合物的固化物的拉伸特性和粘弹性特性(储能模量)的温度依赖性容易变得更加良好。

[0095] 作为聚氧亚烷基聚合物的官能团,例如可列举出羟基或氨基。作为聚氧亚烷基聚合物的官能团,优选为羟基,更优选聚氧亚烷基聚合物中的所有官能团为羟基。聚氧亚烷基聚合物的羟基的数量(以下也称为“羟基数”)优选为4个以上、更优选为4~10个、进一步优选为4~9个、进一步优选为4~8个、特别优选为4~6个。特别是作为每1分子聚氧亚烷基聚合物的羟基数的平均羟基数优选为4个以上、更优选为4.5个以上、进一步优选为5个以上、特别优选为6个以上。另一方面,平均羟基数优选为10个以下、更优选为9个以下、进一步优

选为8个以下。

[0096] 聚氧亚烷基聚合物的平均羟基数为上述范围内时,则得到的双组分型粘接剂组合物的固化物的拉伸特性和粘弹性特性(储能模量)的温度依赖性容易变得更加良好。

[0097] 需要说明的是,作为聚氧亚烷基聚合物,组合使用2种以上1分子中的官能团的数量不同的聚氧亚烷基聚合物的情况下,作为聚氧亚烷基聚合物整体的平均官能团数也优选为4个以上。作为聚氧亚烷基聚合物,组合使用2种以上1分子中的羟基数不同的聚氧亚烷基聚合物的情况也相同。

[0098] 聚氧亚烷基聚合物的每1分子的平均羟基数可以通过使用 ^{13}C -NMR(核磁共振)确定引发剂的种类和摩尔比来算出。在利用 ^{13}C -NMR的分析中,由于在引发剂中能够观察到特征性的峰,因此能够由峰的位置和峰的面积确定引发剂的种类和摩尔比。

[0099] 通常,1分子聚氧亚烷基聚合物中的羟基数与1分子合成该聚氧亚烷基聚合物时使用的引发剂中的羟基数一致。作为引发剂,例如在使用甘油合成聚氧亚烷基聚合物的情况下,通常,可得到1分子中的羟基数为3的聚氧亚烷基聚合物。另外,作为引发剂,例如在使用季戊四醇合成聚氧亚烷基聚合物的情况下,通常,可得到1分子中的羟基数为4的聚氧亚烷基聚合物。另外,作为引发剂,例如在使用山梨糖醇合成聚氧亚烷基聚合物的情况下,通常,可得到1分子中的羟基数为6的聚氧亚烷基聚合物。

[0100] 聚氧亚烷基聚合物的每1分子的平均羟基数也可以由基于引发剂的种类的1分子中的羟基数和引发剂的摩尔分数算出。例如,甘油为30摩尔%、山梨糖醇为70摩尔%的情况下,平均羟基数成为 $3 \times 0.3 + 6 \times 0.7 = 5.1$ 。

[0101] 聚氧亚烷基聚合物的羟值没有特别限制,优选为 2mgKOH/g 以上、更优选为 5mgKOH/g 以上、特别优选为 8mgKOH/g 以上,另外,优选为 50mgKOH/g 以下、更优选为 45mgKOH/g 以下、特别优选为 40mgKOH/g 以下。聚氧亚烷基聚合物的羟值若为上述上限值以下,则得到的双组分型粘接剂组合物的固化物的拉伸特性和粘弹性特性(储能模量)的温度依赖性容易变得更加良好。

[0102] 聚氧亚烷基聚合物的羟值为按照JIS K 1557-1:2007的B法测定而算出的值。

[0103] 聚氧亚烷基聚合物中,相对于氧亚烷基的总量的氧亚丙基的含有比例,即基于环氧丙烷的单元的比例(以下也记为“P0单元含量”)。优选为60质量%以上、更优选为70质量%以上、进一步优选为80质量%以上。

[0104] 聚氧亚烷基聚合物中的P0单元含量的上限可以为100质量%,优选为95质量%。

[0105] 聚氧亚烷基聚合物可以具有氧亚乙基,即基于环氧乙烷的单元。聚氧亚烷基聚合物具有氧亚乙基的情况下,相对于氧亚烷基的总量的氧亚乙基的含有比例(环氧乙烷单元含量;以下也记为“E0单元含量”)。优选为40质量%以下。

[0106] 相对于聚氧亚烷基聚合物的氧亚烷基的总量的E0单元含量优选为30质量%以下、进一步优选为20质量%以下。

[0107] 聚氧亚烷基聚合物中的E0单元含量的下限可以为0质量%,优选为5质量%。

[0108] 相对于聚氧亚烷基聚合物的氧亚烷基的总量的E0单元含量为上述优选的范围内时,由于聚氧亚烷基聚合物容易变成非结晶,因此容易处理,在得到的双组分型粘接剂组合物的固化物中,凝胶化时间容易变短。

[0109] 相对于聚氧亚烷基聚合物的氧亚烷基的总量的、P0单元含量和E0单元含量是通过

使用¹H-NMR求出氧亚烷基链的单体组成而算出的。例如,聚氧亚烷基聚合物为由PO单元与EO单元形成的多元醇的情况下,可以由PO单元中的甲基的信号与PO单元中以及EO单元中的亚甲基的信号的面积比求出相对于氧亚烷基的总量的PO单元含量和EO单元含量。

[0110] 合成聚氧亚烷基聚合物时使用的环氧烷烃只要以相对于聚氧亚烷基聚合物的氧亚烷基的总量的PO单元含量为60质量%以上的方式选择就没有特别限制,优选为环氧乙烷、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、环氧异丁烷等适当的碳原子数2~5的环氧烷烃与环氧丙烷的组合使用,更优选环氧丙烷与环氧乙烷的组合使用。

[0111] 使2种以上的环氧烷烃开环加成的情况下,来自各环氧烷烃的单元的排列可以为无规、可以为嵌段、也可以为渐进(taper)。此处,聚氧亚烷基聚合物中,在PO单元和EO单元的排列为无规的情况下,通常,可以具有PO单元的嵌段体、以及PO单元和EO单元的无规体,另外,也可以具有EO单元的嵌段体、以及PO单元和EO单元的无规体。另外,聚氧亚烷基聚合物中,在PO单元和EO单元的排列为嵌段的情况下,可以依次具有PO单元的嵌段体(PO嵌段)、EO单元的嵌段体(EO嵌段)、以及PO嵌段(为“PO嵌段-EO嵌段-PO嵌段”的结构),也可以依次具有EO嵌段、PO嵌段、以及EO嵌段(为“EO嵌段-PO嵌段-EO嵌段”的结构)。进一步,聚氧亚烷基聚合物中,在PO单元和EO单元的排列为渐进的情况下,通常,具有PO单元的嵌段体、PO单元和EO单元的无规体、以及EO单元的嵌段体。

[0112] 在组合使用作为环氧烷烃的环氧丙烷以及环氧丙烷以外的环氧烷烃(适当地为环氧乙烷)的情况下,PO单元含量与环氧丙烷以外的环氧烷烃单元含量的摩尔比只要是相对于聚氧亚烷基聚合物的氧亚烷基的总量的PO单元含量为60质量%以上就没有特别限制。PO单元含量越多,聚氧亚烷基聚合物的玻璃化转变点越低,因此特别是低温时处理容易且操作性良好,另外,使本发明的双组分型粘接剂组合物固化而成的固化物的低温中的柔软性变得更加良好。

[0113] 另外,聚氧亚烷基聚合物含有EO单元的情况下,例如末端为EO单元时,由于末端成为伯羟基,因此与末端为PO单元时相比,存在与多异氰酸酯化合物的反应性变高的倾向。

[0114] 聚氧亚烷基聚合物可以单独使用,另外只要其Mn为6000以上则也可以组合使用2种以上的聚氧亚烷基聚合物。

[0115] 包含2种以上的聚氧亚烷基聚合物的情况下,各自的聚氧亚烷基聚合物的Mn、分子量分布、PO单元含量优选为上述优选的范围内。

[0116] 对于聚氧亚烷基聚合物的制造方法没有特别限制,优选以下方法:在催化剂的存在下,将1分子中具有3个以上的活性氢的化合物、优选为1分子中具有3个以上的羟基的化合物的1种以上用作引发剂,以平均羟基数成为4以上的方式使用,使环氧烷烃开环加成的方法。

[0117] 作为1分子中具有3个羟基的化合物,例如可列举出甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷。作为1分子中具有4个以上的羟基的化合物,可列举出二甘油、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇等四元以上的多元醇类;葡萄糖、山梨糖醇、右旋糖(dextrose)、果糖、蔗糖以及甲基葡萄糖苷等糖类或其衍生物。另外,也可列举出使它们与少量的环氧烷烃反应而得到的低分子量的聚醚多元醇。

[0118] 作为使引发剂与环氧烷烃开环加成聚合的催化剂,可以使用现有公知的催化剂。例如可列举出KOH这样的碱催化剂、使有机铝化合物与吡啶反应而得到的络合物这样的过

渡金属化合物-卟啉络合物催化剂、复合金属氰化物络合物催化剂(以下也记为“DMC催化剂”)、由磷腈化合物形成的催化剂。

[0119] 从得到的聚氧亚烷基聚合物的分子量分布能够变窄、容易得到粘度低的聚氧亚烷基聚合物的观点来看,使用DMC催化剂得到聚氧亚烷基聚合物的情况是优选的。

[0120] DMC催化剂可以使用现有公知的化合物,使用DMC催化剂的聚合物的制造方法也能够采用公知的方法。例如,可以使用国际公开第2003/062301号、国际公开报第2004/067633号、日本特开2004-269776号公报、日本特开2005-015786号公报、国际公开第2013/065802号、日本特开2015-010162号公报等公开的化合物和制造方法。

[0121] 作为使引发剂与环氧烷烃开环加成聚合而得到聚氧亚烷基聚合物的方法,可以采用现有公知的方法。例如,可以使用国际公开第2011/125951号、专利第5648797号公报等公开的制造方法。

[0122] 本发明的双组分型粘接剂组合物中的固化剂除了前述的聚氧亚烷基聚合物以外,从促进混合主剂和固化剂时的效果的观点出发,也可以含有催化剂。

[0123] 作为催化剂,可列举出可在异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物的制造时使用的、上述的叔胺系化合物、锡系化合物、非锡系化合物。催化剂可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0124] 配混催化剂的情况下,对其量没有特别限制,相对于聚氧亚烷基聚合物100质量份,优选为0.00001质量份以上、更优选为0.00005质量份以上、特别优选为0.0001质量份以上,另外,优选为1.0质量份以下、更优选为0.2质量份以下、特别优选为0.05质量份以下。

[0125] 本发明的双组分型粘接剂组合物中,异氰酸酯指数优选为80以上且150以下,所述异氰酸酯指数表示,所述异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物中的异氰酸酯基相对于所述聚氧亚烷基聚合物中的羟基的摩尔比(异氰酸酯基/羟基)的100倍。

[0126] 该异氰酸酯指数优选为85以上、更优选为90以上、特别优选为95以上,另外,优选为140以下、更优选为130以下、特别优选为120以下。异氰酸酯指数为上述优选的范围内时,使本发明的双组分型粘接剂组合物固化而成的固化物的拉伸特性容易变得良好。需要说明的是,异氰酸酯指数为异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物的异氰酸酯基的摩尔数相对于聚氧亚烷基聚合物的羟基的总计摩尔数的比率的100倍的值。

[0127] 本发明的双组分型粘接剂组合物中,聚氧亚烷基聚合物的数均分子量(Mn)除以平均官能团数所得到的交联间分子量优选为1400以上且9000以下。交联间分子量更优选为1500以上、进一步优选为1600以上,另一方面,更优选为8500以下、进一步优选为8000以下。

[0128] 本发明的双组分型粘接剂组合物中,聚氧亚烷基聚合物的官能团均为羟基的情况下,聚氧亚烷基聚合物的数均分子量(Mn)除以平均羟基数(f)所得到的交联间分子量优选为1400以上且9000以下。交联间分子量更优选为1500以上、进一步优选为1600以上,另一方面,更优选为8500以下、进一步优选为8000以下。

[0129] 交联间分子量小时,则通过与主剂所含有的异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物的反应所得到的固化物中,存在交联密度变大的倾向,交联间分子量为上述范围内时,使本发明的双组分型粘接剂组合物固化而成的固化物的拉伸特性容易变得更加良好。

[0130] 本发明的双组分型粘接剂组合物中的主剂和固化剂也可以进一步含有溶剂、后述的添加剂等。

[0131] 作为溶剂,优选为可在异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物的制造时根据需要使用的上述溶剂。

[0132] 另外,含有溶剂的情况下,相对于异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物100质量份,其量优选为30质量份以上、更优选为40质量份以上、特别优选为50质量份以上,另外,优选为500质量份以下、更优选为450质量份以下、特别优选为400质量份以下。

[0133] 本发明的双组分型粘接剂组合物中的主剂和固化剂的总计的比例(含量)优选为50质量%以上且100质量%以下。主剂和固化剂的总计的比例更优选为55质量%以上、进一步优选为60质量%以上,并且,更优选小于100质量%、进一步优选为99.5质量%以下、更进一步优选为95质量%以下。

[0134] 本发明的双组分型粘接剂组合物中的主剂与固化剂的含量比基于前述的异氰酸酯指数而决定。

[0135] 本发明的双组分粘接剂组合物的固体成分中的主剂和固化剂的总计的比例(含量)优选为80质量%以上、更优选为90质量%以上、特别优选为95质量%以上,可以为100质量%。

[0136] (双组分型粘接剂组合物的制造方法)

[0137] 本发明的双组分型粘接剂组合物的制造方法可以适用公知的方法。例如,可以通过将主剂所含有的各成分,具体而言将前述的异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物、和根据需要含有的溶剂、后述的添加剂的1种或2种以上均匀地搅拌混合来制造主剂。另外,可以通过将固化剂所含有的各成分,具体而言将前述的聚氧亚烷基聚合物、根据需要所含有的催化剂成分、溶剂、和后述的添加剂的1种或2种以上均匀地搅拌混合来制造固化剂。

[0138] 搅拌混合可以使用具备加热装置的PLASTOMILL、捏合机、班伯里密炼机、辊等公知的搅拌混合机。搅拌混合优选在氮气等非活性气体气氛下或减压脱水气氛下进行。

[0139] 需要说明的是,对于上述各成分的投入顺序没有特别限制。

[0140] 主剂和固化剂分别收纳在不同的容器中。容器可以利用试管、瓶等各种容器。

[0141] <双组分型粘接剂组合物中可配混的添加剂>

[0142] 本发明的双组分型粘接剂组合物在不损害本发明的效果的范围内,可以根据需要含有水解抑制剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、填充剂、增塑剂、防静电剂、流平剂、其他任意成分等添加剂。

[0143] -水解抑制剂-

[0144] 作为水解抑制剂,可列举出碳二亚胺系、异氰酸酯系、噁唑啉系、环氧系等。水解抑制剂可以单独使用1种,或组合使用2种以上。其中,从水解抑制效果的观点出发,优选为碳二亚胺系。

[0145] --碳二亚胺系--

[0146] 碳二亚胺系水解抑制剂为在1分子中具有1个以上的碳二亚胺基的化合物。作为单碳二亚胺化合物,例如可列举出二环己基碳二亚胺、二异丙基碳二亚胺、二甲基碳二亚胺、二异丁基碳二亚胺、二辛基碳二亚胺、二苯基碳二亚胺、萘基碳二亚胺。

[0147] 聚碳二亚胺化合物能够在碳二亚胺化催化剂的存在下使二异氰酸酯进行脱碳酸缩合反应而生成。

[0148] 作为二异氰酸酯,例如可列举出MDI、3,3'-二甲氧基-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸

酯、3,3'-二甲基-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基醚二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二苯基醚二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、1-甲氧基苯基-2,4-二异氰酸酯、IPDI、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯。

[0149] 作为碳二亚胺化催化剂,例如可列举出1-苯基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物(1-phenyl-2-phospholene-1-oxide)、3-甲基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物、1-乙基-3-甲基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物、1-乙基-2-磷杂环戊烯-1-氧化物、它们的3-磷杂环戊烯异构体等磷杂环戊烯氧化物(phospholene oxide)。

[0150] --异氰酸酯系--

[0151] 作为异氰酸酯系水解抑制剂,例如可列举出2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、间苯二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯、3,3'-二甲氧基-4,4'-联苯二异氰酸酯、3,3'-二氯-4,4'-联苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、1,5-四氢萘二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、1,3-环己基二异氰酸酯、1,4-环己基二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯、氢化二甲苯二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、IPDI、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯。

[0152] --噁唑啉系--

[0153] 作为噁唑啉系水解抑制剂,例如可列举出2,2'-邻亚苯基双(2-噁唑啉)、2,2'-间亚苯基双(2-噁唑啉)、2,2'-对亚苯基双(2-噁唑啉)、2,2'-对亚苯基双(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2'-间亚苯基双(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2'-对亚苯基双(4,4'-二甲基-2-噁唑啉)、2,2'-间亚苯基双(4,4'-二甲基-2-噁唑啉)、2,2'-亚乙基双(2-噁唑啉)、2,2'-四亚甲基双(2-噁唑啉)、2,2'-六亚甲基双(2-噁唑啉)、2,2'-八亚甲基双(2-噁唑啉)、2,2'-亚乙基双(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2'-二亚苯基双(2-噁唑啉)。

[0154] --环氧系--

[0155] 作为环氧系水解剂,例如可列举出1,6-己二醇、新戊二醇、聚亚烷基二醇等脂肪族二醇的二缩水甘油醚;山梨糖醇、山梨糖醇酐、聚甘油、季戊四醇、二甘油、甘油、三羟甲基丙烷等脂肪族多元醇的多缩水甘油醚;环己烷二甲醇等脂环式多元醇的多缩水甘油醚;对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸、偏苯三酸、己二酸、癸二酸等脂肪族或芳香族的多元羧酸的二缩水甘油酯或多缩水甘油酯;间苯二酚、双(对羟基苯基)甲烷、2,2-双(对羟基苯基)丙烷、三(对羟基苯基)甲烷、1,1,2,2-四(对羟基苯基)乙烷等多元酚的二缩水甘油醚或多缩水甘油醚;N,N-二缩水甘油基苯胺、N,N-二缩水甘油基甲苯胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基-双(对氨基苯基)甲烷等胺的N-缩水甘油基衍生物;氨基苯酚的三缩水甘油基衍生物;三缩水甘油基三(2-羟乙基)异氰脲酸酯;三缩水甘油基异氰脲酸酯;邻甲酚型环氧树脂、苯酚醛清漆型环氧树脂等环氧树脂。

[0156] 水解抑制剂的添加量没有特别限制,相对于异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物100质量份,优选为5质量份以下、更优选为4.5质量份以下、特别优选为3质量份以下。

[0157] -抗氧化剂-

[0158] 作为抗氧化剂,可列举出酚系化合物、胺系化合物等自由基捕捉剂;硫系化合物和

磷系化合物等过氧化物分解剂等。抗氧化剂可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0159] --酚系化合物--

[0160] 作为酚系化合物,例如可列举出2,6-二叔丁基对甲酚、丁基羟基苯甲醚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、硬脂基- β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、3,9-双[1,1-二甲基-2-[β -(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]乙基]2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷、苯丙酸、3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-,C7-C9侧链烷基酯(BASF公司制产品名Irganox 1135)、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、四[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、双[3,3'-双-(4'-羟基-3'-叔丁基苯基)丁酸]二醇酯、1,3,5-三(3',3'5'-二叔丁基-4'-羟基苄基)-均三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)三酮、生育酚。

[0161] --胺系化合物--

[0162] 作为胺系化合物,例如可列举出双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、琥珀酸二甲酯与1-(2-羟基乙基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶乙醇的缩聚物、N,N',N'',N'''-四-(4,6-双-(丁基-(N-甲基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)氨基)-三嗪-2-基)-4,7-二氮杂癸烷-1,10-二胺、二丁基胺-1,3,5-三嗪-N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-六亚甲基二胺与N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丁基胺的缩聚物。

[0163] --硫系化合物--

[0164] 作为硫系化合物,例如可列举出3,3'-硫代二丙酸二月桂酯、3,3'-硫代二丙酸二肉豆蔻酯和3,3'-硫代二丙酸二硬脂酯。

[0165] --磷系化合物--

[0166] 作为磷系化合物,例如可列举出亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苄基异癸酯、4,4'-亚丁基-双(3-甲基-6-叔丁基苯基双十三烷基)亚磷酸酯、环新戊烷四基双(十八烷基亚磷酸酯)、三(壬基苯基)亚磷酸酯、三(单壬基苯基)亚磷酸酯、三(二壬基苯基)亚磷酸酯、二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、10-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、10-癸氧基-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、环新戊烷四基双(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、环新戊烷四基双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)亚磷酸酯、2,2-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯。

[0167] 通过使用抗氧化剂,能够防止异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物的热劣化。

[0168] 抗氧化剂的添加量没有特别限制,相对于异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物100质量份,优选为5质量份以下、更优选为3质量份以下、特别优选为2质量份以下。

[0169] 作为抗氧化剂,从稳定性与抗氧化效果的观点出发,优选使用1种以上的作为自由基捕捉剂的酚系化合物。也可以组合使用作为自由基捕捉剂的1种以上的酚系化合物和作为过氧化物分解剂的1种以上的磷系化合物。另外,作为抗氧化剂,也可以组合使用作为自由基捕捉剂的酚系化合物和作为过氧化物分解剂的磷系化合物,并组合使用这些抗氧化剂和前述的水解抑制剂。

[0170] -紫外线吸收剂-

[0171] 作为紫外线吸收剂,例如可列举出二苯甲酮系化合物、苯并三唑系化合物、水杨酸系化合物、草酰苯胺系化合物、氰基丙烯酸酯系化合物、三嗪系化合物。紫外线吸收剂可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0172] 紫外线吸收剂的添加量没有特别限制,相对于异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物100质量份,优选为3质量份以下、更优选为2.5质量份以下、特别优选为2质量份以下。

[0173] -光稳定剂-

[0174] 作为光稳定剂,例如可列举出受阻胺系化合物、受阻哌啶系化合物。光稳定剂可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0175] 光稳定剂的添加量没有特别限制,相对于异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物100质量份,优选为2质量份以下、更优选为1.5质量份以下、特别优选为1质量份以下。

[0176] -填充剂-

[0177] 作为填充剂,例如可列举出无机或有机填充剂,例如特别是为天然、重质或沉淀碳酸钙的、任选涂布有脂肪酸、特别是硬脂酸的物质、重晶石(barite)、滑石、石英粉、硅砂、白云石、硅灰石、高岭土、煅烧高岭土、云母(硅酸钾铝)、沸石、分子筛、氧化铝、氢氧化铝、氢氧化镁、包含来自热分解工艺的微粉碎二氧化硅的二氧化硅、工业上制造的炭黑、石墨、金属粉末、例如铝、铜、铁、银或钢铁、PVC粉末或中空球以及阻燃性填充剂、例如氢氧化物或水合物、特别是铝的氢氧化物或水合物、优选氢氧化铝。

[0178] 填充剂的添加量没有特别限制,相对于异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物100质量份,优选为80质量份以下、更优选为70质量份以下、特别优选为60质量份以下。

[0179] -增塑剂-

[0180] 作为增塑剂,例如可列举出邻苯二甲酸二-2-乙基己酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二月桂酯、己二酸二辛酯、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、己二酸二异癸酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、己二酸丙二醇聚酯、己二酸丁二醇聚酯、环氧化大豆油、氯化石蜡、液体石蜡。

[0181] 增塑剂的添加量没有特别限制,相对于异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物100质量份,优选为40质量份以下、更优选为30质量份以下、特别优选为25质量份以下。

[0182] -防静电剂-

[0183] 作为防静电剂,可列举出无机盐、多元醇化合物、离子液体、表面活性剂等。防静电剂可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0184] 其中,离子液体是优选的。需要说明的是,“离子液体”也称为常温熔融盐,是在25℃下具有流动性的盐。

[0185] --无机盐--

[0186] 作为无机盐,例如可列举出氯化钠、氯化钾、氯化锂、高氯酸锂、氯化铵、氯酸钾、氯化铝、氯化铜、氯化亚铁、氯化铁、硫酸铵、硝酸钾、硝酸钠、碳酸钠、硫氰酸钠。

[0187] --多元醇化合物--

[0188] 作为多元醇化合物,例如可列举出丙二醇、丁二醇、己二醇、聚乙二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇。

[0189] --离子液体--

[0190] 作为离子液体,例如可列举出1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺、1,

3-二甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺、1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺等包含咪唑鎓离子的离子液体;1-甲基吡啶鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺、1-丁基吡啶鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺、1-己基吡啶鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺、1-辛基吡啶鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺、1-己基-4-甲基吡啶鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺、1-己基-4-甲基吡啶鎓六氟磷酸盐、1-辛基-4-甲基吡啶鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺、1-辛基-4-甲基吡啶鎓双(氟磺酰基)亚胺、1-甲基吡啶鎓双(全氟乙基磺酰基)亚胺、1-甲基吡啶鎓双(全氟丁基磺酰基)亚胺等包含吡啶鎓离子的离子液体;三甲基庚基铵双(三氟甲烷磺酰基)亚胺、N,N-二乙基-N-甲基-N-丙基铵双(三氟甲磺酰基)亚胺、N,N-二乙基-N-甲基-N-戊基铵双(三氟甲磺酰基)亚胺、N,N-二乙基-N-甲基-N-庚基铵双(三氟甲磺酰基)亚胺、三正丁基甲基铵双三氟甲烷磺酰亚胺等包含铵离子的离子液体;吡咯烷鎓盐、磷盐、铈盐等其他离子液体。

[0191] --表面活性剂--

[0192] 作为表面活性剂,例如可列举出甘油脂肪酸酯、聚氧化烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基胺脂肪酸酯、脂肪酸二乙醇酰胺等非离子性低分子表面活性剂;烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基磷酸盐等阴离子性低分子表面活性剂;四烷基铵盐、三烷基苄基铵盐等阳离子性低分子表面活性剂;烷基甜菜碱、烷基咪唑鎓甜菜碱等两性低分子表面活性剂;聚醚酯酰胺型、环氧乙烷-表氯醇型、聚醚酯型等非离子性高分子表面活性剂;聚苯乙烯磺酸盐等阴离子性的高分子表面活性剂;含有季铵盐基的丙烯酸酯聚合物型等阳离子性的高分子表面活性剂;高级烷基氨基丙酸盐等氨基酸型两性表面活性剂、高级烷基二甲基甜菜碱、高级烷基二羟基乙基甜菜碱等甜菜碱型两性表面活性剂等两性高分子表面活性剂。

[0193] 防静电剂的添加量没有特别限制,相对于异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物100质量份,优选为0.01质量份以上、更优选为0.03质量份以上、特别优选为0.05质量份以上,另外,优选为10质量份以下、更优选为5质量份以下、特别优选为3质量份以下。

[0194] -流平剂-

[0195] 作为流平剂,例如可列举出丙烯酸系流平剂、氟系流平剂、有机硅系流平剂。流平剂可以单独使用1种,或组合使用2种以上。其中,丙烯酸系流平剂是优选的。

[0196] 流平剂的添加量没有特别限制,相对于异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物100质量份,优选为0.001质量份以上、更优选为0.01质量份以上、特别优选为0.1质量份以上,另外,优选为2质量份以下、更优选为1.5质量份以下、特别优选为1质量份以下。

[0197] -其他任意成分-

[0198] 作为其他任意成分,例如可列举出催化剂、异氰酸酯末端氨基甲酸酯预聚物以外的其他树脂、金属粉、着色剂(颜料等)、箔状物、导电剂、硅烷偶联剂、润滑剂、防腐蚀剂、耐热稳定剂、耐候稳定剂、阻聚剂、消泡剂。

[0199] (使用方法)

[0200] 作为本发明的双组分型粘接剂组合物的使用方法,可以将上述主剂与上述固化剂混合而使用。

[0201] 本发明的双组分型粘接剂组合物能够在例如5~90℃、相对湿度5~95%的条件下固化。混合时的温度优选为30℃以上、更优选为35℃以上、特别优选为40℃以上,另外,小于100℃,更优选为80℃以下、特别优选为60℃以下。温度设为上述范围内,则容易抑制氨基甲

酸酯反应以外的副反应。

[0202] 本发明的双组分型粘接剂组合物可以用于将玻璃、橡胶、金属与树脂材料等粘接。作为树脂材料,例如可列举出聚丙烯、聚乙烯、乙烯-丙烯共聚物、环烯烃聚合物等聚烯烃;聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚酯;聚甲基丙烯酸甲酯;聚碳酸酯;聚苯乙烯;丙烯腈-苯乙烯共聚物;聚氯乙烯;聚乙酸酯;丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物;聚酰胺。

[0203] 这些树脂材料可以进行火焰处理、电晕处理、ITRO处理等表面处理。另外,这些树脂材料可以含有滑石、碳酸钙、氧化铝等填充剂,也可以用碳纤维、玻璃纤维等进行强化。

[0204] 本发明的双组分型粘接剂组合物不限于用于汽车的车身,可以用于各种结构体的部件彼此的接合。另外,本发明的双组分型粘接剂组合物除了用作粘接剂以外,还可以用作例如涂料、防水材料、地板材料、弹性体、人造皮革、氨纶(spandex)。

[0205] (固化物)

[0206] 本发明的固化物是将本发明的双组分型粘接剂组合物固化而成的固化物。

[0207] 实施例

[0208] 以下,举例对本发明进行详细说明。但本发明不仅限于下述例子。

[0209] <聚氧亚烷基聚合物的合成>

[0210] [合成例1]

[0211] 将环氧丙烷与季戊四醇开环聚合而得到的四醇(Mn:1200)1200g用作引发剂(以下,称为“引发剂A”),在碱催化剂的存在下使环氧丙烷5760g聚合后,接着使环氧乙烷1040g进一步聚合,除去中和盐,由此得到为以嵌段状具有EO单元的聚氧亚丙基四醇、且EO单元含量为13质量%的聚氧亚烷基聚合物(以下,称为“多元醇A1”)。

[0212] 得到的聚氧亚烷基聚合物(多元醇A1)的Mn、平均羟基数、羟值、EO单元的含量、PO单元的含量以及交联间分子量按照如下所述进行测定。结果示于表1。

[0213] <<数均分子量(Mn)>>

[0214] 聚氧亚烷基聚合物的Mn为:使用利用分子量已知的标准聚苯乙烯试样制作的标准曲线,在以下的条件下利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定而得到的聚苯乙烯换算分子量。

[0215] -GPC测定条件-

[0216] 使用机种:HLC-8220GPC(东曹株式会社制)

[0217] 数据处理装置:SC-8020(东曹株式会社制)

[0218] 使用的柱:将2根TSG gel SuperMultiporeHZ 4000(东曹株式会社制)与2根TSG gel SuperMultiporeHZ 2500(东曹株式会社制)连接而使用。

[0219] 柱温度:40℃

[0220] 检测器:RI

[0221] 溶剂:四氢呋喃

[0222] 流速:0.35mL/分钟

[0223] 试样浓度:0.5质量%

[0224] 注入量:20μL

[0225] 标准曲线制作用标准样品:聚苯乙烯([Easical]PS-2[Polystyrene Standards]、Polymer Laboratories公司制)

[0226] <<平均羟基数(f)>>

[0227] 将各聚氧亚烷基聚合物的合成时分别所使用的引发剂的羟基数直接设为各聚氧亚烷基聚合物的平均羟基数(f)。例如甘油的情况下为3,季戊四醇的情况下为4,山梨糖醇的情况下为6。

[0228] <<羟值>>

[0229] 按照JIS K 1557-1:2007的B法,算出聚氧亚烷基聚合物的羟值。

[0230] <<氧亚丙基(P0单元)和氧亚乙基(E0单元)的含量>>

[0231] 相对于聚氧亚烷基聚合物中的氧亚烷基的总量的P0单元和E0单元的含量通过使用¹H-NMR求出氧亚烷基链的单体组成而算出。例如,聚氧亚烷基聚合物为由环氧丙烷和环氧乙烷形成的多元醇的情况下,可以由P0单元中的甲基的信号、与P0单元中和E0单元中的亚甲基的信号的面积比求出P0单元含量和E0单元含量。

[0232] <<交联间分子量>>

[0233] 聚氧亚烷基聚合物的交联间分子量通过Mn除以f而求出。

[0234] [合成例2]

[0235] 使用引发剂A1200g,在六氰基钴酸锌-叔丁醇络合物催化剂(以下,称为“TBA-DMC催化剂”)的存在下使环氧丙烷30800g聚合,得到为聚氧亚丙基四醇的聚氧亚烷基聚合物(以下,称为“多元醇A2”)。

[0236] [合成例3]

[0237] 将环氧丙烷与山梨糖醇开环聚合而得到的六醇(Mn:880)880g用作引发剂(以下,称为“引发剂B”),在TBA-DMC催化剂的存在下使环氧丙烷6620g聚合,得到为聚氧亚丙基六醇的聚氧亚烷基聚合物(以下,称为“多元醇A3”)。

[0238] [合成例4]

[0239] 将环氧丙烷与山梨糖醇开环聚合而得到的六醇(Mn:1000)1000g用作引发剂,在碱催化剂的存在下使环氧丙烷7360g聚合后,接着使环氧乙烷1240g进一步聚合,除去中和盐,由此得到为以嵌段状具有E0单元的聚氧亚丙基六醇、且E0单元含量为13质量%的聚氧亚烷基聚合物(以下,称为“多元醇A4”)。

[0240] [合成例5]

[0241] 使用引发剂B880g,在TBA-DMC催化剂的存在下使环氧丙烷41120g聚合,得到为聚氧亚丙基六醇的聚氧亚烷基聚合物(以下,称为“多元醇A5”)。

[0242] [合成例6]

[0243] 将环氧丙烷与甘油开环聚合而得到的三醇(Mn:1000)1000g用作引发剂(以下称为“引发剂C”),在碱催化剂的存在下使环氧丙烷3360g聚合后,接着使环氧乙烷740g进一步聚合,除去中和盐,由此得到为以嵌段状具有E0单元的聚氧亚丙基三醇、且E0单元含量为15.3质量%的聚氧亚烷基聚合物(以下称为“多元醇C1”)。

[0244] [合成例7]

[0245] 使用引发剂C1000g,在TBA-DMC催化剂的存在下使环氧丙烷4520g聚合后,接着使用KOH催化剂进一步使环氧乙烷480g聚合,由此得到为以嵌段状具有E0单元的聚氧亚丙基三醇、且E0单元含量为8质量%的聚氧亚烷基聚合物(以下,称为“多元醇C2”)。

[0246] [合成例8]

[0247] 使用引发剂C1000g,在TBA-DMC催化剂的存在下使环氧丙烷9000g聚合,得到为聚氧亚丙基三醇的聚氧亚烷基聚合物(以下,称为“多元醇C3”)。

[0248] [合成例9]

[0249] 使用引发剂C1000g,在TBA-DMC催化剂的存在下使环氧丙烷7800g聚合后,接着使用KOH催化剂1200g使环氧乙烷1200g进一步聚合,由此得到为以嵌段状具有EO单元的聚氧亚丙基三醇、且EO单元含量为12质量%的聚氧亚烷基聚合物(以下,称为“多元醇C4”)。

[0250] [合成例10]

[0251] 使用引发剂C1000g,在TBA-DMC催化剂的存在下使环氧丙烷和环氧乙烷以78%和22%的比率混合而成的混合物9000g聚合,由此得到为以无规状具有EO单元的聚氧亚丙基三醇、且EO单元的含量为19.8质量%的聚氧亚烷基聚合物(以下,称为“多元醇C5”)。

[0252] [合成例11]

[0253] 使用引发剂C1000g,在TBA-DMC催化剂的存在下使环氧丙烷14000g聚合,得到为聚氧亚丙基三醇的聚氧亚烷基聚合物(以下,称为“多元醇C6”)。

[0254] [合成例12]

[0255] 使用引发剂C1000g,在TBA-DMC催化剂的存在下使环氧丙烷和环氧乙烷以22%和78%的比率混合而成的混合物14000g聚合,由此得到为以无规状具有EO单元的聚氧亚丙基三醇、且EO单元的含量为20.5质量%的聚氧亚烷基聚合物(以下,称为“多元醇C7”)。

[0256] [合成例13]

[0257] 使用引发剂A1360g,在碱催化剂的存在下使环氧丙烷4140g聚合,得到为聚氧亚丙基六醇的聚氧亚烷基聚合物(以下,称为“多元醇C8”)。

[0258] 与多元醇A1同样地测定得到的聚氧亚烷基聚合物(多元醇A2~A5、C1~C8)的Mn、平均羟基数、羟值、EO单元的含量、PO单元的含量以及交联间分子量。将结果汇总示于表1。

[0259] [表1]

[0260]

多元醇	数均分子量 (Mn)	平均羟基数	羟值 (mgKOH/g)	EO含量 (质量%)	PO含量 (质量%)	交联间分子量
A1	7800	4	28.7	13.0	87.0	1950
A2	29100	4	7.7	0.0	100.0	7280
A3	7600	6	44.2	0.0	100.0	1270
A4	9900	6	34.0	13.0	87.0	1650
A5	39600	6	8.5	0.0	100.0	6600
C1	5850	3	28.8	15.3	84.7	1950
C2	5850	3	28.8	8.0	92.0	1950
C3	9900	3	17.0	0.0	100.0	3300
C4	9900	3	17.0	12.0	88.0	3300
C5	9900	3	17.0	19.8	81.2	3300
C6	14600	3	11.5	0.0	100.0	4870
C7	15700	3	10.7	20.5	79.5	5230
C8	550	4	412.0	0.0	100.0	136

[0261] <主剂的合成>

[0262] (配方1)

[0263] (1) 在具备温度计、搅拌机和冷凝管的反应容器中加入多异氰酸酯化合物(东曹株式会社制Millionate MT:单体MDI、异氰酸酯基含量33.5质量%)110g。接着,加入多元醇化合物(AGC株式会社制EXCENOL-5030:数均分子量5100、将甘油设为引发剂的聚氧亚丙基聚合物)490g,在室温下混合后缓慢升温,在内温约80℃下反应约8小时,得到包含末端的异氰酸酯基含量为4.0质量%的异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物P1。

[0264] (2) 将40g上述得到的异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物P1、增塑剂(DINP:邻苯二甲酸二异壬酯、J-PLUS Co.,Ltd.制)15g和碳酸钙(日东粉化工业株式会社制、NS#400)20g放入容器中,用搅拌机(真空搅拌脱泡混合机:EME株式会社制V-mini 300)以1400rpm/分钟搅拌10分钟,得到配方1的主剂。

[0265] (配方2~6)

[0266] 将异氰酸酯基末端氨基甲酸酯预聚物P1、增塑剂和碳酸钙的配混量设为表2所示的量,除此以外,与配方1同样地操作,得到配方2~配方6的主剂。

[0267] [表2]

		配方1	配方2	配方3	配方4	配方5	配方6
[0268]	配方						
	[质量份]						
	预聚物P1	40	40	40	40	40	40
	增塑剂(DINP)	15	15	15	15	15	15
	碳酸钙	20	23	21	18	14	5

[0269] <双组分型粘接剂组合物的制造与评价>

[0270] [例1]

[0271] 将配方1的主剂填充到处理盒(cartridge)1中。另一方面,将作为固化剂的多元醇A169g、作为催化剂的三亚乙基二胺(TEDA;纯正化学制)0.04g和作为填充剂的碳酸钙15g用搅拌机(真空搅拌脱泡混合机:EME株式会社制V-mini 300)以1400rpm/分钟搅拌10分钟,将所制备的混合物填充到处理盒2中。

[0272] 将处理盒1和2分别设置于挤出枪,将混合喷嘴安装于前端,以来自处理盒1的挤出量与来自处理盒2的挤出量成为3:4的比率的方式挤出至脱模薄膜上,以厚度成为约200 μ m的方式拉伸,在23℃、相对湿度50%的气氛下放置72小时,制作片状的固化物。

[0273] 此处,将主剂的异氰酸酯基的数量相对于多元醇A1所具有的平均羟基数的100倍的值作为双组分型粘接剂组合物的异氰酸酯指数。

[0274] <<凝胶化时间>>

[0275] 与上述同样地,在处理盒1和2中填充主剂和固化剂,在各自的挤出枪的前端设置混合喷嘴,使主剂和固化剂喷出。对于得到的粘接剂组合物,使用Anton Paar公司制MCR 301,在氮气气氛下、25℃、锥直径25mm、频率1Hz的条件下测定损耗角正切($\tan\delta$),以从混合喷嘴喷出时为起点,将 $\tan\delta$ 成为1的时间设为凝胶化时间。

[0276] <<断裂强度>>

[0277] 对于得到的片状的固化物,使用Tensilon(A&D公司制、产品名:RTG-1310)按照JIS K 7312:1996,以拉伸速度300mm/分钟测定拉伸断裂强度(单位:MPa)。

[0278] <<储能模量、模量比>>

[0279] 对于得到的片状的固化物,使用动态粘弹性测定装置(Netzsch公司制DMA242E Artemis)在拉伸模式下以应变1%、升温速度3°C/分钟的条件测定-80°C以上且150°C以下的温度范围的储能模量E'。

[0280] 从得到的储能模量曲线读取-40°C和130°C的储能模量(MPa)。将130°C的储能模量(β)相对于-40°C的储能模量(α)的比例(β/α ; %)作为模量比示于表中。模量比越接近100%,意味着储能模量的温度依赖性越低,即使在低温下也能够抑制上述固化物的浮起剥离、裂纹。

[0281] [例2~13]

[0282] 除了将主剂和固化剂的种类以及配混量、催化剂和碳酸钙的配混量按照表3所示那样变更之外,按照与例1相同的步骤制造双组分型粘接剂组合物。各双组分型粘接剂组合物的异氰酸酯指数、以及凝胶化时间、断裂强度、储能模量和模量比的评价结果示于表3。

[0283] [表3]

[0284]

			例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12	例13
配方	主剂	种类 (质量份)	配方1 (75)	配方2 (78)	配方3 (76)	配方4 (73)	配方1 (75)	配方1 (75)	配方1 (75)	配方1 (75)	配方1 (75)	配方5 (75)	配方1 (69)	配方1 (75)	配方6 (60)
	固化剂 [多元醇]	种类 (质量份)	A1 (69.0)	A2 (257.0)	A3 (44.5)	A4 (56.0)	A5 (232.0)	C1 (59.0)	C2 (69.0)	C3 (116.0)	C4 (116.0)	C5 (115.0)	C6 (169.0)	C7 (181.0)	C8 (4.7)
	催化剂	TEDA	0.04	1.50	0.20	0.02	1.00	0.06	0.06	0.70	0.08	0.60	1.20	0.80	0.10
	碳酸钙	NS#400	15	2	12	17	17	16	31	33	34	34	60	68	10
	异氰酸酯指数			110	110	110	109	110	110	110	110	110	110	110	110
评价	凝胶化时间	(min)	23	28	22	30	25	25	26	26	23	21	30	21	23
	断裂强度	(MPa)	1.11	1.14	1.70	1.36	1.19	1.75	1.05	1.42	1.69	1.55	1.68	1.82	2.11
	-40°C 储能模量(α)	(MPa)	2.7	2.5	4.3	1.8	2.0	2.5	2.0	2.1	2.8	2.2	2.0	1.6	7.5
	130°C 储能模量(β)	(MPa)	2.9	2.4	4.5	2.0	1.9	1.6	1.4	1.6	2.4	1.8	0.7	0.5	3.0
	模量比(β/α)	(%)	107	98	104	116	96	64	69	77	87	80	37	33	40

[0285] 如表3所示,在例1~5中,所得到的固化物具有充分的拉伸特性(断裂强度:1MPa以上),且储能模量的温度依赖性低(-40°C与130°C下的储能模量比为90%以上),能够在宽的温度范围内表现出良好的粘接性。使用含有EO单元的聚氧亚烷基聚合物的例1和4中,即使催化剂的配混量少,凝胶化时间也同等,可以说反应性良好。另外,例5中使用交联间分子量大的聚氧亚烷基聚合物,可以解释固化物中的交联密度小,推测由于羟基数为6,因此固化物中的网眼数相对较多,认为在130°C下也维持了储能模量。

[0286] 与此相对,在例6~13中,虽然所得到的固化物的断裂强度大,但由于储能模量的温度依赖性大,因此无法得到能够在宽的温度范围内表现出粘接性的结果。

[0287] 产业上的可利用性

[0288] 通过本发明所得到的双组分型粘接剂组合物可以适用于汽车的车身等各种的结构体的部件彼此的接合。另外,本发明的双组分型粘接剂组合物除了用作粘接剂以外,还适合用作例如涂料、防水材料、地板材料、弹性体、人造皮革、氨纶等。