



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112368354 B

(45) 授权公告日 2024. 04. 09

(21) 申请号 201980043243.4

(22) 申请日 2019.06.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112368354 A

(43) 申请公布日 2021.02.12

(30) 优先权数据
2018-120612 2018.06.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.12.25

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/025446 2019.06.26

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/004488 JA 2020.01.02

(73) 专利权人 日东电工株式会社
地址 日本大阪府

(72) 发明人 盛田浩介

(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 李茂家

(51) Int.Cl.
C09K 3/10 (2006.01)

(56) 对比文件
US 5464225 A, 1995.11.07
US 2015065599 A1, 2015.03.05
US 2018030322 A1, 2018.02.01
JP H08195190 A, 1996.07.30
WO 2013089000 A1, 2013.06.20

审查员 胡新涛

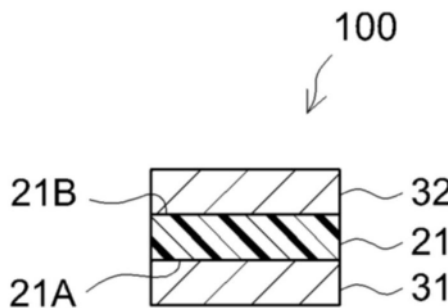
权利要求书1页 说明书23页 附图1页

(54) 发明名称

密封剂片

(57) 摘要

提供一种密封剂片,其成形为片形状。上述密封剂片包含以下成分:一分子中具有2个以上环氧基的含环氧基的多硫化物聚合物(AB)、一分子中具有2个以上硫醇基的硫醇化合物(C)。对于上述密封剂片,该密封剂片中包含的有机成分中的硫原子的重量分率为32.0%以上且36.0%以下。



1. 一种密封剂片,其成形为片形状,
所述密封剂片包含:
一分子中具有2个以上环氧基的含环氧基的多硫化物聚合物(AB)、和
一分子中具有2个以上硫醇基的硫醇化合物(C),
所述密封剂片中包含的有机成分中的硫原子的重量分率为32.0%以上且36.0%以下,
所述密封剂片的环氧/硫醇比为0.1以上且10以下,
所述密封剂片的25℃下的储能模量为0.005MPa以上且0.8MPa以下。
2. 根据权利要求1所述的密封剂片,其中,所述含环氧基的多硫化物聚合物(AB)为一分子中具有二硫化物结构和硫醇基的含硫醇基的多硫化物(a)与一分子中具有2个以上环氧基的环氧化合物(b)的反应产物。
3. 根据权利要求2所述的密封剂片,其中,所述含硫醇基的多硫化物(a)的重均分子量大于2500且不足7000。
4. 根据权利要求2或3所述的密封剂片,其中,所述环氧化合物(b)包含:一分子中具有2个环氧基的2官能环氧化合物、和一分子中具有3个以上环氧基的多官能环氧化合物。
5. 根据权利要求4所述的密封剂片,其中,所述2官能环氧化合物的分子量为600以下。
6. 根据权利要求1~3中任一项所述的密封剂片,其中,作为所述硫醇化合物(C),包含一分子中具有2个硫醇基的2官能硫醇化合物。
7. 根据权利要求1~3中任一项所述的密封剂片,其中,还包含光产碱剂(D)。
8. 根据权利要求1~3中任一项所述的密封剂片,其中,还包含填料。
9. 根据权利要求8所述的密封剂片,其中,所述填料的含量为所述密封剂片整体的10重量%以上且不足40重量%。

密封剂片

技术领域

[0001] 本发明涉及片形状的密封剂、即密封剂片。本申请主张基于2018年6月26日申请的日本特许申请2018-120612号的优先权,其申请的全部内容作为参考被并入本说明书中。

背景技术

[0002] 液态多硫化物聚合物由于在分子内含有-S-S-键,因此通过使其固化,可形成对喷气燃料、工作油等油的耐受性(耐油性)优异的橡胶状的固化物。因此,液态多硫化物聚合物例如作为航空器等中使用的密封剂的原料而利用。作为液态多硫化物聚合物相关的技术文献,可列举出专利文献1~3。需要说明的是,专利文献4、5涉及航空密封剂、航空宇宙密封剂,但没有涉及基于多硫化物的密封剂。专利文献6为关于多硫化物系的粘合带的技术文献。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特许第4227787号公报

[0006] 专利文献2:日本特许第3442860号公报

[0007] 专利文献3:日本特许申请公开2013-119519号公报

[0008] 专利文献4:日本特许申请公表2006-526693号公报

[0009] 专利文献5:日本特许申请公表2008-530270号公报

[0010] 专利文献6:日本特许申请公开2017-145276号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 对于使用了液态多硫化物聚合物的密封剂的施工,通常如下进行:将包含液态多硫化物聚合物的A液和包含该多硫化物聚合物的固化剂的B液在即将施工前混合而制备液态的密封剂,将该液态密封剂涂布于对象物后,在该对象物上使液态密封剂固化,由此进行。作为上述固化剂,从在室温可容易进行固化反应的方面出发,大多使用重铬酸等强氧化剂。

[0013] 但是,这样的液态密封剂由于为液态,因此难以在对象物的期望的范围内以期望的厚度精度良好地涂布。因此,即使是熟练操作者,在缩短液态密封剂的涂布操作所需时间的方面也存在极限。另外,也担心操作者的培养、确保的困难性所引起的制造成本的上升、生产率的降低、密封品质的降低等。

[0014] 鉴于上述情况,本发明的目的在于,改善多硫化物系密封剂的施工性。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 为了达成上述目的,根据该说明书,提供一种密封剂片,其成形为片形状。上述密封剂片包含:一分子中具有2个以上环氧基的含环氧基的多硫化物聚合物(AB)、和一分子中具有2个以上硫醇基的硫醇化合物(C)。上述密封剂片优选该密封剂片中包含的有机成分中

的硫原子的重量分率(以下,也称为“硫含有率”)为32.0%以上且36.0%以下。

[0017] 上述密封剂片由于预先成形为片形状,因此处理性良好,可以容易地配置于期望的部位。另外,上述密封剂片在配置于期望的部位的状态下,通过环氧基与硫醇基的反应进行固化可以提高其强度(例如断裂强度)。这样的形成的密封剂固化物可以成为由于多硫化物结构的贡献而发挥优异的耐油性的物质。另外,可以根据使用的密封剂片的厚度来控制固化物的厚度,因此,不需要如液态密封剂的涂布时那样在施工时调节涂布厚度。因此,利用上述密封剂片,能够简单地精度良好地对多硫化物系密封剂进行施工。另外,此处公开的密封剂片通过使硫含有率处于上述范围,能够形成兼具优异的耐油性和高强度的固化物。

[0018] 上述含环氧基的多硫化物聚合物(AB)可以为一分子中具有二硫化物结构和硫醇基的含硫醇基的多硫化物(a)与一分子中具有2个以上环氧基的环氧化合物(b)的反应产物。此处公开的密封剂片可以使用该含环氧基的多硫化物聚合物(AB)优选地实现。

[0019] 上述含硫醇基的多硫化物(a)的重均分子量(Mw)优选大于2500且小于7000。利用具有上述Mw的含硫醇基的多硫化物(a),容易得到能提供高性能的固化物的密封剂片。

[0020] 一些方式中,上述环氧化合物(b)可以包含:一分子中具有2个环氧基的2官能环氧化合物、和一分子中具有3个以上环氧基的多官能环氧化合物。通过组合使用2官能环氧化合物与多官能环氧化合物,可以适宜地实现此处公开的密封剂片。

[0021] 作为上述2官能环氧化合物,可以优选采用分子量为600以下的化合物。利用这种2官能环氧化合物,能够抑制由于环氧化合物(b)的使用导致的硫含有率的降低、并且提高密封剂固化物的强度。

[0022] 一些方式的密封剂片可以包含一分子中具有2个硫醇基的2官能硫醇化合物作为上述硫醇化合物(C)。利用包含2官能硫醇化合物作为硫醇化合物(C)的密封剂片,有形成平衡性良好地兼顾强度与伸长率的固化物的倾向。

[0023] 一些方式的密封剂片还包含光产碱剂(D)。所述方式的密封剂片通过光照射而从上述光产碱剂(D)产生碱,由此可以促进环氧基与硫醇基的阴离子加成反应。

[0024] 此处公开的密封剂片可以含有填料。通过填料的使用,可以改善密封剂固化物的强度及伸长率中的一者或两者。上述填料的含量例如可以设为上述密封剂片整体的10重量%以上且小于40重量%左右。

[0025] 上述密封剂片优选25℃下的储能模量为0.005MPa以上且0.8MPa以下。储能模量处于该范围内的密封剂片容易适当地平衡对于对象物的密合性与片形状的维持性。

[0026] 使用前(即,配置于期望的部位前)的密封剂片可以为带剥离衬垫的密封剂片的形态,其包含:该密封剂片、具有与其至少一个表面抵接的剥离面的剥离衬垫。这样的形态的密封剂片从该密封剂片的保存、搬运、加工、配置于期望的部位等时的处理性等的观点出发是优选的。

[0027] 需要说明的是,将上述各要素适宜组合而成的方案也可以包含在通过本专利申请请求专利保护的方案的范围中。

附图说明

[0028] 图1为示意性地表示密封剂片的一构成例的截面图。

[0029] 图2为示意性地表示密封剂片的另一构成例的截面图。

具体实施方式

[0030] 以下,说明本发明的适合的实施方式。需要说明的是,对于除本说明书中特别提及的事项以外的实施本发明所需的事项,本领域技术人员基于本说明书中记载的关于发明的实施的教导和申请时的公知常识可以理解。本发明可以基于本说明书中公开的内容和本领域的公知常识来实施。另外,以下的附图中,有时对发挥相同作用的构件·部位标记相同的符号来说明,有时省略或简化重复的说明。另外,附图记载的实施方式为了清楚地说明本发明而进行示意化,并不一定准确地表示实际提供的产品的尺寸、比例尺。

[0031] <密封剂片>

[0032] 此处公开的密封剂片预先被成形为片形状,可以以所述片形状的形态配置于密封对象部位。在这点上,上述密封剂片与以液态的形态涂布于密封对象部位的液态密封剂(例如,将包含液态多硫化物聚合物的A液和包含该多硫化物聚合物的固化剂的B液在即将施工前混合而制备的液态的密封剂)明显不同。另外,对于此处公开的密封剂片,可以利用环氧基与硫醇基的加成反应使其固化。在该具有固化性的点上,此处公开的密封剂片与固化后的密封剂(密封剂固化物)明显不同。此处公开的密封剂片可以作为在配置于密封对象部位后能够进一步固化的、半固化状态的密封剂片来把握。

[0033] 将此处公开的密封剂片的构成例示于图1、2。

[0034] 对于图1所示的密封剂片21,其一个表面(第一面)21A及另一表面(第二面)21B各自分别被至少密封剂片21侧成为剥离面的剥离衬垫31、32保护。这样的形态的密封剂片21可以作为包含密封剂片21和剥离衬垫31、32的带剥离衬垫的密封剂片100的构成要素来把握。

[0035] 图2所示的密封剂片21具有其一个表面21A被两面成为剥离面的剥离衬垫31保护的构成,若将其卷绕,则密封剂片21的另一表面21B与剥离衬垫31的背面抵接,由此成为表面21B也被剥离衬垫31保护的构成。这样的形态的密封剂片21可以作为包含密封剂片21和剥离衬垫31的带剥离衬垫的密封剂片200的构成要素来把握。

[0036] (硫含有率)

[0037] 此处公开的密封剂片优选该密封剂片中包含的有机成分中的硫原子的重量分率(即,硫含有率)为32.0%以上。此处,上述硫含有率反应了多硫化物结构在密封剂片的有机成分中所占的重量比例。更具体而言,有助于耐油性的多硫化物结构的重量比例变高时,上述硫含有率上升。此处公开的密封剂片包含多硫化物聚合物(AB)和硫醇化合物(C),且上述硫含有率为32.0%以上,由此可以形成显示优异的耐油性的固化物。从容易发挥更高耐油性的观点出发,一些方式中,上述硫含有率例如可以为32.5%以上、可以为33.0%以上、可以超过33.5%、可以超过34.0%、可以超过34.5%。上述硫含有率的上限没有特别限制,从平衡性良好地兼顾耐油性和强度的观点出发,优选为36.0%以下。此处公开的密封剂片也可以以上述硫含有率为35.5%以下或35.0%以下的方式实施。

[0038] 需要说明的是,上述硫含有率使用燃烧离子色谱法,具体地利用后述的实施例中记载的方法来测定。另外,密封剂片的硫含有率通常与该密封剂片的固化物的硫含有率实质上相同。因此,从固化物的硫含有率可以估算密封剂片的硫含有率。

[0039] (储能模量)

[0040] 此处公开的密封剂片优选具有在室温(例如25℃左右)下可稳定地维持片形状的

程度的形状保持性。上述形状保持性也可以作为对流动等塑性变形的抵抗性来把握。上述密封剂片的25℃下的储能模量(以下,也简称为“储能模量”)例如可以超过0.005Mpa,优选超过0.01MPa。若密封剂片的储能模量变高,则有该密封剂片的处理性、加工性(例如,切断性、抗粘连性、再加工性等)提高的倾向。一些方式中,密封剂片的储能模量例如可以为0.05MPa以上、可以为0.1MPa以上、也可以为0.2MPa以上。储能模量的上限没有特别限制。一些方式中,密封剂片的储能模量例如可以为2MPa以下、可以为1MPa以下、可以为0.8MPa以下、可以为0.6MPa以下、可以为0.5MPa以下、可以为0.4MPa以下、可以为0.3MPa以下。若密封剂片的储能模量变低,则有对密封对象部位的表面形状的追随性提高的倾向。

[0041] 需要说明的是,对于上述储能模量,在频率1Hz、应变0.5%的条件下使用粘弹性试验机来测定。作为粘弹性试验机,可以使用TA Instruments Japan Inc.制的型号“ARES G2”或其等同品。储能模量更详细而言通过后述的实施例中记载的方法来测定。

[0042] 另外,该说明书中,密封剂片的储能模量在没有特别说明的情况下,是指固化前的密封剂片的储能模量,与固化后的密封剂片(密封剂固化物)的储能模量不同。本说明书中,密封剂片的储能模量典型而言是指该密封剂片的使用前、即通过贴附等配置于密封对象部位之前的储能模量。

[0043] (厚度)

[0044] 密封剂片的厚度没有特别限定,可以根据目标的密封剂固化物的厚度来选择。从密封的可靠性等观点出发,一些方式中,密封剂片的厚度例如可以为0.01mm以上、可以为0.03mm以上、可以为0.05mm以上、可以为0.1mm以上、可以为0.15mm以上。此处公开的密封剂片也可以以厚度例如超过0.3mm、超过0.5mm、超过1mm或超过1.5mm的方式适宜地实施。另外,一些方式中,密封剂片的厚度例如可以为10mm以下、可以为5mm以下、可以为3mm以下、可以为2mm以下、可以为1mm以下、可以为0.5mm以下、可以为0.3mm以下。密封剂片的厚度变小时,光固化性有提高的倾向。减小密封剂片的厚度从对密封对象部位的表面形状的追随性、轻量化等观点出发可以变得有利。

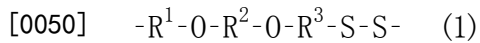
[0045] <含环氧基的多硫化物聚合物(AB)>

[0046] 此处公开的密封剂片包含多硫化物聚合物(A)。多硫化物聚合物(A)为具有包含-S-S-所示的二硫化物结构的重复单元的聚合物,有助于由该密封剂片形成的固化物的耐油性提高。此处公开的密封剂片包含一分子中具有2个以上环氧基的含环氧基的多硫化物聚合物(AB)(以下,简称为“多硫化物聚合物(AB)”)作为上述多硫化物聚合物(A)。

[0047] 一分子的多硫化物聚合物(AB)中包含的二硫化物结构的数量可以为1个,也可以为2个以上。从固化物的耐油性的观点出发,可以优选采用每一分子中平均包含3个以上二硫化物结构的多硫化物聚合物(AB)。每一分子多硫化物聚合物(AB)中的二硫化物结构的数量的平均值(以下,也称为平均二硫化物基数)例如可以为5以上、可以为10以上、可以为15以上、也可以为20以上。平均二硫化物基数的上限没有特别限制,从密封剂片的制造容易性(例如,向片形状的成形成容易性)等观点出发,例如可以为100以下、可以为70以下、也可以为50以下。

[0048] 二硫化物结构优选包含在多硫化物聚合物(AB)的主链中。通过使主链中包含二硫化物结构,从而有形成伸长率良好的固化物的倾向。

[0049] 一些方式中,多硫化物聚合物(AB)优选包含以下的通式(1)所示的重复单元。

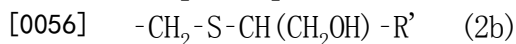


[0051] 此处,通式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 分别独立地为碳原子数1~4的亚烷基、优选碳原子数1~3的亚烷基、更优选碳原子数1~2的亚烷基。上述重复单元(1)具有醚结构与二硫化物结构连接而成的构成。利用这种具有重复单元(1)的多硫化物聚合物(AB)时,有形成耐油性及柔软性优异的固化物的倾向。一分子的多硫化物聚合物(AB)中包含的上述重复单元(1)的数量的平均值例如可以为5以上、可以为10以上、可以为15以上、可以为20以上。另外,上述平均值例如可以为100以下、可以为70以下、可以为50以下。上述多硫化物聚合物(AB)在一分子中可以仅具有1个、也可以具有2个以上的上述重复单元(1)连续的区域。

[0052] 每一分子多硫化物聚合物(AB)中的环氧基的数量的平均值(以下,也称为平均环氧基数)例如可以为2以上且20以下左右。从固化物的柔软性的观点出发,上述平均环氧基数例如可以为15以下、可以为10以下、可以为7以下、可以为5以下。一些方式中,上述平均环氧基数可以为4以下、可以为3以下。另外,上述平均环氧基数典型而言为2以上,从固化性、固化物的强度的观点出发,可以超过2、可以为2.5以上。一些方式中,上述平均环氧基数例如可以为3以上、可以为4以上。

[0053] 多硫化物聚合物(AB)中包含的环氧基优选配置于该多硫化物聚合物(AB)的末端。利用这种多硫化物聚合物(AB),有形成伸长率良好的固化物的倾向。此处公开的密封剂片可以包含在主链的单末端具有2个以上环氧基的含环氧基的多硫化物聚合物(AB),也可以包含在主链的两末端分别具有1个或2个以上环氧基的多硫化物聚合物(AB),也可以包含这两者。在主链的单末端具有环氧基的多硫化物聚合物(AB)在与具有环氧基的末端不同的末端可以具有除环氧基以外的官能团。上述除环氧基以外的官能团例如可以为硫醇基、氨基、羟基等。此处公开的密封剂片优选至少包含在主链的两末端具有环氧基的多硫化物聚合物(AB)。通过包含该结构的多硫化物聚合物(AB),有形成平衡性良好地兼顾强度和伸长率的固化物的倾向。例如,可以优选采用在主链的两末端分别具有1个环氧基的多硫化物聚合物(AB)。

[0054] 一些方式中,多硫化物聚合物(AB)可以包含以下的通式(2a)所示的结构及通式(2b)所示的结构中的至少一者。



[0057] 此处,通式(2a)、(2b)中的 R' 为具有至少1个(例如1个~5个左右)的环氧基的有机基团。通式(2a)及(2b)的结构例如可以通过具有 $-CH_2-SH$ 所示的结构部分的硫醇与在环氧环上具有取代基 R' 的环氧化合物的阴离子加成反应来形成。对于通式(2a)或(2b)所示的结构数量(包含通式(2a)所示的结构和通式(2b)所示的结构这两者的情况下为它们的合计数),以每一分子多硫化物聚合物(AB)的平均值计,例如可以为1.1以上、可以为1.3以上、可以为1.5以上、可以为1.8以上、可以为2.0以上、也可以超过2.0。另外,上述平均值例如可以为15以下、可以为10以下、可以为7.0以下、可以为5.0以下。

[0058] 此处公开的密封剂片的一些方式中,含环氧基的多硫化物聚合物(AB)可以为一分子中具有二硫化物结构和硫醇基的含硫醇基的多硫化物(a)与一分子中具有2个以上环氧基的环氧化合物(b)的反应物或其改性物。例如,通过使上述含硫醇基的多硫化物(a)与上述环氧化合物(b)以环氧基的量过剩的方式进行反应,由此可以得到含环氧基的多硫化物

聚合物(AB)。

[0059] (含硫醇基的多硫化物(a))

[0060] 作为多硫化物聚合物(AB)的前体的含硫醇基的多硫化物(a)的重均分子量(Mw)没有特别限定,例如可以为500以上、可以为800以上、可以为1000以上、可以超过1000、可以超过2000。利用Mw更高的含硫醇基的多硫化物(a),即使环氧化合物(b)的用量比较少,也容易形成片形状。能够减少环氧化合物(b)的用量从提高硫含有率且提高耐油性的观点出发是优选的。从这样的观点出发,一些方式中,含硫醇基的多硫化物(a)的Mw优选超过2500,可以超过3000、也可以超过3500。另外,含硫醇基的多硫化物(a)的Mw例如可以为30000以下、可以为10000以下。从处理性、与上述环氧化合物(b)的反应性的观点出发,一些方式中,含硫醇基的多硫化物(a)的Mw例如可以小于9000、可以小于8000、可以小于7500。从固化物的强度提高的观点出发,一些方式中,含硫醇基的多硫化物(a)的Mw优选小于7000、可以小于6500、可以为6000以下、可以为5000以下、可以为4500以下。

[0061] 需要说明的是,本说明书中,含环氧基的多硫化物聚合物(AB)、含硫醇基的多硫化物(a)等聚合物的Mw可以通过以四氢呋喃(THF)为流动相的凝胶渗透色谱法(GPC)以聚乙二醇换算来求出。或者可以使用目录、文献等中记载的公称值。

[0062] 上述含硫醇基的多硫化物(a)优选在主链中包含上述二硫化物结构。利用包含在主链中含有二硫化物结构的含硫醇基的多硫化物(a)与一分子中具有2个以上环氧基的环氧化合物的反应产物或其改性物即多硫化物聚合物(AB)的密封剂片时,有形成伸长率良好的固化物的倾向。对于一分子的含硫醇基的多硫化物(a)中包含的二硫化物结构的数量,以使用的含硫醇基的多硫化物(a)整体的平均值(平均二硫化物基数)计,例如可以为3以上、可以为5以上、可以为10以上、可以为15以上、也可以为20以上。平均二硫化物基数的上限没有特别限制,从密封剂片的制造容易性(例如,向片形状的成形成容易性)等观点出发,例如可以为100以下、可以为70以下、也可以为50以下。

[0063] 对于作为多硫化物聚合物(AB)的前体的上述含硫醇基的多硫化物(a)中包含的硫醇基的数量,在每一分子该含硫醇基的多硫化物(a)中,可以为1个,也可以为2个以上。从易于实现适于固化物的强度提高、固化时间缩短的密封剂片的观点出发,优选一分子中包含的硫醇基的数量的平均值多于1的含硫醇基的多硫化物(a)。每一分子使用的含硫醇基的多硫化物(a)中的硫醇基的数量的平均值(平均硫醇基数)例如可以为1.1以上、可以为1.3以上、可以为1.5以上、可以为1.8以上、可以为2以上、可以超过2。平均硫醇基数的上限没有特别限制,从固化物的柔软性的观点出发,例如可以为15以下、可以为10以下、可以为7以下、可以为5以下。需要说明的是,平均硫醇基数为2以上的多硫化物也可以作为一分子中具有2个以上硫醇基的硫醇化合物(C)来把握。

[0064] 上述硫醇基优选配置在含硫醇基的多硫化物(a)的末端。通过使这样的含硫醇基的多硫化物(a)与一分子中具有2个以上环氧基的环氧化合物反应,从而能够适当地形成末端具有环氧基的含环氧基的多硫化物聚合物(AB)。使用的含硫醇基的多硫化物(a)可以在主链的单末端具有硫醇基,可以在主链的两末端具有硫醇基,也可以在主链的除末端以外的部位还具有硫醇基,也可以为它们的任意的组合的混合物。特别优选使用在主链的两末端具有硫醇基的含硫醇基的多硫化物、即两末端硫醇多硫化物。利用包含使用两末端硫醇多硫化物合成的多硫化物聚合物(AB)的密封剂片,有形成平衡性良好地兼顾强度和伸长率

的固化物的倾向。一些方式中,使用的含硫醇基的多硫化物整体中,两末端硫醇多硫化物的比例以重量基准计,例如可以超过50%、可以超过70%、可以超过90%、可以超过95%、可以超过98%、也可以实质上为100%。

[0065] 两末端硫醇多硫化物优选以下的通式(3)表示。

[0066] $\text{HS}-(\text{R}^1\text{-O-R}^2\text{-O-R}^3\text{-S-S})_n\text{-R}^1\text{-O-R}^2\text{-O-R}^3\text{-SH}$ (3)

[0067] 通式(3)中, R^1 、 R^2 、 R^3 各自独立地为碳原子数1~4的亚烷基,优选为碳原子数1~3的亚烷基,更优选为碳原子数1~2的亚烷基。对于通式(3)中的n,可以为以使通式(3)的化合物的式量例如为500以上且10000以下、或800以上且不足9000、或1000以上且不足8000、或超过1000且不足8000、或超过2000且不足7500的范围的方式选择的整数。

[0068] 一些方式中,作为通式(3)所示的化合物,例如可以优选采用 R^1 为 C_2H_4 、 R^2 为 CH_2 、 R^3 为 C_2H_4 的含硫醇基的多硫化物。该方式中,通式(3)中的n例如可以为3~70、可以为5~60、可以为7~50、也可以为10~50。

[0069] (环氧化合物(b))

[0070] 多硫化物聚合物(AB)的制备所使用的环氧化合物(b)可以为一分子中具有2个环氧基的2官能环氧化合物,也可以为一分子中具有3个以上环氧基的多官能环氧化合物。环氧化合物(b)可以单独使用一种或组合使用两种以上。从与含硫醇基的多硫化物(a)反应时的处理性等观点出发,一些方式中,可以优选使用常温下为液态的环氧化合物。

[0071] 作为2官能环氧化合物,可以举出双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、氢化双酚A型环氧树脂(即,相当于双酚A型环氧树脂的芳香环通过氢化被转化为环烷基环的结构的环氧化合物)、氢化双酚F型环氧树脂、联苯型环氧树脂、脂肪族型环氧树脂(例如,聚丙二醇型环氧树脂等)、1,6-己二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚等,但不限于于这些。

[0072] 作为多官能环氧化合物,可以举出酚醛清漆型环氧树脂、缩水甘油基胺型环氧树脂、联苯型环氧树脂、三苯基甲烷型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、甘油型环氧树脂、三羟甲基丙烷型环氧树脂、N,N,N',N'-四缩水甘油基间苯二甲胺、1,3-双(N,N-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、多甘油多缩水甘油醚等,但不限于于这些。一分子的多官能环氧化合物中包含的环氧基的数量至少为3个以上、可以为4个以上、可以为5个以上。另外,一分子的多官能环氧化合物中包含的环氧基的数量通常为10以下是适当的,可以为8以下、也可以为6以下。

[0073] 一些方式中,作为环氧化合物(b),可以优选使用2官能环氧化合物。2官能环氧化合物的使用对于得到能提供显示适当的伸长率的固化物的密封剂片是有利的。2官能环氧化合物可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0074] 作为环氧化合物(b),使用2官能环氧化合物时,该2官能环氧化合物的分子量例如可以为1200以下、可以为1000以下。从硫含有率提高的观点出发,2官能环氧化合物的分子量优选为800以下、更优选为700以下、进一步优选为600以下、可以为550以下、可以为500以下、可以为450以下、可以为400以下。另外,2官能环氧化合物的分子量例如可以为200以上、可以为250以上、可以为300以上。环氧化合物(b)的分子量作为基于该化合物的化学式的式量(化学式量)而求出。或者,可以使用目录、文献等中记载的公称值。

[0075] 一些方式中,作为上述2官能环氧化合物,可以优选采用分子内含有5元环以上的碳环结构的环氧化合物。利用使用该结构的2官能环氧化合物而得到的密封剂片,有形成强

度高且伸长率良好的固化物的倾向。上述5元环以上的碳环结构例如可以为苯环、萘环、环己基环等。包含这样的碳环结构的环氧化合物的例子中包括双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、氢化双酚A型环氧树脂、氢化双酚F型环氧树脂、联苯型环氧树脂等。优选的一方式中,作为上述2官能环氧化合物,可以使用双酚F型环氧树脂。

[0076] 作为环氧化合物(b),可以与2官能环氧化合物组合、或代替2官能环氧树脂而使用一种或两种以上的多官能环氧化合物。通过使用多官能环氧化合物,可提高固化物的强度。通过将2官能环氧化合物和多官能环氧化合物组合使用,可实现能提供以更高水平兼顾强度和伸长率的固化物的密封剂片。

[0077] 一些方式中,作为上述多官能环氧化合物,可以使用具有包含环氧基的重复单元的(即,聚合物型的)多官能环氧化合物,例如可以优选采用酚醛清漆型环氧树脂。上述酚醛清漆型环氧树脂的例子中包含苯酚酚醛清漆型环氧树脂和邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂。使用酚醛清漆型环氧树脂对于得到能提供强度高且伸长率良好的固化物的密封剂片是有利的。通过使用分子量更低的酚醛清漆型环氧树脂,从而有固化物的伸长率提高的倾向。例如,可优选采用常温下为液态的苯酚酚醛清漆型环氧树脂。

[0078] 环氧化合物(b)的环氧当量例如可以为600g/eq以下、可以为400g/eq以下、可以为300g/eq以下、可以为250g/eq以下、可以为200g/eq以下。另外,环氧化合物(b)的环氧当量例如可以为50g/eq以上、可以为75g/eq以上、可以为100g/eq以上、可以为120g/eq以上、可以为150g/eq以上。在使用两种以上环氧化合物(b)时,各环氧化合物(b)的环氧当量与重量分率的积的总和优选处于上述范围内。需要说明的是,环氧当量是指包含1当量的环氧基的化合物的克数,可以根据JIS K7236:2001进行测定。或者,可以使用目录、文献等中记载的公称值。

[0079] 环氧化合物(b)的平均环氧基数例如可以为2以上且8以下左右。从固化物的柔软性的观点出发,上述平均环氧基数例如可以为7以下、可以为5以下、可以为4以下、可以小于4。一些方式中,上述平均环氧基数可以为3以下、可以为2.5以下。另外,从固化物的强度提高的观点出发,上述平均环氧数可以超过2、可以为2.1以上、可以为2.2以上。

[0080] (含环氧基的多硫化物聚合物(AB)的合成)

[0081] 在含硫醇基的多硫化物(a)与环氧化合物(b)的反应时,在不大幅损害通过此处公开的技术得到的效果的范围,可以采用任意适当的催化剂。例如可以适当选择2,4,6-三氨基甲基苯酚、三乙基胺、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯等公知的碱性催化剂使用。

[0082] 使用碱性催化剂时的用量没有特别限定,可以以适当发挥催化功能的方式进行设定。一些方式中,碱性催化剂的用量相对于含硫醇基的多硫化物(a)和环氧化合物(b)的合计量100重量份,可以设为例如1重量份以下,通常设为0.5重量份以下是适当的,可以设为0.2重量份以下,可以设为0.1重量份以下,也可以设为0.08重量份以下。从密封剂片的保存性提高的观点出发,碱性催化剂的用量不过多是有利的。从这样的观点出发,相对于上述合计量100重量份,碱性催化剂的用量例如可以为0.07重量份以下、可以为0.05重量份以下、可以为0.03重量份以下、可以为0.02重量份以下。相对于上述合计量100重量份,碱性催化剂的用量的下限没有特别限定,例如可以设为0.001重量份以上、可以设为0.005重量份以上。

[0083] 上述反应可以通过将含硫醇基的多硫化物(a)、环氧化合物、和根据需要使用的催

化剂在适当的反应容器内混合来进行。一些优选方式中,将含硫醇基的多硫化物(a)、2官能环氧化合物、多官能环氧化合物、和催化剂(例如碱性催化剂)在适当的反应容器内混合。各材料向反应容器的供给方法、混合顺序没有特别限定,可以以形成适当的反应产物的方式进行选择。上述反应的条件可以在不大幅损害通过此处公开的技术得到的效果的范围内适当地设定。一些方式中,上述反应可以在例如0℃~120℃、优选5℃~120℃、更优选10℃~120℃的反应温度下进行。考虑反应的控制性及反应效率,一些方式中,上述反应温度例如可以为20℃~100℃、可以为30℃~100℃、可以为40℃~100℃、也可以为60℃~100℃。反应时间没有特别限定,例如可以从10分钟~720小时(优选1小时~240小时)的范围选择。

[0084] 一些方式中,上述反应例如可以通过依次实施如下工序来进行:在60℃~120℃(优选70℃~110℃)的温度下进行的第一加热工序、和在40℃~80℃(优选50℃~70℃)的温度下进行的第二加热工序。通过像这样阶段性地加热工序,能够抑制多硫化物反应产物的弹性模量变得过高,能够有效地进行上述反应产物与填料等添加成分的混合(例如混炼)工序。第二加热工序优选在比第一加热工序更低的温度下进行。第一加热工序中的加热时间例如可以设为10分钟以上,通常设为30分钟以上是适当的,可以设为1小时以上。优选的一个方式中,第一加热工序中的加热时间可以从例如10分钟~24小时(优选30分钟~12小时、更优选1小时~6小时)的范围选择。第二加热工序中的加热时间例如可以设为3小时以上,通常设为6小时以上是适当的,可以设为24小时以上。优选的一个方式中,第二加热工序中的加热时间可以从例如3小时~720小时(优选48小时~500小时、更优选72小时~300小时)的范围选择。第二加热工序中的加热时间优选比第一加热工序中的加热时间更长。需要说明的是,加热工序可以分成三个阶段以上来阶段性地加热。

[0085] 基于上述反应的含环氧基的多硫化物聚合物(AB)的合成中,使用的含硫醇基的多硫化物(a)与上述环氧化合物(b)的使用比例可以如下设定:上述环氧化合物(b)中包含的环氧基的总数相对于上述含硫醇基的多硫化物(a)中包含的硫醇基的总数的比、即环氧基/硫醇基的当量比(以下也称为环氧/硫醇比)成为比1大的值。一些方式中,环氧/硫醇比可以设为例如1.05以上,可以为1.1以上。从固化物的强度提高等的观点出发,一些方式中,环氧/硫醇比例如可以超过1.2、可以超过1.4、可以超过1.5、可以超过1.7。另外,环氧/硫醇比可以设为例如小于7.0、可以小于5.0、可以小于4.5、可以小于4.0。一些方式中,从固化物的伸长率提高等的观点出发,环氧/硫醇比例如可以小于3.5、可以小于3.2、可以小于3.0、可以小于2.5、可以小于2.0、可以小于1.8。

[0086] 基于上述反应的含环氧基的多硫化物聚合物(AB)的合成中,环氧化合物(b)的用量没有特别限定。环氧化合物(b)的用量例如可以实现上述任意的环氧/硫醇比的方式设定。一些方式中,环氧化合物(b)的用量相对于含硫醇基的多硫化物(a)100重量份例如可以设为1重量份以上,通常设为3重量份以上是适当的,可以设为5重量份以上,可以为7重量份以上。另外,相对于含硫醇基的多硫化物(a)100重量份,环氧化合物(b)的用量例如可以设为50重量份以下,通常设为30重量份以下是适当的,可以为20重量份以下,可以为15重量份以下。

[0087] 需要说明的是,此处公开的密封剂片还可以包含不属于含环氧基的多硫化物聚合物(AB)的多硫化物聚合物(A),也可以不包含。

[0088] <硫醇化合物(C)>

[0089] 作为此处公开的密封剂片中包含的硫醇化合物(C),可以没有限定地使用一分子中具有2个以上硫醇基的化合物。例如,可以举出三羟甲基丙烷三硫代丙酸酯(别名:三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四硫代丙酸酯、乙二醇双巯基乙酸酯、1,4-丁二醇双巯基乙酸酯、三羟甲基丙烷三巯基乙酸酯、季戊四醇四巯基乙酸酯、二(2-巯基乙基)醚、1,4-丁二硫醇、1,5-二巯基-3-硫杂戊烷、1,8-二巯基-3,6-二氧杂辛烷、1,3,5-三巯基甲基苯、4,4'-硫代二苯硫醇、1,3,5-三巯基甲基-2,4,6-三甲基苯、2,4,6-三巯基-均三嗪、2-二丁基氨基-4,6-二巯基-均三嗪、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、二季戊四醇六-3-巯基丙酸酯等,但不限定于这些。

[0090] 作为硫醇化合物(C)的市售品,例如可以举出三菱化学株式会社制的JER[×] QX11、QX12、JER cure QX30、QX40、QX60、QX900、Capcure CP3-800; 淀化学株式会社制的OTG、EGTG、TMTG、PETG、3-MPA、TMTP、PETP; 堺化学株式会社制的TEMPIC、TMMP、PEMP、PEMP-II-20P、DPMP; 昭和电工株式会社制的Karenc MTPE1、Karenc MTBD1、Karenc MTNR1、TPMB、TEMB; 等,但不限定于这些。这些化合物可以分别单独使用,也可以混合使用两种以上。

[0091] 密封剂片中包含的硫醇化合物(C)的平均硫醇基数例如可以为2以上且10以下左右。从固化物的柔软性的观点出发,上述平均硫醇基数例如可以为7以下、可以为5以下、可以为4以下、可以小于4。一些方式中,上述平均硫醇基数可以为3以下、可以为2.5以下、可以为2.2以下。作为硫醇化合物(C),可以仅使用一种或两种以上的2官能的硫醇化合物。根据这样的构成,容易获得能够提供显示适当的伸长率的固化物的密封剂片。

[0092] 作为硫醇化合物(C),具有伯硫醇基的化合物(以下也称为伯硫醇化合物)、具有仲硫醇基的化合物(仲硫醇化合物)、具有叔硫醇基的化合物(叔硫醇化合物)均可使用。从密封剂片的使用时的固化性的观点出发,可以优选采用伯硫醇化合物。另外,从使用前的密封剂片的保存性的观点出发,可以优选采用仲以上的硫醇化合物(即,仲硫醇化合物和/或叔硫醇化合物)。需要说明的是,以下中,有时将一分子内具有2个伯硫醇基的硫醇化合物称为伯2官能硫醇化合物,有时将一分子内具有2个仲硫醇基的硫醇化合物称为仲2官能硫醇化合物。

[0093] 一些方式中,作为硫醇化合物(C),可以组合使用伯硫醇化合物和仲以上的硫醇化合物(例如仲硫醇化合物)。根据该方式,能够适当地兼顾使用前的密封剂片的保存性和使用时的固化性。伯硫醇化合物在伯硫醇化合物和仲以上的硫醇化合物的合计重量中所占的重量比例没有特别限定,例如可以设为5重量%以上、优选为15重量%以上、更优选为25重量%以上、可以为35重量%以上,另外,例如可以设为95重量%以下、优选为75重量%以下、可以为60重量%以下、可以为45重量%以下。

[0094] 作为硫醇化合物(C),考虑使用前的密封剂片的保存性和使用时的固化性的平衡,可以优选采用硫醇当量处于45g/eq以上且450g/eq以下的范围的化合物。上述硫醇当量例如可以为60g/eq以上、可以为70g/eq以上、可以为80g/eq以上,另外,例如可以为350g/eq以下、可以为250g/eq以下、可以为200g/eq以下、可以为150g/eq以下。随着硫醇当量变大,使用前的保存性提高,另一方面,有使用时的固化性降低的倾向。在使用两种以上的硫醇化合物(C)的情况下,优选各硫醇化合物(C)的硫醇当量与重量分率之积的总和处于上述范围。需要说明的是,硫醇当量是指包含1当量的硫醇基的化合物的克数,可以通过碘滴定法来测定。或者,可以使用目录、文献等中记载的公称值。

[0095] 此处公开的密封剂片中包含的环氧基的当量相对于硫醇基的当量之比、即密封剂片的环氧/硫醇比没有特别限定。密封剂片的环氧/硫醇比例如大约可以为0.1以上且10以下、可以为0.2以上且5以下、可以为0.3以上且3以下、可以为0.5以上且2以下。通过使环氧/硫醇比为上述任意下限值以上且上限值以下,有形成平衡性良好地兼顾强度和伸长率的固化物的倾向。一些方式中,环氧/硫醇比例如可以为0.6以上、可以为0.7以上或0.8以上,另外,可以为1.7以下、可以为1.5以下或1.2以下。

[0096] 此处公开的密封剂片中包含的硫醇化合物(C)的量没有特别限定。上述密封剂片中包含的硫醇化合物(C)的量可以实现例如上述任意环氧/硫醇比的方式进行设定。一些方式中,相对于含环氧基的多硫化物聚合物(AB)100重量份,硫醇化合物(C)的量例如可以设为0.05重量份以上,可以设为0.1重量份以上,可以设为0.3重量份以上,可以设为0.5重量份以上,另外,例如可以设为10重量份以下,可以设为5重量份以下,可以设为3重量份以下或1重量份以下。

[0097] <光产碱剂(D)>

[0098] 此处公开的密封剂片的一些方式中,该密封剂片可以包含光产碱剂(D)。该方式的密封剂片通过光照射从上述光产碱剂(D)产生碱,由此可以促进环氧基与硫醇基的阴离子加成反应。如此构成的密封剂片通过在抑制从上述光产碱剂(D)产碱的环境下保存,可以发挥良好的保存性,故优选。

[0099] 作为光产碱剂(D),可以使用通过光照射产生碱的物质。作为光产碱剂的例子,可以举出 α -氨基苯乙酮化合物;脲酯化合物;酰氧基亚胺基、N-甲酰基化芳香族氨基、N-酰化芳香族氨基、氨基甲酸硝基苄酯基、氨基甲酸烷氧基苄酯基等具有取代基的化合物;具有双胍型阳离子的化合物;等。作为 α -氨基苯乙酮化合物,特别优选具有2个以上氮原子的化合物。光产碱剂可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0100] 作为光产碱剂,可以使用市售品。作为市售的光产碱剂,可以举出和光纯药工业株式会社制的商品名WPBG-018(9-蒎甲基N,N'-二乙基氨基甲酸酯)、WPBG-027((E)-1-[3-(2-羟基苯基)-2-丙烯酰基]哌啶)、WPBG-082(2-(3-苯甲酰基苯基)丙酸胍)、WPBG-140(1-(蒎醌-2-基)乙基咪唑羧酸酯)、WPBG-266(2-(3-苯甲酰基苯基)丙酸1,2-二异丙基-3-[双(二甲基氨基)亚甲基]胍)、WPBG-300(正丁基三苯基硼酸1,2-二环己基-4,4,5,5-四甲基双胍)、WPBG-345(四(3-氟苯基)硼酸1,2-二环己基-4,4,5,5-四甲基双胍)等。

[0101] 这些中,通过因光照射而产生的碱,能够有效地促进环氧基与硫醇基的阴离子加成反应,因此优选具有双胍型阳离子的离子性光产碱剂。双胍型阳离子的例子中,可以举出烷基双胍、环烷基双胍、环烷基-烷基双胍等。光产碱剂中,与双胍型阳离子成对的阴离子例如可以为硼酸盐系阴离子。作为这种光产碱剂的市售品,可以举出上述WPBG-300、WPBG-345等。光产碱剂中,作为与双胍型阳离子成对的阴离子的其他例子,可以举出羧酸盐系阴离子。作为这种光产碱剂的市售品,例如可以优选采用上述WPBG-266。

[0102] 光产碱剂的用量可以以获得期望的使用效果的方式进行设定。一些方式中,对于光产碱剂的用量,相对于含环氧基的多硫化物聚合物(AB)与硫醇化合物(C)的合计量100重量份,例如可以设为0.01重量份以上,从提高密封剂片的固化性的观点出发,优选设为0.03重量份、可以为0.07重量份以上、可以为0.1重量份以上。另外,对于光产碱剂的用量,从原料成本等的观点出发,通常相对于上述合计量100重量份优选设为3重量份以下、更优选设

为2重量份以下、可以为1重量份以下、可以为0.7重量份以下、可以为0.5重量份以下、可以为0.3重量份以下。

[0103] <光敏剂>

[0104] 此处公开的密封剂片可以含有敏化剂。通过使用敏化剂,能够提高要照射的光的利用效率,提高光产碱剂(D)的灵敏度。光敏剂可以从公知的材料中适当选择来使用。光敏剂的非限定性例子中,包括:二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、3-苯甲酰基联苯、4-(4-甲基苯硫基)二苯甲酮、2-苯甲酰基苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、4,4'-双(二甲氧基)二苯甲酮、4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、2-苯甲酰基苯甲酸甲酯、2-甲基二苯甲酮、3-甲基二苯甲酮、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮等二苯甲酮衍生物;硫杂蒽酮、氧杂蒽酮、2-氯硫杂蒽酮、4-氯硫杂蒽酮、2-异丙基硫杂蒽酮、4-异丙基硫杂蒽酮、2,4-二甲基硫杂蒽酮、2,4-二乙基硫杂蒽酮、1-氯-4-丙氧基硫杂蒽酮、2,4-二乙基硫杂蒽-9-酮等硫杂蒽酮衍生物;2-羟基-9-芴酮等芴系化合物;蒽酮、二苯并环庚酮、2-氨基-9-芴酮等蒽酮衍生物;蒽醌、2-乙基蒽醌、2-羟基蒽醌、2-氨基蒽醌等蒽醌衍生物;1-甲基萘、2-甲基萘、1-氟萘、1-氯萘、2-氯萘、1-溴萘、2-溴萘、1-碘萘、2-碘萘、1-萘酚、2-萘酚、1-甲氧基萘、2-甲氧基萘、1,4-二氰基萘、甲基3-羟基-2-萘甲酸酯等萘衍生物;蒽、1,2-苯并蒽、9,10-二氯蒽、9,10-二溴蒽、9,10-二苯基蒽、9-氰基蒽、9,10-二氰基蒽、2,6,9,10-四氰基蒽等蒽衍生物;硝基苯甲酸、硝基苯胺等硝基化合物;各种色素;等,但不限定于这些。

[0105] 使用光敏剂时的用量可以以得到期望的敏化效果的方式进行设定。一些方式中,光敏剂的用量相对于环氧化合物(B)与硫醇化合物(C)的合计量100重量份,例如可以为0.001重量份以上、可以为0.005重量份以上、可以为0.01重量份以上、可以为0.05重量份以上。光敏剂的用量的上限没有特别限定,从密封剂片的保存性的观点出发,通常为10重量份以下是适当的,可以为5重量份以下、可以为1重量份以下、可以为0.5重量份以下、可以为0.3重量份以下。

[0106] <固化剂>

[0107] 此处公开的密封剂片可以代替光产碱剂(D)或在光产碱剂(D)的基础上包含能够促进环氧基与硫醇基的反应的固化剂。例如可以使用选自咪唑系固化剂(例如2-甲基咪唑、1-异丁基-2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑鎓偏苯三酸酯等)、胺系固化剂(例如,脂肪族胺系固化剂、芳香族胺系固化剂)、酸酐系固化剂、二氰胺系固化剂、聚酰胺系固化剂等的一种或两种以上。从在室温下的反应性的观点出发,作为优选的固化剂,可以举出咪唑系固化剂及胺系固化剂。特别优选咪唑系固化剂。利用咪唑系固化剂,有形成强度高且伸长率良好的固化物的倾向。

[0108] <储存稳定剂>

[0109] 此处公开的密封剂片在不大幅损害其他特性的限度内,还可以含有可以有助于抑制硫醇基与环氧基的加成反应的任意化合物。通过使用该化合物,可以提高使用前的密封剂片的保存性。储存稳定剂例如可以是室温下为液态或固体的有机酸、无机酸、及分子中含有酸性基团的低聚物、聚合物、硼酸酯类、磷酸酯类,可以具有除酸性基团以外的官能团。例如,可以举出硫酸、乙酸、己二酸、酒石酸、富马酸、巴比妥酸、硼酸、连苯三酚、酚醛树脂、羧酸酐等,但不限定于这些。储存稳定剂可以单独使用一种或适当组合两种以上来使用。储存

稳定剂的用量没有特别限定,可以以能够得到期望的效果的方式进行设定。

[0110] 作为储存稳定剂的适当例,可以举出硼酸酯类及磷酸酯类。

[0111] 硼酸酯类是在室温下为液态或固体的硼酸酯。例如可以举出硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三正丙酯、硼酸三异丙酯、硼酸三正丁酯、硼酸三戊酯、硼酸三烯丙酯、硼酸三己酯、硼酸三环己酯、硼酸三辛酯、硼酸三壬酯、硼酸三癸酯、三(十二烷基)硼酸酯、三(十六烷基)硼酸酯、三(十八烷基)硼酸酯、三(2-乙基己氧基)硼烷、双(1,4,7,10-四氧杂十一烷基)(1,4,7,10,13-五氧杂十四烷基)(1,4,7-三氧杂十一烷基)硼烷、三苄基硼酸酯、三苯基硼酸酯、三邻甲苯基硼酸酯、三间甲苯基硼酸酯、三乙醇胺硼酸酯等,但不限定于这些。

[0112] 作为磷酸酯类,可以举出磷酸乙酯、磷酸丁酯、磷酸丙酯、磷酸-2-乙基己酯、磷酸二丁酯、磷酸-二(2-乙基己基)酯、磷酸油基酯、磷酸乙基二乙酯等,但不限定于这些。

[0113] <填料>

[0114] 此处公开的密封剂片中根据需要可以配混填料。由此,可以改善固化物的断裂强度及断裂时伸长率中的一者或两者。填料也可有助于密封剂片的储能模量的调节。另外,通过填料的适当使用,能够提高密封剂片的形状保持性、加工性。使用的填料没有特别限制,在不大幅损害通过此处公开的技术得到的效果的范围内,可以使用任意适当的填料。填料可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0115] 作为填料,可以优选采用无机填料。构成填料的材质的例子中包含滑石、二氧化硅、玻璃、炭黑、氧化铝、粘土、云母、氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、硫酸钡、二氧化钛、钛酸钡、钛酸锶、钛酸钙、钛酸镁、钛酸铋、氮化硼、硼酸铝、锆酸钡、锆酸钙等,但不限定于这些。一些方式中,可以优选采用选自自由滑石、二氧化硅、玻璃及碳酸钙组成的组中的至少一种填料。优选的一方式的密封剂片至少包含滑石作为填料。滑石也可以有助于耐油性的提高。

[0116] 填料的含量没有特别限定,可以以得到适当的特性的方式来选择。填料的含量例如可以为密封剂片整体的1重量%以上、可以为5重量%以上,从得到更高的使用效果的观点出发,可以为10重量%以上、可以为15重量%以上、可以为20重量%以上、可以为25重量%以上。另外,填料的含量例如可以设为小于密封剂片整体的50重量%,从向片形状的成形性、固化物的伸长率提高的观点出发,通常设为小于40重量%是适当的,也可以小于35重量%。一些方式中,上述填料的含量可以小于30重量%,也可以小于25重量%。

[0117] 填料的平均粒径没有特别限定。上述平均粒径通常为100 μm 以下是适当的,优选为50 μm 以下。若平均粒径变小,则有改善固化物的断裂强度及断裂时伸长率中的一者或两者的效果提高的倾向。一些方式中,填料的平均粒径例如可以为30 μm 以下,可以为20 μm 以下,可以为15 μm 以下,可以为10 μm 以下,可以为5 μm 以下。另外,填料的平均粒径例如可以为0.1 μm 以上、可以为0.2 μm 以上、可以为0.5 μm 以上、可以为1 μm 以上。从填料的处理性、分散性的观点出发,平均粒径不过小会变得有利。

[0118] 需要说明的是,本说明书中,填料的平均粒径是指,通过基于激光衍射·散射法的测定得到的粒度分布中体积基准的累积粒度为50%的粒径、即50%体积平均粒径(50%中值粒径)。

[0119] 一些方式中,可以优选使用由折射率处于1.56以上且小于1.62的范围的材质形成的填料。例如,可以使用折射率处于上述范围的玻璃填料。上述折射率的范围为与多硫化物

聚合物(A)的折射率(典型而言约1.60)相等、或近似的范围。因此,利用折射率处于上述范围的填料,与折射率处于上述范围外的填料相比,有能够抑制因配混该填料而导致的密封剂片的透射率降低的倾向。通过密封剂片具有某种程度的透射率,可透过该密封剂片容易地观察密封对象部位。这从将密封剂片配置于规定的部位时的位置确定性等观点出发会变得有利。此处公开的密封剂片的透射率例如可以超过5%、可以超过10%、可以超过15%、可以超过20%。透射率的上限没有特别限定。此处公开的密封剂片的透射率可以为100%,从实用上的观点出发,可以为80%以下、60%以下或40%以下。此处公开的密封剂片也可以以透射率为30%以下、20%以下或15%以下的方式优选实施。对于透射率,可以使用UV-vis光谱测定装置(例如株式会社岛津制作所制的UV-2550)测定密封剂片的光谱,采用365nm的波长的值作为该密封剂片的透射率。作为测定样品,使用厚度约0.2mm的密封剂片为佳。或者,可以将使用不同厚度的测定样品得到的结果换算为厚度0.2mm时的值。

[0120] 此处公开的密封剂片可以组合使用折射率处于1.56以上且小于1.62的范围的填料(例如玻璃填料)和折射率处于上述范围外的填料(例如滑石)。此时,密封剂片中包含的填料总量中折射率处于上述范围的填料所占的比例例如可以设为10重量%以上,可以为25重量%以上,优选为45重量%以上,可以为60重量%以上,可以为85重量%以上,可以为100%。一些方式中,可以更优选采用由折射率处于1.56以上且1.61以下的范围、或1.57以上且1.60以下的范围的材质形成的填料。折射率可以使用通常已知的最小偏向角法、临界角法、V形块(V-block)法等方法进行测定。测定可以使用例如多波长阿贝折射计DR-M4(ATAGO公司制)等进行。或者,可以使用目录、文献等中记载的公称值。

[0121] 需要说明的是,对于包含填料的密封剂片,通常认为使该填料分散的连续相(典型而言,由密封剂片中除填料以外的成分构成)的耐油性对该密封剂片整体的耐油性有较大贡献。因此,对于包含填料的方式的密封剂片,可以将上述硫含有率换称为在除填料以外的成分的合计重量(从该密封剂片整体的重量减去填料的重量而得到的重量)中硫原子所占的重量比例。

[0122] <其他成分>

[0123] 对于此处公开的密封剂片,可以在不大幅损害通过此处公开的技术得到的效果的范围包含其他任意成分。这样的任意成分的例子包含染料、颜料等着色剂、分散剂、增塑剂、软化剂、阻燃剂、防老剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、光稳定剂等,但不限定于这些。

[0124] 对于此处公开的密封剂片,例如出于对密封对象部位的密合性提高等目的,还可以包含除上述以外的聚合物或低聚物(以下,也称为任意聚合物)。从固化物的耐油性的观点出发,上述任意聚合物的含量相对于多硫化物聚合物(A)100重量份优选为10重量份以下、更优选为5重量份以下、进一步优选为1重量份以下。可以为实质上不含有所述任意聚合物的密封剂片。需要说明的是,本说明书中,实质上不含某种成分在没有特别说明的情况下是指至少不含有该成分。

[0125] 对于此处公开的密封剂片,有机溶剂的含量以重量基准计可以为密封剂片的例如5%以下、可以为2%以下、可以为1%以下、可以为0.5%以下、也可以实质上不含有机溶剂。有机溶剂的含量可以为0%。此处,有机溶剂是指例如甲苯、环己酮、三氯乙烷等那样,不有意与密封剂片中的其他成分(特别是含环氧基的多硫化物、根据需要可使用的固化剂)反应的成分。

[0126] 此处公开的密封剂片可以包含Mw为1000以下、优选600以下、更优选400以下的硫醇化合物(C) (以下,也称为低分子量硫醇化合物。)。上述低分子量硫醇化合物的含量以重量基准计,例如可以为硫醇化合物(C)整体与含环氧基的多硫化物聚合物(AB)的合计量的0.1重量%以上、可以为0.3重量%以上、可以为0.5重量%以上。上述低分子量硫醇化合物可以显示提高此处公开的密封剂片的粘性的作用。通过提高密封剂片的粘性,从而例如配置于密封对象部位的密封剂片对密封对象部位的临时固定性可提高。上述临时固定性是指在直到配置于密封对象部位的密封剂片发生固化为止的期间抑制该密封剂片自密封对象部位的浮起、位置偏移的性质。低分子量硫醇化合物通过光照射进行反应而被掺入固化物。一些方式中,低分子量硫醇化合物的含量以重量基准计,可以小于硫醇化合物(C)整体与含环氧基的多硫化物聚合物(AB)的合计量的0.1重量%、可以小于0.05重量%、也可以实质上不含。此处公开的密封剂片在这种方式中可以在表面具有粘性,可临时固定于密封对象部位。

[0127] <剥离衬垫>

[0128] 在此处公开的密封剂片的制作(例如,向片形状的成形)、使用前的密封剂片的保存、流通、形状加工、向密封对象部位的配置等时可以使用剥离衬垫。作为剥离衬垫,没有特别限定,例如,可以使用在树脂薄膜、纸等衬垫基材的表面具有剥离处理层的剥离衬垫、由氟系聚合物(聚四氟乙烯等)、聚烯烃系树脂(聚乙烯、聚丙烯等)的低粘接性材料形成的剥离衬垫等。上述剥离处理层例如可以为利用有机硅系、长链烷基系、氟系、硫化钼等剥离处理剂对上述衬垫基材进行表面处理而形成的层。

[0129] <密封剂片的制造方法>

[0130] 以下,针对此处公开的密封剂片的制造方法的一些方式进行说明。但是,以下的说明是以例示为目的,并不限定此处公开的密封剂片的制造方法。例如,为了便于说明,以下主要针对使用填料的方式进行陈述,但并不意味着此处公开的密封剂片限定于包含填料的方式。

[0131] 此处公开的密封剂片组合包含含环氧基的多硫化物聚合物(AB)和硫醇化合物(C) (例如,上述低分子量硫醇化合物)。该组成的密封剂片例如可以通过包括如下工序的方法来制造:准备含环氧基的多硫化物聚合物(AB);向上述含环氧基的多硫化物聚合物(AB)中添加硫醇化合物(C)并混合;及,将得到的混合物成形为片形状。

[0132] 一些优选方式的密封剂片除了含环氧基的多硫化物聚合物(AB)及硫醇化合物(C)之外还包含光产碱剂(D)及填料。该组成的密封剂片例如可以通过包括如下工序的方法来制造:准备含环氧基的多硫化物聚合物(AB);向上述含环氧基的多硫化物聚合物(AB)中添加硫醇化合物(C)、光产碱剂(D)及填料并混合;及,将得到的混合物成形为片形状。

[0133] 上述含环氧基的多硫化物聚合物(AB)为含硫醇基的多硫化物(a)与环氧化合物(b)的反应产物时,准备上述混合物还可以包括:使含硫醇基的多硫化物(a)与环氧化合物(b)反应,制备上述含环氧基的多硫化物聚合物(AB)。

[0134] 作为可以用于含环氧基的多硫化物聚合物(AB)与其他成分的混合的装置,例如可以举出班伯里密炼机、捏合机、2辊磨、3辊磨等密闭式混炼装置或分批式混炼装置;单螺杆挤出机、双螺杆挤出机等连续式混炼装置,但不限于这些。

[0135] 作为将上述混合物成形为片状的方法,可以单独使用或适当组合使用压制成形、

压延成形、熔融挤出成形等公知的片成形方法。上述压制成形可以为常压压制,也可以为真空压制。从防止气泡向片的混入、抑制上述混合物的热改性的观点出发,一些方式中,优选可以应用真空压制成形或压延成形。得到的密封剂片例如可以以图1或图2所示那样的带剥离衬垫的密封剂片的形态进行保存、加工(例如,向规定宽度的狭缝加工、由卷状向片状的加工、向规定形状的冲裁加工等)、搬运等。

[0136] <用途(使用方法)>

[0137] 使用此处公开的密封剂片进行密封的部位的材质没有特别限定。上述材质例如可以为金属、树脂、它们的复合材料等,更具体而言,可以为铁、铁合金(碳钢、不锈钢、铬钢、镍钢等)、铝、铝合金、镍、钨、铜、铜合金、钛、钛合金、硅等金属或半金属材料;聚烯烃树脂、聚碳酸酯树脂、丙烯酸类树脂、丙烯腈树脂(PAN)等树脂材料;氧化铝、二氧化硅、蓝宝石、氮化硅、氮化钽、碳化钛、碳化硅、氮化镓、石膏等陶瓷材料;硅铝酸盐玻璃、钠钙玻璃、钠铝硅酸盐玻璃、石英玻璃等玻璃材料;它们的层叠物、复合物;等。作为上述金属或半金属材料的适宜例,可列举铝、钛等轻金属或以该轻金属为主成分的合金。作为铝合金的例子,可举出硬铝(例如,硬铝A2024、硬铝A2017等)。另外,作为上述复合物的例子,可列举出碳纤维强化塑料(CFRP)、玻璃纤维强化塑料(FRP)等。

[0138] 此处公开的密封剂片在25℃左右的温度区域中呈现非液态(即,固体状)的片的形态,因此与液态的密封剂不同,在向密封对象部位的配置时操作者不需要进行厚度控制。另外,上述密封剂片与液态的密封剂不同,能在预先切割成期望的外形后配置于密封对象部位(典型而言,利用该密封剂片的粘性进行贴附)。或者,可以边将卷形态的密封片退卷边贴附于对象部位,将余下的密封片切断。通过使用此处公开的密封剂片,从而能够从根本上解决液态密封剂的涂布时的滴落、涂布不均、溢出等问题,能够实现操作时间的大幅缩短。通过使配置于密封对象部位的密封剂片固化,可以形成密封剂固化物。

[0139] 对于包含光产碱剂(D)的方式的密封剂片,可以利用预先配混在该密封剂片中的光产碱剂(D)来促进上述密封剂片的固化。例如,通过对上述密封剂片进行光照射而从上述光产碱剂(D)产生碱,促进该密封剂片中包含的环氧基与硫醇基的加成反应,进行片的固化。光照射可以使用例如化学灯、黑光灯(例如,Toshiba Lighting&Technology Corporation制的黑光灯)、金属卤化物灯等公知的适当的光源进行。一些方式中,可以优选使用在波长250nm~450nm的区域具有光谱分布的光源。通过使密封剂片含有敏化剂,从而提高从上述光源照射的光的利用效率。使用例如在波长350nm~450nm的区域具有光谱分布的光源时,敏化剂的使用特别有效。

[0140] 作为光产碱剂(D),例如可以优选采用具有双胍型阳离子的离子性光产碱剂。利用该构成的密封剂片,可以形成包含二硫化物结构、源自环氧基与硫醇基的阴离子加成反应的结构、和源自光产碱剂的双胍型化合物的密封剂固化物。因此,通过该说明书,可以提供包含二硫化物结构、源自环氧基与硫醇基的阴离子加成反应的结构、和源自光产碱剂的双胍型化合物的密封剂固化物。

[0141] 包含光产碱剂(D)的方式的密封剂片可以在配置于密封对象部位的状态下进行光照射的方式使用。另外,环氧基与硫醇基的阴离子加成反应与通常的自由基聚合相比进行得慢,因此,此处公开的密封剂片的固化缓慢进行。利用该点,此处公开的密封剂片也可以优选以预先进行光照射后无延迟地配置于密封对象部位的方式使用。根据该方式,即使

为以向密封对象部位配置后难以均匀地照射充分的光的使用方式使用的密封剂片(例如不透明的构件间的密封所使用的密封剂片等),也可以良好地固化。

[0142] 另外,对于包含可以促进环氧基与硫醇基的反应的固化剂(例如,咪唑系固化剂)的方式的密封剂片,可以利用预先配混于该密封剂片的上述固化剂进行固化。固化条件根据密封剂片中包含的固化剂适当选择即可。例如,配混有咪唑系、胺系等固化剂的密封剂片可以在室温下进行固化。另外,可以通过加热等手段促进固化反应。没有特别限定,作为例示的固化促进条件,可以举出在40℃~80℃左右的温度下保持6小时~14天左右的条件。

[0143] 此处公开的密封剂片也可以在密封剂片的施工时对该密封剂片供给固化剂的方式使用。例如,可以采用如下方法等:对密封对象部位涂布固化剂而形成底涂层,从其上方配置密封剂片;在密封对象部位配置密封剂片后,通过涂布等对其背面供给固化剂。作为在施工时供给的固化剂,可以优选使用在室温(例如25℃左右)下为液态的固化剂。如此,即使为在施工时使用固化剂的使用方式,通过将至少包含多硫化物的密封剂片成形为片状,与以往的液态密封剂相比也可以改善施工性。以该方式使用的密封剂片可以实质上不含光产碱剂(D)、固化剂。这从密封剂片的处理性、保存性的观点出发会变得有利。

[0144] 对于此处公开的密封剂片,该密封剂片用后述的实施例中记载的方法测定的固化物的溶胀率为60%以下是适当的。上述溶胀率更小对应于上述固化物的耐油性更高。一些方式中,上述溶胀率优选为50%以下、更优选为45%以下、更优选为40%以下、可以为35%以下、可以为30%以下、可以为25%以下。从耐油性的观点出发,上述溶胀率越接近0%越优选。另一方面,从与其他特性的平衡等实用上的观点出发,一些方式中,上述溶胀率例如可以为5%以上、可以为10%以上。

[0145] 此处公开的密封剂片的一些方式中,用后述的实施例中记载的方法测定的固化物的拉伸断裂强度为0.8MPa以上是适当的,优选为0.9MPa以上、更优选超过1.0MPa,可以为1.1MPa以上或1.15MPa以上。一些方式中,上述拉伸断裂强度可以为1.2MPa以上、可以为1.3MPa以上。拉伸断裂强度的上限没有特别限制,从容易与其他物性的兼顾的观点出发,例如可以为3MPa以下。

[0146] 此处公开的密封剂片的一些方式中,用后述的实施例中记载的方法测定的固化物的断裂时伸长率为100%是适当的,优选为120%以上,可以为150%以上,可以为180%以上,可以为200%以上,可以为250%以上。断裂时伸长率的上限没有特别限制,从容易与其他物性兼顾的观点出发,例如可以为600%以下,可以为400%以下。

[0147] 通过该说明书公开的事项包括以下事项。

[0148] (1)一种密封剂片,其成形为片形状,其包含:

[0149] 一分子中具有2个以上环氧基的含环氧基的多硫化物聚合物(AB)、及

[0150] 一分子中具有2个以上硫醇基的硫醇化合物(C),

[0151] 上述密封剂片中包含的有机成分中的硫原子的重量分率为32.0%以上且36.0%以下。

[0152] (2)根据上述(1)中记载的密封剂片,其中,上述含环氧基的多硫化物聚合物(AB)为一分子中具有二硫化物结构和硫醇基的含硫醇基的多硫化物(a)与一分子中具有2个以上环氧基的环氧化合物(b)的反应产物。

[0153] (3)根据上述(2)所述的密封剂片,其中,上述含硫醇基的多硫化物(a)的重均分子

量大于2500且不足7000。

[0154] (4) 根据上述 (2) 或 (3) 所述的密封剂片,其中,上述环氧化合物 (b) 包含一分子中具有2个环氧基的2官能环氧化合物。

[0155] (5) 根据上述 (4) 所述的密封剂片,其中,作为上述2官能环氧化合物,包含在分子内含有5元环以上的碳环结构的环氧化合物。

[0156] (6) 根据上述 (4) 或 (5) 所述的密封剂片,其中,上述2官能环氧化合物的分子量为600以下。

[0157] (7) 根据上述 (2) ~ (6) 中任一项所述的密封剂片,其中,上述环氧化合物 (b) 包含在一分子中具有3个以上环氧基的多官能环氧化合物。

[0158] (8) 根据上述 (7) 所述的密封剂片,其中,作为上述多官能环氧化合物,包含酚醛清漆型环氧树脂。

[0159] (9) 根据上述 (2) ~ (8) 中任一项所述的密封剂片,其中,上述环氧化合物 (b) 的环氧官能团当量为250g/eq以下。

[0160] (10) 根据上述 (1) ~ (9) 中任一项所述的密封剂片,其中,上述硫醇化合物 (C) 的硫醇当量为45g/eq以上且450g/eq以下。

[0161] (11) 根据上述 (1) ~ (10) 中任一项所述的密封剂片,其中,作为上述硫醇化合物 (C),包含一分子具有2个硫醇基的2官能硫醇化合物。

[0162] (12) 根据上述 (1) ~ (11) 中任一项所述的密封剂片,其还包含光产碱剂 (D)。

[0163] (13) 根据上述 (12) 所述的密封剂片,其中,上述光产碱剂 (D) 为具有双胍型阳离子的离子性光产碱剂。

[0164] (14) 根据上述 (1) ~ (13) 中任一项所述的密封剂片,其还包含填料。

[0165] (15) 根据上述 (14) 中记载的密封剂片,其中,上述填料的含量为上述密封剂片整体的10重量%以上且小于40重量%。

[0166] (16) 根据上述 (14) 或 (15) 所述的密封剂片,其中,上述填料的平均粒径为0.1 μm 以上且30 μm 以下。

[0167] (17) 根据上述 (14) ~ (16) 中任一项所述的密封剂片,其中,上述填料为选自由滑石、二氧化硅、玻璃及碳酸钙组成的组中的至少一种。

[0168] (18) 根据上述 (14) ~ (16) 中任一项所述的密封剂片,其中,作为上述填料,至少包含滑石。

[0169] (19) 根据上述 (1) ~ (18) 中任一项所述的密封剂片,其中,25 $^{\circ}\text{C}$ 下的储能模量为0.005MPa以上且0.8MPa以下。

[0170] (20) 根据上述 (1) ~ (19) 中任一项所述的密封剂片,其中,厚度为0.01mm以上且10mm以下。

[0171] (21) 一种带剥离衬垫的密封剂片,其包含:

[0172] 上述 (1) ~ (20) 中任一项所述的密封剂片;和

[0173] 具有与上述密封剂片的至少一个表面抵接的剥离面的剥离衬垫。

[0174] (22) 一种密封剂片制造方法,其包括:

[0175] 准备一分子中具有2个以上环氧基的含环氧基的多硫化物聚合物 (AB);

[0176] 在上述含环氧基的多硫化物聚合物 (AB) 中添加一分子中具有2个以上硫醇基的硫

醇化合物(C)并混合;及

[0177] 将得到的混合物成形为片形状。

[0178] (23)一种密封施工方法,其包括:

[0179] 准备上述(1)~(20)中任一项所述的密封剂片;

[0180] 将上述密封剂片贴附于密封对象物;和

[0181] 在上述密封对象物上使上述密封剂片固化而形成密封剂固化物。

[0182] (24)根据上述(23)所述的密封施工方法,其中,使用包含光产碱剂(D)的物质作为上述密封剂片,

[0183] 在即将将上述密封剂片贴附于密封对象物之前和/或将上述密封剂片贴附于密封对象物之后,对上述密封剂片进行光照射。

[0184] 实施例

[0185] 以下,对本发明相关的一些实施例进行说明,但并不意在将本发明限定于该具体例所示的内容。需要说明的是,以下的说明中的“份”没有特别说明就为重量基准。

[0186] <密封剂片的制作>

[0187] (例1)

[0188] 使用具备搅拌机的反应容器,边对表1所示的液态多硫化物聚合物(两末端硫醇多硫化物聚合物)90份、2官能环氧化合物7.5份、多官能环氧化合物2份、及碱性催化剂0.08份进行搅拌,边在90℃下加热3小时。由此,合成两末端环氧多硫化物聚合物。

[0189] 取出反应容器的内容物并自然冷却至室温后,加入表1所示的2官能硫醇化合物1份、光产碱剂0.5份、敏化剂0.1份、储存稳定剂0.5份、以及作为填料的玻璃填料15份及滑石15份,使用2辊磨均匀混炼。使用真空压制机将得到的混合物成形为片状,由此得到本例的密封剂片。此时,制作厚度0.2mm的片和厚度1mm的片这两种。

[0190] 需要说明的是,本例的密封剂片的环氧/硫醇比为1.0。即,本例的密封剂片的制作所使用的两末端环氧多硫化物聚合物中包含的环氧基(未反应)的数量与添加到该聚合物中的2官能硫醇化合物中包含的硫醇基(未反应)的数量基本同等。上述两末端环氧多硫化物聚合物中包含的环氧基的数量可以如下求出:从根据该聚合物的合成中使用的2官能环氧化合物及多官能环氧化合物的各自的环氧当量及用量算出的环氧基的数量 N_E 减去根据使用的液态多硫化物聚合物的硫醇当量及用量算出的硫醇基 N_T 的数量,从而求出。

[0191] (例2~7)

[0192] 将使用的材料的种类和量设为如表1所示,除此之外与例1同样地进行,制作各例的密封剂片。例2~7的密封剂片的环氧/硫醇比为0.7~1.9。

[0193] (例8)

[0194] 使用具备搅拌机的反应容器,边对表2所示的液态多硫化物聚合物(两末端硫醇多硫化物聚合物)90份、2官能环氧化合物6.7份、多官能环氧化合物2份、及碱性催化剂0.01份进行搅拌,边在90℃下加热3小时。接着,将上述反应容器的内容物转移至另一容器,在50℃的环境下保持168小时。如此合成两末端环氧多硫化物聚合物。

[0195] 取出上述另一容器的内容物,自然冷却至室温后,加入表2所示的伯2官能硫醇化合物0.6份、光产碱剂0.5份、储存稳定剂0.5份、及作为填料的滑石30份,使用2辊磨均匀地混炼。使用真空压制机将得到的混合物成形为片状,由此得到本例的密封剂片。此时,制作

厚度0.2mm的片和厚度1mm的片这两种。

[0196] (例9~14)

[0197] 将使用的材料的种类和量设为如表2所示,除此之外,与例8同样地制作各例的密封剂片。

[0198] (例15)

[0199] 将使用的材料的种类和量设为如表2所示,除此之外,与例1同样地制作本例的密封剂片。

[0200] 需要说明的是,例8~14的密封剂片的环氧/硫醇比均为1.0。例15的密封剂片实质上不含硫醇基。

[0201] <测定及评价>

[0202] (储能模量)

[0203] 将厚度1mm的密封剂片冲裁成直径8mm的圆盘状,用平行板夹住,用粘弹性试验机(TA Instruments Japan Inc.制、型号“ARES G2”),在测定温度25℃、频率1Hz、应变0.5%的条件下测定储能模量 G' 。其结果,例1~15的密封剂片的储能模量 G' 均处于0.005MPa~0.8Mpa的范围。

[0204] (硫含有率)

[0205] 通过以下的燃烧离子色谱法测定各例的密封剂片的单位重量中包含的硫原子的重量。另外,由上述密封剂片的灰分量求出该密封剂片的单位重量中包含的有机成分的重量,用上述硫原子的重量除以上述有机成分的重量而算出硫含有率。需要说明的是,上述灰分量如下求出:使用TG-DTA,在大气中、以500℃加热密封剂片,将重量减少停止时的量作为灰分,从而求出。

[0206] [试样的制备]

[0207] 从各例的密封剂片采集适量(10~50mg左右)的样品于陶瓷船(ceramic boat)并秤量,添加助燃剂。作为上述助燃剂,平均1mg上述样品使用15mg左右的三氧化钨。使用自动试样燃烧装置(Mitsubishi Chemical Analytech公司制AQF-2100H、进口(Inlet)1000℃、出口(Outlet)1100℃)使其燃烧,将通过该燃烧产生的气体捕集到吸收液(向纯水中添加过氧化氢水10~500ppm而成的吸收液)中。燃烧后,对于该吸收液,利用下述条件的离子色谱法,使用富士胶片和光纯药制的硫标准液(S 1000)进行定量分析。

[0208] [离子色谱条件]

[0209] 阴离子分析

[0210] 分析装置:Thermo Fisher Scientific制DX-320、

[0211] 分离柱:Dionex IonPac AS15(4mm×250mm)、

[0212] 保护柱:Dionex IonPac AG15(4mm×50mm)、

[0213] 除去系统:Dionex AERS-500(外部模式)、

[0214] 检测器:电导率检测器、

[0215] 洗脱液:KOH水溶液(使用洗脱液发生器)、

[0216] 洗脱液流量:1.2mL/min、

[0217] 试样注入量:250 μ L。

[0218] (断裂强度及断裂时伸长率)

[0219] 对厚度0.2mm的密封剂片的单面,使用Toshiba Lighting&Technology Corporation制的黑光灯进行2000mJ/cm²的光照射。将照射后的密封剂片在25℃的环境下保持14天后,将得到的固化物(密封剂固化物)切成宽度10mm、长度50mm的长方形状,制作样品片。但是,对于例7的密封剂片,同样地切割在不实施进行上述光照射的工序的情况下在25℃的环境下保持14天而得到的固化物,制作样品片。

[0220] 将如此制作的样品片以卡盘间成为20mm的方式夹持于拉伸试验机的卡盘,根据JIS K6767以50mm/分钟的速度进行拉伸,将直到样品片断裂为止观测到的最大强度作为断裂强度。另外,根据样品断裂时的卡盘间距离L1及拉伸开始时的卡盘间距离L0,通过下式算出断裂时伸长率。

[0221] 断裂时伸长率(%) = $(L1-L0)/L0 \times 100$;

[0222] 将结果示于表1、2。

[0223] 需要说明的是,例15的密封剂片在上述条件下未固化,因此,没有进行断裂强度及断裂时伸长率的测定以及以下的耐油性评价、覆盖性试验(表2中表示为n.m.)。

[0224] (耐油性评价)

[0225] 在厚度0.2mm的密封剂片的单面,使用Toshiba Lighting&Technology Corporation制的黑光灯进行2000mJ/cm²的光照射。将照射后的密封剂片在25℃的环境下保持14天后,将得到的固化物(密封剂固化物)切成宽10mm、长50mm的长方形状,制作样品片。其中,关于例7的密封剂片,同样切割将在不实施进行上述光照射的工序的情况下、在25℃的环境下保持14天而得到的固化物,制作样品片。

[0226] 将如此制作的样品片浸渍于工作油(Solutia公司制的磷酸酯系工作油、制品名“Skydrol”)中并于25℃放置14天后,从该工作油取出样品片,将浸渍前后的尺寸变化率作为“溶胀率(%)”而求出。更详细而言,根据浸渍于工作油之前的样品片的长度S0和浸渍于工作油后的样品片的长度S1,通过以下式子算出溶胀率:

[0227] 溶胀率(%) = $(S1-S0)/S0 \times 100$;

[0228] 将结果示于表1、2。

[0229] (覆盖性试验)

[0230] 将厚度0.2mm的密封剂片切割成宽度10mm、长度50mm的长方形状,制作覆盖性评价用的密封剂片片材。将该密封剂片片材载置于宽度约50mm、长度约150mm的长方形状的不锈钢板(SUS304BA板)的大致中央,使手压辊往返一次进行压接。对这样贴合于不锈钢板的密封剂片片材的背面(与不锈钢板侧为相反侧的面),使用上述黑光灯进行2000mJ/cm²的光照射,在25℃的环境下保持14天后(其中,对于例7,在不实施进行上述光照射的工序的情况下、在25℃的环境下保持14天后),将得到的固化物连同上述不锈钢板一起分别浸渍于工作油(Solutia公司制的磷酸酯系工作油、制品名“Skydrol”)及喷气燃料(EMG MARKETING G.K.制、制品名“JETA-1”),在室温下放置2周。其结果,均未确认到自不锈钢板的剥离、工作油或喷气燃料向与该不锈钢板的界面的显著的浸入。

[0231] [表1]

[0232] 表1

		例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7
液态多硫化物聚合物[份]	LP-55	90	90	90	90	90	90	90
	LP-31	-	-	-	-	-	-	-
	LP-3	-	-	-	-	-	-	-
2官能环氧化合物[份]	jER806	7.5	10	10	6.3	7.5	7.5	7.5
	jER1001	-	-	-	-	-	-	-
多官能环氧化合物[份]		2	2	2	2	2	2	2
碱性催化剂[份]		0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
伯2官能硫醇化合物[份]		1	2.45	-	0.6	0.75	0.5	1
仲2官能硫醇化合物[份]		-	-	-	-	-	-	-
4官能硫醇化合物[份]		-	-	3.7	-	-	-	-
光产碱剂[份]	WPBG-300	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-
	WPBG-266	-	-	-	-	-	-	-
咪唑系固化剂[份]		-	-	-	-	-	-	1
敏化剂[份]		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-
储存稳定剂[份]		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
填料[份]	玻璃	15	15	15	15	15	15	15
	滑石	15	15	15	15	15	15	15
硫含有率		34.51%	33.70%	33.32%	34.92%	34.51%	34.51%	34.38%
溶胀率[%]		43	44	43	30	43	43	42
拉伸断裂强度[MPa]		1.55	1.37	1.23	1.33	1.32	1.19	1.60
断裂时伸长率[%]		350	266	110	280	280	250	320

[0233] [表2]

[0235] 表2

		例8	例9	例10	例11	例12	例13	例14	例15
液态多硫化物聚合物[份]	LP-55	90	90	90	90	32.5	-	90	90
	LP-31	-	-	-	-	-	97	-	-
	LP-3	-	-	-	-	32.5	-	-	-
2官能环氧化合物[份]	jER806	6.7	6.7	6.7	6.7	13.5	2.5	-	10
	jER1001	-	-	-	-	-	-	21.4	-
多官能环氧化合物[份]		2	2	2	2	2	2	2	2
碱性催化剂[份]		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.08
伯2官能硫醇化合物[份]		0.3	0.6	0.3	0.3	0.6	0.2	0.6	-
仲2官能硫醇化合物[份]		0.5	-	0.5	0.5	-	-	-	-
4官能硫醇化合物[份]		-	-	-	-	-	-	-	-
光产碱剂[份]	WPBG-300	-	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	WPBG-266	0.5	0.5	0.2	-	-	-	-	-
咪唑系固化剂[份]		-	-	-	-	-	-	-	-
敏化剂[份]		-	-	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
储存稳定剂[份]		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
填料[份]	玻璃	-	-	-	-	-	-	-	15
	滑石	30	30	30	30	30	30	30	15
硫含有率		34.67%	34.84%	34.77%	34.63%	30.78%	36.49%	30.36%	33.67%
溶胀率[%]		20	19	20	23	70	17	63	n. m.
拉伸断裂强度[MPa]		1.25	1.22	1.18	1.18	1.01	0.69	1.56	n. m.
断裂时伸长率[%]		210	240	200	160	260	280	290	n. m.

[0237] 需要说明的是,表1、2中使用的缩写的含义如下。

[0238] LP-55:Toray Fine Chemicals Co.,Ltd.、两末端硫醇多硫化物、制品名THIOKOL LP-55、重均分子量4000。

[0239] LP-31:Toray Fine Chemicals Co.,Ltd.、两末端硫醇多硫化物、制品名THIOKOL LP-31、重均分子量7500。

[0240] LP-3:Toray Fine Chemicals Co.,Ltd.、两末端硫醇多硫化物、制品名THIOKOL LP-3、重均分子量1000。

[0241] jER806:三菱化学、双酚F型环氧树脂(环氧当量177g/eq)的制品名。

[0242] jER1001:三菱化学、2官能环氧树脂(环氧当量400~500g/eq)的制品名。

[0243] 多官能环氧化合物:三菱化学、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、制品名jER152、环氧当

量176~178g/eq。

[0244] 碱性催化剂:东京化成、2,4,6-三氨基甲基苯酚。

[0245] 伯2官能硫醇化合物:东京化成、3,6-二氧杂-1,8-辛二硫醇、硫醇当量91g/eq。

[0246] 仲2官能硫醇化合物:昭和电工、1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷、制品名Karenc MT BD1、硫醇当量147.2g/eq。

[0247] 4官能硫醇化合物:昭和电工、季戊四醇四(3-巯基丁酸)酯、制品名Karenc MT PE1、硫醇当量136g/eq。

[0248] WPBG-300:富士胶片和光纯药、双胍系光产碱剂的制品名。

[0249] WPBG-266:富士胶片和光纯药、双胍系光产碱剂的制品名。

[0250] 咪唑系固化剂:三菱化学、1-异丁基-2-甲基咪唑、制品名IBMI12。

[0251] 敏化剂:东京化成、2-乙基蒽醌。

[0252] 储存稳定剂:四国化成、硼酸酯化合物、制品名CUREDUCT L-07N。

[0253] 填料(玻璃):Nippon Frit Co.,Ltd.、玻璃填料、制品名CF0033-05C、平均粒径7 μ m、折射率nD=1.57。

[0254] 填料(滑石):NIPPON TALC Co.,Ltd.、滑石粉末、制品名MICRO ACE SG-95、平均粒径2.5 μ m。

[0255] 例1~15的密封剂片均为表面具有粘性的柔软的片状,可以稳定地维持该片形状。另外,通过贴合所述密封剂片这样简单的操作,能够用厚度0.2mm的密封剂层可靠地覆盖SUS304BA板。

[0256] 例1~11的密封剂片的固化物的溶胀率低,显示了良好的耐油性。另外,这些固化物显示了实用的断裂强度及断裂时伸长率。需要说明的是,除了不使用敏化剂之外,与例1同样地制作密封剂片,除了使用Moraine Corporation制的UV-C紫外线照射系统UVDI-360以2000mJ/cm²照射UV-C代替黑光灯之外,与例1同样地进行固化物的测定及评价,结果确认了显示与例1同等的性能。

[0257] 另一方面,对于硫含有率过低的例12、14的密封剂片,耐油性低,对于硫含有率过高的例13的密封剂片,断裂强度降低。

[0258] 以上,详细地说明了本发明的具体例,但这些不过是示例,不限定权利要求书的保护范围。权利要求书中记载的方案包括对以上例示的具体例进行各种变形、变更而成的方案。

[0259] 附图标记说明

[0260] 21 密封剂片

[0261] 21A 一个表面

[0262] 21B 另一个表面

[0263] 31,32 剥离衬垫

[0264] 100,200 带剥离衬垫的密封剂片

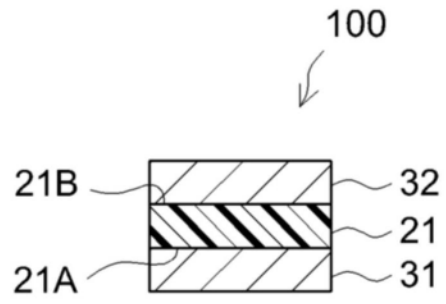


图1

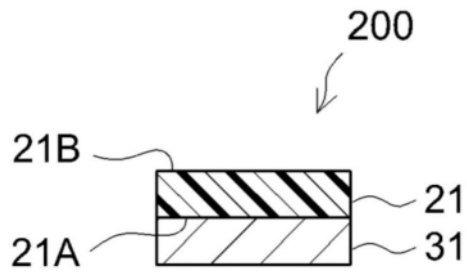


图2