(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118355085 A
(43)申请公布日 2024.07.16

(21)申请号 202280079153.2
(22)申请日 2022.11.29
(30)优先权数据
2021-194893 2021.11.30 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.05.29
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/044072 2022.11.29
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/100906 JA 2023.06.08
(71)申请人 东亚合成株式会社
地址 日本
申请人 日本制铁株式会社
(72)发明人 岩濑贤明 荒井美香子 丹羽真 竹田和年 福地美菜子 名取义显
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
专利代理师 陈建全
(51)Int.Cl.
C09J 4/02(2006.01)
C09D 4/02(2006.01)
C09D 5/00(2006.01)
C09J 11/06(2006.01)
C09J 175/16(2006.01)

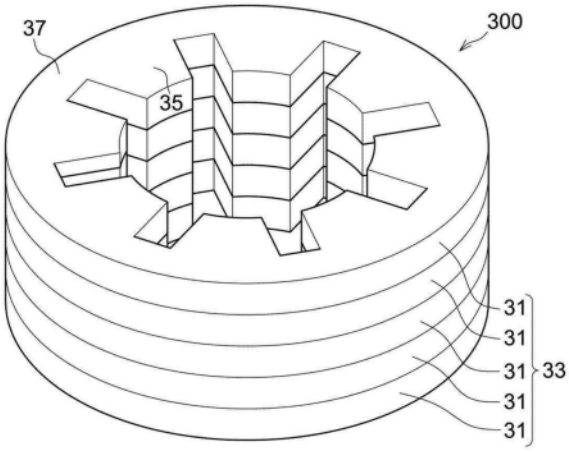
权利要求书1页 说明书21页 附图1页

(54)发明名称

厌氧固化型粘接剂组合物、粘接层叠体、马达和厌氧固化用底漆组合物

(57)摘要

本公开的厌氧固化型粘接剂组合物包含:具有芳环和烯属不饱和基的化合物、在1分子中具有2个以上(甲基)丙烯酰基的聚合物或低聚物、自由基聚合引发剂、和厌氧固化催化剂。



CN 118355085 A

1.一种厌氧固化型粘接剂组合物,其包含:具有芳环和烯属不饱和基的化合物、在1分子中具有2个以上(甲基)丙烯酰基的聚合物或低聚物、自由基聚合引发剂、和厌氧固化催化剂。

2.根据权利要求1所述的厌氧固化型粘接剂组合物,其中,所述具有芳环和烯属不饱和基的化合物包含只具有1个烯属不饱和基的化合物。

3.根据权利要求1所述的厌氧固化型粘接剂组合物,其中,所述具有芳环和烯属不饱和基的化合物包含在芳环上具有含有烯属不饱和基的氧羰基的化合物。

4.根据权利要求1所述的厌氧固化型粘接剂组合物,其中,所述具有芳环和烯属不饱和基的化合物包含具有烯属不饱和基的邻苯二甲酸改性化合物。

5.根据权利要求4所述的厌氧固化型粘接剂组合物,其中,所述具有烯属不饱和基的邻苯二甲酸改性化合物包含邻苯二甲酸单(甲基)丙烯酰氧基(聚)亚烷基氧基烷基酯。

6.根据权利要求1所述的厌氧固化型粘接剂组合物,其中,所述具有芳环和烯属不饱和基的化合物的含量相对于粘接剂组合物的总质量为0.05质量%~5质量%。

7.根据权利要求1所述的厌氧固化型粘接剂组合物,其中,所述聚合物或低聚物为选自氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、酯(甲基)丙烯酸酯、异戊二烯系(甲基)丙烯酸酯、氢化异戊二烯系(甲基)丙烯酸酯和含有(甲基)丙烯酰基的丙烯酸系聚合物中的至少一种化合物。

8.根据权利要求1所述的厌氧固化型粘接剂组合物,其中,所述聚合物或低聚物为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯或环氧(甲基)丙烯酸酯。

9.根据权利要求1所述的厌氧固化型粘接剂组合物,其中,所述聚合物或低聚物为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

10.根据权利要求1所述的厌氧固化型粘接剂组合物,其中,所述聚合物或低聚物的总含量相对于粘接剂组合物的总质量为15质量%~70质量%。

11.根据权利要求1所述的厌氧固化型粘接剂组合物,其中,所述自由基聚合引发剂为有机过氧化物。

12.根据权利要求1所述的厌氧固化型粘接剂组合物,其还包含所述具有芳环和烯属不饱和基的化合物以外的单官能烯属不饱和化合物。

13.根据权利要求1所述的厌氧固化型粘接剂组合物,其为钢板用厌氧固化型粘接剂组合物。

14.一种粘接层叠体,其为采用权利要求1~13中任一项所述的厌氧固化型粘接剂组合物将2张以上的钢板粘接和层叠而成的。

15.一种马达,其具备权利要求14所述的粘接层叠体。

16.一种厌氧固化用底漆组合物,其包含具有芳环和烯属不饱和基的化合物。

厌氧固化型粘接剂组合物、粘接层叠体、马达和厌氧固化用底漆组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及厌氧固化型粘接剂组合物、粘接层叠体、马达和厌氧固化用底漆组合物。

背景技术

[0002] 近年来,小型马达的马达芯制造时,用粘接剂进行钢板的层叠的方法受到关注。与作为现有的方法的利用物理的凹凸进行钢板的固定相比,期待用粘接剂进行钢板的层叠的方法能减小钢板的应变,改善能量效率。

[0003] 作为现有的厌氧固化型粘接剂组合物的例子,可列举出专利文献1中记载的例子。

[0004] 在专利文献1中公开了包含磷酸酯化合物的厌氧固化型粘接剂。

[0005] 专利文献1:国际公开第2019/123885号

发明内容

[0006] 发明要解决的课题

[0007] 专利文献1如上所述,公开了包含磷酸酯化合物的厌氧固化型粘接剂。在专利文献1中,提出了如下工法:将有机溶剂和厌氧固化促进剂溶解于冲压油,涂布于钢板后,在室温下的干燥工序中基本上使冲压油蒸散后,使厌氧固化型粘接剂在常温下固化。

[0008] 即,在专利文献1中记载的发明中,必须将钢板的冲切时必需的冲切油除去,在油(oil)等油的存在下,担心无法发挥充分的粘接性等性能。

[0009] 本发明要解决的课题在于提供油面粘接性优异的厌氧固化型粘接剂组合物。

[0010] 本发明要解决的另一课题在于提供使用了上述厌氧固化型粘接剂组合物的粘接层叠体和马达。

[0011] 本发明进一步要解决的另一课题在于提供油面粘接性优异的厌氧固化用底漆组合物。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 在用于解决上述课题的手段中包含以下的方案。

[0014] <1>一种厌氧固化型粘接剂组合物,其包含:具有芳环和烯属不饱和基的化合物、在1分子中具有2个以上(甲基)丙烯酰基的聚合物或低聚物、自由基聚合引发剂、和厌氧固化催化剂。

[0015] <2>根据<1>所述的厌氧固化型粘接剂组合物,其中,所述具有芳环和烯属不饱和基的化合物包含只具有1个烯属不饱和基的化合物。

[0016] <3>根据<1>或<2>所述的厌氧固化型粘接剂组合物,其中,所述具有芳环和烯属不饱和基的化合物包含在芳环上具有含有烯属不饱和基的氧羰基的化合物。

[0017] <4>根据<1>~<3>中任一项所述的厌氧固化型粘接剂组合物,其中,所述具有芳环和烯属不饱和基的化合物包含具有烯属不饱和基的邻苯二甲酸改性化合物。

[0018] <5>根据<4>所述的厌氧固化型粘接剂组合物,其中,所述具有烯属不饱和基的邻苯二甲酸改性化合物包含邻苯二甲酸单(甲基)丙烯酰氧基(聚)亚烷基氧基烷基酯。

[0019] <6>根据<1>~<5>中任一项所述的厌氧固化型粘接剂组合物,其中,所述具有芳环和烯属不饱和基的化合物的含量相对于粘接剂组合物的总质量为0.05质量%~5质量%。

[0020] <7>根据<1>~<6>中任一项所述的厌氧固化型粘接剂组合物,其中,所述聚合物或低聚物为选自氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、酯(甲基)丙烯酸酯、异戊二烯系(甲基)丙烯酸酯、氢化异戊二烯系(甲基)丙烯酸酯和含有(甲基)丙烯酰基的丙烯酸系聚合物中的至少一种化合物。

[0021] <8>根据<1>~<7>中任一项所述的厌氧固化型粘接剂组合物,其中,所述聚合物或低聚物为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯或环氧(甲基)丙烯酸酯。

[0022] <9>根据<1>~<8>中任一项所述的厌氧固化型粘接剂组合物,其中,所述聚合物或低聚物为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0023] <10>根据<1>~<9>中任一项所述的厌氧固化型粘接剂组合物,其中,所述聚合物或低聚物的总含量相对于粘接剂组合物的总质量为15质量%~70质量%。

[0024] <11>根据<1>~<10>中任一项所述的厌氧固化型粘接剂组合物,其中,所述自由基聚合引发剂为有机过氧化物。

[0025] <12>根据<1>~<11>中任一项所述的厌氧固化型粘接剂组合物,其还包含所述具有芳环和烯属不饱和基的化合物以外的单官能烯属不饱和化合物。

[0026] <13>根据<1>~<12>中任一项所述的厌氧固化型粘接剂组合物,其为钢板用厌氧固化型粘接剂组合物。

[0027] <14>一种粘接层叠体,其为采用<1>~<13>中任一项所述的厌氧固化型粘接剂组合物将2张以上的钢板粘接和层叠而成的。

[0028] <15>一种马达,其具备<14>所述的粘接层叠体。

[0029] <16>一种厌氧固化用底漆组合物,其包含具有芳环和烯属不饱和基的化合物。

[0030] 发明的效果

[0031] 根据本发明,能够提供油面粘接性优异的厌氧固化型粘接剂组合物。

[0032] 根据本发明,能够提供使用了上述厌氧固化型粘接剂组合物的粘接层叠体和马达。

[0033] 根据本发明,能够提供油面粘接性优异的厌氧固化用底漆组合物。

附图说明

[0034] 图1为表示本实施方式涉及的粘接层叠体(马达芯)的一例的立体图。

具体实施方式

[0035] 以下记载的技术特征的说明有时基于本公开的代表性的实施方式,但本公开并不限定于这样的实施方式。本申请说明书中所谓“~”,以包含在其前后记载的数值作为下限值和上限值的含义使用。

[0036] 本说明书中阶段性地记载的数值范围中,一个数值范围中记载的上限值或下限值

可替换为另一阶段性记载的数值范围的上限值或下限值。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可替换为实施例中示出的值。

[0037] 本公开中,“质量%”与“重量%”同义,“质量份”与“重量份”同义。

[0038] 本公开中,2个以上的优选方案的组合为更优选的方案。

[0039] 本公开中,所谓“(甲基)丙烯酸酯”,表示丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的至少一者。所谓“(甲基)丙烯酸”,表示丙烯酸和甲基丙烯酸的至少一者。所谓“(甲基)丙烯酰基”,表示丙烯酰基和甲基丙烯酰基的至少一者。所谓“(甲基)丙烯酰氧基”,表示丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基的至少一者。所谓“(甲基)丙烯酰胺基”,表示丙烯酰胺基和甲基丙烯酰胺基的至少一者。

[0040] 以下对本公开的内容详细地说明。

[0041] (厌氧固化型粘接剂组合物)

[0042] 本公开的厌氧固化型粘接剂组合物包含:具有芳环和烯属不饱和基的化合物、在1分子中具有2个以上(甲基)丙烯酰基的聚合物或低聚物、自由基聚合引发剂、和厌氧固化催化剂。

[0043] 本公开的厌氧固化型粘接剂组合物能够适合用作钢板用厌氧固化型粘接剂组合物。

[0044] 本公开的厌氧固化型粘接剂组合物通过包含具有芳环和烯属不饱和基的化合物和在1分子中具有2个以上(甲基)丙烯酰基的聚合物或低聚物并且进行厌氧固化,虽然详细的机制不清楚,但即使在油(oil)等油的存在下也不对粘接性能造成影响,具有常温(例如10℃~35℃)且短时间下的固化性。因此,推测本公开的厌氧固化型粘接剂组合物即使在油附着的粘接面,也具有优异的粘接性(油面粘接性)。

[0045] 本公开的厌氧固化型粘接剂组合物的速固化性优异,不需要将附着于粘接面的油干燥的干燥工序所需的时间。因此,本公开的厌氧固化型粘接剂组合物能够以高生产效率生产粘接物。

[0046] 本公开的厌氧固化型粘接剂组合物由于油面粘接性优异,因此能够适合用于将钢板粘接并层叠的粘接层叠体、马达芯和马达等的制造。

[0047] <具有芳环和烯属不饱和基的化合物>

[0048] 本公开的厌氧固化型粘接剂组合物包含具有芳环和烯属不饱和基的化合物。

[0049] 具有芳环和烯属不饱和基的化合物优选为分子量低于1000的化合物,更优选为分子量低于500的化合物。

[0050] 对所述具有芳环和烯属不饱和基的化合物中的芳环并无特别限制,从油面粘接性的观点出发,优选为芳族烃环,更优选为苯环或萘环,特别优选为苯环。

[0051] 作为所述具有芳环和烯属不饱和基的化合物中的烯属不饱和基,并无特别限制,从固化性和油面粘接性的观点出发,优选为选自(甲基)丙烯酰氧基、(甲基)丙烯酰胺基、苯乙烯基、烯丙基、乙烯基醚基和乙烯基酯基中的至少一种基团,更优选为(甲基)丙烯酰氧基。

[0052] 作为所述具有芳环和烯属不饱和基的化合物,例如可优选列举出苯乙烯及其衍生物、(甲基)丙烯酸苄酯、芳族羧酸的(甲基)丙烯酸酯化合物和(聚)亚烷基二醇改性芳族羧酸的(甲基)丙烯酸酯化合物等。

[0053] 对所述具有芳环和烯属不饱和基的化合物中的烯属不饱和基的数量并无特别限制,从油面粘接性的观点出发,优选为1～6,更优选为1～3,进一步优选为1或2。

[0054] 所述具有芳环和烯属不饱和基的化合物从油面粘接性的观点出发,更优选包含只具有1个烯属不饱和基的化合物。

[0055] 所述具有芳环和烯属不饱和基的化合物从油面粘接性的观点出发,优选包含具有酯键的化合物,更优选包含在芳环上具有含有烯属不饱和基的氧羰基的化合物。

[0056] 所述具有芳环和烯属不饱和基的化合物从油面粘接性的观点出发,优选包含具有烯属不饱和基的邻苯二甲酸改性化合物。

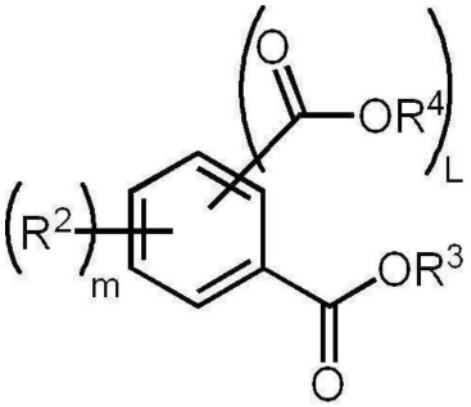
[0057] 作为所述具有烯属不饱和基的邻苯二甲酸改性化合物,只要是具有1个以上的烯属不饱和基和邻苯二甲酸结构(1,2-双(羰基氧基)苯结构)的化合物即可。

[0058] 所述具有烯属不饱和基的邻苯二甲酸改性化合物中的具有烯属不饱和基的基团可与邻苯二甲酸结构中的2个羰基氧基中的1个或2个键合,可在邻苯二甲酸结构的苯环上键合。

[0059] 所述具有烯属不饱和基的邻苯二甲酸改性化合物从油面粘接性的观点出发,优选包含只具有一个烯属不饱和基的邻苯二甲酸改性化合物,更优选包含邻苯二甲酸单(甲基)丙烯酰氧基(聚)亚烷基氧基烷基酯。

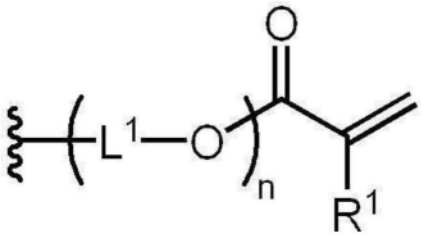
[0060] 进而,所述具有烯属不饱和基的邻苯二甲酸改性化合物从油面粘接性的观点出发,优选包含由下述式(1)表示的化合物。

[0061]



(1)

[0062]



(2)

[0063] 式(1)和式(2)中,L^1各自独立地表示碳数1～10的烃基(例如亚乙基或1,2-亚丙基等脂肪族烃基)。R^1各自独立地表示氢原子或甲基。R^2各自独立地表示烷基、芳基、卤素原子、羟基、烷氧基、芳氧基、氨基、烷基氨基、芳基氨基、二烷基氨基、二芳基氨基、烷基芳基氨基、酰基或酰氧基。R^3表示由式(2)表示的基团。R^4表示氢原子、烷基、芳基或由式(2)表示的基团。L表示0或1。m表示0～4的整数。n表示1以上且100以下的整数。

[0064] 式(2)中的L^1的1,2-亚丙基可为$-CH(CH_3)CH_2-$,也可为$-CH_2CH(CH_3)-$。

[0065] 式(2)中的L^1从油面粘接性的观点出发,优选为亚乙基。

[0066] 式(2)中的R^1从固化性和油面粘接性的观点出发,优选为氢原子。

[0067] 式(1)中的R^2优选为烷基、芳基、卤素原子、羟基、烷氧基或芳氧基,更优选为烷基、芳基、烷氧基或芳氧基。所述烷基和烷氧基的碳数优选为1～10,更优选为1～5。

[0068] 式(1)中的R^2和-$COOR^4$的键合位置为任意的苯环上的位置。其中,-$COOR^4$的键合位置从油面粘接性的观点出发,优选为-$COOR^3$的键合位置的邻位。

[0069] 式(1)中的R^4优选为氢原子、烷基或由式(2)表示的基团,更优选为氢原子或由式(2)表示的基团。所述烷基的碳数优选为1～10,更优选为1～5。

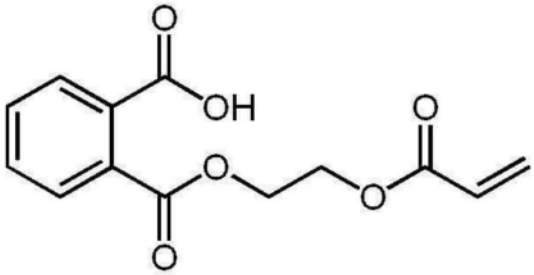
[0070] 式(1)中的L从油面粘接性的观点出发,优选为1。

[0071] 式(1)中的m优选为0～3的整数,更优选为0或1,特别优选为0。

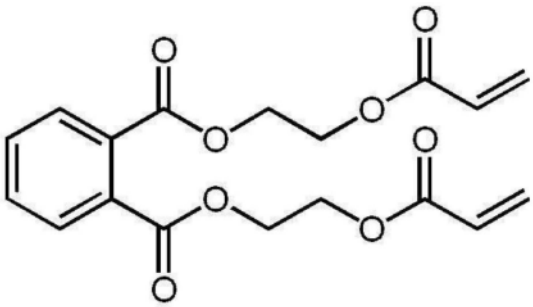
[0072] 式(2)中的n从油面粘接性的观点出发,优选为1～50的整数,更优选为1～20的整数,进一步优选为1～10的整数,特别优选为1。

[0073] 作为所述具有芳环和烯属不饱和基的化合物的具体例,可列举出以下的化合物,但并不限于此。

[0074]



A-1



A-2

[0075] 本公开的厌氧固化型粘接剂组合物可单独地包含1种所述具有芳环和烯属不饱和基的化合物,也可包含2种以上。

[0076] 所述具有芳环和烯属不饱和基的化合物的含量从油面粘接性的观点出发,相对于粘接剂组合物的总质量,优选为0.01质量%～10质量%,更优选为0.05质量%～5质量%,特别优选为0.1质量%～2质量%。

[0077] <在1分子中具有2个以上(甲基)丙烯酰基的聚合物或低聚物>

[0078] 本公开的厌氧固化型粘接剂组合物包含在1分子中具有2个以上(甲基)丙烯酰基的聚合物或低聚物。

[0079] 在本说明书中,所谓“低聚物”,为重均分子量500以上且低于5000的聚合物。所谓“聚合物”,为重均分子量5000以上的聚合物。本公开中的“分子量”意指采用GPC(凝胶渗透色谱)测定的重均分子量,意指使用聚苯乙烯作为标准物质换算的值。重均分子量例如可以采用下述的步骤求出。

[0080] 采用凝胶渗透色谱(东曹株式会社制HLC-8320GPC),在四氢呋喃溶剂中、40℃下使用GPC柱“TSK gel SuperMultiporeHZ-M」(东曹株式会社制)分离,由保留时间算出标准聚苯乙烯换算的重均分子量。

[0081] 所述在1分子中具有2个以上(甲基)丙烯酰基的聚合物或低聚物中所含的(甲基)丙烯酰基的位置优选为末端,也可包含在构成聚合物或低聚物的主链的单体单元中。

[0082] 作为所述在1分子中具有2个以上(甲基)丙烯酰基的聚合物或低聚物,并无特别限

制,从油面粘接性的观点出发,优选为选自氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、酯(甲基)丙烯酸酯、异戊二烯系(甲基)丙烯酸酯、氢化异戊二烯系(甲基)丙烯酸酯和含有(甲基)丙烯酰基的丙烯酸系聚合物中的至少一种化合物,更优选为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯或环氧(甲基)丙烯酸酯,特别优选为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0083] 就所述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯而言,可列举出:多元醇、多元异氰酸酯和羟基(甲基)丙烯酸酯化合物的反应物、没有使用多元醇的情况下多元异氰酸酯和羟基(甲基)丙烯酸酯化合物的反应物。

[0084] 作为多元醇的具体例,可列举出聚醚多元醇(例如聚丙二醇、聚四亚甲基二醇等)、通过多元醇与多元酸的反应得到的聚酯多元醇、通过多元醇、多元酸和ε-己内酯的反应得到的己内酯多元醇、和聚碳酸酯多元醇(例如通过1,6-己二醇和碳酸二苯酯的反应得到的聚碳酸酯多元醇等)等。

[0085] 作为有机多元异氰酸酯的具体例,可列举出脂环族多元异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯和双环戊基二异氰酸酯等)、脂肪族多元异氰酸酯(六亚甲基二异氰酸酯和三甲基六亚甲基二异氰酸酯等)、和芳族多元异氰酸酯(甲苯二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯等)等。

[0086] 作为所述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,作为原料多元醇,由聚醚多元醇、聚酯多元醇或聚碳酸酯多元醇制造的产物在经时劣化抑制、粘接力优异的方面优选。作为原料有机多异氰酸酯,由异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯制造的产物在经时劣化抑制优异的方面优选。

[0087] 作为所述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,可列举出具有聚丁二烯骨架的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、具有氢化聚丁二烯骨架的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、具有聚碳酸酯骨架的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、具有氢化双酚A骨架的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、具有聚醚骨架的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、具有聚酯骨架的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、和具有蓖麻油骨架的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯等。

[0088] 作为环氧(甲基)丙烯酸酯,例如可列举出使环氧树脂(例如现有公知的芳族环氧树脂、脂环式环氧树脂、脂肪族环氧树脂等)与(甲基)丙烯酸反应得到的(甲基)丙烯酸酯。

[0089] 所述在1分子中具有2个以上(甲基)丙烯酰基的聚合物或低聚物从油面粘接性的观点出发,优选包含动态粘弹性测定(1Hz,2℃/min.)中观测的tanδ的极大值在25℃以下被观测的化合物。

[0090] 所述在1分子中具有2个以上(甲基)丙烯酰基的聚合物或低聚物从油面粘接性的观点出发,优选包含采用E型粘度计测定的25℃下的粘度为500mPa·s以上的化合物。

[0091] 在本公开的厌氧固化型粘接剂组合物包含2种以上所述在1分子中具有2个以上(甲基)丙烯酰基的聚合物或低聚物的情况下,优选所述在1分子中具有2个以上(甲基)丙烯酰基的聚合物或低聚物为以下的方式。

[0092] 所述在1分子中具有2个以上(甲基)丙烯酰基的聚合物或低聚物从油面粘接性的观点出发,优选包含在动态粘弹性测定(1Hz,2℃/min.)中观测的tanδ的极大值在25℃以下被观测的化合物和在动态粘弹性测定(1Hz,2℃/min.)中观测的tanδ的极大值在超过25℃被观测的化合物。

[0093] 所述在1分子中具有2个以上(甲基)丙烯酰基的聚合物或低聚物从油面粘接性的

观点出发,优选包含动态粘弹性测定(1Hz,2℃/min.)中观测的tanδ的极大值在25℃以下被观测的化合物和比所述化合物的tanδ的最大值高30℃以上的所述tanδ的极大值的化合物。

[0094] 所述在1分子中具有2个以上(甲基)丙烯酰基的聚合物或低聚物从油面粘接性的观点出发,优选包含2种以上采用E型粘度计测定的25℃下的粘度为1000mPa·s以上的化合物。

[0095] tanδ的极大值例如可以使用下述的动态粘弹性测定装置,采用以下的步骤测定。tanδ由测定中检测的储能模量与损耗模量的比率算出,例如将切成50mm×20mm、厚1mm的粘接剂固化物样品安装于测定设备,冷却到-60℃,等温保持5分钟后,在边以频率1Hz周期性地拉伸边以2℃/min升温到250℃的条件下确认tanδ的极大值。

[0096] 测定设备:SEIKO Instruments公司制DMS6100

[0097] 测定气氛:氮

[0098] 本公开的厌氧固化型粘接剂组合物可单独含有1种所述在1分子中具有2个以上(甲基)丙烯酰基的聚合物或低聚物,也可含有2种以上。

[0099] 所述在1分子中具有2个以上(甲基)丙烯酰基的聚合物或低聚物的总含量从油面粘接性的观点出发,相对于粘接剂组合物的总质量,优选为5质量%~90质量%,更优选为10质量%~70质量%,特别优选为15质量%~60质量%。

[0100] <自由基聚合引发剂>

[0101] 本公开的厌氧固化型粘接剂组合物包含自由基聚合引发剂。

[0102] 作为所述自由基聚合引发剂,可列举出有机过氧化物、光自由基产生剂等,从厌氧固化性的观点出发,优选有机过氧化物。

[0103] 作为所述有机过氧化物,例如可列举出氢过氧化物类、酮过氧化物类、二烯丙基过氧化物类和过氧酯类等。其中,从保存稳定性的观点出发,优选使用氢过氧化物类。作为氢过氧化物类,例如可列举出枯烯氢过氧化物、叔丁基氢过氧化物、对薄荷烷氢过氧化物、甲乙酮过氧化物、环己烷过氧化物、二枯基过氧化物和二异丙苯氢过氧化物等。

[0104] 作为所述有机过氧化物,从厌氧固化性优异的观点出发,优选1小时半衰期温度为80℃~300℃的范围的有机过氧化物,更优选为100℃~200℃的范围的有机过氧化物。所述的1小时半衰期温度为在苯中、在过氧化物的浓度为0.1mol/L的条件下采用热分解测定的值。

[0105] 作为所述的1小时半衰期温度为80℃~300℃的范围的有机过氧化物,可列举出氢过氧化物类。作为氢过氧化物的具体例,可列举出对薄荷烷氢过氧化物、二异丙苯氢过氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物、枯烯氢过氧化物、和叔丁基氢过氧化物等。

[0106] 作为所述光自由基发生剂,并无特别限定,例如可列举出苯乙酮系光自由基聚合引发剂、苯偶姻系光自由基聚合引发剂、二苯甲酮系光自由基聚合引发剂、噻吨酮系光自由基聚合引发剂、酰基氧化膦系光自由基聚合引发剂和二茂钛系光自由基聚合引发剂等。

[0107] 作为所述苯乙酮系光自由基聚合引发剂,例如可列举出二乙氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、苄基二甲基缩酮、4-(2-羟基乙氧基)苯基(2-羟基-2-丙基)酮、1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-2-吗啉代(4-甲硫基苯基)丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁酮和2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮低聚物等。

[0108] 作为所述苯乙酮系光自由基聚合引发剂的市售品,可列举出Omnirad184、

Omnirad1173、Omnirad2959、Omnirad127(IGM Resins公司制)、和ESACUREKIP-150(Lamberti s.p.a.公司制)。

[0109] 作为所述酰基氧化膦系光自由基聚合引发剂,例如可列举出双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦和2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦等。

[0110] 作为所述酰基氧化膦系光自由基聚合引发剂的市售品,可列举出OmniradTPO、Omnirad819(IGM Resins B.V.公司制)。

[0111] 本公开的厌氧固化型粘接剂组合物可单独包含1种所述自由基聚合引发剂,也可包含2种以上。

[0112] 所述自由基聚合引发剂的含量从厌氧固化性和油面粘接性的观点出发,相对于粘接剂组合物的总质量,优选为0.05质量%～20质量%,更优选为0.1质量%～10质量%,特别优选为0.5质量%～5质量%。

[0113] ＜厌氧固化催化剂＞

[0114] 本公开的厌氧固化型粘接剂组合物包含厌氧固化催化剂。

[0115] 作为所述厌氧固化催化剂,可列举出糖精、胺化合物、唑化合物、硫醇化合物、肼化合物和它们的盐等。

[0116] 其中,从厌氧固化性的观点出发,优选糖精与肼化合物或其盐的并用。

[0117] 作为所述胺化合物,例如可列举出杂环仲胺(例如1,2,3,4-四氢喹啉和1,2,3,4-四氢喹哪啶等)、杂环叔胺(例如喹啉、甲基喹啉、喹哪啶和喹喔啉吩嗪等)、芳族叔胺(例如N,N-二甲基-茴香胺、N,N-二甲基苯胺、N,N'-二甲基-对甲苯胺等)等。

[0118] 作为所述唑化合物,例如可列举出1,2,4-三唑、噁唑、噁二唑、噻二唑、苯并三唑、羟基苯并三唑、苯并噁唑、1,2,3-苯并噻二唑和3-巯基苯并三唑等。

[0119] 作为所述硫醇化合物,例如可列举出正-十二烷基硫醇、乙硫醇和丁硫醇等直链型硫醇等。

[0120] 作为所述肼化合物,例如可列举出1-乙酰基-2-苯基肼、1-乙酰基-2(对甲苯基)肼、1-苯甲酰基-2-苯基肼、1-(1',1',1'-三氟)乙酰基-2-苯基肼、1,5-二苯基-羰酰肼、1-甲酰基-2-苯基肼、1-乙酰基-2-(对溴苯基)肼、1-乙酰基-2-(对硝基苯基)肼、1-乙酰基-2-(2'-苯基乙基肼)、对硝基苯基肼和对苯三磺酰肼等。

[0121] 作为所述肼化合物的盐,可列举出4-甲基磺酰基苯基肼盐酸盐、肼一盐酸盐和对甲苯基肼盐酸盐等。

[0122] 本公开的厌氧固化型粘接剂组合物可单独包含1种所述厌氧固化催化剂,也可包含2种以上。

[0123] 所述厌氧固化催化剂的含量从厌氧固化性和油面粘接性的观点出发,相对于粘接剂组合物的总质量,优选为0.05质量%以上,更优选为0.1质量%以上,特别优选为0.2质量%以上。上限优选为30质量%以下,更优选为20质量%以下,特别优选为10质量%以下。

[0124] ＜其他烯属不饱和化合物＞

[0125] 本公开的厌氧固化型粘接剂组合物从厌氧固化性和油面粘接性的观点出发,优选包含上述以外的烯属不饱和化合物(以下也称为“其他烯属不饱和化合物”)。

[0126] 作为其他烯属不饱和化合物,可为单官能烯属不饱和化合物,也可为多官能烯属不饱和化合物,还可为其两者,从厌氧固化性和油面粘接性的观点出发,优选包含单官能烯

属不饱和化合物。

[0127] 作为其他烯属不饱和化合物,只要是上述以外的具有烯属不饱和基的化合物即可,优选为(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0128] 作为上述单官能烯属不饱和化合物,可列举出(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、己内酯改性(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、苯氧基二甘醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基四甘醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸壬基苯氧基乙酯、壬基苯氧基四甘醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二甘醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基二甘醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、丁氧基三甘醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、2-乙基己基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、壬基苯基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、甘油(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、改性(甲基)丙烯酸丁酯、表氯醇改性苯氧基(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性琥珀酸(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基乙酯、吗啉代(甲基)丙烯酸酯、N-苯基马来酰亚胺、N-(4-羟基苯基)马来酰亚胺、N-(4-乙酰基苯基)马来酰亚胺、N-(4-甲氧基苯基)马来酰亚胺、N-(4-乙氧基苯基)马来酰亚胺、N-(4-氯苯基)马来酰亚胺、N-(4-溴苯基)马来酰亚胺、和N-苄基马来酰亚胺等。

[0129] 这些中,从对钢板的粘接力的观点出发,所述单官能烯属不饱和化合物优选包含选自(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、吗啉代(甲基)丙烯酸酯、N-苯基马来酰亚胺和(甲基)丙烯酸四氢糠酯中的至少一种化合物,更优选包含选自(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、吗啉代(甲基)丙烯酸酯、N-苯基马来酰亚胺和(甲基)丙烯酸四氢糠酯中的至少两种化合物。

[0130] 作为多官能性烯属不饱和化合物,可列举出二官能烯属不饱和化合物、三官能烯属不饱和化合物等。

[0131] 作为所述多官能烯属不饱和化合物,并无特别限定,例如可列举出1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷改性新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、羟基特戊酸酯新戊二醇二丙烯酸酯、己内酯改性羟基特戊酸酯新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇改性三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、硬脂酸改性季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、双环戊烯基二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性双环戊烯基二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酰基异氰脲酸酯、二羟甲基三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、表氯醇改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、表氯醇改性甘油三(甲基)丙烯酸酯、三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五(甲基)丙烯酸酯、烷基改性二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、亚苯基双马来酰亚胺、4,4'-二苯基甲烷

双马来酰亚胺、3,3'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、3,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、苯基甲烷马来酰亚胺、双酚A二苯基醚双马来酰亚胺、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、4-甲基-1,3-亚苯基双马来酰亚胺、1,5-双马来酰亚胺基戊烷、1,6-双马来酰亚胺基己烷、1,6-双马来酰亚胺基-(2,2,4-三甲基)己烷和1,5-双(马来酰亚胺基)-2-甲基戊烷等。

[0132] 这些中,从耐热性和对钢板的粘接性的观点出发,所述多官能烯属不饱和化合物优选包含选自二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯和二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯中的至少一种化合物,更优选包含选自二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯和二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯中的至少两种化合物。

[0133] 其他烯属不饱和化合物从油面粘接性和对钢板的粘接力的观点出发,优选包含具有羟基的烯属不饱和化合物,更优选包含具有羟基的单官能烯属不饱和化合物,特别优选包含具有羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0134] 作为具有羟基的烯属不饱和化合物,在上述的烯属不饱和化合物中优选列举出具有羟基的化合物。

[0135] 本公开的厌氧固化型粘接剂组合物可单独包含1种所述具有羟基的烯属不饱和化合物,也可包含2种以上。

[0136] 所述具有羟基的烯属不饱和化合物的含量从厌氧固化性和油面粘接性的观点出发,相对于粘接剂组合物的总质量,优选为5质量%~75质量%,更优选为10质量%~70质量%,进一步优选为20质量%~65质量%,特别优选为30质量%~60质量%。

[0137] 进而,其他烯属不饱和化合物可以包含具有羧基或酸酐结构的烯属不饱和化合物。

[0138] 作为具有羧基的烯属不饱和化合物,优选列举出不饱和羧酸类。

[0139] 作为不饱和羧酸类,可列举出(甲基)丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、巴豆酸、柠康酸、肉桂酸、不饱和二羧酸的单烷基酯等。作为不饱和二羧酸,例如可列举出马来酸、富马酸、衣康酸和柠康酸等。

[0140] 作为具有酸酐基的烯属不饱和化合物,优选列举出不饱和羧酸酐类。

[0141] 作为不饱和羧酸酐类,可列举出马来酸酐、衣康酸酐和柠康酸酐等。

[0142] 其中,从对钢板的粘接性的观点出发,优选(甲基)丙烯酸。

[0143] 本公开的厌氧固化型粘接剂组合物可单独含有1种所述具有羧基或酸酐结构的烯属不饱和化合物,也可含有2种以上。

[0144] 所述具有羧基或酸酐结构的烯属不饱和化合物的含量从厌氧固化性和油面粘接性的观点出发,相对于粘接剂组合物的总质量,优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,特别优选为2质量%以下。

[0145] 本公开的厌氧固化型粘接剂组合物可单独包含1种所述其他烯属不饱和化合物,也可包含2种以上,从油面粘接性的观点出发,优选包含2种以上。

[0146] 所述其他烯属不饱和化合物的含量从油面粘接性的观点出发,相对于粘接剂组合物的总质量,优选为3质量%~90质量%,更优选为5质量%~85质量%,特别优选为7质量%~80质量%。

[0147] <酸和/或酸酐>

[0148] 本公开的厌氧固化型粘接剂组合物可包含不具有烯属不饱和基的酸和/或酸酐。

[0149] 作为酸或酸酐,并无特别限制,可以使用公知的酸或酸酐。酸或酸酐优选为有机酸或有机酸酐,优选为羧酸或羧酸酐。

[0150] 作为酸或酸酐,可以优选列举出均苯四甲酸和偏苯三酸酐等。

[0151] 本公开的厌氧固化型粘接剂组合物可单独包含1种酸或酸酐,也可包含2种以上,可将酸和酸酐并用。

[0152] 所述酸和酸酐的含量从厌氧固化性和油面粘接性的观点出发,相对于粘接剂组合物的总质量,优选为0.01质量%~10质量%,更优选为0.05质量%~5质量%。

[0153] <其他成分>

[0154] 本公开的厌氧固化型粘接剂组合物在不损害本公开的目的的范围内可包含添加剂作为上述以外的其他成分。作为添加剂,例如可列举出填充材料、各种弹性体、保存稳定剂、抗氧化剂、光稳定剂、重金属钝化剂、硅烷偶联剂、增粘剂(tackifier)、增塑剂、消泡剂、颜料、防锈剂、流平剂、分散剂、流变调节剂和阻燃剂等。

[0155] 本公开的厌氧固化型粘接剂组合物,出于固化物的弹性模量、流动性等的改进的目的可包含不阻碍保存稳定性的程度的填充材料。具体地,可列举出有机质粉体、无机质粉体等。

[0156] 作为无机质粉体的填充材料,并无特别限定,可列举出玻璃、气相二氧化硅、氧化铝、云母、陶瓷、硅橡胶粉体、碳酸钙、氮化铝、碳粉、高岭土、干燥粘土矿物、和干燥硅藻土等。

[0157] 无机质粉体的含量相对于具有烯属不饱和基的邻苯二甲酸改性化合物、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、和其他烯属不饱和化合物的总含量(以下也称为“聚合成分”)100质量份,优选为0.1质量份~100质量份。

[0158] 气相二氧化硅是出于粘接层叠钢板用自由基聚合性粘接剂组合物的粘度调节或提高固化物的机械强度的目的而配合。优选使用经表面处理的气相二氧化硅等。作为表面处理的材质,例如可列举出二甲基硅烷、三甲基硅烷、烷基硅烷、甲基丙烯酰氧基硅烷、有机氯硅烷、聚二甲基硅氧烷和六甲基二硅氮烷等。

[0159] 作为气相二氧化硅的市售品,例如可列举出AEROSIL(注册商标)R972、R972V、R972CF、R974、R976、R976S、R9200、RX50、NAX50,NX90、RX200、RX300、R812、R812S、R8200、RY50、NY50、RY200S、RY200、RY300、R104、R106、R202、R805、R816、T805、R711、RM50、和R7200等(以上为Nippon Aerosil Co.,Ltd.制)。

[0160] 作为有机质粉体的填充材料,并无特别限定,例如可列举出聚乙烯、聚丙烯、尼龙(注册商标)、交联丙烯酸系、交联聚苯乙烯、聚酯、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛和聚碳酸酯等。

[0161] 有机质粉体的含量相对于聚合成分100质量份,优选为100质量份以下。

[0162] 本公开的厌氧固化型粘接剂组合物可包含保存稳定剂。

[0163] 作为保存稳定剂,可列举出自由基吸收剂、金属螯合剂等。作为自由基吸收剂,例如可列举出苯醌、氢醌、氢醌单甲基醚、2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPO)、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPOL)和2,4-二硝基间苯二酚等。作为金属螯合剂,例如可列举出乙二胺四乙酸或其二钠盐、草酸、乙酰丙酮和邻氨基苯酚等。

[0164] 其中,本公开的厌氧固化型粘接剂组合物从保存稳定性的观点出发,优选包含自由基吸收剂和金属螯合剂,更优选包含选自氢醌和氢醌单甲基醚中的至少一种、和选自乙二胺四乙酸和乙二胺四乙酸二钠盐中的至少一种。

[0165] 保存稳定剂的含量相对于聚合成分100质量份,优选为0.0001质量份~1质量份。

[0166] 本公开的厌氧固化型粘接剂组合物可包含抗氧化剂。

[0167] 作为抗氧化剂,例如可列举出β-萘醌、2-甲氧基-1,4-萘醌、甲基氢醌、氢醌、氢醌单甲基醚、单叔丁基氢醌、2,5-二叔丁基氢醌、对苯醌、2,5-二苯基对苯醌、2,5-二叔丁基对苯醌等醌系化合物;吩噻嗪、2,2-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、儿茶酚、叔丁基儿茶酚、2-丁基-4-羟基茴香醚、2,6-二叔丁基对甲酚、2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯、2-[1-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)乙基]-4,6-二叔戊基苯基丙烯酸酯、4,4'-亚丁基双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、3,9-双[2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、硫代二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺]、3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-苯丙酸、C7-C9侧链烷基酯、2,4-二甲基-6-(1-甲基十五烷基)苯酚、二乙基[[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]甲基]膦酸酯、3,3',3",5,5',5"-六叔丁基-a,a',a"-(均三甲苯-2,4,6-三基)三对甲酚、二乙基双[[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]甲基]膦酸酯钙、4,6-双(辛硫基甲基)-邻甲酚、亚乙基双(氧亚乙基)双[3-(5-叔丁基-4-羟基-间甲苯基)丙酸酯]、六亚甲基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三[(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲苯基)甲基]-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、N-苯基苯胺与2,4,6-三甲基戊烯的反应生成物、2,6-二叔丁基-4-(4,6-双(辛硫基)-1,3,5-三嗪-2-基氨基)苯酚、苦味酸、柠檬酸等酚类;三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、三[2-[[2,4,8,10-四叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂环庚烷-6-基]氧]乙基]胺、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、亚磷酸双[2,4-双(1,1-二甲基乙基)-6-甲基苯基]乙酯、四(2,4-二叔丁基苯基)[1,1-双苯基]-4,4'-二基双亚磷酸酯、6-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙氧基]-2,4,8,10-四叔丁基二苯并[d、f][1,3,2]二氧杂磷杂环庚烷等磷系化合物;3,3'-硫代二丙酸二月桂酯、3,3'-硫代二丙酸二肉豆蔻酯、3,3'-硫代二丙酸二硬脂酯、季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)、2-巯基苯并咪唑等硫系化合物;吩噻嗪等胺系化合物;内酯系化合物;维生素E系化合物等。其中优选酚系化合物。

[0168] 本公开的厌氧固化型粘接剂组合物可包含硅烷偶联剂和金属螯合络合物等密合性赋予剂。

[0169] 作为硅烷偶联剂,并无特别限定,可列举出γ-氯丙基三甲氧基硅烷、辛烯基三甲氧基硅烷、缩水甘油氧基辛基三甲氧基硅烷、β-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、γ-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-脲基丙基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷和8-甲基丙烯酰氧基辛基三甲氧基硅烷等。

[0170] 作为金属螯合络合物中所含的金属,可列举出铝、镍、铬和钯等。作为配体,可列举

出乙酰丙酮、乙二胺、乙二胺四乙酸和卟啉等。

[0171] 作为金属螯合络合物,例如可以优选使用乙酰乙酸乙酯二异丙氧基铝和三(乙酰乙酸乙酯)铝等。

[0172] 所述密合性赋予剂可单独使用1种,或将2种以上混合使用。

[0173] 所述密合性赋予剂的含量从对钢板的粘接性的观点出发,相对于聚合成分100质量份,优选为0.05质量份~30质量份,更优选为0.2质量份~10质量份。

[0174] 对本公开的厌氧固化型粘接剂组合物的制造方法并无特别限制,可以采用公知的方法制造。例如,可以通过配合规定量的各成分,使用混合机等混合手段,优选在10℃~100℃的温度下混合优选0.1小时~5小时而制造。

[0175] 本公开的厌氧固化型粘接剂组合物的25℃下的粘度从涂布于钢板的所述粘接剂组合物的容易扩展性和所述粘接剂组合物贴合于钢板时不会从粘接面极端地露出的观点出发,优选为10000mPa·s以下,更优选为10mPa·s~8000mPa·s,进一步优选为15mPa·s~7000mPa·s,特别优选为30mPa·s~6000mPa·s。

[0176] 本公开的厌氧固化型粘接剂组合物的粘度的测定方法如下所述。

[0177] 采取规定量的粘接剂组合物,排出到测定用杯内。采用EHD型粘度计(东机产业株式会社制)在25℃环境下、剪切速度76.6(1/s)的条件进行粘度测定。

[0178] (粘接层叠体)

[0179] 本公开的粘接层叠体是采用本公开的厌氧固化型粘接剂组合物将2张以上的钢板粘接和层叠而成的粘接层叠体。

[0180] 作为钢板,并无特别限制,优选地列举出电磁钢板、冷轧钢板等。

[0181] 电磁钢板可以是方向性电磁钢板,也可以是无方向性电磁钢板。在将本公开的粘接层叠体用于后述的马达芯、转子和定子等的情况下,电磁钢板优选为无方向性电磁钢板。

[0182] 作为钢板的形状、特别是面方向的形状,并无特别限制,可以根据所需适当地选择形状。

[0183] 对于钢板的厚度也无特别限制,可以根据用途适当地选择。

[0184] 例如,就将本公开的粘接层叠体用于马达时的钢板的厚度而言,由于随着马达的小型化,粘接层叠体的进一步的极薄板化的需求增长,因此优选为0.10mm~0.35mm,更优选为0.15mm~0.30mm。将本公开的粘接层叠体用于马达时的粘接剂层的厚度也从同样的需求出发,优选为0.1μm~1000μm,更优选为0.5μm~500μm。

[0185] 对本公开的粘接层叠体所使用的钢板的张数并无特别限制,可以根据马达等的使用方式适当地选择。

[0186] 在本公开中使用的无方向性电磁钢板中,用磁化力5000A/m激磁时的全周方向平均的磁通密度B_{50}优选为1.50(T)以上,更优选为1.60(T)以上。

[0187] 其中,所谓“无方向性电磁钢板的全周方向平均的磁通密度B_{50}”,是轧制方向(0°)以及相对于轧制方向为22.5°、45°、67.5°和90°这5个方向上的磁通密度B_{50}的平均值。

[0188] 母材钢板(钢板的母材)的化学组成含有基本元素,根据需要含有任选元素,余量由Fe和杂质构成。母材钢板的化学组成例如含有以下的元素。以下只要无特别说明,“%”意指质量%。

[0189] [基本元素]

[0190] 母材钢板的化学组成含有Si、Al和Mn作为基本元素。以下对于这些元素进行说明。

[0191] Si:2.5～4.5%

[0192] 硅(Si)提高钢的电阻,减小涡流损耗。其结果,钢板的铁损降低。Si提高钢的强度。如果Si含量为2.5%以上,则钢板的铁损能够进一步降低。另一方面,如果Si含量为4.5%以下,则钢的加工性更优异。因此,Si含量优选为2.5～4.5%。Si含量的更优选的下限为2.6%,进一步优选为2.7%。Si含量的更优选的上限为4.3%,更优选为4.2%。

[0193] Al:0.1～1.5%

[0194] 铝(Al)提高钢的电阻,减小涡流损耗。其结果,钢板的铁损降低。如果Al含量为0.1%以上,则钢板的铁损能够进一步降低。另一方面,如果Al含量为1.5%以下,则抑制饱和磁通密度降低的发生。因此,Al含量优选为0.1～1.5%。Al含量的更优选的下限为0.15%,更优选为0.2%。Al含量的更优选的上限为1.4%,更优选为1.3%。

[0195] Mn:0.2～4.0%

[0196] 锰(Mn)提高钢的电阻,减小涡流损耗。其结果,钢板的铁损降低。Mn抑制对磁特性而言不优选的{111}＜112＞集合组织的生成。如果Mn含量为0.2%以上,则钢板的铁损能够进一步降低,能够进一步抑制所述{111}＜112＞集合组织的生成。另一方面,如果Mn含量为4.0%以下,则抑制集合组织的变化,抑制磁滞损耗的劣化。因此,Mn含量优选为0.2～4.0%。Mn含量的更优选的下限为0.3%,进一步优选为0.4%。Mn含量的更优选的上限为3.8%,进一步优选为3.6%。

[0197] 在本公开中,母材钢板的化学组成可含有杂质。其中,“杂质”包括在工业上生产母材钢板时作为原料从矿石、废钢混入的元素和从制造环境等混入的元素。作为杂质,例如可列举出C、P、S、N等元素。

[0198] 母材钢板的化学组成可以采用公知的化学分析法测定。例如,母材钢板的化学组成可使用ICP-AES(电感耦合等离子体原子发射光谱,Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)测定。

[0199] 作为本公开的粘接层叠体的用途,并无特别限制,可以用于各种用途。

[0200] 其中,本公开的粘接层叠体适合用于马达的马达芯等。采用本公开的厌氧固化型粘接剂组合物的固化物,使构成马达芯的多张电磁钢板各自电绝缘。因此,使用了本公开的粘接层叠体的马达芯的电流损耗小,具有高性能和高可靠性,用面将应力分散,不发生应力集中和应变集中。其结果,本公开的粘接层叠体适合用于马达的马达芯等。

[0201] 作为本公开的粘接层叠体的制造方法,并无特别限制,优选包括:将包含溶剂和有机金属络合物的底漆组合物赋予钢板的工序;对赋予了底漆组合物的钢板赋予油的工序;对赋予了油的钢板赋予本公开的厌氧固化型粘接剂组合物的工序;和在赋予了所述粘接剂组合物的钢板将其他钢板贴合的工序。

[0202] 作为本公开中使用的底漆组合物,并无特别限定,例如可列举出将有机金属络合物采用溶剂稀释的组合物等。作为有机金属络合物,例如可列举出乙基己酸铜、戊二酮铁、戊二酮钴、戊二酮铜、丙二胺铜、乙二胺铜、萘甲酸铁、萘甲酸镍、萘甲酸钴、萘甲酸铜、辛酸铜、己酸铁、丙酸铁和乙酰丙酮钒等。作为溶剂,例如可列举出乙醇、甲苯、丙酮和庚酮等。

[0203] 作为所述油,例如可列举出冲压油等。

[0204] 所谓所述“冲压油”,是出于防止咬住、烧结的目的所使用的油。对冲压油的成分并

无特别限定,可列举出以矿物油、合成油为主成分的油,进而,作为任选成分,可添加防锈剂、防腐剂等。

[0205] 在将其他钢板贴合的工序之后,为了用更短时间使所述粘接剂组合物固化,可以进行加热。

[0206] 对加热方法并无特别限定,可列举出恒温槽、远红外线加热器等。

[0207] 关于加热时的加热温度和加热时间,只要为能够充分地固化的条件即可。加热温度优选为40℃~300℃,更优选为60℃~150℃。加热时间优选为10秒~3小时,更优选为20秒~60分钟。从防止粘接层叠体的错位的发生的观点出发,优选在将粘接层叠体放入恒温层时,预先将粘接层叠体用固定夹具等固定。

[0208] 作为底漆组合物、油、和所述粘接剂组合物的涂布方法,并无特别限定,可以使用公知的方法。作为涂布手段,例如可列举出辊、分散、喷涂、喷墨、浸渍等。

[0209] 就贴合的其他钢板而言,可将底漆组合物和油赋予贴合的面。就贴合的其他钢板而言,可将所述粘接剂组合物赋予贴合的面。

[0210] 本公开的粘接层叠体的制造方法将所述贴合其他钢板的工序中得到的层叠体用作所述将底漆组合物赋予钢板的工序中的钢板。由此可以得到3张以上的钢板与本公开的厌氧固化型粘接剂组合物固化而成的粘接剂层层叠的粘接层叠体。

[0211] 为了使本公开的粘接层叠体成为所需的形状,在得到了粘接层叠体后,可采用冲压成型装置等进行冲压加工。也可对贴合前的钢板进行冲压加工,也可在所述贴合工序中进行冲压加工。

[0212] 进而,也可对在所述将底漆组合物赋予钢板的工序中使用的钢板进行冲压加工。

[0213] 在将本公开的粘接层叠体用作马达芯的情况下,本公开的粘接层叠体可为将电磁钢板层叠的形态。具体地,本公开的粘接层叠体可为将电磁钢板冲切而制作冲切构件(钢板坯),将该冲切构件层叠一体化得到的马达芯。例如,作为本公开的粘接层叠体的一例,可列举出图1所示的马达芯。

[0214] 图1为表示本实施方式涉及的粘接层叠体(马达芯)的一例的示意图。如图1所示,粘接层叠体(马达芯)300形成为将多张电磁钢板的冲切构件31经由本公开的厌氧固化型粘接剂组合物(未图示)层叠并一体化得到的层叠部33。冲切构件31在外周侧形成了轭部37、从轭部37的内周面向径向内侧突出的齿部35。

[0215] 以上对于图1所示的马达芯进行了说明,但本实施方式涉及的粘接层叠体并不限定于这些。

[0216] 其次,对马达芯的制造方法进行说明。

[0217] 对马达芯的制造方法并无特别限定,可采用通常工业上采用的制造方法制造。

[0218] 以下对于马达芯的优选的制造方法的一例进行说明。

[0219] 马达芯的优选的制造方法的一例具有:对电磁钢板实施冲切加工以得到冲切构件的冲切工序;和将冲切构件层叠的层叠工序。

[0220] -冲切工序-

[0221] 首先,将电磁钢板根据目的冲切为规定的形状,根据层叠的张数,制作规定张数的冲切构件。对冲切电磁钢板、制作冲切构件的方法并无特别限定,可采用现有公知的任何方法。

[0222] 冲切构件在被冲切为规定的形状时,可形成用于将冲切构件层叠并固定的铆接部。

[0223] -层叠工序-

[0224] 通过将冲切工序中制作的冲切构件层叠并固定,从而得到马达芯。

[0225] 关于将层叠的冲切构件固定的方法,只要至少使用本公开的厌氧固化型粘接剂组合物即可,例如,在冲切构件涂布本公开的厌氧固化型粘接剂组合物,形成粘接剂层,经由粘接剂层固定。可以在将层叠的冲切构件固定的方法中组合下述方法:应用铆接加工、在各个冲切构件上形成的铆接部机械地相互嵌合并固定的方法。

[0226] 铆接加工部由于是冲切构件的金属面接触,因此构件间的绝缘性有可能降低。但是,通过与基于本公开的厌氧固化型粘接剂组合物的结合相组合,能够减少铆接加工部的数量,或者将接合的部位从磁路上的重要的场所移除。其结果,可减少马达芯的损耗。

[0227] 经过以上的工序,得到马达芯。马达芯使用油面粘接性优异的本公开的厌氧固化型粘接剂组合物来制造。因此,通过所述粘接剂组合物的固化物的绝缘性高,从而马达芯的电流损耗小。由于用面将应力分散,不发生应力集中和应变集中,因此马达芯为高性能,并且可靠性也优异。

[0228] (马达)

[0229] 本公开的马达具备本公开的粘接层叠体。

[0230] 将本公开的粘接层叠体用于马达芯的马达适合用于移动电话的振动、照相机的焦距调整、硬盘的驱动、汽车的驱动等。本公开的马达的电流损耗小,效率优异。

[0231] (厌氧固化用底漆组合物)

[0232] 本公开的厌氧固化用底漆组合物包含具有芳环和烯属不饱和基的化合物。

[0233] 本公开的厌氧固化用底漆组合物中所含的具有芳环和烯属不饱和基的化合物的优选的方式与上述的本公开的厌氧固化型粘接剂组合物中的具有芳环和烯属不饱和基的化合物的优选的方式相同。

[0234] 本公开的厌氧固化用底漆组合物可单独包含1种所述具有芳环和烯属不饱和基的化合物,也可包含2种以上。

[0235] 所述具有芳环和烯属不饱和基的化合物的含量从油面粘接性的观点出发,相对于底漆组合物的总质量,优选为0.1质量%~99.9质量%,更优选为0.3质量%~99.9质量%,特别优选为0.5质量%~99.5质量%。

[0236] 本公开的厌氧固化用底漆组合物优选包含有机金属络合物。

[0237] 作为有机金属络合物,可优选列举出上述的有机金属络合物。

[0238] 本公开的厌氧固化用底漆组合物可单独包含1种有机金属络合物,也可包含2种以上。

[0239] 有机金属络合物的含量从油面粘接性的观点出发,相对于底漆组合物的总质量,优选为0.001质量%~70质量%,更优选为0.01质量%~60质量%,特别优选为0.1质量%~50质量%。

[0240] 本公开的厌氧固化用底漆组合物可包含油。作为油,可以优选列举出上述的油。

[0241] 本公开的厌氧固化用底漆组合物优选包含乙醇、甲苯、丙酮、庚酮等溶剂。

[0242] 本公开的厌氧固化用底漆组合物可以与厌氧固化型粘接剂组合物组合使用,优选

与本公开的厌氧固化型粘接剂组合物一起组合使用。厌氧固化型粘接剂组合物可不含具有芳环和烯属不饱和基的化合物。

[0243] 实施例

[0244] 以下基于实施例,对本公开具体地说明。本公开并不由这些实施例限定。以下,“份”和“%”只要无特别说明,分别意指“质量份”和“质量%”。

[0245] ＜基础组合物1～5的制备＞

[0246] 将表1中记载的各成分以成为表1中记载的含量的方式,在常温(25℃)下采用混合机混合60分钟,分别得到了基础组合物1～5。

[0247] 表1

[0248]

	基础组合物1（质量%）	基础组合物2（质量%）	基础组合物3（质量%）	基础组合物4（质量%）	基础组合物5（质量%）
软质UMA-1	31.2	—	—	31.2	31.2
硬质UMA-1	14.6	—	—	14.6	14.6
软质UMA-2	—	31.2	31.2	—	—
硬质UMA-2	—	14.6	14.6	—	—
THFMA	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
HEMA	45.8	45.8	45.8	45.8	45.8
HOA-MPL	2	2	—	—	—
HOA-MPE	—	—	2	—	—
P-1M	—	—	—	2	—
P-2M	—	—	—	—	2

[0249] 以下示出表1中记载的缩写的细节。

[0250] 软质UMA-1:具有基于甲苯二异氰酸酯的结构单元的芳族3官能氨基甲酸酯甲基丙烯酸酯(重均分子量:42000,tanδ的极大值:-34℃)

[0251] 硬质UMA-1:具有基于三甲基六亚甲基二异氰酸酯的结构单元的脂肪族2官能氨基甲酸酯甲基丙烯酸酯(重均分子量:1100,tanδ的极大值:125℃)

[0252] 软质UMA-2:具有基于异佛尔酮二异氰酸酯的结构单元的脂环族2官能氨基甲酸酯甲基丙烯酸酯(重均分子量:10600,tanδ的极大值:-10℃)

[0253] 硬质UMA-2:具有基于异佛尔酮二异氰酸酯的结构单元的脂环族2官能氨基甲酸酯甲基丙烯酸酯(重均分子量:3300,tanδ的极大值:50℃)

[0254] THFMA:甲基丙烯酸四氢糠酯、LIGHT ESTER THF(1000)、共荣社化学株式会社制

[0255] HEMA:甲基丙烯酸2-羟基乙酯、三菱瓦斯化学株式会社制

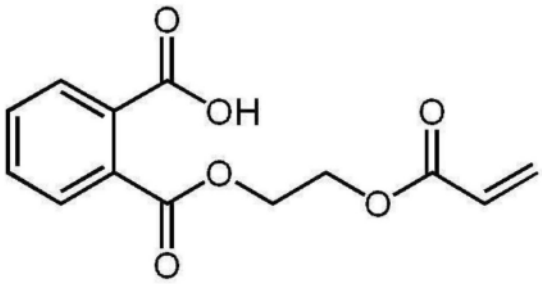
[0256] HOA-MPL:下述化合物、共荣社化学株式会社制

[0257] HOA-MPE:下述化合物、共荣社化学株式会社制

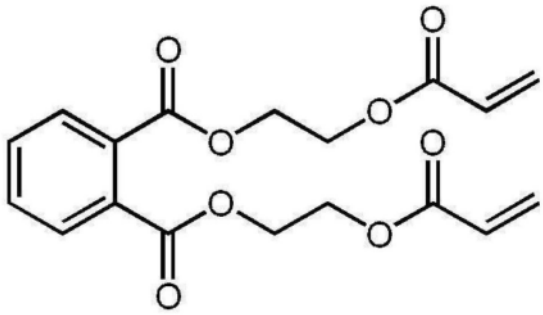
[0258] P-1M:2-甲基丙烯酰氧基乙基酸磷酸酯、共荣社化学株式会社制LIGHT ESTER P-1M

[0259] P-1M:2-甲基丙烯酰氧基乙基酸磷酸酯、共荣社化学株式会社制LIGHT ESTER P-1M

[0260]



HOA - MPL



HOA - MPE

[0261] (实施例1～5和比较例1～4)

[0262] 将表2或表3中记载的各成分以成为表2或表3中记载的含量的方式,在常温(25℃)下采用混合机混合60分钟,分别得到了实施例1～5以及比较例1～4的厌氧固化型粘接剂组合物。

[0263] 在表4中示出各厌氧固化型粘接剂组合物的25℃下的粘度。粘度采用上述的方法测定。

[0264] 表2

[0265]

各成分的单位:质量%	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例1	比较例2
基础组合物1	59.5	—	—	—	—		
基础组合物2	—	59.5	—	—	—	—	—
基础组合物3	—	—	59.5	—	—	—	—
基础组合物4	—	—	—	—	—	59.5	—
基础组合物5	—	—	—	—	—	—	59.5
软质UMA-2	—	—	—	46.7	—	—	—
软质UMA-1	—	—	—	—	46.7	—	—
HOA-MPL	—	—	—	1.1	1.1	—	—
HEMA	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5
IBXMA	11	11	11	11	11	11	11
AA	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
糖精	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
EDTA-2Na	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
PERCUMYL H	2	2	2	2	2	2	2

[0266] 表3

[0267]

各成分的单位：质量%	比较例3	比较例4
环氧丙烯酸酯	67.3	67.3
HEMA	28.8	19.2
DCP-A	—	9.6
P-1M	1.4	1.4
糖精	1.4	1.4
EDTA-2Na	0.02	0.02
PERCUMYL H	1	1

[0268] 上述以外的表2和表3中的缩写的细节如下所述。

[0269] IBXMA:甲基丙烯酸异冰片酯、东京化成工业株式会社制

[0270] AA:丙烯酸、东亚合成株式会社制

[0271] 乙酰基苯基肼:富士胶片和光纯药株式会社制

[0272] EDTA-2Na:乙二胺四乙酸二钠盐、富士胶片和光纯药株式会社制PERCUMYL H:枯烯氢过氧化物、日油株式会社制

[0273] DCP-A:二羟甲基三环癸烷二丙烯酸酯、LIGHT ACRYLATE DCP-A、共荣社化学株式会社制

[0274] 环氧丙烯酸酯:双酚A型环氧树脂的丙烯酸加成物(重均分子量500以上)

[0275] ＜油面粘接性评价＞

[0276] 对于表4中记载的各种钢板,将同种的2张作为1组,在一者的前端涂布了1μL/cm^2的AT-Quicka CM(底漆,东亚合成株式会社制)。接着,在其上以2μL/cm^2将表4中记载的油(oil)涂开,在没有涂布底漆的钢板上也同样地以2μL/cm^2将表4中记载的油(oil)涂开。进而,在没有涂布底漆、只涂覆了工作油的钢板上滴下粘接剂组合物0.1g,立即将2张钢板贴合,用2个双夹子夹紧。以上的工序在20秒以内实施,粘接面积设为5cm^2～6cm^2。将得到的试验片在25℃(室温)下静置12小时～24小时。

[0277] 对于静置后的试验片,将夹子移除后,通过使用株式会社东洋精机制作所制的Strograph20-C,在23℃、50％RH～60％RH下以10mm/min.将试验片拉伸,从而测定了拉伸剪切强度(MPa)。

[0278]

表4

	25°C下的粘度(mPa·s)	评价条件	钢板	日铁P			日铁Cr			JFE 35JN300A			日铁 35H300L		
			油	无	DAPHNE	G6339F	无	DAPHNE	G6339F	无	DAPHNE	G6339F	无	DAPHNE	G6339F
实施例1	140	室温		—	7.6	—	—	6.7	—	—	—	—	—	7.3	—
实施例1	50	室温		6.9	6.7	6.5	5.9	7.2	7.0	5.5	5.2	3.6	6.6	6.9	7.0
实施例1	50	室温		6.4	6.6	—	6.0	7.1	—	—	—	—	—	—	—
实施例1	1,150	室温		—	7.0	6.7	—	6.8	6.4	—	—	—	7.4	7.2	6.8
实施例1	1,600	室温		—	7.3	—	—	6.7	—	—	—	—	7.0	7.1	—
比较例1	50	室温		—	3.3	—	—	5.9	—	—	—	—	—	—	—
比较例2	50	室温		—	4.1	—	—	6.4	—	—	—	—	—	—	—
比较例3	450	室温		5.1	1.6	2.7	5.4	2.6	5.4	5.3	3.4	3.1	7.0	4.7	5.4
比较例4	690	室温		5.0	2.1	3.0	5.3	1.3	2.7	3.6	2.3	1.0	6.9	3.4	3.7

[0279] 表4中的缩写的细节如下所述。

[0280] ＜钢板＞

[0281] 日铁P:厚度0.30mm、密度7.65kg/dm^2、日本制铁株式会社制30HX1600·G

[0282] 日铁Cr:厚度0.30mm、密度7.65kg/dm^2、日本制铁株式会社制30HX1600·L

[0283] JFE 35JN300A:无方向性电磁钢带、厚度0.35mm、密度7.65kg/dm^2、JFE Steel Corporation.制JN CORE 35JN300A

[0284] 日铁35H300L:厚度0.35mm、密度7.65kg/dm^2、日本制铁株式会社制35H300·L

[0285] ＜油＞(oil)

[0286] DAPHNE:出光兴产株式会社制DAPHNE NEW PUNCH OIL

[0287] G-6339F:冲压油(矿物油)、日本工作油株式会社制

[0288] 如表4所示,本公开的厌氧固化型粘接剂组合物的油面粘接性优异。

[0289] 产业上的可利用性

[0290] 本公开例如提供能够得到有助于粘接层叠法的工序的简化、马达的转子、定子的高性能、高可靠性化的粘接层叠体的厌氧固化型粘接剂组合物,因此极其有效,能够在广泛的制品、技术领域中利用,在产业上有用。

[0291] 将于2021年11月30日申请的日本专利申请2021-194893的公开的全部内容通过参照并入本说明书。

[0292] 就本说明书中记载的全部的文献、专利申请和技术标准而言,将各个文献、专利申请和技术标准通过参照的并入是与具体地且独立地记载的情形相同程度地通过参照并入本说明书中。

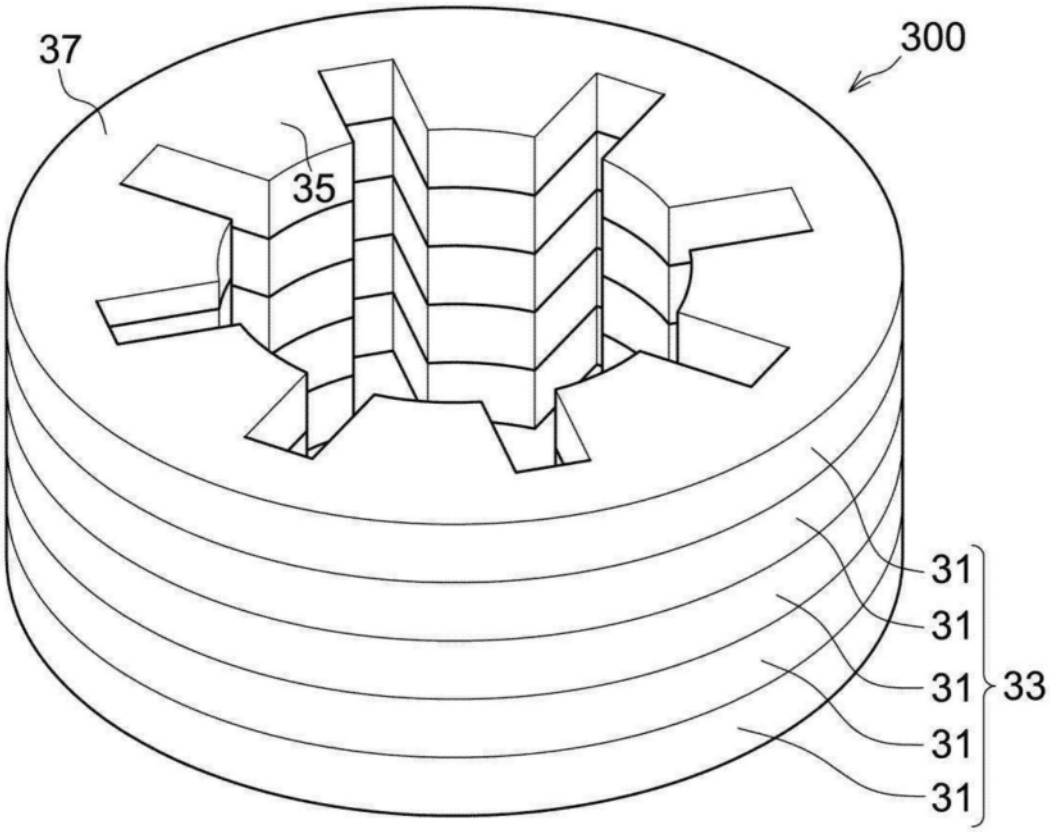


图1