

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09J 9/00 (2006.01)



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02108043.7

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1237137C

[22] 申请日 2002.2.28 [21] 申请号 02108043.7

[30] 优先权

[32] 2001. 3. 8 [33] JP [31] 64511/01

[71] 专利权人 电气化学工业株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 樱井哲也 三原英裕 田口广一

审查员 梁 爽

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 陈剑华

权利要求书 1 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

阻燃固化性树脂组合物和阻燃固化性粘结剂
组合物

[57] 摘要

本发明提供可用于要求低发烟性、耐应变性和阻燃性的金属面板和金属筐体等的阻燃固化性树脂组合物。 本发明是含有(1)均聚物的玻璃化温度在 0℃以下的聚合性乙烯基单体、(2)聚合引发剂、(3)还原剂以及相对于(1)均聚物的玻璃化温度在 0℃以下的聚合性乙烯基单体、(2)聚合引发剂和(3)还原剂总计 100 重量份为 25 - 75 重量份的(4)阻燃剂的阻燃固化性树脂组合物。 该组合物还可以含有(5)均聚物的玻璃化温度超过 0℃的聚合性乙烯基单体和(6)弹性体成分。(4)阻燃剂优选聚磷酸铵。 该阻燃固化性树脂组合物优选 23℃下固化体的储藏弹性率在 1500MPa 以下。

1. 一种阻燃固化性树脂组合物，其含有（1）均聚物的玻璃化温度在0℃以下的聚合性乙烯基单体、（2）聚合引发剂、（3）还原剂以及（4）阻燃剂，其特征在于，相对于上述组分（1）、（2）、（3）之和100重量份，阻燃剂为25—75重量份。
5
2. 根据权利要求1所述的阻燃固化性树脂组合物，其还含有（5）均聚物的玻璃化温度超过0℃的聚合性乙烯基单体。
3. 根据权利要求1或2所述的阻燃固化性树脂组合物，其还含有（6）弹性
10 体成分。
4. 根据权利要求1所述的阻燃固化性树脂组合物，其中（4）阻燃剂为聚磷酸铵。
5. 根据权利要求1所述的阻燃固化性树脂组合物，其中在23℃下的固化体的储藏弹性率为1500MPa以下。
- 15 6. 根据权利要求1所述的阻燃固化性树脂组合物，其特征在于，它是二剂型的，所述组合物中的组分分为第一剂和第二剂，第一剂至少含有（2）聚合引发剂，第二剂至少含有（3）还原剂。
7. 根据权利要求1所述的阻燃固化性组合物，其特征在于，它是阻燃固化性粘结剂组合物。

阻燃固化性树脂组合物和阻燃固化性粘结剂组合物

5 发明所属的技术领域

本发明涉及在发烟性和耐应变性方面优秀、可用于粘结金属面板和金属筐体的常温固化型阻燃固化性树脂组合物，特别是阻燃固化性粘结剂组合物。

现有技术

- 当粘结剂中含有的有机溶剂对环境方面的影响已被视为一个问题的时候，
10 推荐使用固化后不含残留挥发成分的粘结剂组合物。其中，常温下短时间固化的常温速固化型丙烯酸类粘结剂组合物在节省人力、节省资源和节省能源方面是令人满意的。目前，作为常温固化型粘结剂组合物，已知的有二元速固化环氧类粘结剂组合物、厌氧性粘结剂组合物、瞬时粘结剂组合物和第二代丙烯酸类粘结剂组合物（SGA）。

- 15 另一方面，由于这些粘结剂组合物是有机高分子化合物，因此在粘结部因火灾而加热的情况下发生高分子链的解聚合和热分解，粘结剂的功能可能无法实现。

结果，在假定发生火灾的用途中，例如在高层建筑的电梯面板的粘结等，为了阻止粘结剂的燃烧，必须添加阻燃剂。

- 20 作为使用阻燃剂的方法，特开平8—283535号公报中公开了作为柔性回路底板用粘结剂采用在丙烯酸橡胶/环氧树脂复合体中添加氢氧化铝等阻燃性填充物的粘结剂的方法，特开平8—198907号公报中公开了使用混合将芳香族环溴化的阻燃剂和三氧化铋的阻燃性双面胶带的方法。

发明所要解决的问题

- 25 然而，如果使用上述方法，由于粘结剂固化体的弹性率增高、伴随着固化收缩的残留应力消除不充分，出现所谓粘结剂的固化体和粘附体的界面附近容易发生残留应变、粘结部的粘结强度降低的问题。并且在用粘结剂粘结薄板（电梯面板用等金属板）或薄膜的时候，出现所谓表面发生变形、美观受损的问题。

- 30 本发明人为了解决这些问题进行了专心研究，结果得知特定的阻燃固化性

树脂组合物可用于要求具有低发烟性、耐应变性和阻燃性的用途，例如金属面板和金属筐体，从而完成了本发明。

解决问题的方法

即，本发明是含有（1）均聚物的玻璃化温度为0℃以下的聚合性乙烯基单
5 体、（2）聚合引发剂、（3）还原剂以及相对于（1）均聚物的玻璃化温度为0℃
以下的聚合性乙烯基单体、（2）聚合引发剂和（3）还原剂总计100重量份为25
—75重量份（4）阻燃剂的阻燃固化性树脂组合物，是还含有（5）均聚物的玻璃化
温度超过0℃的聚合性乙烯基单体的该阻燃固化性树脂组合物，是还含有（6）
弹性体成分的该阻燃固化性树脂组合物，是还含有（4）阻燃剂聚磷酸铵的该阻
10 燃固化性树脂组合物，是23℃下固化体的储藏弹性率为1500Mpa以下的该阻燃
固化性树脂组合物，是可将该阻燃固化性树脂组合物分为第一剂和第二剂，第
一剂至少含有（2）聚合引发剂、第二剂至少含有（3）还原剂的二剂型阻燃固
化性树脂组合物。

本发明还是由该阻燃固化性组合物形成的阻燃固化性粘结剂组合物。

15 发明的实施方案

下面将详细说明本发明。

本发明中使用的聚合性乙烯基单体只要能够进行自由基聚合就可以。聚合
性乙烯基单体中，就固化速度方面而言，优选（甲基）丙烯酸衍生物，更优选
聚合性乙烯基单体全部为（甲基）丙烯酸衍生物。

20 这里所谓聚合性（甲基）丙烯酸单体是指聚合性丙烯酸衍生物和/或聚合性
甲基丙烯酸衍生物。它们通常可使用液状甚至固体状。

作为聚合性的乙烯基单体，就耐应变性方面考虑，使用均聚物的玻璃化温
度（以下简称T_g）在0℃以下的聚合性乙烯基单体。

作为（1）均聚物的玻璃化温度在0℃以下的聚合性乙烯基单体、例如均聚
25 物的玻璃化温度在0℃以下的聚合性（甲基）丙烯酸衍生物，可举出丙烯酸苯氧
乙基酯（T_g=-22℃）、丙烯酸（苯氧基）二甘醇酯（T_g=-25℃）、丙烯酸苯氧
基四甘醇酯（T_g=-18℃）、丙烯酸甲氧基乙基酯（T_g=-50℃）、丙烯酸甲氧
基丁基酯（T_g=-56℃）、甲基丙烯酸2-乙基己基酯（T_g=-10℃）、丙烯酸壬
基苯基四甘醇酯（T_g=-20℃）、丙烯酸壬基苯基三丙二醇酯（T_g=-3℃）、丙
30 烯酸2-乙基己基三卡必醇酯（T_g=-65℃）、丙烯酸异丁基酯（T_g=-24℃）、

丙烯酸异辛基酯 ($T_g = -45^\circ\text{C}$)、丙烯酸正月桂基酯 ($T_g = -3^\circ\text{C}$)、丙烯酸四氢糠醇酯 ($T_g = -12^\circ\text{C}$)、丙烯酸2-羟乙基酯 (-15°C) 和丙烯酸2-羟丙基酯 ($T_g = -7^\circ\text{C}$) 等。

这些化合物中就耐应变性优良方面而言, 优选苯氧基四甘醇丙烯酸酯和/或2-乙基己基甲基丙烯酸酯。

(1) 均聚物的玻璃化温度在 0°C 以下的聚合性乙烯基单体的用量, 相对于成分(1)和根据需要使用的成分(5)总计100重量份优选为10—40重量份, 更优选20—30重量份。如果不足10重量份则耐应变性可能减小, 如果超过40重量份则粘结强度可能降低。

10 作为本发明中使用的(2)聚合引发剂, 优选有机过氧化物。作为有机过氧化物可举出氢过氧化枯烯、对孟烷氢过氧化物、叔丁基氢过氧化物、二异丙基苯二氢过氧化物、甲基乙基酮过氧化物、苯甲酰基过氧化物和叔丁基过氧苯甲酸酯等。这些化合物中, 就反应性方面而言优选氢过氧化枯烯。

15 (2) 聚合引发剂的用量相对于聚合性乙烯基单体优选为0.1—20重量份, 更优选1—10重量份。如果不足0.1重量份, 则固化速度可能较慢, 如果超过20重量份则储藏稳定性可能变差。

本发明中使用的(3)还原剂, 只要是能够与上述聚合引发剂反应并产生自由基的公知还原剂就可使用。作为代表性的还原剂, 可举出叔胺、硫脲衍生物和过渡金属盐等。

20 作为叔胺可举出三乙胺、三丙胺、三丁胺和N,N-二甲基对甲苯胺等。作为硫脲衍生物可举出2-巯基苯并咪唑、甲基硫脲、二丁基硫脲、四甲基硫脲和乙烯硫脲等。作为过渡金属盐可举出环烷酸钴、环烷酸铜和乙酰丙酮氧钒等。这些化合物中, 就反应性方面而言优选硫脲衍生物和/或过渡金属盐。硫脲衍生物中, 就反应性方面而言优选乙烯硫脲, 过渡金属盐中就反应性而言优选乙酰丙酮氧钒。

25 (3) 还原剂的用量相对于聚合性乙烯基单体100重量份优选为0.05—15重量份, 更优选0.5—5重量份。如果不足0.05重量份则固化速度可能变慢, 如果超过15重量份则固化成分的分子量降低、粘结强度可能降低。

30 作为本发明中使用的(4)阻燃剂, 可举出卤素类阻燃剂、磷类阻燃剂、有机酸金属盐类阻燃剂和无机类阻燃剂等常用的阻燃剂。

作为卤素类阻燃剂可举出四溴双酚A、十溴二苯基氧化物、六溴环十二烷、八溴二苯基氧化物、二三溴苯氧基乙烷、三溴苯酚、亚乙基二四溴邻苯二甲酰亚胺、四溴双酚A聚碳酸酯低聚物、溴代聚苯乙烯、四溴双酚A环氧低聚物、聚合物、十溴二苯基乙烷、聚二溴苯基氧化物、六溴苯、十四溴二苯氧基氧
5 苯、溴代环氧低聚物、二（四溴邻苯二甲酰亚胺）乙烷、二（三溴苯氧基）乙烷、四溴邻苯二甲酸酐和四溴一对一甲酚等溴代类阻燃剂、氯代石蜡族烃和全氯环十五烷等氯代类阻燃剂等。

作为磷类阻燃剂可举出磷酸三甲苯酯、间苯二酚二苯基磷酸酯、氢醌基二苯基磷酸酯、苯基壬基苯基氢醌基磷酸酯、三苯基磷酸酯、苯基二壬基苯基磷酸酯、四苯基间苯二酚二磷酸酯、四甲苯基双酚A二磷酸酯和三（壬基苯基）磷酸酯等磷酸酯类阻燃剂、二苯基—4—羟基—2,3,5,6—四溴苄基磷酸酯、二甲基—4—羟基—3,5—二溴苄基磷酸酯和二苯基—4—羟基—3,5—二溴苄基磷酸酯等含卤素的磷酸（或膦酸）酯类阻燃剂、聚磷酸、聚磷酸铵等聚磷酸盐以及红磷等。

15 作为有机金属盐类阻燃剂，可举出有机磺酸金属盐、羧酸金属盐和芳香族磺酰亚胺金属盐等。

作为无机类阻燃剂，可举出三氧化铋、氢氧化铝、氮化胍、五氧化铋、氢氧化镁、硼酸锌、锌、氧化锌和锆化合物等。这些化合物中优选所含结晶水的释放温度接近粘结剂的热分解温度的氢氧化铝。

20 这些阻燃剂也可以一种或2种以上结合使用。其中，就粘结性、耐应变性和阻燃性方面而言，优选磷类阻燃剂。磷类阻燃剂中，就粘结性、耐应变性和阻燃性方面而言，优选聚磷酸盐，更优选聚磷酸铵。

聚磷酸铵优选是微粒子化的，使用粒子表面未经化学处理以及用热固化性树脂微胶囊化粒子表面的物质。

25 （4）阻燃剂的用量相对于含有成分（1）和根据需要使用的成分（5）的聚合性乙烯基单体、（2）聚合引发剂、（3）还原剂和根据需要使用的（6）弹性体成分的固化性树脂组合物的100重量份，为25—75重量份，优选30—60重量份。如果不足25重量份，则得不到充分的阻燃性，如果超过75重量份则伴随着粘度明显的上升、粘结剂组合物的涂覆操作变得困难，同时耐应变性变得不充分。

30 本发明为了提高粘结性，优选使用（5）均聚物的玻璃化温度超过0℃的聚

合性乙烯基单体。作为(5)均聚物的玻璃化温度超过0℃的聚合性乙烯基单体，优选可举出均聚物的玻璃化温度超过0℃的聚合性(甲基)丙烯酸衍生物。

作为(5)均聚物的玻璃化温度超过0℃的聚合性乙烯基单体，例如均聚物的玻璃化温度超过0℃的聚合性(甲基)丙烯酸衍生物，可举出甲基丙烯酸甲酯
5 (T_g=105℃)、甲基丙烯酸2-羟乙酯(T_g=55℃)、甲基丙烯酸异冰片酯(T_g=18℃)、丙烯酸异冰片酯(T_g=94℃)、甲基丙烯酸(T_g=185℃)、甲基丙烯酸乙酯(T_g=65℃)、甲基丙烯酸异丁酯(T_g=48℃)、甲基丙烯酸环己酯(T_g=66℃)、甲基丙烯酸苄酯(T_g=54℃)、甲基丙烯酸2-羟丙酯(T_g=76℃)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(T_g=46℃)、甲基丙烯酸叔丁酯(T_g=107℃)、甲基丙
10 烯酸四氢糠醇酯(T_g=60℃)、甲基丙烯酸苄酯(T_g=54℃)、二丙烯酸三丙二醇酯(90℃)、二丙烯酸四甘醇酯(T_g=50℃)、三丙烯酸五赤藓醇酯(T_g=250℃以上)和三丙烯酸三羟甲基丙烷酯(T_g=250℃以上)等。

其中就固化性和粘结性优良方面而言，优选甲基丙烯酸甲酯和/或甲基丙烯酸2-羟乙酯。

15 (5)均聚物的玻璃化温度超过0℃的聚合性乙烯基单体的用量相对于成分(1)和成分(5)总计100重量份优选为60—90重量份，更优选70—80重量份。如果不足60重量份则粘结性可能较小，如果超过90重量份则耐应变性可能较小。

再者，作为除了聚合性(甲基)丙烯酸衍生物之外的聚合性乙烯基单体，可举出苯乙烯、α-烷基苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯基醚、二乙烯基醚、N-乙
20 烯基吡咯烷酮、2-乙烯基吡啶和醋酸乙烯基酯和丙酸乙烯基酯等乙烯基酯等。

本发明为了提高耐冲击性，使用(6)弹性体成分。弹性体成分是常温下具有橡胶状弹性的高分子物质，优选能够溶解或分散在聚合性乙烯基单体中的那些。

作为这些弹性体成分，可举出丙烯腈-丁二烯-甲基丙烯酸共聚物、丙烯腈-丁二烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、丁二烯-苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物(MBS)、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-丙烯腈-苯乙烯共聚物(MBAS)、以及丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)、线形聚氨基甲酸乙酯、苯乙烯-丁二烯橡胶、氯丁橡胶和丁二烯橡胶等各种合成橡胶、天然橡胶、所谓苯乙烯-聚丁二烯-苯乙烯类合成橡胶的苯乙烯类热塑性弹性
25 体、所谓聚乙烯-EPDM合成橡胶的烯烃热塑性弹性体，以及所谓己内酯型、
30

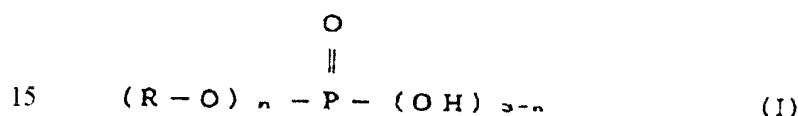
己二酸酯型和PTMG型的氨基甲酸乙酯类热塑性弹性体、所谓聚丁烯对苯二酸酯—聚四甘醇共聚物的聚酯类热塑性弹性体、所谓尼龙—多元醇嵌段共聚物和尼龙—聚酯嵌段共聚物的聚酰胺类热塑性弹性体、1,2—聚丁二烯类热塑性弹性体,以及氯乙烯类热塑性弹性体等。只要这些弹性体的成分互溶性好,也可以使用1种或2种以上。

其中,就对化合物的溶解性和粘结性方面而言,优选甲基丙烯酸甲酯—丁二烯—丙烯腈—苯乙烯共聚物和/或丙烯腈—丁二烯橡胶,更优选结合使用甲基丙烯酸甲酯—丁二烯—丙烯腈—苯乙烯共聚物和丙烯腈—丁二烯橡胶。

(6) 弹性体成分的用量相对于聚合性乙烯基单体100重量份优选为5—50重量份、更优选10—30重量份。如果不足5重量份则粘度和韧性可能降低,如果超过50重量份则粘度可能太高、操作上产生不方便。

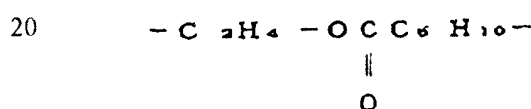
本发明为了提高密合性,可以使用通式(I)表示的酸性磷酸化合物。

化合物1



(式中, R表示 $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{CO}(\text{OR}_2)_m$ —基团(其中, R_1 表示氢或甲基, R_2 表示 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{12}-$ 或

化合物2



m表示1—10的整数。), n表示1或2的整数。)

作为通式(I)表示的酸性磷酸化合物,可举出酸性丙烯酸磷酸氧基乙基(甲基)酯、酸性(甲基)丙烯酸磷酸氧基丙基酯和磷酸二(2—(甲基)丙烯酰氧基乙基)酯等。

其中就密合性良好方面而言,优选(2—羟乙基)甲基丙烯酸磷酸酯。

通式(I)表示的酸性磷酸化合物的用量相对于聚合性乙烯基单体100重量份优选为0.05—10重量份、更优选1—7重量份,如果不足0.05重量份则可能无法获得密合性,如果超过10重量份则密合性可能变差。

本发明为了使得与空气接触的部分迅速固化,可以使用各种石蜡类。作为石蜡类可举出石蜡、微晶蜡、巴西棕榈蜡、蜜蜡、羊毛脂、鲸蜡、精制地蜡和小烛树蜡等。其中优选石蜡。石蜡类的熔点优选为40—100℃。

石蜡类的用量相对于聚合性乙烯基单体100重量份优选为0.1—5重量份。如果不足0.1重量份则与空气接触部分的固化可能变差,如果超过5重量份则粘结强度可能降低。

本发明为了改进储藏稳定性可以使用含有聚合抑制剂的各种抗氧化剂等。作为抗氧化剂可举出氢醌、氢醌一甲基醚、2,6-二叔丁基一对一甲酚、2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、三苯基磷化物、酚噻嗪和N-异丙基-N'-一苯基一对苯二胺等。其中优选对一甲氧基苯酚。

抗氧化剂的用量相对于聚合性乙烯基单体100重量份优选为0.001—3重量份。如果不足0.001重量份则可能没有效果,如果超过3重量份则固化强度可能降低。

本发明为了调整粘度和粘性、流动性,还可以使用微粉二氧化硅等。除此之外,根据需要还可以使用塑料、填充剂、着色剂或防铸剂等已知的物质。

本发明的阻燃固化性树脂组合物中固化体在23℃的储藏弹性率优选为1500MPa以下,更优选1000MPa以下。如果超过1500MPa则耐应变性可能降低。

作为本发明的实施方案,可举出例如作为二剂型阻燃固化性树脂组合物使用。对于二剂型而言,本发明的阻燃固化性树脂组合物的必要成分在储藏过程中完全不发生混合,阻燃固化性树脂组合物分为第一剂和第二剂,分别在第一剂中储藏(2)聚合引发剂、在第二剂中储藏(3)还原剂。二剂型在储藏稳定性优良方面是优选的。这时通过同时或分别涂覆两剂并进行接触、固化,可作为二剂型的阻燃固化性树脂组合物使用。

(4)阻燃剂的添加方法没有特别的限制,可举出(i)第一剂和第二剂分别以各自的比例添加的方法,(ii)只添加一种剂的方法和(iii)按照同样比例等量均等的添加方法等。其中就第一剂和第二剂的粘度相同、操作性容易方面而言优选(iii)的方法。

本发明中使用的阻燃固化性树脂组合物能够作为阻燃固化性粘结剂组合物使用。

作为本发明中使用的阻燃固化性粘结剂组合物能够粘结的粘附体,并不限

制于纸、木材、陶瓷、玻璃、陶器、橡胶、塑料及其薄膜、研钵、混凝土以及金属等，粘附体是金属的时候，显示优良的粘结性。作为金属可举出铁、不锈钢和黄铜等。

金属板的厚度优选为0.1—3.2mm。如果不足0.1mm则紧密结合成没有粘结变形的状态可能较难，如果超过3.2mm则金属板变重，可能不能达到电梯面板等金属板的轻量化。

本发明中使用的金属粘结体优选用于要求低挥发性、耐应变性和阻燃性用途，例如电梯用面板、建筑室内装修用、室外装修用面板及冷藏库用的面板等金属面板和装载电子机器的电子机器筐体（配电盘等）等金属筐体等。

另外，由于本发明中使用的阻燃固化性粘结剂组合物变形小，因此即使用于薄板（用于电梯用面板的金属薄板等）和薄膜的粘结，也具有所谓表面变形小、美观优良的效果。

实施例

通过下面实施例更详细地说明本发明。聚磷酸铵使用粒子表面用蜜胺树脂涂覆并且进行微粒子化的，石蜡使用熔点为56℃的，酸性磷酸化合物使用（2-羟乙基）甲基丙烯酸酰胺的磷酸盐。

下面各物质的用量单位用重量份表示。对于各种物质使用下述缩略语。

NBR：丙烯腈—丁二烯橡胶

MBAS：甲基丙烯酸甲酯—丁二烯—丙烯腈—苯乙烯共聚物

TCP：磷酸三甲苯酯

对于各种物理参数，测定如下。

[储藏弹性率]

将粘结剂组合物固化成1mm厚度的薄片状，用粘弹性测定装置（セイコー电子工业（株）制张力系数DMS210）测定得到的固化体，求得在23℃下的储藏弹性率。

[变形量·变形]

在长200mm×宽25mm×厚0.3mm的SPCC试验片中央部分涂覆粘结剂组合物，尺寸为长100mm×宽25mm×厚2mm，使之固化，在室温下放置24小时后，测定SPCC试验片的翘曲量（单位：mm）。再放置后，从距离试验片5m的位置通过目视判断有无变形。判断如下。

○：觉察不到变形。

△：仅看到一点点变形。

×：明显有变形。

[拉伸剪切粘结强度]

- 5 按照JIS K 6856，在试验片（100mm×25mm×1.6mm、喷砂处理）的一面
上涂覆等量混合第一剂和第二剂形成的产物。然后直接叠合另一个试验片进行
粘结后，室温下放置24小时作为试样。

在23℃的温度、50%的相对湿度的环境下、以拉伸速度为10mm/分测定试
样的拉伸剪切粘结强度（单位：MPa）。

- 10 [阻燃性]

按照UL-94垂直燃烧试验法制备厚度为1/8英寸（6.75mm）的固化体，评价
其燃烧性。

[发烟性]

- 15 在150mm×150mm×1.6mm的SPCC板中央部分涂覆粘结剂组合物尺寸为
30mm×30mm×2mm，使之固化，通过目视评价SPCC板下部用火焙烧时的发
烟性。完全没有发烟的情况表示为○，一点点发烟的情况表示为△，发烟很重
的情况表示为×。

实施例1

- 20 如表1中所示，制备组合物A（第一剂用）和组合物B（第二剂用）。其中单
体使用表2中所示的组成。使用组合物A和组合物B，制备由第一剂和第二剂形
成的二剂型阻燃固化性粘结剂组合物，评价其物性。结果显示在表3中。

[表1]

组合物A（第一剂用）的组成	用量
NBR	9.5
MBAS	6.5
单体	78.0
氢过氧化枯烯	5.0
石蜡	0.5
对一甲氧基苯酚	0.5
组合物B（第二剂用）的组成	用量
NBR	9.5
MBAS	6.5
单体	78.0
乙烯硫脲	2.2
石蜡	0.5
酸性磷酸化合物	3.3

用量单位是重量份。

[表2]

单体（第一剂用）的组成	A-11	A-12
甲基丙烯酸甲酯（ $T_g=105^{\circ}\text{C}$ ）	50	50
甲基丙烯酸2-羟乙酯（ $T_g=55^{\circ}\text{C}$ ）	25	25
丙烯酸苯氧基四甘醇酯（ $T_g=-18^{\circ}\text{C}$ ）	—	25
甲基丙烯酸2-乙基己酯（ $T_g=-10^{\circ}\text{C}$ ）	25	—
单体（第二剂用）的组成	B-11	B-12
甲基丙烯酸甲酯（ $T_g=105^{\circ}\text{C}$ ）	50	50
甲基丙烯酸2-羟乙酯（ $T_g=55^{\circ}\text{C}$ ）	25	25
丙烯酸苯氧基四甘醇酯（ $T_g=-18^{\circ}\text{C}$ ）	—	25
甲基丙烯酸2-乙基己酯（ $T_g=-10^{\circ}\text{C}$ ）	25	—

5 用量单位是重量份。

（）内表示各个均聚物的玻璃化温度。

[表3]

实验No.			1—1	1—2	1—3
用 量	第 一 剂	组合物A（单体：A—11）	100	—	100
		组合物A（单体：A—12）	—	100	—
		聚磷酸铵	45	45	—
		TCP	—	—	45
	第 二 剂	组合物B（单体：B—11）	100	—	100
		组合物B（单体：B—12）	—	100	—
		聚磷酸铵	45	45	—
		TCP	—	—	45
储藏弹性率（MPa）			550	600	250
变形量（mm）			0.5	1.0	0.5<
变形			○	○	○
拉伸剪切粘结强度（MPa）			15	7	3
阻燃性			V—0	V—0	V—2
发烟性			○	○	×

用量单位是重量份。

实施例2

- 除了如表4中所示制备由第一剂和第二剂组成的二剂型阻燃固化性粘结剂组合物、评价其物性之外，与实施例1同样进行。结果显示在表4中。

[表4]

实验No.			2—1	2—2	2—3	1—1	2—4	2—5
用 量	第 一 剂	组合物A(单体A-11)	100	100	100	100	100	100
		聚磷酸铵	—	25	30	45	60	75
	第 二 剂	组合物B(单体B-11)	100	100	100	100	100	100
		聚磷酸铵	—	25	30	45	60	75
储藏弹性率 (MPa)			330	460	480	550	640	780
变形量 (mm)			<0.5	<0.5	<0.5	0.5	2.5	5.5
变形			○	○	○	○	○	○
拉伸剪切粘结强度 (MPa)			13	13	14	15	16	18
阻燃性			out	V—2	V—0	V—0	V—0	V—0
发烟性			○	○	○	○	○	○
参考			比较例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例

用量单位是重量份。

除了使用表5中所示组成的单体，使用组合物A和组合物B，如表6中所示制备由第一剂和第二剂组成的二剂型阻燃固化性粘结剂组合物,评价其物性之外，与实施例1同样进行。结果显示在表6中。

5 [表5]

单体（第一剂用）的组成	A-31	A-32	A-33	A-11	A-34	A-35
甲基丙烯酸甲酯（Tg=105℃）	67	60	27	50	47	40
甲基丙烯酸2-羟乙酯(Tg=55℃)	33	30	53	25	23	20
甲基丙烯酸2-乙基己酯（Tg=-10℃）	—	10	20	25	30	40
单体（第二剂用）的组成	B-31	B-32	B-33	B-11	B-34	B-35
甲基丙烯酸甲酯（Tg=105℃）	67	60	27	50	47	40
甲基丙烯酸2-羟乙酯(Tg=55℃)	33	30	53	25	23	20
甲基丙烯酸2-乙基己酯（Tg=-10℃）	—	10	20	25	30	40

用量单位是重量份。

（）内表示各均聚物的玻璃化温度。

[表6]

实验No.			3-1	3-2	3-3	1-4	3-4	3-5
用 量	第 一 剂	组合物A(单体:A-31)	100	—	—	—	—	—
		组合物A(单体:A-32)	—	100	—	—	—	—
		组合物A(单体:A-33)	—	—	100	—	—	—
		组合物A(单体:A-11)	—	—	—	100	—	—
		组合物A(单体:A-34)	—	—	—	—	100	—
		组合物A(单体:A-35)	—	—	—	—	—	100
		聚磷酸铵	45	45	45	45	45	45
	第 二 剂	组合物B(单体:B-31)	100	—	—	—	—	—
		组合物B(单体:B-32)	—	100	—	—	—	—
		组合物B(单体:B-33)	—	—	100	—	—	—
		组合物B(单体:B-11)	—	—	—	100	—	—
		组合物B(单体:B-34)	—	—	—	—	100	—
		组合物B(单体:B-35)	—	—	—	—	—	100
		聚磷酸铵	45	45	45	45	45	45
储藏弹性率 (MPa)			2500	1500	1000	550	240	180
变形量 (mm)			14.0	6.0	2.5	0.5	<0.5	<0.5
变形			×	△	○	○	○	○
拉伸剪切粘结强度 (MPa)			28	20	18	15	12	8
阻燃性			V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
发烟性			○	○	○	○	○	○
参考			比较例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例

用量单位是重量份。

[发明效果]

通过本发明的阻燃固化性树脂组合物可以得到发烟性少、阻燃性和耐应变性优良的粘结剂组合物。因此优选可用于薄板（电梯用面板中使用的金属薄板等）和薄膜的粘结、金属面板和金属筐体的粘结等。例如在作为电梯用面板的阻燃固化性粘结剂组合物使用时，即使以电梯用面板轻量化为目的，使电梯用面板的厚度变薄，由于有耐应变性从而美观优良，其在产业上的有益性非常大。