[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 63/08 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480004997.2

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1333011C

[22] 申请日 2004.2.17
[21] 申请号 200480004997.2
[30] 优先权
[32] 2003.2.28 [33] JP [31] 54354/2003
[32] 2003.4.11 [33] JP [31] 107892/2003
[86] 国际申请 PCT/JP2004/001708 2004.2.17
[87] 国际公布 WO2004/076558 日 2004.9.10
[85] 进入国家阶段日期 2005.8.24
[73] 专利权人 株式会社可乐丽
地址 日本冈山
[72] 发明人 平田惠 北山浩司 前田瑞穗
[56] 参考文献
JP 11-80681 A 1989.7.18
JP 61-42504 A 1994.5.24
审查员 皋 锋

[74] 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司
代理人 南 霆

权利要求书 1 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

固化性组合物

[57] 摘要

本发明涉及固化性组合物，其含有：(A)(甲基)丙烯酸酯，(B)自由基聚合引发剂，(C)在分子内含有范围在 0.15～2.5meq/g 的环氧基、并且数均分子量在 15000～200000 范围内的环氧化聚异戊二烯，以及(D)固化助催化剂。本发明的固化性组合物，即使在固化状态下伸长率也较高、且具有优良橡胶弹性，而且具有良好的相容性、透明性、防水性及柔韧性，因此，可以减少固化物的破裂、剥落，可以使用在粘合剂、涂料、封装材料、油墨、密封材料等用途中。

1、一种固化性组合物，其包括:

（A）（甲基）丙烯酸酯，（B）自由基聚合引发剂，（C）在分子内含有范围在0.15~2.5 meq/g的环氧基、并且数均分子量在15000~200000范围内的环氧化聚异戊二烯，以及（D）固化助催化剂，其中固化助催化剂（D）为选自包括(1)酸酐、(2)选自膦化合物和胺化合物的碱性物质，以及(3)通过活性能量线分解而产生强酸的阳离子系光聚合引发剂的组的至少一种化合物。

2、一种固化性组合物，其包括:（A）（甲基）丙烯酸酯，（B）自由基聚合引发剂，（C）在分子内含有范围在0.15~2.5 meq/g的环氧基、并且数均分子量在 15000~200000 范围内的环氧化聚异戊二烯，以及（D）固化助催化剂，其中固化助催化剂（D）为选自包括(1)酸酐、(2)选自膦化合物和胺化合物的碱性物质，以及(3)选自芳香族重氮盐、芳香族碘鎓盐、芳香族锍盐和金属茂的阳离子系光聚合引发剂的组的至少一种化合物。

固化性组合物

技术领域

本发明涉及固化性组合物。本发明的固化性组合物具有良好的相容性、透明性、柔韧性及防水性，可以使用在例如粘合剂、涂料、封装材料、油墨、密封材料等用途中。

背景技术

利用电子射线或紫外线等的活性能量线的固化技术，从目前的有机溶剂排放限制、制造过程中削减能量使用量的观点来看，是在粘合剂、涂料、封装材料、油墨、密封材料等领域中一项重要的技术。过去，被用于电气·电子部件等的精密部件的粘合剂、涂料、封装材料、油墨大多具有吸湿性、含有水分。因此，会具有如下问题：对不喜湿气的精密部件的使用一般很困难，而且即使能够使用精密部件，由于相关的精密部件在进行锡焊等操作的时候，被加热到大于等于 20℃，所以粘合剂层、涂料层、封装材料层或者油墨层所含有的水分迅速气化，而产生应力，在粘合剂层、涂料层、封装材料层或者油墨层产生裂缝。而且，即使在除精密部件以外的部件的涂料、油墨、密封材料等的领域里，涂料、油墨、密封材料所含有的水分的气化同样成为了涂料层、油墨层、密封材料层产生微小破裂、剥离的原因。因此，对具有柔韧性、伸长率大、具有对金属的优良粘合性、并且防水性较好的材料的需求有所上升。

该领域的技术分类为：自由基系光固化型技术，将多官能丙烯酸酯、不饱和聚酯等作为单体和低聚体使用，并且在自由基系光聚合引

发剂存在的情况下、利用紫外线等的活性能量线使多官能丙烯酸酯、不饱和聚酯等固化，或者是自由基系热固化型技术，在加热分解型自由基聚合引发剂存在的情况下、利用加热处理使多官能丙烯酸酯、不饱和聚酯等固化；阳离子系光固化型技术，将环氧化合物、氧杂环丁烷化合物等作为单体和低聚体使用，并且在阳离子系光聚合引发剂存在的情况下、利用紫外线等的活性能量线使环氧化合物、氧杂环丁烷化合物等固化；以及热固化型技术，在酸酐、胺化合物、磷化氢化合物、酚醛树脂等存在的情况下、利用加热处理使环氧化合物、氧杂环丁烷化合物等固化。

在自由基系光固化型技术中，其特征在于，组合物的固化速度快，可以使用的单体和低聚体的种类多，能够配制具有各种物性的固化物。但是，其问题在于：由于空气中的氧气，聚合很容易被抑制；使用的单体和低聚体的毒性高，且具有臭味、皮肤刺激性强。

另外，在阳离子系光固化型技术中，其特征在于，通过紫外线等的活性能量线使组合物固化的时候，固化物的收缩小，固化物对金属的粘合性良好等。但是，其问题在于：固化速度慢，能够适用的单体和低聚体的种类少。

而且，在自由基系热固化型技术以及热固化型技术中，其特征在于，能够实现紫外线等的活性能量线到达不了的内部的固化，但是具有适用期短的问题。

因此，单独使用这些固化技术的时候，难以得到兼有固化速度快、固化时的固化物收缩小、且对金属的粘合性良好的两种及两种以上特征的固化型组合物。

作为解决这些问题的办法，提出以下方案：例如，[1]密封用光固化性树脂组合物（参照特开昭61-51024号公报），具有如下必需成分：由丁二烯均聚物或丁二烯共聚物构成主链骨架、1个分子在分子末端和/或侧链处至少平均具有大于等于1.5个的环氧基的树脂，环氧树脂，丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯和光感知性芳香族鎓盐；[2]树脂软膏组合物（参照特开2000-104035号公报），包含有丙烯酸酯化合物或甲基丙烯酸酯化合物、环氧化聚丁二烯、自由基引发剂和填充剂；[3]多层印刷电路板用绝缘性树脂组合物（参照特开平11-214813号公报），其特征在于，至少含有由双酚型环氧树脂化合物和不饱和一元羧酸的反应物与饱和或不饱和多元酸酐反应而得的紫外线固化树脂、作为热固化成分的多官能环氧树脂、残存在分子内的双键部位的一部被环氧化的聚丁二烯、同时具有光固化成分和热固化成分的环氧化合物、光聚合引发剂、填充物，并且具有在稀释碱性溶液中可显影的光固化性和热固化性。

上述[1]~[3]的组合物都是基于如下技术思想：通过环氧变性聚丁二烯而具有柔韧性，并且组合了大于等于2种的固化技术，所以得到同时具有各自特征的固化性树脂组合物。因此，可以得到具有粘合性好、固化速度快等优点的固化性组合物。但是，上述[1]中，作为实质上有用而被公开的“由丁二烯均聚物或丁二烯共聚物构成主链骨架、1个分子在分子末端和/或侧链处至少平均具有大于等于1.5个的环氧基的树脂”的环氧化聚丁二烯（在实施例中使用的是分子量为1500、环氧的环氧乙烷的氧含量(エポキシオキシラン酸素含量)为7.7%（相当于环氧值为4.8meq/g）），是其变性量多，或是在分子末端含有环氧基的聚丁二烯。上述[2]中，作为实质上有用而被公开的“环氧化聚丁二烯”的优

选环氧当量为 50~500（相当于环氧值为 20~2meq/g），其变性量多（在实施中使用的环氧当量为 152.4~177.8（相当于环氧值为 6.6~5.6meq/g））。上述[2]中，作为实质上有用而被公开的“残存在分子内的双键部位的一部被环氧化的聚丁二烯”的优选环氧当量为 150~250（相当于环氧值为 6.7~4meq/g），其变性量高。

这样，在使变性量多的环氧化聚丁二烯固化的时候，交联密度变高，不能给与固化物充分的柔韧性。并且，在分子末端含有环氧基的环氧化聚丁二烯是通过与表氯醇的反应而被制造的，以该方法得到的末端变性环氧化聚丁二烯在制造过程中因为含有较多副生的氯离子等杂质，所以会有如下问题：除使环氧树脂组合物的耐湿性下降外，还在用于对金属部件的应用等方面的时候，具有腐蚀性。

从而，本发明的目的在于提供一种即使在固化状态下伸长率也较高、且具有优良橡胶弹性，而且具有良好的相容性、透明性、柔韧性、防水性的固化性组合物。

发明内容

根据本发明，通过提供一种固化性组合物实现上述目的，该固化性组合物含有：（A）（甲基）丙烯酸酯，（B）自由基聚合引发剂，（C）在分子内含有范围在 0.15~2.5 meq/g 的环氧基、并且数均分子量在 15000~200000 范围内的环氧化聚异戊二烯（以下，简称为环氧化聚异戊二烯），以及（D）固化助催化剂。

具体实施方式

作为构成本发明的固化性组合物的（甲基）丙烯酸酯（A），如果通过自由基聚合引发剂（B）可以固化，则没有特定的限制，例如可以

是（甲基）丙烯酸二环戊烯基酯、（甲基）丙烯酸异冰片基酯、（甲基）丙烯酸(-2-羟丙基)酯、（甲基）丙烯酸吗啉酯、（甲基）丙烯酸苯氧乙基酯、（甲基）丙烯酸 n-丁基酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基己基酯等。这些（甲基）丙烯酸酯可以单独使用 1 种，也可以将 2 种以上混合使用。

作为构成本发明的固化性组合物的自由基聚合引发剂（B），在该说明书中，例如利用紫外线等的活性能量线分解、产生自由基的自由基系光聚合引发剂，和利用加热分解、产生自由基的加热分解型自由基聚合引发剂。作为自由基系光聚合引发剂，例如可以是 2-羟基-2 甲基苯丙酮、1-羟基环己基苯基酮等的苯乙酮衍生物；二（2，4，6-三甲基苯甲酰基）苯基膦氧化物等的酰基膦氧化物衍生物；苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚等的苯偶姻醚衍生物等。而且，作为热分解型自由基聚合引发剂，例如 1，1，3，3-四甲基丁基过氧基-2-乙基己酸盐，1，1-二（t-丁基过氧基）环己烷，1，1-二（t-丁基过氧基）环十二烷，二-t-丁基过氧基间苯二酸酯，t-丁基过氧基苯甲酸盐，二异丙苯基过氧化氢，t-丁基异丙基苯过氧化氢，2，5-二甲基-2，5-二（t-丁基过氧基）己烷，2，5-二甲基-2，5 二（t-丁基过氧基）-3-己炔，异丙基苯过氧化氢物等的过氧化物。对于自由基聚合引发剂（B）的添加量没有严格意义上的限制，但是通常优选相对于 100 质量份的（甲基）丙烯酸酯（A）在 0.01~20 质量份的范围。

构成本发明的固化组合物的环氧化聚异戊二烯（C），必须在分子内含有范围在 0.15~2.5 meq/g 的环氧基、并且数均分子量在 15000~200000 的范围。

环氧化聚异戊二烯(C)的环氧基含量优选在 0.15~2 meq/g 的范围。环氧化聚异戊二烯（C）的环氧基含量不足 0.15meq/g，则与（甲基）

丙烯酸酯（A）的相容性降低，不能形成均匀的组合物而相分离；另外如果超过2.5meq/g，则由于在固化后环氧化聚异戊二烯（C）的交联点距离变短，而失去橡胶弹性，固化物的柔韧性被损害。

并且，更优选环氧化聚异戊二烯（C）的数均分子量在15000~50000的范围。数据分子量在15000以下则不能给与固化物充分的柔韧性，另外在200000以上则环氧化聚异戊二烯（C）的粘度变高，调制固化性组合物时的操作性变差。

并且，在本说明书中的数均分子量，是指以通过凝胶透过色谱法（GPC）测定的聚苯乙烯换算的数均分子量。

并且，（甲基）丙烯酸酯（A）和环氧化聚异戊二烯（C）的使用量，优选两者的混合比以质量比在10/90~90/10的范围，更为优选地在10/90~50/50的范围。在（甲基）丙烯酸酯（A）和环氧化聚异戊二烯（C）的混合比以质量比离开10/90的时候，即在环氧化聚异戊二烯（C）的使用量比例多于90质量%的时候，则产生了不能得到充分的橡胶弹性的倾向。另一方面，在（甲基）丙烯酸酯（A）和环氧化聚异戊二烯（C）的混合比以质量比离开90/10的时候，即在环氧化聚异戊二烯（C）的使用量比例少于90质量%的时候，则产生了得到的固化性组合物固化后的伸长特性不充分的倾向。

作为环氧化聚异戊二烯（C）的原料的聚异戊二烯的制造方法没有特别的限定，例如，可以采用阴离子聚合法、使用齐格勒催化剂的聚合法等等。采用阴离子聚合法的时候，可以以下述的方法进行。在氩、氮等惰性气体环境下，例如在己烷、环己胺、苯、甲苯等的聚合反应中不活跃的溶剂中使用金属钠、金属锂等的碱金属，甲基锂、乙基锂、

n-丁基锂、s-丁基锂等的烷基锂化合物等来作为引发剂，通常以聚合温度在-100~100℃的范围、聚合时间在 0.01~200 小时的范围使异戊二烯聚合。

然后，使得到的聚异戊二烯中的碳-碳双键环氧化，而得到环氧化聚异戊二烯（C）。环氧化的方法没有特别的限定，例如(ⅰ)以过乙酸等的过酸来处理的方法（参照特开平 8-134135 号公报），(ii) 以钼配位化合物和 t-丁基过氧化氢来处理的方法（参照 J. Chem. Soc. , Chem. ,1686 页(1989 年)），(iii) 以钨酸溶剂和过氧化氢来处理的方法（参照 J. Polym. Sci. , C , 28 卷，285 页(1990 年)），(iv)以从钨酸铵或磷钨酸中选出的钨化合物、季铵盐、磷酸、以及过氧化氢水溶液来处理的方法（参照特开 2002-249516 号公报）。

作为构成本发明的固化性组合物的固化助催化剂（D），在本说明书中，优选酸酐、碱性物质以及阳离子系光聚合引发剂所形成的集团中的至少一种，特别优选通过紫外线等的活性能量线分解并产生强酸的阳离子系光聚合引发剂。

作为酸酐，可以例如是十二碳烯基丁二酸酐、聚己二酸酐、聚壬二酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基环己烯二羧酸酐等。作为碱性化合物，可以例如是三苯基膦、三（二甲氧基苯基）膦、二丁基苯基膦等的膦化合物；以及二乙撑三胺、三乙撑四胺、四乙撑五胺等的胺化合物。

而且，作为阳离子系光聚合引发剂，例如可以是以 P-33（商品名、旭电化公司制）为代表的芳香族重氮盐；以 Rhodorsil-2074（商品名、Rhodia 公司制）、CD-1012（商品名、Sartomer 公司制）为代表的芳香

族碘鎓盐；以 FC-512、FC-509（商品名、3M 公司制）、CD-1011（商品名、Sartomer 公司制）、DAICAT11（商品名、DAICEL 化学工业公司制）、SP-150、SP-170（商品名、旭电化公司制）为代表的芳香族锍盐；以 IRGACURE 261（商品名、CIBA 专业化学药品公司制）为代表的金属茂化合物等等。这些助催化剂可以单独使用 1 种，也可以 2 种以上混合使用。

固化助催化剂（D）的含量对于 100 质量份的环氧化聚异戊二烯（C），优选为 0.01~20 质量份的范围，更优选 0.5~10 质量份的范围。当固化助催化剂（D）的含量对于 100 质量份的环氧化聚异戊二烯（C）少于 0.01 质量份的时候，有固化性不充分的倾向；另外即使配合多于 20 质量份，也不会在固化性组合物的固化性上有显著提高的效果，而且会导致不良的经济效益。

本发明的固化性组合物，在不损害其特性的范围内，可以添加粘合剂、可塑剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、软化剂、消泡剂、颜料、染料、有机填料、香料等等。

本发明的固化性组合物，可以通过使用例如搅拌机或捏合机等通常的混合装置，在室温下，使（甲基）丙烯酸酯（A），自由基聚合引发剂（B），环氧化聚异戊二烯（C）及固化助催化剂（D），以及相应于需要的添加剂混合来调制。

本发明的固化性组合物，可以通过照射活性能量线，并且相应于需要通过在固化中或固化后加热来使其硬化。作为活性能量线可以例如粒子束、电磁波、及其组合。作为粒子束可以例如电子束（EB）、α

射线；作为电磁波可以例如紫外线（UV）、可视光线、红外线、γ射线、X射线等。其中，优选电子束（EB）或紫外线（UV）。

上述活性能量线可以采用公知的装置照射。电子束（EB）情况下的加速电压为 0.1~10 MeV、照射剂量为 1~500 kGy 的范围是合适的。在紫外线的情况下，可以适当采用放射波长为 200nm~450nm 的灯作为其放射源。作为放射源，在电子束（EB）情况下，可以列举的有钨丝；在紫外线的情况下，可以列举的有：低压水银灯、高压水银灯、超高压水银灯、卤素灯、激元灯、炭棒弧光灯、氙气灯、锆灯、荧光灯、自然光中包含的紫外线等。而且，活性能量线的对固化性组合物的照射时间尽管根据能量的大小而有所不同，但大致在 0.5~300 秒的范围内。

本发明的固化性组合物，即使在固化状态下伸长率也较高、且具有优良橡胶弹性，而且具有良好的相容性、透明性、防水性及柔韧性，因此，可以减少固化物的破裂、剥落等，可以较好地使用在粘合剂、涂料、封装材料、油墨、密封材料等应用中。作为粘合剂，其用途可以举出如数字通用磁盘（DVD）等的光盘的粘合，用于照相机及 DVD、小型磁盘（CD）再生用光学头所用的光学透镜的粘结，光纤等光学材料的粘结，半导体等的精密部件与印刷电路板的粘结，作为在半导体制造切割工序中固定晶片的晶圆切割保护胶带的用途等。作为涂料，其用途可以举出如机动车前灯的涂敷（coating）、光纤的涂敷等。作为封装材料，其用途可以举出如用作液晶显示元件、半导体等的精密部件的封装材料等。作为油墨，其用途可以举出如作为在制造半导体及印刷电路板时使用的抗蚀油墨，作为在铝箔纸、聚乙烯敷盖纸、氯乙烯薄片、聚酯薄片、聚丙烯薄片、食品罐、饮料罐等的印刷中使用的

印刷油墨等。作为密封材料，其用途可以举出如机动车的车体、建筑材料等。

根据本发明，提供一种固化性组合物，能够得到即使在固化状态下也具有优良橡胶弹性，而且具有良好的相容性、透明性、柔韧性、防水性的固化物。

以下，根据实施例对本发明进行详细的说明，但本发明决不限定于所述的实施例。并且，在各实施例和比较例中的固化性组合物的物性评价如下所述。

[1]相容性

通过目视对在下述的实施例和比较例中得到的固化性组合物的均一性进行观察、评价。

○：相容性良好（均一） △：产生浑浊 X：产生相互分离

[2]固化物的透明性

通过将在下述的实施例和比较例中得到的固化性组合物注入到厚0.8mm的铸型中，以厚0.2mm的聚丙烯薄片覆盖组合物表面后，使用高压水银灯（30W/cm），从距聚丙烯薄片一侧 20cm 的地方开始进行30秒的紫外线照射，然后在加热到60℃的恒温槽中静置30分钟，从而得到固化物。从固化物上剥去聚丙烯薄片后，通过目视进行观察，评价透明性。

○：透明性良好 △：产生浑浊 X：没有透明性

[3] 断裂强度及断裂伸长

将在上述[2]中剥落聚丙烯薄片而得到的固化物在25℃的环境中放置 24 小时后，做成长 60mm × 宽 6mm × 厚 0.8mm 的试验片，以 10mm/min 的拉伸速度进行拉伸试验，测定断裂强度及断裂伸长。

[4]硬度

层叠 10 片在上述[2]中剥落聚丙烯薄片而得到的固化物，从而厚度达到 8mm 后，按照 JIS K 6253 采用类型 A 硬度计来求得硬度。

[5]吸水率

由在上述[2]中剥落聚丙烯薄片而得到的固化物，做成长 3cm × 宽 3cm × 厚 0.8mm 的试验片，以真空干燥机在 80℃下干燥 12 小时。然后，在测定试验片的质量后，在 25℃的水中浸泡 24 小时。从水中取出试验片，擦拭掉表面的水滴，再次测定质量，以比原质量增加的部分作为吸水率。

以下，记录着在实施例和比较例中使用的各成分的详情。

（甲基）丙烯酸酯（A）

日本化成工业株式会社制造、商品名“FA-511A”

（二环戊烯基丙烯酸脂）

自由基聚合引发剂（B）

CIBA 专业化学药品公司制造、商品名“DAROCUR-1173”

（2-羟基-2-甲基苯丙酮）

环氧化聚异戊二烯（C）

参考例 1

<1>在进行氮置换的容量为 5 升的加压釜中，装入 2000g 己烷以及 2.5g n-丁基锂后，升温至 50℃，添加 650g 异戊二烯，进行聚合 3 小时。取样反应液的一部分，并以 GPC 分析生成物，生成了由聚苯乙烯换算的数均分子量（Mn）=27000、分子量分布（Mw/Mn）=1.16 的聚异戊二烯。

<2>水洗在上述<1>中得到的聚合反应溶液 300g 后，装入到容量为 1 升的加压釜中，添加磷钨酸 0.05g、磷酸 0.05g、35 质量%的过氧化氢水溶液 4.5g、水 90g 以及氯化三辛基甲基铵 0.09g，使其在 80℃下反应 3 小时。将得到的反应液注入到甲醇中,使聚合物再沉淀并滤出，在 80℃下真空干燥 7 小时，从而得到 70g 的环氧化聚异戊二烯（以下简称为 e-IR-1）。以 GPC 分析所得的 e-IR-1，Mn=27300、Mw/Mn=1.16。而且，准确称出 e-IR-1 约 0.5g，使其在 25℃下溶解于 10 ml 四氢呋喃（THF）中，在该溶液中加入 10ml 0.2N 的盐酸 THF 溶液，并搅拌 30 分钟，使其与 e-IR-1 中的环氧基反应后，通过以 0.1N 的氢氧化钾乙醇溶液滴定过剩部分的盐酸，测定环氧值（以下，称该方法为盐酸逆滴定法），为 0.5meq/g 。

参考例 2

水洗通过与参考例 1 的<1>相同的操作而得到的聚异戊二烯的聚合反应溶液 300g 后，装入到容量为 1 升的加压釜中，添加磷钨酸 0.16g、磷酸 0.15g、35 质量%的过氧化氢水溶液 13g、水 90g 以及氯化三辛基甲基铵 0.26g，使其在 80℃下反应 3 小时。将得到的反应液注入到甲醇中,使聚合物再沉淀并滤出，在 80℃下真空干燥 7 小时，从而得到 70g

的环氧化聚异戊二烯(以下简称为 e-IR-2)。用 GPC 分析所得的 e-IR-2，Mn=27600、Mw/Mn=1.16。而且，与参考例 1 的<2>相同，以盐酸逆滴定法测定环氧值，为 1.5meq/g 。

参考例 3

水洗以与参考例 1 的<1>相同的操作而得到的聚异戊二烯的聚合反应溶液 300g 后，装入到容量为 1 升的加压釜中，添加磷钨酸 0.27g、磷酸 0.25g、35 质量%的过氧化氢水溶液 22g、水 90g 以及氯化三辛基甲基铵 0.43g，使其在 80℃下反应 3 小时。将得到的反应液注入到甲醇中,使聚合物再沉淀并滤出，在 80℃下真空干燥 7 小时，从而得到 70g 的环氧化聚异戊二烯(以下简称为 e-IR-3)。用 GPC 分析所得的 e-IR-3，Mn=28000、Mw/Mn=1.18。而且，与参考例 1 的<2>相同，以盐酸逆滴定法测定环氧值，为 2.4meq/g 。

固化助催化剂（D）

Rhodia 公司制造，商品名 “Rhodorsil-2074”

实施例 1~3

按照表 1 所示配比，将（甲基）丙烯酸酯（A），自由基聚合引发剂（B），在参考例 1 所得的 e-IR-1 以及固化助催化剂（D）加入容器内，在室温下，用搅拌片混合 20 分钟，以此来调制固化性组合物。根据上述方法，对所得的固化性组合物的评价结果，一并在表 1 中示出。

实施例 4~6

除在实施例 1~3 中代替 e-IR-1 而采用在参考例 2 所得的 e-IR-2 以外，其他与实施例 1~3 相同，得到固化性组合物，并进行其物性评价。结果如表 1 所示。

实施例 7~9

除在实施例 1~3 中代替 e-IR-1 而采用在参考例 3 所得的 e-IR-3 以外，其他与实施例 1~3 相同，得到固化性组合物，并进行其物性评价。结果如表 1 所示。

表 1

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
（甲基）丙烯酸酯（A）	10	25	50	10	25	50	10	25	50
自由基聚合引发剂（B）	2	2	2	2	2	2	2	2	2
环氧化聚异戊二烯（C） e-IR-1	90	75	50	–	–	–	–	–	–
e-IR-2	–	–	–	90	75	50	–	–	–
e-IR-3	–	–	–	–	–	–	90	75	50
固化助催化剂（D）	2	2	2	2	2	2	2	2	2
相容性	△	△	○	○	○	○	○	○	○
透明性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
断裂强度（MPa）	0.4	0.4	1.1	0.7	0.6	0.6	0.6	0.9	1.7
断裂伸长（%）	92	98	133	48	58	126	87	96	130
硬度（JIS-A）	27	32	51	50	45	38	35	43	51
吸水率（%）	0.11	0.08	0.13	0.17	0.24	0.27	0.32	0.26	0.22

比较例 1~3

除在实施例 1~3 中代替 e-IR-1 而采用环氧化聚丁二烯（商品名“E-1800-6.5”，（新日本石油化学株式会社制造，Mn=120、Mw=9200（Mn、Mw 是由聚苯乙烯换算的值），环氧值为 4.1meq/g）以外，其他与实施例 1~3 相同，得到固化性组合物，并进行其物性评价。结果如表 2 所示。

表 2

比较例	1	2	3
（甲基）丙烯酸酯（A）	10	25	50
自由基聚合引发剂（B）	2	2	2
环氧化聚丁二烯	90	75	50
固化助催化剂（D）	2	2	2
相容性	○	○	○
透明性	○	○	○
断裂强度（MPa）	17	16	23
断裂伸长（%）	10	11	25
硬度（JIS-A）	98	98	81
吸水率（%）	0.50	0.41	0.44

从表 1 所示的结果可以看出，包含具有特定范围环氧值的环氧化聚异戊二烯（C）的本发明的固化性组合物，与（甲基）丙烯酸酯（A）的相容性优异，可以得到即使在固化状态下也具有伸长特性良好、橡胶弹性优良的，且透明性、柔韧性、防水性优异的固化物。

另外，从表 2 所示的结果可以看出，包含现有的环氧化聚丁二烯的固化组合物，其伸长度较低，缺乏柔韧性。

产业上的利用可能性

本发明的固化性组合物，即使在固化状态下也具有伸长率高、且橡胶弹性优良，而且具有良好的相容性、透明性、防水性及柔韧性，因此，可以减少固化物的破裂、剥落，可适用于粘合剂、涂料、封装材料、油墨、密封材料等应用中。