(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116348511 A
(43)申请公布日 2023.06.27

(21)申请号 202280007060.9
(22)申请日 2022.03.23
(30)优先权数据
2021-059627 2021.03.31 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.04.20
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/013513 2022.03.23
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/210166 JA 2022.10.06
(71)申请人 电化株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 高桥佑辅 高野千亚纪 栗村启之
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
专利代理师 杨宏军 田川婷
(51)Int.Cl.
C08F 285/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

粘接剂组合物、接合体及粘接剂组合物的制造方法

(57)摘要

粘接剂组合物，其包含具有(甲基)丙烯酰基的聚合性单体、自由基聚合引发剂、和具有因有机溶剂而溶胀的性质的聚合物粒子，在由激光衍射·散射法求出的、粘接剂组合物中的作为聚合物粒子的凝聚体的二次粒子的粒径分布中，直径1μm以上200μm以下的二次粒子的比例为30体积%以上。

CN 116348511 A

1.粘接剂组合物,其包含:

具有(甲基)丙烯酰基的聚合性单体;

自由基聚合引发剂;和

具有因有机溶剂而溶胀的性质的聚合物粒子,

其中,在由激光衍射·散射法求出的、该粘接剂组合物中的作为所述聚合物粒子的凝聚体的二次粒子的粒径分布中,直径1μm以上200μm以下的二次粒子的比例为30体积%以上。

2.如权利要求1所述的粘接剂组合物,其中,根据所述二次粒子的粒径分布求出的二次粒子的中值粒径D_{50}为1μm以上200μm以下。

3.如权利要求1或2所述的粘接剂组合物,其中,根据所述二次粒子的粒径分布求出的二次粒子的累积90%径D_{90}为10μm以上500μm以下。

4.如权利要求1～3中任一项所述的粘接剂组合物,其中,所述聚合物粒子的一次粒子的体积平均粒径为0.01μm以上1μm以下。

5.如权利要求1～4中任一项所述的粘接剂组合物,其中,构成所述聚合物粒子的聚合物包含二烯系聚合物。

6.如权利要求1～5中任一项所述的粘接剂组合物,其中,构成所述聚合物粒子的聚合物包含(甲基)丙烯腈·丁二烯·苯乙烯共聚物、及/或(甲基)丙烯酸甲酯·(甲基)丙烯腈·丁二烯·苯乙烯共聚物。

7.如权利要求1～6中任一项所述的粘接剂组合物,其中,所述聚合物粒子包含核壳型聚合物粒子。

8.如权利要求1～7中任一项所述的粘接剂组合物,其还包含弹性体。

9.如权利要求1～8中任一项所述的粘接剂组合物,其还包含具有稳定自由基的稳定自由基型化合物。

10.如权利要求9所述的粘接剂组合物,其中,所述稳定自由基为氮氧自由基。

11.如权利要求9或10所述的粘接剂组合物,其中,所述稳定自由基型化合物包含选自由1-氧自由基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基及4-(甲基)丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基组成的组中的至少一种。

12.如权利要求9～11中任一项所述的粘接剂组合物,其中,相对于所述聚合性单体100质量份而言,所述稳定自由基型化合物的含量为0.001质量份以上0.5质量份以下。

13.如权利要求1～12中任一项所述的粘接剂组合物,其还包含还原剂。

14.如权利要求13所述的粘接剂组合物,其中,该粘接剂组合物是由第1剂和第2剂构成、在临使用前进行混合而使用的2剂型的粘接剂组合物,所述第1剂包含所述自由基聚合引发剂,所述第2剂包含所述还原剂。

15.接合体,其包含:

第1结构部件;

第2结构部件;和

权利要求1～14中任一项所述的粘接剂组合物的固化体,其将所述第1结构部件与所述第2结构部件接合。

16.制造权利要求1～14中任一项所述的粘接剂组合物的制造方法,所述制造方法包括

向装有所述聚合性单体的容器内投入所述聚合物粒子并搅拌而使所述聚合物粒子分散于所述聚合性单体中的分散工序，

所述投入时的所述聚合性单体的温度为0℃以上40℃以下。

17.如权利要求16所述的制造方法，其中，所述搅拌使用搅拌叶片、以300mm/s以上的搅拌周速进行。

粘接剂组合物、接合体及粘接剂组合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及粘接剂组合物、接合体及粘接剂组合物的制造方法。

背景技术

[0002] 作为粘接剂组合物，已知环氧系粘接剂、丙烯酸系粘接剂、氨基甲酸酯系粘接剂等。这些之中，丙烯酸系粘接剂通常在油面粘接性、操作性良好度等方面优异。

[0003] 作为丙烯酸系粘接剂的一例，可举出专利文献1。专利文献1中记载了一种丙烯酸系粘接剂组合物，其含有：(1)(甲基)丙烯酸衍生物单体、(2)聚合引发剂、(3)还原剂及(4)二烯系核壳聚合体。在该组合物中，二烯系核壳聚合体为MBS树脂(甲基丙烯酸甲酯·丙烯腈·丁二烯·苯乙烯共聚物)，能够在(甲基)丙烯酸衍生物单体中溶胀，并且在25℃的甲苯中的溶胀度为9.5以上。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1：日本专利第4707320号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 本申请的发明人进行研究，结果完成了与专利文献1中记载的粘接剂组合物相比出于储存稳定性的观点观察到改善的粘接剂组合物。具体而言，通过本发明，完成了即使在制造后过段时间也可获得所期望的粘接强度的粘接剂组合物。

[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 本申请的发明人完成了以下所提供的发明。

[0011] 根据本发明，提供粘接剂组合物，其包含：

[0012] 具有(甲基)丙烯酰基的聚合性单体；

[0013] 自由基聚合引发剂；和

[0014] 具有因有机溶剂而溶胀的性质的聚合物粒子，

[0015] 其中，在由激光衍射·散射法求出的、该粘接剂组合物中的作为前述聚合物粒子的凝聚体的二次粒子的粒径分布中，直径1μm以上200μm以下的二次粒子的比例为30体积%以上。

[0016] 另外，根据本发明，提供接合体，其包含：

[0017] 第1结构部件；

[0018] 第2结构部件；和

[0019] 上述粘接剂组合物的固化体，其将前述第1结构部件与前述第2结构部件接合。

[0020] 另外，根据本发明，提供制造上述粘接剂组合物的制造方法，其包括向装有前述聚合性单体的容器内投入前述聚合物粒子并搅拌而使前述聚合物粒子分散于前述聚合性单体中的分散工序，

[0021] 前述投入时的前述聚合性单体的温度为0℃以上40℃以下。

[0022] 发明效果

[0023] 根据本发明，提供储存稳定性良好、且可获得高的粘接强度的粘接剂组合物。

具体实施方式

[0024] 以下，详细地对本发明的实施方式进行说明。

[0025] 本说明书中，只要没有特别说明，数值范围的说明中的“X～Y”这样的表述表示X以上Y以下。例如，“1～5质量%”是指“1质量%以上5质量%以下”。

[0026] 本说明书中，使用量优选表示相对于第1剂与第2剂的合计而言的量。

[0027] 在本说明书中的基团(原子团)的表述中，未记载取代或未取代的表述包括不具有取代基的情况和具有取代基的情况这两者。例如所谓“烷基”，不仅包括不具有取代基的烷基(未取代烷基)，而且也包括具有取代基的烷基(取代烷基)。

[0028] 本说明书中的“(甲基)丙烯-”这样的表述表示包括丙烯-和甲基丙烯-这两者的概念。关于“(甲基)丙烯酸酯”等类似的表述，也同样。

[0029] 对于本说明书中的术语“有机基团”而言，只要没有特别说明，是指从有机化合物中除去1个以上的氢原子后的原子团。例如，“一价有机基团”表示从任意的有机化合物中除去1个氢原子后的原子团。

[0030] ＜粘接剂组合物＞

[0031] 本实施方式的粘接剂组合物包含：具有(甲基)丙烯酰基的聚合性单体、自由基聚合引发剂、和具有因有机溶剂而溶胀的性质的聚合物粒子。

[0032] 在由激光衍射・散射法求出的、本实施方式的粘接剂组合物中的作为上述聚合物粒子的凝聚体的二次粒子的粒径分布中，直径1μm以上200μm以下的二次粒子的比例为30体积%以上，优选为40体积%以上，进一步优选为50体积%以上。该值可以为100体积%，也可以为99.5体积%以下。

[0033] 本申请的发明人为了改善粘接剂组合物的储存稳定性而进行了各种研究。如上文所述，本申请的发明人在作为聚合物粒子的凝聚体的二次粒子的粒径分布中将直径1μm以上200μm以下的二次粒子的比例设为30体积%以上。由此，能够提供储存稳定性良好、且可获得高的粘接强度的粘接剂组合物。

[0034] 本实施方式的粘接剂组合物的制造方法没有限定，从适当控制作为聚合物粒子的凝聚体的二次粒子的粒径分布的观点考虑，采用适当的制造方法・制造条件是优选的。作为制造方法・制造条件的关键，例如，可举出对将聚合性单体与聚合物粒子混合时的温度、混合时的搅拌速度(搅拌周速)等进行适当控制。制造方法・制造条件的详情在后文说明。

[0035] 以下，继续对本实施方式的粘接剂组合物可包含的成分、本实施方式的粘接剂组合物的物性、其他与本实施方式的粘接剂组合物有关的事项进行说明。

[0036] (聚合性单体)

[0037] 本实施方式的粘接剂组合物包含具有(甲基)丙烯酰基的聚合性单体。本说明书中，也将具有(甲基)丙烯酰基的聚合性单体简单表述为“聚合性单体”。

[0038] 作为聚合性单体，具体而言，可举出以下这样的单体。

[0039] (i)通式Z-O-R_1表示的单体。

[0040] 通式中，Z表示(甲基)丙烯酰基、CH_2＝CHCOOCH_2CH_2-基、CH_2＝C(CH_3)COOCH_2-CH_2CH_2-基、CH_2＝CHCOOCH_2-CH(OH)-基、CH_2＝C(CH_3)COOCH_2-CH(OH)-、CH_2＝CHCOOCH_2-CH(OH)CH_2-基或CH_2＝C(CH_3)COOCH_2-CH(OH)CH_2-基，R_1表示氢、碳原子数1以上20以下的烷基、环烷基、苄基、苯基、四氢糠基、环氧丙基、二环戊基、二环戊烯基、(甲基)丙烯酰基及异冰片基。

[0041] 作为这样的单体，例如，可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、丙三醇(甲基)丙烯酸酯、丙三醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸等。

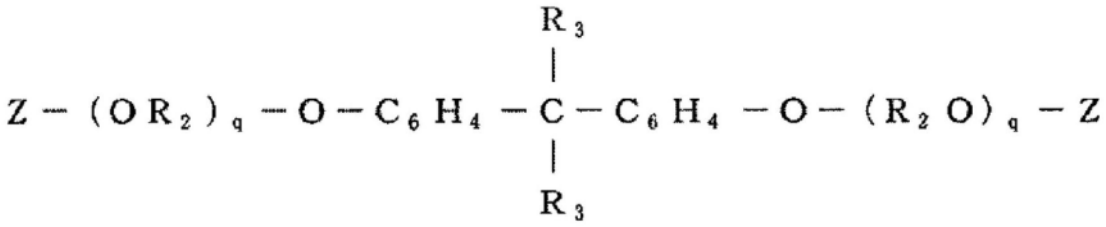
[0042] (ii)通式Z-O-$(R_2O)_p$-R_1表示的单体。

[0043] 通式中，Z及R_1如前文所述。R_2表示-C_2H_4-、-C_3H_6-、-$CH_2CH(CH_3)$-、-C_4H_8-或-C_6H_{12}-，p表示1以上25以下的整数。

[0044] 作为这样的单体，例如，可举出(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基氧基乙酯、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯等。

[0045] (iii)通式

[0046] [化学式1]

[0047] 

[0048] 表示的单体。

[0049] 通式中，Z及R_2如前文所述。R_3表示氢或碳原子数1以上4以下的烷基，q表示0以上8以下的整数。Z、R_2、R_3、q可以各自相同也可以不同。

[0050] 作为这样的单体，例如，可举出2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基二乙氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基苯基)丙烷及2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基四乙氧基苯基)丙烷、乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯等。

[0051] (iv)不包含于上述(i)、(ii)或(iii)中的多元醇的(甲基)丙烯酸酯。

[0052] 作为这样的单体，例如，可举出三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯及二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

[0053] (v)具有(甲基)丙烯酰氧基的氨基甲酸酯预聚物。这样的单体例如可通过将具有羟基的(甲基)丙烯酸酯、有机多异氰酸酯及多元醇进行反应而得到。

[0054] 作为具有羟基的(甲基)丙烯酸酯，例如，可举出(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯及(甲基)丙烯酸羟基丁酯等。

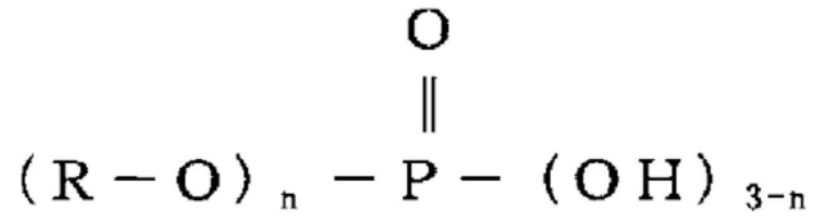
[0055] 作为有机多异氰酸酯，例如，可举出甲苯二异氰酸酯、4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯及异佛尔酮二异氰酸酯等。

[0056] 作为多元醇，例如，可举出聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇及聚酯多元醇等。

[0057] (vi)通式(I)表示的酸性磷酸化合物。

[0058] [化学式2]

[0059] 通式(I)

[0060] 

[0061] 上述通式中,R表示$CH_2=CR_4CO(OR_5)_m$-基(其中,R_4表示氢或甲基,R_5表示-C_2H_4-、-C_3H_6-、-$CH_2CH(CH_3)$-、-C_4H_8-、-C_6H_{12}-或-C_2H_4-OCO-C_5H_{10}-,m表示1以上10以下的整数。),n表示1或2的整数。

[0062] 作为通式(I)表示的酸性磷酸化合物,例如,可举出(甲基)丙烯酸酸式磷酰氧基乙酯、(甲基)丙烯酸酸式磷酰氧基丙酯、双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)磷酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基酸式磷酸酯等。

[0063] 尤其优选的聚合性单体(单官能及多官能)为以下的单体。

[0064] •单官能

[0065] (甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、环氧乙烷改性壬基苯酚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯及(甲基)丙烯酸

[0066] •多官能

[0067] 环氧乙烷改性二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、及乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯

[0068] 本实施方式的粘接剂组合物可以包含(i)～(vi)的单体中的仅一种,也可以包含2种以上。这些之中,从粘接性大、粘接后的被粘物的粘接应变小的方面考虑,优选为(i)、(ii)及(vi)中的1或2种以上,更优选并用(i)、(ii)及(vi)。

[0069] 并用(i)与(ii)的情况下,其组成比以质量比计优选为(i):(ii)=50～95:5～50,更优选为60～80:20～40。使用(vi)的情况下,相对于(i)与(ii)的合计100质量份而言,使用量优选为0.05质量份以上10质量份以下,更优选为0.1质量份以上5质量份以下。

[0070] (自由基聚合引发剂)

[0071] 本实施方式的粘接剂组合物包含自由基聚合引发剂。通过自由基聚合引发剂而使聚合性单体的聚合性碳-碳双键聚合,能够实现物品的粘接。

[0072] 作为自由基聚合引发剂,优选热自由基聚合引发剂。作为热自由基聚合引发剂,可优选举出有机过氧化物。作为有机过氧化物,可举出过氧化氢异丙苯、过氧化氢对孟烷、叔丁基过氧化氢、过氧化氢二异丙苯、甲基乙基酮过氧化物、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化苯甲酰等。这些之中,从稳定性的方面考虑,优选过氧化氢异丙苯。

[0073] 顺带说明,通过并用自由基聚合引发剂和后述的还原剂,能够进一步提高固化性、

或者实现室温固化。

[0074] 相对于聚合性单体100质量份而言，自由基聚合引发剂的量优选为0.1质量份以上20质量份以下，更优选为0.4质量份以上10质量份以下。通过使用适度多的量的自由基聚合引发剂，能够充分地加快固化速度。另一方面，通过使得自由基聚合引发剂的量不过多，能够进一步提高储存稳定性。

[0075] (聚合物粒子)

[0076] 本实施方式的粘接剂组合物包含具有因有机溶剂而溶胀的性质的聚合物粒子。所谓“因有机溶剂而溶胀”，是指具有下述性质：使聚合物粒子与有机溶剂等液体接触时，聚合物粒子吸收液体而膨胀。具体而言，溶胀度优选为5倍以上，更优选为7倍以上，进一步优选为9.5倍以上，尤其优选为10倍以上。溶胀度的上限例如为15倍。

[0077] 溶胀度可以以前述的专利文献1的0049段中记载的方式进行测定。即，于25℃将1g试样在100mL甲苯中静置24小时，然后利用100目的金属网(质量A)对在甲苯中溶胀的凝胶进行过滤。1分钟后，对溶胀的凝胶和金属网的质量B进行测定，于室温风干一昼夜后，进行真空干燥，对干燥的凝胶和金属网的质量C进行测定。然后，可根据溶胀度(倍)＝(B-A)/(C-A)的式子求出溶胀度。

[0078] 通过使聚合物粒子为溶胀性，从而聚合性单体进入聚合物粒子中，在聚合物粒子中发生聚合，结果，可期待粘接强度等进一步提高。

[0079] 本说明书中，也将具有因有机溶剂而溶胀的性质的聚合物粒子简单表述为“聚合物粒子”。

[0080] 为明确起见而进行了如下陈述，只要没有特别说明，本说明书中的、聚合物粒子的各种粒径、与粒径分布有关的数值表示粘接剂组合物中的聚合物粒子的数值(聚合物粒子溶胀的情况下，为溶胀状态下的粒径等)。

[0081] 作为一个观点，聚合物粒子优选包含核壳型聚合物粒子。核壳型聚合物粒子可通过国际公开第2005/028546号、日本特开2016-104834号公报等中记载的方法得到。

[0082] 作为另一观点，聚合物粒子优选包含二烯系聚合物，更优选地，构成聚合物粒子的聚合物包含(甲基)丙烯腈・丁二烯・苯乙烯共聚物、及/或(甲基)丙烯酸甲酯・(甲基)丙烯腈・丁二烯・苯乙烯共聚物。

[0083] 根据二次粒子的粒径分布求出的二次粒子的中值粒径D_{50}优选为1μm以上200μm以下，更优选为5μm以上180μm以下，进一步优选为10μm以上150μm以下。

[0084] 根据二次粒子的粒径分布求出的二次粒子的累积90％径D_{90}优选为10μm以上500μm以下，更优选为20μm以上400μm以下，进一步优选为30μm以上300μm以下。

[0085] 从与前述的直径1μm以上200μm以下的二次粒子的比例不同的观点出发，这些数值规定了粗大的二次粒子较少。通过调节这些数值，能够进一步提高粘接剂组合物的性能。

[0086] 二次粒子的中值粒径D_{50}和二次粒子的累积90％径D_{90}的调节例如通过对将聚合性单体与聚合物粒子混合时的温度、混合时的剪切力等进行适当控制来进行。剪切力例如通过适当选择搅拌叶片的转速、搅拌叶片的直径、及搅拌速度(搅拌周速)等来调节。

[0087] 顺带说明，聚合物粒子的“一次粒子”的体积平均粒径优选为0.01μm以上1μm以下，更优选为0.02μm以上0.8μm以下，进一步优选为0.03μm以上0.6μm以下。通过适当选择一次粒子的体积平均粒径，也能够进一步提高粘接剂组合物的性能。

[0088] 例如，通过对聚合物粒子进行粉碎工序、和粉碎处理后的筛分工序，能够调节“一次粒子”的体积平均粒径。通过使用具有适宜的粒径分布的聚合物粒子，也能够调节“一次粒子”的体积平均粒径。

[0089] 可优选使用的聚合物粒子例如可从Denka株式会社、株式会社Kaneka获得。

[0090] 相对于聚合性单体100质量份而言，聚合物粒子的量优选为0.1质量份以上30质量份以下，更优选为1质量份以上20质量份以下。通过使用适度多的聚合物粒子，能够进一步提高固化膜的韧性。另一方面，通过使聚合物粒子的量不过多，能够使用充分量的聚合性单体及聚合引发剂，有固化性进一步提高的倾向。

[0091] (弹性体)

[0092] 本实施方式的粘接剂组合物优选包含1种或2种以上的弹性体。弹性体优选不包括前述的聚合物粒子。通过使用弹性体，粘接剂组合物的固化体具有适度的弹性，能够实现例如韧性的进一步提高。

[0093] 作为弹性体成分，可举出(甲基)丙烯腈-丁二烯-(甲基)丙烯酸共聚物、(甲基)丙烯腈-丁二烯-(甲基)丙烯酸甲酯共聚物、以及(甲基)丙烯腈-丁二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、氯磺化聚乙烯、苯乙烯-聚丁二烯-苯乙烯系合成橡胶这样的苯乙烯系热塑性弹性体、以及对末端进行了(甲基)丙烯酸改性的聚丁二烯、氨基甲酸酯系弹性体。

[0094] 其中，从溶解性及粘接性的方面考虑，优选为选自由(甲基)丙烯腈-丁二烯-(甲基)丙烯酸共聚物、及(甲基)丙烯腈-丁二烯共聚物(NBR等)组成的组中的1种以上。

[0095] 使用弹性体的情况下，其量相对于聚合性单体100质量份而言，以与聚合物粒子的总和计，优选为5质量份以上40质量份以下，更优选为10质量份以上30质量份以下。

[0096] (还原剂)

[0097] 本实施方式的粘接剂组合物优选包含1种或2种以上的还原剂。通过并用自由基聚合引发剂和还原剂，能够进一步提高固化性、或者实现室温固化。

[0098] 还原剂只要为与聚合引发剂反应、产生自由基的已知还原剂即可。作为还原剂，优选为选自由叔胺、硫脲衍生物、过渡金属盐组成的组中的至少一种，更优选为过渡金属盐。作为硫脲衍生物，可举出乙酰基硫脲、乙烯硫脲等。作为过渡金属盐，可举出环烷酸钴、辛酸钴、环烷酸铜及乙酰丙酮氧钒等。过渡金属盐中，优选乙酰丙酮氧钒。

[0099] 使用还原剂的情况下，相对于聚合性单体100质量份而言，其使用量优选为0.01质量份以上10质量份以下，更优选为0.1质量份以上5质量份以下。通过使用0.01质量份以上，固化速度充分加快，通过设为10质量份以下，储存稳定性变得更良好。

[0100] (石蜡)

[0101] 本实施方式的粘接剂组合物可以包含石蜡。具体而言，为了使与空气接触的部分的固化迅速，可以使用各种石蜡类。作为石蜡，可举出固态石蜡(paraffin wax)、微晶蜡、巴西棕榈蜡、蜂蜡、羊毛脂、鲸蜡、地蜡及小烛树蜡等。

[0102] 本实施方式的粘接剂组合物包含石蜡的情况下，可以包含仅1种石蜡，也可以包含2种以上的石蜡。

[0103] 本实施方式的粘接剂组合物包含石蜡的情况下，相对于聚合性单体100质量份而言，其量优选为0.01质量份以上3质量份以下，更优选为0.5质量份以上2质量份以下。通过使用一定程度多的量的石蜡，能够充分获得固化迅速化的效果。另一方面，通过使石蜡的量

不过多，能够在获得充分的粘接性的同时获得固化迅速化的效果。

[0104] (其他成分)

[0105] 本实施方式的粘接剂组合物可以包含上述以外的任意成分，也可以不包含。

[0106] 作为一例，为了调节使用时的膜厚，本实施方式的粘接剂组合物可以包含间隔物(粒子)等。间隔物典型而言为聚烯烃等树脂制的球状粒子。

[0107] 作为另一例，为了提高储存稳定性(抑制保管时的变质)，本实施方式的粘接剂组合物可以包含各种稳定剂。作为稳定剂的种类，可举出：(i)作为酚系抗氧化剂为人所知的化合物；(ii)醌系化合物、例如对苯醌、氢醌单甲醚等；(iii)作为聚合抑制剂为人所知的化合物、例如吩噻嗪等胺系聚合抑制剂；(iv)具有稳定自由基的稳定自由基型化合物；等等。其中，从在不损害作为粘接剂的性能(拉伸剪切粘接强度、储能模量)的情况下提高储存稳定性这样的方面考虑，优选使用稳定自由基型化合物。

[0108] 作为稳定自由基，优选为氮氧自由基。关于作为氮氧自由基的稳定自由基型化合物，具体而言，可举出1-氧自由基-2,2,6,6-四甲基哌啶(1-oxyl-2,2,6,6-Tetramethylpiperidine)、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基、4-(甲基)丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基等。使用稳定型自由基化合物的情况下，优选使用它们中的1种以上。

[0109] 使用稳定自由基型化合物等稳定剂的情况下，作为其含量，从在不损害作为粘接剂的性能的情况下提高储存稳定性这样的方面考虑，相对于聚合性单体100质量份而言，例如为0.001质量份以上1质量份以下，优选为0.001质量份以上0.5质量份以下，更优选为0.01质量份以上0.3质量份以下，进一步优选为0.02质量份以上0.1质量份以下。

[0110] (一剂型/二剂型)

[0111] 本实施方式的粘接剂组合物可以为所谓的一剂型，也可以为二剂型(将填充于不同的容器中的2种试剂在临使用前混合而使用的粘接剂组合物)。

[0112] 二剂型的情况下，优选分别地，自由基聚合引发剂包含于第一剂中，还原剂包含于第二剂中。其中，优选叔胺包含于第一剂中，优选硫脲衍生物、过渡金属盐包含于第二剂中。其他成分可以适当混合在二剂中。在临使用前将第一剂与第二剂混合而使用即可。

[0113] 顺带说明，本实施方式的粘接剂组合物为二剂型的情况下，优选调整第一剂及第二剂中的各成分的量，以使得混合第一剂和第二剂后的粘接剂组合物以上述的各成分的合适含量范围包含各成分。

[0114] ＜粘接剂组合物的制造方法＞

[0115] 本实施方式的粘接剂组合物的制造方法没有限定。然而，从适当控制作为聚合物粒子的凝聚体的二次粒子的粒径分布的观点考虑，采用适当的制造方法・制造条件是优选的。作为制造方法・制造条件的关键，例如，可举出对将聚合性单体与聚合物粒子混合时的温度、混合时的搅拌速度等进行适当控制。

[0116] 本实施方式的粘接剂组合物的制造方法优选包括向装有聚合性单体的容器内投入聚合物粒子并搅拌而使前述聚合物粒子分散于聚合性单体中的分散工序。在该分散工序中，聚合物粒子投入时的容器内的聚合性单体的温度优选为0℃以上40℃以下，更优选为15℃以上35℃以下。

[0117] 通过使聚合物粒子投入时的聚合性单体的温度为0℃以上，聚合物粒子容易以较

短的时间分散于聚合性单体中。

[0118] 另外,通过使投入时的聚合性单体的温度为40℃以下,不易产生聚合物粒子的块(凝聚体、粉团),因此容易获得良好的聚合物分散状态。

[0119] 分散工序优选使用搅拌叶片来将聚合性单体与聚合物粒子混合。为了使聚合物粒子充分均匀地分散于聚合性单体中,搅拌叶片的搅拌周速优选为300mm/s以上,更优选为500mm/s以上。搅拌周速的上限没有特别限定,但因设备装置的制约,例如为300000mm/s以下。

[0120] ＜粘接剂组合物的用途/接合体＞

[0121] 通过将本实施方式的粘接剂组合物涂布于物品并使其固化等,可得到包含粘接剂组合物的固化体的接合体。具体而言,通过使用本实施方式的粘接剂组合物,能够得到接合体,其包含第1结构部件、第2结构部件、和将第1结构部件与第2结构部件接合的粘接剂组合物的固化体。

[0122] 尤其在本实施方式的粘接剂组合物包含还原剂的情况下,优选即使不加热(于室温)也能够固化而将物品粘接。当然,不排除在得到接合体时进行加热的情况。

[0123] 以上,对本发明的实施方式进行了陈述,但这些为本发明的示例,可以采用上述以外的各种构成。另外,本发明不限于上述的实施方式,能够实现本发明目的的范围内的变形、改良等包含在本发明中。

[0124] 实施例

[0125] 基于实施例及比较例详细地说明本发明的实施方式。为明确起见而进行了如下陈述,本发明并非仅限于实施例。

[0126] ＜粘接剂组合物的制造＞

[0127] 分别以下述方式制造各实施例及比较例的A剂(第1剂)及B剂(第2剂)。

[0128] (1)向可调节温度的调配用的容器内加入后述的表的“聚合性单体”中记载的单体(单位:质量份,其他成分也同样)及“弹性体”中记载的NBR,使用搅拌叶片(锚固翼)于60℃搅拌混合1小时。

[0129] (2)向容器内投入后述的表的“聚合物粒子”中记载的聚合物粒子。聚合物粒子的投入时的温度示于后述的表中。然后,使用搅拌叶片混合1小时。搅拌叶片的转速、搅拌叶片的直径、及搅拌周速如表中所记载。

[0130] (3)将剩下的成分投入容器内,进而于室温搅拌24小时,充分地混合。

[0131] 在后述的表中,关于聚合性单体、自由基聚合引发剂、还原剂及4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基,适当使用市场上流通的物质。

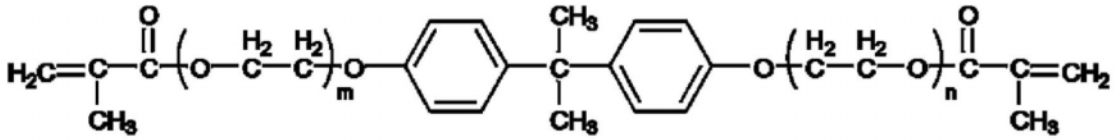
[0132] 聚合物粒子及弹性体的详情如下所示。

[0133] 制品1:核壳型粒子,甲基丙烯酸甲酯・丙烯腈・丁二烯・苯乙烯共聚物,以专利文献1的0049段中记载的方式测得的溶胀度:14.0制品2:核壳型粒子,丙烯腈・丁二烯・苯乙烯共聚物,以专利文献1的0049段中记载的方式测得的溶胀度:10.1

[0134] NBR:JSR株式会社制“230S”(键合丙烯腈量:35%,门尼粘度:56)

[0135] 乙氧基化双酚A二甲基丙烯酸酯的结构如下所示。

[0136] [化学式3]

[0137] 

[0138] ＜粘接剂组合物中的聚合物粒子的粒径分布测定＞

[0139] 按以下步骤进行测定。

[0140] (1)取1g粘接剂组合物于10mL玻璃管形瓶中,向其中加入4g的甲基丙烯酸甲酯(东京化成工业制,＞99.8％)(为了易于将组合物稀释而测定粒径分布,使用甲基丙烯酸甲酯)。

[0141] (2)将玻璃管形瓶的盖盖上,不摇晃,于23℃静置24小时。用滴管从静置后的玻璃管形瓶中取出上清液,对该上清液中包含的聚合物粒子的粒径分布进行测定。就粒径分布的测定而言,按照JIS Z 8825:2013,使用岛津制作所制激光衍射式粒径分布测定装置“SALD-2200”在测定温度:23℃、测定溶剂:甲基丙烯酸甲酯(东京化成工业制,＞99.8％)的条件下实施。

[0142] (3)根据测定结果,求出以下值。

[0143] • 二次粒子的粒径分布中的、直径1μm以上200μm以下的二次粒子的比例

[0144] • 二次粒子的中值粒径D_{50}

[0145] • 二次粒子的累积90％径D_{90}

[0146] 补充说明,通常在粒径分布的测定中,为了使二次粒子尽可能少,大多进行超声波分散等。然而,此次,为了获得粘接剂组合物中的反映聚合物粒子的凝聚状态的粒径分布的信息,不进行超声波分散等分散处理,仅进行利用甲基丙烯酸甲酯的稀释处理。

[0147] ＜聚合物粒子本身(一次粒子)的粒径分布测定＞

[0148] 按以下的步骤测定。

[0149] (1)取0.1g聚合物粒子(制品1或制品2)于10mL玻璃管形瓶中,添加4.9g的浓度0.2质量％的六偏磷酸钠水溶液,利用超声波(130W)进行10分钟分散处理。

[0150] (2)对该分散液中包含的聚合物粒子的粒径分布进行测定。就粒径分布的测定而言,按照JIS Z 8825:2013,使用岛津制作所制激光衍射式粒径分布测定装置“SALD-2200”在测定温度:23℃、测定溶剂:纯水的条件下实施。

[0151] (3)测定结果中,设为聚合物粒子的一次粒子的体积平均粒径。

[0152] ＜有关粘性的测定•评价＞

[0153] 按照JIS K 6838,针对各粘接剂组合物(A剂、B剂)的粘度,使用B型粘度计,在转子转速20rpm、测定时间2分钟、测定气氛温度25℃的条件下测定粘度(单位:mPa•s)。将该粘度测定值设为A1。需要说明的是,对于各粘接剂组合物(A剂、B剂)而言,在测定前预先于25℃气氛静置24小时以上,以液温成为25℃的方式进行调整。

[0154] 进而,将各粘接剂组合物(A剂、B剂)各自以500g填充于500mL聚乙烯瓶中,将其于23℃静置一周。然后,利用同样的方法测定静置后的A剂、B剂的粘度。将该粘度测定值设为A2。然后,利用下式算出粘度保持率A(％)。

[0155] $A(\%) = (A2/A1) \times 100$

[0156] 另外,关于粘性,还测定了触变指数(TI)。具体而言,根据上述A1的值和除了将转速从20rpm变更为2rpm以外与A1的测定同样地进行测定而得的粘度A1’,通过A1’/A1的计算

求出TI。

[0157] ＜粘接韧性的评价＞

[0158] 按照JIS K 6854以下述方式进行评价。评价在温度23℃、相对湿度50％的环境下实施。

[0159] 首先，准备各实施例及各比较例的粘接剂组合物的、A剂和B剂等量混合而得的混合物。将该混合物迅速地涂布于一张试验片(200mm×25mm×1.6mm，SECC钢板)的一面。然后立即叠合另一试验片(200mm×25mm×0.5mm：SECC钢板)并贴合，用夹子固定。然后，于室温养护24小时。通过这样的方式得到评价用样品。

[0160] 使用得到的评价用样品，测定剥离粘接强度(剥离强度，单位：kN/m)。剥离粘接强度(单位：kN/m)在温度23℃、相对湿度50％的环境下以50mm/分钟的拉伸速度进行测定。进行3次测定，将平均值作为剥离强度记载于表中。另外，3次的标准偏差也记载于表中。此外，观察破坏状态而得的结果也记载于表中。在破坏状态中，求出破坏的种类的面积率。通常获得高的粘接强度的是发生凝聚破坏的情况，因此破坏状态中优选凝聚破坏。

[0161] 将上述的各种信息归纳示于下表。聚合性单体、聚合物粒子、弹性体、自由基聚合引发剂、还原剂、其他成分的量的单位为质量份。

[0162] [表1]

[0163]

表1

		实施例1		实施例2		实施例3		实施例4		实施例5		比较例1	
		A剂	B剂	A剂	B剂	A剂	B剂	A剂	B剂	A剂	B剂	A剂	B剂
聚合性单体	甲基丙烯酸甲酯	60	60	60	60	60	60	30	30			60	60
	甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯	20	19	20	19	17	16	50	49			20	19
	甲基丙烯酸二环戊基氧基乙酯	20	20	20	20	10	10					20	20
	2-甲基丙烯酰氧基乙基酸式磷酸酯		1		1		1		1				1
	甲基丙烯酸					13	13						
	甲基丙烯酸乙基己酯							20	20	20	20		
	甲基丙烯酸苯氧基乙酯									40	40		
	甲基丙烯酸烯基丙酯									30	30		
	乙氧基化双酚A二甲基丙烯酸酯									10	10		
聚合物粒子	制品1	7	7	10	10	10	10			14	14	7	7
	制品2							6	6				
弹性体	NBR	7	7	10	10	10	10	4	4	7	7	7	7
自由基聚合引发剂	过氧化氢异丙苯	5		5		3		5		5		5	
还原剂	乙酸丙酮氧钒		0.5				0.1				0.5		0.5
	乙酸基硫脲				1				2.5				
其他成分	4-烯基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基										0.05		
聚合物粒子的投入温度	温度:℃	35.1	34.2	38.1	33.7	24.1	31.3	21.8	33.5	33.7	37.1	61.0	60.7
聚合物粒子的分散条件	搅拌叶片转速:rpm	201	198	180	177	185	186	150	140	240	244	50	50
	搅拌叶片直径:mm	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	搅拌周速:mm/s	842	829	754	741	775	779	628	586	1005	1022	209	209
粒径分布	二次粒子的粒径分布中的,直径1~200μm的二次粒子的比例(单位:体积%)	89.2	85.3	82.1	76.9	99.2	92.8	97.5	67.5	98.7	86.4	0.0	0.0
	二次粒子的中值粒径D_{50}(单位:μm)	20.5	17.7	85.0	75.1	94.3	67.6	27.1	20.4	21.5	83.3	735.9	822.2
	二次粒子的累积90%径D90(单位:μm)	86.5	53.0	180.7	180.2	151.4	169.5	96.0	109.0	101.8	142.9	923.2	961.6
	聚合物粒子的一次粒子的体积平均粒径(使聚合物粒子本身分散而测得的值,单位:μm)	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.145	0.145	0.055	0.055	0.055	0.055
粘性	刚制造后的粘度(23℃、20rpm)A1(mPa·s)	20100	21000	10400	11800	15600	14600	3040	3170	19600	21600	19190	17260
	23℃静置1周后的粘度(23℃、20rpm)A2(mPa·s)	20900	20300	10600	12100	14600	13900	3010	3030	19800	21500	15870	10460
	粘度保持率A(%)	104	97	102	103	94	95	99	96	101	100	83	61
	T.I.(触变指数)	3.1	3.1	3.7	3.4	2.8	2.8	2.1	2.2	4.1	4.3	2.3	1.9
粘接韧性	剥离强度:kN/m	4.7		5.8		5.4		4.7		3.5		2.9	
	偏差:剥离强度(n=3测定)的标准偏差	0.1		0.03		0.06		0.1		0.1		0.3	
	破坏状态	凝聚破坏100%		凝聚破坏100%		凝聚破坏100%		凝聚破坏100%		凝聚破坏100%		凝聚破坏大约60% 界面破坏大约40%	

[0164] 如上表所示,聚合物粒子的直径1μm以上200μm以下的二次粒子的比例为30体积%以上的粘接剂组合物的粘度保持率A几乎为100%。即,储存稳定性良好。

[0165] 另外，通过使用聚合物粒子的直径1μm以上200μm以下的二次粒子的比例为30体积％以上的粘接剂组合物，能够将SECC钢板彼此牢固地粘接。即，能够获得高的粘接强度。

[0166] 本申请的发明人为了改善粘接剂组合物的储存稳定性而进行了各种研究。经过研究，推测对于专利文献1中记载的以往的粘接剂组合物而言，聚合物粒子(二烯系核壳聚合体等)在组合物中过度地凝聚而形成粗大的二次粒子，这与粘接强度随时间流逝而下降有关。具体而言，专利文献1中记载的粘接剂组合物存在下述课题：制造后随着时间流逝，可能无法获得所期望的粘接强度，优选在制造后迅速使用。

[0167] 基于该推测，如上文所述，本申请的发明人在作为聚合物粒子的凝聚体的二次粒子的粒径分布中将直径1μm以上200μm以下的二次粒子的比例设为30体积％以上。由此，能够提供储存稳定性良好、可获得高的粘接强度的粘接剂组合物。

[0168] 本说明书中，主要针对包含具有(甲基)丙烯酰基的聚合性单体、自由基聚合引发剂和具有因有机溶剂而溶胀的性质的聚合物粒子、且以作为聚合物粒子的凝聚体的二次粒子的粒径分布为特征的“粘接剂组合物”进行了说明。但是，本说明书中说明的粘接剂组合物也能够用于粘接以外的领域、例如作为被覆材料、注入剂使用。换言之，本说明书中说明的粘接剂组合物也能够作为用途不受限的组合物、固化性组合物、树脂组合物使用。

[0169] 本申请主张以于2021年3月31日提出申请的日本申请特愿2021-059627号为基础的优先权，将其全部公开内容并入本文。