(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117062885 A
(43)申请公布日 2023.11.14

(21)申请号 202280023476.X
(22)申请日 2022.03.29
(30)优先权数据
2021-059636 2021.03.31 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.09.21
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/015420 2022.03.29
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/210703 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 芹泽伸之 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 田川婷
(51)Int.Cl.
C09J 4/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书16页

(54)发明名称

粘接剂组合物及物品

(57)摘要

粘接剂组合物,其含有:具有碳-碳双键的聚合性单体;弹性体;和聚合引发剂。聚合性单体的至少一部分为具有极性官能团和碳-碳双键的高极性单体。另外,相对于聚合性单体100质量份而言,弹性体的含量为30质量份以上。另外,通过对使粘接剂组合物于23℃固化24小时而得到的固化物进行动态粘弹性测定而求出的玻璃化转变温度为70℃以上。

CN 117062885 A

1.粘接剂组合物,其含有:

具有碳-碳双键的聚合性单体;

弹性体;和

聚合引发剂,

所述聚合性单体的至少一部分为具有极性官能团和碳-碳双键的高极性单体,

相对于所述聚合性单体100质量份而言,所述弹性体的含量为30质量份以上,

通过对使所述粘接剂组合物于23℃固化24小时而得到的固化物进行动态粘弹性测定而求出的玻璃化转变温度为70℃以上。

2.如权利要求1所述的粘接剂组合物,其中,

使该粘接剂组合物于23℃固化24小时而得到的、JIS K 7161-2附录A记载的1BA型哑铃试验片的、遵照JIS K 7162以10mm/min的拉伸速度测定的断裂伸长率在23℃为30%以上,在80℃为30%以上。

3.如权利要求1或2所述的粘接剂组合物,其中,

将通过对如以下[制作条件]这样操作得到的试验片在23℃下、以10mm/min的拉伸速度进行拉伸剪切粘接试验而得到的拉伸剪切粘接强度设为F_{23}、

将通过对如以下[制作条件]这样操作得到的试验片在120℃下、以10mm/min的拉伸速度进行拉伸剪切粘接试验而得到的拉伸剪切粘接强度设为F_{120}时,

F_{120}为8MPa以上,

F_{120}/F_{23}为0.5以上,

[制作条件]

(1)将该粘接剂组合物涂布于冷轧钢板的一面而形成厚度0.1mm的膜;

(2)在所述膜的表面叠合另一冷轧钢板,于室温固化24小时,使所述膜固化,由此得到试验片。

4.如权利要求1~3中任一项所述的粘接剂组合物,其中,

将使用动态粘弹性测定装置、以1Hz的频率、0℃至250℃的测定温度范围、5℃/min的升温速度、拉伸模式对将该粘接剂组合物于23℃固化24小时而得到的固化物进行测定时的、80℃的储能模量设为E'_{80}时,

E'_{80}为100MPa以上。

5.如权利要求1~4中任一项所述的粘接剂组合物,其中,

将使用动态粘弹性测定装置、以1Hz的频率、0℃至250℃的测定温度范围、5℃/min的升温速度、拉伸模式对将该粘接剂组合物于23℃固化24小时而得到的固化物进行测定时的、23℃的储能模量设为E'_{23}、80℃的储能模量设为E'_{80}时,

E'_{80}/E'_{23}为0.2以上。

6.如权利要求1~5中任一项所述的粘接剂组合物,其中,

在通过使用动态粘弹性测定装置、以1Hz的频率、0℃至250℃的测定温度范围、5℃/min的升温速度、拉伸模式对使该粘接剂组合物于23℃固化24小时而得到的固化物进行测定而得到的损耗角正切(tanδ)-温度曲线中,

所述温度曲线的峰顶温度为140℃以上,

所述温度曲线的半峰全宽为50℃以上100℃以下。

7.如权利要求1～6中任一项所述的粘接剂组合物,其中,所述弹性体具有软链段单元。

8.如权利要求7所述的粘接剂组合物,其中,所述软链段单元为选自由二烯结构、乙烯结构、丙烯结构、异戊二烯结构、氨基甲酸酯结构、乙二醇结构、丙二醇结构、有机硅结构及氯丁二烯结构组成的组中的至少任一者。

9.如权利要求7或8所述的粘接剂组合物,其中,粘接剂组合物的整体中,所述弹性体中的所述软链段单元的含量为15质量%以上50质量%以下。

10.如权利要求1～9中任一项所述的粘接剂组合物,其中,所述弹性体包含选自由(甲基)丙烯酸甲酯·丁二烯·苯乙烯橡胶、及(甲基)丙烯酸甲酯·丁二烯·(甲基)丙烯腈·苯乙烯橡胶组成的组中的至少任一者。

11.如权利要求1～10中任一项所述的粘接剂组合物,其中,粘接剂组合物的整体中,所述极性官能团的含有率为0.002mol/g以上。

12.如权利要求1～11中任一项所述的粘接剂组合物,其中,所述极性官能团包含羧基。

13.如权利要求1～12中任一项所述的粘接剂组合物,其中,所述聚合性单体包含选自由(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酐、富马酸、马来酸、富马酸酐、马来酸酐、以及它们的二聚体及三聚体组成的组中的至少1种以上。

14.如权利要求1～13中任一项所述的粘接剂组合物,其中,所述聚合性单体包含以下通式(I)表示的单体,

$CH_2=CHR^1-COO-R^2$(I)

通式(I)中,

R^1为氢原子或甲基,

R^2为包含环状烃骨架的基团。

15.如权利要求14所述的粘接剂组合物,其中,R^2为包含多环的环状烃骨架的基团。

16.如权利要求1～15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。

17.如权利要求16所述的粘接剂组合物,其中,所述稳定自由基为氮氧自由基。

18.如权利要求16或17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-甲基丙烯酰基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基组成的组中的至少一种。

19.如权利要求16～18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。

20.如权利要求1～19中任一项所述的粘接剂组合物,其还包含还原剂。

21.如权利要求20所述的粘接剂组合物,其中,该粘接剂组合物是由第一剂和第二剂组成、在临使用前进行混合而使用的2剂型的粘接剂组合物,

所述第一剂包含所述聚合引发剂,所述第二剂包含所述还原剂。

22.物品,其包含权利要求1～21中任一项所述的粘接剂组合物的固化物。

粘接剂组合物及物品

技术领域

[0001] 本发明涉及粘接剂组合物及物品。更具体而言,涉及粘接剂组合物、和具备该粘接剂组合物的固化物的物品。

背景技术

[0002] 为了削减二氧化碳排放量,汽车制造商正在对车辆的轻质化进行研究。该研究中,研究了利用粘接剂将铁以外的各种轻质化原材料进行粘接。

[0003] 作为旨在应用于汽车制造的粘接剂,例如,可举出以下的专利文献1及2中记载的粘接剂。

[0004] 专利文献1中记载了旨在用作汽车制造中使用的粘接剂的组合物,其含有以下(A)～(D)。

[0005] (A)相对于(A)与(B)的合计100质量份而言为40～75质量份的、数均分子量为5000以上的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯;

[0006] (B)(甲基)丙烯酸化合物,其含有(B-1)不具有氨基甲酸酯键的(甲基)丙烯酸酯、及(B-2)相对于(A)与(B)的合计100质量份而言为15～25质量份的(甲基)丙烯酸;

[0007] (C)聚合引发剂;

[0008] (D)还原剂

[0009] 专利文献2记载了由包含自由基引发剂的第1剂、和包含还原剂的第2剂组成的2液型粘接剂。该2液型粘接剂包含:作为甲基丙烯酸甲酯的第1单体;和第2单体,其选自由甲基丙烯酸、芳香族多元醇或其衍生物的多官能(甲基)丙烯酸加成物、及它们的组合组成的组。该2液型粘接剂的固化物的重叠剪切强度于25℃为20MPa以上、于120℃为7MPa以上,基于25℃时的T型剥离试验的粘接力为2kN/m以上,玻璃化转变温度为130℃以上。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:国际公开第2020/100832号

[0013] 专利文献2:日本特开2016-155892号公报

发明内容

[0014] 发明所要解决的课题

[0015] 在汽车的制造中,通常在电沉积涂装后在干燥炉中进行加热处理等高温处理。因此,对用于汽车制造的粘接剂要求耐热性。

[0016] 另外,在将粘接剂用于发动机室等暴露于高温的部位时,当然对粘接剂要求高的耐热性。

[0017] 本申请的发明人此次以提供耐热性良好、优选用于汽车制造的粘接剂组合物作为目的之一,进行了研究。

[0018] 用于解决课题的手段

[0019] 本申请的发明人完成了以下所提供的发明,解决了上述课题。

[0020] 根据本发明,提供下述粘接剂组合物,其含有:

[0021] 具有碳-碳双键的聚合性单体;

[0022] 弹性体;和

[0023] 聚合引发剂,

[0024] 前述聚合性单体的至少一部分为具有极性官能团和碳-碳双键的高极性单体,

[0025] 前述相对于聚合性单体100质量份而言,前述弹性体的含量为30质量份以上,

[0026] 通过对使前述粘接剂组合物于23℃固化24小时而得到的固化物进行动态粘弹性测定而求出的玻璃化转变温度为70℃以上。

[0027] 另外,根据本发明,提供包含上述粘接剂组合物的固化物的物品。

[0028] 发明效果

[0029] 根据本发明,可提供耐热性良好、优选用于例如汽车的制造的粘接剂组合物。

具体实施方式

[0030] 以下,详细地对本发明的实施方式进行说明。

[0031] 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"。

[0032] 本说明书中,粘接剂为第1剂和第2剂的2剂型的情况下,各成分的使用量优选表示相对于第1剂和第2剂的合计而言的量。

[0033] 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)。

[0034] 本说明书中的"(甲基)丙烯酸-"这样的表述表示包括丙烯酸-和甲基丙烯酸-这两者的概念。关于"(甲基)丙烯酸酯"等类似的表述,也同样。

[0035] 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。

[0036] <粘接剂组合物>

[0037] 本实施方式的粘接剂组合物含有:具有碳-碳双键的聚合性单体;弹性体;和聚合引发剂。作为具有碳-碳双键的聚合性单体,优选具有碳-碳双键的聚合性单体。具有碳-碳双键的聚合性单体的至少一部分为具有极性官能团和碳-碳双键的高极性单体。

[0038] 本实施方式的粘接剂组合物中,相对于聚合性单体100质量份而言,弹性体的含量为30质量份以上。

[0039] 另外,通过对使本实施方式的粘接剂组合物于23℃固化24小时而得到的固化物进行动态粘弹性测定而求出的玻璃化转变温度为70℃以上,优选为70℃以上220℃以下,更优选为140℃以上220℃以下。

[0040] 认为由于高极性单体中的极性官能团的极性,本实施方式的粘接剂组合物与基材强烈地进行相互作用。推测这与良好的耐热性、例如即使经过热循环试验也能抑制剥离有关。

[0041] 另外,本实施方式的粘接剂组合物由于弹性体的含量较高,因此认为即使暴露于高温也可抑制过度的固化,维持“易伸长性”。认为通过维持易伸长性,容易缓和由加热、冷却带来的应力,粘接剂的固化物的耐热性提高。

[0042] 此外,认为通过对使本实施方式的粘接剂组合物于23℃固化24小时所得到的固化物进行动态粘弹性测定而求出的玻璃化转变温度为70℃以上、即固化物的玻璃化转变温度较高也有助于良好的耐热性。

[0043] 本实施方式的粘接剂组合物的制造方法的详细内容在后文进行叙述,先在此简单地进行陈述。

[0044] 在制造本实施方式的粘接剂组合物时,为了提高性能、各种物性,并非将以下说明的各成分简单地混合,优选适当调整各成分的混合顺序、混合方法等。例如,如后述的实施例所示,优选首先将弹性体与聚合性单体的一部分充分均匀地混合而制成混合物,然后向该混合物中添加其他成分并搅拌。认为通过这样的方式,能够抑制弹性体与聚合性单体的不期望的分离,制造特性更良好的粘接剂组合物。

[0045] 另外,为了使通过对使本实施方式的粘接剂组合物于23℃固化24小时而得到的固化物进行动态粘弹性测定而求出的玻璃化转变温度为70℃以上,优选使用适量的例如后述的通式(I)中说明的、包含环状烃骨架的单体。

[0046] 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等进行说明。

[0047] (具有碳-碳双键的聚合性单体)

[0048] 本实施方式的粘接剂组合物包含具有碳-碳双键的聚合性单体、优选具有聚合性碳-碳双键的聚合性单体。作为聚合性碳-碳双键,可优选举出(甲基)丙烯酰基所具有的聚合性碳-碳双键。换言之,聚合性单体优选具有(甲基)丙烯酰基。

[0049] 聚合性单体的至少一部分为具有极性官能团和碳-碳双键的聚合性单体(高极性单体)。另外,聚合性单体优选包含除此以外的单体、例如后述的单官能单体、多官能单体。

[0050] 以下,对各单体进行说明。

[0051] • 具有极性官能团和碳-碳双键的聚合性单体(高极性单体)

[0052] 本实施方式的粘接剂组合物包含具有极性官能团和碳-碳双键的聚合性单体。本说明书中,也将该聚合性单体表述为“高极性单体”。高极性单体可以为单官能(具有仅1个聚合性碳-碳双键),也可以为多官能(具有多个聚合性碳-碳双键),从极性基团与被粘物相互作用的容易性的观点考虑,优选为前者。

[0053] 从与汽车制造中可使用的部件的相互作用等方面考虑,高极性单体所具有的极性官能团优选为羧基、羟基或磷酸基,更优选为羧基或磷酸基,进一步优选为羧基。

[0054] 聚合性单体优选包含选自由(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酐、富马酸、马来酸、富马酸酐、马来酸酐、以及它们的二聚体及三聚体组成的组中的至少1种以上作为高极性单体。

[0055] 此外,作为高极性单体,也可举出具有磷酸基及(甲基)丙烯酰基的化合物、(甲基)丙烯酸羟基烷基酯等。

[0056] • 具有仅1个碳-碳双键的聚合性单体(单官能单体)

[0057] 本实施方式的粘接剂组合物优选包含具有仅1个碳-碳双键的聚合性单体(单官能

单体)作为聚合性单体。

[0058] 顺带说明,本说明书中,具有极性基团的单官能单体被分类为上述的高极性单体。

[0059] 聚合性单体优选包含以下通式(I)表示的单体作为单官能单体。

[0060] $CH_2=CHR^1-COO-R^2$ (I)

[0061] 通式(I)中,

[0062] R^1为氢原子或甲基,

[0063] R^2为包含环状烃骨架的基团,优选为包含多环的环状烃骨架的基团。R^2所包含的环状烃骨架优选为不含芳香环的脂环式骨架。

[0064] 作为通式(I)表示的单体,可举出(甲基)丙烯酸二环戊烯基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸降冰片烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸环己酯等。其中,优选为(甲基)丙烯酸二环戊基酯。

[0065] 通过使聚合性单体包含含有环状烃骨架的单体,容易将粘接剂组合物的固化物的玻璃化转变温度设计为70℃以上。

[0066] 另外,作为单官能单体,可举出(甲基)丙烯酸直链或支链烷基酯。具体而言,可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸异己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等。

[0067] •具有2个以上的碳-碳双键的聚合性单体(多官能单体)

[0068] 本实施方式的粘接剂组合物优选包含具有2个以上碳-碳双键的聚合性单体(多官能单体)作为聚合性单体。从固化后的良好的伸长等观点考虑,多官能单体典型而言为2~6官能,优选为2~4官能,更优选为2~3官能,进一步优选为2官能。

[0069] 顺带说明,本说明书中,具有极性基团的多官能单体被分类为上述的高极性单体。

[0070] 作为多官能单体,可举出二羟甲基-三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基-环己烷二(甲基)丙烯酸酯等具有脂环式结构的多官能(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成双酚A二(甲基)丙烯酸酯(EO化BPA二(甲基)丙烯酸酯)、环氧乙烷加成双酚F二(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成双酚A二(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成双酚F二(甲基)丙烯酸酯等具有芳香族环结构的多官能(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等具有脂肪族支链结构的多官能(甲基)丙烯酸酯等。

[0071] 粘接剂组合物的非挥发成分整体中,聚合性单体的量例如为40质量%以上80质量%以下,优选为50质量%以上70质量%以下。

[0072] 并用多种聚合性单体的情况下,将聚合性单体整体设为100质量份时的各聚合性单体的比率如下所示。通过适当调整比率,存在能够进一步提高固化性、固化物的伸长等的情况。

[0073] •高极性单体:优选为10质量份以上40质量份以下,更优选为15质量份以上30质量份以下

[0074] •单官能单体:优选为10质量份以上50质量份以下,更优选为20质量份以上40质量份以下

[0075] •多官能单体:优选为5质量份以上30质量份以下,更优选为5质量份以上20质量

份以下

[0076] 另外,单官能单体的总量中,通式(I)表示的单体(包含环状烃骨架)的比率优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上。单官能单体的总量中,通式(I)表示的单体(包含环状烃骨架)的比率优选为100质量%以下。

[0077] 顺带说明,从与被粘物的更良好的粘接性、维持高温时的粘接强度的观点考虑,粘接剂组合物的整体中的、高极性单体所包含的极性官能团的量优选为0.002mol/g以上,更优选为0.002mol/g以上0.05mol/g以下,进一步优选为0.0025mol/g以上0.04mol/g以下。

[0078] (弹性体)

[0079] 本实施方式的粘接剂组合物包含弹性体。

[0080] 弹性体优选具有软链段单元。具体而言,软链段单元为选自由二烯结构、乙烯结构、丙烯结构、异戊二烯结构、氨基甲酸酯结构、乙二醇结构、丙二醇结构、有机硅结构及氯丁二烯结构组成的组中的至少任一者。其中,优选丁二烯结构等二烯结构。

[0081] 弹性体除了具有软链段单元以外,还可以具有硬链段。“软链段”表示显示橡胶弹性的柔软性部分。“硬链段”表示分子限制部分,其发挥防止塑性变形的交联橡胶的交联点的作用。

[0082] 粘接剂组合物的整体中,弹性体中的软链段单元的含量优选为15质量%以上50质量%以下,更优选为25质量%以上50质量%以下。

[0083] 弹性体优选包含选自由(甲基)丙烯酸甲酯·丁二烯·苯乙烯橡胶、及(甲基)丙烯酸甲酯·丁二烯·(甲基)丙烯腈·苯乙烯橡胶组成的组中的至少任一者。

[0084] 另外,作为弹性体,也可举出(甲基)丙烯腈丁二烯橡胶等。

[0085] 另外,作为弹性体,也可举出氨基甲酸酯低聚物。

[0086] 本实施方式的粘接剂组合物可以包含仅1种弹性体,也可以包含2种以上的弹性体。例如,可以将选自由上述的(甲基)丙烯酸甲酯·丁二烯·苯乙烯橡胶、及(甲基)丙烯酸甲酯·丁二烯·(甲基)丙烯腈·苯乙烯橡胶组成的组中的至少任一者、与(甲基)丙烯腈丁二烯橡胶并用。并用的情况下,并用比率以质量比计例如为前者:后者=1:9~9:1,优选为前者:后者=2:8~8:2。

[0087] 相对于聚合性单体100质量份而言,弹性体的量为30质量份以上,优选为30质量份以上60质量份以下,更优选为35质量份以上45质量份以下。

[0088] (聚合引发剂)

[0089] 本实施方式的粘接剂组合物包含聚合引发剂。通过聚合引发剂而使聚合性单体的碳-碳双键聚合,能够实现物品的粘接。

[0090] 作为聚合引发剂,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等。这些之中,从稳定性的方面考虑,优选过氧化氢异丙苯。

[0091] 顺带说明,通过并用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。

[0092] 相对于聚合性单体100质量份而言,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。通过使用适度大量的聚合引发剂,能够充

分加快固化速度。另一方面,通过使聚合引发剂的量不过多,能够获得充分的储存稳定性。

[0093] (还原剂)

[0094] 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。即,通过聚合引发剂与还原剂的并用,容易使将粘接剂组合物“于23℃”固化24小时而得到的固化物的玻璃化转变温度为70℃以上。

[0095] 还原剂只要为与聚合引发剂反应而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。作为过渡金属盐,可举出环烷酸钴、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。

[0096] 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,固化速度充分变快,通过设为10质量份以下,储存稳定性变良好。

[0097] (石蜡)

[0098] 本实施方式的粘接剂组合物可包含石蜡。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。

[0099] 本实施方式的粘接剂组合物包含石蜡的情况下,可以仅包含1种石蜡,也可以包含2种以上的石蜡。

[0100] 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,能够充分地获得固化迅速化的效果。另一方面,通过使石蜡的量不过多,能够获得充分的粘接性、并且获得固化迅速化的效果。

[0101] (其他成分)

[0102] 本实施方式的固化性组合物可以包含上述以外的任选成分,也可以不含上述以外的任选成分。

[0103] 作为一例,为了调节使用时的膜厚,本实施方式的固化性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。

[0104] 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)作为酚系抗氧化剂已知的化合物,例如2,2’-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)等;(ii)醌系化合物,例如对苯醌、氢醌单甲醚等;(iii)作为聚合抑制剂已知的化合物,例如吩噻嗪等胺系聚合抑制剂、柠檬酸等;(iv)具有稳定自由基的稳定自由基型化合物等。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。

[0105] 作为稳定自由基型化合物,优选氮氧自由基。作为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、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基、4-甲基丙烯酰基氧基-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,优选使用这些中的1种以上。

[0106] 使用稳定自由基型化合物作为稳定剂的情况下,作为稳定自由基型化合物的含量,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。

[0107] 使用稳定自由基型化合物等稳定剂的情况下,作为稳定剂的含量、尤其是稳定自由基型化合物以外的稳定剂的含量,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。

[0108] (一剂型/二剂型)

[0109] 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形态)。

[0110] 二剂型的情况下,优选分别地,聚合引发剂包含于第一剂中,还原剂包含于第二剂中。其中,叔胺优选包含于第一剂中,硫脲衍生物、过渡金属盐优选包含于第二剂中。

[0111] 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。另外,本说明书中记载的粘接剂组合物的各种特性涉及混合第一剂和第二剂后的粘接剂组合物。

[0112] (粘接剂组合物的特性)

[0113] 不仅通过调节粘接剂组合物的成分,而且通过调节粘接剂组合物的特性(物性),也能够提高粘接剂组合物的性能。这些特性(物性)除了可以通过适当选择上述的原材料来调节以外,也可以通过采用后述的适当的制造方法来调节。

[0114] 使本实施方式的粘接剂组合物于23℃固化24小时而得到的、JIS K 7161-2附录A记载的1BA型哑铃试验片的、遵照JIS K 7162以10mm/min的拉伸速度测定的断裂伸长率在23℃优选为30%以上,更优选为40%以上100%以下,在80℃优选为30%以上,更优选为40%以上100%以下。

[0115] 认为粘接剂组合物的固化物的断裂伸长率适度大的情况意味着粘接剂组合物的固化物将在热循环试验等中产生的应力良好地缓和。特别是在将热膨胀率不同的不同种部件彼此粘接的情况也较多的汽车领域中,认为通过使粘接剂组合物的固化物的断裂伸长率适度大,实现有效的应力缓和。

[0116] 另外,23℃(室温附近)时的断裂伸长率适度大、并且80℃时的断裂伸长率较大的情况可以说表示本实施方式的粘接剂组合物优选用于汽车的制造中。

[0117] 将通过在23℃下、以10mm/min的拉伸速度对使用本实施方式的粘接剂组合物、如以下[制作条件]这样操作得到的试验片进行拉伸剪切粘接试验而得到的拉伸剪切粘接强度设为F_{23}。另外,将通过在120℃下、以10mm/min的拉伸速度对使用本实施方式的粘接剂组合物、如以下[制作条件]这样操作得到的试验片进行拉伸剪切粘接试验而得到的拉伸剪切粘接强度设为F_{120}。此时,F_{120}优选为8MPa以上,更优选为10MPa以上30MPa以下,进一步优选为12MPa以上30MPa以下。另外,F_{120}/F_{23}优选为0.5以上,更优选为0.6以上1以下,进一步优选

为0.7以上1以下。

[0118] 认为通过以120℃这样的高温下的粘接强度成为8MPa以上的方式设计粘接剂组合物,可抑制在应用于汽车领域时设想的高温下的剥离。

[0119] 另外,认为通过以F_{120}/F_{23}为0.5以上、即室温附近与高温下的粘接强度的变化较小的方式设计粘接剂组合物,能够使例如热循环试验的结果更良好。

[0120] 将使用动态粘弹性测定装置、以1Hz的频率、0℃至250℃的测定温度范围、5℃/min的升温速度、拉伸模式对将本实施方式的粘接剂组合物于23℃固化24小时而得到的固化物进行测定时的、80℃的储能模量设为E'_{80}时,E'_{80}优选为100MPa以上,更优选为150MPa以上500MPa以下,进一步优选为200MPa以上500MPa以下。

[0121] 另外,将使用动态粘弹性测定装置、以1Hz的频率、0℃至250℃的测定温度范围、5℃/min的升温速度、拉伸模式对将本实施方式的粘接剂组合物于23℃固化24小时而得到的固化物进行测定时的、23℃的储能模量设为E'_{23}、80℃的储能模量设为E'_{80}。此时,E'_{80}/E'_{23}优选为0.2以上,更优选为0.3以上1以下,进一步优选为0.4以上1以下。

[0122] 认为通过以E'_{80}为100MPa以上、且/或E'_{80}/E'_{23}为0.2以上、即固化物的储能模量在高温下也适度大的方式设计粘接剂组合物,从而即使在高温下也可抑制可能导致粘接力下降的固化物的软化。此外,认为能够使例如热循环试验的结果更良好。

[0123] 通过使用动态粘弹性测定装置、以1Hz的频率、0℃至250℃的测定温度范围、5℃/min的升温速度、拉伸模式对使本实施方式的粘接剂组合物于23℃固化24小时而得到的固化物进行测定,从而得到损耗角正切(tanδ)-温度曲线。该温度曲线的峰顶温度优选为100℃以上220℃以下,更优选为140℃以上220℃以下。另外,该温度曲线的半峰全宽优选为40℃以上120℃以下,更优选为50℃以上100℃以下。半峰全宽是指在极大值的两侧呈现极大值的一半值的位置之间的距离。

[0124] 粗略而言,tanδ是表示测定对象物的“韧性”的指标。tanδ的曲线图的峰顶温度为140℃以上220℃以下、并且半峰全宽为50℃以上100℃以下这样的情况可解释为意味着本实施方式的粘接剂组合物的固化物在汽车用途所设想的温度区域中兼具各种“韧性”,可优选用于不同种材料的粘接。

[0125] 本实施方式的粘接剂组合物的粘度根据涂布性等进行适当设定即可。

[0126] 例如,使用B型粘度计(转子No.7)、于25℃、以20rpm或2rpm的转速测定的粘接剂组合物的粘度典型而言为50,000mPa·s以上100,000mPa·s以下。

[0127] <物品/应用用途等>

[0128] 通过将本实施方式的粘接剂组合物涂布于物品并固化等,可得到包含粘接剂组合物的固化物的物品。

[0129] 本实施方式的粘接剂组合物优选即使不加热(于室温)也能够固化而将物品粘接(特别是包含聚合引发剂和还原剂的情况)。当然,也不排除在物品的粘接时进行加热的情况。

[0130] 如前文所述,从优异的耐热性等观点考虑,本实施方式的粘接剂组合物可优选用于汽车的制造。另外,汽车制造商对利用粘接剂将铁以外的各种轻质化原材料(非铁金属、增强树脂等)进行粘接的情况进行了研究,结果本实施方式的粘接剂组合物也可优选应用于这些原材料的粘接。

[0131] 本说明书中,主要对含有具有碳-碳双键的聚合性单体、弹性体和聚合引发剂、且规定了弹性体的含量、固化物的玻璃化转变温度的“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作为粘接以外的领域、例如被覆材料、注入剂使用。换言之,本说明书中说明的粘接剂组合物也可以作为用途不受限定的组合物、固化性组合物、树脂组合物使用。

[0132] <粘接剂组合物的制造方法>

[0133] 在制造本实施方式的粘接剂组合物时,并非将上述的各成分简单地混合,优选适当调整各成分的混合顺序、混合方法等。

[0134] 在制造粘接剂组合物时,特别优选将弹性体与聚合性单体充分地混合。因此,如后述的实施例所示,优选的是,(i)首先,将弹性体的至少一部分与聚合性单体的至少一部分在50~80℃下充分均匀地混合而制成混合物,(ii)然后,向该混合物中添加其他成分并搅拌。认为通过这样的方式,弹性体与聚合性单体充分均匀地混合。就通过这样的方式制造的粘接剂组合物而言,与利用其他制造方法得到的粘接剂组合物相比,例如有容易满足上述的粘接剂组合物的特性(断裂伸长率、拉伸剪切粘接强度、储能模量、损耗角正切等)的倾向。

[0135] 以上,对本发明的实施方式进行了陈述,但这些是本发明的示例,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。

[0136] 实施例

[0137] 基于实施例及比较例来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。

[0138] <原料>

[0139] 准备以下的表1所示的原料。

[0140] [表1]

[0141] 表1

[0142]

原材料名称	商品名或简称	制造商
MMA-BD-AN-ST共聚物（Bd：丁二烯46%，MMA：甲基丙烯酸甲酯15%，AN：丙烯腈3%，St：苯乙烯36%）	BL-20	Denka株式会社
NBR（腈基丁二烯橡胶）	1300X33VTBNX LC	Cray Valley
NBR（腈基丁二烯橡胶，腈基含量19.5%，门尼粘度43）	N250SL	JSR
甲基丙烯酸羟基丙酯	HPMA	Roehm
DCPD型甲基丙烯酸酯	FA-513M	日立化成
EO化BPA二甲基丙烯酸酯	Miramer M2101	东洋化学
甲基丙烯酸	AM	三菱气体化学
具有磷酸基的（甲基）丙烯酸酯	SIPOMER PAM 4000	Solvay
2,2’-亚甲基双（4-甲基-6-叔丁基苯酚）	In-D	住友化学
对苯醌	PBQ	精工化学
80%过氧化氢异丙苯	PH-80	日油
吩噻嗪	PSN	精工化学
氢醌单甲基醚	In-M	川口化学工业
乙酰丙酮氧钒	VO(AA)2	新兴化学工业
粒状石蜡	P-56	日本精蜡
柠檬酸	CIT	ADM日本
聚乙烯填料（膜厚调节用的间隔物）	2100JPD	住友化学
1-氧自由基-2,2,6,6-四甲基哌啶	TEMPO	东京化成工业
4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基	TEMPOL	东京化成工业

[0143] ＜粘接剂组合物的制造＞

[0144] [实施例1A剂(第1剂)]

[0145] 使用具备搅拌装置、能够进行温度调节的容器,按以下步骤进行制造。各原料的添加量如后述的表2中所记载。

[0146] (1)计量、装料

[0147] 向容器内投入FA-513M、CIT、P-56后,以70℃为目标开始升温。确认了CIT溶解、内温为60℃至70℃。然后,添加N250SL。然后,进行1小时溶解·分散。然后,通过目视确认了没有P-56及CIT的未溶解部分。

[0148] (2)计量、装料

[0149] 将上述(1)中得到的混合物冷却,于50℃以下投入Miramer M2101、AM。另外,于40℃以下分2次添加BL-20。然后,于内温30℃搅拌一晚。然后,通过目视确认了没有BL-20的凝聚物、N250SL的未溶解部分。

[0150] (3)计量、装料

[0151] 向上述(2)中得到的混合物中添加1300X33VTBNX LC后,进行2小时搅拌·分散。此时的内温为30℃。并且,确认了没有混合不均。

[0152] (4)真空脱泡

[0153] 将上述(3)中得到的混合物在0.08MPa/30分钟的条件进行脱泡处理。

[0154] (5)计量、装料

[0155] 向上述(4)的处理后的混合物中投入In-D和PBQ后,搅拌30分钟。此时的内温设为30℃。并且,确认了没有混合不均。

[0156] (6)计量、装料

[0157] 向上述(5)中得到的混合物中投入PH-80后,搅拌30分钟以上。此时的内温设为30℃。并且,确认了没有混合不均。

[0158] (7)真空脱泡

[0159] 将上述(6)中得到的混合物在0.08MPa/10分钟的条件下进行脱泡处理。

[0160] 使用B型粘度计(转子No.7),于25℃,以20rpm测定上述(7)的处理后的混合物的粘度。粘度控制在50,000mPa·s以上100,000mPa·s以下的范围内。

[0161] 然后,将得到的混合物从40目的过滤器中通过。

[0162] 通过上述方式,得到了实施例1A剂。

[0163] [实施例1B剂(第2剂)]

[0164] 使用具备搅拌装置、能够进行温度调节的容器,按以下步骤进行制造。各原料的添加量如后述的表2中所记载。

[0165] (1)计量、装料

[0166] 向容器内投入FA-513M、CIT、P-56后,以70℃为目标开始升温。确认了CIT溶解、内温为60℃至70℃之后,添加N250SL。然后,进行1小时溶解·分散。然后,通过目视确认了P-56及CIT的未溶解部分。

[0167] (2)计量、装料

[0168] 将上述(1)中得到的混合物冷却,于50℃以下投入Miramer M2101、AM。另外,于40℃以下分2次添加BL-20。然后,于内温30℃搅拌一晚。然后,通过目视确认了没有BL-20的凝聚物、N250SL的未溶解部分。

[0169] (3)计量、装料

[0170] 向上述(2)中得到的混合物中添加1300X33VTBNX后,进行2小时搅拌·分散。此时的内温设为30℃。并且,确认了没有混合不均。

[0171] (4)真空脱泡

[0172] 将上述(3)中得到的混合物在0.08MPa/30分钟的条件下进行脱泡处理。

[0173] (5)计量、装料

[0174] 向上述(4)的处理后的混合物中投入SIPOMER PAM 4000后,搅拌30分钟以上。此时的内温为30℃。

[0175] (6)计量、装料

[0176] 向上述(5)中得到的混合物中投入PSN和In-M后,搅拌30分钟以上。此时的内温设为30℃。并且,确认了没有混合不均。

[0177] (7)计量、装料

[0178] 向上述(6)中得到的混合物中投入VO(AA)2后,搅拌30分钟以上。此时的内温设为30℃。并且,确认了没有混合不均。

[0179] (8)真空脱泡

[0180] 将上述(7)中得到的混合物在0.08MPa/10分钟的条件下进行脱泡处理。

[0181] 使用B型粘度计(转子No.7),于25℃、以20rpm测定上述(8)的处理后的混合物的粘度。粘度控制在50,000mPa·s以上100,000mPa·s以下的范围内。

[0182] 然后,将得到的混合物从40目的过滤器中通过。

[0183] 通过上述方式,得到了实施例1B剂。

[0184] [表2]

[0185] 表2

[0186]

	实施例1	
	A剂	B剂
N250SL	5	5
BL-20	5	5
1300X33VTBNX LC	10	10
FA-513M	10.5	10.5
Miramer M2101	7.5	7.5
AM	12	12
P-56	0.25	0.25
CIT	0.05	0.05
In-D	0.25	-
PBQ	0.1	-
SIPOMER PAM 4000	-	3
PSN	-	0.1
In-M	-	0.1
2100JPD	0.25	0.25
PH-80	1.5	-
VO(AA)2	-	0.25
TEMPO	0.01	-

[0187] (单位:质量份)

[0188] [实施例2以后]

[0189] 对于实施例2以后的粘接剂组合物而言,除了部分变更使用原料及其使用量以外,也与实施例1同样地,首先将弹性体与聚合性单体充分均匀地混合,然后添加其他成分,根据需要进行脱泡处理等,由此进行制造。

[0190] 实施例2以后的粘接剂组合物的组成如后述的表3所示。实施例2以后的粘接剂组合物也与实施例1同样地以由A剂(第1剂)及B剂(第2剂)组成的二剂型进行制造。此时,关于A剂及B剂中的各原材料的量,按照实施例1,使A剂与B剂为等量、或者仅添加A剂或仅添加B剂。其中,表中示出二剂混合后的组成。需要说明的是,弹性体、聚合性单体及稳定自由基型化合物以外的使用成分及它们的量由于与实施例1同样,因此未明确记载。

[0191] 以下,对与后述的表3记载的成分中的、表1未记载的成分或表1中记载的一部分成分有关的信息进行追加记载。

[0192] • BL-20:软链段单元的含有率46质量%

[0193] • 氨基甲酸酯低聚物:Arkema公司制CN9004聚醚型的二官能性脂肪族氨基甲酸酯丙烯酸酯,软链段单元的含有率88质量%

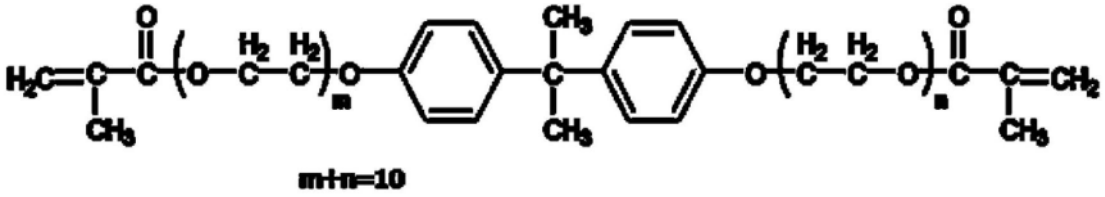
[0194] • 1300X33VTBNX LC:甲基丙烯酸酯官能性丁二烯-丙烯腈液体橡胶,软链段单元的含有率82质量%

[0195] • N250SL:软链段单元的含有率81质量%

[0196] • DCPD型甲基丙烯酸酯:甲基丙烯酸二环戊基酯

[0197] • EO化BPA二甲基丙烯酸酯:Miramer M2101,以下结构

[0198] [化学式1]

[0199] 

[0200] • 甲基丙烯酸:极性官能团含有率0.012mol/g

[0201] • 甲基丙烯酸羟基丙酯:极性官能团含有率0.007mol/g

[0202] • SIPOMER PAM 4000:甲基丙烯酸2-羟基乙酯的磷酸酯,极性官能团含有率0.006mol/g

[0203] <测定、评价>

[0204] 以下的各测定·评价均各进行3次,采用所得到的3个数值的平均值作为结果。

[0205] [动态粘弹性测定]

[0206] 首先,制作了动态粘弹性测定用的、粘接剂组合物的固化物(试验片)。具体地,以下述(1)~(3)的方式制作了试验片。

[0207] (1)首先,在PET膜上放置开有5×40mm孔的0.5mm厚的有机硅片。在该具有孔的部分涂布固化性组合物,形成涂布膜。

[0208] (2)从上述涂布膜上,贴合另一PET膜。然后,用1cm厚的玻璃板夹持两面,放置重物而压紧。以该状态,在温度23℃、相对湿度50RH%的室内养护24小时。然后,解除压紧,将PET膜剥离。以这样的方式得到片状固化物。顺带说明,通过有机硅片的厚度,膜厚被调整为大致500μm。

[0209] (3)将上述的片状固化物切断,得到尺寸0.5×5×40mm的条状试验片。

[0210] 使用动态粘弹性测定装置(DMS7100,SII公司制),以频率:1.0Hz、模式:拉伸模式、测定温度范围:0℃至250℃、升温速度:5℃/min的条件对所得的试验片的动态粘弹性特性进行测定,取得数据。基于得到的数据,求出温度-损耗角正切(tanδ)的曲线图的半峰全宽、损耗角正切(tanδ)的峰顶温度(tanδ峰值,即玻璃化转变温度)、23℃或80℃的储能模量(E'_{23}及E'_{80})。

[0211] [拉伸剪切粘接试验(SPCC-SPCC)]

[0212] 按照JIS K 6850进行评价。具体而言,在一张试验片(25mm×100mm×1.6mmt的冷轧钢板(SPCC),实施了丙酮脱脂处理)的一面涂布粘接剂组合物(二剂型的情况下,是将两种试剂混合后的物质)而形成膜,在膜的表面立即叠合另一试验片(25mm×100mm×1.6mmt的SPCC)并贴合。然后,于室温(23℃)养护24小时。通过这样的方式,得到了拉伸剪切粘接强度测定用试样。顺带说明,通过组合物中包含的聚乙烯填料(膜厚调节用的间隔物)的作用,粘接剂组合物的膜厚被调整为大致100μm(=0.1mm)。

[0213] 使用上述试样,在温度23℃、相对湿度50%的环境下,以10mm/分钟的拉伸速度,使用Instron公司制万能试验机Model 5569进行拉伸剪切粘接试验,测定拉伸剪切粘接强度F_{23}。

[0214] 另外,除了将拉伸剪切粘接试验时的温度从23℃变更为120℃以外,进行同样的拉伸剪切粘接试验,测定了拉伸剪切粘接强度F_{120}。

[0215] [拉伸剪切粘接试验(CFRP-SPCC)]

[0216] 除了将涂布粘接剂组合物的试验片变更为纤维增强塑料、具体为环氧CFRP(25mm×100mm×2.0mmt,前处理:#320磨砂后,IPA脱脂)而非SPCC以外,与上述[拉伸剪切粘接试验(SPCC-SPCC)]同样地操作,得到了拉伸剪切粘接强度测定用试样。

[0217] 在温度23℃、相对湿度50%的环境下,以10mm/分钟的拉伸速度,使用Instron公司制万能试验机Model 5569,进行拉伸剪切粘接试验,测定了拉伸剪切粘接强度F_{23}'。

[0218] 另外,除了将拉伸剪切粘接试验时的温度从23℃变更为120℃以外,进行同样的拉伸剪切粘接试验,测定了拉伸剪切粘接强度F_{120}'。

[0219] [热循环试验]

[0220] 针对与上述[拉伸剪切粘接试验(CFRP-SPCC)]同样的试样、即环氧CFRP与SPCC粘接而得的试样,以“于-40℃冷却1.5h,然后于90℃加热4h”的循环作为1个循环,进行4个循环的热循环试验。

[0221] 如上述[拉伸剪切粘接试验(SPCC-SPCC)]所记载的那样,对热循环试验前的试样的拉伸剪切粘接强度F0、和热循环试验后的拉伸剪切粘接强度F1进行测定。然后,通过F1/F0对由热循环带来的粘接力的变化进行评价。热循环试验中,升温速度设定为2℃/分钟,降温速度设定为2℃/分钟。

[0222] [储存稳定性试验]

[0223] 针对各实施例及比较例的粘接剂组合物的A剂及B剂,测定刚制造后的粘度(粘接剂初始粘度)。

[0224] 另外,关于A剂,也测定于60℃经历3天后的粘度。然后,算出随时间流逝的A剂的粘度上升率。

[0225] 所有的粘度测定使用B型粘度计(转子No.7),在25℃、20rpm的条件下进行。

[0226] [断裂伸长率]

[0227] 遵照基于JIS K 7161-2及JIS K 7162的试验方法。使用在23℃、相对湿度50%的环境下养护24小时而得到的、JIS K 7161-2附录A记载的1BA型哑铃形状的试验片的固化体,在23℃的气氛下以10mm/分钟的拉伸速度的条件进行测定。拉伸试验机使用“INSTRON5967”(INSTRON公司制),测定断裂伸长率。

[0228] 另外,作为高温下的评价,将在23℃、相对湿度50%的环境下养护24小时而得的试样在80℃的高温槽SPHH-201(Espec公司制,注册商标)中加热30分钟后,在80℃气氛下同样地进行评价。

[0229] 将粘接剂组合物的组成(仅一部分成分)、和测定·评价结果一并示于表3。

[0230] 表3中,粘接剂组合物的各成分的量的单位为质量份。

[0231] 表3中,对于组合物整体中的、高极性单体所包含的极性官能团的量而言,以羧基、羟基及磷酸基为极性官能团,基于各原料的分子量及极性官能团数、粘接剂中的配合比率等算出。

[0232] 表3中,对于组合物整体中的、弹性体中的软链段单元的量而言,以MMA-BD-AN-ST共聚物中的丁二烯单元、NBR中的丁二烯单元、及氨基甲酸酯丙烯酸酯中的聚醚多元醇为软

链段,根据各原材料中的含量和粘接剂中的配合比率算出。

[0233] 表2与表3的相关性例如如下。表3的实施例1中,BL-20相对于第1剂与第2剂的合计100质量份而言的含量为表2的A剂5质量份+表2的B剂5质量份＝10质量份。表3的实施例1中,TEMPO相对于第1剂与第2剂的合计100质量份而言的含量为表2的A剂0.01质量份+表2的B剂0质量份＝0.01质量份。

[0234] [表3]

[0235]

表3

			实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	比较例1	比较例2
弹性体	MBS	BL-20	10	10	10	10		10		15	12	10
	NBR	1300X33VTBNX LC	20	20	20	20	18	20		5		20
		N250SL	10	10	10	10	12	10		10	10	10
	氨基甲酸酯低聚物								50			
高极性单体	甲基丙烯酸	AM	24	24	24	24	12	20	20		12	
	甲基丙烯酸羟基丙酯	HPMA					6			15	6	
	具有磷酸基的（甲基）丙烯酸酯	SIPOMER PAM 4000	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
单官能单体	DCPD型甲基丙烯酸酯	FA-513M	21				40	15	30	40	34	
	甲基丙烯酸乙基己酯	EHMA		21				10				30
	甲基丙烯酸异冰酯	ID			21							
	甲基丙烯酸月桂酯	L				21						
二官能单体	EO化BPA二甲基丙烯酸酯	M2101	15	15	15	15	12	15		15	24	30
稳定剂	1-氧自由基-2,2,6,6-四甲基哌啶	TEMPO	0.01	0.02	0.1	0.3						
	4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基	TEMPOL					0.001	0.01	0.1	0.3		
组合物整体中的，高极性单体所包含的极性官能团的含有率（mol/g）			0.031	0.031	0.031	0.031	0.022	0.027	0.027	0.012	0.02	0.002
组合物整体中的，弹性体中的软链段单元的量（质量%）			29.1	29.1	29.1	29.1	24.4	29.1	44	19.1	14.5	37.9
特性·评价	tanδ的峰顶温度=玻璃化转变温度（℃）		175	163	166	166	150	150	170	170	160	60
	tanδ峰值		0.52	0.42	0.42	0.41	0.47	0.44	0.41	0.49	0.67	0.4
	半峰值（℃）		58	67	66	61	97	66	68	68	66	72
	23℃时的断裂伸长率（%）		50%	52%	57%	58%	40%	65%	75%	65%	8%	60%
	80℃时的断裂伸长率（%）		45%	43%	40%	40%	36%	55%	70%	60%	7%	70%
	拉伸剪切粘接强度F_{23}（MPa）		18.9	16.8	16.8	15.8	18.5	17.1	15.8	15.0	19.2	16.2
	拉伸剪切粘接强度F_{120}（MPa）		13.7	10.8	10.5	9.8	13.2	11.2	10.5	9.8	13.2	6.3
	F_{120}/F_{23}		0.72	0.64	0.63	0.62	0.71	0.65	0.66	0.65	0.69	0.39
	储能模量E'_{23}（MPa）		1100	490	700	590	1400	880	650	920	1600	320
	储能模量E'_{80}（MPa）		350	160	240	210	290	300	210	280	450	45
	E_{80}/E_{23}		0.32	0.33	0.34	0.36	0.21	0.35	0.32	0.30	0.28	0.14
	拉伸剪切粘接强度F'_{23}（MPa）		13.2	12.5	12.2	12.2	12.8	12.7	11.1	11.2	10.8	10.2
	拉伸剪切粘接强度F'_{120}（MPa）		12.3	9.2	8.7	8.8	10.9	9.7	8.5	9.4	8.2	3.5
	F'_{120}/F'_{23}		0.93	0.74	0.71	0.72	0.85	0.76	0.77	0.75	0.76	0.34
	热循环试验		1.06	未试验	未试验	未试验	1.01	0.98	0.93	0.92	0.20	0.56
	粘接剂初始粘度 A剂/B剂（Pa·s）		74/72	86/87	88/88	87/89	15/15	82/80	12/13	61/63	190/170	85/84
	储存稳定性：60℃×3天处理后的，A剂的粘度上升率（%）		107%	102%	101%	101%	128%	106%	102%	101%	凝胶化	凝胶化

[0236] 对于实施例1～8的粘接剂组合物(弹性体的含量较多,并且,固化物的玻璃化转变

温度较大)而言,根据F_{120}、F_{120}/F_{23}、F'_{120}、F'_{120}/F'_{23}等值、热循环试验的结果等可理解,耐热性良好,可优选用于汽车的制造。

[0237] 另外,实施例1～8的粘接剂组合物的储存稳定性良好。

[0238] 另一方面,比较例的粘接剂组合物在例如以下方面劣于实施例。

[0239] •比较例1:可能由于弹性体量少,因此断裂伸长率的评价结果差于实施例,热循环试验的结果也差于实施例。

[0240] •比较例2:可能由于固化物的玻璃化转变温度设计得较低,因此F_{120}、F_{120}/F_{23}、F'_{120}、F'_{120}/F'_{23}等值差于实施例,另外,热循环试验的结果也差于实施例。

[0241] 本申请主张以于2021年3月31日提出申请的日本申请特愿2021-059636号为基础的优先权,将其全部公开内容并入本文。