



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103282402 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 04

---

(21) 申请号 201180062544. 5 *C08L 63/00* (2006. 01)  
(22) 申请日 2011. 12. 12 *C09J 4/00* (2006. 01)  
(30) 优先权数据 *C09J 11/06* (2006. 01)  
2010-288276 2010. 12. 24 JP *C09J 157/10* (2006. 01)  
*C09J 163/00* (2006. 01)  
(85) PCT申请进入国家阶段日  
2013. 06. 24  
(86) PCT申请的申请数据  
PCT/JP2011/078715 2011. 12. 12  
(87) PCT申请的公布数据  
W02012/086445 JA 2012. 06. 28  
(71) 申请人 三键株式会社  
地址 日本东京都  
(72) 发明人 金田光浩  
(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219  
代理人 金龙河 穆德骏  
(51) Int. Cl.  
*C08G 59/32* (2006. 01)  
*C08K 5/10* (2006. 01)  
*C08K 5/14* (2006. 01)

权利要求书1页 说明书15页

---

(54) 发明名称  
厌氧固化性组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种含有下述(a)~(e)成分的厌氧固化性组合物:(a)分子中具有至少一个以上自由基聚合性官能基的化合物;(b)有机过氧化物;(c)邻苯甲酰磺酰亚胺;(d)在分子骨架的支链上具有缩水甘油基并且在常温下为固体的环氧树脂;和(e)环氧树脂用固化剂。

1. 一种含有下述(a)~(e)成分的厌氧固化性组合物:(a)分子中具有至少一个以上自由基聚合性官能基的化合物;(b)有机过氧化物;(c)邻苯甲酰磺酰亚胺;(d)在分子骨架的支链上具有缩水甘油基并且在常温下为固体的环氧树脂;和(e)环氧树脂用固化剂。

2. 如权利要求1所述的厌氧固化性组合物,其中,所述(d)成分的环氧当量为190~900。

3. 如权利要求1或2所述的厌氧固化性组合物,其中,所述(e)成分相对于所述(a)成分100重量份为3~60重量份。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的厌氧固化性组合物,其中,所述(d)成分为含有缩水甘油基的乙烯基系聚合物。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的厌氧固化性组合物,其中,所述(d)成分为含有乙烯性不饱和基团和缩水甘油基的单体与含有乙烯性不饱和基团的单体的共聚物。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的厌氧固化性组合物,其中,所述(e)成分为咪唑化合物。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的厌氧固化性组合物,其为用于连接电子部件的电子部件用胶粘剂。

8. 如权利要求1~6中任一项所述的厌氧固化性组合物,其为硬盘用胶粘剂。

## 厌氧固化性组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种在主要用作电子部件的胶粘剂的厌氧固化性组合物中,放气的产生比以往少的厌氧固化性组合物。

### 背景技术

[0002] 厌氧固化性组合物,以含有(甲基)丙烯酰基的化合物作为主成分,其具有如下性质:在与空气或者氧气接触的期间长期稳定地保持在液体状态而不会凝胶化,但是在空气或氧气被阻断或者排除时快速地固化。利用这种性质,上述厌氧固化性组合物被用于螺钉、螺栓等的胶粘、固定、嵌合部件的固着、法兰面之间的胶粘、密封、铸件中产生的巢孔的填充等。

[0003] 此外,在电气领域,特别是发动机领域中,从其生产率的角度出发,厌氧固化性组合物被用于轴承部的嵌合胶粘。

[0004] 近年来,对于作为外部存储装置的硬盘驱动装置等电子设备来说,要求其具有更高的精密度,担心构件所产生的气体对电子设备的构成部件产生不良影响。例如,在硬盘装置中,要求收容硬盘的空间保持洁净。即使一点点的微粒啮入磁盘和磁头之间,也会引起碰撞,从而有发生读写不良的危险。特别是由于胶粘剂比其它构件更容易产生气体,因此要求减少由胶粘剂产生的气体(专利文献1和专利文献2)。然而,现状是厌氧固化性组合物逐渐变得无法满足用于电子设备时的要求。

[0005] 为了减少紫外线固化性组合物或厌氧固化性组合物的放气(アウトガス),通过减少挥发性单体添加量的配方、配合含多官能(甲基)丙烯酰基的化合物或配合热分解迅速的过氧化物,从而以尽可能减少未反应的丙烯酸成分(主要是含单官能(甲基)丙烯酰基的化合物)的方式设计组合物。为此,特别限制使用含单官能(甲基)丙烯酰基的化合物,有时无法获得作为目标的胶粘剂粘度、流动性以及胶粘力。

[0006] 如果为了表现出流动性、初期固化性、胶粘力等特性而加入含单官能的(甲基)丙烯酰基的化合物,则有放气增多的缺点。而且,通常来说含双官能以上的(甲基)丙烯酰基的化合物无法纯化,因此,作为未反应物的丙烯酸等残留下来,有时成为放气的原因。

[0007] 此外,已知通过在厌氧固化性树脂中配合环氧树脂由此来减少放气(专利文献3)。然而,虽然厌氧固化性组合物的比例提高则放气变多,环氧树脂的比例提高则放气减少,但存在有初期固化性变慢的问题。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2004-015955号公报

[0011] 专利文献2:日本特开平11-41845号公报

[0012] 专利文献3:日本特开2004-331879号公报

### 发明内容

[0013] 发明所要解决的问题

[0014] 本发明鉴于上述情况而完成,其目的在于提供抑制了由厌氧固化性组合物所产生的放气、并且初期固化性优良、胶粘性也优良的厌氧固化性组合物。此外,本发明目的在于提供使用这样的厌氧固化性组合物从而放气的产生较少的电气电子部件。

[0015] 用于解决问题的方法

[0016] 如下说明本发明的要点。本发明的实施方式,克服了上述的现有问题。即,本发明具有以下要点。

[0017] [1] 一种含有下述(a)~(e)成分的厌氧固化性组合物:(a)分子中具有至少一个以上自由基聚合性官能基的化合物;(b)有机过氧化物;(c)邻苯甲酰磺酰亚胺;(d)在分子骨架的支链上具有缩水甘油基并且在常温下为固体的环氧树脂;和(e)环氧树脂用固化剂。

[0018] [2] 如[1]所述的厌氧固化性组合物,其中,所述(d)成分的环氧当量为190~900。

[0019] [3] 如[1]或[2]所述的厌氧固化性组合物,其中,所述(e)成分相对于所述(a)成分100重量份为3~60重量份。

[0020] [4] 如[1]~[3]中任一项所述的厌氧固化性组合物,其中,所述(d)成分为含有缩水甘油基的乙烯基系聚合物。

[0021] [5] 如[1]~[4]中任一项所述的厌氧固化性组合物,其中,所述(d)成分为含有乙烯性不饱和基团和缩水甘油基的单体与含有乙烯性不饱和基团的单体的共聚物。

[0022] [6] 如[1]~[5]中任一项所述的厌氧固化性组合物,其中,所述(e)成分为咪唑化合物。

[0023] [7] 如[1]~[6]中任一项所述的厌氧固化性组合物,其为用于连接电子部件的电子部件用胶粘剂。

[0024] [8] 如[1]~[6]中任一项所述的厌氧固化性组合物,其为硬盘用胶粘剂。

[0025] 发明效果

[0026] 如上所述的本发明的厌氧固化性组合物,抑制了由厌氧固化性组合物所产生的放气,并且初期固化性和胶粘性优良,因此作为硬盘驱动装置等电子设备或光学镜头等光学部件等中因产生放气而出现问题的位置的胶粘剂、密封剂是极其有效的。

## 具体实施方式

[0027] 以下说明本发明的详细情况。

[0028] <(a)成分:具有自由基聚合性官能基的化合物>

[0029] 作为本发明中所使用的(a)成分、即具有自由基聚合性官能基的化合物,可以使用通常用于胶粘剂和涂料等的具有乙烯性不饱和基团的化合物。作为(a)成分,例如为含(甲基)丙烯酰基的化合物,并且可以使用单官能性、双官能性、三官能性和多官能性的单体、低聚物等。它们可以单独使用,或者以两种以上的混合物的形式使用。

[0030] 作为单官能性单体,可以列举(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸十八酯、(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、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基四乙二醇(甲基)丙烯酸酯、壬基苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、壬基苯氧基四乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、丁氧基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯、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)丙烯酸甘油酯、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、环氧氯丙烷改性(甲基)丙烯酸苯氧基酯、环氧乙烷改性邻苯二甲酸(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、N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸吗啉酯、环氧乙烷改性磷酸(甲基)丙烯酸酯等。其中,从初期固化性的观点出发,优选(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(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。

[0031] 作为双官能性单体,可以列举例如: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(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性羟基特戊酸酯新戊二醇二(甲基)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、二丙烯酸二环戊酯、环氧乙烷改性二(甲基)丙烯酸二环戊酯、二(甲基)丙烯酰基异氰脲酸酯等。

[0032] 作为三官能性单体,可以列举例如: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、环氧氯丙烷改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、环氧氯丙烷改性甘油三(甲基)丙烯酸酯、三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯等。

[0033] 作为多官能性单体,可以列举例如: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)丙烯酸酯等。

[0034] 这些聚合性单体可以单独使用,或者以两种以上的混合物的形式使用。

[0035] 此外,为了调整厌氧固化性组合物的粘度或者调整其固化物的特性,可以在上述聚合性单体中含有聚合性低聚物。作为该聚合性低聚物,可以列举例如:聚氨酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯等。作为(a)成分,优选为聚氨酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯,并更优选为环氧(甲基)丙烯酸酯。这些聚合性低聚物可以单独使用,或者以两种以上的混合物的形式使用。

[0036] 作为环氧(甲基)丙烯酸酯的具体例子,可以列举由双酚型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚A或双酚F的环氧烷烃加成物的末端缩水甘油醚等环氧树脂类与(甲基)丙烯酸的反应物等所得到的化合物等。

[0037] 其中,优选为由双酚型环氧树脂、双酚A或双酚F的环氧烷烃加成物的末端缩水甘油醚等环氧树脂类与(甲基)丙烯酸的反应物等所得到的化合物,并更优选为由双酚型环氧树脂与(甲基)丙烯酸的反应物等所得到的化合物。

[0038] 作为由双酚型环氧树脂与(甲基)丙烯酸的反应物等所得到的化合物的市售商品,可以列举 EH1010 (环氧二(甲基)丙烯酸酯,新中村化学工业公司制)、ビスコート #540 (大阪有机化学工业公司制)、エポキシエステル 3000M、エポキシエステル 3000A (共荣社制)等。作为由双酚 A 或双酚 F 的环氧烷烃加成物的末端缩水甘油醚等环氧树脂类与(甲基)丙烯酸的反应物等所得到的化合物的市售商品,可以列举 BPE-100 (新中村化学工业公司制)、ビスコート #700 (大阪有机化学工业公司制)等。

[0039] < (b) 成分 :有机过氧化物 >

[0040] 可以用于本发明的(b)成分的有机过氧化物,是可以用于现有厌氧固化性组合物的自由基引发剂,没有特别限定,可以列举例如:过氧化氢异丙苯、叔丁基过氧化氢、过氧化氢对薄荷烷、过氧化甲乙酮、过氧化环己烷、过氧化二异丙苯、过氧化氢二异丙苯等氢过氧化物类;以及过氧化酮类;二烯丙基过氧化物类;过氧化酯类等有机过氧化物等。这些有机过氧化物可以单独使用,或者作为两种以上的混合物使用。其中,从反应性的观点出发,优选使用氢过氧化物类。

[0041] 该(b)成分的配合量,相对于作为(a)成分的聚合性单体、低聚物以及聚合物的合计重量 100 重量份,优选为 0.1 ~ 5 重量份。这时,如果其少于 0.1 重量份,则不够充分来使聚合反应发生,而如果多于 5 重量份,则厌氧固化性组合物的保存稳定性下降。

[0042] < (c) 成分 :邻苯甲酰磺酰亚胺 >

[0043] 本发明中所用的(c)成分,是邻苯甲酰磺酰亚胺,通常与(b)成分一起用于厌氧固化性组合物。通过配合该(c)成分,可以实现良好的厌氧固化性。(c)成分的添加量,相对于(a)成分 100 重量份,优选配合 0.1 ~ 5 重量份。如果其少于 0.1 重量份,则初期固化性可能会变差,而如果多于 5 重量份,则抑制固化物发生放气的效果可能不充分。

[0044] < (d) 成分 :在分子骨架的支链上具有缩水甘油官能基并且在常温下为固体的环氧树脂 >

[0045] 作为可以用于本发明的(d)成分的在分子骨架的支链上具有缩水甘油基并且在常温下为固体的环氧树脂,是至少在分子骨架的支链上具有 1 个以上缩水甘油基的化合物,是对抑制放气具有效果的成分。可以列举例如:苯酚酚醛清漆型环氧树脂、邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、含缩水甘油基的乙烯基系聚合物等,使用在常温(25℃)下为固体的化合物。此外,它们可以单独使用或将两种以上混合使用。其中,从抑制放气的效果考虑,优选列举含缩水甘油基的乙烯基系聚合物、苯酚酚醛清漆系环氧树脂、邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂,更优选为含缩水甘油基的乙烯基系聚合物、邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂,并特别优选为含缩水甘油基的乙烯基系聚合物。

[0046] (d)成分的环氧当量,优选为 190 ~ 900,更优选为 200 ~ 650,并特别优选为 210 ~ 400。如果在 190 ~ 900 的范围之外,则抑制放气产生的效果可能不充分。此外,对于环氧当量,使用 JIS K-7236 (2001 年)的方法进行测定。

[0047] (d)成分的重均分子量,以聚苯乙烯换算优选为 500 ~ 40000,并更优选为 1000 ~ 20000。重均分子量通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行测定。当重均分子量不到 500 时,固化物的韧性受到损害,因此胶粘发生降低。当重均分子量超过 40000 时,抑制放气产生的效果不充分,并且组合物的粘度显著提高,因此操作性降低。

[0048] 相对于作为(a)成分的聚合性单体、低聚物以及聚合物的合计量 100 重量份,优选

添加 1 ~ 200 重量份的(d)成分,更优选为 5 ~ 100 重量份,并特别优选为 10 ~ 70 重量份。这时,如果其少于 1 重量份,则由于固化物的放气增加,因此可能无法实现本发明的目的。如果多于 200 重量份,则由于本发明组合物的厌氧固化性下降,因此固化物的初期固化性可能会下降。

[0049] 作为适合于(d)成分的含缩水甘油基的乙烯基系聚合物,优选为含有乙烯性不饱和基团和缩水甘油基的单体与含有乙烯性不饱和基团的单体的共聚物,这是由于固化物的放气抑制效果优良。

[0050] 作为含有乙烯性不饱和基团和缩水甘油基的单体,可以列举例如:(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、 $\alpha$ -乙基丙烯酸缩水甘油酯、 $\alpha$ -正丙基丙烯酸缩水甘油酯、 $\alpha$ -正丁基丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸-3,4-环氧基丁酯、(甲基)丙烯酸-4,5-环氧基戊酯等在酯部分具有缩水甘油基的丙烯酸酯、烯丙基缩水甘油醚、对乙烯基苯甲酸缩水甘油酯、甲基缩水甘油基衣康酸酯、乙基缩水甘油基马来酸酯、乙烯基缩水甘油基磺酸酯、缩水甘油基- $\beta$ -乙烯基丙烯酸酯、山梨酸缩水甘油酯等缩水甘油基二烯羧酸酯等。其中,优选使用(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0051] 作为适合于(d)成分的含有缩水甘油基的乙烯基系聚合物的构成成分的能够与含有乙烯性不饱和基团和缩水甘油基的单体共聚的单体,可以列举例如具有乙烯性不饱和基团的单体。具体来说,可以列举例如:(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、富马酸烷基酯、苯乙烯、 $\alpha$ -烷基苯乙烯、丙烯腈、异丁烯、丁二烯、异戊二烯、乙酸乙烯酯、二乙烯醇缩丁醛等。其中,优选使用(甲基)丙烯酸烷基酯,这是由于其与(a)成分的相容性良好。

[0052] 在适合于(d)成分的含有缩水甘油基的乙烯基系聚合物中,作为本用途的要求特性的耐放气性、固着力优良而特别优选的化合物,是(甲基)丙烯酸缩水甘油酯和(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物。作为该化合物的例子,可以列举マーブルーフ G-0150M、G-2050M、G-017581(日本油脂公司制)等。

[0053] 此外,由于通过将(d)成分与不包含在(d)成分中的环氧树脂并用,能够抑制放气、调整粘度以及调整初期固化性,因此优选使用。

[0054] 不包含在(d)成分中的环氧树脂,可以列举例如:双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、双酚 S 型环氧树脂、二聚酸缩水甘油酯型环氧树脂、聚亚烷基醚型环氧树脂、联苯型环氧树脂、萘型环氧树脂、脂环式环氧树脂、含杂环的环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂等,它们可以单独使用或将两种以上混合使用。其中,从操作性、初期固化性的观点出发,优选使用双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂。

[0055] <(e)成分:环氧树脂用固化剂>

[0056] 可以用于本发明的(e)成分是环氧树脂用固化剂。(e)成分作为(d)成分的固化剂起作用。作为(e)成分,可以列举例如:杂环仲胺、杂环叔胺、芳香族叔胺、唑系化合物、咪唑化合物等。

[0057] 作为杂环仲胺,可以列举 1,2,3,4-四氢喹啉、1,2,3,4-四氢喹哪啶等。作为杂环叔胺,可以列举喹啉、甲基喹啉、喹哪啶、喹喔啉吩嗪等。作为芳香族叔胺,可以列举 N,N-二甲基茴香胺、N,N-二甲基苯胺等。作为唑系化合物,可以列举 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、3-巯基苯并三唑等。作为咪唑化合物等,可以列举 2-乙基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-异丁基-2-甲基

咪唑等。其中,从胶粘强度的观点出发,优选使用咪唑化合物。

[0058] 相对于作为(a)成分的聚合性单体、低聚物以及聚合物的合计重量 100 重量份,优选添加 3~60 重量份的(e)成分,更优选为 5~50 重量份,并特别优选为 10~40 重量份。如果少于 3 重量份,则由固化物产生放气,因此无法实现本发明的目的。如果多于 60 重量份,则固化剂分量过量,固化后未反应(e)成分残留下来,因此胶粘强度可能会下降。

[0059] 除了上述成分以外,本发明的厌氧固化性组合物还可以添加促进聚合的成分。作为这些成分,除了邻苯甲酰磺酰亚胺以外,还可以列举胺化合物、硫醇化合物、胍化合物等。

[0060] 作为胺化合物,可以列举 1,2,3,4-四氢喹啉、1,2,3,4-四氢喹哪啶等杂环仲胺;喹啉、甲基喹啉、喹哪啶、喹啉吩嗪等杂环叔胺;N,N-二甲基茴香胺、N,N-二甲基苯胺等芳香族叔胺类;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、3-巯基苯并三唑等唑系化合物等,但并不限于此。

[0061] 作为硫醇化合物,可以列举正十二烷基硫醇、乙基硫醇、丁基硫醇等直链型硫醇等,但并不限于此。

[0062] 作为胍系化合物,可以列举 1-乙酰基-2-苯基胍、1-乙酰基-2-(对甲苯基)胍、1-苯甲酰基-2-苯基胍、1-(1',1',1'-三氟)乙酰基-2-苯基胍、1,5-二苯基-碳酰胍、1-甲酰基-2-苯基胍、1-乙酰基-2-(对溴苯基)胍、1-乙酰基-2-(对硝基苯基)胍、1-乙酰基-2-(2'-苯基乙基胍)、胍基甲酸乙酯、对硝基苯基胍、对甲苯基磺酰胍等,但并不限于此。

[0063] 对于本发明来说,在不损害本发明目的范围内,还可以使用丙烯酸酯橡胶、聚氨酯橡胶、苯乙烯系共聚物等各种弹性体、填充剂、保存稳定剂、抗氧化剂、光稳定剂、胶粘助剂、光引发剂、增塑剂、染料、颜料、阻燃剂和表面活性剂等添加剂。

[0064] 对于本发明来说,为了改善固化物的弹性模量、流动性等,还可以添加不会阻碍保存稳定性程度的填充剂。具体来说,可以列举有机粉体、无机粉体、金属粉体等。

[0065] 作为无机粉体填充剂,可以列举玻璃、锻制二氧化硅、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、干燥硅藻土等。无机粉体的配合量,相对于(A)成分 100 重量份,优选为 0.1~100 重量份左右。如果少于 0.1 重量份,则效果较小,而如果大于 100 重量份,则组合物的流动性不足,操作性下降。

[0066] 锻制二氧化硅类填充剂是为了调整厌氧固化性组合物的粘度或者提高固化物的机械强度而配合的。优选使用通过有机氯硅烷类、聚有机硅氧烷、六甲基二硅氮烷等进行疏水化处理后的材料。作为锻制二氧化硅的具体例子,可以列举例如:日本アエロジル制的商品名为アエロジル R974、R972、R972V、R972CF、R805、R812、R812S、R816、R8200、RY200、RX200、RY200S、R202 等市售商品。

[0067] 作为有机粉体填充剂,可以列举例如:聚乙烯、聚丙烯、尼龙、交联丙烯酸、交联聚苯乙烯、聚酯、特氟龙(注册商标)、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚碳酸酯。有机粉体的配合量,相对于(a)成分 100 重量份,优选为 0.1~100 重量份左右。如果少于 0.1 重量份,则效果较小,而如果大于 100 重量份,则组合物的流动性不足,操作性下降。

[0068] 对于本发明来说,还可以添加保存稳定剂。作为保存稳定剂,可以添加苯醌、氢醌、氢醌单甲醚等自由基吸收剂;乙二胺四乙酸或其 2-钠盐、草酸、乙酰丙酮、邻氨基苯酚等金属螯合剂等。

[0069] 对于本发明来说,还可以添加抗氧化剂。作为抗氧化剂,可以列举例如: $\beta$ -萘醌、2-甲氧基-1,4-萘醌、甲基氢醌、氢醌、氢醌单甲醚、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-羟基苯甲醚、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-甲基苄基丙烯酸酯、2-[1-(2-羟基-3,5-二叔戊基苄基)乙基]-4,6-二叔戊基苄基丙烯酸酯、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-甲基苄基)丙酰氧基]-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧螺[5,5]十一烷、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯]、硫代二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯]、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯、N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酰胺]、3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯丙酸 C7-C9 支链烷基酯、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-羟基苄基]甲基]亚膦酸酯、3,3',3'',5,5',5''-六叔丁基-a,a',a''-(均三甲苯基-2,4,6-甲苯基)三-对甲酚、二乙基双[[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苄基]甲基]膦酸酯钙、4,6-双(辛基硫代甲基)-邻甲酚、亚乙基双(氧代亚乙基)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-羟基苄基)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(辛基硫代)-1,3,5-三嗪-2-基氨基)苯酚、苦味酸、柠檬酸等酚系化合物;三(2,4-二叔丁基苄基)亚磷酸酯、三[2-[[2,4,8,10-四叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]二噁磷杂庚英-6-基]氧基]乙基]胺、双(2,4-二叔丁基苄基)季戊四醇二亚磷酸酯、亚磷酸双[2,4-双(1,1-二甲基乙基)-6-甲基苄基]乙酯、四(2,4-二叔丁基苄基)[1,1-双苯基]-4,4'-二基二亚膦酸酯、6-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙氧基]-2,4,8,10-四叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]二噁磷杂庚英等磷系化合物;二月桂基-3,3'-硫代二丙酸酯、二肉豆蔻基-3,3'-硫代二丙酸酯、二硬脂基-3,3'-硫代二丙酸酯、季戊四醇基四(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,优选为酚系化合物。

[0070] 对于本发明来说,还可以添加光稳定剂。作为光稳定剂,可以列举例如:双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、4-苯甲酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-[2-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酰氧基]乙基]-4-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酰氧基]-2,2,6,6-四甲基哌啶、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基-甲基丙烯酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)[[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苄基]甲基]丁基丙二酸酯、癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-1(辛基氧基)-4-哌啶基)酯、1,1-二甲基乙基过氧化氢与辛烷的反应生成物、N,N',N'',N'''-四(4,6-双-(丁基-(N-甲基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)氨基)-三嗪-2-基)-4,7-二氮杂癸烷-1,10-二胺、二丁胺·1,3,5-三嗪·N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-六亚甲基二胺与N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丁胺的缩聚物、聚[[6-(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基]-1,3,5-三嗪-2,4-二基][[2,2,6,6-四甲

基-4-哌啶基)亚氨基]六亚甲基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]、琥珀酸二甲酯与4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇的聚合物、2,2,4,4-四甲基-20-( $\beta$ -月桂基氧基羰基)乙基-7-氧代-3,20-二氮杂二螺[5,1,11,2]二十烷-21-酮、 $\beta$ -丙氨酸N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-十二烷基酯/十四烷基酯、N-乙酰基-3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮、2,2,4,4-四甲基-7-氧代-3,20-二氮杂二螺[5,1,11,2]二十烷-21-酮、2,2,4,4-四甲基-21-氧代-3,20-二氮杂二螺-[5,1,11,2]-二十烷-20-丙酸十二烷基酯/十四烷基酯、丙二酸[(4-甲氧基苯基)-亚甲基]-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇的高级脂肪酸酯、1,3-苯二羧基酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)等受阻胺系化合物;辛苯酮等苯酮系化合物;2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚、2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑、2-[2-羟基-3-(3,4,5,6-四氢化邻苯二甲酰亚胺-甲基)-5-甲基苯基]苯并三唑、2-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)苯并三唑、甲基3-(3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯与聚乙二醇的反应生成物、2-(2H-苯并三唑-2-基)-6-十二烷基-4-甲基苯酚等苯并三唑系化合物;2,4-二叔丁基苯基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯等苯甲酸酯系化合物;2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[(己基)氧基]苯酚等三嗪系化合物等。并特别优选为受阻胺系化合物。

[0071] 对于本发明来说,可以添加密合赋予剂(密着付与剂)。作为密合赋予剂,可以列举 $\gamma$ -氯丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基-三( $\beta$ -甲氧基乙氧基)硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\beta$ -(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N- $\beta$ -(氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N- $\beta$ -(氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -脲基丙基三乙氧基硅烷、羟基乙基甲基丙烯酸酯磷酸酯、甲基丙烯酰氧基氧基乙基酸式磷酸酯、甲基丙烯酰氧基氧基乙基酸式磷酸酯单乙胺半盐、2-羟基乙基甲基丙烯酸磷酸酯等由C5馏分合成的添加剂(日本ゼオン公司制“クイントン”(二环戊二烯树脂)、荒川化学公司制“アルコン”、日本石油公司制“ネオポリマー”)等。其中,优选为羟基乙基甲基丙烯酸酯磷酸酯、甲基丙烯酰氧基氧基乙基酸式磷酸酯、甲基丙烯酰氧基氧基乙基酸式磷酸酯单乙胺半盐、2-羟基乙基甲基丙烯酸磷酸酯等。密合性赋予剂的含量,相对于(a)成分100质量份,优选为0.05~30质量份,并更优选为0.2~10质量份。

[0072] 对于本发明来说,为了提高与空气接触部位的固化性,还可以添加干性油。作为干性油,可以列举例如亚麻子油、熟炼油等所谓的不饱和脂肪酸的甘油酯等。

[0073] 本发明的厌氧固化性组合物,可以通过以往公知的方法制造。例如,可以通过将(a)成分、(b)成分、(c)成分和(d)成分,以及任意的其它成分以预定量配合,并使用混合机等混合装置,优选在10~70°C的温度下,优选混合0.1~5小时来制造。本发明的厌氧固化性组合物,可以如上所述以单液型组合物形式使用,但优选以双液型组合物形式使用。这时,优选一种液体中含有(d)成分即在分子骨架的支链上具有缩水甘油基官能基的环氧树脂,在另一种液体中含有(e)成分即环氧树脂固化剂。如此所述,通过将(d)成分和(e)成分分开包含于不同的液体中,可以在储藏中抑制不必要的反应,从而可以提高储藏稳定性。

对于这种双液型组合物而言,各个液体也可以通过上述方法进行混合制造。并且,在使用时将两种液体混合使用。

[0074] 本发明的厌氧固化性组合物,抑制了固化物放气的产生,而且初期固化性优良,胶粘力也优良,因此作为硬盘驱动装置等电子设备或光学镜头等光学部件等中因产生放气而出现问题的位置的胶粘剂、密封剂是极其有效的。特别适合用于要求低放气的胶粘剂等的硬盘驱动装置等电子设备。

[0075] 实施例

[0076] 以下,列举实施例对本发明进行更详细地说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0077] 在实施例和比较例中所使用的试验方法如下所述。

[0078] <树脂组合物的制备>

[0079] 按照表 1~6 所示的质量份称取各成分,在常温下用行星混合机混合 30 分钟,制备树脂组合物,并如下所述对各种物性进行测定。需要说明的是,详细的制备量按照表 1~6 所示,数值全部用质量份表示。

[0080] <a 成分>

[0081] a1:EH1010 (环氧二(甲基)丙烯酸酯,新中村化学工业公司制)

[0082] a2:BPE-100 (乙氧基化双酚 A 二(甲基)丙烯酸酯,新中村化学工业公司制)

[0083] a3:ライトエステル HO ((甲基)丙烯酸-2-羟乙酯,共荣社化学公司制)

[0084] a4:ライトエステル IBX (丙烯酸异冰片酯,共荣社化学公司制)

[0085] a5:3G (三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯,新中村化学工业公司制)

[0086] <b 成分>

[0087] b1:过氧化氢异丙苯(1 小时半衰期温度为 188.2℃,日本油脂公司制)

[0088] <c 成分>

[0089] c1:邻苯甲酰磺酰亚胺

[0090] 表 1

[0091]

	基础配合	基础配合 1	基础配合 2	基础配合 3	基础配合 4	基础配合 5
a1	EH1010	70	-	50	50	50
a2	BPE100	-	70	-	-	-
a3	HO	20	20	50		
a4	IBX	10	10		50	
a5	3G					50
b1	过氧化氢异丙苯	1	1	1	1	1
c1	邻苯甲酰磺酰亚胺	1	1	1	1	1

[0092] <d 成分>

[0093] d1:マーブーフ G0150M (在常温下为固体,重均分子量为 10000,环氧当量为 370,甲基丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物,日本油脂公司制)

[0094] d2 :N-695 (在常温下为固体,环氧当量为 214,软化点为 90 ~ 100℃,甲酚酚醛清漆型环氧树脂,DIC 公司制)

[0095] <d 成分的比较成分>

[0096] d3 :マーブーフ G01100 (在常温下为固体,重均分子量为 12000,环氧当量为 170,甲基丙烯酸缩水甘油酯的均聚物,日本油脂公司制)

[0097] d4 :マーブーフ G0115S (在常温下为固体,重均分子量为 11000,环氧当量为 1000,甲基丙烯酸缩水甘油酯和苯乙烯的共聚物,日本油脂公司制)

[0098] d5 :エピコート 154 (在常温下为固体,环氧当量为 176 ~ 180,苯酚酚醛清漆型环氧树脂,三菱化学公司制)

[0099] <相对于 d 成分的比较成分>

[0100] d1':EXA-835LV (在常温下为固体,环氧当量为 160 ~ 170,双酚 F 型环氧树脂,DIC 公司制)

[0101] d2':YP-70 (在常温下为固体,重均分子量为 50000 ~ 70000,环氧当量为 11000 ~ 17000,双酚 A 和双酚 F 的共聚苯氧基树脂,新日铁化学公司制)

[0102] <e 成分>

[0103] e1 :サンマイド A-100 (改性咪唑,三和化学工业公司制)

[0104] e2 :1B2MZ (1- 苯甲酰基 -2- 甲基咪唑,四国化成工业公司制)

[0105] 用于固化时间试验和胶粘强度试验的试验片,使用材质 SPCC-SD、100mm×25mm (JIS G3141 :2009 年),并且预先在试验片上涂布 0.5 份 2- 乙基己酸铜溶解于 100 份丙酮所得的材料作为底漆并干燥。

[0106] <固化时间试验>

[0107] 将大约 0.06g 上述所得的各组合物滴到上述试验片上,重叠相同的试验片,并将变得用手移动不了的时间作为固化时间。

[0108] <剪切胶粘力试验>

[0109] 同样操作将试验片的端部 1cm 重叠在一起,并在 90℃ 下烘焙 1 小时,然后在常温下测定拉伸强度。

[0110] <放气试验>

[0111] 称量 20mg 各树脂组合物,用セイコーインスツルメンツ公司制的热重量减少测定装置 TG/DTA220 在 90℃ 下进行 3 小时连续测定,将最初的 1 小时作为烘焙时间,测定烘焙结束后 2 小时的重量减少量。

[0112] 表 2

[0113]

	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	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
(a) ~ (c) 基础配合 1	100	100	100	100	100	100	100					100
(a) ~ (c) 基础配合 2								100				
(a) ~ (c) 基础配合 3									100			
(a) ~ (c) 基础配合 4										100		
(a) ~ (c) 基础配合 5											100	
(d1)G0150M	30							30	30	30	30	15

(d2)N-695		30										
(d3)G01100			30									
(d4)G0115S				30								
(d5)154					30							
(d1')EXA-835LV						30						15
(d2')YP-70							30					
(e1) サンマイド A-100	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
(e2)1B2MZ												
热重量减少率 (%)	-0.01 以下	-0.01 以下	-0.35	-0.39	-0.33	-1.11	-1.83	-0.01 以下	-0.01 以下	-0.01 以下	-0.01 以下	-0.01 以下
胶粘强度 (MPa)	31.1	33.1	31.2	27	28.5	32.5	34.5	29.4	32.4	32.8	31.6	33.6
固化时间 (s)	10	15	10	15	15	10	15	10	10	10	10	10

[0114] 表 3

[0115]

	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7
(a) ~ (c) 基础配合 1	100				
(a) ~ (c) 基础配合 2		100			
(a) ~ (c) 基础配合 3			100		
(a) ~ (c) 基础配合 4				100	
(a) ~ (c) 基础配合 5					100
(d1)G0150M	0	0	0	0	0
(d2)N-695					
(d3)G01100					
(d4)G0115S					
(d5)154					
(d1')EXA-835LV					
(d2')YP-70					
(e1) サンマイド A - 100	10	10	10	10	10
(e2)1B2MZ					
热重量减少率 (%)	-1.51	-1.65	-1.78	-1.88	-1.58
胶粘强度 (MPa)	32.1	27.2	27.8	28.4	28.4
固化时间 (s)	10	10	10	10	10

[0116] 表 4

[0117]

	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14
(a) ~ (c) 基础配合 1	100	100	100	100
(d1)G0150M	15	20	30	50
(e1) サンマイド A - 100	10	10	10	10
(e2) 1B2MZ				
热重量减少率 (%)	-0.1	-0.01 以下	-0.01 以下	-0.01 以下
胶粘强度 (MPa)	31.1	31.1	31.5	30.5
固化时间 (s)	10	10	10	10

[0118] 表 5

[0119]

	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21
(a) ~ (c) 基础配合 1	100	100	100	100	100	100	100
(d1)G0150M	30	30	30	30	30	30	30
(e1) サンマイド A - 100	3	5	10	20	30	50	60
(e2) 1B2MZ	-	-	-	-	-	-	-
热重量减少率 (%)	-0.28	-0.1	-0.01 以下	-0.01 以下	-0.01 以下	-0.03	-0.21
胶粘强度 (MPa)	28.2	30.5	31.1	28.3	25.7	23.1	19.8
固化时间 (s)	10	10	10	10	10	15	30

[0120] 表 6

[0121]

	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28
(a) ~ (c) 基础配合 1	100	100	100	100	100	100	100
(d1) G0150M	30	30	30	30	30	30	30
(e1) サンマイト A - 100	—	—	—	—	—	—	—
(e2) 1B2MZ	3	5	10	20	30	50	60
热重量减少率 (%)	-0.31	-0.1	-0.01 以下	-0.01 以下	-0.01 以下	-0.05	-0.31
胶粘强度 (MPa)	28.5	29.4	33.2	32.1	27.3	25.9	23.2
固化时间 (s)	10	10	10	10	10	15	30

[0122] 虽然参照特定的实施方式对本发明进行了详细说明,但在不脱离本发明的范围和精神的的情况下可以加入各种修正和变更,这对于本领域技术人员而言是显而易见的。

[0123] 本申请基于 2010 年 12 月 24 日提出的日本专利申请 2010-288276,并将其内容作为参考援引入本说明书中。

[0124] 产业上的可利用性

[0125] 本发明的厌氧固化性组合物,抑制了固化物放气的产生,而且初期固化性优良,胶粘力也优良,因此作为 HDD 或光学部件等中因产生放气而出现问题的位置的胶粘剂、密封剂是极其有效的,由于能够应用于广泛的领域,因此在产业上是有用的。