



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201833265 A

(43) 公開日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 16 日

(21) 申請案號：107102984

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 26 日

(51) Int. Cl. :

C09J4/00 (2006.01)

C09J109/02 (2006.01)

C09J147/00 (2006.01)

C09J11/06 (2006.01)

C09J5/00 (2006.01)

(30) 優先權：2017/01/26

中國大陸

201710061562.0

(71) 申請人：日商電化股份有限公司 (日本) DENKA COMPANY LIMITED (JP)

日本

(72) 發明人：宇野弘基 UNO, HIROKI (JP)；須藤洋 SUTO, HIROSHI (JP)；根岸豐 NEGISHI, YUTAKA (JP)；後藤慶次 GOTO, YOSHITSUGU (JP)；大島和宏 OSHIMA, KAZUHIRO (JP)；夏秉乾 XIA, BINGQIAN (CN)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：0 共 27 頁

(54) 名稱

組成物

(57) 摘要

提供一種深部固化性優異的組成物。該組成物含有：聚合性乙烯基單體 A、含有光自由基聚合引發劑 B1 的聚合引發劑 B、末端具有聚合性不飽和雙鍵的彈性體 C、和末端不具有聚合性不飽和雙鍵的彈性體 D，彈性體 D 的(甲基)丙烯酸含量為 10 ~ 30 摩爾%。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

組成物

【技術領域】

【0001】 本發明涉及例如深部固化性良好的黏接性組成物。

【先前技術】

【0002】 從省力、省資源和節能的角度出發，作為常溫下以短時間黏接的黏接劑，使用常溫快速固化型黏接劑組成物。現在，作為常溫快速固化型黏接劑組成物，已經眾所周知的有：雙組分型快速固化環氧類黏接劑組成物、厭氧性黏接劑組成物、瞬間黏接劑組成物和第二代丙烯酸類黏接劑組成物(SGA)。

【0003】 雙組分型快速固化環氧類黏接劑是，稱量主組分和固化劑，混合並塗敷到被黏體上，利用主組分和固化劑的反應進行固化。但是，要求雙組分型快速固化環氧類黏接劑有更高的剝離強度和衝擊強度。

【0004】 厭氧性黏接劑是通過把黏接劑組成物按壓到被黏體之間並隔斷空氣而進行固化的。但是，對於厭氧性黏接劑組成物，要求具有如下性質：在按壓時黏接劑組成物的一部分從被黏體延伸出來的情況下，延伸出來的部分即使與空氣接觸，也要固化。另外，要求具有在被黏體之間間隙大的情況下也要固化的性質。

【0005】 瞬間黏接劑通常以氰基丙烯酸酯為主要成分，操作性優異。但是，要求有更高的剝離強度和衝擊強度。

【0006】 SGA是雙組分型丙烯酸類黏接劑，但是不需要對雙組分的精確稱量，即使稱量和混合不充分精準，只是通過雙組分的接觸就能在常

溫下在幾分鐘到幾十分鐘的時間內固化，所以操作性優異，而且剝離強度和衝擊强度高、延伸出來的部分的固化也很好，所以在從電氣、電子部件領域到土木、建築領域的各行各業被廣泛使用。最近，還推出了抑制臭氣的SGA，在換氣設備不充足的場所也可以進行作業。

現有技術文獻

專利文獻

【0007】

專利文獻1：日本特開平11-147921號公報

專利文獻2：日本特開2001-55423號公報

【發明內容】

(發明要解決的問題)

【0008】 專利文獻1～2中公開了雙組分型丙烯酸類黏接劑。但是，關於光自由基聚合引發劑沒有記載。

【0009】 本發明之目的在於提供例如低溫下的黏接性、深部固化性優異的組成物。

(用來解決問題的手段)

【0010】 本發明的發明人發現，在使用含有特定組成的聚合性乙烯基單體、光聚合引發劑和特定的彈性體的組成物時，可以提供低溫下的黏接性、深部固化性優異的雙組分型(甲基)丙烯酸類黏接劑。

【0011】 即，根據本發明，提供一種組成物，含有：聚合性乙烯基單體A、含有光自由基聚合引發劑B1的聚合引發劑B、末端具有聚合性不飽和雙鍵的彈性體C、和末端不具有聚合性不飽和雙鍵的彈性體D，彈性體D的(甲基)丙烯腈含量為1～30摩爾%。

優選地，提供具有以下特徵的組成物，即，單體A含有單體A1～A4中的2種以上，單體A1是具有苯基的單官能(甲基)丙烯酸酯，單體A2是具有羥基的單官能(甲基)丙烯酸酯，單體A3是具有雙酚結構的多官能(甲基)丙烯酸酯，單體A4是具有烷基的單官能(甲基)丙烯酸酯。

優選地，提供具有以下特徵的組成物，即，單體A含有單體A1～A4中的3種以上，單體A1是具有苯基的單官能(甲基)丙烯酸酯，單體A2是具有羥基的單官能(甲基)丙烯酸酯，單體A3是具有雙酚結構的多官能(甲基)丙烯酸酯，單體A4是具有烷基的單官能(甲基)丙烯酸酯。

優選地，提供具有以下特徵的組成物，即，單體A含有單體A1～A4，單體A1是具有苯基的單官能(甲基)丙烯酸酯，單體A2是具有羥基的單官能(甲基)丙烯酸酯，單體A3是具有雙酚結構的多官能(甲基)丙烯酸酯，單體A4是具有烷基的單官能(甲基)丙烯酸酯。

優選地，提供具有以下特徵的組成物，即，彈性體C的(甲基)丙烯腈含量為10～30摩爾%。

優選地，提供具有以下特徵的組成物，即，彈性體D是二烯類共聚物。

優選地，提供具有以下特徵的組成物，即，彈性體C和彈性體D的含量比例為，在C和D共計100質量份中，按質量比，C：D=10～90：90～10。

優選地，提供具有以下特徵的組成物，即，相對於100質量份單體A，彈性體C、D的配合量分別為1～50質量份、5～35質量份。

優選地，提供具有以下特徵的組成物，即，在100質量份單體A中，單體A1、A2、A3、A4的配合量分別為10～60質量份、10～70質量份、1

~30質量份、5~40質量份；

彈性體C的(甲基)丙烯酸含量為10~30摩爾%；

相對於100質量份單體A，彈性體C、D的配合量分別為1~50質量份、5~35質量份。

優選地，提供具有以下特徵的組成物，即，還含有蠟類。

優選地，提供具有以下特徵的組成物，即，聚合引發劑B還含有熱自由基聚合引發劑B2。

優選地，提供具有以下特徵的組成物，即，還含有還原劑E。

優選地，提供具有以下特徵的雙組分型的組成物，即，第一組分中至少含有熱自由基聚合引發劑B2，第二組分中至少含有還原劑E。

優選地，提供具有以下特徵的組成物，即，單體A1是通式(1)的化合物。

通式(1) $Z-O-(R_2O)_p-R_1$

[式中，Z表示(甲基)丙烯酸醯基， R_1 表示苯基或具有碳原子數為1~3個的烷基的苯基。 R_2 表示 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-C_4H_8-$ 或 $-C_6H_{12}-$ ，p表示1~10的整數。]

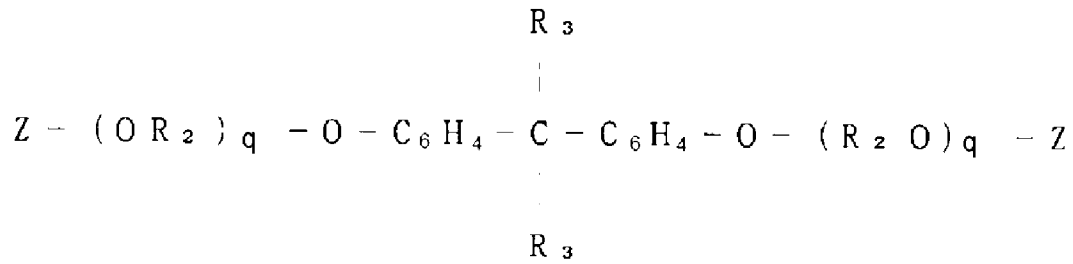
優選地，提供具有以下特徵的組成物，即，單體A2是通式(2)的化合物。

通式(2) $Z-O-(R_2O)_p-H$

[式中，Z表示(甲基)丙烯酸醯基， R_2 表示 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-C_4H_8-$ 或 $-C_6H_{12}-$ ，p表示1~10的整數。]

優選地，提供具有以下特徵的組成物，即，單體A3是通式(3)的化合物。

通式(3)



[式中，Z表示(甲基)丙烯醯基，R₂表示-C₂H₄-、-C₃H₆-、-CH₂CH(CH₃)-、-C₄H₈-或-C₆H₁₂-。R₃表示氫或碳原子數為1~4個的烷基，q表示0以上的數。]

優選地，提供具有以下特徵的組成物，即，單體A4是通式(4)的化合物。

通式(4) Z-O-R₄

[式中，Z表示(甲基)丙烯醯基，R₄表示碳原子數為1~16個的烷基。]

優選地，提供含有上述組成物的固化性樹脂組成物。

優選地，提供含有上述固化性樹脂組成物的黏接劑組成物。

優選地，提供使用上述黏接劑組成物來黏接被黏體而成的接合體。

優選地，提供使用上述黏接劑組成物來黏接被黏體的黏接方法。

優選地，提供在使用黏接劑組成物來黏接被黏體時預先向存在於被黏體的端部的黏接劑組成物照射可見光或紫外線的黏接方法。

(發明效果)

【0012】 本發明可以提供例如低溫下的黏接性、深部固化性優異的組成物。

【實施方式】

【0013】 下面，詳細地說明本發明的實施方式。

【0014】 本發明的一個實施方式的組成物，含有：

聚合性乙烯基單體A、
含有光自由基聚合引發劑B1的聚合引發劑B、
末端具有聚合性不飽和雙鍵的彈性體C、和
末端不具有聚合性不飽和雙鍵的彈性體D，
彈性體D的(甲基)丙烯酸含量為1~30摩爾%。

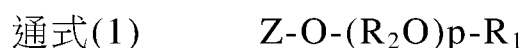
【0015】 1、單體A

單體A只要可以進行自由基聚合即可。其中，從固化速度等的角度出發，更優選單體A為聚合性(甲基)丙烯酸衍生物。在100質量份單體A中，優選聚合性(甲基)丙烯酸衍生物為70質量份以上，更優選單體A全部是聚合性(甲基)丙烯酸衍生物(以下也稱為(甲基)丙烯酸酯)。(甲基)丙烯酸酯可以是單官能(甲基)丙烯酸酯，也可以是多官能(甲基)丙烯酸酯。單官能(甲基)丙烯酸酯是指具有1個(甲基)丙烯醯氧基的化合物。多官能(甲基)丙烯酸酯是指具有2個以上(甲基)丙烯醯氧基的化合物。在多官能(甲基)丙烯酸酯中，優選具有2個(甲基)丙烯醯氧基的化合物。

【0016】 單體A優選含有單體A1、單體A2、單體A3和單體A4中的一部分或全部，更優選含有全部。單體A優選含有單體A1、單體A2、單體A3、單體A4中的1種以上，更優選含有單體A1、單體A2、單體A3、單體A4中的2種以上，最優選含有單體A1、單體A2、單體A3、單體A4中的3種以上，進一步優選含有單體A1、單體A2、單體A3、單體A4的全部。優選地，100質量份單體A中是指單體A1~A4共計100質量份中。

【0017】 1-1、單體A1

單體A1是具有苯基的單官能(甲基)丙烯酸酯。苯基也可以具有取代基。苯基包含苯偶醯基。在單體A1中，優選通式(1)的化合物。

【0018】

[式中，Z表示(甲基)丙烯醯基，R₁表示苯基或具有碳原子數為1~3個的烷基的苯基。R₂表示-C₂H₄-、-C₃H₆-、-CH₂CH(CH₃)-、-C₄H₈-或-C₆H₁₂-，p表示1~10的整數。]

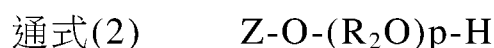
【0019】 作為通式(1)的化合物，可以舉出苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、苯氧基二丙二醇(甲基)丙烯酸酯和苯氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯等。其中，從黏接性的角度出發，優選苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯。

【0020】 單體A1的配合量，在100質量份單體A中，優選為10~60質量份，更優選為20~50質量份。如果不到10質量份，則有黏接性降低的可能，超過60質量份也有黏接性降低的可能。

【0021】 1-2、單體A2

在本實施方式中使用的單體A2是具有羥基的單官能(甲基)丙烯酸酯。

在本實施方式中使用的單體A2中，優選通式(2)的化合物。

【0022】

[式中，Z表示(甲基)丙烯醯基，R₂表示-C₂H₄-、-C₃H₆-、-CH₂CH(CH₃)-、-C₄H₈-或-C₆H₁₂-，p表示1~10的整數。]

【0023】 作為通式(2)的化合物，可以舉出2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基丁基(甲基)丙烯酸酯等的羥基烷

基(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇單(甲基)丙烯酸酯和聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯等。其中，從黏接性、耐濕性的角度出發，優選羥基烷基(甲基)丙烯酸酯。在羥基烷基(甲基)丙烯酸酯中，優選2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯和/或2-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯，更優選2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯。

【0024】 單體A2的配合量，在100質量份單體A中，優選為10~70質量份，更優選為20~60質量份。如果不到10質量份，則有黏接性降低的可能，如果超過70質量份，則有耐濕性降低的可能。

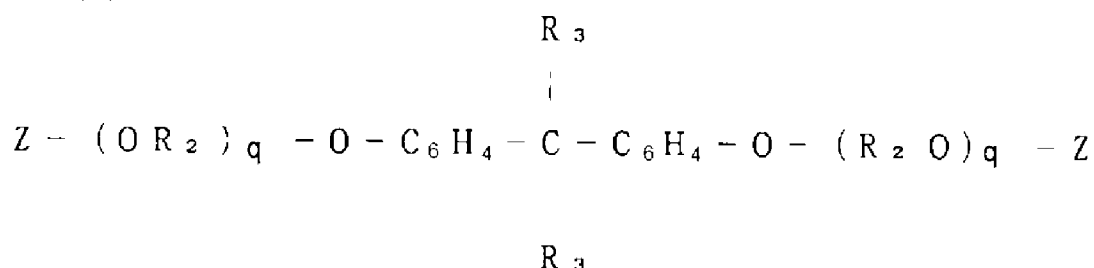
【0025】 1-3、單體A3

在本實施方式中使用的單體A3是具有雙酚結構的多官能(甲基)丙烯酸酯。在雙酚結構中，優選雙酚A結構。

在本實施方式中使用的單體A3中，優選通式(3)的化合物。

【0026】

通式(3)



[式中，Z表示(甲基)丙烯醯基，R₂表示-C₂H₄-、-C₃H₆-、-CH₂CH(CH₃)-、-C₄H₈-或-C₆H₁₂-。R₃表示氫或碳原子數為1~4個的烷基，q表示0以上的數。]

【0027】 作為這樣的(甲基)丙烯酸類單體，可以舉出2,2-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基乙氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基二乙氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基丙氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基四乙氧基苯基)丙烷和

2,2-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基聚乙氧基苯基)丙烷等。其中，從黏接性的角度出發，優選2,2-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基聚乙氧基苯基)丙烷。

【0028】另外， q 是0以上的數。 q 優選為1以上，更優選為3以上。 q 優選為15以下，更優選為10以下，最優選為8以下。 q 最優選為5。

【0029】單體A3的配合量，在100質量份單體A中，優選為1~30質量份，更優選為3~20質量份。如果不到1質量份，則有黏接性降低的可能，如果超過30質量份，則有耐濕性或黏接性降低的可能。

【0030】 1-4、單體A4

在本實施方式中使用的單體A4是具有烷基的單官能(甲基)丙烯酸酯。作為烷基，優選非取代的飽和烴基。烷基的碳原子數優選為1~20個。

在本實施方式中使用的單體A4中，優選通式(4)的化合物。

【0031】

通式(4) $Z-O-R_4$

[式中，Z表示(甲基)丙烯醯基， R_4 表示碳原子數為1~16個的烷基。]

【0032】作為通式(4)的化合物，可以舉出丁基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、異癸基(甲基)丙烯酸酯、 n -月桂基(甲基)丙烯酸酯和十三烷基(甲基)丙烯酸酯等。其中，從黏接性、耐濕性或低臭氣性的角度出發，優選2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯。

【0033】式中， R_4 的碳原子數優選為3~16個，更優選為4~13個。如果不到3個，則有耐濕性或低臭氣性降低的可能，如果超過16個，則有黏接性降低的可能。

【0034】單體A4的配合量，在100質量份單體A中，優選為5~40質

量份，更優選為7~35質量份，最優選為10~30質量份。如果不到5質量份，則有耐濕性降低的可能，如果超過40質量份，則有黏接性、尤其是對鐵的拉伸剪切強度降低的可能。

【0035】 2、聚合引發劑B

本發明中使用的聚合引發劑B含有光自由基聚合引發劑B1。

2-1、光自由基聚合引發劑B1

作為光自由基聚合引發劑B1，可以舉出二苯甲酮及其衍生物、苯偶醌及其衍生物、蔥醌及其衍生物；安息香、安息香甲基醚、安息香乙基醚、安息香丙基醚、安息香異丁基醚、苯偶醌二甲基縮酮等的安息香衍生物、二乙氧基苯乙酮、4-叔丁基三氯苯乙酮等的苯乙酮衍生物；2-二甲基胺基乙基苯甲酸酯、對二甲基胺基乙基苯甲酸酯、二苯二硫、噻噸酮及其衍生物、樟腦醌、7,7-二甲基-2,3-二氧代二環[2.2.1]庚烷-1-羧酸、7,7-二甲基-2,3-二氧代二環[2.2.1]庚烷-1-羧基-2-溴乙基酯、7,7-二甲基-2,3-二氧代二環[2.2.1]庚烷-1-羧基-2-甲基酯、7,7-二甲基-2,3-二氧代二環[2.2.1]庚烷-1-羧酸氯化物等的樟腦醌衍生物、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基丙烷-1-醇、2-苯偶醌-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮-1等的 α -胺基烷苯酚衍生物、苯甲醌基二苯氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醌基二苯氧化膦、苯甲醌基二乙氧基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醌基二甲氧基苯氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醌基二乙氧基苯氧化膦等的醌基氧化膦衍生物、氧基-苯基-乙酸2-[2-氧代-2-苯基-乙醌氧基-乙氧基]-乙基酯和氧基-苯基-乙酸2-[2-羥基-乙氧基]-乙基酯等。其中，從固化性優異的角度出發，優選苯偶醌衍生物，苯偶醌衍生物中，優選苯偶醌二甲基縮酮。

光自由基聚合引發劑B1的使用量，相對於100質量份單體A，優選為

0.5~10質量份，更優選為1~7質量份。如果不到0.5質量份，則有固化速度慢的可能，如果超過10質量份，則有儲存穩定性變差的可能。

【0036】 2-2、熱自由基聚合引發劑B2

而且，聚合引發劑B優選含有光自由基聚合引發劑B1和熱自由基聚合引發劑B2。

在熱自由基聚合引發劑B2中，優選有機過氧化物。作為有機過氧化物，可以舉出過氧化氫異丙苯、過氧化氫對孟烷、叔丁基過氧化氫、二過氧化氫二異丙苯、過氧化甲乙酮、過氧化苯甲醯和過氧化苯甲酸叔丁酯等。可以使用它們中的1種或2種以上。其中，從反應性的角度出發，優選過氧化氫異丙苯。

【0037】 熱自由基聚合引發劑B2的使用量，相對於100質量份單體A，優選為0.5~10質量份，更優選為1~7質量份。如果不到0.5質量份，則有固化速度慢的可能，如果超過10質量份，則有儲存穩定性變差的可能。

【0038】 3、還原劑E

在使用熱自由基聚合引發劑B2時，優選同時使用還原劑E。

在本實施方式中使用的還原劑E，只要是與上述聚合引發劑反應並產生自由基的公知的還原劑就可以使用。作為代表性的還原劑，可以舉出例如三級胺、硫脲衍生物和過渡金屬鹽等。

【0039】 作為三級胺，可以舉出例如三乙基胺、三丙基胺、三丁基胺和N,N-二甲基對甲苯胺等。作為硫脲衍生物，可以舉出例如2-硫醇基苯並咪唑、甲基硫脲、二丁基硫脲、四甲基硫脲和亞乙基硫脲等。作為過渡金屬鹽，可以舉出例如環烷酸鈷、環烷酸銅和乙醯丙酮氧鈳等。其中，從

反應性的角度出發，優選過渡金屬鹽，過渡金屬鹽中，更優選乙醯丙酮氧鈳。

【0040】 還原劑E的使用量，相對於100質量份單體A，優選為0.01～5質量份，更優選為0.05～1質量份。如果不到0.01質量份，則有固化速度慢的可能，如果超過5質量份，則有儲存穩定性降低的可能。

【0041】 4、彈性體C

在本實施方式中使用的末端具有聚合性不飽和雙鍵的彈性體C，優選地，是(甲基)丙烯酸含量為10～30摩爾%的橡膠，是橡膠成分的末端具有聚合性不飽和雙鍵的化合物。在彈性體C中，優選橡膠成分的兩末端具有聚合性不飽和雙鍵的化合物。

【0042】 作為聚合性不飽和雙鍵，從反應性良好的角度出發，優選(甲基)丙烯酸基和/或乙烯基，更優選(甲基)丙烯酸基。

【0043】 作為橡膠成分，優選二烯類(共)聚合物。作為二烯類(共)聚合物，可以舉出丁二烯-(甲基)丙烯酸橡膠、(甲基)丙烯酸-丁二烯-(甲基)丙烯酸橡膠等。在二烯類(共)聚合物中，從柔性良好、與上述單體的相容性良好的角度出發，優選丁二烯-(甲基)丙烯酸橡膠，更優選丁二烯-丙烯酸橡膠。

【0044】 從低溫下的剝離強度優異、且還抗強的衝擊的角度出發，(甲基)丙烯酸含量優選為10～30摩爾%，更優選為13～25摩爾%，最優選為15～20摩爾%。如果(甲基)丙烯酸含量為10摩爾%以上，則容易得到本發明的效果，如果為30摩爾%以下，則即使在銅等的金屬作為被黏物件時也難以發生腐蝕。

【0045】 作為向上述橡膠成分分子鏈的兩末端導入聚合性不飽和

雙鍵的方法，可以舉出例如在向橡膠成分的兩末端導入羧基之後，使該羧基與縮水甘油(甲基)丙烯酸酯反應，或者，使該羧基與羥基(甲基)丙烯酸酯發生脫水反應的方法。另外，也可以預先使二異氰酸酯與羥基(甲基)丙烯酸酯發生反應，使其與末端具有反應性羥基的液狀橡膠發生反應。

【0046】 其中，優選通過在向橡膠成分的兩末端導入羧基之後，使該羧基與縮水甘油(甲基)丙烯酸酯反應得到的橡膠。

例如，作為橡膠成分使用(甲基)丙烯酸橡膠，作為藉由在向橡膠成分的兩末端導入羧基之後，使該羧基與縮水甘油(甲基)丙烯酸酯反應得到的橡膠，可以舉出 An Emerald Performance material 公司製造的“Hypro 1300X33LC VTBNX”等。

【0047】 彈性體C優選為液狀橡膠。液狀橡膠是指在常溫(23℃)下為液狀的橡膠。從低溫下的剝離強度優異、且還抗強衝擊的角度出發，彈性體C的(甲基)丙烯酸腈含量優選為10~30摩爾%。

【0048】 這些彈性體C的數均分子量優選為1000~1000000，更優選為2000~500000。如果不到1000，則可能對低溫下的剝離強度有影響，如果超過1000000，則有流動性喪失的可能。

【0049】 在本發明的實驗例中，使用了利用GPC(凝膠滲透色譜儀)測定的基於聚苯乙烯換算的數均分子量。具體地，利用下述的條件，作為溶劑使用四氫呋喃，使用GPC系統(日本東曹(TOSOH)公司製造的SC-8010)，基於市售的標準聚苯乙烯製作檢量線，求出平均分子量。

【0050】

流速：1.0ml/min

設定溫度：40℃

柱結構：1個日本東曹(TOSOH)公司製造的“TSK guardcolumn MP(×L)”6.0mmID×4.0cm、2個日本東曹(TOSOH)公司製造的“TSK-GELMULTIPOREHXL – M”7.8mmID×30.0cm(理論塔板數16,000)、共3個(作為整體，理論塔板數32,000)

樣品注入量：100 μ l(試樣液濃度1mg/ml)

送液壓力：39kg/cm²

檢測器：RI檢測器

【0051】 彈性體C的使用量，相對於100質量份單體A，優選為1～50質量份，更優選為5～30質量份，最優選為10～20質量份。如果不到1質量份，則有低溫下的剝離強度小、抗衝擊性差的可能，如果超過50質量份，則有黏度增加、操作性變差、固化性不充分的可能。

【0052】 5、彈性體D

在本實施方式中使用末端不具有聚合性不飽和雙鍵的彈性體D。

【0053】 作為彈性體D，可以舉出(甲基)丙烯酸-丁二烯-(甲基)丙烯酸共聚物、(甲基)丙烯酸-丁二烯-甲基(甲基)丙烯酸酯共聚物、(甲基)丙烯酸-丁二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物等的二烯類共聚物、氯磺化聚乙烯、苯乙烯-聚丁二烯-苯乙烯類合成橡膠等的苯乙烯類熱塑性彈性體、尿烷類彈性體等。作為彈性體D，優選可溶於單體A的彈性體。

【0054】 其中，從溶解性和黏接性的角度出發，優選二烯類共聚物。在二烯類共聚物中，優選(甲基)丙烯酸-丁二烯-(甲基)丙烯酸共聚物和/或(甲基)丙烯酸-丁二烯共聚物，更優選(甲基)丙烯酸-丁二烯共聚物。

【0055】 彈性體D優選具有(甲基)丙烯酸結構。在具有(甲基)丙烯酸結構時，從低溫下的剝離強度優異、還抗強的衝擊的角度出發，(甲基)丙

烯腈含量優選為1~30摩爾%，更優選為10~27摩爾%，最優選為13~25摩爾%，最最優選為15~20摩爾%。如果(甲基)丙烯酸含量為1摩爾%以上，則容易得到本發明的效果，如果為30摩爾%以下，則即使在銅等的金屬作為被黏物件時也難以發生腐蝕。

【0056】 彈性體D的使用量，相對於100質量份單體A，優選為5~35質量份，更優選為7~33質量份，最優選為10~30質量份。

【0057】 在同時使用彈性體C和彈性體D時，其含量比例，在C和D共計100質量份中，按質量比，優選C：D=10~90：90~10，更優選30~70：70~30，最優選40~60：60~40。

【0058】 本實施方式中的組成物，為了使與空氣接觸的部分的固化變得迅速，可以使用各種蠟類。作為蠟類，可以舉出例如石蠟、微晶蠟、棕櫚蠟、蜂蠟、羊毛脂、鯨蠟、地蠟和小燭樹蠟等。其中，優選石蠟。蠟類的熔點優選為40~100℃。

【0059】 蠟類的使用量，相對於100質量份單體A，優選為0.1~5質量份。如果不到0.1質量份，則有與空氣接觸的部分的固化變差的可能，如果超過5質量份，則有黏接強度降低的可能。

【0060】 而且，為了改良儲存穩定性，可以使用包含聚合禁止劑在內的各種抗氧化劑等。

【0061】 而且，在本實施方式中，為了提高黏接性，使固化速度加快，優選使用磷酸鹽。

【0062】 另外，除了這些，還可以根據需要，使用塑化劑、填充劑、著色劑和防銹劑等已公知的物質。

【0063】 以上說明瞭本實施方式中使用的成分，但是還可以進一步

使用除上述單體A1～A4以外的臭氣少的化合物。

【0064】 作為本發明的實施方式，優選作為黏接劑組成物使用。

在使用光自由基聚合引發劑B1的情況下，可以舉出例如照射可見光或紫外線使組成物固化。作為用來照射這樣的可見光或紫外線的能量照射源，可以舉出重氫燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、低壓水銀燈、氙氣燈、氙氣水銀混合燈、鹵燈、準分子燈、鈉燈、鉍燈、LED燈、無電極放電燈等的能量照射源。

在使用熱自由基聚合引發劑B2時，可以舉出例如作為雙組分型的黏接劑組成物使用。對於雙組分型，不在儲存中混合全部成分，將黏接劑組成物分成第一組分和第二組分，第一組分中至少含有熱自由基聚合引發劑B2，第二組分中至少含有還原劑E，第一組分和第二組分分別地儲存。此時，通過同時或分別地塗敷兩種組分，使其接觸、固化，可以作為雙組分型的黏接劑組成物使用。

【0065】 作為另一實施方式，可以通過使第一組分和第二組分中的任一方或雙方預先含有聚合性乙烯基單體及其它任意成分，在固化時使二者混合，作為單組分型的黏接劑組成物使用。

【0066】 在這些實施方式中，從儲存穩定性好的角度出發，優選作為雙組分型的黏接劑組成物使用。

本實施方式在含有光自由基聚合引發劑B1和熱自由基聚合引發劑B2的情況下，具有以下的效果。

即使存在可見光或紫外線不能進入的部分，也可以利用熱自由基聚合使黏接劑組成物固化。

在使用黏接劑組成物黏接被黏體時，可以預先向存在於被黏體的端

部的黏接劑組成物照射可見光或紫外線而進行臨時固定，然後靜置而使被黏體徹底固化。通過照射可見光或紫外線而進行臨時固定，可以以高精度的尺寸黏接被黏體。

【0067】 在本發明中，利用固化性樹脂組成物的固化體，把被黏體接合而製作接合體。關於被黏體的各種材料，只要是紙、木材、陶瓷、玻璃、陶器、橡膠、塑膠、砂漿、水泥和金屬等，就沒有限制，在被黏體是金屬的情況下，尤其是鐵、不銹鋼的情況下，表現出優異的黏接性。

[實驗例]

【0068】 以下利用實驗例更詳細地說明本發明。

【0069】 (實驗例)

調製由表1所示的組成構成的黏接劑組成物，測定了各種物理性質。第一組分和第二組分等量混合。結果示於表1。

各物質的使用量的單位用質量份表示。關於各物質，2,2-雙(4-甲基丙烯醯氧基聚乙氧基苯基)丙烷使用 $q=5$ 的，作為蠟類，使用熔點 $40\sim 100$ °C的石蠟，用下面記載的方法測定了各種物理性質。

【0070】

【表1】

表 1			實施例						比較例			
			1	2	3	4	5	6	1	2	3	
第一組分	A	A1	苯氧基乙基甲基丙烯酸酯	10	10	10	10	10	10	10	10	
		A2	2-羥基乙基甲基丙烯酸酯	10	10	10	10	10	10	10	10	
		A3	2,2-雙(4-甲基丙稀醯氧基聚乙氧基苯基)丙烷	10	10	10	10	10	10	10	10	
		A4	2-乙基己基甲基丙烯酸酯 甲基丙烯酸甲酯	10 0	10 0	10 0	10 0	10 0	10 0	10 0	10 0	
	B	B1	苯偶醯二甲基縮酮	3	3	1	3	5	7	3	3	0
		B2	過氧化羥基異丙基苯	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	C	液狀NBR (AN量: 18%)	5	30	10	10	10	10	10	0	10	
	D	NBR (AN量: 35%)	0	0	0	0	0	0	10	0	0	
		NBR (AN量: 19.5%)	10	10	10	10	10	10	0	10	10	
		有鹼	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
第二組分	A	A1	苯氧基乙基甲基丙烯酸酯	10	10	10	10	10	10	10	10	
		A2	2-羥基乙基甲基丙烯酸酯	10	10	10	10	10	10	10	10	
		A3	2,2-雙(4-甲基丙稀醯氧基聚乙氧基苯基)丙烷	10	10	10	10	10	10	10	10	
		A4	2-乙基己基甲基丙烯酸酯 甲基丙烯酸甲酯	10 0	10 0	10 0	10 0	10 0	10 0	10 0	10 0	
	C	液狀NBR (AN量: 18%)	5	30	10	10	10	10	10	0	10	
	D	NBR (AN量: 35%)	0	0	0	0	0	0	10	0	0	
		NBR (AN量: 19.5%)	10	10	10	10	10	10	0	10	10	
	E	乙醯丙酮氧鈦	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
		有鹼	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	評價	拉伸剪切黏接強度 [MPa]		22	21	21	26	25	24	25	20	22
23°C環境下剝離黏接強度 [kN·m]		5.0	6.2	5.8	6.0	6.0	5.9	6.3	4.3	5.7		
-20°C環境下剝離黏接強度 [kN·m]		5.0	9.3	8.1	8.3	8.4	8.0	無法測定	2.6	7.7		
-20°C環境下剝離斷裂距離 [mm]		180 以上	180 以上	180 以上	180 以上	180 以上	180 以上	10	150	180 以上		
抗衝擊試驗(補強部件的剝離率) [%]		0	0	0	0	0	0	100	0	0		
深部固化 [mm]		1.5	1.5	1.1	1.5	1.4	1.2	1.5	1.5	0		
臭氣		530	480	500	500	500	500	510	560	500		

組成的單位是質量份

【0071】 對於表中記載的各物質，使用了下面那樣的簡稱。

液狀NBR：末端具有聚合性不飽和雙鍵(甲基丙稀醯基)的液狀丙稀腈橡膠(An Emerald Performance material公司製造，Hypro 1300X33LC VTBNX，液狀，數分子量3900)

NBR：丙稀腈-丁二烯共聚物、末端不具有聚合性不飽和雙鍵的彈性體(市售品)

AN量：末端具有反應性不飽和雙鍵的液狀NBR、丙稀腈-丁二烯共聚物中包含的丙稀腈含量(摩爾%)

【0072】 [拉伸剪切強度(拉伸剪切黏接強度)]

作為試驗片，使用了100×25×1.6mm的SPCC-D的紗布擦拭處理鋼板。在溫度23℃、濕度50%的環境下根據JIS K-6850，在一片試驗片的一面上塗敷第一組分，在另一片試驗片上塗敷第二組分。然後立即把塗敷面相互重合地粘貼起來。然後，在室溫下養護24個小時，把它作為拉伸剪切強度測定用試樣。在溫度23℃、濕度50%的環境下，以10mm/分的拉伸速度測定了試樣的拉伸剪切強度(單位：MPa)。

【0073】 [剝離強度(剝離黏接強度)]

作為試驗片，使用了200×25×1.6mm的SPCC-D的紗布擦拭處理鋼板和200×25×1.5mm的SUS304的紗布擦拭處理鋼板。在溫度23℃、濕度50%的環境下根據JIS K-6854，在一片試驗片的一面上塗敷第一組分，在另一片試驗片上塗敷第二組分。然後立即把塗敷面相互重合地粘貼起來。然後，在室溫下養護24個小時，把它作為T剝離強度測定用試樣。作為低溫特性的確認，比較了溫度23℃、濕度50%的環境下、拉伸速度50mm/分時的T剝離強度與溫度-20℃的環境下、拉伸速度50mm/分時的T剝離強度。另外，還比較了溫度-20℃的環境下的剝離的斷裂距離。

用以下的方法測定了剝離的斷裂距離。使用T剝離強度測定用試樣，把卡盤區間設定為1cm，固定上述的試驗片的上端部和下端部，在-20℃的溫度下以50mm/分的拉伸速度把試驗片沿上下方向拉伸，測定了到達斷裂的拉伸距離。斷裂距離越大，剝離強度越大。另外，比較例1因為剝離強度小，不能測定，所以判斷為“測不出來”。

【0074】 [抗衝擊試驗]

作為試驗片，使用了板2000×500×1.5mm的SUS304的紗布擦拭處理

鋼板和補強部件1800×20×1.5mm的SPCC-D的紗布擦拭處理鋼板。在溫度23℃、濕度50%的環境下在面板的中央部的位置塗敷第一組分，在補強部件上塗敷第二組分。然後立即把塗敷面相互重合地粘貼起來。然後，在室溫下養護24個小時，把它作為抗衝擊試驗測定用試樣。抗衝擊試驗，把以補強部件為背側的面板水準放置，用支撐件固定兩端部。在距面板的表面800mm的高度、距面板的端部1000mm的位置懸吊45kg的鐵球。讓鐵球自然落下對面板施加衝擊，觀察了位於背面的補強部件從面板剝離的狀況。

利用下式算出了補強部件的剝離率。

補強部件的剝離率(%)=(補強部件剝離了的面積)/(塗敷了黏接劑的黏接劑塗敷面的面積)×100(%)

【0075】 [深部固化性試驗]

像以下那樣測定了深部固化性。

把黏接劑填充到內徑4mm的黑色聚氨酯管(長度10mm)，從開口部照射紫外線。作為照射條件如下所示。作為紫外線照射裝置，使用HOYA公司的LED照射機，以365nm的累積照射量為9000mJ/cm²的條件照射60秒而使其固化。在照射後，用游標卡尺測量了去除了未固化部分的黏接劑固化物的厚度。

【0076】 [臭氣]

像以下那樣測定了各固化性樹脂組成物的臭氣的強度。

使用樹脂組成物製作直徑10mm×厚度1mm的固化體，把固化體放入玻璃瓶並密封，放置1個小時後，使用臭味感測器(日本KALMOR公司製)測定了臭氣。另外，進行了試驗的室內的測定值為360。數值越大，則表示臭氣越強。臭氣的數值優選為600以下，更優選為500以下。

【0077】 從表1確認了以下幾點。本發明由於含有光自由基聚合引發劑B1，深部固化性優異。本發明隨著彈性體C的量增加而低溫下的剝離強度提高。實施例2中，與彈性體C和彈性體D的合計量多相對應地，包含單體A1～A4的(甲基)丙烯酸酯的含量比例少，所以可以實現低臭氣、低揮發性。比較例1由於彈性體D的丙烯腈含量大，抗衝擊性差。比較例2由於不含彈性體C，剝離強度低。比較例3由於不含光自由基聚合引發劑B1，得不到深部固化性。

(產業上的可利用性)

【0078】 利用本發明的黏接劑組成物，可以得到深部固化性優異的組成物，例如可以得到立刻固化到深部的雙組分型(甲基)丙烯酸類黏接劑組成物。因此，可以得到固化體內部的固化容易進行、快速固化性雙組分型(甲基)丙烯酸類黏接劑組成物。

由於黏接劑固化物暴露在冰點下的環境中，所以要求具有低溫環境下的特性。在低溫條件下，黏接劑固化物變脆，黏接強度降低，有時會發生剝離。

利用本發明的黏接劑組成物，可以得到低臭氣且低溫下的剝離強度高的雙組分型(甲基)丙烯酸類黏接劑組成物。本發明的黏接劑組成物由於不含甲基丙烯酸甲酯，可以得到低臭氣、低揮發性的組成物。因此，可以得到即使在換氣不充分的場所也可以進行作業、黏接劑固化物在寒冷地區也不會剝離的、適應環境廣發的黏接劑。

而且，可以提供還能抗強衝擊的雙組分型(甲基)丙烯酸類黏接劑，所以不僅可以改善操作環境，還可以應用於各種各樣的產業領域，是有益的。



201833265

【發明摘要】

【中文發明名稱】

組成物

【中文】

提供一種深部固化性優異的組成物。該組成物含有：聚合性乙烯基單體A、含有光自由基聚合引發劑B1的聚合引發劑B、末端具有聚合性不飽和雙鍵的彈性體C、和末端不具有聚合性不飽和雙鍵的彈性體D，彈性體D的(甲基)丙烯酸含量為10~30摩爾%。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種組成物，含有：

聚合性乙烯基單體A、

含有光自由基聚合引發劑B1的聚合引發劑B、

末端具有聚合性不飽和雙鍵的彈性體C、和

末端不具有聚合性不飽和雙鍵的彈性體D，其中，

彈性體D的(甲基)丙烯酸含量為1~30摩爾%。

【第2項】

如請求項1所述的組成物，其中，

單體A含有單體A1~A4中的2種以上，

單體A1是具有苯基的單官能(甲基)丙烯酸酯，

單體A2是具有羥基的單官能(甲基)丙烯酸酯，

單體A3是具有雙酚結構的多官能(甲基)丙烯酸酯，

單體A4是具有烷基的單官能(甲基)丙烯酸酯。

【第3項】

如請求項1所述的組成物，其中，

單體A含有單體A1~A4中的3種以上，

單體A1是具有苯基的單官能(甲基)丙烯酸酯，

單體A2是具有羥基的單官能(甲基)丙烯酸酯，

單體A3是具有雙酚結構的多官能(甲基)丙烯酸酯，

單體A4是具有烷基的單官能(甲基)丙烯酸酯。

【第4項】

如請求項1所述的組成物，其中，

單體A含有單體A1～A4，

單體A1是具有苯基的單官能(甲基)丙烯酸酯，

單體A2是具有羥基的單官能(甲基)丙烯酸酯，

單體A3是具有雙酚結構的多官能(甲基)丙烯酸酯，

單體A4是具有烷基的單官能(甲基)丙烯酸酯。

【第5項】

如請求項1所述的組成物，其中，

彈性體C的(甲基)丙烯酸含量為10～30摩爾%。

【第6項】

如請求項1所述的組成物，其中，

彈性體D是二烯類共聚物。

【第7項】

如請求項5所述的組成物，其中，

彈性體C和彈性體D的含量比例為，在C和D共計100質量份中，按質量比，C：D=10～90：90～10。

【第8項】

如請求項5所述的組成物，其中，

相對於100質量份單體A，彈性體C、D的配合比分別為1～50質量份、5～35質量份。

【第9項】

如請求項4所述的組成物，其中，

在100質量份單體A中，單體A1、A2、A3、A4的配合量分別為10

~60質量份、10~70質量份、1~30質量份、5~40質量份；

彈性體C的(甲基)丙烯酸含量為10~30摩爾%；

相對於100質量份單體A，彈性體C、D的配合量分別為1~50質量份、5~35質量份。

【第10項】

如請求項1所述的組成物，其中，

還含有蠟類。

【第11項】

如請求項1所述的組成物，其中，

聚合引發劑B還含有熱自由基聚合引發劑B2。

【第12項】

如請求項11所述的組成物，其中，

還含有還原劑E。

【第13項】

如請求項12所述的組成物，其中，

該組成物是第一組分中至少含有熱自由基聚合引發劑B2，第二組分中至少含有還原劑E的雙組分型的組成物。

【第14項】

如請求項2~4中任一項所述的組成物，其中，

單體A1是通式(1)的化合物，

通式(1) $Z-O-(R_2O)_p-R_1$

式中，Z表示(甲基)丙烯酸醯基， R_1 表示苯基或具有碳原子數為1~3個的烷基的苯基， R_2 表示 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-C_4H_8-$

或-C₆H₁₂-，p表示1~10的整數。

【第15項】

如請求項2~4中任一項所述的組成物，其中，

單體A2是通式(2)的化合物，

通式(2) Z-O-(R₂O)_p-H

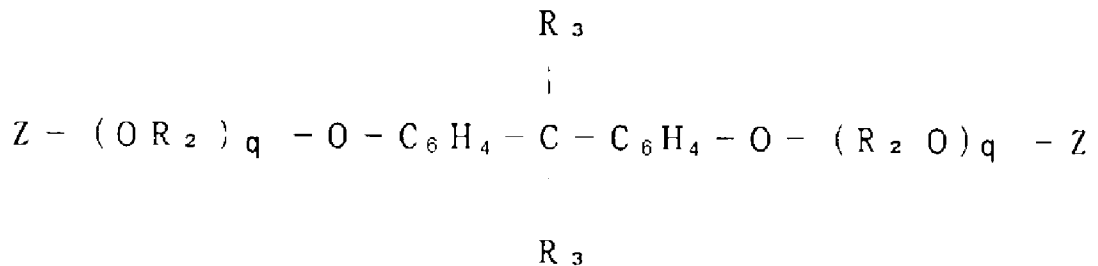
式中，Z表示(甲基)丙烯酸基，R₂表示-C₂H₄-、-C₃H₆-、-CH₂CH(CH₃)-、-C₄H₈-或-C₆H₁₂-，p表示1~10的整數。

【第16項】

如請求項2~4中任一項所述的組成物，其中，

單體A3是通式(3)的化合物，

通式(3)



式中，Z表示(甲基)丙烯酸基，R₂表示-C₂H₄-、-C₃H₆-、-CH₂CH(CH₃)-、-C₄H₈-或-C₆H₁₂-，R₃表示氫或碳原子數為1~4個的烷基，q表示0以上的數。

【第17項】

如請求項2~4中任一項所述的組成物，其中，

單體A4是通式(4)的化合物，

通式(4) Z-O-R₄

式中，Z表示(甲基)丙烯酸基，R₄表示碳原子數為1~16個的烷基。

【第18項】

一種固化性樹脂組成物，其中，含有如請求項1～17中的任一項所述的組成物。

【第19項】

一種黏接劑組成物，其中，含有如請求項18所述的固化性樹脂組成物。

【第20項】

一種接合體，其中，所述接合體是使用如請求項19所述的黏接劑組成物黏接被黏體而成的。

【第21項】

一種黏接方法，其中，使用如請求項19所述的黏接劑組成物黏接被黏體。

【第22項】

一種黏接方法，其中，在使用如請求項19所述的黏接劑組成物黏接被黏體時，預先向存在於被黏體的端部的黏接劑組成物照射可見光或紫外線。