(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113490725 A
(43)申请公布日 2021.10.08

(21)申请号 202080016979.5

(22)申请日 2020.03.13

(30)优先权数据
2019-050094 2019.03.18 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.08.26

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/011240 2020.03.13

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/189579 JA 2020.09.24

(71)申请人 三键有限公司
地址 日本东京

(72)发明人 大槻直也

(74)专利代理机构 北京同达信恒知识产权代理有限公司 11291
代理人 黄志华 洪秀川

(51)Int.Cl.
C09J 4/00(2006.01)
C09J 11/06(2006.01)
C09J 163/00(2006.01)

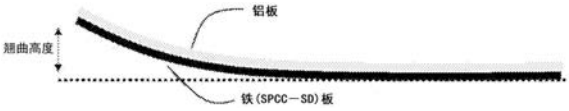
权利要求书2页 说明书16页 附图1页

(54)发明名称

粘接剂组合物、固化物以及复合体

(57)摘要

本发明的目的在于，提供在粘接不同种类材料时翘曲小而粘接力优异的粘接剂组合物。本发明的粘接剂组合物的特征在于，包含作为单官能性环氧树脂的(A)成分、作为多官能性自由基聚合性化合物的(B)成分、作为固化剂的(C)成分、和作为热自由基引发剂的(D)成分、所述(C)成分为选自作为环氧加合物型潜在性固化剂的(c－1)成分、作为酰肼化合物的(c－2)成分、作为环状脒盐的(c－3)成分和作为热阳离子聚合引发剂的(c－4)成分中的1种以上。



CN 113490725 A

1.一种粘接剂组合物,其特征在于,

包含:

作为单官能性环氧树脂的(A)成分、

作为多官能性自由基聚合性化合物的(B)成分、

作为固化剂的(C)成分、和

作为热自由基引发剂的(D)成分,

所述(C)成分为选自作为环氧加合物型潜在性固化剂的(c－1)成分、作为酰肼化合物的(c－2)成分、作为环状脒盐的(c－3)成分和作为热阳离子聚合引发剂的(c－4)成分中的1种以上。

2.根据权利要求1所述的粘接剂组合物,其特征在于,

相对于所述(A)成分100质量份,包含所述(B)成分5质量份～200质量份。

3.根据权利要求1或2所述的粘接剂组合物,其特征在于,

所述(B)成分为多官能性(甲基)丙烯酸酯化合物。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的粘接剂组合物,其特征在于,

所述(A)成分至少包含(a－1)成分和(a－2)成分中的任一者,

(a－1)成分为分子结构中具有芳香环或环己基的单官能性环氧树脂,

(a－2)成分为具有直链状或支链状的碳数为7～25的烷基的单官能性环氧树脂。

5.根据权利要求4所述的粘接剂组合物,其特征在于,

所述(A)成分包含所述(a－1)成分和所述(a－2)成分。

6.根据根据权利要求5所述的粘接剂组合物,其特征在于,

相对于所述(a－1)成分与所述(a－2)成分的合计量100质量份,所述(A)成分包含所述(a－1)成分20质量份～98质量份。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的粘接剂组合物,其特征在于,

还包含单官能性自由基聚合性化合物作为(E)成分。

8.根据权利要求1～7中任一项所述的粘接剂组合物,其特征在于,

还包含硅烷偶联剂作为(F)成分。

9.根据权利要求8所述的粘接剂组合物,其特征在于,

所述(F)成分为硅酮低聚物系硅烷偶联剂。

10.根据权利要求1～9中任一项所述的粘接剂组合物,其特征在于,

还包含填充材料作为(G)成分。

11.根据权利要求1～10中任一项所述的粘接剂组合物,其特征在于,

不含光自由基引发剂。

12.根据权利要求1～11中任一项所述的粘接剂组合物,其特征在于,

用于线膨胀系数不同的材质彼此的粘接。

13.根据权利要求12所述的粘接剂组合物,其特征在于,

所述线膨胀系数不同的材质的线膨胀系数之差为0.1×10^{-6}/K～500×10^{-6}/K。

14.一种权利要求1～13中任一项所述的粘接剂组合物的固化物。

15.一种复合体,

其包含两种以上的线膨胀系数不同的材质、和权利要求14所述的粘接剂组合物的固化

物,具有所述两种以上的不同材质经由所述固化物彼此粘接的构成。

粘接剂组合物、固化物以及复合体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种粘接剂组合物、固化物以及复合体。

背景技术

[0002] 近年来，为了实现汽车的车辆轻量化，车身使用铝、镁、纤维增强塑料(FRP)、碳纤维增强塑料(CFRP)等材质的多材质化正在推进。为了推进多材质化的课题之一是不同种类材料接合。作为不同种类材料接合技术的代表性的手法，可举出焊接接合、机械接合、粘接接合。

[0003] 作为粘接接合用粘接剂，可举出氨基甲酸酯系粘接剂、环氧树脂系粘接剂、酚醛树脂系粘接剂、改性硅酮系粘接剂等。其中，环氧树脂系粘接剂由于粘接力、高强度、耐热性优异而受到关注。

[0004] 日本特开2015－196326号公报(对应于美国专利申请公开第2015/0275382号说明书)中公开，汽车的门在固定外板和内板的嵌缝部(包边)可以使用环氧树脂系粘接剂。

[0005] 日本特开2014－091789号公报(对应于美国专利申请公开第2015/0284607号说明书)中公开，在铁钢制车身部件与铝制车顶的接合中，可以使用加热固化性环氧树脂系粘接剂。

[0006] 日本特开2009－108278号公报中公开，车身的生产线上采用同时使用点焊和粘接剂的接合工法的焊缝粘结法，作为粘接剂，可以使用环氧树脂系粘接剂。

发明内容

[0007] 本发明要解决的问题

[0008] 然而，若使用日本特开2015－196326号公报(对应于美国专利申请公开第2015/0275382号说明书)、日本特开2014－091789号公报(对应于美国专利申请公开第2015/0284607号说明书)和日本特开2009－108278号公报公开的环氧树脂系粘接剂使铁钢和铝等不同种类材料彼此贴合，则存在由于它们的线膨胀系数有差别而固化后部件发生翘曲的问题。

[0009] 本发明鉴于上述情况而完成，目的在于提供一种不同种类材料质粘接时翘曲小而粘接力优异的粘接剂组合物。

[0010] 下面对本发明的要旨进行说明。本发明的一个方案涉及下述[1]。

[0011] [1]一种粘接剂组合物，其特征在于，

[0012] 包含：

[0013] 作为单官能性环氧树脂的(A)成分、

[0014] 作为多官能性自由基聚合性化合物的(B)成分、

[0015] 作为固化剂的(C)成分、和

[0016] 作为热自由基引发剂的(D)成分，

[0017] 所述(C)成分为选自作为环氧加合物型潜在性固化剂的(c－1)成分、作为酰肼化

合物的(c－2)成分、作为环状脒盐的(c－3)成分和作为热阳离子聚合引发剂的(c－4)成分中的1种以上。

[0018] 另外，本发明包括下述[2]～[15]的方式作为优选方式的非限定性例子。

[0019] [2]根据[1]所述的粘接剂组合物，其特征在于，相对于所述(A)成分100质量份，包含所述(B)成分5～200质量份。

[0020] [3]根据[1]或[2]所述的粘接剂组合物，其特征在于，所述(B)成分为多官能性(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0021] [4]根据[1]～[3]中的任一项所述的粘接剂组合物，其特征在于，所述(A)成分至少包含分子结构中具有芳香环或环己基的单官能性环氧树脂即(a－1)成分和具有直链状或支链状的碳数为7～25的烷基的单官能性环氧树脂即(a－2)成分中的任一者。

[0022] [5]根据[4]所述的粘接剂组合物，其特征在于，所述(A)成分包含所述(a－1)成分和所述(a－2)成分。

[0023] [6]根据[5]所述的粘接剂组合物，其特征在于，相对于所述(a－1)成分与所述(a－2)成分的合计量100质量份，所述(A)成分包含所述(a－1)成分20～98质量份。

[0024] [7]根据[1]～[6]中的任一项所述的粘接剂组合物，其特征在于，还包含单官能性自由基聚合性化合物作为(E)成分。

[0025] [8]根据[1]～[7]中的任一项所述的粘接剂组合物，其特征在于，还包含硅烷偶联剂作为(F)成分。

[0026] [9]根据[8]所述的粘接剂组合物，其特征在于，所述(F)成分为硅酮低聚物系硅烷偶联剂。

[0027] [10]根据[1]～[9]中的任一项所述的粘接剂组合物，其特征在于，还包含填充材料作为(G)成分。

[0028] [11]根据[1]～[10]中的任一项所述的粘接剂组合物，其特征在于，不含光自由基引发剂。

[0029] [12]根据[1]～[11]中的任一项所述的粘接剂组合物，其特征在于，用于线膨胀系数不同的材质彼此的粘接。

[0030] [13]根据[12]所述的粘接剂组合物，其特征在于，上述线膨胀系数不同的材质的线膨胀系数之差为0.1×10^{-6}/K～500×10^{-6}/K。

[0031] [14]一种[1]～[13]中的任一项所述的粘接剂组合物的固化物。

[0032] [15]一种复合体，其包含两种以上的线膨胀系数不同的材料和[14]所述的粘接剂组合物的固化物，具有上述两种以上的线膨胀系数不同的材质经由上述固化物彼此粘接的构成。

附图说明

[0033] 图1是表示(1)铝与铁(SPCC－SD)的贴合中的加热固化后翘曲试验的翘曲高度的测定方法的图。图1中，1表示铝板，2表示铁(SPCC－SD)板。

具体实施方式

[0034] 以下对发明的详细内容进行说明。此外，本说明书中，“X～Y”以包括其前后记载的

数值(X和Y)作为下限值和上限值的意思使用,意为“X以上且Y以下”。

[0035] 另外,只要没有特殊说明,操作和物性等的测定在室温(20～25℃)/相对湿度40～50％RH的条件下进行。

[0036] 本发明的一个方案涉及一种粘接剂组合物,其特征在于,

[0037] 包含:

[0038] 作为单官能性环氧树脂的(A)成分、

[0039] 作为多官能性自由基聚合性化合物的(B)成分、

[0040] 作为固化剂的(C)成分、和

[0041] 作为热自由基引发剂的(D)成分,

[0042] 所述(C)成分为选自作为环氧加合物型潜在性固化剂的(c－1)成分、作为酰肼化合物的(c－2)成分、作为环状脒盐的(c－3)成分和作为热阳离子聚合引发剂的(c－4)成分中的1种以上。根据本发明的一个方案,可提供不同种类材料质的粘接时翘曲小而粘接力优异的粘接剂组合物。

[0043] 以下对发明的详细内容进行说明。

[0044] ＜(A)成分＞

[0045] 本发明的粘接剂组合物中包含的(A)成分为单官能性环氧树脂。单官能性环氧树脂是在分子内仅具有1个环氧基或缩水甘油基的化合物。通过组合(A)成分与本发明的其它成分,可以得到粘接不同种类材料时翘曲小而粘接力优异的粘接剂组合物。而且,作为(A)成分的优选例,可举出例如至少包含分子结构中具有芳香环或环己基的单官能性环氧树脂即(a－1)成分或具有直链状或支链状的碳数为7～25的烷基的单官能性环氧树脂即(a－2)成分中的任意者,即,至少包含分子结构中具有芳香环或环己基的作为单官能性环氧树脂的(a－1)成分和具有直链状或支链状的碳数为7～25的烷基的作为单官能性环氧树脂的(a－2)成分中的任一者的例子。其中,特别优选同时使用(a－1)成分和(a－2)成分。此外,(A)成分从粘接不同种类材料时翘曲小的观点出发,优选具有支链烷基的单官能环氧树脂。

[0046] 作为分子结构中具有芳香环或环己基的单官能性环氧树脂(a－1)成分,没有特别限制,可举出例如对叔丁基苯基单缩水甘油醚、苯基单缩水甘油醚、邻甲苯基单缩水甘油醚、间对甲苯基单缩水甘油醚、邻苯基苯酚单缩水甘油醚、环己基单缩水甘油醚等。其中,从粘接不同种类材料时翘曲小的观点、和组合物中的(B)成分的固化剂的均匀分散性提高、固化性优异的观点出发,优选对叔丁基苯基单缩水甘油醚、邻甲苯基单缩水甘油醚、间对甲苯基单缩水甘油醚、邻苯基苯酚单缩水甘油醚等,特别优选对叔丁基苯基单缩水甘油醚。这些可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0047] 作为(a－1)成分的市售品,没有特别限制,可举出例如ADEKA公司制的ADEKA GLYCILOL(注册商标)ED－509E、ED－509S、阪本药品工业公司制的PGE、SY－OCG、m、p－CGE、SY－OPG、Nagase ChemteX公司制的EX141等。这些可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0048] 作为具有直链状或支链状的碳数为7～25的烷基的单官能性环氧树脂即(a－2)成分,没有特别限制,优选具有直链状或支链状的碳数为8～20的烷基的单官能性环氧树脂。而且,进一步从粘接不同种类材料时翘曲小的观点出发,特别优选具有支链状的碳数为7～17的烷基的单官能性环氧树脂。作为(a－2)成分的例子,可举出例如2－乙基己基缩水甘油醚、C10或C12的混合高级醇缩水甘油醚、C12或C13的混合高级醇缩水甘油醚等。这些可以单

独使用,也可以并用两种以上。

[0049] 作为(a－2)成分的市售品,没有特别限制,可举出例如四日市合成公司制的EPOGOSEY(注册商标)EN、AN、2EH、共荣公司化学公司制的Epolight M－1230、阪本药品工业公司制的SY－25L、SY－35M、SY－40M、三菱化学公司制的YED188、Nagase ChemteX公司制的EX121等。这些可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0050] (A)成分中,并用(a－1)成分和(a－2)成分的情况下,相对于(a－1)成分与(a－2)成分的合计量100质量份,(A)成分优选包含(a－1)成分20～98质量份。而且,(a－1)成分的添加量(配合量)相对于(a－1)成分与(a－2)成分的合计量100质量份,更优选为30～95质量份,进一步优选为40～93质量份的范围。而且,(a－1)成分的添加量(配合量)相对于(a－1)成分与(a－2)成分的合计量100质量份,进一步优选为50～80质量份,特别优选为60～75质量份。通过设为上述范围,更加可以得到粘接不同种类材料时翘曲小而粘接力优异的粘接剂组合物。

[0051] ＜(B)成分＞

[0052] 本发明的粘接剂组合物中包含的(B)成分为多官能性自由基聚合性化合物。多官能性自由基聚合性化合物是在分子内具有2个以上自由基聚合性官能团的化合物。作为自由基聚合性官能团,没有特别限制,可举出例如(甲基)丙烯酰基、烯丙基、乙烯基等烯属不饱和基等。作为(B)成分,可以使用粘接剂和涂料等中通常使用的化合物。具体来说,可以使用例如2官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯(多官能性(甲基)丙烯酸酯化合物)等。其中,从可以得到粘接力更加优异的粘接剂组合物的观点出发,优选包含4官能以上的(甲基)丙烯酸酯。另外,从能够提高固化时的反应率得到不同种类材料间的粘接力优异的粘接剂组合物的观点出发,优选并用4官能以上的(甲基)丙烯酸酯和2～3官能的(甲基)丙烯酸酯。

[0053] 此外,本说明书中,将丙烯酰基和甲基丙烯酰基统称为(甲基)丙烯酰基。另外,本说明书中(甲基)丙烯酸酯是指,丙烯酸酯与甲基丙烯酸酯这两者。而且,(甲基)丙烯酸等包含(甲基)的化合物等也同样,是在名称中有“甲基”的化合物和没有“甲基”的化合物的总称。

[0054] 作为2官能(甲基)丙烯酸酯,没有特别限制,可举出例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6－己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9－壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、硬脂酸改性季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、二环戊烯基二丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酰基异氰脲酸酯、环氧烷改性双酚二(甲基)丙烯酸酯、环氧二(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯等。其中,优选环氧烷改性双酚二(甲基)丙烯酸酯、环氧二(甲基)丙烯酸酯。而且,特别优选环氧乙烷改性双酚A型二丙烯酸酯、双酚A型环氧二丙烯酸酯。它们可以单独、或以两种以上的混合物的形式使用。

[0055] 作为3官能(甲基)丙烯酸酯,没有特别限制,可举出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、三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯等。它们可以单独、或者以两种以上的混合物的形式使用。

[0056] 作为4官能以上的(甲基)丙烯酸酯,没有特别限制,可举出例如双三羟甲基丙烷四(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(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯四(甲基)

丙烯酸酯、氨基甲酸酯六(甲基)丙烯酸酯等。其中,优选二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯,特别优选二季戊四醇六丙烯酸酯。这些聚合性单体可以单独、或者以两种以上的混合物的形式使用。

[0057] 此外,(B)成分优选同时使用2官能(甲基)丙烯酸酯和4官能以上的(甲基)丙烯酸酯。

[0058] 作为(B)成分的市售品,没有特别限制,可举出例如新中村化学工业公司制的NK ESTER BPE－80N、DAICEL-ALLNEX公司制的EBECRYL 3700、日本化药公司制的KAYARAD(注册商标)DPHA等。它们可以单独、或者以两种以上的混合物的形式使用。

[0059] (B)成分的添加量(配合量)没有特别限制,粘接剂组合物优选相对于(A)成分100质量份以5～200质量份的范围包含(B)成分。另外,(B)成分的添加量相对于(A)成分100质量份,更优选为10～150质量份的范围,特别优选为30～120质量份的范围。通过设为上述范围,固化物的韧性变得更优异,能够得到对不同种类材料的粘接力更加优异的粘接剂组合物。

[0060] 另外,在同时使用2官能(甲基)丙烯酸酯和4官能以上的(甲基)丙烯酸酯的情况下,(B)成分相对于2官能(甲基)丙烯酸酯与4官能以上的(甲基)丙烯酸酯的合计量100质量份,优选包含2官能(甲基)丙烯酸酯60～99.9质量份。而且,2官能(甲基)丙烯酸酯的添加量(配合量)相对于2官能(甲基)丙烯酸酯与4官能以上的(甲基)丙烯酸酯的合计量100质量份,更优选为90～99.5质量份,进一步优选为95～99质量份。

[0061] ＜(C)成分＞

[0062] 本发明的粘接剂组合物中包含的(C)成分为固化剂,是选自作为环氧加合物型潜在性固化剂的(c－1)成分、作为酰肼化合物的(c－2)成分、作为环状脒盐的(c－3)成分和作为热阳离子聚合引发剂的(c－4)成分中的1种以上的化合物。通过从多种固化剂中选择(C)成分并与本发明的其它成分组合,可以得到粘接不同种类材料时翘曲小而粘接力优异的粘接剂组合物。这些可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0063] 作为本发明中的(C)成分的添加量(配合量),没有特别限制,相对于(A)成分100质量份,优选为0.1～100质量份。另外,(C)成分的添加量(配合量)相对于(A)成分100质量份,更优选为0.5～75质量份,进一步优选为1～60质量份。而且,(C)成分的添加量(配合量)相对于(A)成分100质量份,更进一步优选为5～60质量份,特别优选为20～60质量份。通过设为本发明中上述的范围内,更加能够得到粘接不同种类材料时翘曲小而粘接力优异的粘接剂组合物。

[0064] 作为环氧加合物型潜在性固化剂的(c－1)成分,没有特别限制,可举出例如环氧化合物与胺化合物等的反应生成物等。作为胺化合物,没有特别限定,但从对金属的粘接力优异的观点出发,优选咪唑化合物、叔胺化合物。由此出发,作为(c－1)成分,优选使用叔胺化合物得到的环氧加合物型潜在性固化剂、使用咪唑化合物得到的环氧加合物型潜在性固化剂,更优选使用咪唑化合物得到的环氧加合物型潜在性固化剂。这些可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0065] (c－1)成分的软化点没有特别限制,优选低于125℃,更优选为120℃以下,特别优选为117℃以下。通过在上述的范围内,更加可以得到粘接不同种类材料时翘曲小的粘接剂组合物。此外,(c－1)成分的软化点从粘接剂组合物的储藏稳定性更优异的观点出发,优选

为50℃以上。作为(c－1)成分的软化点的测定方法，可以采用以JISK7234(JISK7234:1986)为准的试验，(c－1)成分的软化点可以通过该试验求出。

[0066] (c－1)成分的平均粒径没有特别限定，优选为例如0.1～100μm的范围。更优选为1～30μm的范围，特别优选为2～15μm的范围。以下，平均粒径是指50％平均粒径。(c－1)成分的平均粒径的测定方法为激光衍射散射法。

[0067] 作为(c－1)成分的市售品，没有特别限定，可举出例如Ajinomoto Fine-Techno公司制的AMICURE PN－23、AMICURE PN－31、AMICURE PN－23J、AMICURE PN－31J、AMICURE MY－24等。另外，它们可以单独或者混合使用。这些可以单独使用，也可以并用两种以上。

[0068] 作为酰肼化合物的(c－2)成分，没有特别限制，可举出例如1,3－双(肼基羰基乙基)－5－异丙基乙内酰脲、7,11－十八碳二烯－1,18－二碳酰肼、癸二酸二酰肼、十二烷二酰肼、间苯二甲酸二酰肼、水杨酸酰肼、己二酸二酰肼等。其中，优选1,3－双(肼基羰基乙基)－5－异丙基乙内酰脲。这些可以单独使用，也可以并用两种以上。

[0069] 作为(c－2)成分的市售品，没有特别限制，可举出例如Ajinomoto Fine-Techno公司制品的AMICURE UDH、VDH、大塚化学公司制的ADH、SDH、DDH、IDH、SAH等。这些可以单独使用，也可以并用两种以上。

[0070] 作为环状脒盐的(c－3)成分，没有特别限制，可举出例如DBU(1,8－二氮杂双环(5,4,0)－十一烯－7)的酚盐、DBU的辛酸盐、DBU的对甲苯磺酸盐、DBU的甲酸盐、DBU的邻苯二甲酸盐、DBU衍生物的四苯基硼酸盐、DBU的苯酚酚醛树脂盐、DBN(1,5－二氮杂双环(4,3,0)－壬烯－5)的苯酚酚醛树脂盐等。其中，优选DBU的苯酚酚醛树脂盐、DBN的苯酚酚醛树脂盐，更优选为DBU的苯酚酚醛树脂盐。这些可以单独使用，也可以并用两种以上。

[0071] 作为(c－3)成分的市售品，没有特别限制，可举出例如三洋化成工业公司制的U－CAT SA1、SA102、SA506、SA603、SA810、5002、SA841、SA851、SA881、891等。这些可以单独使用，也可以并用两种以上。

[0072] (c－4)成分为热阳离子聚合引发剂。热阳离子聚合引发剂是指，通过加热产生阳离子活性种的化合物。

[0073] 作为(c－4)成分，没有特别限定，可举出例如包含由六氟锑酸盐阴离子和阳离子构成的盐的热阳离子聚合引发剂，包含由六氟磷酸盐阴离子和阳离子构成的盐的热阳离子聚合引发剂、包含由四(五氟苯基)硼酸盐阴离子和阳离子构成的盐的热阳离子聚合引发剂、三氟化硼衍生物等。其中，从得到粘接不同种类材料时翘曲小而粘接力优异的粘接剂组合物的观点出发，优选包含由四(五氟苯基)硼酸盐阴离子和阳离子构成的盐的热阳离子聚合引发剂、三氟化硼衍生物。作为阳离子，没有特别限制，可举出例如季铵阳离子、与硫原子键合的3个基团中至少1个为碳数1～8的烷基的锍离子等。这些可以单独使用，也可以并用两种以上。

[0074] 作为包含由四(五氟苯基)硼酸盐阴离子和阳离子构成的盐的热阳离子聚合引发剂的优选例，从得到粘接不同种类材料时翘曲小而粘接力优异的粘接剂组合物的观点出发，可举出包含由四(五氟苯基)硼酸盐阴离子和季铵阳离子构成的盐的热阳离子聚合引发剂等。作为三氟化硼衍生物，没有特别限制，可举出例如三氟化硼单甲基胺、三氟化硼单乙基胺(三氟化硼单乙基胺)、三氟化硼单丙基胺等。其中，优选三氟化硼单乙基胺。这些可以单独使用，也可以并用两种以上。

[0075] 作为包含由六氟锑酸盐阴离子和阳离子构成的盐的热阳离子聚合引发剂的市售品，没有特别限制，可举出例如三新化学工业公司制的SI－60L、SI－80L、SI－100L等。另外，作为包含由六氟磷酸盐阴离子和阳离子构成的盐的热阳离子聚合引发剂的市售品，没有特别限制，可举出例如三新化学工业公司制的SI－110L、SI－180L、SI－B2A、SI－B3A等。而且，作为包含由四(五氟苯基)硼酸盐阴离子和阳离子构成的盐的热阳离子聚合引发剂的市售品，没有特别限制，可举出例如King Industries公司制的K－PURE(注册商标)CXC－1821等。此外，作为三氟化硼衍生物的市售品，没有特别限制，可举出例如Stella Chemifa公司制的三氟化硼单乙基胺等。这些可以单独使用，也可以并用两种以上。

[0076] 作为(C)成分，(c－1)成分～(c－4)成分中，优选(c－3)成分。

[0077] ＜(D)成分＞

[0078] 本发明的粘接剂组合物中包含的(D)成分为热自由基引发剂。作为(D)成分，没有特别限制，可举出例如有机过氧化物。另外，作为(D)成分，从粘接剂组合物的储藏稳定性更优异的观点出发，优选通过50℃以上(优选50℃以上且250℃以下)的加热产生自由基活性种的化合物。

[0079] 作为(D)成分，没有特别限定，可举出例如甲乙酮过氧化物、环己酮过氧化物、3,3,5－三甲基环己酮过氧化物、甲基环己酮过氧化物、乙酰乙酸甲酯过氧化物、乙酰基丙酮过氧化物等酮过氧化物类；1,1－双(叔丁基过氧化)－3,3,5－三甲基环己烷、1,1－双(叔丁基过氧化)环己烷、2,2－双(叔丁基过氧化)辛烷、正丁基－4,4－双(叔丁基过氧化)戊酸酯、2,2－双(叔丁基过氧化)丁烷等过氧化缩酮类；叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、二异丙基苯过氧化氢、对薄荷烷过氧化氢、2,5－二甲基己烷－2,5－二过氧化氢、1,1,3,3－四甲基丁基过氧化氢等过氧化氢类；二叔丁基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、二枯基过氧化物、α,α'－双(叔丁基过氧化间异丙基)苯、2,5－二甲基－2,5－二(叔丁基过氧化)己烷、2,5－二甲基－2,5－二(叔丁基过氧化)己炔－3等二烷基过氧化物类；过氧化乙酰、过氧化异丁酰、过氧化辛酰、过氧化癸酰、过氧化月桂酰、过氧化3,5,5－三甲基己酰、过氧化琥珀酸、过氧化苯甲酰、过氧化2,4－二氯苯甲酰、过氧化间甲苯酰等过氧化二酰类；过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二2－乙基己酯、过氧化二碳酸二正丙酯、过氧化二碳酸双－(4－叔丁基环己基)酯、过氧化二碳酸二肉豆蔻酯、过氧化二碳酸二2－乙氧基乙酯、过氧化二碳酸二甲氧基异丙酯、过氧化二碳酸二(3－甲基－3－甲氧基丁基)酯、过氧化二碳酸二烯丙酯等过氧化二碳酸酯类；过氧化乙酸叔丁酯、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新癸酸枯酯、过氧化－2－乙基己酸叔丁酯、过氧化－3,5,5－三甲基己酸叔丁酯、过氧化月桂酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化间苯二甲酸二叔丁酯、2,5－二甲基－2,5－二(苯甲酰基过氧化)己烷、过氧化马来酸叔丁酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、过氧化辛酸枯酯、过氧化新癸酸叔己酯、过氧化新戊酸叔己酯、过氧化新己酸叔丁酯、过氧化新己酸叔己酯、过氧化新己酸枯酯等过氧化酯类；以及乙酰环己基磺酰基过氧化物、过氧化烯丙基碳酸叔丁酯等。其中，从可以得到粘接不同种类材料时翘曲更小的粘接剂组合物的观点出发，优选使用过氧化酯类，特别优选使用过氧化苯甲酸叔丁酯。这些有机过氧化物可以单独使用，或者可以并用多种。

[0080] (D)成分的1小时半衰期温度没有特别限制，从粘接剂组合物的储藏稳定性更优异的观点出发，优选为50℃以上，更优选为55℃以上，进一步优选为60℃以上。另外，(D)成分

的1小时半衰期温度没有特别限制，从反应性更优异的观点出发，优选为250℃以下，更优选为230℃以下，进一步优选为210℃以下，特别优选为200℃以下。

[0081] 作为(D)成分的市售品，没有特别限制，可举出例如日油公司制的PERBUTYL(注册商标)Z等。(D)成分的市售品可以单独使用，或者可以并用多种。

[0082] 作为本发明中的(D)成分的添加量(配合量)，没有特别限制，相对于(B)成分100质量份，优选为0.05～15质量份。另外，(D)成分的添加量(配合量)相对于(B)成分100质量份，更优选为0.1～10质量份，进一步优选为0.31～5质量份。而且，(D)成分的添加量(配合量)相对于(B)成分100质量份，更进一步优选为0.4～3质量份，特别优选为0.5～1质量份。本发明中通过设为上述的范围内，能够良好地维持粘接剂组合物的加热固化性和固化物的耐热性，同时能够进一步提高不同种类材料彼此的粘接力。

[0083] ＜(E)成分＞

[0084] 此外，本发明的一个方案涉及的粘接剂组合物中，作为(E)成分，可以添加单官能性自由基聚合性化合物。而且，本发明的一个方案涉及的粘接剂组合物优选还包含单官能性自由基聚合性化合物作为(E)成分。单官能性自由基聚合性化合物是在分子内具有仅1个自由基聚合性官能团的化合物。作为自由基聚合性官能团，没有特别限制，可举出例如(甲基)丙烯酰基、烯丙基、乙烯基等烯属不饱和基等。作为(E)成分，可以使用粘接剂和涂料等中通常使用的化合物。具体来说，可以使用例如单官能(甲基)丙烯酸酯(单官能性(甲基)丙烯酸酯化合物)等。

[0085] 作为单官能性自由基聚合性化合物，没有特别限制，可举出例如2－乙基己基(甲基)丙烯酸酯、辛基(甲基)丙烯酸酯、异辛基(甲基)丙烯酸酯、癸基(甲基)丙烯酸酯、十二烷基(甲基)丙烯酸酯、异癸基(甲基)丙烯酸酯、月桂基(甲基)丙烯酸酯、正十八烷基(甲基)丙烯酸酯、异十八烷基(甲基)丙烯酸酯、十九烷(甲基)丙烯酸酯、3－庚基癸基－1－(甲基)丙烯酸酯、硬脂基(甲基)丙烯酸酯等具有直链状或支链状的碳数为5～30的烷基的(甲基)丙烯酸酯单体；二环戊基(甲基)丙烯酸酯、二环戊烯基(甲基)丙烯酸酯、二环戊烯氧基(甲基)丙烯酸酯、异冰片基(甲基)丙烯酸酯、金刚烷基(甲基)丙烯酸酯等具有碳数5～30的脂环式烃基的(甲基)丙烯酸酯单体；2－羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、2－羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、4－羟基丁基(甲基)丙烯酸酯等含羟基(甲基)丙烯酸酯单体；苄基(甲基)丙烯酸酯、苯基(甲基)丙烯酸酯、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、壬基苯基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯等具有芳香族环的(甲基)丙烯酸酯单体等。这些可以单独使用，或者可以并用多种。

[0086] (E)成分中，从可以得到粘接不同种类材料时翘曲更小而粘接力更优异的粘接剂组合物的观点出发，优选具有碳数5～30的脂环式烃基的(甲基)丙烯酸酯单体、含羟基(甲基)丙烯酸酯单体。另外，特别优选异冰片基(甲基)丙烯酸酯、2－羟基乙基(甲基)丙烯酸酯。另外，通过并用具有碳数5～30的脂环式烃基的(甲基)丙烯酸酯单体、和含羟基(甲基)丙烯酸酯单体，从能够得到不同种类材料彼此的粘接力更优异的粘接剂组合物的观点出发优选。该情况下，特别优选并用异冰片基(甲基)丙烯酸酯和2－羟基乙基(甲基)丙烯酸酯。

[0087] 作为(E)成分的市售品，没有特别限制，可举出例如三菱丽阳公司制的Acryester IBX、HO、大阪有机化学工业公司制的IBXA、4－HBA等。这些可以单独使用，或者可以并用多

种。

[0088] (E)成分中，在同时使用具有碳数5～30的脂环式烃基的(甲基)丙烯酸酯单体和含羟基(甲基)丙烯酸酯单体的情况下，(E)成分相对于具有碳数5～30的脂环式烃基的(甲基)丙烯酸酯单体与含羟基(甲基)丙烯酸酯单体的合计量100质量份，优选包含具有碳数5～30的脂环式烃基的(甲基)丙烯酸酯单体10～90质量份。而且，具有碳数5～30的脂环式烃基的(甲基)丙烯酸酯单体的添加量相对于具有碳数5～30的脂环式烃基的(甲基)丙烯酸酯单体与含羟基(甲基)丙烯酸酯单体的合计量100质量份，更优选为10～90质量份，特别优选为20～80质量份的范围。通过设为上述范围，能够得到不同种类材料彼此的粘接力更优异的粘接剂组合物。

[0089] 作为本发明的一个方案中的(E)成分的添加量(配合量)，没有特别限制，相对于(A)成分100质量份，优选为3～200质量份。另外，(E)成分的添加量相对于(A)成分100质量份，更优选为5～150质量份，进一步优选为7～100质量份。而且，(E)成分的添加量相对于(A)成分100质量份，更进一步优选为10～50质量份，特别优选为15～30质量份。本发明中通过设为上述的范围内，在粘接剂组合物的固化物中能够维持适度的强度，因此能够得到对不同种类材料的粘接力更优异的粘接剂组合物。

[0090] ＜(F)成分＞

[0091] 此外，本发明的一个方案涉及的粘接剂组合物中，可以添加硅烷偶联剂作为(F)成分。而且，本发明的一个方案涉及的粘接剂组合物优选还包含硅烷偶联剂作为(F)成分。(F)成分是通过加热本发明的(B)成分产生的碱催化剂、或通过酸催化剂发生缩合反应能够进一步提高对不同种类材料的粘接力的化合物。

[0092] (F)成分中，从得到粘接不同种类材料时翘曲小而粘接力优异的粘接剂组合物的观点出发，优选硅酮低聚物系硅烷偶联剂。作为硅酮低聚物系硅烷偶联剂，没有特别限制，可举出例如具有环氧基、缩水甘油基、(甲基)丙烯酰基、巯基等官能团1个以上、和甲氧基、乙氧基等烷氧基1个以上的硅酮低聚物等。其中，优选可举出具有环氧基和甲氧基的硅酮低聚物，具有缩水甘油基和甲氧基的硅酮低聚物、具有(甲基)丙烯酰基和甲氧基的硅酮低聚物等。另外，更优选具有环氧基和甲氧基的硅酮低聚物、或具有丙烯酰基和甲氧基的硅酮低聚物，特别优选具有丙烯酰基和甲氧基的硅酮低聚物。

[0093] 另外，同时使用具有环氧基和甲氧基的硅酮低聚物或具有缩水甘油基和甲氧基的硅酮低聚物、和具有(甲基)丙烯酰基和甲氧基的硅酮低聚物从粘接剂组合物的固化物更强韧化的观点出发优选。其中，更优选同时使用具有环氧基和甲氧基的硅酮低聚物、或具有丙烯酰基和甲氧基的硅酮低聚物。但是，在已经具有足够的强韧性的情况下，从粘接力进一步提高的观点出发，优选不同时使用这些，而仅使用具有丙烯酰基和甲氧基的硅酮低聚物。

[0094] 此外，作为(F)成分的硅酮低聚物，没有特别限制，可举出例如具有二甲基硅氧烷、甲基苯基硅氧烷、二苯基硅氧烷等的结构的化合物等。另外，(F)成分的硅酮低聚物的数均分子量没有特别限制，优选为400～7,000的范围。该数均分子量是通过尺寸排阻色谱(标准物质聚苯乙烯)算出的值。

[0095] 另外，(F)成分的硅酮低聚物的分子中的烷氧基的位置没有特别限制，可举出分子链末端、侧链等。其中，从得到对不同种类材料的粘接力、固化物的韧性优异的粘接剂组合物出发，特别优选在分子链的末端和侧链这两者具有烷氧基的硅酮低聚物。

[0096] 作为(F)成分的市售品，没有特别限制，可举出例如信越化学工业公司制的KR－513、X－40－9296、KR－516、KR－517等。这些可以单独使用，或者可以并用多种。

[0097] 作为本发明的一个方案中的(F)成分的添加量(配合量)，没有特别限制，相对于(A)成分100质量份优选为3～200质量份。另外，(F)成分的添加量相对于(A)成分100质量份，优选为5～150质量份，进一步优选为7～100质量份。而且，(F)成分的添加量相对于(A)成分100质量份，优选为8～100质量份，进一步优选为10～50质量份。通过设为本发明中上述的范围内，可以得到固化物更加强韧化、对不同种类材料的粘接力更优异的粘接剂组合物。

[0098] ＜(G)成分＞

[0099] 此外，本发明的一个方案涉及的粘接剂组合物中，可以添加填充材料作为(G)成分。而且，本发明的一个方案涉及的粘接剂组合物有时优选还包含填充剂作为(G)成分。

[0100] 作为(G)成分，没有特别限制，可举出例如有机质粉体、无机质粉体、金属质粉体等。这些可以单独使用，或者可以并用多种。

[0101] 作为无机质粉体的填充材料，没有特别限制，可举出例如二氧化硅、玻璃、氧化铝、云母、陶瓷、硅酮橡胶粉体、碳酸钙、氮化铝、碳粉、高岭土粘土、粘土矿物、硅藻土等。

[0102] 无机质粉体的添加量(配合量)没有特别限制，相对于(A)成分100质量份，优选为0.01～500质量份左右。另外，无机质粉体的添加量(配合量)相对于(A)成分100质量份，更优选为0.1～300质量份的范围，进一步优选为1～200质量份的范围。而且，无机质粉体的添加量(配合量)相对于(A)成分100质量份，更进一步优选为5～100质量份的范围，特别优选为10～50质量份的范围。

[0103] 这些无机质粉体可以单独使用，或者可以并用多种。

[0104] 无机质粉体的填充材料中，二氧化硅可以以粘接剂组合物的粘度调整或提高固化物的机械强度为目的配合。二氧化硅中，可以优选使用用有机氯硅烷类、聚有机硅氧烷、六甲基二硅氮烷等疏水化处理过的物质等。其中，更优选用聚有机硅氧烷疏水化处理过的二氧化硅，特别优选用聚二甲基硅氧烷疏水化处理过的二氧化硅。作为二氧化硅的具体例，可举出例如日本Aerosil公司制的商品名Aerosil(注册商标)R974、R972、R972V、R972CF、R805、R812、R812S、R816、R8200、RY200、RX200、RY200S、R202、Cabot公司制的CAB-O-SIL(注册商标)TS720等市售品。这些可以单独使用，或者可以并用多种。

[0105] 作为有机质粉体，没有特别限制，可举出例如聚乙烯、聚丙烯、尼龙、交联丙烯酸、交联聚苯乙烯、聚酯、聚乙烯醇、聚乙烯基缩丁醛、聚碳酸酯。

[0106] 有机质粉体的添加量(配合量)没有特别限制，相对于(A)成分100质量份，优选为0.01～500质量份左右。另外，有机质粉体的添加量(配合量)相对于(A)成分100质量份，更优选为0.1～300质量份的范围。

[0107] 这些有机质粉体可以单独使用，或者可以并用多种。

[0108] 作为金属质粉体，没有特别限制，可举出例如金粉、银粉、铜粉、镍粉、钯粉、钨粉、镀粉、氧化铝粉等。

[0109] 金属质粉体的添加量相对于(A)成分100质量份，优选为0.01～500质量份左右。另外，金属质粉体的添加量(配合量)相对于(A)成分100质量份，更优选为0.1～300质量份的范围。

[0110] 这些金属质粉体可以单独使用,或者可以并用多种。

[0111] 但是,从粘接力进一步提高的观点出发,还有时优选不使用(G)成分。

[0112] ＜任意成分＞

[0113] 对于本发明的一个方案涉及的粘接剂组合物,在不损害本发明的目的的范围内,还可以使用苯乙烯系共聚物等各种弹性体、保存稳定剂、抗氧化剂、光稳定剂、防锈剂、增塑剂、溶剂、颜料、染料、阻燃剂、增粘剂和表面活性剂等添加剂。

[0114] 本发明的一个方案涉及的粘接剂组合物可以包含双酚A型二缩水甘油醚、双酚F型二缩水甘油醚,由于在粘接不同种类材料时容易发生翘曲,优选实质上不含双酚A型二缩水甘油醚、双酚F型二缩水甘油醚,特别优选不含。在此,实质上不含双酚A型二缩水甘油醚、双酚F型二缩水甘油醚是指,它们的添加量(配合量)相对于粘接剂组合物的总质量低于0.1质量%。

[0115] 本发明的一个方案涉及的粘接剂组合物中,可以包含通过紫外线等产生自由基活性种的光自由基聚合引发剂,但无需使用高价的光自由基聚合引发剂,另外能够不进行基于照射机等的紫外线的照射而仅通过加热简便地粘接,因此优选实质上不含光自由基聚合引发剂,特别优选不含。在此,实质上不含光自由基聚合引发剂是指,其添加量(配合量)相对于粘接剂组合物的总质量低于0.1质量%。

[0116] 作为上述光自由基聚合引发剂,没有特别限制,可举出例如苯乙酮系光自由基聚合引发剂、苯偶姻系光自由基聚合引发剂、二苯甲酮系光自由基聚合引发剂、噻吨酮系光自由基聚合引发剂、酰基氧化膦系光自由基聚合引发剂、二茂钛系光自由基聚合引发剂等。

[0117] 本发明的一个方案涉及的粘接剂组合物的用途没有特别限制,适合不同种类材料粘接。即,本发明的一个方案涉及的粘接剂组合物优选用于线膨胀系数不同的材质彼此的粘接用途。作为不同种类材料粘接,没有特别限制,可举出例如线膨胀系数不同的材质彼此的粘接等。此时,线膨胀系数不同的材质的线膨胀系数之差没有特别限制,适宜为0.1×10^{-6}/K～500×10^{-6}/K。另外,线膨胀系数不同的材质的线膨胀系数之差优选为0.2×10^{-6}/K～300×10^{-6}/K,特别优选为0.3×10^{-6}/K～50×10^{-6}/K。本说明书中,线膨胀系数不同的材质的线膨胀系数之差是指,从热膨胀系数较大的值的材质的热膨胀系数减去热膨胀系数较小的值的材质的热膨胀系数的值。此外,热膨胀系数可以通过依据JIS Z 2285(2003)的金属材料的线膨胀系数的测定方法来求出。作为不同种类材料粘接的具体例,没有特别限制,可举出例如金属彼此、金属与塑料、金属与橡胶、塑料与橡胶、塑料彼此、橡胶彼此等。其中,优选金属彼此、金属与塑料、塑料彼此,更优选金属彼此。

[0118] 作为被粘接体的金属,没有特别限制,可举出例如铁、铝、镁、铜、不锈钢、钛等。另外,作为被粘接体的塑料,没有特别限制,可举出例如纤维增强塑料(FRP)、碳纤维增强塑料(CFRP)、聚丙烯酸、聚酯、聚酰胺、丙烯腈－丁二烯－苯乙烯、6尼龙、聚碳酸酯、聚缩醛、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚苯硫醚、聚苯醚、聚醚醚酮、聚乙烯、聚丙烯等。另外,作为被粘接体的橡胶,没有特别限制,可举出例如乙腈橡胶、聚氨酯橡胶、硅酮橡胶、EPDM等。作为不同种类材料粘接的更详细的具体例,可举出选自这些材料中的至少两种以上的被粘接体彼此的粘接等。不同种类材料粘接中,特别优选为作为金属彼此的粘接的铝与铁的粘接。另外,粘接时,上述列举的各材质(各被粘接体)可以预先对表面进行表面处理,也可以是未处理的状态。

[0119] ＜制造方法＞

[0120] 本发明的一个方案涉及的粘接剂组合物可以通过以往公知的方法制造。例如，可以通过配合上述的(A)成分、(B)成分、(C)成分和(D)成分、以及其它任意成分的规定量，并进行混合来制造。在此，作为混合装置，没有特别限制，例如，可以使用行星搅拌机等搅拌机等的混合装置。另外，作为混合温度，没有特别限制，优选10～70℃的温度，更优选20～50℃，特别优选常温(25℃)。另外，作为混合时间，优选0.1～5小时，更优选30分钟～3小时，特别优选60分钟左右。

[0121] ＜涂布方法＞

[0122] 作为将本发明的一个方案涉及的粘接剂组合物向基材(例如被粘接体)涂布的方法，没有特别限制，可以采用公知的粘接剂涂布方法。例如，可以利用使用自动涂布机的施与(dispensing)、喷雾、喷墨、丝网印刷、凹版印刷、浸渍、旋涂等方法。

[0123] ＜固化方法、固化物＞

[0124] 本发明的另一方案涉及一种上述的粘接剂组合物的固化物。例如，本发明的另一方案涉及通过使上述的粘接剂组合物加热固化而得到的固化物。作为加热时的加热温度和加热时间的条件，只要是能充分固化的条件就没有特别限制，例如，优选为40～300℃，更优选为60～200℃，特别优选为80～190℃。另外，例如，优选为10秒钟～120分钟，更优选为20秒钟～60分钟，进一步优选为30秒钟～10分钟，特别优选为60秒钟左右。作为加热条件的适宜的具体例，可举出例如在80～190℃下进行20秒钟～60分钟的条件、在80～190℃下进行20秒钟～30分钟的条件。

[0125] ＜复合体＞

[0126] 本发明的另一方案涉及使用上述的粘接剂组合物粘接不同材质彼此的复合体。即，也可以说本发明另一方案涉及一种复合体，其包含两种以上的线膨胀系数不同的材质和上述的粘接剂组合物的固化物，具有两种以上的不同材质经由该固化物彼此粘接的构成。

[0127] ＜用途＞

[0128] 本发明的一个方案涉及的粘接剂组合物在例如汽车领域、铁道车辆领域、航空航天领域、电气电子部件领域、建筑领域、土木领域等各种各样的领域中能够使用，其使用领域不限于上述举出的例子。其中，优选在汽车领域中使用。作为汽车领域中的不同种类材料粘接用途，没有特别限制，可举出将外板与内板固定的嵌缝部(包边)粘接等。更具体来说，可举出构成汽车的车门、支柱、车顶的面板彼此的粘接、车身与车顶的粘接等。

[0129] 实施例

[0130] 以下举出实施例对本发明更详细地说明，但本发明不限于这些实施例。

[0131] ＜粘接剂组合物的制备＞

[0132] 按照下述表1所示的质量份采取各成分，在常温下用搅拌机混合60分钟，得到各粘接剂组合物。此外，详细的添加量按照下述表1，表中的添加量的数值全部以质量份表示。

[0133] ＜(A)成分＞

[0134] a1－1：对叔丁基苯基缩水甘油醚(ADEKA公司制ADEKAGLYCILOL(注册商标)ED－509E)、

[0135] a2－1：2－乙基已基缩水甘油醚(三菱化学公司制YED188)、

[0136] a2－2:C10或C12的混合高级醇缩水甘油醚(阪本药品工业公司制SY－25L)、

[0137] a2－3:C12或C13的混合高级醇缩水甘油醚(阪本药品工业公司制SY－35M)。

[0138] ＜(A)成分的比较成分＞

[0139] a'－1:双酚A型二缩水甘油醚(三菱化学公司制JER 828)。

[0140] ＜(B)成分＞

[0141] b1:环氧乙烷改性双酚A型二丙烯酸酯(新中村化学工业公司制NK ESTER BPE－80N)、

[0142] b2:双酚A型环氧二丙烯酸酯(DAICEL-ALLNEX公司制EBECRYL(注册商标)3700)、

[0143] b3:二季戊四醇六丙烯酸酯(日本化药公司制KAYARAD(注册商标)DPHA)。

[0144] ＜(C)成分＞

[0145] c－1－1:软化点120℃、平均粒径9μm,使用叔胺化合物得到的环氧加合物型潜在性固化剂(Ajinomoto Fine-Techno公司制AMICURE MY－24、环氧与胺的反应生成物),

[0146] c－1－2:软化点100℃、平均粒径11μm,使用咪唑化合物得到的环氧加合物型潜在性固化剂(Ajinomoto Fine-Techno公司制AMICURE PN－23)、

[0147] c－2－1:1,3－双(肼基羰基乙基)－5－异丙基乙内酰脲(Ajinomoto Fine-Techno公司制AMICURE UDH)、

[0148] c－3－1:DBU苯酚酚醛树脂盐(三洋化成工业公司制U－CAT SA841)、

[0149] c－4－1:三氟化硼单乙基胺(Stella Chemifa公司制)、

[0150] c－4－2:包含由四(五氟苯基)硼酸酯阴离子和阳离子构成的盐的热阳离子聚合引发剂(KING INDUSTRY公司制K－PURE(注册商标)CXC－1821)。

[0151] ＜(C)成分的比较成分＞

[0152] c'1:软化点120℃、平均粒径7μm,使用仲胺化合物得到的脲加合物型潜在性固化剂(公司T&K TOKA制FUJICURE(注册商标)FXE－1000)。

[0153] ＜(D)成分＞

[0154] d1:1小时半衰期温度124.7℃的过氧化苯甲酸叔丁酯(日油公司制PERBUTYL(注册商标)Z)。

[0155] ＜(E)成分＞

[0156] e1:异冰片基甲基丙烯酸酯(三菱丽阳公司制Acryester IBX)、

[0157] e2:2－羟基乙基甲基丙烯酸酯(三菱丽阳公司制Acryester HO)、

[0158] e3:异冰片基丙烯酸酯(大阪有机化学工业公司制IBXA)、

[0159] e4:2－羟基乙基丙烯酸酯(大阪有机化学工业公司制4－HBA)。

[0160] ＜(F)成分＞

[0161] f1:具有丙烯酰基和在分子链的末端和侧链这两者配置的甲氧基的硅酮低聚物(信越化学工业公司制KR－513),

[0162] f2:具有环氧基和在分子链的末端和侧链这两者配置的甲氧基的硅酮低聚物(信越化学工业公司制KR－516)。

[0163] ＜(G)成分＞

[0164] g1:用聚二甲基硅氧烷表面改性的二氧化硅(Cabot公司制CAB-O-SIL(注册商标)TS720)。

[0165] 下述表1的实施例、比较例中使用的试验(1)和(2)的试验方法如下所述。

[0166] ＜(1)铝与铁(SPCC－SD)的贴合中的加热固化后翘曲试验＞

[0167] 将粘接剂组合物向线膨胀系数为23.6×10^{-6}/K的铝制(A601P)试片(25×150×1.5mm)按照成为厚度0.2mm的方式涂布在整面。其后，对于涂布了粘着剂组合物的铝制试件，贴合另外的线膨胀系数为11.7×10^{-6}/K的铁(SPCC－SD)制试片(25×150×1mm)，将得到的层叠体用夹子固定。然后，在设定在170℃的热风干燥炉中，在60分钟的条件下固化，得到试验体。该试验体是包含铝制试件、铁制试件、粘接剂组合物的固化物且具有铝制试件与铁制试件经由该固化物粘接的构成的复合体。

[0168] 将该试验体冷却至25℃后，如图1所示将长度方向的单边固定，测定相反侧的边的翘曲高度(mm)。将其结果示于下述表1。

[0169] 此外，本试验中的不同种类材料的板的贴合中，评价优选翘曲为3.0mm以下，更优选为2.5mm以下，特别优选为2.0mm以下。

[0170] ＜(2)拉伸剪切粘接强度试验＞

[0171] 向宽度25mm×长度100mm×厚度1mm的线膨胀系数为11.7×10^{-6}/K的铁(SPCC－SD)制试片涂布粘接剂组合物。其后，将另一线膨胀系数为11.7×10^{-6}/K的铁(SPCC－SD)制试片按照重叠面成为25mm×10mm的方式对涂布了粘着剂组合物的铁制试件贴合，将得到的层叠体用夹子固定。然后，在设定在170℃的热风干燥炉中，以60分钟的条件固化，得到试验片。该试验片是包含两个铁制试件和粘接剂组合物的固化物且具有两个铁制试件经由该固化物粘接的构成的复合体。然后，使用试验片在25℃下用万能拉伸试验机(拉伸速度10mm/min.)依照JIS K 6850(JIS K 6850:1999)测定剪切粘接强度(单位为MPa)。将其结果示于下述表1。

[0172] 此外，本试验中的作为结构用粘接剂的使用中，评价剪切粘接强度优选为2.5MPa以上，更优选为3.0MPa以上，进一步优选为3.2MPa以上。

[0173] 此外，下述表1中，空栏的成分表示添加量为0质量份，即不含。

[0174] [表1]

[0175]

	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	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16	实施例17	实施例18	比较例1	比较例2
a1-1	10				9	8	7	5	5	5	5	7	7	7	7	5	7	7		5
a2-1		10			1	2	3	5				3	3	3	3		3	3		
a2-2			10						5											
a2-3				10						5	5					5				5
a'-1																			10	
b1	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5		7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
b2											7.5									
b3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
C-1-1												1								
C-1-2													1							
c-2-1														1						
C-3-1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5				5	5			5	
c-4-1																	1			
c-4-2																		0.2		
C1																				5
d1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
e1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		1	1	1	1	1	1	1	1	1
e2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		1	1	1	1	1	1	1	1	1
e3											1									
e4											1									
f1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
f2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		1	1	1		1	1	1	1	1
g1	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5		3.5	3.5	3.5	3.5
铝/铁（SPCC-SD）加热固化后翘曲试验mm	1	0	2	2.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	0
拉伸剪切粘接强度MPa	3.6	3.5	3	3.6	3.4	4.9	7.3	4.2	5.1	4.8	5.3	5.0	5.8	3.1	8.2	6.2	4.6	4.4	13.1	0.5

[0176] 根据上述表1的实施例1～18,可知本发明提供粘接不同种类材料时翘曲小而粘接力优异的粘接剂组合物。

[0177] 另外，上述表1的比较例1是使用双酚A型二缩水甘油醚代替本发明的(A)成分的粘接剂组合物，可知翘曲为7mm而较差。

[0178] 而且，上述表1的比较例2是使用软化点120℃、平均粒径7μm的环氧树脂加合物型潜在性固化剂代替本发明的(C)成分的粘接剂组合物，可知拉伸剪切粘接强度差。

[0179] 此外，为了确认固化物的硬度而进行了后述的(3)弹性模量的试验。作为比较例3涉及的粘着剂组合物，使用按照以下方式制备的组合物。此外，比较例3涉及的粘着剂组合物是分散有弹性体的单组分固化性环氧树脂组合物，相当于现有技术。

[0180] ＜比较例3的组合物的制备＞

[0181] 添加双酚A型二缩水甘油醚(三菱化学公司制JER828)60质量份、末端羧基丁二烯乙腈橡胶40质量份、DBU苯酚酚醛树脂盐(三洋化成工业公司制U－CAT SA841)4质量份、双氰胺8质量份，在常温下，用行星搅拌机混合60分钟，得到作为组合物的比较例3。

[0182] 此外，使用该比较例3的组合物，进行前述的“(1)铝与铁的贴合中的加热固化后翘曲试验”的结果是，翘曲为6.5mm，与本发明相比较差。

[0183] ＜(3)弹性模量的测定＞

[0184] 将实施例7的粘着剂组合物、上述得到的比较例3的组合物分别向按照厚度成为0.5mm的方式设定的夹具流入。其后，使这些组合物以170℃×60分钟的条件固化而制作固化物，分别制作10mm×50mm×0.2mm的长条状的试片。

[0185] 接着，对于这些试片，使用动的粘弹性测定装置DMS6100(精工仪器公司制)，进行25℃的储藏弹性模量E’的测定。储藏弹性模量E’的测定结果是，实施例7的粘着剂组合物的固化物为1×10^{8}Pa，比较例3的组合物的固化物为9.2×10^{8}Pa。由该结果可知，比较例3的组合物的固化物的弹性模量更高，更硬，实施例7的粘着剂组合物的固化物更软质。

[0186] 相当于现有技术的比较例3的组合物与本发明的实施例7的粘着剂组合物相比，固化物硬，粘接不同种类材料时发生翘曲，因此可知不适合不同种类材料粘接用粘接剂。

[0187] 产业上的利用可能性

[0188] 本发明涉及一种粘接不同种类材料时翘曲小而粘接力优异的粘接剂组合物。本发明涉及的粘接剂组合物能够作为以汽车领域为代表的各种各样的领域中的粘接剂使用。因此，本发明的粘接剂组合物在产业上有用。

[0189] 本申请基于2019年3月18日申请的日本专利申请号2019－050094号，它们的开示内容通过参照以整体的形式援引。

[0190] 附图标记说明

[0191] 1:铝板

[0192] 2:铁(SPCC－SD)板

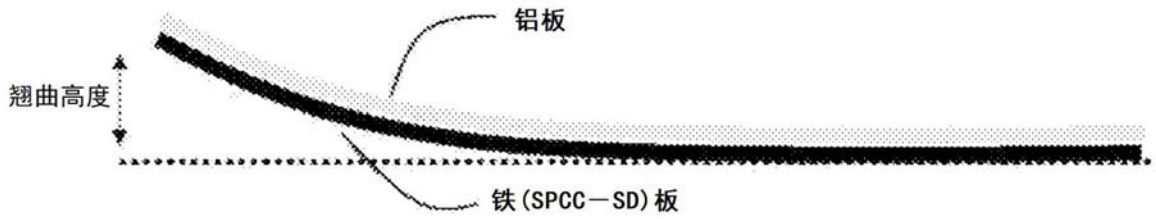


图1