



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119137171 A

(43) 申请公布日 2024.12.13

(21) 申请号 202380040724.6

(22) 申请日 2023.05.16

(30) 优先权数据

2022-083352 2022.05.20 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.11.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/018356 2023.05.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/224054 JA 2023.11.23

(71) 申请人 株式会社可丽

地址 日本

(72) 发明人 稻富敦 中原淳裕

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

专利代理师 盛曼 金龙河

(51) Int.Cl.

C08F 222/30 (2006.01)

C08F 2/40 (2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

树脂组合物、固化物、层叠体和层叠体的制造方法

(57) 摘要

本发明提供能够提供耐热性和耐湿性优良的粘接剂的树脂组合物和使用该树脂组合物的固化物。另外,提供使用所述固化物的层叠体和层叠体的制造方法。一种树脂组合物,其是含有1,1-二氰基乙烯(A)和由下述通式(I)表示的聚合性单体(B)的树脂组合物,其特征在于,所述1,1-二氰基乙烯(A)与所述聚合性单体(B)的合计中所述1,1-二氰基乙烯(A)的含量为2.0~99.9质量%。
$$\text{CHR}^1=\text{CR}^2\text{R}^3 \quad (\text{I})$$

1. 一种树脂组合物,其是含有1,1-二氰基乙烯(A)和由下述通式(I)表示的聚合性单体(B)的树脂组合物,其特征在于,

所述1,1-二氰基乙烯(A)与所述聚合性单体(B)的合计中所述1,1-二氰基乙烯(A)的含量为2.0~99.9质量%,



通式(I)中, $\text{R}^1$ 为选自氢原子、烷基、烯基和烷氧基中的一种以上,

$\text{R}^2$ 为选自氰基、羧基、由 $-\text{COOR}^4$ 表示的酯基和酸酐基中的一种以上,其中, $\text{R}^4$ 为碳原子数1~10的烷基或碳原子数6~20的芳基,

$\text{R}^3$ 为选自羧基、由 $-\text{COOR}^5$ 表示的酯基和酸酐基中的一种以上,其中, $\text{R}^5$ 为碳原子数1~10的烷基、碳原子数6~20的芳基或2价以上的连接基团。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述聚合性单体(B)为选自2-氰基丙烯酸烷基酯、2-氰基戊二烯酸烷基酯和亚甲基丙二酸二烷基酯中的一种以上。

3. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,还含有布朗斯台德酸性化合物。

4. 一种固化物,其是利用路易斯碱性化合物使权利要求1~3中任一项所述的树脂组合物固化而得到的固化物。

5. 一种层叠体,其具有包含权利要求4所述的固化物的层。

6. 一种层叠体的制造方法,其包括将第一被粘接物与第二被粘接物利用权利要求1~3中任一项所述的树脂组合物进行粘接的粘接工序。

## 树脂组合物、固化物、层叠体和层叠体的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及含有1,1-二氰基乙烯和特定的聚合性单体的树脂组合物、固化物、层叠体和层叠体的制造方法。

### 背景技术

[0002] 在快速固化性的粘接剂用途中,使用即使是水、醇那样的弱路易斯碱性化合物也进行阴离子聚合的2-氰基丙烯酸烷基酯作为主要原料。在上述用途中,要求除了具有粘接力以外还具有耐热性、耐湿性,例如在专利文献1和专利文献2中提出了通过添加各种添加剂来赋予耐热性、耐湿性的粘接剂。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开昭52-78933号公报

[0006] 专利文献2:国际公开第2016/133166号

### 发明内容

[0007] 发明所要解决的问题

[0008] 专利文献1和专利文献2中记载的粘接剂与以往的粘接剂相比,耐热性和耐湿性有所改善,但并不充分,因此要求进一步改善。

[0009] 本发明的目的在于提供能够提供耐热性和耐湿性优良的粘接剂的树脂组合物和使用该树脂组合物的固化物。另外,本发明的目的在于提供使用上述固化物的层叠体和层叠体的制造方法。

[0010] 用于解决问题的方法

[0011] 本发明人进行了研究,结果发现,反应性高的2-氰基丙烯酸烷基酯具有难以与其它单体共聚的性质,但容易与1,1-二氰基乙烯共聚。而且,基于该发现进一步进行了研究,结果发现,由以特定比率含有1,1-二氰基乙烯和具有特定结构的聚合性单体的树脂组合物得到的固化物不仅粘接性优良,而且耐热性、耐湿性也优良,从而完成了本发明。

[0012] 即,本发明提供下述[1]~[6]。

[0013] [1]一种树脂组合物,其是含有1,1-二氰基乙烯(A)和由下述通式(I)表示的聚合性单体(B)的树脂组合物,其特征在于,

[0014] 上述1,1-二氰基乙烯(A)与上述聚合性单体(B)的合计中上述1,1-二氰基乙烯(A)的含量为2.0~99.9质量%。

[0015]  $\text{CHR}^1=\text{CR}^2\text{R}^3$  (I)

[0016] (通式(I)中, $\text{R}^1$ 为选自氢原子、烷基、烯基和烷氧基中的一种以上,

[0017]  $\text{R}^2$ 为选自氰基、羧基、由 $-\text{COOR}^4$  ( $\text{R}^4$ 为碳原子数1~10的烷基或碳原子数6~20的芳基)表示的酯基和酸酐基中的一种以上,

[0018]  $\text{R}^3$ 为选自羧基、由 $-\text{COOR}^5$  ( $\text{R}^5$ 为碳原子数1~10的烷基、碳原子数6~20的芳基或2价

以上的连接基团)表示的酯基和酸酐基中的一种以上。)

[0019] [2]根据上述[1]所述的树脂组合物,其中,上述聚合性单体(B)为选自2-氰基丙烯酸烷基酯、2-氰基戊二烯酸烷基酯和亚甲基丙二酸二烷基酯中的一种以上。

[0020] [3]根据上述[1]或[2]所述的树脂组合物,其中,还含有布朗斯台德酸性化合物。

[0021] [4]一种固化物,其是利用路易斯碱性化合物使上述[1]~[3]中任一项所述的树脂组合物固化而得到的固化物。

[0022] [5]一种层叠体,其具有包含上述[4]所述的固化物的层。

[0023] [6]一种层叠体的制造方法,其包括将第一被粘接物与第二被粘接物利用上述[1]~[3]中任一项所述的树脂组合物进行粘接的粘接工序。

[0024] 发明效果

[0025] 根据本发明,能够提供能够提供耐热性和耐湿性优良的粘接剂的树脂组合物和使用该树脂组合物的固化物。另外,能够提供使用上述固化物的层叠体和层叠体的制造方法。

### 具体实施方式

[0026] [树脂组合物]

[0027] 本发明的树脂组合物是含有1,1-二氰基乙烯(A)和由下述通式(I)表示的聚合性单体(B)的树脂组合物,其特征在于,上述1,1-二氰基乙烯(A)与上述聚合性单体(B)的合计中上述1,1-二氰基乙烯(A)的含量为2.0~99.9质量%。

[0028]  $\text{CHR}^1=\text{CR}^2\text{R}^3$  (I)

[0029] (通式(I)中, $\text{R}^1$ 为选自氢原子、烷基、烯基和烷氧基中的一种以上,

[0030]  $\text{R}^2$ 为选自氰基、羧基、由 $-\text{COOR}^4$ ( $\text{R}^4$ 为碳原子数1~10的烷基或碳原子数6~20的芳基)表示的酯基和酸酐基中的一种以上,

[0031]  $\text{R}^3$ 为选自羧基、由 $-\text{COOR}^5$ ( $\text{R}^5$ 为碳原子数1~10的烷基、碳原子数6~20的芳基或2价以上的连接基团)表示的酯基和酸酐基中的一种以上。)

[0032] <1,1-二氰基乙烯(A)>

[0033] 本发明的树脂组合物使用1,1-二氰基乙烯(A)。1,1-二氰基乙烯(A)由于反应性优良而优选作为快速固化性的粘接剂的原料,并且通过与后述的聚合性单体(B)组合使用,能够得到耐热性、耐湿性优良的粘接剂用树脂组合物。

[0034] 1,1-二氰基乙烯可以通过J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 9078-9081、US2476270中记载的制造方法获得。

[0035] <聚合性单体(B)>

[0036] 聚合性单体(B)为由下述通式(I)表示的单体。

[0037]  $\text{CHR}^1=\text{CR}^2\text{R}^3$  (I)

[0038] 通式(I)中, $\text{R}^1$ 为选自氢原子、烷基、烯基和烷氧基中的一种以上。

[0039] 作为 $\text{R}^1$ 的烷基,优选为碳原子数1~12的烷基,例如可以列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基和正己基等。

[0040] 作为 $\text{R}^1$ 的烯基,优选为碳原子数2~12的烯基,例如可以列举乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、异丁烯基、戊烯基、异戊烯基、己烯基(顺式-3-己烯基等)和环己烯基等。

[0041] 作为 $R^1$ 的烷氧基,优选为碳原子数1~10的烷氧基,例如可以列举甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基和叔丁氧基等。

[0042] 这些中, $R^1$ 优选为氢原子、烷基和烯基,更优选为氢原子。

[0043] 通式(I)中, $R^2$ 为选自氰基、羧基、由 $-COOR^4$ ( $R^4$ 为碳原子数1~10的烷基或碳原子数6~20的芳基)表示的酯基和酸酐基中的一种以上。

[0044]  $R^2$ 可以为由 $-COOR^4$ 表示的酯基,此时的 $R^4$ 为碳原子数1~10的烷基或碳原子数6~20的芳基。

[0045] 作为 $R^4$ 的碳原子数1~10的烷基,例如可以列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基和正己基等。

[0046] 作为 $R^4$ 的碳原子数6~20的芳基,例如可以列举苯基、甲苯基、二甲苯基和萘基等。

[0047]  $R^2$ 可以为酸酐基,例如可以列举来自邻苯二甲酸酐、马来酸酐、偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基纳迪克酸酐、纳迪克酸酐、戊二酸酐、二甲基戊二酸酐、二乙基戊二酸酐、琥珀酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐和甲基四氢邻苯二甲酸酐等的酸酐基。

[0048] 这些中, $R^2$ 优选为氰基、羧基和 $-COOR^4$ ( $R^4$ 为碳原子数1~10的烷基或碳原子数6~20的芳基),更优选为氰基。

[0049]  $R^3$ 为选自羧基、由 $-COOR^5$ ( $R^5$ 为碳原子数1~10的烷基、碳原子数6~20的芳基或2价以上的连接基团)表示的酯基和酸酐基中的一种以上。

[0050] 在 $R^3$ 为 $-COOR^5$ 的情况下, $R^5$ 为碳原子数1~10的烷基、碳原子数6~20的芳基或2价以上的连接基团。

[0051] 作为 $R^5$ 的碳原子数1~10的烷基,例如可以列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基和正己基等。

[0052] 作为 $R^5$ 的碳原子数6~20的芳基,例如可以列举苯基、甲苯基、二甲苯基和萘基等。

[0053] 作为 $R^5$ 的2价以上的连接基团,例如可以列举来自乙二醇、丙三醇等二元以上的醇的连接基团。作为在 $R^5$ 为2价以上的连接基团的情况下的具体的化合物,可以列举通过乙二醇与2个2-氰基丙烯酸进行酯化反应而得到的化合物(所谓的“二官能氰基丙烯酸酯”)、丙三醇与3个2-氰基丙烯酸进行酯化反应而得到的化合物(所谓的“三官能氰基丙烯酸酯”)。

[0054] 作为构成上述连接基团的化合物,例如可以列举:乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇和1,12-十二烷二醇等二元醇类;丙三醇、季戊四醇、三羟甲基丙烷和山梨糖醇等3元以上的多元醇类等。

[0055] 在本发明中,从易获得性的观点考虑,上述2价以上的连接基团优选为2~3价的连接基团。

[0056]  $R^3$ 可以为酸酐基,例如可以列举来自邻苯二甲酸酐、马来酸酐、偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基纳迪克酸酐、纳迪克酸酐、戊二酸酐、二甲基戊二酸酐、二乙基戊二酸酐、琥珀酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐和甲基四氢邻苯二甲酸酐等的酸酐基。

[0057] 从提高粘接性的观点考虑, $R^3$ 优选为羧基、由 $-COOR^5$ ( $R^5$ 为碳原子数1~10的烷基、碳原子数6~20的芳基或2价以上的连接基团)表示的酯基,更优选为由 $-COOR^5$ (此时的 $R^5$ 为碳原子数1~6的烷基或2~3价的连接基团)表示的酯基。

[0058] 从提高使用树脂组合物作为粘接剂时的粘接力的观点考虑,上述聚合性单体(B)优选为选自2-氰基丙烯酸烷基酯、2-氰基戊二烯酸烷基酯和亚甲基丙二酸二烷基酯中的一种以上,更优选为2-氰基丙烯酸乙酯。

[0059] 上述聚合性单体(B)的制造方法没有特别限制,可以单独使用或组合公知的方法来制造。另外,上述聚合性单体(B)也可以使用市售品,例如可以列举2-氰基丙烯酸乙酯(Aldrich公司制造)等。

[0060] <各成分的含量>

[0061] 在本发明的树脂组合物中,1,1-二氰基乙烯(A)与聚合性单体(B)的合计中上述1,1-二氰基乙烯(A)的含量为2.0~99.9质量%。1,1-二氰基乙烯(A)的含量为上述下限值以上时,由树脂组合物得到的固化物的耐热性和耐湿性提高。另一方面,1,1-二氰基乙烯(A)的含量为上述上限值以下时,树脂组合物的快速固化性提高。

[0062] 从上述观点考虑,1,1-二氰基乙烯(A)与聚合性单体(B)的合计中上述1,1-二氰基乙烯(A)的含量优选为7.0~99.9质量%,更优选为30.0~99.9质量%,进一步优选为50.0~99.9质量%,更进一步优选为70.0~99.9质量%。

[0063] 另外,1,1-二氰基乙烯(A)与聚合性单体(B)的合计中上述聚合性单体(B)的含量优选为0.1~93.0质量%,更优选为0.1~70.0质量%,进一步优选为0.1~50.0质量%,更进一步优选为0.1~30.0质量%。

[0064] 本发明的树脂组合物中的1,1-二氰基乙烯(A)与聚合性单体(B)的合计含量没有特别限制,优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,更进一步优选实质上为100质量%。

[0065] <布朗斯台德酸性化合物>

[0066] 本发明的树脂组合物优选还含有布朗斯台德酸性化合物。本发明的树脂组合物含有布朗斯台德酸性化合物时,能够控制1,1-二氰基乙烯(A)的反应性,保存稳定性提高。更具体而言,1,1-二氰基乙烯(A)在微量的水分下固化,因此优选在制造过程中完全除去水分,但由于完全除去水分在现实中是困难的,因此优选通过使用布朗斯台德酸性化合物将水进行质子化来抑制固化(抑制聚合引发)。

[0067] 作为本发明中可以使用的布朗斯台德酸性化合物,从反应性的提高和易获得性的观点考虑,可以列举无机酸、羧酸和有机磺酸等,其中,优选为选自硫酸、盐酸、硝酸、乙酸、苯磺酸、对甲苯磺酸和甲磺酸中的一种以上,也可以是如二氧化硫、五氧化二磷那样与水反应而生成显示布朗斯台德酸性的化合物的化合物。

[0068] 在本发明的树脂组合物含有布朗斯台德酸性化合物的情况下,其含量在树脂组合物总量中优选为0.0001~2.0质量%,更优选为0.001~1.0质量%,更进一步优选为0.001~0.05质量%。布朗斯台德酸性化合物的含量在上述范围内时,保存稳定性变得良好,能够得到高拉伸剪切粘接强度。

[0069] 从保存稳定性的观点考虑,树脂组合物总量中的上述1,1-二氰基乙烯(A)的含量优选为80质量%以下,更优选为50质量%以下,进一步优选为30质量%以下,更进一步优选为10质量%以下。

[0070] <其它成分>

[0071] 本发明的树脂组合物除了含有上述各成分以外,可以还含有溶剂、填充剂、增粘

剂、抗老化剂、增塑剂、阻燃剂、稳定剂和抗氧化剂等作为其它成分。

[0072] 在本发明的树脂组合物含有其它成分的情况下,其含量在树脂组合物总量中优选为0.001质量%以上,并且优选为10质量%以下,更优选为3质量%以下。

[0073] <树脂组合物的制造方法>

[0074] 本发明的树脂组合物的制造方法没有特别限制,例如可以通过包括将1,1-二氰基乙烯(A)、上述聚合性单体(B)和根据需要的其它成分进行混合的混合工序的制造方法来制造,但在空气中混合时,由于空气中的水分而聚合反应进行,因此优选在干燥气氛下进行制造。需要说明的是,将各成分混合的方法没有特别限制,可以用公知的方法进行混合。

[0075] [固化物]

[0076] 本发明的固化物是利用路易斯碱性化合物使上述的本发明的树脂组合物固化而得到的固化物,更具体而言,是以路易斯碱性化合物作为催化剂将上述树脂组合物中的各成分共聚而得到的共聚物。

[0077] <路易斯碱性化合物>

[0078] 本发明中使用的路易斯碱性化合物没有特别限制,例如可以使用选自水、醇和烷基胺中的一种以上,作为醇,可以列举甲醇、乙醇和丙醇等。

[0079] 作为烷基胺,可以列举三甲胺、三乙胺、三丙胺、三异丙胺、N,N-二甲基乙胺、N,N-二甲基丙胺和N,N-二甲基异丙胺等叔胺。

[0080] <固化物的制造方法>

[0081] 固化物的制造方法没有特别限制,可以通过将本发明的树脂组合物与路易斯碱性化合物在室温(23°C)下进行混合而得到,但通常可以通过使本发明的树脂组合物与空气中的水分(路易斯碱性化合物)反应而得到固化物。

[0082] 路易斯碱性化合物的量没有特别限制,相对于上述树脂组合物100质量份,优选为0.001~1.0质量份,进一步优选为0.01~0.5质量份。路易斯碱性化合物的含量在上述范围内时,上述树脂组合物快速反应。

[0083] [层叠体及其制造方法]

[0084] 本发明的层叠体是具有包含上述固化物的层的层叠体,对层叠构成没有特别限制,优选在两个被粘接物之间具有上述固化物。通过在两个被粘接物之间具有上述固化物,能够将粘接物彼此牢固地粘接。

[0085] 本发明的层叠体中使用的被粘接物没有特别限制,可以列举合成树脂、金属、陶瓷和布帛等。

[0086] 作为合成树脂,可以列举聚乙烯、聚丙烯、乙烯与碳原子数3~20的 $\alpha$ -烯烃(例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯等)中的一种以上的共聚物、乙烯-丙烯-二烯共聚物(EPDM)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物等聚烯烃树脂、聚氨酯树脂、聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚碳酸酯树脂等。

[0087] 作为金属,可以列举不锈钢板、冷轧钢板、合金化镀锌钢板等钢板。

[0088] 构成层叠体的被粘接物的厚度没有特别限制。另一方面,从将被粘接物彼此牢固地粘接的观点考虑,包含上述固化物的层的厚度优选为0.01~2.0mm,更优选为0.015~1.5mm,进一步优选为0.02~1.2mm。

[0089] 层叠体的制造方法没有特别限制,优选通过包括将第一被粘接物与第二被粘接物

利用上述树脂组合物进行粘接的粘接工序的本发明的层叠体的制造方法来制造。

[0090] 将第一被粘接物与第二被粘接物利用上述树脂组合物进行粘接的方法没有特别限制,例如可以通过在一个被粘接物上涂布上述树脂组合物、在其上重叠另一个被粘接物并使其固化来进行粘接。

[0091] 在被粘接物上涂布上述树脂组合物的方法没有特别限制,例如可以列举旋涂法、喷涂法、棒涂法、刮刀涂布法、辊涂法、辊式刮刀涂布法、刮板涂布法、模具涂布法和凹版涂布法等。

[0092] 对被粘接物的上述树脂组合物的涂布量没有特别限制,优选为 $0.01 \sim 3.0 \mu\text{L}/\text{mm}^2$ ,更优选为 $0.05 \sim 2.5 \mu\text{L}/\text{mm}^2$ ,进一步优选为 $0.1 \sim 2.0 \mu\text{L}/\text{mm}^2$ 。涂布量为上述下限值以上时,能够将粘接物彼此牢固地粘接。另一方面,涂布量为上述上限值以下时,能够以适当的量将两者粘接。

[0093] 实施例

[0094] 以下,通过实施例对本发明详细地进行说明,但本发明不限于这些实施例。

[0095] 实施例和比较例中使用的化合物如下。

[0096] <1,1-二氰基乙烯(A)>

[0097] 1,1-二氰基乙烯

[0098] <聚合性单体(B)>

[0099] 2-氰基丙烯酸乙酯(Aldrich公司制造)

[0100] 2-氰基丙烯酸丁酯(United States Biological公司制造)

[0101] 亚甲基丙二酸二乙酯(富士胶片和光纯药株式会社制造)

[0102] <布朗斯台德酸性化合物>

[0103] 甲磺酸

[0104] <层叠体的材料>

[0105] • 钢板(株式会社Standard Test Piece制造,纵25mm、横100mm、厚度1.6mm)

[0106] <实施例1>

[0107] 在干燥氮气下,将0.02g的1,1-二氰基乙烯(A)、0.98g的2-氰基丙烯酸乙酯(聚合性单体(B))进行混合。进一步将布朗斯台德酸性化合物(甲磺酸)以其含量在树脂组合物总量中为0.01质量%的方式配合到该混合物中,由此调配树脂组合物。按照JIS K6861:1995对该树脂组合物进行评价。具体而言,在钢板的 $12.5\text{mm} \times 25\text{mm}$ 的范围内涂布所得到的树脂组合物 $100 \mu\text{L}$ ,向该涂布面上重叠其它的钢板。然后,在室温( $23^\circ\text{C}$ )、湿度50%RH下静置1天,使水分作为路易斯碱性化合物混入,从而使树脂组合物固化,由此,将两张钢板粘接而得到层叠体。接着,在下述每个条件下对各个层叠体测定拉伸剪切粘接强度。将结果示于表1中。

[0108] <常态粘接试验>

[0109] 在25%RH、 $25^\circ\text{C}$ 下,利用万能材料试验机5969型(英斯特朗公司制造)以拉伸速度20mm/分钟测定层叠体的拉伸剪切粘接强度。

[0110] <耐热粘接试验>

[0111] 在恒温恒湿槽中,在25%RH、 $120^\circ\text{C}$ 下将层叠体静置3天,然后在25%RH、 $25^\circ\text{C}$ 下,利用万能材料试验机5969型(英斯特朗公司制造)以拉伸速度20mm/分钟测定层叠体的拉伸剪切粘接强度。

[0112] <耐湿粘接试验>

[0113] 在恒温恒湿槽中,在90%RH、40°C下将层叠体静置1天,然后在25%RH、25°C下,利用万能材料试验机5969型(英斯特朗公司制造)以拉伸速度20mm/分钟测定层叠体的拉伸剪切粘接强度。

[0114] <保存稳定性的评价方法>

[0115] 将按照实施例和比较例中记载的配合制备的树脂组合物在温度50°C、湿度50%的试验环境中静置3小时,确认有无析出物产生,由此评价保存稳定性。

[0116] <实施例2~16、比较例1~4>

[0117] 除了按照表1~3中记载的配合制备树脂组合物以外,与实施例1同样地制作层叠体,同样地测定拉伸剪切粘接强度。将结果示于表1~3中。

[0118] <实施例17~22>

[0119] 将按照表4中记载的配合制备的树脂组合物在温度50°C、湿度50%的试验环境下静置3小时,评价混入大气中的水分时有无析出物产生。将结果示于表4中。

[0120] [表1]

表1

			实施例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
配合 (质量份)	(A)	1,1-二氟基乙烯	2	5	8	10	50	90	99	99.9
	(B)	2-氟基丙烯酸乙酯	98	95	92	90	50	10	1	0.1
		2-氟基丙烯酸丁酯	-	-	-	-	-	-	-	-
		亚甲基丙二酸二乙酯	-	-	-	-	-	-	-	-
(A)与(B)的合计中的(A)的含量[质量%]			2.0	5.0	8.0	10.0	50.0	90.0	99.0	99.9
布朗斯台德 酸性化合物 (质量%)*1	甲磺酸		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
评价	常态下的 拉伸剪切粘接强度[MPa]		8.9	8.8	8.6	8.5	8.5	8.9	9.0	9.5
	耐热条件后的 拉伸剪切粘接强度[MPa]		1.25	2.86	3.22	3.89	4.05	5.15	5.05	6.27
	耐湿条件后的 拉伸剪切粘接强度[MPa]		1.81	1.78	2.24	2.52	3.52	4.00	6.92	4.07

\*1:树脂组合物中的布朗斯台德酸性化合物的含量

[0122] [表2]

表2

			实施例							
			9	10	11	12	13	14	15	16
配合 (质量份)	(A)	1,1-二氰基乙烯	2	2	99.9	99.9	50	50	90	90
	(B)	2-氰基丙烯酸乙酯	98	98	0.1	0.1	-	-	-	-
		2-氰基丙烯酸丁酯	-	-	-	-	50	-	10	-
		亚甲基丙二酸二乙酯	-	-	-	-	-	50	-	10
(A)与(B)的合计中的(A)的含量[质量%]			2.0	2.0	99.9	99.9	50.0	50.0	90.0	90.0
布朗斯台德 酸性化合物 (质量%)*1	甲磺酸		0.001	1.0	0.001	1.0	0.01	0.01	0.001	0.001
评价	常态下的 拉伸剪切粘接强度[MPa]		10	8.3	11.0	8.9	7.5	5.8	8.4	8.0
	耐热条件后的 拉伸剪切粘接强度[MPa]		1.52	1.20	6.69	6.10	3.74	2.45	5.00	4.55
	耐湿条件后的 拉伸剪切粘接强度[MPa]		1.90	1.76	4.52	3.83	3.50	2.20	3.95	3.22

\*1:树脂组合物中的布朗斯台德酸性化合物的含量

[0123]

[0124]

[表3]

表3

			比较例			
			1	2	3	4
配合 (质量份)	(A)	1,1-二氰基乙烯	-	1	-	-
	(B)	2-氰基丙烯酸乙酯	100	99	-	-
		2-氰基丙烯酸丁酯	-	-	100	-
		亚甲基丙二酸二乙酯	-	-	-	100
(A)与(B)的合计中的(A)的含量[质量%]			0.0	1.0	0.0	0.0
布朗斯台德 酸性化合物 (质量%)*1	甲磺酸		0.01	0.01	0.01	0.01
评价	常态下的 拉伸剪切粘接强度[MPa]		8.8	8.9	7.4	未固化
	耐热条件后的 拉伸剪切粘接强度[MPa]		0.81	0.80	0.66	未固化
	耐湿条件后的 拉伸剪切粘接强度[MPa]		1.61	1.66	1.70	未固化

[0125]

\*1:树脂组合物中的布朗斯台德酸性化合物的含量

[0126] [表4]

表4

			实施例					
			17	18	19	20	21	22
配合 (质量份)	(A)	1,1-二氰基乙烯	99.9	99.9	99.9	5	99.9	5
	(B)	2-氰基丙烯酸乙酯	0.1	0.1	0.1	95	0.1	95
布朗斯台德酸性 化合物(质量%)		甲磺酸	1.0	0.1	0.001	0.1	-	-
评价	保存稳定性评价后 有无析出物		无	无	无	无	有	有

[0127]

[0128] 由表1的结果可知,本发明的树脂组合物在作为粘接剂使用的情况下显示优良的耐热性和耐湿性。

[0129] 另外,由表4的结果可知,本发明的树脂组合物的保存稳定性也优良。