



(10) 授权公告号 CN 113039227 B

(45) 授权公告日 2023.08.11

(21) 申请号 201980074792.8

(22) 申请日 2019.11.11

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113039227 A

(43) 申请公布日 2021.06.25

(30) 优先权数据  
2018-214280 2018.11.15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.05.13

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2019/044194 2019.11.11

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02020/100832 JA 2020.05.22

(73) 专利权人 电化株式会社  
地址 日本东京

(72) 发明人 芹泽伸也

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司  
11332  
专利代理师 吕琳 朴秀玉

(51) Int.Cl.  
C08F 290/06 (2006.01)  
C09J 4/02 (2006.01)  
C08F 220/06 (2006.01)  
C08F 220/18 (2006.01)  
C09J 175/16 (2006.01)

(56) 对比文件  
JP 2008174707 A, 2008.07.31  
WO 2018003981 A1, 2018.01.04  
JP 2017125178 A, 2017.07.20

审查员 徐靖

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种含有下述(A)~(D)的组合物。其中,(A)相对于(A)和(B)的合计100质量份为40~75质量份的、数均分子量为5000以上的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯;(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、和(B-2)相对于(A)和(B)的合计100质量份为15~25质量份的(甲基)丙烯酸;(C)聚合引发剂以及(D)还原剂。

1. 一种组合物,其含有下述(A)~(D):

(A) 相对于(A)和(B)的合计100质量份为40~75质量份的、数均分子量为5000以上的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯;

(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、和相对于(A)和(B)的合计100质量份为15~25质量份的(B-2) (甲基)丙烯酸;

(C) 聚合引发剂;以及

(D) 还原剂。

2. 一种二剂型的组合物,其在将权利要求1所述的组合物分为第一剂和第二剂时,第一剂至少含有(C)聚合引发剂,第二剂至少含有(D)还原剂。

3. 一种固化性树脂组合物,其含有权利要求1或2所述的组合物。

4. 一种粘接剂组合物,其含有权利要求1或2所述的组合物。

5. 一种接合体,其由权利要求4所述的粘接剂组合物接合而成。

6. 一种如权利要求1或2所述的组合物,其在拉伸速度10mm/分钟下的断裂伸长率在-20℃下为20%以上,且80℃下的拉伸弹性模量为100MPa以上。

7. 一种如权利要求1或2所述的组合物,使其固化成JIS K7161-2:2014的附属书A中规定的1BA型哑铃试验片形状的固化体时,所述固化体在拉伸速度10mm/分钟下的断裂伸长率在-20℃下为20%以上,在23℃下为100%以上,且80℃下的拉伸弹性模量为100MPa以上。

## 组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种组合物。

### 背景技术

[0002] 以往,在汽车构件中使用钢板,但鉴于环境负荷,构件轻型化的需要提高。因此,并用比钢板轻型的铝、CFRP等的构件。将由它们的组合得到的异种材料接合而制造出的汽车也已经被制造/销售。

[0003] 然而,对于该接合,主要使用铆钉接合等机械接合,在异种材料的接合中使用的环氧系等的结构用粘接剂的应用部位受到限定。这是由于结构用粘接剂的耐久可靠性存在问题。具体而言,结构用粘接剂缺乏固化后的伸长性,无法缓和因接合异种材料时的线膨胀系数差产生的应力,因此存在耐久劣化而粘接面剥离的问题(专利文献1~4)。因此,为了缓和接合异种材料时的应力,提出了使用环氧树脂和潜伏型固化剂,固化后的伸长率为15%的一液环氧系粘接剂(专利文献5)。作为从低温至高温下具有高的弹性模量和伸长率,耐水性、耐热性优异的树脂组合物,报告了一种固化性树脂组合物,其特征在于,含有聚氨酯丙烯酸酯和单官能性不饱和化合物(专利文献6)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开平4-145185号公报

[0007] 专利文献2:日本特开平5-148337号公报

[0008] 专利文献3:日本特开平5-156227号公报

[0009] 专利文献4:日本特开平7-145225号公报

[0010] 专利文献5:日本特开2009-108278号公报

[0011] 专利文献6:日本特开昭63-090525号公报

### 发明内容

[0012] 发明所要解决的问题

[0013] 然而,在汽车行业中需要假定汽车构件暴露于宽广范围的温度。在汽车行业中,一般而言,低温环境是指-20℃以下,高温环境是指80℃以上(在通常使用的车室内无法假定的温度范围)。在专利文献5所示的方法中,固化体的伸长率小,无法充分缓和因接合异种材料时的线膨胀系数差产生的应力。特别是,环氧系粘接剂存在如下问题:缺乏低温环境下的伸长性,在-20℃或-20℃以下的寒冷地中粘接强度显著降低。另一方面,例如一部分的聚氨酯系粘接剂即使在低温环境下也具有高伸长率,但存在高温环境下的弹性模量低的倾向,在高温条件下无法维持充分的粘接强度。对于专利文献6所示的固化性树脂组合物,宣称固化体从低温至高温具有高的弹性模量和伸长率,并示出从20℃至60℃具有高弹性模量。但是,在专利文献6中,关于伸长率的温度依存性(特别是低温环境下的伸长率)没有记载,此外,关于在汽车行业中所说的高温环境下的拉伸弹性模量也没有记载。

[0014] 因此,本发明以提供以下组合物为课题,所述组合物具有在汽车行业中所要求的特性,即其固化体在低温下具有高伸长率,且在高温环境下也具有高弹性模量。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 即,本发明能提供如下方案。

[0017] <1>一种组合物,含有下述(A)~(D)。

[0018] (A)相对于(A)和(B)的合计100质量份为40~75质量份的、数均分子量为5000以上的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯;

[0019] (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、和(B-2)相对于(A)和(B)的合计100质量份为15~25质量份的(甲基)丙烯酸;

[0020] (C)聚合引发剂;以及

[0021] (D)还原剂。

[0022] <2>一种二剂型的组合物,其在将<1>所述的组合物分为第一剂和第二剂时,第一剂至少含有(C)聚合引发剂,第二剂至少含有(D)还原剂。

[0023] <3>一种固化性树脂组合物,其含有<1>或<2>所述的组合物。

[0024] <4>一种粘接剂组合物,其含有<1>或<2>所述的组合物。

[0025] <5>一种接合体,其由<4>所述的粘接剂组合物接合而成。

[0026] <6>一种组合物,其在拉伸速度10mm/分钟下的断裂伸长率在-20℃下为20%以上,且80℃下的拉伸弹性模量为100MPa以上。

[0027] <7>一种组合物,使其固化成JIS K7161-2:2014的附属书A所规定的1BA型哑铃试验片形状的固化体时,所述固化体在拉伸速度10mm/分钟下的断裂伸长率在-20℃下为20%以上,在23℃下为100%以上,且80℃下的拉伸弹性模量为100MPa以上。

[0028] <8>根据<6>或<7>所述的组合物,其中,组合物含有(A)聚氨酯(甲基)丙烯酸酯和(B)不具有氨基甲酸酯键的(甲基)丙烯酸化合物。

[0029] <9>根据<8>所述的组合物,其中,(B)(甲基)丙烯酸化合物含有(B-1)不具有氨基甲酸酯键的(甲基)丙烯酸酯和(B-2)(甲基)丙烯酸。

[0030] <10>根据<8>或<9>所述的组合物,其中,(A)聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的使用量相对于(A)和(B)的合计100质量份为40~75质量份。

[0031] <11>根据<8>~<10>中任一项所述的组合物,其中,(A)聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的数均分子量为5000以上。

[0032] <12>根据<8>~<11>中任一项所述的组合物,其中,(B-2)(甲基)丙烯酸的使用量相对于(A)和(B)的合计100质量份为15~25质量份。

[0033] <13>根据<8>~<12>中任一项所述的组合物,其中,还含有(C)聚合引发剂和(D)还原剂。

[0034] <14>一种二剂型的组合物,其在将<13>所述的组合物分为第一剂和第二剂时,第一剂至少含有(C)聚合引发剂,第二剂至少含有(D)还原剂。

[0035] <15>一种固化性树脂组合物,其含有<6>~<14>中任一项所述的组合物。

[0036] <16>一种粘接剂组合物,其含有<6>~<14>中任一项所述的组合物。

[0037] <17>一种接合体,其由<16>所述的粘接剂组合物接合而成。

[0038] 发明效果

[0039] 本发明提供一种组合物,所述组合物具有作为汽车行业中要求的特性,即在低温下具有高伸长率,且在高温环境下也具有高弹性模量。

### 具体实施方式

[0040] 本说明书中的数值范围只要没有特别说明,则设为包含其上限值和下限值。

[0041] 本实施方式优选含有(A)聚氨酯(甲基)丙烯酸酯和(B) (甲基)丙烯酸化合物。进一步,本实施方式优选含有(C)聚合引发剂、(D)还原剂。

[0042] 就本实施方式而言,优选的是,使其固化成JIS K7161-2:2014的附属书A中规定的1BA型哑铃试验片形状的固化体时,该固化体在拉伸速度10mm/分钟下的断裂伸长率在-20℃下为20%以上。就本实施方式而言,优选的是,80℃下的拉伸弹性模量为100MPa以上。

[0043] 进一步,就本实施方式而言,优选的是,使其固化成JIS K7161-2:2014的附属书A中规定的1BA型哑铃试验片形状的固化体时,该固化体在拉伸速度10mm/分钟下的断裂伸长率在23℃下为100%以上。

[0044] 通过上述限定,可得到固化体从低温至高温具有高伸长率,且在高温环境下也具有高弹性模量的组合物。

[0045] ((A)聚氨酯(甲基)丙烯酸酯)

[0046] (A)聚氨酯(甲基)丙烯酸酯是指,例如,通过使多元醇化合物(以后,以X表示)、有机多异氰酸酯化合物(以后,以Y表示)以及(甲基)丙烯酸羟基酯(以后,以Z表示)反应(例如,缩聚反应)而得到的、在分子内具有氨基甲酸酯键的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯。

[0047] 作为多元醇化合物(X)(以下,有时也简称为多元醇),可列举出聚醚型、聚酯型等。多元醇也可以为多价醇。在多元醇中,优选选自新戊二醇、四亚甲基醚二醇、丁二醇、己二醇、聚酯多元醇中的一种以上。

[0048] 聚酯多元醇是指(1)多元醇与(2)多元酸的缩聚物。

[0049] 在多元酸中,优选二羧酸。作为二羧酸,优选选自马来酸酐、马来酸、富马酸、衣康酸酐、衣康酸、己二酸、间苯二甲酸中的一种以上,更优选己二酸。

[0050] 聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的制法例如记载于日本特开平7-25957号公报、日本特开2002-173515号公报、日本特开平7-292048号公报、日本特开2000-351819号公报等。

[0051] 作为有机多异氰酸酯化合物(Y)(以下,有时也简称为异氰酸酯),例如,可以使用芳香族系、脂肪族系、环式脂肪族系、脂环式系等的多异氰酸酯。在异氰酸酯中,优选选自异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HMDI)、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯(氢化MDI)中的一种以上,更优选异佛尔酮二异氰酸酯。

[0052] 作为(甲基)丙烯酸羟基酯(Z)(以下,有时也简称为(甲基)丙烯酸羟基酯),优选(甲基)丙烯酸羟基烷基酯。

[0053] 在(甲基)丙烯酸羟基烷基酯中,优选由式(1)表示的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯。

[0054] 式(1)

[0055]  $Z-O-(R^1-O-)_p-H$

[0056] (式中,Z表示(甲基)丙烯酰基, $R^1$ 表示亚烷基,p表示1~10的整数。)

[0057] 式(1)中的 $R^1$ 的亚烷基的碳原子数优选为1~8,更优选为2~6。

[0058] 在(甲基)丙烯酸羟基烷基酯中,优选选自(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸

2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯中的一种以上,更优选(甲基)丙烯酸2-羟乙酯。

[0059] 聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的数均分子量优选为5000以上,更优选为7000以上,最优选为18000以上。若数均分子量为5000以上,则低温下的断裂伸长率大。聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的数均分子量优选为50000以下,更优选为30000以下。

[0060] 本实施方式的数均分子量是通过凝胶渗透色谱(GPC)法测定出的标准聚苯乙烯换算的值。具体而言,数均分子量在下述的条件下,将四氢呋喃用作溶剂,使用GPC系统(Tosoh公司制SC-8010),以市售的标准聚苯乙烯制作校准线而求出。

[0061] 流速:1.0ml/min

[0062] 设定温度:40℃

[0063] 色谱柱构成:Tosoh公司制“TSK guardcolumn MP(×L)”6.0mmID×4.0cm1根和Tosoh公司制“TSK-GELMULTIPOREHXL-M”7.8mmID×30.0cm(理论塔板数16000段)2根,合计3根(作为整体的理论塔板数32000段)

[0064] 样品注入量:100μl(试样液浓度1mg/ml)

[0065] 送液压力:39kg/cm<sup>2</sup>

[0066] 检测器:RI检测器

[0067] (A)聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的使用量相对于(A)和(B)的合计100质量份优选为40~75质量份,更优选为44~75质量份。若使用量为40质量份以上,则低温下的断裂伸长率大。若使用量为75质量份以下,则粘接性大。

[0068] (B)(甲基)丙烯酸化合物)

[0069] (B)(甲基)丙烯酸化合物是指,具有(甲基)丙烯酰基的自由基聚合性化合物。(B)(甲基)丙烯酸化合物设为(A)聚氨酯(甲基)丙烯酸酯以外的化合物。

[0070] (B)(甲基)丙烯酸化合物优选含有(B-1)不具有氨基甲酸酯键的(甲基)丙烯酸酯和(B-2)(甲基)丙烯酸。

[0071] (B-1)(甲基)丙烯酸酯是指(B-2)(甲基)丙烯酸以外的(甲基)丙烯酸化合物。

[0072] 作为(甲基)丙烯酸酯,可列举出单官能(甲基)丙烯酸酯和/或多官能(甲基)丙烯酸酯。多官能(甲基)丙烯酸酯是指,具有两个以上(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸化合物。单官能(甲基)丙烯酸酯是指,具有一个(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸化合物。在(甲基)丙烯酸酯中,优选单官能(甲基)丙烯酸酯。

[0073] 作为(甲基)丙烯酸酯,优选选自具有烃基的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟基烷基酯中的一种以上。在(甲基)丙烯酸酯中,优选具有烃基的(甲基)丙烯酸酯。作为烃基,优选未取代。作为烃基,优选碳原子数为2~16。作为烃基,优选饱和脂肪族烃基。

[0074] 作为烃基,优选选自烷基、亚烷基中的一种以上。作为烃基,优选脂肪族烃基。作为脂肪族烃基,优选选自脂环式烃基、非脂环式烃基中的一种以上,更优选脂环式烃基。

[0075] 作为脂环式烃基,优选异冰片基。作为非脂环式烃基,优选乙基己基。作为(甲基)丙烯酸羟基烷基酯,可列举出上述的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯。

[0076] (B)(甲基)丙烯酸化合物的使用量相对于(A)和(B)的合计100质量份优选为25~60质量份,更优选为25~56质量份。若使用量为25质量份以上,则粘接性大。若使用量为60质量份以下,则低温下的断裂伸长率大。

[0077] (B-1)(甲基)丙烯酸酯的使用量相对于(A)和(B)的合计100质量份优选为1~38

质量份,更优选为5~38质量份。若使用量为1质量份以上,则粘接性大。若使用量为38质量份以下,则粘接性大。

[0078] (B-2) (甲基)丙烯酸与(甲基)丙烯酸酯不同,是在高温环境下也予以高拉伸弹性模量的成分。虽然是假说,但本发明人认为(甲基)丙烯酸通过其羧基与其他分子产生氢键,有助于拉伸弹性模量。认为该效果即使是像(甲基)丙烯酸异冰片酯那样体积大的高分子量的物质,也无法通过(甲基)丙烯酸酯单独来得到,终究是通过(甲基)丙烯酸酯与(甲基)丙烯酸共存而得到的协同效果。作为(B-2) (甲基)丙烯酸,优选甲基丙烯酸。

[0079] (B-2) (甲基)丙烯酸的使用量相对于(A)和(B)的合计100质量份优选为15~25质量份,更优选为15~24质量份。若使用量为15质量份以上,则高温下的拉伸弹性模量大。若使用量为25质量份以下,则低温下的断裂伸长率大。

[0080] ((C)聚合引发剂)

[0081] 作为本实施方式中使用的聚合引发剂,从反应性的方面考虑,优选有机过氧化物。

[0082] 作为有机过氧化物,可列举出过氧化氢异丙苯、过氧化氢对孟烷、叔丁基过氧化氢等。其中,从反应性的方面考虑,优选过氧化氢异丙苯。

[0083] (C)聚合引发剂的使用量相对于(A)和(B)的合计100质量份(即,按配比(outer percentage)计)优选为0.1~20质量份,更优选为0.5~15质量份。若使用量为0.1质量份以上,则固化速度变快,若使用量为20质量份以下,则储藏稳定性良好。

[0084] ((D)还原剂)

[0085] 作为本实施方式中使用的还原剂,只要是与所述聚合引发剂反应,产生自由基的公知的还原剂就能使用。作为还原剂,优选选自叔胺、硫脲衍生物以及过渡金属盐中的一种以上,更优选过渡金属盐。作为过渡金属盐,可列举出环烷酸钴、环烷酸铜以及乙酰丙酮氧钒等。在过渡金属盐中,优选乙酰丙酮氧钒。

[0086] (D)还原剂的使用量相对于(A)和(B)的合计100质量份(即,按配比计)优选为0.01~10质量份,更优选为0.1~5质量份。若使用量为0.01质量份以上,则固化速度变快,若使用量为10质量份以下,则储藏稳定性良好。

[0087] 本实施方式例如能用作二剂型的固化性树脂组合物。关于二剂型,在储藏中将本实施方式的固化性树脂成分的全部必须成分不混合地分为第一剂和第二剂,一方至少含有(C)聚合引发剂,另一方至少含有(D)还原剂。在该情况下,通过同时或分别涂布第一剂、第二剂并接触、固化,能用作二剂型的固化性树脂组合物。

[0088] 本实施方式例如能用作粘接剂组合物。能通过本实施方式的粘接剂组合物将被粘物接合来制作接合体。关于被粘物的各种材料,为纸、木材、陶瓷、玻璃、陶瓷器、橡胶、塑料、砂浆、混凝土以及金属等,没有特别限制。

[0089] [实施例]

[0090] 以下,通过实验例对本实施方式进行详细说明。以下,各种物质的使用量的单位以质量份表示。

[0091] 聚氨酯(甲基)丙烯酸酯通过使多元醇、异氰酸酯、(甲基)丙烯酸羟基酯进行反应而得到。

[0092] (各种物质)

[0093] 聚氨酯丙烯酸酯A:数均分子量20000。多元醇为使多元醇A与二羧酸缩聚而得的聚

酯多元醇。多元醇A为丁二醇和己二醇。二羧酸为己二酸。异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯。(甲基)丙烯酸羟基酯为丙烯酸2-羟乙酯。

[0094] 聚氨酯丙烯酸酯B:数均分子量7000。多元醇为使多元醇B与二羧酸缩聚而得的聚酯多元醇。多元醇B为辛戊二醇。二羧酸为己二酸。异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯。(甲基)丙烯酸羟基酯为丙烯酸2-羟乙酯。

[0095] 聚氨酯丙烯酸酯C:数均分子量5000。多元醇为四亚甲基二醇。异氰酸酯为氢化二苯基甲烷二异氰酸酯。(甲基)丙烯酸羟基酯为丙烯酸2-羟乙酯。

[0096] 聚氨酯丙烯酸酯D:数均分子量3500。多元醇为使多元醇A与二羧酸缩聚而得的聚酯多元醇。多元醇A为丁二醇和己二醇。二羧酸为己二酸。异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯。(甲基)丙烯酸羟基酯为丙烯酸2-羟乙酯。

[0097] 聚氨酯丙烯酸酯E:数均分子量12000。多元醇为四亚甲基二醇。异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯。(甲基)丙烯酸羟基酯为丙烯酸2-羟乙酯。

[0098] 甲基丙烯酸:市售品。

[0099] 甲基丙烯酸羟丙酯:市售品。

[0100] 甲基丙烯酸乙基己基酯:市售品。

[0101] 丙烯酸异冰片酯:市售品。

[0102] 过氧化氢异丙苯:市售品。

[0103] 乙酰丙酮氧钒:市售品。

[0104] 各种物性如下所述地进行了测定。

[0105] (断裂伸长率/拉伸弹性模量)

[0106] 对表1记载的温度下的物性进行了测定。依据基于JIS K7161-1:2014和K7161-2:2014的“塑料-拉伸特性的求出方法”进行的试验方法。使用在23℃、相对湿度50%的环境下养护(curing)了24小时的1BA型哑铃形状的试验片的固化体,在23℃的氛围下以拉伸速度10mm/分钟的条件进行了测定。拉伸试验机使用“INSTRON5967”(INSTRON公司制),测定出断裂伸长率、拉伸弹性模量。作为高温下的评价,将在23℃、相对湿度50%的环境下养护了24小时的试样在80℃的高温槽SPHH-201(ESPEC公司制,注册商标)中加热30分钟后,在80℃氛围下同样地进行了评价。作为低温下的评价,将在23℃,相对湿度50%的环境下养护了24小时的试样在-20℃的低温恒温器WU-200(ESPEC公司制,注册商标)中冷却30分钟,在-20℃的氛围下同样地进行了评价。拉伸弹性模量依据JIS K7161-2:2014,根据由应力/应变曲线的应变0.05%至0.2%之间的线性回归形成的斜率求出。

[0107] 断裂伸长率在-20℃的氛围下为20%以上,断裂伸长率在23℃的氛围下为100%以上,断裂伸长率在80℃的氛围下为100%以上,80℃的氛围下的拉伸弹性模量为100MPa以上,从汽车行业中的低温环境下也具有充分的伸长率,高温环境下也能用作结构用粘接剂的方面考虑,是优选的。

[0108] (剪切粘接强度)

[0109] 对表1记载的温度中的物性进行了测定。依据JIS K6850:1999。在一张试验片(100×25×5mm的SPCC)的单面涂布将二剂混合而成的粘接剂组合物,立即与另一张试验片(100×25×5mm的SPCC)叠合并贴合后,在室温下养护24小时,将其作为拉伸剪切粘接强度(以下,有时也简称为剪切粘接强度)测定用试样。为了使粘接剂组合物层的厚度均匀化,向粘



接剂组合物中添加微量粒径125 $\mu\text{m}$ 的玻璃珠。拉伸剪切粘接强度(单位:MPa)在温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度50%的环境下以拉伸速度10mm/分钟进行了测定。

[0110] 拉伸剪切粘接强度在23 $^{\circ}\text{C}$ 的氛围下为20MPa以上,从能用作结构用粘接剂的方面考虑,是优选的。

[0111] (实验例1~10)

[0112] 以表1~2的组成比来混合各种物质,制备出由表1所示的第一剂和第二剂构成的粘接剂组合物。将第一剂与第二剂按质量比各自等量混合。对所得到的二剂型粘接剂组合物测定出物性。将结果一并示于表1~2。需要说明的是,(C)和(D)的量以相对于(A)和(B)的合计100质量份的配比来记载。

[0113] [表1]

[0114]

实验No.		实验例1		实验例2		实验例3		实验例4	
		第一剂	第二剂	第一剂	第二剂	第一剂	第二剂	第一剂	第二剂
(A) 聚氨基(甲基)丙烯酸酯	聚氨基丙烯酸酯A (数均分子量: 20000)	44%	44%						
	聚氨基丙烯酸酯B (数均分子量: 7000)			66%	66%				
	聚氨基丙烯酸酯C (数均分子量: 5000)					75%	75%		
	聚氨基丙烯酸酯D (数均分子量: 3500)								
	聚氨基丙烯酸酯E (数均分子量: 12000)							71%	71%
(B) (甲基)丙烯酸化合物	甲基丙烯酸	18%	18%	18%	18%	15%	15%	24%	24%
	甲基丙烯酸羟丙酯	7%	7%			2%	2%		
	基丙烯酸乙基酯	7%	7%			8%	8%		
	丙烯酸异冰片酯	24%	24%	16%	16%			5%	5%
(A) + (B)		100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
(C) 聚合引发剂		3%		3%		3%		3%	
(D) 还原剂			0.5%		0.5%		0.5%		0.5%
断裂伸长率[%]	过氧化氢异丙苯		25		30		20		60
	乙醯丙酮氧钒		250		175		125		230
			>300		250		200		170
拉伸弹性模量[MPa]			130		120		150		120
			25		26		23		26
剪切粘接强度[MPa]		实验例		实验例		实验例		实验例	
备注		实验例		实验例		实验例		实验例	

%为质量%。

[0115]

[表2]

[0116]

实验No.	实验例5		实验例6		实验例7		实验例8		实验例9		实验例10	
	第一剂	第二剂	第一剂	第二剂	第一剂	第二剂	第一剂	第二剂	第一剂	第二剂	第一剂	第二剂
(A) 聚氨酯(甲基) 丙烯酸酯	聚氢酯丙烯酸酯A (数均分子量: 20000)	35%			57%	57%	47%	47%	65%	65%	80%	80%
	聚氢酯丙烯酸酯B (数均分子量: 7000)											
	聚氢酯丙烯酸酯C (数均分子量: 5000)											
	聚氢酯丙烯酸酯D (数均分子量: 3500)		75%									
	聚氢酯丙烯酸酯E (数均分子量: 12000)											
(B) (甲基) 丙烯酸化合物	甲基丙烯酸	18%	15%	15%	12%	12%	28%	28%	0%	0%	15%	15%
	甲基丙烯酸羟丙酯	14%	2%	2%							5%	5%
	甲基丙烯酸乙基酯	14%	8%	8%								
	丙烯酸异冰片酯	19%	19%		31%	31%	25%	25%	35%	35%		
(C) 聚合引发剂	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	
(D) 还原剂	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%	
断裂伸长率[%]	过氧化氢异丙苯											
	乙醚丙酮氧钒	10	8	200	200	10	10	300	300	36	36	
	-20°C	250	100	230	230	220	220	240	240	240		
拉伸弹性模量[MPa]	80°C	>300	150	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	
	80°C	210	190	30	30	280	280	20	20	85		
	23°C	25	22	20	20	28	28	15	15	20		
剪切粘接强度[MPa]	比较例	比较例	比较例	比较例	比较例	比较例	比较例	比较例	比较例	比较例	比较例	
备注												

%为质量%。

[0117] 如表1~2所示,判断为以下内容。在本实施方式的组成中,-20°C下的低温环境下的断裂伸长率为20%以上,23°C的常温环境下断裂伸长率为100%以上,且80°C的高温环境

下的拉伸弹性模量为100MPa以上。

[0118] 在实验例5,聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的使用量少,因此低温下的断裂伸长率小。在实验例6,聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的数均分子量小,因此低温下的断裂伸长率小。在实验例7,(甲基)丙烯酸的使用量少,因此高温下的拉伸弹性模量小。在实验例8,(甲基)丙烯酸的使用量多,因此低温下的断裂伸长率小。在实验例9,未使用(甲基)丙烯酸,因此高温下的拉伸弹性模量小。在实验例10,聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的使用量过多,因此高温下的拉伸弹性模量小。

[0119] 因此,根据本实施方式,可得到固化体从低温至高温具有高伸长率,且在高温环境下也具有高弹性模量的固化性树脂组合物。

[0120] 本实施方式例如对于由异种材料构成的汽车构件,能提供一种能从低温环境至高温环境充分缓和因异种材料之间的线膨胀系数差产生的应力、具有充分的粘接强度的粘接剂组合物。

[0121] 在汽车构件、电气制品壳体等用途中,要求实用时不被破坏。因此,要求在维持高拉伸弹性模量(例如刚性)的状态下也维持高断裂伸长率(例如耐冲击性)。即,要求弹性模量和拉伸断裂点伸长率大的组合物。

[0122] 本实施方式的粘接剂组合物具有高刚性和高耐冲击性,因此能用于汽车构件、电气制品壳体的异种接合等。