



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110564311 B

(45) 授权公告日 2021.06.08

(21) 申请号 201910874776.9	C08F 236/12 (2006.01)
(22) 申请日 2019.09.17	C08F 222/32 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	C08F 212/14 (2006.01)
申请公布号 CN 110564311 A	C08F 220/14 (2006.01)
(43) 申请公布日 2019.12.13	C08F 220/18 (2006.01)
(73) 专利权人 浙江派菲特新材料科技有限公司	(56) 对比文件
地址 315000 浙江省宁波市高新区木槿路	CN 109021843 A, 2018.12.18
96号5#厂房A2-1	CN 101967354 A, 2011.02.09
(72) 发明人 林闪光 叶善明 金艳 应磊	CN 104130607 A, 2014.11.05
(74) 专利代理机构 宁波知坤专利代理事务所	CN 104708875 A, 2015.06.17
(特殊普通合伙) 33312	CN 105315902 A, 2016.02.10
代理人 邹艳霜	CN 1138614 A, 1996.12.25
(51) Int. Cl.	CN 108463525 A, 2018.08.28
C09J 4/06 (2006.01)	CN 108587484 A, 2018.09.28
C09J 4/04 (2006.01)	US 2006014882 A1, 2006.01.19
	审查员 毕晓博

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种抗冲击低白化瞬干胶的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种抗冲击低白化瞬干胶的制备方法,其包括以下步骤:S1:将 α -氰基丙烯酸酯为主的功能性单体、丁二烯气体单体和磺酸基类单体进行共聚,得到丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸酯预聚体;S2:通过减压蒸馏、沉淀分离和超临界分离的方式,得到提纯后的丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸酯预聚体;S3:将丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸酯预聚体与 α -氰基丙烯酸正丁酯搅拌均匀,得到所述抗冲击低白化瞬干胶。本发明的瞬干胶固化速度快,粘接强度高,操作简单、方便;同时,具有优异的抗冲击性和低白化性能。

CN 110564311 B

1. 一种抗冲击低白化瞬干胶的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

S1:丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体的制备:将 α -氰基丙烯酸乙酯为主的功能性单体和溶剂加入到反应釜中,在惰性气氛的保护下,通入丁二烯气体进行聚合反应,并引入磺酸基类单体参与共聚,反应过程中缓慢滴加丙烯酸酯类单体在溶剂中进行聚合,滴加完成后,再加入阻聚剂终止反应,制备得到丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体;

S2:丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体的提纯:将步骤S1制备得到的丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体及其含有的未参加反应的单体、溶剂和其他小分子物质,先通过减压蒸馏方式去除丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体中含有的高沸点有机化合物,再通过丙酮中进行沉淀分离,最后通入超临界二氧化碳,并通过缓慢的压力释放分离出残留的剩余未反应单体和其他有机小分子物质,即得到提纯后的丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体;

S3:瞬干胶的制备:将步骤S2得到的丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体与 α -氰基丙烯酸正丁酯搅拌混合均匀,得到所述抗冲击低白化瞬干胶。

2. 如权利要求1所述的抗冲击低白化瞬干胶的制备方法,其特征在于,在步骤S1中,所述丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体的共聚单体重量配比:功能性单体5~15%、丁二烯单体40~60%、磺酸基类单体5~15%、丙烯酸酯类单体30~50%。

3. 如权利要求1所述的抗冲击低白化瞬干胶的制备方法,其特征在于,在步骤S1中,所述磺酸基类单体为4-乙烯基苯甲烷磺酸钠盐、乙烯基磺酸、甲基丙烯磺酸钠、3-丙-2-烯酰氧基丙烷-1-磺酸钠中的至少一种。

4. 如权利要求1所述的抗冲击低白化瞬干胶的制备方法,其特征在于,在步骤S1中,所述丙烯酸酯类单体为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸十三烷基酯中的至少一种。

5. 如权利要求1所述的抗冲击低白化瞬干胶的制备方法,其特征在于,在步骤S1中,所述溶剂为咪唑类含硅离子液体。

6. 如权利要求1所述的抗冲击低白化瞬干胶的制备方法,其特征在于,在步骤S1中,所述阻聚剂由质量比为5~15:1的对苯二酚和二氧化硫组成。

7. 如权利要求1所述的抗冲击低白化瞬干胶的制备方法,其特征在于,在步骤S1中,所述阻聚剂的加入量为所有共聚单体总重的0.01~0.5wt%。

8. 如权利要求1所述的抗冲击低白化瞬干胶的制备方法,其特征在于,在步骤S3中,所述丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体与 α -氰基丙烯酸正丁酯的质量比为3~18:82~97。

一种抗冲击低白化瞬干胶的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及瞬干胶的技术领域,尤其涉及一种抗冲击低白化瞬干胶的制备方法。

背景技术

[0002] 瞬干胶的主要成份是 α -氰基丙烯酸酯胶,它是一种单组分、低粘度、透明、常温快速固化胶粘剂。粘接面广,对绝大多数材料都有良好的粘接能力,是重要的室温固化胶种之一。单纯 α -氰基丙烯酸酯单体形成的胶,反应速度过快,脆性大,抗冲击性能差,多用于临时性粘接。

[0003] 另外,传统瞬干胶在施工过程中,由于 α -氰基丙烯酸酯胶单体的挥发性,容易在胶面交联反应形成一层白雾,给施工造成严重影响,如何降低瞬干胶的白化率,使涂胶固化后的产品不会产生发白现象,是困扰本领域技术人员的长期问题。

发明内容

[0004] 鉴于以上现有技术的不足之处,本发明提供了一种抗冲击低白化瞬干胶的制备方法,以解决传统瞬干胶,其抗冲击性能差、容易产生白化现象的技术问题,从而改善了瞬干胶的使用效果。

[0005] 为达到以上目的,本发明采用的技术方案为:

[0006] 一种抗冲击低白化瞬干胶的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:

[0007] S1:丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体的制备:将 α -氰基丙烯酸乙酯为主的功能性单体和溶剂加入到反应釜中,在惰性气氛的保护下,通入丁二烯气体进行聚合反应,并引入磺酸基类单体参与共聚,反应过程中缓慢滴加丙烯酸酯类单体在溶剂中进行聚合,滴加完成后,再加入阻聚剂终止反应,制备得到丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体;

[0008] S2:丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体的提纯:将步骤S1制备得到的丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体及其含有的未参加反应的单体、溶剂和其他小分子物质,先通过减压蒸馏方式去除丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体中含有的高沸点有机化合物,再通过丙酮中进行沉淀分离,最后通入超临界二氧化碳,并通过缓慢的压力释放分离出残留的剩余未反应单体和其他有机小分子物质,即得到提纯后的丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体;

[0009] 步骤S2经过减压蒸馏、沉淀分离和超临界分离的方式,使预聚体与低分子化合物得以有效分离,得到纯化的预聚体,从而减少由于瞬干胶中存在不参与反应但易于挥发的低分子有机物而加剧瞬干胶恶化的现象;

[0010] S3:瞬干胶的制备:将步骤S2得到的丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体与 α -氰基丙烯酸正丁酯搅拌混合均匀,得到所述抗冲击低白化瞬干胶。

[0011] 本发明的瞬干胶,通过丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体和 α -氰基丙烯酸正丁酯单体发生的聚合反应形成胶状物,以提高瞬干胶抗冲击性能的同时,

降低了瞬干胶的白化率。

[0012] 在步骤S3瞬干胶的制备过程中,还添加有无机纳米填料和/或稳定剂。

[0013] 所述无机纳米填料为纳米碳酸钙或者纳米二氧化钛,用以增强瞬干胶的强度。

[0014] 所述稳定剂由质量比为1:1的3,5-二叔丁基苯酚和聚乙烯吡咯烷酮组成,用以提高瞬干胶的稳定性,延长瞬干胶的保存期限,提高其耐久性。

[0015] 进一步地,在步骤S1中,所述丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体的共聚单体重量配比:功能性单体5~15%、丁二烯单体40~60%、磺酸基类单体5~15%、丙烯酸酯类单体30~50%。

[0016] 进一步地,在步骤S1中,所述磺酸基类单体为4-乙烯基苯甲烷磺酸钠盐、乙烯基磺酸、甲基丙烯磺酸钠、3-丙-2-烯酰氧基丙烷-1-磺酸钠、2-甲基丙-2-烯-1-磺酸钠中的至少一种。

[0017] 进一步地,在步骤S1中,所述丙烯酸酯类单体为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸十三烷基酯中的至少一种。

[0018] 进一步地,在步骤S1中,所述溶剂为咪唑类含硅离子液体。

[0019] 进一步地,在步骤S1中,所述阻聚剂由质量比为5~15:1的对苯二酚和二氧化硫组成。

[0020] 进一步地,在步骤S1中,所述阻聚剂的加入量为所有共聚单体总重的0.01~0.5wt%。

[0021] 进一步地,在步骤S3中,所述丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体与 α -氰基丙烯酸正丁酯的质量比为3~18:82~97。

[0022] 本发明的有益效果:

[0023] 本发明的瞬干胶,通过丁二烯单体与丙烯酸酯类单体的聚合反应,得到的共聚物具有良好的柔韧性,提高了瞬干胶的抗冲击性能。通过磺酸基官能团的引入,由于磺酸基的阴离子酸根特性,降低了瞬干胶的原料组分的蒸汽压,进而减少了瞬干胶出现白化现象的发生率;同时,由于磺酸基的亲水性,使得到瞬干胶更加适用于与基体接触,形成致密的胶层,从而提高瞬干胶的使用效果和使用寿命。

[0024] 本发明的瞬干胶固化速度快,粘接强度高,操作简单、方便,适用于接合区域无白色残留物的场景。

具体实施方式

[0025] 以下描述用于揭露本发明以使本领域技术人员能够实现本发明。以下描述中的优选实施例只作为举例,本领域技术人员可以想到其他显而易见的变型。

[0026] 实施例1

[0027] 本实施例的抗冲击低白化瞬干胶的制备方法,其包括以下步骤:

[0028] S1:丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体的制备:将 α -氰基丙烯酸乙酯为主的功能性单体和溶剂加入到反应釜中,在惰性气氛的保护下,通入丁二烯气体进行聚合反应,并引入磺酸基类单体参与共聚,反应过程中缓慢滴加丙烯酸酯类单体在溶剂中进行聚合,滴加完成后,再加入阻聚剂终止反应,制备得到丁二烯/丙烯酸酯共聚物改

性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体;所述丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体的共聚单体重量配比:功能性单体10%、丁二烯单体50%、磺酸基类单体10%、丙烯酸酯类单体30%;所述磺酸基类单体为4-乙烯基苯甲烷磺酸钠盐;丙烯酸酯类单体为摩尔比1:1的丙烯酸甲酯、丙烯酸十三烷基酯组成;所述阻聚剂由质量比为10:1的对苯二酚和二氧化硫组成;所述阻聚剂的加入量为所有共聚单体总重的0.2wt%;

[0029] S2:丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体的提纯:将步骤S1制备得到的丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体及其含有的未参加反应的单体、溶剂和其他小分子物质,先通过减压蒸馏方式去除丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体中含有的高沸点有机化合物,再通过丙酮中进行沉淀分离,最后通入超临界二氧化碳,并通过缓慢的压力释放分离出残留的剩余未反应单体和其他有机小分子物质,即得到提纯后的丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体;

[0030] S3:瞬干胶的制备:将步骤S2得到的丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体与 α -氰基丙烯酸正丁酯搅拌均匀,得到所述抗冲击低白化瞬干胶。所述丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体与 α -氰基丙烯酸正丁酯的质量比为9:91。

[0031] 实施例2

[0032] 本实施例的抗冲击低白化瞬干胶的制备方法,其包括以下步骤:

[0033] S1:丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体的制备:将 α -氰基丙烯酸乙酯为主的功能性单体和溶剂加入到反应釜中,在惰性气氛的保护下,通入丁二烯气体进行聚合反应,并引入磺酸基类单体参与共聚,反应过程中缓慢滴加丙烯酸酯类单体在溶剂中进行聚合,滴加完成后,再加入阻聚剂终止反应,制备得到丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体;所述丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体的共聚单体重量配比:功能性单体5%、丁二烯单体40%、磺酸基类单体5%、丙烯酸酯类单体50%;所述磺酸基类单体为摩尔比1:1的乙烯基磺酸和2-甲基丙-2-烯-1-磺酸钠组成;丙烯酸酯类单体为摩尔比2:1的丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸丁酯组成;所述阻聚剂由质量比为5:1的对苯二酚和二氧化硫组成;所述阻聚剂的加入量为所有共聚单体总重的0.05wt%;

[0034] S2:丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体的提纯:将步骤S1制备得到的丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体及其含有的未参加反应的单体、溶剂和其他小分子物质,先通过减压蒸馏方式去除丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体中含有的高沸点有机化合物,再通过丙酮中进行沉淀分离,最后通入超临界二氧化碳,并通过缓慢的压力释放分离出残留的剩余未反应单体和其他有机小分子物质,即得到提纯后的丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体;

[0035] S3:瞬干胶的制备:将步骤S2得到的丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体与 α -氰基丙烯酸正丁酯搅拌均匀,得到所述抗冲击低白化瞬干胶。所述丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体与 α -氰基丙烯酸正丁酯的质量比为3:97。

[0036] 实施例3

[0037] 本实施例的抗冲击低白化瞬干胶的制备方法,其包括以下步骤:

[0038] S1:丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体的制备:将 α -氰基丙烯

酸乙酯为主的功能性单体和溶剂加入到反应釜中,在惰性气氛的保护下,通入丁二烯气体进行聚合反应,并引入磺酸基类单体参与共聚,反应过程中缓慢滴加丙烯酸酯类单体在溶剂中进行聚合,滴加完成后,再加入阻聚剂终止反应,制备得到丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体;所述丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体的共聚单体重量配比:功能性单体15%、丁二烯单体40%、磺酸基类单体15%、丙烯酸酯类单体30%;所述磺酸基类单体为甲基丙烯磺酸钠;丙烯酸酯类单体为丙烯酸异辛酯;所述阻聚剂由质量比为15:1的对苯二酚和二氧化硫组成;所述阻聚剂的加入量为所有共聚单体总重的0.3wt%;

[0039] S2:丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体的提纯:将步骤S1制备得到的丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体及其含有的未参加反应的单体、溶剂和其他小分子物质,先通过减压蒸馏方式去除丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体中含有的高沸点有机化合物,再通过丙酮中进行沉淀分离,最后通入超临界二氧化碳,并通过缓慢的压力释放分离出残留的剩余未反应单体和其他有机小分子物质,即得到提纯后的丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体;

[0040] S3:瞬干胶的制备:将步骤S2得到的丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体与 α -氰基丙烯酸正丁酯搅拌均匀,得到所述抗冲击低白化瞬干胶。所述丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体与 α -氰基丙烯酸正丁酯的质量比为18:82。

[0041] 实施例4

[0042] 本实施例的抗冲击低白化瞬干胶的制备方法,其制备方法基本与实施例1相似,其主要不同之处在于,在步骤S1中,所述丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体的共聚单体重量配比:功能性单体8%、丁二烯单体52%、磺酸基类单体10%、丙烯酸酯类单体30%;所述磺酸基类单体为3-丙-2-烯酰氧基丙烷-1-磺酸钠;丙烯酸酯类单体为摩尔比2:1的丙烯酸甲酯和丙烯酸十八烷基酯组成;所述阻聚剂由质量比为5:1的对苯二酚和二氧化硫组成;所述阻聚剂的加入量为所有共聚单体总重的0.15wt%。

[0043] 在步骤S3中,所述丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体与 α -氰基丙烯酸正丁酯的质量比为5:94。

[0044] 在步骤S3瞬干胶的制备过程中,还添加有占瞬干胶质量百分比为1wt%的纳米碳酸钙。

[0045] 实施例5

[0046] 本实施例的抗冲击低白化瞬干胶的制备方法,其制备方法基本与实施例1相似,其主要不同之处在于,在步骤S1中,所述丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体的共聚单体重量配比:功能性单体12%、丁二烯单体45%、磺酸基类单体8%、丙烯酸酯类单体35%;所述磺酸基类单体为2-甲基丙-2-烯-1-磺酸钠;丙烯酸酯类单体为丙烯酸月桂酯;所述阻聚剂由质量比为12:1的对苯二酚和二氧化硫组成;所述阻聚剂的加入量为所有共聚单体总重的0.1wt%;

[0047] 在步骤S3中,所述丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体与 α -氰基丙烯酸正丁酯的质量比为14:85;

[0048] 在步骤S3瞬干胶的制备过程中,还添加有占瞬干胶质量百分比为1wt%的稳定剂。

[0049] 所述稳定剂由质量比为1:1的3,5-二叔丁基苯酚和聚乙烯吡咯烷酮组成。

[0050] 对比例1

[0051] 本对比例的抗冲击低白化瞬干胶的制备方法,其制备方法基本与实施例1相似,其主要不同之处在于,在步骤S1中,未引入磺酸基类单体参与共聚。

[0052] 对比例2

[0053] 本对比例的抗冲击低白化瞬干胶的制备方法,其制备方法基本与实施例1相似,其主要不同之处在于,在步骤S1中,反应过程中未滴加丙烯酸酯类单体在溶剂中进行聚合反应。

[0054] 对比例3

[0055] 本对比例的抗冲击低白化瞬干胶的制备方法,其制备方法基本与实施例1相似,其主要不同之处在于,省去步骤S2丁二烯/丙烯酸酯共聚物改性 α -氰基丙烯酸乙酯预聚体的提纯过程。

[0056] 将实施例1~5和对比例1~3制备得到的瞬干胶进行性能测试,其性能结果如表1所示:

[0057] 粘结力和粘结强度测试:将直径30mm的钢片固定到万能试验机的圆柱形夹具上,取3mg瞬干胶涂到两块钢片正表面之间,两块钢片来回拉开粘合10次后,用20N力压紧10min,使两块钢片的粘结表面均匀的紧密接触,然后以1mm/min的速度拉开,测得瞬干胶的粘结力和粘结强度,重复五次取平均值。

[0058] 抗冲击性能测试:采用自由落体式冲击剥离试验装置,以一对钢片采用瞬干胶胶接成T形冲击剥离试样,在规定的条件下,对试样未胶接端施加冲击力,使试样沿其胶接线产生剥离。通过测量试样的剥离长度,以评价瞬干胶的抗冲击性能。

[0059] 表1

[0060]

	粘结力,kN	粘结强度,MPa	抗冲击性,mm	白化	固化速度,s
实施例1	2.3	11.6	19	低白化	8
实施例2	2.5	10.2	23	低白化	5
实施例3	2.3	12.2	16	无白化	15
实施例4	2.4	10.6	21	低白化	7
实施例5	2.3	11.8	17	无白化	14
对比例1	2.2	12.1	20	白化严重	6
对比例2	2.1	9.5	25	低白化	8
对比例3	2.2	7.3	19	白化严重	8

[0061] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和本发明的优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下本发明还会有各种变化和改进,这些变化和进步都落入要求保护的本发明的范围内。