



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103555212 B

(45) 授权公告日 2015.03.18

(21) 申请号 201310506632.0

(22) 申请日 2013.10.24

(73) 专利权人 北京天山新材料技术有限公司

地址 100041 北京市石景山区八大处高科技
园区双园路5号

(72) 发明人 聂聪 王兵 林新松 李印柏
翟海潮

(51) Int. Cl.

C09J 4/04(2006.01)

C09J 11/08(2006.01)

(56) 对比文件

李和平主编. 1. 《胶黏剂配方工艺设计》. 化学工业出版社, 2010, (第1版), 第220页.

审查员 毕晓博

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种耐湿热氰基丙烯酸酯胶粘剂

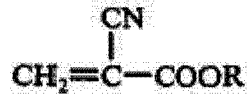
(57) 摘要

本发明是一种氰基丙烯酸酯组合物, 包括:
(1) 氰基丙烯酸酯单体 50-98%, (2) 阴离子聚合阻聚剂 0.001%-10%, (3) 自由基聚合阻聚剂 0.01-5%, (4) 增稠剂 1-30%, (5) 促进剂 0.1-10%;
本专利采用丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯类橡胶的共聚物(ASA)来作为氰基丙烯酸酯胶粘剂的增稠剂和增韧剂, 这种物质能有效提高胶粘剂的耐热耐湿性能, 并且因为不含有阻碍胶液固化的基团, 所以不影响胶粘剂的固化速度, 另外, 由于ASA自身抗老化性能优异, 它对胶粘剂的抗老化性能也有改善。

1. 一种氰基丙烯酸酯组合物,其特征在于,所述氰基丙烯酸酯组合物按重量百分比的组分如下:

(1) 氰基丙烯酸酯单体 50-98%,

所述氰基丙烯酸酯单体结构如下:



其中,R选自C1-16烷基、烷氧基烷基、芳烷基、链烯基、芳基;

(2) 阴离子聚合阻聚剂 0.001%-10%,

(3) 自由基聚合阻聚剂 0.01-5%,

(4) 增稠剂 1-30%,

(5) 促进剂 0.1-10%,

所述氰基丙烯酸酯单体选自氰基丙烯酸甲酯、氰基丙烯酸乙酯、氰基丙烯酸丙酯、氰基丙烯酸丁酯、氰基丙烯酸甲氧基乙酯的一种或几种;所述阴离子聚合阻聚剂为二氧化硫、三氧化硫、三氟化硼络合物、甲烷磺酸和对甲苯磺酸其中的一种或几种;所述自由基聚合阻聚剂为醌、对苯二酚、对甲氧基苯酚或对苯二酚单甲基醚中的一种或几种;所述增稠剂为丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯类橡胶的共聚物ASA;所述促进剂为杯芳烃、氧杂杯芳烃、冠醚、环糊精、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯或硅冠醚中的一种或几种。

2. 根据权利要求1所述的氰基丙烯酸酯组合物,其特征在于,所述氰基丙烯酸酯单体含量70-90%;所述阴离子聚合阻聚剂含量0.001-1%;所述自由基聚合阻聚剂含量0.1-1%;所述增稠剂含量5-25%;所述促进剂含量0.5-5%。

3. 根据权利要求1所述的氰基丙烯酸酯组合物,其特征在于,所述氰基丙烯酸酯单体含量85-90%;所述阴离子聚合阻聚剂含量0.001-0.5%;所述自由基聚合阻聚剂含量0.1-0.5%;所述增稠剂含量5-15%;所述促进剂含量0.5-1%。

4. 根据权利要求3所述的氰基丙烯酸酯组合物,其特征在于,所述氰基丙烯酸酯单体为氰基丙烯酸乙酯。

5. 根据权利要求1所述的氰基丙烯酸酯组合物,其特征在于,所述氰基丙烯酸酯组合物还包含其它添加剂,所述其它添加剂为香料、染料、颜料、增塑剂或耐热添加剂。

一种耐湿热氰基丙烯酸酯胶粘剂

技术领域

[0001] 本发明涉及含氰基丙烯酸酯的组合物,特别涉及一种在湿热条件下使用的氰基丙烯酸酯胶粘剂。

背景技术

[0002] 氰基丙烯酸酯胶粘剂是一类独特的单体型快固胶粘剂,自 1958 年由 Eastman 公司推出应用以来这种胶粘剂因为具有诸多优点就得到了广泛应用,比如单组份、室温快速固化、粘接材料广泛、粘度低、胶层薄,且胶膜具有透明性、耐油性和电气绝缘性,然而该胶粘剂由于固化后形成的聚合物呈线性且容易水解导致其耐热耐水性差,从而限制了其更广泛的应用。

[0003] 国内外众多研究采用添加羧酸或酸酐的方式来提高氰基丙烯酸酯胶粘剂的耐湿热性能,一方面羧酸和酸酐能和金属表面产生络合作用,一方面它们能和聚氰基丙烯酸酯有较大亲和力,所以能提高对金属表面的粘附力,改善胶液的耐湿热性能。

[0004] US 专利 3832334 (Denis J) 介绍了在氰基丙烯酸甲酯、氰基丙烯酸乙酯和氰基丙烯酸烯丙基酯中添加马来酸酐后,提高了氰基丙烯酸酯的热性能。

[0005] US 专利 3948794 介绍了在 α - 氰基丙烯酸乙酯中添加衣康酸酐后,提高了胶液在 100°C 的剪切强度。

[0006] US 专利 4196271 (Akira Yamada) 介绍了在氰基丙烯酸甲酯、氰基丙烯酸乙酯和氰基丙烯酸异丁酯中添加含有三个及以上羧基、酸酐的脂肪酸或芳香族羧酸后,提高了冲击强度、耐热、耐水和耐候性能。这些添加剂主要有均苯四甲酸二酐、萘四甲酸、1,2,4- 苯三酸酐、丙烯三甲酸、1- 丁烯 - 三羧酸等。

[0007] US 专利 4532293 (Takayuki Ikeda) 介绍了在氰基丙烯酸乙酯中添加 3,3,4,4- 二苯酮四酸二酐后,胶液在 150°C 仍能保持较好的性能。

[0008] US 专利 4450265 (Stephen J. Harris) 介绍了在氰基丙烯酸乙酯中添加邻苯二甲酸酐能有效提高胶液的 120°C 剪切强度和 40°C、95%RH 条件下的剪切强度。

[0009] 虽然这些羧酸或酸酐类物质能改善氰基丙烯酸酯胶粘剂的耐热耐湿性能,但酸性物质对胶液固化会有一定阻碍作用,往往会牺牲一些固化速度,而氰基丙烯酸酯胶粘剂最大的优势就是秒级固化,所以亟待解决的问题是如何在提高耐热耐湿性能的同时保留胶液固化快的特性。

发明内容

[0010] 本发明的目的是在提高氰基丙烯酸酯胶粘剂耐热耐湿性能的同时不影响其固化速度。

[0011] 为了实现本发明的目的,提出一种氰基丙烯酸酯组合物,所述氰基丙烯酸酯组合物按重量百分比的组分如下:

[0012] (1) 氰基丙烯酸酯单体 50-98%,

[0013] 所述氰基丙烯酸酯单体结构如下：

[0014]



[0015] 其中, R 选自 C1-16 烷基、烷氧基烷基、环烷基、芳烷基、链烯基、芳基、烯丙基；

[0016] (2) 阴离子聚合阻聚剂 0.001%-10%，

[0017] (3) 自由基聚合阻聚剂 0.01-5%

[0018] (4) 增稠剂 1-30%

[0019] (5) 促进剂 0.1-10%

[0020] 所述氰基丙烯酸酯单体选自氰基丙烯酸甲酯、氰基丙烯酸乙酯、氰基丙烯酸丙酯、氰基丙烯酸丁酯、氰基丙烯酸甲氧基乙酯的一种或几种；所述阴离子聚合阻聚剂为二氧化硫、三氧化硫、三氟化硼络合物、甲烷磺酸和对甲苯磺酸其中的一种或几种；所述自由基聚合阻聚剂为醌、对苯二酚、对甲氧基苯酚或对苯二酚单甲基醚中的一种或几种；所述增稠剂为聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA、丙烯酸酯类橡胶 AEM、丙烯腈—丁二烯—苯乙烯共聚物 ABS、丙烯腈—苯乙烯—丙烯酸酯类橡胶的共聚物 ASA、纤维素衍生物、聚乙酸乙烯酯或甲基丙烯酸酯类共聚物；所述促进剂为杯芳烃、氧杂杯芳烃、冠醚、环糊精、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯或硅冠醚中的一种或几种。

[0021] 所述氰基丙烯酸酯单体含量 70-90%；所述阴离子聚合阻聚剂含量 0.001-1%；所述自由基聚合阻聚剂含量 0.1-1%；所述增稠剂含量 5-25%；所述促进剂含量 0.5-5%。

[0022] 所述氰基丙烯酸酯单体含量 85-90%；所述阴离子聚合阻聚剂含量 0.001-0.5%；所述自由基聚合阻聚剂含量 0.1-0.5%；所述增稠剂含量 5-15%；所述促进剂含量 0.5-1%。

[0023] 所述氰基丙烯酸酯单体为氰基丙烯酸乙酯。

[0024] 所述氰基丙烯酸酯组合物还包含其它添加剂，所述其它添加剂为香料、染料、颜料、增塑剂或耐热添加剂。

[0025] 本发明的有益效果：

[0026] 本专利采用丙烯腈—苯乙烯—丙烯酸酯类橡胶的共聚物(ASA)来作为氰基丙烯酸酯胶粘剂的增稠剂和增韧剂，这种物质能有效提高胶粘剂的耐热耐湿性能，并且因为不含阻碍胶液固化的基团，所以不影响胶粘剂的固化速度，另外，由于 ASA 自身抗老化性能优异，它对胶粘剂的抗老化性能也有改善。

具体实施方式

[0027] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白，以下结合具体实施例，对本发明进一步详细说明。

[0028] 实施例一：

[0029] 在氰基丙烯酸乙酯中添加单体重 0.1% 的自由基稳定剂对苯二酚、0.05% 的阴离子稳定剂对甲苯磺酸、0.5% 的促进剂二甲基硅杂 -11- 冠 -4、10% 的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚醋酸乙烯酯 (PVAC)、乙烯基丙烯酸酯橡胶 (AEM)、丁腈橡胶 (NBR)、丙烯腈—丁二烯—苯乙烯共聚物 (ABS)、丙烯腈—苯乙烯—丙烯酸酯类橡胶的共聚物 (ASA)，在 55-65℃

温度下搅拌 1-2h, 制得胶液。测试胶液在丁腈橡胶上定位时间, 依据 GB/T7124—2008 方法测试了胶液粘接碳钢片的剪切强度, 将固化 24h 后的碳钢片放入 85℃、85%RH 和 60℃、90%RH 这两个环境中, 测试老化 168h 的剪切强度, 以此来评价胶液的耐湿热性能。结果如下表, 其中湿热老化数据中百分数为相对 24h 剪切强度保持率, 1 号样品为空白样:

[0030]

编 号	增稠剂	定位时间 (s)	剪切强度 (MPa)		
			24h	+168h 85℃、85%RH	+168h 60℃、90%RH
1	—	5	17.08	7.32 (42.86%)	9.87 (57.79%)
2	PMMA	5	18.74	9.23 (49.25%)	13.52 (72.15%)
3	PVAC	5	17.26	9.65 (55.91%)	13.06 (75.67%)
4	AEM	30	17.86	14.73(82.47%)	16.53 (92.55%)
5	NBR	35	18.02	13.25(73.53%)	16.11 (89.40%)
6	ABS	8	18.54	13.88(74.87%)	15.93 (85.92%)
7	ASA	5	18.05	15.84(87.76%)	16.57 (91.80%)

[0031] 相比线性聚合物 PMMA 和 PVAC, 橡胶 AEM 和 NBR 以及含有橡胶基团的 ABS 和 ASA 能有效提高氰基丙烯酸乙酯的耐湿热性能, 但是 AEM 和 NBR 会明显延长胶液的定位时间, 而 ABS 和 ASA 对胶液定位时间基本无影响。实施例二

[0032] 在氰基丙烯酸乙酯中添加单体重量 0.1% 的自由基稳定剂对苯二酚、0.05% 的阴离子稳定剂对甲苯磺酸、0.5% 的促进剂二甲基硅杂 -11- 冠 -4、不同含量的 ABS 和 ASA, 考察制得胶液在 55℃ 的贮存期 (胶液不发生明显增稠或固化的最长天数) 以及外观变化情况。8 号样品为空白样。

[0033]

编号	增稠剂	含量 (%)	55℃ 贮存期 (天)	外观
8	—	—	17	浅黄
9	ABS	8	20	深黄
10	ABS	10	32	深黄
11	ABS	15	30	深黄
12	ASA	8	25	浅黄
13	ASA	10	40	浅黄
14	ASA	15	36	浅黄

[0034] 相比 ABS, 添加 ASA 能有效改善在 α - 氰基丙烯酸乙酯的稳定性, 以添加量为 10% 最为理想。

[0035] 实施例二：

[0036] 分别在氰基丙烯酸甲酯和氰基丙烯酸乙酯中添加占单体重量 10% 的 ASA 或 PMMA、0.1% 的自由基稳定剂对苯二酚、0.05% 的阴离子稳定剂对甲苯磺酸、0.5% 的促进剂二甲基硅杂-11-冠-4。依据 GB/T 2791-1995 方法测试胶液粘接铝片的剥离强度。15 和 16 号样品为空白样。

[0037]

编号	单体	增稠剂	剥离强度 (N/mm)
15	氰基丙烯酸甲酯	—	0.15
16	氰基丙烯酸乙酯	—	0.19
17	氰基丙烯酸乙酯	PMMA	1.17
18	氰基丙烯酸甲酯	ASA	2.38
19	氰基丙烯酸乙酯	ASA	3.22

[0038] ASA 添加到氰基丙烯酸乙酯中能形成良好的增韧体系。

[0039] 以上所述的具体实施例,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步的详细说明,所应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施例而已,并不用于限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。