

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 4/52

C09J 4/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02805101.7

[43] 公开日 2004年4月21日

[11] 公开号 CN 1491234A

[22] 申请日 2002.2.21 [21] 申请号 02805101.7

[30] 优先权

[32] 2001.2.21 [33] US [31] 60/270,221

[86] 国际申请 PCT/US02/05758 2002.2.21

[87] 国际公布 WO02/068479 英 2002.9.6

[85] 进入国家阶段日期 2003.8.18

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 V·C·马赫弗卡 E·J·德维尼

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 周承泽

权利要求书3页 说明书32页

[54] 发明名称 工作寿命长的可聚合体系

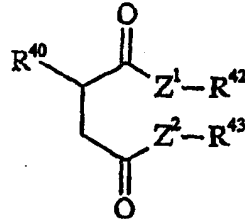
[57] 摘要

本发明涉及一种可聚合体系。该可聚合体系包含有机硼烷、至少一种可聚合单体和工作寿命延长剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种可聚合体系，包含：

- (a) 有机硼烷；
 5 (b) 至少一种可聚合单体；
 (c) 下面通式的工作寿命延长剂：



其中， R^{40} 是 $CH_2=$ 或链烯基， Z^1 和 Z^2 各自单独地是 O、 $N-R^{41}$ 或 S， R^{41} 、 R^{42} 和 R^{43} 各自单独地是 H、烷基、芳基或环烷基，条件是当 Z^1 和 Z^2 是 O 时， R^{42} 和 R^{43} 各自单独地是烷基、芳基或环烷基。
 10

2. 如权利要求 1 所述的可聚合体系，其特征在于 R^{42} 和 R^{43} 是丁基， Z^1 和 Z^2 是 O。

3. 如权利要求 1 所述的可聚合体系，其特征在于所述 R^{40} 是乙烯基。

4. 一种可聚合体系，包含：

- (a) 有机硼烷；
 15 (b) 至少一种可聚合单体；
 (c) 至少 2.5 重量%的衣康酸、衣康酸衍生物或它们的组合。

5. 如权利要求 1 所述的可聚合体系，其特征在于该聚合体系还包含解络剂。

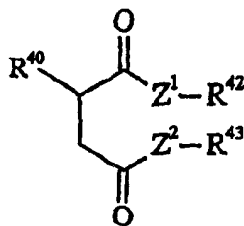
6. 如权利要求 1 所述的可聚合体系，其特征在于所述可聚合体系在延长的开盖时间后仍保持至少 85% 或更大的重叠剪切强度。

20 7. 如权利要求 6 所述的可聚合体系，其特征在于所述延长的开盖时间为 7-20 分钟之间。

8. 一种可聚合体系，包含：

- (a) 包含有机硼烷的第一组分；
 (b) 包含可聚合单体的第二组分；

25 其中，第一组分或第二组分中的至少一个还包含下面通式的工作寿命延长剂：



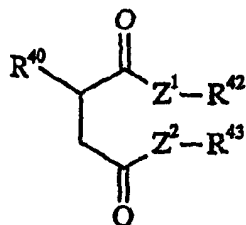
其中， R^{40} 是 $\text{CH}_2=$ 或链烯基， Z^1 和 Z^2 各自单独地是 O、 N-R^{41} 或 S， R^{41} 、 R^{42} 和 R^{43} 各自单独地是 H、烷基、芳基或环烷基，条件是当 Z^1 和 Z^2 是 O 时， R^{42} 和 R^{43} 各自单独地是烷基、芳基或环烷基。

5 9. 如权利要求 8 所述的可聚合体系，其特征在于所述工作寿命延长剂包含在第二组分中。

10. 如权利要求 8 所述的可聚合体系，其特征在于第一组分和第二组分以约 1:10 至 1:1 的整数比混合。

11. 一种可聚合体系，包含：

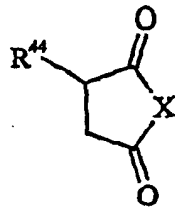
- 10 (a) 有机硼烷；
 (b) 配位剂，包含选自胺、脒、氢氧化物、烷氧化物的化合物和它的组合；
 (c) 至少一种可聚合单体；
 (d) 下面通式的工作寿命延长剂：



15 其中， R^{40} 是 $\text{CH}_2=$ 或链烯基， R^{42} 是 H 或烷基， R^{43} 是 H， Z^1 和 Z^2 是 O，工作寿命延长剂中的胺-、脒-、氢氧化物-或烷氧化物-活性基团与配位剂中的胺、脒、氢氧化物、烷氧化物基团的比值大于 3.0:1.0。

12. 一种可聚合体系，包含

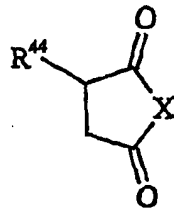
- 20 (a) 有机硼烷；
 (b) 至少一种可聚合单体；
 (c) 下面通式的工作寿命延长剂：



其中，R⁴⁴是CH₂=或链烯基，X是S或N-R⁵⁰，其中，R⁵⁰是H、烷基、芳基或环烷基。

13. 一种可聚合体系，包含：

- (a) 有机硼烷；
- 5 (b) 配位剂，包含选自胺、脒、氢氧化物、烷氧化物的化合物及其组合；
- (c) 至少一种可聚合单体；
- (d) 下面通式的工作寿命延长剂：



其中，R⁴⁴是CH₂=或链烯基，X是O，工作寿命延长剂中的酰基与配位剂中的胺、脒、

10 氢氧化物、烷氧化物基团的比值大于3.0:1.0。

工作寿命长的可聚合体系

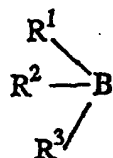
5 发明领域

本发明一般涉及能引发(甲基)丙烯酸单体聚合的体系。具体而言,本发明涉及在可聚合的(甲基)丙烯酸单体中加入工作寿命延长剂,还涉及由此构成的可聚合体系。

10 背景技术

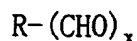
从美国专利 5,106,928、5,286,821 和 5,310,835 中可了解引发制备粘合剂组合物的(甲基)丙烯酸单体聚合反应的体系,例如,这些美国专利揭示两组分引发剂体系,据报道它们可用于(甲基)丙烯酸粘合剂组合物。这种两组分体系的第一组分包括稳定的有机硼烷胺配合物,第二组分包含活化剂。活化剂通过除去胺基释放有机硼烷化合物,从而使有机硼烷化合物引发聚合反应。

配合物的有机硼烷化合物具有以下通式:



其中, R^1 、 R^2 和 R^3 可以是有 1-10 个碳原子的烷基或苯基。对该配合物有用的胺化合物包括正辛胺、1,6-二氨基己烷、二乙胺、二丁胺、二亚乙基三胺、二亚丙基二胺、氨、1,3-丙二胺和 1,2-丙二胺。

美国专利 5,286,821 报道了用于释放有机硼烷化合物的合适活化剂,该活化剂包括下面通式的醛:



其中, R 是 1-10 个碳原子的烷基或 6-10 个碳原子的芳基, x 为 1-2。其例子有苯甲醛、邻、间、对硝基苯甲醛、2,4-二氯苯甲醛、对甲基苯甲醛和 3-甲氧基-4-羟基苯甲醛。

美国专利 5,310,835 报道的合适活化剂也包含具有下面结构的有机酸:

R-COOH

其中, R 是 H、烷基或有 1-8 个碳原子的链烯基。其例子有丙烯酸、甲基丙烯酸、苯甲酸、和对甲氧基苯甲酸。

5 Fujisawa、Imai 和 Mashuhara 也描述了用于引发(甲基)丙烯酸甲酯聚合反应的体系。参见 Institute for Medical and Dental Engineering, 3, 64(1969)的报告。这种体系包含三烷基硼烷胺配合物和活化剂如甲基丙烯酸或正丁烷磺酸的酰氯、对苯二酰氯、苯甲酰氯、对甲苯磺酰氯、苯磺酰氯、甲烷磺酰氯、甲苯二异氰酸酯、己酰氯、邻甲苯基异氰酸酯、乙酰氯和无水乙酸。据报道这种引发剂体系对提供牙科用途的快速固化树脂有用。

10 随着最终用户要求增加, 粘合剂组合物配制者一直面临改进粘合剂组合物的应用性能(如使用寿命、强度增加速度和固化时间)以及物理性能(如 T-剥离强度)的挑战。配方的改进常常是提高了粘合剂组合物的一种性能而同时却降低其第二种性能。

在许多粘合剂组合物的工业应用和消费者使用中, 对长工作寿命的要求较高。15 工作寿命指引发粘合剂组合物固化后使粘合剂组合物能与需粘合的基材接触(即, 闭合这种结合)的最大时间。如果在工作寿命终结后使基材与粘合剂组合物接触, 基材间形成的粘合的最终强度就会下降。

曾报道几种用于延长可聚合体系工作寿命的方法。一种已知方法中, 通过减少20 聚合体系中的聚合引发剂量和/或降低引发剂的反应活性来减慢聚合体系的固化速度, 来延长工作寿命。然而, 这种方法通常会延长总的固化时间, 但会减慢聚合体系强度增加的速度。

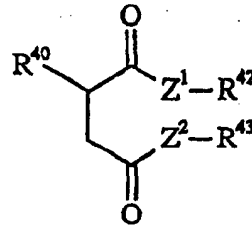
也曾报道在聚合体系中加入一定的可聚合单体来延长工作寿命。美国专利5, 859, 160(Righettini 等人)报道一种可自由基固化的组合物, 用作两组分粘合剂, 它包含可自由基固化的化合物和化学性质不同于该可自由基固化化合物的乙烯基芳25 族化合物。乙烯基芳族化合物的存在量应足以降低自由基组合物的固化速度但又不会对固化完成以及固化后的可固化组合物性能有不利影响。

因此, 存在对延长了工作寿命并同时保持其它性能如强度增加速度、固化时间和 T-剥离强度的粘合剂的需求。

30 发明概述

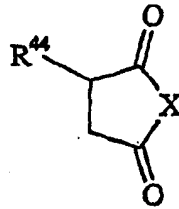
本发明涉及一种可聚合体系, 包含有机硼烷、至少一种可聚合单体以及工作寿

命延长剂。所述的工作寿命延长剂可以是以下通式的一种化合物：



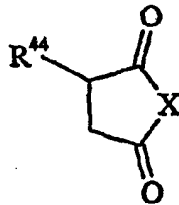
其中 R^{40} 是 $CH_2=$ 或链烯基， Z^1 和 Z^2 各自单独地是 O、N- R^{41} 或 S， R^{41} 、 R^{42} 和 R^{43} 各自单独地是 H、烷基、芳基或环烷基，条件是当 Z^1 和 Z^2 是 O 时， R^{42} 和 R^{43} 各自单独地是烷基、芳基或环烷基。

工作寿命延长剂也可以是以下通式的化合物：



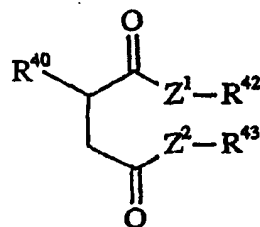
其中， R^{44} 是 $CH_2=$ 或链烯基，X 是 S 或 N- R^{50} ，在此， R^{50} 是 H、烷基、芳基或环烷基。

此外，本发明的可聚合体系还包括包含选自下列物质的配位剂：胺、脒、氢氧化物、烷氧化物、以及它们的组合。这样情况下，工作寿命延长剂可以是以下通式的化合物：



其中， R^{44} 是 $CH_2=$ 或链烯基，X 是 O，且使用工作延长剂中的酰基与配位剂中的胺、脒、羟基、烷氧基的比值大于 3.0:1.0。

工作寿命延长剂还可以是以下通式的化合物：



其中 R^{40} 是 $CH_2=$ 或链烯基， R^{42} 是 H 或烷基， R^{43} 是 H， Z^1 和 Z^2 是 O，工作寿命延长剂中的胺-、脒-、羟-或烷氧化物-活性基团与配位剂中胺、脒、羟基、烷氧基的比值

大于 3.0:1.0。

较好实施方式的详细描述

本发明提供可聚合体系，这种聚合体系对两组分可聚合体系提供延长的工作寿命特别有用，尤其是固化(即聚合)为(甲基)丙烯酸粘合剂。

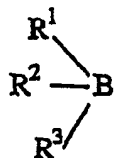
本发明使用的聚合反应引发剂体系包括有机硼烷。如果有有机硼烷引发剂例如与胺配位，则还需要一种解络剂，最好与有机硼烷引发剂保持分开直到可聚合体系的固化。

聚合反应引发剂体系可以方便且工业有用的方式直接与用于两组分聚合体系的可聚合单体混合，总的混合比为 1:10 或更小。一些实施方式中，工作寿命延长剂可既是有机硼烷引发剂的工作寿命延长剂又是解络剂，例如，衣康酸酐。这样的实施方式中，工作寿命延长剂宜与有机硼烷引发剂保持分开，直到可聚合体系固化。

下面，详细说明本发明的引发剂体系、单体体系和可聚合体系各组分。

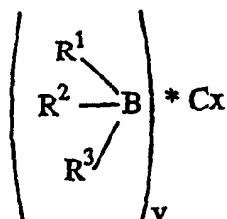
有机硼烷：

有机硼烷引发可聚合单体的自由基共聚反应，形成可用作聚合体系的聚合物，例如，(甲基)丙烯酸粘合剂。有机硼烷引发剂可由下面通式表示：



其中， R^1 是有 1-10 个碳原子的烷基， R^2 和 R^3 可以相同或不同且各自单独地选自有 1-10 个碳原子的烷基和含苯基的基团。较好的， R^1 、 R^2 和 R^3 各自单独地选自有 1-5 个碳原子的烷基。因此， R^1 、 R^2 和 R^3 可以全部不同，或两个或三个为相同。 R^1 、 R^2 和 R^3 与它们所连接的硼原子(B)一起形成引发剂。具体的有机硼烷引发剂包括，例如，三甲基硼烷、三乙基硼烷、三正丙基硼烷、三异丙基硼烷、三正丁基硼烷、三异丁基硼烷和三仲丁基硼烷。

较好有机硼烷引发剂与配位剂配位，这种有机硼烷配位引发剂可由下面通式表示：



其中， R^1 、 R^2 和 R^3 如上所述，其中 C_x 是配位剂。

配位剂:

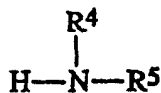
- 5 有用的配位剂 (C_x) 包括，例如，胺、脒、氢氧化物和/或烷氧化物。配合物中配位剂 (C_x) 与硼原子的比值由“v”表示，较好地进行选择以提供有效的配位剂与硼原子之比。配合物中配位剂与硼原子的比值约为 1:1 至 4:1。但是，该比值较好约为 1:1 至 2:1，更好约为 1:1 至 1.5:1，最好约为 1:1。配位剂与硼原子比值小于 1:1 会留下游离的有机硼烷，是会引火的物质。

10

胺配位剂:

可以由各种包含至少一个胺基的物质，包括不同胺的混合物提供胺配位剂 (C_x)。胺配位剂还可以是多胺 (即有两个或多个胺基如 2-4 个胺基的物质)。

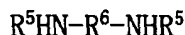
一个实施方案中，胺配位剂可以是伯或仲单胺，如由下面结构代表的那些:



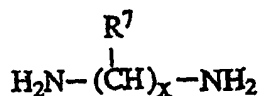
15

其中 R^4 和 R^5 各自独立地选自氢、有 1-10 个碳原子的烷基、其中胺基不是直接连接在芳基结构上的烷基芳基、以及聚氧化烯基。这些胺的具体例子有氨、乙胺、丁胺、己胺、辛胺、苄胺、聚氧化烯单胺 (polyoxyalkylene monoamine) (如购自 Huntsman Chemical Company 的 JEFAMINES, 如 M715 和 M2005)。

- 20 另一个实施方案中，胺可以是如下结构代表多胺:



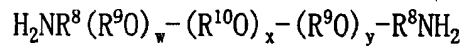
其中， R^5 如上定义， R^6 是二价有机基团，包括烷基、芳基或烷基芳基。其中较好的是链烷双胺，可以是支链或线型的，并具有如下结构:



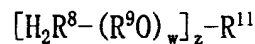
- 25 其中， x 是大于或等于 1 的整数，更好的约为 2-12， R^7 是氢或烷基。链烷双胺特别

好的例子包括 1,2-乙二胺、1,3-丙二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,12-十二烷二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、3-甲基-1,5-戊二胺、以及这些物质的异构体。虽然优选链烷二胺,但也可使用其它烷基多胺,如三亚乙基四胺和二亚乙基三胺。

由聚氧化烯多胺提供有用的多胺。适合于制备本发明用的配合物的聚氧化烯多胺可自选下面结构:



(即,聚氧化烯二胺);或



R^8 、 R^9 和 R^{10} 是有 1-10 个碳原子的亚烷基,它们可以相同或不同。较好的, R^8 是有 2-4 个碳原子的亚烷基如亚乙基、亚正丙基、亚异丙基、亚正丁基或亚异丁基。较好的, R^9 和 R^{10} 是有 2 个或 3 个碳原子的亚烷基如亚乙基、亚正丙基或亚异丙基。 R^{11} 是用于制备聚氧化烯多胺的多元醇的残基(即,如果除去羟基后保留的有机结构)。 R^{11} 可以是支链或线型、取代或未取代(尽管,取代基不应干涉烷氧化反应)。

W 值 ≥ 1 ,更好的约为 1-150,最好约为 1-20。 W 为 2、3 或 4 的结构也是有用的。 X 和 y 值都 ≥ 0 。 Z 值 > 2 更好的为 3 或 4(可分别提供聚氧化烯三胺和四胺)。优选 w 、 x 、 y 和 z 值,使产生的配合物在室温为液体(“室温”在此指约 20-22°C),这样会简化其操作和混合。聚氧化烯多胺本身一般为液体。对聚氧化烯多胺,使用分子量小于约 5,000 的聚氧化烯多胺,尽管分子量小于或等于 1,000 更好,分子量约为 140-1,000 最好。

特别好的聚氧化烯多胺的例子包括聚氧化亚乙基二胺(polyethyleneoxidediamine)、聚氧化亚丙基二胺、聚氧化亚丙基三胺、二乙二醇二丙胺、三乙二醇二丙胺、聚氧化亚丁基二胺、聚(氧化亚乙基-共-氧化亚丙基)二胺和聚(氧化亚乙基-共-氧化亚丙基)三胺。

市售的聚氧化烯多胺的合适例子包括 Huntsman Chemical Company 的各种 JEFFAMINES,如 D、ED 和 EDR 系列二胺,和 T 系列三胺(如 T-403),以及 Dixie Chemical Company 的 DCA-221。

如美国专利 5,616,796(Pocius 等)报道的,其内容在此引用参考,多胺也可以包括二伯胺端基物质(即两个端基都是伯胺)与一个或多个含至少两个能与伯胺反应的基团的物质的缩合反应产物。

氢氧化物/烷氧化物配位剂:

在在 1999 年 11 月 4 日申请的美国专利临时申请 09/433,476 (Moren) 中报道了氢氧化物/烷氧化物配位剂(C_x), 该文献内容在此引用参考。较好的烷氧化物和/或烷氧化物配位剂可与下式表示:



其中, R¹⁵ 独立地选自氢或有机基团(如烷基或亚烷基);

M^(m+) 代表抗衡阳离子(如钠、钾、四烷基铵、或它们的组合);

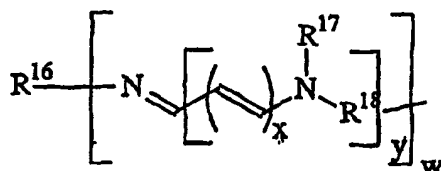
n 是大于 0 的整数;

m 是大于 0 的整数。

10

脘配位剂:

脘配位剂可由下式表示:



其中, R¹⁶ 是氢或有机基团, 较好是氢或烷基或亚烷基;

15 R¹⁷ 和 R¹⁸ 各自独立地是单价有机基团或环结构的一部分;

W、x 和 y 是整数, 较好的, w 是 1, x 约为小于或等于 3。

最好的脘配位剂包括选自下列的物质: N, N, N', N'-四甲基脘; 1, 8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳-7-烯; 1, 5-二氮杂二环 [4.3.0] 壬-5-烯; 2-甲基咪唑; 2-甲基咪唑啉、和 4-(N, N-二甲氨基)-吡啶。

20 采用已知方法能方便地制备有机硼烷配合物。通常, 缓慢搅拌下, 配位剂与有机硼烷在惰性气氛中结合(如用氮气吹扫手套箱, 至气氛的氧小于 100ppm)。在一预先称入偶联剂的烧瓶中, 从压力平衡滴液漏洞向该烧瓶加入有机硼烷。常观察到放热, 因此, 推荐冷却该混合物。温和加入有机硼烷以控制放热。如果组分具有高蒸汽压, 要求将反应温度控制在低于约 70-80°C。一旦物质很好混合, 可将该配合物
25 冷却至室温。不需要特别的储存条件, 尽管配合物最好保持在冷的暗处的加盖容器内。配合物的结晶体可用油浴且在氮气环境中加热(如至约 55°C), 来液化该配合物, 并将其转移到储存瓶中, 储存瓶可以用氮气吹扫。

使用有效量的有机硼烷, 该量应足应使(甲基)丙烯酸单体容易发生聚合反应,

获得符合最终用途要求的足够高的分子量的丙烯酸聚合物。如果有机硼烷量太低，聚合反应可能不完全，或在粘合剂情况，产生的组合物粘合性差。另一方面，如果有有机硼烷量太高，则聚合反应进行得太快，以致不能有效混合并使用产生的组合物。

大量有机硼烷可能会明显减弱本发明聚合体系形成的结合。有用的聚合反应速度部分取决于将组合物施用到基材上的方法。因此，较快的聚合反应速度可采用高速自动化工业化粘合剂施用器，而不是用手动施涂器施用组合物或人工混合组合物。

这些参数内，有机硼烷的有效量是能较好提供约 0.003-1.5 重量%硼，更好约 0.008-0.5 重量%，最好 0.01-0.3 重量%的硼的量。组合物的硼重量%是基于组合物、减去填料、非反应性稀释剂和其它非反应性物质的总重量。组合物的硼重量%可由下式计算：

$$\left(\text{组合物的有机硼烷重量} \times \text{有机硼烷中硼重量} \% \right) / \left(\text{组合物减去非反应性组分的总重量} \right)$$

15 解络剂：

使用配位的有机硼烷引发剂作为本发明聚合体系的有机硼烷引发剂时，聚合体系在单体体系中还包含解络剂。本文中，术语“解络剂”指能从其配位剂释放引发剂(有机硼烷)，从而能引发可聚合体系的聚合单体的化合物。解络剂还称作“活化剂”或“释放剂”，这些术语在此同义使用。

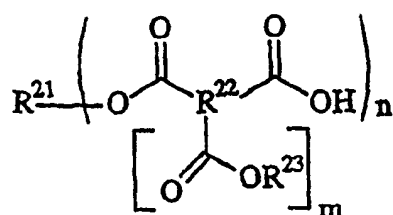
20 当有机硼烷与胺配位时，合适的解络剂是胺反应性化合物。胺反应性化合物通过与胺反应释放有机硼烷，从而从与胺的化学连接下放出有机硼烷。可使用宽范围的各种物质来提供胺反应性化合物，包括不同物质的组合。理想的胺反应性化合物是易与胺在室温(约 20-22°C)或低于室温反应提供如容易使用并能在环境条件固化的粘合剂的组合物的那些化合物。有用的胺反应性化合物一般分类包括酸、酐和醛。25 也可以使用异氰酸酯、酰基氯、磺酰氯、以及如异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯和甲基丙烯酰氯等。

可使用通过使胺基成盐而释放有机硼烷的任何酸。有用的酸包括路易斯酸(如 SnCl₄、TiCl₄ 等)和布朗斯台德酸(如羧酸、HCl、H₂SO₄、H₃PO₄、磷酸、次磷酸、硅酸等)。有用的羧酸包括基于通式 R²⁰-COOH 的那些，其中 R²⁰ 是氢、1-8 个碳原子，30 较好 1-4 个碳原子的烷基或 6-10 个碳原子、较好 6-8 个碳原子的芳基。烷基包括直链或可以是支链。它们可以是饱和的或不饱和的。芳基可含有取代基如烷基、烷

氧基或卤素部分。这种类型的说明性的酸包括丙烯酸、甲基丙烯酸、乙酸、苯甲酸和对甲氧基苯甲酸。

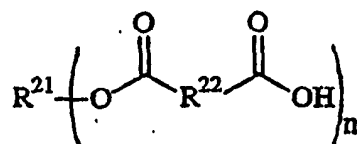
5 如果要求提供的可聚合体系的气味较小，则推荐有较多碳原子的链烯基。这种情况下， R^{20} 可以是直链或支链，饱和或不饱和的至少 9 个碳原子，较好至少 11 个碳原子，最好至少 15 个碳原子的链烯基。

其它用作胺反应性化合物的羧酸包括单、二、三(等)羧酸以及它们的部分酯化衍生物(如衣康酸和衣康酸单(丁基)酯)。这类化合物可由下面通式结构表示：



10 R^{21} 是氢、单价有机基团(较好有约 18 个碳原子或更少，更好约为 8 个碳原子或更少)，或多价有机基团(较好有 30 个碳原子或更少，更好约 10 个碳原子或更少)。 R^{22} 是多价有机基团(较好有 8 个碳原子或更少，更好约 4 个碳原子或更少)。 R^{23} 是氢或多价有机基团(较好有 18 个碳原子或更少，更好约 8 个碳原子或更少)。“ m ”的整数值为 0、1 或 2，“ n ”的整数值大于或等于 1，较好为 1-4，更好为 1 或 2。

m 更好为 0，以产生由下面结构表示的羧酸：

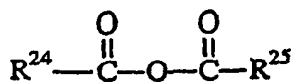


15

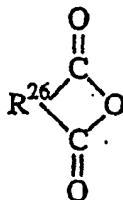
其中， R^{21} 、 R^{22} 和 n 按照前面的定义。

在与 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 结合中所指的“有机基团”可以是脂族基团(它们可以饱和或不饱和，线型或支链)，环脂基、芳基、含氧-、氮-或硫-的杂环基。当 R^{21} 是氢、 m 为 0， n 为 1 时，产生的化合物是二羧酸，其有用的例子包括衣康酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸。当 R^{21} 是脂族基团， n 为 1 和 m 为 0 时，产生的化合物是羧酸酯，其有用的例子包括：1,2-亚乙基双马来酸酯、1,2-亚丙基双马来酸酯、2,2'-二乙二醇双马来酸酯、2,2'-二丙二醇双马来酸酯和三羟甲基丙烷三马来酸酯。

25 较好作为胺反应性化合物的还有至少有一个酞基的物质，这类物质较好有下面之一的结构：



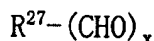
或



R²⁴ 和 R²⁵ 是有机基团，各自独立地是脂族基团(它们可以是饱和或不饱和，线
5 型或支链)，环脂基或芳基。较好的脂族基团包含 1-17 个碳原子，更好 2-9 个碳原
子。较好的芳基包括苯，可以被 1-4 个碳原子的脂族基团取代。

R²⁶ 是二价有机基团，与酐基构成一个环，例如 5-或 6-元环。R²⁶ 可以被脂族、
脂环族或芳族基团取代，较好是包含 1-12 个碳原子，更好 1-4 个碳原子的脂族基
团。R²⁶ 可含有杂原子如氧或氮，条件是任何杂原子都不与酐官能团相邻。R²⁶ 还可
10 以是脂环或芳基稠环结构的部分，它们都可任选被脂族基团取代。在酐官能的胺反
应性化合物中存在可自由基聚合基团使得该化合物能与(甲基)丙烯酸单体聚合。酐
的有用例子包括：丙酸酐、甲基丙烯酸酐、巴豆酸酐、丁酸酐、异丁酸酐、戊酸酐、
三甲基乙酸酐、己酸酐、庚酸酐、癸酸酐、月桂酸酐、硬脂酸酐、油酸酐、苯甲酸
酐、琥珀酸酐、甲基琥珀酸酐、异丁烯基琥珀酸酐、2,2-二甲基琥珀酐、衣康酸酐、
15 马来酸酐、柠康酸酐、2,3-二甲基马来酸酐、2-辛-1-烯基琥珀酸酐、2-十二碳-1-
烯基琥珀酸酐、戊二酸酐、3-甲基戊二酸酐、3,3-二甲基戊二酸酐、2-乙基-3-甲
基戊二酸酐、2-苯基戊二酸酐、二乙醇酸酐、乙二胺四乙酸二酐和聚(苯乙烯-共-
马来酸酐)、环己烷二羧酸酐、顺-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐、六氢-4-甲基邻苯
二甲酸酐、顺-5-降冰片烯-内-2,3-二羧酸酐、甲基-5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐、
20 外-3,6-环氧-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐、3,3-四亚甲基戊二酸酐、邻苯二甲酸酐、
4-甲基邻苯二甲酸酐、1,8-萘二甲酸酐、联苯甲酸酐、高邻苯二甲酸酐。

对作为胺反应性化合物有用的醛类具有下面通式：



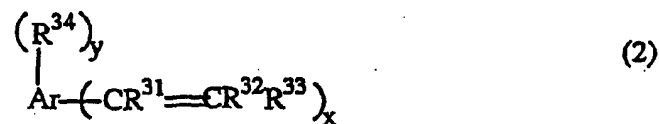
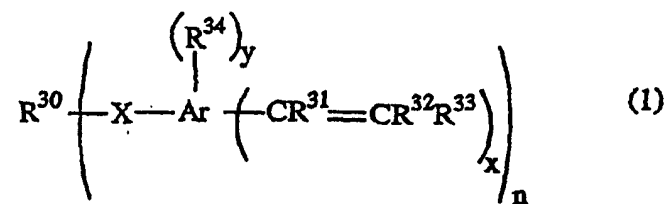
其中，R²⁷ 是单价有机基团，如有 1-10 个碳原子(较好为 1-4 个碳原子)的烷基，或
25 有 6-10 个碳原子(较好为 6-8 个碳原子)的芳基，x 为 1 或 2(较好为 1)。此式中，
烷基可以是直链或支链并包含如卤素、羟基和烷氧基的取代基。芳基可包含如卤素、
羟基、烷氧基、烷基和硝基的取代基。较好的 R²⁷ 是芳基。这类化合物的说明例子

包括苯甲醛、邻-、间-、对-硝基苯甲醛、2,4-二氯苯甲醛、对甲基苯甲醛和 3-甲氧基-4-羟基苯甲醛。本发明中也可使用封闭的醛类如乙缩醛。

使用有效量的解络剂(通过从其配位剂释放引发剂, 该量能有效促进聚合反应, 但不会对最终聚合组合物要求的性能有不利影响)。如本领域的技术人员理解的, 解络剂太多会使聚合反应进行得过快, 在粘合剂情况, 产生的物质证明对低能表面的粘合力不足。然而, 如果使用太少的解络剂, 聚合反应速度太慢, 产生的聚合物的分子量对有些应用不合适。减少解络剂量有助于减慢聚合反应速度, 反之, 聚合反应加快。因此, 这些参数内, 提供的解络剂量一般应使解络剂中胺-、脒-、羟基或烷氧基与配位剂中的胺、脒、氢氧化物或烷氧化物的比例在 0.5:1.0 至 3.0:1.0 范围。为达到更好性能, 该比例在 0.5:1.0 至 1.0:1.0 范围, 较好约为 1.0:1.0。

乙烯基芳族化合物:

一些实施方案中, 本发明可聚合体系还包括乙烯基芳族化合物。较好的乙烯基芳族化合物在 2000 年 3 月 15 日申请的美国专利临时申请 09/525368 中有报道。“乙烯基芳族化合物”指下面通式(1)或(2)的有机化合物或它们的混合物:



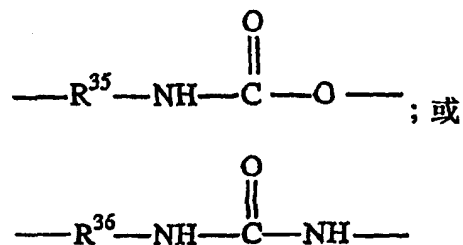
式(1)中, n 代表 1 或更大的整数, 较好为 2 或更大。式(1)和式(2)中, Ar 代表取代的芳基, 较好有 6-10 个碳原子。Ar 例子包括有对式(1)的具有式 $\text{C}_6\text{H}_{5-x-y}$ 的取代苯基或对式(2)的具有式 $\text{C}_6\text{H}_{6-x-y}$ 的取代苯基, 或对式(1)的具有式 $\text{C}_{10}\text{H}_{7-x-y}$ 的取代萘基或对式(2)的具有式 $\text{C}_{10}\text{H}_{8-x-y}$ 的取代萘基。最好, Ar 是取代的苯基。

在式(1)和(2)的乙烯基芳族化合物中, $-\text{CR}^{31}=\text{CR}^{32}\text{R}^{33}$ 基提供了与聚合体系的可聚合单体反应的不饱和点(即双键)。即, 乙烯基芳族化合物与可聚合单体共聚, 化学结合到可结合单体。在式(1)和(2)中, 下标 x 代表 1 或更大的整数, 表示结合到乙烯基芳族化合物的各 Ar 基的不饱和单元的数目。在式(1)的较好实施方案中, x 为 1。

在式(1)和(2)中, R^{31} 、 R^{32} 和 R^{33} 各自独立地选自氢、烷基、芳基和卤素。较好的, R^{31} 选自氢和甲基, R^{32} 和 R^{33} 是氢。为避免胶凝, 其中 $R^{31}=H$ 的式(1)和(2)的乙烯基芳族化合物在本发明两组分可聚合体系中一般宜和有机硼烷分开包装(如仅包含在组分 B 中)。

- 5 式(1)和(2)中, R^{34} 代表连接在芳基 Ar 上的非氢取代基。下标 y 是 0 或更大的整数, y 代表连接在芳基 Ar 上的各取代基的数目。当 y 等于 1 或更大时, 各取代基 R^{34} 可独立选自烷基、烷氧基、烷酰基(alkanoyl)、烷酰氧基(alkanoyloxy)、芳氧基、芳酰基、芳酰氧基和卤素。较好的, 式(1)中 y 等于 0。

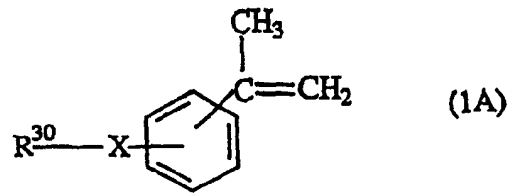
- 10 式(1)中, X 代表二价有机连接基或共价键。较好的实施方案中, X 是二价连接基, 包括氨基甲酸酯或脲官能团。更好的实施方案中, X 如下:



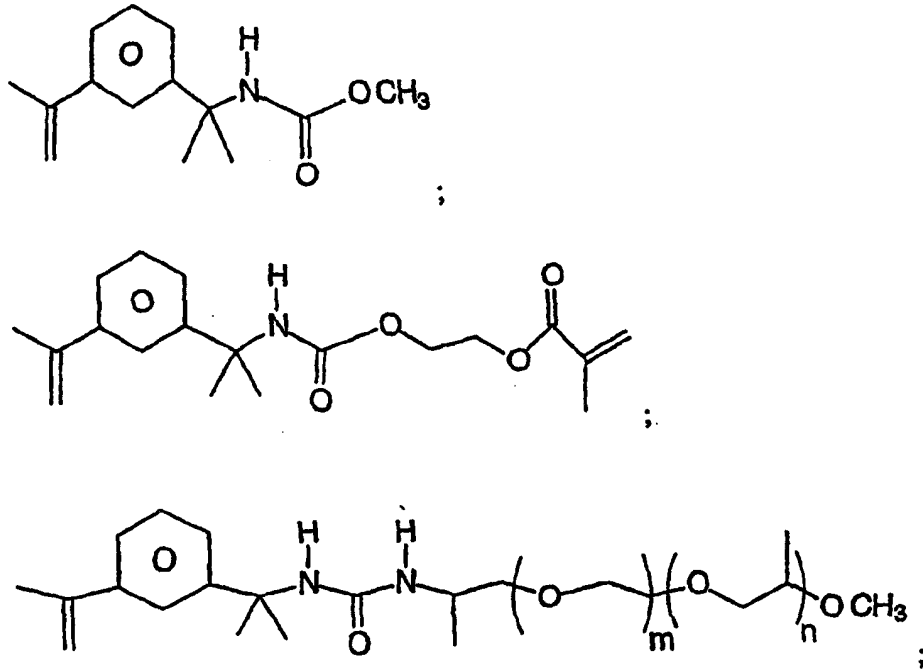
其中, R^{35} 和 R^{36} 是有 1-10 个碳原子的二价有机连接基。如果存在, R^{35} 和 R^{36} 连接到式(1)的芳基(Ar)。

- 15 式(1)中, R^{30} 代表有机基团, 较好是低聚的或聚合的有机基团。 $R^{30}-X_n$ 的分子量约 100 或更大, 更好的 200 或更大, 最好为 500 或更大。聚合的有机基团的代表例包括烃聚合物(如聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯和聚甲基戊烯)、碳链聚合物(如, 聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯和聚丙烯腈)、杂链聚合物(如聚醚、聚酰胺、聚酯、聚氨酯、聚硫醚、聚砜和聚酰亚胺)。合适的聚合的有机基团可以是均聚物或共聚物, 例如共聚物 and 三元共聚物, 并在结构上可以是交替的、无规的、嵌段的或接枝的。
- 20 较好的有机基团 R^{30} 包括聚酯(如聚己酸内酯), 分子量在 300-1000(克/摩尔), 以及分子量在 500-3000(克/摩尔)的聚醚。

式(1)的较好的单官能乙烯基芳族化合物可由下面通式(1A)表示, 参见式(1), Ar 是苯环, y 是 0, R^{31} 是甲基, R^{32} 和 R^{33} 是氢, x 是 1, n 是 1。所示对苯环的粘合结构, 可以是邻、间或对位。



式(1A)的单官能的乙烯基芳族化合物代表例包括:

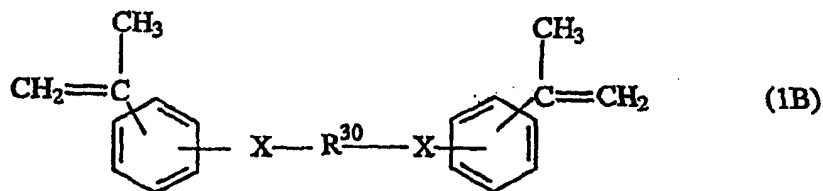


其中, m 一般约为 0-50;

5 n 一般约为 0-48。

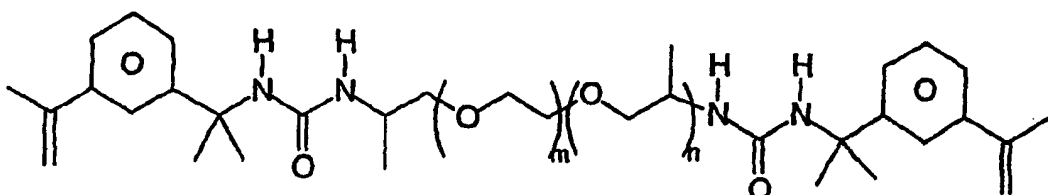
在一个实施方案中, 例如 m=6, n=38。

式(1)的较好的二官能乙烯基芳族化合物可由下面通式(1B)表示, 参见式(1), Ar 是苯环, y 是 0, R³¹ 是甲基, R³² 和 R³³ 是氢, x 是 1, n 是 2。所示对苯环的粘合剂结构, 两个环可以各自独立地是邻、间或对位。



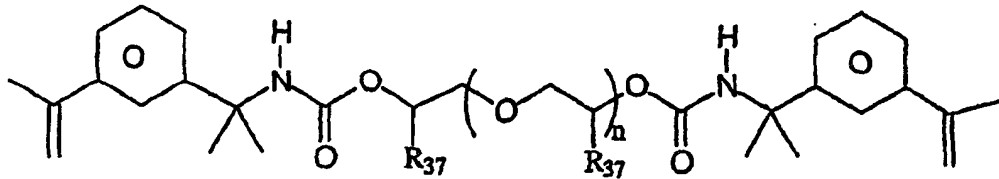
10

式(1B)的二官能乙烯基芳族化合物的代表例包括:



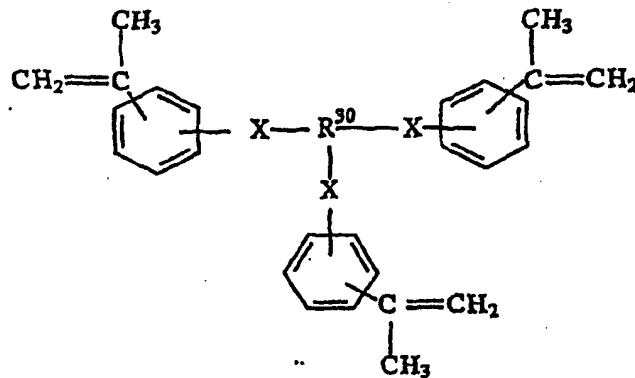
其中, m 一般为 0-50;

n 一般为 0-50。

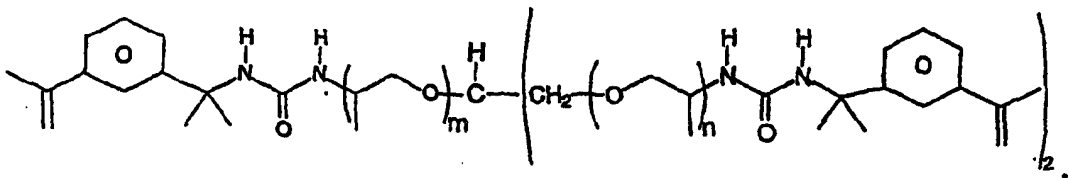


其中, n 一般为 0-140; 和 R^{37} 是甲基或氢。

- 5 式(1)的较好的三官能乙烯基芳族化合物可由下面通式(1C)表示, 参见式(1), Ar 是苯环, y 是 0, R^{31} 是甲基, R^{32} 和 R^{33} 是氢, x 是 1, n 是 3。所示对苯环的粘合结构, 各个环可以各自独立地是邻、间或对位。

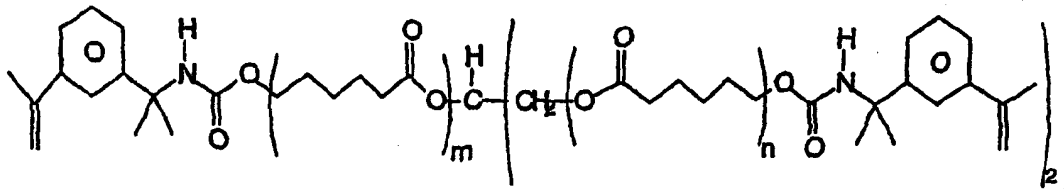


式(1C)的二官能乙烯基芳族化合物的代表例包括:



10

其中, $(n+m)$ 一般为 5-85;



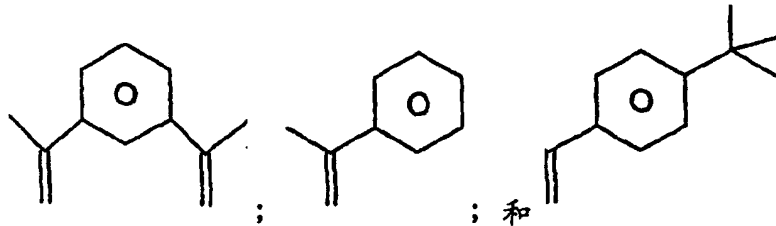
$(n+m)$ 一般为 2-18。

- 15 式(1)的有用乙烯基芳族化合物可通过如下反应制得: 3-异丙烯基- α, α -二甲基苄基异氰酸酯(以“TMI”商标从 Cytec Industries, West Peterson, NJ 购得)与单官能团或多官能团的反应活性氢化合物, 较好是单或多官能胺、醇以及它们的组合进行反应。特别好的单和多官能胺包括商标“JEFFAMINE”的胺端基的聚醚(可

以从 Hunstsman Chemical Co., Houston, TX 购得), 例如, “JEFFAMINE ED600” (二胺端基聚醚, 报道的分子量为 400)、“JEFFAMINE ED2000” (二胺端基聚醚, 报道的分子量为 2000)、“JEFFAMINE T3000” (三胺端基聚醚, 报道的分子量为 3000)和 “JEFFAMINE M2005” (单胺端基聚醚, 报道的分子量为 2000)。合适的含醇化合物

5 包括, 例如, 聚丙二醇、聚己酸内酯三醇和二乙二醇。

式(2)的乙烯基芳族化合物代表例包括:



可聚合单体:

10 本发明聚合体系包含至少一种可聚合单体。广义上, 本发明聚合体系的可聚合单体包含至少一种能自由基聚合的烯键不饱和的单体。在可聚合体系中使用许多含烯键不饱和的化合物。可聚合单体有助于确定聚合体系的特征。根据单体, 可聚合体系可以是粘合剂、涂料、压敏粘合剂或密封剂。较好的, 组合物包含至少一种(甲基)丙烯酸单体(指丙烯酸和甲基丙烯酸), 最好至少是一种甲基丙烯酸单体。

15 特别优选的是(甲基)丙烯酸衍生物, 如包含酯和/或酰胺的那些。例如, 一元醇特别是有 1-12 个碳原子的链烷醇的(甲基)丙烯酸酯, 如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯; 一元醇的(甲基)丙烯酸酯还包含杂原子, 例如, (甲基)丙烯酸四氢糠酯

20 和(甲基)丙烯酸 2-乙氧基乙酯; 多元醇, 例如, 乙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、三羟甲基丙烷、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇、五丙二醇和聚丙二醇的(甲基)丙烯酸酯; 乙氧基化或丙氧基化的二羟苯基丙烷和羟基端基的聚氨酯, 以及它们的混合物都是合适的。一个实施方案中, 可聚合单体包括(甲基)丙烯酸四氢糠酯和(甲基)丙烯酸乙基己酯的混合物。下面, 多元醇的(甲基)丙烯酸

25 酯在此称作低聚(甲基)丙烯酸酯。

基本合适的也是可聚合单体, 例如, 乙酸乙烯酯; 乙烯基氯、乙烯基氟和乙烯基溴等乙烯基卤。但是, 这些化合物在可聚合体系中一般仅以次要量使用。

合适的可聚合单体还可以是(甲基)丙烯酸的酰胺衍生物, 例如丙烯酰胺、N,N-

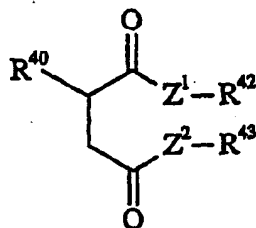
二甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺、N-叔丁基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二丁基(甲基)丙烯酰胺、N-苯基(甲基)丙烯酰胺、N-((甲基)丙烯酰基)吗啉、N-((甲基)丙烯酰基)哌啶、N-(1,1-二甲基-3-氧代丁基)(甲基)丙烯酰胺、N-1,1,3,3-四

5 甲基丁基(甲基)丙烯酰胺、亚甲基-二(甲基)丙烯酰胺、四亚甲基-二-(甲基)丙烯酰胺、三甲基六亚甲基-二-(甲基)丙烯酰胺、三(甲基)丙烯酰基二亚乙基三胺、以及类似的化合物。较好的酸酰胺包括 N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二丁基(甲基)丙烯酰胺、N-((甲基)丙烯酰基)吗啉和 N-((甲基)丙烯酰基)哌啶。

10 一般，重点放在分子中有一个或二个烯炔双键的单体上，较好是一个烯炔双键。不排除另外使用较高不饱和组分，但必须注意这些组分的存在会对工作寿命和/或物理性能有不利影响。

工作寿命延长剂：

15 本发明可聚合体系包含一种工作寿命延长剂。工作寿命延长剂选自下面结构或它们的组合。

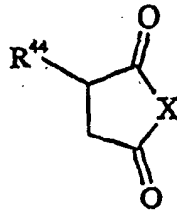


其中，R⁴⁰ 是 CH₂=或链烯基。如本文中使用的，术语“链烯基”指有 1-12 个碳原子和至少一个碳-碳双键的线型或支链的烃基。一般，碳-碳双键产生在α-碳(即，与

20 羰基相邻的碳原子)的二个碳之内。合适的链烯基的例子包括：乙烯基、烯丙基、异丁烯基、2-辛烯-1-基、2-十二碳烯-1-基。Z¹和 Z²独立地选自 O、S 或 N-R⁴¹。R⁴¹、R⁴²和 R⁴³各自独立选自氢、芳基、烷基或环烷基。术语“烷基”指有 1-12 个碳原子的直链或支链烃基，除非特别列举，烷基包括：例如，甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、烯丙基、正戊基、正己基、正庚基、正

25 辛基、正壬基、正癸基、十一碳烷基和十二碳烷基。术语“环烷基”指包含 3-12 个碳原子的饱和烃环，除非特别列举，环烷基包括，例如，环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基和金刚烷基。芳基可以是稠合的和未稠合的。合适的芳基例子包括苯基、联苯基和萘基。

工作寿命延长剂还可以是下面的结构：



其中，X是O、S或N-R⁵⁰。R⁴⁴是CH₂=或如上定义的链烯基。R⁵⁰如上定义，是氢、芳基、烷基或环烷基。

- 5 合适的工作寿命延长剂包括衣康酸、异丁基琥珀酸、烯丙基琥珀酸、2-辛烯-1-基琥珀酸、2-十二碳烯-1-基琥珀酸、它们的衍生物或闭环衍生物以及它们的组合。衍生物和闭环衍生物包括酐、单(烷基)酯、二(烷基)酯、酰亚胺、硫代酰亚胺、酰胺酯、酰胺酸 (amide acid) 或二酰胺，以及它们的组合。

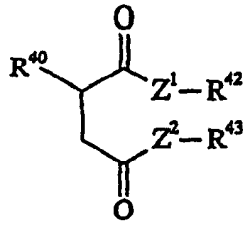
一些实施方案中，工作寿命延长剂选自衣康酸、衣康酸衍生物或它们的组合。

- 10 衣康酸衍生物的例子包括衣康酸酐、酯、二酯、酰胺酯、酰胺、二酰胺、酰亚胺和硫代酰亚胺，例如衣康酸酐、衣康酸单(烷基)酯、衣康酸二(烷基)酯、衣康酸酰亚胺、衣康酸二酰胺、衣康酸酰胺酸、衣康酸酰胺酯、衣康酸硫代酰亚胺、衣康酸硫羟酸 (itaconic thiol acid)、衣康酸单(烷基)硫羟酸酯、衣康酸二(烷基)硫羟酸酯以及它们的组合。酯中的烷基可以是例如甲基、乙基、丙基、丁基等的烷基。

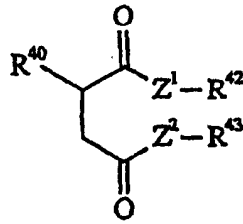
- 15 使用有效量的工作寿命延长剂，能延长工作寿命同时又不会对聚合组合物的最终性能(例如，粘性)有实质性的负影响，这取决于最终用途。一般，存在的工作寿命延长剂提供的工作寿命延长剂中的乙烯当量与总的乙烯当量的比值约为 0.03-0.25。本文中使用的术语“乙烯基当量”指在工作寿命延长剂的 R⁴⁰ 或 R⁴⁴ 中，或总的组合物中的可聚合双键数量。一个具体实施方案具有至少 2.5 重量%的衣康酸二(丁基)酯，例如在 5-10 重量%的衣康酸二(丁基)酯之间，在一个具体的实施方案中，约 8 重量%的衣康酸二(丁基)酯对应于 0.052-0.107 的比值。还可用作解络剂的特定工作寿命延长剂的存在量应使工作寿命延长剂中的胺-、脒-、氢氧化物-或烷氧化物反应基团与配位剂中的胺、脒、氢氧化物或烷氧化物基团的比值超过 3.0:1.0。

- 25 本发明聚合体系在较不含工作寿命延长剂的聚合体系长的开盖时间 (open time) 内保持至少 85% 或更大，更好保持 90% 或更大，最好保持 95% 或更大的重叠剪切强度 (参见工作寿命试验方法)。

合适的工作寿命延长剂的具体实施方案包括：

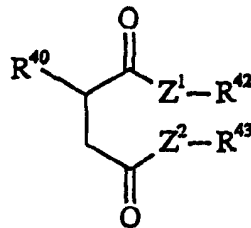


其中， R^{40} 是 $\text{CH}_2=$ 或链烯基， Z^1 和 Z^2 各自单独地是 O、 N-R^{41} 或 S， R^{41} 、 R^{42} 和 R^{43} 各自单独地是 H、烷基、芳基或环烷基，条件是当 Z^1 和 Z^2 是 O 时， R^{42} 和 R^{43} 各自单独地是烷基、芳基或环烷基；

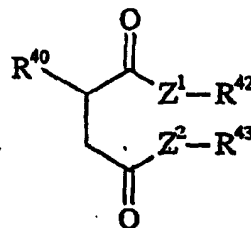


5

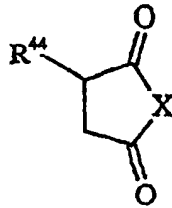
其中， R^{40} 是 $\text{CH}_2=$ 或链烯基， Z^1 和 Z^2 各自单独地是 N-R^{41} 或 S， R^{41} 、 R^{42} 和 R^{43} 各自单独地是 H、烷基、芳基或环烷基；



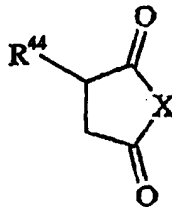
10 其中， R^{40} 是 $\text{CH}_2=$ 或链烯基， R^{42} 是 H 或烷基， R^{43} 是 H， Z^1 和 Z^2 各自是 O，工作寿命延长剂中的胺-、脒-、氢氧化物-或烷氧化物反应基团与配位剂中的胺、脒、氢氧化物或烷氧化物基团的比值超过 3.0:1.0；



15 其中， R^{40} 是 $\text{CH}_2=$ 或链烯基， Z^1 是 O、 N-R^{41} 或 S， R^{41} 是 H、烷基、芳基或环烷基， R^{42} 是 H 或烷基， R^{43} 是 H，工作寿命延长剂中的胺-、脒-、氢氧化物-或烷氧化物反应基团与配位剂中的胺、脒、氢氧化物或烷氧化物基团的比值超过 3.0:1.0；



其中, R⁴⁴ 是 CH₂=或链烯基, X 是 S 或 N-R⁵⁰, R⁵⁰ 是 H、烷基、芳基或环烷基; 和



其中, R⁴⁴ 是 CH₂=或链烯基, X 是 O, 工作寿命延长剂中的酰基与配位剂中的胺、脒、
5 氢氧化物或烷氧化物基团的比值超过 3.0:1.0;

添加剂:

本发明可聚合体系还包含任选的添加剂。一种添加剂是增稠剂, 如中等分子量
(即约 40,000) 的聚甲基丙烯酸丁酯, 以聚合单体总重量为基准, 增稠剂加入量最
10 多可达约 50 重量%。可使用增稠剂, 将产生的可聚合体系的粘度提高到更容易施用的
粘性糖浆状稠度。

另一种添加剂是弹性材料。这些材料能提高其构成的聚合体系的质地韧度, 当
粘合刚性的高屈服强度材料(如, 不能象其它材料如柔性聚合物基材那样容易机械
吸收能量的金属基材)时它是有益的。以聚合弹性总重量为基准, 这些添加剂的加
15 入量最可达 50 重量%。

也可加入芯-壳聚合物, 改进聚合体系的铺展和流动性能。这些提高了的性能
可由聚合体系降低这种倾向得到证实, 即, 注射器型施用器分布时减少留下不需要的
“线”, 或施用到垂直表面后减少流挂或凹陷(slump)。因此, 为达到改进耐流挂
-凹陷性要求使用以聚合体系总重量为基准的大于约 20 重量%的芯-壳聚合物。芯-
20 壳聚合物还可以提高由其构成的聚合体系的断裂韧性, 当粘结刚性的高屈服强度材
料时(如, 不能象其它材料如柔性聚合物基材那样容易机械吸收能量的金属基材)这
是有益的。

本发明的聚合体系中还可加入活性稀释剂。合适的活性稀释剂包括 1,4-二氧-
2-丁烯官能的化合物(如在美国临时申请 09/272,152(Moren)报道的)和氮丙啶官能
25 的化合物(如在美国专利 5,935,711(Pocius 等)报道的), 这些文献内容在此引用参

考。在一个具体的实施方案中,稀释剂是二胺,如从Huntaman Chemical Co., Houston, TX 购得的商品名为 JEFFAMINE D-2000, 一种聚氧丙烯二胺其公称分子量为 2000。

聚合体系中可使用少量的抑制剂如氢醌单甲醚,以防止或降低可聚合单体在储存期间的降解。抑制剂加入量不应对聚合反应速度或构成的聚合物最终性能有实质性影响。因此,抑制剂的用量一般约为以聚合体系的可聚合单体总重量为基准的 100-10,000 ppm。

其它可能的添加剂包括非活性色剂、填料(如炭黑、空心玻璃/陶瓷球、二氧化硅、二氧化钛、实心玻璃/陶瓷球、导电和/或导热颗粒、抗静电化合物和白垩)等。各种任选添加剂可以任何量使用,但一般为不会明显影响聚合反应过程或制成的聚合物所要求的性能为限。

本发明聚合体系尤其对粘合结合低能表面的塑料或聚合物基材有用,过去,不使用复杂的表面制作技术如底涂,这些低能表面的塑料或聚合物基材很难结合。低能表面基材指其表面能小于 45mJ/m^2 , 更多小于 40mJ/m^2 或小于 35mJ/m^2 的材料。包括这类材料:聚乙烯、聚丙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、以及氟化聚合物如聚四氟乙烯(TEFLON),其表面能小于 20mJ/m^2 。(“表面能”这一表述常与“临界湿润张力”同义使用)。其它可以用本发明组合物结合的表面能较高的聚合物包括聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚氯乙烯。

本发明聚合体系能以两份式的配方容易地提供。如用这类材料操作时通常所做的那样混合(甲基)丙烯酸单体。本发明聚合体系宜以两份式配方提供,该聚合体系在施用到基材之前混合组分。按照这种方式,可聚合单体与有机硼烷引发剂分开直到要求聚合体系的固化(即聚合)。因此,两份式聚合体系的第一组分或“组分 A”包含有机硼烷引发剂(较好是配位的有机硼烷引发剂)并还包含任选的添加剂如活性稀释剂或增塑剂。两份式聚合体系的第二组分或“组分 B”包含至少一种可聚合单体,以及在组分 A 中的有机硼烷引发剂为配位(如有机硼烷胺配合物)的情况还包含解络剂。组分 B 还包含任选的添加剂,例如微球或芯-壳聚合物。本发明聚合体系中,工作寿命延长剂一般包含在组分 B 中,例如,如果工作寿命延长剂还用作解络剂。

对最容易用于商业和工业环境的如本发明的两份式聚合体系,两组分结合时的比例应是方便的整数。这可促进用常规市售的分布器施用聚合体系。这样的分散器示于美国专利 4,538,920 和 5,082,147,并能从 ConProTec, Inc. (Salem NH) 以“MIXPAX”购得,这种分散器有时也描述为双注射型施用器。

这些分布器一般使用一对并行的管式容器，每个管用于接受聚合体系的两组分中的一个组分。两个活塞(每根管一个)同时向前推进(如人工或通过手动齿合机械)，将管中内容物推入一个共用的中空s的拉长混合室，其中也可包含一个静态混合器，以实施两组分的掺混。掺混后的聚合体系从混合室挤出至基材。一旦管排空，可替换上新的管，施涂过程可连续进行。

聚合体系的两组分结合时的比例一般由管的直径来控制。(每个活塞依大小排列，以容纳在固定直径的管内，活塞以同样速度向前推进到管)。单一分布器常用于各种不同的两组分聚合体系且活塞依大小排列，以方便的混合比传递聚合体系的两个组分。组分A与组分B的一些常规混合比为1:1、1:2、1:4和1:10。

10 如果聚合体系的两个组分以奇数混合比结合(如3.5:100)，那么，最终使用者可能人工称量聚合体系的两个组分。因此，为最好地商业和工业使用，以及容易使用目前可得到的分布设备，聚合体系的两个组分应能够以普通的整数混合比混合，如1:10或更小，更好为1:4、1:3、1:2或1:1。本发明的聚合体系适合用常规用于两份式粘合剂的市售分布设备。

15 一旦两个组分混合，宜在小于或等于聚合体系的工作寿命的时间内使用该聚合体系。聚合体系施用到一个或两个基材，然后施压下将进行结合在一起，迫使过量组合物从结合处挤出。这也具有优势，即可排除已暴露于空气并过快固化的任何聚合体系。一般，在组合物施用到基材后不久应形成结合，较好的在小于或等于聚合体系的工作寿命时间内。典型的结合处厚度约为0.1-0.3毫米，但当需要缝隙填充时20可超过1.0毫米。可以在室温下方便地进行结合过程，为提高聚合度，要求保持温度低于约40°C，较好的低于约30°C，最好低于25°C。在环境条件下，应在24小时内达到完全强度。如果需要，还可以采用升高温度下的后固化。

参考下面非限制性实施例可以更好地理解本发明。

25 实施例

试验方法

工作寿命

使用的试样类似于ASTM D-1002中所述，不同之处是，其标称尺寸为4.0×1.0×0.125英寸(10.2×2.5×0.025厘米)。试验基材是高密度聚乙烯(HDPE，购自30 Cadillac Plastics Co., Minneapolis, MN)，按收到时的样子使用。使用双注射施用器，室温下将聚合体系的珠料以约0.125英寸(0.32厘米)厚度挤出到试验材

料的表面(横贯宽度, 从一端约 0.25 英寸(0.6 厘米))。如实施例中所示的, 经过不同时间长度后, 带珠的试验材料与第二试验材料相配, 将第二试验材料相对第一试验材料放置, 形成 0.5×1.0 英寸(1.3×2.5 厘米)重叠区。两个试验材料夹在一起, 试验前在室温下(72-75°F(22-24°C))保持 24 小时使之固化。使用 MTS Sintech 5 张力试验机(Model 5/GL, 从 Sintech, a division of MTS System Corporation, Research Triangle Park, NC 购得)在室温用 0.5 英寸/分钟(1.3 厘米/分钟)的十字头速度测定重叠剪切强度。评价三个样品, 以得到平均值。以磅记录最大重叠剪切强度并将其转化为磅/英寸²(psi)和兆帕斯卡(Mpa)。还记录破坏模式。破坏模式设定如下。SY 指观察到基材屈服; CF 指内聚破坏模式; AF 指粘合破坏模式, 是在两个试验材料连接在一起之前露出的粘合剂组合物发生“剥皮”的那些样品中所观察到的; 而 MM 指观察到内聚破坏和无规的粘合破坏模式的混合破坏模式。其中, 需要的是基材屈服和内聚破坏, 因为这表明粘合强度大于基材抗张强度, 或粘合强度大于粘合剂的内强度(internal strength)。不希望的是粘合破坏和混合破坏模式, 因为它们显示粘合层与基材间弱的粘合强度。

15

术语表

缩写	描述
AMSPU	α-甲基苯乙烯-聚脲低聚物(2000 年 3 月 15 日申请的美国专利申请 09/525, 368 中表 1 所述制备的低聚物 B)
B360	芯-壳橡胶改性剂, 以 Blendex™ 360 购自 General Electric Specialty Chemicals, Parkersburg, WV
CN-965	脂族氨酯二丙烯酸酯, 购自 Sartomer Company, Inc., Exton, PA
CX100	三羟甲基丙烷三(3-(2-甲基氮丙啶基))丙酸酯, 以 Crosslinker CX-100 购自 Zeneca Resins Wilmington, mA
D2000	Jeffamine D-2000, 聚氧丙烯二胺, 公称分子量为 2000, 购自 Huntsman Chemical Co., Houston, TX
DBF	富马酸二丁酯, 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
DBI	衣康酸二丁酯, 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
DBM	马来酸二丁酯, 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
DMI	衣康酸二甲酯, 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
2EHMA	甲基丙烯酸 2-乙基己酯, 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
ItaAnh	衣康酸酐, 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
MBI	衣康酸单丁酯, 购自 Monomer-Polymer and Dajac Labs, Inc., Feasterville, PA
NKEster	2-甲基丙烯酰氧乙基琥珀酸酯, 以 NK Ester SA 购自 Shin-Nakamura,

	Wakayama City Japan
NPAL	FIRSTCURE® NPAL 阻聚剂, 购自 ChemicalFirst Chemicals, Pascagoula, MS
Paraplex G40	聚乙二酸酯, 购自 C.P. Ifall and Co., Bedford Park, IL
SucAnh	琥珀酸酐, 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
TEB-HMDA	按美国专利 5,616,796 中第 21 栏 49 行至 22 栏 36 行所述, 制备 2 摩尔三乙基硼烷和 1 摩尔亚己基二胺的配合物
THFMA	甲基丙烯酸四氢糠酯, 以 SR 203 购自 Sartomer Co., Inc., Exton, PA
TiO ₂	二氧化钛填料, 以 P25 购自 DeGussa Corporation, Pigment Group, Ridgefield Park, NJ
Cab-O-Sil TS720	热解二氧化硅, 购自 Cabot Corporation, Cab-O-Sil Division, Tuscola, IL
G3500	陶瓷微球, 直径 100-350 微米, 以 Z-Light™ G3500 购自 3M Company, St. Paul, Mn
W1600	陶瓷微球, 直径 100-350 微米, 以 Z-Light™ W1600 购自 3M Company, St. Paul, Mn

粘合剂组合物的组分 A 和 B 的制备

除非特别指出, 各组分 (A 或 B) 中所有的量均以重量份 (pbw) 给出。

5 组分 A (引发剂侧)

在 600 毫升不锈钢烧杯中制备 200 克规模的样品, 烧杯置于干燥器 (dessicator) (无干燥剂) 中, 并用泡沫材料圈套在烧杯中周围, 将其固定在位。干燥器配有硅橡胶垫圈和铝合金盖板, 板上穿有一根不锈钢轴, 配有 2 英寸 (5.1 厘米) 的不锈钢 Cowles 搅拌桨, 由空气马达驱动。

- 10 A 侧的组分全部加到混合烧杯中, 室温下搅拌直到获得光滑的混合物。该混合物于减压 (88-101.6kPa) 下脱气 30 分钟。然后, 将产生的组分 A 混合物移出, 储存在圆柱形管中, 使用前保持在 40°F (4°C)。

组分 B (单体侧)

- 15 使用对组分 A 所述的同样设备制备 200 克规模的样品。首先, 将芯/壳橡胶材料分散在 (甲基) 丙烯酸酯单体中, 随后加入琥珀酸酐。室温下进行混合, 随温度达到约 130-140°F (54-60°C) 观察到放热。继续搅拌直到观察到光滑的分散液。然后, 烧杯置于冰浴中, 使该混合物冷却至 100°F (38°C)。除去冰浴后, 加入其余组分并混合, 直到获得均匀的混合物。该混合物于减压 (88-101.6kPa) 下脱气 30 分钟。然

后，将产生的组分 B 混合物移出，储存在圆柱形管中，使用前保持在 40°F(4°C)。

聚合体系的制备

5 将组分 A 和 B 移入 35 毫升(总体积)的体积比为 1:10 双注射施用器(以 Mixpac System 50, Kit No. MP-050-10-09, 从 ConProTec. Salem, NH 购得), 组分 A 置于较小体积一侧。在填装时注意从各侧排出空气。同时通过 4 英寸(10 厘米)长的 17 级静态混合喷嘴(以 Part 4-0-17-5, 购自 ConProTec. Salem, NH)挤出来混合两个组分。按照在此列出的试验方法评价该聚合体系的重叠剪切强度和工作寿命。

10 实施例 1-6 和比较例 A-C

按照在“制备聚合体系组分 A 和 B”中所述的方法，使用下面表 1A 和 1B 列出的量，制备实施例 1-6 和比较例 A-C 的组合物。这些组合物用于提供“聚合体系制备”中所述的可聚合体系，并采用上述“工作寿命”试验方法进行评价。试验结果列于表 2，其中，列出了不同开盖时间下的重叠剪切强度。下面表中，比较例标为
15 “C. Ex.”。

表 1A

(实施例 1-6, 比较例 A-C; 组分 A)

实施例	TEB-HMDA	CX100	Paraplex G40	Cab-O-Sil TS720	TiO ₂
C. EX. A	31.4	58.2	107.7	2.0	0.66
C. EX. B	31.4	58.2	107.7	2.0	0.66
C. EX. C	31.4	58.2	107.7	2.0	0.66
1	31.4	58.2	107.7	2.0	0.66
2	31.4	58.2	107.7	2.0	0.66
3	31.4	58.2	107.7	2.0	0.66
4	31.4	58.2	107.7	2.0	0.66
5	31.4	58.2	107.7	2.0	0.66
6	31.4	58.2	107.7	2.0	0.66

表 1B
(实施例 1-6, 比较例 A-C; 组分 B)

Ex.	THFMA	2EHMA	SucAnh	NKEster	DBI (重量%)	DBI 中乙烯基 当量/总乙烯 基当量	B360	WI600
C. Ex. A	100.9	33.6	0.46	9.84	0(0)	0	45.9	9.3
C. Ex. B	99.3	33.1	0.46	9.84	2(1)	0.01	46.0	9.3
C. Ex. C	97.8	32.6	0.46	9.84	4(2)	0.021	46.0	9.3
1	96.3	32.6	0.46	9.84	6(3)	0.031	46.0	9.3
2	94.8	31.6	0.46	9.84	8(4)	0.042	46.0	9.3
3	93.3	31.1	0.46	9.84	10(5)	0.052	46.0	9.3
4	85.8	28.6	0.46	9.84	20(10)	0.107	46.0	9.3
5	78.3	26.1	0.46	9.84	30(15)	0.163	46.0	9.3
6	70.8	23.6	0.46	9.84	40(20)	0.222	46.0	9.3

表 2
不同开盖时间后的重叠剪切强度 (psi (MPa))

Ex.	开盖时间(分钟)						
	0	2	3	4	5	6	7
C. Ex. A	983 (6.78) SY	922 (6.36) SY	852 (5.88) MM	833 (5.75) MM	743 (5.12) MM	N. D.	N. D.
C. Ex. B	1020 (3.99) SY	986 (6.75) CF	973 (6.66) CF	906 (6.21) MM	N. D.	N. D.	N. D.
C. Ex. C	1026 (6.03) SY	1020 (6.99) SY	1020 (6.99) SY	942 (6.45) CF/MM	N. D.	N. D.	N. D.
1	1044 (7.15) SY	1009 (6.91) SY	974 (6.67) CF	928 (6.36) CF	893 (6.12) MM	855 (5.86) MM	787 (5.39) MM
2	1044 (7.15) SY	1013 (6.94) SY	980 (6.71) CF	860 (5.89) CF	980 (6.71) CF	926 (6.34) MM	898 (6.15) MM
3	935 (6.45) SY	934 (6.44) SY	906 (6.25) SF/CF	860 (5.93) CF	828 (5.71) CF	796 (5.49) AF	774 (5.34) MM
4	830 (5.72) CF	854 (5.89) CF	892 (6.15) CF	905 (6.24) CF	814 (5.61) CF	727 (5.01) CF	729 (5.03) CF
5	763 (5.26) CF	805 (5.55) CF	820 (5.66) CF	878 (6.06) CF	813 (5.61) CF	747 (5.15) CF	673 (4.64) CF
6	726 (5.01) CF	741 (5.11) CF	732 (5.05) CF	740 (4.87) CF	706 (4.87) CF	758 (5.23) CF	808 (5.57) CF

5 N. D. = 未测定

实施例 7 和 8, 比较例 D 和 E

按照在“制备聚合体系组分 A 和 B”中所述的方法, 使用下面表 3A 和 3B 列出的量, 制备实施例 7 和 8 以及比较例 D 和 E 的组合物。这些组合物用于提供“聚合体系制备”中所述的可聚合体系, 并采用上述“重叠剪切强度”和“工作寿命”试验方法进行评价。试验结果列于表 4, 其中, 列出了不同开盖时间下的重叠剪切强度。

表 3A

(实施例 7 和 8, 比较例 D 和 E: 组分 A)

Ex.	TEB-HMDA	AMSPU	CX100	Cab-0-Sil	TiO2
C. Ex. D	32.0	100	59.4	7.4	1.0
C. Ex. E	14.6	148.6	27.1	8.4	1.3
7	23.7	123.5	44.0	7.7	1.2
8	14.8	149.3	27.5	7.3	1.1

表 3B

(实施例 7 和 8, 比较例 D 和 E: 组分 B)

10

Ex.	THFMA	2EHMA	SucAnh	NKEster	DBI (重量%)	DBI 中乙烯基 当量/总乙烯 基当量	B360	WI600
C. Ex. D	132.4	10.0	0.98	2.38	0(0)	0	52.0	2.2
C. Ex. E	132.6	4.0	1.49	0.11	2.2(1.1)	0.011	55.2	4.4
7	120.5	4.7	0.9	2.1	17.6 (8.8)	0.0915	50.2	4.8
8	113.7	1.5	1.5	0.11	32.9 (16.5)	0.168	47.1	3.7

表 4

不同开盖时间后的重叠剪切强度 (psi (MPa))

Ex.	开盖时间(分钟)									
	0	4	6	7	8	10	11	12	19	20
C. Ex D	964 (6.65) SY, CF	971 (6.70) SY	984 (6.79) SY	981 (6.77) MM	759 (5.23) MM	718 (4.95) MM	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
C. Ex E	1027 (7.08) SY	N. D.	1003 (6.92) SY	987 (6.81) MM	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
7	1021 (7.04) SY	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	1017 (7.01) SY	1013 (6.99) MM	N. D.	N. D.
8	865 (5.97) CF	N. D.	974 (6.72) CF	985 (6.79) CF	N. D.	N. D.	1016 (7.01) SY	N. D.	921 (6.35) CF	995 (6.86) MM

N. D. =未测定

实施例 9 和 10 和比较例 F 和 G

按照在“制备聚合体系组分 A 和 B”中所述的方法，使用下面表 5A 和 5B 列出的量，制备实施例 9 和 10 以及比较例 F 和 G 的组合物。这些组合物用于提供“聚合体系制备”中所述的可聚合体系，并采用上述“重叠剪切强度”和“工作寿命”
5 试验方法进行评价。试验结果列于表 6，其中，列出了不同开盖时间下的重叠剪切强度。

表 5A

(实施例 9 和 10, 比较例 F 和 G: 组分 A)

Ex.	TEB-HMDA	CX-100	Paraplex G40	Cab-O-Sil	TiO2
C. Ex. F	31.4	58.2	107.7	2.0	0.66
C. Ex. G	31.4	58.2	107.7	2.0	0.66
9	31.4	58.2	107.7	2.0	0.66
10	31.4	58.2	107.7	2.0	0.66

表 5B

(实施例 9 和 10, 比较例 F 和 G: 组分 B)

10

Ex.	THFMA	2EHMA	SucAnh (wt%)	NKEster (wt%)	ItaAnh (wt%)	MBI (wt%)	基于衣康酸的 乙烯基 当量/ 总乙烯 基当量	B360	WI600
C. Ex. F	100.9	33.6	0.46 (0.23)	9.84 (4.92)	0.0(0)	0 (0)	0	45.9	9.3
C. Ex. G	100.9	33.6	0.46 (0.23)	9.84 (4.92)	0.52 (0.26)	0 (0)	0.006	45.9	9.3
9	100.9	33.6	0.46 (0.23)	0 (0)	0.0 (0)	7.95 (4.01)	0.053	45.9	9.3
10	100.9	33.6	0 (0)	0 (0)	0.52 (0.26)	7.95 (4.01)	0.058	45.9	9.3

表 6
不同开盖时间后的重叠剪切强度 (psi (MPa))

Ex.	开盖时间(分钟)						
	0	2	3	4	5	6	7
C. Ex. F	983 (6.78) SY	922 (6.36) SY	852 (5.88) MM	833 (5.75) MM	743 (5.12) MM	N. D.	N. D.
C. Ex. G	916 (6.32) SY	972 (6.70) SF	787 (5.43) MM	685 (4.72) MM	N. D.	N. D.	N. D.
9	760 (5.24) CF	837 (5.77) CF	911 (6.28) CF	888 (6.12) CF	828 (5.71) MM	665 (4.59) MM	637 (4.39) MM
10	579 (3.99) CF	743 (5.12) CF	767 (5.29) CF	742 (5.12) CF	739 (5.10) CF	743 (5.12) MM	704 (4.86) MM

N. D. =未测定

5 比较例 H-K

重复实施例 3 和 4, 但有下面的变动。使用马来酸二丁酯 (DBM) 或富马酸二丁酯 (DBF) 代替衣康酸二丁酯。使用下面表 7A 和 7B 列出的量, 制备比较例 H-K 的组合物。试验结果列于表 8, 其中, 列出了不同开盖时间下的重叠剪切强度。

10

表 7A
(比较例 H-K: 组分 A)

Ex.	TEB-HMDA	CX-100	Paraplex G40	Cab-O-Sil TS720	TiO ₂
C. Ex. H	31.4	58.2	107.7	2.0	0.66
C. Ex. I	31.4	58.2	107.7	2.0	0.66
C. Ex. J	31.4	58.2	107.7	2.0	0.66
C. Ex. K	31.4	58.2	107.7	2.0	0.66

表 7B
(比较例 H-K: 组分 B)

Ex.	THFMA	2EHMA	SucAnh (wt%)	NKEster (wt%)	ItaAnh (wt%)	MBI (wt%)	基于马来酸或富马酸的乙烯基当量/总乙烯基当量	B360	WI600
C. Ex. H	93.3	31.1	0.46	9.84	10 (5)	0	0.055	46	9.3
C. Ex. I	85.8	28.6	0.46	9.84	20 (10)	0	0.112	46	9.3
C. Ex. J	93.3	31.1	0.46	9.84	0	10 (5)	0.055	46	9.3
C. Ex. K	85.8	28.6	0.46	9.84	0	20 (10)	0.112	46	9.3

表 8

5

不同开盖时间后的重叠剪切强度 (psi (MPa))

Ex.	开盖时间(分钟)			
	0	2	4	6
C. Ex. H	991 (6.83) SY	880 (6.07) CF	704 (4.86) MM	512 (3.53) MM
C. Ex. I	736 (5.08) CF	671 (4.63) CF	603 (4.16) MM	496 (3.42) MM
C. Ex. J	897 (6.19) CF	962 (6.63) CF	851 (5.87) MM	568 (3.92) MM
C. Ex. K	838 (5.78) CF	829 (5.72) CF	744 (5.13) MM	464 (3.20) MM

实施例 11 和 12

重复实施例 3 和 4, 但有下面的变动。使用马来酸二丁酯 (DBM) 代替衣康酸二丁酯。使用下面表 9A 和 9B 列出的量, 制备实施例 11 和 12 的组合物。试验结果列于表 10, 其中, 列出了不同开盖时间下的重叠剪切强度。

表 9A

(实施例 11 和 12: 组分 A)

Ex.	TEB-HMDA	CX-100	Paraplex G40	Cab-O-Sil TS720	TiO ₂
11	31.4	58.2	107.7	2.0	0.66
12	31.4	58.2	107.7	2.0	0.66

表 9B

(实施例 11 和 12: 组分 B)

5

Ex.	THFMA	2EHMA	Suc. Anh.	NK Ester	DMI (wt%)	DMI 中乙烯基当 量/ 总乙烯基当量	B360	WI600
11	93.3	31.3	0.46	9.84	10 (5)	0.078	46	9.3
12	85.8	28.6	0.46	9.84	20 (10)	0.155	46	9.3

表 10

不同开盖时间后的重叠剪切强度 (psi (MPa))

Ex.	开盖时间(分钟)						
	0	2	4	6	7	8	9
11	859	922	951	951	908	N. D.	N. D.
	(5.88)	(6.36)	(6.51)	(6.51)	(6.22)		
	CF	CF	CF	CF	CF		
12	956	981	976	937	952	N. D.	N. D.
	(6.55)	(6.72)	(6.68)	(6.42)	(6.52)		
	CF	CF	CF	CF	CF		

10 实施例 13

按照在“制备聚合体系组分 A 和 B”中所述的方法，使用下面表 11A 和 11B 列出的量，制备实施例 13 的组合物。这些组合物用于提供“聚合体系制备”中所述的可聚合体系，并采用上述“重叠剪切强度”和“工作寿命”试验方法进行评价。试验结果列于表 12，其中，列出了不同开盖时间下的重叠剪切强度。

15

表 11A

(实施例 13: 组分 A)

Ex.	TEB-HMDA	D2000	AMSPU	Cab-O-Sil TS720	TiO ₂
13	23.7	44.0	123.4	7.7	1.2

表 11B

(实施例 13: 组分 B)

Ex.	THFMA	CN-965	Suc. Anh.	DMI (wt%)	DMI 中乙烯基当量/总乙烯基当量	B360	G-350	WI600
13	122.1	5.0	1.4	17.6 (8.8)	0.498	50.2	3.36	0.4

表 12

5 不同开盖时间后的重叠剪切强度 (psi (MPa))

Ex.	开盖时间(分钟)				
	0	6	8	10	12
13	1012 (6.93) SY/CF	1009 (6.91) SY	1006 (6.89) SY	1005 (6.88) CF	934 (6.39) MM

实施例 14-17 和比较例 L

按照在“制备聚合体系组分 A 和 B”中所述的方法, 使用下面表 13A 和 13B 列出的量, 制备实施例 14-17 和比较例 L 的组合物。这些组合物用于提供“聚合体系制备”中所述的可聚合体系, 并采用上述“重叠剪切强度”和“工作寿命”试验方法进行评价。试验结果列于表 14, 其中, 列出了不同开盖时间下的重叠剪切强度。

表 13A

(实施例 14-17, 比较例 L: 组分 A)

Ex.	TEB-HMDA	CX-100	Paraplex G40	Cab-O-Sil TS720	TiO2
14	31.4	58.2	107.7	2.0	0.66
15	31.4	58.2	107.7	2.0	0.66
16	31.4	58.2	107.7	2.0	0.66
17	31.4	58.2	107.7	2.0	0.66
C. Ex. L	31.4	58.2	107.7	2.0	0.66

表 13B

15 (实施例 14-17, 比较例 L: 组分 B)

Ex.	THFMA	2EHMA	NK Ester	酞型	酞	基于酞的乙烯基当量/总乙烯基当量	B360	WI600
14	100.9	33.6	1.4	1	3.2	0.03	45.9	9.3
15	100.9	33.6	1.4	2	4.8	0.03	45.9	9.3
16	100.9	33.6	1.4	3	3.6	0.03	45.9	9.3
17	100.9	33.6	1.4	4	3.0	0.03	45.9	9.3
C. Ex. L	100.9	33.6	1.4	5	2.3	0.03	45.9	9.3

表 14
不同开盖时间后的重叠剪切强度(psi (MPa))

Ex.	开盖时间(分钟)							
	0	1	2	3	4	5	6	7
14	1026 (7.03) SY	986 (6.75) CF/SY	1010 (6.92) CF/SY	1008 (6.9) SY	919 (6.29) CF	770 (5.27) M	761 (5.21) MM	677 (4.64) MM
15	1004 (6.88) SY	971 (6.65) CF/SY	1006 (6.89) CF/SY	909 (6.23) CF	853 (5.84) CF	879 (6.02) CF	881 (6.03) MM	710 (4.86) MM
16	1005 (6.88) CF	992 (6.79) CF/SY	999 (6.84) SY	1006 (6.89) SY	902 (6.18) CF	995 (6.82) CF/SY	907 (6.21) CF/SY	960 (6.57) CF/SY
17	730 (5.0) CF	774 (5.30) CF	692 (4.74) CF	855 (5.86) CF	870 (5.96) CF	893 (6.12) CF	897 (6.14) CF	933 (6.39) CF
C. Ex. L	1015 (6.95) SY	1001 (6.86) CF/SY	1008 (6.90) CF/SY	1008 (6.90) CF/SY	724 (4.96) CF	747 (5.12) CF	876 (6.0) MM	N. D.

N. D. =未测定

- 5 表 14 表明本发明实施例在延长开盖时间后仍保持至少 85%或更大的重叠剪切强度，并能保持内聚破坏描述和/或产生基材的屈服结合。