



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108463525 A

(43)申请公布日 2018.08.28

(21)申请号 201680077663.0

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(22)申请日 2016.11.04

代理人 王冬慧 于辉

(30)优先权数据

1519647.0 2015.11.06 GB

(51)Int.Cl.

G09J 4/06(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.07.03

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/076751 2016.11.04

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/077089 EN 2017.05.11

(71)申请人 汉高知识产权控股有限责任公司

地址 德国杜塞尔多夫

(72)发明人 R·图利 R·巴恩斯 M·洛阿内

R·兰贝特 C·奥拉尼耶

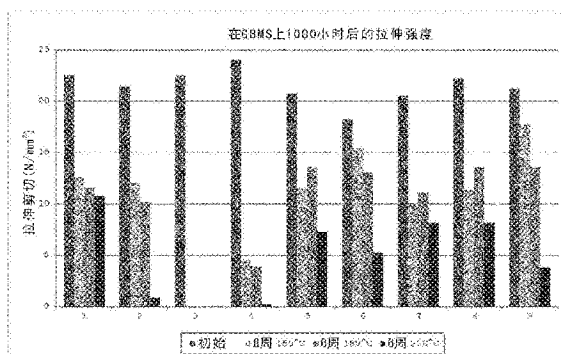
权利要求书3页 说明书19页 附图8页

(54)发明名称

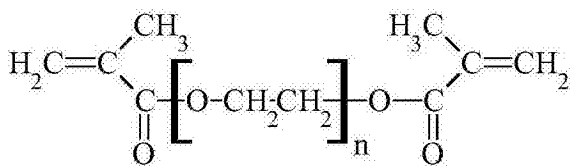
氰基丙烯酸酯组合物

(57)摘要

提供了氰基丙烯酸酯组合物,除了2-氰基丙烯酸烯丙酯外,其还包含橡胶增韧组分和由至少两个被封端的羟基官能化的组分。

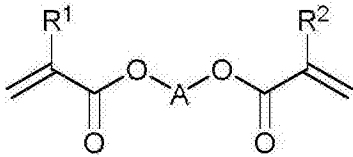


1. 氰基丙烯酸酯组合物,其包含:
 - (a) 2-氰基丙烯酸烯丙酯,
 - (b) 橡胶增韧剂,其包括:(a) 乙烯、丙烯酸甲酯和具有羧酸固化位点的单体的组合的反应产物,(b) 乙烯与丙烯酸甲酯的二聚物,以及(a)和(b)的组合,和
 - (c) 由至少两个被封端的羟基官能化的组分。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其进一步包含填料。
3. 根据权利要求2所述的组合物,其中所述填料选自炭黑、二氧化硅及它们的组合。
4. 根据权利要求1所述的组合物,其进一步包含稳定量的酸性稳定剂和自由基抑制剂。
5. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述橡胶增韧剂以约1.5重量%至约20重量%的量存在。
6. 根据权利要求1所述的组合物,其进一步包含结构为 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})-\text{COOR}$ 的材料的氰基丙烯酸酯组分,其中R选自 $\text{C}_1\text{-15}$ 烷基、烷氧基烷基、环烷基、烯基、芳烷基、芳基和卤代烷基。
7. 根据权利要求6所述的组合物,其中所述氰基丙烯酸酯组分包括2-氰基丙烯酸乙酯。
8. 根据权利要求1所述的组合物,其进一步包含选自以下物质的促进剂组分:杯芳烃、氧杂杯芳烃、硅杂冠醚、环糊精、冠醚、聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的含氢化合物及它们的组合。
9. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述杯芳烃为四丁基四[2-乙氧基-2-氧代乙氧基]杯-4-芳烃。
10. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述冠醚选自15-冠-5、18-冠-6、二苯并-18-冠-6、苯并-15-冠-5、二苯并-24-冠-8、二苯并-30-冠-10、三苯并-18-冠-6、不对称-二苯并-22-冠-6、二苯并-14-冠-4、二环己基-18-冠-6、二环己基-24-冠-8、环己基-12-冠-4、1,2-十氢化萘基-15-冠-5、1,2-萘并-15-冠-5、3,4,5-萘基-16-冠-5、1,2-甲基-苯并-18-冠-6、1,2-甲基苯并-5,6-甲基苯并-18-冠-6、1,2-叔丁基-18-冠-6、1,2-乙烯基苯并-15-冠-5、1,2-乙烯基苯并-18-冠-6、1,2-叔丁基-环己基-18-冠-6、不对称-二苯并-22-冠-6和1,2-苯并-1,4-苯并-5-氧-20-冠-7及它们的组合。
11. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯具有以下结构:



其中 n 大于3。

12. 根据权利要求1所述的组合物,其进一步包含选自以下物质的添加剂:抗冲击添加剂、触变赋予剂、增稠剂、染料、耐热降解增强剂及它们的组合。
13. 根据权利要求12所述的组合物,其中所述抗冲击添加剂是柠檬酸。
14. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述由至少两个被封端的羟基官能化的组分由下式表示:



其中A是C₄-C₃₀脂族链,其可以任选地包含选自O、N和S的杂原子,并且其中所述链任选地被一个或多个丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯官能团和/或一个或多个C₁-C₁₀烷基取代;并且其中R¹和R²可以相同或不同,并且各自任选地选自H和C₁-C₆烷基。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述由至少两个被封端的羟基官能化的组分是二丙烯酸己二醇酯。

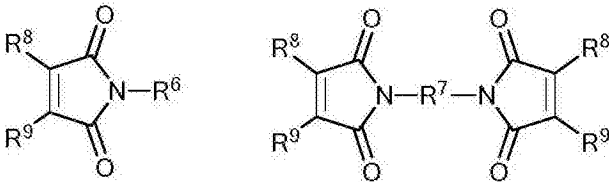
16. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其进一步包含至少一种选自以下物质的添加剂:2-磺基苯甲酸酐、三乙二醇二(对甲苯磺酸酯)、对甲苯磺酸三氟乙酯、对甲苯磺酸二甲基间二氧杂环戊烯-4-基甲酯、对甲苯磺酸酐、甲磺酸酐、亚硫酸丙烯酯、二氧硫杂环戊烯二氧化物、萘1,8-磺内酯、磺内酯1,3-丙烷、磺内酯1,4-丁烯、烯丙基苯基砒、4-氟苯基砒、二苯并噻吩砒、双(4-氟苯基)砒、对甲苯磺酸乙酯、三氟甲磺酸酐、亚硫酸乙烯酯和四氟异苯二甲腈及它们的组合。

17. 根据权利要求16所述的组合物,其中所述添加剂选自萘1,8-磺内酯和亚硫酸乙烯酯以及四氟异苯二甲腈。

18. 根据权利要求16或17所述的组合物,其中所述耐热赋予剂为萘1,8-磺内酯和亚硫酸乙烯酯的混合物。

19. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其进一步包含马来酰亚胺组分。

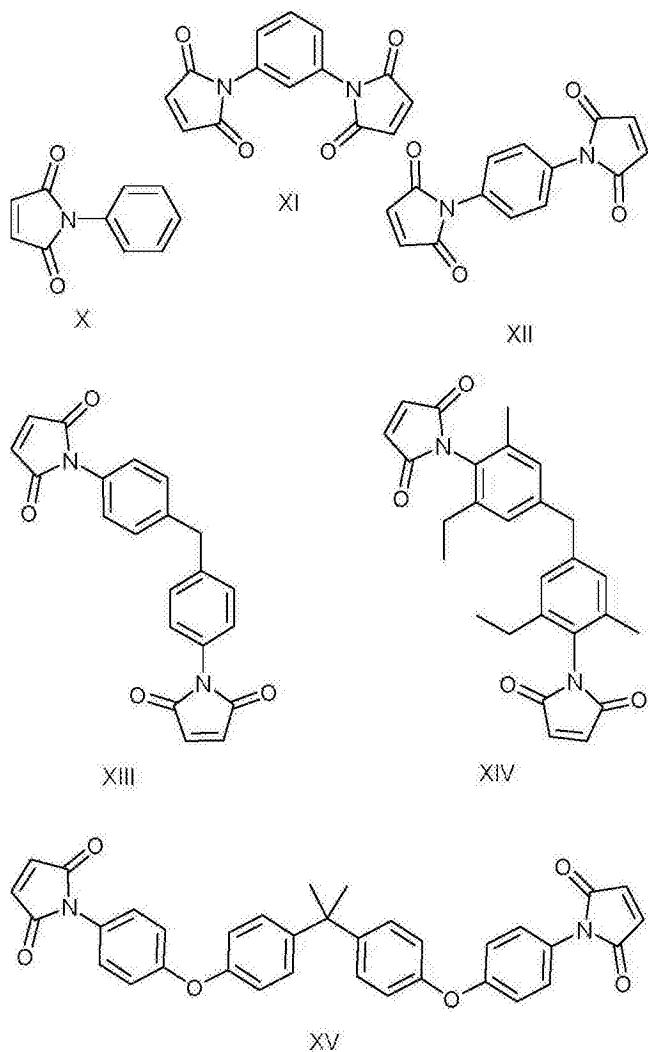
20. 根据权利要求19所述的组合物,其中所述马来酰亚胺组分具有以下结构之一:



R⁶和R⁷独立地选自C₁-C₅₀烷基和C₄-C₂₀芳基,其中R⁶和R⁷可以各自独立地任选被硝基、羟基、卤素、C₁-C₂₀烷基、C₃-C₂₀环烷基、C₇-C₂₀芳烷基和C₇-C₂₀烷芳基中的一个或多个取代;和

R⁸和R⁹独立地选自H、C₁-C₅₀烷基和C₁-C₅₀芳基,或者R⁸和R⁹可以一起形成包含5至20个碳原子的环。

21. 根据权利要求20所述的组合物,其中所述马来酰亚胺组分选自以下物质:



22. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物的反应产物。

23. 将两个基材粘结在一起的方法,其包括以下步骤:

将根据权利要求1所述的氰基丙烯酸酯组合物施用于至少一个所述基材上,

将所述基材配合在一起并保持足够长的时间,以允许由所述氰基丙烯酸酯组合物在配合的基材之间形成粘合剂粘结。

24. 制备根据权利要求1所述的氰基丙烯酸酯组合物的方法,其包括以下步骤:

提供2-氰基丙烯酸烯丙酯组分、橡胶增韧剂和包含至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分,所述橡胶增韧剂包括:(a) 乙烯、丙烯酸甲酯和具有羧酸固化位点的单体的组合的反应产物、(b) 乙烯与丙烯酸甲酯的二聚物、以及(a)和(b)的组合,并且

混合所述组分以形成所述氰基丙烯酸酯组合物。

氰基丙烯酸酯组合物

技术领域

[0001] 提供了氰基丙烯酸酯组合物,其包含2-氰基丙烯酸烯丙酯、橡胶增韧组分和由至少两个被封端的羟基官能化的组分。

背景技术

[0002] 氰基丙烯酸酯粘合剂组合物是众所周知的,并且广泛用作具有多种用途的快速固化瞬干胶。参见H.V.Coover,D.W.Dreifus和J.T.O'Connor,Handbook of Adhesives (粘合剂手册)中的“Cyanoacrylate Adhesives (氰基丙烯酸酯粘合剂)”,27,463-77,I.Skeist编辑, Van Nostrand Reinhold, New York, 第3版(1990)。还参见G.H.Millet, Structural Adhesives: Chemistry and Technology (结构粘合剂:化学和技术)中的“Cyanoacrylate Adhesives (氰基丙烯酸酯粘合剂)”,S.R.Hartshorn编辑, Plenum Press, New York, 第249-307页(1986)。

[0003] 美国专利号4,440,910(O'Connor)通过使用某些有机聚合物作为增韧添加剂,首创了橡胶增韧的氰基丙烯酸酯组合物,该增韧添加剂本质上是弹性体的,即橡胶状的。因此'910专利涉及并要求保护可固化粘合剂,其包含以下物质的基本上无溶剂的混合物:(a) 氰基丙烯酸酯,和(b)约0.5重量%至约20重量%的弹性体聚合物。弹性体聚合物选自低级烯烃单体与(i)丙烯酸酯,(ii)甲基丙烯酸酯或(iii)乙酸乙烯酯的弹性体共聚物。更具体地说,'910专利指出,作为用于氰基丙烯酸酯的增韧添加剂,发现丙烯酸类橡胶、聚酯氨基甲酸酯、乙烯-乙酸乙烯酯、氟化橡胶、异戊二烯-丙烯腈聚合物、氯亚磺化聚乙烯、和聚乙酸乙烯酯的均聚物是特别有用的。

[0004] 在'910专利中将弹性体聚合物描述为丙烯酸烷基酯的均聚物;另外的可聚合单体诸如低级烯烃与丙烯酸的烷基酯或烷氧基酯的共聚物;以及丙烯酸的烷基酯或烷氧基酯的共聚物。可与丙烯酸的烷基酯和烷氧基酯共聚的其它不饱和单体包括二烯、含活性卤素的不饱和化合物和其它丙烯酸类单体诸如丙烯酰胺。

[0005] 一类弹性体聚合物是由DuPont以名称VAMAC制造的丙烯酸甲酯与乙烯的共聚物,诸如VAMAC N123和VAMAC B-124。DuPont报道VAMAC N123和VAMAC B-124是乙烯/丙烯酸类弹性体的母料。

[0006] 自从'910专利提交以来,Henkel公司(作为Loctite公司的继承者)已以商品名BLACK MAX销售橡胶增韧的氰基丙烯酸酯粘合剂产品多年,其使用称为VAMAC B-124和N123的DuPont材料作为橡胶增韧组分。此外,Henkel过去已销售了透明和基本上无色的橡胶增韧的氰基丙烯酸酯粘合剂产品,即,LOCTITE 4203,4204和4205,其使用DuPont材料VAMAC G作为橡胶增韧组分。虽然VAMAC G不含用以提供颜色的填料或稳定剂,但它确实包含加工助剂。

[0007] 并且为了改进应用于用含氮或含硫化合物(诸如合成橡胶,像氯丁橡胶和EPDM,和酚醛树脂)构建的基材上的氰基丙烯酸酯的耐湿性和耐热性,在美国专利号5,536,799中公开了氰基丙烯酸酯粘合剂,其包含(a)氰基丙烯酸酯和(b)至少一种具有醇残基并且具有酸

残基的二官能或更高官能的酯,诸如三官能或更高官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,其中醇残基为二季戊四醇的残基且酸残基是丙烯酸或甲基丙烯酸的残基。更具体地说,二官能或更高官能的酯被报道为(i)二季戊四醇与丙烯酸或甲基丙烯酸的酯,(ii)改性醇与丙烯酸或甲基丙烯酸的酯,其中改性醇是通过加入内酯改性的二季戊四醇,和(iii)二季戊四醇与丙烯酸或甲基丙烯酸的酯和改性醇与丙烯酸或甲基丙烯酸的酯的组合。

[0008] 虽然有以上现有技术,但希望提供氰基丙烯酸酯组合物,其反应产物与已知的氰基丙烯酸酯组合物相比表现出改进的耐热降解性。

[0009] 概述

[0010] 本文提供了氰基丙烯酸酯组合物,其包含2-氰基丙烯酸烯丙酯、橡胶增韧组分和由至少两个被封端的羟基官能化的组分。与已知的氰基丙烯酸酯组合物相比,这些氰基丙烯酸酯组合物显示出改进的耐热降解性。

[0011] 橡胶增韧组分具有(a)乙烯、丙烯酸甲酯和具有羧酸固化位点的单体的组合的反应产物,(b)乙烯与丙烯酸甲酯的二聚物,以及(a)和(b)的组合。

[0012] 用至少两个(甲基)丙烯酸酯基团官能化的组分可以选自宽范围的材料,条件是至少两个(甲基)丙烯酸酯基团可用于氰基丙烯酸酯组合物中的反应。下面提供了对这个组分更全面的讨论。

[0013] 本发明还涉及一种将两个基材粘结在一起的方法,该方法包括将如上所述的组合物施用于至少一个基材上,然后将所述基材配合在一起。

[0014] 另外,本发明涉及本发明组合物的反应产物。

[0015] 而且,本发明涉及制备本发明组合物的方法。

[0016] 通过阅读下面标题为“具体实施方式”的章节将更全面地理解本发明。

附图说明

[0017] 图1显示了在提供的温度下热老化1000小时后,表1的配制物在喷砂低碳钢(GBMS)上的拉伸强度性能。

[0018] 图2显示了在100℃热老化3、6和12周后,表2的配制物在GBMS上的初始拉伸强度保持的百分比。

[0019] 图3显示了在120℃热老化3、6和12周后,表2的配制物在GBMS上的初始拉伸强度保持的百分比。

[0020] 图4显示了在150℃热老化3、6和12周后,表2的配制物在GBMS上的初始拉伸强度保持的百分比。

[0021] 图5显示了在180℃热老化3、6和12周后,表2的配制物在GBMS上的初始拉伸强度保持的百分比。

[0022] 图6显示了在200℃热老化3、6和12周后,表2的配制物在GBMS上的初始拉伸强度保持的百分比。

[0023] 图7显示了在120℃热老化160小时后,表3的配制物20和配制物22在GBMS上的拉伸强度性能。

[0024] 图8显示了在100℃热老化12周后,表4的配制物在GBMS上的拉伸强度性能。

[0025] 图9显示了在120℃热老化12周后,表4的配制物在GBMS上的拉伸强度性能。

- [0026] 图10显示了在150℃热老化12周后,表4的配制物在GBMS上的拉伸强度性能。
- [0027] 图11显示了在180℃热老化12周后,表4的配制物在GBMS上的拉伸强度性能。
- [0028] 图12显示了在200℃热老化12周后,表4的配制物在GBMS上的拉伸强度性能。
- [0029] 图13显示了在40℃、98%相对湿度下热老化12周后,表4的配制物在GBMS上的拉伸强度性能。

具体实施方式

[0030] 如上所述,本文提供了氰基丙烯酸酯组合物,其包含2-氰基丙烯酸烯丙酯、橡胶增韧组分和由至少两个被封端的羟基官能化的组分。

[0031] 橡胶增韧组分包括(a) 乙烯、丙烯酸甲酯和具有羧酸固化位点的单体的组合的反应产物,(b) 乙烯与丙烯酸甲酯的二聚物,以及(a)和(b)的组合。

[0032] 橡胶增韧组分的实例包括以商品名VAMAC出售的那些材料,包括G、B-124、VMX(诸如VMX 1012)、VCS(诸如VCS 5500或5520)和N123,所有这些材料可从DuPont,Wilmington,DE获得。

[0033] 据DuPont报道,VAMAC N123和VAMAC B-124是乙烯/丙烯酸类弹性体的母料。DuPont材料VAMAC G是类似的共聚物,但不含用以提供颜色的填料或稳定剂。VAMAC VCS橡胶似乎是基础橡胶,VAMAC产品系列的其余成员由其配混。VAMAC VCS(也称为VAMAC MR)是乙烯、丙烯酸甲酯和具有羧酸固化位点的单体的组合的反应产物,其一旦形成则基本上不含加工助剂,诸如脱模剂(十八烷基胺、复合有机磷酸酯和/或硬脂酸)以及抗氧化剂(诸如取代的二苯胺)。

[0034] 最近,DuPont向市场提供了VAMAC VMX 1012和VCD 6200(商品名),其是由乙烯与丙烯酸甲酯制成的橡胶。相信VAMAC VMX 1012橡胶的聚合物骨架中具有很少或不具有羧酸。与VAMAC VCS橡胶相似,VAMAC VMX 1012和VCD 6200橡胶基本上不含加工助剂,诸如以上所述的脱模剂(十八烷基胺、复合有机磷酸酯和/或硬脂酸)以及抗氧化剂(诸如取代的二苯胺)。所有这些VAMAC弹性体聚合物都可用于本文。

[0035] 橡胶增韧组分应以约1.5重量%至约20重量%,诸如约5重量%至约15重量%的浓度存在,其中约8重量%至约10重量%是特别期望的。

[0036] 由至少两个被封端的羟基官能化的组分可以选自各种材料。

[0037] 例如,由于“封端的羟基”基团会在暴露条件下(即升温条件下)释放羟基,因此可形成易于在这种条件下裂解的各种键。在形成的键中,酯是主要的。在合适的条件下与合适的羧酸反应会产生酯键。酸酐是可以形成的用以将羟基封端的键的另一个实例。碳酸酯也是将羟基官能团封端的键的另一个实例。

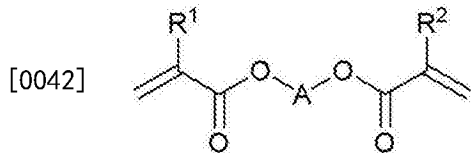
[0038] 理想地,由至少两个被封端的羟基官能化的组分应该在化合物的将释放羟基的部分具有(甲基)丙烯酸酯基团。例如,由至少两个被封端的羟基官能化的组分可以是其中至少两个醇官能团被(甲基)丙烯酸酯基团封端(或保护)的二醇或多元醇。

[0039] 已经发现,许多具有至少两个羟基官能团的基础(underlying)组分的存在对添加有它们的氰基丙烯酸酯组合物的储存寿命稳定性显示出不利影响。将羟基封端已缓解了观察到的储存寿命稳定性问题。

[0040] 由至少两个被封端的羟基官能化的组分可以是具有至少两个(甲基)丙烯酸酯官

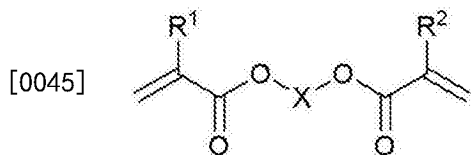
能团的组分。具有至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分应该是具有至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的脂族化合物,优选在脂族链的末端具有至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的脂族化合物,但是沿着脂族链侧接的(甲基)丙烯酸酯官能团也是合适的,特别是在分子中存在多于两个(甲基)丙烯酸酯官能团的情况下。烷烃二醇和烷烃三醇的二(甲基)丙烯酸酯和三(甲基)丙烯酸酯分别是这种化合物的几种实例。更具体地说,二甲基丙烯酸己二醇酯和二丙烯酸己二醇酯是期望的。此外,二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯也是期望的。

[0041] 例如,包含至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分可具有下式结构:



[0043] 其中A是C₄-C₃₀脂族链,其可以任选地包含选自O、N和S的杂原子,并且其中所述链任选地被一个或多个丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯官能团和/或一个或多个C₁-C₁₀烷基取代;并且其中R¹和R²可以相同或不同,并且各自任选地选自H和C₁-C₆烷基。

[0044] 合适地,具有至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分具有下式结构:

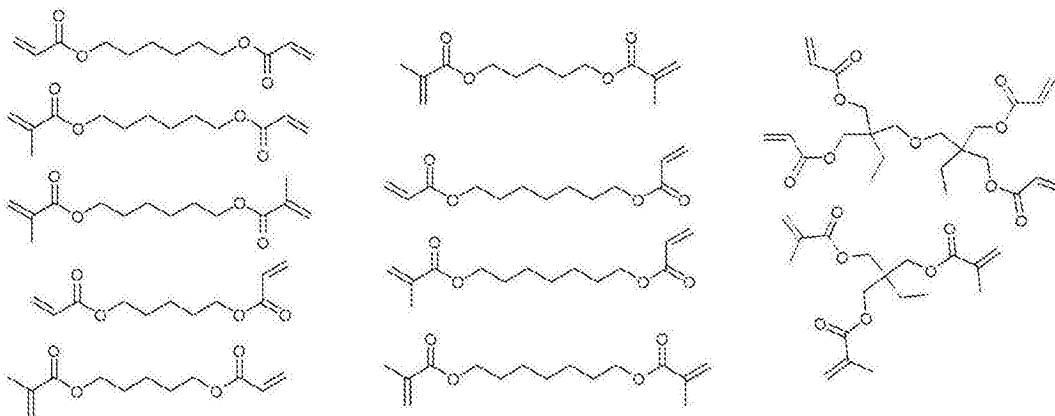


[0046] 其中R¹和R²相同或不同且选自H或Me;并且其中X是C₄-C₃₀烷基链,其可以任选地包含选自O、N和S的杂原子,并且其中所述链任选地被一个或多个丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯官能团和/或一个或多个C₁-C₁₀烷基取代。

[0047] X可以是C₄-C₃₀烷基链,例如X可以是C₄烷基链,或C₅烷基链,或C₆烷基链,或C₇烷基链,或C₈烷基链,或C₉烷基链,或C₁₀烷基链,或C₁₁烷基链,或C₁₂烷基链。

[0048] 以下提供由至少两个被封端的羟基官能化的化合物的实例:

[0049]



[0050] 该组分应以约1.5重量%至约20重量%,诸如约5重量%至约15重量%的浓度存在,其中约8重量%至约10重量%是特别期望的。

[0051] 除了2-氰基丙烯酸烯丙酯之外,还可以包含选自以下物质的氰基丙烯酸酯组分:

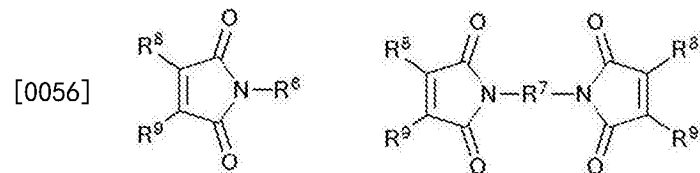
具有许多取代基的氰基丙烯酸酯单体,诸如由 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})-\text{COOR}$ 表示的那些,其中R选自 C_{1-15} 烷基、烷氧基烷基、环烷基、烯基、芳烷基、芳基和卤代烷基。理想地,氰基丙烯酸酯单体选自氰基丙烯酸甲酯、2-氰基丙烯酸乙酯、氰基丙烯酸丙酯、氰基丙烯酸丁酯(诸如2-氰基丙烯酸正丁酯)、氰基丙烯酸辛酯、氰基丙烯酸 β -甲氧基乙酯及它们的组合。特别期望的是2-氰基丙烯酸乙酯。

[0052] 额外的氰基丙烯酸酯组分应该以全部组合物的约50重量%至约98重量%的量包含在组合物中,其中约75重量%至约95重量%是期望的,并且约85重量%至约90重量%是特别期望的。

[0053] 也可以加入耐热赋予剂。在这样的试剂中,包括某些含硫化合物,诸如美国专利号5,328,944(Attarwala)中提出的磺酸酯、亚磺酸酯、硫酸酯和亚硫酸酯,其公开内容通过引用的方式明确引入本文。

[0054] 马来酰亚胺组分也可以单独或与其它耐热赋予剂组合加入。

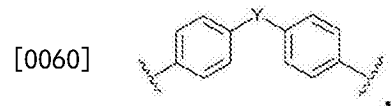
[0055] 合适的马来酰亚胺包括具有以下结构的那些:



[0057] R^6 和 R^7 可以独立地选自 C_1-C_{50} 烷基和 C_4-C_{20} 芳基,其中 R^6 和 R^7 可以各自独立地任选被一个或多个硝基、羟基、卤素、 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_{20} 环烷基、 C_7-C_{20} 芳烷基和 C_7-C_{20} 烷芳基取代;和

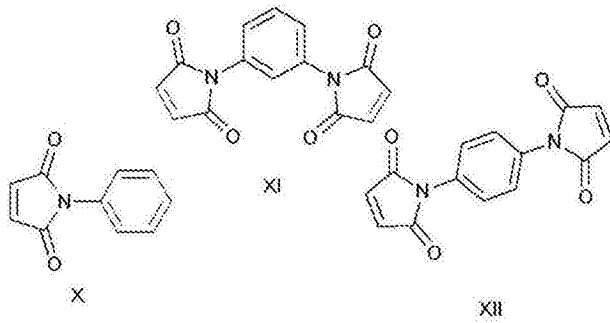
[0058] R^8 和 R^9 可以独立地选自H、 C_1-C_{50} 烷基和 C_1-C_{50} 芳基,或者 R^8 和 R^9 一起可以形成包含5-20个碳原子的环。

[0059] 例如, R^7 可以由以下结构表示:

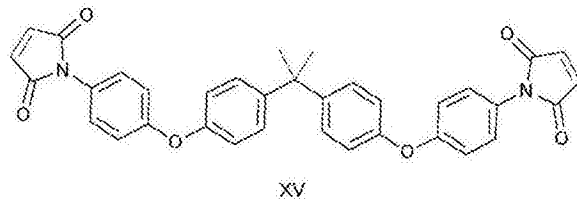
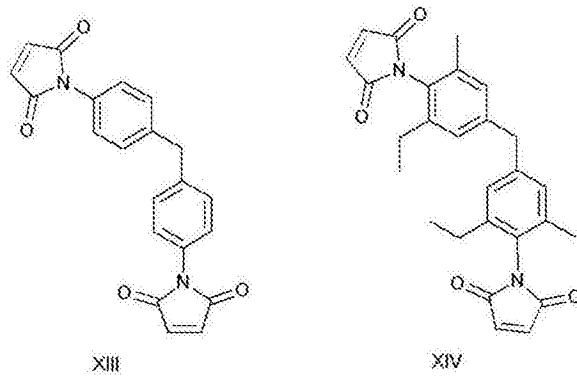


[0061] 其中苯基任选在一个或多个位置被具有1至约20个碳原子的线性、支化或环状的烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基取代,这些取代基被或不被卤素、羟基、腈、酯、酰胺或硫酸酯取代,Y可表示O、S、羰基、砜或伯亚甲基或仲亚甲基,任选被具有约1至约20个碳原子的线性、支化或环状的烷基、烯基、炔基、烷氧基或芳基取代,这些取代基被或不被卤素、羟基、腈、酯、酰胺或硫酸酯取代。

[0062] 期望的马来酰亚胺包括以下物质:



[0063]



[0064] 合适地,马来酰亚胺组分包括以下物质中的一种或多种:N-苯基马来酰亚胺、N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺、N,N'-(4,4'-亚甲基二亚苯基)双马来酰亚胺、双-(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷或[2,2'-双[4-(4'-马来酰亚胺二苯氧基)苯基]丙烷。

[0065] 本发明的组合物可以任选地包含赋予耐热性的添加剂,诸如2-磺基苯甲酸酐、三乙二醇二(对甲苯磺酸酯)、对甲苯磺酸三氟乙酯、对甲苯磺酸二甲基间二氧杂环戊烯-4-基甲酯、对甲苯磺酸酐、甲磺酸酐、亚硫酸丙烯酯、二氧硫杂环戊烯二氧化物(dioxathiolene dioxide)、萘1,8-磺内酯、磺内酯1,3-丙烷、磺内酯1,4-丁烯、烯丙基苯基砒、4-氟苯基砒、二苯并噻吩砒、双(4-氟苯基)砒、对甲苯磺酸乙酯、三氟甲磺酸酐、四氟异苯二甲腈及它们的组合。

[0066] 当使用时,赋予耐热性的添加剂可以全部组合物的约0.01重量%至约10重量%的量包含在组合物中,其中约0.1重量%至约5.0重量%是期望的,并且约1.0重量%是特别期望的。

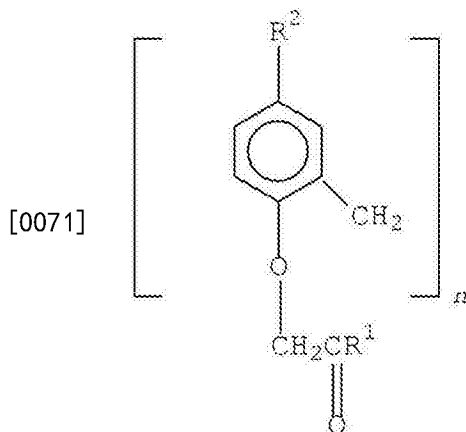
[0067] 合适地,赋予耐热性的添加剂可以包括马来酰亚胺组分和四氟异苯二甲腈。

[0068] 促进剂也可以包含在本发明的橡胶增韧的氰基丙烯酸酯组合物中,诸如选自以下物质中的任何一种或多种:杯芳烃和氧杂杯芳烃、硅杂冠醚(silacrowns)、冠醚、环糊精、聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化含氢化合物(hydric compound)及它们的组合。

[0069] 在杯芳烃和氧杂杯芳烃中,许多是已知的并在专利文献中报道。参见例如美国专利号4,556,700、4,622,414、4,636,539、4,695,615、4,718,966和4,855,461,每篇专利的公

开内容以引用的方式并入本文。

[0070] 例如,关于杯芳烃,具有以下结构的那些在本文中是有用的:

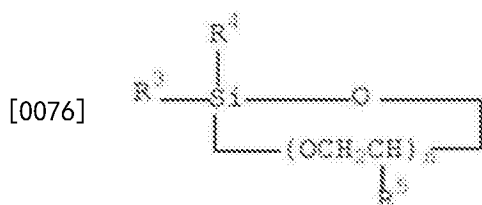


[0072] 其中R¹是烷基、烷氧基、取代的烷基或取代的烷氧基;R²是H或烷基;且n是4、6或8。

[0073] 一种特别期望的杯芳烃是四丁基四[2-乙氧基-2-氧代乙氧基]杯-4-芳烃。

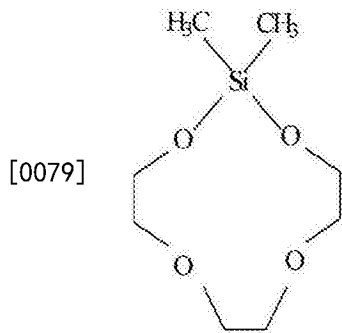
[0074] 许多冠醚是已知的。例如,可以在本文中单独或组合使用或与其他第一促进剂组合使用的实例包括15-冠-5、18-冠-6、二苯并-18-冠-6、苯并-15-冠-5-二苯并-24-冠-8、二苯并-30-冠-10、三苯并-18-冠-6、不对称-二苯并-22-冠-6、二苯并-14-冠-4、二环己基-18-冠-6、二环己基-24-冠-8、环己基-12-冠-4、1,2-十氢化萘基-15-冠-5、1,2-萘并-15-冠-5、3,4,5-萘基-16-冠-5、1,2-甲基-苯并-18-冠-6、1,2-甲基苯并-5,6-甲基苯并-18-冠-6、1,2-叔丁基-18-冠-6、1,2-乙烯基苯并-15-冠-5、1,2-乙烯基苯并-18-冠-6、1,2-叔丁基-环己基-18-冠-6、不对称-二苯并-22-冠-6和1,2-苯并-1,4-苯并-5-氧-20-冠-7。参见美国专利号4,837,260 (Sato),其公开内容通过引用的方式明确并入本文。

[0075] 在硅杂冠醚中,也有许多是已知的并在文献中报道。例如,典型的硅杂冠醚可以以下结构表示:

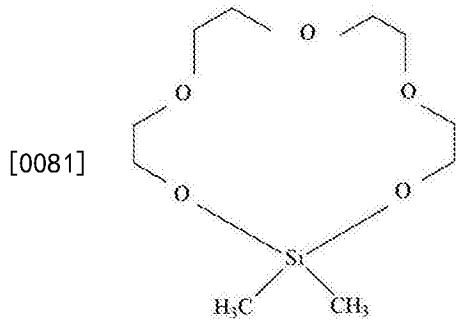


[0077] 其中R³和R⁴是本身不会引起氰基丙烯酸酯单体聚合的有机基团,R⁵是H或CH₃并且n为1-4的整数。适合的R³和R⁴基团的实例是R基团、烷氧基(诸如甲氧基)和芳氧基(诸如苯氧基)。R³和R⁴基团可以包含卤素或其他取代基,实例是三氟丙基。然而,不适合作为R⁴和R⁵基团的基团是碱性基团,诸如氨基、取代的氨基和烷基氨基。

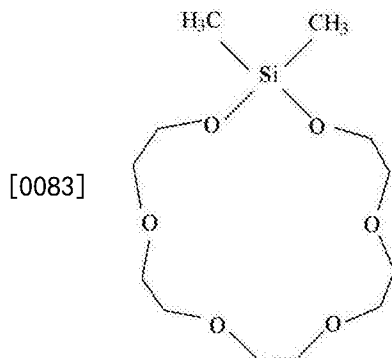
[0078] 可用于本发明组合物中的硅杂冠醚化合物的具体实例包括:



[0080] 二甲基硅杂-11-冠-4;



[0082] 二甲基硅杂-14-冠-5; 和

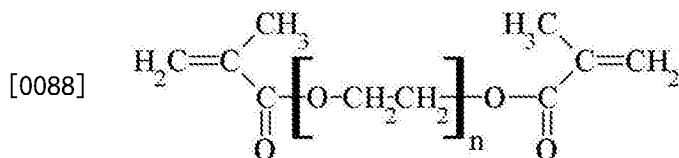


[0084] 二甲基硅杂-17-冠-6。

[0085] 参见例如美国专利号4,906,317 (Liu), 其公开内容通过引用的方式明确并入本文。

[0086] 许多环糊精可以用于本发明。例如, 在美国专利号5,312,864 (Wenz, 其公开内容通过引用的方式明确并入本文) 中描述和要求保护的那些, 作为 α 、 β 或 γ -环糊精的羟基衍生物(其至少部分可溶于氰基丙烯酸酯中)是本文用作第一促进剂组分的合适选择。

[0087] 例如, 适用于本文的聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯包括具有以下结构的那些:



[0089] 其中n大于3, 诸如3-12, 其中n为9是特别期望的。更具体的实例包括PEG 200 DMA (其中n为约4)、PEG 400 DMA (其中n为约9)、PEG 600 DMA (其中n为约14)和PEG 800 DMA (其中n为约19), 其中数值(例如400)表示分子的乙二醇部分的平均分子量(不包括两个甲基丙烯酸酯基团), 以克/摩尔表示(即400g/mol)。特别期望的PEG DMA是PEG 400 DMA。

[0090] 并且,适合的乙氧基化含氢化合物(或可以使用的乙氧基化脂肪醇)可以选自具有以下结构的那些:



[0092] 其中 C_m 可以是线性或支化的烷基或烯基链, m 是1-30的整数,诸如5-20, n 是2-30的整数,诸如5-15,并且 R 可以是H或烷基,诸如 C_{1-6} 烷基。

[0093] 具有上述结构的可商购材料的实例包括以商品名DEHYDOL由德国杜塞尔多夫的Henkel KGaA提供的那些,诸如DEHYDOL 100。

[0094] 当使用时,具有上述结构的促进剂应以全部组合物的约0.01重量%至约10重量%的量包含在组合物中,约0.1重量%至约0.5重量%的量为期望的,并且约0.4重量%是特别期望的。

[0095] 氰基丙烯酸酯组合物中通常还存在稳定剂组合(stabilizer package)。稳定剂套装可包含一种或多种自由基稳定剂和阴离子稳定剂,其各自的特性和量是本领域普通技术人员所熟知的。参见例如美国专利号5,530,037和6,607,632,每个专利的公开内容通过引用的方式并入本文。

[0096] 可以包含其它添加剂以赋予其它物理性质,诸如改进的抗冲击性、厚度(诸如聚甲基丙烯酸甲酯)、触变性(例如热解硅石)和颜色。因此这种添加剂可以选自某些酸性物质(如柠檬酸)、触变剂或胶凝剂、增稠剂、染料及它们的组合。

[0097] 这些其他添加剂可以约0.05重量%至约20重量%,诸如约1重量%至15重量%,期望地5重量%至10重量%的量单独地用于本发明组合物中,当然取决于添加剂的特性。例如,更具体地说,柠檬酸可以5-500ppm,优选10-100ppm的量用于本发明组合物中。

[0098] 另一方面,提供了一种将两个基材粘结在一起的方法,该方法包括将如上所述的组合物施用于至少一个所述基材上,然后将所述基材配合在一起并保持足够长的时间以使所述粘合剂固定。对于许多应用,基材应该在小于约150秒内通过组合物固定,并且取决于基材,短至约30秒。此外,组合物应在其间施加有所述组合物的基材上产生剪切强度,以及侧面冲击强度和断裂韧性。

[0099] 在又一方面中,提供了如此描述的组合物反应产物。

[0100] 在又一方面中,提供了制备如此描述的组合物方法。该方法包括提供2-氰基丙烯酸烯丙酯组分、橡胶增韧剂和包含至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分,并混合所述组分以形成氰基丙烯酸酯组合物。

[0101] 本发明的这些方面将通过下面的实施例进一步说明。

[0102] 实施例

[0103] 实施例1

[0104] 如表1中所提供,制备许多包含2-氰基丙烯酸烯丙酯组分、橡胶增韧剂和由至少两个被封端的羟基官能化的组分的样品。

[0105] 橡胶增韧剂包括:

[0106] (a) 乙烯、丙烯酸甲酯和具有羧酸固化位点的单体的组合的反应产物,(b) 乙烯与丙烯酸甲酯的二聚物,以及(a)和(b)的组合。

[0107] 对照样品不含由至少两个被封端的羟基官能化的组分。

[0108] 对照和测试组合物的初始拉伸强度在喷砂低碳钢 (grit blasted mild steel, GBMS) 上评价。结果在表1中提供。

[0109] 使用搭接剪切试样 (lap shear specimen), 根据Henkel STM 700, 测定拉伸强度以确定粘合剂的剪切强度。

[0110]

表 1									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
氰基丙烯酸烯丙酯	86.0	43.0	-	45.5	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0
氰基丙烯酸乙酯	-	43.0	86.0	45.5	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0
酸稳定剂	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Vamac	10.0	10.0	10.0	5.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Sr355	-	-	-	-	10.0	-	-	-	-
HDDA	-	-	-	-	-	10.0	-	-	-
PETriA	-	-	-	-	-	-	10.0	-	-
PETetraA	-	-	-	-	-	-	-	10.0	-
BisCA	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0
初始(GBMS)									
室温 7 天	22.5	21.4	22.5	24.0	20.7	18.2	20.5	22.2	21.2
150 °C									
3 周	11.4	9.3	0.6	4.7	11.5	12.1	10.4	12.3	17.7
6 周	12.6	12.0	0.0	4.5	11.5	15.4	10.1	11.4	17.7
180 °C									
3 周	10.0	8.7	0.0	3.8	12.5	13.6	11.9	13.8	13.6
6 周	11.6	10.2	0.0	3.9	13.6	13.0	11.1	13.6	13.6
200 °C									
3 周	10.5	6.0	0.0	1.5	10.3	10.5	10.8	10.2	1.8
6 周	10.8	0.9	0.0	0.2	7.3	5.2	8.2	8.2	3.8

[0111] 在该研究中还筛选了二甲基丙烯酸己二醇酯、二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯 (SR355)、双氰基丙烯酸己二醇酯 (Bis CA)、三丙烯酸季戊四醇酯 (PETriA) 和四丙烯酸季戊四醇酯 (PETetraA)。还考察了氰基丙烯酸烯丙酯和氰基丙烯酸乙酯以及橡胶增韧剂 (Vamac) 含量的作用。

[0112] 配制物1至3具有不同的氰基丙烯酸酯单体浓度。即使没有添加剂, 100%的2-氰基丙烯酸烯丙酯配制物 (编号1) 总体上也得到良好结果, 特别是在200 °C在GBMS上热老化后。

[0113] 氰基丙烯酸烯丙酯/氰基丙烯酸乙酯的50/50混合物 (编号2) 在150 °C和180 °C在GBMS上热老化后得到良好结果, 但是当在200 °C热老化时, 所获得的拉伸强度明显较低。

[0114] 如预期的, 包含氰基丙烯酸乙酯作为唯一氰基丙烯酸酯组分的配制物 (编号3) 在热老化后, 在所有测试温度下都表现出差拉伸强度。

[0115] 配制物中橡胶增韧剂 (Vamac) 的含量也被证明是重要的。比较配制物2和配制物4, 橡胶增韧剂 (Vamac) 含量较低的配制物的结果要低得多, 橡胶增韧剂为一半的, 通常性能也为一半。

[0116] 总体而言,包含二甲基丙烯酸己二醇酯的配制物(配制物6)得到所研究的各种添加剂的最佳性能,在200℃6周后轻微下降是唯一轻微的负面影响。

[0117] 包含双氰基丙烯酸己二醇酯(BisCA)的配制物(配制物9)在150℃热老化后再次显示出优异的拉伸强度结果。当在180℃热老化后测量拉伸强度时,获得相当的结果;然而,当在200℃热老化后评价时,GBMS上的配制物9的拉伸强度相当低。

[0118] 在GBMS上在200℃热老化3周后,确定的包含二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(SR355)的配制物5的拉伸强度为约10MPa。在200℃热老化6周后,拉伸强度轻微下降至约7MPa。

[0119] 类似地,在200℃热老化3周后,确定的配制物6、7和8的拉伸强度超过10MPa,但是再热老化3周(总计6周)后,各配制物的拉伸强度下降。包含二丙烯酸己二醇酯的配制物(配制物6)在200℃热老化6周后提供了约5MPa的拉伸强度,而在相同的老化条件下确定的配制物7和8的拉伸强度各为约8MPa。

[0120] 随后评价了不同含量的己二醇和橡胶增韧剂对拉伸强度的影响。

[0121] 如表2中所提供的来制备配制物10至19。

[0122] 在热老化3、6或12周后,通过确定在低碳钢(MS)基材上每种配制物的拉伸强度来评价配制物10至19中的每一种的热性能。

[0123] 还评价了在潮湿条件下配制物10至19的性能。

[0124] 配制物10是包含42重量%的氰基丙烯酸乙酯、45重量%的氰基丙烯酸烯丙酯、3重量%的稳定剂和10重量%的橡胶增韧剂的对照配制物。

[0125] 在表2的配制物中评价了二丙烯酸己二醇酯的含量以及包含的添加剂对拉伸强度性能的影响。

[0126] 在低碳钢(MS)、铝(A1)、聚碳酸酯(PC)和聚氯乙烯(PVC)基材上固化24小时后,评价初始拉伸强度。

[0127] 另外,在室温、100℃、120℃、150℃、180℃和200℃老化3、6或12周后,在GBMS基材上评价每种配制物的拉伸强度。

[0128]

表2										
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
氨基丙烯酸乙酯	42.00	37.00	37.00	37.00	35.75	34.50	38.25	35.75	34.50	36.00
氨基丙烯酸烯丙酯	45.00	40.00	40.00	40.00	38.75	37.50	41.25	38.75	37.50	39.00
稳定剂	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Yamac VSC5500	10.0	10.0	10.0	10.0	12.5	15.0	10.0	10.0	12.5	10.0
HDDA	-	10.0	10.0	-	10.0	10.0	7.5	12.5	12.5	10.0
SR355	-	-	-	10.0	-	-	-	-	-	-
萘磺内酯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0
亚硫酸乙烯酯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0
过氧化苯甲酸叔丁酯	-	-	0.25	-	-	-	-	-	-	-
初始值(室温固化)										
MS	19.7	15.4	14.8	15.7	13.3	13.9	15.7	13.8	13.3	15.5
Al	14.1	12.2	12.6	12.5	12.2	11.3	12.6	11.5	11.2	12.0
PC	4.4	3.4	3.0	3.7	2.4	1.1	1.8	1.8	2.5	3.3
PVC	5.9	3.8	4.0	4.6	4.4	3.1	4.8	3.5	3.7	4.1
室温老化										
MS 3周	19.9	17.1	17.9	20.2	17.0	16.6	20.8	17.3	17.0	19.0
MS 6周	23.2	18.1	14.4	19.7	17.8	17.4	19.6	16.1	16.0	17.4
MS 12周	20.1	17.5	14.8	19.5	18.6	16.6	23.4	16.0	15.8	17.4
100°C										
MS 3周	20.0	26.2	12.5	24.8	27.1	24.2	25.9	27.4	27.3	27.4
MS 6周	17.4	22.1	9.2	22.6	22.2	19.7	24.8	20.9	18.8	21.6
MS 12周	15.9	16.5	9.7	16.7	16.4	11.7	20.3	15.0	14.3	20.0
120°C										
MS 3周	3.6	5.4	5.9	4.5	6.7	7.4	4.7	6.2	7.8	13.7
MS 6周	4.2	7.5	6.5	5.3	9.5	11.5	6.9	6.4	9.7	8.1
MS 12周	5.6	11.3	8.6	7.4	11.8	15.1	11.6	11.6	11.8	10.6
150°C										
MS 3周	6.8	9.4	6.6	8.4	11.0	11.4	10.7	10.3	10.8	14.2
MS 6周	7.4	9.6	5.8	6.8	10.2	9.3	9.7	8.6	11.5	6.8
MS 12周	6.0	7.7	3.3	7.1	10.7	9.9	8.3	9.9	11.4	10.7
180°C										
MS 3周	5.6	7.5	2.3	8.3	9.2	9.3	7.9	8.9	11.1	12.6
MS 6周	5.6	9.2	0.0	8.6	8.2	3.9	6.5	9.7	9.8	11.4
MS 12周	5.4	9.9	2.2	2.0	4.7	7.8	2.9	3.3	6.5	6.9
200°C										
MS 3周	4.7	6.8	1.9	9.7	7.6	8.2	7.2	8.3	8.1	8.3
MS 6周	0.3	7.7	0.0	4.9	4.6	3.8	3.5	2.4	4.0	1.3
MS 12周	0.7	1.7	0.0	3.3	0.0	1.7	0.5	0.0	1.5	0.7
40°C/98% RH										
MS 3周	8.5	13.1	15.3	14.1	15.1	14.4	14.9	14.2	15.2	15.6
MS 6周	8.4	12.3	9.2	8.8	11.5	11.9	11.1	10.5	11.7	8.4
MS 12周	7.0	12.1	10.8	13.4	11.8	13.0	12.4	11.3	12.3	7.5

[0129] 在100°C、120°C、150°C、180°C和200°C中的每一温度下热老化3、6或12周后,在MS

基材上配制物11的拉伸强度大于对照配制物的拉伸强度。

[0130] 除包含10重量%的二丙烯酸己二醇酯之外,配制物12还包含0.25重量%的过氧化苯甲酸叔丁酯。

[0131] 配制物12的初始拉伸强度低于对照配制物10的初始拉伸强度,并且热老化后配制物12的拉伸强度对于所有测试温度,在所有时间点,都被证明低于对照物的拉伸强度。因此加入过氧化苯甲酸叔丁酯对拉伸强度性能有负面影响。

[0132] 包含10重量%的二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(SR355)的配制物13显示出与对照配制物10相似的性质:在100°C、120°C、150°C和180°C热老化后观察到相当的拉伸强度,但在200°C热老化后观察到优异的拉伸强度。当评价老化湿度测试时,配制物13也优于对照配制物10。也观察到配制物13的优异的固定时间。因此,二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(SR355)证明提高了包含2-氰基丙烯酸烯丙酯和橡胶增韧剂的氰基丙烯酸酯组合物的热性能。

[0133] 配制物14至18考察不同含量的二丙烯酸己二醇酯(HDDA)和橡胶增韧剂的效果。较高水平的橡胶增韧剂(例如Vamac)在120°C提供了改进的热性能。

[0134] 较低水平的HDDA(配制物16)在100°C显示优异的热性能,但在180°C和200°C老化时较差。

[0135] 因此,低水平的由至少两个被封端的羟基官能化的组分诸如HDDA在100°C提高了热老化性能,而较高水平的所述组分提高了包含2-氰基丙烯酸烯丙酯和橡胶增韧剂的氰基丙烯酸酯组合物在较高温度(即温度高于100°C)下的热性能。

[0136] 包含12.5%HDDA的配制物17和18具有差的初始拉伸强度。包含12.5重量%的橡胶增韧剂(Vamac)和12.5重量%的HDDA的配制物18在150°C热老化后表现出优异的拉伸强度,但仍具有差初始拉伸强度。

[0137] 配制物19考察萘磺内酯和亚硫酸乙烯酯的作用。在100°C和在120/150/180°C的最初热性能优异。

[0138] 图12至18显示了在热老化3、6和12周后,在低碳钢基材上的配制物10至19的拉伸强度保持百分比。

[0139] 还研究了萘磺内酯和亚硫酸乙烯酯对氰基丙烯酸烯丙酯配制物的热老化性能的影响(参见表3)。

[0140]

表 3									
	20	21	22	23	24	25	26	27	28
氰基丙烯酸乙酯	37.00	35.90	34.90	33.90	32.40	29.90	-	32.40	29.90
氰基丙烯酸烯丙基酯	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	74.90	40.00	40.00
酸稳定剂	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Vamac VSC5500	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	12.5	12.5
HDDA	10.0	10.0	10.0	10.0	12.5	15.0	10.0	10.0	12.5
TetrahydroPA	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
萘磺内酯	-	0.5	1.0	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
亚硫酸乙烯酯	-	0.5	1.0	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
初始值(室温 72 小时)									
GBMS	19.0	17.2	16.5	14.7	14.4	12.1	14.0	13.4	12.8
室温老化 GBMS									
GBMS 3 周	20.1	18.2	16.4	16.6	15.6	13.8	14.0	16.7	14.2
GBMS 6 周	19.0	18.7	18.0	17.4	16.3	13.3	13.8	15.6	14.6
GBMS 12 周	21.5	19.9	19.9	17.5	16.2	13.2	14.5	18.3	14.8
100°C									
GBMS 3 周	26.2	26.6	27.4	27.6	26.5	24.3	22.6	26.8	25.2
GBMS 6 周	22.0	25.3	27.9	27.1	27.3	23.6	22.6	26.2	23.4
GBMS 12 周	7.1	19.9	23.0	23.4	22.6	16.8	16.9	21.9	19.0
120°C									
GBMS 3 周	5.9	11.2	19.1	22.0	15.3	11.7	9.0	21.1	19.0
GBMS 6 周	7.5	7.0	7.5	7.6	7.8	7.3	8.7	8.9	8.5
GBMS 12 周	10.2	10.5	10.2	10.7	10.2	12.6	10.2	12.7	14.8
150°C									
GBMS 3 周	14.1	13.3	13.2	12.7	13.2	13.2	12.0	16.3	15.1
GBMS 6 周	13.5	15.6	15.2	14.0	14.2	14.4	13.7	15.2	14.7
GBMS 12 周	16.4	17.2	16.4	17.1	15.8	17.2	15.5	18.6	15.6
180°C									
GBMS 3 周	18.0	19.5	18.1	16.9	20.0	19.1	15.8	18.8	14.7
GBMS 6 周	17.3	15.5	17.1	16.9	16.6	19.0	18.7	21.0	19.2
GBMS 12 周	13.0	13.9	14.3	14.0	14.9	16.7	22.3	16.8	14.5
200°C									
GBMS 3 周	7.0	8.0	4.3	6.4	10.2	11.3	12.4	6.3	9.7
GBMS 6 周	0.7	6.0	3.5	6.1	6.7	7.4	11.7	4.7	4.1
GBMS 12 周	0.0	0.0	0.7	2.6	0.0	0.0	6.1	0.0	0.0
40°C/98% RH									
GBMS 3 周	14.1	14.8	13.5	13.5	13.0	11.7	13.1	12.1	11.7
GBMS 6 周	13.2	13.3	13.2	11.3	12.4	11.3	12.2	11.9	11.2
GBMS 12 周	13.8	12.6	12.0	10.0	12.0	10.9	11.1	11.2	11.1
65°C/95% RH									
GBMS 3 周	15.7	12.1	9.0	5.9	9.2	9.4	6.2	6.8	8.6
GBMS 6 周	15.8	7.9	3.6	2.3	4.8	7.5	2.5	3.5	5.8
GBMS 12 周	9.0	1.7	1.3	0.8	0.5	1.7	2.3	1.2	2.0

[0141] 对照配制物(20)包含10重量%的橡胶增韧剂和10重量%的二丙烯酸己二醇酯。配制物21至28包含不同量的以下添加剂:四氢邻苯二甲酸酐(TetrahydroPA)、亚硫酸乙烯酯

和萘磺内酯。每种添加剂的含量如表3中所提供的那样变化。表3的配制物中存在的稳定剂的含量为全部组合物的3重量%。

[0142] 低碳钢基材上的初始拉伸强度值通常在15-17MPa的范围内,其中配制物26除外,配制物26的氰基丙烯酸酯组分完全是氰基丙烯酸烯丙酯。包含较高含量的橡胶增韧剂和较高含量的二丙烯酸己二醇酯的配制物27和28具有约12-13MPa的初始拉伸强度。令人鼓舞的是,在室温下,在12周内,拉伸强度通常随时间增加。

[0143] 100℃的结果优异。本发明的所有配制物均表现出极好的强度保持性,在热老化高达6周后,在所有情况下观察到拉伸强度增加。在12周时,对照配制物(配制物20)是表现出拉伸强度值显著下降的唯一配制物。添加剂在100℃对长期老化的影响是明显的。亚硫酸乙烯酯和萘磺内酯显著改进了包含氰基丙烯酸烯丙酯组分的氰基丙烯酸酯组合物的热老化性能。

[0144] 在120℃热老化高达约3周之后,配制物22、23、27和28的强度保持是优异的。不含以全部组合物的1重量%的浓度存在的添加剂,或者在组合物仅包含2-氰基丙烯酸烯丙酯作为氰基丙烯酸酯组分的情况下,在120℃热老化后拉伸强度性能下降。令人失望的是,在6周后,观察到的每种测试配制物的拉伸强度下降至7-9MPa,12周后恢复至约10MPa。加载了较高含量橡胶增韧剂的配制物在12周后具有13-15MPa的拉伸强度值。

[0145] 氰基丙烯酸烯丙酯组合物的老化的先前结果显示,在120℃热老化之后,拉伸强度性能下降,这是由于氰基丙烯酸烯丙酯不能在该相对低的温度下跨过烯丙基热交联的事实。然而,在这里已经证明,加入萘磺内酯和亚硫酸乙烯酯消除了这种现象。

[0146] 图7显示了在120℃,配制物20和22在GBMS上的热老化性能。包含(全部组合物的)1重量%的各添加剂萘磺内酯和亚硫酸乙烯酯的配制物22的拉伸强度性能比不存在所述添加剂的对照配制物20显著更好。

[0147] 在150℃热老化后观察到优异的强度保持。添加剂萘磺内酯和亚硫酸乙烯酯的添加消除了与氰基丙烯酸烯丙酯组合物的热老化有关的下降。通常在12周后观察到拉伸强度的增加。

[0148] 发现与配制物26相关的粘结强度在180℃随时间增加。

[0149] 在200℃老化的苛刻条件反映在性能的大幅下降中,尽管仅包含氰基丙烯酸烯丙酯作为氰基丙烯酸酯的配制物26在高至6周的时间点表现出良好的拉伸强度。

[0150] 所有配制物在高度潮湿条件下表现出良好的拉伸强度保持率。

[0151] 表4提供了包含不同含量的氰基丙烯酸烯丙酯和添加剂组分的组合物。

[0152]

表 4				
配制物	29	30	31	32
氰基丙烯酸乙酯	35.95	-	40.05	39.55
氰基丙烯酸烯丙基酯	38.95	74.90	40.25	39.75
稳定剂	3.0	3.0	0.2	0.2
Vamac VSC5500	10.0	10.0	-	8.0
PMMA	-	-	7.0	-
HDDA	10.0	10.0	-	-
TetrahydroPA	0.1	0.1	-	-
萘磺内酯	1.0	1.0	-	-
亚硫酸乙酯	1.0	1.0	-	-
1,6-Bis CA	-	-	12.5	12.5

[0153] 评价表4和对比例1和2的组合物的热性能(参见图8)。对比例1和2是基于氰基丙烯酸乙酯的通用目的的瞬干胶配制物。对比例1包含氰基丙烯酸乙酯和PMMA,而对比例2包含氰基丙烯酸乙酯和Vamac。

[0154] 图8显示了在100℃经过12周热老化后,表4和对比例1和2的配制物在GBMS基材上的拉伸强度性能。

[0155] 在规定温度下热老化2000小时后,配制物29表现出优异的拉伸强度性能,粘结强度超过23MPa。

[0156] 在120℃,配制物32显示超过1000小时的优异的粘结强度保持,然后在2000小时后降至约8MPa。配制物29在500小时时也显示出优异的强度保持,但在1000小时后下降到7MPa,然后在2000小时后其强度重新恢复到10MPa(参见图9)。

[0157] 在150℃和180℃,配制物29和配制物33的表现非常类似,在两种温度下都观察到配制物29的约100%的强度保持(参见图12和13)。

[0158] 在200℃,只有仅包含氰基丙烯酸烯丙酯作为氰基丙烯酸酯组分的配制物30显示任何可观察到的强度保持。(见图12)

[0159] 图13显示了在40℃、98%相对湿度下热老化后,配制物29-32以及对比例1和2的性能。

[0160] 总体而言,向包含氰基丙烯酸烯丙酯和橡胶增韧剂的氰基丙烯酸酯配制物中添加由至少两个被封端的羟基官能化的组分(诸如二丙烯酸己二醇酯),提供了具有优异热老化性质的组合物。该组合在100℃表现优秀并在150℃和180℃2000小时后显示出100%的拉伸强度保持。在120℃,高达500小时的时间点证明了良好的拉伸强度性能,此后发现性能下降,然后拉伸强度恢复到约10MPa。

[0161] 还研究了赋予耐热性的添加剂对本发明组合物的影响。表5提供了具有不同含量的组分和添加剂的组合物。

[0162]

表5					
	33	34	35	36	37
氰基丙烯酸乙酯	80.0	79.0	59.0	39.0	~
氰基丙烯酸烯丙酯	~	~	20.0	40.0	81.1
BF ₃ (30ppm)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
Vamac VSC 5500	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
HDDA MW 226	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
四氢邻苯二甲酸酐	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
四氟异苯二甲腈	~	1.0	1.0	1.0	1.0
初始					
GBMS 室温固化1周	21.6	20.2	18.0	17.5	15.8
100°C					
3 周	23.1	25.2	28.5	28.4	23.2
6 周	24.2	27.8	29.6	28.5	23.8
120°C					
3 周	7.6	24.7	23.8	17.2	23.4
6 周	4.4	20.7	15.5	13.9	11.2
150°C					
3 周	~	3.6	6.7	12.1	8.7
6 周	~	5.4	7.9	12.1	9.4
180°C					
3 周	~	3.5	4.8	12.8	11.2
6 周	~	3.1	4.1	8.9	13.3

[0163] 配制物35和36包含不同水平的氰基丙烯酸乙酯和氰基丙烯酸烯丙酯。两种配制物均包含1.0重量%的四氟异苯二甲腈。所述组合物的初始拉伸强度和热性能证明是优异的。

[0164] 还评价了表6的配制物的热性能。其中，考察了赋予耐热性的添加剂在氰基丙烯酸烯丙酯配制物中的益处。

[0165] 从上面可以看出，并且如表6中进一步列出的那样，进一步包含邻苯二甲酸酐和四氟异苯二甲腈的本发明配制物在100°C至220°C的升温下老化6周时表现出优异的热性能。改变四氟异苯二甲腈和二丙烯酸己二醇酯的含量的效果示于表6中。还考察了包含马来酰亚胺组分的益处，并且如配制物41和42中所见，这导致初始拉伸强度性能和热老化性能的进一步增强。

表6					
配制物	38	39	40	41	42
氰基丙烯酸烯丙酯	81.1	82.6	80.6	82.1	81.1
BF ₃ (30 ppm)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
Yamuc 橡胶	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
二丙烯酸乙二醇酯	4.0	4.0	6.0	4.0	4.0
邻苯二甲酸酐	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
四氟异苯二甲腈	0.5	1.0	1.0	0.5	0.5
BMI-70	-	-	-	1.0	2.0
初始GBMS (MPa)					
室温固化1周	15.8	15.9	14.3	21.2	21.8
100°C					
6 周	22.0	21.7	21.7	31.0	30.9
120°C					
3 周	18.9	17.2	18.2	29.8	28.9
6 周	7.9	10.7	11.5	15.7	14.2
150°C					
6 周	7.2	9.6	7.2	9.9	10.2
180°C					
6 周	11.3	13.9	11.8	15.6	15.4
200°C					
6 周	16.4	14.5	14.0	14.8	14.3
220°C					
6 周	11.7	11.2	10.7	12.0	14.0

[0166]

[0167] 包含邻苯二甲酸酐、四氟异苯二甲腈和双马来酰亚胺添加剂[具体是双-(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷](可以商品名BMI-70从K-I Chemical Industry Co.Ltd.得到)的配制物41和42在100°C至220°C表现出优异的耐热性。氰基丙烯酸烯丙酯配制物的热老化性能在100°C至150°C范围内得到了特别的改进。例如,配制物41在120°C热老化1000小时(6周)后具有74%的拉伸强度保持。

表7		
	43	44
氰基丙烯酸乙酯	42.1	-
氰基丙烯酸烯丙酯	40.0	82.1
BF ₃ (30 ppm)	1.9	1.9
Vamac橡胶	10.0	10.0
二丙烯酸己二醇酯	4.0	4.0
邻苯二甲酸酐	0.5	0.5
四氟异苯二甲腈	0.5	0.5
SMI-70	1.0	1.0
初始拉伸 (MPa)		
GBMS 固化1周	19.8	20.2
热老化: 1000小时 (MPa)		
100°C	31.0	28.2
120°C	29.4	17.2
150°C	12.3	10.7
180°C	12.5	15.4
200°C	11.0	14.3
220°C	0.0	9.3
潮湿老化: 1000小时 (MPa)		
40°C/98% RH	25.7	22.0
65°C/95% RH	21.7	17.8

[0168]

[0169] 表7比较了包含氰基丙烯酸烯丙酯作为唯一的氰基丙烯酸酯组分的配制物44与包含氰基丙烯酸烯丙酯和氰基丙烯酸乙酯两者的配制物43的性能。测试了已经在一些温度下保持1000小时的两种配制物的拉伸强度性能,以及它们在潮湿条件下的性能。尽管在100°C和120°C使配制物43热老化导致拉伸强度性能的增加,但配制物44在120°C老化1000小时仍保留其拉伸强度的约85%,并且此外,在220°C热老化1000小时后保留其初始拉伸强度的约45%。

[0170] 从表7中可以看出,二丙烯酸己二醇酯、邻苯二甲酸酐、四氟异苯二甲腈和双-(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷的组合显著增强了氰基丙烯酸烯丙酯配制物的热性能和湿老化性能。

[0171] 当结合本发明在本文中使用时,词语“包括/包含”和词语“具有/包括”用于规定所陈述的特征、整数、步骤或组分的存在,但不排除存在或添加一个或多个其他特征、整数、步骤、组分或基团。

[0172] 应该理解,为了清楚起见,在单独实施方案的上下文中描述的本发明的某些特征也可以在单个实施方案中组合提供。相反,为了简洁起见,在单个实施方案的上下文中描述的本发明的各种特征也可以单独提供或以任何合适的子组合提供。

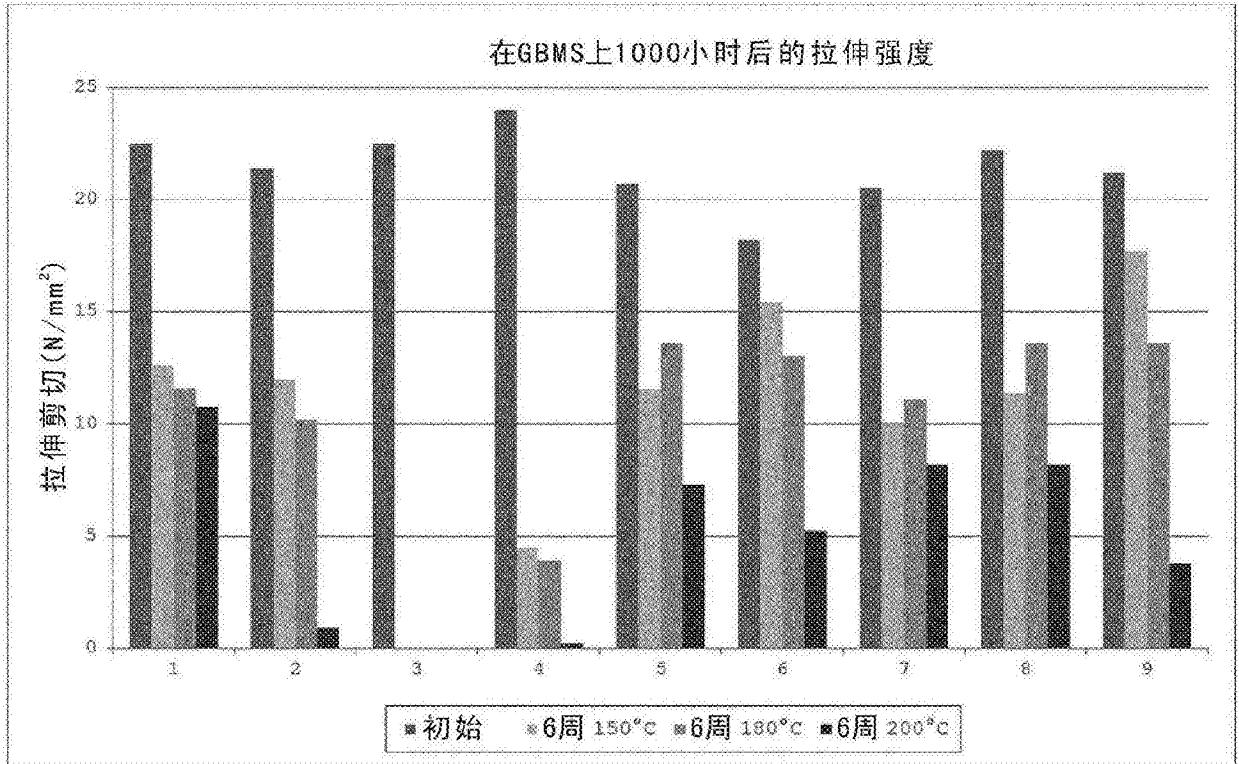


图1

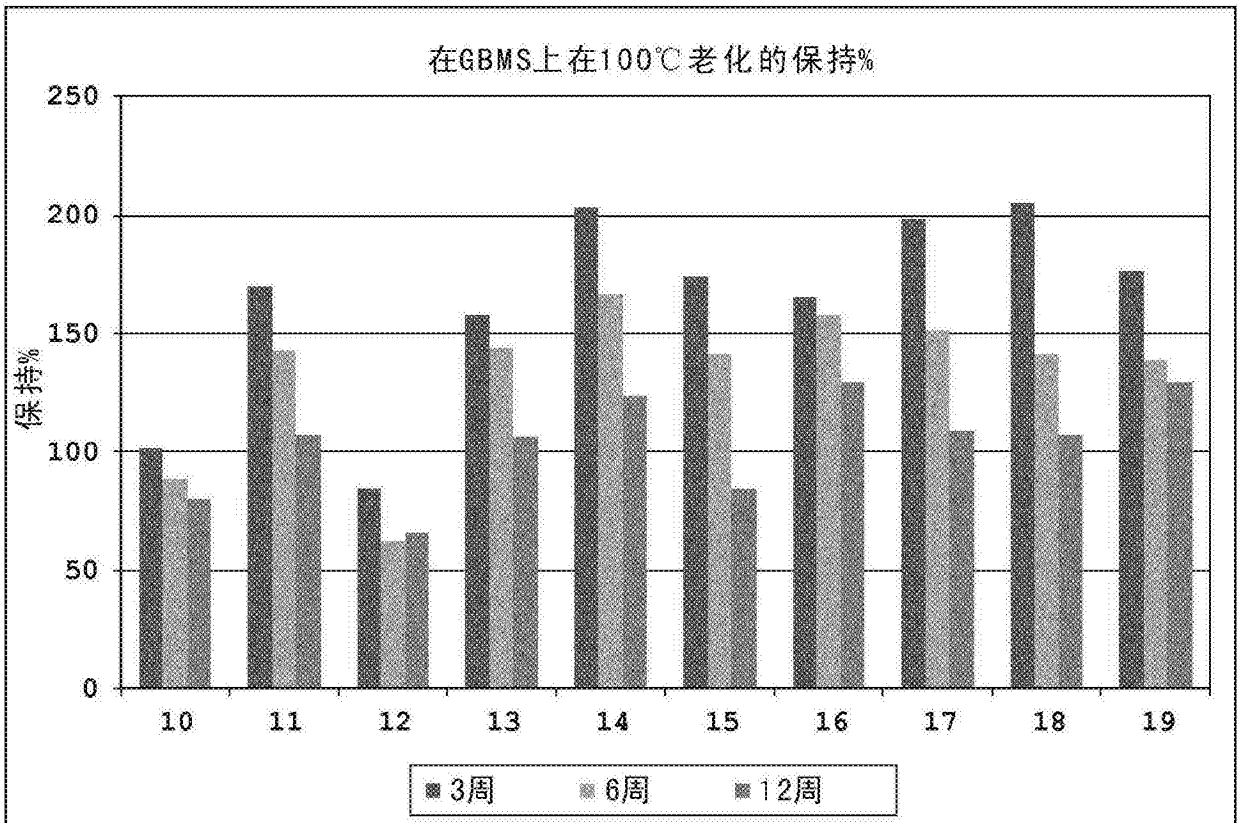


图2

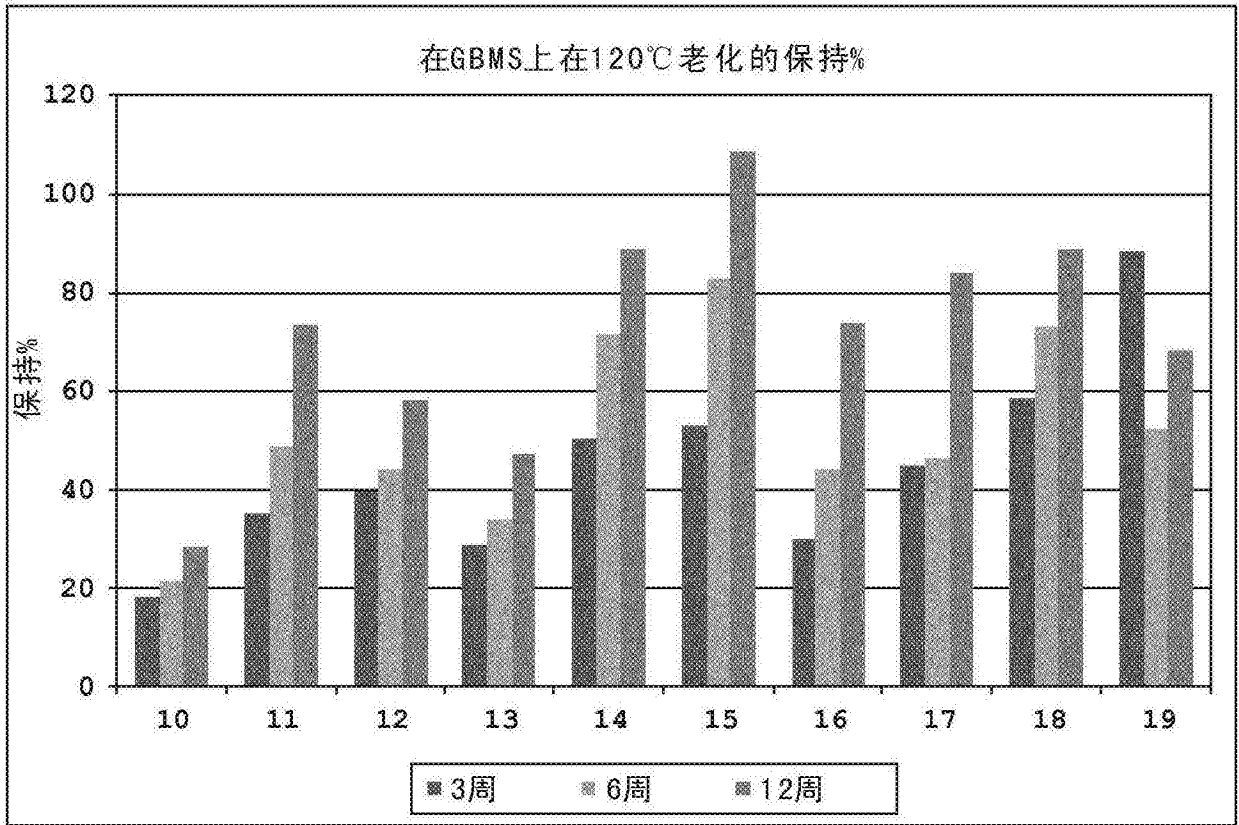


图3

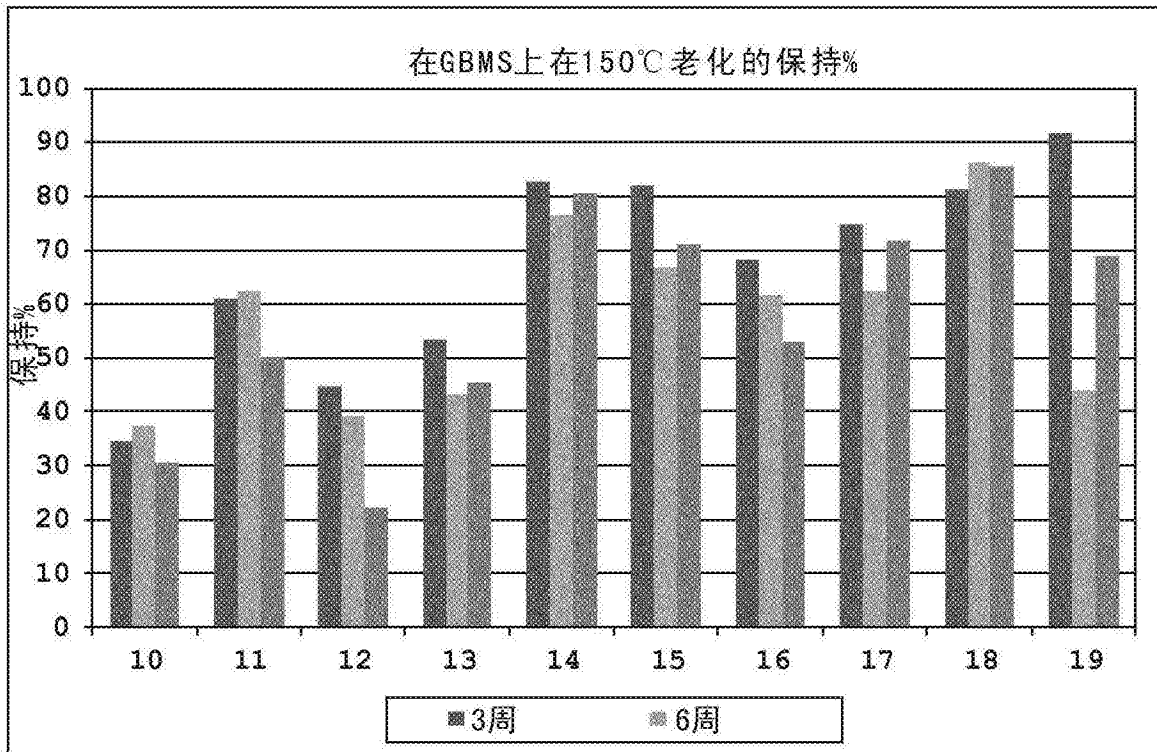


图4

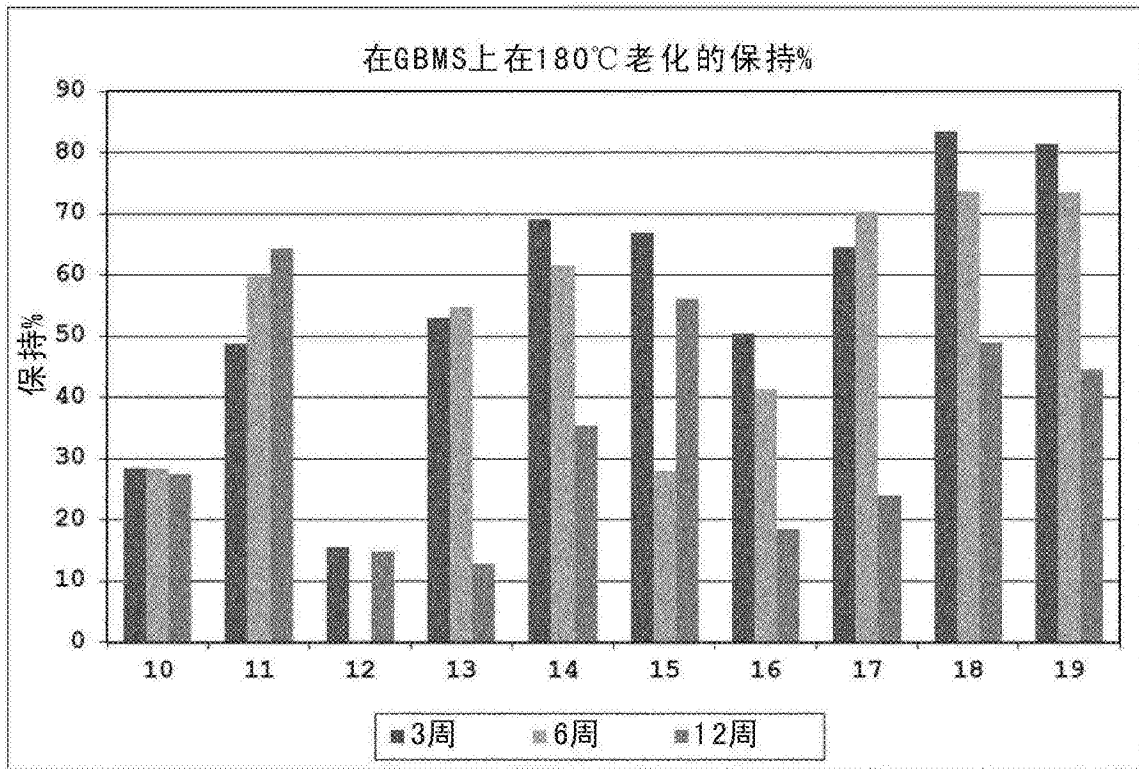


图5

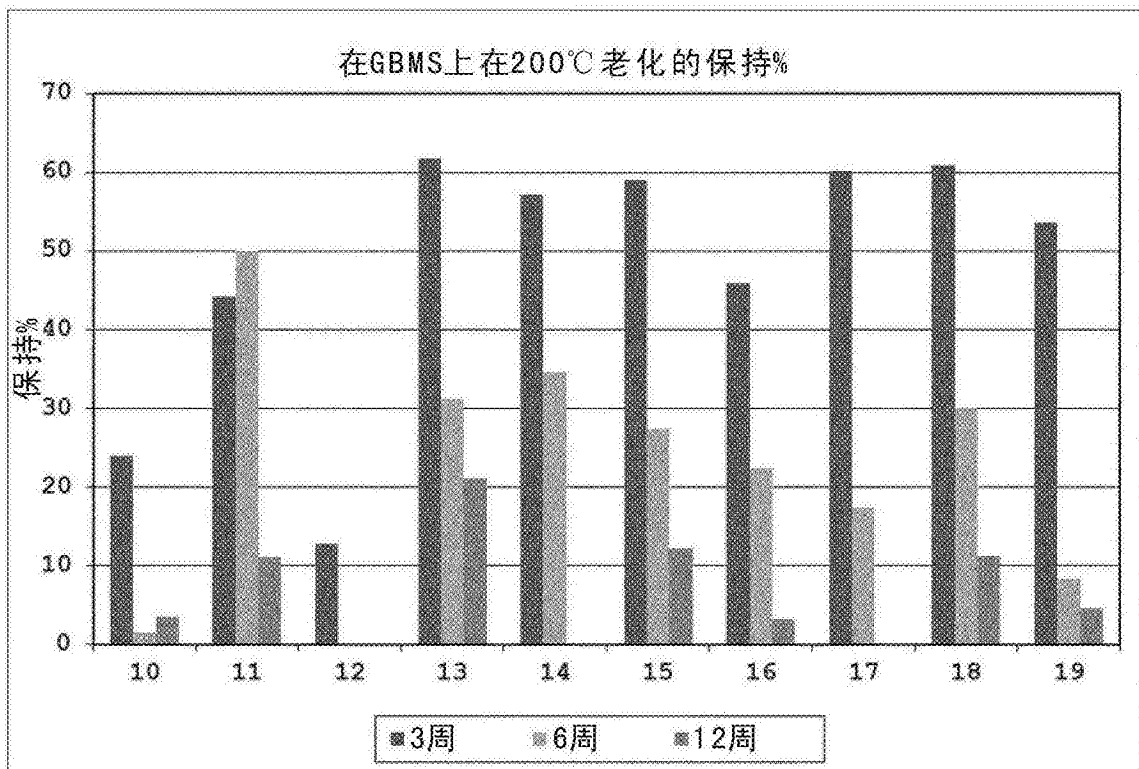


图6

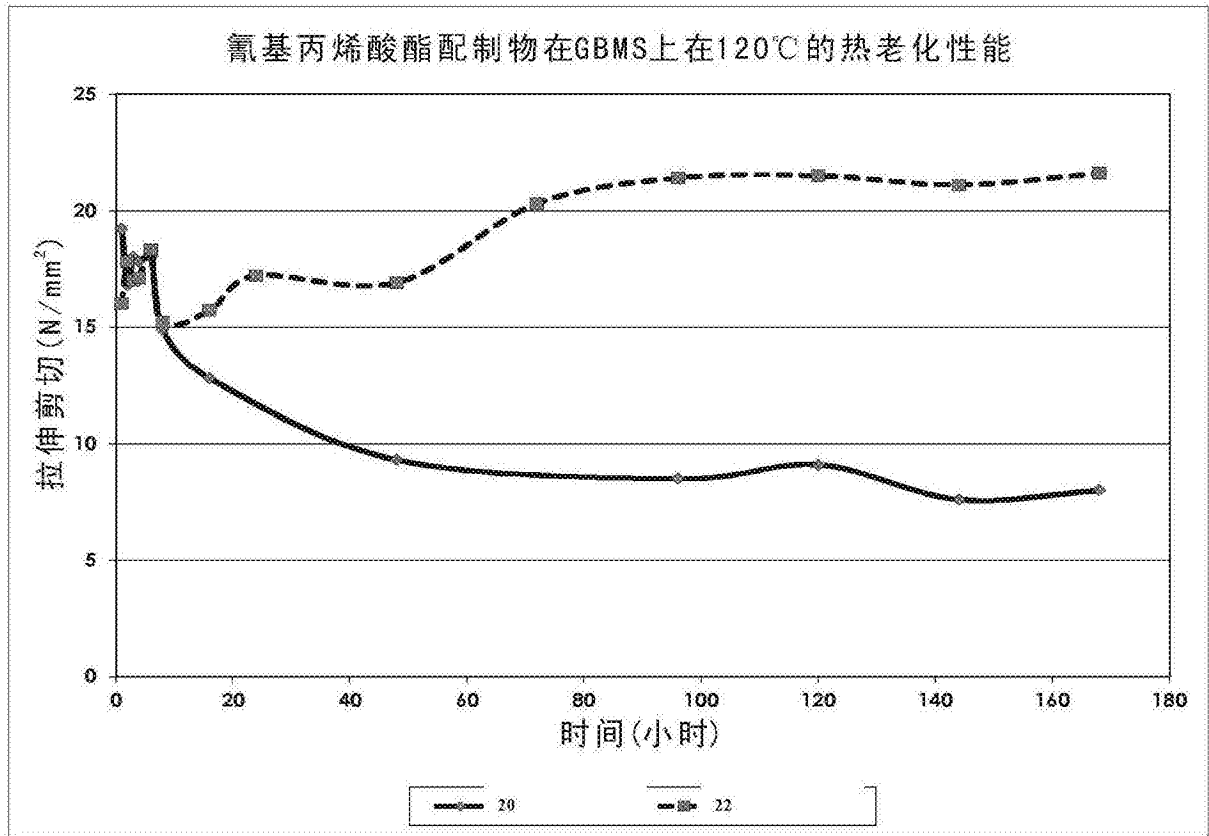


图7

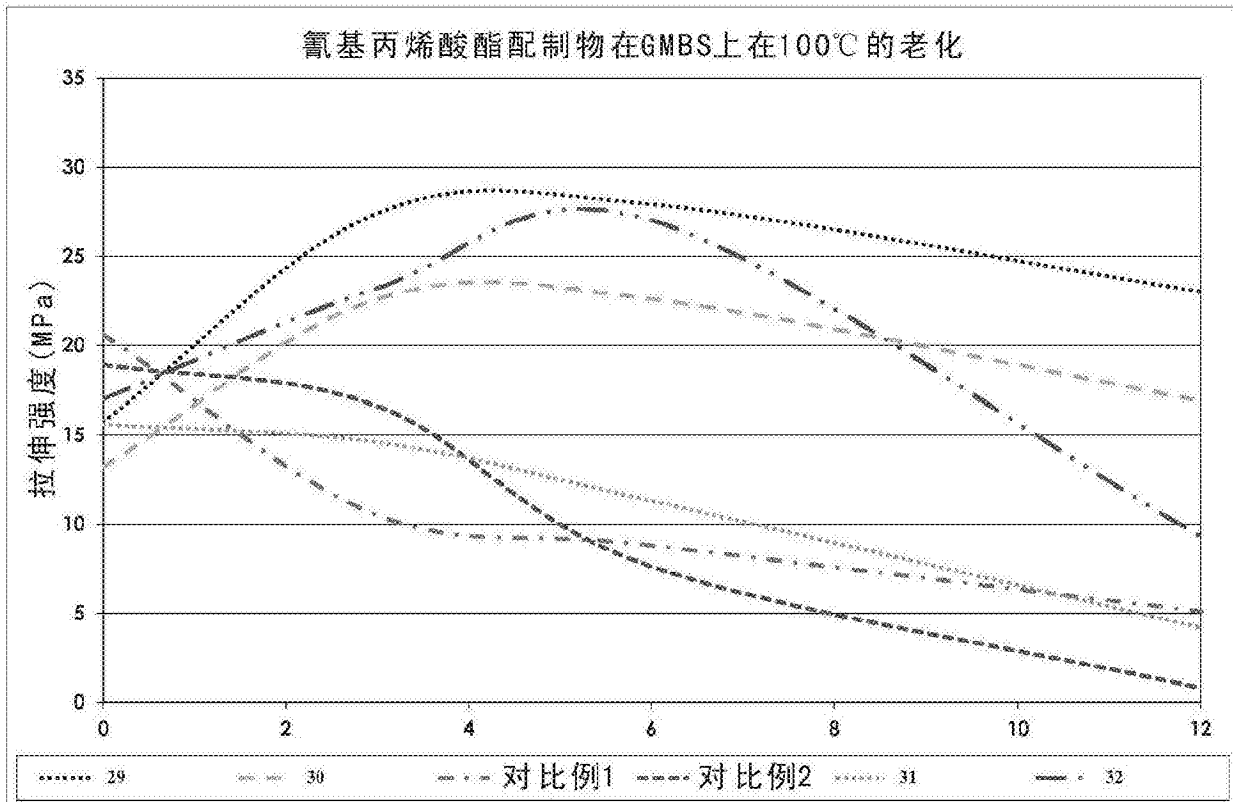


图8

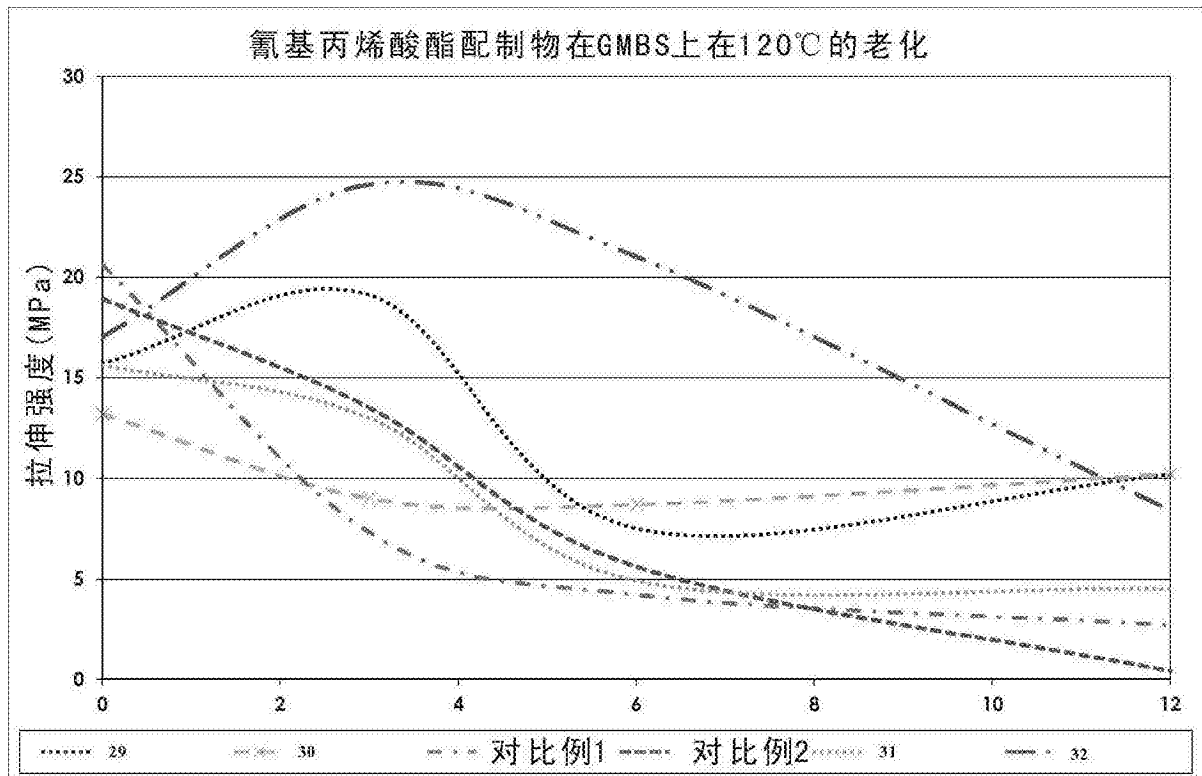


图9

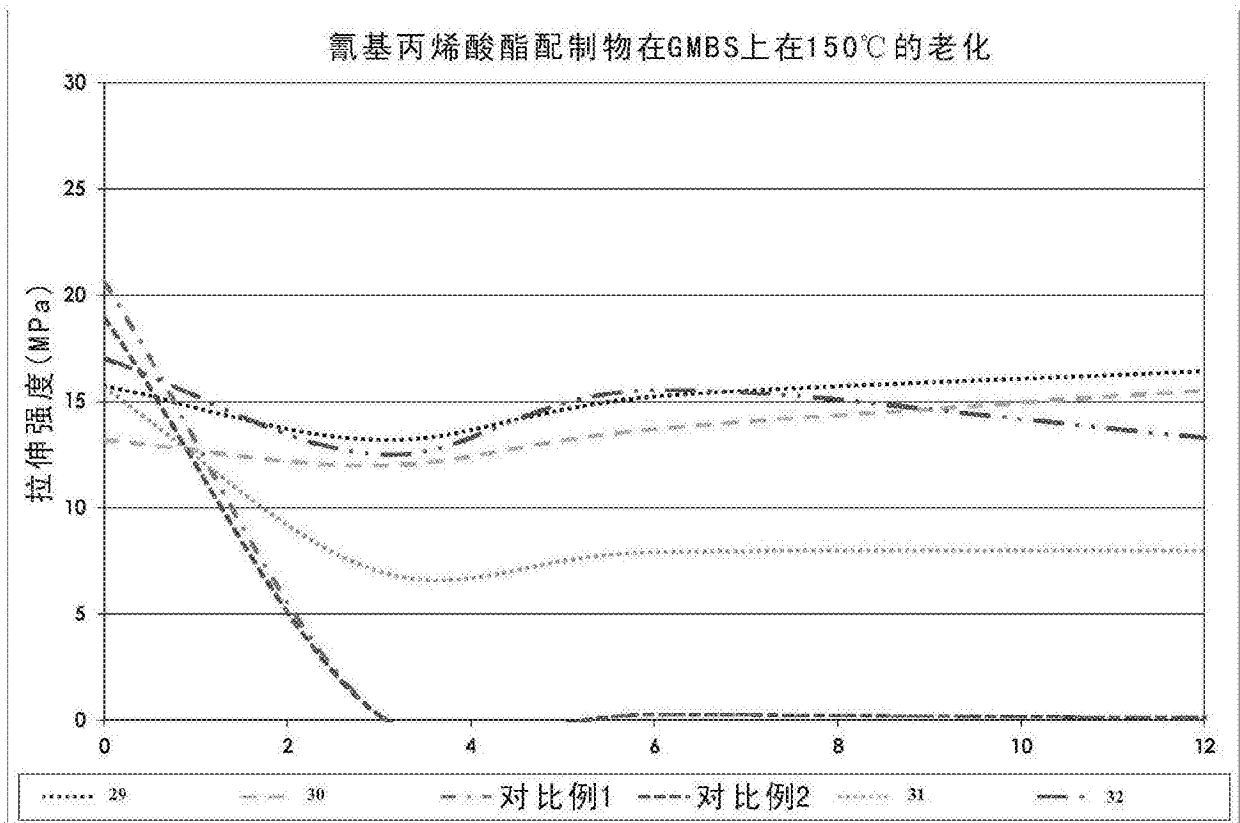


图10

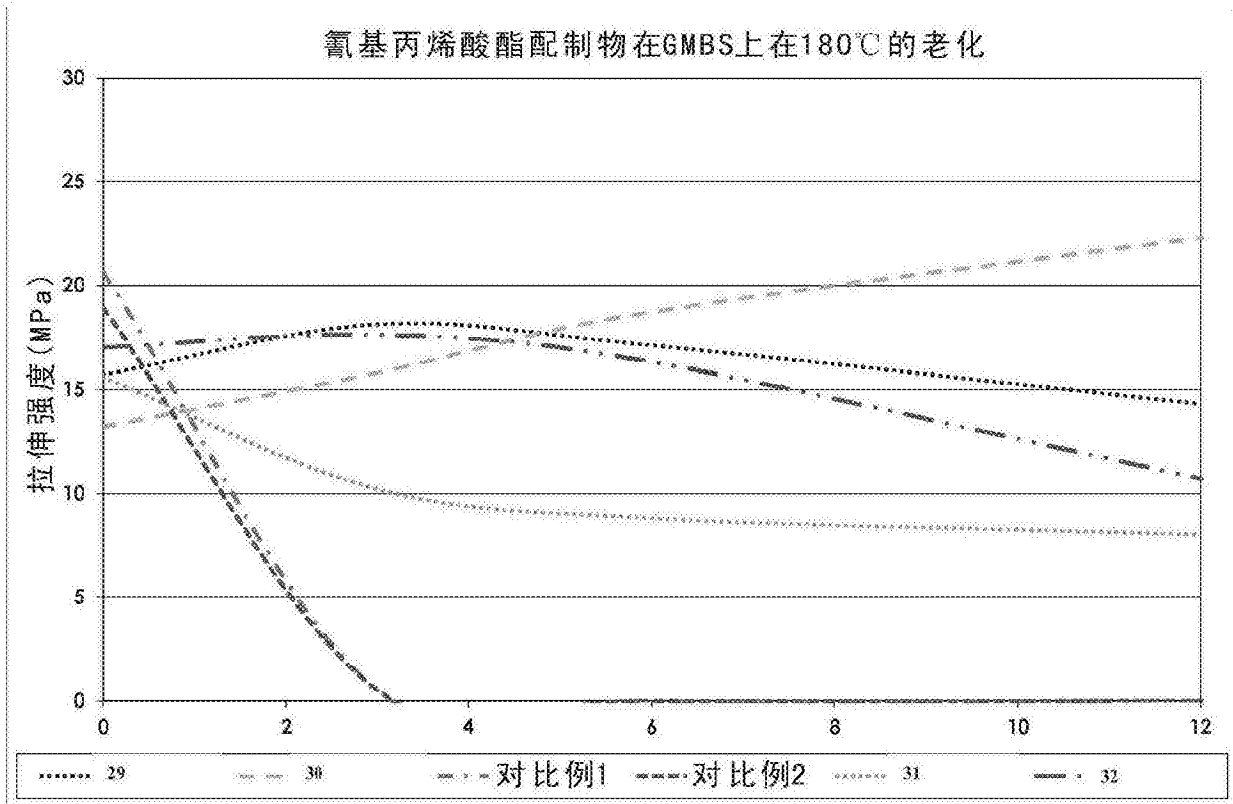


图11

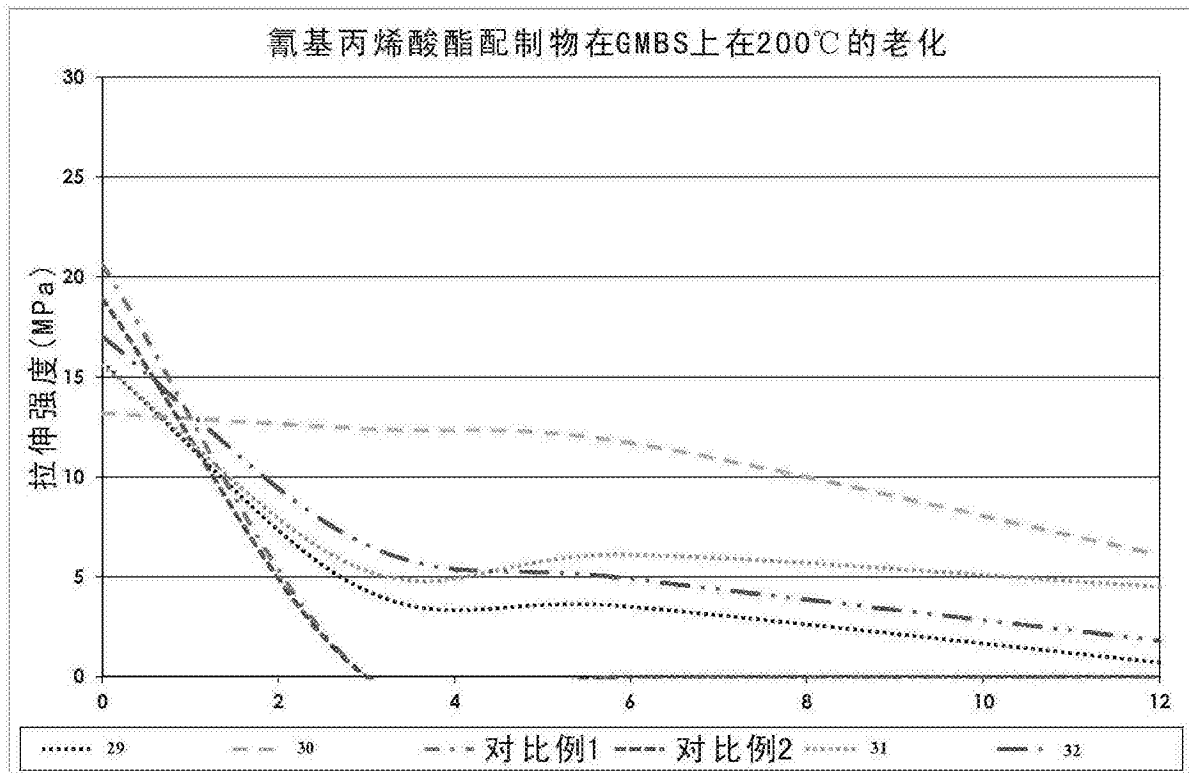


图12

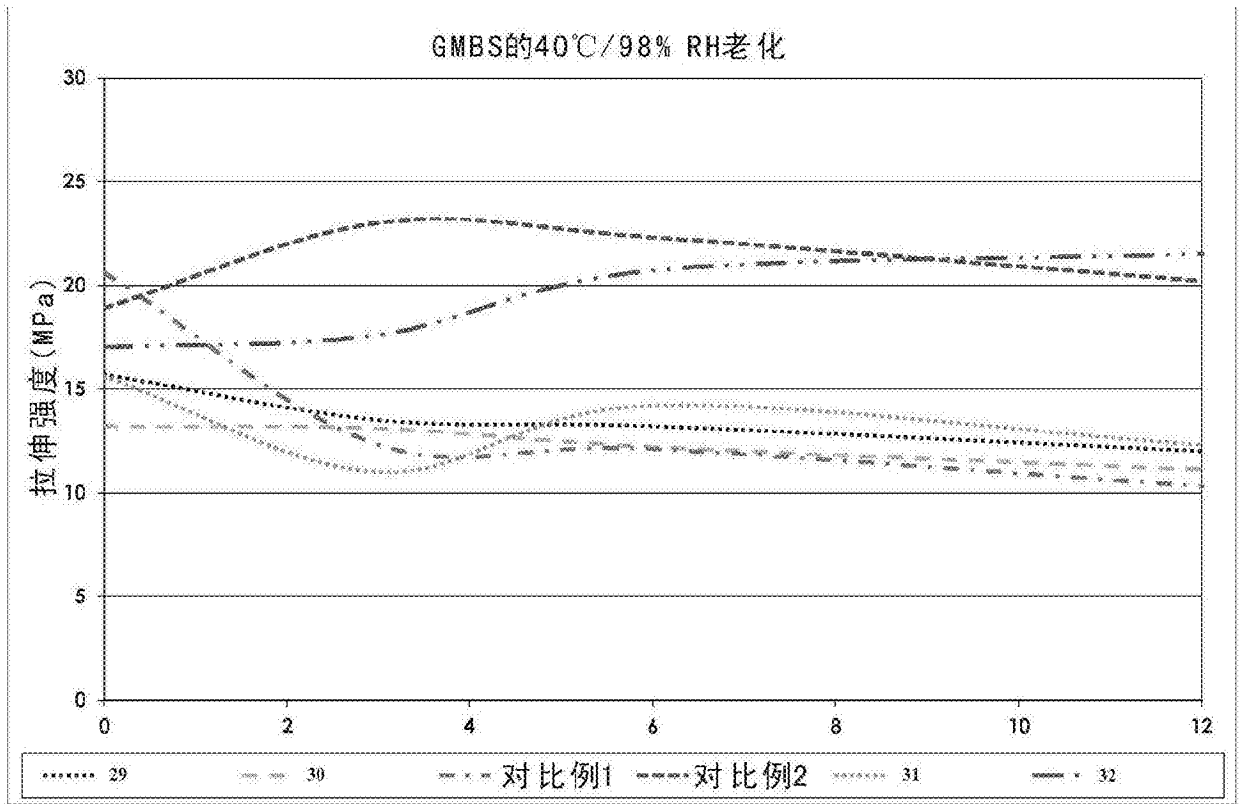


图13