



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112469749 B

(45) 授权公告日 2023.11.14

(21) 申请号 201980049139.6

C09J 151/00 (2006.01)

(22) 申请日 2019.07.23

C09J 153/02 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112469749 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2021.03.09

US 2012251730 A1, 2012.10.04

CN 104212366 A, 2014.12.17

(30) 优先权数据

WO 2017134002 A1, 2017.08.10

CN 103068933 A, 2013.04.24

1856878 2018.07.24 FR

US 2011083804 A1, 2011.04.14

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.01.22

CN 103717391 A, 2014.04.09

CN 1721491 A, 2006.01.18

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2019/069781 2019.07.23

CN 104937011 A, 2015.09.23

DE 3323733 A1, 1984.03.01

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02020/020877 FR 2020.01.30

DE 10355830 A1, 2005.06.09

(73) 专利权人 杰克瑞特公司  
地址 法国谢勒

李微雪等.季铵化聚甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸环氧丙酯 无规聚合物的合成与杀菌性能.《化工新型材料》.2016,第44卷(第1期),第130-133页.

(72) 发明人 R·达维德

N Garcí'a等.Comparative study of the relaxation behaviour of acrylic polymers with flexible cyclic groups in their structure.《Polymer》.2000,第41卷(第17期),第6603-6611页.

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314  
专利代理师 程伟 唐瑞庭

审查员 王琦

(51) Int.Cl.

C08F 265/06 (2006.01)

C09J 4/06 (2006.01)

权利要求书3页 说明书20页

(54) 发明名称

用于结构粘合剂的组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种用于丙烯酸类结构粘合剂的组合物,其包含一种(甲基)丙烯酸酯单体,以及嵌段共聚物,弹性体和由热塑性壳和弹性体核形成的颗粒,所述(甲基)丙烯酸酯单体包括至少20%的甲基丙烯酸1,3-二氧杂环己烷-5-基酯和甲基丙烯酸1,3-二氧戊环-4-基甲基酯的混合物。



甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯、甲基丙烯酸酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、甲基丙烯酸酯-丙烯腈颗粒以及它们的混合物。

11. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,由热塑性壳和弹性体核形成的颗粒(b)的量小于或等于26%。

12. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,弹性体嵌段共聚物(c)的第二单体选自异戊二烯和丁二烯。

13. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,弹性体嵌段共聚物(c)选自SIS、SBS、SIBS、SEBS以及它们的混合物。

14. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述弹性体(d)选自非官能化的聚丁二烯、由羧基端官能化的聚丁二烯、由乙烯基端官能化的聚丁二烯、聚异戊二烯、聚氯乙烯以及这些成分的混合物。

15. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述组合物还包含:取代或未取代的酚,或者选自甲苯胺和苯胺的胺。

16. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述组合物还包含结晶紫内酯或4,4',4''次甲基三(N,N-二甲基苯胺)。

17. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述组合物还包含基于磷酸酯的助粘剂。

18. 根据权利要求17所述的组合物,其特征在于,所述助粘剂为甲基丙烯酸酯化的助粘剂。

19. 根据权利要求17所述的组合物,其特征在于,所述基于磷酸酯的助粘剂为甲基丙烯酸2-羟乙酯磷酸酯或甲基丙烯酸2-羟乙酯单磷酸酯和二磷酸酯的混合物。

20. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述组合物还包含丙烯酸金属盐单体。

21. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述组合物还包含至少一种附加化合物,所述附加化合物选自流变剂、酸性单体。

22. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述组合物还包含其他单体,所述其他单体选自丙烯腈、甲基丙烯腈、苯乙烯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯或三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯。

23. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述组合物还包含丙烯酸异冰片酯(IBXA)、甲基丙烯酸2-羟乙酯(HEMA)、甲基丙烯酸2-羟丙酯(HPMA)、丙烯酸2-(全氟辛基)乙酯(POA)、丙烯酸四氢糠酯(THFA)、异丁氧基甲基丙烯酰胺(IBMA)或这些化合物的混合物。

24. 双组分结构粘合剂,其包含:

a. 根据权利要求1至23中任一项所述的组合物,和

b. 聚合催化剂,其包含自由基聚合引发剂,用于添加至所述组合物中以引发(甲基)丙烯酸酯单体的聚合。

25. 根据权利要求24所述的双组分结构粘合剂,其特征在于,存在于聚合催化剂中的自由基聚合引发剂为过氧化物,并且所述聚合催化剂包含5重量%至40重量%之间的聚合引发剂。

26. 根据权利要求25所述的双组分结构粘合剂,其特征在于,所述过氧化物为过氧化苯甲酰。

27. 根据权利要求25所述的双组分结构粘合剂,其特征在于,所述聚合催化剂包含10重量%至20重量%之间的聚合引发剂。

28. 根据权利要求24所述的双组分结构粘合剂,其特征在于,所述聚合催化剂还包含环氧化的硅烷,所述环氧化的硅烷在1重量%至30重量%之间。

29. 根据权利要求24所述的双组分结构粘合剂,其特征在于,所述聚合催化剂还包含环氧树脂。

30. 根据权利要求24所述的双组分结构粘合剂,其特征在于,所述聚合催化剂还包含矿物填料。

31. 用于施加根据权利要求24至30中任一项所述的双组分结构粘合剂的筒,其包括:

i. 隔室,其容纳根据权利要求1至23中任一项所述的包含丙烯酸酯单体或甲基丙烯酸酯单体的所述(甲基)丙烯酸类树脂

ii. 另一个容纳所述聚合催化剂的隔室。

32. 根据权利要求1至23中任一项所述的树脂和包含过氧化物型自由基聚合引发剂的催化剂在将一种材料粘结至第二种材料的方法中的组合用途。

33. 根据权利要求32所述的用途,其特征在于,至少一种材料为金属材料。

34. 一种将第一种材料粘结至第二种材料的方法,所述方法包括以下步骤:

i. 将与包含自由基聚合引发剂的聚合催化剂混合的根据权利要求1至23中任一项的所述组合物施加至第一种材料,然后

ii. 将第二种材料施加在第一种材料上,

树脂聚合之后,两种材料彼此粘结。

## 用于结构粘合剂的组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及丙烯酸类结构粘合剂(基于丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)的领域及其用途。

### 背景技术

[0002] 结构粘合剂是用于粘结两种材料(例如金属或塑料)的其他机械技术的良好替代品。确实,与使用替代技术(例如铆接或焊接)时相比,粘结的力分布更好。另外,使用粘结通常使得可以更快地起作用,并且还比机械技术提供更好的对外部元素(灰尘、湿气)的绝缘的优点。

[0003] 因此,即使结构粘合剂有一些缺点,也可用于许多工业领域。实际上,当需要良好的机械抵抗力时,在粘合剂聚合(固化)过程中产生的粘结通常是刚性的。因此,如果粘合剂的弹性不足,则当粘结在一起的两个部分受到使它们彼此远离的力时,可能会发生断裂。有一些具有良好弹性的粘合剂,但是它们通常具有较低的机械阻力。申请人已经开发并描述了(WO2008080913和WO2008125521)通过结合使用(甲基)丙烯酸酯单体、嵌段共聚物、弹性体和核壳(由热塑性壳和弹性体核形成的颗粒)来解决该问题的粘合剂。

[0004] 结构粘合剂由两种组分组成:

[0005] -包含(甲基)丙烯酸酯单体(即基于丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体)的组合物(树脂),和

[0006] -使粘合剂聚合并固化的催化剂。

[0007] 将这两种成分储存在两个不同的隔室中,并在施加粘合剂的过程中混合。催化剂是自由基聚合引发剂(特别基于过氧化物),并且是本领域公知的。

[0008] (甲基)丙烯酸酯单体(丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体)可以特别地通过醇与甲基丙烯酸或丙烯酸的酯化而获得。

[0009] 这样的单体是本领域已知的,包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸异冰片酯、缩水甘油醚甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸三甲基环己酯或甲基丙烯酸羟乙酯。

[0010] 甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯是丙烯酸类结构粘合剂中常用的单体。

[0011] 通常在这些结构粘合剂中使用的这些单体的问题在于它们在聚合后的强烈气味,这使得它们难以在工业应用(例如汽车领域)中使用。

[0012] 人们通常会寻求允许在多个工业中使用的性能:

[0013] -剪切(铝(Al)上最小14MPa,优选至少17MPa)

[0014] -剥离(铝上最小10N/mm,优选至少12N/mm)

[0015] -伸长率(最小80%,优选至少100%)

[0016] -流变性适用于某些厚的接头方案

[0017] -粘合剂的耐热性:在1Hz下测得的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)高于80°C。

[0018] 更具体地,对于某些应用,建议开发双组分丙烯酸类结构粘合剂,其气味比常规粘

合剂低,并且基本上保留了现有技术粘合剂的机械性质:

[0019] -在铝上的剥离强度大于10N/mm,优选大于13N/mm,甚至大于15N/mm,并且

[0020] -优选地,在铝上的剪切强度大于15MPa,优选大于18MPa,和/或

[0021] -优选地,断裂伸长率大于80%,优选大于100%。

[0022] 因此,申请人希望获得良好的剥离强度,优选至少具有良好的剪切强度和/或良好的断裂伸长率。

[0023] 申请人已经确定,为获得令人满意的结果,用市场上存在的新型单体简单地代替本领域中传统上使用的甲基丙烯酸酯单体是不够的,要获得机械性能,就需要进行新的开发,并且需要大幅改变树脂中其他组分的比例。

[0024] 在这方面,W02008080913提及以10重量%至30重量%之间的量使用嵌段共聚物,但规定优选的量为15重量%至25重量%之间,或甚至18重量%至25重量%之间。实施例描述了在21重量%至30重量%之间的这种组分的添加。

[0025] W02008125521描述了核壳(由包围弹性体核的热塑性壳形成的颗粒)的使用,其量为组合物的2重量%至20重量%之间,优选为5重量%至15重量%之间。

[0026] US20170306191描述了包含基于磷酸酯的助粘剂和作为聚合促进剂的高分子量多胺的组合物。

[0027] DE 33 23 733描述了使用如上所述的不同单体的光固化的基于酯醚的光学粘合剂,但是涉及所设想的那些(特别是关于机械性能)以外的应用。

[0028] VISIOMER甲基丙烯酸酯:Reactive Diluents for Replacing Styrene in Composite and Gel Coat Applications提及了Glyfoma,但没有提供任何信息允许知道该单体对应什么(没有化学式)或嵌段共聚物的溶解问题。

[0029] US2006155045A1描述了低气味(甲基)丙烯酸类粘合剂,特别是使用甲基丙烯酸四氢糠酯。这些粘合剂还包含苯乙烯和丁二烯和/或异戊二烯和/或乙烯丙烯-二烯的嵌段共聚物。

[0030] 特别地,申请人已经表明,使用市场上存在的新型低气味单体(特别是Glyfoma),当它们单独用作甲基丙烯酸甲酯的替代品时,导致组合物的流变性不可接受,并且从工业角度来看不能使用。实际上,存在非常重要的粘度问题和/或凝胶形成以及某些混合物中不均匀性的问题,这与嵌段共聚物的附聚物的存在有关。另外,混合物的T<sub>g</sub>对于许多应用而言太低。为了解决该技术问题,申请人已经确定以下是优选的:

[0031] -将共混物中使用的嵌段共聚物的量限制为少于上述文献中列举的量,

[0032] -增加核壳和/或弹性体的量,

[0033] -优选确保组合物包含至少35%或甚至至少40%的聚合物(液体聚合物、嵌段共聚物、核壳),这有利于获得所需的机械性能,

[0034] -在使用的低气味单体中添加补充单体。特别地,应选择T<sub>g</sub>大于105°C的单体,特别是甲基丙烯酸异冰片酯(T<sub>g</sub> 150°C)。也可以使用具有助粘性质的甲基丙烯酸(T<sub>g</sub> 185°C)。申请人还表明,这些单体在调节流变性中具有作用,因此使得可以获得可用于需要使用大的胶接接头的工业应用(汽车、海军或航空工业)的组合物。

[0035] -使用硬化剂(待添加至包含单体的树脂中以引发聚合的第二种组分),该硬化剂优选包含少量或不包含增塑剂,以及减少的水含量;特别地,可以使用如W02011033002或

US20120252978中描述的包含环氧化的硅烷的硬化剂,其将增加形成的聚合物网络的键合密度并增加其Tg。

[0036] 出人意料地,申请人已经表明,在某些情况下,与这些现有技术申请中所教导或示例的相比,必须增加核壳的比例并降低嵌段共聚物的比例,以获得类似于这些文献中所描述的机械性能。

[0037] 申请人还表明,可以显著增加组合物中聚合物(核壳、嵌段共聚物、弹性体)的比例,以改善组合物和粘合剂的各种性质(例如剥离强度、耐老化或耐湿性)。

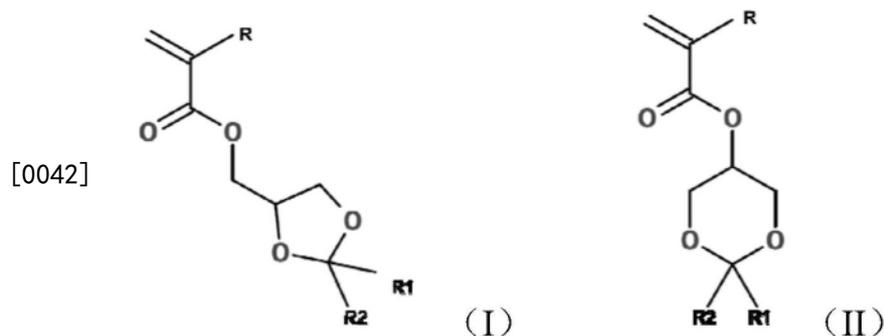
[0038] 因此,增加弹性体-核壳混合物的量有助于解决不均匀性问题,从而获得将嵌段共聚物整合并具有可接受的流变性(不太流动)的均质组合物。

## 发明内容

[0039] 因此,在第一实现方式中,本发明涉及可用于结构粘合剂的组合物,所述组合物包含(按重量计):

[0040] (a) 35%至60%之间的至少一种(甲基)丙烯酸酯单体,所述(甲基)丙烯酸酯单体包括

[0041] i. 至少20%的通式(I)的分子、通式(II)的分子或通式(I)和(II)的分子的混合物



[0043] 其中R、R1和R2分别独立地为H或CH<sub>3</sub>,

[0044] ii. 至少5%的一种或多种其他(甲基)丙烯酸酯单体,

[0045] (b) 15%至30%的由热塑性壳和弹性体核形成的颗粒

[0046] (c) 9%至15%之间的包含苯乙烯和至少一种第二单体的弹性体嵌段共聚物或这种嵌段共聚物的混合物

[0047] (d) 5%至25%之间的弹性体;

[0048] 化合物(b)、(c)和(d)的百分比之和至少为35%。

[0049] 在另一实施方案中,组合物使得化合物(a)以35重量%至55重量%存在,并且化合物(b)、(c)和(d)的百分比之和至少等于40%。

[0050] 还优选不以大于15%,优选大于10%的量添加其他(甲基)丙烯酸酯单体,尽管它们的混合物可以为约15%至20%。

[0051] 组合物还可包含其他成分。组合物中存在的组分比例之和等于100%。

[0052] 当组合物包含25%至35%之间的通式(I)或(II)的单体时是优选的。

[0053] 当组合物包含10%至20%之间的至少一种其他单体时,也是优选的。

[0054] 可以将任何(甲基)丙烯酸酯单体添加到组合物中。优选地,该另一种(甲基)丙烯酸酯单体或(甲基)丙烯酸类酯优选使得醇部分具有至少6个碳原子(长链)的直链(烃侧

链)。

[0055] 然而,优选该单体选自甲基丙烯酸异冰片酯(MAISOBOR)、甲基丙烯酸2-乙基己酯(MA2EH)、丙烯酸2-乙基己酯(A2EH)、甲基丙烯酸2-羟乙酯(HEMA)、甲基丙烯酸2-羟丙酯(HPMA)、甲基丙烯酸月桂酯、基于聚乙二醇的酯以及这些单体的混合物。

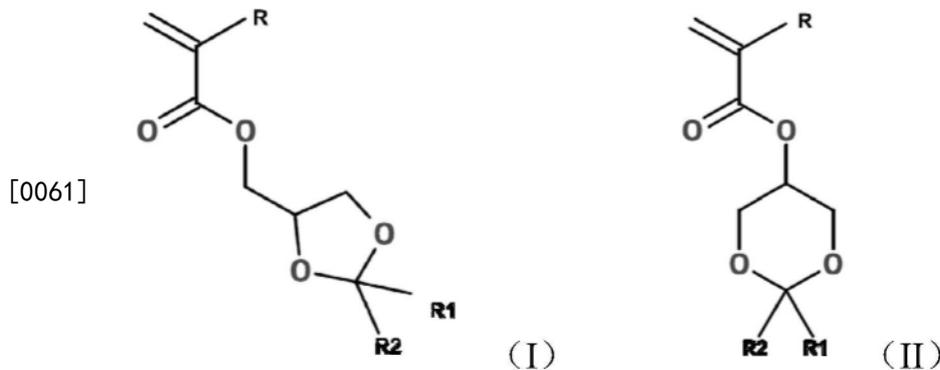
[0056] 特别地,组合物包含1%至10%之间,优选5%至10%之间的甲基丙烯酸异冰片酯(MAISOBOR)。

[0057] 特别地,组合物包含至少5%的丙烯酸2-乙基己酯或甲基丙烯酸2-乙基己酯。特别地,组合物包含至少5%的丙烯酸2-乙基己酯,并且包含不大于10%的该化合物。

[0058] 优选的构造方式是当颗粒(a)、弹性体嵌段共聚物(b)和弹性体(c)包含丁二烯时(也参见下文)。

[0059] 因此,在第二实施方案中,本发明涉及可用于结构粘合剂的组合物,所述组合物包含(按重量计):

[0060] (a) 40%至60%之间的至少一种(甲基)丙烯酸酯单体,其包括至少20%的通式(I)的分子、通式(II)的分子或通式(I)和(II)的分子的混合物



[0062] 其中R、R1和R2分别独立地为H或CH<sub>3</sub>,

[0063] (b) 至少20%的由热塑性壳和弹性体核(核壳)形成的颗粒

[0064] (c) 8%至13%之间的包含苯乙烯和至少一种第二单体的弹性体嵌段共聚物。

[0065] (d) 5%至10%之间的弹性体。

[0066] 组合物还可包含其他成分。组合物中存在的组分比例之和为100%。

[0067] 因此,组合物包含至少20%的通式(I)的分子、通式(II)的分子或通式(I)和(II)的分子的混合物。

[0068] 一般而言,结构粘合剂是双组分的,其由所述组合物(也称为树脂)和包含优选为过氧化物型的自由基聚合引发剂的催化剂形成。树脂和催化剂的混合导致(甲基)丙烯酸酯单体(甲基丙烯酸酯单体或丙烯酸酯单体)的聚合。

[0069] 当R1和R2为氢并且R取代基相同时,两个分子(I)和(II)彼此为异构体,因此两个分子通常存在于溶液中。

[0070] 在溶液中,观察到以下平衡



合物),以及至少15%,优选至少20%的另一种具有长链的(甲基)丙烯酸酯单体。

[0086] 在另一实施方案中,组合物可包含大于30%的式(I)或(II)的分子(包括混合物)。在这种实现方式中,优选添加至少约10%,优选至少12%的另一种长链(甲基)丙烯酸类酯单体。

[0087] 在除了式(I)或(II)的那些以外的(甲基)丙烯酸类酯单体中,可以添加甲基丙烯酸异冰片酯(MAISOBOR)、甲基丙烯酸2-乙基己酯(MA2EH)和丙烯酸2-乙基己酯(A2EH)、甲基丙烯酸2-羟乙酯(HEMA)、甲基丙烯酸2-羟丙酯(HPMA)、甲基丙烯酸月桂酯、聚乙二醇酯或这些单体的混合物。

[0088] 因此,在特别的实施方案中,使用

[0089] -GLYFOMA和A2EH的混合物

[0090] -GLYFOMA、A2EH和HEMA的混合物

[0091] -GLYFOMA、MAISOBOR、A2EH和HEMA的混合物

[0092] -IPGMA和A2EH的混合物

[0093] -IPGMA、A2EH和HEMA的混合物

[0094] -IPGMA、MAISOBOR、A2EH和HEMA的混合物

[0095] -GLYFOMA、IPGMA和A2EH的混合物

[0096] -GLYFOMA、IPGMA、A2EH和HEMA的混合物

[0097] -GLYFOMA、IPGMA、MAISOBOR、A2EH和HEMA的混合物。

[0098] 也可以少量(小于10重量%,优选小于5重量%)使用选自以下的单体:甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、缩水甘油醚甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸苄酯,甲基丙烯酸环己酯和甲基丙烯酸三甲基环己酯。然而,优选地,不添加此类单体,或者使用小于2重量%或甚至小于1重量%的此类单体。

[0099] 在特别的实施方案中,如上所述,树脂包含2重量%至5重量%之间,或甚至至多10重量%的上述单体,特别是甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸乙酯。以这些比例使用这些化合物改善了机械性能,同时限制了不良气味的出现。

[0100] 在另一实施方案中,组合物(树脂)不包含甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸乙酯。实际上,这些单体在聚合过程中会释放出强烈的气味,也很易燃,并且在欧洲REACH指令方面存在使用限制和约束。

[0101] 在第一实施方案中,组合物包含8%至30%的由热塑性壳和弹性体核组成的颗粒。在特别的实施方案中,可以使用15%至25%之间的这种颗粒。在该实施方案中,然后增加弹性体的量,使得这些化合物(b)和(d)的总和大于27%,优选大于29%,甚至大于30%。

[0102] 在第二实施方案中,组合物包含至少20%(重量)的弹性体聚合物颗粒(b)。

[0103] 这些颗粒(b)在英语中称为“核壳”,是本领域技术人员公知的,并且由优选基于聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的“硬”热塑性壳和通常基于丁二烯,通常与苯乙烯共聚或基于丙烯酸类的弹性体核形成。基于丁二烯的核壳(包含丁二烯的核)特别适合并优选用于实施本文所描述的组合物。对于本发明的实施,可以列举聚合物丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯(MBS)、甲基丙烯酸酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(MABS)以及它们的混合物。

[0104] 这些颗粒包含被热塑性壳(通常是甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的聚合物)包围的交联

弹性体核。专利US 3,985,703、US 4,304,709、US 6,433,091、EP 1256615、US20140364541或US 6,869,497描述了这样的颗粒,它们是本领域技术人员公知的。

[0105] 特别地,抗冲改性颗粒是优选的,尤其是MBS抗冲改性剂。在优选的实现方式中,这些MBS具有形成核的低交联聚合物。此外,这些MBS除了其耐冲击性之外,还优选具有耐冲击诱发的开裂性。

[0106] 核壳聚合物可从多家公司获得。这些包括GE Plastics或Arkema (法国,巴黎)。优选的颗粒包括Arkema的Clearstrength C301、C303H、C223、C350、C351、E920、C859或XT100,其中MBS C301、C303H和XT100是优选的。可替代地,可以使用Arkema的Durastrength D300或D340,其中丙烯酸类核被PMMA壳包围。XT100是基于MMA-丁二烯-苯乙烯的核壳。类似地,也可以使用由Rohm and Haas (美国宾夕法尼亚州费城)开发的MBS,特别是Paraloid™ BTA 753。

[0107] 这些颗粒可以单独使用或混合使用。因此,在本发明的特别实现方式中,使用了MBS颗粒(特别是C303H、C301、XT100)和具有PMMA包膜和丙烯腈核的颗粒(特别是D340颗粒)的混合物。

[0108] 通常,添加不超过27重量%或不超过26重量%的此类颗粒(b)。因此,在优选的实施方案中,由热塑性壳和弹性体核形成的颗粒(b)的量小于或等于26%。

[0109] 在优选的实施方案中,颗粒(b)选自丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯、甲基丙烯酸酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、甲基丙烯酸酯-丙烯腈以及它们的混合物。特别优选包含丁二烯的颗粒,特别是甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯颗粒。

[0110] 在第一实施方案中,组合物还包含8%至15%之间的包含苯乙烯和至少一种第二单体的弹性体嵌段共聚物或此类嵌段共聚物的混合物。

[0111] 优选地,组合物包含8重量%至14重量%之间,优选9重量%至12重量%之间的弹性体嵌段共聚物(c)。

[0112] 在第二实施方案中,组合物还包含8%至13%之间的包含苯乙烯和至少一种第二单体的弹性体嵌段共聚物,或此类嵌段共聚物的混合物。

[0113] 优选地,组合物包含9%至12%之间的弹性体嵌段共聚物(c)。

[0114] 在两个实施方案中,第二单体优选选自异戊二烯和丁二烯。因此,包含苯乙烯和至少一种第二单体的嵌段共聚物(c)优选选自SIS、SBS、SIBS、SEBS以及它们的混合物。

[0115] 当组合物包含含有苯乙烯和异戊二烯的嵌段共聚物时,它可以为苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物(SIS)或苯乙烯-异戊二烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SIBS)。特别地,可以使用包含约19%的聚苯乙烯的SIS D1114(Kraton Polymers)。

[0116] 因此,当组合物包含含有苯乙烯和丁二烯的嵌段共聚物时,它可以为苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)共聚物,例如Kraton D1102或D1152,或苯乙烯-异戊二烯-丁二烯-苯乙烯(SIBS)共聚物,例如Donn DuBois博士等人在2005年10月9日至12日的Adhesives&Sealants Council Meeting, Louisville, KY上描述的Kraton D1171或Kraton MD6455 (Kraton Polymers公司)。

[0117] 当组合物包含含有苯乙烯和乙烯的嵌段共聚物时,它可以为SEBS (苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物)或SEPS (苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯共聚物)。这些化合物可在Kraton G系列(Kraton Polymers)中获得。

[0118] 优选地,苯乙烯的存在比例介于SBS共聚物的15重量%至50重量%之间,更优选22重量%至40重量%之间,甚至更优选约28重量%至33重量%。在SIS或SIBS共聚物中,苯乙烯的存在范围介于12重量%至24重量%之间,更优选约18重量%至19重量%。

[0119] 当组合物包含两种嵌段共聚物(例如一种SIS和一种SIBS)的混合物时,SIS/SIBS的相对比例优选以4:1(以组合物的重量计)至1.5:1的比例变化。SIS与第二嵌段共聚物的优选比例为约3:1或3.3:1。但是,也可以使用与SIS/SIBS混合物相同的相对比例的SIS和SBS的混合物。也可以使用SIS、SIBS和SBS的混合物。也可以将另一种嵌段共聚物添加到这些混合物之一中。

[0120] 根据本发明可以使用的SIS、SBS或SIBS嵌段共聚物是本领域技术人员公知的。它们由Kraton Polymers(美国德克萨斯州休斯顿)生产。例如,可以使用US 20050238603中描述的SIS Kraton D1160或US 5,106,917中描述的Kraton D1161、SBS Kraton D1102,以及SIBS Kraton MD6455或Kraton MD 6460。

[0121] 本领域技术人员知道如何在现有的那些当中,特别是根据它们在所用单体中的溶解性或它们在牵引中的机械阻力,来选择可用于根据本发明的组合物中的其他SIS、SIBS、SBS嵌段共聚物。

[0122] 在特别的实施方案中,根据本发明的组合物包含含有苯乙烯和异戊二烯的弹性体嵌段共聚物和至少一种含有苯乙烯和丁二烯的弹性体嵌段共聚物(SIS/SIBS混合物、SIS/SBS混合物,或者SIS/SIBS/SBS混合物)。优选地,组合物包含SIS/SIBS混合物。否则,组合物仅包含SBS,并且不包含含有苯乙烯和异戊二烯的嵌段共聚物。

[0123] 在另一实施方案中,根据本发明的组合物仅包含含有苯乙烯和异戊二烯的弹性体嵌段共聚物,即SIS。

[0124] 在另一实施方案中,根据本发明的组合物仅包含弹性体嵌段共聚物SIBS。

[0125] 在第一实施方案中,组合物还包含5%至25%之间,优选10%至25%之间的弹性体(d)。如上所述,优选根据颗粒浓度(b)来调整弹性体浓度。

[0126] 在第二实施方案中,组合物还包含5重量%至10重量%之间的弹性体(d)。

[0127] 在两个实施方案中,该弹性体优选被官能化(在其末端具有双键,特别是甲基丙烯酸酯官能以改善与单体的键合)。在某些情况下,选择液体弹性体。优选地,单独或与至少一种非官能化的弹性体混合使用至少一种官能化的弹性体。回想一下,弹性体是交联后具有“弹性”性质(即,在变形后能够恢复其原始形状的能力)的聚合物。因此,它在断裂之前可以承受很大的变形。

[0128] 因此,人们使用均聚物型聚丁二烯(则优选选择液体和官能化的)或聚异戊二烯的弹性体。也可以使用聚氯丁二烯(Neoprene AD10,美国杜邦)。也可以使用丁二烯-丙烯腈共聚物弹性体,尤其是当它们被官能化时。官能由端链携带,并且可以使用的官能团为羧基(COOH)、胺(NH或NH<sub>2</sub>)、甲基丙烯酸乙酯基或环氧基基团。因此,用乙烯基末端官能化的聚丁二烯(均聚物)是特别有利的。

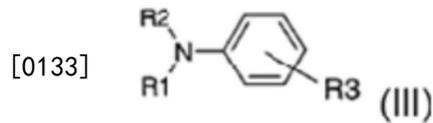
[0129] 可单独使用或与聚氯丁二烯混合使用官能化的聚丁二烯(例如HYPRO™ VTB 2000x168(乙烯基端基)),或者可以使用非官能化的聚丁二烯(例如HYPRO™ CTB 2000x162(羧基端基))(Emerald Performance Materials(EPM),美国俄亥俄州凯霍加瀑布)。也可以分别使用具有羧基和乙烯基官能的HYPRO™ VTBX或CTBX(丁二烯-丙烯腈共聚物),更具体

地HYPRO™ VTBNX 1300x43或1300x33。

[0130] 也可以使用Sartomer的Ricacryl 3801(甲基丙烯酸酯化的聚丁二烯)。也可以使用聚氯丁二烯(Neoprene AD10,美国杜邦)。这些弹性体可单独使用或作为混合物使用(例如,官能化的聚丁二烯和聚氯丁二烯的混合物,或者官能化和非官能化的聚丁二烯(例如Hycar CTB 2000x162(EPM))的混合物)。

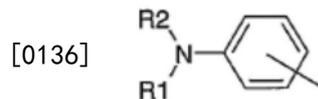
[0131] 在根据本发明的组合物中,该弹性体(d)的存在量有利地为5重量%至10重量%之间,优选为6重量%至8重量%之间,更优选为6.5重量%至7.6重量%之间。

[0132] 组合物还可包含式III的叔胺:



[0134] 其中:

[0135] -基团R3为包含至少一个能够与自由基形成如下基团的芳族基团的共振电子给体基团:



[0137] 与所述自由基聚合引发剂,在电磁光谱的可见光范围内具有吸收作用的共轭体系结合,以在所述单体的聚合反应过程中使所述聚合物或接合剂着色,

[0138] -基团R1和R2分别独立地为:

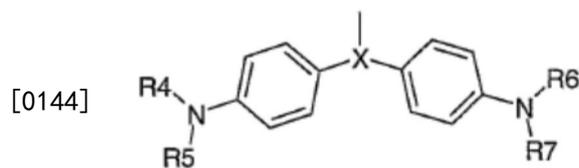
[0139] ●C1至C16,优选C1至C5直链或支链的烷基,

[0140] ●C5至C30,优选C5至C10芳基或芳基烷基,

[0141] ●C2至C15,优选C2至C5亚烷基。

[0142] 在优选的实施方案中,所述R3基团包含至少一个连接至芳族基团的叔胺,这特别地使得可以改善活化。因此,根据本发明的组合物包含叔多胺,叔胺基团由芳族基团携带。这种特别的结构使得可以在聚合阶段期间为粘合剂着色。

[0143] 在优选的生产方法中,R3基团包含至少两个与两个不同的芳族基团连接的叔胺,并且特别地具有以下形式:



[0145] 其中:

[0146] -X选自:CH、N,并且

[0147] -R4、R5、R6和R7选自:

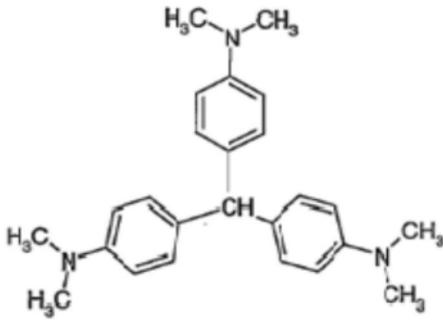
[0148] ●直链或支链的C<sub>1</sub>至C<sub>16</sub>,优选C<sub>1</sub>至C<sub>5</sub>烷基,

[0149] ●C<sub>5</sub>至C<sub>30</sub>,优选C<sub>5</sub>至C<sub>10</sub>芳基或芳基烷基,

[0150] ●C<sub>2</sub>至C<sub>15</sub>,优选C<sub>2</sub>至C<sub>5</sub>亚烷基。

[0151] 在本发明的上下文中,特别优选使用对应于下式的多胺作为聚合促进剂:

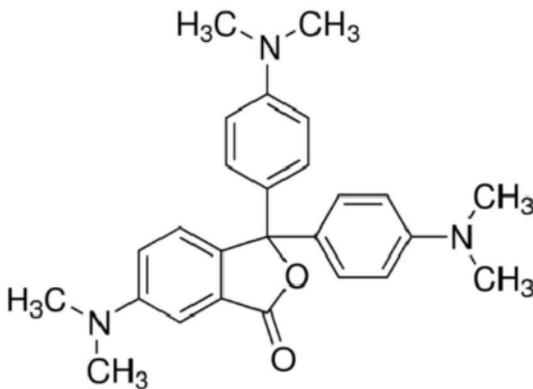
[0152]



[0153] 该叔三胺为4,4',4''次甲基三(N,N-二甲基苯胺)。它也被称为“结晶紫隐色”、“隐色”或“LCV”。分子的对称性和激活自由基聚合引发剂的三个可能的活性位点的存在使这种多胺特别令人感兴趣。

[0154] 在另一实施方案中,使用具有下式的结晶紫内酯(CAS 1552-42-7):

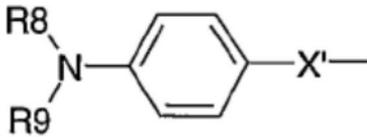
[0155]



[0156] 式(I)的其他胺在WO 03/086327中有所描述。这些高分子量多胺也可以用于生产根据本发明的组合物。也可以在根据本发明的组合物中混合几种多胺,或添加其他聚合活化剂,尽管在特别的实施方案中,组合物除式(I)的胺以外不包括其他聚合活化剂。

[0157] 也可以使用式(I)的胺,其是式(I)的叔二胺,其中R3基团的形式为:

[0158]



[0159] 其中

[0160] -X' 选自:CH<sub>2</sub>、O、O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O、N-H、N-R并且

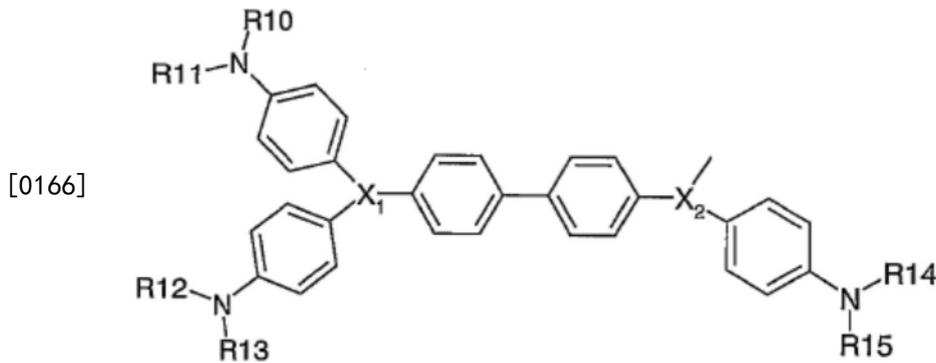
[0161] -R8、R9和R分别独立地为:

[0162] ●直链或支链的C<sub>1</sub>至C<sub>16</sub>,优选C<sub>1</sub>至C<sub>5</sub>烷基,

[0163] ●C<sub>5</sub>至C<sub>30</sub>,优选C<sub>5</sub>至C<sub>10</sub>芳基或芳基烷基,

[0164] ●C<sub>2</sub>至C<sub>15</sub>,优选C<sub>2</sub>至C<sub>5</sub>亚烷基。

[0165] 也可以选择式(I)的胺,使得R3的形式为:



[0167] -X<sub>1</sub>和X<sub>2</sub>选自:N和CH,

[0168] -R10至R15独立地为:

[0169] ●C<sub>1</sub>至C<sub>16</sub>, 优选C<sub>1</sub>至C<sub>5</sub>直链或支链的烷基,

[0170] ●C<sub>5</sub>至C<sub>30</sub>, 优选C<sub>5</sub>至C<sub>10</sub>芳基或芳基烷基,

[0171] ●C<sub>2</sub>至C<sub>15</sub>, 优选C<sub>2</sub>至C<sub>5</sub>亚烷基。

[0172] 用作聚合促进剂的这种叔胺的添加量为组合物的0.1重量%至2重量%之间, 优选为0.2重量%至1.5重量%之间。

[0173] 这样的叔胺在W02009115610中有所描述。

[0174] 组合物(树脂)还可包括磷酸酯助粘剂。当组合物包含上述式(III)的高分子量叔胺时, 这实际上是非常有利的。

[0175] 当磷酸酯助粘剂为甲基丙烯酸酯化的时是优选的。特别地, 使用基于磷酸酯的助粘剂, 其为甲基丙烯酸2-羟乙酯磷酸酯。可以名称Genorad 40(瑞士苏黎世Rahn AG)获得。这样的助粘剂在本领域中是公知的, 并且在US 4, 223, 115中有特别描述。例子包括2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸酯、双-(2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸酯)、双-(2-丙烯酰氧基乙基磷酸酯)、甲基-(2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸酯)、乙基-(2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸酯), 甲基丙烯酸2-羟乙酯单磷酸酯和二磷酸酯的混合物(包括称为T-Mulz 1228(美国堪萨斯城Harcros Organics))以及相关或衍生的化合物。添加1重量%至6重量%之间, 优选2重量%至4重量%之间的这种助粘剂。

[0176] 组合物还可以包括选自糖精和丙烯酸金属盐单体的另一种化合物。当组合物包含上述式(III)的高分子量叔胺和基于磷酸酯的助粘剂时, 这实际上是非常有利的。

[0177] 糖精是以欧洲水平授权的甜味剂, 其编号为E-954, 也称为1, 1-二氧-1, 2-苯并噻唑-3-酮, 可以直接使用, 也可以通过其衍生物之一使用(参见W0 87/000536)。

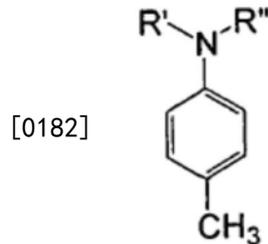
[0178] 组合物还可包含丙烯酸金属盐单体或甲基丙烯酸金属盐单体(丙烯酸或甲基丙烯酸的金属盐(或类似盐)), 特别是基于锌的单体。该化合物在组合物中的存在使得可以特别地改善粘合剂的机械性能, 以及调节胶凝和/或放热时间。作为化合物(e), 可以使用二丙烯酸锌、二甲基丙烯酸锌、一甲基丙烯酸锌、二丙烯酸铁、二甲基丙烯酸铁、一甲基丙烯酸铁、二丙烯酸钙、二甲基丙烯酸钙、一甲基丙烯酸钙、二丙烯酸镁、二甲基丙烯酸镁、一甲基丙烯酸镁等单体。该盐在组合物中的量为0.5重量%至3重量%之间。

[0179] 这些化合物(高分子量叔胺、助粘剂、糖精或丙烯酸金属盐单体或甲基丙烯酸金属盐单体)可以一起使用或独立使用(即它们不必全部存在于树脂中)。特别地, 助粘剂、糖精和/或丙烯酸金属盐单体或甲基丙烯酸金属盐单体可以存在于不包含高分子量叔胺的树脂

中。

[0180] 如上所述,高分子量胺在本文所述的组合物中具有作为聚合促进剂的功能,这使得可以使用这种组合物来加速粘合剂的胶凝上升并改变放热峰。如W02009115610中所描述,其他化合物的存在还使得可以获得令人感兴趣的技术效果。

[0181] 但是,控制胶凝上升并延迟它可以令人感兴趣。这可以通过向根据本发明的组合物中添加选自苯胺、甲苯胺和酚的取代或未取代的胺来实现。特别优选的是下式的对甲苯胺:



[0183] 可以使用的R'和R''基团特别独立且彼此独立地为:C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>烷基、OH基团、C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>OH基团、OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>基团,其中n小于或等于4, OOCCH<sub>3</sub>基团或类似基团, OR基团,其中R为C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>烷基。特别合适的胺(d)为N-(2-羟乙基)-N-甲基对甲苯胺、N,N-双-(2-羟乙基)-对甲苯胺、N-甲基-N-羟乙基-对甲苯胺或N,N-双-(2-羟乙基)-3-甲基苯胺或2,4,6-三(二甲基氨基甲基)酚。这些胺在组合物中的量为0.5重量%至3重量%之间。

[0184] 在不存在高分子量叔胺的情况下,选自取代和未取代的苯胺、甲苯胺和酚的这种胺也可以存在于组合物中。

[0185] 组合物还可包含其他成分,包括以下所描述的那些。

[0186] 例如,当添加催化剂时,聚合促进剂可用于促进粘合剂的聚合和固化。使用叔胺,优选芳族胺(例如二甲基对甲苯胺(DMPT),和/或2,2'-(对甲苯基亚氨基)乙二醇或二甲基苯胺(DMA))是本领域已知的。这些成分以小于1%添加。

[0187] 组合物还可包含其他单体,例如丙烯腈、甲基丙烯腈或苯乙烯。也可以使用多官能单体,优选三官能单体,例如SR350(三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯)或SR368(三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯)。

[0188] 组合物还可包含酸性单体,例如本领域已知的自由基聚合的酸性单体,其类型为不饱和羧酸、马来酸、巴豆酸、间苯二甲酸、富马酸。有利地使用甲基丙烯酸或丙烯酸。其以该化合物的2%至10%之间,优选3%至7%之间添加。

[0189] 组合物还可包含丙烯酸异冰片酯(IBXA)、甲基丙烯酸2-羟乙酯(HEMA)、甲基丙烯酸2-羟丙酯(HPMA)、丙烯酸2-(全氟辛基)乙酯(POA)、丙烯酸四氢糠酯(THFA)、异丁氧基甲基丙烯酸酰胺(IBMA)。可以添加这些化合物的混合物,包括HEMA和HPMA的混合物。以该化合物的2%至10%之间,优选3%至7%之间添加。

[0190] 在其优选的实施方案中,组合物还可包含至少一种附加化合物,例如流变剂。流变剂用于确保根据本发明的组合物具有良好的粘度,使得其可以容易地施加至待粘结的表面。可以使用聚酰胺,例如Disparlon 6500(日本Kusumoto Chemicals Ltd)或粉状基于二氧化硅的成分或等同物(热解法二氧化硅或未处理的热解法二氧化硅)。

[0191] 所述组合物还可包含金属离子和/或1-乙酰基-2-苯基胍(0.1重量%至5重量%之

间)。

[0192] 也可以将其他成分例如矿物填料( $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、磷酸锌)、抗紫外线剂(例如2-羟基苯基三嗪,来自Ciba-Geigy的Tinuvin 400)、石蜡添加到根据本发明的组合物中。也可以添加自由基聚合抑制剂(例如BHT)、或苯醌(例如萘醌)、氢醌或乙基氢醌,以增加组合物的保存期限。

[0193] 优选的组合物的例子为(重量百分比)

[0194] -总的(甲基)丙烯酸酯;45-50%,其中

[0195] ●GLYFOMA 24-36%

[0196] ●其他单体(单独或以混合物):19-25%。

[0197] -嵌段共聚物(优选单独的SBS、SIS、SIBS或共混物):9-14%,其中

[0198] ●SBS:11-14%

[0199] ●SIS、SIBS或混合物:9-12.5%

[0200] -弹性体(优选乙烯基末端官能化的聚丁二烯):6-7.6%。

[0201] -核壳:20-27%

[0202] -其他成分(甲基丙烯酸、助粘剂、胺、填料):7.5-9.5%。特别地,

[0203] -总的(甲基)丙烯酸酯;45-50%,其中

[0204] ●GLYFOMA 35-42%

[0205] ●其他单体(单独或以混合物):9-14%

[0206] -SBS:11-14%。

[0207] -弹性体(优选乙烯基末端官能化的聚丁二烯):7-7.5%。

[0208] -核壳:20-26%

[0209] -其他成分(甲基丙烯酸、助粘剂、胺、填料):7.5-8%。-总的(甲基)丙烯酸酯;45-50%,其中

[0210] ●GLYFOMA 24-36%

[0211] ●其他单体(单独或混合物):13-22%

[0212] -SIS、SIBS或混合物:9-13%。

[0213] -弹性体(优选乙烯基末端官能化的聚丁二烯):6-7.6%。

[0214] -核壳:24-27%

[0215] -其他成分(甲基丙烯酸、助粘剂、胺、填料):7.5-9.5%。

[0216] -总的(甲基)丙烯酸酯;45-50%,其中

[0217] ●GLYFOMA 24-36%

[0218] ●其他单体(单独或混合物):12-20%,其中

[0219] ■MAISOBOR 5-8%

[0220] ■A2EH:6-7%

[0221] ■HEMA:0-5%。

[0222] -SIS、SIBS或混合物:9-14%。

[0223] -弹性体(优选乙烯基末端官能化的聚丁二烯):13-18%。

[0224] -核壳:17.5-20%。

[0225] -其他成分(甲基丙烯酸、助粘剂、胺、填料):qsp 100%

[0226] 本发明还涉及双组分结构粘合剂,其包含:

[0227] a.如上所述的组合物,其为可聚合树脂,和

[0228] b.用于添加到所述组合物中以引发甲基(丙烯酸酯)单体聚合的聚合催化剂,所述催化剂包含自由基聚合引发剂和任选的环氧化的硅烷。

[0229] 环氧化的硅烷是本领域公知的。申请W0 02/051899列出了可用于催化剂的环氧化的硅烷的清单。在根据本发明的组合物中,可以使用选自 $\beta$ -(3,4-环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷、 $\beta$ -(3,4-环氧环己基)乙基-三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷的环氧化的硅烷,因此可以使用 $\gamma$ -环氧丙氧-丙基甲基-二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧丙基-甲基二乙氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧丙基-甲基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷(GLYEO)和3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(GLYMO)。

[0230] 以名称Coatosil 1770(Momentive Performance Materials,Wilton,CT,美国)出售的 $\beta$ -(3,4-环氧环己基)乙基-三乙氧基硅烷特别适用于如上所述的组合物。也可以使用功能性环氧硅烷低聚物(例如Coat0sil MP 200)交联剂(Momentive Performance Materials)。环氧化的硅烷通常为催化剂的1重量%至30重量%之间,优选5重量%至20重量%之间。

[0231] 通过使用环氧化的硅烷,可以获得在催化剂中包含少于20%的增塑剂的组合物。在某些生产方法中,根据本发明的组合物包含小于15重量%,或甚至小于12重量%或小于10重量%的增塑剂。术语“小于xxx%”理解为包括上限,并且意指包含“不大于xxx%”。在特别的方法中,不将增塑剂添加到催化剂中。

[0232] 自由基聚合引发剂是本领域技术人员公知的。因此,它是氧化剂,与树脂中存在的还原性化合物(胺)反应。因此,该试剂可以是过氧化物,例如过氧化苯甲酰(优选的试剂)和任何其他二酰基过氧化物、氢过氧化物(例如氢过氧化枯烯)、过酸酯(例如对丁基过氧苯甲酸酯或叔丁基过氧苯甲酸酯)、氢过氧化酮(例如氢过氧化甲基乙基酮)。它也可以是有机过渡金属盐(例如环烷酸钴),或不稳定的含氯化合物(例如磺酰氯)。

[0233] 通常,催化剂包含0.5重量%至50重量%,更优选5重量%至40重量%,最优选10重量%至20重量%的该聚合引发剂。以优选的方式,催化剂包含约20重量%的聚合引发剂。优选的试剂是过氧化苯甲酰。如果期望较慢的聚合速率以增加粘合剂施加时间,则可以使用约10重量%的聚合引发剂。催化剂还可包含填料,包括矿物填料,例如二氧化硅、碳酸钙或钛。它也可包含稳定剂、增稠剂、起泡剂或着色剂。

[0234] 在特别的实施方案中,催化剂还包含环氧树脂(或环氧树脂)。这样的试剂在本领域,特别是在W0 2003/097756中有所描述。该环氧树脂在催化剂中的存在量为10重量%至60重量%之间,优选15重量%至45重量%之间,更优选20重量%至30重量%之间。

[0235] 术语“环氧树脂”涵盖许多化合物,包括十八烯氧化物,甲基丙烯酸缩水甘油酯、双酚A二缩水甘油醚、乙烯基环己烯二氧化物、4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯、环氧-甲酚-酚醛清漆、环氧-苯酚-酚醛清漆、基于双酚A的环氧树脂。在W0 2003/097756中引用了可用于根据本发明的组合物中的其他化合物。

[0236] 相对便宜的基于双酚A的液体环氧树脂是优选的,例如双酚A二缩水甘油醚。

[0237] 本发明还涉及一种装置,特别是一种用于施加如上所述的双组分结构粘合剂的筒,该装置包括:

[0238] i. 容纳(甲基)丙烯酸类树脂的隔室,所述(甲基)丙烯酸类树脂包含根据式(I)、式(II)的丙烯酸酯单体或甲基丙烯酸酯单体或式(I)和(II)的分子的混合物

[0239] ii. 另一个容纳聚合催化剂的隔室。

[0240] 使这两种化合物彼此接触,并将它们的混合物施加至待接合的两种材料中一种的表面上,然后将另一种材料施加至第一种材料上。

[0241] 为了改善两种组分(树脂和催化剂)的混合,可以使用动态喷嘴系统,其中喷嘴的内部包含螺钉,该螺钉允许两种组分充分混合以优化树脂的聚合和均匀性。

[0242] 可替代地,可以使用静态混合喷嘴系统,其中几何图形改善了混合(例如,由一系列左右元件组成的正方形几何图形,与间歇式换向器交替排列)。

[0243] 本发明还涉及如上所述的树脂和包含过氧化物型自由基聚合引发剂的催化剂在将一种材料粘合至第二种材料(特别是当至少一种材料是金属时)的方法中的组合用途。

[0244] 本发明还涉及一种将第一种材料粘结至第二种材料的方法,所述方法包括以下步骤:

[0245] i. 将如上所述的与聚合催化剂混合的组合物(树脂)施加至第一种材料,然后

[0246] ii. 将第二种材料施加在第一种材料上,

[0247] 树脂聚合之后,两种材料彼此粘结。

[0248] 然而,应该指出的是,所描述的树脂还适用于粘结其他材料,例如复合材料、玻璃,特别是用于粘结不同材料。

[0249] 因此,根据本发明的组合物和催化剂的使用使得可以在复合材料上进行金属、塑料、复合材料的粘结,因此发现其特别地应用于筒仓、轮船、小汽车或卡车拖车的制造领域。它也可以用于汽车制造领域或铁路领域。

[0250] 因此,该组合物允许一种材料粘附在另一种材料上,其中一种材料特别为金属、塑料、木材或复合材料。因此,组合物可用于以下任何应用:金属/金属、金属/复合材料、金属/塑料、金属/木材、木材/塑料、木材/复合材料、木材/木材、塑料/复合材料、塑料/塑料、玻璃/聚碳酸酯、玻璃/聚酰胺或复合材料/复合材料粘附。

[0251] 当将材料粘结至复合材料或金属材料上时,根据本发明的组合物也特别令人感兴趣。

[0252] 用根据本发明的组合物获得的具有高机械性能的柔性甲基丙烯酸酯结构粘合剂是有弹性的、耐冲击的和抗振动的。它们允许通过化学性质相同或不同的材料之间的粘结来实现组装,例如:混凝土、木材、陶瓷、玻璃、铁氧体、铝、阳极氧化铝、钢、镀锌钢、不锈钢、彩绘金属、钢、铜、锌、ABS、PVC、聚酯、丙烯酸、聚苯乙烯、聚酯或环氧胶衣、复合材料、玻璃纤维增强复合材料、层压板、蜂窝以及任何上漆或喷漆的材料。用根据本发明的组合物获得的结构粘合剂对于镀锌或电镀锌钢的粘结特别令人感兴趣。

[0253] 它们还可以填充具有更好应力分布的厚度、粗糙度、平坦度不同且可变的基板之间的较大间隙。

[0254] 因此,该组合物的柔韧性允许通过减少和消除几何缺陷(角度、粗糙度、平坦度),在几米的重要长度上承担基板之间的差异膨胀的作用。

[0255] 有关活动的应用和领域特别地包括:

[0256] 粘结增强件、导轨、框架、梁、加强件、平板、隔板、紧固件、支撑件、车身元件、增强

支架、插入件、圆柱和圆锥形元件、铰链、框架等。在隔板上恢复层压的粘结，填充的粘结则需要很高的机械强度。

[0257] 特别是在造船、汽车、铁路(和基础设施)、航空、航天、电子设备、机电、家用电器、军事结构、标牌、交通(和广告)标牌、街道家具、外部细木工(窗户、凸窗、落地窗、入口门和车库门)、风力涡轮机、集装箱、工程结构和基础设施(包括吊桥、海上石油平台、航站楼)，建筑以及固定和建立墙面和太阳能电池板中任何胶合的结构或机械元件的粘结。

### 具体实施方式

[0258] 实施例

[0259] 以下实施例举例说明本发明而不限制其范围。所描述的组合物也是本发明的主题。

[0260] 实施例1:使用的原材料和方法

[0261] 使用以下成分:

[0262] 组合物(树脂)

[0263] (甲基)丙烯酸酯单体:见下文

[0264] 官能化液体弹性体:HYPRO™ VTB 2000x168 (EPM,USA)

[0265] 酸单体:甲基丙烯酸(MAA)

[0266] 助粘剂:甲基丙烯酸酯磷酸酯Genorad 40 (Rahn AG)

[0267] 聚合促进剂:N-(2-羟乙基)-N-甲基对甲苯胺(MHPT,CAS 2842-44-6)

[0268] 甲苯胺(d):N,N-双-(2-羟乙基)-对甲苯胺(PTE)

[0269] 二甲基丙烯酸锌:SR 708(Sartomer)

[0270] 填料:金属离子、流变剂、粉状剂

[0271] SBS共聚物:Kraton D1102(Kraton Polymers)

[0272] SIS共聚物:Kraton D1114(Kraton Polymers)

[0273] SIBS共聚物:Kraton D1171(Kraton Polymers)

[0274] 流变剂:Disparlon 6500(Kusumoto Chemicals)

[0275] 弹性体聚合物颗粒(核壳,MBS):Cleartrength C303H,XT100 (Arkema),FM50

Sundow Polymers

[0276] 催化剂

[0277] 20%的过氧化苯甲酰,有或没有环氧化的硅烷(参见W02011033002)。

[0278] 组合物:催化剂混合比=10:1

[0279] 拉伸剪切强度(SS)根据ISO 4587标准进行测量。简而言之,使用2024T3铝制测试件,尺寸为100x25x1.6mm(LxWxE)。两个测试件以25x12mm(300mm<sup>2</sup>)的重叠面积彼此粘结,粘合接头的厚度大约为200至400μm。然后通过拉动两个试件来测量破坏粘结所需的力。

[0280] 使用ISO 527标准进行测试,以测量断裂伸长率EB。根据本领域技术人员公知的方法,特别是通过ISO 527描述的方法观察伸长率,其中粘合剂的拉伸速率恒定为50mm/min。

[0281] 拉伸剥离强度(PS)根据ISO 14173标准进行评估。使用尺寸为200x25x1.6mm的铝制测试件2024T3,其以150x25mm的重叠粘结并且粘合接头厚度大约为500μm。

[0282] 实施例

[0283] 实施例1. 嵌段共聚物在不同单体中的溶解测试

[0284] 评估了不同单体与SBS和SIS嵌段共聚物的共混能力。

[0285] 参考是单体MMA(甲基丙烯酸甲酯),其具有的比例(单体/(SIS-SIBS混合物或SBS混合物))为65/35。

[0286] 观察到THFMA(甲基丙烯酸四氢糠酯)、MAISOBOR、BZMA(甲基丙烯酸苄酯)、MA2EH、cHMA(甲基丙烯酸环己酯)、A2EH、LAUMA(甲基丙烯酸月桂酯)的混合比与参考大致相同(62.5/37.5至约75/25)。另一方面,由于在实践中无法使用的混合物粘度,当与IGMPA(几乎不可能的混合)或GLYFOMA(不大于20%的嵌段共聚物)混合时,获得与现有技术数据相容的嵌段共聚物比例是困难的。

[0287] 实施例2. 用所选单体复制现有技术组合物

[0288] 使用可能与嵌段共聚物共混的实施例1中鉴定的单体,测试与现有技术的组合物(特别是在W02008125521A1中所描述的)相似的组合物。

[0289] 本申请实施例描述的组合物包括

[0290] - (甲基)丙烯酸酯单体50-60%。

[0291] - 嵌段共聚物(SBS、SIS、SIBS或共混物):在15%至22%之间。

[0292] - 弹性体(官能化聚丁二烯):在7%至10%之间。

[0293] - 核壳:10-15%。

[0294] - 其他化合物:qsp 100

[0295] 使用以下甲基丙烯酸酯单体制备了具有相同比例组分的组合物:THFMA、MAISOBOR、BZMA、MA2EH、cHMA、LAUMA。

[0296] 剪切强度在3.2MPa至17.4MPa之间。

[0297] 剥离强度范围为1.6N/mm至9.6N/mm。

[0298] 剥离强度为9.6N/mm的组合物的剪切强度为7.3MPa。

[0299] 剪切强度为17.4MPa的组合物的剥离强度为3.3N/mm。

[0300] 还制备了其中生产了单体混合物(MAISOBOR和MA2EH以各种比例,BZMA和MA2EH,或MAISOBOR、BZMA和MA2)的组合物。嵌段共聚物、核壳共聚物或弹性体共聚物的量与现有技术相似(见上文)。

[0301] 剪切强度范围为11.2MPa至16.3MPa。

[0302] 剥离强度范围为2.1N/mm至7.7N/mm。

[0303] 剥离强度为7.7N/mm的组合物的剪切强度为12.6MPa。

[0304] 剪切强度为16.3MPa的组合物的剥离强度为2.1N/mm。

[0305] 因此,制备了包含MAISOBOR(29%)、MA2EH(27.2%)、17.8%SBS、7.5%VTB、10%核壳的组合物,并且获得了低于3.2N/mm的剥离强度。

[0306] 使用BZMA(41.1%)和MA2EH(14.4%)、SBS(18.1%)、VTB(7.7%)、核壳(11.2%)的混合物,获得的剥离强度为5.9N/mm。

[0307] 因此,在现有技术的组合物中简单地用具有比甲基丙烯酸甲酯更低的气味的单体(或单体的混合物)代替甲基丙烯酸甲酯,不能保持这些现有技术组合物的机械性能。一般而言,获得大于10N/mm的良好剥离强度是非常困难的。

[0308] 实施例3. 具有低气味和良好机械性能的组合

[0309] 为了获得类似于现有技术组合物 (W02008125521A1或W02008080913) 的具有低气味和机械性能的组合物,发明人增加了核壳的量并减少了嵌段共聚物的量。

[0310] 出人意料地,这些比例的变化以及在实施例1中获得的结果之后未选择的单体的使用导致与现有技术的结果相似的结果,并且比仅在实施例2中获得的结果好得多。

[0311]

	1	2	3	4	5
GLYFOMA	51,4	42,2	36,2	25,9	35,8
IPGMA					
MAISOBOR				6,3	
MA2EH				12,6	
A2EH		9,6	8,3		8,3
HEMA			5	4,5	5
SBS D1102	9,8	13,6	11,8		
SIS D1114				7	9,2
SIBS D1171				2,2	2,9
VTB2000x16 8	6,8	7	6,1	9,9	6,1
AMA	4,5	4,6	4	5,3	4
GENORAD 40	2,1	2,1	3	3,1	3
MHPT	0,5	0,4	0,3	0,3	0,4
PTE	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3
XT100 (MBS)	24,6	20,2	25	22,7	25
总量	100	100	100	100	100
SS (Mpa)	22	18,3	ND	20,5	ND
PS (N/mm)	12	14	10,8	10,4	17
EB (%)	12	117	ND	40	192

	6	7	8	9	10
GLYFOMA	29,4	24,1	26,1	24,5	
IPGMA					27,6
MAISOBOR	8	10	10,1	15	8
MA2EH					
A2EH	6,7	10	7,4	5	10
HEMA	5	5	4,7	5	4
SBS D1102					
SIS D1114	7,2	8,2	7,1	7,9	7,4
SIBS D1171	2,2	2,6	2,2	2,5	2,3
VTB2000x16 8	7,6	7,5	7,1	7,5	7,5
[0312] AMA	4	4	3,8	4	4
GENORAD 40	3	3	5	3	3,5
MHPT	0,3	0,4	0,3	0,4	0,4
PTE	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3
XT100 (MBS)	26,4	25	26	25	25
总量	100	100	100	100	100
机械结果					
SS (Mpa)	ND	ND	ND	19	14,4
PS (N/mm)	15,7	14	17	14,7	10,6
EB (%)	146	153	80	56	220

[0313] 表1. 用各种组成获得的结果。ND: 未测定

[0314] 上面显示的结果清楚地表明, 由热塑性壳和弹性体核(核壳)形成的颗粒的量增加到高于20%, 并且通过单独或与其他甲基丙烯酸酯单体一起使用至少20%的通式(I)或(II)的化合物来减少嵌段共聚物(SBS、SIS、SIBS)的量, 使得组合物具有大于10N/mm的剥离强度和良好的剪切强度和/或断裂伸长率。

[0315] 在大多数情况下, 获得良好的剥离强度、良好的剪切强度和良好的断裂伸长率, 尽管在某些情况下, 仅可以观察到良好的剥离强度和良好的剪切强度而没有明显的断裂伸长率, 或者可以观察到良好的剥离强度、良好的断裂伸长率和较低的剪切强度。

[0316] 另外, 与使用甲基丙烯酸甲酯作为单体获得的现有技术的粘合剂相比, 所获得的粘合剂具有低的气味。特别地, 使用GLYFOMA或IGPMA使得可以大大减少(实际上消除)气味,

从而使这些粘合剂易于在生产线(汽车、电子产品等)上使用。

[0317] 还制备了其他组合物。

[0318]

	11	12	13	14	15
GLYFOMA	29.7	28.1	28.1	31.8	30.5
MAISOBOR	7.3	5.2	1.0	-	7.6
A2EH	6.8	6.5	6.5	6.5	7.0
HEMA	4.7	4.0	3.1	5.1	4.9
SBS D1102				13.9	
SIS D1114	7.5	7.2	7.2	-	7.8
SIBS D1171	2.3	2.2	2.2	-	2.4
VTB2000x168	13.1	18.0	25.0	18	13.6
AMA	5.2	5.8	5.0	2.9	5.4
GENORAD 40	3.0	3.0	3.0	3	3.5
MHPT	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
PTE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
XT100 (MBS)	19.4	19.0	17.9	17.8	-
C303H (MBS)	-	-	-	-	16.3
总量	100	100	100	100	100
SS (Mpa)	20.1	17.5	17.0	20.4	19.1
PS (N/mm)	14.5	16.3	16.7	11.5	10.2
EB (%)	100.4	155.2	136.9	117.8	110.3

[0319] 表2. 用各种组成获得的结果

[0320] 上面的实施例表明,通过改变单体和其他化合物的量可以保持所观察到的性能。 $T_g$ 也是可接受的(80°C以上)。因此,通过遵循本申请的教导(待使用的组分的性质和比例),本领域技术人员能够调节不同的比例,同时保持如上所述的性能。