

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F285/00

C08F290/00 C09J 4/06



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97181445.7

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1140552C

[22] 申请日 1997. 11. 25 [21] 申请号 97181445.7

[30] 优先权

[32] 1996. 11. 26 [33] GB [31] 9624607.9

[86] 国际申请 PCT/GB97/03225 1997. 11. 25

[87] 国际公布 WO98/23658 英 1998. 6. 4

[85] 进入国家阶段日期 1999. 7. 19

[71] 专利权人 国家淀粉及化学有限公司

地址 英国贝克郡

[72] 发明人 S·V·帕尔默 S·L·M·梅杰

T·R·巴尔德温

审查员 林琳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 27 页 附图 6 页

[54] 发明名称 组合物

[57] 摘要

这里所述的是一种可固化组合物。所述可固化组合物包括：(a) 一种可聚合单体；(b) 一种核/壳聚合物；和(c) 一种能在其聚合时赋予韧性的液态可聚合组分；其中可聚合单体(a) 不同于可聚合组分(c)。

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

1. 一种可固化组合物, 包括:

(a) 5-80% 的一种可聚合单体(a), 其中(a)可以是任何一种或多种
5 下列可聚合单体: (甲基)丙烯酸; (甲基)丙烯酸烷基酯; 烷氧基(聚环
氧乙烷)(甲基)丙烯酸酯; 烷基苯氧基(聚环氧乙烷)(甲基)丙烯酸酯;
伯烯烃; 烷基羧酸的乙烯基酯; (甲基)丙烯酸羟烷基酯; 羟基(甲基)
丙烯酸酯; (甲基)丙烯酸与 C_1-C_{18} 醇的酯; 丁二烯; 取代丁二烯; 苯
10 乙烯; 取代苯乙烯; 乙烯基甲苯; 乙烯基吡啶、乙烯基酯; 硬脂酸
乙烯酯; 乙酸乙烯酯; 氯乙烯、1,1-二氯乙烯、乙烯磺酸、(甲基)丙
烯酸的腈类和酰胺类; 聚(甲基)丙烯酸酯; 马来酸; 马来酸酐、衣康
酸; 衣康酸酐; 富马酸; 富马酸酐; 巴豆酸; 丙烯腈; 氯丁二烯; (甲
15 (甲基)丙烯酸; (甲基)丙烯酸酯官能硅烷; 酸取代(甲基)丙烯酸酯; 酸取
代(甲基)丙烯酰胺; 碱取代(甲基)丙烯酸酯; 碱取代(甲基)丙烯酰胺;
(甲基)丙烯酸异冰片酯; (甲基)丙烯酸二环戊二烯酯; (甲基)丙烯酸
二环戊二烯基氧乙酯; 马来酸酯; 富马酸酯;

(b) 2-50% 的一种核/壳聚合物; 和

(c) 2-50% 的一种能在其聚合时赋予韧性的液态可聚合组分, 其
20 中所述液态可聚合组分包括具有(甲基)丙烯酸酯官能团和/或一种或者
多种丁二烯基团以及一种或者多种丙烯腈基团的可聚合化合物;

其中%是整个组合物的%(重量),

其中可聚合单体(a)不同于可聚合组分(c), 并且所述液态可聚合组分(c)
为具有小于 10000 的数均分子量并且在 60°C 以下能流动的低聚物。

2. 按照权利要求 1 的可固化组合物, 其中所述组合物在固化时
25 是承载的和/或能耐应力的。

3. 按照权利要求 1 或 2 的可固化组合物, 其中所述组合物由两
部分制剂形成。

4. 由按照权利要求 1 或 2 的一种可固化组合物聚合形成的聚合

材料。

5. 一种粘合组件，包括通过按照权利要求4的聚合物将第一个表面粘合到第二个表面上。

5 6. 一种密封组件，包括通过按照权利要求4的聚合物将第一个表面密封到第二个表面上。

7. 一种容器，其中包含一种按照权利要求1到3中任一项的组合物。

8. 一种容器，其中包含一种按照权利要求4的聚合物。

组合物

5 本发明涉及一种组合物。具体地说，本发明涉及一种适用作一种涂料诸如粘合剂的组合物。

EP-A-0357304 公开了一种结构丙烯酸粘合剂组合物。EP-A-0357304 的粘合剂组合物包括 50-75 % 甲基丙烯酸酯单体； 0-15 % 烯
10 不饱和可聚合一元或二元羧酸； 10-30 % 核/壳聚合物； 和 5-20 % 弹性体聚合物。

弹性体被定义为一种通过一弱的应力实际变形并在室温下应力释放后快速变回到约为其最初的尺寸和形状的大分子物质。这个定义是符合欧洲标准化委员会编撰的欧洲标准小册子 EN923:199X (1996 年 2 月的草案版本) 中“弹性体”的定义。一种典型的弹性体是由杜邦公司供应的产物海帕龙(Hypalon)。
15

因此 EP-A-0357304 的粘合剂组合物包括固态、高分子量、弹性聚合物形式的聚合材料。这种固态、高分子量、弹性聚合材料的存在可不仅引起所述组合物配制上的问题，而且会引起所述组合物在表面上应用的问题。

20 本发明寻求克服这些问题的方法。

按照本发明的第一方面，提供了一种可固化组合物，它包括：(a) 一种可聚合单体；(b) 一种核/壳聚合物；和(c) 一种能在其聚合时赋予韧性的液态可聚合组分；其中可聚合单体(a)与可聚合组分(c)不同。

按照本发明的第二方面，提供了由按照本发明的可固化组合物的聚合形成的聚合材料。
25

按照本发明的第三方面，提供了包括通过按照本发明的聚合材料将第一表面粘合到第二表面的粘合组件。

按照本发明的第四方面，提供了一种其中包含按照本发明的组合

物的容器。所述容器可以是一个或多个作为粘合剂涂布器(“枪”)的筒。

按照本发明的第五方面,提供了一种其中包含按照本发明的聚合材料的容器。

5 按照本发明的第六方面,提供了包括通过按照本发明的聚合材料将第一表面密封到第二表面上的密封组件。

按照本发明的第七方面,提供了核/壳聚合物作为流变改进剂的用途。

10 按照本发明的第八方面,提供了核/壳聚合物在粘合剂中作为流变改进剂的用途。

按照本发明的第九方面,提供了核/壳聚合物在可固化制剂固化前用于提高其粘度的用途。所述制剂优选为按照本发明的组合物。

本发明的组合物具有许多优点。例如它们易于配制。

15 不像先有技术的组合物-特别是EP-A-0357304的组合物,本发明的组合物没有用固态、高分子量、弹性聚合材料配制。具体地说,本发明的组合物没有用符合EP-A-0357304中所作定义和其引用的参考书-即“塑料和弹体手册”1-106-119页(1975) McGraw-Hill Inc.中所作定义的弹性聚合物配制。代之,在本发明的组合物的配制中的每一种组分均是液态的或乳液态的。这个特点使得其可更容易和更好地
20 配制,从而确保获得更均匀的组合物以供应用。

同样,因为在本发明组合物的配制中每种组分均是液态或乳液态的,所以组合物更易于施用也导致所述组合物在固化前更均匀的沉积(诸如铺展)。

25 此外,因为所述组合物可被更均匀地施用,所以得到的固化的组合物具有更均匀的性质,依此确保了更好地粘合、密封、封铸、涂布等。

本发明的组合物另一个优点是正例如在具有改良的冲击强度方面所证明的固化后产生具有良好抗裂缝扩展的涂层。

本发明的组合物的再一项优点是固化后产生具有良好断裂韧度的涂层。例如按照本发明的系统具有良好的冲击落锤高度(通过下面所述的试验草案1测定)。一般来说,本发明的组合物会根据粘合剂的具体需要具有至少5厘米、优选至少10厘米、优选至少30厘米、优选至少50厘米、优选60厘米、优选至少65厘米的冲击强度(通过试验草案1测定)。

例如,一种本发明的具体组合物具有68厘米的冲击落锤高度,而先有技术系统具有62厘米的冲击落锤高度(参见下面的实施例)。

因此,本发明的组合物的另一项优点是固化后产生具有良好的耐冲击性的涂层。

本发明组合物的再一项优点是固化后产生具有良好的抗剥离性的涂层。

例如,按照本发明的系统具有良好的通过下面所述的试验草案3测得的抗剥离性。

一般来说,本发明的组合物根据具体粘合剂的需要具有至少20N/25mm、优选至少50N/25mm、优选至少80N/25mm、优选至少100N/25mm、优选至少150N/25mm的抗剥离性(通过试验草案3测定)。

例如一种本发明的具体组合物具有187N/25mm级的剥离强度,而一先有技术系统具有约132N/25mm的剥离强度。

本发明的组合物还有一项优点是固化后产生具有良好承载/剪切应力的涂层。

例如,按照本发明的系统具有下面所述的试验草案2测得的良好搭接剪切应力。

一般来说,本发明的组合物将根据所述粘合剂的具体需要具有至少2MPa、优选至少5MPa、优选至少10MPa、优选至少15MPa(通过试验草案2测得)的搭接剪切应力。

例如,本发明的组合物在钢搭接接头处可产生超过15MPa的在某些情况下超过25MPa的搭接剪切力值。

因此，正如通过优良的剪切强度、剥离强度和冲击强度所证明的，本发明的组合物还一项优点是固化后产生具有良好耐组合应力因子的能力的涂层。

5 本发明的组合物优选具有至少 5cm 的冲击强度和至少 20 N/25mm 的抗剥离性和至少 2 MPa 的搭接剪切应力的组合。

本发明的组合物或聚合物的模量可根据使用该组合物或聚合物的具体用途来选择。所述组合物或聚合物的模量可以是高值。所述组合物或聚合物的模量可以是中值。所述组合物或聚合物的模量也可以是低值。

10 高、中和低模量的定义具有下列意义：

高：剪切模量大于 0.8 GPa

剪切模量优选 1.0-4.0 GPa

剪切模量优选 1.0-2.0 GPa

剪切模量优选 1.3-1.7 GPa

15 剪切模量优选 1.4-1.6 GPa

剪切模量优选约 1.5 GPa

中：剪切模量在 0.1-0.7 GPa 之间

剪切模量优选 0.1-0.5 GPa

剪切模量优选 0.1-0.3 GPa

20 剪切模量优选 0.1-0.2 GPa

剪切模量优选 0.12-0.18GPa

剪切模量优选 0.13-0.17GPa

剪切模量优选约 0.15 GPa

低：剪切模量小于 0.09 GPa

25 剪切模量优选 0.08-0.01 GPa

剪切模量优选 0.06-0.03 GPa

剪切模量优选 0.06-0.04 GPa

剪切模量优选约 0.05 GPa

上面这些剪切模量是按照 the Thick Adherand Lap Shear Test 测量。

所述组合物可以是单一部分制剂-例如所述组合物可方便地施用而不需要与另一种组分混合。或者,所述组合物可以是由至少两部分制成-例如最终组合物制剂在施用前通过至少两部分制剂混合制成。或者,可将制剂的不同部分施用到待粘合的不同基材上。优选所述组合物在施用前通过混合两部分制剂来制成。

涉及本发明的组合物的术语“可固化”是指在适合的固化条件下至少组分(a)和(c)可形成聚合物。这种条件将特别取决于聚合引发剂或所述涂料组合物中引发剂的选择-诸如暴露于辐射(优选紫外光)、暴露于热或暴露于厌氧条件。例如,根据其它组分的存在情况,所述组合物可通过下列任一种或多种条件:有氧、无氧、力的施加和暴露于一光源诸如紫外光源、氧化还原引发剂、热或其它产生或提供或防止其本身自由基的抑制来固化。

本发明的组合物特别适合用作涂料。术语“涂料”包括用作密封剂、粘合剂、封铸剂、铸封剂、防护树脂等的任何一种或多种的组合物。在一个优选的实施方案中,所述涂料为粘合剂。

本发明的组合物可任选包含任何一种或多种另外的添加剂组分诸如一种或多种下列物质:填充剂、自由基引发剂、聚合引发剂(诸如光化辐射聚合引发剂、需氧聚合引发剂、厌氧聚合引发剂、热聚合引发剂和光敏聚合引发剂)、抑制剂、催化剂、增稠剂、交联剂、粘度改良剂、链终止剂、稳定剂、触变剂、加速剂、增粘剂、香料、染料、链转移剂、颜料、粘合剂、载色剂、聚结剂、润湿剂、干燥抑制剂、消泡剂、着色剂、蜡、保存剂、热稳定剂、溶剂、防结皮剂、干燥剂、阻燃剂、烟雾抑制剂、表面活性剂、金属离子、盐、增塑剂以及另外的可聚合单体和其它常规添加剂组分。

与聚合引发剂相连系的术语“辐射”包括任何通过一适用的辐射源激活的适合的聚合引发剂,所述辐射源的例子有紫外、可见、红外、

α 、 β 或 γ 射线的一种或多种。具体地说它包括光敏聚合引发剂。在某些情况下，其优选为紫外聚合引发剂。所述光引发剂可以是自由基型的，例如那些以 IRGACURE 的商品名出售的引发剂：例如 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(Irgacure 651) 或 1-羟基环己基苯基酮或其它类似的化合物。但是，阳离子光引发剂如三芳基铈盐也是有效的。

与聚合引发剂相关的术语“厌氧”引发剂包括在实际没有氧的情况下增强或激活单体的聚合的任何适用聚合引发剂。

与聚合引发剂相关的术语“有氧”引发剂包括在氧存在下增强或激活单体的聚合的任何适用的聚合引发剂。

与聚合引发剂相关的术语“热”引发剂包括任何通过施加或暴露于可来自或通过任何源产生的热激活的适用的聚合引发剂。

可存在于本发明的组合物中的催化剂可以是本领域常规使用的任何催化剂物质。例如，可使用叔胺和含-CO-N<基的化合物。典型例子有 N,N-二甲基对甲苯胺、三正丁胺、2-二乙基氨基乙醇、N-甲基甲酰胺、邻苯二甲酰亚胺、琥珀酰亚胺、N-苯基-2-丙基-3,5-二乙基-1,2-二氢吡啶(PDHP)、邻磺酰苯酰亚胺和十二烷硫醇。

作为激活剂来说，一般所用的是能直接或间接形成自由基的化合物，这种化合物一般包括过氧化合物如过氧化物、氢过氧化物和过酸酯，诸如环己基羟基环己基过氧化物、叔丁基过氧氢、过苯甲酸叔丁酯、过氧化氢、氢过氧化枯烯、氢过氧化乙二醇二甲基醚和 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷。

可用于本发明的涂料组合物中的抑制剂包括萘醌、氢醌、位阻酚和硝基氧。

聚合引发剂可在任何适合阶段混入到所述组合物中，但是优选在组分(a)和(c)的混合后加入。

所述可聚合单体组分(a)可以是任何一种或多种下列可聚合单体：(甲基)丙烯酸；(甲基)丙烯酸烷基酯[例如(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 2-乙基己酯、(甲

基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸十五烷酯、(甲基)丙烯酸十六烷酯、(甲基)丙烯酸十八烷酯、(甲基)丙烯酸二十烷酯、(甲基)丙烯酸异癸酯]; 烷氧基(聚环氧乙烷)(甲基)丙烯酸酯; 烷基苯氧基(聚环氧乙烷)(甲基)丙烯酸酯(例如壬基苯氧基(聚环氧乙烷)(甲基)丙烯酸酯); 伯烯烃(例如乙烯、十八碳烯、十六碳烯、十四碳烯、十二碳烯); 烷基羧酸的乙烯基酯; (甲基)丙烯酸羟烷基酯[例如(甲基)丙烯酸羟丙酯]; 其它羟基(甲基)丙烯酸酯[例如聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯]; (甲基)丙烯酸与 C_1-C_{18} 醇的酯; 丁二烯; 取代丁二烯; 苯乙烯; 取代苯乙烯; 乙烯基甲苯; 乙烯基吡啶、乙烯基酯; 硬脂酸乙烯酯; 乙酸乙烯酯; 氯乙烯、1,1-二氯乙烯、乙烯磺酸、(甲基)丙烯酸的腈类和酰胺类; 聚(甲基)丙烯酸酯(例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸新戊酯和 1,1,1-三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯); 马来酸; 马来酸酐、衣康酸; 衣康酸酐; 富马酸; 富马酸酐; 巴豆酸; 丙烯腈; 氯丁二烯; (甲基)丙烯酸; (甲基)丙烯酸酯官能硅烷; 酸取代(甲基)丙烯酸酯[例如(甲基)丙烯酸二氧磷基乙酯和(甲基)丙烯酸磺基乙酯]; 酸取代(甲基)丙烯酰胺[例如 2-(甲基)丙烯酰胺基-2-甲基丙基磺酸]; 碱取代(甲基)丙烯酸酯[例如胺取代丙烯酸酯-诸如(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸叔丁基-氨基乙酯]; 碱取代(甲基)丙烯酰胺[例如胺取代(甲基)丙烯酰胺-诸如二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺]; (甲基)丙烯酸异冰片酯; (甲基)丙烯酸二环戊二烯酯; (甲基)丙烯酸二环戊二烯基氧乙酯; 马来酸酯; 富马酸酯; 包括这种单体的衍生物诸如环氧化衍生物如其缩水甘油基衍生物[例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯]。

25 优选所述可聚合单体组分(a)是一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和/或(甲基)丙烯酸。

此中所用的术语“(甲基)丙烯-”是指甲基丙烯-和/或丙烯-。因此,例如:“(甲基)丙烯酸酯单体”是指甲基丙烯酸酯单体和/或丙烯

酸酯单体；和“(甲基)丙烯酸”是指甲基丙烯酸和/或丙烯酸。

优选所述可聚合单体组分(a)是一种或多种甲基丙烯酸酯单体和/或甲基丙烯酸。

5 优选的用于组分(a)的甲基丙烯酸酯单体是甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸乙基己酯、聚丙二醇单甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸和甲基丙烯酸酯官能硅烷中的一种或多种。

一种优选的组分(a)是一种甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸乙基己酯、聚丙二醇单甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸的混合物。

10 优选组分(a)中存在一种助粘合剂。助粘合剂的例子包括硅烷类、钛酸盐、锆酸盐；其中官能度可通过各种基团诸如氨基、缩水甘油基、乙烯基等提供。一种优选的助粘合剂是一种甲基丙烯酸酯官能硅烷诸如 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷。

15 所述核/壳聚合物组分(b)并不溶解于所述组合物制剂中。所述核/壳聚合物可以是在 EP-A-0532234、US-A-4876313、EP-A-0348565、US-A-3985703、US-A-3984497、US-A-4096202、US-A-4034013、US-A-4304709、US-A-3944631、US-A-4306040 和 US-A-4495324 中所述核/壳聚合物中的任何一种或多种，上述每个专利的内容均通过引用并入本文。这些文献提供了如何制备核/壳聚合物的方法。基本上，核/壳聚合物通过将聚合壳接枝到聚合核上来形成。
20 典型的核是丁二烯或丙烯酸乙酯的聚合物，典型的壳是甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯的聚合物。一种优选的核是甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯核。一种优选的壳是聚甲基丙烯酸酯壳。

25 一种优选的核/壳聚合物是 PARALOID™ EXL2655 (由 Rohm and Haas Company 提供)。

所述液态可聚合组分(c)可以是任何能在组合物固化时赋予韧性的适用的液态可聚合组分。因此，所述固化的组合物将是一种韧性的粘合剂。术语“韧性粘合剂”是指通过其物理结构阻止裂缝扩展的粘

合剂。该定义合乎欧洲标准化委员会编撰的欧洲标准小册子 EN923:199X(1996年2月的草案版本)中“韧性粘合剂”的定义。

所述可聚合组分(c)在环境温度(诸如 20 °C)下是一种液体。在环境温度(诸如 20 °C)下它不是固态。

- 5 所述可聚合组分(c)不是一种弹体。换句话说,所述可聚合组分(c)不是一种通过一弱的应力实际变形并在室温下应力释放后快速变回到约为其最初的尺寸和形状的大分子物质。

最好所述液态可聚合组分(c)具有小于 10000、优选小于 8000、优选小于 7000 的数均分子量。

- 10 所述液态可聚合组分(c)优选在 60 °C 以下可流动。

在一高度优选的情况下,所述液态可聚合组分(c)具有小于 10000(优选小于 8000、优选小于 7000)的数均分子量并且在 60 °C 以下能流动。

优选所述液态可聚合组分(c)是一种低聚物。

- 15 适合于用作组分(c)的可聚合低聚物可具有一个或多个下列官能位(可以是端基和/或侧基): $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (或其取代衍生物); $-\text{OH}$; $-\text{COOH}$; $-\text{SH}$; $-\text{Br}$; $-\text{NCO}$; $-\text{NH}_2$; $-\text{NHR}$; $-\text{NR}_1\text{R}_2$ [其中 R_1 和 R_2 各独立地选自一适合的取代基-诸如 H、卤基、羟基、烷基(取代或未取代、线性或分支)、芳基-并且可相同或不同]; $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$; $-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$; $-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$; SO_2Cl 和酸酐。

- 20 所述低聚物可具有一个或多个下列骨架: 丁二烯; 丁二烯-丙烯酰基; 丁二烯-苯乙烯; 异戊二烯; 异戊二烯-丁二烯; 异戊二烯-苯乙烯; 甲基(丙烯酸)单体; 聚醚; 聚酯-醚; 缩水甘油基醚; 环氧树脂; 氨基甲酸乙酯; 聚硅氧烷; 聚亚烷基二醇; 聚酯; 乙烯; 乙烯-烯烃; 25 乙烯-乙酸乙烯酯。

适合的羧基官能的丙烯酸低聚物的例子是式 I 的低聚物(参见图 1)-其中各个 R 独立地选自一适合的取代基-诸如 H、卤基、羟基、烷基(取代或未取代、线性或分支)、芳基-并且可相同或不同; 并且其中

各个 n 是一个数诸如一个适合的整数(诸如从 1 到 5)并且可相同或不同。

5 适用的羧基官能丙烯酸低聚物包括 Tegomer C4905(它具有 35 Pa. s 的粘度和 1750 g/当量的羧基当量)和 Tegomer C4906(它具有 1000 Pa. s 的粘度和 1300 g/当量的羧基当量)。这些低聚物由 Th. Goldschmidt AG 供应。

10 适合的羟基官能丙烯酸低聚物的例子是式 II 的低聚物(参见图 2)-其中各个 R 独立地选自一适合的取代基-诸如 H、卤基、羟基、烷基(取代或未取代、线性或分支)、芳基-并且可相同或不同;并且其中各个 n 是一个数诸如一个适合的整数(诸如从 1 到 5)并且可相同或不同。

15 适用的羟基官能丙烯酸低聚物包括 Tegomer H-4901[它具有 250000 mPa. s 的粘度和约 4 g/当量的羧基当量]; Tegomer H-4903(它具有 60000 mPa. s 的粘度和约 3 的官能度)和 Tegomer H-4904(它具有 50000 mPa. s 的粘度和约 2.5 的官能度)。这些低聚物由 Th. Goldschmidt AG 供应。

20 适合的环氧官能丙烯酸低聚物的例子是式 III 的低聚物(参见图 3)-其中各个 R 独立地选自一适合的取代基-诸如 H、卤基、羟基、烷基(取代或未取代、线性或分支)、芳基-并且可相同或不同;并且其中各个 n 是一个数诸如一个适合的整数(诸如从 1 到 5)并且可相同或不同。

一种适用的环氧官能丙烯酸低聚物是 Tegomer E 4908(它具有 7000 mPa. s 的粘度和 1300 g/当量的环氧当量)。这些低聚物由 Th. Goldschmidt AG 供应。

25 适用的基于聚醚骨架的羟基官能嵌段共聚低聚物的例子是式 IV 的低聚物(参见图 4)-其中各个 R 独立地选自一适合的取代基-诸如 H、卤基、羟基、烷基(取代或未取代、线性或分支)、芳基-并且可相同或不同;并且其中各个 n 是一个数诸如一个适合的整数(诸如从 1

到 5) 并且可相同或不同。优选 n 为 2 或 3。

一种适用的羟基官能嵌段共聚低聚物是 Tegomer H-3802 (它具有 2000 mPa.s 的粘度和 28 mg KOH/g 的羟基当量)。这些低聚物由 Th. Goldschmidt AG 供应。

5 适用的环氧官能聚醚低聚物的例子有式 V 低聚物 (参见图 5) - 其中各个 R 独立地选自一适合的取代基 - 诸如 H、卤基、羟基、烷基 (取代或未取代, 线性或分支)、芳基 - 并且可相同或不同; 并且其中各个 n 是一个数诸如一个适合的整数 (诸如从 1 到 5) 并且可相同或不同。优选右侧 n 为 1.6-2。

10 适用的环氧官能聚醚低聚物包括 Tegomer E3102 (它具有 1300 mPa.s 的粘度和 1300 g/当量的环氧当量); Tegomer E3103 (它具有 10000 mPa.s 的粘度和 600 g/当量的环氧当量) 和 Tegomer E3104 (它具有 500 mPa.s 的粘度和 1250 g/当量的环氧当量)。这些低聚物由 Th. Goldschmidt AG 供应。

15 适用的羧基官能聚醚低聚物的例子是式 VI 的低聚物 (参见图 6) - 其中各个 R 独立地选自一适合的取代基 - 诸如 H、卤基、羟基、烷基 (取代或未取代、线性或分支)、芳基 - 并且可相同或不同; 并且其中各个 n 是一个数诸如一个适合的整数 (诸如从 1 到 5) 并且可相同或不同。优选右侧 n 为约 1.8。

20 适用的羧基官能聚醚低聚物包括 Tegomer C3101 (它具有 750 mPa.s 的粘度和 1440 g/当量的羧基当量) 和 Tegomer C3605 (它具有 2400 mPa.s 的粘度和 1330 g/当量的羧基当量)。这些低聚物由 Th. Goldschmidt AG 供应。

25 适用的烯丙基缩水甘油基醚醇树脂低聚物的例子是式 VII 的低聚物 (参见图 7) - 其中各个 n 是一个数诸如一个适合的整数 (诸如从 1 到 5) 并且可相同或不同。优选各个 n 为 5。

一种适用的烯丙基缩水甘油基醚醇树脂低聚物是 Santolind XI (由 Monsanto 提供) - 其具有 150 cPs 的粘度 (在 25 °C) 和 1200 的分

子量。

适用的胺官能丁二烯-丙烯腈低聚物的例子是式 VIII 的低聚物 (参见图 8)- 其中各个 n 是一个数诸如一个适合的整数 (诸如从 1 到 5) 并且可相同或不同。

5 一种适用的胺官能丁二烯-丙烯腈低聚物是 Hycar ATBN 1300 x 21-其具有 160000 mPa. s 的粘度 (27 °C) 和 1200 的 AEW。这种 Hycar 低聚物由 BF Goodrich 提供。

适用的羧基官能丁二烯低聚物和羧基官能丁二烯-丙烯腈低聚物的例子是式 IX 的低聚物 (参见图 9)- 其中各个 R 独立地选自一适合的取代基-诸如 H、卤基、羟基、烷基 (取代或未取代, 线性或分支)、芳基-并且可相同或不同; 并且其中各个 n 是一个数诸如一个适合的整数 (诸如从 1 到 5) 并且可相同或不同。

适用的羧基官能丁二烯低聚物和羧基官能丁二烯-丙烯腈低聚物包括 Hycar CTB 2000 x 162 [其具有 60000 mPa. s 的粘度 (27 °C) 和 0.045 的 COOH EPHR (每百树脂当量) 值和 0 的 AN %]; Hycar CTBN 1300 x 8 [其具有 135000 mPa. s 的粘度 (27 °C) 和 0.052 的 COOH EPHR 值和 17.5 的 AN %] 和 Hycar CTBNX 1300x18 [其具有 350000 mPa. s (27 °C) 和 0.070 的 COOH EPHR 值及 21.5 的 AN %]。这些 Hycar 低聚物由 BF Goodrich 提供。

20 适用的甲基丙烯酸酯官能丁二烯-丙烯腈低聚物和官能的丁二烯低聚物的例子具有如式 X (参见图 10) 所示的官能基。

适用的甲基丙烯酸酯官能丁二烯-丙烯腈低聚物和官能的丁二烯低聚物的例子包括 Hycar VTBNX 1300 x 33 [其具有 330000 mPa. s 的粘度 (27 °C) 和 17.5 % AN (丙烯腈)]; Hycar VTB 2000 x 168 [其具有 111200 mPa. s 的粘度 (27 °C) 和 0 % 的 AN] 和 Riacyrl 3100 [其具有 9500 mPa. s 的粘度 (55 °C) 和 0 % 的 AN 和 5000 的分子量]。这些低聚物分别由 BF Goodrich 和 Ricon 提供。

其它适用的低聚物包括: (1) 液体环氧树脂和 Hycar CTBN 的加合

物-例如含 5-50 % Hycar CTBN。例子包括由 Wilmington Chemical Corp 提供的 Heloxy 树脂, 诸如 Heloxy WC 8032(其为具 50 % Hycar 1300 x 8 的环己烷二甲醇的二缩水甘油醚加合物); Heloxy WC 8034(其为具 50 % Hycar 1300 x 8 的新戊二醇的二缩水甘油醚加合物)。
5 (2) 丙烯酸酯改性的硅酮(聚硅氧烷), 诸如由 Hanse Chemie 提供的 Albidur XP 01/774 和 UCB 提供的 Ebacryl 1360。(3) 羟基封端的丁二烯-丙烯腈低聚物。一个合适的例子是由 B. F. Goodrich 供应并且具有 140000mPa.s 的粘度(27 °C)和 17 % 的 AN 和 0.053 EPHR 的 Hycar 1300 x 17。(4) 羟基封端的聚丁二烯, 诸如 Atochem 供应的
10 Poly BD。(5) 环氧官能丁二烯丙烯腈, 诸如由 B. F. Goodrich 提供。(6) 丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯官能的氨基甲酸乙酯低聚物, 诸如由 Cray Valley 或 UCB 提供的那些氨基甲酸乙酯低聚物。(7) 丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯官能的聚亚烷二醇, 诸如由 ISC 提供的那些聚亚烷二醇。(8) 丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯官能的环氧低聚物, 诸如那些由
15 Cray Valley 提供的这类物质。(9) 官能化聚酯, 诸如由 UCB 和 Cray Valley 提供的那些物质。(10) 官能化液体 Kraton(如由 Shell 供应), 诸如那些具有环氧或羟基官能度和具有异戊二烯、丁二烯、苯乙烯、乙烯、烯烃骨架的任一种以及 4000-7000 分子量的低聚物。(11) 氯磺化低聚物, 诸如氯磺化官能的乙烯或其它烯烃均聚物或共聚物, 其中
20 其它共聚用单体诸如乙酸乙烯酯可存在于骨架中。(12) 由 B. F. Goodrich 供应的 Hycar CT 低聚物。

优选的可聚合组分(c)包括上述的可聚合化合物。

25 优选的可聚合组分(c)包括具有(甲基)丙烯酸酯官能度和/或其它可聚合官能度(诸如任何一种或多种上述的可聚合单体)的可聚合化合物。

所述可聚合组分(c)优选包括具有(甲基)丙烯酸酯官能度和/或一个或多个丁二烯基和/或一个或多个丙烯腈基的可聚合化合物。

所述可聚合组分(c)更优选包括具有(甲基)丙烯酸酯官能度和至

少一个丁二烯基和至少一个丙烯腈基的可聚合化合物。

所述可聚合组分(c)更优选包括具有甲基丙烯酸酯官能度和一个丁二烯基和一个丙烯腈基的可聚合化合物。

5 适用的可聚合组分(c)是来自由 B. F. Goodrich Chemical Co 供应的液体 HYCAR™ 系列的低聚化合物-诸如 HYCAR™ VTBNX (它是一种具有甲基丙烯酸酯官能度和一个丁二烯基和一个丙烯腈基的可聚合低聚物)。优选所述液体可聚合组分(c)是低聚物 HYCAR™ VTBNX。

可替用的另一种适合的可聚合组分(c)是来自由 Shell 供应的液体 Kraton™ 系列的化合物。

10 其它适合的组分(c)是液态、低分子量聚合物诸如 Hycar MTBN (巯基封端的丁二烯、丙烯腈, 分子量 Mn 为 3270, 丙烯腈含量为 19.4 %) 和 Hycar ATBN (氨基封端的丁二烯/丙烯腈)。其它用作组分(c)的化合物包括其它羧基、氨基、乙烯基或巯基封端的丁二烯和丁二烯/丙烯腈聚合物以及聚氨酯化的聚丁二烯和卤化聚丁二烯诸如溴化聚丁二烯、丁二烯-苯乙烯共聚物、聚异戊二烯和聚氯异戊二烯, 所有均含有所指定的一个或多个反应基团。同样适用的有低分子量氯磺化聚烯烃如氯磺化聚乙烯。

20 本发明的组合物用组分(a)、(b)和(c)以及任选地其它组分-诸如填料、引发剂等(参见此中提供的这种可选组分的表)配制。制备最终组合物的顺序为本领域技术人员所熟悉。术语“配制”包括共混组分。优选所述组合物通过各组分的共混来制备。

根据组合物用途的要求, 各组分存在的范围如下:

可聚合单体(a): 5-80 %

核/壳聚合物(b): 2-50 %

25 液态可聚合组分(c): 2-50 %

其中 % 是整个组合物的 % (重量); 和其中残余量为适用的其它组分诸如填料、自由基引发剂、聚合引发剂、催化剂、增稠剂、粘度改良剂、链终止剂、抑制剂、稳定剂、触变剂、加速剂、增粘剂、染料、

链转移剂、颜料、粘合剂、载色剂、聚结剂、润湿剂、干燥抑制剂、消泡剂、着色剂、蜡、保存剂、热稳定剂、溶剂、防结皮剂、干燥剂、表面活性剂、金属离子、盐、交联剂、香料、阻燃剂、烟雾抑制剂、增塑剂、以及另外的可聚合单体的一种或多种所组成。

5 优选所述组分以下列范围存在：

可聚合单体(a)：10-70 %

核/壳聚合物(b)：5-40 %

液态可聚合组分(c)：5-40 %

10 其中%是整个组合物的%(重量)；和其中残余量为如上所述的其它组分所组成。

更优选所述组分以下列范围存在：

可聚合单体(a)：15-65 %

核/壳聚合物(b)：10-30 %

液态可聚合组分(c)：10-30 %

15 其中%是整个组合物的%(重量)；和其中残余量为如上所述的其它组分所组成。

20 在一个优选的实施方案中，所述组合物是一种粘合剂组合物。所述粘合剂可以是需氧粘合剂(即在氧的存在下固化)、厌氧粘合剂(即在无氧的存在下固化诸如压敏粘合剂)、加压粘合剂(即在施加力后固化)和光固化粘合剂(即暴露于辐射下固化)中的一种或多种。

因此，按照本发明优选的方面，提供了一种可固化的粘合剂组合物，它包括(a)一种可聚合单体；(b)一种核/壳聚合物；和(c)其聚合时能赋予韧性的液态可聚合组分；其中可聚合单体(a)不同于可聚合组分(c)。

25 按照本发明的更优选的方面，提供了一种可固化的粘合剂组合物，它包括(a)一种可聚合单体；(b)一种核/壳聚合物；和(c)其聚合时能赋予韧性的液态可聚合低聚物组分；其中可聚合单体(a)不同于可聚合组分(c)。

按照本发明另一优选的方面，提供了一种可固化的粘合剂组合物，它包括(a)一种选自(甲基)丙烯酸酯单体或(甲基)丙烯酸的可聚合单体；(b)一种核/壳聚合物；和(c)其聚合时能赋予韧性的液态可聚合低聚物组分；其中可聚合单体(a)不同于可聚合组分(c)。

5 如上所述，本发明的一个方面涉及核/壳聚合物作为流变改进剂的用途。在这方面，所述核/壳聚合物可影响制剂的粘度。因此本发明也涉及核/壳聚合物在可固化制剂固化前用于提高其粘度的用途。这是一个令人惊异的发现，因为这出乎意料之外。此外，在某些情况下，这种配制的组合物(即含所述核/壳聚合物的组合物)可在施加低力的
10 的情况下流动，但在没有施加力的情况下其流动性不会达到合适的程度。这对于用作涂料诸如粘合剂的组合物来说是特别有利的-因为易于施用所述制剂。本发明的这个方面是基于令人惊异的发现：本发明的组合物并不必要要求单独的触变剂的存在。具体地说，我们已经惊异地发现所述核/壳聚合物特别适合于用作粘合剂组合物的流变改进
15 剂。

本发明现将只以实施例的方式加以说明，其中应以下列图作为参照：

图 11(剥离强度试验结果图)；和
图 12(流变学研究结果图)。

20 (图 1-10 代表通式，已经在上面讨论)。

在下面实施例中，参照下列试验草案。

试验草案-1

断裂韧度/耐冲击性

25 在该方案中，我们通过测定通过本发明的组合物或对比例的制剂以 Maltese 交叉形式粘合一起的两块平钢条(搭接)的耐冲击性测量了断裂韧度。结果以一个 260 克球体(ball bearing)掉落打裂搭接钢条结合处从而使其相互分开的高度(厘米)表示。

详细地情况是：将经磨光和脱垢了的软钢搭接剪切试验片(10cm

× 25cm × 3mm)粘合成 Maltese 交叉形状。使用一根 0.08 mm 限位线 (spacing wire) (任何在粘合区外产生的粘合剂凸起均在粘合后立即清除)控制粘合剂的粘合层厚度。将粘合区夹紧并在室温下固化 24 小时。然后架住试验片两端并用重为 260 克的球体从已知高度掉落到粘合的叠接处。如果在该高度粘合处无恙, 那么就将掉落高度提高 5 厘米并这样依次进行直到粘合处断裂并记录断裂时的高度即试验结果。开始高度为 20 厘米。每种粘合剂试验三个试验片。

试验草案 2

搭接剪切强度

该草案按照英国标准剪切强度: BS5350: Part C5: 1990 (在纵向剪切的粘合强度)进行。在这方面, 所述试验在溶剂脱垢的软钢(100mm × 2.5mm × 1.5mm)、12.5mm × 25mm 重叠、0.08mm 粘合层厚度控制、在室温下 14 小时固化时间的条件下进行。所述试验在 6 毫米/分的十字头分离 (crosshead separation) 的 Denison 张力计上进行。

15 试验草案 3

剥离强度

该草案符合英国标准 T-剥离试验: BS5350: Part C12: 1994 (对于柔性与柔性粘合的组件的 180 °C 剥离试验(T-剥离试验))。简言之, 该试验是在 1050A 铝(150mm × 26mm × 1mm)上进行, 使用 0.08 mm 粘合层厚度控制在铬酸中蚀刻 30 分钟(DTD915)。让粘合剂在室温下固化 24 小时。试验在 50 毫米/分十字头分离的 Denison 张力计上进行。每隔 12 毫米(跳过开始的 25 毫米)测定一次剥离强度值直到获得七个读数, 测得平均值。

20 实施例 1

通过共混下列组分制备按照本发明的一种适用的两部分制剂组合物:

		部分 A	部分 B
	<u>组分(a)</u>		
	甲基丙烯酸羟丙酯	23.2 %	33.3 %
	甲基丙烯酸乙基己酯	23.2 %	27.3 %
5	聚丙二醇单甲基丙烯酸酯	4.8 %	-
	三甘醇二甲基丙烯酸酯	1.0 %	1.0 %
	甲基丙烯酸	9.3 %	-
	甲基丙烯酸酯官能的硅烷	1.9 %	-
	<u>组分(b)</u>		
10	PARALOID EXL 2655	19.5 %	12.9 %
	<u>组分(c)</u>		
	HYCAR VTBX	9.5 %	15.4 %
	<u>另外的组分(d)</u>		
	<u>(d. i) 自由基引发剂</u>		
15	邻磺酰苯甲酰亚胺	1.4 %	-
	过苯甲酸叔丁酯	2.4 %	-
	N-苯基-2-丙基-3,5-二乙基-1,2-二氢吡啶	-	2.5 %
	<u>(d. ii) 稳定剂</u>		
	DOW 331(二缩水甘油醚双酚A)	-	4.1 %
20	<u>(d. iii) 触变剂</u>		
	WACKER HDK N20(煅制氧化硅)	3.8 %	3.4 %

实施例 2

通过共混下列组分制备按照本发明的一种适用的两部分制剂组合物:

	部分 A	部分 B
	<u>A(%)</u>	<u>B(%)</u>
Paraloid EXL 2655	15.4	12.8

	甲基丙烯酸甲酯	49.9	27.0
	甲基丙烯酸羟丙酯	-	33.0
	三甘醇二甲基丙烯酸酯	1.0	1.0
	聚丙二醇单甲基丙烯酸酯	4.7	-
5	甲基丙烯酸	9.2	-
	硅烷 A174	1.9	-
	邻磺酰苯甲酰亚胺	1.4	-
	Hycar VTBNX	9.4	15.3
	Dow 331	-	4.1
10	Wacker HDK N20	4.7	4.1
	叔丁基氢过氧化物	2.4	-
	PDHP	-	2.6

试验 1

15 将在实施例 1 中所述的本发明的组合物用作粘合剂用于如在上述草案中所述的那样将两块平钢条粘合在一起。

作为一个对比试验，制备了一种类似于实施例 1 中所述的制剂，但是，其液态可聚合组分(c)即 Hycar VTBNX 用一种固态聚合物即海帕龙代替。同样，将这种对比制剂用作粘合剂用于如在上述草案中所述的那

20 的那样将两块平钢条粘合在一起。

让所施加的组合物固化 24 小时。然后将得到的粘合结构特别对强度进行分析。

其结果如下：

	搭接剪切强度	剥离强度	断裂韧度 (冲击强度/ 落锤高度)
实施例 1 制剂	至少 15 MPa	187 N/25mm	68 cm
实施例 2 制剂	25.5 MPa	273 N/25mm	
对比制剂	小于 15 MPa	132 N/25mm	62 cm

结果表明本发明的组合物固化后形成了具有良好抗裂缝扩展的涂层。

另外，本发明的组合物固化后形成了具有良好断裂韧性的涂层。
此外，本发明的组合物固化后形成了具有良好剥离强度的涂层。
还有，本发明的组合物固化后形成了具有良好耐冲击性的涂层。
再有，本发明的组合物固化后形成了具有良好承载的涂层。

再还有，本发明的组合物固化后形成了具有良好耐应力能力的涂层。

不希望被理论束缚，据信伴随本发明的组合物的这些优点的部分或全部是由于所述组合物固化时离散的、橡胶状微区的存在。相信伴随固化的本发明组合物的有益的承载和/或应力承载和/或抗裂缝扩展性是归结于(部分或全部)这些离散的微区。

试验 2

将在实施例 1 中所述的本发明的组合物用作涂料涂布位于电子线路板上一个孔(它是“容器”的另一个例子)中的电子元件。在一个小时内所述组合物完全固化。固化后的组合物形成了所述电子元件的良好保护性覆盖物，使其免受水蒸汽和灰尘的接触。

试验 3

进行一系列对比试验。在这方面，将本发明的组合物与不含单体组分(a)的组合物、不含核/壳聚合物组分(b)的组合物以及不含液态可聚合组分(c)的组合物比较。

所试验的制剂如下：

EX1：实施例1所示的制剂

-MO：实施例1所示的制剂，但是制剂中不含单体组分(a)。在该制剂中，Paraloid EXL 2655和Hycar VTBNX的量按照单体组分(a)损失量的比例增加。

-LP：实施例1所示的制剂，但是制剂中不含低聚组分Hycar VTBNX。在该制剂中，甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸乙酯和Paraloid EXL 2655的量按照Hycar组分的损失量的比例增加。

-CS：实施例1所示的制剂，但是制剂中不含Paraloid EXL 2655核/壳聚合物组分。在该制剂中，甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸乙酯和Hycar VTBNX的量按照Paraloid EXL 2655损失量的比例增加。

其结果如下：

	冲击强度(cm)	剥离强度 (N/25mm)
EX1	68	187
-LP	27	0
-CS	25	69
-MO	-	-

-：物理上几乎不可能混合，因此不能测定。

结果表明本发明的组合物固化后形成了具有比对比比例更好抗裂缝扩展的涂层。

此外，结果表明本发明的组合物固化后形成了具有比对比比例更好断裂韧度的涂层。

还有，结果表明本发明的组合物固化后形成了具有比对比比例更好抗剥离性的涂层。

再有，结果表明本发明的组合物固化后形成了具有比对比比例更好耐冲击性的涂层。

结果也表明了在本发明的组合物的三个基本组分之间的协同效

应。该结果是非常惊人的。

剥离试验结果也表明在稳定态(约 200N/25mm)前, 本发明的组合物产生了一个高的剥离初始能量点(约 375 N/25mm)。在这方面, 参见图 11。这种结果是出乎意料并非常有益。对于实施例 1 的组合物来说, 结果甚至表明这种初始粘合剂剥离强度比常规使用的粘合剂大得多。

5 试验 4

进行一系列对比试验。

作为对比, 制备了一种类似于实施例 1 中所述的制剂, 但是, 其液态可聚合组分(c)即 Hycar VTBX 用一种固态聚合物即海帕龙代替。

10 试验在极少磨光和脱垢的表面处理的铝(5251)搭接接头上进行。应该指出在某些应用如在飞机制造业的应用中, 可使用严格的表面制备技术诸如酸阳极化。这可有助于获得长期的耐久性, 特别是在热、湿条件下的长期耐久性。

		实施例制剂 1	对比制剂
持续期	试验条件	搭接剪切强度 MPa	搭接剪切强度 MPa
1000 小时	23 °C	13.9	11.1
	40 °C, 95 % 相对湿度	14.2	12.3
	柴油, 60 °C	6.6	4.1
	发动机油, 100 °C	13.3	14.6
	刹车油, 23 °C	12.0	12.4
2000 小时	23 °C	13.6	13.0
	40 °C, 95 % 相对湿度	12.7	12.9
4000 小时	23 °C	12.3	12.5
	40 °C, 95 % 相对湿度	13.8	11.5

15 其结果表明在温和的环境中实施例制剂 1 和对比制剂的表现形式非常相似。但是, 在侵蚀性的环境下, 诸如在 60 °C 柴油中, 实施例制

剂 1 优于对比制剂。

流变学研究

该实施例包括一系列表明所述核/壳聚合物用作流变改进剂(特别是对于本发明的组合物来说)的实验。

5 所试验的制剂如下:

FORM A: 实施例 1 的制剂的部分 A, 但是没有触变剂即没有煨制氧化硅。

COMP A: 实施例 1 的制剂的部分 A, 但是没有所述核/壳聚合物 Paraloid EXL 2655 和没有触变剂即没有煨制氧化硅。

10 更详细地说:

FORM A 具有下列配方:

	FORM A	% (重量)
	Paraloid EXL 2655	20.3
	三甘醇二甲基丙烯酸酯	1.1
15	Hycar VTBNX	10.0
	邻磺酰苯甲酰亚胺	1.4
	硅烷 A174	1.9
	甲基丙烯酸	9.2
	过苯甲酸叔丁酯	2.4
20	甲基丙烯酸 2-乙基己酯	24.3
	甲基丙烯酸羟丙酯	24.3
	聚丙二醇单甲基丙烯酸酯	5.0

COMP A 具有下列配方:

		% (重量)
25	三甘醇二甲基丙烯酸酯	1.0
	Hycar VTBNX	13.4
	邻磺酰苯甲酰亚胺	1.4

	硅烷 A174	1.8
	甲基丙烯酸	9.2
	过苯甲酸叔丁酯	2.4
	甲基丙烯酸 2-乙基己酯	33.0
5	甲基丙烯酸羟丙酯	33.0
	聚丙二醇单甲基丙烯酸酯	4.8

然后使用一台 Carrimed 流变仪在不同剪切速率下测量这些制剂的粘度。

10 正如所期待的, COMP A 制剂的粘度基本上为牛顿特征, 即粘度实际与剪切速率无关(在所述示踪开始处的“尖头信号”是仪器启动产生信号)。

15 但是, FORM A 制剂的粘度令人惊异地剪切速率增加的情况下降低(例如参见图 12)。在这点上, 样品表明粘度的提高是随着核/壳聚合物的加入获得的并且其次存在有粘度随剪切速率升高而降低即存在有剪切稀化特征。这些结果是出乎意料的并且因此用于表明所述核/壳聚合物组分可用作一种流变改进剂。因此, 本发明也提供核/壳聚合物在粘合剂中作为流变改进剂的用途。此外, 本发明也提供了核/壳聚合物在可固化制剂固化前用于提高其粘度的用途。

20 按照本发明的另一些制剂如下。

实施例 3

通过共混下列组分制备按照本发明的一种适用的两部分制剂组合物:

	部分 A	部分 B
25 聚丙二醇单丙烯酸酯	22.1	15.5
甲基丙烯酸羟丙酯	18.3	12.8
Ebecry 8800*	15.0	34.3
Paraloid EXL 2655	15.4	10.8

	Hycar VTBNX	9.5	15.6
	三甘醇二甲基丙烯酸酯	1.0	1.0
	邻磺酰苯甲酰亚胺	1.4	-
	二缩水甘油醚双酚 A		4.0
5	γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷	1.9	-
	甲基丙烯酸	9.2	-
	煅制氧化硅	3.8	3.4
	过苯甲酸叔丁酯	2.4	-
	Reillat PDHP**	-	2.6

10 *出自 UCB 的聚氨酯二丙烯酸酯

**出自 Reilly Chemical

实施例 4

通过共混下列组分制备按照本发明的一种适用的两部分制剂组合物:

		部分 A	部分 B
15	甲基丙烯酸羟丙酯	25.0	24.0
	Craynor 965*	15.7	17.8
	丙氧基化新戊基二醇二丙烯酸酯	15.7	17.8
	Paraloid EXL 2655	14.8	14.0
20	Hycar VTBNX	9.5	15.4
	三甘醇二甲基丙烯酸酯	1.0	1.0
	邻磺酰苯甲酰亚胺	1.4	-
	二缩水甘油醚双酚 A		4.0
	γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷	1.9	-
25	甲基丙烯酸	9.2	-
	煅制氧化硅	3.4	3.4
	过苯甲酸叔丁酯	2.4	-

Reillat PDHP** - 2.6

*出自 Cray Valley 的脂族聚氨酯丙烯酸酯低聚物

**出自 Reilly Chemical

实施例 5

- 5 通过共混下列组分制备按照本发明的一种适用的两部分制剂组合物：

	部分 A	部分 B
甲基丙烯酸羟丙酯	18.3	12.8
Ebecryl 8800*	15.0	34.3
10 烷氧基化甲基丙烯酸烷基酯	22.1	15.5
Paraloid EXL 2655	15.4	10.8
Hycar VTBNX	9.5	15.6
三甘醇二甲基丙烯酸酯	1.0	1.0
邻磺酰苯甲酰亚胺	1.4	-
15 二缩水甘油醚双酚 A	-	4.0
γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷	1.9	-
甲基丙烯酸	9.2	-
煅制氧化硅	3.8	3.4
过苯甲酸叔丁酯	2.4	-
20 *来自 UCB 的聚氨酯二丙烯酸酯		

小结

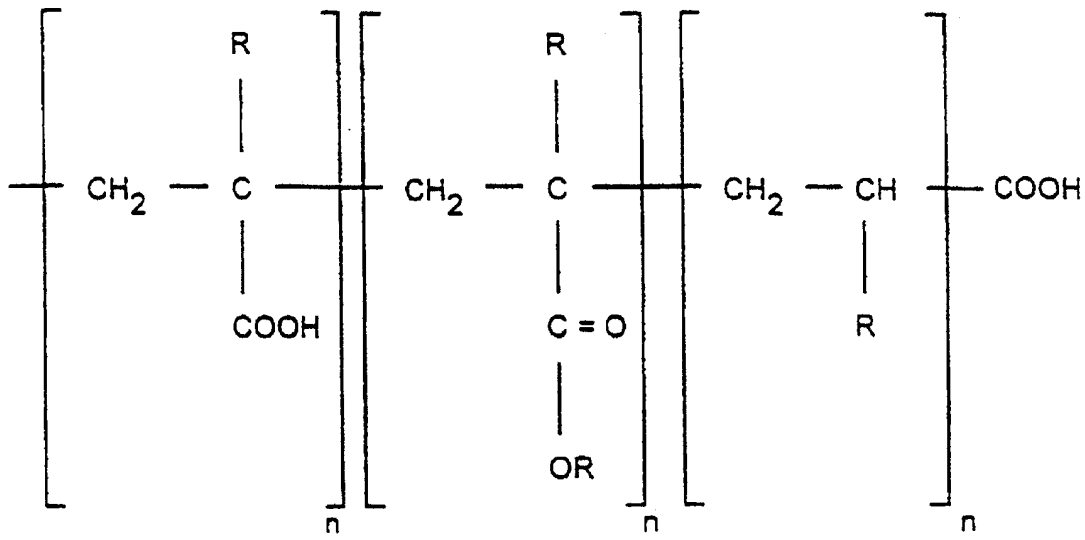
1. 本发明的组合物可用于提供一种适用的涂料。
2. 本发明的组合物可用作一种适用的粘合剂。
- 25 3. 核/壳聚合物可用作粘合剂的流变改进剂。

术语“粘合剂”是指一种能通过表面结合(粘合)和拥有足够内强度粘合力的键将材料结合在一起的非金属物质。该定义合乎欧洲标准化委员会编撰的欧洲标准小册子 EN923:199X(1996年2月的草案版本)

中“粘合剂”的定义。

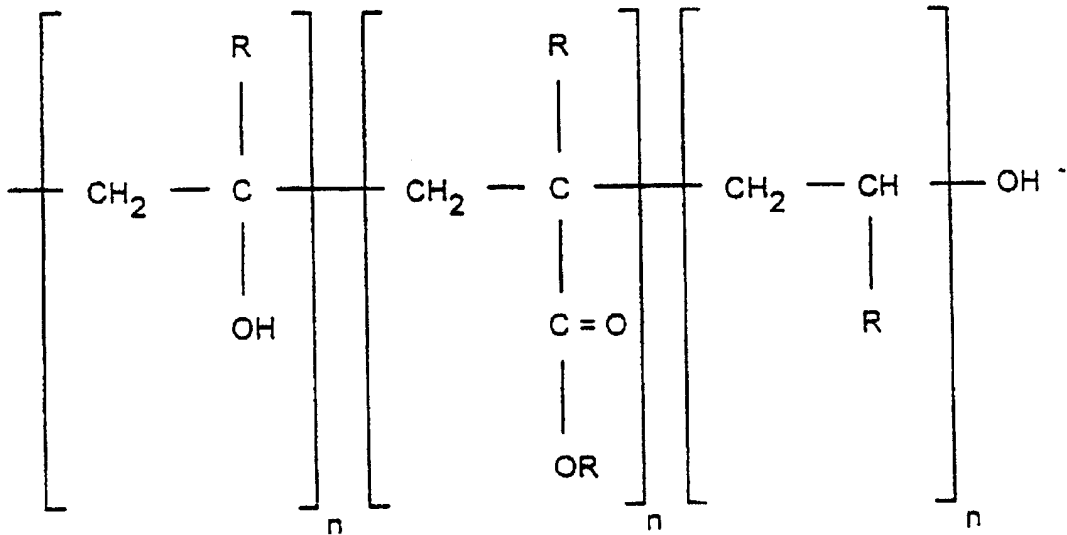
对于本领域技术人员来说显然可对本发明进行修改。

5



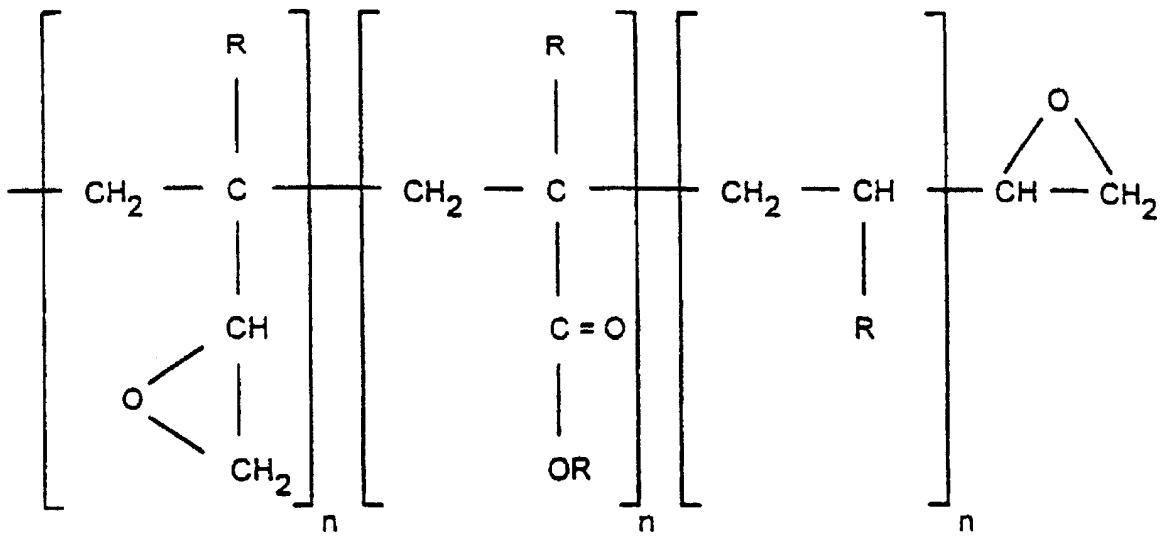
式 I

图 1



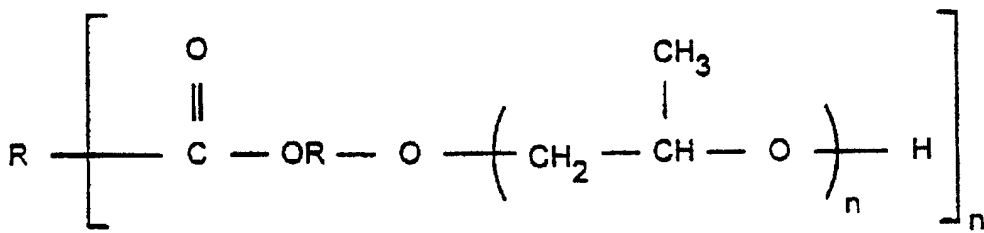
式 II

图 2



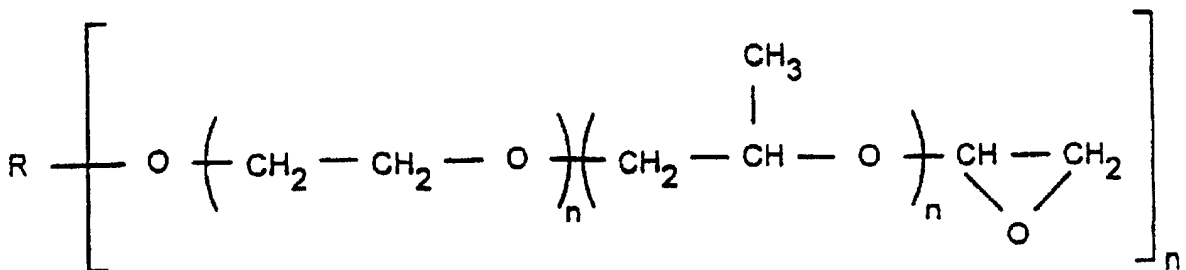
式 III

图 3



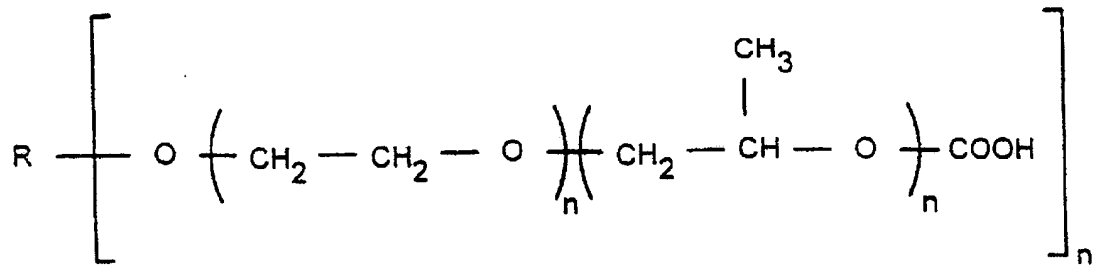
式 IV

图 4



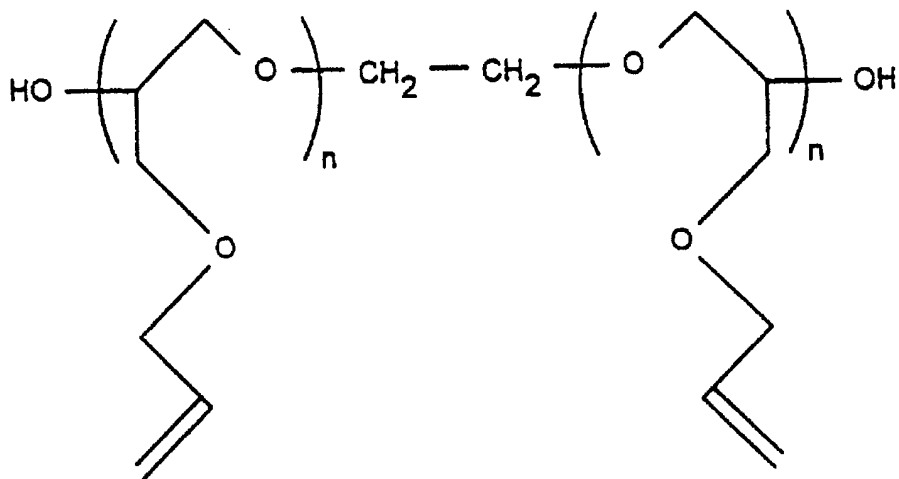
式 V

图 5



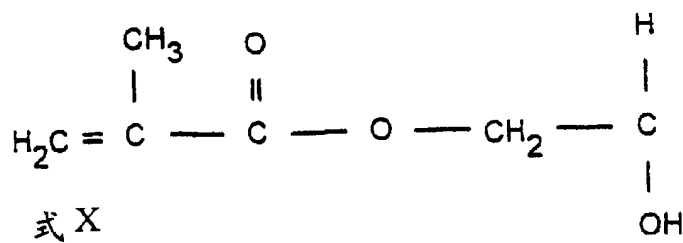
式 VI

图 6



式 VII

图 7



式 X

图 10

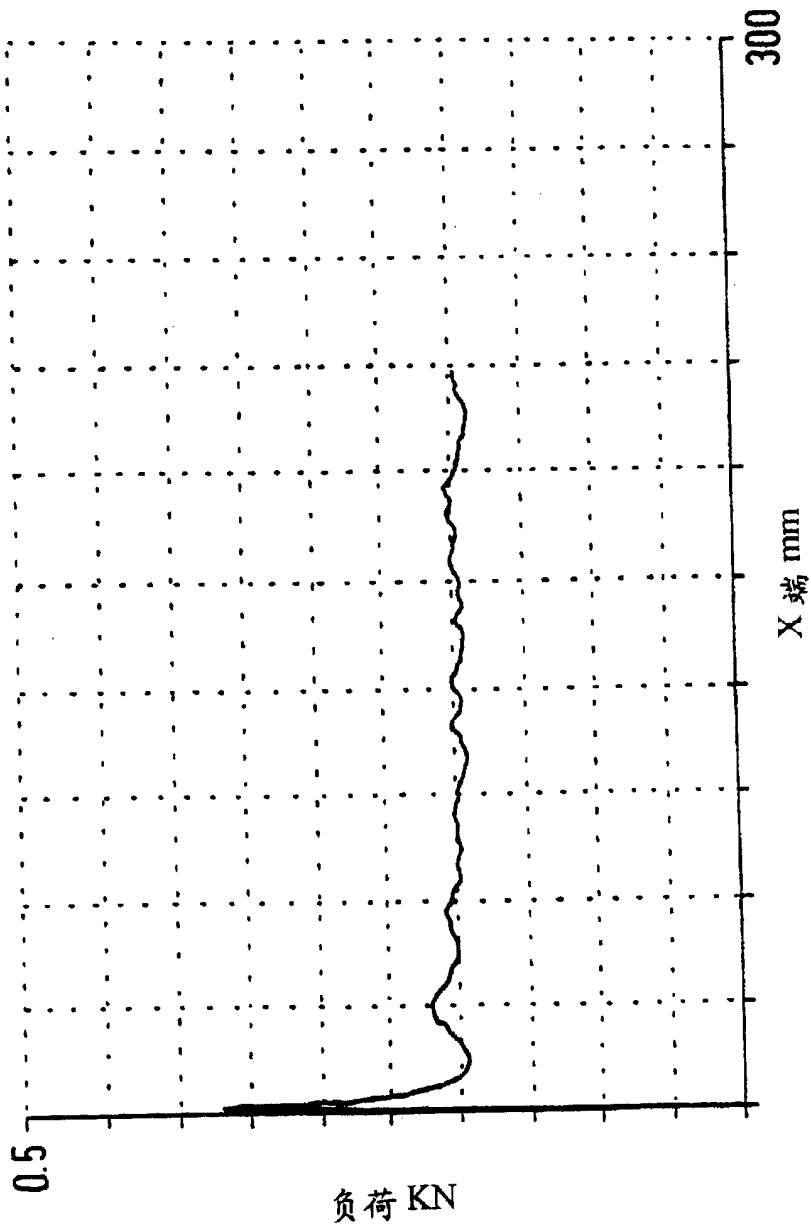


图 11

