



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103980847 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 13

(21) 申请号 201410216131. 3

(22) 申请日 2014. 05. 21

(71) 申请人 天津大学

地址 300072 天津市南开区卫津路 92 号

(72) 发明人 袁才登 段亚冲

(74) 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代

理事务所 12201

代理人 陆艺

(51) Int. Cl.

C09J 133/08 (2006. 01)

C09J 163/00 (2006. 01)

C08F 222/08 (2006. 01)

C08F 212/08 (2006. 01)

C08F 220/18 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

自固化聚丙烯酸酯-环氧树脂胶黏剂及制备方法  
及用途

(57) 摘要

本发明公开了一种自固化聚丙烯酸酯-环氧树脂胶黏剂及制备方法及用途,其制备方法为:(1)取玻璃化温度为 $-65^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$ 的聚丙烯酸酯类聚合物(A);环氧树脂(B)和酸酐类固化剂(C);所述(B)和(C)的摩尔比为 $0.95\sim 1.2$ ,所述(A)与(B+C)的质量比为 $0.5\sim 2.0$ ;(2)将(A)、(B)和(C)溶于溶剂中制成质量浓度为 $40\%\sim 60\%$ 的溶液。本发明的自固化聚丙烯酸酯-环氧树脂胶黏剂在常温下具有良好初粘性,当应用于高温环境中后能够发生固化从而具有良好粘接强度。本发明的方法制备简单。胶黏剂用独立包装,使用方便。

1. 自固化聚丙烯酸酯-环氧树脂胶黏剂的制备方法,其特征是包括如下步骤:

(1) 取玻璃化温度为  $-65^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$  的聚丙烯酸酯类聚合物(A);环氧树脂(B)和酸酐类固化剂(C);所述(B)和(C)的摩尔比为  $0.95 \sim 1.2$ ,所述(A)与(B+C)的质量比为  $0.5 \sim 2.0$ ;

(2) 将(A)、(B)和(C)溶于溶剂中制成质量浓度为  $40\% \sim 60\%$  的溶液。

2. 根据权利要求1所述的自固化聚丙烯酸酯-环氧树脂胶黏剂的制备方法,其特征是所述溶剂为乙酸乙酯、丙酮和N,N-二甲基甲酰胺至少一种。

3. 根据权利要求1所述的自固化聚丙烯酸酯-环氧树脂胶黏剂的制备方法,其特征是所述环氧树脂(B)的环氧当量为  $200 \sim 3800\text{g/mol}$ 。

4. 根据权利要求1所述的自固化聚丙烯酸酯-环氧树脂胶黏剂的制备方法,其特征是所述酸酐类固化剂(C)用下述方法制成:

(1) 将顺丁烯二酸酐溶于二甲苯或甲苯中,通  $\text{N}_2$  并搅拌升温至  $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$ ;

(2) 将苯乙烯、丙烯酸丁酯和引发剂共混后连续滴加入步骤(1)获得的液体中,于  $1.5 \sim 2.5$  小时滴加完毕,保温  $4.5 \sim 6.5$  小时,将得到的白色沉淀抽滤、烘干即得酸酐类固化剂;所述顺丁烯二酸酐、苯乙烯的摩尔比为  $1:1$ ;所述丙烯酸丁酯的质量占顺丁烯二酸酐、苯乙烯和丙烯酸丁酯总质量的  $0 \sim 35\%$ ;引发剂的用量为顺丁烯二酸酐、苯乙烯和丙烯酸丁酯总质量的  $0.2\% \sim 5\%$ 。

5. 根据权利要求1或4所述的自固化聚丙烯酸酯-环氧树脂胶黏剂的制备方法,其特征是所述酸酐类固化剂(C)的酸酐当量为  $200 \sim 400\text{g/mol}$ 。

6. 根据权利要求4所述的自固化聚丙烯酸酯-环氧树脂胶黏剂的制备方法,其特征是所述引发剂为过氧化二苯甲酰、过氧化苯甲酰叔丁酯、过氧化甲乙酮、偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈或偶氮二异丁酸二甲酯。

7. 权利要求1-6之一的方法制备的自固化聚丙烯酸酯-环氧树脂胶黏剂。

8. 权利要求7的自固化聚丙烯酸酯-环氧树脂胶黏剂在制备自固化聚丙烯酸酯-环氧树脂压敏胶的用途。

## 自固化聚丙烯酸酯 - 环氧树脂胶黏剂及制备方法及应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种自固化聚丙烯酸酯 - 环氧树脂胶黏剂及制备方法及应用。

### 背景技术

[0002] 胶黏剂作为一种功能性高分子材料目前广泛应用于从日常生活到高新技术领域的各个方面,根据实际应用环境和应用条件的不同,人们不断对胶黏剂的性能提出了新的要求。压敏胶是胶黏剂中用量最大的品种之一,一般采用具有较低玻璃化温度的聚合物为主体材料配制而成,所以压敏胶表现出了良好的初粘性。但在某些实际应用中,一方面要求胶黏剂具有良好的初粘性,另一方面也需要在粘接过程完成以后,粘接结构具有良好的耐久性、耐高温性等。这样,普通的压敏胶就不能满足应用要求了。

[0003] 事实上,采用丙烯酸酯聚合物及其改性物、环氧树脂、酚醛树脂、聚氨酯、氰酸酯类、有机硅类和杂环高分子等均可实现耐高温的性能,但我们还需要考虑使用的方便性。目前市面上的耐高温胶黏剂多是热熔胶,或是双组分包装,使用很不方便。

[0004] 最常用的低玻璃化温度聚合物是聚丙烯酸酯。丙烯酸酯单体种类繁多,具有不同结构的单体通过均聚或共聚,可以调制聚合物的玻璃化温度。合适分子量及分子结构的聚丙烯酸酯可以表现出良好的粘接性能(包括初粘性及持粘性)。但聚丙烯酸酯有一个最大缺点,即随着使用环境温度的升高,低玻璃化温度的聚丙烯酸酯将变软,甚至发生流动,其本身的强度会随温度上升而大幅度下降,这就限制了聚丙烯酸酯在耐温性胶黏剂中的应用。当然,也可以采用高玻璃化温度和低玻璃化温度的聚丙烯酸酯共混物或共聚物来制备胶黏剂,但具有这种特性的胶黏剂的初粘性和持粘性通常不易获得最佳的平衡,即可能出现初粘性好而耐温不好,或者耐温性很好而初粘性不佳的结果。

[0005] 在胶黏剂中常用的另外一种物质就是环氧树脂,环氧树脂实质上是一种低聚物,有固态或液态环氧树脂品种,一般液态环氧树脂分子量更低,但环氧基的含量则更高;而固态的环氧树脂则具有较高的分子量和较低的环氧基含量。固态环氧树脂受热后可以软化、熔融,变成粘稠态或液态;液态树脂受热粘度降低。但仅仅是普通的受热,环氧树脂并不会出现交联或固化,即其分子量并不会显著增大,因而不具备实际需要的力学性能。只有加入适当的固化剂组成配方树脂,并且在一定条件下进行固化反应,生成三维立体网状结构。此时环氧树脂将转化成一种不溶不熔的高分子固化物,才会显现出各种优良的性能。但是,环氧树脂胶黏剂通常脆性大,不适于制备压敏胶。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种在常温下具有良好初粘性,当应用于高温环境中后会逐步受热固化,提高持粘性和粘接强度,从而具有良好粘接强度的自固化聚丙烯酸酯 - 环氧树脂胶黏剂。

[0007] 本发明的第二个目的在于提供一种自固化聚丙烯酸酯 - 环氧树脂胶黏剂的制备方法。

[0008] 本发明的第三个目的是提供一种自固化聚丙烯酸酯-环氧树脂胶黏剂的用途。

[0009] 本发明的技术方案概述如下：

[0010] 自固化聚丙烯酸酯-环氧树脂胶黏剂的制备方法，包括如下步骤：

[0011] (1) 取玻璃化温度为  $-65^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$  的聚丙烯酸酯类聚合物(A)；环氧树脂(B)和酸酐类固化剂(C)；所述(B)和(C)的摩尔比为  $0.95 \sim 1.2$ ，所述(A)与(B+C)的质量比为  $0.5 \sim 2.0$ ；

[0012] (2) 将(A)、(B)和(C)溶于溶剂中制成质量浓度为  $40\% \sim 60\%$  的溶液。

[0013] 溶剂优选乙酸乙酯、丙酮和 N, N- 二甲基甲酰胺至少一种。

[0014] 玻璃化温度为  $-65^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$  的聚丙烯酸酯类聚合物(A) 按质量用下述原料制成：

[0015] (1) 取  $0 \sim 93$  份的丙烯酸异辛酯、 $0 \sim 65$  份的丙烯酸丁酯、 $0 \sim 54$  份的甲基丙烯酸甲酯、 $0 \sim 35$  份的醋酸乙烯酯；且丙烯酸异辛酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯和醋酸乙烯酯不同时为 0；

[0016] (2) 将  $0.2 \sim 5$  份的引发剂和  $0 \sim 2$  份的交联剂加入到 100 份步骤(1) 获得的液体中，混匀，得混合液；

[0017] (3) 将步骤(2) 获得的混合液滴入氮气氛围下的  $60 \sim 400$  份有机溶剂中，在  $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$ ，反应  $4 \sim 6.5$  小时，得到玻璃化温度为  $-65^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$  的聚丙烯酸酯类聚合物(A)。

[0018] 交联剂优选邻苯二甲酸二烯丙酯、二乙烯基苯或 N, N- 亚甲基双丙烯酰胺。

[0019] 有机溶剂优选为乙酸乙酯、甲苯、二甲苯或丙酮。

[0020] 环氧树脂(B) 的环氧当量优选  $200 \sim 3800\text{g/mol}$ 。

[0021] 酸酐类固化剂(C) 用下述方法制成：

[0022] (1) 将顺丁烯二酸酐溶于二甲苯或甲苯中，通  $\text{N}_2$  并搅拌升温至  $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$ ；

[0023] (2) 将苯乙烯、丙烯酸丁酯和引发剂共混后连续滴加入步骤(1) 获得的液体中，于  $1.5 \sim 2.5$  小时滴加完毕，保温  $4.5 \sim 6.5$  小时，将得到的白色沉淀抽滤、烘干即得酸酐类固化剂；所述顺丁烯二酸酐、苯乙烯的摩尔比为  $1:1$ ；所述丙烯酸丁酯的质量占顺丁烯二酸酐、苯乙烯和丙烯酸丁酯总质量的  $0 \sim 35\%$ ；引发剂的用量为顺丁烯二酸酐、苯乙烯和丙烯酸丁酯总质量的  $0.2\% \sim 5\%$ 。

[0024] 酸酐类固化剂(C) 的酸酐当量优选  $200 \sim 400\text{g/mol}$ 。

[0025] 引发剂优选过氧化二苯甲酰、过氧化苯甲酰叔丁酯、过氧化甲乙酮、偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈或偶氮二异丁酸二甲酯。

[0026] 上述方法制备的自固化聚丙烯酸酯-环氧树脂胶黏剂。

[0027] 上述自固化聚丙烯酸酯-环氧树脂胶黏剂在制备自固化聚丙烯酸酯-环氧树脂压敏胶的用途。

[0028] 优点：

[0029] 本发明的自固化聚丙烯酸酯-环氧树脂胶黏剂在常温下具有良好初粘性，当应用于高温环境中后能够发生固化从而具有良好粘接强度。本发明的方法制备简单。胶黏剂用独立包装，使用方便。

### 具体实施方式

[0030] 本发明实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制，尽管参照较佳实施例对本

发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围,其均应涵盖在本发明的权利要求范围内。

[0031] 实施例 1 ~ 3 玻璃化温度为  $-65^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$  的聚丙烯酸酯类聚合物(A)的制备:

[0032] (1) 按表 1 配方,取丙烯酸异辛酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯酯;

[0033] (2) 将引发剂和交联剂加入到步骤(1)获得的液体中,混匀,得混合液;

[0034] (3) 将步骤(2)获得的混合液滴入氮气氛围下的有机溶剂乙酸乙酯中,在  $70^{\circ}\text{C}$ ,反应 6 小时,分别得到玻璃化温度为  $-65^{\circ}\text{C}$ 、 $-30^{\circ}\text{C}$  和  $10^{\circ}\text{C}$  的聚丙烯酸酯类聚合物(A)。

[0035] 表 1 (质量比)

[0036]

原料	实施例1 (A-1)	实施例1 (A-2)	实施例1 (A-3)
乙酸乙酯	60	60	60
过氧化二苯甲酰	0.2	0.4	5
丙烯酸异辛酯	93	0	0
丙烯酸丁酯	7	65	46
甲基丙烯酸甲酯	0	0	54
醋酸乙烯酯	0	35	0
邻苯二甲酸二烯丙酯	2.0	0.3	0
聚合物玻璃化温度/ $^{\circ}\text{C}$	-65	-30	10

[0037] 实验证明,将过氧化苯甲酰叔丁酯、过氧化甲乙酮、偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈或偶氮二异丁酸二甲酯替代实施例 1 的过氧化二苯甲酰作引发剂,也可以制备出玻璃化温度在  $-65^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$  范围内的聚丙烯酸酯类聚合物(A)。

[0038] 交联剂为分子内含有多个不饱和双键的化合物,实验证明,将二乙烯基苯和 N, N- 亚甲基双丙烯酰胺替代实施例 1 的邻苯二甲酸二烯丙酯作交联剂,也可以制备出玻璃化温度在  $-65^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$  范围内的聚丙烯酸酯类聚合物(A)。

[0039] 实验证明,将甲苯、二甲苯或丙酮替代实施例 1 的乙酸乙酯作有机溶剂,也可以制备出玻璃化温度在  $-65^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$  范围内的聚丙烯酸酯类聚合物(A)。

[0040] 实验证明,用  $60^{\circ}\text{C}$  反应 6.5 小时,  $80^{\circ}\text{C}$  反应 4 小时替代实施例 1 的  $70^{\circ}\text{C}$  反应 6 小时,也可以也可以制备出玻璃化温度在  $-65^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$  范围内的聚丙烯酸酯类聚合物(A)。

[0041] 玻璃化温度为  $-65^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$  的聚丙烯酸酯类聚合物(A)还可以直接购买市售商品,只要玻璃化温度在  $-65^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$  的聚丙烯酸酯类聚合物就可以应用于本发明。

[0042] 实施例 4 ~ 6 酸酐类固化剂的制备:

[0043] 采用顺丁烯二酸酐与苯乙烯及其他单体共聚,可制备不同酸酐当量的共聚物,制备酸酐固化剂的原料配比如表 2 所示。

[0044] (1) 将顺丁烯二酸酐溶于二甲苯中通  $\text{N}_2$  并搅拌升温至  $70^{\circ}\text{C}$ ;

[0045] (2) 将苯乙烯、丙烯酸丁酯和引发剂过氧化二苯甲酰共混后连续滴步骤(1)获得的液体中,于 2 小时滴加完毕,保温 6 小时,将得到的白色沉淀抽滤、烘干即得酸酐类固化剂;

[0046] 顺丁烯二酸酐、苯乙烯的摩尔比为 1 : 1 ;

[0047] 所述丙烯酸丁酯的质量占顺丁烯二酸酐、苯乙烯和丙烯酸丁酯总质量分别为 0, 10%, 35% ; 引发剂的用量分别为顺丁烯二酸酐、苯乙烯和丙烯酸丁酯总质量的 0. 2%, 2. 5%, 5%。

[0048] 表 2 酸酐固化剂的基本配方(质量比)

[0049]

原料	实施例4 (C-1)	实施例5 (C-2)	实施例6 (C-3)
二甲苯	120	120	120
顺丁烯二酸酐	48.50	43.65	31.52
苯乙烯	51.50	46.35	33.48
丙烯酸丁酯	0	10	35
过氧化二苯甲酰	0.2	2.5	5
酸酐当量/g.mol <sup>-1</sup>	200	250	400

[0050] 实验证明,用 60℃或 80℃替代实施例 4 步骤(1)中的 70℃,其它同实施例 4,同样可以获得酸酐类固化剂。

[0051] 用 1.5 小时滴加完毕,保温 6.5 小时,或用 2.5 小时滴加完毕,保温 5 小时替换实施例 4 步骤(2)中的 2 小时滴加完毕,保温 6 小时,其它同实施例 4,同样可以获得酸酐类固化剂。

[0052] 用过氧化苯甲酰叔丁酯、过氧化甲乙酮、偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈或偶氮二异丁酸二甲酯替代实施例 4 中的过氧化二苯甲酰,其它同实施例 4,同样可以获得酸酐类固化剂。

[0053] 实施例 7 ~ 13 一种自固化聚丙烯酸酯 - 环氧树脂胶黏剂的制备

[0054] 一种自固化聚丙烯酸酯 - 环氧树脂胶黏剂的制备方法 :

[0055] (1) 将聚合物 A、环氧树脂 B 和酸酐类固化剂 C,混合 ;表 3 中为原料配比,表中所标示的用量为质量比,而括号中对应的是环氧树脂和酸酐固化剂的当量比。

[0056] (2) 将步骤(1)获得的混合物溶解于溶剂中配制成胶黏剂。

[0057] 测试压敏胶带对不锈钢板的剥离强度。另利用本发明的自固化聚丙烯酸酯 - 环氧树脂压敏胶(胶黏剂)对不锈钢板进行搭接,并于 120℃下固化 4 小时,测试胶黏剂的剪切强度。所得数据均列于表 3 中。

[0058] 从表 3 中测试的结果可以看出,采用本发明的自固化聚丙烯酸酯 - 环氧树脂压敏胶在受热固化以前具有一定的初黏性,而在 120℃下受热 4 小时可固化,并具有良好的剪切强度。

[0059] 表 3 实施例 7 ~ 13 的配方及胶黏剂的剥离强度和剪切强度

[0060]

项目		实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13
聚合物A	A-1	115			440			130
	A-2		216				109	
	A-3			65		220		
环氧树脂B	B-1	100 (0.50)			100 (0.50)	100 (0.50)		
	B-2		100 (0.035)				100 (0.035)	
	B-3			100 (0.13)				100 (0.13)
酸酐类固化剂C	C-1					90 (0.45)		
	C-2	132 (0.528)					8.75 (0.035)	
	C-3				180 (0.45)			
	C-4 (是市售)		7.76 (0.0292)	30 (0.113)				30 (0.113)
溶剂及用量		EAc 231	ACK 485	EAc 130	ACK/EAc 540/540	DMF 410	DMF 325	EAc 260
B:C 当量比		0.95	1.20	1.15	1.11	1.11	1.0	1.15
A:(B+C) 质量比		0.50	2.00	0.50	1.57	1.16	1.00	1.00
胶黏剂溶液 质量浓度		60%	40%	60%	40%	50%	40%	50%
性能测试	固化前 剥离强度(N/m)	80	493	90	115	230	209	132
	固化后 剪切强度(MPa)	5.05	4.13	3.09	1.4	5.01	1.63	3.2

[0061] 注:(1) 环氧树脂B-1为市售双酚A型环氧树脂E-51,其环氧当量约为 $200\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;环氧树脂B-2为Momentive公司的EPON<sup>TM</sup> Resin1009F,其环氧当量范围为 $2300\sim 3800\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,取实验测试值 $2856\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;环氧树脂B-3为Akzo Nobel公司的S903,其环氧当量范

围为  $740 \sim 800 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 取实验测试值  $770 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  计算。

[0062] (2) 酸酐固化剂 C-4 为市售十二烯基琥珀酸酐 (DDSA), 其酸酐当量约为  $266 \text{g}/\text{mol}$ 。

[0063] (3) 溶剂 EAc 为乙酸乙酯; ACK 为丙酮; DMF 为 N, N- 二甲基甲酰胺。

[0064] 胶黏剂可以现场涂敷施工, 也可以预先将胶黏剂溶液涂敷在通过电晕处理过的 PP 膜上, 于室温下晾干, 制成自固化聚丙烯酸酯 - 环氧树脂压敏胶。