



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111433244 B

(45) 授权公告日 2022. 04. 05

(21) 申请号 201880078154.9

(22) 申请日 2018.10.02

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111433244 A

(43) 申请公布日 2020.07.17

(30) 优先权数据  
1716412.0 2017.10.06 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2020.06.03

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2018/076749 2018.10.02

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/068690 EN 2019.04.11

(73) 专利权人 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·巴恩斯 R·P·图利  
B·N·伯恩斯

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

代理人 祁丽

(51) Int.Cl.  
C08G 18/32 (2006.01)  
C09J 4/06 (2006.01)  
C09J 151/00 (2006.01)  
C09J 175/04 (2006.01)  
C09J 175/06 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 103819681 A, 2014.05.28  
CN 105593283 A, 2016.05.18  
CN 105593283 A, 2016.05.18  
CN 102686687 A, 2012.09.19  
JP 2011057733 A, 2011.03.24  
WO 2010029134 A1, 2010.03.18  
EP 1932863 A2, 2008.06.18  
CN 1550535 A, 2004.12.01 (续)

审查员 桑晓慧

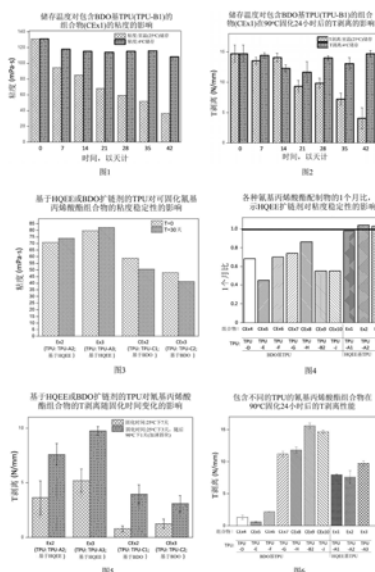
权利要求书3页 说明书23页 附图6页

(54) 发明名称

增韧的氰基丙烯酸酯组合物

(57) 摘要

公开了包括氰基丙烯酸酯和热塑性聚氨酯(TPU)组分的可固化氰基丙烯酸酯组合物。这类组合物是增韧的氰基丙烯酸酯组合物,当在室温(25°C)下长期储存时,所述组合物表现出长期的粘度稳定性。公开了具有结构单元的TPU组分,其中所述结构单元中的至少一个具有式-O-R<sup>1</sup>-O-Ar-O-R<sup>2</sup>-O-,其中Ar是具有至少一个芳香环的C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳基;R<sup>1</sup>是C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烷基;和R<sup>2</sup>是C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烷基。基于该组合物的总重量,所述热塑性聚氨酯(TPU)组分可以以约1重量%至约40重量%,例如约2重量%至约30重量%,如约3重量%至约20重量%,合适地约5重量%至约10重量%的量存在于可固化氰基丙烯酸酯组合物中。



CN 111433244 B

[接上页]

(56) 对比文件

US 5312864 A,1994.05.17

US 2015315426 A1,2015.11.05

CN 104937056 A,2015.09.23

CN 101928541 A,2010.12.29

CN 102504708 A,2012.06.20

CN 1138614 A,1996.12.25

Alice B. W. Brochu等

.Microencapsulation of 2-octylcyanoacrylate tissue adhesive for self-healing acrylic bone cement.《JOURNAL OF BIOMEDICAL MATERIALS RESEARCH B: APPLIED BIOMATERIALS》.2012,第1764-1772页.

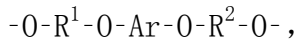
鲁钢等.氨基丙烯酸乙酯胶粘剂增韧增稠改性.《南京化工大学学报》.2001,第88-91页.

1. 一种可固化氰基丙烯酸酯组合物,其包括:

(i) 氰基丙烯酸酯;和

(ii) 具有由结构单元形成的链的热塑性聚氨酯;

其中,所述热塑性聚氨酯(ii)的链的结构单元中的至少一个具有下式:



其中:

Ar是具有至少一个芳香环的 $C_6-C_{20}$ 芳基;

$R^1$ 是 $C_2-C_{10}$ 烷基;和

$R^2$ 是 $C_2-C_{10}$ 烷基,

并且其中式 $-O-R^1-O-Ar-O-R^2-O-$ 衍生自式 $HO-R^1-O-Ar-O-R^2-OH$ 的扩链剂,

其中基于所述组合物的总重量,所述热塑性聚氨酯(ii)以1重量%至40重量%存在于所述可固化氰基丙烯酸酯组合物中。

2. 如权利要求1所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中热塑性聚氨酯(ii)以2重量%至30重量%存在于所述可固化氰基丙烯酸酯组合物中。

3. 如权利要求1所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中热塑性聚氨酯(ii)以3重量%至20重量%存在于所述可固化氰基丙烯酸酯组合物中。

4. 如权利要求1所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中热塑性聚氨酯(ii)以5重量%至10重量%存在于所述可固化氰基丙烯酸酯组合物中。

5. 如权利要求1所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中具有式 $-O-R^1-O-Ar-O-R^2-O-$ 的结构单元中的芳基Ar选自:苯、甲苯、二甲苯、乙苯、三甲苯、四甲苯、二乙苯、三乙苯、萘、甲基萘、二甲基萘、三甲基萘、四乙苯、四甲基萘、五甲基萘、六甲基萘、乙基萘、二乙基萘或三乙基萘。

6. 如权利要求1所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中具有式 $-O-R^1-O-Ar-O-R^2-O-$ 的结构单元中的芳基Ar是苯基或萘基。

7. 如权利要求1所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中具有式 $-O-R^1-O-Ar-O-R^2-O-$ 的结构单元中的烷基 $R^1$ 和 $R^2$ 中的至少一个是 $C_2$ 烷基。

8. 如权利要求1所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中具有式 $-O-R^1-O-Ar-O-R^2-O-$ 的结构单元中的烷基 $R^1$ 和 $R^2$ 都是 $C_2$ 烷基。

9. 如权利要求1所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中具有式 $-O-R^1-O-Ar-O-R^2-O-$ 的结构单元由对苯二酚双(2-羟乙基)醚形成。

10. 根据权利要求1所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中基于所述热塑性聚氨酯(ii)的总重量,具有式 $-O-R^1-O-Ar-O-R^2-O-$ 的结构单元以0.5重量%至50重量%的量存在于所述热塑性聚氨酯(ii)中。

11. 根据权利要求10所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中具有式 $-O-R^1-O-Ar-O-R^2-O-$ 的结构单元以1重量%至20重量%的量存在于所述热塑性聚氨酯(ii)中。

12. 根据权利要求10所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中具有式 $-O-R^1-O-Ar-O-R^2-O-$ 的结构单元以5重量%至10重量%的量存在于所述热塑性聚氨酯(ii)中。

13. 如权利要求1所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中所述热塑性聚氨酯(ii)是使用选自以下组成的组的多元醇制备的:聚酯多元醇、共聚酯多元醇、聚醚多元醇和共聚醚

多元醇。

14. 如权利要求13所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中所述聚酯多元醇是聚己内酯多元醇。

15. 如权利要求13所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中所述共聚酯多元醇是共聚己内酯多元醇。

16. 如权利要求13所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中用于制备热塑性聚氨酯(ii)的多元醇是聚酯多元醇或共聚酯多元醇。

17. 如权利要求16所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中用于制备热塑性聚氨酯(ii)的多元醇是由二羧酸和1,6-己二醇形成的共聚酯多元醇。

18. 如权利要求16所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中用于制备热塑性聚氨酯(ii)的多元醇是由二羧酸和1,6-己二醇形成的直链聚酯多元醇,并且其中根据ASTM E222测量,所述直链聚酯多元醇具有1至60mg KOH/g的羟值。

19. 如权利要求18所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中所述直链聚酯多元醇具有16至54mg KOH/g的羟值。

20. 如权利要求18所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中所述直链聚酯多元醇具有27至34mg KOH/g的羟值。

21. 根据权利要求1所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中所述氰基丙烯酸酯(i)选自2-氰基丙烯酸乙酯和 $\beta$ -甲氧基氰基丙烯酸酯。

22. 根据权利要求1所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中基于所述氰基丙烯酸酯组合物的总重量,所述氰基丙烯酸酯组分以50重量%至99重量%的量存在。

23. 根据权利要求1所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中基于所述氰基丙烯酸酯组合物的总重量,所述氰基丙烯酸酯组分以60重量%至90重量%的量存在。

24. 根据权利要求1所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中基于所述氰基丙烯酸酯组合物的总重量,所述热塑性聚氨酯(ii)以5重量%至20重量%的量存在。

25. 根据权利要求1所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,还包括稳定剂,基于所述氰基丙烯酸酯组合物的总重量,所述稳定剂的量为0.0005重量%至5重量%。

26. 根据权利要求25所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中所述稳定剂选自 $\text{BF}_3$ 、 $\text{SO}_2$ 或HF。

27. 根据权利要求1所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,还包括超高分子量聚乙烯,基于所述氰基丙烯酸酯组合物的总重量,所述超高分子量聚乙烯的量为0.05重量%至5重量%。

28. 如权利要求1所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中在25℃下储存30天期间,25℃下测量的未固化组合物的粘度与起始粘度相比下降不超过5%。

29. 如权利要求1所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中所述组合物还包括抗氧化剂,基于所述组合物的总重量,所述抗氧化剂的量为0.01重量%至1重量%。

30. 如权利要求29所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中所述抗氧化剂的量为0.1重量%至0.8重量%。

31. 如权利要求29所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中所述抗氧化剂的量为0.2重量%至0.5重量%。

32. 如权利要求29所述的可固化氰基丙烯酸酯组合物,其中所述抗氧化剂是四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯。

33. 制备可固化氰基丙烯酸酯组合物的方法,所述组合物当在25℃下储存时保持稳定粘度至少30天,所述粘度在25℃下测量,其中所述方法涉及制备包括60重量%至90重量%的氰基丙烯酸酯和1重量%至40重量%的热塑性聚氨酯的组合物,其中百分比是基于所述组合物的总重量的重量百分比,并且其中所述热塑性聚氨酯已经由以下制备:

多元醇,选自聚酯多元醇、共聚酯多元醇、聚醚多元醇和共聚醚多元醇;和

异氰酸酯化合物,选自1,4-二异氰酸苯酯、甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、聚亚甲基聚(苯基异氰酸酯)、1,5-萘二异氰酸酯、二甲基联苯二异氰酸酯、1,3-二甲苯二异氰酸酯、对-1,1,4,4-四甲基二甲苯二异氰酸酯、间-1,1,3,3-四甲基二甲苯二异氰酸酯、1,6-二异氰酸基-2,4,4-三甲基己烷、1,4-环己烷二异氰酸酯、1,4-环己烷双(亚甲基异氰酸酯)、1,3-双(异氰酸基甲基)环己烷、3-异氰酸基甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯;和

具有式 $\text{HO-R}^1\text{-O-Ar-O-R}^2\text{-OH}$ 的扩链剂,其中Ar是具有至少一个环的 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基; $\text{R}^1$ 是 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 烷基,和 $\text{R}^2$ 是 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 烷基。

34. 根据权利要求33所述的制备可固化氰基丙烯酸酯组合物的方法,所述组合物当在25℃下储存时保持稳定粘度至少30天,所述粘度在25℃下测量,其中所述热塑性聚氨酯已经由以下制备:

多元醇,选自聚酯多元醇、共聚酯多元醇、聚醚多元醇和共聚醚多元醇,和

异氰酸酯化合物,选自1,4-二异氰酸苯酯、甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、聚亚甲基聚(苯基异氰酸酯)、1,5-萘二异氰酸酯、二甲基联苯二异氰酸酯、1,3-二甲苯二异氰酸酯、对-1,1,4,4-四甲基二甲苯二异氰酸酯、间-1,1,3,3-四甲基二甲苯二异氰酸酯、1,6-二异氰酸基-2,4,4-三甲基己烷、1,4-环己烷二异氰酸酯、1,4-环己烷双(亚甲基异氰酸酯)、1,3-双(异氰酸基甲基)环己烷、3-异氰酸基甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯;和

具有式 $\text{HO-R}^1\text{-O-Ar-O-R}^2\text{-OH}$ 的扩链剂,其中所述扩链剂是对苯二酚双(2-羟乙基)醚。

35. 根据权利要求33或34所述的制备可固化氰基丙烯酸酯组合物的方法,其中所述聚酯多元醇是聚己内酯多元醇。

36. 如权利要求33或34所述的制备可固化氰基丙烯酸酯组合物的方法,其中所述共聚酯多元醇是共聚己内酯多元醇。

## 增韧的氰基丙烯酸酯组合物

### 背景技术

#### 技术领域

[0001] 本发明涉及增韧的氰基丙烯酸酯组合物。

[0002] 相关技术的简要说明

[0003] 氰基丙烯酸酯粘合剂组合物是众所周知的,并且广泛用于快速固化、瞬时粘合剂,其具有广泛的用途。参见H.V.Coover,D.W.Dreifus and J.T.O'Connor,"Cyanoacrylate Adhesives" in Handbook of Adhesives,27,463-77,I.Skeist,ed.,Van Nostrand Reinhold,New York,3<sup>rd</sup> ed.(1990)。也参见G.H.Millet"Cyanoacrylate Adhesives" in Structural Adhesives:Chemistry and Technology,S.R.Hartshorn,ed.,Plenum Press,New York,p.249-307(1986)。

[0004] 已经使用多种技术来改进氰基丙烯酸酯组合物的粘合剂性能,例如,提高粘合强度、固定速度、粘合韧性、组合物厚度、组合物颜色等。通常,添加剂的加入已被用于在最终用户产品中赋予这些改进的性能。

[0005] 液态氰基丙烯酸酯组合物的主要缺点之一是固化后的脆性。

[0006] 在O'Connor等的美国专利号4,440,910中,公开了橡胶增韧的氰基丙烯酸酯组合物,其中发现某些有机聚合物,在性质上是弹性体(橡胶),可以赋予增韧的性能。因此,'910专利涉及并要求保护一种可固化粘合剂,其包括基本上无溶剂混合物:(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;其中,该弹性体聚合物选自低级烯烃单体和(i) 丙烯酸酯,(ii) 甲基丙烯酸酯或(iii) 醋酸乙烯酯的弹性体共聚物。更具体地说,'910专利指出,发现丙烯酸类橡胶、聚酯型聚氨酯、乙烯-醋酸乙烯酯、氟化橡胶、异戊二烯-丙烯腈聚合物、氯磺化聚乙烯,和聚醋酸乙烯酯的均聚物特别适于用作氰基丙烯酸酯的增韧添加剂。

[0007] 发现O'Connor等人描述的氰基丙烯酸酯组合物与对照样品相比韧性显著增加,并且还发现其形成的粘合剂粘接具有极好的耐热降解性。

[0008] O'Connor等人公开的在氰基丙烯酸酯粘合剂组合物中赋予有利的增韧性能的丙烯酸类橡胶包括:丙烯酸烷基酯的均聚物;另一种可聚合单体(如低级烯烃)与丙烯酸的烷基或烷氧基酯的共聚物;和丙烯酸的烷基酯或烷氧基酯的共聚物。可以与丙烯酸的烷基酯和烷氧基酯共聚的其他不饱和单体,包括二烯、反应性含卤素的不饱和化合物和其他丙烯酸类单体,如丙烯酰胺。

[0009] 美国专利号5,340,873描述了一种包括高分子量聚酯聚合物的氰基丙烯酸酯组合物,该聚合物提供了改进的抗冲击性以及增强的韧性和柔性。

[0010] 美国专利号6,833,196公开了一种氰基丙烯酸酯粘合剂组合物,其包括具有减少酸生成、增强的韧性和更快的固定速度的丙烯酸类单体增韧剂。

[0011] US7,687,561(Misiak)描述了一种增韧的氰基丙烯酸酯组合物,该组合物基于使用所限定结构式的聚酮材料来增韧该组合物。还提到了与聚酮材料一起使用的一大类共增

韧剂,在其中提到聚酯聚氨酯可以是共增韧剂。

[0012] 日本专利公开JP201157733涉及一种具有高剪切粘合强度、高剥离强度和高冲击强度的氰基丙烯酸酯组合物;该组合物包括氰基丙烯酸酯组分、热塑性聚氨酯弹性体组分和气相法二氧化硅组分。JP201157733提供了一种粘合剂组合物,该组合物包括氰基丙烯酸酯组合物,该氰基丙烯酸酯组合物包括不同类型的TPU弹性体、气相法二氧化硅、自由基聚合抑制剂和/或增塑剂。

[0013] 日本专利公开JP2003199191公开了一种快速固化粘合剂组合物,其包括2-氰基乙基丙烯酸酯、聚氨酯橡胶、邻苯三酚、聚乙二醇(或其衍生物)和磷酸三甲酚酯。JP2003199191的粘合剂用于组装电声转导装置的磁路元件,并且该聚氨酯橡胶可以是热塑性聚氨酯橡胶。

[0014] 日本专利公开JPS62081468涉及一种包括 $\alpha$ -氰基丙烯酸酯、邻苯三酚和聚氨酯橡胶(1-50重量%)的组合物。在JPS62081468的实施例中,公开了铁质橡胶(日本NOK公司制造的聚氨酯未硫化橡胶的产品名称)作为优选的聚氨酯橡胶。

[0015] JP62199668公开了一种粘合剂组合物,其包括 $\alpha$ -氰基丙烯酸酯、邻苯三酚、聚氨酯橡胶和硼酸三甲酯,其中该聚氨酯橡胶可以是热塑性聚氨酯橡胶。该组合物被描述为表现出极佳的粘合强度,该包括拉伸剪切强度、剥离强度和冲击强度,但此外,所述组合物具有改进的储存性能。已知的是,包括氰基丙烯酸酯、邻苯三酚和聚氨酯橡胶的现有技术组合物具有较差的储存稳定性,并且据报告会导致所述组合物中聚氨酯橡胶的降解/水解。储存稳定性的改进归因于其中公开的组合物中存在硼酸三甲酯。

[0016] 已经证明在氰基丙烯酸酯组合物中作为增韧剂的一组弹性体聚合物是由DuPont®制造的丙烯酸甲酯和乙烯的一组共聚物,商品名为VAMAC™,如VAMAC™ N123和VAMAC™ B-124。

[0017] Henkel公司(作为Loctite公司的继任者)自提交'910专利以来已经销售多年橡胶增韧的氰基丙烯酸酯粘合剂产品(商品名BLACKMAX®),该产品使用称为VAMAC™ B-124和N123的DuPont®材料作为橡胶增韧组分。此外,Henkel之前销售透明且基本无色的橡胶增韧的氰基丙烯酸酯粘合剂产品,即LOCTITE® 4203、4204、4205和435,其使用DuPont®材料、VAMAC™ G和VAMAC™ MR作为橡胶增韧组分。

[0018] VAMAC™ VCS橡胶似乎是基础橡胶,VAMAC™产品线的其余成员与其混合配制。VAMAC™ VCS是乙烯、丙烯酸甲酯和具有羧酸固化位点的单体组合的反应产物,一旦形成,则基本上不含加工助剂,例如脱模剂十八烷基胺、复合有机磷酸酯和/或硬脂酸,和抗氧化剂,如取代的二苯基胺。

[0019] 欧洲专利公开号EP2121777公开了一种改进氰基丙烯酸酯组合物韧性的方法,该氰基丙烯酸酯组合物包括石墨片层材料和橡胶增韧剂。该石墨组分的加入给氰基丙烯酸酯粘合剂组合物提供了增强物理性质,包括改进的剪切和剥离强度、断裂韧性和环境耐受性。

[0020] 氰基丙烯酸酯粘合剂材料与其他粘合剂材料相比具有许多优点,如快速固化、能够粘合多种基材的能力和非常好的拉伸强度。然而,如上所述,氰基丙烯酸酯粘合剂材料往往存在固化后脆性的问题。与其他粘合剂相比,它们对冲击、升高的温度和水分抗性较差。

[0021] 已知固化的氰基丙烯酸酯粘合剂具有较差的抗碎性。而且,它们的拉伸强度在升

高的温度下会急剧下降。

[0022] 如上所述,已知可对氰基丙烯酸酯粘合剂增韧。已知只有少数物质可用于赋予固化的氰基丙烯酸酯粘合剂组合物韧性,否则该组合物在固化后较脆。对于缺乏合适的增韧剂有几个原因。氰基丙烯酸酯本身具有化学反应性,并且因此许多物质可以破坏氰基丙烯酸酯的稳定性,导致不合适的聚合,而显著降低可固化产品的储存稳定性,或导致降低使用该组合物能力(例如,将该组合物用作有效粘合剂材料)的反应产物的形成。类似地,例如,不溶于或难溶于ECA(氰基丙烯酸乙酯)或MeOCA(甲氧基氰基丙烯酸酯)的材料不太适合作为这些氰基丙烯酸酯中的增韧剂。鉴别可溶于氰基丙烯酸酯且不会破坏氰基丙烯酸酯稳定性的物质是挑战性的。某些弹性体材料虽然可溶于氰基丙烯酸酯,但随时间推移相分离或是不稳定或不会赋予该组合物任何韧性。在氰基丙烯酸酯组合物中赋予韧性的一些材料具有去稳定化的效果。

[0023] 当在室温(25℃)下储存时,在氰基丙烯酸酯组合物中使用增韧剂可以导致氰基丙烯酸酯组合物的粘度逐渐但非常显著的下降。这种不稳定的粘度不是所期望的。

[0024] 例如,在“Hydrogen bonding and morphological structure of segmented polyurethanes based on hydroquinone-bis( $\beta$ -hydroxyethyl) ether as a chain extender”(1999),Journal of Applied Polymer Science,Volume 72,Issue 14.”中已经公开了在聚氨酯组合物中HQEE作为扩链剂的用途。这一公开的全部内容在此以引用的方式并入本文。

[0025] 类似地,从对苯二酚醚衍生物获得的一系列聚氨酯材料,其中这些衍生物用作扩链剂,例如在“Synthesis and properties of segmented polyurethanes with hydroquinone ether derivatives as chain extender”(2015),Journal of Polymer Research,Volume 22,Issue 149中所公开的。这一公开的全部内容在此以引用的方式并入本文。

[0026] 此外,众所周知的是,氰基丙烯酸酯,如在室温下为液体的可固化氰基丙烯酸酯组分,对于许多材料来说通常是不良溶剂。因此,溶解度问题排除了许多否则可以用作增韧剂的组分。

[0027] 尽管有上述规定,仍希望提供增韧的、但储存稳定且具有良好粘合强度的氰基丙烯酸酯组合物。

## 发明内容

[0028] 在一个方面,本发明提供了一种可固化氰基丙烯酸酯组合物,其包括:

[0029] (i) 氰基丙烯酸酯;和

[0030] (ii) 具有由结构单元形成的链的热塑性聚氨酯(TPU);

[0031] 其中,该热塑性聚氨酯(ii)的链的结构单元中的至少一个具有下式:

[0032]  $-O-R^1-O-Ar-O-R^2-O-$ ,

[0033] 其中:

[0034] Ar是具有至少一个芳香环的 $C_6-C_{20}$ 芳基;

[0035]  $R^1$ 是 $C_2-C_{10}$ 烷基;和

[0036]  $R^2$ 是 $C_2-C_{10}$ 烷基;



[0037] 并且其中基于该组合物的总重量,该热塑性聚氨酯(TPU) (ii) 以约1重量%至约40重量%,例如约2重量%至约30重量%,如约3重量%至约20重量%,合适地约5重量%至约10重量%存在于可固化氰基丙烯酸酯组合物中。

[0038] 有利地,当在室温(25℃)下储存时,这类组合物表现出长期粘度稳定性(即至少30天),同时通过T剥离试验测定仍保持良好的粘合强度。本文所使用的表现出“粘度稳定性”(或“稳定粘度”)的组合物是指在储存30天后测定的粘度(在25℃温度下测定)相对于在“T=0”测定的初始粘度未降低或降低不超过5%的组合物。T=0是指组合物配制后的即刻时间。

[0039] 有利地,这类组合物还表现出作为温度函数的粘度上可逆性的变化,这为这类组合物提供了抗热循环性。

[0040] 具有式 $-O-R^1-O-Ar-O-R^2-O-$ 的结构单元中的芳基Ar可以选自:苯、甲苯、二甲苯、乙苯、三甲苯、四甲苯、二乙苯、三乙苯、萘、甲基萘、二甲基萘、三甲基萘、四乙苯、四甲基萘、五甲基萘、六甲基萘、乙基萘、二乙基萘或三乙基萘。

[0041] 具有式 $-O-R^1-O-Ar-O-R^2-O-$ 的结构单元中的芳基Ar可以是苯基或萘基。具有式 $-O-R^1-O-Ar-O-R^2-O-$ 的结构单元中的烷基 $R^1$ 和 $R^2$ 中的至少一个可以是 $C_2$ 烷基。合适地,具有式 $-O-R^1-O-Ar-O-R^2-O-$ 的结构单元中的烷基 $R^1$ 和 $R^2$ 都是 $C_2$ 烷基。

[0042] 例如,在具有式 $-O-R^1-O-Ar-O-R^2-O-$ 的结构单元中,Ar可以是 $C_6$ 芳基,如苯基,并且烷基 $R^1$ 和 $R^2$ 可以都是 $C_2$ 烷基。

[0043] 具有所述式的结构单元可以由对苯二酚双(2-羟乙基)醚(HQEE)形成。

[0044] 在本发明的可固化氰基丙烯酸酯组合物中,基于该热塑性聚氨酯(ii)的总重量,具有式 $-O-R^1-O-Ar-O-R^2-O-$ 的结构单元可以以约0.5重量%至约50重量%,如约1重量%至约20重量%,例如约5重量%至约10重量%的量存在于热塑性聚氨酯(TPU) (ii) 中。

[0045] 该热塑性聚氨酯(TPU) 增韧剂可以使用选自以下组的多元醇制备:聚酯多元醇、共聚酯多元醇、聚醚多元醇、共聚醚多元醇、聚己内酯多元醇和/或共聚己内酯多元醇。合适地,用于制备热塑性聚氨酯(TPU) (ii) 的多元醇是聚酯多元醇或共聚酯多元醇。用于制备热塑性聚氨酯(TPU) (ii) 的多元醇可以是由二羧酸和1,6-己二醇形成的共聚酯。例如,用于制备热塑性聚氨酯(TPU) (ii) 的多元醇可以是由二羧酸和1,6-己二醇形成的直链聚酯多元醇,其中根据ASTM E222测量,该直链聚酯多元醇具有约1至约60mg KOH/g的羟值,例如约16至约54mg KOH/g,如约27至34mg KOH/g的羟值。

[0046] 例如,所述可固化氰基丙烯酸酯组合物的氰基丙烯酸酯组分(i) 可以选自2-氰基丙烯酸乙酯和 $\beta$ -甲氧基氰基丙烯酸酯。

[0047] 基于该氰基丙烯酸酯组合物的总重量,该氰基丙烯酸酯组分可以以约50重量%至约99重量%的量存在。合适地,基于该氰基丙烯酸酯组合物的总重量,该氰基丙烯酸酯组分以约60重量%至约90重量%的量存在。

[0048] 合适地,基于该氰基丙烯酸酯组合物的总重量,该热塑性聚氨酯以约1重量%至约40重量%的量存在,例如,基于该氰基丙烯酸酯组合物的总重量,该热塑性聚氨酯以约5重量%至约20重量%的量存在。

[0049] 根据本发明的可固化氰基丙烯酸酯组合物还可以包括稳定剂,例如,如“Lewis酸稳定剂”或“Brønsted酸稳定剂”,基于该氰基丙烯酸酯组合物的总重量,所述稳定剂以约

0.0005重量%至约5重量%的量存在。例如,稳定剂可以是三氟化硼(BF<sub>3</sub>)、二氧化硫(SO<sub>2</sub>)或氟化氢(HF)。术语“稳定剂”是指例如通过抑制该氰基丙烯酸酯组合物的过早聚合来稳定该氰基丙烯酸酯组分的物质。

[0050] 任选地,本发明的可固化氰基丙烯酸酯组合物还可以包括超高分子量聚乙烯,基于该氰基丙烯酸酯组合物的总重量,该超高分子量聚乙烯以约0.05重量%至约5重量%的量存在。本文所用的“超高分子量聚乙烯”是指分子量为3,000,000-5,000,000g/mol的聚乙烯。这类任选存在的超高分子量聚乙烯组分可以是微粒的形式,或表面改性微粒的形式。作为非限制性示例,一种这类任选组分是INHANCE®UH-1250(“UH-1250”),其包括具有平均尺寸53μm的超高分子量聚乙烯的表面改性微粒。作为非限制性示例,一种这类任选组分是INHANCE®UH-1080(“UH-1080”),其包括具有平均尺寸125μm的超高分子量聚乙烯的表面改性微粒。

[0051] 本发明提供了可固化的氰基丙烯酸酯组合物,其中当在25℃下储存时,未固化组合物在25℃下的粘度在30天内与起始粘度相比降低不超过5%。

[0052] 任选地,本发明的可固化氰基丙烯酸酯组合物还可以包括抗氧化剂,基于该组合物的总重量,该抗氧化剂以约0.01重量%至约1重量%,如约0.1重量%至约0.8重量%,如约0.2重量%至约0.5重量%的量存在。作为非限制性示例,这类抗氧化剂可以是Irganox 1010。Irganox是注册商标;Irganox 1010是四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸)季戊四醇酯。

[0053] 本发明提供了一种制备可固化氰基丙烯酸酯组合物的方法,所述可固化氰基丙烯酸酯组合物在25℃下保持粘度稳定至少30天,其中该方法涉及制备包括约60重量%至约90重量%的氰基丙烯酸酯和约1重量%至约40重量%的TPU的配制物,其中该百分比是基于该组合物总重量的重量百分比,并且其中TPU已经由以下制备:

[0054] 多元醇,选自聚酯多元醇、共聚酯多元醇、聚醚多元醇、共聚醚多元醇、聚己内酯多元醇和共聚己内酯多元醇;和

[0055] 异氰酸酯化合物,选自1,4-二异氰酸苯酯(PPDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(2,4'-MDI)、聚亚甲基聚(苯基异氰酸酯)(PMDI)、1,5-萘二异氰酸酯(NDI)、二甲基联苯二异氰酸酯(TODI)、1,3-二甲苯二异氰酸酯(XDI)、对-1,1,4,4-四甲基二甲苯二异氰酸酯(p-TMXI)、间-1,1,3,3-四甲基二甲苯二异氰酸酯(m-TMXDI)、1,6-二异氰酸基-2,4,4-三甲基己烷、1,4-环己烷二异氰酸酯(CHDI)、1,4-环己烷双(亚甲基异氰酸酯)(BDI)、1,3-双(异氰酸基甲基)环己烷(H6XDI)、3-异氰酸基甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(IPDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯(H12MDI)、三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯;和

[0056] 具有式HO-R<sup>1</sup>-O-Ar-O-R<sup>2</sup>-OH的扩链剂,其中Ar是具有至少一个环的C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳基;R<sup>1</sup>是C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烷基,和R<sup>2</sup>是C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烷基。

[0057] 在所述方法中,具有式HO-R<sup>1</sup>-O-Ar-O-R<sup>2</sup>-OH的扩链剂可以是对苯二酚双(2-羟乙基)醚(HQEE)。

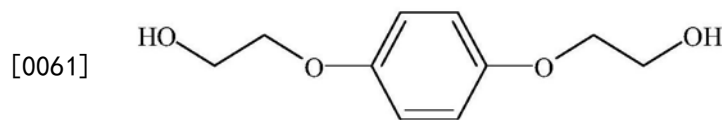
## 具体实施方式

[0058] 本发明涉及TPU材料作为氰基丙烯酸酯粘合剂组合物用增韧剂的用途,其中扩链

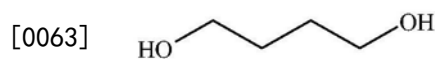
剂用于TPU的合成；其中，该扩链剂希望地具有式HO-R<sup>1</sup>-O-Ar-O-R<sup>2</sup>-OH，其中Ar为具有至少一个环的C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳基，R<sup>1</sup>为C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烷基，和R<sup>2</sup>为C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烷基。将理解的是，R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>可以相同或不同。作为示例，一种这类合适的扩链剂是对苯二酚双(2-羟乙基)醚(见下文“结构1”)。[“HQEE”是对苯二酚双(2-羟乙基)醚的缩写]。HQEE的国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)名称为：2,2'-[1,4-亚苯基双(氧基)]二乙醇。结构单元-O-R<sup>1</sup>-O-Ar-O-R<sup>2</sup>-O-可以视为扩链剂。

[0059] 对苯二酚双(2-乙基)醚(HQEE)是一种扩链剂，通常用于TPU型材料(结构1)的生产和制备。不受任何定理的约束，认为基于HQEE具有更大的刚度和在TPU非晶区中的不溶性，HQEE具有增加引入HQEE的TPU中H键位的相互作用的效果，从而导致，与其中使用1,4-丁二醇(BDO；结构2)作为扩链剂的相应TPU相比较，基于HQEE的TPU内HQEE硬链段(结构1)更好的相分离。

[0060] 当在结构上引入到TPU中时，如上所述的扩链剂形成具有化学式-O-R<sup>1</sup>-O-Ar-O-R<sup>2</sup>-O-的结构单元。



[0062] 扩链剂；结构1：对苯二酚双(2-羟乙基)醚；(HQEE)



[0064] 扩链剂；结构2：1,4-丁二醇(BDO)

[0065] 使用基于例如HQEE(结构1,上文)的扩链剂的TPU作为氰基丙烯酸酯组合物用增韧剂或基于化学式HO-R<sup>1</sup>-O-Ar-O-R<sup>2</sup>-OH所述的其他扩链剂的TPU作为氰基丙烯酸酯组合物用增韧剂为可固化氰基丙烯酸酯组合物赋予长期粘度稳定性(在25℃下至少30天)，并且赋予在一系列指标(例如，随后固化的组合物的拉伸强度)上改进的长期性能(≥30天)。在本发明中，HQEE可以用作TPU合成的扩链剂。将这类TPU作为氰基丙烯酸酯组合物用增韧剂赋予所得组合物在室温(25℃)下长期(≥30天)的粘度稳定性。

[0066] 当所述组合物储存在室温(25℃)下时，TPU材料用作氰基丙烯酸酯组合物中增韧剂可以导致氰基丙烯酸酯组合物的粘度逐渐但明显显著下降(见图1和图4)。当对该组合物进行热加速老化时，更快地检测到粘度的下降。令人惊讶的是，用根据本发明的TPU材料增韧的可固化氰基丙烯酸酯组合物在室温(25℃)下储存30天时未显示出粘度的这类下降。

[0067] 根据本发明用作可固化氰基丙烯酸酯组合物增韧剂的TPU材料是为氰基丙烯酸酯粘合剂材料提供赋予韧性的替代方法(即，降低固化的组合物的脆性)的一组材料。TPU为PE/PMA共聚物基增韧剂(如来自DuPont®的Vamac™)提供了替代方案。

[0068] 本发明中使用的TPU易溶于氰基丙烯酸酯，并且在氰基丙烯酸酯基组合物中通常是化学稳定的。

[0069] 本发明中使用的TPU可以通过本领域中众所周知的技术以高纯度制备。正如本文中所用的，术语“实施例TPU”是指存在于其中实施例组合物之一中的TPU。正如本文中所用的，术语“对比实施例TPU”是指存在于对比实施例组合物之一中的TPU。

[0070] 热塑性聚氨酯(TPU)通常是具有硬链段和软链段的多嵌段共聚物，其可以通过异氰酸酯与直链聚合物多元醇和低分子量二醇(作为扩链剂)的加聚反应来制备。该软链段形成弹性体基质，从而提供聚合物弹性特性。该硬链段通常作为多功能连接点，其既起到物理

交联的作用,又起到增强填料的作用。正如本文中所述的,术语“扩链剂”被理解为TPU合成中所用的组分,并且其在结构引入到TPU中,并且其与多元醇组分不同,并且也与异氰酸酯组分不同。“基于”某些扩链剂的TPU(例如,“HQEE基TPU”,或例如,“BDO基TPU”)是指如下TPU,其中所述扩链剂已经用于所述TPU的合成,或其中所述扩链剂在所述TPU中形成结构单元。

[0071] 使用某些TPU材料(例如,如基于丁二醇扩链剂(结构2)的那些材料)作为氰基丙烯酸酯组合物用增韧剂通常导致,当在室温(25℃)下储存时,该氰基丙烯酸酯组合物的粘度逐渐但非常显著的下降。并且当对该组合物进行热加速老化时,粘度下降更快。这类粘度下降本身是不希望的,并且还可以与其他性能的降低相关,如拉伸强度,例如,根据标准程序ASTM-710/ISO 11339使用T剥离试验来进行测量。当TPU已经作为氰基丙烯酸酯组合物中增韧剂进行测试时,遇到在室温(25℃)下粘度的不希望的下降,之前阻碍了该技术在该领域的进一步开发和商业化。

[0072] 本发明涉及某些TPU材料作为氰基丙烯酸酯粘合剂组合物用增韧剂的用途,其中扩链剂用于TPU的合成,得到TPU具有式 $-O-R^1-O-Ar-O-R^2-O-$ 的结构单元,其中Ar为具有至少一个环的 $C_6-C_{20}$ 芳基, $R^1$ 为 $C_2-C_{10}$ 烷基, $R^2$ 为 $C_2-C_{10}$ 烷基。作为示例,一种这类合适的扩链剂是对苯二酚双(2-羟乙基)醚。“HQEE”是对苯二酚双(2-羟乙基)醚的缩写。使用国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的命名法,HQEE的名称为2,2'-[1,4-亚苯基双(氧基)]二乙醇。

[0073] 适用于本发明的TPU材料由至少三个结构单元组成。所述结构单元可以来自三个组分:(1)多元醇,(2)含有两个或更多个异氰酸酯基的化合物,如亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI),和(3)低分子量扩链剂,例如二醇。

[0074] 在这种情况下,通过异氰酸酯基与其他组分上的醇基反应形成聚氨酯。例如,扩链剂可以包括短链二醇或较不常见的低聚二醇。例如,通常用于TPU和本领域已知的扩链剂包括1,4-丁二醇或促进TPU网络交联的三醇。已经制备了TPU材料,并测试了其作为氰基丙烯酸酯粘合剂组合物用增韧剂的能力和性能。使用如1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,8-辛二醇和1,12-十二烷二醇等几种扩链剂制备了TPU,并对所有这些TPU作为氰基丙烯酸酯组合物中增韧剂进行了测试;然而,使用上述扩链剂制备的TPU均不能赋予在25℃下氰基丙烯酸酯组合物长期( $\geq 30$ 天)的粘度稳定性以及所需的韧性。

[0075] 本发明的组合物在室温(25℃)下表现出长期的粘度稳定性(例如,至少1个月)。当在室温下固化和在90℃下固化时,根据本发明的组合物在一系列材料上也表现出良好的拉伸强度和良好的T剥离强度。因此,本发明提供了在室温(25℃)下具有粘度长期稳定性的氰基丙烯酸酯组合物。

[0076] 本发明的组合物还表现出作为温度函数的粘度上可逆性的变化,其有利地为该组合物提供了抗热循环性。

[0077] 合适的多元醇包括在结构中有至少两个羟基(OH)的多元醇。该多元醇还可以有其他基团,如酯、醚、碳酸酯、羧酸、酰胺基、氰基、半缩醛或卤素。合适的多元醇可以是聚酯多元醇。聚醚多元醇也是合适的多元醇。聚碳酸酯多元醇也是合适的。合适的多元醇示例包括高度或部分结晶的聚酯或共聚酯;例如,Dynacoll 7360。Dynacoll 7360是一种基于己二酸(己烷-1,6-二酸)和1,6-己二醇的部分结晶共聚酯,其羟值为27至34mg KOH/g(根据标准程序DIN 53240测定),酸值 $< 2$ mg KOH/g(根据标准程序DIN 53402测定),熔点为60℃(通过差

示扫描量热法测定),软化点为65°C(根据标准程序ISO 4625通过环球仪器测定),80°C时的粘度为约2,000mPa·s(使用Brookfield LVT 4粘度计测定),分子量(得自羟值)为约3,500。

[0078] 例如,另一种合适的聚酯多元醇是Dynacoll 7380,其是十二烷二酸与1,6-己二醇的聚酯,OH值为约27至约34。例如,合适的聚酯多元醇可以包括二羧酸与1,6-己二醇的聚酯。例如,其他合适多元醇的其他示例包括固体部分/高度结晶的共聚酯Dynacoll 7361、7363和7390。Dynacoll 7000系列多元醇购自Evonik。合适多元醇的其他示例包括以伯羟基封端的直链聚醚二醇,例如以羟基封端的聚己内酯,例如以羟基封端的聚己内酯-嵌段-聚四氢呋喃-嵌段-聚己内酯,例如,如Terathane 2000PTMEG。合适的多元醇的其他示例包括固体或半固体高度结晶的共聚酯,如来源于伯羟基封端的己内酯单体的直链聚酯二醇,如Perstorp市售的Capa 2201。Dynacoll、Capa和Terathane是注册商标。

[0079] 例如,适用于形成聚合物多元醇的聚酯主要是含有末端OH基团的直链聚合物(聚酯多元醇),如含有两个或三个,特别是两个末端OH基团的聚合物。这类聚酯多元醇的酸值一般在约10以下,并且例如在约3以下。具有约1,000至约50,000,例如约2,000至约15,000或约2,500至约5,000的分子量的聚酯适合用作根据本发明的聚合物多元醇。例如,可以使用通过低分子量醇(更特别的直链或支链、饱和或不饱和、脂肪族或芳香族醇)的反应获得的聚酯。这类醇的示例是二甘醇、乙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、2-甲基丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇、戊烷-1,5-二醇、己烷-1,6-二醇、庚烷-1,7-二醇、辛烷-1,8-二醇、壬烷-1,9-二醇、癸烷-1,10-二醇以及通过逐步延伸所述化合物的碳链获得的相应高级同系物,例如,2,2,4-三甲基戊烷-1,5-二醇、2,2-二甲基丙烷-1,3-二醇、1,4-二羟甲基环己烷、1,4-二乙醇环己烷、2-甲基-2-丁基丙烷-1,3-二醇、2,2-二甲基丁烷-1,4-二醇、1,4-二羟甲基环己烷、羟基新戊酸新戊二醇酯、二甘醇、三甘醇、甲基二乙醇胺或含8至约30碳原子的芳香族-脂肪族或芳香族-脂环族二醇,杂环系统或碳环系统,如萘,或更特别地,苯衍生物,如双酚A,用作芳族结构,2x对称乙氧基化双酚A,2x对称丙氧基化双酚A,更高乙氧基化或丙氧基化双酚A衍生物或双酚F衍生物,上述双酚A和双酚F衍生物的氢化产物,或上述化合物中的化合物或者两种或更多种化合物的混合物与含2至约8个碳原子的环氧烷烃或两种或更多种这类环氧烷烃的混合物的相应反应的产物。

[0080] 例如,可以通过缩聚得到合适的聚酯多元醇。因此,二元醇或三元醇或其两种或更多种的混合物可以与二羧酸或三羧酸或其两种或更多种的混合物或其活性衍生物缩合形成聚酯多元醇。例如,合适的二羧酸是琥珀酸及其含有不超过44个碳原子的更高级同系物,不饱和二羧酸,如马来酸或富马酸,和芳香族二羧酸,特别是异构邻苯二甲酸,如邻苯二甲酸、间苯二甲酸或对苯二甲酸。例如,合适的三羧酸是柠檬酸或偏苯三甲酸。所提到的二羧酸中的至少一个和具有残留OH基团含量的甘油的聚酯多元醇特别适合于本发明的目的。特别合适的醇是己二醇、乙二醇、二甘醇或新戊二醇或其两种或更多种的混合物。特别合适的酸为邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸或己二酸及其混合物。

[0081] 例如,其他适合作为制备聚酯的多元醇组分的多元醇是二甘醇或分子量(Mn)为约100至约22,000,例如约200至约15,000或约300至约10,000,如约500至约2,000的较高级聚乙二醇。

[0082] 适合用作本发明目的的聚合物多元醇的聚酯特别地包括多元醇(如二元醇类(任

选地与少量三元醇一起))和多元羧酸(如二元羧酸)的反应产物。代替游离的多羧酸,也可以使用相应的多羧酸酐或相应的多羧酸酯与含有例如1至8个碳原子的醇(当其存在时)。多羧酸可以是脂肪族、脂环族、芳香族和/或杂环。其可以任选地被取代,例如被烷基、烯基、醚基或卤素取代。例如,合适的多羧酸是琥珀酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三甲酸、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、四溴邻苯二甲酸酐、桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、戊二酸酐、马来酸、马来酸酐、富马酸、二聚体脂肪酸或三聚体脂肪酸或其两种或更多种的混合物。少量单官能团脂肪酸可以任选地存在于该反应混合物中。

[0083] 例如,相应的聚酯可以含有末端羧基。也可以至少部分使用由内酯(例如, $\epsilon$ -己内酯)或羟基羧酸(例如, $\omega$ -羟基己酸)获得的聚酯。

[0084] 为了制备聚酯多元醇,有益的是可以使用相应的酸衍生物,如羧酸酐或羧酸氯化物(如果有),而不是二羧酸本身。

[0085] 合适地,乙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、2-甲基丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇、己烷-1,6-二醇、2,2-二甲基丙烷-1,3-二醇、1,4-二羟甲基环己烷、1,4-二乙醇环己烷和2,2-双-(4-羟基亚苯基)-丙烷(双酚A)的乙氧基化或丙氧基化产物可以用于聚酯多元醇的制备。根据提供有相应聚合物多元醇的多异氰酸酯预聚物所需的性能,上述聚酯多元醇可以单独使用,或者也可以两种或更多种的上述聚酯多元醇以不同的数量比例的混合物的形式用于制备多异氰酸酯预聚物。例如,用于制备聚酯多元醇的合适内酯是二甲基丙内酯、 $\gamma$ -丁内酯或 $\epsilon$ -己内酯。

[0086] 聚醚多元醇也适合用作TPU制备中的聚合物多元醇。聚醚多元醇被理解为具有醚键的基本上直链化合物,其含有如上文所定义的末端OH基团。例如,通过环醚(如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或四氢呋喃)聚合或两个或更多个在亚烷基中含有2至12个碳原子的环氧烷烃与含有两个活性氢原子的起始分子的混合物反应,可以制备合适的聚醚多元醇。特别地,合适的环氧烷烃是环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、环氧氯丙烷、1,2-环氧丁烷或2,3-环氧丁烷或其两种或更多种的混合物。

[0087] 聚醚多元醇的聚合通常在碱作为催化剂的情况下进行。例如,合适的聚醚多元醇可以包括通过环氧乙烷或环氧丙烷任选地与 $C_4$ - $C_{12}$ 环氧烷烃混合物的聚合获得的聚亚烷基二醇。例如,合适的聚醚多元醇可以包括含有 $C_3$ 或 $C_4$ 单元或两者都含有的聚乙二醇,其可以通过环氧乙烷与环氧丙烷或环氧丁烷或其混合物的共聚来获得。用Co—Zn氰化物络合催化获得的聚醚也是合适的。

[0088] 合适地,通过将环氧乙烷和环氧丙烷或其混合物加成到含有伯、仲或叔OH基团的二醇或三醇或两种或更多种此类二醇或三醇混合物(作为起始分子)上获得的聚亚烷基二醇可以用作聚醚多元醇。基本上,合适的起始分子是水或任何单官能或多官能低分子量醇或其混合物,尽管使用二元或三元醇作为多元醇(例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇及其更高同系物,新戊二醇、甘油、三羟甲基丙烷、三羟乙基丙烷、季戊四醇、葡萄糖、山梨醇、甘露醇或其两种或更多种的混合物)作为起始分子制备的聚亚烷基二醇是合适的。

[0089] 聚亚烷基二醇可以单独使用,即作为具有分子量分布(通常环氧烷烃在碱催化加成至水或其他起始分子中所形成的)的加聚产物。然而,不同分子量分布的不同聚亚烷基二

醇混合物也可以用于制备多异氰酸酯预聚物。也可以使用仅在起始分子上加成有一种环氧烷烃化合物形成的聚亚烷基二醇。然而,通过各种环氧烷烃加成获得的聚亚烷基二醇也是合适的。其可以是嵌段共聚物和统计共聚物。

[0090] 可以通过多羧酸与聚醚的缩聚反应得到的含有醚基和酯基的聚合物多元醇,也适合作为用于本发明目的的聚合物多元醇。基本上,上述多羧酸和聚醚适用于这一目的。

[0091] 可以通过与单醇或多元醇一起的环氧化油(例如环氧大豆油)的开环获得的含有酯基和醚基的聚合物多元醇,也适用作为聚合物多元醇。

[0092] 在本发明中,聚酯多元醇可以用作可固化氰基丙烯酸酯组合物用TPU增韧剂制备中的聚合物多元醇。合适的聚酯多元醇具有至少约500(如至少约1,000,例如约1,500至约10,000,或约2,000至约9,000)的分子量。上述Evonik销售的Dynacoll系列(例如Dynacoll 7360/7361/7362/7380)的聚酯多元醇适用于本发明的目的。聚醚多元醇(例如,聚己内酯或C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>环氧烷烃)和聚碳酸酯多元醇也是适用的。BASF销售的Lupranol系列的聚醚多元醇,例如Dow Chemicals的Lupranol 1000或Voranol P2000适合用于本发明的目的。

[0093] 例如,聚碳酸酯也可以用作根据本发明的聚合物多元醇。例如,可以使用的合适的聚碳酸酯包括含有至少两个OH基团(例如,末端OH基团)的基本上直链分子。例如,通过上述二元醇之一或两种或更多种这类二元醇与光气的混合物的反应制备相应的聚碳酸酯多元醇。

[0094] 例如,含有三个或更多个官能团和3至约15个碳原子(如约3至约10个碳原子)的脂肪族醇可以用于制备聚合物多元醇,基于该多异氰酸酯预聚物中存在的聚合物多元醇的总重量,其量为不超过约10重量%或约5重量%。例如,合适的这类化合物是三羟甲基丙烷、三羟乙基丙烷、甘油、季戊四醇、山梨醇、甘露醇和其他每分子含有不超过约10个OH基团的糖醇。所提到化合物的相应衍生物(其可以通过与含有2至约4个碳原子的环氧烷烃或两种或更多种这类环氧烷烃的混合物反应得到)也可以用于制备聚合物多元醇。所提到化合物可以单独使用,也可以两种或更多种所提到化合物的混合物形式使用。

[0095] 上述类别中适合用作聚合物多元醇的化合物可以已经存在于适合用作聚合物多元醇的分子量范围内。然而,上述类别中分子量低于适合用作聚合物多元醇的分子量或低于本发明目的所需分子量的化合物同样可以用于制备聚合物多元醇。在这一情况下,根据本发明,将可以通过与相应的双官能化合物反应将所述类别的这类化合物扩展直到获得所需或所要的分子量。例如,二羧酸、双功能环氧化合物或二异氰酸酯适合用于这一目的。例如,二异氰酸酯可以用于本发明。

[0096] 作为示例,可以用于合成在本发明可固化氰基丙烯酸酯组合物中用作增韧剂的TPU的合适的多元醇可以包括:结晶或部分结晶多元醇,如(共)聚酯多元醇,或(共)聚醚多元醇,合适地,(共)聚酯多元醇。

[0097] 市售多元醇包括:

[0098] (i) Polyol CAPA2201得自Perstorp-固体高度结晶共聚酯

[0099] (ii) Polyol Terathane 2000-聚醚二醇

[0100] (iii) Polyol Dynacoll 7390-固体高度结晶共聚酯

[0101] (iv) Polyol Dynacoll 7361-固体部分结晶饱和共聚酯

[0102] (v) Polyol Dynacoll 7360-固体部分结晶饱和共聚酯

[0103] (vi) Polyol Dynacoll 7363-固体部分结晶饱和共聚酯

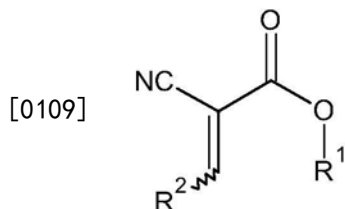
[0104] (vii) Polyol Dynacoll 7380-OH值为约27至34的聚酯多元醇,十二烷二酸和1,6-己二醇的聚酯。

[0105] 作为示例,在本发明实践中有用的具有至少两个异氰酸酯基的化合物(例如多异氰酸酯化合物),适合用于合成在本发明可固化氰基丙烯酸酯组合物中用作增韧剂的TPU,可以包括:1,4-二异氰酸苯酯(PPDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(2,4'-MDI)、聚亚甲基聚(苯基异氰酸酯)(PMDI)、1,5-萘二异氰酸酯(NDI)、二甲基联苯二异氰酸酯(TODI)、1,3-二甲苯二异氰酸酯(XDI)、对-1,1,4,4-四甲基二甲苯二异氰酸酯(p-TMXI)、间-1,1,3,3-四甲基二甲苯二异氰酸酯(m-TMXDI)、1,6-二异氰酸基-2,4,4-三甲基己烷、1,4-环己烷二异氰酸酯(CHDI)、1,4-环己烷双(亚甲基异氰酸酯)(BDI)、1,3-双(异氰酸基甲基)环己烷(H6XDI)、3-异氰酸基甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(IPDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯(H12MDI)、三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯,等等。可以使用多异氰酸酯的混合物,例如,2,4'-MDI和4,4'-MDI。例如,合适的多异氰酸酯是基本上纯的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)。二苯基甲烷二异氰酸酯又称4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯,或亚甲基双苯基二异氰酸酯;使用IUPAC命名法,其被称为1,1'-亚甲基双(4-异氰酸基苯)。

[0106] 该可固化氰基丙烯酸酯组合物中的氰基丙烯酸酯组分可以以基于该组合物总重量的约10重量%至约95重量%的量存在,例如基于该组合物总重量约40重量%至约90重量%的量存在。

[0107] 该可固化氰基丙烯酸酯组合物中的TPU组分可以以基于该组合物总重量约5重量%至约90重量%的量存在,例如基于该组合物总重量约10重量%至约60重量%的量存在。

[0108] 本发明可固化氰基丙烯酸酯组合物中的氰基丙烯酸酯组分可以用通式(A)表示,



[0110] 其中:

[0111]  $R^1$ 为具有1至12个碳原子的直链或支链烷基,具有2至12个碳原子的直链或支链烯基,具有2至12个碳原子的直链或支链炔基,环烷基、芳烷基或芳基;其中 $R^1$ 任选地被至少一个卤素和/或至少一个 $C_1$ - $C_{12}$ 烷氧基取代;和 $R^2$ 选自基团氢、具有1至12个碳原子的直链或支链烷基、具有2至12个碳原子的直链或支链烯基、具有2至12个碳原子的直链或支链炔基、具有1至12个碳原子的直链或支链烷氧基,环烷基、芳烷基或芳基;其中 $R^2$ 任选地被至少一个卤素和/或至少一个 $C_1$ - $C_{12}$ 烷氧基取代;例如,该氰基丙烯酸酯组分可以选自2-氰基丙烯酸乙酯和 $\beta$ -甲氧基氰基丙烯酸酯。

[0112] 任选地,本发明可固化氰基丙烯酸酯组合物还可以包括超高分子量聚乙烯的表面改性微粒作为组分,其量为约0.05重量%至约20重量%,如约0.5重量%至约5重量%,例如1重量%。除非另有说明,否则所有重量%均基于本发明氰基丙烯酸酯组合物的总重量。



[0113] 这类组分可以有多种形式。例如,Inhance/Fluoro-Seal公司的表面改性技术是一种受控的氧化过程,其中反应性气体气氛改变了粒子的最外侧分子层。该处理导致分子骨架和/或侧链反应,造成表面上形成极性官能团,如羟基和羧酸酯基。根据Inhance的网站,这些含氧的化学官能团会导致处理过的粒子具有高的表面能。这反过来意味着处理过的颗粒容易被润湿并分散在极性聚合物中,如多元醇中。该表面改性还导致颗粒与组合物中其他组分之间形成更强的结合。增强的粘附性是表面官能团和氢发生化学键合的结果。参见:[www.inhanceproducts.com/technology.html](http://www.inhanceproducts.com/technology.html),2017年6月20日。

[0114] Inhance™的市售表面改性聚烯烃包括INHANCE®UH-1000和HD-1000系列颗粒所述系列中的那些颗粒。该系列的具体代表包括被命名为UH-1045(平均尺寸为300μm)、UH-1080(平均尺寸为125μm)、UH-1200(平均尺寸为63μm)、UH-1250(平均尺寸为53μm)、UH-1500(平均尺寸为45μm)、UH-1700(平均尺寸为38μm)和HD-1800(平均尺寸为18μm)的那些产品。INHANCE®UH-1000系列微粒是自由流动的白色颗粒或粉末,其源自原生的超高分子量聚乙烯(UHMWPE)树脂,并具有以下一般性质:

[0115] 表面能:55+dynes/cm(水可湿性)

[0116] 比重:0.93-0.94g/cc

[0117] 堆密度:20-31lb./ft<sup>3</sup>(0.32-0.50g/cc)

[0118] 分子量:3,000,000-5,000,000g/mol

[0119] 据报道,INHANCE®UH-1000系列颗粒可以为复合材料提供优越的耐磨性、降低的摩擦系数、增强的断裂功和改进的湿气阻隔性。

[0120] 作为非限制性示例,一种这类任选存在组分是INHANCE®UH-1080(“UH-1080”),其包括具有平均尺寸125μm的超高分子量聚乙烯的表面改性微粒。作为非限制性示例,一种这类任选存在组分是INHANCE®UH-1250(“UH-1250”),其包括具有平均尺寸53μm的超高分子量聚乙烯的表面改性微粒。任选地,基于该可固化氰基丙烯酸酯组合物的总重量,所述任选存在组分可以任选地以约0.05重量%至约20重量%,如从约0.5重量%至约5重量%,例如1重量%的量存在。

[0121] 正如本文中所述的,术语“稳定剂”,如“Lewis酸稳定剂”或“Brønsted酸稳定剂”,是指通过抑制氰基丙烯酸酯组合物的过早聚合来稳定氰基丙烯酸酯组分的物质。正如本文中所述的,由术语“扩链剂”指定的组分应理解为与术语“多元醇”指定的组分不同。

[0122] 本发明可固化氰基丙烯酸酯组合物可以包括稳定剂,如二氧化硫(SO<sub>2</sub>),或如Lewis酸稳定剂三氟化硼(BF<sub>3</sub>),基于该氰基丙烯酸酯组合物的总重量,所述稳定剂以约0.0005重量%至约5重量%的量存在。例如,可以存在BF<sub>3</sub>,例如20ppm或例如50ppm。本发明可固化氰基丙烯酸酯组合物可以任选地包括Brønsted酸稳定剂,如氟化氢(HF),基于该氰基丙烯酸酯组合物的总重量,其以约0.0005重量%至约5重量%的量存在。

[0123] 正如本文中所述的,“稳定剂溶液”特指新鲜制备的包括1000每百万份数(ppm)三氟化硼(BF<sub>3</sub>)的可固化氰基丙烯酸乙酯(ECA)原液。所述稳定剂溶液可以用于调节该可固化氰基丙烯酸酯组合物中所需BF<sub>3</sub>稳定剂的最终浓度;例如,50ppm的BF<sub>3</sub>最终浓度,或例如,20ppm的BF<sub>3</sub>最终浓度。本领域技术人员很容易理解其他合适的稳定剂,例如另一种合适的路易斯酸,或例如稳定剂SO<sub>2</sub>,可以用于稳定该可固化氰基丙烯酸酯组分。据公开,可以使用

$\beta$ -甲氧基氰基丙烯酸酯,或氰基丙烯酸丁酯,或任何其他合适的氰基丙烯酸酯作为稳定剂的载体来制备类似的稳定剂溶液,所述稳定剂溶液适合用于在基于除ECA以外的氰基丙烯酸酯的可固化组合物中调整给定稳定剂的量。

### 附图说明

[0124] 图1:条形图,其显示了储存温度(25°C和4°C)对包括BDO基TPU(TPU-B1)的氰基丙烯酸酯组合物随时间推移的粘度的影响(比较实施例1;CE<sub>x1</sub>),42天内每隔7天测量。使用Brookfield LVT 4粘度计在25°C下测量该组合物的粘度;该粘度结果报告单位为毫帕秒(mPa·s)。

[0125] 图2:条形图,其显示了储存温度(25°C和4°C)对包括BDO基TPU(TPU-B1)的氰基丙烯酸酯组合物(CE<sub>x1</sub>)的T剥离性能的影响,在42天内每隔7天测量。根据ASTM-710/ISO 11339进行T剥离试验。该T剥离测量结果报告为牛顿/毫米(N/mm)。

[0126] 图3:条形图,其显示了基于HQEE扩链剂或BDO扩链剂的TPU对可固化氰基丙烯酸酯组合物的粘度稳定性的影响。示出了实施例组合物2(Ex<sub>2</sub>)和实施例组合物3(Ex<sub>3</sub>)、比较实施例组合物2(Ex<sub>2</sub>)和比较实施例组合物3(Ex<sub>3</sub>)的结果。在图3中报告了室温(25°C)下的粘度测量结果,使用配制后立即检测的新鲜制备组合物(T=0)和检测前即刻在25°C下储存30天的组合物(T=30天)。每个组合物中存在的TPU如图3所示,并且指定了所述TPU是基于BDO还是基于HQEE。

[0127] 图4:条形图,其显示25°C下储存30天后测试组合物(分子;从配制瞬间开始计算的时间)的粘度与所述测试组合物的初始粘度(T=0,新鲜制备组合物后即刻;分母)之比。所述比在下文中称为“1个月比”。图4中所有报告的粘度均在25°C下测量。在“T=0”和“T=30天”时粘度测量结果不变将得到一(1.0)的1个月比。为了便于参考,条形图中显示了实心黑线,以指示1个月比等于1的位置。最大值远低于实心黑线的条显示了在室温下储存30天内表现出粘度降低的组合物,而最大值非常接近实心黑线的条显示了在30天外表现出“粘度稳定性”的组合物。示出了实施例组合物1(Ex<sub>1</sub>)和实施例组合物2(Ex<sub>2</sub>)、实施例组合物3(Ex<sub>3</sub>)和比较实施例组合物4-10的结果。每个组合物中存在的TPU如图4所示,并且指定了所述TPU是基于BDO还是基于HQEE。

[0128] 图5:条形图,其显示90°C下固化24小时后实施例组合物(Ex<sub>1</sub>-3)和比较实施例组合物(CE<sub>x4</sub>-10)的T剥离性能。每个组合物中存在的TPU如图5所示,并且指定了所述TPU是基于BDO还是基于HQEE。

[0129] 图6:条形图,其显示了基于HQEE扩链剂或BDO扩链剂的TPU对作为固化时间函数的氰基丙烯酸酯组合物的T剥离性能的影响。示出了实施例组合物2(Ex<sub>2</sub>)和实施例组合物3(Ex<sub>3</sub>)、对比实施例组合物2(CE<sub>x2</sub>)和对比实施例组合物3(CE<sub>x3</sub>)的结果。描述了两种固化条件的结果。测试的第一个固化条件是在25°C下固化7天。测试的第二个固化条件是在25°C下固化3天,然后在90°C下固化1天(称为“加速固化”)。每个组合物中存在的TPU如图6所示,并且指定了所述TPU是基于BDO还是基于HQEE。

### [0130] 实施例

[0131] 本发明涉及扩链剂在TPU合成中的用途,其所述扩链剂导致包含具有式-O-R<sup>1</sup>-O-Ar-O-R<sup>2</sup>-O-的结构单元的TPU,其中Ar是具有至少一个芳环的C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳基;R<sup>1</sup>是C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烷基;R<sup>2</sup>

是C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烷基,其中含有所述结构单元的TPU随后用作氰基丙烯酸酯粘合剂组合物中的增韧剂。令人惊讶的是,使用所述TPU增韧剂赋予了所得可固化氰基丙烯酸酯组合物在室温(25℃)下长期的粘度稳定性;即至少1个月。粘度稳定性是指在室温下储存1个月后,粘度不会从起始粘度下降。

[0132] TPU由多元醇、异氰酸酯化合物和扩链剂化合物合成。因此,应当理解的是扩链剂是TPU合成中使用的组分,并且扩链剂作为TPU的结构单元而被引入。为了避免产生疑虑,在本发明的最终增韧的氰基丙烯酸酯组合物中不存在游离的、未反应的扩链剂,相反,在合成所述TPU的过程中,所有扩链剂在结构上都被引入到TPU增韧剂中。

[0133] 由于聚合过程的随机性,即使以相同的方式以相同的比例混合相同的组分,TPU的批间也可以产生非常轻微的变化。因此,使用相同组分以相同重量百分比制备的不同批次TPU的分子量(Mw)/Mw分布可以略有不同。

#### [0134] 实施例TPU

[0135] 合成了一系列TPU材料,并配制在可固化氰基丙烯酸酯组合物中,以测试其作为增韧剂的适用性。以下实施例TPU“制备”部分中描述的所有TPU均由多元醇、异氰酸酯化合物和HQEE(结构1)扩链剂制备。用配方表(表1)中确定的以下部分的实施例TPU配制的可固化氰基丙烯酸酯组合物实施例1(Ex1)、实施例2(Ex2)和实施例3(Ex3)是根据本发明的可固化氰基丙烯酸酯组合物的实施例。

#### [0136] 实施例TPU:TPU-A1、TPU-A2和TPU-A3的制备

[0137] 三个批次的实施例TPU,TPU-A1(批次1)、TPU-A2(批次2)和TPU-A3(批次3),使用了相同重量百分比的相同组分来进行制备。所得TPU(TPU-A1、TPU-A2和TPU-A3)的Mw/Mw分布的批间微小差异反映在存在这些TPU的实施例组合物(分别为Ex1、Ex2和Ex3)的性能中,如图3-6所示。所述批次分别如下制备:在三颈树脂容器中于110-120℃温度下熔融固体的部分结晶饱和和共聚酯多元醇Dynacoll 7360(359.71g)和Irganox 1010抗氧化剂(2.17g)(得自Ciba)。施加1-3mbar真空。真空下熔融提高脱气和除湿程序的效率,同时降低因沉积在容器侧壁而导致多元醇消耗的可能性。一旦熔融后(~30-40分钟),在真空下以100rpm的转速搅拌多元醇30分钟,以进一步除去不需要的水分。通过引入少量N<sub>2</sub>流去除真空。通过宽颈漏斗加入亚甲基双苯基二异氰酸酯(MDI)薄片(45.58g)。塞住该容器,并去除N<sub>2</sub>排放。反应保持在115℃,并且在无真空下将搅拌器速度增加至250rpm,持续15分钟。此后,再次将反应置于真空(1-3mbar)下15分钟。移除真空,此时取3个1g的样品。采集这些样品以正确测定此时未反应NCO的量。这是与所得TPU的Mw分布相关的质量控制步骤。塞住反应容器,并再次置于真空下持续搅拌。通过引入少量N<sub>2</sub>流去除真空。通过滴液漏斗加入HQEE(22.56g)扩链剂,确保在N<sub>2</sub>下全部输送。再次塞住该容器,并将混合速度维持在250rpm。在115℃的温度下进行反应,确保放热反应不超过125℃。加入扩链剂后,反应在无真空下进行15分钟,和在有真空下进行15分钟。

[0138] 用于制备各TPU批次TPU-A1、TPU-A2和TPU-A3的组分

[0139]

组分	质量(g)	重量百分比
Dynacoll 7360(多元醇)	359.71	83.65%
MDI	45.58	10.60%
HQEE	22.56	5.25%

Irganox 1010	2.17	0.5%
总计	430.02	100%

[0140] 对比实施例

[0141] 合成了一系列TPU材料,并配制在可固化氰基丙烯酸酯组合物中,以测试其作为增韧剂的适用性。以下对比实施例TPU“制备”部分中描述的所有TPU均由多元醇、异氰酸酯化合物和BDO扩链剂(1,4-丁二醇;结构2)来进行制备。CEx1、CEx2、CEx3、CEx4、CEx5、CEx6、CEx7、CEx8、CEx9和CEx10,用以下部分比较实施例TPU配制的,正如配方表(表1)所示,是氰基丙烯酸酯组合物的对比实施例;因此,所述比较实施例的氰基丙烯酸酯组合物不是根据本发明的组合物。对包括BDO基TPU的所述组合物进行了表征,与根据本发明的组合物相比(图1、图3和图4),其提供了TPU增韧的氰基丙烯酸酯组合物在室温(25℃)下储存时不表现出长期( $\geq 30$ 天)粘度稳定性的证据,强调了在可固化氰基丙烯酸酯组合物中使用权利要求所述TPU的技术效果。对氰基丙烯酸酯组合物的对比实施例进行了测试,并显示当测试前在4℃下储存时,具有良好至优异的T剥离性能;然而,当在25℃下储存时,所有这些组合物在30天内均显示出粘度降低(与初始粘度相比,粘度有时急剧下降 $>50\%$ ),并且粘度的降低与T剥离性能的相应降低相匹配(例如,图1和图2中的CEx1性能)。与可固化氰基丙烯酸酯组合物的对比实施例相关的粘度降低可以通过用具有式H-O-R<sup>1</sup>-O-Ar-O-R<sup>2</sup>-O-H的扩链剂或用结构上引入所述TPU组分的具有式-O-R<sup>1</sup>-O-Ar-OR<sup>2</sup>-O-的扩链剂取代TPU组分的BDO扩链剂来进行规避,其中Ar是具有至少一个芳香环的C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳基;R<sup>1</sup>是C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烷基;和R<sup>2</sup>是C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烷基。例如,该式包含的扩链剂是HQEE;在HQEE中,Ar是带有芳香环的C<sub>6</sub>芳基,和R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>都是C<sub>2</sub>烷基。HQEE用作实施例组合物中存在的TPU的扩链剂。当在室温(25℃)下储存30天后对所述组合物进行测试时,在本文显示使用基于例如HQEE扩链剂的TPU用于氰基丙烯酸酯组合物的增韧赋予了显著改善的粘度稳定性(相对于包括BDO基TPU的那些;即相对于对比实施例),并且与T剥离性能保留相关。

[0142] 对比实施例TPU:TPU-B1和TPU-B2的制备

[0143] 两个批次的对比实施例TPU,TPU-B1(批次1)和TPU-B2(批次2),使用了相同重量百分比的相同组分来进行制备。所得TPU(TPUB1和TPUB2)的Mw/Mw分布的批间微小差异反映在其中存在它们的对比实施例组合物的性能中(分别为CEx1和CEx9)。所述批次分别如下制备:在三颈树脂容器中于110-120℃温度下熔融固体部分结晶饱和共聚酯多元醇Dynacoll 7361(344.64g)和Irganox 1010抗氧化剂(2.0g)(得自Ciba)。然后施加1-3mbar真空。真空下熔融提高脱气和除湿程序的效率,同时降低因沉积在容器侧壁而导致多元醇消耗的可能性。一旦熔融后(~30-40分钟),在真空下以100rpm搅拌多元醇30分钟,以进一步除去不必要的水分。通过引入少量N<sub>2</sub>流去除真空。通过宽颈漏斗加入亚甲基双苯基二异氰酸酯(MDI)薄片(45.2g)。塞住该容器,并去除N<sub>2</sub>排放。反应保持在115℃,并且在无真空下将搅拌器速度增加至250rpm,持续15分钟。此后,再次将反应置于真空(1-3mbar)下15分钟。移除真空,此时取三个1g的样品。采集这些样品以正确测定此时未反应NCO的量。塞住该反应容器,并再次置于真空下持续搅拌。通过引入少量N<sub>2</sub>流去除真空。通过滴液漏斗加入丁二醇(5.37g)扩链剂,确保在N<sub>2</sub>下完全输送。再次塞住该容器,并将混合速度维持在250rpm。在115℃的温度下进行反应,确保放热反应不超过125℃。加入扩链剂后,反应在无真空下进行15分钟,和在有真空下进行15分钟。

[0144] 用于制备各TPU批次TPU-B1和TPU-B2的组分

组分	质量 (g)	重量百分比
Dynacoll 7361 (多元醇)	344.64	86.77
MDI	45.2	11.38
丁二醇	5.37	1.35
Irganox 1010	2.0	0.5
总计	397.21	100

[0146] 对比实施例TPU:TPU-C1和TPU-C2的制备

[0147] 两个批次的对比实施例TPU,TPU-C1 (批次1) 和TPU-C2 (批次2),使用了相同重量百分比的相同组分来进行制备。所得TPU (TPU-C1和TPU-C2) 的Mw/Mw分布的批间微小差异反映在其存在的对比实施例组合物 (分别为CEx2和CEx3) 的性能中,如图3和6所示。所述批次分别如下制备:在三颈树脂容器中于110-120℃温度下熔融固体部分结晶饱和共聚酯多元醇Dynacoll 7360 (370.36g) 和Irganox 1010抗氧化剂 (2.15g) (得自Ciba)。施加1-3mbar真空。真空下熔融提高脱气和除湿程序的效率,同时降低因沉积在容器侧壁而导致多元醇消耗的可能性。一旦熔融后 (~30-40分钟),在真空下以100rpm搅拌多元醇30分钟,以进一步除去不需要的水分。通过引入少量N<sub>2</sub>流去除真空。通过宽颈漏斗加入亚甲基双苯基二异氰酸酯 (MDI) 薄片 (46.93g)。塞住该容器,并去除N<sub>2</sub>排放。反应保持在115℃,并且在无真空下将搅拌器速度增加至250rpm,持续15分钟。此后,再次将反应置于真空 (1-3mbar) 下15分钟。移除真空,此时取三个1g的样品。采集这些样品以正确测定此时未反应NCO的量。塞住该反应容器,并再次置于真空下持续搅拌。通过引入少量N<sub>2</sub>流去除真空。通过滴液漏斗加入丁二醇扩链剂 (BDO; 结构2) (10.56g),确保在N<sub>2</sub>下完全输送。再次塞住该容器,并将混合速度维持在250rpm。在115℃的温度下进行反应,确保放热反应不超过125℃。加入扩链剂后,反应在无真空下进行15分钟,和在有真空下进行15分钟。

[0148] 用于制备各TPU批次TPU-C1和TPU-C2的组分

组分	质量(g)	重量百分比
Dynacoll 7360(多元醇)	370.36	86.13%
MDI	46.93	10.91%
BDO	10.56	2.46%
Irganox 1010	2.15	0.50%
总计	430.0	100%

[0151] 对比实施例TPU:TPU-D的制备

[0152] 在三颈树脂容器中于110-120℃温度下熔融固体高度结晶饱和共聚酯多元醇CAPA 2201 (303.88g) (得自Perstorp) 和Irganox 1010抗氧化剂 (2.0g) (得自Ciba)。施加1-3mbar真空。多元醇的熔点 (m.p.) 是70℃。真空下熔融提高了脱气和除湿程序的效率,同时降低了因沉积在容器侧壁而导致多元醇消耗的可能性。一旦熔融后 (~30-40分钟),在真空下以100rpm搅拌多元醇30分钟,以进一步除去不需要的水分。通过引入少量N<sub>2</sub>流去除真空。通过宽颈漏斗加入亚甲基双苯基二异氰酸酯 (MDI) 薄片 (77.16g)。塞住该容器,并去除N<sub>2</sub>排放。

反应保持在115℃,并且在无真空下将搅拌器速度增加至250rpm,持续15分钟。此后,再次将反应置于真空(1-3mbar)下15分钟。移除真空,此时取三个1g的样品。采集这些样品以正确测定此时未反应NCO(异氰酸酯基团)的量。塞住该反应容器,并再次置于真空下持续搅拌。通过引入少量N<sub>2</sub>流去除真空。通过滴液漏斗加入丁二醇(16.64g)扩链剂,确保在N<sub>2</sub>下完全输送。再次塞住该容器,并将混合速度维持在250rpm。在115℃的温度下进行反应,确保放热反应不超过125℃。加入扩链剂后,反应在无真空下进行15分钟,和在有真空下进行15分钟。

[0153] TPU-D制备中所用的组分

组分	质量 (g)	重量百分比
CAPA2201 (多元醇)	303.88	76.03
MDI	77.16	19.31
丁二醇	16.64	4.16
Irganox 1010	2.0	0.5
总计	399.68	100

[0155] 对比实施例TPU:TPU-E的制备

[0156] 在三颈树脂容器中于110-120℃温度下熔融聚醚二醇多元醇Terathane 2000(305.2g)和Irganox 1010抗氧化剂(2.0g)(得自Ciba)。施加1-3mbar真空。真空下熔融提高了脱气和除湿程序的效率,同时降低了因沉积在容器侧壁而导致多元醇消耗的可能性。一旦熔融后(~30-40分钟),在真空下以100rpm搅拌多元醇30分钟,以进一步除去不需要的水分。通过引入少量N<sub>2</sub>流去除真空。通过宽颈漏斗加入亚甲基双苯基二异氰酸酯(MDI)薄片(76.4g)。塞住该容器,并去除N<sub>2</sub>排放。反应保持在115℃,并且在无真空下将搅拌器速度增加至250rpm,持续15分钟。此后,再次将反应置于真空(1-3mbar)下15分钟。移除真空,此时取三个1g的样品。采集这些样品以正确测定此时未反应NCO的量。塞住该反应容器,并再次置于真空下持续搅拌。通过引入少量N<sub>2</sub>流去除真空。通过滴液漏斗加入丁二醇(16.48g)扩链剂,确保在N<sub>2</sub>下完全输送。再次塞住该容器,并将混合速度维持在250rpm。在115℃的温度下进行反应,确保放热反应不超过125℃。加入扩链剂后,反应在无真空下进行15分钟,和在有真空下进行15分钟。

[0157] TPU-E制备中所用的组分

组分	质量 (g)	重量百分比
Terathane 2000 (多元醇)	305.2	76.3
MDI	76.4	19.1
丁二醇	16.48	4.12
Irganox 1010	2.0	0.48
总计	400.08	100

[0159] 对比实施例TPU:TPU-F的制备

[0160] 在三颈树脂容器中于110-120℃温度下熔融固体高度结晶饱和共聚酯多元醇Dynacoll 7390(342.04g)和Irganox 1010抗氧化剂(2.0g)(得自Ciba)。施加1-3mbar真空。真空下熔融提高了脱气和除湿程序的效率,同时降低了因沉积在容器侧壁而导致多元醇消耗的可能性。一旦熔融后(~30-40分钟),在真空下以100rpm搅拌多元醇30分钟,以进一步除去不需要的水分。通过引入少量N<sub>2</sub>流去除真空。通过宽颈漏斗加入亚甲基双苯基二异氰

酸酯(MDI)薄片(47.2g)。塞住该容器,并去除N<sub>2</sub>排放。反应保持在115℃,并且在无真空下将搅拌器速度增加至250rpm,持续15分钟。此后,再次将反应置于真空(1-3mbar)下15分钟。移除真空,此时取三个1g的样品。采集这些样品以正确测定此时未反应NCO的量。塞住该反应容器,并再次置于真空下持续搅拌。通过引入少量N<sub>2</sub>流去除真空。通过滴液漏斗加入丁二醇(10.16g)扩链剂,确保在N<sub>2</sub>下完全输送。再次对容器加塞,并将混合速度维持在250rpm。在115℃的温度下进行反应,确保放热反应不超过125℃。加入扩链剂后,反应在无真空下进行15分钟,和在有真空下进行15分钟。

[0161] TPU-F制备中所用的组分

组分	质量(g)	重量百分比
Dynacoll 7390(多元醇)	342.04	85.21
MDI	47.2	11.76
丁二醇	10.16	2.53
Irganox 1010	2.0	0.5
总计	401.40	100

[0163] 对比实施例TPU:TPU-G的制备

[0164] 在三颈树脂容器中于110-120℃温度下熔融固体部分结晶饱和共聚酯多元醇Dynacoll 7363(353.12g)和Irganox 1010抗氧化剂(2.0g)(得自Ciba)。施加1-3mbar真空。真空下熔融提高了脱气和除湿程序的效率,同时降低了因沉积在容器侧壁而导致多元醇消耗的可能性。一旦熔融后(~30-40分钟),在真空下以100rpm搅拌多元醇30分钟,以进一步除去不需要的水分。通过引入少量N<sub>2</sub>流去除真空。通过宽颈漏斗加入亚甲基双苯基二异氰酸酯(MDI)薄片(35.6g)。塞住该容器,并去除N<sub>2</sub>排放。反应保持在115℃,并且在无真空下将搅拌器速度增加至250rpm,持续15分钟。此后,再次将反应置于真空(1-3mbar)下15分钟。移除真空,此时取三个1g的样品。采集这些样品以正确测定此时未反应NCO的量。塞住该反应容器,并再次置于真空下持续搅拌。通过引入少量N<sub>2</sub>流去除真空。通过滴液漏斗加入丁二醇(7.68g)扩链剂,确保在N<sub>2</sub>下完全输送。再次塞住该容器,并将混合速度维持在250rpm。在115℃的温度下进行反应,确保放热反应不超过125℃。加入扩链剂后,反应在无真空下进行15分钟,和在有真空下进行15分钟。

[0165] TPU-G制备中所用的组分

组分	质量(g)	重量百分比
Dynacoll 7363(多元醇)	353.12	88.63
MDI	35.6	8.94
丁二醇	7.68	1.93
Irganox 1010	2.0	0.5
总计	398.4	100

[0167] 对比实施例TPU:TPU-H的制备

[0168] 在三颈树脂容器中于110-120℃温度下熔融固体部分结晶饱和共聚酯多元醇Dynacoll 7363(344.88g)和Irganox 1010抗氧化剂(2.0g)(得自Ciba)。施加1-3mbar真空。真空下熔融提高了脱气和除湿程序的效率,同时降低了因沉积在容器侧壁而导致多元醇消耗的可能性。一旦熔融后(~30-40分钟),在真空下以100rpm搅拌多元醇30分钟,以进一步

除去不需要的水分。通过引入少量 $N_2$ 流去除真空。通过宽颈漏斗加入亚甲基双苯基二异氰酸酯(MDI)薄片(46.0g)。塞住该容器,并去除 $N_2$ 排放。反应保持在 $115^\circ C$ ,并且在无真空下将搅拌器速度增加至250rpm,持续15分钟。此后,再次将反应置于真空(1-3mbar)下15分钟。移除真空,此时取三个1g的样品。采集这些样品以正确测定此时未反应NCO的量。塞住该反应容器,并再次置于真空下持续搅拌。通过引入少量 $N_2$ 流去除真空。通过滴液漏斗加入丁二醇(9.64g)扩链剂,确保在 $N_2$ 下完全输送。再次塞住该容器,并将混合速度维持在250rpm。在 $115^\circ C$ 的温度下进行反应,确保放热反应不超过 $125^\circ C$ 。加入扩链剂后,反应在无真空下进行15分钟,和在有真空下进行15分钟。

[0169] TPU-H制备中所用的组分

组分	质量(g)	重量百分比
Dynacoll 7363(多元醇)	344.88	86.09
MDI	46.0	11.48
丁二醇	9.64	2.41
Irganox 1010	2.0	0.5
总计	402.52	100

[0171] 对比实施例TPU:TPU-J的制备

[0172] 在三颈树脂容器中于 $110-120^\circ C$ 温度下熔融固体部分结晶饱和共聚酯多元醇Dynacoll 7360(344.88g)和Irganox 1010抗氧化剂(2.0g)(得自Ciba)。施加1-3mbar真空。真空下熔融提高了脱气和除湿程序的效率,同时降低了因沉积在容器侧壁而导致多元醇消耗的可能性。一旦熔融后( $\sim 30-40$ 分钟),在真空下以100rpm搅拌多元醇30分钟,以进一步除去不需要的水分。通过引入少量 $N_2$ 流去除真空。通过宽颈漏斗加入亚甲基双苯基二异氰酸酯(MDI)薄片(44.0g)。塞住该容器,并去除 $N_2$ 排放。反应保持在 $115^\circ C$ ,并且在无真空下将搅拌器速度增加至250rpm,持续15分钟。此后,再次将反应置于真空(1-3mbar)下15分钟。移除真空,此时取三个1g的样品。采集这些样品以正确测定此时未反应NCO的量。塞住该反应容器,并再次置于真空下持续搅拌。通过引入少量 $N_2$ 流去除真空。通过滴液漏斗加入丁二醇(8.2g)扩链剂,确保在 $N_2$ 下完全输送。再次塞住该容器,并将混合速度维持在250rpm。在 $115^\circ C$ 的温度下进行反应,确保放热反应不超过 $125^\circ C$ 。加入扩链剂后,反应在无真空下进行15分钟,和在有真空下进行15分钟。

[0173] TPU-J制备中所用的组分

组分	质量(g)	重量百分比
Dynacoll 7360(多元醇)	344.64	86.77
MDI	45.2	11.38
丁二醇	5.37	1.35
Irganox 1010	2.0	0.5
总计	397.21	100



[0175]

表 1 配方表

组合	实施例组合物			对比实施例组合物									
	Ex1	Ex2	Ex3	CEx1	CEx2	CEx3	CEx4	CEx5	CEx6	CEx7	CEx8	CEx9	CEx10
TPU-A1	10.0 重量%	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
TPU-A2	N/A	10.0 重量%	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
TPU-A3	N/A	N/A	10.0 重量%	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
TPU-B1	N/A	N/A	N/A	10.0 重量%	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
TPU-B2	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	10.0 重量%	N/A
TPU-C1	N/A	N/A	N/A	N/A	10.0 重量%	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
TPU-C2	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	10.0 重量%	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
TPU-D	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	10.0 重量%	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
TPU-E	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	10.0 重量%	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
TPU-F	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	10.0 重量%	N/A	N/A	N/A	N/A
TPU-G	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	10.0 重量%	N/A	N/A	N/A
TPU-H	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	10.0 重量%	N/A	N/A
TPU-J	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	10.0 重量%	N/A
氟基丙烯酸乙酯	89.495 重量%; 在每种情况下												
三氟化硼(BF <sub>3</sub> ; 稳定剂)	即: 每种情况下, BF <sub>3</sub> 的最终浓度为50 ppm												
INHANCE®微粒: UH-1250	0.50 重量%, 每种情况下												

[0176] 组合物的配制物

[0177] 与表1中报告的实施例组合物和对比实施例组合物相关的配制物详情在本部分中进行描述。

[0178] 表1中报告的所有组合物配制成包括总计89.495重量%的可固化氟基丙烯酸乙酯、0.005重量%的稳定剂BF<sub>3</sub>(即, 50ppm, 按重量计)以及10重量%的特定TPU和0.5重量%的超高分子量聚乙烯表面改性微粒(在这种情况下为UH-1250INHANCE®微粒), 其中重量百分比(重量%)基于该组合物的总重量。在配制实施例/比较实施例组合物期间, 在添加特

定TPU组分的同时添加上述微粒；然而，需要了解的是，超高分子量聚乙烯的表面改性微粒是根据本发明组合物的任选存在组分。使用稳定剂溶液（在ECA中1000ppm  $\text{BF}_3$ ）将可固化氰基丙烯酸乙酯组分中 $\text{BF}_3$ 稳定剂的量调整至所需50ppm的浓度（形成稳定的ECA组分）；然后，将特定的TPU切成薄片，并在65℃温度下与稳定化的ECA组分快速混合充足的时间使TPU组分溶解在稳定化的ECA组分中。在65℃温度下，超高分子量聚乙烯的表面改性微粒（例如，UH-1250 INHANCE®微粒）与薄片TPU同时加入，并快速混合充足时间使微粒溶解。冷却至室温（25℃）后，完成给定组合物的配制。配制完成被认为是‘T=0’；因此，此时采取样品进行测试（根据图1-4所示结果）。然后将各给定组合物的样品储存在室温（25℃）或4℃下，并按照“组合物测试结果”部分进行所述的各种测试。

[0179] 在添加给定TPU之前，使用新鲜制备的贮备稳定剂溶液在可固化氰基丙烯酸酯组分的稳定剂（例如 $\text{BF}_3$ ）中与该组合物中的纯ECA组分（从而形成“稳定化的ECA组分”）混合，以确保能够方便地达到稳定剂的所需最终浓度（例如，50ppm的 $\text{BF}_3$ ，或例如，20ppm的 $\text{BF}_3$ ）。稳定剂溶液包括可固化氰基丙烯酸乙酯（ECA）；因此，表1中所述组合物报告的可固化氰基丙烯酸乙酯（ECA）总量包括纯ECA溶液和稳定剂溶液的贡献。作为示例，组合物实施例1（Ex1）包括稳定剂 $\text{BF}_3$ ，其最终浓度为50ppm（按重量计），所述 $\text{BF}_3$ 含量通过添加稳定剂溶液来进行调整/测定；因此，实施例组合物1（Ex1）包括总计89.495重量%的ECA（来自初始纯ECA溶液的ECA，以及来自包括1000ppm  $\text{BF}_3$ 的稳定剂贮备液的进一步的ECA），其中重量%基于该组合物的总重量。

#### [0180] 组合物检测测试结果

[0181] 确定氰基丙烯酸酯组合物用增韧剂的初步测试集中在基于BDO扩链剂的TPU上；见配方表（表1）中确定的对比实施例1、2和3，CEx1-3。然而，如图1和图3所示，测试表明，当包括BDO基TPU（TPU-B1）的这类组合物在室温（25℃）下储存时（预计该温度将是最终应用的最方便储存温度），这类氰基丙烯酸酯组合物的粘度在“第0天”（T=0）从初始粘度降低，42天内每隔7天测量。事实上，对于包括TPU-B1的组合物对比实施例1（CEx1），如图1所示，发现在28天内粘度显著降低了起始粘度的大于50%，并在42天记录到粘度进一步降低。在不希望受到任何定理的约束，推断在室温（25℃）下储存后在氰基丙烯酸酯组合物中观察到的这一行为可以归因于BDO基TPU组分中氢键结合随时间的持续破坏。使用Brookfield LVT 4粘度计测量粘度。如图1所示，包括BDO基TPU（TPU-B1）的组合物（CEx1）的粘度随时间显著降低，证明与T剥离性能同时降低进一步相关（图2）。

[0182] 如图2所示，当42天内（即>1个月）每7天测试时，在对比实施例组合物（CEx1）的样品上测量T型剥离性能下降，在此期间，包括BDO基TPU（TPU-B1）的可固化氰基丙烯酸酯组合物储存在25℃条件下。图2中报告的结果是在90℃下固化24小时后获得的。根据ASTM-710/ISO 11339进行T剥离测试。测试前在4℃下储存似乎不会导致T剥离性能的长期下降（图2）。

[0183] 然而，令人惊讶的是，用HQEE（结构1）作为TPU的扩链剂组分（用于增韧氰基丙烯酸酯组合物）替代BDO（结构2），导致氰基丙烯酸酯组合物在室温（25℃）下储存30天后表现出“粘度稳定性”。粘度稳定性是指在测量时间段开始和结束时粘度基本不变。图3显示了如下组合物在室温（25℃）下储存30天后在25℃下记录的粘度测量结果：实施例组合物2（Ex2）和实施例组合物3（Ex3）（均包括HQEE基TPU（分别为TPU-A2和TPU-A3）），对比实施例组合物2（CEx2）和对比实施例组合物3（CEx3）（两种对比实施例均包括BDO基TPU（分别为TPU-C1和

TPU-C2))。如图3所示,尽管与T=0时最初记录的粘度相比,包括BDO基TPU (CEx2、CEx3)的组合物在30天测试期内显示了粘度的降低,但包括HQEE基TPU (Ex2、Ex3)的两种实施例组合物均表现出粘度稳定性。根据图3中报告的测试结果,制备了一系列进一步的氰基丙烯酸酯组合物,其包括BDO基TPU (CEx4-CEx10;见表1),并且,通过记录各组合物的“1个月比”值,在粘度稳定性试验中与包括HQEE基TPU (Ex1-Ex3;见表1)的实施例组合物进行比较(图4)。“1个月比”是指配制后在室温下储存30天(25°C储存;T=30天)所测量的粘度与初始粘度(T=0;使用新鲜配制的组合物在25°C下测量)的比。结果总结见表2。

[0184] 表2:“1个月比表”

组合物	组合物中存在的TPU基于其的扩链剂	T=0的粘度 (mPa·s; 25°C)	在25°C下储存T=30天的粘度 (mPa·s; 25°C)	T=30天时的粘度与T=0时的初始粘度的比(“1个月比”)
CEx4	BDO	42.5	29.0	0.68
CEx5	BDO	293	133	0.45
CEx6	BDO	175	123	0.70
CEx7	BDO	103	77.1	0.74
CEx8	BDO	103	89.2	0.86
CEx9	BDO	171	94.8	0.55
CEx10	BDO	101	55.5	0.55
Ex1	HQEE	112	110	0.98
Ex2	HQEE	70.7	73.8	1.04
Ex3	HQEE	79.7	82.1	1.03

[0186] 令人惊讶的是,只有包括HQEE基TPU的组合物(Ex1、Ex2、Ex3)才表现出长期粘度稳定性;即,“1个月比”在一的5%以内。这些结果的图形总结见图4。

[0187] 除BDO外,在TPU的合成中还测试了1,3-丙二醇、1,8-辛二醇和1,12-十二烷二醇等扩链剂作为替代扩链剂,随后在氰基丙烯酸酯组合物中测试了TPU作为增韧剂。然而,当与氰基丙烯酸酯配制时,用所述扩链剂合成的TPU均未导致以室温下长期(≥30天)粘度稳定性为特征的增韧的氰基丙烯酸酯组合物。相反,在每种情况下,粘度随时间推移稳定下降,与T=0时的初始T剥离强度相比,T剥离强度(N/mm)相应降低。因此,这些长期粘度性能较差的结果,以及包括BDO基TPU的对比实施例组合物的结果(如图3和图4所示),强调了通过在随后配制到氰基丙烯酸酯组合物中的TPU中使用HQEE作为扩链剂实现的显著技术效果(粘度稳定)。制备了不含任何INHANCE®微粒(微粒质量被另外0.50重量%的氰基丙烯酸乙酯替代)的相当于表1中报告那些的实施例组合物;发现去除这一任选存在组分对相当的实施例组合物的“1个月比”值无不利影响。类似地,用0.50重量%的UH-1080INHANCE®微粒替代任选存在的UH-1250INHANCE®微粒组分对相当组合物的“1个月比”值无不利影响。

[0188] 如图5所示,实施例组合物在90°C下固化24小时后表现出强的T剥离性能,约为6N/mm至10N/mm,完全处于对比实施例组合物观察到的最小值和最大值的边界范围内。因此,采用HQEE基TPU配制的氰基丙烯酸酯组合物不会对组合物的T剥离性能产生不利影响。实施例组合物Ex2和Ex3以及对比实施例组合物CEx2和CEx3的进一步表征显示,当对所述组合物进行“加速固化”时,相对于在室温(25°C)下固化7天,T剥离性能显著增强。所述“加速固化”由在25°C下固化3天,然后在90°C下固化1天构成(图6)。根据ASTM-710/ISO 11339进行T剥离测试。图6所示的T剥离性能的增强具有提示性,并表明除了具有强的初始粘合强度外,粘合强度很可能随着时间而增加,这是一种理想的性能;例如在粘合剂应用中。因此,实施例组

合物和根据本发明的组合物是氰基丙烯酸酯组合物,其在室温下表现出长期的粘度稳定性并且在固化时表现出强的T剥离性能。

[0189] 当在本文中关于本发明使用时,“包括/包括(comprises/comprising)”和“具有/包含”用于指定所述特征、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、组分或其组。

[0190] 应当认识到,为了清楚起见,在单个实施方式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式的组合中进行提供。相反,为了简洁起见,在单个实施方式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适当的子组合进行提供。

### 储存温度对包含BDO基TPU(TPU-B1)的 组合物(CE<sub>x</sub>1)的粘度的影响

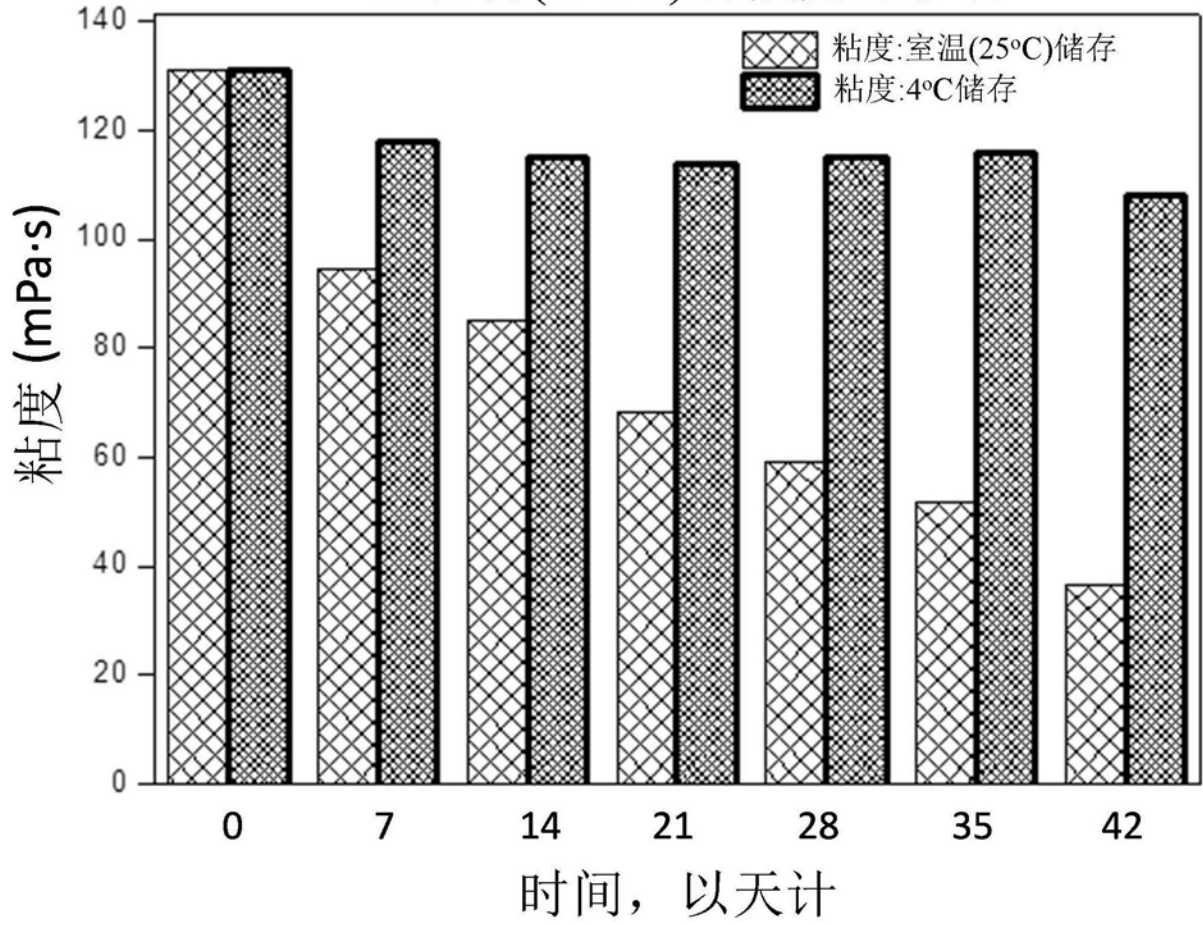


图1

### 储存温度对包含BDO基TPU(TPU-B1)的组合物(CE<sub>x</sub>1)在90°C固化24小时后的T剥离的影响

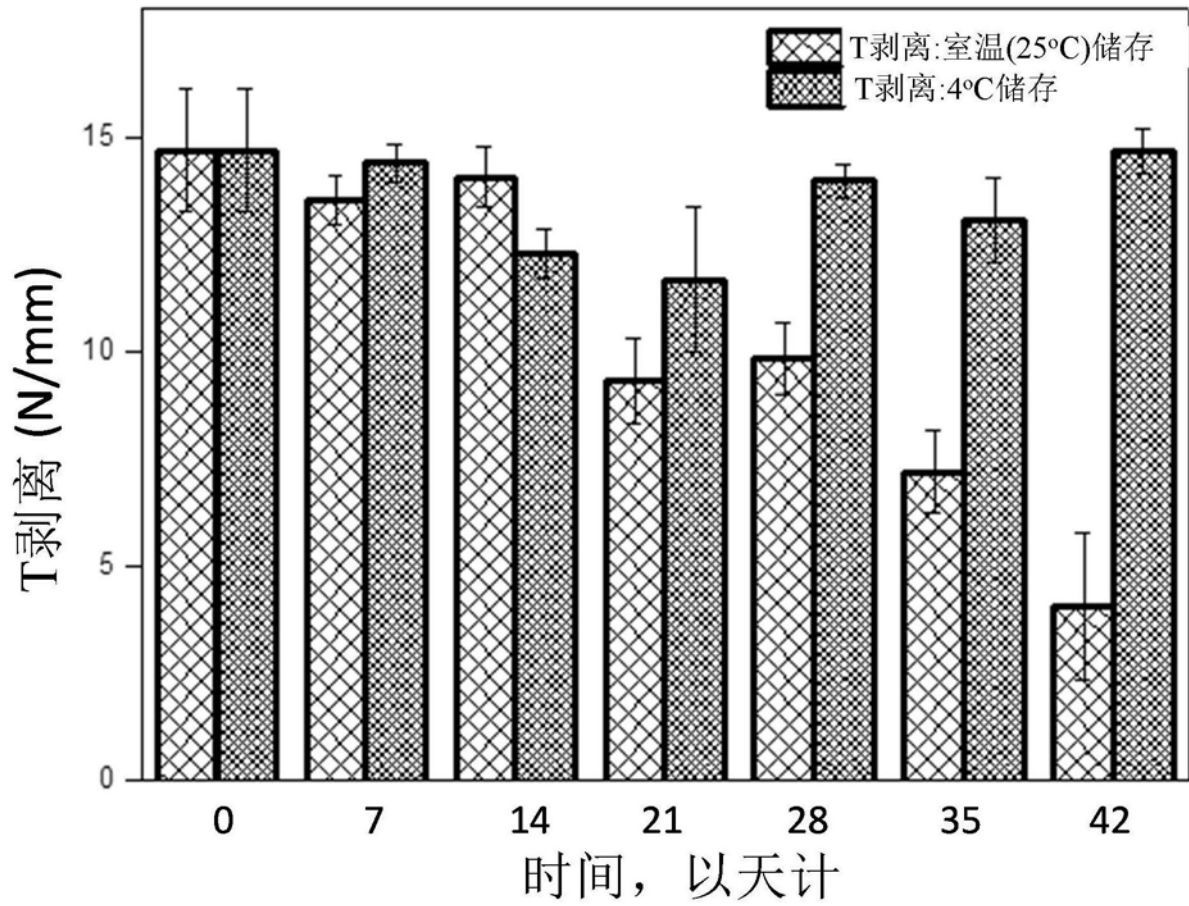


图2

### 基于HQEE或BDO扩链剂的TPU对可固化氰基丙烯酸酯组合物的粘度稳定性的影响

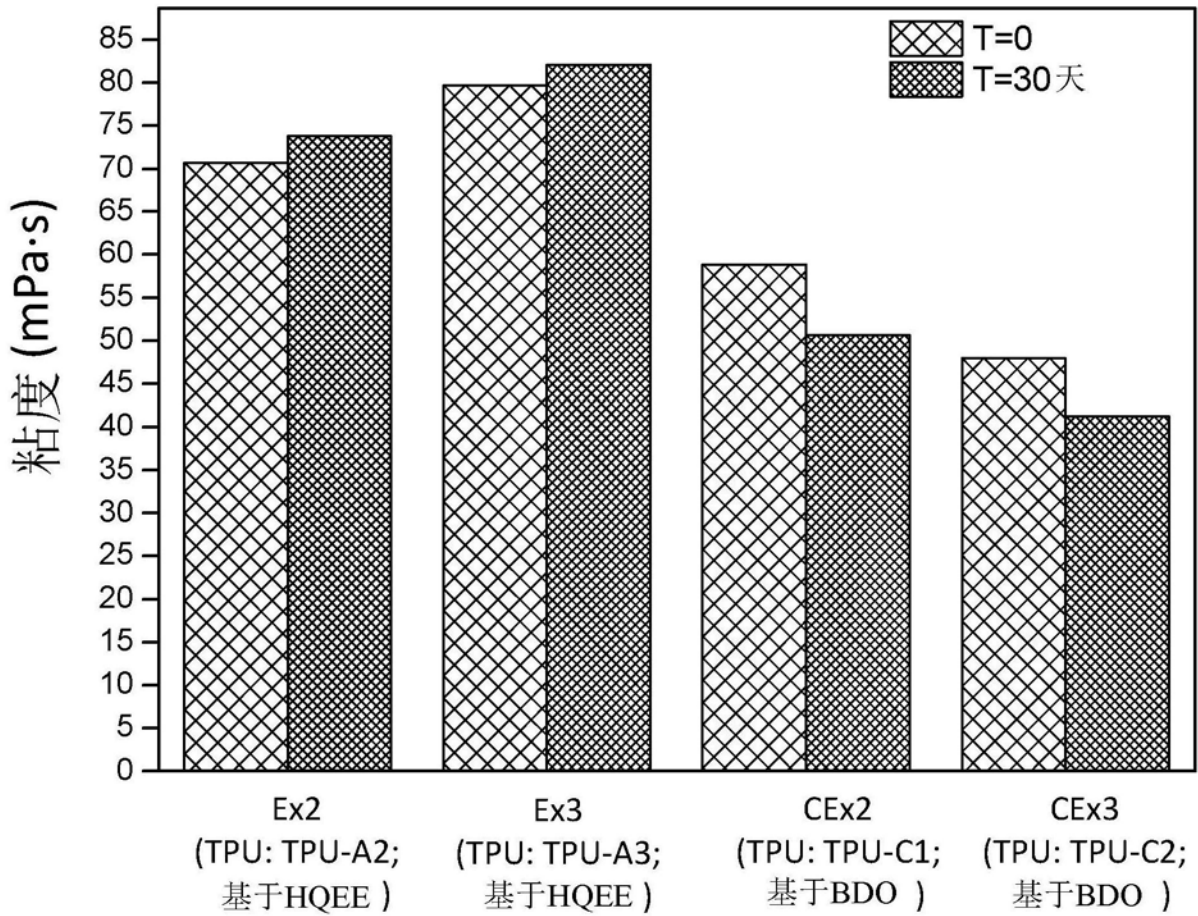


图3

各种氰基丙烯酸酯配制物的1个月比，显示HQEE扩链剂对粘度稳定性的影响

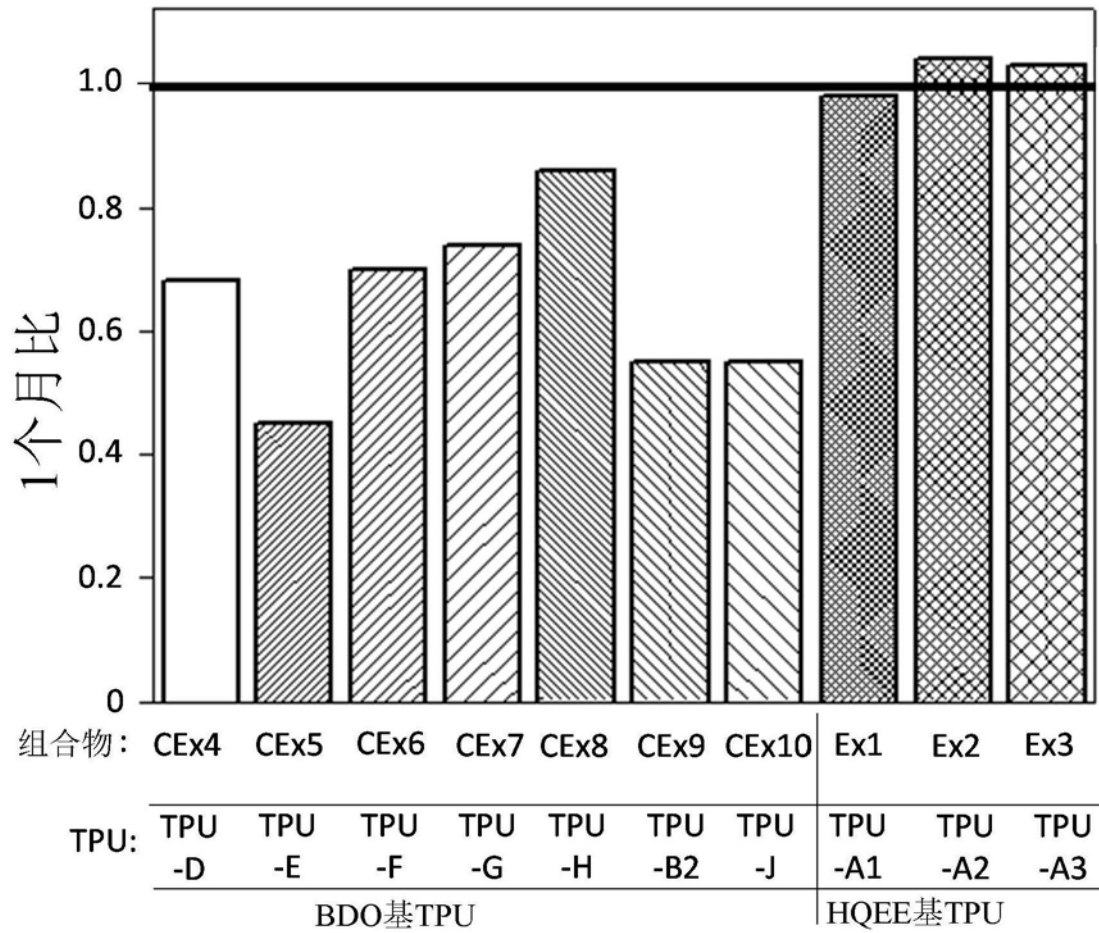


图4



### 基于HQEE或BDO扩链剂的TPU对氰基丙烯酸酯组合物的T剥离随固化时间变化的影响

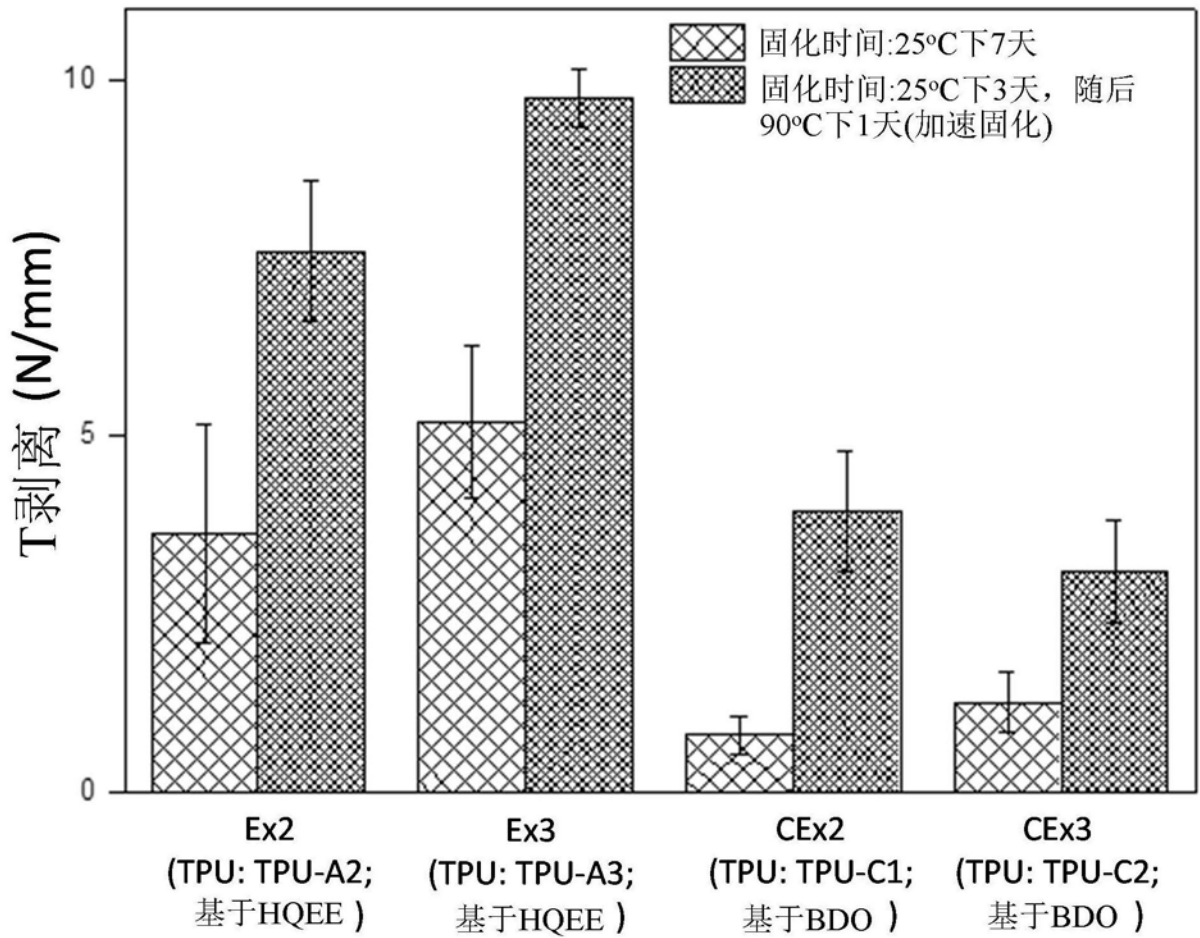


图5

包含不同的TPU的氰基丙烯酸酯组合物在  
90°C固化24小时后的T剥离性能

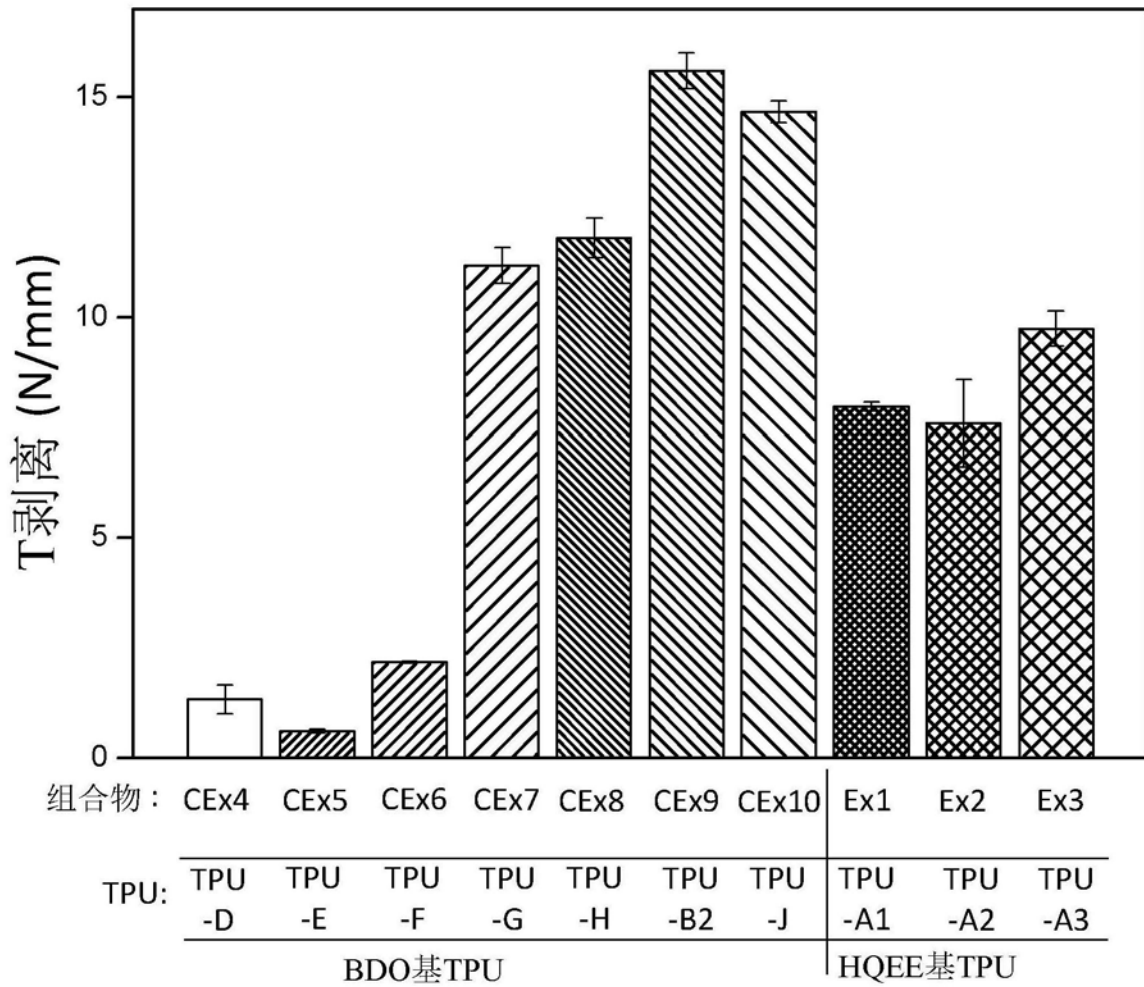


图6