

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

C07F 5/00
C07F 5/02 C09J 4/00
C08F220/00 B32B 7/12
C08F291/00

[21] 申请号 96193252.X

[43]公开日 1998年5月6日

[11] 公开号 CN 1181085A

[22]申请日 96.3.6

[30]优先权

[32]95.4.14 [33]US[31]08/422,443

[86]国际申请 PCT/US96/03015 96.3.6

[87]国际公布 WO96/32397 英 96.10.17

[85]进入国家阶段日期 97.10.13

[71]申请人 美国3M公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 A·V·波克斯 T·G·尼格特

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 白益华

权利要求书 6 页 说明书 30 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 有机硼烷多胺加成物及其粘合剂组合物

[57]摘要

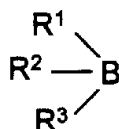
本发明揭示了一种含有有机硼烷和多胺的加成物。所述多胺是末端为二伯胺的材料与至少带有两个可与伯胺反应的基团的材料的反应产物。这种加成物可用于引发丙烯酸类单体聚合的体系中，该体系还含有能与胺反应的化合物。本发明还可用于制备用作粘合剂的可聚合丙烯酸类单体组合物。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种加成物, 其特征在于它含有有机硼烷和多胺, 其中多胺包括末端为二伯胺的材料与至少带有两个可与伯胺反应的基团的材料的反应产物, 其中多胺中大部分端基为伯胺。

2. 如权利要求 1 所述的加成物, 其特征在于所述的有机硼烷具有如下结构:



式中

10 R^1 是含 1-10 个碳原子的烷基,

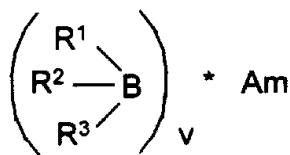
R^2 和 R^3 各自选自含 1-10 个碳原子的烷基和含苯基的基团。

3. 如权利要求 1 所述的加成物, 其特征在于所述末端为二伯胺的材料选自聚亚氧烷基二胺、烷基二胺、芳基二胺、烷芳基二胺及其混合物。

4. 如权利要求 1 所述的加成物, 其特征在于至少带有两个可与伯胺反应的基团的材料具有 Y-R-Z 结构, 其中 Y 和 Z 为可与伯胺反应的部分, 各自选自羧酸、酰卤、酯、醛、环氧化物、氨基醇和丙烯酸, R 为二价有机基团。

5. 如权利要求 1 所述的加成物, 该加成物在环境条件下是不会自燃的。

6. 一种具有下列结构式的有机硼烷多胺加成物:



式中

R^1 是含 1-10 个碳原子的烷基,

R^2 和 R^3 各自选自含 1-10 个碳原子的烷基和含苯基的基团;

Am 一种多胺, 包括末端为二伯胺的材料与至少带有两个可与伯胺反应的基团的材料的反应产物, 其中多胺中大部分端基为伯胺;

选择 v, 以提供加成物中伯胺氮原子与硼原子的有效比。

7. 如权利要求 6 所述的有机硼烷多胺加成物, 其特征在于 R^1 、 R^2 和 R^3 各自选自含 1-5 个碳原子的烷基。

8. 如权利要求 7 所述的有机硼烷多胺加成物, 其特征在于 R^1 、 R^2 和 R^3 是

相同的。

9. 如权利要求 6 所述的有机硼烷多胺加成物, 其特征在于多胺是聚亚氧烷基二胺。

10. 如权利要求 9 所述的有机硼烷多胺加成物, 其特征在于多胺是聚亚氧烷基二胺, 具有如下的结构:



式中 R^4 、 R^5 和 R^6 是含 1-10 个碳原子的亚烷基, 它们可以相同, 也可以不同;

$$w \geq 1;$$

$$x \geq 0;$$

$$y \geq 0.$$

11. 如权利要求 10 所述的有机硼烷多胺加成物, 其特征在于 R^4 是含 2-4 个碳原子的烷基, R^5 是含有 2 或 3 个碳原子的烷基, R^6 是含有 2 或 3 个碳原子的烷基。

12. 如权利要求 6 所述的有机硼烷多胺加成物, 其特征在于所述多胺为线型烷基二胺, 其中烷基含有 1 至 12 个碳原子。

13. 如权利要求 6 所述的有机硼烷多胺加成物, 其特征在于至少带有两个可与伯胺反应的基团的材料具有 Y-R-Z 结构, 其中 Y 和 Z 为可与伯胺反应的部分, 各选自羧酸、酰卤、酯、醛、环氧化物、氨基醇和丙烯酸, R 为二价有机基团。

14. 如权利要求 13 所述的有机硼烷多胺加成物, 其特征在于 Y 和 Z 相同, 且该加成物基本上是线型的。

15. 如权利要求 6 所述的有机硼烷多胺加成物, 其特征在于加成物中伯胺氮原子与硼原子之比为 0.5:1 至 4:1。

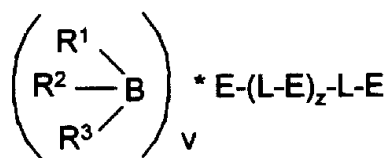
16. 如权利要求 15 所述的有机硼烷多胺加成物, 其特征在于加成物中伯胺氮原子与硼原子之比为 1:1。

17. 一种能引发丙烯酸类单体聚合的体系, 其特征在于该体系含有:

a) 含有有机硼烷和多胺的加成物, 所述多胺包括末端为二伯胺的材料与至少带有两个可与伯胺反应的基团的材料反应产物, 其中多胺中大部分端基为伯胺;

b) 有效量的能与胺反应释放出有机硼烷的化合物。

18. 如权利要求 16 所述的体系, 其特征在于该加成物具有如下结构:



R¹ 是含 1-10 个碳原子的烷基,

R² 和 R³ 各自选自含 1-10 个碳原子的烷基和含苯基的基团;

E-(L-E)_z-L-E 为一种多胺, 其中各 E 是选择下列材料的残基:

- 5 (a) 具有结构式 H₂NR⁴O-(R⁵O)_w-(R⁶O)_x-(R⁵O)_y-R⁴NH₂ 的多胺, 式中 R⁴、R⁵ 和 R⁶ 是含 1-10 个碳原子的亚烷基, 它们可以相同, 也可以不同;

w ≥ 1;

x ≥ 0;

y ≥ 0.

- 10 (b) 线型烷基二胺, 其中烷基含有 1 至 12 个碳原子;

各 L 是连接基团, 是具有 Y-R⁷-X 结构的材料的残基, 其中 Y 和 X 各自选自羧酸、酰卤、酯、醛、环氧化物、氨基醇和丙烯酸, R⁷ 为二价有机基团, z ≥ 0;

选择 v, 以提供加成物中伯胺氮原子与硼原子的有效比。

19. 如权利要求 18 所述的体系, 其特征在于

- 15 R¹、R² 和 R³ 是含有 1-5 个碳原子的烷基, 且是相同的;

R⁴ 是含有 2-4 个碳原子的烷基;

R⁵ 是含有 2 或 3 个碳原子的烷基;

R⁶ 是含有 2 或 3 个碳原子的烷基;

Y 和 X 相同, 选自环氧化物、丙烯酸和羧酸;

- 20 选择 v 值, 使加成物中伯胺氮原子与硼原子的比为 1:1-2:1;

所述加成物在室温下为液态且基本上是线型的。

20. 如权利要求 18 所述的体系, 其特征在于能与胺反应释放出有机硼烷的化合物选自异氰酸酯、酸、磺酰氯和醛。

- 25 21. 如权利要求 20 所述的体系, 其特征在于能与胺反应释放出有机硼烷的化合物是丙烯酸或甲基丙烯酸。

22. 一种可聚合的丙烯酸类组合物, 其特征在于它含有

a) 至少一种丙烯酸类单体,

b) 有效量的含有有机硼烷和多胺的加成物, 所述多胺包括末端为二伯胺的材料与至少带有两个可与伯胺反应的基团的材料反应产物, 其中多胺中大部分

- 30 端基为伯胺;

c) 有效量的能与胺反应释放出引发至少一种丙烯酸类单体聚合的化合物。

23. 如权利要求 22 所述的可聚合丙烯酸类组合物, 其特征在于至少一种丙烯酸类单体选自单官能度的丙烯酸酯、单官能度的甲基丙烯酸酯、上述化合物的取代衍生物和混合物。

24. 如权利要求 23 所述的可聚合丙烯酸类组合物, 其特征在于单官能度的甲基丙烯酸酯选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲氧乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸四氢呋喃酯及其混合物。

25. 如权利要求 22 所述的可聚合丙烯酸类组合物, 其特征在于至少一种丙烯酸类单体包括甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯的混合物。

26. 如权利要求 22 所述的可聚合丙烯酸类组合物, 其特征在于它还含有弹性体改性剂。

27. 如权利要求 22 所述的可聚合丙烯酸类组合物, 其特征在于该组合物含有 0.03-1.5 重量% 硼。

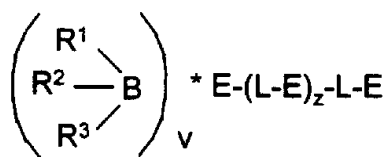
28. 如权利要求 27 所述的可聚合丙烯酸类组合物, 其特征在于该组合物含有 0.1-0.3 重量% 硼。

29. 如权利要求 22 所述的可聚合丙烯酸类组合物, 其特征在于能与胺反应释放出有机硼烷的化合物选自酸、异氰酸酯、磺酰氯和醛。

30. 一种可聚合的丙烯酸类组合物, 包括:

a) 至少一种丙烯酸类单体;

b) 有效量的具有下列结构式的有机硼烷多胺加成物:



R^1 是含 1-10 个碳原子的烷基,

R^2 和 R^3 各自选自含 1-10 个碳原子的烷基和含苯基的基团;

各 E 是末端为二伯胺材料的残基;

各 L 是含有至少两个可与伯胺反应的基团的材料的残基;

$z \geq 0$;

选择 v , 以提供加成物中伯胺氮原子与硼原子的有效比;

c) 有效量的可与胺反应释放出有机硼烷以引发至少一种有机单体聚合的化合物。

31. 如权利要求 30 所述的可聚合的丙烯酸类组合物, 其特征在于各 E 为聚氧化亚烷基二胺的残基。

32. 如权利要求 30 所述的可聚合的丙烯酸类组合物, 其特征在于各 E 为线型烷基二胺的残基, 其中烷基含有 1 至 12 个碳原子。

5 33. 如权利要求 30 所述的可聚合的丙烯酸类组合物, 其特征在于各 L 是具有 Y-R-X 结构的材料的残基, 其中 Y 和 X 各选自羧酸、酰卤、酯、醛、环氧化物、氨基醇和丙烯酸, R 为二价有机基团。

34. 如权利要求 30 所述的可聚合的丙烯酸类组合物, 其特征在于能与胺反应释放出有机硼烷的化合物是丙烯酸或甲基丙烯酸。

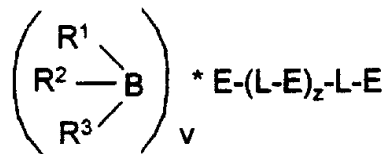
10 35. 一种复合制品, 其特征在于它含有第一基材和用粘合剂粘接到第一基材上的第二基材, 所述的粘合剂含有如权利要求 30 所述的聚合丙烯酸类组合物。

36. 如权利要求 37 所述的粘接复合制品, 其特征在于所述的第一基材选自聚乙烯、聚丙烯和聚四氟乙烯。

37. 一种可聚合的丙烯酸类组合物, 包括:

15 a) 含有丙烯酸烷基酯单体和甲基丙烯酸烷基酯单体的丙烯酸类单体混合物;

b) 具有如下结构的基本上为线型的有机硼烷多胺加成物:



20

R^1 、 R^2 和 R^3 为含有 1-5 个碳原子的烷基且相同;

$E-(L-E)_z-L-E$ 为一种多胺, 其中各 E 是选择下列材料的残基:

(a) 具有结构式 $H_2NR^4O-(R^5O)_w-(R^6O)_x-(R^5O)_y-R^4NH_2$ 的多胺, 式中 R^4 、 R^5 和 R^6 是含 1-10 个碳原子的亚烷基, 它们可以相同, 也可以不同;

25

$w \geq 1$;

$x \geq 0$;

$y \geq 0$;

(b) 线型烷基二胺, 其中烷基含有 1 至 12 个碳原子;

30 各 L 是连接基团, 是具有 Y- R^7 -X 结构的材料的残基, 其中 Y 和 X 各选自羧酸、酰卤、酯、醛、环氧化物、氨基醇和丙烯酸, R^7 为二价有机基团, $z \geq 0$;

选择 v, 使加成物中伯胺氮原子与硼原子之比为 1:1 至 2:1;

c) 有效量的用于释放出加成物中的有机硼烷以引发丙烯酸类单体混合物聚合的丙烯酸或甲基丙烯酸。

38. 如权利要求 37 所述的可聚合的丙烯酸类组合物, 其特征在于该组合物含有 0.03-1.5 重量% 硼。

5 39. 如权利要求 38 所述的可聚合的丙烯酸类组合物, 其特征在于该组合物含有 0.1-0.3 重量% 硼。

40. 一种复合制品, 其特征在于它含有第一基材和用粘合剂粘接到第一基材上的第二基材, 所述的粘合剂含有如权利要求 37 所述的聚合丙烯酸类组合物, 且所述第一和第二基材各选自聚乙烯、聚丙烯和聚四氟乙烯。

10 41. 一种引发丙烯酸类单体聚合的方法, 其特征在于该方法包括如下步骤:

a) 提供至少一种丙烯酸类单体;

b) 使至少一种丙烯酸类单体与聚合引发剂体系混合, 所述的聚合引发剂体系含有:

15 i) 含有有机硼烷和多胺的加成物, 所述多胺包括末端为二伯胺的材料与至少带有两个可与伯胺反应的基团的材料的反应产物, 其中多胺中大部分端基为伯胺;

ii) 有效量的能与胺反应释放出引发至少一种丙烯酸类单体聚合的有机硼烷; 和

c) 引发至少一种丙烯酸类单体的聚合。

20 42. 一种将低表面能聚合物粘接到基材上的方法, 其特征在于该方法包括如下步骤:

a) 提供低表面能聚合物;

b) 提供基材;

c) 提供含有如下组分的粘合剂组合物:

25 i) 提供至少一种丙烯酸类单体;

ii) 有效量的含有有机硼烷和多胺的加成物, 所述多胺包括末端为二伯胺的材料与至少带有两个可与伯胺反应的基团的材料的反应产物, 其中多胺中大部分端基为伯胺;

iii) 有效量的能与胺反应释放出引发至少一种丙烯酸类单体聚合的化合物;

30 d) 将所述粘合剂组合物涂覆在低表面能聚合物或基材上;

e) 用居间的粘合剂组合物使低表面能聚合物和基材结合;

f) 使粘合剂组合物固化, 以粘接低表面能聚合物和基材。

说明书

有机硼烷多胺加成物及其粘合剂组合物

5 背景技术

发明领域

一般来说, 本发明涉及有机硼烷多胺加成物, 具体地说, 本发明涉及其中多胺是由末端为二伯胺的材料与至少带有两个可与伯胺反应的基团的材料的反应产物的一些加成物。本发明还涉及将这种加成物用于引发丙烯酸类单体聚合的体系以及用其制得的丙烯酸类粘合剂组合物。该粘合剂组合物对各种基材(特别是低表面能聚合物)具有极好的粘合性。

现有技术的描述

曾有报道, 三丁硼烷和三乙硼烷之类的有机硼烷能引发和催化乙烯基单体的聚合(例如参见 G. S. Kolesnikov et al., Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1957, p653; J. Furakawa et al., Journal of Polymer Science, 26 卷, 113 期, 234 页, 1957; 和 J. Furakawa et al., Journal of Polymer Science, 28 卷, 116 期, 1958)。上述文献中所述的有机硼烷化合物已知在空气中是相当容易起火的。这使得难于方便地使用。

20 化学文摘 134385q(80 卷, 1974)“粘合聚烯烃或乙烯基聚合物”中报道 10 份甲基丙烯酸甲酯、0.2 份三丁基硼烷和 10 份聚甲基丙烯酸甲酯的混合物可用于粘接聚乙烯、聚丙烯和聚乙酸乙烯酯棒。

授予 E. H. Mottus 等美国专利 3,275,611 揭示了一种用含有有机硼烷化合物、过氧化物和胺的催化剂聚合烯烃化合物的方法。有机硼烷化合物和胺可分别加入反应混合物中, 或预制成加成物后加入反应混合物。据报道, 后一种方法具有使硼化合物易于处理的优点, 特别是对于一些在空气中会起火但形成加成物后不会起火的硼化合物。据称, 特别有用的硼催化剂具有如下通式:
 R^3B 、 $RB(OR)_2$ 、 $R^2(OR)$ 、 R^2BOBR^2 、 R^2BX 和 R^2BH , 式中 R 较好是含有 1-10 个或更多碳原子的烷基, X 是卤素。虽然吡啶、苯胺、甲苯胺、二甲基苯胺和尼古丁可用于这些实例, 但也可列举各种胺加成试剂。

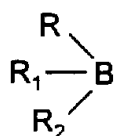
30 虽然 Mottus 等涉及甲基丙烯酸酯的聚合, 但没有指明制得的聚合物用作粘合剂。虽然列举了各种可以聚合的酸, 但没有指明是聚合引发剂体系组分的

酸。

1968年5月15日出版的英国专利说明书 1,113,722 “需氧可聚合组合物”揭示了一种用自由基催化剂(如过氧化物)和三芳基硼烷加成物聚合丙烯酸酯单体的方法。所述的三芳基硼烷具有通式 $(R)_3B-Am$ ，R是含有6-12个碳原子的芳基，Am是可选自如下各类的胺：烷基胺、环烷基胺、芳烷基胺、多胺(如亚烷基二胺和三胺)以及杂环胺。加热或加入酸可引发聚合。据报道，生成的组合物可用作粘合剂。

化学文摘 88532q(卷 73, 1970)“牙科用自固化树脂”及其有关的全文报道，将三丁基硼烷与氨或某些胺(如苯胺、正丁胺、哌啶、乙二胺)按1摩尔比加成，可以使其在空气中稳定，然后用胺受体(如异氰酸酯、盐酸、磺酰氯或无水乙酸)可使这种三丁基硼烷再活化。这样，这种加成物(complex)可用于聚合甲基丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸甲酯，制成牙科用粘合剂。具体列举了三丁基硼烷-乙二胺-[1,2]加成物和三丁基硼烷-氨加成物，都用对甲苯磺酰氯为胺受体。

Skoultchi 和 Skoulthci 等公开的一系列专利(美国专利 5,106,928、5,143,884、5,286,821、5,310,835 和 5,376,746)揭示了一种双组分引发剂体系。据报道，该双组分引发剂体系可用于丙烯酸类粘合剂组合物，特别是弹性体丙烯酸类粘合剂。该双组分体系的第一组分包括稳定的有机硼烷胺加成物，第二组分包括去稳定剂(即活化剂)，如有机酸或醛。该加成物中有机硼烷化合物具有如下通式：



式中 R、 R^1 和 R^2 是含 1-10 个碳原子的烷基或苯基。有用的胺包括正辛胺、1,6-二氨基己烷、二乙胺、二丁胺、二亚乙基三胺、二亚丙基三胺、1,3-丙二胺和 1,2-丙二胺。

据报道，所述的粘合剂组合物特别适用于结构和半结构用途中，如扬声器磁铁、金属-金属粘接、(汽车)玻璃-金属粘接、玻璃-玻璃粘接、电路板元件粘接、选择的塑料与金属、玻璃、木材等的粘接以及电动机磁铁。所述可粘接的塑料没有进一步说明。

长期以来一直在寻找粘接低表面能塑料基材(如聚乙烯、聚丙烯和聚四氟乙烯(如特氟隆))的有效方法。粘接这些材料的困难是众所周知的。例如参见 D. M. Brewis 发表在橡胶和塑料技术进展，第 1 卷，第 1 页(1985)中的“聚合物表

面的粘接问题”一文。常规的方法一般通过如下途径起作用：(1)提高基材的表面能(使基材和粘合剂的表面能更接近，这样可使基材被粘合剂更好地润湿)和/或(2)消除基材中可迁移到基材表面并形成弱边界层而影响粘合的添加剂和分子量聚合物组分。

5 结果，常规方法常常使用复杂和高成本的基材表面制造技术，如火焰处理、电晕放电、等离子体处理、臭氧或氧化酸的氧化以及喷镀蚀刻(sputter etching)。或者基材表面用高表面能材料进行涂覆。但是，为了获得足够粘合性的底涂层，必须首先用上述表面制造技术进行处理。所用这些技术是众所周知的，它们记载在 Treatise on Adhesion and Adhesives (J. D. Minford, 编辑者，
10 Marcel Dekker, 1991, New York, 第7卷, 第333-435页)。这些已知的方法通常适用于特定的基材。结果，它们一般不能用于粘接低表面能塑料基材。

另外，目前已知方法的复杂性和成本不能使它们特别适于被普通客户使用(如家庭修理、自己动手者等)或用于用量很少的操作。一个令人烦恼的问题是修理各种用聚乙烯、聚丙烯或聚苯乙烯制成的廉价日用品，如废物篮、洗衣篮
15 和玩具。

因此，长期以来相当迫切需要一种简单、易于使用的粘合剂，这种粘合剂无需复杂的表面制造和底涂处理就可容易地粘接各种基材，特别是低表面能的材料，如聚乙烯、聚丙烯和聚四氟乙烯。人们认为，能粘接各种不同表面(包括金属)的粘合剂也是有用的。

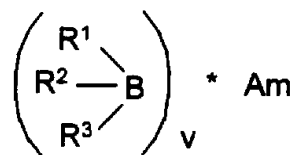
20 虽然可粘接低表面能塑料的粘合剂具有某些优点，但如果能按便利的混合比例混合其组分，可以扩大这种粘合剂的商业用途。这样可以用常规的粘合剂分散器方便地涂布粘合剂，而无需手工称量和混合不同的组分。然而，便利的混合比例不应以显著地降低储存稳定性或性能为代价的。因此，不仅存在一种对能粘接低表面能塑料的粘合剂的需求，而且也存在一种对易于按便利的混合
25 比例混合但又不显著地降低储存稳定性或性能的粘合剂的需求。

发明的概述

本发明涉及有机硼烷多胺加成物，更具体地涉及其中多胺是末端为二伯胺的材料与至少带有两个可与伯胺反应的基团的材料的反应产物的一些加成
30 物，反应混合物中伯胺基团的数目大于可与伯胺反应的基团的数目。这种加成物可用于引发丙烯酸类单体聚合形成丙烯酸类粘合剂组合物的体系。所述的丙烯酸类粘合剂组合物对各种基材具有极好的粘合性，但特别适用于粘接至今仍

用复杂而高成本的表面制造技术粘接的低表面能塑料(如聚乙烯、聚丙烯和聚四氟乙烯等)。

一般来说, 本发明的加成物具有如下结构:



5

R^1 是含 1-10 个碳原子的烷基。 R^2 和 R^3 各自选自含 1-10 个碳原子的烷基和含苯基的基团; 较好的是 R^1 、 R^2 和 R^3 分别是含有 1-5 个碳原子的烷基。 R^1 、 R^2 和 R^3 最好相同。

10 多胺 Am 可用通式 $E-(L-E)_z-L-E$ 表示, 其中各 E 基团是末端为二伯胺的基团, 各 L 是连接基团, 带有至少两个可与伯胺反应的基团。 整数 $z \geq 0$ (更好为 0 至 5, 最好为 0 或 1)。 在优选的结构中, 多胺基本上是线型的。

15 有用的末端为二伯胺的材料包括聚亚氧烷基二胺, 如具有 $H_2NR^4O-(R^5O)_w-(R^6O)_x-(R^5O)_y-R^4NH_2$ 结构的那些二胺, 其中 R^4 、 R^5 和 R^6 是含 1-10 个碳原子的亚烷基, 它们可以相同, 也可以不同; $w \geq 1$; $x \geq 0$; $y \geq 0$ 。 更好的是 R^4 为含有 2 至 4 个碳原子的烷基, R^5 是含有 2 个或 3 个碳原子的烷基, R^6 为含有 2 个或 3 个碳原子的烷基。

也可用作末端为二伯胺材料的有线型烷基二胺, 其中烷基含有 1 至 12 个碳原子。

20 适用的带有至少两个可与伯胺反应的材料可用通式 $Y-R-Z$ 表示, 其中 Y 和 Z 各选自羧酸、 酰卤、 酯、 醛、 环氧化物、 氨基醇和丙烯酸, R 为两价有机基团。 最好的是 Y 与 Z 相同。

25 选择 v, 以提供加成物中伯胺氮原子与硼原子的有效比。 加成物中伯胺氮原子与硼原子的比应为约 0.5:1-4:1, 较好的为 1:1-2:1, 更好的为 1:1-1.5:1, 最好的为 1:1。

30 本发明的有机硼烷多胺加成物可用于能引发丙烯酸类单体聚合的体系中。 除了上述和有机硼烷多胺以外, 这些体系还含有有效量的能与胺反应释放出有机硼烷的化合物。 可以使用各种使有机硼烷释放出的化合物, 包括异氰酸酯、 酸、 酰氯、 磺酰氯和醛。 虽然丙烯酸和甲基丙烯酸是优选的, 但有用的酸包括路易斯酸和布朗斯台德酸。 虽然使有机硼烷释放出的化合物的用量较好与多胺中的胺是化学计算当量的, 但也可使用更多数量的胺, 例如两倍化学计算

当量。当酸作为使有机硼烷释放出的化合物时，有用的用量为多胺中胺的总当量的约 100-350 % 摩尔，更好的为约 150-250 % 摩尔。

因此，本发明也涉及一种可聚合的丙烯酸类组合物。这种组合物含有至少一种丙烯酸类单体、有效量的本发明有机硼烷多胺的加成物、和有效量的能与胺(如上述的胺)反应释放出有机硼烷引发至少一种丙烯酸类单体的聚合的化合物。

可以使用各种丙烯酸类单体，但优选的丙烯酸类单体包括单官能团的丙烯酸酯、单官能团的甲基丙烯酸酯、上述化合物的取代衍生物和混合物。甲基丙烯酸酯是特别有用的，它的特别合适的例子包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸四氢呋喃酯及其混合物。甲基丙烯酸烷基酯(如甲基丙烯酸甲酯)和丙烯酸烷基酯(特别是烷基含有 4-10 个碳原子的丙烯酸烷基酯，如丙烯酸丁酯)的混合物也是相当有用的。

本发明的丙烯酸类组合物用于制备粘合剂作用非常独特，本发明的粘合剂组合物对曾一直难于粘接的低表面能聚合物或塑料表面具有极好的粘合性。当本发明粘合剂组合物含有约 0.03-1.5 % 重量、更好的为 0.1-0.3 % 重量硼时，能提高对低表面能聚合物基材的粘合性。

因此，另一方面，本发明涉及一种含有第一基材和用本发明丙烯酸类粘合剂组合物粘接到第一基材上的第二基材的复合制品。一种或二种基材可以是低表面能的聚合物或塑料，如聚乙烯、聚丙烯或聚四氟乙烯。

另一方面，本发明涉及一种引发丙烯酸类单体聚合的方法，该方法包括如下步骤，即提供至少一种丙烯酸类单体，将至少一种丙烯酸类单体与本发明聚合引发剂体系混合，以及引发至少一种丙烯酸类单体的聚合。

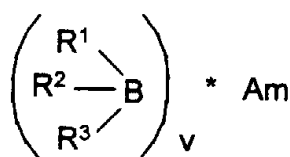
本发明还涉及一种将低表面能聚合物粘接到基材上的方法。该方法包括如下步骤：提供低表面能聚合物，提供基材，提供本发明的粘合剂组合物，将所述粘合剂组合物涂覆在低表面能聚合物或基材上，用居间的粘合剂组合物使低表面能聚合物和基材结合，和使粘合剂组合物固化，以粘接低表面能聚合物和基材。

30 优选实施方案的详细描述

从大的方面来看，本发明涉及有机硼烷多胺加成物，更具体地涉及一种加成物，其中的多胺为由一种或多种末端为二伯胺材料(即两个端基为伯胺)与一

种或多种含有至少两个能与伯胺反应的基团的材料(后者有时称作“二官能伯胺活性”材料)的反应产物。这种加成物特别适合于制备引发丙烯酸类单体聚合的体系。用本发明的有机硼烷多胺加成物可以制备丙烯酸类粘合剂。这种丙烯酸类粘合剂能粘接各种基材,但特别适用于粘接至今仍用复杂而高成本的表面制造技术粘接的低表面能塑料(如聚乙烯、聚丙烯和聚四氟乙烯等)。

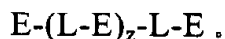
本发明的加成物较好的是具有如下结构:



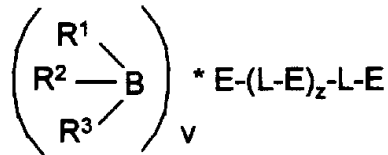
10 式中 R^1 较好是含 1-10 个碳原子的烷基, R^2 和 R^3 各自选自含 1-10 个碳原子的烷基和含苯基的基团; R^1 、 R^2 和 R^3 更好是含有 1-5 个碳原子的烷基, 如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基和戊基。一般来说, 较短的碳链长度对于 R^1 、 R^2 和 R^3 是优选的, 因为这有利于提高该加成物在空气中的稳定性。较小和位阻较小的取代基也是优选的, 因为较大和位阻较大的取代基不利于用它制得的粘合剂的粘合性。 “各自选自”是指 R^2 和 R^3 可以相同, 也可以不同。 R^1 可与 R^2 或 R^3 相同, 也可以不同。 R^1 、 R^2 和 R^3 较好相同。最优选的加成物是 R^1 、 R^2 和 R^3 都为乙基的加成物。

20 选择 v , 以提供加成物中伯胺氮原子与硼原子的有效比, 详细解释如下所述。加成物中伯胺氮原子与硼原子的比为约 0.5:1-4:1。但较好为 1:1-2:1, 更好的为 1:1-1.5:1, 最好的为 1:1。当伯胺氮原子对硼原子之比小于 0.5:1 时, 留下游离的有机硼烷, 它是会起火的。当伯胺氮原子与硼原子之比大于 2:1 时, 粘合剂体系中加成物的实际利用率降低了, 因为增大了产生有用粘合剂必须使用的加成物量。另外, 当伯胺氮原子与硼原子之比高时, 也增大了能与多胺反应释放出有机硼烷(用于引发聚合)的试剂量。额外的试剂可能使粘合剂体系更复杂。

25 由末端为二伯胺材料与二官能伯胺活性材料反应得到的多胺基本上是线型的, 且较好的是具有下列通式:



因此, 本发明的加成物可用下列通式表示:



其中 R^1 、 R^2 和 R^3 的定义如上所述。各个 E 是末端为二伯胺材料的残基，各个 L 是连接基团，它们是二官能伯胺活性材料的残基。（“残基”是指末端为二伯胺材料和二官能伯胺活性材料在反应形成多胺加成物之后剩余的部分。）E 和 L 基团是独立选择的。即各个 E 基团可以相同或不同，各个 L 基团也是如此，虽然较好的是各个 E 基团相同且各个 L 基团相同。较好的是选择 E 和 L 使形成的加成物溶于丙烯酸单体中。

多胺中的端基的大部分(大于 50 %)应为伯胺。一些端基可以由仲胺提供，虽然增加非伯胺端基的比例会降低所得到的有机硼烷多胺加成物的稳定性，这最终会使加成物自燃。该多胺可以含有仲胺和叔胺，它们在多胺的内部，只要得到的加成物不会被过度削弱而产生自燃加成物。通过采用化学计量反应，其中前体官能团 E(即伯胺)的数目大于前体官能团 L(即伯胺活性基团)的数目，促进含有大部分伯胺端基的多胺的形成。

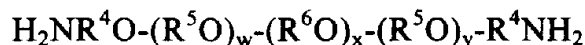
选择 z 值，使多胺和加成物具有有用的粘度。当 z 值增大时，多胺的粘度会过高，不易于混合和处理。较好的是伯胺在室温下为液态，在室温下其粘度小于约 200,000cP(更好为约 20,000cP 或更小)，使产生的加成物在室温下也是液态。

z 值也影响得到的有机硼烷多胺加成物的粘度。在下述类型的两组分丙烯酸粘合剂中(其中加成物为一部分，丙烯酸为另一部分)，理想的是两组分粘度基本相同，促使粘合剂容易地混合和分散。

根据这些参数，z 值可以大于或等 0，虽然更好的是 0 至 5，最好是 0 或 1。z 的实际值将取决于具体的有机硼烷，以及加入该加成物的组合物。

末端为二伯胺的材料促进形成基本上为线型的多胺。较好的是端基为二伯胺的材料为液态，虽然也可以使用固态材料。端基为二伯胺的材料可以是烷基二伯胺、芳基二伯胺、烷芳基二伯胺、聚亚氧烷基二胺或其混合物。

聚亚氧烷基二胺类是尤其优选的，可具有下面的通式结构：



R^4 和 R^5 为含有 1 至 10 个碳原子的亚烷基，它们可以相同或不同。较好的是 R^4 为含有 2 至 4 个碳原子的烷基，如乙基、正丙基、异丙基、正丁基或异丁基。

较好的是 R^5 和 R^6 为含有 2 个或 3 个碳原子的烷基，如乙基、正丙基或异丙基。

w 值为 ≥ 1 ，更好为约 1 至 150，最好为约 1 至 20。 w 为 2、3 或 4 的结构也是有用的。 x 值和 y 值均为 ≥ 0 。较好的是选择 w 、 x 和 y 值，使聚亚氧烷基二胺和得到的加成物在室温均为液态。可以使用分子量小于约 5,000，虽然较好的是分子量约为 1,000 或更小，而最好分子量约为 250 至 1,000。

特别优选的聚亚氧烷基二胺的实例包括聚亚氧乙基二胺、聚亚氧丙基二胺、二甘醇亚丙基二胺、三甘醇亚丙基二胺、聚四亚氧甲基二胺和聚亚氧乙基-共-聚亚氧丙基二胺。

适用的商品聚亚氧烷基二胺的实例包括 Huntsman Chemical Company 的各种 JEFFAMINES，例如 D、ED 和 EDR 系列二胺(如 D-400、D-2000、D-5000、ED-600、ED-900、ED-2001 和 EDR-148)，以及 Union Carbide Company 的 H₂21。

有用的烷基二伯胺包括含有 NH_2-R-NH_2 结构的烷基二伯胺，其中 R 为含有 1 至 12 个碳原子的线型烷基，如 1,3-丙二胺、1,6-己二胺和 1,12-十二烷基二胺。其它有用的烷基二伯胺包括三亚乙基四胺和二亚乙基三胺，这些化合物说明适用于本发明的二伯胺可以含有非伯胺的胺基。有用的芳基二伯胺的实例包括 1,3-苯二胺和 1,4-苯二胺，以及二氨基萘的各种异构体。有用的烷基芳基二伯胺的一个实例是间四甲基二甲苯二胺。

二官能伯胺活性材料含有至少两个能与伯胺反应的基团。这些活性基团可以是不同的，但较好的是它们是相同的。二官能伯胺活性材料应不含由于影响多胺的伯胺端基和有机硼烷的反应而阻碍有机硼烷多胺加成物形成的基团。

官能度为 2(即两个可与伯胺反应的基团)的二官能伯胺活性材料是优选的，因为这促使形成基本上为线型的多胺。“基本上线型”是指多胺可含有一些支链，但不形成相互连接的网状结构。如果该多胺为固态，它仍是易溶的。所以，有用的材料的官能度可以大于 2，但较好的是官能度小于 3。

有用的二官能伯胺活性材料通常可用式 $Y-R-Z$ 表示，其中 R 为二价有机基团，如烷基、芳基或烷芳基或其混合物， Y 和 Z 是可与伯胺反应的基团，它们可以相同，也可以不同。有用的可与伯胺反应的 Y 和 Z 基团的实例包括羧基(-COOH)、酰卤(-COX，其中 X 为卤素，如氯)、酯基(-COOR)、醛基(-COH)、环氧基 $\begin{matrix} (-CH-CH_2) \\ \diagdown \quad / \\ O \end{matrix}$ 、胺醇基(-NHCH₂OH)和丙烯酸基团 $\begin{matrix} (-C-CH=CH_2) \\ || \\ O \end{matrix}$ 。

适用的羧酸官能材料较好的是能用于形成聚酰胺，如环己烷-1,4-二羧酸和

含有 HOOC-R-COOH 结构的二羧酸，其中 R 为含有约 2 至 21 个碳原子的线型烷基。二聚羧酸(即不饱和脂肪酸自然发生的二聚反应的产物)也是有用的。可以使用芳族二羧酸(如对苯二酸和间苯二酸)作为烷芳基二羧酸，尤其用于与烷基二羧酸结合。

- 5 有用的衍生自羧酸官能材料的商品多胺的实例包括 Henkel GmbH 的 “Versamids” 和 “Genamids” 以及 Anchor Chemical Company 的 “Ancamides”。

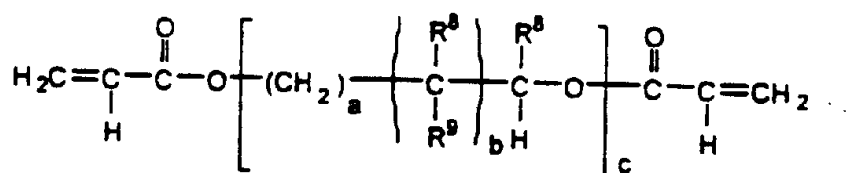
有用的酰卤官能材料和酯官能材料包括上述羧酸官能材料衍生得到的那些材料。

- 10 适用的醛官能材料包括烷基、芳基或烷芳基二醛类，如乙二醛、丙二醛、丁二醛、己二醛、2-羟基己二醛、苯二醛、1,4-苯二乙醛、4,4-(亚乙二氧基)二苯醛和 2,6-萘二甲醛。最优选的是戊二醛和己二醛。

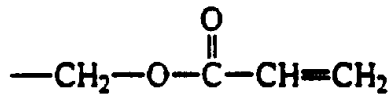
- 15 适用的环氧官能材料包括脂族、脂环族和缩水甘油醚双环氧化物。脂环族双环氧化物的实例包括二氧化乙烯基环己烯、3,4-环氧环己烷羧酸 3,4-环氧环己基甲酯、3,4-环氧-6-甲基环己烷羧酸 3,4-环氧-6-甲基环己基甲酯、己二酸双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)酯和经聚丙二醇和二氧化二戊烯改性的脂族环氧化物。有用的缩水甘油醚双环氧化物包括双酚 A 的二缩水甘油醚、双酚 F 的二缩水甘油醚、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、酚醛树脂的聚缩水甘油醚或酚醛清漆树脂以及间苯二酚二缩水甘油醚。杂环环氧基官能材料的实例有 1,3-
20 (2,3-环氧丙基-5,5-二甲基-2,4-咪唑啉二酮)。其它有用的二环氧化物的实例包括聚乙二醇二环氧化物、聚丙烯酸酯二环氧化物和氨基甲酸乙酯改性的二环氧化物。在 “Epoxy Resins-Chemistry and Technology” (C.A. May, Ed. Pp. 52-67, Marcel Dekker, NY 1988) 中列出了许多种类的环氧树脂。最优选的是基于双酚 A 和双酚 F 的二环氧化物。

- 25 有用的胺基醇的实例有 Cytec Corp. 的商品氨基树脂 “Beetle” 和 “Cymel”。

有用的丙烯酸官能材料较好的是二丙烯酸酯，许多这类材料都可成功地用于本发明的加成物中。其中包括具有下列结构的二丙烯酸酯类：



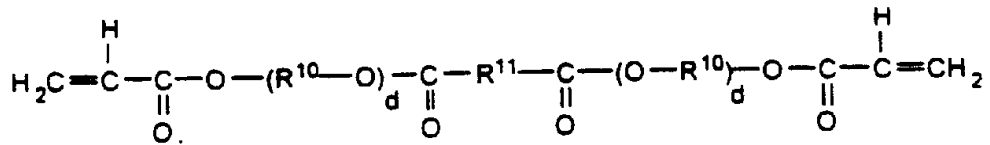
- 30 R^a 可选自氢、甲基、乙基、-CH₂OH 和



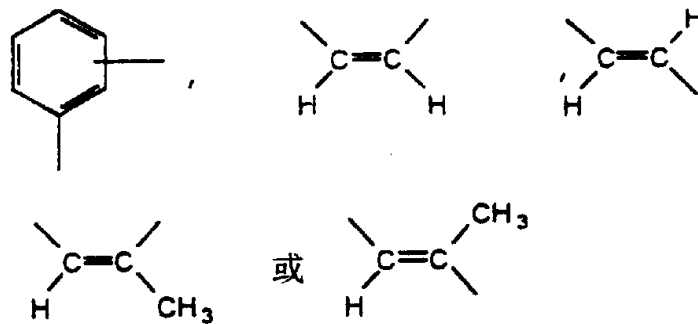
R⁹可选自氢、甲基、乙基、-CH₂OH。a 值为大于或等于 1 的整数，更好为 1 至 8，最好为 1 至 4。b 值为大于或等于 1 的整数，更好为 1 至 20。c 值为 0 或 1。

- 5 在形成用于本发明的加成物的多胺中有用的其它二丙烯酸酯有二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸聚乙二醇酯、二丙烯酸双甘油酯以及其它的聚醚二丙烯酸酯。

其它有用的二丙烯酸酯具有下列通式：



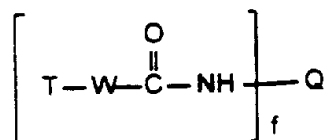
- 10 R¹⁰可以是含有 2 至 6 个碳原子的亚烷基；R¹¹为(CH₂)_e，其中 e 为 0 至 8 的整数，或下列基团之一：



苯基可以在任何邻位、间位或对位被取代。d 值为 1 至 4 的整数。

- 15 这类材料中典型的包括双(乙二醇)己二酸酯的二丙烯酸酯、双(乙二醇)马来酸酯的二丙烯酸酯、双(乙二醇)邻苯二甲酸酯的二丙烯酸酯、双(四甘醇)邻苯二甲酸酯的二丙烯酸酯、双(四甘醇)癸二酸酯的二丙烯酸酯、双(四甘醇)马来酸酯的二丙烯酸酯等等。

- 20 也用作丙烯酸官能材料的有异氰酸酯-羟基丙烯酸酯或异氰酸酯-氨基丙烯酸酯反应产物。其特征可为末端为丙烯酸酯的聚氨酯和聚酰胺或聚脲。这些前体具有下列通式：

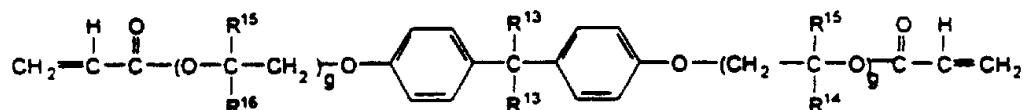


其中 W 选自 -O- 和 $\text{---}\overset{\text{R}^{12}}{\text{N}}\text{---}$ ，R¹² 选自氢和低级烷基(如含有 1 至 7 个碳原子)。

T 为含有活性氢的丙烯酸酯有机基团，该活性氢被去除，酯上的烷基部分被羟基或氨基取代。f 值为 1 至 6 的整数。Q 为一价或多价有机基团，选自烷基、烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基、芳烷基、烷芳基、聚氧化烯、聚(烷氧羰基烯)以及杂环基团，这些基团可以是取代的或未取代的。

- 5 这类典型的前体包括一或多异氰酸酯(如甲苯二异氰酸酯)与在其非丙烯酸酯部分含有羟基或氨基的丙烯酸酯(如丙烯酸羟乙酯)的反应产物。

本发明中有用的另一类二丙烯酸酯 L 前体为双酚类的二丙烯酸酯化合物。这些单体可用下式表示：



- 10 其中 R¹³ 为氢或甲基；R¹⁴ 为氢、甲基或乙基；R¹⁵ 为氢、甲基或羟基；R¹⁶ 为氢、氯、甲基或乙基；g 为 0 至 8 的整数。上述单体中典型的有 4,4'-双羟基乙氧基-双酚 A 的二丙烯酸酯、双酚 A 的二丙烯酸酯等等。

- 15 多胺可以通过缩合反应容易地制备。基于丙烯酸或环氧基官能材料的多胺可以通过混合和加热反应物以进行缩合反应而容易地制备。基于羧酸、酯或醛官能材料且离析水或甲醇的多胺应在能去除水或甲醇的条件下反应(如通过共沸蒸馏或真空蒸馏)。基于酰卤官能材料的多胺应在能去除离析的氢卤酸的条件下反应(如通过加入诸如吡啶等酸性接受体，产生的氢卤酸盐可以通过蒸馏除去)。

- 20 只要提供多胺，就可以使用已知的技术容易地制备有机硼烷多胺加成物。典型的是在惰性气氛中缓慢搅拌，使多胺与有机硼烷结合。经常观察到放热现象，因此建议对混合物进行冷却。如果各组分具有高的蒸气压，则较好的是将反应温度保持在低于 70 °C 至 80 °C。只要将材料混合均匀，就可使该加成物冷却至室温。不需要特定的储存条件，虽然较好的是将该加成物保存在处于冷却的暗处的封口容器中。有利的是本发明的加成物可以在有机溶剂不存在下制备，因为随后必须去除这些溶剂，虽然如果需要的话可以在溶剂中制备。加成物制备中所用的溶剂最好是不与胺配位，如四氢呋喃或己烷。

25 有利的是本发明的有机硼烷多胺加成物是空气稳定的。“空气稳定”是指当该加成物储存在室温(20 °C 至 22 °C)下封口容器中，且在其它的环境条件(即

不在真空中，也不在惰性气氛中)下时，该加成物仍可在至少约两个星期中用作聚合反应引发剂，虽然该加成物可以在这些条件下容易地保存许多月。

“空气稳定”也是指该加成物是不自燃的。(在环境条件下，当将几滴加成物置于纸巾上，该纸巾不着火。)当该加成物是结晶材料时提高了该加成物的空气稳定性。然而，本发明的加成物至少在六个月中甚至在液态下是空气稳定的。液态加成物较结晶加成物更易处理和混合。

使用有效量的有机硼烷多胺加成物，该量足够大到使聚合反应容易地发生以得到对于所需的用途分子量足够高的聚合物(较好为丙烯酸聚合物)。如果有有机硼烷多胺加成物的量太低，则聚合反应可能不完全，或者在粘合剂的情况下，得到的组合物可能具有差的粘合性。另一方面，如果有有机硼烷加成物的量太高，则聚合反应可能进行得太快，以致于不能有效地混合以及不能使用得到的组合物。大量的加成物也会导致产生大量的硼烷，在粘合剂的情况下，会削弱粘合层。有用的聚合反应速率将部分取决于将组合物施用于基材的方法。因此，通过使用高速自动工业粘合涂板器，而不是用手动涂板器施用组合物或手工混合组合物，可以将聚合反应速率调节得更快。

在这些参数范围内，有效量的有机硼烷多胺加成物较好的是能提供约 0.03 至 1.5 % (重量)硼，基于粘合剂组合物的总重量，更好为约 0.1 至 0.3 % (重量)硼。

组合物中硼的重量等于：

$$\frac{(\text{组合物中加成物的重量}) \times (\text{加成物中硼的重量}\%)}{(\text{组合物的总重量})}$$

本发明的有机硼烷多胺加成物特别适用作聚合反应引发剂，尤其是用于引发丙烯酸类单体聚合。在这些情况下，有机硼烷多胺加成物形成聚合引发剂体系的一个组分。所述的聚合引发剂体系包括，更好地基本上由有效量的有机硼烷多胺加成物和有效量的能与胺反应释放出用于引发聚合反应的有机硼烷的化合物组成。

有机硼烷释放剂通过与多胺的反应使有机硼烷放出，从而将有机硼烷从与多胺的化学结合物中除去。有许多种不同的物质可用作有机硼烷释放剂。合乎需要的有机硼烷释放剂是那些在或低于(更好地在)室温(20-22 °C)的条件下能与胺容易地形成反应产物的物质，从而制备如粘合剂之类的组合物可在环境条件下易于使用及固化。这种化合物的大类包括异氰酸酯、盐酸、磺酰氯、醛等。

这些大类内具体化合物的例子包括甲苯二异氰酸酯、苯甲醛和甲基丙烯酰氯。

有机硼烷释放剂按有效量使用，即有效地从加成物中释放出有机硼烷引发聚合反应而基本上不影响最终聚合组合物性质的量。较大量的有机硼烷释放剂可使聚合反应进行得太快，对于粘合剂来说，所生成的物质对低能表面的粘合力可能不足。使用较大量的有机硼烷释放剂也可能引发对聚合组合物性能不利的副反应或在聚合组合物中产生太多的可萃取物质。另一方面，过量的某些有机硼烷释放剂可能有利于与高能表面的粘合。如果使用少量的有机硼烷释放剂，则聚合反应速率可能太低，正被聚合的单体可能不足以提高分子量。然而，如果聚合反应速率太快，则减少有机硼烷释放剂的用量可能有助于降低聚合反应速率。

在这些参数中，有机硼烷释放剂的用量使得能与胺反应基团的当量数在化学计量上为有机硼烷多胺加成物中胺基数的两倍。胺基数包括多胺中的伯胺和仲胺基团数。然而，更优选的是能与胺反应基团的当量与有机硼烷多胺加成物中胺基总数是化学计量的。

酸也可用作有机硼烷释放剂。任何能与多胺基成盐并释放出有机硼烷的酸都可使用。有用的酸包括路易斯酸(如 SnCl_4 、 TiCl_4 等)和布朗斯台德酸，如通式为 R-COOH 的酸，式中 R 为氢、含 1-8 个(较好为含 1-4 个)碳原子的链烯基或含 6-10 个(较好为含 6-8 个)碳原子的芳基。链烯基可以是直链或支链的。它们可以是饱和或不饱和的。芳基可含有烷基、烷氧基或卤素基之类的取代基。这类示例性的酸包括丙烯酸、甲基丙烯酸、乙酸、苯甲酸和对甲氧基苯甲酸。其它有用的布朗斯台德酸包括盐酸、硫酸、磷酸等。丙烯酸和甲基丙烯酸是优选的。

稍有不同的配制方法是优选的，其中酸的用量较好为约 100-350 % 摩尔，更好的为约 150-250 % 摩尔，按加成物中胺基(包括伯胺、仲胺和叔胺)当量数计。

本发明的有机硼烷多胺加成物引发剂体系特别适用于聚合丙烯酸类单体，特别适用于制备可聚合的丙烯酸类粘合剂。“丙烯酸类单体”一词是指含有一个或多个丙烯酸或取代丙烯酸基团或官能度的可聚合单体，即具有如下通

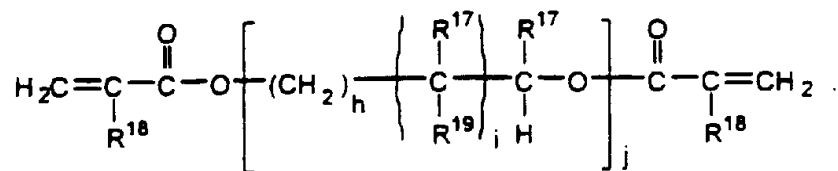
式 $\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$ ，式中 R 为氢或有机基，R' 为有机基。当 R 和 R' 都为有机基时，它们可以相同或不同。也可使用丙烯酸类单体的混合物。可聚合的丙烯酸类单体可以是单官能团、多官能团或其结合。

最有用的单体是单官能团的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、它们的取代衍生物(如羟基、酰胺基、氰基、氯和硅烷衍生物)以及取代或未取代单官能团丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的混合物。特别优选的单体包括低分子量的甲基丙烯酸酯,如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸四氢呋喃酯及其混合物。

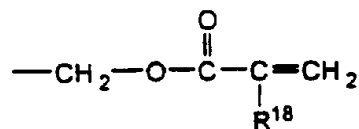
对于单独使用,丙烯酸酯或高分子量的甲基丙烯酸酯是非优选的,但与数量占支配地位的低分子量甲基丙烯酸酯一起可特别适用作改性单体,例如提高最终组合物的软性或柔韧性。丙烯酸酯和高分子量甲基丙烯酸酯的例子包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N-叔辛基丙烯酰胺、N-丁氧基丙烯酰胺、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、丙烯酸 2-氰基乙酯、丙烯酸 3-氰基丙酯、氯丙烯酸四氢呋喃酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等。虽然额外的胺官能度需要较大量的有机硼烷释放剂,但丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯也可用作改性剂。

特别优选的是上述低分子量甲基丙烯酸烷基酯与烷基中含有 4-10 个碳原子的丙烯酸烷基酯的混合物,如甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸丁酯的混合物。这类可聚合的组合物一般含有,按组合物的总重量计,约 2-40 % 重量丙烯酸烷基和 60-98 % 重量甲基丙烯酸烷基酯。

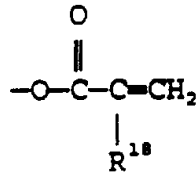
另一类特别适用作改性剂(如用于提高最终组合物的抗蠕变性或耐温性)的可聚合单体具有如下通式:



25 R^{17} 可选自氢、甲基、乙基、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 和



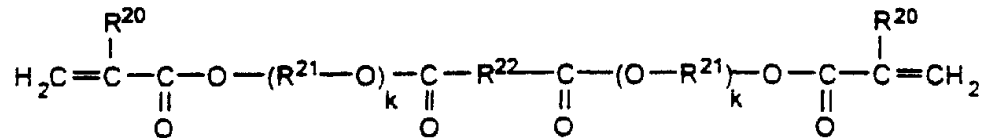
R^{18} 可选自氯、甲基和乙基。 R^{19} 可选自氢、羟基和



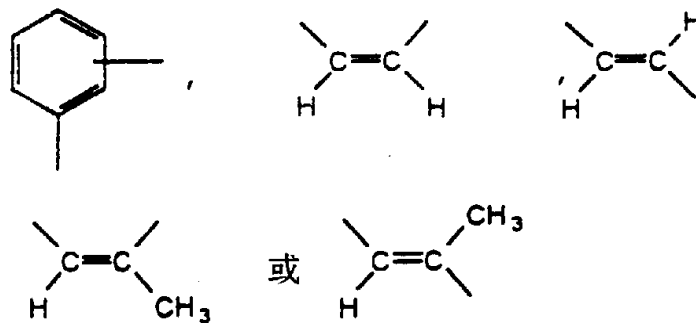
h 值为大于或等于 1 的整数，更好为 1 至 8，最好为 1 至 4。i 值为大于或等于 1 的整数，更好为 1 至 20。j 值为 0 或 1。

5 用于本发明聚合引发剂体系的其它丙烯酸类单体(特别是用作改性剂的单体)包括乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯、双甘油二丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、以及其它的聚醚二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯。

10 其它在本发明中有用的可聚合单体(特别是用作改性剂的单体)具有下列通式:



R^{20} 可以是氢、氯、甲基或乙基； R^{21} 可以是含有 2 至 6 个碳原子的亚烷基； R^{22} 为 $(\text{CH}_2)_l$ ，其中 l 为 0 至 8 的整数，或下列基团之一：

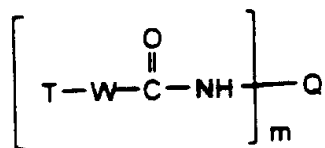


15 苯基可以在所有的邻位、间位或对位上被取代。d 值为 1 至 4 的整数。

20 这类典型的单体包括己二酸双(乙二醇)酯的二甲基丙烯酸酯、马来酸双(乙二醇)酯的二甲基丙烯酸酯、邻苯二甲酸双(乙二醇)酯的二甲基丙烯酸酯、邻苯二甲酸双(四甘醇)酯的二甲基丙烯酸酯、癸二酸双(四甘醇)酯的二甲基丙烯酸酯、马来酸双(四甘醇)酯的二甲基丙烯酸酯、与这些甲基丙烯酸酯相应的二丙烯酸酯和氯代丙烯酸酯等等。

也用作改性剂的是异氰酸酯-羟基丙烯酸酯或异氰酸酯-氨基丙烯酸酯反应产物单体。它们可表征为末端为丙烯酸酯的聚氨酯和聚酰胺或聚脲。这些单体

具有下列通式:

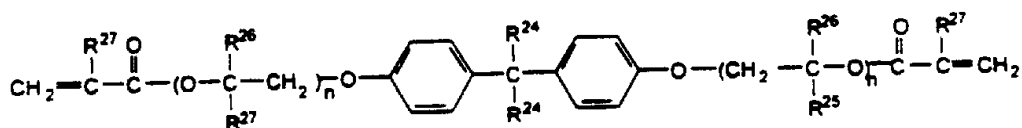


其中 W 选自 -O- 和 $\begin{array}{c} \text{R}^{23} \\ | \\ \text{---N---} \end{array}$ 。R²³ 选自氢和低级烷基(如含有 1 至 7 个碳原子)。

T 为含有活性氢的丙烯酸酯有机基团, 该活性氢已被去除, 酯上的烷基部分被羟基或氨基取代(包括甲基、乙基和氯同系物)。m 值为 1 至 6 的整数。Q 为一价或多价有机基团, 选自烷基、亚烷基、链烯基、环烷基、环状亚烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、聚亚氧烷基、聚(烷氧羰基亚烷基)以及杂环基团, 这些基团可以是取代的或未取代的。

这类典型的单体包括单或多异氰酸酯(如甲苯二异氰酸酯)与在其非丙烯酸酯部分含有羟基或氨基的丙烯酸酯(如甲基丙烯酸羟乙酯)的反应产物。

10 本发明中有用的另一类改性单体为单或多丙烯酸酯以及双酚类化合物的甲基丙烯酸酯。这些单体可以用下式表示:



15 其中 R²⁴ 为甲基、乙基、羧烷基或氢; R²⁵ 为氢、甲基或乙基; R²⁶ 为氢、甲基或羟基; R²⁷ 为氢、氯、甲基或乙基; g 为 0 至 8 的整数。上述单体中代表性的有 4,4'-双羟基乙氧基双酚 A 的二甲基丙烯酸酯和二丙烯酸酯、双酚 A 的二甲基丙烯酸酯和二丙烯酸酯等等。

20 该组合物还可包括各种任选的添加剂。一种特别有用的添加剂为增稠剂, 如中等分子量(约 100,000)的聚甲基丙烯酸甲酯, 其加入量可为约组合物总重量的 10 至 40 % (重量), 可以使用增稠剂以增加组合物的粘度至更易施用的粘性浆状稠度。

另一类特别有用的添加剂是弹性体物质。这些物质可以提高用其制得的组合物的断裂韧性。例如当与坚硬的高屈服强度材料(如不能象柔性聚合物基材之类的其它材料那样容易地机械吸收能量的金属基材)粘接时, 它们是有用的。这些添加剂的可加入量约为 5-35 % 重量, 按组合物的总重量计。

25 有用的弹性体改性剂包括氯化或氯磺化聚乙烯, 如 HYPALON 30(E. I. duPont de Nemours and Co. Wilmington DE)。同样有用, 甚至更优选的是某些

接枝共聚物树脂，如含有被较硬壳包围的橡胶或橡胶状芯或网络的颗粒。这些材料常称为“芯-壳”聚合物。最优选的是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物。

除了提高组合物的断裂韧性外，芯-壳聚合物也可提高未固化组合物的铺展性和流动性。降低了用注射器型涂布器涂布时组合物形成不需要的“绳”或在涂覆在垂直表面上后形成流挂和凹陷的倾向表明已提高了的这些性质。为了获得较好的耐流挂-凹陷性，宜使用约 20 % 以上的芯-壳聚合物添加剂。

另一种有用的辅助剂是交联剂。使用交联剂可以提高粘合剂层的耐溶剂性，虽然本发明的一些组合物即使不另加交联剂也有良好的耐溶剂性。交联剂的常规用量为约 0.2-10 % 重量，按组合物的总重量计。有用的交联剂包括与上述丙烯酸类改性单体有关的各种二丙烯酸酯以及其它材料。合适交联剂的具体例子包括乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酰氧碳酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯、双甘油二丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、以及其它的聚醚二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯。

例如为了调节组合物聚合或完成聚合的速度，可以选择性地加入过氧化物(用量一般为约 2 % 重量或更少，按组合物的总重量计)。

也可加入少量的抑制剂，如氢醌，以防止或减少储存过程中丙烯酸类单体的降解。抑制剂的用量不能明显降低聚合反应的速度或粘合剂或用其制成的其它组合物的最终性质。它的用量一般约为 100-10000 ppm，按可聚合单体的总重量计。

其它可能的添加剂包括惰性的着色剂、填料(如炭黑)等。

各种可选择添加剂的用量不能对聚合过程或用其制得组合物的所需性质产生不利影响。

本发明的可聚合丙烯酸类组合物可用于各种用途，包括密封剂、涂料和注模树脂。例如，它们也可在树脂转移模压操作中与玻璃和金属纤维毡片(mats)结合用作基体树脂。例如，它们还可在制备电气元件、印刷电路板等时用作灌封剂和铸封(potting)化合物。它们较好地制成可与多种多样基材(包括聚合物、木材、陶瓷、混凝土、和上过底漆的金属)粘接的可聚合丙烯酸类组合物。

本发明的可聚合丙烯酸类组合物特别适用于粘接低表面能塑料或聚合物基材。如果不用复杂的表面制造技术、上底漆等处理，这些基材通常难于粘接。所谓的低表面能基材是指表面能小于 45 毫焦耳/米²，更好地小于 40 毫焦耳/米²或小于 35 毫焦耳/米²的材料。(“表面能”一词常与“临界润湿张力”同

义使用)。这些材料包括聚乙烯、聚丙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚酰胺和氟化聚合物,如表面能小于 20 毫焦耳/米²的聚四氟乙烯(特氟隆)。可用本发明组合物粘接的表面能稍高一点的其它聚合物包括聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚氯乙烯。

5 本发明的可聚合组合物易于作为两组分粘合剂使用。当用这些材料操作时,可聚合组合物的组分可按常规方法混合。该混合物中一般包括聚合引发剂体系的有机硼烷释放剂,要使其与有机硼烷多胺加成物分开,从而形成两组分组合物的一个组分。聚合引发剂体系的有机硼烷多胺加成物提供了组合物的第二组分,并恰好在需要使用该组合物之前将其加入到第一组分中。该加成物可直接加入第一组分中,或先将其加入合适的载体中,如少量的甲基丙烯酸甲酯中。

虽然有机硼烷多胺加成物中氮原子与硼原子之比为 1:1 是优选的,但宜将这些加成物与单体分别储存,以抑制单体的过早聚合。氮原子与硼原子之比大于 1:1 的加成物可能足够稳定的,它们可按有用的比例与丙烯酸类单体混合。然而,在这些情况下,加入其它非聚合试剂(如有机硼烷释放剂)可能导致其它不需要的结果。

15 对于在工商业环境中易于使用的双组分粘合剂而言,两组分混合的比例应是一个方便的整数。这有利于用常规的市售分配机使用这些粘合剂。这些分配机记载在美国专利 4,538,920 和 5,082,147,可购自 Conprotec, Inc (Salem, NH), 商品名称为“Mixpac”。这种分配机一般使用一对并列的管状容器,每根管用于装两组分粘合剂中的一个组分。两个活塞(每根管一根)同时推进(如手动或手致动的离合机构),将管内的物质排入同一个空心的加长混合槽中。该混合槽中也可装有一个静态混合器,以促进两组分的混合。将混合后的粘合剂从混合槽中挤到基材上。一旦这两根管被排空,可用新的管替换,然后继续进行涂布操作。

25 双组分粘合剂的混合比例可用管的直径进行调节。(每根活塞的尺寸与确定直径的管相配,活塞按相同的速度推入管内。)单个分配机常用于各种不同的双组分粘合剂,使活塞的大小适于按方便的混合比输送双组分粘合剂。一些常用的混合比为 1:1、2:1、4:1 和 10:1。

30 如果粘合剂的两个组分按非整数混合比混合(如 100:3.5),则最终的使用者可能需要手工称量粘合剂的两个组分。因此,为了最好地在工商业上使用和便于使用目前可购得的分配设备,粘合剂的两个组分应能按普通的整数混合比混

合, 如 10:1 或更小, 4:1、3:1、2:1 或 1:1 则更佳。

只有本发明的粘合剂组合物适用于常规市售的双组分粘合剂分配设备。本发明的有机硼烷多胺加成物具有较高的分子量(与其它已知的有机硼烷胺加成物相比)。因此, 这种加成物可能几乎占粘合剂的所有第二组分, 而仍能按有
5 10:1 或更小的有用整数混合比提供有效量的有机硼烷。

一旦将两组分混合, 该混合物应尽快使用, 因为根据丙烯酸类单体混合物、加成物的用量和进行粘接的混合, 有用的适用期可能较短。

将可聚合的组合物涂覆到一个或两个基材上, 然后把基材压在一起, 使过量的组合物挤出粘合层。这也有替代已暴露在空气中并可能已开始氧化的组合物的优点。一般来说, 涂布组合物后, 粘接应在短时间内完成, 较好在约 10
10 分钟内。通常的粘合层厚度为约 0.1-0.3 毫米。该粘接方法易于在室温下进行, 而且为了提高聚合度, 宜将温度控制在约 40 °C, 较好在 30 °C, 最好在 25 °C 以下。

为了能在约 2-3 小时内处理粘接的组分, 粘接可固化至合理的初粘强度。在环境条件下, 全粘强度可能在 24 小时后达到。如有必要, 可加热(一般约 80
15 °C)进行后固化。

当粘接氟塑料时, 较好在加入有机硼烷多胺加成物之前, 将两组分组合物的第一组分冷却到约 0-5 °C。涂布组合物后, 应尽快进行粘接。在室温以下进行粘接操作也是有利的。

参照如下非限制性的实施例可更全面地理解本发明。在这些实施例中, 如果没有另作说明, 所有的量记作重量百分数(%重量), 按组合物的总重量计(100
20 %重量), 并记录至小数点后的两位有效数字。

然后按如下试验方法测量粘合层的搭接剪切强度(lap shear strength), 对各实施例的性能进行评估。

25

搭接剪切强度测定方法

除了使用标称尺寸为 1 英寸 × 4 英寸 × 1/8 英寸厚(2.5 厘米 × 10.2 厘米 × 0.3 厘米厚)的指板(finger panel)外, 所用的试样与 ASTM D-1002 中所述的试样相似。为了有助于固定粘合层和有助于形成 0.5 英寸(1.3 厘米)的叠合区, 将 0.5
30 英寸(1.3 厘米)宽的红色平板印刷带(lithographers tape)贴在被粘物之一的末端。将直径为 6 密耳(0.15 毫米)的钢琴弦切成短段, 用作控制粘合剂层厚度的间隔物。

将单体混合物称入一个能用盖子(poly cap)密封的玻璃瓶中。然后加入有机硼烷多胺引发剂加成物，用一根木棒搅拌，使其与单体混合物混合，用盖子将这个玻璃瓶密封。一般来说，将有机硼烷多胺引发剂加成物加入单体混合物后，会使该混合物稍有放热，有时会变成黄色。将少量的混合粘合剂涂在每一个被粘物上，铺展，以确定每个被粘物的末端被覆盖 1 英寸 × 0.5 英寸(2.5 厘米 × 1.3 厘米)的面积。在一个被粘物上的粘合剂中放两段钢琴弦，密封粘合体(bond)，并用平板印刷带固定。用两个夹子进一步固定所述的粘合体，让其在室温下固化 48 小时。然后除去夹子和带子。

用三种被粘物：机械级(mechanical grade)特氟隆、高密度聚乙烯和聚丙烯(购自 Precision Punch and Plastic Co., Minneapolis, MN)进行搭接切变试验。用每一种被粘物和粘合剂混合物制备三个粘合体。对于每一种粘合剂，先与特氟隆粘接，然后与高密度聚乙烯粘接，再与聚丙烯粘接。固化后，用拉伸试验机对粘合体进行破坏试验。十字头速度为 0.1 英寸/分(2.5 毫米/分)。试验在室温下进行。破坏后，对粘合体进行目测，以确定破坏方式。虽然组合物的内聚破坏也表明一个有用的配方，但被粘物的破坏是最优选的。

实施例中用一系列字母缩写记录破坏方式。这些字母缩写具有下列含义：

缩写	破坏方式
a	良好的粘合
b	一种或多种的粘合体拉伸至被粘物的屈服点，而不被破坏
c	混合方式破坏
d	被粘物破坏
e	粘合剂内的内聚破坏
f	粘合剂的粘合破坏
g	不完全润湿；粘合剂成糊状

实施例 1

实施例 1 叙述制备本发明的一系列基于各种末端为二伯胺材料(即二胺类)和各种二丙烯酸酯的反应产物的多胺。更具体地，将二胺和二丙烯酸酯在一容器中混合。该容器置于一块热板上，不时搅拌同时加热至 70 °C 左右，直至澄清，得到粘性液体。合成的多胺列于下面表 1 中，从表 1 中也表明将二丙烯酸酯与丙烯酸酯结合形成带有中间当量和更有用的粘度的多胺的优越性。

表 1

多胺	二胺	伯胺当量	二胺量 (g)	丙烯酸酯或二丙烯酸酯	丙烯酸酯/二丙烯酸酯当量	丙烯酸酯或二丙烯酸酯量(g)	评论
PA-A	聚环氧丙烷二胺 (Jeffamine D400)	215	141.0	尿烷-二丙烯酸酯低聚物 (Uvithane 783)+ 二丙烯酸聚乙二醇酯 (Photomer 4050)	533 155	75.0 25.0	约 20,000cP 的澄清液体
PA-B	聚环氧丙烷二胺 (Jeffamine D400)	215	139.0	尿烷-二丙烯酸酯低聚物 (Uvithane783)+ 丙烯酸四氢糠酯	533 156	75 25.0	约 20,000cP 的澄清液体
PA-C	聚环氧丙烷二胺 (Jeffamine D400) + 聚环氧丙烷二胺 (Jeffamine D2000)	215 1028	52.0 78.0	尿烷-二丙烯酸酯低聚物 (Photomer 6210)	700	100.0	约 20,000cP 的澄清液体
PA-D	聚环氧丙烷二胺 (Jeffamine D2000)	1028	154.0	尿烷-二丙烯酸酯低聚物 (Photomer 6210)	700	50.0	约 15,000cP 的澄清液体

表 1 中所列的用于制备多胺的各种"Jeffamine"可从 Huntsman Chemical Company 购得。Uvithane 783 可从 Morton International 购得。Photomer 4050 和 Photomer 6210 可从 Henkel GmbH 购得。

5 然后根据下述方法使表 1 中所述的多胺与三乙基硼烷反应，生成本发明的有机硼烷多胺加成物，如下面表 2 所示。

更具体地，使用经洗涤并在 1000°F(538 °C)灼烧或用本生灯灼烧至发橙色的玻璃器皿制备加成物。将聚乙烯手套袋固定并用氮气冲洗。(在某些情况下，该合成是在充氮气的手套箱中进行的)该手套袋或手套箱带有均压滴液漏斗、电子天平、带有适宜的塞子的烧瓶以及试验台。

10 通过在真空下的冰冻-融化循环使多胺脱气，然后称重并加入烧瓶中。将有机硼烷称重加入均压滴液漏斗中，然后在搅拌和冷却下滴加入多胺。观察到轻度放热，调节有机硼烷的加入量以控制放热。在某些情况下，出现发烟现象，缓慢加入有机硼烷直至发烟现象消失。所有的有机硼烷一加完，就使该烧瓶与室温平衡。将得到的加成物从烧瓶注入瓶中并封口。

15

表 2

加成物	多胺	计算的伯胺当量	多胺量 (g)	三乙基硼烷量(g)	伯胺氮原子与硼原子之比	评论
A	PA-A	680	241	31.5	1.1:1	澄清液体
B	PA-B	691	239	17.4	1.9:1	澄清液体
C	PA-C	1315	230	15.0	1.14:1	澄清液体
D	PA-D	2629	204	15.3	0.5:1	澄清液体

实施例 2

20 使用表 1 中的有机硼烷多胺加成物以及含有 78 克甲基丙烯酸甲酯、56 克丙烯酸正丁酯、60 克分子量适中的聚(甲基丙烯酸甲酯)(Aldrich Chemical Co. 的分子量为 101000 的聚(甲基丙烯酸甲酯-共聚-丙烯酸乙酯)以及少于 5 % 的丙烯酸乙酯)以及 6 克甲基丙烯酸的丙烯酸单体混合物制备一系列两组分丙烯酸粘合剂。将这些单体称重并加入 1 夸脱棕色瓶中，将其封口，并放入设置在 55 °C 的耐洗牢度试验仪中过夜。产生浅黄色至白色的清澈的粘度适中的溶液。该溶液称作单体混合物 A。

25

单体混合物 A 形成两组分丙烯酸粘合剂的一部分，而有机硼烷多胺加成物

形成第二部分的全部。配制粘合剂使两组分的混合比达到工业上有用的 4:1 或 2:1。使用上述方法测定用这些粘合剂制得的粘结复合物的搭接剪切强度，结果列于表 3 中。

表 3

加 成 物	混合比 (单体混合物: 加成物)	对聚四氟乙烯 的搭接剪切强 度(psi)	对聚乙烯的 搭接剪切强 度(psi)	对聚丙烯的搭 接剪切强度 (psi)	破坏方式
A	4:1	319	550	400	e(所有的)
B	4:1	155	356	320	e(所有的)
C	2:1	47	300	218	e(其它的) f(聚四氟乙烯)
D	2:1	141	410	410	e(所有的)

5 表 3 说明使用本发明的加成物及粘合剂可以对低表面能的聚合物基材具有良好的粘合性，这可以从大量内聚破坏方式得到证实。虽然使用加成物 A 的粘合剂的性能特别好，但对于其它的加成物，通过适当地选定最佳的单体混合物 A，可以得到至少相同的结果。

10 实施例 3

如下面表 4 所示，实施例 3 叙述制备本发明的一系列基于各种末端为二伯胺材料(即二胺类)和各种二环氧化物的反应产物的多胺。多胺是通过下述方法制备的：混合二环氧化物和二胺，在室温下每摩尔二环氧化物使用化学计量的 2.1 摩尔末端为二伯胺材料，以得到基本上线型的末端为伯胺的材料。

15 表 4

多胺	二胺	伯胺 当量	多胺量 (g)	环氧化物	环氧化物当量	环氧化物量 (g)
PA-E	聚环氧丙烷二胺 (Jeffamine D400)	215	30.9	双酚 A 的二环氧 甘油醚 (Epon 828)	190	12.1
PA-F	聚(乙烯-共聚-聚 环氧丙烷)二胺 (Jeffamine D600)	318	34.0	双酚 A 的二环氧 甘油醚 (Epon 828)	190	9.6
PA-G	1,5-二氨基-2-甲 基戊烷(Dytek A)	58	12.1	聚乙二醇二环氧 化物 DER 732	320	32.0

“Jeffamine”材料可从 Huntsman Chemical Company 购得。“Dytek A”可从 E. I. DuPont de Nemours and Co. 购得。“Epon”可从 Shell Chemical Company 购得。“DER 732”可从 Dow Chemical Company 购得。

5 使用表 4 中所述的多胺和三乙基硼烷，采用实施例 1 中所述的程序，制备本发明的有机硼烷多胺加成物，如下面表 5 所示。

表 5

加成物	多胺	计算的伯胺当量	多胺量 (g)	三乙基硼烷量 (g)	伯胺氮原子与硼原子之比	粘度(cP)	评论
E	PA-E	538	43.0	6.9	1.1:1	15,000	澄清液体
F	PA-F	773	43.5	5.5	1:1	20,000	澄清液体
G	PA-G	406	44.0	10.8	1:1	20,000	澄清液体

实施例 5

10 使用表 5 中的有机硼烷多胺加成物以及单体混合物 A(如实施例 2 中所述)制备一系列两组分丙烯酸粘合剂。一些粘合剂基于第二种单体混合物(称作单体混合物 B)，该混合物的制备与单体混合物 A 相同，但含有 39 份甲基丙烯酸甲酯、28 份丙烯酸正丁酯、6 份甲基丙烯酸和 17.5 份与单体混合物 A 中所用的相同的中等分子量的聚(甲基丙烯酸甲酯)。

15 单体混合物(A 或 B)形成双组分丙烯酸粘合剂的一部分，而有机硼烷多胺加成物形成第二部分的全部。使用上述方法测定用这些粘合剂制得的粘结复合物的搭接剪切强度，结果列于表 6 中。

表 6

加成物编号	单体混合物	单体混合物对加成物的混合比	对聚四氟乙烯的搭接剪切强度(psi)	破坏方式	对聚乙烯的搭接剪切强度(psi)	破坏方式	对聚丙烯的搭接剪切强度(psi)	破坏方式
E	A	3.1:1	147	f	300	e	400	e
E	B	5:1	310	e	435	e	639	e, d
F	A	5:1	234	e	168	e	332	e
F	B	10:3	287	e	259	e	419	e
G	A	9:1	311	e	643	e	600	d
G	B	10:3	153	f	438	e	471	

表 6 说明本发明的有用的双组分结构的丙烯酸粘合剂可用聚合反应引发剂体系制备，该体系包括有机硼烷多胺加成物，其中多胺是末端为二伯胺材料和二环氧化物的反应产物。加成物 G 与单体混合物结合得到特别优异的结果。虽然采用一些奇数混合比，但优选单体混合物配方可以产生具有偶数混合比的良好粘合剂。

实施例 6

实施例 6 叙述使用本发明的有机硼烷多胺加成物，其中多胺是末端为二伯胺的材料与二聚酸的反应产物。更具体地说，通过 8.04 克三乙基硼烷与 31.15 克 VERSAMID 125(购自 Henkel GmbH)反应，生成伯胺氮原子与硼原子之比为 1:1 且硼含量为 2.26 % (重量)的加成物。

如下面表 8 中所示，通过将不同量的本实施例中的加成物与 5 克单体混合物 C、D 和 E(如下面表 7 中所述)混合，采用上面实施例 2 中所述的技术，制备两组分丙烯酸粘合剂。使用上述程序测定所得到的粘合剂的搭接剪切强度，结果列于表 8 中。

单体混合物 C、D 和 E 各基于甲基丙烯酸酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸和与单体混合物 A 中相同的中等分子量的聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)。改变不同的单体混合物中甲基丙烯酸的量，以达到足够的量释放有机硼烷引发聚合反应，而不会由于存在高表面张力材料(该材料能防止表面被粘合剂湿润)对粘合剂性能产生不利的影响。

表 7

单体混合物	甲基丙烯酸甲酯(g)	丙烯酸正丁酯(g)	甲基丙烯酸(g)	PMMA(g)
C	40.54	29.16	0.30	30.0
D	40.26	28.97	0.77	30.0
E	36.06	25.94	8.00	30.0

表 8

加成物的量(g)	单体混合物	粘合剂组合物中硼的重量%	对聚四氟乙烯的搭接剪切强度(psi)	破坏方式	对聚乙烯的搭接剪切强度(psi)	破坏方式	对聚丙烯的搭接剪切强度(psi)	破坏方式
0.031	C	0.14	0	g	2.7	g	6	g
0.10	D	0.046	10.7	f	385	a,e	280	c,e,g
0.23	E	0.099	342	b,e	400	e	484	a,e
0.51	E	0.21	236	a,c	406	c,e,g	414	d,e,a

当粘合剂中硼含量超过 0.03 % (重量)时, 本发明的有机硼烷多胺加成物能提供对于低能聚合物表面具有优异粘合性的粘合剂。表 8 的最后一项表明, 本发明的加成物可形成两组分丙烯酸粘合剂中的一部分, 其中两组分是以工业上有用的 10:1 的混合比混合的。

5

实施例 7

在实施例 7 中, 制备两种基于三乙基硼烷和多胺的有机硼烷多胺加成物, 所述多胺为“Epon 828”(双酚 A 的二环氧甘油醚, 购自 Shell Chemical Company)和 H221(二甘醇二丙胺, 购自 Union Carbide Company)或 1,3-丙二胺的反应产物。

10

通过将二胺称入瓶中, 在搅拌下加热至 50 °C 制备多胺。缓慢加入“Epon 828”, 搅拌, 在 50 °C 反应一小时, 然后冷却。得到的多胺如表 9 所示。

表 9

多胺	二胺	伯胺当量	多胺的量 (g)	环氧化物	环氧化物 当量	环氧化物的量(g)
PA-H	H221	380	36.9	Epon 828	190	30.0
PA-1	1,3-丙二胺	240	12.5	Epon 828	190	30.0

15

然后制备有机硼烷多胺加成物。更具体地如下面表 10 所示, 在手套箱中制备加成物。通过冰冻-熔化循环使用液氮和真空使多胺脱气。将 4 盎司瓶和开有通孔的盖子置于手套箱中。另外, 将三乙基硼烷、磁力搅拌器、天平和均压滴液漏斗置于手套箱中。将手套箱充氮。将多胺称入瓶中, 每个瓶子盖上带有通孔的盖子。将三乙基硼烷称入滴液漏斗中, 然后装入盖子上的孔中。用冰/水浴使多胺冷却, 在搅拌下将三乙基硼烷缓慢滴加至多胺中, 以使发烟和放热达到最小的速度加料。当所有三乙基硼烷加完之后, 用普通盖子将瓶子封口, 冷却搅拌 1/2 小时。将该瓶子置于室温下的手套箱中过夜, 然后取出。

20

表 10

加成物	三乙基硼烷(g)	硼烷当量	多胺		伯胺氮原子与硼原子之比	硼重量 %	胺总当量
			编号	量(g)			
H	7.73	0.079	PA-H	30.0	1:1	2.26	250.3
I	12.25	0.125	PA-1	30.0	1:1	3.2	177.5

实施例 8

在实施例 8 中, 制备两种基于三乙基硼烷和多胺的有机硼烷多胺加成物, 所述多胺为二甘醇双丙胺(H221, 购自 Union Carbide Company)和二丙烯酸 1,6-己二醇酯的反应产物。

5 更具体地说, 通过将 100 克 H221 加入瓶中, 在搅拌下水浴中加热至 50 °C 制备多胺。然后在搅拌下向 H221 中缓慢加入 48.9 克二丙烯酸 1,6-己二醇酯。在 50 °C 反应一小时, 然后冷却至室温。得到清澈的中等粘度的液体。

然后用实施例 7 中所述的技术得到下面表 11 中所示的加成物。

10

表 11

加成物	三乙基硼烷(g)	硼烷当量	多胺	计算的丙胺当量	伯胺氮原子与硼原子之比	硼重量 %	胺总当量
J	17.94	0.183	30.0	0.096	0.5:1	4.12	261.8
K	9.42	0.096	30.0	0.096	1:1	2.63	215.2

实施例 9

15 制备一系列含有 5 克单体混合物 F、G 和 H(如下面表 12 中所述)以及不同量的有机硼多胺加成物 A、D、H、I、J 和 K 的粘合剂组合物。每一种单体混合物基于甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸和与用于制备单体混合物 A 相同的中等分子量的聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)。改变不同的单体混合物中甲基丙烯酸的量, 以达到足够的量来释放有机硼烷引发聚合反应, 而不会由于存在高表面张力材料(该材料能防止表面被粘合剂湿润)对粘合剂性能产生不利的影

20 响。通过在瓶中混合所有组分得到单体混合物, 然后用轧制机进行搅拌并适度加热, 直至所有组分均溶解。

表 12

单体混合物	甲基丙烯酸甲酯(g)	丙烯酸正丁酯(g)	甲基丙烯酸(g)	PMMA(g)
F	39.00	28.00	3.0	30.0
G	37.80	27.20	5.0	30.0
H	36.63	6.35	7.0	30.0

然后用上述技术测定粘合剂组合物的搭接剪切强度, 结果列于表 13 中。

表 13

单体混合物	加成物	加成物的量(g)	混合物中硼的重量%	对聚四氟乙烯的搭接剪切强度(psi)	破坏方式	对聚乙烯的搭接剪切强度(psi)	破坏方式	对聚丙烯的搭接剪切强度(psi)	破坏方式
F	H	0.03	0.014	10	f	7	f	27	f
F	H	0.10	0.044	14	f	128	f	253	f
F	H	0.23	0.099	229	c	522	e	758	d
G	H	0.51	0.21	310	e,e	457	e	700	d
H	H	1.00	0.376	219	c,f	386	c,e	515	d,e
F	I	0.02	0.013	2	f	46	f	18	f
F	I	0.06	0.038	76	f	87	f	61	f
F	I	0.16	0.099	153	a,f	295	c	455	c
G	I	0.37	0.22	155	c,f	500	c	611	d,e
H	I	0.50	0.291	287	c,e	438	c	554	d,e
F	A	0.06	0.015	0	f	0	f	14	f
F	A	0.16	0.039	0	f	9	f	16	f
F	A	0.40	0.094	128	c,f	339	c	721	d
G	A	0.95	0.203	307	c,e	427	c,e	695	d,e
H	A	1.25	0.254	305	e	467	c,e	720	d,e
F	D	0.21	0.015	0	f	0	f	0	f
F	D	0.55	0.038	25	f	85	c	135	c
F	D	1.40	0.084	143	c,f	320	e	461	e
G	D	3.20	0.15	237	e	461	e	459	e
H	D	5.00	0.19	260	e	585	e	419	e
F	H	0.02	0.016	14	f	10	f	15	f
F	H	0.05	0.041	194	a,f	176	f	625	d
F	H	0.12	0.096	368	b,c	366	e	701	d
G	H	0.30	0.233	336	b,e	398	e	851	d
H	H	0.50	0.375	292	e	423	e	594	e
F	J	0.03	0.016	9	f	3	f	8	f
F	J	0.08	0.041	29	f	170	f	141	f
F	J	0.20	0.1	334	b,c	368	c	911	b,c,d
G	J	0.45	0.217	363	b	430	c,e	823	d
G	K	0.50	0.239	302	b,e	531	e	851	e

这些数据表明粘合性与硼的量有关。令人惊奇的是加成物 H 是不自燃的，能用于提供粘结低能塑料表面的粘合剂，尽管其化学计量为 1/2 硼烷与仲胺而不是与伯胺加成。结果，在粘合剂中包含大量的硼烷而并未加入大量不参与粘合剂单体聚合反应的材料。

5 表 13 也表明，本发明的加成物能提供两组分以工业上有用的混合比 1:1 至 10:1 混合的粘合剂。

实施例 10

10 实施例 10 叙述一套已知的两组分丙烯酸粘合剂“DP-805”(购自 St. Paul, MN 的 3M Company)以及基于美国专利 4,536,546 中实施例 5，但使用市售材料的粘合剂(称作粘合剂 X)的性能。粘合剂 X 的配方如下：

A 部分：

35.5 份 HYPALON 30(来自 E. I. duPont de Nemours)

53.2 份甲基丙烯酸甲酯

15 9.8 份甲基丙烯酸

1 份异丙苯过氧化氢

B 部分：

25 份 BLENDEX B467(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三聚物，购自 General Electric Specialty Chemicals, Parkersburg, WV)

20 75 份甲基丙烯酸甲酯

4.995 份 VANAX 808(购自 Vanderbilt Chemical Co.)

0.005 份环烷酸铜溶液

25 通过混合各组分至形成粘性溶液得到 A 部分。通过首先混合接枝共聚物和甲基丙烯酸甲酯至形成稳定的蓝色分散液得到 B 部分。然后加入 VANAX 808 和环烷酸铜。将粘合剂进行粘合，并如上所述测定搭接剪切强度，但不同的是还根据 ASTM D-1002 中所述的方法在 2024-T3 铝基材上进行粘合。结果列于下面表 14 中。

表 14

	DP-805	粘合剂 X
在铝上的搭接剪切强度(psi)	3288	3688
在聚四氟乙烯上的搭接剪切强度(psi)	26	17
在聚乙烯上的搭接剪切强度(psi)	18	12
在聚丙烯上的搭接剪切强度(psi)	2.7	16

表 14 中的数据结合其它的数据表明本发明的含有有效量的硼(由本发明的有机硼烷多胺加成物提供)的两组分丙烯酸粘合剂组合物对于低表面能塑料具有极好的粘合性, 而其它已知的两组分丙烯酸粘合剂则不具有这一性能。然而, 已知的粘合剂对于铝基材具有良好的粘合性。已知的粘合剂与铝基材内聚破坏, 但不能与聚合物基材粘合。

对于本领域的技术人员来说, 对本发明进行各种改进和变化而不脱离本发明的范围和精神将是显而易见。应该理解, 本发明不限于这些说明性的实例。