

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09J 4/06

C08F259/00 C09J 4/00

C08F220/14 C09J127/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02813834.1

[43] 公开日 2004 年 11 月 10 日

[11] 公开号 CN 1545539A

[22] 申请日 2002.7.10 [21] 申请号 02813834.1

[30] 优先权

[32] 2001.7.10 [33] US [31] 09/902,436

[86] 国际申请 PCT/US2002/021797 2002.7.10

[87] 国际公布 WO2003/040248 英 2003.5.15

[85] 进入国家阶段日期 2004.1.9

[71] 申请人 IPS 公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 P·C·布里格斯 凑美咲

S·奥塞

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 33 页

[54] 发明名称 粘接复合材料用的改进粘合剂

[57] 摘要

一种粘合剂组合物，它包括约 1 - 约 35wt% 的氯化聚合物，优选约 1% - 约 35wt% 的腈弹性体、橡胶 - 改性的丙烯腈共聚物或其混合物，和约 25% - 约 90wt% 的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯单体的混合物。

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

1. 一种粘合剂组合物，它包括约 1 - 约 50wt%，优选 2-40wt%、更优选 5-30wt%的氯化聚合物，约 0.5% - 约 45wt%，优选 0.5-25wt%、更优选 0.5-20wt%的含氮弹性体、热塑性丙烯腈共聚物或其混合物，和约 25% - 约 90wt%，优选 40-85wt%、更优选 50-75wt%的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯单体的混合物。

2. 权利要求 1 的组合物，混合以约 0.01 到约 20wt%的 C₆ 或更高的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体。

3. 权利要求 1 或 2 的组合物，混合以约 0.01 到约 30wt%的核壳抗冲改性剂。

4. 权利要求 1 或 2 的组合物，混合以约 0.01 到约 15wt%的可聚合有机酸单体。

5. 权利要求 1 或 2 的组合物，混合以生成自由基的催化剂体系。

6. 权利要求 1 或 2 的组合物，混合以助催化剂。

7. 权利要求 1-6 的粘合剂组合物，其中氯化聚合物包括聚氯乙烯和腈弹性体。

8. 权利要求 5 或 6 的粘合剂组合物，其中生成自由基的催化剂体系包括 0.01-10wt%过氧化氢。

9. 权利要求 8 的粘合剂组合物，其中生成自由基体系进一步包括 0.01-5wt%胺引发剂和/或活化剂。

10. 权利要求 8 或 9 任一项的粘合剂组合物，其中生成自由基引发剂体系进一步包括 1ppm-5wt%有机金属化合物或 0.001-10wt%氯化硫化合物。

11. 权利要求 8-10 任一项的粘合剂组合物，其中生成自由基引发剂体系进一步包括螯合剂。

12. 权利要求 1-12 任一项的粘合剂组合物，其中含氮弹性体进一步包括腈弹性体、聚氨酯弹性体、聚酰胺弹性体、聚酰亚胺弹性体或其组合。

13. 权利要求 1-11 任一项的粘合剂组合物, 进一步包括小于 5wt% 增塑剂。

粘接复合材料用的改进粘合剂

发明背景

发明领域

本发明涉及粘合剂。更特别地，本发明涉及双组分室温固化的甲基丙烯酸酯基粘合剂，该粘合剂用于粘接各种各样的材料，包括热固性塑料、热塑性塑料、金属、木材、陶瓷和其它材料和这些材料的结合。本发明涉及在最低要求的表面制备情况下，粘合剂粘接一些难以粘接的复合材料能力的显著改进。本发明另一特征是固化粘合剂的高度弹性行为和固化粘合剂材料在暴露于高温或长期老化之后保留其高比例的弹性行为的能力。

背景技术

双组分室温固化的反应性粘合剂的三种常见类型是环氧类、聚氨酯类和丙烯酸类。这些现有技术的粘合剂和本发明的粘合剂的讨论强调结构应用，其中在组件的两种结构元件之间实现非常强的粘接，和粘接通常足以强到组件出现故障之前出现材料故障。然而，在不那么苛刻的应用中，以及在特定粘合剂的一种或更多种优点满足特定的粘接条件的情况下，可以并且使用所有这些粘合剂材料是有利的。

环氧粘合剂是最早和最为人们熟知的，且在常用的最常见的结构粘合剂当中，它由环氧树脂粘合剂组分和胺、聚酰胺或混合的胺和聚酰胺硬化剂组分组成。采用通常与聚酰胺和胺硬化剂结合使用的聚硫醇硬化剂，可配制较快速固化的环氧树脂。

聚氨酯粘合剂通常由异氰酸酯-封端的多元醇和硬化剂或固化剂组分组成，所述硬化剂或固化剂组分由多元醇或胺或多元醇与胺的混合物组成。

在加聚过程中，一旦混合，当硬化剂组分与环氧或聚氨酯树脂组分反应时，环氧粘合剂和聚氨酯粘合剂则固化。

甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯粘合剂在与环氧和聚氨酯粘合剂相同的领域中使用，它由弹性体或热塑性树脂或其混合物在诸如甲基丙烯酸甲酯之类单体内的聚合物-在-单体内 (polymer-in-monomer) 的溶液组成。当将过氧化物和胺的混合物引入到聚合物-在-单体内的溶液中时，引发自由基固化反应，从而实现固化。一般地，粘合剂组分含有或者胺或者过氧化物组分，和共-反应性过氧化物，或胺组分与粘合剂就在粘接之前混合。

三类常见的反应性粘合剂各自具有特征优点和缺点。例如，环氧粘合剂倾向于具有安全和相对容易混合和施涂的特征，但倾向于有点刚性且对待粘接的表面清洁度敏感。通常认为聚氨酯粘合剂挠性和弹性大得多，但同样具有对表面污染物、湿气和湿度敏感的缺点。这两类粘合剂的局限在于快速固化产品在混合之后倾向于具有非常短的开放工作时间，和具有更加可接受的开放时间的产品的固化时间非常长。这一局限是线性反应机理导致的，所述线性反应机理是加聚反应的特征，而这两类粘合剂借助它来固化。

至于固化粘合剂和所得粘接体的特征，环氧粘合剂因为它的高模量或刚性和所得高搭接剪切强度导致认为强度非常大。由于它们对金属表面的亲和力和高剪切强度，通常推荐它们用于粘接金属。然而，在粘合接头内，它们的刚性限制了它们在要求挠性的领域中的应用。环氧粘合剂同样具有受限的能力粘接热塑性材料。

聚氨酯粘合剂的弹性、韧性和挠性比环氧粘合剂通常大得多。当粘合接头遭受剥离或冲击力时，和当粘接体和粘接的组件遭受动态疲劳应力时，弹性、韧度和挠性是有益的。然而，对于粘接金属来说，聚氨酯粘合剂不如环氧粘合剂有用，和聚氨酯粘合剂通常更适合于在遭受弯曲和冲击应力的领域中粘接塑料材料。

双组分丙烯酸或甲基丙烯酸粘合剂克服了环氧和聚氨酯粘合剂的两个主要缺点。它们对不清洁或未制备的表面具有大得多的耐受性，和就开放工作时间以及固化速度来说，它们具有有利得多的固化曲线 (profile)。另外，与环氧或聚氨酯粘合剂相比，它们对金属和塑料表

面显示出相同或更好的亲和力。然而，一些材料，尤其一些复合材料难以在“所接受(as received)”的条件下粘接。具体的实例包括高度交联的一些凝胶涂层，和形成玻璃纤维增强的聚酯(FRP)复合材料的外表面或“展露(show)”表面的惰性聚酯化合物，其中所述复合材料用于造船和暴露于户外气候的其它结构体。

其它实例是闭模成型的聚酯复合材料，所述复合材料是通过生产FRP复合结构体所使用的除开模成型工艺以外的工艺形成的材料。闭模成型工艺和材料的实例是片料吹模化合物(SMC)、树脂传递成型(RTM)复合材料和拉挤成型复合材料。

闭模成型工艺和产品的主要问题是(1)这些工艺产生的聚酯复合制品具有降低的聚酯树脂内苯乙烯组分的析出和降低的工人暴露于苯乙烯组分的时间，和快速地取代开模成型工艺，和(2)这些材料的特征通常在于耐甲基丙烯酸酯单体的溶剂化作用，在粘合剂的硬化之前，溶剂化作用通常软化或渗透粘接表面。另外，许多这些材料使用加工助剂来提供油漆用固化表面。这些材料同样可干扰粘接工艺。

使用其它材料来促进从由它们制造部件所使用的模具中脱模。常将这种材料直接加入到模塑化合物内，在此情况下，它们被称为“内”脱模剂。在模塑之前，可将其它材料喷涂到模具表面上。这些材料称为“外”脱模剂。所有这些加工助剂会干扰强的粘合接头的形成。

在美国专利 3838093 中详细地公开了采用现有技术的甲基丙烯酸酯-基粘合剂粘接这些材料时遇到的问题，以及要求使用它们的额外和非所需的加工步骤，包括喷砂处理、纱纸打磨、溶剂擦洗和打底漆，以下将进一步详细地讨论它。

基于标准 DGEBA(双酚 A 的二缩水甘油醚)树脂的环氧粘合剂，在采用以胺、多胺和用于赋予特定性质的其它添加剂的混合物为基础的硬化剂固化时，可有效地使用它来粘接一些闭模复合材料。然而，这些粘合剂在室温下并不完全固化，和通常要求受热后-固化来显现出它们的全部物理强度。

最近在聚氨酯粘合剂技术方面的开发已涉及改进对这些复合材料

的粘接，正如在美国专利 No. 5340901 和 5548056 中所公开的。然而，如同环氧粘合剂一样，这些材料长要求受热后固化。即使在环境温度下，聚氨酯最终确实显现出了它的全部物理强度，也还可能要求这种后固化，以满足加工速度的要求或对复合材料的表面显现出全部、可靠或可再现的粘接或满足这两方面的要求。有时，使用溶剂基底漆，在环境温度下显现出粘接，但就环境和健康原因来说，这不是理想的。

环氧粘合剂和聚氨酯粘合剂的再一问题是它们对开模复合材料表面有限的粘接能力。在开模中，通过使用喷涂和辊涂方法的结合，这种结合方法使织物和短切玻璃纤维与聚酯层压树脂结合，从而制造开模复合制品。首先用高度交联、着色树脂的凝胶或外部涂层喷涂制品形状中的模具，其中所述树脂产生光滑、亮晶的外表面或“展露”表面。然后依次施加上层压树脂和玻璃，将它们在一起接触，一直到达到所需的部件厚度。希望能尽快地使模制品脱模并将它移动到装配区。此时，和之后的数小时，树脂没有完全固化，并被称为“半成品 (green)”，因为聚合过程的最后阶段正在进行。在这一状态下，暴露的或“未加工 (raw)”树脂难以或不可能与常规的环氧粘合剂或聚氨酯粘合剂粘接。

因此，尽管环氧粘合剂和聚氨酯粘合剂有时能粘接凝胶涂层或这些树脂结构的展露表面，但在多数情况下，需要粘接未加工表面到自身上或粘接未加工表面到凝胶涂层表面上。甲基丙烯酸酯粘合剂由于它甚至在半成品状态下，也具有粘接未加工玻璃纤维表面的能力，因此它的普及性和使用率正在增加。然而，由于近年来已在凝胶涂层材料组合物方面作出了改进和改变，所以尤其在“所接受”的条件下，甲基丙烯酸酯粘接它们的能力，变得不那么可预测了。

一些最近的丙烯酸或甲基丙烯酸的重要特征是弹性、韧性和挠性，这些性能比环氧树脂的大，和甚至接近于聚氨酯的这些性能。然而，并非所有的甲基丙烯酸酯粘合剂最初就显示出这种弹性、韧性和挠性，和在长时间内，或当加热到升高的温度下时，它们中的许多常常不能保留这些性能。通过比较由未暴露于升高的温度下的组合物制备的膜

与在各种温度下经历短暂或长期暴露的类似膜的体积应力-应变性能，来证明弹性的这种下降。在升高的温度下当短暂暴露时发生的弹性丧失可能是固化工艺或“后固化”工艺的连续结果。同样认为在固化组合物内可发生玻璃态或橡胶态组分或区域的相分布方面的某些物理变化，当将它加热到或加热到高于它的玻璃化转变温度或 T_g 时。当长时间暴露于升高的温度下时发生的弹性丧失同样可能是如上所述的后固化或物理过程的结果或因氧化或负面影响聚合物结构的其它热引发的反应所致的化学降解的结果。

本发明的改进主要针对在相对短暂暴露于升高的温度下或较长期地暴露于环境温度下之后因后固化或物理变化导致发生的变化。耐氧化或其它热降解过程服从本领域技术人员公知的其它化学公式原理。

这些现象的实际表现包括随着粘接的组件老化，粘合接头抗剥离或抗冲击力的能力的潜在丧失，或在厚截面的中心部分处，固化组合物弹性的下降或硬度的增加。认为当聚合组合物时产生的放热使温度升高到接近或超过固化组合物 T_g 的程度时，后者发生。不管在粘合剂的起始固化相之中或之后发生的物理变化的原因是什么，通常可通过将所讨论的材料短暂地暴露于升高的温度下，来预测粘合剂最终的物理和弹性特征。用于此目的的典型热暴露时间是在约 70°C - 约 100°C 的温度范围内 30 分钟 - 数小时。

由于在复合结构体的制造中增加了粘合剂的使用，所以设计工程师日益意识到需要可靠地预测粘合剂的物理特征，这些物理特征成了结构的完整组成部分。关于这一方面，粘合剂的特征通常在于它们的拉伸强度、模量或刚度和弹性性能。有时，为了在粘接的接合点处提供高度承载负荷的能力，希望较刚硬的粘合剂。在其它情况下，为了抗冲击、振动和疲劳负载，可要求更挠曲或弹性的接合点。在土木工程领域如公路桥结构中，稍微刚硬一点的粘接体可能是理想的。然而，重要的是粘合剂同样具有可预测程度的弹性行为，以便耐受因热循环和由此引起的粘接组件的不均匀膨胀导致的粘接应力。同样需要耐受在桥上车辆所施加的结构周期负载。在极端的情况下，在土木工程结

构上地震负载要求粘合剂和所得接合点破坏能力的应力最大。

另一方面，在造船过程中，更挠曲的粘合剂通常是理想的。实例是在船壳的结构制造中，纵梁或横梁的粘接。在这一应用中，当在恶劣或波涛汹涌的水面上高速操作船时，可能存在粘接体剧烈的剪切、剥离和冲击负载的结合。挠性粘合剂可通过在粘接体上施加的抗剥离和冲击负载，和通过衰减转移到接合点处的能量，从而提供非常耐用的接合点，当它经历周期性负载时。

在所有这些情况下，必不可少的是，在结构体的寿命期间，粘合剂能保留物理特征，特别是耐受冲击和疲劳负载的能力。对于各种应用来说，进一步重要的是，可调节粘合剂组分，以提供所需程度的刚性和挠性。

根据上述讨论，显而易见地看出，需要一种粘合剂，它在所接受条件下，可靠地且可预测地粘接各种各样复合材料表面，快速且在没有施加热量的情况下，完全固化或显现出全部的粘合剂粘接强度。还希望粘接其它结构材料如金属、热塑性塑料、木材等的这种粘合剂。进一步希望这种粘合剂拥有高且可预测程度的弹性，和当在固化过程中或在使用期间，暴露于升高的温度下时，保留它们的弹性。

本发明改进的优点可应用到结构粘合剂粘接领域中。但此处所公开的组合物也可在使用环氧树脂、聚氨酯、甲基丙烯酸酯和聚酯树脂的许多其它领域中应用。一种这样的领域是涂层。涂层的具体实例是桥面的驾驶表面，其中所述桥面包括可使用粘合剂制造并装配的 FRP 或复合桥面，所述粘合剂包括本发明的粘合剂组合物。这种涂层常被称为桥面表层。

由于许多原因，这些原因包括在恶劣的气候下它们的抗锈和抗腐蚀，所以已开发出 FRP 或复合桥和桥面来取代常规的钢和混凝土结构。相对于钢和混凝土结构，它们的轻质和高强度使得它们特别适合于翻修老化、损坏的桥结构。可使用复合桥面取代损坏结构体的已有的混凝土和钢桥面，而没有替换全部结构。复合桥面的轻质和相当或优异的负荷承载能力使得桥可能支持与已有的结构体相同的交通负荷，而

没有替换桥的其它损坏的结构支持元件。

与常规的桥相比，可更快速地和在较少地中断交通的情况下，安装翻修的桥以及新的和替代桥。这一概念的其它优点太多，以致于都无法提及，且超出了本发明的范围。然而，这些应用的常见问题是替换桥面的路面或驾驶表面的最后步骤，

已有桥的路面翻修材料通常由聚合物胶乳改性的混凝土或聚集体组合物和粘合剂组成，以固定桥面的表面，其中所述聚集体组合物使用环氧树脂或聚酯树脂作为聚集体用粘合剂。最初开发并使用这些材料用于翻修常规的混凝土或沥青桥面。由于许多原因，这些原因包括相对于复合桥面，热膨胀系数的失配、不足的韧度和挠性、差或边缘粘接，和混合与应用的复杂性，所以这些材料应用到复合桥面上不那么令人满意。

本发明粘合剂的优点，即弹性和韧度以及弹性和韧度的保留，连同粘接许多表面(包括难以粘接复合材料的表面)的能力，同样适合于取代桥的驾驶表面。它们的韧度、挠性和耐龟裂性还提供贴面层修复已有的混凝土和沥青桥面表面的潜在优点。在此情况下，可以既作为交通磨损表面，又作为密封剂来进行涂布，以防止湿气、盐和可损害混凝土和金属桥结构的其它损害要素侵入到路面以下。对于这一应用来说，必不可少的是，涂层必须耐龟裂或对完整性的任何其它损坏，这些损坏使得湿气或损害试剂如防冻化学品、油或燃料可能渗透到涂层内。这种渗透可最终导致表层脱胶，或导致对桥面和支持结构的结构组件的损害。

美国专利 No. 3333025 公开了基于甲基丙烯酸甲酯单体、苯乙烯单体的混合物、聚氯丁二烯和任选地不饱和聚酯树脂的可聚合粘合剂在粘合性能方面的改进。

美国专利 No. 3838093 公开了与采用粘合剂(包括`025 专利中的粘合剂)粘接玻璃纤维增强的聚酯(FRP)基质有关的问题。它进一步公开了基于异氰酸酯和多元醇组分作为底漆的底漆组合物，其中底漆要求挥发性有机组分，以便有效地进行施涂。它进一步公开了通过使底漆

在室温下静置最多 72 小时，或通过烘箱中，在 200 - 280°F 下烘烤基质，来固化底漆的条件。

美国专利 No. 3890407 公开了具有改进粘合性能的甲基丙烯酸酯粘合剂，它包括氯磺化的聚乙烯 (CSPE) 在甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 单体内的混合物。所公开的组合物是含有其它添加剂的 Hypalon 20 和 Hypalon 30CSPE 在 MMA 内的混合物，以便完成粘合剂配方。所列举的改进是增加的固化速度、对不清洁或未制备的表面改进的粘接和高的粘接强度。

美国专利 No. 4126504 公开了甲基丙烯酸酯单体基粘合剂，它含有各种聚合物，这些聚合物包括聚氯丁二烯、氯磺化聚乙烯和丁二烯/丙烯腈。它暗示可使用这种聚合物的混合物，但没有列举或要求特定的混合物或聚合物的结合，或暗示或公开通过使用这种混合物可获得的特定的优点。尤其它没有暗示聚氯丁二烯或氯化聚乙烯聚合物和丁二烯-丙烯腈聚合物的混合物。

美国专利 No. 5206288 公开了基于各自与核-壳抗冲改性剂共混的许多弹性体的混合物的甲基丙烯酸酯粘合剂。这些粘合剂特别地在低温下，显示出高度的韧性和挠性。公开了各自与核-壳抗冲改性剂结合的聚氯丁二烯和丁二烯-丙烯腈弹性体，但没有暗示使用与抗冲改性剂结合的这些弹性体的共混物。

现已发现，可通过共混氯化聚合物如聚氯丁二烯、氯化聚乙烯和氯磺化聚乙烯与丁二烯-丙烯腈弹性体和甲基丙烯酸酯单体和自由基催化剂，形成可聚合的甲基丙烯酸酯粘合剂，从而实现独特且高度有益的粘合剂特征。这种粘合剂对难以粘接的复合材料表面显示出优良的粘接，而不需要深入的表面制备。此外，该粘合剂显示出高度的弹性和在暴露于热之后保留其弹性。

发明概述

本发明的粘合剂包括约 1 - 约 45wt%，优选约 2% - 约 35wt%，最优选约 5% - 约 25wt% 的氯化聚合物，优选氯化弹性体聚合物，约 1% - 约 45%，优选约 1% - 约 25%，和最优选约 1% - 约 20wt% 的腈弹性体、橡胶-改性的丙烯腈共聚物或其混合物，和约 25 - 约 90wt% 的丙烯

酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯单体, 优选丙烯酸 C₁-C₅ 烷基酯或甲基丙烯酸 C₁-C₅ 烷基酯单体的混合物。

在进一步优选的实施方案中, 本发明的粘合剂包括约 1 - 约 45wt%, 优选约 5% - 约 25wt% 的氯化弹性体聚合物, 约 1% - 约 45%, 优选约 1% - 约 25%, 的腈弹性体, 约 0.01 - 约 30%, 优选约 0.01 - 约 20% 的核-壳抗冲改性剂的混合物连同甲基丙烯酸酯单体或甲基丙烯酸酯单体的混合物。优选的单体是丙烯酸 C₁-C₅ 烷基酯或甲基丙烯酸 C₁-C₅ 烷基酯单体, 它们占组合物的约 25 - 约 90wt%, 优选约 40% - 约 90wt%, 和最优选约 50% - 约 85wt%。最优选的单体是甲基丙烯酸甲酯单体。另外有用的单体是 C₆ 或更高的甲基丙烯酸酯单体, 它们可占组合物的约 0.01 - 约 25%, 和优选 0.01% - 约 15%。组合物还可含有 0 - 约 15%, 优选 0.01 - 约 10% 的可聚合有机酸单体。采用生成自由基的催化剂体系来固化组合物。

本发明的优选单体是甲基丙烯酸烷基酯单体, 但也可使用其它单体例如丙烯酸酯单体以有益于组合物。类似地, 可以以各种不同的比例使用除甲基丙烯酸烷基酯之外的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯单体, 以赋予特定的性能, 这可以是其它的可相容、可聚合的乙烯基单体(包括苯乙烯和衍生于苯乙烯的单体)。

本发明的粘合剂组合物的特征在于其粘接各种复合材料的能力, 包括在有或无表面制备情况下一些难以粘接的复合材料, 以及粘接单独或结合的各种其它材料。该粘合剂的特征进一步在于它们的高度弹性和它们在暴露于升高的温度或在环境温度下长期老化之后保留它们的弹性行为的能力。

发明详述

本发明的主要特征是使用氯化聚合物, 优选氯化弹性体聚合物, 和丙烯腈与丁二烯或异戊二烯共聚物, 或丁二烯和异戊二烯的混合物, 作为甲基丙烯酸酯基粘合剂中的弹性体组分的混合物。

本发明优选的氯化弹性体聚合物是聚氯丁二烯、氯磺化聚乙烯、氯化聚乙烯、其它氯化烃聚合物、氯化橡胶、表氯醇聚合物或含有约 20

- 约 55% 的氯, 和优选约 25 - 约 45% 的氯的其它聚合物。优选的氯磺化聚乙烯聚合物的实例是 Hypalon 20、Hypalon 30、Hypalon 40 和 Hypalon 48。优选的氯化聚乙烯聚合物的实例是 Tyrin3615、Tyrin 4211 和 Tyrin 4215。优选的聚氯丁二烯聚合物的实例是 Neoprene AD-5、AD-10、AD-20 和其它粘合剂和非-粘合剂等级的聚氯丁二烯聚合物。在商业制造商当中, 所有这些优选的氯化聚合物尤其获自 DuPont Dow Elastomers。

也可使用氯化聚合物如聚氯乙烯(PVC)或氯乙烯的共聚物如氯乙烯/醋酸乙烯酯共聚物。未改性的聚氯乙烯不易溶于本发明的甲基丙烯酸酯单体中, 但可在高剪切条件下分散。另一方面, 共聚物可容易溶解。掺入聚氯乙烯聚合物的另一有用方法是添加腈类弹性体/PVC 共混物。这种共混物典型地含有约 20% - 约 80%, 和优选约 30% - 约 70% 的腈弹性体, 它是 Zeon Chemicals 以商品名 Nipol. 销售的。具体的实例是 Nipol P-70(70/30 腈-PVC 的共混物)和 Nipol 503F1(50/50 的共混物)。

本发明的腈弹性体聚合物是其中丙烯腈含量为约 15 - 约 50%, 优选约 18 - 约 45% 的丁二烯-丙烯腈或丁二烯-异戊二烯-丙烯腈聚合物。腈聚合物主链上的其余部分典型地为丁二烯或丁二烯与异戊二烯的结合。该聚合物的玻璃化转变温度(Tg)范围为约 - 50 到约 0℃, 和优选约 - 40℃ 到约 - 10℃。这种聚合物的实例包括获自 Zeon Corporation 的聚合物, 如 Nipol DN 401LL、Nipol DN1201L、Nipol 1401LG、Nipol 1472 和 Nipol DN 4555。

一些橡胶改性的丙烯腈共聚物也是本发明的有用组分, 所述丙烯腈共聚物包括丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)和甲基丙烯酸酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(MABS)溶液或模塑等级的树脂, 但当它们与丁二烯-丙烯腈或丁二烯-异戊二烯-丙烯腈弹性体结合使用时通常最有效。可与本发明的氯化物和腈弹性体结合的溶液等级或模塑等级的树脂典型地含有约 5 - 约 50%, 优选约 5% - 约 30% 的丁二烯, 该聚合物的其余部分主要包括苯乙烯和丙烯腈, 或苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯。也

可使用其它的苯乙烯或乙烯基单体。在美国专利 No. 4233418 中公开了聚合物组合物的范围和制备它们所使用的各种工艺的说明。

一种有用的 ABS 树脂是由 General Electric 供应的 Blendex ADG-21。它是一种被销售的溶液等级的树脂，用于制造 ABS 管道的液状粘固剂。它含有约 35.5% 的丙烯腈，约 7.5% 的丁二烯和约 60% 的苯乙烯。获自 BASF 的有用的 MABS 树脂 Terlux 2812 TR 是一种被销售的特殊透明的品级，它用于要求高度透明度和物理性能保留的模塑领域。它的密度为 1.08g/cc，拉伸强度为 5988psi，和拉伸模量为 278200psi。根据本发明有用的 ABS 和 MABS 聚合物的范围，显然看出不应当限制这些实例。例如 ABS 和 MABS 溶液和模塑级的树脂典型地含有大部分的游离苯乙烯丙烯腈共聚物 (SAN) 共聚物，因此 SAN 共聚物同样是有用的组分。

当使用时，以粘合剂组合物的 0.01 - 约 30%，优选约 2 - 约 25% 的用量掺入这些聚合物。

也可使用其它聚合物材料，使本发明的组合物变得有利。例如，可使用核-壳抗冲改性剂，以赋予所需的非-流挂流变特征，和也可赋予其它所需的粘合或机械性能特征。这种聚合物的实例是核壳型的 MABS、ABS 或 MBS 聚合物抗冲改性剂。MBS 聚合物类似于在美国专利 No. 4304709 中所公开的那些，在此引入其参考。通常在聚丁二烯或聚丁二烯共聚物橡胶存在下，通过聚合甲基丙烯酸甲酯单体和苯乙烯，来制造 MBS 聚合物。

通过类似的方法制造 ABS 和 MABS 抗冲改性剂，其中甲基丙烯酸甲酯单体分别被丙烯腈或丙烯腈与甲基丙烯酸甲酯单体的混合物替代。在美国专利 No. 4513108 中公开了这些聚合物，在此引入其参考。ABS 抗冲改性剂的实例是由 General Electric Company 生产的 Blendex 338。

本发明另一任选的特征是使用混合的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体的组合物。尽管单体的主要组分是甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸乙酯或在醇部分具有 5 或更少的碳原子的其它丙烯酸酯或甲基丙烯酸

酯，但可将这些单体与长链单体如 C_6 和更高级的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯结合。最优选的长链丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯是甲基丙烯酸十二烷基酯 (C_{12} ，也称为月桂酯) 和甲基丙烯酸硬脂醇酯，可以以直链脂肪醇为基础。这一基团的其它优选单体是正己基、正辛基、正癸基、十八烷基和具有最多约 24 个碳原子的脂肪醇基团的其它类似基团。在组合物中所使用的短链和长链丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的相对用量取决于特定的最终用途。

长链甲基丙烯酸酯单体通常增加固化的粘合剂组合物的挠性和韧度。它们通过增加或降低粘合剂组合物对特定基质或基质中的基团的亲和力，也可影响组合物的粘合特征。一般地，较高含量的甲基丙烯酸甲酯提供较高的模量和刚度以及降低的韧度和挠性。选择长链单体的用量，以便实现所需程度的挠性和韧度，而没有不恰当地降低刚度和模量。类似地，选择长链甲基丙烯酸酯单体的用量，其方式使得实现所需的粘接特征，而没有不恰当和负面地影响其它所需的粘合特征。

长链的丙烯酸或甲基丙烯酸单体的另一功能是通过降低单体混合物的挥发性，来延长粘合剂的开放时间。为了进一步延长开放时间，可以加入用量为约 0.1 - 2% 或更高的天然或合成蜡。通过充当载体，添加这种蜡进一步延长了开放时间，降低了从湿的粘合剂层表面中单体挥发的速度。

本发明优选的单体是甲基丙烯酸烷基酯单体。然而，也可使用丙烯酸酯单体，使组合物变得有利。类似地，可以以不同比例使用除甲基丙烯酸烷基酯之外的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯单体，以赋予特定性能。其它有用的单体的实例是羟基取代的单体如甲基丙烯酸和丙烯酸的羟乙酯和羟丙酯、丙烯酸和甲基丙烯酸的四氢糠酯、甲基丙烯酸环己酯和甲基丙烯酸甲氧基乙酯。也可使用双官能团交联单体和预聚物(包括衍生于环氧和聚氨酯主链中的那些)，以使本发明的组合物变得有利。可获得的单体与预聚物的通用选择是本领域技术人员公知的，和在美国专利 No. 5935711 中对此进行了综述。

当使用时，以聚合物和单体组合物的约 0.01 - 约 25%，优选约 0.5

- 约 15% 的用量范围, 添加除丙烯酸和甲基丙烯酸的 $C_1 - C_5$ 烷基酯之外的单体。

为了进一步促进粘接, 特别地对金属的粘接, 优选存在可聚合的酸如甲基丙烯酸, 其用量范围为约 0.01 - 约 15%, 基于总的组合物。其它有用的可聚合酸是丙烯酸、马来酸、衣康酸和本领域技术人员公知的这类中的其它可聚合的不饱和酸。

为了控制粘合剂的粘度, 可添加各种粘度控制剂, 如有机粘土、煨制氧化硅或类似物, 其用量范围为约 0.1 - 约 10%, 基于体系的重量。可显著较大量地添加额外的填料, 以降低粘合剂的成本或改性某些物理性能如收缩率和放热特征。在此情况下, 将独立地考虑填料或增量剂的用量作为添加到如上所述的基础聚合物和单体组合物中的添加剂。

为了实现特定的经济、应用或粘接特征, 可添加常见的粒状填料或增量剂如粘土、滑石、碳酸钙、氧化硅和三水合氧化铝, 其用量占到组合物的约 50% 或更高。可使用无机或有机微球, 以降低粘合剂的密度与成本以及改进它们的纱纸打磨或抛光特征, 当用作修补金属如汽车车身修理产品时。

可选择任何数量可获得且公知的催化剂, 以引起本发明组合物的聚合和固化。常可互换使用描述固化体系的各种组分所使用的术语(催化剂、引发剂、活化剂、促进剂), 因此以下所使用的术语可不同于本领域所使用的其它描述语。

一般地, 所选择的催化剂是生成自由基的催化剂。这些催化剂的实例是过氧化苯甲酰、氢过氧化枯烯、氢过氧化叔丁基、过氧化二枯基、过乙酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯、而叔丁基偶氮而异丁腈等。这些产生自由基的催化剂的用量为约 0.01 - 约 10wt%, 基于粘合剂组合物的重量。优选地, 催化剂的使用量为约 0.05 - 约 5wt%。

促进或提高催化剂反应性的其它组分是引发剂或活化剂和促进剂。引发剂或活化剂的添加量为最多约 15wt%, 基于粘合剂的重量。优选用量为 0.01 - 约 5%。引发剂和活化剂(这两个术语可互换使用)包括

叔胺和醛-胺反应产物。有用的叔胺包括 N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基甲苯胺、N,N-双(2-羟乙基)甲苯胺等。

醛-胺反应产物包括诸如丁醛-苯胺和丁醛-丁胺衍生物之类的组合物，其活性成分是 3mol 醛与 1mol 胺缩合所形成的二氢吡啶(DHP)。最近，已经可获得这些组合物的富含 DHP 的样本。一种这种材料是 Reillcat ASY-2，它获自 Reilly Industries, Inc.。该催化剂或引发剂体系最常见与磺酰氯化合物和氢过氧化物结合使用，正如美国专利 3890407 和 4182644 中所述。

通常混合使用氯磺化聚乙烯的组合物、氢过氧化物如氢过氧化枯烯和 DHP 作为催化剂/引发剂体系，并以两种方式中的一种施加。一种方式是以单一的聚合物-在-单体内的组合物方式，包括氯化聚乙烯和氢过氧化物以及所有其它的粘合剂组分。可通过刷涂、辊涂或喷涂将 DHP 施涂到粘接表面上，这是在上述参考的'407 专利中披露的优选方法。目前最常见的商业使用方法是配制 1:1 混合比的粘合剂，其中氯磺化聚乙烯和氢过氧化物包括在一种聚合物-在-单体内的溶液(粘合剂)中，和将 DHP 加入到另一配制的聚合物-在-单体内的溶液(活化剂)中。可以以任何一种方式利用在实施例中公开的组合物，但为了方便起见，以单一的溶液共混物形式示出，以便鉴定配制组分的比例。

促进剂是过渡金属如钴、镍、锰的有机盐或环烷酸铁、辛酸铜、乙酰丙酮铜、己酸铁或丙酸铁。使用促进剂来提高固化速度。促进剂的效果在不同的体系中变化很大，它的用量为最多约 1-2wt%，优选约百万分之 1 份 - 约 0.5wt%。最优选的用量为约百万分之 5 份 - 约 0.5wt%。

最优选的生成自由基的体系是(1)与过氧化苄基或另一过氧化物反应的叔胺，或(2)与磺酰氯化合物和氢过氧化物结合的 DHP 衍生物，以诱发室温自由基固化。

主要开发本发明的组合物，以改进粘合剂性能。然而，由此发现的改进使这些产品比它们同类的以前的产品在修理材料、涂层、本体流延和粘合剂之外的任何其它领域中更有用。

具体实例是在现有技术中讨论的桥面表层应用。本发明的优选主要组分，即聚(甲基丙烯酸甲酯)、腈聚合物和弹性体和氯化聚合物和弹性体各自和共同固有地抗这种涂层暴露于其下的负面要素。此外，可容易地变化和调节这些组分的用量与组成，以优化它们的粘合、物理和化学性能，所有这些均落在本发明的范围内。所有对粘合剂来说重要的这些特征和优点(包括在没有表面制备的情况下，粘接复合材料和各种其它材料的能力，和弹性性能的永久保留率)，可应用到许多其它的领域中，一个实例是桥面的表层。

实施例

在实施例中使用的材料与组分

商品名或牌号	说明或功能	来源或供应商
Neoprene	聚氯丁二烯弹性体	DuPont Dow Elastomers
Nipol®	腈弹性体	Zeon Chemicals
MMA	甲基丙烯酸甲酯单体	INEOS Acrylics
PARALOID®	MBS 抗冲改性剂	Rohm & Haas Co.
BTA 753MAA	甲基丙烯酸单体	INEOS Acrylics
DMT	N,N-二甲基对甲苯胺	First Chemical
HET	羟乙基甲苯胺	Bayer AG
55%BPO Paste	在专用增塑剂混合物内的过氧化苯甲酰(55%)	Elf Atochem Akzo Nobel
IPS SS 208/SS214	可商购的，专用的过氧化苯甲酰糊状物	IPS Corporation
组分 B		
BLENDEX® ADG 21	ABS 溶液级树脂	GE Plastics
Terlux® 2812TR	透明的 MABS 模塑树脂	BASF
LMA	甲基丙烯酸月桂酯单体	Sartomer
BLENDEX®	ABS 抗冲改性剂	GE Plastics 338
Tyrin®	氯化聚乙烯	duPont Dow Elastomers
Hycar®	反应性液体 BD/AN 聚合物	Noveon, Inc.
Ricacryl®	反应性液体丁二烯聚合物	Ricon Resins, Inc.
Kraton®	苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物	Kraton Polymers
HyTemp®	聚丙烯酸酯弹性体	Zeon Chemicals
Hypalon®	氯磺化聚乙烯	DuPont Dow Elastomers
Reillcat™ ASY-2	二氢吡啶衍生物	ReillyIndustries, Inc.
Luperox® CU 90	氢过氧化枯烯(CHP)	Elf Atochem

在实施例中使用的试验基质

以下是为了评价本发明粘合剂而使用的试验基质的概括说明。在具体的实施例中提供材料的具体细节和确认。

<u>牌号</u>	<u>说明</u>	<u>来源</u>
钢	AISI 1020 冷轧钢	各种
铝	6061-T6 或另有规定	各种
ABS	管道等级, 坚硬, 0.25 英寸的片材	各种
PVC	I 型, 坚硬, 0.25 英寸的片材	各种
丙烯酸	Plexiglas®, 0.25 英寸的片材	Rohm & Haas
FRP	开模玻璃纤维增强的聚酯, 内表面或未处理的表面	如所规定的
凝胶涂层	高度交联的 FRP 复合材料的外部、亮晶的展露表面	如所规定的
闭模复合材料	通过生产 FRP 复合材料所使用的除开模工艺之外的方法生产的聚酯复合材料	
SMC	聚酯片料吹模化合物	如所规定的
拉挤成型材料	使用聚酯树脂, 从拉挤成型工艺获得的片材或型材中切割出的聚酯片材	如所规定的
RTM	树脂传递成型聚酯	如所规定的

在实施例中使用的配方和混合程序

除非另有说明, 使用下述程序, 利用本领域公知的技术制备实验粘合剂:

在实验室轧制机上, 在罐或金属容器中, 将容易溶解或分散的弹性体和树脂溶解在甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体中, 形成储液。选择聚合物与单体的比例, 以提供方便操作的粘度, 使得可能添加和共混依次配制的成分。选择 15 - 35wt% 在 MMA 内的典型溶液浓度, 以提供 50000 - 200000cps 的最终溶液粘度范围。通常优选制备较高浓度和粘度范围内的储液, 以便能通过用 MMA 单体稀释最终的粘合剂来调节最后的粘度。辊压聚合物和单体, 一直到所有聚合物溶解和不存在未溶解物质的块状物或颗粒。

在塑料烧杯中制备实验粘合剂，其用量范围是最终粘合剂的 100 - 300g。以在最终的粘合剂内提供所需比例的弹性体所要求的用量下，将足量储液或储液的混合物加入到烧杯中。

当将粉化的抗冲改性剂加入到配方中时，将它们以单体溶液形式与任何其它的非催化剂液体成分一起加入到聚合物中，并使用高剪切实验室混合机混合，一直到实现均匀、有时粒状的糊状稠度。抗冲改性剂在混合物中不溶解，而是溶胀，得到凝胶状稠度的粘合剂。一般地，抗冲改性剂要求 2 - 4 小时来充分溶胀和软化，以便全部分散在混合物中。此刻，在高剪切下第二次混合粘合剂，形成光滑的糊状物。在第二次混合的最后，添加其余的成分并彻底混合到粘合剂内。

通过将其余的成分直接加入到弹性体储液的混合物中，并彻底混合，形成最终的粘合剂，从而制备不含抗冲改性剂的粘合剂。视需要，通过添加 MMA 单体或煅制氧化硅进行最终粘度的调节。

实施例 1 中样品的制备与测试

粘合接头

通过粘接平均厚度为 0.060 英寸 - 0.063 英寸的 1 英寸 × 4 英寸的试样，来制备金属对金属的搭接剪切粘接体。将粘合剂层均匀地涂敷到各配对基质的试样上，以便粘合剂完全覆盖最终样品 1 英寸 × 1/2 英寸的面积。粘合剂的用量使得当试样配对时，在粘接区域的整个周围处存在挤出的充分过量的粘合剂，以确保充分粘接的样品。

取决于试样的厚度，在金属夹固模具内，以平行的方式排列样品，其中样品具有 0.006-0.010 英寸的均匀粘接厚度和 1/2 英寸的表层。在没有干扰粘接体，同时粘合剂仍保持液态的情况下，仔细地除去挤出的过量粘合剂。未受干扰地静置粘接体充足的时间，使粘合剂固化。

根据 ASTM 方法 D1002 测试金属粘合接头。

由或者粘接到自身上或者粘接到金属试验片上的塑料和复合材料样品，通过类似地涂敷粘合剂到两块基质片各自最终 1/2 平方英寸或 1 平方英寸的面积上，来制备粘合剂搭接剪切粘接体。通过使用不锈钢金属线间隔片，和定位粘接样品的塑料条，以便样品沿均匀平行的

方式排列，来实现平均粘接厚度。

根据 ASTM 方法 D5868，测试粘接体和报道结果。

有时，塑料基质的厚度使得以压缩剪切的方式测试粘接体。根据试验方法 D2564 切割并装配试样。按照下述改性试验方法涂敷粘合剂到试样上：使用不锈钢金属线间隔片来提供约 0.010 英寸厚度的粘接线，若粘接表面平行和光滑的话。当粘接具有粗糙或不均匀表面的塑料样品时，使用较厚的金属线间距或维持可接受粘接厚度的一些其它方法。在任何情况下，各实施例是指所使用的试验方法以及在粘接之前制备表面所使用的任何处理。

当报道搭接剪切强度结果时，在整个实施例中使用下述缩写用于相应的破坏模型：

AF：粘合失效。粘合剂从基质表面上干净地分离。

CF：内聚破坏。在粘合层内出现的破坏，从而在基质表面上留下明显的粘合层。

TLCF：薄层内聚破坏。就性质来说，看起来是粘合剂的破坏，其中粘合剂本体留在一个表面上，而薄的残留粘合剂留在另一表面上。

FT 或 DL：复合基质的纤维撕裂或分层。

SF：在粘合剂的粘合层处复合基质的断裂破坏和分离，同时没有粘接体分离。

实施例中粘合剂的体积拉伸 (bulk tensile) 性能

根据 ASTM 试验方法 D638，通过测量粘合剂的体积应力-应变性能，来确定本发明组合物在弹性保留方面的改进。通过混合足量的粘合剂，制备直径约 6-7 英寸和厚度 0.0625 英寸的均匀粘合剂平膜，从而制备试样。使用两种方法之一制备薄膜用的混合物粘合剂 (prepare mix the adhesive for the films)。

在第一种方法中，在烧杯中，通过简单手工混合，以特定的比例混合粘合剂组分。在彻底混合粘合剂之后，将烧杯放置在真空室内，并以间歇的方式施加真空，以除去空气，直到最后一次或两次施加真空不产生额外的泡沫或膨胀。然后将粘合剂转移到两个直径为约 12 英寸

的玻璃或塑料板之一上，所述玻璃或塑料板在它的顶部具有类似大小的 Mylar 剥离膜层。将粘合剂放置在膜的中心处，并将配对的 Mylar 膜和板放置在粘合剂之上并均匀地向下压制，使膜铺开。将金属隔片放置在板的周围，以确定所需的膜厚。

在第二种方法中，通过 Mix Pac Company 提供的静态混合机，将商业或实验粘合剂分配在商业塑料卡盒的膜板 (film plate) (如 Mix Pac Company 销售的那些) 中心处。在制备样品之前，如上所述，独立地使各实验粘合剂组分脱气。

该方法的变通方案是如上所述混合并使粘合剂脱气，和将它快速转移到单组分填缝卡盒内，以便将它分配到膜板上。

在膜固化之后，移开板。根据试验方法中所规定的，从膜中切割出实验哑铃，注意从最没有孔隙部分的膜中切割样品。在切割哑铃之前，如实施例所述，使膜在环境温度下或在升高的温度下固化指定的时间段。各实验次数是至少 8 次，典型地 10 次单独的试验样品的平均。

在下述实施例中，如上所述制备并混合粘合剂组分。除非另有说明，所有指定的比例以重量百分数表示。

实施例 1

表 1 的结果说明了通过添加腈弹性体到含聚氯丁二烯或氯丁橡胶的粘合剂中，粘合剂组合物在拉伸性能，特别地在拉伸伸长率方面的改进。对比例 1A 是在美国专利 No. 5206288 中公开的优选的现有技术的组合物，其中 BTA753 抗冲改性剂含有约 70 - 80% Tg 为约 - 80℃ 的聚丁二烯。在本发明的实施例 1B 和 1C 中，弹性体或含聚合物的弹性体的总量与对比例 1A 中相同，在本发明实施例 1D 中，弹性体的总量小于对比例 1A。

表 1

实施例	Tg, °C	(对比例)			
		1A	1B	1C	1D
Neoprene AD-10	-39	10.00	7.50	7.50	9.25
Nipol DN 4555	-10	-	7.50	-	-
Nipol DN 401LL	估计-38	-	-	7.50	13.88
MMA 单体		64.50	64.50	64.50	71.37
Paraloid BTA 753		20.00	15.00	15.00	-
甲基丙烯酸		5.00	5.00	5.00	5.00
HET		<u>0.50</u>	<u>0.50</u>	<u>0.50</u>	<u>0.50</u>
		100.00	100.00	100.00	100.00
55%BPO 糊状物		2.50	2.50	2.50	2.50
拉伸性能 ASTM D638					
24 小时室温		<u>1A</u>	<u>1B</u>	<u>1C</u>	<u>1D</u>
破坏应力 (psi)		3777	3550	3645	3005
伸长率 (%)		179	183	219	122
24 小时室温 + 82°C 1 小时					
		<u>1A</u>	<u>1B</u>	<u>1C</u>	<u>1D</u>
破坏应力 (psi)		4077	4437	4023	3209
伸长率 (%)		80	120	134	87

本发明的实施例 1B-1D 说明了许多预料不到的结果。在实施例 1B 中，将部分 Tg 为 -35°C 的 Neoprene，和估计聚丁二烯含量为 70% 且 Tg 为 -80°C 的 BTA 753，用 Tg 为 -10°C 和丁二烯含量为 55% 的腈聚合物来替代。尽管实施例 1B 中的弹性体含量的 Tg 和聚丁二烯含量总体下降，但与现有技术的对比例 1A 相比，它显示出略微较高的起始拉伸伸长率和显著较高的保留伸长率。这是预料不到的。实施例 1C 的组合物，其中相同比例的对比例 1A 的总弹性体组分用低玻璃化转变温度和较高聚丁二烯含量的腈聚合物来替代，即使总的弹性体含量没有增加，它也提供甚至更大的起始和保留伸长率。在实施例 1D 中，优选的 BTA753 组分被完全除去，并用较少量的具有类似丁二烯含量的腈弹性体来替代。尽管弹性体组分的含量总体下降，但在 82°C 下暴露 1 小时之后，与对比例 1A 相比，固化组合物仍保留更多的弹性。

实施例 2

表 2 的结果说明了通过添加腈弹性体到含聚氯丁二烯或氯丁橡胶和 ABS 抗冲改性剂，而不是 MBS 抗冲改性剂的粘合剂中，粘合剂组合物在拉伸性能，特别地在拉伸伸长率方面的改进。这些实施例同样含有长链甲基丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸月桂酯。对比例 2A 类似于以上的对比例 1A，所不同的是 BTA753、MBS 抗冲改性剂被 Blendex 338、具有类似聚丁二烯含量的 ABS 抗冲改性剂替代。本发明的实施例是实施例 2B、2C、2D 和 2E。

表 2

实施例	(对比例)				
	<u>2A</u>	<u>2B</u>	<u>2C</u>	<u>2D</u>	<u>2E</u>
Neoprene AD-10	11.40	11.40	7.50	12.00	7.50
Nipol DN 4555	-	-	-	5.67	7.50
Nipol DN 401LL	-	-	7.50	-	-
BLENDX ADG-21	-	20.00	-	11.33	-
MMA 单体	58.10	58.10	59.50	68.00	59.50
甲基丙烯酸月桂酯	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Blendex 338	20.00	-	15.00	-	15.00
甲基丙烯酸	5.00	5.00	5.00	4.00	5.00
HET	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
DMT	-	-	-	<u>0.55</u>	-
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
55%BPO 糊状物	2.50	2.50	2.50	-	2.50
IPS SS214 组分 B(专用 BPO 糊状物)				10: 1	
粘合剂与 BPO 糊状物的体积混合比				V/V	
拉伸性能 ASTM D638					
24 小时室温					
	<u>2A</u>	<u>2B</u>	<u>2C</u>	<u>2D</u>	<u>2E</u>
破坏应力 (psi)	3565	3709	3304	2844	3511
伸长率 (%)	176	65.7	184	147	145
24 小时室温 + 82℃					
1 小时					
	<u>2A</u>	<u>2B</u>	<u>2C</u>	<u>2D</u>	<u>2E</u>
破坏应力 (psi)	3857	3833	3771	2777	4086
伸长率 (%)	60.1	29.8	112	151	63.1

实施例 2C 说明了与对比例 2A 相比，添加低丙烯腈含量和低 Tg 的腈弹性体提供相当大的改进。实施例 2D 说明了与现有技术相比，可配制聚氯丁二烯、高 Tg 的腈聚合物与 ABS 溶液等级树脂的混合物，来提供弹性性能的优良保留率。

实施例 3

表 3 的结果说明了当相对小量的反应性液体丁二烯-丙烯腈加入到组合物中时，基于 MBS 抗冲改性剂和氯化聚乙烯的现有技术的粘合剂组合物在伸长率方面的显著改进。3A、3B 和 3C 各自的第一个实施例是对比例，而实施例 3B 和 3C 的第二个和第三个实施例是本发明的实施例。

表 3

实施例	3A			3B			3C			
Tyrin 3611P 36%C1	12.00	12.00	12.00							
Tyrin 3615P 36%C1				12.00	12.00	12.00				
Tyrin 4211P 42%C1							12.00	12.00	12.00	
MMA 单体	69.60	67.10	64.60	69.60	67.10	64.60	69.60	67.10	64.60	
PARALOID BTA 753	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00	
Hycar 1300X33 18% ACN		2.50			2.50			2.50		
Hycar 1300X43 22% ACN			2.50			2.50			2.50	
HET	<u>0.40</u>	<u>0.40</u>	<u>0.40</u>	<u>0.40</u>	<u>0.40</u>	<u>0.40</u>	<u>0.40</u>	<u>0.40</u>	<u>0.40</u>	
总计	100.	100.	100.	100.	100.	100.	100.	100.	100.	
55% 的 BPO 糊状物	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	
拉伸性能 ASTM D638										
24 小时室温 + 100°C 1 小时										
		3A			3B			3C		
破坏应力 (psi)	3650	3648	3537	3291	3242	3261	4204	3848	3835	
伸长率 (%)	33.3	92.3	108	54.3	121	132	32.6	122	116	

实施例 4

实施例 4 的结果进一步说明了在本发明的弹性体组分中，腈基对于提供固化粘合剂增加的伸长率的优点来说是重要的。如表 4 所示，添加主链上不含腈基的液体聚丁二烯树脂没有提供与实施例 3 的那些相

类似的组合物的起始伸长率的显著增加。这些实施例没有进行热老化试验，这是因为相对较低的起始伸长率所致。

表 4

实施例	<u>4A</u>	<u>4B</u>	<u>4C</u>	<u>4D</u>	<u>4E</u>	<u>4F</u>
Tyrin 3611P	12.00	12.00				
Tyrin 3615P			12.00	12.00		
Tyrin 4211P					12.00	12.00
PARALOID BTA-753	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00
MMA 单体	67.10	64.60	67.10	64.60	67.10	64.60
Ricacryl 3500	2.50	5.00	2.50	5.00	2.50	5.00
HET	<u>0.40</u>	<u>0.40</u>	<u>0.40</u>	<u>0.40</u>	<u>0.40</u>	<u>0.40</u>
总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
55% 的 BPO 糊状物	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
拉伸性能 ASTM D638						
24 小时室温						
	<u>4A</u>	<u>4B</u>	<u>4C</u>	<u>4D</u>	<u>4E</u>	<u>4F</u>
破坏应力 (psi)	4028	3734	3582	3633	4780	4881
伸长率 (%)	48	44	71	61	46	61

实施例 5

表 5 的结果进一步说明了通过添加固体腈弹性体到作为本发明粘合剂组合物的氯化聚合物组分的含氯化聚乙烯的粘合剂中，在拉伸伸长率方面的改进。比较该弹性体共混物与对比例 5A 中公开的含有氯化聚乙烯和 ABS 抗冲改性剂的共混物。本发明的实施例是实施例 5B、5C 和 5D。

实施例	<u>(对比例)</u>			
	<u>5A</u>	<u>5B</u>	<u>5C</u>	<u>5D</u>
Tyrin 4211P	12.00	12.00	12.00	12.00
Nipol DN 1201L*	-	15.00	-	-
Nipol DN 1401LG	-	-	15.00	-
Nipol 401LL	-	-	-	15.00
MMA 单体	57.50	62.50	62.50	62.50
甲基丙烯酸月桂酯	5.00	5.00	5.00	5.00
Blendex 338	20.00	-	-	-
甲基丙烯酸	5.00	5.00	5.00	5.00
HET	<u>0.50</u>	<u>0.50</u>	<u>0.50</u>	<u>0.50</u>
总计	100.00	100.00	100.00	100.00
55% 的 BPO 糊状物	2.50	2.50	2.50	2.50
*丁二烯/异戊二烯/丙烯腈三元共聚物				
拉伸性能 ASTM D638				
24 小时室温				
	<u>5A</u>	<u>5B</u>	<u>5C</u>	<u>5D</u>
破坏应力 (psi)	4736	3895	4594	3503
伸长率 (%)	93.6	148	120	106
24 小时室温+82℃ 1 小时				
破坏应力 (psi)	5330	4843	5111	3230
伸长率 (%)	47.4	111	85.4	75.1

实施例 5B 表明，丁二烯/异戊二烯/丙烯腈三元共聚物与所使用的特定的氯化聚乙烯结合是特别有效的。值得注意的是，Nipol 401LL(在该组内具有最高的丁二烯橡胶含量(81%)和最低的 Tg(估计 - 38℃)的腈弹性体)没有提供最大程度的弹性。这提供本发明聚合物共混物中腈含量的重要性的佐证。

实施例 6

表 6 的结果证明了与基于氯磺化的聚乙烯作为氯化聚合物并使用氢过氧化枯烯和二氢吡啶基活化剂组分的组合物的现有技术相比，本发明的应用和在弹性性能方面的改进。实施例 6A 是对比例和实施例

6B、6C 和 6D 是本发明的实施例。

表 6

实施例	(对比例)			
	<u>6A</u>	<u>6B</u>	<u>6C</u>	<u>6D</u>
Hypalon 30	10.00	10.00	7.50	7.50
Nipol DN 4555	-	-	7.50	-
Nipol DN 401LL	-	-	-	7.50
MMA 单体	66.50	71.50	64.50	66.50
PARALOID KM 753	18.00	18.00	15.00	13.00
甲基丙烯酸	5.00	-	5.00	5.00
Reillcat ASY-2	2.00	2.00	2.00	2.00
氢过氧化枯烯	<u>0.50</u>	<u>0.50</u>	<u>0.50</u>	<u>0.50</u>
	100.00	100.00	100.00	100.00
拉伸性能 ASTM D638				
24 小时室温				
	<u>6A</u>	<u>6B</u>	<u>6C</u>	<u>6D</u>
破坏应力 (psi)	3298	3476	3018	3290
伸长率 (%)	107	128	171	168
24 小时室温+82℃ 1 小时				
破坏应力 (psi)	5980	5644	5562	5321
伸长率 (%)	44.4	24.4	68.4	70.3

当与现有技术的实施例 6A 和 6B 相比时，本发明的实施例 6C 和 6D 显示出起始伸长率的显著改进。在 82℃ 下暴露 1 小时之后，它们也保留显著较高的伸长率。

实施例 7

表 7 的结果比较了代表性的商业甲基丙烯酸酯粘合剂与本发明的那些在室温下固化并接着各种热循环的情况下的应力/应变性能。尽管各样品的热循环彼此不同，但趋势是显然的。清楚地表明，与商业产品相比，本发明的粘合剂提供显著的改进。实施例 6E 和 6F 说明了在本发明组合物中使用 ABS 和 MABS 溶液和模塑等级的树脂。对比例是实施例 7A、7B、7C 和 7D，和本发明实施例是实施例 7E、7F、7G 和 7H。

表 7

实施例	对比例							
	<u>7A</u>	<u>7B</u>	<u>7C</u>	<u>7D</u>	<u>7E</u>	<u>7F</u>	<u>7G</u>	<u>7H</u>
商业粘合剂								
1)DHP 固化剂, 1; 1 混合比的通用目的结构甲基丙烯酸酯	▼							
2)BPO 固化剂, 用于金属的 4:1 混合比的甲基丙烯酸酯粘合剂		▼						
3)BPO 固化剂, 10:1 混合比的所有目的的结构甲基丙烯酸酯			▼					
4)用于复合材料的 1:1 混合比的聚氨酯粘合剂								▼
配制的粘合剂								
	<u>7E</u>	<u>7F</u>	<u>7G</u>	<u>7H</u>				
Hypalon 30	7.50	11.79	11.79	-				
Neoprene AD-10	-	-	-	12.00				
Nipol DN 4555	-	7.40	7.40	5.67				
Nipol 401LL	7.50	-	-	-				
Terlux 2812TR(MABS)	-	3.30	3.30	-				
Blendex ADG-21(ABS)	-	-	-	11.33				
MMA 单体	66.50	66.57	59.09	68.00				
甲基丙烯酸月桂酯	-	-	7.50	5.00				
PARALOID KM 753	13.00	5.80	5.80	-				
甲基丙烯酸	5.00	4.40	4.40	4.00				
Reillcat ASY-2	2.00	2.50	2.50	-				
氢过氧化枯烯	0.50	0.36	0.36	-				
BHT	-	0.36	0.36	-				
DMT	-	-	-	0.55				
IPS SS214 组分 B(专用的 BPO 糊状物)	-	-	-	10:1				
粘合剂与 BPO 糊状物的混合比				V/V				
ASTM D638								
24 小时室温	对比例							
	<u>7A</u>	<u>7B</u>	<u>7C</u>	<u>7D</u>	<u>7E</u>	<u>7F</u>	<u>7G</u>	<u>7H</u>
破坏应力 (psi)	3688	1913	n. t.	2654	3290	3665	2330	2844
伸长率 (%)	140	58.5	n. t.	62.6	169	179	232	147
24 小时室温+热循环								
小时	3	2	4	1	1	1	1	1
温度℃	59	93	70	100	82	82	82	82
破坏应力 (psi)	5873	2593	2604	3049	5321	5069	3973	2777
伸长率 (%)	36.9	26.3	32.5	62.7	70.3	112	165	151

结果显然表明，与商业的甲基丙烯酸酯粘合剂相比，本发明的粘合剂在起始和保留伸长率方面具有显著改进。同样值得注意的是，所有配制的甲基丙烯酸酯粘合剂的保留伸长率均超过了商业聚氨酯，和其中一些远远地超过了聚氨酯的弹性性能。

实施例 8-13 说明了本发明组合物粘接各种复合材料的独特能力，所述复合材料包括具有最小表面制备的难以粘接的闭模复合材料。

实施例 8

实施例 8 说明了粘接在公共汽车的制造中使用的商业等级的片料吹模化合物 (SMC) 能力的改进。将本发明改进粘合剂的性能与 (1) 10-1 混合比的商业甲基丙烯酸酯粘合剂和 (2) 各自含有聚氯丁二烯和腈弹性体的配制粘合剂比较。参见表 8。对比例是实施例 8A-8E，和实施例 8F 和 8G 是本发明的实施例。

表 8

实施例	(对比例)						
	<u>8A</u>	<u>8B</u>	<u>8C</u>				
1) 含有氯化聚合物的投标的甲基丙烯酸酯 A 粘合剂 12 微量固化剂	▼						
2) 含有氯化聚合物的投标的甲基丙烯酸酯 B 粘合剂 40 微量固化剂		▼					
3) 含有腈聚合物的 IPS SS 208 甲基丙烯酸酯			▼				
	(对比例)						
配制的粘合剂	<u>8D</u>	<u>8E</u>	<u>8F</u>	<u>8G</u>			
Neoprene AD-10	18.00	-	8.00	12.50			
Nipol DN 401LL	-	18.00	8.00	12.50			
MMA 单体	77.01	77.01	77.01	70.90			
甲基丙烯酸	4.50	4.50	4.50	-			
HET	0.30	0.30	0.30	0.35			
DMT	0.11	0.11	0.11	0.11			
煅制氧化硅	-	-	1.00	2.00			
石蜡				0.65			
Disparlon 6200 (有机触变胶)	-	-	1.25	-			
IPS SS208 组分 B (专用的 BPO 糊状物)				10:1 V/V			
搭接剪切强度 ASTM D5868							
表面制备: 无							
粘接厚度 (in): 0.025							
	<u>8A</u>	<u>8B</u>	<u>8C</u>	<u>8D</u>	<u>8E</u>	<u>8F</u>	<u>8G</u>
断裂剪切应力	543	742	282	448	534	762	936
破坏模式	AF	AF/FT	AF	AF	AF	FT	SF
						100%	

当与商业或各自含有氯化或腈聚合物,但不含这二者的混合物的配制的粘合剂相比,含有该共混物的实施例 8F 和 8G 显示出对不同基质粘接的显著改进,这通过 100% 的纤维撕裂粘接或复合样品完全破坏同时粘接体根本没有分离得到证明。

实施例 9

实施例 9 说明了对基于 Reichhold 聚酯树脂 31615 的挤出成型的试验等级的复合材料的粘接能力的改进。将本发明的改进粘合剂的性能与 10-1 混合比的商业甲基丙烯酸酯粘合剂比较。参见表 9。实施例 9A、9B 和 9C 是对比例,和实施例 9D 是本发明的实施例。

表 9

实施例	(对比例)			
	9A	9B	9C	9D
1) 投标的甲基丙烯酸酯 B	▼			
2) 含有氯化聚合物的投标的甲基丙烯酸酯 C 粘合剂 20 微量固化剂		▼		
3) 含有腈聚合物的 IPS SS 208 甲基丙烯酸酯			▼	
配制的粘合剂				<u>9D</u>
Neoprene AD-10				12.5
Nipol DN 401LL				12.5
MMA 单体				66.9
甲基丙烯酸				4.50
HET				0.35
DMT				0.11
煅制氧化硅				2.00
石蜡				0.65
IPS SS208 组分 B(专用的 BPO 糊状物)				10:1
粘合剂与 BPO 糊状物的体积混合比				V/V
搭接剪切强度 ASTM D5868				
表面制备	无	无	无	无
粘接厚度(in)	0.125	0.125	0.125	0.125
	对比例			
	<u>9A</u>	<u>9B</u>	<u>9C</u>	<u>9D</u>
断裂剪切应力	698	320	386	1177
破坏模式	AF/FT	AF	AF	100%FT

根据实施例 8，本发明的粘合剂提供程度高得多的粘合，与各自含有氯化或腈聚合物，但不含这二者的混合物的商业粘合剂相比。

实施例 10

实施例 10 说明了粘接商业等级的挤出成型复合材料的能力方面的改进，其中所述挤出成型复合材料在用粘合剂粘接的气体管线修理体系中使用。将本发明的改进粘合剂性能与修理体系供应的商业甲基丙烯酸酯粘合剂比较。复合材料的表面非常亮晶和惰性，且在没有一定程度的表面制备情况下难以用任何粘合剂粘接。采用刚刚除去光泽的磨砂垫片轻轻磨光，足以促进粘接，和采用这两种被测试的粘合剂进行这一处理。参见表 10。实施例 10A 是对比例，和实施例 10B 是本发明的实施例。

表 10

实施例	(对比例)	
	<u>10A</u>	<u>10B</u>
商业修理粘合剂	▼	
配制的粘合剂		
Neoprene AD-10		9.3
Nipol DN 401LL		9.3
MMA 单体		77.3
HET		0.35
DMT		0.11
煅制氧化硅		2.00
石蜡		0.65
55% 的 BPO 糊状物		3.5
搭接剪切强度 ASTM D5868		
	<u>10A</u>	<u>10B</u>
表面制备	磨光	磨光
粘接厚度(in)	0.025	0.025
断裂剪切应力	1456	3409
破坏模式	CF	FT/CF

在此情况下，有可能利用本发明增加的内聚强度和改进的粘接能

力，来提供使粘接体破坏更高得多的应力。使用这类粘接的复合体系，这具有增加修理容许的使用寿命或使用条件的严酷程度的可能性。

实施例 11

实施例 11 说明了粘接在改造车辆的制造中使用的商业等级的 SMC 复合材料的能力方面的改进。在模塑工艺中，使用足量的 Chemlease 41-90 (一种烃-基脱模剂) 以防止模具结垢和发粘。残留的脱模剂使得在没有表面制备的情况下它特别难以粘接复合材料。将本发明的改进粘合剂的性能与 10-1 混合比的商业甲基丙烯酸酯粘合剂相比较。在该实施例中，复合材料粘接到铝上，和在复合材料的表面处或在复合材料的基质内出现粘接破坏。不知名的可商购粘合剂完全能可靠地粘接用指定脱模剂处理过的这一特定的复合材料。参见表 11。实施例 11A 是对比例，和实施例 11B 是本发明的实施例。

表 11

实施例	(对比例)	
	<u>11A</u>	<u>11B</u>
商业粘合剂 A-C 和 IPS SS 208 配制的粘合剂	▼	
Neoprene AD-10		12.5
Nipol DN 401LL		12.5
MMA 单体		66.9
HET		0.35
DMT		0.11
煅制氧化硅		2.00
石蜡		0.65
55% 的 BPO 糊状物		4.50
搭接剪切强度 ASTM D5868		
	<u>11A</u>	<u>11B</u>
表面制备	无	无
粘接厚度 (in)	0.125	0.125
断裂剪切应力	175-180	560
破坏模式	AF	FT (100%)

如实施例 11B 所示，本发明的优选组合物对这种难以粘接的表面提供大大地改进的粘合，并产生 100% 的纤维撕裂结构粘接体。

实施例 12

实施例 12 说明了用本发明的组合物粘接铝的能力方面的改进。与实施例 8 所述的 SMC 片材结合的所测试的特种铝(实施例 12A-12C)用于公共汽车的结构制造。在这一应用中，重要的是能可靠地将 SMC 和铝表面粘接在一起。它被称为“Ex.8”。为了该实施例的目的，将铝粘接到它自身上，而不是粘接到较弱的 SMC 基质上，以便充分评价铝粘接体的强度。参见表 12。实施例 12A 和 12B 是对比例，和实施例 12C 是本发明的实施例。

表 12

实施例	(对比例)		
	12A	12B	12C
投标的甲基丙烯酸酯 B	▼		
IPS SS 208 甲基丙烯酸酯配制的粘合剂		▼	
Neoprene AD-10			12.5
Nipol DN 401LL			12.5
MMA 单体			66.9
甲基丙烯酸			4.50
HET			0.35
DMT			0.11
煅制氧化硅			2.00
石蜡			0.65
IPS SS 208 组分 B (专用的 BPO 糊状物)			10:1 V/V
搭接剪切强度 ASTM D5868			
表面制备	无	-----	-----
粘接厚度(in)	0.025	-----	-----
	<u>12A</u>	<u>12B</u>	<u>12C</u>
断裂剪切应力	1302	1329	1999
破坏模式	AF	AF	CF

显然，本发明的粘合剂提供对铝表面大大地改进的粘合，这通过较高的粘接体内聚强度和内聚破坏来证明。这，与实施例 8 所示的对配的 SMC 基质改进的粘合，说明了本发明粘合剂粘接难以粘接材料的

混合物的能力。

实施例 13

表 13 的结果证明了本发明粘合剂宽范围的粘接能力。

表 13

配方 13	13
Hypalon 30	11.00
Nipol DN 4555	4.00
Terlux 2812TR	6.00
MMA 单体	63.70
PARALOID KM 753	8.00
甲基丙烯酸	4.00
Reillcat ASY-2	2.50
氢过氧化枯烯	0.40
BHT	0.40

在粘接之前，没有进行表面制备的情况下，在所接受的条件，粘接所有下述基质。

	C. R.	6061	不锈钢	FRP/ 木材	凝胶/ 木材	凝胶/ 凝胶	ABS	PVC	有机玻 璃
钢	T6 铝	(304)							
搭接剪切强度	3050	258	2175						
ASTM D1002	AF/CF	AF	AF						
搭接剪切强度				301	355	583			
ASTM D5868				SF(W)	SF(W)	FT(100%)			
压缩剪切强度							1259	3657	3404
ASTM D2564							LCF	CF/TLCF	TLCF
Cruisers, Inc. 提供的凝胶涂布的 FRP									木材 = 标准的胶合板

结果表明，可使用本发明的组合物粘接在产品装配工艺中使用的各

种材料。在此情况下，粘合剂组合物是强调与铁金属和各种各样的非金属基质(包括塑料和其它材料)粘接能力的粘合剂组合物。视需要，通过使用本领域技术人员公知的表面处理，可改进在铝、不锈钢和其它金属上组合物的粘接，如在实施例 13 的配方中所示。

尽管相对于各种优选的实施方案描述了本发明，但这些不应当解释为对本发明范围的限制。可在不脱离本发明精神的情况下，作出许多其它改变、改性、替换和变化。