



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110741055 A

(43)申请公布日 2020.01.31

(21)申请号 201880037403.X

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(22)申请日 2018.04.09

代理人 王世娜

(30)优先权数据

1707222.4 2017.05.05 GB

(51)Int.Cl.

C09J 4/06(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.12.05

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/059050 2018.04.09

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/202384 EN 2018.11.08

(71)申请人 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·P·图利 R·巴恩斯

M·洛阿内 D·科尔曼

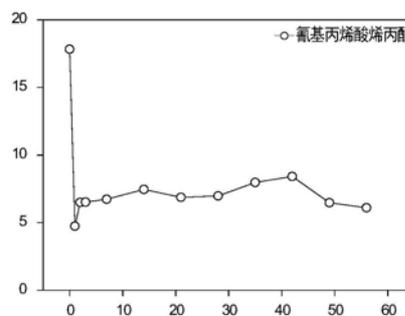
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称

氰基丙烯酸酯组合物

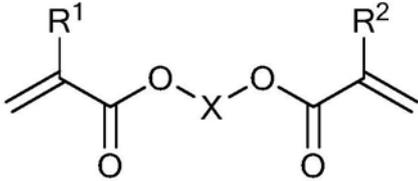
(57)摘要

本发明公开了氰基丙烯酸酯组合物、其制备方法及其应用。所述组合物证明具有改善的热老化性能,包括在高湿度下热老化之后改善的拉伸强度性能。



1. 氰基丙烯酸酯组合物, 所述氰基丙烯酸酯组合物包含:

- (a) 氰基丙烯酸酯组分;
- (b) 包含聚乙烯和聚乙酸乙烯酯的共聚物的增韧剂;
- (c) 具有至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分, 其具有下式:



其中 R^1 和 R^2 相同或不同并且选自H或Me; 其中X是 C_4 至 C_{30} 烷基链, 并且其中所述链任选地被一个或多个丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯官能团、以及/或者一个或多个 C_1 - C_{10} 烷基基团取代;

- (d) 苜睛组分; 以及
- (e) 酸酐组分。

2. 根据权利要求1所述的氰基丙烯酸酯组合物, 其中, 所述增韧剂包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物基于所述共聚物的总重量包含30重量%的乙酸乙烯酯至95重量%的乙酸乙烯酯。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的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, 所述增韧剂以约2重量%至约25重量%的量存在。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的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, 所述具有至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分以约1.5重量%至约20重量%的量存在, 例如, 基于所述氰基丙烯酸酯组合物的总重量, 以约3重量%至约12重量%、或者约4重量%至8重量%的量存在。

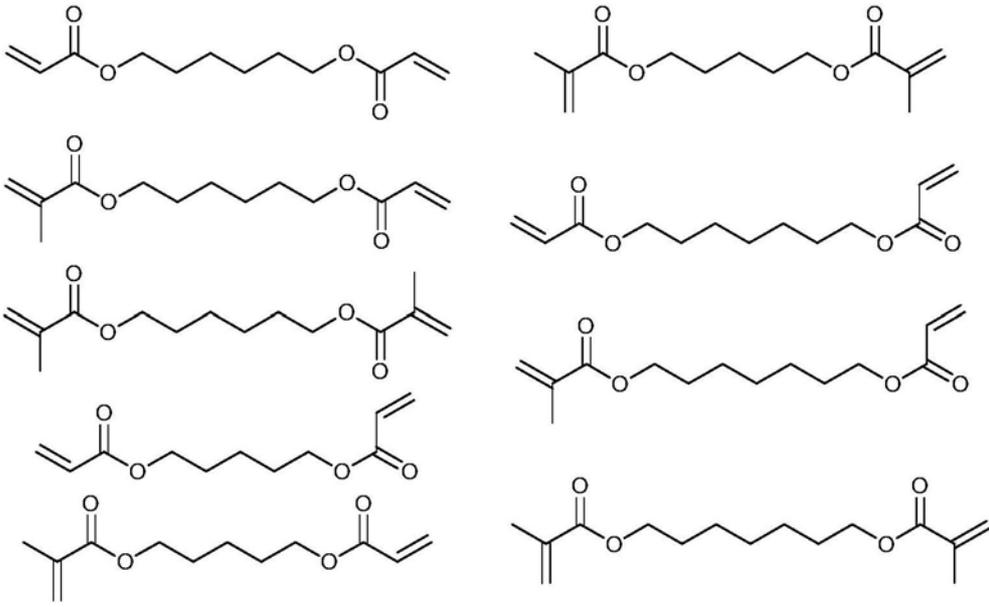
5. 根据前述权利要求中任一项所述的氰基丙烯酸酯组合物, 其中, 基于所述氰基丙烯酸酯组合物的总重量, 所述苜睛组分以约0.01重量%至约10重量%的量存在, 例如, 基于所述氰基丙烯酸酯组合物的总重量, 以约0.1重量%至约3重量%、或者约0.2重量%至约1.2重量%的量存在。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的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, 所述酸酐组分以约0.05重量%至约5重量%的量存在, 例如, 基于所述氰基丙烯酸酯组合物的总重量, 以约0.1重量%至约3重量%、或者约0.2重量%至约1.2重量%的量存在。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的氰基丙烯酸酯组合物, 其中所述氰基丙烯酸酯组分包含乙基-2-氰基丙烯酸酯或烯丙基-2-氰基丙烯酸酯。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的氰基丙烯酸酯组合物, 其中所述氰基丙烯酸酯组分包含乙基-2-氰基丙烯酸酯和烯丙基-2-氰基丙烯酸酯。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的氰基丙烯酸酯组合物, 其中所述具有至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分选自:



10. 根据权利要求9所述的氰基丙烯酸酯组合物,其中所述具有至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分是己二醇二丙烯酸酯。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的氰基丙烯酸酯组合物,其中所述苯腈组分选自3,5-二硝基苯腈、2-氯-3,5-二硝基苯腈、五氟苯腈、2-氟-4-(三氟甲基)苯腈、四氯对苯二甲腈、四氟邻苯二甲腈和四氟间苯二甲腈,优选地所述苯腈组分为四氟间苯二甲腈。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的氰基丙烯酸酯组合物,其中所述酸酐组分是芳族酸酐,例如邻苯二甲酸酐。

13. 根据权利要求1至11中任一项所述的氰基丙烯酸酯组合物,其中所述酸酐是氢化酸酐,例如四氢邻苯二甲酸酐。

14. 固化的根据前述权利要求中任一项所述的氰基丙烯酸酯组合物。

15. 将两个基材粘接在一起的方法,所述方法包括以下步骤:将根据权利要求1至13中任一项所述的氰基丙烯酸酯组合物施用至所述基材中的至少一个,以及将所述基材配合在一起长达足够的时间以容许由所配合的基材之间的所述氰基丙烯酸酯组合物形成粘合剂粘接。

16. 粘接组件,所述粘接组件包含:

具有第一表面的第一基材;

具有第二表面的第二基材;以及

布置在所述第一表面和所述第二表面之间的固化的氰基丙烯酸酯组合物,其中所述组合物在固化之前包含根据权利要求1至13中任一项所述的氰基丙烯酸酯组合物。

氰基丙烯酸酯组合物

背景技术

技术领域

[0001] 本发明涉及含氰基丙烯酸酯的组合物,其在固化时提供改善的耐热性。

[0002] 相关技术的简要描述

[0003] 氰基丙烯酸酯粘合剂组合物是众所周知的,并且广泛用作具有多种用途的速凝瞬干粘合剂。请参见H.V.Coover、D.W.Dreifus和J.T.O'Connor在Handbook of Adhesives中发表的“Cyanoacrylate Adhesives”,27,463-77,I.Skeist编, Van Nostrand Reinhold, New York,第3版(1990)。还请参见G.H.Millet在Structural Adhesives:Chemistry and Technology中发表的“Cyanoacrylate Adhesives”,S.R.Hartshorn编,Plenum Press,New York,第249-307页(1986)。

[0004] 过去,已经努力改善氰基丙烯酸酯组合物的固化产物的耐热性,特别是当暴露于80°C以及更高的温度时。由于固化产物在性质上是热塑性的,所以其往往随着温度的升高而软化,并且当超过材料的T_g时,固化产物开始流动。随着温度进一步升高,降解开始,并且物理性质劣化。结果,已经证明氰基丙烯酸酯的商业应用在可能暴露于升高的温度(elevated temperature)条件下的情况下是棘手的并且因此受到限制。

[0005] 过去已经进行了许多尝试来补救这种情况。

[0006] 美国专利第4,440,910号(O'Connor)通过使用某些有机聚合物作为增韧添加剂而开发使用了橡胶增韧的氰基丙烯酸酯组合物,其中所述有机聚合物在性质上是弹性体的,即,类似橡胶的。因此,该'910专利涉及并要求保护一种可固化的粘合剂,该粘合剂包含以下物质的基本上不含溶剂的混合物:(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。弹性体聚合物选自低级烯烃单体与(i) 丙烯酸酯、(ii) 甲基丙烯酸酯或(iii) 乙酸乙烯酯的弹性体共聚物。更具体地,'910专利指出,作为氰基丙烯酸酯的增韧添加剂,发现丙烯酸橡胶、聚酯氨基甲酸酯、乙烯-乙酸乙烯酯、氟化橡胶、异戊二烯-丙烯腈聚合物、氯亚磺化聚乙烯(chlorosulfinated polyethylene)、以及聚乙酸乙烯酯的均聚物特别有用。

[0007] 在'910专利中将弹性体聚合物描述为丙烯酸的烷基酯的均聚物、或者另一种可聚合的单体(例如,低级烯烃)与丙烯酸的烷基酯或烷氧基酯的共聚物;以及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它不饱和单体包括:二烯烃、反应性的含卤素的不饱和化合物和其它丙烯酸单体(例如丙烯酰胺)。

[0008] 一组弹性体聚合物是丙烯酸甲酯与乙烯的共聚物,其由杜邦公司制造,名称为VAMAC,例如,VAMAC N123和VAMAC B-124。杜邦公司报告说VAMAC N123和VAMAC B-124是乙烯/丙烯酸弹性体的母料。

[0009] 自'910专利提交多年来,Henkel Corporation(作为Loctite Corporation的继承者)已出售了商品名BLACK MAX的橡胶增韧的氰基丙烯酸酯粘合剂产品,该产品采用被称为VAMAC B-124和N123的杜邦材料作为橡胶增韧组分。此外,Henkel过去还出售了透明且大体

上无色的橡胶增韧的氰基丙烯酸酯粘合剂产品,即,LOCTITE 4203、4204和4205,该产品采用杜邦材料VAMAC G作为橡胶增韧组分。尽管VAMAC G既不含有稳定剂也不含有填料,但其确实含有加工助剂。

[0010] 为了努力改善施用于由含氮或硫的化合物(例如,合成橡胶,如氯丁二烯橡胶和EPDM;以及电木(Bakelite))构成的基材的氰基丙烯酸酯的抗湿热性(moisture and thermal resistance),美国专利第5,536,799号公开了一种氰基丙烯酸酯粘合剂组合物,该组合物包含:a) 氰基丙烯酸酯和(b) 至少一种具有醇残基且具有酸残基的双官能或更高官能的酯,例如,三或更高的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,其中所述醇残基是二季戊四醇的残基并且所述酸残基是丙烯酸或甲基丙烯酸的残基。更具体地,双官能或更高官能的酯被报告为(i) 二季戊四醇与丙烯酸或甲基丙烯酸的酯,(ii) 改性醇与丙烯酸或甲基丙烯酸的酯,其中所述改性醇是通过添加内酯(addition of lactone)而改性的二季戊四醇,以及(iii) 二季戊四醇与丙烯酸或甲基丙烯酸的酯和改性醇与丙烯酸或甲基丙烯酸的酯的组合。

[0011] 美国专利第5,288,794号(Attarwala)涉及一种改善的氰基丙烯酸酯单体粘合剂配制物,其中提供了对于提高聚合的粘合剂的耐热性而言有效量的单-、聚-或杂-芳族化合物,所述化合物的特征在于其芳环上的至少三个取代基(substitution),其中两个或更多个取代基是吸电子基团。芳族化合物的实例为:2,4-二硝基氟苯;2,4-二硝基氯苯;2,4-二氟硝基苯;3,5-二硝基苄腈;2-氯-3,5-二硝基苄腈;4,4'-二氟-3,3'-二硝基苯砜;五氟硝基苯甲酮(pentafluoronitrobenzone);五氟苄腈; α,α,α -2-四氟对甲苯腈和四氯对苯二甲腈(tetrachloroterphthalonitrile)。

[0012] 美国专利第3,832,334号描述了包含马来酸酐的氰基丙烯酸酯组合物,据报告该组合物用于制备具有提高的(固化时的)耐热性同时保持快速固化速度的氰基丙烯酸酯粘合剂。

[0013] 美国专利第4,196,271号涉及三羧酸、四羧酸和更高级羧酸或其酸酐,据报告其可用于改善固化的氰基丙烯酸酯粘合剂的耐热性。

[0014] 美国专利第4,450,265号涉及使用邻苯二甲酸酐来改善氰基丙烯酸酯粘合剂的耐热性。更具体地,该'265专利涉及并要求保护一种粘合剂组合物,该粘合剂组合物包含可聚成分,该可聚成分的主要部分包含2-氰基丙烯酸的至少一种酯,其特征在于:该组合物另外还包含一定比例的邻苯二甲酸酐,其对于在暴露于湿气或升高的温度的情况下有利地影响由该组合物形成的粘合剂粘接的强度和/或耐久性而言有效。据报告有效量为组合物的0.1重量%至5.0重量%,例如,0.3重量%至0.7重量%。该'265专利报告了邻苯二甲酸酐相对于其中未使用添加剂的组合物以及其中使用马来酸酐的组合物优越性(尽管在不锈钢搭接剪切的情况下不如在铝的情况下明显)。

[0015] 美国专利第4,532,293号涉及使用二苯甲酮四羧酸或其酸酐来为氰基丙烯酸酯粘合剂提供优异的耐热性。

[0016] 美国专利第4,490,515号涉及含有某些马来酰亚胺或nadimide化合物以改善热强度性质的氰基丙烯酸酯组合物。

[0017] 美国专利第4,560,723号描述了某些氰基丙烯酸酯粘合剂,其含有某种经处理的共聚物增韧剂,以及一种具有某些相容性性质的“维持剂(sustainer)”化合物,据说该化合物在固化的粘合剂热老化时提供改善的韧性保持。各种被取代的芳基化合物被认为是合适

的“维持剂”，包括硝基苯、1,2-二氯苯、1,2,4-三氯苯和溴氯苯。

[0018] 一种在不依靠添加剂化学的情况下改善热稳定性的方式涉及全部或部分地使用烯丙基-2-氰基丙烯酸酯作为氰基丙烯酸酯组分。据信，一旦在发生初始固化之后进行后烘烤(或者作为额外的工艺步骤或作为其中使用其的环境的结果)，烯丙基-2-氰基丙烯酸酯就将通过烯丙基官能团进行交联反应。

[0019] 尽管后烘烤的应用肯定会提供热耐久性显著改善的含烯丙基-2-氰基丙烯酸酯的粘合剂(见图1)，但后烘烤加工并不乏其自身的问题。例如，后烘烤的额外步骤需要增加该工艺的劳力、时间和费用。此外，后烘烤在热形成交联时会导致初始性能的显著损失。该损失被称为“暂时下降(the dip)”，其中在150°C的温度下约一周后发生粘接强度的恢复(见图1)。

[0020] 尽管作出了这些努力，但长期以来一直期望由氰基丙烯酸酯组合物实现更稳健的热和湿度性能。因此，提供另一种解决方案来满足该需求将是非常有利的。

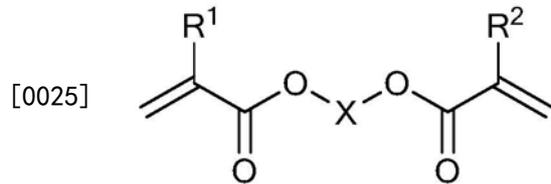
发明内容

[0021] 在一个方面中，本发明提供一种氰基丙烯酸酯组合物，该氰基丙烯酸酯组合物包含：

[0022] (a) 氰基丙烯酸酯组分；

[0023] (b) 包含聚乙烯和聚乙酸乙烯酯的共聚物的增韧剂；

[0024] (c) 具有至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分，其具有下式：



[0026] 其中R¹和R²相同或不同并且选自H或Me；其中X是C₄至C₃₀烷基链，并且其中所述链任选地被一个或多个丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯官能团以及/或者一个或多个C₁-C₁₀烷基基团取代；

[0027] (d) 苜蓿组分；以及

[0028] (e) 酸酐组分。

[0029] 增韧剂可以包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，其基于共聚物的总重量包含30重量%的乙酸乙烯酯至95重量%的乙酸乙烯酯。

[0030] 基于氰基丙烯酸酯组合物的总重量，增韧剂可以以约2重量%至约25重量%的量存在，例如，基于氰基丙烯酸酯组合物的总重量，以约3重量%至约12重量%的量存在。

[0031] 基于氰基丙烯酸酯组合物的总重量，具有至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分可以以约1.5重量%至约20重量%的量存在，例如，基于氰基丙烯酸酯组合物的总重量，以约3重量%至约12重量%、或者约4重量%至8重量%的量存在。

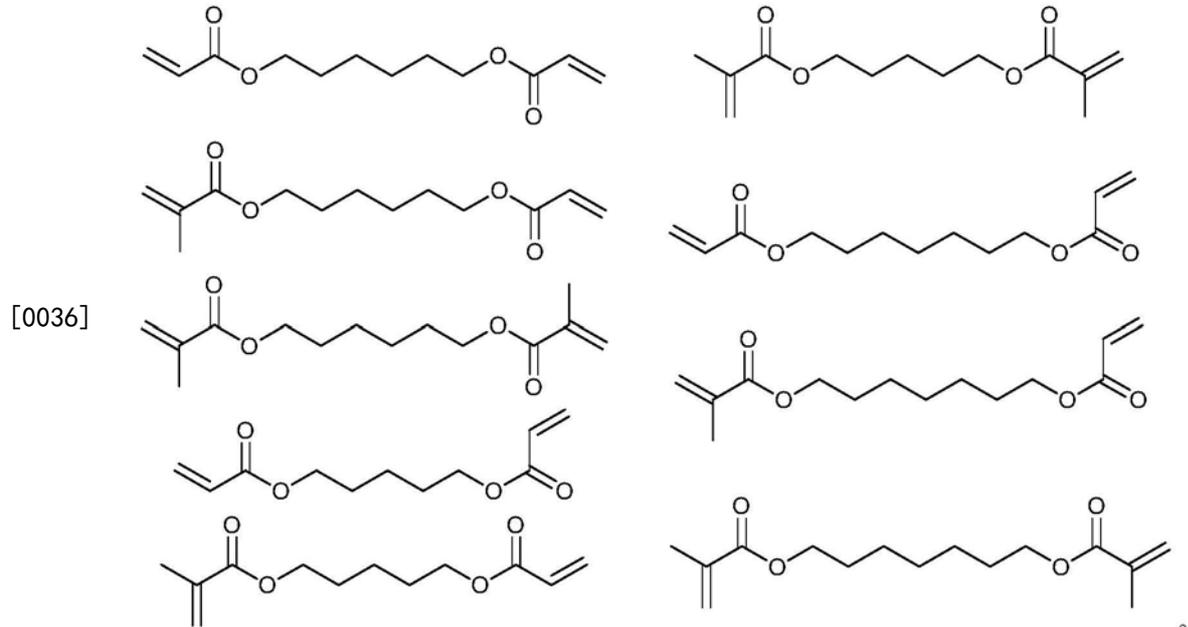
[0032] 基于氰基丙烯酸酯组合物的总重量，苜蓿组分可以以约0.01重量%至约10重量%的量存在，例如，基于氰基丙烯酸酯组合物的总重量，以约0.1重量%至约3重量%、或者约0.2重量%至约1.2重量%的量存在。

[0033] 基于氰基丙烯酸酯组合物的总重量，酸酐组分可以以约0.05重量%至约5重量%

的量存在,例如,基于氰基丙烯酸酯组合物的总重量,以约0.1重量%至约3重量%、或者约0.2重量%至约1.2重量%的量存在。

[0034] 氰基丙烯酸酯组分可以包含乙基-2-氰基丙烯酸酯和/或烯丙基-2-氰基丙烯酸酯。

[0035] 具有至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分可以选自:



[0037] 例如,具有至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分可以是己二醇二丙烯酸酯。

[0038] 苄腈组分可以选自3,5-二硝基苄腈、2-氯-3,5-二硝基苄腈、五氟苄腈、2-氟-4-(三氟甲基)苄腈、四氯对苯二甲腈、四氟邻苯二甲腈和四氟间苯二甲腈,优选地苄腈组分为四氟邻苯二甲腈或四氟间苯二甲腈。

[0039] 酸酐组分可以是芳族酸酐,例如,邻苯二甲酸酐。

[0040] 或者,酸酐可以是氢化酸酐,例如,四氢邻苯二甲酸酐。

[0041] 固化的根据前述权利要求中任一项的氰基丙烯酸酯组合物。

[0042] 在另一个方面中,本发明提供一种将两个基材粘接在一起的方法,该方法包括以下步骤:将根据本发明的氰基丙烯酸酯组合物施用至所述基材中的至少一个,以及将这些基材配合在一起长达足够的时间以容许由所配合的基材之间的氰基丙烯酸酯组合物形成粘合剂粘接。

[0043] 在还有一个方面中,本发明提供一种粘接组件,该粘接组件包含:

[0044] 具有第一表面的第一基材;

[0045] 具有第二表面的第二基材;以及

[0046] 布置在所述第一表面和第二表面之间的固化的氰基丙烯酸酯组合物,其中所述组合物在固化之前包含根据本发明的氰基丙烯酸酯组合物。

附图说明

[0047] 图1示出了在150°C的温度下老化之后,烯丙基-2-氰基丙烯酸酯在喷砂处理的低碳钢上的热性能的X-Y曲线图。在该曲线图中,X是时间(天),Y是粘接强度[N/mm²]。

具体实施方式

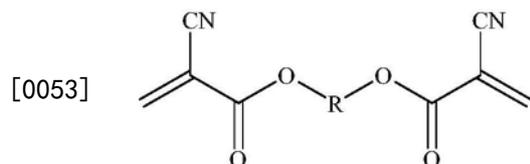
[0048] 氰基丙烯酸酯组分包含至少一种氰基丙烯酸酯单体,该氰基丙烯酸酯单体可以被选择为具有大量的取代基,例如,由 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})-\text{COOR}$ 表示的那些,其中R选自 C_{1-15} 烷基、 C_{2-15} 烷氧基烷基、 C_{3-15} 环烷基、 C_{2-15} 烯基、 C_{6-15} 芳烷基、 C_{5-15} 芳基、 C_{2-15} 烯丙基和卤代烷基基团。令人期望地,氰基丙烯酸酯单体选自以下物质中的至少一种:氰基丙烯酸甲酯、乙基-2-氰基丙烯酸酯、氰基丙烯酸丙酯、氰基丙烯酸丁酯(例如,正丁基-2-氰基丙烯酸酯)、氰基丙烯酸辛酯、氰基丙烯酸烯丙酯、氰基丙烯酸 β -甲氧基乙酯及它们的组合。特别令人期望的氰基丙烯酸酯单体包含乙基-2-氰基丙烯酸酯。合适地,氰基丙烯酸酯单体可以是乙基-2-氰基丙烯酸酯或烯丙基-2-氰基丙烯酸酯。任选地,氰基丙烯酸酯组分包含乙基-2-氰基丙烯酸酯和烯丙基-2-氰基丙烯酸酯。

[0049] 氰基丙烯酸酯组分应该以在以下范围内的量被包含在组合物中:约50重量%至约99.98重量%的范围,令人期望的是总组合物的约70重量%至约90重量%的范围。

[0050] 任选地,氰基丙烯酸酯组合物可以包含多官能氰基丙烯酸酯组分。多官能氰基丙烯酸酯组分为本发明的固化的氰基丙烯酸酯组合物赋予有利的耐热性。

[0051] 多官能氰基丙烯酸酯组分通常是双氰基丙烯酸酯,但也可以是三官能、四官能或五官能的。

[0052] 双氰基丙烯酸酯具有以下结构:



[0054] 其中,R是选自 $(\text{CH}_2)_n$ 的连接基团(linkage)(其中n是2、3、4、5、6、7、8、9、10、11或12),例如,直链或支链的亚烷基。这种双氰基丙烯酸酯可以通过酯交换反应使用适当的二醇以产生“R”的亚烷基中心链段来制备。这些双氰基丙烯酸酯的令人期望的实例包括1,10-癸二醇双氰基丙烯酸酯、1,8-辛二醇双氰基丙烯酸酯和1,6-己烷双氰基丙烯酸酯。产生这种双氰基丙烯酸酯的适当合成方法通常可见于以下文献中:美国专利第3,975,422号(Buck)、第4,012,402号(Buck)和第6,096,848号(Gololobov)以及国际专利公布文本第W0 2010/091975号。

[0055] 多官能氰基丙烯酸酯组分可以在以下范围内的量被包含在组合物中:约5重量%至约30重量%的范围,令人期望的是总组合物的约10重量%至约20重量%的范围。

[0056] 增韧剂包含聚乙烯和聚乙酸乙烯酯的共聚物。根据本发明特别适合使用的试剂是那些包含聚乙烯和聚乙酸乙烯酯的共聚物的试剂,其由Lanxess Limited以商品名LEVAMELT出售。

[0057] 一系列的LEVAMELT试剂是可获得的,包括例如LEVAMELT 400、LEVAMELT 600和LEVAMELT 900。这些试剂中乙酸乙烯酯存在的量不同。例如,LEVAMELT 400代表乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,其基于共聚物的总重量包含40重量%的乙酸乙烯酯。LEVAMELT产品以颗粒形式供应。所述颗粒几乎是无色的并且上面撒有二氧化硅和滑石粉。该产品也可以以商品名LEVAPREN以每包25kg来供应。

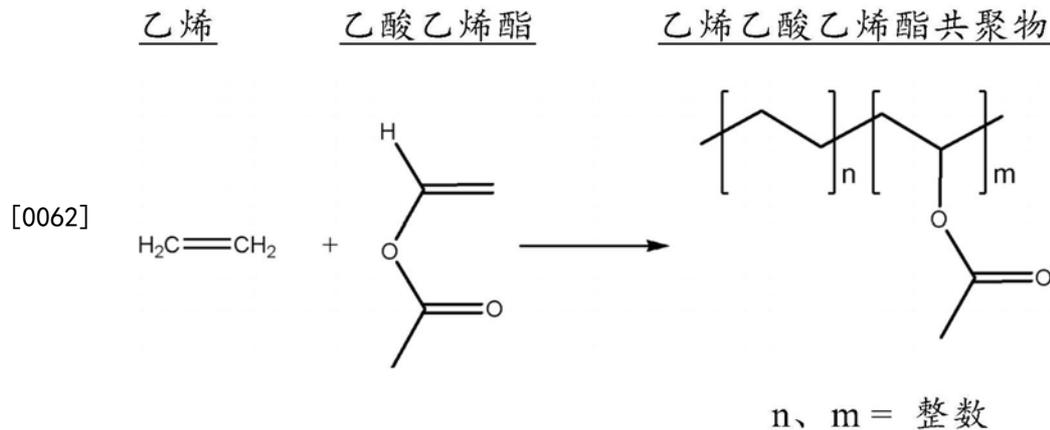
[0058] 使用包含聚乙烯和聚乙酸乙烯酯的共聚物的增韧剂使得不同的氰基丙烯酸酯可

以作为强韧的粘合剂形成。

[0059] 增韧剂可以包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,其基于共聚物的总重量包含30重量%的乙酸乙烯酯至95重量%的乙酸乙烯酯。例如,基于共聚物的总重量,共聚物可以包含约50重量%至约95重量%的乙酸乙烯酯、或约70重量%至约95重量%的乙酸乙烯酯。增韧剂可以包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,其基于共聚物的总重量包含约70重量%的乙酸乙烯酯、或约80重量%的乙酸乙烯酯、或约90重量%的乙酸乙烯酯。

[0060] 根据本发明使用的特别优选的增韧剂包含聚乙烯和聚乙酸乙烯酯的聚合物,其中乙酸乙烯酯基于共聚物的总重量以90重量%的量存在。

[0061] 增韧剂的结构代表如下描绘:



[0063] LEVAMELT弹性体是高性能弹性体。各种品种(grade)的LEVAMELT弹性体可从Lanxess Limited获得。它们比本领域当前使用的其它增韧剂(例如,VAMAC)更容易溶解。它们容易在两种单体中获得,并且在氰基丙烯酸酯中的性能优于VAMAC。LEVAMELT由形成饱和和主链的亚甲基单元以及侧基乙酸酯基团组成。完全饱和的主链的存在表明LEVAMELT是一种特别稳定的聚合物。其不含使常规橡胶容易发生老化反应的任何反应性双键、臭氧和紫外线。饱和的主链使其稳健。

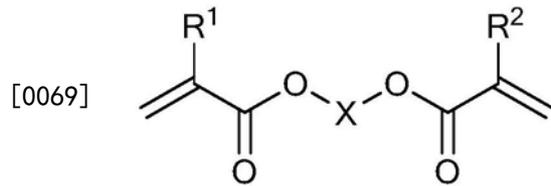
[0064] 进一步地,LEVAMELT弹性体可以在不含大多数VAMAC弹性体所用的任何加工助剂的情况下获得。因此,这些弹性体便于其它单体的使用,其它单体例如为氰基丙烯酸甲酯、乙基-2-氰基丙烯酸酯、氰基丙烯酸丙酯、氰基丙烯酸丁酯、氰基丙烯酸辛酯、氰基丙烯酸烯丙酯、氰基丙烯酸 β -甲氧基乙基酯、氰基丙烯酸炔丙酯及它们的混合物。这允许将不同的氰基丙烯酸酯作为强韧的粘合剂配制。

[0065] LEVAMELT弹性体可以丸剂形式获得,并且比其它已知的弹性体增韧剂更易于配制。此外,这些弹性体比其它已知的弹性体便宜。因此,这些弹性体允许配制更具成本效益的增韧的氰基丙烯酸酯组合物,其中与已知的增韧的氰基丙烯酸酯组合物相比,该组合物提供更好的性能。

[0066] 基于氰基丙烯酸酯组合物的总重量,增韧剂可以以约2重量%至约25重量%的量存在。合适地,基于氰基丙烯酸酯组合物的总重量,增韧剂可以以约2重量%以上的量至约25重量%以下的量存在。基于氰基丙烯酸酯的总重量,增韧剂可以以约2重量%以上(例如,约4重量%或约6重量%或约8重量%或约10重量%)的量存在。合适地,基于氰基丙烯酸酯组合物的总重量,增韧剂可以以约25重量%以下(例如,约20重量%或约18重量%或约16重量%或约14重量%)的量存在。

[0067] 例如,基于氰基丙烯酸酯组合物的总重量,增韧剂可以以约2重量%至约18重量%的量存在,例如,基于氰基丙烯酸酯组合物的总重量,以约4重量%至约16重量%的量、或者以约6重量%至约14重量%的量存在。

[0068] 具有至少两个(甲基)丙烯酸酯组分的组分具有下式:



[0070] 其中 R^1 和 R^2 相同或不同并且选自H或Me;其中X是 C_4 至 C_{30} 烷基链,并且其中所述链任选地被一个或多个丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯官能团以及/或者一个或多个 C_1 - C_{10} 烷基基团取代。

[0071] 任选地, R^1 和 R^2 是甲基。

[0072] X可以是 C_4 烷基链或 C_5 烷基链或 C_6 烷基链或 C_7 烷基链或 C_8 烷基链或 C_9 烷基链或 C_{10} 烷基链或 C_{11} 烷基链或 C_{12} 烷基链。

[0073] 合适地,烷基链具有一个或多个侧基(甲基)丙烯酸酯官能团。

[0074] 具有至少两个(甲基)丙烯酸酯组分的组分可以例如是己二醇二丙烯酸酯或己二醇二甲基丙烯酸酯。

[0075] 基于氰基丙烯酸酯组合物的总重量,具有至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分可以以约1.5重量%以上的量至约20重量%以下的量存在。基于氰基丙烯酸酯组合物的总重量,具有至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分可以以约1.5重量%以上(例如,约3重量%或约4重量%或约5重量%或约6重量%或约8重量%)的量存在。基于氰基丙烯酸酯组合物的总重量,具有至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分可以以约20重量%以下(例如,18重量%或16重量%或14重量%或12重量%或10重量%)的量存在。

[0076] 合适地,基于氰基丙烯酸酯组合物的总重量,具有至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分可以以约2重量%至约14重量%(例如,约3重量%至约12重量%、或约4重量%至约11重量%、或约5重量%至约10重量%)的量存在。

[0077] 基于氰基丙烯酸酯组合物的总重量,苜蓿组分可以以约0.01重量%至约10重量%的量存在。例如,基于氰基丙烯酸酯组合物的总重量,苜蓿组分可以以约0.01重量%以上的量(例如,以0.05重量%或约0.1重量%或约0.2重量%或约0.3重量%或约0.4重量%或约0.5重量%或约1重量%或约2重量%的量)存在。基于氰基丙烯酸酯组合物的总重量,苜蓿组分可以以10重量%以下的量(例如,以约8重量%或6重量%或4重量%或2重量%或1重量%的量)存在。

[0078] 合适地,基于氰基丙烯酸酯组合物的总重量,苜蓿组分可以以约0.1重量%至约3重量%、或约0.2重量%至约1.2重量%的量存在。

[0079] 苜蓿组分合适地是四氟邻苯二甲腈或四氟间苯二甲腈。包含四氟间苯二甲腈的配制物在热老化之后、特别是在120°C下热老化6周之后表现出优异的拉伸强度性能。

[0080] 基于氰基丙烯酸酯组合物的总重量,酸酐组分可以以约0.05重量%至约5重量%的量存在。例如,基于氰基丙烯酸酯组合物的总重量,酸酐组分可以以约0.05重量%以上(例如,约0.1重量%或约0.2重量%或约0.3重量%或约0.4重量%或约0.5重量%或约1重

量%)的量存在。基于组合物的总重量,酸酐组分可以以约5重量%以下(例如,约4重量%或约3重量%或约2重量%或约1重量%)的量存在。

[0081] 合适地,基于氰基丙烯酸酯组合物的总重量,酸酐组分可以以约0.1重量%至约3重量%、或约0.2重量%至约1.2重量%、或约0.3重量%至约1重量%的量存在。

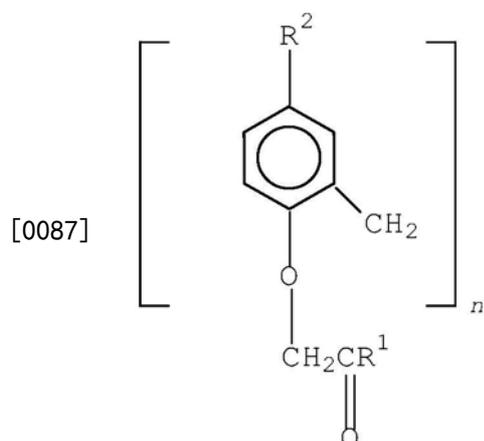
[0082] 还可以添加耐热性赋予剂。在这些试剂中包括的是某些含硫化合物,例如,如美国专利第5,328,944号(Attarwala)中所述的磺酸盐、亚磺酸盐、硫酸盐和亚硫酸盐,其公开内容在此通过援引加入的方式明确地纳入本文。

[0083] 例如,本发明的组合物可以任选地包含赋予耐热性性质的添加剂,例如,2-磺基苯甲酸酐、三乙二醇二(对甲苯磺酸盐)、三氟乙基对甲苯磺酸盐、二甲基二氧杂环戊-4-基甲基对甲苯磺酸盐、对甲苯磺酸酐、甲磺酸酐、1,3亚硫酸丙烯酯(1,3propylene sulfite)、二氧杂硫杂环戊烯二氧化物(dioxathiolene dioxide)、1,8-萘磺内酯(1,8-naphthosultone)、磺内酯1,3-丙烷、磺内酯1,4-丁烯、烯丙基苯砒、4-氟苯基砒、二苯并噻吩砒、双(4-氟苯基)砒、对甲苯磺酸乙酯、三氟甲磺酸酐。

[0084] 本发明的氰基丙烯酸酯组合物中可以包含促进剂,例如,选自杯芳烃和氧杂杯芳烃(oxacalixarene)、硅杂冠醚(silacrown)、冠醚、环糊精、聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化含氢化合物(ethoxylated hydric compound)及它们的组合中的任何一种或多种。

[0085] 在杯芳烃和氧杂杯芳烃中,许多是已知的,并且在专利文献中有过报告。请参见例如美国专利第4,556,700号、第4,622,414号、第4,636,539号、第4,695,615号、第4,718,966号和第4,855,461号,在此将所述专利中每一篇的公开内容通过援引加入的方式明确地纳入本文。

[0086] 例如,对于杯芳烃,在以下结构中的那些杯芳烃可用于本文中:



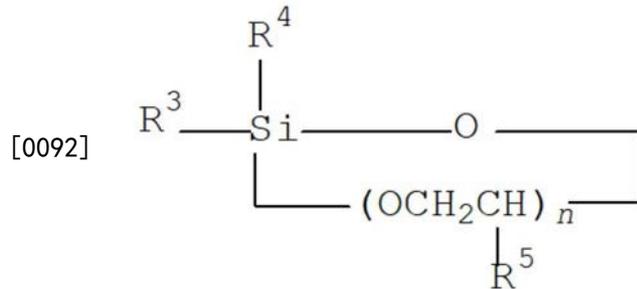
[0088] 其中, R^1 是烷基、烷氧基、被取代的烷基或被取代的烷氧基; R^2 是H或烷基;并且n是4、6或8。

[0089] 一种特别令人期望的杯芳烃是四丁基四[2-乙氧基-2-氧基乙氧基]杯4-芳烃。

[0090] 许多冠醚是已知的。例如,可以在本文中单独地或组合地使用的、或者与其它第一促进剂组合使用的实例包括:15-冠-5、18-冠-6、二苯并-18-冠-6、苯并-15-冠-5-二苯并-24-冠-8、二苯并-30-冠-10、三苯并-18-冠-6、不对称-二苯并-22-冠-6、二苯并-14-冠-4、二环己基-18-冠-6、二环己基-24-冠-8、环己基-12-冠-4、1,2-癸基-15-冠-5(1,2-

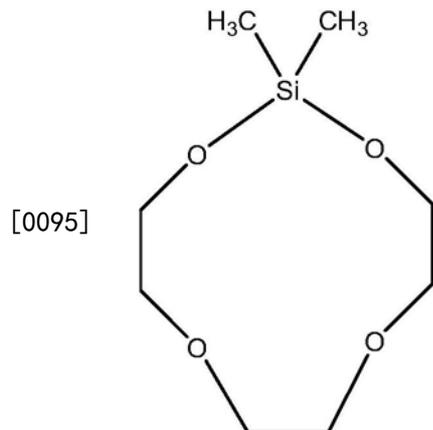
decalyl-15-crown-5)、1,2-萘并-15-冠-5、3,4,5-萘基-16-冠-5、1,2-甲基-苯并-18-冠-6、1,2-甲基苯并-5、6-甲基苯并-18-冠-6、1,2-叔丁基-18-冠-6、1,2-乙烯基苯并-15-冠-5、1,2-乙烯基苯并-18-冠-6、1,2-叔丁基-环己基-18-冠-6、不对称-二苯并-22-冠-6和1,2-苯并-1,4-苯并-5-氧-20-冠-7。请参见美国专利第4,837,260号(Sato),其公开内容通过援引加入的方式明确地纳入本文。

[0091] 在硅杂冠醚中,同样有许多也是已知的,并且在文献中已有报告。例如,典型的硅杂冠醚可以在以下结构中表示:

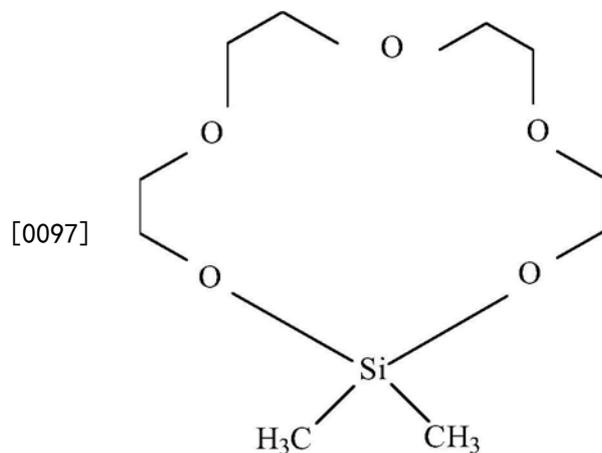


[0093] 其中, R^3 和 R^4 是本身不会引起氰基丙烯酸酯单体聚合的有机基团, R^5 是H或 CH_3 ,并且 n 是1至4的整数。合适的 R^3 和 R^4 基团的实例是R基团、烷氧基基团(例如,甲氧基)和芳氧基基团(例如,苯氧基)。 R^3 和 R^4 基团可以含有卤素或其它取代基,其中一个实例是三氟丙基。然而,不适合作为 R^4 和 R^5 基团的基团是碱性基团,例如,氨基、被取代的氨基和烷基氨基。

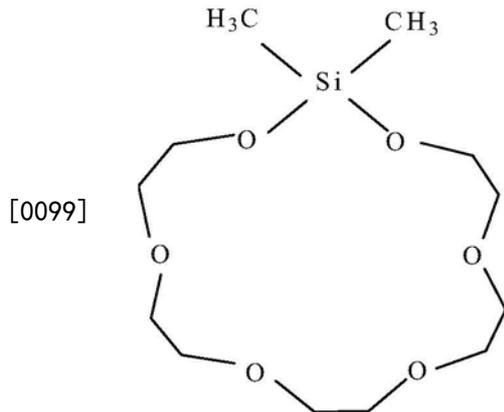
[0094] 可用于本发明组合物中的硅杂冠醚化合物的具体实例包括:



[0096] 二甲基硅杂-11-冠-4;



[0098] 二甲基硅杂-14-冠-5;

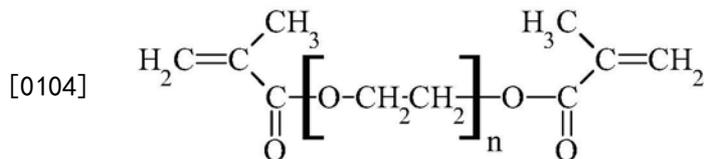


[0100] 以及二甲基硅杂-17-冠-6。

[0101] 请参见例如美国专利第4,906,317号(Liu),在此其公开内容通过援引加入的方式明确地纳入本文。

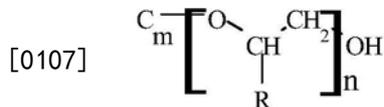
[0102] 许多环糊精可以用于本发明。例如,在美国专利第5,312,864号(Wenz)中描述和要求保护的那些(在此其公开内容通过援引加入的方式明确地纳入本文)作为至少部分地可溶于氰基丙烯酸酯的 α 、 β 或 γ -环糊精的羟基基团衍生物将是适当的选择。

[0103] 例如,适合用于本文中的聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯包括在以下结构内的那些:



[0105] 其中, n 大于3,例如在3至12的范围内,其中 n 特别令人期望地为9。更具体的实例包括PEG 200DMA(其中 n 是约4)、PEG 400DMA(其中 n 是约9)、PEG 600DMA(其中 n 是约14)和PEG 800DMA(其中 n 是约19),其中数字(例如,400)表示分子中除两个甲基丙烯酸酯基团之外的二醇部分的平均分子量,其以克/摩尔的形式表示(即,400g/mol)。特别令人期望的PEG DMA是PEG 400DMA。

[0106] 并且关于乙氧基化含氢化合物(或能够采用的乙氧基化脂肪醇),合适的化合物可以从以下结构内的那些中选择:



[0108] 其中, C_m 可以是线性或支化的烷基或烯基链, m 是1至30(例如,5至20)的整数, n 是2至30(例如,5至15)的整数,并且 R 可以是H或烷基,例如 C_{1-6} 烷基。

[0109] 在上述结构内的材料的市售可得实例包括那些以商标名DEHYDOL由德国Lugwigshafen的BASF SE提供的材料。

[0110] 当使用时,上述结构所包括的促进剂应该以在以下范围内的量被包含在组合物中:约0.01重量%至约10重量%的范围,令人期望的是约0.1重量%至约0.5重量%的范围,并且特别令人期望的是总组合物的约0.4重量%。

[0111] 稳定剂包(stabilizer package)通常也存在于氰基丙烯酸酯组合物中。稳定剂包可以包含一种或多种自由基稳定剂和阴离子稳定剂,其各自的识别信息(identity)和量是本领域普通技术人员熟知的。请参见例如美国专利第5,530,037号和第6,607,632号,在此将所述专利中每一篇的公开内容通过援引加入的方式纳入本文。

[0112] 常用的自由基稳定剂包括氢醌,而常用的阴离子稳定剂包括三氟化硼、三氟化硼合乙醚、三氧化硫(及其水解产物)、二氧化硫和甲磺酸。

[0113] 可以包含其它添加剂以赋予另外的物理性质,例如,改善的耐冲击性(例如,柠檬酸)、厚度(例如,聚甲基丙烯酸甲酯)、触变性(例如,热解硅石)和颜色。

[0114] 这些其它添加剂可以以下量单独地用于本发明组合物中:约0.05重量%至约20重量%,例如约1重量%至15重量%,令人期望地为5重量%至10重量%,当然这取决于添加剂的识别信息。例如,更具体地,柠檬酸可以以5至500ppm、令人期望地为10至100ppm的量用于本发明的组合物中。

[0115] 实施例

表 1					
组分	配制物 (重量%)				
	A	B	C	D	E
2-氰基丙烯酸乙酯	93	80	79	79	79
稳定剂溶液	0.5	1.9	1.9	1.9	1.9
Vamac VSC 5500		10	10	-	-
Levamelt 900		-	-	10	-
聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)	6.5	-	-	-	10
己二醇二丙烯酸酯 (HDDA)		8	8	8	8
四氢邻苯二甲酸酐 (THPA)		0.1	0.1	0.1	0.1
四氟间苯二甲腈 (TFIPN)		-	1	1	1
初始 (MPa)					
GBMS 1周	20.6	21.6	20.2	15.4	19.9
100°C (MPa)					
GBMS 3周	10.5	23.1	25.2	24.5	14.1
GBMS 6周	8.8	24.2	27.8	26.6	14.7
120°C (MPa)					
GBMS 3周	7.3	7.6	24.7	24.4	16
GBMS 6周	4.2	4.4	20.7	25.3	13.4
40°C/98% RH (MPa)					
GBMS 3周	12.3	17.2	17	12.6	14.2
GBMS 6周	12.1	18.3	18.5	9.5	15

[0118] 配制物A是标准的柔性氰基丙烯酸酯配制物,其包含:乙基-2-氰基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯和稳定剂。上述配制物1中使用的稳定剂是甲磺酸和二氧化硫的组合。

[0119] 根据ASTM D1002测定表1的各种组合物的拉伸强度,以使用搭接剪切样品测定粘

合剂的剪切强度。将配制物A至E中的每一种均施用于喷砂处理的低碳钢搭接剪切件 (lap shears) 并制备粘接组件用于热性能评估。

[0120] 在室温下固化1周后测定初始拉伸强度性能。

[0121] 表1示出了现有技术的氰基丙烯酸酯组合物和根据本发明的氰基丙烯酸酯组合物的性能。配制物A是典型的氰基丙烯酸酯组合物,其中PMMA用作增稠剂。在100°C和120°C下的热老化均导致拉伸强度性能显著下降。类似地,在40°C、98%的相对湿度下热老化后的配制物A的拉伸强度性能在3周和6周之后都明显低于初始拉伸强度性能。在100°C下热老化6周导致氰基丙烯酸酯类产品的典型百分比下降到其初始值的约40%,在120°C下热老化6周后维持初始值的约20%。在40°C、98%的相对湿度下的热老化导致维持其初始值的约60%。

[0122] 配制物B显示了在添加与Vamac橡胶和四氢邻苯二甲酸酐组合的己二醇二丙烯酸酯的情况下改善的在100°C下的热老化的益处。然而,在120°C下热老化后没有观察到改善。在配制物C中添加TFIPN显示出在100°C下、并且尤其是在120°C下有显著的改善。

[0123] 尽管与配制物A至C相比,配制物D的初始拉伸强度性能有所降低,但在100°C和120°C下热老化之后,配制物D(其包含Levame1t代替Vamac橡胶)的拉伸强度性能均显示出优异的拉伸强度性能。配制物E(其包含用于替代Vamac和Levame1t增稠剂的PMMA)具有与配制物A至C相当的初始拉伸强度性能,并且尽管在热老化后观察到优于配制物A的改善的拉伸强度性能,但是包含Vamac或Levame1t的配制物在热老化实验中的表现明显更好。

表 2

组分	配制物 (重量%)					
	F	G	H	I	J	K
2-氰基丙烯酸乙酯	87.1	85.1	83.1	85.1	39.6	-
2-氰基丙烯酸烯丙酯	-	-	-	-	41.5	81.1
稳定剂溶液	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
Levame1t 900	4.0	6.0	8.0	8.0	10.0	10.0
己二醇二丙烯酸酯	6.0	6.0	6.0	4.0	6.0	6.0
邻苯二甲酸酐	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
四氟间苯二甲腈	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
初始 (MPa)						
GBMS 1周 固化	18.8	19.2	20.2	20.2	17.7	18.2
100°C						
3周	18.5	20.1	21.5	18.6	18.3	18.3
6周	16.9	19.1	21.0	17.9	18.3	15.9
120°C						
3周	21.1	23.7	25.1	22.1	18.3	10.1
6周	22.4	26.0	23.1	21.1	8.1	9.8
150°C						
3周	1.0	0.0	0.0	0.0	10.8	8.8

[0124]

[0125]	6 周	0.0	0.0	0.0	0.0	15.3	10.4
	40°C/98% RH						
	3 周	20.5	22.6	22.9	21.5	18.4	13.9
	6 周	22.1	19.3	18.5	19.0	16.3	12.5

[0126] 配制物F至H研究了不同水平的LevameIt对热老化的影响。较高水平的LevameIt通常显示出改善的性能,尤其是在100°C下。配制物I考察了HDDA的较低负载量,并且表明6%的配制物显示出相对于对应的4%的配制物改善的老化。

[0127] 配制物J和K表明烯丙基-2-氰基丙烯酸酯对热老化的影响。在150°C下显示出明显的益处,其中基于乙基的配制物没有显示出耐久性。

[0128] 当在本文中结合本发明使用时,词语“包含/包括”和词语“具有/含”用于指定所述的特征、整数、步骤或组分的存在,但不排除一个或多个其它特征、整数、步骤、组分或其组的存在或添加。

[0129] 应理解,为清楚起见而在各单独的实施方案的上下文中进行描述的本发明的某些特征也可以在单个实施方案中组合地提供。相反,为简洁起见而在单个实施方案的上下文中进行描述的本发明的各个特征也可以单独地或以任何合适的子组合来提供。

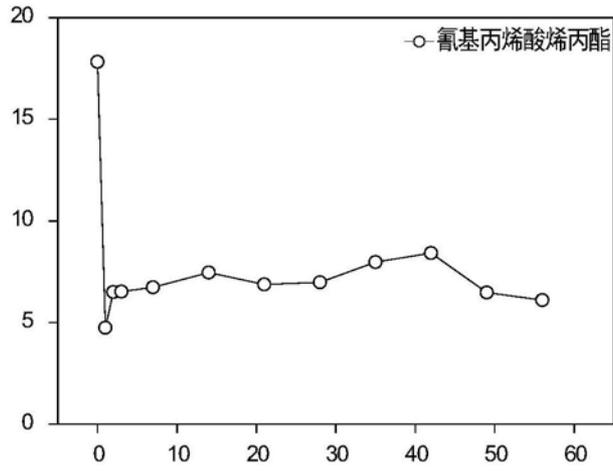


图1