



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112175528 A

(43) 申请公布日 2021.01.05

(21) 申请号 202011093188.0

(22) 申请日 2020.10.14

(71) 申请人 浙江派菲特新材料科技有限公司
地址 315040 浙江省宁波市宁波高新区木
槿路96号5#厂房A2-1

(72) 发明人 林闪光 叶善明 庞涛

(74) 专利代理机构 宁波杭州湾新区大川专利代
理事务所(普通合伙) 33342
代理人 毛翔威

(51) Int. Cl.

C09J 4/04 (2006.01)

C09J 4/02 (2006.01)

C09J 4/06 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

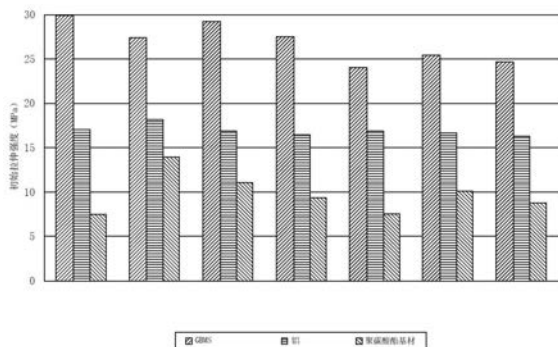
权利要求书1页 说明书16页 附图10页

(54) 发明名称

一种高稳定性瞬干胶及其制备方法

(57) 摘要

本发明是通过提供氰基丙烯酸酯组合物的解决方案,所述氰基丙烯酸酯组合物在固化时提供了改善的热和湿性能,通过概括地讲,通过组合(a)氰基丙烯酸酯组分,(b)由(i)乙烯,丙烯酸甲酯与具有羧酸固化位点的单体结合的反应产物;(ii)乙烯和丙烯酸甲酯的二元共聚物,以及(i)和(ii)的组合,(c)包含至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团,和(d)酸酐组分。本发明还涉及一种将两个基板粘合在一起的方法,该方法包括将如上所述的组合物施加到至少一个基板上,然后将基板配合在一起。此外,本发明还涉及制备本发明组合物的方法。本发明所提供的一种瞬干胶组合物具有增强的热和湿老化性能,在热湿环境下具备高稳定性。



1. 一种瞬干胶组合物,其包含:

(a) 氰基丙烯酸酯组分,

(b) 一种橡胶增韧剂,其由 (i) 乙烯,丙烯酸甲酯与具有羧酸固化位点的单体结合的反应产物, (ii) 乙烯和丙烯酸甲酯的二聚物以及 (i) 和 (ii) 的组合组成,

(c) 含有至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分,和

(d) 酸酐组分;

其中,当在室温下固化的两个基材均由钢构造时,在相对湿度为约98%且暴露于高于120°C的温度约3周的时间后,其初始抗拉强度的约40%得以保留。

2. 根据权利要求1所述的一种组合物,其特征是还包含填料。

3. 根据权利要求2所述的一种组合物,其特征是所述填料选自炭黑,二氧化硅及其组合。

4. 根据权利要求1所述的一种组合物,其特征是所述组合物还包含稳定量的酸性稳定剂和自由基抑制剂。

5. 根据权利要求1所述的一种组合物,其特征是所述橡胶增韧剂的存在量为约1.5重量%至约20重量%。

6. 根据权利要求1所述的一种组合物,其特征是氰基丙烯酸酯组分选自结构 $H_2C=C(CN)-COOR$ 内的材料,其中R选自 C_{1-15} 烷基,烷氧基烷基,环烷基,烯基,芳烷基,芳基,烯丙基和卤代烷基。

7. 根据权利要求6所述的一种组合物,其特征是所述氰基丙烯酸酯组分包括乙基-2-氰基丙烯酸乙酯。

8. 根据权利要求1所述的一种组合物,其特征是所述组合物还包含促进剂组分,其选自杯芳烃,草酸芳烃,硅杂冠,环糊精,冠醚,聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯,乙氧基化的羟基化合物及其组合。

9. 根据权利要求8所述的一种组合物,其特征是所述的杯芳烃是四丁基四[2-乙氧基-2-氧代乙氧基]杯-4-芳烃。

10. 一种将两个基板粘合在一起的方法,包括以下步骤:

将根据权利要求1的组合物施涂到至少一种基材上并将基材彼此配合足够长的时间,以允许由配合的基材之间的组合物形成粘合剂。

11. 一种如权利要求1所述瞬干胶组合物的制备方法,其特征是包括以下的步骤:

提供一种氰基丙烯酸酯组分,一种橡胶增韧剂,该橡胶增韧剂由以下组成:(i) 乙烯,丙烯酸甲酯与具有羧酸固化位点的单体结合的反应产物, (ii) 乙烯和丙烯酸甲酯的二元共聚物,以及 (i) 和 (ii) 的组合,以及含有至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分,并混合以形成组合物。

一种高稳定性瞬干胶及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种瞬干胶,特别是一种高稳定性瞬干胶。同时,本发明中还提供了一种高稳定性瞬干胶的制备方法。

背景技术

[0002] 瞬干胶,即氰基丙烯酸酯粘合剂组合物,因其用途广泛而被公众所熟知。但是,由于瞬干胶在本质上是热塑性塑料,倾向于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,还会随着温度的升高,开始降解并降低物理性能。导致,现有瞬干胶在暴露于高温条件下(≥120℃)使用会非常困难,因此使用受限。

发明内容

[0003] 如上所述,本发明涉及一种瞬干胶,即氰基丙烯酸酯组合物,其在固化时提供改善的热和湿性能。

[0004] 更具体地,一种瞬干胶,包括:(a) 氰基丙烯酸酯组分,(b) 橡胶增韧剂,其由(i) 乙烯,丙烯酸甲酯与具有羧酸固化位点的单体结合的反应产物,(ii) 乙烯和丙烯酸丙烯酯的二聚物,以及(i)和(ii)的组合组成,(c) 含有至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分,和(d) 酸酐组分。

[0005] 其中,氰基丙烯酸酯组分包括至少一种氰基丙烯酸酯单体,其可以选择大量的取代基,例如由H₂C=C(CN)-COOR表示的取代基,其中R选自C₁₋₁₅烷基,C₂₋₁₅烷氧基烷基,C₃₋₁₅环烷基,C₂₋₁₅烯基,C₆₋₁₅芳烷基,C₅₋₁₅芳基,C₂₋₁₅烯丙基卤代烷基。理想地,氰基丙烯酸酯单体选自氰基丙烯酸甲酯,2-氰基丙烯酸乙酯,氰基丙烯酸丙酯,氰基丙烯酸丁酯(例如正丁基1-2-氰基丙烯酸酯),氰基丙烯酸辛酯,氰基丙烯酸烯丙酯,13-甲氧基乙基氰基丙烯酸酯中的至少一种及其组合。特别理想的,氰基丙烯酸酯单体包括2-氰基丙烯酸乙酯。

[0006] 包含在组合物中的氰基丙烯酸酯组分的量应为全部组合物的约50重量%至约99.98重量%;理想的,约70重量%至约85重量%。

[0007] 橡胶增韧组分可以选自以下几种可能性中的一种。一种这样的可能性是乙烯,丙烯酸甲酯与具有羧酸固化位点的单体结合的反应产物。例如,橡胶增韧组分可以是乙烯丙烯酸弹性体,例如可从DupontTM购得,商品名:Vamac,如VAMAC N123和VAMAC B-124。DuPont报道其为乙烯/丙烯酸弹性体的母料。DuPont材料VAMAC G是类似的共聚物,但不含用于提供颜色或稳定剂的填料。VAMAC VCS橡胶看起来像是基础橡胶,VAMAC产品线的其余成员都从中混合而成。VAMAG VCS(也称为VAMAC MR)是乙烯,丙烯酸甲酯与具有羧酸固化位点的单体结合的反应产物,一旦形成,则基本上不含加工助剂,如脱模剂十八烷基胺,复杂的有机磷酸盐酯和/或硬脂酸,以及抗氧化剂,例如取代的苯酚。

[0008] 最近,杜邦公司以商品名VAMAC VMX 1012和VCD 6200向市场提供,它们是由乙烯和丙烯酸甲酯制成的橡胶。据认为,VAMAC VMX 1012橡胶在聚合物主链中几乎没有羧酸,像VAMAC VCS橡胶一样,VAMAC VMX 1012和VCD 6200橡胶基本上不含加工助剂,例如脱模剂十

八烷基胺,复杂的有机磷酸酯和/或硬脂酸,以及抗氧化剂,例如取代的二苯胺。以上,所有这些VAMAC弹性体聚合物都可用于本文。

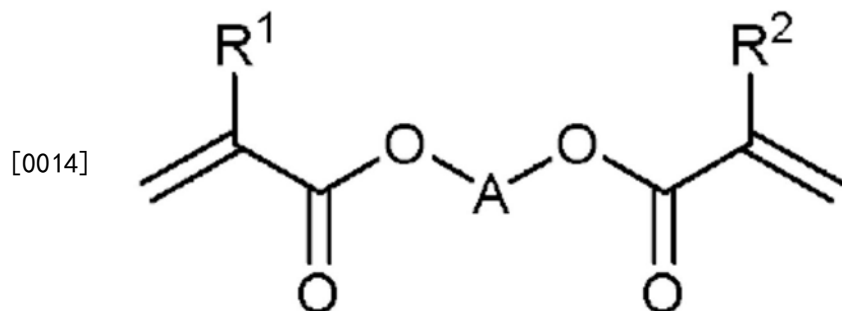
[0009] 在一个变体中,如此形成的反应产物基本上不含加工助剂和抗氧化剂。加工助剂是脱模剂,例如十八烷基胺(由DuPont报告,可从Akzo Nobel以商品名ARMEEN 18D商购购得),复杂的有机磷酸酯(由DuPont报告,可从RT Vanderbilt Co.,Inc.以商品名VANFRE VAM商购获得),硬脂酸和/或聚乙二醇醚蜡。所述抗氧化剂是取代的二苯胺(由DuPont报告,可从Uniroyal Chemical以商品名NAUGARD 445商购获得)。

[0010] 可选择地,橡胶增韧组分是乙烯和丙烯酸甲酯的二聚物。在该替代方案的一种变型中,如此形成的二聚物基本上不含加工助剂和抗氧化剂。当然,橡胶增韧剂可以是前段的反应产物和该段的二聚物的组合,它们中的任一个或两者可以基本上不含加工助剂和抗氧化剂。

[0011] 橡胶增韧组分应以按重量计约1.5%至约20%,例如按重量计约5%至约15%的浓度存在,特别优选约8%至约10%。

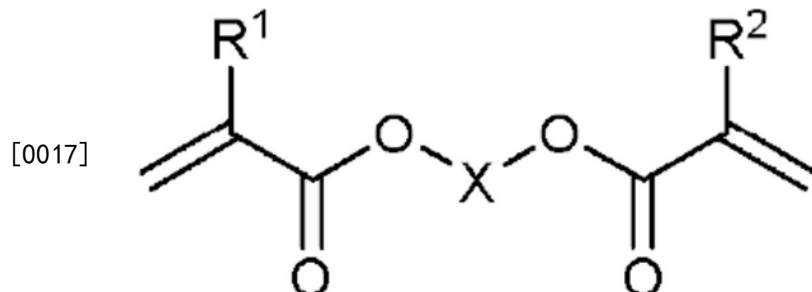
[0012] 包含至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分应该是具有至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的脂族化合物,优选在脂族链的末端,尽管沿着脂族链的侧基是合适的。具体的,可以是己二醇二甲基丙烯酸酯和己二醇二丙烯酸酯,也可以是二三羟甲基丙烷四丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。

[0013] 例如,包含至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分可以具有下式:



[0015] 其中,A是C₄-C₃₀脂族链,其可以任选地包含选自O,N和S的杂原子,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和/或一个或多个的C₁-C₁₀烷基取代;其中R¹和R²可以相同或不同,并且各自任选地选自H和C₁至C₆烷基。

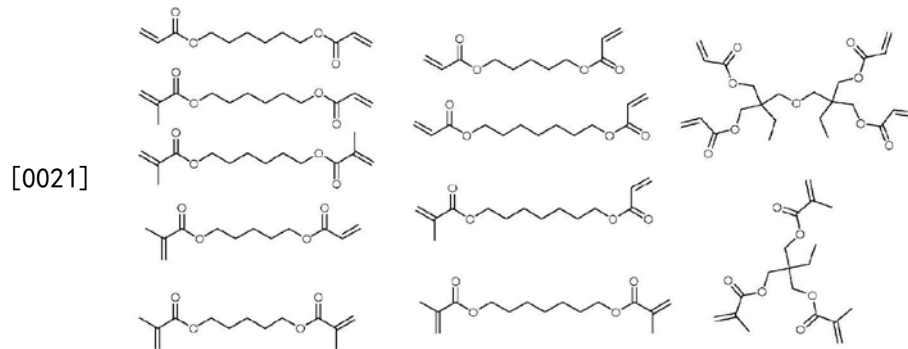
[0016] 适当地,具有至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分具有下式:



[0018] 其中,R¹和R²相同或不同,并且选自H或Me;其中X是C₄-C₃₀烷基链,其可任选地包含选自由O,N和S组成的杂原子,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取代,和/或一个或多个的C₁-C₁₀烷基。

[0019] X可以是C₄至C₃₀烷基链,例如X可以是C₄烷基链,或C₅烷基链,或C₆烷基链,或C₇烷基链,或C₈烷基链或C₉烷基链,或C₁₀烷基链,或C₁₁烷基链,或C₁₂烷基链。

[0020] 具有至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分可以选自:



[0022] 包含至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分应以约0.5重量%至约20重量%,例如约1重量%至约15重量%,约5重量%至约20重量%的浓度存在。10重量%是特别理想的。

[0023] 酸酐组分应该是芳族组分,例如邻苯二甲酸酐或其全部或部分氢化的形式,尽管其他酸酐可以与邻苯二甲酸酐一起使用或不与邻苯二甲酸酐一起使用(或其全部或部分氢化的形式)。

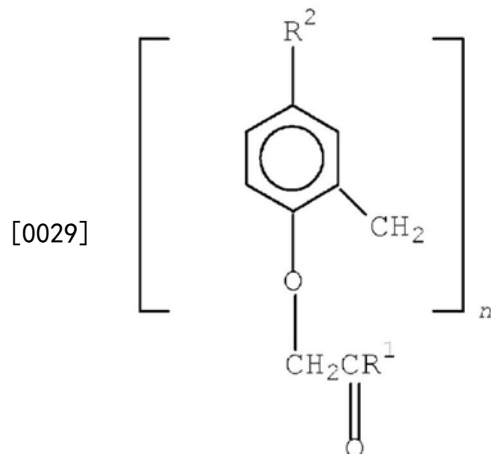
[0024] 酸酐组分的存在浓度应为约0.05重量%至约5重量%,例如约0.1重量%至约1重量%,特别优选约0.5重量%。

[0025] 还可以添加赋予耐热性的试剂。在这些试剂中包括某些含硫化合物,如磺酸盐,亚磺酸盐,硫酸盐和亚硫酸盐。

[0026] 例如,本发明的组合物可任选地包含赋予耐热性的添加剂,例如2-磺基苯甲酸酐,三乙二醇二(对甲苯磺酸酯),三氟乙基对甲苯磺酸酯,二甲基二氧戊烯-4-基甲基对苯二酚-甲苯磺酸盐,对甲苯磺酸酐,甲磺酸酐,1,3-亚硫酸丙烯,二氧杂硫烯二氧化物,1,8-萘磺酸内酯,磺酸内酯1,3-丙烷,磺酸内酯1,4-丁烯,烯丙基苯基砒,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。

[0027] 促进剂可包括在本发明的瞬干胶组合物中,例如选自杯芳烃和草酸芳烃,硅藻土,冠醚,环糊精,聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯,乙氧基化的羟基化合物及其组合中的任何一种或多种。

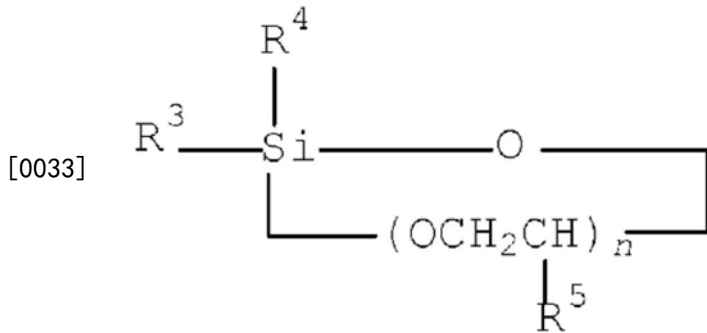
[0028] 例如,对于杯芳烃,以下结构中的芳烃在本文中有用:



[0030] 其中R¹是烷基,烷氧基,取代的烷基或取代的烷氧基;R²是H或烷基;n为4、6或8。

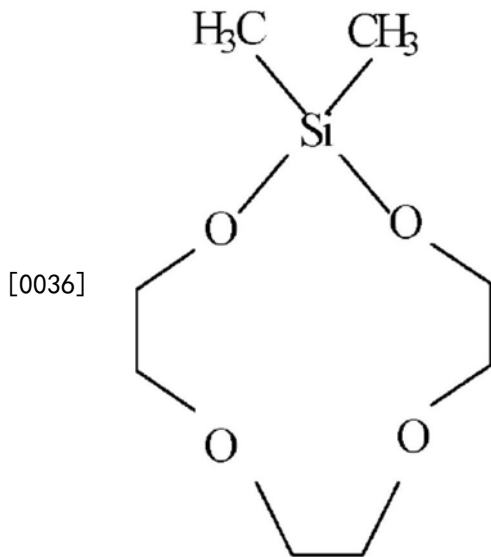
[0031] 一种特别理想的杯芳烃是四丁基四[2-乙氧基-2-氧乙氧基]杯芳烃-4-芳烃。

[0032] 多种冠醚是已知的,具有下式:

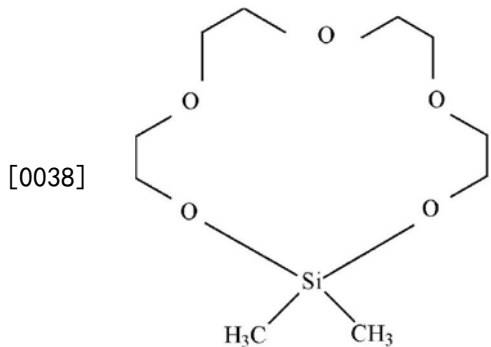


[0034] 可以在本文中单独或组合使用,例如,15冠5、18冠6,二苯并18冠6,苯并15冠5-二苯并24冠8,二苯并30冠10,三苯并18冠-6,1,2-萘-15-冠-5,3,4,5-萘1-16-冠-5,1,2-甲基-苯并-18-冠-6,1,2-甲基苯并-5,6-甲基苯并-18-冠-6,1,2-叔丁基-18-冠-6,1,2-乙烯基苯并-15-冠-5,1,2-乙烯基苯并-18-冠-6,1,2-叔丁基环己基1-18-冠-6,非对称-二苯并-22-冠-6和1,2-苯并-1,4-苯并-5-氧-20-冠-7。

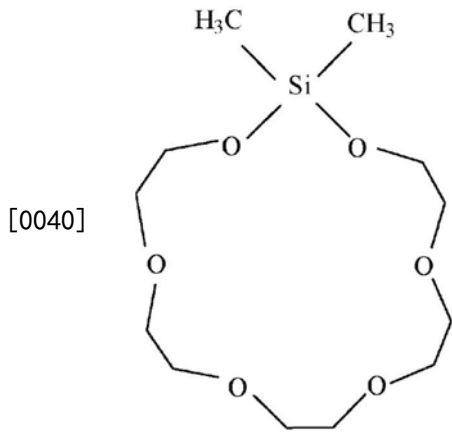
[0035] 在硅藻冠中,许多也是已知的,并且在文献中已有报道。例如,典型的硅杂冠。可用于本发明的组合物中的西葫芦化合物的具体实例包括:



[0037] 二甲基硅杂-11-冠-4;



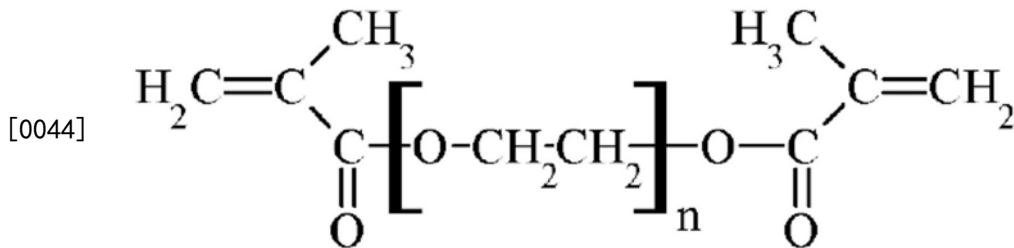
[0039] 二甲基硅杂-14-冠-5;



[0041] 和二甲基硅杂-17-冠-6。

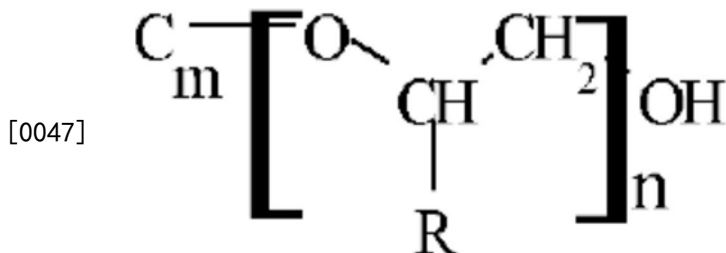
[0042] 许多环糊精可以与本发明结合使用。例如,在美国专利号5,312,864 (Wenz) 中描述和要求保护的那些,其公开内容通过引用明确地并入本文,作为 α 、 β 或 γ -环糊精的羟基衍生物,其至少部分可溶于该化合物中。

[0043] 例如,适用于本文的聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯包括以下结构中的那些:



[0045] 其中n大于3,例如在3至12的范围内,特别希望n为9。更具体的例子包括PEG 200DMA (n约为4), PEG 400DMA (n约为9), PEG 600DMA (n约为14) 和PEG 800DMA (n约为19), 其中数字(例如400)表示除两个甲基丙烯酸酯基团之外的分子的二醇部分的平均分子量,以克/摩尔(即400g/mol)表示。特别理想的PEG DMA是PEG 400DMA。

[0046] 在乙氧基化的羟基化合物(或可以使用的乙氧基化的脂肪醇)中,合适的可以选自以下结构中的那些:



[0048] 其中 C_m 可以是直链或支链的烷基或烯基链,m是1至30之间的整数,例如5至20,n是2至30之间的整数,例如5至15,并且R可以是H或烷基,例如 C_{1-6} 烷基。

[0049] 当使用时,上述结构所包含的促进剂应以按重量计约0.01%至约10%的范围内的量包括在组合物中,如按重量计约0.1%至约0.5%的范围内。理想的是总组合物重量的约0.4%。

[0050] 稳定剂也在瞬干胶组合物中通常被发现。所述稳定剂可以包括一种或多种自由基稳定剂和阴离子稳定剂,身份和数量中的每一个都是本领域普通技术人员众所周知的。

[0051] 常用的自由基稳定剂包括对苯二酚,而常用的阴离子稳定剂包括三氟化硼,三氟化硼醚化物,三氧化硫(及其水解产物),二氧化硫和甲烷磺酸。

[0052] 可以包括其他添加剂以赋予附加的物理性质,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(例如热解法二氧化硅)和颜色。这些其他添加剂可以单独地以按重量计约0.05%至约20%,例如按重量计约1%至15%,优选为5%至10%的量用于本发明组合物中。例如,更具体地,柠檬酸可以在本发明组合物中所使用的量为5至500ppm,优选为10至100ppm。

[0053] 在另一方面,提供了一种将两个基板粘合在一起的方法,该方法包括将如上所述的组合物施加到至少一个基板上,然后将基板配合足够长的时间以使粘合剂能够粘合。对于许多应用而言,基材应在少于约150秒内被组合物固定,并且取决于基材而应少至约30秒。另外,该组合物应在其间已施加的基材上产生剪切强度,以及侧面冲击强度和断裂韧性。

[0054] 在另一方面,提供了一种制备上述瞬干胶组合物方法。该方法包括提供氰基丙烯酸酯组分,丙烯酸酯组分,橡胶增韧组分和包含至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分,并混合以形成瞬干胶(氰基丙烯酸酯)组合物。

附图说明

[0055] 图1显示了喷砂低碳钢(GBMS),铝和聚碳酸酯基材的瞬干胶配方1至7的初始拉伸强度。

[0056] 图2显示了在100°C下随时间老化之后,瞬干胶配方1至7在GBMS上的拉伸强度性能。

[0057] 图3显示了在100°C下热老化3、6和12周后,瞬干胶配方1至7在GBMS上的初始拉伸强度的保留百分比。

[0058] 图4显示了配方1至7在120°C下随时间老化后在GBMS上的拉伸强度性能。

[0059] 图5显示了在120°C下热老化3、6和12周后,瞬干胶配方1至7在GBMS上的初始拉伸强度的保留百分比。

[0060] 图6显示了瞬干胶配方1至7在40°C,98%相对湿度下随时间老化后在GBMS上的拉伸强度性能。

[0061] 图7显示了在40°C,98%相对湿度下热老化3、6和12周后,瞬干胶配方1至7在GBMS上的初始拉伸强度的保留百分比。

[0062] 图8显示了GBMS和不锈钢基底上的瞬干胶配方8至14的初始拉伸强度。

[0063] 图9显示了在40°C,98%相对湿度下热老化之后,瞬干胶配方8至14在GBMS和不锈钢上的初始拉伸强度的保留百分比。

[0064] 图10显示了在65°C,95%相对湿度下热老化2周和6周后,瞬干胶配方8至14在GBMS上的初始拉伸强度的保留百分比。

[0065] 具体的实施例

[0066] 本发明的这些方面将通过下面的实施例进一步说明。

[0067] 本发明提供一种瞬干胶组合物,其包含:

[0068] (a) 氰基丙烯酸酯组分,

[0069] (b) 一种橡胶增韧剂,其由(i) 乙烯,丙烯酸甲酯与具有羧酸固化位点的单体结合的反应产物,(ii) 乙烯和丙烯酸甲酯的二聚物以及(i) 和(ii) 的组合组成,

[0070] (c) 含有至少两个(甲基) 丙烯酸酯官能团的组分,和

[0071] (d) 酸酐成分。

[0072] 本发明的组合物特别适合于粘结钢基材。

[0073] 在一个实施方案中,瞬干胶组分包含乙基-2-氰基丙烯酸乙酯,其存在的量为总组合物的约70重量%至总组合物的约98重量%,例如乙基-2-氰基丙烯酸酯可以以总组合物的约85重量%的量存在。

[0074] 包含至少两个(甲基) 丙烯酸酯官能团的组分可以是1,6-己二醇二丙烯酸酯,并且可以以总组合物的约0.5重量%至约10重量%的量存在。例如,本发明的瞬干胶组合物可以包含按重量计约5%至约10%的1,6-己二醇二丙烯酸酯。

[0075] 酸酐组分可以是四氢邻苯二甲酸酐,并且可以以总组合物重量的约0.1%至约1%的量存在。

[0076] 组合物可以进一步包含稳定剂,例如二氧化硫和甲磺酸。

[0077] 在一个实施方案中,氰基丙烯酸酯组分为乙基-2-氰基丙烯酸酯,酸酐组分为四氢邻苯二甲酸酐,且包含至少两个(甲基) 丙烯酸酯官能团的组分为1,6-己二醇二丙烯酸酯。

[0078] 在一个实施方案中,氰基丙烯酸酯组分的存在按重量计约80%至约90%时,橡胶增韧剂以按重量计约5%至约15%(重量),所述组分包括至少两个(甲基) 丙烯酸酯官能团的存在量为全部组合物的约0.5重量%至约10重量%,酸酐组分的存在量为约0.1重量%至约1重量%。

[0079] 在另一个实施方案中,本发明的瞬干胶组合物还包含用于赋予耐热性的添加剂。例如,本发明的组合物可进一步包含含硫化合物,例如亚硫酸亚乙酯或萘磺酸内酯。

[0080] 用于赋予耐热性的添加剂可以例如以占总组合物的约0.05%至约5%的量存在。例如,添加剂可以以按重量计约1%或约2%的量存在。

[0081] 本发明的组合物可以包含萘磺内酯。本发明的组合物可包含亚硫酸亚乙酯。本发明的组合物可以包含一种或多种赋予热阻的添加剂。例如,组合物可包含亚硫酸亚乙酯和萘磺内酯。

[0082] 期望地,本发明的组合物显示出增强的热性能。有利的是,当本发明的组合物在室温下固化于两个基材(分别由钢制成)之间时,在暴露于约120°C的温度一段时间后,它们保持大于其初始拉伸强度的约40%大约3周。

[0083] 另外,当本发明的组合物在室温下固化的两个基材之间均在室温下固化时,所述两个基材各自由钢制成,在暴露于约40°C的温度后,有利地保持大于其初始拉伸强度的约70%,在约98%的相对湿度下保持约3周的时间。

[0084] 例如,当本发明的组合物在室温下在两个各自由钢制成的基材之间固化时,有利地在暴露于约40%的温度下保留大于其初始拉伸强度的约75%,在相对湿度约98%,持续约3周的时间。

[0085] 本发明提供一种瞬干胶组合物,其包含:

[0086] (a) 氰基丙烯酸酯组分,

[0087] (b) 一种橡胶增韧剂,其由(i) 乙烯,丙烯酸甲酯与具有羧酸固化位点的单体结合

的反应产物, (ii) 乙烯和丙烯酸甲酯的二聚物以及 (i) 和 (ii) 的组合组成,

[0088] (c) 含有至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分, 和

[0089] (d) 酸酐成分;

[0090] 其中, 当在室温下固化的两个基材均由钢构造时, 在相对湿度为约98%且暴露于高于约120°C的温度约3周的时间后, 其初始抗拉强度的约40%得以保留。提供具有增强的热和湿老化性能的瞬干胶组合物是粘合剂工业中长期存在的问题。本发明的组合物提供了针对该需求的解决方案。

[0091] 本发明提供了一种将两个基底粘合在一起的方法, 该方法包括将瞬干胶组合物施加到至少一个基底上, 所述组合物包括:

[0092] (a) 氰基丙烯酸酯组分,

[0093] (b) 一种橡胶增韧剂, 其由 (i) 乙烯, 丙烯酸甲酯与具有羧酸固化位点的单体结合的反应产物, (ii) 乙烯和丙烯酸甲酯的二聚物以及 (i) 和 (ii) 的组合组成,

[0094] (c) 含有至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团的组分, 和

[0095] (d) 酸酐成分。

[0096] 适当地, 至少一个基底由钢制成。希望地, 当固化时, 例如在暴露于高温即高于室温的温度后, 即使在高湿度条件下, 例如在98%相对湿度下, 通过本发明的组合物在两个基材之间形成的结合表现出优异的热老化性能。

[0097] 进行了己二醇二丙烯酸酯 (HDDA) 和各种添加剂对瞬干胶组合物的热湿老化的影响。

[0098] HDDA的添加量为5-10%, 同时添加了四氢邻苯二甲酸酐 (THPA), 以查看湿老化是否可以得到改善。

[0099] 对表1中的各种配方进行了固定时间研究。添加萘磺酸内酯和亚硫酸乙烯酯会导致固定时间略有延迟(表1, 配方2), 而所有其他配方显示出相同或更快的固定时间。

[0100]

氰基丙烯酸酯与己二醇二丙烯酸酯配比 (重量%)							
配方	1	2	3	4	5	6	7
乙醇, 稳定剂, 橡胶增韧剂	100	98	97.5	93	90.5	88	90
乙烯亚硫酸盐	—	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
萘磺内酯	—	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
四氢邻苯二甲酸酐	—	—	0.5	—	—	—	0.5
己二醇二丙烯酸酯	—	—	—	5.0	7.5	10.0	7.5
初始值 (固化: 24HR, RT, MPa)							
GBMS	29.9	27.4	29.2	27.5	24	25.4	24.6
铝	17	18.1	16.8	16.4	16.8	16.6	16.2
聚碳酸酯	7.4	13.9	11	9.3	7.5	10	8.7
固定值(秒)							
铝	30-45	45-60	30-45	15-20	10-15	20-30	30-45
100°C (MPa)							
100°C GBMS 3 周	8.7	11.4	11.1	19.1	17.1	19.0	18.1
保留百分比	29	42	38	69	71	75	74
100°C GBMS 6 周	8.0	12.1	11.3	14.9	12.3	11.8	19.2
保留百分比	27	44	39	54	51	46	78
100°C GBMS 12 周	0.5	6.4	5.5	6.1	3.9	5.8	4.2
保留百分比	2	23	19	22	16	23	17

120°C (MPa)							
120°C GBMS 3 周	5.5	13.2	12.6	12	14.1	10.8	10.7
保留百分比	18	48	43	44	59	43	43
120°C GBMS 6 周	3.5	11.2	11.5	10.6	9.4	8.5	11.3
保留百分比	12	41	39	39	39	33	46
120°C GBMS 12 周	0.5	6.4	5.5	6.1	3.9	5.8	4.2
保留百分比	2	23	19	22	16	23	17
40°C/98%相对湿度 (MPa)							
[0101] 40°C/98%相对湿度 GBMS 3 周	9.9	9.5	15.9	8	8.1	8.5	18.9
保留百分比	33	35	54	29	34	33	77
40°C/98%相对湿度 GBMS 6 周	10.0	8.3	12.3	8.5	9.4	10.5	18.0
保留百分比	33	30	42	31	39	41	73
40°C/98%相对湿度 GBMS 12 周	10.2	8.5	8.1	7.1	7.6	7.7	14.8
保留百分比	34	31	28	26	32	30	60

[0102] 配方1是标准的柔性CA配方,其包括:

[0103] 乙基-2-氰基丙烯酸乙酯,一种橡胶增韧剂,包括(i) 乙烯,丙烯酸甲酯与具有羧酸固化位点的单体结合的反应产物,(ii) 乙烯和丙烯酸甲酯的二元共聚物,以及(i) 和(ii) 和稳定剂。上面的配方1中使用的橡胶剂是以商品名VAMAC VCS 5500提供的。上面的配方1中使用的稳定剂是甲烷磺酸和SO₂的组合。配方2至7包括以所提供的重量百分比加上另外的添加剂的配方1。

[0104] 图1显示了在GBMS,铝和聚碳酸酯上的各种CA配方的初始拉伸强度。

[0105] 拉伸强度根据汉高(Henkel) STM 700测定,用于使用搭接剪切样品测定粘合剂的剪切强度。

[0106] 初始抗张强度通常与对照样品(配方1)相似。添加亚硫酸亚乙酯和萘磺酸内酯可改善聚碳酸酯的粘合性,而高含量的HDDA则可导致GBMS的初始拉伸强度小幅下降。

[0107] 图2显示了各种瞬干胶配方在100°C下老化的GBMS上的拉伸强度。

[0108] 添加亚硫酸亚乙酯和萘磺内酯的益处是显而易见的。在没有添加剂的情况下,对照样品(配方1)在12周后保持其初始拉伸强度的约22%,而包含亚硫酸亚乙酯和萘磺酸内酯组合的配方(配方2和3)在12周后则保持其初始拉伸强度的约40%。

[0109] 添加的5%HDDA(配方4)在1000小时后显示出约55%的极佳保留率,但是,在12周后,该保留率降至约40%;因此获得了与配方2和3相似的拉伸强度保持率。

[0110] 当在100°C下老化的GBMS上测定时,包含7.5%HDDA,THPA,亚硫酸亚乙酯和萘磺酸内酯的配方7的拉伸强度特别高。

[0111] 图3显示了当在100°C下热老化3、6或12周后在GBMS上评估时,配方1至7的初始拉伸强度的保留百分比。

[0112] 1000小时(6周)后,配方7保持其原始抗张强度的约75%,并且令人印象深刻的是,在2000小时(12周)后,配方7保持其原始强度:抗张强度的约65%。图4显示了在120°C下老化的GBMS上的各种瞬干胶配方的拉伸强度。

[0113] 图5显示了在120°C下热老化3、6或12周后,在GBMS上评估的配方1至7的初始拉伸强度的保留百分比。

[0114] 配方2至7中的每一个在1000小时后保持约40%的初始拉伸强度,在2000小时后保持约20%的初始拉伸强度。相反,不包含任何添加剂的配方1在1000小时后保持12%的初始拉伸强度,而在2000小时后仅保留2%的拉伸强度。

[0115] 有利地,与不存在所述添加剂的相应瞬干胶配方相比,存在于配方2至7中的添加剂显着提高了初始拉伸强度的保留百分比。

[0116] 在潮湿老化之后也评估了配方1至7。在40°C,98%相对湿度下热老化后,在GBMS基材上确定每种配方的拉伸强度。潮湿条件下热老化后的抗张强度评估结果如图6所示。

[0117] 两者都含有四氢邻苯二甲酸酐(THPA)的配方3和7在500小时后显示出良好的强度保持性。此后,与配方7的拉伸强度相比,配方3(仅包含THPA的配方)的拉伸强度显着下降。

[0118] 配方5,其包含7.5%的己二醇二丙烯酸酯,在GBMS基底上在40°C,98%相对湿度下加热500小时后保持了34%的初始拉伸强度。该初始拉伸强度水平在2000小时后基本保持。

[0119] 图7显示了在GBMS基底上在98%的相对湿度下于40°C加热老化后,对于配方1至配方7中的每种配方保留的初始拉伸强度的百分比。

[0120] 配方7在1000小时后显示出约75%的初始拉伸强度保留率,在2000小时后显示出约60%的初始拉伸强度保留率。

[0121] 四氢邻苯二甲酸酐(THPA)和己二醇二丙烯酸酯(HDDA)的组合当作为添加剂包含在瞬干胶组合物中时,似乎具有协同作用,因为配方7的拉伸强度保持率明显更高,它包含两种添加剂,而配方3或5除外,其包括一个而不是两个添加剂。

[0122] 优选地,配方7在2000小时后保持其初始拉伸强度约为60%。对于没有THPA和HDDA的任何配方,此初始拉伸强度保持率水平均远高于相同持续时间。实际上,在相同条件下测试时,该保留水平约为配方1至6获得的值的两倍。

[0123] 随后进行了进一步的研究,以研究使用包含HDDA和THPA的瞬干胶配方实现的湿润老化(见表2)。

[0124] 除了检查不同水平的HDDA的作用外,制备了许多配方,它们改变了THPA,亚硫酸亚乙酯和萘磺酸内酯的含量。

[0125]

表 2 — 氰基丙烯酸酯与己二醇二丙烯酸酯配比 (重量%)							
配方	8	9	10	11	12	13	14

[0126]

乙醇, 稳定剂, 橡胶增韧剂	100.0	92.0	91.0	91.0	92.5	90.0	87.5
乙烯亚硫酸盐	—	—	1.0	—	1.0	1.0	1.0
萘磺酸内酯	—	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0
四氢邻苯二甲酸酐	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
1,6-己二醇二丙烯酸酯	—	7.5	7.5	7.5	5.0	7.5	10.0
初始值							
GBMS	23.7	25.4	21.4	22.7	22.1	22.8	21.5
不锈钢	13.1	9.9	9.5	10.9	11.0	13.1	11.0
40°C/98%相对湿度 3周							
GBMS	9.3	19.6	20.6	17.3	19.8	19.2	19.0
保留百分比	39	77	96	76	90	84	88
40°C/98%相对湿度 6周							
GBMS	9.1	19.3	16.0	19.4	19.6	17.2	19.2
保留百分比	38	76	75	85	89	75	89
不锈钢	2.0	11.2	9.2	9.5	10.6	10.1	11.0
保留百分比	15	113	97	87	96	77	100
40°C/98%相对湿度 12周							
GBMS	10.2	22.1	16	19.8	15.5	17.1	19.7
保留百分比	43	87	75	87	70	75	92
不锈钢	2.8	9.0	9.9	9.8	6.5	9.6	11
保留百分比	21	91	104	90	59	73	100
65°C/95%相对湿度 2周							
GBMS	7.7	20.9	9.3	19.7	12.6	13.4	17.6

	保留百分比	32	82	43	87	57	59	82
	65°C/95%相对湿度 6周							
[0127]	GBMS	7.1	15.8	4.9	18.9	3.5	4.3	6.8
	保留百分比	30	62	23	83	16	19	32

[0128] 配方9至14包括配方8在所提供的重量百分比加另外的添加剂。

[0129] 研究了每种配方在GBMS和不锈钢(SS)上的初始拉伸强度。

[0130] 在表1和表2的相应配方之间观察到轻微变化,但是,本领域技术人员将理解,这种变化可归因于例如实验室条件,粘合剂年龄和所用样品的轻微变化。通常,对于不同的钢基材,每种配方的初始拉伸强度没有明显变化(参见图8)。图9显示了在40°C,98%相对湿度下热老化后,配方8-14在GBMS和不锈钢上的初始拉伸强度的保留百分比。

[0131] 期望地,在GBMS以及不锈钢基底上观察到优异的湿润老化。与配方8相比,配方9-14在GBMS上在40°C,98%相对湿度下,1000小时后保持其初始强度的约80%。

[0132] 对于不锈钢基底,初始拉伸强度的保留百分比甚至更好,其中配方9-14的保留百分比在40°C,98%相对湿度下1000小时后的初始值的75-115%;与对照样品相比,配方8在相同的热和湿暴露后仍保持初始拉伸强度值的约17%。

[0133] 在GBMS上测试配方在65°C,95%的相对湿度下的热老化后初始拉伸强度的保留百分比(参见图10)。对照配方8在1000小时后保持其初始拉伸强度的约30%。

[0134] 配方9和11表现出优异的耐久性。包含7.5%HDDA和0.5%THPA的配方9在1000小时后保持其初始拉伸强度的约60%,而还包含1%萘磺酸内酯的配方11在1000小时后保留其初始拉伸强度的约85%。

[0135] 包含亚硫酸乙烯酯的配方的初始拉伸强度的保持显著低于包含HDDA和THPA但不含亚硫酸乙烯酯的那些配方的初始拉伸强度。因此,当在95%相对湿度下于65°C热老化后,在GBMS基材上进行测试时,亚硫酸亚乙酯的添加会对湿老化结果产生不利影响。

[0136] 有利地,在GBMS上,对于包含HDDA和THPA的瞬干胶配方,观察到了优异的湿润老化。萘磺酸内酯的加入进一步改善了湿热老化后观察到的初始拉伸强度的保留百分比。虽然在65°C,相对湿度为95%的条件下进行热老化时,亚硫酸亚乙酯的添加被证明是有害的,但在40°C,相对湿度为98%的条件下进行热老化时,情况并非如此,其中初始拉伸强度的保留百分比在1000小时后,在GBMS和不锈钢基材上观察到的值在80%到100%之间。

[0137] 配方9包含THPA和HDDA作为添加剂,并且由于所述添加剂而在湿热老化之后的初始拉伸强度保持率是清楚的。与对照样品相比,配方9保留了在40°C,98%相对湿度下经过3周的热老化后,GBMS基材观察到的初始拉伸强度的大约两倍。在热老化6和12周后也观察到这种趋势。

[0138] 在不锈钢基材上对配方9观察到的初始拉伸强度的百分比甚至更显著,基本上保持了初始强度,甚至在40°C,98%相对湿度下热老化,不锈钢基材6周后甚至观察到拉伸强度的增加。

[0139] 因此,瞬干胶组合物包含:(a) 氰基丙烯酸酯组分,(b) 橡胶增韧组分,其由以下组成:(i) 乙烯,丙烯酸甲酯与具有羧酸固化位点的单体结合的反应产物,(ii) 二元共聚物乙

烯和丙烯酸甲酯,以及 (i) 和 (ii) 的组合, (c) 当包含至少两个 (甲基) 丙烯酸酯官能团的组分 (例如 HDDA) 和 (d) 酸酐组分 (例如 THPA) 时在室温下固化的两个基材之间均由钢制成, 在 98% 的相对湿度下于 40°C 加热老化后, 具有出色的初始拉伸强度保持率。所述组合物有利地在 98% 相对湿度下在 40°C 下热老化约 3 周后, 保留大于约 75% 的初始拉伸强度。另外, 在暴露于约 120°C 的温度约 3 周的时间后, 所述组合物保留大于初始拉伸强度的约 40%。

[0140] 在表 3 中显示了包含赋予热阻的添加剂的组合物的初始拉伸强度和热性能。

[0141]

表 3

	15	16	17	18	19	20	21
乙基 CA	77.9	76.9	76.9	76.9	76.9	76.9	76.9
BF ₃ 原液	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
乙烯丙烯酸酯弹性体 VSC 5500	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
四氢邻苯二甲酸酐	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
HDDA MW 226	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
1,3-亚丙基丙烯	—	1.0	—	—	—	—	—
1,8-萘磺酸内酯	—	—	1.0	—	—	—	—
磺内酯 1,3-丙烷	—	—	—	1.0	—	—	—
[0142] 四氟间苯二甲腈	—	—	—	—	1.0	—	—
五氟苜腈	—	—	—	—	—	1.0	—
五氟硝基苯	—	—	—	—	—	—	1.0
初始拉伸强度 (GBMS) 24HR RT							
GBMS 1 周 RT 固化	18.4	16.9	20.4	15.6	17.9	18.8	17.8
老化 100°C							
3 周	27.2	25.1	24.8	27.5	27.7	25.9	24.3
6 周	26.5	26.8	26.5	28.2	28.5	26.2	22.9
老化 120°C							
3 周	11.7	23.7	22.4	21.7	26.4	24.7	22.0
6 周	5.7	15.0	15.4	10.9	21.9	17.9	11.0

[0143] 在 GBMS 基底上的所述配方在 120°C 下热老化 3 周后, 对于配方 16 至 21 测得的热性能

特别好。此外,包含1.0重量%的四氟间苯二甲腈的配方19表现出优异的热性能,在120℃下热老化6周后表现出约22MPa的拉伸强度。

[0144] 进一步的瞬干胶组合物被提供在表4。

表 4					
	22	23	24	25	26
乙基 CA	80	79.0	59.0	39.0	—
烯丙基 CA	—	—	20.0	40.0	81.1
BF ₃ (30ppm)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
乙烯丙烯酸酯弹性体 VSC 5500	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
HDDA MW 226	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
四氢邻苯二甲酸酐	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
五氟苜腈	—	1.0	1.0	1.0	1.0
初始值					
GBMS 1 周 RT 固化	21.6	20.2	18.0	17.5	15.8
100℃					
3 周	23.1	25.2	28.5	28.4	23.2
6 周	24.2	27.8	29.6	28.5	23.8
120℃					
3 周	7.6	24.7	23.8	17.2	23.4
6 周	4.4	20.7	15.5	13.8	11.2
150℃					
3 周	—	3.6	6.7	12.1	8.7
6 周	—	5.4	7.9	12.1	9.4
160℃					
3 周	—	3.5	4.8	12.8	11.2
6 周	—	3.1	4.1	8.9	13.3

[0145]

[0146] 当在室温下固化1周后在GBMS基底上测量时,配方22和23被证明具有最大的初始拉伸强度。

[0147] 配方22与配方23的性能比较表明,在本发明的组合物中掺入了耐热赋予剂四氟间苯二甲腈。

[0148] 包含烯丙基CA的配方24和25也被证明是有效的,在100℃下热老化3周和6周后观察到拉伸强度的增加。

[0149] 包含烯丙基CA作为氰基丙烯酸酯组分的配方26在室温下固化1周后在GBMS基材上具有约16MPa的初始拉伸强度。在100℃下热老化3周和6周后,拉伸强度均得到改善。另外,在120℃下热老化3周后,所述配方的拉伸强度为约23MPa。

[0150] 当在本文中参考本发明使用时,词语“包括/包含”和词语“具有/包含”被用于指定所陈述的特征,整数,步骤或组件的存在,但不排除存在或添加一个或多个其他特征,整数,步骤,组成部分或组。

[0151] 应当理解,为清楚起见,在单独的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中组合提供。相反,为简洁起见,在单个实施例的上下文中描述的本发明的各种特征也可以单独地或以任何合适的组合来提供。

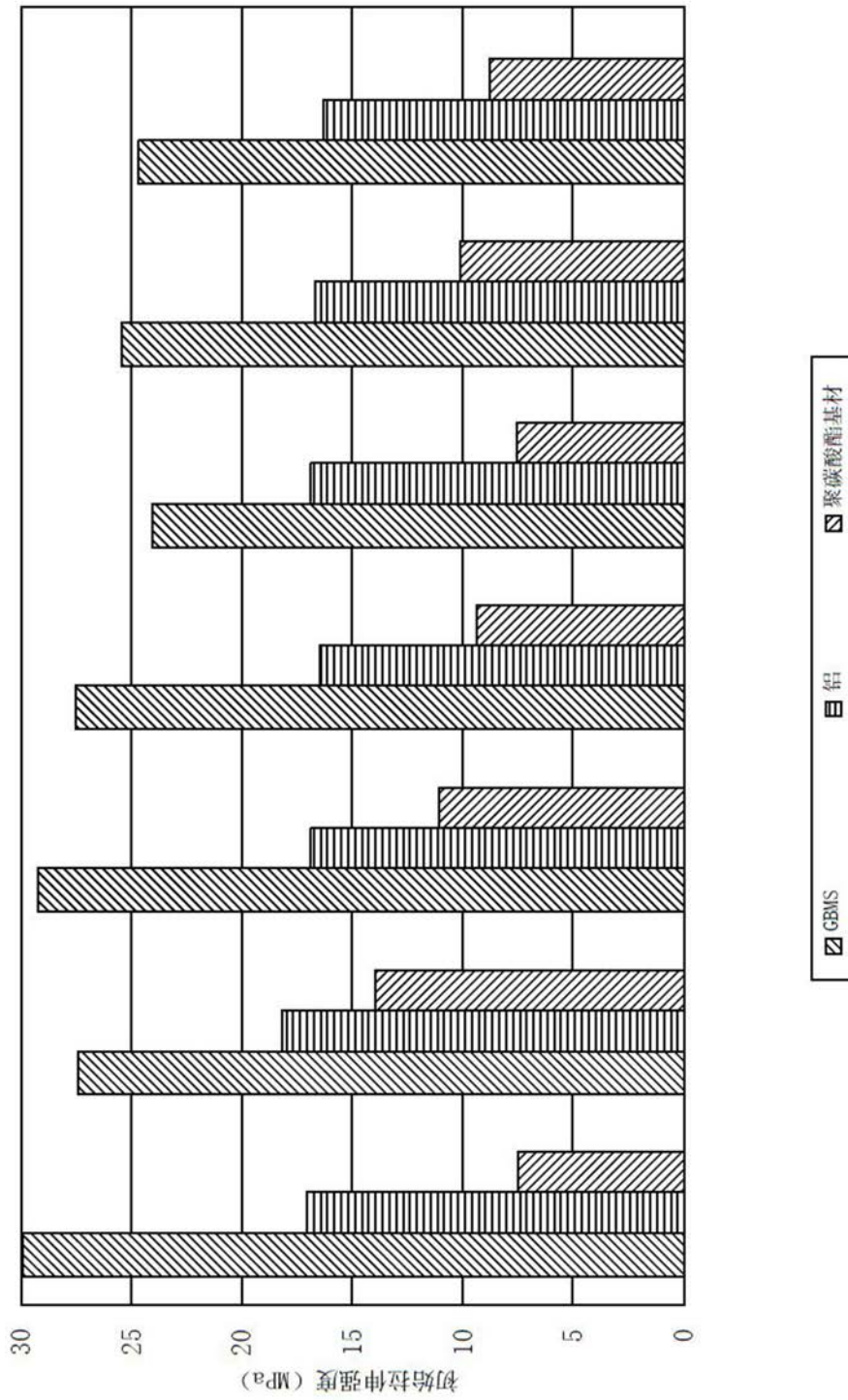


图1

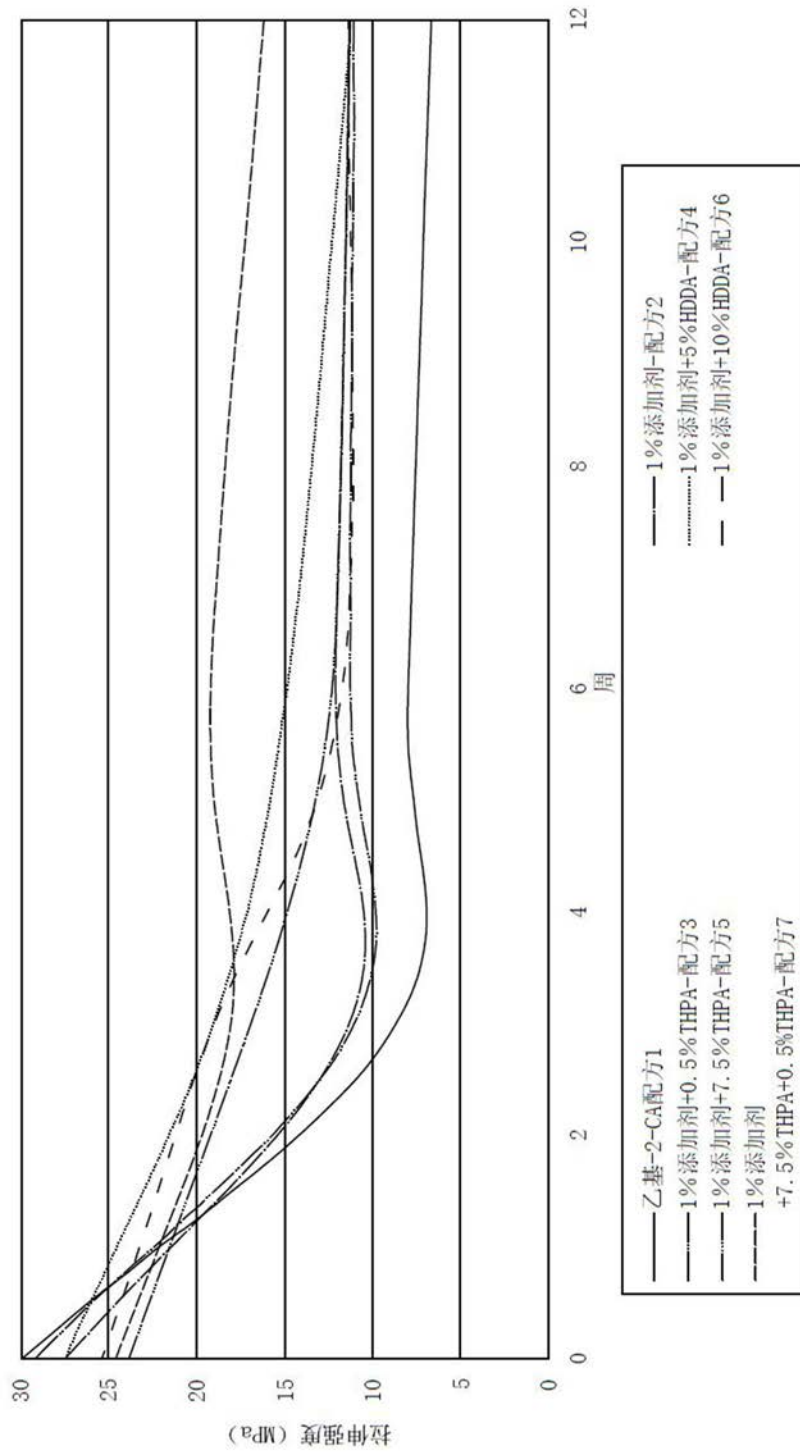


图2

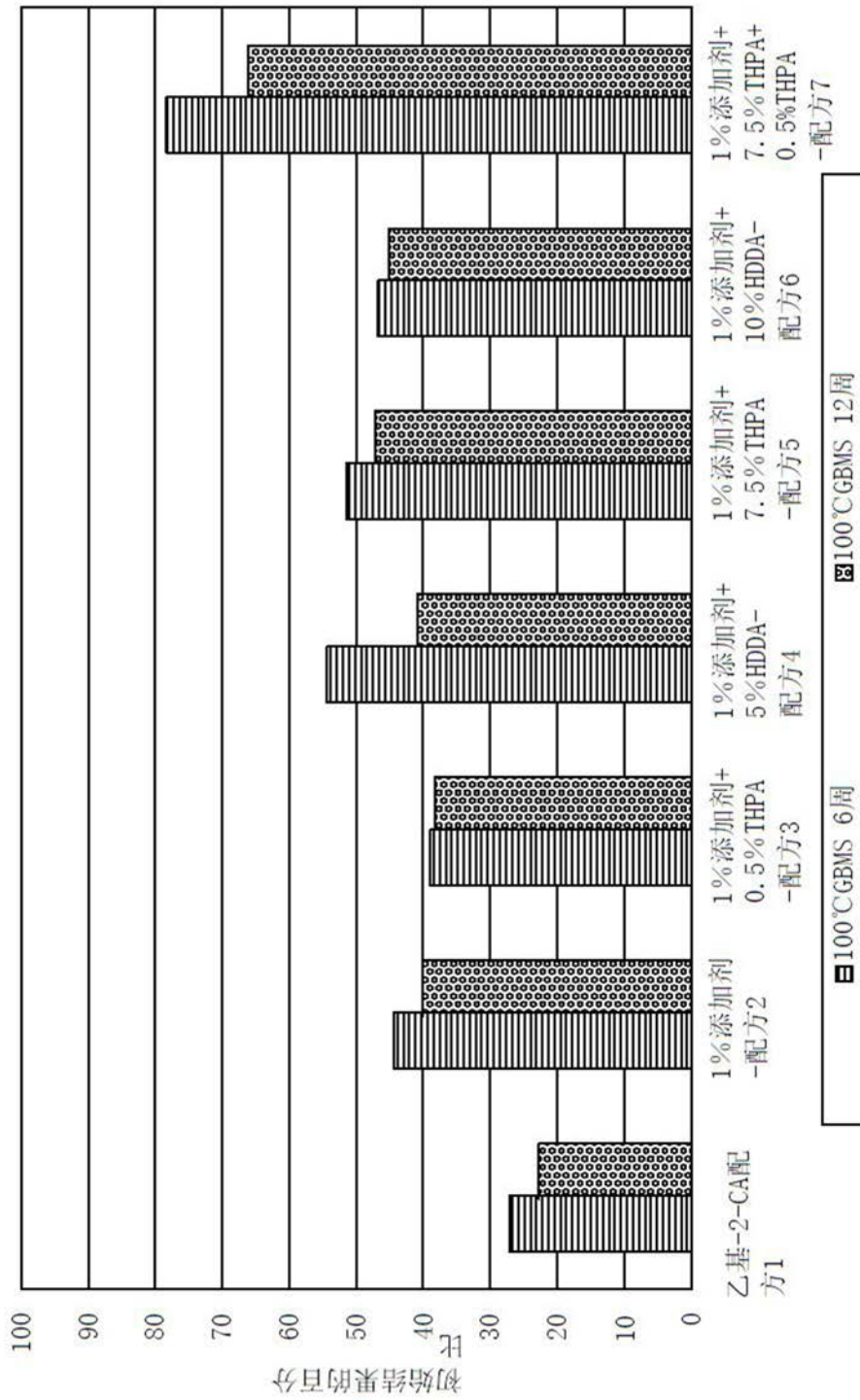


图3

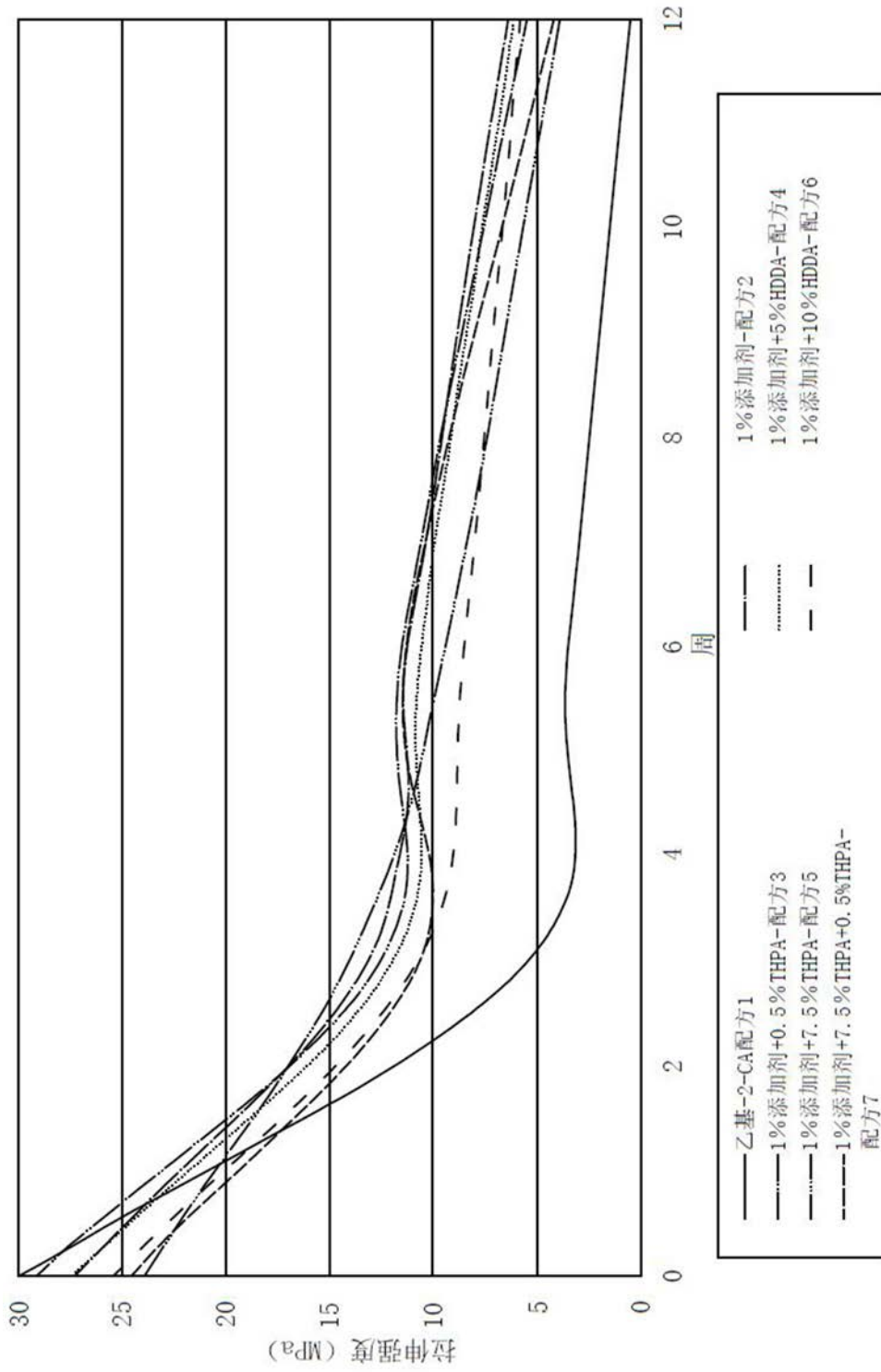


图4

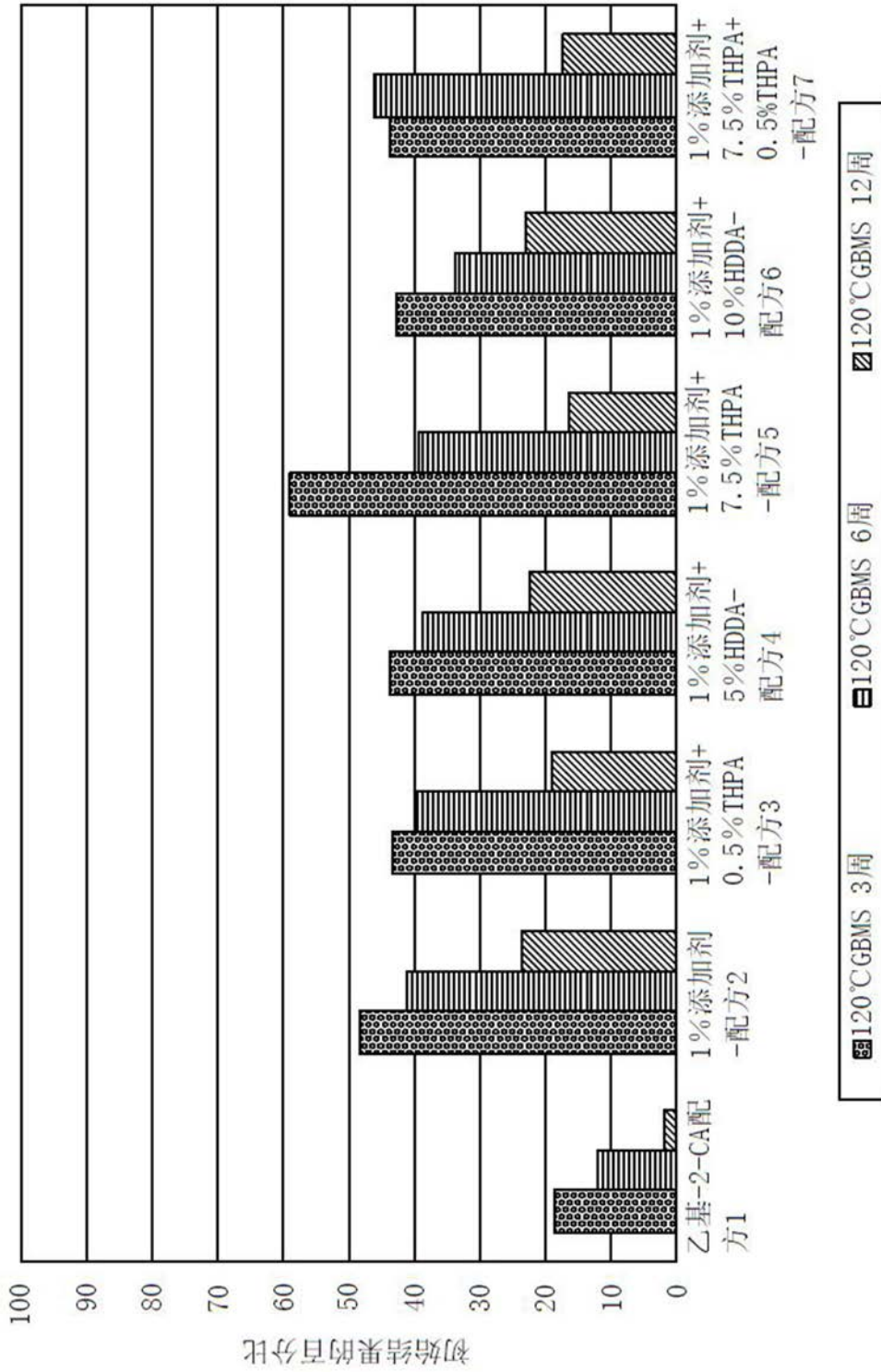


图5

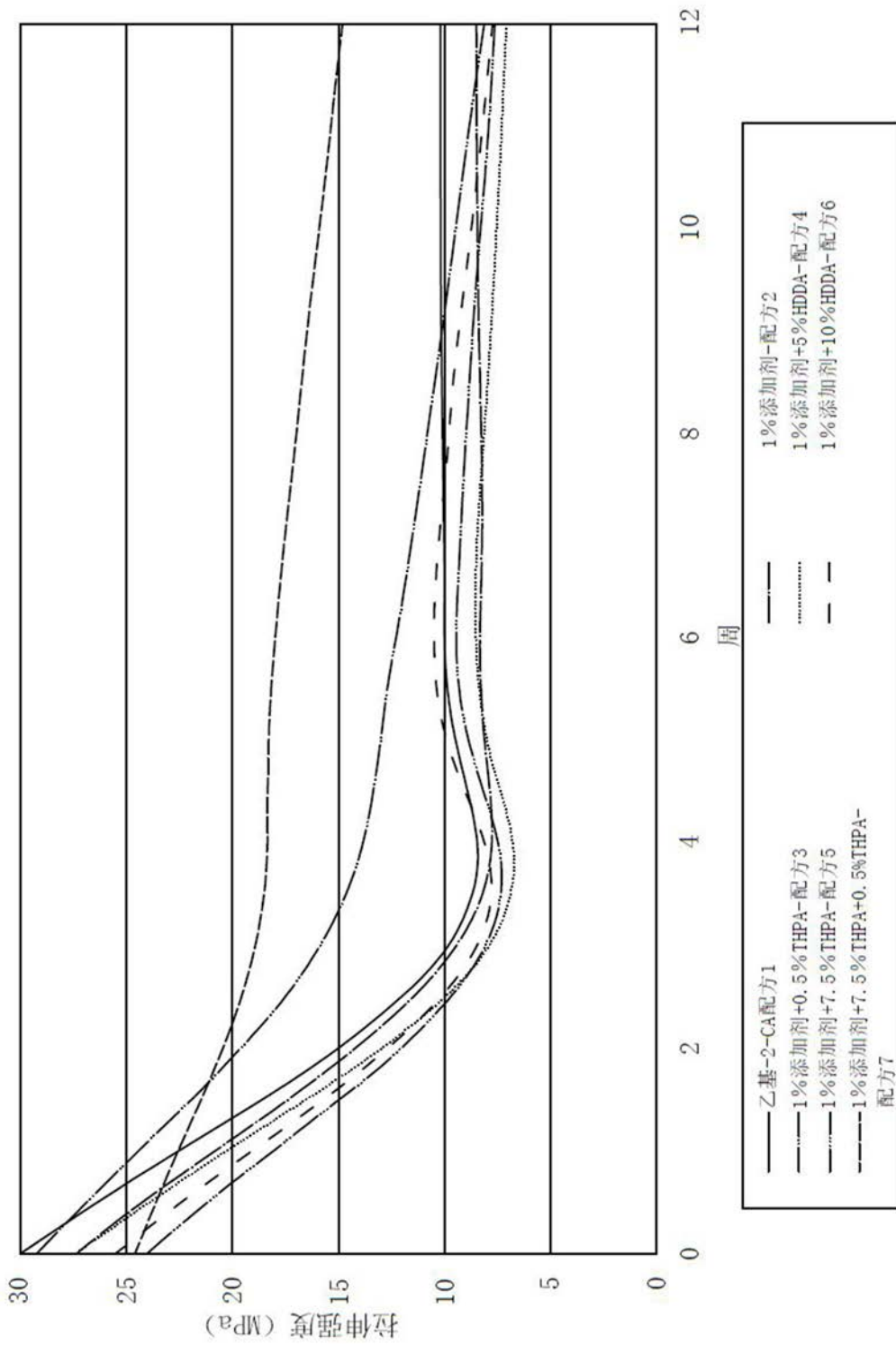


图6

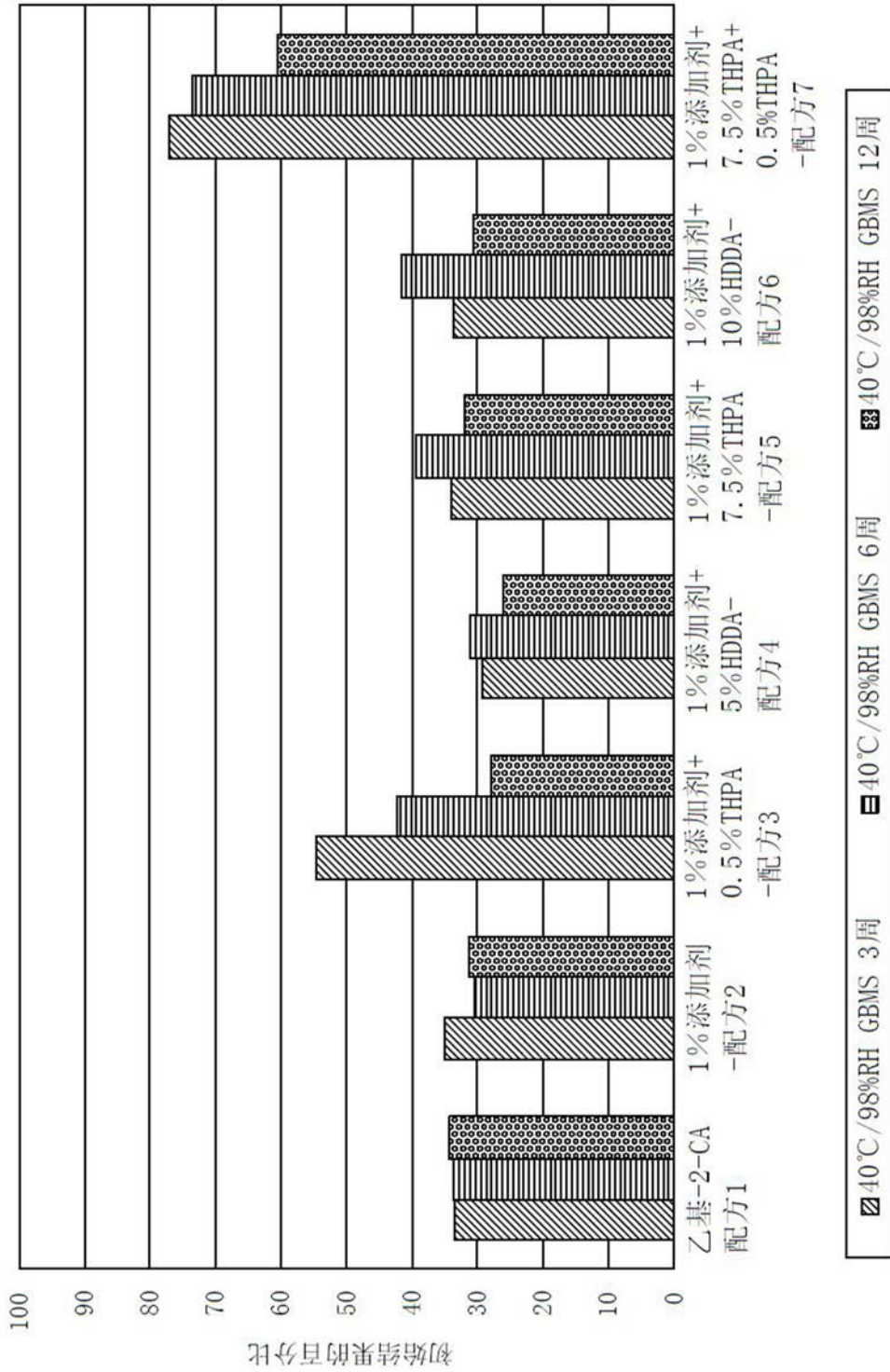


图7

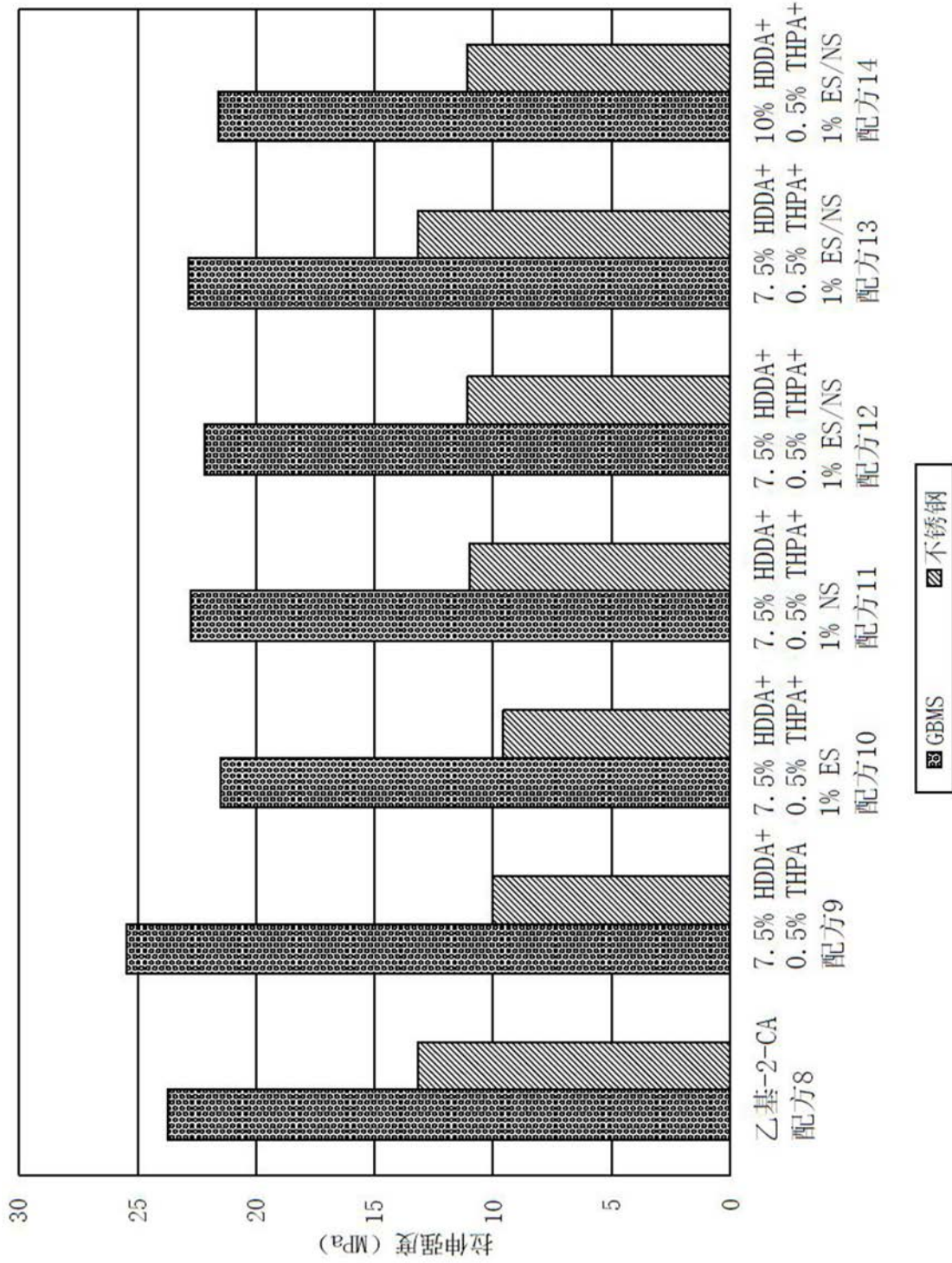


图8

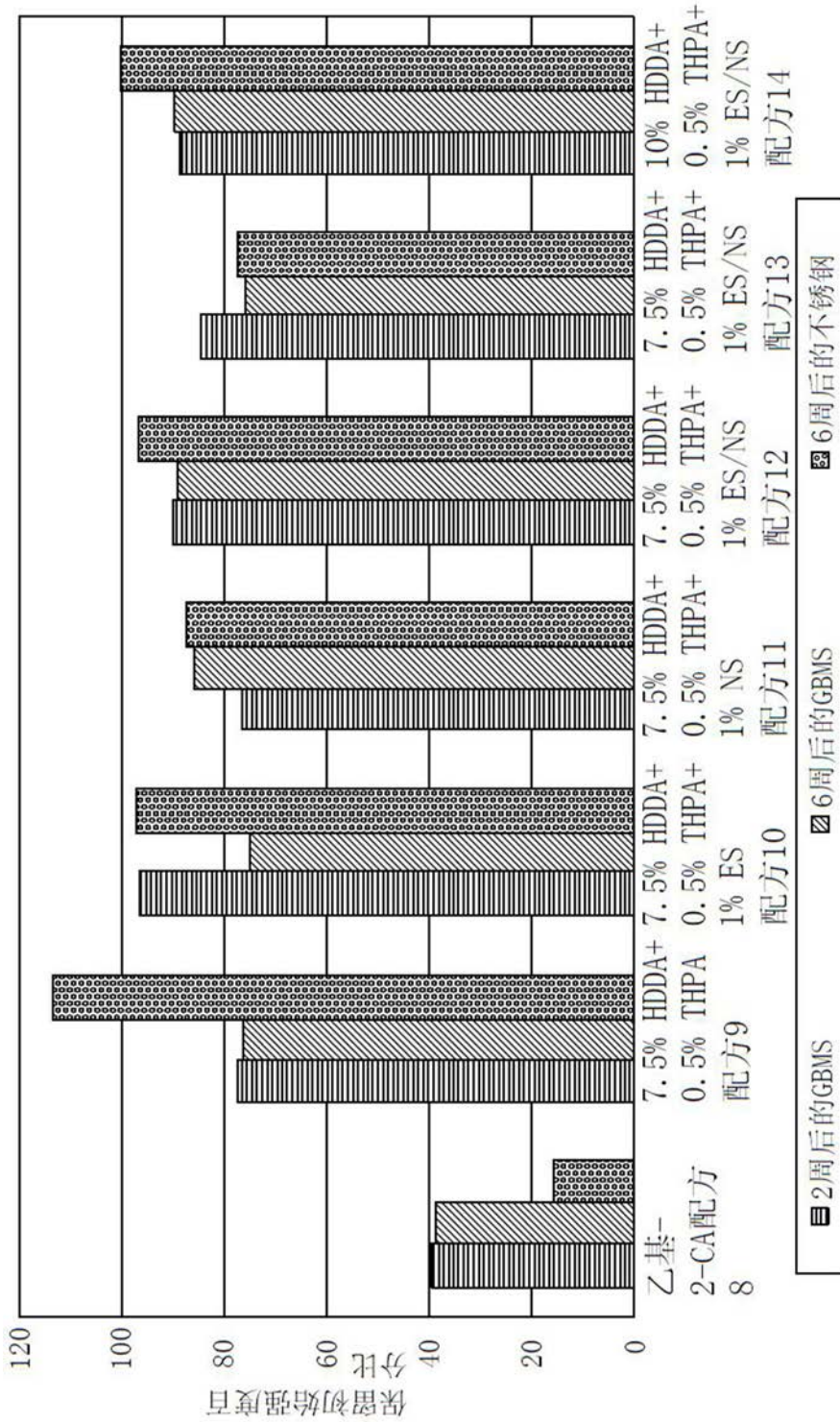


图9

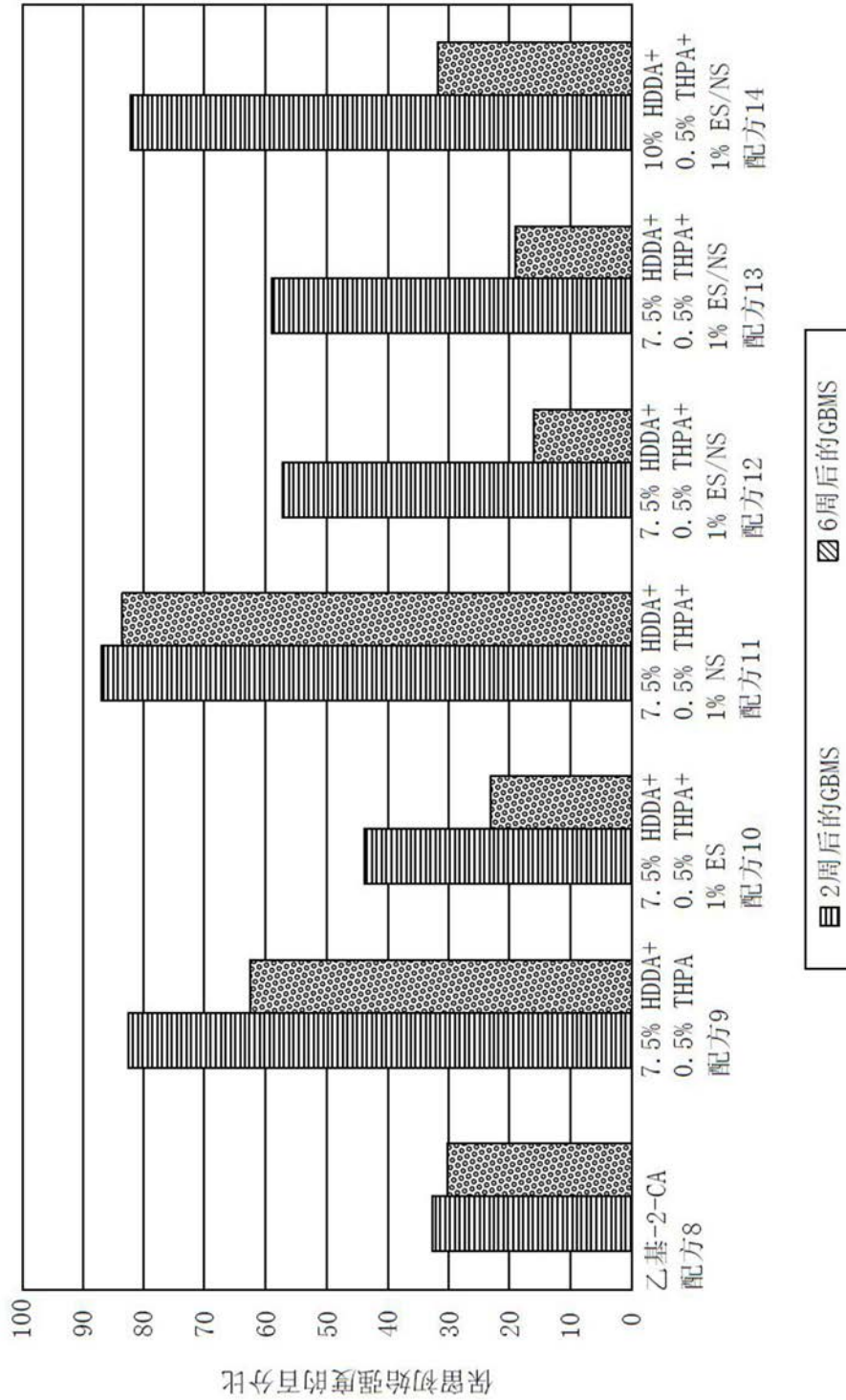


图10