



(21)申請案號：107137868

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 26 日

(51)Int. Cl. : C09J4/04 (2006.01)

C09J11/08 (2006.01)

C09J5/00 (2006.01)

(30)優先權：2017/10/27 英國

1717707.2

(71)申請人：德商漢高股份有限及兩合公司 (德國) HENKEL AG & CO. KGAA (DE)
德國(72)發明人：寇柏 依斯卓 COBO, ISIDRO (ES)；菲任 瑪麗莎 PHELAN, MARISA (IE)；薩道
史卡特 維特立賈 SADAUSKAITE, VIKTORIJA (LT)；瓦德 艾瑪 WARD, EMER
(IE)；圖立 瑞蒙 TULLY, RAYMOND (IE)；柏恩斯 拜瑞 N BURNS, BARRY
N. (IE)；邦斯 羅立 BARNES, RORY (IE)；赫希 瑞秋 HERSEE, RACHEL (IE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201925326A

JP H04-272980A

JP 2013-112766A

審查人員：陳澄安

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：11 共 29 頁

(54)名稱

增韌、低異味/低起霜之氰基丙烯酸酯組合物

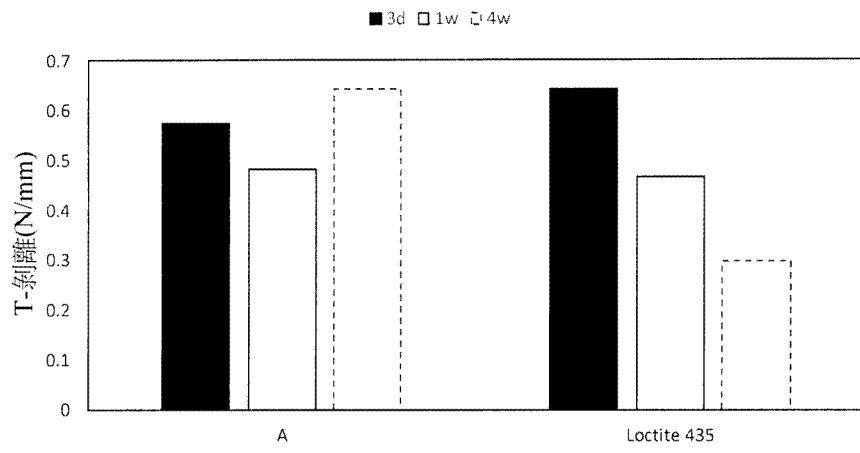
(57)摘要

本發明係關於含氰基丙烯酸酯之組合物，其包括(a)β-烷氧基氰基丙烯酸酯組分；(b)選自由以下組成之群的氰基丙烯酸酯組分：氰基丙烯酸 2-甲基丁酯、氰基丙烯酸異戊酯、氰基丙烯酸 2-乙基己酯、氰基丙烯酸 2-戊酯、氰基丙烯酸 3-甲基戊酯、氰基丙烯酸 2-乙基丁酯、氰基丙烯酸 3,7-二甲基辛酯及其組合；及(c)橡膠增韌組分。本發明氰基丙烯酸酯組合物之固化產物展現出改良的韌性而無通常在含氰基丙烯酸酯之組合物中發現的異味。

This invention relates to cyanoacrylate-containing compositions that include (a) a beta-alkoxy cyanoacrylate component, (b) a cyanoacrylate component selected from the group consisting of 2-methylbutyl cyanoacrylate, isoamyl cyanoacrylate, 2-ethylhexyl cyanoacrylate, 2-pentyl cyanoacrylate, 3-methylpentyl cyanoacrylate, 2-ethylbutyl cyanoacrylate, 3,7-dimethyloctyl cyanoacrylate, and combinations thereof; and (c) a rubber toughening component. Cured products of the inventive cyanoacrylate compositions demonstrate improved toughness without an odor typically found with cyanoacrylate-containing compositions.

指定代表圖：

鋁上之T-剝離



【圖1】



I825036

【發明摘要】

【中文發明名稱】

增韌、低異味/低起霜之氰基丙烯酸酯組合物

【英文發明名稱】

TOUGHENED, LOW ODOR/LOW BLOOM CYANOACRYLATE
COMPOSITIONS

【中文】

本發明係關於含氰基丙烯酸酯之組合物，其包括(a) β -烷氧基氰基丙烯酸酯組分；(b)選自由以下組成之群的氰基丙烯酸酯組分：氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸異戊酯、氰基丙烯酸2-乙基己酯、氰基丙烯酸2-戊酯、氰基丙烯酸3-甲基戊酯、氰基丙烯酸2-乙基丁酯、氰基丙烯酸3,7-二甲基辛酯及其組合；及(c)橡膠增韌組分。本發明氰基丙烯酸酯組合物之固化產物展現出改良的韌性而無通常在含氰基丙烯酸酯之組合物中發現的異味。

【英文】

This invention relates to cyanoacrylate-containing compositions that include (a) a beta-alkoxy cyanoacrylate component, (b) a cyanoacrylate component selected from the group consisting of 2-methylbutyl cyanoacrylate, isoamyl cyanoacrylate, 2-ethylhexyl cyanoacrylate, 2-pentyl cyanoacrylate, 3-methylpentyl cyanoacrylate, 2-ethylbutyl cyanoacrylate, 3,7-dimethyloctyl cyanoacrylate, and combinations thereof; and (c) a rubber toughening component. Cured products of the inventive cyanoacrylate compositions demonstrate

improved toughness without an odor typically found with cyanoacrylate-containing compositions.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

增韌、低異味/低起霜之氰基丙烯酸酯組合物

【英文發明名稱】

TOUGHENED, LOW ODOR/LOW BLOOM CYANOACRYLATE
COMPOSITIONS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於含氰基丙烯酸酯之組合物，其包括(a) β -烷氧基氰基丙烯酸烷基酯組分；(b)選自以下之氰基丙烯酸酯組分：氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸異戊酯、氰基丙烯酸2-乙基己酯、氰基丙烯酸2-戊酯、氰基丙烯酸3-甲基戊酯、氰基丙烯酸2-乙基丁酯、氰基丙烯酸3,7-二甲基辛酯及其組合；及(c)橡膠增韌組分。本發明之氰基丙烯酸酯組合物的固化產物展現出改良的韌性而無通常在含氰基丙烯酸酯之組合物中發現的異味或有時在其固化產物中見到的起霜。

【先前技術】

【0002】 氰基丙烯酸酯黏著劑組合物為吾人所熟知，且廣泛用作具有廣泛多種用途之快速定型瞬時黏著劑。參見H.V. Coover、D.W. Dreifus及J.T. O'Connor, 於**Handbook of Adhesives**中之「Cyanoacrylate Adhesives」, 27, 463-77, I. Skeist編, Van Nostrand Reinhold, New York, 第3版(1990)。亦參見G.H. Millet, 於**Structural Adhesives: Chemistry and Technology**中之「Cyanoacrylate Adhesives」, S.R. Hartshorn編, Plenum Press, New York, 第249頁-第307頁(1986)。

【0003】 美國專利第4,440,910號(O'Connor)經由使用某些有機聚合

物作為增韌添加劑來開創經橡膠增韌的氰基丙烯酸酯組合物，該等增韌添加劑本質上為彈性體，亦即橡膠。該'910專利因此係關於且主張包含以下之大體上無溶劑混合物之可固化黏著劑：(a)氰基丙烯酸酯及(b)約0.5重量%至約20重量%之彈性聚合物。彈性聚合物選自低碳烯烴單體及(i)丙烯酸酯、(ii)甲基丙烯酸酯或(iii)乙酸乙烯酯之彈性共聚物。更確切地，該'910專利指出，作為用於氰基丙烯酸酯之增韌添加劑，發現丙烯酸橡膠；聚酯胺甲酸酯；乙烯-乙酸乙烯酯；氟化橡膠；異戊二烯-丙烯腈聚合物；氯亞磺化聚乙烯；及聚乙酸乙烯酯之均聚物尤其適用。

【0004】 彈性聚合物在'910專利中被描述為丙烯酸之烷基酯之均聚物；另一可聚合單體(諸如低碳烯烴)與丙烯酸之烷基酯或烷氧基酯之共聚物；及丙烯酸之烷基酯或烷氧基酯之共聚物。可與丙烯酸之烷基酯及烷氧基酯共聚之其他不飽和單體包括二烯、反應性含鹵素不飽和化合物及其他丙烯酸單體，諸如丙烯醯胺。

【0005】 習知的市售氰基丙烯酸乙酯組合物有異味，一些終端使用者對此感到厭惡。已知氰基丙烯酸 β -甲氧基乙酯沒有相同的異味。亦已知氰基丙烯酸乙酯組合物在固化時表現出起霜，氰基丙烯酸 β -甲氧基乙酯往往不存在起霜。

【0006】 如今，市場上沒有可商購的增韌、低異味/低起霜之氰基丙烯酸酯產品。可商購的增韌氰基丙烯酸酯產品主要基於氰基丙烯酸乙酯單體，並表現出(1)一些令終端使用者感到厭惡的異味及/或(2)固化時有時會起霜。

【0007】 可商購的氰基丙烯酸酯產品常常利用乙烯:甲基丙烯酸甲酯三元共聚物來增韌。此聚合物對含有氰基丙烯酸 β -甲氧基乙酯之氰基丙烯酸

酸酯組合物之韌性的貢獻很小，其原因之一可能是該聚合物在氰基丙烯酸β-甲氧基乙酯中之溶解度較小。

【0008】 不管為改良氰基丙烯酸β-烷氧基烷基酯組合物之韌性的目前先進技術及迄今為止的成果，仍有為該等氰基丙烯酸酯組合物之固化反應產物提供韌性的長期以來尚未得到滿足的需要，並且同時，這樣做可使通常與氰基丙烯酸酯組合物有關的異味及/或起霜最小化。迄今為止。

【發明內容】

【0009】 因此，本發明提供包含以下之氰基丙烯酸酯組合物：**(a)** β-烷氧基氰基丙烯酸烷基酯組分；**(b)** 選自以下之氰基丙烯酸酯組分：氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸異戊酯、氰基丙烯酸2-乙基己酯、氰基丙烯酸2-戊酯、氰基丙烯酸3-甲基戊酯、氰基丙烯酸2-乙基丁酯、氰基丙烯酸3,7-二甲基辛酯及其組合；及**(c)** 橡膠增韌組分。

【0010】 β-烷氧基氰基丙烯酸烷基酯組分之包含為不散發通常在氰基丙烯酸酯組合物中發現的異味之組合物提供氰基丙烯酸酯基質。上文所述之氰基丙烯酸酯組分提供一種媒劑，藉由其將橡膠增韌組分引入氰基丙烯酸β-烷氧基烷基酯組分中。橡膠增韌組分提供改良的韌性，如實例中所示。已知橡膠增韌組分有時顯示出在氰基丙烯酸酯組合物(特別係含有氰基丙烯酸β-烷氧基烷基酯之氰基丙烯酸酯組合物)中溶解度較小。因而，在先前嘗試中觀察到的韌性充其量為有限的。上文所述之氰基丙烯酸酯組分在彼方面有所幫助。

【0011】 本發明亦關於一種將兩個基板黏合在一起之方法，該方法包括向基板中之至少一者施用如上所述之組合物，並且其後將該等基板配合在一起。

【0012】 另外，本發明係關於本發明組合物之反應產物。

【0013】 此外，本發明係關於一種製備本發明組合物之方法，及一種向氰基丙烯酸酯組合物之固化反應產物賦予改良韌性，同時使通常與氰基丙烯酸酯組合物有關的異味以及有時在其固化產物中觀察到的起霜最小化之方法。

【0014】 並且本發明係關於一種組合物，其包含選自以下之氰基丙烯酸酯組分：氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸異戊酯、氰基丙烯酸2-乙基己酯、氰基丙烯酸2-戊酯、氰基丙烯酸3-甲基戊酯、氰基丙烯酸2-乙基丁酯、氰基丙烯酸3,7-二甲基辛酯及其組合；及橡膠增韌組分。

【0015】 藉由閱讀隨後的標題為「實施方式」之部分將更加充分地理解本發明。

【圖式簡單說明】

【0016】 圖1描繪在室溫下固化3天、1週及4週之時段後，與樣品A及LOCTITE 435黏合的鋁基板上的T-剝離強度之條形圖。

【0017】 圖2描繪在室溫下固化3天、1週及4週之時段後，與樣品A及LOCTITE 435黏合的軟鋼基板上的T-剝離強度之條形圖。

【0018】 圖3描繪在室溫下固化1週及4週之時段後，與樣品A及LOCTITE 435黏合的鋁基板上的側衝擊強度之條形圖。

【0019】 圖4描繪在室溫下固化1週及4週之時段後，與樣品A及LOCTITE 435黏合的軟鋼基板上的側衝擊強度之條形圖。

【0020】 圖5描繪在室溫下固化3天及1週之時段後，與樣品B及LOCTITE FlexGel黏合的鋁基板上的T-剝離強度之條形圖。

【0021】 圖6描繪在室溫下固化3天及1週之時段後，與樣品B及

LOCTITE FlexGel黏合的軟鋼基板上的T-剝離強度之條形圖。

【0022】 圖7描繪在室溫下固化3天及1週之時段後，與樣品C及LOCTITE 435黏合的鋁基板上的T-剝離強度之條形圖。

【0023】 圖8描繪在室溫下固化3天及1週之時段後，與樣品C及LOCTITE 435黏合的軟鋼基板上的T-剝離強度之條形圖。

【0024】 圖9描繪在室溫下固化3天及1週之時段後，與樣品D及LOCTITE FlexGel黏合的鋁基板上的T-剝離強度之條形圖。

【0025】 圖10描繪在室溫下固化3天及7天之時段後，與樣品D及LOCTITE FlexGel黏合的軟鋼基板上的T-剝離強度之條形圖。

【0026】 圖11描繪在存在及不存在55 μm 之間隙下與樣品E、F及G黏合的軟鋼基板上的T-剝離強度之條形圖。

【實施方式】

【0027】 如上文所指出，本發明係關於一種氰基丙烯酸酯組合物，其包含(a)氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯組分；(b)選自以下之氰基丙烯酸酯組分：氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸異戊酯、氰基丙烯酸2-乙基己酯、氰基丙烯酸2-戊酯、氰基丙烯酸3-甲基戊酯、氰基丙烯酸2-乙基丁酯、氰基丙烯酸3,7-二甲基辛酯及其組合；及(c)橡膠增韌組分。

【0028】 β -氰基丙烯酸烷氧基烷基酯組分(a)可選自氰基丙烯酸 β -甲氧基甲酯、氰基丙烯酸 β -甲氧基乙酯、氰基丙烯酸 β -乙氧基甲酯、氰基丙烯酸 β -乙氧基乙酯及其組合。彼等氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯中特別期望的為氰基丙烯酸 β -甲氧基乙酯。

【0029】 氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯組分(a)應以約40重量%至約90重量%範圍內之量包括於組合物中，其中約55重量%至約75重量%之範圍

為理想的，且以所有組合物之重量計約60%為特別理想的。

【0030】 氰基丙烯酸酯組分(b)可選自氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸異戊酯、氰基丙烯酸2-乙基己酯、氰基丙烯酸2-戊酯、氰基丙烯酸3-甲基戊酯、氰基丙烯酸2-乙基丁酯、氰基丙烯酸3,7-二甲基辛酯及其組合。彼等氰基丙烯酸酯組分中特別理想的為氰基丙烯酸異戊酯。

【0031】 氰基丙烯酸酯組分(b)應以約10重量%至約50重量%範圍內之量包括於組合物中，其中約20重量%至約35重量%之範圍為理想的，且以所有組合物之重量計約30%為特別理想的。

【0032】 橡膠增韌組分(c)可選自(i)乙烯、丙烯酸甲酯及具有羧酸固化位點之單體之組合的反應產物，(ii)乙烯及丙烯酸甲酯之二聚物，(iii)偏二氯乙烯-丙烯腈共聚物，(iv)氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物，(v)聚乙烯及聚乙酸乙烯酯之共聚物，及其組合。

【0033】 期望地，(i)乙烯、丙烯酸甲酯及具有羧酸固化位點之單體之組合的反應產物(c)，其中反應產物大體上不含脫模劑、抗氧化劑、硬脂酸及聚乙二醇醚蠟，選擇氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯以供使用。DuPont以商標名VAMAC VCS 5500供應該反應產物。

【0034】 橡膠增韌組分(c)應以約3重量%至約20重量%範圍內之量包括於組合物中，其中約5重量%至約15重量%之範圍為理想的，且以總組合物之重量計約8%為特別理想的。

【0035】 因此，期望地，在較佳實施例中之本發明組合物包括在下表1中指定的重量%範圍內的以下組分。

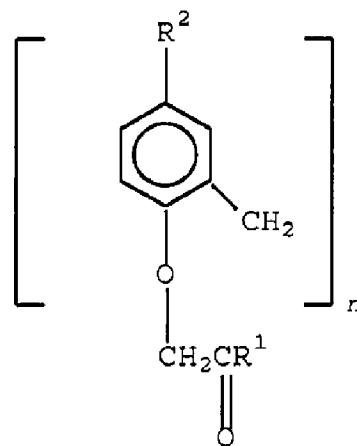
表1

成分	寬範圍	期望範圍
氰基丙烯酸 β -甲氧基乙酯	40-90 %	55-75 %
氰基丙烯酸異戊酯	10-50 %	20-35 %
VAMAC VCS 5500	3-20 %	5-15 %

【0036】 促進劑亦可包括於本發明氰基丙烯酸酯組合物中，諸如選自一下之任一或多者：杯芳烴及氧雜杯芳烴、矽雜冠醚(silacrown)、冠醚、環糊精、聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化含氫化合物及其組合。

【0037】 杯芳烴及氧雜杯芳烴中之許多為吾人所知，並且在專利文獻中報告。參見例如美國專利第4,556,700號、第4,622,414號、第4,636,539號、第4,695,615號、第4,718,966號及第4,855,461號，其各者之揭示內容特此以引用之方式明確併入本文中

【0038】 舉例而言，關於杯芳烴，在以下結構內之彼等在本文中適用：



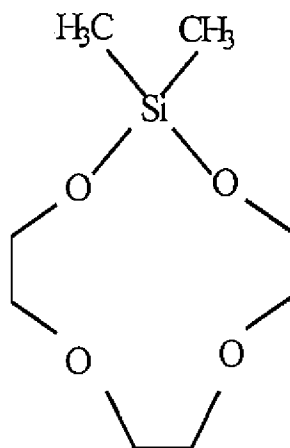
其中R¹為烷基、烷氧基、經取代之烷基或經取代之烷氧基；R²為H或烷基；且n為4、6或8。

【0039】 一種特別理想的杯芳烴為四丁基四[2-乙氧基-2-側氧基乙氧基]杯-4-芳烴。

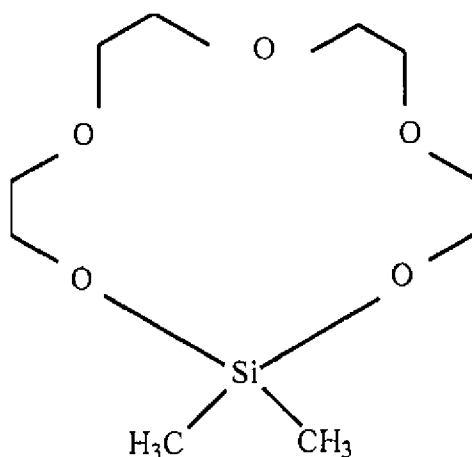
【0040】 大量冠醚為吾人所知。舉例而言，可使用以下中之任一或多者：15-冠-5、18-冠-6、二苯并-18-冠-6、苯并-15-冠-5-二苯并-24-冠-8、二苯并-30-冠-10、三苯并-18-冠-6、非對稱-二苯并-22-冠-6、二苯并-

14-冠-4、二環己基-18-冠-6、二環己基-24-冠-8、環己基-12-冠-4、1,2-十氫萘基-15-冠-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-第三丁基-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-第三丁基-環己基-18-冠-6、非對稱-二苯并-22-冠-6及1,2-苯并-1,4-苯并-5-氧-20-冠-7。參見美國專利第4,837,260號(Sato)，其揭示內容特此以引用之方式明確併入本文中。同樣，矽雜冠醚中之許多為吾人所知，並且在文獻中報告。

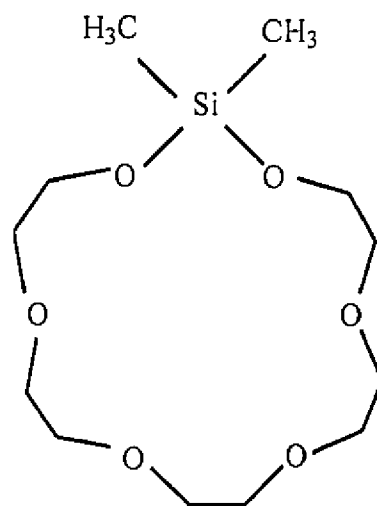
【0041】 可用於本發明組合物之矽雜冠醚化合物之具體實例包括：



二甲基矽雜-11-冠-4；



二甲基矽雜-14-冠-5；

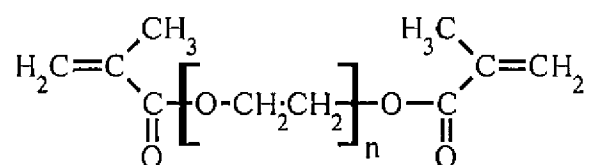


及二甲基矽雜-17-冠-6。

參見例如美國專利第4,906,317號(Liu)，其揭示內容特此以引用之方式明確併入本文中。

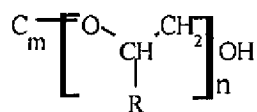
【0042】許多環糊精可與本發明組合使用。舉例而言，在美國專利第5,312,864號(Wenz)中描述且主張為至少部分可溶於氰基丙烯酸酯的 α 、 β 或 γ -環糊精之羥基衍生物之環糊精將為在本文中作為第一加速劑組分使用的適當選擇，該專利之揭示內容特此以引用之方式明確併入本文中。

【0043】舉例而言，適用於本文中之聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯包括在以下結構內之彼等：



其中n大於3，諸如在3至12範圍內，其中如特別理想的，n為9。更具體的實例包括PEG 200 DMA (其中n為約4)、PEG 400 DMA (其中n為約9)、PEG 600 DMA (其中n為約14)及PEG 800 DMA (其中n為約19)，其中數字(例如400)表示除兩個甲基丙烯酸酯基團外之分子之二醇部分的平均分子量，表達為公克/莫耳(亦即400 g/mol)。特別理想的PEG DMA為PEG 400 DMA。

【0044】並且在乙氧基化含氫化合物(或可採用的乙氧基化脂肪醇)之中，適當的一者可選自在以下結構內之彼等：



其中 C_m 可為直鏈或分支鏈烷基或烯基鏈， m 為1至30之間的整數，諸如5至20， n 為2至30之間的整數，諸如5至15，並且 R 可為H或烷基，諸如 C_{1-6} 烷基。

【0045】當使用時，加速劑應以約0.01重量%至約10重量%範圍內之量包括於組合物中，其中約0.1重量%至約0.5重量%之範圍為理想的，且以總組合物之重量計約0.4%為特別理想的。

【0046】穩定劑封裝體通常亦存在於氰基丙烯酸酯組合物中。穩定劑封裝體可以包括一或多種自由基穩定劑及陰離子穩定劑，其特性及量中之各者為一般熟習此項技術者所熟知。參見例如美國專利第5,530,037號及第6,607,632號，其各者之揭示內容特此以引用之方式併入本文中。

【0047】其他添加劑可包括於本發明氰基丙烯酸酯組合物中，諸如某些酸性物質(如檸檬酸)、搖變減黏劑或凝膠劑、增稠劑、染料及其組合。

【0048】在促進劑及此等添加劑之中，列於下表中之彼等為期望實例，特別以所指定之量。

表2

成分	寬範圍	期望範圍
冠醚	0.1-0.5 %	0.1-0.2 %
檸檬酸	50-100 ppm	100 ppm
二氧化矽	0-10 %	5-6 %

【0049】另外，氰基丙烯酸酯組分可以包括其他可選擇具有一系列取代基之氰基丙烯酸酯單體，諸如由 $H_2C=C(CN)-COOR$ 表示之彼等，其

中R選自C₁₋₁₅烷基、烷氧基烷基、環烷基、烯基、芳烷基、芳基、烯丙基及鹵基烷基。期望地，氰基丙烯酸酯單體選自氰基丙烯酸甲酯、氰基丙烯酸2-乙酯、氰基丙烯酸丙酯、氰基丙烯酸丁酯(諸如氰基丙烯酸2-正丁酯)、氰基丙烯酸辛酯、氰基丙烯酸烯丙酯及其組合。

【0050】 在本發明之另一態樣中，提供一種將兩個基板黏合在一起之方法，該方法包括向基板中之至少一者施用如上所述之組合物，並且其後將該等基板配合在一起持續一段足以允許黏著成固定物之時間。

【0051】 在本發明之又一態樣中，提供如此描述的組合物之反應產物。

【0052】 在本發明之再一態樣中，提供一種製備如此描述的組合物之方法。該方法包括提供(a)氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯組分，並在混合下將其與以下組合：**(b)**選自以下之氰基丙烯酸酯組分：氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸異戊酯、氰基丙烯酸2-乙基己酯、氰基丙烯酸2-戊酯、氰基丙烯酸3-甲基戊酯、氰基丙烯酸2-乙基丁酯、氰基丙烯酸3,7-二甲基辛酯及其組合；及**(c)**橡膠增韌組分，其中橡膠增韌組分以至多約20重量%之量溶解於氰基丙烯酸酯組分中為宜。

【0053】 在本發明之再一態樣中，提供一種組合物，其包含選自以下之氰基丙烯酸酯組分：氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸異戊酯、氰基丙烯酸2-乙基己酯、氰基丙烯酸2-戊酯、氰基丙烯酸3-甲基戊酯、氰基丙烯酸2-乙基丁酯、氰基丙烯酸3,7-二甲基辛酯及其組合；及橡膠增韌組分，其中橡膠增韌組分以至多約20重量%之量溶解於氰基丙烯酸酯組分中為宜。

【0054】 藉由以下實例進一步說明本發明。

實例

【0055】 氰基丙烯酸異戊酯及氰基丙烯酸2-甲基丁酯出乎意料地溶解傳統的氰基丙烯酸酯增韌劑，即VAMAC。確定VAMAC橡膠增韌劑可以至多約20重量%之量溶於該等單體中之各者。

【0056】 由於此觀測結果，將VAMAC橡膠增韌劑以8重量%之量加入含有氰基丙烯酸β-甲氧基乙酯的氰基丙烯酸異戊酯及含有氰基丙烯酸β-甲氧基乙酯的氰基丙烯酸2-甲基丁酯之約30:70摻合物中，以形成本發明氰基丙烯酸酯組合物之溶液。

【0057】 當將氰基丙烯酸異戊酯或氰基丙烯酸2-甲基丁酯用於溶解橡膠增韌劑(此處VAMAC)且然後將其以溶液形式引入β-氰基丙烯酸甲氧基乙酯中時，觀測韌性。並且當以凝膠形式製備類似組合物時，維持韌性的增強。為了說明該等結果，對經橡膠增韌之氰基丙烯酸乙酯產物及經橡膠增韌之凝膠氰基丙烯酸乙酯產物實施比較。

【0058】 所有樣品均藉由將指定組分混合在一起持續足以確保組分大致同質性之時段來製備。通常，約30分鐘應為足夠的，當然其取決於所用組分之特性及量。

【0059】 起初，在氰基丙烯酸β-甲氧基乙酯及選自氰基丙烯酸異戊酯或氰基丙烯酸2-甲基丁酯之氰基丙烯酸酯組分中評估橡膠增韌組分(VAMAC VCS 5500，可購自DuPont)。

【0060】 更具體言之，將27.3重量%氰基丙烯酸異戊酯與63.7重量%氰基丙烯酸β-甲氧基乙酯摻合。添加0.9重量% BF_3 [BF_3OEt_2]接著添加8重量% VAMAC VCS 5500。將混合物加熱至65°C之溫度並混合大約3-4小時，直至觀測到所有的VAMAC VCS 5500均已溶解。冷卻後，添加約

0.1重量%之二苯并-18-冠-6醚及約0.001重量%之檸檬酸以形式樣品A。樣品B藉由進一步添加6重量%之二氧化矽來形成。

表3

組分	樣品/量(wt%)	
	A	B
氰基丙烯酸異戊酯	27.3	24.3
氰基丙烯酸β-甲氧基乙酯	63.7	60.7
VCS 5500	8	8
BF ₃ ，呈[BF ₃ OEt ₂]形式	0.9	0.9
冠醚	0.1	0.1
檸檬酸	0.001	0.001
二氧化矽	--	6

【0061】 因此，表3中之樣品A沒有二氧化矽，而樣品B有二氧化矽，由此使其呈凝膠形式。

【0062】 單獨地，將27.3重量%氰基丙烯酸2-甲基丁酯與63.7重量%氰基丙烯酸β-甲氧基乙酯摻合。添加量為0.9重量%之BF₃ [BF₃OEt₂]，接著添加8重量%之VAMAC VCS 5500。將混合物加熱至65°C之溫度並混合約3-4小時，直至觀測到所有的VAMAC VCS 5500均已溶解。冷卻後，添加約0.1重量%之二苯并-18-冠-6醚及約0.001重量%之檸檬酸以形式樣品C。樣品D藉由進一步添加6重量%之二氧化矽來形成。

表4

組分	樣品/量(wt%)	
	C	D
氰基丙烯酸2-甲基丁酯	27.3	24.3
氰基丙烯酸β-甲氧基乙酯	63.7	60.7
VCS 5500	8	8
BF ₃ ，呈[BF ₃ OEt ₂]形式	0.9	0.9
冠醚	0.1	0.1
檸檬酸	0.001	0.001
二氧化矽	--	6

【0063】 因此，表4中之樣品C沒有二氧化矽，而樣品D有二氧化矽，由此使其呈凝膠形式。

【0064】 借助於先前技術，韌性藉由在軟鋼及鋁基板(根據ASTM 710/ISO 11339，其各者寬為約1吋並與組件末端處之90°突片對齊以促進剝離)上進行180° T剝離測試來量測。

【0065】 關於性能評估，樣品A及C之對照為LOCTITE 435，其為含有8重量% VAMAC之澄清的經橡膠增韌之氰基丙烯酸乙酯產物，並且對於樣品B及D，對照為LOCTITE FlexGel，其為VAMAC、PMMA及二氧化矽之氰基丙烯酸乙酯。

【0066】 表5顯示針對樣品A及B之T-剝離強度性能所捕獲之資料，如分別在圖1、2、5及6中反映的那樣。

表5

時間(週)/基板	樣品/T-剝離(N/mm)			
	A	B	LOCTITE 435	LOCTITE FlexGel
3天/Al	0.57	1.31	0.64	1.93
1/Al	0.48	2.12	0.47	2.13
4/Al	0.64	-	0.29	-
3天/MS	2.28	5.55	1.53	0.75
1/MS	2.51	5.94	1.28	0.50
4/MS	1.92	-	1.33	1.33

【0067】 圖1及2中所描繪之結果顯示鋁基板上樣品A及LOCTITE 435之相當的T-剝離強度性能。然而，在軟鋼基板上，就T剝離強度性能而言，樣品A相對於LOCTITE 435顯示出改良的韌性。

表6

時間(週)/ 基板	樣品/側衝擊(J)	
	A	LOCTITE 454
1/Al	8.33	5.93
4/Al	7.16	4.83
1/MS	>13.56	>13.56
4/MS	>13.56	>13.56

【0068】參看圖3及4及表6中所捕獲之資料，相對於LOCTITE 435，在鋁基板上樣品A之側衝擊評估顯示出顯著改良。在軟鋼基板上，對樣品A及LOCTITE 435觀測到相當的韌性，不過在各情況下均比鋁基板上所顯示之韌性有所改良。

【0069】圖5及6顯示3天及1週老化後，如在鋁及軟鋼基板上所評估之樣品B相比於LOCTITE FlexGel之T-剝離強度性能。在鋁上，T-剝離強度性能與由LOCTITE FlexGel所顯示之性能相當。

【0070】但在軟鋼基板上，出人意料的結果為T-剝離強度性能--5 N/mm。此性能對於任何氰基丙烯酸酯黏著劑而言均係引人矚目的，並且對於含有氰基丙烯酸β-甲氧基乙酯之低異味/低起霜之氰基丙烯酸酯黏著劑而言為例外。

【0071】表7顯示針對含氰基丙烯酸2-甲基丁酯之組合物的T-剝離強度性能(示於表4中)。圖7及8以圖形方式突出顯示在鋁基板上樣品C及LOCTITE 435之相當的T剝離強度性能。

表7

時間(週) / 基板	樣品/T-剝離(N/mm)			
	C	D	LOCTITE 435	LOCTITE FlexGel
3天/Al	0.49	2.10	0.22	2.05
1/Al	0.32	3.62	0.12	2.20
3天/MS	1.57	3.84	2.30	1.62
1/MS	1.44	4.78	2.55	1.54

【0072】在圖9及10中，將樣品D與作為對照之LOCTITE FlexGel進行比較，並顯示鋁及軟鋼上LOCTITE FlexGel之T-剝離強度性能。出人意料地，藉由移動至凝膠調配物，在軟鋼及鋁基板兩者上均觀測到相對於LOCTITE FlexGel T-剝離強度性能之改良。

【0073】在下表8中，製備三個樣品以評估二氧化矽及二氧化矽與

檸檬酸之效應。各樣品利用甲磺酸及二氧化硫來穩定。

表8

組分	樣品/量(wt%)		
	E	F	G
氰基丙烯酸異戊酯	28.05	26.25	25.80
β-甲氧基氰基丙烯酸酯	63.95	59.75	60.19
VCS 5500	8	8	8
MSA	0.0015	0.0015	0.0015
SO ₂	0.002	0.002	0.002
二氧化矽	--	6	6
檸檬酸	--	--	0.005

【0074】參看圖11顯示，儘管與僅添加二氧化矽(樣品F)相比，添加二氧化矽及檸檬酸(樣品G)之性能逆轉有間隙及無間隙基板之相對性能，但添加二氧化矽(樣品F)及然後再次添加二氧化矽及檸檬酸(樣品G)，兩者均在基板之間存在及不存在55 μm間隙之情況下，軟鋼基板上的T-剝離強度性能得以改良。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種氰基丙烯酸酯組合物，其基本上由下述所組成：

(a) 氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯組分，

(b) 選自由以下組成之群的氰基丙烯酸酯組分：氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸異戊酯、氰基丙烯酸2-戊酯、氰基丙烯酸3-甲基戊酯、氰基丙烯酸2-乙基丁酯、氰基丙烯酸3,7-二甲基辛酯及其組合；及

(c) 橡膠增韌組分，其係選自由以下組成之群：(i) 乙烯、丙烯酸甲酯及具有羧酸固化位點之單體之組合的反應產物，(ii) 乙烯及丙烯酸甲酯之二聚物，(iii) 偏二氯乙烯-丙烯腈共聚物，(iv) 氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物，(v) 乙烯及乙酸乙烯酯之共聚物，及其組合，

(d) 視需要，搖變減黏膠、凝膠劑、增稠劑、加速劑及抗衝擊賦予劑中之一或多者；及

(e) 視需要，穩定量之酸性穩定劑及自由基抑制劑，

其中該氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯組分(a)及該氰基丙烯酸酯組分(b)以55至75：20至35之範圍內的重量比存在於該組合物中。

【第2項】

如請求項1之氰基丙烯酸酯組合物，其中該氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯組分選自氰基丙烯酸 β -甲氧基乙酯、氰基丙烯酸 β -乙氧基乙酯及其組合所組成之群。

【第3項】

如請求項1之氰基丙烯酸酯組合物，其中該橡膠增韌組分為乙烯、丙烯酸甲酯及具有羧酸固化位點之單體之組合的反應產物，其中該反應產物

不含脫模劑、抗氧化劑、硬脂酸及聚乙二醇醚蠟。

【第4項】

如請求項1之氰基丙烯酸酯組合物，其中該加速劑選自由以下組成之群：杯芳烴(calixarene)、氧雜杯芳烴、矽雜冠醚(silacrown)、環糊精、冠醚、聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化含氫化合物及其組合。

【第5項】

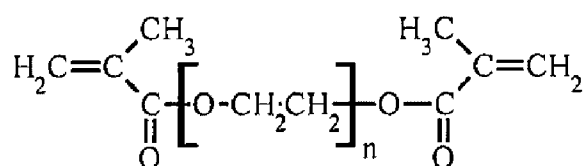
如請求項4之氰基丙烯酸酯組合物，其中該杯芳烴為四丁基四[2-乙氧基-2-側氧基乙氧基]杯-4-芳烴。

【第6項】

如請求項4之氰基丙烯酸酯組合物，其中該冠醚選自由以下組成之群：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、非對稱-二苯并-22-冠-6、二苯并-14-冠-4、二環己基-18-冠-6、二環己基-24-冠-8、環己基-12-冠-4、1,2-十氫萘基-15-冠-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-第三丁基-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-第三丁基-環己基-18-冠-6、非對稱-二苯并-22-冠-6及1,2-苯并-1,4-苯并-5-氧-20-冠-7及其組合。

【第7項】

如請求項4之氰基丙烯酸酯組合物，其中該聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯處於以下結構內：



其中n大於3。

【第8項】

如請求項1之氰基丙烯酸酯組合物，其中該抗衝擊賦予劑為檸檬酸。

【第9項】

如請求項1之氰基丙烯酸酯組合物，其中該氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯組分(a)及該氰基丙烯酸酯組分(b)以70:30範圍內的重量比存在於該組合物中。

【第10項】

如請求項1之氰基丙烯酸酯組合物，其進一步包含結構 $H_2C=C(CN)-COOR$ 內之氰基丙烯酸酯組分，其中R選自 C_{1-15} 烷基、烷氧基烷基、環烷基、烯基、芳烷基、芳基、烯丙基及鹵基烷基。

【第11項】

如請求項1之氰基丙烯酸酯組合物，其中以總組合物之重量計，該橡膠增韌組分係以5重量%至15重量%之量存在。

【第12項】

如請求項1之組合物，其中以總組合物之重量計，該氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯組分(a)係以55重量%至75重量%之量存在，及該氰基丙烯酸酯組分(b)係以20重量%至35重量%之量存在。

【第13項】

一種如請求項1至12中任一項之氰基丙烯酸酯組合物的反應產物。

【第14項】

一種將兩個基板黏合在一起之方法，其包含以下步驟：

向該等基板中之至少一者施加如請求項1至12中任一項之氰基丙烯酸

酯組合物，及

將該等基板配合在一起維持足以允許該組合物固定之時間。

【第15項】

一種製備如請求項1至12中任一項之氰基丙烯酸酯組合物的方法，其包含以下步驟：

提供溶解於氰基丙烯酸酯組分中之橡膠增韌組分，該氰基丙烯酸酯組分選自由以下組成之群：氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸異戊酯、氰基丙烯酸2-戊酯、氰基丙烯酸3-甲基戊酯、氰基丙烯酸2-乙基丁酯、氰基丙烯酸3,7-二甲基辛酯及其組合，及

將其與氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯組分及視需要，組分(d)及(e)混合合併。

【第16項】

一種向如請求項1至12中任一項之氰基丙烯酸酯組合物之固化產物賦予改良的剝離強度及側衝擊強度中之至少一者的方法，其包含以下步驟：

提供氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯組分；

提供溶解於氰基丙烯酸酯組分中之橡膠增韌組分，該氰基丙烯酸酯組分選自由以下組成之群：氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸異戊酯、氰基丙烯酸2-戊酯、氰基丙烯酸3-甲基戊酯、氰基丙烯酸2-乙基丁酯、氰基丙烯酸3,7-二甲基辛酯及其組合；

視需要提供搖變減黏膠、凝膠劑、增稠劑、加速劑及抗衝擊賦予劑中之一或多者；及

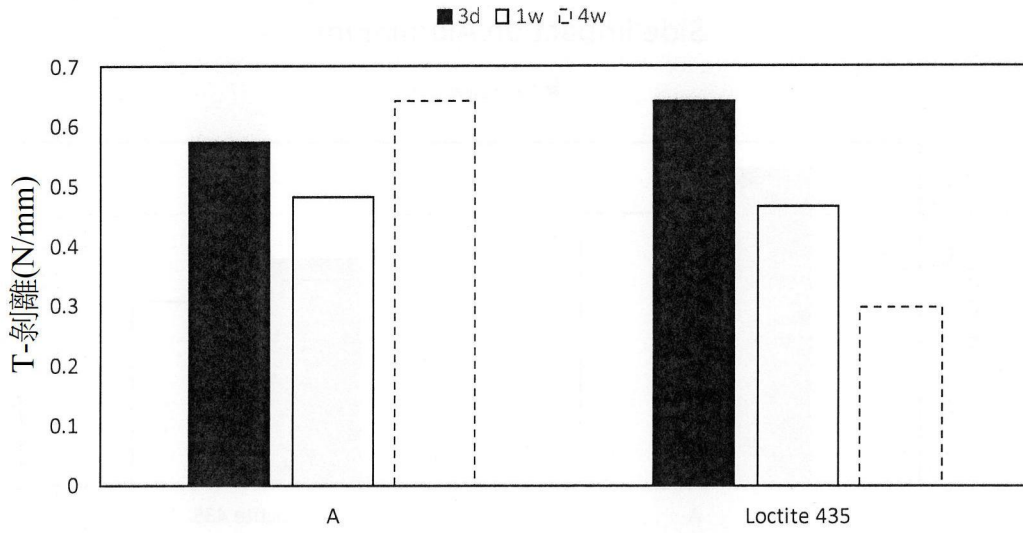
視需要提供穩定量之酸性穩定劑及自由基抑制劑。

【第17項】

如請求項16之方法，其中以總組合物之重量計，該氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯組分(a)係以55重量%至75重量%之量存在，及該氰基丙烯酸酯組分(b)係以20重量%至35重量%之量存在。

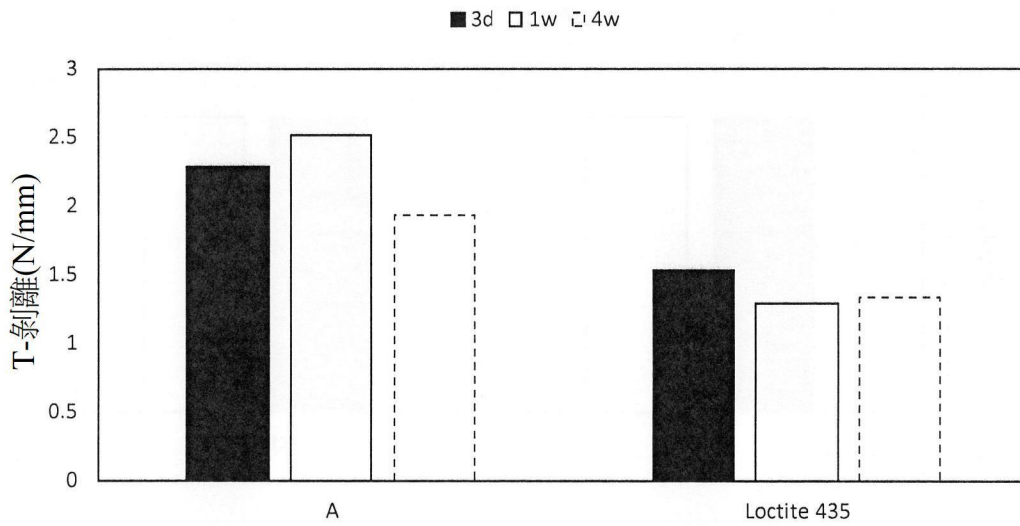
【發明圖式】

鋁上之T-剝離



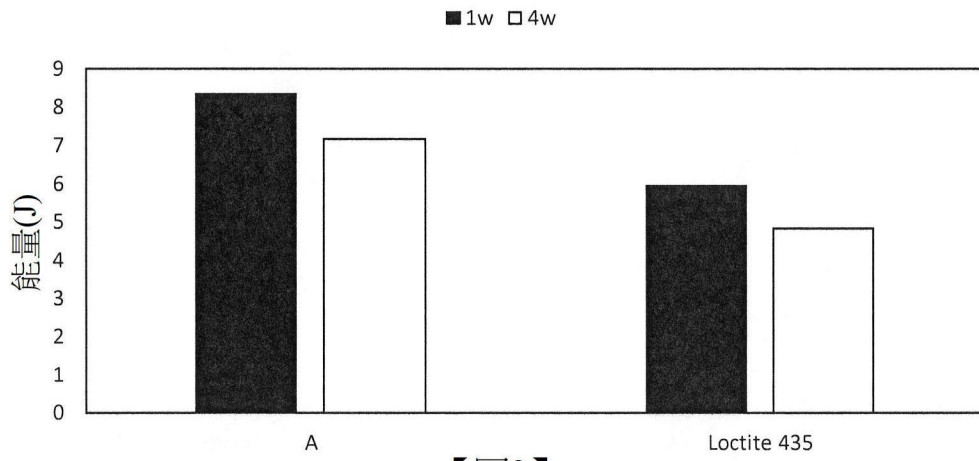
【圖1】

軟鋼上之T-剝離



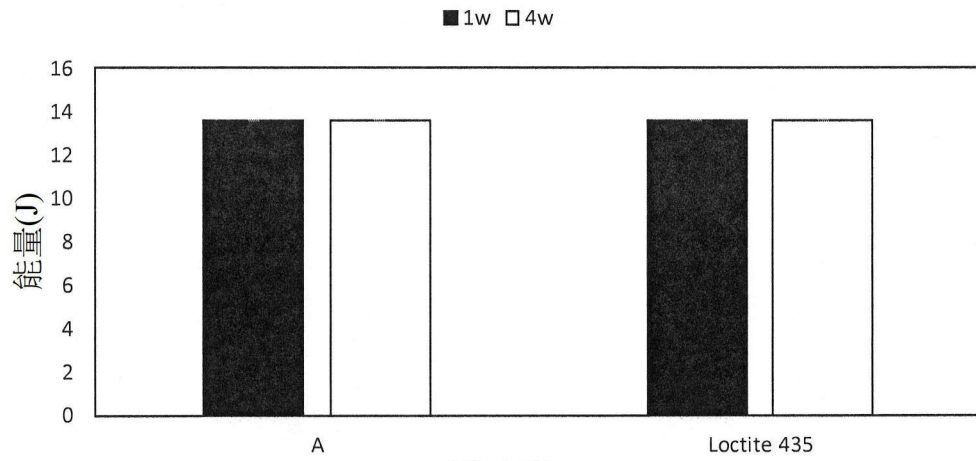
【圖2】

鋁上之側衝擊



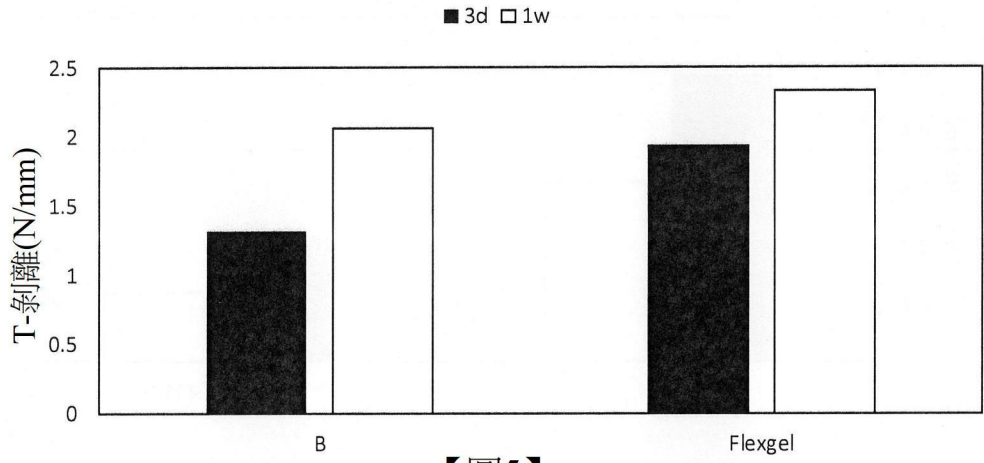
【圖3】

軟鋼上之側衝擊



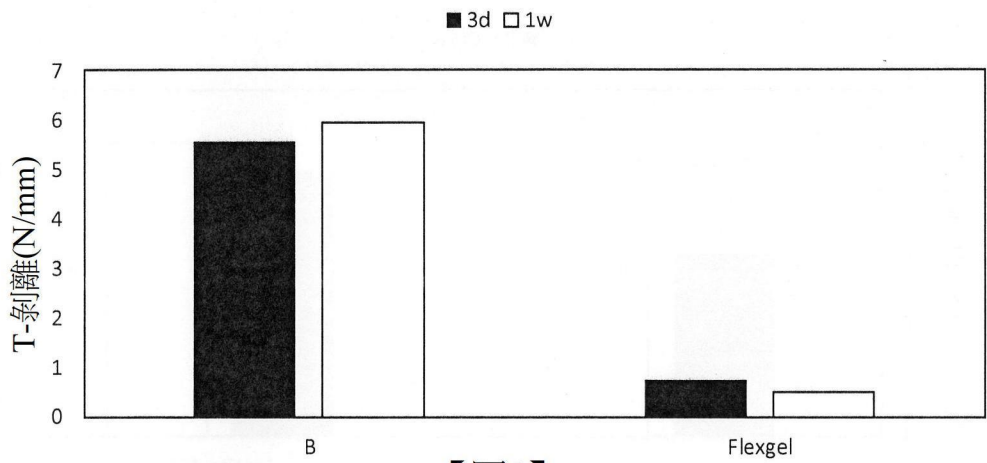
【圖4】

鋁上之T-剝離



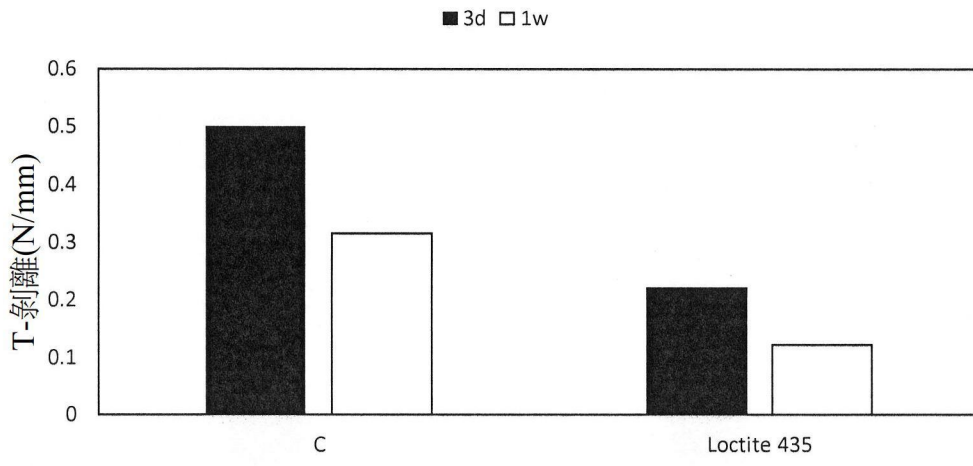
【圖5】

軟鋼上之T-剝離



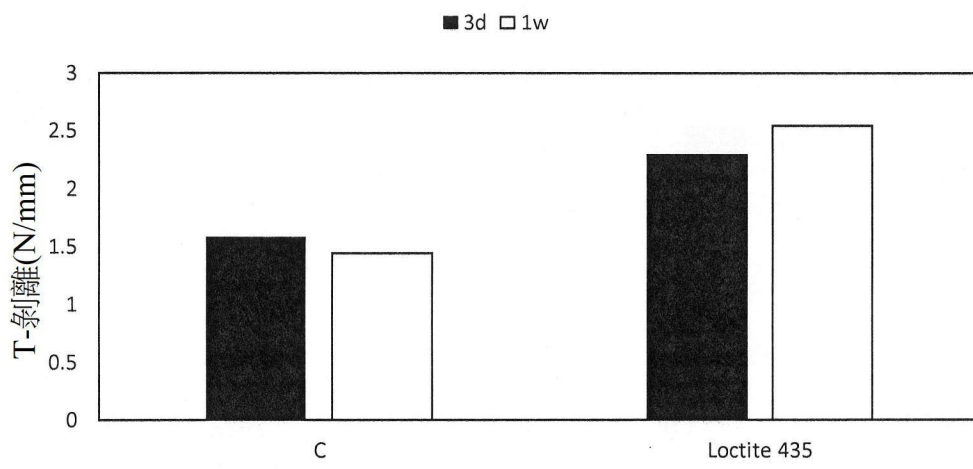
【圖6】

鋁上之T-剝離



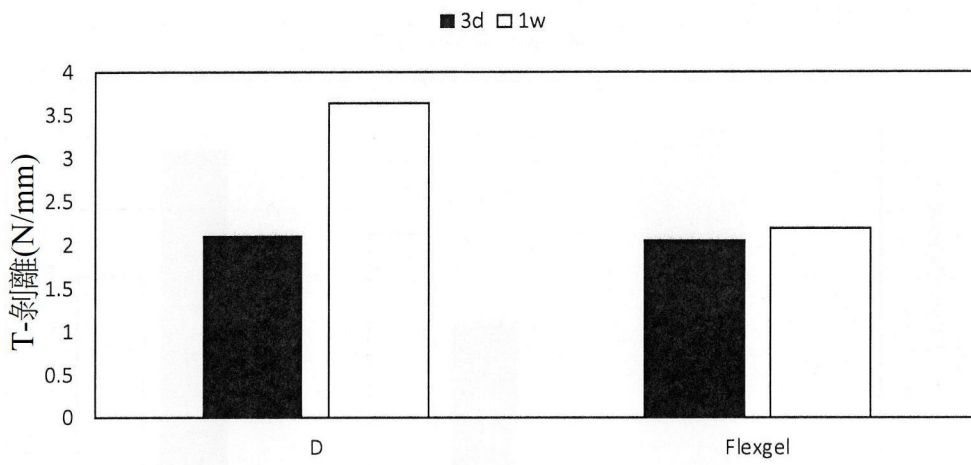
【圖7】

軟鋼上之T-剝離



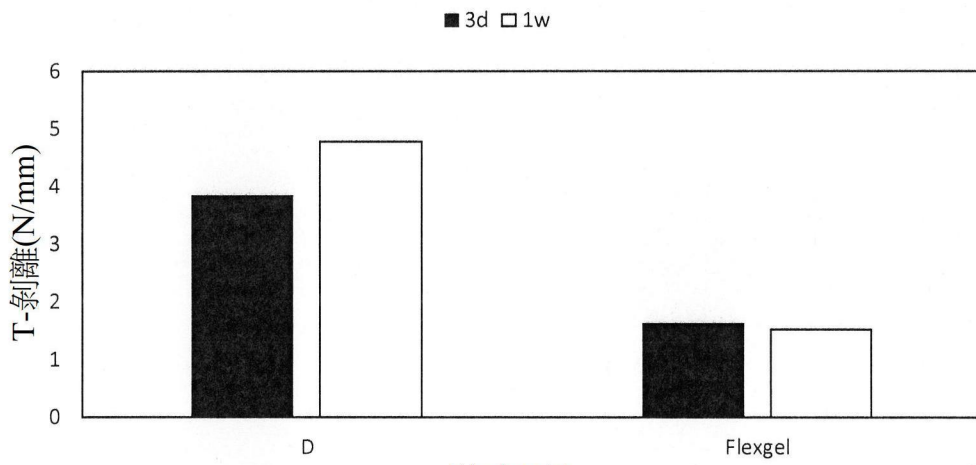
【圖8】

鋁上之T-剝離



【圖9】

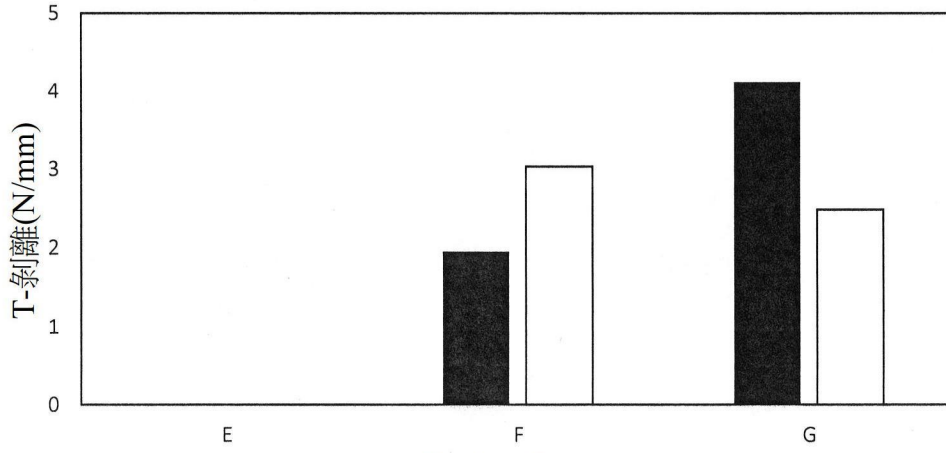
軟鋼上之T-剝離



【圖10】

軟鋼上之T-剝離

■ 0間隙 □ 55 μm間隙



【圖11】