



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111278938 A

(43)申请公布日 2020.06.12

(21)申请号 201880069390.4

R·B·巴恩斯 R·海尔塞

(22)申请日 2018.10.26

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(30)优先权数据

1717707.2 2017.10.27 GB

代理人 祁丽

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.04.24

(51)Int.Cl.

C09J 4/06(2006.01)

C08F 222/32(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/079485 2018.10.26

C08F 291/02(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/081753 EN 2019.05.02

(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 I·科博 M·费伦

V·萨道斯凯特 E·沃德

R·图利 B·N·伯恩斯

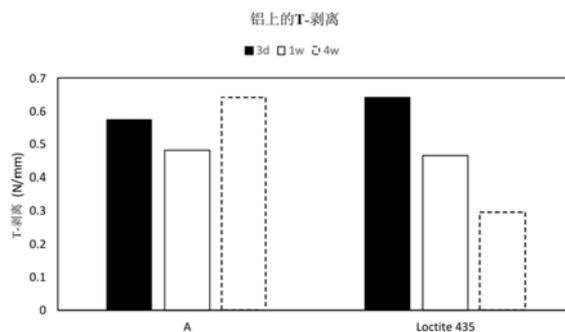
权利要求书2页 说明书10页 附图6页

(54)发明名称

增韧的低气味/低起霜氰基丙烯酸酯组合物

(57)摘要

本发明涉及含氰基丙烯酸酯的组合物,该组合物包含(a)氰基丙烯酸β-烷氧基酯组分,(b)选自由氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸异戊酯、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组合组成的组的氰基丙烯酸酯组分;和(c)橡胶增韧组分。本发明的氰基丙烯酸酯组合物的固化产物显示出改善的韧性,而没有含氰基丙烯酸酯的组合物中通常发现的气味。



12. 根据任意一项前述权利要求所述的组合物,其中所述氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯组分(a)和所述氰基丙烯酸酯组分(b)以约70:30范围内的重量比存在于所述组合物中。

13. 根据任意一项前述权利要求所述的组合物,进一步包含稳定量的酸性稳定剂和自由基抑制剂。

14. 根据任意一项前述权利要求所述的组合物,进一步包含在结构 $H_2C=C(CN)-COOR$ 内的氰基丙烯酸酯组分,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。

15. 根据任意一项前述权利要求所述的氰基丙烯酸酯组合物,其中基于所述组合物的总重量,所述氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯组分(a)的存在量为约55重量%至约75重量%,所述氰基丙烯酸酯组分(b)的存在量为约20重量%至约35重量%,并且所述橡胶增韧组分的存在量为约5重量%至约15重量%。

16. 根据任意一项前述权利要求所述的组合物的反应产物。

17. 一种组合物,其包含:

(a) 选自由以下组成的组的氰基丙烯酸酯组分:氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸异戊酯、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组合,和

(b) 橡胶增韧组分。

18. 一种组合物,其包含以至多约20重量%的量溶解在选自由以下组成的组的氰基丙烯酸酯组分中的橡胶增韧组分:氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸异戊酯、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组合。

19. 将两个基材粘结在一起的方法,包括以下步骤:

将权利要求1-15、17-18中任一项所述的氰基丙烯酸酯组合物施用到所述基材的至少一个上,和

将所述基材配接在一起足以使所述组合物固定的时间。

20. 制备根据权利要求1-15、17-18中任一项所述的氰基丙烯酸酯组合物,包括以下步骤:

提供溶解在氰基丙烯酸酯组分中的橡胶增韧组分,所述氰基丙烯酸酯组分选自由以下组成的组:氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸异戊酯、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组合,和

与其相组合,混合氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯组分。

21. 赋予氰基丙烯酸酯组合物的固化产物改善的剥离强度和侧向冲击强度中的至少一个的方法,包括以下步骤:

提供氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯组分;和

提供溶解在氰基丙烯酸酯组分中的橡胶增韧组分,所述氰基丙烯酸酯组分选自由以下组成的组:氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸异戊酯、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组合。

增韧的低气味/低起霜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,其包括(a)氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯组分,(b)选自由以下组成的组的氰基丙烯酸酯组分:氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸异戊酯、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组合;和(c)橡胶增韧组分。本发明的氰基丙烯酸酯组合物的固化产物显示出改善的韧性,而没有含氰基丙烯酸酯的组合物中通常发现的气味或其固化产物中有时可见的起霜。

[0002] 相关技术的简要说明

[0003] 氰基丙烯酸酯粘合剂组合物是公知的,并且广泛用作具有各种用途的快速固化的瞬时粘合剂。参见H.V.Coover,D.W.Dreifus and J.T.O'Connor,"Cyanoacrylate Adhesives" in Handbook of Adhesives,27,463-77,I.Skeist,ed.,Van Nostrand Reinhold,New York,3rd ed.(1990)。也参见G.H.Millet,"Cyanoacrylate Adhesives" in Structural Adhesives:Chemistry and Technology,S.R.Hartshorn,ed.,Plenum Press,New York,p.249-307(1986)。

[0004] 美国专利号4,440,910(O'Connor)率先提出通过使用在性质上为弹性体的(即橡胶状的)特定有机聚合物作为增韧添加剂的橡胶增韧的氰基丙烯酸酯组合物。所述'910专利由此涉及并要求保护一种可固化粘合剂,其包含(a)氰基丙烯酸酯和(b)约0.5重量%至约20重量%的弹性体聚合物的基本上无溶剂的混合物。该弹性体聚合物选自低级烯烃单体和(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,所述'910专利指出,作为用于氰基丙烯酸酯的增韧添加剂,发现丙烯酸类橡胶;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;和聚乙酸乙烯酯的均聚物是特别有用的。

[0005] 所述弹性体聚合物在所述'910专利中被描述为丙烯酸烷基酯的均聚物;另一可聚合单体(例如低级烯烃)与丙烯酸烷基酯或丙烯酸烷氧基酯的共聚物;以及丙烯酸烷基酯或丙烯酸烷氧基酯的共聚物。可与丙烯酸烷基酯和丙烯酸烷氧基酯共聚的其它不饱和单体包括二烯、反应性的含卤不饱和化合物和其它丙烯酸类单体(例如丙烯酰胺)。

[0006] 常规的商购氰基丙烯酸乙酯组合物具有气味,一些最终用户发现该气味令人反感。已知氰基丙烯酸 β -甲氧基乙酯不具有相同的气味。还已知氰基丙烯酸乙酯组合物在固化时显示出起霜,而使用氰基丙烯酸 β -甲氧基乙酯倾向于不这样。

[0007] 如今,市场上没有可商购的增韧、低气味/低起霜的氰基丙烯酸酯产品。可商购的增韧氰基丙烯酸酯产品主要基于氰基丙烯酸乙酯单体,并表现出(1)一些最终用户发现令人反感的气味和/或(2)在固化时有时会起霜。

[0008] 可商购的氰基丙烯酸酯产品通常用乙烯:甲基丙烯酸甲酯三元共聚物增韧。该聚合物对含有氰基丙烯酸 β -甲氧基乙酯的氰基丙烯酸酯组合物几乎不贡献韧性,其原因之一

可能是该聚合物显示出在氰基丙烯酸 β -甲氧基乙酯中很低的溶解性。

[0009] 尽管迄今为止已有改善氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯组合物的韧性的现有技术和努力,但是仍然存在对这种氰基丙烯酸酯组合物的固化反应产物提供韧性,同时这样做使通常与氰基丙烯酸酯组合物相关的气味和/或起霜最小化的期盼已久但未满足的需求。直到现在为止。

发明内容

[0010] 因此,提供了氰基丙烯酸酯组合物,其包含(a) 氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯组分,(b) 选自氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸异戊酯、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组合的氰基丙烯酸酯组分;和(c) 橡胶增韧组分。

[0011] 包含氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯组分为该组合物提供了氰基丙烯酸酯基础,其不散发通常在氰基丙烯酸酯组合物中发现的气味。以上所述的氰基丙烯酸酯组分提供了载体,通过该载体将橡胶增韧组分引入到氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯组分中。如实施例中所示,橡胶增韧组分提供了改善的韧性。已知橡胶增韧组分有时表现出在氰基丙烯酸酯组合物中缺乏溶解性,特别是在含有氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯的氰基丙烯酸酯组合物中。结果,在先前尝试中观察到的韧性至多受到限制。在这方面,上述氰基丙烯酸酯组分是有帮助的。

[0012] 本发明还涉及将两个基材粘结在一起的方法,所述方法包括将如上所述的组合物施用于所述基材中的至少一个,以及其后将所述基材配接在一起。

[0013] 另外,本发明涉及本发明组合物的反应产物。

[0014] 另外,本发明涉及制备本发明组合物的方法,以及赋予氰基丙烯酸酯组合物的固化反应产物改善的韧性,同时使通常与氰基丙烯酸酯组合物有关的气味以及有时在其固化产物中观察到的起霜最小化的方法。

[0015] 并且本发明涉及一种组合物,其包含选自氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸异戊酯、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组合的氰基丙烯酸酯组分;和橡胶增韧组分。

[0016] 通过阅读以下题为“具体实施方式”的部分会更完全地理解本发明。

附图说明

[0017] 图1描绘了在室温下固化3天、1周和4周的时间段之后,用样品A和LOCTITE 435粘结的铝基材上的T-剥离强度的柱形图。

[0018] 图2描绘了在室温下固化3天、1周和4周的时间段之后,用样品A和LOCTITE 435粘结的低碳钢基材上的T-剥离强度的柱形图。

[0019] 图3描绘了在室温下固化1周和4周的时间段之后,用样品A和LOCTITE 435粘结的铝基材上的侧向冲击强度的柱形图。

[0020] 图4描绘了在室温下固化1周和4周的时间段之后,用样品A和LOCTITE 435粘结的低碳钢基材上的侧向冲击强度的柱形图。

[0021] 图5描绘了在室温下固化3天和1周的时间段之后,用样品B和LOCTITE FlexGel粘

烯酸β-烷氧基烷基酯。DuPont以商品名VAMAC VCS5500提供这种反应产物。

[0036] 橡胶增韧组分(c)应以在约3重量%至约20重量%的范围内的量包含在组合物中,其中约5重量%至约15重量%的范围是理想的,并且总组合物的约8重量%是特别理想的。

[0037] 因此,理想地,在优选的实施方案中,本发明的组合物包含在下表1所示的重量百分比范围内的以下组分。

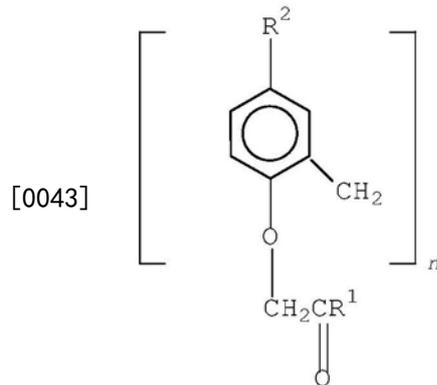
[0038] 表1

成分	宽范围	期望范围
氰基丙烯酸β-甲氧基乙酯	40-90%	55-75%
氰基丙烯酸异戊酯	10-50%	20-35%
VAMAC VCS 5500	3-20%	5-15%

[0040] 在本发明的氰基丙烯酸酯组合物中也可包含加速剂,例如选自以下中的任意一种或多种: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、乙氧基化含羟基化合物(ethoxylated hydric compound)及它们的组合。

[0041] 在杯芳烃和氧杂杯芳烃中,许多是已知的,并且报道于专利文献中。参见例如美国专利号4,556,700、4,622,414、4,636,539、4,695,615、4,718,966和4,855,461,在此将其中每一篇的公开内容通过引用明确纳入本文。

[0042] 例如,关于杯芳烃,以下结构中的那些可用于本文中:

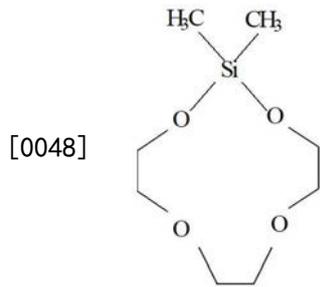


[0044] 其中R¹是烷基、烷氧基、取代烷基或取代烷氧基;R²是H或烷基;并且n是4、6或8。

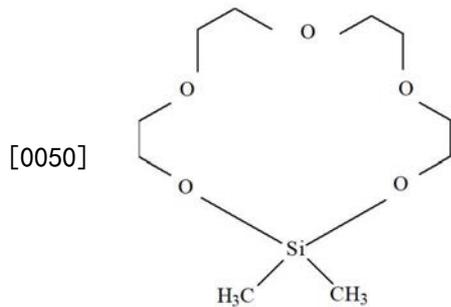
[0045] 一个特别优选的杯芳烃是四丁基四[2-乙氧基-2-氧代乙氧基]杯-4-芳烃。

[0046] 众多冠醚是已知的。例如,可使用以下中的任意一种或多种: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、1,2-十氢萘基(decallyl)-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-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。参见美国专利号4,837,260(Sato),在此将其公开内容通过引用明确纳入本文。在硅杂冠醚中,同样有许多是已知的,并且报道于文献中。

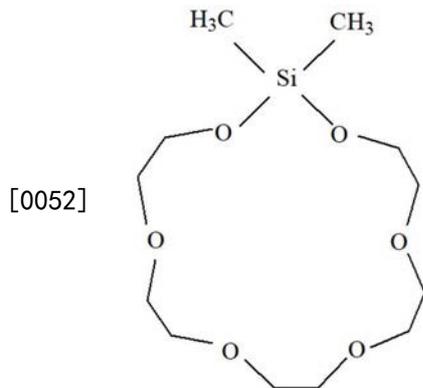
[0047] 可用于本发明组合物中的硅杂冠醚化合物的具体实例包括:



[0049] 二甲基硅杂-11-冠-4;



[0051] 二甲基硅杂-14-冠-5;

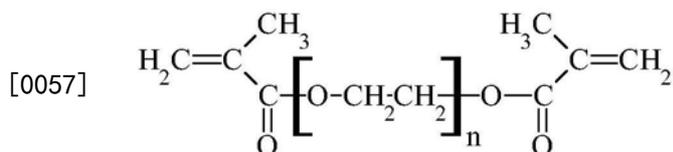


[0053] 和,二甲基硅杂-17-冠-6。

[0054] 参见例如美国专利号4,906,317 (Liu),在此将其公开内容通过引用明确纳入本文。

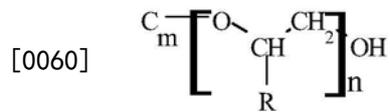
[0055] 许多环糊精可用于本发明。例如,美国专利号5,312,864 (Wenz) 中描述和要求保护的那些环糊精(将其公开内容通过引用明确纳入本文)是本文中用作第一加速剂组分的合适选择,所述环糊精是至少部分可溶于所述氰基丙烯酸酯中的 α 、 β 或 γ -环糊精的羟基衍生物。

[0056] 例如,合适用于本文中的聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯包括以下结构中的那些:



[0058] 其中n大于3,例如在3-12的范围内,特别优选n为9。更具体的实例包括PEG 200DMA(其中n为约4)、PEG 400DMA(其中n为约9)、PEG 600DMA(其中n为约14)和PEG 800DMA(其中n为约19),其中数字(例如400)表示以克/摩尔表示的所述分子的不包含两个甲基丙烯酸酯基的乙二醇部分的平均分子量(即400g/mol)。特别优选的PEG DMA是PEG 400DMA。

[0059] 并且在乙氧基化含羟基化合物(或可采用的乙氧基化脂肪醇)中,合适的是可选自以下结构中的那些:



[0061] 其中 C_m 可以是线性或枝化的烷基或烯基链; m 是1-30之间的整数,例如5-20; n 是2-30之间的整数,例如5-15;并且 R 可以是H或烷基,例如 C_{1-6} 烷基。

[0062] 当使用时,加速剂应以在约0.01重量%至约10重量%的范围内的量包含在所述组合物中,其中约0.1重量%至约0.5重量%的范围是理想的,并且总组合物的约0.4重量%是特别理想的。

[0063] 稳定剂包(stabilizer package)也是氰基丙烯酸酯组合物中常见的。稳定剂包可包括一种或多种自由基稳定剂和阴离子稳定剂,其种类(identity)和用量均是本领域普通技术人员熟知的。参见例如美国专利号5,530,037和6,607,632,在此将每个的公开内容通过引用纳入本文。

[0064] 在本发明的氰基丙烯酸酯组合物中可包含其它添加剂,例如某些酸性材料(如柠檬酸)、触变剂或胶凝剂、增稠剂、染料及其组合。

[0065] 在加速剂和这些添加剂中,下表中列出的那些是期望的实例,特别是按所指出的量。

[0066] 表2

[0067]

成分	宽范围	期望范围
冠醚	0.1-0.5%	0.1-0.2%
柠檬酸	50-100ppm	100ppm
二氧化硅	0-10%	5-6%

[0068] 此外,氰基丙烯酸酯组分可进一步包括可选择具有许多取代基的氰基丙烯酸酯单体,例如由 $H_2C=C(CN)-COOR$ 表示的那些,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。理想地,所述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2-氰基丙烯酸正丁酯)、氰基丙烯酸辛酯、氰基丙烯酸烯丙基酯及它们的组合。

[0069] 在本发明的另一方面,提供了将两个基材粘结在一起的方法,所述方法包括将如上所述的组合物施用于所述基材中的至少一个,以及其后将所述基材配接在一起足以使粘合剂固定的时间。

[0070] 在本发明的又一方面,提供了所述组合物的反应产物。

[0071] 在本发明的又一方面,提供了制备所述组合物的方法。该方法包括提供(a)氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯组分,以及与其相组合,混合(b)选自氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸异戊酯、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组合的氰基丙烯酸酯组分和(c)橡胶增韧组分,其中理想地该橡胶增韧组分以至多约20重量%的量溶解在氰基丙烯酸酯组分中。

[0072] 在本发明的再一方面,提供了一种组合物,其包含:选自氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸异戊酯、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组合的氰基丙烯酸酯组分;和橡胶增韧组分,其中理想地该橡胶增韧组分以至多约20重量%的量溶解在氰基丙烯酸酯组分中。

[0073] 本发明将通过以下的实施例进一步说明。

[0074] 实施例

[0075] 氰基丙烯酸异戊酯和氰基丙烯酸2-甲基丁酯出乎意料地溶解了传统的氰基丙烯酸酯增韧剂,即VAMAC。VAMAC橡胶增韧剂经测定以至多约20重量%的量可溶于单体中的每一种。

[0076] 由于该观察,以8重量%的量将VAMAC橡胶增韧剂加入到含有氰基丙烯酸 β -甲氧基乙酯的氰基丙烯酸异戊酯和含有氰基丙烯酸 β -甲氧基乙酯的氰基丙烯酸2-甲基丁酯的约30:70共混物中,以形成本发明的氰基丙烯酸酯组合物的溶液。

[0077] 当将氰基丙烯酸异戊酯或氰基丙烯酸2-甲基丁酯用于溶解橡胶增韧剂(此处为VAMAC)并然后将其作为溶液引入氰基丙烯酸 β -甲氧基乙酯中时,观察到韧性。并且当以凝胶形式制备相当的组合物时,保持了韧性的增加。为了说明结果,对橡胶增韧的氰基丙烯酸乙酯产品和橡胶增韧的凝胶氰基丙烯酸乙酯产品进行比较。

[0078] 通过将所述成分混合在一起足够长的时间段以确保成分基本均匀来制备所有样品。通常,约30分钟就足够了,这当然取决于所用成分的种类和数量。

[0079] 最初,在氰基丙烯酸 β -甲氧基乙酯和选自氰基丙烯酸异戊酯或氰基丙烯酸2-甲基丁酯的氰基丙烯酸酯组分中评价橡胶增韧组分(VAMAC VCS 5500,购自DuPont)。

[0080] 更具体地说,将27.3重量%的氰基丙烯酸异戊酯与63.7重量%的氰基丙烯酸 β -甲氧基乙酯共混。添加0.9重量%的 $\text{BF}_3[\text{BF}_3\text{OEt}_2]$,然后添加8重量%的VAMAC VCS 5500。将该混合物加热至65°C的温度并混合约3-4小时,直到观察到所有VAMAC VCS 5500已溶解。冷却后,添加约0.1重量%的二苯并-18-冠-6醚和约0.001重量%的柠檬酸以形成样品A。通过进一步添加6重量%的二氧化硅来形成样品B。

[0081] 表3

组分	样品/量(重量%)	
	A	B
氰基丙烯酸异戊酯	27.3	24.3
氰基丙烯酸 β -甲氧基乙酯	63.7	60.7
[0082] VCS 5500	8	8
BF_3 如 $[\text{BF}_3\text{OEt}_2]$	0.9	0.9
冠醚	0.1	0.1
柠檬酸	0.001	0.001
二氧化硅	--	6

[0083] 因此,表3中的样品A不具有二氧化硅,而样品B具有二氧化硅,因此使其呈凝胶形式。

[0084] 分别地,将27.3重量%的氰基丙烯酸2-甲基丁酯与63.7重量%的氰基丙烯酸 β -甲氧基乙酯共混。添加0.9重量%量的 $\text{BF}_3[\text{BF}_3\text{OEt}_2]$,然后添加8重量%的VAMAC VCS 5500。将该混合物加热至65°C的温度并混合约3-4小时,直到观察到所有VAMAC VCS 5500已溶解。冷却后,添加约0.1重量%的二苯并-18-冠-6醚和约0.001重量%的柠檬酸以形成样品C。通过进一步添加6重量%的二氧化硅来形成样品D。

[0085] 表4

组分	样品/量(重量%)	
	C	D
氰基丙烯酸 2-甲基丁酯	27.3	24.3
氰基丙烯酸 β -甲氧基酯	63.7	60.7
VCS 5500	8	8
BF_3 如 $[\text{BF}_3\text{OEt}_2]$	0.9	0.9
冠醚	0.1	0.1
柠檬酸	0.001	0.001
二氧化硅	--	6

[0087] 因此,表4中的样品C不具有二氧化硅,而样品D具有二氧化硅,因此使其呈凝胶形式。

[0088] 作为背景,通过在低碳钢和铝基材(其中的每一个为约1英寸宽,并与组件末端的90°标签(tab)对齐以利于根据ASTM 710/ISO 11339的剥离)上的180°T剥离测试来测量韧性。

[0089] 为了进行性能评估,样品A和C的对照是LOCTITE 435,其是一种含有8重量%VAMAC的透明橡胶增韧的氰基丙烯酸乙酯产品;并且对于样品B和D,对照是LOCTITE FlexGel,其是含有VAMAC、PMMA和二氧化硅的氰基丙烯酸乙酯。

[0090] 表5示出了针对样品A和B的T-剥离强度性能所得到的数据,如图1、2、5和6分别所反映的。

[0091] 表5

时间(周)/基材	样品/T-剥离(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	-

[0093]	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

[0094] 图1和2所示的结果显示了铝基材上的样品A和LOCTITE 435的相当的T-剥离强度性能。然而,在低碳钢基材上,相对于LOCTITE 435,样品A显示出在T-剥离强度性能方面改善的韧性。

[0095] 表6

时间(周)/基材	样品/侧向冲击(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

[0097] 参照图3和图4以及表6中捕得到的数据,侧向冲击评估显示出样品A相对于LOCTITE 435的在铝基材上的显著改善。在低碳钢基材上,观察到样品A和LOCTITE 435的相当的韧性,尽管在每种情况下都比铝基材上所示的韧性有所改善。

[0098] 图5和6显示了在老化3天和1周后,在铝和低碳钢基材上评估的样品B与LOCTITE FlexGel相比的T-剥离强度性能。在铝上,T-剥离强度性能与LOCTITE FlexGel所显示的相当。

[0099] 但是在低碳钢基材上,令人惊讶的结果是T-剥离强度性能--5N/mm。该性能对于任何氰基丙烯酸酯粘合剂而言都是令人印象深刻的,并且对于包含氰基丙烯酸β-甲氧基乙酯的低气味/低起霜氰基丙烯酸酯粘合剂而言是出色的。

[0100] 表7显示了含氰基丙烯酸2-甲基丁酯的组合物的T-剥离强度性能(如表4中所示)。图7和8以图形方式突出显示了铝基材上的样品C和LOCTITE435的相当的T剥离强度性能。

[0101] 表7

时间(周)/基材	样品/T-剥离(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

[0103] 在图9和10中,将样品D与作为对照的LOCTITE FlexGel进行比较,并显示铝和低碳钢LOCTITE FlexGel上的T-剥离强度性能。出乎意料的是,通过转向凝胶制剂,观察到在低

碳钢和铝质基材上的T-剥离强度性能相对于LOCTITE FlexGel的改善。

[0104] 在下表8中,制备了三个样品以评估二氧化硅以及二氧化硅与柠檬酸的作用。每个样品用甲磺酸和二氧化硫稳定。

[0105] 表8

组分	样品/量(重量%)		
	E	F	G
氰基丙烯酸异戊酯	28.05	26.25	25.80
氰基丙烯酸 β -甲氧基酯	63.95	59.75	60.19
[0106] VCS 5500	8	8	8
MSA	0.0015	0.0015	0.0015
SO ₂	0.002	0.002	0.002
二氧化硅	--	6	6
柠檬酸	--	--	0.005

[0107] 对图11的参考显示,在基材之间具有和不具有55 μ m间隙的情况下,添加二氧化硅(样品F),和添加二氧化硅和柠檬酸(样品G),在低碳钢基材上的T-剥离强度性能得到了改善,尽管与仅添加二氧化硅(样品F)相比,添加二氧化硅和柠檬酸(样品G)的情况下的性能使有间隙和无间隙的基材的相对性能反转。

铝上的T-剥离

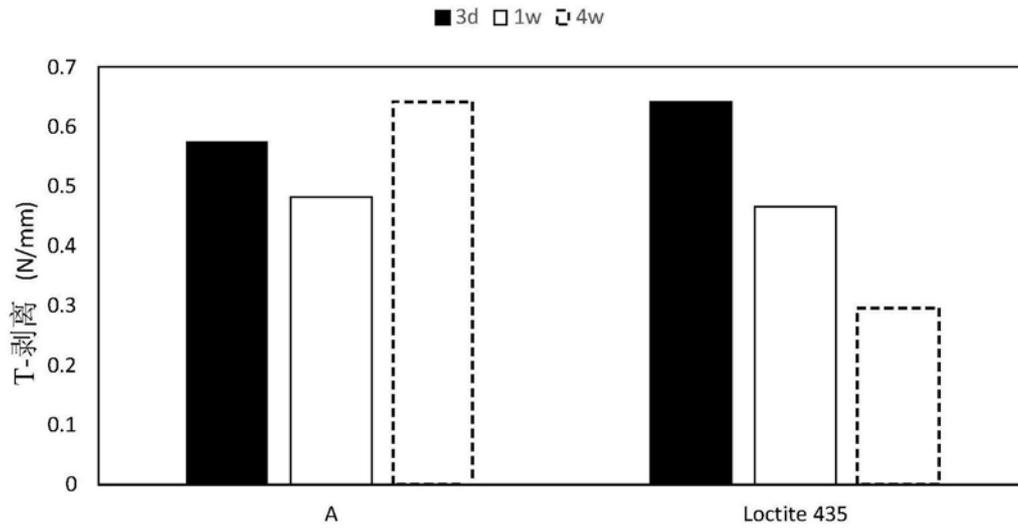


图1

低碳钢上的T-剥离

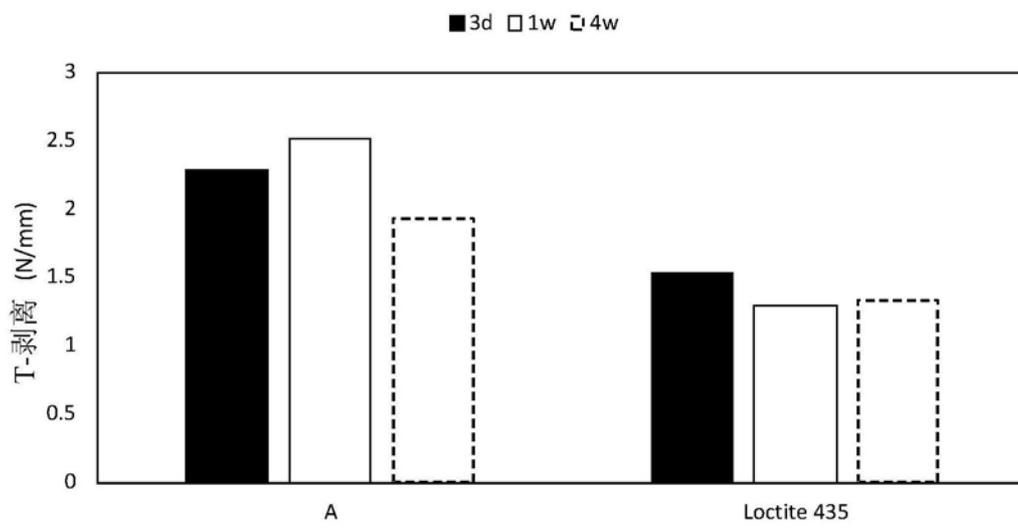


图2

铝上的侧向冲击

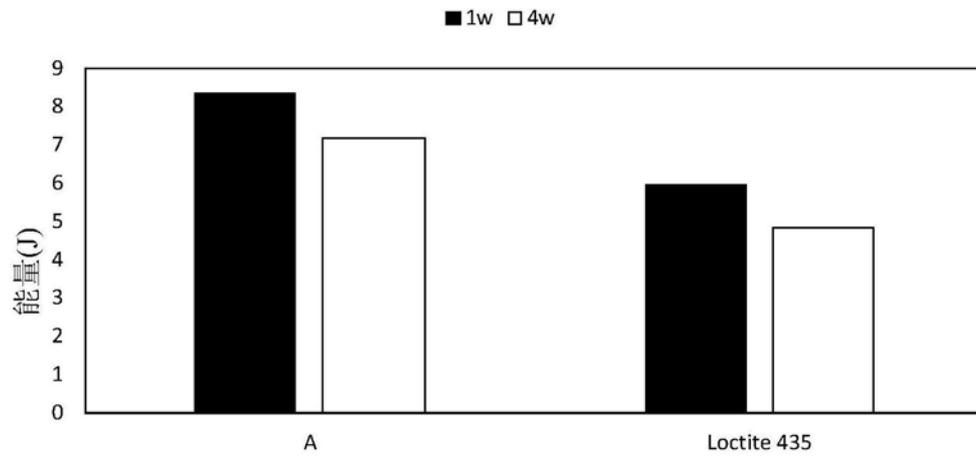


图3

低碳钢上的侧向冲击

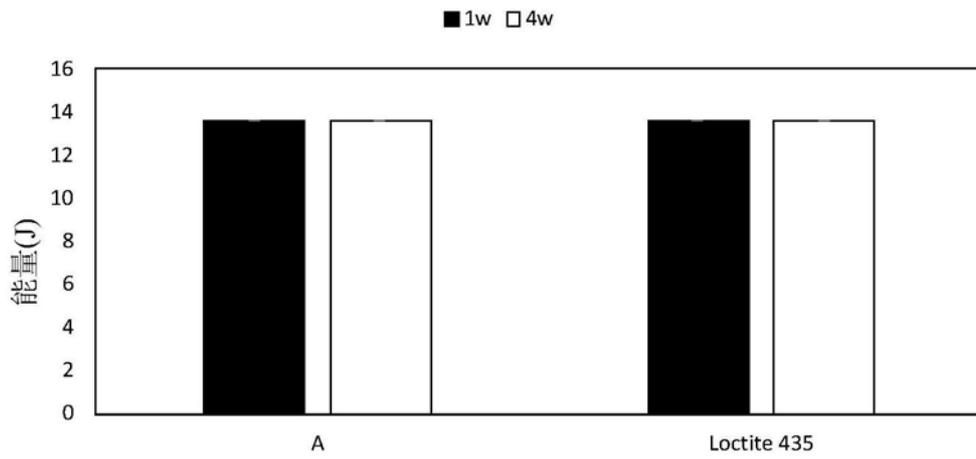


图4

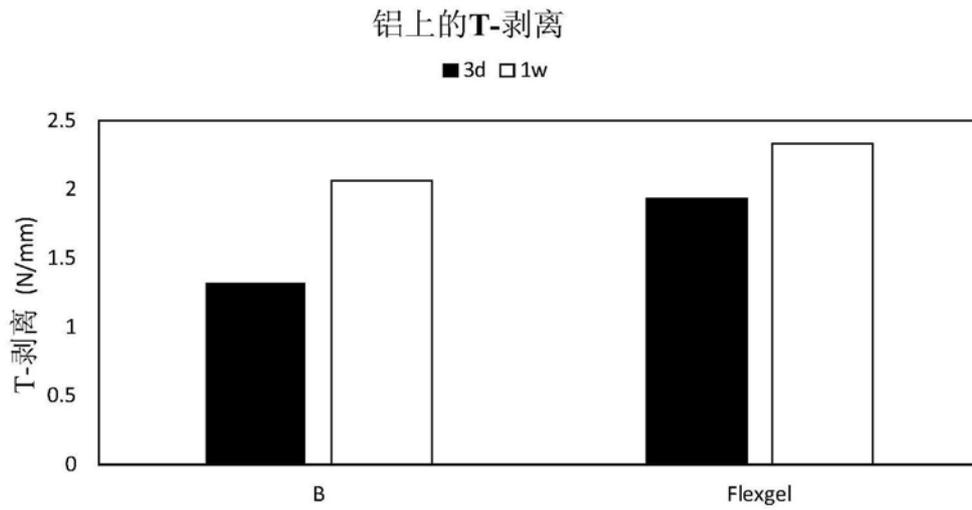


图5

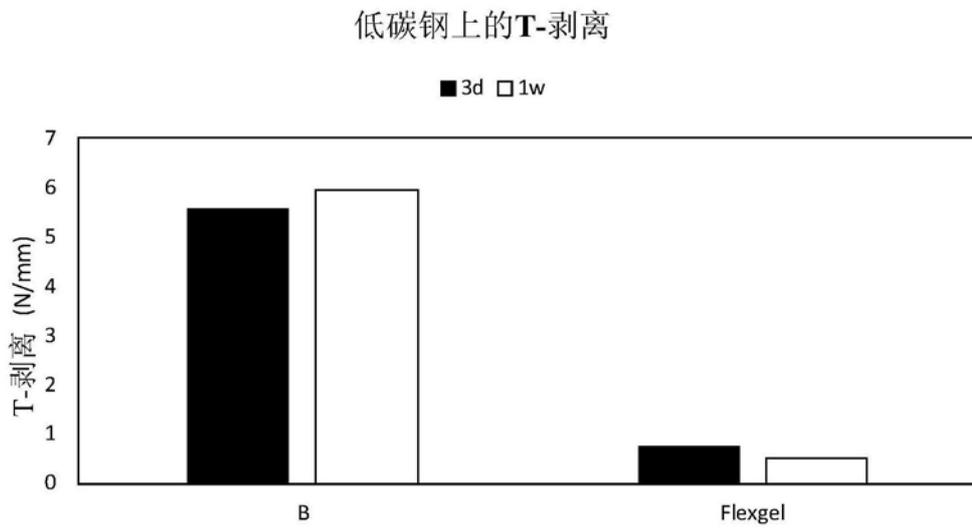


图6

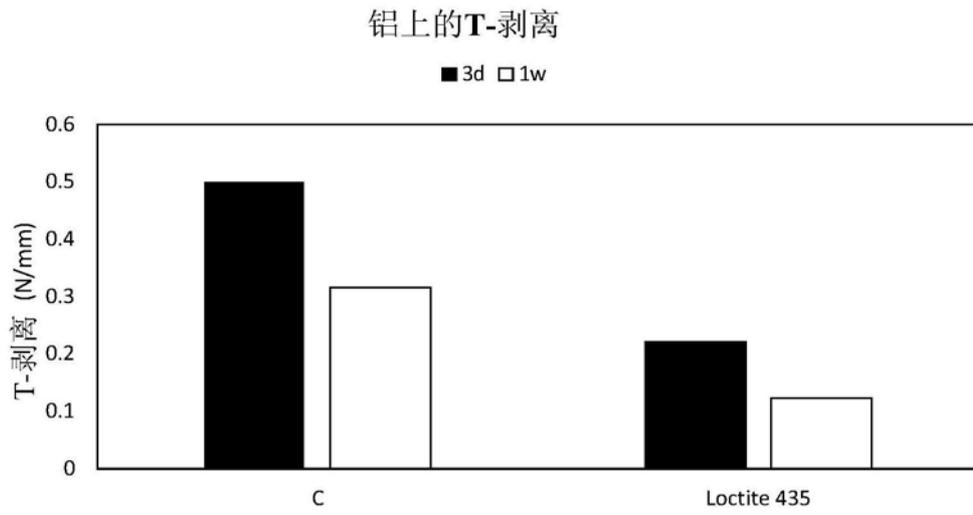


图7

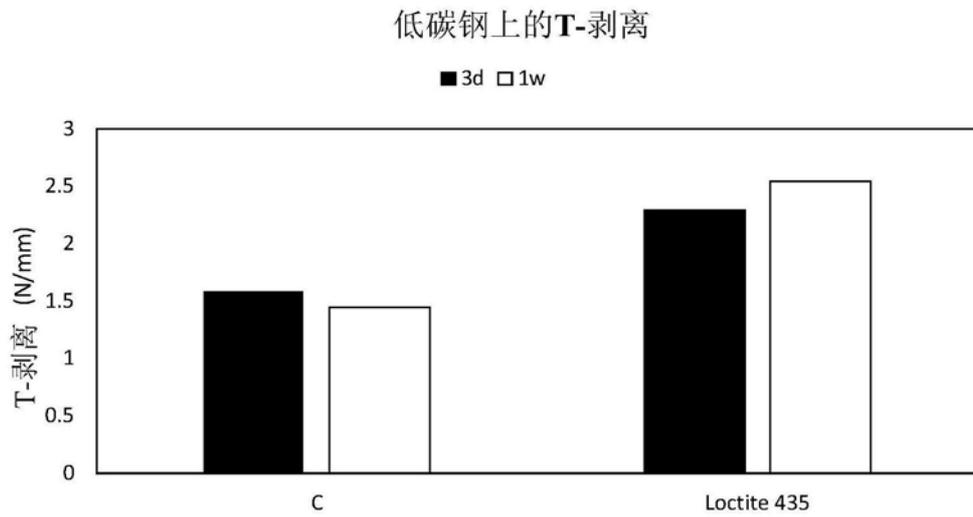


图8

铝上的T-剥离

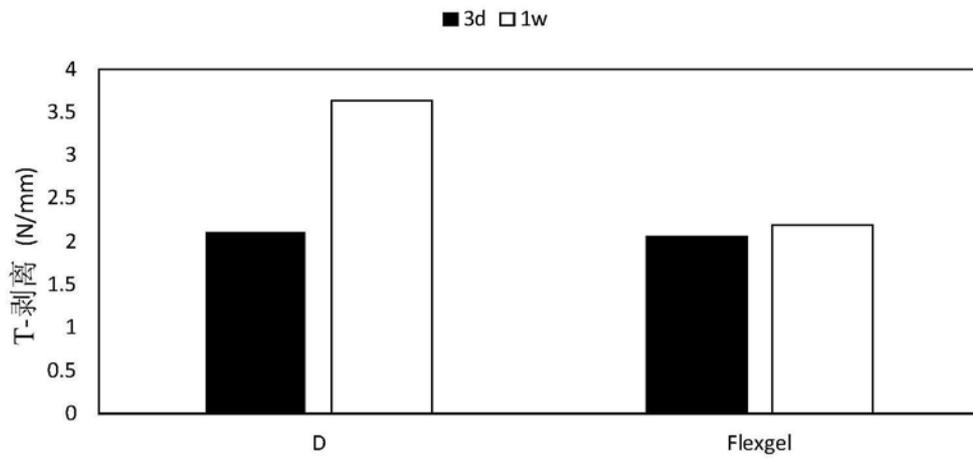


图9

低碳钢上的T-剥离

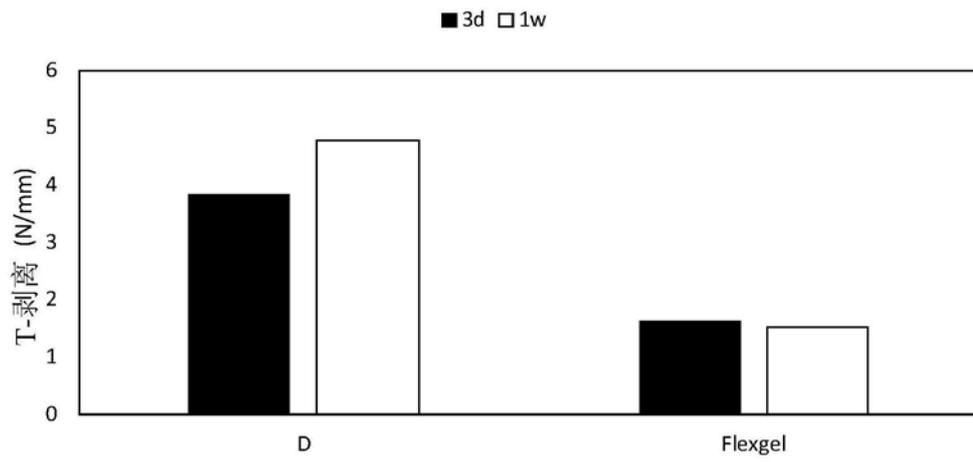


图10

低碳钢上的T-剥离

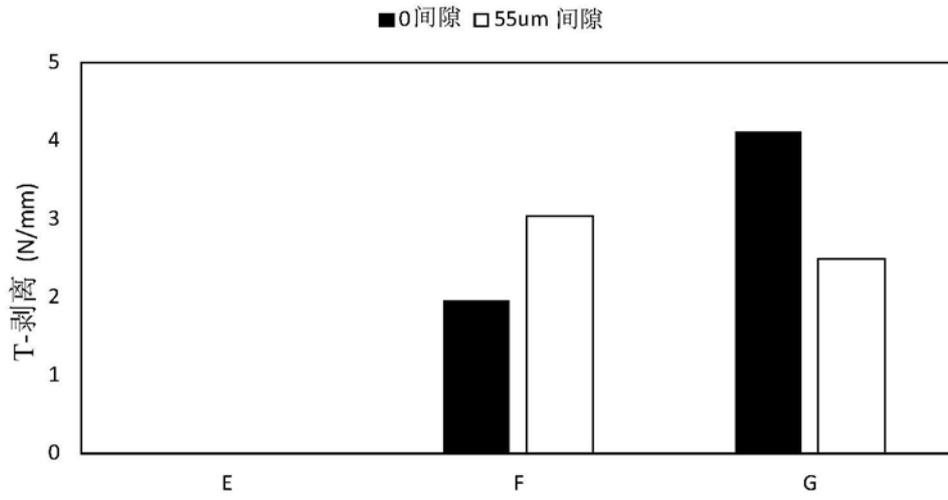


图11