



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103540268 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 26

(21) 申请号 201310359188. 4

FR 2838334 A1, 2003. 10. 17, 全文 .

(22) 申请日 2009. 03. 20

JP 特开 2007-169560 A, 2007. 07. 05, 全文 .

(30) 优先权数据

CN 1649976 A, 2005. 08. 03, 全文 .

08/01553 2008. 03. 21 FR

审查员 毕晓博

(62) 分案原申请数据

200980109612. 1 2009. 03. 20

(73) 专利权人 杰克瑞特公司

地址 法国谢勒

(72) 发明人 A·屈雷

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

11314

代理人 程伟 唐瑞庭

(51) Int. Cl.

C09J 4/02(2006. 01)

C09J 4/06(2006. 01)

C09J 11/06(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4223115 A, 1980. 09. 16, 全文 .

CA 2279354 A1, 1998. 08. 13, 全文 .

WO 98/34980 A1, 1998. 08. 13, 全文 .

权利要求书3页 说明书13页

(54) 发明名称

用于结构粘合剂的组合物

(57) 摘要

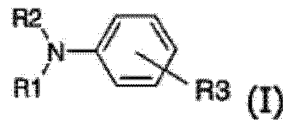
本发明涉及用于结构粘合剂的组合物, 特别涉及用于丙烯酸类结构粘合剂的组合物, 所述组合物包含粘合促进剂和作为聚合加速剂的高分子量多胺, 所述粘合促进剂基于磷酸酯。

1. 一种可用于结构粘合剂中的组合物,所述结构粘合剂由所述组合物和包含过氧化物型自由基聚合引发剂的催化剂形成,所述组合物包含:

a) 至少一种甲基丙烯酸酯单体,所述至少一种甲基丙烯酸酯单体选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸缩水甘油醚酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸三甲基环己酯和甲基丙烯酸羟乙酯,

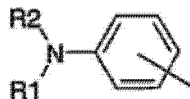
b) 基于磷酸酯的粘合促进剂,

c) 包含如通式 I 的叔胺的聚合加速剂:



其中:

-R3 基团为包含至少一个芳基的共振给电子基团,所述 R3 基团能够与如下基团:



在所述自由基聚合引发剂的结合作用下形成共轭体系,所述共轭体系在电磁谱的可见区域表现出吸收,从而在所述单体的聚合反应过程中使得所述聚合物产生着色,

-R1 和 R2 基团各自独立地为:

- 线性或支化 C₁至 C₁₆烷基,
- C₅至 C₃₀芳基或芳基烷基,

其中所述组合物还包含丙烯酸金属盐单体 e)。

2. 根据权利要求 1 所述的可用于结构粘合剂中的组合物,其特征在于还包含可通过自由基聚合的酸单体。

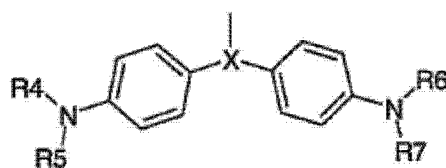
3. 根据权利要求 2 所述的可用于结构粘合剂中的组合物,其特征在于所述可通过自由基聚合的酸单体选自马来酸、巴豆酸、间苯二甲酸、富马酸、甲基丙烯酸和丙烯酸。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的可用于结构粘合剂中的组合物,其特征在于包含选自丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸 2-羟丙酯、丙烯酸 2-(全氟辛基)乙基酯、丙烯酸四氢糠酯和异丁氧基甲基丙烯酰胺的化合物。

5. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的可用于结构粘合剂中的组合物,其特征在于包含甲基丙烯酸 2-羟乙酯和甲基丙烯酸 2-羟丙酯的混合物。

6. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的可用于结构粘合剂中的组合物,其特征在于所述 R3 基团包含与芳基连接的至少一个叔胺。

7. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的可用于结构粘合剂中的组合物,其特征在于所述 R3 基团为如下形式的基团:



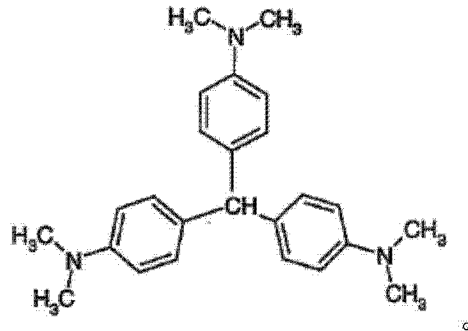
其中：

-X 选自 :CH 和 N, 且

-R4、R5、R6 和 R7 选自：

- 线性或支化 C₁至 C₁₆烷基,
- C₅至 C₃₀芳基或芳基烷基。

8. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的可用于结构粘合剂中的组合物, 其特征在于所述聚合加速剂对应于下式：



9. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的可用于结构粘合剂中的组合物, 其特征在于所述基于磷酸酯的粘合促进剂为甲基丙烯酸酯化的。

10. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的可用于结构粘合剂中的组合物, 其特征在于所述基于磷酸酯的粘合促进剂为甲基丙烯酸-2-羟乙酯磷酸酯, 或所述基于磷酸酯的粘合促进剂为甲基丙烯酸-2-羟乙酯单磷酸酯与二磷酸酯的混合物。

11. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的可用于结构粘合剂中的组合物, 其特征在于所述组合物还包含胺 d), 所述胺 d) 选自 N, N-双(2-羟乙基)-对-甲苯胺、N-甲基-N-羟乙基-对-甲苯胺、N, N-双(2-羟乙基)-3-甲基苯胺和 2, 4, 6-三(二甲基氨基)酚。

12. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的可用于结构粘合剂中的组合物, 其特征在于所述丙烯酸金属盐单体 e) 选自二丙烯酸锌、二甲基丙烯酸锌、单甲基丙烯酸锌、二丙烯酸铁、二甲基丙烯酸铁、二丙烯酸钙、二甲基丙烯酸钙、二丙烯酸镁和二甲基丙烯酸镁单体。

13. 根据权利要求 1 所述的可用于结构粘合剂中的组合物, 其特征在于所述组合物还包含至少一种弹性体 f)。

14. 根据权利要求 13 所述的可用于结构粘合剂中的组合物, 其特征在于所述至少一种弹性体 f) 选自聚异戊二烯、未官能化的聚丁二烯、具有羧基或乙烯基官能度的聚丁二烯和这些组分的混合物。

15. 根据权利要求 1 所述的可用于结构粘合剂中的组合物, 其特征在于所述组合物还包含弹性嵌段共聚物 g), 所述弹性嵌段共聚物包含苯乙烯和至少一种第二单体。

16. 根据权利要求 15 所述的可用于结构粘合剂中的组合物, 其特征在于所述弹性嵌段共聚物 g) 的第二单体选自异戊二烯、丁二烯和乙烯。

17. 根据权利要求 15 或 16 所述的可用于结构粘合剂中的组合物, 其特征在于所述弹性嵌段共聚物 g) 为苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物, 以及所述组合物还包含至少一种弹性嵌段共聚物 h), 所述弹性嵌段共聚物 h) 选自包含苯乙烯和丁二烯的弹性嵌段共聚物以及包含苯乙烯和乙烯的弹性嵌段共聚物。

18. 根据权利要求 17 所述的可用于结构粘合剂中的组合物, 其特征在于所述一种弹性

嵌段共聚物 h) 选自苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物和苯乙烯-异戊二烯-丁二烯-苯乙烯共聚物。

19. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的可用于结构粘合剂中的组合物, 其特征在于所述组合物还包含由热塑性壳和弹性体核形成的颗粒 i)。

20. 根据权利要求 19 所述的可用于结构粘合剂中的组合物, 其特征在于所述颗粒 i) 选自丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯、甲基丙烯酸酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、甲基丙烯酸酯-丙烯腈颗粒及其混合物。

21. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的可用于结构粘合剂中的组合物, 其特征在于所述组合物还包含至少一种丙烯酸酯单体 j), 其中醇部分具有含至少 6 个碳原子的至少一个线性链。

22. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的可用于结构粘合剂中的组合物, 其特征在于所述组合物还包含选自流变改性剂和酸单体的至少一种另外的化合物。

23. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的可用于结构粘合剂中的组合物, 其特征在于 R1 和 R2 基团各自独立地为:

- 线性或支化 C₁至 C₅烷基, 或
- C₅至 C₁₀芳基或芳基烷基。

24. 根据权利要求 7 所述的可用于结构粘合剂中的组合物, 其特征在于 R4、R5、R6 和 R7 选自:

- 线性或支化 C₁至 C₅烷基,
- C₅至 C₁₀芳基或芳基烷基。

25. 在将一种材料粘合至另一种材料的方法中, 结合使用如权利要求 1 至 24 中任一项所述的可用于结构粘合剂中的组合物和包含过氧化物型自由基聚合引发剂的催化剂的用途。

26. 根据权利要求 25 所述的用途, 其特征在于至少一种材料为金属材料。

用于结构粘合剂的组合物

[0001] 本申请是申请号为 200980109612.1, 申请日为 2009 年 3 月 20 日, 发明名称为“用于结构粘合剂的组合物”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及丙烯酸结构粘合剂(基于丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)的领域, 并涉及其用途。

背景技术

[0003] 结构粘合剂是将如金属或塑料的两个材料结合在一起的其他机械技术的良好替代物。这是因为与使用如铆接或焊接的可替代技术相比, 粘合可以产生更好的力分布。此外, 粘合的使用经常使得有可能更快速地工作, 并且还具有与机械技术相比提供对外部因素(灰尘、湿气)更好的隔离的优点。

[0004] 结构粘合剂由两个组分形成: 包含聚合剂(1' agent polymérisant)的组合物(基于丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)和用于聚合(polymérisation)和凝固粘合剂的催化剂。将这两个组分存储在两个不同的隔室中, 在施用粘合剂时进行混合。该催化剂为自由基聚合引发剂(特别地基于过氧化物), 其在本领域是公知的。

[0005] 包含聚合剂的组合物还包含其它成分, 例如聚合加速剂(accélérateur de polymérisation)、流变改性剂或粘合促进剂。

[0006] 当加入催化剂时, 聚合加速剂用于促进粘合剂的聚合和硬化。使用叔胺, 优选芳族叔胺, 如二甲基-对-甲苯胺(DMPT)和/或 2, 2'-(对-甲苯基亚氨基)二乙醇或二甲基-苯胺(DMA)是本领域公知的。

[0007] 这些聚合加速剂使得有可能获得粘合剂的高度聚合, 改进其在困难环境中的机械性能水平及其强度。

[0008] 在专利 US4, 223, 115 和 EP894119 中具体描述了这类叔胺。

[0009] 但是, 这些胺具有某些缺点, 特别是在聚合参数(胶凝、放热性)方面, 这使得它们不适合某些工业应用。

[0010] 在本发明的上下文中, 发明人已经用另一类毒性较小的高分子量叔胺(如 W003/086327 中所述)取代了这类叔胺, 其使得可以借助刚好那样高的聚合度而随着时间的推移保留机械性能和强度性能。

[0011] 因此, 在本发明上下文中使用的胺是无毒的, 与现有技术的胺相比可以较低的剂量使用, 且与自由基聚合引发剂完全反应。而且, 令人惊奇地, 与现有技术胺相比, 这类胺改进了粘合剂的胶凝速度。这使得有可能在如下文所述的新的应用中使用结构粘合剂。

[0012] 文献 W098/34980 描述了胺的用途, 所述胺可用于本发明的上下文中, 利用胺在聚合过程中的颜色变化作为聚合标识。在该文献中所述的组合物因此还包含还原剂, 所述还原剂在与氧化剂相互作用后通过生成自由基而引发聚合。

[0013] 文献 JP2007169560 描述了胺的用途, 所述胺可用在本发明的上下文中, 从而在聚

合过程中着色,而且该文献中还使用了聚合引发剂。

发明内容

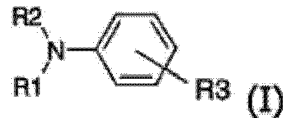
[0014] 因此,本发明涉及可用于结构粘合剂中的组合物,所述结构粘合剂由所述组合物和包含过氧化物型自由基聚合引发剂的催化剂形成,所述组合物包含:

[0015] (a) 至少一种甲基丙烯酸酯单体,

[0016] (b) 基于磷酸酯的粘合促进剂,

[0017] (c) 包含如通式 I 的叔胺的聚合加速剂:

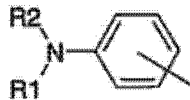
[0018]



[0019] 其中:

[0020] -R3 基团为包含至少一个芳基的共振给电子基团,所述 R3 基团能够与如下基团:

[0021]



[0022] 在所述自由基聚合引发剂的结合作用下形成共轭体系,所述共轭体系在电磁谱的可见区域表现出吸收,从而在所述单体的聚合反应过程中使得所述聚合物或所述粘合剂(ciment)产生着色,

[0023] -R1 和 R2 基团各自独立地为:

[0024] • 线性或支化 C₁至 C₁₆, 优选 C₁至 C₅烷基,

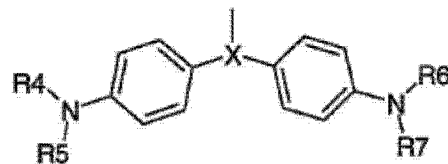
[0025] • C₅至 C₃₀, 优选 C₅至 C₁₀芳基或芳基烷基,

[0026] • C₂至 C₁₅, 优选 C₂至 C₅亚烷基。

[0027] 在一个优选的具体实施方案中,所述 R3 基团包含至少一个与芳基连接的叔胺,其使得可以特别地改进活化。因此,根据本发明的组合物包含叔多胺,其中叔胺基团带有芳基。该特定结构使其有可能在聚合阶段过程中着色粘合剂。

[0028] 在一个优选的具体实施方案中,R3 基团包含至少两个与两个不同芳基连接的叔胺,且特别地以如下形式:

[0029]



[0030] 其中:

[0031] -X 选自 :CH 或 N, 且

[0032] -R4、R5、R6 和 R7 选自:

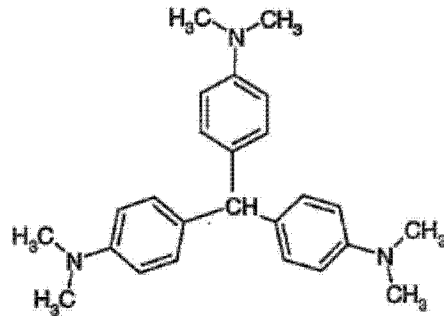
[0033] • 线性或支化 C₁至 C₁₆, 优选 C₁至 C₅烷基,

[0034] • C₅至 C₃₀, 优选 C₅至 C₁₀芳基或芳基烷基,

[0035] • C₂至 C₁₅, 优选 C₂至 C₅亚烷基。

[0036] 特别优选使用对应于下式的多胺作为在本发明上下文中的聚合加速剂：

[0037]

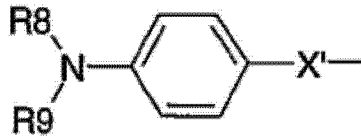


[0038] 该叔三胺为 4, 4', 4''- 次甲基三 (N, N- 二甲基苯胺)。它也称作“隐色结晶紫”、“隐色体 (leuco)”或“LCV”。分子的对称以及存在用于活化自由基聚合引发剂的三个可能的活性位使得该多胺特别优选用于本发明。

[0039] 在 W003/086327 中描述了对应于通式 (I) 的其它胺。这些高分子量多胺还可用于制备根据本发明的组合物。在本发明的组合物中还有可能混合几种多胺, 或者加入其它聚合活化剂, 尽管在一个特定的具体实施方案中, 组合物不包含除如通式 (I) 的胺以外的任何聚合活化剂。

[0040] 有可能使用如通式 (I) 的活化剂, 其为如通式 (I) 的叔二胺, 其中 R₃ 基团的形式如下：

[0041]



[0042] 其中 -X' 选自 :CH₂、O、O-C₆H₄-O、N-H 或 N-R, 以及

[0043] -R₈、R₉ 和 R 各自独立地为：

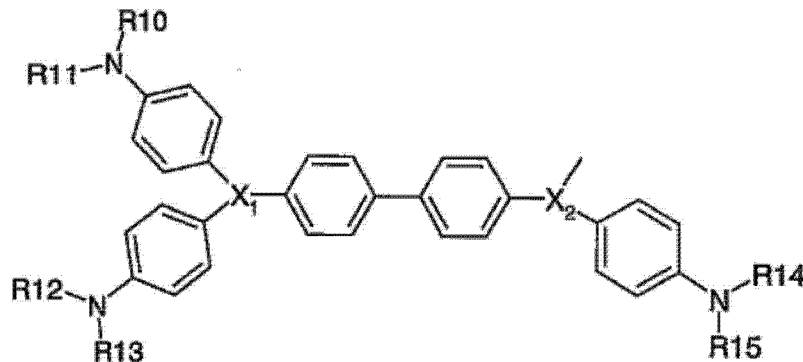
[0044] 线性或支化 C₁至 C₁₆, 优选 C₁至 C₅烷基,

[0045] C₅至 C₃₀, 优选 C₅至 C₁₀芳基或芳基烷基,

[0046] C₂至 C₁₅, 优选 C₂至 C₅亚烷基。

[0047] 还可以选择如通式 (I) 的活化剂以使得 R₃ 为如下形式：

[0048]



[0049] -X₁和 X₂选自 :N 或 CH,

[0050] -R10 至 R15 独立地为：

[0051] 线性或支化 C_1 至 C_{16} ，优选 C_1 至 C_5 烷基，

[0052] C_5 至 C_{30} ，优选 C_5 至 C_{10} 芳基或芳基烷基，

[0053] C_2 至 C_{15} ，优选 C_2 至 C_5 亚烷基。

[0054] 聚合加速剂的加入量为组合物的 0.1 重量 % 至 2 重量 %，优选 0.2 重量 % 至 1.5 重量 %。

[0055] 在根据本发明的组合物的上下文中，基于磷酸酯的粘合促进剂优选为甲基丙烯酸酯化的(méthacrylé)。特别地，使用基于磷酸酯的粘合促进剂，其为甲基丙烯酸 2-羟乙酯磷酸酯。特别地可以以名称 Genorad40(Rahn AG, 苏黎士, 瑞士)获得它。这样的粘合促进剂是本领域公知的，特别地描述在 US4, 223, 115 中。可以提及的是磷酸 2-甲基丙烯酰氧乙基酯(2-méthacryloyloxyethyl phosphate)、双(磷酸 2-甲基丙烯酰氧乙基酯)、磷酸 2-丙烯酰氧乙基酯、双(磷酸 2-丙烯酰氧乙基酯)、甲基-(磷酸 2-甲基丙烯酰氧乙基酯)、乙基-(磷酸 2-甲基丙烯酰氧乙基酯)、甲基丙烯酸-2-羟乙酯单磷酸酯和二磷酸酯的混合物(特别是公知名称为 T-Mulz1228 (Harcros Organics, 堪萨斯市, 美国)的产品)及其相关化合物或衍生物。粘合促进剂的加入量为 1 重量 % 至 6 重量 %，优选 2 重量 % 至 4 重量 %。

[0056] 事实上，与现有技术中使用相同的粘合促进剂和低分子量胺相比，根据本发明结合使用粘合促进剂和高分子量叔多胺(polyamine tertiaire)使得有可能加速胶凝。

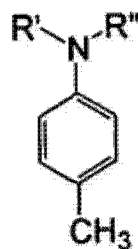
[0057] 在一个优选的具体实施方案中，酯单体为甲基丙烯酸酯单体。优选其中醇部分具有短线性链(即具有一个或两个碳原子)的甲基丙烯酸酯单体。因此，根据本发明优选的单体为甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯。

[0058] 在另一具体实施方案中，醇部分具有至少一个取代或未取代的环。因此，在该具体实施方案中，单体可以特别地选自甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸缩水甘油醚酯(1e méthacrylate de glycidylether)、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸三甲基环己酯或甲基丙烯酸羟乙酯。

[0059] 还可以使用这些酯的混合物。组合物中的甲基丙烯酸酯的重量百分比优选为 20% 至 80% 更优选 30% 至 65%，甚至更优选 39% 至 58%，即在约 50% 的范围内。

[0060] 如上所述，在根据本发明的组合物中使用聚合加速剂使得有可能利用这样的组合物加速粘合剂的胶凝并改进放热峰。但是，有利的是控制该胶凝，并延迟胶凝。这可以通过向根据本发明的组合物中加入选自取代或非取代的苯胺、甲苯胺或苯酚的胺(d)来完成。特别优选下式的对-甲苯胺：

[0061]



[0062] 可以使用的 R' 和 R'' 基团特别地为 C_1 至 C_6 烷基、OH 基团、 OC_nH_{2n-1} 基团(n 小于或等于 4)、 $OOCC_2H_5$ 基团等，或者 OR 基团，其中 R 为 C_1 至 C_6 烷基。特别合适的胺(d)尤其为 N,N-双(2-羟乙基)-对-甲苯胺、N-甲基-N-羟乙基-对-甲苯胺或者 N,N-双(2-羟乙

基)-3-甲基苯胺,或者2,4,6-三(二甲基氨基)酚。组合物中的这些胺的量为0.5重量%至3重量%。

[0063] 组合物还可以包含丙烯酸或甲基丙烯酸金属盐单体(e)(丙烯酸或甲基丙烯酸金属盐(或类似物)),特别是基于锌的。在组合物中存在该化合物使得有可能特别地改进粘合剂的机械性能水平,并且调节凝胶和/或放热时间。作为化合物(e),可以特别地使用二丙烯酸锌、二甲基丙烯酸锌、单甲基丙烯酸锌、二丙烯酸铁、二甲基丙烯酸铁、单甲基丙烯酸铁、二丙烯酸钙、二甲基丙烯酸钙、单甲基丙烯酸钙、二丙烯酸镁、二甲基丙烯酸镁和单甲基丙烯酸镁单体。组合物中该盐的量为0.5重量%至3重量%。

[0064] 组合物优选还包含至少一种弹性体(f)。如果需要,其为官能化的(在其末端具有双键,特别是甲基丙烯酸酯官能以改进与单体的结合)。在某些情况下,选择液体弹性体(élastomère liquide)。优选单独使用至少一种官能化的弹性体,或者使用其与至少一种非官能化的弹性体的混合物。

[0065] 当组合物包含一种或多种弹性嵌段共聚物(见下)时,选择弹性体(f)使得其在溶液中与使用的嵌段共聚物相容。特别地,选择的方式为使得其希尔德布兰德溶解度参数与使用的嵌段共聚物的希尔德布兰德溶解度参数相配。特别地,选择的方式使得弹性体的希尔德布兰德溶解度参数值与使用的嵌段共聚物的希尔德布兰德溶解度参数值的平均值相差不超过10%(例如对于SIBS MD6455为 $8.3(\text{cal}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$)。希尔德布兰德溶解度参数是公知的,通过计算化合物的内聚能密度的平方根得到。希尔德布兰德溶解度参数与在化学物质的分子间产生的色散力(范德华力)直接相关。特别地,弹性体(h)的希尔德布兰德溶解度参数(以 $\text{cal}^{1/2}\cdot\text{cm}^{-3/2}$ 表示)为8至9(当溶解度参数以 $\text{MPa}^{1/2}$ 表示时为16至19)。因此优选使用聚丁二烯均聚物型(此时该聚丁二烯优选为液体和官能化的)弹性体,或者聚异戊二烯均聚物型弹性体。还可以使用聚氯丁二烯(Neoprene AD10, DuPont, 美国)。还可以使用丁二烯-丙烯腈共聚物弹性体(特别是官能化的)。末端链带有官能团,可以使用的官能团为羧基(COOH)、胺(NH 或 NH_2)、甲基丙烯酸乙酯或环氧基团。

[0066] 因此有可能单独使用官能化的聚丁二烯,例如Hypro™ VTB2000x168(乙烯基端基),或者使用其与聚氯丁二烯或非官能化的聚丁二烯如Hypro™ CTB2000x162(羧基端基)(Emerald Performance Materials(EPM), Cuyahoga Falls, 俄亥俄州, 美国)的混合物(mélange)。还可能使用分别具有羧基和乙烯基官能度的Hypro™ VTBNX或者CTBNX(丁二烯-丙烯腈共聚物),更特别地使用Hypro™ VTBNX1300x43或1300x33。

[0067] 根据本发明,该弹性体(f)在组合物中优选的存在量为4重量%至30重量%,优选6%至15%,更优选8%至12%。当组合物包含一种或多种嵌段共聚物(见下文)时,使用更少量的弹性体。

[0068] 在一个特定的具体实施方案中,组合物还包含弹性嵌段共聚物(g),其包含苯乙烯和至少一种第二单体。所述弹性嵌段共聚物(g)的第二单体有利地选自异戊二烯、丁二烯或乙烯。特别地,所述嵌段共聚物(g)选自包含苯乙烯和异戊二烯的嵌段共聚物、包含苯乙烯和丁二烯或乙烯的弹性嵌段共聚物或其混合物。

[0069] 根据本发明的组合物还可包含多种嵌段共聚物的混合物。因此,在另一具体实施方案中,其包含苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)嵌段共聚物(g)和包含苯乙烯和丁二烯或乙烯的至少一种嵌段共聚物(h)。

[0070] 当嵌段共聚物(h)包含丁二烯时,该嵌段共聚物(h)可以为苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)或苯乙烯-异戊二烯-丁二烯-苯乙烯(SIBS)共聚物,例如 Dr Donn DuBois 等人在 the Adhesives&Sealants Council Meeting, Louisville, KY, 9-12, 2005 年 10 月,中所述的 Kraton MD6455 (获自 Kraton Polymers)。

[0071] 当嵌段共聚物(h)包含乙烯时,该嵌段共聚物(h)可为 SEBS (苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物)或者 SEPS (苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯共聚物)。这些化合物可在 Kraton G 范围内获得(Kraton Polymers)。

[0072] 在本发明的优选的具体实施方案中,嵌段共聚物(h)包含丁二烯。

[0073] 优选地,苯乙烯的存在比例为 SBS 共聚物的 15 重量%至 50 重量%,更优选 22 重量%至 40 重量%,甚至更优选约 28-33 重量%。其在 SIS 或 SIBS 共聚物中的存在比例为 12 重量%至 24 重量%,更优选约 18-19 重量%。

[0074] 优选地,组合物包含 SIS 和 SIBS 以比例 4:1 (以在组合物中的重量计)至 1.5:1 的混合物。SIS 相对于 SIBS 的优选比例为约 3:1 或 3.3:1。但是,还可以使用与 SIS/SIBS 混合物相同的相对比例的 SIS 和 SBS 的混合物。也可以使用 SIS、SIBS 和 SBS 的混合物。还可以向这些混合物的其中之一中加入另一嵌段共聚物。

[0075] 根据本发明可使用的 SIS、SBS 或 SIBS 嵌段共聚物是本领域技术人员公知的。特别地由 Kraton Polymers 公司(Houston, Texas, USA)制备它们。因此,可以使用 Kraton D1160SIS (如 US20050238603 中所述)或 Kraton K1161、Kraton D1102SBS (如 US5, 106, 917 中所述)和 Kraton MD6455 或 Kraton MD6460SIBS。

[0076] 本领域技术人员知道如何从现存的那些中特别地根据它们在所使用单体中的溶解能力或者根据它们的拉伸机械强度,选择可用于本发明组合物中的 SIS、SIBS 或 SBS 嵌段共聚物。

[0077] 优选地,根据本发明的组合物包括 5 重量%至 30 重量%,优选 12 重量%至 25 重量%,更优选 15 重量%至 25 重量%的弹性嵌段共聚物。

[0078] 在一个特定的具体实施方案中,根据本发明的组合物包含含有苯乙烯和异戊二烯的弹性嵌段共聚物和含有苯乙烯和丁二烯的至少一种弹性嵌段共聚物,即 SIS/SIBS 混合物、SIS/SBS 混合物或者 SIS/SIBS/SBS 混合物。

[0079] 在另一具体实施方案中,根据本发明的组合物包含含有苯乙烯和异戊二烯的单一弹性嵌段共聚物,即 SIS。

[0080] 在另一具体实施方案中,根据本发明的组合物包含含有苯乙烯和丁二烯的单一弹性嵌段共聚物,选自 SIBS 或 SBS。

[0081] 如果组合物包含一种或多种嵌段共聚物,则嵌段共聚物((g)和/或(h))的混合物与弹性体(f)在组合物中的相对比例为 4:1 至 0.5:1 (以重量计),优选约 2:1。但是,其也有可能具有约 0.5:1 的相对比例。

[0082] 根据本发明的组合物还可以包含弹性聚合物颗粒(i)。这些颗粒称为“核-壳”,是本领域技术人员公知的,由“硬”热塑性壳和弹性体核形成,所述热塑性壳优选基于聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA),所述弹性体核通常基于丁二烯,经常与苯乙烯或丙烯酸类共聚而成。在使用本发明时,可以特别提及的是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯(MBS)、甲基丙烯酸酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(MABS)和甲基丙烯酸酯-丙

烯腈聚合物,及其混合物。

[0083] 这些颗粒包含由热塑性壳包围的交联弹性体核,所述热塑性壳通常为甲基丙烯酸甲酯聚合物(PMMA)。专利 US3,985,703、US4,304,709、US6,433,091、EP1256615 或 US6,869,497 特别地描述了这类颗粒,因此这类颗粒对于本领域技术人员而言是公知的。

[0084] 特别地,优选抗冲改性的颗粒,特别是 MBS 抗冲改性剂。在一个优选的具体实施方案中,这些 MBS 具有形成核的聚合物的轻度交联。此外,这些 MBS 除具有抗冲击性外,还优选具有抗震动引发的破裂性(une résistance au craquement induit par les chocs)。

[0085] 核-壳聚合物可获自很多公司。由此可以提及的是 GE Plastics 或 Arkema (巴黎,法国)。优选的颗粒特别地为获自 Arkema 的 Clearstrength C301、C303H、C223、C350、C351、E920 或 C859 型,优选 C301 和 C303H MBS。还可能使用获自 Arkema 的 Durastrength D300 或 D340,其具有由 PMMA 壳包围的丙烯酸核。类似地,还有可能使用由 Rohm&Haas (Philadelphia, PA, 美国) 开发的 MBS,特别是 Paraloid™ BTA753。

[0086] 这些颗粒(i)可单独使用或以混合物形式使用。因此,在本发明的一个特定的具体实施方案中,使用 MBS 颗粒(特别是 C303H 或 C301)与具有 PMMA 壳和丙烯腈核的颗粒(特别是 D340 颗粒)的混合物。

[0087] 优选地,这些颗粒(i)在组合物中的存在量为组合物的 2 重量%至 20 重量%,优选 5 重量%至 15 重量%。

[0088] 在一个特定的具体实施方案中,组合物还包含至少一种丙烯酸酯单体(j),其中醇部分具有至少 6 个碳原子的线性链(长链单体)。因此,优选使用甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸 2-乙基己基酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、基于聚乙二醇的酯,或这些酯的混合物。组合物优选包含总共至多 10 重量%,更优选至多 8 重量%,甚至至多 5 重量%的这些长链丙烯酸类单体。在一个特别的具体实施方案中,组合物包含两种长链丙烯酸酯单体的混合物。优选地,当组合物仅包含单一的丙烯酸酯单体(h)时,其优选的存在量为小于或等于 8 重量%,尽管当组合物包含这些酯(j)的混合物时,其量为 8%至 10%也是可接受的。在这种情况下,优选每种酯的存在量为不超过 5%。

[0089] 组合物还可以包含其它单体如丙烯腈、甲基丙烯腈或苯乙烯。

[0090] 根据本发明的组合物还可以包含酸单体,例如可通过自由基聚合的酸单体,如本领域公知的不饱和羧酸、马来酸、巴豆酸、间苯二甲酸和富马酸型。还有可能加入丙烯酸异冰片酯(IBXA)、甲基丙烯酸 2-羟乙酯(HEMA)、甲基丙烯酸 2-羟丙酯(HPMA)、丙烯酸 2-(全氟辛基)乙基酯(POA)、丙烯酸四氢糠酯(THFA)或异丁氧基甲基丙烯酰胺(IBMA)。可加入这些化合物的混合物,特别是 HEMA 和 HPMA 的混合物。优选甲基丙烯酸或丙烯酸或 HEMA。加入 2%至 10%,优选 3%至 7%的该化合物。

[0091] 根据本发明的组合物在其优选的具体实施方案中还可以包含至少一种另外的化合物,如流变改性剂。流变改性剂用于为本发明的组合物提供良好的粘性,使其可以容易地应用于待粘合的表面。可以使用聚酰胺如 Disparlon6500 (Kusumoto Chemicals Ltd, 日本)或基于二氧化硅等(未处理的热解法二氧化硅或火成二氧化硅)的粉状成分。

[0092] 组合物还可以包含金属离子,以及其它化合物,例如糖精(在欧洲以号码 E-954 批准的增甜剂,又称作 1,1-二氧代-1,2-苯并噻唑-3-酮)或其衍生物(参见 W087/000536),和/或 1'-乙酰基-2-苯胍(0.1 重量%至 5 重量%)。

[0093] 还可以向本发明的组合物中加入其它组分如矿物填料(TiO_2 、 CaCO_3 、 Al_2O_3 、磷酸锌)、紫外稳定剂(例如 2-羟基苯基三嗪, 获自 Ciba-Geigy 的 Tinuvin400)和蜡。也可以加入自由基聚合抑制剂如 BHT, 或者苯醌如萘醌、氢醌或乙基氢醌以延长组合物的寿命。

[0094] 在另一具体实施方案中, 本发明涉及包含甲基丙烯酸酯单体、含有如上限定通式(I)叔胺的聚合加速剂/引发剂和糖精(或糖精衍生物)的组合物。在该具体实施方案中, 有利的是该组合物包含酸单体, 特别是 HEMA。在该具体实施方案中, 优选存在粘合促进剂(b), 但这不是必须的。在该具体实施方案中, 组合物还可以包含如上所述的组分(d)至(j), 以及如上所述的其它组分。

[0095] 如上所述, 结构粘合剂由两个组分, 即根据本发明的组合物和用于聚合和凝固粘合剂的催化剂形成。将这两个组分存储在两个不同的隔室中, 在施用粘合剂时进行混合。

[0096] 正如所述, 可以选择为自由基聚合引发剂的催化剂, 特别地为基于过氧化物的催化剂。这类催化剂是本领域公知的。可特别地选择过氧化苯甲酰、过氧苯甲酸叔丁酯和氢过氧化枯烯。催化剂优选包含 5 重量%至 40 重量%的过氧化物, 特别是约 20 重量%的过氧化物。特别地使用包含约 20%过氧化苯甲酰的糊剂。该催化剂特别地包含在如邻苯二甲酸二异丁酯或邻苯二甲酸苄酯的增塑剂中。

[0097] 催化剂相对于第二组分(即根据本发明的组合物)的使用比例为 1:1 至 1:30 (以体积计), 优选 1:5 至 1:30, 甚至更优选约 1:10。

[0098] 因此本发明涉及在将一种材料粘合至另一种材料的方法中, 特别是当至少一种材料为金属材料时, 结合使用根据本发明的组合物和包含过氧化物型自由基聚合引发剂的催化剂。

[0099] 因此, 使用根据本发明的组合物并使用催化剂使得有可能将金属、塑料和复合材料粘合至复合材料, 由此可以特别地应用在储仓、船或载重拖车制造领域。其也可以用在汽车制造领域或铁路领域。

[0100] 因此, 所述组合物使得一种材料能够被粘合至另一材料, 该一种材料或另一材料特别地为金属、塑料、木材或复合材料。因此所述组合物可用在如下任一应用中: 金属/金属、金属/复合材料、金属/塑料、金属/木材、木材/塑料、木材/复合材料、木材/木材、塑料/复合材料、塑料/塑料或复合材料/复合材料粘合。

[0101] 当材料不得不粘合至复合材料或金属时, 根据本发明的组合物也是特别有利的。

[0102] 利用根据本发明的组合物获得的具有高机械性能的柔性甲基丙烯酸酯结构粘合剂对震动与振动有抵抗力和耐受力。它们使得有可能在相同或不同化学性质的材料, 例如混凝土、木材、陶瓷、玻璃、铁氧体、铝、阳极化铝、钢、镀锌钢、不锈钢、涂漆金属、钢、铜、锌、ABS、PVC、聚酯、丙烯酸酯类、聚苯乙烯、凝胶-涂布聚酯或环氧化物、复合材料、玻璃-纤维-增强的复合材料、层压材料、蜂窝结构和任何涂漆或喷漆材料间产生粘合接合。利用根据本发明的组合物获得的结构粘合剂对于粘合镀锌钢或电镀锌钢特别有利。

[0103] 它们还可以填充不同的多种厚度、粗糙度或平整度的基材之间的大的间隙, 且具有更好的应力分布。

[0104] 该组合物的柔性因而使得有可能吸收基材间在几米长的长度上的示差膨胀力, 从而降低并消除几何缺陷(角度、粗糙度、平整度)。

[0105] 所涉及的应用和活动部分特别地包括:

[0106] 粘合加强件、栏杆、框架结构、横梁、加强件、面板、隔离物、紧固件、支承件、体组件、加强支架、插入件、圆柱形和圆锥形组件、铰链、框架等；与隔离物上的层压板粘合，与需要高机械强度的填料粘合；

[0107] 特别地粘合来自如下制造领域的任何连接的结构或机械组件：造船、汽车、铁路（及基础设施）、航空、航天、电子、电子机械和家用电器设备、军事建筑、招牌、交通（及广告）牌、城市家具、外部装修（窗户、观景窗、法式门、入口门和汽车库门）、风力机、集装箱、工程结构和基础设施（特别是吊桥、近海石油平台和停机坪）、建筑和紧固件、幕墙和太阳能电池板。

[0108] 当采用本发明组合物制备的粘合剂表现出快速胶凝时，这使得有可能解决如下问题：

[0109] - 在扬声器制造中的磁铁粘合：装配线上胶凝时间的变快事实上使得有可能快速制动或固定部件，使得它们没有时间彼此滑动，从而具有高生产率，使得能够每 2 分钟而不是每 4 分钟进行粘合工艺。

[0110] - 磁铁粘合（挡风玻璃刮水器马达、小马达的制造），电子元件的装配。

[0111] - 挡风玻璃上后视镜插入件的粘合：在层压玻璃上的金属和塑料（用于修理，操作者不必把持玻璃上的插入件超过 1 至 2 分钟）。

[0112] - 垂直于由金属和复合材料制成的支承件的插入件的粘合：在焊接有多接头套管的 32×32 毫米方形板上的不锈钢凸插入件；其涉及带有直径 38 毫米的穿孔板的凸插入件，长度 25 毫米的 M6 螺栓焊接其上（特别地参见 Bighead^(R) 插入件（Bighead Bonding Fastener, Bournemouth, GB））。快速粘合（快的胶凝时间）是必须的，以避免穿孔的插入件在垂直的支承件上的滑动。粘合剂在插入件穿孔时快速起到铆钉的作用。

[0113] - 在高生产率装配线和在很多材料上的快速定位。

[0114] - 密封垫片的定位和粘合。

[0115] - 在间隙大至 5 毫米的装配线上和在如下大批材料上的快速装配：铝、钢、镀锌钢、不锈钢、电镀锌钢、青铜、喷漆钢、热塑性塑料、玻璃和复合材料。

[0116] - 在木材和胶合板上的粘合，使得有可能防止木材过于快速地吸收单体。

具体实施方式

[0117] 实施例

[0118] 以下实施例说明本发明，但并不限制本发明的范围。

[0119] 实施例 1：使用的原材料和方法

[0120] 使用如下组分：

[0121] 组合物

[0122] 甲基丙烯酸酯单体 (a)：甲基丙烯酸甲酯 (MMA) / 甲基丙烯酸异冰片酯 / 甲基丙烯酸羟乙酯

[0123] 官能化的液体弹性体 (f)：HYPROTM VTB2000x168 (EPM, USA)

[0124] 酸单体：甲基丙烯酸 (MAA)

[0125] 粘合促进剂 (b)：甲基丙烯酸酯磷酸酯 Genorad40 (Rahn AG)

[0126] 聚合加速剂 (c)：4, 4', 4''-次甲基-三 (N, N-二甲基苯胺) (LCV)

- [0127] 聚合加速剂(对比):N,N-二甲基苯胺(DMA),或二甲基对-甲苯胺(DMPT)
- [0128] 甲苯胺(d):N,N-双(2-羟乙基)-对-甲苯胺(PTE)
- [0129] 二甲基丙烯酸锌(e):SR708 (Sartomer)
- [0130] 填料:金属离子、流变改性剂、粉状物
- [0131] SIS 共聚物(g):Kraton D1160 (Kraton Polymers)
- [0132] SIBS 共聚物(h):Kraton MD6455 (Kraton Polymers) 25
- [0133] 流变改性剂:Disparlon6500 (Kusumoto Chemicals)
- [0134] 弹性聚合物颗粒(i):Clearstrength C303H (Arkema)。
- [0135] 催化剂
- [0136] 20%的过氧化苯甲酰。
- [0137] 组合物:催化剂混合物的比例=10:1。
- [0138] 根据 ISO4587 标准测量拉伸剪切强度(SS)。简要地,使用尺寸为 100×25×1.6 毫米(L×W×T)的 2024T3 铝试件。两个试件彼此粘合,重叠区域为 25×12 毫米(300 平方毫米),粘合接头厚度为约 200 至 400 微米。接着通过拉开这两个试件测量破坏粘合接头所需的力。
- [0139] 为了可在工业上使用,优选有可能处理粘合剂几分钟(其对应于胶凝时间)使粘合剂在胶凝后快速聚合。最大放热时间优选接近胶凝时间,使得使用者可以快速处理其部件。
- [0140] 还测量胶凝时间和最大放热峰。
- [0141] 实施例 2:使用高分子量多胺
- [0142] 分析以下组合物:
- [0143]

组分	A1	A2	A3	A4	A5
甲基丙烯酸甲酯	28.5	28.5	28.5	27.0	29.0
VTB 2000x168	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0
甲基丙烯酸异冰片酯	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
甲基丙烯酸羟乙酯	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
甲基丙烯酸	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Genorad 40	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
SR 708	-	-	-	1.5	-
DMA	1.0	-	-	-	-

[0144]

DMPT		1.0			-
PTE					-
LCV	-	-	1.0	1.0	0.5
填料	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
胶凝时间 (在 20 gr 上)	9 分钟 25 秒	4 分钟 10 秒	54 秒	54 秒	2 分钟 33 秒
最大放热	15 分钟 40 秒 108°C	7 分钟 36 秒 116°C	8 分钟 28 秒 119°C	2 分钟 36 秒 109.5°C	71 分钟 48 秒 89°C
剪切强度	16.7 兆帕	15.7 兆帕	15.3 兆帕	17.9 兆帕	15.8 兆帕
断裂表面	100%内聚	100%内聚	100%内聚	100%内聚	100%内聚

[0145] A1 制剂 :使用如现有技术中所述的胺(对比)。

[0146] A2 制剂 :使用如现有技术中所述的胺(对比)。

[0147] A3 制剂 :胶凝时间非常快,放热峰更远。

[0148] A4 制剂 :使用获自 Sartomer 的 SR708,并结合使用 LVC :该二甲基丙烯酸金属盐单体加速了聚合速率(放热时间)并改进了机械性能。

[0149] 因此这些结果显示使用高分子量多胺使得有可能加速胶凝,同时保持放热峰远离该胶凝。向混合物中加入多种组分使得有可能控制胶凝和放热峰,同时保持或改进机械性能。

[0150] 实施例 3 :热浸镀锌钢自身的粘合

[0151] 根据 ISO4587 标准方案测量剪切强度(镀锌钢试件)。

[0152]

组分	B1	B2	B3	B4	B5
甲基丙烯酸甲酯	28.1	27.4	25.4	26.25	28.25
1,4-萘醌	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
VTB2000x168	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0
甲基丙烯酸异冰片酯	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
甲基丙烯酸羟乙酯	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
甲基丙烯酸	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Genorad40	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
糖精	-	-	2.0	2.0	-
DMA	-	0.9	0.9	-	-
PTE	1.4	1.2	1.2	1.2	1.2

LCV	0.5	-	-	0.05	0.05
填料	23.5	24.0	24.0	24.0	24.0
剪切强度	15.7 兆帕	1.1 兆帕	9.3 兆帕	8.2 兆帕	1.5 兆帕
断裂表面	100% 内聚	100% 密着	100% 密着	100% 密着	100% 密着

[0153]

	(Cohésif)	(Adhésif)			
--	-----------	-----------	--	--	--

[0154] 注解：在铝上进行 B1 制剂的剪切强度。对于 B1，胶凝时间（在 20gr 上）：11 分钟 52 秒。最大放热：14 分钟 36 秒，104℃。因而延迟了胶凝时间，使胶凝时间接近最大放热时间。该粘合剂特别适合用于粘合大部件的领域。

[0155] 实施例 4：电镀锌钢自身的粘合

[0156] 根据 ISO4587 标准方案测量剪切强度（电镀锌钢试件）

[0157]

组分	C1	C2	C3	C4	C5
甲基丙烯酸甲酯	49.997	49.997	47.997	47.997	48.797
1,4- 萘醌	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
Kraton D1160	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
Kraton MD6455	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
VTB2000x168	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
A2EH	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
HEMA	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Genorad40	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
甲基丙烯酸	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
糖精	-	-	2.0	2.0	2.0
DMPT	0.9	-	-	0.9	-
DMA	-	0.9	0.9	-	-
LCV	-	-	-	-	0.1

PTE	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
ClearStrength303H	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Disparlon6500	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
剪切强度	1.3 兆帕	2.7 兆帕	19.1 兆帕	5.2 兆帕	18.3 兆帕
断裂表面	100% 密着	100% 密着	100% 内聚	100% 密着	100% 内聚