

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01806576.7

[51] Int. Cl.

C08F 4/52 (2006.01)

C08F 12/00 (2006.01)

C09J 4/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1253477C

[22] 申请日 2001.2.14 [21] 申请号 01806576.7

[30] 优先权

[32] 2000. 3. 15 [33] US [31] 09/525,368

[86] 国际申请 PCT/US2001/004752 2001.2.14

[87] 国际公布 WO2001/068783 英 2001.9.20

[85] 进入国家阶段日期 2002.9.13

[71] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 D·M·莫伦

审查员 刘 亚

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

权利要求书 6 页 说明书 45 页

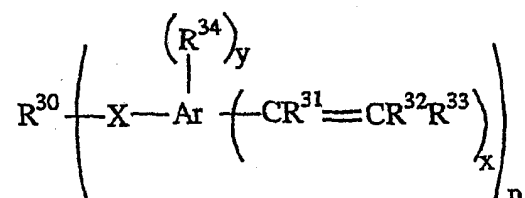
[54] 发明名称

聚合引发剂体系和含有乙烯基芳族化合物的
粘合组合物

[57] 摘要

本申请描述了包含有机硼烷和乙烯基芳族化合物的聚合引发剂体系。该聚合引发剂体系特别适用于制备两部分可固化粘合组合物，具体是用于固化丙烯酸酯粘合剂的聚合引发剂体系，最好是用于固化能粘接低表面能基材的丙烯酸酯粘合剂的聚合引发剂体系。本申请也描述了包含有机硼烷、至少一种可聚合单体和至少一种乙烯基芳族化合物的粘合组合物。

1. 一种粘合组合物，它含有：
- (i) 含 0.003-1.5 重量%硼的有机硼烷；
- 5 (ii) 25-95 重量%至少一种可聚合单体，所述的可聚合单体选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、酰胺和它们的混合物；和
- (iii) 5-25 重量%通式(1)表示的乙烯基芳族化合物；



(1)

10 式中：

n 是 1~3 的整数；

x 是等于 1 的整数；

y 是 0 或 1 的整数；

Ar 是取代芳基；

15 R^{31} 、 R^{32} 和 R^{33} 分别选自氢、烷基、芳基和卤素；

R^{34} 是有机基团，分别选自烷基、烷氧基、烷酰基、烷酰氧基、芳氧基、芳酰基、芳酰氧基和卤素；

X 是二价有机基团或共价键；

R^{30} 是有机基团；

20 其中每个 X 和 R^{30} 的总分子量大于或等于 100。

2. 如权利要求 1 所述的粘合组合物，其特征在于，Ar 选自通式为 $\text{C}_6\text{H}_{5-x-y}$ 的取代苯环或通式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{7-x-y}$ 的取代萘环。

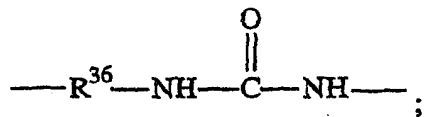
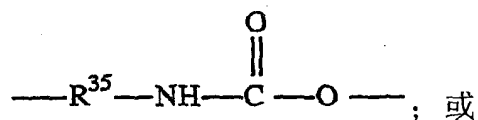
3. 如权利要求 1 所述的粘合组合物，其特征在于，n 为 1 或 2。

4. 如权利要求 1 所述的粘合组合物，其特征在于， R^{31} 是氢或甲基， R^{32} 和

25 R^{33} 是氢，y 等于 0。

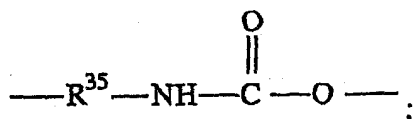
5. 如权利要求 1 所述的粘合组合物，其特征在于，X 包括脲或尿烷官能团。

6. 如权利要求 5 所述的粘合组合物，其特征在于，X 是



式中 R^{35} 和 R^{36} 是含 1-10 个碳原子的二价有机连接基团, 且 R^{35} 和 R^{36} 中至少一个连接到式(1)中的芳基上。

- 5 7. 如权利要求 6 所述的粘合组合物, 其特征在于,
Ar 是通式为 C_6H_{5-x-y} 的取代苯环;
 R^{31} 是甲基;
 R^{32} 和 R^{33} 是氢;
X 是



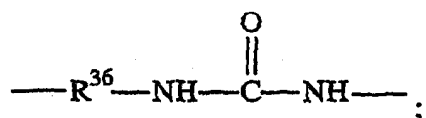
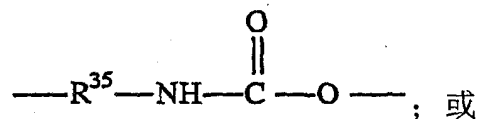
10

式中 R^{35} 是含有 1-10 个碳原子的二价有机连接基团;

R³⁰ 是分子量为 300-1000 的聚酯聚合物；和

y 等于 0。

8. 如权利要求 6 所述的粘合组合物, 其特征在于,
Ar 是通式为 C_6H_{5-x-y} 的取代苯环;
 R^{31} 是甲基;
 R^{32} 和 R^{33} 是氢;
X 是



20

式中 R^{35} 和 R^{36} 是含有 1-10 个碳原子的二价有机连接基团;

R^{30} 是分子量为 500-3000 的聚醚聚合物; 和

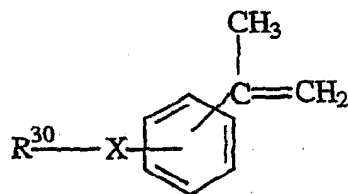
y 等于 0。

9. 如权利要求 1 所述的粘合组合物, 其特征在于, R^{30} 是低聚物或聚合物。

10. 如权利要求 9 所述的粘合组合物, 其特征在于, R^{30} 是选自聚烯烃、聚醚和聚酯的聚合物。

11. 如权利要求 10 所述的粘合组合物, 其特征在于, R^{30} 的分子量为 300-3000。

5 12. 如权利要求 1 所述的粘合组合物, 其特征在于, 所述乙烯基芳族化合物的通式为:

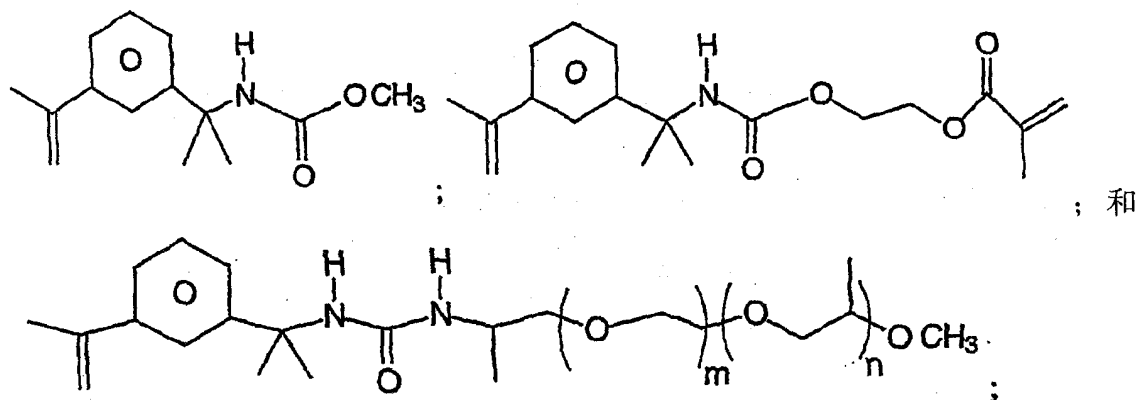


式中 X 是二价有机基团或共价键;

R^{30} 是有机基团;

10 X 和 R^{30} 的总分子量大于或等于 100。

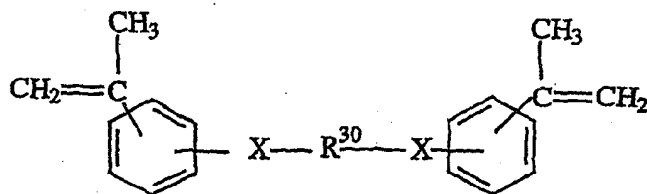
13. 如权利要求 12 所述的粘合组合物, 其特征在于, 通式(1)表示的乙烯基芳族化合物是选自下列一组的单官能乙烯基芳族化合物:



15 式中 m 为 0-50; 和

n 为 0-48。

14. 如权利要求 1 所述的粘合组合物, 其特征在于, 所述的乙烯基芳族化合物用如下通式表示:

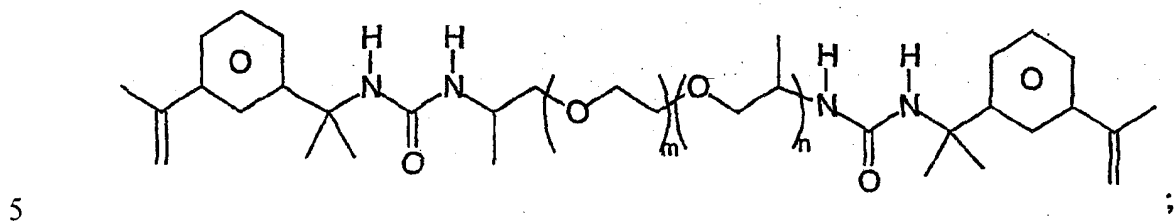


20 式中 X 是二价有机基团或共价键;

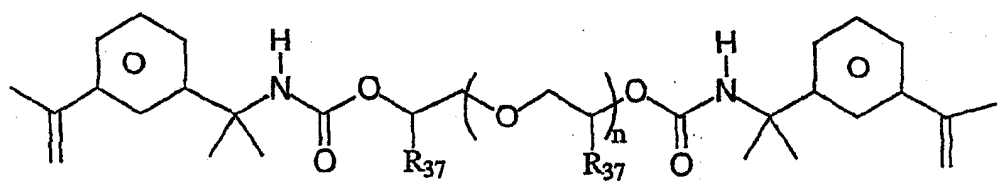
R^{30} 是有机基团；

每个 X 和 R^{30} 的总分子量大于或等于 100。

15. 如权利要求 14 所述的粘合组合物，其特征在于，通式(1)表示的乙烯基芳族化合物是选自下列一组的二官能乙烯基芳族化合物：

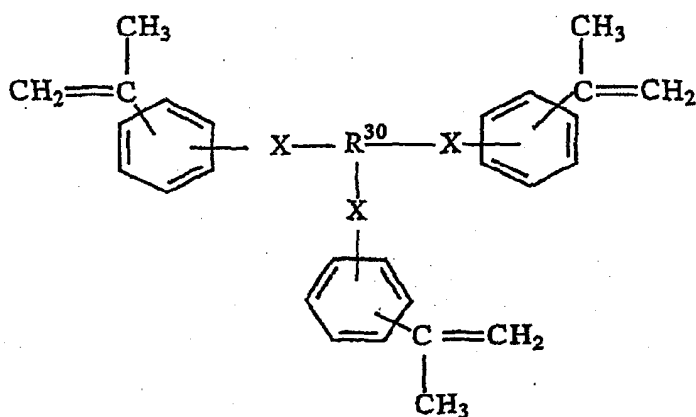


式中 m 为 0-50； n 为 0-50；和



式中 n 为 0-140；且 R^{37} 为甲基或氢。

16. 如权利要求 1 所述的粘合组合物，其特征在于，所述的乙烯基芳族化合物用如下通式表示：

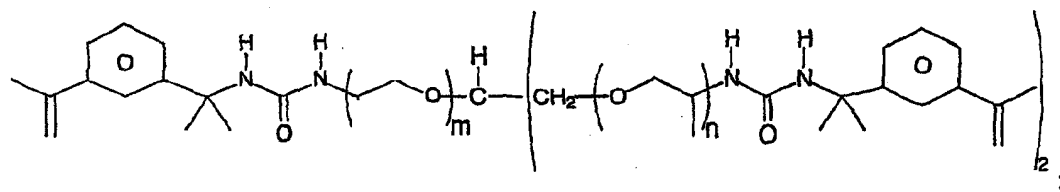


式中 X 是二价有机基团或共价键；

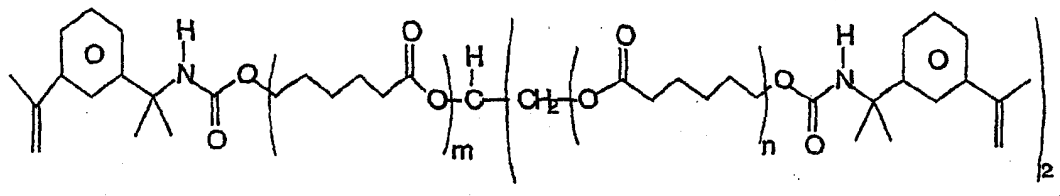
R^{30} 是有机基团；

每个 X 和 R^{30} 的总分子量大于或等于 100。

17. 如权利要求 16 所述的粘合组合物，其特征在于，通式(1)表示的乙烯基芳族化合物是选自下列一组的三官能乙烯基芳族化合物：



式中 $n+m$ 为 5-85；和



式中 $n+m$ 为 2-18。

5 18. 如权利要求 1 所述的粘合组合物，其特征在于，它还包含解络剂。

19. 如权利要求 1 所述的粘合组合物，其特征在于，所述的有机硼烷与络合剂络合，所述的络合剂选自胺、脒、氢氧化物、烷氧化物和它们的混合物。

20. 如权利要求 1 所述的粘合组合物，其特征在于，至少一种可聚合的单体选自一元醇的(甲基)丙烯酸酯、一元醇的甲基丙烯酸酯、多元醇的丙烯酸酯和

10 多元醇的甲基丙烯酸酯。

21. 如权利要求 1 所述的粘合组合物，其特征在于，它还包含芯-壳型聚合物。

22. 如权利要求 1 所述的粘合组合物，其特征在于，它还包含活性稀释剂。

15 23. 如权利要求 1 所述的粘合组合物，其特征在于，所述的粘合组合物是活性两部分可固化组合物，它包括：

(a) 含有有机硼烷的第一部分；

(b) 含有可聚合单体的第二部分；

其特征在于，第一部分和第二部分中至少一个还包含通式(1)表示的乙烯基芳族化合物。

20 24. 如权利要求 23 所述的粘合组合物，其特征在于，第一部分和第二部分按为 1:10 至 1:1 的整数比混合。

25. 如权利要求 23 所述的粘合组合物，其特征在于，所述的有机硼烷与胺络合，且所述的第二部分还含有解络剂。

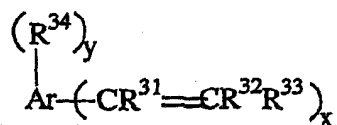
25 26. 如权利要求 23 所述的粘合组合物，其特征在于，所述的第一部分包含通式(1)表示的乙烯基芳族化合物。

27. 一种粘合组合物，它包含：

(i) 含 0.003-1.5 重量%硼的有机硼烷；

(ii) 25-95 重量%至少一种可聚合单体, 所述的可聚合单体选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、酰胺和它们的混合物; 和

(iii) 5-15 重量%通式(2)表示的乙烯基芳族化合物;



5

(2)

式中:

x 是 1~3 的整数;

y 是等于 0 或 1 的整数;

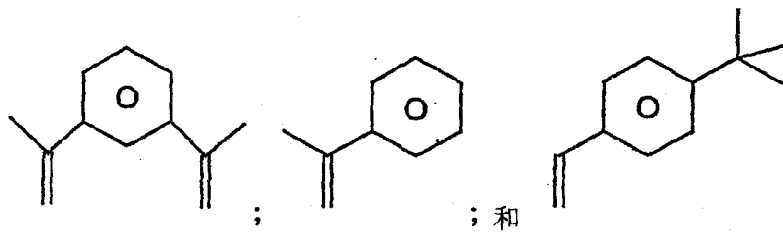
Ar 是取代芳基;

10 R^{31} 选自烷基、芳基和卤素;

R^{32} 和 R^{33} 分别选自氢、烷基、芳基和卤素;

R^{34} 是有机基团, 分别选自烷基、烷氧基、烷酰基、烷酰氧基、芳氧基、芳酰基、芳酰氧基和卤素。

28. 如权利要求 27 所述的粘合组合物, 其特征在于, 所述的乙烯基芳族化合物选自:



29. 如权利要求 27 所述的粘合组合物, 它还含有低聚的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

20

聚合引发剂体系和含有乙烯基芳族
化合物的粘合组合物

5

背景技术

长期以来，一直在寻找粘接聚乙烯、聚丙烯和聚四氟乙烯(如特氟隆)之类低表面能塑料基材的有效方法。粘接这些材料的困难是众所周知的。例如参见：“橡胶塑料技术进展”第1卷，第1页(1985)的由D.M. Brewis撰写的“聚合物表面的粘合问题”。

常规的方法常常使用复杂而代价高的基材表面处理技术，如火焰处理、电晕放电、等离子体处理、臭氧或氧化酸氧化、溅射腐蚀。或者，基材可通过涂覆高表面能材料进行打底。然而，为了获得足够的底涂料粘合性，必须首先使用上述的表面处理技术。所有这些技术都是众所周知的，如记载在“粘合和粘合剂论文集”中(J. D. Minford 编, Marcel Dekker, 1991, New York, 第7卷，第333-435页)。已知的方法常适用于特定的基材。结果，它们不能用于粘接一般的低表面能基材。

另外，现有已知方法的复杂性和成本使其不能特别适合普通消费者使用(如家庭修理、自制等)，或适用于小量操作。一个令人烦恼的问题是修理许多由聚乙烯、聚丙烯或聚苯乙烯制成的廉价日常用品，如垃圾筐、洗衣筐和玩具。

授予 Zharov 等人的一系列专利(美国专利 5,539,070、5,690,780 和 5,691,065)报道一种可聚合的丙烯酸酯粘合组合物。该组合物含有至少一种丙烯酸系单体、有效量的特定有机硼烷-胺络合物以及有效量的用于引发丙烯酸系单体聚合的酸。该丙烯酸系组合物特别适用作粘接低表面能聚合物的丙烯酸系粘合剂。

授予 Pocius 等人的另一系列专利(美国专利 No 5616796、5684102 和 5795657)揭示了可聚合丙烯酸类组合物，它包含丙烯酸系单体，有机硼烷多胺络合物和能与胺反应的物质。能够制成可用作粘合低表面能聚合物的粘合剂的可聚合丙烯酸系单体组合物。上述的多胺是二伯胺封端的物质与具有至少两个能与伯胺反应的基团的物质的反应产物。

由于用户的要求越来越高，所以要求粘合组合物配方设计师同时改善粘合组合物应用性能(如工作寿命、强度增加速率和固化时间)和物理性能(如T形剥离强度)。然而，最常见的情况是提高粘合组合物一种性能的配方变化会对它的

另一种性能产生不利影响。因此，配方设计师不得不接受低于竞争性能间所需平衡的情况。为此，粘合剂配方设计师一直在寻找能提供粘合组合物更适宜综合性能的材料。

5 在粘合组合物的许多工业和生活消费用途中，长的工作寿命是非常适宜的特点。工作寿命是指引发粘合组合物固化后将其与需粘合的基材接触的可用最长时间。如果在超过工作寿命后将基材与粘合组合物接触，则在基材间形成的粘合层的最终强度可能受到损害。

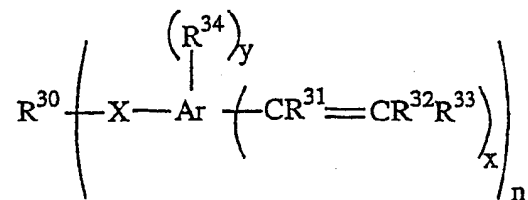
现已报道了几种用于增加粘合组合物工作寿命的技术。在一种已知的技术中，增加工作寿命的方法例如是通过减少粘合组合物中聚合引发剂的用量和/10 或降低该引发剂的化学活性来减慢粘合组合物的固化速率。然而，这种技术一般可延长总的固化时间，并可减慢粘合组合物的强度增加速率。现已报道了在粘合组合物中加入某些可聚合的单体来增加工作寿命。美国专利 5,859,160 (Righettini 等人)揭示了可用作两部分粘合剂的可自由基固化组合物。该组合物包含可自由基固化的化合物和化学性质与该可自由基固化组合物不同的乙烯15 基芳族化合物。据报道，乙烯基芳族化合物的用量足以减慢该自由基固化组合物的固化速率，并不会对固化完全和固化后可固化组合物的性能产生不利影响。乙烯基芳族化合物的用量一般低于 5 重量%，较好低于 2 重量%，以包含可自由基固化组分的组合物部分的总重量为基准。虽然上述的技术可用于提高粘合组合物的工作寿命，但同时也牺牲了粘合组合物的其它性能，如强度增加20 速率、固化时间和 T 形剥离强度。

除此之外，当配制两部分粘合组合物时，通常需要配制可以以 1:1、1:4、1:10 之类方便混合比相互混合的部分。为此，需要在一个或多个粘合组合物部分中加入改变混合比的材料，且加入这些材料不会对所得粘合组合物的性能和25 储存稳定性产生不利影响。

概述

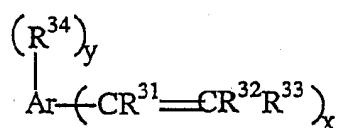
在一个实施方式中，本发明提供特别适用于制造两部分可固化粘合组合物的聚合引发剂体系，具体是能固化(即聚合)丙烯酸系粘合剂的聚合引发剂体系，更好是用于固化能粘接低表面能基材的丙烯酸系粘合剂的聚合引发剂体系。本30 发明的聚合引发剂体系可方便地用于具有整数混合比的两部分粘合组合物。另外，本发明的聚合引发剂体系能配制工作寿命长的粘合组合物，且又基本上不影响其它重要性能，如强度增加速率、固化时间和 T 形剥离强度。在优选的实

施方式中, 不仅增加了粘合组合物的工作寿命, 而且也增加了固化粘合组合物的 T 形剥离强度。广义地说, 本发明的聚合引发剂体系包含有机硼烷和至少一种用通式(1)或通式(2)表示的乙烯基芳族化合物:



5

(1)



(2)

在通式(1)中, n 表示大于或等于 1, 较好大于或等于 2 的整数。在通式(1)和(2)中, Ar 表示取代的芳基。Ar 的例子包括取代的苯基或取代的萘基。Ar 最好是取代的苯基。

在通式(1)和(2)中, 下标 x 表示大于或等于 1 的整数, 它表示乙烯基芳族化合物中与每个 Ar 基连接的不饱和基团的数目。

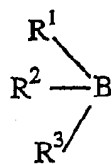
在通式(1)和(2)中, R³¹、R³² 和 R³³ 分别选自氢、烷基、芳基和卤素。优选的是, R³¹ 选自氢或甲基, R³² 和 R³³ 是氢。

在通式(1)和(2)中, R³⁴ 表示与 Ar 基团连接的非氢取代基。下标 y 是大于或等于 0 的整数, 它表示与芳基 Ar 连接的各个取代基的数目。当 y 大于或等于 1 时, 每个 R³⁴ 可分别选自烷基、烷氧基、烷酰基、烷酰氧基、芳氧基、芳酰基、芳酰氧基和卤素; 通式(1)中的 y 较好等于 0。

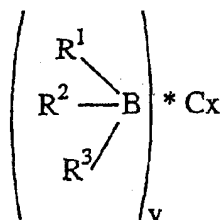
在通式(1)中, X 表示二价有机连接基团或共价键。在优选的实施方式中, X 是包括尿烷(urethane)或脲官能团的二价有机连接基团。

在通式(1)中, R³⁰ 表示有机基团, 较好是低聚或多聚有机基团。(R³⁰-X_n)基团的分子量约大于或等于 100, 较好大于或等于 200, 最好大于或等于 500。多聚有机基团的代表性例子包括烃类聚合物(如聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯和聚甲基戊烯)、碳链聚合物(如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯和聚丙烯腈)、杂链聚合物(如聚醚、聚酰胺、聚酯、聚氨酯、聚硫醚、聚砜和聚酰亚胺)。

有机硼烷可用如下通式表示:



式中 R^1 是含 1-10 个碳原子的烷基。 R^2 和 R^3 可以相同或不同，且分别选自含 1-10 个碳原子的烷基和含苯基的基团。优选的有机硼烷引发剂与络合剂络合，且可用下式表示：



5

式中 R^1 、 R^2 和 R^3 如下所述， Cx 是络合剂， v 表示络合剂与硼原子之比。有用的络合剂(Cx)例如包括胺、脒、氢氧化物和/或烷氧化物。

然而，本发明并不局限于用本发明的聚合引发剂体系制备的粘合组合物。相反，本发明广义上提供含有有机硼烷引发剂、可聚合单体和乙烯基芳族化合物的粘合组合物，而不管乙烯基芳族化合物是否与有机硼烷和/或可聚合单体混合形成粘合组合物。因此，本发明的另一个实施方式提供含有有机硼烷、至少一种可聚合的单体和至少一种通式(1)或(2)表示的乙烯基芳族化合物或其混合物的粘合组合物。本发明的粘合组合物可用于粘接各种基材，但对低表面能塑料基材(如聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯等)提供格外高的粘合性。合适的可聚合单体包括(甲基)丙烯酸酯，如一元醇的(甲基)丙烯酸酯、多元醇的(甲基)丙烯酸酯、酰胺和它们的混合物。

15

本发明的粘合组合物一般且优选以两部分形式供应，其中引发剂组分与可聚合的单体组分保持分离。在将粘合组合物施加到基材上之前，将两个部分混合。因此，在另一个实施方式中，本发明提供包括如下部分的两部分可固化粘合组合物：(a)含有有机硼烷的第一部分和(b)含有可聚合单体的第二部分。第一部分或第二部分中至少一个还包含通式(1)或(2)表示的乙烯基芳族化合物。在优选的实施方式中，将乙烯基芳族化合物与有机硼烷混合，产生本发明的聚合引发剂体系。

20

本申请中使用的下列术语具有下述含义。

25 所谓的“低表面能基材”是指表面能小于 45 毫焦耳/米²，更好地小于 40 毫焦耳/米²或小于 35 毫焦耳/米²的基材。低表面能基材的代表性例子包括聚

乙烯、聚丙烯和聚四氟乙烯。

术语“单价有机基团”和“多价有机基团”是指有机基团。单价有机基团具有一个可用的化合价，而多价有机基团具有一个以上的可用化合价。

5 术语“有机基团”可以是脂族基团或环状基团。在本发明的描述中，术语“脂族基团”是指饱和或不饱和的、直链或支链的烃。该术语例如用于包括烷基、亚烷基、链烯基、亚链烯基、链炔基或亚链炔基。

术语“烷基”是指单价、饱和、直链或支链烃基(如甲基、乙基、异丙基、叔丁基、庚基、十二烷基、十八烷基、戊基或2-乙基己基等)。术语“亚烷基”是多价饱和直链或支链烃基。

10 术语“链烯基”是指含一个或多个碳-碳双键的单价直链或支链烃基(如乙烯基)。

术语“亚链烯基”是指含一个或多个碳-碳双键的多价直链或支链烃基。

术语“链炔基”是指含一个或多个碳-碳叁键的单价直链或支链烃基。

术语“亚链炔基”是指含一个或多个碳-碳叁键的多价直链或支链烃基。

15 术语“环状基团”是指闭环烃基，它可分为脂环基、芳基或杂环基。

术语“脂环基”是指环状烃基，其性质与脂族基团相似。

术语“芳基”是指单环芳烃基或多环芳烃基。

20 术语“有机基团”或“有机连接基团”除碳和氢以外还包含氧原子、氮原子或硫原子。这些基团例如可以醚、酯、酰胺、胺、醛、酮、羧酸或羰基之类有机官能团的形式存在。

术语“烷氧基”是指与氧原子结合的烷基(如烷基醚)。

术语“烷酰基”是指与羰基结合的烷基(即烷基酮)。

术语“烷酰氧基”是指与羰基结合且羰基本身与氧原子结合的烷基(即烷基酯)。

25 术语“芳氧基”是指与氧原子结合的芳基(即芳基醚)。

术语“芳酰基”是指与羰基结合的芳基(即芳基酮)。

术语“芳酰氧基”是指与羰基结合且羰基本身与氧原子结合的芳基(即芳基酯)。

优选实施方式的详细描述

30 本发明提供特别适用于提供两部分可固化粘合组合物的聚合引发剂体系，特别是用于固化(即聚合)丙烯酸系粘合剂的聚合引发剂体系。

在本发明的一个方面，聚合引发剂体系包括有机硼烷和至少一种乙烯基芳

族化合物。该乙烯基芳族化合物宜既是有机硼烷引发剂的载体(增量剂),又能与粘合组合物中其它组分(如可聚合的单体)反应。如果有有机硼烷引发剂例如与胺络合,则解络剂必需的。该解络剂较好在粘合组合物固化之前与有机硼烷引发剂保持分离。

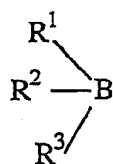
- 5 上述聚合引发剂体系可以按方便、商业可用的整数混合比(小于或等于 1:10)与两部分粘合组合物的可聚合单体直接混合。另外,相当有利的是,乙烯基芳族化合物能与可聚合的单体反应,且与之共聚。因此,除提供有机硼烷的载体即增量剂以外,乙烯基芳族化合物可结合到聚合的粘合组合物中。

下面详细描述本发明的引发剂体系和粘合组合物的各个组分。

10

有机硼烷

有机硼烷引发可聚合单体和乙烯基芳族化合物的自由基聚合反应,形成可用作粘合组合物(如丙烯酸系粘合剂)的聚合物。有机硼烷引发剂可用如下通式表示:

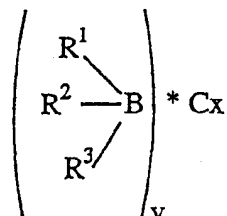


15

式中 R^1 是含 1-10 个碳原子的烷基。 R^2 和 R^3 可以相同或不同,且各自选自含 1-10 个碳原子的烷基或含苯基的基团。 R^1 、 R^2 和 R^3 较好分别选自含 1-5 个碳原子的烷基。 R^1 、 R^2 和 R^3 可以都不同,或 R^1 、 R^2 和 R^3 中一个以上可以相同。 R^1 、 R^2 和 R^3 与相结合的硼原子一起形成引发剂。具体的有机硼烷例如包括三甲基

20 硼烷、三乙基硼烷、三正丙基硼烷、三异丙基硼烷、三正丁基硼烷、三异丁基硼烷和三仲丁基硼烷。

优选的有机硼烷引发剂与络合剂络合,且可如下通式表示:



式中 R^1 、 R^2 和 R^3 如下所述, C_x 是络合剂。

25

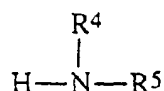
络合剂

有用的络合剂(Cx)例如包括胺、脒、氢氧化物和/或烷氧化物。络合物中络合剂(Cx)与硼原子之比用"v"表示,且较好加以选择,以提供络合剂和硼原子的有效比。络合物中络合剂与硼原子之比较好约为 1:1。小于 1:1 的络合剂与硼原子之比可释放出游离的有机硼烷,一种易于起火的物质。

胺络合剂

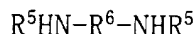
胺络合剂(Cx)可由各种含有至少一个氨基的物质提供,包括不同胺的混合物。胺络合剂也可以是多胺,即具有两个或多个(如 2-4 个氨基)氨基的物质。

10 在一个实施方式中,胺络合剂可以是一元伯或仲胺,例如由下述结构式表示的胺:

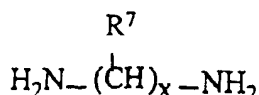


其中 R⁴ 和 R⁵ 各选自氢、含有 1-10 个碳原子的烷基、胺基不直接连接到芳基结构上的烷芳基和聚氧化烯基团。这些胺的具体例子包括氨、乙胺、丁胺、己胺、15 辛胺、苄胺和聚氧化烯单胺(例如购自 Huntsman Chemical Company 的 JEFFAMINES, 例如 M715 和 M2005)。

在另一个实施方式中,所述胺可以是多胺,例如由结构式表示的多胺:

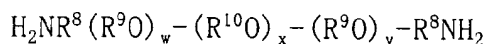


20 式中 R⁵ 如上所述, R⁶ 是二价有机基,包括烷基、芳基或烷芳基。其中优选的是可以为支链型或直链的烷二胺,具有下述结构:

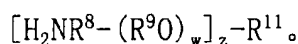


25 式中 x 是大于或等于 1 的整数,更优选约为 2-12, R⁷ 是氢或烷基。特别优选的烷二胺的例子包括 1,2-乙二胺、1,3-丙二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,12-十二烷二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、3-甲基-1,5-戊二胺和这些物质的异构体。虽然烷二胺是优选的,但其它的烷基多胺也可使用,如三亚乙基四胺和二亚乙基三胺。

有用的多胺也可以是聚氧化烯多胺。适用于制备本发明络合物的聚氧化烯多胺可选自如下结构:



30 (即聚氧化烯二胺); 或



R^8 、 R^9 和 R^{10} 是含 1-10 个碳原子的亚烷基，可以相同或不同。 R^8 优选是含 2-4 个碳原子的烷基，如亚乙基、亚正丙基、亚异丙基、正丁基或亚异丁基。 R^9 和 R^{10} 优选是含有 2 或 3 个碳原子的烷基，如亚乙基、亚正丙基或亚异丙基。 R^{11} 是用于制备聚氧化烯多胺的多元醇的残基(即除去羟基后剩下的有机结构)。 R^{11} 可以是直链或支链的、和取代或未取代的(虽然取代基不应影响烷氧基化反应)。

w 值 ≥ 1 ，更优选约为 1-150，最好为约 1-20。 w 等于 2、3 或 4 的结构也是有用的。 x 和 y 的值都 ≥ 0 。 z 的值 > 2 ，更好为 3 或 4(以便分别制备聚氧化烯三胺和四胺)。优选选择 w 、 x 、 y 和 z 的值，使形成的络合物在室温下是液体(本文中的“室温”指温度约为 20-22°C)，因为这样可简化处理和混合过程。聚氧化烯多胺自身通常是液体。可以使用分子量约小于 5000 的聚氧化烯多胺，虽然更优选的分子量为 1000 或更小，最优选的分子量为 140-1000。

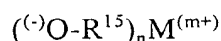
聚氧化烯多胺特别优选的例子包括聚环氧乙烷二胺、聚环氧丙烷二胺、聚环氧丙烷三胺、二甘醇二丙胺、三甘醇二丙胺、聚四氢呋喃二胺、聚(环氧乙烷-共-环氧丙烷)二胺和聚(环氧乙烷-共-环氧丙烷)三胺。

适用的商品聚氧化烯多胺的实例包括 Huntsman Chemical Company 的各种 JEFFAMINES，例如 D、ED 和 EDR 系列二胺(如 D-400、D-2000、D-5000、ED-600、ED-900、ED-2001 和 EDR-148)，和 T 系列三胺(如 T-403)，和 Dixie Chemical Company 的 DCA-221。

据美国专利 5,616,796(Pocius 等人)报道，多胺也可包括二伯胺基封端的物质(即两个端基是伯胺)与一种或多种含至少两个能与伯胺反应的物质的缩合反应产物。上述专利中揭示的内容参考结合于本申请中。

25 氢氧化物/烷氧化物络合剂

氢氧化物和/或烷氧化物络合剂(Cx)记载在 1999 年 11 月 4 日提交的待审美国专利申请 09/433,476 (Moren)中。该专利申请中揭示的内容参考结合于本申请中。优选的氢氧化物和/或烷氧化物络合剂可用下式表示：



30 式中

R^{15} 各自选自氢或有机基团(如烷基或亚烷基)；

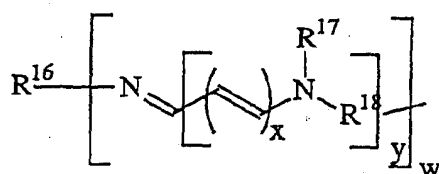
$M^{(m+)}$ 表示反离子(如钠、钾、四烷基铵或它们的混合物)；

N 是大于 0 的整数；和

M 是大于 0 的整数。

脘络合剂

5 脘络合剂可用下式表示：



式中 R^{16} 是氢或有机基团，较好是氢或烷基或亚烷基；

R^{17} 和 R^{18} 分别是一价有机基团或环状结构的一部分；

w、x 和 y 是整数，w 优选等于 1，x 优选小于或等于 3。

10 特别优选的脘络合剂选自 N,N,N',N'-四甲基脘、1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-1-烯、1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬-5-烯、2-甲基咪唑、2-甲基咪唑啉和 4-(N,N-二甲氨基)吡啶。

有机硼烷络合物易于用已知的技术制备。典型的是在惰性气氛中(例如用氮气将手套箱通氮到含氧量低于 100ppm 的环境)缓慢搅拌，使络合剂与有机硼烷结合。有机硼烷可以从压力均衡滴液漏斗中加入已经称入偶联剂的烧瓶中。经常观察到放热现象，因此建议对混合物进行冷却。可适中地加入有机硼烷，以控制放热。如果各组分具有高的蒸气压，则优选的是将反应温度保持在低于约 70°C 至 80°C。一旦将物质混合均匀，就可使该络合物冷却至室温。不需要特别的储存条件，虽然优选的是将该络合物保存在处于冷的暗处的加盖容器中。能够用油浴加热(例如加热至约 55°C)结晶的络合物，而且在氮气环境外，液化络合物，有利于其转移到可以充氮气的贮存瓶中。

有机硼烷按有效量使用，即其用量大到足以引发丙烯酸类单体易于进行聚合反应，得到最终用途所要求的分子量足够高的丙烯酸类聚合物。如果有机硼烷的用量太低，聚合反应就会不完全，或对于粘合剂来说，所生成的组合物的粘合力可能不足。另一方面，如果有机硼烷的用量太高，则聚合反应可能进行得太快，从而不能有效地混合和使用所形成的组合物。

大量的有机硼烷可能会削弱由本发明粘合组合物形成的粘合层。有用的聚合反应速率将部分取决于将组合物施用于基材的方法。因此，通过使用高速自动工业粘合涂布器，而不是用手动涂布器施用组合物或手工混合组合物，从而可适应更快的聚合反应速率。

在这些参数范围内，有机硼烷的有效量优选的是能提供约 0.003 至 1.5% 重量硼，更好为约 0.008 至 0.5%重量硼，最好为 0.01-0.3%重量硼的用量。组合物中硼的%重量是以扣除填料、非反应性稀释剂和其他非反应性物质后组合物的总重量为基准。因此，包括可聚合的单体、乙烯基芳族化合物和如有的话，
5 有机增稠剂(例如聚(甲基丙烯酸甲酯)或芯-壳聚合物，但是不包括缺乏可夺取的氢原子或不饱和的成分。硼在组合物中的%(重量)可以按如下公式计算：

$$\frac{\text{组合物中有机硼的重量} \times \text{有机硼中硼的重量}\%}{\text{扣除非反应性成分后组合物的总重量}}$$

很有利地，有机硼烷可以用乙烯基芳族化合物或两种或多种不同的乙烯基芳族化合物的混合物载带(如被溶解或稀释)。所述的乙烯基芳族化合物应对络
10 合剂没有反应性，并用作有机硼烷的增量剂。

乙烯基芳族化合物应当可溶于包含于组合物中的丙烯酸类单体中。“能溶解”一词是指室温下肉眼看不到明显相分离的迹象。同样，有机硼烷也应当能溶解于乙烯基芳族化合物，虽然稍微加热有机硼烷和乙烯基芳族化合物的混合物有助于在室温下形成两者的溶液。乙烯基芳族化合物优选在室温或接近室
15 温时(即 20-22℃的约 10℃之内)是液体，或在室温或接近室温时与有机硼烷形成液态溶液。也可使用高粘度的乙烯基芳族化合物。22℃Brookfield 粘度高达约 1,000,000cp 的化合物可以成功地应用到本发明中，虽然更优选粘度约为 100,000cp 或以下的物质。

使用室温时挥发性很小或没有挥发性的物质(室温下贮存 6 个月后不会察
20 觉到体积变化或不容易测得体积变化)，扩大了乙烯基芳族化合物作为载体或增量剂在本发明中的用途。这些物质的沸点通常超过约 160℃，更优选超过约 190℃，最优选高于约 210℃。

乙烯基芳族化合物使引发剂体系和由其制得的可聚合组合物具有优异的储存稳定性和较长的储存寿命。这就是说，该引发剂体系和可聚合的组合物能在
25 室温下很长时间内保持稳定，因此，可以避免冷冻之类的特殊储存条件，而基本上不影响该产品的储存寿命。

十分有利的是，可将大量(如超过 50%重量)的有机硼烷溶解在乙烯基芳族化合物中，这样有利于形成可按实际有用的混合比混合的两部分粘合剂。乙烯基芳族化合物也用作反应性的增量剂，因为不饱和烯键能使这种物质与丙烯酸
30 系单体自由基共聚。优选的是，这样形成完全(即 100%)反应的体系，有时在本文中称为“100%固态体系”。这样可减少可聚合组合物中低分子量渗移组分的

量。在粘合剂的情况下，低分子量渗移组分能在粘合界面的表面起霜，从而降低粘合强度。

解络剂

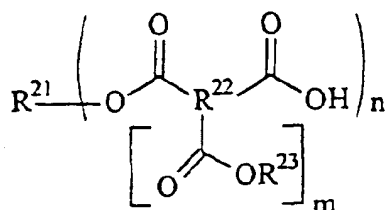
5 当络合的有机硼烷引发剂用作本发明粘合组合物中的有机硼烷引发剂时，该粘合组合物还含有解络剂。本文中所用的术语“解络剂”是指能从络合剂中释放出引发剂(如有机硼烷)从而能引发粘合组合物中可聚合单体的化合物。解络剂也可称为“活化剂”或“释放剂”。这些术语可以同义地使用。

10 当有机硼烷与胺络合时，合适的解络剂是胺反应性化合物。这种胺反应性化合物通过与胺反应释放出有机硼烷，从而使有机硼烷脱离与胺的化学结合。许多物质可用于提供胺反应性化合物，包括不同物质的混合物。所要求的胺反应性化合物是那些在室温(20-22℃)或在室温之下易于与胺形成反应产物的物质，从而制备易于在环境条件下使用和固化的组合物，如粘合剂。这种有用的胺反应性化合物的大类包括酸、酐和醛。也可以使用异氰酸酯、酰基氯、磺酰氯等例如异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯和甲基丙烯酰氯。

15 任何能与胺基成盐并释放出有机硼烷的酸都可使用。有用的酸包括路易斯酸(如 SnCl_4 、 TiCl_4 等)和布朗斯台德酸(例如羧酸、盐酸、硫酸、磷酸、膦酸、次膦酸、硅酸等)。有用的羧酸包括通式为 $\text{R}^{20}\text{-COOH}$ 的酸，式中 R^{20} 为氢、含 1-8 个(较好为含 1-4 个)碳原子的烷基或含 6-10 个(较好为含 6-8 个)碳原子的芳基。20 烷基可以是直链或支链的。它们可以是饱和或不饱和的。芳基可含有取代基例如烷基、烷氧基或卤素部分之类。这类示例性的酸包括丙烯酸、甲基丙烯酸、乙酸、苯甲酸和对甲氧基苯甲酸。

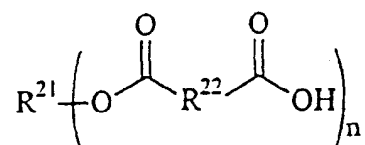
25 如果要求提供气味小的可聚合组合物，建议碳原子数目较大的链烯基。在该情形下， R^{20} 可以是碳原子至少为 9，更优选至少约 11，最优选至少约 15 的直链型或支链型，饱和或不饱和链烯基。

可用作胺反应性化合物的其他羧酸包括二羧酸和羧酸酯。这些化合物可以由下述结构表示：



R^{21} 是氢、单价有机基团(优选具有约 18 个碳原子或以下, 更优选约 8 个碳原子或以下), 或多价有机基团(优选具有约 30 个碳原子或以下, 更优选约 10 个碳原子或以下)。 R^{22} 是多价有机基团(优选具有约 8 个碳原子或以下, 更优选约 4 个碳原子或以下)。 R^{23} 是氢或单价有机基团(优选具有约 18 个碳原子或以下, 更优选约 8 个碳原子或以下)。“m” 整数值是 0、1 或 2, “n” 整数值大于或等于 1, 优选 1-4, 更优选 1 或 2。

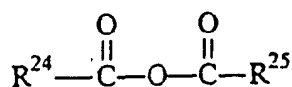
m 更优选 0, 以形成由下述结构表示的羧酸:



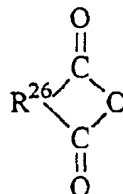
其中 R^{21} 、 R^{22} 和 n 如上所述。

与 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 有关的“有机基团”可以是脂族基团(可以是饱和的或不饱和的, 和直链的或支链的)、环脂基团、芳族基团或含氧-、氮-或硫-的杂环基团。当 R^{21} 是氢时, m 为 0, n 为 1, 形成的化合物是二羧酸, 其有用的例子包括: 乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、马来酸、富马酸、邻苯二酸、间苯二酸和对苯二酸。当 R^{21} 是脂族基团时, n 为 1, m 为 0, 形成的化合物是羧酸酯, 其有用的例子包括 1, 2-乙二醇二马来酸酯、1, 2-丙二醇二马来酸酯、2, 2'-二甘二醇二马来酸酯、2, 2'-双丙甘醇二马来酸酯和三羟甲基丙烷三马来酸酯。

同样优选用作胺反应性化合物的是具有至少一个酞基的物质, 这种物质较好具有如下结构式之一:



或



R^{24} 和 R^{25} 是有机基, 它可以分别是脂族(包括饱和或不饱和的直链和支链排列)、脂环族或芳族基团。优选的脂族基团包含 1-17 个碳原子, 更优选为 2-9 个碳原子。优选的芳族基团包括可被含 1-4 个碳原子的脂族基团取代的苯。

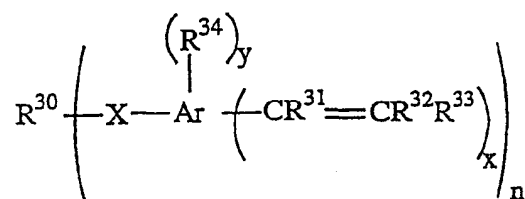
R^{26} 是与酞基团形成环状结构(如形成 5 或 6 元环)的二价有机基团。 R^{26} 可被脂族、脂环族或芳族基团取代, 优选被含 1-12 个(较好 1-4 个)碳原子的脂族基取代。 R^{26} 也可含氧或氮之类的杂原子, 条件是杂原子不与酞官能团相邻。 R^{26} 也可以是脂环族或芳族稠环结构的一部分, 上述两种结构都可任选地被脂族基团取代。存在于酞官能的胺反应性化合物中的可自由基聚合的基团可使之与丙烯酸类单体聚合。

用作胺反应性化合物的醛具有如下通式: $R^{27}-(CHO)_x$, 其中 R^{27} 是单价有机基, 例如含 1-10 个(优选 1-4 个)碳原子的烷基或含 6-10 个(优选 6-8 个)碳原子的芳基, 且 x 为 1 或 2, 优选为 1。在该通式中, 烷基可以是直链或支链的, 可含有卤素、羟基和烷氧基之类的取代基。芳基可含有卤素、羟基、烷氧基、烷基和硝基之类的取代基。优选的 R^{27} 是芳基。这种化合物的示例性实例包括苯甲醛、邻-、间-或对-硝基苯甲醛、2,4-二氯苯甲醛、对-甲苯甲醛和 3-甲氧基-4-羟基苯甲醛。保护的醛(如缩醛)也可用于本发明中。

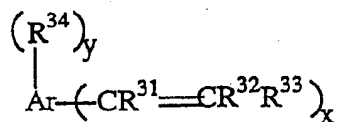
解络剂按有效量使用, 即有效地从络合剂中释放出有机硼烷以促进聚合反应而基本上不影响最终聚合组合物性质的量。本领域中普通技术人员可知, 大量的解络剂可使聚合反应进行得太快, 对于粘合剂来说, 所生成的物质对低能表面的粘合力可能不足。然而, 如果使用太少量的解络剂, 则聚合反应速率可能太慢, 形成的聚合物在某些应用中没有足够的分子量。如果聚合反应速率太快, 则减少解络剂的用量可能有助于降低聚合反应速率。因此, 在这些参数中, 解络剂的用量一般使得解络剂中能与胺、氢氧基或烷氧基反应的基团与络合剂中胺、肼、氢氧基或烷氧基的比率为 0.5:1.0 至 3.0:1.0。为了更好的性能, 解络剂中能与胺、氢氧基或烷氧基反应的基团与络合剂中胺、肼、氢氧基或烷氧基的比率为 0.5:1.0 至 1.0:1.0, 更好为 1.0:1.0。

25 乙烯基芳族化合物

“乙烯基芳族化合物”是指通式(1)或(2)表示的有机化合物或它们的混合物:



(1)



(2)

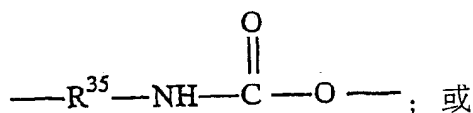
在通式(1)中, n 表示大于或等于 1 的整数, 较好表示大于或等于 2 的整数。
 在通式(1)和(2)中, Ar 表示取代的芳基, 较好是含 6-10 个碳原子的芳基。Ar
 5 的例子包括通式为 C_6H_{5-x-y} (对于通式(1)而言)或 C_6H_{6-x-y} (对于通式(2)而言)的取代苯基或者通式为 $C_{10}H_{7-x-y}$ (对于通式(1)而言)或 $C_{10}H_{8-x-y}$ (对于通式(2)而言)的取代萘基。Ar 最好是取代的苯基。

在通式(1)和(2)表示的乙烯基芳族化合物中, $-CR^{31}=CR^{32}R^{33}$ 基团提供了能与
 粘合组合物中可聚合单体反应的不饱和部位(即双键)。这就是说, 乙烯基芳族
 10 化合物与可聚合的单体共聚, 并与可聚合的单体化学结合。通式(1)和(2)中的下标 x 是大于或等于 1 的整数, 它表示乙烯基芳族化合物中与每个 Ar 基连接的不饱和基团的数目。在通式(1)的优选实施方式中, x 等于 1。

在通式(1)和(2)中, R^{31} 、 R^{32} 和 R^{33} 各自选自氢、烷基、芳基和卤素。 R^{31} 较好选自氢和甲基, R^{32} 和 R^{33} 较好是氢。为了避免胶凝, 一般优选将通式(1)和(2)
 15 中 $R^{31}=H$ 的乙烯基芳族化合物与本发明两部分粘合组合物中的有机硼烷分开包装(如仅加入(B)部分中)。

通式(1)和(2)中的 R^{34} 表示与芳基 Ar 键合的非氢取代基。下标 y 是大于或等于 0 的整数, 它表示与芳基 Ar 连接的各个取代基的数目。当 y 大于或等于 1 时, 各个 R^{34} 基团可分别选自烷基、烷氧基、烷酰基、烷酰氧基、芳氧基、芳
 20 酰基、芳酰氧基和卤素。通式(1)中的 y 较好等于 0。

在通式(1)中, X 表示二价连接基团或共价键。在优选的实施方式中, X 是含尿烷或脲官能团的二价有机连接基团。在更优选的实施方式中, X 是:

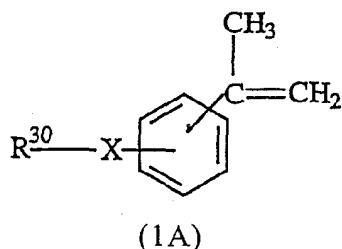


25 式中 R^{35} 和 R^{36} 是含 1-10 个碳原子的二价有机连接基团。如有的话, R^{35} 和 R^{36} 连接通式(1)的芳基上。

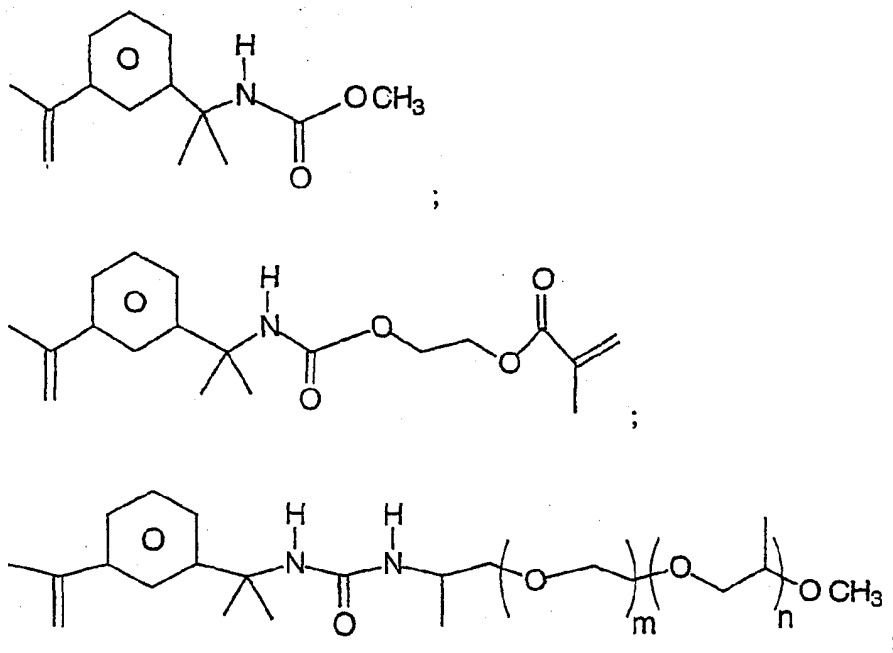
在通式(1)中, R^{30} 表示有机基团, 较好是低聚或多聚的有机基团。 $R^{30}-X_n$

是分子量大于或等于 100, 较好大于或等于 200, 更好大于或等于 500。多聚有机基团的代表性例子包括烃类聚合物(如聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯和聚甲基戊烯)、碳链聚合物(如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯和聚丙烯腈)、杂链多聚物(如聚醚、聚酰胺、聚酯、聚氨酯、聚硫醚、聚砜和聚酰亚胺)。合适的聚合有机基团可以是均聚物或共聚物如共聚物 and 三元共聚物, 且在结构上可以是交替、无规、嵌段或接枝的。优选的有机基 R^{30} 包括分子量约为 300-1000(克/摩尔)的聚酯(如聚己内酯)和分子量约为 500-3000(克/摩尔)的聚醚。

5 优选的通式(1)单官能乙烯基芳族化合物用如下通式(1A)表示, 参照通式(1), Ar 是苯环, y 等于 0, R^{31} 是甲基, R^{32} 和 R^{33} 是氢, x 为 1, 且 n 等于 1。
10 与苯环的连接结构一般化表示, 且可以为邻位、间位或对位。



通式(1A)的单官能乙烯基芳族化合物的代表性例子包括:



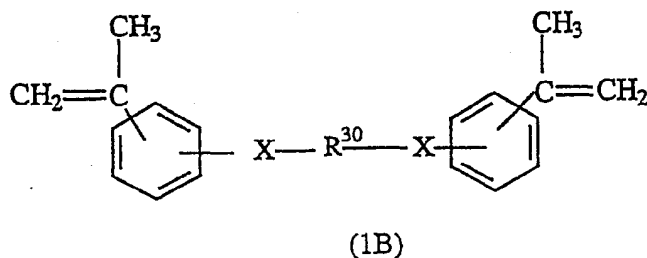
15 式中: m 一般约为 0-50;

n 一般约为 0-48。

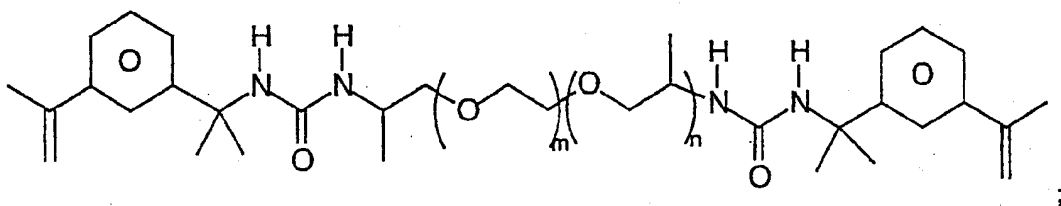
在一个实施方式中, m 例如等于 6, n 例如等于 38。

优选的通式(1)二官能乙烯基芳族化合物用如下通式(1B)表示, 参照通式(1),

Ar 是苯环, y 等于 0, R^{31} 是甲基, R^{32} 和 R^{33} 是氢, x 为 1, 且 n 等于 2。与苯环的连接结构一般化表示, 且在每个环上可以为邻位、间位或对位。



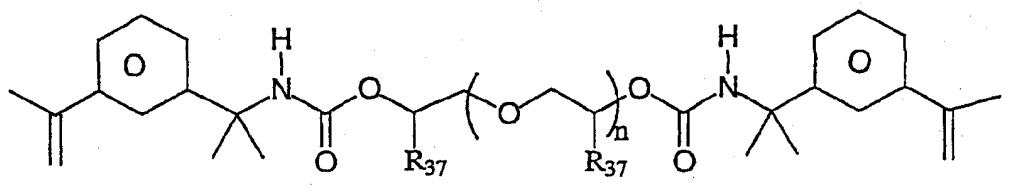
通式(1B)表示的二官能乙烯基芳族化合物的代表性例子包括:



5

式中: m 一般约为 0-50;

n 一般约为 0-50;



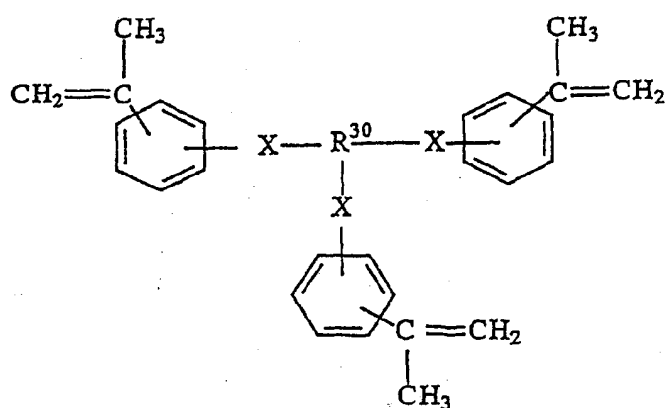
式中: m 一般约为 0-140;

10

R^{37} 是甲基或氢。

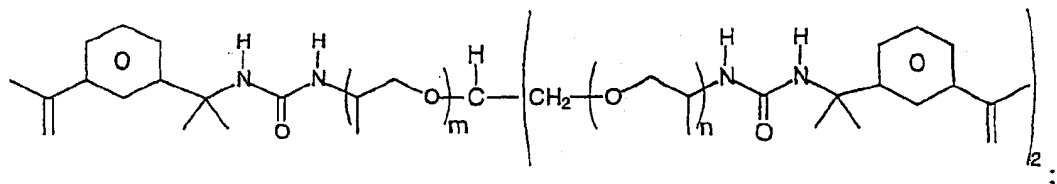
优选的通式(1)三官能乙烯基芳族化合物用如下通式(1C)表示, 参照通式(1), Ar 是苯环, y 等于 0, R^{31} 是甲基, R^{32} 和 R^{33} 是氢, x 为 1, 且 n 等于 3。与苯环的连接结构一般化表示, 且在每个环上可以为邻位、间位或对位。

通式(1C)表示的三官能乙烯基芳族化合物的代表性例子包括:

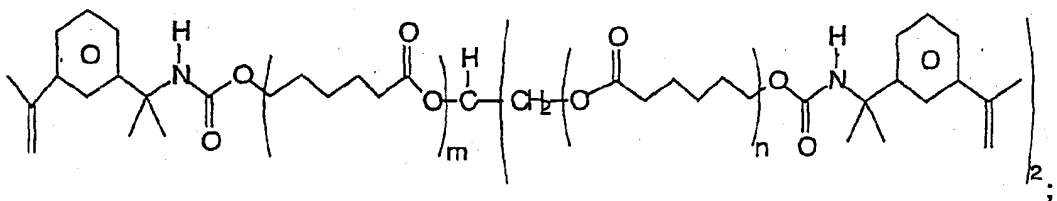


(1C)

通式(1C)表示的三官能乙烯基芳族化合物的代表性例子包括:



式中(n+m)一般约为 5-85;



式中 $(n+m)$ 一般约为 2-18。

有用的通式(1)乙烯基芳族化合物例如可以通过使异氰酸 3-异丙烯基- α,α -二甲基苄酯(以商品名“TMI”购自 Cytec Industries, West Peterson, NJ)与单或多官能活性氢化合物(优选是单或多官能胺、醇或它们的混合物)反应制得。特别

10 优选的单或多官能胺包括以商品名“JEFFAMINE”购自 Huntsman Chemical Co., Houston, TX 的胺端基聚醚, 如“JEFFAMINE ED600”(报道分子量为 600 的二胺端基聚醚)、“JEFFAMINE D400”(报道分子量为 400 的二胺端基聚醚)、

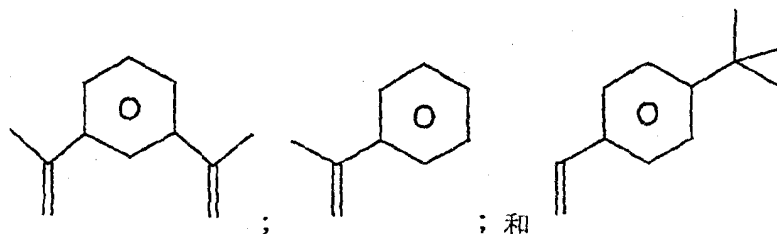
“JEFFAMINE D2000”(报道分子量为 2000 的二胺端基聚醚)、“JEFFAMINE T3000”(报道分子量为 3000 的三胺端基聚醚)、和“JEFFAMINE M2005”(报

15 道分子量为 2000 的一胺端基聚醚)。合适的含羟基化合物例如包括聚丙二醇、聚己内酯三醇、二甘醇。

当乙烯基芳族化合物以醇与异氰酸酯的反应产物被合成时，宜使用催化剂

来加速异氰酸酯与醇之间的反应。合适的催化剂在本领域中是众所周知的，例如包括二月桂酸二丁基锡(DBTDL)(购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)。关于异氰酸酯催化的其它细节可参见聚氨酯：化学与技术，Saunders and Frisch, Interscience Publishers (New York, 1963 (部分 I)和 1964(部分 II))。

5 通式(2)的乙烯基芳族化合物的代表性例子包括：



10 在一些情况下，宜在通式(1)或(2)表示的乙烯基芳族化合物中，特别是在 R^{31} 为氢的乙烯基芳族化合物中加入自由基稳定剂。自由基稳定剂用于防止乙烯基芳族化合物过早的自由基聚合。一种这样的自由基稳定剂是 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)。当使用自由基稳定剂时，加入量一般约为 10-5000 ppm。

15 本发明的粘合组合物中含有有效量的通式(1)或(2)表示的乙烯基芳族化合物或它们的混合物，从而提供工作寿命、强度增加速率和固化后粘合组合物物理性能的所需平衡。乙烯基芳族化合物的有效量基本上不会损害聚合组合物的最终性能(如粘合性)，视所需用途而异。通式(1)表示的乙烯基芳族化合物的用量一般大于或等于 1%重量，较好大于或等于 5%重量，更好约为 5-25%重量，按粘合组合物的总重量计。通式(2)中 R^{31} 不为氢(如甲基)的乙烯基芳族化合物的用量一般不大于 1%重量，较好不大于 0.5%重量。通式(2)中 R^{31} 为氢的乙烯基芳族化合物的用量一般大于或等于 1 重量%，较好大于或等于 3 重量%，最好为 5-15 重量%。优选的粘合组合物在开启时间为 10 分钟时保持至少 90%或更高、较好为 95%或更高，最好为 99%或更高的搭接剪切强度。

可聚合的单体：

25 本发明的粘合组合物包括至少一种可聚合单体。本发明粘合组合物中的可聚合单体一般包含至少一种能进行自由基聚合的烯键式不饱和单体。许多含有烯键式不饱和度的化合物可用于该粘合组合物中。该组合物较好包含至少一种(甲基)丙烯酸类单体，最好包含甲基丙烯酸类单体。特别优选的是(甲基)丙烯酸衍生物，如含有酯和/或酰胺的衍生物。合适的例如是一元醇(特别是含 1-12 个碳原子的链烷醇)的(甲基)丙烯酸酯，如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸

乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯；还含有一个杂原子的一元醇的(甲基)丙烯酸酯，如(甲基)丙烯酸四氢糠酯和(甲基)丙烯酸 2-乙氧基乙酯；多元醇(如乙二醇、二甘醇、聚乙二醇、三羟甲基丙烷、三甘醇、四甘醇、双丙甘醇、三丙甘醇、四丙甘醇、四丙甘醇、五丙甘醇和聚丙二醇)的(甲基)丙烯酸酯；以及乙氧基化或丙氧基化双酚 A 和羟基为端基的聚氨酯。多元醇的(甲基)丙烯酸酯在下文中称为低聚的(甲基)丙烯酸酯。

基本上合适的还有可聚合的单体，如乙酸乙烯酯；卤代乙烯，如氯乙烯、氯乙

烯和溴乙烯。然而，这些化合物一般仅少量地用于可聚合的组合物中。

另外合适的可聚合单体是酰胺，如丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺、N-叔丁基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二丁基(甲基)丙烯酰胺、N-苯基(甲基)丙烯酰胺、N-((甲基)丙烯酰)吗啉、N-((甲基)丙烯酰)哌啶、N-(1,1-二甲基-3-氧代丁基)-(甲基)丙烯酰胺、N-1,1,3,3-四甲基丁基(甲基)丙烯酰胺、亚甲基二(甲基)丙烯酰胺、1,4-亚丁基二(甲基)丙烯酰胺、三甲基六亚甲基二(甲基)丙烯酰胺、三(甲基)丙烯酰二亚乙基三胺以及类似的化合物。优选的酰胺包括 N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二丁基(甲基)丙烯酰胺、N-((甲基)丙烯酰)吗啉和 N-((甲基)丙烯酰)哌啶。

一般来说，重要的是分子中有一个或两个烯键式双键，较好有一个烯键式双键的单体。不排除还使用不饱和度更高的组分，但必须记住加入这些组分会对工作寿命和/或物理性能产生不利影响。

优选的单体混合物含有 10-90 重量%M1、25-70 重量%M2 和 0-65 重量 M3，以该单体混合物的总重量为基准，其中：

M1 是甲基丙烯酸四氢糖酯；

M2 是选自甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯、丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯和丙烯酸异冰片酯的一种或多种单体；

M3 是选自甲基丙烯酸异冰片酯和甲基丙烯酸异癸酯的一种或多种单体。

当通式(2)表示的乙烯基芳族化合物用于本发明的粘合组合物中时，可聚合的单体混合物较好还含有由多元醇制得的低聚(甲基)丙烯酸类单体。上述的多元醇选自聚乙二醇、聚丙二醇、乙氧基化双酚 A、丙氧基化双酚 A 和羟基为

端基的聚氨酯。

添加剂

本发明的粘合组合物也可含有任选的添加剂。一种特别有用的添加剂是增稠剂，如中等分子量(约 40000)的聚甲基丙烯酸丁酯。按可聚合单体的总重量计，它的加入量一般可达 50%重量。增稠剂用于把所得粘合组合物的粘度提高到更易于涂布的粘糖浆状稠度。

另一类特别有用的添加剂是弹性体物质。这些物质可以提高用其制得的粘合组合物的断裂韧性。例如当与坚硬的高屈服强度材料(如不能象柔性聚合物基材之类的其它材料那样容易用机械方式吸收能量的金属基材)粘接时，它们是有用的。这些添加剂的加入量一般约达 50%重量，按粘合组合物的总重量计。

芯-壳聚合物也可加入粘合组合物中，以提高粘合组合物的铺展性和流动性。降低了用注射器型涂布器涂布时粘合组合物留下不需要的“绳”或在涂覆在垂直表面上后形成流挂或滑移的倾向表明这些性能已得到改善。因此，为了获得改善的耐流挂-滑移性，芯-壳聚合物添加剂的用量宜大于 20%重量，按粘合组合物的总重量计。芯-壳聚合物也可提高用其制得的粘合组合物的断裂韧性。例如当与坚硬的高屈服强度材料(如不能象柔性聚合物基材之类的其它材料那样容易用机械方式吸收能量的金属基材)粘接时，它们是有用的。

在本发明的粘合组合物中也可加入活性稀释剂。合适的活性稀释剂包括美国专利申请 09/272,152(Moren)揭示的 1,4-二氧化-2-丁烯(1,4-dioxo-2-butene)和美国专利 5,935,711(Pocius 等人)揭示的氮丙啶官能的化合物。该两项专利揭示的内容参考结合于本申请中。

可聚合的组合物中也可使用少量的抑制剂，如氢醌一甲醚，以防止或减少储存过程中单体的降解。抑制剂的用量不能明显降低聚合反应的速度或由其制成的聚合物的最终性能。因此，它的用量一般约为 100-10,000 ppm，按粘合组合物中可聚合单体的总重量计。

其它可能的添加剂包括非活性着色剂、填料(如炭黑、空心玻璃/陶瓷珠、二氧化硅、二氧化钛、实心玻璃/陶瓷球、导电和/或传热颗粒、抗静电化合物和白垩)等。各种任选的添加剂可按任何量使用，但其用量一般不能明显影响聚合过程或所得聚合物的所需性能。

本发明的粘合组合物特别适用于粘接低表面能塑料或聚合物基材。如果不用复杂的表面制造技术如上底漆等处理，过去这些基材通常难以粘接。所谓的

低表面能基材是指表面能小于 45 毫焦耳/米², 更好地小于 40 毫焦耳/米² 或小于 35 毫焦耳/米² 的材料。这些材料包括聚乙烯、聚丙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物和氟化聚合物, 如表面能小于 20 毫焦耳/米² 的聚四氟乙烯(特氟隆)。(“表面能”一词常与“临界润湿张力”同义使用)。可用本发明组合物

5 粘接的表面能稍高一点的其它聚合物包括聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚氯乙烯。

本发明的粘合组合物易于作为两部分粘合剂使用。操作时可按常规方法混合丙烯酸类单体。本发明的粘合组合物较好按两部分配制, 并在将粘合组合物涂布在基材上之前将它们混合。这样, 在本发明的粘合组合物需要固化(即聚合)

10 合)前, 可聚合的单体可与有机硼烷引发剂是分开的。因此, 该两部分粘合组合物的第一部分即 A 部分含有有机硼烷引发剂(优选为络合的有机硼烷引发剂), 还可含有任选的添加剂, 如活性稀释剂或增塑剂。该两部分粘合组合物的第二部分即 B 部分至少一种可聚合的单体, 且在 A 部分中有机硼烷引发剂是络合的(如有机硼烷-胺络合物)情况下还含有解络剂。B 部分还可含有任选的添

15 加剂, 如微球或芯-壳型聚合物。在本发明的粘合组合物中, 乙烯基芳族化合物包含在 A 部分、B 部分或 A 和 B 部分中。

对于在工商业环境中最易于使用的两部分粘合组合物如本发明的两部分粘合组合物而言, 两部分的混合比例应是一个方便的整数。这有利于用常规的市售给料器使用这些粘合剂。这些给料器记载在美国专利 4,538,920 和

20 5,082,147, 可购自 ConProTec, Inc (Salem, NH), 商品名称为“Mixpac”。有时称为双管式注射器型施涂器。

这种给料器一般使用一对并列的管状容器, 每根管用于装两部分粘合剂中的一个部分。两个压料塞(每根管一个)同时推进(如手动或手致动的轮机构), 将管内的物质排入同一个空心的细长混合腔中。该混合腔中也可装有一个静态

25 混合器, 以促进两部分的混合。将混合后的粘合组合物从混合腔中挤到基材上。一旦这两根管被排空, 可用新的管替换, 然后继续进行涂布操作。

粘合组合物两部分的混合比例可用管的直径进行调节。(每根压料塞的尺寸与确定直径的管相配, 压料塞按相同的速度推入管内)。单个给料器常用于各种不同的两部分粘合组合物, 使压料塞的大小适于按方便的混合比输送两部分

30 粘合组合物。一些常用的混合比为 1:1、1:2、1:4 和 1:10。

如果粘合组合物的两个部分按非整数混合比混合(例如 3.5:100), 则最终的使用者可能需要手工称量粘合剂的两个部分。因此, 为了最好地在工商业上

使用和便于使用目前可购得的给料设备，粘合组合物的两个部分应能按普通的整数混合比混合，如 10:1 或更小，1:4、1:3、1:2 或 1:1 则更佳。

本发明的粘合组合物极好地适用于常规市售的两部分粘合剂给料设备。有机硼烷在乙烯基芳族化合物中的溶解性可有利地用于将粘合组合物中两部分

5 的混合比调节到工业上最重要的整数值：如 1:10、1:4、1:3、1:2 或 1:1。

一旦将两部分混合，该粘合组合物应较好在小于或等于粘合组合物工作寿命的时间内使用。将粘合组合物涂覆到一个或两个基材上，然后把基材压在一起，使过量的组合物挤出粘合层。这也有转移已暴露在空气中并已可能开始固化的组合物的优点。一般来说，在组合物涂覆到基材上后，粘接应在短时间内

10 完成，优选在小于或等于粘合组合物工作寿命的时间内完成。常见的粘合层厚度约为 0.1-0.3 毫米，但当需要填充空隙时也会超过 1.0 毫米。粘接过程易于在室温下进行，且为了提高聚合度，宜将温度保持在 40℃ 以下，较好保持在 30℃ 以下，最好保持在 25℃ 以下。环境条件下约 24 小时后达到完全的强度 (full strength)。如有必要，可使用高温下的后固化。

15 参照如下非限制性的实施例可更全面地理解本发明，在这些实施例中，数据的英制单位是标称，并转化成近似的公称单位。

实施例中所用的各种商品名和缩写按下表进行定义：

实施例

缩写	说明
TMI	异氰酸 3-异丙烯基- α,α -二甲基苄酯，以商品名 “TMI” 购自 Cytec Industries, West Peterson, NJ
ED600	标称报道分子量(MW)为 600 的二官能胺端基聚醚，以商品名 Jeffamine™ ED600 购自 Hunstsman Chemical Co., Houston, TX
D400	标称报道分子量为 400 的二官能胺端基聚醚，以商品名 Jeffamine™ D400 购自 Hunstsman Chemical Co., Houston, TX
D2000	标称报道分子量为 2000 的二官能胺端基聚醚，以商品名 Jeffamine™ D2000 购自 Hunstsman Chemical Co., Houston, TX
T3000	标称报道分子量为 3000 的三官能胺端基聚醚，以商品名 Jeffamine™ T3000 购自 Hunstsman Chemical Co., Houston, TX
M2005	标称报道分子量为 2000 的单官能胺端基聚醚，以商品名 Jeffamine™ M2005 购自 Hunstsman Chemical Co., Houston, TX

MeOH	甲醇, 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
DEG	二甘醇, 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
PCL	聚己内酯三醇, 标称报道分子量为 300, 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
PPG	聚丙二醇二醇, 标称报道分子量为 1000, 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
HEMA	甲基丙烯酸 2-羟基乙酯, 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
THFMA	甲基丙烯酸四氢糠酯, 购自 Sartomer Co., Exton, PA
EHMA	甲基丙烯酸 2-乙基己酯, 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
SR399	五官能低聚的丙烯酸酯, 以 SR399 购自 Sartomer Co., Exton, PA
SR252	二官能低聚的甲基丙烯酸酯, 以 SR252 购自 Sartomer Co., Exton, PA
SR344	二官能低聚的丙烯酸酯, 以 SR344 购自 Sartomer Co., Exton, PA
SR9035	三官能低聚的丙烯酸酯, 以 SR9035 购自 Sartomer Co., Exton, PA
CN972	二官能低聚的丙烯酸酯, 以 CN972 购自 Sartomer Co., Exton, PA
GluAcid	戊二酸, 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
NKEster	丁二酸 2-甲基丙烯酰氧乙酯, 以 NKEster 购自 Shin Nakamura, Japan
SucAnh	丁二酸酐, 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
HPAnh	六氢邻苯二甲酸酐, 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
G40	聚酯增塑剂, 以 Paraplex™ G40 购自 C.P. Hall, Chicago, IL
B360	芯-壳橡胶改性剂, 以 Blendex™360 购自 General Electric Specialty Chemicals, Parkersburg, WV
TEB	三乙基硼烷, 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
TEB*HMDA	2 摩尔三乙基硼烷与 1 摩尔六亚甲基二胺的络合物
TEB*D400	2 摩尔三乙基硼烷与 1 摩尔 Jeffamine™ D400 的络合物
DBTDL	二丁基二月桂酸锡, 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
BHT	2,6-二叔丁基 4-甲基苯酚, 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI

CX100	三羟甲基丙烷三(3-(2-甲基氮丙啶基))丙酸酯， 以 Crosslinker CX-100 购自 Zeneca Resins, Wilmington, MA
W1600	陶瓷微球， 直径为 100-350 微米， 以 Z-light™ W1600 购自 3M Co., St. Paul, MN
1,3-DIB	1,3--二异丙烯基苯， 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
α-MeSty	α-甲基苯乙烯， 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
4-tBSty	4-叔丁基苯乙烯， 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI

搭接剪切强度试验方法：

如下述方法对实施例进行试验， 然后进行评价， 以测量由其制得的粘合层的搭接剪切强度。

- 5
- 更具体地说， 所用的试样类似于 ASTM D-1002 中所述的试样， 所不同的是用标称尺寸为 1 英寸 x4 英寸 x0.125 英寸厚(2.5 厘米 x10.2 厘米 x0.3 厘米厚)的板制备试样。

将粘合组合物直接涂覆在一块未处理的板上， 立即在粘合组合物上放置第二块未处理的试板， 从而使重叠区为 0.5 英寸 x1 英寸(1.3 厘米 x2.5 厘米)。用
10 粘接夹将粘合层固定， 并让其在室温(22°C)下固化至少 48 小时。如没有另作说明， 这时拿掉夹子。让少量从粘合层中挤出的粘合组合物保留。

在两类板上进行搭接剪切试验： 购自 Cadillac Plastics Co. Minneapolis, MN 的高密度聚乙烯(HDPE)和购自 Cadillac Plastics Co. Minneapolis, MN 的聚丙烯(PP)。用每类板和每种粘合组合物制备三个粘结物。

- 15
- 固化后， 用拉伸试验机要将粘结物试验至断裂或基材弯曲为止。十字头速度为 0.5 英寸/分钟(1.27 厘米/分钟)， 该试验在室温下进行。记录最大的搭接剪切力值， 按磅计， 并换算成磅/厘米²(psi)和兆帕(MPa)。

工作寿命试验方法

- 20
- 按上述搭接剪切强度试验方法中所述的方法进行， 所不同的是在粘合组合物上不立即放置第二块未处理的板， 而让涂有粘合组合物的第一块板在空气中放置每个实施例规定的时间。一定时间(即开启时间)后， 在粘合组合物上放置第二块未处理的板， 产生重叠区， 用夹子固定， 并如没有另作说明， 让粘合层在室温下固化至少 48 小时。试板是 HDPE。

25

强度增加速率试验方法

按上述搭接剪切强度试验方法中所述的方法进行，所不同的是让粘合层固化少于 48 小时。将粘合层固化实施例中规定的时间。在一定的时间(即固化时间)后，除去夹子，并按上述方法测试粘合层。试板是 HDPE。

5

T 形剥离试验方法

将粘合组合物直接涂布在一张未处理的 0.03 英寸(0.8 毫米)厚的 HDPE 膜上(购自 Cadillac Plastics Co. Minneapolis, MN)。将第二张未处理的 HDPE 膜压在上述的粘合组合物上，用 2.7 磅(1.2 千克)重的玻璃板使其保持接触。在第一张薄膜上涂布足够的粘合组合物，形成的最终粘合面为 1 英寸(2.5 厘米)x1.5 英寸(3.8 厘米)。让粘合层在室温(22°C)下固化至少 24 小时，然后修剪成 1 英寸(2.5 厘米)宽。用每个粘合组合物制备一个粘结点。

10

固化后，用拉伸试验机要按 T 形剥离模式对粘结点进行测试。十字头速度为 4 英寸/分钟(10.2 厘米/分钟)，该试验在室温下进行。将粘结点的一个游离端夹在拉伸试验机的上夹头中，并将另一个游离端夹在下夹头中。对粘结点试验至暴露出至少 1 英寸(2.5 厘米)长的粘合组合物或薄膜断裂为止。平均力/英寸宽记录为磅/英寸宽(piw)，并换算成牛顿/厘米(N/cm)。

15

合成α-甲基苯乙烯官能低聚物

按如下方法制备四种含有脲键的α-甲基苯乙烯官能低聚物(低聚物 A、B、C 和 D)：

室温下，在一个玻璃容器中边搅拌边混合异氰酸 3-异丙烯基-α,α-二甲基苄酯(TMI)和胺端基的聚醚(Jeffamine™系列)，然后让其在室温下放置过夜。红外光谱(IR)中 2265 厘米⁻¹ 处异氰酸酯谱带的消失表明完全反应。组分及其用量列于表 1 中。

25

表 1

低聚物	聚醚	TMI 克(摩尔)	聚醚 克(胺当量)
A	ED600	120.6(0.6)	180.0(0.6)
B	D2000	120.6(0.6)	600.0(0.6)
C	T3000	20.1(0.1)	104.2(0.1)
D	M2005	1.41(0.007)	14.00(0.007)

也制备含尿烷键的五种 α -甲基苯乙烯官能的低聚物(低聚物 E、F、G、H 和 I)。

低聚物 E、F、G 和 H 的制备方法是在室温下在一个玻璃容器中将 TMI、一种醇和 DBTDL 搅拌在一起, 将该混合物加热至 70°C, 并在 70°C 保温 18 小时。

低聚物 I 的制备方法是在室温下在一个玻璃容器中将 TMI、一种醇、DBTDL 和 0.05 克 BHT 搅拌在一起, 将该混合物加热至 70°C, 并在 70°C 保温 3 小时。

红外光谱(IR)中 2265 厘米⁻¹处异氰酸酯谱带的消失表明完全反应。组分及其用量列于表 2 中。

10

表 2

低聚物	醇	TMI 克(摩尔)	醇 克(醇当量)	DBTDL (克)
E	MeOH	12.06(0.06)	1.92(0.06)	0.02
F	DEG	12.06(0.06)	3.18(0.06)	0.02
G	PCL	10.05(0.05)	5.00(0.05)	0.02
H	PPG	4.02(0.02)	10.00(0.02)	0.02
I	HEMA	30.15(0.15)	19.50(0.15)	0.04

实施例 1

引发剂组分(A 部分)

15 边搅拌边将 8.01 克 TEB*HMDA 溶解在 14.89 克 CX-100 和 27.10 克低聚物 A 中。让该溶液静置, 使空气泡上升, 并逸出。

可聚合的组分(B 部分)

20 将含有 172.50 克 B360、405.00 克 THFMA 和 135.00 克 EHMA 的浆料加热至 70°C, 然后在 70°C 保温 3 小时。让形成的不透明分散体冷却至室温, 然后用装有锯齿形桨叶的实验型分散器(购自 Premier Mill Corporation, Reading, PA)进行剪切。然后在温热的分散体中加入 37.50 克 W1600, 混合均匀后产生单体混合物 A。

25 在室温下边搅拌边将 44.70 克单体混合物 A 与 2.79 克低聚物 A、2.13 克 NKEster 和 0.38 克 SucAnh 混合。在真空下短暂搅拌, 从该混合物中除去空气

泡。

粘合组合物(实施例 1)

将 A 部分和 B 部分装在 1:10 体积比双管式注射器型涂布器中。该涂布器以
5 商品名 Mixpac System 50, Kit No. MP-050-10-09 购自 ConProTec, Salem, NH。B
部分装在较大的圆筒内。

通过 4 英寸(10 厘米)长的 17 号静态混合喷嘴(购自 ConProTec, Salem, NH,
部件号 MX 4-0-17-5)同时挤出将 A 部分和 B 部分混合。按上述的试验方法测试
该粘合组合物的搭接剪切强度、工作寿命、强度增加速率和 T 形剥离强度。试
10 验结果列于表 3 中。

表 3

试验方法	基材	试验条件	试验结果
搭接剪切强度, psi(MPa)	PP	按试验方法	1114(7.68)
	HDPE	按试验方法	883(6.09)
工作寿命, psi(MPa)	HDPE	7.5 分钟后粘合	794(5.47)
	HDPE	8.75 分钟后粘合	796(5.49)
	HDPE	10.0 分钟后粘合	770(5.31)
	HDPE	12.5 分钟后粘合	758(5.23)
强度增加速率, psi(MPa)	HDPE	固化 1.5 小时	16(0.11)
	HDPE	固化 2.00 小时	22(0.15)
	HDPE	固化 2.25 小时	20(0.14)
	HDPE	固化 2.50 小时	49(0.34)
	HDPE	固化 2.75 小时	55(0.38)
T 形剥离强度, piw(N/cm)	HDPE 膜	按试验方法	40(70)

实施例 2-23

这些实施例表明 α -甲基苯乙烯官能低聚物在各种粘合组合物中的应用。

引发剂组分(A 部分)

- 5 按实施例 1 中所述的方法用表 4 所列的组分和用量, 制备 4 种引发剂组分(I-A、I-B、I-C 和 I-D)。

表 4

引发剂组分	低聚物 A, 克	TEB*HMDA, 克	CX100, 克	G40, 克
I-A	4.57	0.15	0.28	---
I-B	14.56	1.90	3.54	---
I-C	13.55	4.01	7.44	---
I-D	13.75	2.38	4.42	4.45

- 10 可聚合组分(B 部分)

按实施例 1 所述的步骤制备 22 种可聚合的组分, 所不同的是用 HPAnh 代替 SucAnh。组分及其用量列于表 5 中。

粘合组合物(实施例 2-23)

- 15 按实施例 1 所述的步骤用表 5 中所列的 A 部分和 B 部分制备 22 种粘合组合物。

表 5

实施 例编 号	粘合组合物				
	A 部分	B 部分			
		低聚物 A,克	单体混合物 A,克	NKEster,克	HPAnh,克
2	I-B	1.86	46.65	1.27	0.22
3	I-C	0.04	47.45	2.13	0.38
4	I-B	1.86	47.23	0.64	0.64
5	I-D	---	49.03	0.97	----
6	I-A	0.93	48.72	0.30	0.05
7	I-D	----	48.06	1.94	----
8	I-C	0.04	48.71	1.06	0.19
9	I-C	0.04	48.43	1.07	1.07
10	I-C	2.79	45.33	1.60	0.28
11	I-D	----	48.88	0.95	0.17
12	I-D	----	48.79	0.85	0.85
13	I-B	1.86	46.69	1.45	----
14	I-B	1.86	47.39	0.64	0.11
15	I-D	----	49.39	0.43	0.43
16	I-C	0.04	47.53	2.44	----
17	I-C	----	46.73	3.27	----
18	I-C	1.86	44.87	3.27	----
19	I-C	5.54	41.19	3.27	----
20	I-C	8.29	38.44	3.27	----
21	I-C	----	45.10	4.90	----
22	I-C	2.79	43.13	4.08	----
23	I-C	5.54	39.56	4.90	----

按上述的试验方法测试该粘合组合物的搭接剪切强度、工作寿命、强度增加速率和 T 形剥离强度。在所有的情况下，工作寿命试验方法中的开启时间为 10 分钟，强度增加速率试验方法中的固化时间为 2 小时。试验结果列于表 6 中。

表 6

实施 例编 号	搭接剪切强度, psi(MPa)		工作寿命, psi(MPa)	强度增加速率, psi(MPa)	T 形剥离强度, piw(N/cm)
	HDPE	PP			
2	834(5.75)	809(5.58)	919(6.34)	15(0.10)	13.2(23.1)
3	902(6.22)	1106(7.63)	825(5.69)	20(0.14)	11.3(19.8)
4	785(5.41)	1064(7.34)	911(6.28)	14(0.10)	9.1(15.9)
5	536(3.40)	36(0.25)	195(1.34)	24(0.17)	6.8(11.9)
6	782(5.39)	252(1.74)	623(4.30)	37(0.26)	29.5(51.7)
7	871(6.01)	334(2.30)	741(5.11)	41(0.28)	16.6(29.1)
8	819(5.65)	902(6.22)	756(5.21)	19(0.13)	9.0(15.8)
9	846(5.83)	1063(7.33)	908(6.26)	28(0.19)	7.4(13.0)
10	855(5.90)	796(5.49)	878(6.05)	14(0.10)	20.6(36.1)
11	818(5.640)	805(5.55)	761(5.25)	19(0.13)	9.0(15.8)
12	783(5.40)	1019(7.03)	906(6.25)	19(0.13)	7.4(13.0)
13	857(5.91)	228(1.57)	740(5.10)	29(0.20)	29.6(51.8)
14	774(5.34)	223(1.54)	659(4.54)	23(0.16)	18.6(32.6)
15	750(5.17)	955(6.58)	762(5.25)	19(0.13)	7.5(13.1)
16	890(6.14)	428(2.95)	778(5.36)	33(0.23)	17.2(30.1)
17	830(5.72)	660(4.55)	515(3.55)	64(0.44)	14.6(25.6)
18	828(5.71)	769(5.30)	669(4.61)	75(0.52)	20.6(36.10)
19	829(5.72)	917(6.32)	702(4.84)	31(0.21)	20.8(36.4)
20	833(5.74)	923(6.36)	619(4.27)	37(0.26)	22.2(38.9)
21	833(5.74)	992(6.84)	580(4.00)	62(0.43)	21.8(38.2)
22	835(5.76)	938(6.47)	575(3.96)	61(0.42)	18.8(32.9)
23	832(5.74)	905(6.24)	735(5.07)	47(0.32)	39.3(68.8)

对比例 C1-C6

这些对比例表明不含乙烯基芳族官能化合物的粘合组合物的性能。

5

引发剂组分(A 部分)

按实施例 1 所述的步骤用表 7 所列的组分和用量制备三种引发剂组分(I-E、

I-F 和 I-G)。

表 7

引发剂组分	TEB*HEMA, 克	CX100, 克	G40, 克
I-E	0.15	0.28	4.57
I-F	1.90	3.54	14.56
I-G	0.80	1.49	2.71

5 可聚合组分(B 部分)

按实施例 1 所述的步骤制备 6 种可聚合的组分，所不同的是用 HPAnh 代替 SucAnh。组分及其用量列于表 8 中。

粘合组合物(实施例 C1-C6)

- 10 按实施例 1 所述的步骤用表 8 中所列的 A 部分和 B 部分制备 6 种粘合组合物。

表 8

实施例 编号	粘合组合物			
	A 部分	B 部分		
		单体混合物 A, 克	NKEster, 克	HPAnh, 克
C1	I-F	49.25	0.64	0.11
C2	I-G	48.12	1.60	0.28
C3	I-E	49.65	0.30	0.05
C4	I-F	48.55	1.45	----
C5	I-F	48.51	1.27	0.22
C6	I-F	49.09	0.64	0.27

- 15 按上述的试验方法测试该粘合组合物的搭接剪切强度、工作寿命、强度增加速率和 T 形剥离强度。在所有的情况下，工作寿命试验方法中的开启时间为 10 分钟，强度增加速率试验方法中的固化时间为 2 小时。试验结果列于表 9 中。

表 9

实施例 编号	搭接剪切强度, psi(MPa)		工作寿命, psi(MPa)	强度增加速 率, psi(MPa)	T 形剥离强 度, piw(N/cm)
	HDPE	PP			
C1	831(5.73)	613(4.22)	462(3.19)	36(0.25)	3.5(6.1)
C2	915(6.31)	1016(7.01)	2.97(2.05)	39(.027)	7.0(12.3)
C3	623(4.30)	331(2.28)	348(2.40)	107(0.74)	7.8(13.7)
C4	787(5.43)	190(1.31)	367(2.53)	38(0.26)	9.1(15.9)
C5	852(5.87)	778(5.36)	464(3.20)	48(0.33)	4.8(8.4)
C6	861(5.94)	956(6.59)	456(3.14)	89(0.61)	3.0(5.3)

实施例 24

本实施例说明与二元羧酸硼烷解络剂混合的α-甲基苯乙烯官能低聚物的应用。

引发剂组分(A 部分)

边搅拌边将 2.00 克 TEB*HMDA 溶解在 8.00 克低聚物 A 中。在真空下短暂搅拌，从该混合物中除去空气泡。

可聚合组分(B 部分)

在室温下边搅拌边将 49.79 克单体混合物 A 与 0.21 克 GluAcd 混合。在真空下短暂搅拌，从该混合物中除去空气泡。

粘合组合物(实施例 24)

按实施例 1 所述的方法装入 A 部分和 B 部分。通过实施例 1 所述的同时挤出将 A 部分与 B 部分混合。

按上述的试验方法测试该粘合组合物的搭接剪切强度、工作寿命、强度增加速率和 T 形剥离强度。试验结果列于表 10 中。

10

表 10			
试验方法	基材	试验条件	试验结果
搭接剪切强度, psi(MPa)	PP	按试验方法	870(6.00)
	HDPE	按试验方法	916(6.32)
工作寿命, psi(MPa)	HDPE	10 分钟后粘合	859(5.92)
强度增加速率, psi(MPa)	HDPE	固化 7.0 小时	101(0.70)
T 形剥离强度, piw(N/cm)	HDPE 膜	按试验方法	26.4(46.2)

5 实施例 25 和对比例 C7

这些实施例比较含或不含 α -甲基苯乙烯官能低聚物的粘合组合物。

引发剂组分(A 部分)

按实施例 1 中所述的方法用表 11 所列的组分和用量, 制备 2 种引发剂组分 (I-a 和 I-b)。

10

表 11				
引发剂组分	低聚物 A, 克	TEB*HMDA, 克	CX100, 克	G40, 克
I-a	8.09	2.35	4.37	---
I-b	---	15.68	29.12	53.90

可聚合组分(B 部分)

按实施例 1 所述的步骤由 474.50 克单体混合物 A、24.50 克 NKEster 和 1.00 克 SucAnh 制备可聚合的组分。在真空下短暂搅拌, 从该混合物中除去空气泡。

15 该 B 部分用于实施例 25 和对比例 C7。

粘合组合物(实施例 25 和对比例 C7)

按实施例 1 所述的步骤制备粘合组合物。将引发剂组分 I-a 用于 A 部分制备实施例 25。将引发剂组分 I-b 用于 A 部分制备对比例 C7。

20 按上述的试验方法测试该粘合组合物的搭接剪切强度、工作寿命、强度增

加速率和 T 形剥离强度。用 HDPE 板测定搭接剪切强度。强度增加速率试验方法的试验条件为 1 小时固化时间。

实施例 编号	搭接剪切 强度	工作寿命, psi(MPa)		强度增加速率, psi(MPa)
		5 分钟后粘合	20 分钟后粘合	
25	940(6.48)	955 (6.58)	574(3.96)	7(0.05)
C7	869(5.99)	4.62(3.19)	166(1.14)	16(0.11)

5

实施例 26

本实施例表明按工作寿命试验方法测定的工作寿命约为 50 分钟的本发明粘合组合物。

10 引发剂组分(A 部分)

边搅拌边将 0.80 克 TEB*HMDA 溶解在 4.20 克低聚物 A 中。在真空中短暂搅拌，从该混合物中除去空气泡。

可聚合组分(B 部分)

15 在室温下，边搅拌边将 48.27 克单体混合物 A 与 1.03 克 TMI 混合。在真空中短暂搅拌，从该混合物中除去空气泡。

粘合组合物(实施例 26)

20 按实施例 1 所述的方法装入 A 部分和 B 部分。通过实施例 1 所述的同时挤出将 A 部分与 B 部分混合。

按上述的试验方法和下述的试验条件测试该粘合组合物的搭接剪切强度、工作寿命、强度增加速率和 T 形剥离强度。试验结果列于表 13 中。

表 13

试验方法	基材	试验条件	试验结果
搭接剪切强度, psi(MPa)	PP	固化 6 天	1122(7.74)
	HDPE	固化 6 天	855(5.90)
工作寿命, psi(MPa)	HDPE	10 分钟后粘合, 固化 6 天	930(5.41)
	HDPE	38 分钟后粘合, 固化 6 天	784(5.49)
	HDPE	48 分钟后粘合, 固化 6 天	842(5.81)
	HDPE	63 分钟后粘合, 固化 6 天	567(3.91)
强度增加速率, psi(MPa)	HDPE	固化 2 小时	6(0.04)
	HDPE	固化 2.00 小时	22(0.15)
	HDPE	固化 4 小时	19(0.06)
	HDPE	固化 5.5 小时	69(0.48)
	HDPE	固化 7 小时	55(0.38)
T 形剥离强度, piw(N/cm)	HDPE 膜	固化 6 天	11(19.3)

对比例 C8

本对比例表明当用聚酯增塑剂代替α-甲基苯乙烯官能低聚物时粘合组合物

5 性能的差异。

引发剂组分(A 部分)

边搅拌边将 0.80 克 TEB*HMDA 溶解在 4.20 克 G40 中。在真空中短暂搅拌，从该混合物中除去空气泡。

10

可聚合组分(B 部分)

在室温下，边搅拌边将 48.97 克单体混合物 A 与 1.03 克 TMI 混合。在真空

中短暂搅拌，从该混合物中除去空气泡。

粘合组合物(对比例 C8)

按实施例 1 所述的方法装入 A 部分和 B 部分。通过实施例 1 所述的同时挤
5 出将 A 部分与 B 部分混合。

按上述的试验方法和下述的试验条件测试该粘合组合物的工作寿命和强度
增加速率。试验结果列于表 14 中。

表 14

试验方法	基材	试验条件	试验结果
工作寿命， psi(MPa)	HDPE	30 分钟后粘合	709(4.89)
	HDPE	40 分钟后粘合	794(5.47)
	HDPE	50 分钟后粘合	614(4.23)
	HDPE	60 分钟后粘合	553(3.81)
强度增加速率， psi(MPa)	HDPE	固化 4.25 小时	23(0.16)
	HDPE	固化 6 小时	27(0.19)
	HDPE	固化 7 小时	36(0.25)

10

实施例 27

本实施例表明较高分子量有机硼烷-胺络合物在本发明粘合组合物中的应
用。

15 引发剂组分(A 部分)

边搅拌边将 1.02 克 TEB*D400 溶解在 3.98 克低聚物 A 中。在真空中短暂
搅拌，从该混合物中除去空气泡。

可聚合组分(B 部分)

20 在室温下，边搅拌边将 48.97 克单体混合物 A 与 1.03 克 TMI 混合。在真空
中短暂搅拌，从该混合物中除去空气泡。

粘合组合物(实施例 27)

按实施例 1 所述的方法装入 A 部分和 B 部分。通过实施例 1 所述的同时挤出将 A 部分与 B 部分混合。

- 5 按上述的试验方法和下述的试验条件测试该粘合组合物的工作寿命和强度增加速率。试验结果列于表 15 中。

表 15

试验方法	基材	试验条件	试验结果
搭接剪切强度, psi(MPa)	HDPE	按试验方法	809(5.58)
工作寿命, psi(MPa)	HDPE	30 分钟后粘合	823(5.67)
	HDPE	45 分钟后粘合	801(5.52)
	HDPE	60 分钟后粘合	751(5.18)
强度增加速率, psi(MPa)	HDPE	固化 4 小时	16(0.11)
	HDPE	固化 6 小时	25(0.17)
	HDPE	固化 7.t 小时	44(0.30)

10 实施例 28-41

这些实施例表明不同 α -甲基苯乙烯官能低聚物在本发明粘合组合物中的应用。另外, 实施例 35 表明 α -甲基苯乙烯官能低聚物可用于可聚合组分(B 部分)中, 而不是用在引发剂组分(A 部分)中。

15 引发剂组分(A 部分)

按实施例 1 所述的步骤和用表 16 所列的组分和用量制备 9 种引发剂组分(I-H、I-I、I-J、I_K、I-L、I-M、I-N、I-O 和 I-P)。

表 16

引发剂组分	低聚物	低聚物,克	TEB*HMDA,克	CX100,克	G40,克
I-H	B	10.86	3.20	5.94	----
I-I	C	10.86	3.20	5.94	----
I-J	D	4.40	1.26	2.34	----
I-K	E	2.05	1.26	2.34	----
I-L	E	4.40	1.26	2.34	----
I-M	F	2.23	1.26	2.34	2.17
I-N	G	2.64	1.26	2.34	1.76
I-O	H	4.40	1.26	2.34	----
I-P	---	----	1.57	2.91	5.52

可聚合组分(B 部分)

按实施例 1 的方法制备实施例 28-41 所用的 9 种可聚合组分，所不同的是
 5 在实施例 28-34 中，用 HPAnh 代替 SucAnh。实施例 35 的可聚合组分也含有
 0.09 克 SucAnh。组分和用量列于表 17 和 18 中。

粘合组合物(实施例 28-41)

按实施例 1 所述的方法制备 22 种粘合组合物。用表 17 中所列的 A 部分和
 10 B 部分制备实施例 28-35。实施例 36-41 的 B 部分制成含 188.6 克单体混合物 A、
 10.00 克 SR399 和 1.40 克 SucAnh 的主批料。

表 17

实施例 编号	粘合组合物				
	A 部分	B 部分			
		低聚物和用量, 克	单体混合物 A, 克	NKEster, 克	HPAnh, 克
28	I-H	B,2.79	44.70	2.13	0.38
29	I-H	B,10.49	37.00	2.13	0.38
30	I-I	C,1.14	46.35	2.13	0.38
31	I-I	C,2.79	44.70	2.13	0.38
32	I-I	C,4.44	43.05	2.13	0.38
33	I-I	C,6.09	41.40	2.13	0.38
34	I-I	C,7.74	37.75	2.13	0.38
35 ⁽¹⁾	I-P	I,2.50	45.09	2.32	----

⁽¹⁾也含有 0.09 克 SucAnh。

表 18

实施例 编号	粘合组合物			
	A 部分	B 部分		
		单体混合物 A, 克	SR399, 克	SucAnh, 克
36	I-J	188.6	10.00	1.40
37	I-K			
38	I-L			
39	I-M			
40	I-N			
41	I-O			

5

按实施例 1 所述的方法装入 A 部分和 B 部分。通过实施例 1 所述的同时挤出将 A 部分与 B 部分混合。

按上述的试验方法和下述的试验条件测试该粘合组合物的搭接剪切强度、工作寿命和强度增加速率。在所有的情况下, 工作寿命试验方法中的开启时间
10 为 10 分钟, 且强度增加试验方法中的固化时间为 2 小时。试验结果列于表 19 中。

表 19

实施例 编号	搭接剪切强度, psi(MPa)		工作寿命, psi(MPa)	强度增加速率, psi(MPa)	T 形剥离强度, piw(N/cm)
	HDPE	PP			
28	749(5.16)	1003(6.92)	780(5.38)	----	15.8(27.7)
29	657(4.53)	765(5.27)	720(4.96)	----	30.0(52.5)
30	831(4.53)	1158(7.98)	826(5.70)	111(0.77)	18.5(32.4)
31	827(5.70)	1129(7.78)	813(5.61)	96(0.66)	33.1(58.0)
32	833(5.74)	1137(7.84)	820(5.65)	77(0.53)	29.3(51.3)
33	833(5.74)	1111(7.66)	----	107(0.74)	38.0(66.5)
34	833(5.74)	1080(7.45)	----	93(0.64)	34.8(60.9)
35	932(6.43)	----	916(6.32)	16(0.11)	----
36	839(5.78)	----	635(4.38)	198(1.37)	----
37	687(4.74)	----	799(5.51)	16(0.11)	3.1(5.4)
38	632(4.36)	----	869(5.99)	3(0.02)	4.6(8.05)
39	735(5.07)	----	763(5.26)	33(0.23)	2.9(5.1)
40	811(5.59)	----	698(4.81)	44(0.30)	3.5(6.1)
41	856(5.90)	----	730(5.03)	103(0.71)	6.1(10.7)

实施例 42-44

5 这些实施例表明含有 α -甲基苯乙烯官能低聚物混合物的粘合组合物的应用。

引发剂组分(A 部分)

将实施例 28-41 中的引发剂组分 I-H 用作实施例 42-44 中的引发剂组分。

10

可聚合的组分(B 部分)

按实施例 1 所述的方法制备 3 种可聚合组分, 所不同的是用 HPAnh 代替 SucAnh。组分及其用量列于表 20 中。

15 粘合组合物(实施例 42-44)

按实施例 1 所述的方法用表 20 中所列的 A 部分和 B 部分制备 3 种粘合组

合物。

表 20

实施 例编 号	粘合组合物					
	A 部分	B 部分				
		低聚物和 用量, 克	低聚物和 用量, 克	单体混合 物 A, 克	NKEster, 克	HPAnh, 克
42	I-H	B,0.93	B,1.85	44.70	2.13	0.38
43	I-H	C,6.09	----	41.40	2.13	0.38
44	I-H	C,7.74	----	39.75	2.13	0.38

5 按实施例 1 所述的方法装入 A 部分和 B 部分。通过实施例 1 所述的同时挤出将 A 部分与 B 部分混合。

按上述的试验方法和下述的试验条件测试该粘合组合物的搭接剪切强度、工作寿命和强度增加速率。在所有的情况下，工作寿命试验方法中的开启时间为 10 分钟，且强度增加试验方法中的固化时间为 2 小时。试验结果列于表 21 中。

表 21

实施 例编 号	搭接剪切强度, psi(MPa)		工作寿命, psi(MPa)	强度增加速率, psi(MPa)	T 形剥离强度, piw(N/cm)
	HDPE	PP			
42	821(5.66)	1017(7.01)	906(6.25)	----	2.0(3.5)
43	828(5.71)	1097(7.56)	446(3.08)	56(0.39)	32.1(56.2)
44	820(5.56)	993(6.85)	341(2.35)	60(0.41)	31.5(55.2)

实施例 45-49

15 这些实施例表明用非低聚乙烯基芳族化合物代替 α -甲基苯乙烯官能低聚物的粘合组合物的应用。

引发剂组分(A 部分)

将对比例 C7 的引发剂组分 I-b 用作实施例 45-49 的引发剂组分。

可聚合组分(B 部分)

按实施例 1 所述的方法并用表 22 所列的组分及其用量制备 5 种可聚合组分。实施例 45-47 中所用的非低聚乙烯基芳族化合物是 1,3-DIB，实施例 48-49 中所用的非低聚乙烯基芳族化合物是 α -MeSty。

5

粘合组合物(实施例 45-49)

按实施例 1 所述的方法并用表 22 所列的 A 部分和 B 部分制备 5 种粘合组合物。

按实施例 1 所述的方法装入 A 部分和 B 部分。按实施例 1 所述的同时挤出
10 将 A 部分和 B 部分混合。

表 22

实施例 编号	粘合组合物				
	A 部分	B 部分			
		非低聚乙烯基芳族 化合物及其用量,克	单体混合 物 A, 克	NKEster, 克	HPAnh, 克
45	I-b	1,3-DIB, 0.05	47.42	2.15	0.38
46	I-b	1,3-DIB, 0.10	47.37	2.15	0.38
47	I-b	1,3-DIB, 0.20	47.27	2.15	0.38
48	I-b	α -MeSty, 0.05	43.14	2.15	0.38
49	I-b	α -MeSty, 0.10	39.54	2.15	0.38

按上述的试验方法测试该粘合组合物的搭接剪切强度、工作寿命和强度增
15 加速率。在所有的情况下，工作寿命试验方法中的开启时间为 10 分钟，且强度增加试验方法中的固化时间为 2 小时。试验结果列于表 23 中。

表 23

实施例 编号	搭接剪切强度, psi(MPa)		工作寿命, psi(MPa)	强度增加速率, psi(MPa)	T 形剥离强度, piw(N/cm)
	HDPE	PP			
45	876(6.04)	750(5.17)	803(5.54)	25(0.17)	4.6(8.1)
46	898(6.19)	910(6.27)	910(6.27)	13(0.09)	7.8(13.7)
47	847(5.84)	853(5.88)	903(6.23)	8(0.06)	6.2(10.9)
48	962(6.63)	894(6.16)	422(2.91)	5(0.03)	10.1(17.7)
49	959(6.61)	596(4.11)	481(3.32)	2.(0.01)	9.4(16.5)

实施例 50-51

这些实施例表明用非低聚乙烯基芳族化合物(1,3-DIB)代替 α -甲基苯乙烯官能低聚物和低聚甲基丙烯酸酯(SR252)的粘合组合物的应用。

引发剂组分(A 部分)

将对比例 C7 的引发剂组分 I-b 用作实施例 50-51 的引发剂组分。

10 可聚合组分(B 部分)

按实施例 1 所述的方法并用表 24 所列的组分及其用量制备 2 种可聚合组分。

粘合组合物(实施例 45-49)

15 按实施例 1 所述的方法并用表 24 所列的 A 部分和 B 部分制备 5 种粘合组合物。

按实施例 1 所述的方法装入 A 部分和 B 部分。按实施例 1 所述的同时挤出将 A 部分和 B 部分混合。

表 24

实施 例编 号	粘合组合物					
	A 部 分	B 部分				
		1,3-DIB, 克	SR252, 克	单体混合物 A, 克	NKEster, 克	HPAnh, 克
50	I-b	0.10	2.69	44.70	2.13	0.38
51	I-b	0.10	5.50	41.89	2.13	0.38

按上述的试验方法测试该粘合组合物的搭接剪切强度、工作寿命和强度增加速率。在所有的情况下，强度增加试验方法中的固化时间为 2 小时。试验结果列于表 25 中。

5

表 25

实施例 编号	搭接剪切强度, psi(MPa)		工作寿命, psi(MPa)		强度增 加速率, psi(MPa)	T 形剥 离强度, piw(N/cm)
	HDPE	PP				
50	752(5.18)	1015(7.00)	971(6.69)	906(6.25)	11(0.08)	3.4(6.0)
51	801(5.52)	940(6.48)	905(6.24)	587(4.05)	16(0.11)	12.2(21.4)

实施例 52-54

10 这些实施例表明用非低聚乙烯基芳族化合物(4-tBSty)代替α-甲基苯乙烯官能低聚物和低聚丙烯酸酯(SR344, SR9035 或 CN972)的粘合组合物的应用。

引发剂组分(A 部分)
将对比例 C7 的引发剂组分 I-b 用作实施例 52-54 的引发剂组分。

15 可聚合组分(B 部分)
按实施例 1 所述的方法并 195.00 克 THFMA、65.00 克 EHMA、115.00 克 B360、25.00 克 W1600、25.00 克 4-tBSty、21.25 克 NKEster 和 3.75 克 HPAnh 制备单体混合物 B。

按实施例 1 所述的方法并用表 26 所列的组分和用量制备 3 种可聚合组分。

20

粘合组合物(实施例 52-54)
按实施例 1 所述的方法并用表 26 所列的 A 部分和 B 部分制备 5 种粘合组合物。

25 按实施例 1 所述的方法装入 A 部分和 B 部分。按实施例 1 所述的同时挤出将 A 部分和 B 部分混合。

表 26

实施例 编号	粘合组合物		
	A 部分	B 部分	
		低聚(甲基)丙烯酸酯及其用量, 克	单体混合物 B, 克
52	I-b	SR344, 5.00	45.00
53	I-b	SR9035, 5.00	45.00
54	I-b	CN972, 5.00	45.00

按上述的试验方法测试该粘合组合物的搭接剪切强度、工作寿命和强度增加速率。在所有的情况下, 强度增加试验方法中的固化时间为 2 小时。试验结果列于表 27 中。

表 27

实施例 编号	工作寿命, psi(MPa)		强度增加速率, psi(MPa)	T 形剥离强度, piw(N/cm)
	5 分钟后粘合	10 分钟后粘合		
52	937(6.46)	722(4.98)	6(0.04)	13.8(24.2)
53	776(5.35)	572(3.94)	11(0.08)	15.6(27.3)
54	856(5.90)	675(4.65)	9(0.06)	26.9(47.1)

上述的专利和专利申请如同单独结合一样参考引用于本申请中。应当理解, 上述的描述仅是说明性的, 而非限制性的。本领域中普通技术人员知道, 在不偏离本发明范围和精神的条件 下可以对本发明作各种改进和变化。应当理解, 本发明并不局限于上述说明性的实施方式。