



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101155889 B

(45) 授权公告日 2011.05.04

(21) 申请号 200680011043.3

C08F 285/00 (2006.01)

(22) 申请日 2006.03.08

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

US 6001904 A, 1999.12.14, 全文.

11/077,249 2005.03.09 US

US 5206288 A, 1993.04.27, 表1 实施例3.

(85) PCT申请进入国家阶段日

审查员 迟韶华

2007.09.30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/008172 2006.03.08

(87) PCT申请的公布数据

W02006/098967 EN 2006.09.21

(73) 专利权人 伊利诺斯器械工程公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 王小斌 丹尼尔·K·多伊

帕特里夏·M·萨沃里

加里·R·霍万

(74) 专利代理机构 上海脱颖律师事务所 31259

代理人 脱颖 杨宇宙

(51) Int. Cl.

C09J 4/06 (2006.01)

C08F 255/02 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 15 页

(54) 发明名称

由氯磺化聚合物引发的丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸酯粘合剂

(57) 摘要

一种包含丙烯酸酯单体和 / 或甲基丙烯酸酯单体、氯磺化聚合物树脂和还原剂的粘合剂配方。此粘合剂还包括环杂原子锆酸酯或环杂原子钛酸酯,其用作固化曲线调整剂。进一步地,粘合剂包括含非常低的 Tg 的增韧剂共聚物,其能使固化的粘合剂在低温下的抗冲击强度增强。

1. 一种粘合剂配方,其包括:
丙烯酸酯单体或甲基丙烯酸酯单体,或者其组合;
氯磺化聚合物树脂;和
包括环杂原子锆酸酯或者环杂原子钛酸酯或者其组合的固化曲线调整剂。
2. 权利要求 1 所述的粘合剂配方,其包括用于该氯磺化聚合物树脂的磺酰氯基团的还原剂。
3. 权利要求 1 所述的粘合剂配方,其中,固化曲线调整剂包括环[二新戊基(二烯丙基)]焦磷酸酯合二新戊基(二烯丙基)锆酸酯。
4. 权利要求 1 所述的粘合剂配方,其中,该氯磺化聚合物树脂包括氯磺化聚乙烯。
5. 权利要求 1 所述的粘合剂配方,其包括水、螯合剂、增韧剂、抗冲击性改性剂、抑制剂/阻滞剂或者其组合。
6. 权利要求 5 所述的粘合剂配方,其中,螯合剂包括乙二胺四乙酸四钠盐在水和乙二醇中的预混合物。
7. 权利要求 5 所述的粘合剂配方,其中,增韧剂包括聚氯丁二烯、丁二烯与苯乙烯的共聚物、或者丁二烯与异戊二烯的共聚物、或者其组合。
8. 权利要求 5 所述的粘合剂配方,其中,增韧剂包括至少一个疇的玻璃化温度低于 -50°C 的共聚物。
9. 权利要求 5 所述的粘合剂配方,其中,抗冲击性改性剂包括甲基丙烯酸酯丁二烯苯乙烯(MBS)共聚物。
10. 权利要求 5 所述的粘合剂配方,其中,抑制剂/阻滞剂包括丁基化羟基甲苯(BHT)。
11. 权利要求 10 所述的粘合剂配方,其中,抑制剂/阻滞剂包括对苯二酚(HQ)。
12. 一种粘合剂配方包括:
第一部分,和与第一部分相分离的第二部分,其中:
第一部分包括丙烯酸酯单体或甲基丙烯酸酯单体,或者其组合,和氯磺化聚合物;和
第二部分包括还原剂和固化曲线调整剂,其中固化曲线调整剂包括环杂原子锆酸酯或者环杂原子钛酸酯,或者其组合。
13. 权利要求 12 的粘合剂配方,其中,第一部分包括羧酸或者第二引发剂或者其组合。
14. 权利要求 13 的粘合剂配方,其中,第二引发剂包括过氧化物。
15. 权利要求 12 的粘合剂配方,其中,第二部分包括促进剂。
16. 权利要求 15 的粘合剂配方,其中,促进剂包括有机过渡金属化合物。
17. 权利要求 12 的粘合剂配方,其中,第二部分包括丙烯酸酯单体或者甲基丙烯酸酯单体或者其组合,其中将单体在第一部分和第二部分之间分配以调整第一部分的第一粘度和第二部分的第二粘度。
18. 权利要求 12 的粘合剂配方,其中,第一部分与第二部分的体积比为 10 : 1 到 1 : 2。
19. 权利要求 12 的粘合剂配方,其中,氯磺化聚合物包括氯磺化聚乙烯。
20. 一种制备粘合剂的方法,其包括:
制备第一部分,该部分包括丙烯酸酯单体或甲基丙烯酸酯单体或者其组合,和氯磺化聚合物;和

制备与第一部分相分离的第二部分,第二部分包括还原剂和固化曲线调整剂,其中固化曲线调整剂包括环杂原子锆酸酯或者环杂原子钛酸酯,或者其组合。

21. 权利要求 20 的方法,其中,氯磺化聚合物包括氯磺化聚乙烯。

22. 权利要求 20 的方法,其中,第一部分与第二部分的体积比为 10 : 1 到 1 : 2。

23. 一种使用粘合剂的方法,其包括:

将粘合剂的第一部分与第二部分混合,其中,第一部分包括丙烯酸酯单体或甲基丙烯酸酯单体、或者其组合,和氯磺化聚合物树脂;和

第二部分包括还原剂和固化曲线调整剂,固化曲线调整剂包括环杂原子锆酸酯或环杂原子钛酸酯,或者其组合;

将第一部分和第二部分的混合物施用于第一基材,并将第二基材粘合于第一基材。

24. 根据权利要求 23 的方法,其中:

第一部分或第二部分或者二者包括可溶于丙烯酸酯单体或甲基丙烯酸酯单体的增韧剂共聚物,其中,该增韧剂共聚物的至少一个畴的玻璃化温度低于 -50°C 。

25. 一种粘合两种物体的方法,其包括,

提供第一物体和第二物体;

将粘合剂施用于第一物体上,其中该粘合剂是由粘合剂的第一部分和粘合剂的第二部分混合制成,其中

第一部分包括丙烯酸酯单体或者甲基丙烯酸酯单体或者其组合,和氯磺化聚合物树脂;和

第二部分包括还原剂和固化曲线调整剂,其中固化曲线调整剂包括环杂原子锆酸酯或环杂原子钛酸酯,或者其组合;和

通过粘合剂使第一物体与第二物体粘接。

26. 一种产品,其包括用包括下述配方的粘合剂粘合的部件:

丙烯酸酯单体或甲基丙烯酸酯单体,或者其组合;

氯磺化聚合物树脂;和

固化曲线调整剂,其包括环杂原子锆酸酯或者环杂原子钛酸酯,或者其组合。

27. 权利要求 26 的产品,其中产品包括交通工具。

由氯磺化聚合物引发的丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸酯粘合剂

背景技术

[0001] 本发明通常涉及由氯磺化聚合物引发的丙烯酸酯粘合剂 / 甲基丙烯酸酯粘合剂。更具体地,本发明涉及的粘合剂在其保存期限内具有稳定的固化曲线,并且在低温下具有改进的韧性和抗冲击性能。

[0002] 这部分试图将可能涉及本发明各方面的技术的各方面介绍给读者,其在以下被描述和 / 或要求保护。相信这些讨论有助于将背景信息提供给读者以便于理解本发明的各个方面。据此,应当在这种前提下理解这些综述,而不能将其认为是现有技术的范围。

[0003] 丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯基的粘合剂用于部件的粘合,例如在汽车、船和其它产品和结构的构造中。典型地,在将两部分混合成最终的粘合物之前制备并贮存粘合物的两个部分。对于由氯磺化聚合物引发的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯粘合剂,一部分通常含有一种或多种引发剂,例如氯磺化聚合物(例如氯磺化聚乙烯),另一部分含有至少一种相应的还原剂。通常,丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体可以包括在两部分中。

[0004] 典型地,将两部分混合以施用粘合剂并使单体聚合。在混合的粘合部分固化过程中,丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯单体的反应或聚合是放热的。因而,合并的粘合剂部分通常经历温度的增加直到达到最高放热温度。在粘合剂达到它的最高放热温度之后,粘合剂温度可以逐渐地恢复到周围环境的温度。粘合剂固化曲线的可以部分用最高放热温度的值表征,也可能用到达最高放热温度的时间(最高放热时间)来表征。应当指出,在粘合剂工业中,最高放热温度和时间通常是变化的和通常易于测定的。

[0005] 相关的其它粘合剂变量,例如粘合剂工作时间(或开放时间)、粘合剂固定时间等,可能与最高放热时间相关。例如,工作时间通常在粘合剂经历其最高放热温度之前终止。在实践中,粘合剂的工作时间可以用下面的时间来表征:从将两个粘合剂部分混合的时刻至使已经结合的粘合剂部分变得很难施用或不可延展的时该,即到粘合剂在其固化期间粘度显著增加开始。超过其工作时间的粘合剂可能失去了粘合被粘合的基材或物体的能力。至于固定时间,其可能相对于最高放热时间落在固化曲线的各个点上,这取决于固定时间是如何定义的和给定的应用条件等。例如,某些粘合剂制造商和用户将固定时间表征在粘合剂的加工中的一点,在这一点,最终粘合剂的粘附和强度使粘附的物体不再需要额外的结构支持。但是,应强调的是工作时间和固定时间可以由不同的制造商和用户给予不同的定义。实际上,工作时间和固定时间通常是依赖于施用方式的。例如,工作时间可以是施用于被粘合的物体上的粘合剂料的尺寸等的函数。例如,如果固定时间通过处理强度来定义,固定时间取决于被粘合的物体的尺寸和重量。

[0006] 典型地,对于这些粘合剂来说,在粘合剂的保存期限范围内具有可复制的或可重复的固化曲线,以使末端用户可以预测有效的工作时间、固定时间等是重要的。例如,末端用户可以依赖预测的固化曲线来估计固定时间,以了解用户在脱模或脱离夹紧被粘合物体之前应当等待多长时间。通常,末端用户可以依赖于预测的固化曲线来设计或修正其施用方法。混合的粘合剂的固化曲线应当实质上相同,无论粘合剂部分贮存了一天、一个月或者一年,应当与粘合剂制造商报告的或末端用户确定的初始固化曲线实质上相同。可重复的

固化曲线在大部件粘合中可能是尤其重要的,例如船、卡车驾驶室、卡车拖车和其它的结构中。

[0007] 还有,可以用于物体粘合例如用于船和大卡车的制造中的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯基粘合剂,是那些由氯磺化聚合物(例如氯磺化聚乙烯)引发的粘合剂。有利地,丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯基粘合剂通常在环境温度或室温下是可固化的。进一步地,氯磺化聚合物不仅引发丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体的聚合,而且还充作聚合改性剂,影响固化粘合剂的物理性能。通常,当这种粘合剂固化后,具有预期的物理性能,例如在高温下好的搭接剪切强度,例如地大约 150 °F 到 220 °F (66°C 到 104°C) 温度下。但是,这些由氯磺化聚合物引发的粘合剂,当固化后,可能在低温下,例如在 -40 °F (-40°C) 下变得易碎。这部分是由于氯磺化聚合物一般具有玻璃转化温度 T_g 高于约 -17 °F (-27°C),因此希望改进粘合剂在低温下的性能(例如韧性和抗冲击性)而不损失其在高温下的其它性能(例如搭接剪切强度)。使用这些粘合剂的另一个问题是在粘合剂部分在保存期限过程中固化曲线是变化的。因此,由氯磺化聚合物引发的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,在粘合剂部分保存期限范围内,与固化曲线相关的最高放热时间和温度、工作时间、固定时间和其它性能存在不希望的变化。

[0008] 具体实施方式详述

[0009] 以下将描述本发明的一种或多种示范性的实施方式。在一个提供这些实施方式的简明描述中,说明书中并没有描述实际实施的全部特征。应当意识到在所有这种实际实施的开发中,和所有产品的开发过程一样,多数具体的实施结果必须用来实现开发者的具体目标,例如服从于涉及的系统 and 商业相关的约束,其可能由一种措施变化为另一种措施。此外,应当意识到这种开发的努力可能是复杂的和消耗时间的,但是对于得益于本公开的普通技术人员只是常规的设计、制作和制造。

[0010] 为了促进本发明技术的讨论,这部分将提供说明。第 I 部分介绍了本发明技术的优点。第 II 部分讨论了示范的粘合剂配方的组分。第 III 部分简要讨论了本发明粘合剂的制备和应用。第 IV 部分提供了实例配方。

[0011] I. 介绍

[0012] 本发明技术直接改进了由氯磺化聚合物引发的丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸酯基结构粘合剂的用途和性能。该技术为在粘合剂保存期限内的粘合剂提供更稳定的固化曲线。此外,如果需要,可以延长最高放热时间,进一步地,使固化的粘合剂在低温下的抗冲击强度和韧性改进而不损失最终粘合剂在高温下的性能(例如搭接剪切强度)。

[0013] A. 稳定的固化曲线

[0014] 在其保存期限内,通过将固化曲线调整剂加到这些粘合剂配方中使这些粘合剂的固化曲线更为稳定。提供用于实质上可重复的固化曲线(例如可重复的最高放热时间)的固化曲线调整剂是环杂原子锆酸酯和环杂原子钛酸酯。应当指出粘合剂部分保存期限的长度可能取决于各种因素,例如早期固化的发生、过度的降解、不期望的粘度增加等。通常,导致保存期短的机制或根源不清楚。此外,保存期可能依赖于施用,根据用户的要求变化,例如,通常,粘合剂部分(即部分 A 和部分 B)的保存期可以从 6 个月到 1 年。但是,应当强调本发明配方的保存期可能在这个示范性的范围之外。

[0015] B. 延长的最高放热时间。

[0016] 进一步地,可以将水和 / 或额外的螯合剂加入配方中以延长粘合剂的最高放热时间。这种延长的最高放热时间是希望的,例如,在大物体或面板的粘合中,希望用相当长的工作时间来进行粘合剂的施用,以粘合物体或面板。在下面的实施例 3 中,添加 1wt. % 的水,使到达最高放热温度的时间从 98 分钟延长到 180 分钟。在下面的实施例 4 中,添加螯合剂使到达最高放热温度的时间从 64 分钟扩大到 108 分钟。用于实施例 4 的螯合剂是在水和乙二醇溶液中的乙二胺四乙酸四钠盐 (EDTANa₄)。通常认为在粘合剂固化曲线的稳定性方面,螯合剂阻碍了粘合剂内金属渣和金属污染物的负面作用。

[0017] C. 增加的韧性和抗冲击强度

[0018] 将具有非常低的玻璃化温度 (例如低于 -50°C) 的增韧剂加入粘合剂配方中,以使固化的粘合剂在低温下,例如 -40 °F (-40°C) 下,降低脆度并提高抗冲击性,但不损失其在高温下例如约 180 °F (82°C) 下的性质例如搭接剪切强度。

[0019] 对于具有用丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸酯基粘合剂粘合的部件的汽车和船来说,这可能是重要的,因为所述粘合剂可能在大范围的环境和周围温度中经受不同的重量和外力。例如,具有这种粘合部件的牲畜卡车或拖车可能从墨西哥温暖的环境下运行到加拿大寒冷的环境下,经历各种负载和压力,这取决于动物的数量、重量和卡车或拖车所有负载,以及马路和高速公路的质量等。另一个例子,具有这种粘合部件的船可能经受热的和冷的环境的波浪的冲击等。

[0020] 这些增韧剂包括共聚物 (例如嵌段共聚物),该共聚物具有至少一个畴 (domain) 的玻璃化温度 T_g , 在 -50°C 到 -110°C 的范围内。这些新的增韧剂的实施方式包括苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯 (SBS) 共聚物。这种 SBS 共聚物的商业的例子是得克萨斯、休斯敦壳牌商业有限公司的 Kraton[®] D1116 ($T_g = -91^\circ\text{C}$) 和 Kraton[®] D1184 ($T_g = -91^\circ\text{C}$)。以下给出的实施例 1,固化的粘合剂,含有或不含有这种非常低 T_g 的 SBS 共聚物,在 -40 °F (-40°C) 下进行北卡罗莱纳州高地的 Thomas Built Buses 开发的下降实验。有利地,如实施例 1 中所述,由于向粘合剂中添加 Kraton[®] 聚合物,在试验的粘合剂破坏之前,坠落试验中的冲击次数基本上加倍。

[0021] II. 粘合剂配方的组分

[0022] 在粘合剂的氧化还原系统中可以调整组分的类型和组分的比例,以改变或调整氯磺化共聚物引发的丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸酯粘合剂的最高放热温度 / 时间和固化曲线。粘合剂氧化还原系统通常包括可能是第一和第二引发剂的氧化剂,例如分别为氯磺化聚乙烯和过氧化物 (例如氢过氧化异丙苯)。氧化还原系统通常还包括还原剂,例如那些与氯磺化聚合物的磺酰氨基反应或作用的还原剂,以帮助产生引发自由基。在一些实施方式中,氧化还原系统首先决定粘合剂固化曲线并可能影响保存期。

[0023] 此外,弹性聚合物增韧剂和抗冲击性改性剂 (例如核 - 壳结构的聚合物) 间的平衡可以用来保持固化的粘合剂在低温下例如低于 -40 °F (-40°C) 下的粘合强度、抗冲击强度、抗张强度和循环疲劳性能的结合,而不损失其在升高的温度下的性能。如这里使用的和以下讨论的,增韧剂通常是指嵌段共聚物,而抗冲击性改性剂通常是指核 - 壳结构的聚合

物。

[0024] 本发明技术的粘合剂包括至少两部分，部分 A 和部分 B，其在粘合剂施用之前混合在一起。这两部分粘合剂可以在将两部分混合以得到最终的混合粘合剂之前由制造商或末端用户贮存。在将部分混合之后（但在聚合之前），最终粘合剂中的组分的示例性组合物在表 1 中给出。以下讨论表 1 中列出的组分的例子。此外，本领域普通技术人员可以意识到，其它因素例如链转移剂、颜料、隔离物、香料、填料、阻烯剂等可以加入到本发明的粘合剂配方中。应当指出在表 2 至表 5 具体的例子中给出了在混合之前两部分（即部分 A 和部分 B）

[0025] 具体的示范性组合物。

[0026] 最后，应当指出包括在表 1 中的粘合剂配方包括可以用来粘合交通工具结构中的物体和交通工具的修复。这种交通工具可以包括汽车、轿车、载人卡车、运输卡车、牲畜卡车、拖车、巴士、船等。当然，本粘合剂可以用于各种其它的领域，例如风力机的叶片中等。

[0027] 表 1 聚合前最终粘合剂的组合物

[0028]

| 组分 | 实施例范围, wt% | | |
|---------------|------------|----------------|----------------|
| | 范围 X | 范围 Y | 范围 Z |
| 丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯单体 | 45-75 | 50-70 | 55-65 |
| 氯磺化聚合物树脂 | 2-16 | 3-12 | 4-8 |
| 增韧剂 | 1-20 | 2-16 | 3-10 |
| 抗冲击改性剂 | 10-30 | 13-25 | 16-22 |
| 还原剂 | 0.5-4 | 0.8-3 | 1-2 |
| 抑制剂/阻滞剂 | 0.01-2 | 0.05-1.8 | 0.1-1.5 |
| 固化曲线调整剂 | 0.1-0.8 | 0.15-0.6 | 0.2-0.4 |
| 羧酸 | 0-10 | 0.5-6 | 1-3 |
| 石蜡 | 0.5-4 | 0.8-3 | 1-2 |
| 螯合剂 | 0-0.2 | 0.01-0.1 | 0.02-0.08 |
| 水 | 0-4 | 0.5-3 | 1-2 |
| 催化剂/第二引发剂 | 0-3 | 0.5-2 | 0.7-1.5 |
| 其它的单体 | 0-8 | 1-6 | 2-4 |
| 促进剂 | 0-0.0005 | 0.00005-0.0004 | 0.00008-0.0002 |

[0029] 再有，通常在形成最终的粘合剂时将部分 A 和部分 B 混合在一起。在一些实施方式中，部分 A 含有氯磺化聚合物、羧酸和第二引发剂，而部分 B 含有还原剂、固化曲线调整剂和促进剂。表 1 中组分的其余组分可以以部分 A 或部分 B 或二者取代。在一个实施方式中，除了将丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯单体和抗冲击性改性剂分配在部分 A 和部分 B 中以为部分 A 和部分 B 提供类似的粘度，将剩余的组分均匀的分布在两部分中。部分 A 和部分 B 之间的

体积比可能变化很大,例如从 10 : 1 到 1 : 2。在一些实施方式中,部分 A 和部分 B 的比是 1 : 1(体积)。

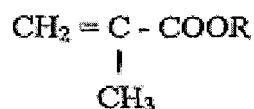
[0030] A. 丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸酯单体

[0031] 通常,丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯单体包括较高分子量 (MW) 和较低分子量 (MW) 丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的组合,它们在固化过程中聚合。较低分子量单体的特征在于酯基的醇部分具有 1-2 个碳原子,较高分子量单体的特征在于酯基的醇部分具有 3-20 个碳原子。丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯单体和它们的混合物具有以下通常的结构。

[0032] 丙烯酸酯 : $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOR}$ 和

[0033] 甲基丙烯酸酯 :

[0034]



[0035] 其中 $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{n+1}$, 且其中 $n = 1, 2, 3, \dots, 20$ 。

[0036] 再有,多数单体是较低 MW 的单体,通常 $n \leq 2$ 和通常 $n = 1$ 的单体,其分别是丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯。对于 $n = 2$, 单体是丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸乙酯。

[0037] 较高的分子量单体, $n > 2$, 通常 $n = 10-18$, 和更通常的 $n = 12-16$ 的单体,可以是任选使用的,例如,用来改进防滑性能,减少收缩,降低最高放热温度以避免单体沸腾问题等。通常,较高的分子量单体,特别是那些具有醚键的单体可以任选使用以在固化期间控制沸腾。但是,为了避免最终固化粘合剂不受欢迎的机械性能和抗化学性,这些较高分子量单体基于最终粘合剂的数量通常不超过 14wt%。在一些实施方式中,其基于最终粘合剂的量少于 9wt%。在另一些实施方式中,这些较高分子量单体基于最终粘合剂的量少于 6wt%。用于本发明配方的这些较高分子量单体的商业例子是 SR 313B, 其是 Exton, 宾西法尼亚州的 Sartomer 有限公司的 C_{12} 、 C_{14} 和 C_{16} 的甲基丙烯酸酯混合物。

[0038] B. 氯磺化聚合物

[0039] 在一些实施方式中,将氯磺化聚合物例如氯磺化聚乙烯首先用作本发明所述的丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸酯基粘合剂的自由基引发剂。如以下讨论的,除了氯磺化聚合物,还可以使用第二引发剂,如某些过氧化物。氯磺化聚合物通常包括剩余的磺酰氯,并氯磺化聚合物在将氯磺化聚合物添加到粘合剂配方前溶于可聚合的乙烯基单体中。氯磺化聚合物的商业的例子是氯磺化聚乙烯,以商品名称为 HYPALON[®] 聚合物(合成橡胶)出售,其由特拉华州的 E. I. Du Pont de Nemours & Company of Wilmington 获得。该磺酰氯基团,如 HYPALON[®] 聚合物中磺酰氯基团,在还原剂存在下为室温固化施用提供反应中心,以引发自由基聚合。可以与本发明技术一起用于粘合剂领域的 HYPALON[®] 聚合物的具体例子是 HYPALON[®] 20、HYPALON[®] 30、HYPALON[®] 48 和 HYPALON[®] LD-999。HYPALON[®] 聚合物各种等级的差异可以包括聚合物链的分枝度、聚合物中氯的百分比和其它因素。最后,应当指出氯磺化聚合物还可以用做聚合物改性剂(即,增韧剂或抗冲击性改性剂)。但是,如以下讨论的,通常将不是氯磺化聚合物的聚合物改性剂加入到粘合剂配方中。

[0040] C. 增韧剂

[0041] 用作增韧剂的弹性体和聚合物具有低于 -25°C 和有利地低于 -50°C 的玻璃化温度 (T_g)。进一步地,这些增韧剂可以有利地溶于上述单体中。通常,弹性体可以包括合成的高聚物。此外,弹性体可以是在商业上用作粘合剂或接合剂的型号。与本发明技术一起使用的弹性体和聚合物包括聚氯丁二烯(聚氯丁二烯)和丁二烯或异戊二烯与苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等的嵌段共聚物。

[0042] 如所讨论的,因为氯磺化聚合物,例如 HYPALON[®] 聚合物具有相对高的玻璃化温度,例如,高于 -17°F (-27°C),用氯磺化聚合物来引发丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯粘合剂可能导致固化的粘合剂在低温下(例如 -20°C 到 -50°C) 变得硬和易碎(较低的抗冲击强度)。进一步地,将氯磺化聚合物应用于丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯粘合剂可能导致固化的粘合剂中较高的交联密度。因而,由于这个原因,由氯磺化聚合物引发的粘合剂可能趋向于更加易碎。

[0043] 因此,为了改进低温下的抗冲击强度,加入到本粘合剂配方中的增韧剂可以包括非常低的 T_g 弹性体聚合物,其溶于丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯单体。

[0044] 尤其是,这些增韧剂的至少一个疇的 T_g 是约 -50°C 到约 -110°C ,通常约为 -65°C 到约 -105°C ,和更通常地约为 -80°C 到约 -100°C 。例子包括苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)共聚物。这些 SBS 聚合物的辐射型作为增韧剂是特别有益的。如所述的,这些 SBS 共聚物的商业的例子是由休斯顿,德克萨斯州的壳牌化学公司获得的 Kraton[®] DI116 ($T_g = -91^{\circ}\text{C}$) and Kraton[®] 1184 ($T_g = -91^{\circ}\text{C}$)。增韧剂可以使固化粘合剂在低温下如低于 -40°F (-40°C) 的韧度和抗冲击强度改进,但不会不利地影响固化粘合剂在高温下(如 150°F 到 220°F) 的性能(例如,搭接剪切强度)。如表 1 所示,增韧剂的数量通常为本发明粘合剂配方的约 1-20wt% 内。

[0045] D. 抗冲击性改性剂

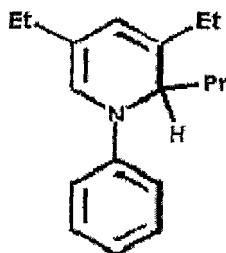
[0046] 配制有抗冲击性改性剂的粘合剂具有许多粘合剂应用中的希望的性能。例如,抗冲击性改性剂与增韧剂相同,对降低固化粘合剂的脆度和增加抗冲击性强度中具有类似的效果。抗冲击性改性剂还可以在未固化的粘合剂中提供改进的不下垂和触变性和防滑动性。如这里表述的,抗冲击性改性剂通常包括接枝共聚物,其特征在于核-壳共聚物具有弹性的“核”、硬的“壳”,并在甲基丙烯酸酯和/或丙烯酸酯单体组合物中溶胀而不溶于其中。核-壳共聚物的例子是那些硬“壳”单体,例如将苯乙烯、丙烯腈、或甲基丙烯酸甲酯接枝在弹性的“核”上,该“核”由丁二烯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、异戊二烯等制备。核-壳共聚物的一种类型是在聚丁二烯或聚丁二烯共聚橡胶的存在下通过甲基丙烯酸甲酯聚合制备的甲基丙烯酸酯丁二烯苯乙烯(MBS)共聚物。这种 MBS 共聚物的商业例子是由宾夕法尼亚州,费城的 Rohm and Haas 公司生产的 PARALOID[®] BTA-753 和由德克萨斯州,休斯顿的 Kaneka Texas 公司生产的 KANE ACEB-564。如表 1 所示,抗冲击性改性剂的数量(核-壳共聚物)通常为本粘合剂配方的约 10-30wt%。

[0047] E. 还原剂

[0048] 通常,用于本粘合剂的还原剂可以与氯磺化聚合物的磺酰氨基相反应或相作用。如表 1 中所示,本粘合剂配方中使用的还原剂的量通常在 0.5-4wt% 内。这种还原剂的商业

的例子是印地安那州,印地安纳波利斯的 Reilly 工业有限公司的 REILLY PDHP™。还原剂 REILLY PDHP™ 是混合物,其中活性成分是正-苯基-2-丙基-3,5-二乙基-1,2-二羟基嘧啶,其具有化学式 C₁₅H₂₅N 和以下描述的结构:

[0049]



[0050] F. 水

[0051] 可以将水加入配方中以延长最高放热时间和降低最高放热温度。而可以将相对少量的水从原料和 / 或制备过程中间接地加入粘合剂配方,可以将最高达另外的 4wt% 水直接加入粘合剂配方以调整固化曲线。在以下的实施例 3 中,将另外 1wt% 的水加入配方,其使最高放热时间从 98 分钟增加到 180 分钟。

[0052] G. 抑制剂 / 阻滞剂

[0053] 通常使用抑制剂 / 阻滞剂来阻止早期固化并帮助氧化还原系统以提供所希望的和稳定的固化曲线,和因此稳定的工作时间。用于丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯系统的例子可以包括丁基化羟基甲苯 (BHT, 2,6-二-叔-丁基-对-甲酚) 和苯醌的组合,其通常可以用于中等和长的开放时间的粘合剂。抑制剂 / 阻滞剂的具体例子是丁基化羟基甲苯 (BHT) 和对苯二酚 (HQ) 的组合。对苯二酚也称为对二羟基苯。如表 1 所示,抑制剂 / 还原剂通常在本粘合剂配方的约 0.01-2wt% 内。

[0054] H. 固化曲线调整剂

[0055] 本发明中将固化曲线调整剂定义为调节粘合剂固化曲线的化学品,而不包括表 1 中列出的可能显著地影响固化曲线的其它组分,例如抑制剂 / 阻滞剂、螯合剂、氧化还原系统的组分和水等。相对低量 (例如粘合剂的 0.1 到 0.8wt%) 的固化曲线调整剂可能有利地使丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸酯粘合剂 (在环境温度下通过氯磺化聚合物,例如氯磺化聚乙烯或 HYPALON 聚合物引发) 在粘合剂的保存期限内的固化曲线更加稳定。这种示例的固化曲线调整剂可以包括环杂原子锆酸酯和环杂原子钛酸酯。商业的例子是 Bayonne、新泽西州的 Kenrich 石化公司获得的 KZ TPP (环 [二新戊基 (二烯丙基)] 焦磷酸酯合二新戊基 (二烯丙基) 锆酸酯)。在以下的实施例 2 中,将固化曲线调整剂加入粘合剂配方中,最高放热时间变化少于 10 分钟。

[0056] I. 螯合剂

[0057] 常规用途的螯合剂可以用于本发明粘合剂的配方中 (例如少于 0.2wt%), 例如用于中等的和长的开放时间的粘合剂,以减少固化曲线的变化。螯合剂可以特别有效的地使粘合剂原料中的金属渣以及粘合剂在制备、贮存等过程中的金属污染物导致的变化降低。螯合剂也参与由于最终的粘合剂与裸露的金属接触导致的早期固化等,所述金属例如那些在粘合剂分送装置中接触的裸露金属等等。此外,水可以用作螯合剂的溶剂。在以下给出的实施例 4 中,添加螯合剂 (水和乙二醇中的 EDTA Na₄), 使到达最高放热温度的时间从 64

分钟延长至 108 分钟。

[0058] J. 羧酸

[0059] 任选地,可以将一种或多种有机酸,例如羧酸用于粘合剂配方中以增强粘合剂对基材或部件的粘附。典型的羧酸包括甲基丙烯酸、马来酸、丙烯酸、丁烯酸、反丁烯二酸、丙二酸等等。另外的有机酸或羧酸的例子是乙炔二羧酸、二溴磷马来柠檬酸、甲基反丁烯二酸和草酸。通过将一种或多种羧酸,特别是强的有机羧酸加入本发明的丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯基粘合剂组合物,使后来被粘合的结构部件或部分与粘合剂组合物的粘合特征改进。我们认为由于分子水平的相互作用,例如通过氢键等,添加羧酸会促进与耐溶剂和 / 或耐热塑料、热固树脂、热塑性塑料、树脂 / 玻璃组合物、树脂、纤维增强复合材料、金属等的粘附。典型地,本发明配方含有少于 10wt% 的羧酸。进一步发现将水加入含有这些酸的组合物,显然能通过部分或增强的溶解性可以增强它们的效果,因为溶解性有助于在其中的离解。通过粘合期间或粘合步骤之后(或二者)对粘合处的热处理可以进一步增强粘合的效果。

[0060] K. 第二引发剂

[0061] 如这里讨论的,本发明粘合剂配方的第一引发剂是氯磺化聚合物,例如氯磺化聚乙烯(例如 Du Pont 销售的 HYPALON®)。但是,第二引发剂可以用作补充引发剂。第一引发剂和第二引发剂可以与相应的还原剂作用,并分解形成在丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体的自由基聚合中引发基。第二引发剂可以包括过氧化物(例如异丙基苯氢过氧化物、叔-丁基氢过氧化物等),其在室温下、在本发明的单体中是基本稳定的。此外,第二引发剂通常少于本粘合剂配方的 3wt%。

[0062] L. 其它的较高分子量单体

[0063] 如表 1 中所示,其它的较高分子量的单体,通常少于本发明粘合剂配方中的 8wt%,以使最高放热温度降低(即减少单体沸腾),减少收缩等。其它的较高分子量单体典型地是较长链的单官能团分子。一个例子是聚乙二醇甲基丙烯酸酯。商业的例子是产品 CD550,其是 Sartomer 有限公司的甲氧基聚乙二醇(350)单甲基丙烯酸酯。

[0064] M. 石蜡

[0065] 可以使用熔点约 110 °F 到 170 °F 的石蜡,例如,以使施用期间粘合剂表面蒸发的单体最小化。一类是石油烃蜡。这种石油烃蜡的商业例子是来自新泽西州, Buena 的 IGI 有限公司的 Boler 1977。通常,只有约 0.5-4wt% 的本发明粘合剂配方是石蜡。

[0066] N. 促进剂

[0067] 可以使用催化量的促进剂(例如少于 0.0005wt%)来配制快速固化粘合剂(例如 90 秒工作时间)。这些加速剂或促进剂主要是有机过渡金属化合物,例如乙酰基丙酮酸铜、乙酰基丙酮酸钒等。一般地,加速剂或促进剂可以是过渡金属的有机盐,例如钴、镍、锰或铁的环烷酸盐、辛酸铜、乙酰基丙酮酸铜、己酸铁、丙酸铁等。

[0068] III. 粘合剂的制备和施用

[0069] 开始,制备由氯磺化聚合物引发的丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸酯粘合剂的两部分(部分 A 和部分 B)。在一些实施方式中,部分 A 可以包括氯磺化聚合物、羧酸和第二引发剂,而部分 B 可以含有还原剂,固化曲线调整剂和促进剂。可以在部分 A 和部分 B 之间分配以使部分 A 和部分 B 具有类似粘度的一些组分,例如抗冲击性改性剂和甲基丙烯酸酯和 / 或丙

烯酸酯单体。正如所指出的,部分 A 和部分 B 之间的体积比可能非常大,例如从 10 : 1 到 1 : 2。在一些实施方式中,部分 A 和部分 B 之间的体积比为 1 : 1。

[0070] 应当指出在制备部分 A 和部分 B 中添加的顺序可能变化很大。此外,部分 A 和部分 B 的商业制备方法还可以包括制备原料或预混和溶液,在中间和最终的步骤中冷却粘合剂配方,在真空状态下排出粘合剂部分的气体等。如本领域普通技术人员认识到的,用于制备部分 A 和部分 B 的设备包括容器、管道、阀、输送泵、真空泵、搅拌器(例如高速搅拌器或分散器)等。可以在不同类型容器中将部分 A 和部分 B 配方传递给末端用户,所述容器从小的筒到 55 加仑的桶等。

[0071] 在制备粘合剂的部分 A 和部分 B 之后,可以由粘合剂制造商、分销商、末端用户等将两部分贮存在库中。另一方面,部分 A 和部分 B 可以在运输之后(没有中间存储)不久就使用或用来粘合物体。但是,在两部分结合并使用之前,通常由制造商或者用户贮存部分 A 或部分 B。因而,如这里讨论的,这对于在部分 A 和部分 B 保存期限内,具有稳定的固化曲线通常是有益的。还有,通常需要用户了解固化曲线的行为(例如最高放热温度和时间)以适当地控制粘合剂的施用和结构部件、零件、部分等的构造/粘合。因此,将成分,例如固化曲线调整剂加入粘合剂以提供更稳定的固化曲线,在一些实施方式中,在粘合剂保存期限内的最高放热时间的偏离少于 10 分钟。在下面描述的例子中,将固化曲线调整剂加入部分 B 中。但是,在其它的实施方式和实施例中,可以将固化曲线调整剂加入部分 A 中。

[0072] 为了施用粘合剂,将部分 A 和部分 B 结合或混合在一起(例如通过静态混合器)。混合的部分 A 和部分 B 可以应用于第一部件和/或第二部件。在施用这种粘合剂之后,第一部件和第二部件可以经由施用粘合剂而互相粘附。最后,通常在环境或室温下使粘合剂固化。

[0073] IV 实施例

[0074] 参考随后的实施例描述本发明技术的各方面和实施方式。这些实施例用于解释的目的,但不是限制技术范围的解释。

[0075] 实施例 1. Kraton[®] D1116 作为非常低的 T_g 增韧剂:

[0076] 表 2. 具有 Kraton[®] D1116 的低温性能

[0077]

| 组分 | 部分 A | | 部分 B | |
|--|---------|---------|---------|---------|
| | 实施例 1-1 | 实施例 1-2 | 实施例 1-3 | 实施例 1-4 |
| 甲基丙烯酸甲酯 | 26.3 | 22.3 | 58.66 | 58.66 |
| SR313B | -- | -- | 4.00 | 4.00 |
| HYPALON [®] 30 | 9.75 | 9.75 | -- | -- |
| 甲基丙烯酸 | 5.25 | 5.25 | -- | -- |
| 聚氯丁二烯 AD10 预混合物 ^a | 42.90 | 42.90 | -- | -- |
| Kraton [®] D1116 | -- | 4.00 | -- | 4.00 |
| PARALOID [®] BTA 753 | 12.8 | 12.8 | 23.00 | 23.00 |
| IGI Paraffin 石蜡 1230 | 1.00 | 1.00 | -- | -- |
| Boler 1977 石蜡 | -- | -- | 1.00 | 1.00 |
| REILLY PDHP [™] | -- | -- | 12.00 | 12.00 |
| BHT | 0.90 | 0.90 | -- | -- |
| Ken-React [®] KZ TPP | -- | -- | 0.3 | 0.3 |
| 5%EDTA Na ₄ 预混合物 ^b | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| 异丙基苯氢过氧化物 | 0.70 | 0.70 | -- | -- |

例.1-1/实施例.1-3 实施例.1-2/实施例.1-3 实施例.1-2/实施例.1-4

在-40⁰F 下的坠落试验^c

| | | | |
|--|------|----------|----------|
| 冲击次数 | <2 | 2 | 3-4 |
| 坠落试验破坏方式 | 粘合-线 | 基材 | 基材 |
| 凿子分裂试验 ^d | | | |
| 在-40 ⁰ F 下, 英寸 | >12 | 3-4 | 2-2.5 |
| 搭接剪切强度 | | | |
| 在 220 ⁰ F 下, psi ^e | 723 | 689 | 728 |
| 破坏方式 | CF | CF | CF |
| 在 180 ⁰ F 下, psi ^e | 1090 | 851 | 854 |
| 破坏方式 | 基材 | 40CF60AF | 60CF40AF |

[0079] a. 预混和料含有 15.35wt% 的聚氯丁二烯 AD10, 0.02% 1,4-NQ 和 84.63% 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)。

[0080] b. 47.5% 水中和 47.5% 乙二醇中 5wt% 的 EDTA Na₄。

[0081] c. 美国北卡罗莱纳州, High Point 的 Thomas Built Buses 开发的坠落试验。使用 851b. 下坠落冲击托板试验装置

[0082] d. 作为坠落试验部分的凿子分裂试验由 Thomas Built Buses 开发。两个板之间的未破损的粘合线用于凿子分裂试验。实验结果 (英寸) 是两板之间沿粘合线的分离长度。

[0083] e. 将室温 (RT) 下固化样品保持约 16 小时, 在 240 °F 下后固化 30 分钟, 然后在 RT 下调整约 4 小时。基材是 Thomas Built Buses 提供的环氧底漆镀层钢板。在规定的温度下牵拉样品约 30 分钟。CF: 粘着破坏; AF: 粘合剂破坏; 40CF60AF: 40% 和 CF60% AF。

[0084] 在实施例 1 中, 部分 A 和部分 B 的混合比为 10 : 1 (体积)。表 2 的结果证明 Kraton[®] D1116 使固化粘合剂在 -40 °F 下的抗冲击强度改进, 而固化粘合剂在 220 °F 下保持搭接强度。在坠落试验中破坏之前冲击次数的增加证明抗冲击强度增加。

[0085] 实施例 2. Ken-React[®] KZ TPP 对固化曲线的效果

[0086] 表 3. Ken-React[®] KZ TPP 对最高放热时间的效果

[0087]

| 组分 | 部分 A | | 部分 B | |
|-------------------------------|---------|---------|---------|--|
| | 实施例 2-1 | 实施例 2-2 | 实施例 2-3 | |
| 甲基丙烯酸甲酯 | 52.00 | 58.66 | 58.26 | |
| SR313B | 4.0 | 6.00 | 6.00 | |
| HYPALON 30 | 16.00 | -- | -- | |
| 甲基丙烯酸 | 5.00 | -- | -- | |
| Kraton [®] D1116 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | |
| PARALOID [®] BTA 753 | 12.00 | 21.00 | 21.00 | |
| IGI Paraffi 石蜡 1230 | 1.00 | -- | -- | |
| Boler 1977 石蜡 | -- | 1.00 | 1.00 | |
| REILLY PDHP [™] | -- | 3.00 | 3.00 | |
| BHT | 0.50 | 0.50 | 0.50 | |
| HQ | 0.04 | 0.04 | 0.04 | |
| Ken-React [®] KZ TPP | -- | 0.40 | -- | |
| 5%EDTA Na ₄ 预混合料 | 0.40 | 0.40 | 0.40 | |
| 异丙基苯氢过氧化物 | 1.50 | -- | -- | |
| CD550 | -- | 6.00 | 6.00 | |
| PVAB-15 ^a | 4.56 | -- | -- | |

在室温下(RT)10 克 (g) 放热曲线

放热时间/温度

| | 实施例 2-1/实施例 2-2 | 实施例 2-1/实施例 2-3 |
|---------|--------------------|--------------------|
| 混合之前的时间 | 分钟/ ^o F | 分钟/ ^o F |
| 初始 | 83/247 | 54/249 |
| 1 个月 | 82/235 | 76/229 |

[0088]

| | | |
|------|--------|--------|
| 2 个月 | 79/246 | 79/243 |
| 3 个月 | 80/242 | 84/231 |
| 4 个月 | 78/245 | 85/244 |

[0089] a. PVAB-15 是克利夫兰、俄亥俄州的 McGean-Rohco 有限公司的聚醋酸乙烯酯均聚物,其用作收缩控制剂。

[0090] 在实施例 2 中,部分 A 与部分 B 混合比为 1 : 1(体积)。Ken-React[®] KZ TPP 不仅影响初始固化曲线(其可以用粘合剂温度对时间的放热曲线描述),而且影响在保存期限内的固化曲线的稳定性。在这个实施例中,随着添加环杂原子锆酸酯,在四个月的期限内,到达最高放热时间从初始最高放热时间偏离 1 到 5 分钟。相反,如果没有添加环杂原子锆酸酯,在相同的四个月期限内,到达最高放热时间从初始最高放热偏离达到 30 分钟。此外,如果没有添加环杂原子锆酸酯,在四个月的时间内,最高放热时间(因而潜在的固定时间)变慢。

[0091] 实施例 3. 水对固化曲线的影响

[0092] 表 4 水对初始放热曲线时间和温度的影响

[0093]

| 组分 | %重量 | | | |
|-------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| | 部分 A | | 部分 B | |
| | 实施例 3-1 | 实施例 3-2 | 实施例 3-3 | 实施例 3-4 |
| 甲基丙烯酸甲酯 | 52.00 | 51.00 | 58.66 | 57.66 |
| SR313B | 4.0 | 4.0 | 6.00 | 6.00 |
| HYPALON 30 | 16.00 | 16.00 | -- | -- |
| 甲基丙烯酸 | 5.00 | 5.00 | -- | -- |
| Kraton [®] D1116 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| PARALOID [®] BTA753 | 12.00 | 12.00 | 21.00 | 21.00 |
| IGI Paraffin 1230 | 1.00 | 1.00 | -- | -- |
| Boler 1977 石蜡 | -- | -- | 1.00 | 1.00 |
| REILLY PDHP [™] | -- | -- | 3.00 | 3.00 |
| BHT | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| HQ | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 |
| Ken-React [®] KZ TPP | -- | -- | 0.40 | 0.40 |
| 水中的 5%EDTA Na ₄ | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.40 |
| 水 | -- | 1.00 | -- | 1.00 |
| 异丙基苯氢过氧化物 | 1.50 | 1.50 | -- | -- |
| CD550 | -- | -- | 6.00 | 6.00 |
| PVAB-15 | 4.56 | 4.56 | -- | -- |

实施例 3-1/实施例 3-3 实施例 3-2/实施例 3-4

在 RT 下 10 克 (g) 放热曲线 分钟/^oF 98/241

180/199

[0094] 在实施例 3 中,部分 A 与部分 B 混合的比为 1 : 1(体积)。如表 4 中所示,添加 1%的水就使最高放热时间(且因而潜在的工作时间)加倍,但是同时将最高放热温度冷却 42 °F。最高放热时间从 98 分钟增加到 180 分钟。

[0095] 实施例 4. EDTANa₄ 对固化曲线的影响

[0096] 表 5. 使用或不使用 EDTA Na₄ 预混合料配方及其放热曲线

[0097]

| 组分 | %重量 | | | |
|-------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| | 部分 A | | 部分 B | |
| | 实施例 4-1 | 实施例 4-2 | 实施例 4-3 | 实施例 4-4 |
| 甲基丙烯酸甲酯 | 51.94 | 52.04 | 59.10 | 58.70 |
| SR313B | 4.00 | 4.00 | 6.00 | 6.00 |
| HYPALON 30 | 16.00 | 16.00 | -- | -- |
| 甲基丙烯酸 | 5.00 | 5.00 | -- | -- |
| Kraton [®] D1116 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| PARALOID [®] BTA 753 | 12.00 | 12.00 | 21.00 | 21.00 |
| IGI Paraffi 石蜡 1230 | 1.00 | 1.00 | -- | -- |
| Boler 1977 石蜡 | -- | -- | 1.00 | 1.00 |
| REILLY PDHP [™] | -- | -- | 3.00 | 3.00 |
| BHT | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| Ken-React [®] KZ TPP | -- | -- | 0.40 | 0.40 |
| 5%EDTA Na ₄ 预混和料 | -- | 0.40 | -- | 0.40 |
| 异丙基苯氢过氧化物 | 1.50 | 1.50 | -- | -- |
| CD550 | -- | -- | 6.00 | 6.00 |
| PVAB-15 | 4.56 | 4.56 | -- | -- |

在 RT 下 10 克 (g)

放热曲线 分钟/^oF 实施例 4-1/实施例 4-3 实施例 4-2/实施例 4-4

初始

64/257

108/236

[0098] 部分 A 与部分 B 混合的比为 1 : 1 (体积)。表 5 显示, 添加 0.40% 的 5% EDTANa₄ 预混合料就使固化曲线显著地慢下来, 初始最高放热时间从没有使用 EDTA Na₄ 预混合料的 64 分钟下降到使用到 EDTANa₄ 预混合料的 108 分钟。

[0099] 尽管本发明可以被多方修正或变换形式, 但通过实施例已经示出了具体的实施方式并在这里详细描述。但是, 本发明并不限于所公开的特殊形式。更恰当的说, 本发明覆盖了随后附加的权利要求所定义的精神和范围之内所有修正、等同和变换形式。