

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 33/06

C09J133/06 C09J163/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99814317.0

[43] 公开日 2002 年 1 月 9 日

[11] 公开号 CN 1330686A

[22] 申请日 1999.12.2 [21] 申请号 99814317.0

[30] 优先权

[32] 1998.12.11 [33] US [31] 09/209,971

[86] 国际申请 PCT/US99/28473 1999.12.2

[87] 国际公布 WO00/34387 英 2000.6.15

[85] 进入国家阶段日期 2001.6.11

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 M·A·佩雷斯 A·S·阿布埃亚玛

I·埃比哈拉 L·S·坎加斯

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

权利要求书 1 页 说明书 23 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 用作自固定粘合剂的丙烯酸类三元共聚物

[57] 摘要

提供一种(甲基)丙烯酸酯三元共聚物,它含有 1-30%(重量)环氧官能的(甲基)丙烯酸酯单体单元,1-98%(重量)增粘剂(甲基)丙烯酸酯单体单元和 1-98%(重量)相容性(甲基)丙烯酸酯单体单元,以三元共聚物总重量为基准;其中所述相容性(甲基)丙烯酸酯单体单元是由含 6-14 个碳原子的芳族醇形成的(甲基)丙烯酸酯。也提供含有本发明丙烯酸酯三元共聚物的自固定粘合剂组合物及其使用方法。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种含有三元共聚的组分的组合物，所述三元共聚的组分含有：

a) 1-30%(重量)环氧官能的(甲基)丙烯酸酯单体单元；

5 b) 1-98%(重量)增粘剂(甲基)丙烯酸酯单体单元；和

c) 1-98%(重量)相容性(甲基)丙烯酸酯单体单元；

以三元共聚物总重量为基准，其中所述相容性(甲基)丙烯酸酯单体单元是由含 6-14 个碳原子的芳族醇形成的(甲基)丙烯酸酯。

10 2. 如权利要求 1 所述的组合物，它还含有选自环氧单体、具有可用于粘合的环氧官能的环氧低聚物、具有可用于粘合的环氧官能的环氧聚合物及其混合物的环氧树脂组分。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的组合物，它还含有环氧固化剂。

4. 一种可硬化的 PSA，它含有如权利要求 3 所述的组合物。

5. 一种方法，它包括如下步骤：

15 a) 使用如权利要求 4 所述的可硬化 PSA，粘上一个物件；

b) 固化所述可硬化 PSA。

20 6. 如权利要求 1、2 或 3 所述的组合物，其中所述的环氧官能的(甲基)丙烯酸酯单体单元含有环氧环己基，所述增粘剂(甲基)丙烯酸酯单体单元由选自丙烯酸烷基酯的单体形成，其中所述的烷基含有 1-30 个碳原子，而且带支链或无支链，所述相容性(甲基)丙烯酸酯单体单元是由含有 6-14 个碳原子而且含有醚键的芳族醇形成的(甲基)丙烯酸酯。

7. 如权利要求 1、2 或 3 所述的组合物，其中所述的三元共聚物含有 2-20%(重量)所述环氧官能的丙烯酸酯单体单元、10-89%(重量)所述增粘剂丙烯酸酯单体单元和 10-70%(重量)所述相容性丙烯酸酯单体单元。

25 8. 如权利要求 2 所述的组合物，它含有相对于环氧树脂组分与三元共聚的组分的总重量为 20-80%(重量)的所述环氧树脂组分。

9. 如权利要求 1、2 或 3 所述的组合物，它还含有多元醇。

10. 如权利要求 9 所述的组合物，其中所述的多元醇选自聚亚烷基多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇和聚二烯多元醇。

用作自固定粘合剂的丙烯酸类三元共聚物

5 环氧/丙烯酸类三元共聚物自固定粘合剂

发明的领域

本发明涉及自固定粘合剂组合物的组分和该组合物的使用方法。本发明的材料包括丙烯酸类三元共聚物成分，包括：

a) 1-30%(重量)环氧官能的(甲基)丙烯酸酯单体单元；

10 b) 1-98%(重量)增粘剂(甲基)丙烯酸酯单体单元；

c) 1-98%(重量)相容性(甲基)丙烯酸酯单体单元；

以三元共聚物总重量为基准；其中所述相容性(甲基)丙烯酸酯单体单元是由含 6-14 个碳原子的芳族醇形成的(甲基)丙烯酸酯。

15 发明的背景

US5,086,088 涉及含有丙烯酸酯和环氧树脂的混合物的 PSA-热固性粘合剂。该文献没有揭示具有环氧官能度的丙烯酸酯。

US3,312,754 涉及一种弹性液体粘合剂，它含有环氧树脂和丁二烯-丙烯腈-羧基的三元共聚物，其中三元共聚物的羧基会与环氧基反应。该文献没有揭示具有环氧官能度的丙烯酸酯。

US4,199,646 涉及一种 PSA，它含有环氧树脂和丙烯酸酯与具有羧基、羟烷基、缩水甘油基或羟甲基官能团的预聚物的共聚物。没有揭示包含相容性单体的三元共聚物。

JP63-260978 和 JP1-252682 涉及 PSA，它包含含有环氧基的丙烯酸类的共聚物。没有揭示包含相容性单体的三元共聚物。这些文献建议将高 Mw 的丙烯酸类共聚物与少量优选 1-10%(重量)环氧树脂混合，形成固态组合物。

发明的概述

30 简要地说，本发明提供丙烯酸酯三元共聚物，它含有：1-30%(重量)环氧官能的(甲基)丙烯酸酯单体单元，1-98%(重量)增粘剂(甲基)丙烯酸酯单体单

元和 1-98%(重量)相容性(甲基)丙烯酸酯单体单元,以三元共聚物总重量为基准;其中所述相容性(甲基)丙烯酸酯单体单元是由含 6-14 个碳原子的芳族醇形成的(甲基)丙烯酸酯。

该三元共聚物与混合物中的环氧树脂相容,形成改进的无溶剂单组分自

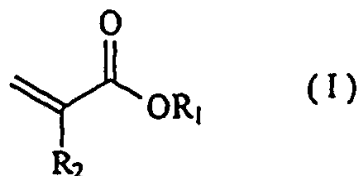
5 固定粘合剂。

本发明的另一方面提供无溶剂单组分自固定粘合剂或可硬化的 PSA。

本发明提供的本行业内没有揭示过的是含有环氧树脂和具有环氧官能度的丙烯酸酯三元共聚物,并含有增粘和相容性单体单元的自固定粘合剂或可硬化 PSA。

10 在本文中:

“环氧官能的(甲基)丙烯酸酯单体”指式 I 的单体:



其中 R_2 是 H 或 CH_3 , 其中 R_1 含有环氧基;

15 “增粘剂(甲基)丙烯酸酯单体”指上式 I 的单体,其中 R_2 是 H 或 CH_3 , 其中 R_1 含有增粘剂的单价衍生物,优选直链、支链、环状或多环烃;

“相容性(甲基)丙烯酸酯单体”指上式 I 的单体,其中 R_2 是 H 或 CH_3 , 其中 R_1 含有 6-14 个碳原子的芳基的单价衍生物,优选还含有一个或多个醚键;

“单体单元”指由单一单体形成的聚合物的一部分;

环氧树脂的“固化剂”指环氧固化剂或环氧催化剂;

20 “自固定粘合剂”和“可硬化 PSA”可互换,指在未固化状态用作压敏粘合剂(PSA),定位后,接着可以用光、热或其他方式固化变成结构粘合剂的物质;

“被取代”指被不影响所要求制品的常规取代基取代,例如取代基能够是烷基、烷氧基、芳基、苯基、卤素(F、Cl、Br、I)、氰基、硝基等。

25 本发明的一个优点是提供即使量相等也可与混合物中的环氧树脂相容,形成无溶剂单组分 PSA 热固性粘合剂的的丙烯酸酯三元共聚物。

优选实施方式的详细说明

本发明提供丙烯酸酯三元共聚物，它含有：1-30%(重量)环氧官能的(甲基)丙烯酸酯单体单元，1-98%(重量)增粘剂(甲基)丙烯酸酯单体单元和1-98%(重量)相容性(甲基)丙烯酸酯单体单元，以三元共聚物总重量为基准；其中所述相容性(甲基)丙烯酸酯单体单元是由含6-14个碳原子的芳族醇形成的(甲基)丙烯酸酯，它可与混合物中的环氧树脂相容，形成改进的无溶剂单组分自固定粘合剂。

丙烯酸酯三元共聚物能够由任何合适方法将其中许多都是本行业内已知的(甲基)丙烯酸酯单体聚合而制成。优选的方法包括在自由基引发剂例如2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)存在下混合单体。用于制备本发明包括的丙烯酸酯的热引发剂包括而不局限于偶氮、过氧化物、过硫酸盐和氧化还原引发剂。

合适的偶氮引发剂包括而不局限于2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(VAZO™ 33)、2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐(VAZO™ 50)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(VAZO™ 52)、2,2'-偶氮二(异丁腈)(AIBN, VAZO™ 64)、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)(VAZO™ 67)和1,1'-偶氮二(1-环己腈)(VAZO™ 88)，它们都购自特拉华州Wilmington的杜邦公司，还有2,2'-偶氮二(异丁酸甲酯)(V-601™)，购自弗吉尼亚州Richmond的Wako Chemicals USA Inc.。

合适的过氧化物引发剂包括而不局限于过氧化苯甲酰、过氧化乙酰、过氧化月桂酰、过氧化癸酰、过氧二碳酸二(十六烷)酯、过氧二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯(PERKADOX™ 16)购自伊利诺斯州芝加哥的Akzo Nobel Chemicals Inc、过氧二碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧新戊酸叔丁酯(Lupersol™ 11)购自宾夕法尼亚州Philadelphia的Elf Atochem North America、叔丁基过氧-2-乙基己酸酯(Trigonox™ 21-C50)，购自Akzo Nobel Chemicals和过氧化二枯基。

合适的过硫酸盐引发剂包括而不局限于过硫酸钾、过硫酸钠和过硫酸铵。

合适的氧化还原引发剂包括而不局限于上述过硫酸引发剂与还原剂例如焦亚硫酸氢钠和亚硫酸氢钠的组合物、基于有机过氧化物和叔胺的体系例如过氧化苯甲酰加二甲基苯胺、基于有机氢过氧化物和过渡金属的体系例如氢过氧化枯烯加环烷酸钴。

其他引发剂包括而不局限于频哪醇，例如四苯基1,1,2,2-乙二醇。

优选的自由基热引发剂选自偶氮化合物。

引发剂的含量为催化有效量，该量一般约为 0.01-10 份(重量)，更优选约为 0.025-2 份(重量)，以 100 份配制物的总重量为基准。如果使用混合引发剂，那么混合引发剂的总重量与使用单一引发剂的相等。

用来聚合丙烯酸烷基酯单体的光引发剂包括苯偶姻醚例如苯偶姻甲基醚
5 或苯偶姻异丙醚、取代的苯偶姻醚例如茴香偶姻甲基醚、取代的乙酰苯例如 2,2-二乙氧基乙酰苯和 2,2-二甲氧基-2-苯基乙酰苯、取代的 α -酮醇例如 2-甲基-2-羟基苯基·乙基酮、芳族磺酰氯例如 2-萘磺酰氯、二-酰基氧化膦例如二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基苯基氧化膦和 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、感光脞例如 1-苯基-1,1-丙二酮-2-(邻-乙氧基羰基)脞及其混合物。它们的用量可以是当溶解时可提供约 0.001-0.5%(重量)丙烯酸烷基酯单体，优选至少 0.01%。

在本发明范围内，在辐射敏感的组合中任选含有光敏剂或光促进剂。光敏剂或光促进剂的使用可改变使用本发明潜在催化剂的辐射敏感组合物的波长敏感度。光敏剂或光促进剂的使用会提高辐射敏感度，使曝光时间更短
15 和/或可使用较低功率的辐射源。可以使用任何光敏剂或光促进剂，只要它们的三重态能量至少为 45 千卡/摩尔。S.L.Murov 在纽约 Marcel Dekker Inc. 出版的《光化学手册》中表 2-1 中示出了这些光敏剂的例子，包括茈、氟蒽烯、咕吨酮、噻吨酮、二苯甲酮、乙酰苯、联苯酰、苯偶姻和苯偶姻的醚、蒽、对-三联苯、二氢茈、萘、菲、联苯、上述化合物的取代衍生物等。当存
20 在时，对于每份光引发剂，实施本发明的光敏剂或光促进剂的用量通常为 0.01-10 份(重量)、优选 0.1-1.0 份(重量)。

为了使粘合性能良好，形成的三元共聚物的分子量优选大于 3000，但是优选不高至会影响丙烯酸酯与环氧树脂组分的混合。三元共聚物的分子量更优选为 5,000-30,000。三元共聚物组分的分子量最优选 7000-15000。如果 Tg
25 过高，在室温下施用该混合物就会较困难。如果 Tg 过低，粘合剂的高耐热性就会降低。三元共聚物的 Tg 优选在 -80℃ 至 70℃ 之间，更优选在 -30℃ 至 40℃ 之间。

环氧官能的(甲基)丙烯酸酯单体可以是如上所述的任何合适单体而且可以如上所述进行取代。R₁ 基团优选以含有环氧乙烷(环氧)基团的 2-30 个碳原子的直链、支链、环状或多环烃为基础。R₁ 基团更优选含有 3-10 个碳原子，
30 例如甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)。最优选的是含有环氧环己基例如丙烯酸

3, 4-环氧环己基甲酯和甲基丙烯酸 3, 4-环氧环己基甲酯、聚(双酚 A 二缩水甘油基醚)的丙烯酸单酯, 以 Ebecryl™ 3605 购自新泽西州 Fairfield 的 Rad-Cure Corp., 和具有式: $-(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{O})_n-\text{CH}_2-$ 的 R_1 环氧环己基, 其中 n 是 0-10, 优选 1-4。用于本发明的环氧官能(甲基)丙烯酸酯单体包括以 Ebecryl™ 3605

5 购自新泽西州 Fairfield 的 Rad-Cure Corp. 的聚(双酚 A 二缩水甘油基醚)的丙烯酸单酯、含有(甲基)丙烯酸的聚酯、己内酯或戊内酯或环辛酮内酯、环氧化的环己烷衍生物例如 3, 4-环氧环己基甲醇、3, 4-环氧环己烷羧酸和 4, 5-环氧环己烷-1, 2-二羧酸, 例如日本专利申请(公开)5-125150 所述。

增粘剂(甲基)丙烯酸酯单体可以是如上所述的任何合适单体, 而且可以

10 如上所述进行取代。 R_1 基团可以由任何已知的增粘剂形成。 R_1 基团优选是 1-30 个碳原子的直链、支链、环状或多环烃, 更优选是 1-30 个碳原子的直链或支链烷基, 最优选 6-20 个碳原子的直链或支链烷基。用于本发明的优选增粘剂(甲基)丙烯酸酯单体包括丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基

15 丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸四氢糠基酯、丙烯酸己内酯和丙烯酸烯丙基酯。增粘单体更优选包括甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸十八烷基酯和丙烯酸异冰片酯。

相容性(甲基)丙烯酸酯单体能够是如上所述任何合适的单体, 而且可以

20 如上所述进行取代。 R_1 相容性基团优选极性基团, 但不是离子或强碱基团, 因为这种基团会抑制环氧的阳离子固化。相容性(甲基)丙烯酸酯单体的 R_1 基团含有芳基, 不含离子或强亲核基团, 而且含有 6-14 个碳原子。相容性(甲基)丙烯酸酯单体的 R_1 基团优选含有单苯环。示范性的单体包括丙烯酸苯酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸苯基乙酯、丙烯酸甲苯酯、丙烯酸甲苯基乙酯、丙烯酸 2-

25 甲苯氧基乙酯和丙烯酸 2-苯氧基乙酯(PEA)。相容性(甲基)丙烯酸酯单体的 R_1 基团还优选含有醚键基团。示范性的单体包括丙烯酸 2-甲苯氧基乙酯和 PEA。相容性单体最优选 PEA。

选择的所有(甲基)丙烯酸酯单体优选不抑制环氧的阳离子固化。

三元共聚物含有占三元共聚物总重量 1-30%的环氧官能(甲基)丙烯酸酯单

30 体单元, 优选 2-20%, 更优选 2-10%。

三元共聚物含有占三元共聚物总重量 1-98%的增粘剂(甲基)丙烯酸酯单体

单元, 优选 10-89%, 更优选 30-80%, 最优选 30-40%。

三元共聚物含有占三元共聚物总重量 1-98%的增容(甲基)丙烯酸酯单体单元, 但优选至少 10%并优选低于 70%, 三元共聚物更优选含有 30-70%相容性(甲基)丙烯酸酯单体单元, 最优选 50-70%。

- 5 本文所述的以三元共聚物总重量的百分率表示的重量反映了用来制备三元共聚物的单体的重量比。

在加入或不加入环氧树脂组分的情形下, 三元共聚物都可以用作粘合剂, 但是优选加入环氧树脂组分。环氧树脂含有约 0-80%的粘合剂混合物, 优选 20-80%, 更优选 30-60%, 最优选 40-60%。

- 10 环氧树脂组分可以含有环氧单体、具有可用于粘合的环氧官能的环氧低聚物、具有可用于粘合的环氧官能的环氧聚合物或它们的任意组合。本发明的环氧树脂组分优选包含含有一种或多种 1, 2-、1, 3-和 1, 4-环醚, 也称为 1, 2-、1, 3-和 1, 4-环氧化物的化合物。优选 1, 2-环醚。这种化合物能够是饱和或不饱和的脂族、脂环、芳族或杂环, 或能够含有它们的组合物。优选含有一个以上环氧基团的化合物(即多环氧化物)。

- 能够用于本发明中的芳族多环氧化物(即含有至少一个芳环结构例如苯环和一个以上环氧基团的化合物)包括多羟基苯酚的多缩水甘油醚, 例如双酚 A 类型的树脂及其衍生物、环氧甲酚-酚醛清漆树脂、双酚 F 树脂及其衍生物、环氧酚-醛清漆树脂、芳族羧酸缩水甘油酯例如邻苯二甲酸二缩水甘油酯、间苯二甲酸二缩水甘油酯、偏苯三酸三缩水甘油酯、均苯四酸四缩水甘油酯及其混合物。优选的芳族多环氧化物是多羟基酚的多缩水甘油醚, 例如双酚 A 的二缩水甘油醚的 EPON™ 系列, 包括 EPON828 和 EPON1001F, 购自得克萨斯州 Houston 的 Shell Chemicals Inc.。

- 25 用于本发明的代表性的脂环多环氧化物(即含有一个或多个饱和碳环和一个以上环氧基团的环状化合物, 也称为脂环化合物)包括购自康涅狄格州 Danbury 的 Union Carbide Corp. 的脂环环氧化物的“ERL™”系列, 例如二氧化乙烯基环己烯(ERL-4206)、3', 4'-环氧环己烷羧酸 3, 4-环氧环己基甲酯(ERL-4221)、3', 4'-环氧-6-甲基环己烷羧酸 3, 4-环氧-6-甲基环己基甲酯(ERL-4201)、己二酸二(3, 4-环氧-6-甲基环己基甲基)酯(ERL-4289)、二氧二戊烯(ERL-4269)和 2-(3, 4-环氧环己基-5, 1''-螺-3'', 4''-环氧环己烷-1, 3-二噁烷、4-(1, 2-环氧乙基)-1, 2-环氧环己烷和 2, 2-二(3, 4-环氧环己基)

丙烷。优选的脂环多过氧化物是 ERL™ 系列。

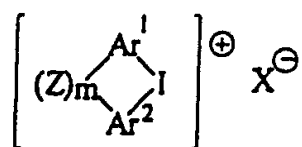
代表性的脂族多环氧化物(即不含碳环含有一个以上环氧基团的化合物)包括 1,4-二(2,3-环氧丙氧基)丁烷、脂族多醇例如甘油、聚丙二醇、1,4-丁二醇等的多缩水甘油醚和亚油酸二聚体酸的二缩水甘油酯。

5 可以购得多种商品的环氧树脂,在例如 1967 年纽约 McGraw-Hill Book Co. 出版的 Lee 和 Neville 的《环氧树脂手册》、1988 年纽约 Marcell Decker Inc. 出版的 C. May 编辑的第二版《环氧树脂:化学和技术》、1968 年纽约 Interscience Publishers 出版的 P.F. Bruins 编辑的《环氧树脂技术》中有描述。其中描述的任何环氧树脂都可以用于制备本发明的材料。

10 可以使用任何合适的固化剂或催化剂。本发明的固化剂能够是光催化剂或热固化剂。优选使用光催化剂。

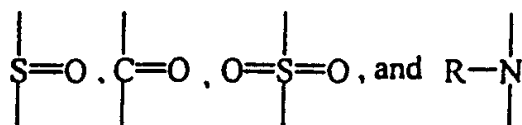
已知的光催化剂总的来说包括两类:镱盐和阳离子有机金属盐,它们都可以用于本发明中。

15 阳离子聚合的镱盐光催化剂包括碘镱和铈配盐。有用的芳族碘镱配盐具有下述通式:



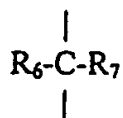
其中 Ar^1 和 Ar^2 可以相同或不同,是具有 4-约 20 个碳原子的芳基,选自苯基、噻吩基、呋喃基和吡啶基;

z 选自氧、硫、碳-碳键,



20

其中 R 可以是芳基(具有 6-约 20 个碳原子例如苯基)或酰基(具有 2-约 20 个碳原子例如乙酰基或苯甲酰基),



25

其中 R_6 和 R_7 选自氢、具有 1-约 4 个碳原子的烷基、具有 2-约 4 个碳原子的链烯基;

m 是 0 或 1; 和

X 可以具有式 DQ_n ，其中 D 是元素周期表(化学文摘版)中 IB-VIII 族金属或 IIIA-VA 族准金属，Q 是卤原子，n 是 1-6 的整数。金属优选铜、锌、钛、钒、铬、镁、锰、铁、钴或镍，准金属优选硼、铝、镓、锡、砷和磷。卤原子 Q 优选氯或氟。合适阴离子的示例是： BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 $FeCl_4^-$ 、 $SnCl_5^-$ 、
 5 AsF_6^- 、 SbF_5OH^- 、 $SbCl_6^-$ 、 $GaCl_4^-$ 、 InF_4^- 、 ZrF_6^- 、 $B(C_6F_5)_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 等。阴离子优选 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_5OH^- 、 $SbCl_6^-$ 。阴离子更优选 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_5OH^- 。

可用作本发明催化剂和引发剂的阴离子部分的其他阴离子已经在美国专利 № 5, 554, 664 中进行了描述。所述阴离子可以大概分为氟化(包括高度氟化
 10 和全氟化)三烷基-或芳基磺酰甲基化物和相应的二烷基-或芳基磺酰亚胺，分别由式 I 和式 II 表示，下面分别简称为“甲基化物”和“亚胺”阴离子：



(I)



(II)

其中每个 R_f 都独立地选自高氟化或全氟化烷基或氟化芳基。当任意两个 R_f 基团组合连接起来形成桥时，甲基化物和亚胺也可以是环。

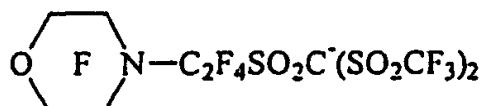
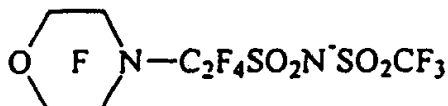
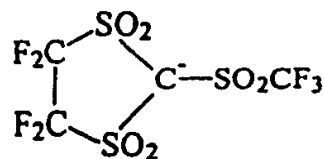
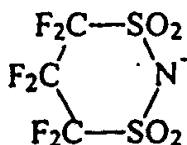
R_f 烷基链可以含有 1-20 个碳原子，优选 1-12 个碳原子。 R_f 烷基链可以是直链、支链或环，优选直链。杂原子或基团例如二价氧、三价氮或六价硫也可以插入主链，如本行业内众所周知的一样。当 R_f 是或含有环结构时，这种结构优选是 5 或 6 元环，其中 1 或 2 个可以是杂原子。烷基 R_f 也不含乙烯或其他碳-碳不饱和键，例如它是饱和的脂族、脂环或杂环基。“高氟化”指
 15 链上的氟化度足以使链具有与全氟化链相似的性能。更明确地说，高氟化烷基链上氢原子总数的一半以上都被氟原子取代。虽然氢原子仍可以保留在链上，但是优选所有氢原子都被氟原子代替，形成全氟烷基，而且优选至少一半被氟原子取代的以外的未被氟原子取代的氢原子，被溴和或氯取代。更优选的是，烷基上至少 2/3 的氢原子被氟原子取代，再优选至少 3/4 的氢原子
 20 被氟原子取代，最优选所有氢原子都被氟原子取代，形成全氟化的烷基。

式 I 和 II 的氟化芳基可以含有 6-22 个环碳原子，优选 6 个环碳原子，其中每个芳基的至少一个、优选至少两个环碳原子被氟原子取代或是高氟化或全氟化烷基，如上所述例如 CF_3 。

用于本发明的阴离子的例子包括：

30 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $(C_4F_9SO_2)_2N^-$ 、 $(C_8F_{17}SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、

$(C_4F_9SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2(C_4F_9SO_2)C^-$ 、 $(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N^-$ 、 $[(CF_3)_2NC_2F_4SO_2]_2N^-$ 、 $(CF_3)_2NC_2F_4SO_2C^-(SO_2CF_3)_2$ 、 $(3,5\text{-二}(CF_3)C_6H_3)SO_2N^-SO_2CF_3$ 等：



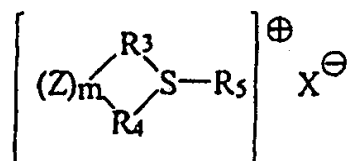
更优选的阴离子是式 I 描述的阴离子，其中 R_f 是具有 1-4 个碳原子的全氟烷基。

Ar_1 和 Ar_2 芳基可以任选含有一个或多个稠合苯并环(例如萘基、4 苯并噻吩基、二苯并噻吩基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基等)。如果需要，芳基也可以用一个或多个非碱性基团取代，条件是它们基本不与环氧化物和羟基官能团反应。

10 有用的芳族碘鎓配盐在美国专利 No 4, 256, 828 中有详细说明。

用于本发明的芳族碘鎓配盐仅对光谱中紫外光区敏感。但是，它们能够通过已知的可光解有机卤化合物的光敏剂从而对光谱的近紫外光和可见光范围敏感。示例的光敏剂包括芳族胺和着色的芳族多环烃，如美国专利 No 4, 250, 053 所述。

15 适于用于本发明的芳族硫配盐具有下述通式：



其中 R_3 、 R_4 和 R_5 可以相同或不同，条件是至少一个基团是芳基。这些基团可以选自具有 4-约 20 个碳原子的芳基部分(例如取代和未取代的苯基、噻吩基和呋喃基)，和具有 1-约 20 个碳原子的烷基。“烷基”一词包括取代的烷基(例如取代基如卤原子、羟基、烷氧基和芳基)。 R_3 、 R_4 和 R_5 优选每个都是芳基；

Z 、 m 和 X 的定义都如上述的碘鎓配盐所述。

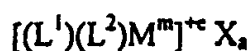
如果 R_3 、 R_4 或 R_5 是芳基，那么它可以任选含有一个或多个稠合苯并环(例如萘基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基等)。

如果需要，芳基也可以用一个或多个非碱性基团取代，条件是它们基本不与环氧化物和羟基官能团反应。

三芳基取代的盐例如六氟锑酸三苯基铊和六氟锑酸对-(苯基(苯硫基))二苯基铊是优选的铊盐。六氟锑酸三苯基铊(Ph_3SSbF_6)是最优选的催化剂。有用的铊盐在美国专利 No 4,256,828 中有更详细的说明。优选的碘铊是 Ar_2ISbF_6 (SarCat CD1012, 购自宾夕法尼亚州 Exton 的 Sartomer Company)。

用于本发明的芳族铊配盐仅在光谱的紫外光区内光敏感。但是，它们能够通过选出的光敏剂例如美国专利 No 4,256,828 和 4,250,053 所述从而对光谱的近紫外光和可见光范围敏感。

10 用于本发明的合适的可光敏的有机金属配盐包括美国专利 No 5,059,701、5,191,101 和 5,252,694 描述的那些盐。这些有机金属阳离子的盐具有下述通式：



其中 M^m 表示选自元素周期表第 IVB、VB、VIB、VIIB 和 VIII 的金属原子，优选 Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe 和 Co； L^1 表示贡献 π -电子的 0、一个或两个配体，它们可以相同或不同，选自取代和未取代非环和环状不饱和化合物和基团、取代和未取代碳环芳族和杂环芳族化合物，其中每个都能够为金属原子 M^m 的价电子层贡献 2-12 π -电子。 L^1 优选选自取代和未取代 η^3 -烯丙基、 η^5 -环戊二烯基、 η^7 -环庚三烯基化合物和 η^6 -芳族化合物，所述 η^6 -芳族化合物选自 η^6 -苯和取代的 η^6 -苯化合物(例如二甲苯)和具有 2-4 个稠合环的化合物，每个都能够为 M^m 的价电子层贡献 3-8 π -电子。 L^2 表示贡献偶数 σ -电子的 0 或 1-3 个配体，它们可以相同或不同，选自一氧化碳、亚硝铊离子、三苯基膦、三苯基铊化氢和磷、砷与铊的衍生物，条件是由 L^1 和 L^2 贡献给 M^m 的总电荷对配合物形成净残留正电荷 e ， e 是整数 1 或 2，是配合物阳离子的残留电荷。如上所述， X 是含卤原子的配合物阴离子， a 是 1 或 2，是中和配合物阳离子上电荷 e 的配合物阴离子数。

本发明中能够使用一定量的环氧树脂用的热活化固化剂(例如通过进入其中的化学反应而实现环氧化物的固化和交联的化合物)。这些固化剂优选在混合组分的温度下是热稳定的。

30 合适的热固化剂包括脂族和芳族伯胺和仲胺，例如二(4-氨基苯基)砒、

二(4-氨基苯基)醚和 2,2-二-(4-氨基苯基)丙烷;脂族和芳族叔胺,例如二甲基氨基丙基胺和吡啶;季铵盐尤其吡啶鎓盐例如六氟磷酸 N-甲基-4-甲基吡啶鎓;铊盐;苄二胺,例如美国专利 No. 4,684,678 所述的三氟化硼配合物如 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 和 $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_5\text{OH}$;咪唑,例如甲基咪唑;胍,例如己二胍(adipohydrazine);
 5 和胍,例如四甲基胍和双氰胺(氰基胍酰亚胺(cyanoguanimide),通常称为 DiCy)。

尤其能够用于本发明的其他高温环氧热催化剂包括简单的吡啶鎓、喹啉鎓、吲哚鎓、苯并噻唑鎓、烷基、芳基和烷芳基铵、铊和磷盐。它们是环氧在 250-350°C 温度范围内进行阳离子聚合的有效引发剂。有用的铵和磷盐在 PCT
 10 专利申请 W098/08906 中有描述。

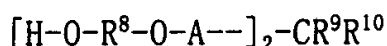
用于本发明的催化剂含量能够是 0.01-10%(重量),以环氧树脂组合物的总重量为基准,优选 0.01-5%(重量),最优选 0.5-3%(重量)。催化剂可以在高达约 150°C 温度下以粉状加入选出的环氧中。该操作不需溶剂。根据环氧/催化剂体系,加入时间能够在 10-20 分钟范围内。另外,催化剂也可以在熔
 15 融混合期间直接加入(甲基)丙烯酸酯/环氧混合物中。

另外,粘合剂组合物也可以含有多元醇。多元醇优选在固化条件下与环氧反应。优选调节多元醇,达到最佳固化速度和最终的粘合性能。多元醇相对于环氧组分的重量比可以为 5/95-40/60,优选 10/90-30/70。如果多元醇含量更高,固化材料会变得过软,会丧失良好的粘合性能。

20 这种多元醇的例子包括乙二醇、1,2-和 1,3-丙二醇、1,2-、1,3-、1,4-和 2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、1,4-二羟甲基环己烷(1,4-环己烷二甲醇)、2-甲基-1,3-丙二醇、二溴丁二醇、甘油、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,6-和 2,5-己二醇、1,12-十二烷二醇、1,12-和 1,18-十八烷二醇、2,2,4-和 2,4,4-三甲基-1,6-
 25 己二醇、环己烷-1,4-二醇、2,2-二-(4-羟基环己基)-丙烷、二-(4-羟基苯基)-甲烷、二-(4-羟基苯基)砜、1,4-二-(羟甲基)-苯、1,4-二羟基-苯、2,2-二-(4-羟基苯基)丙烷、1,4-二-(ω -羟基乙氧基)-苯、1,3-二-羟烷基乙内酰脲、三-羟烷基异氰脲酸酯和三-羟烷基-三唑烷(triazolidine)-3,5-二酮、三羟甲基乙烷、季戊四醇、对环己二醇、甘露醇、山梨糖醇、二甘醇、三甘醇、
 30 四甘醇、二丙二醇、高级聚丙二醇、高级聚乙二醇、高级聚丁二醇、4,4'-二羟基二苯基丙烷、二羟基甲基对苯二酚及其混合物。

较高分子量的多元醇包括分子量范围约为 200-20,000 聚环氧乙烷和聚环氧丙烷聚合物, 例如 Carbowax™ 系列的聚(环氧乙烷)化合物(购自康涅狄格州 Danbury 的 Union Carbide Corp.) 和购自密执安州 Midland 的 Dow Chemical Co. 的 Voranol™ 聚醚多元醇、分子量范围约为 200-5000 的己内酯多元醇例如 Tone™ 5 系列的多元醇(购自 Union Carbide)、分子量范围约为 200-4000 的聚(四亚甲基醚)二醇例如 Terethane™ 系列的多元醇(购自特拉华州 Wilmington 的杜邦公司)、羟基末端的聚丁二烯材料例如 Poly bd™ 系列的多元醇(购自宾夕法尼亚州 Philadelphia 的 Elf Atochem)、聚碳酸酯二醇例如 KM-10-1667™ 和 KM-10-1733™(购自马萨诸塞州 Peabody 的 Stahl USA)、聚氨酯二醇例如 K-flex 10 UD-320-100™(购自康涅狄格州 Norwalk 的 King Industries)、芳族聚醚多元醇例如 Synfac8024™(购自南卡罗来纳州 Spartanburg 的 Milliken Chemical) 和聚(四氢呋喃)/聚(碳酸酯)的无规共聚物例如 Poly THF™CD 系列多元醇(购自新泽西州的 Mount Olive 的 BASF Corporation)。优选的聚酯多元醇包括购自印第安纳州 Elkhart 的 Bayer 的 Desmophen™ 系列。优选的丙烯酸类多元醇 15 是 Joncryl™587, 购自威斯康星州 Racine 的 S.C. Johnson & Son Inc.。

另一组优选的多元醇由羟烷基化的双酚衍生物组成。该组中的优选多元醇具有下述通式:



其中 R^8 是含有 1-10 个碳原子的直链或支链或环状亚烷基(例如亚甲基、亚乙基、亚丁基、亚癸基), 或含有 7-14 个碳原子的芳基亚烷基(例如苯亚甲基、1,2-二苯基亚乙基、苯亚乙基); R^9 和 R^{10} 可以各自是烷基、芳烷基、环烷基、烷芳基或 1 至约 30 个碳原子的芳基(优选甲基、乙基和三氟甲基)而且没有或有 1 至约 10 个杂原子, R^9 和 R^{10} 能够共同含有亚烷基、环亚烷基、亚芳基、含有 2 至约 660 个碳原子而且没有或有 1 至约 10 个杂原子的烷基亚芳基或芳基亚烷基。 25

A 能够是取代或未取代的亚芳基, 优选含有 6 至约 12 个碳原子, 最优选对-亚苯基、邻-亚苯基或二甲基萘。

优选的羟烷基化的双酚具体包括 9,9-二-4-(2-羟基乙氧基苯基)芴(即芴酮的羟乙基化双酚)、2,2-二-4-(2-羟基乙氧基苯基)丁烷(即 2-丁酮的羟乙基化双酚)、2,2-二-4-(2-羟基乙氧基苯基)六氟丙烷(即羟乙基化双酚 F)、1,2-二-4-(2-羟基乙氧基苯基)丙烷、2,2-二-4-(2-羟基乙氧基苯基)降冰片烷、2,2- 30

二-4-(2-羟基乙氧基苯基)-5,6-环戊基降冰片烷和 1,1-二-4-(2-羟基乙氧基苯基)环己烷。

这种多元醇的优选例子是二甘醇、三甘醇、二丙二醇、三丙二醇、二丁二醇、1,4-二-(2-羟基乙氧基)环己烷、1,4-二-(2-羟基乙氧基甲基)环己烷、
5 1,4-二-(2-羟基乙氧基)苯、4,4'-二-(2-羟基乙氧基)-二苯基甲烷、-2-二苯基-丙烷、-二苯基醚、-二苯基砜、-二苯基酮和-二苯基环己烷。

最优选聚醚多元醇、聚酯多元醇和羟基末端的聚丁二烯多元醇。

(甲基)丙烯酸酯三元共聚物、环氧树脂组分、环氧固化剂和任选的多元醇可以通过任何合适的方法并以任何合适的次序进行混合。混合可以由连续
10 法或间歇法进行。当使用光催化剂时，环氧官能材料与催化剂的混合应当在降低照明的条件下进行。在该情形下，有利的是可以在加入催化剂之前混合其他组分。混合可以在任何合适的温度下进行，但是在高温下进行更容易。在一些情形下，可以优选使用机械混合器例如 Brabender 密炼机(新泽西州 South Hackensack 的 C.W.Brabender Instruments Inc.)混合 3-30 分钟。

15 本发明的粘合剂可以是液体或固体，但是优选具有可进行涂布或注射的粘度、一般为 10,000-100,000 厘泊的粘性液体。固化之前，本发明的粘合剂宜具有足够的粘性以用作压敏粘合剂。固化可以在粘合之前或之后，通过施加热或辐射包括紫外光、可见光或其他电磁辐射或暴露于电子束或上述任意的组合使粘合剂活化而引发。接着，可以使固化进行至结束。优选粘合后施
20 加热，以促进固化完全。固化时，本发明粘合剂优选硬化至结构粘合剂粘结。

可以使用其他配料和辅料以赋予粘合剂以性能或对之改性。组合物优选含有不超过 50%(重量)辅料，例如单体和多官能丙烯酸酯、反应稀释剂即单环氧化物、赋予柔韧性的增塑剂和油、填料(即玻璃或塑料泡、金属氧化物、陶瓷和矿物质例如滑石粉、粘土、氧化硅、硅酸盐等)、增韧剂即弹性颗粒的不
25 相容分散体、热塑性和增粘树脂、溶剂、稳定剂、颜料、染料和改善形成的初粘合强度、柔性、韧性粘合等的粘合促进剂例如硅烷。辅料的加入量应当不会损害本发明的性能。

本发明可用作自固定粘合剂的组分。

本发明的目的和优点可进一步由下述实施例进行说明，但是在这些实施
30 例中示出的具体材料及其含量以及其他条件和细节，不应当不适当地理解为限制本发明。

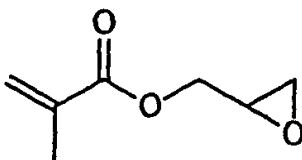
实施例

试剂

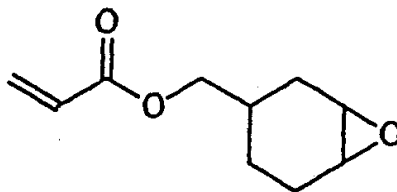
除非另有说明，所有的化学品和试剂都从威斯康星州的 Milwaukee 的 Aldrich Chemical Co. 得到或买到。

5 使用下述化学品和试剂：

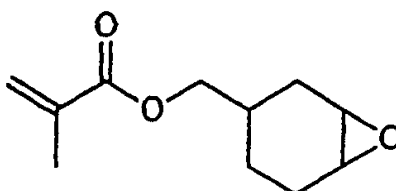
GMA：甲基丙烯酸缩水甘油酯



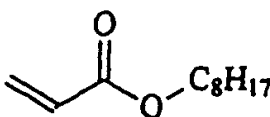
A-200：丙烯酸 3,4-环氧环己基甲酯



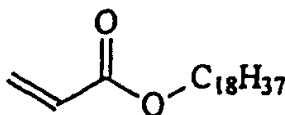
10 M-100：甲基丙烯酸 3,4-环氧环己基甲酯



IOA：丙烯酸异辛酯

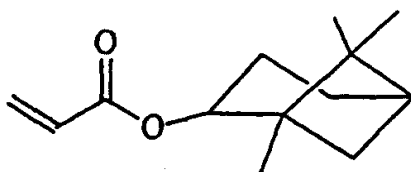


ODA：丙烯酸十八烷基酯

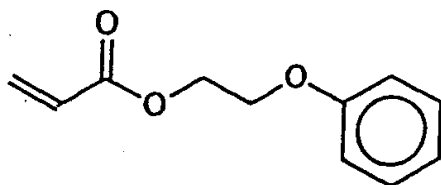


15

IBOA：丙烯酸异冰片酯

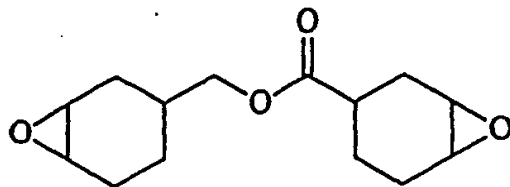


PhEA：丙烯酸 2-苯氧基乙酯



ERL 4221 & UVR-6110

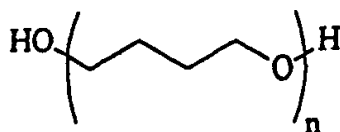
3', 4'-环氧环己烷羧酸 3, 4-环氧环己基甲酯



5 Epon 828: 双酚 A 的二缩水甘油醚



Poly THF:



10 CyclomerTMA-200(基本是丙烯酸 3, 4-环氧环己基甲酯), 购自日本 Osaka 的 Daicel Chemical Industries Ltd.;

CyclomerTMM-100(基本是甲基丙烯酸 3, 4-环氧环己基甲酯), 购自 Daicel;

IBOA(丙烯酸异冰片酯)购自宾夕法尼亚州 Exton 的 Sartomer Company;

PEA(丙烯酸 2-苯氧基乙酯)购自宾夕法尼亚州 Exton 的 Sartomer Company;

15 Poly THF 以各种平均分子量成分购自新泽西州 Mount Olive 的 BASF Corp.;

Epon 828(双酚 A 的二缩水甘油醚)购自得克萨斯州 Houston 的 Shell Chemical Co.;

20 ERL 4221(基本是 3', 4'-环氧环己烷羧酸 3, 4-环氧环己基甲酯)购自康涅狄格州 Danbury 的 Union Carbide Corp.;

UVR-6110(基本是 3', 4'-环氧环己烷羧酸 3, 4-环氧环己基甲酯)购自 Union Carbide Corp.;

IOTG(硫代乙醇酸异辛酯)购自佛罗里达州 Boca Raton 的 WR Grace.

使用两种环氧光催化剂体系，商品名为 S-cat 和 CD1012。S-cat 是 Ph_3SSbF_6 ，它的制备如 PCT 专利申请 N^oW098/08906 中实施例 2 所述。S-cat 可以由光、热或两者激活。本文所使用的 CD1012 是 SarCat CD1012(Ph_2ISbF_6 ，购自宾夕法尼亚州 Exton 的 Sartomer Co. Inc.)、敏化剂(樟脑醌，购自 Aldrich)和供体 EDMAB(对-二甲基氨基苯甲酸乙酯，购自 Aldrich)的混合物。这三种成分以 1.5/0.5/0.5 的重量比进行混合，如 PCT 专利申请 N^oW098/47046 尤其实施例 8 所述。

粘合剂的配制

10 丙烯酸酯三元共聚物由下述方法 A 或 B 制备：

在方法 A 中，混合丙烯酸酯单体，并在装有磁性搅拌棒和搅拌器和供应干燥氮气流装置的三颈烧瓶中，将 100 份(重量)混合物溶解于 400 份(重量)乙酸丁酯。充氮气下搅拌混合物时，加入 0.25%(重量)AIBN 作为热自由基引发剂。室温下搅拌混合物 1 小时，接着在 65-70℃下搅拌通宵。冷却至室温后，
15 加入过量甲醇使形成的粘性溶液凝结，真空干燥固态残留物。

在方法 B 中，混合丙烯酸酯单体，并在密封瓶中将混合物溶解于等份(重量)乙酸乙酯中，用 0.5%AIBN 作为自由基热引发剂和约 1%(重量)IOTG 作为链转移剂以控制分子量。在耐洗试验器中在 55-60℃振荡瓶 24 小时。采用旋转蒸发器(rotovap)脱除乙酸乙酯，来纯化形成的产物，接着在真空烘箱中 90℃
20 通宵加热，脱除任何残留溶剂和单体。

丙烯酸酯/环氧粘合剂组合物由下述方法 C、D 或 E 制备：

在方法 C 中，通过使用气压搅拌器在 180℃下混合丙烯酸酯三元共聚物、环氧树脂和光催化剂体系达 3 分钟，来混合高含量环氧树脂混合物。

在方法 D 中，通过在装有西格玛叶片的 Brabender 密炼机(新泽西州 South Hackensack 的 C.W.Brabender Instruments Inc.)中 100℃混合丙烯酸酯三元共聚物、环氧树脂和光催化剂体系达 5 分钟，来混合环氧树脂含量较低的混合物。
25

在方法 E 中，在略微高的温度约 60℃下手工混合丙烯酸酯三元共聚物、环氧树脂和任何要加入的多元醇(Poly THF250)，并冷却至室温。接着，在暗
30 室中，加入光催化剂体系并手工混合。

表 I 示出了这样制成的粘合剂组合物：将 X%(重量)示出的环氧树脂与

Y%(重量)丙烯酸类三元共聚物根据上述方法 A、B、C、D 和 E 混合，所述丙烯酸类三元共聚物由 J%(重量)示出的环氧官能单体、K%(重量)示出的增粘剂单体和 L%(重量)示出的相容剂单体的混合物制成。实施例编号后附 C 的是对比例。

表 1

实施例 编号	方法	Y%	J%	环氧 单体	K%	增粘剂 单体	L%	相容剂 单体	X%	环氧	催化 剂	多元醇 %
1C	A, D	80	20	GMA	80	ODA	-	-	20	828	S-cat	-
2C	A, C	50	20	GMA	80	ODA	-	-	50	828	S-cat	-
3C	A, C	20	20	GMA	80	ODA	-	-	80	828	S-cat	-
4C	A, D	80	20	GMA	80	ODA	-	-	20	4221	S-cat	-
5C	A, C	50	20	GMA	80	ODA	-	-	50	4221	S-cat	-
6C	A, C	20	20	GMA	80	ODA	-	-	80	4221	S-cat	-
7	A, D	100	10	GMA	70	IOA	20	PEA	-	-	S-cat	-
8	A, D	80	10	GMA	70	IOA	20	PEA	20	828	S-cat	-
9	A, C	50	10	GMA	70	IOA	20	PEA	50	828	S-cat	-
10	A, C	20	10	GMA	70	IOA	20	PEA	80	828	S-cat	-
11	A, D	80	10	GMA	70	IOA	20	PEA	20	4221	S-cat	-
12	A, C	50	10	GMA	70	IOA	20	PEA	50	4221	S-cat	-
13	A, C	20	10	GMA	70	IOA	20	PEA	80	4221	S-cat	-
14	A, C	50	10	GMA	70	IOA	20	PEA	50	828	S-cat	-
15	A, C	50	10	GMA	70	IOA	20	PEA	50	4221	S-cat	-

观测和结果

样品 1-13 混合后在固化之前和之后观察的结果如表 II 所示。将少量混合物铺展在铝试片上并加热到 180℃，之后，距离 1 厘米暴露于 Sylvania 350 黑光灯泡达 5 分钟。

5

表 II

实施例编号	固化前的观察结果	固化后的观测结果
1C	黄白色固体	均匀固体，几乎无粘合性
2C	白色软固体	不均匀固体，粘合性低
3C	两层	不均匀固体，粘合性较高
4C	白色固体	均匀固体，粘合性较高
5C	白色软固体	均匀固体，脆，粘合性较高
6C	不均匀	黄色固体，脆，粘合性低
7	白色凝胶	褐色固体，粘合性低
8	白色凝胶	不均匀固体，粘合性较高
9	不太均匀的凝胶	不均匀固体，粘合性较高
10	不均匀	不均匀固体，粘合性较高
11	透明凝胶	透明固体，粘合性高
12	透明稠液体	透明固体，粘合性高
13	透明液体	黄色固体，粘合性低

比较对比例 1C-3C 与实施例 8-10 和对比例 4C-6C 与实施例 11-13，结果说明，使用由相容性单体制成的本发明丙烯酸酯，即使环氧树脂含量高达 80%(对比例 6C 和 13)，也能形成更均匀的粘合剂。

实施例 10 和 12 以下述方式测试搭接剪切强度：将每种材料少量施加到十个 127×25×0.64 毫米铝试片的最后 2.54 厘米上。在距离 1 厘米处用 Sylvania 350 黑光的紫外光照射试片达 10 秒。然后，立刻将两个试片头对头放在一起，并用耐热带包(明尼苏达州 St. Paul 的 3M 公司的 5409 型 PTFE 挤出膜带)起来。在 200℃用最小的压力压样品 5 分钟。接着使用夹距为 5.08 厘米、十字头速度为 5.08 厘米/分钟的 1122 型 Instron 拉伸测试机(伊利诺斯州 Park Ridge 的 Instron Corp.)测试剪切样品的粘合性。室温下对每个样品

测试 5 次，实施例 10 和 12 的搭接剪切粘合力分别为 3643kPa 和 1001kPa。

- 实施例 14 和 15 对铜、钢和具有规定量的 MP404 油(密执安州 Madison Heights 的 Henkel Surface Technologies)薄涂层的钢的粘合性测试结果如表 III 所示。按照规定，将粘合剂的薄膜放到基材上并加热或在室温下放置，
- 5 然后距离 1 厘米暴露于 Sylvania 350 黑光灯泡的紫外光达 5 分钟。在带油钢基材的情形下，固化之前使粘合剂放置所规定的静置时间。

表 III

实施例	基材	油 (mg/cm ²)	静置时间 (min)	固化温度 (°C)	粘合性
14	铜	0	NA	230	高
15	铜	0	NA	230	高
14	钢	0	NA	230	高
15	钢	0	NA	230	高
14	带油钢	0. 16	5	250	良好
15	带油钢	0. 16	5	250	良好
14	带油钢	0. 23	10	室温	良好
15	带油钢	0. 23	10	室温	良好
14	带油钢	0. 27	5	室温	良好
15	带油钢	0. 27	5	室温	良好
14	带油钢	0. 36	10	275	高
15	带油钢	0. 36	10	275	较低

- 10 实施例 16-25 的配制物的相容性观测结果如下所述：在 121°C 下将丙烯酸酯和环氧树脂组分手工混合直至混合良好。目力观测该混合物，并评出等级 1-5，1 表示透明，5 表示整体相分离。实施例 16、17、19、20 和 22-25 的配制物，都含有本发明的三元共聚物，它们为等级 1(透明)。对比例 18C 的配制物为等级 5(整体相分离)。观测结果如表 IV 所示。

表 IV

实施例	相容性	曝光时间 (sec)	膜性能 粘性/韧性
16	1	60	优
17	1	60	优
18C	5	60	湿/差
19	1	60	良/中
20	1	60	良/中
21C	2(模糊)	60	良/差(蜡状)
22	1	40	差/良
23	1	60	良/中(软)
24	1	50	优
25	1	50	优

实施例 16-23 的粘度、静负荷和搭接剪切强度(OLSS)的测试结果如表 V 所示。

- 5 使用具有直立转轴(helopathic spindle)的 Brookfield 粘度计(DV-1 型, 马萨诸塞州 Stouton 的 Brookfield Engineering Laboratories Inc.,)测量粘度。

静负荷以下述方式测试: 将 0.125 毫米的实施例粘合剂膜覆到擦有甲基乙基酮(MEK)的 2.54×10.16 厘米冷轧钢(CRS)基材的 6.45 厘米^2 的面积上。

- 10 采用卤光灯源将膜曝光达 60 秒。使之敞开 1 分钟, 接着, 将宽 2.54 厘米的有底涂层的聚酯膜用手压用力粘到激活的粘合剂上。静置粘合 5 分钟, 接着从结构上悬挂 100 克重量。记录分离的时间和任何蠕变距离。

采用实施例的粘合剂制备搭接剪切粘合, 以进行采用冷轧钢(CRS)和酸浸蚀铝(AEA)两种基材的测试。在擦有 MEK 的基材上制备 3.23 厘米^2 CRS 粘合。

- 15 向每个基材上涂布 0.125 毫米粘合剂, 光激活膜达 60 秒, 从而制成 2 面粘合, 敞开 1 分钟, 接着粘合膜并固定。对酸浸蚀铝基材实施同样的粘合步骤, 除了省去了擦 MEK 的步骤。如表 V 所述, 使粘合固化。采用 Sintec. (北卡罗来纳州 Cary 的 MTS Systems Corp. Sintec 分部)的拉伸测试仪器室温测试搭接剪切强度。

表 V

实 施 例	粘度 (cps)	静负荷 (min)	CRS 上的 OLSS 室温下 7 天固化 (kPa)	CRS 上的 OLSS 80°C 14 小 时固化 (kPa)	AEA 上的 OLSS 室温下 7 天固化 (kPa)	AEA 上的 OLSS 80°C 14 小时固 化或*121°C 100 分钟固化 (kPa)
16	60,000	>60	3172	6412	3447	8274
17	1650000	>60		4640		
19	30000	7	193	1937		
20	50000	6	483	1317		
21C	50000	>60		3454		
22	5700	30		4061		
23	720000	25		2792		
24	20000	>60		8963	8274	10342 14479*
25	9000	>60		5516	6895	

在不脱离本发明范围和原理情形下，本行业内的技术人员会明白本发明
5 的各种改进和改变，而且应当明白本发明不受限于上述说明性的实施方式。