



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117165190 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 05

(21) 申请号 202311144400.5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2016.10.07

C09J 4/06 (2006.01)

(30) 优先权数据

C09J 4/02 (2006.01)

62/238,264 2015.10.07 US

C09J 153/00 (2006.01)

15/270,541 2016.09.20 US

(62) 分案原申请数据

201680058306.X 2016.10.07

(71) 申请人 伊利诺斯工具制品有限公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 丹尼尔·K·多伊 加缪·翁

维金·李 彼得·A·卡尔巴特

弗兰克·赵

(74) 专利代理机构 上海脱颖律师事务所 31259

专利代理师 脱颖

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

具有修复-再加工能力的粘合剂组合物

(57) 摘要

提供了一种粘合剂组合物,其包含以占粘合剂体系的大于或等于30总重量百分比存在的嵌段共聚物,该嵌段共聚物包含高玻璃化转变温度亚单元Y和Y',所述亚单元Y和Y'各自具有从70℃到130℃的高玻璃化转变温度,在所述高玻璃化转变温度丙烯酸酯亚单元中间具有低玻璃化转变温度亚单元Z以定义Y-Z-Y'结构,所述亚单元Z具有从-100℃到10℃的低玻璃化转变温度。所述三元嵌段共聚物溶于自由基可固化的单体中。过氧化物或氢过氧化物自由基引发剂与磺酰氯、二氢吡啶和铜盐或钼盐一起存在。通过在70℃或更高的温度下加热固化的粘合剂,所述粘合剂易于被除去、修复或再加工。

1. 一种粘合剂组合物, 包含:

以大于或等于30总重量百分比存在的线性三元嵌段共聚物, 所述线性三元嵌段共聚物包含高玻璃化转变温度亚单元Y和Y', 所述亚单元Y和Y' 各自具有从70°C到130°C的高玻璃化转变温度, 在所述高玻璃化转变温度亚单元中间具有低玻璃化转变温度亚单元Z以定义Y-Z-Y' 结构, 所述亚单元Z具有从-100°C到10°C的低玻璃化转变温度;

自由基条件下可固化的单体, 所述线性三元嵌段共聚物溶于单体和交联剂中; 以及
氢过氧化物和/或过酸酯自由基引发剂; 以及
酰氯和抗氧化剂抑制剂;

其中所述亚单元Y和Y' 均为甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸酯和乙烯基芳香族中的一种或更多种; 并且所述亚单元Z为以下物质中的一种或更多种: 甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸正庚酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸正壬酯中、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸降冰片酯、丙烯酸异壬酯、乙烯基酯、乙烯基醚、乙烯基卤化物和亚乙烯基卤化物、或聚异戊二烯、或聚丙烯酸丁酯、或聚乙烯丁烯、或聚硅氧烷。

2. 一种粘合剂组合物, 包括:

以48.28至60之间的总重量百分比存在的线性三元嵌段共聚物, 所述线性三元嵌段共聚物包含高玻璃化转变温度亚单元Y和Y', 所述亚单元Y和Y' 各自具有从70°C到130°C的高玻璃化转变温度, 在所述高玻璃化转变温度丙烯酸酯亚单元中间具有低玻璃化转变温度亚单元Z以定义Y-Z-Y' 结构, 所述亚单元Z具有从-100°C到10°C的低玻璃化转变温度;

自由基条件下可固化的单体, 所述线性三元嵌段共聚物溶于单体和交联剂中; 以及
氢过氧化物和/或过酸酯自由基引发剂; 以及酰氯和抗氧化剂抑制剂。

3. 根据权利要求1或2所述的粘合剂组合物, 其中所述线性三元嵌段共聚物具有聚(丙烯酸酯)-聚(丙烯酸丁酯)-聚(丙烯酸酯)结构, 其中所述丙烯酸酯为甲基丙烯酸甲酯。

4. 根据权利要求1或2所述的粘合剂组合物, 其中所述线性三元嵌段共聚物具有聚(丙烯酸酯)-聚(硅氧烷)-聚(丙烯酸酯)结构。

5. 根据权利要求1或2所述的粘合剂组合物, 其中所述线性三元嵌段共聚物具有苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯结构和小于100,000道尔顿的数均分子量, 且所述苯乙烯部分大于38%且小于46%。

6. 根据权利要求1或2所述的粘合剂组合物, 其中所述亚单元Y和Y' 具有相同的链长。

7. 根据权利要求1或2所述的粘合剂组合物, 其中所述亚单元Y和Y' 具有相同的化学结构。

8. 根据权利要求2所述的粘合剂组合物, 其中所述亚单元Y和Y' 各自主要为以下单体中的一种或更多种: 甲基丙烯酸甲酯、乙烯基芳香族、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯或其任意混合物。

9. 根据权利要求8所述的粘合剂组合物, 其中所述乙烯基芳香族为以下物质中的一种或更多种: 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、p-甲氧基苯乙烯或其任意混合物。

10. 根据权利要求3所述的粘合剂组合物, 其中所述线性三元嵌段共聚物在每个情况下为丙烯酸酯类, 是丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸酯、三丙烯酸酯、三

甲基丙烯酸酯和四丙烯酸酯中的一种。

11. 根据权利要求2所述的粘合剂组合物, 其中所述亚单元Z主要为一种或更多种具有C₄-C₉烷基侧链的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯Z单体、乙烯基单体或其任意混合物。

12. 根据权利要求11所述的粘合剂组合物, 其中所述Z单体为以下物质中的一种或更多种: 甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸正庚酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸正壬酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸降冰片酯、丙烯酸异降冰片酯、乙酸乙烯酯、乙烯基甲酰胺、乙烯基吡啶、乙基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、丙烯腈和乙烯基硅氧烷。

13. 根据权利要求1或2所述的粘合剂组合物, 其中所述单体为甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯中的至少一种, 例如甲基丙烯酸四氢糠酯 (THFMA)、混合的丙烯酸辛酯和丙烯酸癸酯 (ODA)、丙烯酸异癸酯 (IDA)、甲基丙烯酸癸酯、丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸月桂酯 (LMA)、丙烯酸异冰片酯 (IBOA) 和丙烯酸四氢糠酯 (THFA)。

14. 根据权利要求1或2所述的粘合剂组合物, 其中所述线性三元嵌段共聚物、所述单体、所述自由基引发剂、以及所述酰氯或吡啶总体上具有小于60,000厘泊的粘度。

15. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物, 其中所述线性三元嵌段共聚物具有苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯结构以及小于100,000道尔顿的数均分子量和大于38%且小于46%的苯乙烯含量。

16. 根据权利要求1或2所述的粘合剂组合物, 进一步包含磺酰氯官能或双官能成分。

17. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物, 包含铜络合的染料或颜料。

18. 一种制品, 包含:

第一基材, 所述第一基材为光学透明玻璃、油墨玻璃或夹层玻璃中的一种;

第二基材, 所述第二基材为铝、PC-ABS合金或镁-铝合金中的一种; 以及

粘合剂, 所述粘合剂由根据权利要求1到16中任一项所述的粘合剂组合物固化形成并将所述第一基材与所述第二基材粘结。

19. 一种将第一基材粘结到第二基材的方法, 包括:

将根据权利要求1到16中任一项所述的粘合剂组合物以珠粒或线涂覆到所述第一基材; 以及

将所述第二基材与所述珠粒或线接触; 和

容许足够的时间以使所述珠粒或线固化, 从而将所述第一基材粘结到所述第二基材。

20. 根据权利要求19所述的方法, 其中所述粘合剂组合物是光学透明的, 并且所述方法进一步包括将所述珠粒或线加热到大于70°C的温度, 然后将所述第一基材或所述第二基材中的一个重定位, 在去除固化的粘合剂珠粒后重新涂覆粘合剂。

21. 根据权利要求19所述的方法, 其中所述第一基材或所述第二基材中的至少一个为镁-铝合金、聚酰胺-6,6、聚酰胺合金、聚酰胺-4,10合金、10%-50%玻璃填充聚酰胺、铝、聚碳酸酯 (PC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS)、PC-ABS合金、PC-苯乙烯-丙烯腈合金、涂油墨玻璃以及聚对苯二甲酸乙二醇酯或经涂覆的油墨玻璃。

具有修复-再加工能力的粘合剂组合物

[0001] 本申请是申请日为2016年10月7日、国际申请号为PCT/US2016/055975、国家申请号为201680058306.X、发明名称为“具有修复-再加工能力的粘合剂组合物”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明总体上涉及一种粘合剂组合物,具体涉及具有被修复或再加工能力的此种组合物,从而在电子组装件方面存在着特定的实用性。

[0003] 发明背景

[0004] 众所周知结构粘合剂用于粘结基材组合,例如金属-与-金属、金属-与-塑料和塑料-与-塑料。结构粘合剂获得了巨大的成功,这是由于与铆钉或熔融粘结相比其易于应用且粘结力分布均匀。此外,结构粘合剂可形成对抗外部环境作用(例如水和灰尘)的屏障,从而保护包装内容物。

[0005] 对于结构粘合剂关于高温性能和良好耐用性的大部分有吸引力的方面,所产生的结构粘结的刚性对于某些应用会产生一些问题。与粘结刚性相关的普遍问题包括应力不均匀,以及在去除粘合剂时破坏基材和部件。

[0006] 如果存在具有去除、修复、重定位或应力调和(stress temper)的再加工能力同时保持结构粘合剂有吸引力的方面的粘合剂,那么便会克服结构粘合剂的许多现存问题。因此,电子产品中对这种结构粘合剂存在需求,以减少昂贵的部件修理,例如显示屏。本发明还容许重复使用昂贵的玻璃油墨(ink glass)和LCD模块。

发明内容

[0007] 提供了一种粘合剂组合物,其包含以大于或等于35总重量百分比存在的嵌段共聚物,该嵌段共聚物包含高玻璃化转变温度亚单元Y和Y',所述亚单元Y和Y'各自具有从70°C到130°C的高玻璃化转变温度,在所述高玻璃化转变温度丙烯酸酯亚单元中间具有低玻璃化转变温度亚单元Z以定义Y-Z-Y'结构,所述亚单元Z具有从-100°C到10°C的低玻璃化转变温度。将嵌段共聚物溶于在自由基聚合下可固化的单体溶液或基质中。过氧化物或氢过氧化物自由基引发剂与低分子量酰氯、吡啶和金属络合物组合存在,以便快速固化。

[0008] 提供了试剂盒,其包括作为储存稳定的双部分包裹的粘合剂组合物,以及使用其形成粘合剂的说明书。还提供了将第一基材与第二基材粘结的方法,其包括将以上粘合剂组合物作为珠粒或线涂覆到第一基材,使第二基材与该珠粒或线接触,并使组合物得以固化。通过将固化的粘合剂加热到70°C和更高,所述粘合剂易于被除去、修复或再加工。

具体实施方式

[0009] 提供了可再加工的1-10分钟快速固化的弹性体粘合剂,其具有在厚度从0.075毫米(mm)到大于10mm的细粘结线(bond-line)和粗粘结线中固化的能力。本发明在各种环境中具有应用,在该环境中期望带有具有再加工或修复能力的结构性能,从而结构上不是固

定不变的,示例说明性地包括电子设备例如触摸面板显示器、笔记本电脑、计算机和显示监视器、手机、GPS、电子表和电器设备触摸面板屏。

[0010] 在一些本发明实施例中,提供了一种粘合剂,其在从1到10分钟快速固化时间内固化,并具有高达30分钟的能力,还具有以下特征:QUV颜色稳定性、透明和耐候性。尽管大部分常规结构粘合剂实现永久性粘合或内聚破坏,其主要是具有高拉伸和高撕裂或内聚性的溶液弹性体。本发明使用具有 $>8\text{MPa}$ 的弹性体拉伸的高溶液共混物,并针对填缝用途任选地使用具有高拉伸等级的共混物,以提供更高的弹性应变韧性。由于这些特性,在一些本发明实施例中提供了一种粘合剂,其可用于粘结用于各种应用的组装件,该组装件示例说明性地包括智能电话或手机、GPS、笔记本包和外壳、HVAC装置,以及需要粘结后修复能力或再加工选项的其他工业品和消费品。

[0011] 应当理解,在提供值的范围的情况下,例如关于组合物组分的重量百分比范围,所述范围旨在不仅包括所述范围的端点值,还包括明确包括在所述范围内并且数字的末位有效数字有所变化的所述范围的中间值。举例来说,所提及的从1到4的范围旨在包括1-2、1-3、2-4、3-4和1-4。

[0012] 一种粘合剂组合物对各种基材具有粘合特性,可被形成以固化为光学透明的粘结,并且在 70°C 或 70°C 以上从基材清洁地去除的基础上具有可再加工能力和修复能力,以及通过三天高湿度老化测试,对各种基材保持 $>90\%$ 的粘结。本发明的粘合剂组合物包含以大于或等于35总重量百分比存在的线性嵌段共聚物,其具有Y-Z-Y'结构,其中高玻璃化转变温度亚单元Y和Y'各自具有从 70°C 到 130°C 的高玻璃化转变温度,亚单元Z具有从 -100°C 到 $+10^{\circ}\text{C}$ 的低玻璃化转变温度(T_g)。使线性三元嵌段共聚物溶于在自由基条件下可固化的单体中,并通过固化的物理特性确认为聚合物溶液而不是悬浮液。在过氧化物或氢过氧化物自由基引发剂以及酰氯(分子量小于1000道尔顿)、吡啶和金属络合物的存在下,粘合剂组合物固化为具有以上特性的粘合剂,并通过以本领域的常规方式调节这些组分的量在这些特性内进行改变。

[0013] 形成具有Y-Z-Y'结构的三元嵌段共聚物,以使得Y和Y'具有相同的化学结构,或者它们之间在链长、化学结构或链长和化学结构两方面有所不同。在某些本发明实施例中,为了相容性和粘附力共聚物具有丙烯酸末端官能团。还应理解,存在附加的端部嵌段亚单元,存在中间亚单元,或者端部嵌段亚单元和中间亚单元均存在,条件是这种附加的亚单元被限制到占嵌段共聚物数均分子量的 >20 到 <70 百分比。在一些本发明实施例中,三元嵌段共聚物为线性嵌段共聚物。在某些本发明实施例中,星形三元嵌段共聚物被用来相对于线性三元嵌段共聚物改进耐热性。

[0014] 亚单元Y和Y'各自主要由一种或更多种以下单体构成:甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、乙烯基芳香族、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯或其任意混合物,例如Y-Z-X,只要Y和Y'中的每个亚单元具有从 70°C 到 130°C 的亚单元玻璃化转变温度。X为以上所列单体。在本文中在亚单元Y或Y'中可使用的乙烯基芳香族示例说明性地包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和p-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、及其任意混合物。在一些本发明实施例中,存在单体以形成均聚物,所述均聚物测量的玻璃化转变温度为从 70°C 到 130°C ,为聚苯乙烯或聚(甲基丙烯酸甲酯)。

[0015] 在一些本发明实施例中,单体的甲基丙烯酸酯部分示例说明性地包括 α,β -烯键式

不饱和羧酸与 C_1 - C_{20} 链烷醇的酯,或者 C_3 - C_8 二羧酸与具有1到12个碳原子的 C_1 - C_{20} 链烷醇的酯。此外,亚单元Y或Y'中可使用的甲基丙烯酸酯示例说明性地包括丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸正庚酯、甲基丙烯酸乙基戊酯、甲基丙烯酸2-甲基庚酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸正壬酯、甲基丙烯酸异壬酯、甲基丙烯酸正癸酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸十二烷酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十三烷酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸缩水甘油基酯、巴豆酸烷基酯、乙酸乙烯酯、马来酸二正丁酯、马来酸二辛酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基丙酯、甲基丙烯酸羟基乙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸-2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸-2-甲氧基酯、甲基丙烯酸-2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸-2-丙基庚酯、甲基丙烯酸-2-苯氧基乙酯、甲基丙烯酸异冰片酯、己内酯甲基丙烯酸酯(caprolactone methacrylate)、聚单甲基丙烯酸丙二醇酯、聚甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸-2,3-二(乙酰乙酰氧基)丙酯、甲基丙烯酸羟基丙酯、甲基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(methylpolyglycol methacrylate)、甲基丙烯酸-3,4-环氧环己基甲酯、二甲基丙烯酸-1,6-己二醇酯、二甲基丙烯酸-1,4丁二醇酯及其任意混合物。应理解,通过添加在亚单元Z中占主导地位的单体,亚单元Y或Y'的玻璃化转变温度被降低以得到玻璃化转变点或更多。

[0016] 线性嵌段共聚物的Z亚单元主要从具有 C_4 - C_9 烷基侧链的甲基丙烯酸酯单体、乙烯基单体、大分子单体或其任意混合物形成,从而产生从 -60°C 到 10°C 的Z亚单元玻璃化转变温度,在本发明的其他实施例中产生从 -100°C 到 10°C 的Z亚单元玻璃化转变温度。形成亚单元Z的单体示例说明性地包括:甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸正庚酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸正壬酯;其支化异构体,例如丙烯酸-2-乙基己酯和丙烯酸异辛酯;以及环状单体,例如丙烯酸环己酯、丙烯酸降冰片酯和丙烯酸异降冰片酯。本文中可使用的乙烯基单体示例说明性地包括乙烯基酯、乙烯基醚、卤代乙烯、偏二卤代乙烯,还包括环乙烯基(cycloviny1)化合物和其中杂原子为N、O或S的杂环乙烯基化合物。本文中可使用的特定乙烯基单体示例说明性地包括乙酸乙烯酯、乙烯基甲酰胺、乙烯基吡啶、乙基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、氯乙烯、偏二氯乙烯、丙烯腈、及其任意混合物。

[0017] 本文中可使用的Z亚单元大分子单体示例说明性地包括聚合的单体,该聚合的单体保留有足以在亚单元Y和Y'处与其连接的可聚合部分。在可聚合部分位于末端的情况下,产生线性共聚物。适合与亚单元Y和Y'键合的部分包括甲基丙烯酸、丙烯酸或乙烯基芳香族部分。在一些本发明实施例中,大分子单体包括聚异戊二烯、聚丙烯酸丁酯、聚乙烯丁烯或聚硅氧烷。其他的任选的共聚单体可包括苯乙烯,例如SIBS。由其产生亚单元Z的其他任选共聚单体包括N-羟甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸、烯丙醇、马来酸酐、衣康酸酐、衣康酸、苯偶姻丙烯酸酯、丙烯酸酯化的二苯甲酮、丙烯酰胺、甲基丙烯酸缩水甘油基酯、及其任意混合物。另外,如以上关于亚单元Y或Y'所详述,一些本发明实施例中的亚单元Z示例说明性地包括 α,β -烯键式不饱和羧酸与 C_1 - C_{20} 链烷醇的酯,或者 C_3 - C_8 二羧酸与具有1到12个碳原子的 C_1 - C_{20} 链烷醇的酯。包括酸接枝,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸或磷酸乙烯基酯接枝。应理解,通过添加在亚单元Y中占主导地位的单体,亚单元Z'的玻璃化转变温度从Y和Y'降低

60℃,或优选降低大于120℃。

[0018] 示范性的特定的本发明线性三元嵌段共聚物具有以下结构:聚(甲基丙烯酸甲酯)-聚(丙烯酸丁酯)-聚(甲基丙烯酸甲酯),其数均分子量小于120,000道尔顿,外部嵌段Y或Y'亚单元的玻璃化转变温度值为从85℃到120℃,中心Z亚单元的玻璃化转变温度为从-40℃到-50℃;聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯,其数均分子量小于100,000道尔顿。本发明中可使用的嵌段共聚物可从各种供应商商业获得。

[0019] 粘合剂组合物中存在的嵌段共聚物的量大于30总重量百分比到60百分比,受到多种因素(包括在单体体系中的溶解性)的限制。其他物质(例如自由基产生剂、粘合促进剂和其他任选添加剂)的存在,为了便于用于高容积快速固定组装件,未固化的粘合剂组合物的总体粘度是中等低的粘度,或小于60,000cps。嵌段共聚物的典型负载为从30到60总重量百分比。对于丙烯酸类聚甲基丙烯酸甲酯-聚丙烯酸丁酯-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物,存在大于35总重量百分比的加载,同时通常存在30-50总重量百分比的高度基于苯乙烯的聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯三元嵌段共聚物,以获得高伸长率(大于400%)和高撕裂强度(大于250lb/线性英寸[ASTM D-624常规硫化橡胶和热塑性弹性体的撕裂强度的标准测试方法,模头C方法])。

[0020] 通常,自由基引发剂或多种引发剂以0.1重量%到3重量%存在,优选0.5重量%-2重量%。三元嵌段共聚物溶于其中的单体被选为可自由基聚合的,在一些实施例中被选为特别适合粘结电子装置中的玻璃和塑料窗口并且在固化时是透明的。本文可使用的单体包括甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸四氢糠酯(THFMA)、混合的丙烯酸辛酯和丙烯酸癸酯(ODA, octyl decyl acrylate)、丙烯酸异癸酯(IDA)、甲基丙烯酸月桂酯(LMA)、丙烯酸异冰片酯(IBOA)、丙烯酸四氢糠酯(THFA)、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸环己酯、 α,β -烯键式不饱和羧酸与 C_1 - C_{10} 烷基的酯(例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸-2-乙基己酯)、丙烯腈、甲基丙烯腈、苯乙烯、乙烯基甲苯、具有 C_1 - C_8 链烷醇的 α,β -烯键式不饱和多羧酸(例如丙烯酸(AA)\甲基丙烯酸(MAA),间苯二甲酸(IPA)、巴豆酸、马来酸和富马酸)、乙烯基磷酸酯(例如HEMA磷酸单酯和二酯)、及其任意混合物。还应理解,存在二官能、三官能和四官能的多官能单体,以产生受控程度的交联。本文可使用的多官能单体示例说明性地包括三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基化/丙氧基化三(甲基)丙烯酸酯四烯丙基乙烷、甘油三甲基丙烯酸酯和乙氧基化/丙氧基化三(甲基)丙烯酸酯、及其组合。应理解,通过包括多官能单体进行交联是一种确立已久的技术,用来与未交联形式相比改进伸长率/总应变能。

[0021] 为了固化单体,存在过氧化物或氢过氧化物自由基引发剂。通常,过氧化物或氢过氧化物自由基引发剂以从0.1到3总重量百分比存在,或以其共混物存在。本文可使用的过氧化物、过酸酯和氢过氧化物示例说明性地包括过苯甲酸叔丁酯、过乙酸叔丁酯,优选氢过氧化物,例如过氧化氢异丙苯和/或叔丁基过氧化氢/叔戊基过氧化氢、及其组合。

[0022] 还提供了低分子量酰氯或二酰氯助剂引发剂以及吡啶和金属络合物催化剂。通常,酰氯优选为低MW芳香族磺酰氯。吡啶以从0.05到1总重量百分比存在于粘合剂体系中。本文可使用的酰氯示例说明性地包括甲苯磺酰氯、甲氧基苯磺酰氯、双-4,4'-二苯基磺酰氯醚、及其组合,优选为甲苯磺酰氯、甲氧基苯磺酰氯、双-4,4'-二苯基磺酰氯醚。任选地离子性交联单体例如二丙烯酸锌和二甲基丙烯酸锌可用来改进热强度、耐化学性/耐腐蚀性

和固定,以及改进内聚破坏。在一些本发明实施例中,粘合剂组合物中还提供了磺酰氯。通常,磺酰氯以0.1到1.0总重量百分比存在。本文可使用的磺酰氯示例说明性地包括甲苯磺酰氯、p-甲氧基苯磺酰氯、4,4'-氧基双(苯磺酰氯)和其他重复及其组合。

[0023] 在一些本发明实施例中,粘合剂组合物中还提供了一种粘合促进剂包。通常,粘合促进剂以0.1到10.0总重量百分比存在。为了改进的耐热性和粘结持久性益处,本文可使用的粘合促进剂示例说明性地包括磷酸酯甲基丙烯酸酯、不饱和羧酸例如甲基丙烯酸,以及硅烷例如缩水甘油基三甲氧基硅烷或缩水甘油基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基三甲氧基硅烷/甲基丙烯酰氧基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷/乙烯基三乙氧基硅烷,及其组合。

[0024] 在一些本发明实施例中,提供了一种或更多种添加剂,以增强所得粘合剂的性能或粘合剂组合物的储存特性。这些添加剂可充当固化抑制剂、晾置时间促进剂、触变剂、抗氧化剂、增塑剂、染料、颜料和增强剂。

[0025] 抑制剂增加粘合剂组合物的保质期。通常,抑制剂(如果存在的话)以从0.1到1总重量百分比存在。本文可使用的抑制剂示例说明性地包括苯醌、萘醌(NQ)、丁基羟基甲苯(BHT)、氢醌(HQ)、p-甲氧基氢醌(MEHQ)及其组合。

[0026] 晾置时间促进剂增加粘合剂保持不粘皮肤的时间长度。通常,晾置时间促进剂(如果存在的话)以0.01到0.5总重量百分比存在。本文可使用的晾置时间促进剂示例说明性地包括链烷烃蜡、异链烷烃蜡、及其组合。高沸点单体例如甲基丙烯酸辛酯和甲基丙烯酸癸酯还可帮助促进晾置时间,还包括丙烯酸C8-到C18-烷基酯和甲基丙烯酸C8-到C18-烷基酯。

[0027] 触变剂可用来增加单体组分的粘度,从而防止在垂直涂覆时粘合剂组合物在固化前滴淌或流挂。通常,触变剂(如果存在的话)以1到10总重量百分比存在。本文可使用的触变剂示例说明性地包括聚酰胺触变剂、煅制二氧化硅、经处理的煅制二氧化硅及其组合。

[0028] 抗氧化剂(如果存在的话)以0.1到1.5总重量百分比存在。本文可使用的抗氧化剂示例说明性地包括2,6-二叔丁基-p-甲酚、BHT、HQ、MEHQ、苯醌、及其组合。

[0029] 聚合增塑剂可以用来降低单体组分的粘度。通常,增塑剂(如果存在的话)以1到5总重量百分比存在。本文可使用的聚合增塑剂示例说明性地包括聚酯和丙烯酸类增塑剂及其组合。由于其相容性,聚合丙烯酸类增塑剂是最优选的。

[0030] 在一些本发明实施例中,内聚破坏模式促进剂可提供高弹性的和增韧的粘结组组件并体现在本发明中。在另一个本发明实施例中,通过弹性增韧的粘合破坏而粘合失效,粘合剂保持粘附保持粘结在两个基材上。通常,内聚破坏模式促进剂(如果存在的话)以0.5到10总重量百分比存在。本文可使用的内聚破坏模式促进剂示例说明性地包括松香酯(例如松浆油、树胶松香)、滑石、链烷烃蜡、及其组合。

[0031] 本发明粘合剂组合物容易作为双部分粘合剂储存,A部分含有低MW甲苯磺酰氯、过氧化氢异丙苯和/或过苯甲酸叔丁酯,B部分含有引发剂促进剂二氢吡啶和金属加速剂,例如乙酰丙酮酸铜或作为新的染料的铜酞菁,也称作蓝色染料9S4。应理解,为了便于使用可容易地改变A部分:B部分的重量比。示范性的重量比为从20:1到1:1。作为分离的部分,本发明粘合剂组合物在大于62°C通常显示大于5天的稳定性;表明商业上可接受的保质期和粘合剂就粘度和反应性而言的一致性。应理解,在一些本发明实施例中,完全配制的粘合剂组合物具有小于50,000厘泊的粘度。由于粘度控制,本发明粘合剂组合物易于通过配送针(例

如18-25号直径的针)作为珠粒或线递送,从而使得本发明粘合剂特别适合粘结组装电子元件和显示面板。

[0032] 粘合剂组合物一经固化,就产生具有高达100的弹性特性和高达500%伸长率的粘合剂。高度弹性的材料在2-3mm薄膜中更具有弹性,并且在ASTM D638下可以达到比正常的拉伸和伸长率更高,ASTM D638要求最小0.060英寸的固化厚度。高韧性产生弹性-塑性应变硬化并耗散能量,从而减少对粘结部件的破坏,同时减轻可损坏电子元件的冲击能量和震动能量。本发明中高的撕裂和拉伸强度提供了这些方面。另一个重要方面是对高达65℃的潮湿环境而言粘结的一致性和耐久性。所得粘合剂能够粘结到各种基材,例如镁-铝合金、聚酰胺-6,6、聚酰胺合金、聚酰胺-4,10合金、铝、聚碳酸酯(PC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、PC-ABS合金、PC-苯乙烯-丙烯腈合金、涂油墨玻璃以及经聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯层压的或涂覆的油墨玻璃。可再加工能力和修复能力基于在70℃以上以及通常从70℃到100℃高度清洁地从粘附基材除去固化的粘合剂体系,并通过三天85-95%湿度老化测试,对铝、PC、ABS、PC-ABS合金、和涂油墨玻璃之类的基材的粘结保持大于90%。

[0033] 令人惊讶地观察到,包括低分子量300到1000道尔顿,包括二磺酰氯,低MW单磺酰氯和二磺酰氯促进迅速固化、热稳定性、粘合性和持久性,以及加热到70℃时从这种基材除去粘合剂的能力,以及与用于电子产品的基材粘附的粘结困难。优选的单磺酰氯和二磺酰氯的MW是<500道尔顿。

[0034] 本发明粘合剂组合物的配方概括在以下表1中。

[0035] 表1.未填充的本发明粘合剂组合物的概括

	<u>组分</u>	典型的量	优选的量-
		<u>总重量百分比</u>	<u>总重量百分比</u>
[0036]	三元嵌段共聚物	30-80	35-60
	单体	40-80	40-60
	自由基引发剂	0.1-2	0.5-1.5
	低 MW 磺酰氯	0.1-1	0.1-0.4
[0037]	二氢吡啶	0.5-3	0.2-1
	抗氧化剂	0.25-1.5	0.5-1
	CuAcAc 或蓝色染料 9S4	0.1-5ppm	1-2ppm
[0038]	<u>任选组分</u>		

[0039]	多官能单体	0-10	2-6
	磺酰氯 (f=1-2) 二氢吡啶	0-1	0.05-0.4
	第二引发剂	0.5-3	0.5-1.5
	固化抑制剂	0-1.5	0.5-1
	晾置时间促进剂	0-10	2-6
	触变剂	0-10	3-6
	其他抗氧化剂	0-1.5	0.1-0.5
	增塑剂	0-10	0-3
	内聚破坏模式促进剂	0-15	1-5
[0040]	染料或颜料	0-0.5	0.1-0.3

[0040] 实例

[0041] 针对以下非限制性实例进一步详述本发明。这些实例旨在举例说明本发明粘合剂的特定配制物和特性,并非旨在对所附权利要求书的范围进行限制。

[0042] 实例1.本发明组合物的配制和混合步骤

[0043] 快速固化反应性组合物由两部分组成,A部分和B部分,其根据以下表中所列组成进行制备:

[0044] 为了确保均匀分散,将弹性体预溶于单体中,接着与所有其他成分混合,并在室温下使用快速混合器在梯度增加的转速下使其均匀。

[0045] 通过将两个部分共混开始固化过程。由此,A部分与B部分的共混比例设为约10比1,对其可根据应用需要灵活进行调整。在室温下完全固化通常在60分钟内发生,这还可通过将温度增加到90℃缩短。配制物的第1部分和第2部分的组成列于以下表1中。

[0046] 表1.配制和混合步骤

第 1 部分

组分	典型的量 总重量百分比
单体	35.0-60.0
共聚物	35.0-60.0
抗氧化剂	0.5-1.0
抑制剂	0-1.5
引发剂	0.1-2.0
低 MW 磺酰氯	0.1-1.0

[0047]

第 2 部分

组分	典型的量 总重量百分比
单体	35-60
共聚物	35.0-60.0
抗氧化剂	0.5-1.0
抑制剂	0-1.5
催化剂	0.1-5ppm
颜料	0.1-0.2
二氢吡啶	0.5-30

[0048] 实例2.与常规产品对比

[0049] 制备5种不同的双部分配制物,并测试固化速度、粘合性能。第1种配制物和第2种配制物为对照配制物,包含甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三元嵌段共聚物/苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三元嵌段共聚物。第3到第5种配制物是根据本发明的配制物,包含甲基丙烯酸甲酯和具有聚(丙烯酸酯)-聚(丙烯酸丁酯)-聚(丙烯酸酯)结构的聚合物。配制物的第1部分和第2部分的组成列于以下表2中。

[0050] 表2.对比的双部分可固化组合物

组分	配 方 1	配 方 2	配方 3 (%)	配方 4 (%)	配方 5 (%)
	(%)	(%)	(本发明)	(本发明)	(本发明)
	(对照 1)	(对照 2)			
A 部分					
MMA, 受抑制的	40.76	40.76	26.16	26.16	32.00
THFMA	7.90	7.90	7.88	7.88	
聚(丙烯酸酯)-聚(丙烯酸丁酯)-聚(丙烯酸酯)			48.87	48.87	48.00
苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三元嵌段共聚物	34.19				
苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三元嵌段共聚物		34.19			
ODA/IDA	4.62	4.62	4.60	5.10	7.00
甲基丙烯酸	4.21	4.21	4.20	4.20	4.20
PL-2349				0.50	
季戊四醇三丙烯酸酯	4.01	4.01	4.00	4.00	4.00
Hema 磷酸单酯	1.51	1.51	1.50	1.00	1.50
BHT	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
PTSC	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
HQ	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
过苯甲酸叔丁酯, 98%	0.50	0.50	0.50	0.60	0.50
过氧化氢异丙苯 87%	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
B 部分					
MMA, 受抑制的	53.76	53.76	43.90	40.88	43.90
聚(丙烯酸酯)-聚(丙烯酸丁酯)-聚(丙烯酸酯)			51.00	54.00	51.00
苯乙烯-丁二烯-苯乙烯	40.00				

[0052]	烯三元嵌段共聚物					
	苯乙烯-异戊二烯-苯					
	乙烯三元嵌段共聚物		40.00			
	BHT	1.22	1.22	1.00	1.00	1.00
	3,5-二乙基-1,2-二氢					
	-1-苯基-2-丙基吡啶	4.90	4.90	4.00	4.00	4.00
	铜酞菁蓝染料	0.12	0.12	0.10	0.02	0.10
	MMA 中 0.02% 的					
	CuAcAc				0.10	

[0053] 每种双部分配制物通过将以上表中列出的各组分混合来制备。将每种配制物的A部分和B部分合并,并容许在各种条件下固化(即室温、高温)。然后在各种塑料和金属基材上测试组合物的固化速度、冲击强度和粘合性能。结果列于以下表3-4中。

[0054] 表3.对比的双部分可固化组合物的性能结果

	配 方 1 (%) (对照 1)	配方 2 (%) (对照 2)	配方 3 (%) (本发明)	配方 4 (%) (本发明)	配方 5 (%) (本发明)	
[0055]	粘度					
	A 部分	100000	13500	15000	-	11500
	B 部分	40000	2000	35000	35000	35000
	峰值放热时间	16	11	6	6	6
	固定时间	>10	>9	4-6	4-6	4-6

[0056] 表4.对比的双部分可固化组合物的拉伸特性

		配 方 1 (%) (对照 1)	配方 2(%) (对照 2)	配方 3(%) (本发明)	配方 4(%) (本发明)	配方 5(%) (本发明)
[0057]	剪 切 强 度 (A16061)					
	A16061:A16061	9.2	11.0	14.5	17.1	12.0
	ABS:ABS	2.2	2.3	4.5	4.7	4.3
[0058]	PC:PC	3.3	4.1	3.8	3.6	3.3
	拉伸强度	10	-	12	-	-
	断裂伸长率	246	-	160	-	-

[0059] 可以看出,含有具有聚(丙烯酸酯)-聚(丙烯酸丁酯)-聚(丙烯酸酯)结构的共聚物的本发明组合物(配制物3-5)为许多制造商的装配部件提供更快的固定和适当的晾置时间。本发明组合物具有比对照配制物更早的峰值放热时间。这种固化特性从制造角度而言更合适,这是由于本发明配制物固化需要的时间足够快,从而足以支撑其粘结的材料。

[0060] 此外还发现,与对照配制物相比本发明组合物在各个和每一测试的拉伸特性中均提供得到改进的结果。本发明组合物在铝合金、PC和ABS上展现出改进的剪切强度。

[0061] 在将经实例2的5种配制物粘结的基材(油墨玻璃和PC&ABS合金)加热到80℃时,慢慢将合金剥离。配制物3-5的样本破坏为粘合破坏,其中粘合剂保持在合金侧上,显示出其与配制物1-2相比明显的可再加工能力,配制物1-2显示出内聚破坏。

[0062] 实例3. 修复

[0063] 如果使用结构粘结强度或持久粘结强度,那么它就会将粘结基材之一破坏,或者将两种粘结基材均破坏。为了防止这一点,本发明显示在70+℃以上修复使用就减少的单体收缩而言与丙烯酸类单体高度相容的光学透明的和耐气候的弹性体提供高内聚性和弹性作为关键特性。使用高溶性溶液弹性体容许优异的弹性和撕裂/内聚性而不需要在体积模量和极限强度上是刚性的,因此比任何组分更坚固(>1800-2000psi强度)并视为结构粘合剂。

[0064] 说明书中提及的专利文件和出版物表明本发明所属技术领域的技术人员的水平。这些文件和出版物通过引用并入本文,如同每个单独的文件或出版物明确地且单独地通过引用并入本文一样。

[0065] 以上描述对本发明的特定实施例进行了举例说明,但并非意在对它的实践进行限制。以下权利要求书,包括其所有等同方案,旨在界定本发明的范围。