



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95193065.6

[43]公开日 1997年4月23日

[11] 公开号 CN 1148403A

[22]申请日 95.3.31

[30]优先权

[32]94.5.13 [33]US[31]08 / 242,373

[86]国际申请 PCT / US95 / 03971 95.3.31

[87]国际公布 WO95 / 31509 英 95.11.23

[85]进入国家阶段日期 96.11.13

[71]申请人 美国3M公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 G·W·弗罗斯特

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 可聚合的组合物

[57]摘要

本发明公开了一种可聚合的组合物，它含有  
(a) 甲基丙烯酸羟丙酯；(b) C8—C10 烷醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯；和 (c) 自由基引发剂。

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种组合物,其特征在於,它含有:

(a)大量  $T_g$  大于约  $50^{\circ}\text{C}$  的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯;

(b)大量 C8—C18 烷醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯;

(c)用于聚合组份(a)和(b)的自由基引发剂;其中,当组合物在  $55^{\circ}\text{C}$  熟化 14 天,按 ASTM D638 进行测量,其中 i)在张力速率为 0.635 厘米/分钟下操作,ii)使用 I 型模具尺寸制造拉伸哑铃,和 iii)用 ASTM D638 测试的组合物不含有可加入该组合物的任何填料,则组合物的断裂张力值至少为约 20%,断裂应力值小于约 4200kps,以及拉伸模量值小于 100,000kps。

2. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在於,单体(a)选自下组:甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸异冰片酯、和甲基丙烯酸甲酯。

3. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在於,单体(b)选自下组:丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸硬脂酯和甲基丙烯酸月桂酯。

4. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在於,还含有可与组份(a)和(b)聚合的交联剂(c)。

5. 如权利要求 4 所述的组合物,其特征在於,该交联剂是聚烯丙基型的,或者具有一个丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯部分和一个乙烯基不饱和位点。

6. 如权利要求 5 所述的组合物,其特征在於,该组合物还含有促进剂以协助该不饱和乙烯基位点的反应。

7. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在於,还含有空隙体积低于约 25% 的填料。

8. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在於,该断裂张力值至少为约 100%,该断裂应力值为约 700—2400kps,以及该拉伸强度模量值小于约 35,000psi。

9. 用权利要求 1 所述组合物制得的硬化物品。

10. 一种制备或修补混凝土表面的方法,其特征在於,包括向该表面施涂可聚合的组合物,和让该组合物硬化,其中该组合物含有

(a)大量  $T_g$  大于约  $50^{\circ}\text{C}$  的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯;

(b)大量 C8—C18 烷醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯;

(c)用于聚合组份(a)和(b)的自由基引发剂;其中,当组合物在  $55^{\circ}\text{C}$  熟化 14

天,按 ASTM D638 进行测量,其中 i)在张力速率为 0.635 厘米/分钟下操作,ii)使用 I 型模具尺寸制造拉伸哑铃,和 iii)用 ASTM D638 测试的组合物不含有使用时可加入该组合物的任何填料,则组合物的断裂张力值至少为约 20%,断裂应力值小于该混凝土表面断裂应力,以及拉伸模量值小于 100,000kps。

# 说明书

## 可聚合的组合物

### 发明领域

本发明涉及聚合物组合物。

### 发明背景

在美国专利 No. 4,197,225 和 4,400,413 中分别描述了含有丙烯酸或甲基丙烯酸二环戊烯基酯(dicyclopentenyl acrylate or methacrylate)和丙烯酸或甲基丙烯酸烷基酯的聚合物混凝土组合物,以及含有丙烯酸或甲基丙烯酸二环戊烯基氧烷基酯(dicyclopentyloxyalkyl acrylate or methacrylate)和甲基丙烯酸羟基烷基酯的组合物。在美国专利 No. 4,910,080 中描述了含有丙烯酸或甲基丙烯酸二环戊烯基酯和丙烯酸或甲基丙烯酸烷基酯的浸渍组合物。

### 发明概述

本发明提供了一种新颖的、气味少、粘度低、闪点高的组合物,它含有:

(a)大量  $T_g$  大于约  $50^{\circ}\text{C}$  的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯;

(b)大量 C8—C18 烷醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯;

(c)用于聚合组份(a)和(b)的自由基引发剂;其中,当组合物在  $55^{\circ}\text{C}$  熟化 14 天,按 ASTM D638 进行测量,其中 i)在张力速率为 0.635 厘米/分钟下操作,ii)使用 I 型模具尺寸制造拉伸哑铃,和 iii)用 ASTM D638 测试的组合物不含有使用时可加入的或者最终在组合物中含有的任何填料,则组合物的断裂张力值至少为约 20%(较佳地,至少为约 100%),断裂应力值小于约 4200kps(较佳地小于约 2700kps,最佳地为约 700—2400kps),以及拉伸模量值小于 100,000kps(较佳地小于约 35,000kps,最佳地为约 7,000—17,500kps)。

本发明组合物可用于保护混凝土表面和修补混凝土。

取决于本发明组合物的最终用途,该组合物还可含有填料如粉末或颗粒集料,例如在该组合物被用于修补较大的混凝土裂缝等情况下。

在加入任何填料并随后凝固之前,本发明优选组合物用下面实施例 1 所述方法测量时,其粘度小于 100cps,较佳地小于 50cps,最佳地小于 20cps。

还描述了用本发明组合物以制备或修补混凝土表面的方法,其中一旦熟化(并且不含实际上采用的任何填料),组合物的断裂应力值小于硬化混凝土的断裂应力。

#### 详细描述

适合用作本发明组合物中组份(a)的单体,其  $T_g$  大于约  $50^\circ\text{C}$  而且除了唯一的丙烯酸或甲基丙烯酸部分之外没有可聚合的不饱和位置。合适单体的具体例子有甲基丙烯酸羟丙基酯、甲基丙烯酸羟乙基酯、甲基丙烯酸异冰片基酯、和甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯。

适合用作组合物中组份(b)的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯包括丙烯酸或甲基丙烯酸与 C8—C18 醇形成的酯。符合上述定义的合适酯是甲基丙烯酸硬脂酯和甲基丙烯酸月桂基酯。优选的酯的具体例子是 C8—C10 烷基酯,如丙烯酸异辛基酯和甲基丙烯酸异癸基酯。

本发明组合物还可含有组份(d)交联剂,它最好是聚烯丙基型的,或者具有一个丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯部分和一个乙烯基位点(除了在丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯中含有的  $\alpha,\beta$ -不饱和位点之外)。交联剂有助于组合物快速凝固成不粘状态,该状态在  $20^\circ\text{C}$  时较佳地是在 12 小时内获得的。优选交联剂的例子可选自下组:聚烯丙基缩水甘油基醚树脂、甲基丙烯酸二环戊烯基乙氧基酯,甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸二环戊烯基酯和甲基丙烯酸二环戊烯基酯。

较佳地,按 100 重量份数总的可聚合单体组份(即组份(a)、(b)和其他任何可聚合组份,例如可以存在的组份(d))计算,单体组份(a)和(b)的含量分别为约 20—80 和约 80—20 重量份数。按可聚合单体组份(即组份(a)、(b)和其他任何可聚合组份,例如可以存在的组份(d))的总重量计算,如果存在组份(d),其含量优选为约 5—30 重量份数。

可用于本发明组合物并作为组份(c)的自由基引发剂,是任何在聚合条件下可提供自由基的聚合剂。引发剂的用量应有效地在室温下于 24 小时内使可聚合组份(即组份(a)、(b)和其他任何可聚合组份,例如可以存在的组份(d))基本上完全聚合。较佳地,对于 100 重量份数可聚合组份总量而言,自由基引发剂的用量为约 0.05—5 重量份数。特别优选的引发剂是有机过氧化合物,例如过氧化苯甲酰和氢过氧化枯烯。自由基引发剂可以是光引发剂,这是对太阳光或 UV 灯中存在的紫外线敏感的试剂。这种光引发剂的例子是乙酰苯类,例如 2,2-二甲氧基-2-苯基乙氧基(可从 Ciba-Geigy Corp., Hawthorne, NY 购得,商品

名为 Irgacure 651)和二乙氧基乙酰苯;苯偶酰;和苯偶姻醚。

本发明组合物可含有两种或多种不同自由基引发剂的混合物。例如,可同时使用有机过氧化物和光引发剂以实现快速凝固,其中暴露于光时涂层的最外层凝固得特别快。

在采用组份(d)时,优选在组合物中掺入促进剂作为组份(e)。促进剂催化组份(d)中乙烯基不饱和位点的氧化反应。优选的促进剂是金属盐促进剂。如果使用组份(e),其含量应能有效地提高组合物凝固的速度和充分程度。因此,当只使用一种光引发的自由基引发剂时,金属盐促进剂的掺入对于保证将渗透进混凝土的组合物全都凝固特别有其必要。当自由基引发剂是有机过氧化物时,再使用金属促进剂是有其必要的,与缺乏金属促进剂相比,它能使聚合物凝固得更快。典型地,对于 100 重量份数可聚合组份总量而言,金属促进剂在组合物中的用量为约 0.0005—2 重量份数。

可采用作为组份(e)的金属促进剂优选含有钴金属离子。如果需要,可以将钴金属离子与铝的无机酸盐或芳族酸盐,或者钴和/或铝的氧化物一起使用。这类盐的例子包括盐酸盐、硝酸盐、硼酸盐、硫酸盐、乙酸盐、乙酰丙酮酸盐、丙酸盐、丁酸盐、戊酸盐、辛酸盐、己酸盐和环烷酸盐。此外,金属促进剂还可包括配酸的盐,例如树脂酸、妥尔油脂肪酸、亚麻子脂肪酸、月桂酸、棕榈酸、肉豆蔻酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、山萘酸、蜡酸、褐煤酸、和松香酸。

当本发明组合物在存在促进剂下储藏时,组合物还可含有挥发性反应抑制剂以防止可聚合组份在施涂于所需基质前过早地聚合。因为抑制剂是挥发性的,所以一旦将组合物施涂于基质之后,它们会分散入空气中,从而不再抑制聚合反应。优选的抑制剂包括挥发性的肟类,例如甲基乙基酮一肟、甲基丁基酮一肟、5-甲基-3-庚酮一肟、环己酮一肟和丁醛一肟。对于 100 重量份数可聚合组份总量而言,挥发性反应抑制剂的用量为约 0.01—2 重量份数。

可用于本发明组合物中的填料是本领域中技术人员众所周知的,它包括从粉末状至颗粒状集料的各种常规材料。合适的填料例子是砾石、砂或其他用于制备混凝土的大小集料。还可使用其他通常高模量的无机硅质材料。此外,合适填料的例子有玻璃珠或玻璃泡、彩色石英、碳黑、颜料和细二氧化硅。较佳地,填料的空隙体积小于约 25%。另外,较佳地,填料是大的、小的和细的填料的混合物,以便提供比只使用一种大小的填料时更高的抗压强度。

典型地,对于 100 重量份数可聚合组份总量而言,填料的用量为约 300—2000 重量份数,较佳地为约 550—900 重量份数。

较佳地,本发明组合物还可含有蜡以协助表面凝固。

本发明组合物还可进一步含有其他添加剂,例如着色剂、稳定剂、增稠剂、流变学改性剂、防腐剂和耐腐蚀剂。

典型地,本发明组合物以三组分的混合物形式提供,其中组份(a)、(b)和(d)(如果存在)按上述比例位于一个容器中,金属促进剂(e)(如果采用)位于第二个容器中,而自由基引发剂(c)位于第三个容器中。采用的任何填料都可装在第四个容器中。在没有组份(a)、(b)和(d)存在时,自由基引发剂不可与金属干混合物相混合,因为会发生剧烈的反应。或者,该组合物也可以二组分的系统形式提供。在这样的系统中,组份(a)、(b)和(d)(如果存在)任选地与金属促进剂(e)和稳定剂位于一个容器中。而自由基引发剂(c)位于第二个容器中,并且在施涂地方与单体组份(a)、(b)和(d)(如果存在)混合,并与任何使用的填料混合。

本发明组合物可用于混凝土表面处理或渗透。在这种应用中,可以使用砂附着层(traction coating),即涂层散布后将砂附着层施涂在涂层表面。本发明组合物也可用于修补混凝土,例如填补裂缝等。在后一种应用中,需含有填料,尤其对于修补大裂缝、深穴或散裂等情况。

在下面的实施例中,所有组合物都用重量份数记录。

### 实施例 1

用甲基丙烯酸羟丙基酯、HPMA、(Rocryl™ 410, Rohm & Haas, Philadelphia, PA)、甲基丙烯酸异癸基酯、IDMA、(Rocryl™ 310, Rohm & Haas, Philadelphia, PA)和聚烯丙基缩水甘油基醚树脂,PAGE,(Santolink™ XI-100, Monsanto Co., St. Louis, MO)制备三组份单体树脂共混物。共混和混合比例显示在下面的表 1。向各单体-树脂共混物中,在 60℃将石蜡(Eskar™ 25, Amoco Chemicals, Chicago, IL)熔融入混合物,其两种水平列于表 1。将钴促进剂(Copac™, Huls America, Inc., Piscataway, NJ)和铝促进剂(ADC™ 1020, OMG, Cleveland, OH)加入并混合入共混物溶液中。对每 100 份促进剂/单体/树脂/蜡共混物,加入 3 份氢过氧化枯烯(83%; Elf Atochem, Philadelphia, PA)以便开始凝固。

对实施例的低模量组合物的评估结果列于表 2。溶液粘度是在 20℃,用 Brookfield™ 粘度计和超低粘度承接套具,在 100rpm 下进行测量。所示的闪点是用 F 表示的闭杯值。凝固数据是这样测得的:将混合的组合物倒入 20×30cm 的铝盘中,使形成的涂层约 2 毫米厚。以小时记录的时间是在 20℃形成不粘表

面所需的时间。拉伸强度和性能稳定性是通过模制拉伸哑铃并按 ASTM D638 (该测试方法在此引用作为参考)进行测定的。将组合物倒入 I 型尺寸的模具中,然后在张力速率为 0.635 厘米/分钟下测试。哑铃样品在 20°C 熟化一周以获得最初的拉伸强度,在烘箱中于 55°C 下熟化 2 周以确定随时间变化的拉伸稳定性。观察到的最初的和熟化后的断裂应力、断裂张力和拉伸模量都列于表 2。

表 1

组份,重量%	实施例 1 (低模量)
HPMA	30.9
IDMA	51.5
PAGE	14.7
蜡	1.0
钴促进剂	0.6
铝促进剂	1.3
总计	100.0

表 2

性能	实施例 1
气味	少
粘度, cps	7.5
闪点, F	大于 200F (93F)
凝固时间, 达到不粘表面所需小时	小于 7 小时
最初拉伸强度(20°C, 一周) 断裂应力, kps	1,545
断裂张力, %	251.4
模量, kps	6,341
熟化拉伸强度(55°C, 2周) 断裂应力, kps	2,132
断裂张力, %	152.0
模量, kps	10,087

优选的本发明低模量组合物在熟化后(如上熟化和测试)的断裂张力至少为约 20%，更佳地至少为约 100%。

#### 实施例 2

用实施例 1 中所述成分,按实施例 1 中所述程序,并按表 3 所述数量制备本发明的组合物。

表 3

组份,重量%	
HPMA	30
IDMA	50
PAGE	18
蜡	1.1
钴促进剂	0.9

该实施例的组合物可合适地作为低模量组合物起作用,其熟化的拉伸强度(55°C, 2周)如下。

断裂应力为 1,276kps。断裂张力为 111%。拉伸模量为 13,862kps。

#### 实施例 3—5

制备本发明的组合物,它含有重量百分比如表 4 所述的成分。用实施例 1 所述程序测定熟化的拉伸强度(55°C, 2周)。

表 4

	实施例 3	实施例 4	实施例 5
HPMA	—	30	30
IBOMA <sup>1</sup>	30	—	—
IDMA	50	—	50
SMA <sup>2</sup>	—	50	—
PAGE	18	18	—
Allyl MA <sup>3</sup>	—	—	15
蜡	1.1	1.1	1.1
钴促进剂	0.9	0.9	1.5
铝促进剂	—	—	3.5
熟化拉伸强度(55℃, 2周)			
断裂应力, kps	1,014	1,366	3,105
断裂张力, %	130	37	208
模量, kps	16,049	15,338	20,727

<sup>1</sup> 甲基丙烯酸异冰片酯

<sup>2</sup> 甲基丙烯酸硬脂酯

<sup>3</sup> 甲基丙烯酸烯丙酯