



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102405210 B

(45) 授权公告日 2015.04.22

(21) 申请号 201080007225.X  
 (22) 申请日 2010.01.06  
 (30) 优先权数据  
 61/143,001 2009.01.07 US  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2011.08.09  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/US2010/020206 2010.01.06  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 WO2010/080795 EN 2010.07.15  
 (73) 专利权人 汉高美国知识产权有限责任公司  
 地址 美国康涅狄格  
 专利权人 汉高知识产权控股有限责任公司  
 (72) 发明人 P·T·克莱马尔齐克 D·伯基特  
 D·费雷尔 P·费罗贝尔  
 C·麦卡德尔 G·克拉克  
 (74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
 72002  
 代理人 于辉

(51) Int. Cl.  
 C07C 275/02(2006.01)  
 C07C 233/09(2006.01)  
 C07C 233/08(2006.01)  
 C09J 4/02(2006.01)  
 (56) 对比文件  
 US 5770739 A, 1998.06.23, 说明书第6-7  
 栏.  
 US 5770739 A, 1998.06.23, 说明书第6-7  
 栏.  
 US 4446246 A, 1984.05.01, 说明书第1-20  
 栏.  
 WO 93/15017 A1, 1993.08.05, 说明书第1-5  
 页.  
 US 20050266095 A1, 2005.12.01, 说明书第  
 1-33段.  
 US 5520727 A, 1996.05.28, 说明书第1-15  
 栏.  
 CN 1418871 A, 2003.05.21, 说明书第1-5  
 页.  
 审查员 王健

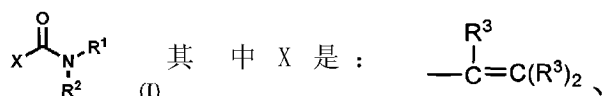
权利要求书5页 说明书19页 附图3页

(54) 发明名称

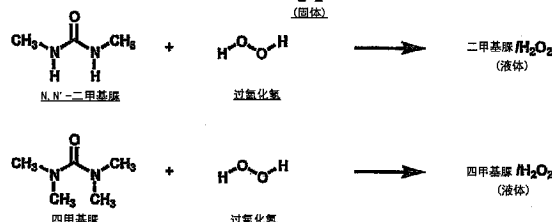
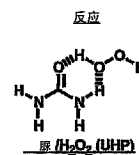
过氧化氢配合物和它们在厌氧粘合剂的固化体系中的用途

(57) 摘要

提供了过氧化氢和至少一种式I代表的化合物的配合物:



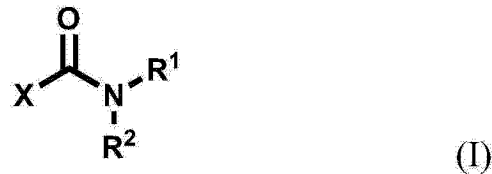
并且 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和 R<sup>3</sup>各自独立地选自 H、烷基、烯基、炔基、芳烷基、芳基、杂芳基、杂芳基烷基、杂环基和环烷基,或者 R<sup>2</sup>和 R<sup>3</sup>任选结合在一起形成脂环族环。还提供了使用所述配合物的厌氧固化体系和可固化组合物。



CN 102405210 B

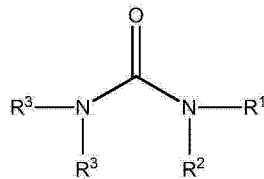
1. 一种厌氧固化体系,其包含:

(a) 配合物,所述配合物包含 (i) 过氧化氢和 (ii) 至少一种式 I 代表的化合物:



其中, X 选自  $\text{—}\overset{\text{R}^3}{\text{C}}=\text{C}(\text{R}^3)_2$ 、 $\text{—C}(\text{R}^3)_3$ 、 $\text{—C}\equiv\text{C}(\text{R}^3)$ 、 $\text{—O}(\text{R}^3)$ 、 $\text{—N}(\text{R}^3)_2$  和  $\text{—S}(\text{R}^3)$ ; 和

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  各自独立地选自由下面基团组成的组: H; 直链或枝化的且在链内包含 1 至 20 个碳原子的烷基;  $(\text{C}_2\text{—C}_8)$  烯基;  $(\text{C}_2\text{—C}_8)$  炔基; 芳烷基, 其是由如下定义的芳基取代如上定义的烷基中的氢原子; 芳基, 其为包含 6 至 14 个碳原子的芳香单环或多环的环体系; 杂芳基, 其为包含 5 至 14 个环原子的芳香单环或多环的环体系, 其中一个或多个环原子是氮、氧或硫, 这些环原子可以是单独的或组合使用; 杂芳基烷基, 其为式  $\text{—R}_a\text{R}_f$  的基团, 其中  $\text{R}_a$  是如上定义的烷基和  $\text{R}_f$  是如上定义的杂芳基; 杂环基, 其为 4-7 元非芳香环基, 含有一个、两个或三个杂原子, 所述杂原子独立地选自 N、O 和 S; 和环烷基, 其为形成至少一个环的不饱和或饱和的烃, 所述环烷基具有 3-20 个环碳原子, 所述环烷基的环不是芳香族的; 或者  $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  任选结合在一起形成脂环族环, 所述脂环族环选自环丙烷、环丁烷、环己烷、降冰片烯和降冰片二烯, 前提是当 X 是  $\text{—N}(\text{R}^3)_2$  并且式 I 由下面的结构表示时,



$\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  中的至少一个, 以及  $\text{R}^3$  中的至少一个彼此独立地选自直链或枝化的且在链内包含 1 至 20 个碳原子的烷基; 和

(b) 一种或多种厌氧固化组分, 所述一种或多种厌氧固化组分选自由下面物质组成的组: 糖精、甲苯胺类和乙酰苯肼。

2. 权利要求 1 的厌氧固化体系, 其中基于所述配合物的总当量, 过氧化氢的存在量为 0.33 至 2.0 当量。

3. 权利要求 1 的厌氧固化体系, 其中  $\text{R}^1$  和至少一个  $\text{R}^3$  彼此独立地选自  $\text{C}_1\text{—C}_3$  烷基。

4. 厌氧可固化组合物的制备方法, 其包括将 (甲基) 丙烯酸酯组分和权利要求 1 所述的厌氧固化体系混合。

5. 一种厌氧固化体系, 其包含:

(a) 配合物, 所述配合物包含 (i) 过氧化氢和 (ii) 至少一种式 I 代表的化合物:

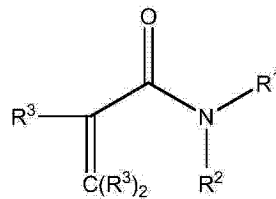


其中, X 选自  $\begin{array}{c} \text{R}^3 \\ | \\ \text{---C=C(R}^3\text{)}_2 \end{array}$ 、 $-\text{C(R}^3\text{)}_3$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C(R}^3\text{)}$ 、 $-\text{O(R}^3\text{)}$  和  $-\text{S(R}^3\text{)}$ ; 和  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$

各自独立地选自由下面基团组成的组: H; 直链或枝化的且在链内包含 1 至 20 个碳原子的烷基;  $(\text{C}_2\text{-C}_8)$  烯基;  $(\text{C}_2\text{-C}_8)$  炔基; 芳烷基, 其是由如下定义的芳基取代如上定义的烷基中的氢原子; 芳基, 其为包含 6 至 14 个碳原子的芳香单环或多环的环体系; 杂芳基, 其为包含 5 至 14 个环原子的芳香单环或多环的环体系, 其中一个或多个环原子是氮、氧或硫, 这些环原子可以是单独的或组合使用; 杂芳基烷基, 其为式  $-\text{R}_a\text{R}_f$  的基团, 其中  $\text{R}_a$  是如上定义的烷基和  $\text{R}_f$  是如上定义的杂芳基; 杂环基, 其为 4-7 元非芳香环基, 含有一个、两个或三个杂原子, 所述杂原子独立地选自 N、O 和 S; 和环烷基, 其为形成至少一个环的不饱和或饱和的烃, 所述环烷基具有 3-20 个环碳原子, 所述环烷基的环不是芳香族的; 或者  $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  任选结合在一起形成脂环族环, 所述脂环族环选自环丙烷、环丁烷、环己烷、降冰片烯和降冰片二烯; 和

(b) 一种或多种厌氧固化组分, 所述一种或多种厌氧固化组分选自由下面物质组成的组: 糖精、甲苯胺类和乙酰苯肼,

前提是当 X 是  $\begin{array}{c} \text{R}^3 \\ | \\ \text{---C=C(R}^3\text{)}_2 \end{array}$  并且式 I 由下面的结构表示时,

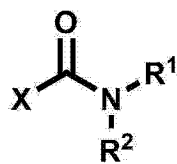


$\text{R}^1$  或  $\text{R}^2$  中的至少一个, 以及至少一个  $\text{R}^3$  彼此独立地选自直链或枝化的且在链内包含 1 至 20 个碳原子的烷基。

6. 权利要求 5 的厌氧固化体系, 其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  各自独立地选自氢和直链或枝化的且在链内包含 1 至 20 个碳原子的烷基。

7. 一种厌氧固化体系, 其包含:

(a) 配合物, 所述配合物包含 (i) 过氧化氢和 (ii) 至少一种式 I 代表的化合物:



(I)

其中, X 选自  $\begin{array}{c} \text{R}^3 \\ | \\ \text{---C=C(R}^3\text{)}_2 \end{array}$ 、 $-\text{C(R}^3\text{)}_3$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C(R}^3\text{)}$ 、 $-\text{O(R}^3\text{)}$  和  $-\text{S(R}^3\text{)}$ ; 和  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$

各自独立地选自由下面基团组成的组: H; 直链或枝化的且在链内包含 1 至 20 个碳原子的烷基;  $(\text{C}_2\text{-C}_8)$  烯基;  $(\text{C}_2\text{-C}_8)$  炔基; 芳烷基, 其是由如下定义的芳基取代如上定义的烷基中的氢原子; 芳基, 其为包含 6 至 14 个碳原子的芳香单环或多环的环体系; 杂芳基, 其为包含 5 至 14 个环原子的芳香单环或多环的环体系, 其中一个或多个环原子是氮、氧或硫, 这些环原子可以是单独的或组合使用; 杂芳基烷基, 其为式  $-\text{R}_a\text{R}_f$  的基团, 其中  $\text{R}_a$  是如上定义的烷基和  $\text{R}_f$  是如上定义的杂芳基; 杂环基, 其为 4-7 元非芳香环基, 含有一个、两个或三个杂原

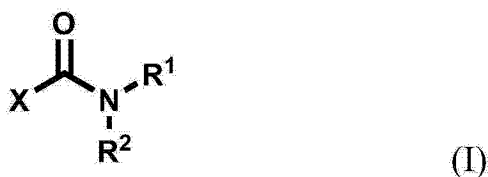
子,所述杂原子独立地选自 N、O 和 S;和环烷基,其为形成至少一个环的不饱和或饱和的烃,所述环烷基具有 3-20 个环碳原子,所述环烷基的环不是芳香族的;或者 R<sup>2</sup>和 R<sup>3</sup>任选结合在一起形成脂环族环,所述脂环族环选自环丙烷、环丁烷、环己烷、降冰片烯和降冰片二烯,;和

(b) 一种或多种厌氧固化组分,所述一种或多种厌氧固化组分选自由下面物质组成的组:糖精、甲苯胺类和乙酰苯肼,

前提是当 X 是 -C(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>时,R<sup>1</sup>或 R<sup>2</sup>中的至少一个,以及至少一个 R<sup>3</sup>彼此独立地选自直链或枝化的且在链内包含 1 至 20 个碳原子的烷基。

8. 一种厌氧固化体系,其包含:

(a) 配合物,所述配合物包含 (i) 过氧化氢和 (ii) 至少一种式 I 代表的化合物:



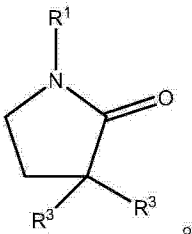
其中, X 选自  $\begin{array}{c} \text{R}^3 \\ | \\ -\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)_2 \end{array}$ 、-C(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>、-C≡C(R<sup>3</sup>)、-O(R<sup>3</sup>) 和 -S(R<sup>3</sup>);和 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和 R<sup>3</sup>

各自独立地选自由下面基团组成的组:H;直链或枝化的且在链内包含 1 至 20 个碳原子的烷基;(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>) 烯基;(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>) 炔基;芳烷基,其是由如下定义的芳基取代如上定义的烷基中的氢原子;芳基,其为包含 6 至 14 个碳原子的芳香单环或多环的环体系;杂芳基,其为包含 5 至 14 个环原子的芳香单环或多环的环体系,其中一个或多个环原子是氮、氧或硫,这些环原子可以是单独的或组合使用;杂芳基烷基,其为式 -R<sub>a</sub>R<sub>f</sub>的基团,其中 R<sub>a</sub>是如上定义的烷基和 R<sub>f</sub>是如上定义的杂芳基;杂环基,其为 4-7 元非芳香环基,含有一个、两个或三个杂原子,所述杂原子独立地选自 N、O 和 S;和环烷基,其为形成至少一个环的不饱和或饱和的烃,所述环烷基具有 3-20 个环碳原子,所述环烷基的环不是芳香族的;或者 R<sup>2</sup>和 R<sup>3</sup>任选结合在一起形成 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>脂环族环;和

(b) 一种或多种厌氧固化组分,所述一种或多种厌氧固化组分选自由下面物质组成的组:糖精、甲苯胺类和乙酰苯肼,

前提是当 X 是 -C(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>时,R<sup>1</sup>或 R<sup>2</sup>中的至少一个,以及 R<sup>3</sup>中的至少一个彼此独立地选自直链或枝化的且在链内包含 1 至 20 个碳原子的烷基,

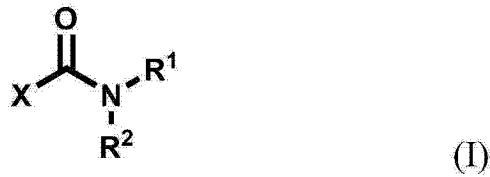
其中 R<sup>3</sup>和 R<sup>2</sup>结合在一起形成 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>脂环族环,并且式 I 由下面的结构表示:



9. 权利要求 8 的厌氧固化体系,其中 R<sup>1</sup>选自 H 和直链或枝化的且在链内包含 1 至 20 个碳原子的烷基。

10. 权利要求 8 的厌氧固化体系,其中 R<sup>1</sup>是 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基。

11. 一种厌氧固化体系,其包含配合物和一种或多种厌氧固化组分,所述配合物包含过氧化氢和至少一种式 I 代表的化合物:



其中, X 选自  $-\text{C}(\text{R}^3)=\text{C}(\text{R}^3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{R}^3)_3$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}(\text{R}^3)$ 、 $-\text{O}(\text{R}^3)$ 、 $-\text{N}(\text{R}^3)_2$  和  $-\text{S}(\text{R}^3)$ ; 和

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  各自独立地选自由下面基团组成的组: H; 直链或枝化的且在链内包含 1 至 20 个碳原子的烷基;  $(\text{C}_2-\text{C}_8)$  烯基;  $(\text{C}_2-\text{C}_8)$  炔基; 芳烷基, 其是由如下定义的芳基取代如上定义的烷基中的氢原子; 芳基, 其为包含 6 至 14 个碳原子的芳香单环或多环的环体系; 杂芳基, 其为包含 5 至 14 个环原子的芳香单环或多环的环体系, 其中一个或多个环原子是氮、氧或硫, 这些环原子可以是单独的或组合使用; 杂芳基烷基, 其为式  $-\text{R}_a\text{R}_l$  的基团, 其中  $\text{R}_a$  是如上定义的烷基和  $\text{R}_l$  是如上定义的杂芳基; 杂环基, 其为 4-7 元非芳香环基, 含有一个、两个或三个杂原子, 所述杂原子独立地选自 N、O 和 S; 和环烷基, 其为形成至少一个环的不饱和或饱和的烃, 所述环烷基具有 3-20 个环碳原子, 所述环烷基的环不是芳香族的; 或者  $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  任选结合在一起形成脂环族环, 所述脂环族环选自环丙烷、环丁烷、环己烷、降冰片烯和降冰片二烯, 其中所述至少一种式 I 代表的化合物选自由下面物质组成的组的化合物: N-取代的脲、N-取代的吡咯烷酮和 N-取代的丙烯酰胺; 所述一种或多种厌氧固化组分选自由下面物质组成的组: 促进剂、稳定剂和还原剂。

12. 一种厌氧可固化组合物, 其包含:

(甲基) 丙烯酸酯组分; 和

权利要求 11 所述的厌氧固化体系, 和

一种或多种厌氧固化组分, 所述一种或多种厌氧固化组分选自由下面物质组成的组: 促进剂、稳定剂和还原剂。

13. 权利要求 12 的组合物, 其中基于所述组合物的总重量, 所述一种或多种厌氧固化组分的总量是 1-10wt%。

14. 权利要求 12 的组合物, 其中所述 (甲基) 丙烯酸酯组分包含  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{G})\text{CO}_2\text{R}^4$  代表的化合物, 其中 G 选自由下面基团组成的组: 氢、卤素和甲基, 并且  $\text{R}^4$  选自由下面基团组成的组: 具有 1 至 16 个碳原子的烷基、环烷基、烯基、环烯基、烷芳基和芳基, 这些基团没有被取代或中断, 或者被选自下面的基团取代或中断: 硅烷基、硅、氧、卤素、羰基、羟基、酯基、羧基、脲基、尿烷基、氨基甲酸酯基、氨基、酰胺基、硫原子、磺酸酯基和砷基。

15. 权利要求 12 的组合物, 其中所述 (甲基) 丙烯酸酯组分包含选自由下面物质组成的组: 有机硅 (甲基) 丙烯酸酯、聚乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、双酚-A-(甲基) 丙烯酸酯、乙氧基化双酚-A-(甲基) 丙烯酸酯、双酚-F-(甲基) 丙烯酸酯、乙氧基化双酚-F-(甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酸四氢呋喃酯和二 (甲基) 丙烯酸四氢呋喃酯、(甲基) 丙烯酸羟丙酯、二 (甲基) 丙烯酸己二醇酯和三羟甲基丙烷三 (甲基) 丙烯酸酯。

16. 权利要求 12 的组合物, 其中基于所述组合物的总重量, 所述配合物的存在量是 0.1-10wt%。

17. 一种可固化粘合剂或密封剂,其由权利要求 12 所述的组合物制得。
18. 将两个或多个基底粘合在一起的方法,其包括:
  - (a) 提供至少两个基底;
  - (b) 在所述至少两个基底中的一个或两个的表面上施加权利要求 12 的厌氧可固化组合物;
  - (c) 使其上具有粘合剂组合物的所述至少两个基底的表面接触;和
  - (d) 将所述粘合剂组合物暴露于足以发生固化的厌氧条件下。
19. 权利要求 18 的方法,其中将底胶施加到所述基底的表面。

## 过氧化氢配合物和它们在厌氧粘合剂的固化体系中的用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及过氧化氢配合物以及使用这些配合物的厌氧可固化组合物。

### 背景技术

[0002] 公知厌氧粘合剂组合物具有在有氧的情况下保持为液体和未聚合的状态并且在没有氧的情况下固化至固态的能力。早期对厌氧粘合剂组合物的研究集中在开发改善粘合剂组合物的速度和 / 或粘合强度的固化体系。已开发出厌氧粘合剂组合物的各种固化体系,主要集中在有效进行氧化还原反应,它是厌氧化学的基础。

[0003] 厌氧组合物通常含有(甲基)丙烯酸功能单体、有机过氧化氢或过酸酯引发剂、促进剂例如糖精和 / 或二甲基 - 对 - 甲苯胺、稳定剂例如氢醌或其它苯酚稳定剂和金属螯合剂例如 EDTA 钠。本领域普通技术人员已知过氧化物用作自由基产生源,它引发可聚合厌氧粘合剂单体组合物的自由基固化。这些引发剂的描述有过氧化二酰例如过氧化苯甲酰;过氧化二烷基例如过氧化二叔丁基;过氧化酮例如过氧化甲基乙基酮;和易于水解的过酸酯,例如,过乙酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯和过二苯二甲酸(diperphthalate)二叔丁酯。

[0004] 一类特别有用的过氧化物引发剂是有机氢过氧化物例如氢过氧化枯烯(“CHP”)、氢过氧化甲基乙基酮、氢过氧化叔丁基(“TBH”)和氢过氧化甲基乙基酮。其中,氢过氧化枯烯特别有用。然而,本领域目前使用的过氧化物引发剂存在几个缺陷。例如,过氧化烷基,例如氢过氧化枯烯,具有明显令人讨厌的异味。此外,氢过氧化枯烯还有毒。

[0005] 尽管本领域的水平如此,但是一直希望发现过氧化物引发剂和厌氧组合物的替代技术,它不同于现有产品,克服本领域的缺陷并在原料供应的短缺或停止的情况下能保证供应。因此,希望确定新材料具有过氧化物引发剂的功能并且可用于厌氧可固化组合物。

[0006] 发明内容在一些非限制性实施方式中,提供一种配合物,它包含过氧化氢和至少一种式 I 代表的化合物:

[0007]



[0008] 其中 X 是:  $\begin{array}{c} \text{R}^3 \\ | \\ -\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)_2 \end{array}$ 、 $-\text{C}(\text{R}^3)_3$ 、 $-\text{C} \equiv \text{C}(\text{R}^3)$ 、 $-\text{O}(\text{R}^3)$ 、 $-\text{N}(\text{R}^3)_2$  或者  $-\text{S}(\text{R}^3)$ ; 并且

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  各自独立地选自 H、烷基、烯基、炔基、芳烷基、芳基、杂芳基、杂芳基烷基、杂环基和环烷基,或者  $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  任选结合在一起形成脂环族环。

[0009] 在一些非限制性实施方式中,提供一种厌氧可固化组合物,它包含 (a) 过氧化氢和至少一种式 I 代表的化合物的配合物:

[0010]



[0011] 其中 X 是： $-\overset{\text{R}^3}{\underset{|}{\text{C}}=\text{C}(\text{R}^3)_2}$ 、 $-\text{C}(\text{R}^3)_3$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}(\text{R}^3)$ 、 $-\text{O}(\text{R}^3)$ 、 $-\text{N}(\text{R}^3)_2$  或者  $-\text{S}(\text{R}^3)$ ；并且

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  各自独立地选自 H、烷基、烯基、炔基、芳烷基、芳基、杂芳基、杂芳基烷基、杂环基和环烷基，或者  $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  任选结合在一起形成脂环族环；和 (b) (甲基) 丙烯酸酯组分。

[0012] 在一些非限制性实施方式中，提供厌氧可固化组合物的制备方法，其包括将甲基(丙烯酸酯)组分和厌氧固化体系混合在一起的步骤，所述厌氧固化体系包含过氧化氢和至少一种式 I 代表的化合物的配合物：

[0013]



[0014] 其中 X 是： $-\overset{\text{R}^3}{\underset{|}{\text{C}}=\text{C}(\text{R}^3)_2}$ 、 $-\text{C}(\text{R}^3)_3$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}(\text{R}^3)$ 、 $-\text{O}(\text{R}^3)$ 、 $-\text{N}(\text{R}^3)_2$  或者  $-\text{S}(\text{R}^3)$ ；并且

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  各自独立地选自 H、烷基、烯基、炔基、芳烷基、芳基、杂芳基、杂芳基烷基、杂环基和环烷基，或者  $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  任选结合在一起形成脂环族环。

[0015] 在一些非限制性实施方式中，提供一种将两个或多个基底粘合的方法，包含步骤：(a) 提供至少两个基底；(b) 在至少两个基底中的一个或两个的表面上施加粘合剂组合物，该组合物包含：(1) 包含过氧化氢和至少一种式 I 代表的化合物的配合物：

[0016]



[0017] 其中 X 是： $-\overset{\text{R}^3}{\underset{|}{\text{C}}=\text{C}(\text{R}^3)_2}$ 、 $-\text{C}(\text{R}^3)_3$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}(\text{R}^3)$ 、 $-\text{O}(\text{R}^3)$ 、 $-\text{N}(\text{R}^3)_2$  或者  $-\text{S}(\text{R}^3)$ ；并且

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  各自独立地选自 H、烷基、烯基、炔基、芳烷基、芳基、杂芳基、杂芳基烷基、杂环基和环烷基，或者  $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  任选结合在一起形成脂环族环；和 (2) (甲基) 丙烯酸酯组分；(c) 使其上具有粘合剂组合物的至少两个基底的表面接触；和 (d) 将粘合剂组合物暴露于固化条件下。

## 附图说明

[0018] 结合附图说明，前面的发明内容以及后面的详细描述将更好理解。附图中：

[0019] 图 1 描述了本发明的实施例 3 的 N-甲基吡咯烷酮 +  $\text{H}_2\text{O}_2$  配合物的  $^1\text{H}$ NMR 谱。

[0020] 图 2 描述了本发明的实施例 3 的 N-甲基吡咯烷酮 +  $\text{H}_2\text{O}_2$  配合物的 IR 谱。



[0021] 图 3 描述了脲 +H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>配合物的代表性结构以及达到 N, N' - 二甲基脲 +H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>配合物和四甲基脲 +H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>配合物的合成方案。

### 具体实施方式

[0022] 除了操作实施例以外,或者另有说明,在本说明书和权利要求中所使用的表达各成分用量、热条件等等的所有数值应当理解为在所有情况下用术语“约”所修饰。因此,除非相反指示,在下述说明书和附加的权利要求书中列出的数值参数是近似值,它可随本发明寻求获得的所需性能而变化。最起码,没有尝试将应用等价范围限制到权利要求的范围,每一数值参数应当至少鉴于所报道的有效数字和通过采用常规的近似技术来解释。

[0023] 尽管列出本发明宽范围的数值范围和参数是近似值,但在具体实施例中列出的数值则尽可能精确地报道。然而,任何数值固有地包含必然来自于在它们各自的测试测量中发现的标准偏差的一定误差。此外,当此处列出变化范围的数值范围时,要解释为可使用这些数值的任何组合,其中包含所列举的数值。

[0024] 此外,应当理解,此处列举的任何数值范围拟包含在其内提出的所有子范围。例如,范围“1-10”拟包含在列举的最小值 1 和所列举的最大值 10 之间的所有子范围且包含该端值,也就是说,最小值等于或大于 1 并且最大值等于或小于 10。

[0025] 此处所使用的术语“组合物”拟包括含规定量的规定成分的产品,以及直接或间接由规定量的规定成分的组合得到的任何产品。

[0026] 此处组合物所使用的术语“固化”,例如“固化时的组合物”或“固化的组合物”是指组合物中任何可固化或可交联的组分至少部分固化或交联。在一些非限定性实施方式中,可交联组分的化学转化率,即交联度的范围为完全交联的约 5%至约 100%,而完全交联是指所有可交联组分充分反应。在其他非限定性实施方式中,交联度的范围为充分交联的约 15%至约 80%或约 50%至约 60%。本领域的技术人员要理解,可通过各种方法,例如根据 ASTM D 4065-01,使用 TA Instruments DMA 2980DMA 分析仪,在 -65 °F (-18 °C) -350 °F (177 °C) 的温度范围内,在氮气中进行的动态机械热分析 (DMA) 来测定交联的存在和程度,即交联密度。这一方法测定涂层或聚合物的无衬薄膜的玻璃化温度和交联密度。固化材料的这些物理性能与交联网络的结构有关。

[0027] 除非另有说明,本文所用的“当量”是指摩尔当量。至于配合物,当量数与形成的配合物的摩尔数相等。

[0028] 术语“配合物”是指通过两个或多个分子结合,通常通过非共价键,例如氢或离子键形成的分子整体 (molecular entity)。至于过氧化氢和一种或多种有机化合物的配合物,通常因有机化合物的富电子官能团和过氧化氢之间的氢键而形成配合物。仅仅为了描述的目的,图 3 描述了脲和过氧化氢的配合物的代表性结构,其中虚线键代表例如由氢键形成的分子之间的结合力。

[0029] 术语“取代的”是指指定原子上的一個或多个氢用选择的指定基团取代,条件是不超过现状下指定原子的常价,并且取代获得稳定的化合物。取代基和 / 或变量的组合仅仅在这些组合获得稳定化合物时才允许。“稳定化合物”或“稳定结构”是指化合物足够牢固,能够经受住由反应混合物分离成有用的纯度,并且形成有效的治疗剂。短语“任选取代的”是指用规定基团、自由基或部分任选取代。

[0030] 术语“中断的”是指化合物主链中的指定原子用选择的规定基团取代,条件是不超过现状下指定原子的常价,并且中断获得稳定化合物。“稳定化合物”或“稳定结构”是指化合物足够牢固,能够经受住由反应混合物分离成有用的纯度,并且形成有效的治疗剂。短语“任选中断的”是指用规定基团、自由基或部分任选中断主链。

[0031] 此处所使用的“由…形成”或“由…制备”表示开放式,例如“包含”的权利要求语言。正因为如此,“由一些列举的列举组分形成”或“由一些列举组分制备”的组合物是含至少这些列举组分的组合物或者是至少这些列举组分的反应产物,且在组合物的形成或制备过程中,可进一步包含其他未列举的组分。

[0032] 本发明涉及过氧化氢配合物和使用这些配合物的厌氧可固化组合物,所述组合物可用于可聚合(可固化)粘合剂和密封剂。厌氧组合物通常包含可固化不饱和单体,特别是甲基丙烯酸酯单体,以及厌氧固化体系,它可以包含一种或多种过氧-基聚合引发剂。

[0033] 本发明者们已发现,过氧化氢配合物可用作厌氧可固化组合物的固化体系,特别是厌氧粘合剂中的过氧-基聚合引发剂。加入这些配合物作为一些或所有常规过氧-基引发剂(包括氢过氧化烷基引发剂(例如氢过氧化枯烯))的替代,与由常规厌氧可固化组合物观察到的相比,出人预料地提供了至少可以媲美的固化速度和由此形成的产物的物理性能。同样,这些材料给厌氧粘合剂提供许多益处,包括但不限于:异味降低和安全、生物利用率降低、良好的配方稳定性和在厌氧可固化组合物中良好的溶解度。

[0034] 在一些非限制性实施方式中,本发明提供一种配合物,包含过氧化氢和至少一种式 I 代表的化合物:

[0035]



[0036] 其中 X 是:  $\text{---}\overset{\text{R}^3}{\text{C}}=\text{C}(\text{R}^3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{R}^3)_3$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}(\text{R}^3)$ 、 $-\text{O}(\text{R}^3)$ 、 $-\text{N}(\text{R}^3)_2$  或者  $-\text{S}(\text{R}^3)$ ; 并且

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  各自独立地选自 H、烷基、烯基、炔基、芳烷基、芳基、杂芳基、杂芳基烷基、杂环基和环烷基,或者  $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  任选结合在一起形成脂环族环。

[0037] “烷基”是指脂族烃基,它可以是直链或枝化的且在链内包含约 1 至约 20 个碳原子,在链内包含约 1 至约 12 个碳原子,或者在链内包含约 1 至约 6 个碳原子。枝化的是指一种或多种低级烷基例如甲基、乙基或丙基,与直链烷基链相连。“低级烷基”是指在链内具有约 1 至约 6 个碳原子的基团,它可以是直链或枝化的。该烷基可以未被取代或任选被一种或多种可以相同或不同的取代基取代,每个取代基独立地选自卤素、烷基、芳基、环烷基、氰基、羟基、烷氧基、烷硫基、氨基、 $-\text{NH}(\text{烷基})$ 、 $-\text{NH}(\text{环烷基})$ 、 $-\text{N}(\text{烷基})_2$ 、羧基和  $-\text{C}(\text{O})\text{O-烷基}$ 。该烷基可以任选被独立地选自以下的原子或基团中断:氧、硫、亚苯基、亚磺酰基、磺酰基、羰基、 $\text{N-R}_6$  或  $\text{C}=\text{O-OR}_6$ , 其中  $\text{R}_6$  可以是氢、烷基、环烷基、烯基、环烯基、炔基、芳基、酰基或芳烷基。合适的烷基的非限制性实例包括甲基、乙基、正-丙基、异丙基、叔丁基和双丙酮。

[0038] “烯基”是指一价、未支化的或支化的且其中具有一个或多个双键的烃链。烯基的

双键可以是非共轭的或者与另一不饱和基团共轭。合适的烯基包括,但不限于(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)烯基,例如乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、丁二烯基、戊二烯基、己二烯基、2-乙基己烯基、2-丙基-2-丁烯基、4-(2-甲基-3-丁烯)-戊烯基。烯基可以是未取代的或者可以被一个或多个合适的取代基取代。烯基可以任选被独立地选自以下的原子或基团中断:氧、硫、亚苯基、亚磺酰基、磺酰基、羰基、N-R<sub>0</sub>或C=O-OR<sub>0</sub>,其中R<sub>0</sub>可以是氢、烷基、环烷基、烯基、环烯基、炔基、芳基、酰基或芳烷基。

[0039] “炔基”是指一价、未支化的或支化的并且其中具有一个或多个三键的烃链。炔基的三键可以是非共轭的或者与另一不饱和基团共轭。合适的炔基包括,但不限于,(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)炔基,例如乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、甲基丙炔基、4-甲基-1-丁炔基、4-丙基-2-戊炔基-和4-丁基-2-己炔基。炔基可以是未取代的或者可以用一个或多个合适的取代基取代。炔基可以任选被独立地选自以下的原子或基团中断:氧、硫、亚苯基、亚磺酰基、磺酰基、羰基、N-R<sub>0</sub>或C=O-OR<sub>0</sub>,其中R<sub>0</sub>可以是氢、烷基、环烷基、烯基、环烯基、炔基、芳基、酰基或芳烷基。

[0040] “芳烷基”是指如下定义的芳基取代如上定义的烷基的氢原子的基团。

[0041] “芳基”是指芳香单环或多环的环体系,包含约6至约14个碳原子,优选约6至约10个碳原子。该芳基可以任选取代有一个或多个“环体系取代基”,取代基可以相同或不同,并且如本文定义的。合适的芳基的非限制性实例包括苯基和萘基。

[0042] “杂芳基”是指芳香单环或多环的环体系,它包含约5至约14个环原子,优选约5至约10个环原子,其中一个或多个环原子是除碳之外的原子,例如,氮、氧或硫,这些环原子可以是单独的或组合使用。有用的杂芳基的非限制性实例包括含约5至约6个环原子的。“杂芳基”可以任选取代有一个或多个“环体系取代基”,取代基可以相同或不同,并且如本文定义的。在杂芳基根名之前的前缀氮杂、氧杂或硫杂分别是指氮、氧或硫原子中至少一个存在于环原子中。杂芳基的氮原子可以任选氧化成相应的N-氧化物。合适的杂芳基的非限制性实例包括吡啶基、吡嗪基、咪唑基、噻吩基、嘧啶基、吡啶酮(包括N-取代的吡啶酮)、异噁唑基、异噻唑基、噁唑基、噻唑基、吡唑基、呋喃基、吡咯基、吡唑基、三唑基、1,2,4-噻二唑基、吡嗪基、哒嗪基、喹啉基、酞嗪基、羟吡啶基、咪唑并[1,2-a]吡啶基、咪唑并[2,1-b]噻唑基、苯并呋喃基、吡啶基、氮杂吡啶基、苯并咪唑基、苯并噻吩基、喹啉基、咪唑基、噻吩并吡啶基、噻唑基、噻吩并嘧啶基、吡咯并吡啶基、咪唑并吡啶基、异喹啉基、苯并氮杂吡啶基、1,2,4-三嗪基和苯并噻唑基等。术语“杂芳基”还指部分饱和的杂芳基部分例如,四氢化异喹啉基和四氢化喹啉基等。

[0043] “杂芳基烷基”是指式-R<sub>a</sub>R<sub>f</sub>的基团,其中R<sub>a</sub>是上面定义的烷基和R<sub>f</sub>是上面定义的杂芳基。杂芳基烷基的杂芳基部分可以如上面定义杂芳基定义的任选取代。杂芳基烷基的烷基部分可以如上面定义烷基定义的任选取代。

[0044] “环烷基”是指形成至少一个环的不饱和或饱和的烃,具有3-20个环碳原子,优选3-10个环碳原子。环烷基的环不是芳香族的。环烷基可以是未取代的或取代的,并且包含环烯基。

[0045] “杂环基”是指4-7元非芳香环基,含有一个、两个或三个杂原子,它们独立地选自N、O和S。杂环基可以任选取代有一个或多个“环体系取代基”,它们可以相同或不同,并且如本文定义的。实例包括吡咯烷基、咪唑烷基、吡唑烷基、异噻唑基、噻唑基、哌啶基、哌嗪

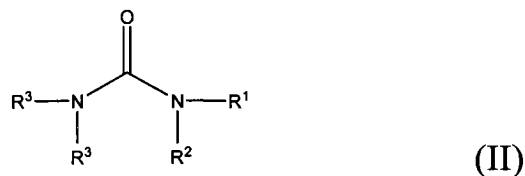
基、吗啉基、硫代吗啉基、四氢呋喃基、二氧戊环基、四氢噻吩基、二噁烷基和二噻烷基。

[0046] “脂环族”是指基团既是脂族又是环烃,并含有一个或多个可以是饱和或不饱和但不是芳香族的碳环。杂环基可以任选取代有一个或多个“环体系取代基”,它们可以相同或不同,并且如本文定义的。脂环族环的非限制性实例包括环烷烃,例如环丙烷、环丁烷和环己烷、多环环烷烃和双环烷烃,例如降冰片烯和降冰片二烯。

[0047] “环体系取代基”是指与芳香或非芳香环体系相连的取代基,例如,它替代环体系上的可利用的氢。环体系取代基可以相同或不同,各自独立地选自烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、芳烷基、烷基芳基、杂芳烷基、杂芳基烯基、杂芳基炔基、烷基杂芳基、羟基、羟基烷基、烷氧基、芳氧基、芳烷氧基、酰基、芳酰基、卤素、硝基、氰基、羧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、芳烷氧基羰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、杂芳基磺酰基、烷硫基、芳硫基、杂芳硫基、芳烷硫基、杂芳烷硫基、环烷基、杂环基、 $-C(=N-CN)-NH_2$ 、 $-C(=NH)-NH_2$ 、 $-C(=NH)-NH$ (烷基)、 $Y_1Y_2N-$ 、 $Y_1Y_2N-$ 烷基、 $Y_1Y_2NC(O)-$ 、 $Y_1Y_2NSO_2-$ 和 $-SO_2NY_1Y_2$ 、其中 $Y_1$ 和 $Y_2$ 可以相同或不同并且独立地选自氢、烷基、芳基、环烷基和芳烷基。“环体系取代基”也可以是指单个部分,它同时取代环体系上两个相邻碳原子的两个可利用氢(每个碳上一个H)。

[0048] 在一些非限制性实施方式中,式 I 的化合物可以是式 II 的脲化合物:

[0049]



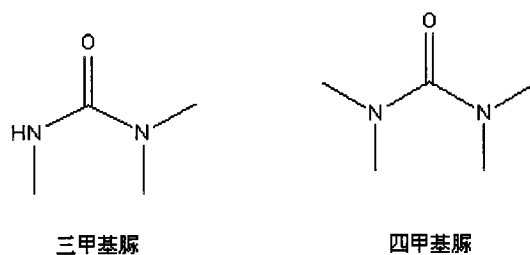
[0050] 其中在式 II 中: $R^1$ 、 $R^2$ 和每个 $R^3$ 各自独立地选自 H、烷基、烯基、炔基、芳烷基、芳基、杂芳基、杂芳基烷基、杂环基和环烷基。在一些非限制性实施方式中, $R^2$ 和一个 $R^3$ 可以任选结合在一起形成脂环族环。在一些优选实施方式中, $R^1$ 、 $R^2$ 和各个 $R^3$ 各自独立地选自 H 和低级( $C_1-C_6$ )烷基,例如 $C_1-C_3$ 烷基。

[0051] 式 II 的化合物的非限制性实例包括:

[0052]

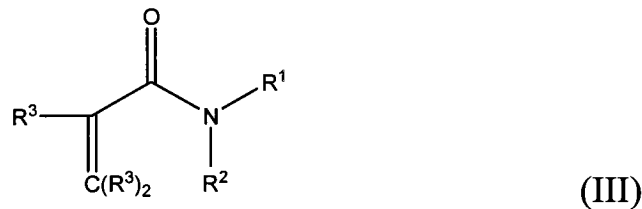


[0053]



[0054] 在一些非限制性实施方式中,式 I 的化合物可以是式 III 的丙烯酰胺类化合物:

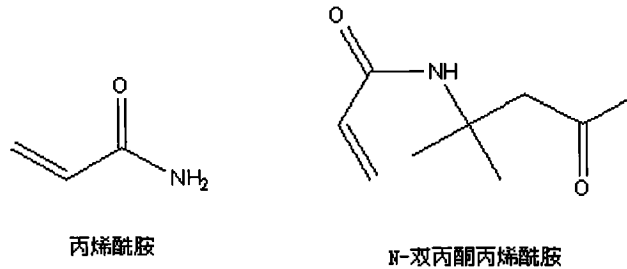
[0055]



[0056] 其中在式 III 中： $R^1$ 、 $R^2$ 和  $R^3$ 各自独立地选自 H、烷基、烯基、炔基、芳烷基、芳基、杂芳基、杂芳基烷基、杂环基和环烷基。

[0057] 式 III 的化合物的非限制性实例包括：

[0058]



[0059] 在一些非限制性实施方式中，式 I 的化合物可以是式 IV 的吡咯烷酮化合物：

[0060]



[0061] 其中在式 IV 中： $R^1$ 选自 H、烷基、烯基、炔基、芳烷基、芳基、杂芳基、杂芳基烷基、杂环基和环烷基。在一些非限制性实施方式中， $R^1$ 是烷基，例如  $C_1$ - $C_{12}$ 烷基。

[0062] 式 IV 的化合物的非限制性实例包括：

[0063]



[0064] 本发明的配合物可以使用本领域技术人员公知的常规方法制得。制备配合物的常规方法包括通过向过氧化氢溶液中添加配合化合物（这里，式 I 的化合物）并在适当条件下使配合物结晶，从而从水溶液中结晶配合物。参见，例如，Lu, Hughes 和 Giguere (J. Am. Chem. Soc., 1941, v. 63pgs. 1507-1513)。也已知制备过氧化氢配合物的非水性方法，其描述在美国专利 5,770,739(Lin)。

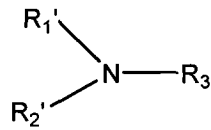
[0065] 在一些非限制性实施方式中，基于以配合物的总当量，过氧化氢的存在量为约 0.33 至约 2.0 当量，例如约 0.66 至约 1.5。

[0066] 本发明的配合物可以与一种或多种厌氧固化组分组合，例如促进剂、稳定剂和还原剂，从而形成厌氧固化体系。

[0067] 有用的固化组分的非限制性实例包括：

[0068] (i) 下式的芳基胺：

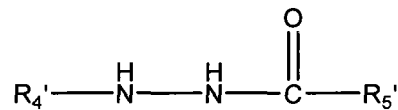
[0069]



[0070] 其中,  $R_1'$  是任选被取代的芳基, 更具体地说是任选被烷基-取代的苯基,  $R_2'$  的含义与  $R_1'$  的相同或者是任选被取代的、直链或支化的烷基,  $R_3'$  是可以被取代的直链或支化的烷基, 但是在氮的  $\alpha$ -位含有至少一个氢原子, 并且  $R_1'$  -  $R_3'$  中任意两个可以一起形成单-环或多-环环结构, 它们可以任选是稠合环结构, 并且可以转而依次被取代;

[0071] (ii) 具有下式的化合物：

[0072]



[0073] 其中  $R_4'$  是被  $C_1$ - $C_4$  烷基取代的苯基,  $R_5'$  选自氢、烷基、环烷基、烯基、环烯基、芳基、烷氧基、芳氧基、羰基、氨基和下面的基团：

[0074]



[0075] 其中  $R_7'$  选自含 1 至约 10 个碳原子的烷基；

[0076] (iii) 磺酰基肼；或者

[0077] (iv) 氢吡啶 (hydropyridine)。

[0078] 具体非限制性实例包括糖精、甲苯胺类, 例如 N, N-二乙基-对-甲苯胺 ("DE-p-T") 和 N, N-二甲基-邻-甲苯胺 ("DM-o-T")、乙酰基苯基肼 ("APH") 和马来酸。参见例如美国专利 3, 218, 305 (Kriebel)、4, 180, 640 (Melody)、4, 287, 330 (Rich) 和 4, 321, 349 (Rich)。其它有用的促进剂包含磺酰亚胺 (sulfonimides) 和其氧和硫衍生物例如美国专利 6, 958, 368 (Klemarczyk) 中所述；苯基甘氨酸 (glycines) 及其衍生物、1, 4-氨基苯甲酰基化合物和苯基吡啶酮例如美国专利 7, 411, 025 (Messana) 中公开的；磺酰亚胺衍生物和磺酰胺衍生物如美国专利 7, 411, 005 (Messana) 中公开的；三噻二氮杂并环戊二烯如美国专利 6, 583, 289 (McCardle) 中公开的；琥珀酸酐和苯基肼 ("SPH") 的反应产物, 它可以按照美国专利 6, 835, 782 (Morita) 制备；和在相同分子上包含  $-C(=O)-NH-NH-$  链以及有机酸官能团的化合物, 如美国专利 6, 835, 762 (Klemarczyk) 公开的。

[0079] 本发明的厌氧固化体系可以使用本领域技术人员公知的常规方法制得。例如, 固化体系的组分可以混合在一起, 以与组分要在固化体系中发挥的作用和功能一致的任意方便的顺序混合。可以使用采用已知设备的常规混合工艺。

[0080] 在一些非限制性实施方式中, 本发明提供一种厌氧可固化组合物。通常, 厌氧可固化组合物以 (甲基) 丙烯酸酯组分和厌氧固化诱导组合物为基础。在一些非限制性实施方式中, 本发明的厌氧可固化组合物以 (甲基) 丙烯酸酯组分以及上面所述的厌氧固化体系为基础。

[0081] 适用作为本发明的厌氧可固化组合物中的 (甲基) 丙烯酸酯组分的 (甲基) 丙烯酸酯单体可以选自各种材料, 例如  $H_2C = CGCO_2R^8$  所代表的, 其中 G 可以是氢、卤素或具有 1

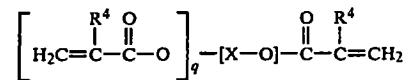
至约 4 个碳原子的烷基, 并且 R<sup>8</sup> 可以选自具有 1 至约 16 个碳原子的烷基、环烷基、烯基、环烯基、烷芳基、芳烷基或芳基, 它们任何一个都可以是任选取代的或中断的, 视情况用硅烷、硅、氧、卤素、羰基、羟基、酯、羧酸、脲 (urea)、尿烷 (urethane)、碳酸酯、胺、酰胺、硫、磺酸酯和砜等取代或中断。

[0082] 适用于本文的其它 (甲基) 丙烯酸酯单体包含多官能 (甲基) 丙烯酸酯单体, 例如, 二-或三-官能 (甲基) 丙烯酸酯例如聚乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、四氢呋喃 (甲基) 丙烯酸酯和二 (甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酸羟丙酯 ("HPMA")、己二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三 (甲基) 丙烯酸酯 ("TMPTMA")、二甘醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯 ("TRIEGMA")、四甘醇二 (甲基) 丙烯酸酯、二丙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、二-(戊撑二醇, pentamethylene glycol) 二 (甲基) 丙烯酸酯、四乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、双甘油四 (甲基) 丙烯酸酯、四亚甲基二 (甲基) 丙烯酸酯、亚乙基二 (甲基) 丙烯酸酯、新戊二醇二 (甲基) 丙烯酸酯和双酚-A 单 (甲基) 丙烯酸酯和双酚-A 二 (甲基) 丙烯酸酯, 例如乙氧基化双酚-A-(甲基) 丙烯酸酯 ("EBIPMA") 和双酚-F 单 (甲基) 丙烯酸酯和双酚-F 二 (甲基) 丙烯酸酯, 例如乙氧基化双酚-A-(甲基) 丙烯酸酯。

[0083] 本文可以使用的其它 (甲基) 丙烯酸酯单体包括有机硅 (silicone) (甲基) 丙烯酸酯部分 ("SiMA"), 例如美国专利 5,605,999 (Chu) 教导和要求保护的, 通过引用的方式加入本文。

[0084] 其它合适的单体包括下式代表的多丙烯酸酯

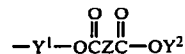
[0085]



[0086] 其中 R<sup>4</sup> 是选自氢、卤素和 1 至约 4 个碳原子的烷基的基团; q 是等于至少 1 的整数, 并优选等于 1 至约 4; 并且 X 是含有至少两种碳原子和具有总键合能为 q+1 的有机基团。至于 X 中碳原子的个数的上限, 可使用的单体实际上以任意值存在。作为实际情况, 然而, 通常上限是约 50 个碳原子, 优选 30, 最优选约 20。

[0087] 例如, X 可以是下式的有机基团:

[0088]

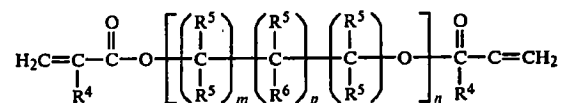


[0089] 其中 Y<sup>1</sup> 和 Y<sup>2</sup> 各自是有机基团, 优选烃基, 含有至少 2 个碳原子, 并优选 2 至约 10 个碳原子, Z 是有机基团, 优选烃基, 含有至少 1 个碳原子, 并优选 2 至约 10 个碳原子。

[0090] 其它类有用的单体是二-或三-烷醇胺 (例如, 乙醇胺或丙醇胺) 与丙烯酸的反应产物, 例如法国专利 1,581,361 中公开的。

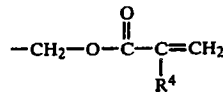
[0091] 有用的丙烯酸酯低聚物的非限制性实例包括具有下面通式的那些:

[0092]



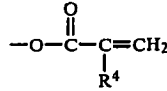
[0093] 其中 R<sup>5</sup> 代表选自氢、1 至约 4 个碳原子的低级烷基、1 至约 4 个碳原子的羟基烷基和下面基团的基团

[0094]



[0095] 其中 R<sup>4</sup>是选自氢、卤素和 1 至约 4 个碳原子的低级烷基的基团 ;R<sup>6</sup>是选自氢、羟基和下面基团的基团

[0096]



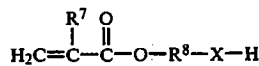
[0097] m 是等于至少 1 的整数、例如,1 至约 15 或更高,并优选 1 至约 8 ;n 是等于至少 1 的整数、例如,1 至约 40 或更大,并优选约 2 至约 10 ;并且 p 是 0 或 1。

[0098] 上面通式的丙烯酸酯低聚物的典型实例包括二 -、三 - 和四乙二醇二甲基丙烯酸酯 ;二 ( 戊撑二醇 ) 二甲基丙烯酸酯 ;四乙二醇二丙烯酸酯 ;四乙二醇二 ( 氯丙烯酸酯 ) ;双甘油二丙烯酸酯 ;双甘油四甲基丙烯酸酯 ;丁二醇二甲基丙烯酸酯 ;新戊二醇二丙烯酸酯 ;和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

[0099] 至于二 - 和其它多丙烯酸酯,特别是前面段落中所述的多丙烯酸酯,可以是优选的,也可以使用单官能丙烯酸酯 ( 含有一个丙烯酸酯基的酯 )。当用单官能丙烯酸酯处理时,高度优选使用具有相对极性醇部分的酯。这些物质的挥发性比低分子量烷基酯的低,更重要的是,极性基团在固化期间和之后易于提供分子间吸引力,因此产生更理想的固化性能,以及更耐用的密封剂或粘合剂。最优选,极性基团选自不稳定的氢、杂环环、羟基、氨基、氰基和卤素极性基团。这类化合物的典型实例有甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸四氢化糠酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯 ( “HPMA” )、甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯、丙烯酸氰基乙酯和甲基丙烯酸氯乙酯。

[0100] 另一类有用的单体是通过在官能取代基上含有活性氢原子的单官能取代的烷基或芳基丙烯酸酯的反应制得的。该单官能的、丙烯酸酯 - 封端材料与有机聚异氰酸酯以合适比例反应,从而将所有异氰酸酯基转变成尿烷或脲基。单官能烷基和芳基丙烯酸酯优选是在其非丙烯酸酯部分上含有羟基或氨基官能团的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。适用的丙烯酸酯具有下式

[0101]



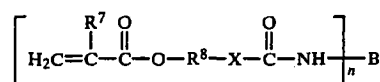
[0102] 其中 X 选自 -O- 和

[0103]



[0104] 并且 R<sup>9</sup>选自氢和 1-7 个碳原子的低级烷基 ;R<sup>7</sup>选自氢、氯和甲基和乙基 ;并且 R<sup>8</sup>是选自 1-8 个碳原子的低级亚烷基、亚苯基或亚萘基的二价有机基团。这些基团通过与聚异氰酸酯适当反应,产生 :

[0105]





[0106] 其中  $n$  是 2 至约 6 的整数;  $B$  是选自烷基、烯基、环烷基、环烯基、芳基、芳烷基、烷芳基或杂环基团的多价有机基团, 它们都可是取代的或未被取代的; 并且  $R^7$ 、 $R^8$  和  $X$  具有上面给出的含义。

[0107] 适用于制备上面单体产物的含羟基-和含胺-的材料列举有, 但不限于, 如下材料: 丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸氨基乙酯、甲基丙烯酸 3-羟基丙酯、甲基丙烯酸氨基丙酯、丙烯酸羟基己酯、甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯和甲基丙烯酸羟基辛酯。

[0108] 优选的有机聚异氰酸酯包括含有 8 或更多个碳原子的并优选 8 至约 30 个碳原子的高级烯基二异氰酸酯、环烯基二异氰酸酯和芳香二异氰酸酯, 例如, 例如, 亚辛基二异氰酸酯、杜烯二异氰酸酯、4,4'-二苯基二异氰酸酯和甲苯二异氰酸酯。

[0109] 当然, 也可以使用这些(甲基)丙烯酸酯单体和其它类单体的组合。

[0110] 在本发明的可固化组合物中, 基于组合物的总重量, 过氧化氢和一种或多种式 I 的化合物的配合物通常用量为约 0.1 至约 10 重量%, 优选约 1 至约 5 重量%。

[0111] 在本发明的可固化组合物中, 基于组合物的总重量, (甲基)丙烯酸酯组分典型地占组合物的约 10 至约 90 重量%, 例如约 60 至约 90 重量%。

[0112] 最近, 为了改变可固化组合物或其反应产物的物理性能, 已将其它组分加入到传统厌氧可固化组合物中。尽管这些组分以厌氧可固化组合物的添加物进行描述, 但是它们也可以认为是本文所述的厌氧固化体系的一部分, 正如本领域技术人员所理解的。

[0113] 例如, 可以包含马来酰亚胺组分、赋予耐热性的共反应物、升温条件下反应的稀释剂组分、单-或多-羟基烷烃、聚合增塑剂和螯合剂中的一种或多种(参见美国专利 6,391,993, 将其内容通过引用的方式特意加入本文)以改进配制品的物理性能和/或固化特性(cure profile)和/或固化粘合剂的强度或耐热性。

[0114] 当使用时, 马来酰亚胺、共反应物、反应性稀释剂、增塑剂和/或单-或多-羟基烷烃, 基于厌氧可固化组合物的总重量, 其存在量在约 1% 至约 30 重量%的范围内。

[0115] 也可以使用稳定剂和抑制剂(例如包括氢醌和四氢醌的酚类和醌, 例如萘醌和蒽醌)来控制 and 防止过氧化物过早分解和本发明组合物的聚合, 也可以使用螯合剂(例如乙二胺四乙酸四钠盐("EDTA")和 $\beta$ 酮酯)捕获其中痕量的金属污染物。当使用时, 基于厌氧可固化组合物的总重量, 螯合剂可以约 0.001 重量% to 约 0.1 重量%的量普通存在于组合物中。

[0116] 金属催化剂溶液或其预混物的用量为约 0.03 至约 0.1 重量%。其它试剂例如增稠剂、非反应性增塑剂、填料、韧化组分(例如弹性体和橡胶)和其它公知的添加剂可以加入其中, 本领域技术人员相信它如所需要的。

[0117] 本发明还提供了本发明厌氧可固化组合物的制备和使用方法。

[0118] 本发明的组合物可以使用本领域技术人员公知的常规方法制得。例如, 可以将本发明组合物的组分可以混合在一起, 以与组分要在组合物中发挥的作用和功能一致的任意常规顺序混合。可以使用采用已知设备的常规混合工艺。

[0119] 的组分以与组分要在固化体系中发挥的作用和功能一致的任意方便的顺序混合

[0120] 本发明的组合物可以施加到各种基底上赋予本文所述的所需益处和优点。例如, 合适的基底可以是由钢、黄铜、铜、铝、锌、玻璃和其它金属和合金、陶瓷和热固性物质(thermoset)构成的。合适的底胶可以施加到所选基底的表面以强化固化速度。参见例如

美国专利 5,811,473(Ramos)。本文公开的组合物的一个特别优选的用途是作为螺纹锁扣(threadlocker),即固定螺母和螺栓。它可以通过将组合物施加到螺栓的螺纹上,将其与螺母配合并使其固化来实现。

[0121] 固化可以根据特定组合物、应用和应用几何结构、固化温度在宽的时间范围内实现。就厌氧组合物而言固化速度典型地在几分钟(非常快)到几天(非常慢)的范围内。

[0122] 可聚合组合物的固化可以通过使组合物经过固化条件获得,例如但不限于加热等,使得组合物的反应基团反应并导致聚合和形成固体聚合产物。当可聚合组合物经过固化条件、接着聚合并在大多数反应基团反应之后,剩余未反应基团的反应速度逐渐变慢。在一些非限制性实施方式中,可聚合组合物可以经过固化条件直到它至少部分固化。术语“至少部分固化的”是指可聚合组合物经过固化条件,其中组合物的反应基团中至少部分发生反应,形成固体聚合产物。在一些非限制性实施方式中,可聚合组合物可以经过固化条件,从而实现基本上完全固化,并且其中进一步暴露于固化条件的使得聚合物性能,例如强度或硬度的进一步改善不显著。

[0123] 此外,本发明提供了一种制备厌氧可固化组合物的方法,其步骤包含将(甲基)丙烯酸酯组分和上述厌氧固化体系混合在一起。

[0124] 本发明还提供了一种由本文所述的厌氧可固化组合物制得的物品。

[0125] 本发明还提供了一种使用本发明的厌氧粘合剂组合物将两个种或多个种基底粘合的方法,其步骤包括将组合物施加到所需基底表面,和将组合物暴露于厌氧环境,持续足以固化组合物的时间。

[0126] 鉴于本发明的上面描述,清楚提供了宽范围的实施可能。下述实施例仅仅是为了描述的目的,不打算以任意方式限制本发明的教导。

[0127] 实施例

[0128] 实施例 1

[0129] 研究以评价脲-过氧化氢配合物作为厌氧可固化组合物中过氧化烷基特别是氢过氧化枯烯的潜在替代品。

[0130] 初步研究含氢过氧化脲配合物(“UHP”)、乙酰基苯基肼(“APH”)和三甘醇二甲基丙烯酸酯(“TRIEGMA”)的模型体系,与氢过氧化枯烯(“CHP”)、APH和TRIEGMA的类似体系相比,显示相似的本体聚合时间。

[0131] 通过表1的组合物配比直接比较UHP作为厌氧固化体系中CHP的替代品的适应性。UHP易于配制并易于溶于单体中。而且,UHP基本上无色。

[0132] 表 1

[0133]

化合物	对比例 (wt%)	组合物 1-1 (wt%)	组合物 1-2 (wt%)
(甲基)丙烯酸羟丙酯 ("HPMA")	8.00	8.00	8.00
甲基丙烯酸异冰片酯 ("IBOMA")	15.00	15.00	15.00
甲基丙烯酸苯氧基乙酯	27.14	27.69	27.14
甲基丙烯酸尿烷酯树脂	24.34	24.34	24.34
自由基稳定剂	0.25	0.25	0.25
EDTA 螯合剂	0.65	0.65	0.65
螯合剂稳定剂	0.65	0.65	0.65
糖精	0.75	0.75	0.75
乙酰基苯基肼 ("APH")	0.77	0.77	0.77
丙烯酸	1.00	1.00	1.00
甲基丙烯酸磷酸酯	0.10	0.10	0.10
琥珀酸甲基丙烯酰氧基 乙酯	1.00	1.00	1.00
聚乙烯颗粒	6.50	6.50	6.50
PTFE 颗粒	2.50	2.50	2.50
荧光剂	1.00	1.00	1.00
颜料	0.02	0.02	0.02
氢过氧化枯烯 ("CHP")	1.50	0	0
氢过氧化脲配合物 ("UHP")	0	0.95	1.50
热解二氧化硅	8.83	8.83	8.83
<b>合计</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

[0134] 按照试验方法 ASTM D1002-05 进行粘合强度试验。此外,按照以下评价确定配制产品的 82℃ 稳定性,其中,如果粘合剂配制品在 82℃ 保持液态持续 3 小时或更长,则判断该配制品具有可接受的储存稳定性。结果示于下表 2。看出特别是在高含量 UHP (组合物 1-2) 下 82℃ 稳定性较差。然而,组合物 1-2 在几天后凝固。

[0135] 表 2

[0136]

试验	对比例	组合物 1-1	组合物 1-2
SWAI 上 24 小时室温固化, 以 0 间隙	9.1 N/mm <sup>2</sup>	3.4 N/mm <sup>2</sup>	4.6 N/mm <sup>2</sup>
SWAI 上 24 小时室温固化, 以 0.125 mm 间隙	4.2 N/mm <sup>2</sup>	0.8 N/mm <sup>2</sup>	1.4 N/mm <sup>2</sup>
GBMS 上 24 小时室温固化, 以 0 间隙	9.05 N/mm <sup>2</sup>	9.2 N/mm <sup>2</sup>	6.2 N/mm <sup>2</sup>
GBMS 上 24 小时室温固化, 以 0.125 mm 间隙	6.6 N/mm <sup>2</sup>	2.2 N/mm <sup>2</sup>	1.6 N/mm <sup>2</sup>
82°C 稳定性	> 4 小时	> 1 < 2 小时.	< 1 小时

[0137] SWAI = 板条铝插件 (insert)

[0138] GBMS = 喷砂软钢

[0139] 实施例 2

[0140] 研究以评价某些取代的 - 脲过氧化氢配合物作为厌氧可固化组合物中过氧化烷基的潜在替代品。

[0141] 在塑料瓶中将表 3 的化合物手工混合在一起形成基本丙烯酸酯组合物。所得基本丙烯酸酯组合物然后超声处理 1 小时以溶解糖精。

[0142] 表 3

[0143]

化合物	量 (phr)
聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯	100
自由基抑制剂溶液	0.23
螯合剂溶液	0.96
糖精	1.73
N,N-二乙基-对-甲苯胺	0.61
N,N-二甲基-邻-甲苯胺	0.30

[0144] 按照图 3 的合成方案制备 N, N' - 二甲基脲和过氧化氢 (“二甲基 UHP”) 的配合物和四甲基脲和过氧化氢 (“四甲基 UHP”) 的配合物。

[0145] 按照表 4 的配方制备单个样品组合物。每个样品组合物含有等量的表 3 的基本丙烯酸酯组合物和不同的过氧化物 - 基引发剂。在单个 30ml 瓶中手工混合这些组分制备样品。混合后将脲和过氧化氢 (“UHP”) 的配合物、组合物 2-2 的配制品超声处理 45 分钟, 以溶解最初为固态的 UHP。观察到二甲基 UHP 和四甲基 UHP 与 UHP 相比, 其在非极性丙烯酸单

体中的溶解度显著改善。

[0146] 表 4

[0147]

	组合物 2-1	组合物 2-2	组合物 2-3	组合物 2-4
基本组合物(得自表 3)	10 g	10 g	10 g	10 g
CHP	0.10 g	----	----	----
UHP	----	0.057 g	----	----
二甲基 UHP	----	----	0.073 g	---
四甲基 UHP	----	----	----	0.09 g

[0148] CHP = 氢过氧化枯烯

[0149] UHP = 脲过氧化氢配合物

[0150] 二甲基 UHP = N, N' 二甲基脲和过氧化氢的配合物

[0151] 四甲基 UHP = 四甲基脲和过氧化氢的配合物

[0152] 按照 ASTM D5649 进行松脱 (Breakloose) 粘合试验。松脱扭矩是在密封装置中减少或消除轴向载荷所需的最初扭矩。为各被测试的粘合剂配制品装配共 20 个螺母和螺栓样品。将粘合剂施加到螺栓上,并用钢圈作为间隔物将螺母拧在螺栓上,就该松脱粘合试验而言,装配之后(每种 5 个样品)将样品在室温下保持 15 分钟、30 分钟、1 小时和 24 小时。然后分别记录每种粘合剂配制品的 5 个样品各自在室温 (25℃) 和 45-50% 相对湿度下于 15 分钟、30 分钟、1 小时和 24 小时之后的破裂强度 ( $\ln-1b_f$ )。这些评价数据列于下表 5。

[0153] 由表 5 可以看出,测定的螺母 / 螺栓样品,其中分别加入了一定量的组合物 2-2、2-3 和 2-4,分别含有 UHP、二甲基 UHP 和四甲基 UHP,与含有常规过氧化物 - 基固化剂氢过氧化枯烯的组合物 2-1 的破裂强度值相比,出人预料地显示出可比的破裂强度。还观察到组合物 2-2、2-3 和 2-4 没有释放如 CHP 的过氧化烷基通常相伴的令人不满意的异味。

[0154] 表 5

[0155]

时间间隔	组合物 2-1	组合物 2-2	组合物 2-3	组合物 2-4
15 分钟	14 in.lbs.*	0 in.lbs.	0 in.lbs.	0 in.lbs.
30 分钟	130 ± 21 in.lbs.	5 ± 2 in.lbs.	8 in.lbs.*	47 in.lbs.*
60 分钟	195 ± 32 in.lbs.	86 in.lbs.*	101 in.lbs.*	220 in.lbs.*
240 分钟	254 ± 31 in.lbs.	280 ± 29 in.lbs.	263 ± 40 in.lbs.	260 ± 58 in.lbs.
1440 分钟	262 ± 29 in.lbs.	295 ± 11 in.lbs.	292 ± 18 in.lbs.	292 ± 18 in.lbs.

[0156] \*试验结果太分散不能进行有意义的标准偏差计算。

[0157] 实施例 3

[0158] 研究以评价 N- 甲基吡咯烷酮和过氧化氢的配合物作为厌氧可固化组合物中种氢过氧化烷基的潜在替代品。

[0159] 将表 6 的化合物于塑料滴瓶中种手工混合在一起形成基本丙烯酸酯组合物。

[0160] 表 6

化合物	量(phr)
聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯	100
自由基抑制剂溶液	0.23
螯合剂溶液	0.96
糖精	1.73
APH	0.25
马来酸	0.50

[0161]

[0162] 下面配制 N- 甲基吡咯烷酮和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的配合物。将 9.9g(100mmol) 的 N- 甲基吡咯烷酮 (“NMP”) 和 8.75g 的 50% 过氧化氢水溶液 (125mmol) 混合于 50mL Erlenmeyer 烧瓶中。将该溶液于搅拌器 / 加热板上加热至约 60°C。在 60°C 搅拌之后, 将该溶液倒入 125mL 结晶盘中, 并于室温下使水蒸发持续 72 小时。该过程获得 14.7g 的 NMP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 配合物。经 <sup>1</sup>H NMR(图 1 所示) 和 FT-IR(图 2 所示) 分析配合物。配合物基本上无味。

[0163] 按照表 7 的配方制备单个样品组合物。每个样品组合物含有等量的表 6 的基本丙烯酸酯组合物和不同的过氧化物 - 基固化剂。通过于小塑料滴瓶中手工混合这些组分, 制

得这些样品。

[0164] 表 7

[0165]

	组合物 3-1	组合物 3-2	组合物 3-3	组合物 3-4
基本组合物(得自表 6)	10 g	10 g	10 g	10 g
CHP	0.10 g	0.3 g	----	----
NMP/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	----	----	0.09 g	0.27 g

[0166] CHP = 氢过氧化枯烯

[0167] NMP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = N- 甲基吡啶酮和过氧化氢的配合物

[0168] 室温下将该组合物老化 2 天。以与上面讨论相同的方式按照 ASTM D5649 进行松脱粘合试验。分别记录每种粘合剂配制品的 5 个样品各自在室温 (25℃) 和 45-50% 相对湿度下于 15 分钟、30 分钟、1 小时和 24 小时之后的破裂和主要流行的扭矩强度 (in-lb<sub>f</sub>)。这些评价数据列于下表 8。

[0169] 由表 8 可以看出, 其中分别加入了一定量的组合物 3-3 和 3-4 的被测定的螺母 / 螺栓样品, 分别含有 NMP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 配合物, 与含有常规过氧化物 - 基固化剂氢过氧化枯烯的组合物 3-1 和 3-2 的破裂强度值相比, 出人预料地显示出可比的破裂强度。

[0170] 表 8

[0171]

时间间隔	组合物 3-1	组合物 3-2	组合物 3-3	组合物 3-4
15 分钟	132 ± 23 in.lbs.	125 ± 29 in.lbs.	17 ± 7 in.lbs.	21 ± 8 in.lbs.
30 分钟	177 ± 33 in.lbs.	160 ± 30 in.lbs.	80 ± 11 in.lbs.	105 ± 22 in.lbs.
60 分钟	211 ± 28 in.lbs.	158 ± 23 in.lbs.	154 ± 33 in.lbs.	207 ± 10 in.lbs.
240 分钟	251 ± 37 in.lbs.	143 ± 40 in.lbs.	271 ± 16 in.lbs.	232 ± 26 in.lbs.
1440 分钟	251 ± 32 in.lbs.	150 ± 29 in.lbs.	234 ± 40 in.lbs.	282 ± 33 in.lbs.

[0172] 实施例 4

[0173] 研究以评价 N- 十二烷基吡咯烷酮和过氧化氢的配合物作为厌氧可固化组合物中氢过氧化烷基固化剂的潜在替代品。

[0174] 将表 9 的化合物于塑料滴瓶中手工混合在一起形成基本丙烯酸酯组合物。然后将所得基本丙烯酸酯组合物超声处理 2 小时以溶解固体组分。

[0175] 表 9

化合物	量(phr)
聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯	100
自由基抑制剂溶液	0.23
螯合剂溶液	0.96
糖精	1.73
APH	0.25
马来酸	0.50

[0176]

[0177] 如下制备 N-十二烷基吡咯烷酮和过氧化氢的配合物。将 12.7g(50mmol) 的 N-十二烷基吡咯烷酮和 6.8g 的 50% 过氧化氢水溶液 (100mmol) 混合于一 50mL Erlenmeyer 烧瓶中。将该溶液于搅拌器 / 加热板上边搅拌边加热至约 60°C。加热期间反应混合物保持浑浊。在 60°C 搅拌 5 分钟之后, 将该溶液倒入一结晶盘中。明显出现两相。室温下使水蒸发 72 小时。该过程获得 15.3g 的 N-十二烷基吡咯烷酮 / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 配合物。该配合物基本上无味。

[0178] 按照表 10 的配方制备单个样品组合物。每个样品组合物含有等量的表 9 的基本丙烯酸酯组合物和不同的过氧化物 - 基固化剂。通过于小塑料滴瓶中手工混合这些样品, 制得这些组分。

[0179] 表 10

[0180]

	组合物 4-1	组合物 4-2	组合物 4-3	组合物 4-4
基本组合物(得自表 9)	10 g	10 g	10 g	10 g
CHP	0.10 g	0.3 g	----	----
十二烷基 Pyrr/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	----	----	0.19 g	0.57 g

[0181] CHP = 氢过氧化枯烯

[0182] 十二烷基 Pyrr/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 十二烷基吡咯烷酮和过氧化氢的配合物

[0183] 以与上面讨论的方式按照 ASTM D5649 进行松脱粘合试验。分别记录每种粘合剂配制品的 5 个样品各自在室温 (25°C) 和 45-50% 相对湿度下于 15 分钟、30 分钟、1 小时和 24 小时之后的破裂和主要的扭矩强度 (in-lb<sub>f</sub>)。这些评价数据列于下表 11。

[0184] 表 11



[0185]

时间间隔	组合物 4-1	组合物 4-2	组合物 4-3	组合物 4-4
15 分钟	3 in.lbs.*	6 in.lbs.*	23 in.lbs.*	11 in.lbs.*
30 分钟	52 ± 27 in.lbs.	54 ± 27 in.lbs.	28 in.lbs.*	19 in.lbs.*
60 分钟	152 ± 55 in.lbs.	146 ± 38 in.lbs.	101 in.lbs.*	26 in.lbs.*
240 分钟	239 ± 40 in.lbs.	188 ± 33 in.lbs.	36 in.lbs.*	20 in.lbs.*
1440 分钟	260 ± 35 in.lbs.	268 ± 38 in.lbs.	73 in.lbs.*	21 ± 2 in.lbs.

[0186] \*试验结果值太分散不能进行有意义的标准偏差计算。

[0187] 实施例 5

[0188] 研究以评价 N- 双丙酮丙烯酰胺和过氧化氢的配合物作为厌氧可固化组合物中氢过氧化烷基固化剂的潜在替代品。

[0189] 合成 N- 双丙酮丙烯酰胺和过氧化氢的配合物, 并发现该配合物与脲和过氧化氢的配合物 (如上讨论的“UHP”) 相比, 在非极性丙烯酸单体中的溶解度显著改善。该 N- 双丙酮丙烯酰胺 /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 配合物基本上无味。

[0190] 使用 N- 双丙酮丙烯酰胺 /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 配合物作为模型厌氧螺纹锁扣粘合剂中的过氧化物固化剂并发现其作用与厌氧粘合剂中氢过氧化枯烯、标准过氧化氢相当。据信采用 N,N- 二烷基丙烯酰胺时该观点仍然成立。

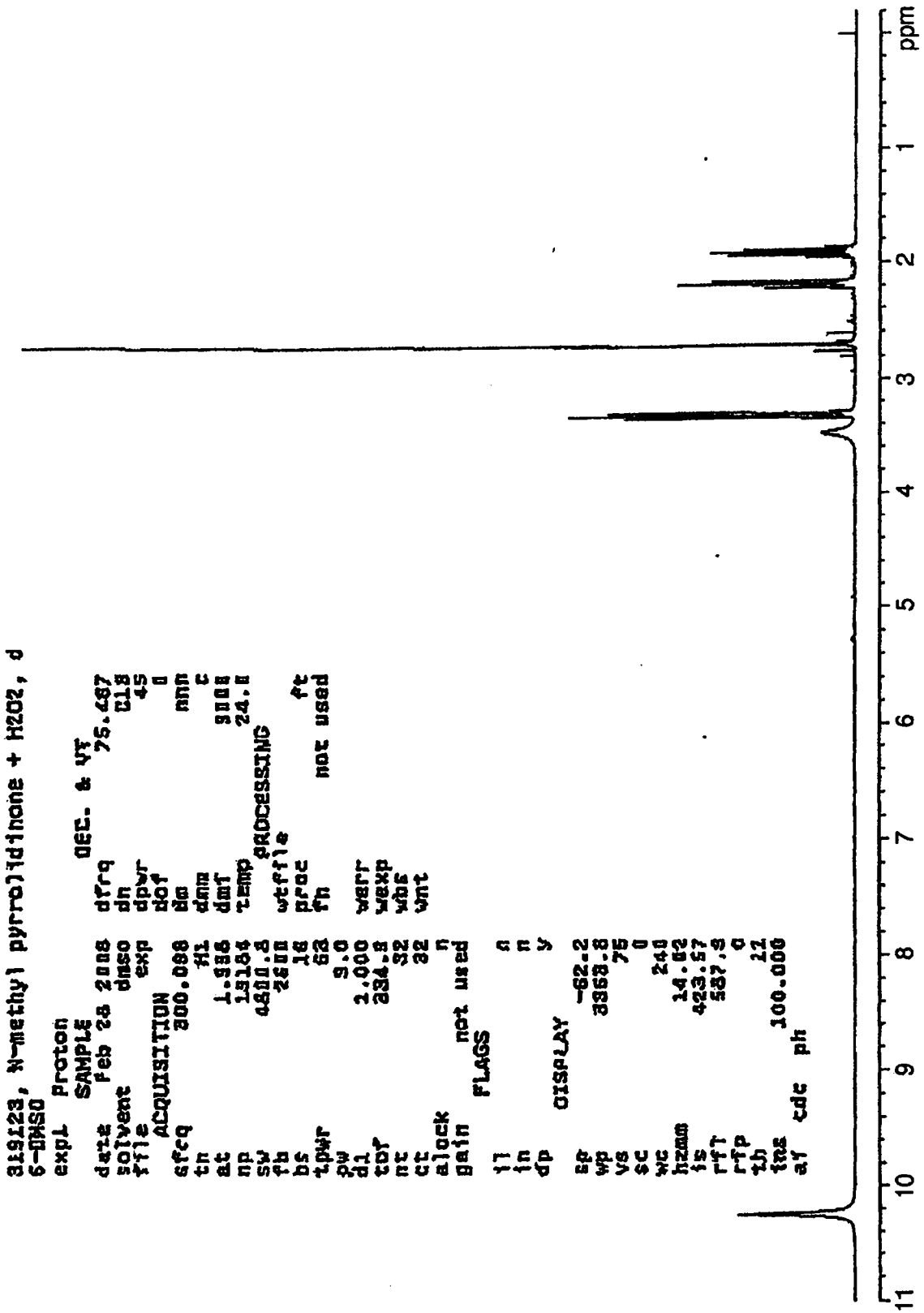


图 1

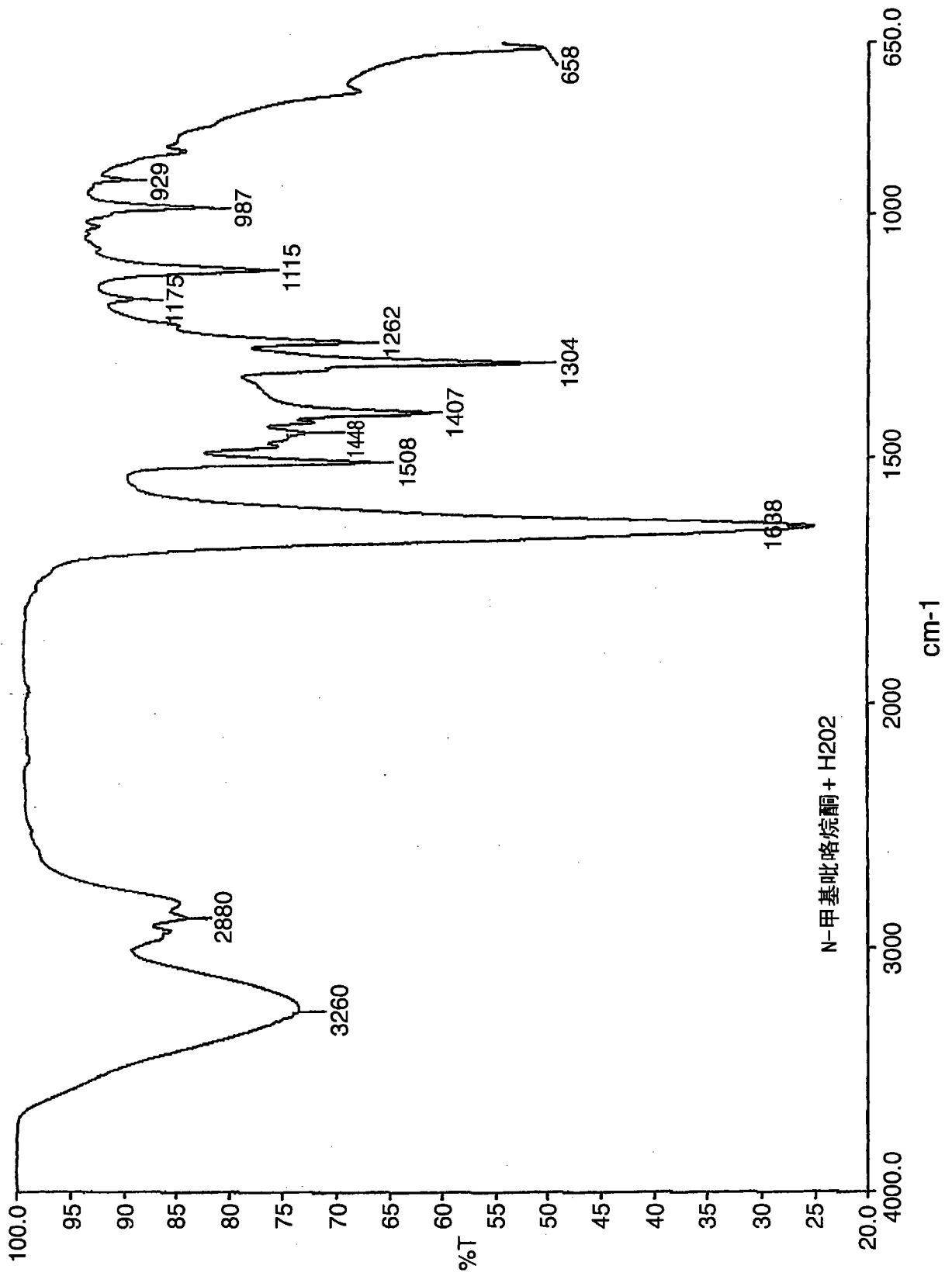


图 2

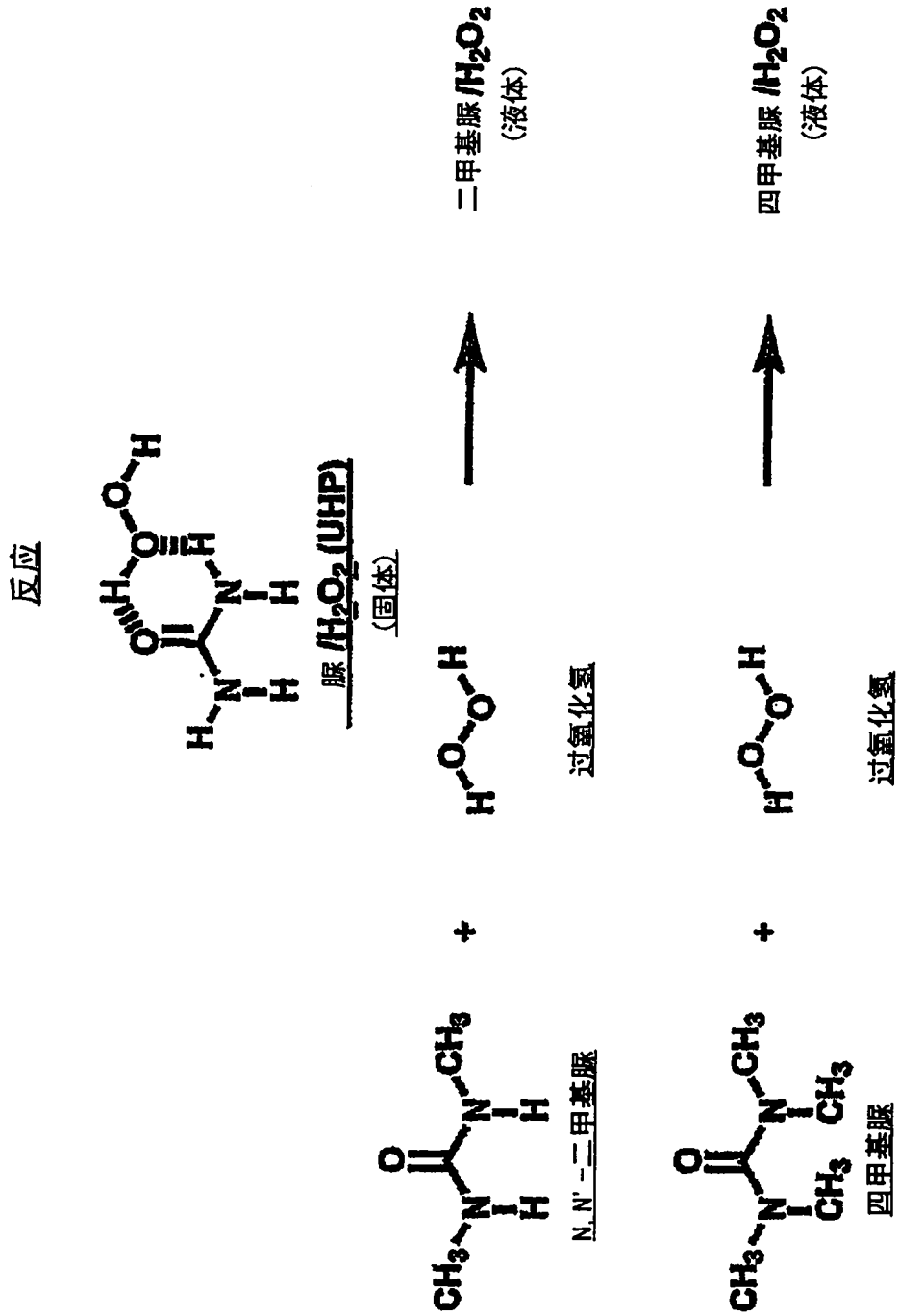


图 3