



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101688100 B

(45) 授权公告日 2012.04.18

---

(21) 申请号 200880023587.0 *C09J 133/08* (2006.01)

(22) 申请日 2008.07.02 (56) 对比文件

(30) 优先权数据 CN 1198460 A, 1998.11.11, 权利要求 1.  
60/948,272 2007.07.06 US 审查员 冯刚

(85) PCT 申请进入国家阶段日  
2010.01.06

(86) PCT 申请的申请数据  
PCT/US2008/008290 2008.07.02

(87) PCT 申请的公布数据  
W02009/009009 EN 2009.01.15

(73) 专利权人 汉高公司  
地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 C·F·斯库福特 D·E·弗洛斯特  
D·N·马森三世

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
利商标事务所 11038  
代理人 陈宙

(51) Int. Cl.  
*C09J 133/10* (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 17 页

---

(54) 发明名称  
丙烯酸系粘合剂

(57) 摘要

本发明涉及包含抑制自由基固化的天然存在填料组分例如木粉和氧清除组分的可固化的两部分(甲基)丙烯酸系粘合剂。还提供了制备该粘合剂组合物的方法和用该粘合剂组合物将基材粘结在一起的方法。

1. 一种可自由基固化的两部分丙烯酸系粘合剂组合物,其包含:
  - (a) 包含至少一种(甲基)丙烯酸酯组分的第一部分;和
  - (b) 包含以下的第二部分:
    - (i) 抑制自由基固化的天然存在填料;和
    - (ii) 至少一种氧清除剂,其中所述组合物进一步在第一部分、第二部分或者第一部分和第二部分两者中包含固化体系;并且其中所述天然存在填料是含丹宁的纤维素填料。
2. 权利要求 1 的组合物,其中所述固化体系选自自由基引发剂、催化剂和其组合。
3. 权利要求 1 的组合物,其中所述天然存在填料以所述组合物的 1wt% -50wt% 的量存在。
4. 权利要求 1 的组合物,其中所述天然存在填料包括木粉。
5. 权利要求 1 的组合物,其中所述天然存在填料包括核桃壳粉。
6. 权利要求 1 的组合物,其中所述至少一种氧清除剂选自膦类、胺类和其混合物。
7. 权利要求 1 的组合物,其中所述至少一种氧清除剂包括三苯基膦。
8. 权利要求 1 的组合物,其中所述至少一种氧清除剂包括烷基羟基胺或者其盐或络合物。
9. 权利要求 1 的组合物,其中所述至少一种氧清除剂包括异丙基羟基胺或者其盐或络合物。
10. 权利要求 1 的组合物,其中所述至少一种氧清除剂包括二氢吡啶衍生物或者二氢喹啉衍生物。
11. 权利要求 1 的组合物,其中所述至少一种氧清除剂包括苯基二氢吡啶或其衍生物。
12. 权利要求 1 的组合物,其中所述至少一种氧清除剂是两种或更多种氧清除化合物的混合物。
13. 权利要求 1 的组合物,其中所述至少一种氧清除剂包括三苯基膦和苯基二氢吡啶的组合。
14. 权利要求 1 的组合物,其中所述至少一种氧清除剂以所述组合物的 0.01wt% -5wt% 的量存在。
15. 权利要求 1 的组合物,其中第二部分进一步包含与第一部分的(甲基)丙烯酸酯形成可固化粘合剂的单体。
16. 权利要求 1 的组合物,其中在与第一部分混合之前,第二部分在 100° F 下化学稳定至少 30 天。
17. 一种可自由基固化的两部分丙烯酸系粘合剂组合物,其包含:
  - (a) 包含至少一种(甲基)丙烯酸酯组分、至少一种氧清除剂和抑制自由基固化的天然存在填料的第一部分;其中所述天然存在填料是含丹宁的纤维素填料;
  - (b) 包含选自自由基引发剂、催化剂和其组合的固化体系的第二部分。
18. 权利要求 17 的组合物,其中自由基引发剂包括一种或多种过氧化物。
19. 权利要求 17 的组合物,其中在与第二部分混合以固化和形成粘合剂组合物之前,包含天然存在填料的第一部分在 100° F 下化学稳定至少 30 天。
20. 一种制备丙烯酸系粘合剂的方法,其包括以下步骤:

- (a) 提供包含至少一种（甲基）丙烯酸酯组分和固化体系的第一部分；
  - (b) 提供包含抑制自由基固化的天然存在填料和至少一种氧清除剂的第二部分；其中所述天然存在填料是含丹宁的纤维素填料；和
  - (c) 将第一部分和第二部分混合以形成可固化组合物。
21. 一种将至少两个基材粘结在一起的方法，其包括以下步骤：
- (a) 提供包含至少一种（甲基）丙烯酸酯组分和固化体系的第一部分；
  - (b) 提供包含抑制自由基固化的天然存在填料和至少一种氧清除剂的第二部分；其中所述天然存在填料是含丹宁的纤维素填料；
  - (c) 将第一部分和第二部分混合以形成可固化组合物；
  - (d) 将可固化组合物施加至所述基材中的一个或多个基材的至少一个表面上；和
  - (e) 使所述基材的表面相配地接合在一起并且使所述组合物固化以在其间形成粘结。

## 丙烯酸系粘合剂

### 发明领域

[0001] 本发明涉及包含具有自由基抑制性能的天然存在填料和氧清除剂的丙烯酸系粘合剂,所述填料包括含丹宁的纤维素填料,例如木粉,以及其使用方法。

### 相关技术的简述

[0002] 可固化粘合剂,包括丙烯酸系粘合剂组合物,通常包含惰性填料。可固化粘合剂中的填料可以改进最终产品的工作性能、耐久性和强度。已知填料的实例是颗粒物,包括三水合氧化铝 (ATH),滑石,陶瓷,岩石和本领域那些技术人员已知的无机填料,煤粉 (groundcoal),磨玻璃 (ground glass),玻璃珠,粒状塑料,非催化金属,砂,二氧化硅和其本身将不会对热固性物质的性能具有不利影响的任何非溶解颗粒。碳酸盐,包括碳酸钙和碳酸镁,包括石灰石和白云石,也可在可以容忍其碱性的一些应用中用作填料。

[0003] 有机纤维素填料例如木粉是锯木厂工作的副产物。它们通过干燥并且研磨至细筛孔而加工。已经披露了木粉在非丙烯酸系粘合剂体系中的应用。例如在 U. S. 专利 No. 7, 211, 616 中,披露了木粉在含有活性硅端基的可潮气固化粘合剂中的应用。类似地, U. S. 专利申请公开 No. 2006/0267238 披露了木粉在聚合物复合材料中作为木质或类木质替代材料的应用。

[0004] U. S. 专利申请公开 No. 2006/0183821 涉及处理作为复合材料中的填料的木粉的方法,该方法通过用浸渍组合物处理木粉并且需要含水溶剂和位阻胺组分。

[0005] U. S. 专利申请公开 No. 2004/0127614 披露了木粉作为粘合剂体系中的填料。该 '614 公开物的粘合剂体系含有显著量的  $C_3-C_{40}$  烯烃,并且具有规定的 "Dot T-Peel" 值。

[0006] 通常,天然存在填料具有复杂生物化学的缺点,这可能对自由基固化的热固性体系的反应或性能是不利的。例如,木粉中的丹宁与商业上合成和使用的酚类抑制剂等在化学上类似,尽管没有在丙烯酸系粘合剂体系中。尽管木粉被已知为用于粘合剂体系中的填料,但将其引入丙烯酸系粘合剂体系中并不已知。迄今为止,丙烯酸系粘合剂尚不能在混合之前不会显著损失粘合剂混合物中的反应活性的情况下使用天然存在填料例如木粉。更特别地,由于在室温下于储存时期内反应活性的损失,因此先前使用木粉作为两部分丙烯酸系粘合剂体系中的填料的尝试已失败。在  $100^{\circ} F$  的升高的温度下,含木粉的组分的分解甚至更加迅速。如果含木粉的组分分解,则粘合剂将不会固化。因此,需要引入天然存在填料例如木粉、在混合之前于适度储存之后仍然保持它们的固化反应性和能力的丙烯酸系粘合剂。

### 发明概述

[0007] 本发明提供了允许将天然存在填料(包括含丹宁的纤维素填料例如木粉)引入丙烯酸系粘合剂中、提供执行已知无机填料满足的标准的粘合剂的组合物和方法。本发明提供了氧清除剂的添加,即使在适当的储存期间后,氧清除剂将缓和天然存在填料对丙烯酸系粘合剂的固化速度的有害抑制影响。

[0008] 本发明涉及一种两部分丙烯酸系粘合剂组合物,其使用含有(甲基)丙烯酸酯组分的第一部分以及含有抑制自由基固化的天然存在填料和至少一种氧清除组分的第二部分。该组合物进一步在第一部分、第二部分或者第一部分和第二部分两者中包含固化体系。出于实例简洁和容易的目的,下面的解释将集中在作为含丹宁的纤维素的那些天然存在填料上。然而,在技术上没有被术语“含丹宁”或“纤维素”包括的其它天然存在填料可能具有抑制自由基固化的特性,并且这些效果被预期通过使用氧清除结构部分而缓和,并且意在包括在本文中。一种典型的含丹宁的纤维素填料是木粉,其具有未被除去的丹宁类。合适的氧清除组分是例如三苯基膦(TPP)和二氢吡啶(DHP)化合物。

[0009] 在另一个实施方案中,本发明提供了一种两部分体系,其中第一部分含有(甲基)丙烯酸酯组分、抑制自由基固化的天然存在填料和至少一种氧清除组分,并且第二部分含有选自自由基抑制剂、催化剂和其组合的固化体系。

[0010] 在本发明的一些方面中,所述两部分均可以含有天然存在填料。

[0011] 在另一个实施方案中,本发明提供了一种制备丙烯酸系粘合剂的方法,其包括以下步骤:(a)提供包含至少一种(甲基)丙烯酸酯组分和固化体系的第一部分;(b)提供包含抑制自由基固化的天然存在填料和至少一种氧清除剂的第二部分;和(c)将第一部分和第二部分混合以形成可固化组合物。

[0012] 在另一个方面中,本发明提供了一种将至少两个基材粘结在一起的方法,其包括以下步骤:(a)提供包含至少一种(甲基)丙烯酸酯组分和固化体系的第一部分;(b)提供包含抑制自由基固化的天然存在填料和至少一种氧清除剂的第二部分;(c)将第一部分和第二部分混合以形成可固化组合物;(d)将可固化组合物施加至所述基材中的一个或多个基材的至少一个表面上;和(e)使所述基材的表面相配地接合在一起并且使所述组合物固化以在其间形成粘结。

## 发明详述

[0013] 出于本发明的目的,术语“天然存在填料”将包括生物衍生的填料,包括由木材或坚果壳制成的填料,其含有在自由基固化组合物的存在下抑制自由基固化的化合物。由于这些化合物的存在,这些填料向可自由基固化的丙烯酸体系(acrylic system)中的添加得以抑制。本文中术语“含丹宁的纤维素填料”可与术语“天然存在填料”互换使用,并且因此具有相同的范围和含义。

[0014] 本发明提供了允许含丹宁的纤维素填料例如木粉用于可自由基固化的丙烯酸系粘合剂中的材料和配方,这在以前是不可行的。因此,本发明提供了一种包含含有丹宁的纤维素填料例如木粉、至少一种氧清除剂例如 TPP 和固化体系的可固化丙烯酸系粘合剂组合物。

[0015] 更具体地,在一些实施方案中,本发明提供了一种两部分可固化丙烯酸系粘合剂组合物,其中第一部分包含(甲基)丙烯酸酯组分。第二部分包含含丹宁的纤维素填料例如木粉和至少一种氧清除剂。该组合物还包含能够引发固化反应的固化体系。当混合时,该两部分固化。在该方面中,该第二部分在延长的储存期间、例如在 100° F 下 30 天化学稳定。

[0016] 在其它实施方案中,本发明提供了一种两部分可固化粘合剂组合物,其中第一部

分包含(甲基)丙烯酸酯组分、含丹宁的纤维素填料例如木粉、和至少一种氧清除剂。所述组合物的第二部分包含固化体系例如催化剂和/或自由基引发剂,使得当将第一部分和第二部分混合时形成可固化粘合剂。在该实施方案中,该第一部分在延长的储存期间、例如在 100° F 下至少 30 天化学稳定。

[0017] 术语“固化体系”是指在可自由基固化粘合剂领域中用于固化粘合剂组合物并且由此在两个或更多个表面之间形成粘合剂粘结(adhesive bond)的催化剂、自由基引发剂等。这类固化体系的典型组分是过氧化物引发剂。

[0018] 术语“木粉”是指细木材颗粒,木材的非限定性实例是松木、橡木或枫木。另外,得自磨细核桃壳的粉可用于本发明。木粉由锯木厂废料通过取出锯屑、将其干燥并且将其研磨至所希望的粒径分布例如约 325 目而获得。通过该方法得到的木粉可以具有用于烘焙食品的面粉的稠度。木粉的一个特别优点是低成本。作为由工业废流得到的产品,其通常可以基于 2007 工业成本数据大约小于 \$0.20/ 磅而获得。

[0019] 然而,如上所述,木材不与丙烯酸系粘合剂相容。因此,一般认为两部分丙烯酸系粘合剂不适用于粘结木材。类似地,木粉一直不能用作常规两部分丙烯酸系粘合剂用的填料。不意在受特定理论的束缚,已猜测在混合之前木材中的丹宁会造成丙烯酸系粘合剂的分解,并且在混合之后抑制丙烯酸系粘合剂的凝固和固化。

[0020] 更具体地,含有三羟基苯基的没食子酸是丹宁的一种主要组分。已猜测丹宁中的酚类化合物既造成丙烯酸系单体的分解并且又导致抑制丙烯酸系粘合剂的固化。另外,已猜测溶解的氧增强了丙烯酸系粘合剂组分由于丹宁所致的抑制和分解。因此,本申请人发现氧清除剂的使用可抑制混合之前丙烯酸系组分的分解,并且还可抑制由于含丹宁的材料而使丙烯酸系粘合剂的固化中毒。

[0021] 为了实现该效果,氧清除剂例如三苯基膦(TPP)当加入含木粉的丙烯酸系粘合剂组分中时,有效地保持组合物的品质达延长的时间并且提供具有优异特征的成品热固性物质。TPP 是一种氧清除剂,因此 TPP 向含木粉的丙烯酸系粘合剂中的成功添加与这样的理论一致:溶解的氧激活或增强了没食子酸、没食子酸酯、酚类或丹宁相关的抑制剂结构部分介导的丙烯酸系粘合剂组分的分解。

[0022] 在一些更具体的方面中,本发明提供了一种可固化的两部分丙烯酸系粘合剂组合物,其中第一部分包含(甲基)丙烯酸酯组分、自由基抑制剂和至少一种有机过氧化物。还提供了包含以下的第二部分:与第一部分的(甲基)丙烯酸酯形成可固化粘合剂的单体,例如另外的丙烯酸酯、环氧化物或者丙烯腈单体,和含丹宁的纤维素填料例如木粉,至少一种氧清除剂,以及能够引发固化反应的催化剂。当混合时,该两部分固化。在这一方面中,该第二部分在延长的储存期间、例如在 100° F 下至少 30 天化学稳定。

[0023] 在一些其它更具体的方面中,本发明提供了一种可固化的两部分粘合剂组合物,其中第一部分包含(甲基)丙烯酸酯组分、任意的可自由基固化的单体、含丹宁的纤维素填料例如木粉、和至少一种氧清除剂。在这一方面中,所述组合物的第二部分包含催化剂和引发剂,其具有或不具有当将两部分混合并且使它们固化时与第一部分的单体形成可固化粘合剂的单体。

[0024] 另外,任意的添加剂可以存在于本文中描述的任一种粘合剂组合物中。例如,一个部分可以包含防止(甲基)丙烯酸酯组分本身过早反应的自由基抑制剂,和活性酸

(reactive acid) 组分例如磷酸酯。另一部分可以包含胺组分,其可用于催化和促进固化反应,和催化剂例如铋盐。

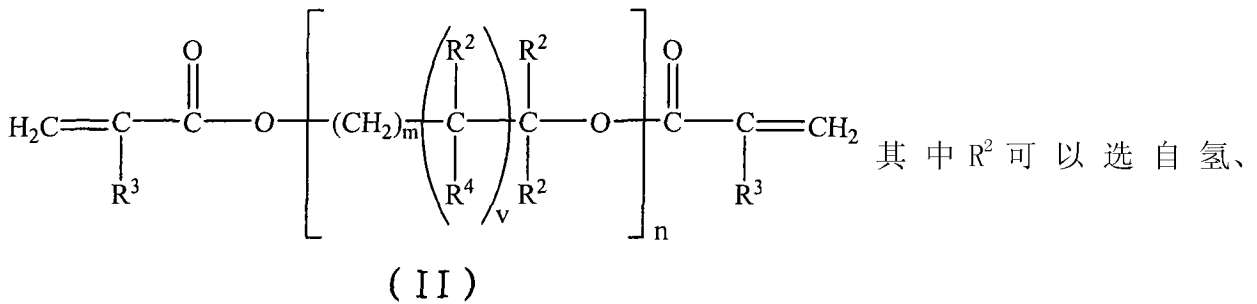
[0025] 在两部分丙烯酸系粘合剂中,任一部分可以包含自由基引发剂例如过氧化物,其促进固化反应,然而在本发明的其中一个部分包含氧清除剂的方面中,如果使用的话,过氧化物组分将处于另一部分中,即其中不存在含丹宁的纤维素填料和氧清除剂。

[0026] 另外,可以加入对于两部分热固性粘合剂而言是常规的其它组分,如将在下面更全面解释的。第一部分

[0027] 在以下的描述中,术语“第一部分”和“第二部分”涉及其中过氧化物和(甲基)丙烯酸酯处于第一部分中并且填料和氧清除剂处于第二部分中的实施方案。然而,可以例如以在第一部分中的填料和氧清除剂制备替代实施方案,其中第二部分基本上仅含有催化剂和引发剂。(甲基)丙烯酸系组分

[0028] 所述组合物的第一部分和任选地第二部分包含(甲基)丙烯酸酯组分,该组分可以是含有至少一个具有结构通式 I 的基团的任何合适物质:  $H_2C = CGCO_2R^2$  (I) 其中 G 可以是氢、卤素或者 1- 约 4 个碳原子的烷基,和  $R^2$  可以选自 6- 约 16 个碳原子的烷基、环烷基、烯基、环烯基、烯基、芳烷基或芳基,其中任一个可以任选地视情况被氧、卤素、羰基、羟基、酯、羧酸、脲、氨基甲酸酯、碳酸酯、胺、酰胺、硫、砜等取代或间隔。

[0029] 在另一个特别希望的实施方案中,(甲基)丙烯酸酯具有结构通式 II:



1- 约 4 个碳原子的烷基、1- 约 4 个碳原子的羟烷基或者  $—CH_2—O—C(=O)—C(R^3)=CH_2$

$R^3$  可以选自氢、卤素和 1- 约 4 个碳原子的烷基; $R^4$  可以选自氢、羟基和

$—CH_2—O—C(=O)—C(R^3)=CH_2$   $m$  是等于至少 1, 例如 1- 约 8 或更高, 例如 1- 约 4 的整数;

$n$  是等于至少 1, 例如 1- 约 20 或更大的整数; 和  $v$  是 0 或 1。

[0030] 有利地,该基团是(甲基)丙烯酰氧基。术语“(甲基)丙烯酰氧基”或“(甲基)丙烯酸酯”意在是指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,其中 R 分别是 H 或甲基。(甲基)丙烯酸系组分的可用量典型地为所述组合物的第一部分的约 20wt% - 约 80wt%。希望地,在所述组合物的第一部分中,所述组合物包含约 50wt% - 约 70wt% 的(甲基)丙烯酸系组分,或者约 60wt% 的(甲基)丙烯酸系组分。

[0031] (甲基)丙烯酸系组分可以以聚合物、单体或其组合的形式存在。当以聚合物的形

式存在时, (甲基)丙烯酸系组分可以是其上连接至少一个上述基团的聚合物链。这些基团可以位于主链的侧挂或末端位置、或者其组合。有利地, 可以存在至少两个这类基团, 并且可以位于末端位置。(甲基)丙烯酸系聚合物链可以是聚乙烯基、聚醚、聚酯、聚氨酯、聚酰胺、环氧、乙烯基酯、酚类、氨基树脂、油基的等, 如本领域那些技术人员已知的, 或者其无规或嵌段组合。

[0032] 有利地, (甲基)丙烯酸酯的聚合物链可以通过乙烯基单体的聚合形成。这些乙烯基单体的说明性实例是(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸苯基酯、(甲基)丙烯酸甲苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸 2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸 2-氨基乙酯、 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷、(甲基)丙烯酸-环氧乙烷加合物、三氟甲基甲基(甲基)丙烯酸酯(trifluoromethylmethyl(meth)acrylate)、2-三氟甲基乙基(甲基)丙烯酸酯(2-trifluoromethylethyl(meth)acrylate)、2-全氟乙基乙基(甲基)丙烯酸酯(2-perfluoroethylethyl(meth)acrylate)、2-全氟乙基-2-全氟丁基乙基(甲基)丙烯酸酯(2-perfluoroethyl-2-perfluorobutylethyl(meth)acrylate)、2-全氟乙基(甲基)丙烯酸酯(2-perfluoroethyl(meth)acrylate)、全氟甲基(甲基)丙烯酸酯(perfluoromethyl(meth)acrylate)、二全氟甲基甲基(甲基)丙烯酸酯(diperfluoromethylmethyl(meth)acrylate)、2-全氟甲基-2-全氟乙基甲基(甲基)丙烯酸酯(2-perfluoromethyl-2-perfluoroethylmethyl(meth)acrylate)、2-全氟己基乙基(甲基)丙烯酸酯(2-perfluorohexylethyl(meth)acrylate)、2-全氟癸基乙基(甲基)丙烯酸酯(2-perfluorodecylethyl(meth)acrylate)、2-全氟十六烷基乙基(甲基)丙烯酸酯(2-perfluorohexadecylethyl(meth)acrylate)、乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、1,2-丁二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基化物三(甲基)丙烯酸酯、甘油基丙氧基化物三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五(甲基)丙烯酸酯、三(丙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇丙氧基化物二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯和乙氧基化的双酚 A 二(甲基)丙烯酸酯。这些单体可以各自单独使用或者可以将它们中的多个共聚。

[0033] 为了进一步促进粘合, 尤其是对金属的粘合, 可以将基于第一部分的总重量为约 0.01% - 约 15% 的可聚合酸例如甲基丙烯酸加入第一部分中。希望地, 可聚合酸以第一部分的约 1wt% - 约 10wt%, 或者第一部分的约 2wt% - 约 4wt% 使用。其它可用的可聚合酸是丙烯酸、马来酸、衣康酸和本领域那些技术人员公知的其它这类可共聚的不饱和酸。热固性弹性组分

[0034] 该丙烯酸系粘合剂组合物也可以在第一部分中包含热固性弹性体组分。热固性弹性体组分可以是氯磺化聚乙烯合成橡胶例如“Hypalon<sup>®</sup> 20”，或者 ABS 树脂例如“Blendex<sup>®</sup> 338”，或者这些材料的混合物。通过引用并入本文的 U. S. 专利 No. 6, 852, 801 提供了这些材料以及它们提供给丙烯酸系粘合剂的有利性能的描述。氯磺化聚乙烯合成橡胶是一种用于丙烯酸系粘合剂的增韧剂。这些弹性体是在胶缝中聚合变成粘合剂组件的构成部分的单体材料的共混物。尽管合成橡胶弹性体在功能上类似于环氧化物和聚氨酯粘合剂，但它们在技术上与这些材料的区别在于使用自由基增长固化，而不是通过化学计量聚合反应固化。出于该原因，它们对于第一部分与第二部分的混合比的变化表现得稳固，并且不需要为了全面效率而小心计量和混合。引入氯磺化聚乙烯合成橡胶的粘合剂的特征在于提供优异的高剥离和剪切强度以及接近瞬间粘结速度。另外，粘合剂能够通过油表面粘结，而在粘结之前不需要小心的表面准备。

[0035] 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 和甲基丙烯酸酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (MABS) 溶液或者模塑等级树脂也可用于本发明的组合物中，尤其是与上述氯化橡胶组分联合使用。

[0036] 如果使用，氯磺化聚乙烯合成橡胶可以以第一部分的至多约 50wt% 的量使用。希望地，该橡胶组分以第一部分的约 5- 约 30wt%，或者约 10- 约 25wt%，或者约 20wt% 的量使用。

[0037] 如果使用，ABS 树脂可以以第一部分的至多约 30wt% 的量使用。希望地，ABS 树脂以第一部分的约 5- 约 20wt%，或者约 12wt% 的量使用。 自由基抑制剂

[0038] 该粘合剂组合物的第一部分也可以使用自由基聚合抑制剂，其防止在混合之前第一部分过早反应。自由基抑制剂的使用使得第一部分能够在圆筒中共混和运输，并且在使用之前保持稳定达数月。

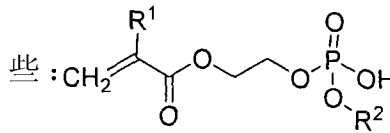
[0039] 自由基抑制剂组分还防止第一部分的其它组分彼此反应。这可能是希望的，因为第一部分和第二部分均可以大量产生，并在容器例如圆筒中储存和运输，用于在消费者处作为粘合剂。希望的是所述制品经得起运输并且到达时以为混合作好准备。此外，由于反应是放热的，因此过早反应，例如在运输期间，可能是危害安全的。

[0040] 多种合适的自由基聚合抑制剂是本领域已知的，并且包括醌类、氢醌类、羟基胺类、硝酰基化合物类、酚类、胺类、芳胺类、喹啉类、吩噻嗪类等。特别有用的自由基抑制剂包括氢醌、叔丁基氢醌 (TBHQ)、羟乙基氢醌、吩噻嗪和 N- 烷基取代的对-亚苯基二胺的“Naugard<sup>®</sup> -R”共混物 (得自 Crompton Corp.)。在本发明中，可以将一种或多种单个自由基抑制剂组分组合。

[0041] 如果使用，自由基抑制剂可以以第一部分的至多 5wt% 的量存在。希望地，其以第一部分的约 0.5wt% 的量使用。 活性酸组分

[0042] 该粘合剂组合物的第一部分还可以包含酸或酸酯，其充当粘合促进剂并且在第一部分和第二部分合并之后加快固化反应。合适的酸或酸酯包括磷酸或衍生物、磷酸酯、和磺酸或衍生物。优选的活性酸组分是磷酸酯。

[0043] 用于本发明粘合剂组合物的第一部分中的合适的磷酸酯包括由下式表示的那

些：其中 R<sup>1</sup> 是 H 或 CH<sub>3</sub>，和 R<sup>2</sup> 是 H 或者由以下结构表示的基团：

其中 R<sup>1</sup> 是 H 或 CH<sub>3</sub>。用于本发明的一种特别有用的磷酸酯是甲基丙烯酸

2-羟基乙酯 (HEMA) 磷酸酯，其在商标 T-**MULZ®** 1228 下出售，可从 Harcros Chemicals, Kansas City, KS 获得。还包括具有至少一个强酸“活性氢”基团，或者具有至少一个磷酸活性氢基团 (R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>POOH) 的结构，例如羟乙基二磷酸、磷酸和衍生物，或者具有磷酸官能团或者类似酸强度的官能团的低聚或聚合结构。

[0044] 在本发明中，如果使用，活性酸或磷酸酯组分以第一部分的至多约 5wt% 至 10wt% 的量存在。希望地，磷酸酯以第一部分的约 0.1-3wt% 的量存在。蜡组分

[0045] 在一些实施方案中，可以将蜡加入粘合剂组合物的第一部分中。例如，可以使用石蜡等。通过在固化结束前防止由 MMA 蒸发产生“新皮 (skin over)”，石蜡的加入可以延长该组合物的开放时间。在 60-62°C 下熔融的石蜡，例如得自 IGI, Agincourt, Ontario, Canada 的蜡 1977A 是合适的。如果使用，蜡以所述组合物的第一部分约 0.4wt% 的量存在。另外的任选添加剂

[0046] 多种其它添加剂可用于本发明粘合剂组合物的第一部分中。例如，亚乙基二胺四乙酸 (EDTA) 和 / 或其盐，例如钠盐可以约 0.4wt% 加入第一部分中，并且起到使可能对固化反应具有不利影响的催化金属杂质整合的作用。在一些实施方案中，使用羟乙基亚乙基二胺三乙酸 (HEDTA) 代替 EDTA，其更可溶于 MMA 中。糖精可以作为助促进剂加入组合物的第一部分中以提高丙烯酸系粘合剂的固化和后固化性能。如果存在，糖精可以以第一部分的约 0.1wt% - 5wt% 的量使用，或者更优选以第一部分的约 1wt% 的量使用。丁基化羟基甲苯 (BHT) 通常用作抗氧化剂以促进 (甲基) 丙烯酸酯树脂的稳定性，并且如果存在，以所述组合物的第一部分重量的约 0.2% - 约 4% 使用。亲水性和 / 或疏水性二氧化硅和 / 或热解二氧化硅，例如在商标“Cabosil M5”下出售的产品可用于为所述组合物赋予触变特性。热解二氧化硅可以例如以约 0.1-2.0wt% 的量加入所述组合物的第一部分中。也可以使用颜色添加剂。第二部分

[0047] 如上所述，在一些实施方案中，该粘合剂组合物的第二部分包含含丹宁的纤维素填料例如木粉，和氧清除剂。在其它替代实施方案中，第二部分仅包含固化体系和任选的添加剂，并且含丹宁的纤维素填料和氧清除剂存在于所述粘合剂组合物的第一部分中。因此，尽管不限于存在于第二部分中，但在本节中更详细地描述含丹宁的纤维素填料和氧清除剂。天然存在填料

[0048] 如上所述，本发明提供了包含天然存在填料 (包括含丹宁的纤维素填料例如木粉) 并且能够保持它们的反应性的丙烯酸系粘合剂组合物。在一些实施方案中，木粉被加入所述组合物的第二部分中。典型地，木粉以所述组合物的第二部分的约 5wt% - 50wt%，或第二部分的约 10wt% - 30wt%，或者第二部分的约 20wt% 的量使用。

[0049] 在本发明的一些替代实施方案中，木粉和氧清除剂处于包含 (甲基) 丙烯酸酯单体的第一部分中。在这些实施方案中，第二部分包含进行固化反应所需的过氧化物组分和

催化剂、引发剂。木粉和氧清除剂可以以与本文中披露的用于第二部分中的相同量存在于第一部分中。氧清除剂组分

[0050] 如上所述,向本文中描述的粘合剂组合物中添加氧清除剂被认为防止在混合之前和在固化反应期间由木材的丹宁中的酚类组分造成的(甲基)丙烯酸系组分的分解。据信由丹宁造成的分解反应通过组合物混合物中溶解的氧而显著增强,或者需要该溶解的氧。因此,用一种或多种氧清除剂除去溶解的氧防止了(甲基)丙烯酸酯树脂的分解并且允许使用木粉作为填料。用氧清除剂除去溶解的氧也使得本发明的粘合剂对天然木材具有改进的粘结作用,以前这在希望显著的粘结强度的丙烯酸系粘合剂领域中不是可行的。

[0051] 本文中使用的特别合适的氧清除剂是膦或膦衍生物、氧清除膦衍生物,或者其它氧清除磷衍生物。膦与氧反应形成氧化膦。例如,TPP是特别优选的膦,其在本发明的粘合剂中是非常有效的。在一些实施方案中,TPP可以以所述组合物的第二部分的约0.1wt% - 2.0wt%,或者第二部分的约0.2wt% - 约0.5wt%,或者约0.35wt%的量使用。

[0052] 另一种合适的氧清除组分是二氢吡啶衍生物,这包括例如二氢苯基吡啶 - 其也被称为苯基二氢吡啶或PDHP、二氢喹啉、二氢异喹啉、或者其它容易氧化的部分芳族含氮化合物。一种优选的二氢吡啶衍生物是由丁醛和苯胺缩合制备的,这形成3,5-二乙基-1,2-二氢-1-苯基-2-丙基吡啶 - 一种PDHP产品。PDHP的商购形式包括VertellusSpecialties, Inc, Indianapolis, Indiana的“**Reillcat®** P50”和“Reilly PDHP”。另一个实例由R. T. Vanderbilt在商标“**Vanax®** 808”下市售。另一个实例是由Lanxess Cor出售的“**Vulkacit®** 576”。这些缩合物也作为硫化促进剂市售。

[0053] 其它醛/胺缩合产物也具有氧清除活性,这包括由Crompton Chemicals作为“**Hepteen®** Base”出售的庚醛和苯胺的产物。另一种变型是“**Vanax®** 833” - 得自Vanderbilt的丁胺和丁醛的产物。其它胺醛缩合产物披露于U. S. 专利 No s. 5, 385, 958、6, 984, 689 和 5, 621, 032 中,这些内容通过引用并入本文。

[0054] 羟基胺也是用于本文中的合适的氧清除组分。特别地,烷基羟基胺例如异丙基羟基胺是有效的氧清除组分。

[0055] 优选地,选择具有尽可能高的1,2-DHP含量或纯度(wt%),优选大于50%,更优选大于70%的醛/胺缩合物。

[0056] 在一些实施方案中,PDHP组分可以以所述组合物的第二部分的约0.5wt% - 约10wt%的量使用。优选地,PDHP以所述组合物的第二部分的约1.0wt% - 约5.0wt%的量存在。(甲基)丙烯酸系组分

[0057] 在一些实施方案中,还将(甲基)丙烯酸酯组分加入第二部分中。可用于第二部分中的具体的(甲基)丙烯酸酯与第一部分中的相同并且在上文有述。如果存在于第二部分中,该树脂可以第二部分的约40wt% - 80wt%的量使用。希望地,该树脂以所述组合物的第二部分的约50wt% - 60wt%的量使用。乙烯基醚

[0058] 在一些实施方案中,可以将乙烯基醚加入第二部分中。与氧清除剂和碱性金属催化剂组合,乙烯基醚在消除(neutralize)丹宁对丙烯酸系粘合剂组合物的破坏效果方面起作用。可用于本发明的典型的乙烯基醚是由Morflex, Inc., Greensboro, NC在商标“**VEctomer®** 4060”下出售的双(4-乙烯基氧基丁基)己二酸酯。乙烯基醚被认为充当酸清除剂,并且因此可以使用许多种类的乙烯基醚,例如由BASF Corporation出售的那些,

例如 4-羟基丁基乙烯基醚和 / 或其酯。如果使用,用其它成分例如 TPP 和铋催化剂来平衡乙烯基醚以调节长期稳定性和其它性能例如开放时间。“开放时间 (open time)”是指在将两部分混合之后,但在该混合物凝固和固化之前的时期。特别地,伴随着“VEctomer<sup>®</sup> 4060”、TPP 和“BiCAT V<sup>®</sup>”的使用,可以使第二部分在与第一部分混合之前、在 100° F 下储存 12 星期后的开放时间与新鲜制备的第二部分实际上相同。这是重要的生产优点,使得第二部分的批料能够预先制备并且在使用之前储存数月,(通过在 100° F 下加快老化数星期来模拟),而不用担心第一部分和第二部分的混合物分解或者固化失败。

[0059] 如果存在,乙烯基醚以所述组合物的第二部分的约 0.2wt% -30wt%,或者希望地以所述组合物的第二部分的约 10wt%的量使用。另外的任选添加剂

[0060] 可以加入本发明组合物的第二部分中的其它组分是与第一部分中相同的蜡组分;ABS 弹性体,例如上面相对于第一部分论述的 Blendex 338,其将某些物理特性添加到可能希望的最终固化制品上;着色组分;和上面相对于第一部分论述的二氧化硅或热解二氧化硅,其将触变特性提供给所述组合物。固化体系

[0061] 所述粘合剂组合物还包含固化体系。固化体系可以包括自由基引发剂、催化剂等和其组合。固化体系可以存在于所述组合物的第一和 / 或第二部分中,这取决于哪部分包含氧清除剂。特别地,过氧化物自由基引发剂将存在于与氧清除剂独立的部分中,因为否则氧清除剂将与自由基引发剂的氧化剂形式,即过氧化物反应。因此,在第二部分中包含木粉和氧清除剂的实施方案中,自由基引发剂处于第一部分中。催化剂例如碱性金属催化剂或过渡金属催化剂可以存在于所述组合物的任一部分中,如可以由本领域那些技术人员选择的。

[0062] 下面更详细地描述合适的自由基引发剂、特别是过氧化物引发剂和催化剂。自由基引发剂

[0063] 可以将许多公知的自由基聚合引发剂引入本发明。在那些中包括,但不限于,过氧化物例如氢过氧化异丙苯 (CHP);过氧苯甲酸叔丁酯 (TBPB);叔丁基氢过氧化物 (TBH);乙酰基过氧化物;过氧化苯甲酰;乙酰基过氧化物;2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物;二叔丁基过氧邻苯二甲酸酯;过氧化二异丙苯;2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化物)己烷;2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧)己烷;双(叔丁基过氧异丙基)苯;二叔丁基过氧化物;1,1-二(叔戊基过氧)环己烷;1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷;1,1-二(叔丁基过氧)环己烷;2-二(叔丁基过氧)丁烷;正丁基-4,4-二(叔丁基过氧)戊酸酯;乙基-3,3-二(叔戊基过氧)丁酸酯;乙基-3,3-二(叔丁基过氧)丁酸酯;叔丁基过氧新癸酸酯;二(4-5-丁基环己基)过氧二碳酸酯;过氧化月桂酰(lauryl peroxide);2,5-二甲基-2,5-双(2-乙基己酰基过氧)己烷;对-薄荷烷氢过氧化物;氢过氧化二异丙苯;氢过氧化蒎烯;过氧-2-乙基己酸叔戊酯。另外,可以将得自该列表的一种或多种过氧化物组合。本发明的特别优选的过氧化物组分是 CHP 和 TBPB 的组合。

[0064] 也可以使用非-过氧化物自由基引发剂,例如 2,2'-偶氮双(2-甲基-丙腈)、2,2'-偶氮双(2,4-甲基丁腈),或者甚至一些情形中使用辐射固化引发剂,或助引发剂。

[0065] 本发明的一个特别特征是使用天然存在填料例如含丹宁的纤维素组分必需的氧清除剂组分必须处于与过氧化物组分不同的所述组合物部分中。氧清除剂否则将与过氧化物反应。因此,伴随着在本发明的一个部分中使用氧清除剂,另一部分中的过氧化物选择是

关键的,因为当储存进行时氧清除剂将容易消除 (neutralize) 活性过氧化物。特别地,向第一部分中加入 CHP 可以恢复由于可能处于第二部分中的任何活性氧物种的氧清除剂消耗而损失的反应性。典型地,TBPB 与 CHP 的比例为约 10 : 1-15 : 1,并且第一部分的总过氧化物含量为第一部分的约 1wt% - 约 2wt%。催化剂

[0066] 热固性丙烯酸系粘合剂组合物例如本发明可以典型地使用碱性金属组分以通过吸引阻止反应进行的组分来助催化固化反应。希望地,该金属组分选自锌络合物或铋络合物,例如次水杨酸铋、氧化铋 (III)、铝酸铋、次碳酸铋、“BiCAT Z®” (得自 Shepard Chemical Co., Norwood, Ohio. 的羧酸锌混合物)、“BiCAT V®” (得自 Shepard Chemical Co. 的羧酸铋混合物) 或者“BiCAT 8®” (得自 Shepard Chemical Co. 的铋 / 锌新癸酸盐混合物)。另外,可以将一种或多种这些碱性金属络合物合并。优选的催化剂是“BiCAT V®”。催化剂可以以所述组合物的第二部分的约 0.1wt% -1.0wt%,或者第二部分的约 0.25wt% 的量使用。

[0067] 除了碱性金属组分之外,可以加入过渡金属催化剂例如铜盐或螯合物以加快固化反应并且减少开放时间。所述铜可以是羧酸铜、环烷酸铜、乙酸铜、辛酸铜、月桂酸铜、苯甲酸铜、铜的脂肪酸盐、甲酸铜、铜金属、乙酰丙酮化铜、2,4-戊二酮铜络合物、任何其它类似的铜化合物、合金、汞齐和本领域那些技术人员已知的铜衍生物。正如本领域那些技术人员公知的,也可以使用其它金属例如钴、铁、钒等。

[0068] 例如,下面实施例 4 中的配方不具有铜添加剂,并且具有约 20 分钟的开放时间。相反,下面实施例 3 的配方具有 0.1% 铜,并且开放时间为约 3-6 分钟。如果存在,铜盐可以以第二部分的约 0.01wt% -0.2wt% 的量加入。制备和使用粘合剂组合物的方法

[0069] 本发明还涉及制备丙烯酸系粘合剂的方法。根据这些方法,提供如上所述的第一部分和第二部分。将该第一部分和第二部分混合在一起以形成可固化组合物。

[0070] 通常考虑本发明的丙烯酸系粘合剂组合物的两部分将以约 1 : 1 重量比使用,但该比例取决于组分并且可以变化。在其它实施方案中,组分的比例可以为 5 : 1、10 : 1 或更高。将两部分混合,并且彻底混合可以由合适的彩色共混物表现出来,因此例如如果第一部分为蓝色并且第二部分为黄色,则适当混合的组合物将为绿色。根据应用,“开放时间”可以通过改变第二部分中催化剂、过氧化物组分、乙烯基醚的量和其它参数来调节,“开放时间”是指在混合之后但在该混合物凝固并且硬化之前的时期。一般而言,开放时间将为至少 5 分钟,但在其中将粘合剂施加至基材上可能占用大量时间的大型工作的情形中可以长至数小时。另外,混合物的粘度可以通过改变相对于粘度增加成分例如弹性组分如橡胶或 ABS 树脂添加剂的单体的量来调节。

[0071] 本发明的粘合剂可用于在工业机械的制造中粘结部件、基材或组件,或者用于其它粘结应用。在现代风车叶片的情形中,可以用本发明的粘合剂将翼面与在完整的叶片臂中位于叶片内的内部框架粘结。例如,风车叶片将典型地具有上半部和下半部的翼面。两个表面单独制造并且用本发明的粘合剂将其彼此配合以及配合到任意的内部框架上。其中可使用廉价和牢固的本发明粘合剂的其它应用是汽车、轮船和飞机部件的制造,包括手工或机器应用、注射或表面卷边 (surface bead) 应用,和本领域那些技术人员已知的其它方法。另外,考虑家庭应用,例如家具的修补、玩具的粘结和建筑物的粘结。

[0072] 本发明的粘合剂可用于制备层叠物,其中用粘合剂浸渍织物以形成可模塑的层叠

片, 织物可以是玻璃、聚酯或另外的材料。实施例实施例 1:

[0073] 根据本发明制备两部分粘合剂组合物。将下表 1 中列出的组分以所示的量组合以提供所述组合物的部分 1 和部分 2。表 1

第一部分	重量分数
氯磺化聚乙烯合成橡胶 <sup>1</sup>	0.1100
甲基丙烯酸甲酯	0.6147
MA 酸	0.0200
BHT	0.0050
EDTA 钠盐	0.0010
糖精	0.0150
MEHQ	0.0050
甲基丙烯酸 2- 乙基己酯	0.0400
ABS 树脂 <sup>2</sup>	0.1700
石蜡 <sup>3</sup>	0.0040
热解二氧化硅 <sup>4</sup>	0.0067
氢过氧化异丙苯	0.0006
Keyplast Blue A	0.0001
TBPB	0.0080
总计	1.0000

<sup>1</sup>Hypalon 30<sup>2</sup>BLENDEX 338<sup>3</sup>WAX 1977<sup>4</sup>Cabosil M5

第二部分	重量分数
MMA	0.5013
PDHP	0.0435
热解二氧化硅 <sup>1</sup>	0.0050
TPP	0.0035

羧酸铋混合物 <sup>2</sup>	0.0025
双(4-乙烯基氧基丁基)己二酸酯 <sup>3</sup>	0.1000
枫木粉	0.2000
黄色	0.0002
ABS 树脂 <sup>4</sup>	0.1400
石蜡 <sup>5</sup>	0.0040
总计	1.0000

<sup>1</sup>Cabosil M5<sup>2</sup>BiCat V<sup>3</sup>Vectomer 4060<sup>4</sup>BLENDEX 338<sup>5</sup>WAX 1977

[0074] 在通过组合上述组分制备部分 1 和 2 之后,将这些部分以 1 : 1 比例混合。该粘合剂具有约 20 分钟的开放时间。该粘合剂组合物成功地引入枫木粉作为填料,而反应性没有随着时间显著损失。实施例 2 :

[0075] 根据本发明制备两部分粘合剂组合物。将下表 2 中列出的组分以所示的量组合以提供所述组合物的部分 1 和部分 2。表 2

第一部分	重量分数
MMA	0.6097
氯磺化聚乙烯合成橡胶 <sup>1</sup>	0.1971
HQ	0.0050
EDTA 钠盐	0.0005
BHT	0.0130
MA 酸	0.0400
ABS 树脂 <sup>2</sup>	0.1050
石蜡 <sup>3</sup>	0.0040
甲基丙烯酸 2-羟基乙酯 (HEMA) 磷酸酯 <sup>4</sup>	0.0030
TBPB	0.0100
CHP	0.0007
着色剂 <sup>5</sup>	0.0100

热解二氧化硅 <sup>6</sup>	0.0020
总计	1.0000

<sup>1</sup>Hypalon 20<sup>2</sup>Blendex 338<sup>3</sup>Wax 1977<sup>4</sup>T-Mulz 1228<sup>5</sup>VC-10000M(可从 American Colors, Inc., Sandusky, Ohio 获得)<sup>6</sup>Cabosil TS-610

第二部分	重量分数
MMA	0.6002
羧酸铋混合物 <sup>1</sup>	0.0025
三苯基膦	0.0035
枫木粉	0.2000
ABS 树脂 <sup>2</sup>	0.1500
石蜡 <sup>3</sup>	0.0040
PDHP <sup>4</sup>	0.0300
铜溶液	0.0007
黑色分散液 (RV-0262)	0.0016
热解二氧化硅 <sup>5</sup>	0.0075
总计	1.0000

<sup>1</sup>Bicat V<sup>2</sup>BLENDEX 338<sup>3</sup>WAX 1977<sup>4</sup>Reillcat PDHP<sup>5</sup>Cabosil TS-610

[0076] 在通过组合上述组分制备部分 1 和 2 之后,将这些部分以 1 : 1 比例混合。该粘合剂具有约 5 分钟的开放时间。该粘合剂组合物成功地引入枫木粉作为填料,而反应性没有随着时间显著损失。实施例 3 :

[0077] 根据本发明制备两部分粘合剂组合物。将下表 3 中列出的组分以所示的量组合以提供所述组合物的部分 1 和部分 2。表 3

第一部分	重量分数
MMA	0.5942
氯磺化聚乙烯合成橡胶 <sup>1</sup>	0.1971
HQ	0.0050
EDTA 钠盐	0.0005

BHT	0.0130
MA 酸	0.0400
ABS 树脂 <sup>2</sup>	0.1200
石蜡 <sup>3</sup>	0.0040
甲基丙烯酸 2-羟基乙酯 (HEMA) 磷酸酯 <sup>4</sup>	0.0030
TBPB	0.0100
CHP	0.0007
着色剂 <sup>5</sup>	0.0100
热解二氧化硅 <sup>6</sup>	0.0025
总计	1.0000

<sup>1</sup>Hypalon 20<sup>2</sup>Blendex 338<sup>3</sup>WAX 1977<sup>4</sup>T-Mulz 1228<sup>5</sup>VC-10000M<sup>6</sup>Cabosil TS-610

第二部分	重量分数
MMA	0.5874
羧酸铋混合物 <sup>1</sup>	0.0025
TPP	0.0035
枫木粉	0.2000
ABS 树脂 <sup>2</sup>	0.1650
石蜡 <sup>3</sup>	0.0040
PDHP <sup>4</sup>	0.0300
乙酸铜	0.0010
黑色分散液 (RV-0262)	0.0016
热解二氧化硅 <sup>5</sup>	0.0050
总计	1.0000

<sup>1</sup>Bicat V<sup>2</sup>BLENDX 338<sup>3</sup>WAX 1977<sup>4</sup>Reillcat PDHP<sup>5</sup>Cabosil TS-610

[0078] 在通过组合上述组分制备部分 1 和 2 之后,将这些部分以 1 : 1 比例混合。该粘

合剂具有约 5 分钟的开放时间。该粘合剂组合物成功地引入枫木粉作为填料,而反应性没有随着时间显著损失。实施例 4 :

[0079] 根据本发明制备两部分粘合剂组合物。将下表 4 中列出的组分以所示的量组合以提供所述组合物的部分 1 和部分 2。表 4

第一部分	重量分数
氯磺化聚乙烯合成橡胶 <sup>1</sup>	0.1300
MMA	0.6054
MA 酸	0.0400
BHT	0.0200
HEDTA	0.0010
糖精	0.0100
MEHQ	0.0100
甲基丙烯酸 2- 羟基乙酯 (HEMA) 磷酸酯 <sup>2</sup>	0.0200
着色剂 <sup>3</sup>	0.0100
CHP	0.0100
ABS 树脂 <sup>4</sup>	0.1300
石蜡 <sup>5</sup>	0.0040
热解二氧化硅 <sup>6</sup>	0.0096
总计	1.0000

<sup>1</sup>Hypalon 30<sup>2</sup>T-Mulz 1228<sup>3</sup>VC-10000M<sup>4</sup>BLENDX 338<sup>5</sup>WAX 1977<sup>6</sup>Cabosil M5

第二部分	重量分数
MMA	0.5894
PDHP	0.0250
热解二氧化硅 <sup>1</sup>	0.0038
枫木粉	0.2000
羧酸铋混合物 <sup>2</sup>	0.0025

黑色染料 (RV-0262)	0.0016
TPP	0.0035
于甲基丙烯酸甲酯中的环烷酸铜 <sup>3</sup>	0.0002
ABS 树脂 <sup>4</sup>	0.1700
石蜡 <sup>5</sup>	0.0040
总计	1.0000

<sup>1</sup>Cabosil M5<sup>2</sup>Bicat V<sup>3</sup>IM2231<sup>4</sup>BLENDEX 338<sup>5</sup>WAX 1977

[0080] 在通过组合上述组分制备部分 1 和 2 之后,将这些部分以 1 : 1 比例混合。该粘合剂具有约 20 分钟的开放时间。该粘合剂组合物成功地引入枫木粉作为填料,而反应性没有随着时间显著损失。实施例 5 :

[0081] 根据本发明制备两部分粘合剂组合物。将下表 5 中列出的组分以所示的量组合以提供所述组合物的部分 1 和部分 2。这是“反向化学 (reverse chemistry)”实例,其中 HEMA 和还原剂 (DMPT) 在第一部分中,第二部分中没有 MMA,并且过氧化物在第二部分中。表 5

第一部分	重量分数
甲基丙烯酸甲酯	0.2660
羟乙基甲基甲基丙烯酸酯 (hydroxyethyl methylmethacrylate, HEMA)	0.2660
甲基丙烯酸	0.0220
EDTA 钠盐	0.0010
MEHQ	0.0001
吩噻嗪	0.0010
ABS 树脂 <sup>1</sup>	0.0712
苯乙烯 - 丁二烯嵌段共聚物 <sup>2</sup>	0.1002
枫木粉	0.2316
石蜡 <sup>3</sup>	0.0038
DMPT	0.0050
甲基丙烯酸 2-羟基乙酯 (HEMA) 磷酸酯 <sup>4</sup>	0.0200

黄色 (Yellow color)	0.0030
热解二氧化硅 <sup>5</sup>	0.0091
总计	1.0000

<sup>1</sup>BLENDEX 338<sup>2</sup>Vector 2411P<sup>3</sup>Wax 1977<sup>4</sup>T-Mulz 1228<sup>5</sup>Cabosil M5

第二部分	重量分数
过氧化苯甲酰 <sup>1</sup>	0.4700
双酚 A 过氧化物 <sup>2</sup>	0.2100
苯甲酸酯增塑剂 <sup>3</sup>	0.2028
聚乙烯颗粒 <sup>4</sup>	0.1150
蓝色颜料	0.0022
总计	1.0000

<sup>1</sup>Varox ANS<sup>2</sup>Epon 828<sup>3</sup>Benzoflex 2088<sup>4</sup>UFP 1000/Econopoly 2, N1

[0082] 在通过组合上述组分制备部分 1 和 2 之后,将这些部分以 10/1(10 : 1) 比例混合。该粘合剂具有约 30 分钟的开放时间。还可将 TPP 以约 0.007(重量分数)的量加入第一部分中。该粘合剂组合物成功地引入枫木粉作为填料,而反应性没有随着时间显著损失。