



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104284955 B

(45)授权公告日 2016.10.12

(21)申请号 201280035172.1

(22)申请日 2012.07.10

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104284955 A

(43)申请公布日 2015.01.14

(30)优先权数据
61/508,119 2011.07.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.01.15

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2012/053535 2012.07.10

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/011421 EN 2013.01.24

(73)专利权人 汉高知识产权控股有限责任公司
地址 德国杜塞尔多夫

(72)发明人 P·黑德曼 E·沃德 W·哈利
D·穆尔 M·费伦 C·达菲

(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.
C09J 4/00(2006.01)

(56)对比文件
US 7446136 B2, 2008.11.04,
US 4837260 A, 1989.06.06,

审查员 孟凡娜

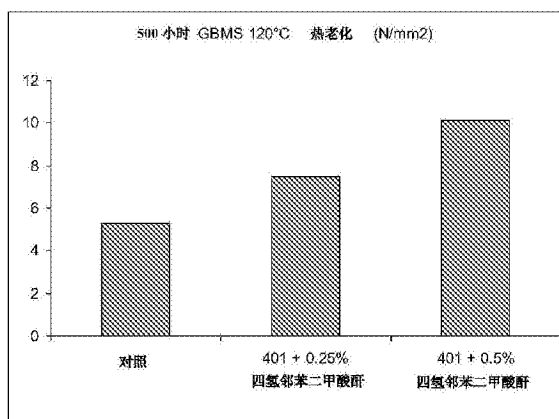
权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54)发明名称

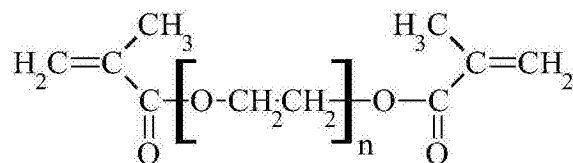
氰基丙烯酸酯组合物

(57)摘要

本发明提供含氰基丙烯酸酯的组合物,其除了氰基丙烯酸酯组分之外还包含氢化酸酐和任选存在的苯甲腈。本发明的氰基丙烯酸酯组合物的固化产物表现出改善的耐热性而不在固定时间、稳定性或颜色方面妥协。



1. 氰基丙烯酸酯粘合剂组合物,其包含:
 - (a) 氰基丙烯酸酯组分,和
 - (b) 氢化芳族酸酐。
2. 权利要求1的组合物,其还包含苯甲腈,所述苯甲腈选自单芳族、多芳族或杂芳族的腈化合物,其特征在于在其芳环上有至少3个取代基,所述取代基中的两个或更多个是吸电子基团。
3. 权利要求1的组合物,其中所述氢化芳族酸酐是氢化邻苯二甲酸酐。
4. 权利要求1的组合物,其中所述氢化芳族酸酐是四氢邻苯二甲酸酐。
5. 权利要求2的组合物,其中所述苯甲腈选自3,5-二硝基苯甲腈;2-氯-3,5-二硝基苯甲腈;五氟苯甲腈; α,α,α -2-四氟对甲苯基腈;和四氯对苯二甲腈。
6. 权利要求1的组合物,其还包含稳定化量的酸性稳定剂和自由基抑制剂。
7. 权利要求1的组合物,其中所述氰基丙烯酸酯组分选自结构为 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})-\text{COOR}$ 的材料,其中R选自 C_{1-15} 烷基、烷氧基烷基、环烷基、烯基、芳烷基、芳基、烯丙基和卤代烷基。
8. 权利要求1的组合物,其中所述氰基丙烯酸酯组分包含2-氰基丙烯酸乙酯。
9. 权利要求1的组合物,其还包含选自以下的促进剂组分:杯芳烃、氧杂杯芳烃、硅杂冠醚、环糊精、冠醚、聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化含氢化合物及它们的组合。
10. 权利要求9的组合物,其中所述杯芳烃是四丁基四[2-乙氧基-2-氧基乙氧基]杯-4-芳烃。
11. 权利要求9的组合物,其中所述冠醚选自以下:15-冠-5、18-冠-6、二苯并-18-冠-6、苯并-15-冠-5、二苯并-24-冠-8、二苯并-30-冠-10、三苯并-18-冠-6、不对称-二苯并-22-冠-6、二苯并-14-冠-4、二环己基-18-冠-6、二环己基-24-冠-8、环己基-12-冠-4、1,2-癸基-15-冠-5、1,2-萘并-15-冠-5、3,4,5-萘基-16-冠-5、1,2-甲基-苯并-18-冠-6、1,2-甲基苯并-5,6-甲基苯并-18-冠-6、1,2-叔丁基-18-冠-6、1,2-乙烯基苯并-15-冠-5、1,2-乙烯基苯并-18-冠-6、1,2-叔丁基-环己基-18-冠-6、和1,2-苯并-1,4-苯并-5-氧-20-冠-7及它们的组合。
12. 权利要求9的组合物,其中所述聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯具有以下结构:



其中n大于3。

13. 权利要求1的组合物,其还包含选自以下的添加剂:抗震添加剂、触变赋予剂、增稠剂、染料、耐热降解性增强剂及它们的组合。
14. 权利要求1的组合物的反应产物。
15. 将两个基材粘结在一起的方法,其包括以下步骤:

将权利要求1的含氰基丙烯酸酯的组合物施用于所述基材中的至少一个,和

将所述基材配接在一起经过足以使所述粘合剂固定的时间。
16. 制备权利要求1的含氰基丙烯酸酯的组合物的方法,其包括以下步骤:

提供氰基丙烯酸酯组分,和

在混合下将其与氢化芳族酸酐和任选存在的苯甲腈组合,所述苯甲腈选自单芳族、多芳族或杂芳族的腈化合物,其特征在于在其芳环上有至少3个取代基,所述取代基中的两个或更多个是吸电子基团。

17. 向氰基丙烯酸酯组合物的固化产物提供改善的耐热性且不损害其固定速度、稳定性或颜色中的至少一种的方法,其包括以下步骤:

提供氰基丙烯酸酯组合物;和

提供氢化芳族酸酐和任选存在的苯甲腈,所述苯甲腈选自单芳族、多芳族或杂芳族的腈化合物,其特征在于在其芳环上有至少3个取代基,所述取代基中的两个或更多个是吸电子基团。

18. 改善的包含氰基丙烯酸酯组分的氰基丙烯酸酯组合物,其中所述改善包括向所述氰基丙烯酸酯组分中添加氢化芳族酸酐,以改善其固化反应产物的耐热性而不损害所述氰基丙烯酸酯组合物的固定速度。

19. 权利要求18的组合物,其还包含苯甲腈,所述苯甲腈选自单芳族、多芳族或杂芳族的腈化合物,其特征在于在其芳环上有至少3个取代基,所述取代基中的两个或更多个是吸电子基团。

氰基丙烯酸酯组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及含氰基丙烯酸酯的组合物,其除了氰基丙烯酸酯组分之外还包含氢化邻苯二甲酸酐和任选存在的苯甲腈。本发明的氰基丙烯酸酯组合物的固化产物表现出改善的耐热性而不在固定时间、稳定性或颜色方面妥协。

背景技术

[0002] 氰基丙烯酸酯粘合剂组合物是公知的,并且作为具有各种各样的用途的快速固化的瞬时粘合剂而被广泛应用。参见H.V.Coover,D.W.Dreifus 和J.T.O'Connor在Handbook of Adhesives,27,463-77,I.Skeist,ed.,Van Nostrand Reinhold,New York,第三版(1990)中的“Cyanoacrylate Adhesives”。另参见G.H.Millet在Structural Adhesives: Chemistry and Technology,S.R.Hartshorn,ed.,Plenum Press,New York,第249-307页(1986)中的“Cyanoacrylate Adhesives”。

[0003] 美国专利4,440,910(O'Connor)前瞻性地提出通过使用性质为弹性体的(即橡胶状的)特定有机聚合物作为增韧添加剂而使橡胶增韧的氰基丙烯酸酯组合物。所述'910专利由此涉及并要求保护一种可固化粘合剂,其包含由以下物质构成的基本上无溶剂的混合物:(a)氰基丙烯酸酯和(b)约0.5重量%-约20重量%的弹性体聚合物。该弹性体聚合物选自低级烯烃单体和(i)丙烯酸酯、(ii)甲基丙烯酸酯或(iii)乙酸乙烯酯的弹性体共聚物。更具体地,所述'910专利指出,作为用于氰基丙烯酸酯的增韧添加剂,发现丙烯酸橡胶;聚酯氨基甲酸酯;乙烯-乙酸乙烯酯;氟化橡胶;异戊二烯-丙烯腈聚合物;氯亚磺化聚乙烯;和聚乙酸乙烯酯的均聚物是特别有效的。

[0004] 所述弹性体聚合物在所述'910专利中被描述为丙烯酸烷基酯的均聚物;另一可聚合单体(例如低级烯烃)与丙烯酸烷基酯或丙烯酸烷氧基酯的均聚物;以及丙烯酸烷基酯或丙烯酸烷氧基酯的共聚物。可与丙烯酸烷基酯和丙烯酸烷氧基酯共聚的其它不饱和单体包括二烯、反应性的含卤不饱和化合物和其它丙烯酸类单体(例如丙烯酰胺)。

[0005] 美国专利5,288,794(Attarwala)涉及一种改善的氰基丙烯酸酯单体粘合剂配制物,其中为了增强聚合粘合剂的耐热性,提供有效量的单芳族、多芳族或杂芳族的化合物,所述化合物的特征在于在其芳环上有至少3个取代基,所述取代基中的两个或更多个是吸电子基团。给出的所述芳族化合物的实例如下:2,4-二硝基氟苯;2,4-二硝基氯苯;2,4-二硝基氟苯;3,5-二硝基苯甲腈;2-氯-3,5-二硝基苯甲腈;4,4'-二氟-3,3'-二硝基苯基砒;五硝基苯;五硝基苯甲腈; $\alpha,\alpha,\alpha-2$ -四氟对甲苯基腈和四氯对苯二甲腈(tetrachloroterphthalonitrile)。

[0006] 在所述'794专利中的发现之前,已进行大量的尝试来改善氰基丙烯酸酯粘结物的热稳定性。

[0007] 例如,美国专利3,832,334涉及马来酸酐的添加,据报道,其产生耐热性提高(当固化时)同时保持快速的固化速度的氰基丙烯酸酯粘合剂。

[0008] 美国专利4,196,271涉及三元、四元或更高级的羧酸或者它们的酸酐,据报道,其

可用于改善固化的氰基丙烯酸酯粘合剂的耐热性。

[0009] 美国专利4,450,265涉及将邻苯二甲酸酐用于改善氰基丙烯酸酯粘合剂的耐热性。更具体地,所述‘265专利涉及并要求保护一种包含可聚合组分的粘合剂组合物,其中所述组合物的主要部分包含2-氰基丙烯酸的至少一种酯,其特征在于所述组合物另外包含一部分邻苯二甲酸酐,其对于有利影响在暴露于湿气或升高的温度下从该组合物形成的粘结物的强度和/或耐久性是有利的。据报道,所述有效量为该组合物的0.1重量%-5.0重量%,例如0.3重量%-0.7重量%。所述‘265专利报道了邻苯二甲酸酐相对于不使用添加剂的组合物以及使用马来酸酐的组合物的优势(尽管相比在铝搭接剪切情况中,在不锈钢搭接剪切情况中较不明显)。

[0010] 美国专利4,532,293涉及使用二苯甲酮四羧酸(benzophenonetetracarboxylic acid)或其酸酐,并且据称其向氰基丙烯酸酯粘合剂提供优异的耐热性。

[0011] 美国专利4,490,515涉及包含特定的马来酰亚胺或桥亚甲基四氢化邻苯二甲酰亚胺(nadimide)化合物以改善热强度性质的氰基丙烯酸酯组合物。

[0012] 尽管迄今为止已有改善氰基丙烯酸酯组合物的耐热性的现有技术和努力,但是对于向所述氰基丙烯酸酯组合物的固化反应产物提供所述耐热性而不在氰基丙烯酸酯组合物本身的固定时间、稳定性或颜色方面妥协仍然存在长期未满足的需求。直到现在做出本发明为止。

发明内容

[0013] 由此提供氰基丙烯酸酯组合物,其除了氰基丙烯酸酯组分之外还包含氢化酸酐和任选存在的苯甲腈。

[0014] 如实施例中所示,当与相当的氰基丙烯酸酯组合物相比时,包含如上所述的氢化酸酐与苯甲腈的氰基丙烯酸酯组合物或包含如上所述的氢化酸酐但不包含苯甲腈的氰基丙烯酸酯组合物提供改善的性质(例如耐热性)而不在固定速度、稳定性和/或颜色方面妥协;其中所述相当的氰基丙烯酸酯组合物(1)不含有氢化邻苯二甲酸酐且不含有(2)苯甲腈,含有苯甲腈但不含有氢化邻苯二甲酸酐,以及含有邻苯二甲酸酐本身。

[0015] 本发明还涉及将两个基材粘结在一起的方法,该方法包括将如上所述的组合物施用于所述基材中的至少一个,以及其后将所述基材配接在一起。

[0016] 此外,本发明涉及本发明组合物的反应产物。

[0017] 另外,本发明涉及制备本发明组合物的方法、以及向氰基丙烯酸酯组合物的固化反应产物提供改善的耐热性而不损害固定时间、稳定性或颜色中的至少一个的方法。

[0018] 通过阅读以下题为“具体实施方式”的部分会更完全地理解本发明。

附图说明

[0019] 图1显示了含有两个不同含量的氢化酸酐的氰基丙烯酸酯组合物,与对照LOCTITE401相比,在喷砂的低碳钢基材上于120℃的温度下热老化500小时的时间之后保留的剪切强度的柱状图。

[0020] 图2显示了含有0.1%含量的氢化酸酐和0.5%含量的苯甲腈的氰基丙烯酸酯组合物,与对照LOCTITE401、以及含有(a)二甲基马来酸酐或硫化乙烯(ethylene sulfide)的

LOCTITE401、含有(b)二甲基马来酸酐和五氟苯甲腈的LOCTITE401和含有(c)五氟苯甲腈的LOCTITE401相比,在喷砂的低碳钢基材上于120℃的温度下热老化1,000小时的时间之后保留的剪切强度的柱状图。

具体实施方式

[0021] 如上所述,本发明涉及氰基丙烯酸酯组合物,其除了氰基丙烯酸酯组分之外还包含氢化酸酐和任选存在的苯甲腈。

[0022] 所述氰基丙烯酸酯组分包括可任选具有许多取代基的氰基丙烯酸酯单体,例如由 $H_2C=C(CN)-COOR$ 表示的那些单体,其中R选自 C_{1-15} 烷基、烷氧基烷基、环烷基、烯基、芳烷基、芳基、烯丙基和卤代烷基。优选地,所述氰基丙烯酸酯单体选自氰基丙烯酸甲酯、2-氰基丙烯酸乙酯、氰基丙烯酸丙酯、氰基丙烯酸丁酯(例如2-氰基丙烯酸正丁酯)、氰基丙烯酸辛酯、氰基丙烯酸烯丙酯、氰基丙烯酸 β -甲氧基乙酯及它们的组合。特别优选的单体是2-氰基丙烯酸乙酯。

[0023] 所述氰基丙烯酸酯组分包含在所述组合物中的量应在约50重量%-约99.98重量%的范围内,优选在约90重量%-约99重量%的范围内,并且特别优选总组合物的95重量%。

[0024] 所述氢化酸酐通常应是氢化邻苯二甲酸酐,例如3,4,5,6-四氢邻苯二甲酸酐。但是,也可使用其同分异构形式和邻苯二甲酸酐的部分氢化形式。

[0025] 所述氢化邻苯二甲酸酐的用量应为至多约0.1重量%,例如在约0.01重量%-约0.09重量%的范围内,优选在约0.03重量%-约0.05重量%的范围内。在所述用量下,根据欧洲EINECS法规制度产生的产品标签将不需要携带“皮肤致敏剂(skin sensitizer)”警告以符合该法规部分。

[0026] 当使用时,所述苯甲腈应选自单芳族、多芳族或杂芳族的化合物,其特征在于在其芳环上有至少3个取代基,所述取代基中的两个或更多个是吸电子基团。所述苯甲腈的具体实例包括3,5-二硝基苯甲腈;2-氯-3,5-二硝基苯甲腈;五氟苯甲腈; α,α,α -2-四氟对甲苯基腈;和四氯对苯二甲腈。

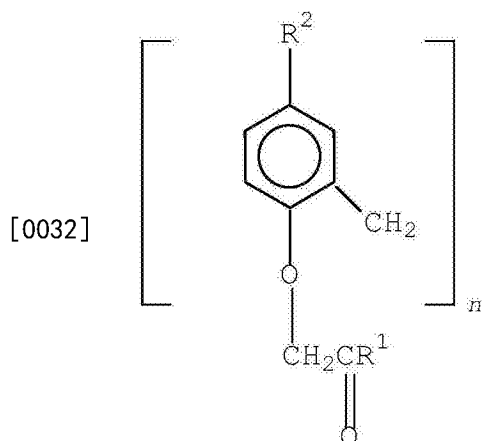
[0027] 同样地,当使用时,所述苯甲腈化合物的存在量应为至多约5重量%,例如约0.01重量%-约3重量%,如约0.1重量%-约1重量%,特别优选约0.5重量%。

[0028] 优选地,3,4,5,6-四氢邻苯二甲酸酐应以至多约0.1重量%、例如约0.01重量%-约0.1重量%的量使用,并且五氟苯甲腈应以至多约0.5重量%、例如约0.01重量%-约0.5重量%的量使用。

[0029] 在本发明的氰基丙烯酸酯组合物中也可包含促进剂,例如选自以下的任意一种或多种:杯芳烃和氧杂杯芳烃、硅杂冠醚(silacrown)、冠醚、环糊精、聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化含氢化合物(ethoxylated hydric compound)及它们的组合。

[0030] 在杯芳烃和氧杂杯芳烃中,许多是已知的,并且报道于专利文献中。参见例如美国专利4,556,700、4,622,414、4,636,539、4,695,615、4,718,966和4,855,461,在此将所述专利中每一篇的公开内容通过援引加入的方式明确纳入本文。

[0031] 例如,以下结构中的那些杯芳烃可用于本文中:

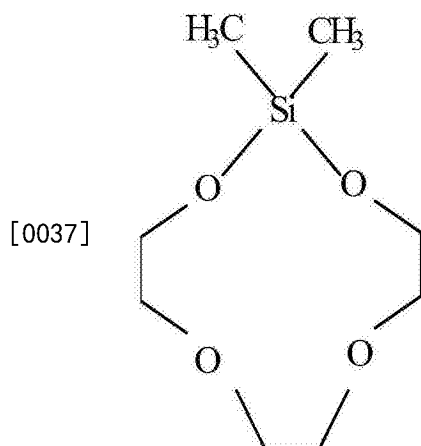


[0033] 其中 R^1 是烷基、烷氧基、取代烷基或取代烷氧基； R^2 是H或烷基；并且 n 是4、6或8。

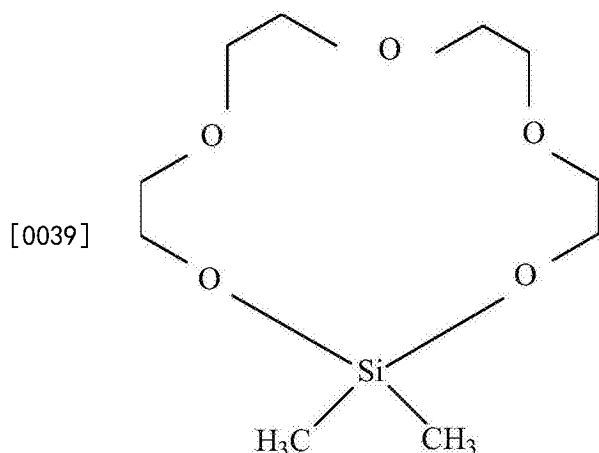
[0034] 一个特别优选的杯芳烃是四丁基四[2-乙氧基-2-氧基乙氧基]杯-4-芳烃。

[0035] 众多冠醚是已知的。例如，可使用以下物质中的任意一种或多种：15-冠-5、18-冠-6、二苯并-18-冠-6、苯并-15-冠-5、二苯并-24-冠-8、二苯并-30-冠-10、三苯并-18-冠-6、不对称-二苯并-22-冠-6、二苯并-14-冠-4、二环己基-18-冠-6、二环己基-24-冠-8、环己基-12-冠-4、1,2-癸基-15-冠-5(1,2-decalyl-15-crown-5)、1,2-萘并-15-冠-5、3,4,5-萘基-16-冠-5、1,2-甲基-苯并-18-冠-6、1,2-甲基苯并-5,6-甲基苯并-18-冠-6、1,2-叔丁基-18-冠-6、1,2-乙烯基苯并-15-冠-5、1,2-乙烯基苯并-18-冠-6、1,2-叔丁基-环己基-18-冠-6、不对称-二苯并-22-冠-6和1,2-苯并-1,4-苯并-5-氧-20-冠-7。参见美国专利4,837,260(Sato)，在此将其公开内容通过援引加入的方式明确纳入本文。在硅杂冠醚中，同样有许多是已知的，并且报道于该文献中。

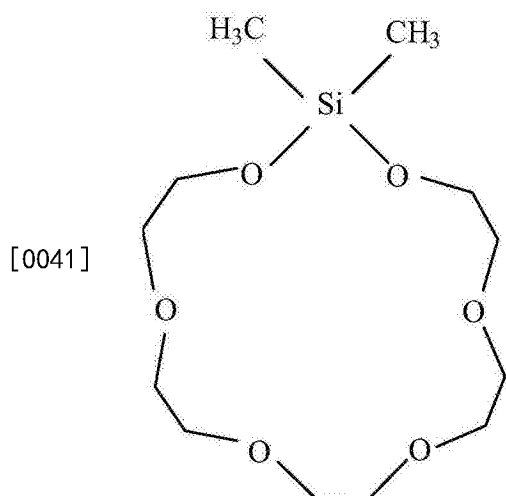
[0036] 可用于本发明组合物中的硅杂冠醚化合物的具体实例包括：



[0038] 二甲基硅杂-11-冠-4；



[0040] 二甲基硅杂-14-冠-5;

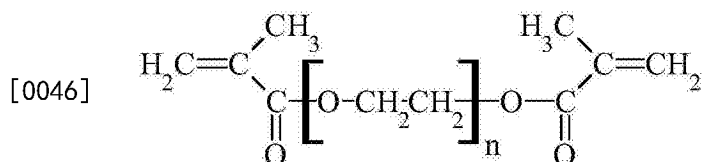


[0042] 和二甲基硅杂-17-冠-6。

[0043] 参见例如美国专利4,906,317(Liu),在此将其公开内容通过援引加入的方式明确纳入本文。

[0044] 许多环糊精可用于本发明。例如,美国专利5,312,864(Wenz)中描述和要求保护的那些环糊精(将其公开内容通过援引加入的方式明确纳入本文)是本文中用作第一促进剂组分的合适选择,所述环糊精是至少部分可溶于所述氰基丙烯酸酯中的 α 、 β 或 γ -环糊精的羟基衍生物。

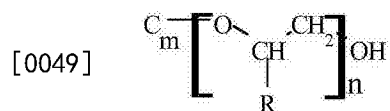
[0045] 例如,合适用于本文中的聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯包括以下结构中的那些:



[0047] 其中n大于3,例如在3-12的范围内,特别优选n为9。更具体的实例包括PEG200DMA(其中n为约4)、PEG400DMA(其中n为约9)、PEG600DMA(其中n为约14)和PEG800DMA(其中n为约19),其中的数(例如400)表示以克/摩尔表示的所述分子中不包含两个甲基丙烯酸酯基的乙二醇部分的平均分子量(即400g/mol)。一个特别优选的PEG DMA是PEG400DMA。

[0048] 而且在乙氧基化含氢化合物(或可采用的乙氧基化脂肪醇)中,合适的可选自以下

结构中的那些：



[0050] 其中 C_m 可以是线性或枝化的烷基或烯基链； m 是1-30之间的整数，例如5-20之间的整数； n 是2-30之间的整数，例如5-15之间的整数；并且 R 可以是H或烷基，例如 C_{1-6} 烷基。

[0051] 当使用时，具有以上结构的促进剂包含在所述组合物中的量应在约0.01重量%-约10重量%的范围内，优选在约0.1重量%-约0.5重量%的范围内，并且特别优选为总组合物的约0.4重量%。

[0052] 稳定剂组合(stabilizer package)也是氰基丙烯酸酯组合物中常见的。稳定剂组合可包含一种或多种自由基稳定剂和阴离子稳定剂，其名称(identity)和用量均是本领域技术人员熟知的。参见例如美国专利5,530,037和6,607,632，在此将所述专利中每一篇的公开内容通过援引加入的方式纳入本文。

[0053] 在本发明的氰基丙烯酸酯组合物中可包含其它添加剂，例如特定的酸性材料(如柠檬酸)、触变剂或胶凝剂、增稠剂、染料、耐热降解性增强剂及它们的组合。

[0054] 在本发明的另一方面，提供了将两个基材粘结在一起的方法，所述方法包括将如上所述的组合物施用于所述基材中的至少一个，以及其后将所述基材配接在一起经过足以使粘合剂固定的时间。

[0055] 在本发明的又一方面，提供了所述组合物的反应产物。

[0056] 在本发明的又一方面，提供了制备所述组合物的方法。所述方法包括提供氰基丙烯酸酯组分，以及在混合下将其与氢化酸酐和任选存在的苯甲腈化合物组合。

[0057] 本发明将通过以下的实施例进一步说明。

[0058] 实施例

[0059] 所有样品通过将所述组分混合在一起经过足以确保组分大致均匀的时间而进行制备。通常，约30分钟应足够，当然其取决于所使用组分的量。

[0060] 初始，在氰基丙烯酸乙酯组合物中评价各种马来酸酐衍生物，其结果在下表1中给出。除了2,3-二甲基马来酸酐之外的所有马来酸酐衍生物均导致组合物中的固化速度(或固定时间)或颜色形成发生不可接受的变化。

[0061] 表1

	添加的酸酐	添加量	外观	固定时间(秒)		热老化 (N/mm ²)	加速老化 3 天@ 82°C	
				低碳钢	纸	500 小时, 120°C, 在 GBMS 上	固定时间(秒)	
							低碳钢	纸
	--	--		<10	<10	2.29	10-20	<10
	马来酸酐	0.25%	无色	>60	>60	nt	nt	nt
	马来酸酐	0.50%	无色	>120	>60	nt	nt	nt
[0062]	2,3-二苯基马来酸酐	0.25%	黄色	na	na	nt	nt	nt
	2,3-二苯基马来酸酐	0.50%	黄色	na	na	nt	nt	nt
	2,3-二甲基马来酸酐	0.25%	无色	<10	<10	6.43	10-20	<10
	2,3-二甲基马来酸酐	0.50%	无色	10-20	10-20	7.07	10-20	<10
	二氯马来酸酐	0.25%	微黄色	nt	nt	nt	nt	nt
	二氯马来酸酐	0.50%	黄色	nt	nt	nt	nt	nt
	溴代马来酸酐	0.25%	微黄色	120-180	30-45	nt	nt	nt
[0063]	溴代马来酸酐	0.50%	黄色	60-75	10-20	nt	nt	nt

[0064] nt=未测试

[0065] 作为背景,固定速度是从将两个基材(每个基材为约1英寸宽,并以约0.5英寸重叠对齐)接合开始到足以支持3kg重量的时间。

[0066] 如下表2所示,包含以下物质的组合物在55°C的温度下加速老化经过6周时间导致变黄并且固定时间变长:氰基丙烯酸乙酯[以市售可得产品LOCTITE401的形式(其MSDS上据报道含有60-100%的2-氰基丙烯酸乙酯和5-10%的专有增稠剂)]以及0.5重量%的2,3-二甲

基马来酸酐。

[0067] 表2

[0068]

样品	6 周@ 55°C			
	外观	固定时间		
		低碳 钢	纸	铝
LOCTITE 401	无色	15-20 秒	10-15 秒	10-15 秒
LOCTITE 401 + 0.5% 2,3-二甲基马来酸酐 + 0.5% 硫化乙烯	草黄色	>5 分 钟	> 5 分 钟	>2 分钟
LOCTITE 401 + 0.5% 2,3-二甲基马来酸酐 + 0.5% 五氟苯甲腈	草黄色	50-60 秒	10-20 秒	<10 秒

[0069] 在氰基丙烯酸乙酯组合物中也评价了邻苯二甲酸酐及其衍生物,其结果在下表3中给出。

[0070] 表3

[0071]

添加的酸酐	添加量	外观	固定时间(秒)		热老化 (N/mm ²)	加速老化 3 天@ 82°C	
			低碳钢	纸	500 小时, 120°C , 在 GBMS 上	固定时间(秒)	
						低碳钢	纸
对照	--		<10	<10	2.29	10-20	<10
邻苯二甲酸酐	0.50%	无色	20-30	45-60	nt	Nt	nt
六氢-4-甲基邻苯二甲酸酐	0.25%	无色	<10	<10	4.2	10-20	<10
六氢-4-甲基邻苯二甲酸酐	0.50%	无色	<10	<10	4.42	10-20	<10
四氟邻苯二甲酸酐	0.25%	无色	>300	>300	nt	Nt	nt
四氟邻苯二甲酸酐	0.50%	无色	>300	>300	nt	Nt	nt
环氧化 1,2,3,6 四氢邻苯二甲酸酐	0.25%	无色	10-20	<10	6.61	40-50	<10
环氧化 1,2,3,6 四氢邻苯二甲酸酐	0.50%	无色	10-20	<10	6.91	30-40	20-30
3,4,5,6-四氢邻苯二甲酸酐	0.25%	无色	20-30	<10	7.47	10-20	<10
3,4,5,6-四氢邻苯二甲酸酐	0.50%	无色	30-45	<10	10.12	10-20	<10

[0072] nt=未测试

[0073] 上表3中的最后两项是在氰基丙烯酸乙酯组合物中以0.25重量%和0.5重量%的含量评价的氢化芳族酸酐(四氢邻苯二甲酸酐)。热老化结果(尽管在LOCTITE401中)在以下的表4和图1中给出。

[0074] 表4

[0075]	样品	热老化
		500 小时, 120°C, 在 GBMS 上 (N/mm ²)
	LOCTITE 401	5.3
	LOCTITE 401 + 0.25% 四氢邻苯 二甲酸酐	7.47
	LOCTITE 401 + 0.5% 四氢邻 苯二甲酸酐	10.12

[0076] 评价多个样品在多种基材上的固定时间和在加速老化条件下的稳定性。将评价的样品分别标记为样品A-D,并且其组分在下表5中给出。作为对照,使用LOCTITE401。

[0077] 表5

组分		样品/Amt (重量%)			
类型	名称	A	B	C	D
[0078] CA	LOCTITE 401	99.0	99.0	99.0	99.0
添加剂	二甲基 马来酸酐	0.5	0.5	--	--
[0079]	四氢邻苯二甲 酸酐	--	--	--	0.5
	硫化乙烯	0.5	--	--	--
	五氟苯甲腈	--	0.5	0.5	0.5

[0080] 给出样品A-D(在下表6中)与LOCTITE401的性能数据。LOCTITE401的第一行中给出

的热老化数据显示出以 N/mm^2 计的强度为0(图2以图形表示方式示出该数据),并且在第二行中的值低于10秒。

[0081] 表6

物理性质	样品			
	A	B	C	D
1000 小时@ 120°C 在 GBMS 上 (N/mm^2)	1.33	3.66	1.98	4.95
固定时间(秒), 6 周后@ 55°C	90-120	<10	<10	<10

[0083] 评价多个配制样品在多种基材上的固定时间和在加速老化条件下的储存期。将评价的样品分别标记为样品E-H,并且其组分在下表7中给出。每个样品也包含稳定剂组合。作为对照,再次使用LOCTITE401。

[0084] 表7

组分		样品/Amt (重量%)			
类型	名称	E	F	G	H
CA	LOCTITE 401	余量	余量	余量	余量

添加剂	3,4,5,6-四氢邻 苯二甲酸酐	0	0.1	0	0.1
	五氟苯甲腈	0	0	0.5	0.5

[0087] 在下表8中,给出样品E-H的性能。再次使用LOCTITE401作为对照。将每个样品施用于下表8中列出的基材,并测试在GBMS上的固定时间和热老化强度。

[0088] 表8

[0089]

物理性质		样品			
		E	F	G	H
固定时间(秒)	MS	<10	<10	<10	<10
	木材	<10	<10	<10	<10
	PC	<10	<10	<10	<10
热老化 (Nmm ²)	500 小时 @ 120°C	5.15	7.71	9.91	10.29
	1000 小时@ 120°C	2.51	3.25	8.74	9.2

[0090] 常规的氰基丙烯酸乙酯组合物的工作温度的上限为约80℃。也就是说,若高于该温度,固化的氰基丙烯酸酯组合物通常显示出开始降解,并由此牺牲粘结强度。添加剂化学(例如邻苯二甲酸酐)已使所述上限提高,但含有该添加剂的氰基丙烯酸酯组合物的固定时间变长,这是不想要的观察情况。

[0091] 3,4,5,6-四氢邻苯二甲酸酐显示出在120℃的温度下热老化的益处,同时不牺牲固定时间。该酸酐向某些粘结组件——例如在120℃的温度下老化的在GBMS基材之间形成的粘结物——提供有益性质。

[0092] 而且,3,4,5,6-四氢邻苯二甲酸酐与苯甲腈(例如五氟苯甲腈)的组合使用使得可配制出稳定、快速固定且基本无色的氰基丙烯酸酯组合物。

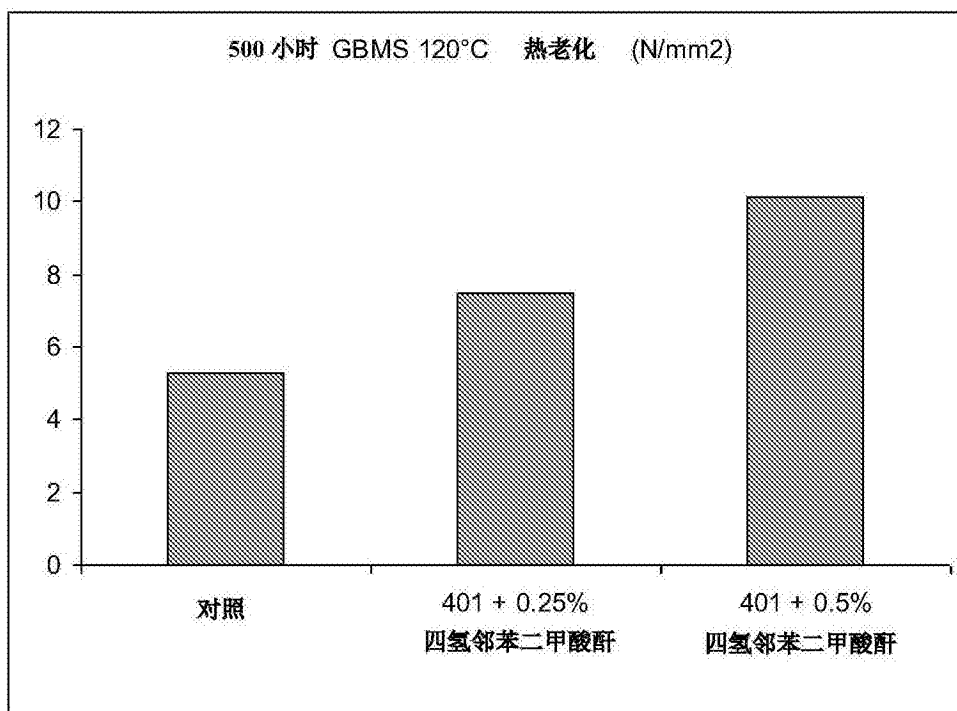


图1

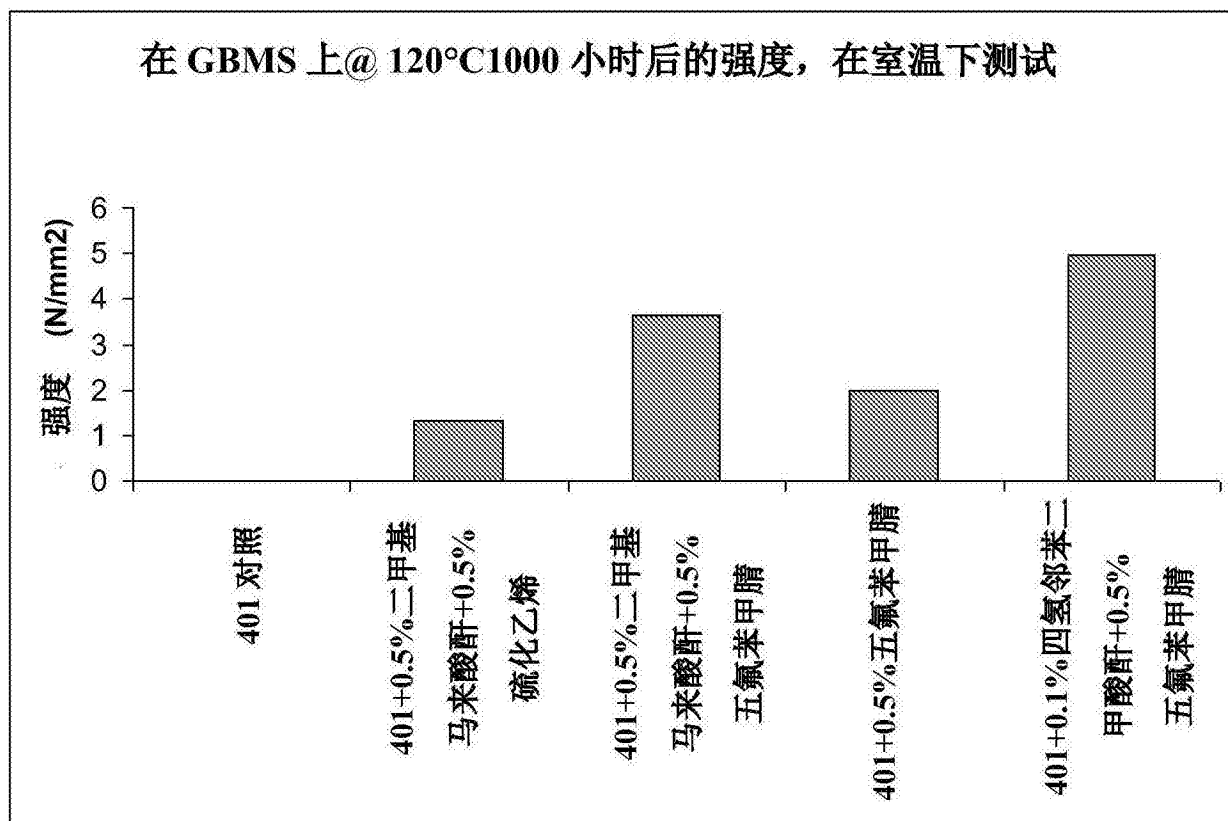


图2