



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104220542 B

(45)授权公告日 2017.10.17

(21)申请号 201380010183.9

(22)申请日 2013.02.20

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104220542 A

(43)申请公布日 2014.12.17

(30)优先权数据
61/602,353 2012.02.23 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.08.20

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/026814 2013.02.20

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/126377 EN 2013.08.29

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 迈克尔·A·克罗普
扎卡里·J·汤普森

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理
有限公司 11112

代理人 丁业平 金小芳

(51)Int.Cl.
C09J 4/00(2006.01)
C08K 3/00(2006.01)
C09J 133/00(2006.01)

审查员 孟凡娜

权利要求书1页 说明书13页

(54)发明名称

结构丙烯酸粘合剂

(57)摘要

本发明提供了一种粘合剂组合物,其包含:
a)至少一种丙烯酸官能单体;b)第一增韧剂;c)
第二增韧剂;d)粘合增进剂;和e)高长径比填料,
其选自高长径比的原纤化填料和埃洛石粘土填
料中的至少一种。

1. 一种粘合剂组合物, 包含:
 - a) 至少一种丙烯酸官能单体;
 - b) 第一增韧剂, 所述第一增韧剂选自嵌段共聚物、芯-壳颗粒、以及它们的组合中的至少一种;
 - c) 第二增韧剂, 其中所述第二增韧剂为甲基丙烯酸酯封端的液体橡胶;
 - d) 粘合增进剂; 和
 - e) 高长径比填料, 所述高长径比填料选自高长径比的原纤化填料和埃洛石粘土填料中的至少一种。
2. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物, 其中所述高长径比填料经表面处理以改善与树脂的混溶性。
3. 根据权利要求1或2所述的粘合剂组合物, 还包含热解硅石。
4. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物, 其中所述嵌段共聚物选自聚苯乙烯-b-丁二烯-b-(甲基丙烯酸甲酯) 嵌段共聚物或聚(甲基丙烯酸甲酯)-b-聚(丙烯酸正丁酯)-b-聚(甲基丙烯酸甲酯) 嵌段共聚物。
5. 根据权利要求1或2所述的粘合剂组合物, 其中所述高长径比的原纤化填料为微原纤化的。
6. 根据权利要求3所述的粘合剂组合物, 其中所述组合物具有大于3.5kN/m的剥离值。
7. 根据权利要求3所述的粘合剂组合物, 其中所述组合物具有大于4.4kN/m的剥离值。
8. 根据权利要求1或2所述的粘合剂组合物, 所述粘合剂组合物具有基本上内聚性的失效。
9. 根据权利要求1或2所述的粘合剂组合物, 还包含固化引发剂体系。
10. 根据权利要求9所述的粘合剂组合物, 其中所述固化引发剂体系包含巴比妥酸衍生物和金属盐。
11. 根据权利要求10所述的粘合剂组合物, 其中所述固化引发剂体系还包含有机过氧化物、氯化铵盐、或它们的混合物。

结构丙烯酸粘合剂

技术领域

[0001] 本公开涉及双组分结构粘合剂组合物。本公开还涉及双组分丙烯酸粘合剂组合物,其具有高长径比填料,并任选地与经处理的热解硅石填料组合,以实现较高的粘合剂性能。

背景技术

[0002] 双组分结构丙烯酸粘合剂被用于粘结各种基材,包括塑料、复合材料和金属。它们还可粘结最低程度预备的表面。

[0003] 对于提供较高强度(特别是在较高温度下),以及改善的存储期和较好的填料固化的丙烯酸粘合剂组合物存在需求。

发明内容

[0004] 本文公开的粘合剂组合物尤其提供较高强度(特别是在较高温度下),以及改善的存储期和较好的填料固化。

[0005] 在一些方面,本公开提供粘合剂组合物,其包含:a)至少一种丙烯酸官能单体;b)第一增韧剂;c)第二增韧剂;d)粘合增进剂;和e)高长径比填料,其选自高长径比的原纤化填料和埃洛石粘土填料中的至少一种。在一些实施例中,所述高长径比填料经表面处理以改善与树脂的混溶性。

[0006] 在一些实施例中,所述粘合剂组合物还包含热解硅石。在一些实施例中,所述第一增韧剂选自嵌段共聚物、芯-壳颗粒以及它们的组合中的至少一种。在一些实施例中,所述嵌段共聚物选自苯乙烯-*b*-丁二烯-*b*-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物或聚甲基丙烯酸甲酯-*b*-聚丙烯酸正丁酯-*b*-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物。在一些实施例中,所述第二增韧剂是甲基丙烯酸酯封端的液体橡胶。

[0007] 在一些实施例中,所述粘合增进剂是酸性粘合增进剂。在一些实施例中,所述高长径比的原纤化填料是微原纤化的。在一些实施例中,所述组合物具有大于3.5kN/m的剥离值。在一些实施例中,所述组合物具有大于4.4kN/m的剥离值。在一些实施例中,所述组合物显示出基本上内聚性的失效。

[0008] 在一些实施例中,所述粘合剂组合物还包含固化引发剂体系。在一些实施例中,所述固化引发剂体系包含巴比妥酸衍生物和金属盐。在一些实施例中,所述固化引发剂体系还包含有机过氧化物、氯化铵盐或它们的混合物。

[0009] 本公开的上述发明内容并不旨在描述本发明的每一个实施例。本发明的一个和多个实施例的细节还在下面的描述中示出。本发明的其他特征、目标和优点根据描述和权利要求将显而易见。

具体实施方式

[0010] 在详述本发明的任何实施例之前,应该理解,本发明的应用不限于下面的描述中

给出的构造细节和部件布置方式。本发明可具有其它实施例并能够以各种方式实践或实施。还应当理解,本文所用的措辞和术语的目的在于描述,而不应当被视作具有限制性。本文中所用的“包括”、“包含”或“具有”以及它们的变型意在涵盖其后所列举的项目及其等同项目以及附加项目。本文所列举的任何数值范围包含从下限值至上限值之间的所有数值。例如,如果声称浓度范围是1%至50%,则是指诸如2%至40%、10%至30%、或1%至3%等之类的值都是明确枚举的。这些只是具体预期的例子,而之间的数值的所有可能组合(包括所列举的最低值和最高值)被认为是在本申请中明确述及的。

[0011] 如本文所用:

[0012] “原纤化纤维”是指具有相对高的表面积和/或分枝结构的纤维,在分枝结构的情况下,其可导致纤维的高度机械缠结;

[0013] “高长径比”是指个体颗粒的长度与直径的比率,其大于20,在一些实施例中介于20至60之间;

[0014] “内聚性失效”是指在粘合剂层内的粘结失效,其中基本上为内聚性的是指80%或更大的失效发生在粘合剂层内。

[0015] “粘合性失效”是指在粘合剂和基材之间的界面处的粘结失效;

[0016] “薄内聚性”是指如上所述的内聚性失效,但是其中粘合剂大多在一个基材上;

[0017] “混合”失效是指失效不完全归因于所报告的失效类型,并且其它失效模式另外也存在于粘合剂层中。

[0018] 本公开一般涉及粘合剂组合物,其提供高重叠剪切强度和对金属及塑料的粘附性。出人意料的是,当使用高长径比的原纤化填料时,本文公开的粘合剂组合物提供在重叠剪切强度和剥离强度方面的改善,以及希望的内聚性失效模式。还出人意料地发现,当在本文公开的粘合剂组合物中将高长径比的原纤化填料与热解硅石组合时,可得到在重叠剪切性能和剥离性能上甚至更佳的结果,以及希望的内聚性失效。

[0019] 本公开提供粘合剂组合物,其包含:a)至少一种丙烯酸官能单体;b)第一增韧剂;c)第二增韧剂;d)粘合增进剂;和e)高长径比的原纤化填料。

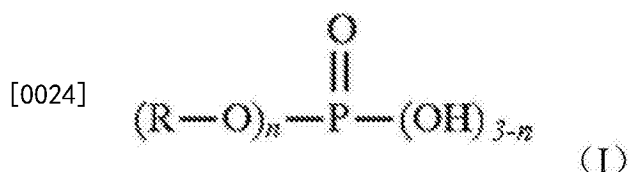
[0020] 本公开中可用的丙烯酸官能单体包括基于丙烯酸酯的酯单体。在一些实施例中,所述丙烯酸官能单体包含基于甲基丙烯酸酯的酯单体。该基于甲基丙烯酸酯的酯单体可选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯和甲基丙烯酸四氢糠酯中的至少一种。在一些实施例中,所述基于甲基丙烯酸酯的酯单体选自甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯。在一些实施例中,所述基于甲基丙烯酸酯的酯单体是甲基丙烯酸甲酯。

[0021] 本公开中可用作第一增韧剂的增韧剂包括弹性体材料。在一些实施例中,这些弹性体材料是在室温下具有橡胶弹性的聚合物物质。例如,可溶于或分散于所述粘合剂组合物中的弹性体材料是有用的。该弹性体材料包括各种合成橡胶,诸如甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS)、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物、线性聚氨酯、丙烯腈-丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、氯丁二烯橡胶和丁二烯橡胶和天然橡胶。其中丙烯腈-丁二烯橡胶是特别有用的,这是因为它在本文公开的丙烯酸官能单体中的溶解性和它的粘结性质。该弹性体材料可单独使用或组合使用。

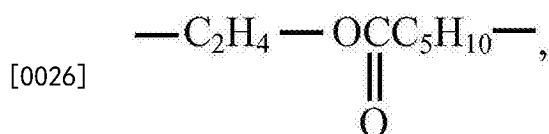
[0022] 本公开中可用作第二增韧剂的增韧剂包括弹性体材料,例如以上对于第一增韧剂

公开的那些。

[0023] 本公开中可用的粘合增进剂包括下式 (I) 的酸磷酸酯化合物



[0025] 其中R是 $\text{CH}_2-\text{CR}_4\text{CO}(\text{OR}_5)_m-$ (其中 R_4 是氢或甲基, R_5 是 $-\text{C}_2\text{H}_4-$, $-\text{C}_3\text{H}_6-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}_4\text{H}_8-$, $-\text{C}_6\text{H}_{12}-$ 或



[0027] 并且m是整数1至10), 并且n是1或2。

[0028] 式 (I) 的酸磷酸酯化合物可以例如是磷氧基乙基 (甲基) 丙烯酸酯酸、磷氧基丙基 (甲基) 丙烯酸酯酸或双 (2- (甲基) 丙烯酰氧基乙基) 磷酸酯。

[0029] 本公开中可用的高长径比的原纤化填料包括有机纤维。有机纤维可包括高密度聚乙烯纤维, 例如以商用名“SYLOTHIX 52 (R)”、“SYLOTHIX 53 (R)”和“ARBOTHIX PE100” (购自EP Minerals in Reno, Nev., USA (美国内华达州瑞欧的EP Minerals公司))、“SHORT STUFF (R) ESS2F”、“SHORT STUFF (R) ESS50F”和“SHORT STUFF (R) ESS5F” (购自MiniFIBERS, INC. in Johnson City, Tenn., USA (美国田纳西州约翰逊城的MiniFIBERS有限公司)) 和“INHANCE (R) PEF” (购自Inhance/Fluoro-Seal, Limited in Houston, Tex., USA (美国德克萨斯州休斯顿的Inhance/Fluoro-Seal有限公司)) 可商购的那些。有机纤维还可包括高密度芳纶纤维, 例如以商用名“INHANCE (R) KF” (购自Inhance/Fluoro-Seal, Limited in Houston, Tex., USA (美国德克萨斯州休斯顿的Inhance/Fluoro-Seal有限公司)) 可商购的那些。

[0030] 本文公开的粘合剂组合物还可包含热解硅石。

[0031] 本公开中可用的固化体系包括氧化还原引发剂体系, 其具有 (i) 巴比妥酸衍生物和/或丙二酰基磺酰胺 (丙二酰基磺酰胺) 和 (ii) 有机过氧化物, 其选自单官能或多官能的羧酸过氧化物酯。可用作巴比妥酸衍生物的是例如在德国专利申请DE-A-42 19 700中提及的1,3,5-三甲基巴比妥酸、1,3,5-三乙基巴比妥酸、1,3-二甲基-5-乙基巴比妥酸、1,5-二甲基巴比妥酸、1-甲基-5-乙基巴比妥酸、1-甲基-5-丙基巴比妥酸、5-乙基巴比妥酸、5-丙基巴比妥酸、5-丁基巴比妥酸、1-苯甲基-5-苯基巴比妥酸、1-环己基-5-乙基巴比妥酸和硫代巴比妥酸。

[0032] 在德国专利说明书DE-C-14 95 520中描述的巴比妥酸和巴比妥酸衍生物、以及在欧洲专利说明书EP-B-0 059 451中提及的丙二酰基磺酰胺是很合适的。优选的丙二酰基磺酰胺是2,6-二甲基-4-异丁基丙二酰基磺酰胺、2,6-二异丁基-4-丙基丙二酰基磺酰胺、2,6-二丁基-4-丙基丙二酰基磺酰胺、2,6-二甲基-4-乙基丙二酰基磺酰胺或2,6-二辛基-4-异丁基丙二酰基磺酰胺。

[0033] 本文公开的氧化还原引发剂体系包含单官能或多官能的羧酸过氧化物酯作为有机过氧化物。在本申请的含义内, 碳酸过氧化物酯另外也被包括在所述多官能羧酸过氧化物酯中。合适的实例包括碳酸-二异丙基-过氧化二酯、新癸酸-叔丁基-过氧化酯、新癸酸-叔戊基-

过氧化酯、马来酸-叔丁基-单过氧化酯、苯甲酸-叔丁基-过氧化酯、2-乙基己酸-叔丁基-过氧化酯、2-乙基己酸-叔戊基-过氧化酯、碳酸-单异丙酯-单叔丁基-过氧化酯、碳酸-二环己基-过氧化酯、碳酸二肉豆蔻基-过氧化酯、碳酸二鲸蜡基过氧化酯、碳酸-二(2-乙基己基)-过氧化酯、碳酸-叔丁基-过氧基-(2-乙基己基)酯或3,5,5-三甲基己酸-叔丁基-过氧化酯、苯甲酸-叔戊基-过氧化酯、乙酸-叔丁基-过氧化酯、碳酸-二(4-叔丁基-环己基)-过氧化酯、新癸酸-异丙苯-过氧化酯、新戊酸-叔戊基-过氧化酯和新戊酸叔丁基-过氧化酯。

[0034] 具体地,碳酸-叔丁基-过氧基-(2-乙基己基)酯或3,5,5-三甲基-己酸-叔丁基-过氧化酯可用作根据本公开的有机过氧化物。

[0035] 我们发现添加高长径比填料和热解硅石两者与单独一种相比改善了重叠剪切强度和剥离强度,并且相对于表面改性的粘土填料提供了改善的性质。

[0036] 对于本发明粘合剂,希望得到大于20MPa的重叠剪切强度和>2.5kN/m和优选>3.5kN/m的剥离强度。此外,失效应发生在粘合剂内(内聚性失效)。

[0037] 一些非限制性的示例性实施例和实施例的组合如下:

[0038] 1.一种粘合剂组合物,包含:a)至少一种丙烯酸官能单体;b)第一增韧剂;c)第二增韧剂;d)粘合增进剂;和e)高长径比填料,其选自高长径比的原纤化填料和埃洛石粘土填料中的至少一种。

[0039] 2.根据实施例1所述的粘合剂组合物,其中所述高长径比填料经表面处理以改善与树脂的混溶性。

[0040] 3.根据前述实施例中任一项所述的粘合剂组合物,还包含热解硅石。

[0041] 4.根据前述实施例中任一项所述的粘合剂组合物,其中所述第一增韧剂选自嵌段共聚物、芯-壳颗粒、以及它们的组合中的至少一种。

[0042] 5.根据实施例4所述的粘合剂组合物,其中所述嵌段共聚物选自苯乙烯-b-丁二烯-b-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物或聚甲基丙烯酸甲酯-b-聚丙烯酸正丁酯-b-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物。

[0043] 5.a.根据实施例4所述的粘合剂组合物,其中所述嵌段共聚物选自聚苯乙烯-b-丁二烯-b-(甲基丙烯酸甲酯)嵌段共聚物或聚(甲基丙烯酸甲酯)-b-聚(丙烯酸正丁酯)-b-聚(甲基丙烯酸甲酯)嵌段共聚物。

[0044] 6.根据前述实施例中任一项所述的粘合剂组合物,其中所述第二增韧剂是甲基丙烯酸酯封端的液体橡胶。

[0045] 7.根据前述实施例中任一项所述的粘合剂组合物,其中所述粘合增进剂是酸性粘合增进剂。

[0046] 8.根据前述实施例中任一项所述的粘合剂组合物,其中所述高长径比的原纤化填料是微原纤化的。

[0047] 9.根据实施例3所述的粘合剂组合物,其中所述组合物具有大于3.5kN/m的剥离值。

[0048] 10.根据实施例3中任一项所述的粘合剂组合物,其中所述组合物具有大于4.4kN/m的剥离值。

[0049] 11.根据前述实施例中任一项所述的粘合剂组合物,其具有基本上内聚性的失效。

[0050] 12.根据前述实施例中任一项所述的粘合剂组合物,还包含固化引发剂体系。

[0051] 13. 根据实施例12所述的粘合剂组合物,其中所述固化引发剂体系包含巴比妥酸衍生物和金属盐。

[0052] 14. 根据实施例13所述的粘合剂组合物,其中所述固化引发剂体系还包含有机过氧化物、氯化铵盐、或它们的混合物。

[0053] 在不脱离本发明的范围和实质的前提下,本发明的各种修改和更改对于本领域技术人员将是显而易见的。

[0054] 测试方法

[0055] 将各粘合剂组合物载入10:1双注射器筒分配器的10部分侧,在各情况中在分配器的1部分侧使用如上所述的促进剂。经由静态混合头通过分配粘合剂组合物和促进剂来制备所有粘结。

[0056] 使用粘合剂在2024 T3 AlClad铝基材上制备重叠剪切和剥离的测试样品。对于剥离样品,根据ASTM D 2651将铝进行化学性清洁和浸蚀。根据ASTM D 1002测试重叠剪切。根据ASTM D 3167测试Bell剥离。将测量为 $10.16 \times 17.78 \times .16$ cm厚的厚金属和测量为 $10.16 \times 25.4 \times .051$ cm厚的薄金属的面板(panel)各用测试粘合剂涂布,并将.069mm的间隔珠粒撒在粘结层上。在25℃下将配重物放置在面板上24小时,然后将面板切成2.54cm宽,在粘合剂已固化之后,每个面板得到3个2.54cm宽的试样。在浮辊剥离中测试这些试样。结果记为每英寸宽度的磅数(piw),并且是3个样品的均值。

[0057] 重叠剪切样品是 $2.54 \times 10.16 \times .16$ cm的铝试样,其使用.076-.0127mm的间隔珠粒,具有1.27cm重叠。在固化过程中用长尾夹夹住粘结层,并在25℃下经24小时之后移除夹具。在5000lb的负载室对重叠剪切运行测试,并在200lb的负载室进行剥离测试,对两者都以2.54mm/min进行牵拉。

[0058] 材料

[0059] 这些实例仅仅是用于示例性目的,并且无意限制附带的权利要求的范围。除非另有说明,实例中的所有份数、百分比、比率等均是按重量计的。所用材料得自Sigma-Aldrich Chemical Company;Milwaukee,Wisconsin(威斯康辛州密尔沃基的西格玛奥德里奇化学公司),除非另有说明。

[0060]

MMA	甲基丙烯酸甲酯
NANOSTRENGTH M53	聚甲基丙烯酸甲酯-b-聚丙烯酸正丁酯-b-聚甲基丙烯酸甲酯 (MAM) 三嵌段共聚物 (Arkema, Inc., King of Prussia, Pennsylvania (宾夕法尼亚州普鲁士王市的阿科玛有限公司))
NANOSTRENGTH E21	苯乙烯-b-丁二烯-b-聚甲基丙烯酸甲酯 (SBM) 三嵌段共聚物 (Arkema (阿科玛公司))
PAM 200	甲基丙烯酸酯化的磷酸酯粘合增进剂 (Rhodia, Cranberry, New Jersey (新泽西州 Cranberry 的罗地亚公司))
CUNAP	环烷酸铜, 8%在溶剂油中 (Strem)
N+Cl-	苯甲基三丁基铵氯化物 (Sachem Americas, Austin, Texas (德克萨斯州奥斯汀的 Sachem Americas 公司))
SR 540 和 SR 541	具有不同乙氧基化程度的乙氧基化的双酚 A 二甲基丙烯酸酯 (Sartomer Technology USA, LLC, Wilmington, Delaware (特拉华州威尔明顿的沙多玛技术美国有限公司))
VTBN 33 和 VTBN 43	乙烯基封端的丁二烯-丙烯腈橡胶 (Emerald Materials, LLC, Cuyahoga Falls, Ohio (衣阿华州凯霍加福尔斯的 Emerald Materials 有限公司))
ESS50F	微原纤化的聚乙烯, 亲水级, 长径比 20:1 l:d (MiniFibers, Inc., Johnson City, Tennessee (田纳西州约翰逊城的 MiniFibers 有限公司))
INHANCE PEF	氧化的原纤化聚乙烯 (Inhance/Fluoro-Seal, Ltd., Houston, Texas (德克萨斯州休斯顿的 Inhance/Fluoro-Seal 有限公司))
INHANCE HD 1800	氧化的微细的高密度聚乙烯 (HDPE) 粉 (Inhance)
POLYFIL WC	经乙烯基硅烷处理的硅酸铝粘土 (KaMin Performance Minerals, Macon, Georgia (佐治亚州梅肯的 KaMin Performance Minerals 公司))
CAB-O-SIL TS 720	经硅酮处理的热解硅石 (Cabot Corporation, Tuscola, Illinois (伊利诺斯州塔斯科拉的卡博特公司))
AEROSIL R 7200	变构的经甲基丙烯酸酯处理的热解硅石 (Evonik Degussa Corporation, Parsippany, New Jersey (新泽西州帕西帕尼的赢创德固赛公司))
HEMA	甲基丙烯酸羟乙酯
过氧化苯甲酸酯	3,5,5-三甲基己酸叔丁酯 (Acros)
BENZOFLEX 9-88	聚醚苯甲酸酯 (Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee (田纳西州国王港的伊士曼化学公司))
	苯甲基苯基巴比妥酸
MX 921	甲基丙烯酸四氢糠酯, 具有 25%丙烯酸芯壳 (Kaneka Corporation, Osaka, Japan (日本大阪的 Kaneka 公司))
SR203	甲基丙烯酸四氢糠酯 (Sartomer (沙多玛公司))

[0061]

SR340	甲基丙烯酸苯氧基乙酯 (Sartomer (沙多玛公司))
NYAD 1250	硅灰石粘土, 长径比 3:1 l:d (NYCO Minerals, Inc., Willsboro, New York (纽约州威尔斯鲍罗的 NYCO Minerals 有限公司))
MINEX 7	硅酸铝, 球形 (UNIMIN Specialty Materials, Inc., New Canaan, Connecticut (康涅狄克州新迦南的 UNIMIN Specialty Materials 有限公司))
DRAGONITE XR	埃洛石粘土 (Applied Minerals, Inc., New York, New York (纽约州纽约的 Applied Minerals 有限公司))

[0062] 实例

[0063] 以下实例仅用于说明的目的, 不旨在以任何方式限制附带的权利要求书的范围。除非另有说明, 实例中的所有份数、百分比、比率等均是按重量计的。

[0064] 促进剂侧:

[0065] 所有的粘合剂组合物使用具有 82.7pph BENZOFLEX 9-88、13.5pph 苯甲基苯基巴比妥酸、1.9pph 过氧化苯甲酸酯、1.9pph CAB-O-SIL TS 720。将组分称入塑料容器中, 然后放置于设置在 2500rpm 的速度下的行星式混合器, 例如以商用名“SPEED MIXER”, 型号 DA 400 FV, 从 Synergy Devices Limited, Buckinghamshire, United Kingdom (英国白金汉郡的 Synergy Devices 有限公司) 购买的行星式混合器中 2 分钟, 然后进行叶轮混合直至观察不到巴比妥酸的附聚物。

[0066] 用于实例 1-2 和比较例 1-2 的粘合剂的基料侧:

[0067] 通过在罐中将 NANOSTRENGTH E21 分散入 MMA, 然后将罐滚动过夜以得到澄清溶液来制备 70 份 MMA 和 30 份 NANOSTRENGTH E21 的溶液。

[0068] 用于实例 1、实例 2、比较例 1 和比较例 2 的储备溶液:

[0069] 通过将 5.5g N+C1- 加入 94.5g HEMA, 并手动震荡直至 N+C1- 完全溶解来制备 5.5% N+C1- 在 HEMA 中的溶液。重量百分比基于该溶液的总重量计。然后通过将之前制备的 200g MMA/E21 溶液、3.8g PAM 200、0.3g CUNAP 和 6.9g N+C1-/HEMA 混合来制备粘合剂储备溶液。

[0070] 通过将具体的组分称入 DAC Speedmixer 的杯具中, 然后使用 DAC Speedmixer 在约 2500rpm 下混合 2 分钟来制备下表 1 中示出的粘合剂组合物。

[0071] 表 1

[0072]

实例	储备溶液	SR 541	VTBN 33	ESS50F	INHANCE PEF	POLYFIL WC	CAB-O-SIL TS 720
实例 1	50.0g	2.0g	3.0g	2.0g			
实例 2	50.0g	2.0g	3.0g		2.0g		
比较例 1	50.0g	2.0g	3.0g			5.0g	0.5g
比较例 2	50.0g	2.0g	3.0g			10.0g	0.5g

[0073] 对于比较例 1 (CE1) 和比较例 2 (CE 2), POLYFIL WC 的量分别增大至实例 1 和 2 中使用的 ESS50F 或 INHANCE PEF 的约 2.5 倍, 以向所有样品提供大致相同的填料材料的体积百分比。这是因为 POLYFIL WC 的密度是 2.6g/cm³, 其为 ESS50F 或 INHANCE PEF 的约 2.5 倍。向比较

例1和比较例2加入CAB-O-SIL TS 720以减少POLYFIL WC的沉降。

[0074] 根据以上概述的测试方法评估这些粘合剂组合物的重叠剪切强度和剥离强度,以及失效模式。将这些测试的结果记于表2中。

[0075] 表2

		剪切 (MPa)	剥离 (kN/m)
	平均值	25.4	4.46
实例 1	标准偏差 (SD)	1.25	0.017
	失效	内聚性	内聚性
	平均值	24.85	3.73
实例 2	SD	.51	.14
	失效	内聚性	内聚性
	平均值	31.2	2.12
比较例 1	SD	3.87	.105
	失效	混合粘合性	非常薄内聚性
	平均值	29.9	1.40
比较例 2	SD	1.83	.21
	失效	混合粘合性	内聚性

[0078] 表2示出了相对于使用POLYFIL WC,使用ESS50F或INHANCE PEF的改善的总性能。

[0079] 用于实例3、实例4、实例5和比较例3的粘合剂的基料侧:

[0080] 使用如上所述的MMA/Nanostrength E21和N+C1-/HEMA溶液来制备具有220g MMA/E21、11.0g SR 540、11.0g VTBN 33、2.3g PAM 200、0.32g CUNAP (在溶剂油中) 和7.6g N+C1-/HEMA储备溶液的储备溶液。如在实例1中描述的制备下表3中示出的粘合剂组合物:

[0081] 表3

[0082]

实例	储备溶液	ESS50F	POLYFIL WC	CAB-O-SIL TS 720
实例3	47.0g	3.0g		
比较例3	47.0			3.0g
实例4	47.0	1.5g		1.5g
实例5	47.0	1.0g	1.0g	1.0

[0083] 根据以上概述的测试方法评估表3中示出的粘合剂组合物的重叠剪切强度和剥离强度,以及失效模式。将这些测试的结果记于表4中。

[0084] 表4

[0085]			剪切 (MPa)	剥离 (kN/m)
		平均值	22.6	3.15
	实例 3	SD	1.53	0.017
		失效	内聚性	内聚性
		平均值	20.86	3.64
	比较例 3	SD	4.26	0.017
		失效	混合粘合性	薄内聚性
		平均值	24.9	4.46
	实例 4	SD	1.14	0.035
		失效	内聚性	薄内聚性

[0086]		平均值	24.7	5.03
	实例 5	SD	4.84	0.11
		失效	内聚性	内聚性

[0087] 用于实例6-10和比较例4-14的粘合剂的基料侧。

[0088] 通过在罐中将NANOSTRENGTH E21或NANOSTRENGTH M53分散入MMA,然后将罐滚动过夜以得到澄清溶液来制备70份MMA和30份NANOSTRENGTH E21或NANOSTRENGTH M53的溶液。

[0089] 用于实例6-10和比较例4-14的储备溶液:

[0090] 如前所述的制备5.5%N+C1-在HEMA中的储备溶液,并用以制备以下溶液。

[0091] 母料实例6-10和比较例4-14:

[0092] 以下表5中给出的量将MMA/Nanostrength M53(实例6-7和比较例4-6)或E21(实例8-9和比较例7-9)溶液和所有其他组分,共计275g,称入MAX 300 DAC Speedmixer中,然后在2500rpm下混合2分钟。然后将各MAX 100杯具各自加入46.0g所得混合物,并加入各种填料,并在2500rpm下混合1分钟。所用填料汇总于表6。所得粘合剂组合物示于表7和表8中。将这些粘合剂组合物加载入10:1筒的10部分隔室,将如上所述的促进剂加载入1部分隔室。

[0093] 表5

[0094]	材料	pph
	MMA (来自储备液)	54.9
	NANOSTRENGTH M53 或 E21 (来自储备液)	23.5
	VTBN 33 或 VTBN 43	11.7
	SR541 或 SR 540	4.0
	CUNAP	0.091
	PAM200	1.96

[0095] 表6

[0096]

样品号	填料
比较例4和比较例7	无
实例6和实例8	DRAGONITE
实例7和实例9	DRAGONITE
比较例5和比较例8	POLYFIL WC
比较例6和比较例9	NYAD 1250
N+Cl-(来自储备液)	0.21
HEMA (来自储备液)	3.71

[0097] 表7

[0098]

	比较例 4	实例 6	实例 7	比较例 5	比较例 6
MMA	53.68	52.02	50.46	50.46	50.46
NANOSTRENGTH M53	23.01	22.30	21.63	21.63	21.63
VTBN 43	11.42	11.07	10.73	10.73	10.73
SR541	3.91	3.79	3.68	3.68	3.68
CUNAP	0.09	0.09	0.08	0.08	0.08
PAM200	1.92	1.86	1.81	1.81	1.81
TS 720	2.13	0.00	3.00	3.00	3.00
N+Cl-	0.21	0.20	0.20	0.20	0.20
HEMA	3.63	3.52	3.41	3.41	3.41
填料	0.00	5.15	5.00	5.00	5.00
总计	100	100	100.00	100.00	100.00

[0099] 表8

[0100]

	比较例 7	实例 8	实例 9	比较例 8	比较例 9
MMA	58.77	57.55	55.827	55.827	55.827
NANOSTRENGTH E21	25.19	24.67	23.926	23.926	23.926
VTBN 33	5.45	5.34	5.175	5.175	5.175
SR 540	3.32	3.25	3.155	3.155	3.155
CUNAP	0.09	0.09	0.089	0.089	0.089
PAM200	1.12	1.10	1.063	1.063	1.063
TS 720	3.16	0.00	3.000	3.000	3.000
N+Cl-	0.16	0.16	0.152	0.152	0.152
HEMA	2.75	2.69	2.613	2.613	2.613
填料	0.00	5.15	5.000	5.000	5.000

[0101]

总计	100.00	100.00	100.000	100.000	100.000
----	--------	--------	---------	---------	---------

[0102] 根据以上概述的测试方法评估表7和8中示出的粘合剂组合物的重叠剪切强度、剥离强度和失效模式。将这些测试的结果记入表9中。

[0103] 表9

[0104]

	OLS (MPa)	剥离 (kN/m)
比较例4	30.9	2.99
	混合粘合性	粘合性
实例6	26.8	4.38
	混合粘合性/内聚性	薄内聚性
实例7	28.3	7.22
	混合薄内聚性	薄内聚性
比较例5	30.4	4.55
	混合粘合性	混合粘合性/内聚性
比较例6	28.7	4.76
	混合粘合性	混合粘合性/内聚性
比较例7	26.8	4.94
	混合粘合性	薄内聚性
实例8	31.5	2.47
	内聚性	薄内聚性
实例9	29.5	4.48
	内聚性	薄内聚性
比较例8	15.0	3.73
	混合内聚性	薄内聚性
比较例9	28.7	4.74
	混合内聚性	薄内聚性

[0105] 实例10和比较例10-14

[0106] 以下表10中给出的相对量将粘合剂组分,总计300g称入MAX 300DAC Speedmixer中,然后在2500rpm下混合2分钟。使用之前所述的N+C1-的储备溶液。然后向各MAX 100杯具中各自加入50.0g所得混合物和5.0g各填料,并在2500rpm下混合1分钟,得到表11中所述的最终配制物,其具有表12中确认的各填料。

[0107] 表10

[0108]

材料	pph
SR203	19.5
THFMX	16.9
SR340	11.9
HEMA	16.1
VTBN 33	21.2
Cu	0.10
PAM	3.4
TS720	2.50
N+Cl-/HEMA	5.1
ESS50F	3.4

[0109] 表11

[0110]

材料	pph
SR203	17.60
THFMX	15.33
SR340	10.72
HEMA	18.95
VTBN 33	19.40
CUNAP	0.12
PAM	3.10
TS720	2.33
N+Cl-	0.26
ESS50F	3.10
填料	9.09
	100.00

[0111] 表12

[0112]

样品号	填料
实例10	DRAGONITE
CE10	POLYFIL WC
比较例11	INHANCE HD 1800
比较例12	NYAD 1250
比较例13	AEROSIL R 7200
比较例14	MINEX 7

[0113] 该粘合剂组给出了相对于如上所述的MMA粘合剂气味更少的丙烯酸粘合剂。如上所述地使用这些粘合剂来粘结重叠剪切样品和剥离样品。将该测试的结果记入表13。

[0114] 表13

[0115]

	OLS (MPa)	剥离 (kN/m)
实例 10	19.7	5.50
	内聚性	内聚性
比较例 10	19.1	3.20
	混合粘合性	内聚性
比较例 11	18.4	5.01
	混合粘合性/内聚性	内聚性
比较例 12	17.1	5.57
	混合粘合性/内聚性	内聚性
比较例 13	18.1	4.25
	混合粘合性	内聚性
比较例 14	17.8	5.53
	混合粘合性/内聚性	内聚性