

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09J 4/00

C08F 4/52

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96196178.3

[45] 授权公告日 2002 年 8 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1089104C

[22] 申请日 1996. 6. 13
[21] 申请号 96196178. 3
[30] 优先权
[32] 1995. 8. 11 [33] US [31] 08/515, 187
[86] 国际申请 PCT/US96/10341 1996. 6. 13
[87] 国际公布 WO97/07171 英 1997. 2. 27
[85] 进入国家阶段日期 1998. 2. 9
[73] 专利权人 美国 3M 公司
地址 美国明尼苏达州
[72] 发明人 E · J · 迪瓦尼
审查员 吴红秀

[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 21 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 引发剂体系和由此制备的粘合剂组合物

[57] 摘要

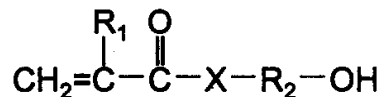
一种用于引发丙烯酸单体聚合的引发剂体系, 该体系包括(1)有机硼烷胺加成物和(2)双反应活性解加成剂, 所述的解加成剂包括至少一个可自由基聚合的基团和在同一分子中的至少一个胺-反应活性基团。该解加成剂能与丙烯酸单体和胺加成物形成共价键, 导致降低流动组分。而且当引发剂体系的有机硼烷胺加成物包括了多胺化合物时, 能很好地提供具有提高的耐溶剂性的聚合的丙烯酸组合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权利要求书

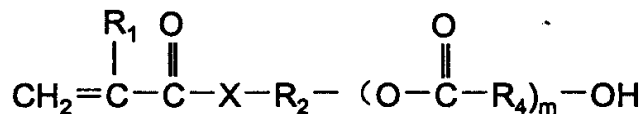
1.一种能引发丙烯酸单体聚合的引发剂体系,该体系包括(1)有机硼烷加成物和(2)包括多异氰酸酯和含有一个能与丙烯酸单体形成共价键的基团的羟基化合物的反应产物的双反应活性解加成剂。

2.如权利要求1所述的引发剂体系,其特征还在于所述的羟基化合物有下式的结构:



其中 R_1 选自氢、甲基、乙基和氯; R_2 是有 2-16 个碳原子的烷基; X 选自氧和 NR_3 , 其中的 R_3 选自氢和有 1-4 个碳原子的烷基。

3.如权利要求1所述的引发剂体系,其特征还在于所述的羟基化合物有下式的结构:



其中 R_1 选自氢、甲基、乙基和氯; R_2 是有 2-16 个碳原子的烷基; X 选自氧和 NR_3 , 其中的 R_3 选自氢和有 1-4 个碳原子的烷基; R_4 是有 3-5 个碳原子的烷基; m 是大于或等于 1 的整数。

4.一种可聚合的丙烯酸组合物,它包括:

- a)至少一种丙烯酸单体; 和
- b)权利要求1所述的引发剂体系。

5.如权利要求4所述的聚合的丙烯酸粘合剂组合物。

6.一种粘合的组合物,它包括第一基料、第二基料和如权利要求5所述的可聚合的丙烯酸粘合剂组合物,该可聚合的丙烯酸粘合剂组合物将第一基料和第二基料粘合在一起。

7.如权利要求6所述的粘合的组合物,其特征还在于至少有一种所述的基料具有低能表面。

8.一种引发至少一种丙烯酸单体聚合反应的方法,该方法包括下列步骤:

- a)提供至少一种丙烯酸单体;
- b)使该至少一种丙烯酸单体与聚合反应的引发剂体系的组分混合,所述的引发

剂体系包括：

i)一种有机硼烷胺加成物，

ii)有效量的解加成剂，该解加成剂包括至少一个丙烯酸基团和至少一个异氰酸酯基团，所述的解加成剂能与胺反应，释放有机硼烷，以引发至少一种丙烯酸单

5 体的聚合反应；和

c)引发该至少一种丙烯酸单体的聚合反应。

9.一种提高通过有机硼烷引发丙烯酸单体的聚合反应获得的聚合的丙烯酸粘合剂组合物的耐溶剂性的方法，所述的方法包括下列步骤：

a)提供至少一种丙烯酸单体；

10 b)提供双反应活性解加成剂；

c)混合双反应活性解加成剂和至少一种丙烯酸单体；

d)向在步骤 c)中形成的混合物中提供和混合有机硼烷多胺加成物，使加成物的多胺部分与双反应活性的解加成剂反应并共价键合到双反应活性的解加成剂上，从而释放加成物的有机硼烷部分；和

15 e)用释放的加成物的有机硼烷部分引发至少一种丙烯酸单体的聚合反应，并使反应持续进行直到获得耐溶剂性的丙烯酸粘合剂组合物。

说明书

引发剂体系和由此制备的粘合剂组合物

5

本发明领域

10

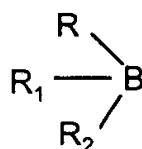
本发明一般涉及能引发丙烯酸单体聚合反应的体系。更具体而言，本发明涉及包括(1)有机硼烷加成物(complex)和(2)双反应活性的解加成物(bireactive decomplexer)的引发剂体系。本发明还涉及使用这些体系以引发丙烯酸单体的聚合反应，和由此制备的丙烯酸粘合剂组合物。该粘合剂组合物对低能表面具有优良的粘合力，并具有极佳的耐溶剂性。

相关技术的描述

15

用于引发丙烯酸单体的聚合反应以制备粘合剂的体系已为本领域所知。例如，美国专利 5,106,928、5,286,821 和 5,310,835 披露了一种双组份引发剂体系，据报道这种体系在丙烯酸粘合剂组合物中 useful。这种双组份体系的第一组分包括一种稳定的有机硼烷加成物，第二组分包括一活化剂。活化剂通过除去胺基释放出有机硼烷化合物，从而使有机硼烷化合物引发聚合反应。

加成物的有机硼烷化合物具有下式：



20

其中 R、R₁ 和 R₂ 是有 1-10 个碳原子的烷基或者是苯基。对该加成物有用的胺化合物包括正辛胺、1,6-二氨基己烷、二乙胺、二丁胺、二亚乙基三胺、二亚丙基二胺、氨、1,3-亚丙基二胺和 1,2-亚丙基二胺。

美国专利 5,286,821 报道适用于释放有机硼烷化合物的活化剂包括有下面结构通式的醛：

25



其中 R 是 1-10 个碳原子的烷基或有 6-10 个碳原子的芳基，x 为 1-2。这样的例子包括苯甲醛、邻、间、对硝基苯甲醛、2,4-二氯苯甲醛、对甲苯甲醛和 3-甲氧基-4-羟基苯甲醛。

美国专利 5,310,835 报道的合适的活化剂还包括有下面结构的有机酸：

其中 R 是 H、烷基、或有 1-8 个碳原子的链烯基。这样的例子包括丙烯酸、甲基丙烯酸、苯甲酸和对甲氧基苯甲酸。

Fujisawa、Imai 和 Mashuhara 也描述了一种用于引发甲基丙烯酸甲酯的聚合反应的体系。见 Reports of the Institute for Medical and Dental Engineering, 3, 64 (1969)。该体系包括一种三烷基硼烷加成物和一种活化剂，例如甲基丙烯酸或正丁烷磺酸氯化物、对苯二甲酸酐氯、苯甲酐氯、对甲苯磺酸酐氯、苯磺酸酐氯、甲烷磺酸酐氯、甲苯二异氰酸酯、己二酸酐氯、邻甲苯基异氰酸酯、乙酰氯和无水乙酸。据报道该体系对提供牙科应用的快速固化树脂有用。

活化剂(有时也称作解加成剂)通过键合(或共价或离子键)胺形成活化剂-胺组分，释放有机硼烷化合物。大多数活化剂-胺组分作为不加入到本身已聚合的粘合剂中的流动组分而留在粘合剂组合物中。一般，在粘合剂组合物中的流动组分可能引起性能的变化问题，例如，迁移到粘合剂表面时，使粘结的界面破裂。流动组分易受溶剂的破坏，使粘合剂组合物很难适用于必须经溶剂处理的应用。

因此，需要能提供具有降低流动组分水平和提高耐溶剂性的丙烯酸粘合剂组合物的引发剂体系。这样的粘合剂不易出现由于流动组分迁移到粘结界面而导致的性能问题，并且还能用于粘合剂须经有机蒸汽、油、燃料和其它如甲基乙基酮、四氢呋喃等溶剂处理的各种生产应用。

本发明概述

本发明提供了能引发丙烯酸单体聚合反应的体系。更具体而言，本发明提供了包括(1)一种有机硼烷加成物和(2)双反应活性的解加成剂的引发剂体系。术语“解加成剂”指能通过与胺基键合释放有机硼烷化合物，使有机硼烷引发聚合反应的化合物。解加成剂有时也称作“活化剂”或“释放剂”。在此所用的术语，每个都指能通过与胺基键合释放有机硼烷化合物的化合物。术语“双反应活性的”指解加成剂既能够和丙烯酸单体又能够和有机硼烷加成物的胺部分形成共价键。因此，该解加成剂能够共价键合体系中释放的胺并且能和粘合剂本身反应。这导致降低流动组分(即能迁移或扩散通过固化的粘合剂的物质)量。而且，当引发剂体系的有机硼烷加成物包括多胺化合物时，能很好地提供已提高了耐溶剂性的聚合的丙烯酸组合物。

本发明的引发剂体系的解加成剂较好的包括至少一个可自由基聚合的基团(例如，取代的烯烃)和在同一分子中至少一个胺反应活性基团。较好的每个基团都是

端基。解加成剂在同一分子中包括一个丙烯酸基和一个异氰酸酯基更好。

较好的解加成剂包括羟基化(甲基)丙烯酸酯的反应产物或其加合物以及多异氰酸酯或其加合物。术语“加合物”指加成反应的产物。术语“多异氰酸酯”指有至少两个异氰酸酯基的化合物。术语“(甲基)丙烯酸酯”包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。较好的羟基化(甲基)丙烯酸酯的加合物包括由内酯形成的羟基丙烯酸酯聚酯。较好的多异氰酸酯的加合物包括由含活性氢的化合物(例如,多元醇、多硫醇、多胺等)形成的加合物。

本发明的体系可用于引发丙烯酸单体的聚合反应。因此,本发明还涉及可聚合的丙烯酸组合物,该组合物包括至少一种丙烯酸单体、有效量的一种有机硼烷胺加成物和有效量的一种用于释放有机硼烷以引发至少一种丙烯酸单体的聚合反应的本发明解加成剂。

可使用各种丙烯酸单体,但较好的单体应包括单官能丙烯酸酯(acrylate ester)、单官能甲基丙烯酸酯(methacrylate ester)、上述单体的取代衍生物以及上述单体的混合物。甲基丙烯酸酯特别有用,特别希望的这些单体的例子包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸四氢糠酯以及它们的混合物。甲基丙烯酸烷基酯(如甲基丙烯酸甲酯)和丙烯酸烷基酯(特别是有4-10个碳原子的烷基,例如丙烯酸丁酯)的混合物也是很有用的。

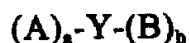
本发明的丙烯酸组合物对提供粘合剂特别有用,并且本发明的粘合剂能很好地提供降低的流动组分量、极佳的耐溶剂性和对低表面能塑料(如聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯等)的粘合力。术语“低能表面”指其表面能低于 45mJ/m^2 ,更典型的约低于 $35\text{-}40\text{mJ/m}^2$ 的物质。

另一方面,本发明涉及引发丙烯酸单体的聚合反应的方法,该方法包括下列步骤:提供至少一种丙烯酸单体,使至少一种丙烯酸单体与本发明的聚合反应引发剂体系的组分掺混,和引发至少一种丙烯酸单体的聚合反应。当引发剂体系的有机硼烷胺加成物包括多胺时,采用该方法可制备具有提高的耐溶剂性的可聚合丙烯酸组合物。

较好的实施方案的详细描述

解加成剂

本发明的解加成剂较好的包括至少一个可自由基聚合的基团和在同一分子中的至少一个胺反应活性基团。本发明有用的解加成剂的例子包括下式的物质:



其中“*A*”是能与丙烯酸单体形成共价键的基团；“*B*”是能与有机硼胺加成物的胺部分形成共价键的基团；“*Y*”是多价有机连接基团；“*a*”表示可自由基聚合基团的数量；“*b*”表示胺反应活性基团的数量。

- 5 较好的“*A*”基团包括可自由基聚合的如烯炔基团。烯炔基团可以不被取代或取代，或是环结构部分。取代的烯炔包括，例如被烷基或芳基取代的那些烯炔。较好的烯炔是终端双键未被取代的烯炔如烯丙基。更好的烯炔是苯乙烯基类，而最好的烯炔是丙烯酸类。

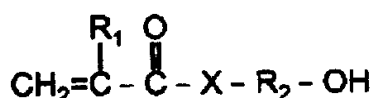
- 10 较好的胺反应活性基团“*B*”包括一个异氰酸酯基。因为解加成剂包括至少一个可自由基聚合的基团和至少一个胺反应活性基团，“*a*”和“*b*”的值各自至少为1。“*a*”和“*b*”的和较好的小于或等于6，小于或等于4更好，最好为2。

- 15 根据制备解加成剂所使用的反应试剂，多价有机连接基团“*Y*”可以包括各种不同化学结构。较好的解加成剂包括含可自由基聚合基团的羟基化合物与多异氰酸酯的反应产物。有用的羟基化合物包括具有下式的化合物：



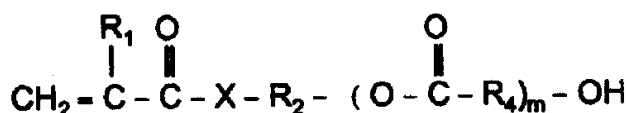
其中“*A*”和“*a*”按照上面的定义，*Q*是多价有机连接基团，例如烷基、芳基、环烷基、亚烷基醚或羰基、或以上基团的组合。

- 20 较好的羟基化合物包括由下式表示的羟基化(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺：



其中 *R*₁ 是氢、甲基、乙基或氯；*R*₂ 较好是有 2-16 个碳原子的烷基；*X* 是氧或 *NR*₃，*R*₃ 是氢或较好有 1-4 个碳原子的烷基。更好的，*R*₁ 是氢或甲基，*R*₂ 较好是有 2-4 个碳原子的烷基，*X* 是氧。

- 25 上述羟基化(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺与内酯的加合物也是非常有用的。可由下式表示该加合物，即羟基丙烯酸酯聚酯：



其中，*R*₁、*R*₂ 和 *X* 按照上面定义，较好的 *R*₄ 是有 2-11 个碳原子的烷基，*m*

是大于或等于 1 的整数. 更好的, R_1 是氢或甲基, R_2 是有 2-4 个碳原子的烷基, X 是氧, R_4 是有 3-5 个碳原子的烷基, m 是 1-4 的整数.

由下式表示有用的多异氰酸酯:



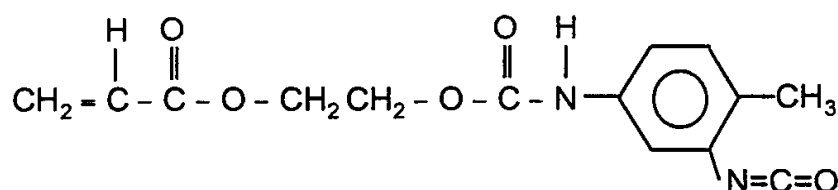
- 5 其中, R_5 是烷基、芳基或芳烷基, x 至少为 2, 更好的在 2-4 之间(包括 2 和 4). 有用的芳族异氰酸酯的例子包括 1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯和三苯基甲烷三异氰酸酯. 有用的脂族二异氰酸酯的例子包括 1,6-六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基己烷二异氰酸酯、1,4-环己基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异
- 10 氰酸酯和间四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯.

其它有用的异氰酸酯包括任一上面的脂族和芳族异氰酸酯相互的低聚反应产物. 这样的例子包括有碳化二亚胺或氮氧甲基聚酯(uretdione)键的二聚物或有二氮氧甲基(biuret)或异氰脲酸酯键的三聚物.

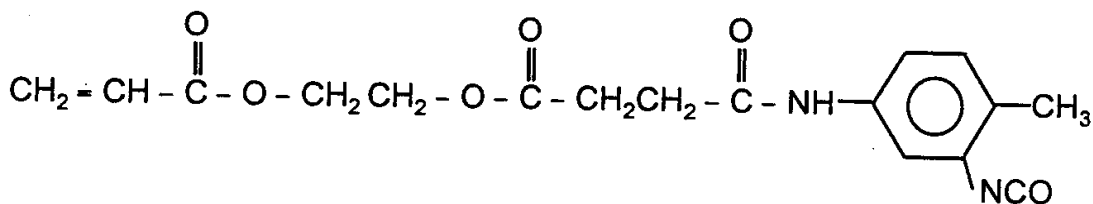
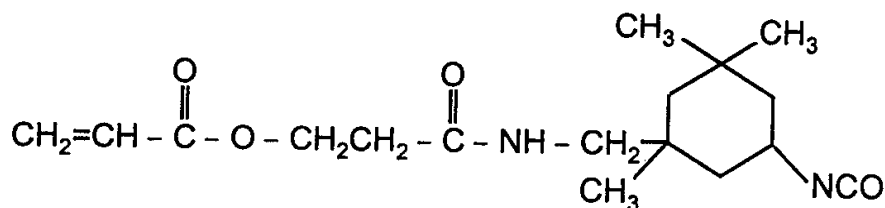
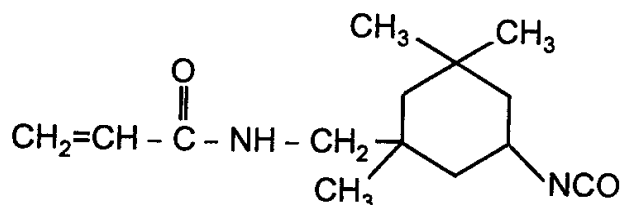
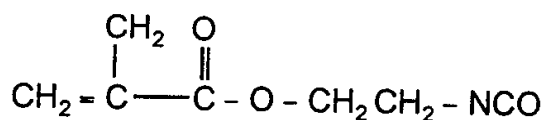
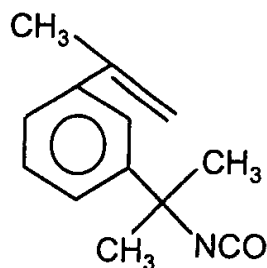
- 通过超过一摩尔的上面的多异氰酸酯与含活性氢的化合物反应制备的加合物
- 15 对制备本发明的解加成剂也是有用的. 有用的含活性氢化合物的例子包括多醇、多硫醇和多胺. 有用的多醇的例子包括亚烷基二醇, 例如 1,2-乙二醇、1,4-丁二醇和 1,6-己二醇; 亚烷基醚二醇, 例如二甘醇、三亚丙基二醇和多(亚丁基二醇); 多羟基烷烃, 例如 4-环己烷二甲醇, 丙三醇、三羟甲基丙烷和季戊四醇. 有用的多硫醇的例子包括 1,3-戊二硫醇、2,2'-二巯基二乙基醚、2,2'-二巯基二乙基硫
- 20 醚、三亚乙基二醇二硫醇和三羟甲基乙烷三(3-巯基丙酸酯). 有用的多胺的例子包括亚乙基二胺、1,3-二氨基丙烷、1,6-己烷二胺和 4,7,10-三噁-1,13-十三烷二胺.

- 本发明最好的解加成剂包括异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)与甲基丙烯酸羟基乙酯(HEMA)、丙烯酸羟基乙酯(HEA)或丙烯酸羟基丁酯(HBA)的反应产物; IPDI
- 25 或甲苯二异氰酸酯(TDI)与 HEA 和己内酯或 HEMA 和己内酯的加合物的反应产物和 TDI 与 HEA 的反应产物.

例如, 由下式表示包括 TDI 和 HEA 反应产物的解加成剂:



本发明的其它解加成剂的例子包括下面的物质:



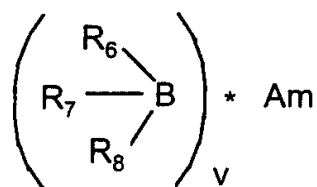
如上所指出的, 本发明的解加成剂包括至少一个自由基聚合的基团和在相同分子中至少一个异氰酸酯基。各自基团的总数取决于用于制备解加成剂的原料试剂的摩尔比和化学结构。例如, 当三异氰酸酯与 1 摩尔羟基化(甲基)丙烯酸酯反应时, 希望产生的解加成剂具有两个异氰酸酯基团和一个可自由基聚合的基团。但是, 通过调整摩尔比, 有可能获得一个异氰酸酯基团和两个可自由基聚合的基团。

本发明的解加成剂的制备方法为, 使原料试剂(例如羟基化(甲基)丙烯酸酯和二异氰酸酯)在能产生氨基甲酸乙酯键的催化剂(例如二月桂酸二丁基锡)和任选的自由基抑制剂(一般是酚化合物, 例如氢醌一乙基醚或丁基化羟基甲苯)存在下

反应。当原料试剂是单羟基化(甲基)丙烯酸酯和二异氰酸酯时,前者与后者的摩尔比较好的为 0.9-1.1:1; 使用等摩尔量更好, 以提供 2:1 的 NCO:OH 的当量比。以制备的解加成剂的总量为基准, 一般提供的催化剂量为 0.01 重量%。自由基抑制剂(如果使用)的量每百万重量份解加成剂 600 重量份自由基抑制剂。通过在共反应物中鼓泡干燥空气, 可以提供额外的保护, 以避免过早的自由基聚合反应。

有机硼烷胺加成物

一般, 本发明的加成物是有机硼烷和胺的加成物。可由下面的结构表示这样的加成物:

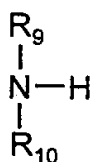


R_6 是有 1-10 个碳原子的烷基。 R_7 和 R_8 各自独立地选自有 1-10 个碳原子的烷基和含苯的基团。较好 R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地选自有 1-5 个碳原子的烷基。最好是这些基团相同。

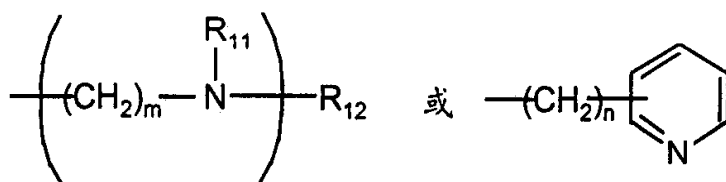
选择 V 值, 以提供加成物中伯胺或仲胺的氮原子与硼原子的有效比例。加成物中伯胺或仲胺的氮原子与硼原子的比例应约为 0.5:1 至 4:1。

胺即 Am 可以包括各种结构, 例如任何伯胺或仲胺, 含伯胺或仲胺的多胺, 或氨。当要求最终聚合的丙烯酸组合物的耐溶剂性时, Am 最好包括多胺。

例如, 可由下面的结构表示 Am :



其中 R_9 和 R_{10} 是氢、有 1-10 个碳原子的烷基、乙醇或



其中 R_{11} 和 R_{12} 是氢或有 1-10 个碳原子的烷基, m 大于 2, n 为 1-6。在这些

式中的烷基包括直链或支链。作为例子的化合物包括正辛胺、1,6-二氨基己烷、二乙胺、二丁胺、二亚丙基二胺、二亚乙基三胺、氨、1,3-亚丙基二胺和1,2-亚丙基二胺。

Am 还可以是有如下结构的聚氧化烯多胺



或



R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 较好的是有1-10个碳原子的亚烷基，它们可以相同或不同。更具体而言， R_{13} 是有2-4个碳原子的烷基， R_{14} 是有2或3个碳原子的烷基， R_{15} 是有2或3个碳原子的烷基。 R_{17} 是用于制备聚氧化烯多胺的多醇的残基(即当除去羟基时留下的有机结构)。 R_{17} 可以是支链或线型，饱和或不饱和，可以被取代或不被取代。

w 的值 ≥ 1 (约1-150更好，最好是约1-20)， x 和 y 的值 ≥ 0 。 z 值 > 2 (3或4更好)。

15 有用的聚氧化烯多胺的例子包括聚环氧乙烷二胺、聚环氧丙烷二胺、二乙二醇亚丙基二胺、三乙二醇亚丙基二胺、聚环氧丁烷二胺和聚环氧乙烷-共-聚环氧丙烷二胺。

有用的聚氧化烯多胺的商品的例子包括 Huntsman Chemical Company 的各种 JEFFAMINES，例如 D、DE、EDR 和 T 系列的二胺(如，D-400、D-2000、D-5000、ED-600、ED-900、ED-2001、EDR-14 和 T403)，和 Dixie Chemical Company 的 DCA-221。

Am 即胺还可以包括一种或多种二伯胺端基的物质(即两个端基都是伯胺)和一种或多种含至少两个能与伯胺反应的基团的物质(后者称作“二官能伯胺-反应活性”物质)的反应产物。在这种情况下，由下面的结构表示 Am：



25 其中，每个 E 基团是二伯胺端基物质的残基，每个 L 是连接基，它是有至少两个能与伯胺反应的基团的物质的残基。术语“残基”指二伯胺端基物质和二官能伯胺反应活性物质反应形成多胺加合物后留下的部分。 q 的整数值 ≥ 0 (更好的为0-5，最好是0或1)。

30 有用的二伯胺端基物质(E)包括烷基二伯胺、芳基二伯胺、烷芳基二伯胺、聚氧化烯二胺(如上面的结构 I 所表示的那些)以及上面这些的混合物。特别好的 E

物质是 Dixie Chemical Company 销售的品牌为 DCA-221 的脂族氧化烯二胺。

由通式 W-R-Z 表示合适的供选择的物质，该物质(L)具有至少两个能与伯胺反应的基团，其中 W 和 Z 各自为独立地选自羧酸、羧酸酰卤、酯、醛、环氧化物、胺醇和丙烯酸的部分，R 是二价的有机基。最好是 W 和 Z 相同。特别好的 L 物质是己二醇二丙烯酸酯。

引发剂体系

本发明的引发剂体系对聚合丙烯酸单体，特别是制备可聚合的丙烯酸粘合剂特别有用。使用有效量即足以使聚合反应容易地进行的有机硼烷胺加成物，获得符合最终用途要求的具有足够高分子量的聚合物(较好的是丙烯酸聚合物)。如果有有机硼烷胺加成物的量太低，聚合反应将不完全，或在粘合剂情况下，制得的粘合剂其粘合性能差。另一方面，如果有有机硼烷胺加成物的量太高，则聚合反应进行得太快以致不能有效地混合和使用制得的组合物。大量加成物还会引起大量硼烷的生成，在粘合剂情况下，这会削弱粘合层。采用的聚合反应速度部分取决于在基料上涂敷组合物的方法。因此，采用高速的自动化工业粘合剂涂敷机需要较快的聚合反应速度，而采用手动涂敷机涂敷组合物或人工混合该组合物则与较慢的聚合反应速度相配。

在这些参数中，有机硼烷胺加成物的有效量，以粘合剂组合物的总重量为基准，较好约为 0.03-1.5 重量 % 硼，约 0.04-0.60 重量 % 更好。

组合物中硼的重量 % 等于下式：

$$\frac{\text{组合物中加成物的重量} \times \text{加成物中硼重量 \%}}{(\text{组合物总重量})}$$

有机硼烷解加成剂通过与胺的反应释放有机硼烷，从与胺的化学连接中除去有机硼烷。

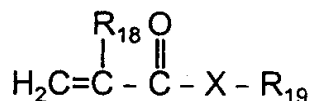
使用有效量的解加成剂；即通过从加成物释放有机硼烷来有效促进聚合反应，而不会对最终聚合的组合物性能产生显著不利影响的量。较大的解加成剂会使聚合反应进行得太快，并且在粘合剂情况下，制得的材料对低能表面的粘合力不够。如果使用少量的解加成剂，聚合反应速度太慢，将聚合的单体不能充分增加其分子量。但是，如果聚合反应速度太快的话，减少解加成剂量有助于减慢聚合反应速度。

在这些参数中，应按胺活性基团的当量为有机硼烷胺加成物中胺基的化学计量量的两倍，提供解加成剂。如果胺是多胺，则胺基的数量包括伯胺和仲胺。但

是，胺活性基团的当量数是有机硼烷胺加成物中胺基的总化学计量数更好。

组合物

本发明的引发剂体系对提供可聚合的丙烯酸单体组合物有用。“丙烯酸单体”
5 是具有一个或多个丙烯酸或取代的丙烯酸部分、化学基团或官能团的可聚合单体；这些基团具有下面的结构通式



其中 R_{18} 和 R_{19} 是氢或有机基， X 是氧或 NR_3 ，其中的 R_3 是氢或有 1-4 个碳原子的烷基。在 R_{18} 和 R_{19} 是有机基时，它们可以相同或不同。还可以使用丙烯酸单体的混合物。可聚合的丙烯酸单体可以是单官能、多官能或以上的组合。
10

最有用的单体是单官能的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯或酰胺和它们的取代衍生物(例如氰基、氯和硅烷衍生物)，以及取代的和未取代的单官能丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯与酰胺的混合物。特别好的单体包括较低分子量的甲基丙烯酸酯和酰胺，例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺和以上的混合物。
15

较少单独使用丙烯酸酯和酰胺以及较高分子量的甲基丙烯酸酯和酰胺，但是特别可用于作为改性单体与主要量的较低分子量甲基丙烯酸酯和酰胺可一起使用，以增强如最终组合物的软度或柔韧性。这样的丙烯酸酯和酰胺以及较高分子量的甲基丙烯酸酯和酰胺的例子包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异冰片基酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N-叔辛基丙烯酰胺、N-癸基甲基丙烯酰胺、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基甲硅烷(γ -methacryloxypropyl triethoxysilane)、丙烯酸 2-氰乙酯、丙烯酸 3-氰丙酯、氯丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸缩水甘油基酯、甲基丙烯酸缩水甘油基酯等等。尽管由于额外的胺基需要另外的有机硼烷释放剂，但是丙烯酸二甲基氨基乙酯和甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯也可以用作改性剂。
20
25

特别好的是任何上述较低分子量甲基丙烯酸烷基酯与烷基有 4-10 个碳原子的丙烯酸烷基酯的混合物，例如，甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯的混合物。这类可
30

聚合组合物，以组合物的总重量为基准，可包括约 2-50 重量 % 的丙烯酸烷基酯和相应的约 50-98 重量 % 的甲基丙烯酸烷基酯。

其它可使用的有用单体包括双或更多官能的(甲基)丙烯酸酯(例如，己二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、
5 聚乙二醇二丙烯酸酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、丙三醇二丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、以及其它的聚醚二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯)。

上面讨论的丙烯酸单体并不详尽。其它本领域所了解的丙烯酸单体也可用于本发明。

10 本组合物还进一步包括各种任选的添加剂。一种特别有用的添加剂是增稠剂，例如中等分子量(约 100,000)的聚甲基丙烯酸甲酯，其加入量为组合物总重量的约 10-40 重量 %。使用增稠剂，使组合物的粘度增加到更易于涂敷的发粘的浆状稠度。

另一种特别有用的添加剂是弹性体材料。这些材料可以提高由此制备的组合物
15 物的断裂韧性，这有助于粘合例如刚性的、高屈服强度的材料(例如金属基料)，这类材料不能象如柔性的聚合物基料的那类材料那样易于机械地吸收能量。这样的添加剂的加入量为组合物总重量的约 5-35 重量 %。

有用的弹性体改性剂包括氯化的或氯磺化的聚乙烯，例如 HYPALON 30(可从 E.I.Dupont de Nemours and Co., Wilmington DE 得到)。甚至更好和有用的是一些
20 接枝共聚物树脂，例如包括被相对硬的壳包裹着的橡胶或橡胶类芯或网的颗粒，这些材料常被称作“芯-壳”聚合物。最好的是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物。

除了提高组合物的断裂强度外，芯-壳聚合物还赋予未固化组合物增强的扩散和流动性能。组合物在从注射型涂敷机分散时减少了留下不需要的“线”、或减少了在被涂敷到垂直表面后的流挂或滑移的现象证明了这些增强的性能。要获得
25 改善的耐流挂-滑移性，要求使用超过约 20 % 的芯-壳聚合物。

可任选包括过氧化物(以组合物的总重量为基准，其量一般约为 2 重量 % 或更少)，例如，以调整组合物的聚合反应速度，以完成聚合反应。

可以使用少量的抑制剂(例如氢醌单甲基醚)，例如防止或减少丙烯酸单体在储存期间的降解。加入的抑制剂的量不能显著地降低聚合反应的速度，或粘合剂或
30 由此制备的其它组合物的最终性能，一般约为可聚合单体重量的 100-10,000 ppm。

其它可能的添加剂包括非反应活性的着色剂、填料(如炭黑)等，提供的这些添

加剂应充分干燥使其水含量低于添加剂总重量的约 0.1 重量 %。

可使用各种任选的添加剂，其量应不会对聚合反应过程或由此构成的组合物的所需性能产生显著的不利影响。

可以各种方式使用本发明的可聚合丙烯酸组合物，包括作为密封胶、涂料和注射模制树脂。组合物还可以在与玻璃和金属纤维织物混合中，例如在树脂转移成形操作中用作基体树脂。例如在制造电气元件、印刷线路板等中它们还可以用作密封剂和封装化合物。它们提供的丙烯酸粘合剂组合物可粘结无数的各种各样的基料，包括聚合物、木材、陶瓷、混凝土和底涂的金属。

本发明的组合物可作为两组分粘合剂方便地使用。当使用该材料时，可按照通常的方式混合可聚合组合物的各组分。在该混合物中一般包括了聚合反应引发剂体系的解加成剂，使它和有机硼烷胺加成物分开，因此提供了两组分组合物的一个组分。聚合反应引发剂体系的有机硼烷胺加成物提供了组合物的第二组分，恰在需要使用该组合物之前，将该有机硼烷胺加成物加入到第一组分中。加成物可以直接加到第一组分或先预溶解在合适的载体(例如少量的甲基丙烯酸甲酯)。

对能在商业和工业环境中最方便地使用的两份式粘合剂，例如本发明的那些，要混合的两组分的比例应是一个方便的整数。这有利于用普通的商品化的分散设备施用粘合剂。这样的分散设备有在美国专利 4,538,920 和 5,082,147 中所示的，并可以从 Conprotec, Inc. (Salem NH) 以 “Mixpac.” 的商标得到。

一旦混合了两组分，应尽快施用该组合物，因为根据混合的丙烯酸单体、加成物的量和进行粘结时的温度，有用的装罐寿命较短。

将可聚合的组合物施用到一个或两个基料上，然后施用压力使基料结合在一起，使多余的组合物挤出粘合层。这还有利于除去已暴露在空气中的组合物和在固化过程中流动得太远的组合物。一般在施用了组合物后应尽快进行粘合，在约 10 分钟内进行粘合为宜。一般粘合层厚度约为 0.1-0.3 毫米，但当需要填缝时，可超过 1.0 毫米。可以在室温方便地进行粘合过程，并且为了提高聚合反应度，要求温度保持在低于约 40 °C，较好的低于 30 °C，最好低于约 25 °C。

粘合物固化至合适的湿强度，以允许在 1 小时内处理粘合的部件。在室温条件下约 24 小时内达到全强度；如果需要，可以使用加热的后固化(一般约 80 °C)。

参考下面非限制性实施例将能更充分地理解本发明，在实施例中，(除非特别指出)所有的重量是以组合物的总重量为 100 重量 % 为基准的重量百分数(重量 %)。

实施例

粘合强度试验方法

试验下面描述的粘合剂组合物的粘合强度。所给粘合剂配方中的基本组分(包括增稠的单体和解加成剂的均匀混合物)与有机硼多胺加成物(称作加速剂组分)结合,并用刮刀混合 1 分钟。然后将该粘合剂施用到一个 2 英寸(5.1 厘米)宽、6 英寸(15.2 厘米)长、8 密尔(0.2 毫米)厚的膜上。用两个 30 密尔(0.8 毫米)厚的铝贴面使膜保持平坦,贴面在膜的每一面沿整个长度叠合 0.5 英寸(1.3 厘米)。

在两种不同的膜基料(成薄片的聚四氟乙烯(PTFE)和成薄片的超高分子量的聚乙烯(PE))上,试验每种粘合剂配方。两种膜均未经表面处理。

一旦在第一膜上涂敷了粘合剂,用重 2.7 磅(1.2 公斤)的玻璃板将包括了同样基料的第二膜放到该粘合剂上。以约 30° 的角度将玻璃板的一边施用到第二膜的一边上,然后逐渐降低到水平位置,使第二膜逐渐施用到第一膜,避免在粘合剂中形成气泡。在第一膜上涂敷足够的粘合剂,以提供 1 英寸(2.5 厘米)宽, 1.5 英寸(3.8 厘米)长的最小粘合面。

使粘合后的粘合体在室温(21-25 $^\circ\text{C}$)固化 24 小时。然后以 T-剥离模式,用 Instron Tensil Tester, 以 4 英寸/分钟(10.2 厘米/分钟)的横头速度试验样品的粘合强度。样品的两个叠合的自由端固定在 Instron Tester 的夹具中,一个自由固定在上面的夹具,一个固定在下方的夹具中。然后拉开夹具直到露出至少一英寸(2.5 厘米)的粘合剂。在最初露出粘合剂之后的操作期间,单位宽度上的平均力以磅/英寸宽(piw)记录为剥离强度。

发现 PTFE 和 PE 的抗拉强度分别为 11 磅/英寸宽(20 牛顿/厘米宽)和 25 磅/英寸宽(44 牛顿/厘米宽)。剥离强度值相当近似于抗拉强度值,指示了粘合剂破坏与基料破坏相当(indicating substrate as opposed to adhesive failure)。

耐溶剂性

在进行了上述粘合后,在室温(21-25 $^\circ\text{C}$),将 2-3 克每种粘合剂配方的剩余物密封在其 20 毫升的玻璃混合瓶中达 24 小时。然后称重加有粘合剂的小瓶,得到下面表示为 W1 的值。每个小瓶中的内容物浸在四氢呋喃(THF)中至少 24 小时,直到充分溶胀后取出。必要时可使用刮刀搅碎内容物以利取出。每个小瓶中的内容物移到一个本身重 4 盎司(118 厘米³)的玻璃缸中,干燥空的小瓶并称重,得到下面表示为 W2 的值。在每个玻璃缸中加入另外的四氢呋喃,使固体含量为 5 重量%。玻璃缸加盖,放在一个辊式混合器中至少 24 小时。然后将液体混合物倒

入一个中等网眼的锥形丝网/纸制油漆过滤器(可从 Foremost Co.得到, 其重量值表示为下面的 W3), 并用 THF 彻底漂洗。在 80 °C 的强制空气烘箱内干燥过滤器 1 小时。

- 5 使过滤器在室温平衡过夜, 之后称重得到下面表示为 W4 的值。然后按照下式计算粘合剂固体百分数:

$$\text{固体百分数} = \frac{W4 - W3 + 0.0174}{W1 - W2} \times 100$$

注意到, 上式中 W4 - W3 上加上了 0.0174 毫克的校正因子, 说明由于方法的条件而损失的过滤物部分。

- 10 由固体百分数(按照上面所述计算)除以能加聚反应的粘合剂的重量百分数(即来自丙烯酸单体、加成物的胺部分和解加成剂的那部分), 可计算本发明的样品的凝胶百分数。下面提供的是本发明实施例 1 样品的计算:

$$\text{凝胶百分数} = \frac{\text{固体百分数} \times 100}{\text{能加聚反应的百分数}}$$

$$(\text{凝胶百分数})_{\text{实施例1}} = \frac{(\text{固体百分数})_{\text{实施例1}} \times 100}{(\text{重量 \% MMA} + \text{重量 \% BA} + \text{重量 \% DC} + \text{重量 \% AmC})}$$

- 15 其中, 重量 % MMA 是甲基丙烯酸甲酯的重量百分数, 重量 % BA 是丙烯酸丁酯的重量百分数, 重量 % DC 是解加成剂的重量百分数, 重量 % AmC 是实施例 1 中所用的加成物的胺部分的重量百分数。从表 V 可发现, 实施例 1 的固体百分数为 68。实施例 1 包括表 III 中给出的引发剂 In-1。有机硼烷部分(三乙基硼烷)的分子量为 98, 而胺部分(1,6-己二胺)的分子量为 116。表 IV 指出引发剂的重量百分数是 2.510。因此, 可以按照下式计算重量 % AmC 的值:

20

$$\text{重量 \% AmC} = (2.510) \cdot \frac{(116)}{(312)}$$

$$\text{重量 \% AmC} = 0.933$$

现在可按照下式由表 IV 所列的其它重量百分数计算(凝胶百分数)_{实施例1}:

$$(\text{凝胶百分数})_{\text{实施例1}} = \frac{68 \times 100}{(41.179 + 27.452 + 5.982 + 0.933)}$$

(凝胶百分数)_{实施例 1} = 90 %

与表中的值的小的偏差是由于对固体百分数值的四舍五入。

以相似的方式，对从为上述的粘合强度试验而制备的样品回收的固化膜，计算固体百分数和凝胶百分数。

5

解加成剂的合成

脂族异氰酸根合(甲基)丙烯酸酯的制备

按表 I 所列举的重量比，在 50 毫升的玻璃小瓶中加入二月桂酸二丁锡催化剂 (DBTDL) 和 2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚抑制剂。随后加入按表所列的异佛尔酮二异
10 氰酸酯(IPDI)和选择的羟基化(甲基)丙烯酸酯。所用羟基化(甲基)丙烯酸酯在加入之前，在 4A 分子筛床上干燥，IPDI 与选择的羟基化(甲基)丙烯酸酯的摩尔比为 1:1。彻底搅拌加入的物质同时在玻璃小瓶内通入干燥的空气流。然后密封小瓶以隔绝水汽，将小瓶放入室温(约 25 °C)水浴。使用前，使小瓶的内容物反应至少 24 小时。这些脂族衍生物在表 I 中命名为解加成剂 A-E。

15

芳族异氰酸根合(甲基)丙烯酸酯的制备

修改上面的方法，制备芳族衍生物。除去 DBTDL 催化剂，并将反应时间增至 48 小时。以 2,4-二异氰酸酯根合甲苯(Mondur TDS)(可从 Miles Inc.得到)代替
20 IPDI。选择的羟基化(甲基)丙烯酸酯加入前先中和。用 0.14 % 的正磷酸中和丙烯酸 2-羟基乙酯，然后通过一个活化的硅胶塔。选择的羟基化(甲基)丙烯酸酯 (Tone[®]M-100 和 Tone[®]M-200，可从 Union Carbide 得到)通过与活化的硅胶形成浆料然后通过玻璃棉滤析来中和。芳族衍生物在表 I 中命名为解加成剂 F-H。

表 I

双反应活性解加成剂

解加成剂	DBTDL 重量 %	BHT 重量 %	异氰酸酯		羟基化(甲基)丙烯酸酯	
			名称	重量 %	名称	重量 %
A	0.010	0.043	IPDI	65.646	HEA	34.301
B	0.010	0.050	IPDI	63.030	HEMA	36.910
C	0.010	0.040	IPDI	60.625	HBA	39.325
D	0.010	0.020	IPDI	39.490	M-100	60.480
E	0.010	0.047	IPDI	38.254	M-200	61.689
F	0.010	0.043	TDS	59.968	HEA	39.979
G	0.010	0.013	TDS	33.844	M-100	66.133
H	0.010	0.047	TDS	32.688	M-200	67.255

¹HEA = 丙烯酸羟基乙酯

HEMA = 甲基丙烯酸羟基乙酯

HBA = 丙烯酸羟基丁酯

5 M-100 = Tone[®]M-100

M-200 = Tone[®]M-200

比较的解加成剂

用于与本发明的解加成剂比较的解加成剂在下表 II 中标为解加成剂 I-N. m-
10 TMXDI 是从 American Cyanamide 获得的 meta-四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯,
Isonate 2143L 是从 Dow Chemical Co.得到的非结晶形式的 4,4'-二苯基甲烷二异氰
酸酯。

表 II

比较的解加成剂

解加成剂	名称
I	苯甲醛
J	甲基丙烯酸
K	IPDI
L	m-TMXDI
M	Mondur TDS
N	Isonate 2143L

15

引发剂

在下表 III 列出了本发明使用的有机硼烷胺加成物引发剂。以 1:1 的硼氮比,
用三乙基硼烷制备所有的引发剂。采用现有的技术就能容易地制备有机硼烷多胺
加成物。一般在惰性气氛、缓慢搅拌下多胺与有机硼烷结合。经常观察到放热,
20 因此建议冷却该混合物。如果组分有高的蒸汽压, 要求反应温度保持在低于约
70-80 °C。一旦很好混合了这些物料, 可使加成物冷却至室温。尽管最好加成物
保持在冷却的、处于暗处的加盖容器中, 但并未要求具体的储存条件。有利的是
该加成物可在没有有机溶剂下制备, 而有机溶剂在以后是必须除去的, 尽管如果
需要也可以在溶剂中制备。制备加成物中所使用的溶剂最好是不能配位胺的那
25 些, 例如四氢呋喃或己烷。

表 III

有机硼烷胺加成物引发剂

引发剂	有机硼烷	胺
In-1	三乙基硼烷	1,6-己二胺
In-2	三乙基硼烷	Jeffamine T-403 三胺 ¹
In-3	三乙基硼烷	Jeffamine ED-600 二胺 ¹
In-4	三乙基硼烷	E-L-E 二胺 ²

¹ 可从 Huntsman Corp 得到

² DCA-221 二胺(Dixie Chemical Co.)和 1,6-己二醇二丙烯酸酯的 2:1 摩尔比的加合物。

粘合剂组合物(实施例 1-20 和比较例 21-27)

根据下表 IV 制备双组分粘合剂组合物。在该表中列出以组合物总重量为基准的每一种组分的重量百分数。

本发明的双组分粘合剂组合物包括一加速剂组分和一基本组分。在所有实施例中加速剂组分只是有机硼烷胺加成物引发剂。

基本组分包括其中已加入了有效量的解加成剂的增稠的丙烯酸单体混合物。单体混合物是在分子量为 101,000 的聚(>95 % 甲基丙烯酸甲酯-共-<5 % 丙烯酸乙酯)(PMMA, 可从 Aldrich Chemical Co.得到)的 25 % 溶液中, 重量比为 60:40 的甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸丁酯(BA)的混合物。

除非指出, 标准的配方为每 100 摩尔可自由基聚合的(甲基)丙烯酸酯基团提供 2.5 摩尔三乙基硼烷, 为每摩尔引发剂基团提供 1.1 摩尔胺-活性基团。

表 IV

粘合剂组合物

实施例	基本组分					加速剂		硼烷 ⁽¹⁾
	MMA	BA	PMMA	解加成剂		引发剂	重量 %	
	重量 %	重量 %	重量 %	类型	重量 %			
1	41.179	27.452	22.877	A	5.982	In-1	2.510	2.5
2	41.077	27.385	22.820	B	6.214	In-1	2.504	2.5
3	40.975	27.317	22.764	C	6.446	In-1	2.498	2.5
4	40.292	26.861	22.384	C	6.338	In-2	4.125	2.5
5	39.122	26.081	21.734	C	6.154	In-4	6.909	2.5
6	39.608	26.406	22.005	D	9.567	In-1	2.414	2.5
7	37.727	25.152	20.960	D	12.905	In-1	3.256	3.5
8	35.151	23.434	19.528	D	17.477	In-1	4.410	5.0
9	32.106	21.404	17.837	D	22.880	In-1	5.773	7.0
10	28.213	18.809	15.674	D	29.787	In-1	7.517	10.0
11	39.487	26.325	21.937	E	9.844	In-1	2.407	2.5
12	41.531	27.688	23.073	F	5.177	In-1	2.531	2.5
13	44.277	29.518	24.598	F	1.079	In-1	0.528	0.5
14	39.934	26.623	22.186	G	8.823	In-1	2.434	2.5
15	40.875	27.250	22.709	G	7.184	In-1	1.982	2.0
16	41.850	27.090	23.25	G	5.486	In-1	1.514	1.5
17	42.862	28.575	23.812	G	3.724	In-1	1.027	1.0
18	43.911	29.274	24.395	G	1.897	In-1	0.523	0.5
19	39.811	26.541	22.117	H	9.104	In-1	2.427	2.5
20	38.252	25.502	21.251	H	8.747	In-1	6.248	2.5
比较例 21	42.996	28.664	23.887	I	1.905	In-1	2.548	2.5
比较例 22	42.453	28.302	23.585	J	2.137	In-1	3.523	3.4
比较例 23	42.126	28.084	23.403	J	2.891 ⁽²⁾	In-1	3.496	3.3
比较例 24	42.957	28.638	23.865	K	1.993	In-1	2.547	2.5
比较例 25	42.872	28.582	23.818	L	2.186	In-1	2.542	2.5
比较例 26	43.143	28.762	23.968	M	1.569	In-1	2.558	2.5
比较例 27	42.704	28.047	23.725	N	2.570	In-1	2.531	2.5

⁽¹⁾ 摩尔/100 摩尔(甲基)丙烯酸 of 乙烯基

⁽²⁾ 每一摩尔引发剂胺基 1.5 摩尔羧酸基团

5

采用上述的方法测定粘合剂配方的粘合强度和耐溶剂性。结果列于表 V。

表 V

粘合强度和耐溶剂性

实施例	粘合强度				耐溶剂性	
	PTFE		PE			
	piw	牛顿/厘米	piw	牛顿/厘米	固体 %	凝胶 %
1	6	10	12	21	68	89
2	6	10	3	5	66	87
3	6	10	14	25	64	85
4	9	16	2	4	73	96
5	5	9	10	17	60	78
6	5	9	10	17	67	88
7	7	12	5	9	69	90
8	9	16	2	4	71	91
9	11	19	1	2	73	93
10	10	17	1	2	76	95
11	5	9	4	7	71	93
12	11	19	2	4	62	83
13	6	10	9	16	0	0
14	11	19	2	4	63	83
15	11 ²	19	2	4	60	80
16	9	16	2	4	11	15
17	9	16	4	7	2	2
18	6	10	16	28	0	0
19	11	19	2	4	65	85
20	11 ²	19	2	4	65	85
比较例 21			10	17	0	0
比较例 22			17	29	- ³	- ³
比较例 23	5	9	15	26	0	0
比较例 24	6	10	3	5	0	0
比较例 25	7	12	9	16	1	1
比较例 26	12	21	1	2	0	0
比较例 27	15 ¹	26	4	7	2	3

¹ 被撕裂的粘合体² 1 英寸(2.5 厘米)宽的粘合体³ 未定量测定, 但可观察无不溶物(即每种组分都溶解)

表 V 中的每一粘合强度值是在被牵拉的粘合体的长度上按磅/英寸宽(piw)或牛顿/厘米(N/cm)的平均读数。一般较好的粘合强度至少为 5piw(9N/cm)。表 V 中的数据表明在 PTFE 上大多数的配方具有良好的粘合。以合适的配方在 PE 上也能获得良好的粘结。

5 表 V 中的数据还证明了令人惊奇的结果，即当使用本发明的解加成剂时极大地提高了耐溶剂性。本发明的所有实施例(实施例 13、16、17 和 18 除外)都显示萃取后固体含量大于 60 %。当仅对能加聚反应的粘合剂部分(即，如果有有机硼烷多胺加成物与解加成剂的反应产物通过共价键或离子键产生新的可自由基聚合的乙烯基化合物，即为可自由基聚合的乙烯基化合物加上有机硼烷多胺加成物的多胺部分)校正该值时，正如表 V 中的胶体 % 所指出的，固体 % 增加到约 80 %
10 或更高。相反，包括表 II 的比较解加成剂的实施例在 THF 中几乎完全溶解，显示很差的耐溶剂性。

对实施例 13、16、17 和 18 所观察到的差的耐溶剂性是由于在固化期间提供了过量的氧，当在一个 20 毫升的小瓶中固化 2-3 克物料时会存在这样的情况。为了
15 了比较大量的固化的粘合剂的耐溶剂性与在夹层薄膜上固化的粘合剂的耐溶剂性，选择的粘合剂的在完成了粘合强度试验后需试验其耐溶剂性。这一试验的方法为，完成粘合强度试验后，从粘合体剥离固化的粘合剂薄膜。粘合剂薄膜称重，并放在一个 4 盎司(118 毫升)玻璃缸中。在玻璃缸中加入足够的四氢呋喃，使缸内包括 5 重量份固化的粘合剂膜和 95 重量份分 THF。缸加盖变并放在一个辊
20 混合机中 24 小时。采用前述测定大量固化的粘合剂的耐溶剂性的方法测定薄膜的耐溶剂性。结果列于下表 VI。

表 IV

大量固化与游离膜的不溶物 % 的比较

实施例	大量		游离膜	
	固体 %	凝胶 %	固体 %	凝胶 %
12	62	83	77	102
13	0	0	58	77
16	11	15	69	90
17	2	2	63	84
比较例 24	0	0	8	12
比较例 26	0	0	0	0

包括了本发明的解加成剂的粘合剂组合物与大量固化比较，当按游离膜固化

时显示提高了耐溶剂性。这一结果支持了对本发明的一些实施例所观察的差的耐溶剂性是由于在大量固化期间提供了过量的氧的理论。但是，用表 II 的比较解加成剂制备的粘合剂的游离膜显示未提高耐溶剂性。

5 应注意到，对按夹层薄膜固化的粘合剂，其凝胶 % 的值较好的超过 15，更好的超过 30，最好的超过 50。

在不偏离本发明的范围和精神下，本发明的各种修改和变动对本领域的技术人员都是显而易见的。应理解本发明不受在此所列出的说明性实施方案的限制。