[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C08F 4/52
C09J 4/02
C09J 5/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94195013.1

[45]授权公告日 2000 年 7 月 5 日

[11]授权公告号 CN 1054136C

[22]申请日 1994.2.22 [24]颁证日 2000.4.7
[21]申请号 94195013.1
[86]国际申请 PCT/RU94/00029 1994.2.22
[87]国际公布 WO95/22567 英 1995.8.24
[85]进入国家阶段日期 1996.8.20
[73]专利权人 美国 3M 公司
地址 美国明尼苏达州
共同专利权人 粘接剂研究制造公司
[72]发明人 J·V·扎罗夫 J·N·克拉斯诺夫
[56]参考文献

US4303501	1981.12. 1
US4592115	1986. 6. 3
US4985516	1991. 1.15
US5106928	1992. 4.12

审查员 曹宪鹏

[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 27 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 可聚合的丙烯酸组合物和将两个基材粘合在一起的方法

[57]摘要

一种可聚合的丙烯酸组合物包含：

(a)至少一种丙烯酸单体；

(b)有效量的具有下述结构式的有机硼烷胺配合物：

式中：

R^1为含 1—10 个碳原子的烷基；

R^2和 R^3独立地选自含苯基的基团和含 1—10 个碳原子的烷基；

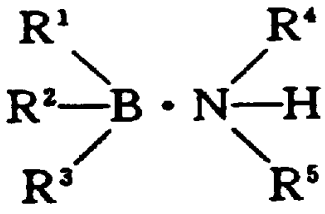
R^4为选自 CH_2CH_2OH 和 $(CH_2)_xNH_2$的基团，其中 x 为 大于 2 的整数；

R^5为氢或含 1—10 个碳原子的烷基；和

氮原子与硼原子之比为约 1:1—1.5:1 和

(c)有效量的用于引发丙烯酸单体聚合的酸。

这种可聚合的丙烯酸组合物特别可用于粘合低表面能的基材。



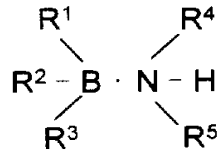
ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种可聚合的丙烯酸组合物包含:

(a) 至少一种丙烯酸单体;

(b) 有效量的具有下述结构式的有机硼烷胺配合物:



其中:

R^1 为含 1-10 个碳原子的烷基;

R^2 和 R^3 独立地选自含苯基的基团和含 1-10 个碳原子的烷基;

R^4 为选自 CH_2CH_2OH 和$(CH_2)_xNH_2$ 的基团，其中 x 为大于 2 的整数;

R^5 为氢或含 1-10 个碳原子的烷基; 和

氮原子与硼原子之比为 1： 1-1.5： 1 和

(c)有效量的用于引发丙烯酸单体聚合的酸.

2. 如权利要求 1 所述的可聚合的丙烯酸组合物，其中 R^1, R^2 和 R^3 分别独立地选自含 2-5 个碳原子的烷基。

3. 如权利要求 2 所述的可聚合的丙烯酸组合物，其中 R^4 为$(CH_2)_6NH_2$， R^5 为氢。

4. 如权利要求 1 所述的可聚合的丙烯酸组合物，其中氮原子与硼原子之比为 1： 1 。

5. 如权利要求 1 所述的可聚合的丙烯酸组合物，其中至少一种丙烯酸单体为丙烯酸烷基酯单体与甲基丙烯酸烷基酯单体的混合物。

6. 如权利要求 5 所述的可聚合的丙烯酸组合物，其中丙烯酸烷基酯单体为丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸烷基酯单体为甲基丙烯酸甲酯。

7. 如权利要求 1 所述的可聚合的丙烯酸组合物，它包含:

(a) 0.5-7wt.%的有机硼烷配合物，其中 R^1, R^2 和 R^3 独立地选自含 2-5 个碳原子的烷基，和 R^4 为 $(CH_2)_6NH_2$；

(b) 0.5-7wt.%的酸，其中酸为丙烯酸或甲基丙烯酸；

(c) (i)量为 10-55wt.%的丙烯酸丁酯和(ii)量为 10-50wt.%的甲基丙烯酸甲酯的混合物；和

(d) 25-40wt.%的增稠剂；

其中 a+b+c+d 的总和等于 100wt.%。

8. 一种将两个基材粘合在一起的方法，该方法包括以下步骤：

(a) 提供具有低表面能的聚合第一基材和第二基材；

(b) 在至少第一基材上施加如权利要求 1 所述的可聚合的丙烯酸组合物；

(c) 在第一和第二基材之间铺上步骤(b)的组分；和

(d) 使至少一种丙烯酸单体聚合，由此使第一和第二基材牢固地粘合在一起。

说　明　书

可聚合的丙烯酸组合物和
将两个基材粘合在一起的方法

本发明的背景

本发明的领域

本发明总的涉及有机硼烷胺配合物，更具体地涉及可聚合的组合物，特别是加入以有机硼烷胺配合物为基的聚合引发剂体系的丙烯酸系粘合剂。本发明还涉及使用这种组合物粘合基材的方法，特别是粘合低表面能的基材的方法。

有关文献的描述

长期以来一直都在寻找一种有用、有效的粘合低表面能基材(如聚乙烯，聚丙烯和聚四氟乙烯(例如 TEFLON))的方法。在粘合这些材料时所遇到的困难是众所周知的。例如参见 D.M.Brewis 在橡胶和塑料技术的发展，第 1 卷，第 1 页(1985)中所载的“聚合物表面的粘合问题”一文。常规手段典型地借助下面两个方面的作用：(1) 提高基材的表面能(使基材的表面能与其上的粘合剂的表面能更能紧密匹配，从而更好地促进基材被粘合剂润湿)和/或(2) 排除在基材中会迁移到基材表面并且形成一弱的边界层而对粘合产生不利影响的添加剂和粘合剂中的低分子量聚合物组份。

结果，常规手段经常使用复杂而且价贵的基材表面制备技术例如火焰处理，电晕放电，等离子处理，用臭氧或氧化性酸的氧化，和溅射蚀刻。或者，用高表面能的材料涂覆于基材表面打上底漆。然而，为了达到合适的底漆粘合，必须首先使用上述的表面制备技术。如在粘合和粘合剂的专题论文(J.D.Minford, 编辑，Marcel Dekker， 1991， New York，第 7 卷， 333-435 页)中所报道的，所有这些技术都为众所周知。对特殊的基材来说通常也惯用已知的手段。结果，它们对粘合低表面能的基材通常可能是无用的。

而且，目前已知的手段的复杂性和费用使它们无法特别适合于零售消费者(例如家庭修理和自己动手者等)或以小范围操作来使用。一个苦恼的问题是修理许多由聚乙烯，聚丙烯或聚苯乙烯制成的廉价的日常家用制品例如垃圾篓,洗

衣箧和玩具。

因此，长期以来非常迫切需要一种简单、易于使用的粘合剂，它能容易地粘合许多基材，尤其是低表面能的材料(例如聚乙烯，聚丙烯和聚四氟乙烯)，而不需要复杂的表面制备，上底漆等。

本发明涉及以有机硼烷胺配合物为基的聚合引发剂体系和粘合剂和其它的由此制得的组合物。该粘合剂在粘合低表面能基材(如聚乙烯，聚丙烯和聚四氟乙烯)中特别有用。

在 1957 年 G. S. Kolesnikov 等(Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1957, p. 653)报道了使用三丁基甲硼烷作为催化剂来聚合苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯。在甲基丙烯酸甲酯中加入 2 mol%的三丁基甲硼烷导致快速的聚合反应；在 60—90 分钟内形成透明的固体块。大约在同时，J. Furakawa 等(Journal of Polymer Science，第 26 卷，113 期，p. 234，1957)报道了已发现三乙基甲硼烷引发一些乙烯基化合物(如乙酸乙烯酯，乙烯基氯，亚乙烯基二氯，甲基丙烯酸酯，丙烯酸酯和丙烯腈)的聚合反应。稍后，J. Furakawa 等(Journal of Polymer Science，28 卷，116 期，1958)报道了三乙基甲硼烷催化的乙烯基聚合反应可被氧或氧化合物(如过氧化氢和金属氧化物)显著地加速。尽管发生聚合反应时明显需要有氧的存在，但已知这些文献中所述类型的有机硼烷化合物在空气中是极易引火的。因此，氧的存在既是需要而同时又是不希望的。

在 1966 年 9 月 27 日公开的 E. H. Mottus 等的美国专利 3,275,611“用含有机硼化合物，过氧化物和胺的催化剂聚合不饱和单体的方法”中披露了聚合烯属化合物，尤其是 α—烯属不饱和化合物的方法。特别好的是在酯基中含不多于 20 个碳原子的甲基丙烯酸酯单体。可将有机硼化合物和胺分开地或作为一个预先生成的配合物加入反应混合物中。后一种方法据报道具有使硼化合物更易处理的优点，尤其是对于某些在空气中趋于引火而当配合时不会引火的硼化合物。所述的特别有用的硼催化剂具有下述通式：R_3B，$RB(OR)_2$，$R_2B(OR)$，R_2BOBR_2，R_2BX 和 R_2BH，其中 R 为烃基，较好地为含 1—10 个或更多个碳原子(更好地是达 6 个碳原子)的烷基，和 X 为卤原子。

所述的有用的胺配合剂具有某种碱度，该值较好地在约 10^{-6}或 10^{-7}—5×10^{-10}或 10^{-10}的范围内。尽管在实施例中使用吡啶，苯胺，甲苯胺，二甲基苄胺和烟碱，但可提及的有各种胺配合剂。所用的胺和硼化合物的摩尔比约为 1:1，假定每个硼官能团有一个氮官能团。据报道，任何过氧化物或氢过氧化物都可用作催化剂组分。

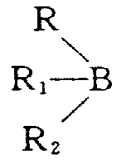
尽管 Mottus 等提及了对甲基丙烯酸酯单体进行聚合，但却没有指出所得的聚合物用作粘合剂。提出各种酸可用作聚合的单体，但却没有指出酸是聚合体系的一种组分。

在 1968 年 5 月 15 日公开的英国专利说明书 1,113,722“需要氧的可聚合的组合物”中披露了使用自由基催化剂(如过氧化物)和三芳基甲硼烷配合物来聚合丙烯酸酯单体，所述的三芳基甲硼烷配合物具有通式$(R_3)B-Am$，其中 R 为含 6—12 个碳原子的芳基，Am(其中之一)为胺如六亚甲基二胺或乙醇胺。通过加热或加入酸来活化聚合反应。所得的组合物据报道可用作粘合剂。

化学文摘 88532r(73 卷，1970)“牙科的自固化树脂(Dental Self—curing Resin)”和它所引用的正文全文报道了三丁基甲硼烷可在空气中稳定地制得，这是通过使它与氨或一些胺(如苯胺，正丁基胺，哌啶，1,2-乙二胺)以摩尔比为 1 进行配合，该文摘还报道了可用胺接受体例如异氰酸酯，酰基氯，磺酰氯或无水乙酸对三丁基甲硼烷进行再活化。结果，可使用配合物对甲基丙烯酸甲酯和聚(甲基丙烯酸甲酯)的共混物进行聚合以获得牙科粘合剂。具体提及的有分别含作为胺接受体的对甲苯磺酰氯的三丁基甲硼烷-1,2-乙二胺配合物和三乙基甲硼烷-氨配合物。

化学文摘 134385q(80 卷，1974)“聚烯烃或乙烯基聚合物的粘合”报道了使用 10 份甲基丙烯酸甲酯，0.2 份三丁基甲硼烷和 10 份聚(甲基丙烯酸甲酯)的混合物粘合聚乙烯，聚丙烯和聚(乙酸乙烯酯)棒条。

1992 年 4 月 21 日公布的 M. M. Skoultchi 等的美国专利 5,106,928“丙烯酸粘合剂组合物和有机硼引发剂体系”中披露了一种两部分引发剂体系，据报道该体系用于丙烯酸粘合剂组合物，尤其是弹性丙烯酸粘合剂。两部分引发体系的第一部分是稳定的有机硼烷胺配合物；第二部分是有机酸活化剂。配合物的有机硼烷化合物具有下述通式：



其中 R，R_1 和 R_2 为含 1—10 个碳原子的烷基或苯基，而含 1—4 个碳原子的烷基是较好的。配合物的胺部分可为氨，伯胺，仲胺，或含伯胺或仲胺的多胺。有用的胺包括正辛胺，1,6-二氨基已烷，二乙胺，二丁胺，二亚乙基三胺，二亚丙基二胺，1,3-亚丙基二胺和 1,2-亚丙基二胺。

有机酸活化剂是一种通过除去胺基而去稳定或释放游离有机硼烷化合物的

化合物，由此使它能引发聚合过程。较为可取的是，有机酸具有通式 R-COOH，其中 R 为氢，含 1—8 个碳原子（较好的 1—4 个碳原子）的烷基或链烯基，或含 6—10 个碳原子（较好的 6—8 个碳原子）的芳基。

十二种有机硼烷胺引发剂配合物在实施例 I 中有描述。在那些以二胺或三胺为基的配合物中，氮原子与硼原子之比为 2:1—4:1。在那些以二乙胺和正辛胺为基的配合物中，氮原子与硼原子之比为 1.5:1。

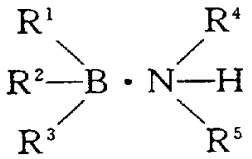
据报道，粘合剂组合物特别有用于结构和半结构粘合方面的应用，例如话筒磁体，金属-金属的粘合，（汽车）玻璃-金属的粘合，玻璃-玻璃的粘合，电路板元件的粘合，有选择的塑料与金属，玻璃，木材等以及电动机磁体的粘合。将不再进一步描述那些可被粘合的塑料。

本发明的概述

本发明涉及可聚合的丙烯酸组合物，尤其是加入以有机硼烷胺配合物为基的聚合引发剂体系的丙烯酸型粘合剂。该粘合剂在粘合低表面能的基材（例如聚乙烯，聚丙烯，聚四氟乙烯等）中是特别有用的，而在此以前则使用复杂和价贵的表面制备技术来粘合这些基材。

可聚合的丙烯酸型组合物包含，且最好主要由下述组分组成：至少一种丙烯酸单体（较好地为丙烯酸烷基酯，如丙烯酸丁酯和/或甲基丙烯酸烷基酯，如甲基丙烯酸甲酯），有效量的有机硼烷胺配合物和有效量的用于引发丙烯酸单体聚合的有机或无机酸（例如丙烯酸，甲基丙烯酸或 $SnCl_4$）。

有用的有机硼烷胺配合物具有下述通式：



其中：

R^1 为含 1—10 个（较好地 2—5 个）碳原子的烷基；

R^2 和 R^3 独立地选自含苯基的基团和含 1—10 个碳原子的烷基，较好的是含 2—5 个碳原子的烷基；

R^4 为选自 CH_2CH_2OH 和 $(CH_2)_xNH_2$ 的基团，其中 x 为大于 2 的整数，较好地为 2—6，更好地为 6；

R^5 为氢（较好）或含 1—10 个碳原子的烷基；和

氮原子与硼原子之比为约 1:1—2:1，更好地为约 1:1—1.5:1，最好地为约

1： 1。

以丙烯酸基团、部分或官能度的摩尔数为基准，所提供的有机硼烷胺配合物的量典型地为约 0.15-3 mol%(更好地为约 0.2-2.5 mol%；最好地为约 1-1.5 mol%). 以胺基团、部分或官能度的当量数为基准，酸的有效量为约 30-540 mol%(最好地为约 230 mol%)。

任选地可包括在这些组合物中的有用的添加剂为增稠剂(例如聚甲基丙烯酸甲酯)和少量(约为丙烯酸官能度摩尔数的 0.1-7 mol%)的基本上未配合的有机硼烷，若有机硼烷胺配合物以一乙醇胺为基时后者是特别有用的。

本发明的可聚合的丙烯酸组合物包含(a) 0.5-7wt.%的有机硼烷配合物，其中 R^1, R^2 和 R^3 独立地选自含 2-5 个碳原子的烷基，和 R^4 为 $(CH_2)_6NH_2$；(b) 0.5-7wt.%的酸，其中酸为丙烯酸或甲基丙烯酸；(c) (i)量为 10-55wt.%的丙烯酸丁酯和(ii)量为 10-50wt.%的甲基丙烯酸甲酯的混合物；和(d) 25-40wt.%的增稠剂；其中 a+b+c+d 的总和等于 100wt.%。

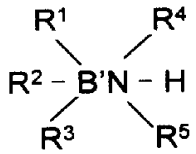
本发明的另一个方面是涉及使用上述可聚合的丙烯酸组合物粘合低表面能聚合物表面的方法。首先可用含在惰性有机溶剂中的有机硼烷胺配合物的组合物(例如约 5-15 wt%)给基材表面打上底漆，在这种情况下，可聚合组合物中有机硼烷胺配合物的内含物是任选的。

在本发明的再一个方面，一些组合物可用作底漆，该底漆用于提高随后施加的粘合剂对含氟塑料基材的粘合性。这种有用的底漆是那些基于丙烯酸单体，有机硼烷类和氧源(例如过氧化物或大气氧)的物质以及那些基于丙烯酸单体，有机硼烷胺配合物和酸的物质。

较佳实例的详细描述

从广义上讲，本发明涉及可聚合的丙烯酸组合物，尤其是使用以有机硼烷胺配合物为基的聚合引发剂体系制得的丙烯酸型粘合剂。该粘合剂在粘合低表面能的基材(例如聚乙烯，聚丙烯，聚四氟乙烯等)中是特别有用的，而在此以前则使用复杂和价贵的表面制备技术来粘合这些基材。

用于本发明的聚合引发剂体系包含，且最好主要由下述组分组成：有效量的有机硼烷胺配合物和有效量的用以释放有机硼烷以引发聚合反应的酸。用于本发明的有机硼烷胺配合物具有下述通式：



其中 R^1 为含 1-10 个碳原子的烷基以及 R^2 和 R^3 独立地选自含 1-10 个碳原子的烷基和含苯基的基团。更为可取的是，R^1，R^2 和 R^3 为含 1-5 个碳原子的烷基，例如甲基，乙基，丙基，异丙基，正丁基，异丁基和戊基。通常，对 R1,R2 和 R3 基团来说较短的碳链长度是较好的，原因是它提高了配合物在空气中的

稳定性。较小，不太庞大的取代基也是较好的，而较大，较庞大的基团会对粘合产生不利影响。“独立地选自”是指 R^2 和 R^3 可相同或不同。R^1 可与 R^2 或 R^3 相同或不同。较为可取的是 R^1，R^2 和 R^3 都相同。已发现三丙基，三异丙基和三正丁基的烷基硼烷是特别有用的。

配合物的胺组分可为一乙醇胺，伯烷基二胺或仲烷基二胺。因此，R^4 可为选自 CH_2CH_2OH 和 $(CH_2)_6xNH_2$ 的基团，其中 x 为大于 2 的整数。R^5 为氢或含 1—10 个碳原子的烷基。在更好的配合物中，R^5 为氢（降低有机硼烷胺配合物中会抑制配合物本身形成的空间位阻）和 R^4 为 CH_2CH_2OH 或 $(CH_2)_6xNH_2$，其中 x 为 2—6 的整数。而最好的配合物是其中 R^4 为 CH_2CH_2OH（一乙醇胺）或 $(CH_2)_6NH_2$（1，6-六亚甲基二胺）。

重要的且如下面更详细说明的，配合物中氮原子与硼原子之比为约 1:1—2:1，较好地为约 1:1—小于 2:1，更好地为约 1:1—1.5:1，最好地为约 1:1。当氮原子与硼原子之比超过 2:1 时，配合物在聚合引发剂体系中的实用性降低，原因是在聚合过程中为获得有用的分子量所必须使用的配合物的量实在太大了。另一方面，小于 1:1 的氮原子与硼原子之比将释放自由有机硼烷，材料趋于引火。

有机硼烷胺配合物的有效量是大到足以使聚合反应容易发生以获得最终用途所需的足够高分子量的丙烯酸聚合物的量。若有机硼烷胺配合物的量太高，则聚合反应进行得太快以致组合物不能有效地混和和使用。有用的聚合反应速率部分取决于施加组合物到基材上的方法。这样，高速自动工业施料机（applicator）的聚合反应速度比组合物用手动施加机施加或人工混和组合物要快。

在这些参数中，以丙烯酸官能度的摩尔数为基准计，有机硼烷胺配合物的有效量为约 0.15—3 mol%，更好地为约 0.2—2.5 mol%，最好地为约 1—1.5 mol%。若胺为一乙醇胺，已发现配合物的有效量为大于 2 mol%但小于约 5 mol%。“丙烯酸官能度”是指丙烯酸和取代的丙烯酸部分或化学基团；这就是说，该基团具有通式结构为 $H_2C{=}\overset{R}{\underset{|}{C}}{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}R'$ 的结构，其中 R 和 R′为相同或不同的有机基团。

然而，如下面所例举的，有时进一步地包括少量额外的，基本上未配合的有机硼烷是有利的。在这些例子中，以丙烯酸官能度的摩尔数为基准计，配合物的有效量为约 0.3—5 mol%，更好地为约 0.5—4 mol%，最好地为约 1—3 mol%。

有利的是，用于本发明的有机硼烷胺配合物是空气稳定的。“空气稳定”是指

当配合物在室温下(约 20℃—22℃)和在其它环境条件下(即不在真空和惰性气氛下)储藏在加盖的容器中时,作为聚合引发剂的配合物至少可保持约两个星期,尽管配合物可能在这些条件下容易地储藏好几个月甚至达一年或更长时间。如下面更详细地说明的,"空气稳定"也指配合物是不引火的。若配合物以结晶材料的形式提供的话则它的空气稳定性会提高。配合物最稳定的存在形式是纯白色,固体,针状晶体。然而,即使以非晶形固体或粘性,浆状液体的形式存在,配合物仍是有用的。经一段时间后,最好的纯白色固体针状晶体也会表现为这些形式。

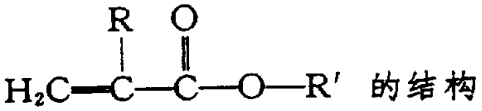
有机硼烷胺配合物可使用已知技术容易地制备。典型的做法是,将胺(若为固体状)研磨成细小的粉末(较好地在惰性气氛中),在缓慢搅拌下与有机硼烷混和(也在惰性气氛中)。通常可观察到放热现象,因此建议冷却混合物。由于一些可能使用的材料的高蒸汽压,希望使反应温度保持在低于约 70—80℃,但温度不应保持在低至使反应产物提早结晶的温度。一旦材料已完全混和,使配合物冷却以形成其晶体。并不需要特别的储藏条件。尽管将配合物保存在加盖的容器中置于冷暗处是较好的。有利的是,用于本发明的配合物在没有随后需加除去的有机溶剂存在下进行制备。

现在来讨论酸,该组分通过除去胺基释放有机硼烷使有机硼烷引发聚合反应。任何通过除去胺基而释放有机硼烷的酸都可使用。有用的酸包括路易丝酸(如 SnCl4,TiCl4 等)和布朗斯台德酸(Bronsted acid)例如那些具有通式为 R^6—COOH 的酸,其中 R^6 为氢,烷基,或含 1—8 个、较好为 1—4 个碳原子的链烯基,或含 6—10 个、较好为 6—8 个碳原子的芳基。烷基和链烯基可包含一直链或它们可带有支链。这些基团可为饱和或不饱和。芳基可含如烷基,烷氧基或卤原子之类的取代基。所例举的这种类型的酸包括丙烯酸,甲基丙烯酸,乙酸,苯甲酸和对甲氧基苯甲酸。其它有用的布朗斯台德酸包括 HCl,H2SO4,H3P O4 等。SnCl4,丙烯酸和甲基丙烯酸是较好的。

应使用促进聚合的有效量的酸。若使用的酸太少,则聚合反应的速率太慢,并且发生聚合的单体无法适当地提高分子量。然而,降低酸的量对减缓聚合反应速率是有帮助的。另一方面,若使用的酸太多,则聚合反应趋于进行得太快,在有粘合剂的情况下,所得的材料证实对低能表面的粘合是不合适的。另一方面,过量的酸可促进与高能表面的粘合。在这些参数中,以配合物中胺官能度的当量数为基准计,所用的酸的量较好地为约 30—540mol%,更好地为约 100—350mol%,最好地为约 150—250mol%。在为甲基丙烯酸并且有机硼烷胺配合物

是基于三丙基硼烷和1,6—六亚甲基二胺时，已发现以组合物的总重量为基准计，酸的量为约0.5—7wt.%，更好地为约3wt.%是有用的。

有机硼烷胺配合物引发剂体系特别可用于聚合丙烯酸单体，尤其用于制备可聚合的丙烯酸粘合剂。“丙烯酸单体”是指含一个或多个丙烯酸或取代丙烯酸部分，化学基团或官能度的可聚合的单体；这就是说，该基团具有通式为

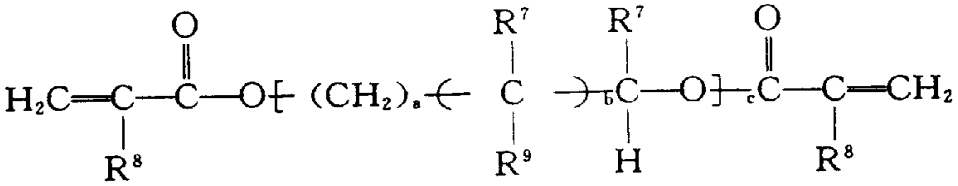


的结构，其中R和R′为相同或不同的有机基团。也可使用丙烯酸单体的混合物。可聚合的丙烯酸单体可为单官能，多官能或它们的组合。

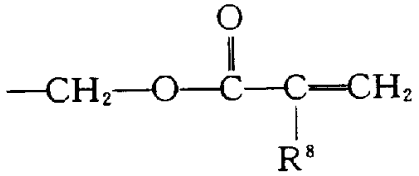
最有用的单体是单官能丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯和它们的取代衍生物如羟基，酰胺，氰基，氯和硅烷衍生物。这种单体包括丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸异冰片酯，甲基丙烯酸羟乙酯，丙烯酸羟丙酯，甲基丙烯酸羟丙酯，丙烯酸丁酯，丙烯酸正辛酯，丙烯酸2-乙己酯，甲基丙烯酸2-乙己酯，甲基丙烯酸癸酯，甲基丙烯酸十二烷酯，甲基丙烯酸环己酯，甲基丙烯酸叔丁酯，丙烯酰胺，N-甲基丙烯酰胺，双丙酮丙烯酰胺，N-叔丁基丙烯酰胺，N-叔辛基丙烯酰胺，N-丁氧基丙烯酰胺，γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，丙烯酸2-氰乙酯，丙烯酸3-氰丙酯，甲基丙烯酸四氢糠基酯，氯代丙烯酸四氢糠基酯，丙烯酸缩水甘油酯，甲基丙烯酸缩水甘油酯等。可使用丙烯酸二甲基氨乙酯和甲基丙烯酸二甲基氨乙酯。

特别好的是丙烯酸烷基酯(例如丙烯酸丁酯)和甲基丙烯酸烷基酯(例如甲基丙烯酸甲酯)的混合物。本发明的这种可聚合的组合物主要包含，以组合物的总重量为基准，约10—60wt.%(更好地约30—40wt.%)的甲基丙烯酸烷基酯和约10—50 wt.%(更好地约25—35wt.%)的丙烯酸烷基酯。

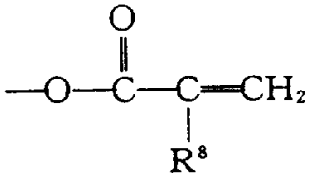
另一种有用类型的可聚合单体具有下述通式：



R^7可为选自氢，甲基，乙基，$-CH_2OH$，和



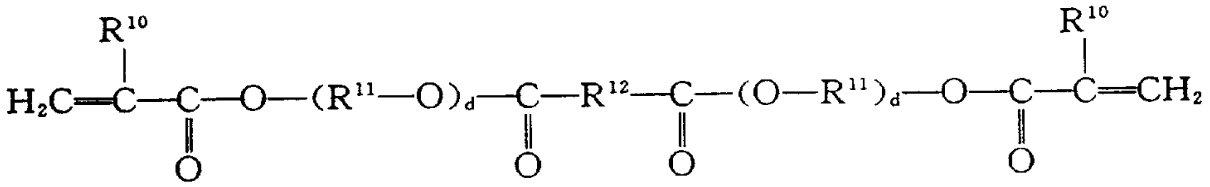
的基团。R^8 可为选自氯，甲基和乙基的基团，R^9 可为选自氢，羟基和



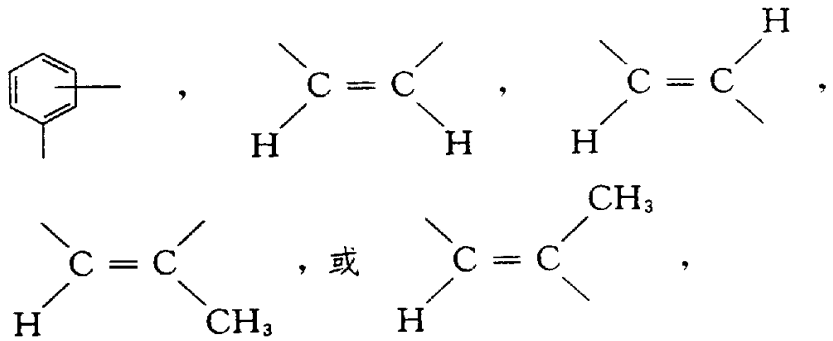
的基团。a 为大于或等于 1 的整数，更好地为 1—约 8 的整数，最好地为 1—4 的整数。b 为大于或等于 1 的整数，更好地为 1—约 20 的整数。c 为 0 或 1。

用于聚合引发剂体系的丙烯酸单体包括乙二醇二甲基丙烯酸酯，乙二醇二丙烯酸酯，聚乙二醇二丙烯酸酯，四甘醇二甲基丙烯酸酯，双甘油二丙烯酸酯，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，和其它的聚醚二丙烯酸酯类和二甲基丙烯酸酯类。

用于本发明的其它可聚合的单体具有下述通式：



R^{10}可为氢，氯，甲基或乙基；R^{11}可为含 2—6 个碳原子的亚烷基；和 R^{12}为$(CH_2)_e$（其中 e 为 0—8 的整数），或为下述基团中的一种：

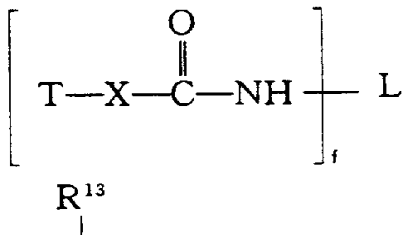


苯基中的邻、间或对位的任何一个位置上可有取代基。d 为 1—4 的整数。

这种类型的典型单体包括二(乙二醇)己二酸酯的二甲基丙烯酸酯，二(乙二醇)马来酸酯的二甲基丙烯酸酯，二(乙二醇)邻苯二甲酸酯的二甲基丙烯酸酯，二(四甘醇)邻苯二甲酸酯的二甲基丙烯酸酯，二(四甘醇)癸二酸酯的二甲基丙烯酸酯，二(四甘醇)马来酸酯的二甲基丙烯酸酯，和相应于二甲基丙烯酸酯的二丙烯酸酯和氯代丙烯酸酯，等。

同样也有用的单体是异氰酸酯—羟基丙烯酸酯或异氰酸酯-氨基丙烯酸酯的反应产物。这些单体可以称为丙烯酸酯封端的聚氨酯和聚酰脲或聚脲。这种

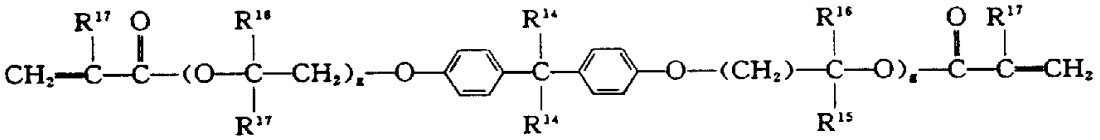
单体具有下述通式：



其中 X 为选自 —O— 和 —N— 的基团。R^{13}为选自氢和低级烷基(即含 1—7 个碳原子)的基团。T 为含活性氢的丙烯酸酯的有机残基，在其中活性氢已被除去而酯在其烷基部分(包括甲基，乙基和氯同系物)上被羟基或氨基取代。f 为 1—6 的整数。L 为选自烷基，亚烷基，链烯基，环烷基，亚环烷基，芳基，芳烷基，烷芳基，聚(亚氧烷基)，聚(羰烷氧基亚烷基)的一或多价有机基团，和杂环基团，上述基团都可被取代和不取代。

这种类型的典型单体包括一或聚异氰酸酯(例如甲苯二异氰酸酯)与在其非丙烯酸酯部分含羟基或氨基的丙烯酸酯(例如甲基丙烯酸羟乙酯)的反应产物。

用于本发明的还有一种类型的单体为双酚型化合物的一和聚丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。这些单体可描述为具有下述结构式：



其中 R^{14}为甲基，乙基，羧烷基或氢；R^{15}为氢，甲基或乙基；R^{16}为氢，甲基或羟基；R^{17}为氢，氯，甲基或乙基；g 为 0—8 的整数。

上述类型的代表性单体包括 4,4′-双-羟基乙氧基-双酚 A 的二甲基丙烯酸酯和二丙烯酸酯，双酚 A 的二甲基丙烯酸酯和二丙烯酸酯，等。

组合物可进一步包含各种任选的添加剂。一种特别有用的添加剂是增稠剂，例如低分子量(即小于或等于约 1000,000)的聚甲基丙烯酸甲酯，它的加入量可为组合物重量的约 20—40 wt. %(重量百分数)。可使用增稠剂提高组合物的粘度达较易施用的各种浆状稠度。

另一种有用的辅助剂是交联剂，它可用于提高粘合键的耐溶剂性。典型地所用的量为组合物重量的约 0.2—1 重量%，有用的交联剂包括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，二甘醇二甲基丙烯酰氧基碳酸酯，聚乙二醇二丙烯酸酯，四甘醇二甲基丙烯酸酯，双甘油二丙烯酸酯，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和其它的聚醚二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯。

也可任选地包含过氧化物以调节组合物的聚合速度或使聚合完全。

也可使用少量的如氢醌之类的抑制剂以防止或减少丙烯酸单体在储藏过程中的降解。可加入的抑制剂的量不实质上降低聚合反应的速率或由其制得的组合物的粘合性能，典型地为可聚合单体重量的约 0.1—5%。

可加入各种增塑剂和弹性填料(即基于聚异戊二烯，聚丁二烯，聚烯烃，聚氨酯和聚酯的橡胶聚合物)以改进柔韧性或韧度。其它可能的添加剂包括非反应性的着色剂，填料(例如碳黑)等。

所使用的任选添加剂的量以对聚合过程或由其制得的组合物的所希望的性能不会产生显著不利的影响为准。

如下所述，本发明的可聚合丙烯酸组合物特别可用于粘合低表面能的基材，而这在过去若不使用复杂的表面制备技术，上底漆等曾是非常难于粘合的。低表面能的基材是指表面能小于 45 mJ/m^2，较典型地小于 40 mJ/m^2 或小于 35 mJ/m^2 的材料。这种材料包括聚乙烯，聚丙烯，丙烯腈—丁二烯—苯乙烯，聚酰胺，和氟化聚合物如表面能小于 20 mJ/m^2 的聚四氟乙烯(TEFLON)。其它可能用于与本发明组合物粘合的具有略微稍高表面能的聚合物包括聚碳酸酯和聚甲基丙烯酸甲酯。然而，本发明并不局限于此；组合物可用于粘合任何热塑性塑料以及木材，陶瓷，混凝土和上底漆的金属。

本发明的可聚合组合物易于用作两部分的粘合剂。将可聚合组合物的组分进行混和，就如通常使用这种材料时那么做。聚合引发剂体系的酸组分通常包含于这种混合物中，以便将它从有机硼烷胺配合物中分开来，这样获得了两部分组合物中的第一部分。聚合引发剂体系的有机硼烷胺配合物提供组合物的第二部分，并在需要使用组合物之前将之在短时间内加入第一部分中。配合物可直接加入第一部分中或可预溶解在合适的载体如少量的甲基丙烯酸甲酯中。一旦两部分混和，应快速使用组合物，原因是粘结剂的有用的适用期的数量级可能为约四分之一小时左右，视单体的混和，配合物的数量和进行粘合的温度而定。

将可聚合的组合物施加在一个或两个基材上，然后加压使基材连接在一起，迫使过量的组合物从粘合线中挤出。此点对于将已暴露于空气中的和可能已开始氧化的组合物排出来也是有利的。通常，应在施加组合物后的短时间内进行粘合，较好地约为 10 分钟内。典型的粘合线厚度为约 0.1—0.3mm，粘合过程易在室温下进行并且为了改进聚合度，希望将温度保持在低于约 40℃，较好地为低于 30℃，最好低于约 25℃。

在约 2—3 小时内粘合体将可固化到适当的未成熟的强度，已可允许取拿。

在室温下约 24 小时内达到完全的强度；若希望的话可使用加热以进行后硬化。

当粘合含氟塑料时，在加入有机硼烷胺配合物之前将两部分组合物的第一部分冷却至 0—5℃是有利的。应在施加组合物后尽快完成粘合；在小于室温的温度下进行粘合操作也是有利的。

聚合引发剂体系在制备底漆中也非常有用。将有机硼烷胺配合物溶于惰性有机溶剂如戊烷，己烷，石油醚，石油溶剂，苯，甲苯，乙酸乙酯，乙酸丁酯等中可制得底漆溶液，尽管任何上述有机硼烷胺配合物都可用于制底漆，但证实在有机溶剂中具有额外的稳定性的那些诸如基于三丙基甲硼烷之类的配合物是较好的。

配合物在溶剂中的有效量浓度为约 5—15wt. %，较好地为约 10wt. %。在约 80—100g/m^2 下施加 10wt. %的底漆溶液是合适的。若浓度太低，对有效地聚合随后施加的丙烯酸组合物来说底漆是不充分的。若浓度太高，则聚合反应进行得太快。在上述任一种情况下，所得粘合体都表现低的剪切粘合力。

应将底漆施加在两块粘合基材的表面上，尽管随后只需在一个表面上施加丙烯酸组合物。一旦溶剂蒸发，在底漆实际上可能已沉积后即刻施加组合物，以防止底漆的氧化降解。然而，使用底漆提供这样一个独特的优点，即可使丙烯酸组合物的施用推延几个小时，可多至约 7 小时或更长。另外，上述粘合过程使用两部分组合物。

除了其作为粘合剂的显著应用外，本发明可聚合的丙烯酸组合物还可用作密封胶，涂料，和注模树脂，它们也可在例如树脂转移模塑操作中连同玻璃和金属纤维簇一起用作基体树脂。它们还可用作如在制造电路元件，印刷电路板等中的密封物和将元件封闭于绝缘容器中的制陶化合物。

本发明将参照下述不受限制的实施例作更详细的说明，其中给出的所有重量都是以组合物总重量(其值为 100%)为基准计的重量百分数(wt. %)。下述实施例中所列的数据均算到按十进制的一位有效数字。因此，并非所有组合物的总和都正好为 100. 0%。

实施例 1—13

实施例 1—13 例举了各种有机硼烷和有机硼烷胺配合物的引火性。有机硼烷胺配合物是将有机硼烷和胺在惰性氩气氛中冷却下混合形成配合物而制备的。各种有机硼烷和有机硼烷胺配合物的引火性是在“炭化时间”试验和“着火时间”试验中加以评价的。

炭化时间是这样测定的：将一滴有机硼烷或有机硼烷胺配合物施加在

30mm×30mm 棉织物片上，测量织物开始炭化或着火（不管哪种先发生）所经历的时间。着火时间是这样测定的，在惰性气氛下将另一 30mm×30mm 的棉织物片浸入有机硼烷或有机硼烷胺配合物中，将织物暴露于空气中，测量直到织物着火所经历的时间。若未发生炭化或着火，则在约 24 小时后结束试验。试验结果列于下表 1 中。

按下表来定义这些实施例中所用的术语：

术语	定义
Bu	丁基
i—Bu	异丁基
Et	乙基
Pr	丙基

表 1

实施例序号	有机硼烷或有机硼烷胺配合物	炭化时间（秒）	着火时间（秒）
1	Pr_3B	1*	1
2	$i—Bu_3B$	1	1
3	Bu_3B	1	1
4	$Pr_3B \cdot NH_3$	4—6	10
5	$Pr_3B \cdot HNEt_2$	3*	1
6	$Pr_3B \cdot H_2NBu—i$	55	104
7	$i—Bu_3B \cdot NH_3$	4	4
8	$i—Bu_3B \cdot HNEt_2$	2	1
9	$i—Bu_3B \cdot H_2NBu—i$	12	20
10	$2Pr_3B \cdot H_2N(CH_2)_6NH_2$	未炭化或着火	未着火
11	$2i—Bu_3B \cdot H_2N(CH_2)_6NH_2$	未炭化或着火	未着火
12	$Pr_3B \cdot H_2N(CH_2)_6NH_2$	未炭化或着火	未着火
13	$i—Bu_3B \cdot H_2N(CH_2)_6NH_2$	未炭化或着火	未着火

* 着火

表 1 表明未配合的有机硼烷(实施例 1—3)本身是极易引火的,而使这些物质与氨,二乙胺或异丁胺(实施例 4—9)配合不会充分地降低其固有的引火性而使所得的配合物成为易于使用。然而,在实施例 10—13 中,其中有机硼烷与 1,6-六亚甲基二胺配合,棉织物既不炭化也不着火。实施例 10—13 的有机硼烷胺配合物是不引火的并且在室温下在其它环境条件下保存于密封容器中时可保持稳定至少约 2 个星期。这样,实施例 10—13 的有机硼烷胺配合物是"空气稳定的",并可在本发明中供聚合引发剂体系和由此制得的组合物之用。

实施例 14—53

实施例 14—53 表明当使用加入聚合引发剂体系的可聚合丙烯酸粘合剂组合物时,可能具有的与低表面能基材如聚四氟乙烯(PTFE)和聚乙烯(PE)的优异的粘合性。

除非下面指出的外,在各个实施例中,将甲基丙烯酸酯单体,丙烯酸酯单体和增稠剂("Thickener")在一起进行搅拌,直至完全溶解,必要时加热促进其溶解。然后加入并混合酸,有机硼烷胺配合物和额外的基本上未配合的有机硼烷。在组合物制备好后的约 10 分钟内,将它们施加在聚四氟乙烯和聚乙烯基材上,并在室温下按(前)苏联(GOST)14759—69 国家标准方法("金属的粘合连接,确定剪切强度的方法")进行重叠剪切强度的试验。

更具体地,除了另有说明外,将组合物施加在 60mm×20mm×2mm 厚的基材测量试样上。给试样铺上 200mm^2 的重叠区域和约 0.1—0.3mm 厚的粘合体。通常使粘合的样品固化约 24 小时,而后将之安装在拉伸试验机并在 20mm/min 的十字头速率(crosshead speed)下评价其性能。所列的数据为五个样品的平均值。试验结果以兆帕斯卡(MPa)表示列于下表 2 中。

对于聚乙烯的粘合,重叠剪切强度值低于约 5MPa 通常被认为是不理想的,该值在约 5—8MPa 的范围是勉强可接受的,而该值大于约 8MPa 则被认为是好的。对于聚四氟乙烯的粘合,重叠剪切强度值低于约 3MPa 通常被认为是不理想的,该值在约 3—5MPa 的范围被认为是勉强可接受的,而该值超过 5MPa 则被认为是相当好的。

表 2 同样也列出了各种粘合后的复合物的破坏方式。"A"是指粘合破坏(即基材和粘合剂之间界面的破坏),"S"是指基材破坏(即至少一个基材的断裂或伸长),和"M"是指混合破坏(即基材破坏和粘合体内的破坏兼而有之)。最佳的破坏方式是基材破坏和混合破坏。

除非下面另有指出,在各个实施例中,甲基丙烯酸酯单体为甲基丙烯酸甲

酯，丙烯酸酯单体为丙烯酸正丁酯，有机硼烷胺配合物为以氮原子与硼原子之比为1:1使三丙基甲硼烷与一乙醇胺配合的配合物，附加的有机硼烷为三丙基甲硼烷，增稠剂为聚甲基丙烯酸甲酸。

表 2

实施例序号	甲基丙烯酸酯单体 wt.%	丙烯酸酯单体 wt.%	配合物 wt.%	有机硼烷 wt.%	酸		增稠剂 wt.%	剪切强度 (MPa)		破坏方式	
					结构式	wt.%		PTFE	PE	PTFE	PE
14	61.5	26.0	0.5	1.5	$SnCl_4$	0.5	10.0	0.6	1.5	A	S
15	54.5	23.0	0.5	1.5	$SnCl_4$	0.5	20.0	5.2	10.2	A	S
16	49.1	21.4	0.5	1.5	$SnCl_4$	0.5	27.0	5.2	12.0	A	S
17	42.1	18.4	0.5	1.5	$SnCl_4$	0.5	37.0	5.3	12.0	A	S
18	49.1	21.4	0.5	1.5	$SnCl_4$	0.5	27.0	5.2	11.7	A	S
19	49.1	21.4	0.5	1.5	$SnCl_4$	0.5	27.0(1)	5.2	11.7	A	S
20	49.1	21.4	0.5	1.5	$SnCl_4$	0.5	27.0(2)	5.3	11.2	A	S
21	54.5	23.0	0.5	1.5	$SnCl_4$	0.5	20.0(3)	5.3	11.9	A	S
22	54.5	23.0	0.5	1.5	$SnCl_4$	0.5	20.0(2)	4.9	10.2	A	S
23	54.5	23.0(4)	0.5	1.5	$SnCl_4$	0.5	20.0	5.2	12.2	A	S
24	54.5	23.0(5)	0.5	1.5	$SnCl_4$	0.5	20.0	5.2	10.4	A	S
25	54.5(6)	23.0	0.5	1.5	$SnCl_4$	0.5	20.0	5.0	9.9	A	S
26	37.2	24.8	5.0	1.0	HCl(8)	5.0	27.0	5.1	11.2	A	S
27	39.9	26.6	3.0	0.5	HCl(8)	3.0	27.0	1.5	11.4	A	S
28	37.7	25.2	5.0	0.1	$SnCl_4$	5.0	27.0	3.2	12.0	A	S
29	40.1	26.8	3.0	1.0	$SnCl_4$	3.0	27.0	5.0	11.5	A	S
30	47.7	18.5	0.5	3.0	$SnCl_4$	0.5	30.0	5.3	12.4	A	S
31	37.7	25.2	5.0	0.1	$TiCl_4$	5.0	27.0	3.0	11.9	A	S
32	37.2	24.8	5.0	1.0	H_2SO_4	5.0	27.0	4.2	10.8	A	S
33	38.1	25.9	5.0	1.0	H_3PO_4	3.0	27.0	4.0	10.5	A	S
34	39.8	26.2	3.0	1.0	H_3PO_4	3.0	27.0	4.5	11.3	A	S
35	13.9	63.6	0.5	1.5	H_3PO_4	0.5	20.0	5.3	12.2	A	S
36	47.5	20.0	0.5	1.5	H_3PO_4	0.5	30.0	5.3	11.5	A	S
37	38.0	38.5	1.0	1.5	$SnCl_4$	1.0	20.0	4.8	12.1	A	S
38	69.0	5.0	0.5	5.0	$SnCl_4$	0.5	20.0	3.6	9.1	A	S

实施例序号	甲基丙烯酸酯单体 wt.%	丙烯酸酯单体 wt.%	配合物 wt.%	有机硼烷 wt.%	酸		增稠剂 wt.%	剪切强度 (MPa)		破坏方式	
39	72.5	5.0	0.5	1.5(8)	$SnCl_4$	0.5	20.0	5.1	11.9	A	S
40	44.1	29.4	3.0	0.5	CH_3-COOH	3.0	20.0	4.2	11.2	A	S
41	44.1	29.4	3.0	0.5	CH_2=CCOOH	3.0	20.0	3.6	10.8	A	S
42	44.1	29.4	3.0	0.5	CH_2=C(CH_3)-COOH	3.0	20.0	3.2	10.5	A	S
43	49.6	21.4	0.0	2.0	$SnCl_4$	2.0	25.0	0.5	1.1	A	A
44	51.0	20.4	0.0	1.2	$SnCl_4$	0.4	27.0	0.8	1.3	A	A
45	50.7	20.3	0.0	1.6	$SnCl_4$	2.4	25.0	0.8	1.2	A	A
46	52.1	20.9	0.0	1.6	$SnCl_4$	0.4	25.0	0.7	1.1	A	A
47	47.2	17.8	0.0	7.0	$SnCl_4$	3.0	25.0	0.1	0.4	A	A
48	47.6	16.4	0.0	4.0	$SnCl_4$	7.0	25.0	0.1	0.2	A	A
49	49.6	21.4	2.0	0.0	$SnCl_4$	2.0	25.0	0.5	1.1	A	A
50	68.1	30.0	0.0	1.4(8)	NA	0.0	0.0	0.0	0.0	NA	NA
51	49.0	0.0	0.0	2.0(8)	NA	0.0	49.0	0.0	0.0	NA	NA
52	50.0	21.2	0.4	0.05	$SnCl_4$	0.4	27.0	0.3	0.9	A	A
53	61.0	31.5	0.5	1.5	$SnCl_4$	0.5	5.0	0.1	0.3	A	A

NA＝无法使用

1 石英粉末

2 聚苯乙烯-丁烯

3 熔凝硅石

4 丙烯酸甲酯

5 丙烯酸1,1,5-三氢八氟戊酯

6 甲基丙烯酸丁酯

7 1.1摩尔的

8 三丁基甲硼烷

实施例14—17说明了改变甲基丙烯酸酯单体，丙烯酸酯单体和增稠剂相对

量的效果，在实施例 14 中，该组合物使用不充足的增稠剂，结果导致一软而粘的丙烯酸粘合剂，该粘合剂对聚四氟乙烯和聚乙烯不显示出非常好的重叠剪切强度。其余的实施例显示出较为改善的粘合性。将约 20—40wt.%的聚甲基丙烯酸甲酯增稠剂加入本发明的组合物中是有用的。总之，增稠剂是需要的，视丙烯酸单体的选择而定。若使用具有足够高粘度和足够高蒸汽压的单体，则可能不需要增稠剂。

实施例 16 和 18—20 说明了在另外配方相同的情况中改变增稠剂类型的效果(实施例 18 的聚甲基丙烯酸甲酯来自不同的来源)。只是稍微改变了对聚乙烯和聚四氟乙烯的粘合力。除了聚甲基丙烯酸甲酯增稠剂外，也可使用石英粉末，熔凝硅石和聚苯乙烯-丁烯。类似地可将实施例 15，21 和 22 作比较。当使用这些不同的增稠剂时，对粘合力的改变很小。

实施例 15，23 和 24 说明了将丙烯酸酯单体从丙烯酸正丁酯改为丙烯酸甲酯或丙烯酸 1，1，5-三氢八氟戊酯不会显著地影响对聚四氟乙烯或聚乙烯的重叠剪切强度。实施例 15 和 25 说明可以成功地将甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸丁酯单体加入本发明可聚合的组合物中。

实施例 26—39 说明了由于改变甲基丙烯酸酯单体，丙烯酸酯单体，有机硼烷胺配合物，有机硼烷和增稠剂的相对量时，对于与聚四氟乙烯和聚乙烯所制得的粘合体的重叠剪切强度的影响。实施例 39 使用三丁基甲硼烷，而非三丙基甲硼烷，由此显示出可以使用另外可替代的烷基硼烷类。也说明了使用不同量的各种酸(氯化锡，氯化钛，盐酸，硫酸和磷酸)的效果。实施例 30 和 35 尽管在许多方面不同，但都提供了对聚四氟乙烯和聚乙烯的优异的粘合性。聚四氟乙烯，一种在过去是非常难于粘合的材料，它与聚乙烯相比，显得对组合物的变化具有更大的敏感性。改变有机硼烷胺配合物，有机硼烷和酸的相对量对聚四氟乙烯粘合力而言可有二倍以上粘结力的影响，而对聚乙烯粘合力的影响则明显较小。

实施例 40—42 说明除了先前实施例中所用的无机酸外，各种有机酸(例如乙酸，丙烯酸和甲基丙烯酸)也可用于本发明的可聚合组合物。有机酸由于其较易处理而是较好的。

实施例 43—48 说明了不包括有机硼烷胺配合物时制备各种粘合剂组合物的效果。对聚乙烯和聚四氟乙烯只有最小的粘合力。

实施例 49 表明了当包括基于一乙醇胺的有机硼烷胺配合物而不提供附加的有机硼烷来源时，对聚乙烯获得了可接受的粘合力，而对聚四氟乙烯只观察到最小的粘合力。这样，当配合物是基于一乙醇胺时，附加的基本上呈未配合的有

机硼烷来源对聚四氟乙烯的优异粘合是必需的，而对聚乙烯则不然。有机硼烷可以用上述任何有机硼烷来提供，与配合物合起来使用。那些较好地供有机硼烷用的配合物也能较好地用作附加的有机硼烷的来源。以丙烯酸官能度的摩尔数为基准计，基本上未配合的有机硼烷的量较好地为约 0.1—7mol%，更好地为约 0.2—6mol%，最好地为约 1—3mol%。然而，正如以下所示，将胺改为 1,6-六亚甲基二胺时，甚至在不提供附加的有机硼烷来源时也可以获得对聚四氟乙烯的优异的粘合力。

实施例 50 和 51 说明了提供既不包括有机硼烷胺配合物也不包括酸以及任选的增稠剂(实施例 50)或任选的丙烯酸酯单体(实施例 51)的粘合剂组合物所获得的结果。对聚乙烯或聚四氟乙烯都无粘合性。这些实施例的组合物包括三丁基甲硼烷。

实施例 52 和 53 的组合物说明了使用太少有机硼烷(实施例 52)和太少增稠剂(实施例 53)的效果。

从上述实施例可见，本发明的特别可取的可聚合组合物包含，以组合物的总重量为基准计，约 5—65wt.%的丙烯酸烷基酯单体(较好地为丙烯酸丁酯)，约 0.5—5wt.%的有机硼烷胺配合物(较好地为三丙基甲硼烷—一乙醇胺配合物)，约 0.1—5wt.%的附加的有机硼烷(较好地为三丙基甲硼烷)，约 0.5—5wt.%的酸，约 20—40wt.%的增稠剂(较好地为聚甲基丙烯酸甲酯)，剩余的(约 10—65wt.%)为甲基丙烯酸烷基酯(较好地为甲基丙烯酸甲酯)。

实施例 54

特别适合于粘合氟化聚合物和聚乙烯的粘合剂组合物可通过混和 42.1wt.%甲基丙烯酸甲酯，18.4wt.%丙烯酸丁酯和 37.0wt.%聚甲基丙烯酸甲酯增稠剂直至完全溶解而制得。然后加入 0.5wt.% $SnCl_4$ 酸，随后加入 1.5wt.%三丙基甲硼烷和 0.5wt.%一乙醇胺的混合物。一旦混和，将组合物施加在聚乙烯基材和聚四氟乙烯基材上。连接两块基材，在环境条件下固化 24 小时，并按 GOST 14759—69 以上述方式进行重叠剪切强度的试验。在基材破坏下的重叠剪切强度为 5.1 Mpa。

实施例 55—57

使用表 3 中所列的重量百分数，通过混和甲基丙烯酸甲酯单体，丙烯酸丁酯单体和聚甲基丙烯酸甲酯增稠剂直至完全溶解来制备本发明一系列的粘合剂组合物。在搅拌下加入酸而后加入有机硼烷胺配合物。除非下面另有指出外，酸为甲基丙烯酸，有机硼烷胺配合物为基于三丙基甲硼烷和 1,6—六亚甲基二胺(氮

原子与硼原子之比为1:1)。按如上所述的GOST 14759－69的方法，制备使用聚乙烯(PE)，聚四氟乙烯(PTFE)和聚氯乙烯(PVC)为基材的粘合的复合物(各基材粘合至相同材料的另一基材上)，在环境条件下固化48小时，对重叠剪切强度进行试验，结果列于下表3中。表3中也列出了如上所定义的粘合复合物的破坏方式。

表 3

实施例序号	甲基丙烯酸甲酯单体 wt.%	丙烯酸丁酯单体 wt.%	有机硼烷胺配合物 wt.%	酸 wt.%	增稠剂 wt.%	剪切强度(MPa)			破坏方式		
						PE	PTFE	PVC	PTFE	PE	PVC
55	40.8	28.2	0.5	0.5	30.0	12.1	8.8	11.5	S	S	S
56	37.9	27.2	2.9	2.9	29.1	11.8	9.0	11.7	S	S	S
57	36.2	25.7	4.8	4.8	28.6	11.5	9.3	11.3	S	S	S
58	34.6	24.3	6.5	6.5	28.0	10.9	8.4	10.7	S	S	S
59	35.6	28.7	3.0	3.0	29.7	12.2	10.1	11.7	S	S	S
60	39.8	30.1	2.9	2.9	24.3	10.8	9.5	10.5	S	S	S
61	30.0	27.0	3.0	3.0	37.0	11.7	9.7	11.4	S	S	S
62	39.3	13.1	6.5	6.5	34.6	11.5	8.1	10.3	M	S	S
63	35.6	38.6	0.5	0.5	24.8	10.5	7.8	9.6	M	S	S
64	11.8	52.9	2.9	2.9	29.4	11.0	8.9	10.4	S	S	S
65	36.9	28.2	2.9[1]	2.9	29.1	11.2	9.2	10.8	S	S	S
66	36.9	28.2	2.9	2.9[2]	29.1	10.7	8.4	10.8	S	S	S
67	36.9	28.2	2.9	2.9	29.1	12.3	9.9	11.0	S	S	S
68	36.9	28.2	2.9	2.9	29.1	10.8	9.3	11.6	S	S	S
69	36.9	28.2	2.9[3]	2.9	29.1	11.2	9.3	10.1	S	S	S
70	36.9	28.2	2.9[4]	2.9	29.1	11.4	9.0	10.5	S	S	S
71	41.5	27.9	0.4	0.4	29.9	5.3	3.2	4.3	A	A	S
72	31.2	24.8	8.3	8.3	27.5	1.2	0.7	1.5	A	A	A
73	44.7	30.1	2.9	2.9	19.4	3.6	2.3	3.8	A	A	A
74	9.9	54.5	3.0	3.0	29.7	3.5	2.0	3.1	A	A	A
75	52.1	10.4	3.1	3.1	31.3	2.5	1.8	2.9	A	A	A

[1] 基于三异丁基甲硼烷和1,6-六亚甲基二胺(氮原子：硼原子之比＝1：1)的配合物

[2] 丙烯酸

[3] 基于三正丁基甲硼烷和1,6-六亚甲基二按(氮原子：硼原子之比＝1：1)的配合物

[4] 氮原子：硼原子之比＝2：1

实施例 55—59 说明了当改变甲基丙烯酸甲酯单体，丙烯酸丁酯单体，甲基丙烯酸和聚甲基丙烯酸甲酯增稠剂的相对量时，对聚乙烯，聚四氟乙烯和聚氯乙烯的粘合性的影响。实施例 60—64 作了类似的比较，也改变了配合物的量。

实施例 65—70 说明了改变有机硼烷胺配合物，酸和增稠剂获得的结果。在实施例 65 中，有机硼烷胺配合物是基于氮原子与硼原子之比为 1:1 的三异丁基甲硼烷和 1,6-六亚甲基二胺。在实施例 66 中，酸为丙烯酸。实施例 67 和 68 使用来自不同来源的聚甲基丙烯酸甲酯增稠剂。

实施例 69 使用基于三正丁基甲硼烷和 1,6-六亚甲基二胺(氮原子与硼原子之比＝1:1)的烷基甲硼烷胺配合物。实施例 70 的有机硼烷胺配合物是基于氮原子与硼原子之比为 2:1 的三丙基甲硼烷和 1,6-六亚甲基二胺。

实施例 71 和 72 说明了在粘合剂组合物中含太少或太多配合物和太少或太多酸的效果。实施例 73 证实了当使用不充足的增稠剂时所获得的差的粘合性。因此实施例 73 的粘合剂组合物的粘度太低并且过早地开始氧化。实施例 73 与存在附加的有机硼烷以克服过早氧化的实施例 15 相反。实施例 74 证实了较少量甲基丙烯酸酯单体和较大量丙烯酸酯单体的使用。实施例 75 说明了相对关系。

从上述实施例可见，本发明特别可取的可聚合组合物包含，以组合物的总重量为基准计，约 10—55wt.%的丙烯酸烷基酯(较好地为丙烯酸丁酯)，约 10—50wt.%的甲基丙烯酸烷基酯(较好地为甲基丙烯酸甲酯)，约 0.5—7wt.%的有机硼烷胺配合物(较好地为三丙基甲硼烷-1,6-六亚甲基二胺配合物)，约 0.5—5wt.%的酸(较好地为丙烯酸或甲基丙烯酸)和约 25—40wt.%的增稠剂(较好地为聚甲基丙烯酸甲酯)。

实施例 76—98

实施例 76—98 例举了使用本发明聚合引发剂体系的另一种较好的方式。在这些实施例中，用含在有机溶剂中的有机硼烷胺配合物的底漆对待粘合的基材进行预处理(例如喷涂或刷涂)。一旦施加后，底漆溶剂蒸发，随后施加可聚合的丙烯酸粘合剂组合物。然后铺平基材，使之固化 24—48 小时，而后按上述 GOST 14759—69 的方法进行重叠剪切强度的试验。将这些使用聚乙烯(PE)，聚氯乙烯(PVC)和聚四氟乙烯(PTFE)基材(各基材粘合至相同材料的第二基材上)的试验结果列于下表 4 中。“暴露时间”是指底漆施加在基材上之后和粘合剂施加之前底漆暴露在空气中的时间。

更具体地，除非下面另有说明外，有机硼烷胺配合物为基于氮原子与硼原子

之比(N:B)为 1:1 的三丙基甲硼烷和 1,6-六亚甲基二胺;配合物溶于戊烷(溶剂)成 10%的溶液;可聚合的粘合剂包含 39wt.%的甲基丙烯酸甲酯单体,35wt.%的丙烯酸丁酯单体,1wt.%的甲基丙烯酸和 25wt.%的聚甲基丙烯酸甲酯增稠剂。

表 4

实施例序号	底漆组合物备注	暴露时间(分)	剪切强度(MPa)		
			PE	PVC	PTFE
76	5%溶液	10	9.4	8.2	8.2
77	8%溶液	10	10.1	8.8	9.5
78	无备注	10	10.2	8.2	9.4
79	12%溶液	10	10.3	8.7	9.6
80	无备注	30	12.1	9.1	9.6
81	无备注	60	11.3	8.8	9.5
82	无备注	120	10.8	8.9	9.4
83	无备注	180	10.5	8.7	9.8
84	无备注	360	9.8	8.5	8.5
85	无备注	420	9.7	8.6	8.3
86	无备注	480	5.7	5.3	4.3
87	N:B=2.5:1	20	9.8	8.5	8.4
88	N:B=2:1	20	10.1	8.2	8.7
89	N:B=1.3:1	20	10.5	8.8	9.1
90	N:B=0.9:1	20	9.7	8.4	8.9
91	配合物使用三异丁基甲硼烷和 1,6-六亚甲基二胺	20	11.3	8.9	9.5

92	配合物使用三异丁基甲硼烷和1,6-六亚甲基二胺 N:B=2:1	20	10.3	8.0	8.5
93	己烷溶剂	20	11.5	8.9	9.1
94	石油醚溶剂	20	11.3	8.7	9.0
95	石油溶剂	20	11.1	8.6	9.2
96	苯溶剂	20	10.9	8.4	9.5
97	甲苯溶剂	20	11.0	8.5	8.7
98	乙酸丁酯溶剂	20	10.7	8.3	8.4

实施例76—79例举了可将浓度为约5%—12%的底漆溶液用于本发明。实施例78和80—86指出了一旦施加了底漆，可将上了底漆的基材暴露在空气中达至少7小时，而不会对随后粘合体的强度产生不利的影响。在实施例78和87—90中，有机硼烷胺配合物中的氮原子与硼原子之比在0.9:1—2.5:1的范围内变化，而不会对粘合产生不利的影响。

实施例91和92指出有用的有机硼烷胺配合物可由三异丁基甲硼烷和1,6-六亚甲基二胺制得。实施例93—98例举了大量的可用于制备本发明底漆组合物的有用的有机溶剂。

实施例99—106

实施例99—106进一步例举了本发明底漆的制备和使用。底漆按如实施例76—98(在戊烷中的三丙基甲硼烷和1,6—六亚甲基二胺)中所述的方法进行制备和施用。除了实施例99(N:B=4:1)和实施例100(N:B=0.8:1)外，氮原子与硼原子之比(N:B)为1:1。底漆溶液的浓度，暴露时间，“固化时间”(即在试验前粘合的复合物固化所经历的时间)和重叠剪切强度试验结果(按GOST 14759—69)都列于下表5中。

粘合的复合物按实施例76—98中所述进行制备并使用这些实施例中的粘合剂组合物。

表 5

实施例序号	底漆溶液的浓度(wt.%)	暴露时间(分)	固化时间	剪切强度(MPa)		
				PE	PVC	PTFE
99	10	20	24 小时	2.1	2.3	1.7
100	10	20	24 小时	2.5	2.7	1.9
101	3	20	24 小时	3.2	2.5	1.3
102	15	20	24 小时	5.6	4.9	4.1
103	15	420	60 小时	9.6	8.5	8.4
104	15	420	10 天	9.7	8.4	8.3
105	15	420	30 天	9.8	8.2	8.5
106	15	420	6 月	9.5	8.3	8.6

实施例 99 说明了当氮原子与硼原子之比太高(4:1)时对粘合的影响和实施例 100 说明了该比值太低(0.8:1)时的影响。该比值应在约 1:1—2:1 的范围内，较好地为约 1:1—小于 2:1，更好地为约 1:1—1.5:1，最好地为约 1:1。

实施例 101 说明了由于使用含低浓度有机硼烷胺配合物的底漆所获得的降低的粘合结果。当底漆溶液浓度从 3%(实施例 101)提高到 15%(实施例 102)时，粘合性显著地得到改进。

实施例 103—106 证实了可将本发明的底漆溶液暴露在空气中(施加到基材上之后)达至少 7 小时，而不会对随后制得的粘合体产生不利的影响。甚至在试验前老化 6 个月之后粘合体的剪切强度也不会显著地降低。

实施例 107—110

实施例 107—110 例举了使用含可聚合丙烯酸组合物(也含有机硼烷胺配合物)的底漆所获得的效果。

在实施例 107 和 108 中，如实施例 99—106 中所述，将含在戊烷中的三丙基甲硼烷-1,6-六亚甲基二胺配合物的 10%底漆溶液施加在聚乙烯(PE)，聚氯乙烯(PVC)和聚四氟乙烯(PTFE)基材上。制备含 44.1wt.%甲基丙烯酸甲酯单体，29.4wt.%丙烯酸丁酯单体，3.0wt.%甲基丙烯酸，20wt.%聚甲基丙烯酸甲

酯增稠剂，0.5wt.%三丙基甲硼烷和3.0wt.%三丙基甲硼烷——乙醇胺配合物(N原子:B原子=1:1)的可聚合丙烯酸粘合剂，并使之保存在混和容器中一段在下表6中被称为"存罐期"的时间。然后将丙烯酸粘合剂组合物施加到上过底漆的基材上。在各个实施例中，在底漆已被施加10分钟后施加丙烯酸粘合剂。制备粘合的复合物，固化并按GOST 14759—69进行试验，结果列于下表6中。重叠剪切强度试验结果也列于表6中。

除了不将底漆施加到基材上外，实施例109和110以相同的方式进行制备和试验。

表 6

实施例序号	施加底漆	存罐时间(分)	剪切强度(MPa)		
			PE	PVC	PTFE
107	有	20	10.3	8.7	8.4
108	有	30	10.5	9.1	8.7
109	无	20	1.0	0.8	0.0
110	无	5	10.5	3.2	0.0

实施例107—110说明了使用本发明的底漆可延长也包含聚合引发剂的组合物的使用期。实施例109和110的粘合剂的有用的使用期对聚乙烯和聚氯乙烯来说为5—20分钟，对聚四氟乙烯来说为小于5分钟。然而，对使用底漆来说，使用期可延长至大于30分钟。

实施例111—114

除了使用不同的底漆和不同的粘合剂外，实施例111—114与实施例107—110相类似。除了氮原子与硼原子之比为1.3:1外，这些实施例中的底漆(只在实施例111和112中施加)与实施例107和108中的相似。暴露时间为60分钟。可聚合的丙烯酸粘合剂包含40.8wt.%甲基丙烯酸甲酯单体，27.2wt.%丙烯酸丁酯单体，1.0wt.%甲基丙烯酸，30.0wt.%聚甲基丙烯酸甲酯增稠剂和1.0wt.%三丙基甲硼烷-1,6-六亚甲基二胺配合物(氮原子:硼原子之比=1:1)。按上述实施例107—110中所述制备粘合的复合物并进行试验，结果列于下表7中。

表 7

实施例序号	施加底漆	存罐时间（分）	剪切强度(MPa)		
			PE	PVC	PTFE
111	有	60	10.7	8.4	8.4
112	有	120	10.3	8.1	8.8
113	无	20	0.9	1.2	0.7
114	无	5	12.1	8.8	11.5

由于使用了底漆，这些实施例中的粘合剂组合物的使用期从小于 20 分钟延长到大于 2 小时。

实施例 115 和 116

制备一系列可聚合的丙烯酸单体组合物以评价在制备有机硼烷胺配合物中不同胺的实用性。每个组合物含 19.2wt.%丙烯酸正丁酯，55.3wt.%甲基丙烯酸甲酯，22.4wt.%聚甲基丙烯酸甲酯增稠剂，0.8wt.%甲基丙烯酸和 2.2wt.%的氮原子与硼原子之比为 1:1 的三丙基甲硼烷胺配合物。所用的各种胺以及对聚乙烯(PE)和聚四氟乙烯(PTFE)(24 小时固化)的重叠剪切强度试验结果列于下表 8 中。

表 8

实施例序号	胺	剪切强度(MPa)	
		PE	PTFE
115	苯胺	1.5	0
116	三乙胺	10.9	0

这些实施例不显示对聚四氟乙烯的任何粘合性。而且，当按上述炭化时间和着火时间试验进行试验时有机硼烷胺配合物是引火的，因而它们是非常不合适的。

实施例 117 和 118

制备如下表 9 中所列的两种含甲基丙烯酸酯单体但不含丙烯酸酯单体的可聚合组合物。在各个实施例中，甲基丙烯酸酯单体为甲基丙烯酸甲酯，增稠剂为

聚甲基丙烯酸甲酯，酸为甲基丙烯酸，和有机硼烷胺配合物为基于六亚甲基二胺和三丙基甲硼烷（氮原子与硼原子之比＝1:1）。如表 9 所示，按上所述制备使用聚乙烯和聚四氟乙烯的粘合的复合物，在试验重叠剪切强度之前在环境条件下固化 24 小时。

表 9

实施例序号	甲基丙烯酸甲酯 wt.%	酸 wt.%	有机硼烷胺配合物 wt.%	增稠剂 wt.%	剪切强度(MPa)	
					PE	PTFE
117	52.2	6.6	6.6	34.6	10.7	2.3
118	56.3	3.2	3.2	37.4	0	0

实施例 117 和 118 表明了在只含甲基丙烯酸酯单体的可聚合组合物中，必须使用附加的有机硼烷胺配合物和酸以达到对聚乙烯和聚四氟乙烯的可接受的粘合性。

实施例 119 和 120

实施例 119 和 120 描述了另外的制备本发明底漆的方式。实施例 119 包含 0.5wt.%双（三丁基过氧基）三苯基锑，73.1wt.%甲基丙烯酸甲酯单体和 25.4wt.%丙烯酸丁酯单体。对所得的组合物进行脱气，然后在其中加入 1.0wt.%的三丙基硼。接着用这种组合物给聚四氟乙烯试样上底漆，并粘合到用聚氨酯粘合剂上底漆的类似的试样上。重叠剪切强度（当按如上所述进行试验时）为 6.3MPa。未上底漆的参照实施例不显示出粘合性。由于组合物是脱气的，过氧化物提供氧源。若组合物未经脱气，则大气氧已足够作为氧源而不需要附加的过氧化物。

在实施例 120 中，用一组合物给聚乙烯试样上底漆，所述组合物包含 39wt.%甲基丙烯酸甲酯，25wt.%丙烯酸正丁酯，30wt.%聚甲基丙烯酸甲酯，3wt.%有机硼烷胺配合物（氮原子与硼原子之比为 1:1 的 1,6-六亚甲基二胺和三丙基甲硼烷）和 3wt.%甲基丙烯酸。当粘合 0 到用环氧粘合剂涂覆的类似的基材上时，粘合的复合物显示出的重叠剪切强度（当按上述进行试验时）为 6.0 MPa。未上底漆的参照实施例不显示粘合性。

这种包含丙烯酸单体，有机硼烷和氧源或包含丙烯酸单体，有机硼烷胺配合物和酸的组合物可用于给含氟塑料上底漆以改进随后施加的粘合剂的粘合性。

实施例 121—125

实施例 121—125 显示了氮原子与硼原子之比(N:B)对本发明可聚合丙烯酸组合物性能的影响。制备一系列各种氮原子与硼原子之比(如下表 10 所列)的基于 1,6-六亚甲基二胺和三正丁基甲硼烷的有机硼烷胺配合物。将 0.186g 配合物加入 5g 由 78g 甲基丙烯酸甲酯单体,56g 丙烯酸 2-丁酯单体,60g 中等分子量的聚甲基丙烯酸甲酯增稠剂和 6g 甲基丙烯酸制得的可聚合丙烯酸组合物中。

制备具有 161mm² 重叠面积和 0.15mm 粘合层厚度的基于聚乙烯(PE),聚丙烯(PP)和聚四氟乙烯(PTFE)的粘合的复合物(各个基材粘合到相同材料的基材上),用粘合带和紧固夹箍固定,在环境条件下固化 24 小时。受测基材约为 25mm×100mm×3mm 厚。然后在拉伸试验机上使用 2.5mm/min 的十字头速率对粘合的复合物进行破坏性试验。结果列于下表中,其中列出的值是 3 个样品的平均值。实施例 121 和 122 表明了基材破坏。其余的实施例是粘合破坏的。

表 10

实施例序号	N:B	重叠剪切强度(MPa)		
		PE	PP	PTFE
121	1:1	4.9	4.1	1.9
122	1.5:1	5.3	3.0	1.4
123	2:1	2.4	2.5	0.3
124	3:1	0.3	0.1	0.0
125	4:1	0.3	0.2	0.0

这些实施例表明当使用本发明的可聚合组合物时,可能的令人惊奇和意想不到的对各种低表面能基材的粘合性的改进。

在不偏离所附权利要求书中限定的本发明精神的前体下,在上述说明书范围内所作的各种改变和改进是可能的。