

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[ 51 ] Int. Cl<sup>7</sup>

C09J111/02

C08K 3/38



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97182198.4

[43] 授权公告日 2003 年 3 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1102628C

[22] 申请日 1997.10.21 [21] 申请号 97182198.4

EP0624634A 1994.11.17

[30] 优先权

JP59-230074A 1984.12.24

[32] 1997.5.20 [33] US [31] 60/047,175

审查员 吴红秀

[32] 1997.7.7 [33] US [31] 08/888,715

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

[86] 国际申请 PCT/US97/18937 1997.10.21

代理人 林蕴和

[87] 国际公布 WO98/53019 英 1998.11.26

[85] 进入国家阶段日期 1999.11.18

[71] 专利权人 美国 3M 公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 V·帕特尔 D·W·维尔切

[56] 参考文献

CN1034002A 1989.07.19

CN1072195A 1993.05.19

CN1121523A 1996.05.01

CN1137281A 1996.12.03

权利要求书 2 页 说明书 20 页

[54] 发明名称 快速硬化的聚氯丁二烯接触型粘合剂

[57] 摘要

本发明涉及包括粘合剂组分和硼酸的储存稳定、快速硬化的水性接触型粘合剂组合物。该组合物还包括一种氨基酸，如甘氨酸。组合物对粘合家具工业的诸如泡沫材料的基材特别有用。

- 1.一种包括粘合剂组分和硼酸的储存稳定、快速硬化的水性接触型粘合剂组合物，其中的粘合剂组分包含至少一种聚氯丁二烯，并含有5%重量或更少的丙烯酸酯共聚物。
- 5 2.如权利要求1所述的粘合剂组合物，其特征在于所述组合物的pH约为7-9.5。
- 3.如权利要求1所述的粘合剂组合物，其特征在于所述组合物的pH约为8-8.9。
- 10 4.如权利要求1所述的粘合剂组合物，其特征在于所述组合物的pH约为8.5-8.8。
- 5.如权利要求1所述的粘合剂组合物，其特征在于所述组合物还包括一种氨基酸。
- 6.如权利要求5所述的粘合剂组合物，其特征在于所述氨基酸是甘氨酸。
- 15 7.如权利要求5所述的粘合剂组合物，其特征在于以粘合剂组分的干重量为基准，所述氨基酸的存在量约为1.5-2.5%重量。
- 8.如权利要求5所述的粘合剂组合物，其特征在于以粘合剂组分的干重量为基准，所述氨基酸的存在量约为0.5-5%重量。
- 9.如权利要求1所述的粘合剂组合物，其特征在于以粘合剂组分的干重量为基准，所述硼酸的存在量约为0.1-6%重量。
- 20 10.如权利要求1所述的粘合剂组合物，其特征在于以粘合剂组分的干重量为基准，所述硼酸的存在量约为0.8-1.5%重量。
- 11.如权利要求1所述的粘合剂组合物，其特征在于所述粘合剂组分是至少一种阴离子表面活性剂稳定的聚氯丁二烯分散液或阴离子/非离子表面活性剂稳定的聚氯丁二烯的掺混分散液。
- 25 12.如权利要求1所述的粘合剂组合物，其特征在于所述粘合剂组分包含至少一种聚氯丁二烯和至少一种天然橡胶、合成橡胶、或两种橡胶的混合。
- 13.如权利要求1所述的粘合剂组合物，其特征在于所述粘合剂组分能够通过喷涂法从一个容器施用到基材。
- 30 14.如权利要求1所述的粘合剂组合物，其特征在于所述组合物的固化时间为5秒或更短。
- 15.如权利要求1所述的粘合剂组合物，其特征在于所述组合物在室温下可以

稳定储存至少 6 个月。

16.如权利要求 1 所述的粘合剂组合物，其特征在于所述组合物在室温下可以稳定储存至少 8 个月。

17.如权利要求 1 所述的粘合剂组合物，其特征在于所述组合物的 pH 约为 5 8.5-8.8，以粘合剂组分的干重为基准，硼酸存在量约为 0.8-1.5% 重量。

18.如权利要求 17 所述的粘合剂组合物，其特征在于所述组合物还包括甘氨酸。

19.如权利要求 18 所述的粘合剂组合物，其特征在于以粘合剂组分干重为基准，所述甘氨酸存在量约为 1.5-2.5% 重量。

10 20.如权利要求 19 所述的粘合剂组合物，其特征在于所述组合物在室温下可以稳定储存至少 6 个月。

21.如权利要求 19 所述的粘合剂组合物，其特征在于所述组合物在室温下可以稳定储存至少 8 个月。

15 22.如权利要求 21 所述的粘合剂组合物，其特征在于所述粘合剂组分包含至少一种聚氯丁二烯和至少一种天然橡胶、合成橡胶、或两种橡胶的混合。

23.如权利要求 19 所述的粘合剂组合物，其特征在于所述粘合剂组分包含至少一种聚氯丁二烯和至少一种天然橡胶、合成橡胶、或两种橡胶的混合。

24.如权利要求 1 所述的粘合剂组合物，其特征在于所述硼酸是就地生成的。

25.如权利要求 1 所述的粘合剂组合物，其特征在于所述组合物包括粘合剂组分和硼酸的储存稳定、快速硬化的水性接触型粘合剂组合物，其中的粘合剂组分包含至少一种聚氯丁二烯，并且含有 3% 重量或更少的丙烯酸酯。

26.一种基材，涂布了如权利要求 1 所述的粘合剂组合物。

27.一种喷涂装置，含有如权利要求 1 所述的粘合剂组合物。

## 快速硬化的聚氯丁二烯接触型粘合剂

5

### 发明领域

本发明涉及粘合剂组合物。尤其是对家具工业有用的水基接触型粘合剂组合物。

### 发明背景

10 在家具工业以及相关工业中，必须粘合各种基材，包括木材；金属，如冷轧钢和铝；织物；纸；泡沫材料；塑料，如聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)；玻璃纤维；和可用于构成高压层叠物，例如厨房的工作台面(counter tops)的材料。过去，泡沫材料和家具生产一直使用可溶解或分散于有机溶剂(如氯化溶剂和低闪点有机溶剂)的一份式接触型粘合剂为主。这样的一份式接触型粘合剂使用单一来源(即容器)就可以方便地施用。然而，近来为了环境、健康和安全的原因，要求从有机溶剂基的粘合剂组合物转向水基或可水分散的粘合剂组合物。

许多接触型粘合剂的施用要求在有待接触的基材上施用粘合剂，并和涂布的基材压在一起后，粘合剂本身立刻迅速粘合。即粘合剂发生自动粘合且形成的半固化膜有足够的强度与基材固定在一起，并能抵抗可能引起破損的新鲜粘合剂层上的后续力。这类能在粘合后立刻提供所要求的快速强度性能的粘合剂被称作“快速硬化”粘合剂。可用指压粘合试验，来确定一种粘合剂是否是快速硬化粘合剂。通常使用快速干燥的有机溶剂作为快速硬化接触型粘合剂的载体，因为它们的形成快速干燥薄膜的性能有利于固化时间缩短，且涂布表面配合并压在一起后能使粘合部分很快固定在一起。

为满足消费者的需要，要求有利于粘合剂快速固化的水基接触型粘合剂。曾试图将它们制成一组分式的粘合剂供应，然而，它们只在很缓慢的程度上被工业认可，因为它们需要比常规有机溶剂基粘合剂更长的固化时间，其达到强度的速度又相当慢。为克服这些缺陷，一直在研究两份式(从两个分开的容器共同喷涂)可水分散的粘合剂体系，已证实可以在喷涂的数秒内达到高粘合强度。粘合剂组合物是这两份体系中的一个组分，所用的第二组分通常是预定比例的外部施促凝结剂，如柠檬酸、乳酸、乙酸或硫酸锌。然而这样的两份式粘合剂体系仍不能充

分满足需要。共喷涂设备成本高，设备需要保养，而且必须在施用期间控制两份(促凝剂和粘合剂组合物)的比例。因此，需要一份式水基快速硬化的接触型粘合剂。

聚氯丁二烯一直被用作水基粘合剂。例如，可参阅 Pole 等(美国专利 5 4,240,860)，其中有基本无溶剂的水基粘合剂组合物，该组合物包括 2-氯丁二烯。该组合物被乳化剂所稳定，乳化剂与锌或镉离子形成不溶于水的化合物。该粘合制剂的 pH 宜大于 9.5，10.3-11.5 更好。还可参阅 Gerlach(“用于水基接触型粘合剂的聚氯丁二烯-不衰的产品”，Advances in Adhesives & Sealants Technology, Paper 14)，其中建议聚氯丁二烯作为潜在的水基粘合剂。Gerlach 提出聚氯丁二烯还可以和丙烯酸酯分散剂掺混。丙烯酸酯分散液“提供一些最初粘性和加速凝固的失稳作用”(见 Gerlach, p.10)。

聚氯丁二烯还一直用于粘合发泡材料。参阅 Simmler 等(欧洲专利 0 624 634 A1)，其中，聚氯二丁烯以和丙烯酸酸性酯的共聚物被使用。硼酸可混入该共聚物一份式的可喷涂分散液中。然而，发现许多使用聚氯丁二烯的一份式粘合剂组合物的一个问题是组合物的储存期限短。长期储存后，组合物凝固，使施用出现问题，尤其是喷涂时。当组合物在升高的温度下储存时这一问题更加突出。

一直无法能获得快速硬化而不降低储存稳定性的接触型粘合剂。目前，一直未能在一份式体系的相同粘合剂组合物中获得令人满意的短固化时间和储存稳定性。问题是获得了快速的粘合剂组合物，必须寻找某种或某些添加剂，使制得的粘合剂组合物被敏化和不稳定到足以使胶体聚合物体系在施用中立刻“破裂”，并形成高强度薄膜，但不致使组合物不稳定到在储存期间和施用前会凝固的程度。这样的添加剂有时称为内施凝固剂。用于敏化阴离子稳定的乳胶混合物和改善其施用时破裂能力的添加剂常常是酸性的。例如，Carl, J. C.(“流体性能，”Neoprene Latex: Principles of Compounding and Processing, E. I. DuPont de Nemours & Co., p. 18 (1962))讨论了使用作为氨基酸的氨基乙酸，有控制地使含阴离子表面活性剂的乳胶掺混物不稳定。氨基乙酸的作用是通过降低该体系的 pH 来使该掺混物不稳定。

经常需要特别考虑聚氯丁二烯体系。例如，可用稳定剂制备聚氯丁二烯分散液，使聚氯丁二烯与其载体相容。参阅 Carl, J. C.(“流体性能，”Neoprene Latex: Principles of Compounding and Processing, E. I. DuPont de Nemours & Co., p. 18 (1962))，其中讨论了合适的稳定剂。在该粘合剂体系中还可以加入强碱组分，如氢氧化钾，通过提高体系的 pH，来使掺混物在储存期间稳定(即提供储存稳定

性)。它们还可以中和及防止形成盐酸，因为在长期以乳胶储存期间，聚氯丁二烯分子中的部分氯通常会从聚合物脱落。通常购得的聚氯丁二烯分散液的 pH 一般可高达 12-13。

也一直难以要找到能满足用于快速硬化的接触型粘合剂的聚氯丁二烯组合物。这种应用的一个例子是制造用于家具的泡沫橡胶垫子中形成夹紧粘合。夹紧粘合或刀口粘合比形成指压粘合需要更大的装配强度。因此，快速硬化接触型粘合剂对这类高要求用途来说更为重要。

因此，需要能以一组分形式得到的水基聚氯丁二烯接触型粘合剂。这类接触型粘合剂必须是储存稳定，还能够快速硬化。还要求这类接触型粘合剂能在高要求用途中短时间内达到足够强度。

### 本发明概述

根据本发明，提供了储存稳定、快速硬化的水性粘合剂组合物，该组合物包括一种粘合剂组分和硼酸。硼酸可用作内施凝固剂，可以溶液形式加入，或就地产生。以总的粘合剂组分干重为基准，硼酸存在量约为 0.1-6 % (重量)为宜，更好的约为 0.8-1.5 % (重量)。

粘合剂组分包含至少一种聚氯丁二烯。粘合剂组分还可任选包含聚氯丁二烯和天然橡胶、合成橡胶、或它们的组合(combination)的混合物。有许多聚氯丁二烯可购得。例如，粘合剂组分可以是至少一种阴离子表面活性剂稳定的聚氯丁二烯分散液或阴离子/非离子表面活性剂稳定的聚氯丁二烯掺混物的分散液。粘合剂组分基本上没有丙烯酸酯。“基本上没有”指该组分含有 5 % (重量)或更少的丙烯酸酯。该组分以含有 3 % (重量)或更少丙烯酸酯为宜，1 % (重量)或更少丙烯酸酯更好。

组合物还可以含有氨基酸作为内施凝固剂，例如氨基酸，以总粘合剂组分的干重为基准，其量约为 0.5-5 % (重量)为宜，约 1.5-2.5 % (重量)更好。

加入硼酸能降低聚氯丁二烯粘合剂组合物的 pH，同时能保持优良的储存期限。“储存期限”指直至水性组合物基本上发生凝固、冻凝、凝结、分离、沉降或形成不易混合或不易分散的层，而不能通过喷涂法以均相、均匀的液体掺混物施用的时间。即具有优良储存期限的组合物是储存稳定的。“储存稳定”指水性组合物在室温(25 °C，S.T.P.)储存时具有四个月以上的储存期限。较好的水性组合物在室温下储存时其储存期限大于 6 个月，更好的大于 8 个月。

本文中“快速硬化”指一种粘合剂组合物施用到需粘合的基材后在约小于 10

分钟内施加指压时(即指压粘合)能达到足以形成粘合的强度。较好的快速硬化接触型粘合剂在施用后约 5 分钟或更少时间内就可达到指压粘合。对有些应用，特别是在家具工业粘合泡沫材料时，快速硬化接触型粘合剂应在施用后 90 秒或更少时间内达到指压粘合为宜。

5 由于组合物的低 pH 值，组合物可快速硬化。组合物的 pH 值范围约为 7-9.5 为宜，较好的约为 7.5-9，更好的约为 8.0-8.9，最好约为 8.5-8.8。

储存稳定、快速硬化的水性接触型粘合剂的组合非常有利。组合物为一份式甚至更好。即，本发明的组合物能方便施用，如通过从一个容器喷涂。因此，这样的组合物可以一个容器提供。然后可以方便地施用到基材。

10

#### 优选实施方案的详细描述

本发明的水基粘合剂组合物包括分散液形式的聚丁二烯。因此，该分散液含有至少一种粘合剂组分和水性载体。“水性”指载体主要是水。然而，可以存在有机溶剂，只要它们基本上无损于组合物的储存稳定性。如那些存在于添加剂和可购得的组分中的伴随的溶剂也可以存在。然而，“水性”指 100 % 的水载体为宜。

本文中聚氯丁二烯指氯丁二烯(2-氯-1,3-丁二烯)的均聚物或共聚物。用于共聚物的共聚单体包括很多种化合物，如苯乙烯、乙烯基甲苯、2,3-二氯丁二烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、和衍生物，如甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯和丙烯腈。

20 本发明的粘合剂组分至少包括聚氯丁二烯。聚氯丁二烯一般以水性分散液，如乳胶或乳状液购得。虽然很宽范围的分散液都是合适的，但通常可购得的有用分散液的固体含量一般约为 30-65 % (重量)，更普通的约为 45-60 % (重量)，较好的约为 40 至 50 或 60 % (重量)。分散液的颗粒粒径一般在约 0.1-0.4 微米范围，取决于具体分级。

25 通常要稳定聚氯丁二烯分散液，以防止分散液在储存期间凝固。稳定化指提高 pH 值来防止由于 pH 下降的凝固。当 pH 下降至 10 或更低时，有凝固倾向。储存期间 pH 会逐渐下降。所以，如上所述，通常市售的聚氯丁二烯分散液常常包括一种强碱，如氢氧化钾，使 pH 约为 10-13，通常约为 12-13。

30 可以使用任何合适的稳定剂。例如，可加入表面活性剂来稳定分散液，通常是阴离子表面活性剂或非离子型表面活性剂。因此，称作阴离子稳定的聚氯丁二烯的分散液是通过阴离子表面活性剂稳定的聚氯丁二烯分散液。然而对本发明组合物优选阴离子表面活性剂稳定的聚氯丁二烯分散液或阴离子/非离子型表面活

性剂稳定的聚氯丁二烯分散液。

合适的阴离子表面活性剂稳定的聚氯丁二烯分散液包括可从 DuPont Dow Elastomers 以下列商品名购得的那些产品： LATEX 750(“750”); AQUASTIK GRADES AQS2920、AQS2540、AQS2126 和 AQS9426(“2920”、“2540”、“2126”和“9426”)。另一种合适的阴离子表面活性剂稳定的聚氯丁二烯分散液是可从 Bayer 购得的 DIEPERCOLL C74(“C74”)。合适的阴离子/非离子型表面活性剂稳定的聚氯丁二烯掺混物可从 Bayer 以 DIEPERCOLL C84(“C84”)购得。合适的溶胶聚合物聚氯丁二烯分散液是可从 DuPont Dow Elastomers 购到的 LATEX 735(“735”)。

有很多种类型的聚氯丁二烯可购得，从低结晶度到高结晶度，从低度凝胶到中等或高度凝胶。所使用的聚氯丁二烯的类型会影响组合物获得快速硬化时间和其他产生粘合的性能的能力。在下面的实施例中可以看到选择聚氯丁二烯的作用。

除了聚氯丁二烯外，粘合剂组分还含有天然橡胶、另一种合成橡胶，或它们的组合。这样的天然橡胶和合成橡胶较好的有源自诸如丁二烯单元的不饱和链，或有源自 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> 共轭二烯的单元，如苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯。天然橡胶通常以改性通用乳胶购得。例如，可以 MEGAPOLY 乳胶、MG 49 和 MG 30(甲基丙烯酸甲酯接枝的橡胶乳胶，可从 H.A.Astlett and Co., Inc. 购得)购得的改性乳胶。其它的合成橡胶包括丁二烯、异戊二烯、或二甲基丁二烯均聚物。其它有用的合成橡胶包括丁二烯和苯乙烯的共聚物、异戊二烯和苯乙烯共聚物、丁二烯和二甲基丁二烯共聚物、丁二烯和丙烯腈共聚物、异戊二烯和丙烯腈共聚物、二甲基丁二烯和苯乙烯共聚物、丁二烯和乙烯基甲苯共聚物、或异戊二烯和乙烯基甲苯共聚物。可购得的合适的合成橡胶是 ROVENE 8329(改性的丁苯橡胶乳胶乳状液，可从 Mallard Creek 得到)。

粘合剂组分以基本上没有丙烯酸酯为宜。“基本上没有”指组分仅含有 5 % (重量)或更少的丙烯酸酯。组分宜含有 3 % (重量)或更少的丙烯酸酯，1 % (重量)或更少的丙烯酸酯更好。

一种以上的聚氯丁二烯可以掺混在一起形成粘合剂组分。粘合剂组分还可以是聚氯丁二烯和天然橡胶和/或其它合成橡胶的掺混物。可以进行掺混，只要不明显损害组合物的生效性(aggressiveness)或最初粘合强度。如果粘合剂组分是聚氯丁二烯和天然橡胶的掺混物，以总粘合剂组分的干重为基准，橡胶量范围宜约为 10-90 %，约 30-60 % 更好。

在水性分散液中加入硼酸作为内施凝固剂，以制得一份式接触型粘合剂。加入硼酸可以降低聚氯丁二烯粘合剂组合物的 pH，同时保持优良的储存期限。

“储存期限”是指一段时期，过了此时期后，水性组合物基本上凝固、冻凝、凝结、分离、沉降或形成不易混合或不易分散的层，而不能通过喷涂法以均相、  
5 均匀的液体掺混物被施用。即具有优良储存期限的组合物是储存稳定的。

“储存稳定”指水性组合物在室温(25 °C, S.T.P.)储存时具有四个月以上的储存期限。较好的是，水性组合物在室温下储存时其储存期限大于 6 个月，更好是大于 8 个月。在升高的温度即 50 °C 下储存时，较好的组合物可稳定储存至少 24 小时，更好是至少 1 周，最好是至少 2-4 周或更长。

10 降低 pH 可以使组合物在施用中很快“破裂”，提供快速硬化的粘合剂。本文中“快速硬化”指施用后在施加指压(即指压粘合)约小于 10 分钟内能达到足以形成粘合的强度。较好的快速硬化接触型粘合剂在施用后约 5 分钟或更短时间内就可达到指压粘合。对有些应用，特别是在家具工业粘合泡沫材料时，快速硬化接触型粘合剂应在施用后 90 秒或更少时间内达到指压粘合为宜。

15 以前，认为聚氯丁二烯组合物的 pH 约低于 9.5，特别是约低于 9，该组合物会丧失储存稳定性。根据本发明，粘合剂组合物的 pH 值范围约为 7-9.5 为宜，较好的约为 7.5-9，更好的约为 8.0-8.9，最好约为 8.5-8.8。以前一直未能达到提供本发明这样的储存稳定的低 pH 组合物能力。低 pH 可以使组合物按照使用者的要求快速硬化。

20 硼酸通常以粉末状得到。United State Chemical Corporation (Boron, CA)、North American Chemical Corporation (Trona, CA) 和 Technic, Inc. (Cranston, RI) 是少数几个硼酸供应商。尽管硼酸通常是指原硼酸，但是任何形式的硼酸如偏硼酸都是合适的。较好的硼酸其纯度至少为 99 %。

25 硼酸宜以高达约 5 % (重量)的水溶液(室温测定时)加入水性聚氯丁二烯分散液。然而，也可以就地生产硼酸。例如，可通过水解硼酸酐或硼酸酯，如三甲氧基硼烷和三乙氧基硼烷来产生硼酸。在配制本发明组合物时，硼酸宜以溶液形式加入，以避免使聚氯丁二烯分散液不稳定。以总粘合剂组分干重为基准，硼酸用量约为 0.1-6 % (重量) 为宜，较好的约为 0.8-1.5 % (重量)。通常按照每 100 份的份  
30 数(phr)计，硼酸加入量约为总粘合剂组分干重的 0.5-2.5phr，较好的约为 0.75-1.25。因此，总粘合剂组分与硼酸的重量比值一般在约 200:1 至 40:1 范围，较好在约 133:1 至 80:1 范围。

较好的组合物还含有一种氨基酸。合适的氨基酸是水溶性的低分子量氨基

酸，如甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸、赖氨酸、异亮氨酸和亮氨酸。优选甘氨酸，因为它在水中的溶解度相对较高，成本相对较低。甘氨酸易购得，如可从 Hampshire Chemical Company 购得。工业级或食品级纯度就可满足需要。氨基酸宜以溶液形式使用，其浓度约为 5-25 % (重量)，较好的约为 5-20 % (重量)，更好的约为 10-18 % (重量)，尤其如果使用的氨基酸是甘氨酸。如果使用氨基酸，组合物中加入的氨基酸量，以总粘合剂组分的干重为基准，可以在约 0.5-5 % (重量)范围内变化，较好的约为 1.5-2.5 % (重量)。按照每 100 份的份数计，以总粘合剂组分的干重为基准，较好的约为 1.5-2.5phr。

可用于组合物的其它任选添加剂包括增粘剂、抗氧化剂、酸受体、粘度调节剂或增稠剂、表面活性剂、稳定剂、颜料、填料和防腐剂。

如果使用增粘剂，以总粘合剂组分的干重为基准，其用量可高达约 50 % (重量)，约 30 % (重量)较好，更好的约为 5-20 % (重量)。总粘合剂干重量的约 25-60phr 也是合适的。与聚氯丁二烯一起使用的合适的增粘剂包括松香酸、松香酯、萜烯酚醛树脂、烃树脂和香豆酮树脂。增粘剂的种类和用量会影响各种性能，如可接触性、粘合范围、粘合强度、耐热性和比粘合。增粘剂一般以水性分散液形式使用。市售的合适增粘剂包括 TACOLYN 5001 和 5002(基于低分子量热塑性树脂的水性分散液，55 % 固体合成树脂，可从 Hercules Inc. 购得)、SE 1055(松香酯水性分散液，可从 Hercules Inc. 购得)、ESCOREZ 9271(脂族烃树脂乳状液，可从 Exxon 购得)、DERMULSENE 82、DERMULSENE 92、DERMULSENE DT 或 DERMULSENE DT50(改性萜烯酚醛树脂的水性分散液，可从 DRT 购得)和 AQUATAK 4188(改性松香酯，可从 Arizona Chemical Company 购得)。

可通过氧化或紫外线辐照使聚氯丁二烯降解。聚氯丁二烯的降解导致不希望的盐酸释放。这样的降解由于存在酸而引起粘合层软化，并使基材松软，基材因此而变弱。组合物中可加入抗氧化剂，以防止这样的降解。因此，宜加入抗氧化剂来防止聚氯丁二烯的氧化降解。合适的抗氧化剂是位阻酚的分散液，如 SANTOWHITE 或 WINGSTAYL(均可从 Akron Dispersions Inc. 得到)，或如果褪色并不重要，还可以使用胺类抗氧化剂。OCTOLITE 640(可从 Tiarco Chemical 得到)也是合适的，它是 50:50(重量)的聚合的位阻酚和硫代酯的 55 % 乳状液。通常，以总粘合剂组分的干重为基准，加入约 1-2phr 的抗氧化剂。

为使降解的影响降至最小，组合物中还可以加入酸受体。宜加入酸受体来中和释放的盐酸。典型的酸受体是氧化锌分散液。水性环氧树脂也是合适的，如 EPI-REZ 3579、EPI-REZ 3515 和 EPI-REZ 5003(可从 Shell Chemieal Company 得

到)。通常,以总粘合剂组分的干重为基准,加入约 1-6phr 的酸受体。氧化锌分散液还可按 OCTOCURE 462 和 803 从 Tiarco Chemical 得到。

可以加入粘度改进剂使组合物增稠。合适的增稠剂包括疏水改性的碱溶丙烯酸化合物,如 ACRYSOL RM5 和 ACRYSOL ASE 95(可从 Rohm and Haas Company 得到)、疏水改性的氨基甲酸酯,如 NOPCO DSX 1550(可从 Henkel Canada Ltd. 购得)、和源自纤维素、纤维素醚和羧甲基纤维素的非离子型水溶性聚合物,如 NATROSOL 250(羟基乙基纤维素,由 Hercules 提供)、或无机增稠剂,如热解法氧化硅。增稠剂的正常用量可高达总粘合剂组分干重的约 1 % (重量)。

未掺混的聚氯丁二烯乳胶一般具有优良的机械和储存稳定性,但是组合物可能需要加入表面活性剂、湿润剂或稳定剂。表面活性剂,如 MODICAL S(碘化脂肪产品,可从 Henkel Corp. 得到)、EMULVIN W(芳族聚二醇醚,可从 Bayer Corporation 得到)和 DARVAN WAQ(月桂基硫酸钠,可从 R.T. Vanderbilt Corporation Inc. 得到)都是合适的。通常,可加入高达总粘合剂组分的干重的约 2phr。

可以加入颜料使组合物着色。合适的颜料可以粉末(它们是可水分散)或水性分散液购得。一些合适的颜料包括酞青绿和蓝色颜料分散液(均可从 Engelhard Corporatiopn 得到)和炭黑水性分散液(可从 Technical Industries Inc. 购得)。通常,可加入高达总粘合剂组分的干重的约 0.2phr 的颜料。

可加入防腐剂,如抗微生物剂,防止细菌或真菌引起的问题。合适的防腐剂包括 TROYSAN 586(可从 Troy Corp. 购得)和 VANCIDE 51(可从 RT Vanderbilt 得到)。通常,可加入组合物总湿重量的约 500ppm-1500ppm 的这类化合物。

在室温下将组分混合在一起即可制得水性接触型粘合剂组合物。通常使用低剪切混合设备。硼酸、氨基酸(如果有)和其它添加剂(如果有)以水溶液加入为宜,如果可购得。

制备粘合剂制剂时,不必对使用的聚氯丁二烯,或对存在的任何其它粘合剂组分进行任何预先的 pH 调节。合适的天然橡胶和合成橡胶具有高的 pH 值,因此它们和聚氯丁二烯相容。pH 在约 9.5-13 范围的粘合剂组分一般能和聚氯丁二烯乳胶相容,因此有利于配制。

当要求使用组合物时,待粘合的两个表面都要涂布粘合剂组合物,并至少以轻微手压(如在指压粘合试验中所使用的)使它们接触。可通过任何合适的方法将组合物施用到表面,如刷涂、喷涂、或辊涂。通过喷涂将组合物施用在表面较为方便。与普通的两份式体系不同,本发明一份式接触型粘合剂能够从一个容器喷

涂，不需要昂贵的设备和监控两个组分的比例。通常覆盖度约为 1-10 克(干重)/英尺<sup>2</sup> 表面，较好的约为 4-6 克(干重)/英尺<sup>2</sup> 待粘表面。合适的喷涂设备包括手动喷涂器和自动喷涂器。合适的手动喷涂器包括 BINKS 2001 SS(可从 Binks 购得)、BINKS HVLP MACH 1(可从 Binks 购得)、DEVILBISS MSA-503(可从 De Vilbiss 购得)、GRAYCO 800N(可从 Grayco 购得)和 HVLP GRAYCO OPTIMIZER(可从 Grayco 购得)。合适的自动喷涂器包括 BINKS 61(可从 Binks 购得)、DEVILBISS AGX-4303(可从 De Vilbiss 购得)、GRAYCO A800N(可从 Grayco 购得)和 BINKS HVLPP MACH 1(可从 Binks 购得)。

较好的组合物是低压粘性组合物。即，施用后，在组合物开放时间内仅需轻微压力就可达到高的初始粘合强度，如指压粘合试验和低压粘性试验所说明的。例如，在低压粘性试验中，组合物只需要小于约 0.132 磅/英寸<sup>2</sup> 的压力，更好的需要小于约 0.08 磅/英寸<sup>2</sup> 的压力。较好的仅需要短暂施加这样的压力，例如约 1 秒，更好的需要约半秒。

本发明的粘合剂组合物可用于为各种基材提供接触型粘合剂。粘合在一起的材料可以是相同组成的或不同组成的。合适的基材包括木材；金属，如冷轧钢、镀锌钢(glavanized steel)和铝；织物；纸；泡沫材料；塑料，如聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)；玻璃纤维；和可用于构成高压层叠物的材料，例如厨房工作台面。

20

## 实施例

由下面的实施例进一步说明本发明，这些实施例仅说明了实施本发明中的具体模式，不构成对本发明范围的限制。

除非特别指出，所有的百分数为干重量基，用于粘合剂组合物的那些百分数均以总粘合剂组分的干重量计。除非特别指出，每 100 份的份数(phr)也是对每 100 份的总粘合剂组分干重量的份数。表中的划线表示没有测得值或不存在组分。除非特别指出，硼酸的加入形式为 5 % 的水溶液，甘氨酸以 18 % 水溶液形式加入。

## 试验方法

### 室温稳定性(RT 稳定性)

制得制剂后，在室温下(25 °C S.T.P.)静置。如果组合物具有至少是稳定性试验的时间长度的储存期限(即，组合物基本上没有凝固、冻凝、凝结、分离、沉降或形成不易混合或不易分散的层，而不能通过喷涂法以均相、均匀的液体掺混物被

施用), 样品被认为是稳定的。这样的稳定性在表格中以“是”表示。除非特别指出, 在样品仅静置 24 小时后测得稳定性。

#### 50°C 热老化

5 该试验旨在通过使特定的组合物经受升高的温度, 给出其长期稳定性指标。水性制剂置于 50°C 烘箱, 以有规则的间隔(通常以天计)观察是否凝固(不易通过喷涂而被施用)。如果观察到凝固, 前次观察的时间记为“50°C 热老化”值。如果在观察到凝固之前试验中断, 则该值记为“大于”。例如, “>14 天”表示制剂在 14 天后试验中断时没有凝固。

10

#### F 粘合

15 “F 粘合”对应于固化时间。将 1.27 厘米(1/2 英寸)厚的高负荷泡沫(购自 Custom Foam of Kitchener, Ontario, Canada, 编号为 2080, 其密度为 19.2 千克/米<sup>3</sup> (1.2 磅/英尺<sup>3</sup>) )切出 2.54×7.62 厘米(1×3 英寸)的条。依次并排放置, 并涂布上待试验的组合物, 使这些条各自同时接受相同的涂层。在约 5-15 秒的间隔内, 将条逐一对折, 使涂布粘合剂表面接触。记录第一个达到成功粘合(即不施加任何外加压力下两个表面拉不开)所经过的时间。指压粘合时间以秒计。

#### P 粘合

20 “P 粘合”指施用组合物后形成夹紧粘合所需时间。夹紧粘合还称作刀口粘合。取 10.16 厘米(4 英寸)立方体的高负荷泡沫材料样品(购自 Custom Foam of Kitchener, Ontario, Canada, 编号为 2080, 其密度为 19.2 千克/米<sup>3</sup> (1.2 磅/英尺<sup>3</sup>) )。平放该样品, 提供该立方体的顶面。顶面有两对平行相对的边。顶面涂有待测试的粘合剂组合物。使一对相对边对准接触, 将顶面中心部分向内推, 向立方体的 25 中心夹紧, 使涂布的表面本身相互接触。以约每 5-15 秒的间隔重复。当第一次粘合固定时, 该时间记为夹紧粘合时间。该时间以秒计。通常夹紧粘合比一英寸指压粘合有更大的应力。夹紧粘合时间是产生强度的相对速度的指标, 即, “夹紧粘合”时间越小, 产生强度的粘合越快。

30 夹紧粘合的耐热性(P/粘合耐热性)

夹紧粘合耐热性即夹紧粘合至少保持 24 小时闭合的温度。将待试验的组合物通过形成夹紧粘合(如上所述)制成各样品。然后将一个样品置于第一温度(50°C)

的烘箱。如果样品粘合在第一温度能保持完整无损，然后将第二个样品留在第二温度的烘箱中，第二温度比第一温度高 10°C。重复该步骤直到粘合破损或直到使用温度超过 82°C。由粘合松散(即预先粘合的表面分离)观察到粘合破损。组合物没有破损的样品所达到的最高温度记为夹紧粘合耐热性。

5

### 低压粘性

低压粘性是对粘合剂组合物的生效性试验。与指压粘合试验一样，将 1.27 厘米(1/2 英寸)厚的高负荷的泡沫材料(购自 Custom Foam of Kitchener, Ontario, Canada, 编号 2080, 其密度为 19.2 千克/米<sup>3</sup> (1.2 磅/英尺<sup>3</sup>) )切成 2.54×7.62 厘米(1×3 英寸)的条。所有条涂以粘合剂组合物。对低压粘性试验，涂布条后，在组合物的开放时间内，对折该条，使涂布粘合剂的表面相互接触，如指压粘合试验那样。然而，该试验中，仅施加非常轻微的压力(压力为约小于 0.0093 千克/厘米<sup>2</sup>(0.132 磅/英寸<sup>2</sup>)，大于 0.0056 千克/厘米<sup>2</sup>(0.08 磅/英寸<sup>2</sup>))。如果粘合成功，该试验结果在表格中标以“是”。

10 15

### 基材与斜纹织物的 180°剥离

此试验中，比较一种组合物对粘合至斜纹织物的各种基材的粘合效果。使用的斜纹织物是 2.54 厘米(一英寸)宽的棉质斜纹带(可从 Rostrim of Toronto, Ontario, Canada 得到)。比较的基材表面涂布待试验的组合物，斜纹织物表面涂以三次组合物，留出未涂布部分，用于拉伸试验设备中的固定。涂布的表面相互接触形成粘合。该粘合在室温保留 24 小时，然后在 50°C 保留 24 小时，以调节粘合和促进老化。然后将粘合好的基材放入 INSTRON 拉伸试验设备。测定剥离织物(在与粘合层成 180° 的方向以 50 毫米/分钟速度剥离)所需的力。测得的力以牛顿/米宽(磅/英寸宽)(piw)计。

20 25

### 基材与泡沫材料的粘合力

将粘合剂组合物施用在泡沫材料表面以及特定的基材上。泡沫材料是 1.27 厘米(1/2 英寸)厚的高负荷泡沫材料(购自 Custom Foam of Kitchener, Ontario, Canada, 编号 2080, 其密度为 19.2 千克/米<sup>3</sup> (1.2 磅/英尺<sup>3</sup>) )，切成 7.62cm×15.24cm(3×6 英寸)的条。两个涂布的表面接触形成粘合，并由此形成层叠物。24 小时后，通过手工拉开层叠物相邻端来试验粘合强度。如果该粘合比泡沫材料强，粘合失效之前泡沫材料会被撕裂，这样的结果在表中标以“是”。

### 实施例 A

观察各种有硼酸(本发明)和没有硼酸的聚氯丁二烯组合物的稳定性。在四种不同聚氯丁二烯分散液，各为 18 克的样品中加入 2 克 5 % 硼酸溶液。试验的分散液是 LATEX 750 (“750”)、AQUASTIK AQS9426 (“9426”)、DISPERCOLL 5 C74 (“C74”) 和 DISPERCOLL C84 (“C84”)。测得室温稳定性，在表 1 的表头 “RT 稳定性” 下列出。栏内的 “是” 表示样品是稳定的。即没有凝固现象。然后，在同样聚氯丁二烯组合物的各为 17 克的样品中加入 3 克 2.5 % (重量) 的氯化铵溶液，再次测得室温稳定性。凝固或形成固体表示丧失稳定性，在表 1 中标以 “固体”。由表 1 的结果可知，加入氯化铵，一旦 pH 降低到小于 10.5，即丧失稳定性，组合物凝固。尽管并未标出结果，当在样品中加入硫酸二铵或稀盐酸来代替氯化铵时，也观察到类似的稳定性丧失。另一方面，当加入硼酸时，即使 pH 低至 7.62，组合物仍保持稳定。

表 1

实施例	乳胶	5% 硼酸		2.5% 氯化铵	
		pH	RT 稳定性	pH	RT 稳定性
A-1	750	8.0	是	10.5 和更少	固体
A-2	9426	8.3	是	9.5 和更少	固体
A-3	C74	8.4	是	9.2 和更少	固体
A-4	C84	7.6	是	9.0 和更少	固体

15

### 实施例 1A

此实施例比较了不同类型带有三种潜在的内施凝固剂(甘氨酸、硼酸、甘氨酸和硼酸混合物)的聚氯丁二烯分散液的快速硬化活性。用夹紧粘合时间和指压粘合时间值进行比较。使用的聚氯丁二烯的类型列于表 2。首先，使用没有添加剂的市售商品形式的聚氯丁二烯。测定并且记录夹紧粘合时间、指压粘合时间以及 pH 值。然后，在相同类型的聚氯丁二烯中加入 4 克甘氨酸/100 克聚氯丁二烯，再次测得粘合时间和 pH 值。然后每 100 克聚氯丁二烯中加入 1.7 克硼酸，测得粘合时间和 pH。最后，对于相同类型的聚氯丁二烯，每 100 克聚氯丁二烯中加入 1.25 克硼酸和 2 克甘氨酸。再测定粘合时间和 pH 值。结果列于表 2。

由于这些实施例比较了粘合泡沫材料的粘合时间，认为 90 秒以上的粘合时间值不合适。因此，在 90 秒未能粘合的样品记为 “>90”。

由表 2 可知，没有添加剂的聚氯丁二烯的固化时间太长。尽管含甘氨酸的组

合物的一些指压粘合时间较好，但夹紧粘合时间仍太长，不合适。加入硼酸，明显改善了这些值，加入甘氨酸和硼酸的混合物得到了极佳值。

表 2

实施例	聚氯丁二烯	无添加剂		甘氨酸		硼酸		甘氨酸/硼酸	
		pH:9.5-13.0 粘合时间(秒)		pH:8.2-9.2 粘合时间(秒)		pH:8.2-9.1 粘合时间(秒)		pH:8.1-9.3 粘合时间(秒)	
		F 粘合	P 粘合	F 粘合	P 粘合	F 粘合	P 粘合	F 粘合	P 粘合
1A-1	750	>90	>90	90	>90	30	>90	40	>90
1A-2	C74	>90	>90	30	>90	10	>90	10	30
1A-3	2920	>90	>90	90	>90	30	60	35	>90
1A-4	735	>90	>90	>90	>90	10	>90	20	90
1A-5	C84	>90	>90	10	30	10	20	<5	20
1A-6	9426	>90	>90	70	>90	30	60	10	60

5

## 实施例 1B

下面实施例比较了在同样的聚氯丁二烯分散液中，在三种不同 pH(10.5、9.5 和 8.5)下，加入甘氨酸与加入硼酸来代替甘氨酸的 50 °C 热老化稳定性和指压粘合时间。此实施例的目的是比较有硼酸(本发明)与仅有甘氨酸而没有硼酸的组合物。

10 在 DISPERCOLL C84 聚氯丁二烯乳胶的 1000 克样品中加入 15 % 甘氨酸溶液，直到达到要求的 pH。测得指压粘合时间和 50 °C 热老化稳定性。然后，在同样的聚氯丁二烯乳胶的 1000 克样品中加入 4.5 % 硼酸溶液，直到达到要求的 pH。测得指压粘合时间和 50 °C 热老化稳定性。结果列于表 2a。由表 2a 的结果可知，在较低 pH 值，含硼酸组合物的热老化稳定性好得多。

15

表 2a

实施例	甘氨酸			硼酸		
	pH	F 粘合(秒)	50 °C 热老化稳定性	pH	F 粘合(秒)	50 °C 热老化稳定性
1B-1	10.5	>180	>14 天	10.5	>180	>14 天
1B-2	9.5	60	13 天	9.5	5	>14 天
1B-3	8.5	立刻粘合	2 天	8.5	立刻粘合	>14 天

### 实施例 2A

下面实施例比较了含不同增粘剂的组合物。各组合物分别包括每 100 份总粘合剂组分 3 克硼酸(以 5 % 水溶液形式加入)。使用的粘合剂组分是 DISPERCOLL C84。使用的增粘剂是表 3 所示的 SE 1055、DERMULSENE DT (“DT”)、  
5 DERMULSENE DT50 (“DT50”)、TCOLYN 5001 (“TAC 5001”)、TACOLYN 5002 (“TAC 5002”) 和 ESCOREZ 9271。每种增粘剂用两种不同用量：15phr 和 30phr。制成长后，按前面所述测定每个制剂的 pH、低压粘性、粘合时间和室温(RT)稳定性。如表中所示，所有制剂在室温下储存 24 小时后皆是储存稳定的，并具有可接受的低压粘性，5 秒或更少的指压时间。因此，根据本发明它们是特别好的  
10 组合物。结果列于表 3。

表 3

组分/性能	2A-1	2A-2	2A-3	2A-4	2A-5	2A-6	2A-7	2A-8	2A-9	2A-10	2A-11	2A-12
C84	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
5 % 硼酸	3phr											
SE1055	15phr	30phr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DT	-	-	15phr	30phr	-	-	-	-	-	-	-	-
DT50	-	-	-	-	15phr	30phr	-	-	-	-	-	-
TAC5001	-	-	-	-	-	-	15phr	30phr	-	-	-	-
TAC5002	-	-	-	-	-	-	-	-	15phr	30phr	-	-
ESCOREZ 9271	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15phr	30phr
pH	8.2	8.3	8.2	8.2	8.2	8.3	8.2	8.3	8.1	8.2	8.1	8.2
低压粘性	是	是	是	是	是	是	是	是	是	是	是	是
F 粘合(秒)	5 或 更小											
RT 稳定性	是	是	是	是	是	是	是	是	是	是	是	是

### 实施例 2B

制得四种不同的聚氯丁二烯粘合剂组合物，试验指压和夹紧粘合时间。聚氯  
15 丁二烯是 DISPERCOLL C84。每种组合物都包括硼酸和甘氨酸、氧化锌作为酸受体(60 % (重量)的水溶液或水性分散液形式)。OCTOLITE 640 作为抗氧化剂以及

下面 4 种的增粘剂之一： DERMULSENE 92 、 DERMULSENE 85 、 DERMULSENE DT 或 TACOLYN 5001 。各成分量列于表 4 ，以对每 100 聚氯丁二烯的份数(phr)计。如表所示，正如快速硬化粘合剂所要求的，粘合时间都是短的。每种制剂在升高温度下也是稳定的(在 50 ℃ 热老化 21 天)。

5

表 4

实施例	2B-1	2B-2	2B-3	2B-4
氧化锌(phr)	1	1	1	1
18 % 甘氨酸(phr)	2	2	2	2
5 % 硼酸(phr)	1.25	1.25	1.25	1.25
Octolite 640(phr)	0.5	0.5	0.5	0.5
Dermulsene 92(phr)	15	-	-	-
Dermulsene 85(phr)	-	15	-	-
Dermulsene DT(phr)	-	-	15	-
Tacolyn 5001(phr)	-	-	-	15
F 粘合(秒)	<5	<5	10	<5
P 粘合(秒)	20	20	45	20

## 实施例 3

制备 5 种制剂，粘合剂组分是两种不同聚氯丁二烯以 5 个不同重量比的组合。

10 试验的聚氯丁二烯是 DISPERCOLL C74 (“C74”) 的高软化点(即高玻璃化温度)聚氯丁二烯乳胶，和 DISPERCOLL C84 (“C84”) 的低软化点(即玻璃化温度低的)聚氯丁二烯乳胶。使用硼酸和甘氨酸的混合物作为内施凝固剂。还加入 60 % (重量) 水溶液或水性分散液形式的氧化锌作为酸受体。加入 OCTOLITE 640 作为抗氧化剂。然后试验这些制剂的指压粘合时间和夹紧粘合时间、夹紧粘合的耐热性和  
15 pH 。在所示温度下试验每种制剂的夹紧粘合耐热性 28 天。其量和结果列于表 5 。由表 5 可知，粘合时间值均较低，表示固化时间快。再次，结果显示了硼酸/甘氨酸混合物作为内施凝固剂的效用。

表 5

实施例	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5
C74 : C84 之比	9:1	3:1	1:1	1:3	1:9
60 % ZnO(phr)	2	2	2	2	2
18 % 甘氨酸(phr)	2	2	2	2	2
5 % 硼酸(phr)	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
pH	8.50	8.50	8.59	8.64	8.68
F 粘合(秒)	<5	<5	<5	<5	<5
P 粘合(秒)	25	25	20	15	15
夹紧粘合耐热性	80 °C	80 °C	80 °C	70 °C	60 °C

## 实施例 4A

使用硼酸和甘氨酸的混合物作为内施凝固剂制备三种组合物。第一组合物  
5 中，粘合剂组分是 DISPERCOLL C84 (“C84”)。第二和第三组合物中，粘合剂组分  
是 DISPERCOLL C74 和 DISPERCOLL C84 的 1:1(重量比)混合物 (“C74/C84”)。  
加入 OCTOLITE 640 作为抗氧化剂。加入 60 % (重量)水溶液或水性分散液形式的  
氧化锌作为酸受体。加入 TACOLYN 5002 作为增粘剂。测得固体 % 和 pH。测定  
指压粘合时间、夹紧粘合时间和夹紧粘合耐热性。测定 28 天的耐热性值。使三  
10 种组合物的样品在室温静置。由表可知，8 个月后，样品没有凝固的迹象。它们  
是本发明特别优选的储存稳定的组合物。表 6 列出了量和结果。

表 6

实施例	4A-1	4A-2	4A-3
粘合剂(重量比)	C84	C74/C84(1:1)	C74/C84(1:1)
18 % 甘氨酸(phr)	2	2	2
5 % 硼酸(phr)	1.25	1.25	1.25
ZnO(phr)	1	1	1
Octolite 640(phr)	0.5	0.75	0.5
Tacolyn 5002(phr)	0	0	20
% 固体	47.8	48.6	48.8
pH	8.93	8.6	8.96
F 粘合(秒)	<5	<5	<5
P 粘合(秒)	15-20	15-20	15-20
P 粘合耐热性	60 °C	80 °C	60 °C
RT 稳定性(8 个月)	是	是	是

### 实施例 4B

用和实施例 4A 相同的三种组合物(4A-1、4A-2 和 4A-3)，试验在家具工业使用的各种基材上的粘合。试验七种基材，必要时，将第一种清洁后作试验：丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯(PVC)、铝、镀锌钢和冷轧钢  
5 (CRS)。采用两种试验方法。表 7 列出在试验粘合力的基材与斜纹织物的 180°剥离试验中的组合物的试验结果。表 8 列出基材与泡沫材料的粘合力试验中，组合物的试验结果。

表 7

	组合物	4A-1	4A-2	4A-3
实施例	基材			
4B-1	ABS	280.2	350.3	262.7
4B-2	聚乙烯	70.1	262.7	157.6
4B-3	聚丙烯	175.2	157.6	262.7
4B-4	PVC	297.7	332.7	350.3
4B-5	铝	157.6	192.6	122.6
4B-6	镀锌钢	-	192.6	0
4B-7	CRS	122.6	192.6	157.6

单位：牛顿/米宽(piw)

10

表 8

	组合物	4A-1	4A-2	4A-3
实施例	基材			
4B-8	ABS	是	是	是
4B-9	聚乙烯	是	是	是
4B-10	聚丙烯	是	是	是
4B-11	PVC	是	是	是
4B-12	铝	是	是	是
4B-13	镀锌钢	是	是	是
4B-14	CRS	是	是	是

### 实施例 5A

使用市售粘合剂组分聚氯丁二烯乳胶、DISPERCOLL C84(“C84”)和合成橡胶 ROVENE 8329(“8329”)的三种不同掺混物制成三种粘合剂组合物。使用甘氨酸和

硼酸混合物作为内施凝固剂。进行下面的测定：低压粘性、指压粘合时间、夹紧粘合时间和 50 °C 的夹紧粘合耐热性。其量和结果列于表 9。

表 9

实施例	5A-1	5A-2	5A-3
C84:8329 比(重量比)	4:1	2:1	1:1
18 % 甘氨酸(phr)	2	2	2
5%硼酸 (phr)	1.25	1.25	1.25
50 °C 热老化稳定性	>14 天	>14 天	>14 天
低压粘性	是	是	是
F 粘合(秒)	<10 秒	<10 秒	10 秒
P 粘合(秒)	-	-	55 秒
50 °C P 粘合的耐热性	是	是	是

5

## 实施例 5B

制备五种组合物。实施例 5B-1、5B-2 和 5B-5 中粘合剂组分分别是 DISPERCOLL C74 和合成橡胶 ROVENE 8329、DISPERCOLL C84 和合成橡胶 ROVENE 8329、DISPERCOLL C74 和 DISPERCOLL C84 的掺混物。实施例 5B-3 和 5B-4 中，粘合剂分别仅是 DISPERCOLL C74 和 DISPERCOLL C84。各组合物还有氧化锌(以 60 % 水溶液或水性分散液形式加入)和 OCTOLITE 640。甘氨酸和硼酸作为内施凝固剂，AQUATAC 4188 用作增粘剂。制备后，使用组合物作如下试验：50 °C 热老化、低压粘性、指压粘合时间、夹紧粘合时间和夹紧粘合耐热性。其量和结果列于表 10A 和 10B。表 10B 中，“immed”指立刻成功粘合。

表 10A

实施例	5B-1	5B-2
C74:Rovene 8329 比(重量比)	-	1:1
C84:Rovene 8329 比(重量比)	1:1	-
ZnO(phr)	2	2
Octolite 640(phr)	1	1
18 % 甘氨酸(phr)	2	2
5 % 硼酸(phr)	1.25	1.25
Aquatac 4188(phr)	20	20
50 °C 热老化稳定性	>7 天	>7 天
低压粘性	是	是
F 粘合(秒)	15	90
P 粘合(秒)	120	330
P 粘合的耐热性	50 °C	60 °C

表 10B

实施例	5B-3	5B-4	5B-5
C74	-	100	50
C84	100	-	50
ZnO(phr)	2	2	2
Octolite 640(phr)	1	1	1
18 % 甘氨酸(phr)	2	2	2
5 % 硼酸(phr)	1.25	1.25	1.25
Aquatac 4188(phr)	20	20	20
50 °C 热老化稳定性	>14 天	>14 天	>14 天
低压粘性	是	是	是
F 粘合	立刻粘合	立刻粘合	立刻粘合
P 粘合(秒)	35	50	45
P 粘合耐热性	50 °C	60 °C	60 °C

### 比较例

为比较目的，使用各种聚氯丁二烯和各种丙烯酸酯化合物(不是合成或天然橡胶)的掺混物作为粘合剂组分制备组合物。丙烯酸酯化合物可描述为丙烯酸酯的共聚物。使用的聚氯丁二烯分散液是 DISPERCOLL C84("C84")、 AQUASTIK 5 AQS("9426")和 LATEX 750("750")。丙烯酸酯化合物是 RHOPLEX E32(pH3.0)、 E-358(pH8.0)、 LC40(pH4.5)和 ROBOND 9631(pH6.4)，这些都可从 ROHM 和 HASS Company 购得。聚氯丁二烯与丙烯酸酯化合物的重量比值列于表 11。以总粘合剂组分干重为 100 份计，每种制剂还含有 1.25phr 的 5 % 硼酸和 2.0phr 的 18 % 甘氨酸。对每种制剂测定指压粘合时间。结果列于表 11。由表可知，其结果 10 没有不含这些丙烯酸酯化合物的组合物好。大多数指压粘合需 180 秒以上。

表 11

实施例	掺混物	掺混比	F 粘合(秒)
C-1	C84/Rhoplex E32	1.2	120
C-2	C84/Rhoplex 358	0.92	40
C-3	C84/Rhoplex LC40	1.1	>180
C-4	C84/Rhoplex 9631	1.15	60
C-5	9426/Rhoplex E32	1.26	>180
C-6	9426/Rhoplex 358	0.97	>180
C-7	9426/Rhoplex LC40	1.05	>180
C-8	9426/Rhoplex 9631	1.2	>180
C-9	750/Rhoplex E32	1.13	>180
C-10	750/Rhoplex E358	0.87	>180
C-11	750/Rhoplex LC40	0.95	>180
C-12	750/Rhoplex 9631	1.08	>180

尽管描述了本发明的具体实施方案，但应该理解本发明不受这些实施方案的限制，因为可以进行明显的修改，本发明中任何这样的修改都包含在所附权利要求的范围内。  
15