



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201925326 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：107137869

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 26 日

(51)Int. Cl.：

C08L35/04 (2006.01)

C08F222/32 (2006.01)

C08L13/00 (2006.01)

C08K5/1539 (2006.01)

C08K5/315 (2006.01)

C09J4/04 (2006.01)

C09J11/08 (2006.01)

C09J11/06 (2006.01)

C09J5/00 (2006.01)

B32B37/12 (2006.01)

(30)優先權：2017/10/27 英國

1717711.4

(71)申請人：德商漢高智慧財產控股公司(德國) HENKEL IP & HOLDING GMBH (DE)
德國(72)發明人：寇柏 依斯卓 COBO, ISIDRO (ES)；菲任 瑪麗莎 PHELAN, MARISA (IE)；薩道
史卡特 維特立賈 SADAUSKAITE, VIKTORIJA (LT)；瓦德 艾瑪 WARD, EMER
(IE)；圖立 瑞蒙 TULLY, RAYMOND (IE)；柏恩斯 拜瑞 N BURNS, BARRY
N. (IE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：36 項 圖式數：9 共 33 頁

(54)名稱

氰基丙烯酸酯組合物

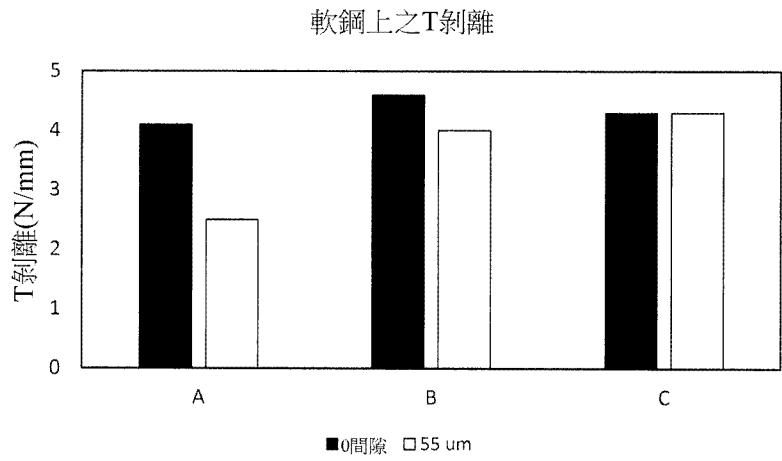
CYANOACRYLATE COMPOSITIONS

(57)摘要

本發明係關於氰基丙烯酸酯組合物，該組合物包含：(a) 氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯組分；(b) 選自以下之氰基丙烯酸酯組分：氰基丙烯酸 2-甲基丁酯、氰基丙烯酸異戊酯、氰基丙烯酸 2-乙基己酯、氰基丙烯酸 2-戊酯、氰基丙烯酸 3-甲基戊酯、氰基丙烯酸 2-乙基丁酯、氰基丙烯酸 3,7-二甲基辛酯及其組合；及(c)橡膠增韌組分；(d)賦予耐濕性之組分；及(e)賦予耐熱性之組分。本發明氰基丙烯酸酯組合物之固化產物展現經改良之增韌作用及耐熱性及耐濕性，且無習知氰基丙烯酸酯組合物時常所經歷之異味或該等組合物亦經歷之起霜。

This invention relates to cyanoacrylate composition, comprising: (a) a β -alkoxyalkyl cyanoacrylate component, (b) a cyanoacrylate component selected from 2-methylbutyl cyanoacrylate, isoamyl cyanoacrylate, 2-ethylhexyl cyanoacrylate, 2-pentyl cyanoacrylate, 3-methylpentyl cyanoacrylate, 2-ethylbutyl cyanoacrylate, 3,7-dimethyloctyl cyanoacrylate, and combinations thereof; and (c) a rubber toughening component; (d) a humidity resistance conferring component; and (e) a thermal resistance conferring component. Cured products of the inventive cyanoacrylate compositions demonstrate improved toughening, and thermal and humidity resistance without the odor oftentimes experienced with conventional cyanoacrylate compositions or the blooming also experienced with compositions.

指定代表圖：



【圖1B】

【發明說明書】

【中文發明名稱】

氰基丙烯酸酯組合物

【英文發明名稱】

CYANOACRYLATE COMPOSITIONS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於氰基丙烯酸酯組合物，該組合物包含：(a)氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯組分；(b)選自以下之氰基丙烯酸酯組分：氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸異戊酯、氰基丙烯酸2-乙基己酯、氰基丙烯酸2-戊酯、氰基丙烯酸3-甲基戊酯、氰基丙烯酸2-乙基丁酯、氰基丙烯酸3,7-二甲基辛酯及其組合；(c)橡膠增韌組分；(d)賦予耐濕性之組分；及(e)賦予耐熱性之組分。本發明氰基丙烯酸酯組合物之固化產物展現提高之增韌作用、耐熱性及耐濕性，且無時常與習知氰基丙烯酸酯組合物所經歷之異味或亦與習知氰基丙烯酸酯固化組合物所經歷之起霜。

【先前技術】

【0002】 氰基丙烯酸酯黏著劑組合物為吾人所熟知，且廣泛用作具有廣泛多種用途之快速定型瞬時黏著劑。參見H.V. Coover、D.W. Dreifus及J.T. O'Connor，於Handbook of Adhesives中之「Cyanoacrylate Adhesives」，27，463-77，I. Skeist編，Van Nostrand Reinhold，New York，第三版(1990)。亦參見G.H. Millet，於Structural Adhesives: Chemistry and Technology中之「Cyanoacrylate Adhesives」，S.R. Hartshorn編，Plenum Press，New York，第249-307頁(1986)。

【0003】 美國專利第4,440,910號(O'Connor)經由使用某些有機聚合

【0018】 因此本發明氰基丙烯酸酯組合物，該等組合物包含：(a)氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯組分；(b)選自以下之氰基丙烯酸酯組分：氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸異戊酯、氰基丙烯酸2-乙基己酯、氰基丙烯酸2-戊酯、氰基丙烯酸3-甲基戊酯、氰基丙烯酸2-乙基丁酯、氰基丙烯酸3,7-二甲基辛酯及其組合；(c)橡膠增韌組分；(d)賦予耐濕性之組分；及(e)賦予耐熱性之組分。

【0019】 本發明亦關於一種將兩個基板接合在一起之方法，該方法包括向基板中之至少一者施加如上文所述之組合物，及其後將基板配合在一起。

【0020】 此外，本發明係關於本發明組合物之反應產物。

【0021】 此外，本發明係關於一種製備本發明組合物之方法，及一種賦予氰基丙烯酸酯組合物之固化產物經改良韌性及耐熱性及耐濕性，而無與習知氰基丙烯酸酯組合物所經歷之異味或亦與習知氰基丙烯酸酯固化組合物所經歷之起霜的方法。

【0022】 將藉由閱讀以下名稱為「實施方式」之部分來更充分地理解本發明。

【圖式簡單說明】

【0023】 圖1A描繪在軟鋼基板上之樣本A在室溫下隨時間固化之後的T剝離強度效能之表A中所記錄之資料的條形圖，在存在或不存在間隔元件之情況下，當存在時，該間隔元件在基板之間形成55 μm 間隙。

【0024】 圖1B描繪在A-C在軟鋼基板上之樣本在室溫下固化一週之後的T剝離強度效能之表B中所記錄之資料的條形圖，在存在或不存在間隔元件之情況下，當存在時，該間隔元件在基板之間形成55 μm 間隙。

【0025】圖2描繪與LOCTITE Power Easy (在表及圖中被稱為「PE」)及LOCTITE 454相比之顯示於表C中之樣本A-C對軟鋼基板的側衝擊強度之條形圖。

【0026】圖3描繪在室溫老化針對與LOCTITE Power Easy及LOCTITE 454相比之表1中所示之樣本A-C所指定的時段之後之軟鋼基板上的接合強度之條形圖。

【0027】圖4描繪在室溫老化針對與LOCTITE Power Easy及LOCTITE 454相比之表1中所示之針對樣本A-C所指定的時段之後之鋁基板上的接合強度之條形圖。

【0028】圖5描繪在100℃之溫度下老化針對與LOCTITE Power Easy及LOCTITE 454相比之表1中所示之樣本A-C所指定的時段之後於軟鋼基板上所觀測之接合強度的條形圖。

【0029】圖6描繪在120℃之溫度下老化針對與LOCTITE Power Easy及LOCTITE 454相比之表1中所示之樣本A-C所指定的時段之後於軟鋼基板上所觀測到之接合強度的條形圖。

【0030】圖7描繪與LOCTITE Power Easy及LOCTITE 454相比之表1中所示之樣本A-C在40℃/98% RH下水分耐久性老化之後的軟鋼基板上之接合強度之條形圖。

【0031】圖8描繪與LOCTITE Power Easy及LOCTITE 454相比之表1中所示之樣本A-C在室溫下老化、在100℃及120℃熱老化及98%相對濕度及40℃下熱老化6週之後於軟鋼基板上所觀測到的接合強度之條形圖。

【0032】圖9描繪與LOCTITE Power Easy及LOCTITE 454相比之

【0038】 橡膠增韌組分(c)可選自(i)乙烯、丙烯酸甲酯及具有羧酸固化位點之單體之組合的反應產物、(ii)乙烯及丙烯酸甲酯之二聚物、(iii)偏二氯乙烯-丙烯腈共聚物、(iv)氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物，(v)聚乙烯及聚乙酸乙烯酯之共聚物，及其組合。

【0039】 令人期望地，選擇使用(i)乙烯、丙烯酸甲酯及具有羧酸固化位點之單體之組合的反應產物(c)，其中反應產物實質上不含脫模劑、抗氧化劑、硬脂酸及聚乙二醇醚蠟、氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯。DuPont以商標名VAMAC VCS 5500供應此類反應產物。

【0040】 橡膠增韌組分(c)應以約重量3重量%至約20重量%範圍內之量包括於組合物中，其中約5重量%至約15重量%之範圍為理想的，且按總組合物之重量計約8%為特別理想的。

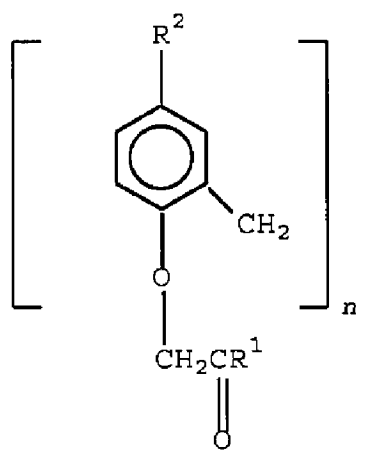
【0041】 作為賦予耐熱性之組分(d)，應使用苯甲腈，諸如選自單、聚或異芳族化合物之彼等，該等化合物以其芳環上具有至少三個取代基為特徵，其中取代基中之兩者或多於兩者為拉電子基團。此類苯甲腈之特定實例包括3,5-二硝基苯甲腈；四氟間苯二甲腈；2-氯-3,5-二硝基苯甲腈；五氟苯甲腈； α,α,α -2-四氟-對甲苯甲腈；及四氯對苯二甲腈。

【0042】 賦予耐熱性之組分(諸如苯甲腈)應以至多約3重量%，如約0.01重量%至約3重量%，諸如約0.1重量%至約1重量%之量存在，其中約0.5重量%為特別理想的。

【0043】 作為賦予耐濕性之組分(e)，氫化酞通常應為氫化鄰苯二甲酸酞，諸如3,4,5,6-四氫鄰苯二甲酸酞。然而，亦可使用其異構版本及鄰苯二甲酸酞之部分氫化版本。

【0044】 應以至多約0.1重量%，諸如約0.01重量%至約0.09重量%

中：

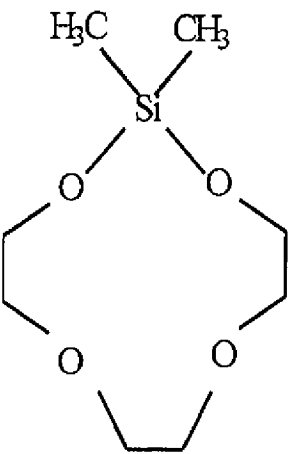


其中 R^1 為烷基、烷氧基、經取代烷基或經取代烷氧基； R^2 為H或烷基；且 n 為4、6或8。

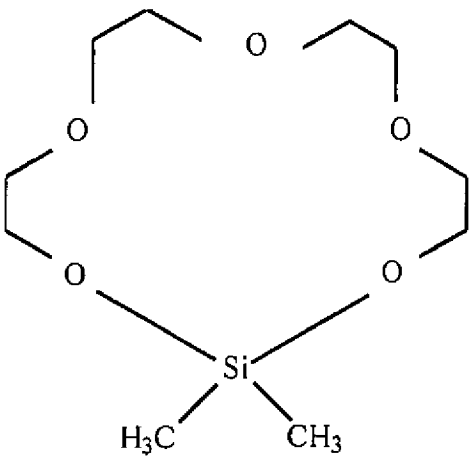
【0050】 一種特別理想的杯芳烴為四丁基四[2-乙氧基-2-側氧基乙氧基]杯-4-芳烴。

【0051】 大量冠醚為吾人所知。舉例而言，可使用以下中之任何一或多者：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、非對稱-二苯并-22-冠-6、二苯并-14-冠-4、二環己基-18-冠-6、二環己基-24-冠-8、環己基-12-冠-4、1,2-十氫萘基-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-第三丁基-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-第三丁基-環己基-18-冠-6、非對稱-二苯并-22-冠-6及1,2-苯并-1,4-苯并-5-氧-20-冠-7。參見美國專利第4,837,260號(Sato)，其揭示內容特此以引用之方式明確併入本文中。同樣，矽冠醚中之多種為吾人所知，並且被報告於文獻中。

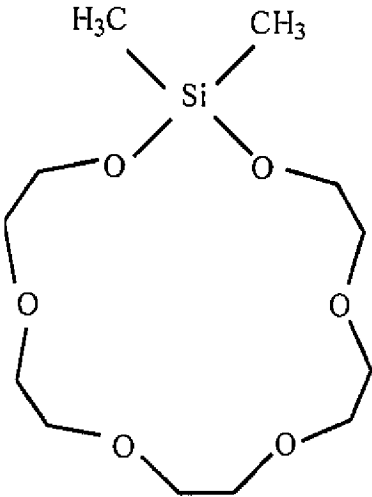
【0052】 可用於本發明組合物之矽雜冠醚化合物之特定實例包括：



二甲基矽-11-冠-4；



二甲基矽-14-冠-5；

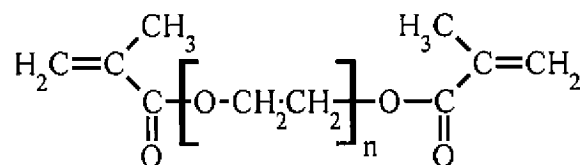


及二甲基矽-17-冠-6。

參見例如美國專利第4,906,317號(Liu)，其揭示內容特此以引用之方式明確併入本文中。

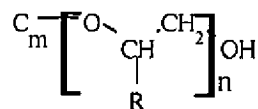
【0053】多種環糊精可與本發明組合使用。舉例而言，在美國專利第5,312,864號(Wenz)中描述且主張為至少部分可溶於氰基丙烯酸酯之 α 、 β 或 γ -環糊精之羥基衍生物的彼等將為在本文中用作第一加速劑組分之適當選擇，該專利之揭示內容特此以引用之方式明確併入本文中。

【0054】舉例而言，適用於本文中之聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸鹽包括在以下結構內之彼等：



其中 n 大於3，諸如在3至12範圍內，其中特別理想的， n 為9。更特定實例包括PEG 200 DMA (其中 n 為約4)、PEG 400 DMA (其中 n 為約9)、PEG 600 DMA (其中 n 為約14)及PEG 800 DMA (其中 n 為約19)，其中數字(例如400)表示除兩個甲基丙烯酸酯基團外之分子之二醇部分的平均分子量，表達為公克/莫耳(亦即400 g/mol)。特別理想的PEG DMA為PEG 400 DMA。

【0055】且在乙氧基化含氫化合物(或可採用之乙氧基化脂肪醇)之中，適當者可選自在以下結構內之彼等：



其中 C_m 可為直鏈或分支鏈烷基或烯基鏈， m 為1至30之間的整數，諸如5至20， n 為2至30之間的整數，諸如5至15，並且 R 可為 H 或烷基，諸如 C_{1-6} 烷基。

【0056】當被使用時，包涵以上結構之加速劑應以約0.01重量%至約10重量%範圍內之量包括於組合物中，其中約0.1重量%至約0.5重量%之範圍為理想的，且按該總組合物之重量計約0.4%為特別理想的。

【0057】 穩定劑封裝體通常亦存在於氰基丙烯酸酯組合物中。穩定劑封裝體可以包括一或多種自由基穩定劑及陰離子穩定劑，其特性及量中之各者為一般熟習此項技術者所熟知。參見例如美國專利第5,530,037號及第6,607,632號，其中各者之揭示內容特此以引用之方式併入本文中。

【0058】 其他添加劑可包括於本發明氰基丙烯酸酯組合物中，諸如某些酸性物質(如檸檬酸)、搖變減黏劑或膠凝劑、增稠劑、染料及其組合。

【0059】 在促進劑及此等添加劑之中，列於下表中之彼等為理想實例，特別以所指定之量。

成分	廣泛範圍	理想範圍
冠醚	0.1-0.5 %	0.1-0.2 %
檸檬酸	50-100 ppm	100 ppm
二氧化矽	0-10 %	5-6 %

【0060】 氰基丙烯酸酯組分(b)可進一步包括可選擇具有一系列取代基之氰基丙烯酸酯單體，諸如由 $H_2C=C(CN)-COOR$ 表示之彼等，其中R選自C₁₋₁₅烷基、烷氧基烷基、環烷基、烯基、芳烷基、芳基、烯丙基及鹵基烷基。理想地，此等額外氰基丙烯酸酯單體可選自氰基丙烯酸甲酯、2-氰基丙烯酸乙酯、氰基丙烯酸丙酯、氰基丙烯酸丁酯(諸如2-氰基丙烯酸正丁酯)、氰基丙烯酸辛酯、氰基丙烯酸烯丙酯及其組合。特別理想之氰基丙烯酸酯單體為2-氰基丙烯酸乙酯。

【0061】 在本發明之另一態樣中，提供一種將兩個基板接合在一起之方法，該方法包括向基板中之至少一者施加如上所述之組合物，及其後將該等基板配合在一起持續一段足以准許黏著成固定物之時間。

【0062】 在本發明之又一態樣中，提供如此描述之組合物之反應產物。

【0063】 當組合物被安置於鋁基板之間且形成固化產物且曝露於100°C之溫度約6週的時間週期時，固化產物展現優於無組分(d)及(e)之比較組合物之經改良溫度效能。

【0064】 當組合物被安置於軟鋼基板之間且形成固化產物且曝露於100°C之溫度約6週的時間週期或98%之相對濕度條件及40°C之溫度約6週的時間週期時，固化產物展現優於無組分(d)及(e)之比較組合物之經改良溫度效能。

【0065】 當賦予耐熱性之組分為四氟間苯二甲腈且當組合物被安置於鋁或軟鋼基板之間且形成固化產物且曝露於120°C之溫度約6週的時間週期時，固化產物展現優於無組分(d)及(e)之比較組合物之經改良溫度效能。

【0066】 在本發明之再一態樣中，提供一種製備如此描述之組合物之方法。該方法包括提供氰基丙烯酸酯組分，及在混合下將其與氫化酞及視情況苯甲腈化合物組合。

【0067】 藉由以下實例進一步說明本發明。

實例

【0068】 所有樣品均藉由將指定成分混合在一起持續足以確保成分之大致均質性之時段來製備。通常，約30分鐘應為足夠的，當然其取決於所用成分之量。樣本中之每一者亦以50 ppm之量含有檸檬酸，及穩定劑封裝。

【0069】 作為對照物，使用LOCTITE Power Easy及LOCTITE 435。LOCTITE Power Easy為呈用PMMA增稠之凝膠形式之氰基丙烯酸β-甲氧基乙酯；LOCTITE 454為用VAMAC VCS 5500增稠之氰基丙烯酸

乙酯橡膠，亦呈凝膠形式。

表1

組分	樣本/量(wt%)		
	A	B	C
氰基丙烯酸異戊酯	25.8	25.0	25.0
氰基丙烯酸β-甲氧基乙酯	60.2	59.5	59.5
VCS 5500	8	8	8
二氧化矽	6	6	6
TFIPN*	--	0.5	--
PFBN ⁺	--	--	0.5
THPA [√]	--	1	1

*四氟間苯二甲腈

⁺2,3,4,5,6五氟苯甲腈

[√]3,4,5,6-四氫鄰苯二甲酸酐

【0070】 下表A顯示針對在室溫下老化之後之樣本A在軟鋼基板上的T剝離強度效能所記錄之資料，在存在及不存在55 μm間隙兩種情況下。

表A

時間(週)@ 室溫	樣本A/T剝離(N/mm)			
	1	2	4	8
0間隙	4.1	2.8	3	3.2
55 μm	2.5	5	5.3	5.

【0071】 參考圖1A自表A顯示T剝離強度效能。

【0072】 圖1A顯示軟鋼基板上之韌性在室溫下維持於8週之時段內。出人意料地，韌性在55 μm間隙存在下隨時間增強。

【0073】 下表B顯示針對在室溫下老化1週之後之樣本A-C在軟鋼基板上的T剝離強度效能所記錄之資料，在存在及不存在55 μm間隙兩種情況下。兩種LOCTITE品牌產品，Power Easy及454，在此等條件下未顯示效能；因此，未報告資料。

表B

	樣本/T剝離(N/mm)		
	A	B	C
0間隙	4.1	4.6	4.3
55 μm	2.5	4.0	4.3

【0074】 樣本B及C說明如藉由軟鋼基板上之T剝離強度效能所量測之韌性改良。

【0075】 下表C顯示分別針對在室溫下老化1週之後之樣本A-C及LOCTITE Power Easy及LOCTITE 454在軟鋼及鋁上的側衝擊強度效能所記錄之資料。

表C

基板	樣本/側衝擊(J)				
	A	B	C	LOCTITE Power Easy	LOCTITE 454
軟鋼	> 13.56	> 13.56	> 13.56	5.4	4.4
鋁	8.5	9.4	8.7	3.2	2.4

【0076】 樣本A-C中之每一者在室溫固化1週之後在軟鋼基板上的側衝擊強度效能超過13.56 J，該值為在測試方法中可觀測到的最大值。此等值最少比LOCTITE品牌之對照物高兩倍。亦觀測到鋁基板上之此等樣本在室溫下固化1週之後的優良效能。此等值最少比LOCTITE品牌之對照物高三倍。參見圖2。

【0077】 下表D顯示分別針對在室溫下老化3天、1週、3週及6週之後之樣本A-C及LOCTITE Power Easy及LOCTITE 454在軟鋼及鋁基板上的拉伸強度效能所記錄之資料。

表D

時間(週)/ 基板	樣本/拉伸強度(MPa)				
	A	B	C	LOCTITE Power Easy	LOCTITE 454
3天/MS	11.0	9.3	9.1	12.0	17.5
1週/MS	13.1	12.0	12.5	13.6	17.5
3週/MS	18.1	16.6	18.1	17.5	20.3
6週/MS	18.5	16.9	18.3	16.9	19.0
3天/Al	10.6	10.3	12.6	9.3	10.8

1週/Al	11.5	13.0	14.0	9.8	8.1
3週/Al	10.0	11.7	12.8	9.6	5.2
6週/Al	13.0	14.3	13.8	8.2	3.6

【0078】 圖 3 及 4 分別顯示軟鋼基板及鋁基板上之樣本 A-C 及 LOCTITE Power Easy及LOCTITE 454室溫老化之此資料。與用作對照物之LOCTITE品牌之產品相比，軟鋼基板上之接合強度最初略較低。然而，隨時間觀測到接合強度增加。且在鋁基板之情況下，在老化時段內觀測到非凡耐久性。

【0079】 下表E顯示分別針對在室溫下老化1週，隨後在100℃之溫度下老化3週及6週之後的樣本A-C及LOCTITE Power Easy及LOCTITE 454在軟鋼及鋁基板上之拉伸強度效能所記錄之資料。

表E

時間(週)/ 基板	樣本/拉伸強度(MPa)				
	A	B	C	LOCTITE Power Easy	LOCTITE 454
1 @ RT/MS	13.1	12.0	12.5	13.6	17.5
3 @100 °C/MS	18.9	15.5	18.1	12.9	5.9
6 @100 °C/MS	20.0	18.9	16.3	10.5	5.4
1 @ RT/Al	11.5	13.0	14.0	9.8	8.1
3 @100 °C /Al	6.7	15.8	12.3	5.5	1.3
6 @100 °C /Al	4.4	13.6	9.1	3.8	1.5

【0080】 參考圖5顯示軟鋼基板上之樣本 A-C 及 LOCTITE Power Easy及LOCTITE 454在在室溫下老化1週，隨後在100℃之溫度下老化3週及6週之後的此等資料。觀測到樣本A顯示用作對照物之LOCTITE品牌之產品的顯著改良效能。此處觀測到賦予耐熱性之組分之添加幾乎未顯示出影響。然而，如下文所論述，與用作對照物之LOCTITE品牌之產品及樣本A相比，在120℃之溫度下，特別是在軟鋼基板上觀測到效能之相當改良。觀測到鋁基板上之樣本B及C之顯著耐久性改良。

【0081】 下表F顯示分別針對在室溫下老化1週，隨後在120℃之溫

度下老化3週及6週之後的樣本A-C及LOCTITE Power Easy及LOCTITE 454在軟鋼及鋁基板上之拉伸強度效能所記錄之資料。

表F

時間(週)/ 基板	樣本/拉伸強度(MPa)				
	A	B	C	LOCTITE Power Easy	LOCTITE 454
1 @ RT/MS	13.1	12.0	12.5	13.6	17.5
3 @ 120 °C/MS	8.4	14.6	10.4	3.4	5.5
6 @ 120 °C/MS	0	5.5	0	0	3.8
1 @ RT/Al	11.5	13.0	14.0	9.8	8.1
3 @ 120 °C /Al	2.2	13.2	3.7	2.8	1.3
6 @ 120 °C /Al	0	8.6	0	0	1.6

【0082】 參考圖6顯示軟鋼基板上之樣本A-C及LOCTITE Power Easy及LOCTITE 454在室溫下老化1週，隨後在120°C之溫度下老化3週及6週之後的此等資料。樣本B中之TFIPN及THPA之組合對120°C下的耐久性有顯著貢獻。類似地，用於接合鋁基板且老化6週之同一樣本已產生如表F中所反映之接合強度的顯著持久性。

【0083】 下表G顯示分別針對在室溫下老化1週，隨後在98%相對濕度及40°C之溫度下老化3週及6週之後的樣本A-C及LOCTITE Power Easy及LOCTITE 454在軟鋼及鋁基板上之拉伸強度效能所記錄之資料。

表G

時間(週)/ 基板	樣本/拉伸強度(MPa)				
	A	B	C	LOCTITE Power Easy	LOCTITE 454
1 @ RT/MS	13.1	12.0	12.5	13.6	17.5
3 @ 40°C/98% RH/MS	8.3	16.0	17.2	7.7	6.3
6 @ 40°C/98% RH/MS	12.6	19.2	19.6	5.1	7.4
1 @ RT/Al	11.5	13.0	14.0	9.8	8.1
3 @ 40°C/98% RH/Al	3.2	3.3	2.3	1.8	0
6 @ 40°C/98% RH/Al	2.4	2.5	0	1.1	0

【0084】 參考圖7顯示軟鋼基板上之在98%相對濕度及40°C之溫度下老化3週及6週之後的樣本A-C及LOCTITE Power Easy及LOCTITE 454

之此等資料。再次，兩種賦予耐熱性之組分及賦予耐濕性之組分之添加已顯著增強如參考與樣本B及C所觀測到之資料反映的效能概況。

【0085】圖8及9分別顯示軟鋼基板及鋁基板上之樣本A-C及LOCTITE Power Easy及LOCTITE 454之室溫、100°C、120°C及98%相對濕度/40°C老化的6週資料。此等資料記錄於上表E至G中。

【0086】在100°C下，本發明樣本勝過對照物。在120°C下，本發明樣本，特定言之軟鋼基板上之樣本B特定言之隨時間推移展現耐熱性。觀測到本發明樣本具有令人印象深刻的水分耐久性，該水分耐久性顯著勝過對照物。



201925326

【發明摘要】

【中文發明名稱】

氰基丙烯酸酯組合物

【英文發明名稱】

CYANOACRYLATE COMPOSITIONS

【中文】

本發明係關於氰基丙烯酸酯組合物，該組合物包含：(a) 氰基丙烯酸β-烷氧基烷基酯組分；(b)選自以下之氰基丙烯酸酯組分：氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸異戊酯、氰基丙烯酸2-乙基己酯、氰基丙烯酸2-戊酯、氰基丙烯酸3-甲基戊酯、氰基丙烯酸2-乙基丁酯、氰基丙烯酸3,7-二甲基辛酯及其組合；及(c)橡膠增韌組分；(d)賦予耐濕性之組分；及(e)賦予耐熱性之組分。本發明氰基丙烯酸酯組合物之固化產物展現經改良之增韌作用及耐熱性及耐濕性，且無習知氰基丙烯酸酯組合物時常所經歷之異味或該等組合物亦經歷之起霜。

【英文】

This invention relates to cyanoacrylate composition, comprising: (a) a β-alkoxyalkyl cyanoacrylate component, (b) a cyanoacrylate component selected from 2-methylbutyl cyanoacrylate, isoamyl cyanoacrylate, 2-ethylhexyl cyanoacrylate, 2-pentyl cyanoacrylate, 3-methylpentyl cyanoacrylate, 2-ethylbutyl cyanoacrylate, 3,7-dimethyloctyl cyanoacrylate, and combinations thereof; and (c) a rubber toughening component; (d) a humidity resistance conferring component; and (e) a thermal resistance conferring component. Cured products of the inventive cyanoacrylate compositions demonstrate improved toughening, and thermal and humidity resistance

without the odor oftentimes experienced with conventional cyanoacrylate compositions or the blooming also experienced with compositions.

【指定代表圖】

圖1B

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種氰基丙烯酸酯組合物，其包含：

(a) 氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯組分，

(b) 選自由以下組成之群之氰基丙烯酸酯組分：氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸異戊酯、氰基丙烯酸2-乙基己酯、氰基丙烯酸2-戊酯、氰基丙烯酸3-甲基戊酯、氰基丙烯酸2-乙基丁酯、氰基丙烯酸3,7-二甲基辛酯及其組合；

(c) 橡膠增韌組分；

(d) 賦予耐濕性之組分；及

(e) 賦予耐熱性之組分。

【第2項】

如請求項1之組合物，其中該氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯組分選自氰基丙烯酸 β -甲氧基乙酯、氰基丙烯酸 β -乙氧基乙酯及其組合。

【第3項】

如請求項1之組合物，其中該橡膠增韌組分選自由以下組成之群：(a) 乙烯、丙烯酸甲酯及具有羧酸固化位點之單體之組合的反應產物、(b) 乙烯及丙烯酸甲酯之二聚物、(c) 偏二氯乙烯-丙烯腈共聚物、(d) 氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、(e) 聚乙烯及聚乙酸乙烯酯之共聚物，及其組合。

【第4項】

如請求項1之組合物，其中該橡膠增韌組分為乙烯、丙烯酸甲酯及具有羧酸固化位點之單體之組合的反應產物，其中該反應產物實質上不含脫模劑、抗氧化劑、硬脂酸及聚乙二醇醚蠟。

【第5項】

如請求項1之組合物，其中該賦予耐濕性之組分為酞。

【第6項】

如請求項1之組合物，其中該賦予耐濕性之組分為芳族酞。

【第7項】

如請求項1之組合物，其中該賦予耐濕性之組分為氫化芳族酞。

【第8項】

如請求項1之組合物，其中該賦予耐濕性之組分為氫化鄰苯二甲酸酞。

【第9項】

如請求項1之組合物，其中該賦予耐濕性之組分為四氫鄰苯二甲酸酞。

【第10項】

如請求項1之組合物，其中該賦予耐熱性之組分為苯甲腈。

【第11項】

如請求項1之組合物，其中該賦予耐熱性之組分選自由以下組成之群：3,5-二硝基苯甲腈；2-氯-3,5-二硝基苯甲腈；四氟間苯二甲腈；五氟苯甲腈； α,α,α -2-四氟-對甲苯甲腈；及四氯對苯二甲腈。

【第12項】

如請求項1之組合物，其進一步包含搖變減黏膠、凝膠劑、增稠劑、加速劑及抗衝擊賦予劑中之一或多者。

【第13項】

如請求項12之組合物，其中該搖變減黏膠為煙霧狀二氧化矽。

【第14項】

如請求項12之組合物，其中該加速劑選自由以下組成之群：杯芳烴(calixarene)、氧雜杯芳烴、矽雜冠醚(silacrown)、環糊精、冠醚、聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化含氫化合物及其組合。

【第15項】

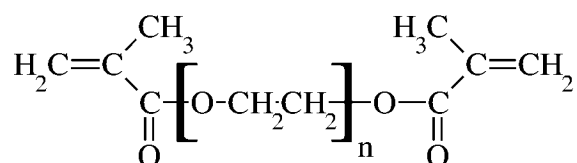
如請求項14之組合物，其中該杯芳烴為四丁基四[2-乙氧基-2-側氧基乙氧基]杯-4-芳烴。

【第16項】

如請求項14之組合物，其中該冠醚選自在由以下組成之群內的成員：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、非對稱-二苯并-22-冠-6、二苯并-14-冠-4、二環己基-18-冠-6、二環己基-24-冠-8、環己基-12-冠-4、1,2-十氫萘基-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-第三丁基-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-第三丁基-環己基-18-冠-6、非對稱-二苯并-22-冠-6及1,2-苯并-1,4-苯并-5-氧-20-冠-7及其組合。

【第17項】

如請求項14之組合物，其中該聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯在以下結構內：



其中n大於3。

【第18項】

如請求項12之組合物，其中該抗衝擊賦予劑為檸檬酸。

【第19項】

如請求項1之組合物，其中該氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯組分(a)及該氰基丙烯酸酯組分(b)以在約50至約80:約20至約50範圍內之重量比存在於該組合物中。

【第20項】

如請求項1之組合物，其中該氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯組分(a)及該氰基丙烯酸酯組分(b)以在約70:30範圍內之重量比存在於該組合物中。

【第21項】

如請求項1之組合物，其進一步包含穩定量之酸性穩定劑及自由基抑制劑。

【第22項】

一種如請求項1之組合物之反應產物。

【第23項】

一種組合物，其包含：

(a)選自由以下組成之群之氰基丙烯酸酯組分：氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸異戊酯、氰基丙烯酸2-乙基己酯、氰基丙烯酸2-戊酯、氰基丙烯酸3-甲基戊酯、氰基丙烯酸2-乙基丁酯、氰基丙烯酸3,7-二甲基辛酯及其組合，及

(b)橡膠增韌組分。

【第24項】

如請求項23之組合物，其中該氰基丙烯酸酯組分為氰基丙烯酸異戊

酯。

【第25項】

如請求項23之組合物，其中該橡膠增韌組分選自由以下組成之群：

(a) 乙烯、丙烯酸甲酯及具有羧酸固化位點之單體之組合的反應產物、(b) 乙烯及丙烯酸甲酯之二聚物、(c) 偏二氯乙烯-丙烯腈共聚物、(d) 氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、(e) 聚乙烯及聚乙酸乙烯酯之共聚物，及其組合。

【第26項】

如請求項23之組合物，其中該橡膠增韌組分為乙烯、丙烯酸甲酯及具有羧酸固化位點之單體之組合的反應產物，其中該反應產物不含脫模劑、抗氧化劑、硬脂酸及聚乙二醇醚蠟。

【第27項】

一種組合物，其包含以至多約20重量%之量溶解於選自由以下組成之群的氰基丙烯酸酯組分中的橡膠增韌組分：氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸異戊酯、氰基丙烯酸2-乙基己酯、氰基丙烯酸2-戊酯、氰基丙烯酸3-甲基戊酯、氰基丙烯酸2-乙基丁酯、氰基丙烯酸3,7-二甲基辛酯及其組合。

【第28項】

如請求項27之組合物，其中該氰基丙烯酸酯組分為氰基丙烯酸異戊酯。

【第29項】

如請求項27之組合物，其中該橡膠增韌組分選自由以下組成之群：

(a) 乙烯、丙烯酸甲酯及具有羧酸固化位點之單體之組合的反應產物、(b) 乙烯及丙烯酸甲酯之二聚物、(c) 偏二氯乙烯-丙烯腈共聚物、(d) 氯乙烯/

乙酸乙烯酯共聚物、(e)聚乙烯及聚乙酸乙烯酯之共聚物，及其組合。

【第30項】

如請求項27之組合物，其中該橡膠增韌組分為乙烯、丙烯酸甲酯及具有羧酸固化位點之單體之組合的反應產物，其中該反應產物實質上不含脫模劑、抗氧化劑、硬脂酸及聚乙二醇醚蠟。

【第31項】

一種將兩個基板接合在一起之方法，其包含以下步驟：

向該等基板中之至少一者施加如請求項1之氰基丙烯酸酯組合物，及將該等基板配合在一起持續一段足以准許該組合物固定之時間。

【第32項】

一種製備如請求項1之氰基丙烯酸酯組合物之方法，其包含以下步驟：

提供溶解於選自由以下組成之群之氰基丙烯酸酯組分中的橡膠增韌組分：氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸異戊酯、氰基丙烯酸2-乙基己酯、氰基丙烯酸2-戊酯、氰基丙烯酸3-甲基戊酯、氰基丙烯酸2-乙基丁酯、氰基丙烯酸3,7-二甲基辛酯及其組合，及

在混合下將其與氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯組分組合。

【第33項】

一種向氰基丙烯酸酯組合物之固化產物賦予經改良剝離強度及側衝擊強度中之至少一者的方法，其包含以下步驟：

提供氰基丙烯酸 β -烷氧基烷基酯組分；及

提供溶解於選自由以下組成之群之氰基丙烯酸酯組分中的橡膠增韌組分：氰基丙烯酸2-甲基丁酯、氰基丙烯酸異戊酯、氰基丙烯酸2-乙基己

酯、氰基丙烯酸2-戊酯、氰基丙烯酸3-甲基戊酯、氰基丙烯酸2-乙基丁酯、氰基丙烯酸3,7-二甲基辛酯及其組合。

【第34項】

如請求項1之組合物，其中當將該組合物安置於鋁基板之間以形成固化產物且曝露於100°C之溫度約6週的時間週期時，該固化產物展現優於無組分(d)及(e)之比較組合物之經改良溫度效能。

【第35項】

如請求項1之組合物，其中當將該組合物安置於軟鋼基板之間以形成固化產物且曝露於100°C之溫度約6週的時間週期或98%之相對濕度條件及40°C之溫度約6週的時間週期時，該固化產物展現優於無組分(d)及(e)之比較組合物之經改良溫度效能。

【第36項】

如請求項1之組合物，其中該賦予耐熱性之組分為四氟間苯二甲腈且當將該組合物安置於鋁或軟鋼基板之間以形成固化產物且曝露於120°C之溫度約6週的時間週期時，該固化產物展現優於無組分(d)及(e)之比較組合物之經改良溫度效能。

