

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 22/32

C08F 2/44



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380102006. X

[43] 公开日 2005 年 12 月 28 日

[11] 公开号 CN 1714107A

[22] 申请日 2003. 11. 4

[21] 申请号 200380102006. X

[30] 优先权

[32] 2002. 11. 6 [33] JP [31] 322728/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/014058 2003. 11. 4

[87] 国际公布 WO2004/041876 日 2004. 5. 21

[85] 进入国家阶段日期 2005. 4. 25

[71] 申请人 东亚合成株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 安藤裕史 大桥吉春

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 2-氰基丙烯酸酯基组合物、其固化
测定方法和固化测定试剂

[57] 摘要

2-氰基丙烯酸酯基组合物，包含随着 2-氰基丙烯酸酯的固化而变色的色料。该组合物具有良好的可见性和优良的可操作性，因为在它固化之前被着色，和颜色随固化而变化，在固化之后，它变为无色或浅色，从而提供具有良好外观的粘接、填充或表面处理的部分。

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

1. 一种 2-氰基丙烯酸酯基组合物，它包含 2-氰基丙烯酸酯以及与之共混的随 2-氰基丙烯酸酯固化而变色的色料。

2. 权利要求 1 的 2-氰基丙烯酸酯基组合物，其中色料是随 pH 变化而具有变色性能的化合物。

3. 权利要求 2 的 2-氰基丙烯酸酯基组合物，其中色料是 pH 指示剂。

4. 权利要求 3 的 2-氰基丙烯酸酯基组合物，其中 pH 指示剂的变色区域部分或全部落在 pH 为 1 - 4 的范围内。

5. 权利要求 3 或 4 的 2-氰基丙烯酸酯基组合物，其中 pH 指示剂在酸性侧被着色，和在碱性侧为无色或比酸性侧更浅的颜色。

6. 权利要求 1 的 2-氰基丙烯酸酯基组合物，其中色料选自溴甲酚绿、溴甲酚红紫、溴百里酚蓝、溴酚蓝、溴酚红、间甲酚红紫、邻甲酚红、甲基黄、甲基红、甲基橙、甲基紫、五甲氧基红、邻苯三酚红和百里酚蓝。

7. 权利要求 6 的 2-氰基丙烯酸酯基组合物，其中色料选自甲基黄和甲基红。

8. 权利要求 6 的 2-氰基丙烯酸酯基组合物，其中色料是五甲氧基红。

9. 权利要求 1 的 2-氰基丙烯酸酯基组合物，其中可视觉测定随 2-氰基丙烯酸酯固化的变色。

10. 权利要求 9 的 2-氰基丙烯酸酯基组合物，其中在固化之前组合物被着色，和在固化之后变为无色或浅色；在固化之前为无色或浅色，和在固化之后变为着色；或者在固化之前和之后均被着色，但在固化之前和之后的颜色不同。

11. 权利要求 10 的 2-氰基丙烯酸酯基组合物，其中在固化之前组合物被着色，和在固化之后变为无色或浅色。

12. 权利要求 11 的 2-氰基丙烯酸酯基组合物，其中在固化之前组

合物被着色，和在固化之后变为无色。

13. 权利要求 1 的 2-氰基丙烯酸酯基组合物，其中基于 2-氰基丙烯酸酯，待共混的色料的用量为 0.5 - 1500ppm 重量。

14. 权利要求 13 的 2-氰基丙烯酸酯基组合物，其中基于 2-氰基丙烯酸酯，待共混的色料的用量为 5 - 500ppm 重量。

15. 测定 2-氰基丙烯酸酯基固化的方法，该方法包括共混 2-氰基丙烯酸酯与随着 2-氰基丙烯酸酯的固化颜色变化的色料。

16. 权利要求 15 的测定 2-氰基丙烯酸酯固化的方法，其中色料是 pH 指示剂。

17. 权利要求 16 的测定 2-氰基丙烯酸酯固化的方法，其中 pH 指示剂的色变区域部分或全部落在 pH 为 1 - 4 范围内。

18. 权利要求 16 或 17 的测定 2-氰基丙烯酸酯固化的方法，其中 pH 指示剂在酸性侧被着色，和在碱性侧为无色或比酸性侧更浅的颜色。

19. 权利要求 15 的测定 2-氰基丙烯酸酯固化的方法，其中色料选自溴甲酚绿、溴甲酚红紫、溴百里酚蓝、溴酚蓝、溴酚红、间甲酚红紫、邻甲酚红、甲基黄、甲基红、甲基橙、甲基紫、五甲氧基红、邻苯三酚红和百里酚蓝。

20. 权利要求 19 的测定 2-氰基丙烯酸酯固化的方法，其中色料选自甲基黄和甲基红。

21. 权利要求 19 的测定 2-氰基丙烯酸酯固化的方法，其中色料是五甲氧基红。

22. 一种测定 2-氰基丙烯酸酯固化的试剂，该试剂包括 pH 指示剂。

2-氰基丙烯酸酯基组合物、 其固化测定方法和固化测定试剂

技术领域

本发明涉及颜色随固化而变化的 2-氰基丙烯酸酯基组合物，尤其涉及在固化之前被着色，以便经历粘合、填充或表面处理的部分可容易肉眼识别，和在固化之后，变为无色或浅色，以便经历粘合、填充或表面处理的部分具有良好外观的 2-氰基丙烯酸酯基组合物，和涉及测定 2-氰基丙烯酸酯基组合物固化的方法，和测定其固化的试剂。

背景技术

当 2-氰基丙烯酸酯被立即阴离子聚合形成硬质聚合物时，它们在许多工业、医疗领域、休闲领域和家庭中被广泛用作即用粘合剂和快速固化填料等。2-氰基丙烯酸酯的固化产物通常透明和无色，且具有的优点是：经历粘合、填充或表面处理的部分难以察觉和不破坏外观。

然而，由于在涂布和填充过程中，甚至液体形式的 2-氰基丙烯酸酯是透明且无色的，因此，在处理方面它们具有缺点：已用它们涂布或填充的位置难以区别和难以测定涂布量。

常规地，为了解决这些问题，研究了各种方法。例如，这些方法包括其中将色料加入到 2-氰基丙烯酸酯中的方法(美国专利 No. 2784127 说明书第 5 栏)，和其中共混具有良好颜色形成性能的蒽醌基色料与 2-氰基丙烯酸酯的方法(美国专利 No. 3699076 说明书第 3-5 和 8 栏)。另外，它们包括其中使用具有释放特定荧光的结构的色料，以便通过用紫外线辐照肉眼识别它的方法(美国专利 No. 4405750 说明书(第 4-5 栏))，和其中通过添加碱性染料的盐和各种酸进行着色的方法(日本专利特开 No. 52-65531(权利要求，和第 3 页))。

当 2-氰基丙烯酸酯基组合物用于粘合、填充或表面处理等时，令人感兴趣的是，涂布的粘合剂和固化产物，尤其是在固化之后显露或

暴露的部分，是否可容易地视觉测定(下文称为“可见性”)，本发明也是集中在固化之后的外观。亦即，对于其中可操作性令人感兴趣的应用来说，优选在固化之前，2-氰基丙烯酸酯被着色到可见性良好的程度。另一方面，考虑到在固化之后的外观，优选固化产物及其暴露部分难以察觉，亦即，透明和无色或接近无色。

然而，关于掺入色料，常规的可见色料改进在涂布过程中的可见性，但仍具有缺点：它们也是有色的固化产物和破坏外观。此外，荧光色料通过用紫外线辐照它们显示出可见性，但具有一些缺陷，例如需要紫外线辐照装置和紫外线可影响人体。

发明内容

本发明的目的是消除现有技术的上述缺点，和提供颜色随固化而变化，亦即，在固化之前被着色，以便给优良的可见性和可操作性，和在固化之后为无色或浅色，以便给粘接、填充或表面处理过的部分提供优良外观的2-氰基丙烯酸酯基组合物，以及提供测定2-氰基丙烯酸酯基组合物固化的方法，和测定该组合物固化的试剂。

为了解决以上所述的问题，本发明者进行了深入研究，结果发现：共混有特定色料的2-氰基丙烯酸酯基组合物，在固化之前被着色，和在固化之后变为无色或浅色，进而令人惊奇地减轻所有上述问题，从而完成本发明。

亦即，本发明提供一种包含2-氰基丙烯酸酯和与之共混的色料的组合物，其中所述色料随着2-氰基丙烯酸酯固化，颜色变化。应当注意，在本发明中，描述“随着2-氰基丙烯酸酯固化，颜色变化”是指当2-氰基丙烯酸酯基组合物固化时，亦即在2-氰基丙烯酸酯基组合物的固化工艺过程中，颜色变化。

实施本发明的最佳模式

下文将详细地描述本发明。

· 色料

作为在本发明中使用的色料，优选使用随pH变化而颜色变化的pH指示剂或具有这种性能的化合物。在它们当中，更优选在pH为1-4

范围内具有颜色变化的那些，因为当 2-氰基丙烯酸酯固化时，颜色变化是可能的。在它们当中，尤其优选部分或全部落在 pH 为 1-4 的指示剂颜色变化区域的那些，以便在酸性侧上显示出良好可见性的颜色，同时在碱性侧上，它变为完全无色或比酸性侧浅的颜色。当使用这种色料时，以下述方式变化颜色是可能的：在颜色变化之前，颜色可见，和在颜色变化之后，颜色变得不那么可见，亦即无色或浅色。

此外，为了各种目的，可使用不仅在固化之前被着色和在固化之后变为无色或浅色（其是本发明最初目的）的 2-氰基丙烯酸酯基组合物，而且可使用在固化之前为无色或浅色，和在固化之后变得着色的 2-氰基丙烯酸酯基组合物，或者在固化之前和之后均被着色，但在固化之前显示出一种颜色和在固化之后显示出另一种颜色的 2-氰基丙烯酸酯基组合物。可通过选择并掺入颜色随 pH 而变化的色料中的一种合适的色料来获得这些组合物。

例如，当使用在酸性侧不具有 pH 指示颜色和因此一旦添加到还没有固化的 2-氰基丙烯酸酯中为透明且无色，但在 pH 为 2.5-5 下形成颜色的色料时，当它固化时，所得 2-氰基丙烯酸酯从无色变化着色。

在本发明中使用的色料的具体实例包括溴甲酚绿、溴甲酚红紫、溴百里酚蓝、溴酚蓝、溴酚红、间甲酚红紫、邻甲酚红、甲基黄、甲基红、甲基橙、甲基紫、五甲氧基红、邻苯三酚红和百里酚蓝等。

在它们当中，优选的类型是与固化之前相比，2-氰基丙烯酸酯固化之后颜色变浅的色料，和包括甲基黄与甲基红等。更优选的类型是在固化之后变为无色的色料，所述色料包括五甲氧基红等。

这些色料可用作测定 2-氰基丙烯酸酯固化的试剂。另外，可通过共混这些色料与 2-氰基丙烯酸酯来测定 2-氰基丙烯酸酯的固化。

一般来说，不可能限定待与 2-氰基丙烯酸酯共混的色料量，因为颜色变化的程度取决于色料的类型，但在常见的情况下，优选为 0.5-1500ppm 重量（下文仅称为 ppm，除非另有说明），更优选 5-500ppm。大于上述的较大用量会不利地影响 2-氰基丙烯酸酯的固化性，和低于上述的较小用量由于太弱的着色和较低的可见性导致不是优选的。

· 2-氟基丙烯酸酯

可使用本发明的色料改进其可操作性的 2-氟基丙烯酸酯是用于粘合剂、填充或表面处理剂等氟基丙烯酸酯衍生物。

其实例包括 2-氟基丙烯酸甲酯、2-氟基丙烯酸乙酯、2-氟基丙烯酸丙酯、2-氟基丙烯酸异丙酯、2-氟基丙烯酸丁酯、2-氟基丙烯酸异丁酯、2-氟基丙烯酸戊酯、2-氟基丙烯酸己酯、2-氟基丙烯酸环己酯、2-氟基丙烯酸辛酯、2-氟基丙烯酸 2-乙基己酯、2-氟基丙烯酸烯丙酯、2-氟基丙烯酸炔丙酯、2-氟基丙烯酸苯酯、2-氟基丙烯酸苜酯、2-氟基丙烯酸甲氧基乙酯、2-氟基丙烯酸乙氧基乙酯、2-氟基丙烯酸四氢糠酯、2-氟基丙烯酸 2-氯乙酯、2-氟基丙烯酸 3-氯丙酯、2-氟基丙烯酸 2-氯丁酯、2-氟基丙烯酸 2, 2, 2-三氟乙酯或六氟异丙酯等。

可单独使用这些 2-氟基丙烯酸酯来制备粘合剂、填充或表面处理组合物或试剂，或者可以以混合物形式使用两种或多种 2-氟基丙烯酸酯。

· 其它组分

本发明的 2-氟基丙烯酸酯基组合物包括色料和 2-氟基丙烯酸酯作为基本组分。然而，当组合物用作粘合剂时，视需要，它被补加有阴离子聚合稳定剂、自由基聚合稳定剂、增稠剂、固化促进剂、增塑剂和触变剂。

阴离子聚合稳定剂可以是本领域常规已知的阴离子聚合稳定剂，和包括二氧化硫、一氧化氮、氟化氢、磺内酯化合物、 BF_3 -醚络合物、 BF_3 -乙酸络合物或 BF_3 -甲醇络合物、甲磺酸和对甲苯磺酸等。一般来说，其添加量优选在 1ppm 重量 - 1% 重量范围内。如后所述，这些化合物大大地影响变色性能，因此重要的是，选择合适的用量，这取决于待结合的色料。

阴离子聚合稳定剂通常是酸性化合物。除此之外，2-氟基丙烯酸酯基组合物还含有各种酸性化合物，如衍生于混合在合成工艺中的解聚催化剂的杂质，和衍生于蒸馏稳定剂的杂质。本发明中使用的 pH 指示剂的变色受到这些酸性化合物的类型、待添加的用量等的影响。

例如当 BF_3 -醚络合物、 BF_3 -乙酸络合物、 BF_3 -甲醇络合物或类似物用作阴离子结合稳定剂时，色料所要求的 pH 倾向于稍微向酸性侧偏移（亦即，变色区域向酸性侧偏移）。此外，酸性化合物大大地影响 2-氰基丙烯酸酯基组合物的固化速度和产品寿命。因此，重要的是选择待添加的酸性化合物的合适用量，并结合考虑目标的固化性能、产品寿命、变色性能和各种其它方面。

自由基聚合稳定剂可以是在本领域中常规使用的自由基聚合稳定剂，和具体地包括氢醌、氢醌单甲醚、儿茶酚和连苯三酚等。待添加的其优选用量范围为 1ppm 重量 - 1% 重量。

为了增加粘合速度，可添加阴离子聚合促进剂，所述阴离子聚合促进剂包括聚亚烷基氧及其衍生物、冠醚及其衍生物、硅冠醚及其衍生物、杯芳烃衍生物和硫杯芳烃衍生物等。

增稠剂可以是本领域中常规已知的那些，和具体地包括聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸酯共聚物、甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸酯共聚物和纤维素衍生物等。待添加的其优选用量范围为 0.1 - 20% 重量。

增塑剂可以是本领域中常规已知的那些，和具体地包括邻苯二甲酸烷酯和特定的多官能团(甲基)丙烯酸酯等。待添加的其优选用量范围为 0.01 - 30% 重量。

触变剂可以是本领域中常规已知的那些，和具体地包括疏水二氧化硅。待添加的其优选用量范围为 0.1 - 20% 重量。

除此之外，取决于目的，还可添加粘合赋予剂、香料、填料、交联剂、增韧剂、聚合引发剂或有机溶剂等。关于这些添加剂的所有已知的技术可应用到本发明的 2-氰基丙烯酸酯基组合物上。

本发明优选的 2-氰基丙烯酸酯基组合物的特征在于，在固化之前被着色和在固化之后变为无色或浅色。例如，当二氧化硫用作阴离子聚合稳定剂时，认为这一变化是由于下述事实导致的：鉴于所添加的指示剂的变化，在该体系内的 pH 从固化之前的 pH 约 2 - 3 变为固化之后的 pH 约 3.5 - 4.5。pH 的这一变化主要因下述事实引起：固化之前，

水的含量维持在数十至数百 ppm 范围内，但在固化之后，该体系内的水含量增加到数千 ppm 或更高。除此之外，还包括其它降低酸度的因素，如在固化过程中阴离子聚合稳定剂的减少和在待粘接的基质表面上杂质的溶解。

通过这些变化，2-氰基丙烯酸酯基组合物的酸度稍微下降，其中在该体系内因聚合抑制剂导致所述组合物典型地为强酸性。认为当共混色变区域部分或完全覆盖 pH 为 1-4 的合适的 pH 指示剂与该体系时，组合物在固化之前显示出共混色料的酸性侧颜色，和在固化之后显示出其碱性侧的颜色。

此外，固化之后的 2-氰基丙烯酸酯基组合物的固化产物估计具有相当于 2.5-5 的 pH。因此，在上述 1-4 的 pH 内没有色变区域或者在固化之前在缺水状态下没有显示颜色的一些 pH 指示剂，在 2-氰基丙烯酸酯基组合物的固化产物内在 2.5-5 的 pH 下显示出颜色。利用这些性能，可以实现如上所述的从着色状态到无色状态，从着色状态到着色状态，或者从无色状态到着色状态的变色。

下文参考实施例和对比例进一步详细地描述本发明，但本发明并不被限制到这些实施例。

评价方法如下所述：

(1) 凝固 (set) 时间的测量方法

根据 JIS K 6861-1995，使用由硬质聚氯乙烯树脂制造的样片测量凝固时间。

(2) 粘合强度的测量方法

(硬质聚氯乙烯树脂)

将由硬质聚氯乙烯树脂制造的样片与粘合剂组合物胶粘在一起，固化 24 小时，然后经历拉伸剪切粘合强度试验，其中所述样片具有根据 JIS K 6861-1995 用于拉伸剪切粘合强度试验的尺寸。

(3) 外观

(液体的外观)

为了观察涂布状态下的液体外观，以约 0.5mm 的厚度在白色聚缩

醛树脂片材上涂布液体，这类似于在基质上涂布一滴(约 0.02g)的状态，然后观察外观。

(固化产物的外观)

类似于以上的涂布状态下的液体外观评价，以约 0.5mm 的厚度在白色聚缩醛树脂片材上涂布液体，和之后在 25℃ × 60% RH 下静置 24 小时，并完全固化，观察外观。

实施例 1

通过混合五甲氧基红与 2-氰基丙烯酸乙酯(补加有 50ppm 二氧化硫)，使五甲氧基红的含量为 1ppm，从而制备 2-氰基丙烯酸酯基组合物，并用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

实施例 2

通过混合五甲氧基红和与实施例 1 相同的 2-氰基丙烯酸乙酯，使五甲氧基红的含量为 10ppm，从而制备 2-氰基丙烯酸酯基组合物，并用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

实施例 3

通过混合五甲氧基红和与实施例 1 相同的 2-氰基丙烯酸乙酯，使五甲氧基红的含量为 100ppm，从而制备 2-氰基丙烯酸酯基组合物，并用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

实施例 4

通过混合五甲氧基红和与实施例 1 相同的 2-氰基丙烯酸乙酯，使五甲氧基红的含量为 1000ppm，从而制备 2-氰基丙烯酸酯基组合物，并用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

实施例 5

通过混合溴百里酚蓝和与实施例 1 相同的 2-氰基丙烯酸乙酯，使溴百里酚蓝的含量为 10ppm，从而制备 2-氰基丙烯酸酯基组合物，并用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

实施例 6

通过混合溴百里酚蓝和与实施例 1 相同的 2-氰基丙烯酸乙酯，使溴百里酚蓝的含量为 100ppm，从而制备 2-氰基丙烯酸酯基组合物，并

用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

实施例 7

通过混合溴百里酚蓝和与实施例 1 相同的 2-氰基丙烯酸乙酯，使溴百里酚蓝的含量为 1000ppm，从而制备 2-氰基丙烯酸酯基组合物，并用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

实施例 8

通过混合甲基黄和与实施例 1 相同的 2-氰基丙烯酸乙酯，使甲基黄的含量为 10ppm，从而制备 2-氰基丙烯酸酯基组合物，并用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

实施例 9

通过混合甲基黄和与实施例 1 相同的 2-氰基丙烯酸乙酯，使甲基黄的含量为 100ppm，从而制备 2-氰基丙烯酸酯基组合物，并用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

实施例 10

通过混合甲基黄和与实施例 1 相同的 2-氰基丙烯酸乙酯，使甲基黄的含量为 1000ppm，从而制备 2-氰基丙烯酸酯基组合物，并用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

实施例 11

通过混合五甲氧基红和 2-氰基丙烯酸乙酯(补加有 100ppm 的 BF_3 -甲醇络合物)，使五甲氧基红的含量为 100ppm，从而制备 2-氰基丙烯酸酯基组合物，并用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

实施例 12

通过混合溴百里酚蓝和与实施例 11 相同的 2-氰基丙烯酸乙酯，使溴百里酚蓝的含量为 100ppm，从而制备 2-氰基丙烯酸酯基组合物，并用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

实施例 13

通过混合甲基黄和与实施例 11 相同的 2-氰基丙烯酸乙酯，使甲基黄的含量为 100ppm，从而制备 2-氰基丙烯酸酯基组合物，并用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

实施例 14

通过混合五甲氧基红和 2-氰基丙烯酸异丙酯(补加有 50ppm 的二氧化硫),使五甲氧基红的含量为 100ppm,从而制备 2-氰基丙烯酸酯基组合物,并用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

实施例 15

通过混合溴百里酚蓝和与实施例 14 相同的 2-氰基丙烯酸异丙酯,使溴百里酚蓝的含量为 100ppm,从而制备 2-氰基丙烯酸酯基组合物,并用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

实施例 16

通过混合甲基黄和与实施例 14 相同的 2-氰基丙烯酸异丙酯,使甲基黄的含量为 100ppm,从而制备 2-氰基丙烯酸酯基组合物,并用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

通过混合五甲氧基红和 2-氰基丙烯酸乙氧基乙酯(补加有 50ppm 的二氧化硫),使五甲氧基红的含量为 100ppm,从而制备 2-氰基丙烯酸酯基组合物,并用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

实施例 18

通过混合溴百里酚蓝和与实施例 17 相同的 2-氰基丙烯酸乙氧基乙酯,使溴百里酚蓝的含量为 100ppm,从而制备 2-氰基丙烯酸酯基组合物,并用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

实施例 19

通过混合甲基黄和与实施例 17 相同的 2-氰基丙烯酸乙氧基乙酯,使甲基黄的含量为 100ppm,从而制备 2-氰基丙烯酸酯基组合物,并用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

实施例 20

通过混合五甲氧基红和冠醚 0-18 以及与实施例 11 相同的 2-氰基丙烯酸乙酯,使五甲氧基红的含量为 50ppm 和冠醚 0-18 的含量为 500ppm,从而制备 2-氰基丙烯酸酯基组合物,并用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

实施例 21

通过混合五甲氧基红、冠醚 0-18 和聚甲基丙烯酸甲酯(分子量 1000000)以及与实施例 11 相同的 2-氰基丙烯酸乙酯,使五甲氧基红的含量为 50ppm、冠醚 0-18 的含量为 500ppm,和聚甲基丙烯酸甲酯的含量为 4%重量,从而制备 2-氰基丙烯酸酯基组合物,并用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

实施例 22

通过混合五甲氧基红、冠醚 0-18 和第二季戊四醇六丙烯酸酯以及与实施例 11 相同的 2-氰基丙烯酸乙酯,使五甲氧基红的含量为 50ppm、冠醚 0-18 的含量为 500ppm,和第二季戊四醇六丙烯酸酯的含量为 5%重量,从而制备 2-氰基丙烯酸酯基组合物,并用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

实施例 23

通过混合五甲氧基红、冠醚 0-18 和邻苯二甲酸二甲酯以及与实施例 11 相同的 2-氰基丙烯酸乙酯,使五甲氧基红的含量为 50ppm、冠醚 0-18 的含量为 500ppm,和邻苯二甲酸二甲酯的含量为 5%重量,从而制备 2-氰基丙烯酸酯基组合物,并用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

实施例 24

通过混合五甲氧基红、冠醚 0-18 和柠檬酸乙酰基三丁酯以及与实施例 11 相同的 2-氰基丙烯酸乙酯,使五甲氧基红的含量为 50ppm、冠醚 0-18 的含量为 500ppm,和柠檬酸乙酰基三丁酯的含量为 5%重量,从而制备 2-氰基丙烯酸酯基组合物,并用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

对比例 1

没有共混色料的 2-氰基丙烯酸乙酯(补加有 50ppm 的二氧化硫)用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

对比例 2

没有共混色料的 2-氰基丙烯酸乙酯(补加有 100ppm 的 BF_3 -甲醇络合物)用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

对比例 3

没有共混色料的 2-氰基丙烯酸异丙酯(补加有 50ppm 的二氧化硫)用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

对比例 4

没有共混色料的 2-氰基丙烯酸乙氧基乙酯(补加有 50ppm 的二氧化硫)用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

对比例 5

通过混合 Macrolex Red(商品名 Bayer AG)和与对比例 1 相同的 2-氰基丙烯酸乙酯,使 Macrolex Red 的含量为 100ppm,从而制备粘合剂组合物,并用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

对比例 6

通过混合 Macrolex Red 和与对比例 2 相同的 2-氰基丙烯酸乙酯,使 Macrolex Red 的含量为 100ppm,从而制备粘合剂组合物,并用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

对比例 7

通过混合 Macrolex Red 和与对比例 3 相同的 2-氰基丙烯酸异丙酯,使 Macrolex Red 的含量为 100ppm,从而制备粘合剂组合物,并用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

对比例 8

通过混合 Macrolex Red 和与对比例 4 相同的 2-氰基丙烯酸乙氧基乙酯,使 Macrolex Red 的含量为 100ppm,从而制备粘合剂组合物,并用于以上所述的评价。表 1 中示出了结果。

表 1

	硬质 PVC 粘合试验		外观	
	凝固时间 (sec)	粘合强度 (N/mm ²)	液体	固化产物
起始				
实施例 1	10	3.3	浅紫红色	无色
实施例 2	10	3.3	紫红色	无色
实施例 3	5	3.3	紫红色	无色
实施例 4	5	3.2	深紫红色	浅紫红色
实施例 5	10	3.3	无色	浅黄色
实施例 6	10	3.2	无色	黄色
实施例 7	20	3.0	无色	黄色
实施例 8	10	3.2	红色	黄色
实施例 9	5	3.3	红色	黄色
实施例 10	3	3.1	红色	黄色
实施例 11	5	3.3	紫红色	无色
实施例 12	10	3.3	无色	黄色
实施例 13	5	3.3	红色	黄色
实施例 14	10	3.2	紫红色	无色
实施例 15	20	3.1	无色	黄色
实施例 16	5	3.2	红色	黄色
实施例 17	20	3.1	紫红色	无色
实施例 18	30	3.0	无色	黄色
实施例 19	10	3.0	红色	黄色
实施例 20	3	3.3	紫红色	无色
实施例 21	3	3.3	紫红色	无色
实施例 22	3	2.8	紫红色	无色
实施例 23	3	2.9	紫红色	无色
实施例 24	3	3.1	紫红色	无色
对比例 1	5	3.2	无色	无色
对比例 2	5	3.3	无色	无色
对比例 3	10	3.1	无色	无色
对比例 4	20	3.1	无色	无色
对比例 5	10	3.2	红色	红色
对比例 6	10	3.3	红色	红色
对比例 7	20	3.1	红色	红色
对比例 8	30	2.9	红色	红色

如表 1 中的各实施例所示, 发现本发明的 2-氰基丙烯酸酯基组合物在固化之前和之后具有不同的颜色。此外, 已发现, 与合适地选择用量的色料混合的组合物固化性能可维持在与不含色料的组合物相

同的水平下。

另一方面，在表 1 中的对比例中，当没有添加色料时，所有组合物在固化之前和之后均透明且无色。此外，当添加任何一种色料时，所有组合物在固化之前和之后均被着色成相同的颜色，和没有观察到本发明的变色效果。

本发明的可优选的 2-氰基丙烯酸酯基组合物，当它在固化之前被着色时，可见性和可操作性优良，且提供粘接、填充或表面处理的部分良好的外观，因为它在固化之后变为无色或浅色。由于这一原因，它提供高度平衡的涂布操作性和可固化性用于工业和家庭，尤其用于要求精度的应用中。此外，由于该组合物允许良好的操作，因此它可进一步广泛用于各种领域中。此外，甚至当该组合物被粘合、填充或表面处理知识较少的消费者使用时，可容易地确定施加的位置与用量，和他们可在不担心组合物的暴露部分的最终质量的情况下操作。因此，该组合物提供优良的实用性和给各种工业产生巨大的效果。