



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 86 1 06944 A

C08F 291/00

C08L 9/00

C08L 33/14

C08K 5/34

C09J 3/14

[43]公开日 1987年6月10日

[21]申请号 86 1 06944

[22]申请日 86.10.7

[30]优先权

[32]85.10.7[33]美国[31]06/784 971

[71]申请人 罗特公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72]发明人 丹尼斯·杰罗姆·扎卢查

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司

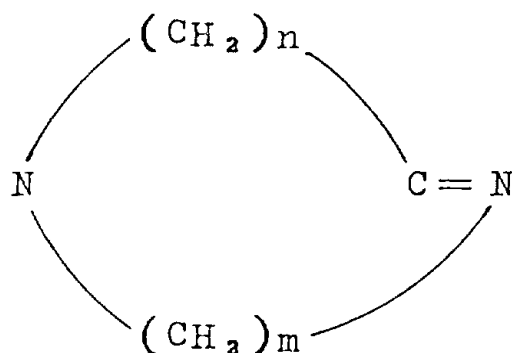
代理人 李维英

[54]发明名称 结构粘结剂的配方

[57]摘要

本发明公开了一种两份分装的粘结剂体系,可以在室温下通过自由基聚合而固化。这种粘结剂用来粘结多种基体,包括金属和塑料。这种粘结剂有两部分:第一部分含有可进行自由基聚合的不饱和单体和自由基源;第二部分包含可进行自由基聚合的不饱和单体和用以激活自由基源的活化物。这个活化物是一个双环脘,特别是1,8-二氮杂-二环[5,4,0]十一碳-7-烯。使用二价铜盐可提高聚合速率。

1. 一种粘结剂组合物，含有至少一种可聚合的烯不饱和单体和一种聚合剂，其特征在于：所说的聚合剂含有一种混合物，它主要由至少一种自由基源和至少一种双环脒活化剂化合物组成，所说的自由基源可从过氧化氢、有机过氧化氢、有机过氧脂、过氧碳酸酯、过氧酮和二酰基过氧化物中选择，所说的双环脒活化剂化合物有结构式：



其中 m 和 n 是 3—5 的整数，其值可以相同，也可以不同。

2. 根据权利要求 1 的粘结剂组合物，其中所说的自由基源的含量是整个粘结剂组合物重量的 0.05%—10%。

3. 根据权利要求 2 的粘结剂组合物，其中所说的活化剂化合物的含量为粘结剂组合物总重量的 0.01%—10%。

4. 根据权利要求 1 的粘结剂组合物，其特征在于含有至少一种二价铜盐。

5. 根据权利要求 1 所述的粘结剂组合物，其中所说的活化剂化合物含有 1, 8—二氮杂—二环〔5. 4. 0〕十一碳—7—烯。

6. 根据权利要求 2 的粘结剂组合物，其中所说的活化剂化合物含有 1, 8—二氮杂—二环〔5. 4. 0〕十一碳—7—烯。

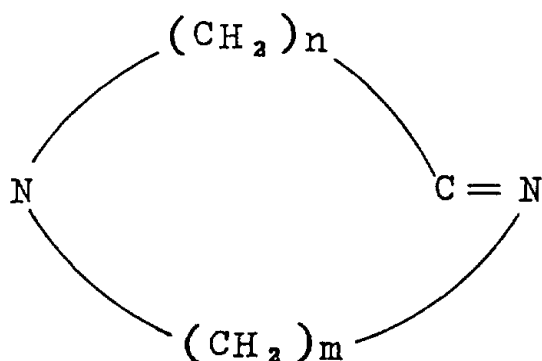
7. 根据权利要求 3 所述的粘结剂组合物，其中所说的活化剂化合物含有 1, 8—二氮杂—二环〔5. 4. 0〕十一碳—烯。

8. 根据权利要求4所述的粘结剂组合物，其中所说的活化剂化合物含有1, 8-二氮杂-二环〔5. 4. 0〕十一碳-7-烯。

9. 一种粘结剂组合物，由两部分组合而成，一部分是粘结剂主体，另一部分含有至少一种活化上述粘结剂主体的活化剂化合物，其特征在于：

(1) 所说的粘结剂主体含有至少一种可聚合的烯不饱和单体和至少一种自由基源，该自由基源选自由过氧化氢、有机过氧化氢、有机过氧酯、碳酸过氧酯、过氧酮及二酰基过氧化物所组成的组中。

(2) 所说的活化剂化合物可与所说的自由基源相互作用以引发和增长所说聚合单体的聚合反应，此活化剂化合物主要由至少一种双环脒化合物组成，其结构式为：



其中m和n为3—5的整数，其值可以相同，也可以不同。

10. 根据权利要求9所述的粘结剂组合物，其中所说的自由基源的含量为0.05%—10%，所说的活化剂化合物的含量为0.01%—10%，所说的百分数均按所说的两部分总重量计。

11. 根据权利要求10的粘结剂组合物，其中所说的另一部分含有至少一种二价铜盐。

12. 根据权利要求9的粘结剂组合物，其中所说的活化剂化合物含有1, 8-二氮杂-二环〔5. 4. 0〕十一碳-7-烯。

1 3. 根据权利要求 1 0 的粘结剂组合物, 其中所说的活化剂化合物含有 1, 8-二氮杂-二环〔5. 4. 0〕十一碳-7-烯。

1 4. 根据权利要求 1 1 的粘结剂组合物, 其中所说的活化剂化合物含有 1, 8-二氮杂-二环〔5. 4. 0〕十一碳-7-烯。

1 5. 根据权利要求 9 的粘结剂组合物, 其中所说的粘结剂主体是含有下列物质的混合物:

(A) 至少一种烯不饱和单体;

(B) 至少一种由下列物质组成的组中选择的聚合材料:

(1) 至少一种由至少一种异氰酸酯官能的予聚物和至少一种具有至少一个可聚合的烯不饱和单位的羟基官能单体反应得到的烯不饱和氨基甲酸乙酯反应产物, 这种反应产物的特征是存在有至少两个烯不饱和单位并且基本上没有游离的异氰酸酯基团。

(2) 至少一种由下列物质组成的组中选择的丁二烯基的弹性聚合材料:

(a) 丁二烯的均聚物:

(b) 丁二烯和至少一种可与其共聚单体的共聚物, 该可共聚单体选自由苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈和它们的混合物所组成的组中;

(c) 改性的弹性聚合材料, 从以前所定义的丁二烯的均聚物和共聚物所组成的组中选择, 这些均聚物和共聚物已经通过少量的, 最多达到改性弹性聚合材料重量 5 % 的至少一种官能单体的共聚作用而改性; 以及

(a) 它们的混合物;

(3) 至少一种单体包聚合物的浆, 主要组成如下:

(a) 重量为 10% 到 98% 的至少一种烯不饱和单体化合物，该单体化合物具有至少一个 $-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-$ 基，这个量不包括烯不饱和和单体 (A) 的量；

(b) 重量为 10% 到 98% 的至少一种由上述 (3)(a) 单体得到的聚合物；以及

(c) 重量为 0 到 30% 的一种含有基团 $[-CH_2CCl=CHCH_2-]_n$ 的聚合物，其中 n 为整数；

其中 (3)(b) 是作为 (3)(a) 的部分聚合产物，或者是在有 (3)(c) 的情况下作为 (3)(a) 的部分聚合产物而存在的；(3)(a) 和 (3)(b) 的，或 (3)(a)、(3)(b) 和 (3)(c) 的混合物是一种被溶解或分散在未聚合单体中的聚合物浆，在该浆中由 (3)(a) 得到的 (3)(b) 的重量在 (3)(a)、(3)(b) 和 (3)(c) 总重量的 2% 到 90% 的范围内；上述 (B)(3)(a) 单体的量不包括所说单体 (A) 的量；

(4) 至少一种由下述物质组成的组中选择的聚合材料：聚乙烯烷基醚、苯乙烯-丙烯腈树脂、不饱和聚酯树脂和它们的混合物，上述醚的烷基部分含有 1 到 8 个碳原子；

(5) 至少一种由下述物质组成的组中选择的至少一种单体的均聚物或共聚物：苯乙烯和丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯或羟烷基酯，所说酯的烷基部分具有 1 到 18 个碳原子；

(6) 至少一种具有至少一种烯不饱和基团封端的聚合材料，所说的聚合材料选自由以下物质组成的组，(1) 至少一种加成物，它由至少一种烯不饱和单官能异氰酸酯和至少一种含一个或多个有活性氢原子部分的聚合材料所加成，该含有活性氢原子的部分选自

$-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, $-\overset{\text{O}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{\text{C}-\text{C}}}-$, $-\text{SH}$ 和 $-\text{COOH}$; 以及, (2) 至少一种加成物, 它由至少一种反应单体和至少一种聚合材料加成, 该反应单体含有至少一个烯不饱和端基和至少一个选自

$-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, $-\overset{\text{O}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{\text{C}-\text{C}}}-$, $-\text{SH}$ 和 $-\text{COOH}$ 的反应部分, 该聚合材料含有至少一部分是能和所述反应单体的反应部分反应的, 并规定, 当所述的反应部分是 $-\text{OH}$ 时, 所说的聚合材料不含有一 NCO 反应基团; 以及

(7) 这些聚合材料的混合物; 以及

(c) 至少一种由下列一组化合物中选择的自由基源: 过氧化氢, 有机过氧酯和有机过氧化氢, 过氧碳酸酯, 过氧酮和二酰基过氧化物; 以及所说的含活化剂的另一部分是包括下列 (A)、(B) 和 (C) 的混合物:

(A) 至少一种烯不饱和单体;

(B) 至少一种由下列物质组成的组中选择的聚合材料:

(1) 至少一种由至少一种异氰酸酯官能的予聚物和至少一种具有至少一个可聚合的烯不饱和单位的羟基官能单体反应得到的烯不饱和氨基甲酸乙酯反应产物, 这种反应产物的特征是有至少两个烯不饱和单位并且基本上没有游离的异氰酸酯基团。

(2) 至少一种由下列物质组成的组中选择的丁二烯基的弹性聚合材料:

(a) 丁二烯的均聚物;

(b) 丁二烯和至少一种可与其共聚单体的共聚物, 该可共

聚单体选自苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈和它们的混合物所组成的组中；

(c) 改性的弹性聚合材料，从以前所定义的丁二烯的均聚物和共聚物所组成的组中选择，这些均聚物和共聚物已经通过少量的，最多达到改性弹性聚合材料重量 5 % 的至少一种官能单体的共聚作用而改性；以及

(d) 它们的混合物；

(3) 至少一种单体包聚合物的浆，主要组成如下：

(a) 重量为 10 % 到 98 % 的至少一种烯不饱和单体化合物，该单体化合物具有至少一个 $-\text{C}=\text{C}-$ 基，这个量不包括烯不饱和单体 (A) 的量；

(b) 重量为 2 % 到 90 % 的至少一种由上述 (3) (a) 单体得到的聚合物；以及

(c) 重量为 0 到 30 % 的一种含有基团 $[-\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2-]_n$ 的聚合物，其中 n 为整数；

其中 (3) (b) 是作为 (3) (a) 的部分聚合产物，或者是在有 (3) (c) 的情况下作为 (3) (a) 的部分聚合产物而存在的；(3) (a) 和 (3) (b) 的，或 (3) (a)、(3) (b) 和 (3) (c) 的混合物是一种被溶解或分散在未聚合单体中的聚合物浆，在该浆中由 (3) (a) 得到的 (3) (b) 的重量在 (3) (a)、(3) (b) 和 (3) (c) 总重量的 2 % 到 90 % 的范围内；上述 (B) (3) (a) 单体的量不包括所说单体 (A) 的量；

(4) 至少一种由下述物质组成的组中选择的聚合材料：聚乙

烯烷基醚、苯乙烯—丙烯腈树脂、不饱和聚酯树脂和它们的混合物，上述醚的烷基部分含有 1 到 8 个碳原子；

(5) 至少一种由下述物质组成的组中选择的至少一种单体的均聚物或共聚物：苯乙烯和丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯或羟烷基酯，所说酯的烷基部分具有 1 到 18 个碳原子；

(6) 至少一种具有至少一种烯不饱和基团封端的聚合材料，所说的聚合材料选自由以下物质组成的组；(1) 至少一种加成物，它由至少一种乙烯不饱和单官能异氰酸酯和至少一种含一个或多个有活性氢原子部分的聚合材料所加成，该含有活性氢原子的部分选自

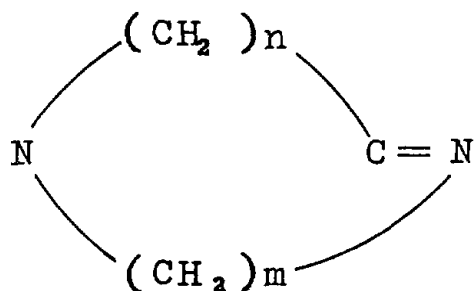
$-\text{OH}$ ， $-\text{NH}_2$ ， $-\text{NH}-$ ， $-\text{C}-\text{C}-$ ， $-\text{SH}$ 和 $-\text{COOH}$ ；以及，

(2) 至少一种加成物，它由至少一种反应单体和至少一种聚合材料加成，该反应单体含有至少一个烯不饱和端基和至少一个选自

$-\text{OH}$ ， $-\text{NH}_2$ ， $-\text{NH}-$ ， $-\text{C}-\text{C}-$ ， $-\text{SH}$ 和 $-\text{COOH}$ 的反应部分，该聚合材料含有至少一部分是能和所述反应单体的反应部分反应的，并规定，当所述的反应部分是 $-\text{OH}$ 时，所说的聚合材料不含有 $-\text{NCO}$ 反应基团；以及

(7) 这些聚合材料的混合物；以及

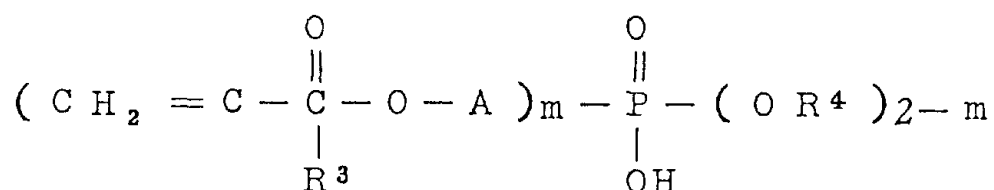
(c) 至少一种具有下列结构式的双环脘活化剂化合物：



其中 m 和 n 是 3—5 的整数，其值可以相同，也可以不同。

16. 根据权利要求 15 的粘结剂组合物，其中所说的自由基源的含量为 0.05%—10% 重量，所说的活化剂的含量为 0.01%—10% 重量，此处的重量百分数是按所说的两部分总重量计。

17. 根据权利要求 15 的粘结剂组合物，其中至少一种所说的粘结剂主体和所说的含有活化物的另一部分含有至少一种具有下列结构式的有机磷化合物：



其中 R^3 可从氢、卤素、含有 1—8 个碳原子、较佳为 1—4 个碳原子的烷基和 $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ 中选择， R^4 可从氢、含有 1—8 个碳原子的烷基以及有 1—8 个碳原子的卤代烷基中选择， A 可从 $-\text{R}^5\text{O}-$ 和 $(\text{R}^6\text{O})_n$ 中选择，此处 R^5 是一个含有 1—9 个碳原子的脂肪族亚烷基或脂环族亚烷基， R^6 是含有 1—7 个碳原子的亚烷基， n 是 2—10 的整数， m 是 1 或 2。

18. 根据权利要求 16 的粘结剂组合物，其中所说的含活化剂的另一部分含有至少一种二价铜盐。

19. 根据权利要求 17 的粘结剂组合物，其中所说的含活化剂的另一部分含有至少一种二价铜盐。

20. 根据权利要求 15 的粘结剂组合物，其中所说的活化剂化合物是 1,8-二氮杂—二环〔5.4.0〕十一碳—7—烯。

21. 根据权利要求 17 所述的粘结剂组合物，其中所述的活化剂化合物是 1,8-二氮杂—二环〔5.4.0〕十一碳—7—烯。

2 2. 根据权利要求**1 7**的粘结剂组合物，其中所述的活化剂化合物是**1 . 8—二氮杂—二环〔 5 . 4 . 0 〕十一碳—7—烯**。

2 3 . 根据权利要求**1 8**的粘结剂组合物，其中所述的活化剂化合物是**1 . 8—二氮杂—二环〔 5 4 . 0 〕十一碳—7—烯**。

结构粘结剂的配方

本发明涉及结构粘结剂组合物。更具体地说，本发明涉及等混的分装结构粘结剂，该粘结剂含有至少一种可进行自由基聚合的不饱和单体，特别适于粘结各种基体，包括金属和塑料基体。

自由基聚合的结构粘结剂是众所周知的组合物。典型的这种粘结剂包含一种或多种烯不饱和反应单体和固化剂的混合物，通过自由基聚合机理而固化。该粘结剂最好含有一种或多种聚合材料，这些材料可以是反应的，也可以是不反应的，即本身能聚合或至少能和反应单体相互聚合，例如接枝到反应单体聚合的增长链上，或者使增长的聚合物链产生交联。此外，该粘结剂还可以含其它的添加物，用以改进基体材料的粘结性，耐环境性，抗冲击性，挠性，耐热性和其它性能。

用于这种粘结剂的典型的固化剂包括一种引发剂化合物，例如过氧化物，它通常和另外的可称做促进剂或活性剂的化合物相互作用，以产生有效引发的自由基并促进对该组合物的固化。已知的固化剂体系相当多，例如有机过氧化物，含有磺酰基氯的化合物，叔胺，过渡金属的有机盐和醛胺缩合产物的体系（美国专利 3, 890, 407）；有机过氧化物，叔胺或者也可以包括可氧化的重金属化合物或盐的体系（美国专利 4, 126, 504）；过氧化物，叔胺，醛胺缩合产物和含过渡金属化合物的体系（美国专利 4, 299, 942）；过氧化物和叔胺的体系（美国专利 3, 333, 025）；过氧化物和胺的体系（美国专利 3, 832, 274）；甲基乙基酮过氧化氢和环烷酸钴的体系（美国专利 3, 838, 093）；以及胺，过渡金

属盐，胺醛缩合产物和过氧化物的体系（美国专利 3，994,764）。

在该技术中众所周知的是：过氧自由基源本身的分解是半衰期温度的函数，而在这种自由基源和活化剂化合物（例如胺和过渡金属）之间的相互作用则与过氧化物的半衰期温度无关，并在室温下迅速进行。还有一点也是众所周知的：过氧自由基源在室温甚至没有活化剂化合物时的整个时间内缓慢分解。因而，为了避免自由基源和活化剂化合物和可聚合材料之间的过早反应，这些含过氧自由基源和活性剂化合物的聚合反应剂的可室温固化的粘结剂组合物均以分装体系在市场上销售。在含有自由基源的包装中既不含有活性剂化合物，也不含有可聚合材料。这些分开的包装在使用时才相互混合。由于这些分开的包装体积不相等，它们里面的物料就会以不均匀的混合比被结合。因此当使用计量设备进行混合的时候，为了保证有正确的混合比，必须经常校准混合流孔。

Piestert 的美国专利 4,343,921 揭示了含有乙烯不饱和化合物的粘结剂组合物，该不饱和化合物被固化时，作为聚合反应剂，使用过氧自由基源和含有一种由靛兰或硫靛兰染料的无色硫化酯得到的有机材料的活化剂化合物。Piestert 的组合物是分装体系，其中自由基源和活化剂化合物被分别包装并且在使用时将各个包装物混合。Piestert 揭示了，每个分开的包装都可以含有可聚合材料，并使用自由基源时还要用聚合抑制剂。Dohi 等人的美国专利 4,403,058 揭示了等混的两分装粘结剂，它包含乙烯不饱和化合物，该不饱和化合物被固化时，作为聚合剂，使用过氧自由基源和一种含有金属螯合物，金属脂肪酸盐和含硫化合物的活性剂化合物。自由基源和活化剂化合物被分别包装。McGinnis 的美国专利

4, 4 4 6, 2 4 6 揭示了第三种形式的等混的两分装粘结剂组合物, 它含有用聚合反应剂固化的可聚合不饱和材料, 该聚合反应剂含有过氧自由基源和含一价铜化合物或糠醇和酸催化剂的活化剂化合物, 自由基源和活化剂化合物被分别包装。

根据本发明, 现在提出有两部分的结构粘结剂组合物, 其中分开的两部分能够按体积或重量以相同的量混合, 它的性能特征等于或优于过去已知的各种两部分混合的丙烯酸类粘结剂组合物的性能特征。本发明的这种两分装丙烯酸类粘结剂组合物, 在混合比广泛改变时具有意想不到的好效果, 即该粘结剂在混合比不相等时可固化(相等时也可固化), 其粘结性能基本上不损失, 因而就降低了经常校准混合流口的要求。此外, 本发明的粘结剂组合物允许配方人员在试图充分满足顾客需要时, 能更成功地致力于解决气味、闪点和固化速度的问题。

更具体地说, 本发明提供了新颖的有两部分的结构粘结剂组合物, 它们含有至少一种烯不饱和反应单体和固化剂, 该固化剂的基本组成为: 至少一种过氧化物和至少一种双环脘化合物, 其中的过氧化物选自下列物质组成的组: 过氧化氢, 有机的氢过氧化物和有机过氧酯。在实施本发明中必须要使用的固化剂能出人意料地允许两分装中的每一个按照等体积或等重量混合, 而对粘结剂性能或储存稳定性没有不良的影响, 此外还允许配方人员更有效地改进该粘结剂以满足使用者的需要。

本发明新颖的结构粘结剂包括下列组合:

(A) 至少一种烯不饱和单体;

(B) 至少一种由下列物质组成的组中选择的聚合材料:

(1) 至少一种由至少一种异氰酸酯官能的予聚物和至少一种具

有至少一个可聚合的烯不饱和单位的羟基官能单体反应得到的烯不饱和和氨基甲酸酯反应产物，这种反应产物的特征是存在有至少两个烯不饱和单位并且基本上没有游离的异氰酸酯基团。

(2) 至少一种由下列物质组成的组中选择的丁二烯基的弹性聚合材料：

(a) 丁二烯的均聚物；

(b) 丁二烯和至少一种可与其共聚单体的共聚物，该可共聚单体选自由苯乙烯，丙烯腈，甲基丙烯腈和它们的混合物所组成的组中；

(c) 改性的弹性聚合材料，从以前所定义的丁二烯的均聚物和共聚物所组成的组中选择，这些均聚物和共聚物已经通过少量的，最多达到改性的弹性聚合材料重量 5 % 的至少一种官能单体的共聚作用而改性；以及

(d) 它们的混合物；

3) 至少一种单体包聚合物的浆，主要组成如下：

(a) 重量为 10 % 到 98 % 的至少一种烯不饱和单体化合物，该单体化合物具有至少一个 $-\text{C}=\text{C}-$ 基，这个量不包括烯不饱和单体 (A) 的量；

(b) 重量为 10 % 到 98 % 的至少一种由上述 (3) (a) 单体得到的聚合物；以及

(c) 重量为 0 到 30 % 的一种含有基团 $(-\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2-)_n$ 的聚合物，其中 n 为整数；

其中 (3) (b) 是作为 (3) (a) 的部分聚合物，或者是在有 (3) (c) 的情况下作为 (3) (a) 的部分聚合产物而存在的；

(3)(a)和(3)(b)的,或(3)(a),(3)(b)和(3)(c)的混合物是一种被溶解或分散在未聚合单体中的聚合物浆,在该浆中由(3)(a)得到的(3)(b)的重量在(3)(a)、(3)(b)和(3)(c)总重量的2%到90%的范围内;上述(B)(3)(a)单体的量不包括所说单体(A)的量;

(4) 至少一种由下述物质组成的组中选择的聚合材料:聚乙烯烷基醚,苯乙烯-丙烯腈树脂,不饱和聚酯树脂和它们的混合物,上述醚的烷基部分含有1到8个碳原子;

(5) 至少一种由下述物质组成的组中选择的至少一种单体的均聚物或共聚物:苯乙烯和丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯或羟烷基酯,所说酯的烷基部分具有1到18个碳原子;

(6) 至少一种具有至少一种烯不饱和基团封端的聚合材料,所说的聚合材料选自由以下物质组成的组:(1)至少一种加成物,它由至少一种乙烯不饱和单官能异氰酸酯和至少一种含一个或多个有活性氢原子部分的聚合材料所加成,该含有活性氢原子的部分选自

—OH, —NH₂, —NH—, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} - \text{C} - \end{array}$, —SH和—COOH;以及,(2)至少一种加成物,它由至少一种反应单体和至少一种聚合材料加成,该反应单体含有至少一个烯不饱和端基和至少一个选自

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} - \text{C} - \end{array}$ —OH, —NH, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} - \text{C} - \end{array}$, —SH和—COOH的反应部分,该聚合材料含有至少一部分是能与所述反应单体的反应部分反应的,并规定,当所述的反应部分是—OH时,所说的聚合材料不含有—NCO反应基团;以及

(7) 这些聚合材料的混合物；以及

(c) 固化剂，它含有：

(1) 至少一种由以下物质组成的组中选择的过氧化物：过氧化氢，过氧化酯，氢过氧化物，过氧化碳酸酯，过氧化酮和二酰基过氧化物；

(2) 至少一种双环脘化合物。

本发明的自由基聚合的结构粘结剂组合物，通常以两分装的粘结剂体系提供，两个包装具有相等的重量或体积，在使用时混合。这些粘结剂组合物包括：

(I) 第一个包装，它含有：

(A) 至少一种烯不饱和单体；

(B) 至少一种由以下物质组成的组中选择的聚合材料：

(1) 至少一种由至少一种异氰酸酯官能的予聚物和至少一种具有至少一个可聚合的烯不饱和单位的羟基官能单体反应得到的烯不饱和氨基甲酸酯反应产物，这种反应产物的特征是存在有至少两个烯不饱和单位并且基本上没有游离的异氰酸酯基团；

(2) 至少一种由下列物质组成的组中选择的丁二烯基的弹性聚合材料：

(a) 丁二烯的均聚物；

(b) 丁二烯和至少一种可与其共聚单体的共聚物，该可共聚单体选自由苯乙烯，丙烯腈，甲基丙烯腈和它们的混合物所组成的组中；

(c) 改性的弹性聚合材料，从以前所定义的丁二烯的均聚物和共聚物所组成的组中选择，这些均聚物和共聚物已经通过少量

的，最多达到改性弹性聚合材料重量 5 % 的至少一种官能单体的共聚作用而改性；以及

(d) 它们的混合物；

(3) 至少一种单体包聚合物的浆，主要组成如下：

(a) 重量为 10 % 到 98 % 的至少一种烯不饱和单体化合物，该单体化合物具有至少一个 $-\dot{C}=\dot{C}-$ 基，此单体化合物的量不包括烯不饱和单体 (A) 的量；

(b) 重量为 10 % 到 98 % 的至少一种由上述 (3)

(a) 单体得到的聚合物；以及

(c) 重量为 0 到 30 % 的一种含有基团

$[-CH_2CCl=CHCH_2-]_n$ 的聚合物，其中 n 为整数；

其中 (3) (b) 是作为 (3) (a) 的部分聚合产物，或者是在有 (3) (c) 的情况下作为 (3) (a) 的部分聚合产物而存在的；(3) (a) 和 (3) (b) 的，或 (3) (a)，(3) (b) 和 (3) (c) 的混合物是一种被溶解或分散在未聚合单体中的聚合物浆，在该浆中由 (3) (a) 得到的 (3) (b) 的重量是在 (3) (a)，(3) (b) 和 (3) (c) 总重量的 2 % 到 90 % 的范围内；其中上述 (I) (B) (3) (a) 单体的量不包括单体 (I) (A) 的量；

(4) 至少一种由下述物质组成的组中选择的聚合材料：聚乙烯烷基醚，苯乙烯-丙烯腈树脂，不饱和聚酯树脂和它们的混合物，上述醚的烷基部分含有 1 到 8 个碳原子；

(5) 至少一种由下述物质组成的组中选择的至少一种单体的均聚物或共聚物：苯乙烯和丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯或羟烷基

酯，所说酯的烷基部分具有 1 到 18 个碳原子；以及

(6) 至少一种具有至少一种烯不饱和基团封端的聚合材料，所说的聚合材料选自由以下物质组成的组，(1) 至少一种加成物，它由至少一种乙烯不饱和单官能异氰酸酯和至少一种含一个或多个有活性氢原子部分的聚合材料所加成，该含有活性氢原子的部分选自

$-\text{OH}$ ， $-\text{NH}_2$ ， $-\text{NH}-$ ， $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}-$ ， $-\text{SH}$ 和 $-\text{COOH}$ ；以及，(2) 至少一种加成物，它由至少一种反应单体和至少一种聚合材料加成，该反应单体含有至少一个烯不饱和端基和至少一个选自

$-\text{OH}$ ， $-\text{NH}_2$ ， $-\text{NH}-$ ， $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}-$ ， $-\text{SH}$ 和 $-\text{COOH}$ 的反应部分，该聚合材料含有至少一部分是能和所述反应单体的反应部分反应的，并规定，当所述的反应部分是 $-\text{OH}$ 时，所说的聚合材料不含有 $-\text{NCO}$ 反应基团；以及

(7) 这些聚合材料的混合物；以及

(c) 至少一种双环脘化合物；以及

(II) 第二个包装，它包括：

(A) 至少一种烯不饱和单体；

(B) 至少一种由以下物质组成的组中选择的聚合材料：

(1) 至少一种由至少一种异氰酸酯官能的予聚物和至少一种具有至少一个可聚合的烯不饱和单位的羟基官能单体反应得到的烯不饱和氨基甲酸乙酯反应产物，这种反应产物的特征是存在有至少两个烯不饱和单位并且基本上没有游离的异氰酸酯基团；

(2) 至少一种由下列物质组成的组中选择的丁二烯基弹性

聚合材料:

(a) 丁二烯的均聚物;

(b) 丁二烯和至少一种可与其共聚单体的共聚物, 该可共聚单体选自由苯乙烯, 丙烯腈, 甲基丙烯腈和它们的混合物所组成的组中;

(c) 改性的弹性聚合材料, 从以前所定义的丁二烯的均聚物和共聚物所组成的组中选择, 这些均聚物和共聚物已经通过少量的, 最多达到改性弹性聚合材料重量 5 % 的至少一种官能单体的共聚作用而改性; 以及

(d) 它们的混合物;

(3) 至少一种单体包聚合物的浆, 主要组成如下:

(a) 重量为 10 % 到 98 % 的至少一种烯不饱和单体化合物, 该单体化合物具有至少一个 $-\dot{C}=\dot{C}-$ 基;

(b) 重量为 2 % 到 90 % 的至少一种由上述 (3) (a) 单体得到的聚合物; 以及

(c) 重量为 0 到 30 % 的一种含有基团 $-(CH_2CCl=CHCH_2)-_n$ 的聚合物, 其中 n 为整数;

其中 (3) (b) 是作为 (3) (a) 的部分聚合产物, 或者是在有 (3) (c) 的情况下作为 (3) (a) 的部分聚合产物而存在的; (3) (a) 和 (3) (b) 的, 或 (3) (a), (3) (b) 和 (3) (c) 的混合物是一种溶解或分散在未聚合单体中的聚合物浆, 在该浆中由 (3) (a) 得到的 (3) (b) 的重量是在 (3) (a), (3) (b) 和 (3) (c) 总重量的 2 % 到 90 % 的范围内; 其中上述 (II) (B) (3) (a) 单体的量不包括上述单体 (II)

(A) 的量;

(4) 至少一种由下述物质组成的组中选择的聚合材料: 聚乙烯烷基醚, 苯乙烯-丙烯腈树脂, 不饱和聚酯树脂和它们的混合物, 上述醚的烷基部分含有 1 到 8 个碳原子;

(5) 至少一种由下述物质组成的组中选择的至少一种单体的均聚物或共聚物: 苯乙烯和丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯或羟烷基酯, 上述酯的烷基部分具有 1 到 18 个碳原子;

(6) 至少一种具有至少一种烯不饱和基团封端的聚合材料, 所说的聚合材料选自由以下物质组成的组: (1) 至少一种加成物, 它由至少一种乙烯不饱和单官能异氰酸酯和至少一种含一个或多个有活性氢原子部分的聚合材料加成, 该含有活性氢原子的部分选自

$-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}-$, $-\text{SH}$ 和 $-\text{COOH}$; 以及, (2) 至少一种加成物, 它由至少一种反应单体和至少一种聚合材料加成, 该反应单体含有至少一个烯不饱和端基和至少一个选自

$-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}-$, $-\text{SH}$ 和 $-\text{COOH}$ 的反应部分, 该聚合材料含有至少一部分是能与所述反应单体的反应部分反应的, 并规定, 当所述的反应部分是 $-\text{OH}$ 时, 所说的聚合材料不含有 $-\text{NCO}$ 反应基团; 以及

(7.) 这些聚合材料的混合物; 以及

(C) 至少一种由下列物质组成的组中选择的过氧化物: 过氧化氢, 过氧化酯, 有机氢过氧化物, 过氧化碳酸酯, 过氧化酮和二酰基过氧化物。

本发明的粘结剂组合物的每个单包装，可以加或不加重量最多达该单包装总重量 30% 最好不大于 15% 的至少一种特性粘度在 0.1 到 1.3 范围内的聚合材料，这种聚合材料是由至少一种苯乙烯单体，丙烯酸单体，被取代的丙烯酸单体，烯不饱和的非丙烯酸单体或它们的混合物聚合或共聚获得的，当在两个包装中都添加时，这种添加剂的总量不超过两个包装合起来重量的 60%，最好不超过 30%；至少一种二次玻璃转化温度低于 5°C 的弹性材料的重量，最多达该包装总重的 20%，最好不超过 15%，当在两个包装中都添加时，弹性材料的总量不超过两个包装合起来重量的 40%，最好 30%；至少一种不饱和二羧酸酯的重量最多达 5%；至少一种不饱和聚酯树脂的重量最多达 10%；至少一种具有一个或多个，最好一个羧酸基的不饱和羧酸的重量最多达 20%；以及至少一种由石蜡，褐煤腊，蜂腊，地腊和鲸腊组成的组中选择的腊类物质的重量最多达 1%。

本发明还提供一种粘结两个或更多个金属或塑料基体的粘结表面的方法，它包括应用于至少一种这样表面上的可在室温下固化的粘结剂组合物，该组合物含有：

(A) 至少一种烯不饱和单体；

(B) 至少一种由下列物质组成的组中选择的聚合材料：

(1) 至少一种由至少一种异氰酸酯官能的予聚物和至少一种具有至少一个可聚合的烯不饱和单位的羟基官能单体反应得到的烯不饱和氨基甲酸乙酯反应产物，这种反应产物的特征是存在有至少两个烯不饱和单位并且基本上没有游离的异氰酸酯基团；

(2) 至少一种由下列物质组成的组中选择的丁二烯基的弹性聚合材料：

(a) 丁二烯的均聚物；

(b) 丁二烯和至少一种可与其共聚单体的共聚物，该可共聚单体选自由苯乙烯，丙烯腈，甲基丙烯腈和它们的混合物所组成的组中；

(c) 改性的弹性聚合材料，从以前所定义的丁二烯的均聚物和共聚物所组成的组中选择，这些均聚物和共聚物已经通过少量的，最多达到改性弹性聚合材料重量 5 % 的至少一种官能单体的共聚合作用而改性；以及

(d) 它们的混合物；

(3) 至少一种单体包聚合物的浆，主要组成如下：

(a) 重量为 10 % 到 98 % 的至少一种烯不饱和单体化合物，该单体化合物具有至少一个 $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-$ 基；

(b) 重量为 2 % 到 90 % 的至少一种由上述 (3) (a) 单体得到的聚合物；

(c) 重量为 0 到 30 % 的至少一种含有基团 $[-\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2-]_n$ 的聚合物，其中 n 为整数；

其中 (3) (b) 是作为 (3) (a) 的部分聚合产物，或者是在有 (3) (c) 的情况下作为 (3) (a) 的部分聚合产物而存在的；(3) (a) 和 (3) (b) 的，或 (3) (a)、(3) (b) 和 (3) (c) 的混合物是一种被溶解或分散在未聚合单体中的聚合物浆，在该浆中由 (3) (a) 得到的 (3) (b) 的重量是在 (3) (a)、(3) (b) 和 (3) (c) 总重量的 2 % 到 90 % 的范围内；上述 (B) (3) (a) 单体的量不包括上述 (A) 单体的量；

(4) 至少一种由下述物质组成的组中选择的聚合材料：聚乙烯烷基醚，苯乙烯—丙烯腈树脂，不饱和聚酯树脂和它们的混合物，上述醚的烷基部分含有 1 到 8 个碳原子；

(5) 至少一种由下述物质组成的组中选择的至少一种烯不饱和和单体的均聚物或共聚物：苯乙烯和丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯或羟烷基酯，所说酯的烷基部分具有 1 到 18 个碳原子；

(6) 至少一种具有至少一种烯不饱和基团封端的聚合材料，所说的聚合材料选自由以下物质组成的组：(1) 至少一种加成物，它由至少一种乙烯不饱和单官能异氰酸酯和至少一种含一个或多个活性氢部分的聚合材料加成，该活性氢部分选自 $-\text{OH}$ ， $-\text{NH}_2$ ，

$-\text{NH}-$ ， $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}-$ ， $-\text{SH}$ 和 $-\text{COOH}$ ；以及，(2) 至少一种加成物，它由至少一种反应单体和至少一种聚合材料加成，该反应单体含有至少一个烯不饱和端基和至少一个选自 $-\text{OH}$ ， $-\text{NH}_2$ ， $-\text{NH}-$ ，

$-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}-$ ， $-\text{SH}$ 和 $-\text{COOH}$ 的反应部分，该聚合材料含有至少一部分是能和所述反应单体的反应部分反应的，并规定，当所述的反应部分是 $-\text{OH}$ 时，所说的聚合材料不含有一 NCO 反应基团；以及

(7) 上述聚合材料的混合物；

(C) 至少一种双环脘化合物；以及

(D) 至少一种由以下物质组成的组中选择的过氧化物：过氧化氢，过氧化酯，过氧化碳酸酯，过氧化酮，二酰基过氧化物和过氧化氢；把各粘合表面相互对接，直到粘结剂组合物固化以使所述各表面粘结。

适用于本发明的单体包聚合物浆，以及它们成份的配制，在该技术领域都是众所周知的。有代表性的浆液包括含有至少一种烯不饱和基团单体化合物的原料液，它们的制备已在美国专利

3, 333, 025; 3, 725, 504; 及
3, 873, 640中分开。简短地说，这种浆的制备方便，可以通过对主要由至少一种可聚合的液体烯不饱和化合物和含
 $\text{-(CH}_2\text{CCl=CHCH}_2\text{)}_n$ 基团的聚合物（若用的话）组成的原料混合物，在真空中 40°C 下短时间除气后，再在惰性气氛中加热该混合物至大约 75°C 。然后添加一种催化剂，例如产生自由基的催化剂，象过氧化苯甲酰或偶氮二异丁酸二腈，最好以溶液形式加入。催化剂的加入量要使当达到要求的粘度时，它刚好被用完。在完全反应之后，让该单体包聚合物浆冷却。在 20°C 时，这种浆的粘度范围最好在大约 500 到大约 1,000,000 mPa·s（毫帕·秒）。

适用于本发明的粘结剂组合物的烯不饱和单体，为了形成单体包聚合物浆并作为添加的可聚合材料，该单体的特征是至少有一个
 $-\text{C}=\text{C}-$ 基团。烯不饱和基最好是乙烯基，更希望在末端位置上，丙烯酸和被取代的丙烯酸单体通常是被优先选择的。当使用不含丙烯酸基或甲基丙烯酸基的烯不饱和单体时，粘结剂组合物的每个单包装不能含有重量超过该单包装总重量的 30%，最好不超过 15% 的非丙烯酸单体，这种非丙烯酸单体的总量，以两个包装总重量计不超过 50%，最好不超过 25%。有代表性的烯不饱和单体包括（不限制）：甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸丁酯，丙烯酸乙酯，二甲基丙烯酸二甘醇酯，甲基丙烯酸，丙烯酸，丙烯腈，甲基丙烯腈，苯乙烯，乙烯基苯乙烯，乙烯基乙酸酯，氯苯乙烯，甲基丙烯酸缩水甘油酯，衣康酸，

丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，1，1-二氯乙烯，2，3-二氯-1，3-丁二烯，2-氯-1，3-丁二烯，甲基苯乙烯，n-丁基苯乙烯，1-甲基丙烯酸羟乙酯，2-羟乙基丙烯酸酯，甲基丙烯酸四氢糠酯，甲基丙烯酸苯甲酯和甲基丙烯酸环己酯。这些化合物例如甲基丙烯酸苯甲酯，甲基丙烯酸环己酯和甲基丙烯酸四氢糠酯在低气味的配方中通常是优先选用的，甲基丙烯酸四氢糠酯不仅使组合物的气味最小，而且还使其最快地固化。

含基团 $\text{-(CH}_2\text{CCl=CHCH}_2\text{)}_n$ （其中n为整数）的聚合物在著名的氯丁橡胶技术领域是众所周知的，它是通过2-氯-1，3-丁二烯的聚合生产的。在此不须作进一步的阐明。

适用于实施本发明的异氰酸酯官能的予聚物是众所周知的。典型的这种予聚物是具有至少两个游离的异氰酸酯基团的多异氰酸酯化合物和具有至少两个羟基的单体多元醇或聚合物的多元醇（包括这些多元醇的混合物）的加成物或缩合产物。实现上述多异氰酸酯和多元醇之间的反应，应使用过量的多异氰酸酯，以保证反应产物含有至少两个游离的、未反应的异氰酸酯基团。

在制备用于本发明的异氰酸酯官能的予聚物当中，多元醇的平均分子量最好为300到3000。适合的多元醇包括：聚二醇，例如聚乙二醇；聚醚多元醇，例如通过加成聚合环氧乙烷和象三羟甲基丙烷那样的多元醇而制备的那些聚醚多元醇，反应物的比例应使在产物中能够提供未反应的羟基；有机的羟基化了的弹性体，其二次玻璃化温度低于大约5℃，例如聚（丁二烯-苯乙烯）多元醇和聚（丁二烯）多元醇；聚酯多元醇，例如通过用多元醇与多羧酸聚合反应制备的聚酯多元醇，其中被聚合的多元醇例如二甘醇，三羟甲基丙烷或1，4

一丁二醇，多羧酸例如邻苯二甲酸，对苯二甲酸，己二酸，马来酸或丁二酸，反应物的比例应使产物中能提供未反应的羟基；羟基化脂肪酸的甘油酯，例如蓖麻油，蓖麻醇酸单甘油酯，氧化亚麻子油和氧化豆油；以及聚酯多元醇，例如通过聚合象 ϵ 己内酯那样的内酯制备的聚酯多元醇。

能够和多元醇反应，形成用于本发明的异氰酸酯官能予聚物的多异氰酸酯，可以是某种单体，即具有至少2个游离的异氰酸酯基团的非聚合的异氰酸酯化合物，包括脂族的、脂环族的和芳族的化合物。有代表性的多异氰酸酯包括（不限于此）：2，4-甲代亚苯基二异氰酸酯，2，6-甲代亚苯基二异氰酸酯，4，4'-二苯甲烷二异氰酸酯，m-和p-亚苯基二异氰酸酯，多亚甲基多（苯基异氰酸酯），1，6-己二异氰酸酯，4，4'-亚甲基双（环己基异氰酸酯），异佛尔酮二异氰酸酯，以及其它脂族的、脂环族的和芳族的多异氰酸酯，并且包括上述多异氰酸酯的混合物。通常优选脂环族的和芳族的多异氰酸酯。

能够用来把烯不饱和键引入异氰酸酯官能予聚物的羟基官能化合物包括（不限于此）：丙烯酸羟乙酯，甲基丙烯酸羟乙酯，以及烯丙醇。

适用于实施本发明的丁二烯基弹性聚合材料也是众所周知的，它可以是由1，3-丁二烯或它的被卤化同类物得到的任何一种弹性体，其玻璃化温度低于室温并且最好不超过5℃左右。适合的弹性体包括丁二烯的均聚物，丁二烯和苯乙烯、丙烯腈以及甲基丙烯腈的共聚物，并且这些均聚物和共聚物通过其中的少量（0.05—5%）官能单体而改性，该官能单体例如丙烯酸，甲基丙烯酸，马来酐，富马酸，

苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯。

适用于在此叙述的粘结剂组合物的聚乙烯烷基醚在本技术领域是众所周知的。这些醚在其烷基部分最好含有 1 到 8 个，更好是 1 到 4 个碳原子。同样，适用于本发明的苯乙烯丙烯腈聚合物也是众所周知的。

适合于实施本发明用的乙烯不饱和单官能异氰酸酯和饱和或不饱和聚合材料的加成物，通过该技术领域众所周知的工艺可容易地制备，所说的聚合材料具有一种或多种由下述基团组成的组中选择的含活性氢原子的基团： $-\text{OH}$ ， $-\text{NH}_2$ ， $-\text{NH}$ ， $-\text{SH}$ 和 $-\text{COOH}$ 。

乙烯不饱和单官能的异氰酸酯在该技术领域是已知的。制备这种化合物的方法公开在美国专利 2,718,516 和 2,821,544 中，例如通过相应甲基丙烯酸氨烷酯的光气化的方法。该专利中叙述了丙烯酸，甲基丙烯酸和丁烯酸的异氰酸酯醚。甲基丙烯酸异氰酸乙酯通常是用于形成这种加成物的优选化合物。实际上，任何具有至少两个含活化氢原子基团的饱和或不饱和化合物都能和不饱和一元羧酸的单官能异氢酸酯反应。有代表性的聚合材料包括聚酯，聚醚，聚硫醇，聚胺和聚酰胺，通常优先选择聚醚，例如聚（四亚甲基醚）甘醇。

具有至少一个烯不饱和基团封端的和至少一种选自 $-\text{OH}$ ， $-\text{NH}_2$ ，

$-\text{NH}-$ ， $-\text{C}-\text{C}$ ， $-\text{SH}$ 或 $-\text{COOH}$ 的反应部分的反应单体，制造这些化合物的方法和这些化合物参加的反应都是众所周知的。有代表性的化合物包括甲基丙烯酸 2-羟乙酯，丙烯酸 2-羟乙酯，烯丙醇，甲基丙烯酸氨乙酯，丙烯酸氨乙酯，甲基丙烯酸二甲

氨基酯，甲基丙烯酸缩水甘油酯，甲基丙烯酸硫乙酯，丙烯酸，甲基丙烯酸和丁烯酸。具有一个或多个能和那些官能基团（ $-\text{OH}$ ， $-\text{NH}_2$ 等）反应的基团的聚合材料同样是众所周知的。例如，异氰酸酯官能的聚氨基甲酸乙酯与 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{NH}-$ 基反应，聚胺和酰氨与环氧乙烷基团反应，含有 $-\text{COOH}$ 基的聚酯和 $-\text{OH}$ 和 $-\text{SH}$ 基反应，并且多元醇例如聚醚和聚硫醇和 $-\text{COOH}$ 基反应。反应单体和聚合材料可以以化学计算量反应，或者在聚合物材料具有两个或多个反应基的情况下反应，如果希望的话可用少于反应单体的化学计算量，因而会留下一些未反应的聚合物反应基。

用二次玻璃化温度低于 5°C 左右的弹性聚合材料在改进粘结剂粘结的室温柔性方面是有效的。

在这些弹性体中特别优先选择的是氯丁橡胶；聚丁二烯橡胶；丁二烯共聚物橡胶例如丙烯腈—丁二烯橡胶，羧基化了的丙烯腈—丁二烯橡胶和丁苯橡胶；聚丙烯酸酯橡胶例如聚（丙烯酸乙酯）橡胶和聚（丙烯酸乙酯卤化的乙烯基醚—丙烯酸）橡胶；以及乙烯共聚物例如乙烯乙酸乙烯酯橡胶。由于除了低的玻璃转化温度以外，对弹性体的本身没有其它的限制，所以具有 5°C 左右玻璃转化温度的其它弹性聚合物也可以使用，但除了有特殊要求的个别配制的粘结剂，这些特殊要求例如合适的分子量，粘度特性以及和粘结剂的其它组份的匹配性。

若这种弹性聚合材料掺入丙烯酸酯粘接剂中，这种粘结剂至少含有一种烯不饱和聚氨基甲酸乙酯，则其性能会更加优良。

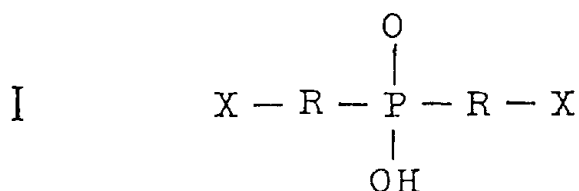
这里所述的粘结剂体系中采用的非丙烯酸酯单体包括：苯乙烯，氯苯乙烯，乙烯基苯乙烯和乙烯基乙酸酯。

适用于本发明的、特征粘度为 $0.1 - 1.3$ 的聚合材料可以通

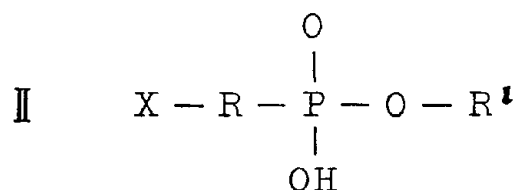
过一种或多种丙烯酸酯单体和非丙烯酸酯单体或其混合物的聚合而获得。典型的聚合材料包括：聚（甲基丙烯酸甲酯／丙烯酸正丁酯／丙烯酸乙酯）（90／5／5）；聚（甲基丙烯酸正丁酯／甲基丙烯酸异丁酯）（50／50）；聚（甲基丙烯酸正丁酯）和聚（甲基丙烯酸乙酯），粘度值最好取所述范围的中间值。

具有这样特性粘度的聚合材料在含1,3-丁二烯的均聚物和共聚物的丙烯酸酯粘结剂中使用，其效果特别好。

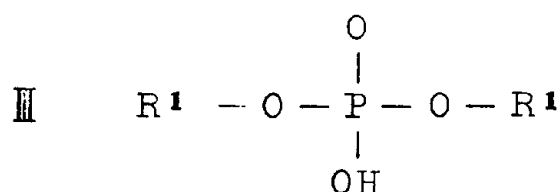
在本发明所使用的粘结剂组合物中，用于改进金属尤其是未处理金属的粘结性的含磷的化合物是从下列这组物质中选择：次膦酸的、膦酸的和磷酸的衍生物，它们至少具有一个—P—OH基，并至少有一个带有至少一个烯不饱和基的有机部分，这个不饱和基最好在终端位置上。具体地说：这种烯烃不饱和有机磷化合物有一个特征结构式：



其中，两个R可以相同，也可以不同。每个R都是二价有机基团通过碳—磷键直接与磷原子键合。所说的二价基团可以从二价未取代的有机基和至少具有一个取代基的二价有机基中选择，这个取代基可以是卤素，羟基，含有1—8个碳原子的、较佳为1—4个碳原子的烷基以及含有至少一个带有至少一个芳族核的芳基；两个X中，至少有一个是 $\text{CH}_2 = \text{C} \text{—}$ ，另一个X可以从氢、羟基、氨基、氢硫基：卤素和 $\text{CH}_2 = \text{C} \text{—}$ 等官能性基团中选择。

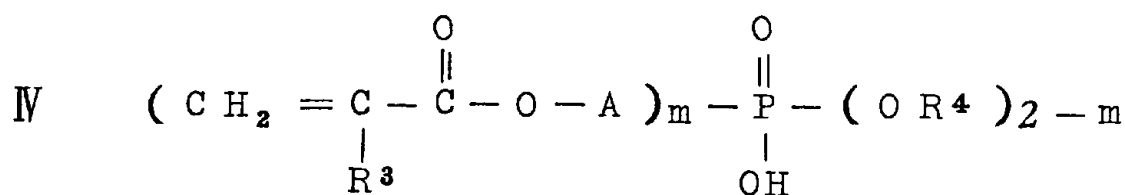


其中 R 同前面的定义相同。R¹ 是氢或—R²—X，其中 R² 是一个通过碳—氧键直接键合于氧基的二价有机基，所说的二价有机基可从二价未取代有机基和至少具有一个取代基的二价有机基中选择，这个取代基是从卤素，羟基，氨基，含有 1—8 个碳原子的烷基和至少含有一个带有至少一个芳香核的芳基中选择。X 同前面定义相同，但至少有一个 X 必须是 CH₂=C<。



其中 R¹ 同前面所述的相同，但至少有一个 R¹ 基含有至少一个 CH₂=C<。

通常优选的一组含磷化合物，其通式为



其中 R³ 可从氢、卤素、含有 1—8 个碳原子较佳为 1—4 个碳原子的烷基及 CH₂=CH—中选择；R⁴ 可从氢、含有 1—8 个碳原子较佳为 1—4 个碳原子的烷基和含有 1—8 个碳原子较佳为 1—4 个碳原子的卤代烷基中选择；A 可以是—R⁵O，也可以是 (R⁶O)_n；其中 R⁵ 是一个含有 1—9 个碳原子、较佳为 2—6 个碳原子的脂肪族亚烷基或脂环族亚烷基；R⁶ 是一个含有 1—7 个碳原

子、较佳为 2—4 个碳原子的亚烷基； n 是一个整数，其值为 2—10； m 为 1 或 2，较佳为 1。

在公式 I—IV 中，二价有机基 R 和 R^2 可以有这样的化合物结构：它能够含有至少一个或至少两个的一系列取代或未取代的烃基，该烃基可以相互连接，也可以被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-NH-$ 、 $-NHCOO-$ 和 $(R^7O)_p$ 分开，其中 R^7 是一个含有 2—7 个碳原子、较佳为 2—4 个碳原子的亚烷基； p 是一个 2—10 的整数。最可取的是：这个二价基是这样的一个亚烷基，它在任一非重复单元中均有一个直链或一个环，此直链或环具有 1—22 个碳原子，较佳为 1—9 个碳原子。不用说，具有化合物结构的二价基就能够有两个或更多个这样的直链或环。该二价基可以是饱和的或不饱和的；可以是脂肪族的、脂环族的或芳香族的；就化合物结构来说，可以是它们的混合物；并且在每一个碳链或碳环上有 1—22 个碳原子。

在公式 I—III 中，具有代表性的 $X-R-$ 和 $X-R^2-$ 基团包括（不限于这些）：低级的链烯基、环己烯基、羟基—低级链烯基、卤—低级链烯基、羧基—低级链烯基、低级烷基、氨基—低级烷基、羟基—低级烷基、氢硫基—低级烷基、烷氧基—低级烷基、卤—低级烷基、二膦酰甲基—氨基—低级烷基、苯基—羟基—膦酰甲基、氨基—羟基—膦酰甲基、卤—苯基—羟基—膦酰甲基、苯基—氨基—膦酰甲基、卤—苯基—氨基—膦酰甲基、羟基—膦酰甲基、低级烷基—羟基—膦酰甲基、卤—低级烷基—羟基—膦酰甲基和氨基—低级烷基—羟基—膦酰甲基；“低级”一词是指含有 1—8 个碳原子、较佳为 1—4 个碳原子。

对于含有次膦酸单酯、膦酸单酯及磷酸单酯的化合物，其中所说的单酯带有一个乙烯基单元或丙烯基单元，考虑到它们的不饱和性，

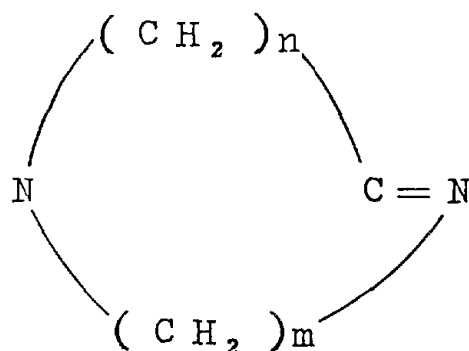
则含有乙烯基的化合物比含有丙烯基的化合物更佳。具有代表性的含磷化合物包括(没有限制): 磷酸; 2-甲基丙烯酰基乙氧基磷酸酯; 双(2-甲基丙烯酰基乙氧基)磷酸酯; 2-丙烯酰基乙氧基磷酸酯; 双(2-丙烯酰基乙氧基)磷酸酯; 甲基-(2-甲基丙烯酰基乙氧基)磷酸酯; 甲基丙烯酰基乙氧基磷酸乙酯; 丙烯酰基乙氧基磷酸甲酯; 丙烯酰基乙氧基磷酸乙酯; 式Ⅴ的化合物其中 R^3 是氢或甲基, R^4 是丙基、异丁基、乙基己基、卤丙基、卤异丁基或卤乙基己基; 乙烯基膦酸; 环己烯-3-膦酸; α -羟基丁烯-2-膦酸、1-羟基-1-苯甲基-1,1-二膦酸; 1-羟基-1-甲基-1,1-二膦酸; 1-氨基-1-苯基-1,1-二膦酸; 3-氨基-1-羟基丙烷-1,1-双膦酸; 氨基-三(甲撑膦酸); γ -氨基丙基膦酸; γ -甘油丙氧基膦酸; 单一2-氨基-乙基-膦酸酯; 烯丙基膦酸; 烯丙基次膦酸; 单一甲基丙烯酰基-乙氧基次膦酸; 二烯丙基次膦酸; 双(一甲基丙烯酰基-乙氧基)次膦酸和烯丙基甲基丙烯酰基乙氧基次膦酸。

适用于本发明的过氧化物是选自下列这一组化合物: 过氧化氢、过氧单羧酸的有机过氧酯、有机单过氧二羧酸的和双过氧二羧酸的部分或全部过氧酯、有机单碳过氧酸的和二碳过氧酸的部分或全部过氧酯、有机过氧单碳酸的和有机过氧二碳酸的部分或全部过氧酯以及有机过氧化氢。本发明的实施中采用的部分而有代表性的有机过氧化物包括: 叔丁基过氧乙酸酯, 叔丁基过氧苯甲酸酯, 叔丁基过氧(2-乙基己酸酯), 叔过氧异丁酸丁酯, 0,0-叔丁基0-单过氧碳酸异丙酯, 叔过氧新戊酸丁酯, 2,5-二甲基-2,5-二(过氧苯甲酰基)己烷, 叔丁基-过氧(2-丁酸乙酯), 2,5-二甲基-

2, 5-二(2-乙基-过氧己酰基)己烷, 二-叔丁基二过氧邻苯二甲酸酯, 0, 0-叔丁基 0-单过氧氢马来酸酯, 二-仲丁基过氧重碳酸酯、二异丙基过氧重碳酸酯, 二环己基过氧重碳酸酯, 叔丁基过氧巴豆酸酯, N, N-二乙基-叔丁基过氧碳酸酯, N, N-二苯基叔丁基过氧碳酸酯, 乙酰环己基硫酰过氧化物, 异丙基苯过氧化氢, 叔丁基过氧化氢, 甲基乙基酮过氧化氢, 以及二异丙基苯过氧化氢。

这些过氧化物的使用量为加入到这一包装中总重量的 0.05%—10%, 较佳为 0.2%—3%, 最佳为 0.5%—1.5%。

本发明所采用的双环脒化合物有特征式:



其中, m 和 n 为 3—5 的整数, 其值可以相同, 也可以不同。

1, 8-二氮杂二环〔5.4.0〕十一碳-7-烯和 1, 5-二氮杂二环〔4.3.0〕壬-5-烯是优先选用的。这些双环脒化合物是已知的市售产品, 已经在实际中与氨基甲酸乙酯类、环氧类和有机硅氧烷类粘结剂和涂料成份结合使用。例如: Ikeda 等美国专利 4, 144, 221 公开了双球脒作为含有机聚硅氧烷涂料的高温固化剂, 所说的聚硅氧烷有键合到硅原子上的羟基或烷氧基。Chang 美国专利 4, 496, 706 和 4, 515, 933 公开了双环脒有机酸盐可作为高温固化的聚氨基甲酸乙酯粘结剂的应用。

Jefferson 等美国专利 4, 309, 511 公开了双环脒与钴盐

和铜盐结合起来提高含有不饱和聚酯树脂和可与其共聚的不饱和单体的模型成型料的固化速率。Vasta 美国专利公开了双环脒、聚胺和单酚结合用来作为涂料的低温固化剂，该涂料是含有丙烯酸聚合物和环氧树脂的混合物。上述专利并没有启发本发明。这个双环脒活化物在粘结剂组合物中所用的量，按粘结剂的总重量计，在 0.01%—10%，较佳为 0.1%—5%，最佳为 0.5%—3% 的范围内。

本发明所采用的二价铜化合物是用来提高聚合速率的，它包括氯化铜，铜的乙酸盐，铜的环烷酸盐和铜的乙酰丙酮盐。铜化合物的用量的较佳范围为粘结剂总重量的 0.001%—10%，最佳范围为 0.001%—1%。

这里所描述的粘结剂组合物是采用常规的方法制备的。这种方法在美国专利 3,832,774 和 3,890,407 中已作了公开。这些专利文献已在本说明书中引用。与众不同的是：本发明的组合物均为两部分体系，硫化物及过氧化物在使用前一直是与金属化合物分开的。这种粘结剂体系对钢、铝、铜等金属及塑料与其它各种基体，包括金属、固态塑料、纤维、玻璃、陶瓷、木材等之间的粘结、塑料与塑料之间以及塑料与其它非塑料材料之间的粘结尤其有效。即使是在含油的金属表面，这种粘结剂也是有效的，而对于现行使用的大多数底胶和粘结剂，这样的含油表面往往需要采用繁琐的预处理来加以清洗。另外，本发明所述的粘结剂在室温下也可起到有效的粘结作用。这使得在向基体上涂复粘结剂过程中或是在固化过程中就可以不用加热。它们还可以用于多孔的基体，这一点与厌氧粘结剂不同。厌氧粘结剂要求排除空气，因此不能应用于细孔中含有空气的基底。

本发明由下列实施例进一步说明，其中，所有的比份和百分数均

是重量百分比，除非另加说明。

实施例 I

组份配制如下：

配 料	I	II
双酚 A 富马酸聚酯	48.54	46.73
甲基丙烯酸甲酯	48.54	46.73
异丙基苯过氧化氢	2.91	0
1,8-二氮杂-二环〔5.4.0〕十一碳-7-烯	0	6.54

将同体积的配料 I 和配料 II 完全混合。混合的粘结剂的凝胶时间为 60 分钟，此凝胶时间可以这样测定：把一根玻璃棒浸蘸混合好的粘结剂组合物，记下组合物不再流动时的时间。

实施例 II

配制下列两部分粘结剂体系：

部 份	I	II
VTBNX ^a	48.55	46.42
三甘醇二甲基丙烯酸酯	48.55	46.42
1,8-二氮杂-二环〔5.4.0〕十一碳-7-烯	2.90	—
异丙基苯过氧化氢	—	6.50
氯化铜	—	0.04
甲基丙烯酸羟乙基酯	—	0.63
a = 乙烯基封端的丁二烯丙烯腈共聚物		

将相同重量的两份分装混合均匀，按照实施例 I 的方法，测出凝胶时间为 2.4 秒。

实施例 III

配制下列两份分装的粘结剂：

包 装	I	II
丁二烯丙烯腈共聚物	5.20	4.98
VTBNX ^a	27.51	26.33
甲基丙烯酸四氢糠酯	34.84	33.34
1, 8-二氮杂-二环〔5. 4. 0〕	—	6.50
十一碳-7-烯		
氯化铜	—	0.03
甲基丙烯酸羟乙基酯	—	0.57
异丙基苯过氧化氢	2.91	—
碳酸钙	29.51	28.24

a = 乙烯基封端的丁二烯丙烯腈共聚物

各包装以相等量相互混合。按照实施例 I 的方法，测出凝胶时间为 1.5 分钟。

实施例 IV

配制下列两部分粘结剂体系：

部 份	I	II
聚醚氨基甲酸乙酯	19. 74	18. 89
聚酯氨基甲酸乙酯	14. 25	13. 64
双酚 A 富马酸聚酯	10. 97	10. 50
甲基丙烯酸甲酯	15. 35	14. 69
三羟甲基戊烷三甲基丙烯酸酯	5. 49	5. 25
异丙基苯过氧化氢	2. 91	—
1, 8-二氮杂-二环〔5. 4. 0〕	—	6. 50
十一碳-7-烯		
氯化铜	—	0. 03
甲基丙烯酸羟乙基酯	—	0. 57
碳酸钙	31. 29	29. 94

将相同重量的 I 和 II 两部分配料相互混合均匀，按照实施例 I 的方法，测出凝胶时间为 25 秒。