

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580002104.5

[51] Int. Cl.

C09J 4/00 (2006.01)
C08F 222/00 (2006.01)
C09J 4/06 (2006.01)
C08F 259/04 (2006.01)
C08F 259/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 10 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 100554357C

[22] 申请日 2005.1.7

[21] 申请号 200580002104.5

[30] 优先权

[32] 2004.1.9 [33] DE [31] 102004001493.0

[86] 国际申请 PCT/EP2005/000070 2005.1.7

[87] 国际公布 WO2005/066296 德 2005.7.21

[85] 进入国家阶段日期 2006.7.7

[73] 专利权人 汉高两合股份公司

地址 德国杜塞尔多夫

[72] 发明人 托马斯·贝雄 霍斯特·贝克

詹妮弗·兰贝茨 贝恩德·博伊尔

[56] 参考文献

JP2-6576 A 1990.1.10

US4444933 A 1984.4.24

审查员 袁 帅

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 1 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

空隙充填性氰基丙烯酸酯粘合剂

[57] 摘要

本发明涉及一种空隙充填性氰基丙烯酸酯粘合剂，该粘合剂含有 K 值至少为 46 的有机卤代聚合物。

1. 一种粘合剂，包含 50~95 重量%的氰基丙烯酸酯或两种或多种氰基丙烯酸酯的混合物和 5~15 重量%的至少一种 K 值至少为 46 的含有卤素的有机聚合物。

2. 根据权利要求 1 所述的粘合剂，其特征在于它含有量为 60~95 重量%的氰基丙烯酸酯。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的粘合剂，其特征在于它含有 7~12 重量%的至少一种 K 值至少为 46 的含有卤素的有机聚合物。

4. 根据权利要求 1 所述的粘合剂，其特征在于它含有至少一种 K 值至少为 50 的含有卤素的有机聚合物。

5. 根据权利要求 1 所述的粘合剂，其特征在于它含有至少一种 K 值最大为 58 的含有卤素的有机聚合物。

6. 根据权利要求 1 所述的粘合剂，其特征在于它含有填充剂。

7. 根据权利要求 1 所述的粘合剂，其特征在于它含有氰基丙烯酸乙酯，氰基丙烯酸丁酯或氰基丙烯酸甲氧基乙酯或它们中两种或多种的混合物。

8. 含有卤素的有机聚合物用于改善包含 50~95 重量%的氰基丙烯酸酯或两种或更多种氰基丙烯酸酯的混合物的粘合剂的空隙充填性的用途，其特征在于，所述含有卤素的有机聚合物的含量为 5 至 15 重量%以及 K 值至少为 46。

空隙充填性氰基丙烯酸酯粘合剂

本发明涉及一种空隙充填性氰基丙烯酸酯粘合剂。氰基丙烯酸酯粘合剂已经为世人所知很长时间。氰基丙烯酸酯粘合剂为 2-氰基丙烯酸酯单体为基础得到的单组分反应性粘合剂。它们的固化作用非常快，基于基质往往只需要几秒钟，从而占据市场。此性能使其满足工业领域的很多需求。然而，它们在一些特殊的应用场合仍需要作进一步的改进。

尤其是迄今为止，氰基丙烯酸酯粘合剂还不能用作空隙充填粘合，这严重减小粘合剂的应用领域，非常希望其能应用于该领域。迄今为止，氰基丙烯酸酯粘合剂仅能主要用于待粘合的基质表面可以基本上不带任何空隙地被粘合的场合。

从现有技术中知道一些组合物，由于加入了酯溶性聚合物，能影响氰基丙烯酸酯的流变性。例如，美国专利 4477607 中描述了一种组合物，它含有氰基丙烯酸酯，少量的可溶性有机聚合物和硅胶。但该专利对所用的有机聚合物没有给出任何信息，及其与所需要分子量相关的性能。

美国专利 US 3223083 提到用有机聚合物增稠的氰基丙烯酸酯，并用于人体组织的粘合，例如粘合骨头。为达到此目的，将粘合用料分别存放在两个容器中，一个容器为用有机聚合物增稠的氰基丙烯酸酯的混合物，另一个容器为溶解于水的蛋白质体系，然后一起导入需要粘合的部位。

德国专利 DE 34005772 C2 提出了一种氰基丙烯酸酯粘合剂，该粘合剂对皮肤显示出较低的粘合性。用于该目的的合适的氰基丙烯酸酯

粘合剂中含有氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物，它包含不少于 5 重量%的乙酸乙烯酯，并且其分子量最好为至少 8000。因为乙酸乙烯酯的量，该组合物存在空隙充填性能差的问题。而且，它还对得到的粘合的抗水解性并不如所希望的那样好。

WO99/28399 涉及到一种具有酯添加剂的氰基丙烯酸酯粘合剂，至少部分和/或全部的单价或多价脂肪羧基酸酯被用作酯组分。专利实际记载加入不同的聚合物，但是没有提到其对潜在空隙填充性能的影响。

因此，本发明旨在提供这样一种粘合剂，它避免了众所周知的氰基丙烯酸酯粘合剂关于缺乏空隙充填性能的缺点。具体地说，本发明的目的是制备具有好的贮存稳定性，有效的强度和几乎不变的凝固速率的粘合剂，它适合空隙充填性粘结，而且还显示出优良的水解稳定性。

目前已经发现，加入 K 值大于 46 的卤化聚合物可以显著增强氰基丙烯酸酯粘合剂的空隙充填性能。

因此，依据本发明的目的可以通过含有至少一种氰基丙烯酸酯和至少一种 K 值大于 46 的卤代有机聚合物的组合物实现。

因此，本发明的目的是一种粘合剂，它含有至少 50 重量%的氰基丙烯酸酯或两种或多种氰基丙烯酸酯与 5~15 重量%的至少一种 K 值至少为约 46 的卤代聚合物的混合物。

氰基丙烯酸酯粘合剂本质上基于单丙烯酸酯和/或双氰基丙烯酸酯。所谓的单氰基丙烯酸酯是指具有通式 I 的一类化合物，



式中，R 代表 C₁-C₂₄ 的烷基，烯烃基，C₁-C₂₄ 的环烷基，芳基，烷氧烷基，芳烷基，或卤烷基，尤其是甲基，乙基，正丙基，异丙基，

正丁基, 异丁基, 戊基, 己基, 烯丙基, 甲代烯丙基, 巴豆基, 炔丙基, 环己基, 苯甲基, 苯基, 甲苯基, 2-氯乙基, 2-氯丙基, 2-氯丁基, 三氟乙基, 2-甲氧基乙基, 3-甲氧基乙基, 和 2-乙氧基乙基。

上述的氰基丙烯酸酯对本领域技术人员而言是已知的。在这方面, 具体详见《乌尔曼工业化学百科全书》A1 卷, 第 240 页, Verlag Chemie Weinheim (1985)(Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, vol. A1, pp. 240, Verlag Chemie Weinheim (1985))和美国专利 3,254,111-A 和 3,654,340-A 中相关的描述, 其中, 所述文献中关于氰基丙烯酸酯和由其制备的粘合剂也是本发明说明书中的一部分。

优选的单体为 2-氰基丙烯酸的烯丙基, 甲氧基乙基, 乙氧基乙基, 甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 或丁基等的酯。

所谓双氰基丙烯酸酯是指具有通式 II 的一类化合物,



式中, R^1 代表含支链或不含支链的, 至少二价的, 2~18 个碳原子, 优选 6~12 个碳原子的亚烷基, 它甚至也可以含有杂原子, 比如卤素, 氧, 脂肪环或芳香环。然而, R^1 更优选纯的烃。

更优选为纯异氰基丙烯酸酯用作粘合剂制剂的一部分。可以通过下列的制备和纯化方法得到具有合适纯度的异氰基丙烯酸酯: 例如, 先是单氰基丙烯酸酯和二元醇进行酯交换反应, 然后再通过分步结晶处理反应混合物。

因此, 制备双氰基丙烯酸酯的合适方法包括将 2-氰基丙烯酸或它的通式 III 的烷基酯与通式 IV 的二元醇进行酯交换反应, 形成通式 II 的双氰基丙烯酸酯, 然后分步结晶提纯反应混合物。



式中, R^2 代表含支链或不含支链的, 1~6 个碳原子的烷基,



式中, R^1 代表含支链或不含支链的, 2~18 个碳原子的二价亚烷基, 它也可以含有杂原子, 例如含卤素和氧, 或脂肪环或芳香环。

因此, 原料为单官能的氰基丙烯酸或其烷基酯类化合物 (通式 III)。烷基应尽可能选择为当其所生成的醇易于被除去。对于本领域技术人员而言, 根据一般的酯交换反应, 适合于此的选择是已知的。最理想的是生成的醇可以蒸馏除去。因此, R^2 最好为 1~6 个碳原子的, 直链的或支链的醇, 尤其优选 1~2 个碳原子的醇。单官能的氰基丙烯酸酯在通常的使用场合都是稳定的。

作为二元醇 (通式 IV), 它们为二价的伯醇或仲醇, 优选伯醇。本质上, 羟基基团可以有多种位置, 但是, 优选的位置为位于烃链的末端。二元醇具有 2~18 个碳原子, 优选含 6~12 个碳原子。其结构可以为直链, 支链的或环状的。除氢和碳原子之外, 脂肪族的基团也可以含有芳香基团, 甚至杂原子, 例如卤素, 氧原子, 优选聚乙二醇和聚丙二醇单元。我们建议使用的二元醇有: 己二醇, 辛二醇, 癸二醇, 十二烷二醇。

氰基丙烯酸酯优选过量使用。单官能的氰基丙烯酸酯对二元醇的摩尔比, 例如至少为 2.0: 1.0, 优选 2.5: 1.0, 尤其是 2.2: 1.0。

酯转移反应可用强酸进行催化, 优选磺酸, 尤其是芳香磺酸, 例如对-甲基苯磺酸。萘磺酸和苯磺酸以及酸基离子交换剂也可以作为催化剂。以单官能氰基丙烯酸酯计, 酯转移反应的催化剂的浓度应该在 1~20 重量%。

酯交换反应优选在溶液中进行。芳香族物质和卤代烃用作溶剂。优选的溶剂为甲苯和二甲苯。溶液的浓度范围为 10%~50%, 优选 10%~20%。

所生成的单价醇或水按常用的方法除去，优选通过蒸馏溶剂除去。酯转移反应的产量例如通过 NMR 光谱控制。反应时间可以从几分钟到数小时。用甲苯作溶剂和对-甲基苯磺酸作催化剂时，反应完成需要 10~15 小时，即不再分离出醇时。

酸基离子交换剂作催化剂时，后者可简单地通过过滤分离而处理反应混合物。在可溶性磺酸，如对-甲基苯磺酸作催化剂时，后者可以用溶剂替代而分离，如用己烷、庚烷、癸烷的混合物代替甲苯。通过两次分步结晶得到纯异氰基丙烯酸酯，根据 NMR 光谱其纯度可高于 99%。

在实践中，所得到的异氰基丙烯酸酯在加入通常浓度的一般稳定剂后是贮存稳定的，例如 20℃ 时 6 个月内它的熔点在不会发生变化。

然而，所得到的双氰基丙烯酸酯在碱存在的条件下能快速聚合，优选和相应的单官能团氰基丙烯酸酯一样快。如同单官能团氰基丙烯酸酯一样，微量水就足够。随后生成一种热性能良好的三维交联聚合物。依据本发明的粘合剂，除氰基丙烯酸酯或两种或多种氰基丙烯酸酯的混合物外，还含有至少一种含卤素的有机聚合物。

这类含卤素的聚合物为，氯乙烯聚合物、乙烯树脂（其主链上含有氯乙烯单元），氯乙烯和丙烯酸酯、甲基丙烯酸或丙烯腈或它们中两种或多种混合物的共聚物，氯乙烯和二烯烃化合物或不饱和二元羧酸或它们的酸酐的共聚物，例如氯乙烯和马来酸二乙酯，富马酸二乙酯或者马来酸酐的共聚物，氯乙烯的后氯化聚合物或共聚物，氯乙烯和二氯乙烯与不饱和醛、酮类以及其它化合物（如丙烯醛、丁烯醛、乙烯基甲基酮、乙烯基甲基醚、乙烯基异丁基醚等）的共聚物，二氯乙烯与氯乙烯和其它上述可聚合的化合物的聚合物和共聚物，氯乙酸乙烯酯、二氯二乙烯醚的共聚物，乙酸乙烯酯的氯化聚合物，丙烯酸

和 α -取代的丙烯酸聚合物, 氯化的聚苯乙烯, 如聚二氯苯乙烯, 氯化的聚乙烯, 氯丁二烯的聚合物和后氯化的聚合物以及它们与氯乙烯的共聚物, 还有两种或多种所提及的聚合物的混合物或聚合混合物, 它们含有一种或多种前面所述的聚合物。

在本发明范围内, 相应的卤代聚合物的K值要求至少为46(依据Fikentscher), 优选至少48。依据本发明, 更优选K值介于49~约62之间, 尤其是约50~约58之间。

另外, 依据本发明, 还可以使用不同K值的含卤素聚合物的混合物。该混合物中, 含卤素聚合物的K值差别至少大于2, 优选大于3或更多, 例如至少为4, 5, 6, 7或8。

在本发明更优选的实施方式范围内, 本发明的粘合剂所含的含卤聚合物的K值为约50~约58的聚氯乙烯(PVC)。不同K值的聚氯乙烯混合物也是适合的, 尤其是K值约50左右的聚氯乙烯和K值约为58的聚氯乙烯的混合物。

依据本发明的黏合剂含有约50~约99重量%的氰基丙烯酸酯, 和大于5重量%至约35重量%的含卤有机聚合物, 其中具有所需K值的含卤有机聚合物的含量只限于本发明中提到的范围。

在优选的实施方案中, 本发明的粘合剂含有60~95重量%的氰基丙烯酸酯。

在优选的实施方案中, 本发明的粘合剂含有7~12重量%的至少一种K值至少为46的含有卤素的有机聚合物。

在优选的实施方案中, 本发明的粘合剂含有至少一种K值至少为50的含有卤素的有机聚合物。

在优选的实施方案中, 本发明的粘合剂含有至少一种K值最大为58的含有卤素的有机聚合物。

在优选的实施方案中, 本发明的粘合剂含有氰基丙烯酸乙酯, 氰基丙烯酸丁酯或氰基丙烯酸甲氧基乙酯或它们中两种或多种的混合物。

除上述提及的氰基丙烯酸酯和卤代有机聚合物等组分外, 本发明的粘合剂中还可以含有其它添加剂, 例如柔软剂、增稠剂、稳定剂、

活化剂、染料和促进剂，如聚乙二醇或环糊精。

一些特殊的酯类化合物适合用作可塑剂。作为酯的醇组分，应选择具有1~5个，最好为2~4个羟基的醇，而其碳原子数应在2~5个之间，最好为3或4个，并且彼此直接相连。

不直接彼此相连的碳原子的数目可以为110，优选达到18个碳原子。

作为一元醇的例子有，甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2,2-二甲基-1-丙醇、2-甲基-1-丙醇、2,2-二甲基-1-丙醇、2-甲基-2-丙醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、2-甲基-2-丁醇、3-甲基-2-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、环戊醇、环戊烯醇、缩水甘油、四氢糠醇、四氢-2H-吡喃-4-醇，2-甲基-3-丁烯-2-醇，3-甲基-2-丁烯-2-醇，3-甲基-3-丁烯-2-醇，1-环丙基乙醇，1-戊烯-3-醇，3-戊烯-2-醇，4-戊烯-1-醇，4-戊烯-2-醇，3-戊炔-1-醇，4-戊炔-1-醇，炔丙基醇，烯丙基醇，羟基丙酮，2-甲基-3-丁炔-2-醇。

作为二元醇的例子有，1,2-乙二醇，1,2-丙二醇，1,3-丙二醇，二羟基丙酮，硫代甘油，2-甲基-1,3-丙二醇，2-丁炔-1,4-二醇，3-丁烯-1,2-二醇，2,3-丁烯二醇，1,4-丁烯二醇，1,3-丁烯二醇，1,2-丁烯二醇，2-丁烯-1,4-二醇，1,2-环戊二醇，3-甲基-1,3-丁烯二醇，2,2-二甲基-1,3-丙二醇，4-环戊烷-1,3-二醇，1,2-环戊烯二醇，2,2-二甲基-1,3-丙二醇，1,2-戊烯二醇，2,4-戊烯二醇，1,5-戊烯二醇，4-环戊烯-1,3-二醇，2-亚甲基-1,3-丙二醇，2,3-二羟基-1,4-二噁烷，2,5-二羟基-1,4-二噁烷。

作为三元醇的例子有，甘油，赤藓酮糖，1,2,4-丁三醇，赤藓丁糖，蔗糖，三羟甲基乙烷，三羟甲基丙烷，2-羟甲基-1,3-丙二醇。

作为四元醇的例子有，1,2,3,4-丁四醇，苏丁醇，季戊四醇，树胶醛糖，核糖，木糖，核酮糖，木酮糖，来苏糖，抗坏血酸， γ -内酯葡萄糖。

作为五元醇的例子有，阿拉伯糖醇，核糖醇，木糖醇。

上述的多元醇也可以用作醚组分。这些醚类化合物可由上述的提

到的醇类通过，Williamson 醚合成的缩合反应或通过环氧烷（如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷）的转化而制得。例如，二甘醇，三甘醇，聚乙二醇，一缩二甘油，三缩甘油，四缩甘油，五缩甘油，聚甘油，甘油缩合产物的工艺混合物，甘油丙氧基化物，一缩二甘油丙氧基化物，季戊四醇乙氧基化物，一缩二季戊四醇，乙二醇单丁醚，丙二醇单己醚，丁基二乙二醇，二丙二醇单甲醚。

作为和上述醇参加酯交换反应的单羧酸可以有，甲酸，丙烯酸，乙酸，丙酸，丁酸，异丁酸，戊酸，异戊酸，2-氧戊酸，3-氧戊酸，新戊酸，乙酰乙酸，3-乙酰丙酸，3-甲基-2-氧丁酸，丙炔酸，四氢呋喃-2-羧酸，甲氧基乙酸，二甲氧基乙酸，2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸，2-甲基乙酸，丙酮酸，2-甲氧基乙醇，乙烯乙酸，烯丙基乙酸，2-戊烯酸，3-戊烯酸，四氢呋喃-2-羧酸。

多元羧酸的例子有，草酸，丙二酸，反丁烯二酸，顺丁烯二酸（马来酸），丁二酸，戊二酸，乙炔二羧酸，丁酮二酸，丙酮二羧酸，丙酮二酸，柠康酸，二甲基丙二酸，甲基丙二酸，乙基丙二酸。

羟基羧酸也可以用作原料，例如羟基丙醇二酸，乳酸，羟基丁二酸（苹果酸），酒石酸，柠苹果酸，2-羟基戊酸，3-羟基戊酸，3-羟基丁酸，3-羟基葡萄糖二酸，二羟基反丁烯二酸，2,2-二甲基-3-羟基丙酸，二羟甲基丙酸，羟基乙酸。

酯化反应既可以完全进行，也可以部分进行。如果必要，这些酸的混合物也可以用作酯化反应。

依据本发明所用的酯类化合物是从上述醇和羧酸或它们的衍生物制得的，最好没有催化剂，尤其是碱金属和胺。可以用酸、离子交换剂、醋酸氧化铝、铝氧化物、活性炭，或其它本领域技术人员常用的辅助料来处理本发明的酯类化合物而实现。它还可以通过蒸馏方法使

其干燥和进一步纯化。

较适合用作增塑剂的酯类化合物的例子有，乙酸乙酯，乙酸丁酯，甘油三乙酸酯，甘油三丙酯，三甘油五醋酸酯，聚甘油醋酸酯，二乙二醇二醋酸酯，3-羟基戊酸乙酯，乳酸丁酯，乳酸异丁酯，3-羟基丁酸乙酯，草酸二乙酯，丙酮二酸二乙酯，苹果酸二甲酯，苹果酸二异丙基酯，酒石酸二乙酯，酒石酸二丙酯，酒石酸二异丙酯，戊二酸二甲酯，琥珀酸二甲酯，琥珀酸二乙酯，苹果酸二乙酯，反丁烯二酸二乙酯，丙二酸二乙酯，丙烯酸 2-羟乙酯，3-氧戊酸甲酯，甘油二醋酸酯，甘油三丁酯，甘油三丙酸酯，甘油二丙酸酯，甘油三异丁酸酯，甘油二异丁酸酯，甘油丁酸酯，乙酸丁酯，3-乙酰丙酸乙酯，3-羟基戊二酸二甲酯，甘油醋酸酯二丙酸酯，甘油二醋酸丁酸酯，丙炔酸丁酯，丙二醇二乙酯，丙二醇二丁酸酯，二乙二醇二丁酸酯，三羟甲基乙烷三醋酸酯，三羟甲基丙烷三醋酸酯，三羟甲基乙烷三丁酯，新戊烷乙醇而丁酯，甲氧基乙酸戊酯，二甲氧基乙酸丁酯，羟基乙酸丁酯。

以整个粘合剂为基准，上述酯类化合物的加入量可高达 50 重量%，优选的量为 1~30 重量%。聚氰基丙烯酸酯从 30 重量%浓度起，尤其是 40 重量%显示出粘合性能。

其它适合作增稠剂的酯类化合物为，松香酸酯，己二酸酯，壬二酸酯，苯甲酸酯，丁酸酯，乙酸酯，8~44 个碳原子的高级脂肪酸酯，环氧化或带 OH 基脂肪酸酯，脂肪酸酯和脂肪，羟基乙酸酯，磷酸酯，含 1~12 个碳原子的直链或支链醇的苯二甲酸酯，丙酸酯，癸二酸酯，磺酸酯，硫代丁酸酯，偏苯三酸酯，柠檬酸酯，以及它们中两种或多种的混合物。双官能团的脂肪族或芳香族的二元羧酸的不对称酯类化合物尤为合适，例如己二酸单辛酯和 2-乙基己醇(Edenol DOA,Cognis,Düsseldorf) 的酯化产物，和酞酸和丁醇的酯化产物。

单官能团的直链或支链的 C₄-C₁₆ 醇的纯的或混合醚，或者这类醇

的两种或多种不同醚类的混合物，如二辛醚（商品名为 Cetiol OE, Cognis,Düssekdurf）也适合用作增塑剂。

具有封闭端基的聚乙二醇也是适合的，例如聚乙二醇或聚丙二醇二（C₁-C₄-烷基）醚，优选二乙二醇或二丙二醇的二甲醚或二乙醚以及两种或多种它们的混合物。

原则上，既可用于来充填粘合剂又不会对粘合剂的粘合性质产生不良影响或只能产生不可避免的影响的物质都适合用作填充剂。硅胶尤其适合用作填充剂，优选经过表面处理的硅胶，例如美国专利 US 4,477,607 中所描述的合适的填充剂。本发明中所提到的具有一定含量氰基丙烯酸酯的粘合剂中的填充剂也是本发明的一部分。

更合适的填充剂有玻璃粉末，玻璃粉，中空玻璃珠，玻璃纤维，以及其它本领域技术人员已知的适合的无机填充剂。

只要本发明所要求的性能不受填充剂含量的影响，基本上填充剂的含量是可以任意选择的。然而，填充剂含量范围为约 5~约 30 或约 10~约 20 重量%（基于整个粘合剂重量）是优选的。

原则上讲，只要对本发明的粘合剂的空隙充填性能不产生不良影响或仅是一点不可避免的影响，增稠含有氰基丙烯酸酯成分的溶液的所有化合物都可用作增稠剂。依据本发明，这些增稠剂中粘合剂的含量范围可以为 0~约 10 或约 2~约 5 重量%。

在本发明范围内，一般能阻止氰基丙烯酸酯发生自由基聚合反应的所有化合物都适合用作稳定剂，特别是基于苯酚的自由基捕捉剂，如对苯二酚。依据本发明的粘合剂中，这类稳定剂的含量在 0~约 3 重量%（基于粘合剂的总量）。

在本发明范围内，一般只要对本发明的粘合剂的固化和空隙充填性能不会产生不良影响或仅仅是一点不可避免的影响的，目前用于使含氰基丙烯酸酯的组合物着色的所有化合物都可作为染料使用。

对粘合剂的粘合性能和空隙充填性能不会产生不良影响或仅仅是一点不可避免的影响的，加速粘合剂固化的化合物都适合用作促进剂。依据本发明，粘合剂中这类促进剂的含量在约 0~约 5 重量%（基于粘合剂的总量）。

通过混合这些组分，可象平常一样制备粘合剂。在所有试验情况下，新的粘合剂在室温下的稳定性为 1 年以上，80℃的稳定性大于 10 天。

本发明中的粘合剂的粘性范围优选约 500~约 25000mPa.s（布氏粘度计 RVT，23℃，轴 7，2.5rpm）

实际上，固化速率不会受本发明中所用到的有机含卤聚合物的影响，即，优选不会使其固化时间翻倍，实际不超过 1 分钟。

本发明的新型氰基丙烯酸酯粘合剂尤其适合粘合橡胶、金属、木材、陶器、瓷器、纸板、纸张、软木、塑料（PE, PP, Teflon, Styropore 除外）。

下列实施例用以阐述本发明。

实施例：

为了尽可能完整地获得本发明的粘合剂性能的有关信息，基于本发明粘合剂的性能，制备了基本上稳定的和纯的酯和不同聚合物的混合物。进一步说，将氰基丙烯酸乙酯加热到 80℃以去除水分，并与不同的有机聚合物混合。聚合物在 80~100℃下溶解或凝胶化 10~20

分钟。

采用氰基丙烯酸酯聚合物的混合物粘合含有缝隙（0.6mm）的和
不含有缝隙的 PVC-PVC。贮存 7 天后，测定其结合牢度和抗剪切力。

另外，采用氰基丙烯酸酯聚合物的混合物粘合含有缝隙（0.4mm）
和不含有缝隙的木头-木头。放置 24 小时后，沸水煮 6 小时，再在冷水
里放置 2 小时，然后测试其结合牢度和抗剪切力。

测试结果见下表：

序号	混合物	PVC (0mm) (N/mm ²)	PVC (0.6mm) (N/mm ²)	木头(0mm) (N/mm ²)	木头(0.6mm) (N/mm ²)
1	乙基 CA	6.5	0	6.8*	0
2	乙基 CA+PVAc (9%)	6.6	2.6	7.8	0
3	乙基 CA+PVC (K 值=50) (9 %)	14.2	4.4	8.0	4.4
4	乙基 CA+PVC (K 值=50) (4.5 %) +PVC (K 值 =58) (4.5%)	7.1	3.4	7.5	4.1
5	乙基 CA+PVC (K 值=58) (9 %)	10.5	8.9	7.1	2.7

结论/分析

-纯 CA 没有任何空隙充填性能（见实例 1）。

-用 PVAc 增稠的 CA，具有适度的好的耐受性，但是很快就在缝隙里面水解（实例 2）。

-PVC 和 CA 通过填充缝隙而相互作用，甚至在经过沸水煮以后仍具有足够的耐受性。

制备粘合剂制剂

75g 氰基丙烯酸乙酯中加入 15g 的 PVC 粉末（K 值=50），然后在隔绝空气条件下不搅拌加热。热的混合物在隔绝空气条件下搅拌 10 分钟，然后加入 2g 疏水处理的硅酸，再搅拌 5 分钟。

用粘合剂黏合木头-木头，下面是其性能测试结果。

耐热性 Watt91, 80°C	10.55N/mm ²	100%HB
干粘合性 EN 204 D1	12.08 N/mm ²	100%HB
湿粘合性 EN 204 D3	7.52 N/mm ²	100%HB
湿粘合性 EN 204 D4	6.37 N/mm ²	KB

用粘合剂将不同基材粘合到一起，放置 2 天后测试其结合强度和抗剪切力，

PVC-PVC	7.1N/mm ²
桦木-桦木	7.5 N/mm ²
PMMA-PMMA	5.5 N/mm ²
铝-铝	4.6N/mm ²
铜-铜	6.0N/mm ²

用粘合剂将 PVC 管粘合，并在室温、静水压力 50bars 条件下研究其使用寿命。测试时间超过 1000 小时后，粘合剂仍没有被破坏。