

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09J 4/00
C09J 5/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01810490.8

[43] 公开日 2003 年 7 月 23 日

[11] 公开号 CN 1432053A

[22] 申请日 2001.5.11 [21] 申请号 01810490.8
[30] 优先权
[32] 2000. 5.12 [33] IE [31] 2000/0367
[32] 2001. 4.27 [33] IE [31] 2001/0422
[86] 国际申请 PCT/IE01/00063 2001. 5.11
[87] 国际公布 WO01/85861 英 2001.11.15
[85] 进入国家阶段日期 2002.11.29
[71] 申请人 洛克泰特(R&D)有限公司
地址 爱尔兰都柏林
[72] 发明人 B·瑞恩 H·R·密斯莱克
J·霍利亨 G·麦卡恩

[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 郭建新

权利要求书 8 页 说明书 36 页

[54] 发明名称 氰基丙烯酸酯粘合剂的活化剂组合物

[57] 摘要

一种用于加速氰基丙烯酸酯粘合剂硬化的活化剂组合物，其中活化剂包含选自下列物质的一员：环上有至少一个 N 杂原子(例如吡啶、喹啉和嘧啶)并且环被至少一个吸电子基团取代的芳族杂环化合物，其中与相应未取代化合物相比，吸电子基团降低了取代化合物的碱强度，任何所述芳族杂环化合物之间和/或与 N，N - 二甲基对甲苯胺的混合物，以及，任何所述芳族杂环化合物和/或 N，N - 二甲基对甲苯胺与含有 -N=C-S-S- 结构基元的有机化合物例如二硫化二苯并噻唑、6，6' - 亚二硫基二烟酸、2，2' - 二吡啶基二硫化物和二(4 - 叔丁基 - 1 - 异丙基 - 2 - 咪唑基)二硫化物的混合物。活化剂组合物可以包含一种或多种活化剂在溶剂混合物中的溶液，所述溶剂混合物包含挥发性烃和环酮。

ISSN 1008-4274

1. 一种用于加速氰基丙烯酸酯粘合剂硬化的活化剂组合物，其中活化剂包括下述组分的混合物：

(A) 选自下述物质的一员：

环上有至少一个 N 杂原子并且环至少被一个吸电子基团取代的芳族杂环化合物，其中与相应未取代化合物相比，吸电子基团降低了取代化合物的碱强度，

N, N-二甲基对甲苯胺，

和上述任何化合物的混合物，和

(B) 含有 $-N=C-S-S-$ 结构基元的有机化合物。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其中所述有机化合物 (B) 含有 $-N=C-S-S-C=N-$ 结构基元。

3. 根据权利要求 2 的组合物，其中所述有机化合物 (B) 选自二硫化苯并噻唑、6, 6'-亚二硫基二烟酸、2, 2'-二吡啶基二硫化物和二(4-叔丁基-1-异丙基-2-咪唑基) 二硫化物。

4. 根据权利要求 1-6 中任一项的组合物，其中活化剂包含选自被至少一个吸电子基团取代的吡啶、喹啉和嘧啶中的一员 (A)，其中与相应的未取代化合物相比，吸电子基团降低了取代化合物的碱强度。

5. 根据权利要求 1 或 4 的组合物，其中所述的至少一种吸电子基团选自卤原子、CN、 CF_3 、COOR、 COR^4 、OR、SR、 $CONR^1R^2$ 、 NO_2 、SOR、 SO_2R^3 、 SO_3R^3 、 $PO(OR^3)_2$ 以及取代或未取代的 C_6-C_{20} 芳基，其中 R、 R^1 、 R^2 和 R^4 (可以相同或不同) 是 H，取代或未取代的 C_1-C_{10} 烷基，或者取代或未取代的 C_6-C_{20} 芳基， R^3 是取代或未取代的 C_1-C_{10} 烷基，或者取代或未取代的 C_6-C_{20} 芳基。

6. 根据权利要求 5 的组合物，其中吸电子基团选自卤原子、CN、COOR 和 COR^4 ，其中 R 或 R^4 是 C_1-C_5 烷基。

7. 根据权利要求 1-6 中至少一项的组合物，其中活化剂包含选自 3, 5-二卤吡啶，3-氰基吡啶，3, 5-吡啶二羧酸低级烷基酯，5-卤嘧

啉, 2-乙酰基吡啉, 5-卤烟酸, 5-硝基喹啉, 4, 7-二氯喹啉和 2-乙酰基吡啉的至少一种化合物。

8. 根据权利要求 7 的组合物, 其中 3, 5-二卤吡啉选自 3, 5-二氯吡啉或 3, 5-二溴吡啉。

9. 根据权利要求 1-8 中至少一项的组合物, 其中该组合物是化合物的混合物在溶剂中的溶液。

10. 根据权利要求 9 的组合物, 其中使用选自挥发性烃、醇、羧酸酯、酮、醚、卤代烃、缩醛、缩酮或碳酸酯的有机溶剂作为混合物的溶剂。

11. 根据权利要求 9 或 10 的组合物, 其中活化剂的浓度为 0.01-10g 化合物混合物/100ml 溶剂, 优选 0.05-5g 化合物混合物/100ml 溶剂。

12. 根据权利要求 1-11 中至少一项的组合物, 其中以组合物的总重量计, 化合物的存在量为约 0.1%-约 10% 重量的所述芳族杂环化合物和/或 N, N-二甲基对甲苯胺 (A), 和约 0.01%-约 5% 重量的所述有机化合物 (B)。

13. 一种用于加速氰基丙烯酸酯粘合剂的整个粘合剂硬化的活化剂组合物, 其中活化剂包含选自下列物质的一员:

环上有至少一个 N 杂原子并且环至少被一个吸电子基团取代的芳族杂环化合物, 其中与相应未取代化合物相比, 吸电子基团降低了取代化合物的碱强度,

任何所述芳族杂环化合物彼此之间和/或与 N, N-二甲基对甲苯胺间的混合物,

以及, 任何所述芳族杂环化合物和/或 N, N-二甲基对甲苯胺与含有 $-N=C-S-S-$ 结构基元的有机化合物的混合物。

14. 根据权利要求 13 的活化剂组合物, 其中所述有机化合物含有 $-N=C-S-S-C=N-$ 结构基元。

15. 根据权利要求 14 的活化剂组合物, 其中所述有机化合物选自二硫化苯并噻唑、6, 6'-亚二硫基二烟酸、2, 2'-二吡啶基二硫化物和二(4-叔丁基-1-异丙基-2-咪唑基) 二硫化物。

16. 根据权利要求 13-15 中任一项的活化剂组合物, 其中活化剂包含选自下列化合物中的一种: 被至少一个吸电子基团取代的吡啶、喹啉、嘧啶和吡嗪, 其中与相应的未取代化合物相比, 吸电子基团降低了取代化合物的碱强度。

17. 根据权利要求 13 或 16 的活化剂组合物, 其中所述的至少一种吸电子基团选自卤原子、CN、CF₃、COOR、COR⁴、OR、SR、CONR¹R²、NO₂、SOR、SO₂R³、SO₃R³、PO(OR³)₂ 以及取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基, 其中 R、R¹、R² 和 R⁴ (可以相同或不同) 是 H, 取代或未取代的 C₁-C₁₀ 烷基, 或者取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基, R³ 是取代或未取代的 C₁-C₁₀ 烷基, 或者取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基。

18. 根据权利要求 17 的活化剂组合物, 其中所述吸电子基团选自卤原子、CN、COOR 和 COR⁴, 其中 R 或 R⁴ 是取代或未取代的 C₁-C₅ 烷基。

19. 根据权利要求 13-18 中至少一项的活化剂组合物, 其中活化剂包含选自下列化合物中的至少一种: 3,5-二卤吡啶, 3-氟基吡啶, 3,5-吡啶二羧酸低级烷基酯, 5-卤嘧啶, 2-乙酰基吡啶, 5-卤烟酸, 5-硝基喹啉和 4,7-二氯喹啉。

20. 根据权利要求 19 的活化剂组合物, 其中 3,5-二卤吡啶选自 3,5-二氯吡啶和 3,5-二溴吡啶。

21. 根据权利要求 13-20 中至少一项的活化剂组合物, 其中该组合物是活化剂在溶剂中的活化剂溶液。

22. 根据权利要求 21 的活化剂组合物, 其中使用选自挥发性烃、羧酸酯、酮、醚、卤代烃、缩醛、缩酮或碳酸酯的有机溶剂作为活化剂的溶剂。

23. 根据权利要求 21 或 22 的活化剂组合物, 其中活化剂的浓度为 0.01-10g 活化剂/100ml 溶剂, 优选 0.05-5g 活化剂/100ml 溶剂。

24. 一种用于加速氰基丙烯酸酯粘合剂硬化的活化剂组合物, 其中活化剂包含 3,5-二卤吡啶和具有 -N=C-S-S- 结构基元的有机化合物的混合物。

25. 根据权利要求 24 的活化剂组合物, 其中以活化剂组合物的总

重量计, 活化剂化合物的存在量为约 0.1%-约 10% 重量的 3,5-二卤吡啶, 和约 0.01%-约 5% 重量的所述有机化合物。

26. 一种组合物, 包含 3,5-二卤吡啶和具有 $-N=C-S-S-$ 结构基元的有机化合物的混合物。

27. 根据权利要求 26 的组合物, 包含 3,5-二卤吡啶和具有 $-N=C-S-S-C=N-$ 结构基元的有机化合物的混合物, 其中 $N=C$ 和 $C=N$ 双键是芳族杂环的一部分。

28. 根据权利要求 26 或 27 的组合物, 包含 3,5-二氯吡啶和 2,2'-二吡啶基二硫化物的混合物。

29. 一种用于加速氰基丙烯酸酯粘合剂硬化的活化剂组合物, 其中活化剂包含选自下列物质的一页:

环上有至少一个 N 杂原子并且环被至少一个取代基取代的芳族杂环化合物, 其中所述取代基选自卤原子、CN、 CF_3 、COOR、 COR^4 、OR、SR、 $CONR^1R^2$ 、 NO_2 、SOR、 SO_2R^3 、 SO_3R^3 、 $PO(OR^3)_2$ 以及取代或未取代的 C_6-C_{20} 芳基, 其中 R、 R^1 、 R^2 和 R^4 (可以相同或不同) 是 H, 取代或未取代的 C_1-C_{10} 烷基, 或者取代或未取代的 C_6-C_{20} 芳基, R^3 是取代或未取代的 C_1-C_{10} 烷基, 或者取代或未取代的 C_6-C_{20} 芳基,

任何所述芳族杂环化合物彼此之间和/或与 N,N-二甲基对甲苯胺间的混合物,

以及任何所述芳族杂环化合物和/或 N,N-二甲基对甲苯胺与含有 $-N=C-S-S-$ 结构基元的有机化合物的混合物。

30. 一种组合物, 包括下述成分的混合物:

(A) 选自下列物质的一页:

环上有至少一个 N 杂原子并且环被至少一个取代基取代的芳族杂环化合物, 其中所述取代基选自卤原子、CN、 CF_3 、COOR、 COR^4 、OR、SR、 $CONR^1R^2$ 、 NO_2 、SOR、 SO_2R^3 、 SO_3R^3 、 $PO(OR^3)_2$ 以及取代或未取代的 C_6-C_{20} 芳基, 其中 R、 R^1 、 R^2 和 R^4 (可以相同或不同) 是 H, 取代或未取代的 C_1-C_{10} 烷基, 或者取代或未取代的 C_6-C_{20} 芳基, R^3 是取代或未取代的 C_1-C_{10} 烷基, 或者取代或未取代的 C_6-C_{20} 芳基,

N, N-二甲基对甲苯胺,
以及上述任何化合物的混合物, 和

(B) 含有-N=C-S-S-结构基元的有机化合物。

31. 上述权利要求中至少一项的组合物在加速氰基丙烯酸酯粘合剂硬化中的应用。

32. 根据权利要求 31 的应用, 其中所述组合物是在氰基丙烯酸酯粘合剂涂覆在基质上之前涂覆在基质上。

33. 根据权利要求 31 或 32 的应用, 其中所述组合物是在氰基丙烯酸酯粘合剂涂覆在基质上之后涂覆在粘合剂上。

34. 一种粘合剂体系, 包含氰基丙烯酸酯粘合剂以及权利要求 1 - 30 中至少一项的组合物。

35. 根据权利要求 34 的粘合剂体系, 其中权利要求 1 - 30 中至少一项的组合物在涂覆在基质上之前与粘合剂分开放置。

36. 一种粘合基质或部件的方法, 其特征在于下述两个系列工艺步骤中之一:

(a) 将权利要求 1-30 中任意一项的活化剂组合物分散在要连接的基质或部件的至少一个表面上;

(b) 任选地在加热或风扇的帮助下, 任选地将活化剂组合物中的溶剂或其它液体载体暴露于空气中,

(c) 任选地将其上带有活化剂组合物的基质或部件放置一段保留期或运输时间,

(d) 将氰基丙烯酸酯粘合剂涂覆在至少一个基质或部件上;

(e) 任选地在手工或机械固定作用下, 连接基质或部件, 和

(f) 任选地随后将活化剂组合物分散在从连接缝隙中露出来的粘合剂上;

或者

(i) 将氰基丙烯酸酯粘合剂涂覆在要连接的基质或部件的至少一个表面上;

(ii) 任选地在手工或机械固定作用下, 连接基质或部件;

(iii) 在连接基质或部件的步骤之前或之后, 将权利要求 1-30 中任意一项的活化剂组合物分散在粘合剂上, 和

(iv) 任选地在加热或风扇的帮助下, 任选地将活化剂组合物中的溶剂或其它液体载体暴露于空气中。

37. 通过权利要求 36 的方法粘结的基质或部件的粘接组装物。

38. 一种基质或部件, 其上涂覆了权利要求 1-30 中至少一项的组合物。

39. 一种用于加速氰基丙烯酸酯粘合剂硬化的活化剂组合物, 其中该组合物包含一种或多种活化剂在溶剂混合物中的溶液, 所述溶剂混合物包含挥发性烃和环酮。

40. 根据权利要求 39 的组合物, 其中环酮的用量最高为溶剂混合物重量的约 15%, 特别地最高为溶剂混合物重量的约 10%。

41. 根据权利要求 40 的组合物, 其中环酮的用量至少为溶剂混合物重量的约 2.5%。

42. 根据权利要求 41 的组合物, 其中环酮的用量至少为溶剂混合物重量的约 3%。

43. 根据权利要求 39 的组合物, 其中环酮的用量为溶剂混合物重量的 3% - 7.5%。

44. 根据权利要求 43 的组合物, 其中环酮的用量为溶剂混合物重量的 4% - 7%。

45. 根据权利要求 39-44 中任一项的组合物, 其中环酮是单环或二环化合物。

46. 根据权利要求 39-45 中任一项的组合物, 其中环酮是每个环上具有 3-10 个碳原子的取代或未取代环酮。

47. 根据权利要求 46 的组合物, 其中环酮在环上被 $C_1 - C_5$ 烷基单取代或二取代。

48. 根据权利要求 39-47 中任一项的组合物, 其中环酮是脂环酮。

49. 根据权利要求 39-48 中任一项的组合物, 其中挥发性烃是脂族烃。

50. 根据权利要求 49 的组合物, 其中挥发性脂族烃是正庚烷。

51. 根据权利要求 39-50 中任一项的组合物, 其中活化剂选自:
有机胺, 包括低级脂肪胺、芳香胺、二甲基胺和类似物; 脂族、脂环族, 和特别是芳香族叔胺; 例如 N,N-二甲基苄胺、N-甲基吗啉和 N,N-二乙基甲苯胺;

沸点为 50℃ - 250℃ 的胺化合物, 例如三乙胺、二乙胺、丁胺、异丙胺、三丁胺、N,N-二甲基苄胺、N,N-二乙基苄胺、N,N-二甲基对甲苯胺、N,N-二甲基间甲苯胺、N,N-二甲基邻甲苯胺、二甲基苄基胺、吡啶、甲基吡啶、乙烯基吡啶、乙醇胺、丙醇胺和乙二胺;

含有结构基元-N=C-S-S 的有机化合物,

环上有至少一个 N 杂原子并且环上被至少一个吸电子基团取代的芳族杂环化合物, 其中与相应的未取代化合物相比, 该吸电子基团降低了取代化合物的碱强度,

以及任意上述化合物之间的混合物。

52. 权利要求 39-51 中任一项的活化剂组合物在加速氰基丙烯酸酯粘合剂硬化中的应用。

53. 根据权利要求 52 的应用, 其中活化剂组合物是在将氰基丙烯酸酯粘合剂涂覆在基质上之后涂覆在粘合剂上。

54. 一种粘合基质或部件的方法, 其特征在于下述系列步骤:

(i) 将氰基丙烯酸酯粘合剂涂覆在要连接的基质或部件的至少一个表面上;

(ii) 任选地在手工或机械固定作用下, 连接基质或部件;

(iii) 在连接基质或部件的步骤之前或之后, 将权利要求 39-51 中任一项的活化剂组合物分散在粘合剂上, 和

(iv) 任选地在加热或风扇的帮助下, 任选地将活化剂组合物中的溶剂混合物暴露于空气中。

55. 根据权利要求 54 的方法, 其中基质或部件中至少之一具有暗色调的表面, 或者是透明的。

56. 根据权利要求 54 或 55 的方法, 其中基质或部件中至少之一

是塑料材料。

57. 一种通过权利要求 54 - 56 中任一项的方法粘合的基质或部件的粘接组装物。

氰基丙烯酸酯粘合剂的活化剂组合物

发明领域

本发明涉及一种特别适用于加速氰基丙烯酸酯粘合剂硬化的活化剂组合物。本发明还涉及新的化合物混合物和活化剂组合物的应用，以及用于加速氰基丙烯酸酯粘合剂硬化的新的混合物。本发明还涉及利用氰基丙烯酸酯粘合剂促进基质粘合的方法。

相关技术的简要描述

基于氰基丙烯酸酯的粘合剂组合物是众所周知的，并且由于其快速的固化速度、优异的长期粘合强度和可应用于多种基质而具有广泛的用途。一般来说，它们在仅仅几秒钟之后硬化，此后，连接的部件至少表现出一定程度的初始强度。

众所周知，某些氰基丙烯酸酯（CA）粘合剂一般是通过阴离子聚合反应而硬化的。如果将粘合剂在连接缝隙中常规地涂覆相对厚的一层，或者涂覆了相对大量的粘合剂，这样使相对大滴的粘合剂从连接部件之间突出出来，这样就几乎不能实现整个粘合剂的快速硬化，即整个缝隙的固化或整个体积的固化（CTV）性能不令人满意。

对于某些基质，特别是具有酸性表面的基质例如木材或纸，聚合反应可能被延迟，经常达到不可控制的程度。此外，除非粘合剂被凝胶化或利用适当的添加剂被赋予了触变性而具有这样的性质，那么粘合剂在缝隙中硬化之前，木材或纸基质由于其孔隙易于通过毛细作用将粘合剂从连接缝隙中抽出。

因此，人们曾经尝试利用某些添加剂来加速这种CA粘合剂的聚合。然而，由于使用通常会显著加速氰基丙烯酸酯粘合剂聚合的具有碱性或亲核作用的物质，一般会损害这种配方的储存稳定性，因此向粘合剂配方中直接加入促进剂仅仅允许非常有限的量。

在粘合剂涂覆之前短时间内添加这种加速剂，造成事实上的两组

分体系。然而，该方法的缺点在于，活化剂混入之后，其使用寿命是有限的。另外，由于需要的活化剂量很小，难以实现需要的精确计量和均匀混合。而且，使用这种双组分体系对用户来说比较麻烦，并且有时仅仅是略微提高了所需要的结果。

活化剂还可以以稀释溶液的形式使用，该稀溶液预先涂覆在要粘合的基质或部件上，和/或在基质被连接上之后在其上的粘合剂仍然是液体时涂覆在粘合剂上。用于这种活化剂稀溶液的溶剂一般是低沸点有机溶剂，这样溶剂易于蒸发，将活化剂留在基质/部件或粘合剂上。

日本专利申请 JP-A-62022877 提出了使用低级脂肪胺、芳族氨、二甲胺和类似物的溶液。日本专利申请 JP-A-03207778 提出了使用脂族、脂环族，特别是芳族叔胺的溶液，提及的具体实施例是 N,N-二甲基苄胺，N-甲基吗啉和 N,N-二乙基甲苯胺。

日本专利申请 59-66471 提出了用于氰基丙烯酸酯的硬化促进剂，其中含有胺化合物以及除臭剂和溶剂，胺化合物的沸点为 50℃ - 250℃。合适的胺的实例是三乙胺、二乙胺、丁胺、异丙胺、三丁胺、N,N-二甲基苄胺、N,N-二乙基苄胺、N,N-二甲基对甲苯胺、N,N-二甲基间甲苯胺、N,N-二甲基邻甲苯胺、二甲基苄基胺、吡啶、甲基吡啶、乙烯基吡啶、乙醇胺、丙醇胺和乙二胺。

von Bramer 的 US3,260,637 公开了各种有机胺（不包括伯胺）作为氰基丙烯酸酯粘合剂，特别是用在金属和非金属基质上的氰基丙烯酸酯粘合剂的促进剂的应用。

N,N-二甲基对甲苯胺被广泛地用作促进剂来加速氰基丙烯酸酯粘合剂的硬化。使用这种物质的重大缺陷是表面活性的持续时间短，这使得预先将促进剂溶液涂覆在要粘合的基质上的步骤和随后的粘合步骤之间的等待时间不长。另外，在某些国家，N,N-二甲基对甲苯胺的使用经常会涉及到严格的标签管理要求。

促进剂物质的碱性不足以作为鉴定对于应用技术来说是否是实际上可以接受的溶液的标准。许多物质例如烷基胺、1,2-二-(4-吡啶基-乙烷)、4,4'-二吡啶基二硫化物、3-(3-羟丙基)吡啶、1,2-二(二苯基

膦基)-乙烷、哒嗪、甲基哒嗪或 4,4'-联吡啶,其碱性或亲核性如此之高,以致于在活化剂通过对流和扩散能够引发整个液体粘合剂层聚合之前,粘合剂界面自发地发生了表面固化(骤硬)。其结果是,经常仅在表面出现聚合云斑。对于其它化合物例如口恶烷,其碱性明显太低,对于实际应用来说其硬化经常太慢。

德国专利 DE-A-2261261 提出了含有 $-N=C-S-$ 结构元的促进剂物质,包括 2,4-二甲基噻唑。然而,该化合物具有非常高的挥发性,因此由于活性组分也随着溶剂一块蒸发掉,基于它的活化剂溶液不适合预先涂覆。

因此,需要寻找一种用于氰基丙烯酸酯粘合剂的新型活化剂组合物,该活化剂组合物要具有明显的加速作用和低挥发性,以使之也能够预先涂覆。还需要寻找一种活化剂,对它的标签管理要求不如对 N,N-二甲基对甲苯胺苛刻。

Three Bond Co. Ltd 的欧洲专利说明书 0271675A2 提出了一种用于 CA 树脂组合物的底漆,用于粘合非极性或高结晶的树脂例如聚烯烃、聚对苯二甲酸乙二酯、尼龙、含氟树脂、软 PVC 膜等。该底漆含有 (A) 选自含有醛基的苯环化合物和具有醛基的含氮或氧原子的杂环化合物的化合物,和 (B) 有机胺化合物。组分 (A) 中,具有醛基的含氮原子的杂环化合物包括 2-吡啶甲醛、2,6-吡啶甲醛和吡咯 2-甲醛。该说明书中说到,在利用 CA 粘合剂粘合非极性或高结晶性树脂时,通过简单的方法,该底漆室温下立即显示高的粘合强度,所述方法包括将该底漆涂覆在所述一种树脂的表面上,将 CA 粘合剂涂覆在另一种树脂的表面上,并使这两个表面彼此接触。Three Bond 的说明书涉及给难以粘合的基质表面涂底漆。据记载,使两种基质的表面彼此接触(即“零缝隙”),立即产生了高的粘合强度。Three Bond 的说明书中没有涉及这样一种活化剂,即它能够通过对流和扩散引发整个粘合剂层(例如,连接缝隙)聚合,而在粘合剂/基质界面处没有自发地发生表面硬化。换句话说,Three Bond 的说明书中没有涉及好的 CTV 性能。好的 CTV 引发剂应该是非常慢的引发剂,足以允许引发剂在聚合

之前有效地混合到整个粘合剂中去。

International Chemical Company Limited(ICC)的英国专利说明书 1230560 公开了含有某些取代的杂环化合物作为促进剂的 CA 粘合剂组合物。该组合物可能以双组分的形式存在,第一组分含有 CA 粘合剂,第二组分含有至少一种取代的杂环化合物,优选是有机溶剂中的溶液形式。在其中杂环化合物是亚氨基乙基取代的三唑或嘧啶并嘧啶的组合物中,杂环化合物总是存在于双组分组合物的一种组分中,这是由于亚氨基乙基取代的三唑和嘧啶并嘧啶如此之快地加速聚合,以致于它们必需在使用之前远离 CA 组分。在 ICC 的说明书中的实施例 1 中,作为促进剂的三烯丙基氰脲酸酯与 CA 单体混合,其中没有提到它或其它促进剂(除了亚氨基乙基取代的三唑或嘧啶并嘧啶之外)需要以双组分形式存在。实施例 2 中,在两个钢表面上使用三乙烷三聚氰胺在丙酮中的 1% 的溶液作为底漆,随后,将含单体的组合物涂覆在涂底漆的表面上,并使表面相互接触(即“零缝隙”)。得到了有效的粘合剂粘合。然而,与上面所述的 Three Bond 的说明书一样,ICC 的说明书没有涉及能够引发整个粘合剂层(例如连接缝隙)的聚合的活化剂。

Alpha Giken KK 的日本专利摘要公开 62018485 也公开了一种 CA 粘合剂的底漆,它也没有涉及具有好的 CTV 性能的活化剂。

尽管已有目前的技术水平,但是还需要提供与目前使用的活化剂物质具有不同性能的其它活化剂物质和活化剂物质组合。为了得到性能的组合(其中某些是预料不到的),特别需要使用活化剂的混合物。

活化剂溶液一般是通过喷涂来应用。然而,还需要能够以超额体积(例如液滴)应用在已经存在于基质上的粘合剂(例如以焊缝或带状物形式)上的活化剂溶液。

一般使用脂族烃例如庚烷作为 CA 活化剂的溶剂。然而,如果活化剂溶液是应用在已经存在于基质上的 CA 粘合剂的焊缝或带状物(“后应用”)时,特别是如果该溶液是以超额体积应用时,固化时,在粘合剂焊缝周围的基质上就可能形成白色的“晕轮”。尽管本发明并不

受限于任何理论，但是可以设想，基本上不溶于CA粘合剂组合物中的溶剂庚烷溶解了少量CA单体，并且一些庚烷相（即溶解有痕量CA单体的活化剂溶液）离开粘合剂焊缝扩散到基质上。随后，痕量CA单体聚合，并且在溶剂蒸发后，发白的无定形物质的薄层就留在了粘合剂焊缝周围的基质上，产生“晕轮”。这在视觉上是不美观的，也是不希望的，特别是当基质是暗色例如黑色或暗色调例如蓝色、红色、棕色或绿色，以及象玻璃或聚碳酸酯的透明基质，在这些基质上或透过这些基质可以清楚地看到发白的层。

尽管有可能使用与CA粘合剂组合物混溶的溶剂以使溶剂与粘合剂混合，但是混溶的溶剂有可能使粘合剂组合物不希望地变软和膨胀。另外，在粘合剂组合物中的溶剂可能需要比以独立相存在的正庚烷更长的时间来蒸发。混溶的溶剂例如丙酮、乙酸乙酯或乙酰丙酮也比正庚烷臭味更重，因此它们对用户来说是不具有吸引力的。如果基质中的一个或两个是塑料材料，那么与粘合剂组合物混溶的溶剂（例如丙酮、甲苯等）也有可能侵蚀塑料材料。

根据本申请发明的一个方面，降低了“晕轮”效应的问题，并提供了与目前使用的活化剂溶液具有不同性能的活化剂溶液。

发明概述

根据第一方面，本发明提供了一种组合物，含有下述组分的混合物：

(A) 选自下述物质的一员：

环上有至少一个N杂原子并且环被至少一个吸电子基团取代的芳族杂环化合物，其中与相应未取代化合物相比，吸电子基团降低了取代化合物的碱强度，

N,N-二甲基对甲苯胺，

和上述任何化合物的混合物，

(B) 含有-N=C-S-S-结构基元的有机化合物。

根据另一方面，本发明提供了一种组合物，含有下述组分的混合物：

(A) 选自下述物质的一员：

环上有至少一个 N 杂原子并且环被至少一个选自下述取代基的取代基取代的芳族杂环化合物：卤原子、CN、CF₃、COOR、COR⁴、OR、SR、CONR¹R²、NO₂、SOR、SO₂R³、SO₃R³、PO(OR³)₂ 以及取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基，其中 R、R¹、R² 和 R⁴（可以相同或不同）是 H，取代或未取代的 C₁-C₁₀ 烷基，或者取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基，R³ 是取代或未取代的 C₁-C₁₀ 烷基，或者取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基，

N,N-二甲基对甲苯胺，

以及上述任何化合物的混合物，和

(B) 含有-N=C-S-S-结构基元的有机化合物。

根据特殊的特征，本发明提供了一种用于加速氰基丙烯酸酯粘合剂硬化的活化剂组合物，其中活化剂包含上述芳族杂环化合物和含有-N=C-S-S-结构基元的有机化合物的混合物。根据进一步的特征，本发明提供了一种用于加速氰基丙烯酸酯粘合剂硬化的活化剂组合物，其中活化剂包含 3,5-二卤吡啶和含有-N=C-S-S-结构基元（更具体地说，是含有-N=C-S-S-C=N-的结构基元，更特别是其中的 N=C 和 C=N 双键是芳族杂环中一部分的-N=C-S-S-C=N-）的有机化合物的混合物。

根据又一方面，本发明提供了一种用于加速整个粘合剂的氰基丙烯酸酯粘合剂硬化的活化剂组合物，其中活化剂包含选自下述物质的一员：

环上有至少一个 N 杂原子并且环被至少一个吸电子基团取代的芳族杂环化合物，其中与相应的未取代化合物相比，该吸电子基团降低了取代化合物的碱强度，

任何所述芳族杂环化合物之间，和/或与 N,N-二甲基对甲苯胺的混合物，

以及任何所述芳族杂环化合物和/或 N,N-二甲基对甲苯胺与含有-N=C-S-S-结构基元的有机化合物的混合物。

本发明的这一方面特别涉及好的 CTV 性能，特别是加速硬化以粘合剂液滴或相对厚的粘合剂层形式存在的整个粘合剂，所述粘合剂液

滴或相对厚的粘合剂层存在于两个基质表面接触时产生的比“零缝隙”大的连接缝隙中。一般来说,宽度大于 10 微米的缝隙是令人感兴趣的。粘合剂液滴的深度或垂直于基质表面的层厚适当地为 0.5mm-2mm,特别是 0.75mm-1.25mm。

在含有结构基元-N=C-S-S-的所述有机化合物中, N=C 双键可以任选地为芳环体系的一部分,其中的芳环体系可以是单环、双环或三环。例如, N=C 双键可以适当地为环上具有一个或多个 N 杂原子、任选地具有一个或多个选自 S 和 O 的其它杂原子的芳族杂环的一部分。该杂环可以被取代。

理想地,所述有机化合物含有结构基元-N=C-S-S-C=N-,其中 N=C 双键和 C=N 双键都任选地为上述芳环体系的一部分,适当地为两个类似芳环体系的一部分。更理想地,所述有机化合物选自二硫化苯并噻唑、6,6'-亚二硫基二烟酸、2,2'-二吡啶基二硫化物和二(4-叔丁基-1-异丙基-2-咪唑基)二硫化物。当然,也可以使用这些有机化合物的组合。被用作加速固化 CA 粘合剂的促进剂、且含有结构基元-N=C-S-S-的有机化合物,如果稀释在溶液中,则公开在 Henkel KGaA 的 W000/39229 以及相应的美国专利中,这两篇文献都是在本申请的第一优先权日后公开的,其内容被引用作参考。

理想地,所述活化剂包含选自下列化合物的一页:在环上被至少一个吸电子基团取代的吡啶、喹啉、嘧啶和吡嗪,其中与相应的未取代化合物相比,该吸电子基团降低了取代化合物的碱强度。

芳族杂环化合物可以适当地为单环、双环或三环。N 杂原子可以存在于一个或多个环上。两个或多个杂环可以相稠合,或者杂环可以与一个或多个碳环相稠合。杂环可以适当地为 5 元环或 6 元环,并且环上可以适当地具有一个或两个 N 原子。6 元杂环是特别合适的。当两个杂环稠合时, N 原子的总数适当地不超过 3。芳族杂环化合物适当地在环碳原子上被取代。与杂环稠合的碳环可以适当地具有 6 个碳原子和/或可以是芳环。含有与碳环稠合的杂环的化合物可以在杂环和碳环中之一或两者上被吸电子基团取代。

适当地, 所述至少一个吸电子基团选自卤原子、CN、CF₃、COOR、COR⁴、OR、SR、CONR¹R²、NO₂、SOR、SO₂R³、SO₃R³、PO(OR³)₂以及取代或未取代的C₆-C₂₀芳基, 其中R、R¹、R²和R⁴(可以相同或不同)是H, 取代或未取代的C₁-C₁₀烷基, 或者取代或未取代的C₆-C₂₀芳基, R³是取代或未取代的C₁-C₁₀烷基, 或者取代或未取代的C₆-C₂₀芳基。适当地, 吸电子基团(可以相同或者不同)的个数可以为每个环上1-3个, 例如每个环上为1或2个。

举例说明, 吸电子基团可以选自卤原子、CN、COOR和COR⁴。理想地, R⁴为取代或未取代的C₁-C₁₀烷基或取代或未取代的C₆-C₂₀芳基。R、R¹、R²、R³和R⁴可以适当地为取代或未取代的C₁-C₅烷基, 例如未取代的C₁-C₅烷基。

吸电子基团降低与相应未取代化合物相比的取代化合物的碱强度的标准, 可以利用常规方法测试标准条件(例如25℃和零离子强度)下水中pKa来确定, 或者利用计算碱的pKa的软件包来确定, 例如购自Advanced Chemistry Development, 133 Richmond Street West, Suite 605, Toronto, ON N5H2LS, Canada的“ACD/pKa Calculator”。碱强度的降低用pKa值的降低来表示。

被吸电子基团取代的芳族杂环化合物的环上也可以被一个或多个给电子基团取代, 前提是与未取代化合物相比总碱强度(即pKa)降低。

根据特殊的方面, 芳族杂环化合物选自:

在环的3-、3,4-或3,5-位上具有一个或多个吸电子基团的吡啶, 合适地为3,5-二卤代吡啶例如3,5-二氯吡啶或3,5-二溴吡啶, 或3-氰基吡啶, 3,5-吡啶二羧酸低级烷基酯, 或5-卤烟酸例如5-溴烟酸,

环的2-位上具有吸电子基团的吡啶, 所述吸电子基团适当地为COOR或COR⁴, 例如2-乙酰基吡啶,

环的4-位上具有吸电子基团的吡啶, 适当地为4-硝基吡啶,

环的4-或5-位上具有吸电子基团的嘧啶, 适当地为4或5-卤代嘧啶, 例如4-溴嘧啶或5-溴嘧啶,

硝基喹啉，适当地为 5-硝基喹啉，多卤代喹啉，合适地为 4, 7-二卤代喹啉例如 4, 7-二氯喹啉，

环的 2-位上具有吸电子基团的吡嗪，合适地为 2-甲氧基吡嗪或 2-甲硫基吡嗪，

以及与上述任何化合物基本上等电子的芳族杂环化合物。

根据一个特征，本发明提供一种用于加速氰基丙烯酸酯粘合剂硬化的活化剂组合物，其中活化剂包含选自下述物质中的一种：

环上有至少一个 N 杂原子并且环被至少一个选自下述取代基的取代基取代的芳族杂环化合物：卤原子、CN、CF₃、COOR、COR⁴、OR、SR、CONR¹R²、NO₂、SOR、SO₂R³、SO₃R³、PO(OR³)₂ 以及取代或未取代的 C₆ - C₂₀ 芳基，其中 R、R¹、R² 和 R⁴（可以相同或不同）是 H，取代或未取代的 C₁ - C₁₀ 烷基，或者取代或未取代的 C₆ - C₂₀ 芳基，R³ 是取代或未取代的 C₁ - C₁₀ 烷基，或者取代或未取代的 C₆ - C₂₀ 芳基，

上述任何化合物之间和/或与 N,N-二甲基对甲苯胺的混合物，

和上述任何化合物和/或 N,N-二甲基对甲苯胺与含有 -N=C-S-S- 结构基元的有机化合物的混合物。

根据另一方面，本发明包括上面定义的组合物在加速氰基丙烯酸酯粘合剂硬化中的应用。该组合物可以在氰基丙烯酸酯粘合剂涂覆在基质上之前涂覆在基质上，和/或该组合物可以在氰基丙烯酸酯粘合剂涂覆在基质上之后涂覆在粘合剂上。

根据另一方面，本发明提供一种粘合剂体系，包括氰基丙烯酸酯粘合剂以及上面定义的组合物。合适地，上面定义的组合物在应用到基质上之前与粘合剂分开放置（即不接触）。

根据又一方面，本发明提供一种粘合基质或部件的方法，其特征在于下述两个系列步骤中之一：

(a) 将上面定义的活化剂组合物分散在要连接的基质或部件的至少一个表面上；

(b) 任选地在加热或风扇的帮助下，任选地将活化剂组合物中的溶剂或其它液体载体暴露于空气中，

(c) 任选地将其上带有活化剂组合物的基质或部件放置一段保留期或运输时间(shipping period),

(d) 将氰基丙烯酸酯粘合剂涂覆在至少一个基质或部件上;

(e) 连接基质或部件, 任选地在手工或机械固定作用下, 以及

(f) 任选地随后将活化剂组合物分散在从连接缝隙中露出来的粘合剂上;

或者

(i) 将氰基丙烯酸酯粘合剂涂覆在要连接的基质或部件的至少一个表面上;

(ii) 任选地在手工或机械固定作用下, 连接基质或部件;

(iii) 在连接基质或部件的步骤之前或之后, 将上面定义的活化剂组合物分散在粘合剂上, 以及

(iv) 任选地在加热或风扇的帮助下, 任选地将活化剂组合物中的溶剂或其它液体载体暴露于空气中。

步骤(c)中的保留期或运输时间适当地为几分钟到几天, 例如2分钟至48小时。任选地, 该活化剂组合物可以在船运、运输或送到用户、顾客或承包商之前涂覆在部件上。

本发明包括通过上述方法粘合的基质或部件的粘接组装物。本发明还包括作为商业产品的其上涂覆有上面定义的组合物的基质或部件。

根据另一方面, 本发明提供一种用于加速氰基丙烯酸酯粘合剂硬化的活化剂组合物, 其中该组合物包括一种或多种活化剂在含有挥发性烃和环酮的溶剂混合物中的溶液。作为共溶剂的环酮在降低上述“晕轮效应”方面比线形酮例如丙酮、丁酮、戊酮、己酮、4-甲基-2-戊酮或辛酮, 比环醚例如二噁烷或四氢呋喃, 或者比与粘合剂相混溶的溶剂例如乙酸乙酯具有更好的效果。

适当地, 环酮的用量最高为溶剂混合物重量的约15%, 尤其是最高为约12%, 特别是最高为约10%。如果用量远远大于10%, 特别是大于15%, 那么塑料基质将有被侵蚀的危险。理想地, 环酮用量为

溶剂混合物重量的至少约 2.5%。低于该用量，对“晕轮效应”的降低作用可能不足以充分满足视觉需要。优选地，环酮的用量为溶剂混合物重量的至少约 3%。在该用量或高于该用量，环酮的存在是有益的。理想地，环酮的用量为溶剂混合物重量的 3% - 7.5%，特别是溶剂混合物重量的 4 - 7%。

环酮可以适当地为单环或双环。

该环酮适当地为任选取代的环酮，理想的是环上具有 3 - 10 个碳原子的脂环酮。取代的环酮可以在环上被 $C_1 - C_5$ 烷基，更特别是 $C_1 - C_2$ 烷基一取代或二取代。

合适的环酮的一个特殊实施例是环己酮。其它实例包括环丁酮、环戊酮、环庚酮和 2-甲基环戊酮。二环酮的实例包括 2-降冰片酮、二环[3.2.1]辛-2-酮和二环[2.2.2]辛酮。

理想地，挥发性烃是脂族烃。合适地，挥发性脂族烃可以具有 4 - 10 个碳原子，特别是 5 - 8 个碳原子，并且可以是直链、支化或环状的。合适烃的一个特殊实例是正庚烷。

在一个方面，本发明涉及上述活化剂组合物在加速氰基丙烯酸酯粘合剂硬化中的应用，特别是在粘合剂涂覆在基质上以后将活化剂组合物涂覆在氰基丙烯酸酯粘合剂上。

在加速氰基丙烯酸酯粘合剂硬化的活化剂组合物中，活化剂可以适当地包含选自下述物质中的一员：

有机胺，包括低级脂肪胺、芳香胺、二甲基胺和类似物；脂族、脂环族，特别是芳香族叔胺；例如 N,N-二甲基苄胺、N-甲基吗啉和 N,N-二乙基苄胺；

沸点为 50℃ - 250℃ 的胺化合物，例如三乙胺、二乙胺、丁胺、异丙胺、三丁胺、N,N-二甲基苄胺、N,N-二乙基苄胺、N,N-二甲基对甲苯胺、N,N-二甲基间甲苯胺、N,N-二甲基邻甲苯胺、二甲基苄基胺、吡啶、甲基吡啶、乙烯基吡啶、乙醇胺、丙醇胺和乙二胺；

含有结构基元 $-N=C-S-S-$ 的有机化合物（如上所述），

环上有至少一个 N 杂原子并且环上被至少一个吸电子基团取代的

芳族杂环化合物，其中与相应的未取代化合物相比，该吸电子基团降低了取代化合物的碱强度（如上所述），

以及上述任意化合物之间的混合物。

根据一个方面，本发明包括上述活化剂组合物在加速氰基丙烯酸酯粘合剂硬化中的应用。该组合物可以在氰基丙烯酸酯粘合剂涂覆在基质上之前涂覆在基质上，但是更适当地是，该组合物是在氰基丙烯酸酯粘合剂涂覆在基质上之后涂覆在粘合剂上。

根据另一方面，本发明提供了一种包含氰基丙烯酸酯粘合剂以及上述活化剂组合物的粘合剂体系。适当地是，上述活化剂组合物在涂覆到基质上之前与粘合剂分开放置。

根据另一方面，本发明提供了一种粘合基质或部件的方法，其特征在于下述系列步骤：

(i) 将氰基丙烯酸酯粘合剂涂覆在要连接的基质或部件的至少一个表面上；

(ii) 任选在手工或机械固定作用下，连接基质或部件；

(iii) 在连接基质或部件的步骤之前或之后，将包含在溶剂混合物中的一种或多种活化剂的溶液的活化剂组合物分散在粘合剂上，所述溶剂混合物包括挥发性烃和环酮，以及

(iv) 任选地在加热或风扇的帮助下，任选地将活化剂组合物中的溶剂混合物暴露于空气中。

当至少一个基质具有暗色调表面或是透明的表面和/或至少一个基质是塑料材料时，本发明方法是特别有利的。然而，本发明也可以用于其它材料的基质，例如卡纸板、纸或木材，特别是如果其表面是暗色的。

本发明包括通过上述方法粘合的基质或部件的粘接组合物。

理想地，活化剂组合物含有的活化剂量可有效加速氰基丙烯酸酯粘合剂的硬化，所述活化剂是在本发明的适当溶剂混合物中。

活化剂溶液可以适当地含有浓度为 0.01-10g/100ml 溶剂混合物的活化剂化合物；例如，每 100ml 溶剂混合物中溶解 0.05-5g 的活化剂

物质。

按照本发明的这一方面，只要具有足够高的挥发性，各种常规有机溶剂都适合作为活化剂的烃溶剂（溶剂混合物中）。理想地，室温下溶剂的沸点低于约 120℃，合适地为低于约 100℃。尽管可以使用芳族溶剂例如甲苯或二甲苯，但是脂族烃是理想的烃溶剂。合适的溶剂包括指定沸点的汽油，但是特别是正庚烷、正己烷、正戊烷、辛烷、环己烷、环戊烷、甲基环戊烷、甲基环己烷和它们的异构体例如异辛烷、甲基己烷、甲基戊烷、2,2-二甲基丁烷（新己烷）或它们的混合物，以及石油醚和挥发油。

发明详述

烃基可以是直链或支化烃基，也可以是不饱和烃基，即本文中所用术语“烃基”包括链烯基和炔基。 $C_1 - C_{10}$ 烃基例如可以是 $C_1 - C_5$ 烃基。低级烃基可以适当地为 $C_1 - C_5$ 烃基。芳基包括苯基和萘基，这两者都可以被烃基，更特别是低级烃基取代。卤原子包括氯、溴、氟和碘以及假卤素自由基，例如 CN、SCN、OCN、NCO、NCS。

取代或未取代的烃基、烃氧基或芳基可以是被选自卤原子、CN、 CF_3 、COOR、COR、OR、SR、 $CONR^1R^2$ 、 NO_2 、SOR、 SO_2R^3 、 SO_3R^3 、 $PO(OR^3)_2$ 以及取代或未取代的 $C_6 - C_{20}$ 芳基的取代基取代，其中 R、 R^1 和 R^2 （可以相同或不同）是 H，取代或未取代的 $C_1 - C_{10}$ 烃基，或者取代或未取代的 $C_6 - C_{20}$ 芳基， R^3 是取代或未取代的 $C_1 - C_{10}$ 烃基，或者取代或未取代的 $C_6 - C_{20}$ 芳基。

在含有结构基元 $-N=C-S-S-$ 的有机化合物（其中 $N=C$ 双键是杂环的一部分）中，杂环可以被例如下述基团取代：取代或未取代的 $C_1 - C_{10}$ 烃基、取代或未取代的 $C_1 - C_{10}$ 烃氧基、取代或未取代的 $C_1 - C_{10}$ 烃氧基烃基、卤原子、CN、 CF_3 、COOR、COR、OR、SR、 $CONR^1R^2$ 、 NO_2 、SOR、 SO_2R^3 、 SO_3R^3 、 $PO(OR^3)_2$ 以及取代或未取代的 $C_6 - C_{20}$ 芳基或芳氧基、 $CSOR^3$ 、 $COONR^3_2$ 、 $NRCOOR$ 、 $N=N-R^3$ 、 OOR^3 、 SSR^3 、 $OOCOR^3$ 、 NOR^3_2 、 $ON(COR^3)_2$ 、S-芳基、 NR^3_2 、SH、OH、 SiR^3_3 、 $Si(OR^3)_3$ 、 $OSiR^3_3$ 、 $OSi(OR^3)_3$ 、 $B(OR^3)_2$ 、 $P(OR^3)_2$ 、 SOR^3 、 OSR^3 ，其中，R、 R^1 和 R^2 （可以相同或不同）是 H，取

代或未取代的 $C_1 - C_{10}$ 烃基，或者取代或未取代的 $C_6 - C_{20}$ 芳基， R^3 （可以相同或不同）是取代或未取代的 $C_1 - C_{10}$ 烃基，或者取代或未取代的 $C_6 - C_{20}$ 芳基。

理想地，活化剂组合物含有的活化剂量可有效加速氰基丙烯酸酯粘合剂的硬化，所述活化剂是在适当的载体中。

合适地，该活化剂组合物是活化剂在溶剂中形成的活化剂溶液。或者，该组合物可以是活化剂在合适载体、特别是液体载体中的分散体。

理想地，活化剂溶解在易于挥发的有机溶剂中，例如烃、羧酸酯、酮、醚或卤代烃和碳酸酯或缩醛或缩酮。活化剂溶液可以适当地含有浓度为 0.01-10g/100ml 溶剂的活化剂化合物，例如每 100ml 溶剂中溶解 0.05-5g 活化剂物质。

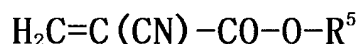
当活化剂组合物含有两种活化剂化合物的混合物时，活化剂化合物各自的用量可以改变，并且仅仅受限于对所需的性能组合不再有效的各自用量。更特别地，当活化剂组合物含有被至少一个吸电子基团取代的芳族杂环化合物和具有结构基元 $-N=C-S-S-$ 的有机化合物的混合物时，以活化剂组合物的总重量计，该活化剂组合物适当地可以含有约 0.1%-约 10% 重量的所述芳族杂环化合物和约 0.01%-约 5% 重量的所述有机化合物，更特别是约 0.05%-约 1% 的所述有机化合物。

只要具有足够高的挥发性，各种常规的有机溶剂都适合作为本发明活化剂的溶剂。理想地，室温下溶剂的沸点低于约 120°C ，合适地低于约 100°C 。合适的溶剂包括特定沸点的汽油，但是特别是正庚烷，正溴丙烷，醇例如异丙醇，低级羧酸的烃基酯例如乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯，酮例如丙酮、甲基异丁基酮和甲基乙基酮。还合适的有醚溶剂，醚酯或环醚例如，特别是四氢呋喃。对于不易溶的活化剂，也可以使用氯代烃例如二氯甲烷或三氯甲烷（氯仿）。

本发明的活化剂组合物适合用于加速常规氰基丙烯酸酯粘合剂的硬化，该粘合剂含有一种或多种氰基丙烯酸酯作为主要组分，适当地含有自由基聚合抑制剂、阴离子聚合抑制剂以及任选的这种粘合剂体

系中使用的常规助剂例如荧光剂。

该粘合剂中使用的氰基丙烯酸酯大体上是一种或多种 2-氰基丙烯酸的酯。这些酯对应于下述通式：



该通式中， R^5 表示烷基、链烯基、环烷基、芳基、炔氧基烷基、芳基烷基或卤代烷基或其它合适的基团，特别是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、戊基、己基、烯丙基、甲基烯丙基、巴豆基、炔丙基、环己基、苄基、苯基、甲苯基、2-氯乙基、3-氯丙基、2-氯丁基、三氟乙基、2-甲氧基乙基、3-甲氧基丁基、或 2-乙氧基乙基。上述氰基丙烯酸酯对粘合剂领域的技术人员来说是公知的，参见 Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, Volume A1, 第 240 页, Verlag Chemie Weinheim(1985) 以及美国专利 3,254,111 和 3,654,340。优选的单体是 2-氰基丙烯酸的烯丙基酯、甲氧基乙酯、乙氧基乙酯、甲酯、乙酯、丙酯、异丙酯或丁酯。单氰基丙烯酸酯占粘合剂中可聚合单体的最大重量比例。

粘合剂中，上述氰基丙烯酸酯的含量可以适当地为 99.99-90wt%。优选的氰基丙烯酸酯的醇基衍生自 1-10 个碳原子的醇，这些醇也可以是环状、支化或全氟醇。

本发明的氰基丙烯酸酯粘合剂可以含有自由基聚合抑制剂。这种抑制剂是例如氢醌、对甲氧基苯酚，但是也可以是空间受阻酚、吩噻嗪等。

本发明的氰基丙烯酸酯粘合剂中还可以含有增稠剂作为其它助剂。特别是当要粘合多孔物质时，希望使用增稠剂，否则这些多孔物质易于吸收低粘度粘合剂。多种聚合物可以用作增稠剂，例如聚甲基丙烯酸甲酯、其它的甲基丙烯酸酯共聚物、丙烯酸橡胶、纤维素衍生物、聚乙酸乙烯酯或聚 α -氰基丙烯酸酯。增稠剂的常规用量一般为总粘合剂的约 10wt% 或更少。除了增稠剂之外或代替增稠剂的是，本发明的氰基丙烯酸酯粘合剂中还可以含有增强剂。这些增强剂的实例是丙烯酸弹性体、丙烯腈共聚物、弹性体或氟弹性体。此外，也可以使

用无机添加剂，例如硅酸盐、具有大表面积的触变剂，其中触变剂可以用聚二烷基硅氧烷涂覆。

根据本发明的氰基丙烯酸酯粘合剂还可以含有用于提高其热稳定性的物质。欧洲专利说明书 579476 中提到例如硫化合物可以用于实现该目的。

除了上述添加剂之外或代替上述添加剂的是，本发明的氰基丙烯酸酯粘合剂中还可以含有增塑剂。它们用于防止所得粘合剂粘结变脆。这样的增塑剂是例如二元酸特别是癸二酸、邻苯二甲酸或丙二酸的 $C_1 - C_{10}$ 烷基酯。其它的增塑剂是二芳基醚和聚氨酯等。此外，根据本发明的粘合剂制品还可以含有色料、颜料、芳族物质、增量剂等，以及荧光添加剂。参见美国专利 5,749,956 (Fisher 等)，4,869,772 (McDonnell 等) 和 5,314,562 (McDonnell 等)，这些文献的内容被引用作参考。

本发明的活化剂组合物可以用于各种金属和非金属基质，包括具有酸性表面的基质例如木材和纸或卡纸板，和塑料。

在本发明利用环酮作为共溶剂的方面，本发明的活化剂溶液的优点在暗色调基质上特别明显。

下面，将更加详细地描述本发明。

实施例

在实施例中，使用下述缩写和术语：

DCP=3,5-二氯吡啶

DBP=3,5-二溴吡啶

NQ=5-硝基喹啉

DCQ=4,7-二氯喹啉

DPDS=2,2'-二吡啶基二硫化物

BBID=二(4-叔丁基-异丙基-2-咪唑基)二硫化物

DMPT=N,N-二甲基对甲苯胺

NBP=正溴丙烷

庚烷=正庚烷

CTV=整体积固化

CNP=3-氰基吡啶

THF=四氢呋喃

<1%CNP=CNP在庚烷中的饱和溶液，它在浓度为1%时不完全可溶

BP=5-溴嘧啶

ACP=2-乙酰基吡啶

DPPDC = 3, 5-吡啶二羧酸二丙酯 BNA = IPA 溶剂中的 5-溴烟酸

MPyr = 2-甲氧基吡嗪

MTPyr=2-甲硫基吡嗪

IPA = 异丙醇溶剂

DIOX = 1, 4-二噁烷溶剂

HPOL = 1-庚醇溶剂

DCB=1, 2-二氯苯溶剂

s = 秒

MS = 低碳钢

Loctite 401, Loctite 411, Black Max/Loctite 380, Loctite 416 和 Loctite 424=不同牌号的 Loctite 氰基丙烯酸乙酯基粘合剂

7457 = Loctite 7457 (活化剂) 7455 = Loctite 7455 (活化剂)

Loctite 401 (本文中也称作 401) 是低粘度、快速固化、单组分氰基丙烯酸乙酯粘合剂 (例如, 参见美国专利 4, 695, 615)。

Loctite 411 (本文中也称作 411) 是为冲击强度和耐剥离性而配制的单组分高粘度氰基丙烯酸乙酯粘合剂(参见例如美国专利 4, 477, 607)。

Black Max-Loctite 380 是黑色、橡胶增韧的氰基丙烯酸乙酯粘合剂, 具有改进的耐剥离性和冲击载荷 (参见例如美国专利 4, 440, 910)。

Loctite 424 是特别用于粘合 EPDM 和其它类似弹性体的氰基丙烯酸乙酯粘合剂。

Loctite 416 是用于粘合橡胶、塑料和金属的高粘度氰基丙烯酸乙酯粘合剂。

Loctite401: 氰基丙烯酸乙酯; 抑制阴离子聚合的酸性稳定剂; 抑制自由基聚合的抗氧化剂; 聚合物增稠剂; 固化促进剂 (参见例如 EP-A-0151521 和 EP-A-0259016)

Loctite406: 氰基丙烯酸乙酯; 抑制阴离子聚合的酸性稳定剂; 抑制自由基聚合的抗氧化剂; 聚合物增稠剂; 粘合促进剂。

Loctite407: 氰基丙烯酸乙酯; 抑制阴离子聚合的酸性稳定剂; 抑制自由基聚合的抗氧化剂; 聚合物增稠剂; 粘合促进剂 (参见例如 W08200829A1)

Loctite410: 氰基丙烯酸乙酯; 抑制阴离子聚合的酸性稳定剂; 抑制自由基聚合的抗氧化剂; 聚合物增稠剂; 粘合促进剂; 二氧化硅; 增

韧剂 (参见例如 W08302450A1)

Loctite431: 氰基丙烯酸乙酯; 抑制阴离子聚合的酸性稳定剂; 抑制自由基聚合的抗氧化剂; 聚合物增稠剂; 固化促进剂。

Loctite460: 氯基丙烯酸(甲氧基乙)酯; 抑制阴离子聚合的酸性稳定剂; 抑制自由基聚合的抗氧化剂; 聚合物增稠剂。

Loctite LID-3693: 氰基丙烯酸乙酯 + 氰基丙烯酸正丁酯; 抑制阴离子聚合的酸性稳定剂; 抑制自由基聚合的抗氧化剂; 聚合物增稠剂; 增塑剂 (酯型); 固化促进剂。

Loctite LID - 3692: 除了粘度更高之外, 与 Loctite LID - 3693 相同。

Sicomet 5195: 氰基丙烯酸乙酯; 抑制阴离子聚合的酸性稳定剂; 抑制自由基聚合的抗氧化剂; 聚合物增稠剂。

Loctite 7455: 基于庚烷中的 DMPT 的单组分表面活化剂。

Loctite 7457: 基于庚烷中的聚(氧化丙烯)二胺的另一种单组分表面活化剂。

Loctite 是商标。上述 Loctite 产品可从 Loctite Corporation, Rocky Hill, Conn, USA or Loctite(Ireland) Limited, Dublin 24, Ireland 买到。上述 Sicomet 产品可从 Sichel-Werke GmbH, Sichelstrasse 1, 30453 Hanover , Germany 得到。

Permabond CSA 活化剂可从 National Starch & Chemical Company, 10 FINDERNE AVENUE, BRIDGEWATER, N.J. USA 买到。

ABS = 丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯三元共聚物

PMMA = 聚甲基丙烯酸甲酯

活化剂溶液中，活化剂的浓度是以溶剂量的重量百分数表示的。
环己酮的浓度是以溶剂总量的重量百分数表示的，余量为正庚烷。

pKa 值

实施例中所用化合物及其母化合物的 pKa 值如下。

计算的活化剂 $\text{pK}_a (\pm 0.2)$

吡啶 (母) 5.32

CNP1. 78

嗹啉 (母) 4.97

NQ 2.8

嘧啶 (母) 1.29	DCQ 1.99
吡嗪 (母) 1.0	DPPDC 1.84
DMPT 5.66	BP -0.06
DCP 0.66	ACP 2.68
DBP 0.52	MPyr 0.81

实施例 1

按照下述方法进行后喷涂试验：将 10 μ l 粘合剂液滴施加在基质上，然后在液滴上喷涂选择的活化剂。完全固化时间(Full Cure Time)为粘合剂液滴完全固化所需要的时间。

在预先涂覆试验中，在基质上施加 10 μ l 粘合剂液滴之前，将选择的活化剂溶液喷涂在基质上。间隔时间(On Part Time)是喷涂和添加粘合剂液滴之间的时间间隔。

一系列活化剂的后喷涂固化速度示于表 1 中。尽管从所列出的其它活化剂也得到了好的 CTV 性能，但是对于 Loctite 401 粘合剂和卡纸板基质来说，DCP、DBP 和 CNP 比 DMPT 具有更快的后喷涂固化时间。

表 1

庚烷溶剂中的多种活化剂的后喷涂完全固化时间
(10 μ l 401 粘合剂液滴，卡纸板基质)

活化剂	浓度 %	完全固化时间 (s)
DMPT	1	15
DCP	1	10
DBP	1	12.5
CNP*	<1	6
NQ	3	7.5
DCQ	3	30
DPPD	1	30
BP	1	40-45
ACP	1	60
BNA +	1	195

***庚烷中的饱和溶液在浓度为 1 % 时不完全可溶
+ IPA 溶剂**

表 2 比较了在卡纸板和低碳钢基质上, DCP 和 DBP 与 DMPT 对于多种粘合剂牌号的后喷涂性能。在低碳钢基质上, 为达到 1 % DMPT 的固化速度, 需要 3 % 的 DCP。同样, 在卡纸板基质上, 对于更高粘度的 Black Max 和 411 级粘合剂来说, 为达到 DMPT 的固化速度, 需要 3 % 的 DCP 和 DBP。

在卡纸板基质上, 采用新鲜的和活性更低的老化 401 样品, DCP 和 DMPT 的后喷涂固化速度的差别示于表 2 中。显然, 对于新鲜的和老化的粘合剂来说, 约 0.75% 的 DCP 含量提供类似于 1 % DMPT 的固化速度。

1 % MPyr 和 MTPyr 比 DMPT 的后喷涂 CTV 时间更好, 或者至少一样快。

表 2

庚烷中的多种活化剂用于多种不同粘合剂牌号的后喷涂结皮时间和完全固化时间（在卡纸板和低碳钢基质上，10 μ l 粘合剂液滴）

活化剂	浓度 %	粘合剂	基质	结皮时间 (s)	完全固化时间 (s)
DMPT	1.0	老化的 401	卡纸板	nm	20-25
“	1.0	新的 401	“	“	15
DCP	0.25	老化的 401	“	“	50
“	0.5	“	“	“	30
“	0.75	“	“	“	20
“	1.0	“	“	“	15
“	0.25	新的 401	“	“	30
“	0.5	“	“	“	20
“	0.75	“	“	“	15
“	1.0	“	“	“	10
“	3.0	“	“	“	7.5
DBP	1.0	“	“	“	12.5
“	3.0	“	“	“	7.5
DMPT	1.0	411	“	15	25
DCP	1.0	“	“	15-20	45
“	3.0	“	“	15	25
DBP	1.0	“	“	15	45
“	3.0	“	“	15	25
DMPT	1.0	Black Max	“	30	150
DCP	1.0	“	“	40	210
“	3.0	“	“	30	120
DBP	1.0	“	“	75	225
“	3.0	“	“	30	135
DMPT	1.0	401	低碳钢	nm	7.5
DCP	1.0	“	“	“	20
“	2.0	“	“	“	15
“	3.0	“	“	“	7.5
MPyr	1.0	401	卡纸板	“	6
MTPyr	1.0	401	卡纸板	“	20

(nm=未测量)

表 3 中，比较了卡纸板上 DCP、DBP、DCQ 和 NQ 与 DMPT 的预先喷涂固化速度。结果表明，3% 的 DCP 与 1% 的 DMPT 的“间隔时间”性能相当。1% 的 DBP 与 1% 的 DMPT 的性能接近。结果中的一个明显特征是，3% 的 DBP、NQ 和 DBP 的好的长期“间隔时间”性能。特别地，即使在 24 小时的“间隔时间”后，NQ 的固化行为也没有表现出变化。MPyr 和 MTPyr 的预先喷涂 CTV 时间比 DMPT 的慢。向庚烷中的 2% 和 3% DCP 中加入 10% 高沸点溶剂的有益效果也示于表 3 中。

表 3

不同活化剂、活化剂浓度、溶剂和活化剂“间隔时间”对卡纸板基质上的 10 μ l 401 粘合剂液滴的预先涂覆结皮时间和完全固化时间的影响
(除非指出, 溶剂是庚烷)

活化剂	浓度 (%)	共溶剂	间隔时间 (min)	结皮时间 (min)	完全固化时 间(min)
DMPT	1.0	无	1	0.3-0.5	1.0-1.25
"	"	"	15	1.5	2.75
"	"	"	60	5.0	7.0
"	"	"	180	9.0-9.5	12.0
DCP	"	"	1	1.0	2.0
"	"	"	15	4.0	7.0-7.5
"	"	"	60	7.0	10.5
"	2.0	"	1	1.0	2.0
"	"	"	15	3.5	6.0
"	"	"	60	6.0	9.5
"	3.0	"	1	0.17	0.6
"	"	"	15	0.75	1.5
"	"	"	60	3.5	6.0
"	"	"	180	7.5	11.0
"	2.0	10% DIOX	1	0.08-0.16	0.25
"	"	"	15	1.5	2.25
"	"	"	60	3.5	6.0
"	"	"	180	8.0	8.5
"	3.0	10% HPOL	1	0.08-0.16	0.3
"	"	"	15	1.25	1.5
"	"	"	30	2.75	4.75
"	"	"	60	3.0	5.0
"	"	"	180	7.5	8.5
DBP	1.0	无	1	0.3	0.5
"	"	"	15	"	4.75
"	"	"	30	"	7.5
"	"	"	60	"	15
"	3.0	"	1	0.08-0.16	0.25
"	"	"	15	"	0.25
"	"	"	30	"	0.25
"	"	"	60	1.3	2.5
"	"	"	120	2.5	5.5
"	"	"	180	12	17
DCQ	1.0	无	1	-	10.0
"	2.0	"	1	3.0	5.0

"	"	"	15	4.5	6.0
"	"	"	30	4.5	6.0
"	"	"	60	5.0	6.0
"	"	"	120	5.0	7.5
"	3.0	"	1	1.0	2.0
"	"	"	15	1.0	2.0
"	"	"	30	2.0	5.0
"	"	"	60	2.0	5.0
"	"	"	1080	2.5	5.0
NQ	3.0	100% IPA	15	0.83	1.5
"	"	"	30	"	"
"	"	"	60	"	"
"	"	"	120	"	"
"	"	"	180	"	"
"	"	"	240	"	"
"	"	"	1440	"	"
MPyr	1.0	"	初始		14
MTPr	1.0	"	"		125
			15		10

“初始” = 20 秒间隔时间。这是溶剂蒸发的时间。

高沸点溶剂对 1% DCP 的预先喷涂性能的影响示于表 4 中。与用庚烷溶剂得到的等价结果相比，DCB 和 HPOL 是特别有益的（比较表 3）。

表 4

高沸点溶剂对 1% DCP 的预先喷涂性能的影响

（卡纸板基质上，10 μ l 401 粘合剂液滴）

溶剂	间隔时间 (min)	结皮时间 (min)	完全固化时 间 (min)
DIOX	1	1	2
"	15	4	5
"	60	11	13
"	120	30	>50
DCB	1	1	2.5
"	15	2	3
"	60	7	8
"	120	11	14
HPOL	1	2	3
"	15	2.5	3.5
"	60	7	8
"	120	10	13

表 5 比较了 DMPT、DCP 和 NQ 在低碳钢基质上的预先喷涂固化速度。低碳钢是比卡纸板更慢的基质（比较表 3）。如用卡纸板已发现的那

样, 3% 的 DCP 与 1% 的 DMPT 性能相当。再次地, 即使在 24 小时的“间隔时间”后, NQ 的固化行为也没有表现出变化。

表 5

预先喷涂活化剂 (DMPT, DCP 和 NQ) “间隔时间”与完全固化时间的比较 (低碳钢基质上, 10 μ l 401 粘合剂液滴)

活化剂	浓度 (%)	间隔时间 (min)	结皮时间 (min)	完全固化时间 (min)
DMPT	1.0	1	2	5
“	“	15	5	30-35
DCP	3.0	1	2	5
“	“	15	5	30-35
NQ	3.0	15	10	13
“	“	30	“	“
“	“	60	“	“
“	“	120	“	“
“	“	180	“	“
“	“	240	“	“
“	“	1440	“	“

从试验结果中可以看出, 本发明的活化剂溶液具有与等价的 DMPT 溶液相媲美或更好的性能。

实施例 2

表 6A 和 6B 显示了用 Loctite 424 进行的系列试验的结果。在指定溶剂中的多种活化剂和其浓度示于表 6A 中。该表还包括低碳钢搭接剪刀 (lap shears) 固定时间的试验结果。将活化剂溶液涂布在搭接剪刀之一上, 然后停留一段时间, 再将粘合剂涂覆在另一个配合部件上, 并将重叠的搭接剪刀挤压在一起, 使粘合剂形成薄层。每列结果开头的时段表示涂覆活化剂溶液和将搭接剪刀靠在一起之间的时间间隔, 即 1 分钟, 2 小时或 24 小时。在许多情况下, 固定时间以时间范围表示, 较小的时间值表示在该时搭接剪刀还没有被固定, 而较大

的时间值表示至该时搭接剪刀已经被固定。因此，实际上的固定时间位于所述范围内。

图 6B 给出了表 6A 中所述相同的组合物 1-42 的其它试验结果。

“预先活化”和“后活化”试验是在卡纸板上进行的小片固化(fillet cure)试验。在“预先活化”试验中，将一滴活化剂溶液施加在卡纸板上，然后将一滴粘合剂施加在活化剂上，或者在溶剂从活化剂溶液中蒸发后立即施加，或者其后再等 15s 后施加。在不覆盖第二基质情况下让粘合剂固化。通过用刮刀检测粘合剂小片来测试固化时间（以分钟计）。当小片整个是固体时就认为是固化（硬化）了。

在“后活化”试验中，将一滴粘合剂施加在卡纸板基质上，然后将一滴活化剂溶液施加在粘合剂上。在不施加第二基质情况下，使粘合剂的小片固化。在每列结果中，“变白”表示表面的变白，这一般来说是不希望的，“弧坑”表示有弧坑（表面不平），这也是不希望的。这两种“装饰”效果是确定该市售粘合剂是否通常被用户接受的重要物理参数。

标为“结皮”的列表示粘合剂中出现结皮时的时间（以秒计）。这是通过肉眼观察表面上光泽的变化来判断的。标为“整个(Through)”的列表示整个粘合剂小片完全固化的时间（以分钟计）。该是通过用刮刀挤压来检测的。

喷砂处理的低碳钢上的拉伸剪切强度是用标准方法测试的。其结果表示在标为“TSS”的一列中，单位是 N/mm^2 。

试验 1-11 表示仅含有 DPDS 的活化剂组合物的应用，试验 12 表示了仅基于 BBID 的活化剂组合物。这些试验不在本发明范围之内。试验 13-22 涉及仅含有 DCP 的活化剂组合物，而试验 23 涉及仅含有 DBP 的组合物。这些组合物是根据本发明的。试验 24 是利用现有技术的 DMPT 溶液的对比试验。试验 25、26 和 27 也是利用市售活化剂组合物 Loctite7457 的对比试验。试验 27A 是利用市售活化剂组合物 Loctite7455 的另一个对比试验。

试验 28-42 使用了基于根据本发明一个特定特征的活化剂组合

的组合物。

表 6A 左边的列是为了便于比较各个试验结果。回顾 a-k 列的索引，可以看出，列 a 中的标记表示，试验 28 涉及试验 1 和试验 15 中所用活化剂的组合。同样，列 b 表示，试验 29 涉及试验 2 和试验 16 中所用活化剂溶液的组合物（NBP 作为溶剂）。列 c 到列 k 的标记类似。

表 6A 和 6B 中的试验结果是为了进行整体比较，考虑装饰效果以及技术数据。参考试验 24 可以看出，当涂覆活化剂溶液和使搭接剪刀相互接触之间的时间间隔为 24 小时时，利用 DMPT 的对比实施例显示了显著的固定速度损失。利用 7457 和 7455 也有显著的固定速度损失。参考试验 1-12 可以看出，当利用 DPDS 或 BBID 时，这些活化剂具有明显的加速作用，并且表面活性几乎没有损失。另一方面，DCP 和 DBP 在该粘合剂组合物（Loctite424）中也具有相当慢的固定时间。

表 7 和 8 显示了类似于表 6B 的试验结果，活化剂组合物为 26 和 28-37，但利用 Loctote 416 氰基丙烯酸酯粘合剂（表 7）和 Loctote 380 氰基丙烯酸酯粘合剂（表 8）。

当利用活化剂的组合时，特别是对于配方 28-41，从试验结果可以看出，可以得到好的加速作用，并且表面活化作用几乎没有损失（例如 24 小时后）。另外，表 6B 中显示的含有活化剂组合的组合物试验结果，一般比仅含有 DPDS 或 BBID 的活化剂更好。特别地，在“预先活化”试验中，试验 28-42 的组合活化剂组合物的固化时间一般明显短于仅使用 DPDS 或 BBID 的对比试验的固化时间。

同样，在“后活化”试验中，试验 28-42 中的“装饰效果”一般是好的，结皮时间和完全固化时间相对短。

可以看出，DPDS 和 DCP 的组合具有有前途的结果。

特别地，配方 28-41 表现出下述性能的组合：

1. 表面活化作用没有或基本上没有损失
2. 预先活化后快速固化
3. 外观上没有或基本没有缺陷
4. 后活化后快的整个固化速度

5. 粘合强度没有或基本上没有损失

本发明的活化剂溶液可以使制造商在涂覆活化剂步骤(表面活化)和涂覆粘合剂(粘合部件)之间具有长的等待时间。

因此, 本发明能够提供下述有益效果:

- 不需要间断/中断/停止生产线来重复要粘结部件的表面活化。
- 要粘结部件可以由供应商或承包商预先活化。如果制造商不希望在其生产线上安装活化剂涂覆步骤的话, 这一点是有利的。
- 能够预先处理大量部件并保存在仓库中。

表 6A

										组合物 (%w/v)							溶剂	固定时间 (低碳钢上)			[s]
										活化剂								1 min	2 h	24 h	
										DPDS	BBID	DCP	DBP	DMPT	7457	7455					
k	i	h	g	f	e	d	c	b	a	编号											
										1	0.05%							庚烷	5 - 10		10 - 15
										2	0.05%							NBP	10 - 15		15 - 20
										3	0.15%							庚烷	4	4 - 5	
										4	0.15%							庚烷	4		4 - 5
										5	0.15%							NBP			
										6	0.20%							庚烷	4 - 5	4 - 5	5 - 6
										7	0.20%							NBP			
										8	0.45%							庚烷			
										9	0.45%							NBP			
										10	0.45%							庚烷	4 - 5	4 - 5	4 - 5
										11	0.45%							NBP			
										12		0.15%						NBP	20		20
										13			0.45%					庚烷	15 - 20	30 - 35	25 - 30
										14			0.45%					NBP			
										15			0.50%					庚烷	40 - 50		90 - 100
										16			0.50%					NBP	50 - 55		90 - 100
										17			1.00%					庚烷	15 - 20		60 - 70
										18			1.00%					NBP	40 - 50		80 - 90
										19			1.40%					庚烷	10 - 15	25 - 30	25 - 25
										20			1.40%					NBP			
										21			1.50%					NBP	20 - 25		60 - 70
										22			1.50%					庚烷	10 - 15		30 - 40
										23				2.00%				庚烷	3		60
										24					0.62%			庚烷	20		120
										25						+			3 - 4	20 - 25	75 - 80
										26						+			5 - 10		20 - 30
										27						+			5		35
										27a							+		35 - 40		120 - 150
										28	0.05%		0.50%					庚烷	5 - 10		10 - 15
										29	0.05%		0.50%					NBP	5 - 10		10 - 15
										30	0.05%		1.00%					庚烷	4 - 5		8 - 10
										31	0.05%		1.00%					NBP	5 - 10		13 - 15
										32	0.10%		1.25%					庚烷	5 - 6		5 - 8
										33	0.10%		1.25%					NBP	5 - 6		7 - 9
										34	0.15%		0.50%					庚烷			
										35	0.15%		0.50%					NBP			
										36	0.15%		1.00%					庚烷			
										37	0.15%		1.00%					NBP	5 - 10		5 - 10
										38	0.15%			2.00%				庚烷	3		5
										39	0.15%				0.62%			庚烷	3 - 4		5 - 10
										40		0.15%	1.00%					NBP	25		25 - 30
										41		0.15%		2.00%				NBP	5 - 10		20
										42			1.00%		0.62%			庚烷	10		150

表 6B

编号	预先活化(min)		后活化				TSS(N/mm ²)	
	立即	干燥后 15s	变白	弧坑	结皮(s)	整个(min)	在 GBMS 上	
							湿	干
1	6	11	痕量	痕量	30	9	17.7	18.6
2	5	110	无	轻微	30	4-5		
3	12	55	痕量	痕量	30	12		
4	23	32	无	痕量	15	3		
5	40	120	无	无	20	3		
6	100	300	无	无	5-10	3		
7			无	轻微	5-10	1		
8	23	40	痕量	痕量	15	9		
9			无	轻微	5	1		
10	45	300	无	无	5-10	60		
11	11	38	无	无	15	4-5		
12	25	28	无	无	120	240		
13	6	40	无	无	5-10	20		
14	6	8	轻微	轻微	15-20	1		
15	4	16	无	无	30	1-2		
16	2-3	6	无	无	20	1-2		
17	4	5	无	无	30	1-2		
18	2	3	无	无	15	2		
19	3	8	轻微	无	5-10	20		
20	4	5	无	轻微	10	1		
21	2	3-4	无	无	15	2		
22	3	4	无	轻微	15	1	13.5	21.8
23	3	3-4	无	痕量	10	1		
24	4-5	10	无	痕量	4	1-2		
25	9	190	严重	无	5-10	20		
26	2	13	严重	无	5	2-3	6.8	13.9
27	4-5	28	严重	痕量	3	2		
27a	5-6	14	痕量	轻微	6	2	17.1	8-5
28	4	12	无	轻微	10	2	14.2	19.3
29	2	3-4	无	无	15	1		
30	5	6	无	轻微	10	2	16	19.6
31	1-2	2	无	无	15	<1	15.3	17.4
32	4	5	无	轻微	10	1-2		
33	1-2	2	无	无	10	<1		
34	12	14	无	轻微	10	2		
35	2	2-3	无	无	10	2		
36	4	6	无	无	15	2		
37	2	2-3	无	无	15	1		
38	3-4	3	无	痕量	3	1-2		
39	3	11	无	痕量	5	1-2		
40	1-2	9	无	无	30	1		
41	3	5	无	无	20	<1		
42	3	3-4	无	痕量	10	1		

表 7 氰基丙烯酸酯 Loctite 416 的结果 (Loctite 7457)

编号	预先活化	后活化			
	干燥后 15s (min)	变白	弧坑	结皮(s)	整个(min)
26	19	严重	轻微	10	1-2
28	5	无	轻微	20	1-2
29	13	无	轻微	15	0.5
30	3	无	轻微	15	1
31	10	无	轻微	10	0.5
32	4	无	轻微	10	0.5
33	4	无	轻微	10	0.5
34	5	无	轻微	20	1-2
35	15	无	轻微	10	0.5
36	5	无	轻微	15	1
37	12	无	轻微	15	0.5

表 8 氰基丙烯酸酯 Loctite 380 的结果 (Loctite 7457)

编号	预先活化	后活化			
	干燥后 15s (min)	变白	弧坑	结皮(s)	整个(min)
26	27	严重	轻微	+	3
28	12	无	轻微	+	2
29	23	无	轻微	+	1
30	10	无	轻微	+	0.5-1
31	16	无	轻微	+	0.5-1
32	12	无	轻微	+	0.5-1
33	15	无	轻微	+	0.5-1
34	26	无	轻微	+	2
35	13	无	轻微	+	1
36	11	无	轻微	+	0.5-1
37	15	无	轻微	+	0.5-1

+, 该粘合剂没有形成结皮, 粘合剂小片从下到上固化。

实施例 3

将四滴 CA 粘合剂以焊缝或小片的形式放置在黑色 ABS 塑料的片材上，然后将大大过量的 CA 活化剂溶液（6 滴）加到焊缝的上面。使粘合剂在不覆盖第二基质情况下固化。蒸发溶剂后，判断样品。结果表示在下面表 9 中。

在 CA 焊缝或小片顶部后涂覆大量正庚烷基 CA 活化剂的情况下，固化的粘合剂经常被白色区域包围（白色晕轮）。参见第 1;2;3;5;7;9;11。

向活化剂配方中加入百分之几的环己酮成功地抵制了这种结果。参见第 4;6;8;10;13;14。

似乎加入 3% 的环己酮是有益的，但不足以得到全部效果；参见第 12，但是在 5% 和 7% 的环己酮的情况下（参见第 13;14），没有发现白色晕轮形成（除了在 Loctite 407 粘合剂的情况下仍然保留了少量变白，该粘合剂是慢固化粘合剂，并且在所试验的批中该粘合剂具有低反应性）。

尽管环己酮对几种塑料（例如 ABS）具有明显的溶剂性能，但是没有发现表中提及的混合物引起塑料的溶胀（对黑色 ABS 没有，对 PMMA 也没有）。

表 9

编号	活化剂溶液	Loctite	Loctite	Loctite	Loctite	Loctite	Loctite	Sicomat
		401	407	410	431	460	LID3693	5195
1	Loctite7455	hhh	hhh	hh	hhh	N	h	hh
2	Permabond CSA 活化剂	h	hh	h	hh	N	hhh	N
3	1 %DMPT 正庚烷	hhh	hhh	hh	hhh	N	h	hhh
4	1 %DMPT 正庚烷/5 % 环己酮	---	---	N	N	---	---	N
5	0.4%DPDS 正庚烷	hhh	hhh	hh	hh	h	hh	hhh
6	0.4%DPDS 正庚烷/5 % 环己酮	---	---	N	N	---	---	N
7	1.5%3, 5-DCP 正庚烷	hhh	hhh	hh	hhh	N	hh	hh
8	1.5%3, 5-DCP 正庚烷/5 % 环己酮	---	---	N	N	---	---	N
9	0.95%DMPT 正庚烷	hhh	hhh	hh	hh	h	hh	hhh
	0.09%DPDS							
10	0.95%DMPT 正庚烷/5 % 环己酮	N	hh	---	N	N	N	N
	0.09%DPDS							
11	1.5%3, 5-DCP 正庚烷	hhh	hhh	hh	hhh	N	h	h
	0.09%DPDS							
12	1.5%3, 5-DCP 正庚烷/3 % 环己酮	hh	hh	hh	h	N	h	h
	0.09%DPDS							
13	1.5%3, 5-DCP 正庚烷/5 % 环己酮	h	h	N	N	N	N	N
	0.09%DPDS							
14	1.5%3, 5-DCP 正庚烷/7 % 环己酮	N	h	N	N	N	N	N
	0.09%DPDS							

图例:

h 轻微的白色晕轮

hh 白色晕轮

hhh 非常强的白色晕轮

N 没有晕轮

实施例 4

用其它共溶剂例如乙酸乙酯或丙酮代替环己酮的试验没有减轻白色晕轮:

该试验是按照与上面实施例 3 相同的方式进行的。其结果示于表 10 中。活化剂溶液是在基于正庚烷和共溶剂的溶剂混合物中的 1.5% 3,5-DCP 和 0.9% DPDS; 共溶剂的浓度在左面的列中, 以上述溶剂混合物中的重量百分比表示。

表 10

共溶剂浓度	共溶剂	Loctite 401	Loctite 431	Loctite LID-3692	Sicomet 5195
3%	乙酸乙酯	h	hh	hh	hhh
5%	乙酸乙酯	hhh	hhh	hh	hhh
7%	乙酸乙酯	hhh	hhh	h	hhh
3%	丙酮	hh	hhh	hh	hhh
5%	丙酮	hhh	hhh	hh	hhh
7%	丙酮	hh	hh	hh	hh

实施例 5

进行进一步的试验来比较环酮与线性酮和环醚。结果示于表 11 中, 其结果表明, 环酮有效地减轻了白色晕轮, 而试验线性酮和环醚却没有。

表 11

编号	活化剂		Loctite 401	Loctite 406	Loctite 480	Sicomet 5195
1	1%DMPT	正庚烷/12%1,4-二噁烷	hhh	hhh	hh	hh
2	1%DMPT	正庚烷/12%THF	hhh	hhh	hh	hh
3	1%DMPT	正庚烷/6%丁酮	hh	hhh	h	hh
4	1%DMPT	正庚烷/12%丁酮	hhh	hhh	hh	hh
5	1%DMPT	正庚烷/16%丁酮	hhh	hhh	hh	hhh
6	1%DMPT	正庚烷/3%3-戊酮	hhh	hhh	hh	hh
7	1%DMPT	正庚烷/6%3-戊酮	hhh	hhh	hhh	hh
8	1%DMPT	正庚烷/8%3-戊酮	hhh	hhh	hh	hhh
9	1%DMPT	正庚烷/6%2-己酮	hh	hh	hh	h
10	1%DMPT	正庚烷/6%4-甲基-2-戊酮	hhh	hh	h	hh
11	1%DMPT	正庚烷/12%4-甲基-2-戊酮	hhh	hhh	hhh	hh
12	1%DMPT	正庚烷/16%4-甲基-2-戊酮	hhh	hhh	hhh	hh
13	1%DMPT	正庚烷/6%3-辛酮	hh	hhh	hh	hh
14	1%DMPT	正庚烷/12%环丁酮	N	N	N	N
15	1%DMPT	正庚烷/3%环戊酮	hh	hhh	h	hh
16	1%DMPT	正庚烷/6%环戊酮	N	h	N	N
17	1%DMPT	正庚烷/12%环戊酮	hh	hhh	N	hh
18	1%DMPT	正庚烷/3%环庚酮	N	h	N	N
19	1%DMPT	正庚烷/6%环庚酮	N	N	N	N
20	1%DMPT	正庚烷/8%环庚酮	N	N	N	N
21	1%DMPT	正庚烷/6%2-甲基环戊酮	h	N	N	N
22	1%DMPT	正庚烷/12%2-甲基环戊酮	N	h	h	N
23	1.5%3,5-DCP, 0.09%DPDS	正庚烷/12%1,4-二噁烷	hhh	hhh	hh	hh
24	1.5%3,5-DCP, 0.09%DPDS	正庚烷/12%THF	hhh	hhh	h	hh
25	1.5%3,5-DCP, 0.09%DPDS	正庚烷/6%丁酮	hhh	hhh	hh	hh
26	1.5%3,5-DCP, 0.09%DPDS	正庚烷/12%丁酮	hh	hhh	hh	hh
27	1.5%3,5-DCP, 0.09%DPDS	正庚烷/16%丁酮	hhh	hhh	h	hhh
28	1.5%3,5-DCP, 0.09%DPDS	正庚烷/3%3-戊酮	hhh	hhh	hh	hh
29	1.5%3,5-DCP, 0.09%DPDS	正庚烷/6%3-戊酮	hh	hhh	hh	hh
30	1.5%3,5-DCP, 0.09%DPDS	正庚烷/8%3-戊酮	hhh	hhh	h	hhh
31	1.5%3,5-DCP, 0.09%DPDS	正庚烷/6%2-己酮	hh	hhh	h	h
32	1.5%3,5-DCP, 0.09%DPDS	正庚烷/6%4-甲基-2-戊酮	hhh	hhh	h	h
33	1.5%3,5-DCP, 0.09%DPDS	正庚烷/12%4-甲基-2-戊酮	hhh	hhh	h	hh
34	1.5%3,5-DCP, 0.09%DPDS	正庚烷/16%4-甲基-2-戊酮	hh	hhh	hh	hh
35	1.5%3,5-DCP, 0.09%DPDS	正庚烷/6%3-辛酮	hhh	hhh	h	hh
36	1.5%3,5-DCP, 0.09%DPDS	正庚烷/12%环丁酮	N	N	N	N
37	1.5%3,5-DCP, 0.09%DPDS	正庚烷/3%环戊酮	hh	hh	h	h
38	1.5%3,5-DCP, 0.09%DPDS	正庚烷/6%环戊酮	N	h	N	N
39	1.5%3,5-DCP, 0.09%DPDS	正庚烷/12%环戊酮	hh	hhh	h	h
40	1.5%3,5-DCP, 0.09%DPDS	正庚烷/3%环庚酮	h	N	N	N
41	1.5%3,5-DCP, 0.09%DPDS	正庚烷/6%环庚酮	N	h	N	N
42	1.5%3,5-DCP, 0.09%DPDS	正庚烷/8%环庚酮	N	N	N	N
43	1.5%3,5-DCP, 0.09%DPDS	正庚烷/6%2-甲基环戊酮	N	N	N	N
44	1.5%3,5-DCP, 0.09%DPDS	正庚烷/12%2-甲基环戊酮	hh	hhh	N	N

图例:

h 轻微的白色晕轮

hh 白色晕轮

hhh 非常强的白色晕轮

N 没有晕轮

… 无评价数据

上述对比试验是利用市售粘合剂组合物进行的，但是这些粘合剂组合物的个体性能对本发明的公开并不重要。在每个试验中结合特定粘合剂组合物，比较活化剂溶液的行为，而不是在不同粘合剂组合物的不同试验之间进行比较。

尽管上面对本发明进行了描述，但是多种改变和其等价形式对本领域技术人员来说是显而易见的，并且包括在权利要求中限定的本发明的真正精神和范围内。