



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I554585 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：099129145

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 30 日

(51)Int. Cl. : C09J163/00 (2006.01)

C09J11/08 (2006.01)

C09J11/06 (2006.01)

C09J7/02 (2006.01)

C08K3/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/08/31 美國

61/238,560

(71)申請人：氰特科技股份有限公司 (美國) CYTEC TECHNOLOGY CORP. (US)

美國

(72)發明人：柯里 達利夫 KOHLI, DALIP (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

US 3660316

US 5089560

WO 2008/089410A1

審查人員：黃振東

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 37 頁

(54)名稱

高效能黏著劑組合物

HIGH PERFORMANCE ADHESIVE COMPOSITIONS

(57)摘要

本發明提供一種熱固性黏著劑組合物，其係由包含奈米大小的核心-外殼顆粒之環氧樹脂、一或多種包含胺末端聚醚砜之熱塑性增韌劑及至少一種多官能環氧樹脂形成，以及具有至少一種使該黏著劑組合物在最高達 400°F 下完全固化之胺固化劑。該等組合物適用於形成能夠接合航太用之複合物/金屬/蜂巢式結構(其包括接合飛機機翼前緣或機翼後緣、聲學機艙結構、水平及垂直機尾及各種其他的結構)之黏著劑薄膜，以及用於其他高效能工業應用。

Thermosetting adhesive compositions formed from an epoxy resin containing nano-sized core-shell particles, one or more thermoplastic toughening agent containing an amine-terminated polyethersulfone, and at least one multi-functional epoxy resin, together with at least one amine curing agent to allow full cure of the adhesive composition up to 400°F are provided herein. Such compositions are useful for forming adhesive films that can bond composite/metal/honeycomb structures for aerospace including bonding of aircraft leading or trailing edges, acoustic nacelle structures, horizontal and vertical tail, and various other structures, as well as for other high performance industrial applications.

指定代表圖：

符號簡單說明：
(無元件符號說明)

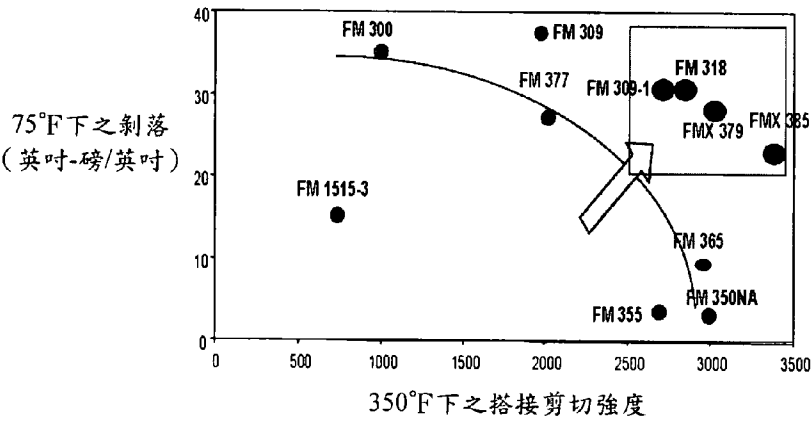


圖 1



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：99129143

※ 申請日：99.8.30

※IPC 分類：C09J 163/00 (2006.01)

11/08 (2006.01)

11/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

高效能黏著劑組合物

7/02 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

HIGH PERFORMANCE ADHESIVE COMPOSITIONS

二、中文發明摘要：

本發明提供一種熱固性黏著劑組合物，其係由包含奈米大小的核心-外殼顆粒之環氧樹脂、一或多種包含胺末端聚醚砜之熱塑性增韌劑及至少一種多官能環氧樹脂形成，以及具有至少一種使該黏著劑組合物在最高達400°F下完全固化之胺固化劑。該等組合物適用於形成能夠接合航太用之複合物/金屬/蜂巢式結構(其包括接合飛機機翼前緣或機翼後緣、聲學機艙結構、水平及垂直機尾及各種其他的結構)之黏著劑薄膜，以及用於其他高效能工業應用。

三、英文發明摘要：

Thermosetting adhesive compositions formed from an epoxy resin containing nano-sized core-shell particles, one or more thermoplastic toughening agent containing an amine-terminated polyethersulfone, and at least one multi-functional epoxy resin, together with at least one amine curing agent to allow full cure of the adhesive composition up to 400° F are provided herein. Such compositions are useful for forming adhesive films that can bond composite/metal/honeycomb structures for aerospace including bonding of aircraft leading or trailing edges, acoustic nacelle structures, horizontal and vertical tail, and various other structures, as well as for other high performance industrial applications.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明之主旨係關於一種用於接合各種複合物或金屬基板，及具有改良的特徵之改質環氧樹脂熱固性黏著劑組合物。更特定言之，該主旨係關於一種包含與彈性體及/或熱塑性塑料接合之奈米大小核心-外殼顆粒之熱固性組合物，以提供協同及優越的韌性、高溫剪切特性、高玻璃轉化溫度及低吸水性。此等新穎組合物係適用於非友好型環境中及各種工業之有要求的應用中，作為用於纖維強化環氧樹脂預浸材之結構黏著劑及基質樹脂。

【先前技術】

本發明闡述技藝中許多用於製造及利用廣範圍的環氧樹脂為基的組合物與其他樹脂及添加劑之組合物及方法，以試圖改善用於黏著、填充及製造複合物及金屬結構的黏著劑之剪切強度、耐衝擊性及其他關鍵特性。例如，闡述用於黏著劑組合物之調配物的組分及該組合物將各基板彼此黏著並提供結構加強之用途的專利包括美國專利申請案第5,028,478號；第5,087,657號；第5,242,748號；第5,278,257號；第5,290,857號；第5,605,745號；第5,686,509號；第5,334,654號；第6,015,865號；第6,037,392號；第6,884,854號；及第6,776,869號；及美國專利公開案第2005/0022929號；及第2008/0188609號。

雖然先前已闡述具有改良的韌性之黏著劑組合物及複合物結構，但仍然存在關於該組合物之其他物理特性的犧

性，其包括(例如)玻璃轉變溫度之減少連同在高溫下之潛變的增加。舉例而言，迄今黏著劑組合物遭受隨著韌性(剝落)的增加而降低高溫度特性(例如剪切特性)。關於此等黏著劑組合物及複合物之其他困難包括硬度損失、在不同材料及/或樹脂所形成的基板之間出現黏著失敗、及在使用期間由於不良的耐溶劑性之特性劣化。

因此，目前可獲得之製造韌化複合物及接合各種複合物及/或金屬基板之黏著劑組合物及方法要求進一步的改善。在高溫下具有改善的耐衝擊性及具有改善的韌性及剪切特性之熱固性黏著劑組合物在本技藝中係有用的進展，及此外，能夠很快在航太及高效能汽車工業中接受。

【發明內容】

在一態樣中，文中所述之本發明係關於一種熱固性黏著劑組合物，其具有藉由使包含奈米大小核心-外殼顆粒之環氧樹脂、包含胺末端聚醚砜及/或胺末端聚砜之一或多種熱塑性改質劑、及至少一種多官能環氧樹脂，及至少一種使該黏著劑組合物在最高達400°F下完全固化之胺固化劑反應而形成之預反應組合物。用於與所指定熱塑性塑料連接之奈米大小核心-外殼顆粒可在不損失韌性下提供高溫剪切特性之出乎意料的益處。較高韌性與較高溫度效能之獨特組合代表一種特性中之新穎樣式轉變及與彼等先前技術之組合物有所偏離，其隨著韌性的增加，遭受較高溫度特性之降低。

在一實施例中，熱固性黏著劑組合物之預反應物可進一

步包括雙酚及用於雙酚-環氧反應之觸媒，以控制交聯密度。

在另一態樣中，本發明提供適用於(諸如)藉由將不同的基板接合在一起而製造物件之熱固性黏著劑薄膜，其中該薄膜包括一種文中所述之熱固性黏著劑組合物，及其中該薄膜之重量係0.02至0.15 psf。

在另一態樣中，本發明提供藉由在足以形成薄膜之溫度及重量下將文中所述之熱固性黏著劑組合物之一種塗佈至離型紙上，來製造在高溫下具有改良的熱/濕特性的熱固性黏著劑薄膜之方法。

在又另一態樣中，本發明提供接合第一物件與第二物件之方法，其係藉由提供如文中所述之熱固性黏著劑組合物或熱固性黏著劑薄膜作為第一及第二物件之表面之間的接觸點及在與該第一及第二物件之表面接觸的同時，固化該熱固性黏著劑組合物或熱固性黏著劑薄膜，藉此接合該第一及第二物件。

本發明之此等及其他目標、特徵及優勢將自本發明之各態樣之以下詳細描述結合隨附圖式及實例而明瞭。

【實施方式】

如上所概述，本發明係關於一種包括含與彈性體及/或熱塑性塑料組合之奈米核心-外殼顆粒之環氧樹脂之熱固性黏著劑組合物，其可用胺固化劑熱固化以提供具有高韌性及高溫剪切特性之熱固性黏著劑組合物。除隨著改良之韌性而出乎意料地增加之較高溫度特性外，此等組合物之

特徵亦為高玻璃轉變溫度及低吸水性，以使此等組合物適用於要求高效能之有需要的環境中，諸如用於航太及汽車工業。

環氧樹脂

用於本發明之較佳的熱固性樹脂調配物係基於環氧樹脂，其係一般技術者在技藝中所熟知。可用於本發明中之環氧樹脂係每分子具有複數個環氧基團之可固化環氧樹脂。一般而言，大量的每分子具有至少約兩個環氧基之縮水甘油醚係適用作本發明之組合物之環氧樹脂。聚環氧化物可為飽和、不飽和、環狀或非環狀、脂族、脂環族、芳族或雜環聚環氧化合物。適宜的聚環氧化物之實例包括聚縮水甘油醚，其係藉由表氯醇或表溴醇與多酚在鹼的存在下反應而製成。適宜的多酚因此係(例如)間苯二酚、鄰苯二酚、對苯二酚、雙酚A(雙(4-羥苯基)-2,2-丙烷)、雙酚F(雙(4-羥苯基)甲烷)、雙酚S、雙(4-羥苯基)-1,1-異丁烷、第4,4'-二羥基二苯甲酮、雙(4-羥苯基)-1,1-乙烷、雙酚Z(4,4'-亞環己基雙酚)、及1,5-羥基萘。在一實施例中，該環氧樹脂包括EPON 828。此等樹脂通常係用於製造黏著劑及/或複合物材料及可容易地自商業來源獲得。作為聚縮水甘油醚之基礎的其他適宜的多酚係酚與甲醛或酚醛樹脂類型之乙醛的已知縮合產物。

原則上適宜的其他環氧化物係多元醇、胺基苯酚或芳族二胺之聚縮水甘油醚。特別佳係藉由雙酚A或雙酚F與表氯醇之反應而衍生之液體環氧樹脂。在室溫下為液體之雙酚

為主的環氧樹脂一般具有150至約200的環氧樹脂當量重量。亦可或替代地使用在室溫下為固體之環氧樹脂及其係同樣地自多酚及表氯醇獲得，且具有45至130°C，較佳為50至80°C之熔點。通常，該組合物可包含約25至約90重量百分比(例如25、30、35、40、45、50、55重量百分比)的環氧樹脂(除非另外指出，否則所有文中所述的濃度係基於該黏著劑組合物作為整體以所考慮組分之重量百分比之形式表示)。

任何此等樹脂可充當預反應組分中包含奈米核心-外殼顆粒之樹脂或經奈米核心-外殼顆粒預分散於預反應組分之樹脂、或充當該熱固性組合物之第二環氧樹脂。用作第二環氧樹脂之特別佳的環氧樹脂包括酚醛樹脂(其包括(但不限於)由Huntsman提供之Tactix 71756)、胺與胺基苯酚之聚縮水甘油基衍生物，其包括(例如)對胺基苯酚、苯胺、仲苯基二胺及4,4'-亞甲基二苯胺。亞甲基二胺之聚縮水甘油醚之可購得形式包括自Huntsman購得之MY 9655。

如以下文中進一步詳細描述，並非單獨使用環氧樹脂，而係與適宜的固化劑、觸媒、流變控制劑、增黏劑、填充劑、彈性增韌劑、反應性稀釋劑、可溶熱塑性塑料及技藝中熟悉此項技術者所熟知之其他添加劑組合使用。

核心-外殼顆粒

具有核心-外殼結構之顆粒係本發明組合物之另外的組分。該等顆粒一般具有包含具有彈性或橡膠特性(即玻璃轉變溫度低於約0°C，例如低於約-30°C)之聚合材料的核

心，其係由包含非彈性聚合材料(即具有大於室溫，例如大於約50°C的玻璃轉變溫度之熱塑性或熱固性/交聯聚合物)之外殼包圍。舉例而言，該核心可包含(例如)二烯系均聚物或共聚物(例如丁二烯或異戊二烯之均聚物、丁二烯或異戊二烯與一或多種乙烯系不飽和單體(諸如乙烯基芳族單體、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酸酯、或類似物)之共聚物)，然而該外殼可包含一或多種單體(諸如(甲基)丙烯酸酯(例如甲基丙烯酸甲酯)、乙烯基芳族單體(例如苯乙烯)、氰乙烯(例如丙烯腈)、不飽和酸及酸酐(例如丙烯酸)、(甲基)丙烯醯胺及具有適宜的高玻璃轉變溫度之類似物)之聚合物或共聚物。用於該外殼中之聚合物或共聚物可具有經由金屬羧酸酯形成(例如經由形成二價金屬陽離子之鹽)而離子交聯之酸基團。該外殼聚合物或共聚物亦可藉由利用每分子具有兩個或更多個雙鍵之單體而共價地交聯。其他彈性聚合物亦可適用於該核心，其包括聚丙烯酸丁酯或聚矽氧烷彈性體(例如聚二甲基矽氧烷，特別係交聯聚二甲基矽氧烷)。該顆粒可包含超過兩層(例如一種彈性材料之中心核心可由不同彈性材料之第二核心包圍或該核心可由不同組合物之兩種外殼包圍或該顆粒可具有結構軟核心、硬外殼、軟外殼、硬外殼)。核心或外殼中任一者或核心與外殼二者可係交聯的(例如離子或共價地)，如(例如)美國專利申請案第5,686,509號中所述(該案之全文以引用的方式併入本文中)。該外殼可經接枝至該核心上。包括該外殼之該聚合物可具有一或多種能夠與本發明

之組合物之其他組分相互作用之不同類型的官能基(例如環氧基、羧酸基團)。然而，在其他實施例中，該外殼係不含能夠與該組合物中所存在的其他組分反應之官能基。通常，該核心包括約50至約95重量%的顆粒，而該外殼包括約5至約50重量%的顆粒。

較佳地，該彈性顆粒大小相對較小。例如，平均粒度為約30 nm至約120 nm。在本發明之某些實施例中，該顆粒具有小於約80 nm的平均直徑。在其他實施例中，該平均粒度係小於約100 nm。例如，該核心-外殼顆粒可具有在50至約100 nm的範圍內之平均直徑。

製備具有核心-外殼結構之不同彈性顆粒之方法係技藝中已知及係闡述於(例如)美國專利申請案第3,985,703號、第4,180,529號、第4,315,085號、第4,419,496號、第4,778,851號、第5,223,586號、第5,290,857號、第5,534,594號、第5,686,509號、第5,789,482號、第5,981,659號、第6,111,015號、第6,147,142號及第6,180,693號、第6,331,580號及美國專利公開案第2005-124761號中，各案之全文以引用的方式併入本文中。具有核心-外殼結構之彈性顆粒亦係自若干商業來源獲得。以下核心-外殼顆粒係適用於本發明中，例如：以商品名 GENIOPERL(其包括 GENIOPERL P22、P23、P52及P53)自 Wacker Chemie 以粉末形式購得之核心-外殼顆粒，其經供應商描述具有交聯聚矽氧烷核心、環氧基官能化聚甲基丙烯酸甲酯外殼、約65重量%的聚矽氧烷含量、根據DSC/DMTA測得約120°C的

軟化點、及約100 nm的主要粒度；以商品名PARALOID，特定言之產品的PARALOID EXL 2600/3600系列自Rohm & Haas購得之核心-外殼橡膠顆粒，其係包含其上接枝有苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物之聚丁二烯核心且具有約0.1至約0.3微米的平均粒度的接枝聚合物；以商品名DEGALAN自Roehm GmbH 或Roehm America, Inc.購得之核心-外殼橡膠顆粒(例如DEGALAN 4899F，其經報告具有約95°C的玻璃轉變溫度)；以商品名F351由Nippon Zeon售出之核心-外殼橡膠顆粒；及以商品名BLENDEX由General Electric售出之核心-外殼橡膠顆粒。

具有核心-外殼結構之彈性顆粒可經製備作為母料，其中該等顆粒係經分散至一或多種環氧樹脂中，諸如雙酚A之二縮水甘油醚。舉例而言，該顆粒通常係製備成水性分散液或乳液。此等分散液或乳液可與所需的環氧樹脂或環氧樹脂之混合物組合，且水與其他易揮發性物質可藉由蒸餾或類似方法移除。一種製備該母料之方法係更詳細地闡述於歐洲專利申請案第EP 1632533號中，該案之全文以引用的方式併入本文中。例如，可使橡膠顆粒之水性乳膠與在水中具有部份溶解度之有機介質接觸及隨後與另一有機介質接觸(其在水中具有比第一有機介質低的部份溶解度)以分離水及提供橡膠顆粒於第二有機介質中之分散液。隨後可將此分散液與所需的環氧樹脂混合並藉由蒸餾或類似方法移除易揮發性物質以提供該母料。製備具有穩定地分散於環氧樹脂基質中之核心-外殼結構的彈性顆粒之母料

之其他方法係闡述於美國專利申請案第4,778,851號及第6,111,015號中，各案之全文以引用的方式併入本文中。較佳地，該等顆粒係穩定地分散於該環氧樹脂基質中，即該核心-外殼顆粒隨著該母料藉由在室溫下靜置而老化，保持具有很少或不含自該母料的顆粒之結塊或顆粒之沉澱(沈積)之分離的個體顆粒。該彈性顆粒之外殼可有利地經官能化以改善該母料之安定性，但在另一實施例中該外殼係非官能化(即在該組合物固化時，不包含與該黏著劑組合物之任何其他組分(諸如環氧樹脂或固化劑)反應之任何官能基)。在環氧樹脂基質中具有核心-外殼結構之顆粒之特別適宜的分散液係購自Kaneka Corporation及包括(例如)KANE ACE MX 120®。

該等具有核心-外殼結構之彈性顆粒可藉由技藝中任何已知方法製造，諸如乳化聚合作用、懸浮聚合作用、微懸浮聚合作用及類似方法。特定言之，以包括乳化聚合作用之方法較佳。在本發明之一實施例中，其中該核心-外殼顆粒係以於環氧樹脂中的母料之形式引入該黏著劑組合物中，該等橡膠顆粒之濃度未特別限制。用於製備該母料之環氧樹脂可與經分別引入該組合物中之環氧樹脂相同或不同。在一實施例中，本發明黏著劑組合物之所有的環氧樹脂係以母料之形式與該等核心-外殼顆粒一起引入。假設該母料中環氧樹脂與橡膠顆粒之總量係100重量%，則核心-外殼顆粒之含量為(例如)0.5至80重量%，較佳為1至70重量%，更佳為3至60重量%，甚至更佳為20至40重量%。

在一實施例中，包含奈米核心-外殼顆粒或以奈米核心-外殼顆粒預分散之環氧樹脂之重量百分比係該熱固性組合物總重量的40重量%至50重量%。

在本發明之調配物中，不論用於固化該調配物之溫度(等)，利用此等核心外殼橡膠可使得在調配物中出現韌化。即，因為歸因於核心-外殼橡膠而固有於該調配物中的兩相分離(例如與液體橡膠相比，其可混合或可部份混合或甚至不能混合至該調配物中及可在與彼等用於固化該調配物不同的溫度下固化)，存在一種該基質特性之最小破壞，因為經常觀察到該調配物中之相分離在本質上係實質上均勻。此外，由於實質上均一的分散，可達成可預測的韌化(就進行固化時均一分散不受溫度影響而言)。

據信許多購自Kaneka且呈分散於環氧樹脂中之相分離顆粒形式之核心-外殼橡膠結構具有由(甲基)丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯之共聚物製成之核心，其中丁二烯係該核心中共聚物之主要組分。分散於環氧樹脂中之核心-外殼橡膠顆粒之其他市售母料包括購自Wacker Chemie GmbH之GENIOPERL M23A(基於雙酚A二縮水甘油醚含於芳族環氧樹脂中的30重量%核心-外殼顆粒之分散液；該等核心-外殼顆粒具有約100 nm的平均直徑及包含交聯聚矽氧彈性體核心，其上已接枝環氧官能基丙烯酸酯共聚物；該聚矽氧彈性體核心佔核心-外殼顆粒的約65重量%)。

通常，該黏著劑組合物可包含約5至約25重量%(在一實施例中，約8至約20重量%)具有核心-外殼結構之彈性體顆

粒。不同核心-外殼顆粒之組合可有利地用於本發明中。該等核心-外殼顆粒可(例如)在以下方面不同：粒度、其等各自核心及/或外殼之玻璃轉變溫度、用於其等各自核心及/或外殼中的聚合物之組合物、其等各自外殼之官能化作用及諸如此類。一部份核心-外殼顆粒可以母料之形式提供給該黏著劑組合物，其中該等顆粒係穩定地分散於環氧樹脂基質中及另一部份可以乾燥粉末之形式(即不含任何環氧樹脂或其他基質材料)提供給該黏著劑組合物。例如，該黏著劑組合物可利用第一類型之核心-外殼顆粒(其係呈乾燥粉末形式且具有約0.1至約10微米(更佳為約0.2至約2微米)的平均粒徑)及第二類型之核心-外殼顆粒(其係穩定地以約5至約50重量%的濃度分散於液體雙酚A二縮水甘油醚之基質中及具有約25至約100 nm的平均粒徑)二者而製成。例如，第一類型：第二類型核心-外殼橡膠顆粒之重量比可係約1.5:1至約0.3:1。舉例而言，以商品名F351由Nippon Zeon售出之核心-外殼橡膠可用作第一類型之核心-外殼橡膠顆粒，且以商品名KANACE MX120®及KANACE MX156®由Kaneka Corporation售出之核心-外殼橡膠可(例如)用作第二類型之核心-外殼橡膠顆粒之來源。

增韌劑

適宜的增韌劑可選自廣範圍的物質，但一般而言該等材料之特徵為其係聚合物或寡聚物及在該組合物藉由加熱而固化時，具有能夠與本發明組合物之其他組分反應之官能基，諸如環氧基、羧酸基、胺基及/或羥基(然而，或者該

等增韌劑可不含該等反應性官能基)。

藉由使一或多種胺-末端聚合物(諸如胺-末端聚醚及胺基矽烷末端聚合物)與一或多種環氧樹脂反應而獲得之環氧樹脂為基的預聚物代表特別佳類型的增韌劑。用於該目的之環氧樹脂可選自文中上述環氧樹脂，特別佳為多酚(諸如雙酚A及雙酚F)之二縮水甘油醚(例如，具有約150至約1000的環氧樹脂當量重量)。可適宜地使用固體及液體環氧樹脂之混合物。

自胺-末端聚醚製備之該環氧樹脂為基的預聚物係技藝中已知及係闡述於(例如)美國專利申請案第5,084,532號及第6,015,865號中，各案之全文以引用的方式併入本文中。一般而言，通常希望調節胺-末端聚醚：所反應的環氧樹脂之比例以使得相對於胺基存在過量的環氧基團，從而使得胺基的官能基完全反應(即該環氧樹脂為基的預聚物基本上不含游離的胺基)。可使用二-及三官能性胺末端聚醚之混合物。亦可將包含氧乙烯及氧丙烯二者的重複單位(例如環氧乙烷與環氧丙烷之共聚物，該共聚物具有嵌段、封端或無規則結構)之胺-末端聚醚用作胺基末端聚醚。較佳地，該胺基末端聚醚每分子包含至少兩個胺基。較佳地，該等胺基係一級胺基。

當使環氧樹脂與胺-末端聚醚反應時，較佳使用超過胺基量的環氧基以使得胺基完全與環氧基反應。通常，存在超過胺-末端聚醚之活性氫當量(AHEW)1.5至10-倍過量，例如3.5-倍過量的環氧基。在製備根據本發明之組合物

中，該環氧樹脂為基的預聚物組分較佳係在第一階段中開始製備。為此，較佳地使該等環氧樹脂與胺-末端聚醚以所需比例反應。該反應較佳係在高溫(較佳在90°C至130°C，例如在大約120°C)下進行一段時間，例如三個小時。

其他適宜的增韌劑包括非晶形聚醚，即彼等主要包含散佈於伸芳基殘基之間的醚及醚基團之聚合物。例如，此等聚醚(有時稱為聚醚醚)可根據美國專利申請案第4,175,175號及特定言之第3,647,751號中所教示而製備。除醚基外還包含醚及伸烷基之聚醚主要為非晶形，及係實現本發明的適宜候選物。該等聚醚(聚醚醚)具有大於150°C，較佳大於175°C，及最佳超過190°C的玻璃轉變溫度T_g。較佳的KM 180胺末端聚醚醚(由Cytec Industries Inc., Woodland Park NJ製造)之T_g係約200°C。

在製備環氧樹脂為基的預反應物中，可(例如)使用以下化合物：直鏈胺-末端聚氧乙烯醚；直鏈胺-末端聚氧丙烯醚；三官能性化合物；胺基矽烷封端之聚合物；胺末端聚醚醚；及胺末端聚醚。在較佳實施例中，該胺末端聚醚醚可為KM 170及/或KM 180(購自Cytec Industries, Inc.)。

除藉由胺-末端聚合物或胺基矽烷-末端聚合物與環氧樹脂反應而衍生之前述預反應物外，亦可使用在環氧樹脂黏著劑技藝中已知之其他增韌劑或衝擊改質劑。一般而言，該等增韌劑及衝擊改質劑之特徵為具有在30°C至300°C範圍內之玻璃轉變溫度。該等增韌劑及衝擊改質劑之實例包

括(但不限於)丁二烯之環氧樹脂-反應性共聚物(尤其係具相對極性共聚單體的丁二烯之環氧樹脂-反應性共聚物，諸如(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酸或丙烯酸烷酯)之反應產物，例如羧基末端丁二烯-腈橡膠。其他實例包括聚醯亞胺，諸如由Huntsman提供之Matrimid 9725；聚醚醯亞胺，諸如由GE提供之Ultem；及其他。

可使用不同輔助性衝擊改質劑/增韌劑之混合物。在本發明之可固化組合物中，輔助性衝擊改質劑/增韌劑之量可實質上不同，但通常為約0.1至約20重量%，例如約5至約15重量%。在一實施例中，希望增韌劑係以總重量之約10重量%至約15重量%存在。

在另一實施例中，文中所提供之熱固性黏著劑組合物包括選自羧基-末端丙烯腈-丁二烯共聚物、聚醯胺、聚醯亞胺、及醯胺基-醯胺之第二增韌劑。該羧基-末端丙烯腈-丁二烯共聚物可包括(例如)NIPOL 1472，然而該聚醯胺可包括(例如)尼龍。適宜的聚醯亞胺係技藝中一般技術者已知且包括(例如)彼等詳細地闡述於美國專利申請案第5,605,745號中者。特別佳為彼等聚醯亞胺者，其由於二酸酐或二胺(特定言之二胺)之不對稱性具有較低的結晶度或係完全非晶形。以基於BTDA及AATI之聚醯亞胺較佳。該等聚醯亞胺係以商品名MATRIMID 5218自Ciba-Geigy Corporation購得，及在N-甲基吡咯啉酮中0.5重量%濃度下於25°C下測量時具有>0.62 dl/g的固有黏度。此等最佳聚醯亞胺之分子量係大於20,000道爾頓，較佳大於50,000道爾

頓，及最佳在約100,000道爾頓的範圍內。

本發明所提供之固化組合物能夠在-55℃至+180℃範圍內的溫度下展現高剝落及剪切強度。在固化狀態下，此等黏著劑表現在許多最終應用(尤其係製造航空結構及高級汽車)中所必需的效能。樹脂基質之韌性可(例如)藉由改變環氧樹脂之官能性(二-或三-或四官能性)而調節，從而導致交聯密度中之變化。固化黏著劑之韌性及剪切特性可藉由利用本發明之環氧樹脂為基的預反應物、及與奈米核心-外殼顆粒組合之其他增韌劑而明顯改善。

固化劑

術語固化劑意指能夠與環氧官能基反應或聚合該環氧官能基之反應性組分。由於本發明之組合物較佳為一部份或單一組分組合物且在高溫下固化，因此其亦包含當將該黏著劑加熱至超過室溫之適宜溫度時，能夠達成某些黏著劑組分之交聯或固化之一或多種固化劑(硬化劑)。換言之，該硬化劑係藉由加熱而活化。該硬化劑可以觸媒方式起作用，或者在本發明之某些實施例中，直接參與藉由與一或多種黏著劑組分反應之固化製程。

存在可用作本發明之黏著劑組合物之熱可活化或潛在硬化劑，例如胍、經取代之胍、經取代之脲、三聚氰胺樹脂、胍胺衍生物、嵌段胺、芳族胺及/或其混合物。該等硬化劑在硬化反應中可涉及到理想配比；然而，其亦可經催化活化。經取代之胍之實例為甲基胍、二甲基胍、三甲基胍、四甲基胍、甲基異雙胍、二甲基異雙胍、四甲基異

雙胍、六甲基異雙胍、七甲基異雙胍及更尤其係氰基胍(雙氰胺)。可能提及之適宜的胍胺衍生物之代表物係烷基化苯并胍胺樹脂、苯并胍胺樹脂或甲氧基甲基乙氧基甲基苯并胍胺。對於單一組分，熱固性黏著劑，選擇標準顯然係彼等物質在室溫下在樹脂系統中具有較低溶解度，以使得固體、經精細研磨之硬化劑較佳；雙氰胺尤其適宜。藉此確保該組合物之良好的儲存安定性。所用固化劑之量將取決於許多因素，包括固化劑是否在該組合物之交聯中充當觸媒或直接參與者、環氧基及其他反應性基團在該組合物中之濃度、所需的固化速率及諸如此類。通常，該組合物包含每一當量環氧分子約0.5至約1當量的固化劑。

一般而言，該等固化劑具有相對低分子量及反應性官能基，該等反應性官能基為酚羥基、胺、醯胺或酸酐。較佳的固化劑係單體及寡聚胺官能性聚伸芳基，其中在伸芳基之間係簡單共價橋(諸如在二胺基二苯基中)或選自由含1至8個碳原子之伸烷基、醚、碲、酮、碳酸酯、羧酸酯、羧醯胺及類似物組成之群之連接基團。

特別佳為胺官能性聚伸芳烴，其中連接基團係伸烷基、醚、碲及酮。該等聚伸芳烴及製備其等之合成方法可見於美國專利第4,175,175號及第4,656,208號中，各案之全文係以引用的方式併入本文中。較佳的固化劑之分子量係小於約800，較佳小於約600，及最佳小於約450。特別佳作為固化劑的係3,3'-二胺基二苯基碲及4,4'-二胺基二苯基碲，尤其係後者。亦可利用此等固化劑之混合物。胺基-氫/環

氧基之理想配比較佳係經調整在0.5至1.1之間的範圍中，更佳在0.7至1.0之間，及最佳為約0.8至1.0。

在一實施例中，該胺固化劑係雙氰胺(DICY)與雙脲之混合物且該組合物係在120°C下固化。在另一實施例中，該胺固化劑係二胺基二苯基砒(DDS)且該固化溫度係180°C。在某些實施例中，該固化劑係DICY與DDS之組合。

其他添加劑

本發明組合物亦可包含已知填充劑，諸如不同的磨碎或沈澱白堊、石英粉末、氧化鋁、金屬鋁粉末、氧化鋁、氧化鋅、氧化鈣、銀薄片、白雲石、石墨、花崗石、碳纖維、玻璃纖維、織物纖維、聚合物纖維、二氧化鈦、熔融矽石、奈米及疏水級矽石(例如TS720)、沙、碳黑、氧化鈣、碳酸鎂鈣、重晶石及尤其係鋁鎂鈣矽酸鹽類之矽酸鹽類填充劑，例如矽灰石及亞氯酸鹽。通常，本發明之組合物可包含約0.5至約40重量%的填充劑。

在另一實施例中，該組合物另外包含一或多種板狀填充劑，諸如雲母、滑石或黏土(例如高嶺土)。根據本發明之黏著劑組合物亦可包含其他常見的佐劑及添加劑，諸如可塑劑、反應性及/或非反應性稀釋劑、流動輔助劑、偶合劑(例如矽烷)、黏著促進劑、濕潤劑、增黏劑、阻燃劑、觸變及/或流變學控制劑(例如熔融矽石、混合礦物質觸變膠)、老化及/或腐蝕抑制劑、安定劑及/或著色顏料。根據由與其加工特性相關之黏著劑應用所組成之需求，其可撓性、所需的堅硬化作用及接合至該等基板之黏著性、個別

組分之相對比例可在相對寬之限制範圍內改變。

對於某些最終用途，亦可希望其包括染料、顏料、安定劑、觸變劑及類似物。若有需要此等及其他添加劑可包括在文中所述之熱固性黏著劑組合物中且係以該複合物技藝中通常所實行之濃度。一旦固化，該等熱固性黏著劑組合物(包括任何該等添加劑)會形成一種實質上單一、連續的硬相。

薄膜

文中所揭示之本發明組合物亦可用作適用於接合選自複合物、金屬或連同蜂巢結構之兩種或更多種基板之黏著劑薄膜。在一實施例中，該熱固性組合物係一種具有0.02至0.15 psf重量之黏著劑薄膜。該薄膜可進一步包括自玻璃、聚酯、尼龍或其他適宜的聚合物材料衍生之載體，諸如編織或針織墊，或是無規墊。該等載體係用於控制接合線厚度。本發明之組合物亦可經塗佈作為無支撐薄膜。該無支撐薄膜一般係經設計用於飛機機艙之聲學應用中之蜂巢或穿孔金屬或複合物片上之網狀物。

方法

將本發明之樹脂系統組分混合並根據環氧樹脂技藝中熟悉此項技術者所知曉之習知方法進行摻合。本發明之韌化環氧樹脂系統可用作薄膜黏著劑或用作製備纖維強化預浸物之基質樹脂，其方法係複合物技藝中熟悉此項技術者所知曉。

因此，一態樣中，本發明提供製造在高溫下具有改良的

熱/濕特性之熱固性黏著劑薄膜之方法，其係藉由使包括含奈米核心-外殼顆粒的環氧樹脂之混合物與至少一種胺-末端聚砜或聚醚砜在足以形成預反應物的溫度及時間下反應、添加至少一種其他環氧樹脂及至少一種胺固化劑至該預反應物中，及將所得混合物在足以形成薄膜之溫度及重量下塗佈至離型紙上。

在一實施例中，該反應步驟係在250-300°F下進行半小時至兩個小時的時間。在一特定實施例中，該反應步驟係在300°F下進行一(1)小時。在某些實施例中，該等步驟可在真空下進行。混合及添加步驟可進行15至60分鐘之間的時間。

在一實施例中，該塗佈步驟可在100-200°F下進行及塗佈0.02-0.15 psf薄膜重量。在一特定實施例中，該塗佈步驟係在150°F的溫度下進行及該薄膜重量係0.06 psf。

在某些實施例中，該反應混合物進一步包括雙酚及用於雙酚-環氧反應之觸媒。亦可包括至少一種其他環氧樹脂及/或有機填充劑。

本發明組合物係適用於黏附由不同材料(金屬或非金屬)組成之部份，其包括(例如)木材、金屬、經塗佈或經預處理之金屬、塑料、經填充塑料、熱固性材料(諸如板模製化合物及纖維玻璃及類似物)、及蜂巢結構。待使用黏著劑接合之基板可彼此相同或不同。本發明組合物可藉由技藝中任何已知技術應用至基板表面上。一般而言，該黏著劑係應用至待接合之基板之一或二者。將該等基板接觸以

使得該黏著劑位於待接合一起之基板之間。其後，將該黏著劑組合物施加壓力及加熱至一溫度持續一段時間，此時熱可固化或潛在固化劑開始含環氧樹脂組合物之固化。

因此，在另一態樣中，本發明提供接合第一物件與第二物件之方法，其係藉由提供文中所述之熱固性黏著劑組合物或黏著劑薄膜作為該第一物件之表面與第二物件之表面之間的接觸點，及在足以完全固化該熱固性黏著劑的溫度、壓力及時間下固化該等接合物件，藉此將該第一及第二物件接合在一起。

在一實施例中，第一及第二物件可為金屬、非金屬、單晶或夾層式結構，及係選自複合物、金屬、及蜂巢結構。因此，該等接合在一起的物件可為複合物/複合物、金屬/金屬、複合物/金屬、蜂巢/金屬、蜂巢/複合物、及蜂巢/蜂巢。示範性金屬蜂巢結構包括彼等自鈦或鋁製成者。示範性非金屬蜂巢結構包括聚醯胺(Nomax/Kevlar)、玻璃-酚系材料、及聚醯亞胺。

固化步驟可在325-400°F的溫度下及25-100 psi的壓力下進行60- 120分鐘的時間。在特定實施例中，該固化步驟係在350°F的溫度及40 psi下進行90分鐘。

其他實施例

1.一種熱固性黏著劑組合物，其包括：

a)經由以下反應所形成之預反應組合物：

i) 包含奈米核心-外殼顆粒之環氧樹脂；

ii) 至少一種選自胺末端聚醚砜、及胺末端聚砜之增

韌劑；及

iii) 至少一種多官能性環氧樹脂；

及

b) 至少一種使該黏著劑組合物在最高達400°F下完全固化之胺固化劑，

其中該黏著劑組合物之特徵為在高至350°F的溫度下之高玻璃轉變溫度、增加的斷裂韌性、及增加的剪切特性。

2.如實施例1之熱固性黏著劑組合物，其中該預反應組合物進一步包括：

iv) 雙酚；及

v) 用於雙酚-環氧反應之觸媒。

3.如實施例2之熱固性黏著劑組合物，其中該雙酚係選自雙酚A、Bis F、Bis S、及第。

4.如實施例2或3中任一項之熱固性黏著劑組合物，其中該觸媒係三苯基磷。

5.如實施例1至4中任一項之熱固性黏著劑組合物，其中該包含奈米核心-外殼顆粒之環氧樹脂係雙酚A之二縮水甘油醚。

6.如實施例1至5中任一項之熱固性黏著劑組合物，其中該奈米核心-外殼顆粒之粒度係10至100 nm。

7.如前述實施例中任一項之熱固性黏著劑組合物，其中該奈米核心-外殼包括丁二烯核心及聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)外殼。

8.如前述實施例中任一項之熱固性黏著劑組合物，其中該

奈米核心-外殼包括丁二烯-苯乙烯共聚物核心及PMMA外殼。

9.如前述實施例中任一項之熱固性黏著劑組合物，其中該奈米核心-外殼包括聚矽氧烷核心及PMMA外殼。

10.如前述實施例中任一項之熱固性黏著劑組合物，其中該包含奈米核心-外殼顆粒之環氧樹脂係KANE ACE® MX 120。

11.如前述實施例中任一項之熱固性黏著劑組合物，其中該增韌劑係具有8000至14000的分子量(Mn)之聚醚砜。

12.如前述實施例中任一項之熱固性黏著劑組合物，其進一步包括選自羧基末端丙烯腈-丁二烯共聚物、聚醯胺、聚醯亞胺、及醯胺基-醯胺之第二增韌劑。

13.如實施例12之熱固性黏著劑組合物，其中該羧基末端丙烯腈-丁二烯共聚物係NIPOL® 1472。

14.如實施例12之熱固性黏著劑組合物，其中該聚醯胺係尼龍。

15.如實施例12之熱固性黏著劑組合物，其中該聚醯亞胺係MATRIMID® 9725。

16.如前述實施例中任一項之熱固性黏著劑組合物，其中該多官能性環氧樹脂係選自亞甲基雙苯胺之四縮水甘油醚、及酚醛環氧樹脂。

17.如實施例16之熱固性黏著劑組合物，其中該亞甲基雙苯胺之四縮水甘油醚係MY9655，及其中該酚醛環氧樹脂係Huntsman Tactix XP® 71756。

18.如前述實施例中任一項之熱固性黏著劑組合物，其中該胺固化劑係選自二胺基二苯基砒(DDS)、雙氰胺(DICY)、經嵌段之雙脲、胺及其混合物。

19.如實施例18之熱固性黏著劑組合物，其中該胺固化劑係DICY/雙脲及其中該固化溫度係250°F。

20.如實施例18之熱固性黏著劑組合物，其中該胺固化劑係DDS或DICY與DDS之組合物，及其中該固化溫度係350°F。

21.如前述實施例中任一項之熱固性黏著劑組合物，其進一步包括一或多種選自氧化鋁、金屬鋁粉末、奈米及疏水級矽石、及氧化鈣或銀薄片之無機填充劑。

22.如前述實施例中任一項之熱固性黏著劑組合物，其進一步包括一或多種選自疏水性非晶形矽石及親水性非晶形矽石之流動控制劑。

23.如實施例22之熱固性黏著劑組合物，其中該疏水性非晶形矽石係CAB-O-SIL® TS 720。

24.如前述實施例中任一項之熱固性黏著劑組合物，其進一步包括一或多種選自TiO₂及ZnO之顏料。

25.如前述實施例中任一項之熱固性黏著劑組合物，其中該包含奈米核心-外殼顆粒之環氧樹脂之重量百分比係總重量之40%至50%。

26.如前述實施例中任一項之熱固性黏著劑組合物，其中該增韌劑之重量百分比係總重量之1%至30%。

27.如前述實施例中任一項之熱固性黏著劑組合物，其中

該多官能性環氧樹脂之重量百分比係總重量之5%至25%。

28.一種適用於接合選自一或多種複合物材料、金屬及蜂巢式結構之基板之熱固性黏著劑薄膜，該薄膜包括如實施例1至27中任一項之熱固性黏著劑組合物，其中該薄膜之重量係0.02至0.15 psf。

29.如實施例28之熱固性黏著劑薄膜，其進一步包括選自一或多種玻璃、聚酯及尼龍之聚合物載體。

30.如實施例28或實施例29之熱固性黏著劑薄膜，其中該薄膜係經由熱/熔或溶劑化製程產生。

31.一種製造在高溫下具有改良的熱/濕特性之熱固性黏著劑薄膜之方法，該方法包括：

a)使包括含奈米核心-外殼顆粒之環氧樹脂之混合物，與至少一種胺-末端聚矽或聚醚矽在足以形成預反應物的溫度及時間下反應；

b)添加至少一種其他環氧樹脂及至少一種胺固化劑至該預反應物中；及

c)將步驟(b)之混合物以足以形成薄膜之溫度及重量塗佈至離型紙上，

藉此產生在高溫下具有改良的熱/濕特性之熱固性黏著劑薄膜。

32.如實施例31之方法，其中該反應步驟係在250至300°F下進行0.5至2小時的時間。

33.如實施例32之方法，其中該溫度係300°F及該時間係1小時。

34.如實施例31至33中任一項之方法，其中步驟(b)及(c)係在真空下進行，及其中該至少一種其他環氧樹脂及胺固化劑係與該預反應物混合15至60分鐘的時間。

35.如實施例31至34中任一項之方法，其中步驟(c)係在100至200°F下進行及塗佈0.02至0.15 psf的薄膜重量。

36.如實施例35之方法，其中該溫度係150°F及該薄膜重量係0.06 psf。

37.如實施例31至36中任一項之方法，其中該反應混合物進一步包括雙酚、用於雙酚-環氧反應之觸媒、及至少一種其他的環氧樹脂。

38.如實施例31至37中任一項之方法，其中步驟(b)進一步包括添加至少一種無機填充劑至該反應混合物中。

39.一種接合第一物件與第二物件之方法，該方法包括：

a)提供如實施例1至27中任一項之熱固性黏著劑組合物，或如實施例28至30中任一項之熱固性黏著劑薄膜，或如實施例31至38中任一項所製備的熱固性黏著劑薄膜作為該第一及第二物件的表面之間的接觸點；及

b)在與該第一及第二物件之表面接觸的同時，在足以完全固化的溫度、壓力及時間下固化該熱固性黏著劑組合物或熱固性黏著劑薄膜，藉此接合該第一及第二物件。

40.如實施例39之方法，其中該第一及第二物件(第一物件/第二物件)係選自複合物/複合物；金屬/金屬；複合物/金屬；金屬/複合物；蜂巢/複合物；蜂巢/金屬；及蜂巢/蜂巢。

- 41.如實施例40之方法，其中該金屬係選自鈦及/或鋁。
- 42.如實施例40之方法，其中該複合物係選自聚醯胺及/或玻璃-酚系聚醯亞胺。
- 43.如實施例39至42中任一項之方法，其中步驟(b)係在325至400°F的溫度下及25至100 psi的壓力下進行60至120分鐘的時間。
- 44.如實施例43之方法，其中該溫度係350°F，該壓力係40 psi，及該時間係90分鐘。

實例

提供以下實例以幫助一般技術者進一步瞭解本發明之某些實施例。此等實例係意欲闡述目的及不應視為限制本發明之不同實施例之範疇。

實例1

將包含80 g KANACE MX 120®(由Kaneka提供-在EPON 828環氧樹脂中包含25重量%的奈米核心-外殼橡膠)、20 g 四溴雙酚A(TBBA)、20 g Paraloid 2691 (Rohm&Hass)及0.1 g三苯基磷之混合物在300°F下反應一小時。將以上預反應混合物冷卻至160°F及添加35 g亞甲基雙苯胺之四縮水甘油醚(由Huntsman提供之MY 9655)並在真空下混合15分鐘。將固化劑二胺基二苯基砒20 g及DICY 2.5、及流動控制劑非晶形矽石2 g添加至此混合物中。將此混合物在真空下攪拌15分鐘。

將以上混合物在150°F下以0.06 psf薄膜重量塗佈至離型紙上。藉由接合及測試搭接剪切、剝落及玻璃轉變溫度評

估該薄膜之機械效能。將該薄膜在350°F下及40 psi的壓力下固化90分鐘。

實例 2

除用60 g EPON 828®及25 g Paraloid 2691®代替KANACE MX 120®樹脂外，進行與實例1相同的程序。隨後將此預反應混合物與另外的環氧樹脂及如實例1中所述之固化劑一起使用。隨後將該混合物塗佈成薄膜及測試如實例1中所指之機械效能。

顯示使用KANACE MX 120®樹脂所見之出乎意料的效能改良之測試結果係顯示於表1中。

表 1

特性	實例 1(KANACE MX 120®)			實例2(EPON 828®)		
	75°F	250°F	285°F	75°F	250°F	285°F
根據ASTMD1002所測試之鋁基板 (psi)上之搭接剪切	4894	4074	3606	3892	3554	2622
在75°F下根據ASTM D1763所測試之金屬對金屬剝落(pli)	39			28		
玻璃轉變溫度(°C)	165			165		

實例 3

將KANACE MX 120® 80 g與KM聚合物10(聚醚砜)之混合物在250°F下反應一小時。將酚醛環氧樹脂50 g添加至此預反應物中，繼而添加如實例1中之固化劑及15 g KM 180 聚合物。將該薄膜塗佈並如實例1中所指測試其在鋁基板上之機械特性。不含KANACE MX 120®樹脂之比較調配物係顯示於實例4中。

實例 4

除預反應物係由 EPON 828® 60 g、Paraloid 2691® 20 g(以替代 KANACE MX 120®樹脂)及 10 g KM 180組成外，進行與實例 3 相同的程序。剩餘的調配物係與實例 3 中相同。將該薄膜在 0.05 psf 下塗佈並測試機械特性。包含樹脂系統之 KANACE MX 120 ® 與其替代物 (EPON 828®+Paraloid 2691®)之間的比較測試資料係顯示於表 2 中。

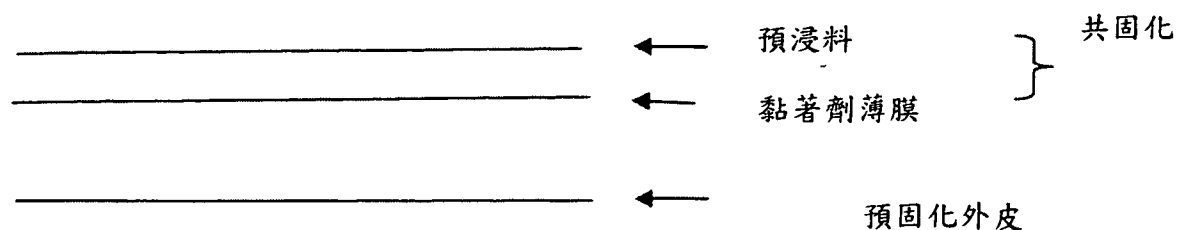
表 2

特性	實例3(KANACE MX 120®樹脂-EPON 828® +CSR 25重量%)			實例4(EPON 828®+Paraloid 2691®)		
	75°F	250°F	350°F	75°F	250°F	350°F
鋁基板上之搭接剪切(psi)	4500	4500	2200	3505	2925	780
金屬-金屬剝落 (pli)@ 75°F	30			25		

如表 2 中之資料可見，該包含調配物(實例 3)之奈米核心-外殼橡膠顆粒在高溫下不僅顯示較高的剝落亦顯示出乎意料的較高的剪切特性。

實例 5

進行與實例 3 相同的程序。將在 0.05 psf 下用無規墊載體塗佈之黏著劑薄膜隨後用於接合 CYCOM 977-2 環氧/碳複合物基板。對於共接合、寬面積搭接剪切研究，一種 8-10 層複合物外皮(經黏著)係在 350°F 下預固化且其他經黏著的 8-10 層係用以下所示之黏著劑薄膜共固化：



對於二級接合研究，兩種附著物皆經預固化。對於共接合研究，固化循環由在 350°F 及 85 psi 下 2 小時組成。對於二級接合研究，該固化循環係在 350°F 及 40 psi 壓力下 90 分鐘。在接合之後，隨後在 160°F 下水浸 2000 小時之前及之後根據 ASTM D 3165 測試該樣本。表 3 顯示搭接剪切測試結果。

表 3

	23°C	23°C/濕	121°C	121°C/濕
共接合	5220 psi	5075 psi	3710 psi	3200 psi
二級接合	6000 psi	6090 psi	4500 psi	4200 psi

表 3 之資料顯示實例 5 之組合物之特徵為在乾燥及濕條件下皆具有高剪切強度，其表明優異的耐濕性。在暴露至濕氣之後的特性的保持在二級接合樣本中係大於 90% 及在共接合樣本中係大於 85%。此資料指出本發明之組合物不受濕氣的影響且在長期暴露於水浸條件下之後保持其大部份強度。

不同的專利及/或科學參考文獻係經引用於此整個申請案中。此等公開案之揭示內容之全文係以引用的方式併入本文中，其在該等揭示案不與本發明不一致，且就所有審察權而言該等以引用的方式併入係允許的之範圍內，

就如同實際寫於本文中。就以上闡述及實例而言，一般技術者能夠根據所主張在無過度試驗下實施本發明。

雖然之前描述已顯示、闡述及指出本教示之基本新穎特徵，但應瞭解呈所闡釋及所述之組合物及方法的形式可在不偏離本教示之範疇下由熟悉此項技術者進行不同的省略、取代及變化。因此，本教示之範疇不應受限於之前描述，而是應由隨附申請專利範圍界定。

【圖式簡單說明】

圖1闡述剝落(或韌性)在高溫下作為搭接剪切強度(剪切特性)之函數。如所述，曲線顯示隨著在高溫下剪切特性的增加而剝落/韌性下降。如文中所述及所主張之根據本發明之組合物係在該曲綫之外，藉此顯示相較於先前技術之組合物而言，特性之樣式轉變；

圖2闡述文中所述組合物之一者之斷裂面及形態之掃描電子顯微鏡圖。此等斷裂面顯示粒度小於100 nm。

七、申請專利範圍：



1. 一種熱固性黏著劑組合物，其包括：

a)經由以下物質反應形成的預反應組合物：

i)包含具有 10 nm至 100 nm的範圍內之平均粒度的奈米大小核心-外殼顆粒之環氧樹脂；

ii)胺末端聚醚砜；

iii)至少一種多官能環氧樹脂；

iv)雙酚；及

v)用於雙酚-環氧反應之觸媒，

及

b)至少一種使該黏著劑組合物在最高達 400°F 之溫度下完全固化之胺固化劑，

其中各核心-外殼顆粒具有包含具有彈性特性之聚合材料的核心，及包含非彈性聚合材料之外殼，及

其中一旦固化，該黏著劑組合物之特徵為在高至 350°F 的溫度下之高玻璃轉變溫度、增加的斷裂韌性及增加的剪切特性。

2. 如請求項 1 之熱固性黏著劑組合物，其中該聚醚砜具有 8000 至 14000 的分子量(Mn)。

3. 如請求項 1 之熱固性黏著劑組合物，其進一步包括選自羧基末端丙烯腈-丁二烯共聚物、聚醯胺、聚醯亞胺及醯胺基-醯胺之增韌劑。

4. 如請求項 1 之熱固性黏著劑組合物，其中該胺固化劑係雙氰胺(DICY)及雙脲之混合物。

5. 如請求項1之熱固性黏著劑組合物，其中該胺固化劑係二胺基二苯基砒(DDS)或DICY與DDS之組合。
6. 如請求項1之熱固性黏著劑組合物，其進一步包括以下一或多者：i)選自氧化鋁、金屬鋁粉末、奈米及疏水級矽石、及氧化鈣或銀薄片中一或多者之無機填充劑；ii)選自疏水性非晶形矽石、及親水性非晶形矽石中一或多者之流動控制劑；及iii)選自TiO₂及ZnO中一或多者之顏料。
7. 一種適用於接合選自複合物材料、金屬及蜂巢式結構中一或多者之基板的熱固性黏著劑薄膜，該薄膜係由如請求項1之熱固性黏著劑組合物所形成，其中該薄膜之重量為0.02至0.15 psf。
8. 如請求項7之熱固性黏著劑薄膜，其中該黏著劑薄膜係形成於選自玻璃、聚酯及尼龍中一或多者之聚合物載體上。
9. 一種用於製造在高溫下具有改良的熱及濕特性之熱固性黏著劑薄膜之方法，該方法包括：
 - a)製備如請求項1之熱固性黏著劑組合物，其藉由a1)使包括(i)含奈米大小核心-外殼顆粒之環氧樹脂、(ii)胺末端聚醚砒、(iii)雙酚、(iv)用於雙酚-環氧反應之觸媒及(v)至少一種多官能環氧樹脂的混合物在足以形成預反應物的溫度及時間下反應，其中該奈米大小核心-外殼顆粒具有10至100 nm的範圍內之平均粒度、包含具有彈性特性之聚合材料的核心，及包含非彈性聚合材料之外

殼；及

a2)添加至少一種胺固化劑至該預反應物中；及

b)將由步驟(a)形成之組合物在足以形成可固化黏著劑薄膜的溫度及重量下塗佈至離型紙上，據此，一旦固化，該黏著劑薄膜在高溫下具有改善的熱及濕特性。

10. 如請求項9之方法，其中該反應步驟係在250至300°F下進行0.5至2小時的時間。
11. 如請求項9之方法，其中步驟(b)係在100至200°F下進行，且由步驟(b)形成之該黏著劑薄膜具有0.02至0.15 psf之薄膜重量。
12. 如請求項9之方法，其中步驟(a2)進一步包括添加至少一種無機填充劑至該預反應物中。
13. 一種用於接合第一物件與第二物件之方法，該方法包括：
 - a)提供如請求項1之熱固性黏著劑組合物，以作為第一物件之表面與第二物件之表面之間的接觸點；及
 - b)在與該第一及第二物件之表面接觸的同時，在足以完全固化的溫度、壓力及時間下，固化該熱固性黏著劑組合物，藉此接合該第一及第二物件。
14. 如請求項13之方法，其中該第一及第二物件(第一物件/第二物件)係選自複合物/複合物；金屬/金屬；複合物/金屬；金屬/複合物；蜂巢/複合物；蜂巢/金屬；及蜂巢/蜂巢。
15. 如請求項13之方法，其中步驟(b)係在325至400°F的溫度下及25至100 psi的壓力下進行60至120分鐘的時間。