



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105121498 B

(45)授权公告日 2020.06.12

(21)申请号 201480021849.5

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

(22)申请日 2014.04.16

公司 11021

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 牛海军

申请公布号 CN 105121498 A

(51)Int.Cl.

(43)申请公布日 2015.12.02

C08G 59/68(2006.01)

(30)优先权数据

C09J 163/00(2006.01)

61/812,837 2013.04.17 US

(56)对比文件

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

WO 03/011971 A1, 2003.02.13, 实施例1, 说
明书第4页第4段、第5页第3段.

2015.10.16

CN 1675330 A, 2005.09.28, 实施例2, 说
明书第11页第15-20行、第14页第17-20行、第15页
第9、10行、第17页第10-12行.

(86)PCT国际申请的申请数据

CN 1675330 A, 2005.09.28, 实施例2, 说
明书第11页第15-20行、第14页第17-20行、第15页
第9、10行、第17页第10-12行.

PCT/US2014/034339 2014.04.16

CN 102993915 A, 2013.03.27, 表1.

(87)PCT国际申请的公布数据

WO 03/011971 A1, 2003.02.13, 实施例1, 说
明书第4页第4段、第5页第3段.

W02014/172444 EN 2014.10.23

CN 102993915 A, 2013.03.27, 表1.

(73)专利权人 3M创新有限公司

审查员 王欢

地址 美国明尼苏达州

权利要求书2页 说明书18页 附图1页

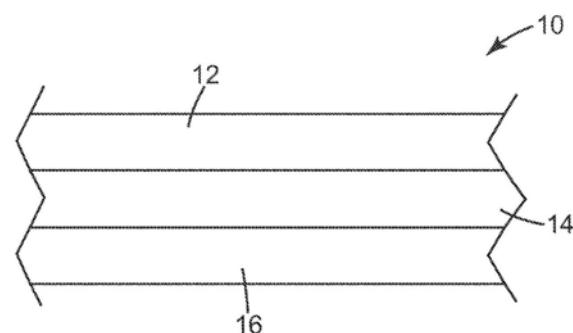
(72)发明人 塞勒斯·A·安德森

(54)发明名称

环氧粘合剂用多加速剂体系

(57)摘要

本发明提供了一种可固化的单组分环氧组合物，其包含：可热固化的环氧树脂；和足以使所述环氧树脂固化的量的潜伏性固化剂体系，其中所述潜伏性固化剂体系包含至少一种可混溶环氧树脂的第一固化剂和两种或更多种潜伏性加速剂，所述第一固化剂包含选自双氰胺及其衍生物的潜伏性硬化剂，所述潜伏性加速剂选自取代脲、取代咪唑、以及它们的组合中的至少一个。本发明还提供了粘合剂组合物、经固化的粘合剂和使用此类可固化的单组分环氧组合物制成的制品。



1. 一种可固化的单组分环氧组合物, 其包含:
 - a. 可热固化的环氧树脂; 和
 - b. 足以使所述环氧树脂固化的量的潜伏性固化剂体系, 所述潜伏性固化剂体系包含:
 - (i) 至少一种可混溶环氧树脂的第一固化剂, 所述第一固化剂包含选自双氰胺及其衍生物的潜伏性硬化剂, 和
 - (ii) 两种或更多种潜伏性加速剂, 所述两种或更多种潜伏性加速剂选自: 两种取代咪唑的组合、一种取代咪唑和两种取代脲的组合, 以及两种取代咪唑和一种取代脲的组合, 其中所述取代脲选自双取代脲, 并且所述取代咪唑选自1-N取代咪唑、2-C取代咪唑、咪唑金属盐、以及它们的组合中的至少一个,
- 其中所述两种或更多种潜伏性加速剂以基于所述组合物总重量计等于或小于1重量%的量存在。
2. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述可热固化的环氧树脂选自双酚A二缩水甘油醚、双酚F二缩水甘油醚、以及它们的组合中的至少一个。
3. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述可热固化的环氧树脂是双酚A二缩水甘油醚; 所述取代脲是双取代脲; 并且所述取代咪唑选自1-N取代咪唑和2-C取代咪唑中的至少一个。
4. 一种粘合剂组合物, 其包含权利要求1所述的可固化的单组分环氧组合物。
5. 根据权利要求4所述的粘合剂组合物, 其中所述组合物可在130°C和200°C之间的温度下固化。
6. 一种组合物, 其包含经固化的根据权利要求5所述的粘合剂组合物。
7. 根据权利要求6所述的组合物, 其中所述组合物具有至少5MPa的剪切强度。
8. 根据权利要求6或7所述的组合物, 其中所述组合物具有至少2.5N/mm的剥离强度。
9. 根据权利要求6或7所述的组合物, 其中所述组合物在老化时具有不超过400%的粘度变化。
10. 根据权利要求6所述的组合物, 其中所述组合物具有至少20MPa的剪切强度, 至少5N/mm的剥离强度, 以及在老化时不超过150%的粘度变化。
11. 一种制品, 其包括:
 - (a) 两层基材; 和
 - (b) 设置在所述两层基材之间的粘合剂组合物层, 其中所述粘合剂组合物包含可固化的单组分环氧组合物, 所述可固化的单组分环氧组合物包含:
 - (i) . 可热固化的环氧树脂; 和
 - (ii) . 足以使所述环氧树脂固化的量的潜伏性固化剂体系, 所述潜伏性固化剂体系包含:
 - (A) 至少一种可混溶环氧树脂的第一固化剂, 所述第一固化剂包含选自双氰胺及其衍生物的潜伏性硬化剂, 和
 - (B) 两种或更多种潜伏性加速剂, 所述两种或更多种潜伏性加速剂选自: 两种取代咪唑的组合、一种取代咪唑和两种取代脲的组合, 以及两种取代咪唑和一种取代脲的组合, 其中所述取代脲选自双取代脲, 并且所述取代咪唑选自1-N取代咪唑、2-C取代咪唑、咪唑金属盐、以及它们的组合中的至少一个,

其中所述两种或更多种潜伏性加速剂以基于所述组合物总重量计等于或小于1重量%的量存在；并且

其中所述第一基材和所述第二基材独立地选自金属、复合材料、塑料、以及它们的组合。

12. 根据权利要求11所述的制品，其中所述制品具有至少5MPa的剪切强度。
13. 根据权利要求11所述的制品，其中所述制品具有至少2.5N/mm的剥离强度。
14. 根据权利要求11所述的制品，其中所述制品在老化时具有不超过400%的粘度变化。
15. 根据权利要求11所述的制品，其中所述制品具有至少20MPa的剪切强度，至少5N/mm的剥离强度，以及在老化时不超过150%的粘度变化。

环氧粘合剂用多加速剂体系

技术领域

[0001] 本公开涉及具有至少两种潜伏性加速剂的可固化的单组分环氧组合物。本公开还涉及粘合剂组合物、经固化的粘合剂组合物和使用可固化的单组分环氧组合物制成的制品。

背景技术

[0002] 增加断裂韧性的环氧粘合剂具有优良的剪切强度、剥离强度和耐冲击性，因此在许多工业应用中被广泛用于结构粘结。用环氧粘合剂进行粘结可以使最终使用者减少在装配中使用的机械紧固件和/或焊接点的数量，从而简化产品的设计和构造。粘合剂粘结还可以改善耐腐蚀性，并减少噪音、振动和声振粗糙度 (NVH)，从而改善质量和耐久性。此外，粘合剂粘结可以允许使用混合型材料构造(例如：把钢粘结到铝或复合材料上)，使其具有改善的性能。这种混合型材料构造是不可能通过常规的紧固件技术实现的(即：粘结防止电偶腐蚀，并克服焊接的不相容性)。

[0003] 环氧粘合剂通常作为双组分或单组分制剂提供。双组分制剂的特征是单独的加速剂(或固化剂)和基料(或树脂)组分，它们必须混合起来进行活化和固化。虽然双组分制剂允许室温固化，并具有很长的保质期(通常超过1年)；但必须将两种组分仔细混合计量，而且这样的计量在大规模自动化工艺中可能困难重重。相比之下，单组分制剂不需要在应用之前混合，因为在粘合剂制造中，固化剂分散在树脂中。虽然单组分制剂不需要混合，但与双组分制剂相比，这种体系的保质期显著减少。使用热激活的潜伏性固化剂来进行固化，可以使保质期超过6个月。固化温度通常限制在固化剂的熔点，常规的潜伏性固化剂的熔点通常超过170°C。

[0004] 单组分环氧粘合剂的固化可以使用各种加速剂来催化。常规的加速剂包括脲类和咪唑类，这两类通常被单独用作加速剂。然而，单独使用的这些加速剂可能无法在较宽的范围内提供某些应用所需的固化时间、固化温度和/或保质期稳定性。

[0005] 本公开的其它优势根据以下描述将显而易见。

发明内容

[0006] 存在对可固化的单组分环氧组合物的需求：可以在特定且受控的时间范围内，在特定温度下固化；以及比常规的可固化的单组分环氧组合物具有更长的保质期。

[0007] 本公开的可固化的单组分环氧组合物与常规的可固化的单组分环氧组合物相比，固化温度更低且固化时间更短。从最终使用者的角度来看，这两个特点都是受欢迎的，因为其中任何一个特点导致更佳的产品制造效率。本公开的结合两种或更多种加速剂的可固化的单组分环氧组合物容许更长的所得组合物的保质期。在各种机动车应用中所用的可固化的单组分环氧制剂中，这种特性特别有用。

[0008] 本公开的环氧组合物提供了一种可固化的单组分环氧组合物，其包含：可热固化的环氧树脂；和足以使环氧树脂固化的量的潜伏性固化剂体系，所述潜伏性固化剂体系包

含(i)至少一种可混溶环氧树脂的第一固化剂和(ii)两种或更多种潜伏性加速剂,所述第一固化剂包含选自双氰胺及其衍生物的潜伏性硬化剂,所述潜伏性加速剂选自取代脲、取代咪唑、以及它们的组合中的至少一个。

[0009] 在一些实施例中,两种或更多种潜伏性加速剂以基于组合物总重量计等于或小于1重量%的量存在。在一些实施例中,可热固化的环氧树脂选自双酚A二缩水甘油醚、双酚F二缩水甘油醚、以及它们的组合中的至少一个。在一些实施例中,取代脲选自双取代脲。在一些实施例中,取代咪唑选自1-N取代咪唑、2-C取代咪唑、咪唑金属盐、以及它们的组合中的至少一个。在一些实施例中,可热固化的环氧树脂是双酚A二缩水甘油醚;取代脲是双取代脲;并且取代咪唑选自1-N取代咪唑和2-C取代咪唑中的至少一个。

[0010] 在一些实施例中,可固化的单组分环氧组合物还包含第三潜伏性加速剂,所述第三潜伏性加速剂选自取代脲、取代咪唑、以及它们的组合中的至少一个。在一些实施例中,可固化的单组分环氧组合物还包含潜伏性硬化剂。在一些实施例中,硬化剂是双氰胺。

[0011] 在另一方面,本公开提供了一种粘合剂组合物,其包含本公开的可固化的单组分环氧组合物中的任一种。在一些实施例中,粘合剂组合物可在130°C和200°C之间的温度下固化。

[0012] 另一方面,本公开提供了一种组合物,其包含经固化的根据本公开的粘合剂组合物。在一些实施例中,组合物具有至少5MPa的剪切强度。在一些实施例中,组合物具有至少2.5N/mm的剥离强度。在一些实施例中,组合物在老化时具有不超过400%的粘度变化。在一些实施例中,组合物具有至少20MPa的剪切强度,至少5N/mm的剥离强度,以及在老化时不超过150%的粘度变化。

[0013] 在另一方面,本公开提供了一种制品,其包含两层基材;和设置在两层基材之间的粘合剂组合物层,其中粘合剂组合物包含可固化的单组分环氧组合物,所述可固化的单组分环氧组合物包含:(i).可热固化的环氧树脂;和(ii).足以使环氧树脂固化的量的潜伏性固化剂体系,所述潜伏性固化剂体系包含(A)至少一种可混溶环氧树脂的第一固化剂和(B)两种或更多种潜伏性加速剂,所述第一固化剂包含选自双氰胺及其衍生物的潜伏性硬化剂,所述潜伏性加速剂选自取代脲、取代咪唑、以及它们的组合中的至少一个。在一些实施例中,第一基材和第二基材独立地选自金属、复合材料、塑料、以及它们的组合。

[0014] 在一些实施例中,制品具有至少5MPa的剪切强度。在一些实施例中,制品具有至少2.5N/mm的剥离强度。在一些实施例中,制品在老化时具有不超过400%的粘度变化。在一些实施例中,制品具有至少20MPa的剪切强度,至少5N/mm的剥离强度,以及在老化时不超过150%的粘度变化。

[0015] 已总结了本公开的示例性实施例的多个方面和优势。以上发明内容并非旨在描述本公开的每个例举的实施例或每种实施方式。另外的特征和优点在如下实施例中公开。下面的附图和具体实施方式更具体地示出使用本文所公开的原理的某些优选实施例。

附图说明

[0016] 图1为根据本公开的制品的剖视图;

具体实施方式

[0017] 如本文所使用,由端值表述的数值范围包括该范围内所包含的所有数值(如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.8、4和5等)。

[0018] 除非另外指明,否则说明书和实施例中所使用的所有表达数量或成分、性质量度等的数值在一切情况下均应理解成由术语“约”所修饰。因此,除非有相反的说明,否则在上述说明书和附列实施例中列出的数值参数均为近似值,这些近似值可以随本领域的技术人员使用本公开的教导内容寻求获得的特性而变化。在最低程度上,并且不试图将等同原则的应用限制到受权利要求书保护的实施例的范围内的条件下,至少应该根据所记录的数值的有效数位和通过惯常的四舍五入法来解释每一个数值参数。

[0019] 对于以下给出定义的术语,除非基于以下术语表中使用的术语的修改形式的具体引用,在权利要求中或在说明书中的其它地方提供了不同的定义,否则整个说明书、包括权利要求都应该以这些定义为准:

[0020] 术语表

[0021] 词语“一个”、“一种”和“所述”与“至少一个”可互换使用,意指一个或多个元素。

[0022] 术语“层”是指在基材上或铺盖基材的任何材料或材料组合。

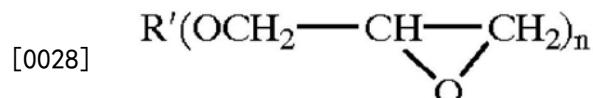
[0023] 用于描述各层位置的取向词语,例如“上方”、“之上”、“覆盖”、“最上方”、“铺盖”、“下面的”等,是指相对于水平设置的、面向上的基材的层的相对位置。非预期的是,在制造期间或之后,基材、层或涵盖该基材和层的制品应该具有任何特别的空间取向。

[0024] 描述一个层相对于另一个层和基材或两个其它层的位置的术语“由……隔开”指所描述的层在所述其它层和/或基材之间但不一定与所述其它层和/或基材邻接。

[0025] 本公开包含具有可热固化的环氧树脂并具有足以使环氧树脂固化的量的潜伏性固化剂体系的可固化的单组分环氧组合物。

[0026] 可用于本公开的组合物的环氧树脂或环氧化物可以是可通过开环聚合的具有至少一个环氧乙烷环的任何有机化合物,即,平均环氧官能度大于一,优选至少为二。环氧化物可以是单体或聚合的,以及脂族的、脂环族的、杂环的、芳族的、氢化的、或它们的混合物。优选的环氧化物每个分子含有超过1.5个环氧基团,更优选为每个分子含有至少2个环氧基团。可用材料典型地具有约150至约10,000的重均分子量,并更典型地约180至约1,000。环氧树脂的分子量通常被选择来提供固化粘合剂的所需性质。

[0027] 合适的环氧树脂包括具有末端环氧基的线性聚合环氧化物(例如,聚亚烷氧基二醇二缩水甘油醚),具有骨架环氧基的聚合环氧化物(例如,聚丁二烯聚环氧化物),以及具有环氧侧基的聚合环氧化物(例如,甲基丙烯酸缩水甘油酯聚合物或共聚物),以及它们的混合物。含环氧化物的材料包括具有以下通式的化合物:



[0029] 其中:R'是烷基、烷基醚或芳基,并且n是2和6之间的整数。

[0030] 这些环氧树脂包括芳族缩水甘油醚(如通过使多元酚与过量的环氧氯丙烷反应而制备的芳族缩水甘油醚)、脂环缩水甘油醚、氢化缩水甘油醚、以及它们的混合物。多元酚可以包括间苯二酚、邻苯二酚、对苯二酚和各种多核酚,如p,p'-二羟基二苄基、p,p'-二羟基

二苯基、 p,p' -二羟基苯基砜、 p,p' -二羟基二苯甲酮、2,2'-二羟基-1,1-二萘甲烷,以及二羟基二苯基甲烷、二羟基二苯基二甲基甲烷、二羟基二苯基甲基甲烷、二羟基二苯基甲基丙基甲烷、二羟基二苯基乙基苯基甲烷、二羟基二苯基丙基苯基甲烷、二羟基二苯基丁基苯基甲烷、二羟基二苯基甲苯基乙烷、二羟基二苯基甲苯基甲基甲烷、二羟基二苯基二环己基甲烷和二羟基二苯基环己烷的2,2'、2,3'、2,4'、3,3'、3,4'和4,4'异构体。还可用的是多元酚甲醛缩合产物以及含有仅作为反应基团的环氧基或羟基的缩水甘油醚。

[0031] 可用的可固化环氧树脂也在各种出版物中有所描述,包括例如,纽约的麦格劳-希尔图书公司(McGraw-Hill Book Co., New York)出版的由Lee和Nevill所著的《环氧树脂手册》(Handbook of Epoxy Resins) (1967年),和《聚合物科学与技术百科全书》(Encyclopedia of Polymer Science and Technology),6,第322页(1986年)。

[0032] 所使用环氧树脂的选择取决于其预期的最终用途。如果粘结层需要更大量的延展性,则可能需要具有软化骨架的环氧化物。诸如双酚A二缩水甘油醚和双酚F二缩水甘油醚的材料可提供这些材料在固化时达到的所需的结构性粘合性质,同时,这些环氧树脂经过氢化后的产物可用于兼容具有油质表面的基材。

[0033] 可用于本公开的市售环氧化物示例包括双酚A二缩水甘油醚(例如,以商品名EPON 828、EPON 1001、EPON 1004、EPON 2004、EPON 1510和EPON 1310商购自迈图化工有限公司(Momentive Specialty Chemicals, Inc.)的双酚A二缩水甘油醚,以及以商品名D.E.R.331、D.E.R.332、D.E.R.334和D.E.N.439商购自陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)的双酚A二缩水甘油醚);双酚F二缩水甘油醚(例如,以商品名ARALDITE GY 281商购自亨斯迈公司(Huntsman Corporation)的双酚F二缩水甘油醚);含有二缩水甘油基环氧基官能团的硅树脂;阻燃环氧树脂(例如,商品名为DER560的阻燃环氧树脂,由陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)提供的溴化双酚型环氧树脂);以及1,4-丁二醇二缩水甘油醚。

[0034] 可任选地在组合物中加入具有至少一个缩水甘油醚末端部分且优选具有饱和或不饱和环状骨架的含环氧基的化合物,作为活性稀释剂。可添加活性稀释剂以用于各种用途,诸如以有助于加工过程,例如控制组合物中的以及固化过程中的粘度,软化已固化的组合物,并让组合物中的各种材料相容。这类稀释剂的示例包括:环己烷二缩水甘油基醚、间苯二酚二缩水甘油醚、对叔丁基苯基缩水甘油醚、甲苯基缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、三羟甲基乙烷三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、三缩水甘油基对氨基苯酚、 N,N' -二缩水甘油基苯胺、 N,N,N',N' -四缩水甘油基间苯二甲基二胺和植物油聚缩水甘油醚。活性稀释剂以商品名HELOXY107和CARDURA N10商购自迈图化工有限公司(Momentive Specialty Chemicals, Inc.)。

[0035] 该组合物优选含有增韧剂,以有助于提供所需的搭接剪切强度、抗剥离性和冲击强度。可用的增韧剂是聚合材料,其可以与环氧树脂发生反应,并且可以是交联的。合适的增韧剂包括同时具有橡胶相和热塑相的聚合物,或者在固化时能够与含环氧基的材料一起同时形成橡胶相和热塑相的化合物。优选地选择可用作增韧剂的聚合物以抑制固化的环氧组合物开裂。

[0036] 具有橡胶相和热塑相的优选聚合增韧剂为丙烯酸核壳聚合物,其中核为玻璃化转变温度在约0°C以下的丙烯酸共聚物。这种核聚合物可以包括聚丙烯酸丁酯、聚丙烯酸异辛酯、聚丁二烯-聚苯乙烯,其处于由玻璃化转变温度在约25°C以上的丙烯酸聚合物(如聚甲

基丙烯酸酯)组成的壳中。可商购获得的核壳聚合物包括以商品名ACRYLOID KM 323、ACRYLOID KM 330和PARALOID BTA 731商购自陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)的核壳聚合物,还有以商品名KANE ACE B-564商购自株式会社钟化(Kaneka Corporation)。这类核壳聚合物还可作为与双酚A二缩水甘油醚形成的预分散共混物来提供,例如共混比例为12到37重量份的该核壳聚合物,也可以买到商品名为KANE ACE MX 157、KANE ACE MX 257、KANE ACE MX 125的这类核壳聚合物。

[0037] 在固化时能够与含环氧基的材料一起同时形成橡胶相和热塑相的还优选的聚合物增韧剂类别是羧基封端的丁二烯丙烯腈化合物。可商购获得的羧基封端的丁二烯丙烯腈化合物包括以商品名HYCAR 1300X8、HYCAR1300X13和HYCAR 1300X17商购自俄亥俄州克利夫兰的路博润高级材料公司(Lubrizol Advanced Materials, Inc., Cleveland, Ohio)的羧基封端的丁二烯丙烯腈化合物。

[0038] 羧基封端的丁二烯丙烯腈化合物也可以与双酚A二缩水甘油醚预反应,例如反应比例为30到70重量份的羧基封端的丁二烯丙烯腈化合物与70到30重量份的双酚A二缩水甘油醚,以增加组合物的贮存寿命,并在高湿度下增大剪切强度。这类化合物为以商品名EPON树脂商购自迈图化工有限公司(Momentive Specialty Chemicals, Inc.)的化合物,例如EPON树脂58005、EPON树脂58006、EPON树脂58032和EPON树脂58042。

[0039] 其它优选聚合物增韧剂是接枝聚合物,其兼具橡胶相和热塑相,如美国专利3,496,250中公开的接枝聚合物,其公开内容以引用方式并入本文中。这些接枝聚合物具有橡胶骨架,其上接枝有热塑性聚合物链段。这种接枝聚合物的示例包括例如甲基丙烯酸酯丁二烯-苯乙烯、丙烯酸酯-甲基丙烯酸酯/丁二烯-苯乙烯和丙烯腈/丁二烯-苯乙烯聚合物。优选地制备橡胶骨架以构成接枝聚合物总重量的约95%到约40%,使得聚合的热塑性部分构成接枝聚合物的重量的约5%到约60%。

[0040] 基于组合物中环氧树脂的重量,增韧剂优选以约5重量%到40重量%,更优选约7.5重量%到约30重量%,最优选约10重量%到约25重量%的量存在于组合物中。

[0041] 该粘合剂组合物可以另外含有非反应性增塑剂以修改流变性能。可商购获得的增塑剂包括以商品名BENZOFLEX 131购自伊士曼化学公司(Eastman Chemical)的增塑剂以及以商品名JAYFLEX DINA购自埃克森美孚化工公司(ExxonMobil Chemical)的增塑剂。

[0042] 该组合物优选含有流动控制剂或增稠剂,以向组合物提供所需的流变学特性。合适的流动控制剂包括热解法二氧化硅,如以商品名CAB-O-SIL TS 720商购自卡博特公司(Cabot Corp)的经处理的热解法二氧化硅,以及以商品名CAB-O-SIL M5商购自该公司的未经处理二氧化硅。

[0043] 环氧粘合剂组合物还可以包含粘合促进剂,以增强粘合剂与基材之间的粘结。粘合促进剂的具体类型可能根据该组合物将粘附的表面而变化。已发现对涂布有促进加工过程中金属料牵伸的离子型润滑剂的表面特别有用的粘合促进剂包括例如二羟基酚类化合物,如邻苯二酚和硫代二苯酚。

[0044] 环氧粘合剂组合物还可以含有一种或多种常规的添加剂,如填料,例如铝粉末、炭黑、中空玻璃微球、滑石、粘土、碳酸钙、硫酸钡、二氧化钛、硅石、硅酸盐、玻璃珠和云母、阻燃剂、抗静电材料、导热和/或导电颗粒和各种扩展剂,包括例如化学发泡剂,如偶氮二甲酰胺或含液态烃的膨胀聚合物微球,诸如以商品名EXPANCEL商购自佐治亚州德卢斯的埃克斯

潘塞尔公司(Expancel Inc. (Duluth, Ga.))的那些。粒状填料可以是薄片、棒、球等形式。通常加入相应量的添加剂,以在所得粘合剂中产生所需效果。

[0045] 可通过加热并通常在约100°C至约180°C之间的升高温度下混合一种或多种环氧树脂以熔化树脂而制备本公开的环氧组合物。然后将该树脂冷却至约90-150°C,并在高强度剪切混合之下,加入其它环氧树脂、反应性稀释剂以及除核壳聚合物以外的增韧剂。如果核壳聚合物被包括在该组合物中,则它们作为颗粒在此时被加入并混合,通常持续几个小时,直到颗粒被分散。最后加入并混合填料和增稠剂,以获得基本均匀的分散体。然后,将该组合物进一步冷却到约25-60°C,然后将固化剂以及任选地粘合促进剂混合到环氧组合物中。此时,环氧组合物通常处于可流动状态,使得其可以被倒入合适的容器中贮存,直到被使用。

[0046] 适用于根据本公开的组合物的潜伏性固化剂体系包含潜伏性硬化剂和两种或更多种潜伏性加速剂。可用于本公开的潜伏性硬化剂包括常规用于固化环氧树脂组合物并形成交联聚合物网络结构的潜伏性硬化剂,包括各种酰肼,如氨基二酰肼、己二酸二酰肼、异酞酰基二酰肼;胍,如四甲基胍;以及双氰胺。

[0047] 所需潜伏性硬化剂的量将据树脂而变化,通常提供的量可以有效地在所需时长内引起基本上完全的固化。根据本公开的典型组合物包含基于可固化的单组分环氧组合物总重量计约1-10重量%的潜伏性硬化剂。应当理解,经固化的组合物的最终性能将大大受到分别由潜伏性硬化剂引起的交联和环氧基链延长的相对量的影响。在一些实施例中,潜伏性固化剂体系具有至少一种可混溶环氧树脂的第一固化剂,其包含选自双氰胺及其衍生物的潜伏性硬化剂。

[0048] 在一些实施例中,潜伏性固化剂体系具有两种或更多种潜伏性加速剂,其选自取代脲、取代咪唑、以及它们的组合中的至少一个。在一些实施例中,可混溶树脂的第一固化剂的组分可以经过预混,然后添加到可热固化的环氧树脂。在一些实施例中,可混溶树脂的第一固化剂的组分可以单独添加到可热固化的环氧树脂。

[0049] 在一些实施例中,脲选自双取代脲。在一些实施例中,咪唑选自1-N取代咪唑、2-C取代咪唑,以及如美国专利4948449中所述的熔点大于200°C的咪唑金属盐。合适的固化剂为以商品名CUREZOL 2PHZ-S、CUREZOL 2MZ-AZINE和CUREZOL 2MA-OK商购自空气化工产品有限公司(Air Products and Chemicals)的固化剂;以商品名ARADUR 3123商购自亨斯迈高级材料公司(Huntsman Advanced Materials)的固化剂;以及以商品名为OMICURE U-35和OMICURE U-52商购自CVC热固性特种材料公司(CVC Thermoset Specialties)的固化剂。

[0050] 在一些实施例中,两种或更多种潜伏性加速剂以基于可热固化的单组分环氧组合物总重量计等于或小于1重量%的量存在。在一些实施例中,存在有两种以上的潜伏性加速剂。例如,在本公开的环氧组合物中存在有三种或更多种潜伏性加速剂。第三种或更多种潜伏性加速剂可以选自取代脲、取代咪唑、以及它们的组合中的至少一个。

[0051] 本公开的环氧组合物可用于制备粘合剂组合物。在一些实施例中,粘合剂组合物可在130°C和200°C之间的温度下固化。

[0052] 本公开可以提供根据其用于的应用而具有不同性能结果的固化粘合剂组合物。在一些实施例中,固化粘合剂组合物具有至少5MPa的剪切强度。在一些实施例中,固化粘合剂组合物具有至少10MPa的剪切强度。在一些实施例中,固化粘合剂组合物具有至少20MPa的

剪切强度。在一些实施例中，固化粘合剂组合物具有至少2.5N/mm的剥离强度。在一些实施例中，固化粘合剂组合物具有至少5N/mm的剥离强度。在一些实施例中，固化粘合剂组合物在老化时具有不超过400%的粘度变化。在一些实施例中，固化粘合剂组合物在老化时具有不超过150%的粘度变化。

[0053] 本公开的环氧组合物、粘合剂组合物和经固化的粘合剂组合物可以用于制造各种制品。现参考图1，诸如制品10通常包括至少两层基材12和16，两者间设置粘合剂组合物的层14。粘合剂组合物的层14可以选自本公开的任何粘合剂组合物。在一些实施例中，可用于本公开制品中的粘合剂组合物是具有可热固化的环氧树脂和足以使环氧树脂(可热固化的环氧树脂)固化的量的潜伏性固化剂体系的可固化的单组分环氧组合物。在一些实施例中，可热固化的环氧树脂选自双酚A二缩水甘油醚、双酚F二缩水甘油醚、以及它们的组合中的至少一个。在一些实施例中，取代脲选自双取代脲。在一些实施例中，取代咪唑选自1-N取代咪唑、2-C取代咪唑、咪唑金属盐、以及它们的组合中的至少一个。

[0054] 在一些实施例中，可用于本公开制品中的粘合剂组合物包含作为可热固化的环氧树脂的双酚A二缩水甘油醚；作为取代脲的双取代脲；以及作为取代咪唑的1-N取代咪唑和2-C取代咪唑中的至少一个。在一些实施例中，粘合剂组合物还包含第三潜伏性加速剂，所述第三潜伏性加速剂选自取代脲、取代咪唑、以及它们的组合中的至少一个。在一些实施例中，粘合剂组合物还包含潜伏性硬化剂。在一些实施例中，潜伏性硬化剂是双氰胺。

[0055] 在一些实施例中，本公开的制品在根据以下标题为“剪切强度”的段落中描述的测试方法进行测试时具有至少5MPa的剪切强度。在一些实施例中，制品在根据以下标题为“剥离强度”的段落中描述的测试方法进行测试时具有至少2.5N/mm的剥离强度。在一些实施例中，制品在根据下文“粘合剂老化”描述的测试方法进行测试时具有粘度变化不超过400%的老化。在一些实施例中，制品在根据以下标题为“剪切强度”的段落中描述的测试方法进行测试时具有至少20MPa的剪切强度，在根据以下标题为“剥离强度”的段落中描述的测试方法进行测试时具有至少5N/mm的剥离强度，并且在根据下文“粘合剂老化”描述的测试方法进行测试时具有粘度变化不超过150%的老化。

[0056] 可用于本公开的基材可根据具体应用选自各种材料。可用于本公开的基材的材料包括但不限于金属、复合材料、塑料等。在本公开中可用作基材的金属包括但不限于铝和钢、如高强度钢、不锈钢、镀锌钢、表面处理过的金属。表面处理包括但不限于油漆、拉伸润滑油或冲压润滑剂、电涂层、粉末涂层、底漆、化学和物理表面处理等。在本公开中可用作基材的复合材料包括但不限于玻璃纤维增强复合材料、碳纤维增强复合材料。可用作本公开的基材的塑料包括但不限于尼龙、聚碳酸酯、聚酯、丙烯酸、丙烯腈丁二烯苯乙烯等。

[0057] 以下为本公开的各种实施例：

[0058] 实施例1.一种可固化的单组分环氧组合物，其包含：

[0059] a. 可热固化的环氧树脂；和

[0060] b. 足以使所述环氧树脂固化的量的潜伏性固化剂体系，所述潜伏性固化剂体系包含：

[0061] (i) 至少一种可混溶环氧树脂的第一固化剂，所述第一固化剂包含选自双氰胺及其衍生物中的潜伏性硬化剂，和

[0062] (ii) 两种或更多种潜伏性加速剂，所述潜伏性加速剂选自取代脲、取代咪唑、以及

它们的组合中的至少一个。

[0063] 实施例2.根据实施例1所述的组合物,其中所述两种或更多种潜伏性加速剂以基于所述组合物总重量计等于或小于1重量%的量存在。

[0064] 实施例3.根据前述实施例中任一项所述的组合物,其中所述可热固化的环氧树脂选自双酚A二缩水甘油醚、双酚F二缩水甘油醚、以及它们的组合中的至少一个。

[0065] 实施例4.根据前述实施例中任一项所述的组合物,其中所述取代脲选自双取代脲。

[0066] 实施例5.根据前述实施例中任一项所述的组合物,其中所述取代咪唑选自1-N取代咪唑、2-C取代咪唑、咪唑金属盐、以及它们的组合中的至少一个。

[0067] 实施例6.根据前述实施例中任一项所述的组合物,其中所述可热固化的环氧树脂是双酚A二缩水甘油醚;所述取代脲是双取代脲;并且所述取代咪唑选自1-N取代咪唑和2-C取代咪唑中的至少一个。

[0068] 实施例7.根据前述实施例中任一项所述的组合物,其还包含第三潜伏性加速剂,所述第三潜伏性加速剂选自取代脲、取代咪唑、以及它们的组合中的至少一个。

[0069] 实施例8.根据前述实施例中任一项所述的组合物,其还包含潜伏性硬化剂。

[0070] 实施例9.根据实施例8所述的组合物,其中所述潜伏性硬化剂是双氰胺。

[0071] 实施例10.一种粘合剂组合物,其包含前述实施例中任一项所述的可固化的单组分环氧组合物。

[0072] 实施例11.根据实施例10所述的粘合剂组合物,其中所述组合物可在130℃和200℃之间的温度下固化。

[0073] 实施例12.一种组合物,其包含经固化的根据实施例11所述的粘合剂组合物。

[0074] 实施例13.根据实施例12所述的组合物,其中所述组合物具有至少5MPa的剪切强度。

[0075] 实施例14.根据实施例12或13所述的组合物,其中所述组合物具有至少2.5N/mm的剥离强度。

[0076] 实施例15.根据实施例12、13或14中任一项所述的组合物,其中所述组合物在老化时具有不超过400%的粘度变化。

[0077] 实施例16.根据实施例12所述的组合物,其中所述组合物具有至少20MPa的剪切强度,至少5N/mm的剥离强度,以及在老化时不超过150%的粘度变化。

[0078] 实施例17.一种制品,其包括:

[0079] (a)两层基材;和

[0080] (b)设置在两层基材之间的粘合剂组合物层,其中所述粘合剂组合物包含可固化的单组分环氧组合物,所述可固化的单组分环氧组合物包含:

[0081] (i).可热固化的环氧树脂;和

[0082] (ii).足以使所述环氧树脂固化的量的潜伏性固化剂体系,所述潜伏性固化剂体系包含:

[0083] (A)至少一种可混溶环氧树脂的第一固化剂,所述第一固化剂包含选自双氰胺及其衍生物的潜伏性硬化剂,和

[0084] (B)两种或更多种潜伏性加速剂,所述潜伏性加速剂选自取代脲、取代咪唑、以及

它们的组合中的至少一个。

[0085] 实施例18.根据实施例17所述的制品,其中所述第一和第二基材独立地选自金属、复合材料、塑料、以及它们的组合。

[0086] 实施例19.根据实施例17和18所述的制品,其中所述制品具有至少5MPa的剪切强度。

[0087] 实施例20.根据实施例17、18或19中任一项所述的制品,其中所述制品具有至少2.5N/mm的剥离强度。

[0088] 实施例21.根据实施例17至20中任一项所述的制品,其中所述制品在老化时具有不超过400%的粘度变化。

[0089] 实施例22.根据实施例17所述的制品,其中所述制品具有至少20MPa的剪切强度,至少5N/mm的剥离强度,和在老化时不超过150%的粘度变化。

[0090] 本公开的示例性实施例已在上文中描述,并且进一步通过以下实例的方式在下文中进行说明,不应当以任何方式将这些实例理解为对本公开范围的强加限制。相反,应当清楚地理解,可以采取多种其他实施例、修改形式及其等同物,本领域的技术人员在阅读本文的说明之后,在不脱离本公开的实质和/或所附权利要求书的范围的前提下,这些其他实施例、修改形式及其等同物将显而易见。

[0091] 实例

[0092] 如下实例旨在说明在本公开范围内的示例性实施例。虽然阐述本公开的广义范围的数值范围和参数是近似值,但在具体实例中所列出的数值尽可能精确地记录。然而,任何数值都固有地包含一定的误差,在它们各自的试验测定中存在的标准偏差必然会引起这种误差。在最低程度上,并且不试图将等同原则的应用限制到权利要求书范围内的条件下,至少应该根据所记录的数值的有效数位和通过惯常的四舍五入法来解释每一个数值参数。

[0093] 除非另外指明,否则所有述及的量的单位为重量份。

[0094] 材料

名称	描述
[0095]	EPON 828 环氧树脂, 包括双酚 A 二缩水甘油醚, 可购自俄亥俄州哥伦布的迈图化工有限公司(Momentive Specialty Chemicals, Inc., Columbus, OH)
	KANE ACE B-564 核壳橡胶, 包括甲基丙烯酸甲酯、丁二烯和苯乙烯形成的共聚物, 购自日本大阪株式会社钟化(Kaneka Corporation, Osaka, Japan)
	CARDURA N10 稀释剂, 包括叔碳酸缩水甘油酯, 购自俄亥俄州哥伦布的迈图化工有限公司 (Momentive Specialty Chemicals, Inc., Columbus, OH)
	NYAD G 填料, 包括链状硅酸钙, 购自纽约州威尔斯伯勒的 NYCO 矿物公司 (NYCO Minerals Inc., Willsboro, NY)
	CAB-O-SIL TS-720 增稠剂, 包括表面处理过的热解法二氧化硅, 可购自马萨诸塞州波士顿的卡博特公司 (Cabot Corporation, Boston, MA)
	GL0191B4/180-250 玻璃珠, 购自密苏里州罗拉的默赛公司 (Mo-Sci Corporation, Rolla, MO), 用于控制试样的粘结层厚度
	AMICURE CG-1200G 固化剂, 包括微粉化双氰胺和硅石, 购自宾州阿伦敦的空气化工产品有限公司(Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA)
	脲 购自新泽西州菲利普斯堡的 J.T. 贝克化学公司 (J. T. Baker Chemical Company, Phillipsburg, NJ)
	IMICURE AMI-2 取代咪唑加速剂, 包括 2-甲基咪唑, 购自宾州阿伦敦的空气化工产品有限公司 (Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA)
	OMICURE U52 取代脲加速剂, 包括 4,4'亚甲基双(苯基二甲基脲), 购自新泽西州穆尔斯敦的 CVC 热固性特种材料公司(CVC Thermoset Specialties, Moorestown, NJ)
[0096]	OMICURE U35 取代脲加速剂, 包括脂环族二脲, 购自新泽西州穆尔斯敦的 CVC 热固性特种材料公司 (CVC Thermoset Specialties, Moorestown, NJ)
	ARADUR 3123 取代咪唑加速剂, 购自瑞士巴塞尔的亨斯迈高级材料公司 (Huntsman Advanced Materials GmbH, Basel, Switzerland)
	咪唑二铜 (CuIm_2) 根据美国专利 6506494 中所述的方法制成的咪唑金属盐
[0097]	CUREZOL 2-MAOK 取代咪唑加速剂, 包括二氨基-6[2'-甲基咪唑基(1')]-乙基-s-三嗪, 2,4-, 异氰脲酸酯, 购自宾州阿伦敦的空气化工产品有限公司 (Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA)
	CUREZOL 2-PHZ 7/10 取代咪唑加速剂, 包括 2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑, 购自宾州阿伦敦的空气化工产品有限公司 (Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA)
[0098]	<u>测试方法</u>
[0099]	<u>抗剥离性</u>
[0099]	按标准ASTM D1876-08所述, 把25毫米×150毫米×0.8毫米的钢片粘结到粘合强度测量试样上, 以此测出每种粘合制剂的抗剥离性。用来测量抗剥离性的钢片为热浸镀锌钢板(HDG G70U70)且购自ACT测试面板公司(ACT Test Panels LLC)。准备钢片时, 用丙酮擦洗, 让其风干五分钟。施用粘合剂珠, 把两层基材配在一起, 然后用一次性长尾夹将两层基材紧固到位。在固化时(见下文), 除去夹子, 用剃刀将过量的粘合剂从每个样品上刮下

来。将T剥离试样夹入拉伸试验机(Instron 5581型,配备有10,000lb负载传感器)的钳口,然后以每分钟50毫米的拉伸夹头速度将试样拉开,直至粘结失效。以每毫米宽度的牛顿数(N/mm)为单位报告结果。

[0100] 剪切强度

[0101] 按标准SAE J1523所述,把25毫米×100毫米×1.6毫米的钢片粘结到试样上,以此测出每种粘合制剂的搭接剪切强度。用来测量剪切强度的钢片为冷轧钢板(Q-Panels,RS-14)且商购自Q实验室公司(Q-Lab Corp.)。准备钢片时,用丙酮擦洗,让其风干五分钟。施用粘合剂珠,把两层基材配在一起,然后用一次性长尾夹将两层基材紧固到位。在固化时(见下文),除去夹子。将搭接剪切强度测量试样夹入拉伸试验机(Instron 5581型,配备有10,000lb负载传感器)的钳口,然后以每分钟12.5毫米的拉伸夹头速度将试样拉开,直至粘结失效。以兆帕(MPa)为单位报告结果。

[0102] 粘合剂固化

[0103] 将未固化的粘结基材置于设置到固化温度的LFD-1-42-3型强制通风烘箱中(迪斯派奇公司(Despatch))。将粘结基材在烘箱中保持共40分钟,然后移除并让其冷却至环境温度。

[0104] 差示扫描量热法

[0105] 用商购自TA仪器公司(TA Instruments Inc.)的Q2000 DSC仪器进行差示扫描量热(DSC)。典型的DSC实验涉及将6-20毫克的环氧制剂试样密封在T-zero铝制样品盘中,和以每分钟5°C的速率将该试样从25°C加热到250°C。将热流量与温度的图用于分析。主要放热曲线的起始温度(°C)是热固化开始的最低温度量度。以每分钟1°C的调制间隔对固化环氧制剂从25°C到300°C进行调制热扫描,从而测量出玻璃化转变温度(T_g)。所报告的 T_g 表示该转变的中间值。

[0106] 流变学测量

[0107] 使用购自安东帕有限公司(Anton Paar GmbH)的MCR 302流变仪进行流变学分析。使用25毫米的不锈钢板以1毫米的固定间隙进行测量。将粘合剂装载到板上,设定间隙,移除过量的材料。以0.5s⁻¹的速率进行60秒预剪切,然后在60秒的间隔内以3s⁻¹的速率进行测量。所报告的粘度是此间隔内的平均粘度。

[0108] 粘合剂老化

[0109] 将每种粘合剂的一部分放入塑料容器,然后放入可再密封的塑料袋中。将粘合剂在38°C的温度下储存7天,并且在静置时,如上所述测定每种制剂的初始粘度。然后将该粘合剂在38°C的温度下再储存18天并进行分析以确定老化时的粘度改变。报告老化材料相比初始材料的粘度变化的百分比,将其用于评估每种制剂的贮存稳定性。

[0110] 制备环氧制剂的一般步骤

[0111] 下表1所列环氧制剂的制备方法是:用实验室混合器(购自耐驰普勒密尔公司(Netzsch Premier Mill)的配备有高粘度搅拌叶片的2005型混合器)将环氧树脂、稀释剂、和核壳橡胶放在一加仑的金属容器中混合15分钟。将容器放在温度设置在100-130°C的烘箱中并加热约2小时。将容器从烘箱中移除,用实验室混合器搅拌混合物,直至获得基本均匀的分散体。然后加入填料、增稠剂和玻璃珠,搅拌混合物,直至获得均匀的分散体。Pbw表示重量份

[0112] 表1

	环氧制剂 (Pbw)	A
	EPON™ 828	56.4
	KANE ACE B-564	10
[0113]	CARDURA N10	8
	NYAD G	20
	CAB-O-SIL TS-720	2
	玻璃珠	0.1

[0114] 实例1-3和比较例C1-C5

[0115] 实例1-3的制备方法是：将如上所述的环氧制剂A与表2所示的不同量的固化剂和加速剂混合。通过DSC来分析试样，并测试试样在三个温度（如130℃、150℃和190℃）下固化时的抗剥离性和剪切强度。测量在38℃储存时的粘度变化，并将其用于评估实例1-3的贮存稳定性。比较例C1-C3示范了美国专利US 4670533所报告的固化剂体系。比较例C4以本文所研究的水平示范了美国专利US 4670533中所报告的固化剂体系。实例1-3示范了组合加速剂的使用且说明本发明。比较例C5是没有任何加速剂的对照制剂。实例1-3在所有固化条件下给出很好的搭接剪切强度。尽管实例1-3在190℃固化时给出与比较例不相上下的抗剥离性，但在130℃和150℃固化时给出比比较例更好的性能。此外，比较例1-3给出很好的老化性能，具体体现在，与比较例C1-C4相比，老化时粘度变化百分比（%）更小。

[0116] 表2

	实例							
	C1	C2	C3	C4	1	2	3	C5
<u>环氧制剂 (pbw)</u>								
	环氧制剂 A	96	96	96	94	94	94	94
	AMICURE CG-1200G	1.7	1.7	1.7	6	6	6	6
[0117]	脲	1.7	1.7	1.7	0.25			
	IMICURE AMI-2	0.4			0.25			
	OMICURE U52					0.25	0.25	
	OMICURE U35						0.25	
	ARADUR 3123		0.4					
	CuIm ₂						0.25	
	CUREZOL 2-MAOK				0.25			

	CUREZOL 2-PHZ 7/10								0.25
	<u>DSC</u>								
	起始温度 (°C)	116	126	160	150	136	153	151	191
	<u>抗剥离性 (N/mm)</u>								
	130°C 固化	3.0	3.0	0	0	6.7	7.7	7.7	0
	150°C 固化	4.6	5.6	0	4.7	7.4	9.5	7.4	0
[0118]	190°C 固化	6.1	6.1	5.3	8.1	6.1	6.8	7.2	4.6
	<u>剪切强度 (MPa)</u>								
	130°C 固化	2	0	0	0	26	26	32	0
	150°C 固化	3	6	0	9	35	36	37	0
	190°C 固化	17	18	12	32	35	34	33	32
	<u>老化</u>								
	<u>粘度变化 (%)</u>	378	531	77	711	11	17	27	0

[0119] 实例4-6和比较例C6-C13

[0120] 实例4-6的制备方法是：将如上所述的环氧制剂A与以下表3所示的不同量的固化剂和加速剂混合。两种取代咪唑加速剂的组合使用使得改善的低温固化时的机械性能和改善的贮存稳定性之间平衡。比较例C6-C13作为对照，特点是一种加速剂，其浓度与实例4-6中总体的加速剂浓度相同或与其中单独的加速剂浓度相同。在130°C和150°C固化时，实例4的剪切强度超过比较例C6-C9的剪切强度。实例4在130°C固化时的抗剥离性也超过比较例C6-C9的抗剥离性。虽然C6在每个温度下固化时给出可接受的性能，但这种材料在老化时形成凝胶。虽然C8在130°C固化时给出可接受的剪切强度，并且给出优良的贮存稳定性，但这种材料在130°C固化时并未提供可接受的抗剥离性。与实例4和比较例C6相比，实例5在130°C固化时给出最逊色的抗剥离性，但是，实例5在150°C和190°C固化时给出有所改善的抗剥离性。与实例4和比较例C6相比，实例5也给出有所改善的贮存稳定性。与比较例C10相比，实例5在130°C固化时给出很好的性能。实例6与比较例C12和C13具有相似的剪切强度和贮存稳定性，但与比较例C12和C13相比，实例6给出更好的抗剥离性。各种取代咪唑加速剂的组合使用提供了低温固化时良好的机械性能和可接受的贮存稳定性之间的所需平衡。

[0121] 表3

		4	C6	C7	C8	C9	实例 5	C10	C11	6	C12	C13
<u>环氧制剂 (pbw)</u>												
	环氧制剂 A	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94
	AMICURE CG-1200G	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	ARADUR 3123	0.25	0.5	0.25			0.25					
	CUREZOL 2-PHZ 7/10	0.25			0.5	0.25						
	CUREZOL 2-MAOK						0.25	0.5	0.25	0.25	0.25	0.25
	CuIm ₂									0.25	0.5	0.25
<u>DSC</u>												
[0122]	起始温度 (°C)	145	126	127	155	154	130	134	137	135	142	141
	抗剥离性 (N/mm)											
	130°C 固化	7.4	6.3	0	0	0	2.8	0	0	8.4	7.5	6.7
	150°C 固化	5.3	9.3		8.1		10.0	9.3		9.6	6.7	
	190°C 固化	5.3	6.5		5.3		8.4	6.5		7.4	4.9	
	剪切强度 (MPa)											
	130°C 固化	26	24	1	22	0	5	0	0	28	27	26
	150°C 固化	37	35		35		36	35		33	33	
	190°C 固化	34	37		35		34	32		32	33	
	老化											
	粘度变化 (%)	400	凝胶	0	5	-14	113	-1	-10	36	31	18

[0123] 实例1-3和比较例C8-C17

[0124] 实例1-3的制备方法是：将如上所述的环氧制剂A与以下表4所示的不同量的固化剂和加速剂混合。一种取代咪唑和一种取代脲加速剂的组合使用给出了改善的低温固化时的机械性能的平衡。与仅包含一种取代脲加速剂的比较例C14和C15相比，实例3给出很好的剪切强度和抗剥离性。虽然仅包含一种取代咪唑的比较例C12和C13给出与实例3大体不相上下的性能，但实例3在150和190°C固化时给出有所改善的抗剥离性，并且在130°C固化时给出有所改善的剪切强度。与比较例C16相比，实例1在150°C和190°C固化时给出有所改善的抗剥离性。与比较例C10和C11相比，实例1在130°C固化时也给出有所改善的剪切强度和抗剥离性。比较例C16和C17包含取代脲，而C10和C11包含取代咪唑。与比较例C8和C9相比，实例2在每个温度下固化时给出有所改善的抗剥离性，并且在130°C固化时给出有所改善的剪切强度。与比较例C16相比，实例2在150°C和190°C固化时也给出有所改善的抗剥离性。

[0125] 表4

	3	C14	C15	C12	C13	1	实例					2	C8	C9
							C16	C17	C10	C11				
<u>环氧制剂 (pbw)</u>														
环氧制剂 A	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	
AMICURE CG-1200G	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
取代脲加速剂														
OMICURE U35	0.25	0.5	0.25											
OMICURE U52							0.25	0.5	0.25				0.25	
取代咪唑加速剂														
CuIm ₂	0.25			0.5	0.25									
CUREZOL 2-MAOK						0.25			0.5	0.25				
[0126] CUREZOL 2-PHZ 7/10											0.25	0.5	0.25	
<u>DSC</u>														
起始温度 (°C)	151	146	147	142	141	136	136	137	134	137	153	155	154	
<u>抗剥离性 (N/mm)</u>														
130°C 固化	7.7	0	0	7.5	6.7	6.7	7.2	0	0	0	7.7	0	0	
150°C 固化	7.4	6.1		6.7		7.4	5.8		9.3		9.5	8.1		
190°C 固化	7.2	4.6		4.9		6.1	5.1		6.5		6.8	5.3		
<u>剪切强度 (MPa)</u>														
130°C 固化	32	8	0	27	26	26	31	1	0	0	26	22	0	
150°C 固化	37	33		33		35	34		35		36	35		
190°C 固化	33	29		33		35	35		32		34	35		
<u>老化</u>														
粘度变化 (%)	27	-5	0	31	18	11	11	-28	-1	-10	17	5	-14	

[0127] 实例7

[0128] 实例7的制备方法是：将如上所述的环氧制剂A与表5所示的固化剂和加速剂混合。一种取代咪唑和两种取代脲加速剂的组合使用给出了改善的低温固化时的机械性能的平衡。比较例C6-C7和C14-C17作为对照，特点是每种加速剂的浓度与实例7中总体的加速剂浓度相同或与总体加速剂浓度的一半相同。与比较例C14相比，实例7在150°C和190°C固化时给出有所改善的抗剥离性，并且在每个温度下固化时给出有所改善的剪切强度。与比较例C16相比，实例7在150°C固化时给出有所改善的抗剥离性。比较例C6在老化时形成凝胶，并且与实例7相比，其贮存稳定性差很多，并且在130°C固化时，其抗剥离和剪切性能也更差。比较例C15、C17和C7在130°C固化时并没有形成可接受的剪切强度或抗剥离性。

[0129] 表5

	实例						
	<u>7</u>	<u>C14</u>	<u>C15</u>	<u>C16</u>	<u>C17</u>	<u>C6</u>	<u>C7</u>
<u>环氧制剂 (pbw)</u>							
环氧制剂 A	94	94	94	94	94	94	94
AMICURE CG-1200G	6	6	6	6	6	6	6
OMICURE U35	0.17	0.5	0.25				
OMICURE U52	0.17			0.5	0.25		
ARADUR 3123	0.17					0.5	0.25
<u>DSC</u>							
[0130] 起始温度 (°C)	131	146	147	136	137	126	127
<u>抗剥离性 (N/mm)</u>							
130°C 固化	6.5	0	0	7.2	0	6.3	0
150°C 固化	8.1	6.1		5.8		9.3	
190°C 固化	5.1	4.6		5.1		6.5	
<u>剪切强度 (MPa)</u>							
130°C 固化	26	8	0	31	1	24	1
150°C 固化	36	33		34		35	
190°C 固化	34	29		35		37	
<u>老化</u>							
[0131] 粘度变化 (%)	91	-5	0	11	-28	凝胶	0

[0131] 实例8

[0132] 实例8的制备方法是:将如上所述的环氧制剂A与表6所示的固化剂和加速剂混合。两种取代咪唑和一种取代脲加速剂的组合使用给出了改善的低温固化时的机械性能的平衡。比较例C8-C11和C16-C17作为对照,特点是每种加速剂的浓度与实例8中总体的加速剂浓度相同或与总体加速剂浓度的一半相同。与比较例C16相比,实例8在150°C和190°C固化时给出有所改善的抗剥离性,并且与以相同总浓度包含每种单独加速剂的比较例C16、C8和C10相比,实例8也给出有所改善的贮存稳定性。与比较例C8、C9、C10和C11相比,实例8在130°C固化时给出有所改善的抗剥离性和剪切强度。与比较例C8和C9相比,实例8在150°C和190°C固化时也给出有所改善的抗剥离性。比较例C17、C9和C11在130°C固化时并没有形成可接受的剪切强度或抗剥离性。

[0133] 表6

	8	实例					
		C16	C17	C8	C9	C10	C11
<u>环氧制剂 (pbw)</u>							
环氧制剂 A	94	94	94	94	94	94	94
AMICURE CG-1200G	6	6	6	6	6	6	6
OMICURE U52	0.17	0.5	0.25				
CUREZOL 2-PHZ 7/10	0.17			0.5	0.25		
CUREZOL 2-MAOK	0.17					0.5	0.25
<u>DSC</u>							
[0134] 起始温度 (°C)	136	136	137	155	154	134	137
<u>抗剥离性 (N/mm)</u>							
130°C 固化	6.0	7.2	0	0	0	1.8	0
150°C 固化	9.8	5.8		8.1		9.3	
190°C 固化	6.8	5.1		5.3		6.5	
<u>剪切强度 (MPa)</u>							
130°C 固化	24	31	1	22	0	0	0
150°C 固化	35	34		35		35	
190°C 固化	34	35		35		32	
<u>老化</u>							
粘度变化 (%)	-10	11	-28	5	-14	-1	-10

[0135] 实例9

[0136] 实例9的制备方法是:将如上所述的环氧制剂A与表7所示的固化剂和加速剂混合。两种取代咪唑和一种取代脲加速剂的组合使用给出了改善的低温固化时的机械性能的平衡。比较例C6-C9和C16-C17作为对照,特点是每种加速剂的浓度与实例9中总体的加速剂浓度相同或与总体加速剂浓度的一半相同。与比较例C16相比,实例9在150°C固化时给出有所改善的剪切强度,并且在150°C和190°C固化时给出有所改善的抗剥离性。与比较例C6相比,实例9在130°C和190°C固化时给出有所改善的抗剥离性,并且在130°C和150°C固化时给出有所改善的剪切强度,还给出有所改善的贮存稳定性。与比较例C17、C7、C8和C9相比,实例9在130°C固化时也给出有所改善的性能。

[0137] 表7

	实例						
	<u>9</u>	<u>C16</u>	<u>C17</u>	<u>C6</u>	<u>C7</u>	<u>C8</u>	<u>C9</u>
<u>环氧制剂 (pbw)</u>							
环氧制剂 A	94	94	94	94	94	94	94
AMICURE CG-1200G	6	6	6	6	6	6	6
OMICURE U52	0.17	0.5	0.25				
ARADUR 3123	0.17			0.5	0.25		
CUREZOL 2-PHZ 7/10	0.17					0.5	0.25
<u>DSC</u>							
[0138] 起始温度 (°C)	146	136	137	126	127	155	154
<u>抗剥离性 (N/mm)</u>							
130°C 固化	7.2	7.2	0	6.3	0	0	0
150°C 固化	8.1	5.8		9.3		8.1	
190°C 固化	8.2	5.1		6.5		5.3	
<u>剪切强度 (MPa)</u>							
130°C 固化	29	31	1	24	1	22	0
150°C 固化	41	34		35		35	
190°C 固化	35	35		37		35	
<u>老化</u>							
粘度变化 (%)	138	11	-28	凝胶	0	5	-14

[0139] 虽然本说明书详细描述了某些示例性实施例,但应当理解,本领域的技术人员在理解上述内容时,可以易于设想这些实施例的更改形式、变型形式和等同形式。因此,应当理解,本公开不应不当地受限于以上给出的示例性实施例。此外,本文引用的所有出版物、公开的专利申请和公布的专利均以引用方式全文并入本文,犹如被特别地和单独地指出的各个出版物或专利都以引用方式并入一般。已对各个示例性实施例进行了描述。这些和其他实施例在以下列出的公开的实施例的范围内。

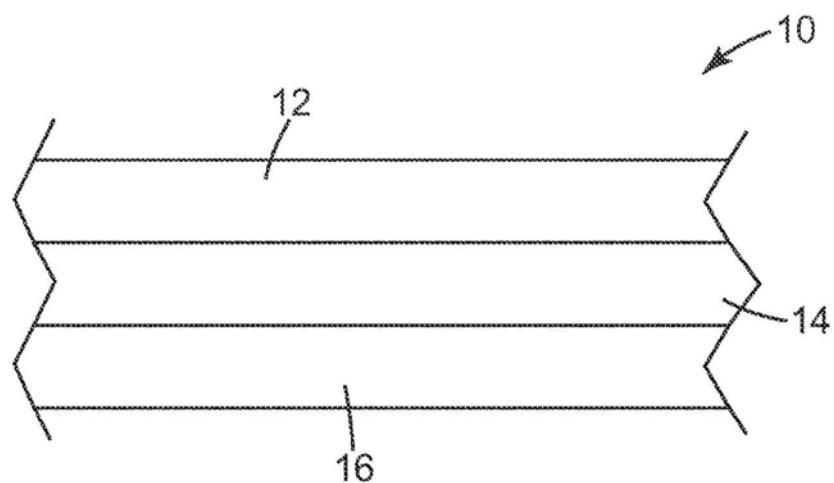


图1