



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102171303 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 05

(21) 申请号 200980138703. 8

B32B 7/12 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 09. 25

B32B 15/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

0817795. 8 2008. 09. 30 GB

(56) 对比文件

CN 1464889 A, 2003. 12. 31, 说明书第 17 页
第 17-18 行, 表 1.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2011. 03. 30

US 6066699 A, 2000. 05. 23, 说明书第 1 栏第
15-25 行、第 2 栏第 13-30 行.

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/US2009/058413 2009. 09. 25

US 2002/0115736 A1, 2002. 08. 22, 说明书第
[0008]-[0046] 段.

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02010/039614 EN 2010. 04. 08

审查员 李胤

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 德克·科洛沃特 马蒂亚斯·波浦

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 樊卫民

(51) Int. Cl.

C09J 163/00 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书18页

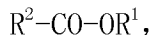
(54) 发明名称

快速固化的吸油性环氧基结构粘合剂

(57) 摘要

本发明描述了两部分粘合剂组合物。所述两部分粘合剂具有第一部分和第二部分,所述组合物包含在所述第一部分中的至少一种芳族环氧树脂;在所述第二部分中的至少一种胺固化剂;以及在所述第一部分和/或第二部分中的至少一者中的至少一种酯。所述酯对应于通式 $R^2-CO-OR^1$; 其中 R^1 为有机部分,其包含如下 (i) 或 (ii) 中的至少一者 (i) 至少一个环氧基团, (ii) 至少一个丙烯酰基基团,而 R^2 为支链烷基。所述结构粘合剂可用于在具有清洁表面的粘附体之间以及具有受含烃材料污染的表面的粘附体之间形成粘合接头,所述含烃材料例如油、加工助剂和润滑剂。

1. 一种具有第一部分和第二部分的两部分粘合剂组合物,所述组合物包含:
在所述第一部分中的至少一种芳族环氧树脂;
在所述第二部分中的至少一种胺固化剂;和
在所述第一部分和 / 或所述第二部分中的至少一者中的至少一种酯,其中所述酯对应于通式



其中

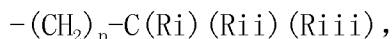
R^1 为有机部分,其包含如下 (i) 或 (ii) 中的至少一者

(i) 至少一个环氧基团,

(ii) 至少一个丙烯酰基基团;以及

R^2 为支链烷基。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中 R^2 由下式表示:



其中

Ri 表示 H 或具有 1 至 12 个碳原子的烷基,

Rii 表示具有 1 至 12 个碳原子的烷基,

Riii 为具有 1 至 12 个碳原子的烷基,并且

n 表示 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10。

3. 根据权利要求 2 所述的组合物,其中 Ri 表示甲基或乙基。

4. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中 R^2 包含少于 20 个碳原子。

5. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述芳族环氧树脂包含至少一个双酚缩水甘油醚基团。

6. 根据权利要求 1 所述的组合物,其还包含至少一种增韧剂。

7. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述芳族环氧树脂包含至少一个脂族碳-碳双键。

8. 根据权利要求 1 所述的组合物,其还包含非芳族不饱和环氧树脂。

9. 根据权利要求 8 所述的组合物,其中所述非芳族不饱和环氧树脂为聚丙烯酸酯环氧树脂。

10. 根据权利要求 1 所述的组合物,其还包含金属盐。

11. 一种固化组合物,其包含权利要求 1 所述的两部分粘合剂组合物的所述第一部分和所述第二部分的固化组合。

12. 一种制备复合制品的方法,所述方法包括:

将根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的两部分粘合剂组合物施加到表面;以及
固化所述两部分粘合剂组合物以形成复合制品。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述表面为包含含烃材料的金属表面。

快速固化的吸油性环氧基结构粘合剂

技术领域

[0001] 本发明涉及两部分环氧基粘合剂。本发明还涉及制备和使用该两部分环氧基粘合剂的方法。

背景技术

[0002] 结构粘合剂通常为热固性树脂组合物,可用于代替或增强常规的接合技术,如螺钉、螺栓、钉子、U形钉、铆钉和金属熔合工艺(如焊接、硬钎焊和软钎焊)。结构粘合剂可用于许多应用,包括一般用途的工业应用以及在汽车和航天工业中的高性能应用。要适于作为结构粘合剂,粘合剂应表现出高的机械强度、高耐冲击性和/或粘合强度,这种高的机械强度、高耐冲击性和/或粘合强度与机械紧固件所能实现的相当。

[0003] 粘附体表面(通常为金属表面、陶瓷表面、合金表面、玻璃表面等,特别是汽车部件或飞机构件)通常会受到含烃材料的污染,如果不进行处理,这些材料会导致粘合剂/粘附体的界面处发生不期望的脱开。污染物可包括铣削和腐蚀保护油、润滑油或润滑脂、指纹以及存在于制造工艺和仓库中的其他污物和污垢。

[0004] 将含烃材料从粘附体表面上除去会是困难的。诸如干擦和/或使用压缩空气的机械处理往往会在表面上留下含烃材料的薄层。液体清洁组合物可能是有效的,但从加工的角度来讲可能不太理想,因为清洁液体必须进行收集并回收或弃掉。此外,清洗步骤之后通常还需要干燥过程。因此,行业内仍需要这样的结构粘合剂,其可在清洁的表面上以及受含烃材料污染的表面上形成强效粘合剂粘合。

[0005] 已知环氧粘合剂可强力粘合到金属表面并用作结构粘合剂。通常,在其中将被粘合的基材立即暴露于热(热固化)的情形下使用这些粘合剂时,它们可提供足够的粘合。然而,在某些情形下,将被粘合的基材放在室温下一段时间,然后再在高温下固化。这样的一种情形存在于车辆装配工厂中。通过在若干位置处进行感应加热对用于将金属车辆面板固定在一起的粘合剂进行点固化,从而将面板固定就位,但是在对车辆开始上漆并完成烤漆循环以固化油漆和粘合剂之前,粘合剂的很大一部分仍留在环境温度下并未固化。车辆可在环境温度下放置从几分钟到数日的任何时间,这取决于何时完成烤漆循环。在这些情形下,粘合剂通常不会建立所期望的高剪切强度或者不会如所期望的那样快速地建立剪切强度。另外,这些情形下的破坏模式通常为密着破坏,其中粘合剂可从其中一个基材上干净地脱离,这表明粘附力不佳。通常希望结构粘合剂以内聚模式破坏,其中粘合剂分裂而粘合剂的一些部分仍保持粘附于每一个被粘合的基材。以内聚模式破坏的粘合称为“稳固的”(robust)。

[0006] 因此,需要找到一种粘合剂环氧组合物,其能够在油性金属表面上润湿,从而不仅能在清洁表面上而且还能在受污染的表面(尤其是油性或脂性表面)上形成稳固的结构粘合。有利地,粘合剂在室温下固化时会快速地建立强效的粘合剂粘合(通过搭接剪切来测量)。优选地,粘合剂组合物表现出内聚破坏模式。优选地,粘合剂能够在完全固化后形成结构粘合,即在基材之间形成强度与机械紧固相当的粘合。

发明内容

[0007] 下文提供一种具有第一部分和第二部分的两部分粘合剂组合物,所述组合物包含:

[0008] 在第一部分中的至少一种芳族环氧树脂;

[0009] 在第二部分中的至少一种胺固化剂;以及

[0010] 在第一部分和 / 或第二部分的至少一者中的至少一种酯,其中该酯对应于通式

[0011] $R^2-CO-OR^1$,

[0012] 其中

[0013] R^1 为有机部分,其包含如下 (i) 或 (ii) 中的至少一者

[0014] (i) 至少一个环氧基团,

[0015] (ii) 至少一个丙烯酰基基团;并且

[0016] R^2 为支链烷基。

[0017] 在另一方面,提供一种可通过合并和固化上述可固化组合物的两部分而获得的固化组合物。

[0018] 在又一方面,提供一种制备复合制品的方法,该方法包括将上述两部分粘合剂组合物施加到表面;以及固化该两部分粘合剂组合物以形成复合制品。

[0019] 在还另一方面,提供由上式表示的酯用于增加环氧粘合剂组合物在金属表面上的粘合强度的用途。

具体实施方式

[0020] 在详述本发明的任何实施例之前,应该理解,本发明的应用不限于下面的描述中给出的构造细节和部件布置方式。本发明能够具有其他实施例并能够以各种方式实施或执行。另外应该理解的是,本文中所用的用语和术语的目的是为了进行说明,不应被认为是限制性的。本文所用“包括”、“包含”、“含有”或“具有”及其变型形式意在涵盖列在其后的项目及其等同形式以及额外项目。使用“一种”意在涵盖“一种或多种”。本文所列举的任何数值范围包括从下限值到上限值内的所有值。例如,如果声称浓度范围为 1% 至 50%,则意指诸如 2% 至 40%、10% 至 30% 或 1.5% 至 3.9% 等的值均被明确枚举。这些只是具体预期的例子,而之间的数值的所有可能组合(包括所列举的最低值和最高值)都被认为是在本申请中明确述及的。

[0021] 本发明涉及两部分环氧基结构粘合剂,其可被施加到清洁基材以及受含烃材料污染的基材。该两部分环氧基结构粘合剂包含至少一种芳族环氧树脂、至少一种胺固化剂以及至少一种具有末端环氧或丙烯酸官能团的低分子量酯化合物。已经发现的是,将低分子量的酯添加到环氧粘合剂,可在受污染的基材上实现更强或相当的粘合强度(通过热固化(完全固化)后进行 T 剥离试验测量),而且还可加快粘合强度的建立(通过在室温下固化后进行搭接剪切试验测量)。这些化合物的最适比率可根据组合物的所需最终性质来调整并通过常规的优化实验来确定。

[0022] 要调整流变性和 / 或机械性能,粘合剂还可包含其他成分。可添加另外的环氧树脂和 / 或增韧剂来(例如)增加固化粘合剂的耐冲击性、粘合强度和 / 或韧性。可添加反

应性液体改性剂来赋予环氧树脂组合物柔韧性和 / 或增强增韧剂的效果。可添加填料 (特别是无机矿物纤维、有机纤维和 / 或具有非球面结构和 / 或小板结构的纤维) 来调整流变性、促进粘附、改善耐腐蚀性、控制流变性和 / 或减轻固化期间的收缩。可以添加反应性稀释剂以控制组合物的流动性。可添加表面活性剂以帮助在基材上进行驱油。可添加第二固化剂和 / 或催化剂以进一步加快组合物的固化。

[0023] 本文所提供的结构粘合剂可用于代替或增强常规的连接手段 (如焊接或机械紧固件) 以将部件粘合到一起。

[0024] 芳族环氧树脂

[0025] 本文所述的粘合剂组合物包含至少一种芳族环氧树脂。本文提及的芳族环氧树脂为在主链或侧链 (如果存在的话) 中含有至少一个芳族单元的环氧树脂。通常, 芳族环氧树脂包含至少一种芳族环氧化物, 如缩水甘油醚, 优选的是位于树脂主链或侧链 (如果存在的话) 的末端位置。可使用的芳族环氧树脂包括 (例如) 酚或 (酚和甲醛) 与环氧氯丙烷的反应产物、过酸环氧化物、缩水甘油酯、缩水甘油醚、环氧氯丙烷与氨基苯酚的反应产物、环氧氯丙烷与乙二醛四苯酚的反应产物等等。以上提及的酚包括多核酚 (即具有至少两个酚官能团的化合物)。多核酚的典型例子为双酚。

[0026] 合适的饱和环氧树脂包括芳族缩水甘油醚, 例如可通过使二元酚 (即, 带有另一个具有反应性质子的官能团如羟基的酚) 与过量的环氧氯丙烷反应而制备的那些芳族缩水甘油醚。可用的二元酚的例子包括间苯二酚、儿茶酚、氢醌和多核酚 (包括 p, p' -二羟基联苯、 p, p' -二羟基苯基砵、 p, p' -二羟基二苯甲酮、 $2, 2'$ -二羟基苯基砵、 p, p' -二羟基二苯甲酮、 $2, 2'$ -二羟基- $1, 1'$ -二萘基甲烷和二羟基二苯基甲烷的 $2, 2'$ 、 $2, 3'$ 、 $2, 4'$ 、 $3, 3'$ 、 $3, 4'$ 及 $4, 4'$ 异构体、二羟基二苯基二甲基甲烷、二羟基二苯基乙基甲基甲烷、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)。

[0027] 合适的市售芳族族环氧化物包括双酚 A 的二缩水甘油基醚 (例如, 以商品名 “EPON 828”、“EPON 872”、“EPON 1001”、“EPON 1310” 和 “EPONEX 1510” 得自 Hexion Specialty Chemicals Inc. (Houston, TX, USA); 得自 Dow Chemical Co. (Midland, MI, USA) 的 “DER-331”、“DER-332” 和 “DER-334”); 双酚 F 的二缩水甘油基醚 (例如, 以商品名 “EPICLON 830” 得自 Dainippon Ink and Chemicals, Inc. (日本东京))。其他基于双酚的环氧树脂可例如以商品名 “D. E. N.” (Dow Chemical Company, Midland, Michigan, 美国)、 “EPALLOY” (CVC Thermoset Specialities, Moorestown, NJ, 美国) 和 “EPILOX” (Leuna Harze GmbH, Leuna, 德国) 商购获得。

[0028] 芳族环氧树脂的主链可包含取代基。取代基可为任何不具有可与环氧乙烷环反应的亲核基团或亲电基团 (例如活性氢原子) 的基团。示例性的取代基包括卤素、酯基、醚、磺酸酯基、硅氧烷基、硝基、酰胺基、腈基和磷酸酯基。

[0029] 饱和环氧树脂的分子量 (重均分子量) 可在约 100 克 / 摩尔 (对于单体或低聚树脂) 至 50,000 克 / 摩尔或以上 (对于聚合树脂) 的范围内。合适的环氧树脂在室温 (即 25°C) 下通常为液体。然而, 也可以使用可溶性固体环氧树脂。

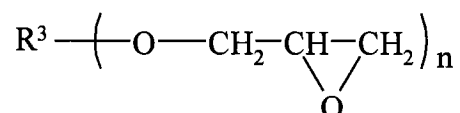
[0030] 不饱和环氧树脂

[0031] 本文所提供的组合物还可包含一种或多种不饱和环氧树脂。这些不饱和环氧树脂每个分子可含有一个或多个环氧官能团和一个或多个烯键式不饱和基团,例如但不限于不饱和端基。烯键式不饱和基团可源自可聚合的羧酸或其衍生物,如丙烯酸或其衍生物。优选地,不饱和的可固化环氧树脂为可固化环氧丙烯酸酯或聚丙烯酸酯。本文所用的术语“不饱和环氧树脂”是指脂族碳-碳双键(烯键式不饱和性)而不是芳族碳-碳双键。

[0032] 不饱和环氧树脂的合适环氧基团可为任何带有环氧乙烷的部分,其包括如通式(I)所示的缩水甘油氧基。式(I)代表典型的缩水甘油醚型不饱和环氧树脂,其中 R^3 表示包含一个或多个可固化烯键式不饱和部分的树脂主链, n 表示大于 1 的整数。

[0033] 式(I)

[0034]



[0035] 合适的树脂可为芳族或脂族的、环状或无环的、单官能或多官能的。树脂的主链可以是任何类型的,并且其上的取代基可以是任何不具有可与环氧基团反应的亲核基团或亲电基团(例如活性氢原子)的基团。示例性的取代基包括卤素、酯基、醚、磺酸酯基、硅氧烷基、硝基、酰胺基、腈基和磷酸酯基。

[0036] 此类树脂在室温下可为液态。然而,也可以使用可溶性固体环氧树脂。这些环氧树脂的环氧基团含量可为 4000 至 7000mmol/kg,或约 5,000 至约 6,000mmol/kg (ASTM D1652) 或约 5,600 至约 5,800mmol/kg。合适的树脂在 25℃ 下的粘度可为约 500 至约 3,000 或约 800 至约 1,200mPa·s (ASTM D445)。

[0037] 可固化不饱和环氧树脂是已知的,并可通过(例如)Roth 等人的美国专利 No. 6,747,101 和其中所引用的参考文献中公开的方法来制备。可固化不饱和环氧树脂还可例如以商品名“EPON EPOXY POLYACRYLATES”从 Hexion Speciality Chemicals Inc. (Houston, TX, USA) 商购获得。

[0038] 不饱和环氧树脂可为不同于芳族树脂的树脂,或者它可以为芳族树脂的一部分。在前者中,组合物包含至少两种不同的环氧树脂:芳族环氧树脂和不饱和环氧树脂。在后者中,组合物包含芳族树脂,该芳族树脂还包含上述不饱和基团。优选地,组合物包含作为芳族环氧树脂的第一环氧树脂以及作为不饱和环氧树脂的第二环氧树脂。

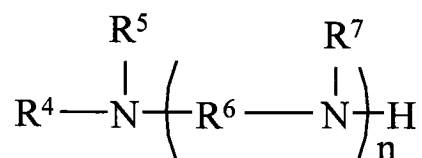
[0039] 在一些实施例中,本文所述的粘合剂组合物可包含约 20 重量%至约 90 重量%的环氧树脂。在其他实施例中,结构粘合剂可包含约 40 重量%至约 70 重量%的环氧树脂。在另外其他实施例中,粘合剂可包含约 50 重量%至约 70 重量%的环氧树脂。重量百分比是基于两部分结构粘合剂的总重量(即,如果为两部分粘合剂,则为部分 1 与部分 2 的组合重量)。

[0040] 固化剂

[0041] 本文所提供的粘合剂还包含至少一种或多种能够使可固化环氧树脂交联的固化剂。通常,这些试剂为伯胺或仲胺。胺可以为具有一个或多个氨基部分的脂族、脂环族、芳族或芳族结构。

[0042] 合适的胺固化剂包括那些具有以下通式(II)的胺:

[0043]



[0044] 其中 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地为氢或含有约 1 至 15 个碳原子的烃,其中烃包括聚醚;并且 n 值的范围为约 1 至 10。在一些实施例中,固化剂为伯胺。在相同的或其他实施例中, R^6 为聚醚烷基。

[0045] 示例性的胺固化剂包括乙二胺、二亚乙基二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、丙二胺、四亚乙基戊胺、六亚乙基七胺、己二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺、氨基乙哌嗪等。

[0046] 在一些实施例中,胺固化剂为具有一个或多个胺部分的聚醚胺,包括那些可衍自聚环氧丙烷或聚环氧乙烷的聚醚胺。市售的聚醚胺包括聚醚多胺(以商品名“JEFFAMINE”得自 Huntsman Corporation(The Woodlands, TX, 美国))和 4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺(TTD)(得自 BASF(Ludwigshafen, 德国))。

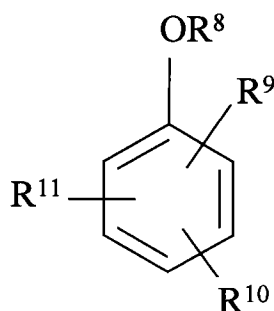
[0047] 在一些实施例中,本文提供的粘合剂可包含约 3 重量%至约 30 重量%的胺固化剂。在其他实施例中,粘合剂可包含约 5 重量%至约 15 重量%的胺固化剂。

[0048] 可通过常规实验调整环氧基部分与伯胺氢或仲胺氢的摩尔比,以实现最佳的性能。本发明的粘合剂中可固化环氧树脂上的环氧部分与胺固化剂上的胺氢的摩尔比可在约 0.5 : 1 至约 3 : 1 的范围内。在一些实施例中,该摩尔比为约 2 : 1。在其他实施例中,该摩尔比为约 1 : 1。

[0049] 第二固化剂

[0050] 在一些实施例中,本发明的粘合剂可任选地包含第二固化剂。根据本发明的第二固化剂包括咪唑、咪唑盐、咪唑啉或芳族叔胺,包括具有由式(III)所表示的结构的那些在内:

[0051]



[0052] 其中

[0053] R^8 为 H 或烷基(例如,甲基或乙基);

[0054] R^9 为 CHNR^5R^6 ;

[0055] R^{10} 和 R^{11} 可以彼此独立地存在或不存在,并且当存在时, R^{10} 和 R^{11} 为 $\text{CHNR}^{12}\text{R}^{13}$;并且

[0056] R^{12} 和 R^{13} 彼此独立地为烷基(例如, CH_3 或 CH_2CH_3);

[0057] 示例性的第二固化剂为三-2,4,6-(二甲氨基甲基)酚(以商品名“ANCAMINE K54”得自 Air Products Chemicals(Europe B.V.))。

[0058] 低分子量酯

[0059] 本文所提供的粘合剂组合物还包含一种或多种低分子量酯。已发现此类酯可促进粘合剂组合物与受含烃材料污染的粘附体表面之间的粘附。术语“含烃材料”是指多种可由加工、处理和储存粘附体而带来的表面污染物。含烃材料的例子包括矿物油、脂肪、干性润滑油、深拉油、腐蚀保护剂、润滑剂和蜡。然而，除含烃材料之外，表面还可含有其他污染剂。使用包含低分子量酯的粘合剂，可无需热固化步骤就获得足够的粘合强度。

[0060] 本发明的低分子量酯通常为液体化合物。它们对应于通式 (IV)



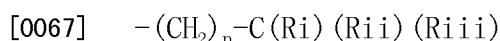
[0062] 其中

[0063] R^1 为有机部分，其包含如下 (i) 或 (ii) 中的至少一者 (i) 至少一个环氧基团，(ii) 至少一个丙烯酰基团；

[0064] R^2 为支链烷基。

[0065] R^1 可为脂族或芳族（优选为脂族）残基。残基具有至少一个环氧基团和 / 或至少一个丙烯酰基团。环氧基团包括上文针对环氧树脂所述的环氧基团。丙烯酰基团包括丙烯酸及其衍生物，特别是甲基丙烯酸及其衍生物。优选地，环氧基团或丙烯酰基团处于末端位置。烷基残基可为未取代的或被（例如）烷基、烷氧基或羟烷基残基所取代。优选地， R^1 包含少于 20 个、更优选少于 10 个碳原子。

[0066] R^2 为支链烷基残基，优选地由通式 (V) 表示：



[0068] 其中

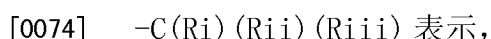
[0069] Ri 表示 H，或具有 1 至 12 个碳原子的直链、环状或支链烷基残基，优选地为甲基、乙基或丙基，并且更优选地为甲基；

[0070] Rii 表示具有 1 至 12 个碳原子的直链、环状或支链烷基残基；

[0071] Riii 表示具有 1 至 12 个碳原子的直链、环状或支链烷基残基，并且

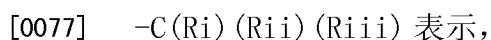
[0072] n 表示 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10，优选地为 1、2 或 3，更优选地为 1。

[0073] 优选地， R^2 包含少于 20 个碳原子，并且更优选地， R^2 包含少于 20 个碳原子且由通式



[0075] 其中 Ri 表示甲基或乙基。

[0076] 在一些实施例中， R^2 包含少于 20 个碳原子，并且更优选地， R^2 包含包含少于 20 个碳原子且由通式



[0078] 其中 Ri 为甲基或乙基，并且 R^1 为带有丙烯酸酯基团或环氧基团的烷基残基，其可为未取代的或被（例如）烷基、烷氧基或羟烷基残基所取代。优选地， R^1 包含少于 20 个、更优选少于 10 个碳原子。更优选地， R^1 为环氧基或丙烯酸酯封端的。

[0079] 低分子量酯可（例如）通过使丙烯酸或其衍生物（包括其低聚物）与叔链烷酸缩水甘油酯或仲链烷酸缩水甘油酯反应而制得。因此，合适的实施例包括丙烯酸或甲基丙烯酸与叔链烷酸缩水甘油酯或仲链烷酸缩水甘油酯的反应产物。叔链烷酸缩水甘油酯或仲链烷酸缩水甘油酯可包含 10 至 25 个碳原子，优选地包含 10 至 15 个碳原子。

[0080] 低分子量的酯还可通过使环氧氯丙烷或其衍生物（包括其低聚物）与叔羧酸或仲羧酸反应而制得。羧酸可包含 10 至 25 个碳原子，优选地包含 10 至 15 个碳原子。

[0081] 本文所提供的粘合剂可包含约 0.001 重量%至约 50 重量%的低分子量酯。在其他实施例中，粘合剂可包含约 0.01 重量%至约 25 重量%的驱油剂。在另外其他实施例中，粘合剂可包含约 2 重量%至约 10 重量%的低分子量酯。

[0082] 本文所提供的低分子量酯还可商购获得，例如以商品名“ACE”和“CARDURA E10P”得自 Hexion Speciality Chemicals (B.V., Hoogvliet, NL)。

[0083] “ACE”低分子量酯具有以下化学结构

[0084] $\text{H}_2\text{C} = \text{CCOOC}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{OCC}(\text{CH}_3)\text{R}_{14}\text{R}_{15}$,

[0085] 其中 R_{14} 和 R_{15} 为总共具有 7 个碳原子的烷基残基。CARDURA E10P 低分子量酯具有以下化学结构

[0086] $\text{O}_x\text{-CH}_2\text{-O-CO-C}(\text{CH}_3)\text{R}_{16}\text{R}_{17}$,

[0087] 其中 O_x 表示环氧乙烷残基（环氧乙烷），而 R_{16} 和 R_{17} 为总共具有 7 个碳原子的烷基残基。

[0088] 本文所提供的低分子量酯可用于改善环氧树脂对表面，特别是对受液体、固体或油性含烃材料污染或保护的金属表面的粘附力。作为另外一种选择或除此之外，本文所提供的低分子量酯还可用于增加基材（特别是金属基材，优选地为受液体、固体或油性含烃材料污染或保护的金属基材）上粘合强度的建立，该粘合强度例如可通过搭接剪切试验测得。

[0089] 增韧剂

[0090] 增韧剂为与上述环氧树脂不同的能够提高固化环氧树脂的韧性的聚合物。可通过固化组合物的剥离强度来测量韧性。典型的增韧剂包括核/壳聚合物、丁二烯-腈橡胶、丙烯酸聚合物和共聚物等，市售的增韧剂（包括可以例如商品名“DYNAMAR POLYETHERDIAMINE HC1101”得自 3M 公司 (St. Paul, MN, USA) 的增韧剂），以及羧基封端的丁二烯丙烯腈（例如得自 Emerald Chemical (Alfred, ME, 美国)）。

[0091] 在一些实施例中，本发明的粘合剂可包含约 5 重量%至约 55 重量%的增韧剂。在其他实施例中，粘合剂可包含约 5 重量%至约 30 重量%的增韧剂。在另外其他实施例中，粘合剂可包含约 5 重量%至约 15 重量%的增韧剂。

[0092] 合适的增韧剂包括核/壳聚合物。核/壳聚合物是指具有核/壳结构的聚合物。核-壳聚合物是通过提供一种聚合物（“核”），然后在其上枝接形成“壳”的聚合物来制备。

[0093] 核聚合物的玻璃化转变温度可低于 0℃。通常，所述核包含聚合物或由聚合物组成，所述聚合物选自丁二烯聚合物或共聚物、丙烯腈聚合物或共聚物、丙烯酸酯聚合物或共聚物以及它们的组合。聚合物或共聚物可以是交联的或非交联的。在一些实施例中，核聚合物是交联的。

[0094] 在核上枝接一种或多种聚合物，即“壳”。壳聚合物通常具有高玻璃化转变温度，即高于 26℃ 的玻璃化转变温度。玻璃化转变温度可通过动态机械热分析 (DMTA) 来测定。“壳”聚合物可选自苯乙烯聚合物或共聚物、甲基丙烯酸酯聚合物或共聚物、丙烯腈聚合物或共聚物或它们的组合。可以用环氧基团或酸基团对如此产生的“壳”进一步进行官能化。可以（例如）通过与甲基丙烯酸缩水甘油酯或丙烯酸的共聚反应来实现“壳”的官能化。特

别是,壳可包含乙酰乙酰氧基部分,在这种情况下,乙酰乙酰氧基官能化的聚合物的量可减少,或者其可完全用乙酰乙酰氧基官能化的核/壳聚合物来取代。

[0095] 合适的核/壳聚合物的壳可以包括聚丙烯酸酯聚合物或共聚物壳,例如聚甲基丙烯酸甲酯壳。聚丙烯酸酯壳(例如聚甲基丙烯酸甲酯壳)可以不是交联的。

[0096] 合适的核/壳聚合物的核可以包含丁二烯聚合物或共聚物、苯乙烯聚合物或共聚物或丁二烯-苯乙烯共聚物。构成核(如丁二烯-苯乙烯核)的聚合物或共聚物可以是交联的。

[0097] 在一些实施例中,根据本发明的核/壳聚合物的粒度可为约 10nm 至约 1,000nm。在其他实施例中,核/壳聚合物的粒度可以为约 150nm 至约 500nm。也可以使用核/聚合物的组合,例如具有双峰或多峰粒度分布的核/壳聚合物的混合物。

[0098] 合适的核/壳聚合物及其制备(例如)在 Henton 等人的美国专利 No. 4,778,851 中有描述。市售的核/壳聚合物可包括(例如)那些以商品“PARALOID EXL 2600”和“PARALOID EXL 2691”得自 Rohm & Haas Company (Philadelphia, PA, 美国)的核/壳聚合物和得自 Kaneka(比利时)的“KANE ACE MX120”。

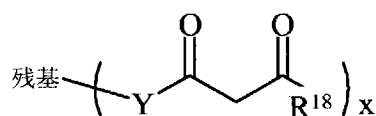
[0099] 反应性液体改性剂

[0100] 可任选地添加反应性液体改性剂,以赋予可固化环氧树脂柔韧性并增强所得粘合剂中增韧剂的效果。

[0101] 本发明的反应性液体改性剂可包括优选地在末端位置含有至少一个乙酰乙酰氧基的乙酰乙酰氧基官能化化合物。此类化合物包括带有一个或多个乙酰乙酰氧基的烃,如烷基、聚醚、多元醇、聚酯、多羟基聚酯、聚氧多元醇或它们的组合。

[0102] 乙酰乙酰氧基官能化化合物可以是聚合物。在一些实施例中,本发明的乙酰乙酰氧基官能化化合物的分子量可为约 100 克/摩尔至约 10,000 克/摩尔。在其他实施例中,乙酰乙酰氧基官能化化合物的分子量可以为约 200 克/摩尔至约 1,000 克/摩尔。在其他实施例中,乙酰乙酰氧基官能化化合物的分子量可以为约 150 克/摩尔至少于约 4,000 克/摩尔或少于约 3,000 克/摩尔。合适的化合物包括那些具有通式 (VI) 的化合物。

[0103]



[0104] 其中

[0105] R^{18} 表示 C1-C12 直链或支链或环状烷基,如甲基、乙基、丙基、丁基、仲丁基、叔丁基等;

[0106] X 为 1 至 10 的整数。在一些实施例中,X 为 1 至 4 的整数。如果反应性液体改性剂包含不同 X 的化合物的混合物,则每个残基(Res)的乙酰乙酰氧基的平均数可为 1 与 10 之间的非整数。例如,在一些实施例中,每个残基(Res)的乙酰乙酰氧基的平均数可在约 2 至 5 的范围内。这包括其中每个残基(Res)的乙酰乙酰氧基的平均数为约 3.5 的实施例;

[0107] Y 表示 O、S 或 NH。在一些实施例中,Y 为 O;并且

[0108] “Res”表示是选自以下的残基:多羟基烷基、多羟基芳基或多羟基烷芳基;多氧基烷基、多氧基芳基和多氧基烷芳基;多氧基多羟基烷基、多氧基多羟基芳基、多氧基多羟基烷芳基;聚醚多羟基烷基、聚醚多羟基芳基或聚醚多羟基烷芳基;或聚酯多羟基烷基、聚酯

多羟基芳基或聚酯多羟基烷芳基,其中当 X 为 1 时,Res 通过一个碳原子连接至 Y,并且其中当 X 不为 1 时,Res 通过与 X 相对应数目的碳原子连接至 Y。在一些实施例中,Res 表示聚醚多羟基烷基、聚醚多羟基芳基或聚醚多羟基烷芳基残基,或聚酯多羟基烷基、聚酯多羟基芳基或聚酯多羟基烷芳基残基。

[0109] 残基 (Res) 可 (例如) 包含 2 至 20 个或 2 至 10 个碳原子。残基可 (例如) 还包含 2 至 20 个或 2 至 10 个氧原子。残基可为直链或支链的。

[0110] 聚酯多羟基残基的例子包括可由多元羧酸或酸酐与化学计量过量的多元醇的缩合反应获得的或者可由多元酸、一元酸的混合物与多元醇的缩合反应获得的聚酯多羟基残基。多元羧酸、一元羧酸或酸酐的例子包括那些具有 2 至 18 个碳原子的多元羧酸、一元羧酸或酸酐。在一些实施例中,多元羧酸、一元羧酸或酸酐具有 2 至 10 个碳原子。

[0111] 多元羧酸或酸酐的例子包括己二酸、戊二酸、丁二酸、丙二酸、庚二酸、癸二酸、辛二酸、壬二酸、环己烷二羧酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、氢化邻苯二甲酸 (例如四氢化或六氢化邻苯二甲酸) 和对应的酐以及它们的组合。

[0112] 一元羧酸的例子包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸等,以及它们的组合。

[0113] 多元醇包括那些具有 2 至 18 个碳原子的多元醇。在一些实施例中,多元醇包括那些具有 2 至 10 个碳原子的多元醇。多元醇的例子包括乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、季戊四醇、丙三醇等,包括它们的聚合物在内。

[0114] 聚醚多元醇残基的例子包括那些衍自聚环氧烷的残基。通常,聚环氧烷含有约 2 至约 8 个碳原子的亚烷基。在一些实施例中,聚环氧烷含有约 2 至约 4 个碳原子的亚烷基。亚烷基基团可以为直链的或支链的。聚醚多元醇残基的例子包括聚环氧乙烷多元醇残基、聚环氧丙烷多元醇残基、聚环氧丁烷多元醇残基等。

[0115] 可以通过用乙酰乙酸烷基酯、双烯酮或其他乙酰乙酰化合物 (例如 EP 0 847 420 B1 中所述的) 对多羟基化合物进行乙酰乙酰化来制备乙酰乙酰氧基官能化的低聚物。

[0116] 其他多羟基化合物可以是丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯与一种或多种含羟基的不饱和单体的共聚物。多羟基聚合物的另外例子包括:丁二烯与丙烯腈的羟基封端共聚物、羟基封端的有机聚硅氧烷、聚四氢呋喃多元醇、聚碳酸酯多元醇或基于己内酯的多元醇。

[0117] 乙酰乙酰氧基官能化聚合物可商购获得,例如以商品名“K-FLEX XM-B301”和“K-FLEX 7301”得自 King Industries (Norwalk, CT, 美国)。在一些实施例中,反应性液体改性剂包含三 - 乙酰乙酸官能酯。

[0118] 本发明的反应性液体改性剂还可以包含草酰胺。合适的草酰胺基改性剂可包括草酰氨基酯封端的聚环氧丙烷。

[0119] 本发明的粘合剂可包含约 5 重量%至约 15 重量%的反应性液体改性剂。在其他实施例中,结构粘合剂可包含约 6 重量%至约 12 重量%的反应性液体改性剂。在另外其他实施例中,结构粘合剂可包含约 6 重量%至约 10 重量%的反应性液体改性剂。

[0120] 催化剂

[0121] 在一些实施例中,本发明的结构粘合剂可包含一种或多种催化剂。催化剂通常为金属盐。在本发明组合物中可行的合适催化剂包括 I 族金属 (例如锂)、II 族金属 (例如钙和镁) 或镧系元素盐 (例如镧),其中阴离子选自硝酸根、碘离子、硫氰酸根、三氟甲磺酸

根、烷氧基、高氯酸根和磺酸根。示例性的金属盐包括硝酸镧、三氟甲磺酸镧、碘化锂、硝酸锂、硝酸钙及其对应的水合物。

[0122] 通常,采用催化量的盐。在一些实施例中,结构粘合剂可包含约 0.05 重量%至小于 3.0 重量%的金属盐。

[0123] 表面活性剂

[0124] 可任选地将表面活性剂添加到粘合剂以帮助在基材上进行驱油。可使用任何可溶于粘合剂配方中的表面活性剂,包括离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂和两性离子表面活性剂。示例性的表面活性剂包括三丙二醇单甲醚和聚乙烯山梨醇。

[0125] 反应性稀释剂

[0126] 可以任选地添加反应性稀释剂以控制粘合剂组合物的流动性。合适的稀释剂可具有至少一个反应性末端部分,并且优选地具有饱和或不饱和的环状主链。反应性末端部分包括缩水甘油醚。合适的稀释剂的例子包括间苯二酚的二缩水甘油醚、环己烷二甲醇的二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷的三缩水甘油醚。市售的反应性稀释剂包括那些以商品名“REACTIVE DILUENT 107”得自 Hexion Specialty Chemical (Houston, TX, 美国) 和以商品名“EPODIL 757”得自 Air Products and Chemical Inc. (Allentown, PA) 的反应性稀释剂。

[0127] 在一些实施例中,结构粘合剂可包含约 0.001 重量%至 25 重量%的反应性稀释剂。

[0128] 填料

[0129] 可任选地将填料添加到结构粘合剂,以(例如)促进粘附、改善耐腐蚀性、控制粘合剂的流变性和/或减轻固化期间的收缩。填料可包括硅胶、硅酸钙、磷酸钙、钼酸钙、热解法二氧化硅、无定形二氧化硅、无定形熔融二氧化硅、粘土(如膨润土)、有机粘土、铝的三水合物、中空玻璃微球;中空聚合物微球和碳酸钙。市售填料包括那些以下列商品名获得的填料:“SHIELDDEX AC5”(无定形二氧化硅、氢氧化钙混合物),得自 W. R. Grace (Columbia, MD, 美国);“CAB-O-SIL TS 720”(用聚二甲基硅氧烷聚合物处理过的疏水性热解法二氧化硅),得自 Cabot GmbH (Hanau, 德国);AEROSIL VP-R-2935(疏水性二氧化硅),得自 Degussa (Düsseldorf, 德国);“MICRO-BILLES DE VERRE 180/300”(无定形二氧化硅),得自 CVP S. A., 法国;“GLASS BUBBLES K37”(无定形二氧化硅),得自 3M 公司 (St. Paul, MN, 美国);“MINSIL SF 20”无定形二氧化硅,得自 Minco Inc. (Midway, TN, 美国);和 APYRAL 24ES2(环氧硅烷官能化(2 重量%)铝的三水合物),得自 Nabaltec GmbH (Schwandorf, 德国)。在一个优选的实施例中,采用这些市售填料的组合。

[0130] 填料还可包括无机矿物纤维、有机纤维和具有非球面结构和/或小板结构的纤维。

[0131] 无机矿物纤维是主要由岩石、粘土、矿渣或玻璃制成的纤维状无机物质。矿物纤维可包括玻璃纤维(玻璃棉和玻璃丝)、矿物棉(岩棉和矿渣棉)和耐火陶瓷纤维。尤其合适的矿物纤维可具有平均不到 10 μm 的纤维直径。在一些实施例中,矿物纤维可包含约 37 重量%至约 42 重量%的 SiO_2 、约 18 重量%至约 23 重量%的 Al_2O_3 、约 34 重量%至约 39 重量%的 $\text{CaO}+\text{MgO}$ 、0 重量%至约 1 重量%的 FeO 以及约 3 重量%的 $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ 。市售的纤维包括(例如)那些以商品名“COATFORCE CF50”和“COATFORCE CF10”得自 Lapinus Fibres

BV(Roermond, 荷兰) 的纤维。其他纤维包括硅灰石(可得自 Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI, 美国))。

[0132] 有机纤维可包括高密度聚乙烯纤维, 如那些以商品名“SYLOTHIX 52”、“SYLOTHIX 53”和“ARBOTHIX PE100”得自 EP Minerals(Reno, NV, 美国) 的高密度聚乙烯纤维。

[0133] 具有非球面结构和 / 或小板结构的填料可包括那些以商品名“HUBER 70C”和“HUBER 2000C”得自 KaMin, LLC(Macon, GA, 美国) 的填料、海泡石、膨润土和硅藻土。

[0134] 本发明的结构粘合剂可包含约 0.001 重量%至约 50 重量%或约 2 重量%至约 40 重量%的填料。这包括其中结构粘合剂中的填料的量在约 2 重量%至约 30 重量%、更具体地讲约 2 重量%至约 10 重量%的范围内的实施例。

[0135] 在一些实施例中, 本发明的结构粘合剂包含无机矿物纤维、有机纤维、具有非球面结构和 / 或小板结构的填料以及它们的组合中的至少一者。在其他实施例中, 结构粘合剂包含无机矿物纤维。在另外其他实施例中, 结构粘合剂包含有机纤维。

[0136] 颜料

[0137] 颜料可包括无机或有机颜料, 包括氧化铁、砖灰、炭黑、二氧化钛等在内。

[0138] 结构粘合剂组合物

[0139] 根据本发明的两部分组合物包含部分 1 和与其分离的部分 2。部分 1 包含可固化环氧树脂(不饱和环氧树脂以及(如果存在的话)饱和环氧树脂), 而部分 2 包含胺固化剂。除部分 1 中包含可固化环氧树脂外, 部分 2 也可包含可固化环氧树脂(饱和环氧树脂和 / 或不饱和环氧树脂)。当使用时, 通常将反应性液体改性剂添加到部分 1。就任何其他成分(例如, 增韧剂、驱油剂、第二固化剂、填料、反应性稀释剂、金属盐、表面活性剂、颜料等)而言, 优选地将具有环氧反应性基团的化合物添加到部分 2, 优选地将具有胺反应性基团的化合物添加到部分 1, 并且可将不与环氧反应性基团或胺反应性基团反应的化合物添加到部分 1、部分 2 或这两部分的组合。或者, 也可以设想将这些成分中的一种或多种作为单独的部分。

[0140] 在一些实施例中, 部分 1 包含可固化环氧树脂、增韧剂和驱油剂, 而部分 2 包含胺固化剂和第二固化剂。在其他实施例中, 将填料添加到部分 1 和 / 或部分 2, 其中填料包含无机矿物纤维、有机纤维、具有非球面结构和 / 或小板结构的纤维以及它们的组合中的至少一者。

[0141] 通过将部分 1 和部分 2 混合在一起制备两部分结构粘合剂。部分 1 和部分 2 的量将取决于结构粘合剂中所需的环氧基与胺氢的摩尔比。本发明的结构粘合剂中可固化环氧树脂上的环氧基部分与胺固化剂上的胺氢的摩尔比在约 0.5 : 1 至约 3 : 1 的范围内。在一些实施例中, 该摩尔比为约 2 : 1。在其他实施例中, 该摩尔比为约 1 : 1。优选地在临用前将各自数量的部分 1 和部分 2 混合到一起。

[0142] 粘合强度

[0143] 对于两部分环氧基粘合剂而言理想的是, 在固化后对一个或多个基材建立起强效稳固的粘合。当进行搭接剪切试验时, 如果粘合是在高剪切值下内聚性地裂开, 并且当进行 T 剥离试验时, 如果粘合是在高 T 剥离值下内聚性地裂开, 则认为粘合是稳固的。粘合可以有三种不同的裂开模式:(1) 粘合剂以内聚破坏的模式分裂开来, 留下部分粘合剂粘着于两个金属表面;(2) 粘合剂以密着破坏的模式脱离两金属表面;或(3) 密着破坏与内聚破坏

的组合。在搭接剪切试验和 / 或 T 剥离试验过程中,本发明的粘合剂可表现出密着破坏与内聚破坏的组合,更优选的是内聚破坏。可以对清洁的基材或涂油的基材施加粘合剂。

[0144] 固化

[0145] 本发明的结构粘合剂为可室温固化的和 / 或可热固化的。在一些实施例中,粘合剂可在室温下固化至少 3 小时。这包括其中粘合剂在室温下固化至少 24 小时的实施例。这还包括其中粘合剂在室温下固化至少 72 小时的实施例。

[0146] 在其他实施例中,让粘合剂在室温下固化,然后进行后固化。这包括其中将粘合剂在室温下固化约 18 小时,然后在约 180℃ 下后固化约 30 分钟的实施例。

[0147] 在另外的实施例中,粘合剂可在短暂的热固化后达到合乎需要的内聚强度。由于在相同条件下将组合物进行更长时间的固化时内聚强度仍可增加,因此这种固化在本文中称为部分固化(例如,达到生坯强度)。原则上,可通过任何类型的加热来进行部分固化。优选地,可使用有效量的上述成分来制备组合物,所述有效量使得组合物在清洁或涂油钢基材上于 180℃ 下固化 30 分钟后,通过 T 剥离试验测得达到至少 90N/25mm 的粘合强度。还可使用有效量的上述成分来制备组合物,所述有效量使得组合物于室温(25℃)下固化 3 小时后,通过搭接剪切试验测得达到至少 0.8MPa 的粘合强度。

[0148] 在一些实施例中,可采用感应固化(例如,点式感应固化或环式感应固化)来进行部分固化。感应固化是非接触式加热方法,通过将感应线圈靠近导电材料放置,使交流电通过该感应线圈,从而利用电力在该材料中产热。工作线圈中的交流电建立起电磁场,该电磁场在工件中产生循环电流。工件中的这个循环电流抵抗材料的电阻而流动,从而产生热量。感应固化设备可商购获得,例如得自 IFF-GmbH(Ismaning, 德国)的 EWS。

[0149] 在又一个实施例中,本发明的粘合剂可经历感应固化,然后是室温固化以及后固化。

[0150] 粘合剂组合物的用途

[0151] 本发明的粘合剂组合物可用于补充或者完全替代焊接或机械紧固件,做法是在待连接的两个部件之间施加粘合剂组合物并固化所述粘合剂而形成粘合接头。可以向其上施加本发明的粘合剂的合适基材包括金属(例如,钢、铁、铜、铝等,包括它们的合金)、碳纤维、玻璃纤维、玻璃、陶瓷、环氧纤维复合材料、木材以及它们的混合物。在一些实施例中,基材中的至少一个为金属。在其他实施例中,两个基材均为金属。

[0152] 在施加结构粘合剂之前可对基材的表面进行清洁处理。然而,本发明的结构粘合剂还可用于其中将粘合剂施加到在表面上具有含烃材料的基材的应用。具体地讲,结构粘合剂可施加到受含烃油或蜡(如铣削油、切削液、拉伸油等)污染的钢表面。

[0153] 在粘合剂粘结的区域,可将粘合剂作为液体、糊料和可在加热时液化的半固体或固体施加,或可将粘合剂作为喷雾来施加。可以将粘合剂作为连续的珠滴按中间点、长条、对角线或者任何其他将适于形成有效粘合的几何形式进行施加。在一些实施例中,粘合剂组合物为液体或糊料形式。

[0154] 可通过焊接或机械紧固来增加粘合剂布置选项。焊接可采取点焊、连续缝焊或任何其他可与粘合剂组合物配合以形成机械上牢固的接头的焊接技术。

[0155] 根据本发明的组合物可以用作结构粘合剂。具体地讲,它们可以作为结构粘合剂用于装配交通工具,如装配船舶、飞机或机动车(如汽车、摩托车或自行车)。具体地讲,所

述粘合剂组合物可以用作折边法兰粘合剂。所述粘合剂还可用于主体框架结构。所述组合物还可以用作建筑中的结构粘合剂或用作家用器具和工业器具中的结构粘合剂。

[0156] 这些组合物可用于促进在受液体、固体或油性含烃材料污染或保护的金属表面上的粘附。

[0157] 在一些实施例中,本发明提供一种制备复合制品的方法,该方法包括将本发明的两部分粘合剂施加到表面;以及固化与该表面接触的两部分粘合剂组合物以形成复合制品。

[0158] 在其他实施例中,本发明提供在构件之间形成粘合接头的方法,该方法包括:将本发明的两部分粘合剂施加到两个或更多个构件中至少一个的表面,将构件接合以使得两部分粘合剂夹在两个或更多个构件之间,并且使两部分粘合剂固化以在两个或更多个构件之间形成粘合接头。

[0159] 所述组合物可以用作金属-金属粘合剂、金属-碳纤维粘合剂、碳纤维-碳纤维粘合剂、金属-玻璃粘合剂和碳纤维-玻璃粘合剂。

[0160] 以下实例提供了两部分环氧基结构粘合剂的示例性实施例。给出的以下实例旨在说明该结构粘合剂及其施用方法,以及帮助本领域的普通技术人员制备和使用该结构粘合剂。所述实例无意于以任何方式另外限制本发明的范围。

[0161] 实例

[0162] 所采用的材料

[0163] 低分子量酯 1:羟基丙烯酸酯单体(以商品名“ACE”购自 Hexion Specialty Chemicals B.V. (Hoogvliet Rt., 荷兰),其为 2-丙烯酸与叔癸酸缩水甘油酯的反应产物。

[0164] 低分子量酯 2:versatic acid(一种有支链的烷烃羧酸)的缩水甘油酯(以商品名“CARDURA E10P”购自 Hexion Specialty Chemicals B.V. (Hoogvliet Rt., 荷兰))。

[0165] 工业级三-2,4,6-二甲氨基甲基-酚催化性叔胺添加剂(以商品名“ANCAMINE K54”购自 Air Products and Chemicals Inc. (Allentown, PA, 美国))。

[0166] 填料(以商品名“APYRAL 24”购自 Nabaltec AG (Schwandorf, 德国))。

[0167] 正丁基缩水甘油醚(购自 Alfa Aesar (Ward Hill, MA, 美国))。

[0168] 基于 1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚的反应性稀释剂(以商品名“EPODIL 757”购自 Air Products and Chemicals Inc. (Allentown, PA, 美国))。

[0169] 环氧当量大约为 187.5 的双酚 A 的二缩水甘油醚(以商品名“EPON 828”购自 Hexion Specialty Chemicals (Houston, TX, 美国))。

[0170] 聚丙烯酸酯环氧树脂(以商品名“EPON 8111”购自 Hexion Specialty Chemicals (Houston, TX, 美国))。

[0171] 2-乙基己基缩水甘油醚(购自 Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Munich, 德国))。

[0172] 玻璃泡(以商品名“GLASS BUBBLES K37”购自 3M 公司 (St. Paul, MN, 美国))。

[0173] 甲基丙烯酸缩水甘油酯(购自 Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Munich, 德国))。

[0174] 辛基/癸基缩水甘油醚(购自 Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Munich, 德国))。

[0175] 具有核/壳结构的甲基丙烯酸酯/丁二烯/苯乙烯聚合物(核:由聚丁二烯-聚苯乙烯共聚物组成的交联橡胶;壳:聚甲基丙烯酸酯),粒度为约 250nm(以商品名“PARALOID EXL 2600”购自 Rohm and Haas Company (Philadelphia, PA, 美国))。

[0176] 叔丁基缩水甘油醚 (购自 TCI America (Portland, OR, 美国))。

[0177] 4,7,10-三氧杂-1,13-十三烷二胺 (以商品名“TTD”购自 BASF (Ludwigshafen, 德国))。

[0178] 粘合剂组合物的制备

[0179] A 部分的制备:采用下表中所示的成分和量来制备 A 部分。将胺固化剂 (TTD) 加热到 80℃。小批料添加芳族环氧树脂 (“EPON 828”),使得温度不升至 100℃ 以上。添加第二固化剂 (“ANCAMINE K54”) 并将混合物再搅拌 5 分钟。用分散盘分散催化剂 (硝酸钙) 并将混合物搅拌 6 小时。将剩余的材料在 23℃ 下添加,同时用高速搅拌器 (以商品名“DAC 150 FVZ SPEEDMIXER”购自 Hausschild Engineering (德国)) 以 3000rpm 搅拌 1 分钟。

[0180] B 部分的制备:采用下表中所示的成分和量来制备 B 部分。将环氧树脂 (“EPON 828”) 和增韧剂 (“PARALOID EXL 2600”) 在高速搅拌器 (“DAC 150 FVZ SPEEDMIXER”) 中以 3000rpm 搅拌混合 1 分钟。将混合物加热至 80℃,然后再混合一分钟。重复该程序,直至增韧剂完全溶解 (目视检测)。然后将混合物冷却至室温。随后添加剩余的成分,并在每次添加后用高速搅拌器 (“DAC 150 FVZ SPEEDMIXER”) 在 23℃ 下以 3000rpm 搅拌 1 分钟,从而进行匀化。

[0181] 粘合剂组合物的制备:将 A 部分和 B 部分用高速搅拌器 (“DAC 150 FVZ SPEEDMIXER”) 以 3000rpm 混合 30 秒。

[0182] 测试板的制备

[0183] 经清洁的钢板。将热浸镀锌钢板 (150×25×0.67mm, 购自 Sté Etalon, Ozoir-la-Farriere, 法国) 用庚烷擦拭,然后风干。将板的接地侧用于所有测试。

[0184] 涂油钢板。通过将足够体积的油施加到上述清洁后的钢板以使待涂敷的区域具有 3g/m² 的涂层,来制备涂油钢板,其中采用获自适当的油的材料安全数据表 (MSDS) 的密度数据。通过干净的腈手套用指尖将油均匀地涂抹到基材的表面上。使用前,将经处理的表面在室温下保存 24 小时 (停留时间)。

[0185] 搭接剪切强度测量根据 DIN EN 1465,采用拉伸试验机以 10mm/min 的夹头速度测定搭接剪切强度。测试结果以三次测量的平均值来报告 (单位:MPa)。设备:拉伸试验机 (以商品名“ZWICK/ROELL Z050”购自 Zwick GmbH & Co. (KG, Ulm, 德国))。基材:100×25×0.67mm 的钢带 (如上所述)。

[0186] 测试组件的制备:用刮刀将粘合剂施加在测试基材的一端上,然后将经处理过的条带的末端与未经处理的条带的末端搭接。将这两个末端互相压贴以形成 10 毫米的搭接。然后用刮刀移除多余的粘合剂。用长尾夹在粘合剂端夹住搭接的条带。将夹住的组件在环境条件下保存三天,然后进行搭接剪切试验。

[0187] T 剥离强度测量根据 DIN EN 1464,采用拉伸试验机 (“ZWICK/ROELL Z050”) 以 100mm/min 的夹头速度测定 T 剥离强度。测试结果以三次测量的平均值来报告 (单位:N/25mm)。

[0188] 将 150×25×0.67mm 的钢带 (如上所述) 用聚四氟乙烯条带 (以商品名“PTFE TAPE” (5490) 购自 3M 公司 (St. Paul, MN)) 遮盖,留出 100mm×25mm 的空白区域,以避免在条带组装期间粘合剂在扩展区域上流动。这保证了限定的粘合线,从而可在测量期间产生界限清楚的断裂。用刮刀将测试粘合剂施加到一条基材的空白区域上,然后用第二条测试

基材覆盖施加了粘合剂的区域。将这两个条带互相压贴并用刮刀移除残余的粘合剂。用长尾夹在粘合线长度上夹住组件的两侧。将夹住的组件在环境条件下保存 24 小时,接着在烘箱中于 180℃ 下固化 30 分钟,然后进行 T 剥离试验。

[0189] 结果 (1.) 添加驱油化合物对环氧粘合剂的粘合强度的影响

[0190] 表 1a):两部分粘合剂中 B 部分的组成 (占 A+B 的重量%)。

[0191]

B 部分	参考例 1	实例 1	实例 2	实例 3
EPON 828	38.0	33.4	24.5	29.3
EPON 8111	0	0	12.1	5.9
EPODIL 757	9.2	7.4	1.6	2.1
PARALOID EXL 2600	6.9	6.1	4.5	6.0
所有填料	27.1	23.8	25.9	26.5
玻璃泡 (1)	13.4	11.3	16.2	14.3
增粘剂 (2)	1.2	1.2	1.2	1.2
缓蚀剂 (3)	2.3	2.3	1.5	2.0
熔融二氧化硅	1.0	1.0	1.0	1.0
热解法二氧化硅	9.2	8.0	6.0	8.0
低分子量酯 1 (ACE)	0.0	0.0	12.1	0.0
低分子量酯 2 (CADURA E10P)	0.0	10.00	0.0	12.2

[0192] (1) 3M™ K37 玻璃泡 (得自 3M 公司)

[0193] (2) Silane Z-6040 增粘剂 (得自 Dow Corning 的 3- 环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷)

[0194] (3) SHIELDEX AC-5 (得自 Grace Davidson 的钙离子交换无定形二氧化硅)

[0195] 表 1b):两部分粘合剂中 A 部分的组成 (占 A+R 的重量%)。

[0196]

A 部分	参考例 1	实例 1	实例 2	实例 3
TTD	8.1	8.3	8.4	8.2
EPIKOTE 828	4.8	4.9	4.9	4.8

ANCAMINE K54	1.5	1.5	1.5	1.5
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$	1.4	1.4	1.4	1.4
填料 (APYRAL 24)	3.0	3.1	3.1	3.1

[0197] 表 1c) :合并的两部分粘合剂的组成。

[0198]

	比较例 1	实例 1	实例 2	实例 3
(A+B) 总重量%	100	100	100	100
A 与 B 的重量比	1 : 4	1 : 4	1 : 4	1 : 4
环氧基与胺的当量比	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1

[0199] 表 1d) :涂油试样块的 T 剥离试验和搭接剪切试验的结果。

[0200]

	参考例 1	实例 1	实例 2	实例 3
T 剥离[N/25mm]	54 a	160 c	125 c	139 c
室温下固化 3 小时后的 搭接剪切[MPa]	0.2 c	0.9 c	0.9 c	0.9 c

[0201] a = 密着破坏 c = 内聚破坏

[0202] 上表 1c 中示出的结果表明,将酯化合物添加到环氧粘合剂组合物中可增加完全固化的组合物的粘合强度(通过 T 剥离试验测得),而且更快地建立粘合剂强度(粘合强度)(通过搭接剪切试验测得),如实例 1 至 3 与参考例 1 的比较所示。

[0203] 结果(2.)酯与非酯的效果的比较。为了有助于比较结果,在以下各表中重复结果(1.)中实例 2 的细节。

[0204] 表 2a) :两部分粘合剂中 B 部分的组成(占 A+B 的重量%)。

[0205]

B 部分	实例 2	实例 4	参考例 2	参考例 3	参考例 4	参考例 5
EPON 828	24.5	22.9	22.8	22.9	22.4	22.4
EPON 8111	12.1	12.1	12.0	12.0	11.8	11.8
EPODIL 757	1.6	1.7	1.6	1.6	1.6	1.6
PARALOID EXL 2600	4.5	4.7	4.7	4.7	4.6	4.6
所有填料	25.9	27.1	27.0	27.1	26.5	26.5

玻璃泡 (1)	16.2	17.9	17.8	17.9	17.3	17.3
增粘剂 (2)	1.2	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
缓蚀剂 (3)	1.5	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
熔融二氧化硅	1.0	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
热解法二氧化硅	6.0	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2
低分子量酯 1*	12.1	--	--	--	--	--
低分子量酯 2**	--	12.1	--	--	--	--
2- 乙基己基缩水甘油醚	--	--	12.0	--	--	--
辛基 / 癸基缩水甘油醚	--	--	--	12.0	--	--
叔丁基缩水甘油醚	--	--	--	--	11.8	--
甲基丙烯酸缩水甘油酯	--	--	--	--	--	11.8

[0206] *ACE

[0207] **CARDURA E10P

[0208] (1) 3M™ K37 玻璃泡 (得自 3M 公司)

[0209] (2) Silane Z-6040 增粘剂 (得自 Dow Corning 的 3- 环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷)

[0210] (3) SHIELDEX AC-5 (得自 Grace Davidson 的钙离子交换无定形二氧化硅)

[0211] 表 2b) : 两部分粘合剂中 A 部分的组成 (占 A+B 的重量%)。

[0212]

A 部分	实例 2	实例 4	参考例 2	参考例 3	参考例 4	参考例 5
TTD	8.4	8.4	8.6	8.5	9.2	9.3
EPIKOTE 828	4.9	4.9	5.0	5.0	5.4	5.4
ANCAMINE K54	1.5	1.5	1.6	1.6	1.7	1.7
Ca(NO ₃) ₂ × 4H ₂ O	1.4	1.4	1.5	1.5	1.6	1.6
填料 (APYRAL 24)	3.1	3.1	3.2	3.2	3.4	3.5

[0213] 表 2c) : 合并的两部分粘合剂的组成 (重量%)。

[0214]

	实例 2	实例 4	参考例 2	参考例 3	参考例 4	参考例 5
(A+B) 总重量%	100	100	100	100	100	100
A 与 B 的重量比	1 : 4	1 : 4	1 : 4	1 : 4	1 : 4	1 : 4
环氧基与胺的当量比	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1

[0215] 表 2d) :涂油试样块的 T 剥离试验和搭接剪切试验的结果。

[0216]

	实例 2	实例 4	参考例 2	参考例 3	参考例 4	参考例 5
T 剥离[N/25mm]	125 c	135 c	150 c	114 c	93 c	22 a
室温下固化 3 小时后的 搭接剪切[MPa]	0.9 c	1.8 a	0.7 a	0.7 a	0.7 a	0.6 a

[0217] a = 密着破坏 c = 内聚破坏

[0218] 结果表明, 具有与受权利要求书保护的化合物类似的结构但没有酯键的化合物, 不如根据受权利要求书保护的结构的化合物那样快速地促进粘合强度的提高 (将实例 4 的搭接剪切结果与参考例 2 至 5 进行比较)。

[0219] 结果还表明, 具有酯键但仅具有短链残基的化合物, 不如根据受权利要求书保护的结构的化合物那样快速地促进粘合强度的提高 (将实例 2 和 4 的结果与参考例 5 进行比较)。