(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115427477 B
(45)授权公告日 2024.09.24

(21)申请号 202180029590.9
(22)申请日 2021.04.09
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115427477 A
(43)申请公布日 2022.12.02
(30)优先权数据
63/016,421 2020.04.28 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.10.19
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2021/052959 2021.04.09
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/220090 EN 2021.11.04
(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 陈连周 苏海勃·埃尔吉姆阿维德米特里·萨尼科夫 杰伊·S·施勒希特 陈摇摇
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 李博 贺卫国
(51)Int.Cl.
C08G 59/42(2006.01)
C08G 59/50(2006.01)
(56)对比文件
CN 102333819 A,2012.01.25
CN 109476826 A,2019.03.15
审查员 夏兰英

权利要求书1页 说明书17页

(54)发明名称

可固化组合物

(57)摘要

本发明提供了一种可用于两部分可固化组合物的固化剂部分。该固化剂部分包含液体胺;异质分散剂;和具有弹性体芯和(甲基)丙烯酸壳的芯-壳橡胶颗粒。该芯-壳橡胶颗粒和该异质分散剂可共同剪切分散在该液体胺中,使得该芯-壳橡胶颗粒基本上是非聚集的,并且该固化剂部分在环境温度下在至少3个月的时间段内是相稳定的。有利地,大量芯-壳橡胶颗粒可因此掺入固化树脂基质中,该固化树脂基质可提供显著增强的冲击性能。

CN 115427477 B

1.一种制备两部分可固化组合物的固化剂部分的方法,所述方法包括:

将具有弹性体芯和(甲基)丙烯酸壳并且具有20纳米至1000纳米的中值粒度的芯-壳橡胶颗粒、作为固体触变剂的异质分散剂和液体胺混合以提供混合物;

将所述液体胺与环氧树脂反应以提供反应性前体,所述反应性前体具有增加的胺当量重量和所述固化剂部分中的增加的粘度以减轻胺发白;以及

在25℃至90℃的温度下用旋转高剪切叶轮剪切所述混合物直到所述芯-壳橡胶颗粒分散到所述液体胺中,从而提供能够与由所述环氧树脂构成的基料部分反应的固化剂部分,其中所述固化剂部分在环境温度下在至少3个月的时间段内是相稳定的,

其中相对于所述固化剂部分的总重量,所述固化剂部分包含5重量%至20重量%的所述芯-壳橡胶颗粒、0.05重量%至20重量%的所述异质分散剂以及10重量%至90重量%的所述液体胺。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述异质分散剂包括热解法二氧化硅、层状硅酸盐粘土或聚酰胺蜡中的一种或多种。

3.根据权利要求1所述的方法,其中所述异质分散剂具有20纳米至800纳米的初级粒度。

4.根据权利要求1所述的方法,其中所述液体胺包括以下中的一种或多种:四亚乙基五胺、N-氨乙基哌嗪、双(氨丙基)哌嗪、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺、八氢-4,7-甲桥-1H-茚二甲胺、双环[2.2.1]庚烷双(甲胺)、间二甲苯二胺、异佛尔酮二胺和环己二胺。

5.根据权利要求1所述的方法,其中所述固化剂部分还包含具有仲胺和/或叔胺官能团的支链聚四氢呋喃。

6.根据权利要求1所述的方法,其中所述异质分散剂包括层状硅酸盐粘土和聚酰胺蜡中的一种或多种。

7.一种两部分可固化组合物,所述两部分可固化组合物包含根据权利要求1所述方法制备的固化剂部分以及包含环氧树脂的基料部分。

8.根据权利要求7所述的两部分可固化组合物,其中所述基料部分还包含芯-壳橡胶颗粒。

可固化组合物

技术领域

[0001] 本发明提供了两部分可固化组合物。更具体地,本发明提供了可固化以形成可用于工业粘结应用的结构粘合剂的两部分可固化组合物。

背景技术

[0002] 在大规模制造工艺中,粘合剂正进入许多传统上使用机械夹具,诸如螺杆、铆钉和焊接的紧固应用中。粘合剂享有优于其机械对应物的某些特征优点—例如,粘合剂可在粘结部件上均匀地分布应力,避免电偶腐蚀,以及甚至提供改善的冲击和振动阻尼特性。这些有益效果在汽车和航空航天工业中的粘结应用中具有特定价值。

[0003] 用于粘结结构元件的粘合剂通常被称为结构粘合剂。这些粘合剂被依赖以在粘结可靠性非常重要的情况下提供被粘结组件的结构完整性。这些材料不仅需要显示出足够的粘合强度,而且它们必须在宽泛的操作温度、环境和应力条件的范围内保持这些特性。

[0004] 优化用于给定应用的结构粘合剂的特性可能是一项显著的工程挑战。例如,一些热固性树脂组合物(诸如热固性环氧树脂组合物)可在高工作温度下表现出高强度,但在经受冲击条件或寒冷温度时易受脆性断裂的影响。环氧树脂组合物的脆性降低也具有在较高温度下降低粘结强度的趋势,这是不可取的。

发明内容

[0005] 在两部分可固化组合物(诸如基于环氧树脂的粘合剂)中增加芯-壳橡胶颗粒的负载可显著改善固化产物中的韧性和冲击性能。通常,在升高的温度下将芯-壳橡胶颗粒掺入两部分粘合剂的含环氧树脂的部分中或环氧树脂母料中,因为环氧树脂将不与芯-壳橡胶颗粒的丙烯酸酯壳聚合物反应,使其更容易分散其中的芯-壳橡胶颗粒中。相比之下,提供该芯-壳橡胶颗粒在两部分粘合剂的含胺部分中的稳定分散体提出了显著的技术挑战,因为胺基团可通过酰胺酯交换反应与丙烯酸酯聚合物反应,这可显著增加混合物粘度并且在升高的温度下分配时形成不稳定的混合物。

[0006] 可通过与化学计量过量的胺进行预反应,将预分散在环氧树脂中的芯-壳橡胶颗粒掺入含胺部分中。作为这种方法的缺点,芯-壳橡胶颗粒的总量仍然受到限制,因为具有预分散的芯-壳橡胶颗粒的环氧树脂趋于具有非常高的初始粘度,其中芯-壳橡胶的量受到可在制备预反应中间体时与胺部分反应的环氧树脂量限制。环氧树脂中的芯-壳橡胶颗粒的高负载将进一步增加粘度。这可使可固化组合物的两部分的混合复杂化,限制递送选项,并且在混合之前和之后导致较差的处理特性。为了弥补这个问题,可限制芯-壳橡胶添加剂的量,并且可添加稀释剂或增塑剂,但是这些选项限制了原本将有可能的性能增强。

[0007] 在此,发现异质分散剂的存在可使大量芯-壳橡胶颗粒能够掺入低粘度胺固化剂中。这可通过在较短的时间段内在中等升高的温度下剪切这些组分的混合物来实现,从而避免壳丙烯酸酯聚合物与胺之间的不可取的反应。一旦将芯-壳橡胶颗粒分散到胺中,该分散体就可以直接用于固化剂部分,或随后与少量环氧树脂化合物反应以形成反应性前体。

无论哪种方式,均可实现芯-壳橡胶颗粒的高负载,其中颗粒在固化树脂基质中均匀分布。如果需要,则可将附加的芯-壳橡胶颗粒添加到含环氧树脂的部分中。所得固化组合物可显示出极高的冲击性能。

[0008] 在第一方面,提供了一种可用于两部分可固化组合物的固化剂部分。该固化剂部分包含:液体胺;异质分散剂;和具有弹性体芯和(甲基)丙烯酸壳的芯-壳橡胶颗粒,其中该芯-壳橡胶颗粒和该异质分散剂共同剪切分散在该液体胺中,使得该芯-壳橡胶颗粒基本上是非聚集的,并且该固化剂部分在环境温度下在至少3个月的时间段内是相稳定的。

[0009] 在第二方面,提供了一种两部分可固化组合物,其包含固化剂部分和包含环氧树脂的基料部分。

[0010] 在第三方面,提供了一种制备两部分可固化组合物的固化剂部分的方法,该方法包括:将具有弹性体芯和(甲基)丙烯酸壳的芯-壳橡胶颗粒、异质分散剂和液体胺混合以提供混合物;以及在25℃至90℃的温度下剪切该混合物直到该芯-壳橡胶颗粒分散到该液体胺中,从而提供能够与由环氧树脂构成的基料部分反应的固化剂部分。

[0011] 定义

[0012] 如本文所用:

[0013] “环境条件”是指21℃的温度和101.3kPa(1个大气压)压力;

[0014] “环境温度”是指21℃的温度;

[0015] “氨基”是指包含具有孤对(-NHR)的碱性氮原子的化学基团,并且可以是伯化学基团或仲化学基团;

[0016] “平均”通常是指数量平均,但当涉及粒径时,可表示数量平均或体积平均;

[0017] “固化”是指通过树脂分子链的交联实现的树脂材料的硬化;

[0018] “完全固化”是指充分固化以可用于其预期应用的聚合物材料;

[0019] “官能团”是指可以是或被取代到分子或有机基团上的基团。官能团的示例包括但不限于卤素(例如F、Cl、Br和I);诸如以下基团中的氧原子:羟基基团、烷氧基基团、芳氧基基团、芳烷氧基基团、氧代(羰基)基团,包括羧酸、羧酸盐和羧酸酯的羧基基团;诸如以下基团中的硫原子:硫醇基团、烷基和芳基硫醚基团、亚砜基团、砜基团、磺酰基基团和磺酰胺基团;诸如以下基团中的氮原子:胺、羟胺、腈、硝基基团、N-氧化物、酰肼、叠氮化物和烯胺;以及各种其他基团中的其他杂原子。

[0020] 如本文所用,除非另外指明,否则“卤素”基团是指氟、氯、溴或碘原子;

[0021] “粒径”表示颗粒的最大横向尺寸;

[0022] “聚胺”是指具有两个或更多个的胺官能团的化合物;

[0023] “树脂”是指具有至少一个反应性官能团的化合物;

[0024] “多元醇”是指具有两个或更多个的羟基官能团的化合物;

[0025] “亚微米颗粒”是指平均直径小于1微米的粒状填料(其可包括平均直径小于100纳米的纳米粒子);

[0026] 如本文所用,与如本文所定义的分子或有机基团结合的“取代的”是指其中所含的一个或多个氢原子被一个或多个非氢原子取代的状态;

具体实施方式

[0027] 如本文所用,术语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下可提供某些益处的本文所述的实施方案。然而,在相同的情况或其他情况下,其他实施方案也可以是优选的。此外,对一个或多个优选实施方案的表述并不暗示其他实施方案是不可用的,并且并非旨在将其他实施方案排除在本发明范围之外。

[0028] 如本文和所附权利要求中所用,除非上下文另外明确指出,否则单数形式“一个/一种(a/an)”和“该/所述”包括复数对象。因此,举例来说,提及“一个/一种”或“该/所述”部件可包括本领域技术人员已知的一个或多个部件或其等价物。另外,术语“和/或”意指所列元件中的一个或全部或者所列元件中的任何两个或更多个的组合。

[0029] 值得注意的是,术语“包括”及其变型在出现在所附说明书中时不具有限制性含义。此外,“一个”、“一种”、“该”、“至少一个”及“一个或多个”在本文中可互换使用。本文可使用相对术语诸如左、右、向前、向后、顶部、底部、侧面、上部、下部、水平、垂直等。然而,这些术语仅用于简化描述,而并非以任何方式限制本发明的范围。

[0030] 贯穿本说明书的对“一个实施方案”、“某些实施方案”、“一个或多个实施方案”或“实施方案”的引用,意指结合实施方案描述的具体特征、结构、材料或特性被包括在本发明的至少一个实施方案中。因此,贯穿本说明书的多处出现的短语,诸如“在一个或多个实施方案中”、“在某些实施方案中”、“在一个实施方案中”或“在实施方案中”,不是必须指本发明的相同实施方案。

[0031] 本公开涉及能够用于结构粘结应用的可固化组合物及其相关的方法。此类粘结应用可包括与各种基底粘结,所述基底包括但不限于聚合物基底和金属基底。

[0032] 可用的粘结应用包括航空航天粘结应用,诸如表皮、纵梁、蜂窝材料和其他主要飞机结构的粘结。其他有用的粘结应用是在汽车领域中,并且可涉及与车框或另一汽车结构的金属对金属粘结。

[0033] 所提供的可固化组合物被称为双组分(“两部分”)可固化组合物,因为它们需要在使用前混合两个不同的部分。一个部分通常被称为含有一种或多种可固化树脂的基料部分,然而另一部分是含有与可固化树脂反应的组分的固化剂部分。基料部分和固化剂部分在环境温度下各自为液体,并且在混合时彼此反应以形成固化(或硬化)粘合剂。固化过程不是瞬时的,而是逐渐发生的,使得操作员具有足够的工作时间来根据需要施加粘合剂并使其成形以用于就近应用。

[0034] 在示例性使用方法中,将可固化组合物的基料部分和固化剂部分彼此混合,然后立即将组合物施加到任一粘结表面。一旦混合,组合物就准备好应用,并且可在适当时以珠粒或层的形式分配到一个或两个粘结表面上。

[0035] 在一些实施方案中,固化可在环境温度下进行。然而,如果需要,可通过将混合组合物加热到升高的温度来加速固化。胶凝时间或粘合剂达到完全固化状态的时间可以是0.05小时至8小时、0.5小时至6小时、1小时至4小时,或在一些实施方案中小于、等于或大于0.05小时、0.25小时、0.5小时、0.75小时、1小时、1.5小时、2小时、2.5小时、3小时、3.5小时、4小时、4.5小时、5小时、5.5小时、6小时、6.5小时、7小时、7.5小时或8小时。

[0036] 用于制备和固化所提供的可固化组合物的步骤可由制造供应链内的任何数量的实体来进行。在一些情况下,制造商可为客户制备和包装两部分可固化组合物,所述客户然

后在汽车或航空航天制造、维护或维修过程中使用两部分可固化组合物。在其他情况下,最终用户可至少部分地参与配制并将可固化组合物的基料部分和/或固化剂部分混合。

[0037] 当固化时,所提供的可固化组合物可在超过180°F(82°C)的温度下,并且在一些情况下在高达350°F(177°C)的温度下实现可接受的粘合剥离和剪切强度。

[0038] 在两部分可固化组合物中,分别储存基料部分和固化剂部分,使得可固化组合物在环境温度下储存时具有长架藏寿命。在一些应用中,可能便利的是在用于储存和分配的一次性盒中,诸如在购自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company,St.Paul,MN)的3M™EPX™涂覆器系统中,提供这些材料。

[0039] 两部分可固化组合物的基料部分包括至少一种为胺反应性的可固化树脂。在一些实施方案中,可固化树脂中的一种或多种是环氧树脂。

[0040] 环氧树脂是用于高性能复合材料和粘合剂的有用基质材料。它们具有强度、粘附性、低收缩和加工灵活性的优异组合。基料部分可包括一种或多种环氧树脂。在一些情况下,基料部分含有主要环氧树脂和一种到三种微量环氧树脂。可添加微量环氧树脂以提供粘度控制,赋予更高的升高温度特性,提供较低的吸湿性或改善韧性。

[0041] 环氧树脂具有含有3元环状醚基团的化学结构,所述3元环状醚基团也被称为环氧(或缩水甘油基)基团。环氧树脂可含有一个以上环氧基团,在这种情况下其被称为聚环氧化物。环氧树脂可为饱和的或不饱和的、脂族的、脂环族的、芳族的或杂环的、或它们的组合。通过添加固化剂来硬化环氧树脂。示例性固化剂可包括酸酐、胺、聚酰胺、路易斯酸、盐等。

[0042] 芳族聚环氧化物含有至少一个任选地被卤素、具有1个至4个碳原子的烷基(例如,甲基或乙基)或具有1个至4个碳原子的羟烷基(例如,羟甲基)取代的芳环(诸如苯基基团)。在一些实施方案中,芳族聚环氧化物含有至少两个或更多个芳环,并且在一些实施方案中,可包含1个至4个芳环。对于含有两个或更多个芳环的聚环氧化物和环氧树脂重复单元,该环可例如通过具有1个至4个碳原子且可任选地被卤素(例如,氟、氯、溴、碘)取代的支链或直链烷亚基基团连接。

[0043] 在一些实施方案中,环氧树脂为含有每分子两个以上环氧基团的酚醛清漆环氧树脂(例如苯酚酚醛清漆、邻甲酚酚醛清漆、间甲酚酚醛清漆或对甲酚酚醛清漆或它们的组合)。酚醛清漆环氧树脂可通过使苯酚酚醛清漆树脂与表氯醇反应来获得。当固化时,这些树脂可由于增加的环氧官能度而提供增加的交联密度,该增加的环氧官能度诸如由具有大于2、大于3、大于4、大于5或大于6的平均官能度的多官能环氧树脂提供。环氧树脂还可包括双酚环氧树脂(例如,双酚A、双酚E、双酚F、卤化双酚环氧树脂、芴环氧树脂以及它们的组合)、间苯二酚环氧树脂、以及这些中任一种的组合。

[0044] 具体的芳族单体聚环氧化物包括双酚A和双酚F的二缩水甘油醚以及四缩水甘油基-4-酚基乙烷以及它们的组合。在这些芳族聚环氧化物中,苯环或亚甲基基团中的任一者可被卤素(例如,氟、氯、溴、碘)、甲基、三氟甲基或羟甲基取代。可用的芳族聚环氧化物还包括多元酚的聚缩水甘油醚、芳族羧酸的缩水甘油酯、N-缩水甘油基氨基苯、和缩水甘油基氨基-缩水甘油基氧基苯。

[0045] 多元酚的聚缩水甘油基衍生物包括2,2-双-[4-(2,3-环氧丙氧基)苯基]丙烷,以及美国专利3,018,262(Schroeder)和3,298,998(Coover等人)以及Lee和Neville的《环氧

树脂手册》,麦格劳·希尔图书公司,纽约(1967年)("Handbook of Epoxy Resins"by Lee and Neville,McGraw-Hill Book Co.,New York(1967))中描述的那些。上述可用的多元酚的聚缩水甘油醚为具有侧链碳环基团的双酚二缩水甘油醚。此类二缩水甘油醚的示例包括2,2-双[4-(2,3-环氧丙氧基)苯基]降茨烷和2,2-双[4-(2,3-环氧丙氧基)苯基]十氢-1,4,5,8-二甲桥萘。可用的聚缩水甘油基衍生物包括9,9-双[4-(2,3-环氧丙氧基)苯基]芴和四缩水甘油亚甲基二苯胺(TGMDA),也称为四缩水甘油基-4,4-N-二氨基二苯甲烷(TGGDM)。

[0046] 存在于可固化组合物的基料部分中的环氧树脂可以占可固化组合物的任意比例,该任意比例适合用来在该组合物固化之后获得期望的物理和化学特性。环氧树脂可占可固化组合物的30重量%(重量%)至60重量%、40重量%至55重量%、或45重量%至50重量%,或者在一些实施方案中,小于、等于、或大于可固化组合物的30重量%、31重量%、32重量%、33重量%、34重量%、35重量%、36重量%、37重量%、38重量%、39重量%、40重量%、41重量%、42重量%、43重量%、44重量%、45重量%、46重量%、47重量%、48重量%、49重量%、50重量%、51重量%、52重量%、53重量%、54重量%、55重量%、56重量%、57重量%、58重量%、59重量%或60重量%。

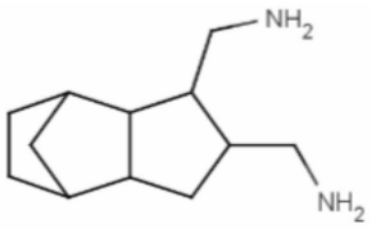
[0047] 在基料部分中的环氧树脂为平均官能度大于2的多官能环氧树脂时,环氧树脂占可固化组合物的0.1重量%至70重量%、5重量%至50重量%、或5重量%至40重量%,或者在一些实施方案中,小于、等于、或大于可固化组合物的0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.5重量%、0.7重量%、1重量%、2重量%、3重量%、5重量%、7重量%、10重量%、12重量%、15重量%、18重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%、50重量%、55重量%、60重量%、65重量%或70重量%。

[0048] 可固化组合物的基料部分可含有不是环氧树脂的一种或多种可固化树脂。这些可固化树脂也可以是胺反应性的。此类可固化树脂可包括例如聚异氰酸酯、丙烯酸酯、液体双马来酰亚胺和其他胺反应性树脂。基料部分还可含有这些树脂中的一种或多种与本文所公开的环氧树脂中的任一种或它们彼此的组合。

[0049] 可固化组合物的固化剂部分含有一种或多种胺。在各种实施方案中,胺为脂族胺或环状胺。一般来讲,这些胺能够与基料部分中的一种或多种多官能环氧树脂反应以形成高度交联的树脂基质。在各种实施方案中,胺选自:脂环族胺、聚乙烯多胺、胺封端的哌嗪、咪唑、以及它们的组合。

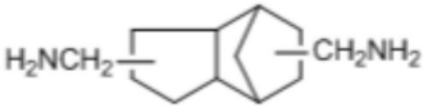
[0050] 在固化剂部分中的胺中,至少一种胺在环境条件下是液体。示例性液体胺包括但不限于四亚乙基五胺、N-氨基乙基哌嗪、双(氨丙基)哌嗪、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺、八氢-4,7-甲桥-1H-茚二甲胺、双环[2.2.1]庚烷双(甲胺)、间二甲苯二胺、异佛尔酮二胺、环己二胺、以及它们的组合。

[0051] 在一些实施方案中,液体胺为伯胺。在一些实施方案中,胺具有环状结构。有利地,具有环状结构可增强糊剂粘合剂的高温性能。八氢-4,7-甲桥-1H-茚二甲胺(有时称为TCD-二胺)具有以下化学结构(I):

[0052] 

(I)

[0053] 相同的胺可通过以下化学结构(II)更一般地表达:

[0054] 

(II)

[0055] 另一种有用的胺是双环[2.2.1]庚烷双(甲胺),有时也称为降冰片烷二胺(NMDA):

[0056] 

(III)

[0057] 胺优选在环境条件下具有低粘度,从而有助于使大量的芯-壳橡胶增韧剂能够分散于其中。

[0058] 单独的胺的粘度在环境条件下可在1厘泊至10,000厘泊、1厘泊至1000厘泊或1厘泊至500厘泊的范围内,或在一些实施方案中,在环境条件下小于、等于或大于1厘泊、2厘泊;5厘泊;8厘泊;10厘泊;15厘泊;20厘泊;25厘泊;30厘泊;35厘泊;40厘泊;50厘泊;60厘泊;70厘泊;80厘泊;90厘泊;100厘泊;120厘泊;150厘泊;200厘泊;300厘泊;400厘泊;500厘泊;700厘泊;1000厘泊;1500厘泊;2000厘泊;2,500厘泊;3,000厘泊;4,000厘泊;5000厘泊;6,000厘泊;7,000厘泊;8,000厘泊;9,000厘泊;或10,000厘泊。粘度可例如通过华盛顿米德尔伯勒(Middleboro,MA)的Brookfield AMETEK提供的Brookfield LV系列粘度计来测量。

[0059] 胺可以占可固化组合物的任意比例,该任意比例适合用来在该组合物固化之后获得合适的物理和化学特性,经受该可固化组合物的固化剂部分的可接受粘度的上限。在一些实施方案中,胺占可固化组合物的45重量%至95重量%、50重量%至95重量%、或60重量%至95重量%,或者在一些实施方案中,小于、等于、或大于固化剂部分的45重量%、46重量%、47重量%、48重量%、49重量%、50重量%、51重量%、52重量%、53重量%、54重量%、55重量%、56重量%、57重量%、58重量%、59重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%、90重量%、91重量%、92重量%、93重量%、94重量%或95重量%。

[0060] 所提供的可固化组合物的固化剂部分含有芯-壳橡胶颗粒。任选地,所提供的可固化组合物的基料部分和固化剂部分两者均可含有芯-壳橡胶颗粒。

[0061] 芯-壳橡胶颗粒具有由物理交联或微相分离的聚合物制成的弹性体芯,以及由非弹性体玻璃状聚合物制成的周围壳层。有利的是,橡胶状弹性体芯可增强固化的树脂组合物中的韧性,而玻璃状聚合物壳可赋予改善的可固化树脂的填料颗粒与基质组分之间的相容性。

[0062] 壳聚合物通常为基于丙烯酸酯的聚合物。将芯-壳橡胶颗粒添加到胺固化剂侧可有利地降低环氧树脂部分的粘度,并且能够将增韧剂另外添加到含环氧树脂的部分中,和/或能够使用固体环氧树脂,同时保持可接受的处理特性。同时,在固化剂部分中包含芯-壳

橡胶颗粒可使固化剂部分具有更高的胺当量重量。这继而可有助于使基料部分和固化剂部分的重量比更靠近彼此,并且当两部分混合时改善混合均匀性。

[0063] 在示例性复合材料应用中,芯-壳橡胶颗粒可具有在10nm至1000nm、50nm至500nm、或80nm至300nm范围内,或在一些实施方案中,小于、等于或大于5nm、10nm、20nm、30nm、40nm、50nm、70nm、100nm、200nm、300nm、400nm、500nm、600nm、700nm、800nm、900nm或1000nm的粒径。

[0064] 在固化之前,芯-壳橡胶颗粒优选地均匀分散在固化剂部分中,其中借助于异质分散剂以最小化芯-壳橡胶颗粒的壳层之间的反应,降低粘度,并且改善芯-壳分散稳定性。异质分散剂在环境温度下通常是固体并且不溶于胺和固化剂部分的其他组分。当通常通过高剪切混合工艺将芯-壳橡胶颗粒分散在固化剂部分中时,异质分散剂用于增加分散能量以分散芯-壳橡胶颗粒的聚集体,从而允许在比原本可能的温度更低的温度下快速分散芯-壳颗粒。因此,可使胺基团与芯-壳橡胶颗粒上的丙烯酸酯基团的反应最小化。

[0065] 在一个优选的实施方案中,基本上所有的芯-壳橡胶颗粒均匀地分散(即,非聚集)在可固化部分内,但是应理解可存在一些残留的聚集量。当将基料部分和固化剂部分混合在一起并且可固化组合物固化时,芯-壳橡胶颗粒的分散性质可基本上被保留。

[0066] 异质分散剂可以为触变剂,其赋予所述触变剂添加到其中的组合物时间依赖性剪切致稀特性。触变行为可使组合物在搅拌时变成流体,但在静止时呈现更高的粘度和/或避免不可取的下垂或流动。可用的异质分散剂包括热解法二氧化硅、层状硅酸盐粘土、聚酰胺蜡、以及它们的组合。这些添加剂可在分散或掺入到液体胺中之后构建触变网络,同时有利于芯-壳橡胶颗粒在液体胺内分散并降低分散温度。

[0067] 异质分散剂以足以使芯-壳橡胶颗粒在固化剂部分中形成稳定分散体的量存在。任选地,可稍后在配混期间将芯壳橡胶颗粒预分散到固化剂部分中时添加异质分散剂。相对于固化剂部分的总重量,异质分散剂可以为0.05重量%至20重量%、0.1重量%至10重量%、0.3重量%至5重量%,或者在一些实施方案中,小于、等于或大于0.05重量%、0.1重量%、0.2重量%、0.5重量%、0.7重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%、10重量%、11重量%、12重量%、13重量%、14重量%、15重量%、16重量%、17重量%、18重量%、19重量%或20重量%。

[0068] 异质分散剂与芯-壳橡胶颗粒组合操作,以提供相稳定的固化剂部分,这意指当静止时在环境温度下并在大量时间内固化剂部分不会宏观相分离。固化剂部分可在环境温度下在至少3个月、至少6个月、至少12个月,或在一些实施方案中,小于、等于或大于1个月、2个月、3个月、4个月、5个月、6个月、7个月、8个月、9个月、10个月、11个月、12个月、13个月、14个月、15个月、16个月、17个月、18个月、19个月、20个月、21个月、22个月、23个月或24个月的时间段内是相稳定的。

[0069] 异质分散剂本身可以作为初级颗粒完全分散到固化剂部分中或至少部分地聚集。在聚集构型中,两个或更多个初级颗粒彼此接触。聚集构型还可包括聚集的初级颗粒的长直链或支链。

[0070] 异质分散剂可具有20纳米至800纳米、30纳米至500纳米、50纳米至300纳米,或者在一些实施方案中,小于、等于、或大于20纳米、25纳米、30纳米、35纳米、40纳米、45纳米、50纳米、55纳米、60纳米、65纳米、70纳米、75纳米、80纳米、85纳米、90纳米、95纳米、100纳米、

110纳米、120纳米、150纳米、170纳米、200纳米、250纳米、300纳米、350纳米、400纳米、450纳米、500纳米、550纳米、600纳米、650纳米、700纳米、750纳米、或800纳米的初级粒度。

[0071] 芯-壳橡胶颗粒的粒径分布可以是单峰或多峰的。单峰粒径分布的特征在于粒径分布中的单峰(或模式),而多峰分布的特征在于粒径分布中的两个或更多个峰。多峰分布可以是以恰好两个峰为特征的双峰分布,具有恰好三个峰的三峰分布,等等。

[0072] 在一些实施方案中,芯-壳橡胶颗粒的多峰分布具有第一模式(如通过透射电子显微镜测定),其特征在于在120nm至500nm、160nm至425nm、或200nm至350nm范围内的粒度"D1"。在一些实施方案中,第一模式的粒度小于、等于或大于100nm、110nm、120nm、130nm、140nm、150nm、160nm、170nm、180nm、190nm、200nm、210nm、220nm、230nm、240nm、250nm、260nm、270nm、280nm、290nm、300nm、310nm、320nm、330nm、340nm、350nm、360nm、370nm、380nm、390nm、400nm、410nm、420nm、430nm、440nm、450nm、460nm、470nm、480nm、490nm、500nm、550nm、600nm、650nm、700nm、750nm、800nm、850nm、900nm、950nm或1000nm。

[0073] 芯-壳橡胶颗粒的多峰分布还显示出第二模式,其特征在于粒径"D2"小于对应于第一模式的粒径。在一些实施方案中,D2在30nm至200nm、40nm至150nm、或50nm至100nm的范围内。在一些实施方案中,第一模式的粒度小于、等于或大于30nm、35nm、40nm、45nm、50nm、55nm、60nm、65nm、70nm、75nm、80nm、85nm、90nm、95nm、100nm、105nm、110nm、115nm、120nm、125nm、130nm、135nm、140nm、145nm、150nm、155nm、160nm、165nm、170nm、175nm、180nm、185nm、190nm、195nm或200nm。

[0074] 如本文所述,第一模式和第二模式相对于彼此定义,使得第一模式的粒径D1大于第二模式的粒径D2。在一些实施方案中,比率D1/D2为至少1.5:1、至少2:1、至少4:1或至少10:1。一般来讲,比率D1:D2不大于10:1。在一些实施方案中,比率D1:D2小于、等于或大于1.5:1、2:1、3:1、4:1、5:1、6:1、7:1、8:1、9:1或10:1。

[0075] 在一些实施方案中,弹性体芯由能够进行橡胶行为的具有低玻璃化转变温度诸如小于0℃或小于30℃的聚合物构成。更广义地讲,芯聚合物的玻璃化转变温度可在-100℃至25℃、-85℃至0℃或-70℃至-30℃的范围内,或者在一些实施方案中,小于、等于或大于-100℃、-95℃、-90℃、-85℃、-80℃、-75℃、-70℃、-65℃、-60℃、-55℃、-50℃、-45℃、-40℃、-35℃、-30℃、-25℃、-20℃、-15℃、-10℃、-5℃、0℃、5℃、10℃、15℃、20℃或25℃。玻璃转变温度可使用差示扫描量热(DSC)分析或类似方法来确定。

[0076] 合适的芯聚合物广义上包括各种橡胶以及共轭二烯、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的聚合物和共聚物。此类聚合物可包括,例如,丁二烯或异戊二烯的均聚物,或丁二烯或异戊二烯与一种或多种烯键式不饱和单体的多种共聚物中的任一种,其可包括乙烯基芳族单体、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。另选地或与上述组合,芯聚合物可包括基于聚硅氧烷橡胶的弹性体。

[0077] 壳聚合物无需特别限制,并且可由任何合适的聚合物构成,包括热塑性聚合物和热固性聚合物。任选地,壳聚合物是交联的。在一些实施方案中,壳聚合物具有高于室温即高于25℃的玻璃化转变温度。壳聚合物的玻璃化转变温度可在30℃至170℃、55℃至150℃、或80℃至130℃范围内;或在一些实施方案中,小于、等于或大于30℃、35℃、40℃、45℃、50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃、95℃、100℃、105℃、110℃、115℃、120℃、125℃、130℃、135℃、140℃、145℃、150℃、155℃、160℃、165℃或170℃。

[0078] 合适的壳聚合物包括二烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基单体、乙烯基氰化物、不饱和酸和酸酐、丙烯酰胺及甲基丙烯酰胺的聚合物和共聚物。合适的壳聚合物的具体示例包括聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物。

[0079] 给定芯-壳颗粒中芯聚合物与壳聚合物的相对比例无需限制。在一些实施方案中,芯平均占芯-壳橡胶颗粒的50重量%至95重量%,而外壳占芯-壳橡胶颗粒的5重量%至50重量%。在其他实施方案中,外壳层平均占芯-壳颗粒的0.2重量%至7重量%。在另外的实施方案中,外壳层平均占芯-壳颗粒的小于、等于或大于0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.4重量%、0.5重量%、0.7重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%、10重量%、12重量%、15重量%、17重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%或50重量%。

[0080] 在一些实施方案中,每个芯-壳颗粒包括设置在弹性体芯与外壳层之间的一个或多个聚合物中间壳层。中间层的引入提供了另一种定制芯-壳橡胶颗粒的化学特性和物理特性的方法。例如,可能有利的是提供充当底漆或接合层的中间层,以改善芯聚合物与外壳聚合物之间的粘附性。中间层的使用还可有助于调节组合物的流变性质,同时保持可固化组合物的外壳聚合物与基质组分之间的特定界面特性。在各种实施方案中,聚合物外壳层具有比聚合物中间层更大的不饱和度(例如,具有更大的双键密度)。这一方面通过透射电子显微图(在实施例中也被提及)示出,其中四氧化锇似乎优先染色芯-壳橡胶颗粒的富含双键的外壳。

[0081] 中间层,类似外壳层,可由本领域已知的多种合适的单体中的任一种原位聚合,该单体包括可用于外壳层的单体。中间层可以例如衍生自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、异氰尿酸衍生物、芳族乙烯基单体、芳族多元羧酸酯或它们的组合的聚合物或共聚物,然而外壳层可例如衍生自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或它们的组合的聚合物或共聚物。

[0082] 将芯-壳橡胶颗粒分散到可固化组合物中,尤其是基于环氧树脂的可固化组合物中,能够以不同的方式改善固化的组合物的韧性。作为示例,芯聚合物可经工程化以在被冲击时产生空洞,这耗散能量。芯-壳橡胶颗粒也可拦截和阻止裂纹的传播,并释放在固化基质树脂材料过程中产生的应力。

[0083] 芯-壳橡胶颗粒可以占可固化组合物的任意比例,该比例适合用来在该组合物固化后获得所需的抗冲击性。在一些实施方案中,芯-壳橡胶颗粒占可固化组合物的0.1重量%至20重量%、1重量%至20重量%、5重量%至15重量%,或者在一些实施方案中,小于、等于、或大于可固化组合物的0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.5重量%、0.7重量%、1重量%、1.5重量%、2重量%、2.5重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%、10重量%、11重量%、12重量%、13重量%、14重量%、15重量%、16重量%、17重量%、18重量%、19重量%或20重量%。

[0084] 在一个示例性实施方案中,可固化组合物由50:50重量%:重量%的双酚A和双酚F环氧树脂的共混物以及5重量%的具有双峰粒度分布的芯-壳颗粒填料组成。

[0085] 芯-壳橡胶颗粒可使用任何已知的方法制备。在一种方法中,芯-壳橡胶颗粒通过接枝聚合方法制备,其中壳单体诸如乙烯基可聚合单体被接枝聚合到交联橡胶芯聚合物的表面上,从而以共价键连接芯和壳层。可使用类似的方法将外壳聚合物设置到中间层上,中

间层继而设置在交联橡胶芯上。

[0086] 芯-壳橡胶颗粒的弹性体芯的制备可使用种子乳液聚合方法进行。在这一工艺中，种子乳胶最初通过乳液聚合作用来制备，并且作为成核位点用于进一步聚合。然后使种子胶乳颗粒历经生长步骤，该步骤中，用另外的单体溶胀种子胶乳颗粒以使颗粒生长至更大的尺寸，之后使单体聚合。这一工艺涉及的进一步的细节描述于例如美国专利公布2009/0298969(Attarwala等人)中。

[0087] 示例性芯-壳聚合物以及它们的制备在美国专利4,778,851(Henton等人)中有所描述。可商购获得的芯-壳聚合物可例如以商品名PARALOID(例如PARALOID EXL 2600和PARALOID EXL 2691)得自宾夕法尼亚州费城的罗门哈斯公司(Rohm&Haas Company(Philadelphia,PA))，以及以商品名KANE ACE(例如KANE ACE B564、KANE ACE MX120、KANE ACE MX257、和KANE ACE MX153)得自德克萨斯州帕萨迪纳的卡内卡北美有限责任公司(Kaneka North America LLC,Pasadena,TX)。

[0088] 在制备两部分可固化组合物的固化剂部分时，共同分散在液体胺中的芯-壳橡胶颗粒和异质分散剂可用作母料，并且适当时用液体胺进一步稀释以获得期望的粘度以用于与基料部分混合。如果需要，母料也可用其他组分稀释，包括其他反应性胺。发现添加固体触变剂可有助于破坏芯-壳橡胶颗粒的聚集并且同时稳定液体中的颗粒。胺固化剂的较低粘度可使这种方法适于实践。

[0089] 在各种实施方案中，液体胺可与少量环氧树脂(包括例如，先前描述的环氧树脂中的任一种)反应，以提供具有增加的胺当量重量的反应性前体。该反应可在芯-壳橡胶颗粒和异质分散剂的剪切诱导的分散之前或之后进行。

[0090] 有利地，胺与环氧树脂的这种预反应连同固化剂侧中的芯-壳橡胶颗粒一起增加了固化剂部分的粘度，这可有助于平衡基料部分和固化剂部分的粘度。作为另外的优点，具有芯-壳橡胶颗粒的这种预反应混合物可有助于减轻胺发白的问题，这是一种由胺与环境水分反应引起的现象，并且其特征在于在固化环氧树脂表面上的油性或蜡质外观。降低的胺基团浓度和较高的粘度可显著减慢胺基团和环境二氧化碳以及树脂层内含有的二氧化碳的不可取的反应。

[0091] 可固化组合物可含有任何数量的其他可用的任选添加剂。可用的添加剂包括例如附加的固化剂、固化催化剂或促进剂、粘附促进剂、填料、流变改性剂、颜料、附加的橡胶、稀释剂(其可以是反应性的)、增塑剂、增量剂、防火剂、触变剂、流动控制剂、增稠剂诸如热塑性聚酯、胶凝剂诸如聚乙烯醇缩丁醛、填料、染料和抗氧化剂。

[0092] 所提供的可固化组合物可例如含有一种或多种固化促进剂。固化促进剂可包括例如硝酸钙四水合物或脱水硝酸钙和叔胺促进剂，诸如2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚，诸如美国专利4,518,749(Waddill)、4,800,222(Waddill)和6,773,754(Whiter)中描述的。此类促进剂可被掺入基料部分或固化剂部分中以减少胶凝时间或固化时间。

[0093] 作为进一步的选择，所提供的可固化组合物可含有任何数量的本领域已知的其他无机亚微米颗粒。无机亚微米颗粒包括例如无机纳米颗粒。此类颗粒可存在于基料部分、固化剂部分或两者中。

[0094] 示例性添加剂可包括以下中的一种或多种:硅胶、硅酸钙、磷酸盐、钼酸盐、炭黑、粘土(诸如膨润土)、有机粘土、铝三水合物、中空玻璃微球;中空聚合物微球和碳酸钙。在一

些实施方案中,这些填料可用于调整模量、促进粘附、改善耐腐蚀性、控制粘合剂的流变特性和/或减少固化期间的收缩。

[0095] 示例性的商业填料包括SHIELDEX AC5(合成的无定形二氧化硅、氢氧化钙混合物,购自美国马里兰州哥伦比亚的格雷斯公司(W.R.Grace(Columbia,MD,USA)));CAB-O-SIL TS 720(用聚二甲基硅氧烷聚合物处理的疏水性热解法二氧化硅,购自德国哈瑙的卡博特有限公司(Cabot GmbH(Hanau,Germany)));AEROSIL VP-R-2935(疏水性热解法二氧化硅,购自德国杜塞尔多夫的德固萨公司(Degussa(Düsseldorf,Germany)));IV级玻璃珠(250微米至300微米):Micro-billes de verre 180/300(购自法国CVP S.A.公司(CVP S.A.in France));玻璃泡K37:无定形二氧化硅(购自德国诺伊斯的3M有限公司(3M Deutschland GmbH in Neuss,Germany));和APYRAL 24ESF(环氧硅烷官能化的(2重量%)铝三水合物,购自德国施万多夫的纳博特有限公司(Nabaltec GmbH in Schwandorf,Germany))。

[0096] 包含少量无机亚微米颗粒可显著增加固化组合物中的模量。有利的是,这一模量的增加可部分地或完全地抵消可固化组合物中存在芯-壳橡胶颗粒造成的模量降低,同时保持由芯-壳橡胶颗粒赋予的高断裂韧度。

[0097] 可用的亚微米颗粒可包括用于改善无机亚微米颗粒与环氧树脂之间相容性的表面键合的有机基团。可用的亚微米颗粒包括衍生自二氧化硅(即,氧化硅)和碳酸钙的亚微米颗粒。

[0098] 制备两部分可固化组合物的固化剂部分的示例性方法包括将芯-壳橡胶颗粒、异质分散剂和液体胺混合以提供混合物,然后剪切该混合物直到芯-壳橡胶颗粒分散到液体胺中。剪切过程可以在25℃至90℃、30℃至80℃、40℃至80℃,或在一些实施方案中小于、等于或大于35℃、45℃、65℃、75℃或90℃的温度下进行。

[0099] 上述混合和剪切步骤可顺序地进行,可以同时进行或一定程度以上述两者进行。

[0100] 赋予合适程度的剪切以使液体胺中的芯-壳橡胶颗粒解聚集的方式没有特别限制。可用的剪切方法包括用旋转高剪切叶轮(诸如cowles刀片)剪切。另选地,可通过声波方式提供剪切,诸如通过使用超声变幅杆。

[0101] 尽管不旨在进行穷举,但如下提供了另外的示例性实施方案:

[0102] 1.一种可用于两部分可固化组合物的固化剂部分,所述固化剂部分包含:液体胺;异质分散剂;和具有弹性体芯和(甲基)丙烯酸壳的芯-壳橡胶颗粒,其中该芯-壳橡胶颗粒和该异质分散剂共同剪切分散在该液体胺中,使得该芯-壳橡胶颗粒基本上是非聚集的,并且该固化剂部分在环境温度下在至少3个月的时间段内是相稳定的。

[0103] 2.根据实施方案1所述的固化剂部分,其中该异质分散剂是固体触变剂。

[0104] 3.根据实施方案1或2所述的固化剂部分,其中该异质分散剂包括热解法二氧化硅、层状硅酸盐粘土或聚合物酰胺蜡中的一种或多种。

[0105] 4.根据实施方案1至3中任一项所述的固化剂部分,其中相对于该固化剂部分的总重量,该异质分散剂以0.05重量%至20重量%的量存在。

[0106] 5.根据实施方案1至4中任一项所述的固化剂部分,其中该异质分散剂具有20纳米至800纳米的初级粒度。

[0107] 6.根据实施方案1至5中任一项所述的固化剂部分,其中相对于该固化剂部分的总重量,该芯-壳橡胶颗粒以0.1重量%至30重量%的量存在。

[0108] 7.根据实施方案1至6中任一项所述的固化剂部分,其中该芯-壳橡胶颗粒具有20纳米至1000纳米的中值粒度。

[0109] 8.根据实施方案1至7中任一项所述的固化剂部分,其中相对于该固化剂部分的总重量,该液体胺以10重量%至90重量%的量存在。

[0110] 9.根据实施方案1至8中任一项所述的固化剂部分,其中该液体胺包括以下中的一种或多种:四亚乙基五胺、N-氨乙基哌嗪、双(氨丙基)哌嗪、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺、八氢-4,7-甲桥-1H-茚二甲胺、双环[2.2.1]庚烷双(甲胺)、间二甲苯二胺、异佛尔酮二胺和环己二胺。

[0111] 10.根据实施方案1至9中任一项所述的固化剂部分,其中该固化剂部分还包含具有仲胺和/或叔胺官能团的支链聚四氢呋喃。

[0112] 11.一种两部分可固化组合物,其包含根据实施方案1至10中任一项所述的固化剂部分和包含环氧树脂的基料部分。

[0113] 12.根据实施方案11所述的两部分可固化组合物,其中该基料部分还包含芯-壳橡胶颗粒。

[0114] 13.一种制备两部分可固化组合物的固化剂部分的方法,该方法包括:将具有弹性体芯和(甲基)丙烯酸壳的芯-壳橡胶颗粒、异质分散剂和液体胺混合以提供混合物;以及在25℃至90℃的温度下剪切该混合物直到该芯-壳橡胶颗粒分散到该液体胺中,从而提供能够与由环氧树脂构成的基料部分反应的固化剂部分。

[0115] 14.根据实施方案13所述的方法,其中该芯-壳橡胶颗粒基本上是非聚集的。

[0116] 15.根据实施方案13或14所述的方法,其中该异质分散剂包括热解法二氧化硅、层状硅酸盐粘土或聚酰胺蜡中的一种或多种。

[0117] 实施例

[0118] 通过以下非限制性实施例,进一步示出了本公开的目的和优点,但在这些实施例中引用的具体材料及其量以及其它条件和细节不应视为对本公开的不当限制。除非另有说明,否则实施例及本说明书其余部分中的所有份数、百分比、比等均以重量计。

[0119] 表1:材料

[0120]

名称	说明	来源
2167	聚酰胺胺固化剂,可以名称ANCAMINE 2167购得	德国埃森的赢创工业公司(Evonik Industries AG, Essen, Germany)
2482	聚酰胺胺固化剂,可以名称ANCAMINE 2482购得	赢创工业股份有限公司(Evonik Industries AG)

[0121]

名称	说明	来源
2691J	低温冲击改性剂，可以商品名 PARALOID EXL-2691J 获得	美国密歇根州米德兰的道康宁
Alcoa123	雾化铝粉，可以名称 Alcoa 123 购得	美国宾夕法尼亚州匹兹堡的美国铝业公司（Alcoa Corporation, Pittsburgh, PA United States）
C-100T	Art-pearl 交联聚氨酯珠粒，可以名称 C-100T 购得	日本石川的根上化学工业株式会社（Negami Chemical Industrial Co, Ltd, Ishikawa, Japan）
DESMODUR W	脂环族二异氰酸酯，可商品名 DESMODUR W 购得	德国勒沃库森的科思创公司（Covestro AG, Leverkusen, Germany）
DBD	二月桂酸二丁基锡	美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司（Sigma Aldrich, St. Louis, MO. United States）
DGE	间苯二酚二缩水甘油醚	美国新泽西州莫里斯敦 CVC 热固性特种材料公司（CVC Thermoset Specialties, Moorestown, NJ, United States）
DY965	聚氨酯多元醇，可以名称 Flexibilizer DY 965 购得	美国德克萨斯州伍德兰兹的亨斯迈公司
E757	1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚，可以商品名 EPODIL 757 获得	赢创工业股份有限公司(Evonik Industries AG)
E828	中等粘度的双官能液体环氧树脂，可以商品名 EPOKITE 树脂 828 获得	美国肯塔基州路易斯维尔的瀚森特种化学品有限公司（Hexion Specialty Chemicals, Louisville, KY, United States）
G293-100	弹性体改性的羧基封端的丁二烯-丙烯腈环氧树脂，可以商品名 EPOTUF G293-100 购得	美国北卡罗来纳州研究三角工业园的雷可德公司（Reichhold, Research Triangle Park, NC, United States）
I75	碳酸钙，优质、经表面改性、超细粒度、精选的湿磨大理石，可以名称 ImerSeal 75 购得	美国伊利诺伊州伊塔斯卡的菲茨化学有限公司（Fitz Chem LLC, Itasca, IL, United States）
MX154	一种含有聚丁二烯芯壳橡胶的双酚 A 环氧树脂，可以商品名 KANE ACE MX 154 购得	美国德克萨斯州帕萨迪纳的钟渊德州公司（Kaneka Texas Corporation, Pasadena, TX, United States）
MX257	一种含有聚丁二烯芯壳橡胶的双酚 A 环氧树脂，可以商品名 KANE ACE MX 257 购得	钟渊德州公司（Kaneka Texas Corporation）
MY721	四官能环氧树脂，可以商品名 ARALDITE MY-721 购得	亨斯迈公司

[0122]

名称	说明	来源
THF-100	聚醚胺，可以商品名JEFFAMINE THF-100购得	亨斯迈公司
THF-170	聚醚胺，可以商品名JEFFAMINE THF-170购得	亨斯迈公司
T2000	聚醚二醇，可以商品名TERATHANE PTMEG购得	美国特拉华州威尔明顿的莱卡公司（LYCRA Company LLC,iWilmington, DE, United States）
TS720	合成、疏水、无定形二氧化硅，可以商品名CAB-O-SIL TS-720购得	美国马萨诸塞州波士顿的卡博特公司（Cabot Corporation, Boston, MA, United States）
TTD	4,7,10-三氧杂-1,13-十三烷二胺	西格玛奥德里奇公司（Sigma Aldrich）
Z-6040	3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷，以商品名DOWSIL Z-6040 SILANE获得	道康宁(Dow Corning)

[0123] 测试方法：

[0124] 2024-T3级裸铝面板得自明尼苏达州库恩拉皮兹的明尼苏达埃里克森金属公司(Erickson Metals of Minnesota,Inc.,Coon Rapids,Minnesota)。在与结构粘合剂粘结之前,面板经受以下面板制备工艺：

[0125] 面板制备

[0126] 将裸铝面板在85℃(185℉)下在OAKITE 165(巴斯夫公司)苛性洗涤溶液中浸泡10分钟。然后将面板在21℃(69.8℉)下浸入自来水中10分钟,之后用自来水连续喷射冲洗大约3分钟。然后将面板在66℃(151℉)下浸入森林产品实验室(FPL)蚀刻溶液中10分钟,之后将面板在21℃(69.8℉)下用水喷射冲洗大约3分钟,使其在另外10分钟内滴干,然后在烘箱中在54℃下干燥30分钟。将蚀刻的面板准备好用粘合剂粘结,并且在8小时至12小时内使用。

[0127] 重叠剪切测试(OST)

[0128] 制备测量为10.16cm×17.78cm×0.16cm(4英寸长×7.0英寸×0.063英寸)的2024-T3裸铝的FPL蚀刻面板以用于上文“面板制备”中所述的测试。将蚀刻面板沿它们的纵向尺寸以重叠关系彼此粘结。将对应于实施例或比较例的粘合剂施用到蚀刻铝面板的端部上,该蚀刻铝面板测量为10.16cm×17.78cm×0.16cm(4英寸×7英寸×0.063英寸)。然后将第二相等尺寸的蚀刻铝面板以12.7mm(0.5英寸)的重叠部施用到粘合剂上,并且在13.8kPa至34.5kPa(2psi至5psi)的近似压力下在金属块之间压制组件。将面板组件在21.1℃(70℉)下固化过夜,然后在175℃下烘烤25分钟,然后切成2.54cm×17.78cm(1英寸×7英寸)的条带。重叠剪切强度根据ASTM D-1002,以1.3mm/min(0.05英寸/分钟)的夹紧分离速率,借助于得自明尼苏达州伊登普雷里的MTS公司(MTS Corporation,Eden Prairie,Minnesota)的“SINTECH-30”型拉伸测试仪来测量。制备六个测试面板并对每个例样进行评估。测试在环境温度和82.8℃(181℉)下进行。

[0129] 浮动辊剥离(FRP)强度测试

[0130] 遵循EN2243-2:2006的方法。制备计量为20.3cm×7.6cm×0.16cm(8.0英寸×3.0英寸×0.063英寸)和25.4cm×7.6cm×0.064cm(10英寸×3英寸×0.025英寸)的2024-T3裸

铝的蚀刻的面板,以用于如上文在“面板制备”下所述的测试。将对应于实施例或比较例的粘合剂施加到测量为20.3cm×7.6cm×0.16cm的2024-T3裸铝的蚀刻的面板上。然后将涂底漆的25.4cm×7.6cm×0.064铝面板应用于已经施加粘合剂的20.3cm×7.6cm×0.16cm面板上。然后将组件以2psi至5psi(13.8KPa至34.5KPa)的近似压力在金属块之间压制。将面板组件在21.1℃(70℉)下固化过夜,然后在175℃下烘烤25分钟,然后根据具有以下修改的ASTM D-3167-76评估浮动辊剥离强度。对于每个实施例或比较例,测试五个样品,并且报告平均值(以N/25mm为单位)。沿着粘结铝面板的纵向切出测量为1.27cm(0.5英寸)宽的测试条。在环境温度下以30.5厘米/分钟(6英寸/分钟)的速率进行测试。在每个测试中,将较薄的基板从较厚的基板剥离,并将结果归一化为25mm(约1英寸)的宽度。

[0131] 楔冲击测试:

[0132] 根据ISO 11343测量抗冲击剥离性。在0.75mm(0.029英寸)冷轧钢1403基底上以2m/sec(6.56ft/sec)的操作速度进行测试,其中粘结面积为30mm×20mm(1.18英寸×0.79英寸)并且粘合剂层为0.2mm(0.0079英寸)。每个粘合剂测试两个样品。

[0133] 制备例1(PE1)

[0134] 将72克2691J添加到300克TTD和1.5克TS720中。将混合物保持在60℃至80℃并且使用cowles刀片以1500rpm高速混合约60分钟,直至将冲击颗粒均匀分散到胺中。

[0135] 比较制备例1(CPE1)

[0136] 将72克2691J添加到不具有TS720的300克TTD中。将混合物保持在60℃至90℃并且使用cowles刀片以1500rpm高速混合约120分钟,直至将冲击颗粒均匀地分散到胺中。混合物在制备后示出较高的粘度,并且在环境温度下储存7天后还示出相分离。

[0137] 制备例2(PE2)

[0138] 将200克T2000、52.47g Desmodur W和0.13克DBD混合并在搅拌下加热至85℃(185℉)。将混合物在85℃(185℉)下保持三小时。在搅拌下添加15.24克缩水甘油,并且持续搅拌另外两小时。对混合物连续进行傅里叶变换红外(FTIR)光谱,从而分析异氰酸酯峰(NCO)的消失。当NCO峰消失时停止搅拌,并将混合物排放到容器中并使其冷却至环境温度。

[0139] 比较例1-2和实施例1-3(EX1-EX3):

[0140] 部分A的制备

[0141] 步骤1:将预定义量(以重量份计)的MX154或MX257添加到预定义量(以克为单位)的2482、TTD和/或2167中(如表2中所示)。然后使用来自美国南卡罗来纳州兰德勒姆的Flack Tek公司(Flack Tek,Inc.,Landrum,SC,United States)的SPEEDMIXER DAC 400FVZ高速剪切混合器在2200rpm下将这些组分充分混合,持续两分钟至五分钟。混合物在搅拌下加热至80℃并保持60分钟。将混合物冷却至环境温度。

[0142] 步骤2:将如表2中所示的预定义量(以重量份计)的PE1、DY965、THF-170、THF-100和/或C-100T添加到混合物中并在2200rpm下混合三分钟至五分钟。

[0143] 步骤3:添加如表2中所示的预定义量的TS720(以重量份计),并在2200rpm下将混合物混合四分钟。刮擦混合碗的壁以确保均匀混合。

[0144] 步骤4:添加预定义量的任何剩余材料(以重量份计),并且将混合物再次混合两分钟至五分钟。

[0145] 表2:部分A组合物(重量份)

[0146]

	CE1	CE2	EX1	EX2	EX3
MX154	0.00	0.00	0.00	0.00	9.06
MX257	4.88	4.88	4.96	5.13	0.00
2482	16.28	16.3	16.5	17.1	32.75
TTD	20.05	20.1	0.00	0.00	0.00
2167	13.02	13.0	13.2	13.7	17.06
PE1	0.00	0.00	25.4	26.3	20.25
DY965	16.28	16.3	16.5	13.7	0.00
THF-170	6.02	6.02	6.11	6.32	16.75
THF-100	6.51	6.51	6.61	6.83	0.00
C-100T	6.51	6.51	0.00	0.00	0.00
I75	5.53	5.53	8.93	9.22	2.38
Alcoa123	3.26	3.26	0.00	0.00	0.00
TS720	1.66	1.66	1.69	1.74	1.66

[0147] 部分B的制备:

[0148] 步骤1:用SPEEDMIXER DAC 400FVZ高速剪切混合器在2200rpm下将如表3中所示的预定义量(以重量份计)的E757、MY721、E828、MX157、G293-100、DY965、PE2、DGE、Z6040和其他环氧树脂混合两分钟至五分钟直到这些组分充分混合。该混合物然后冷却至环境温度。

[0149] 步骤2:添加如表3中所示的预定义量的TS720和剩余材料(以克为单位),并在2200rpm下将混合物混合四分钟。刮擦混合碗的壁以确保均匀混合。

[0150] 表3:部分B组合物(重量份)

[0151]

	CE1	CE2	EX1	EX2	EX3
E757	0.00	0.00	0.00	0.00	8.1
MY721	0.00	14	15.4	15.4	28.4
E828	24.57	21	23.1	19.3	0.00
MX154	29.48	37.7	41.4	45.3	58.7
G293-100	9.83	8.77	9.63	9.63	0.00
C-100T	9.83	8.98	0.00	0.00	0.00
DGE	7.37	0.00	0.00	0.00	0.00
DY965	14.74	0.00	0.00	0.00	0.00
PE2	0.00	3.51	3.85	3.85	0.00
Z6040	0.98	1.4	1.54	1.54	1.21
I75	1.97	2.81	3.08	3.08	2.03
TS720	1.23	1.75	1.93	1.93	1.95

[0152] 部分A和部分B的混合:

[0153] 使用SPEEDMIXER DAC 400FVZ高速剪切混合器在2200rpm下将部分A和部分B组合物按重量份(如表4中所示)混合在一起,该混合持续30秒至一分钟直到这些组分充分混合。然后使用混合物粘结测试试样块。

[0154] 表4:部分A和部分B(重量份)

[0155]

	CE1	CE2	EX1	EX2	EX3
组分A	100	100	100	100	100
组分B	35	50	50	50	50

[0156] 测试

[0157] OLS、FRP、楔冲击测试是在特定条件下进行的。测试的条件和结果在表5中表示。

[0158] 表5:测试结果

[0159]

	OLS MPa (psi)		FRP N/25mm	楔冲击 N/mm
温度	23℃	82.8℃	23℃	23℃
CE1	32.72 (4745)	9.39 (1362)	213.0	24.3
CE2	26.90 (3902)	13.01 (1887)	240.0	19
EX1	31.49 (4567)	16.88 (2448)	210.2	31.8
EX2	33.12 (4804)	20.48 (2970)	187.2	24.4
EX3	34.74 (5038)	26.34 (3821)	191.0	16

[0160] 以上获得专利证书的申请中所有引用的参考文献、专利和专利申请以一致的方式全文以引用方式并入本文中。在并入的参考文献部分与本申请之间存在不一致或矛盾的情况下,应以前述说明中的信息为准。为了使本领域的普通技术人员能够实践受权利要求书保护的本公开而给出的前述说明不应理解为是对本公开范围的限制,本公开的范围由权利要求书及其所有等同形式限定。