



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107849419 B

(45) 授权公告日 2022.02.22

(21) 申请号 201680038188.6

(72) 发明人 G·扎法罗尼 E·萨尔莫伊拉克吉

(22) 申请日 2016.06.30

M·布鲁萨

(65) 同一申请的已公布的文献号

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

申请公布号 CN 107849419 A

72002

(43) 申请公布日 2018.03.27

代理人 于辉

(30) 优先权数据

(51) Int.CI.

15174557.7 2015.06.30 EP

C09J 163/00 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C09J 5/02 (2006.01)

2017.12.28

(56) 对比文件

DE 3233505 A1, 1984.03.15

(86) PCT国际申请的申请数据

DE 3233505 A1, 1984.03.15

PCT/EP2016/065370 2016.06.30

US 6077913 A, 2000.06.20

(87) PCT国际申请的公布数据

WO 2013026865 A1, 2013.02.28

W02017/001592 EN 2017.01.05

审查员 张冬梅

(73) 专利权人 汉高股份有限两合公司

权利要求书2页 说明书17页

地址 德国杜塞尔多夫

(54) 发明名称

在金属基材上冷粘橡胶的方法

(57) 摘要

本发明涉及通过使用橡胶处理剂(优选底漆组合物)和双组分粘合剂(优选双组分环氧粘合剂)将弹性体橡胶基材冷粘到不同材料(优选金属)的非弹性体基材上的方法,以及由此得到的粘接基材。

1. 在第一和第二基材之间形成粘接的方法,其中所述第一基材是弹性体橡胶基材且所述第二基材是金属基材,其中所述方法包括:

(a) 将橡胶处理剂和/或底漆组合物施加至所述橡胶基材的待粘接表面;

(b) 将粘合剂组合物施加到所述金属基材的待粘接表面,其中所述粘合剂组合物是包含树脂配制物和硬化剂配制物的预混合双组分粘合剂,并将所述金属基材与其上所施加的粘合剂在环境温度下温育0.5~10小时,以使得所述粘合剂产生初始强度;

(c) 在压力下使所述橡胶基材的涂有底漆的表面与所述金属基材的具有所施加粘合剂的表面接触以形成粘接,

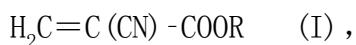
其中所述底漆组合物包含至少一种氰基丙烯酸酯,所述橡胶处理剂含有一溴化碘,并且所述粘合剂组合物为双组分聚脲粘合剂或双组分环氧粘合剂;并且

其中所述方法在环境温度下进行。

2. 如权利要求1所述的方法,其中所述橡胶处理剂为一溴化碘/二氯己烷溶液。

3. 如权利要求1所述的方法,其中所述氰基丙烯酸酯是缓慢固化氰基丙烯酸酯。

4. 如权利要求3所述的方法,其中所述氰基丙烯酸酯是式(I)的2-氰基丙烯酸酯



其中R选自:任选被卤素取代的C<sub>1~20</sub>烷基,C<sub>2~16</sub>烯基或炔基、C<sub>5~8</sub>环烷基、C<sub>6~14</sub>芳基、烷芳基、烷氧基烷基和酰基烷基。

5. 如权利要求4所述的方法,其中所述R选自C<sub>1~4</sub>烷基。

6. 如权利要求5所述的方法,其中所述R为乙基或甲基。

7. 如权利要求3所述的方法,其中所述氰基丙烯酸酯是氰基丙烯酸乙酯。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的方法,其中所述橡胶处理剂和/或所述底漆组合物另外包含有机溶剂。

9. 如权利要求8所述的方法,其中所述有机溶剂的量相对于所述底漆组合物为不多于40重量%。

10. 如权利要求1~7中任一项所述的方法,其中所述双组分粘合剂是双组分环氧粘合剂;并且/或者所述双组分环氧粘合剂的硬化剂配制物包含至少一种双官能硫醇和/或硫醇-环氧加合物和选自聚胺、聚酰胺、低分子量胺及其组合中的至少一种。

11. 如权利要求10所述的方法,其中所述双组分环氧粘合剂的环氧树脂配制物包含液体环氧树脂,其任选用苯氧基改性。

12. 如权利要求11所述的方法,其中所述双组分环氧粘合剂的环氧树脂配制物包含双酚A类环氧树脂或双酚F类环氧树脂,其任选用苯氧基改性。

13. 如权利要求1~7中任一项所述的方法,其中所述双组分粘合剂是双组分聚脲粘合剂,其包含胺配制物和/或异氰酸酯配制物。

14. 如权利要求13所述的方法,其中所述胺配制物包含至少一种低聚胺和至少一种选自多胺、低分子量胺、上述胺与异氰酸酯的预聚物、及其组合中的胺。

15. 如权利要求13所述的方法,其中所述异氰酸酯配制物包含至少一种脂肪族异氰酸酯、芳香族异氰酸酯或上述异氰酸酯与多元醇的预聚物,及其组合。

16. 如权利要求1~7中任一项所述的方法,其中所述方法在低于85%的相对湿度下进行。

17. 如权利要求1所述的方法,其中所述环境温度为15~40℃的温度。
18. 如权利要求1~7中任一项所述的方法,其中所述粘合剂组合物包含固化指示剂,以在所施加的粘合剂已经产生对于高初始粘性而言足够的初始强度时指示。
19. 如权利要求18所述的方法,其中所述粘合剂组合物为双组分环氧粘合剂组合物。
20. 如权利要求18所述的方法,其中所述固化指示剂为偶氮染料。
21. 如权利要求1~7中任一项所述的方法,其中所述方法在步骤(a)和/或(b)之前进一步包括清洁所述橡胶和/或金属基材表面的步骤。
22. 如权利要求1~7中任一项所述的方法,其中所述底漆组合物的施加量为70~190g/m<sup>2</sup>氨基丙烯酸酯,或300~500g/m<sup>2</sup>氨基丙烯酸酯。
23. 如权利要求22所述的方法,其中所述施加量为80~170g/m<sup>2</sup>氨基丙烯酸酯或所述施加量为330~470g/m<sup>2</sup>氨基丙烯酸酯。
24. 如权利要求23所述的方法,其中所述施加量为350~450g/m<sup>2</sup>氨基丙烯酸酯。
25. 如权利要求1~7中任一项所述的方法,其中步骤(a)包括在施加所述底漆组合物和/或橡胶处理剂之后干燥所述基材表面的步骤。
26. 如权利要求1所述的方法,其中所述步骤(b)包括将所述金属基材与其上所施加的粘合剂在环境温度下温育1~6小时,以使得所述粘合剂产生初始强度。
27. 如权利要求26所述的方法,其中所述步骤(b)包括将所述金属基材与其上所施加的粘合剂在环境温度下温育2~4小时,以使得所述粘合剂产生初始强度。
28. 如权利要求1~7中任一项所述的方法,其中所述步骤(c)通过辊压实施。
29. 粘接产品,其能够根据权利要求1~28中任一项所述的方法获得。

## 在金属基材上冷粘橡胶的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及通过使用橡胶处理剂(优选底漆组合物)和双组分粘合剂(优选双组分环氧粘合剂)将弹性体橡胶基材冷粘到不同材料(优选金属)的非弹性体基材上的方法,以及由此得到的粘接基材。

### 背景技术

[0002] 对于各种应用,需要将由弹性体材料制成的预成型部件粘接到不同的材料(例如玻璃、金属或塑料)上。在那些材料之间获得足够的粘接强度是具有挑战性的,因为现有的用于非弹性体材料的粘合剂未表现出对弹性体的粘合性或表现出对弹性体的粘合性不足,而已知的用于弹性体的粘合剂具有不足的耐水性和耐水蒸气性。

[0003] 尽管通过使用溶剂类压敏或热固化粘合剂可能克服一些现有缺点,但是对于使用粘合剂的大多数应用来说,需要低固化温度。低固化温度是想要的,因为它们节省能量并减少对基材的热冲击。此外,可最小化由于基材的热速度或热伸长不同而产生的热应力。

[0004] 用于冷粘橡胶和金属基材的现有粘合剂通常是单组分溶剂类粘合剂。然而,由于有毒和易燃溶剂的含量高以及由此造成的健康和安全问题,这些粘合剂是不合意的。

[0005] DE 32 33 505 A1描述了一种通过用氰基丙烯酸酯对弹性体涂底漆、然后使用常规粘合剂(包括热熔粘合剂)进行粘接而粘接弹性体部件与其它材料的方法。

[0006] 因此,在本领域中需要替代性粘合剂,其能够进行橡胶和金属基底的冷粘而不具有现有粘合剂体系的缺点。

### 发明内容

[0007] 本发明满足了这一目的,并提供了一种通过使用橡胶处理剂、优选氧化性橡胶处理剂(例如具有一溴化碘的、具有二氯己烷的)或底漆组合物(特别是含氰基丙烯酸酯的底漆组合物)和具有高初始强度(green strength)以提供高初始粘性(initial tack)的双组分粘合剂(优选双组分环氧粘合剂)来粘接橡胶和金属基材的方法。

[0008] 在第一方面中,本发明由此涉及一种在第一和第二基材之间形成粘接的方法,其中所述第一基材是弹性体橡胶基材且所述第二基材是金属基材,其中所述方法包括:

[0009] (a) 将橡胶处理剂和/或底漆组合物施加至所述橡胶基材的待粘接表面,其中所述橡胶处理剂优选为氧化性橡胶处理剂、优选一溴化碘/二氯己烷溶液,所述底漆组合物优选包含至少一种氰基丙烯酸酯;

[0010] (b) 将粘合剂组合物施加到所述金属基材的待粘接表面,其中所述粘合剂组合物是包含树脂配制物和硬化剂配制物的预混合双组分粘合剂,优选为双组分聚脲粘合剂或双组分环氧粘合剂,并使得所述粘合剂产生初始强度;

[0011] (c) 在压力下使所述橡胶基材的涂有底漆的表面与所述金属基材的具有所施加粘合剂的表面接触以形成粘接。

[0012] 在第二方面中,本发明涉及可根据本文所述的方法获得的粘接产品。

## 具体实施方式

[0013] 本文所用的“至少一种”是指至少一种且包括1、2、3、4、5、6、7、8、9种或更多种的所提及的物质。

[0014] 本发明基于发明人的以下令人惊奇的发现：通过使用适合的橡胶处理剂（如氧化性橡胶处理剂）或底漆（优选含氰基丙烯酸酯的底漆）和双组分粘合剂（特别是双组分聚脲粘合剂或双组分环氧粘合剂，更优选双组分环氧粘合剂），橡胶和金属表面可以被有效地冷粘而具有高初始粘性和低能量消耗，从而不需要昂贵且耗时的固定或夹紧设备来将基材保持在一起直到最终安装完成。所描述的方法产生了强粘接的基材，所述基材的粘接具有良好的耐水性和耐水蒸气性。

[0015] 橡胶处理剂可以是已知的用于橡胶表面处理的处理剂。优选橡胶处理剂含有氧化性化合物，如一溴化碘或次氯酸钠。优选地，橡胶处理剂或底漆由含有选自氰基丙烯酸酯、 $H_2S_4$ 、三氯异氰尿酸、一溴化碘、二氯异氰尿酸钠或次氯酸钠溶液中的至少一种的组合物制成。更优选地，橡胶处理剂或底漆由含有选自氰基丙烯酸酯、一溴化碘或二氯异氰尿酸钠或次氯酸钠溶液中的至少一种——尤其是含有氰基丙烯酸酯或一溴化碘——的组合物制成。这些更优选的组合物通过使用所描述的方法提供了更高的最终粘接强度。甚至更优选的是具有1~10重量%的一溴化碘溶液（优选在二氯己烷中）、或10~15重量%的NaClO溶液的橡胶处理剂。最优选的是底漆至少含有氰基丙烯酸酯，从而得到优异的粘接强度。

[0016] 在所描述的方法的各种实施方案中，用于对橡胶表面涂底漆的氰基丙烯酸酯优选是缓慢固化氰基丙烯酸酯。缓慢固化氰基丙烯酸酯优选是式(I)的2-氰基丙烯酸酯，



[0018] 其中R选自：任选被卤素取代的 $C_{1-20}$ 烷基，优选甲基、乙基、正戊基、正己基和1,1,1-三氟异丙基； $C_{2-16}$ 烯基或炔基，优选丙烯基和丙炔基； $C_{5-8}$ 环烷基，优选环己基； $C_{6-14}$ 芳基，优选苯基；烷芳基，优选苄基；任选被卤素取代的烷氧基烷基，如2-(2,2,2-三氟乙氧基)乙基；和酰基烷基，如二丙基酮。在优选的实施方案中，氰基丙烯酸酯是氰基丙烯酸 $C_{1-4}$ 烷基酯，更优选氰基丙烯酸乙基或甲基酯。特别优选的是氰基丙烯酸乙基酯。

[0019] 在各种实施方案中，缓慢固化氰基丙烯酸酯（优选在低碳钢或铝上，最优选在铝上）具有30~600秒、优选60~400秒、最优选200~300秒的固定时间(fixture time)。在低碳钢上的固定时间优选为100~600秒，更优选150~300秒，最优选210~240秒。固定时间等于1英寸宽的搭接剪切以1/2英寸重叠粘接来支持3kg重量处于剪切模式下至少5秒所需的时间。

[0020] 除了优选的氰基丙烯酸酯之外，底漆组合物还可以包含其它组分，包括但不限于溶剂、填料、增稠剂等。在各种实施方案中，底漆组合物包含有机溶剂，如卤代烷烃，优选1,6-二氯己烷。相对于底漆组合物，这种有机溶剂通常以不多于40重量%的量包含在底漆组合物中。在一些实施方案中，基于其总重量，底漆组合物包含60~70重量%的氰基丙烯酸酯和30~40重量%的合适的有机溶剂。

[0021] 在优选的实施方案中，氰基丙烯酸酯底漆包含路易斯酸，优选 $BF_3$ 。此种路易斯酸、优选 $BF_3$ 通常以相对于底漆组合物不多于1重量%、优选0.001重量%~0.1重量%的量包含在底漆组合物中。

[0022] 在一些实施方案中，将底漆组合物——优选包含至少一种氰基丙烯酸酯的底漆组

合物——以70~190g/m<sup>2</sup>、优选80~170g/m<sup>2</sup>、最优选90~150g/m<sup>2</sup>氰基丙烯酸酯的量施加到橡胶基材上。这意味着将其以对应于指示量的活性物质、特别是氰基丙烯酸酯的量施加。

[0023] 在另一些实施方案中,将底漆组合物——优选包含至少一种氰基丙烯酸酯的底漆组合物——以300~500g/m<sup>2</sup>、优选330~470g/m<sup>2</sup>、最优选350~450g/m<sup>2</sup>氰基丙烯酸酯的量施加到橡胶基材上。这意味着将其以对应于指示量的活性物质、特别是氰基丙烯酸酯的量施加。用量高,所得粘接强度可能会增加。

[0024] 在施加橡胶处理剂和/或底漆组合物之后,可以使基材表面干燥,特别是在底漆组合物含有有机溶剂时。在各种实施方案中,由于所使用的氰基丙烯酸酯优选为缓慢固化氰基丙烯酸酯,所以即使在施加底漆后的较长时间之后,所述基材也可用环氧粘合剂提供良好的粘接强度。优选地,在施加橡胶处理剂和/或底漆组合物后将基材表面——优选在环境条件下——干燥2~700分钟、特别是10~650分钟、最优选30~600分钟,然后使基材接触以形成粘接。在另一优选的实施方案中,将底漆——优选在环境条件下——干燥2~300分钟、特别是10~240分钟、最优选30~180分钟,然后使基材接触以形成粘接。

[0025] 底漆施加、任选存在的干燥和/或更一般地为本文所描述的方法优选在小于85%的相对湿度下进行。

[0026] 在另一实施方案中,在步骤a)中,可以施加两种橡胶处理剂和/或底漆组合物。如上所述,施加第一橡胶处理剂/底漆(优选氰基丙烯酸酯底漆或具有一溴化碘的处理剂,更优选氰基丙烯酸酯底漆)之后,可以施加第二底漆。优选的是,在步骤a)中施加第一底漆,优选所描述的氰基丙烯酸酯底漆或一溴化碘溶液,更优选氰基丙烯酸酯底漆;并且优选在干燥第一底漆之后,将第二底漆施加至橡胶基材的待粘接表面上。第二底漆优选为粘合剂组合物,更优选氨基甲酸酯或环氧组合物,最优选双组分聚脲粘合剂或双组分环氧组合物,更优选双组分环氧组合物,优选如下所述。在施加第二底漆之后,然后将橡胶基材与其上所施加的底漆一起温育0.5~12小时、特别是1~10小时、优选4~8小时,然后使待粘接表面接触(步骤c)),以便底漆组合物能够固化。

[0027] 弹性体橡胶基材可以由橡胶制成,例如为橡胶板,或具有弹性体橡胶表面。此种橡胶材料是本领域中众所周知的,包括但不限于:天然橡胶(NR)、乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM)、乙烯丙烯橡胶(EPM)、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)、氯丁橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯橡胶(SBS)、丁二烯橡胶(BR)、异戊二烯橡胶(IR)、苯乙烯-乙稀-丁烯-苯乙烯橡胶(SEBS)以及所有基于苯乙烯、丁二烯、乙稀和异戊二烯中任意两种或更多种的共聚物的其它橡胶。

[0028] 金属基材可以是任何金属。通常金属是铁、钢和铝及其合金。金属基材可以镀敷有其它金属,例如锌;或者可以进行表面处理,例如经受转化处理。金属基材可以由金属构成,或者可以表面涂布有金属。

[0029] 根据本文所述的方法使用的双组分粘合剂包含树脂和硬化剂,其通常为在施加之前直接组合的分开的配制物的形式。配制物可设计为在组合后即刻开始聚合反应并继续进行直至组合物完全固化。固化行为和时间取决于所使用的树脂和硬化剂。在本发明的粘合剂中,优选使用在胶凝之前产生初始强度的树脂和硬化剂。本文所用的“初始强度”是指甚至在粘合剂固化之前两个表面在相互紧压的情况下产生粘接的能力。在此,初始强度通过以下方式在胶凝之前提供:聚合物树脂的分子量以线性方式提高以获得高粘度,并因此获

得高粘性。对于产生初始强度有益的是两个不同的且不干扰的固化反应。第一个是使得聚合物线性生长同时提高分子量的快速反应。该反应增加了粘度而不使产物本身凝胶化，并导致了高粘性，该高粘性使得粘合剂在两个基材彼此加压时立即使其粘接。第二个反应是较慢的反应，其为粘合剂的最终固化，使产物达到其最终性能。作为初始强度的量度，可采用根据ASTM D 3167-03的浮动辊耐剥离性 (floating roller peel resistance)。优选使用(优选在2小时后)根据ASTM D 3167-03的浮动辊耐剥离性为0.5~3N/mm、优选1~2.5N/mm、1~2N/mm、最优选1.3~1.7N/mm的树脂和硬化剂。优选地，在混合双组分粘合剂的两种组分之后，树脂和硬化剂配制物直接具有小于0.5N/mm、优选小于0.2N/mm、最优选小于0.1N/mm的浮动辊耐剥离性。配制物混合后1小时具有优选0.5~1N/mm的浮动辊耐剥离性，混合后2小时具有优选0.7~2.0N/mm的浮动辊耐剥离性，混合后4小时具有优选1.7~3.5N/mm的浮动辊耐剥离性。

[0030] 优选的是，产生初始强度的双组分粘合剂是包含环氧树脂配制物和硬化剂配制物的双组分环氧粘合剂，或者包含胺配制物和异氰酸酯配制物的双组分氨基甲酸酯粘合剂，特别是聚脲粘合剂。最优选的是双组分环氧粘合剂。

[0031] 在双组分环氧粘合剂的环氧树脂配制物中，环氧树脂可以包括任何通常已知的和使用的环氧树脂。合适的环氧树脂优选包括每分子具有1~10个环氧基团的环氧树脂。这些环氧基团可以是1,2-环氧基团。环氧树脂原则上可以是饱和的、不饱和的、环状的或无环的、脂肪族、脂环族、芳香族或杂环聚环氧化物化合物。合适的环氧树脂的实例包括通常通过表氯醇或表溴醇与多酚在碱存在下反应制备的聚缩水甘油醚，以及苯酚-甲醛酚醛清漆树脂、烷基取代的苯酚-甲醛树脂(环氧酚醛清漆树脂)、苯酚-羟基苯甲醛树脂、甲酚-羟基苯甲醛树脂、二环戊二烯-苯酚树脂和二环戊二烯-经取代的苯酚树脂的聚缩水甘油醚。适合于此目的的多酚包括例如间苯二酚、邻苯二酚、氢醌、双酚A(2,2-双(4-羟基苯基)丙烷)、双酚F(双(4-羟基苯基)甲烷)、1,1-双(4-羟基苯基)异丁烷、4,4'-二羟基二苯甲酮、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、1,5-羟基萘。同样合适的是乙氧基化间苯二酚(DGER)的二缩水甘油醚(例如来自Indspec Chemical Corporation的)，和间苯二酚、邻苯二酚、氢醌、双酚、双酚A、双酚AP(1,1-双(4-羟基苯基)苯基乙烷)、双酚F、双酚K、双酚M、双酚S、四甲基联苯酚(tetramethylbiphenol)的二缩水甘油醚；具有2~20个碳原子的亚烷基二醇和聚(环氧乙烷)或聚(环氧丙烷)二醇的二缩水甘油醚。

[0032] 另外合适的环氧树脂是多元醇或二胺的聚缩水甘油醚。这些聚缩水甘油醚衍生自多元醇，例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、三乙二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇或三羟甲基丙烷。

[0033] 另一些合适的环氧树脂是多元羧酸的聚缩水甘油酯，实例有缩水甘油或表氯醇与脂肪族或芳香族多元羧酸——例如草酸、琥珀酸、戊二酸、对苯二甲酸或二聚脂肪酸——的反应产物。

[0034] 其它合适的环氧树脂衍生自烯属不饱和脂环族化合物的环氧化产物或衍生自天然油脂。

[0035] 在优选的实施方案中，环氧树脂具有1~10个环氧基团并且选自间苯二酚、邻苯二酚、氢醌、双酚、双酚A、双酚AP(1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷)、双酚F、双酚K、双酚M、双酚S、四甲基联苯酚的二缩水甘油醚，具有2~20个碳原子的亚烷基二醇和聚(环氧乙烷)或

聚(环氧丙烷)的二缩水甘油醚;苯酚-甲醛酚醛清漆树脂、烷基取代的苯酚-甲醛树脂(环氧酚醛清漆树脂)、苯酚-羟基苯甲醛树脂、甲酚-羟基苯甲醛树脂、二环戊二烯-苯酚树脂和二环戊二烯取代的苯酚树脂的聚缩水甘油醚;及其任意组合;优选为双酚F的二缩水甘油醚和双酚A的二缩水甘油醚、及其任何组合。

[0036] 特别优选由双酚A或双酚F与表氯醇反应得到的环氧树脂。有利的是可以使用液体环氧树脂,该液体环氧树脂优选基于双酚A并具有足够低的分子量。在室温下为液体的环氧树脂的环氧当量通常为150g/mol~约220g/mol;特别优选环氧当量为182~192。这种环氧树脂可以商品名DER 331P从Dow商购得到。

[0037] 环氧树脂可替代性地或另外地包含环氧基-苯氧基树脂,例如用苯氧基改性的环氧树脂。这些树脂通常是高度粘滞的液体。特别优选的是用苯氧基改性的双酚A环氧树脂。此种树脂可以以商品名LER-HH从InChem商购得到。

[0038] 在一些实施方案中,环氧树脂配制物包含相对于其总重量约30~50重量%的液体环氧树脂(优选衍生自双酚A和表氯醇反应的环氧树脂),和40~70重量%的苯氧基改性的环氧树脂(例如用苯氧基改性的双酚A-表氯醇衍生的环氧树脂(PKHH))。

[0039] 双组分环氧粘合剂的硬化剂配制物,在各种实施方案中,包含能够与环氧树脂上的环氧基团交联的化合物。可以使用任何适合于双组分环氧粘合剂的硬化剂。优选的硬化剂包括硫醇、低聚胺和聚合胺(聚胺)、聚合酰胺(聚酰胺)(包括例如聚酰胺-胺)、低分子量胺及其组合。上述硬化剂与环氧树脂(例如如上所述的)的加合物也是优选的。由于本发明的粘合剂被设计成在胶凝之前提供高初始强度,因而硬化剂被选择为使其与环氧树脂反应而使聚合物的分子量线性增加,这意味着其优选是双官能增链剂,即双官能胺、酰胺和硫醇。

[0040] 在各种实施方案中,优选的聚胺包括聚醚胺或聚醚胺-环氧加合物,优选聚醚胺-环氧加合物,即化学计量过量的胺预聚物与环氧树脂的反应产物。聚胺硬化剂往往比低分子量胺反应更慢,但是可以为固化的粘合剂增加柔韧性。用于形成加合物的胺预聚物可以是具有至少两个胺基的任何胺预聚物,以便发生交联。胺预聚物包含伯胺和/或仲胺基团,并且优选包含伯胺基团。合适的胺预聚物包括聚醚二胺和聚醚三胺及其混合物。聚醚二胺是优选的。聚醚胺可以是线性的、支化的或混合物。支化聚醚胺是优选的。可以使用任何分子量的聚醚胺,其中分子量在200~6000范围内或更高是合适的。分子量可以大于1000,或者更优选大于3000。分子量优选为3000或5000。如果没有进一步说明,分子量是通过GPC相对于聚苯乙烯标准品测量的重均分子量。

[0041] 可用于形成加合物等的合适的市售可得聚醚胺包括4,7,10-三氧杂-1,13-十三烷二胺(TTD)和由Huntsman以商品名Jeffamine®出售的那些。合适的聚醚二胺包括D、ED和DR系列的Jeffamines。这些物质包括Jeffamine D-230、D-400、D-2000、D-4000、HK-511、ED-600、ED-900、ED-2003、EDR-148和EDR-176。合适的聚醚三胺包括T系列的Jeffamines。这些物质包括Jeffamine T-403、T-3000和T-5000。聚醚二胺是优选的,并且分子量约400的聚醚二胺(例如,Jeffamine D-400)是最优选的。上述任何一种物质的等同物也可以用于部分或全部替换。

[0042] 当包含聚酰胺时,可以使用任何聚酰胺硬化剂。一些优选的聚酰胺包括二聚脂肪酸和多胺的反应产物。此类聚酰胺的实例包括可从BASF以商品名Versamid® 115、

Versamid® 125和Versamid® 140获得的那些。

[0043] 合适的硫醇包括单体形式或环氧加合物形式的双官能硫醇,如1,8-二巯基-3,6-二氧杂辛烷(DMDO),其中所述环氧加合物形式的双官能硫醇即化学计量过量的硫醇与环氧树脂的反应产物。特别优选的是双官能硫醇-环氧树脂加合物。

[0044] 在所有上述加合物中,环氧树脂可以是上述环氧树脂中的任一种,但优选是双酚二缩水甘油醚,例如双酚A与表氯醇的反应产物。

[0045] 任何量的所描述的硬化剂均可用于本发明中。优选的是聚酰胺,特别是双官能聚酰胺,例如上述的Jeffamines;在优选的实施方案中,其存在量大于10重量%,更优选大于15重量%。然而,优选地,该量小于50重量%,更优选小于40重量%。重量百分数以其中包含聚胺的硬化剂组合物的方式表示。硬化剂优选进一步包含硫醇-环氧加合物,优选DMDO和环氧树脂的加合物。这些硫醇加合物相对于硬化剂组合物优选以不多于90重量%的量存在、通常以70~85重量%的量存在。

[0046] 硬化剂组合物可进一步包含低分子量(非聚合)胺硬化剂。优选的化合物包括分子量不大于300g/mol、250g/mol或200g/mol的伯胺和/或仲胺。

[0047] 在一个优选的实施方案中,双组分环氧粘合剂的硬化剂配制物包含至少一种双官能硫醇和/或硫醇-环氧加合物以及选自聚胺、聚酰胺、低分子量胺及其组合中的至少一种。

[0048] 在硬化剂组合物中,优选使用一种或多种固化促进剂(催化剂)来加速粘合剂的凝固。固化促进剂优选通过催化一方面的聚胺/聚酰胺/硫醇硬化剂与另一方面环氧树脂之间的反应来起作用。固化促进剂优选包含叔胺。一个优选的实例是2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚,其可从BASF以名称 Versamine® EH30获得。其它合适的聚胺描述于美国专利No.4,659,779(及其同族成员美国专利No.4,713,432和4,734,332;以及EP-A-0 197 892)中。

[0049] 固化促进剂可以适当加速环氧粘合剂固化的任何量存在。优选地,基于硬化剂组合物的重量,固化促进剂可以以小于5重量%、更优选0.5~2重量%的量存在。

[0050] 固化促进剂和硬化剂应以适当的比例和量使用以降低所需的固化温度,并使得双组分粘合剂的组合部分能够在适当的温度下固化、但同时在胶凝之前能够产生初始强度和高粘性。固化温度优选小于60°C、或50°C或40°C。环氧粘合剂组合物优选在环境温度例如约20°C~25°C下固化。因此,本发明的方法优选在以下温度下进行,即在约15~40°C的温度范围内进行。可行的但非优选的是,加热本发明的环氧粘合剂,例如以便进一步缩短固化时间或获得更完全的固化。

[0051] 本文中关于数值使用的“约”是指所述数值的所提及值±10%。

[0052] 环氧树脂配制物的粘度可以为50~200Pas,优选为90~150Pas,最优选为110~135Pas。硬化剂配制物的粘度可以为30~200Pas,特别是50~200Pas,优选为80~150Pas,最优选为100~130Pas。粘度是在25°C的温度下使用250微米的间隙和0.3s<sup>-1</sup>~40s<sup>-1</sup>的剪切速率以板-板几何构造(plate-plate geometry)测量的。

[0053] 在优选的实施方案中,树脂配制物或硬化剂配制物(优选树脂配制物)另外包含能够监测冷固化进程的固化指示剂。监测优选通过在施用期间的颜色变化来实现。这有助于使用者确定粘合剂何时达到了初始强度并因此准备好粘接。优选无机或有机染料,优选偶氮化合物或偶氮染料,更优选在国际专利公布文本WO 2013/026865中描述的那些,最优选

选自溶剂红26{1-[[2,5-二甲基-4-[(2-甲基苯基)偶氮]-2-萘酚}、溶剂红164{1-[[4-[苯偶氮基]-苯基]偶氮]-2-萘酚}及其组合。这些物质可从Rohm&Haas以商品名Automate<sup>TM</sup> Red TXL商购得到。在优选的实施方案中,这些固化指示剂用于还使用了至少一种硫醇硬化剂的粘合剂组合物中,例如上述那些。

[0054] 双组分聚脲粘合剂的异氰酸酯配制物——作为树脂配制物——优选含有至少一种异氰酸酯,优选多异氰酸酯。至少一种多异氰酸酯可以是任何合适的多异氰酸酯,这意味着包含至少两个异氰酸酯基团的任何化合物都在本发明的考虑内。然而,优选的是多异氰酸酯是二异氰酸酯。合适的二异氰酸酯包括但不限于:1,5-萘二异氰酸酯(ndi)、2,4'-或4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(mdi)、氢化mdi(h12mdi)、苯二甲基二异氰酸酯(xdi)、四甲基苯二甲基二异氰酸酯(tmxdi)、二-和四-亚烷基二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苄基二异氰酸酯、1,3-或1,4-亚苯基二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯(tdi)、1-甲基-2,4-二异氰酸基环己烷、1,6-二异氰酸基-2,2,4-三甲基己烷、1,6-二异氰酸基-2,4,4-三甲基己烷、1-异氰酸基甲基-3-异氰酸基-1,5,5-三甲基环己烷(ipdi)、四甲氧基丁烷-1,4-二异氰酸酯、丁烷-1,4-二异氰酸酯、己烷-1,6-二异氰酸酯(hdi)、二环己基甲烷二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、亚乙基二异氰酸酯、亚甲基三苯基三异氰酸酯(mit)、邻苯二甲酸-双-异氰酸基乙酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、1,4-二异氰酸基丁烷和1,12-二异氰酸基十二烷。

[0055] 在优选的实施方案中,所使用的多异氰酸酯选自亚甲基二苯基二异氰酸酯(mdi)、甲苯-2,4-二异氰酸酯(tdi)、六亚甲基二异氰酸酯(hdi)、聚(二苯基甲烷二异氰酸酯)(pmdi)、异佛尔酮二异氰酸酯(ipdi)、4,4'-亚甲基二环己基二异氰酸酯(h12mdi)及其混合物。合适的多异氰酸酯例如可以商标名Desmodur®从Bayer AG (DE)商购得到。

[0056] 还考虑掺入少量官能度高于2的异氰酸酯,特别是三异氰酸酯,并且这在某些情况下甚至是有利的。这种三异氰酸酯可以充当交联剂。在多异氰酸酯充当交联剂的情况下,优选基于六亚甲基二异氰酸酯的多异氰酸酯。

[0057] 至少三官能的异氰酸酯是通过二异氰酸酯的三聚或低聚反应、或者通过二异氰酸酯与低分子量多官能含羟基或氨基化合物的反应形成的多异氰酸酯。市售可得实例是异氰酸酯——六亚甲基二异氰酸酯(hdi)或异佛尔酮二异氰酸酯(ipdi)——的三聚产物,或二异氰酸酯与低分子量三醇(如三羟甲基丙烷或甘油)的加合物。实例是hdi的异氰脲酸酯和ipdi的异氰脲酸酯,其可分别以商标名Desmodur® N 3300从Bayer AG商购得到,和Vestanat® T 1890从Evonik商购得到。优选的是基于hdi的多异氰酸酯,如hdi异氰脲酸酯三聚体。

[0058] 所述多异氰酸酯的预聚物也是合适的。

[0059] 原则上,可以使用脂肪族、脂环族或芳香族异氰酸酯,但是在一些实施方案中优选芳香族异氰酸酯,在另一些实施方案中优选脂肪族异氰酸酯。更优选的是使用至少两种不同的多异氰酸酯。在最优选的实施方案中,异氰酸酯配制物含有至少一种芳香族多异氰酸酯和至少一种脂肪族多异氰酸酯。

[0060] 用于双组分聚氨酯/聚脲粘合剂的第二配制物或硬化剂配制物可以与如上所述的相同。优选第二配制物是胺配制物以提供双组分聚脲粘合剂。胺配制物中的胺优选是上述胺中的至少一种。包含在胺配制物中的至少一种胺可以是伯胺或仲胺、脂肪族或芳香族胺、二官能或多官能胺或者胺加合物(例如多异氰酸酯-胺加合物)。优选地,胺是多胺,特别是

二胺。胺配制物优选含有至少两种不同的胺,更优选至少一种伯胺和至少一种仲胺。在另一优选的实施方案中,胺配制物含有胺和异氰酸酯的至少一种加合物。

[0061] 在优选的实施方案中,胺配制物优选包含至少一种低聚胺和至少一种选自多胺、低分子量胺、上述胺与异氰酸酯的预聚物、及其组合中的胺。第二种胺不同于低聚胺。在更优选的实施方案中,胺配制物优选包含至少一种聚醚类二胺和至少一种不同于所述聚醚类二胺的胺,其优选不是聚醚类二胺且选自多胺、低分子量胺、上述胺与异氰酸酯的预聚物、及其组合。低聚胺和/或聚醚类二胺的分子量M<sub>w</sub>优选为200~3000g/mol,优选为400~2000g/mol。

[0062] 胺配制物的粘度可以为5~150Pas,优选为10~100Pas,最优选为15~60Pas。异氰酸酯配制物的粘度可以为0.5~180Pas,优选为1.5~130Pas,最优选为3~90Pas。粘度在25℃的温度下以板-板几何构造使用250微米的间隙和0.3s<sup>-1</sup>~40s<sup>-1</sup>的剪切速率测量。

[0063] 粘合剂的所有配制物都可以包含多种其它组分,所有这些组分都是本领域技术人员熟知的,包括但不限于:常用的助剂和添加剂,例如填料、增塑剂、增韧剂、反应性和/或非反应性稀释剂、流动剂、偶联剂(例如硅烷)、粘合促进剂、湿润剂、增粘剂、阻燃剂、润湿剂、触变和/或流变剂(例如热解法二氧化硅)、老化和/或腐蚀抑制剂、稳定剂和/或着色剂。基于粘合剂及其施用的要求,并考虑到生产、柔韧性、强度和粘接至基材的粘合剂,助剂和添加剂可以不同的量掺入组合物中。在各种实施方案中,树脂配制物包含填料和/或着色剂,但相对于树脂配制物,其量通常不超过10重量%。

[0064] 在一个优选的实施方案中,双组分粘合剂的各配制物的粘度小于500Pas、优选250Pas、最优选200Pas,在双组分聚脲粘合剂的情况下优选小于100Pas。作为初始强度产生的另一量度,双组分粘合剂在混合各组分后2小时之后显示出粘度增加超过50Pas、优选超过100Pas、更优选超过250Pas,最优选超过500Pas。优选地,双组分粘合剂在混合组分后2小时之后显示出粘度增加了50~20000Pas、优选250~15000Pas、更优选250~10000Pas。粘度在25℃的温度下以板-板几何构造使用250微米的间隙和0.3s<sup>-1</sup>~40s<sup>-1</sup>的剪切速率测量。

[0065] 在所描述方法的一些实施方案中,步骤(b)包括将金属基材与其上所施加的粘合剂——优选在环境温度下——温育0.5~10小时、特别是1~6小时、优选2~4小时,以使粘合剂能够产生初始强度。因此,初始强度的产生可以通过在粘合剂组合物(特别是用于双组分环氧粘合剂的)中使用上述固化指示剂的一种来监测。

[0066] 在所描述方法的步骤(a)和/或(b)之前,优选清洁橡胶和/或金属基材表面以去除污垢、油、油脂等,所有这些污物都可能干扰粘合过程。合适的清洁剂是本领域中公知的并且包括来自Henkel的Loctite® SF 7063。

[0067] 粘合剂的混合、施加和/或分配可以使用简单的手动设备或全自动系统来完成,所有这些都是本领域技术人员已知的并且容易获得的。

[0068] 使两个基材在压力下接触形成粘接的步骤可以使用已知的设备如辊、板或其它合适的设备来实施。在优选的实施方案中,步骤(c)通过辊压实施。

[0069] 在各种实施方案中,整个方法可以是自动的。

[0070] 如上所述,本发明还包括通过在所描述方法中粘接两个基材获得的产品。

[0071] 本文关于所述方法和配制物公开的所有实施方案类似地适用于所要求保护的产品,反之亦然。本文引用的所有文献的全部公开内容都通过援引加入的方式纳入本文。

[0072] 本发明通过以下实施例进一步说明,但不限于这些实施例。

[0073] 实施例

[0074] 实施例1:

[0075] 底漆组合物

[0076] 66.67重量%的氰基丙烯酸乙酯(Loctite CA 406, Henkel), 33.33重量%的1,6-二氯己烷。

[0077] 双组分环氧粘合剂

[0078] 树脂配制物:

[0079] 39.49重量%的DER 331P(双酚-A类环氧树脂,Dow), 59.23重量%的LER-HH(经苯氧基改性的环氧树脂,InChem), 0.99重量%的Cab-O-Sil TS 720(经PDMS处理的热解法二氧化硅,Cabot), 0.3重量%的Automate Red BXL(固化指示剂,Rohm&Haas)。粘度120Pa s。

[0080] 硬化剂配制物:

[0081] 80.04重量%的DMDO-DER 331P加合物, 17.05重量%的Jeffamine D-400(双官能聚醚胺), 1.94重量%的Cab-O-Sil TS 720(经PDMS处理的热解法二氧化硅,Cabot), 0.97重量%的Versamine EH-30(三(二甲基氨基甲基)苯酚; BASF)。粘度84Pa s。

[0082] 制备

[0083] 1. 将氰基丙烯酸乙酯和1,6-二氯己烷在惰性环境下强力混合。

[0084] 2. 将如上列出的树脂配制物的组分装入高速分散机中并以动态真空(dynamic vacuum)分散直到获得均匀的混合物。

[0085] 3. 将如上列出的硬化剂配制物的组分装入高速分散机中并以动态真空分散直至获得均匀的混合物。

[0086] 辊压剥离组合(Roll Peel Assembly)

[0087] 1. 用Loctite SF 7063(Henkel)从基材表面除去污垢、油脂和油等。

[0088] 2. 将树脂和硬化剂配制物混合。适用期:30分钟

[0089] 3. 将一个经混合的双组分环氧粘合剂的涂层施加到金属基材上。

[0090] 4. 将金属基材保持在环境温度下直至产生初始强度(2~4小时,通过观察指示剂的颜色确定)。

[0091] 5. 将底漆组合物施加到橡胶表面上。

[0092] 6. 将橡胶基材保持在环境温度下直到其表面干燥(至少30分钟)。

[0093] 7. 将橡胶和金属基材组合并通过辊压而粘接。

[0094] 组合在环境温度(20°)和相对湿度小于85%的条件下进行。

[0095] 在完全固化(20°C,3天)后的辊压剥离:13N/mm

[0096] 自组合2小时后的辊压剥离(初始强度):1.6N/mm

[0097] 自组合4小时后的辊压剥离(初始强度):3.3N/mm

[0098] 实施例2:

[0099] 底漆组合物

[0100] 96.49%的氰基丙烯酸乙酯, 0.01%的BF<sub>3</sub>(三氟化硼), 3.5%PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)。

[0101] 双组分环氧粘合剂

[0102] 树脂配制物:

[0103] 39.49重量%的DER 331P(双酚-A类环氧树脂,Dow),59.23重量%的LER-HH(经苯氧基改性的环氧树脂,InChem),0.99重量%的Cab-O-Sil TS 720(经PDMS处理的热解法二氧化硅,Cabot),0.3重量%的Automate Red BXL(固化指示剂,Rohm&Haas)。粘度120Pa s。

[0104] 硬化剂配制物:

[0105] 81.62重量%的DMDO-DER 331P加合物,17.39重量%的Jeffamine D-400(双官能聚醚胺),0.99重量%的Cab-O-Sil TS 720(经PDMS处理的热解法二氧化硅,Cabot)。粘度84Pa s。

[0106] 制备

[0107] 1.将氰基丙烯酸乙酯、BF<sub>3</sub>和PMMA在惰性环境下混合,直至均匀混合物。

[0108] 2.将如上列出的树脂配制物的组分装入高速分散机中并以动态真空分散直到获得均匀的混合物。

[0109] 3.将如上列出的硬化剂配制物的组分装入高速分散机中并以动态真空分散直至获得均匀的混合物。

[0110] 辊压剥离组合

[0111] 1.用Loctite SF 7063(Henkel)从基材表面除去污垢、油脂和油等。

[0112] 2.将底漆组合物施加到橡胶表面上。

[0113] 3.将橡胶基材保持在环境温度下直到其表面干燥(至少24小时)。

[0114] 4.将树脂和硬化剂配制物混合。比例A:B 100:183,适用期:45分钟

[0115] 5.将一个经混合的双组分环氧粘合剂的涂层施加到金属基材上。

[0116] 6.将金属基材保持在环境温度下直至产生初始强度(2~4小时,通过观察指示剂的颜色确定)。

[0117] 7.将橡胶和金属基材组合并通过辊压而粘接。

[0118] 组合在环境温度(20°)和相对湿度小于85%的条件下进行。

[0119] 在完全固化(20°C,3天)后的辊压剥离:12N/mm

[0120] 自组合2小时后的辊压剥离(初始强度):1.5N/mm

[0121] 自组合4小时后的辊压剥离(初始强度):2N/mm

[0122] 实施例3:

[0123] 底漆组合物

[0124] 96.49%的氰基丙烯酸乙酯,0.01%的BF<sub>3</sub>(三氟化硼),3.5%PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)。

[0125] 双组分环氧粘合剂

[0126] 树脂配制物:

[0127] 46.06重量%的DER 356P(双酚-A/F类环氧树脂,Dow),8.23重量%的Paraloid EXL-2600(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物),0.01重量%消泡剂,27.43重量%的LER-HH(经苯氧基改性的环氧树脂,InChem),1.81重量%的硅烷A187(缩水甘油氧基丙基)三甲氧基硅烷),16.46%的Versalink P1000-Tolane X-Flo100预聚物。粘度45Pa s。

[0128] 硬化剂配制物:

[0129] 93.38%的Ancamine 1922A-DER 331P加合物,4.41%的Cab-O-Sil TS 720,

2.21%的硅烷A1110。粘度2Pa s。

[0130] 制备

[0131] 1. 将氰基丙烯酸乙酯、BF<sub>3</sub>和PMMA在惰性环境下混合，直至均匀混合物。

[0132] 2. 将如上列出的树脂配制物的组分装入高速分散机中并以动态真空分散直到获得均匀的混合物。

[0133] 3. 将如上列出的硬化剂配制物的组分装入高速分散机中并以动态真空分散直至获得均匀的混合物。

[0134] 辊压剥离组合

[0135] 1. 用Loctite SF 7063 (Henkel) 从基材表面除去污垢、油脂和油等。

[0136] 2. 将底漆组合物施加到橡胶表面上。

[0137] 3. 将橡胶基材保持在环境温度下直到其表面干燥(至少24小时)。

[0138] 4. 将树脂和硬化剂配制物混合。比例A:B 100:28, 适用期:45分钟

[0139] 5. 将一个经混合的双组分环氧粘合剂的涂层施加到金属基材上。

[0140] 6. 将金属基材保持在环境温度下直至产生初始强度(2~4小时, 通过观察指示剂的颜色确定)。

[0141] 7. 将橡胶和金属基材组合并通过辊压而粘接。

[0142] 组合在环境温度(20°)和相对湿度小于85%的条件下进行。

[0143] 在完全固化(20°C, 3天)后的辊压剥离:11N/mm

[0144] 自组合2.5小时后的辊压剥离(初始强度):1.5N/mm

[0145] 自组合4小时后的辊压剥离(初始强度):3N/mm

[0146] 实施例4:

[0147] 底漆组合物

[0148] SICOMET 102(含氰基丙烯酸酯的底漆)

[0149] 双组分环氧粘合剂

[0150] 树脂配制物:

[0151] 39.49重量%的DER 331P(双酚-A类环氧树脂,Dow), 59.23重量%的LER-HH(经苯氧基改性的环氧树脂, InChem), 0.99重量%的Cab-O-Sil TS 720(经PDMS处理的热解法二氧化硅,Cabot), 0.3重量%的Automate Red BXL(固化指示剂,Rohm&Haas)。粘度120Pa s。

[0152] 硬化剂配制物:

[0153] 81.62重量%的DMDO-DER 331P加合物, 17.39重量%的Jeffamine D-400(双官能聚醚胺), 0.99重量%的Cab-O-Sil TS 720(经PDMS处理的热解法二氧化硅,Cabot)。粘度84Pa s。

[0154] 制备

[0155] 1. 将如上列出的树脂配制物的组分装入高速分散机中并以动态真空分散直到获得均匀的混合物。

[0156] 2. 将如上列出的硬化剂配制物的组分装入高速分散机中并以动态真空分散直至获得均匀的混合物。

[0157] 辊压剥离组合

[0158] 1. 用Loctite SF 7063 (Henkel) 从基材表面除去污垢、油脂和油等。

- [0159] 2. 将底漆组合物施加到橡胶表面上。
- [0160] 3. 将橡胶基材保持在环境温度下直到其表面干燥(至少24小时)。
- [0161] 4. 将树脂和硬化剂配制物混合。比例A:B 100:183, 适用期:45分钟
- [0162] 5. 将一个经混合的双组分环氧粘合剂的涂层施加到金属基材上。
- [0163] 6. 将金属基材保持在环境温度下直至产生初始强度(2~4小时, 通过观察指示剂的颜色确定)
- [0164] 7. 将橡胶和金属基材组合并通过辊压而粘接。
- [0165] 组合在环境温度( $20^{\circ}$ )和相对湿度小于85%的条件下进行。
- [0166] 在完全固化( $20^{\circ}\text{C}$ , 3天)后的辊压剥离: 12N/mm
- [0167] 自组合2小时后的辊压剥离(初始强度): 1.5N/mm
- [0168] 自组合4小时后的辊压剥离(初始强度): 2N/mm
- [0169] 实施例5:
- [0170] 底漆组合物1
- [0171] 96.49%的氰基丙烯酸乙酯, 0.01%的BF<sub>3</sub>(三氟化硼), 3.5%PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)。
- [0172] 底漆组合物2(双组分环氧底漆)
- [0173] A部分: 84%DER 356, 15%Paraloid EXL-2600, 0.01%消泡剂1244, 0.99%硅烷A187
- [0174] B部分: 3%Cab-o-Sil TS 720, 1%Versamine EH30, 0.01%消泡剂1244, 95.99%DER331P-Ancamine 1922A加合物。
- [0175] 双组分环氧粘合剂
- [0176] 树脂配制物:
- [0177] 39.49重量%的DER 331P(双酚-A类环氧树脂,Dow), 59.23重量%的LER-HH(经苯氧基改性的环氧树脂, InChem), 0.99重量%的Cab-o-Sil TS 720(经PDMS处理的热解法二氧化硅,Cabot), 0.3重量%的Automate Red BXL(固化指示剂,Rohm&Haas)。粘度120Pa s。
- [0178] 硬化剂配制物:
- [0179] 81.62重量%的DMDO-DER 331P加合物, 17.39重量%的Jeffamine D-400(双官能聚醚胺), 0.99重量%的Cab-o-Sil TS 720(经PDMS处理的热解法二氧化硅,Cabot)。粘度84Pa s。
- [0180] 制备
- [0181] 1. 将氰基丙烯酸乙酯、BF<sub>3</sub>和PMMA在惰性环境下混合, 直至均匀混合物。
- [0182] 2. 将如上列出的底漆2中A部分的组分装入高速分散机中并以动态真空分散直到获得均匀的混合物。
- [0183] 3. 将如上列出的底漆2中B部分的组分装入高速分散机中并以动态真空分散直至获得均匀的混合物。
- [0184] 4. 将如上列出的树脂配制物的组分装入高速分散机中并以动态真空分散直到获得均匀的混合物。
- [0185] 5. 将如上列出的硬化剂配制物的组分装入高速分散机中并以动态真空分散直至获得均匀的混合物。

[0186] 辊压剥离组合

[0187] 1. 用Loctite SF 7063 (Henkel) 从基材表面除去污垢、油脂和油等。

[0188] 2. 将底漆组合物1施加到橡胶表面上。

[0189] 3. 将橡胶基材保持在环境温度下直到其表面干燥(至少24小时)。

[0190] 4. 对于底漆2, 将A部分和B部分混合。比例A:B 100:50

[0191] 5. 将底漆2施加到已经涂有底漆1的橡胶表面上, 并将底漆2在环境条件下固化6小时。

[0192] 6. 将树脂和硬化剂配制物混合。比例A:B 100:183, 适用期:45分钟

[0193] 7. 将一个经混合的双组分环氧粘合剂的涂层施加到金属基材上。

[0194] 8. 将金属基材保持在环境温度下直至产生初始强度(2~4小时, 通过观察指示剂的颜色确定)

[0195] 9. 将橡胶和金属基材组合并通过辊压而粘接。

[0196] 组合在环境温度(20°)和相对湿度小于85%的条件下进行。

[0197] 在完全固化(20°C, 3天)后的辊压剥离:13N/mm

[0198] 自组合2小时后的辊压剥离(初始强度):1.5N/mm

[0199] 自组合4小时后的辊压剥离(初始强度):2N/mm

[0200] 实施例6:

[0201] 底漆组合物

[0202] 5%的一溴化碘(IBr), 95%的1,6-二氯己烷(DCH)。

[0203] 双组分环氧粘合剂

[0204] 树脂配制物:

[0205] 39.49重量%的DER 331P(双酚-A类环氧树脂,Dow), 59.23重量%的LER-HH(经苯氧基改性的环氧树脂, InChem), 0.99重量%的Cab-O-Sil TS720(经PDMS处理的热解法二氧化硅,Cabot), 0.3重量%的Automate Red BXL(固化指示剂,Rohm&Haas)。粘度120Pa s。

[0206] 硬化剂配制物:

[0207] 81.62重量%的DMDO-DER 331P加合物, 17.39重量%的Jeffamine D-400(双官能聚醚胺), 0.99重量%的Cab-O-Sil TS 720(经PDMS处理的热解法二氧化硅,Cabot)。粘度84Pa s。

[0208] 制备

[0209] 1. 将一溴化碘和1,6-二氯己烷混合。

[0210] 2. 将如上列出的树脂配制物的组分装入高速分散机中并以动态真空分散直到获得均匀的混合物。

[0211] 3. 将如上列出的硬化剂配制物的组分装入高速分散机中并以动态真空分散直至获得均匀的混合物。

[0212] 辊压剥离组合

[0213] 1. 用Loctite SF 7063 (Henkel) 从基材表面除去污垢、油脂和油等。

[0214] 2. 通过以下方式将底漆组合物施加到橡胶表面上: 将一块布放在橡胶表面上, 将底漆组合物施加到该布上, 并将塑料薄片放在经浸渍的布上。

[0215] 3. 将橡胶基材保持至少15分钟, 然后移除塑料薄片和布。

- [0216] 4. 将树脂和硬化剂配制物混合。比例A:B 100:183, 适用期:45分钟
- [0217] 5. 将一个经混合的双组分环氧粘合剂的涂层施加到金属基材上。
- [0218] 6. 将金属基材保持在环境温度下直至产生初始强度(2~4小时, 通过观察指示剂的颜色确定)
- [0219] 7. 将橡胶和金属基材组合并通过辊压而粘接。
- [0220] 组合在环境温度(20°)和相对湿度小于85%的条件下进行。
- [0221] 在完全固化(20°C, 3天)后的辊压剥离:10N/mm
- [0222] 自组合2小时后的辊压剥离(初始强度):1.5N/mm
- [0223] 自组合4小时后的辊压剥离(初始强度):2N/mm
- [0224] 实施例7:
- [0225] 底漆组合物
- [0226] 5%的一溴化碘(IBr), 95%的1,6-二氯己烷(DCH)。
- [0227] 双组分聚脲粘合剂:
- [0228] 胺配制物:
- [0229] 72.43重量%的Versalink P-1000(聚四亚甲基氧-二-对氨基苯甲酸酯), 7.24重量%的Monarch 580, 3.62重量%的Cab-O-Sil TS 720(经PDMS-处理的热解法二氧化硅, Cabot), 16.71重量%(Tolonate XF10100+Ethacure 420)加合物(脂肪族多异氰酸酯-二(仲丁基氨基)二苯基甲烷加合物)。粘度15Pa s。
- [0230] 硬化剂配制物:
- [0231] 13.91重量%的Tolonate HDT(六亚甲基二异氰酸酯), 53.08重量%的Macroplast QR88(聚氨酯预聚物), 30.06重量%的Desmodur VK5(二苯基甲烷二异氰酸酯/MDI), 2.95重量%的Silquest A187。粘度3Pa s。
- [0232] 制备
- [0233] 1. 将一溴化碘和1,6-二氯己烷混合。
- [0234] 2. 将如上列出的聚脲配制物的组分装入高速分散机中并以动态真空分散直到获得均匀的混合物。
- [0235] 3. 将如上列出的硬化剂配制物的组分装入高速分散机中并以动态真空分散直至获得均匀的混合物。
- [0236] 辊压剥离组合
- [0237] 1. 用Loctite SF 7063(Henkel)从基材表面除去污垢、油脂和油等。
- [0238] 2. 通过以下方式将底漆组合物施加到橡胶表面上:将一块布放在橡胶表面上, 将底漆组合物施加到该布上, 并将塑料薄片放在经浸渍的布上。
- [0239] 3. 将橡胶基材保持至少15分钟, 然后移除塑料薄片和布。
- [0240] 4. 将部分A和B混合。比例A:B 100:42, 适用期:45分钟
- [0241] 5. 将一个经混合的双组分聚脲粘合剂的涂层施加到金属基材上。
- [0242] 6. 将金属基材保持在环境温度下直至产生初始强度(4~6小时)
- [0243] 7. 将橡胶和金属基材组合并通过辊压而粘接。
- [0244] 组合在环境温度(20°)和相对湿度小于85%的条件下进行。
- [0245] 在完全固化(20°C, 3天)后的辊压剥离:8N/mm

- [0246] 自组合4小时后的辊压剥离(初始强度):1.5N/mm
- [0247] 自组合6小时后的辊压剥离(初始强度):2N/mm
- [0248] 自组合8小时后的辊压剥离(初始强度):3.5N/mm
- [0249] 实施例8:
- [0250] 底漆组合物
- [0251] 5%的一溴化碘(IBr),95%的1,6-二氯己烷(DCH)。
- [0252] 双组分聚脲粘合剂:
- [0253] 胺配制物:
- [0254] 81.27重量%的Versalink P-1000(聚四亚甲基氧-二-对氨基苯甲酸酯),8.13重量%的Monarch 580,4.06重量%的Cab-O-Sil TS 720(经PDMS-处理的热解法二氧化硅,Cabot),6.5重量%的Ethacure 420。粘度42Pa s。
- [0255] 硬化剂配制物:
- [0256] 9.89重量%的Tolonate HDT(六亚甲基二异氰酸酯),87.39重量%的Macroplast QR88(聚氨酯预聚物),2.22重量%的Silquest A187。粘度80Pa s。
- [0257] 制备
- [0258] 1.将一溴化碘和1,6-二氯己烷混合。
- [0259] 2.将如上列出的聚脲配制物的组分装入高速分散机中并以动态真空分散直到获得均匀的混合物。
- [0260] 3.将如上列出的硬化剂配制物的组分装入高速分散机中并以动态真空分散直至获得均匀的混合物。
- [0261] 辊压剥离组合
- [0262] 1.用Loctite SF 7063(Henkel)从基材表面除去污垢、油脂和油等。
- [0263] 2.通过以下方式将底漆组合物施加到橡胶表面上:将一块布放在橡胶表面上,将底漆组合物施加到该布上,并将塑料薄片放在经浸渍的布上。
- [0264] 3.将橡胶基材保持至少15分钟,然后移除塑料薄片和布。
- [0265] 4.将部分A和B混合。比例A:B 100:108,适用期:40分钟
- [0266] 5.将一个经混合的双组分聚脲粘合剂的涂层施加到金属基材上。
- [0267] 6.将金属基材保持在环境温度下直至产生初始强度(6~7小时)
- [0268] 7.将橡胶和金属基材组合并通过辊压而粘接。
- [0269] 组合在环境温度(20°)和相对湿度小于85%的条件下进行。
- [0270] 在完全固化(20℃,3天)后的辊压剥离:6N/mm
- [0271] 自组合6小时后的辊压剥离(初始强度):1.5N/mm
- [0272] 自组合7小时后的辊压剥离(初始强度):2.8N/mm
- [0273] 实施例9:
- [0274] 底漆组合物1
- [0275] 5%的一溴化碘(IBr),95%的1,6-二氯己烷(DCH)。
- [0276] 底漆组合物2(双组分聚脲底漆)
- [0277] 胺配制物:
- [0278] 86.96重量%的Versalink P-1000(聚四亚甲基氧-二-对氨基苯甲酸酯),8.7重

量%的Monarch 580,4.34重量%的Cab-O-Sil TS 720(经PDMS-处理的热解法二氧化硅,Cabot)。

[0279] 硬化剂配制物:

[0280] 14.07重量%的Tolonate HDT(六亚甲基二异氰酸酯),53.66重量%的Macroplast QR88(聚氨酯预聚物),2.11重量%的Silquest A187,30.16重量%的Desmodur VK5(二苯基甲烷二异氰酸酯/MDI)。

[0281] 双组分环氧粘合剂

[0282] 树脂配制物:

[0283] 39.49重量%的DER 331P(双酚-A类环氧树脂,Dow),59.23重量%的LER-HH(经苯氧基改性的环氧树脂,InChem),0.99重量%的Cab-O-Sil TS 720(经PDMS处理的热解法二氧化硅,Cabot),0.3重量%的Automate Red BXL(固化指示剂,Rohm&Haas)。粘度120Pa s。

[0284] 硬化剂配制物:

[0285] 81.62重量%的DMDO-DER 331P加合物,17.39重量%的Jeffamine D-400(双官能聚醚胺),0.99重量%的Cab-O-Sil TS 720(经PDMS处理的热解法二氧化硅,Cabot)。粘度84Pa s。

[0286] 制备

[0287] 1.将一溴化碘和1,6-二氯己烷混合。

[0288] 2.将如上列出的聚脲配制物的组分装入高速分散机中并以动态真空分散直到获得均匀的混合物。

[0289] 3.将如上列出的硬化剂配制物的组分装入高速分散机中并以动态真空分散直至获得均匀的混合物。

[0290] 4.将如上列出的树脂配制物的组分装入高速分散机中并以动态真空分散直到获得均匀的混合物。

[0291] 5.将如上列出的硬化剂配制物的组分装入高速分散机中并以动态真空分散直至获得均匀的混合物。

[0292] 辊压剥离组合

[0293] 1.用Loctite SF 7063(Henkel)从基材表面除去污垢、油脂和油等。

[0294] 2.通过以下方式将底漆组合物施加到橡胶表面上:将一块布放在橡胶表面上,将底漆组合物施加到该布上,并将塑料薄片放在经浸渍的布上。

[0295] 3.将橡胶基材保持至少15分钟,然后移除塑料薄片和布。

[0296] 4.对于底漆2,将A部分和B部分混合。比例A:B 100:41

[0297] 5.将底漆2施加到已经涂有底漆1的橡胶表面上,并将底漆2在环境条件下固化6小时。

[0298] 6.将树脂和硬化剂配制物混合。比例A:B 100:183,适用期:45分钟

[0299] 7.将一个经混合的双组分环氧粘合剂的涂层施加到金属基材上。

[0300] 8.将金属基材保持在环境温度下直至产生初始强度(2~4小时,通过观察指示剂的颜色确定)

[0301] 9.将橡胶和金属基材组合并通过辊压而粘接。

[0302] 组合在环境温度(20°)和相对湿度小于85%的条件下进行。

- [0303] 在完全固化(20℃,3天)后的辊压剥离:10N/mm
- [0304] 自组合2小时后的辊压剥离(初始强度):1.5N/mm
- [0305] 自组合4小时后的辊压剥离(初始强度):2N/mm。