



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101842454 A

(43) 申请公布日 2010.09.22

(21) 申请号 200880114291.X (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2008.10.30 C09J 11/08(2006.01)
C08K 5/00(2006.01)
(30) 优先权数据 C08K 5/01(2006.01)
60/983,947 2007.10.31 US C09J 133/04(2006.01)
(85) PCT申请进入国家阶段日 C09J 163/00(2006.01)
2010.04.30
(86) PCT申请的申请数据
PCT/US2008/081792 2008.10.30
(87) PCT申请的公布数据
W02009/059007 EN 2009.05.07
(71) 申请人 洛德公司
地址 美国北卡罗来纳州
(72) 发明人 马克·W·普雷斯利 柯克·J·阿比
桑德拉·L·卡斯
(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理
有限公司 11112
代理人 丁业平 戚秋鹏

权利要求书 2 页 说明书 5 页

(54) 发明名称
用于改善与油性基底的粘合性的添加剂

(57) 摘要

本发明提供了一种粘合剂组合物,该粘合剂组合物能够粘结至被油或油性残余物污染的金属表面。粘合促进添加剂被加入基础粘合剂/涂料组合物中,这能够使所述粘合剂获得更好的与油性基底的粘结。粘合促进添加剂的加入改善了粘合剂、密封剂和涂料与机动车和工业市场中所使用的油性基底的粘合性。所述粘合促进添加剂包含至少 8 个碳原子的脂肪族分子或者具有至少 6 个碳原子的脂肪族端基或侧链,并且其中所述粘合促进添加剂的沸点为至少 30°C。

1. 一种包含粘合促进添加剂的可固化粘合剂组合物,所述粘合促进添加剂包含至少 8 个碳原子的脂肪族分子或者具有至少 6 个碳原子的脂肪族端基或侧链,并且其中所述粘合促进添加剂的沸点为至少 30°C。

2. 权利要求 1 所述的组合物,其中所述粘合促进添加剂包含高级烷烃。

3. 权利要求 1 所述的组合物,其中所述粘合促进添加剂包含 C₁₀-C₂₀ 烷烃。

4. 权利要求 3 所述的组合物,其中所述粘合促进添加剂包含 C₁₄-C₁₈ 烷烃。

5. 权利要求 1 所述的组合物,其中所述粘合促进添加剂包含十六烷。

6. 权利要求 1 所述的组合物,其中所述粘合促进添加剂的沸点为至少 100°C。

7. 权利要求 1 所述的组合物,其中所述粘合促进添加剂的沸点为至少 180°C。

8. 权利要求 1 所述的组合物,其中所述粘合促进添加剂包含支链烷烃、环烷烃、无环烷烃、矿物油、 α -烯烃、和费-托合成油中的至少一种。

9. 权利要求 1 所述的组合物,其中所述粘合促进添加剂包含功能性部分,所述功能性部分能够使所述添加剂在所述粘合剂组合物在固化时反应进入所述粘合剂组合物中。

10. 权利要求 1 所述的组合物,其中所述粘合促进添加剂的量为约 0.1 重量%至约 15 重量%。

11. 权利要求 1 所述的组合物,其中所述粘合促进添加剂的量为约 1.0 重量%至约 10 重量%。

12. 权利要求 1 所述的组合物,其中所述粘合促进添加剂的量为约 1.0 重量%至约 6.0 重量%。

13. 权利要求 1 所述的组合物,其中所述可固化组合物包含环氧树脂组分。

14. 权利要求 1 所述的组合物,其中所述可固化组合物还包含自由基可聚合组分。

15. 权利要求 14 所述的组合物,其中所述自由基可聚合组分包括烷基丙烯酸酯。

16. 权利要求 1 所述的组合物,其中所述可固化组合物包含环氧树脂/丙烯酸酯混合粘合剂。

17. 权利要求 1 所述的组合物,其中所述可固化组合物包含双组分结构粘合剂,所述双组分结构粘合剂包含:

组分 A:约 10 重量%至 90 重量%的至少一自由基可聚合单体;(b) 约 0 至 20 重量%的粘合促进剂;(c) 增韧剂;(d) 还原剂;以及

组分 B:环氧树脂和氧化剂。

18. 一种与油性基底粘结的方法,包括:

a) 提供其表面部分上具有油性残余物的基底;

b) 提供粘合剂组合物,其包含沸点为至少 30°C 的粘合促进添加剂;

c) 将所述粘合剂组合物分配到所述油性基底表面上;

d) 使所述粘合促进添加剂从所述基底表面上除去至少部分所述油性残余物;以及

e) 将所述粘合剂组合物固化,使得与没有所述粘合促进添加剂的相同粘合剂组合物相比,其与所述基底形成更强的粘结。

19. 权利要求 18 所述的方法,其中所述粘合促进添加剂包含至少 8 个碳原子的脂肪族分子或者具有至少 6 个碳原子的脂肪族端基或侧链。

20. 权利要求 18 所述的方法,其中所述粘合剂组合物在高于 30°C 的预定温度下固化,

并且所述粘合促进添加剂的沸点高于所述预定温度。

21. 权利要求 18 所述的方法,其中所述粘合促进添加剂包含高级烷烃。
22. 权利要求 18 所述的方法,其中所述粘合促进添加剂包含 C₁₀-C₂₀ 烷烃。
23. 权利要求 18 所述的方法,其中所述粘合促进添加剂包含 C₁₄-C₁₈ 烷烃。
24. 权利要求 18 所述的方法,其中所述粘合促进添加剂包含十六烷。
25. 权利要求 18 所述的方法,其中所述粘合促进添加剂的沸点为至少 100°C。
26. 权利要求 18 所述的方法,其中所述粘合促进添加剂的沸点为至少 180°C。
27. 权利要求 18 所述的方法,其中所述粘合促进添加剂包含支链烷烃、环烷烃、无环烷烃、矿物油、 α -烯烃、和费-托合成油中的至少一种。
28. 权利要求 18 所述的方法,其中所述粘合促进添加剂包含功能性部分,所述功能性部分能够使所述添加剂在所述粘合剂组合物在固化时反应进入所述粘合剂组合物中。
29. 权利要求 18 所述的方法,其中所述粘合促进添加剂的量为约 0.1 重量%至约 15 重量%。
30. 权利要求 18 所述的方法,其中所述粘合促进添加剂的量为约 1.0 重量%至约 10 重量%。
31. 权利要求 18 所述的方法,其中所述粘合促进添加剂的量为约 1.0 重量%至约 6.0 重量%。
32. 权利要求 18 所述的方法,其中所述可固化组合物包含环氧树脂组分。
33. 权利要求 18 所述的方法,其中所述可固化组合物还包含自由基可聚合组分。
34. 权利要求 33 所述的方法,其中所述自由基可聚合组分包括烷基丙烯酸酯。
35. 权利要求 18 所述的方法,其中所述可固化组合物包含环氧树脂 / 丙烯酸酯混合粘合剂。
36. 权利要求 18 所述的方法,其中所述可固化组合物包含双组分结构粘合剂,所述双组分结构粘合剂包含:
组分 A:约 10 重量%至 90 重量%的至少一自由基可聚合单体;(b) 约 0 至 20 重量%的粘合促进剂;(c) 增韧剂;(d) 还原剂;以及
组分 B:环氧树脂和氧化剂。
37. 权利要求 18 所述的方法,其中所述基底包括金属基底。

用于改善与油性基底的粘合性的添加剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2007年10月31日提交的、标题为“ADDIVIVES FORIMPROVED ADHESION TO OILY SUBSTRATES”的美国临时专利申请No. 60/983, 947的优先权,该公开以引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及采用粘合促进添加剂的可固化粘合剂或涂料,该粘合促进添加剂允许可固化组合物与油性基底粘合,而无需在粘结前进行机械式揩擦或表面处理。

背景技术

[0004] 可固化结构粘合剂组合物通常用于粘结金属部件。这种金属部件的粘结广泛用于机动车工业中,在机动车工业中粘合剂粘结正在取代焊接,从而在部件间提供更好的结构连接性(structural connectivity)和更快的装配时间。然而,部件上通常保留至少部分涂敷有油(其用于部件制造工艺中或用于机器润滑),而油性基底是众所周知难以粘结的。

[0005] 目前,在施加粘合剂之前通过人工揩擦基底上的油、或通过利用溶剂系清洁剂来去除基底表面上的油,从而克服这一问题。这些清洁剂通常为低沸点有机溶剂,部件浸渍于其中或者用布将清洁剂擦拭于部件上。油被去除并且任何过量的溶剂快速挥发,从而得到清洁后的金属表面。另外重要的一点是,在粘结前要除去全部清洁剂,以避免在固化周期内发生由于残余清洁剂的闪蒸而导致的粘合剂起泡。因此,采用沸点低于室温的清洁剂是非常关键的。

[0006] 此外,通常会向粘合剂组合物中加入粘合促进剂,以试图改善因涂油基底而有所降低的粘合性能。然而可惜的是,除非将油去除以使粘合促进剂接触到基底表面,否则大多数粘合促进剂在涂油基底上的粘合性能较差。

[0007] 因此,市场上需要提供能够与油性基底粘结的结构粘合剂,而无需进行机械揩擦或化学表面处理。

[0008] 本发明便针对该意识到的需求。

[0009] 发明概述

[0010] 在本发明的第一方面,提供了一种粘合剂组合物,该粘合剂组合物能够与被油或油残余物污染的金属表面粘结。

[0011] 在本发明中,粘合促进添加剂被加入基础粘合剂/涂料组合物中,这能够使所述粘合剂获得更好的与油性基底的粘结。粘合促进添加剂的加入改善了粘合剂、密封剂和涂料与机动车和工业市场中所使用的油性基底的粘合性。

[0012] 在本发明的一个实施方案中,提供了一种包含粘合促进添加剂的可固化粘合剂组合物,所述粘合促进添加剂包含至少8个碳原子的脂肪族分子或者具有至少6个碳原子的脂肪族端基或侧链,并且其中所述粘合促进添加剂的沸点为至少30℃。

[0013] 在本发明的另一个实施方案中,粘合促进添加剂包含高级烷烃;在另一个实施方

案中, 粘合促进添加剂包含 C_{10} - C_{20} 烷烃; 在另一个实施方案中, 粘合促进添加剂包含 C_{14} - C_{18} 烷烃; 在另一个实施方案中, 粘合促进添加剂包含十六烷。在本发明的又一个实施方案中, 粘合促进添加剂的沸点为至少 100°C ; 在另一个实施方案中, 粘合促进添加剂的沸点为至少 180°C 。

[0014] 在本发明的又一个实施方案中, 粘合促进添加剂包含支链烷烃、环烷烃、无环烷烃、矿物油、 α -烯烃、和费-托合成油 (Fisher-Tropschoils) 中的至少一种。在本发明的另一个实施方案中, 粘合促进添加剂包含功能性部分, 所述功能性部分能够使所述添加剂在所述粘合剂组合物固化时反应进入所述粘合剂组合物中。

[0015] 在本发明的一个实施方案中, 粘合促进添加剂的量为约 0.1 重量% 至约 15 重量%; 在另一个实施方案中, 粘合促进添加剂的量为约 1.0 重量% 至约 10 重量%; 在另一个实施方案中, 粘合促进添加剂的量为约 1.0 重量% 至约 6.0 重量%。在本发明的又一个实施方案中, 可固化组合物包含环氧树脂组分。

[0016] 在本发明的又一个实施方案中, 可固化组合物还包含自由基可聚合组分; 在又一个实施方案中, 自由基可聚合组分包含烷基丙烯酸酯 (alkacrylate)。

[0017] 在本发明的一个实施方案中, 可固化组合物包含环氧树脂 / 丙烯酸酯混合粘合剂。在本发明的另一个实施方案中, 可固化组合物包含双组分结构粘合剂, 所述双组分结构粘合剂包含: 组分 A, 所述组分 A 含有约 10 重量% 至 90 重量% 的至少一种自由基可聚合单体; (b) 约 0 至 20 重量% 的粘合促进剂; (c) 增韧剂; (d) 还原剂; 以及组分 B, 所述组分 B 含有环氧树脂和氧化剂。

[0018] 在本发明的又一方面中, 提供了一种与油性基底粘结的方法, 该方法包括:

[0019] a) 提供其表面部分上具有油性残余物的基底;

[0020] b) 提供粘合剂组合物, 其包含沸点为至少 30°C 的粘合促进添加剂;

[0021] c) 将所述粘合剂组合物分配到所述油性基底表面上;

[0022] d) 使所述粘合促进添加剂从所述基底表面上除去至少部分所述油性残余物; 以及

[0023] e) 将所述粘合剂组合物固化, 使得与没有所述粘合促进添加剂的相同粘合剂组合物相比, 其与所述基底形成更强的粘结。

[0024] 在本发明的一个实施方案中, 粘合促进添加剂包含至少 8 个碳原子的脂肪族分子或者具有至少 6 个碳原子的脂肪族端基或侧链。在另一个实施方案中, 所述粘合剂组合物在高于 30°C 的预定温度下固化, 并且所述粘合促进添加剂的沸点高于所述预定温度。在本发明的又一个实施方案中, 基底包括金属基底。

[0025] 发明详述

[0026] 在本发明的第一方面中, 提供了一种包含可固化组分以及粘合促进添加剂的粘合剂。

[0027] 经过恰当选择而确定的粘合促进添加剂能够无需在粘结之前使用常规技术去除油就改善与油性基底的粘合性。尽管不希望受到理论的约束, 但粘合性得以增强的机制看来与下列事实有关: 当添加剂与油具有类似的分子结构时, “相似相溶” 的原理使油 / 润滑剂溶剂化, 从而使它们从表面上除去并允许粘合剂与基底表面更好的接触。

[0028] 本发明实施方案中所采用的粘合剂包括那些用于粘结可被油污染的基底的粘

合剂配制物。由于它们往往是机动车、航空和工业市场上所使用的机动车和工业粘合剂,因此油污染物通常为烃类油,如天然润滑油及合成润滑油、机油、切削油 / 冲压油、空白洗涤剂 (blanking wash)、预润滑剂、点喷润滑剂 (spot-spray lubricant)、保护油 (protectant oil) 等。

[0029] 任何合适的粘合剂材料均可用于本发明中,只要其能够与待粘结部件粘结在一起即可。常用的结构粘合剂包括丙烯酸酯、环氧树脂、和聚氨酯、或其组合。然而,丙烯酸酯和环氧树脂是提供这些应用所需的粘结和性能特性的最为常用的结构粘合剂。

[0030] 在本发明的一个实施方案中,粘合剂包括双组分结构粘合剂,其中 A 侧包含:a) 10 重量%至 90 重量%、优选 20 重量%至 70 重量%的烯烃单体,该烯烃单体选自由下列物质组成的组:(甲基)丙烯酸;(甲基)丙烯酸的酯、酰胺或腈;马来酸酯;富马酸酯;乙烯基酯;共轭二烯;衣康酸;苯乙烯类化合物;以及偏二卤乙烯;(b) 10 重量%至 80 重量%、优选 20 重量%至 50 重量%的主要增韧剂;(c) 0 重量% -15 重量%、优选 1 重量% -10 重量%的辅助性增韧剂;(d) 0-20 重量%、优选 2 重量% -10 重量%的、具有一个或多个烯属基团的含磷粘合促进剂化合物;(e) 0.05 重量%至 10 重量%、优选 0.1 重量%至 6 重量%的至少一种还原剂,该还原剂与氧化剂反应以产生能够引发和促进自由基聚合反应的自由基;在 B 侧(或第二包装)中,粘结活化剂含有:室温活性的氧化还原偶联催化体系的氧化剂,该氧化剂在室温下与上述还原剂反应;和为 A 侧和 B 侧的总重量的 3 重量%至 6 重量%的环氧树脂。

[0031] 在本发明的另一个实施方案中,粘合剂包括基于双组分组合物的结构粘合剂,如标题为“Ambient Curable Protective Sealant”的共同转让的美国专利申请公开号 2006/0264573(该专利文献的全部内容以引用方式并入本文)中所描述的那些。该专利文献中所描述的粘合剂涉及包含自由基可聚合组分、氧化剂和还原剂、以及可任选的环氧树脂组分、极性蜡、和 / 或流变改进剂的组合物。该自由基可聚合组分含有 25 重量%至 45 重量%的烷基丙烯酸酯单体和不饱和含磷单体以及 55 重量%至 75 重量%的烯属不饱和液态弹性体聚合物,该液态弹性体聚合物的数均 MW 为 3,000 至 9,500、并且主链 T_g 低于 -30°C 。该弹性体聚合物占密封剂的 32 重量%至 55 重量%,环氧树脂组分占密封剂的 2 重量%至 15 重量%。

[0032] 在本发明的另一个实施方案中,粘合剂包含环氧树脂系粘合剂树脂,如液态的双酚 A 二缩水甘油醚。环氧树脂粘合剂可任选地包含软化剂,如橡胶和聚氨酯弹性体。环氧树脂组分可使用诸如滑石、氧化铝、玻璃珠、高岭土之类的已知填料填充到一程度,所述程度使得它们表现出重力流动性(粘度小于或等于约 200,000cps)。通常利用热、或者胺或酰胺固化剂来使环氧树脂固化。

[0033] 粘合促进添加剂包括允许粘合剂渗透至基底上的油性涂层以更好地与下层基底粘合的粘合促进添加剂。此外,粘合促进添加剂不能对粘合剂配制物中所包含的其他成分造成不利的影响。

[0034] 添加剂的合适选择对于粘合的成功是关键。添加剂必须具有与油 / 润滑剂类似的结构,而又与粘合剂配制物相容。对于可固化粘合剂来说,添加剂不能过早地引发固化,例如如果采用了叔胺固化剂,则溶剂不能具有酸性,否则会在施加至基底之前便引发固化反应。此外,添加剂不能干扰固化机理,如通过自由基的猝灭来干扰固化机理。

[0035] 因此,在本发明的一个实施方案中,粘合促进添加剂包含至少 8 个碳原子的脂肪族分子或者具有至少 6 个碳原子的脂肪族端基或侧链,并且其中所述粘合促进添加剂的沸点为至少 30°C。脂肪族链 / 基团允许粘合促进添加剂与基底表面上的油性残余物反应,从而使粘合剂更好地接触基底表面。

[0036] 在一个更优选的实施方案中,粘合促进添加剂的沸点高于 100°C,最优选高于 180°C。在本发明的另一个实施方案中,当施加粘合剂配制物并在升高的温度下进行固化,则该粘合促进添加剂的沸点高于所述升高的固化温度,以防止添加剂的蒸发以及对粘合剂固化造成的干扰。

[0037] 在本发明的最优选的实施方案中,粘合促进添加剂包含主链中具有至少 8 个碳原子的脂肪烃。在本发明的更优选的实施方案中,粘合促进添加剂包含高级烷烃,优选为 C₁₀ 至 C₂₀ 烷烃。在本发明的甚至更优选的实施方案中,粘合促进添加剂包含高级烷烃,优选为 C₁₄ 至 C₁₈ 烷烃。在本发明的最优选实施方案中,粘合促进添加剂包含十六烷。该烷烃可包括(例如)支链烷烃、环烷烃、无环烷烃、矿物油、 α -烯烃、费-托合成油及其混合物。

[0038] 在本发明的另外的实施方案中,粘合促进添加剂还包含功能性部分,所述功能性部分允许粘附促进添加剂反应进入可固化组合物的网络内。

[0039] 在本发明的一个实施方案中,粘合促进添加剂的量为组合物总重量的约 0.10 重量%至约 15 重量%,或者当在双组分粘合剂中使用,粘合促进添加剂的量为 A 侧总重量的约 0.10 重量%至约 15 重量%。在本发明的另一个实施方案中,粘合促进添加剂的量为组合物总重量的约 1.0 重量%至约 10 重量%,或者当在双组分粘合剂中使用,粘合促进添加剂的量为 A 侧总重量的约 1.0 重量%至约 10 重量%。在本发明的最优选的实施方案中,粘合促进添加剂的量为组合物总重量的约 1.0 重量%至约 6.0 重量%,或者当在双组分粘合剂中使用,粘合促进添加剂的量为 A 侧总重量的约 1.0 重量%至约 6.0 重量%。

实施例

[0040] 本发明实施方案的包含粘合促进添加剂的可固化组合物甚至显示出能够改善透过含蜡的油(如 **Multidraw**® PL 61, 得自 Zeller+Gmelin(德国)的金属成型润滑剂)的粘合性,并且可能改善透过蜡润滑剂 Multidraw Drylube E1(如同样得自 Zeller+Gmelin)的粘附性。已证实 Drylube 型润滑剂对透过大多数粘合剂粘结都构成问题。

[0041] 通过向市售环氧树脂 / 丙烯酸酯结构粘合剂中加入不同含量的十六烷而进行试验。将粘合剂以珠形(约 10mm 宽、3mm 厚)施加至以 3g/m² 的方式涂敷有 Multidraw PL 的热浸镀锌钢板上。

[0042]

	组合物 A	组合物 B	现有技术
成分	重量%	重量%	重量%
环氧树脂 / 丙烯酸酯结构粘合剂	98.0	95.0	100
十六烷	2.00	5.00	0.00

	组合物 A	组合物 B	现有技术
总计	100.00	100.00	100.00

[0043] 在将该材料于室温下固化超过 4 小时之后,将钢板在 180°C 下进行 30 分钟的后烘烤处理,随后让其降至室温。然后通过使用油灰刀将珠从钢板上切下来证实粘合性。失效模式 (failure mode) 的对比表明,内聚失效 (优选模式) 由不含添加剂的配制物时的 0-10 重量%增加至含有添加剂的配制物时的 100%。

[0044] 评级系统分为 1-6 级,其中 1 级对应于优异的粘合 (100%内聚失效),6 级对应于较差的粘合 (100%粘合剂失效)。

[0045] 材料 粘合评级

[0046]

现有技术	3 (40%粘合剂失效)
组合物 A	1
组合物 B	1

[0047] 尽管参照特定的实施方案对本发明进行了描述,然而应该认识到这些实施方案仅示意出了本发明的主旨。本领域的普通技术人员将意识到可通过其他方式和实施方案来构建本发明的组合物、装置和方法。因此,不能将本文的描述解读为对本发明的限制,其他实施方案也落入由所附权利要求所限定的本发明的范围内。