



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101691418 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 03

(21) 申请号 200910208741. 8

C08G 18/30 (2006. 01)

(22) 申请日 2004. 07. 07

C08G 18/79 (2006. 01)

C09J 11/08 (2006. 01)

(30) 优先权数据

60/485, 254 2003. 07. 07 US

(56) 对比文件

US 5278257 A, 1994. 01. 11, 说明书 14 栏 41 行 - 15 栏 2 行, 说明书 20 栏 42 行 - 53 行.

CN 1330684 A, 2002. 01. 09, 权利要求 1、9、12-16, 说明书第 5 页 28 行 - 说明书第 8 页 14 行, 说明书第 12 页 26 行 - 第 13 页第 2 行.

(62) 分案原申请数据

200480018526. 7 2004. 07. 07

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州米德兰陶氏中心 2040 号

(72) 发明人 A·卢茨 P·罗勒 H·舍恩巴勒

审查员 王舟

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

C08G 18/73 (2006. 01)

C08G 18/48 (2006. 01)

C08G 18/67 (2006. 01)

C08G 18/32 (2006. 01)

权利要求书 5 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

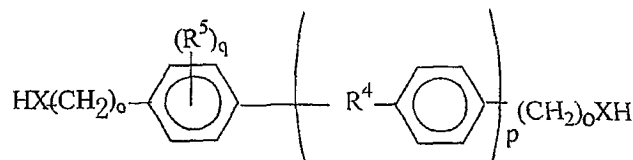
粘合剂环氧组合物及其施用方法

(57) 摘要

本发明涉及粘合剂环氧组合物及其施用方法。特别地, 本发明涉及一种包括施用于基材的粘合剂流的组合物, 该粘合剂含有: 一种或多种环氧树脂; 一种或多种橡胶改性环氧树脂; 一种或多种增韧组合物, 包括一种或多种异氰酸酯封端预聚物与一种或多种封端化合物的反应产物, 封端化合物含有一个或多个酚类、苄醇、氨基苯基或苄基氨基基团, 其中反应产物被封端化合物封端; 一种或多种环氧树脂用固化剂和一种或多种在 100℃ 或更高的温度下引发固化的催化剂; 和任选地; 可用于环氧粘合剂组合物的填充剂、助粘剂、湿润剂或流变添加剂; 其中粘合剂组合物在 45℃ 具有 20Pa. s 至 400Pa. s. 的粘度。该组合物可用作 *air* 粘合剂并使用高速流动法作为流体进行施用。

1. 一种制备增韧剂的方法,该方法包括一种或多种异氰酸酯封端预聚物与一种或多种封端化合物的反应产物,封端化合物含有一个或多个酚类、苄醇、氨基苯基或苄基氨基部分,其中反应产物被封端化合物封端,其中所述方法包括在缩合催化剂的存在下将封端化合物与一种或多种异氰酸酯封端预聚物或一种或多种脂族或脂环族聚异氰酸酯和聚醚多元醇或多胺在 90℃或更低温度下接触 30 分钟至 120 分钟,

其中所述封端化合物符合通式



其中

R^4 是直接键或亚烷基、羰基、氧、羧氧基或酰胺基部分;

R^5 在每一处独立地为烷基、链烯基、烷氧基或芳氧基部分,条件是如果 $p = 1$, 则 $q = 0$;

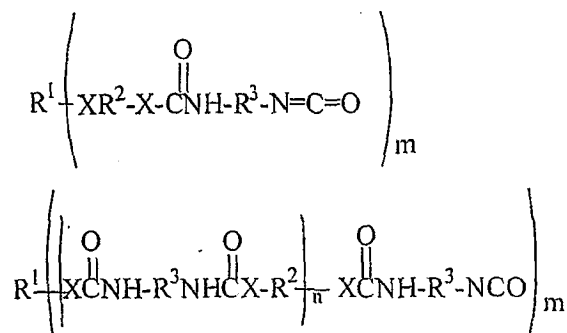
X 是 0 或 $-\text{NR}^6$, 条件是 p 为 1 时, X 是 0; 而且当 p 为 0 时, 至少一处的 X 是 0;

如果 p 是 0, 则 o 在每一处独立地为 0 或 1, 如果 p 是 1, 则 o 为 0;

p 在每一处独立地为 0 或 1; 且

q 在每一处独立地为 0 至 1 的数,

其中异氰酸酯封端的预聚物符合下列通式之一



其中

R^1 在每一处独立地为 C_{2-20m} -价烷基部分;

R^2 在每一处独立地为聚醚链;

R^3 在每一处独立地为亚烷基、环亚烷基、或混合的亚烷基和环亚烷基部分;

X 是 0 或 $-\text{NR}^6$, 条件是 p 为 1 时, X 是 0; 而且当 p 为 0 时, 至少一处的 X 是 0;

R^6 在每一处独立地为氢或烷基;

m 在每一处独立地为 1 至 6 的数;

n 在每一处独立地为 1 或更大的数。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中封端化合物含有一个或多个双酚类部分。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中反应物在 80℃或更低温度下反应。

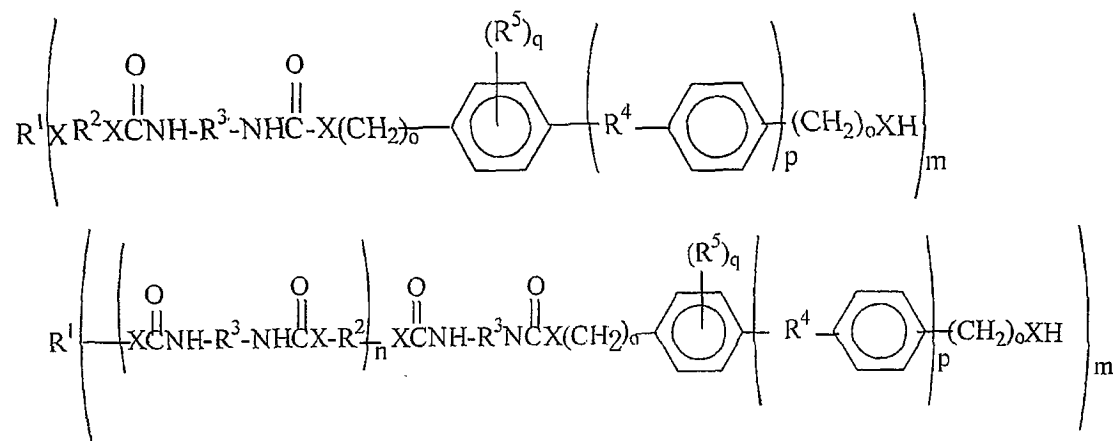
4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中增韧剂的制备通过将固体封端化合物溶解于聚醚多元醇或多胺, 并将溶液与聚异氰酸酯在 90℃或更低温度下接触 30 分钟至 120 分钟。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中增韧剂的制备通过将液体形式的封端化合物与异氰酸酯封端预聚物在 90℃或更低温度下接触 30 分钟至 120 分钟。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中封端化合物的酚类、苄醇、氨基苯基或苄基氨基部分含有一个芳族部分和一个芳环上的不会干扰氨基或羟基与异氰酸酯基团反应的脂族取代基。

7. 根据权利要求 2 所述的方法, 其中封端化合物的双酚类部分含有一个芳族部分和一个芳环上的不会干扰氨基或羟基与异氰酸酯基团反应的脂族取代基。

8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中增韧剂符合下列通式之一



其中

R^1 在每一处独立地为 C_{2-20m-} 价烷基部分;

R^2 在每一处独立地为聚醚链;

R^3 在每一处独立地为亚烷基、环亚烷基、或混合的亚烷基和环亚烷基部分, 任选含有一个或多个氧或硫原子;

R^4 是直接键或亚烷基、羰基、氧、羧氧基或酰胺基部分;

R^5 在每一处独立地为烷基、链烯基、烷氧基或芳氧基部分, 条件是如果 $p = 1$, 则 $q = 0$;

X 是 0 或 $-\text{NR}^6$, 条件是 p 为 1 时, X 是 0; 而且当 p 为 0 时, 至少一处的 X 是 0;

R^6 在每一处独立地为氢或烷基;

m 在每一处独立地为 1 至 6 的数;

n 在每一处独立地为 .1 或更大的数;

如果 p 是 0, 则 o 在每一处独立地为 0 或 1, 如果 p 是 1, 则 o 为 0;

p 在每一处独立地为 0 或 1; 且

q 在每一处独立地为 0 至 1 的数。

9. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中

R^1 在每一处独立地为 2 至 3 价 C_{2-8} 烷基部分;

R^2 为重均分子量为 400 至 4000 的聚亚烷基聚醚链;

R^3 在每一处独立地为 C_{2-20} 亚烷基、环亚烷基、或混合的亚烷基和环亚烷基部分;

R^4 是 C_{1-20} 直链或支链亚烷基部分;

R^5 在每一处独立地为 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{1-20} 烷氧基或 C_{6-20} 芳氧基部分, 条件是如果 $p = 0$, 则 R^5 是 C_{1-20} 烷基部分;

R^6 在每一处独立地为氢或 C_{1-4} 烷基部分;

m 在每一处独立地为 2 至 4;

n 在每一处独立地为 1 至 3;

p 在每一处独立地为 0 或 1 ; 且

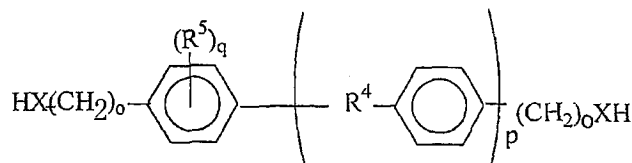
q 是 0 或 1。

10. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中聚醚是聚醚多元醇。

11. 一种制备增韧组合物方法, 该方法包括一种或多种异氰酸酯封端预聚物与一种或多种封端化合物的反应产物, 封端化合物含有一个或多个酚类、苄醇、氨基苯基或苄基氨基部分, 其中反应产物被封端化合物封端, 其中所述方法包括:

将一种或多种固体封端化合物溶解于包括聚醚多元醇或多胺的聚醚中; 使溶于聚醚的封端化合物与聚异氰酸酯在缩合催化剂的存在下在制备具有异氰酸酯活性部分的预聚物的条件下接触, 其中反应混合物的温度为 90℃ 或更低, 并且反应混合物反应 30 分钟至 120 分钟,

其中所述封端化合物符合通式



其中

R⁴ 是直接键或亚烷基、羰基、氧、羧氧基或酰胺基部分;

R⁵ 在每一处独立地为烷基、链烯基、烷氧基或芳氧基部分, 条件是如果 p = 1, 则 q = 0;

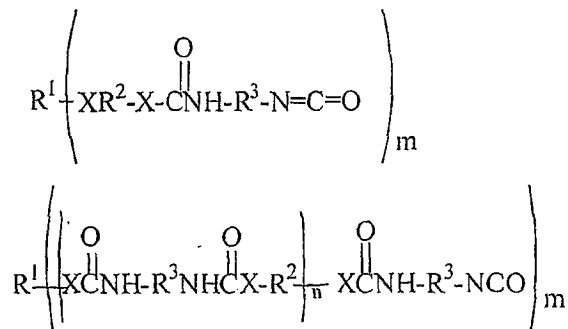
X 是 0 或 -NR⁶, 条件是 p 为 1 时, X 是 0; 而且当 p 为 0 时, 至少一处的 X 是 0;

如果 p 是 0, 则 o 在每一处独立地为 0 或 1, 如果 p 是 1, 则 o 为 0;

p 在每一处独立地为 0 或 1 ; 且

q 在每一处独立地为 0 至 1 的数,

其中异氰酸酯封端的预聚物符合下列通式之一



其中

R¹ 在每一处独立地为 C₂₋₂₀m- 价烷基部分;

R² 在每一处独立地为聚醚链;

R³ 在每一处独立地为亚烷基、环亚烷基、或混合的亚烷基和环亚烷基部分;

X 是 0 或 -NR⁶, 条件是 p 为 1 时, X 是 0; 而且当 p 为 0 时, 至少一处的 X 是 0;

R⁶ 在每一处独立地为氢或烷基;

m 在每一处独立地为 1 至 6 的数;

n 在每一处独立地为 1 或更大的数。

12. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中封端化合物含有一个或多个双酚类部分。

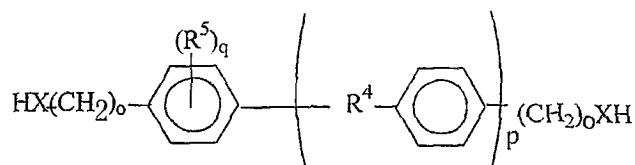
13. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中反应混合物凉于 90°C 并且反应时间为 30 分钟至 120 分钟。

14. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中聚醚是聚醚多元醇。

15. 根据权利要求 14 所述的方法, 其中反应混合物冷却至 80°C 或更低并且反应时间为 30 分钟至 100 分钟。

16. 一种制备增韧组合物方法, 该方法包括一种或多种异氰酸酯封端预聚物与一种或多种封端化合物的反应产物, 封端化合物含有一个或多个酚类、苄醇、氨基苯基或苄基氨基部分, 其中反应产物被封端化合物封端, 其中所述方法包括在缩合催化剂的存在下使从聚异氰酸酯和聚醚制备的具有活性异氰酸酯部分的预聚物与液体封端剂在 90°C 或更低的温度下接触, 并且反应混合物反应 30 分钟至 120 分钟,

其中所述封端化合物符合通式



其中

R^4 是直接键或亚烷基、羰基、氧、羧氧基或酰胺基部分;

R^5 在每一处独立地为烷基、链烯基、烷氧基或芳氧基部分, 条件是如果 $p = 1$, 则 $q = 0$;

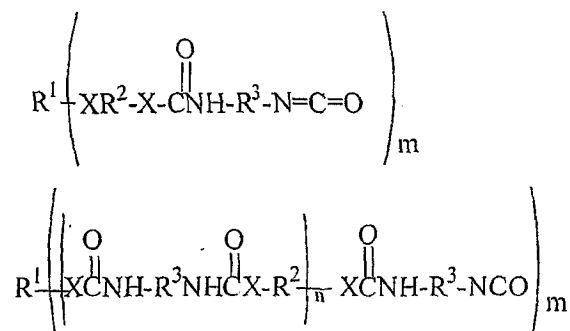
X 是 0 或 $-\text{NR}^6$, 条件是 p 为 1 时, X 是 0; 而且当 p 为 0 时, 至少一处的 X 是 0;

如果 p 是 0, 则 o 在每一处独立地为 0 或 1, 如果 p 是 1, 则 o 为 0;

p 在每一处独立地为 0 或 1; 且

q 在每一处独立地为 0 至 1 的数,

其中异氰酸酯封端的预聚物符合下列通式之一



其中

R^1 在每一处独立地为 C_{2-20m} -价烷基部分;

R^2 在每一处独立地为聚醚链;

R^3 在每一处独立地为亚烷基、环亚烷基、或混合的亚烷基和环亚烷基部分;

X 是 0 或 $-\text{NR}^6$, 条件是 p 为 1 时, X 是 0; 而且当 p 为 0 时, 至少一处的 X 是 0;

R^6 在每一处独立地为氢或烷基;

m 在每一处独立地为 1 至 6 的数;

n 在每一处独立地为 1 或更大的数。

17. 根据权利要求 16 所述的方法, 其中封端化合物含有一个或多个双酚类部分。

18. 根据权利要求 16 所述的方法,其中存在缩合催化剂。
19. 根据权利要求 18 所述的方法,其中温度为 90℃或更低,反应时间为 30 分钟至 120 分钟。
20. 根据权利要求 19 所述的方法,其中温度为 80℃或更低,反应时间为 30 分钟至 100 分钟。
21. 根据权利要求 20 所述的方法,其中聚醚为聚醚多元醇。

粘合剂环氧组合物及其施用方法

[0001] 本申请是申请号为 200480018526.7, 申请日为 2004 年 7 月 7 日, 发明名称为“粘合剂环氧组合物及其施用方法”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及含有增韧剂的环氧基粘合剂和使用流动法施用这种粘合剂的方法。

背景技术

[0003] 环氧树脂基粘合剂用来将各种不同基材粘合在一起。在汽车工业中, 环氧树脂粘合剂用于将某些部件粘合在一起, 并且被称作结构粘合剂。结构粘合剂是将汽车车身结构的部件粘合在一起的粘合剂。用于粘合剂组合物的环氧树脂的问题在于环氧树脂相当易碎并且在受到撞击时会断裂。可以加入增韧剂来降低这种断裂的趋势。使用增韧剂的问题在于这些增韧剂容易提高组合物的粘度, 而提高的粘度限制了施用方法和速度。Mülhaupt, 美国专利 5, 278, 257 公开了一种含有 (a) 基于至少一种 1,3- 二烯和至少一种极性烯键式不饱和共聚单体的共聚物和 (b) 酚封端的聚氨酯、聚脲或聚脲氨基甲酸乙酯的环氧树脂。Mülhaupt 中公开的粘合剂是良好的结构粘合剂。由于这些粘合剂非常粘, 它们不能用于一些需要高应用速度的高容量应用中。

[0004] 具体而言, 这些材料通常作为直接施用到表面上的压出粒 (extruded bead), 并在 45°C 测量时具有 150 至 600Pa. s. 的粘度。在另一应用领域中, 使用涡旋技术施用粘度为 100Pa. s. 的这些粘合剂。对于许多高速应用, 使用压出粒施用粘合剂的方法太慢。涡旋法比较快, 但是对于高容量结构应用并不理想。

[0005] 需要的是一种施用基于环氧树脂的结构粘合剂的方法, 其中粘合剂可以以快速和高容量进行施用。

发明内容

[0006] 本发明是一种施用粘合剂组合物的方法, 包括对基材施用粘合剂流, 该粘合剂流含有:

[0007] A) 一种或多种环氧树脂;

[0008] B) 一种或多种橡胶改性环氧树脂;

[0009] C) 一种或多种增韧组合物, 包括一种或多种异氰酸酯封端预聚物与一种或多种封端化合物的反应产物, 封端化合物含有一个或多个双酚类、酚类、苄醇、氨基苯基或苄基氨基部分, 其中反应产物被封端化合物封端;

[0010] D) 一种或多种固化剂和一种或多种在 100°C 或更高的温度下引发固化的环氧树脂用催化剂; 和

[0011] E) 任选地; 可用于环氧粘合剂组合物的填充剂、助粘剂、湿润剂或流变添加剂;

[0012] 其中粘合剂组合物在 45°C 具有 20Pa. s 至 400Pa. s., 优选 20 至 150Pa. s. 的粘度。异氰酸酯封端预聚物是脂族聚异氰酸酯和羟基或胺封端的聚醚的反应产物, 其中聚醚在主

链中可以含有脲或氨基甲酸乙酯键。封端化合物含有一个或多个芳环或双芳环,其中一个或多个羟基、氨基、甲胺或羟甲基连接到一个或多个芳环上。当封端化合物含有一个以上芳环时,这些芳环经由芳环上的两个碳之间的碳-碳键、亚烷基、氧、羰基、羧基或酰氨基键接在一起,且芳环可以进一步被一个或多个烷基、氨基、烷基氨基和/或羟基取代,只要该基团不会干扰羟基和/或氨基与异氰酸酯基团的反应。反应产物的交联密度使得反应产物在 45℃ 的粘度如上所述。

[0013] 此外,本发明是一种通过将粘合剂组合物以粘合剂流的形式施用到基材上来施用粘合剂组合物的方法。这可以使用高速流动装置进行。

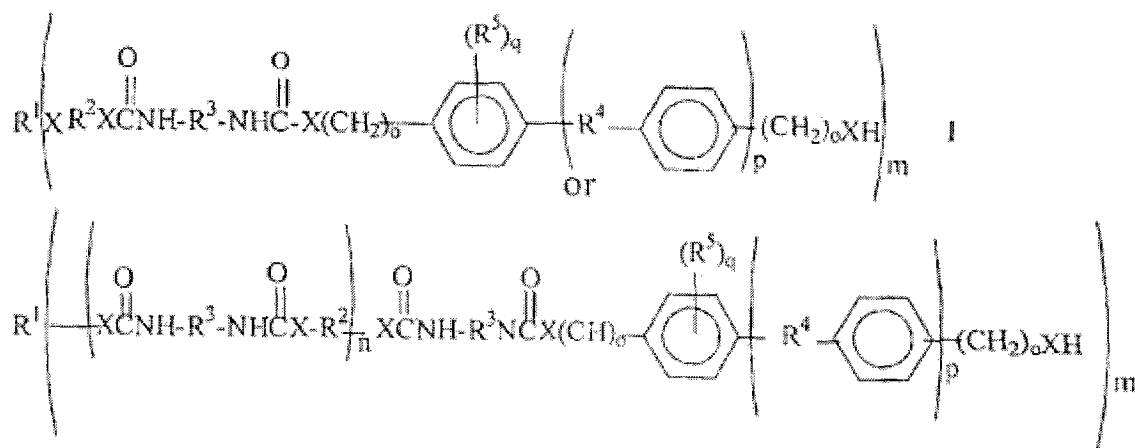
[0014] 可流动的粘合剂可以以 200 至 400 毫米/秒的速度施用。本发明所用的粘合剂可以配制成具有相对较低的粘度但能提供高强度粘合。

[0015] 增韧剂含有一种或多种异氰酸酯封端预聚物与一种或多种封端剂的反应产物,其中用于制备预聚物的异氰酸酯含有脂族和/或脂环族基团。优选地,该预聚物具有能够产生低粘度粘合剂组合物的分子量。优选地,预聚物的粘度为 20Pa. s. 或更高,更优选 100Pa. s. 或更高。优选地,预聚物的粘度为 1000Pa. s. 或更低,更优选 800Pa. s. 或更低。为了获得所需的增韧剂粘度,异氰酸酯预聚物的分支数和最终反应产物的交联密度必须保持较低。预聚物的分支数与用于制备异氰酸酯封端预聚物的原材料的官能度直接相关。官能度是指反应物中反应基团的数量。优选地,预聚物中分支数为 6 或更低,更优选 4 或更低。优选地,分支数为 1 或更高,更优选 2 或更高。交联密度是聚合物链之间的连接数。交联密度越高,反应产物的粘度越高。交联密度受预聚物官能度和工艺条件的影响。如果制备增韧剂的反应温度保持得较低,就可以使交联最小化。优选地,交联密度为 2 或更低,更优选为 1 或更低。优选地,预聚物的分子量为 8,000 (Mw) 或更高,更优选为 15,000 (Mw) 或更高。优选地,预聚物的分子量为 40,000 (Mw) 或更低,更优选为 30,000 (Mw) 或更低。此处所用的分子量是按照 GPC 分析法测定的重均分子量。与预聚物反应的封端剂的量应该足以将几乎所有末端异氰酸酯基团封端。用封端剂将末端异氰酸酯基团封端的意思是封端剂与异氰酸酯反应以使封端剂位于聚合物末端。几乎所有是指预聚物中只留有少量游离异氰酸酯基团。少量是指所述要素或成分的存在量不会明显影响组合物的性质。

[0016] 优选地,封端剂当量与异氰酸酯预聚物当量的比率为 1 : 1 或更高,更优选为 1.5 : 1 或更高。优选地,封端剂与预聚物的异氰酸酯的当量比为 2.5 : 1 或更低,更优选为 2 : 1 或更低。

[0017] 优选地,反应产物符合通式 I 或 II 之一:

[0018]



[0019] R^1 在每一处独立地为 C_{2-20m} -价烷基部分；

[0020] R^2 在每一处独立地为聚醚链；

[0021] R^3 在每一处独立地为亚烷基、环亚烷基、或混合的亚烷基和环亚烷基部分，任选含有一个或多个氧或硫原子；

[0022] R^4 是直接键或亚烷基、羰基、氧、羧氧基或酰氨基部分；

[0023] R^5 在每一处独立地为烷基、链烯基、烷氧基、芳氧基或芳氧基部分，条件是如果 $p = 1$ ，则 $q = 0$ ；

[0024] X 是 0 或 $-\text{NR}^6$ ，条件是 p 为 1 时， X 是 0；而且当 p 为 0 时，至少一处的 X 是 0；

[0025] R^6 在每一处独立地为氢或烷基；

[0026] m 在每一处独立地为 1 至 6 的数；

[0027] n 在每一处独立地为 1 或更大的数；

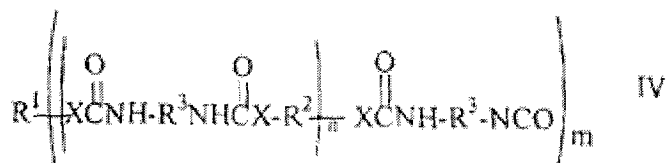
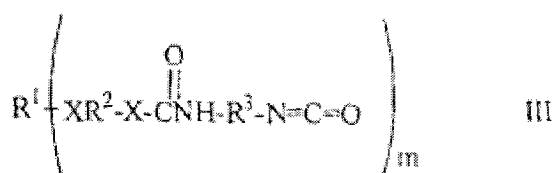
[0028] 如果 p 是 0，则 o 在每一处独立地为 0 或 1，如果 p 是 1，则 o 为 0；

[0029] p 在每一处独立地为 0 或 1；且

[0030] q 在每一次独立地为 0 至 1 的数。

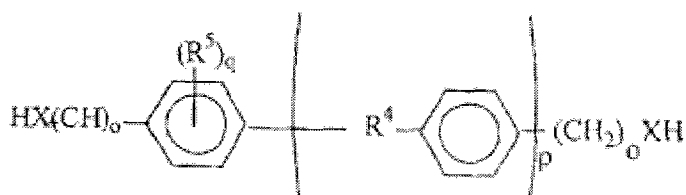
[0031] 异氰酸酯封端预聚物符合通式 III 和 IV 之一

[0032]



[0033] 且封端化合物符合通式 V

[0034]



[0035] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 m 、 n 、 o 、 p 和 q 的定义如上。

[0036] R^4 优选为直接键或亚烷基、氧、羰基、羰氧基或酰氨基部分。更优选地， R^4 是直接键或 C_{1-3} 直链或支链亚烷基部分。

[0037] 优选地， R^5 在每一处独立地为烷基、链烯基、烷氧基或芳氧基部分，条件是如果 $p = 1$ ，则 $q = 0$ 。更优选地， R^5 是 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 链烯基、 C_{1-20} 烷氧基或 C_{6-20} 芳氧基部分。更优选地， R^3 是 C_{3-15} 烷基或 C_{2-15} 链烯基部分。

[0038] 优选地， o 是 0。

[0039] 用于制备式 (III) 的异氰酸酯封端预聚物的聚醚多元醇或多胺可以是本领域技术人员已知的任何传统的聚醚多胺或多元醇。为了制备预聚物，在加聚催化剂存在的情况下，在使羟基或氨基与聚异氰酸酯反应形成式 (III) 的异氰酸酯官能加合物的反应条件下，使聚醚多元醇或聚醚多胺与当量过量的聚异氰酸酯反应。如果原料化合物是含有两个或多个氨基的聚醚，那么预聚物含有脲基团。如果其是聚醚多元醇，那么所得预聚物含有氨基甲酸乙酯基团。为了制造通式 (IV) 的预聚物，原料化合物是 C_{2-20} 单或多元醇或胺。在这种情况下，在加聚催化剂存在的情况下，在制备异氰酸酯官能预聚物的条件下，使原料化合物与聚醚多元醇或聚醚多胺以及当量过量的聚异氰酸酯反应。对该反应步骤使用传统加聚条件。在预聚物制备中，过量聚异氰酸酯与聚醚多元醇或多胺反应来提供或制备异氰酸酯官能预聚物。优选地，聚异氰酸酯与羟基和 / 或氨基总量的当量比率为 1.5 : 1 或更高，更优选为 2 : 1 或更高。优选地，当量比率为 3.5 : 1 或更低，更优选为 3 : 1 或更低。

[0040] 本发明中可用的聚醚多元醇或多胺是可以与聚异氰酸酯形成预聚物的任何聚醚或多胺，而且当用酚封端时，提供具有上述所需粘度特性的预聚物。聚醚多元醇或多胺含有一系列被氧原子分离并用羟基或伯胺或仲胺（优选伯胺）封端的烃基。优选地，聚醚是聚亚烷基醚，其是一系列与氧间隔的亚烷基。优选地，聚亚烷基聚醚具有 400 (M_w (重均)) 或更高，更优选 1000 (M_w) 或更高的分子量。优选地，聚亚烷基聚醚具有 8000 或更低，更优选 3000 (M_w) 或更低的分子量 (M_w)。此处所用的聚亚烷基是指含有重复单元（重复单元含有直链或支链亚烷基）的聚醚。优选地，亚烷基含有 2 至 6 个碳，而且可以是直链或支链，更优选含有 2 至 4 个碳原子，最优选 3 至 4 个碳原子。优选地，亚烷基来自环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或四氢呋喃。优选地，用于制备预聚物的聚醚多元醇或多胺具有 2 至 6 个，更优选 2 至 4 个，再优选 2 至 3 个，最优选 2 个官能度。聚醚多元醇或多胺还可以含有通过本领域技术人员已知的技术引发烯化氧或四氢呋喃的聚合以制造聚亚烷基聚醚用的引发剂化合物的残基。在优选具体实施方式中，聚醚来自四氢呋喃。

[0041] 在此处所用的通式中， R^2 代表所示聚合物的聚醚嵌段的残基。此处所用的残基是指残余聚醚是通式 (I) 至 (IV) 中分别所示的端基 X 以外的部分。

[0042] 聚醚残基优选具有 400 或更高，更优选 1000 或更高，最优选 1500 或更高的分子量（重均）。聚醚残基优选具有 8000 或更低，更优选 6000 或更低，最优选 3000 或更低的分子量。

[0043] 可用于制造本发明通式 II 的预聚物的原料化合物是含有 1 至 8 个，优选 2 至 8 个，更优选 2 至 4 个，最优选 2 至 3 个活性氢的化合物。优选原料化合物包括，例如，醇、二元醇、低分子量多元醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、葡萄糖苷、糖类、乙二胺、二乙三胺等。特别地，合适的二元醇包括乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁

二醇、1,2-戊二醇、1,3-戊二醇、1,4-戊二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇和各种己二醇、其混合物等。优选的原料化合物是如三羟甲基丙烷的三官能化合物。

[0044] 在此处所用的通式中, R^1 是用于聚醚的分别为本领域技术人员公知的原料化合物或加聚反应引发剂的残基。此处可用的原料化合物和引发剂优选符合通式

[0045] $R^1(XH)_m$

[0046] 其中 R^1 、 X 和 m 如上所述。优选地, 引发剂是羟基官能的。优选地, R^1 在每一处独立地为 $C_{2-20}m$ -价烷基。更优选地, R^1 在每一处独立地为 $C_{2-6}m$ -价烷基, 再优选为 C_{2-6} 烷基。 R^1 在每一处独立地为 2 至 6 价, 更优选 2 至 4 价, 最优选 2 至 3 价。优选 X 为 0。优选地, m 是 2 至 6 的数, 再优选 2 至 4, 最优选 2 至 3 的数。

[0047] 可用于制备本发明的预聚物和增韧剂的异氰酸酯包括所有脂族聚异氰酸酯。此处所用的脂族是指异氰酸酯在其主链中含有非芳族部分, 优选亚烷基、环亚烷基的部分或它们的混合物。此外, 如亚烷基和 / 或环亚烷基的脂族部分可以含有一个或多个氧或硫原子。此处所用的聚(多)是指两个或两个以上。聚异氰酸酯是指含有平均两个或两个以上异氰酸酯基团的异氰酸酯。优选地, 异氰酸酯是含有平均 2 至 3 个异氰酸酯基团, 更优选平均 2 个异氰酸酯基团的异氰酸酯。优选的聚异氰酸酯符合式

[0048]



[0049] 其中 R^3 定义如上。优选地, R^3 在每一处独立地为 C_{1-20} 亚烷基、环亚烷基、或混合的亚烷基和环亚烷基部分, 任选在亚烷基和 / 或环亚烷基链中含有一个或多个氧和硫原子。混合的亚烷基和环亚烷基是指含有直链和 / 或支链和环状亚烷基环的部分。更优选地, R^3 是亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲基、十亚甲基、十二亚甲基、十四亚甲基、十六亚甲基、十八亚甲基、二十亚甲基; 符合下式的部分:

[0050] $-(CH_2-CH_2-O)_s-CH_2-CH_2-$

[0051] $-(CH(CH_3-CH_2-O)_s-CH(CH_3)-CH_2-$

[0052] $-(CH_2-CH_2-CH_2-O)_s-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$ 和

[0053] $-(CH_2-CH_2-S)_s-CH_2-CH_2-$

[0054] 其中 s 在每一处独立地为 1 至 20 ; 或

[0055] cyclopenthalene、cyclohexalene、cycloheptalene 或通过直接键键接或通过亚烷基键接的两个或两个以上这样的环亚烷基。

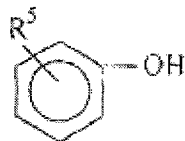
[0056] 优选的异氰酸酯是二异氰酸亚乙酯、二异氰酸三亚甲酯、二异氰酸四亚甲酯、二异氰酸五亚甲酯、二异氰酸六亚甲酯、二异氰酸七亚甲酯、二异氰酸八亚甲酯、二异氰酸十亚甲酯、二异氰酸十二亚甲酯、二异氰酸十四亚甲酯、二异氰酸十六亚甲酯、二异氰酸十八亚甲酯、二异氰酸二十亚甲酯、二异氰酸环六亚甲酯、二异氰酸 cyclopenthalene 酯、或二异氰酸 cycloheptalene 酯、或二 cyclohexalene、二异氰酸环己基亚甲酯等。最优选的异氰酸酯是二异氰酸六亚甲酯。

[0057] 可用于本发明的封端剂是此处所述的任何酚、苄醇、芳胺、或苄胺, 其是液体或可溶于所用聚醚而且在此处所述的反应条件下可与预聚物的异氰酸酯基团反应从而将异氰酸酯基团封端。

[0058] 优选地, 封端剂是酚或苄醇。在一个优选具体实施方式中, 酚是烷基取代酚, 优选

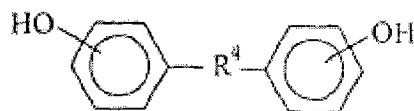
地,烷基是 C_{1-20} 烷基部分,更优选为 C_{2-15} 烷基部分,最优选为 C_{8-12} 烷基部分。优选地,酚符合以下通式

[0059]



[0060] 其中 R^5 更优选为 C_{1-20} 烷基部分,再优选为 C_{2-15} 烷基,最优选为 C_{8-12} 烷基部分。酚上烷基的大小和位置必须不能阻止或妨碍酚上的羟基与预聚物上的异氰酸酯部分反应。在另一具体实施方式中,酚是双酚。双酚的构造使得两个芳环通过直接键或通过亚烷基、羧基、亚硫酰基、磺酰基或烷基取代的硅烷部分互相键接。优选地,芳环通过直接键或亚烷基部分键接。优选地,亚烷基部分是 C_{1-20} 直链或支链,更优选 C_{1-3} 直链或支链亚烷基。优选地,双酚化合物符合通式

[0061]



[0062] 其中 R^4 的定义如上。优选的酚化合物是双酚 A、双酚 F、3-(n-penta-8'-decenyl) 酚和邻烯丙基酚。

[0063] 按照下列方法制备增韧剂。第一步是确定所用封端剂是固体还是液体。如果所用封端剂是固体,其溶于所用聚醚。溶解封端剂的方法可以在升高的温度,也就是将封端化合物溶于聚醚所必须的温度下进行。优选地,这个温度为 100°C 或更高,最优选为 130°C 或更高,优选为 150°C 或更低,最优选为 140°C 或更低。如果封端剂是液体,随后将其加入到该过程中。

[0064] 其中溶有固体封端剂化合物的聚醚随后与聚异氰酸酯接触,此过程中存在适合催化羟基和异氰酸酯基之间反应的催化剂(缩合催化剂)。这种接触通常会放热。使封端剂和聚异氰酸酯反应直至形成含有异氰酸酯反应部分并且几乎不含来自聚环烷基聚醚的羟基的预聚物。通常,使用当量过量的异氰酸酯来实现这一点。优选地,优选 0.5 或更高的过量异氰酸酯当量,更优选 1 或更高,优选 2.5 或更低,更优选 2 或更低。通常,该反应耗时 30 分钟或更久,更优选 60 分钟或更久,优选 120 分钟或更短,更优选 100 分钟或更短。

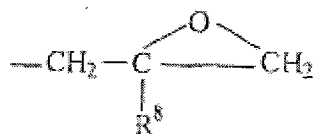
[0065] 在缩合催化剂存在的情况下进行该反应。这些催化剂的例子包括羧酸的亚锡盐,例如辛酸亚锡、油酸亚锡、乙酸亚锡和月桂酸亚锡;二羧酸二烷基锡,例如二月桂酸二丁基锡和二乙酸二丁基锡;叔胺和硫醇锡。该反应的优选缩合聚合物是二月桂酸二丁基锡、辛酸锡 II 和二氮杂二环辛烷。所用催化剂的量通常为被催化的混合物的 0.005 至 5wt%,这取决于异氰酸酯的性质。更优选地,催化剂的用量为反应混合物的 0.002wt% 或更高,最优选为反应混合物的 0.01wt% 或更高。更优选地,催化剂用量为反应混合物的 0.2wt% 或更低,最优选为反应混合物的 0.05wt% 或更低。

[0066] 如果封端化合物溶于聚醚,重要的是冷却该反应以保持温度低于预聚物进行明显交联时的温度。优选地,将反应混合物冷却至 90°C 或更低,更优选 80°C 或更低。如果所用封端剂是液体,在聚醚与聚异氰酸酯完全反应之后,将反应混合物冷却至低于发生明显交联时的温度,并向反应混合物中加入封端剂。优选地,将反应混合物冷却至 90°C 或更低,更

优选 80℃或更低。封端剂与异氰酸酯官能预聚物反应足够长的时间以使异氰酸酯部分被封端剂封端。优选地,该反应持续 20 分钟或更久,更优选 50 分钟或更久,优选地,该反应持续 120 分钟或更短,更优选 80 分钟或更短。存在来自上一步骤的催化剂以催化此步骤的反应。所得反应混合物此后可用于制备环氧粘合剂配方物。

[0067] 粘合剂组合物中的一个组分是环氧树脂,例如美国专利 4,734,332(经此引用并入本文),特别是第 2 栏 66 行至第 4 栏 24 行中公开的那些。本发明的组合物中可用的环氧树脂是含有下列通式所示基团的那些树脂

[0068]



[0069] 其中 R^8 是氢或 C_{1-4} 烷基,优选氢或甲基,最优选氢。优选地,环氧树脂是刚性环氧树脂或刚性环氧树脂与挠性环氧树脂的混合物,其中不超过 10wt% 的环氧树脂包括挠性环氧树脂。此处所用的刚性环氧树脂是指在环氧树脂主链中含有双酚部分的环氧树脂。本发明中可用的优选双酚树脂的代表是美国专利 5,308,895,第 8 栏 6 行(经此引用并入本文)中公开并如通式 6 所示的那些。优选地,刚性环氧树脂是液体环氧树脂或固体环氧树脂分散在液体环氧树脂中的混合物。最优选的刚性环氧树脂是双酚-A 基环氧树脂和双酚-F 基环氧树脂。

[0070] 此处所用的挠性环氧树脂是指主链中含有弹性链的环氧树脂。这种弹性链的代表是优选由一种或多种烯化氧制备的聚醚链。这些挠性环氧树脂的典型例子是美国专利 5,308,895 第 8 栏 9 行和式 9 和随后对其的说明(它们经此引用并入本文)中所述的那些。优选地,挠性环氧树脂在其主链中含有环氧乙烷、环氧丙烷或它们的混合物。

[0071] 另一组分是橡胶改性环氧树脂。优选地,本发明的粘合剂包括环氧树脂和二烯橡胶或共轭二烯/腈橡胶的环氧基封端的加合物。这种加合物可以适当地在聚环氧化物(含有平均一个以上的上述环氧基的化合物)与羧基官能的共轭二烯橡胶或共轭二烯/腈橡胶的反应中制备。二烯橡胶是共轭二烯单体(例如丁二烯和异戊二烯)的聚合物。优选丁二烯橡胶。共轭二烯/腈橡胶是共轭二烯和烯键式不饱和腈单体(其中丙稀腈是最优选的)的共聚物。当使用共轭二烯/腈橡胶时,组合物中存在的至少一种这类橡胶含有低于 30wt% 的聚合不饱和腈,优选不超过 26wt% 的聚合不饱和腈。橡胶还含有与环氧化物反应形成连接到其上的共价键的端基。优选地,橡胶每分子含有平均 1.5,更优选 1.8 至 2.5,更优选至 2.2 个这种端基。羧基封端的橡胶是优选的。橡胶优选在室温下是液体,更优选具有低于 -25℃,优选 -30 至 -90℃ 的玻璃化转变温度。橡胶的分子量(M_n)适当地为 2000 至 6000,更优选为 3000 至 5000。合适的羧基官能化丁二烯和丁二烯/丙稀腈橡胶可购自 Noveon,商品名为 Hycar[®] 2000X162 的羧基封端丁二烯均聚物和 Hycar[®] 1300X31 的羧基封端丁二烯/丙稀腈共聚物。合适的胺封端丁二烯/丙稀腈共聚物以 Hycar[®] 1300X21 的商品名出售。腈橡胶的例子是 Hycar[®] 1300X8、Hycar[®] 1300X13、Hycar[®] 1300X9、Hycar[®] 1300X18 和 Hycar[®] 1300X31 的羧基封端丁二烯丙稀腈共聚物,所有都可购自 Noveon。

[0072] 共轭二烯或共轭二烯/腈橡胶通过与过量聚环氧化物的反应形成环氧基封端的

加合物。可以使用多种聚环氧化物,例如环脂族环氧化物、环氧化酚醛清漆树脂、环氧化双酚 A 或双酚 F 树脂、丁二醇聚缩水甘油醚、新戊二醇聚缩水甘油醚、或挠性环氧树脂,但是基于成本和可得性,通常优选的是双酚(例如双酚 A 或双酚 F)的液体或固体缩水甘油醚。如果需要,可以使用卤化,特别是溴化的树脂来产生阻燃性。在形成加合物时,为了在制造加合物时易于操作,液体环氧树脂(例如双酚 A-基环氧树脂,DER 331,获自 The Dow Chemical Company)尤为优选。典型地,将橡胶和过量的聚环氧化物与聚合催化剂(例如取代脲或磷催化剂)混合在一起,并加热至 100 至 250℃以形成加合物。优选的催化剂包括苯基二甲基脲和三苯磷。优选地,使用足够的聚环氧化物以使所得产物是加合物与自由聚环氧氧化物的混合物。

[0073] 环氧粘合剂组合物进一步含有热激活固化剂,优选地,热激活固化剂是有时称作潜固化剂的含氮的热激活固化剂。这种新型组合物中所用的固化剂可以是在一定的“阈”温度(通常至少 80℃,优选至少 100℃或更高)以下对环氧树脂为惰性但一旦超过阈温度就迅速反应以实现固化的任何物质。这样的材料是公知的而且可以购得,并包括三氯化硼/胺和三氟化硼/胺络合物、二氰胺、三聚氰胺、二烯丙基三聚氰胺、胍胺(例如乙酰胍胺和苯并胍胺)、氨基三唑(例如 3-氨基-1,2,4-三唑)、酰肼(例如己二酸二酰肼、硬脂酸二酰肼、间苯二甲酸二酰肼)、氨基脲、氰乙酰胺和芳族多胺(例如二氨基二苯砜)。特别优选使用二氰胺、间苯二甲酸二酰肼、己二酸二酰肼和 4,4'-二氨基二苯砜。

[0074] 本发明中可用的粘合剂组合物可以进一步含有粘合剂领域常用的其它添加剂。本发明的混合物可以包含的其它常规添加剂是增塑剂、增量剂、填充剂和补强剂(例如煤焦油、沥青、纺织纤维、玻璃纤维、石棉纤维、硼纤维、碳纤维、矿物硅酸盐、云母、粉状石英、水合氧化铝、膨润土、硅灰石、高岭土、白炭黑)或金属粉末(例如铝粉或铁粉),以及颜料和染料(例如炭黑、氧化物色料和二氧化钛)、阻燃剂、触变剂、流动控制剂(例如硅氧烷、蜡和硬脂酸盐,它们也可以部分用作脱膜剂)、助粘剂、抗氧化剂和光稳定剂。

[0075] 本发明中使用的环氧树脂或环氧化物树脂的用量要足以产生所需的粘合和强度性能。优选地,环氧树脂的用量为每一百份粘合剂组合物的 30 份或更高,更优选为每一百份粘合剂组合物的 40 份或更高,最优选为每一百份粘合剂组合物的 50 份或更高。环氧树脂的用量优选为每一百份粘合剂组合物的 80 份或更低,更优选为每一百份粘合剂组合物的 70 份或更低,最优选为每一百份粘合剂组合物的 60 份或更低。

[0076] 优选地,橡胶改性环氧树脂的用量为每一百份粘合剂组合物的 0 份或更高,更优选为每一百份粘合剂组合物的 5 份或更高,最优选为每一百份粘合剂组合物的 10 份或更高。橡胶改性环氧树脂的用量为每一百份粘合剂组合物的 25 份或更低,更优选为每一百份粘合剂组合物的 20 份或更低,更优选为每一百份粘合剂组合物的 15 份或更低。固化剂的用量要足以将组合物固化。优选地,固化剂的用量为每一百份粘合剂组合物的 0 份或更高,更优选为每一百份粘合剂组合物的 3 份或更高,最优选为每一百份粘合剂组合物的 5 份或更高。固化剂的用量优选为每一百份粘合剂组合物的 15 份或更低,更优选为每一百份粘合剂组合物的 10 份或更低,最优选为每一百份粘合剂组合物的 8 份或更低。

[0077] 填充剂的用量要足以提供所需的流变性质。优选填充剂的用量为每一百份粘合剂组合物的 0 份或更高,更优选为每一百份粘合剂组合物的 5 份或更高,最优选为每一百份粘合剂组合物的 10 份或更高。填充剂的存在量为每一百份粘合剂组合物的 25 份或更低,更

优选为每一百份粘合剂组合物的 20 份或更低,最优选为每一百份粘合剂组合物的 15 份或更低。

[0078] 增韧剂的存在量要足以改进含有该增韧剂的粘合剂组合物在动载荷下的性能。优选地,本发明的增韧剂的存在量为每一百份粘合剂组合物的 5 份或更高,优选为每一百份粘合剂组合物的 7 份或更高,最优选为每一百份粘合剂组合物的 10 份或更高。优选地,增韧剂的存在量为每一百份粘合剂组合物的 35 份或更低,优选为每一百份粘合剂组合物的 25 份或更低,更优选为每一百份粘合剂组合物的 20 份或更低。

[0079] 粘合剂组合物进一步含有反应固化用的催化剂。可以使用任何对于环氧基固化反应合适的催化剂。环氧基催化剂的存在量要足以在暴露在潜固化剂开始固化的温度下时催化固化反应。优选的环氧基催化剂是脲,例如对氯苯基-N,N-二甲脲 (Monuron)、3-苯基-1,1-二甲脲 (Phenuron)、3,4-二氯苯基-N,N-二甲脲 (Diuron)、N-(3-氯-4-甲基苯基)-N',N'-二甲脲 (Chlortoluron)、叔丙稀基或亚烷基胺(类似苄基二甲胺)、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)酚、哌啶或其衍生物、咪唑衍生物(一般是 C₁-C₁₂ 亚烷基咪唑或 N-芳基咪唑,例如 2-乙基-2-甲基咪唑、或 N-丁基咪唑)、6-己内酰胺,优选催化剂是并入聚(对乙烯基酚)基质中的 2,4,6-三(二甲基氨基甲基)酚(如欧洲专利 EP 0 197 892 中所述)。优选地,该催化剂在粘合剂组合物中的存在量为每一百份粘合剂组合物的 0 份或更高,更优选为每一百份粘合剂组合物的 0.3 份或更高,最优选为每一百份粘合剂组合物的 0.5 份或更高。优选地,环氧基固化催化剂的存在量为每一百份粘合剂组合物的 2 份或更低,更优选为每一百份粘合剂组合物的 1.5 份或更低,最优选为每一百份粘合剂组合物的 1.3 份或更低。

[0080] 优选地,粘合剂组合物在 45℃ 具有 150Pa.s 或更低,更优选 100Pa.s 或更低的粘度。优选地,该组合物在 45℃ 具有 20Pa.s 或更高,最优选 30Pa.s 或更高的粘度。

[0081] 该粘合剂组合物可以通过本领域公知的任何技术施用。可以将其从自动机器中以珠粒形状挤到基材上来进行施用,可以使用如填缝枪的机械施用方法或任何其它手工施用方式施用,也可以使用涡旋技术施用。使用本领域技术人员公知的装置(例如泵、控制系统、定量给料枪组合件、远程定量给料设备和涂敷枪)实施涡旋技术。优选地,使用流动法将粘合剂施用到基材上。通过流动法施用的意思是指使用 50 至 300 巴的压力、200 至 500 毫米/秒的速度、20℃ 至 65℃ 的施用温度和 0.5 至 1.5 毫米的喷嘴直径,以 3 至 10 毫米的喷嘴-基材距离喷洒珠粒。可以使用本领域技术人员已知的设备通过流动法施用粘合剂,这些设备包括泵、控制系统、定量给料枪组合件、远程定量给料设备和涂敷枪。通常,在一个基材上或在两个基材上都施用粘合剂。使基材接触使得粘合剂位于要粘合在一起的基材之间。此后,将粘合剂组合物加热至可热固化或潜固化剂使环氧树脂组合物开始固化时的温度。通常,该温度为 80℃ 或更高,更优选为 100℃ 或更高。优选地,该温度为 220℃ 或更低,更优选为 180℃ 或更低。

[0082] 可以使用本发明的粘合剂将各种基材粘合在一起,包括木料、金属、包镀金属 (coated metal)、铝、各种塑料和填充塑料基材、玻璃纤维等。在一个优选具体实施方式中,粘合剂用于将汽车部件粘合在一起或将部件粘合到汽车上。这些部件可以是不锈钢、镀层钢 (coated steel)、铝、镀层铝、塑料和填充塑料基材。

[0083] 粘合剂组合物一经固化,优选具有 1200MPa 的按照下列试验测量的 e- 模量。优选

地, e^- 模量为 1400MPa 或更高。优选地, 固化粘合剂展现出 30MPa 或更高, 更优选 35MPa 或更高, 最优选 40MPa 或更高的抗张强度。优选地, 粘合剂展现出 3% 或更高, 更优选 5% 或更高, 最优选 9% 或更高的按照 DIN EN ISO 527-1 测量的拉伸率。优选地, 在 Bohlin 粘度计上测量并在 Casson 后计算的在 45°C 的屈服点为 200Pa 或更高, 更优选 250Pa 或更高, 最优选 300Pa 或更高。优选地, 1.5 毫米厚的固化粘合剂层的搭接剪切强度按照 DIN EN 1465 测量为 15MPa 或更高, 更优选为 20MPa 或更高, 最优选为 25MPa 或更高。优选地, 固化粘合剂在室温下的冲击剥离强度按照 ISO 11343 测量为 15N/mm 或更高, 更优选为 20N/mm 或更高, 最优选为 30N/mm 或更高。

[0084] 此处所述的分子量是在 45°C 使用混合聚苯乙烯作柱材料、THF 作稀释剂并用线型聚苯乙烯作标准, 按照 GPC 分析法测量的重均分子量。

具体实施方式

[0085] 实施例

[0086] 包含下列实施例仅仅是为了举例说明而不是为了限制本发明的范围。除非另行说明, 所有的百分比和份数都基于重量。

[0087] 增韧剂 A 的制备

[0088] 将 6000 (Mw) 分子量的三官能聚醚多元醇 (聚环氧丙烷基) 倒入容器。加入 11.1 克二异氰酸六亚甲酯并将混合物加热至 60°C。然后加入 0.02 克二月桂酸二丁基锡。开始放热反应, 且温度升至 80-90°C。持续搅拌直至反应完成。混合物冷却至 60°C 后, 加入 13.5 克 2-烯丙基酚。将溶液在 80°C 搅拌 30 分钟。

[0089] 增韧剂 B 的制备

[0090] 将 66.6 克分子量约为 2000 (Mw) 的聚四氢呋喃在 90°C 预热。然后将所得液体倒入容器并加入 20.7 克双酚 A 和 0.3 克三羟甲基丙烷。将所得悬浮液加热至 140°C 并搅拌直至所有双酚 A 溶解。将混合物冷却至 60°C, 加入 12.3 克二异氰酸六亚甲酯。将混合物搅拌均匀。然后加入 0.02 克二月桂酸二丁基锡。开始放热反应, 然后使温度从 20 至 30°C 之间升至 90°C。将溶液冷却并搅拌 1 小时以结束反应。

[0091] 增韧剂 C 的制备

[0092] 将 64.2 克 6000 (Mw) 分子量的三官能聚醚多元醇 (聚环氧丙烷基) 倒入容器。加入 9.5 克二异氰酸六亚甲酯, 并将混合物加热至 60°C。然后加入 0.02 克二月桂酸二丁基锡。开始放热反应, 且温度升至 80-90°C。持续搅拌直至反应完成。混合物冷却至 60°C, 并加入 16.3 克 3-(n-penta-8'-decenyl) 酚。将溶液在 80°C 搅拌 30 分钟。

[0093] 粘合剂的制备

[0094] 在实验室行星式混合机中将 12.5 克弹性体改性的双酚 F 基环氧预聚物、53.6 克双酚 A 液体环氧树脂 (环氧基当量约为 360 (Mw)) 的二缩水甘油醚、12.5 克增韧剂 A、B 或 C 在室温下混合 30 分钟。然后加入 1.2 克饱和单羧酸的缩水甘油酯、0.7 克缩水甘油基甲硅烷基醚, 并将混合物在室温下再搅拌 30 分钟。然后加入 9.9 克表面改性的热解法二氧化硅和 2.9 克聚乙炔基丁缩醛, 并在室温下搅拌 15 分钟。最后, 加入 5.7 克二氰胺和 0.6 克在聚合基质中的三 (2,4,6-二甲基氨基甲基) 酚, 并将混合物在室温下搅拌 10 分钟。所有混合步骤都在真空下进行。

[0095] 测试所得粘合剂组合物的各种性能。这些试验是：按照 DIN EN1465 的搭接剪切强度 (1.5 毫米 CRS 1403, 油 5103S), 按照 ISO 11343 的冲击剥离强度 (1.0 毫米 CRS 1403, 油 5103S), 按照 DIN EN ISO 527-1 的杨式模量、拉伸率和剪切强度。

[0096] 本发明的产品和对比产品上的试验结果包含在下表中。

[0097]

增韧剂	标准增韧剂 ¹	增韧剂 A	增韧剂 B	增韧剂 C
Mw	72200	51000	49900	34500
Mn	32400	24300	25600	31200
多分散性	2.2	2.1	1.9	1.1
40℃下的粘度 [pas]	900	60	610	9
60℃下的粘度 [pas]	240	20	180	3
80℃下的粘度 [pas]	80	10	60	1

[0098]

配方物含有：	标准增韧剂	增韧剂 A	增韧剂 B	增韧剂 C
搭接剪切强度 [MPa]	28	28	26	27
冲击撕裂强度 [N/mm]	41	29	39	30
杨式模量 [MPa]	1600	2100	2200	2100
抗张强度 [MPa]	32	47	51	47
拉伸率 [%]	大约 10	9	9	6
粘度 [Pas]	200		30	20
屈服应力 [Pa]	80		480	460

[0099] ¹ 是指按照 Mülhaupt 美国专利 5, 278, 257 的实施例 16 制造的使用获自 Vantico

的 RAM 965 增韧剂制备的粘合剂。

[0100] 使用本发明的增韧剂B和C的粘合剂以下列速度在 Intec 机器上流动 :150-400 毫米 / 秒,喷嘴处的温度为 40-45°C,压力为 50 至 200 巴。Thread behavior 和可压缩性评判为优秀。该粘合剂以 15 毫米 ×0.4 毫米大小的珠状施用到金属基材上。