(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114829445 B
(45)授权公告日 2025.06.10

(21)申请号 202080086540.X
(22)申请日 2020.12.11
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114829445 A
(43)申请公布日 2022.07.29
(30)优先权数据
62/950,437 2019.12.19 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.06.13
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2020/061832 2020.12.11
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/124049 EN 2021.06.24
(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 苏海勃·埃尔吉姆阿维
斯特凡·施皮克曼 陈连周
(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 程金山 李博
(51)Int.Cl.
C08G 59/38(2006.01)
C08G 59/42(2006.01)
C08G 59/50(2006.01)
C08K 3/013(2006.01)
C08K 3/36(2006.01)
C08K 5/521(2006.01)
C09J 163/00(2006.01)
(56)对比文件
CN 109476826 A,2019.03.15
WO 2019036211 A1,2019.02.21
审查员 陈晓靖
权利要求书1页 说明书13页

(54)发明名称

填隙粘合剂

(57)摘要

本发明提供了两部分填隙粘合剂,该两部分填隙粘合剂包含在混合时可固化的基料部分和硬化剂部分。该基料部分包含具有至少三的环氧化物官能度的多官能环氧树脂、与该多官能环氧树脂可混溶地共混的双官能环氧树脂。该硬化剂部分包含聚醚胺。该基料部分或该硬化剂部分进一步包含相对于该两部分可固化填隙粘合剂的总重量以10%至60%的量存在的无机填料、以及磷酸酯。该填隙粘合剂使得能够在一个步骤中组装接头,从而对用户提供显著的优势。

CN 114829445 B

1.一种两部分可固化填隙粘合剂,所述两部分可固化填隙粘合剂包含:

基料部分,所述基料部分包含:

具有至少三的环氧化物官能度的多官能环氧树脂,其中所述多官能环氧树脂以1:1至8:1的相对重量比包含三官能环氧树脂和四官能环氧树脂;和

与该多官能环氧树脂可混溶地共混的双官能环氧树脂;和

硬化剂部分,所述硬化剂部分包含聚醚胺;

其中所述基料部分或所述硬化剂部分进一步包含相对于所述两部分可固化填隙粘合剂的总重量以10%至60%的量存在的无机填料、以及磷酸酯,

其中所述多官能环氧树脂和所述双官能环氧树脂以1:1至6:1的重量比存在;

其中所述聚醚胺相对于所述两部分可固化填隙粘合剂的总重量以10%至30%的量存在;

其中所述基料部分和/或所述硬化剂部分包含芯壳橡胶颗粒;并且

其中所述无机填料包括热解法二氧化硅。

2.根据权利要求1所述的两部分可固化填隙粘合剂,其中所述基料部分和/或所述硬化剂部分包含相对于所述两部分可固化填隙粘合剂的总重量以1%至20%的量存在的芯壳橡胶颗粒。

3.根据权利要求1所述的两部分可固化填隙粘合剂,其中所述三官能环氧树脂包括三苯基甲烷三缩水甘油醚。

4.根据权利要求1所述的两部分可固化填隙粘合剂,其中所述四官能环氧树脂包括4,4'-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基苯胺)。

5.根据权利要求1-4中任一项所述的两部分可固化填隙粘合剂,其中所述聚醚胺包括三氧杂癸烷二胺。

6.一种粘结组件,所述粘结组件包括根据权利要求1-5中任一项所述的两部分可固化填隙粘合剂的反应产物,所述反应产物设置在两个或更多个相应基板的粘结表面之间。

填隙粘合剂

技术领域

[0001] 本文提供了用于填隙粘结结构的可固化粘合剂,例如工业应用中的一级结构和二级结构。

背景技术

[0002] 垫片是用于填充待接合在一起的部件之间的小间隙或空间的薄材料片。垫片呈现间隙的形状并且可以支撑压缩负载以防止在通常使用机械紧固件紧固在一起时过度变形和对结构部件的损坏。垫片用于工业应用中,诸如在汽车和航空航天制造中。各种形式的垫片也用于住宅和商业建筑中。

[0003] 可以使用各种类型的垫片。固体垫片可以由与交界部件相同的材料制成。可剥离的层合垫片可以由金属薄片层制成,该金属薄片层可以被逐层移除,直到实现良好的贴合。液体垫片材料在填充不规则或锥形界面时效果良好,并且通常用于填充宽度小于0.7毫米的间隙。

[0004] 确定给定垫片的必要性、尺寸以及形状通常为迭代且费力的过程。一般来讲,临时组装部件,并且然后目视检查并测量蒙皮与子结构之间的间隙。然后可以拆卸部件并且制造试验垫片。然后可以将部件重新组装,其中垫片临时固定在适当位置,以检查贴合性。这是第二临时组装操作,并且此类操作可能需要重复,直到实现合适的贴合性。

[0005] 液体垫片不是结构粘合剂,因为粘合层不位于主要负载路径中。在机械紧固的接头中,剪切负载由紧固件而不是切割材料承载。在这些组件中,由液体垫片承载的唯一负载是压缩负载。

发明内容

[0006] 本文提供了一种液体填隙组合物,该液体填隙组合物也可用作粘合剂。当固化时,该填隙组合物提供高剥离强度,以及出色的热/湿粘结性能,并且能够通过消除施加单独的粘合剂的需要来简化制造过程。

[0007] 在第一方面中,提供了一种两部分可固化填隙粘合剂。粘合剂包含:基料部分,该基料部分包含:具有至少三的环氧化物官能度的多官能环氧树脂;和与该多官能环氧树脂可混溶地共混的双官能环氧树脂;和硬化剂部分,该硬化剂部分包含聚醚胺;其中基料部分或硬化剂部分进一步包含相对于两部分可固化填隙粘合剂的总重量以10%至60%的量存在的无机填料、以及磷酸酯。

[0008] 定义

[0009] 如本文所用:

[0010] “烷基”是指具有1个至40个碳原子、1个至20个碳原子、1个至12个碳原子,或在一些实施方案中1个至8个碳原子的直链和支链烷基基团和环烷基基团。

[0011] “环境条件”意指在23℃的温度和1个大气压(即101.3千帕)下;

[0012] “环境温度”是指23℃的温度;

[0013] 除非另有说明,否则“平均”是指数均值;

[0014] “固化”是指诸如通过暴露于呈任何形式的辐射、加热、或使其经历导致硬化或粘度增加的化学反应(例如,在环境温度或加热条件下)而进行的化学交联;

[0015] “环烷基”是指环状烷基基团,诸如但不限于环丙基、环丁基、环戊基、环已基、环庚基和环辛基基团。

[0016] “有机基团”是指任何含碳官能团。

[0017] “聚合物”是指具有多个重复单元的分子;

[0018] “基本上”意指大部分或大多数,如至少50%、60%、70%、80%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.9%、99.99%、或至少99.999%或更多、或100%。和

[0019] 如本文所定义的与分子或有机基团共同使用的“取代的”是指其中在那里包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

[0020] 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,在相同的情况或其它情况下,其它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它实施方案是不可用的,且并非旨在将其它实施方案排除在本发明范围之外。

[0021] 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。

[0022] 在本文所述的方法中,除了明确列举了时间或操作序列之外,可以任何顺序进行各种步骤而不脱离本发明原理。此外,规定的行为可同时进行,除非明确的权利要求语言暗示它们单独地进行。例如,进行X的受权利要求保护的行为和进行Y的受权利要求保护的行为可在单一操作中同时进行,并且所得的过程将落入受权利要求保护的过程的字面范围内。

[0023] 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、水平以及垂直等,并且如果是这样,则它们来自在具体附图中所观察的视角。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。

[0024] 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。

[0025] 本文提供了用于制造用于粘结组件的垫片的可固化两部分组合物。在一些情况下,粘结组件可以用于汽车、航空航天、船舶、住宅、建筑或其他商业或工业应用中。

[0026] 在一些实施方案中,填隙部件是飞行器构件。飞行器构件包括飞行器的蒙皮与子

结构。飞行器子结构不受特别限制,并且可以包括例如纵梁、翼梁、肋状件以及飞行器机翼和机身中的其他框架元件。

[0027] 结构垫片是飞行器的飞行构件,并且由刚性的承重材料制成。这些垫片用于填充组装部件之间的间隙,否则这些间隙将产生部件的凹陷或屈曲以及相关联的应力集中。这些应力集中(如果严重的话)可导致紧固件失效,并且最终对飞行器造成显著损坏。因此,期望提供在固化之前可以容易地流动或散布的组合物(即,液体或糊料),从而允许其形成定制垫片,该垫片精确地适合其所安装的间隙。

[0028] 所提供的可固化填隙粘合剂优选地是包含基料部分和固化剂部分的两部分组合物。可固化粘合剂可以通过将基料部分和固化剂部分混合在一起来固化。为了便于使用,固化通常在环境温度下进行。

[0029] 基料部分

[0030] 可固化两部分填隙粘合剂的基料部分包含环氧树脂的共混物。更具体地,共混物包含双官能环氧树脂和具有至少二并且优选地三或更多的环氧化物官能度的多官能环氧树脂。

[0031] 双官能环氧树脂具有恰好二的环氧化物官能度,并且可以与多官能环氧树脂可混溶地共混。多官能环氧树脂可具有至少2.1、至少2.2、至少2.3、至少2.4、至少2.5、至少2.6、至少2.7、至少2.8、至少2.9或至少3的环氧化物官能度。多官能环氧树脂还可包含具有大于二的环氧化物官能度的两种或更多种树脂。

[0032] 环氧树脂包括缩水甘油、脂环族树脂和环氧化油。缩水甘油化树脂可以是缩水甘油醚(如表氯醇)和双酚化合物(如双酚A)的反应产物。环氧树脂的各种示例包括C4-C28烷基缩水甘油醚;C2-C28烷基-缩水甘油酯和烯基-缩水甘油酯;C1-C28烷基酚缩水甘油醚、单酚缩水甘油醚和多酚缩水甘油醚;焦儿茶酚、间苯二酚、氢醌、4,4′-二羟基二苯基甲烷(或双酚F)、4,4′-二羟基-3,3′-二甲基二苯基甲烷、4,4′-二羟基二苯基二甲基甲烷(或双酚A)、4,4′-二羟基二苯基甲基甲烷、4,4′-二羟基二苯基环已烷、4,4′-二羟基-3,3′-二甲基二苯基丙烷、4,4′-二羟基二苯基亚砜和三(4-羟基苯基)甲烷的聚缩水甘油醚;上文提到的二酚的氯化和溴化产物的聚缩水甘油醚;酚醛树脂的聚缩水甘油醚;二酚的聚缩水甘油醚,该二酚的聚缩水甘油醚通过使二酚的醚酯化来获得,该二酚的醚通过用二卤代烷烃或二卤素二烷基醚酯化芳香族氢羧酸的盐获得。多酚的聚缩水甘油醚,该多酚的聚缩水甘油醚通过使酚和包含至少两个卤素原子的长链卤素链烷烃缩合来获得;N,N′--二缩水甘油基-苯胺;N,N′--二甲基-N,N′--二缩水甘油基-4,4′-二氨基二苯甲烷;N,N,N′,N′-四缩水甘油基-4,4′--二氨基二苯基甲烷;N,N′-二缩水甘油基-4-氨基苯基缩水甘油醚;N,N,N′,N′-四缩水甘油基-1,3-丙烯双-4-氨基苯甲酸酯;苯酚酚醛环氧树脂甲酚酚醛环氧树脂以及它们的组合。

[0033] 合适的环氧树脂的代表性非限制性示例包括双-4,4′-(1-甲基亚乙基)苯酚二缩水甘油醚和(氯甲基)环氧化物双酚A二缩水甘油醚。可用于实践本发明的可商购获得的环氧树脂包括以商品名ARALDITE由德克萨斯州伍德兰兹的亨斯迈公司(Huntsman Corporation,The Woodlands,TX)出售和以商品名EPON由俄亥俄州哥伦布的瀚森有限公司(Hexion Inc.,Columbus,OH)出售的那些环氧树脂。合适的环氧树脂还包括三元酚诸如三(羟基苯基)甲烷的缩水甘油醚。此类树脂可以商品名TACTIX从德克萨斯州伍德兰的亨斯迈

公司(Huntsman Corporation,The Woodlands,TX)商购获得。

[0034] 在一些实施方案中,可以使用环氧酚醛清漆树脂。在一些实施方案中,多官能环氧树脂包括基于间二甲苯二胺的四官能环氧树脂,诸如以商品名ERISYS由华盛顿州温哥华的爱墨瑞得性能材料公司(Emerald Performance Materials LLC,Vancouver,WA)出售的那些。

[0035] 使用环氧树脂的混合物可能是有利的,该环氧树脂的成分被选择为在固化前提供期望的粘度特性。在一些实施方案中,多官能环氧树脂包括三官能环氧树脂,诸如三苯基甲烷三缩水甘油醚或每分子具有三个或更多个环氧化物基团的其它缩水甘油醚。在一些情况下,三官能环氧树脂在环境温度下为固体环氧树脂。任选地,将三官能环氧树脂与四官能环氧树脂诸如4,4′-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基苯胺)共混。双官能环氧树脂可以是双酚A/表氯醇衍生的液体环氧树脂或每分子具有两个环氧化物基团的其它缩水甘油醚。

[0036] 可以调节多官能环氧树脂和双官能环氧树脂的相对量,以获得合适的交联密度,这进而影响重要的粘合性质,诸如玻璃转变温度、拉伸强度和剪切强度。合适量的低粘度双官能环氧树脂还可以帮助未固化的粘合剂流动并润湿基板的粘结表面以改进粘结强度。在提供的填隙粘合剂中,多官能环氧树脂和双官能环氧树脂可以相对于彼此以1:1至6:1、1:1至4:1、1:1至2:1,或在一些实施方案中小于、等于或大于1:1、2:1、3:1、4:1、5:1或6:1的相对重量比存在。

[0037] 在优选的实施方案中,多官能环氧树脂包括相对量的三官能环氧树脂和四官能环氧树脂,该相对量在固化的填隙粘合剂中平衡刚度和粘合性的竞争性质。已发现某些环氧树脂(诸如固体或半固体三苯基甲烷三缩水甘油醚)被发现增加粘合刚度,而其它环氧树脂(诸如液体四官能4,4′-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基苯胺))被发现增强粘合强度。

[0038] 与这些考虑一致,三官能环氧树脂和四官能环氧树脂可以相对于彼此以1:1至8:1、1:1至6:1、1:1至4:1,或在一些实施方案中小于、等于或大于1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、6:1、7:1或8:1的相对重量比存在。

[0039] 基料部分中的一种或多种环氧树脂可以具有任何合适的分子量。重均分子量可为100g/mol至50,000g/mol、175g/mol至20,000g/mol、250g/mol至10,000g/mol,或者在一些实施方案中小于、等于或大于100g/mol;125g/mol;150g/mol;175g/mol;200g/mol;250g/mol;300g/mol;350g/mol;400g/mol;450g/mol;500g/mol;550g/mol;600g/mol;650g/mol;700g/mol;750g/mol;800g/mol;850g/mol;900g/mol;950g/mol;1000g/mol;2000g/mol;5000g/mol;7,000g/摩尔;10,000g/mol;20,000g/mol;30,000g/mol;40,000g/mol;或50,000g/mol。

[0040] 基于基料部分和硬化剂部分的总重量计(即,基于填隙粘合剂组合物的总重量计),基料部分和固化剂部分的总混合物通常包含至少20重量%的环氧树脂。例如,填隙粘合剂可包含至少25重量%、至少30重量%、至少40重量%或至少50重量%的环氧树脂。填隙粘合剂可以包含最多90重量%的环氧树脂。

[0041] 在一些实施方案中,基料部分进一步包含无机填料,以增强固化的填隙粘合剂的抗压强度。许多有用的无机填充剂是可能的。示例包括天然存在的或合成的材料,诸如二氧化硅;氮化物(例如,氮化硅);玻璃以及衍生自例如Zr、Sr、Ce、Sb、Sn、Ba、Zn和Al的填料;长石;硼硅酸盐玻璃;氧化锆;二氧化钛;以及微米和亚微米热解法二氧化硅颗粒(例如,热解

硅石,诸如可以商品名AEROSIL从俄亥俄州亚克朗市的德固赛公司(Degussa Corp.,Akron,Ohio)购得的那些,包括“OX 50”、“130”、“150”和“200”二氧化硅,以及从伊利诺伊州塔斯科拉的卡博特公司(Cabot Corp.,Tuscola,IL)购得的CAB-O-OSIL M5二氧化硅)。在一个优选的实施方案中,无机填料包括热解法二氧化硅。热解法二氧化硅任选地具有在1至10微米范围内的中值粒度。

[0042] 一种或多种无机填料可以任何合适的量存在。相对于两部分可固化填隙粘合剂的总重量,填料可以为10重量%至60重量%、12重量%至45重量%、15重量%至30重量%,或者在一些实施方案中小于、等于或大于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%、50重量%、55重量%或60重量%。

[0043] 为了促进无机填料在基质树脂中的分散,基料部分可以进一步包含磷酸酯。在一些情况下,磷酸酯可以为包含酸基的磷酸聚酯共聚物。有用的磷酸酯可以商品名BYK W9010购自德国威塞尔的阿尔塔纳公司(Altana AG,Wesel,Germany)。

[0044] 无机填料和磷酸酯可以以100:3至1000:3、100:3至500:3、100:3至300:3,或者在一些实施方案中小于、等于或大于100:3、150:3、200:3、250:3、300:3、350:3、400:3、450:3、500:3、600:3、700:3、800:3、900:3或1000:3的相对重量比存在。

[0045] 在一些实施方案中,基料部分可以包含其它增韧组分。示例性增韧组分可以包括例如芯壳橡胶颗粒。

[0046] 芯壳颗粒是填料颗粒,其具有不同的两个或更多个同心部分:芯和一个或多个围绕该芯的壳层。在一些实施方案中,芯为具有弹性体芯的芯壳橡胶(CSR)颗粒并由物理交联或微相分离的聚合物制成,而壳层由非弹性体玻璃状聚合物制成。有利的是,橡胶状弹性体芯可增强固化的填隙粘合剂中的韧性,而玻璃状聚合物壳可提供填料颗粒与基质之间的相容性。

[0047] 在示例性复合应用中,芯壳颗粒可具有在10nm至800nm、50nm至500nm、或80nm至300nm,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范围内的粒径。

[0048] 芯壳颗粒可均匀地分散于组合物中,或至少部分地聚集。聚集的芯壳颗粒可与一种或多种其它芯壳颗粒物理接触。在一些实施方案中,芯壳颗粒形成在可固化树脂的整个本体上延伸的长链聚集颗粒。此类聚集的芯壳颗粒链可以是直链或支链的。芯壳颗粒链本身可均匀地分布在可固化树脂的整个本体上。当填隙粘合剂固化时,此类聚集体的构型可基本上得以保持。

[0049] 芯壳橡胶增韧剂可以两部分可固化填隙粘合剂的基料部分的总重量的1体积%至20体积%、1体积%至15体积%、1体积%至10体积%,或在一些实施方案中小于、等于或大于1体积%、2体积%、3体积%、4体积%、5体积%、6体积%、7体积%、8体积%、9体积%、10体积%、11体积%、12体积%、13体积%、14体积%、15体积%、16体积%、17体积%、18体积%、19体积%或20体积%的量存在。

[0050] 芯壳颗粒的进一步技术方面描述于其它地方,诸如共同待决的国际公开号WO 2019/005800(Chen等人)。

[0051] 基料部分任选地包含一种或多种反应性稀释剂。降低环氧树脂混合物的粘度的反

应性稀释剂通常为具有饱和的支链脂族主链或者环状主链的环氧树脂。反应性稀释剂的示例包括但不限于间苯二酚的二缩水甘油醚、环己烷二甲醇的二缩水甘油醚、新戊二醇的二缩水甘油醚以及三羟甲基丙烷的三缩水甘油醚。环己烷二甲醇的二缩水甘油醚可以商品名HELOXY MODIFIER 107从俄亥俄州哥伦布的迈图专用化学品公司(Hexion Specialty Chemicals(Columbus,OH))和以商品名EPODIL 757从德国埃森的赢创工业公司(Evonik Industries AG,Essen,Germany)商购获得。

[0052] 可以合适的量添加反应性稀释剂,以获得未固化的填隙粘合剂的期望粘度曲线。基于环氧组分的总重量计,典型的量可以为1重量%至12重量%。反应性稀释剂的其它细节可以在例如国际公开号WO 2014/210298(Elgimiabi等人)中发现。

[0053] 硬化剂部分

[0054] 硬化剂部分包含至少一种固化剂,当与基料部分中的环氧树脂混合时,该固化剂产生化学反应,通过该反应,两部分填隙粘合剂固化。

[0055] 有用的固化剂包括包含至少一个环状部分的环状化合物,该环状部分可以为脂族或芳香族。环状部分可以被伯胺基基团取代,即伯胺基基团可直接键合到环上。优选地,环状部分被一个或多个携带伯胺基基团的残基取代,任选地在末端位置处被取代。该残基可以是例如直链或支链氨基烷基基团,优选地在末端位置处具有伯胺基基团。

[0056] 固化剂可以在末端位置处包含至少一个,优选地至少两个伯胺基基团(-NH_2基)。最优选的实施例包含两个伯胺基基团,并且两个伯胺基基团均在分子的末端位置处。至少一个环状部分通常是五元环或六元环,可能是烃或杂烃环。杂烃环通常包含一个或多于一个杂原子,所述杂原子选自氮和氧原子。

[0057] 合适的固化剂的实例包括但不限于:包含一个或多个末端伯胺基和/或具有一个或多个末端伯胺基的氨基烷基残基的环己烷,包含一个或多个末端伯胺基和/或具有一个或多个末端伯胺基的氨基烷基残基的哌嗪,以及包含一个或多个末端伯胺基和/或具有末端伯胺基的氨基烷基的吗啉。特定实例包括但不限于双或三氨基烷基哌嗪或吗啉。具体实例包括但不限于1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(也称为异佛乐酮二胺)和N,N-双(3氨基丙基)哌嗪。

[0058] 固化剂可以是如上所述的脂族环状(聚)胺,或者可以是具有一个或多个环氧树脂的此类脂族环状聚胺的加合物,条件是使用的脂族环状聚胺为摩尔过量的,以确保加合物优选地在加合物末端位置处包含至少两个伯胺基基团。优选地,用于形成加合物的环氧树脂与环氧组分中使用的环氧树脂中的一个相同或相似。例如,第一固化剂为二胺并与具有两个缩水甘油基的环氧树脂反应以形成加合物,第一主要固化剂可以大于或等于2:1的二胺对环氧树脂的摩尔比使用以形成具有两个氨基基团的含胺加合物。通常使用摩尔过量的胺,使得固化剂包括含胺加合物和游离的(未反应的)胺固化剂。例如,胺固化剂与具有两个缩水甘油基基团的环氧树脂的摩尔比可大于2.5:1、大于3:1、大于3.5:1或大于4:1。

[0059] 有用的脂族胺不需要是环状的,并且可以包括直链和/或支链聚醚胺。在一些实施方案中,固化剂组合物包含过量的双官能非支化聚醚胺与环氧树脂的至少一种加合物,通常摩尔过量为200%至800%、300%至600%、400%至500%,或在一些实施方案中小于、等于或大于200%、250%、300%、350%、400%、450%、500%、550%、600%、650%、700%、750%或800%。

[0060] 非支化聚醚胺可以具有为130g/mol至500g/mol、180g/mol至400g/mol、200g/mol至300g/mol,或在一些实施方案中小于、等于或大于130g/mol、140g/mol、150g/mol、160g/mol、170g/mol、180g/mol、190g/mol、200g/mol、220g/mol、250g/mol、270g/mol、300g/mol、320g/mol、350g/mol、370g/mol、400g/mol、420g/mol、450g/mol、470g/mol或500g/mol的分子量。

[0061] 非支化聚醚胺可以具有介于一个与四个之间的醚氧并且更通常为两个或三个醚氧。在一些实施方案中,非支化聚醚胺可以为根据式I的化合物:

[0062] $H_2N-[(CH_2)_xO]_y-(CH_2)_x-NH_2$ [I],

[0063] 其中y选自1、2、3或4,且其中每一个x都独立地选自2、3或4。

[0064] 在一些实施方案中,非支化聚醚胺可以为4,7,10-三氧-1,13-十三烷二胺(TTD)。在一些实施方案中,非支化聚醚二胺可以为4,7-二氧癸烷1,10-二胺,可以商品名JEFFAMINE EDR 176商购获得。

[0065] 相对于固化之前填隙粘合剂的总重量,聚醚胺的合适量可以为5%至30%、5%至20%、5%至15%,或在一些实施方案中小于、等于或大于5%、10%、15%、20%、25%或30%。

[0066] 在一些情况下,硬化剂部分进一步包含辅助固化剂。辅助固化剂可以为咪唑或其盐、咪唑啉或其盐或者被叔氨基取代的酚。一种示例性辅助固化剂为三-2,4,6-(二甲基氨基甲基)酚,其以商品名ANCAMINE K54从德国埃森的赢创工业公司商购获得。

[0067] 可以存在于两部分可固化填隙粘合剂的基料部分中的任何组分也可以存在于硬化剂部分中。举例来说,硬化剂部分可以包含参考基料部分以早期提供的量描述的任何无机填充剂,诸如热解法二氧化硅。硬化剂部分还可以包含与无机填料组合使用的任何磷酸酯,如参考基料部分以先前提供的量描述。硬化剂部分还可以包含参考基料部分以早期提供的量描述的任何芯壳橡胶增韧剂。

[0068] 在任何上述情况下,基料部分和硬化剂部分两者均可以以类似或不同的比例包含上述组分。

[0069] 基料部分和硬化剂部分中的任一个或两个可以另外包含添加剂,包括冲击改性剂、其它官能填料、流变改性剂和/或本领域技术人员已知的颜料。

[0070] 填隙方法

[0071] 在使用之前,基料部分和硬化剂部分彼此保持分离,以避免过早固化。在使用时,将这些部分混合以提供均匀的反应性混合物。可以选择混合物中所含的每个部分的量,以提供来自基料部分的环氧化物基团与来自硬化剂部分的胺氢原子的所需摩尔比。可以选择固化剂的胺氢当量重量与环氧当量的比率,使得存在足够的胺基团与环氧树脂中的环氧化物基团完全反应,以及任何其它反应性稀释剂或添加剂(如果存在的话)。

[0072] 现在混合的填隙粘合剂可接着设置在两个或更多个相应基板的粘结表面之间,并且然后允许固化,从而提供粘结的组件。在优选的粘结方法中,两个基板与设置在其之间的反应性混合物相互配合,并且两个基板使用在固化过程中延伸穿过基板和反应性混合物的机械紧固件进一步彼此固定。所提供的组合物可以特别适合作为垫片材料,特别是用于填充组件的部件之间的残余间隙,同时充当能够支撑拉伸、剪切和剥离负载的粘合剂。

[0073] 在许多实施方案中,填隙粘合剂组合物在环境温度下将具有低粘度,使其能够被

注射器注入或以其它方式施加。通常,组合物在施用时展现出较低程度的松弛或蠕变。

[0074] 在许多实施方案中,本文提供的填隙粘合剂组合物将在环境温度下24到48小时后完全固化,并且在施用4小时后可用砂纸磨光或钻孔。在许多实施方案中,填隙粘合剂组合物将具有大约3小时的留釜时间(用于定位和调整的时间),并且可以采用温和加热加速固化,通常在70℃下在小于30分钟的时间内固化。

[0075] 经固化的组合物表现出填隙应用(并且尤其是用于汽车和飞机工业的填隙应用)所需的良好机械性能。例如,经固化的垫片组合物可能具有至少2500psi(17.2MPa)的内聚强度,如通过搭接剪切强度测量。例如,搭接剪切强度可为至少3000psi(20.7MPa)或至少3200psi(22.1MPa)。

[0076] 基板材料可以包括金属(例如,钢、铁、铜、铝或其合金)和复合材料。复合物通常包含树脂中嵌入的一种或多种类型的纤维。典型的纤维包括碳纤维、玻璃纤维以及它们的组合。树脂可以是环氧树脂、酚醛树脂、聚酰胺树脂或它们的组合或其它树脂。优选地,施用组合物以填充复合材料之间的残余间隙,最优选地纤维增强树脂,包括碳纤维和玻璃纤维强化环氧树脂复合物。

[0077] 在许多实施方案中,填隙粘合剂组合物将展示在环境温度和高温下的高压缩强度特性,以及在非升高温度下例如在环境温度下的高剥离阻力。例如,填隙粘合剂在固化时在90℃下可以具有500MPa至2500MPa、700MPa至2000MPa或700MPa至1500MPa的压缩模量。相同填隙粘合剂当固化时可以在环境温度下具有50N/25mm至250N/25mm、100N/25mm至250N/25mm或120N/25mm至250N/25mm的平均浮动滚轮剥离强度。

[0078] 提供的填隙粘合剂不限于飞行器和汽车组件的应用。待填隙的间隙也可以位于住宅或商业建筑物的组装零件或其部件之间。例如,可使用所提供的填隙粘合剂填隙风能发电厂或电站的部件中的间隙,例如风力涡轮机的转子叶片或塔。

[0079] 下文提供了另外的示例性实施方案,其不旨在是详尽的:

[0080] 1.一种双部分可固化填隙粘合剂,该双部分可固化填隙粘合剂包含:基料部分,该基料部分包含:具有至少三的环氧化物官能度的多官能环氧树脂;和与该多官能环氧树脂可混溶地共混的双官能环氧树脂;和硬化剂部分,该硬化剂部分包含聚醚胺;其中该基料部分或该硬化剂部分进一步包含相对于该两部分可固化填隙粘合剂的总重量以10%至60%的量存在的无机填料、以及磷酸酯。

[0081] 2.根据实施方案1所述的两部分可固化填隙粘合剂,其中该多官能环氧树脂和该双官能环氧树脂以1:1至6:1的重量比存在。

[0082] 3.根据实施方案1或2所述的两部分可固化填隙粘合剂,其中该基料部分和/或该硬化剂部分进一步包含相对于该两部分可固化填隙粘合剂的总重量以1%至20%的量存在的芯壳橡胶颗粒。

[0083] 4.根据实施方案1-3中任一项所述的两部分可固化填隙粘合剂,其中该多官能环氧树脂包括三官能环氧树脂。

[0084] 5.根据实施方案4所述的两部分可固化填隙粘合剂,其中该三官能环氧树脂包括三苯基甲烷三缩水甘油醚。

[0085] 6.根据实施方案1-5中任一项所述的两部分可固化填隙粘合剂,其中该多官能环氧树脂包括四官能环氧树脂。

[0086] 7.根据实施方案6所述的两部分可固化填隙粘合剂,其中该四官能环氧树脂包括4,4′-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基苯胺)。

[0087] 8.根据实施方案1-7中任一项所述的两部分可固化填隙粘合剂,其中该三官能环氧树脂和该四官能环氧树脂以1:1至8:1的相对重量比存在。

[0088] 9.根据实施方案1-8中任一项所述的两部分可固化填隙粘合剂,其中该聚醚胺包括三氧杂癸烷二胺。

[0089] 10.根据实施方案1-9中任一项所述的两部分可固化填隙粘合剂,其中该聚醚胺相对于该两部分可固化填隙粘合剂的总重量以5%至30%的量存在。

[0090] 11.根据实施方案1-10中任一项所述的两部分可固化填隙粘合剂,其中该无机填料包括热解法二氧化硅。

[0091] 12.一种粘结组件,该粘结组件包括根据实施方案1-11中任一项所述的两部分可固化填隙粘合剂的反应产物,该反应产物设置在两个或更多个相应基板的粘结表面之间。

[0092] 实施例

[0093] 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、百分比和比率均以重量计。

[0094] 表1:材料

[0095]

名称	说明	来源
2422	脂族胺固化剂，可以名称ANCAMINE 2422获得	德国埃森的赢创工业公司（Evonik Industries AG, Essen, Germany）
2650J	低温冲击改性剂，可以商品名PARALOID EXL-2650J获得	美国密歇根州米德兰的道康宁
A140	火山岩，可以名称EUROCELL 140获得	奥地利圣波尔坦的欧洲人公司（Europerl, St. Pölten, Austria）

[0096]

名称	说明	来源
ATBN	液体橡胶胺封端的抗冲改性剂，可以名称 HYPRO 1300X16 ATBN 获得	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）
BAPP	1,4-双(3-氨基丙基)哌嗪	美国密苏里州圣路易斯的密理博西格玛公司（MilliporeSigma, St. Louis, MO, United States）
C-Yellow	嗜铬黄色颜料	德国路德维希港的巴斯夫公司（BASF Corporation, Ludwigshafen, Germany）
D.E.N.431	基于酚醛的多官能环氧树脂，可以商品名 D.E.N.获得 431	美国密歇根州克莱顿的奥林公司（Olin Corporation, Clayton, MO, United States）
E1510	中等粘度环氧树脂，可以商品名 EPONEX 树脂 1510 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）
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	瀚森特种化学品有限公司（Hexion Specialty Chemicals）
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)
EC130	基于聚醚胺的固化剂，可以商品名 BAXXODUR EC 130 获得	BASF 公司
GLYEO	环氧硅烷，可以名称 DYNASYLAN GLYEO 获得	赢创工业股份有限公司(Evonik Industries AG)
K54	三-(二甲基氨基甲基)苯酚固化剂，以商品名 ANCAMINE K54 获得	赢创工业股份有限公司(Evonik Industries AG)
蓝色	蓝色颜料，可以商品名 KEYPLAST Blue A 获得	南卡罗莱纳州斯巴达堡的美利肯化学公司（Milliken & Company, Spartanburg, SC, United States）
MX257	双酚 A 二缩水甘油醚型环氧树脂（包含 37.5 重量%的丁二烯-丙烯酸共聚物芯壳橡胶），近似环氧当量为 294 克/当量，以商品名 KANE ACE MX 257 获得	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）
MY721	多官能环氧树脂，可以商品名 ARALDITE MY-721 获得	美国德克萨斯州伍德兰兹的亨斯迈高级化学品公司（Huntsman Advanced Chemicals, Woodlands, TX, United States）

[0097]

名称	说明	来源
R202	热解法二氧化硅，可以商品名AEROSIL R 202获得	赢创工业股份有限公司(Evonik Industries AG)
SF20	无定形二氧化硅	美国明尼苏达州圣保罗的3M公司（3M Company, St. Paul, MN, United States）
T742	半固体多官能环氧树脂，可以名称TACTIX 742获得	美国德克萨斯州伍德兰兹的亨斯迈公司
W9010	磷酸酯润湿和分散添加剂，可以名称BYK W 9010获得	德国威塞尔的安达公司（Altana AG, Wesel, Germany）

[0098] 测试方法：

[0099] 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：

[0100] 面板制备

[0101] 将裸铝面板在85℃(185°F)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°F)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°F)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°F)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8-12小时内使用。

[0102] 浮动辊剥离(FRP)强度测试

[0103] 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 X7.6cm X0.064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2-5psi(13.8-34.5KPa)的近似压力在金属块之间压制。将面板组件在环境温度下固化72小时,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,测试三个样品,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(0.5inches)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。

[0104] 压缩模量测试

[0105] 通过在硅胶模具中注入混合产品来制备2.54cm(1英寸)长和1.27cm(0.5英寸)直径的圆柱形样品。使这些样品在室温下固化一周。根据ISO604:2002的方法以0.127cm/min(0.05英寸/分钟)的测试速度对每种化合物进行压缩模量测试。每种组合物测试五个标本,并记录平均值。为了在升高温度(即90℃)下进行测试,在测试前将样本在该温度下预调理至少十五分钟。

[0106] 实施例1-4(EX1-EX4)和比较例1-2(CE1-CE2)

[0107] 部分A的制备

[0108] 通过在每种情况下将主要胺组分(EC130或2422或BAPP)与环氧树脂E828组合在配

备有实验室搅拌器的玻璃容器中来制备环氧基可固化组合物的部分A。将混合物在环境温度下混合约十五分钟,并且然后通过使用油浴来加热至80℃(176°F)。将混合物在80℃(176°F)下在搅拌下保持六十分钟。然后将混合物冷却至环境温度并转移到DAC 150 SPEEDMIXER(从德国哈姆威斯特法利亚的赫尔穆特(Hauschild&Co.KG of Hamm Westphalia,Germany)获得)。将ATBN和K54添加到混合物中并以2000rpm混合一分钟。然后添加SF20、A140、R202和Blue并以3500rpm混合两分钟。然后将组合物在真空下脱气2分钟,同时混合。在表2中,所有浓度均以重量百分比给出。

[0109] 表2:部分A组合物(重量百分比)

[0110]

	EX1	EX2	EX3	EX4	CE1	CE2
EC130	38	38	20	38	0	0
2422	0	0	18	0	38	0
BAPP	0	0	0	0	0	38
E828	10	10	10	10	10	10
ATBN	20	0	20	20	20	20
2650J	0	20	0	0	0	0
K54	5	5	5	5	5	5
SF20	24.95	24.95	24.95	24.95	24.95	24.95
A140	1	1	1	1	1	1

[0111]

R202	1	1	1	1	1	1
蓝色	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05

[0112] 部分B的制备:

[0113] 通过在环境温度下将表3中列出的化合物组合在DAC 150SPEEDMIXER中来制备环氧基可固化组合物的部分B。在第一步骤中,将环氧树脂组分和润湿剂以3000rpm混合两分钟。然后添加固体组分并以3500rpm混合两分钟。然后通过在真空下以2000rpm混合来将混合物脱气两分钟。在表3中,所有浓度均以重量百分比给出。

[0114] 表3:部分B组合物(重量百分比)

[0115]

	EX1	EX2	EX3	EX4	CE1	CE2
MX257	14.45	14.45	14.45	14.45	14.45	14.45
T742	30	30	30	0	30	30
MY721	17	17	17	0	17	17
D.E.N.431	9	9	9	56	9	9
E1510	3	3	3	3	3	3
E757	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
GLYEO	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
W9010	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
SF20	21	21	21	21	21	21
R202	2	2	2	2	2	2
C-Yellow	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05

[0116] 部分A和部分B的混合:

[0117] 使用从瑞士温特图尔的苏尔寿公司(Sulzer Mixpac of Winterthur,Switzerland)获得的静态Quadro MFQ 10-24T混合器,使用200ml柱在环境温度下将部分A

和部分B组合物以2:1体积比(部分B:部分A)混合在一起。

[0118] 测试

[0119] 进行压缩模量和FRP测试。测试的条件和结果在表4中表示。

[0120] 比较例3(CE3)

[0121] 从德国杜塞尔多夫的汉高公司(Henkel Corporation of D ü sseldorf, Germany)获得的LOCTITE EA 9394 AERO粘合剂样品经历压缩模量和FRP测试。结果示于表4中。

[0122] 表4:测试结果

[0123]

实施例	压缩模量,MPa(psi)	FRP N/25mm
EX1	1000(1.43E5)	125
EX2	1100(1.57E5)	130
EX3	1200(1.71E5)	30
EX4	440(6.29E4)	175
CE1	1500(2.14E5)	0
CE2	1350(1.93E5)	0
CE3	1500(2.14E5)	0

[0124] 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。