

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09J 7/04 (2006.01)

F16F 9/30 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580042908.8

[43] 公开日 2007 年 11 月 28 日

[11] 公开号 CN 101080474A

[22] 申请日 2005.10.11

[21] 申请号 200580042908.8

[30] 优先权

[32] 2004.10.19 [33] EP [31] 04105152.5

[86] 国际申请 PCT/US2005/036325 2005.10.11

[87] 国际公布 WO2006/044300 英 2006.4.27

[85] 进入国家阶段日期 2007.6.14

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 迈克尔·D·斯万

贝尔纳杜斯·J·西克

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司

代理人 郇春艳 郭国清

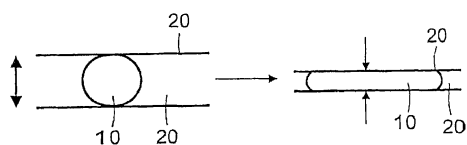
权利要求书 2 页 说明书 31 页 附图 1 页

[54] 发明名称

具有芯/壳结构的粘合制品

[57] 摘要

本发明涉及带有包括纤维网的伸长的芯和包括
粘合剂组合物的壳的粘合制品，其特别适于粘合或
硬化各种基底。



1. 一种粘合制品，其包括含有纤维网的伸长的芯，所述芯带有含粘合剂组合物的壳，其中所述芯的最小直径为 1 mm 或更大。
2. 如权利要求 1 所述的粘合制品，其中所述粘合制品在垂直于其纵轴的至少一个方向上是可压缩的。
3. 如权利要求 2 所述的粘合制品，其中所述粘合制品沿其纵轴是柔性的。
4. 如权利要求 1~3 任一项所述的粘合制品，其中所述壳沿所述芯的表面不连续地延伸。
5. 如权利要求 4 所述的粘合制品，其中所述壳包括孔、切口或其他孔隙。
6. 如权利要求 3 所述的粘合制品，其中所述壳包括沿所述芯的至少一部分纵向延伸的至少一个螺旋。
7. 如权利要求 1~6 任一项所述的粘合制品，其中所述芯包括非织造纤维网。
8. 一种制造权利要求 1~7 任一项所述的粘合制品的方法，包括(i)提供包括纤维网的芯和(ii)将包括粘合剂组合物的壳应用到所述芯上。
9. 一种粘合方法，包括使权利要求 1~7 任一项所述的粘合制品与至少一个第一基底和至少一个第二基底粘合，使得所述第一和第二基底相互粘合。

10. 如权利要求 9 所述的方法，其中所述第一和第二基底在其间限定 0.2 mm~20 mm 的间隙，以及其中所述粘合制品填充所述间隙。

11. 一种增强基底劲度的方法，包括使权利要求 1~7 任一项所述的粘合制品与所述基底粘合。

12. 权利要求 1~7 任一项所述的粘合制品在粘合或硬化运输车辆部件中的应用。

具有芯/壳结构的粘合制品

本发明涉及一种包括伸长的芯和壳的粘合制品，所述壳包括粘合剂组合物。伸长的芯包括纤维网，在特定的实施方案中，可以是非织造纤维网。这种粘合制品可被设计用于分配和转移其所粘合的基底内和基底之间的应力，和/或可以提供良好的间隙填充性能。因此，这种粘合制品特别适用于粘合或硬化例如机动车辆中的部件。

汽车生产中用的粘合剂和密封剂依据粘合强度和弹性，分为结构型、半结构型和非结构型。它们通常是不同间隙填充能力、抗张强度和模量的均匀糊状物、液体或带，通过多种不同化学作用增大强度。汽车应用中对结构和半结构粘合剂的需求日益增长。这是因为用粘合剂连接与焊接或机械紧固方法相比成本更低并且更有效。粘合剂粘合对于机动车辆中的铝和对于复合材料或其他混杂结构是必须的。

结构和半结构粘合剂经常用于对主体部件提供额外的劲度、疲劳和冲击性能，并可用于粘合机动车辆中的加强构件，如撞针增强件；门把手增强件和其他类型的增强支架，对于相同基底厚度而言，这样可以实现比其他连接方法如焊接、铜焊或铆接更高的强度，劲度或疲劳性能。

带式粘合剂已经使用了多年，但其应用有许多限制。首先，难于将平带应用于带平面中的曲线上，因为难于适应同一平面内的压缩和伸长。因此，曲线结构经常需要备有连续的直带式粘合条，它们的方向在所应用的表面上逐渐变化。

此外，难于提供具有良好的间隙填充性能的带。汽车工业中所用的粘合剂应能够吸收连接过程各部件之间的公差变化，并允许在炉循

环中移动,如差异膨胀。通常,接合点间隙尺寸可以变化多达 2 或 3 mm,并且为在没有降低性能或颤振粘合构件的情况下桥连该间隙,常常需要大量液态或糊状粘合剂。为了限制用于间隙填充的粘合剂成本,各种粘合剂经常高度填充。这样重量没有得以优化,并且车辆效率降低。环境更不友好的聚合物类,如 PVC,也常被用于降低成本。

为提供间隙填充性能,已经研发了膨胀式粘合剂,其中混合有例如在烘焙循环中被热活化的微气球或起泡剂。这种技术的问题在于,粘合剂的多方向和不均匀膨胀难于控制。因此,经常难于确定需要使用多少粘合剂,粘合剂在车辆中的最终方向将怎样影响膨胀。此外,因为泡沫结构的原因,粘合剂的性能如其强度或其对基底的附着性可能被削弱。起泡粘合剂经常以浇铸或挤出形式使用,通过昂贵的夹子或二次粘合剂和紧固件保持在适当位置。

除了操作方面的缺点之外,具有可接受的间隙填充性能的膨胀式粘合剂对于其所应用的基底不总是具有足够的粘合强度。最后,尤其是在汽车应用中,粘合剂可能需要与作为基底的油状表面相容,以避免需要预处理这种表面。

使用大量本体粘合剂与封闭面板外表接触(例如当用在汽车工业中)的进一步问题在于,在固化/聚合过程中粘合剂的收缩。因此,粘合剂的轮廓在外表上作为幻影被识别出来。可以看到极小的收缩,并且这种可透视性影响了车辆外观和感知的价值。

因此,特别是对于汽车工业中的应用而言,需要提供一种能够填充可变的间隙、同时保持固化的/聚合的粘合剂体系优化的物理性能的粘合剂体系。此外,这种粘合剂体系应便于操作和应用,并且其应对作为基底的各种表面如润滑表面具有高粘合强度,而不需要预处理,如清洁或涂布表面。最后,这种固化的粘合剂应该与粘合的产品可能经受的多种化学处理相容,如在涂装生产线处理中进行的磷酸盐洗涤。

由纤维网增强的粘合带记载在 US 2002/0182955 A1 中，其涉及一种结合了粘合剂材料和纤维网的结构粘合带，记载在 DE 199 31 241 A1 中，其涉及一种结构粘合用的粘合剂膜，以及记载在 JP-A-10-245534 中，其涉及一种增强的压敏粘合带。

本发明通过提供一种伸长的粘合制品而解决了上述一些难题和问题，该粘合制品包括伸长的芯，所述芯包括纤维网并设置有壳，所述壳包括粘合剂组合物，其中所述芯的最小直径为 1 mm 或更大，优选 2 mm 或更大或 3 mm 或更大。

上述体系的一个优点可能是，可用于占据可变体积的、所述芯所含的纤维材料的压缩性与所述壳中所含的粘合剂组合物的粘合强度的组合。使用可压缩的材料代替液体、可起泡的材料或糊状物，可以便利对粘合制品的操作和应用于各种几何形状。此外，可压缩的制品可以分散应力和/或阻尼振动。通过选择不同类型的粘合剂和芯材料，可以设计适于各种应用的粘合制品。

因此，在第一方面中，本发明涉及通过本发明伸长的粘合制品粘合两个或更多个基底并有效地填充其间的间隙。粘合制品可以被设计成通过压缩于接合点中而处于适当位置、或仅通过初始获得的粘性水平而处于适当位置。用手应用这种制品是快速和便利的。

粘合制品优选具有可压缩性，从而粘合剂壳可以粘合至复杂轮廓，而不需要膨胀式粘合剂。此外，如果壳包括可以在活化时固化/聚合或以其他方式而产生粘合的可活化的粘合剂组合物，那么所得粘合剂粘合的刚性将使得初始可压缩性降低或损失，因此使得粘合的结构具有显著强度。

此外，芯可以包括初始可压缩的纤维网，在粘合制品置于待粘合

的基底间之后其具有硬化和/或交联能力。因此，固化的粘合制品的压缩强度和剪切强度以及其阻尼性能可被优化。

通过在基底之间的完全粘合表面分配负荷并最小化应力集中(通常出现在由结构或半结构粘合带构成的连接边缘)，得到的连接结构可以提供抗颤振和间隙填充性能并增强基底之间的能量转移。粘合制品的进一步特征是填充基底间的可变间隙的能力。特别地，可逆压缩的粘合制品容许它们粘合的基底活动，如炉循环中的差异膨胀。进一步性能可能包括占据可变体积的能力，同时不会挤出液体或糊状物填充体系。此外，本发明的粘合制品可以隔离声音和振动。

本发明技术的其他应用是制造轻质的硬化或阻尼结构，该结构可通过在基底上或在两个或更多个基底之间形成本发明粘合制品的阵列而得到。

图 1 是在两个基底之间应用的本发明粘合制品的示意图。

本发明的粘合制品由于存在伸长的芯和其上的壳，因而具有伸长的形式。通常，制品其长宽比(定义为长度与宽度之比，其长度是纵轴，宽度是横截面的最大尺寸)至少 2，如 4 或更大，或 6 或更大。在特定的实施方案中，粘合制品其长宽比至少 10，如 20 或更大。

粘合制品垂直于纵轴的横截面形状的例子是圆形，多边形如正方形、矩形或六边形，或椭圆形。通常，粘合制品具有圆柱体或多边形柱的形式，其中圆柱形是特别优选的。如果使用中央具有未填充部分的芯材料，那么还可以得到管状结构。通常，粘合制品以纵轴平行于基底表面的方式应用到基底上。

为了确保充分的间隙填充，芯的通常垂直于纵轴的最小直径应该为 1 mm 或更大或 2 mm 或更大，如 4 mm 或更大或者 6 mm 或更大。

取决于粘合制品的应用，垂直于纵轴的最小直径为 10 mm 或更大，如 20 mm 或更大的芯是适合的。对于大多数用途，可以使用芯直径 2~30 mm 的圆柱形粘合制品。

粘合制品的长度没有特别限制，其长度可以为几米，在使用时可以切断成适合长度的块。为确保方便操作，粘合制品例如可以长度为 5 cm~100 cm 的预切割件形式制造，在需要时其还可以进一步切割成更短长度。

本发明的粘合制品优选在垂直于伸长的粘合制品纵轴的至少一个方向上可压缩。

通常在通过粘合剂粘合两个基底时所施加的压力下，本发明的粘合制品可以压缩至少 30%，如 50%或更大，再优选至少 70%或更大或甚至 90%或更大。

更优选地，本发明的粘合制品可以沿非织造纤维网的厚度方向可逆地压缩，表现出至少 10%、优选至少 20%或甚至 30%的可恢复变形。在本发明中，如果在除去造成制品厚度降低给定百分比所需的负荷后，制品回到初始厚度的至少 90%，那么粘合制品被认为是可逆压缩的。

通常，粘合制品应该在垂直于纵轴的任何方向上都是可压缩的，从而当将粘合制品应用到基底时，不必选择特定取向。然而，对于特定应用，可能需要使用在垂直于其纵轴的不同方向上具有各向异性压缩性的粘合制品，然后以一个或更优选的取向应用到基底上。

当在垂直于粘合制品纵轴的一个或更多个方向压缩粘合制品时，其他方向的尺寸变化是可接受的，并可能需要增大粘合表面，如图 1 所示。图 1 示出了置于两个基底(20)之间的本发明粘合制品(10)，在未压缩形式时具有圆形横截面。当垂直于基底(20)的平面施加压力进行粘

合时，粘合制品响应于压力被压缩，同时其与基底接触的表面积增大。

优选地，粘合制品和其芯在垂直于纵轴的至少一个或任何方向上可被可逆地压缩至少 30%，如 50%或更大，再优选至少 70%或更大或甚至 95%或更大。在本发明中，如果在除去用于确定压缩性的负荷后，制品回到初始尺寸的至少 90%，那么粘合制品被认为是可以可逆压缩的。因此，芯可以起到弹簧作用，为与待粘合的基底接触的壳中的粘合剂提供压力。

此外，优选的是，粘合制品和其芯沿着纵轴是柔性的，即应该可以沿其纵轴弯曲粘合制品。因此，粘合制品可以方便地应用到各种几何形状如曲线或角落的基底。

各种纤维网可用于本发明的芯中，其例子包括非织造纤维网。包括纤维网的芯适于本发明，因为这种芯使粘合制品的性能适于各种应用。因此，通过改变网的密度或其中所含的纤维的取向，可能影响网的压缩性和沿纵轴的柔韧性。此外，通过选择适合的纤维和/或添加剂，即使在将粘合制品应用到基底上之后也可以改变网的性能。

取决于应用要求，纤维性能可以包括阻燃性、抗静电性、导电性、表面导电性、应变硬化、热收缩、耐冲击性、耐高温或低温性、高或低抗张强度。通过改变颜色或提供反射性能，还可以优化纤维外观以提供有趣的外观，这可用于优化包装时的产品吸引力或为消费者提供特定的身份或代码，从而更好地理解特定应用的产品用途。纤维也可以被设计成随应变或环境接触或温度接触而改变颜色，从而确定使用本发明的制品的可能的接触历史或逐渐损坏。

纤维也可以被设计成可降解的(通过生物、热、或通过接触其他特定或一般的材料或混合物)，从而能够提高使用本发明的制品的再循环或分解特性。取决于应用，例如可能需要在应用到至少一个基底上之

后, 从粘合制品上除去芯。

通常, 纤维网其基重为 $10 \text{ g/m}^2 \sim 1 \text{ kg/m}^2$ 或 $\sim 500 \text{ g/m}^2$ 。优选的基重为 50 g/m^2 或更大, 如 70 g/m^2 或更大或 80 g/m^2 或更大。特别优选的是值超过 100 g/m^2 , 如 120 g/m^2 或更大或 300 g/m^2 或更大。

纤维网中所用的纤维类型可以根据各自应用来选择。典型例子是聚烯烃纤维如聚乙烯, 或聚丙烯, 聚苯乙烯纤维, 聚醚纤维, 聚酯纤维如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT), 乙烯基聚合物纤维如聚氯乙烯和聚偏二氟乙烯, 聚酰胺如聚己内酰胺, 聚氨酯, 尼龙纤维, 聚芳酰胺纤维(如 Kevlar®纤维)。可选择地或此外, 纤维网可以含有金属纤维, 金属涂布的聚合物纤维, 用其他导电材料涂布的聚合物纤维或碳纤维。优选的例子是 PET 纤维和聚芳酰胺纤维。此外, 可以使用上述两种或更多种类型纤维的共混物, 以提供本发明粘合制品中的纤维网。

通常, 纤维网的纤维其直径至少 1 丹尼尔(den)。优选的值大于 5 den, 如 10 den 或更大或 15 den 或更大。优选地, 纤维其直径应不超过 100 den, 如 50 den 或更小。

优选地, 上述纤维在纤维网中以人造短纤维的形式存在。此外, 网可以含有用于进一步为纤维网提供强度的热粘合纤维。这种热粘合纤维是本领域中已知的, 这种纤维的典型例子是双组分纤维(也称作 Bico 纤维)。通常, 这些热粘合纤维的纤维直径为 1~20 den。人造短纤维与热粘合纤维的比例可以为 5~95%, 更通常为 10~50%, 例如约 30%。

具有所需纤维结构的纤维网可以通过本领域中已知的方法得到, 如梳理和交叉铺网(CCL)或 Rando 成网。在梳理和交叉铺网法中, 将预先打开的纤维供应至梳理机, 其通过在梳齿之间梳理打开纤维。然后将纤维铺在带子上; 纤维形成纵向定向的预网。然后使网通过交叉铺

网机，并且使该一维、机器方向定向的预网分层，从而得到受控的厚度和重量。这种方法将纤维部分地布置在网的交叉方向。然后网通常通过热粘合炉，以将纤维加热粘合到一起，得到 CCL 网集合体。Rando 成网机是一种市售加工设备，常用于将短纤维处理成非织造网。将预先打开和共混的纤维供应到 Rando 的供料部分。然后，该单元通常进一步翻转纤维，同时选择性地供给刺辊(lickerin)，然后将纤维吹到真空收集表面上，并传送离开该机器用于后网加工(热粘合)。

适于作为本发明芯材料的纤维网可通过被称作垂直铺网或垂直交叉铺网(VCL)的技术得到。通过垂直折叠梳理的纤维网，垂直交叉铺网形成波纹纤维网。初始在用作 VCL 方法原料产品的梳理网的 y-方向取向的纤维，可向朝着从此方法得到的纤维网的 z-方向(或厚度方向)取向。热粘合纤维帮助稳定垂直交叉铺网所得网的波纹结构。这些热粘合纤维通常在铺网方法之后被活化，例如通过使网经过热粘合炉。垂直交叉铺网的适合技术在本领域中已知建立，常用于得到 VCL 网的设备可以商品名 "Struto" 或 "Wavemaker" 得到。这些技术也记载在 US 6,602,581 和其中引用的文献中。如果粘合制品的芯包括这种垂直交叉铺网的网，那么网的 y-轴应该在芯的纵轴取向。因此，可以得到在垂直于纵轴的方向上表现出高度可逆压缩性并易于沿该纵轴弯曲的粘合制品。通过使用包括纤维网的芯，本发明的粘合制品可以具体设计成从初始的柔软、可压缩态转变为更硬或更刚性态，从而在应用到所需位置之后，提供高度强度、耐冲击性和耐压缩性。

纤维网的硬化可以通过各种方法实现。例如，纤维网可以包括组合物，经加热、光化辐射或电子束照射活化，所述组合物使纤维相互固定，或将纤维固定在基质中，从而使纤维网的压缩性下降或压缩性损失。组合物可以被包括在网中，例如以粉末形式，或以纤维如热粘合纤维形式。

在一个实施方案中，纤维网可加载有热固性或热塑性组合物的粉

末，经活化所述组合物将纤维结构粘合到一起，或相互流入其中，在纤维周围形成连续稳定的基质。适合的组合物是下面在可活化的粘合剂组合物中所指的那些。通常，按未加载的纤维网重量计，这些材料的充分用量为 5 重量%或更大。

在一个实施方案中，热粘合纤维如上述那些也可用于在将本发明的粘合制品应用到基底上之后增大纤维网的劲度。在需要时，具有不同熔点的热粘合纤维可以包括在纤维网中。因此，一种类型的热粘合纤维(低熔融温度)可用于稳定垂直铺网后的网，另一种类型(高熔融温度)可用于在使用粘合制品的位置进一步硬化网。

在本发明的粘合制品中，芯带有包括粘合剂组合物的壳。壳可以形成与芯表面接触的单独层，或者芯可以部分地嵌在构成壳的材料中。另一方面，芯通常不应被壳的材料完全充满，从而保持其压缩性。通常，在与其纵轴垂直的方向上，壳延伸进芯中不超过芯直径的 50%或 30%，优选不超过 20%或 10%，特别优选不超过 2%。通常，壳的厚度为 0.05 mm~0.5 mm，优选 0.1 mm~0.3 mm。

壳中包括的粘合剂组合物的例子是可活化的粘合剂组合物或压敏粘合剂组合物或二者的组合。通常，这些粘合剂组合物在非活化态时具有充分的柔韧性，从而当应用粘合制品时，不会干预芯的压缩性和/或柔韧性。

使用本发明的粘合制品的一种可能连接方法由如下组成：将粘合制品应用到一个表面上，然后使第二表面与其接触，同时压缩所述连接处到正确高度。通常需要但非必须的是，可活化的粘合剂对粘合表面具有初始粘性，从而使各组分实现良好的初始定位或操作强度。也可以将粘合制品应用到单表面上，例如出于硬化或其他原因。在这种情况下需要但非必须的是，可活化的粘合剂其粘性水平使得能够容易地定位，而不会滑动。存在可选择的应用是，可活化的粘合剂中粘性

可能并不优选，如在需要一定程度的滑动的应用中。也可以提供如下的粘合制品，其中壳中用的可活化的粘合剂仅有一个粘性的表面，或对于特定使用区域粘性间歇存在，而在其他区域中则是非粘性但可活化的粘合剂。

通过在壳中包括可活化的粘合剂与压敏粘合剂的组合，本发明的粘合制品可以具有初始粘合性能和高的粘合强度。例如，可活化的粘合剂组合物和压敏粘合剂可以多个单独区的形式存在于壳中，所述每个区限定粘合层表面的一部分。可选择地，压敏粘合剂组合物如 US 5,593,759 所述可以在可活化的粘合剂组合物上形成薄层，或如 US 5,585,178 所述压敏和可活化的粘合剂组合物可以分布在壳中。

本发明的上下文中，术语'可活化的粘合剂组合物'指需要活化形成粘合尤其是永久粘合的粘合剂组合物。'活化'指加热或用例如 UV，可见光或电子束照射粘合剂组合物形成粘合。通常，根据 ASTM D-1002-94 测量，结构粘合应该形成的剪切强度为至少 2 MPa，优选至少 6.9 MPa，更优选至少 15 MPa。当根据 ASTM D1876 所述方法试验时，优选结构粘合的 T 离型强度至少为 50N/25mm，更优选至少为 100N/25mm。可活化的粘合剂组合物可以具有或不具有压敏粘合性能，但是当具有时，这些性能不能通过形成永久或结构粘合中所用的普通活化循环来保持。同样可用于本发明粘合制品并具有压敏性能的示例性可活化的粘合剂组合物公开在 US 5,086,088 和 WO 92/20754 中。

经活化，可活化的粘合剂组合物可以交联或固化，即所谓的热固性粘合剂，或者粘合剂组合物可以熔融，从而浸湿表面，并且经冷却形成粘合。此外，可活化的粘合剂组合物可以由下面定义的所谓的杂合材料构成。

本文中术语"热固性"指一种材料，该材料粘合时会经受导致化学变化的固化反应并使材料劲度增大。本文中术语"热固材料"指一种已经

固化的热固性材料。通常可通过加热，光化辐射如 UV，可见光，或红外，或微波或 X-射线能量来粘合热固性材料。

本文中术语"热塑性"指经加热发生物理变化的材料，即，经粘合材料流动而经冷却返回到原始不流动态的材料。通常通过加热来粘合热塑性材料。

术语"杂合材料"是指至少两种组分组合的材料，其中所述至少两种组分在熔融相是相容的(在该熔融相中所述至少两种组分的组合是液态)，所述至少两种组分形成互相渗透性聚合物网络或者半互相渗透性聚合物网络，至少一种组分在受热或者经受其他固化手段如光照之后是不熔的(即该组分不能溶解或熔融)。下面更详细地说明杂合材料。通常可通过加热，光化辐射如 UV，可见光，或红外，或微波或 X-射线能来粘合杂合材料。

本发明的杂合材料不属于所定义的热固性和热塑性材料。换句话说，热固性材料和任何任选添加剂或热塑性材料和任何任选添加剂如果不能满足对于杂合材料的定义，那么就被认为是非杂合材料。

本发明中用的示例性可活化的组合物是在 US 2002/0182955 A1 中被称作粘合剂材料的那些，US 6,057,382 的可固化组合物或下面列出的那些。

适合的热固性材料包括环氧化物，聚氨酯，氰酸酯，双马来酰亚胺，酚醛塑料，包括脞酚醛树脂，和其任何组合。

适合的环氧化物包括含有至少两个 1,2-环醚的那些。这些化合物可以是饱和或者不饱和的、脂族、芳族或杂环的，或者可包括其组合。适合的环氧化物在室温时是固态或液态。

优选是含有至少两个环氧基团的化合物(即,多环氧化物)。可使用环氧化物的组合,组合中可使用具有少于两个官能度的环氧化物,只要混合物的总环氧官能度至少为 2 即可。聚合的环氧化物包括具有环氧端基的线型聚合物(如聚氧亚烷基二醇的二缩水甘油醚)、具有骨架环氧乙烷单元的聚合物(例如聚丁二烯聚环氧化物)、具有侧链环氧基团的聚合物(如甲基丙烯酸缩水甘油酯聚合物或共聚物)。本发明的范围还包括使用具有除环氧官能度之外并基本上不与环氧官能度反应的其他官能度的材料,例如含有环氧官能度和丙烯酸官能度的材料。

从市场上可购得很多种环氧化物,列于 Lee 和 Neville 的"Handbook of Epoxy Resins", McGraw Hill Book Company, New York (1967)和 P.F. Bruins 的"Epoxy Resin Technology", John Wiley & Sons, New York (1968)和 C.A. May 编辑的"Epoxy Resins: Chemistry and Technology, 第 2 版", Marcel Dekker, Inc. New York (1988)。可用于本发明的芳族多环氧化物(即含有至少一个芳环结构如苯环和至少两个环氧基团的化合物)包括多元酚的多缩水甘油醚,例如双酚 A 或双酚 F 型树脂及其衍生物,芳族多缩水甘油基胺(如苯胺、苯二胺、萘胺或萘二胺的多缩水甘油胺),甲阶酚醛树脂或酚醛清漆树脂的多缩水甘油醚;间苯二酚二缩水甘油醚;蒽型树脂的多缩水甘油基衍生物;芳族羧酸的缩水甘油酯,如邻苯二甲酸二缩水甘油酯、间苯二甲酸二缩水甘油酯、偏苯三酸三缩水甘油酯和苯均四酸四缩水甘油酯,以及它们的混合物。优选的芳族多环氧化物是多元酚的多缩水甘油醚,例如以商品名"EPON 828"和"EPON 1001 F"购自 Shell Chemical Inc., Houston, Tex.的双酚-A 的二缩水甘油醚系列;以及购自 Shell Chemical Inc.的双酚-A 和双酚 F 的二缩水甘油醚系列及其共混物,例如以商品名"Epikote 232"和"Epikote 1001"购自 Shell Chemical Inc., Pernis, The Netherlands。其他有用的商购芳族环氧化物包括购自 Dow Chemical, Midland, Mich.的"DER"系列双酚环氧化物,和"DEN"系列环氧酚醛清漆树脂,以商品名"EPON HPT Resin 1079"购自 Shell Chemical Inc., Houston, Tex.的蒽双酚的二缩水甘油醚,以商品名"MY 0500"购自 Ciba Performance

Polymers, Brewster, N.Y.的对氨基苯酚的三缩水甘油基衍生物, 以商品名"MY 720"购自 Ciba Performance Polymers, Brewster, N.Y.的亚甲基二苯胺的四缩水甘油基衍生物。也可以使用阻燃环氧化物, 例如, 以商品名"DER 580"购自 Dow Chemical, Midland, Mich.的阻燃溴化双酚-A 二缩水甘油醚。本文用于热固性材料的术语“衍生物”一词指具有额外取代基的基础分子, 这些取代基不影响基础分子的热固性粘合。

可用于本发明的代表性脂族环状多环氧化物(即含有一个或多个饱和碳环和至少两个环氧基团的环状化合物, 也称作脂环族化合物)包括以商品名"ERL"购自 Union Carbide Corp., Danbury, Conn.的脂环族环氧化物系列, 例如二氧化乙烯基环己烯("ERL-4206")、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯("ERL-4221")、3,4-环氧-6-甲基环己基甲基-3,4-环氧-6-甲基环己烷羧酸酯("ERL-4201")、双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯("ERL-4289")和二氧化二戊烯("ERL-4269")。

代表性的脂族多环氧化物(即不含碳环但具有至少两个环氧基团的化合物)包括 1,4-二(2,3-环氧丙氧基)丁烷、脂族多元醇如丙三醇、聚丙二醇、1,4-丁二醇等的多缩水甘油醚, 亚油酸二聚物的二缩水甘油酯, 环氧化聚丁二烯(例如以商品名"OXIRON 2001"得自 FMC Corp., Philadelphia, Pa.或者以商品名"Poly bd"得自 Elf Atochem, Philadelphia, Pa.的产品), 环氧化脂族聚氨酯, 以及环氧聚硅氧烷, 如具有环脂族环氧化物或缩水甘油醚基团的二甲基硅氧烷。

以膜形式市售的适合环氧化物基的可粘合层的例子包括以商品名"3M Scotch-Weld Structural Adhesive Film"得自 Minnesota Mining and Manufacturing Company ("3M"), St. Paul, Minn.的那些, 包括以下"AF"标记的产品: "AF 42", "AF 111", "AF 126-2", "AF 163-2", "AF 3109-2", "AF 191", "AF 2635", "AF 3002", "AF 3024", 和"AF 3030FST"。

在一个实施方案中, 热固性可活化的粘合剂包括在室温下是固态

的可熔环氧化物预聚物(与 B 级树脂不同,其可以熔融并流动),更优选地,还包括在室温下可为固态或液态的第二环氧化物组分。适合的固态可熔的环氧化物预聚物包括上述在室温下是固态的那些。

示例性可活化的粘合剂组合物包括固态可熔的环氧化物预聚物,其仅包括双酚 A 的二缩水甘油醚或还包括双酚 A 或双酚 F 的二缩水甘油醚或它们的共混物。在加入任何任选组分后,可活化的粘合剂组合物在室温下是固态,更优选地,环氧化物材料(包括一种或多种环氧化物)在室温下是固态。

本文所用的术语“聚氨酯材料”是指含至少两个异氰酸酯基($-N=C=O$)的化合物(本文称作“异氰酸酯”)和含至少两个含活性氢基团的化合物的反应产物制得的聚合物。含活性氢基团的例子包括伯醇、仲醇、酚和水;伯胺和仲胺(与异氰酸酯反应形成脲键)。大量的各种异氰酸酯封端材料和适合的共反应剂是已知的,其中许多可以市购(例如参见 Gunter Oertel, "Polyurethane Handbook", Hanser Publishers, Munich (1985))。

为制备以聚氨酯材料为基础的贮存稳定的可粘合层,优选使用被封端的异氰酸酯或者含活性氢的化合物。本文所用术语“封端”是指一种化合物已经与第二化合物(即“封端基团”)反应以使其反应性官能度不再可用,直到除去封端基团时该官能度才可用,封端基团例如可通过加热、或进一步与例如水反应来除去。封端的异氰酸酯的例子包括那些与苯酚、甲基乙基酮肟和 ϵ -己内酰胺共反应的物质。封端的含活性氢化合物的例子包括醛或酮封端的胺(称作酮亚胺);醛封端的氨基醇(称作噻唑烷);和与盐如氯化钠络合的胺。

当使用封端异氰酸酯时,适合的共反应剂的例子包括聚醚多元醇,例如聚(氧亚丙基)二醇、环氧乙烷封端的聚(氧亚丙基)二醇和聚(氧亚丁基)二醇;二氨基聚(氧亚丙基)二醇;芳族胺封端的聚(亚丙基醚)二醇;

苯乙烯-丙烯腈接枝多元醇；聚(氧亚乙基)多元醇；聚酯多元醇，如聚己二酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯多元醇和聚己内酯多元醇；聚丁二烯多元醇、氢化聚丁二烯多元醇、聚硫醚多元醇、硅氧烷甲醇多元醇、聚环氧丁烷多元醇、丙烯酸类多元醇、羧基官能的聚环氧丙烷多元醇、羧基官能的聚酯多元醇；以及芳族胺封端的聚四氢呋喃。适合的聚氨酯树脂包括封端聚氨酯，例如以商品名"Adeka Resin QR-9276"从 Asahi Denka Kogyo K. K. Tokyo, Japan 得到的产品，以及聚氨酯改性的环氧化物，例如以商品名"Rutapox VE 2306"从 Rutgers Bakelite GmbH, Duisburg, Germany 得到的产品。

适合的氰酸酯材料(单体和低聚物)是具有两个或多个-OCN官能团的化合物，包括例如美国专利 5,143,785 所述的化合物，在此引入作为参考。适合的氰酸酯化合物的例子包括以下化合物：1,3-和 1,4-二氰酰苯；2-叔丁基-1,4-二氰酰苯；2,4-二甲基-1,3-二氰酰苯；2,5-二叔丁基-1,4-二氰酰苯；四甲基-1,4-二氰酰苯、4-氯-1,3-二氰酰苯；1,3,5-三氰酰苯；2,2,-或 4,4,-二氰酰联苯；3,3',5,5',-四甲基-4,4'-二氰酰联苯；1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,8-, 2,6-, 或 2,7-二氰酰萘；1,3,6-三氰酰萘；双(4-氰酰苯基)甲烷；双(3-氯-4-氰酰苯基)甲烷；双(3,5-二甲基-4-氰酰苯基)甲烷；1,1-双(4-氰酰苯基)乙烷；2,2-双(4-氰酰苯基)丙烷；2,2-双(3,5-二溴-4-氰酰苯基)丙烷；2,2-双(4-氰酰苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷；双(4-氰酰苯基)醚；双(4-氰酰苯氧基苯氧基)苯；双(4-氰酰苯基)甲酮；双(4-氰酰苯基)硫醚；双(4-氰酰苯基)砒；三(4-氰酰苯基)亚磷酸酯和三(4-氰酰苯基)磷酸酯。还可使用酚醛预缩合物与卤化的氰化物反应得到的多氰酸酯化合物。

其他适合的材料包括例如美国专利 3,962,184 所述得自酚醛树脂的氰酸酯，美国专利 4,022,755 所述的得自酚醛清漆树脂的氰化酚醛清漆树脂，美国专利 4,026,913 所述的得自双酚型聚碳酸酯低聚物的氰化双酚型聚碳酸酯低聚物，美国专利 3,595,900 所述的氰酰封端的聚芳撑醚，美国专利 4,740,584 所述的不含邻位氢原子的二氰酸酯，美国专利

4,709,008 所述的二氰酸酯和三氰酸酯的混合物,美国专利 4,528,366 所述的含有多环脂族化合物的聚芳族氰酸酯,美国专利 3,733,349 所述的碳氟氰酸酯,以及美国专利 4,195,132 和 4,116,946 所述的其他氰酸酯组合物,在此引入所有这些专利作为参考。示例性的市售材料是以商品名"Quatrex 7187"得自 Ciba Performance Polymers, Brewster, N.Y.的氰酸酯。

适合的酚醛树脂通常公开在 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 11, John Wiley & Sons, Inc. (New York, 1988), pp.45-92 中。酚醛基树脂通常公开在 Alphonsus V. Pocius, Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction, Hanser Publishers (New York, 1997), pp.185-188 中。可用于浸渍适于从木胶合板制备热压层压产品的片材的、优选的酚醛树脂,公开在美国专利 1,960,176 中,在此引入作为参考。适合的酚醛树脂材料是作为苯酚和甲醛反应产物的那些,包括甲阶酚醛树脂和酚醛清漆树脂。酚的例子包括苯酚,间苯二酚,对位取代的苯酚,甲酚,以及双酚 A 与双酚 A 的单缩水甘油醚的反应产物。示例性的酚醛树脂基可粘合层包括用热固性酚醛树脂浸渍的棉纸,比例约两份树脂:一份棉纸,棉纸可以商品名"Phenolic Glue Film"购自 Dyno Overlays Inc., High Point, N.C.。

甲阶酚醛树脂的特征是被碱催化,甲醛与苯酚的摩尔比大于或等于 1: 1。通常,甲醛与苯酚的比为约 1: 1~约 3: 1。用于制备甲阶酚醛树脂的适合碱催化剂例子包括氢氧化钠,氢氧化钾,有机胺,或碳酸钠。

酚醛清漆树脂的特征是被酸催化,甲醛与苯酚的摩尔比小于 1: 1。通常,甲醛与苯酚的比为约 0.4: 1~约 0.9: 1。用于制备酚醛清漆树脂的酸催化剂例子包括硫酸、盐酸、磷酸、草酸或对甲苯磺酸。尽管酚醛清漆树脂通常被认为是热塑性树脂而不是热固性树脂,但它们可以与其他化学品(例如,六亚甲基四胺)反应而形成热固性树脂。

有用的商购甲阶或酚醛清漆树脂的例子包括 BTL Specialty Resins Corporation, Blue Island, Ill.的"Varcum"; Ashland Chemical Company, Columbus, Ohio 的"Arofene"; Union Carbide, Danbury, Conn.的"Bakelite"; 和 Monsanto Chemical Company, St. Louis, Mo 的"Resinox".

适合的脘酚醛树脂材料包括通过在酚醛清漆树脂基材料中包括丁二烯-脘弹性体制得的那些。适合的脘酚醛树脂基可粘合层可以薄膜形式商购得到, 包括从 Minnesota Mining and Manufacturing Company ("3M"), St. Paul, Minn.以商品名"3M Scotch-Weld Structural Adhesive Film"得到的那些, 和下述"AF"产品: "AF 10"、"AF 30"、"AF 31"和"AF 32".

适合的双马来酰亚胺材料(也称作 N,N'-双马来酰亚胺单体和预聚物)的例子包括 1,2-乙二胺、1,6-己二胺、三甲基-1,6-己二胺、1,4-苯二胺、4,4'-亚甲基-双(苯胺)、2-甲基-1,4-苯二胺、3,3'-亚甲基-双(苯胺)、3,3'-磺酰基-双(苯胺)、4,4'-磺酰基-双(苯胺)、3,3'-氧-双(苯胺)、4,4'-氧-双(苯胺)、4,4'-亚甲基-双(环己胺)、1,3-苯二甲胺、1,4-苯二甲胺和 4,4'-环己烷-双(苯胺)及其混合物的 N,N'-双马来酰亚胺。其他 N,N'-双马来酰亚胺及其制备方法描述于美国专利 3,562,223; 3,627,780; 3,839,358 和 4,468,497, 所有文献在此引为参考。市售双马来酰亚胺材料的代表性例子包括下述材料: 得自 Shell Chemical, Houston, Tex.的商品名为"COMPIMIDE"的系列材料, 如 4,4'-双马来酰亚胺基二苯基甲烷("COMPIMIDE Resin MDAB")和 2,4'-双马来酰亚胺基甲苯("COMPIMIDE Resin TDAB"), 和得自 Dexter/Quantum, San Diego, Calif.的商品名为"Q-Bond"的系列材料。

热固性可粘合层优选包括热固性材料和一种或多种固化剂。术语“固化剂”泛指通常被认为是固化剂的材料, 催化或加速可固化材料反应的材料, 以及既可用作固化剂又可用作催化剂或加速剂的材料。还可

以使用两种或多种固化剂的组合。

用于本发明的优选热活化的固化剂具有潜伏的热反应性，即主要在较高温度(优选至少为 80°C 的温度)反应，或者只在活化步骤(如暴露于光化辐射)后于较低温度反应。这使得粘合剂组合物在室温(约 23±3°C)或稍微加热但不活化固化剂(即在低于固化剂反应温度的温度)时能够容易地混合和涂覆。本领域所属技术人员能容易地知道适用于每类热固性材料的固化剂。

适合的用于环氧化物聚合的固化剂包括多元酸及其酸酐；含氮固化剂；铝、硼、锑和钛的含氯、含溴和含氟路易斯酸；质子酸或路易斯酸的光化学活化发生体；和上述酚醛树脂材料。多元酸及其酸酐包括例如二元、三元或更多元的羧酸，例如草酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、丁二酸、烷基取代的丁二酸、酒石酸、邻苯二甲酸酐、丁二酸酐、马来酸酐、桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐、苯均四酸酐；和聚合酸，例如含至少 10 个碳原子的酸，如十二碳烯二酸、10,12-二十碳二烯二酸等。

含氮固化剂包括例如双氰胺、咪唑(如邻苯二甲酸六(咪唑)合镍)、咪唑盐、二酰肼(如己二酸二酰肼和间苯二甲酸二酰肼)、脲和蜜胺，以及包封的脂族胺(如二乙撑三胺、三乙撑四胺、环己胺、三乙醇胺、哌啶、四甲基胡椒胺、N,N-二丁基-1,3-丙二胺、N,N-二乙基-1,3-丙二胺、1,2-二氨基-2-甲基丙烷、2,3-二氨基-2-甲基丁烷、2,3-二氨基-2-甲基戊烷、2,4-二氨基-2,6-二甲基辛烷、二丁胺和二辛胺)。本文所用术语“包封(的)”是指胺被一种材料包围以防它在受热之前起固化剂作用。还可以使用聚合物结合的胺或咪唑。还可以将吡啶、苄胺、苄基二甲基胺和二乙基苄胺用作热活化的固化剂。

含氮固化剂的例子包括 Air Products, Allentown, Pa. 的商品名为 "Amicure CG-1200" 、 "AMICURE CG-1400" 、 "Ancamine

2337", "Ancamine 2441", "Ancamine 2014"的产品; Asahi Denka Kogyo K.K. Tokyo, Japan 的商品名为"Ancamine 4338S"和"Ancamine 4339S"的产品; CVC Specialty Chemicals, Mapleshade, N.J.商品名为"Omicure U-52"和"Omicure U-410"和其他"Omicure"系列的产品; Landec, Menlo Park, Calif.商品名为"Intellimer 7001"、"Intellimer 7002"、"Intellimer 7004"和"Intellimer 7024"的产品; Shikoku Fine Chemicals, Japan 生产、Air Products 出售商品名为"Curezol"系列的产品; Ajinomoto Company Inc., Teaneck, N.J.的商品名为"Ajicure"系列的产品。

铝、硼、锑和钛的含氯、含溴和含氟路易斯酸的例子包括三氯化铝、三溴化铝、三氟化硼、五氟化锑、四氟化钛等。这些路易斯酸优选可被封端(blocked)以增加热固性材料的潜伏期。代表性的封端路易斯酸包括 BF_3 -一乙胺、 HSbF_5X 的加合物, 其中 X 是卤素、-OH 或 $-\text{OR}^1$, 其中 R^1 是脂族醇或芳族醇、苯胺或它们衍生物的残基, 这些物质描述于美国专利 4,503,211 中, 在此引为参考。

适合的用于环氧化物聚合的光化学活化的固化剂包括产生酸以催化聚合反应的阳离子光催化剂。“酸”一词应被理解为包括质子酸或路易斯酸。这些阳离子光催化剂可包括具有镧阳离子和金属或准金属的含卤配合阴离子的茂金属盐。其他有用的阳离子光催化剂包括具有有机金属配合物阳离子和金属或准金属的含卤配合阴离子的茂金属盐, 描述于美国专利 4,751,138 中(例如第 6 栏第 65 行至第 9 栏第 45 行)。有用的光催化剂的其他例子包括有机金属盐和镧盐, 描述于美国专利 4,985,340(例如第 4 栏第 65 行至第 14 栏第 50 行)和欧洲专利申请 306,161 和 306,162 中。其他阳离子光催化剂包括有机金属配合物的离子盐, 其中金属选自元素周期表 IVB, V13, VIB, V1113 和 VIIB 的元素, 描述在欧洲专利申请 109,581 中。适合的光化学活化的固化剂是购自 Ciba-Geigy, Hawthorne, N.Y.商品名为"Irgacure 261"的固化剂。

适用于聚氨酯材料的固化剂包括所述与环氧化物(在解除封端反

应后能够与封端异氰酸酯的异氰酸酯基团反应产生脲)一起使用的含氮固化剂, 以及例如含有能与解除封端的异氰酸酯反应的羟基(例如, 苯酚)或硫醇官能度的材料。质子酸或路易斯酸的光化学活化的发生体可用于增强这些反应。

适用于氰酸酯材料的固化剂包括所述与环氧化物一起使用的含氮固化剂, 以及可以被热或光化学活化的固化剂。这些固化剂的例子包括含环戊二烯基(C_5H_5)以及环戊二烯基的衍生物的有机金属化合物。适合的固化剂包括环戊二烯基合铁二羰基二聚物($[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$), 五甲基环戊二烯基合铁二羰基二聚物($[C_5(CH_3)_5Fe(CO)_2]_2$), 甲基环戊二烯基合锰三羰基化合物($C_5H_4(CH_3)Mn(CO)_3$), 环戊二烯基合锰三羰基化合物($C_5H_5Mn(CO)_3$), 所有均购自 Strem Chemical Company, Newburyport, Mass。其他适合的固化剂包括环戊二烯基合铁均三甲苯阳离子的六氟磷酸盐($C_5H_5(均三甲苯)Fe^+PF_6^-$), 环戊二烯基合铁均三甲苯阳离子的三氟甲烷磺酸盐($C_5H_5(均三甲苯)Fe^+(CF_3SO_3^-)$), 这两者均可用美国专利 4,868,288 中所述的方法制得, 在此引入该专利作为参考。

适用于酚醛树脂材料和脲酚醛树脂材料的固化剂包括六亚甲基四胺(甲醛的一种潜在来源)以及有机酸(例如磷酸, 对甲苯磺酸, 和水杨酸)和金属氧化物(例如氧化锌和氧化镁)的组合物。

适用于双马来酰亚胺材料的固化剂包括上述与环氧化物一起使用的含氮固化剂, 以及烯丙基苯酚的潜在来源。

在可选择的实施方案中, 可活化的粘合剂组合物可以基于热塑性材料。适合的热塑性材料包括例如聚酯, 乙烯-乙酸乙烯酯(EVA), 聚氨酯, 聚酰胺, 聚烯烃, 和其衍生物。本文用于热塑性材料的术语“衍生物”一词指具有额外取代基的基础分子, 这些取代基不发生交联或聚合反应。热塑性材料本身通常不需要固化剂。

作为可活化的粘合剂组合物的进一步实施方案，杂合材料是至少两种组分的组合，所述至少两种组分在熔融相中是相容的(在该熔融相中所述至少两种组分的组合是液态)，所述至少两种组分形成互相渗透的聚合物网络或者半互相渗透的聚合物网络，至少一种组分在受热或者经受其他固化手段如光照之后是不熔的(即该组分不能溶解或熔融)。第一组分是可交联的材料，第二组分是(a)热塑性材料，(b)可以形成热塑性材料的单体、低聚物或聚合物(和任何所需的固化剂)，(c)热固性材料，即可以形成热固性材料的单体、低聚物或预聚物(和任何所需的固化剂)。选择第二组分以使得它不与第一组分发生反应。然而，理想地可以加入第三组分，它可以与可交联的材料和第二组分中的一种或两者反应，以用于例如增强经粘合的杂合材料的内聚强度。

适合的第一组分包括热固性材料，例如，上述热固性材料，以及可交联的弹性体如上述丙烯酸和聚氨酯。

适合的热塑性第二组分包括上述热塑性材料。能够以可形成热塑性材料而不发生任何明显交联反应的单体、低聚物或聚合物(和任何所需的固化剂)原位形成的适合热塑性塑料，对于本领域所属技术人员是显然的。包括第二组分(a)的示例性杂合材料公开在例如 PCT/EP98/06323；美国专利 5,709,948，和 U.S. Ser. No. 09/070,971 中，所有这些在此引入作为参考。包括第二组分(b)的示例性杂合材料公开在例如美国专利 5,086,088 中，在此引入作为参考。美国专利 5,086,088 的实施例 1 描述了原位形成的热塑性材料的例子。

适合的热固性第二组分包括上述热固性材料。包括第二组分(c)的示例性杂合材料公开在例如美国专利 5,494,981 中，在此引入作为参考。

特别优选的可活化的粘合剂组合物是 US 6,506,494 中公开的环氧基组合物。因此，在此实施方案中，可活化的粘合剂组合物包括：

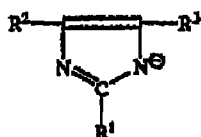
A. 当接触活化的潜伏固化剂体系时，能够固化成固化环氧树脂的

环氧树脂；

B. 潜伏固化剂体系，其量足以固化所述环氧树脂，包括(a)环氧树脂可混溶的至少一种第一固化剂，包括选自双氰胺和其衍生物的潜伏硬化剂，其基本上以内芯形式包含在环境温度下稳定的多个不可渗透微胶囊内，所述微胶囊具有由热塑性聚合材料制成的胶囊壁，和(b)至少一种环氧树脂潜伏第二固化剂，包括作为金属咪唑盐化合物的潜伏加速剂。金属咪唑盐可以是下式化合物：



其中 M 是选自 Ag(I), Cu(I), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Hg(II), Ni(II) 和 Co(II) 的金属，L 是下式的咪唑盐：



其中 R¹、R² 和 R³ 选自氢原子，通常具有 1-10、优选 1-6 个碳原子的烷基，或通常具有 6-18、优选 6-12 个碳原子的芳基，m 是 M 的价态，所述咪唑盐的量足以在活化时固化在可固化环氧树脂内均匀混合的环氧树脂，其中微胶囊壁使第一固化剂与第二固化剂分开。

在本发明的粘合制品的壳中可以单独使用上述示例性可活化的粘合剂组合物，或者组合使用两种或多种相容的代表物。

本发明粘合制品的壳中可以存在的压敏粘合剂优选是丙烯酸基压敏粘合剂，但也可以预期并使用其他压敏粘合剂。其他压敏粘合剂包括例如基于聚硅氧烷或基于聚烯烃的那些，如在 Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology (第 3 版) D. Satas 编辑，Satas and Associates, Warwick RI/USA, 1989, 分别在页 550-556 和 423-442 中所述。

适合压敏粘合剂的特定例子包括但不限于基于如下一般组合物的粘合剂：聚(甲基)丙烯酸酯；聚乙烯基醚；二烯橡胶，如天然橡胶，聚异戊二烯，聚丁二烯；聚异丁烯；聚氯乙烯；丁基橡胶；丁二烯-丙烯腈聚合物；热塑性弹性体；嵌段共聚物，如苯乙烯-异戊二烯和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)嵌段共聚物，乙烯-丙烯-二烯聚合物，苯乙烯-丁二烯聚合物；聚- α -烯烃；无定形聚烯烃；硅树脂；含乙烯共聚物，如乙烯-乙酸乙烯酯，丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸乙酯；聚氨酯；聚酰胺；环氧烷；聚乙烯基吡咯烷酮和乙烯基吡咯烷酮共聚物；聚酯；及上述物质的混合物或共混物。压敏粘合剂组合物可含有添加剂，包括但不限于增粘剂，增塑剂，填充剂，抗氧化剂，稳定剂，颜料，扩散材料，固化剂，纤维，细丝，和溶剂。

可与可活化粘合剂组合使用、用于初步粘合具有低表面能或油状表面的基底的压敏粘合剂包括例如 EP 1 318 181 中所述的基于丙烯酸或甲基丙烯酸的一种或多种烷基酯和乙烯基酯的丙烯酸共聚物的压敏粘合剂，或 EP 1 245 656 中所公开的压敏粘合剂，其中公开的压敏粘合剂组合物含有(i)可由包括丙烯酸或甲基丙烯酸的一种或多种烷基酯，具有 Lewis 碱官能度的一种或多种可共聚单体和任选的一种或多种交联剂的前体组合物得到的反应产物，和(ii)一种或多种增粘树脂。可特别适用于粘附油性表面的其他压敏粘合剂公开在 WO 95/13331 中。

适合的市售压敏粘合剂包括以商品名 VHB 从 3M company 得到的那些。

通常，制造本发明的粘合制品包括如下步骤：(i) 提供包括纤维网的芯，和(ii) 将包括粘合剂组合物的壳涂布到芯上。

壳中所含的粘合剂组合物可以配制成包括至少一个主粘合剂表面的带或膜。粘合剂组合物也可以存在于带或膜的两个主表面上。在这种形式中，粘合剂可以缠绕芯，以提供本发明的粘合制品的壳。优选

地，带或膜中所含的粘合剂组合物至少在一侧上具有足够的初始粘性水平，从而粘附于芯，并提供对于操作和应用足够稳定的壳/芯结构。

可选择地，粘合剂组合物可以配制成流体，并可以涂布在芯的表面上，以提供完全或部分地包覆芯的壳。适合的涂布方法没有限制，包括涂布粘合剂组合物的溶液或悬浮液的方法，例如通过喷射、辊涂、挤出、共挤出、流涂、微纤维化，或通过涂布液体或糊状物粘合剂的珠等，任选地伴随有或之后进行干燥或进一步处理的步骤，如热处理或辐射，从而在所涂布的组合物中发生进一步的化学或物理变化。

如上所述，通过构造壳可以提高粘合制品的压缩性和/或柔韧性。例如，可以形成壳，使其以不连续方式沿芯的表面延伸。这种壳可以提供孔、切口或其他孔隙，可以完全在粘合制品周围延伸，或可以不是这样。

这种结构壳的一个实施方案是包括壳材料单独环的壳，这种环完全绕粘合制品周围延伸或至少绕周围的主要部分延伸。例如，通过以预定距离绕芯缠绕作成上述带式的粘合剂组合物的条，可以方便地得到这种环。环的宽度和其间距离的宽度可以根据需要独立地选择。例如，带的宽度可以为 5~30 mm，环间距离可以为 2~20 mm。可以在垂直于粘合制品纵轴的方向绕周围应用环，或者环可以向纵轴倾斜，从而形成连续或不连续的螺旋结构。

因此，这种结构壳的特定实施方案是包括含有粘合剂组合物的至少一个螺旋的壳，所述至少一个螺旋沿至少部分芯在纵向延伸。此外，壳可以包括至少一个含有粘合剂组合物的第二螺旋，其与第一螺旋相反向缠绕，并沿至少部分芯在纵向延伸。优选地，所述至少一个第一螺旋和所述至少一个第二螺旋至少部分地沿芯的相同部分在纵向延伸，从而形成反向缠绕的双螺旋。优选地，所述螺旋/多个螺旋应在单独的绕组之间留有一定空间，从而使一部分芯表面保持未覆盖。例如，

通过绕芯缠绕作成上述带式的条或涂布液体或糊状物粘合剂的珠，可以方便地得到这种螺旋，其中在各绕组间有预定距离。绕组的宽度和其间距的宽度可以根据需要独立地选择。例如，绕组的宽度可以为5~30 mm，绕组间距离可以为2~20 mm。

构造壳以增大其柔韧性的进一步方法包括应用可变厚度的壳。例如，具有更厚、更差柔韧性的壳的粘合制品部分可以与带有降低量壳材料的部分交替。在另一个实施方案中，壳可以包括应用的槽，从而使粘合制品沿其纵轴弯曲变得容易。

应该理解，上述构造壳的不同方法不相互排除，在一种粘合制品中可以组合使用。

除了芯和壳之外，本发明的粘合制品可以设置有一个或更多个离型衬垫，以保护粘合层的外表面。通常，离型衬垫包括用离型材料涂布的膜或纸基底。

在需要时，在粘合制品和其应用的基底之间形成粘合的活化方法取决于粘合层中存在的粘合剂组合物，并可以对于各种应用适当地选择。通常，粘合剂组合物被活化，并且比本体粘合剂体系更快更均匀地粘合，因为粘合剂质量极小。仅有极薄的粘合剂外层固化/聚合，并且这不会导致正常收缩力降低，而收缩力降低会损害基底表面。因此，由于间隙填充体系本体没有固化/聚合，没有因净体积降低使可看透性降低。由于低质量，固化也完全均匀。

例如在热可活化的粘合剂中，快速达到固化温度。此外，通常没有放热，因此可以忽略粘合剂过热或烧焦的可能性。此外，如果芯材料是多孔的，那么任何残余液体，如在汽车工业中待粘合的部件上存在的预电涂洗涤溶液，将通过粘合剂快速排干，并且在加热活化中任何残余的水分将快速蒸发。

本发明的粘合制品适于需要粘合、填充、阻尼、密封或硬化性能的各种应用。

因此，本发明还提供一种粘合方法，包括使本发明的粘合制品与基底粘合。通常，在粘合应用中，粘合制品与第一和第二基底粘合，使得所述第一和第二基底相互粘合。通常，使用本发明粘合制品的连接方法包括将制品应用到表面上，然后使第二表面与其接触，同时压缩所述连接处到正确高度。

本发明的粘合制品可以柔韧地应用，并例如适用于角落。它们具有有益的间隙填充能力，可以容易地适用于下限 0.2 或甚至 0.1 mm 和上限 20 mm、30 mm 或甚至 40 或 50 mm 的间隙。本发明的粘合制品在待连接的基底之间距离不均匀的连接中具有特别的优点。在这种情况下，粘合制品可在较高距离的区域桥连并支持重要的间隙。在距离下降的区域中，芯更被压缩，从而得到较高粘合强度的区域。

对于特定应用，可以提供在已经建立了第一和第二基底的粘合之后例如通过加热可以除去芯的粘合制品。这种性能可用于例如提供中空、轻质的粘合剂结构或用于再循环。

本发明的粘合制品也可用于硬化、阻尼或绝缘用途。因此，本发明还提供一种增强基底劲度、阻尼基底或提高基底绝缘性能的方法，包括使本发明的粘合制品与基底粘合。可以将本发明的粘合制品应用于单个基底或应用于两个或更多个基底，以实现这些目的。

在基底上或其间，本发明的粘合制品可以形成图案，从而增强劲度、提供阻尼和/或绝缘性能，并且轻质，与蜂窝芯相似。例如，相互平行或任何其他所需构造的多个粘合制品可以形成阵列。可选择地，可将粘合制品以致密或稀疏的 S 曲线置于基底上或其间，从而用于相

同目的。因此，例如通过使用本发明的粘合制品，可以在重量增加最小的情况下得到高劲度。其优点在于增强性能，降低凹下和阻尼振动，例如在运输车辆如小汽车和货车的车篷、车门或车顶上。

例如，本发明的粘合制品可用于粘合各种基底，如金属片或板，塑料或复合材料。在特定的实施方案中，粘合制品用于粘合运输车辆的部件，如飞机、船、公共汽车、火车，尤其是粘合公路上运行的机动车辆的部件，如小汽车、公共汽车、卡车或其他机动车辆。在另一个实施方案中，粘合制品用于将运输车辆、尤其是在公路上运行的机动车辆的各部件粘合到一起。此外，粘合制品可适于在上述车辆中用于间隙填充。

与例如应用液体或糊状物粘合制剂相比，应用粘合制品的形式可以确保容易和安全地操作。

本发明的粘合制品可应用于基底，如金属、塑料或复合材料的片或板，并且纤维网可以通过上述任何方法变硬，如纤维联接、熔融或任何其他形式的化学固化。这种粘合制品的作用将进一步硬化其所应用的基底。

最后，使用本发明的粘合制品可以实现高劲度但易于在过负荷下变形的性能，这可用于例如车辆撞击行人时的情况。使适当选择的本发明的粘合制品作为加强构件，每日可以保持正常的板劲度，但在冲击情况下，可以获得较高水平的变形。

实施例

用于实施例制备的材料

a) 结构环氧膜粘合剂

作为热可活化的粘合剂，使用 3M Company (St. Paul, MN/USA) 市售的可交联的粘合剂膜 SAF 6045。SAF 6045 是一种改性的环氧膜，

其额定厚度 0.4 mm。取决于基底，样品在 165°C 下固化 15 分钟加 10 分钟烘箱降温之后，根据 ASTM 1002-94 在初始 23°C 测量的典型搭接剪切值为 15.3 MPa~19.0 MPa。

b) 垂直交叉铺网技术(300 g/m² 重量)制造纤维网

所用的纤维网由 15 den 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)人造短纤维构成，以市售名称 PET 纤维类型 101 从 Inquitex SA/Spain 得到。PET 人造短纤维的典型长度为 38~42 mm，并且纤维平均伸长率 80%。该网还包括热粘合纤维，也称作双组分(BICO)纤维。该双组分纤维是芯-壳纤维，由平均短纤维长度 50 mm 的共聚物聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚间苯二甲酸乙二醇酯(壳)和均聚物聚对苯二甲酸乙二醇酯(芯)构成，Tangerding, Germany 市售。

为制造非织造网，手动混合小批量(100g)的纤维共混物-其由 80% 15 den PET 纤维和 20%热粘合 BICO 纤维构成。然后将这些批料以恒定速率供应到单缸梳理机中。然后将梳理的网进行交叉铺网，轻轻针刺，然后沿长度对折。然后使用这种预网，供应到第二单缸梳理机中，从而提供用于供应到垂直交叉铺网机(VCL)中的网。

垂直交叉铺网过程在设置成具有所需厚度的 Struto 机(Czech Republic 的 the University of Liberec 研发)上进行，热粘合炉设置为 140°C，带有双带收集器。Struto 法使用棒迫使纤维进入垂直方向。这种方法在方向从环改变时推动纤维端部，从而得到在 z-方向高度取向的产品。

对于试验组件制备，选择一侧研磨的钢板(以 RS/14 从 Q-Panel Company Express Trading Estate, Farnworth, Bolton, BL49TP, U.K. 得到)。钢板 1.6 mm 厚，尺寸 10.2 mm×15.2 mm。在将钢板与管状粘合剂组装之前，没有进行清洗。因此，钢板按供应时使用，其上涂布有油，以避免发生腐蚀。油倾向于在 180°C 的炉烘焙循环中蒸发。

实施例制备

实施例 1:

选择上述垂直交叉铺网的纤维网条(2 cm 厚度, 2 cm 宽度)作为芯材料, 其由 80% 15 den PET 纤维和 20% 4.4 den Bico 热粘合纤维构成。

使用热可活化的粘合剂膜缠绕这些纤维网条的外部, 使用非搭接技术得到粘合带的螺旋。

然后将材料置于两个 1.6 mm 厚的一侧研磨钢板间。这样得到的试验组件用手推到一起, 在 23°C 和 50%相对湿度下适应 24 小时, 然后试验。

适应之后, 将试验组件置于强迫通风的烘箱中, 根据下面的程序分布将温度升至 180°C:

- 炉温在 10 分钟内从 23°C 升至 180°C
- 炉温在 180°C 下保持 30 分钟
- 30 分钟后, 关闭炉, 打开炉门, 使样品保留在炉中, 直到冷却。

从炉中取出试验组件后, 即完成粘合剂的固化循环。

在试验之前, 固化的试验组件在 23°C 和 50%相对湿度下适应 24 小时。

实施例 2:

使用与实施例 1 所述相同的 VCL 纤维网制备第二样品材料, 但是在绕芯材料的反向缠绕的双螺旋结构中卷绕可交联的粘合剂膜。通过对网的横切从 VCL 片切下非织造布的条, 轴向带有皱褶。切下部分 20 mm 宽和 200 mm 长。通过使用 24 mm 的前缘螺距、以螺旋图案对带进行缠绕, 从而施用 3M SAF 6045 环氧膜粘合剂(由 3M Company, St. Paul, MN/USA 市售)。使用相同带但是在与第一带相对的方向施用,

重复缠绕过程。这样产生圆柱形环氧粘合剂，在柔韧性的非织造芯周围缠绕成交叉图案。所得非织造管的直径约 16 mm。

反向卷绕的双螺旋结构是高度柔性的，并能够高度一致。

将这样形成的管状加强构件纵向应用到以下尺寸的薄的、一侧磨刷的钢板上：102 mm×152 mm×0.254 mm，其为 Q-Panel Company 供应的一侧磨刷类型。将这种板以原样使用，没有任何额外的表面处理，将粘合剂涂布到磨刷的表面上。将试验组件在 23°C 和 50%相对湿度下适应 24 小时后，置于强迫通风烘箱中，在 176°C 下固化 20 分钟，没有任何特定的升温时间。炉处于放入样品时的温度，没有程序升温。

在此固化态，实施例 2 的材料变得极强和极硬，从而提供一种适于单侧应用的管状硬化系统，如代替顶帽加强构件或更昂贵的倍增器，以抵抗受应力外皮。

3-点弯曲试验

使用实施例 2 的粘合制品进行 3-点弯曲试验。

为进行这种试验，实施例 2 的反向缠绕的粘合制品沿钢板长轴纵向中心粘合。钢板支持在粘合剂两侧上的铝支架上，支架高度 30 mm。在粘合制品的每一侧上，与钢板的接触为 30 mm × 3 mm。对钢板另一侧进行相同操作，从而使其象支撑在与钢板长轴成直角的四个 30 mm 边缘上的桌子。然后这些支撑体保持 140 mm 间隔，从而在支架之间留下 140 mm 跨度。然后向下推钢板的中央部分，以测量偏转的力。通过在钢板中央放置端部尺寸 37 mm × 8 mm 的平坦 MDF 探针，所述 37mm 长度与钢板长轴成直角，从而进行这一测量。然后以恒定速度(1 mm/分钟)向下移动探针，使用标准张力计测量压缩所需的力。试验结果示于下表 1。

表 1

钢板偏转(mm)	使用粘合制品作为加强构件 (力(N))	对照(没有加强构件) (力(N))
0	0	0
1	13	0.6
2	22	1.3
3	37	2.0
4	50	2.7
5	61	3.3

在实施例 1 和 2 中产生强结构粘合。使用实施例 2 进行 3-点弯曲试验的结果还表明, 钢板劲度明显改进, 偏转 6 mm。有趣的是, 用于实现这种劲度增加的粘合制品重量仅为 6.58g。这使得钢板在断裂之前, 可以承受负荷接近 70N (7000g)。在破裂点, 对于选定的钢板厚度, 钢板劲度增大 17 倍。

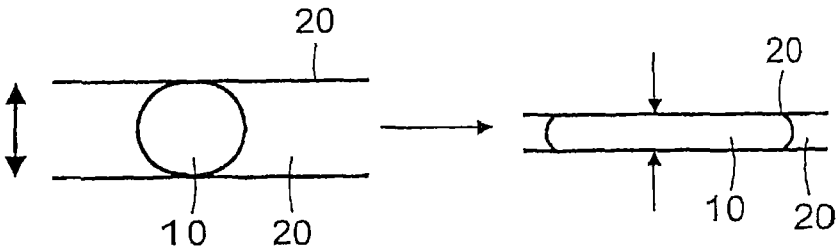


图1