

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 9/00

C08L 63/00 C09J163/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99814488.6

[43] 公开日 2002 年 1 月 9 日

[11] 公开号 CN 1330684A

[22] 申请日 1999.12.10 [21] 申请号 99814488.6

[30] 优先权

[32] 1998.12.19 [33] DE [31] 19858921.2

[86] 国际申请 PCT/EP99/09732 1999.12.10

[87] 国际公布 WO00/37554 德 2000.6.29

[85] 进入国家阶段日期 2001.6.15

[71] 申请人 汉克尔特罗森公司

地址 德国海德堡

[72] 发明人 胡贝特·申克尔

[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 王维玉 丁业平

权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

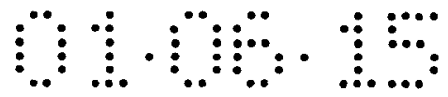
[54] 发明名称 抗冲击环氧树脂组合物

[57] 摘要

本发明涉及组合物,这些组合物是基于:一种共聚物或所述共聚物与聚环氧化物的反应产物,其中所述共聚物具有至少一个 -30℃ 或更低的玻璃转化温度并具有能与环氧化物反应的基团;一种反应产物,其得自一种聚氨基甲酸酯预聚物与一种多酚或氨基酚的反应;至少一种环氧树脂和可选择的潜在固化剂。所述组合物具有良好的低温耐冲击强度,适宜用作结构性粘合剂。用本发明组合物形成的连接处,在低温下具有高的抗冲击剥离强度,因此该类型的结构性连接可用于机动车辆制造中的抗碰撞结构。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版



权 利 要 求 书

1. 组合物在具有良好低温抗冲击强度的结构性粘合剂中的应用，所述组合物含有

5 A) 一种共聚物或该共聚物与聚环氧化物的一种反应产物，所述共聚物具有至少一种-30℃或更低的玻璃转化温度并具有与环氧树脂反应的基团；

 B) 一种反应产物，其得自一种聚氨基甲酸酯预聚物与一种多酚或氨基酚的反应；和

10 C) 至少一种环氧树脂。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物的应用，其特征在于，组分 A) 的共聚物是基于丁二烯的共聚物。

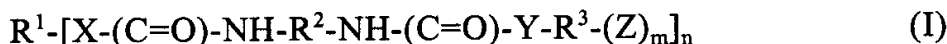
15 3. 根据权利要求 2 所述的组合物的应用，其特征在于，组分 A) 的共聚物是一种基于丁二烯/丙烯腈、丁二烯/(甲基)丙烯酸酯的含羧基官能团的共聚物、一种丁二烯/丙烯腈/苯乙烯共聚物或一种丁二烯/(甲基)丙烯酸酯/苯乙烯共聚物。

20 4. 根据权利要求 1 所述的组合物的应用，其特征在于，组分 A) 的共聚物是一种核/壳聚合物，其中核聚合物是具有-30℃或更低的玻璃转化温度的一种二烯聚合物或(甲基)丙烯酸酯聚合物，并可选择性地与 0.01-5 重量%的二烯共聚单体交联；壳聚合物具有 60℃或更高的玻璃转化温度，其单体选自(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯腈、(甲
25 基)苯乙烯和烯烃不饱和的羧酸或羧酸酐或它们的混合物。

5. 根据上述权利要求中至少一项所述的组合物的应用，其特征在于，由环氧树脂和根据权利要求 2 至 4 任一项的共聚物形成的加合物用作组分 A)。

30

6. 根据上述权利要求中至少一项所述的组合物的应用，其特征在于，组分 B) 是一种对应下式 I 的化合物：



其中

- 5 m=1 或 2，
 n=2 或 3，
 R¹ 是聚亚烷基二醇去除官能团(羟基或氨基)后的残基，
 R² 是 C₆₋₁₄ 烷基、芳基、芳烷基(二异氰酸酯去除异氰酸酯基团之后的残基)，
 10 X、Y 是 -O-、-S- 或 -NR⁴-，此处 R⁴ 是 H、C₁₋₄ 烷基或苯基，
 R³ 是一种碳环-芳香族的或芳脂族的 m+1 官能残基，其带有直接连于芳环上的 Z 基团且 Z 为 -OH 或 -NHR⁴(多酚或氨基酚去除官能团之后的残基)。

15 7. 根据权利要求 1 至 6 所述的组合物的应用，其特征在于，根据权利要求 6 所述的组分 B) 溶解在一种液态聚环氧化物中。

 8. 根据权利要求 1 至 5 所述的组合物的应用，其特征在于，根据权利要求 6 所述的组分 B) 与化学计量过量的聚环氧化物反应。

20 9. 根据上述权利要求中至少一项所述的组合物的应用，其特征在于，除组分 A)、B) 和 C) 之外，组合物还含有：

 D) 一种潜在的固化剂，其选自双氰胺、三聚氰二胺、胍、氨基胍、固态芳香二胺和/或一种固化促进剂；和

25 E) 可选择的增塑剂、反应稀释剂、助流变剂、填充物、湿润剂和/或抗老化剂和/或稳定剂。

 10. 根据上述权利要求中至少一项所述的组合物作为高强度、高耐冲击的结构性粘合剂在机动车辆制造、飞机制造或铁路车辆的制造中的应用，其中所述结构性粘合剂在 -20℃ 下的冲击剥离能量至少为 5

焦耳(对 ISO 11343)。

5 11. 根据权利要求 10 所述的组合物用于生产复合材料、在电气或电子工业中用作电器内密封胶和在电子工业中的电路板生产中用作小片连接粘合剂的应用。

12. 用作粘合剂的组合物，其特征在于，除根据上述权利要求中任一项所述的组分 A)、B)和 C)外，该组合物还含有：

10 D) 一种潜在的固化剂，其选自双氰胺、三聚氰二胺、胍、氨基胍、固态芳香二胺和/或一种固化促进剂；

E) 可选择的增塑剂、反应稀释剂、助流变剂、填充物、湿润剂和/或抗氧化剂和/或稳定剂；

F) 一种分子量为 400-5000 的聚酯多元醇；和

G) 可选择的一种热塑性聚合物粉末。

15 13. 通过将组合物加热至 80-210℃，优选 120-180℃，固化根据权利要求 12 所述的组分 A)、B)、C)、D)、E)、可选择的组分 F)和可选择的组分 G)的方法。

20 14. 连接金属和/或复合材料的方法，包括以下关键加工步骤：

• 将根据权利要求 12 所述的粘合剂组合物施加到至少一个待连接的基体表面，可选择在清洗和/或表面处理之后进行；

• 将待连接的部件安装在一起；

• 可选择地预胶凝粘合剂组合物；和

25 • 通过将部件加热至 80-210℃，优选 120-180℃来固化这种连接。

说明书

抗冲击环氧树脂组合物

5 本发明涉及一种组合物作为具有特别好的低温性质的耐冲击环氧树脂粘合剂的应用，该组合物得自特殊的二烯共聚物、和以酚为末端的聚氨基甲酸酯或聚脲或聚酰亚胺与环氧树脂的混合物、和/或环氧树脂与二烯共聚物和/或聚氨基甲酸酯或聚脲的加合物。本发明还涉及活性的、优选单组分的具有良好低温耐冲击强度的热熔粘合剂。

10 活性环氧基热熔粘合剂是已知的。在机器和运输工具的制造中，尤其是在飞机、铁路车辆和机动车辆的制造中，各种金属部件和/或复合材料日益增多地借助粘合剂进行连接。环氧粘合剂被广泛地用于对强度有高要求的结构性连接中，尤其是作为热固化的单组分粘合剂，
15 其在许多情况下也被配制成活性热熔物。活性热熔物是在室温下为固体而在约 80-90℃时软化且表现类似热塑材料的粘合剂。只在约 100℃或更高的温度下，存在于这些热熔粘合剂中的潜在固化剂才被热活化，从而不可逆转地固化成为热固性塑料。为了连接部件，例如在机动车辆工业中，首先加热粘合剂，并施加到基体的至少一个表面，接着将待连接的部件安装到一起。在冷却时粘合剂固化，通过这种物理
20 固化得到一种足够的耐操作强度，即一种暂时的连接。对这些相互连接在一起的部件进行不同的洗涤、表面磷化和浸镀处理。只有在此之后，才在炉中在较高的温度下将粘合剂固化。

25 常规粘合剂和环氧树脂基热熔粘合剂在固化状态下坚硬且易碎。尽管用这些粘合剂形成的粘合通常具有非常高的拉伸剪切强度，但在剥离、冲击或剥离/冲击应力下，尤其在低温下，粘合剂剥落。因此，在受到这种类型的应力时，很容易发生连接强度的降低。因此已经有众多建议提出，用柔性添加物改性环氧树脂，以明显降低其脆性。一种
30 已知的方法是基于以非均匀分散相混合于环氧树脂基质中的特定橡

胶/环氧加合物的使用，从而使环氧树脂更加耐冲击。这些环氧树脂组合物也被认为是“韧化的”。对上述类型环氧树脂的另一种改性在于以羧基为末端的聚丁二烯-共-丙烯腈共聚物与环氧树脂的反应。随后将此橡胶/环氧树脂加合物分散在一种或多种不同的环氧树脂中。环氧树脂和含羧基的丁二烯-丙烯腈橡胶反应的进行应不会使加合物过早地固化。尽管这种改性的环氧树脂组合物的耐冲击强度比未改性的环氧树脂组合物的耐冲击强度有明显的改善，但它们在剥离或冲击/剥离应力下的行为仍不令人满意。

10 EP-A-0 343 676 公开了粘合剂组合物，其由若干环氧树脂的混合物、一种酚树脂和一种聚氨基甲酸酯/环氧加合物组成。其中的聚氨基甲酸酯/环氧加合物包含：若干聚亚烷基二醇的均聚物和具有一级和二级羟基的共聚物的反应产物、一种二异氰酸酯和至少一种环氧树脂。根据所述文献，与各种商品化的单组分热熔粘合剂组合物相比，这些
15 热熔粘合剂组合物显示出改善的抗剪强度、抗剥离强度、冲击强度。但是，所述文献没有给出固化粘合接合处在低温时的粘合特性。

US-A-5 290 857 公开了一种环氧树脂粘合剂组合物，其含有一种环氧树脂、粉末型核/壳聚合物和用于环氧树脂的可热活化的固化剂。
20 粉末型核/壳聚合物由核和壳组成，其核含有一种丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯聚合物，此聚合物具有-30℃或更低的玻璃转化温度，其壳含有一种丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚物，它还含有交联单体单元，它的玻璃转化温度大于或等于 70℃，核和壳的重量比介于 10: 1 至 1: 4 之间。据称，这些组合物具有优良的粘合特性，如剥离强度、拉伸剪切
25 强度和 T-剥离强度，此外还有良好的局部胶凝能力。但是该文献没有给出这些粘合剂在低温下的粘合特性。

相似地，US-A-5 686 509 公开了一种强化粘合的环氧树脂组合物，其中环氧树脂含有通过离子键与一价或二价金属阳离子交联的粉末型共聚物颗粒。核/壳聚合物的核由二烯单体和可选择的交联单体单
30

元构成，并具有-30℃或更低的玻璃转化温度。壳共聚物具有至少 70℃的玻璃转化温度，并由丙烯酸酯或甲基丙烯酸单体单元和可经游离基聚合的不饱和羧酸单元组成。对于 100 份重量的环氧树脂来说，粘
 5 合剂组合物应该含 15-60 份重量的强化粘合的共聚物粉末和 3-30 份重量的可热活化的固化剂。这些组合物被推荐用作汽车部件的结构性粘合剂。但是，所述文献没有给出在低温下连接的相应性质。

EP-A-0 308 664 公开了环氧树脂组合物，其含有基于丁二烯-丙烯腈的含羧基的共聚物或类似的丁二烯共聚物的环氧加成物和溶于成分
 10 散于环氧树脂中的以异氰酸酯为末端的弹性体预聚物与一种多酚或氨基酚的反应产物，并描述此加合物与一种环氧树脂的后续反应。而且此组合物可含有一种或多种环氧树脂。此外，以氨基为官能团的固化剂、聚氨基酰胺、多酚、多元羧酸及其酸酐或催化固化剂和可选的促进剂被建议用于固化这些组合物。据称，根据它们特定的组成，所述
 15 组合物适宜用作粘合剂，其可具有高强度、高玻璃转化温度、高剥离强度、高冲击强度或高撕裂延展强度。

但是 EP-A-0 308 664 没有指出这些组合物是否适合用作具有低温耐冲击强度的粘合剂。
 20

与此相似， EP-A-0 353 190 公开了环氧树脂组合物，其含有环氧树脂与羧化丁二烯/丙烯腈共聚物的加合物、和以羟基、巯基或氨基为末端的聚亚烷基二醇与酚羧酸的反应产物，专利中还描述了酚羟基与环氧树脂的后续反应。根据 EP-A-0 353 190，这些组合物适用于制
 25 造粘合剂、粘性膜、修补片、密封化合物、涂料或基质树脂。但是该文献没有指出所生成的粘合剂是否具有良好的低温耐冲击强度。

根据 EP-A-0 354 498 或 EP-A-0 591 307 公开的资料，活性热熔粘合剂组合物可获自一种树脂组分、至少一种用于此树脂组分的可热活
 30 化的潜在固化剂、可选择的促进剂、填充物、触变剂和其它常规添加

剂。此树脂组分可得自室温下的环氧树脂固体和室温下的环氧树脂液体与一种或多种直链或支链的以氨基为末端的聚氧化丙烯的反应。加入的环氧树脂用量是基于以氨基为末端的聚氧化丙烯，此时必须保证以氨基为基准时环氧基过量。这些粘合剂组合物在 T-剥离试验中具有高的抗剥离性能，甚至在低温下仍保留此特性。

本发明所提出的问题是进一步改善本文开头提及类型的活性粘合剂，使它不仅在室温而且在低于 0℃的低温下具有足够的柔性和增强的剥离强度。特别是，它们应在低温和冲击下显示出高剥离强度，因此即使在碰撞事故中，结构性连接的部件也能达到运输工具制造的现代安全要求。这些改善不会降低高温时的剥离强度和拉伸剪切强度。而且在使用后的即刻之后和最终固化前，活性粘合剂必须具有足够的抗洗涤强度。因此，粘合剂组合物应作为热熔物，配制成温热施用的高粘性粘合剂。组合物配制成粘合剂的另一种可能是，通过在所谓的“白体炉”中热状态下预反应或通过感应加热连接件使胶凝化。

本发明针对上述问题提供了解答，这在权利要求中进行了限定并基本上包括在本发明组合物的应用中。该组合物具有：

- A) 一种共聚物，其具有至少一个-30℃或更低的玻璃转化温度，并具有活性环氧基；
- B) 一种反应产物，其来自一种聚氨基甲酸酯预聚物和一种多酚或氨基酚的反应；和
- C) 至少一种环氧树脂。

本发明所述的结构性粘合剂是在用于连接钢部件时在室温下具有 15MPa 的拉伸剪切强度，在 90℃的较高温度下还保证具有大于 10MPa 的钢部件拉伸剪切强度的粘合剂。当对-20℃时的 ISO 11343，在 2m/秒下的冲击剥离功为 5 焦耳(J)时，这种类型的粘合剂显示良好的低温冲击强度。



组分 A)、B)、C)也可能是所述类型化合物的混合物。优选组分 A)和 B)在独立的反应中与大大超过化学计量的环氧树脂反应，然后可选择性地与其它环氧树脂、可热活化的固化剂和/或其它添加剂混合。

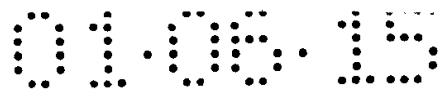
5 组分 A)共聚物的实例有 1,3-二烯聚合物，其含有羧基和其它极性烯不饱和的共聚单体。二烯可以是丁二烯、异戊二烯或氯丁二烯，优选丁二烯。极性烯不饱和的共聚单体的实例有丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸或甲基丙烯酸的低烷基酯如甲酯或乙酯、丙烯酸或甲基丙烯酸的酰胺、反丁烯二酸、亚甲基丁二酸、顺丁烯二酸或它们的低烷基酯
10 或半酯，或者顺丁烯二酸或亚甲基丁二酸的酸酐、乙烯基酯如乙酸乙烯酯或特别的丙烯腈或甲基丙烯腈。更优选共聚物 A)是以羧基为末端的丁二烯/丙烯腈共聚物(CTBN)，其商品名为 B.F.Goodrich 公司的 Hycar，液态形式。这些共聚物分子量为 2000-5000，丙烯腈含量为 10-30%。实例是 Hycar CTBN 1300×8、1300×13 或 1300×15。

15 此外，由 US-A-5 290 857 或由 US-A-5 686 509 公开的核/壳聚合物也可用作组分 A)。核单体应具有-30℃或更低的玻璃转化温度，并可选自上述的二烯单体或者适宜的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体，核聚合物可选择含有少量的交联共聚单体单元。壳由具有至少 60℃的玻璃转化温度的共聚物组成。壳优选由丙烯酸或甲基丙烯酸的低烷基酯
20 单体单元(甲基酯或乙基酯)和极性单体构成，极性单体例如有(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、苯乙烯或可经游离基聚合的不饱和羧酸或羧酸酐。

25 但是，更优选将环氧树脂和上述液态 CTBN 橡胶的加合物作为组分 A)。

组分 B)可用下式 I 表示：





其中

$m=1$ 或 2 ,

$n=2$ 或 3 ,

R^1 是聚亚烷基二醇去除官能团(羟基或氨基)后的残基,

5 R^2 是 C_{6-14} 烷基、芳基、芳烷基(二异氰酸酯去除异氰酸酯基团之后的残基),

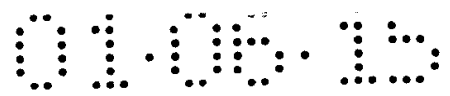
X 、 Y 是 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NR^4-$, 此处 R^4 是 H 、 C_{1-4} 烷基或苯基,

10 R^3 是一种碳环-芳香族的或芳脂族的 $m+1$ 官能残基, 其带有直接连于芳环的 Z 基团且 Z 为 $-OH$ 或 $-NHR^4$ (多酚或氨基酚去除官能团之后的残基)。

组分 B)是由二胺或多胺或者二醇或多元醇和二异氰酸酯的反应产物。选择氨基或羟基和异氰酸酯之间的化学计量比例, 从而使异氰酸酯基团化学计量过量, 优选比氨基或羟基过量 1.5-2 倍。此后生成的以异氰酸酯为末端的聚氨基甲酸酯预聚物与过量的多酚或氨基酚反应, 从而使缩合产物具有末端酚或氨基。在此反应混合物中还可添加聚酯多元醇。生成的反应混合物一般还可直接与其它的组合成分如组分 A)和其它的环氧树脂混合, 然而反应混合物也可以和大大超过化学计量的环氧树脂反应, 从而生成以环氧为末端的加成产物。

20 为了多酚或氨基酚的加成, 尽管优选使用以羟基为末端或以氨基为末端的聚亚烷基二醇, 更优选二或三官能的以羟基为末端或以氨基为末端的聚丙二醇、聚乙二醇或丙二醇和乙二醇的共聚物, 特别优选聚四亚甲基二醇(poly-THF), 但原则上可以使用大量聚氨基甲酸酯预聚物。此外, 以氨基为末端或以羟基为末端的聚丁二烯也适宜作为聚氨基甲酸酯预聚物的合成组分。所述以羟基或氨基为末端的聚亚烷基二醇和相应的聚丁二烯衍生物的分子量为 400-5000。

30 原则上所有在聚氨基甲酸酯化学中已知的芳香族、脂肪族或环脂族聚异氰酸酯均适宜作为二异氰酸酯或聚异氰酸酯用于制备聚氨基甲



酸酯预聚物。

5 合适的芳族聚异氰酸酯的实例有，纯异构物形式或若干异构物混合物形式的甲苯二异氰酸酯(TDI)异构物、萘-1,5-二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)、二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯和 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯与 2,4'-异构物的混合物或它们与较高官能度的低聚物的混合物(所谓的粗 MDI)。合适的环脂族聚异氰酸酯的实例有上述芳香族二异氰酸酯的氢化产物，如 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(H₁₂MDI)、1-异氰酸根合甲基-3-异氰酸根合-1,5,5-三甲基-环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯，IPDI)、环己烷-1,4-二异氰酸酯、氢化的苯二甲基二异氰酸酯(H₆XDI)、间或对四甲基苯二甲基二异氰酸酯(m-TMXDI、p-TMXDI)和二聚体脂肪酸二异氰酸酯。脂肪族聚异氰酸酯的实例有己烷-1,6-二异氰酸酯(HDI)、1,6-二异氰酸根合-2,2,4-三甲基己烷、丁烷-1,4-二异氰酸酯和 1,12-十二烷二异氰酸酯(C₁₂DI)。特别优选的是脂肪族、环脂族或甚至是芳脂族的二异氰酸酯。

10

15

用于反应产物 B)的多酚或氨基酚是芳族二羟基或三羟基化合物，其源自单核或多核的碳环-芳香残基或相应的氨基羟基化合物。其中芳香环可彼此缩合或通过桥键连接或共价键彼此连接。

20

所述化合物的实例首先是对苯二酚、间苯二酚、邻苯二酚、二羟基萘的异构体(纯异构体或各种异构体的混合)、二羟基蒽的异构体及相应的氨基羟基化合物。源自碳环-芳香族化合物其芳核通过桥键连接的多酚或氨基酚用以下通式 II 表示：

25

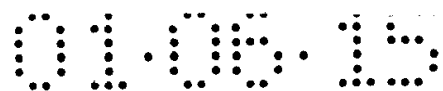


其中 Z 如上述定义；

AR 是单核芳香残基，其可选择进一步被烷基或烯基取代；

B 代表桥键连接，其可选自共价键基团：-CR⁵R⁶-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-、-CONR⁷-和-SiR⁸R⁹-。其中 R⁵、R⁶和 R⁷各自独立地代表

30



氢、 $-\text{CF}_3$ 或 C_{1-6} 烷基或者 R^5 和 R^6 与 C 原子共同组成含 5-7 个环 C 原子的环脂肪基， R^8 和 R^9 代表 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基。在式 II 中的 B 和 Z 这两个基团可各自独立地位于邻、间或对位。更优选式 II 的化合物是 4,4'-二羟基二苯基或双苯酚 A 和/或 F。

5

在组分 B) 中可选择含有的聚酯多元醇是已知的、在聚氨酯甲酸酯化学领域中如为了生产热熔粘合剂而应用的聚酯多元醇。

10

这种类型的聚酯多元醇的实例有二羧酸与低分子量二元醇的反应产物，所述二羧酸例如为戊二酸、己二酸、癸二酸、辛二酸、3,3-二甲基戊二酸、对苯二酸、间苯二甲酸、二聚体脂肪酸，所述低分子量二元醇例如为 1,2-乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、二乙二醇、三甘醇或二聚体脂肪醇。合适的聚酯多元醇可选择为稍微支化的，即制备时使用少量的三元羧酸或三元醇。

15

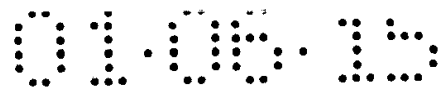
20

适合用于组分 C) 或用于环氧加合物或用于混合组分 A) 和 B) 的环氧树脂是大量聚环氧化物中的一种，其每个分子至少含 2 个 1,2-环氧基。这些聚环氧化物的环氧当量可在 150-4000 之间。基本上聚环氧化物可以是饱和的、不饱和的、环状的、非环状的、脂族的、脂环的、芳香族的或杂环的聚环氧化物。合适的聚环氧化物的实例有聚缩水甘油醚，其通过环氧氯丙烷或环氧溴丙烷与多元酚在碱存在下反应制得。其中适宜的多元酚例如是间苯二酚、邻苯二酚、对苯二酚、双苯酚 A (双-(4-羟基苯基)-2,2-丙烷)、双苯酚 F (双-(4-羟基苯基)甲烷)、双-(4-羟基苯基)-1,1-异丁烷、4,4'-二羟基苯酮、双-(4-羟基苯基)-1,1-乙烷、1,5-羟基苯。

25

30

其它原则上适宜的聚环氧化物是多醇或二胺的聚缩水甘油醚。这些聚缩水甘油醚衍生自多醇，如乙二醇、二乙二醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、戊烷-1,5-二醇、己烷-1,6-二醇或三羟甲基丙烷。



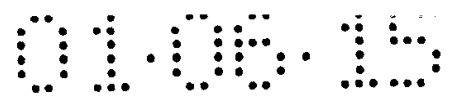
其他的聚环氧化物是多元羧酸的聚缩水甘油酯，例如缩水甘油或环氧氯丙烷与脂肪族或芳香族多元羧酸的反应产物，这些羧酸例如有草酸、琥珀酸、戊二酸、对苯二甲酸或二聚脂肪酸。

5 其他的聚环氧化物来自烯烃不饱和的环脂族化合物的环氧化产物或来自天然油类和脂类。

10 源自双苯酚 A 或双苯酚 F 和环氧氯丙烷的反应的环氧树脂是最优选的。通常使用液态和固态环氧树脂的混合物，优选基于双苯酚 A 并具有足够低的分子量的液态环氧树脂。在室温下的环氧树脂液体通常具有从 150 至 220 的环氧当量重量，更优选是从 182 至 192，它更优选用于组分 A)和 B)的加合物的形成。

15 当活性粘合剂在冷却状态时，即加到待粘合的基体之后但在固化之前，其硬度取决于缩合度，特别是组分 B)的分子量和固态环氧树脂与液态环氧树脂的比例对它影响。当缩合产物 B)的缩合度(和组分 B)的分子量)愈高和固态环氧树脂在组合物中的比例越高时，冷却的半晶质粘合剂的硬度越大。

20 适用于组分 A)、B)和 C)的环氧树脂连接体系的可热活化或潜在的固化剂是胍、取代的胍、取代的脲、三聚氰酰胺树脂、三聚氰二胺衍生物、环状季铵、芳香胺和/或其混合物。尽管固化剂也可能具有催化活性，但在进行化学计算时仍可将其包括在固化反应中。取代的胍例如是甲基胍、二甲基胍、三甲基胍、四甲基胍、甲基异双胍、二甲
25 基异双胍、四甲基异双胍、六甲基异双胍、七甲基异双胍，尤其是氰基胍(双氰胺)。合适的三聚氰二胺衍生物的代表有烷基化的苯基胍胺树脂、苯基胍胺树脂或甲氧甲基-乙氧甲基苯基胍胺。单组分热固化的
30 热熔粘合剂的选择标准理所应当是它们在室温时在树脂体系中的低可溶性，因此优选细碎的固态固化剂，其中双氰胺特别适合，由此保证组合物具有较长的保存期。



为代替上述的固化剂或除上述固化剂之外，还可使用具有催化活性的取代脲。这些取代脲特别为对氯苯基-N,N-二甲基脲(灭草隆)、3-苯基-1,1-二甲基脲(非草隆)或 3,4-二氯苯基-N,N-二甲基脲(敌草隆)。

5 原则上也可使用具有催化活性的芳香或烷基三级胺，如苯二甲基胺、三(二甲胺基)苯酚、哌啶或派啶衍生物。但是，由于它们在粘合剂体系中具有过高的可溶性，因而不能保证其中的单组分体系具有可用的保存期。另外，可将多种衍生物，优选固态咪唑衍生物作为催化活性促进剂。有代表性的是 2-乙基-2-甲基咪唑、N-丁基咪唑、苯并咪唑和

10 N-C₁₋₁₂-烷基咪唑或 N-芳基咪唑。

此外，本发明的粘合剂含有已知的填充剂，如各种经磨碎或沉淀的白垩、炭黑、钙-镁碳酸盐、重晶石，特别如铝-镁-钙硅酸盐型填充物如硅灰石、绿泥石。

15

本发明的粘合剂组成物也可含有其他典型辅料和添加剂，如增塑剂、反应稀释剂、助流变剂、湿润剂、抗老化剂、稳定剂和/或色素。

本发明的粘合剂可配制成单组分粘合剂，此单组分粘合剂又可配制成热施用的高粘性粘合剂，也可配制成可热活化的热熔粘合剂。此外这些粘合剂也可配制成单组分可预胶凝的粘合剂。在最后一种情况下，组合物或含有细粒热塑性粉末，如聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯缩丁醛或其他热塑性(共)聚合物；或调整固化体系使其产生二阶段固化过程，即胶凝阶段只有粘合剂的部分固化，而运输工具制造中的最终固

20

25 化可发生在涂料炉中，优选在阴极电沉积炉中。

本发明的粘合剂组合物也可配制成二组分环氧粘合剂，其中两种反应组分只在临用前混合，然后在室温或适度提高的温度下固化。第二种反应组分可选自本来已知用于二组分环氧粘合剂的反应组分，如二胺或多胺、以氨基为末端的聚亚烷基二醇(如 Jeffamine, 氨基聚 THF)

30

或聚氨基酰胺。其它的反应物可以是含巯基官能团的预聚物，如液态的乙硫橡胶聚合物。基本上也可将羧酸酐作为二组分粘合剂配制物中的第二个反应组分来固化本发明的环氧组合物。

5 除了本文开头所述的用途之外，本发明的粘合剂组合物也可用作电气或电子工业中的电器内密封胶，也可在电子工业中用作将元件连接到电路板上的小片连接粘合剂。本发明组合物的另一种可能的应用是作为复合材料的基体材料，如由纤维加固的复合材料。

10 但是本发明组合物的更优选的用途是在运输工具的制造中用于结构性的连接。

 组分与组分之间量的比例可在相对宽的范围内变化，这取决于对粘合剂的要求，即其使用性质、柔性、冲击剥离强度或拉伸强度。关键组分的典型范围是：

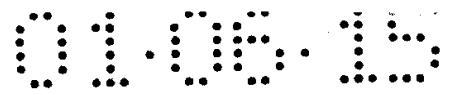
- 组分 A): 5-25 重量%，优选 6-20 重量%
- 组分 B): 5-30 重量%，优选 5-20 重量%
- 组分 C): 10-60 重量%，优选 15-50 重量%；

15 这些组分可由一种或多种的液态和/或固态环氧树脂构成，需要时它也可以含有低分子量的环氧树脂作为反应稀释剂

- 填充物：10-40 重量%
- 固化剂组分(用于可热固化的单组分体系)：1-10 重量%，优选为 3-8 重量%
- 促进剂：0.01-3 重量%，优选 0.1-0.8 重量%
- 25 • 助流变剂(触变剂)：0.5-5 重量%。

 如本文开头所述，由于连接工艺要连接越来越多的结构单元，其中包括具有载重功能的结构单元，所以在运输工具制造中对现代结构性粘合剂提出了越来越多的要求。正如 G. Kötting 和 S.Singh 在题为

30 “在汽车车身建造中对用于结构性连接的粘合剂的要求”， Adhesion



1988, 第 9 期, 19-26 页的论文中所述, 粘合剂应满足实际生产要求, 包括短周期的自动化应用、油覆盖的金属板的粘合、不同类型金属板的粘合、与上漆流水线加工条件的可相容性(抗洗涤和磷酸盐浴、在 CED 底漆层熔烧过程中可固化、抗随后的上漆和干燥处理)。此外, 即使在已固化状态, 现代结构性粘合剂必须显示较高的强度和变形特性。这些包括结构部件的高抗腐蚀性和抗弯刚度以及连接物在机械负荷下的可变形性。在交通事故中巨大的碰撞负荷下, 结构组件尽可能高的可变形性保证了相当大的安全性。最好可以通过测定已固化的连接物的冲击能量来确定它的耐碰撞行为; 要求不仅在+90℃的高温下而且特别是在低至-40℃的低温下, 它有足够高的抗冲击能量和抗冲击剥离能量。这些数值均要满足所希望的或所要求的数值。此外还要达到尽可能高的拉伸剪切强度。二种强度都应在很多基体上实现, 这些基体主要为油覆盖的金属面板, 如钢的车体面板、经各种方法电镀的钢板、各种铝合金或镁合金板以及滚涂有“Bonazinc”或“Granocoat”型有机涂料的钢板。如以下实施例所示, 本发明的粘合剂惊人地高度满足这些要求。

下面结合实施例对本发明作进一步的详细说明。除非另外注明, 所有与组合物相关的量均按重量份计算。

组分 A)的一般制法

在氮气下, 以羧基为末端的聚(丁二烯-共-丙烯腈)(Hycar CTBN 1300×13)与约 10 摩尔过量的液态 DGEBA 环氧树脂于 140℃下边搅拌边反应 3 小时, 直至反应恒定。

反应产物 B)的一般制法

在可搅拌且可加热的釜式反应器中, 在氮气下, 于 120℃加入约 1.85 当量的二异氰酸酯, 随后在 120℃下滴加 1 当量的多元醇, 在 120℃下继续反应 3 小时。然后, 上述过程形成的以异氰酸酯为末端的聚氨基甲酸酯预聚物与化学计量过量的多酚反应, 其中将多酚迅速地添

加到反应物中。在 120℃下反应再继续 1 小时。接着向反应混合物中再加入液态聚酯多元醇。所得到的混合物用于制备粘合剂。

粘合剂的一般制法

- 5 在搅拌机中，在填充物、固化剂、促进剂和助流变剂的存在下，组分 A)、B)和液态环氧树脂和固态环氧树脂在室温或可选择地在 80℃混合均匀。可选择在热的状态下将生成的混合物倒入储存容器中。

实施例 1

- 10 利用制备反应产物 B)的一般方法，由 66.3 重量%的聚-THF-2000 (BASF 产品)、10.3 重量%的六亚甲基二异氰酸酯、8.4 重量%的间苯二酚和 15.0 重量%的 Dynacol 7250 (Hüls 产品)制备组分 B)。

- 15 利用已陈述的方法，由 Hycar CTBN 1300×13 和一种液态 DGEBA 树脂制备组分 A)。生成的组合物含 40%丁基橡胶，环氧当量重量为 900，在 80℃下粘度为 200Pa.s.。

实施例 2-3

- 20 由实施例 1 的组分 B)、组分 A)、一种液态 DGEBA 树脂(环氧当量重量为 189)、填充剂、作为固化剂和促进剂的双氰胺和作为触变剂的疏水性氧化硅以及可选择的热塑性聚合物粉末，制备根据本发明的粘合剂组合物。所述组合物列在表 1 中。

表 1 本发明的粘合剂

实施例	2	3
实施例 1 的组分 B)	17.5	17.5
组分 A)	6.5	6.5
液态 DGEBA 树脂	49.6	49.5
硅灰石	17.5	14.5
双氰胺	5.5	5.5
非草隆	0.3	
咪唑/DGEBA 加合物		0.5
聚乙烯醇缩丁醛		3.0
疏水性氧化硅	3.0	3.0

注：硅灰石：填充剂

氧化硅：Carbosil TS 720(Cabot)

5

在表 2 中对比了本发明实施例的粘合特性和已知粘合剂的粘合特性。对照例 1 的粘合剂是 Gurit Essex 公司制造的 Betamate 1044/3。假定此粘合剂的制备按 EP-A-0 308 664 中的说明进行。

表 2 粘合特性

实施例	2	3	对照例 1
冲击-40℃[J]	13.1	9.6	3.3
冲击-20℃[J]	16.5	11.5	2.6
冲击 0℃[J]	19.6	13.7	4.4
冲击室温[J]	21.8	14.4	5.2
冲击 50℃[J]	22.7	16.9	5.7
冲击 90℃[J]	21.5	18.2	7.0
TSS -40℃[MPa]	40.8	40.4	18.9
TSS 室温[MPa]	29.5	29.4	16.6
TSS +90℃ [MPa]	18.3	16.5	13.2
500h SST	27.8	24.4	15.2
1000h SST	26.9	23.4	13.3

注：冲击：对 ISO 11343 在 2m/秒下进行的冲击剥离试验

TSS：对 DIN 53283 在 1.5mm 厚的 1403 钢上进行的拉伸
剪切强度测试

SST：对 DIN 50021 进行的盐水喷雾试验

内聚破裂模式 100%，除非另外注明

5

10

正如这些试验结果所示，本发明粘合剂的 ISO 11343 的抗冲击剥离能量比已有的粘合剂高出数倍。特别在非常低的温度下，本发明粘合剂的抗冲击剥离能量明显好于已有的粘合剂，且拉伸剪切强度或盐水喷雾试验中的老化行为无任何降低。