



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101184818 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 26

(21) 申请号 200680018878. 1

(22) 申请日 2006. 05. 24

(30) 优先权数据

102005025056. 4 2005. 05. 30 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 11. 29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/004973 2006. 05. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02006/128629 DE 2006. 12. 07

(73) 专利权人 德莎欧洲公司

地址 德国汉堡

(72) 发明人 马克·赫斯曼 弗兰克·汉尼曼

马赛厄斯·库普

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 吴培善 封新琴

(51) Int. Cl.

C09J 7/00 (2006. 01)

C09J 7/02 (2006. 01)

C09J 109/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2004094550 A1, 2004. 11. 04, 权利要求 1-13.

US 5277972 A, 1994. 01. 11, 权利要求 1-6.

WO 2005063909 A1, 2005. 07. 14, 权利要求 1-13.

US 4725637 A, 1988. 02. 16, 说明书第 1 栏第 45 行至第 3 栏第 64 行.

CN 1433453 A, 2003. 07. 30, 说明书第 3 页第 2 段, 第 7 页第 3 段实施例 1.

CN 1433453 A, 2003. 07. 30, 说明书第 3 页第 2 段, 第 7 页第 3 段实施例 1.

审查员 李燕芳

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 2 页

(54) 发明名称

用于粘结金属组件和塑料的基于丁腈橡胶共混物的胶粘片

(57) 摘要

一种胶粘片, 包括至少一种可热活化粘合剂, 所述粘合剂基于至少一种丁腈橡胶 S1 和至少一种丁腈橡胶 S2, 以及至少一种反应性树脂的共混物, 所述至少一种丁腈橡胶 S1 具有不大于 25 重量%的丙烯腈分率, 且所述至少一种丁腈橡胶 S2 具有不小于 30 重量%的丙烯腈分率。

1. 一种胶粘片,包括至少一种可热活化粘合剂,所述粘合剂基于至少一种丁腈橡胶 S1 和至少一种丁腈橡胶 S2,以及至少一种反应性树脂或者两种或更多种反应性树脂的组合的共混物,所述反应性树脂选自环氧树脂、可溶可熔酚醛树脂、三聚氰胺树脂、萘烯酚醛树脂、酚醛树脂或聚异氰酸酯,所述至少一种丁腈橡胶 S1 具有不大于 25 重量%的丙烯腈分率,且所述至少一种丁腈橡胶 S2 具有不小于 30 重量%的丙烯腈分率,

其特征在于,丁腈橡胶 S1 和丁腈橡胶 S2 的重量比为 20 : 80 至 80 : 20,并且共混物为微相分离形式,以在 DSC 中具有至少两个不同的玻璃化转变温度为特征。

2. 如权利要求 1 的胶粘片,其特征在于所述至少一种丁腈橡胶 S1 的丙烯腈分率为 15 重量%~25 重量%。

3. 如权利要求 1 或 2 的胶粘片,其特征在于所述至少一种丁腈橡胶 S2 的丙烯腈分率为 30 重量%~60 重量%。

4. 如权利要求 1 或 2 的胶粘片,其特征在于所述至少一种反应性树脂相对于该共混物存在的分率为 30 重量%~75 重量%。

5. 如权利要求 1 或 2 的胶粘片,其特征在于将增粘树脂加入到该共混物中。

6. 权利要求 1 的胶粘片,其特征在于该玻璃化转变温度之一为至少 10℃,且该玻璃化转变温度之一不高于 -20℃。

7. 权利要求 1 的胶粘片,其特征在于,丁腈橡胶 S1 和丁腈橡胶 S2 的重量比为 40 : 60 至 60 : 40。

8. 权利要求 1 的胶粘片,其特征在于,丁腈橡胶 S1 和丁腈橡胶 S2 的重量比为 50 : 50。

9. 权利要求 5 的胶粘片,其特征在于,将增粘树脂以相对于该共混物高达 30 重量%的分率加入到该共混物中。

10. 权利要求 1-9 中任一项的胶粘片用于粘结电子制品中的金属部件的用途。

用于粘结金属组件和塑料的基于丁腈橡胶共混物的胶粘片

[0001] 本发明涉及用于便携式消费电子制品 (portable consumer electronics article) 中粘结金属部件和塑料的、由至少两种组成不同的丁腈橡胶和至少一种反应性树脂构成的共混物,其随后的粘接即使在低于 -15°C 的低温下也具有高结合强度和抗震性。

[0002] 使用双面压敏胶带粘结金属部件和塑料通常有效。为此需要的粘合力足以将金属组件固定和粘牢在塑料上。所用的金属优选为钢 (包括不锈钢) 和铝。所用的塑料为,例如,PVC、ABS、PC 或基于这些聚合物的共混物。然而,对于便携式消费电子制品,该要求在不断提高。一方面,这些制品变得更小,从而粘结面积也变得更小。另一方面,由于便携式制品在非常宽的温度范围内使用而且可能受到机械载荷 (碰撞、坠落等),该粘结需要满足额外的要求。这些要求对于金属和塑料的粘结尤其存在问题。在坠落的情况下,塑料可能吸收一些能量,而金属根本不变形。此时胶带必须吸收大部分能量。对此使用可热活性片材会特别有效,可热活性片材能够在活化后显示出特别高的粘合力。

[0003] 可热活化粘合剂可分为两类:

[0004] a) 热塑性可热活化片材

[0005] b) 反应性可热活化片材。

[0006] 热塑性可热活化片材早已为人所知,且基于例如聚酯或共聚酰胺。其商品实例可得自 3M 公司 (产品 615, 615S) 或 tesa (产品 8440)。然而,就在便携式消费电子制品中的应用而言,这些热塑性可热活化片材还有一些缺点。特别是涉及在一定温度和压力应用下的“渗出 (oozing)”,因为在该应用中主要加工冲切物 (diecut),从而它们的形状发生改变。

[0007] 还可以使用反应性可热活化片材。如果弹性体组件具有高弹性,这些片材具有明显较好的尺寸稳定性。然而,反应性树脂会发生交联反应,这显著增加了结合的强度。因此,对于该粘结,可以使用,例如基于丁腈橡胶和酚醛树脂的可热活化片材,如,购自例如 tesa 的产品 8401。然而,这些反应性可热活化片材的缺点是,结合强度取决于固化条件。由于消费电子装置是大批量制造的,各组件的制造周期非常短,从而在此施加了特别苛刻的要求。

[0008] 丁腈橡胶的高流动粘度赋予可热活化片材高的尺寸稳定性,并且,由于交联反应,在金属和塑料上还具有高粘合力。然而,高尺寸稳定性和低流动性能也有以下缺点:由于强度高,可热活化片材在低温下极快硬化且变得易碎,因此在非常低的温度下,该粘结变得对冲击敏感和易断裂。

[0009] 迄今,在制造于高温和低温下均具有非常高的结合强度,从而适用于宽温度范围的可热活化片材方面尚未取得成功。

[0010] 考虑到现有技术,本发明的目的是提供用于便携式消费电子制品中将金属部件固定到塑料上的可热活化胶粘片,其适用于宽的温度范围。

[0011] 该片材应该有利地经受在 -20°C 下的冷冲击测试,并且其特征在于,在 -20°C 至 $+50^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内具有高的结合强度。

[0012] 根据本发明,该目的可以通过胶粘片而实现,该胶粘片包括至少一种可热活化粘合剂,所述粘合剂基于至少一种丁腈橡胶 S1 和至少一种丁腈橡胶 S2,以及反应性树脂的共

混物,所述至少一种丁腈橡胶 S1 具有不大于 25 重量%的丙烯腈分率,且所述至少一种丁腈橡胶 S2 具有不小于 30 重量%的丙烯腈分率,所述反应性树脂能够自身交联,与其他反应性树脂交联,和 / 或与丁腈橡胶 S1 和 S2 交联。

[0013] 本发明的两种合成丁腈橡胶 S1 和 S2 及至少一种反应性树脂的共混物优选是具有以下性质中的两种或两种以上的共混物,非常优选是具有所有以下性质的共混物:

[0014] a) 共混物为微相分离形式,其特征在于,在 DSC(差示扫描量热法或动态扫描量热法)中具有至少两个不同的玻璃化转变温度,

[0015] b) 至少一个玻璃化转变温度大于 10℃和至少一个玻璃化转变温度小于 -20℃,

[0016] c) 通过测试方法 A 测量得到的下落高度(drop height),在室温(RT)下大于 1m,在 -20℃的温度下大于 25cm,

[0017] d) 通过测试方法 B 测量得到的结合强度,在室温(RT)下大于 3N/mm²,在 -20℃的温度下大于 6N/mm²。

[0018] 特别是借助于极低温度(低于 -20℃)下和高温(> 10℃)下的微相分离及两个玻璃化转变温度的发展(低温和高温下粘合性能的组合),本发明的共混物的混合获得在胶粘片的粘结性能方面的改进。

[0019] 由于热力学不相容聚合物嵌段的化学结合,该嵌段共聚物的特征在于微相分离,换句话说,热力学相容聚合物嵌段发生联系,而热力学不相容聚合物嵌段分隔为空间隔离的区域,而没有宏观相分离。根据组成,产生具有不同结构的相(“区域形成(domain forming)”)。对于本发明,由此测量或观察到的微相分离是不需要产生“理想”结构的。

[0020] 测定微相分离的存在的典型方法包括,例如,

[0021] • 透射电子显微镜法(TEM),使用与着色剂作用不同的物质;

[0022] • 原子力显微镜法(AFM),借助表面拓扑法,对照硬度或粘合的差异

[0023] • 散射法(中子散射,小角 x-射线散射),在具有不同物质 / 辐射作用截面的相的物质中进行;

[0024] • 量热法,例如差示量热法(DSC)或差示热分析法(DTA),还有用于具有不同软化点的相的物质的流变测量法;

[0025] • NMR 旋转扩散法(spin diffusion),用于具有不同动力学相的物质。

[0026] 具有低玻璃化转变温度的区域在低温下低温冲击强度和粘合性上升;高温区域在高温下保持结合强度,及冲切物在压力和温度下的尺寸稳定性。

[0027] 本文记录的玻璃化转变温度对应于准稳态(quasi-steady state)实验,例如 DSC(差示或动态扫描量热法)中得到的那些。

[0028] 丁腈橡胶 S1 和 S2 的总重量分率相对于反应性可热活化片材的全部组成优选为 25 重量%至 70 重量%,更优选为 30 重量%至 60 重量%。

[0029] 金属部件和塑料的结合取决于表面粗糙度、曲率或尺寸,使用层厚为 25 至 300 μm 的可热活化片材;在一特别优选的实施方案中,层厚为 50 至 250 μm。

[0030] 本发明的可热活化粘合剂基于至少两种丁腈橡胶(即,丙烯腈丁二烯橡胶)S1 和 S2 的共混物。

[0031] 可用的丙烯腈丁二烯橡胶为 EniChem 的 Europrene™,或者 Bayer 的 Krynac™ 和 Perbunan™,或者 Zeon 的 Breon™ and Nipol™。可用的氢化丙烯腈丁二烯橡胶为 Bayer 的

Therban™ 和 Zeon 的 Zetpol™。丙烯腈丁二烯橡胶是热聚合的或冷聚合的。

[0032] 丁腈橡胶 S1 非常优选的丙烯腈分率小于 25 重量%。然而,为了防止完全相分离,丙烯腈分率基于 S1 的全部量应有利地大于 15 重量%。另一标准是丁腈橡胶 S1 的玻璃化转变温度。为了获得微相分离,DSC 中的静态玻璃化转变温度应该优选小于 -30℃,更优选小于 -35℃。丁腈橡胶 S1 的另一标准为 Mooney 粘度。由于需要确保低温下的高柔性,Mooney 粘度应该低于 100 (Mooney ML 1+4, 100℃)。这类丁腈橡胶的商品实例包括 Zeon Chemicals 的 Nipol™ N917。

[0033] 特别是丁腈橡胶 S2 的丙烯腈分率大于 30 重量%。然而,为了防止完全相分离,丙烯腈分率基于 S2 的总量应优选小于 60 重量%。为了获得微相分离,DSC 中静态玻璃化转变温度应优选大于或等于 -20℃,更优选大于 -15℃。由于需要确保低温下的高柔性,S2 的 Mooney 粘度同样应该低于 100 (Mooney ML 1+4, 100℃)。这类丁腈橡胶的商品实例包括 Zeon Chemicals 的 Nipol™ 1002。

[0034] 非常优选使用重量比介于 20%丁腈橡胶 S1 : 80%丁腈橡胶 S2 和 80%丁腈橡胶 S1 : 20%丁腈橡胶 S2 之间的丁腈橡胶。更优选丁腈橡胶 S1 和丁腈橡胶 S2 的重量比介于 40 : 60 和 60 : 40 之间。已发现选择均衡重量比,即基本上为 50 : 50,特别有利。

[0035] 在共混物中反应性树脂的分率优选为 75 重量%至 30 重量%。

[0036] 在反应性树脂概念下使用的一种非常优选的组分包括环氧树脂。在此环氧树脂的重均分子量优选从 $M_w = 100\text{g/mol}$ 至最大值 $M_w = 10000\text{g/mol}$,对于聚合环氧树脂而言。

[0037] 例如,环氧树脂包括,双酚 A 和环氧氯丙烷的反应产物,环氧氯丙烷、缩水甘油酯、环氧氯丙烷和对 - 氨基苯酚的反应产物。

[0038] 优选的商品实例包括 Ciba Geigy 的 Araldite™ 6010、CY-281™、ECN™1273、ECN™1280、MY 720、RD-2, Dow Chemical 的 DER™ 331、DER™732、DER™ 736、DEN™ 432、DEN™ 438、DEN™ 485, Shell Chemical 的 Epon™ 812、825、826、828、830、834、836、871、872、1001、1004、1031 等;以及同样来自 Shell Chemical 的 HPT™1071 和 HPT™ 1079。

[0039] 可以同样有利地使用脂族环氧树脂;市售的并且非常适合的实例包括乙烯基环己烷二氧化物,例如 Union Carbide Corp. 的 ERL-4206、ERL-4221、ERL 4201、ERL-4289 或 ERL-0400。

[0040] 还可以有利地使用可溶可熔酚醛 (Novolak) 树脂;由此,可以使用的实例包括 Celanese 的 Epi-Rez™ 5132, Sumitomo Chemical 的 ESCN-001, CibaGeigy 的 CY-281, Dow Chemical 的 DEN™ 431、DEN™ 438、Quatrex 5010, Nippon Kayaku 的 RE 305S, Dai Nippon Ink Chemistry 的 Epiclone™ N673,或者 Shell Chemical 的 Epikote™ 152。

[0041] 另外,对于反应性树脂,也可以使用三聚氰胺树脂,例如 Cytec 的 Cymel™ 327 和 323。

[0042] 另外,对于反应性树脂,也可以使用萘烯 - 酚醛树脂,例如 ArizonaChemical 的 NIREZ™2019。

[0043] 另外,对于反应性树脂,也可以使用酚醛树脂,例如 Toto Kasei 的 YP 50, Union Carbide Corp. 的 PKHC, Showa Union Gosei Corp 的 BKR 2620。此外,对于反应性树脂,还可以使用和其他酚醛树脂组合的甲阶酚醛树脂 (phenolicresole resin)。

[0044] 另外,对于反应性树脂,也可以使用聚异氰酸酯,例如 NipponPolyurethane Ind.

的 Coronate™ L, Bayer 的 Desmodur™ N3300 或 Mondur™489。

[0045] 还可以使用上述两种或更多种反应性树脂的组合。

[0046] 在本发明胶粘片的一种有利实施方案中,还可以将增强粘合力的树脂(增粘树脂)加入到共混物中,非常有利地,该树脂的分率基于共混物达 30 重量%。添加的增粘树脂毫无例外地包括所有已知的和在文献中描述的增粘剂树脂。典型的包括蒽烯树脂、茛树脂和松香,它们的岐化、氢化、聚合和酯化衍生物及盐,脂族和芳族烃树脂、萘烯树脂和萘烯-酚醛树脂,以及 C5、C9 和其他烃树脂。可以使用这些树脂和其他树脂的任意组合,以便根据要求调节所得粘合剂的性能。一般而言,可以使用任何与橡胶 S1 和 / 或 S2 相容(可溶)的树脂;特别可以提及所有的脂族、芳族和烷芳烃树脂,基于单一单体的烃树脂、氢化烃树脂、官能烃树脂和天然树脂。有关现有技术状态的描述特别参考 Donatas Satas (van Nostrand, 1989) 的“Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology”。

[0047] 为了加速两个组分之间的反应,还可以任选将交联剂和促进剂加入到混合物中。

[0048] 合适的促进剂包括,例如,咪唑,市售的有 Shikoku Chem. Corp. 的 2M7、2E4MN、2PZ-CN、2PZ-CNS、P0505 和 L07N,或者 Air Products 的 Curezol2MZ。还适合添加 HMTA(六亚甲基四胺)作为交联剂。

[0049] 此外,还可以使用胺,特别是叔胺用于加速。

[0050] 还可以有利地使用的添加剂为增塑剂。在此,本发明的一个优选实施方案中,可以使用基于聚二醇醚、聚氧化乙烯、磷酸酯、脂族羧酸酯和苯甲酸酯的增塑剂。此外,还可以使用芳族羧酸酯、高分子量二醇、磺酰胺和己二酸酯(adipic ester)。

[0051] 作为选择,还可以添加填料(例如,纤维、碳黑、氧化锌、二氧化钛、白垩、实心或空心玻璃珠、其他材料的微球体、硅石、硅酸盐)、成核剂、膨胀剂、粘合力增强添加剂和热塑性塑料、配合剂和 / 或防老化剂,该防老化剂是以例如主抗氧化剂和辅助抗氧化剂的形式或以光稳定剂的形式。

[0052] 在进一步优选的实施方案中,向共混物中加入其他添加剂,例如聚乙烯醇缩甲醛、聚丙烯酸酯橡胶、氯丁二烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯橡胶、甲基-乙烯基-硅氧烷橡胶、氟硅橡胶、四氟乙烯丙烯共聚物橡胶、丁基橡胶和苯乙烯-丁二烯橡胶。

[0053] 可用的聚乙烯醇缩丁醛为 Solutia 的 Butvar™、Wacker 的 Pioloform™ 和 Kuraray 的 Mowital™。可用的聚丙烯酸酯橡胶为 Zeon 的 Nipol AR™。可用的氯丁二烯橡胶为 Bayer 的 Baypren™。可用的乙烯-丙烯-二烯橡胶为 DSM 的 Keltan™、Exxon Mobil 的 Vistalon™、和 Bayer 的 Buna EP™。可用的甲基-乙烯基-硅氧烷橡胶为 Dow Corning 的 Silastic™ 和 GE Silicones 的 Silopren™。可用的氟硅橡胶为 GE silicones 的 Silastic™。可用的丁基橡胶为 Exxon Mobil 的 Esso Butyl™。可用的苯乙烯-丁二烯为 Bayer 的 Buna S™、EniChem 的 Europrene™、Bayer 的 Polysar S™。可用的聚乙烯醇缩甲醛为 Ladd Research 的 Formvar™。

[0054] 在进一步优选的实施方案中,向共混物中加入其他添加剂,例如选自以下聚合物的热塑性材料:聚氨酯,聚苯乙烯,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物,聚酯,不加增塑剂的聚氯乙烯,加增塑剂的聚氯乙烯,聚甲醛,聚对苯二甲酸丁二醇酯,聚碳酸酯,氟化聚合物如聚四氟乙烯,聚酰胺,乙烯-乙酸乙烯酯,聚乙酸乙烯酯,聚酰亚胺,聚醚,共聚酰胺,共聚聚酯,聚烯烃如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯和聚异丁烯,以及聚(甲基)丙烯酸酯。

[0055] 可热活化片材的粘合力可通过进一步有目的的添加来提高。因而,可以使用,例如聚亚胺共聚物或聚乙酸乙烯酯共聚物作为提升粘合力的添加物。

[0056] 制备方法

[0057] 可以由溶液或在熔体中制备本发明的共混物。为了在溶液中制备该共混物,优选使用其中至少一种组分具有良好的溶解性的溶剂。使用已知的搅拌装置如混合器制备该混合物。为此,还可能引入热。随后具体地由溶液或由熔体将共混物涂覆在临时衬里上。由溶液涂覆之后,在干燥风道(drying tunnel)中将溶剂除去。

[0058] 对于由熔体涂覆,事先将溶剂从共混物中除去。在一优选的实施方案中,在减压下在浓缩挤出机中将溶剂除去,这可以使用例如单螺杆或双螺杆挤出机进行,优选在不同或相同的真空段中将溶剂蒸馏出来,并具有进料预热器。然后通过熔体模头或挤出模头进行涂覆,如果需要或合乎要求,将粘合膜进行拉伸,以获得最佳涂层厚度。

[0059] 在本发明的另一实施方案中,在熔体中制备共混物。优选可以使用混合器、双螺杆挤出机或行星式辊筒挤出机进行树脂的共混。

[0060] 然后,由熔体再次进行涂覆,并优选再次在临时衬里上进行。通过熔体模头或挤出模头进行涂覆,如果需要或合乎要求,将粘合膜进行拉伸,以获得最佳涂层厚度。

[0061] 用于共混物的衬里材料是技术工人熟悉的典型材料,例如膜(聚酯, PET, PE, PP, BOPP, PVC, 聚酰亚胺)、无纺布、泡沫材料、织物,和机织膜,还有隔离纸(玻璃纸, HDPE, LDPE)。衬里材料应该已经用隔离涂层处理过。在本发明的一种非常优选的实施方案中,隔离涂层由硅氧烷隔离漆或氟化隔离漆组成。在一种优选的实施方案中,在隔离纸上直接涂覆可热活化粘合剂,然后进一步用作转移带(transfer tape)。为了制备较大膜层厚度,将两层或更多层粘合层层合在一起也会有利。特别优选在引入的热和压力下进行。

[0062] 实施例

[0063] 测试方法:

[0064] 下落测试 A)(见图 1 和 3)

[0065] 结合面积为 2cm^2 。使用本发明的可热活化胶粘片(3)将 1.5mm 厚及 2cm 宽的铝(A1)片(1)和 2cm 宽及 3mm 厚的聚碳酸酯(PC)片(2)连结起来。

[0066] 第一步,借助 95°C 的热板将 $200\ \mu\text{m}$ 厚的可热活化片和铝层合。接着除去隔离片。在热压机中粘结测试样品(参见图 3;1 = 铝片,2 = 聚碳酸酯片,3 = 可热活化粘合剂膜,4 = 压力机压头(press ram),5 = 压力),由 A1 一侧加热。在 180°C 加热压力机压头、5bar 压力、加压时间 5s 下进行热活化。

[0067] 接着进行下落测试(图中箭头:下落方向)。将 50g 重量的(4)固定在 PC 片上。然后,将整个组件从不同高度下落到钢板(5)上。测定在与可热活化片的结合力仍能够吸收冲击且 A1/PC 测试样品不会分开时的高度。另外,还在不同温度进行该测试。

[0068] 结合强度 B)(参见图 2 和 3)

[0069] 通过动态剪切实验测定结合强度(参见图 2)。结合面积为 2cm^2 。使用本发明的可热活化胶粘片(3)将 1.5mm 厚及 2cm 宽的铝(A1)片(1)和 2cm 宽及 3mm 厚的聚碳酸酯(PC)片(2)连结起来。

[0070] 第一步,借助 95°C 的热板将 $200\ \mu\text{m}$ 厚的可热活化片和铝层合。接着除去隔离片。在热压机中粘结测试样品(参见图 3;1 = 铝片,2 = 聚碳酸酯片,3 = 可热活化粘合剂膜,4

=压力机压头,5 =压力),由 A1 一侧加热。在 180℃加热压力机压头、5bar 压力、加压时间 5s 下进行热活化。

[0071] 随后,使用 Zwick 机械用缓慢增加的力 F 以 10mm/min 的速度将测试样品撕开。测量单位以 N/mm² 表示且为将测试样品(铝和聚碳酸酯)彼此分开时测得的最大力。在不同温度下进行测量:

[0072] -20℃,0%湿度

[0073] 23℃,50%湿度

[0074] 50℃,50%湿度.

[0075] 在压制和热活化之后立即进行测量,等待约 30 分钟用来适应相应的温度范围。

[0076] 手机实验 c)

[0077] 使用厚度为 200 μm 的可热活化片材来粘结铝装饰片(trim piece)和 PC 手机外壳(casing)。粘结面积大约为 4cm²。采用热压机在 180℃、5bar 压力,以 5 秒固化时间进行粘结。24 小时后,在粘合之后将手机外壳冷却至 -20℃。然后,将样品在该温度彼此相反扭曲(twist)。

[0078] 分子量测定

[0079] 依照以下参数通过凝胶渗透色谱法测量平均分子量 Mw(重量平均值):

[0080] 洗脱液:THF/0.1 体积%三氟乙酸

[0081] 前置柱:PSS-SDV,10 μ, ID 8.0mm×50mm

[0082] 柱:PSS-SDV,10 μ,直柱(linear one),ID 8.0mm×300mm

[0083] 泵 TSP P 100

[0084] 流速:0.5ml/min

[0085] 样品浓度:1.5g/l

[0086] 注入系统:TSPAS 3000,100 μl 注入体积

[0087] 温度:25℃

[0088] 检测器:Shodex RI 71

[0089] 再次用甲苯作为内标物进行测量。

[0090] 在柱的分离范围内使用聚苯乙烯标准物进行校正;利用已知的 MarkHouwink 系数 a 和 K,将聚苯乙烯标准全部转换为 PMMA 标准。

[0091] 摩尔质量平均值和它们的分布的计算是基于通用的(PMMA)标准,通过剥离法(WinGPC Version 6.20)用计算机辅助进行的。

[0092] 所有的附图都是“PMMA 摩尔质量当量(equivalents)”。

[0093] 参考例 1)

[0094] 在混合器中在甲乙酮中将 50 重量%来自 Zeon 的 Breon N36 C80(丁腈橡胶),40 重量%的与 8 重量% HMTA(Rohm&Haas)共混的可溶可熔酚醛树脂,以及 10 重量%来自 Bakelite 的甲阶酚醛树脂 9610 LW 制备成 30%浓度溶液(strength solution)。捏合时间为 20h。然后将可热活化粘合剂由溶液涂覆在玻璃纸隔离纸上并在 100℃下干燥 10 分钟。干燥之后的涂层厚度为 100 μm。然后,将两层这样的片层用辊式层合机在 100℃层合在一起。其后涂层厚度为 200 μm。

[0095] 参考例 2)

[0096] 在混合器中在甲乙酮中将 50 重量%来自 Zeon 的 Nipol N1094-80(丁腈橡胶), 40 重量%的与 8 重量% HMTA(Rohm&Haas) 共混的可溶可熔酚醛树脂 Durez 33040, 以及 10 重量%来自 Bakelite 的甲阶酚醛树脂 9610 LW 制备成 30%浓度溶液。捏合时间为 20h。然后将可热活化粘合剂由溶液涂覆在玻璃纸隔离纸上并在 100℃下干燥 10 分钟。干燥之后的涂层厚度为 100 μ m。然后, 将两层这样的片层用辊式层合机在 100℃层合在一起。其后涂层厚度为 200 μ m。

[0097] 实施例 3)

[0098] 在混合器中在甲乙酮中将 25 重量%来自 Zeon 的 Nipol N1094-80(丁腈橡胶), 25 重量%来自 Zeon 的 Breon N36 C80(丁腈橡胶), 40 重量%的与 8 重量% HMTA(Rohm&Haas) 共混的可溶可熔酚醛树脂 Durez 33040, 以及 10 重量%来自 Bakelite 的甲阶酚醛树脂 9610 LW 制备成 30%浓度溶液。捏合时间为 20h。然后将可热活化粘合剂由溶液涂覆在玻璃纸隔离纸上并在 100℃下干燥 10 分钟。干燥之后的涂层厚度为 100 μ m。然后, 将两层这样的片层用辊式层合机在 100℃层合在一起。其后涂层厚度为 200 μ m。

[0099] 实施例 4)

[0100] 在混合器中在甲乙酮中将 27.5 重量%来自 Zeon 的 Nipol N1094-80(丁腈橡胶), 27.5 重量%来自 Zeon 的 Breon N36 C80(丁腈橡胶), 45 重量%的与 8 重量% HMTA(Rohm&Haas) 共混的可溶可熔酚醛树脂 Durez 33040, 以及 10 重量%来自 Bakelite 的甲阶酚醛树脂 9610 LW 制备成 30%浓度溶液。捏合时间为 20h。然后将可热活化粘合剂由溶液涂覆在玻璃纸隔离纸上并在 100℃下干燥 10 分钟。干燥之后的涂层厚度为 100 μ m。然后, 将两层这样的片层用辊式层合机在 100℃层合在一起。其后涂层厚度为 200 μ m。

[0101] 结果：

[0102] 用与参考例 1 和 2 相同的方法测试本发明的可热活化粘合剂片 3 和 4。参考例 1 表示基于具有高丙烯腈分率(36 重量%)的丁腈橡胶的可热活化片材。参考例 2 是基于具有 23 重量%的低丙烯腈分率的丁腈橡胶。所有实施例都使用相同的固化条件, 以粘合铝和 PC- 例如, 在制造手机时经常出现的应用。在粘合之后, 对样品进行下落实验, 结果列在表 1 中。各下落高度以 cm 记录。

[0103] 表 1：

[0104]

实施例	测试方法 A, 室温	测试方法 A, -20℃
参考例 1	> 150cm	8cm
参考例 2	> 150cm	15cm
实施例 3	> 150cm	50cm
实施例 4	> 150cm	60cm

[0105] 从表 1 显然可知, 本发明的实施例 3 和 4 在 -20℃具有明显更好的冷冲击灵敏性, 这进而反映在更高的下落高度上。相反, 室温下, 差异非常微小, 所有实施例都具有高的耐冲击性。

[0106] 另外,在不同温度下测量各实施例的结合强度。再次,所有的实施例都保持结合 / 固化条件恒定。结果列在表 2 中。

[0107] 表 2

[0108]

实施例	测试方法 B, 室温	测试方法 B, +50℃	测试方法 B, -20℃
参考例 1	4.3N/mm ²	1.5N/mm ²	4.8N/mm ²
参考例 2	3.9N/mm ²	1.0N/mm ²	5.5N/mm ²
实施例 3	3.6N/mm ²	1.0N/mm ²	8.1N/mm ²
实施例 4	3.8N/mm ²	0.9N/mm ²	9.2N/mm ²

[0109] 从表 2 显然可知,本发明的实施例 3 和 4 尤其在低温下结合强度最大。与出色的低温冲击强度相结合的事实表明,本发明实施例表现出明显更好的低温性能。

[0110] 在室温和 +50℃ 下,参考例 1 具有最高值,由于该例仅基于具有较高丙烯腈分率的丁腈橡胶,因此,在动态剪切实验中表现出最低的流动性能。然而,在本发明的实施例 3 和 4 及参考例 2 之间的差异相对较小。

[0111] 在最后的测试中,相应于实际应用,粘合手机外壳和铝装饰片。然后,在 -20℃ 下将手机外壳进行扭曲。在参考例 1 和 2 的情况中,该粘合非常容易打开。相反,本发明的实施例 3 和 4 在低温下扭曲毫无问题,从而表现出明显更好的低温粘合性能。与之大不相同的,在室温,所有四个实施例都表现出毫无问题的性能和高粘合水平。

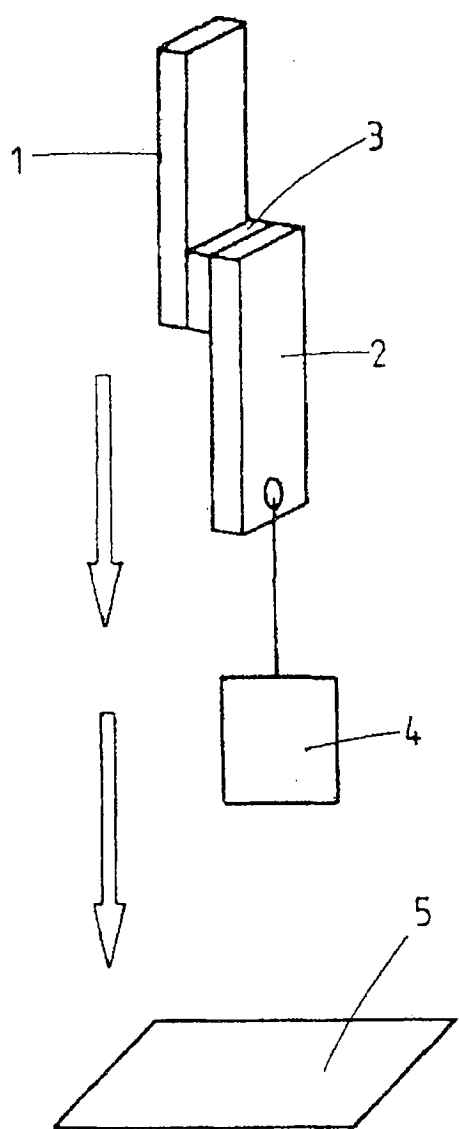


图 1

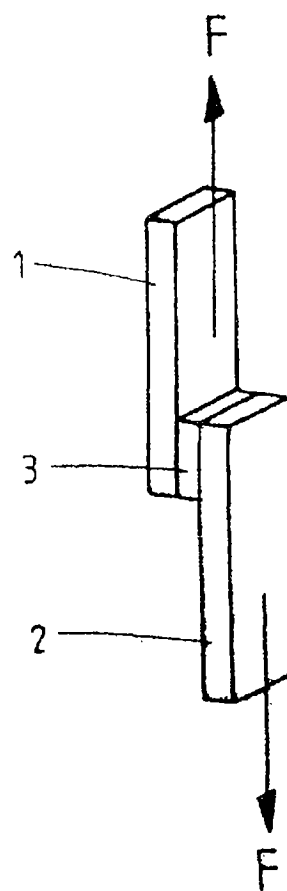


图 2

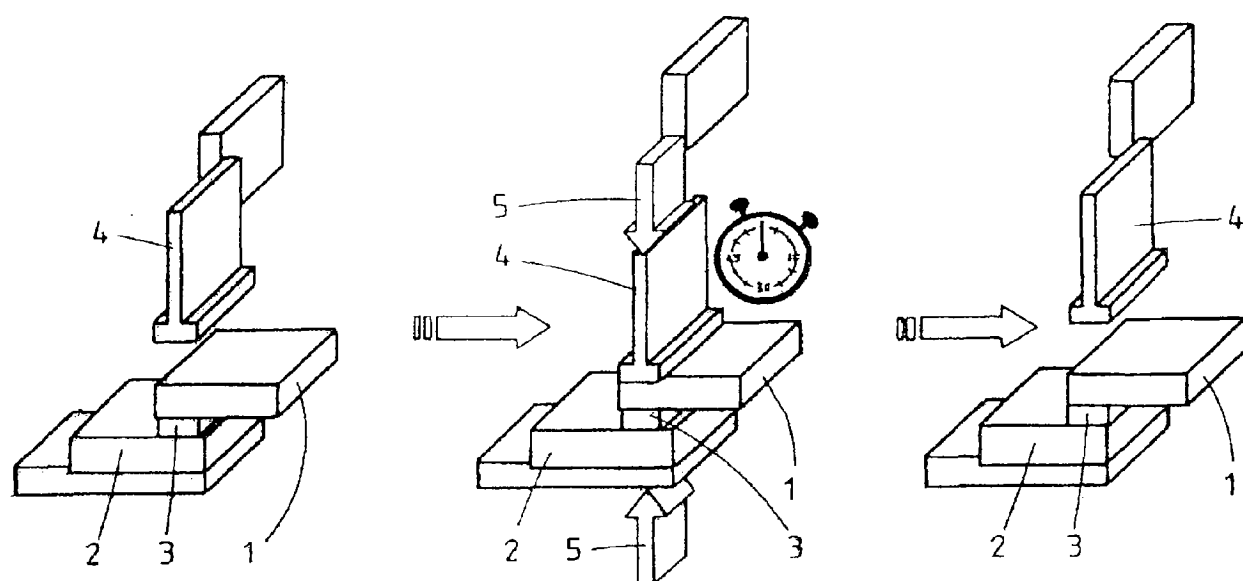


图 3