



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102159615 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 01

(21) 申请号 200980136427. 1

C08L 63/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 07. 22

C09J 163/00 (2006. 01)

C09J 5/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/082, 867 2008. 07. 23 US

(56) 对比文件

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 03. 16

CN 1464889 A, 2003. 12. 31, 说明书第 4 页第 2-15 行, 第 12 页第 17-28 行, 表 1, 表 4 及实施例 3.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/051346 2009. 07. 22

US 4332713, 1982. 06. 01, 实施例及权利要求.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/011710 EN 2010. 01. 28

S. G. HONG. Assimilation of Oil from Metal Surfaces by Epoxy Adhesives: XPS and ATR Analyses. 《Journal of Applied Polymer Science》. 1995, 第 55 卷 437-449.

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

审查员 唐勇

(72) 发明人 克利斯托弗·J·坎贝尔

阿方萨斯·V·博西尔斯

伊利亚·戈罗迪舍

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 樊卫民

(51) Int. Cl.

C08G 59/50 (2006. 01)

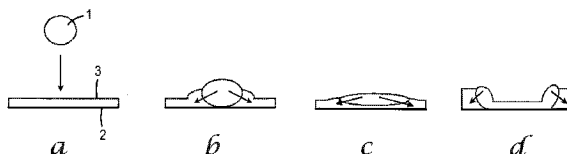
权利要求书2页 说明书39页 附图1页

(54) 发明名称

两部分的环氧基结构粘合剂

(57) 摘要

本发明公开了一种两部分的环氧基结构粘合剂组合物, 所述组合物包含固化性环氧树脂、胺固化剂、增韧剂和驱油剂。所述结构粘合剂可任选包含反应性液体改性剂、填料、第二固化剂、反应性稀释剂、表面活性剂、金属盐、颜料以及它们的组合。所述结构粘合剂可用于在具有清洁表面的粘附体之间以及在具有污染有含烃材料如油剂、加工助剂和润滑剂的表面的那些粘附体之间形成粘合接头。



1. 一种具有第一部分和第二部分的两部分的粘合剂组合物,所述粘合剂组合物包含:
在所述第一部分中的固化性环氧树脂;
在所述第二部分中的胺固化剂;
在所述第一部分、所述第二部分或它们的组合中的增韧剂;以及
在所述第一部分、所述第二部分或它们的组合中的驱油剂,
其中将所述第一部分和所述第二部分合并以形成粘合剂,和其中所述驱油剂具有范围为 $7\text{cal}^{0.5}/\text{cm}^{3/2}$ 至 $10.5\text{cal}^{0.5}/\text{cm}^{3/2}$ 的溶解度参数,
所述粘合剂组合物还包含在所述第一部分、所述第二部分或它们的组合中的填料,所述填料包含无机矿物纤维,所述无机矿物纤维包含 37 重量%至 42 重量%的 SiO_2 、18 重量%至 23 重量%的 Al_2O_3 、34 重量%至 39 重量%的 $\text{CaO}+\text{MgO}$ 、0 重量%至 1 重量%的 FeO 和 3 重量%的 $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ 。
2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述固化性环氧树脂包含双酚 A 的二缩水甘油基醚。
3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的组合物,其中所述增韧剂包含核/壳聚合物、丙烯酸类聚合物、丁腈橡胶或它们的组合。
4. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的组合物,其中所述增韧剂包含核/壳聚合物,所述核/壳聚合物具有包含丁二烯聚合物、苯乙烯聚合物或丁二烯-苯乙烯共聚物的核,和包含聚丙烯酸酯聚合物的壳。
5. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的组合物,其中所述驱油剂具有小于 35mN/m 的表面张力。
6. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的组合物,其中所述驱油剂包含 1,8-桉树脑、 α -氧化蒎烯、氧化柠檬烯、 C_1-C_{10} 缩水甘油基醚或它们的组合。
7. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的组合物,其中所述固化性环氧树脂具有一个或多个环氧部分而所述胺固化剂具有一个或多个胺氢,并且所述固化性环氧树脂上的环氧部分与所述胺固化剂上的胺氢的摩尔比的范围为 0.5:1 至 3:1。
8. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的组合物,其还包含在所述第一部分、所述第二部分或它们的组合中的反应性液体改性剂。
9. 根据权利要求 8 所述的组合物,其中所述反应性液体改性剂包含三乙酰乙酸酯官能化酯或草酰氨基酯封端的聚环氧丙烷。
10. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的组合物,其中在室温下固化 18 小时,然后在 180°C 固化 30 分钟的所述粘合剂组合物具有至少 2500psi 的搭接剪切测量值和至少 201b_f/英寸宽的 T 剥离测量值。
11. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的组合物,其还包含在所述第一部分、所述第二部分或它们的组合中的第二固化剂。
12. 一种制备复合材料制品的方法,所述方法包括:
将根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的两部分的粘合剂组合物施加至表面;以及
使与所述表面接触的所述两部分的粘合剂组合物固化以形成复合材料制品。
13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述表面污染有含烃材料。
14. 根据权利要求 13 所述的方法,其中所述驱油剂显示具有低于所述含烃材料的表面

张力、类似于所述含烃材料的溶解度参数或它们的组合。

15. 将根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的组合物,其中所述增韧剂包含核 / 壳聚合物,所述核 / 壳聚合物具有包含丁二烯共聚物或苯乙烯共聚物的核,和包含聚丙烯酸酯共聚物的壳。

两部分的环氧基结构粘合剂

技术领域

[0001] 本发明涉及两部分的环氧基结构粘合剂,特别是在固化后表现出具有在结构组合件中可用的性质的环氧基粘合剂。本发明还涉及制备和使用所述两部分的环氧基结构粘合剂的方法。

背景技术

[0002] 结构粘合剂通常是热固性树脂组合物,去可用于替代或增强常规的连接技术,如螺丝、螺栓、圆钉、缝钉、铆钉和金属熔凝工艺(如,焊接、硬钎焊和软钎焊)。结构粘合剂用于多种应用,包括一般用途的工业应用以及汽车和航天工业中的高性能应用。要作为合适的结构粘合剂,则粘合剂应显示具有高机械强度和高耐冲击性。

[0003] 由于粘合是表面物理化学现象,因此它遵循以下原则,即粘合剂粘合体的物理特性显著依赖于结构粘合剂与用于形成粘合剂粘合体的粘附体表面的相互作用。在理想的条件下,将结构粘合剂施加到粘附体的清洁表面上。然而,由于成本和处理的限制,粘附体的表面(例如,汽车部件)通常污染有含烃材料,如果不进行处理,则可导致粘合剂/粘附体交界处的不希望粘结失效。污染物可包括钢和铝上的研磨和腐蚀保护油、指纹以及在制造过程和储存中存在的其它污垢和污物。

[0004] 从粘附体的表面上清除含烃材料可能很困难。诸如干擦和/或使用压缩空气之类的机械处理往往会在金属表面上留下含烃材料薄层。液体清洁组合物可能是有效的,但是从处理的角度来说它可能不太理想,因为必须收集清洁液并重复利用或弃去。此外,清洗步骤之后通常需要干燥步骤。因此,在行业内存在着对在清洁表面以及在被含烃材料污染的表面上形成强效粘合剂粘合体的结构粘结剂的需要。

发明内容

[0005] 在一个实施例中,本发明提供了具有第一部分和第二部分的两部分的粘合剂组合物,所述粘合剂包含在所述第一部分中的固化性环氧树脂、在所述第二部分中的胺固化剂、在所述第一部分、所述第二部分或它们的组合中的增韧剂;和在所述第一部分、所述第二部分或它们的组合中的驱油剂,其中所述第一部分和所述第二部分合并而形成两部分的粘合剂组合物。

[0006] 在另一个实施例中,本发明提供了制备复合材料制品的方法,所述方法包含将两部分的粘合剂施加到表面上,以及使与所述表面接触的两部分的粘合剂固化以形成复合材料制品。

[0007] 在其他实施例中,本发明提供了在构件之间形成粘合接头的方法,所述方法包含将两部分的粘合剂施加到两个或更多个构件中的至少一者个的表面上,从而连接所述构件以使得两部分的粘合剂夹在所述两个或更多个构件之间,并且使两部分的粘合剂固化而在所述两个或更多个构件之间形成粘合接头。

[0008] 通过对具体实施方式和附图的描述,本发明的其他特征和方面将变得明显。

附图说明

[0009] 图 1 示出了实例 1 中所述的下落试验中可能的驱油化合物的膜破裂。

具体实施方式

[0010] 在详细解释本发明的任何实施例之前,应当理解本发明在其应用中并不限于在下文描述中提及的或下列附图中所示的结构细节和部件布置。本发明能有其他的实施例,并且能够以多种方式进行操作或实施。另外应该理解的是,本文中所用的用语和术语的目的是为了进行说明,不应被认为是限制性的。本文中所用的“包括”、“包含”或“具有”以及它们的变化形式意在涵盖其后所列举的项目及其等同项目以及附加项目。本文中列举的任何数值范围包括下限值到上限值内的所有值。例如,如果声称浓度范围是 1%至 50%,则意指诸如 2%至 40%、10%至 30%或 1%至 3%等之类的值都是明确枚举的。这些只是具体预期的例子,而之间的数值的所有可能组合(包括所列举的最低值和最高值)被认为是在本申请中明确述及的。

[0011] 本发明涉及两部分的环氧基结构粘合剂,其可施加于清洁基底以及被含烃材料污染的基底。两部分的环氧基结构粘合剂包含至少一种固化性环氧树脂、至少一种胺固化剂、至少一种增韧剂和至少一种驱油剂。结构粘合剂可包含其他成分,如填料(特别是无机矿物纤维、有机纤维和/或具有非球形和/或小片结构的纤维)、第二固化剂、反应性液体改性剂、反应性稀释剂、表面活性剂、金属盐、颜料以及它们的组合。所述结构粘合剂可用于代替或增强常规的连接方式,如将部件粘结到一起的焊接或机械紧固件。

[0012] 固化性环氧树脂

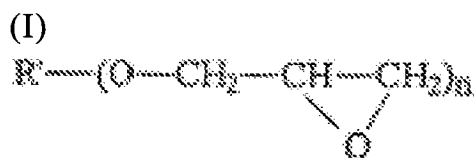
[0013] 本发明的结构粘合剂包含至少一种固化性环氧树脂。所述环氧树脂可以是每分子含有至少一个环氧基官能团的单体、二聚体、低聚物或聚合物环氧材料。这类树脂可以是芳族的或脂族的、环状的或无环的、单官能或多官能的。所述树脂的主链可以是任何类型的,并且其上的取代基可以是不具有可与环氧烷环反应的亲核基团或亲电基团(如活性氢原子)的任何基团。示例性的取代基包括卤素、酯基、醚、磺酸基、硅氧烷基、硝基、酰胺基、腈基和磷酸基。

[0014] 所述环氧树脂的分子量范围可以为约 100 克/摩尔(对于单体或低聚物树脂而言)至 50,000 克/摩尔或更高(对于聚合物树脂而言)。合适的环氧树脂在室温下通常为液态。然而,还可使用可溶解的固体环氧树脂。可单独或联合使用环氧树脂。在一些实施例中,所述环氧基组分包含两种或更多种环氧树脂的混合物以就具体要求来改变和调整交联的结构粘合剂的机械性能。

[0015] 可使用的环氧树脂的类型包括(例如)双酚 A 与环氧氯丙烷的反应产物、苯酚与甲醛的反应产物(酚醛树脂)和环氧氯丙烷、过酸环氧化物、缩水甘油酯、缩水甘油醚、环氧氯丙烷与对氨基苯酚的反应产物、环氧氯丙烷与乙二醛四苯酚的反应产物等。

[0016] 特别适用于本发明的环氧化物为缩水甘油醚类型的。合适的缩水甘油醚环氧化物可包括以通式(I)表示的那些:

[0017]



[0018] 其中 R' 为 n 价有机残基,其可包括(例如)烷基、烷基醚基或芳基;并且 n 为至少 1。在一些实施例中,R' 是聚(环氧烷烃)。在一些实施例中,n 的范围为 1 至 4。

[0019] 合适的式 (I) 缩水甘油醚环氧化物包括双酚 A 和 F、脂族二醇或脂环族二醇的缩水甘油醚。在一些实施例中,式 (I) 缩水甘油醚环氧化物的分子量为约 170 克/摩尔至约 10,000 克/摩尔。在其他实施例中,式 (I) 缩水甘油醚环氧化物的分子量为约 200 克/摩尔至约 3,000 克/摩尔。

[0020] 可用的式 (I) 缩水甘油醚环氧化物包括具有末端环氧基团的直链聚合环氧化物(例如,聚氧化亚烷基二醇的二缩水甘油基醚)和芳族缩水甘油醚(例如,通过使二元酚与过量的环氧氯丙烷反应所制备的那些)。适用的二元酚的例子包括间苯二酚、儿茶酚、氢醌和多核酚(包括 p, p' 二羟基联苯、p, p' 二羟基苯基砵、p, p' - 二羟基二苯甲酮、2, 2' - 二羟基苯基砵、p, p' 二羟基二苯甲酮、2,2- 二羟基-1,1- 二萘基甲烷和二羟基二苯基甲烷的 2,2'、2,3'、2,4'、3,3'、3,4' 及 4,4' 异构体、二羟基二苯基二甲基甲烷、二羟基二苯基乙基甲基甲烷、二羟基二苯基甲基丙基甲烷、二羟基二苯基乙基苯基甲烷、二羟基二苯基丙基苯基甲烷、二羟基二苯基丁基苯基甲烷、二羟基二苯基甲苯基乙烷、二羟基二苯基甲苯基甲基甲烷、二羟基二苯基二环己基甲烷和二羟基二苯基环己烷)。

[0021] 合适的市售芳族和脂族环氧化物包括双酚 A 的二缩水甘油基醚(例如,以商品名 EPON 828、EPON 872、EPON 1001、EPON 1310 和 EPONEX 1510 得自 Hexion Specialty Chemicals GmbH(Rosbach, 德国))、DER-331、DER-332 和 DER-334(得自 Dow Chemical Co. (Midland, MI, 美国));双酚 F 的二缩水甘油基醚(例如,得自 Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 的 EPICLON 830);PEG₁₀₀₀DGE(得自 Polysciences, Inc. (Warrington, PA, 美国));含有二缩水甘油基环氧官能团的有机硅树脂;阻燃性环氧树脂(例如,DER 580, 得自 Dow Chemical Co. (Midland, MI, 美国)的溴化双酚型环氧树脂);1,4- 二甲醇环己基二缩水甘油基醚;和 1,4- 丁二醇二缩水甘油基醚。其他基于双酚的环氧树脂是以商品名 D. E. N.、EPALLOY 和 EPILOX 市售的。

[0022] 在本发明的一些实施例中,结构粘合剂包含至少约 20 重量%的固化性环氧树脂,在一些实施例中,包含至少约 40 重量%的固化性环氧树脂,而在一些实施例中,包含至少约 50 重量%的固化性环氧树脂。在本发明的一些实施例中,结构粘合剂包含小于约 90 重量%的固化性环氧树脂,在一些实施例中,包含小于约 80 重量%的固化性环氧树脂,而在一些实施例中,包含小于约 70 重量%的固化性环氧树脂。重量百分比是基于两部分的结构粘合剂的总重量(即部分 1 和 2 的合并重量)。

[0023] 在本发明的一些实施例中,结构粘合剂包含约 20 重量%至约 90 重量%的固化性环氧树脂。在其他实施例中,结构粘合剂包含约 40 重量%至约 70 重量%的固化性环氧树脂。在另外其他实施例中,结构粘合剂包含约 50 重量%至约 70 重量%的固化性环氧树脂。

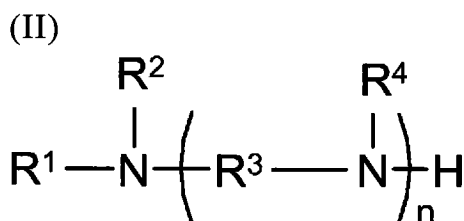
[0024] 胺固化剂

[0025] 本发明的结构粘合剂还包含能使所述固化性环氧树脂交联的至少一种固化剂。通常,这些试剂为伯胺或仲胺。所述胺可以是脂族、脂环族、芳族的,或具有一个或多个氨基部

分的芳族结构。

[0026] 合适的胺固化剂包括由以下通式 (II) 表示的那些胺：

[0027]



[0028] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地为氢或含有约 1 至 15 个碳原子的烃类，其中所述烃类包括聚醚；并且 n 值的范围为约 1 至 10。在一些实施例中，所述固化剂为伯胺。在相同或其他实施例中， R^3 为聚醚烷基。

[0029] 示例性的胺固化剂包括乙二胺、二亚乙基二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、丙二胺、四亚乙基戊胺、六亚乙基庚胺、六亚甲基二胺、2-甲基-1,5-亚戊基二胺、4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺、氨基乙基哌嗪等。

[0030] 在一些实施例中，所述胺固化剂为具有一个或多个胺部分的聚醚胺，包括可衍生自聚环氧丙烷或聚环氧乙烷的那些聚醚胺。市售的聚醚胺包括 JEFFAMINE™ 系列聚醚多胺（得自 Huntsman Corporation (The Woodlands, TX, 美国)）和 4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺 (TTD)（得自 TCI America (Portland, OR, 美国)）。

[0031] 在本发明的一些实施例中，结构粘合剂包含至少约 3 重量%的胺固化剂，在一些实施例中，包含至少约 5 重量%的胺固化剂，而在一些实施例中，包含至少约 10 重量%的胺固化剂。在本发明的一些实施例中，结构粘合剂包含少于约 30 重量%的胺固化剂，在一些实施例中，包含少于约 20 重量%的胺固化剂，而在一些实施例中，包含少于约 15 重量%的胺固化剂。

[0032] 在本发明的一些实施例中，结构粘合剂包含约 3 重量%至约 30 重量%的胺固化剂。在其他实施例中，结构粘合剂包含约 5 重量%至约 15 重量%的胺固化剂。

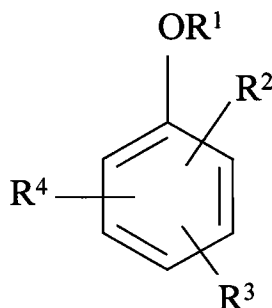
[0033] 通过常规实验，可调节环氧部分与伯胺或仲胺氢的摩尔比以实现最佳性能。本发明的结构粘合剂的固化性环氧树脂上的环氧部分与胺固化剂上的胺氢的摩尔比的范围为约 0.5 : 1 至约 3 : 1。在一些实施例中，所述摩尔比为约 2 : 1。在其他实施例中，所述摩尔比为约 1 : 1。

[0034] 第二固化剂

[0035] 在一些实施例中，本发明的结构粘合剂可任选包含第二固化剂。根据本发明的第二固化剂包括咪唑类、咪唑盐类、咪唑啉类或芳族叔胺类，包括具有由式 (III) 表示的结构的那些：

[0036]

(III)



[0037] 其中

[0038] R^1 为 H 或烷基（例如，甲基或乙基）；

[0039] R^2 为 CHNR^5R^6 ；

[0040] R^3 和 R^4 可彼此独立地存在或不存在，并且当存在时， R^3 和 R^4 为 CHNR^5R^6 ；并且

[0041] R^5 和 R^6 彼此独立地为烷基（例如， CH_3 或 CH_2CH_3 ）；

[0042] 示例性的第二固化剂为三-2,4,6-(二甲基氨基甲基)酚（以商品名 ANCAMINE K54 得自 Air Products Chemicals(Europe B.V)）。

[0043] 驱油剂

[0044] 将一种或多种驱油剂加入到本发明的结构粘合剂中以促进结构粘合剂与污染有含烃材料的粘附体表面之间的粘合。含烃材料是指可由粘附体的加工、处理和储存所造成的多种表面污染物。含烃材料的例子包括矿物油、脂肪、干式润滑剂、深拉油、防腐蚀剂、润滑剂和蜡。然而，表面可包含除所述含烃材料外的其他污染剂。不希望被理论束缚，据信所述粘合剂中的驱油剂有利于含烃材料从污染的粘附体表面上转移出来并进入所述粘合剂的整体中以改善粘合剂粘合。使用包含驱油剂的粘合剂，在不需要加热固化步骤的情况下获得了足够的粘合强度。

[0045] 本发明的驱油剂通常为液态化合物，其能在施用和固化过程中破坏或取代粘附体表面上的含烃材料同时保持与整体的粘合剂可混溶。这些化合物可表现出低于含烃材料的表面张力和 / 或类似于含烃材料的溶解度参数。

[0046] 在本发明的一些实施例中，驱油剂具有小于约 35mN/m 的表面张力。在其他实施例中，驱油剂具有小于约 32mN/m 的表面张力。这包括其中驱油剂表面张力的范围为约 15mN/m 至约 32mN/m 的实施例。这还包括其中驱油剂表面张力的范围为约 25mN/m 至约 30mN/m 的实施例。使用所谓的悬滴法（也称为悬滴形状分析法），用带有 Drop Image Advanced 软件的 Ramé-Hart F1 系列测角计 (Ramé-Hart F1 Series Goniometer) 测量本发明的驱油剂的表面张力，所述悬滴法例如在如下文献中说明：“Surface tension:Pendant Drop Shape Analysis”，F. K. Hansen, G. Rodsrud, J. Coll. & Inter. Sci., 141(1991)，第 1-12 页。

[0047] 在本发明的一些实施例中，可针对具体的含烃污染物选择驱油剂以使得所述驱油剂的表面张力小于所述含烃材料的表面张力。这包括其中所述含烃材料的表面张力比所述驱油剂的表面张力大至少 2.5mN/m 的实施例。这还包括其中所述含烃材料的表面张力比所述驱油剂的表面张力大至少 4.0mN/m 的实施例。这还包括其中所述含烃材料的表面张力比所述驱油剂的表面张力大至少 8.0mN/m 的实施例。这还包括其中所述含烃材料的表面张力比所述驱油剂的表面张力大至少 12.0mN/m 的实施例。可通过以上所提到的悬滴法确定室

温下为液体的含烃材料（如矿物油等）的表面张力。可根据 ASTM C813-90(1994)e1 通过接触角法确定室温下为固体的含烃材料（如干式润滑剂等）的表面张力。

[0048] 在本发明的一些实施例中，驱油剂的溶解度参数的范围为约 $7\text{cal}^{0.5}/\text{cm}^{3/2}$ 至约 $10.5\text{cal}^{0.5}/\text{cm}^{3/2}$ 。这包括其中驱油剂的溶解度参数的范围为约 $7.5\text{cal}^{0.5}/\text{cm}^{3/2}$ 至约 $9\text{cal}^{0.5}/\text{cm}^{3/2}$ 的实施例。用 Molecular Modeling Pro 软件（得自 ChemSW, Inc. (Fairfield, CA, 美国)），使用 van Krevelen, D. W., “Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure: Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions”, 第 4 版, 1990, Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 第 200 页至 225 页中所公开的方法计算本发明的驱油剂的溶解度参数。在一些实施例中，可针对具体的含烃污染物选择本发明的驱油剂以使得所述驱油剂的溶解度参数与所述含烃材料的溶解度参数类似。

[0049] 在本发明的一些实施例中，驱油剂的表面张力的范围为约 15mN/m 至约 32mN/m ，并且驱油剂的溶解度参数的范围为约 $7\text{cal}^{0.5}/\text{cm}^{3/2}$ 至约 $10.5\text{cal}^{0.5}/\text{cm}^{3/2}$ 。在其他实施例中，驱油剂的表面张力的范围为约 25mN/m 至约 30mN/m ，并且驱油剂的溶解度参数的范围为约 $7.5\text{cal}^{0.5}/\text{cm}^{3/2}$ 至约 $9\text{cal}^{0.5}/\text{cm}^{3/2}$ 。

[0050] 实例 1 中的下落试验提供了用于鉴别可在本发明中用作合适驱油剂的化合物的经验方法。将待测试化合物的约 $20\mu\text{L}$ 至 $100\mu\text{L}$ 的小滴 1 轻轻地沉积在被所选含烃材料 3 污染的粘附体 2 的表面上，如图 1 中所示。有用作驱油剂潜力的化合物通常会扩展并造成含烃材料薄膜的破裂。不希望被理论束缚，据信当轻轻地置于污染的粘附体 2 上时，驱油化合物将至少部分地溶解含烃材料 3，和 / 或将迅速扩散到含烃材料 3 的层中。这将导致含烃材料 3 的表面张力局部降低，因此使得所述化合物的小滴 1 扩散（图 1b-c）。随着小滴 1 扩散，其将所述含烃材料推出冲击区域之外。如果所述化合物能驱除污染的粘附体 2 上的特定含烃材料 3，则含烃材料 3 的薄膜将至少部分破裂。破裂的表面膜将一同携带所述化合物，这进一步有利于含烃材料 3 的驱除。

[0051] 当进行下落试验时，本发明的驱油剂通常经历膜破裂。然而，并非所有经历膜破裂的化合物都将成为良好的驱油剂，并且并非所有的驱油剂都可经历膜破裂。例如，如实例 1 中所示，正庚烷经历了膜破裂，但已经发现在掺入到环氧基粘合剂中时，正庚烷的性能较差。具体地讲，可从整体的粘合剂中逸出的挥发性化合物和 / 或不能与环氧基质形成共连续相的化合物通常不适合作为驱油剂。因此，下落试验可用作鉴别可能的驱油化合物的相对快速的方法，但是单独采用时，该方法不能保证化合物将在本发明的背景下起到驱油剂的作用。

[0052] 已发现，适用于本发明的驱油剂可选自以下的化合物种类，包括脂族和芳族烃类、烷基酯、烷基醚、芳基酯、芳基醚、烷基醇、二醇和二醇醚。示例性的驱油剂包括 3,3-二甲基-1,2-环氧丁烷、1,2-环氧辛烷、1,2-环氧己烷、1,2-环氧丁烷、1,2-环氧十二烷、 α -蒎烯、2-辛醇、3,3,5-三甲基环己基甲基丙烯酸酯、柠檬烯、 β -蒎烯、1,2-环氧癸烷、1,8-桉树脑、氧化柠檬烯、 α -氧化蒎烯、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 缩水甘油基醚（例如，甲基缩水甘油基醚、乙基缩水甘油基醚、异丙基缩水甘油基醚、正丁基缩水甘油基醚、异丁基缩水甘油基醚、叔丁基缩水甘油基醚以及得自 Air Products and Chemicals Inc. (Allentown, PA, 美国) 的 EPODIL 746 和 EPODIL 747）、叔碳酸的缩水甘油基酯衍生物（CARDURA™ N-10，得自 Hexion

Chemical (Europe)) 和缩水甘油基酯的羟基丙烯酸酯单体 (ACE™ 羟基丙烯酸酯单体, 得自 Hexion Chemical (Europe))。

[0053] 在一些实施例中, 驱油剂包括 1,8- 桉树脑、 α - 氧化蒎烯、氧化柠檬烯、 C_1 - C_{10} 缩水甘油基醚以及它们的组合中的至少一者。在其他实施例中, 驱油剂包括 1,8- 桉树脑、 C_1 - C_{10} 缩水甘油基醚以及它们的组合中的至少一者。在另外其他实施例中, 驱油剂包括 1,8- 桉树脑。

[0054] 在本发明的一些实施例中, 结构粘合剂包含至少约 0.001 重量%的驱油剂, 在一些实施例中, 包含至少约 0.01 重量%的驱油剂, 而在一些实施例中, 包含至少约 2 重量%的驱油剂。在本发明的一些实施例中, 结构粘合剂包含小于约 50 重量%的驱油剂, 在一些实施例中, 包含小于约 25 重量%的驱油剂, 而在一些实施例中, 包含小于约 10 重量%的驱油剂。

[0055] 本发明的结构粘合剂可包含约 0.001 重量%至约 50 重量%的驱油剂。在其他实施例中, 结构粘合剂可包含约 0.01 重量%至约 25 重量%的驱油剂。在另外其他实施例中, 结构粘合剂可包含约 2 重量%至约 10 重量%的驱油剂。

[0056] 增韧剂

[0057] 增韧剂是除固化性环氧树脂或反应性液体改性剂 (如下所述) 以外的能够提高固化环氧树脂韧性的聚合物。可通过固化组合物的剥离强度来衡量韧性。典型的增韧剂包括核 / 壳聚合物、丁腈橡胶、丙烯酸类聚合物和共聚物等。市售的增韧剂包括 Dynamar™ Polyetherdiamine HC 1101 (得自 3M Corporation (St. Paul, MN, 美国)) 和羧基封端的丁二烯丙烯腈 (得自 Emerald Chemical (Alfred, ME, 美国))。

[0058] 在一些实施例中, 本发明的结构粘合剂可包含约 5 重量%至约 55 重量%的增韧剂。在其他实施例中, 结构粘合剂可包含约 5 重量%至约 30 重量%的增韧剂。在另外其他实施例中, 结构粘合剂可包含约 5 重量%至约 15 重量%的增韧剂。

[0059] 合适的增韧剂包括核 / 壳聚合物。核 / 壳聚合物可理解为意指具有核的接枝聚合物, 所述核包含可接枝的弹性体, 可接枝的弹性体意指其上可接枝壳的弹性体。弹性体的玻璃化转变温度可低于 0°C。通常, 所述核包含选自如下的聚合物或由这些聚合物组成: 丁二烯聚合物或共聚物、丙烯腈聚合物或共聚物、丙烯酸酯聚合物或共聚物以及它们的组合。所述聚合物或共聚物可以是交联的或非交联的。在一些实施例中, 所述核聚合物是交联的。

[0060] 在所述核上接枝了一种或多种聚合物, 即“壳”。所述壳聚合物通常具有高玻璃化转变温度, 即高于 26°C 的玻璃化转变温度。可以通过动态力学热分析 (DMTA) 确定玻璃化转变温度 (Polymer Chemistry, The Basic Concepts, Paul C. Hiemenz, Marcel Dekker 1984)。

[0061] “壳”聚合物可选自苯乙烯聚合物或共聚物、甲基丙烯酸酯聚合物或共聚物、丙烯腈聚合物或共聚物或它们的组合。可以用环氧基或酸基团对如此产生的“壳”进行进一步的官能化。可以 (例如) 通过与甲基丙烯酸缩水甘油酯或丙烯酸的共聚反应来实现“壳”的官能化。特别是, 壳可包含乙酰乙酰氧基部分, 在这种情况下, 乙酰乙酰氧基官能化聚合物的量可减少, 或者其可完全用乙酰乙酰氧基官能化的核 / 壳聚合物来取代。

[0062] 合适的核 / 壳聚合物的壳可包括聚丙烯酸酯聚合物或共聚物壳, 如 (例如) 聚甲基丙烯酸甲酯壳。聚丙烯酸酯壳 (例如聚甲基丙烯酸甲酯壳) 可以不是交联的。

[0063] 合适的核 / 壳聚合物的核可包括丁二烯聚合物或共聚物、苯乙烯聚合物或共聚物或丁二烯 - 苯乙烯共聚物。构成所述核 (如丁二烯 - 苯乙烯核) 的聚合物或共聚物可以是交联的。

[0064] 在一些实施例中,根据本发明的核 / 壳聚合物的粒度可以为约 10nm 至约 1,000nm。在其他实施例中,核 / 壳聚合物的粒度可以为约 150nm 至约 500nm。

[0065] 例如,在 US 4,778,851 中描述了合适的核 / 壳聚合物以及它们的制备。市售的核 / 壳聚合物可包括 (例如) PARALOID EXL 2600 和 2691 (得自 Rohm&Haas Company (Philadelphia, PA, 美国)) 和 KANE ACEMX120 (得自 Kaneka (比利时))。

[0066] 反应性液体改性剂

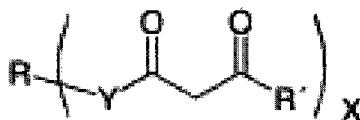
[0067] 可任选加入反应性液体改性剂以赋予固化性环氧树脂柔性并增强所得粘合剂中增韧剂的效果。

[0068] 本发明中的反应性液体改性剂可包括优选在末端位置含有至少一个乙酰乙酰氧基的乙酰乙酰氧基官能化化合物。这些化合物包括具有乙酰乙酰氧基的烃类 (如烷基)、聚醚、多元醇、聚酯、多羟基聚酯、多氧基多元醇以及它们的组合。

[0069] 乙酰乙酰氧基官能化化合物可以是聚合物。在一些实施例中,本发明中的乙酰乙酰氧基官能化化合物的分子量可以为约 100 克 / 摩尔至约 10,000 克 / 摩尔。在其他实施例中,乙酰乙酰氧基官能化化合物的分子量可以为约 200 克 / 摩尔至约 1,000 克 / 摩尔。在另外其他实施例中,乙酰乙酰氧基官能化化合物的分子量可以为约 150 克 / 摩尔至小于约 4,000 克 / 摩尔或小于约 3,000 克 / 摩尔。合适的化合物包括由以下通式 (IV) 表示的那些。

[0070]

(IV)



[0071] X 为 1 至 10 的整数。在一些实施例中, X 为 1 至 4 的整数。如果反应性液体改性剂包含 X 不同的化合物的混合物,则每残基 (R) 的乙酰乙酰氧基的平均数可以是 1 至 10 之间的非整数。例如,在一些实施例中,每残基 (R) 的乙酰乙酰氧基的平均数可以在约 2 至 5 的范围内。这包括其中每残基 (R) 的乙酰乙酰氧基的平均数为约 3.5 的实施例。

[0072] Y 表示 O、S 或 NH。在一些实施例中, Y 为 O。

[0073] R 表示选自以下的残基:多羟基烷基、多羟基芳基或多羟基烷芳基;多氧基烷基、多氧基芳基和多氧基烷芳基;多氧基多羟基烷基、多氧基多羟基芳基、多氧基多羟基烷芳基;聚醚多羟基烷基、聚醚多羟基芳基或聚醚多羟基烷芳基;或聚酯多羟基烷基、聚酯多羟基芳基或聚酯多羟基烷芳基,其中当 X 为 1 时,则 R 通过碳原子连接到 Y,而其中当 X 不为 1 时,则 R 通过对应于 X 的数目的碳原子连接到 Y。在一些实施例中,R 表示聚醚多羟基烷基、聚醚多羟基芳基或聚醚多羟基烷芳基残基或聚酯多羟基烷基、聚酯多羟基芳基或聚酯多羟基烷芳基残基。

[0074] 残基 R 可以 (例如) 含有 2 至 20 或 2 至 10 个碳原子。残基 R 还可以 (例如) 含有 2 至 20 或 2 至 10 个氧原子。残基 R 可以是直链或支链的。

[0075] 聚酯多羟基残基的例子包括由多元羧酸或酸酐与化学计量过量的多元醇的缩合反应获得的聚酯多羟基残基,或由多元酸、一元酸和多元醇的混合物的缩合反应获得的聚酯多羟基残基。多元羧酸、一元羧酸或酸酐的例子包括具有 2 至 18 个碳原子的那些。在一些实施例中,多元羧酸、一元羧酸或酸酐具有 2 至 10 个碳原子。

[0076] 多元羧酸或酸酐的例子包括己二酸、戊二酸、琥珀酸、丙二酸、庚二酸、癸二酸、辛二酸、壬二酸、环己烷二羧酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、氢化邻苯二甲酸(例如,四氢或六氢邻苯二甲酸)和相应的酸酐以及它们的组合。

[0077] 一元羧酸的例子包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸等,以及它们的组合。

[0078] 多元醇包括具有 2 至 18 个碳原子的那些。在一些实施例中,多元醇包括具有 2 至 10 个碳原子的那些。多元醇的例子包括乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、季戊四醇、丙三醇等,包括它们的聚合物。

[0079] 聚醚多元醇残基的例子包括衍生自聚环氧烷的那些。通常,聚环氧烷含有约 2 至约 8 个碳原子的亚烷基。在一些实施例中,聚环氧烷含有约 2 至约 4 个碳原子的亚烷基。亚烷基可以是直链或支链的。聚醚多元醇残基的例子包括聚环氧乙烷多元醇残基、聚环氧丙烷多元醇残基、聚环氧丁烷多元醇残基等。

[0080] R' 表示 C_1 - C_{12} 直链或支链或环状烷基,例如甲基、乙基、丙基、丁基、仲丁基、叔丁基等。

[0081] 可通过用乙酰乙酸烷基酯、双烯酮或其他乙酰乙酰化化合物(例如 EP 0847420B1 中所述的)对多羟基化合物进行乙酰乙酰化来制备乙酰乙酰氧基官能化的低聚物。

[0082] 其他多羟基化合物可以是丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯与一种或多种含羟基的不饱和单体的共聚物。多羟基聚合物的另外例子包括:羟基封端的丁二烯与丙烯腈的共聚物、羟基封端的有机聚硅氧烷、聚四氢呋喃多元醇、聚碳酸酯多元醇或基于己内酯的多元醇。

[0083] 乙酰乙酰氧基官能化聚合物可商购获得,例如,以 K-FLEXXM-B301 和 K-FLEX 7301(均得自 King Industries(Norwalk, CT, USA))商购获得。其他乙酰乙酰氧基官能化化合物包括 MaAcAc 1000MW 低聚物、MaAcAc 2000MW 低聚物、氨基甲酸酯 diAcAc#1 和氨基甲酸酯 diAcAc#2,在实例 12 中描述了它们每一种的合成。在一些实施例中,反应性液体改性剂包含三乙酰乙酸酯官能化酯。

[0084] 本发明的反应性液体改性剂还可包含草酰胺。合适的草酰胺基改性剂可包括草酰氨基酯封端的聚环氧丙烷,其合成也在实例 12 中进行了描述。

[0085] 本发明的结构粘合剂可包含约 5 重量%至约 15 重量%的反应性液体改性剂。在其他实施例中,结构粘合剂可包含约 6 重量%至约 12 重量%的反应性液体改性剂。在另外其他实施例中,结构粘合剂可包含约 6 重量%至约 10 重量%的反应性液体改性剂。

[0086] 金属盐

[0087] 在一些实施例中,本发明的结构粘合剂可包含金属盐催化剂。可在本组合物中实施的合适催化剂包括 I 族金属(例如,锂)、II 族金属(例如,钙和镁)或镧系元素的盐(例如,镧),其中阴离子选自硝酸根、碘离子、硫氰酸根、三氟甲磺酸根、醇盐、高氯酸根和磺酸根。示例性的金属盐包括硝酸镧、三氟甲磺酸镧、碘化锂、硝酸锂、硝酸钙和它们相应的水合

物。

[0088] 通常,使用催化剂量的盐。在一些实施例中,结构粘合剂可含有约 0.05 重量%至少于 3.0 重量%的金属盐。

[0089] 表面活性剂

[0090] 可任选将表面活性剂加入到结构粘合剂中以辅助在基底上驱油。可使用在所述粘合剂制剂中可溶的任何表面活性剂,包括离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂和两性离子表面活性剂。示例性的表面活性剂包括三丙二醇单甲基醚和聚乙烯山梨醇。

[0091] 反应性稀释剂

[0092] 可任选加入反应性稀释剂以控制所述粘合剂组合物的流动特性。合适的稀释剂可具有至少一个反应性末端部分,并且优选为饱和或不饱和环状主链。反应性末端部分包括缩水甘油醚。合适稀释剂的例子包括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、三羟甲基丙烷的三缩水甘油醚。市售的反应性稀释剂例如有 Reactive Diluent 107(得自 Hexion Specialty Chemical(Houston,TX))和 EPDIL 757(得自 Air Products and Chemical Inc.(Allentown,PA))。

[0093] 在一些实施例中,结构粘合剂可含有约 0.001 重量%至 25 重量%的反应性稀释剂。

[0094] 填料

[0095] 可任选将填料加入到结构粘合剂中以便在固化期间(例如)促进粘合、改善耐腐蚀性、控制粘合剂的流变性和/或减小皱缩性。填料可包括硅胶、硅酸钙、磷酸钙、钼酸钙、热解法二氧化硅、诸如膨润土之类的粘土、有机粘土、铝的三水合物、中空玻璃微珠;中空聚合物微珠和碳酸钙。示例性的商业填料包括 SHIELDEX AC5(合成的无定形二氧化硅、氢氧化钙混合物,得自 W. R. Grace(Columbia, MD, 美国));CAB-O-SIL TS 720(用聚二甲基硅氧烷聚合物处理的疏水性热解法二氧化硅,得自 Cabot GmbH(Hanau, 德国));AEROSIL VP-R-2935(疏水性热解法二氧化硅,得自 Degussa(Düsseldorf, 德国));IV 级玻璃珠(250-300 微米);Micro-billes de verre 180/300(得自 CVP S.A.(法国));玻璃泡 K37: 无定形二氧化硅(得自 3M Deutschland GmbH(Neuss, 德国));MINSIL SF 20(得自 Minco Inc.(510 Midway, Tennessee, 美国));无定形熔融二氧化硅;和 APYRAL 24ESF(环氧硅烷官能化的(2 重量%)三水合铝,得自 Nabaltec GmbH(Schwandorf, 德国))。

[0096] 特别关注的填料包括无机矿物纤维、有机纤维和具有非球形和/或小片结构的纤维。该类中合适的填料往往是亲油的,并且当加入到本发明的结构粘合剂中时,可将粘合剂的粘合强度提高超过含有其他类型填料或完全不含有填料的粘合剂。例如,在含有驱油剂 1,8-桉树脑的结构粘合剂中用 COATFORCE CF50(矿物纤维)替代 CAB-O-SILTS720(用聚二甲基硅氧烷聚合物处理过的疏水性热解法二氧化硅)导致 T 剥离强度提高 215%(参见实例 S5-A2 和 S6-A2)。不希望受理论的束缚,据信这些填料可吸收粘附体表面上的含烃材料的至少一些,因而增加粘合剂粘合。

[0097] 无机矿物纤维是主要由岩石、粘土、矿渣或玻璃制成的纤维性无机物质。矿物纤维可包括玻璃纤维(玻璃棉和玻璃丝)、矿物棉(岩棉和矿渣棉)和耐火陶瓷纤维。特别合适的矿物纤维可具有平均不到 10 μm 的纤维直径。在一些实施例中,矿物纤维可包含

约 37 重量%至约 42 重量%的 SiO_2 、约 18 重量%至约 23 重量%的 Al_2O_3 、约 34 重量%至约 39 重量%的 $\text{CaO}+\text{MgO}$ 、0 重量%至约 1 重量%的 FeO 和约 3 重量%的 $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ 。市售的纤维包括(例如) **COATFORCE**[®] CF50 和 **COATFORCE**[®] CF10(得自 Lapinus Fibres BV(Roermond, 荷兰))。其他纤维包括硅灰石(得自 Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI, 美国))。有机纤维可包括高密度聚乙烯纤维,如 SYLOTHIX 52[®]、SYLOTHIX 53[®]和 ARBOTHIX PE100(得自 EP Minerals(Reno, NV, 美国))、**SHORT STUFF**[®] ESS2F、**SHORT STUFF**[®] ESS5F 和 **SHORT STUFF**[®] ESS5F(得自 MiniFIBERS, INC. (Johnson City, TN, 美国)) 和 **INHANCE**[®] PEF(得自 Inhance/Fluoro-Seal, Limited(Houston, TX, 美国))。有机纤维还可包括高密度芳族聚酰胺纤维,如 **INHANCE**[®] KF(得自 Inhance/Fluoro-Seal, Limited(Houston, TX, 美国))。

[0098] 具有非球形和/或小片结构的填料可包括 Huber 70C 和 Huber2000C(得自 KaMin, LLC(Macon, GA, 美国))、海泡石、膨润土、硅藻土和纳米方解石如 NPCC-201(得自 NanoMaterials Technology(新加坡))。

[0099] 本发明的结构粘合剂可包含约 0.001 重量%至约 50 重量%的填料。这包括其中结构粘合剂中的填料量的范围为约 2 重量%至约 30 重量%的填料,并且更特别是为约 2 重量%至约 10 重量%的填料的实施例。

[0100] 在一些实施例中,本发明的结构粘合剂包含无机矿物纤维、有机纤维、具有非球形和/或小片结构的填料以及它们的组合中的至少一者。在其他实施例中,结构粘合剂包含无机矿物纤维。还在其他实施例中,结构粘合剂包含有机纤维。

[0101] 颜料

[0102] 颜料可包括无机或有机颜料,其包括氧化铁、砖灰、炭黑、氧化钛等。

[0103] 结构粘合剂组合物

[0104] 根据本发明的两部分的组合物包含部分 1 和与之分离的部分 2。部分 1 包含固化性环氧树脂而部分 2 包含胺固化剂。部分 2 可包含除了部分 1 中的之外的固化性环氧树脂。使用时,通常将反应性液体改性剂加入到部分 1 中。至于任何其余成分(例如,增韧剂、驱油剂、第二固化剂、填料、反应性稀释剂、金属盐、表面活性剂、颜料等),将具有环氧反应基团的化合物加入到部分 2 中,将具有胺反应基团的化合物加入到部分 1 中,并且可将不含有环氧反应基团或胺反应基团的化合物加入到部分 1、部分 2 或它们的组合中。或者,可考虑这些成分中的一者或多者的单独部分。

[0105] 在一些实施例中,部分 1 包含固化性环氧树脂、增韧剂和驱油剂,并且部分 2 包含胺固化剂和第二固化剂。在其他实施例中,将填料加入到部分 1 和/或部分 2 中,其中所述填料包含无机矿物纤维、有机纤维、具有非球形和/或小片结构的纤维以及它们的组合中的至少一者。

[0106] 通过将部分 1 和部分 2 混合在一起制备两部分的结构粘合剂。部分 1 和部分 2 的量将取决于结构粘合剂中所需的环氧基与胺氢的摩尔比。在一些实施例中,本发明的结构粘合剂的固化性环氧树脂上的环氧部分与胺固化剂上的胺氢的摩尔比的范围为约 0.5 : 1 至约 3 : 1。在其他实施例中,所述摩尔比为约 2 : 1。在另外其他实施例中,所述摩尔比为约 1 : 1。优选地,在使用前将各自量的部分 1 和部分 2 的迅速混合在一起。

[0107] 在固化时,本发明的结构粘合剂可具有一种或多种以下机械性能:至少 2500psi

的内聚强度,内聚强度通过搭接剪切力进行测量;合理的固化时间;对清洁金属表面的粘结性;以及对被含烃材料(例如多种油和润滑剂)污染的金属表面的粘结性。

[0108] 固化

[0109] 本发明的结构粘合剂为室温固化性的和/或加热固化性的。在一些实施例中,所述粘合剂可在室温下固化至少3小时。这包括其中所述粘合剂在室温下固化至少24小时的实施例。这还包括其中所述粘合剂在室温下固化至少72小时的实施例。

[0110] 在其他实施例中,所述粘合剂在室温下固化,然后进行后固化。这包括其中所述粘合剂在室温下固化约18小时,然后在约180°C后固化约30分钟的实施例。

[0111] 在其他实施例中,所述粘合剂在短暂的加热固化后可达到理想的内聚强度。由于在相同的条件下将组合物固化更长时间仍可提高内聚强度,故在本文中将这种固化称为部分固化。原则上,可通过任何类型的加热来进行部分固化。在一些实施例中,可使用感应固化(例如,点式感应固化或环式感应固化)进行部分固化。感应固化是非接触式加热方法,通过在接近材料处设置感应线圈,使交流电通过该感应线圈,利用电力在传导材料中发热。工作线圈中的交流电建立起电磁场,该电磁场在工件中产生循环电流。工件中的这种循环电流抵抗材料的电阻流动并产生热量。感应固化设备可商购获得,例如购自IFF-GmbH(Ismaning,德国)的EWS。

[0112] 在另外其他实施例中,本发明的粘合剂可经历感应固化,然后经历室温固化和后固化。

[0113] 粘合强度

[0114] 理想的是两部分的环氧基粘合剂通过固化对一种或多种基底建立强效稳固的粘合体。当进行搭接剪切测试时,如果粘合体在高剪切值下内聚性地断裂,并且当进行T剥离测试时,如果粘合体在高T剥离值下内聚性地断裂,则认为粘结是稳固的。粘合体可以有三种不同的断裂模式:(1)粘合剂分裂开来,以内聚失效的模式留下部分粘合剂粘着于两个金属表面上;(2)粘合剂以粘合失效的模式脱离两金属表面;或(3)粘合失效与内聚失效的组合(即混合模式失效)。在搭接剪切测试和T剥离测试过程中,本发明的结构粘合剂可表现出粘合失效与内聚失效的组合,更优选的是内聚失效。可以对清洁基底或带油的基底施加粘合剂。

[0115] 在一些实施例中,当在室温下固化约18小时,然后在180°C固化30分钟时,本发明的结构粘合剂可具有至少1,000psi的搭接剪切强度。在其他实施例中,结构粘合剂可具有至少2500psi的搭接剪切强度。还在其他实施例中,结构粘合剂可具有至少4000psi的搭接剪切强度。

[0116] 在一些实施例中,当在室温下固化约18小时,然后在180°C固化30分钟时,本发明的结构粘合剂可以具有至少51b_f/英寸宽的T剥离强度。在其他实施例中,结构粘合剂可具有至少201b_f/英寸宽的T剥离强度。还在其他实施例中,结构粘合剂可具有至少301b_f/英寸宽的T剥离强度。

[0117] 当在室温下固化约18小时,然后在180°C固化30分钟时,本发明的结构粘合剂可具有至少1,000psi的搭接剪切强度和至少51b_f/英寸宽的T剥离强度。另外,当在室温下固化约18小时,然后在180°C固化30分钟时,本发明的结构粘合剂可具有至少2500psi的搭接剪切强度和至少201b_f/英寸宽的T剥离强度。另外,当在室温下固化约18小时,然后

在 180℃ 固化 30 分钟时,本发明的结构粘合剂可具有至少 4000psi 的搭接剪切强度和至少 301b_f/ 英寸宽的 T 剥离强度。

[0118] 粘合剂组合物的使用

[0119] 本发明的粘合剂组合物可用于对焊接或机械紧固件进行补充,或者完全淘汰焊接或机械紧固件,方式是在待连接的两个部件之间施加粘合剂组合物并固化所述粘合剂而形成粘合接头。可向其上施加本发明的粘合剂的合适的基底包括金属(例如,钢、铁、铜、铝等,包括它们的合金)、碳纤维、玻璃纤维、玻璃、环氧纤维复合材料、木材以及它们的混合物。在一些实施例中,基底中至少一者是金属。在其他实施例中,两基底均为金属。

[0120] 在施加结构粘合剂之前可清洁基底的表面。然而,本发明的结构粘合剂还可用于其中将所述粘合剂施加到表面上具有含烃材料的基底上的应用。具体地讲,可将结构粘合剂施加到污染有碾磨油、切削液、拉伸油等的钢表面上。

[0121] 在粘合剂粘结区,可将粘合剂作为液体、糊料和在加热后可液化的半固体或固体施加,或可将粘合剂喷雾施加。可以按中间点、条带、对角线或将适于形成可用的粘合体的任何其他几何形式将其作为连续的珠施加。在一些实施例中,粘合剂组合物为液体或糊料形式。

[0122] 可通过焊接或机械紧固来增加粘合剂设置选项。焊接可采取点焊、连续缝焊或可与粘合剂组合物配合形成机械性能良好的接头的任何其他焊接技术。

[0123] 根据本发明的组合物可用作结构粘合剂。具体地讲,它们可在交通工具组合件中用作结构粘合剂,如船舶、飞机或机动车组合件,如汽车、摩托车或机动自行车。具体地讲,所述粘合剂组合物可用作折边法兰粘合剂。所述粘合剂还可用于主体框架结构。所述组合物还可用作建筑中的结构粘合剂或用作家用或工业器具中的结构粘合剂。

[0124] 在一些实施例中,本发明提供了制备复合材料制品的方法,所述方法包含将本发明的两部分的粘合剂施加到表面上,以及使与所述表面接触的两部分的粘合剂固化以形成复合材料制品。

[0125] 在其他实施例中,本发明提供了在构件之间形成粘合接头的方法,所述方法包含将本发明的两部分的粘合剂施加到两个或更多个构件中至少一者的表面上,从而连接所述构件以使得两部分的粘合剂夹在所述两个或更多个构件之间,并且使两部分的粘合剂固化而在所述两个或更多个构件之间形成粘合接头。

[0126] 根据本发明的组合物还可用作焊接助剂。

[0127] 所述组合物可用作金属-金属粘合剂、金属-碳纤维粘合剂、碳纤维-碳纤维粘合剂、金属-玻璃粘合剂和碳纤维-玻璃粘合剂。

[0128] 在以下实例中提供了两部分的环氧基结构粘合剂的示例性实施例。给出了以下的实例来例示结构粘合剂及应用结构粘结剂的方法,以及帮助本领域普通技术人员对本发明进行制备和对其进行使用。所述实例无意于以任何方式另外限制本发明的范围。

[0129] 实例

[0130] 采用的材料

[0131] AEROSIL VP-R-2935(得自 Degussa(Düsseldorf, 德国))是疏水型热解法二氧化硅。

[0132] ANCAMINE K54(得自 Air Products and Chemicals Inc.(Allentown, PA, 美国))

是技术等级的三-2,4,6-二甲基氨基甲基-酚催化性叔胺添加剂。

[0133] 乙酰乙酸叔丁酯(得自Aldrich Chemical Company(Milwaukee, WI, 美国))。

[0134] 正丁基缩水甘油基醚(得自Alfa Aesar(Ward Hill, MA, 美国))。

[0135] 叔丁基缩水甘油基醚(得自TCI America(Portland, OR, 美国))。

[0136] CAB-O-SIL TS720(得自Cabot(Billerica, MA, 美国))是用聚二甲基-硅氧烷-聚合物处理过的疏水性热解法二氧化硅。

[0137] 不含钡的CedarDraw 303PX2(得自ITW Rocol North America(Glenview, IL, 美国))是润滑油。

[0138] 1,8-桉树脑(得自Alfa Aesar(Ward Hill, MA, 美国))。

[0139] **COATFORCE**[®]CF50(得自Lapinus Fibres BV(Roermond, 荷兰))是矿物纤维。

[0140] 正癸烷(得自Alfa Aesar(Ward Hill, MA, 美国))。

[0141] 1,2,7,8-二环氧辛烷(得自Alfa Aesar(Ward Hill, MA, 美国))。

[0142] 草酸二乙酯(得自Alfa Aesar(Ward Hill, MA, 美国))。

[0143] EPALLOY 5000(得自CVC Specialty Chemicals(Moorestown, NJ))是近似环氧基当量为210的氢化双酚A的二缩水甘油基醚。

[0144] EPODIL 746(得自Air Products and Chemicals Inc.(Allentown, PA, 美国))是2-乙基己基缩水甘油基醚。

[0145] EPODIL 747(得自Air Products and Chemicals Inc.(Allentown, PA, 美国))是相当于Epoxy 7的脂族缩水甘油基醚。

[0146] EPODIL 748(得自Air Products and Chemicals Inc.(Allentown, PA, 美国))是基于相当于Epoxy 8的脂族缩水甘油基醚的反应性稀释剂。

[0147] EPODIL 757(得自Air Products and Chemicals Inc.(Allentown, PA, 美国))是基于1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油基醚的反应性稀释剂。

[0148] EPON 828(得自Hexion Specialty Chemicals(Houston, TX, 美国))是近似环氧基当量为187.5的双酚A的二缩水甘油基醚。

[0149] EPONEX 1510(得自Hexion Specialty Chemicals(Houston, TX, 美国))是近似环氧基当量为210的氢化双酚A的二缩水甘油基醚。

[0150] 乙酸乙酯(得自Alfa Aesar(Ward Hill, MA, 美国))。

[0151] 乙基缩水甘油基醚(得自TCI America(Portland, OR, 美国))。

[0152] 玻璃珠,直径212-300 μm(得自Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI, 美国)),用作隔离物。

[0153] (3-缩水甘油基氧丙基)三甲氧基硅烷(得自Alfa Aesar(Ward Hill, MA, 美国))。

[0154] 正庚烷(得自Alfa Aesar(Ward Hill, MA, 美国))。

[0155] HUBER 70C(得自KaMin, LLC(Macon, GA, 美国))为煅烧高岭土粘土。

[0156] HUBER 2000C(得自KaMin, LLC(Macon, GA, 美国))为煅烧高岭土粘土。

[0157] **INHANCE**[®]PEF(得自Inhance/Fluoro-Seal, Limited(Houston, TX, 美国))是高密度原纤化聚乙烯纤维,直径20 μm,已表面活化。

[0158] **INHANCE**[®]KF(得自Inhance/Fluoro-Seal, Limited(Houston, TX, 美国))是高密度原纤化芳族聚酰胺纤维,直径20 μm,已表面活化。

- [0159] IOTGA(得自 TCI America(Portland, OR, 美国)) 是硫代缩水甘油酸的异辛基酯。
- [0160] 异丁基缩水甘油基醚(得自 Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI, 美国))。
- [0161] 苯甲酸异癸酯(得自 Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI, 美国))。
- [0162] 异丙基缩水甘油基醚(得自 TCI America(Portland, OR, 美国))。
- [0163] **JEFFAMINE**[®] D-400 聚醚胺(得自 Hunstman Corporation(TheWoodlands, TX, 美国))。
- [0164] KANEKA ACE MX125(得自 Kaneka Texas Corporation(Houston, TX)) 是双酚 A 的二缩水甘油基醚, 含有 25% w/w 载量的核 / 壳橡胶颗粒。
- [0165] K-FLEX XM-311(得自 King Industries(Norwalk, CT, 美国)) 是聚氨酯多醇。
- [0166] K-FLEX XMB-301(得自 King Industries(Norwalk, CT, 美国)) 是三乙酰乙酸酯官能化酯。
- [0167] K-FLEX UD-320-1000(得自 King Industries(Norwalk, CT, 美国)) 是聚氨酯多醇。
- [0168] (+)- 柠檬烯(得自 TCI America(Portland, OR, 美国))。
- [0169] (+)- 氧化柠檬烯(得自 Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI, 美国))。
- [0170] 二氧化柠檬烯(得自 Pfaltz and Bauer, Inc. (Waterbury, CT, 美国))。
- [0171] MaAcAc(得自 Aldrich Chemical Company(Milwaukee, WI, 美国)) 是 2-(甲基丙烯酰氧基) 乙酰乙酸乙酯。
- [0172] 甲基缩水甘油基醚(得自 TCI America(Portland, OR, 美国))。
- [0173] **MULTIDRAW**[®] KTL N16(得自 Zeller+Gmelin GmbH&Co. KG(Eislinge, 德国)) 是深拉油。
- [0174] 钢琴丝(直径 0.005" 和 0.010")(得自 Small Parts Inc. (Miramar, FL))。
- [0175] NPCC-201 为纳米方解石(得自 NanoMaterials Technology(新加坡))。
- [0176] 1- 辛醇(得自 Alfa Aesar(Ward Hill, MA, 美国))。
- [0177] 2- 辛醇(得自 Alfa Aesar(Ward Hill, MA, 美国))。
- [0178] OEST B804/3COW-1(得自 Oest **Mineralölwerk** GmbH&Co. KG(Freudenstadt, 德国)) 是深拉油。
- [0179] PARALOID EXL 2600(得自 Rohm and Haas Company(Philadelphia, PA, 美国)) 是具有核 / 壳结构的甲基丙烯酸酯 / 丁二烯 / 苯乙烯聚合物(核 : 由聚丁二烯 - 共 - 聚苯乙烯共聚物组成的交联橡胶 ; 壳 : 聚甲基丙烯酸酯), 粒度为大约 250nm。
- [0180] PARALOID EXL 2691(得自 Rohm and Haas Company(Philadelphia, PA, 美国)) 是具有核 / 壳结构的甲基丙烯酸酯 / 丁二烯 / 苯乙烯聚合物(核 : 由聚丁二烯 - 共 - 聚苯乙烯共聚物组成的交联橡胶 ; 壳 : 聚甲基丙烯酸酯), 粒度为大约 250nm。
- [0181] α - 蒎烯(得自 TCI America(Portland, OR, 美国))。
- [0182] α - 氧化蒎烯(得自 Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI, 美国))。
- [0183] β - 蒎烯(得自 TCI America(Portland, OR, 美国))。
- [0184] β - 氧化蒎烯(得自 Acros Organics(Geel, 比利时))。
- [0185] 聚山梨醇酯 80(可购自 Alfa Aesar(Ward Hill, MA, 美国)) 是聚乙二醇山梨醇。
- [0186] SHIELDEX AC5(得自 W. R. Grace(Columbia, MD, 美国)) 是钙处理过的热解法二氧

化硅缓蚀剂。

[0187] **SHORT STUFF[®] ESS2F**(得自 MiniFIBERS, INC. (Johnson City, TN, 美国)) 是干燥的原纤化聚乙烯浆粕, 长度 600 μm , 直径 5 μm 。

[0188] **SHORT STUFF[®] ESS5F**(得自 MiniFIBERS, INC. (Johnson City, TN, 美国)) 是干燥的原纤化聚乙烯浆粕, 长度 100 μm , 直径 5 μm 。

[0189] **SHORT STUFF[®] ESS5F**(得自 MiniFIBERS, INC. (Johnson City, TN, 美国)) 是干燥的原纤化聚乙烯浆粕, 具有亲水性处理过的表面, 长度 100 μm , 直径 5 μm 。

[0190] **SILANE Z-6040**(得自 Dow Corning(Midland, MI)) 是 (3- 缩水甘油基氧丙基) 三甲氧基硅烷。

[0191] **SYLOTHIX 52[®]**(得自 EP Minerals(Reno, NV, 美国)) 是 400 μm 长的聚乙烯纤维和合成无定形硅酸的组合。

[0192] **SYLOTHIX 53[®]**(得自 EP Minerals(Reno, NV, 美国)) 是 100 μm 长的聚乙烯纤维和合成无定形硅酸的组合。

[0193] 三丙二醇单甲基醚(得自 TCI America(Portland, OR, 美国))。

[0194] **TTD**(得自 TCI America(Portland, OR, 美国)) 是 4,7,10- 三氧杂 -1,13- 十三烷二胺。

[0195] **VAZO-67 或 AIBN**(得自 DuPont Chemicals(Wilmington, DE, 美国)) 是偶氮异丁腈。

[0196] 硅灰石(得自 Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI, 美国)) 是硅酸钙。

[0197] 测试板的制备

[0198] 试件的制备是根据美国材料试验协会 (ASTM) 的规范 D 6386-99 和防护涂料协会的表面制备规范和实践, 表面制备规范 No. 1 进行的。

[0199] 清洁钢板。用 50 : 50 的庚烷和丙酮的混合物擦拭铁基磷化钢板 (“RS” 型钢, 4 " $\times$ 1 " $\times$ 0.063 " 或 4 " $\times$ 6 " $\times$ 0.063 " , 方角, 铁基磷化 (B-1000), 得自 Q-Lab Corporation(Cleveland, OH)) 或冷轧钢板 (“S” 型钢, 12 " $\times$ 1 " $\times$ 0.032 " , 方角, 1010CRS, 得自 Q-Lab Corporation(Cleveland, OH))。然后将铁板在保持于 80℃ 的碱性清洁剂浴 (45g/L 的三磷酸钠和 45g/L 的 Alconox 清洁剂) 中浸渍 60 秒。随后将所述板在蒸馏的去离子水中漂洗, 并在 80℃ 烘箱中进行干燥。铁板的基侧用于所有的测试。

[0200] 涂油的钢板。使用从适当的油剂材料安全数据手册 (MSDS) 中获得的密度数据, 通过将足够体积的油剂涂覆到清洁钢板 (如上所述) 上制备了涂油的钢板, 从而对待涂覆区域实现 3g/m² 的涂层。用腈手套的干净指尖小心地将油均匀地涂敷在表面上。然后盖住表面, 使用前将钢板在室温下保存 24 小时。

[0201] 蚀刻的铝板。使用优化的 Forest Products Laboratory (FPL) 方法蚀刻铝板 (4 " $\times$ 7 " $\times$ 0.063 " 或 3 " $\times$ 8 " $\times$ 0.025 " 2024-T3 裸铝)。将铝板在保持于 88℃ 的碱性脱脂剂 (15, 308.74 克 ISOPREP 44 加至 63 加仑的水) 中浸泡 10 分钟。从脱脂剂中取出铝板并用自来水漂洗。然后将板在保持于 55-60℃ 的 FPL 腐蚀浴 (10, 697 克重铬酸钠、72, 219 克 96% 的硫酸、358 克 2024T3 裸铝和 63.1 加仑的水) 中浸泡 10 分钟。将板从腐蚀浴中取出后用自来水漂洗, 空气干燥 10 分钟, 然后再另在 55-60℃ 强制干燥 10 分钟。

[0202] 搭接剪切强度测定过程

[0203] 使用 4" × 1" × 0.063" 的钢板或 4" × 7" × 0.063" 2024-T3 蚀刻的铝板制备搭接剪切样品。根据 ASTM 规范 D 1002-05 制备每个样品。使用刮刀将约 1/2" 宽, 0.010" 厚的粘合剂条带施加到两块板 (即粘附体) 中每一个的一个边缘上。使用隔离物控制所述粘合剂层的厚度。在一种方法 (方法 1) 中, 将所述粘合剂内的玻璃珠 (直径 212-300 μm) 用作隔离物。在替代方法 (方法 2) 中, 将两根 0.005" 的钢琴丝置于粘合体的每个边缘 (平行于剪切方向) 以用作隔离物。封闭粘合体并用 1" 装订夹夹紧, 以施加压力以供粘合剂展开。对每一测试条件制备至少五个粘合体。使所述粘合剂固化, 并且在 Sintech 拉伸试验机上进行室温下的粘结失效测试, 十字头位移速率为 0.1" / 分钟。记录失效负荷, 并且用游标卡尺测量搭接宽度。给出的搭接剪切强度计算为: 失效负荷 / (粘合体的测量宽度 × 粘合体的测量长度)。除另有说明外, 否则由至少五个测试的结果计算平均值和标准偏差。

[0204] T 剥离强度测定过程

[0205] 使用测量为 12" × 1" × 0.032" 的清洁钢板或测量为 3" × 8" × 0.025" 的蚀刻铝板制备 T 剥离样品。如 ASTM D-1876 中所说明的以及以下所概述的, 产生每个样品。

[0206] 使用以下三种方法之一, 将粘合剂施加至金属板上。

[0207] (方法 1) 将两块钢板 (即粘附体) 并列放置, 并将约 1" × 9" × 0.010" 的粘合剂条带施加到每个粘附体上。粘合剂内的玻璃珠 (直径 212-300 μm) 充当隔离物。

[0208] (方法 2) 将两块蚀刻铝板 (即粘附体) 并列放置, 并将约 2" × 5" × 0.010" 的粘合剂条带施加至每个粘附体上。将由黄铜垫片制成的 10mL 厚隔离物施加到粘合区域的边缘上以用于粘合层厚度控制。

[0209] (方法 3) 将两块钢板 (即粘附体) 并列放置, 并且将约 1" × 9" × 0.010" 的粘合剂条带施加至每个粘附体上。垂直于粘合体剥离方向放置三根 0.010" 钢琴丝, 一根在粘合体的头部, 一根大致在粘合体的中间, 一根在粘合体的尾部, 作为隔离物。

[0210] 在将所述粘合剂施加到每个粘附体上后, 封闭粘合体, 并且在固化期间施加粘合带将粘附体保持在一起。将粘合剂粘合体放入铝箔片之间, 并且也在纸板片之间。使用两块 14# 钢板施加压力以用于粘合剂展开。在粘合剂固化后, 将较大的样品切成 1" 宽的样品, 从而得到两个 1" 宽的样品。在 Sintech 拉伸试验机上进行室温下的粘结失效测试, 十字头位移速率为 12" / 分钟。忽略负荷数据的初始部分。在剥落约 1" 后测量平均负荷。给出的 T 剥离强度是至少两个剥离测量的平均值。

[0211] 实例 1- 驱油化合物的识别

[0212] 下落试验在 4" × 6" × 0.063" 的涂油钢板上对表 1 中的化合物进行下落试验以评价它们驱除钢表面上含烃材料的能力。如上所述, 用 3g/m² 的 **MULTIDRAW**® KTL N16 油制备涂油钢板。

[0213] 通过将各个化合物的 100 μL 小滴施加到涂油钢板上进行下落试验。如果一施加到钢板上, 所述小滴就扩展并且膜破裂, 则将该化合物划分为驱油化合物。另一方面, 如果所述小滴保持不流动, 则不将该化合物划分为驱油化合物。表 1 中通过加星号 (*) 标示对 **MULTIDRAW**® KTL N16 油表现出驱油行为的所有化合物。

[0214] 表 1

[0215]

所测试的化合物	表面张力 (mN/m)	溶解度参数 (cal ^{0.5} /cm ^{3/2})	密度 (g/cm ³)
1H,1H,2H-全氟(1,2-环氧)己烷*	15.6	9.43	1.5
3-[2-(全氟己基)乙氧基]1,2-环氧丙烷*	18.3	9.17	1.57
正庚烷*	20.3	7.19	0.68
3,3-二甲基-1,2-环氧丁烷*	21.4	8.11	0.82
正癸烷*	22.7	7.41	0.73
1,2-环氧辛烷*	23.2	8.12	0.84
3-氨基丙基三乙氧基硅烷*	23.5	9.37	0.95
VeoVa10*	23.8	8.42	0.89
缩水甘油基 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-十六氟 壬基醚	23.9	8.18	1.68
1,2-环氧己烷*	23.9	8.31	0.83
1,2-环氧丁烷*	24.3	8.31	0.83
异癸基甲基丙烯酸酯*	24.4	8.42	0.88
乙基缩水甘油基醚*	24.8	8.95	0.94
1,2-环氧十二烷*	25.1	8.08	0.84
1-辛醇*	25.2	9.66	0.83
马来酸二乙基己酯*	25.6	8.60	0.94
己二酸二异丁酯、琥珀酸二异丁酯、谷氨酸二异 丁酯的混合物*	26.2		0.95
α -蒎烯*	26.3	8.06	0.86
叔丁基缩水甘油基醚*	26.3	8.63	0.92
2-辛醇*	26.5	9.57	0.81
1,2,7,8-二环氧辛烷	26.6	9.07	0.99
异丙基缩水甘油基醚*	26.7	8.67	0.92
异丁基缩水甘油基醚*	26.7	8.57	0.91
甲基丙烯酸 3,3,5-三甲基环己酯*	26.7	8.10	0.93

[0216]

柠檬烯*	26.9	8.02	0.84
柠檬酸三丁酯*	26.9	10.24	1.05
磷酸三丁酯*	26.9	9.17	0.98
马来酸二丁酯*	27.6	9.08	0.99
β -蒎烯*	27.8	8.33	0.86
1,2-环氧癸烷*	27.8	8.10	0.84
正丁基缩水甘油基醚*	27.9	8.68	0.92
EPODIL 747*	28.3	7.96	0.90
延胡索酸二丁酯*	28.7	9.08	0.99
CARDURA TM N-10*	28.9	8.84	0.945-0.965
油酸甲酯*	29.0	8.19	0.88
1,8-桉树脑*	29.3	8.65	0.92
EPODIL 746*	29.4	8.36	0.91
苯甲酸异癸酯*	29.6	9.19	0.95
烯丙基缩水甘油基醚	29.9	8.93	0.97
β -氧化蒎烯	30.2	9.00	0.98
1,2-环氧环戊烷	30.4	9.13	0.96
1,3-双(缩水甘油氧基丙基)-四甲基二硅氧烷	30.4	8.63	1.00
甲基缩水甘油基醚	30.7	9.18	0.98
己二酸二甲酯	31.2	9.58	1.06
2,(3,4-环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷	31.2	8.70	1.07
氧化柠檬烯*	31.4	8.80	0.93
α -氧化蒎烯*	31.4	8.89	0.96
氧化环己烯	31.6	8.93	0.97
柠檬酸三乙酯	32.1	11.10	1.18
油剂			
MULTIDRAW [®] KTL N16	38.2		

[0217] * 代表驱油化合物。

[0218] 表 1 中还提供了每种化合物的溶解度参数和表面张力。用 Molecular Modeling Pro 软件 (得自 ChemSW, Inc. (Fairfield, CA, 美国)), 使用 van Krevelen, D. W., “Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure: Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions”, 第 4 版, 1990, Elsevier :Amsterdam, The Netherlands, 第 200-225 页中公开的方法计算溶解度参数。

[0219] 使用带 Drop Image Advanced 软件的 Ramé-Hart F1 系列测角计, 根据所谓的

悬滴法（又称为悬滴形状分析法）测量表面张力值，所述悬滴法是如（例如）“Surface tension:Pendant Drop Shape Analysis”，F. K. Hansen, G. Rodsrud, J. Coll. & Inter. Sci., 141 (1991), 第 1-12 页中所说明的。

[0220] 一般来讲，表现出驱油行为的化合物（即通过油膜破裂鉴别）具有低溶解度参数 ($7.19\text{cal}^{0.5}/\text{cm}^{3/2}$ 至 $10.24\text{cal}^{0.5}/\text{cm}^{3/2}$) 和低于所测试油剂的表面张力值（通过悬滴测试所确定，驱油化合物具有的表面张力范围为 15.6mN/m 至 31.4mN/m ）。

[0221] 实例 2：具有和不具有驱油剂的 2 组成部分的环氧粘合剂的比较

[0222] 环氧制剂（部分 1）。如表 2 中所汇总的和以下进一步详细说明的，制备环氧制剂。

[0223] 表 2

成分*	E2-A1	E2-A2	E2-B1	E2-B2	E2-C1	E2-C2	E2-D1	E2-D2
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)
Epon 828	100	100	100	100	100	100	100	100
1,8-桉树脑		5		5		5		5
PARALOID EXL 2691	15	15	15	15	15	15		
COATFORCE® CF50			8	8				
SYLOTHIX 53®					8	8	8	8

[0225] * 环氧制剂 E2-A2、E2-B2、E2-C2 和 E2-D2 含有驱油剂 1,8-桉树脑。其余制剂不含驱油剂。

[0226] 环氧制剂 E2-A1 的制备。将 100 克 EPON 828 装入一品脱金属罐中。在 15 分钟内，将 15 克 PARALOID EXL 2691 缓慢加入并混合到 EPON 828 混合物中。随后将此混合物加热至 80°C 并在该温度下保持 90 分钟。将 EPON 828 混合物从热源移开并让其冷却至室温。在所述过程的所有阶段中不断地搅拌溶液。加入所有成分后，将 EPON 828 混合物脱气并在室温下保存在封闭的容器中备用。

[0227] 环氧制剂 E2-A2 的制备。将 100 克 EPON 828 和 5 克 1,8-桉树脑装入一品脱金属罐中。将该混合物混合直至均匀。在 15 分钟内，将 15 克 PARALOID EXL 2691 缓慢加入并混合到 EPON 828 混合物中。随后将此混合物加热至 80°C 并在该温度下保持 90 分钟。将 EPON 828 混合物从热源移开并让其冷却至室温。在所述过程的所有阶段中不断地搅拌溶液。加入所有成分后，将 EPON 828 混合物脱气并在室温下保存在封闭的容器中备用。

[0228] 环氧制剂 E2-B1 的制备。将 100 克 EPON 828 装入一品脱金属罐中。在 15 分钟内，将 15 克 PARALOID EXL 2691 缓慢加入并混合到 EPON 828 混合物中。随后将此混合物加热至 80°C 并在该温度下保持 90 分钟。将 EPON 828 混合物从热源移开并让其冷却至室温。将 8 克 Lapinus COATFORCE® CF50 加入到所述混合物中，并搅拌 5 分钟。在所述过程的所有阶段中不断地搅拌溶液。加入所有成分后，将 EPON828 混合物脱气并在室温下保存在封闭的容器中备用。

[0229] 环氧制剂 E2-B2 的制备。将 100 克 EPON 828 和 5 克 1,8-桉树脑装入一品脱金属罐中。将该混合物混合直至均匀。在 15 分钟内，将 15 克 PARALOID EXL 2691 缓慢加入并混合到 EPON 828 混合物中。随后将此混合物加热至 80°C 并在该温度下保持 90 分钟。将 EPON 828 混合物从热源移开并让其冷却至室温。将 8 克 Lapinus COATFORCE® CF50 加

入到所述混合物中,并搅拌 5 分钟。在所述过程的所有阶段中不断地搅拌溶液。加入所有成分后,将 EPON 828 混合物脱气并在室温下保存在封闭的容器中备用。

[0230] 环氧制剂 E2-C1 的制备。将 100 克 EPON 828 装入一品脱金属罐中。在 15 分钟内,将 15 克 PARALOID EXL 2691 缓慢加入并混合到 EPON 828 混合物中。随后将此混合物加热至 80℃并在该温度下保持 90 分钟。将 EPON 828 混合物从热源移开并让其冷却至室温。将 8 克 SYLOTHIX 53[®]加入到所述混合物中,并搅拌 5 分钟。在所述过程的所有阶段中不断地搅拌溶液。加入所有成分后,将 EPON 828 混合物脱气并在室温下保存在封闭的容器中备用。

[0231] 环氧制剂 E2-C2 的制备。将 100 克 EPON 828 和 5 克 1,8- 桉树脑装入一品脱金属罐中。将该混合物混合直至均匀。在 15 分钟内,将 15 克 PARALOID EXL 2691 缓慢加入并混合到 EPON 828 混合物中。随后将此混合物加热至 80℃并在该温度下保持 90 分钟。将 EPON 828 混合物从热源移开并让其冷却至室温。将 8 克 SYLOTHIX 53[®]加入到所述混合物中,并搅拌 5 分钟。在所述过程的所有阶段中不断地搅拌溶液。加入所有成分后,将 EPON 828 混合物脱气并在室温下保存在封闭的容器中备用。

[0232] 环氧制剂 E2-D1 的制备。将 100 克 EPON 828 装入一品脱金属罐中。将 8 克 SYLOTHIX 53[®]加入到所述混合物中,并搅拌 5 分钟。加入所有成分后,将 EPON 828 混合物脱气并在室温下保存在封闭的容器中备用。

[0233] 环氧制剂 E2-D2 的制备。将 100 克 EPON 828 和 5 克 1,8- 桉树脑装入一品脱金属罐中。将该混合物混合直至均匀。将 8 克 SYLOTHIX 53[®]加入到所述混合物中,并搅拌 5 分钟。加入所有成分后,将 EPON 828 混合物脱气并在室温下保存在封闭的容器中备用。

[0234] 胺制剂 A1 (部分 2)。在 600mL 玻璃烧杯中,使用旋桨式搅拌器,将 117 克 TTD 与 25.4 克 ANCAMINE K54 在室温下混合。搅拌该混合物直至均匀,然后将其脱气并在室温下保存在封闭的容器中备用。

[0235] 粘合剂。表 3 中汇总了用于制备每种粘合剂的胺制剂 (部分 2) 和环氧制剂 (部分 1) 的量。通过在金属杯中将胺制剂 A1 与相应的环氧制剂混合直至均匀而制备每种粘合剂。

[0236] 表 3

[0237]

成分*	S2-A1 (g)	S2-A2 (g)	S2-B1 (g)	S2-B2 (g)	S2-C1 (g)	S2-C2 (g)	S2-D1 (g)	S2-D2 (g)
胺制剂 A1	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
环氧制剂 E2-A1	20.28							
环氧制剂 E2-A2		21.16						
环氧制剂 E2-B1			21.69					
环氧制剂 E2-B2				22.57				
环氧制剂 E2-C1					10.84			
环氧制剂 E2-C2						11.29		
环氧制剂 E2-D1							9.52	
环氧制剂 E2-D2								9.96
固化	室温/180℃	室温/180℃	室温/180℃	室温/180℃	仅室温	仅室温	仅室温	仅室温
搭接剪切(psi)/ 失效模式	4314± 480 粘合剂	4200± 333 粘合剂	4263± 622 粘合剂	4949± 334 内聚模式	4241± 177 内聚模式	3485± 529 内聚模式	1436± 325 混合模式	2177± 295 内聚模式
T 剥离 (lb _f /英寸宽) / 失效模式	13.7± 8.8 粘合剂	57.8± 14.6 粘合剂	4.3±0.2 粘合剂	14.5± 8.0 粘合剂	20.9± 7.4 内聚模式	22.3± 7.8 粘合剂	0.9±0.1 混合模式	8.7±3.7 粘合剂

[0238] * 粘合剂制剂 S2-A2、S2-B2、S2-C2 和 S2-D2 含有驱油剂 1,8-桉树脑。其余制剂不含驱油剂。

[0239] 由以 3g/m² 的 Zeller-Gmelin KTL N 16 油涂覆的钢板制备搭接剪切样品 (方法 1), 在一组搭接剪切接头上方轻轻喷洒的玻璃珠作为隔离物 (覆盖百分比小于粘合层表面的 1%)。在热压机中, 将粘合剂 S2-A1、S2-A2、S2-B1 和 S2-B2 在室温下固化 18 小时, 然后在 180℃ 固化 30 分钟。将粘合剂 S2-C1、S2-C2、S2-D1 和 S2-D2 在室温下固化 18 小时。表 3 中示出了搭接剪切测量的结果。

[0240] 由以 3g/m² 的 Zeller-Gmelin KTL N 16 油涂覆的钢板制备 T 剥离样品 (方法 3), 在粘合层中使用 10mL 丝隔离物。在热压机中, 将粘合剂 S2-A1、S2-A2、S2-B1 和 S2-B2 在室温下固化 18 小时, 然后在 180℃ 固化 30 分钟。将粘合剂 S2-C1、S2-C2、S2-D1 和 S2-D2 在室温下固化 18 小时。表 3 中示出了 T 剥离测量的结果。

[0241] 实例 3: 具有高浓度驱油剂的 2 组成部分的环氧粘合剂

[0242] 环氧制剂 (部分 1)。如表 4 中所汇总的和以下进一步详细说明的, 制备环氧制剂。

[0243] 表 4

[0244]

成分 *	E3-A(g)	E3-B(g)	E3-C(g)	E3-D(g)
EPON 828	100	100	100	100

α -氧化蒎烯	26.5			
氧化柠檬烯		26.5		
1,8-桉树脑			26.5	
EPODIL 757				26.5
PARALOID EXL 2600	15	15	15	15
K-FLEX XMB-301	13.1	13.1	13.1	13.1
三丙二醇单甲基醚	1	1	1	1
聚乙二醇山梨醇	1	1	1	1
玻璃珠	1	1	1	1
AEROSIL VP-R-2935	2	2	2	2

[0245] * 环氧制剂 E3-A、E3-B 和 E3-C 分别含有驱油剂 α -氧化蒎烯、氧化柠檬烯和 1,8-桉树脑。环氧制剂 E3-D 不含驱油剂；EPODIL 757 是反应性稀释剂。

[0246] 在 600mL 玻璃烧杯中,使用旋桨式搅拌器,将 100 克 EPON 828 与 26.5 克驱油剂(或者在 E3-D 的情况下为稀释剂)在室温下混合。在 15 分钟内,将 15 克 PARALOID EXL 2600 缓慢加入并混合到 EPON 828 混合物中。随后将 EPON 828 混合物加热至 80℃ 并在该温度下保持 90 分钟。将 EPON 828 混合物从热源移开并让其冷却至室温,并且加入所述制剂中的其余成分。在所述过程的所有阶段中不断地搅拌溶液。加入所有成分后,将 EPON 828 混合物脱气并在室温下保存在封闭的容器中备用。

[0247] 胺制剂 A1(部分 2)。如实例 2 中所述制备胺制剂 A1。

[0248] 粘合剂。表 5 中汇总了用于制备每种粘合剂的胺制剂(部分 2)和环氧制剂(部分 1)的量。通过在金属杯中混合胺制剂 A1、相应的环氧制剂和 0.3 克玻璃珠直至均匀而制备每种粘合剂。

[0249] 表 5

[0250]

粘合剂 *	S3-A(g)	S3-B(g)	S3-C(g)	S3-D(g)
胺制剂 A1	6.0	6.0	6.0	6.0
环氧制剂 E3-A	11.9			
环氧制剂 E3-B		11.9		
环氧制剂 E3-C			11.9	
环氧制剂 E3-D				9.4

[0251] * 粘合剂制剂 S3-A、S3-B 和 S3-C 分别含有驱油剂 α -氧化蒎烯、氧化柠檬烯和 1,

8- 桉树脑。粘合剂制剂 S3-D 不含驱油剂。

[0252] 在以下条件下确定每种粘合剂的搭接剪切性能和 T 剥离性能。

[0253] 1. a. 由蚀刻铝制备搭接剪切样品（方法 1）和 T 剥离样品（方法 2）。在 2000psi 的热压机中,将粘合剂粘合体在室温下固化 18 小时,然后在 180℃固化 30 分钟。表 6 中汇总了结果。在搭接剪切强度测试和 T 剥离强度测试中,所有粘合剂均表现出内聚模式失效。

[0254] 表 6

[0255]

粘合剂	搭接剪切强度 (psi)	T 剥离强度 (Ib _f / 英寸宽)
S3-A	3884.6 ± 135.3	48.0 ± 4.6
S3-B	1794.7 ± 81.3	39.8 ± 0.2
S3-C	3231.6 ± 275.0	54.6 ± 12.7

[0256] 1. b. 由以 3g/m² 的 OEST B804/3 COW-1 油涂覆的钢板制备搭接剪切样品（方法 1）和 T 剥离样品（方法 1）。在 2000psi 的热压机中,将粘合剂粘合体在室温下固化 18 小时,然后在 180℃固化 30 分钟。表 7 中汇总了结果。

[0257] 表 7

[0258]

粘合剂	搭接剪切强度 (psi)	T 剥离强度 (Ib _f / 英寸宽)
S3-A	651.1 ± 149.8	29.0 ± 6.5
S3-B	107.5 ± 25.6	6.7 ± 0.3
S3-C	1688.3 ± 215.0	39.4 ± 4.4
S3-D	68.8 ± 9.0	7.0 ± 0.4

[0259] S3-A、S3-B 和 S3-C 含有驱油剂。S3-D 不含驱油剂 ;然而,固化性环氧基与固化性氨基的重量比在一定程度上还低于其他实例的重量比。在搭接剪切强度测试中,粘合剂 S3-A、S3-B 和 S3-C 各自均表现出表观混合模式失效,而粘合剂 S3-D 表现出表观粘合失效。在 T 剥离强度测试中,所有粘合剂均表现出表观粘合失效。

[0260] 1. c. 由以 3g/m² 的 OEST B804/3 COW-1 油涂覆的钢板制备搭接剪切样品（方法 1）和 T 剥离样品（方法 1）。粘合剂粘合体在室温下固化最少 72 小时。表 8 中汇总了结果。在搭接剪切强度测试和 T 剥离强度测试中,所有粘合剂均表现出表观粘合失效。

[0261] 表 8

[0262]

粘合剂	搭接剪切强度 (psi)	T 剥离强度 (Ib _f / 英寸宽)
S3-A	1239.9 ± 91.3	23.4 ± 7.6

S3-B	247.2±38.8	15.0±1.5
S3-C	1725.2±83.7	10.2±0.0
S3-D*	455.9±73.6	17.0±1.4

[0263] * 对于该组合物,仅形成了四个搭接剪切试件。

[0264] 实例 4:含有多种驱油剂的 2 组成部分的环氧粘合剂

[0265] 环氧制剂(部分 1)。如表 9 中所汇总的和以下进一步详细说明了,制备环氧制剂。

[0266] 表 9

成分	E4-A (g)	E4-B (g)	E4-C (g)	E4-D (g)	E4-E (g)	E4-F (g)	E4-G (g)	E4-H (g)
EPON 828	85	85	85	85	85	85	85	85
EPONEX 1510	15	15	15	15	15	15	15	15
甲基缩水甘油基醚	5							
乙基缩水甘油基醚		5						
异丙基缩水甘油基醚			5					
正丁基缩水甘油基醚				5				
异丁基缩水甘油基醚					5			
叔丁基缩水甘油基醚						5		
EPODIL 746							5	
EPODIL 747								5
PARALOID EXL 2691	15	15	15	15	15	15	15	15
K-FLEX XMB-301	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1
CAB-O-SIL TS-720	2	2	2	2	2	2	2	2

[0267] 在 600mL 玻璃烧杯中,使用旋桨式搅拌器,将 85 克 EPON 828 和 15 克 EPONEX 1510 与 5 克相应的稀释剂在室温下混合。在 15 分钟内,将 15 克 PARALOID EXL 2691 缓慢加入并混合到 EPON 828 混合物中。随后将 EPON 828 混合物加热至 80℃并在该温度下保持 90 分钟。将 EPON 828 混合物从热源移开并让其冷却至室温,并且加入所述制剂中的其余成分。在所述过程的所有阶段中不断地搅拌溶液。在加入所有成分后,将所得的混合物脱气并在室温下保存在封闭的容器中备用。

[0268] 胺制剂 A1(部分 2)。如实例 2 中所述制备胺制剂 A1。

[0269] 粘合剂。表 10 中汇总了用于制备每种粘合剂的胺制剂(部分 2)和环氧制剂(部分 1)的量。通过在金属杯中混合胺制剂 A1、相应的环氧制剂和 0.3 克玻璃珠直至均匀而制备每种粘合剂。

[0270] 表 10

[0272]

粘合剂	环氧制剂	胺制剂 A1	搭接剪切(psi)	T 剥离 (lb _f /英寸宽)
S4-A	24.89g E4-A	4.0g	4636 ± 369	29.1 ± 8.2
S4-B	25.20g E4-B	4.0g	4451 ± 665	30.8 ± 17.7
S4-C	25.43g E4-C	4.0g	4278 ± 319	52.0 ± 6.2
S4-D	25.62g E4-D	4.0g	5206 ± 327	21.9 ± 5.3
S4-E	25.62g E4-E	4.0g	4278 ± 319	38.7 ± 5.9
S4-F	25.62g E4-F	4.0g	5090 ± 333	48.7 ± 4.6
S4-G	26.27g E4-G	4.0g	4698 ± 227	42.6 ± 12.8
S4-H	26.31g E4-H	4.0g	4527 ± 653	31.8 ± 0.4

[0273] 由以 3g/m² 的 OEST B804/3 COW-1 油涂覆的钢板制备搭接剪切样品 (方法 1) 和 T 剥离样品 (方法 1)。在 2000psi 的热压机中, 将粘合剂粘合体在室温下固化 18 小时, 然后在 180℃ 固化 30 分钟。表 10 中汇总了结果。在搭接剪切强度测试和 T 剥离强度测试中, 所有粘合剂均表现出表观混合模式失效。

[0274] 实例 5: 包含填料的两部分环氧基粘合剂

[0275] 环氧制剂 (部分 1)。如表 11 中所汇总的和以下进一步详细说明书的, 制备环氧制剂。

[0276] 表 11

[0277]

成分 *	E5-A1 (g)	E5-A2 (g)	E5-B (g)
EPON 828	85	85	85
EPONEX 1510	15	15	15
EPDIL 757	5		
1,8- 桉树脑		5	5
PARALOID EXL 2691	15	15	15
K-FLEX XMB-301	13.1	13.1	13.1
CAB-O-SIL TS720	2	2	8

[0278] * 环氧制剂 E5-A2 和 E5-B 含有驱油剂 1,8- 桉树脑。环氧制剂 E5-A1 不含驱油剂; EPDIL 757 是反应性稀释剂。

[0279] 环氧制剂 E5-A1 的制备。在一品脱金属罐中, 使用旋桨式搅拌器, 将 85 克 EPON 828 与 15 克 EPONEX 1510 和 5 克 EPDIL 757 在室温下混合。在 15 分钟内, 将 15 克 PARALOID EXL 2691 缓慢加入并混合到 EPON 828 混合物中。随后将 EPON 828 混合物加热至 80℃ 并在该温度下保持 90 分钟。将 EPON 828 混合物从热源移开并让其冷却至室温。将 13.1

克 K-FLEX XMB-301 缓慢加入到该混合物中,并搅拌该混合物一分钟。将 2 克 CAB-O-SIL TS-720 加入到 EPON 828 混合物中,并以 800RPM 搅拌该混合物直至二氧化硅充分分散在该混合物中(约五分钟)。在所述过程的所有阶段中不断地搅拌溶液。加入所有成分后,将 EPON 828 混合物脱气并在室温下保存在封闭的容器中备用。

[0280] 环氧制剂 E5-A2 的制备。在一品脱金属罐中,使用旋桨式搅拌器,将 85 克 EPON 828 与 15 克 EPONEX 1510 和 5 克 1,8- 桉树脑在室温下混合。在 15 分钟内,将 15 克 PARALOID EXL 2691 缓慢加入并混合到 EPON 828 混合物中。随后将 EPON 828 混合物加热至 80℃ 并在该温度下保持 90 分钟。将 EPON 828 混合物从热源移开并让其冷却至室温。将 13.1 克 K-FLEX XMB-301 缓慢加入到该混合物中,并搅拌该混合物一分钟。将 2 克 CAB-O-SIL TS-720 加入到 EPON 828 混合物中,并以 800RPM 搅拌该混合物直至二氧化硅充分分散在该混合物中(约五分钟)。在所述过程的所有阶段中不断地搅拌溶液。加入所有成分后,将 EPON 828 混合物脱气并在室温下保存在封闭的容器中备用。

[0281] 环氧制剂 E5-B 的制备。在 600mL 玻璃烧杯中,使用旋桨式搅拌器,将 85 克 EPON 828 和 15 克 EPONEX 1510 与 5 克 1,8- 桉树脑在室温下混合。在 15 分钟内,将 15 克 PARALOID EXL 2600 缓慢加入并混合到 EPON 828 混合物中。随后将 EPON 828 混合物加热至 80℃ 并在该温度下保持 90 分钟。将 EPON 828 混合物从热源移开并让其冷却至室温,并且加入所述制剂中的其余成分。在所述过程的所有阶段中不断地搅拌溶液。加入所有成分后,将 EPON 828 混合物脱气并在室温下保存在封闭的容器中备用。

[0282] 胺制剂 A1 (部分 2)。如实例 2 中所述制备胺制剂 A1。

[0283] 粘合剂。表 12 中汇总了用于制备每种粘合剂的胺制剂(部分 2)和环氧制剂(部分 1)的量。通过在金属杯中混合胺制剂 A1 和相应的环氧制剂直至均匀而制备每种粘合剂。

[0284] 表 12

[0285]

粘合剂	S5-A1*(g)	S5-A2*(g)	S5-B**(g)
胺制剂 A1	3	3	3
环氧制剂 E5-A1	19.47		
环氧制剂 E5-A2		20.46	
环氧制剂 E5-B			20.46
搭接剪切 (psi)	2962±1335	3562±498	
T 剥离 (lb _f /英寸宽)	20.9±11.6	42.5±15.8	27.7±14.7

[0286] * 对于该组合物,仅形成四个 T 剥离试件。

[0287] ** 未进行搭接剪切测量。

[0288] 由以 3g/m² 的 **MULTIDRAW**[®] KTL N16 油涂覆的钢板制备搭接剪切样品(方法 2)和 T 剥离样品(方法 3)。在约 20psi 的热压机中,将粘合剂粘合体在室温下固化 18 小时,然后在 180℃ 固化 30 分钟。表 12 中汇总了结果。

[0289] 在搭接剪切强度测试和 T 剥离强度测试中, 粘合剂 S5-A1 和 S5-A2 表现出表观混合模式失效。在 T 剥离强度测试中, 粘合剂 S5-B 表现出表观混合模式失效。

[0290] 实例 6: 包含无机矿物纤维或具有非球形小片结构的填料的 2 组成部分的环氧粘合剂

[0291] 环氧制剂 (部分 1)。如表 13 中所汇总的和以下进一步详细说明了, 制备环氧制剂。

[0292] 表 13

成分	E6-A1	E6-A2	E6-B	E6-C	E6-D
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)
EPON 828	85	85	85	85	85
EPONEX 1510	15	15	15	15	15
EPODIL 757	5				
1,8-桉树脑		5	5	5	5
PARALOID EXL 2691	15	15	15	15	15
K-FLEX XMB-301	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1
COATFORCE® CF50	8	8			
HUBER 70C			8		
HUBER 2000C				8	
硅灰石					8

[0293] 环氧制剂 E6-A1 的制备。在一品脱金属罐中, 使用旋桨式搅拌器, 将 85 克 EPON 828 与 15 克 EPONEX 1510 和 5 克 EPODIL 757 在室温下混合。在 15 分钟内, 将 15 克 PARALOID EXL 2691 缓慢加入并混合到 EPON 828 混合物中。随后将 EPON 828 混合物加热至 80℃ 并在该温度下保持 90 分钟。将 EPON 828 混合物从热源移开并让其冷却至室温。将 13.1 克 K-FLEX XMB-301 缓慢加入到该混合物中, 并搅拌该混合物一分钟。将 8 克 Lapinus **COATFORCE**® CF50 纤维加入到 EPON 828 混合物中, 并以 800RPM 搅拌该混合物直至该纤维充分分散在该混合物中 (约五分钟)。在所述过程的所有阶段中不断地搅拌溶液。加入所有成分后, 将 EPON 828 混合物脱气并在室温下保存在封闭的容器中备用。

[0295] 环氧制剂 E6-A2 的制备。在一品脱金属罐中, 使用旋桨式搅拌器, 将 85 克 EPON 828 与 15 克 EPONEX 1510 和 5 克 1,8-桉树脑在室温下混合。在 15 分钟内, 将 15 克 PARALOID EXL 2691 缓慢加入并混合到 EPON 828 混合物中。随后将 EPON 828 混合物加热至 80℃ 并在该温度下保持 90 分钟。将 EPON 828 混合物从热源移开并让其冷却至室温。将 13.1 克 K-FLEX XMB-301 缓慢加入到该混合物中, 并搅拌该混合物一分钟。将 8 克 Lapinus **COATFORCE**® CF50 纤维加入到 EPON 828 混合物中, 并以 800RPM 搅拌该混合物直至该纤维充分分散在该混合物中 (约五分钟)。在所述过程的所有阶段中不断地搅拌溶液。加入所有成分后, 将 EPON 828 混合物脱气并在室温下保存在封闭的容器中备用。

[0296] 环氧制剂 E6-B、E6-C 和 E6-D 的制备。在 600mL 玻璃烧杯中, 使用旋桨式搅拌器, 将 85 克 EPON 828 和 15 克 EPONEX 1510 与 5 克 1,8-桉树脑在室温下混合。在 15 分钟内,

将 15 克 PARALOID EXL 2600 缓慢加入并混合到 EPON 828 混合物中。随后将 EPON 828 混合物加热至 80℃ 并在该温度下保持 90 分钟。将 EPON 828 混合物从热源移开并让其冷却至室温,并且加入所述制剂中的其余成分。在所述过程的所有阶段中不断地搅拌溶液。加入所有成分后,将 EPON 828 混合物脱气并在室温下保存在封闭的容器中备用。

[0297] 胺制剂 A1 (部分 2)。如实例 2 中所述制备胺制剂 A1。

[0298] 粘合剂。表 14 中汇总了用于制备每种粘合剂的胺制剂 (部分 2) 和环氧制剂 (部分 1) 的量。通过在金属杯中混合胺制剂 A1 和相应的环氧制剂直至均匀而制备每种粘合剂。

[0299] 表 14

[0300]	粘合剂	S6-A1 (g)	S6-A2* (g)	S6-B** (g)	S6-C** (g)	S6-D** (g)
	胺制剂 A1	3	3	3.0	3.0	3.0
	环氧制剂 E6-A1	20.33				
	环氧制剂 E6-A2		21.37			
	环氧制剂 E6-B			21.4		
	环氧制剂 E6-C				21.4	
	环氧制剂 E6-D					21.4
	搭接剪切(psi)	4079±128 3	4593±558			
	T 剥离 (lb _f /英寸宽)	48.1±7.9	91.4±13.6	55.7±30.0	72.0±5.6	79.7±14.4

[0301] * 对于该组合物,仅形成四个 T 剥离试件。

[0302] ** 未进行搭接剪切测量。

[0303] 由以 3g/m² 的 MULTIDRAW® KTL N16 油涂覆的钢板制备搭接剪切样品 (方法 2) 和 T 剥离样品 (方法 3)。在约 20psi 的热压机中,将粘合剂粘合体在室温下固化 18 小时,然后在 180℃ 固化 30 分钟。表 12 中汇总了结果。在搭接剪切测试中,S6-A1 表现出表观混合模式失效而 S6-A2 表现出内聚失效。在 T 剥离测试中,S6-A1 和 S6-B 表现出混合模式失效,而 S-A2、S-C 和 S-D 表现出内聚失效。

[0304] 实例 7:具有填料 / 纤维组合的 2 组成部分的环氧粘合剂

[0305] 环氧制剂 (部分 1)。如表 15 中所汇总的和以下进一步详细说明书的,制备环氧制剂。

[0306] 表 15

[0307]

成分	E7 (g)
EPON 828	85
EPONEX 1510	15
1,8-桉树脑	5
PARALOID EXL 2691	15
K-FLEX XMB-301	13.1
(3-缩水甘油基氧丙基)三甲氧基硅烷	3.8
COATFORCE® CF50	8
SHIELDEX AC5	8

[0308] 在一品脱金属罐中,使用旋桨式搅拌器,将 85 克 EPON 828 与 15 克 EPONEX 1510 和 5 克 1,8-桉树脑在室温下混合。在 15 分钟内,将 15 克 PARALOID EXL 2691 缓慢加入并混合到 EPON 828 混合物中。随后将 EPON 828 混合物加热至 80℃并在该温度下保持 90 分钟。将 EPON 828 混合物从热源移开并让其冷却至室温。将 13.1 克 K-FLEXXMB-301 缓慢加入到该混合物中,并搅拌该混合物一分钟。将 3.8 克 (3-缩水甘油基氧丙基)三甲氧基硅烷缓慢加入到该混合物中,并搅拌该混合物一分钟。将 8 克 Lapinus **COATFORCE®** CF50 纤维加入到 EPON 828 混合物中,并以 800RPM 搅拌该混合物直至该纤维充分分散在该混合物中(约五分钟)。将 8 克 SHIELDEX AC5 缓慢加入到该混合物中,并搅拌该混合物一分钟。在所述过程的所有阶段中不断地搅拌溶液。加入所有成分后,将 EPON 828 混合物脱气并在室温下保存在封闭的容器中备用。

[0309] 胺制剂 A1(部分 2)。如实例 2 中所述制备胺制剂 A1。

[0310] 胺制剂 A2(部分 2)。在一品脱金属罐中,将 117 克 TTD 与 74.5 克 EPONEX 1510 混合并加热至 80℃保持一小时。随后,将 9.8 克硝酸钙加入到该溶液中,并在 80℃混合一小时。然后,将 25.4 克 ANCAMINEK54 加入到该溶液中,并在 80℃混合六小时。将所得的溶液冷却至室温,脱气并在室温下保存在封闭的容器中备用。

[0311] 粘合剂(感应固化)。表 16 中汇总了用于制备该粘合剂的胺制剂(部分 2)和环氧制剂(部分 1)的量。通过在金属杯中混合胺制剂 A1、相应的环氧制剂和 0.3 克玻璃珠直至均匀而制备该粘合剂。

[0312] 表 16

[0313]

粘合剂	S7-A(g)
胺制剂 A1	3.0
环氧制剂 E7	15.4
玻璃珠	0.3
搭接剪切强度 (psi)	296.8±113.4

失效模式	混合模式
------	------

[0314] 由以 $3\text{g}/\text{m}^2$ 的 **MULTIDRAW**[®] KTL N16 油涂覆的 $4'' \times 1'' \times 0.063''$ 钢板制备搭接剪切样品。使用刮刀,将约 $1/2''$ 宽、 $0.010''$ 厚的粘合剂条带施加到两块板(即粘附体)中每一块的一个边缘上。立即使用 $1''$ 装订夹将粘合剂粘合体夹在一起并在 Miller 感应加热系统(得自 Miller Electric Manufacturing Co. (Appleton, WI, 美国))中感应固化。该系统包括 IHPS510-5 型感应加热电力系统、IHCA 25-50 型感应加热控制器和辐射器 1A 冷却系统。将样品置于感应加热单元中并用感应加热线圈加热 10 秒以使得粘合层温度达到约 120°C 并保持 40 秒。一旦达到室温,则立即在 Sintech 拉伸试验机上进行室温下的样品失效测试,十字头位移速率为 $0.1''/\text{分钟}$ 。记录失效负荷。用游标卡尺测量搭接宽度。给出的搭接剪切强度计算为:失效负荷/(粘合体的测量宽度 $\times$ 粘合体的测量长度)。除另有说明外,否则由至少五个测试的结果计算平均值和标准偏差。所述样品表现出 $296.8 \pm 113.4\text{psi}$ 的搭接剪切强度,为表观混合模式失效。

[0315] 粘合剂(室温固化)。表 17 中汇总了用于制备每种粘合剂的胺制剂(部分 2)和环氧制剂(部分 1)的量。通过在金属杯中混合胺制剂 A2、相应的环氧制剂和 0.3 克玻璃珠直至均匀而制备粘合剂。

[0316] 表 17

[0317]

粘合剂	S7-B(g)
胺制剂 A2	4.0
环氧制剂 E7	16.2
玻璃珠	0.3
搭接剪切强度 (psi)	2095 ± 329
失效模式	混合模式

[0318] 由以 $3\text{g}/\text{m}^2$ 的 **MULTIDRAW**[®] KTL N16 油涂覆的钢板制备搭接剪切样品(方法 1)。将粘合剂粘合体在室温下固化 3 小时。所述样品表现出 $2095 \pm 329\text{psi}$ 的搭接剪切强度,为表观混合模式失效。

[0319] 实例 8:具有 SYLOTHIX 的两部分环氧基粘合剂

[0320] 环氧制剂(部分 1)。如表 18 中所汇总的和以下进一步详细说明了,制备环氧制剂。

[0321] 表 18

[0322]

成分	E8-A (g)	E8-B (g)
EPON 828	85	85
EPONEX 1510	15	15
EPODIL 757	5	
1,8-桉树脑		5
PARALOID EXL 2691	15	15
K-FLEX XMB-301	13.1	13.1
SYLOTHIX 52 [®]	8	
SYLOTHIX 53 [®]		8

[0323] 环氧制剂 E8-A 的制备。在一品脱金属罐中,使用旋桨式搅拌器,将 85 克 EPON 828 与 15 克 EPONEX 1510 和 5 克 EPODIL 757 在室温下混合。在 15 分钟内,将 15 克 PARALOID EXL 2691 缓慢加入并混合到 EPON 828 混合物中。随后将 EPON 828 混合物加热至 80℃ 并在该温度下保持 90 分钟。将 EPON 828 混合物从热源移开并让其冷却至室温。将 13.1 克 K-FLEX XMB-301 缓慢加入到该混合物中,并搅拌该混合物一分钟。将 8 克 SYLOTHIX 52[®] 纤维加入到 EPON 828 混合物中,并以 800RPM 搅拌该混合物直至该纤维充分分散在该混合物中(约五分钟)。在所述过程的所有阶段中不断地搅拌溶液。加入所有成分后,将 EPON 828 混合物脱气并在室温下保存在封闭的容器中备用。

[0324] 环氧制剂 E8-B 的制备。在一品脱金属罐中,使用旋桨式搅拌器,将 85 克 EPON 828 与 15 克 EPONEX 1510 和 5 克 1,8-桉树脑在室温下混合。在 15 分钟内,将 15 克 PARALOID EXL 2691 缓慢加入并混合到 EPON 828 混合物中。随后将 EPON 828 混合物加热至 80℃ 并在该温度下保持 90 分钟。将 EPON 828 混合物从热源移开并让其冷却至室温。将 13.1 克 K-FLEX XMB-301 缓慢加入到该混合物中,并搅拌该混合物一分钟。将 8 克 SYLOTHIX 53[®] 纤维加入到 EPON 828 混合物中,并以 800RPM 搅拌该混合物直至该纤维充分分散在该混合物中(约五分钟)。在所述过程的所有阶段中不断地搅拌溶液。加入所有成分后,将 EPON828 混合物脱气并在室温下保存在封闭的容器中备用。

[0325] 胺制剂 A1(部分 2)。如实例 2 中所述制备胺制剂 A1。

[0326] 粘合剂(室温固化+后固化)。表 19 中汇总了用于制备每种粘合剂的胺制剂(部分 2)和环氧制剂(部分 1)的量。通过在金属杯中混合胺制剂 A1 和相应的环氧制剂直至均匀而制备每种粘合剂。

[0327] 表 19

[0328]

粘合剂	S8-A1 (g)	S8-B1 (g)
胺制剂 A1	1.5	1.5
环氧制剂 E8-A	10.7	
环氧制剂 E8-B		10.7

搭接剪切强度 (psi)	4256.9±239.3	4387.9±157.6
T 剥离强度 (Ib _f /英寸宽)	52.2±1.7	46.6±11.1

[0329] 由以 3g/m² 的 **MULTIDRAW**[®] KTL N16 油涂覆的钢板制备搭接剪切样品 (方法 1) 和 T 剥离样品 (方法 3)。在约 20psi 的热压机中, 将粘合剂粘合体在室温下固化 18 小时, 然后在 180℃ 固化 30 分钟。表 19 中示出了粘合剂粘合强度测试的结果。在搭接剪切和 T 剥离强度测试中, 两种粘合剂均表现出内聚失效。

[0330] 粘合剂 (室温固化)。表 20 中汇总了用于制备每种粘合剂的胺制剂 (部分 2) 和环氧制剂 (部分 1) 的量。通过在金属杯中混合胺制剂 A1 和相应的环氧制剂直至均匀而制备每种粘合剂。

[0331] 表 20

[0332]

粘合剂	S8-A2 (g)	S8-B2 (g)
胺制剂 A1	3.0	3.0
环氧制剂 E8-A	10.7	
环氧制剂 E8-B		10.7
搭接剪切强度 (psi)	4116.4±215.0	4031.5±97.0
T 剥离强度 (Ib _f /英寸宽)	35.9±2.8	38.3±4.1

[0333] 由以 3g/m² 的 **MULTIDRAW**[®] KTL N16 油涂覆的钢板制备搭接剪切样品 (方法 1) 和 T 剥离样品 (方法 3)。将粘合剂粘合体在室温下固化最少 24 小时。表 20 中示出了粘合剂粘合强度测试的结果。在搭接剪切和 T 剥离强度测试中, 两种粘合剂均表现出内聚失效。

[0334] 实例 9: 具有多种填料的两部分的环氧粘合剂

[0335] 环氧制剂 (部分 1)。如表 21 中所汇总的和以下进一步详细说明书的, 制备环氧制剂。

[0336] 表 21

[0337]

成分	E9-A (g)	E9-B (g)	E9-C (g)	E9-D (g)	E9-E (g)
EPON 828	80	80	80	80	80
EPONEX 1510	20	20	20	20	20
苯甲酸异癸酯	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
PARALOID EXL 2691	15	15	15	15	15
SILANE Z-6040	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
SHORT STUFF [®] ESS5F	8				
SHORT STUFF [®] ESS50F		8			
INHANCE [®] PEF			8		
SHORT STUFF [®] ESS2F				8	
INHANCE [®] KF					8

[0338] 环氧制剂 E9-A 至 E9-E 的制备。在一品脱金属罐中,使用旋桨式搅拌器,将 80 克 EPON 828 与 20 克 EPONEX 1510 和 7.5 克苯甲酸异癸酯在室温下混合。在 15 分钟内,将 15 克 PARALOID EXL 2691 缓慢加入并混合到 EPON 828 混合物中。随后将 EPON 828 混合物加热至 80℃并在该温度下保持 90 分钟。将 EPON 828 混合物从热源移开并让其冷却至室温。将 3.8 克 SILANE Z-6040 缓慢加入到该混合物中,并搅拌该混合物一分钟。将 8 克纤维加入到 EPON 828 混合物中,并以 800RPM 搅拌该混合物直至该纤维充分分散在该混合物中(约五分钟)。在所述过程的所有阶段中不断地搅拌溶液。加入所有成分后,将 EPON828 混合物脱气并在室温下保存在封闭的容器中备用。

[0339] 胺制剂 A1(部分 2)。如实例 2 中所述制备胺制剂 A1。

[0340] 粘合剂 S9-A 至 S9-E 的制备。表 22 中汇总了用于制备每种粘合剂的胺制剂(部分 2)和环氧制剂(部分 1)的量。通过在金属杯中混合胺制剂 A1 和相应的环氧制剂直至均匀而制备每种粘合剂。

[0341] 表 22

[0342]

粘合剂	S9-A (g)	S9-B (g)	S9-C (g)	S9-D (g)	S9-E (g)
胺制剂 A1	8	8	8	8	8
环氧制剂 E9-A	30.76				
环氧制剂 E9-B		30.76			
环氧制剂 E9-C			30.76		
环氧制剂 E9-D				30.76	
环氧制剂 E9-E					30.76

[0343] 在多种条件下使粘合剂固化并测量它们的搭接剪切强度和 / 或 T 剥离强度。

[0344] 根据方法 1 进行所有搭接剪切强度测量。在制备粘合剂前,以 1% w/w 的量将玻璃珠加入到固化粘合剂中。对于每个测试条件,制备至少三个粘合剂。所报告的搭接剪切强度和标准偏差是至少三个测试测量结果的平均值。

[0345] 根据方法 3 进行所有的 T 剥离强度测量,不同的是测量是针对较大的样品(即未切成 1" 宽样品的样品)而进行。T 剥离强度和标准偏差是至少三个测试测量结果的平均值。

[0346] 1. a. 由清洁的冷轧钢板制备 T 剥离样品。将粘合剂粘合剂在室温下固化最少 24 小时。表 23 中汇总了结果。

[0347] 表 23

[0348]	粘合剂	T 剥离 (lb _f /英寸宽)	失效模式
	S9-A	31.3 ± 3.3	内聚模式
	S9-B	31.8 ± 4.4	内聚模式
	S9-C	36.2 ± 1.7	内聚模式
	S9-D	21.8 ± 1.6	内聚模式
	S9-E	25.4 ± 1.4	粘合剂

[0349] 1. b. 由以 3g/m² 的 MULTIDRAW[®] KTL N16 涂覆的钢板制备搭接剪切样品和 T 剥离样品。将粘合剂粘合剂在室温下固化最少 24 小时。表 24 中汇总了结果。

[0350] 表 24

[0351]	粘合剂	搭接剪切强度 (psi)	失效模式	T 剥离 (lb _f /英寸宽)	失效模式*
	S9-A	4002 ± 528	内聚模式	27.0 ± 10.2	TCF/MM
	S9-B	4726 ± 288	内聚模式	26.4 ± 2.2	TCF/MM
	S9-C	4420 ± 383	内聚模式	38.7 ± 7.7	TCF/MM
	S9-D			15.2 ± 1.8	TCF/MM
	S9-E			24.1 ± 3.6	粘合剂

[0352] *TCF- 薄内聚失效 ;MM- 混合模式失效

[0353] 1. c. 由以 3g/m² 的 MULTIDRAW[®] KTL N16 涂覆的钢板制备搭接剪切样品。将粘合剂粘合剂在室温下固化最少 24 小时,在 177°C 固化 45 分钟,然后冷却至室温直至测试。将粘合剂粘合剂在 80°C 下测试。表 25 中汇总了结果。

[0354] 表 25

[0355]

粘合剂	搭接剪切强度 (psi)	失效模式 *
S9-A	342 ± 16	内聚模式 /MM
S9-B	351 ± 90	内聚模式 /MM
S9-C	714 ± 192	MM

[0356] *MM- 混合模式失效

[0357] 实例 10 :具有纳米方解石的两部分的环氧粘合剂

[0358] 环氧制剂 (部分 1) 。如表 26 中所汇总的和以下进一步详细说明的,制备环氧制剂。

[0359] 表 26

[0360]

成分	E10-A (g)	E10-B(g)
EPON 828	27.2	80
EPONEX 1510	20	20
苯甲酸异癸酯	7.5	7.5
PARALOID EXL 2600	15	15
SILANE Z-6040	3.8	3.8
NPCC-201/EPON 828 母料	63.16	

[0361] NPCC-201/EPON 828 母料的制备。使用 Silverson L4R 型高剪切搅拌器,将 NPCC-201 以 25% 的固体分散在甲苯中。将其混合 10 分钟,从而得到均匀的混合物。然后,将所述甲苯分散体加入到 EPON 828 中,并在旋转蒸发仪中除去甲苯。所得的母料为 EPON 828 中的 20 重量%的纳米方解石。

[0362] 环氧制剂 E10-A 的制备。在一品脱金属罐中,使用旋桨式搅拌器,将 27.2 克 EPON 828 与 63.16 克 NPCC-201/EPON 828 母料、20 克 EPONEX 1510 和 7.5 克苯甲酸异癸酯在室温下混合。在 15 分钟内,将 15 克 PARALOID EXL 2600 缓慢加入并混合到 EPON 828 混合物中。随后将 EPON 828 混合物加热至 80℃ 并在该温度下保持 90 分钟。将 EPON 828 混合物从热源移开并让其冷却至室温。将 3.8 克 SILANEZ-6040 缓慢加入到该混合物中,并搅拌该混合物一分钟。在所述过程的所有阶段中不断地搅拌溶液。加入所有成分后,将 EPON 828 混合物脱气并在室温下保存在封闭的容器中备用。

[0363] 环氧制剂 E10-B 的制备。在一品脱金属罐中,使用旋桨式搅拌器,将 80 克 EPON 828 与 20 克 EPONEX 1510 和 7.5 克苯甲酸异癸酯在室温下混合。在 15 分钟内,将 15 克 PARALOID EXL 2600 缓慢加入并混合到 EPON 828 混合物中。随后将 EPON 828 混合物加热至 80℃ 并在该温度下保持 90 分钟。将 EPON 828 混合物从热源移开并让其冷却至室温。将 3.8 克 SILANE Z-6040 缓慢加入到该混合物中,并搅拌该混合物一分钟。在所述过程的所有阶段中不断地搅拌溶液。加入所有成分后,将 EPON 828 混合物脱气并在室温下保存在封闭的容器中备用。

[0364] 胺制剂 A3 (部分 2) 。在一品脱金属罐中,使用旋桨式搅拌器,将 117 克 TTD 与 28.5 克 ANCAMINE K54 在室温下混合。搅拌该混合物直至均匀,然后将其脱气并在室温下保存在封闭的容器中备用。

[0365] 粘合剂制剂 S10-A1 至 S10-A4。表 27 中汇总了用于制备每种粘合剂的胺制剂 (部分 2) 和环氧制剂 (部分 1) 的量。通过在金属杯中混合胺制剂 A3 和环氧制剂 E10-A 直至

均匀而制备每种粘合剂。

[0366] 表 27

[0367]

粘合剂	S10-A1 (g)	S10-A2 (g)	S10-A3 (g)	S10-A4 (g)
胺制剂 A3	10	10	10	10
环氧制剂 E10-A	78.3	78.3	78.3	78.3
油剂	无	COW	KTL	CD 303
T 剥离 (lb _f / 英寸宽)	44.3±12.5	31.3±16.6	43.0±8.7	19.0±3.6
失效模式	内聚模式	内聚模式	内聚模式	混合模式

[0368] 根据方法 3 进行所有的 T 剥离强度测量,不同的是测量是针对较大的样品(即未切成 1" 宽样品的样品)而进行。由清洁的冷轧钢板或由以 3g/m² 的 **MULTIDRAW**[®] KTL N16(KTL)、OEST B804/3COW-1(COW) 或不含钡的 Cedar Draw 303PX2(CD 303) 涂覆的钢板制备 T 剥离样品。将粘合剂粘合体在室温下固化最少 24 小时,然后在 180℃ 固化 30 分钟。T 剥离强度和标准偏差是至少三个测试测量结果的平均值。

[0369] 粘合剂制剂 S10-B1 至 S10-B4。表 28 中汇总了用于制备每种粘合剂的胺制剂(部分 2)和环氧制剂(部分 1)的量。通过在金属杯中混合胺制剂 A3 和环氧制剂 E10-B 直至均匀而制备每种粘合剂。

[0370] 表 28

[0371]

粘合剂	S10-B1 (g)	S10-B2 (g)	S10-B3 (g)	S10-B4 (g)
胺制剂 A3	10	10	10	10
环氧制剂 E10-B	78.3	78.3	78.3	78.3
油剂	无	COW	KTL	CD 303
T 剥离 (lb _f / 英寸宽)	30.7±6.7	22.3±2.3	31.3±6.7	18.0±8.7
失效模式	混合模式	混合模式	混合模式	混合模式

[0372] 根据方法 3 进行所有的 T 剥离强度测量,不同的是测量是针对较大的样品(即未切成 1" 宽样品的样品)而进行。由清洁的冷轧钢板或由以 3g/m² 的 **MULTIDRAW**[®] KTL N16(KTL)、OEST B804/3COW-1(COW) 或不含钡的 Cedar Draw 303PX2(CD 303) 涂覆的钢板制备 T 剥离样品。将粘合剂粘合体在室温下固化最少 24 小时,然后在 180℃ 固化 30 分钟。T 剥离强度和标准偏差是至少三个测试测量结果的平均值。

[0373] 实例 11:2 组成部分的环氧粘合剂

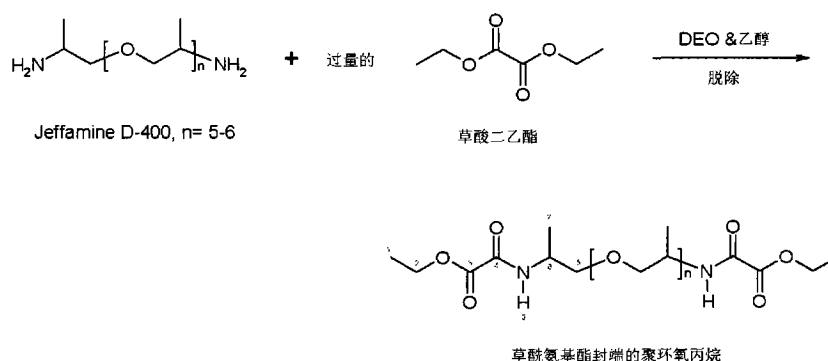
[0374] 环氧基粘合剂的制备。将 87.52 克 KANEKA ACE MX125、79.5 克 EPON 828、10 克 K-FLEX XMB-301、3 克 SILANE Z-6040 和 20 克 EPALLOY 5000 装入 DAC 快速搅拌器杯中。将该环氧基混合物在 FlackTek SpeedMixer DAC(Landrum, SC) 中以 2500RPM 混合约一分钟。然后,将 100 克环氧基混合物置于 DAC 快速搅拌器杯中,向该混合物中加入 4 克 1,8-桉树脑和 6 克 SYLOTHIX 53。然后,将该混合物在 FlackTek Speed Mixer DAC 中以 2500RPM 混合约一分钟。将该混合物真空脱气,并加载到 2 : 1 注射器的体积较大侧。将来自 SCOTCH-WELD 环氧基粘合剂 DP420Black(部分 A)(3M, St Paul, MN) 的 A 侧固化剂装入所述注射器的体积较小侧。施用,使用 3M EPX 分配器和静态搅拌器从 2 : 1 注射器料筒分配所述粘合剂。

[0375] 粘合剂样品的制备。由以 $3\text{g}/\text{m}^2$ 的 Zeller-Gmelin KTL N 16 涂覆的铝板和粘合层中的玻璃珠制备搭接剪切(方法 1)样品。由以 $3\text{g}/\text{m}^2$ 的 Zeller-Gmelin KTL N 16 油涂覆的钢板制备 T 剥离样品(方法 3),在粘合层中使用 10mL 丝隔离物。将所述粘合剂在室温下固化 18 小时。搭接剪切值(来自三个样品)为 $4039 \pm 572\text{psi}$,为内聚失效。T 剥离值(来自三个样品)为 $30.3 \pm 7.4(\text{lb}_f/\text{英寸宽})$,为表观混合模式失效。

[0376] 实例 12:反应性液体改性剂的合成

[0377] DEO-400。根据以下反应方案,制备草酰氨基酯封端的聚环氧丙烷:

[0378]



[0379] 向 2 升烧瓶中添加 730.70 克筛干的草酸二乙酯和足够的氩以吹扫顶部空间。使用加料漏斗,在剧烈搅拌的情况下用 90 分钟的时间向烧瓶中添加 200.00 克 JEFFAMINE® D-400。为了蒸馏出过量的草酸二乙酯和乙醇,使用蒸馏-喷氩装置(表面下),使烧瓶内的内容物缓慢升温至 150°C 。所得产物为威士忌褐色透明液体,重量为 273.2 克,粘度为 3,400cP。

[0380] MaAcAc 1000MW 低聚物 (AcAc1K)。将 20 克 MaAcAc、4.75 克 IOTGA、0.051 克 VAZO 67 和 30 克乙酸乙酯装入到 4 盎司玻璃聚合化瓶中。瓶用氮气吹扫五分钟,密封并在保持于 60°C 的水浴中放置 24 小时。然后从浴中取出反应混合物,真空脱除溶剂。 ^1H NMR(CDCl_3 中)尾部片段质子与主链质子的峰比值表明每分子有大约 4.65 个重复单元,或者环氧当量 (EEW) 为 270。

[0381] MaAcAc 2000MW 低聚物 (AcAc2K)。将 20 克 MaAcAc、2.32 克 IOTGA、0.051 克 VAZO 67 和 30 克乙酸乙酯装入 4 盎司玻璃聚合瓶中。瓶用氮气吹扫五分钟,密封并在保持于 60°C 的水浴中放置 24 小时。然后从浴中取出反应混合物,真空脱除溶剂。 ^1H NMR(CDCl_3 中)中的尾碎片质子与主链质子的峰比值表明每分子具有约 9 个重复单元,或 EEW 为 243。

[0382] 氨基甲酸酯 diAcAc#1 (AcAcUD)。将 35 克乙酰乙酸叔丁酯加入到 20 克 K-FLEX UD-320-100 中。将所得的混合物加热至 120°C 并使用 vigoreaux 冷凝器回流过夜。然后真空蒸馏反应产物以除去过量的乙酰乙酸叔丁酯。¹H NMR (CDCl₃ 中) 确认为基本上纯的氨基甲酸酯 diAcAc#1。

[0383] 氨基甲酸酯 diAcAc#2 (AcAcXM)。将 50 克乙酰乙酸叔丁酯加入到 20 克 K-FLEX XM-311 中。将所得的混合物加热至 120°C 并使用 vigoreaux 冷凝器回流过夜。然后真空蒸馏反应产物以除去过量的乙酰乙酸叔丁酯。¹H NMR (CDCl₃ 中) 确认为基本上纯的氨基甲酸酯 diAcAc#2。

[0384] 以上所述及图中所示实施例仅以举例的方式给出, 并非旨在限制本发明的概念和原理。因而, 本领域的普通技术人员将意识到, 在不脱离本发明的精神和范围的情况下可允许对要素及其构型和布置方式作出各种改变。

[0385] 因此, 除了别的以外, 本发明提供了两部分的环氧基结构粘合剂。本发明的各种特征及优点在以下的权利要求书中给出。

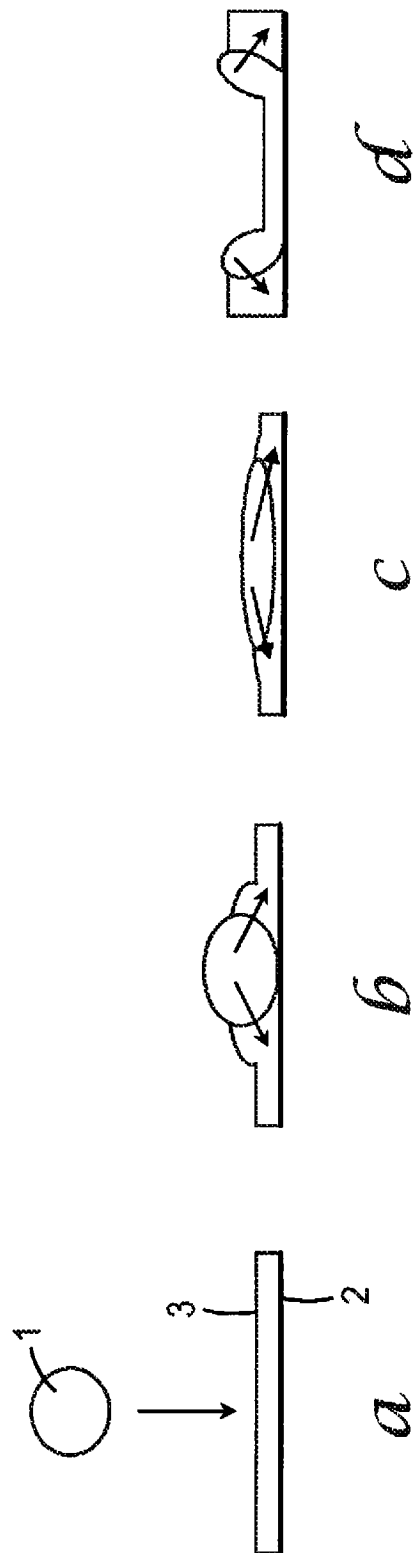


图 1