



(12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 109476826 A

(43)申请公布日 2019.03.15

(21)申请号 201780046267.6

(22)申请日 2017.07.25

(30)优先权数据

16181797.8 2016.07.28 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.01.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2017/043622 2017.07.25

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/022555 EN 2018.02.01

(71)申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州圣保罗市邮政信箱

33427, 3M中心55133-3427

(72)发明人 苏海勃·埃尔吉姆阿维

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 李新红 王旭

(51)Int.Cl.

C08G 59/50(2006.01)

C08G 59/56(2006.01)

C08G 59/68(2006.01)

权利要求书3页 说明书23页

(54)发明名称

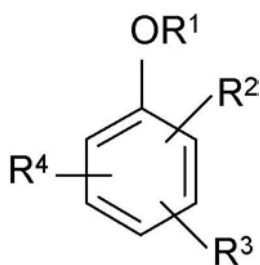
高性能环氧粘合剂组合物

(57)摘要

本公开涉及用于可固化粘合剂的前体组合物,所述前体包含:a)部分(A),其包含:i.第一环氧固化剂,所述第一环氧固化剂包含至少一种聚醚胺并且具有至少45克每摩尔胺当量的胺当量重量;ii.第二环氧固化剂或二次固化剂,所述第二环氧固化剂与所述第一环氧固化剂不同;iii.金属硝酸盐催化剂;iv.任选地,金属三氟甲磺酸盐催化剂;以及b)部分(B),其包含:i.具有至少三个官能团的多官能第一环氧树脂;ii.与所述第一环氧树脂不同的第二环氧树脂;iii.核-壳聚合物增韧剂;iv.填充材料;以及v.任选地,环氧基反应性稀释剂。本公开的组合物特别适用于结构粘结应用,特别是用于在航空和航天工业的制造操作中粘结部件。本公开还涉及使用这种基于环氧树脂的可固化组合物的方法。

1. 一种用于可固化粘合剂的前体组合物, 所述前体包含:
 - a) 部分 (A), 其包含:
 - i. 第一环氧固化剂, 所述第一环氧固化剂包含至少一种聚醚胺并且具有至少45克每摩尔胺当量的胺当量重量;
 - ii. 第二环氧固化剂或二次固化剂, 所述第二环氧固化剂与所述第一环氧固化剂不同;
 - iii. 金属硝酸盐催化剂;
 - iv. 任选地, 金属三氟甲磺酸盐催化剂;
 - v. 以及
 - b) 部分 (B), 其包含:
 - i. 至少一种具有至少三个官能团的多官能第一环氧树脂;
 - ii. 至少一种与所述第一环氧树脂不同的第二环氧树脂;
 - iii. 核-壳聚合物增韧剂;
 - iv. 填充材料; 以及
 - v. 任选地, 环氧基反应性稀释剂。
2. 根据权利要求1所述的前体组合物, 其中所述具有至少三个官能团的多官能第一环氧树脂为芳族胺类环氧树脂。
3. 根据权利要求1或2所述的前体组合物, 其中所述第二环氧树脂为酚类环氧树脂, 选自双酚A环氧树脂、双酚F环氧树脂、酚醛环氧树脂或它们的组合。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的前体组合物, 其中所述包含至少一种聚醚胺的第一环氧固化剂具有至少50克每摩尔胺当量或甚至至少55克每摩尔胺当量的胺当量重量。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的前体组合物, 其中所述第一环氧固化剂包含至少一种衍生自聚环氧丙烷或聚环氧乙烷的聚醚胺。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的前体组合物, 其中所述二次固化剂选自咪唑、咪唑盐、咪唑啉或芳族叔胺, 优选具有下式结构:

式 (3)



其中

- R¹为H或烷基, 诸如甲基或乙基, 优选甲基;
- R²为CH₂-NR⁵R⁶;
- R³和R⁴可以彼此独立地存在或不存在, 并且当存在时, R³和R⁴为CH₂-NR⁵R⁶;
- R⁵和R⁶彼此独立地为烷基, 优选CH₃或CH₂CH₃。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的前体组合物, 其中所述金属硝酸盐催化剂的金属盐选自I族金属阳离子、II族金属阳离子和镧系元素盐。
 8. 根据前述权利要求中任一项所述的前体组合物, 其中所述具有至少三个官能团的芳

族多官能第一环氧树脂选自缩水甘油胺型环氧树脂,优选三缩水甘油基氨基苯酚环氧化合物、三缩水甘油基氨基甲酚环氧化合物、四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷环氧化合物、四缩水甘油基间苯二甲胺环氧化合物、四缩水甘油基二氨基甲基环己烷环氧化合物、四缩水甘油基甘脲环氧化合物,以及缩水甘油酚型环氧树脂,优选苯酚酚醛环氧化合物和三苯基甲烷三缩水甘油醚化合物。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的前体组合物,其包含:

a) 部分 (A), 其包含:

i. 基于所述部分 (A) 的重量计30重量%至90重量%, 40重量%至85重量%, 或55重量%至85重量%的第一环氧固化剂, 所述第一环氧固化剂包含至少一种聚醚胺并且具有至少45克每摩尔胺当量的胺当量重量;

ii. 基于所述部分 (A) 的重量计1重量%至35重量%, 5重量%至30重量%, 7重量%至25重量%, 或甚至8重量%至20重量%的第二环氧固化剂或二次固化剂, 所述第二环氧固化剂与所述第一环氧固化剂不同;

iii. 基于所述部分 (A) 的重量计0.5重量%至15重量%, 1重量%至15重量%, 或甚至1.5重量%至13重量%的金属硝酸盐催化剂;

iv. 任选地, 基于所述部分 (A) 的重量计2重量%至12重量%, 2重量%至10重量%, 3重量%至9重量%, 或甚至4重量%至8重量%的金属三氟甲磺酸盐催化剂;

v. 任选地, 1重量%至30重量%, 2.5重量%至25重量%, 或甚至5重量%至20重量%的核-壳聚合物增韧剂;

vi. 任选地, 1重量%至15重量%, 2重量%至12重量%, 或3重量%至10重量%的填充材料; 以及

b) 部分 (B), 其包含:

i. 基于所述部分 (B) 的重量计20重量%至60重量%, 25重量%至55重量%, 25重量%至50重量%的具有至少三个官能团的芳族多官能第一环氧树脂;

ii. 基于所述部分 (B) 的重量计2.5重量%至55重量%, 5重量%至50重量%, 或甚至7.5重量%至45重量%的第二环氧树脂;

iii. 基于所述部分 (B) 的重量计2重量%至50重量%, 5重量%至45重量%, 7重量%至40重量%, 或甚至9重量%至35重量%的核-壳聚合物增韧剂;

iv. 基于所述部分 (B) 的重量计0.5重量%至15重量%, 1重量%至10重量%, 1.5重量%至7重量%的填充材料; 以及

v. 任选地, 基于所述部分 (B) 的重量计10重量%至40重量%, 15重量%至35重量%, 15重量%至30重量%, 或甚至15重量%至25重量%的环氧基反应性稀释剂。

10. 一种将制品粘结到基材的方法, 其中所述方法包括以下步骤:

a) 提供根据权利要求1至8中任一项所述的用于可固化粘合剂的前体组合物;

b) 将部分 (A) 和部分 (B) 混合以便形成可固化粘合剂组合物;

c) 向所述制品的表面的至少一部分和/或向所述基材施加所述可固化粘合剂组合物;

d) 经由所述可固化粘合剂组合物使所述制品与所述基材粘合性地接触; 以及

e) 使所述可固化粘合剂组合物固化。

11. 根据权利要求9所述的方法, 其中所述制品选自用于建筑、机动车、航空或航天工业

中的制造和修理操作的那些制品。

12. 根据权利要求9或10中任一项所述的方法,其中所述制品和/或所述表面包含选自下列的材料:热塑性聚合物、金属、复合材料、以及它们的任意组合或混合物。

13. 根据权利要求9至11中任一项所述的方法,所述方法不包括在经由所述可固化粘合剂组合物使所述制品与所述基材粘合性地接触的步骤期间使用支撑夹具来维持托架的步骤。

14. 根据权利要求1至8中任一项所述的前体组合物用于工业应用,特别是用于建筑、机动车、航空或航天工业中的制造和修理操作的用途。

15. 根据权利要求1至8中任一项所述的前体组合物用于将制品粘结到基材,特别是托架的用途,所述托架用于建筑、机动车、航空或航天工业中的制造和修理操作。

高性能环氧粘合剂组合物

技术领域

[0001] 本公开整体涉及基于环氧树脂的可固化组合物,更具体地涉及基于环氧树脂的可固化粘合剂组合物领域。本公开的组合物特别适用于结构粘结应用,特别是用于在航空和航天工业的制造操作中粘结部件。本公开还涉及使用这种基于环氧树脂的可固化组合物的方法。

背景技术

[0002] 结构粘合剂是可通过相当于机械紧固件的机械强度粘结材料的粘合剂组合物。它们可用于代替或增强传统的连接技术,例如焊接、硬钎焊或机械紧固件,诸如螺母和螺栓、螺丝和铆钉。特别是在运输和建筑业,结构粘合剂可为机械紧固件提供轻重量的支撑或甚至可替代机械紧固件。此外,在航天应用中,基于环氧树脂的粘合剂通常需要满足在升高的温度下例如在高达100℃至130℃的温度下的粘合剂强度和机械性能的挑战性要求。

[0003] 基于环氧树脂的组合物长期以来以其良好的粘合性能和机械性能而闻名,并被广泛地用作各种应用中的粘结剂。这些组合物中的许多包含潜在性的固化剂(例如,双氰胺、酸酐或芳族胺,例如二氨基二苯砜),并需要高温来固化粘合剂组合物。此类粘合剂体系被称为“单组分体系”。有利的是,单组分体系可用作膜简化了调整粘合剂的厚度。另一方面,当在室温下储存时,所述单组分体系可表现出有限的储存寿命,并且常常需要在固化程序中使用烘箱或高压灭菌,这是由于在升高的温度下发生固化。其他具有更活泼固化剂的环氧粘合剂配方可在较低温度下固化。此类体系被称为“双组分体系”,因为环氧树脂的至少大部分保持与固化剂分离以避免过早交联。该两部分在施加粘合剂时结合,以引发固化反应。这种双组分体系可避免有限的储存寿命问题,并且还可在低于单组分体系的温度下例如即使在室温下进一步固化。在许多双组分环氧粘合剂的应用中,快速固化时间,即使在室温下,是所需的或者甚至是必需的。同时,即使在室温下固化,也非常希望或甚至强制要求所获得的粘合剂粘结表现出良好的机械和粘合强度。此外,在许多典型应用中,例如在运输、机动车、航空和航天制造业中,即使在升高的温度下也需要机械和粘合强度。

[0004] 例如,用于航空和航天工业中的粘合剂粘结操作的室温可固化结构粘合剂组合物的示例描述于EP 2 402 394 (Wu等人)中。

[0005] 在工业制造操作中,特别是在机动车、运输、航空和航天领域,其中通过结构粘合剂粘结的部件经常暴露于升高的温度并且仍然必须表现出高度的机械强度,对粘合剂的期望很高。特别地,非常希望结构粘合剂组合物快速固化成粘合剂粘结,其表现出高度的韧性,例如通常已知的高搭接剥离强度和高搭接剪切强度,即使在升高的温度下也是如此。

[0006] 在没有与本领域已知的用于粘结部件的粘合剂组合物相关的技术优势的情况下,仍然强烈需要适用于结构粘结应用的快速固化粘合剂组合物。

[0007] 根据以下描述,本发明的结构粘合剂和方法的其它优点将变得明显。

发明内容

[0008] 本公开涉及用于可固化粘合剂的前体组合物,所述前体包含:

[0009] a) 部分 (A), 其包含:

[0010] i. 第一环氧固化剂,所述第一环氧固化剂包含至少一种聚醚胺并且具有至少45克每摩尔胺当量的胺当量重量;

[0011] ii 第二环氧固化剂或二次固化剂(secondary curative),所述第二环氧固化剂与所述第一环氧固化剂不同;

[0012] iii. 金属硝酸盐催化剂;

[0013] iv. 任选地,金属三氟甲磺酸盐催化剂;

[0014] v. 任选地,核-壳聚合物增韧剂;

[0015] vi. 任选地,填充材料;以及

[0016] b) 部分 (B), 其包含:

[0017] i. 具有至少三个官能团的多官能第一环氧树脂;

[0018] ii 与所述第一环氧树脂不同的第二环氧树脂;

[0019] iii. 核-壳聚合物增韧剂;

[0020] iv. 填充材料;

[0021] v. 任选地,环氧基反应性稀释剂。

[0022] 本公开涉及一种将制品粘结到基材的方法,其中方法包括以下步骤:

[0023] a) 提供如上所述用于可固化粘合剂的前体组合物;

[0024] b) 将部分 (A) 和部分 (B) 混合以便形成可固化粘合剂组合物;

[0025] c) 向所述制品的表面的至少一部分和/或向所述基材施加所述可固化粘合剂组合物;

[0026] d) 经由所述可固化粘合剂组合物使所述制品与所述基材粘合性地接触;以及

[0027] e) 使所述可固化粘合剂组合物固化。

[0028] 另外,本公开涉及如上所述的前体组合物用于工业应用,特别用于建筑、机动车、航空或航天工业中的制造和修理操作的用途。

具体实施方式

[0029] 本公开涉及用于可固化粘合剂的前体组合物,所述前体包含:

[0030] a) 部分 (A), 其包含:

[0031] i. 第一环氧固化剂,所述第一环氧固化剂包含至少一种聚醚胺并且具有至少45克每摩尔胺当量的胺当量重量;

[0032] ii 第二环氧固化剂或二次固化剂,所述第二环氧固化剂与所述第一环氧固化剂不同;

[0033] iii. 金属硝酸盐催化剂;

[0034] iv. 任选地,金属三氟甲磺酸盐催化剂;

[0035] v. 任选地,核-壳聚合物增韧剂;

[0036] vi. 任选地,填充材料;以及

[0037] b) 部分 (B), 其包含:

[0038] ii.具有至少三个官能团的多官能第一环氧树脂；

[0039] iii.与所述第一环氧树脂不同的第二环氧树脂；

[0040] iv.核-壳聚合物增韧剂

[0041] v.填充材料；

[0042] vi.任选地，环氧基反应性稀释剂。

[0043] 在本发明的上下文中，令人惊讶地发现，如上所述的可固化组合物在室温下提供快速固化，同时提供优异的整体粘合特性和强粘合剂粘结，这使其非常适用于结构粘结应用。

[0044] 特别地发现，这是由于部分 (A) 和部分 (B) 的特定且独特的组合，部分 (A) 包含：第一环氧固化剂，第一环氧固化剂包含至少一种聚醚胺且具有至少45克/摩尔胺当量的胺当量重量；第二环氧固化剂或二次固化剂，所述第二环氧固化剂与所述第一环氧固化剂不同；金属硝酸盐催化剂；任选地金属三氟甲磺酸盐催化剂；部分 (B) 包含：具有至少三个官能团的多官能第一环氧树脂；与第一环氧树脂不同的第二环氧树脂；核-壳聚合物增韧剂；填充材料；任选地环氧基反应性稀释剂。

[0045] 可发现根据本公开的可固化粘合剂组合物特别用于结构粘结应用中，特别用于在诸如建筑、机动车、航空或航天的各种工业中粘合性粘结部件。根据本公开的可固化粘合剂前体组合物是常规的环氧树脂基组合物的更通用的替代物，其通常用于粘合性地粘结机动车、运输、航空和航天工业中的部件。它们可提供良好的储存寿命，即使在环境温度下快速固化以及由此获得的粘合剂粘结的高机械强度的理想组合，甚至在升高的温度下也是如此。此外，因为根据本公开的可固化粘合剂组合物允许粘合性地粘结诸如托架的小部件，而在任何情况下不需要支撑夹具，所以使用此类组合物的粘结操作被认为是更具成本效益并且更简单。在工业生产的情况下，诸如在建筑、机动车、航空或航天工业中，本公开的可固化粘合剂组合物允许获得提高的生产率和更快的粘结操作。

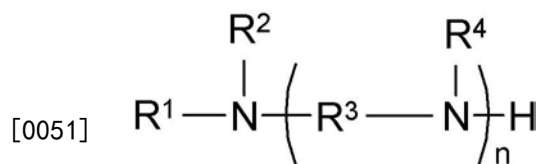
[0046] 在本公开的上下文中，术语“室温”是指在101kPa的环境压力条件下的23℃ (±2℃) 的温度。

[0047] 适用于本公开的环氧固化剂是能够使环氧树脂交联(固化)的化合物。根据本发明的合适固化剂可以是伯胺、仲胺或甚至叔胺。部分 (A) 中存在的环氧固化剂体系包含两种环氧固化剂，第一环氧固化剂和与第一环氧固化剂不同(即在化学上不同)的第二环氧固化剂。

[0048] 用于本文的第一环氧固化剂包含至少一种聚醚胺并且具有至少45克每摩尔胺当量的胺当量重量(AEW)。在上下文中，用于本文的第一环氧固化剂可以是任何脂族、脂环族、直链、支链或芳族聚醚胺，前提条件是它满足上述(AEW)要求。

[0049] 不受理论的束缚，据信包含至少一种聚醚胺并且具有至少45克每摩尔胺当量的胺当量重量的第一环氧固化剂由于其固有的高反应性而提供对可固化粘合剂的快速固化性质，同时还提供在用环氧树脂固化后优异的耐化学性。

[0050] 在具体方面，用于本文的第一环氧固化剂可具有以下通用结构：



式 (1)

[0052] 其中

[0053] 残基 R^1 、 R^2 和 R^4 彼此独立地可表示氢或含有约1至15个碳原子的烃(诸如烷基)或烷氧基或聚氧烷基残基;

[0054] R^3 表示优选包含约1至15个碳原子的聚醚烷基残基;

[0055] n 表示1至10的整数。

[0056] 在优选的方面,选择残基 R^1 、 R^2 和 R^4 ,使得胺含有至少一个或两个伯胺基团。

[0057] 在具体方面,第一环氧固化剂是具有一个或两个或更多个伯胺部分的聚醚胺。聚醚胺可具有1至12个,或甚至1至6个悬链醚(氧)原子。

[0058] 在优选的方面,第一环氧固化剂包含至少一种衍生自聚环氧丙烷或聚环氧乙烷的聚醚胺。适用于本文的示例性聚醚胺可以商品名JEFFAMINE商购自汉特斯曼化学品公司(Huntsman Chemicals)或以商品名TTD(4,7,10-三氧十三烷-1,13-二胺)商购自(例如)德国路德维希港的巴斯夫公司(BASF, Ludwigshafen Germany)。在另一个优选的方面,将至少一种衍生自聚环氧丙烷或聚环氧乙烷的聚醚胺与环氧树脂的加合物用作第一环氧固化剂。例如,可有利地使用TTD与商购的环氧树脂如Epon 828的加合物。

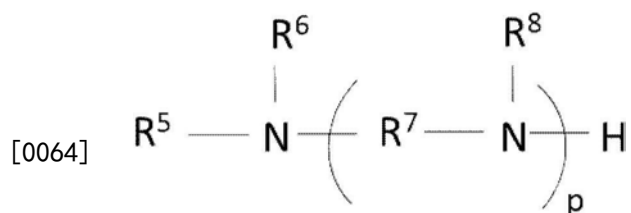
[0059] 根据本公开的前体组合物的特定方面,用于本文的第一环氧固化剂包含至少一种胺当量重量为至少50克每摩尔胺当量,或甚至至少55克每摩尔胺当量的聚醚胺。

[0060] 在典型的方面,本公开的可固化前体组合物的部分(A)包含基于部分(A)的重量计30重量%至90重量%,40重量%至85重量%,或甚至55重量%至85重量%的第一环氧固化剂,所述第一环氧固化剂包含至少一种聚醚胺并且具有至少45克每摩尔胺当量的胺当量重量。

[0061] 根据本公开的前体组合物在其部分(A)中包含第二环氧固化剂或二次固化剂,所述第二环氧固化剂与所述第一环氧固化剂不同。用于本文的第二环氧固化剂没有特别的限制。本领域中通常已知的任何环氧固化剂可在本公开的上下文中使用,前提条件是其与第一环氧固化剂化学上不同。在上下文中,用于本文的第二环氧固化剂可以是任何脂族、脂环族、直链、支链或芳族胺。

[0062] 不希望受理论束缚,据信第二环氧固化剂或二次固化剂为固化反应提供加速作用并且有益地影响在室温下固化的能力。

[0063] 在具体方面,用于本文的第二环氧固化剂可具有以下通用结构:



式 (2)

[0065] 其中

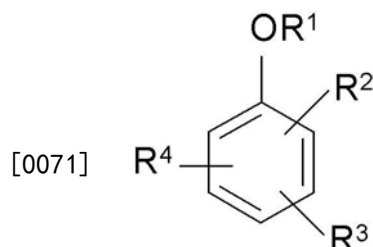
[0066] 残基 R^5 、 R^6 和 R^8 彼此独立地可表示氢或含有约1至15个碳原子的烃(诸如烷基)或烷氧基或聚氧烷基残基;

[0067] R^7 表示优选包含约1至15个碳原子的烃、烷基醚或聚醚烷基残基;

[0068] p 表示1至10的整数。

[0069] 在具体方面,选择残基 R^1 、 R^2 和 R^4 ,使得胺含有至少一个或两个伯胺基团。

[0070] 根据本公开的另一个具体方面,用于本文的二次固化剂选自咪唑、咪唑盐、咪唑啉或芳族叔胺,包括具有式(3)结构的那些:



式 (3)

[0072] 其中

[0073] R^1 为H或烷基,诸如甲基或乙基,优选甲基;

[0074] R^2 为 $\text{CH}_2 - \text{NR}^5\text{R}^6$;

[0075] 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 $\text{CH}_2 - \text{NR}^5\text{R}^6$;

[0076] R^5 和 R^6 彼此独立地为烷基,优选 CH_3 或 CH_2CH_3 。

[0077] 用于本文的具有式(3)结构的示例性二次固化剂包括以商品名ANCAMINE K54购自空气产品和化工有限公司(Air Products and Chemicals Inc)的三-2,4,6-(二甲氨基甲基)苯酚。

[0078] 根据本公开的前体组合物的具体方面,用于本文的第二环氧固化剂具有至少50克每摩尔胺当量,至少100克每摩尔胺当量,至少150克每摩尔胺当量,至少200克每摩尔胺当量,或者甚至至少250克每摩尔胺当量的胺当量重量。

[0079] 在典型的方面,本公开的可固化前体组合物的部分(A)包含基于部分(A)的重量计1重量%至35重量%,5重量%至30重量%,7重量%至25重量%,或甚至8重量%至20重量%的第二环氧固化剂或二次固化剂。

[0080] 根据本公开的前体组合物在其部分(A)中包含金属硝酸盐催化剂。用于本文的金属硝酸盐催化剂没有特别限制。在本领域中通常已知的任何金属硝酸盐催化剂可在本公开的上下文中使用。

[0081] 不希望受理论束缚,据信金属硝酸盐催化剂为固化反应提供了进一步的加速作

用,并与第二环氧固化剂或二次固化剂形成反应性络合物,有利地影响了可固化粘合剂组合物的触变性质。因此,可实现在环境温度下的固化,以及所获得的粘结的良好机械强度。

[0082] 根据本公开的具体方面,用于本文的金属硝酸盐催化剂的金属盐选自I族金属阳离子、II族金属阳离子和镧系元素盐。

[0083] 在具体方面,用于本文的金属硝酸盐催化剂选自三氟硝酸钙、三氟硝酸铝、三氟硝酸镁、三氟硝酸锂、三氟硝酸镧、以及它们的任意组合或混合物。在优选的方面,金属硝酸盐催化剂选自硝酸钙、硝酸镁、以及它们的任意组合或混合物。优选地,用于本文的金属硝酸盐催化剂是硝酸钙。在特别优选的方面,金属硝酸盐催化剂是硝酸钙,并且二次固化剂是叔胺,优选芳族叔胺,更优选具有式(3)结构的芳族叔胺,其中特别优选三-2,4,6-(二甲基氨基甲基)苯酚。

[0084] 优选地,本公开的可固化前体组合物的部分(A)包含基于部分(A)的重量计至少0.5重量%,至少1重量%,或甚至至少1.5重量%的金属硝酸盐催化剂。

[0085] 在另一优选的方面,本公开的可固化前体组合物的部分(A)包含基于部分(A)的重量计小于15重量%,小于14重量%,或甚至小于13重量%的金属硝酸盐催化剂。

[0086] 通常仍然,本公开的可固化前体组合物的部分(A)包含基于部分(A)的重量计0.5重量%至15重量%,1重量%至15重量%,或甚至1.5重量%至13重量%的量的金属硝酸盐催化剂。

[0087] 根据本公开的前体组合物可任选地在其部分(A)中包含金属三氟甲磺酸盐催化剂。用于本文的金属三氟甲磺酸盐催化剂没有特别的限制。在本领域中通常已知的任何金属三氟甲磺酸盐催化剂可在本公开的上下文中使用。

[0088] 不希望受理论束缚,据信金属三氟甲磺酸盐催化剂为固化反应提供了进一步的加速作用。

[0089] 根据本公开的具体方面,用于本文的金属三氟甲磺酸盐催化剂的金属盐选自I族金属阳离子、II族金属阳离子和镧系元素盐。

[0090] 在具体方面,用于本文的金属三氟甲磺酸盐催化剂选自三氟甲磺酸钙、三氟甲磺酸镁、三氟甲磺酸锂、三氟甲磺酸镧、以及它们的任意组合或混合物。在优选的方面,金属三氟甲磺酸盐催化剂选自三氟甲磺酸钙、三氟甲磺酸镁、以及它们的任意组合或混合物。优选地,用于本文的金属三氟甲磺酸盐催化剂是三氟甲磺酸钙。

[0091] 优选地,本公开的可固化前体组合物的部分(A)可任选地包含基于部分(A)的重量计2重量%至12重量%,2重量%至10重量%,3重量%至9重量%,或甚至4重量%至8重量%的量的金属三氟甲磺酸盐催化剂。

[0092] 根据本公开的前体组合物在其部分(B)中包含具有至少三个官能团的多官能第一环氧树脂和不同于第一环氧树脂的第二环氧树脂。所述多官能第一环氧树脂的使用可具有在较高温度下改善固化组合物的机械稳定性的效果,例如,在升高的温度下改善的搭接剪切强度。此外,所述多官能第一环氧树脂和所述第二环氧树脂的组合的使用可进一步提供固化组合物的机械稳定性的有利组合,例如在高温和低温下的搭接剪切强度和由于多个官能团的贡献在由各种材料制成的粘合体之间的粘合期间(例如,粘附由含铁材料制成的粘合体,粘附由含铝材料制成的粘合体,或粘附由含铁材料制成的粘合体和由含铝材料制成的粘合体等)的粘合性能。

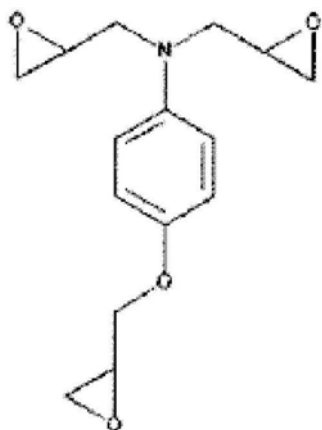
[0093] 环氧树脂是具有一个或多个环氧官能团的聚合物。通常,但非排他地,聚合物包含衍生自具有环氧官能团的单体的重复单元,但环氧树脂还可包括,例如,包含环氧基团的有机硅基聚合物,或者涂覆有环氧基团或通过其改性的有机聚合物颗粒,或涂覆有含环氧基团的聚合物或分散在其中或通过其改性的颗粒。环氧官能团允许树脂进行交联反应。多官能第一环氧树脂具有至少3的平均环氧官能度。第二环氧树脂可具有1、大于1或至少2的平均环氧官能度。

[0094] 具有至少三个官能团的多官能第一环氧树脂如三官能环氧树脂可以是单一聚合物或可以是两种或多种类型聚合物的组合。在优选实施方案中,三官能或更高官能的液体环氧树脂的当量,从采购容易性和反应特性的角度来看,为约60或更高、或约70或更高、或约80或更高,从固化的环氧粘合剂的耐热性的角度来看,为约1000或更低、或约500或更低、或约300或更低。

[0095] 本文使用的三官能环氧树脂的优选示例包括缩水甘油胺型环氧树脂、缩水甘油酚型环氧树脂等。缩水甘油胺型环氧树脂的示例包括三缩水甘油基氨基苯酚环氧化合物、三缩水甘油基氨基甲酚环氧化合物。缩水甘油酚型环氧树脂的示例包括苯酚酚醛环氧化合物、三苯甲烷三缩水甘油醚化合物等。

[0096] 三缩水甘油基氨基苯酚环氧化合物的优选示例包括由以下通式(4)表示的三缩水甘油基对氨基苯酚:

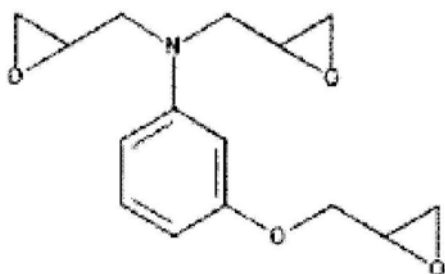
[0097] 式4:



[0098]

[0099] 和以下通式(5)表示的三缩水甘油基间氨基苯酚:

[0100] 式5:

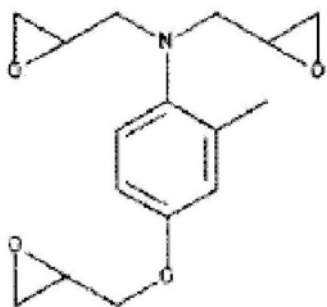


[0101]

[0102] 三缩水甘油基氨基甲酚环氧化合物的优选示例包括由以下通式(6)表示的三缩水甘油基氨基甲酚。

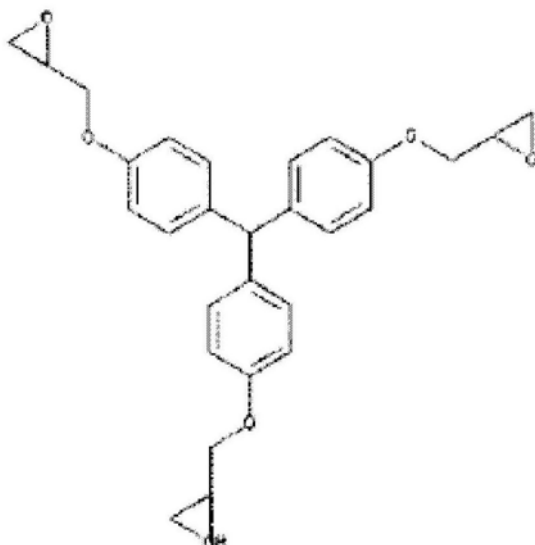
[0103] 式6:

[0104]



[0105] 三苯甲烷三缩水甘油醚化合物的优选示例包括由下式 (7) 表示的三苯甲烷三缩水甘油醚。

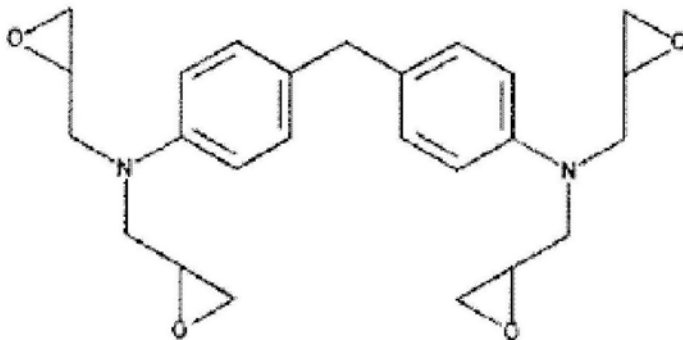
[0106] 式7:



[0107]

[0108] 四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷环氧化合物的优选示例包括由下式 (8) 表示的四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷 (4,4'-亚甲基双[N,N-双(环氧乙烷基甲基)苯胺])。

[0109] 式8:

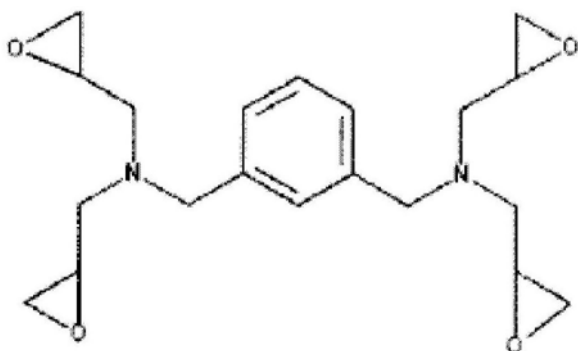


[0110]

[0111] 四缩水甘油基间苯二甲胺环氧化合物的优选示例包括由下式 (9) 表示的四缩水甘油基间苯二甲胺。

[0112] 式9:

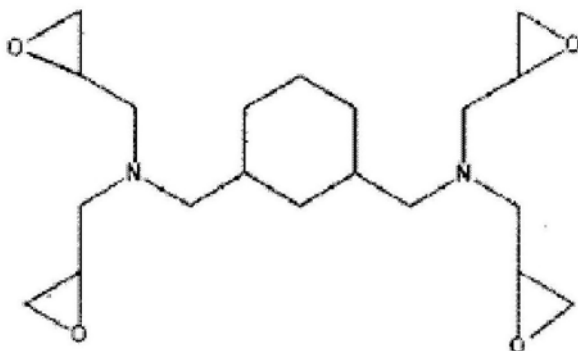
[0113]



[0114] 四缩水甘油基双氨基甲基环己烷环氧化合物的优选示例包括由下式 (10) 表示的四缩水甘油基双氨基甲基环己烷。

[0115] 式10:

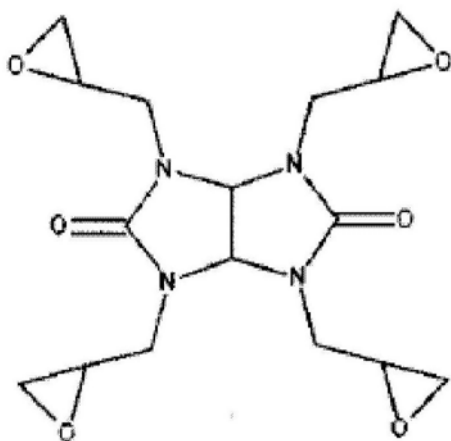
[0116]



[0117] 四缩水甘油基甘脲环氧化合物的优选示例包括由下式 (11) 表示的四缩水甘油基甘脲。

[0118] 式11:

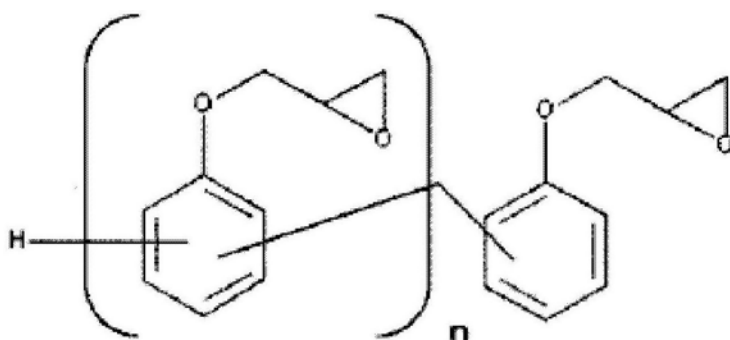
[0119]



[0120] 此外,苯酚酚醛环氧化合物的优选示例包括由下式 (12) 表示的化合物:

[0121] 式12:

[0122]



[0123] (其中n为2或更大)。

[0124] 在优选实施方案中,多官能第一环氧树脂包括三官能或更高官能的环氧树脂,优选三官能环氧树脂、四官能环氧树脂、或它们的组合。此外,在优选实施方案中,三官能或更高官能的液体环氧树脂为三官能环氧树脂、四官能环氧树脂、或它们的组合。可用作本文所述的多官能第一环氧树脂的环氧树脂可以商品名TACTIX和ARALDITE购自汉特斯曼公司(Huntsman)。

[0125] 本领域技术人员公知的任何环氧树脂,不包括在多官能第一环氧树脂中,可在本文所述的部分(B)中用作第二环氧树脂。此类环氧树脂可以是芳族、脂族、脂环族或它们的混合物。在典型的方面,用于本文的环氧树脂是芳族的。优选地,环氧树脂包含缩水甘油醚型或聚缩水甘油醚型的部分。这类部分可,例如,通过羟基官能团(例如但不限于二元或多元酚或包括多元醇的脂肪醇)与环氧氯丙烷官能团的反应来获得。本发明中的二元酚是包含结合到酚的芳环的至少两个羟基基团(也称为“芳族”羟基基团)的酚或者在多酚的情况下至少两个羟基基团结合到芳环。这意味着羟基基团可以结合到多酚的同一个环或多酚的各个不同环。因此,术语“二元酚”不限于包含两个“芳族”羟基基团的酚或多酚,还包括多元酚,即具有超过两个“芳族”羟基基团的化合物。

[0126] 可用的二元酚的示例包括间苯二酚、儿茶酚、氢醌和多酚,它们包括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,以及以下化合物的2,2'、2,3'、2,4'、3,3'、3,4'及4,4'异构体:二羟基二苯基甲烷、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、二羟基二苯基丙烯基苯基甲烷、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、二羟基二苯基二苯基甲烷和二羟基二苯基环己烷。

[0127] 优选的第二环氧树脂包括含有二元或多元酚的缩水甘油醚或聚缩水甘油醚的环氧树脂或由二元或多元酚的缩水甘油醚或聚缩水甘油醚组成的环氧树脂,例如但不限于双酚A、双酚F以及它们的组合。它们含有一个或多个衍生自双酚A和/或F的重复单元。此类醚或此类重复单元例如可通过双酚A和/或F的缩水甘油醚与表氯醇的聚合获得。

[0128] 也可使用上述芳族环氧树脂的完全或部分氢化的衍生物(即相应的脂环族化合物)代替上述芳族环氧树脂,或者除了可使用上述芳族环氧树脂之外,还可使用上述芳族环氧树脂的完全或部分氢化的衍生物(即相应的脂环族化合物)。代替使用芳族环氧树脂或者除了使用芳族环氧树脂之外,还可使用脂族的,例如环状或无环的直链或支链环氧树脂。

[0129] 多官能第一环氧树脂优选为芳族多官能环氧树脂。这可具有特别改善的机械稳定性的效果,例如在升高的温度下的搭接剪切强度。

[0130] 在本发明的又一方面,优选第一环氧树脂选自本领域技术人员公知的酚醛环氧树脂。例如,众所周知的酚醛化合物是邻-邻、邻-对和对-对亚甲基桥接的酚类化合物。示例是苯酚和甲醛的反应产物。可获得酚醛环氧树脂,例如,由表氯醇和所述苯酚-甲醛酚醛化合物反应而得。酚醛环氧化合物通常具有如上定义的大于1、大于2或甚至大于3的多环氧官能度。如本文所述的环氧酚醛树脂可以是液体或半固体。合适的和可商购的酚醛环氧树脂的示例是可例如以商品名D.E.N.得自陶氏化学公司(Dow Chemicals)获得的酚醛环氧树脂。使用如本文所述的第一环氧树脂和第二环氧树脂的组合可产生特别理想的固化组合物的性质组合,例如高机械强度和有利的粘合性能,例如高搭接剪切强度和高剥离强度,甚至在升高的温度下。

[0131] 优选地,环氧树脂在室温下可以是液体,但还可使用或以溶解的形式(例如溶于或分散于溶剂或另一液体树脂的形式)使用固体环氧树脂或树脂颗粒。在典型的方面,本公开的可固化结构粘合剂组合物包含液体和固体环氧树脂的混合物。

[0132] 环氧树脂可含有卤素,优选溴原子以使它们不易燃。

[0133] 合适的和可商购的第二环氧树脂的示例包括双酚A的二缩水甘油醚(以商品名EPON 828、EPON 830、EPON 1001或EPIKOTE 828得自德国Rosbach的瀚森特种化学有限公司(Hexion Specialty Chemicals GmbH, Rosbach, Germany),或以商品名D.E.R-331或D.E.R-332得自道氏化学公司(Dow Chemical Co.));双酚F的二缩水甘油醚(例如可从大日本油墨化学工业株式会社(Dainippon Ink and Chemicals, Inc.)获得的EPICLON 830或从德国Schwalbach/Ts.的道氏化学公司(Dow Chemical Co)获得的D.E.R.-354);双酚A和双酚F的共混物的二缩水甘油醚(例如可得自美国哥伦布的迈图特种化学品公司(Momentive Speciality Chemicals, Columbus, USA)的EPIKOTE 232)。

[0134] 其它基于双酚的环氧树脂可以商品名EPILOX(德国洛伊纳的洛伊纳Epilox公司(Leuna Epilox GmbH, Leuna, Germany))商购获得;阻燃剂环氧树脂可以商品名D.E.R 580(可得自道氏化学公司(Dow Chemical Co)的溴化双酚型环氧树脂)获得。

[0135] 在典型的方面,本公开的可固化前体组合物的部分(B)包含基于用于可固化粘合剂的前体组合物的部分(B)的重量计20重量%至60重量%,25重量%至55重量%,或甚至25重量%至50重量%的至少一种多官能第一环氧树脂。

[0136] 在另外典型的方面,本公开的可固化前体组合物的部分(B)包含基于部分(B)的重量计2.5重量%至55重量%,5重量%至50重量%,或甚至7.5重量%至45重量%的与多官能第一环氧树脂不同的至少一种第二环氧树脂。

[0137] 根据本公开的前体组合物在其部分(B)中包含填充材料。用于本文的填充材料没有特别的限制。在本领域中通常已知的任何填充材料可在本公开的上下文中使用。

[0138] 不希望受理论束缚,据信填充材料的存在有利地影响可固化粘合剂组合物的流变性质和/或可有利地影响机械强度并且甚至产生内聚破坏模式。

[0139] 用于本文的合适填料包括但不限于颗粒填料,特别是二氧化硅颗粒。有利地,用于本文的填料包括无定形(非中空)二氧化硅颗粒、中空二氧化硅颗粒(中空玻璃微球)、热解法二氧化硅,特别是疏水性气相二氧化硅、熔融二氧化硅、二氧化硅-凝胶、硅酸钙、硅酸铝、以及它们的任意组合或混合物。因此,填充材料可仅包含一种填充材料或至少两种、至少三种或甚至至少四种不同填充材料的组合。

[0140] 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, 得自美国马里兰州哥伦比亚的W.R.Grace (W.R.Grace, Columbia, MD, USA)); 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, 得自德国哈瑙的卡博特有限公司 (Cabot GmbH in Hanau, Germany)); AEROSIL VP-R-2935 (疏水性热解法二氧化硅, 得自德国杜塞尔多夫的德固赛 (Degussa, Düsseldorf, Germany)); AEROSIL VP-R-202 (疏水性热解法二氧化硅, 得自德国赢创工业 (Evonik Industries, Germany)); IV级玻璃珠 (250微米-300微米); Micro-billes de verre 180/300 (得自法国的CVP S.A. (CVP S.A., France)); MINSIL SF 20 (得自美国田纳西州的510中路的明科公司 (Minco Inc., 510Midway, Tennessee, USA)); 无定形熔融二氧化硅; Eurocell 140 (可商购自奥地利的Europerl (Europerl, Austria))。熔融二氧化硅, 例如, 可以商品名MINSIL得自美国米德韦的Minco Inc. (Minco Inc., Midway, USA)。中空玻璃微球可以商品名3M Glass Bubbles得自美国明尼苏达州圣保罗的3M公司 (3M Company, St. Paul, MN, USA)。

[0141] 在本公开的有利方面中, 用于本文的填充材料选自热解法二氧化硅, 特别是疏水热解法二氧化硅、熔融二氧化硅、无定形 (非中空) 二氧化硅颗粒、中空二氧化硅颗粒以及它们的任意组合或混合物。

[0142] 根据优选的方面, 用于本文的填充材料选自热解法二氧化硅, 特别是疏水或亲水热解法二氧化硅, 优选疏水热解法二氧化硅。

[0143] 根据另一个优选的方面, 本公开的可固化前体组合物的部分 (B) 包括填充材料, 所述填充材料包括热解法二氧化硅, 特别是疏水性气相二氧化硅, 与中空玻璃微球的组合。

[0144] 在一个方面, 本公开的可固化前体组合物的部分 (B) 包含基于部分 (B) 的重量计至少0.5重量%, 至少1重量%, 或甚至至少1.5重量%的填充材料。

[0145] 在另一方面, 本公开的可固化前体组合物的部分 (B) 包含基于部分 (B) 的重量计小于15重量%, 小于10重量%, 或甚至小于7重量%的填充材料。

[0146] 具体地, 本公开的可固化前体组合物的部分 (B) 可包含基于部分 (B) 的重量计0.5重量%至15重量%, 1重量%至10重量%, 或甚至1.5重量%至7重量%的量的填充材料。

[0147] 在本公开的另一优选实施方案中, 部分 (A) 包含如本文所述的填充材料。这可具有在升高的温度下仍然改善的搭接剪切强度的效果。部分 (A) 可包含所述填充材料, 其量在1重量%至15重量%范围内, 优选在2重量%至12重量%范围内, 更优选在3重量%至10重量%范围内。

[0148] 根据本公开的前体组合物在其部分 (B) 中包含核-壳聚合物增韧剂。用于本文的核-壳聚合物增韧剂没有特别的限制。在本领域中通常已知的核-壳聚合物增韧剂可在本公开的上下文中使用。

[0149] 在典型实施方案中, 核-壳增韧剂 (B) 是由里面的核部分和外面的壳部分互不相同的材料构成的复合材料。在本文中, 术语“不同材料”是指组合物和/或特性互不相同的材料, 因此包括使用相同类型树脂但分子量互不相同的材料等。

[0150] 从有利地实现环氧粘合剂的韧化效果的角度来看, 壳部分的Tg优选地高于核部分的Tg。在这种情况下, 虽然由于Tg较低的核部分用作应力中心点而向固化的环氧粘合剂提供柔性, 但壳部分可抑制核-壳增韧剂发生不利的附聚, 从而可将核-壳增韧剂均匀地分散在环氧粘合剂中。

[0151] 在示例性实施方案中,可以选择核部分和壳部分的材料,使得核部分的T_g为约-110℃或更高至约-30℃或更低,壳部分的T_g为约0℃或更高至约200℃或更低。在本公开中,核部分材料和壳部分材料的T_g限定为动态粘弹性测量期间tanδ的峰值温度。

[0152] 核-壳增韧剂可以是共轭二烯,例如丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、环戊二烯、二环戊二烯等,或非共轭二烯聚合物,例如1,4-己二烯、亚乙基降冰片烯等;这些共轭或非共轭二烯与以下的共聚物:芳族乙烯基化合物如苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯等,或与不饱和腈化合物如丙烯腈、甲基丙烯腈等,或与(甲基)丙烯酸酯诸如丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸3-羟丁酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸丁氧基乙酯等;丙烯酸类橡胶,诸如丙烯酸聚丁酯等;硅橡胶;或核-壳接枝共聚物,其具有包含橡胶组分的核部分,例如含有有机硅和聚丙烯酸烷基酯的IPN复合橡胶,和通过在核部分周围共聚(甲基)丙烯酸酯而形成的壳组分。聚丁二烯、丁二烯-苯乙烯共聚物或丙烯酸丁二烯橡胶-苯乙烯共聚物可有利地用作核部分,由接枝共聚甲基(甲基)丙烯酸酯而形成的材料可有利地用作壳部分。壳部分可为层状的,或者壳部分可由一层或多层构造而成。

[0153] 核-壳增韧剂的示例包括甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸橡胶共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸橡胶-苯乙烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁二烯橡胶共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁二烯橡胶-苯乙烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-(丙烯酸硅IPN橡胶)共聚物等,但不限于此处所述。甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物和甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁二烯橡胶-苯乙烯共聚物可有利地用作核-壳增韧剂。

[0154] 核-壳增韧剂通常为细粒的形式,其原始粒径的平均值(重均粒径)一般为约0.05 μ m或更大或约0.1 μ m或更大至约5 μ m或更小或约1 μ m或更小。在本公开中,核-壳增韧剂的原始粒径的平均值通过由 ζ 电势粒度分布测量所获得的值来确定。

[0155] 在优选实施方案中,核-壳增韧剂可以分散于基质中的状态使用。基质优选是环氧粘合剂。从环氧粘合剂中核壳增韧剂的良好分散情况的角度来看,尤其优选如本文所述的对第一环氧树脂或第二环氧树脂具有良好亲和力的基质。基质的示例可包括环氧树脂(诸如双酚A等)。

[0156] 核-壳增韧剂可为作为树脂改性剂等而提供的商品,示例包括作为甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯(MBS)型和壳树脂的BTA 751(从陶氏化学公司(Dow Chemical)商购获得)、作为树脂分散于环氧树脂中的和壳树脂的MX-153(一种树脂,甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯(MBS)从钟渊公司(Kaneka)商购获得,分散于双酚A缩水甘油醚中)、以及作为丙烯酸核壳树脂的F351(从Aika Industries公司商购获得)、Paraloid 2650A(丁二烯橡胶)、Hycar ATBN(CVC化学品,液体丁二烯橡胶)等。

[0157] 不希望受到理论的束缚,据信核-壳聚合物增韧剂特别有利地影响可固化粘合剂组合物的低温粘合性和抗冲击性。

[0158] 根据本公开的具体方面,用于本文的核-壳聚合物增韧剂选自丁二烯基核壳颗粒。在本公开的一个优选方面,核-壳聚合物增韧剂可用于液体介质,优选液体环氧树脂基质。例如,已经与液体环氧树脂基质混合的合适的核-壳聚合物增韧剂可以商品名Kane Ace从钟渊公司(Kaneka)商购获得。

[0159] 在一个典型方面,本公开的可固化前体组合物的部分(B)包含基于部分(B)的重量计的2重量%至50重量%,5重量%至45重量%,7重量%至40重量%,或甚至9重量%至35重量%的量的核-壳聚合物增韧剂。

[0160] 在另一方面,部分(A)还包含核-壳增韧剂。这可能具有仍然改善的机械强度和粘合性能的效果,例如即使在升高的温度下也能改善搭接剪切强度。部分(A)可包含在1重量%至30重量%范围内,优选2.5重量%至25重量%范围内,更优选5重量%至20重量%范围内的量的核-壳增韧剂。

[0161] 根据本公开的前体组合物在其部分(B)中可包含环氧基反应性稀释剂。反应性稀释剂是含环氧分子。用于本文的环氧基反应性稀释剂没有特别的限制。在本领域中通常已知的任何环氧基反应性稀释剂可在本公开的上下文中使用。

[0162] 不希望受到理论的束缚,据信环氧基反应性稀释剂特别有利地影响可固化粘合剂组合物的可挤出特性。

[0163] 在本公开的具体方面中,用于本文的环氧基反应性稀释剂具有饱和或不饱和的环状主链,并且优选包含作为反应性末端部分的缩水甘油醚。

[0164] 根据优选的方面,用于本文的环氧基反应性稀释剂选自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、以及它们的任何混合物。

[0165] 用于本文的可商购反应性稀释剂包括例如“反应性稀释剂107”(可得自瀚森公司(Hexion))和“Epodil”系列(可得自美国宾夕法尼亚州的阿伦敦的空气产品和化工有限公司(Air Products and Chemical Inc, Allentown, PA, USA)),特别包括EPDIL 746、EPDIL 747、EPDIL 748和EPDIL 757。

[0166] 在一个方面,本公开的可固化前体组合物的部分(B)包含基于部分(B)的重量计0.1重量%至15重量%,1重量%至12.5重量%,2重量%至10重量%,或甚至3重量%至9重量%的量的环氧基反应性稀释剂。

[0167] 在具体方面,根据本公开的前体组合物包含:

[0168] a) 部分(A),其包含:

[0169] i. 基于所述部分(A)的重量计30重量%至90重量%,40重量%至85重量%,或甚至55重量%至85重量%的第一环氧固化剂,第一环氧固化剂包含至少一种聚醚胺并且具有至少45克每摩尔胺当量的胺当量重量;

[0170] ii. 基于所述部分(A)的重量计1重量%至35重量%,5重量%至30重量%,7重量%至25重量%,或甚至8重量%至20重量%的第二环氧固化剂或二次固化剂,所述第二环氧固化剂与第一环氧固化剂不同;

[0171] iii. 基于所述部分(A)的重量计0.5重量%至15重量%,1重量%至15重量%,或甚至1.5重量%至13重量%的金属硝酸盐催化剂;

[0172] iv. 任选地,基于所述部分(A)的重量计2重量%至12重量%,2重量%至10重量%,3重量%至9重量%,或甚至4重量%至8重量%的金属三氟甲磺酸盐催化剂;

[0173] v. 任选地,1重量%至30重量%,2.5重量%至25重量%,或甚至5重量%至20重量%的核-壳聚合物增韧剂;

[0174] vi. 任选地,1重量%至15重量%,2重量%至12重量%,或甚至3重量%至10重量%

的填充材料;以及

[0175] b) 部分 (B), 其包含:

[0176] i. 基于所述部分 (B) 的重量计20重量%至60重量%, 25重量%至55重量%, 或甚至25重量%至50重量%的具有至少三个官能团的多官能第一环氧树脂;

[0177] ii. 基于所述部分 (B) 的重量计2.5重量%至55重量%, 5重量%至50重量%, 或甚至7.5重量%至45重量%的与第一环氧树脂不同的第二环氧树脂;

[0178] iii. 基于所述部分 (B) 的重量计0.5重量%至15重量%, 1重量%至10重量%, 或甚至1.5重量%至7重量%的填充材料;

[0179] iv. 基于所述部分 (B) 的重量计2重量%至50重量%, 5重量%至45重量%, 7重量%至40重量%, 或甚至9重量%至35重量%的核-壳聚合物增韧剂;以及

[0180] v. 任选地, 基于所述部分 (B) 的重量计10重量%至40重量%, 15重量%至35重量%, 15重量%至30重量%, 或甚至15重量%至25重量%的环氧基反应性稀释剂。

[0181] 有利地, 本公开的可固化粘合剂前体组合物提供快速固化性能, 包括在室温下。室温下的固化速度性能直接转化为以下优点: 提高生产率; 因为不需要额外的加热步骤, 因此更快、更简单和更具成本效益的粘合剂粘结操作。

[0182] 根据有利的方面, 当根据实验部分中描述的测试方法在23℃下通过DMA测量时, 用于本公开的可固化粘合剂的前体组合物能够在小于140分钟, 小于130分钟, 小于120分钟, 小于115分钟或甚至小于110分钟内达到凝胶点。

[0183] 仍有利地, 用于本公开的可固化粘合剂的前体组合物在室温下提供快速固化, 同时保持关于工作寿命的有利特性。在本公开的上下文中, 表述“工作寿命”意指可固化粘合剂前体组合物仍然可在混合后进行加工和用于粘结操作的时间。

[0184] 在典型的方面, 当根据实验部分中描述的测试方法在23℃下测量时, 可固化前体组合物具有至少5分钟, 至少8分钟, 至少10分钟, 至少12分钟, 或甚至至少15分钟的工作寿命。

[0185] 仍有利地, 用于本公开的可固化粘合剂的前体组合物提供优异的触变特性, 同时保持关于手工可挤出性的有利性能。

[0186] 在有利的方面, 当根据实验部分中所述的测试方法在23℃的温度下挤出时, 本公开的可固化前体组合物提供至少1.8g/min, 至少2g/min, 至少2.2g/min, 至少2.4g/min, 至少2.6g/min, 至少2.8g/min或甚至至少2.9g/min的挤出速率。

[0187] 如此, 本文所述的可固化粘合剂前体组合物特别适用于建筑、机动车、航空或航天工业中的制造操作。它们在即使在环境温度下需要短的固化时间和所获得的粘结的高机械强度的情况下也是特别有用的, 即使在升高的温度下也是如此。

[0188] 本公开的可固化粘合剂前体组合物另外提供优异的机械和粘合性能, 包括优异的剥离强度和抗剪切性。

[0189] 根据有利的方面, 当根据实验部分中描述的测试方法在23℃下测量时, 用于本公开的可固化粘合剂的前体组合物, 其提供在小于120分钟, 小于110分钟, 小于100分钟, 小于90分钟或甚至小于80分钟内的10MPa的搭接剪切强度。

[0190] 在又一个有利的方面, 当根据实验部分中所述的测试方法在23℃下测量时, 可固化前体组合物具有至少100N/25mm, 至少110N/25mm, 或甚至至少150N/25mm的剥离强度。

[0191] 另一方面,本公开涉及一种将制品粘结到基材的方法,其中所述方法包括以下步骤:

[0192] a) 提供如上所述用于可固化粘合剂的前体组合物;

[0193] b) 将部分 (A) 和部分 (B) 混合以便形成可固化粘合剂组合物;

[0194] c) 向所述制品的表面的至少一部分和/或向所述基材施加所述可固化粘合剂组合物;

[0195] d) 经由所述可固化粘合剂组合物使所述制品与所述基材粘合性地接触;以及

[0196] e) 使所述可固化粘合剂组合物固化。

[0197] 本公开的方法特别适用于粘结通常用于建筑、机动车、航空或航天工业中的制造和修理操作的小部件。典型地用于此类操作的示例性制品包括但不限于托架、螺柱、销、电缆固定器、紧固件、钩、电缆管道、铰链、以及它们的任意组合。

[0198] 在如本文所述的将制品粘结到基材的方法的有利方面中,制品选自托架、电缆保持器、钩、电缆管道、以及它们的任意组合。有利的是,用于本文的制品是托架。

[0199] 在实践根据本公开的方法的上下文中可使用各种类型的制品。在有利的实施中,用于本文的制品包含选自下列的材料:热塑性聚合物、金属、复合材料以及它们的任意组合或混合物。根据有利的实施,用于本文的制品包含热塑性材料,特别是丙烯腈丁二烯苯乙烯、聚醚酰亚胺、聚酰胺、以及它们的任意组合或混合物。

[0200] 在实践根据本公开的方法的上下文中可使用通常在建筑、机动车、航空或航天工业中的制造和修理操作中发现的各种基材类型。在有利的方面中,用于本文的表面包括选自下列的材料:热塑性聚合物、金属、复合材料以及它们的任意组合或混合物。

[0201] 特别是由于它们优异的触变特性,本公开的可固化粘合剂前体组合物特别适用于结构粘结应用,特别是用于粘合性地粘结部件,由此将诸如托架的小部件粘合性地粘结到倾斜、垂直或顶部的表面。

[0202] 因此,并且在如本文所述的将制品粘结到基材的方法的具体方面中,表面是倾斜、垂直的或顶部的表面。优选地,该表面是垂直或顶部的表面。

[0203] 在本公开的典型方面中,将制品粘结到基材的方法不包括在经由可固化粘合剂组合物使制品与基材粘合性地接触的步骤期间使用支撑夹具来维持托架的步骤。

[0204] 根据另一方面,本公开涉及如上所述的前体组合物用于工业应用,特别用于建筑、机动车、航空或航天工业中的制造和修理操作。

[0205] 根据又一方面,本公开涉及如上所述的可固化前体组合物用于将托架粘结到基材,特别是托架的用途,所述托架用于建筑、机动车、航空或航天工业中的制造和修理操作。

[0206] 项目1为一种用于可固化粘合剂的前体组合物,所述前体包含:

[0207] a) 部分 (A), 其包含:

[0208] i. 第一环氧固化剂,所述第一环氧固化剂包含至少一种聚醚胺并且具有至少45克每摩尔胺当量的胺当量重量;

[0209] ii 第二环氧固化剂或二次固化剂,所述第二环氧固化剂与所述第一环氧固化剂不同;

[0210] iii. 金属硝酸盐催化剂;

[0211] iv. 任选地,金属三氟甲磺酸盐催化剂;

- [0212] v. 任选地,核-壳聚合物增韧剂;
- [0213] vi. 任选地,填充材料;以及
- [0214] b) 部分 (B), 其包含:
- [0215] i. 具有至少三个官能团的多官能第一环氧树脂;
- [0216] ii 与所述第一环氧树脂不同的第二环氧树脂;
- [0217] iii. 填充材料;
- [0218] iv. 核-壳聚合物增韧剂;以及
- [0219] v. 任选地,环氧基反应性稀释剂。
- [0220] 项目2为根据项目1所述的前体组合物,其中所述具有至少三个官能团的多官能第一环氧树脂为芳族胺类环氧树脂。
- [0221] 项目3为根据项目1或2中任一项所述的前体组合物,其中第二环氧树脂为酚类环氧树脂。
- [0222] 项目4为根据项目3所述的前体组合物,其中第二环氧树脂为酚醛树脂。
- [0223] 项目5为根据前述项目中任一项所述的前体组合物,其中填充材料在部分 (B) 中的量为基于部分 (B) 的重量计0.5重量%至15重量%、1重量%至10重量%、或甚至1.5重量%至7重量%。
- [0224] 项目6为根据前述项目中任一项所述的前体组合物,其中填充材料选自颗粒填料,特别是二氧化硅颗粒。
- [0225] 项目7为根据前述项目中任一项所述的前体组合物,其中填充材料选自热解法二氧化硅,特别是疏水性气相二氧化硅、熔融二氧化硅、无定形(非中空)二氧化硅颗粒、中空二氧化硅颗粒、二氧化硅-凝胶、硅酸钙、中空玻璃微球、以及它们的任意组合或混合物。
- [0226] 项目8为根据项目7所述的前体组合物,其中填充材料选自热解法二氧化硅,特别是疏水热解法二氧化硅。
- [0227] 项目9为根据前述项目中任一项所述的前体组合物,其中环氧基反应性稀释剂的量为基于部分 (B) 的重量至少10重量%,至少12重量%,至少15重量%,至少17重量%,或甚至至少20重量%。
- [0228] 项目10为根据前述项目中任一项所述的前体组合物,其中环氧基反应性稀释剂的量为基于部分 (B) 的重量小于40重量%,小于35重量%,小于30重量%或甚至小于25重量%。
- [0229] 项目11为根据前述项目中任一项所述的前体组合物,其中环氧基反应性稀释剂的量为基于部分 (B) 的重量10重量%至40重量%、15重量%至35重量%、15重量%至30重量%、或甚至15重量%至25重量%。
- [0230] 项目13为根据前述项目中任一项所述的前体组合物,其中环氧基反应性稀释剂具有饱和或不饱和的环状主链,并且优选包含作为反应性末端部分的缩水甘油醚。
- [0231] 项目14为根据项目13所述的前体组合物,其中环氧基反应性稀释剂选自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、以及它们的任何混合物。
- [0232] 项目15为根据前述项目中任一项所述的前体组合物,其中所述包含至少一种聚醚胺的第一环氧固化剂具有至少50克每摩尔胺当量或甚至至少55克每摩尔胺当量的胺当量

重量。

[0233] 项目16为根据前述项目中任一项所述的前体组合物,其中第一环氧固化剂包含至少一种衍生自聚环氧丙烷或聚环氧乙烷的聚醚胺。

[0234] 项目17为根据前述项目中任一项所述的前体组合物,其中第二环氧固化剂选自脂族、芳族、直链或支链的伯胺或仲胺,并且二次固化剂选自叔胺,特别选自芳族叔胺。

[0235] 项目18为根据前述项目中任一项所述的前体组合物,其中第二环氧固化剂具有至少50克每摩尔胺当量,至少100克每摩尔胺当量,至少150克每摩尔胺当量,至少200克每摩尔胺当量,或者甚至至少250克每摩尔胺当量的胺当量重量。

[0236] 项目19为根据前述项目中任一项所述的前体组合物,其中金属硝酸盐催化剂的量为基于部分(A)的重量计至少0.5重量%,至少1重量%,或甚至至少1.5重量%。

[0237] 项目20为根据前述项目中任一项所述的前体组合物,其中金属硝酸盐催化剂的量为基于部分(A)的重量计小于15重量%、小于14重量%、或甚至小于13重量%。

[0238] 项目21为根据前述项目中任一项所述的前体组合物,其中金属硝酸盐催化剂的量为包含在基于部分(A)的重量计0.5重量%至15重量%、1重量%至15重量%、或甚至1.5重量%至13重量%。

[0239] 项目22为根据前述项目中任一项所述的前体组合物,其中金属硝酸盐催化剂的金属盐选自I族金属阳离子、II族金属阳离子和镧系元素盐。

[0240] 项目23为根据前述项目中任一项所述的前体组合物,其中金属硝酸盐催化剂选自硝酸钙、硝酸氧化铝、硝酸镁、硝酸锂、硝酸镧、以及它们的任意组合或混合物。

[0241] 项目24为根据前述项目中任一项所述的前体组合物,其中金属硝酸盐催化剂选自硝酸钙、硝酸镁、以及它们的任意组合或混合物。

[0242] 项目25为根据前述项目中任一项所述的前体组合物,其包含三氟甲磺酸盐催化剂,其优选含量为基于部分(A)的重量计2重量%至12重量%,2重量%至10重量%,3重量%至9重量%,或甚至4重量%至8重量%。

[0243] 项目26为根据前述项目中任一项所述的前体组合物,其中金属三氟甲磺酸盐催化剂选自三氟甲磺酸钙、三氟甲磺酸镁、三氟甲磺酸锂、三氟甲磺酸镧、以及它们的任意组合或混合物。

[0244] 项目27为根据前述项目中任一项所述的前体组合物,其中金属三氟甲磺酸盐催化剂选自三氟甲磺酸钙、三氟甲磺酸镁、以及它们的任意组合或混合物。

[0245] 项目28为根据前述项目中任一项所述的前体组合物,其包含核-壳聚合物增韧剂,其在部分(B)中优选含量为基于部分(B)的重量计2重量%至50重量%,5重量%至45重量%,7重量%至40重量%,或甚至9重量%至35重量%。

[0246] 项目29为根据前述项目中任一项所述的前体组合物,其包含核-壳聚合物增韧剂,其选自丁二烯基核-壳颗粒。

[0247] 项目30为根据前述项目中任一项所述的前体组合物,其包含:

[0248] a) 部分(A),其包含:

[0249] i. 基于所述部分(A)的重量计30重量%至90重量%,40重量%至85重量%,55重量%至85重量%的第一环氧固化剂,第一环氧固化剂包含至少一种聚醚胺并且具有至少45克每摩尔胺当量的胺当量重量;

[0250] ii. 基于所述部分 (A) 的重量计 1 重量%至 35 重量%, 5 重量%至 30 重量%, 7 重量%至 25 重量%, 或甚至 8 重量%至 20 重量%的第二环氧固化剂或二次固化剂, 所述第二环氧固化剂与所述第一环氧固化剂不同;

[0251] iii. 基于所述部分 (A) 的重量计 0.5 重量%至 15 重量%, 1 重量%至 15 重量%, 或甚至 1.5 重量%至 13 重量%的金属硝酸盐催化剂;

[0252] iv. 任选地, 基于所述部分 (A) 的重量计 2 重量%至 12 重量%, 2 重量%至 10 重量%, 3 重量%至 9 重量%, 或甚至 4 重量%至 8 重量%的金属三氟甲磺酸盐催化剂;

[0253] v. 任选地, 1 重量%至 30 重量%, 2.5 重量%至 25 重量%, 或甚至 5 重量%至 20 重量%的核-壳聚合物增韧剂;

[0254] vi. 任选地, 1 重量%至 15 重量%, 2 重量%至 12 重量%, 或甚至 3 重量%至 10 重量%的填充材料; 以及

[0255] b) 部分 (B), 其包含:

[0256] i. 基于所述部分 (B) 的重量计 20 重量%至 60 重量%, 25 重量%至 55 重量%, 25 重量%至 50 重量%的具有至少三个官能团的芳族多官能第一环氧树脂;

[0257] ii. 基于所述部分 (B) 的重量计 2.5 重量%至 55 重量%, 5 重量%至 50 重量%, 或甚至 7.5 重量%至 45 重量%的第二环氧树脂;

[0258] iii. 基于所述部分 (B) 的重量计 0.5 重量%至 15 重量%, 1 重量%至 10 重量%, 1.5 重量%至 7 重量%的填充材料;

[0259] iv. 基于所述部分 (B) 的重量计 2 重量%至 50 重量%, 5 重量%至 45 重量%, 7 重量%至 40 重量%, 或甚至 9 重量%至 35 重量%的核-壳聚合物增韧剂; 以及

[0260] v. 任选地, 基于所述部分 (B) 的重量计 10 重量%至 40 重量%, 15 重量%至 35 重量%, 15 重量%至 30 重量%, 或甚至 15 重量%至 25 重量%的环氧基反应性稀释剂。

[0261] 项目 31 为根据前述项目中任一项所述的前体组合物, 当根据在实验部分中所述的测试方法在 23°C 下通过 DMA 测量时, 该前体组合物在小于 140 分钟、小于 130 分钟、小于 120 分钟、小于 115 分钟、或甚至小于 110 分钟内达到凝胶点。

[0262] 项目 32 为根据前述项目中任一项所述的前体组合物, 当根据实验部分中所述的测试方法在 23°C 下测量时, 其在小于 120 分钟、小于 110 分钟、小于 100 分钟、小于 90 分钟或甚至小于 80 分钟内提供 10MPa 的搭接剪切强度。

[0263] 项目 33 为根据前述项目中任一项所述的前体组合物, 当根据实验部分中所述的测试方法在 23°C 的温度下挤出时, 其提供至少 1.8g/min, 至少 2g/min, 至少 2.2g/min, 至少 2.4g/min, 至少 2.6g/min, 至少 2.8g/min 或甚至至少 2.9g/min 的挤出速率。

[0264] 项目 34 为根据前述项目中任一项所述的前体组合物, 当根据实验部分中所述的测试方法在 23°C 下测量时, 其具有至少 100N/25mm, 至少 110N/25mm 或甚至至少 150N/25mm 的剥离强度。

[0265] 项目 35 为一种将制品粘结到基材的方法, 其中所述方法包括以下步骤:

[0266] a) 提供如上所述用于可固化粘合剂的前体组合物;

[0267] b) 将部分 (A) 和部分 (B) 混合以便形成可固化粘合剂组合物;

[0268] c) 向所述制品的表面的至少一部分和/或向所述基材施加所述可固化粘合剂组合物;

[0269] d) 经由所述可固化粘合剂组合物使所述制品与所述基材粘合性地接触;以及

[0270] e) 使所述可固化粘合剂组合物固化。

[0271] 项目36为根据项目35所述的方法,其中该制品选自用于建筑、机动车、航空或航天工业中的制造和修理操作的那些制品。

[0272] 项目37为根据项目35或36中任一项所述的方法,其中该制品选自托架、螺柱、销、电缆保持器、紧固件、钩、电缆管道、铰链、以及它们的任意组合。

[0273] 项目38为根据项目35至37中任一项所述的方法,其中该制品为托架,特别用于建筑、机动车、航空或航天工业中的制造和修理操作的那些制品。

[0274] 项目39为根据项目37或38中任一项所述的方法,其中制品和/或表面包含选自下列的材料:热塑性聚合物、金属、复合材料、以及它们的任意组合或混合物。

[0275] 项目40为根据项目37至39中任一项所述的方法,其中制品和/或表面包含热塑性材料,特别是丙烯腈丁二烯苯乙烯、聚醚酰亚胺、聚酰胺、以及它们的任意组合或混合物。

[0276] 项目41为根据项目35至40中任一项所述的方法,其中表面是竖直的表面。

[0277] 项目42为根据项目35至41中任一项所述的方法,所述方法不包括在经由可固化粘合剂组合物使制品与基材粘合性地接触的步骤期间使用支撑夹具来维持托架的步骤。

[0278] 项目43为根据项目1至34中任一项所述的前体组合物用于工业应用,特别是用于建筑、机动车、航空或航天工业中的制造和修理操作的用途。

[0279] 项目44为根据项目1至34中任一项所述的前体组合物用于将制品粘结到基材,特别是托架的用途,所述托架用于建筑、机动车、航空或航天工业中的制造和修理操作。

[0280] 实施例

[0281] 本发明通过以下实施例进一步说明。这些实施例仅为了进行示意性的说明,并非意在限制所附权利要求书的范围。

[0282] 所用测试方法:

[0283] 搭接剪切强度 (OLS)

[0284] 根据DIN EN ISO 2243-1 (航天系列-非金属材料-结构粘合剂-测试方法-第1部分:单面搭接剪切)在2024-T3蚀刻的CLAD BR 127底漆氧化铝基材上测定OLS。这些基材之间的粘结区域为125×25mm,粘结层厚度为90-125μm。在室温(23℃)和50%湿度下固化7天后,在拉伸载荷下以2.5-10mm/min的速度测试基材。以MPa记录OLS值。

[0285] 剥离强度

[0286] 根据DIN EN ISO 2243-2 (航天系列-非金属材料-结构粘合剂-测试方法-第2部分:剥离金属-金属)在CLAD BR 127底漆氧化铝基材上测定剥离强度。粘结区域为150×25mm,粘结层厚度为90-125μm。在室温(23℃)和50%湿度下固化7天后,在拉伸载荷下以50-150mm/min的速度测试基材。

[0287] 所采用的材料:

[0288] EPIKOTE 232:由双酚A和双酚F树脂(迈图特种化学品公司(Momentive Speciality Chemicals Inc.))共混物组成的环氧树脂。

[0289] TACTIX 742:三官能环氧树脂,AEW为150-170克/摩尔(汉特曼公司(Huntsman))

[0290] EPON 828:环氧树脂(德国罗斯巴赫的瀚森特种化学有限公司(Hexion Specialty Chemicals GmbH, Rosbach, Germany))。

- [0291] Epikote 828:环氧树脂。
- [0292] D.EN.431:酚醛环氧树脂。
- [0293] Araldite MY 721:多官能环氧树脂。
- [0294] Epodil 757:反应性稀释剂。
- [0295] Paraloid 2650:核壳橡胶。
- [0296] Hycar ATBN:液态橡胶。
- [0297] KANE ACE MX-257 (比利时钟化 (Kaneka,Belgium)):分散在环氧树脂(双酚A的二缩水甘油醚)中的基于丁二烯的核/壳聚合物(37重量%)。
- [0298] TTD:三氧杂十三烷二胺(巴斯夫(BASF))
- [0299] ANCAMINE K54:三-2,4,6-二甲基氨基甲基苯酚(美国宾夕法尼亚州的阿伦敦的空气产品和化工有限公司(Air Products and Chemicals,Inc.,Allentown/PA/USA))。
- [0300] 硝酸钙:Ca (NO₃)₂·4H₂O,得自西格玛奥德里奇(Sigma Aldrich)。
- [0301] 两部分环氧组合物的制备:
- [0302] 部分A的制备
- [0303] 使用高速混合器(DAC 150FVZ Speedmixer,得自豪斯切德工程(Hauschild Engineering))在3000rpm下搅拌至少2分钟以确保完全分散,通过混合表1中列出的成分来制备用于可固化粘合剂的前体组合物的部分A。在加入所有原料后,将混合物(任选地)脱气,并将均匀的糊剂填充到双包装料筒(瑞士哈格苏尔寿Mixpac AG公司(Sulzer Mixpac AG,Haag,Switzerland))的第一单元中。
- [0304] 表1:部分A的组成(重量%)。

[0305]	部分 A	比较例 2	实施例 1	实施例 2	实施例 3
	TTD / H221	60	60	43,85	43,85
	Ancamine K54	10,5	10,5	15,62	15,62
	Epikote 828	18,5	18,45	13,43	13,43
[0306]	Ca(NO ₃) ₂	11	11	2,08	2,08
	Hycar ATBN	0	0	10,41	10,41
	Paraloid 2650	0	0	5,21	5,21
	热解法二氧化硅			3,12	3,12
	Eurocell	0	0	6,25	6,25
	发蓝色团		0,05	0,02	0,02

- [0307] *三氧癸二胺和双酚A环氧树脂一起用作加合物,即第一环氧固化剂。
- [0308] 部分B的制备
- [0309] 使用高速混合器(DAC 150FVZ Speedmixer,得自豪斯切德工程(Hauschild Engineering))在3000rpm下搅拌,通过混合表2中列出的成分来制备用于可固化粘合剂的前体组合物的部分B。在第一步中,将部分B的液体组分混合在一起1分钟。在两个步骤中添加Aerosil,在3000rpm下混合1分钟。在加入所有原料后,将混合物(任选地)脱气,并将均匀

的糊剂填充到双包装料筒(瑞士哈格苏尔寿Mixpac AG公司(Sulzer Mixpac AG,Haag, Switzerland))的第二单元中。

[0310] 表2:部分B的组成(重量%)。

部分 B	比较例	实施例	实施例	实施例
	2	1	2	3
Epikote 828	72	0	0	0
Epikote 232	12	7	0	0
Paraloid EXL 2600	12	0	0	0
Kane Ace MX257	0	45	45	45
Tactix 742	0	33	0	33
Araldite MY 721	0	0	45	0
D.E.N 431	0	10	0	10
环氧硅烷	2	2	0	2
Epodil 757	0	0	5	7
热解法二氧化硅	2	2,95	5	3
发黄色团	0	0,05		

[0312] 实施例和比较例

[0313] 用部分B和部分A以2:1的体积比将双包装料筒填充。将MBH 05-16T型混合喷嘴(瑞士哈格苏尔寿Mixpac AG公司(Sulzer Mixpac AG,Haag,Switzerland))安装到料筒上。在12至24小时的停留时间后,通过使用手动分配枪将粘合剂从料筒中挤出。固化在室温(在23℃下3小时)下完成。根据上面给出的一般程序测试固化的粘合剂。作为比较例1,使用可商购粘合剂(Henkel 9394)并如所述进行测试。

[0314] 测试结果示于表3中。

[0315] 表3:已固化环氧粘合剂的性质

[0316]

	比较例 1	比较例 2	实施例 1	实施例 2	实施例 3
在 23°C 下 3 小时之后 OLS(MPa)	0	20	25	10	13
在 -55°C 下的 OLS(MPa)	23	26	31	31	28
在 23°C 下的 OLS(MPa)	26	32	31,5	27	28
在 80°C 下的 OLS(MPa)	20	8	17	25	17
在 120°C 下的 OLS(MPa)	13	0,5	11	14	11
在 135°C 下的 OLS(MPa)	6	0	4	6	4
在 RT 下的剥离测试 (MPa)	20	200	280	100	100