



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104769062 B

(45)授权公告日 2017.03.01

(21)申请号 201380057526.7

(72)发明人 今村健吾

(22)申请日 2013.11.05

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104769062 A

代理人 牛海军

(43)申请公布日 2015.07.08

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

2012-243718 2012.11.05 JP

C09J 5/06(2006.01)

C08K 7/22(2006.01)

C09J 163/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.05.04

(56)对比文件

JP 2010-270198 A, 2010.12.02,

WO 2011/056357 A1, 2011.05.12,

US 2012/0207925 A1, 2012.08.16,

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/068368 2013.11.05

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/071334 EN 2014.05.08

审查员 毕晓博

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

权利要求书1页 说明书14页

(54)发明名称

热固性粘合剂、使用热固性粘合剂的机动车
部件及其制造方法

(57)摘要

本发明公开了一种热固性粘合剂,其用于以减小的翘曲且无空间在其间形成来粘结具有不同线性膨胀系数的两种材料。本发明的热固性粘合剂包含环氧树脂、核壳橡胶、热膨胀微粒和固化剂。热膨胀微粒可以具有9 μ m至19 μ m的平均粒度、70 $^{\circ}$ C至100 $^{\circ}$ C的膨胀引发温度和110 $^{\circ}$ C至135 $^{\circ}$ C的最大膨胀温度中的至少一者或它们的任何组合。

1. 一种热固性粘合剂, 包含环氧树脂、核壳橡胶、热膨胀微粒和硬化剂, 所述热膨胀微粒具有 $9\mu\text{m}$ 至 $19\mu\text{m}$ 的平均粒度、 70°C 至 100°C 的膨胀引发温度和 110°C 至 135°C 的最大膨胀温度, 其中当在 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的温度梯度下执行差示扫描量热法时, 所述热固性粘合剂具有 150°C 或更低的热引发温度和 155°C 或更低的最大发热温度。

2. 根据权利要求1所述的热固性粘合剂, 包含0.3质量%或更多的所述热膨胀微粒。

3. 一种制造机动车部件的方法, 所述方法包括以下步骤:

制备第一板形构件和第二板形构件;

将热固性粘合剂施加到所述第一板形构件的表面、所述第二板形构件的表面、或所述第一板形构件和第二板形构件两者的表面, 所述热固性粘合剂包含环氧树脂、核壳橡胶、热膨胀微粒和硬化剂, 所述热膨胀微粒具有 $9\mu\text{m}$ 至 $19\mu\text{m}$ 的平均粒度、 70°C 至 100°C 的膨胀引发温度和 110°C 至 135°C 的最大膨胀温度;

以所述第一板形构件、所述热固性粘合剂和所述第二板形构件的顺序将它们层叠; 以及

加热并固化所述热固性粘合剂, 以使用所固化的热固性粘合剂来粘结所述第一板形构件和所述第二板形构件; 所述第一板形构件具有与所述第二板形构件的线性膨胀系数不同的线性膨胀系数。

4. 一种机动车部件, 包括: 第一板形构件、第二板形构件和固化的根据权利要求1或2所述的热固性粘合剂, 所述固化的热固性粘合剂设置在所述第一板形构件和所述第二板形构件之间并粘结所述第一板形构件和所述第二板形构件, 所述第一板形构件具有与所述第二板形构件的线性膨胀系数不同的线性膨胀系数。

5. 根据权利要求4所述的机动车部件, 其中所述第一板形构件包含铝。

6. 根据权利要求4所述的机动车部件, 其中所述第二板形构件包含铁。

7. 根据权利要求5所述的机动车部件, 其中所述第二板形构件包含铁。

热固性粘合剂、使用热固性粘合剂的机动车部件及其制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及热固性粘合剂、使用热固性粘合剂的机动车部件及其制造方法,并且更具体地涉及用于粘结异质材料的热固性粘合剂、包括使用热固性粘合剂粘结的异质材料的机动车部件及其制造方法。

背景技术

[0002] 为了提高燃料效率、降低二氧化碳排放等,不断地需要使用用于机动车部件的铝、塑料和其他较轻材料,以便减少这些部件的重量。例如,汽车的顶篷部件(车顶)一般由铁制成,并已尝试用铝制造这些车顶。同时,因为其中车顶所安装到的车身部件由铁制成,如果铝车顶和铁车身部件直接接触并经由铆钉、螺母和螺栓或其他机械装置粘结在适当的位置,则铝受到铝和铁之间发生的电腐蚀而被腐蚀。因此,当联接铝和铁时,有必要在铝和铁之间设置诸如橡胶片等隔离物,以电绝缘这些材料。

[0003] 单组分热固性粘合剂,也称为结构粘合剂,用于机动车部件的制造。如果除了铆钉或螺母和螺栓,还使用此类粘合剂来联接车顶和车身部件,则车顶和车身部件可以更牢固地耦接。因为粘合剂实质上通常是绝缘的,除机械接合外,还使用粘合剂来联接铝车顶和铁车身部件将使这些材料彼此绝缘,从而防止由于电腐蚀而引起的铝的腐蚀。通过向车顶和/或车身部件施加粘合剂,使用铆钉或螺母和螺栓将车顶和车身部件固定在适当的位置,并且随后执行电沉积和加热/干燥,来自加热/干燥过程的热可以用于固化粘合剂。然而,当联接铝车顶和铁车身部件时,线性膨胀系数的差异导致当由于这些材料的翘曲而达到高温(例如,约170℃-200℃)时,在加热/干燥过程期间在铝和铁之间形成间隙,因而在固化的粘合剂层的内部内或在粘合剂层和铝或铁之间形成空间(空隙)。渗入铝和铁之间的空隙的水分带来腐蚀铝和/或铁的风险。

[0004] 日本未审查专利申请公开2002-284045A公开了“一种接合由异质金属制成的机动车部件的方法,其中对表面中的一个配对表面具有粘附性并对另一个配对表面具有弱的粘附性 or 无粘附性的电绝缘密封剂施加到一个构件和另一个构件接合的配对表面,并且这两个部件机械地接合”。日本未审查专利申请公开号2004-323639A公开了“一种用于呈现不同水平的热膨胀的粘附体的粘结结构,其中呈现不同水平热膨胀的粘附体经由粘合剂层粘结,其中粘合剂层具有两层的结构,所述两层结构中的至少一层包括作为主要成分的具有至少两个环氧基团的环氧树脂并由在固化时为柔性的柔性环氧树脂组合物形成”。

发明内容

[0005] 本公开可以提供一种热固性粘合剂,其允许以减小的翘曲且无空间在两者间形成来粘结具有不同线性膨胀系数的两种材料,诸如铝和铁。本公开也可以提供包括使用所述热固性粘合剂粘结的异质材料的机动车部件及其制造方法。

[0006] 根据本发明的一个方面,提供包含环氧树脂、核壳橡胶、热膨胀微粒和硬化剂的热

固性粘合剂。期望的是热膨胀微粒具有 $9\mu\text{m}$ 至 $19\mu\text{m}$ 的平均粒度、 70°C 至 100°C 的膨胀引发温度和 110°C 至 135°C 的最大膨胀温度中的至少一者或它们的任何组合。

[0007] 根据本发明的另一个方面,提供制造机动车部件的方法。该方法包括:制备第一板形构件和第二板形构件;将热固性粘合剂施加到第一板形构件的表面、第二板形构件的表面或第一板形构件和第二板形构件两者的表面。热固性粘合剂包含环氧树脂、核壳橡胶、热膨胀微粒和硬化剂。期望的是热膨胀微粒具有 $9\mu\text{m}$ 至 $19\mu\text{m}$ 的平均粒度、 70°C 至 100°C 的膨胀引发温度和 110°C 至 135°C 的最大膨胀温度中的至少一者或它们的任何组合。该方法还包括以第一板形构件、热固性粘合剂和第二板形构件的顺序使它们层叠;以及加热并固化热固性粘合剂,以使用固化的热固性粘合剂来粘结第一板形构件和第二板形构件。期望的是第一板形构件具有与第二板形构件的线性膨胀系数不同的线性膨胀系数。

[0008] 根据本发明的另一个方面,提供机动车部件,其中该机动车部件包括第一板形构件、第二板形构件和设置在第一板形构件和第二板形构件之间的固化的热固性粘合剂。第一板形构件使用固化的热固性粘合剂粘结到第二板形构件。期望的是第一板形构件具有与第二板形构件的线性膨胀系数不同的线性膨胀系数。

[0009] 当加热具有不同的线性膨胀系数的异质材料时,包含在根据本发明的一个实施例所述的热固性粘合剂中的热膨胀微粒可在材料之间的由两者间的线性膨胀系数的差异产生的间隙增大之前在比较低的温度下膨胀该粘合剂。膨胀的粘合剂可以被制成能够在达到最大加热温度之前固化,从而粘结材料。在加热过程期间所述材料之间形成的间隙可以因此由膨胀的粘合剂填充,从而允许以少量翘曲且两者间无形成的空间来粘结所述材料。

[0010] 在另一个实施例中,可以制造机动车部件,其中热固性粘合剂用于以少量翘曲且无空间在两者间形成来粘结异质材料。当制造机动车部件时,本公开的热固性粘合剂可以尤其优选地用于耦接包含铝的部件和包含铁的部件。

[0011] 上述详细描述不应该视为本发明的所有实施例的完整公开或与本发明相关的所有优点的完整公开。

具体实施方式

[0012] 以下给出用于说明本发明的代表性实施例的目的的详细描述,但这些实施例不应理解为限制本发明。

[0013] 根据本公开的一个实施例的热固性粘合剂包含环氧树脂、核壳橡胶、热膨胀微粒和固化剂。热膨胀微粒具有 $9\mu\text{m}$ 至 $19\mu\text{m}$ 的平均粒度、 70°C 至 100°C 的膨胀引发温度和 110°C 至 135°C 的最大膨胀温度。

[0014] 环氧树脂作为热固性成分包含在热固性粘合剂内。环氧树脂在常温(25°C)下是液体、半固体或固体,并且包括也称为反应性稀释剂或反应性增塑剂的低粘度环氧化合物。一般来讲,二元酚或多元酚、脂族或脂环族烃基化合物的二缩水甘油醚或多缩水甘油醚、脂族、脂环族或芳族羧酸的缩水甘油醚等可以用作环氧树脂。两种或更多种类型的环氧树脂的混合物也可用作环氧树脂。

[0015] 合格的环氧树脂的非限制性示例包括:诸如双酚A环氧树脂、二聚酸改性的双酚A环氧树脂和双酚F环氧树脂的双酚环氧树脂;诸如己二醇二缩水甘油醚的具有脂族主链的环氧树脂;诸如对氨基苯酚三缩水甘油醚的缩水甘油胺环氧树脂;诸如苯酚酚醛环氧树脂

和甲酚酚醛环氧树脂的酚醛环氧树脂;溴化环氧树脂;脂环族环氧树脂;诸如聚乙二醇缩水甘油醚和聚丙二醇缩水甘油醚的环氧化聚醚;诸如缩水甘油基新癸酸盐的缩水甘油醚;以及它们的混合物。

[0016] 环氧树脂的环氧当量大体可以为约100克/当量或更多、约150克/当量、或更多或约170克/当量或更多、以及约250克/当量或更小、约230克/当量或更小或约220克/当量或更小。如果使用两种或更多种类型的环氧树脂的混合物,则环氧当量是该混合物的环氧当量。

[0017] 根据标准的聚苯乙烯,环氧树脂的数均分子量大体可以为约100或更多、或约200或更多、以及约2000或更小、约1000或更小或约700或更小。除反应性稀释剂和反应性增塑剂之外的环氧树脂的平均环氧官能度,即每分子可聚合的环氧基团的平均数量为至少2,且优选地2至4。反应性稀释剂和反应性增塑剂通常每分子具有一个可聚合的环氧基团。

[0018] 可以使用相当于热固性粘合剂的约20质量%或更多、约25质量%或更多、或约30质量%或更多、以及约60质量%或更少、约55质量%或更少、或约50质量%或更少的量的环氧树脂。

[0019] 核壳橡胶是针对内核部分和外壳部分具有不同材料的复合材料,并且作为增强剂包含在热固性粘合剂中。在本公开中,可以使用核壳橡胶,其中壳部分的玻璃化转变温度(T_g)高于核部分的玻璃化转变温度(T_g);例如,可以选择核部分和壳部分的材料使得核部分的玻璃化转变温度(T_g)为约-110°C或更高和约-30°C或更低,并且壳部分的玻璃化转变温度(T_g)为约0°C或更高和约200°C或更低。在本公开中,用于核部分的材料和用于壳部分的材料玻璃化转变温度(T_g)被定义为用于如为动态粘弹性测量的 $\tan\delta$ 的峰值的温度。使用热固性粘合剂中的核壳橡胶使得具有低玻璃化转变温度(T_g)的核部分用作应力集中点,从而在允许控制壳部分中的核壳橡胶不期望的聚集以及核壳橡胶在整个粘合剂中均匀地分散的同时,赋予固化的热固性粘合剂以柔韧性。

[0020] 核壳橡胶可以为聚合物,包括诸如丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、环戊二烯和二环戊二烯的共轭二烯和诸如1,4-己二烯和亚乙基降冰片烯的非共轭二烯;这些共轭二烯或非共轭二烯与诸如苯乙烯、乙烯基甲苯和 α -甲基苯乙烯的芳族乙烯基化合物,诸如丙烯腈或甲基丙烯腈的不饱和腈化合物,或诸如丙烯酸2-羟乙酯、2-甲基丙烯酸羟乙酯、3-羟基丁基丙烯酸酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和丁氧基乙基甲基丙烯酸酯的(甲基)丙烯酸酯的共聚物;诸如聚丙烯酸丁酯的丙烯酸橡胶;硅橡胶;或具有核部分和外壳部分的核-壳接枝共聚物,所述核部分包括诸如由硅和聚烷基丙烯酸酯构成的IPN复合橡胶的橡胶成分,所述外壳部分通过共聚(甲基)丙烯酸酯围绕核部分形成。聚丁二烯、丁二烯-苯乙烯共聚物和丙烯酸/丁二烯橡胶-苯乙烯共聚物可以有利地用于核部分,并且(甲基)丙烯酸甲酯的接枝共聚物可以有利地用作壳部分。壳部分具有层状结构,并且可以由一个或多个层构成。两种或更多类型的核壳橡胶的组合可用作核壳橡胶。

[0021] 此类核壳橡胶的非限制性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-苯乙烯共聚物和甲基丙烯酸甲酯-(丙烯酸/硅IPN橡胶)共聚物。甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-

丁二烯-苯乙烯共聚物或甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸/丁二烯橡胶-苯乙烯共聚物可以有利地用作核壳橡胶。

[0022] 核壳橡胶通常采取微粒的形式,其中平均初级粒度(质量平均粒度)大体为约0.05 μm 或更高或约0.1 μm 或更高以及约5 μm 或更小或约1 μm 或更小。在本公开中,根据通过测量zeta电势的粒度分布而获得的值确定核壳橡胶的平均初级粒度。

[0023] 可以使用相当于热固性粘合剂的约1质量%或更多、约2质量%或更多、或约5质量%或更多,以及约20质量%或更少、约15质量%或更少、或约10质量%或更少的量的核壳橡胶。

[0024] 热膨胀微粒是将热膨胀剂包封在壳内的诸如丙烯腈基共聚物的气体阻隔热塑性树脂的壳的微胶囊。当加热热膨胀微粒时,壳的热塑性树脂软化并且热膨胀剂的体积增加,从而增加热固性粘合剂的体积。诸如三氯氟甲烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷、丁烷和异丁烷的具有低沸点的物质作为热膨胀剂密封在壳内,并且该低沸点物质的蒸发用于使热膨胀微粒膨胀。当加热热固性粘合剂以便固化时,热膨胀微粒膨胀,从而增加粘合剂的体积。膨胀的粘合剂填充由于加热的材料翘曲而在具有不同线性膨胀系数的两种材料之间形成的间隙,从而粘结该材料。

[0025] 热膨胀微粒的膨胀引发温度优选地低于热固性粘合剂的发热引发温度。这使得可以阻止热固性粘合剂在充分膨胀之前固化。热膨胀微粒的膨胀引发温度是其中热膨胀微粒的体积变化的温度。热膨胀微粒的膨胀引发温度为约70°C或更高、约75°C或更高、或约80°C或更高,以及约110°C或更低、约105°C或更低、或约100°C或更低。根据热固性粘合剂的发热引发温度、当固化热固性粘合剂时的加热量变曲线等来选择热膨胀微粒的膨胀引发温度。膨胀引发温度可以为例如比发热引发温度小约5°C或更多的温度。

[0026] 热膨胀微粒的最大膨胀温度为约110°C或更高和约135°C或更低。例如,可以选择最大膨胀温度以便落入约110°C至约120°C或约125°C至约135°C的范围内。如果继续加热超出最大膨胀温度,则气态热膨胀剂将渗透由于膨胀变得更薄且向外扩散的热膨胀微粒的壳,从而导致微粒由于外壳的张力和外部压力而收缩;因此,根据热固性粘合剂的发热引发温度、当固化热固性粘合剂时的加热量变曲线等来选择热膨胀微粒的最大膨胀温度。例如,可选择最大膨胀温度以便落入约热固性粘合剂的发热引发温度的 $\pm 40^\circ\text{C}$ 的范围内。

[0027] 热膨胀微粒的平均粒度为约9 μm 或更高、约10 μm 或更高、或约13 μm 或更高,以及约19 μm 或更小、约16 μm 或更小、或约15 μm 或更小。在本公开中,热膨胀微粒的平均粒度通过使用激光衍射粒度分布分析仪进行的测量确定。

[0028] 根据固化的粘合剂要求的强度和粘合强度以及热固性粘合剂要求的膨胀因素,可以适当地确定热膨胀微粒的体积膨胀因子和数量。例如,热膨胀微粒的体积膨胀因子可以为约2x或更多、约3x或更多、或约5x或更多,以及约20x或更小、约15x或更小、或约10x或更小。可以使用相当于热固性粘合剂的约0.3质量%或更多、约0.5质量%或更多、或约1质量%或更多,以及约20质量%或更少、约15质量%或更少、或约12质量%或更少的量的热膨胀微粒。

[0029] 一般用于固化环氧树脂的已知潜固化剂用作热固性粘合剂的固化剂。潜固化剂是在常温下不表现出环氧树脂固化活性但当加热时活化且能够固化环氧树脂的固化剂。例如,常规已知的微粒潜固化剂在常温下在环氧树脂中是不溶解的,但当加热时变得可溶

解且能够固化环氧树脂。根据环氧树脂的类型和固化的产品的特性,这些固化剂可以单独地或两种或更多种结合使用。在本公开中,“固化剂”包括诸如固化促进剂、交联剂等有助于环氧树脂的固化的化合物。

[0030] 可能的潜固化剂的示例包括双氰胺(DICY)及其衍生物、诸如有机酸二酰肼的聚胺化合物、这些聚胺化合物与脲化合物,诸如4,4'-亚甲基-双(苯基二甲基脲)、N-(2-甲基苯基)-酰胺碳酰亚胺二酰胺(imidedicarboximidic diamide)、酰肼化合物、三氟化硼四氢呋喃-胺复合物、2-苯基-4,5-二羟甲基咪唑和在常温下形成微粒的其他咪唑化合物、改性的聚胺化合物,诸如聚胺化合物和环氧化合物(聚胺-环氧加合物)的反应产物,以及与诸如2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪异氰脲酸加合物的胺化合物和异氰酸酯化合物或脲化合物(脲加合物)的反应产物的组合。

[0031] 考虑到热固性粘合剂的固化性、固化的产品的耐热性和耐湿性等,可以使用相当于每100质量份环氧树脂约1质量份或更多、约2质量份或更多、或约5质量份或更多,以及约20质量份或更小、约15质量份或更小、或12质量份或更小的量的固化剂。

[0032] 热固性粘合剂也可包含作为任选成分的诸如热解法二氧化硅的流变改性剂;诸如二氧化硅、氧化铝、氮化硼或玻璃珠的无机填料;诸如苯酚基抗氧化剂或硫基抗氧化剂的抗氧化剂;诸如环氧改性的烷氧基硅烷的硅烷偶联剂;阻燃剂;着色剂;均化剂;消泡剂;溶剂;等。这些添加剂的添加量可以被适当地确定在一定范围内,使得本发明的效果不被抑制。例如,可以使用相当于热固性粘合剂的约0.1质量%或更多、约0.2质量%或更多、或约0.5质量%或更多,以及约5质量%或更少、约3质量%或更少、或约2质量%或更少的量的流变改性剂。同样,例如,可以使用相当于热固性粘合剂的约10质量%或更多、约20质量%或更多或、约30质量%或更多,以及约70质量%或更少、约60质量%或更少或约50质量%或更少的量的无机填料。

[0033] 可例如通过在必要地加热上述成分和必要地进行脱气时在搅拌器中混合上述成分来制备热固性粘合剂。热固性粘合剂在25℃的粘度大体为约10Pa·s或更高或约50Pa·s或更高和约1,000Pa·s或更小或约800Pa·s或更小。使用旋转粘度计在25℃和15.5s⁻¹的剪切速率下测量粘度。

[0034] 如上所讨论,根据热膨胀微粒的膨胀引发温度和/或最大膨胀温度可以选择热固性粘合剂的发热引发温度。在该上下文中,“发热引发温度”被定义为如下温度,在该温度下,发热水平是峰值1/2的较低温度下切线与当热固性粘合剂的温度以差示扫描量热法(DSC)中10℃/分钟的温度梯度下从室温升高时获得的DSC曲线中的基线相交。当在10℃/分钟的温度梯度下执行差示扫描量热法时,热固性粘合剂的发热引发温度为约80℃或更高、或约90℃或更高,以及约150℃或更低、或约140℃或更低。当在10℃/分钟的温度梯度下执行差示扫描量热法时,热固性粘合剂的最大发热温度可以为约110℃或更高、或约120℃或更高,以及约155℃或更低或约150℃或更低。发热引发温度和最大发热温度可以经由环氧树脂的环氧当量和固化剂的类型和量进行调节。

[0035] 本公开的热固性粘合剂可以将各种类型的基板彼此耦接,包括木材、金属、带涂层的金属、塑料和填料的塑料基板和玻璃纤维。可使用填缝枪等将热固性粘合剂施加到要粘结的一个或两个基板,同时根据需要可加热。接着,将两个基板被设置成使得热固性粘合剂接触两个基板。然后在从加热进行膨胀时,固化热固性粘合剂,从而粘结这两个基板。

[0036] 正粘结的这两个基板可为具有不同线性膨胀系数的板形构件。在此类情况下,热固性粘合剂施加到两个板形构件中的一者或两者的表面,并且一个板形构件、热固性粘合剂和另一个板形构件以该顺序层叠,在此之后执行加热以固化热固性粘合剂,从而经由所固化的热固性粘合剂粘结这两个板形构件。在加热期间在这两个板形构件之间形成的间隙由膨胀的热固性粘合剂填充,从而允许所述两个板形构件粘结,而无空间在两者间形成。

[0037] 在一个实施例中,一个板形构件包含铝。在另一个实施例中,另一个板形构件包含铁。包含铁的板形构件的示例包括钢板、带涂层的钢板和带锌涂层的钢板(电镀锌钢板、热浸镀锌钢板、镀锌钢板等)。在另一个实施例中,一个板形构件包含碳FRP。

[0038] 本公开的热固性粘合剂被有利地用于例如粘结机动车部件,尤其是包含铝的部件和包含铁的部件。诸如铆钉或螺母和螺栓的机械接合方法也可以与本公开的热固性粘合剂一起使用。其中可特别有利地使用本公开的热固性粘合剂的示例是将包括包含铝的机动车部件的汽车顶篷部件(车顶)与车顶安装到其上的包括包含铁的部件的车身部件粘结。本公开的热固性粘合剂可以设计成适合用于当固化或干燥电沉积涂层时的加热量变曲线,从而允许将汽车车顶和车身部件同时涂覆和粘结。

[0039] 示例

[0040] 在下列工作示例中,举例说明本公开的具体实施例,但本发明并不限于此。除非另外指明,所有份数和百分比均以质量计。

[0041] 这些工作示例中使用的试剂、原料等示于下面的表1。

[0042] [表1-1]

[0043]

商品名	描述	供应商
<环氧树脂>		
YD128	DGEBA (双酚 A 二缩水甘油醚) 环氧当量: 189	新日铁&住金化学有限公司 (Nippon Steel Sumikin Chemical Co., Ltd.)
Araldite® DY3601	聚丙二醇缩水甘油醚 PO 单位数: 11-12 环氧当量: 385-405	亨斯曼公司(Huntsman Corporation)
Cardura® E10P	缩水甘油基新癸酸盐 反应性增塑剂 环氧当量: 248	瀚森特种化学品有限公司 (Hexion Specialty Chemicals Inc.)
<核壳橡胶>		
KaneAce® B-564	聚丁二烯- 聚(甲基丙烯酸甲酯)核壳橡胶 粒子	日本钟渊公司(Kaneka Corp.)
<填料>		
M. QUARTZ Y74	二氧化硅填料	Marukama 公司(Marukama Ltd)
Shieldex® AC3	钙离子改性的硅胶 防腐蚀填料	美国格雷斯-戴维森公司(Grace Davison)
<流变改性剂>		
CAB-O-SIL® TS720	疏水性热解法二氧化硅	卡博特公司(Cabot Corporation)
Aerosil® RX-200	疏水性热解法二氧化硅 (三甲基硅烷基改性的) 平均粒度: 12nm	日本 Aerosil 有限公司(Nippon Aerosil Co., Ltd.)
<固化剂>		
Amicure® CG-1200	双氰胺	空气产品公司(Air products)

[0044]

Omicure® U-52	4,4'-亚甲基-双(苯基甲基脲)	CVC 特种化学品公司(CVC Specialty Chemicals Inc.)
Fujicure® FXR-1020	改性的聚胺潜固化剂	T&K TOKA 公司(T&K TOKA Corp.)
Fujicure® FXR-1081	改性的聚胺潜固化剂	T&K TOKA 公司(T&K TOKA Corp.)
Aradur® 2844	N-(2-甲基苯基)-酰胺碳酰亚胺 二酰胺(imidedicarboximidic diamide)	亨斯曼公司(Huntsman Corporation)
Curezol® 2MA-OK	2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪异氰尿酸加合物	四国化学品公司(Shikoku Chemicals Corp.)
Curezol® 2PHZ-PW	2-苯基-4,5-羟甲基咪唑	四国化学品公司(Shikoku Chemicals Corp.)

[0045] [表1-2]

[0046] (续表1)

[0047]

商品名	描述	供应商
<热膨胀微粒>		
F-36LVD	聚丙烯腈基壳 平均粒度: 13-19 μ m 膨胀引发温度: 75-85 $^{\circ}$ C 最大膨胀温度: 110-120 $^{\circ}$ C	松本油脂制药株式会社(Matsumoto Yushi Seiyaku Co., Ltd.)
F-36D	聚丙烯腈基外壳 平均粒度: 10-16 μ m 膨胀引发温度: 70-80 $^{\circ}$ C 最大膨胀温度: 110-120 $^{\circ}$ C	松本油脂制药株式会社(Matsumoto Yushi Seiyaku Co., Ltd.)
F-48D	聚丙烯腈基壳 平均粒度: 9-15 μ m 膨胀引发温度: 90-100 $^{\circ}$ C 最大膨胀温度: 125-135 $^{\circ}$ C	松本油脂制药株式会社(Matsumoto Yushi Seiyaku Co., Ltd.)
F-100MD	聚丙烯腈基壳 平均粒度: 17-23 μ m 膨胀引发温度: 115-125 $^{\circ}$ C 最大膨胀温度: 155-165 $^{\circ}$ C	松本油脂制药株式会社(Matsumoto Yushi Seiyaku Co., Ltd.)
FN-100SD	聚丙烯腈基外壳 平均粒度: 10-20 μ m 膨胀引发温度: 125-135 $^{\circ}$ C 最大膨胀温度: 150-160 $^{\circ}$ C	松本油脂制药株式会社(Matsumoto Yushi Seiyaku Co., Ltd.)
FN-105D	聚丙烯腈基外壳 平均粒度: 35-45 μ m	松本油脂制药株式会社(Matsumoto Yushi Seiyaku Co., Ltd.)

[0048]

	膨胀引发温度: 120-135 $^{\circ}$ C 最大膨胀温度: 175-185 $^{\circ}$ C	
<其它>		
Preton [®] R303-PX2	润滑防锈剂	Sugimura 化学工业株式会社 (Sugimura Chemical Industrial Co., Ltd.)

[0049] 根据表2中所示的配方,热固性粘合剂制备如下。首先, KaneAce[®] B-564(核壳橡胶)与YD128和 Araldite[®] DY3601或 Cardura[®] E10P(环氧树脂)在广口烧瓶中混合,所述广口烧瓶置于烘箱中并加热至95 $^{\circ}$ C。广口烧瓶的内容物在95 $^{\circ}$ C下在搅拌器中混合,以制备均匀的分散体。在分散体冷却至室温后,将表2中所示的剩余成分,除 CAB-O-SIL[®] TS720或 Aerosil[®] RX-200(流变改性剂)之外加入搅拌器中并搅拌。在分散体达到均匀稠度后,添加 CAB-O-SIL[®] TS720或 Aerosil[®] RX-200(流变改性剂)并再次搅拌该分散体。之后,在真空中将分散体脱气三十分钟,以获得热固性粘合剂。获得的热固性粘合剂用于执行下列性能评估测试。

[0050]

[表 2-1]

表 2

	工作示例 1	工作示例 2	工作示例 3	工作示例 4	工作示例 5	工作示例 6	工作示例 7	工作示例 8	工作示例 9
YD128	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
Araldite DY3601	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cardura E10P	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
KaneAce B-564	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
M. QUARTZ Y74	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
Shieldex AC3	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
CAB-O-SIL TS720	0.3	0	0	0.3	0.3	0	0	0	0
Aerosil RX-200	0	0.3	0.3	0	0	0.3	0.3	0.3	0.3
Amicure CG-1200	0	0	0	0	0	0	0	1.0	1.0
Omicure U-52	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0.1
Fujicure FXR-1020	1.0	1.0	0	1.0	0	1.0	0	0	0
Fujicure FXR-1081	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Aradur 2844	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Curezol 2MA-OK	0	0	1.0	0	1.0	0	1.0	0	0
Curezol 2PHZ-PW	0	0	0	0	0	0	0	0	0
F-36LVD	0.43	0	0	0.26	0.86	0	0	0	0
F-36D	0	0.43	0	0	0	0	0.86	2.0	0
F-48D	0	0	1.29	0	0	0.86	0	0	3.0
F-100MD	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FN-100SD	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FN-105D	0	0	0	0	0	0	0	0	0
总计	26.3	26.3	27.2	26.2	26.8	26.8	26.8	28.0	29.0

[表 2-2] (“比较例” = 比较例)

[0051]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9	比较例 10	比较例 11	比较例 12
YD128	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	7.5	7.5	5.0	7.5	7.5	7.5	7.5
Araldite DY3601	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	0	0	5.0	0	0	0	0
Cardura E10P	0	0	0	0	0	2.5	2.5	0	2.5	2.5	2.5	2.5
KaneAce B-564	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
M. QUARTZ Y74	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	12.0	12.0	14.0	12.0	12.0	12.0	12.0
Shieldex AC3	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
CAB-O-SIL TS720	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0	0	0	0
Aerosil RX-200	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.3	0.3	0.3
Amicure CG- 1200	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0
Omicure U-52	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
Fujicure FXR- 1020	1.0	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0	0
Fujicure FXR- 1081	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Aradur 2844	0	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Curezol 2MA-OK	0	0	0	1.0	0	0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0
Curezol	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0

Ltd.)厚度1.0mm×宽度25mm×长度150mm),具有间隔100mm的两个螺母/螺栓紧固孔和镀锌钢(GA)试验样板(JFE钢铁公司(JFE Steel Corp.);厚度0.8mm×宽度25mm×长度150mm),具有两个相似孔,使用甲乙酮(MEK)擦拭,然后浸没在 **Preton**[®] R303-PX2中并在垂直位置中静置24小时作为防锈处理。使用刮刀将热固性粘合剂施加到A1试验样板,以形成粘合剂层,在此之后将GA试验样板置于粘合剂层上,并使用螺母和螺栓将A1试验样板和GA试验样板固定在两个位置处的适当位置。在本实施例中,单独的隔离物不用于粘合剂层;因此,粘合剂层的厚度是0.1mm(对应于所添加的填料的最大粒度)。

[0057] 在“快烘烤”和“慢烘烤”条件下,如上所述制备的测试片在烘箱中加热。在“快烘烤”加热中,测试片以6.4℃/分钟的速率经25分钟从30℃加热至190℃,然后在190℃下保持15分钟后使其冷却。在“慢烘烤”加热中,测试片经10分钟从30℃加热至70℃,在75℃至78℃下保持10分钟,以5.4℃/分钟的速率经20分钟加热至185℃,在185℃下保持10分钟,并使其冷却。这些加热方法模拟汽车制造中使用的电沉积干燥条件(温度量变曲线)。在粘合剂层已固化后,为每个测试件测量A1试验样板和GA试验样板之间的最大间隙。观察最大间隙大体上介于两个螺母/螺栓紧固件中间。然后从A1试验样板撕开GA试验样板,并且根据三个等级之一视觉上观察并评估粘合剂层的均匀度:A表示试验样板之间的间隙被完全填充,两者间无空间;B表示容许限度内存在部分未填充段;以及C表示不可用的产品。

[0058] 2.重叠剪切(OLS)测试

[0059] 铝(A1)试验样板(A6061P-T6;日本轻金属株式会社(Nippon Light Metal Co., Ltd.);厚度1.0mm×宽度25mm×长度150mm)的尖端(距端部10mm)利用甲乙酮(MEK)擦拭,浸没在 **Preton**[®] R303-PX2中,并在垂直位置中静置24小时作为防锈处理。使用刮刀将热固性粘合剂施加到A1试验样板,以形成粘合剂层,并且以10mm的重叠将经 **Preton**[®] R303-PX2防锈处理的单独A1试验样板置于粘合剂层上并使用夹具夹在适当的位置。在本实施例中,单独的隔离物不用于粘合剂层;因此,粘合剂层的厚度是0.1mm(与所添加的填料的最大粒度对应)。在“快烘烤”和“慢烘烤”条件下,将如上所述制备的测试件在烘箱中加热。在粘合剂层已固化后,使用张力测试设备以5mm/分钟的夹头速度在张力模式中执行测试。

[0060] 3.T-剥离测试

[0061] 铝(A1)试验样板(A6061P-T6;日本轻金属株式会社(Nippon Light Metal Co., Ltd.);厚度1.0mm×宽度25mm×长度150mm)利用甲乙酮(MEK)擦拭,浸没在 **Preton**[®] R303-PX2中,并在垂直位置中静置24小时作为防锈处理。使用刮刀将热固性粘合剂施加到A1试验样板,以形成粘合剂层,并且将经 **Preton**[®] R303-PX2防锈处理的单独A1试验样板置于粘合剂层上并使用夹具夹在适当的位置。在本实施例中,单独的隔离物不用于粘合剂层;因此,粘合剂层的厚度是0.1mm(与所添加的填料的最大粒度对应)。在“快烘烤”和“慢烘烤”条件下,将如上所述制备的测试件在烘箱中加热。在粘合剂层已固化后,使用张力测试设备以200mm/分钟的剥离速率在T-剥离模式中执行测试。

[0062] 4.DSC(差示扫描量热法)

[0063] 将大体2mg至10mg的热固性粘合剂样本引入铝盘中,并使用Perkin Elmer Pyris 1差示扫描量热仪分析,以确定发热引发温度和最大发热温度。

[0064] 测试结果在表3中总结。

[0065]

[表 3-1]

表 3

	工作示例 1	工作示例 2	工作示例 3	工作示例 4	工作示例 5	工作示例 6	工作示例 7	工作示例 8	工作示例 9
快烘烤									
最大间隙 (mm)	0.4	0.6	0.7	0.5	0.6	0.5	0.7	0.7	0.7
通过粘合剂后固化填充间隙	A	A	A	B	A	A	A	A	A
OLS [MPa]	14.1 (CF)	9.5 (CF)	12.0 (CF)	21.0 (CF)	14.0 (CF)	7.9 (CF)	10.1 (CF)	13.2 (CF)	15.4 (CF)
T 剥离[N/25mm]	32.8 (CF)	21.8 (CF)	33.6 (CF)	47.1 (CF)	41.4 (CF)	21.3 (CF)	29.0 (CF)	13.1 (CF)	25.3 (CF)
慢烘烤									
最大间隙[mm]	0.3	0.4	0.7		0.6	0.6	0.9	1.0	0.9
通过粘合剂后固化填充间隙	A	A	A		C	C	C	C	C
OLS [MPa] ^{*)}	14.0 (CF)	9.0 (CF)	10.9 (CF)		12.8 (CF)	8.3 (CF)	9.5 (CF)	10.8 (CF)	11.3 (CF)
T 剥离[N/25mm]	52.7 (CF)	27.4 (CF)	40.2 (CF)		29.4 (CF)	20.3 (CF)	21.9 (CF)	22.8 (CF)	18.4 (CF)
DSC									
发热引发温度 (°C)	100	100	149	100	146	100	148	155	155
最大发热温度 (°C)	125	124	152	130	150	119	152	179	176

*) 在该表格中, CF 表示内聚破坏, 并且 TCF 表示薄层内聚破坏。

[0066]

[表 3-2]
(续表 3) (“比较例” = 比较例)

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9	比较例 10	比较例 11	比较例 12
快烘烤												
最大间隙 (mm)	0.4	0.4	0.8	0.6	0.8	0.4	0.5	1.5	0.62	0.9	0.9	1.1
通过粘合剂后固化填充 间隙	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
OLS [MPa]												
T 剥离(N/25mm)												
慢烘烤												
最大间隙 (mm)												
通过粘合剂后固化填充 间隙												
OLS [MPa]*)												
T 剥离(N/25mm)												
DSC												
发热引发温度 (°C)	96	94	133	150	176	97	147	152	149	148	147	156
最大发热温度 (°C)	121	117	169	155	179	123	151	156	151	151	151	171

*) 在该表格中, CF 表示内聚破坏, 并且 TCF 表示薄层内聚破坏。