



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102159642 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 22

(21) 申请号 200980136437. 5

C09J 163/00(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 07. 22

C09J 163/02(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/082, 869 2008. 07. 23 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 03. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/051339 2009. 07. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/011705 EN 2010. 01. 28

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 伊利亚·戈罗迪舍

阿方萨斯·V·博西尔斯

巴布·N·加德丹

(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.

C08L 63/00(2006. 01)

C08L 63/02(2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0301720 A2, 1989. 02. 01, 权利要求书.

WO 2008/089410 A1, 2008. 07. 24, 权利要求书.

WO 03/078163 A1, 2003. 09. 25, 权利要求书.

审查员 刘辉

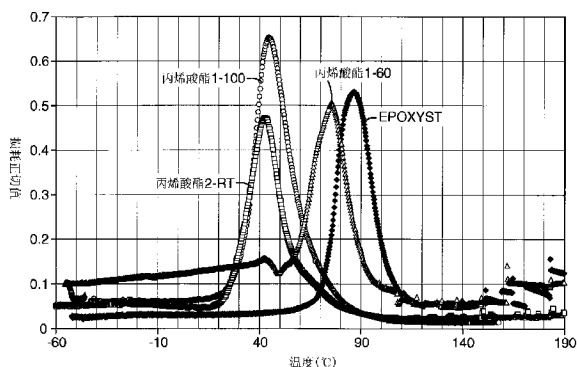
权利要求书5页 说明书26页 附图6页

(54) 发明名称

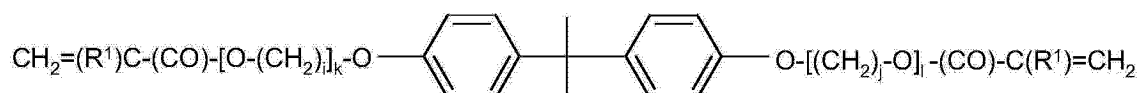
双组分环氧基结构粘合剂

(57) 摘要

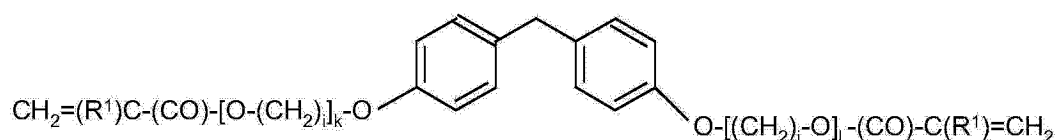
本发明涉及一种双组分结构粘合剂组合物, 其包含固化性环氧树脂、胺固化剂、韧化剂和反应性液体改性剂。所述结构粘合剂还可以包含二次固化剂、引发剂、反应性稀释剂以及它们的组合。所述结构粘合剂可用于代替或增强常规的连接方式, 例如将零件接合到一起的焊接或机械紧固件。



1. 一种双组分结构粘合剂组合物,其包含:
- 固化性环氧树脂;
- 胺固化剂;
- 韧化剂,其包括粒度为 10nm 至 1000nm 的核 / 壳聚合物;和
- 反应性液体改性剂,其包括
- (i) 丙烯酸酯官能化化合物,该丙烯酸酯官能化化合物选自:
- 以下通式表示的丙烯酸酯官能化化合物



或



其中

各个 R^1 独立地为 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基;

i 和 j 各自独立地为 1 至 10 的整数值;并且

k 和 l 各自独立地为至少 1 的整数值,它们总和的范围为 2 至 135;

(ii) 丙烯酰胺官能化化合物;

(iii) 草酰胺官能化化合物;

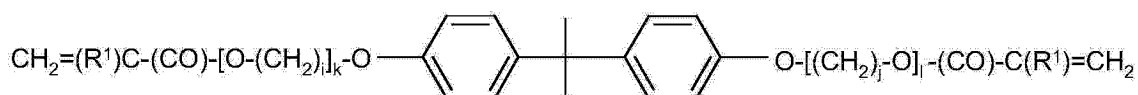
(iv) 乙酰乙酸基官能化氨基甲酸酯;或

(v) 乙酰乙酸基官能化聚烯烃。

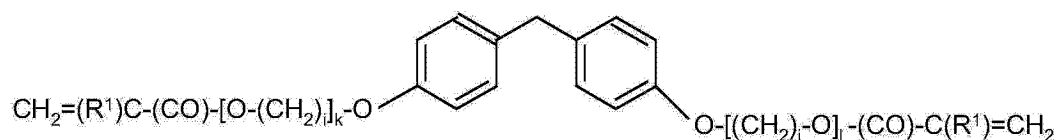
2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述固化性环氧树脂包括双酚 A 的二缩水甘油基醚。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中所述核 / 壳聚合物具有包含丁二烯聚合物、或苯乙烯聚合物的核和包含聚丙烯酸酯聚合物的壳。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中所述反应性液体改性剂为由以下通式表示的丙烯酸酯官能化化合物



或



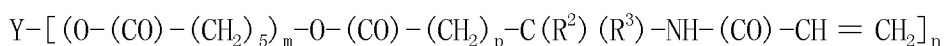
其中

各个 R^1 独立地为 H 或 C_1 - C_4 烷基；

i 和 j 各自独立地为 1 至 10 的整数值；并且

k 和 l 各自独立地为至少 1 的整数值，它们总和的范围为 2 至 135。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物，其中所述反应性液体改性剂为由以下通式表示的丙烯酰胺官能化合物



其中

Y 为具有 1 至 10 个碳原子的支链或直链烷基链或具有 1 至 10 个碳原子的杂烷基链；

各个 m 独立地为 1 至 20 的整数值；

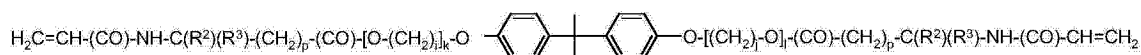
n 为 1 至 5 的整数值；

R^2 和 R^3 各自独立地为具有 1 至 14 个碳原子的烷基、具有 3 至 14 个碳原子的环烷基、具有 5 至 12 个环原子的芳基和具有 6 至 26 个碳原子以及 0 至 3 个 S、N 或非过氧化 O 原子的烷芳基，或者 R^2 和 R^3 与它们均连接的碳合在一起形成具有 4 至 12 个碳原子的碳环；并且

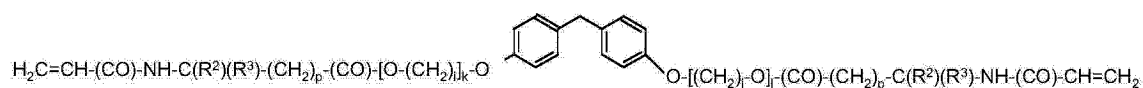
各个 p 独立地为 0 或 1。

6. 根据权利要求 5 所述的组合物，其中 Y 为烷基醚， m 为 5， n 为 2， p 为 0 并且 R^2 和 R^3 各自为甲基。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物，其中所述反应性液体改性剂为由以下通式表示的丙烯酰胺官能化合物



或



其中

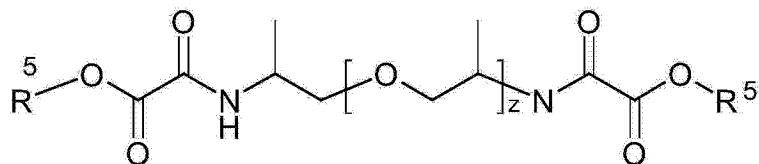
i 和 j 各自独立地为 1 至 10 的整数值；

k 和 l 各自独立地为至少 1 的整数值，它们总和的范围为 2 至 120；

R^2 和 R^3 各自独立地为具有 1 至 14 个碳原子的烷基、具有 3 至 14 个碳原子的环烷基、具

有 5 至 12 个环原子的芳基和具有 6 至 26 个碳原子以及 0 至 3 个 S、N 或非过氧化 O 原子的烷芳基, 或者 R^2 和 R^3 与它们均连接的碳合在一起形成具有 4 至 12 个碳原子的碳环; 并且各个 p 独立地为 0 或 1。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中所述反应性液体改性剂为由下式表示的草酰胺



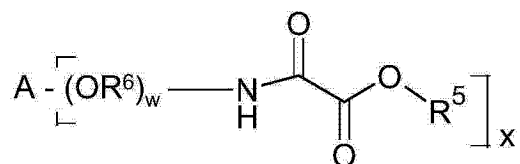
其中

z 为 1 至 75 的整数值; 并且

R^5 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基、具有 3 至 12 个碳原子的环烷基或具有 6 至 12 个碳原子的芳香基。

9. 根据权利要求 8 所述的组合物, 其中 z 为 5-6 并且 R^5 为乙基。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中所述反应性液体改性剂为由以下通式表示的草酰胺



其中

A 为具有 1 至 10 个碳原子的支链或直链烷基链;

R^6 为具有 1 至 5 个碳原子的支链或直链烷基链;

各个 w 独立地为 1 至 130 的整数值;

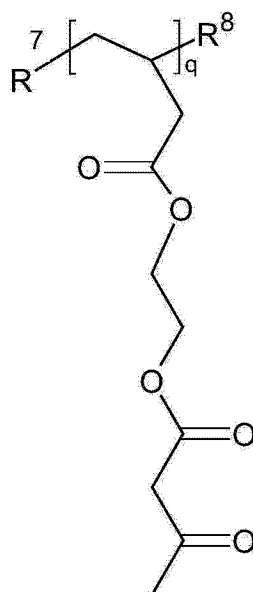
x 为 1 至 40 的整数值; 并且

R^5 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基、具有 3 至 12 个碳原子的环烷基或具有 6 至 12 个碳原子的芳香基。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中所述反应性液体改性剂为乙酰乙酸钠基官能化氨基甲酸酯, 其包括用一种或多种乙酰乙酸钠基官能化化合物封端的低聚氨基甲酸酯多元醇。

12. 根据权利要求 11 所述的组合物, 其中所述乙酰乙酸钠基官能化氨基甲酸酯不含异氰酸酯。

13. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中所述反应性液体改性剂为具有以下结构的乙酰乙酸钠基官能化聚烯烃

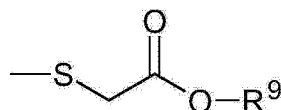


其中

q 为 1 至 10 范围的整数或非整数；

R^7 为 H 或来自热分解引发剂的引发剂片段；和

R^8 为 H、来自热分解引发剂的引发剂片段或由以下通式表示的硫酯



其中 R^9 为 C_1 - C_{12} 直链烷基、 C_1 - C_{12} 支链烷基或 C_1 - C_{12} 环烷基。

14. 根据权利要求 13 所述的组合物，其中 R^9 为甲基、乙基、丙基、丁基、仲丁基、叔丁基或异辛基。

15. 根据权利要求 13 所述的组合物，其中 q 为 4.6， R^7 为叔丁基并且 R^9 为异辛基。

16. 根据权利要求 13 所述的组合物，其中 q 为 9， R^7 为叔丁基并且 R^9 为异辛基。

17. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物，其中所述粘合剂组合物包含 5 重量%至 20 重量%的反应性液体改性剂。

18. 根据权利要求 1 或 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基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基部分与所述胺固化剂上的胺氢的摩尔比范围为 0.5:1 至 3:1。

19. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物，其中在 110°C 温度下固化 30 分钟，然后在 180°C 温度下固化 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。

20. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物，其中在 110°C 温度下固化 30 分钟，然后在 180°C 温度下固化 30 分钟的所述粘合剂组合物具有至少 301b_f/英寸宽的 T-剥离测量值。

21. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物，其还包含二次固化剂。

22. 一种制备复合材料制品的方法，所述方法包含：

将根据权利要求 1 至 21 中任一项所述的双组分粘合剂组合物施加到表面上；并且使与所述表面接触的所述双组分粘合剂组合物固化以形成复合材料制品。

23. 根据权利要求 22 所述的方法，其中在固化期间，所述反应性液体改性剂聚合而与

所述固化性环氧树脂形成互穿的网状聚合物和半互穿的网状聚合物中的至少一种。

24. 一种在构件之间形成粘结接头的方法,所述方法包含:

将根据权利要求 1 至 21 中任一项所述的双组分粘合剂组合物施加到两个或更多个构件中的至少一个的表面上;

连接所述构件从而使所述双组分粘合剂组合物夹在所述两个或更多个构件之间;并且使所述双组分粘合剂组合物固化以在所述两个或更多个构件之间形成粘结接头。

25. 根据权利要求 24 所述的方法,其中在固化期间,所述反应性液体改性剂聚合而与所述固化性环氧树脂形成互穿的网状聚合物和半互穿的网状聚合物中的至少一种。

双组分环氧基结构粘合剂

技术领域

[0001] 本发明涉及双组分环氧基结构粘合剂,特别是那些固化后在结构组件中表现出可用性质的环氧基粘合剂。本发明还涉及制备和使用所述双组分环氧基结构粘合剂的方法。

背景技术

[0002] 结构粘合剂可定义为这样的材料,该材料用于粘结其他高强度材料,例如木材、复合材料或金属,使得在室温下实际的粘合剂粘合强度超过 6.9MPa(1,000psi)。结构粘合剂可用于多种应用,包括一般用途的工业应用以及在汽车和航天工业中的高性能应用。结构粘合剂可用来替代或增强常规的连接技术,例如螺钉、螺栓、钉子、缝钉、铆钉和金属熔接工艺(如,焊接、硬钎焊和软钎焊)。具体地讲,在交通运输业(例如,汽车、飞机或船舶)中,结构粘合剂可以作为机械紧固件的轻量的替代物。作为合适的结构粘合剂,所述粘合剂应具有高机械强度和耐冲击性。

[0003] 可以通过向粘合剂组合物中添加韧化剂来克服热固化环氧基粘合剂的固有脆性,其为固化环氧树脂组合物赋予更好的耐冲击性。通常,为了实现令人满意的韧化和/或耐冲击性,可能不得不采用相当多的韧化剂量。然而,大量的韧化剂可能导致粘合剂组合物粘度的增加并且不易处理。因此需要提供在较低含量韧化剂的情况下具有相同或甚至改善的韧化效果和/或耐冲击性的组合物,特别是适合作为结构粘合剂的组合物。

发明内容

[0004] 在一个实施例中,本发明提供了双组分结构粘合剂组合物,其包含固化性环氧树脂、胺固化剂、韧化剂和反应性液体改性剂,所述反应性液体改性剂包括丙烯酸酯官能化合物、丙烯酰胺官能化合物、草酰胺官能化合物、乙酰乙酰胺基官能化氨基甲酸酯、乙酰乙酰胺基官能化聚烯烃或它们的组合。

[0005] 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,所述方法包含将双组分粘合剂施加到表面上,并且使与所述表面接触的双组分粘合剂固化以形成复合材料制品。

[0006] 在另一个实施例中,本发明提供了在构件之间形成粘结接头的方法,所述方法包含将双组分粘合剂施加到两个或更多个构件中的至少一个的表面上,连接所述构件从而使双组分粘合剂夹在所述两个或更多个构件之间,并且使双组分粘合剂固化从而在所述两个或更多个构件之间形成粘结接头。

[0007] 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

[0008] 图 1 为实例 1 中所述的各种丙烯酸酯环氧树脂粘合剂的损耗正切值随温度变化的 DMA 图。

[0009] 图 2 为实例 2 中所述的各种草酰胺环氧树脂粘合剂的损耗正切值随温度变化的

DMA 图。

[0010] 图 3 为实例 3 中所述的各种 AcAcUD 环氧树脂粘合剂的损耗正切值随温度变化的 DMA 图。

[0011] 图 4 为实例 3 中所述的各种 AcAcXM 环氧树脂粘合剂的损耗正切值随温度变化的 DMA 图。

[0012] 图 5 为实例 4 中所述的各种 AcAc1K 环氧树脂粘合剂的损耗正切值随温度变化的 DMA 图。

[0013] 图 6 为实例 4 中所述的各种 AcAc2K 环氧树脂粘合剂的损耗正切值随温度变化的 DMA 图。

具体实施方式

[0014] 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。本文所列举的任何数值范围包含从下限值至上限值之间的所有数值。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%等之类的值都在本说明书中明确枚举。这些只是具体预期的实例,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。

[0015] 本发明涉及双组分环氧基结构粘合剂,其包含固化性环氧树脂、胺固化剂、韧化剂和反应性液体改性剂。不希望受理论束缚,应当相信所述反应性液体改性剂聚合而与环氧树脂形成互穿的网状聚合物和/或半互穿的网状聚合物(统称为“IPN”)。如本文所使用的,互穿的网状聚合物是指均为网状的两种聚合物的密切结合,所述聚合物中至少一种在另一种出现后就立即合成和/或交联。半互穿的网状聚合物是指两种聚合物(一种为交联的而另一种为直链的)的结合,所述聚合物中至少一种在另一种出现后就立即合成和/或交联。IPN 据信可增强结构粘合剂的性能。

[0016] 本发明的结构粘合剂还可以包含二次固化剂、自由基引发剂、反应性稀释剂和它们的组合,以及本领域技术人员所知的其他成分(例如,填料和颜料)。

[0017] 结构粘合剂可用于代替或增强常规的连接方式,例如将零件接合到一起的焊接或机械紧固件。

[0018] 固化性环氧树脂

[0019] 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、低聚或聚合物环氧材料。该类树脂可以是芳香族或脂肪族的、环状或无环的、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与环氧乙烷环反应的亲核基团或亲电基团(例如活性氢原子)的任何基团。示例性的取代基包括卤素、酯基、醚、磺酸酯基、硅氧烷基、硝基、酰胺基、腈基和磷酸酯基。

[0020] 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)

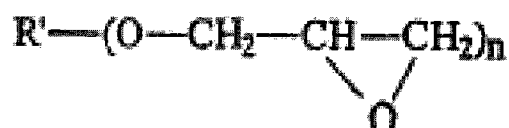
至 50,000 克 / 摩尔或更高 (对于聚合物树脂而言)。合适的环氧树脂在室温下通常为液体。然而,也可以使用可溶解的固体环氧树脂。可以单独或联合使用环氧树脂。在一些实施例中,所述环氧基组分包括两种或更多种环氧树脂的混合物,以相对于具体要求来改变并调整交联的结构粘合剂的机械性能。

[0021] 可以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等。

[0022] 特别适用于本发明的环氧化物是缩水甘油醚类型的。合适的缩水甘油醚环氧化物可包括以通式 (I) 表示的那些:

[0023]

(I)



[0024] 其中 R' 为 n 价有机残基,其可以包括 (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' 为聚 (环氧烷烃)。在一些实施例中,n 的范围为 1 至 4。

[0025] 合适的式 (I) 缩水甘油醚环氧化物包括双酚 A 和双酚 F、脂肪族二醇和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。

[0026] 式 (I) 的可用的缩水甘油醚环氧化物包含具有末端环氧基团的直链聚合物环氧化物 (例如,聚氧化烯乙二醇的二缩水甘油基醚) 和芳香族缩水甘油醚 (例如,通过将二元酚与过量的环氧氯丙烷反应所制备的那些)。适用的二元酚的实例包括间苯二酚、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、二羟基二苯基甲基苯基甲基甲烷、二羟基二苯基二环己基甲烷和二羟基二苯基环己烷)。

[0027] 合适的市售芳香族和脂肪族环氧化物包括双酚 A 的二缩水甘油基醚 (例如,得自 Hexion Specialty Chemicals GmbH (德国 Rosbach) 的 EPON 828、EPON 872、EPON 1001、EPON 1310 和 EPONEX 1510)、DER-331、DER-332 和 DER-334 (得自 Dow Chemical Co. (美国密歇根州 Midland)); 双酚 F 的二缩水甘油基醚 (例如,得自 Dainippon Inkand Chemicals, Inc. 的 EPICLON 830); PEG₁₀₀₀DGE (得自 Polysciences, Inc. (美国宾夕法尼亚州 Warrington)); 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. (美国密歇根州 Midland) 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

树脂是以品名 D. E. N.、EPALLOY 和 EPILOX 市售的。

[0028] 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。重量百分比基于双组分结构粘合剂的总重量(即组分 A 和 B 的组合重量)。

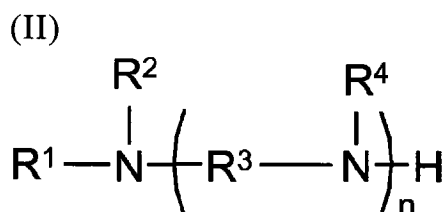
[0029] 在本发明的一些实施例中,结构粘合剂包含约 20 重量%至约 90 重量%的固化性环氧树脂。在另一些实施例中,所述结构粘合剂包含约 40 重量%至约 70 重量%的固化性环氧树脂。在又一些实施例中,结构粘合剂包含约 50 重量%至约 70 重量%的固化性环氧树脂。

[0030] 胺固化剂

[0031] 本发明的结构粘合剂还包含能够使固化性环氧树脂交联的至少一种固化剂。胺固化剂还可以用于使一些类型的反应性液体改性剂交联。通常,这些试剂为伯胺或仲胺。所述胺可以为具有一个或多个氨基部分的脂肪族、脂环族、芳香族或芳香族结构。

[0032] 合适的胺固化剂包括由以下通式 (II) 表示的那些胺:

[0033]



[0034] 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,固化剂为伯胺。在相同的或其他实施例中, R^3 为聚醚烷基。

[0035] 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、氨基乙基哌嗪等等。

[0036] 在一些实施例中,胺固化剂为具有一个或多个胺部分的聚醚胺,其包括可以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(美国得克萨斯州 The Woodlands)) 和 4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺(TTD)(得自 TCI America(美国俄勒冈州 Portland))。

[0037] 胺固化剂上的伯胺或仲胺氢将与固化性环氧树脂上的环氧基部分化学计量地反应而形成交联的环氧网络。可以调节环氧基部分与伯胺或仲胺氢的摩尔比来实现所需的性能。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基部分与胺固化剂上的胺氢的摩尔比范围为约 0.5 : 1 至约 3 : 1。这包括其中所述摩尔比为约 2 : 1 或约 1 : 1 的实施例。如果结构粘合剂内的其他成分也会与胺固化剂反应(例如,某些类型的反应性液体改性剂),则可以相应增加结构粘合剂中胺固化剂的量。

[0038] 在本发明的一些实施例中,所述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%

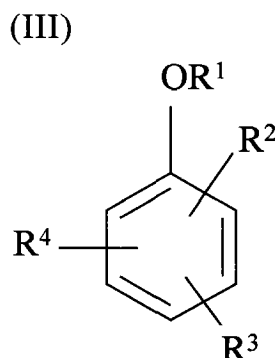
的胺固化剂。在本发明的一些实施例中,所述结构粘合剂包含小于约 30 重量%的胺固化剂,在一些实施例中包含小于约 20 重量%的胺固化剂,而在一些实施例中包含小于约 15 重量%的胺固化剂。

[0039] 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。

[0040] 二次固化剂

[0041] 本发明的结构粘合剂可以任选地包含二次固化剂。根据本发明的二次固化剂包括咪唑、咪唑盐类、咪唑啉或芳香族叔胺,其包括具有由式 (III) 所表示的结构的那些:

[0042]



[0043] 其中

[0044] R^1 为 H 或烷基 (例如, 甲基或乙基);

[0045] R^2 为 CHNR^5R^6 ;

[0046] R^3 和 R^4 可以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

[0047] R^5 和 R^6 彼此独立地为烷基 (例如, CH_3 或 CH_2CH_3)。

[0048] 示例性的二次固化剂为三-2,4,6-(二甲基氨基甲基)酚 (以品名 ANCAMINE K54 得自 Air Products Chemicals (Europe B.V))。

[0049] 韧化剂

[0050] 韧化剂是除固化性环氧树脂或反应性液体改性剂 (如下所述) 以外的聚合物, 它能够提高固化环氧树脂的韧性。可通过固化组合物的剥离强度来衡量韧性。典型的韧化剂包括核/壳聚合物、丁腈橡胶、丙烯酸类聚合物和共聚物等。市售的韧化剂包括聚醚二胺 (以品名 Dynamar™ Polyetherdiamine HC 1101 得自 3M Corporation (美国明尼苏达州 St. Paul)) 和羧基封端的丁二烯丙烯腈 (得自 Emerald Chemical (美国缅因州 Alfred))。

[0051] 在一些实施例中, 本发明的结构粘合剂包含约 5 重量%至约 55 重量%的韧化剂。在另一些实施例中, 所述结构粘合剂包含约 5 重量%至约 30 重量%的韧化剂。在又一些实施例中, 结构粘合剂包含约 5 重量%至约 15 重量%的韧化剂。

[0052] 合适的韧化剂包括核/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, 所述核包含聚合物或由聚合物组成, 所述聚合物选自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。

[0053] 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)。

[0054] “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,壳可包含乙酰乙酸基部分,在这种情况下,乙酰乙酸基官能化聚合物的量可减少,或者其可完全用乙酰乙酸基官能化的核/壳聚合物来取代。

[0055] 合适的核/壳聚合物的壳可以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。

[0056] 合适的核/壳聚合物的核可以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。组成所述核(如丁二烯-苯乙烯核)的聚合物或共聚物可以是交联的。

[0057] 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。

[0058] 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/壳聚合物可以包括(例如)PARALOID EXL 2600 和 2691(得自 Rohm&Haas Company(美国宾夕法尼亚州 Philadelphia)) 和 KANE ACE MX120(得自 Kaneka(比利时))。

[0059] 反应性液体改性剂

[0060] 合适的反应性液体改性剂的分子量小于约 4,000 克/摩尔。分子量较大的反应性液体改性剂通常与环氧树脂不相容,从而导致相分离和粘合强度降低。在本发明的一些实施例中反应性液体改性剂的分子量小于约 4,000 克/摩尔,在一些实施例中分子量小于约 3,500 克/摩尔,而在一些实施例中分子量小于约 2,000 克/摩尔。在本发明的一些实施例中反应性液体改性剂的分子量为至少约 100 克/摩尔,在一些实施例中分子量为至少约 200 克/摩尔,而在一些实施例中分子量为至少约 500 克/摩尔。

[0061] 在本发明的一些实施例中,反应性液体改性剂的分子量为约 100 克/摩尔至约 4,000 克/摩尔。在另一些实施例中,反应性液体改性剂的分子量为约 200 克/摩尔至约 3,500 克/摩尔。在又一些实施例中,反应性液体改性剂的分子量为约 500 克/摩尔至约 2,000 克/摩尔。

[0062] 可以通过链引发的均聚或通过胺固化剂的缩合反应使本发明的反应性液体改性剂聚合而形成 IPN。经历链引发的均聚的反应性液体改性剂,包括丙烯酸酯官能化化合物和丙烯酰胺官能化化合物。经历缩合反应的反应性液体改性剂,包括草酰胺官能化化合物、乙酰乙酸基官能化氨基甲酸酯和乙酰乙酸基官能化聚烯烃。

[0063] 丙烯酸酯官能化化合物。丙烯酸酯官能化化合物可以是单、双或多官能化化合物。合适的丙烯酸酯官能化化合物包括由以下通式 (IV) 表示的己内酯衍生物:

[0064] (IV)

[0065] $Y-[(O-(CO)-(CH_2)_g-O-(CO)-C(R^1)=CH_2)]_n$

[0066] 其中 Y 表示具有约 1 至 10 个碳原子的支链或直链烷基链(例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基等)或具有约 1 至 10 个碳原子的杂烷基链(例如,烷基醚、烷基硫等);各个 R^1 独立地为 H 或 C_1-C_4 烷基(例如,甲基、乙基等);各个 g 独立地为约 1 至 35 的

整数；并且 h 为约 1 至 22 的整数。

[0067] 其他合适的丙烯酸酯官能化合物包括由以下通式 (V) 表示的双酚 A 衍生物：

[0068]

(V)

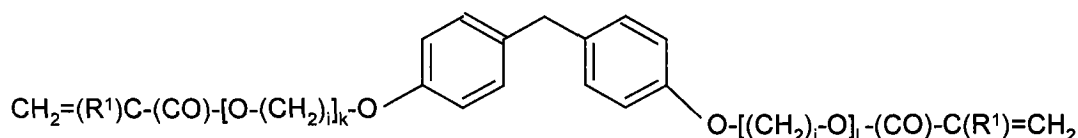


[0069] 其中各个 R^1 独立地为 H 或 C_1 - C_4 烷基（例如，甲基、乙基等）；i 和 j 各自独立地为约 1 至 10 的整数；并且 k 和 l 各自独立地为至少 1 的整数，它们的总和（即 k+l）的范围为约 2 至 135。在一些实施例中，i 和 j 的总和（即 i+j）的范围为约 2 至 10。在一些实施例中，i 和 j 各为 2。

[0070] 其他合适的丙烯酸酯官能化合物包括由以下通式 (VI) 表示的双酚 F 衍生物：

[0071]

(VI)



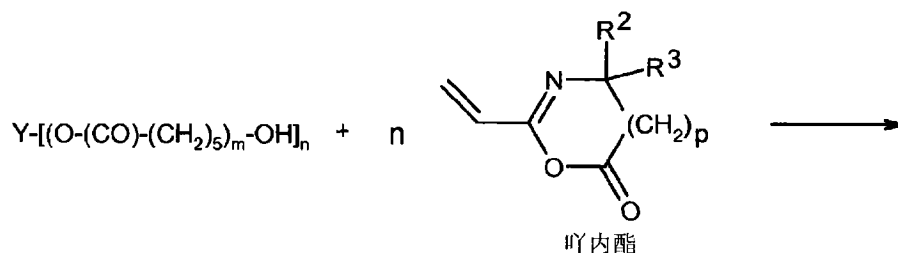
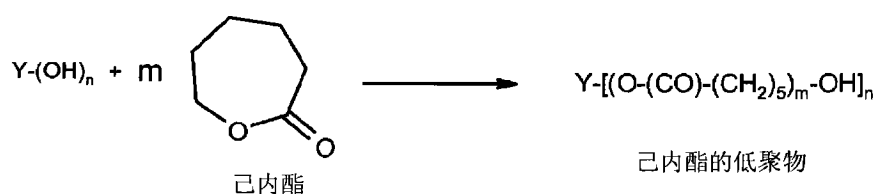
[0072] 其中各个 R^1 独立地为 H 或 C_1 - C_4 烷基（例如，甲基、乙基等）；i 和 j 各自独立地为约 1 至 10 的整数；并且 k 和 l 各自独立地为至少 1 的整数，它们的总和（即 k+l）的范围为约 2 至 135。在一些实施例中，i 和 j 的总和（即 i+j）的范围为约 2 至 10。在一些实施例中，i 和 j 各为 2。

[0073] 市售的丙烯酸酯官能化反应性液体改性剂包括 SR602（得自 Sartomer Company, Inc.（美国宾夕法尼亚州 Exton）的乙氧基化（10）双酚 A 二丙烯酸酯）。

[0074] 丙烯酰胺官能化合物。丙烯酰胺官能化合物可以是单、双或多官能化合物。合适的丙烯酰胺官能化合物可以源自内酯低聚物与吡内酯的反应，如下所示（方案 I）。

[0075] 方案 I

[0076]



[0077] $\text{Y}-[(\text{O}-(\text{CO})-(\text{CH}_2)_5)_m-\text{O}-(\text{CO})-(\text{CH}_2)_p-\text{C}(\text{R}^2)(\text{R}^3)-\text{NH}-(\text{CO})-\text{CH}=\text{CH}_2]_n$

[0078] 丙烯酰胺官能化化合物

[0079] Y 表示具有约 1 至 10 个碳原子的支链或直链烷基链（例如，甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基等）或具有约 1 至 10 个碳原子的杂烷基链（例如，烷基醚、烷基硫等）。各个 m 独立地为约 1 至 20 的整数值。n 为约 1 至 5 的整数值。

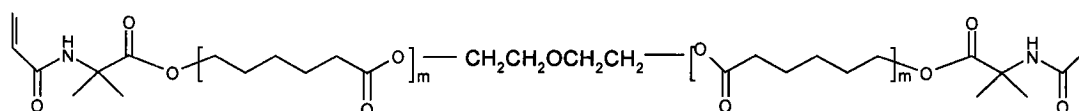
[0080] R^2 和 R^3 各自独立地为具有约 1 至 14 个碳原子的烷基，具有约 3 至 14 个碳原子的环烷基，具有约 5 至 12 个环原子的芳基和具有约 6 至 26 个碳原子以及约 0 至 3 个 S、N 或非过氧化 O 原子的 arenyl 基，或者 R^2 和 R^3 与它们均连接的碳合在一起形成具有约 4 至 12 个碳原子的碳环。各个 p 独立地为 0 或 1。

[0081] 在一些实施例中，吡内酯为 2- 乙烯基 -4,4- 二甲基吡内酯。

[0082] 在一些实施例中，丙烯酰胺官能化化合物为双丙烯酰胺 (VII)，其中 Y 为烷基醚 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$)，m 为 5，n 为 2，p 为 0 并且 R^2 和 R^3 均为甲基（合成方法在实例部分提供）。

[0083]

(VII)

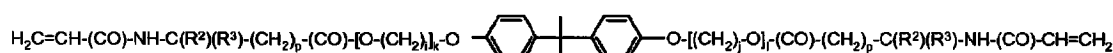
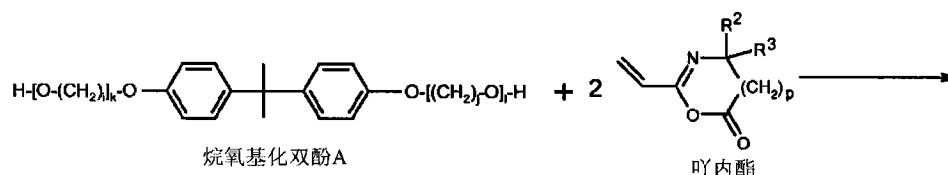


[0084] 双丙烯酰胺

[0085] 其他合适的丙烯酰胺官能化化合物可以源自烷氧基化的双酚 A 与吡内酯的反应，如下所示（方案 II）。

[0086] 方案 II

[0087]



[0088] 丙烯酰胺官能化化合物

[0089] i 和 j 各自独立地为约 1 至 10 的整数值。在一些实施例中，i 和 j 的总和（即 i+j）的范围为约 2 至 10。在一些实施例中，i 和 j 各为 2。

[0090] k 和 l 各自独立地为至少 1 的整数值，它们的总和（即 k+l）的范围为约 2 至 120。

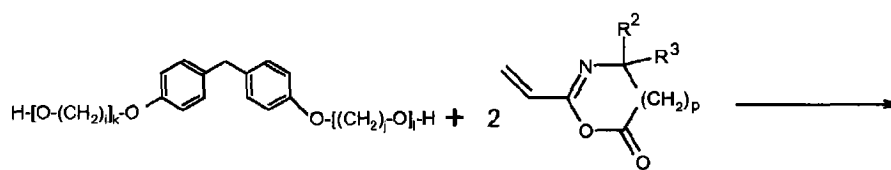
[0091] R^2 和 R^3 各自独立地为具有约 1 至 14 个碳原子的烷基，具有约 3 至 14 个碳原子的环烷基，具有约 5 至 12 个环原子的芳基和具有约 6 至 26 个碳原子以及约 0 至 3 个 S、N 或非过氧化 O 原子的 arenyl 基，或者 R^2 和 R^3 与它们均连接的碳合在一起形成具有约 4 至 12 个碳原子的碳环。各个 p 独立地为 0 或 1。

[0092] 在一些实施例中，吡内酯为 2- 乙烯基 -4,4- 二甲基吡内酯。

[0093] 其他合适的丙烯酰胺官能化化合物可以源自烷氧基化的双酚 F 与吡内酯的反应，如下所示（方案 III）。

[0094] 方案 III

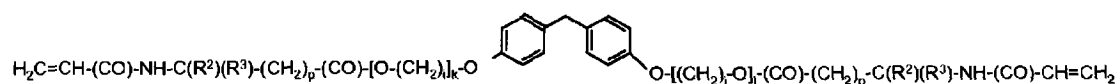
[0095]



[0096] 烷氧基化双酚 F

吡内酯

[0097]



[0098] 丙烯酰胺官能化化合物

[0099] i 和 j 各自独立地为约 1 至 10 的整数值。在一些实施例中, i 和 j 的总和 (即 i+j) 的范围为约 2 至 10。在一些实施例中, i 和 j 各为 2。

[0100] k 和 l 各自独立地为至少 1 的整数值, 它们的总和 (即 k+l) 的范围为约 2 至 120。

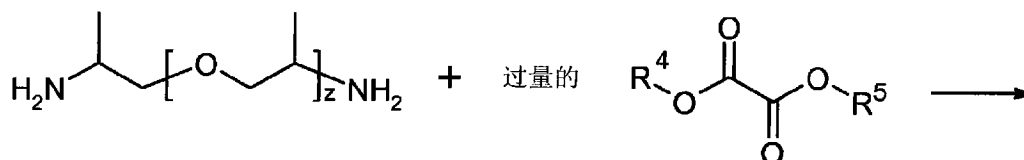
[0101] R²和 R³各自独立地为具有约 1 至 14 个碳原子的烷基, 具有约 3 至 14 个碳原子的环烷基, 具有约 5 至 12 个环原子的芳基和具有约 6 至 26 个碳原子以及约 0 至 3 个 S、N 或非过氧化 O 原子的 arenyl 基, 或者 R²和 R³与它们均连接的碳合在一起形成具有约 4 至 12 个碳原子的碳环。各个 p 独立地为 0 或 1。

[0102] 在一些实施例中, 吡内酯为 2- 乙烯基 -4,4- 二甲基吡内酯。

[0103] 草酰胺官能化化合物。草酰胺化合物可以是官能化的双或多官能化化合物。合适的草酰胺官能化化合物可以源自二胺与草酸二烷基酯的反应, 如下所示 (方案 IV)。

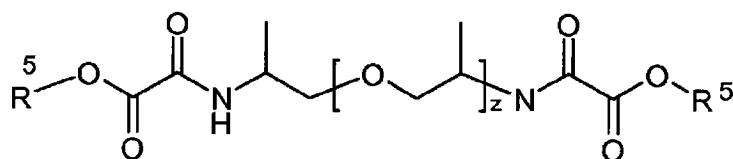
[0104] 方案 IV

[0105]



[0106] 草酸二烷基酯

[0107]



[0108] 草酰胺官能化化合物

[0109] z 为约 1 至 75 的整数值。在一些实施例中, z 为 6。

[0110] R⁴和 R⁵各自独立地为具有约 1 至 4 个碳原子的烷基, 具有约 3 至 12 个碳原子的环烷基或具有约 6 至 12 个碳原子的芳香基。在一些实施例中, R⁴和 R⁵各自为乙基。

[0111] 在一些实施例中, 草酰胺官能化化合物为 DEO-400 (合成方法在实例部分提供), 其中 z 为 5-6 并且 R⁴和 R⁵各自为乙基。

[0112] 另一种合适的草酰胺官能化化合物可以源自聚胺与草酸二烷基酯的反应, 如下所示 (方案 V)。

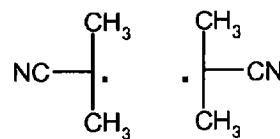
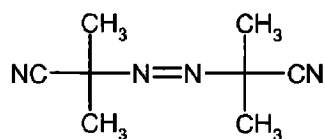
[0124] q 表示每分子中乙酰乙酸基的平均数, 并且它是约 1 至约 10 范围的整数或非整数。例如, 在一些实施例中, n 的范围为约 2 至约 5。这包括其中 n 为约 4.6 的实施例。在其他实施例中, n 的范围为约 7 至约 10。这包括其中 n 为约 9 的实施例。

[0125] R^7 为 H 或来自热分解引发剂的引发剂片段。热分解引发剂通常分为两类化合物: 偶氮型和过氧型化合物。偶氮型化合物是广泛使用的一类热分解引发剂, 它通过由稳定氮分子的排斥所驱动的 C-N(二烷基二氮烯) 或 O-N(连二次硝酸二烷基酯) 的键断裂产生以碳和氧为中心的自由基。大多数偶氮型化合物在断裂时产生两种相同的自由基。以下提供了示例性的偶氮型化合物。

[0126] 偶氮型化合物

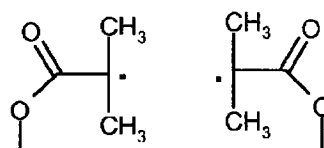
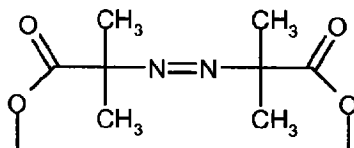
引发剂片段

[0127]



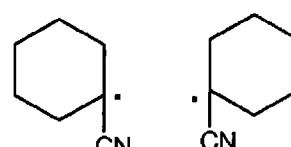
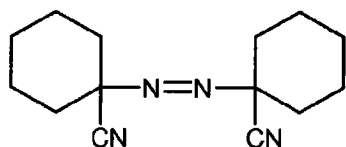
[0128] 2,2' - 偶氮二异丁腈

[0129]



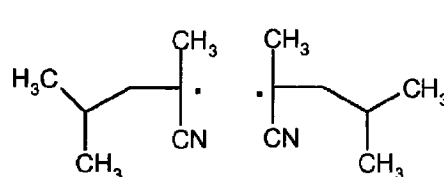
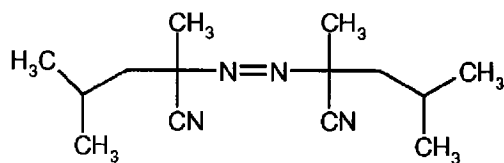
[0130] 2,2' - 偶氮二异丁酸二甲酯

[0131]



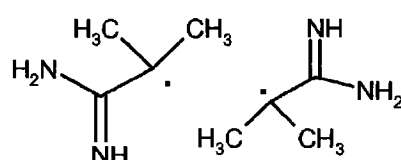
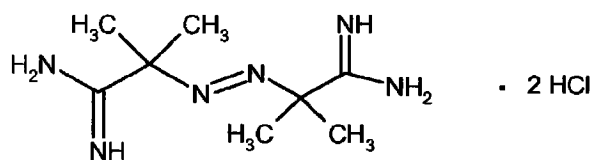
[0132] 1,1' - 偶氮二 (1- 环己腈)

[0133]



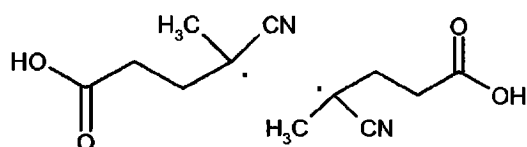
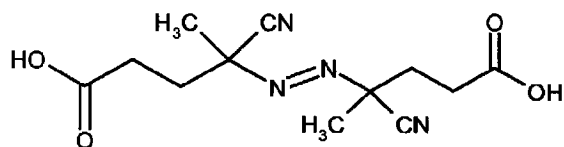
[0134] 2,2' - 偶氮二 (2,4- 二甲基戊腈)

[0135]



[0136] 2,2' - 偶氮二 (2- 甲基丙基脒) 二盐酸盐

[0137]



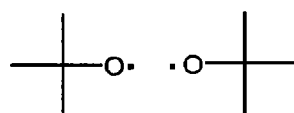
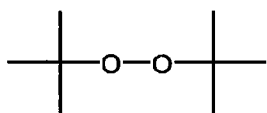
[0138] 4,4'-偶氮二(4-氰戊酸)

[0139] 过氧型化合物为通过 O-O 键断裂产生以氧为中心的自由基的热分解引发剂。以下提供了示例性的过氧型化合物。

[0140] 过氧型化合物

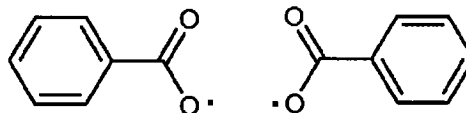
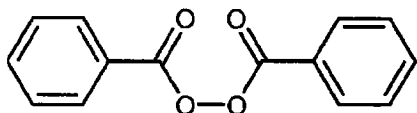
引发剂片段

[0141]



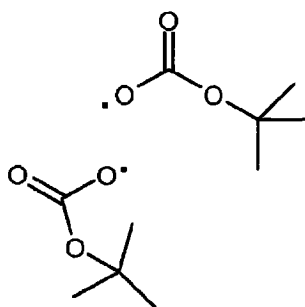
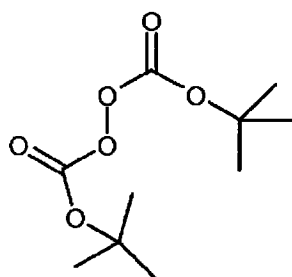
[0142] 二叔丁基过氧化物

[0143]



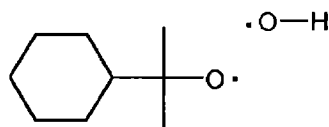
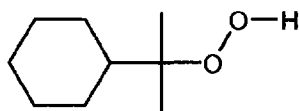
[0144] 过氧化苯甲酰

[0145]



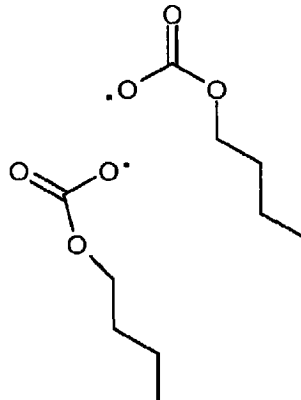
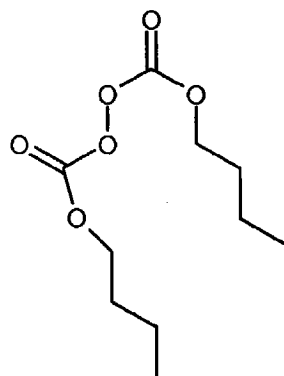
[0146] 二叔丁基过氧草酸酯

[0147]



[0148] 异丙基苯氧过氧化物

[0149]

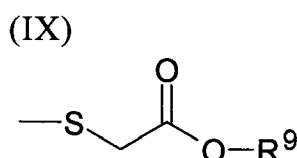


[0150] 过氧化二碳酸二正丙酯

[0151] 其他合适的过氧型化合物包括 1,1-双(叔戊基过氧)环己烷、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔丁基过氧)环己烷、2,2-双(叔丁基过氧)丁烷、2,4-戊二酮过氧化物、2,5-双(叔丁基过氧)-2,5-二甲基己烷、2-丁酮过氧化物、二叔戊基过氧化物、过氧化二枯基、过氧化月桂酰、叔丁基氢过氧化物、叔丁基过乙酸酯、叔丁基过氧化物、叔丁基过氧苯甲酸酯和叔丁基过氧 2-乙基己基碳酸酯。

[0152] R^8 为 H、来自热分解引发剂的引发剂片段或由式 (IX) 所表示的硫酯：

[0153]



[0154] 其中 R^9 为 C_1 - C_{12} 直链烷基、 C_1 - C_{12} 支链烷基或 C_1 - C_{12} 环烷基（例如，甲基、乙基、丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、异辛基等）。这包括其中 R^9 为异辛基的实施例。

[0155] 在一些实施例中，本发明的反应性液体改性剂为 MaAcAc 1000MW 低聚物（合成方法在实例部分提供），其中 q 为约 4.6、 R^7 为叔丁基、 R^8 为通式 (IX) 并且 R^9 为异辛基。

[0156] 在一些实施例中，本发明的反应性液体改性剂为 MaAcAc 2000MW 低聚物（合成方法在实例部分提供），其中 q 为约 9、 R^7 为叔丁基、 R^8 为通式 (IX) 并且 R^9 为异辛基。

[0157] 在本发明的一些实施例中，所述结构粘合剂包含至少约 5 重量%的反应性液体改性剂，在一些实施例中包含至少约 8 重量%的反应性液体改性剂，而在一些实施例中包含至少约 10 重量%的反应性液体改性剂。在本发明的一些实施例中，所述结构粘合剂包含小于约 20 重量%的反应性液体改性剂，在一些实施例中包含小于约 15 重量%的反应性液体改性剂，而在一些实施例中包含小于约 12 重量%的反应性液体改性剂。

[0158] 在本发明的一些实施例中，所述结构粘合剂包含约 5 重量%至约 20 重量%的反应性液体改性剂。在另一些实施例中，所述结构粘合剂包含约 6 重量%至约 12 重量%的反应性液体改性剂。在又一些实施例中，所述结构粘合剂包含约 6 重量%至约 10 重量%的反应性液体改性剂。

[0159] 自由基引发剂

[0160] 包含丙烯酸酯官能化反应性液体改性剂或丙烯酰胺官能化反应性液体改性剂的本发明的组合物还包含使烯键式不饱和丙烯酸酯或丙烯酰胺部分聚合的一种或多种自由基引发剂。自由基引发剂可以包括热引发剂，例如过氧化物和偶氮化合物。示例性的过氧化物热引发剂可以包括酰基过氧化物（例如，过氧化乙酰和过氧化苯甲酰）、烷基过氧化物（例如，枯基过氧化物和叔丁基过氧化物）、氢过氧化物（例如，枯基氢过氧化物和叔丁基氢过氧化物）和过酸酯（例如，过苯甲酸叔丁酯）。示例性的偶氮热引发剂可以包括 2,2'-偶氮二异丁腈和 VAZO-52 以及 VAZO-67（得自 DuPont Chemicals（美国特拉华州 Wilmington））。

[0161] 自由基引发剂还可以包括含有至少一种氧化剂和至少一种还原剂的氧化还原引发剂。各种氧化还原体系可以任选地包括微囊化的还原和/或氧化剂。所述氧化剂与所述还原剂反应（或以其他方式与之配合）而产生自由基。自由基能够引发烯键式不饱和丙烯酸酯或丙烯酰胺部分的聚合。

[0162] 合适的氧化剂可以包括：过硫酸盐（例如，过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵和烷基过硫酸铵）；过氧化物或过氧化物盐（例如，过氧化氢、过氧化苯甲酰和氢过氧化物，其包括（例如）异丙基苯氢过氧化物、叔丁基氢过氧化物、叔戊基氢过氧化物和 2,5-二氢过氧化物-2,5-二甲基己烷）；钴（III）和铁（III）的盐；过硼酸和它的盐；高锰酸根阴离子的盐以及它们的组合。

[0163] 合适的还原剂可以包括：胺（例如，芳香胺）；抗坏血酸；金属络合的抗坏血酸；氯化钴（II）；氯化亚铁；硫酸亚铁；胍；羟胺；草酸；硫脲；以及连二亚硫酸根、硫代硫酸根、苯并磺酸根或亚硫酸根阴离子的盐。

[0164] 示例性的氧化还原引发剂可以包括过氧化苯甲酰 /N, N-二烷基苯胺引发剂体系和过氧化苯甲酰 /N, N-双（2-羟乙基）-对甲苯胺引发剂体系。

[0165] 在一些实施例中，自由基引发剂包含 VAZO-52、VAZO-67 以及它们的组合中的至少一种。在其他实施例中，自由基引发剂包含过氧化苯甲酰 /N, N-双（2-羟乙基）-对甲苯胺氧化还原引发剂体系。

[0166] 自由基引发剂的量可以足以造成所述粘合剂组合物聚合并形成 IPN。在一些实施例中，本发明的结构粘合剂包含约 0.01 重量%至约 5 重量%的引发剂。这包括其中结构粘合剂包含约 0.1 重量%至约 2 重量%的引发剂的实施例。

[0167] 反应性稀释剂

[0168] 可以任选地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。合适的稀释剂的实例包括间苯二酚的二缩水甘油基醚、环己烷二甲醇的二缩水甘油基醚、新戊二醇的二缩水甘油基醚和三羟甲基丙烷的三缩水甘油基醚。市售的反应性稀释剂为（例如）反应性稀释剂 107 (Reactive Diluent 107)（得自 Hexion Specialty Chemical（美国得克萨斯州 Houston））和 EPDIL 757（得自 Air Products and Chemical Inc.（美国宾夕法尼亚州 Allentown））。

[0169] 在一些实施例中，本发明的结构粘合剂包含约 0.001 重量%至 25 重量%的反应性稀释剂。

[0170] 结构粘合剂组合物

[0171] 根据本发明的双组分组合物包含组分 A 和与之分开的组分 B。组分 A 包含胺固化剂而组分 B 包含固化性环氧树脂。组分 A 还可以包含除组分 B 中的固化性环氧树脂以外的固化性环氧树脂。至于任何其余成分（例如，韧化剂、反应性液体改性剂、二次固化剂、自由基引发剂、反应性稀释剂等），具有环氧反应基团的化合物被加入组分 A 中，具有胺反应基团的化合物被加入组分 B 中，并且既不含有环氧反应基团又不含有胺反应基团的化合物可以被加入组分 A、组分 B 或它们的组合中。或者，也可以考虑针对这些成分的一种或多种的单独的组分。

[0172] 为制备所述粘合剂而结合的组分 A 和组分 B 的量，取决于交联的环氧网络中的环氧基与胺固化剂的所需的摩尔比。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基部分与胺固化剂上的胺氢的摩尔比范围为约 0.5 : 1 至约 3 : 1。这包括其中所述摩尔比为约 2 : 1 或约 1 : 1 的实施例。如果结构粘合剂中的其他成分也与胺固化剂反应，则可以相应增加结构粘合剂中胺固化剂的量。组分 A 和组分 B 各自的量优选地在

临使用前混合到一起。

[0173] 在一些实施例中,本发明的结构粘合剂包含固化性环氧树脂、胺固化剂、韧化剂和反应性液体改性剂。在另一些实施例中,所述结构粘合剂包含固化性环氧树脂、胺固化剂、二次固化剂、韧化剂和反应性液体改性剂。在又一些实施例中,所述结构粘合剂包含固化性环氧树脂、胺固化剂、二次固化剂、韧化剂、反应性液体改性剂和反应性稀释剂。

[0174] 用于构成本发明的组合物的成分应产生以其连续相为特征的形态。换言之,反应性液体改性剂应与环氧树脂相容以产生 IPN。从化学的角度而言,IPN 是由两种完全不同类型的聚合物所形成的完整单元结构,其表现出这两种聚合物的物理特性。如果反应性液体改性剂与环氧树脂相容,则富含环氧基的相的玻璃化转变温度将位于环氧树脂的 T_g 与聚合的液体改性剂的 T_g 之间,其中变化量由所述组合物中的反应性液体改性剂的量决定。另一方面,如果反应性液体改性剂与环氧树脂不相容,则将发生相分离,并且富含环氧基的相的玻璃化转变温度将由于所存在的反应性液体改性剂的量而很大程度地保持不变。因此,本发明的组合物将通常表现出低于或高于不含反应性液体改性剂的相应组合物的玻璃化转变温度。在一些实施例中,本发明的组合物将表现出低于不含反应性液体改性剂的相应组合物的 T_g 。

[0175] 固化

[0176] 为了制备根据本发明的 IPN,反应性液体改性剂的固化速率优选地大于环氧树脂的固化速率。如果环氧树脂在反应性液体改性剂之前固化,则可能发生“域化”,从而造成粘合剂中不可接受的不连续性。因此,最终的 IPN 的化学和物理特性将显著地受环氧树脂和反应性液体改性剂固化的相对速率的影响。

[0177] 一般来讲,当反应性液体改性剂为草酰胺官能化化合物、乙酰乙酸基官能化氨基甲酸酯或乙酰乙酸基官能化聚烯烃时,胺固化剂将在环氧树脂固化前使反应性液体改性剂基本聚合(参见实例 2-4)。当反应性液体改性剂为丙烯酸酯官能化化合物或丙烯酰胺官能化化合物时,应选择自由基引发剂和/或聚合温度以使得反应性液体改性剂在环氧树脂基本固化前聚合(参见实例 1)。

[0178] 实例 1 说明了反应性液体改性剂的聚合速率可以如何对 IPN 的形成以及最终对结构粘合剂的质量产生影响。在环氧树脂固化前,ACRYLATE1 中的丙烯酸酯官能化反应性液体改性剂在 60°C (ACRYLATE1-60) 和 100°C (ACRYLATE1-100) 下作为单独的试样聚合。反应性液体改性剂的聚合速率随温度提高而提高。因此,在相同时间段内,在 100°C 温度下固化的试样中的反应性液体改性剂的聚合会比在 60°C 温度下固化的试样中更进一步。如图 1 中所示,ACRYLATE1-60 的玻璃化转变温度与 EPOXYST (不含反应性液体改性剂的 1 : 1 环氧树脂粘合剂) 的类似。在 60°C 温度下,反应性液体改性剂不能在环氧树脂固化前基本上聚合,从而导致反应性液体改性剂与环氧树脂之间的相分离。从而,玻璃化转变温度与固化的环氧树脂的类似。相比之下,ACRYLATE1-100 的玻璃化转变温度显著低于 EPOXYST 的。在 100°C 温度下,反应性液体改性剂在环氧树脂固化前基本上聚合,从而导致产生具有固化的环氧树脂和聚合的反应性液体改性剂这两者的性质的 IPN。因此,在本发明的一些实施例中,反应性液体改性剂在环氧树脂固化前聚合。

[0179] 本发明的结构粘合剂通常以两步过程固化。在第一步中(第一固化),主反应为反应性液体改性剂的聚合。在第二步中(第二固化),主反应为环氧树脂的交联。

[0180] 一次固化的条件将在一定程度上取决于反应性液体改性剂的性质。在一些实施例中,在室温下进行一次固化至少 3 小时。这包括其中在室温下进行一次固化至少 24 小时的实施例。这还包括其中在室温下进行一次固化至少 72 小时的实施例。在其他实施例中,可以在高于室温的温度下进行一次固化。这包括其中在约 110℃ 温度下进行一次固化约 30 分钟或在约 110℃ 温度下进行一次固化约 1 小时的实施例。

[0181] 通常在约 80℃ 至约 200℃ 的范围的较高温度下进行二次固化。粘合剂固化的时间长度将根据所需的性质而改变。在一些实施例中,在 180℃ 温度下进行二次固化 30 分钟。

[0182] 在本发明的一些实施例中,结构粘合剂在 110℃ 温度下固化 30 分钟,然后在 180℃ 温度下固化 30 分钟。

[0183] 在其他实施例中,所述粘合剂可以在短暂的加热固化时间后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,故在本文中將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,感应固化(例如,点式感应固化或环式感应固化)可用于部分固化。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(德国 Ismaning)的 EWS。

[0184] 在另一些实施例中,本发明的粘合剂可以经历感应固化,然后经历室温固化和高温后固化。

[0185] 粘合强度

[0186] 对于双组分环氧基粘合剂理想的是,通过固化对一种或多种基材建立了强效稳固的粘结。当进行搭接剪切测试时,如果粘结体在高剪切值下内聚性地断裂,并且当进行 T 剥离测试时,如果粘结体在高 T 剥离值下内聚性地断裂,则认为粘结是稳固的。粘结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。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。

[0187] 在一些实施例中,当在 110℃ 温度下固化 30 分钟,然后在 180℃ 温度下固化 30 分钟后,本发明的结构粘合剂可以具有至少 1,000psi 的搭接剪切强度。在另一些实施例中,结构粘合剂可具有至少 2500psi 的搭接剪切强度。在又一些实施例中,结构粘合剂可具有至少 4000psi 的搭接剪切强度。

[0188] 在一些实施例中,当在 110℃ 温度下固化 30 分钟,然后在 180℃ 温度下固化 30 分钟后,本发明的结构粘合剂可以具有至少 30lb_f/英寸宽的 T 剥离强度。在另一些实施例中,结构粘合剂可具有至少 50lb_f/英寸宽的 T 剥离强度。在又一些实施例中,结构粘合剂可具有至少 60lb_f/英寸宽的 T 剥离强度。

[0189] 当在 110℃ 温度下固化 30 分钟,然后在 180℃ 温度下固化 30 分钟后,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 30lb_f/英寸宽的 T 剥离强度。另外,当在 110℃ 温度下固化 30 分钟,然后在 180℃ 温度下固化 30 分钟后,本发明的结构粘合剂可以具有至少 2500psi 的搭接剪切强度和至少 50lb_f/英寸宽的 T 剥离强度。此外,当在室

温下固化约 18 小时,然后在 180°C 温度下固化 30 分钟后,本发明的结构粘合剂可以具有至少 4000psi 的搭接剪切强度和至少 30lb_f/英寸宽的 T 剥离强度。

[0190] 粘合剂组合物的使用

[0191] 本发明的粘合剂组合物可用于补充焊接或机械紧固件或者可以完全不用焊接或机械紧固件,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结接头。可以向其上施加本发明的粘合剂的合适的基材包括金属(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,基材中至少一者是金属。在其他实施例中,两基材均为金属。

[0192] 在粘合剂粘结区,可将粘合剂作为液体、糊剂和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结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剂形式。

[0193] 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。

[0194] 根据本发明的组合物可以用作结构粘合剂。具体地讲,它们可以作为结构粘合剂用于装配交通工具,如船舶、飞机或机动车组件(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以用作折边法兰粘合剂。所述粘合剂还可用于主体框架结构。所述组合物还可以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。

[0195] 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双组分粘合剂施加到表面上,以及使与所述表面接触的双组分粘合剂固化而形成复合材料制品。

[0196] 在其他实施例中,本发明提供了在构件之间形成粘结接头的方法,所述方法包含将本发明的双组分粘合剂施加到两个或更多个构件中至少一个的表面上,连接所述构件从而使双组分粘合剂夹在所述两个或更多个构件之间,并且使双组分粘合剂固化而在所述两个或更多个构件之间形成粘结接头。

[0197] 根据本发明的组合物还可以用作焊接助剂。

[0198] 所述组合物可以用作金属-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。

[0199] 在以下实例中提供本发明的示例性实施例。给出以下的实例来例示本发明及应用本发明的方法,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。

[0200] 实例

[0201] 采用的材料

[0202] ANCAMINE K54(得自 Air Products(美国宾夕法尼亚州 Allentown))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。

[0203] BP(得自 Aldrich Chemical Company(美国威斯康辛州 Milwaukee))是过氧化苯甲酰。

[0204] γ -丁内酯(得自 Aldrich Chemical Company(美国威斯康辛州 Milwaukee))。

[0205] 聚己内酯二醇(得自 Sigma-Aldrich Chemical Company(美国威斯康辛州

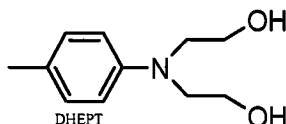
Milwaukee)) - 产品目录号 18,941-3)。

[0206] CPR-1250 双丙烯酰胺 (下文介绍其合成) 是丙烯酰胺反应性液体改性剂。

[0207] DBU (得自 Aldrich Chemical Company (美国威斯康辛州 Milwaukee)) 是 1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳-7-烯。

[0208] DHEPT (得自 TCI America (美国俄勒冈州 Portland)) 是 N,N-双(2-羟乙基)-对甲苯胺。

[0209]



[0210] DEO-400 (下文介绍其合成) 是草酰胺基酯封端的聚环氧丙烷。

[0211] DER 331 (得自 Dow Chemical Co. (美国密歇根州 Midland)) 是具有 187.5 的近似环氧基当量的双酚 A 的二缩水甘油基醚。

[0212] 草酸二乙酯 (得自 Alfa Aesar (美国马萨诸塞州 Ward Hill))。

[0213] EPODIL 757 (得自 Air Products and Chemicals Inc. (美国宾夕法尼亚州 Allentown)) 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。

[0214] EPON 828 (得自 Hexion Specialty Chemicals (美国得克萨斯州 Houston)) 是具有 187.5 的近似环氧基当量的双酚 A 的二缩水甘油基醚。

[0215] 乙酸乙酯 (得自 Alfa Aesar (美国马萨诸塞州 Ward Hill))。

[0216] IOTGA (得自 TCI America (美国俄勒冈州 Portland)) 是硫代缩水甘油酸的异辛基酯。

[0217] **JEFFAMINE[®]** D-400 聚醚胺 (得自 Huntsman Corporation (美国德克萨斯州 The Woodlands))。

[0218] K-FLEX XM-311 (得自 King Industries (美国康涅狄格州 Norwalk)) 是聚氨酯多元醇。

[0219] K-FLEX UD-320-1000 (得自 King Industries (美国康涅狄格州 Norwalk)) 是聚氨酯多元醇。

[0220] MaAcAc (得自 Aldrich Chemical Company (美国威斯康辛州 Milwaukee)) 是 2-(甲基丙烯酰氧基) 乙酰乙酸乙酯。

[0221] MaAcAc 1000MW 低聚物 (下文介绍其合成) 是具有约 1000 的低聚分子量的乙酰乙酸基官能化反应性液体改性剂。

[0222] MaAcAc 2000 MW 低聚物 (下文介绍其合成) 是具有约 2000 的低聚分子量的乙酰乙酸基官能化反应性液体改性剂。

[0223] 钢琴线 (直径 0.005" 和 0.010") (得自 Small Parts Inc. (美国佛罗里达州 Miramar))。

[0224] PARALOID EXL 2600 (得自 Rohm and Haas Company (美国宾夕法尼亚州 Philadelphia)) 是具有核/壳结构的甲基丙烯酸酯/丁二烯/苯乙烯聚合物 (核: 由聚丁二烯与聚苯乙烯的共聚物组成的交联橡胶; 壳: 聚甲基丙烯酸酯), 其粒度为约 250nm。

[0225] SR602 (得自 Sartomer Company, Inc. (美国宾夕法尼亚州 Exton)) 是乙氧基化

(10) 双酚 A 二丙烯酸酯。

[0226] 乙酰乙酸叔丁酯(得自 Aldrich Chemical Company(美国威斯康辛州 Milwaukee))。

[0227] TTD(得自 TCI America(美国俄勒冈州 Portland)) 是 4,7,10-三氧杂-1,13-十三烷二胺。

[0228] 氨基甲酸酯 diAcAc#1(下文介绍其合成)是乙酰乙酸基封端的氨基甲酸酯反应性液体改性剂。

[0229] 氨基甲酸酯 diAcAc#2(下文介绍其合成)是乙酰乙酸基封端的氨基甲酸酯反应性液体改性剂。

[0230] VAZO-52(得自 DuPont Chemicals(美国特拉华州 Wilmington)) 是不含偶氮的自由基引发剂。

[0231] VAZO-67 或 AIBN(得自 DuPont Chemicals(美国特拉华州 Wilmington)) 是偶氮异丁腈。

[0232] VDM(下文介绍其合成)是 2-乙烯基-4,4-二甲基吡内酯。

[0233] Zeller-Gmelin KTL N16(得自 Zeller+Gmelin GmbH&Co. KG(德国 Eislingen)) 是深拉油。

[0234] Z6040(得自 Alfa Aesar(美国马萨诸塞州 Ward Hill)) 是识别为(3-缩水甘油基氧丙基)三甲氧基硅烷的增粘剂。

[0235] 2-乙烯基-4,4-二甲基吡内酯的合成

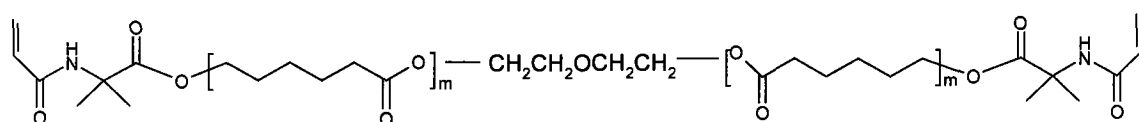
[0236] 以氯甲酸乙酯作为脱水剂,由 N-丙烯酰基甲基丙氨酸(S.M. Heilmann 和 H. K. Smith II, J. Appl. Polym. Sci., 24, 1551(1979)) 通过 Taylor 和 Platt 法(L. D. Taylor 和 T. E. Platt, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 7, 597(1969)) 制备 2-乙烯基-4,4-二甲基吡内酯(VDM)。使用改进的工作程序,其中将滤液在旋转蒸发仪上浓缩并在 0.5 托且刚高于室温的条件下蒸馏粗产物,以取代将滤液冷却而使产物结晶。接纳烧瓶被冷却至 -78℃ 以收集产物。通常的蒸馏得率为约 80%。

[0237] 丙烯酰胺官能化反应性液体改性剂的合成

[0238] CPR-1250 双丙烯酰胺(VII)。在圆底烧瓶中装入 31.12 克的聚己内酯二醇,然后通过吸管小心地加入 6.95 克 VDM。然后,该混合物被置于 80℃ 的加热浴中并随着聚己内酯二醇的熔化进行搅拌。当熔化大致完成时,0.4 克 DBU 通过吸管加入该混合物中。在 80℃ 温度下保持约一小时后,大约 80% 的 VDM 发生反应。在 80℃ 温度下保持 24 小时后,如由 ¹H NMR 所证明,该反应基本完成。

[0239]

(VII)

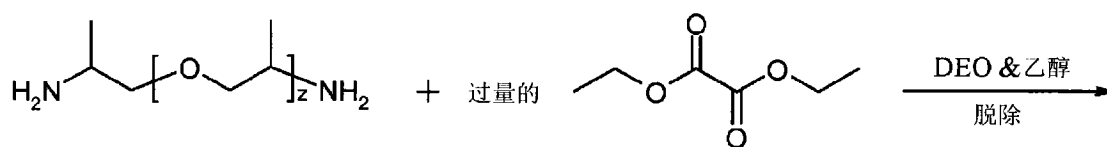


[0240] m 为 5

[0241] 草酰胺官能化反应性液体改性剂的合成

[0242] DEO-400。根据以下反应方案制备了草酰胺基酯封端的聚环氧丙烷:

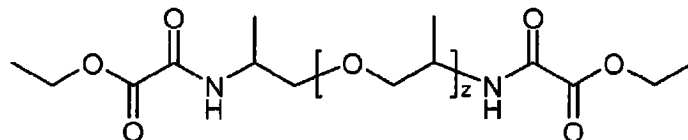
[0243]



[0244] Jeffamine D-400, $z = 5-6$

草酸二乙酯

[0245]



[0246] 草酰氨基酯封端的聚环氧丙烷

[0247] 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, 将 200.00 克 JEFFAMINE D-400 在 90 分钟期间在有力搅动下加入烧瓶中。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 。所得的产物为威士忌棕色的澄清液体, 其重量为 273.2 克, 粘度为 3,400cP。

[0248] 乙酰乙酸基官能化氨基甲酸酯反应性液体改性剂的合成

[0249] 氨基甲酸酯 diAcAc#1 (AcAcUD)。35 克乙酰乙酸叔丁酯被加入 20 克 K-FLEX UD-320-100 中。所得的混合物被加热至 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 (CDCl_3 中) 确认为基本上纯的氨基甲酸酯 diAcAc#1。

[0250] 氨基甲酸酯 diAcAc#2 (AcAcXM)。50 克乙酰乙酸叔丁酯加入至 20 克 K-FLEX XM-311 中。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 (CDCl_3 中) 确认为基本上纯的氨基甲酸酯 diAcAc#2。

[0251] 乙酰乙酸基官能化聚烯烃反应性液体改性剂的合成

[0252] MaAcAc 1000MW 低聚物 (AcAc1K)。20 克 MaAcAc、4.75 克 IOTGA、0.051 克 VAZO 67 和 30 克乙酸乙酯加入到 4 盎司的玻璃聚合瓶中。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) 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。

[0253] MaAcAc 2000 MW 低聚物 (AcAc2K)。20 克 MaAcAc、2.32 克 IOTGA、0.051 克 VAZO 67 和 30 克乙酸乙酯加入到 4 盎司的玻璃聚合瓶中。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) 尾部片段质子与主链质子的峰比值表明每分子有大约 9 个重复单元, 或者 EEW 为 243。

[0254] 环氧基组分 B 的制备

[0255] 在 23°C 温度下, 307 克环氧树脂 (DER 331) 和 81 克反应性稀释剂 (EPDIL 757) 在搅拌下混合在一起。然后, 该混合物在机械搅拌下在油浴中加热至 80°C 。在 1 小时期间, 174 克核-壳聚合物 (PARALOID EXL2600) 在搅拌下以小份加入该混合物中。再搅拌 30 分钟后, 该混合物被加热至 100°C 并在该温度下保持 4 小时。然后, 该混合物被加热至 110°C 并再搅拌一小时。该混合物冷却至室温。在冷却过程中, 12 克硅烷偶联剂 (Z6040) 搅拌加入至该混合物中。

[0256] 环氧基组分 A 的制备

[0257] 将 99 克 TTD(胺固化剂)加热至 80℃。然后,58 克 EPON 828 以小份加入从而使该混合物的温度不升高至 100℃以上。随后,18 克 ANCAMINE K54 加入至该混合物中,然后该混合物再搅拌 5 分钟。该混合物然后冷却至室温。

[0258] 动态机械分析 (DMA)

[0259] 液体反应性改性剂加入至环氧基组分 B 中并剧烈搅拌 3-4 分钟直至形成均一的半透明整体。向该混合物中加入环氧基组分 A,再剧烈搅拌 2-3 分钟直至达到颜色均匀的淡黄色整体。

[0260] 该混合物然后沉积到其上方放置有机硅涂覆的 PET 衬里的硅橡胶模具中。之前,通过在 1.5mm 厚的硅橡胶中冲压出平行的 5mm 宽 × 约 30mm 长的矩形和 10mm×10mm 的正方形制备了该模具。该混合物在该模具中一经均匀分散,就用另一有机硅涂覆的 PET 衬里将其覆盖。然后,该构造夹在 5mm 厚的玻璃板之间并且使该粘合剂固化(如实例中所述)。固化后,该粘合剂试样依次从玻璃、衬里和模具中释放,并将其放置到精工仪器动态机械分析仪(Seiko Instruments Dynamic Mechanical Analyzer)中。

[0261] 以拉伸模式使用 Seiko DMS110 动态机械分析仪操纵台并且以剪切模式使用 Seiko DMS200 动态机械操纵台,评价了该 5mm×30mm 的矩形。所述试样被冷却至 -60℃,使其在该温度下平衡 15 分钟,然后以 2℃/分钟的速率加热至 200℃。对损耗正切值(tan δ)曲线随温度变化的所求曲线作了测量。

[0262] 内聚强度方法(搭接剪切强度测试)

[0263] 使用根据 Boeing Aircraft Company 说明书 BAC-5555 阳极化的 4"×7"×0.063"的 2024-T3 裸铝制备了搭接剪切试样。阳极化电压为 22.5 伏。如 ASTM 规格 D-1002 中所述形成了样品。使用刮刀将约 1/2"×10 密耳的粘合剂条带施加到两个粘附体中每一个的一条边缘上。使用三根直径 5 密耳的钢琴线作为隔垫以控制粘合层厚度。粘结构体被封闭并在该边缘施用胶带。该粘结构体被置于铝箔片和纸板片之间。使用两块 14# 钢板施加压力以便于使粘合剂散开。在使所述粘合剂固化后(如实例中所述),较大的样品被切成 1"宽的试样,提供 1/2 平方英寸的粘合区域。从每个较大的样品获得六个搭接剪切试样。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。用游标卡尺测量搭接宽度。给出的搭接剪切强度作为(2×失效负荷)/测量宽度算出。根据六个测试的结果,计算了平均值和标准偏差。

[0264] T-剥离测试方法

[0265] 使用如上所述的阳极化的 3"×8"×0.025"的 2024-T3 裸铝制备了 T-剥离样品。如 ASTM D-1876 中所述形成了样品。约 2"×5"×10 密耳的粘合剂条带被施加到两个粘附体上。用黄铜垫片制成的 10 密耳厚的隔垫被施加到粘合区域的边缘上以控制粘合层厚度。封闭粘结构体,在固化期间施加粘合带将粘附体保持在一起。将粘合剂粘结构体放入铝箔片之间,并且也在纸板片之间。用四块 14# 钢板加压来使粘合剂散开。在粘合剂过粘的那些情况下,该 T-剥离样品被置于液压机中以提供更大的散开力。在使所述粘合剂固化后(如实例中所述),较大的样品被切成 1"宽的试样,从而得到了两个 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 剥离强度是两个剥离测量的平均值。

[0266] 实例 1- 丙烯酸酯 / 丙烯酰胺 - 环氧树脂粘合剂

[0267] 制剂

[0268] ACRYLATE1。0.075 克 VAZO-52 引发剂被预溶解于 1.59 克 SR602 中。然后,10.94 克环氧基组分 B 搅拌着加入该溶液中,然后再搅拌着加入 2.47 克的环氧基组分 A。

[0269] ACRYLATE2。通过将 0.218 克 BP 与几滴 γ -丁内酯混合来制备组分 B'。该混合物然后被溶解到 3.18 克 SR602 中并搅拌至溶解。然后,12.32 克的环氧基组分 B 在剧烈搅拌下加入至该混合物中。

[0270] 通过将 0.195 克 DHEPT 与几滴 γ -丁内酯混合来制备组分 A'。该混合物然后被溶解到 5.56 克环氧基组分 A 中。

[0271] 组分 A' 然后被加入组分 B' 中。为了补偿组分 A' 的不完全转移,另外的 0.4 克环氧基组分 A 被加入该反应混合物中。剧烈搅拌所得的反应混合物。

[0272] ACRYLAMIDE1(5%)。通过首先将 0.200 克 DHEPT 溶解到几滴 γ -丁内酯中来制备组分 B'。该溶液然后被加入到已轻微加热至熔化(80℃)的 1 克 CPR-1250 双丙烯酰胺中。在所得的混合物中加入 15.51 克环氧基组分 B。

[0273] 通过首先将 0.2 克 BP 溶解到几滴 γ -丁内酯中来制备组分 A'。该溶液然后被加入至 4.3 克环氧基组分 A 中。环氧基组分 A 的量足以获得用于粘合剂试样叠合的约 3.50 克环氧基组分 B 的转移,这时母容器中的残留最小。

[0274] 组分 A' 然后被加入组分 B' 中。

[0275] ACRYLAMIDE2(7%)。通过将 0.218 克 BP 混合到几滴 γ -丁内酯中来制备组分 B'。该溶液然后被溶解到 3.18 克 CPR-1250 双丙烯酰胺中并搅拌至溶解。然后,在剧烈搅拌下将 12.32 克环氧基组分 B 加入至该混合物中。

[0276] 通过将 0.195 克 DHEPT 与几滴 γ -丁内酯混合来制备组分 A'。该混合物然后被溶解到 5.56 克的环氧基组分 A 中。

[0277] 组分 A' 然后被加入组分 B' 中。为了补偿组分 A' 的不完全转移,另外的 0.4 克环氧基组分 A 被加入该反应混合物中。剧烈搅拌所得的反应混合物。

[0278] EPOXYST。将 1.841 克组分 A 加入至 8.159 克组分 B 中,并且剧烈搅拌该混合物 2-3 分钟直至均匀。

[0279] DMA

[0280] 对下列丙烯酸酯 - 环氧树脂粘合剂进行 DMA。

[0281] ACRYLATE1-60。将足量的 ACRYLATE1 加入到硅橡胶模具中并根据上述的 DMA 程序进行分析。在 60℃温度下固化 1 小时,然后在 180℃温度下固化 30 分钟。冷却至室温后,将固化的试样从模具脱离并进行分析。图 1 中示出了 ACRYLATE1-60 的损耗正切值随温度变化的曲线图。

[0282] ACRYLATE1-100。将足量的 ACRYLATE1 加入到硅橡胶模具中并根据上述的 DMA 程序进行分析。在 100℃温度下固化 1 小时,然后在 180℃温度下固化 30 分钟。冷却至室温后,将固化的试样从模具脱离并进行分析。图 1 中示出了 ACRYLATE1-100 的损耗正切值随温度变化的曲线图。

[0283] ACRYLATE2-RT。将足量的 ACRYLATE2 加入到硅橡胶模具中并根据上述的 DMA 程序进行分析。在室温下固化过夜。将固化的试样从模具脱离并进行分析。图 1 中示出了

ACRYLATE2-RT 的损耗正切值随温度变化的图。

[0284] EPOXYST。将足量的 EPOXYST 加入到硅橡胶模具中并根据上述的 DMA 程序进行分析。在室温下固化过夜,然后在 180℃温度下固化 30 分钟。试样然后被冷却至室温。将所述试样从模具中取出并进行分析。图 1 中示出了 EPOXYST 的损耗正切值随温度变化的曲线图。

[0285] 强度测试

[0286] 丙烯酸酯-环氧树脂粘合剂和丙烯酰胺-环氧树脂粘合剂的粘合强度,通过上述的搭接剪切和 T 剥离强度测试确定。所有测试均在蚀刻的铝上进行,并在下列条件下固化。

[0287] ACRYLATE1-110-180。ACRYLATE1 在 110℃温度下固化 30 分钟,然后在 180℃温度下固化 30 分钟。搭接剪切测量值为 39761b/in²。T 剥离测量值为 631b_f/英寸宽。

[0288] ACRYLATE1-RT-180。ACRYLATE1 在室温下固化过夜,然后置于烘箱中在 180℃温度下固化 30 分钟。搭接剪切测量值为 28671b/in²。T 剥离测量值为 371b_f/英寸宽。

[0289] ACRYLATE1-110。使用预设 110℃和约 3.5psi (2ft²面积上 1000lbs 的压力) 的热压机制备 ACRYLATE1。这些试样在该热压机中保持约 1 小时。搭接剪切测量值为 42761b/in²。T 剥离测量值为 511b_f/英寸宽。

[0290] ACRYLATE1-110-180。使用预设 110℃和约 3.5psi (2ft²面积上 1000lbs 的压力) 的热压机制备 ACRYLATE1。这些试样在该热压机中保持约 1 小时,然后在 180℃温度下保持 30 分钟。搭接剪切测量值为 41521b/in²。T 剥离测量值为 441b_f/英寸宽。

[0291] ACRYLAMIDE1-110-180。ACRYLAMIDE1 在 110℃温度下固化 30 分钟,然后在 180℃温度下固化 30 分钟。搭接剪切测量值为 38801b/in²。T 剥离测量值为 611b_f/英寸宽。

[0292] ACRYLAMIDE2-110-180。ACRYLAMIDE2 在 110℃温度下固化 30 分钟,然后在 180℃温度下固化 30 分钟。搭接剪切测量值为 48981b/in²。T 剥离测量值为 491b_f/英寸宽。

[0293] 实例 2- 草酰胺-环氧树脂粘合剂

[0294] 通过以表 1 中所示的量将环氧基组分 B、环氧基组分 A 和 DEO-400 混合在一起而制备了草酰胺-环氧树脂制剂。具体地讲,将 DEO-400 加入组分 B 中并搅拌 2-3 分钟而获得均一混合物。然后,组分 A 加入至该混合物中,并且该混合物再被搅拌 2-3 分钟直至均一。

[0295] 表 1

[0296]

粘合剂	重量% DEO-400	组分 B(g)	DEO-400(g)	组分 A(g)
DE05.3	5.3%	7.56	0.53	1.91
DE07	7%	11.05	1.05	2.90
DE010.6	10.6%	6.96	1.06	1.98
DE019.7	19.7%	5.93	1.97	2.10
DE025.3	25.3%	5.30	2.53	2.17

[0297] DMA

[0298] 足量的粘合剂被加入硅橡胶模具,并根据上述的 DMA 程序进行分析。在室温下固化 18 小时,然后在 80℃温度下固化 2 小时。冷却至室温后,将固化的试样从模具脱离并进行分析。图 2 中示出了各种粘合剂的损耗正切值随温度变化的 DMA 曲线图。

[0299] 强度测试

[0300] DE07 的粘合强度,通过上述的搭接剪切和 T 剥离强度测试确定。以上两种测试均在蚀刻的铝上进行,并且粘合剂在 110℃温度下固化 30 分钟,然后在 180℃温度下固化 30 分钟。搭接剪切测量值为 5214lb/in²。T 剥离测量值为 70lb_f/英寸宽。

[0301] 实例 3- 聚氨基甲酸酯 AcAc- 环氧树脂粘合剂

[0302] 通过以表 2 中所示的量将环氧基组分 B、环氧基组分 A 和 AcAcUD 混合在一起而制备了 AcAcUD- 环氧树脂制剂。具体地讲,将 AcAcUD 加入组分 B 中并搅拌 2-3 分钟而获得均一混合物。然后,组分 A 被加入至该混合物中,并且该混合物再被搅拌 2-3 分钟直至均一。

[0303] 表 2

[0304]

粘合剂	重量% AcAcUD	组分 B(g)	AcAcUD(g)	组分 A(g)
AcAcUD5.3	5.3%	7.52	0.53	1.95
AcAcUD7	7%	10.97	1.05	2.99
AcAcUD10.6	10.6%	6.88	1.06	2.06
AcAcUD19.7	19.7%	5.77	1.97	2.25
AcAcUD25.3	25.3%	5.09	2.53	2.36

[0305] 通过以表 3 中所示的量将环氧基组分 B、环氧基组分 A 和 AcAcXM 混合在一起而制备了 AcAcXM- 环氧树脂制剂。具体地讲,将 AcAcXM 加入组分 B 中并搅拌 2-3 分钟而获得均一混合物。然后,组分 A 被加入至该混合物中,并且该混合物再被搅拌 2-3 分钟直至均一。

[0306] 表 3

[0307]

粘合剂	重量% AcAcXM	组分 B(g)	AcAcXM(g)	组分 A(g)
AcAcXM5.3	5.3%	7.65	0.53	1.82
AcAcXM7	7%	11.24	1.05	2.72
AcAcXM10.6	10.6%	7.15	1.06	1.79
AcAcXM19.7	19.7%	6.28	1.97	1.75
AcAcXM25.3	25.3%	5.74	2.53	1.73

[0308] DMA

[0309] 将足量的粘合剂加入到硅橡胶模具中并根据上述的 DMA 程序进行分析。在室温下

固化 18 小时,然后在 180℃温度下固化 30 分钟。冷却至室温后,将固化的试样从模具脱离并进行分析。图 3(AcAcUD 试样)和图 4(AcAcXM 试样)中示出了多种粘合剂的损耗正切值随温度变化的曲线图。

[0310] 强度测试

[0311] AcAcUD7 和 AcAcXM7 的粘合强度,通过上述的搭接剪切和 T 剥离强度测试确定。以上两种测试均在蚀刻的铝上进行,并且粘合剂在 110℃温度下固化 30 分钟,然后在 180℃温度下固化 30 分钟。AcAcUD7 表现出 4505lb/in²的搭接剪切强度和 64lb_f/英寸宽的 T 剥离强度。AcAcXM7 表现出 5186lb/in²的搭接剪切强度和 57lb_f/英寸宽的 T 剥离强度。

[0312] 实例 4-AcAc 聚烯烃-环氧树脂粘合剂

[0313] 通过以表 4 中所示的量将环氧基组分 B、环氧基组分 A 和 AcAc1K 混合在一起而制备了 AcAc1K-环氧树脂制剂。具体地讲,将 AcAc1K 加入组分 B 中并搅拌 2-3 分钟而获得均一混合物。然后,组分 A 加入至该混合物中,并且该混合物再被搅拌 2-3 分钟直至均一。

[0314] 表 4

[0315]

粘合剂	重量% AcAc1K	组分 B(g)	AcAc1K(g)	组分 A(g)
AcAc1K5.3	5.3%	7.54	0.53	1.93
AcAc1K7	7%	11.01	1.05	2.94
AcAc1K10.6	10.6%	6.92	1.06	2.02
AcAc1K19.7	19.7%	5.85	1.97	2.18
AcAc1K25.3	25.3%	5.20	2.53	2.27

[0316] 通过以表 5 中所示的量将环氧基组分 B、环氧基组分 A 和 AcAc2K 混合在一起而制备了 AcAc2K-环氧树脂制剂。具体地讲,将 AcAc2K 加入组分 B 中并搅拌 2-3 分钟而获得均一混合物。然后,组分 A 被加入至该混合物中,并且该混合物再被搅拌 2-3 分钟直至均一。

[0317] 表 5

[0318]

粘合剂	重量% AcAc2K	组分 B(g)	AcAc2K(g)	组分 A(g)
AcAc2K5.3	5.3%	7.52	0.53	1.95
AcAc2K7	7%	10.97	1.05	2.98
AcAc2K10.6	10.6%	6.88	1.06	2.06
AcAc2K19.7	19.7%	5.77	1.97	2.26
AcAc2K25.3	25.3%	5.10	2.53	2.37

[0319] DMA

[0320] 将足量的粘合剂加入到硅橡胶模具中并根据上述的 DMA 程序进行分析。在室温下固化 18 小时,然后在 180°C 温度下固化 30 分钟。冷却至室温后,将固化的试样从模具脱离并进行分析。图 5 (AcAc1K 试样) 和图 6 (AcAc2K 试样) 中示出了多种粘合剂的损耗正切值随温度改变的曲线图。

[0321] 强度测试

[0322] AcAc1K7 和 AcAc2K7 的粘合强度,通过上述的搭接剪切和 T 剥离强度测试确定。以上两种测试均在蚀刻的铝上进行,并且粘合剂在 110°C 温度下固化 30 分钟,然后在 180°C 温度下固化 30 分钟。AcAc1K7 表现出 4524lb/in² 的搭接剪切强度和 64lb_f/英寸宽的 T 剥离强度。AcAc2K7 表现出 3836lb/in² 的搭接剪切强度和 38lb_f/英寸宽的 T 剥离强度。

[0323] 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。

[0324] 因此,除了别的以外,本发明提供了双组分环氧基结构粘合剂,其包含固化性环氧树脂、胺固化剂、韧化剂和反应性液体改性剂。本发明的各种特征及优点在以下的权利要求书中给出。

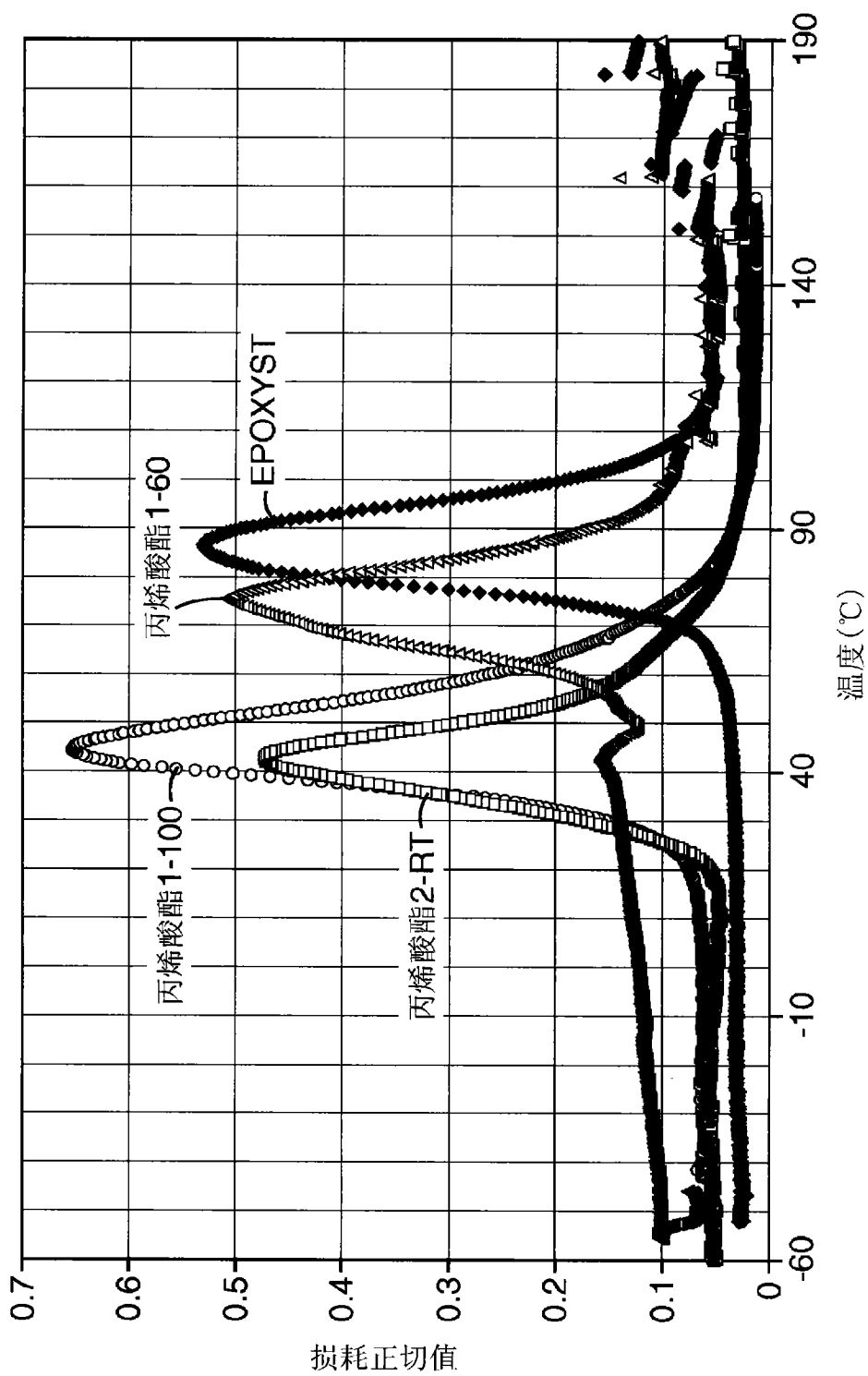


图 1

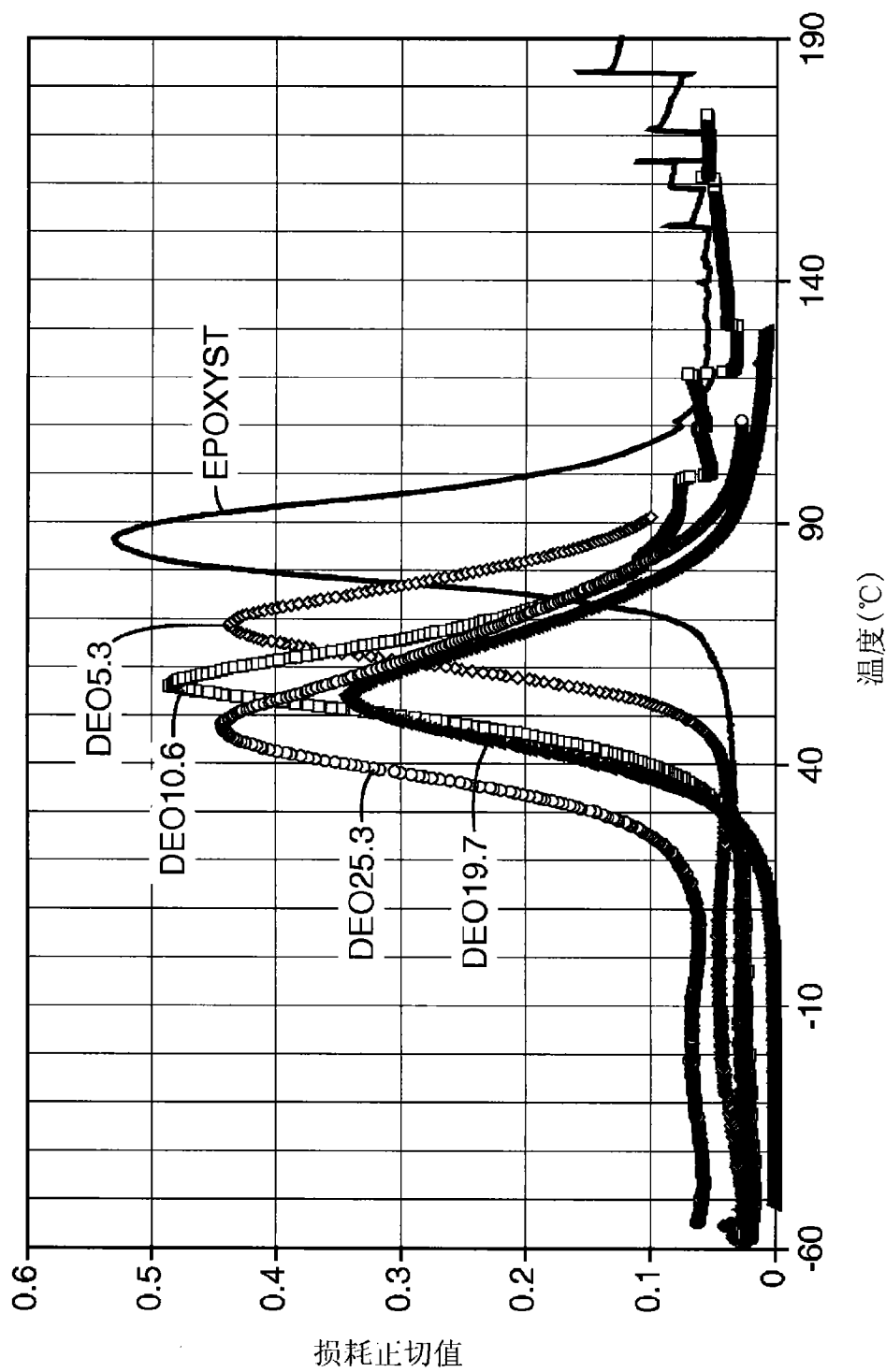


图 2

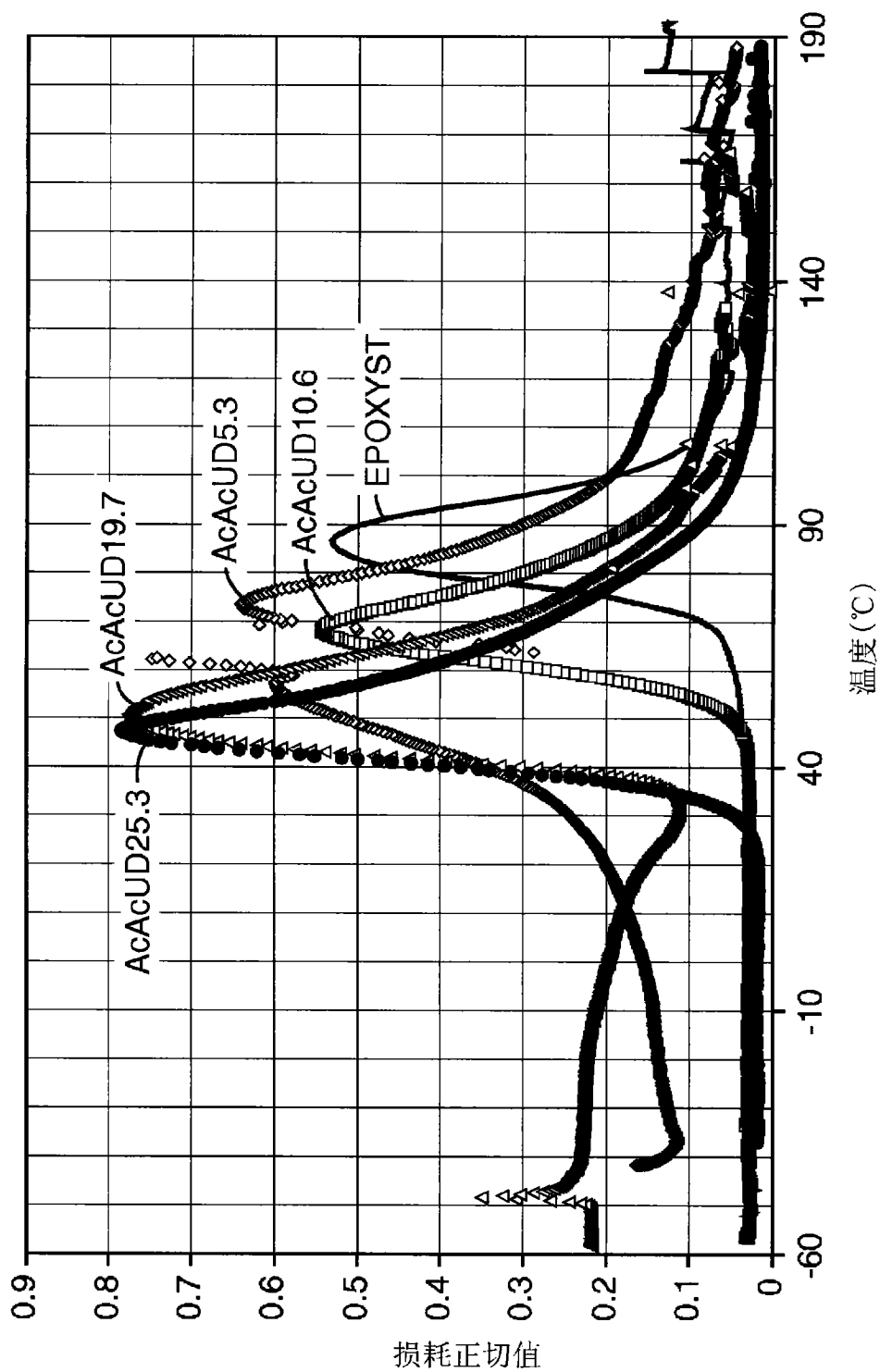


图 3

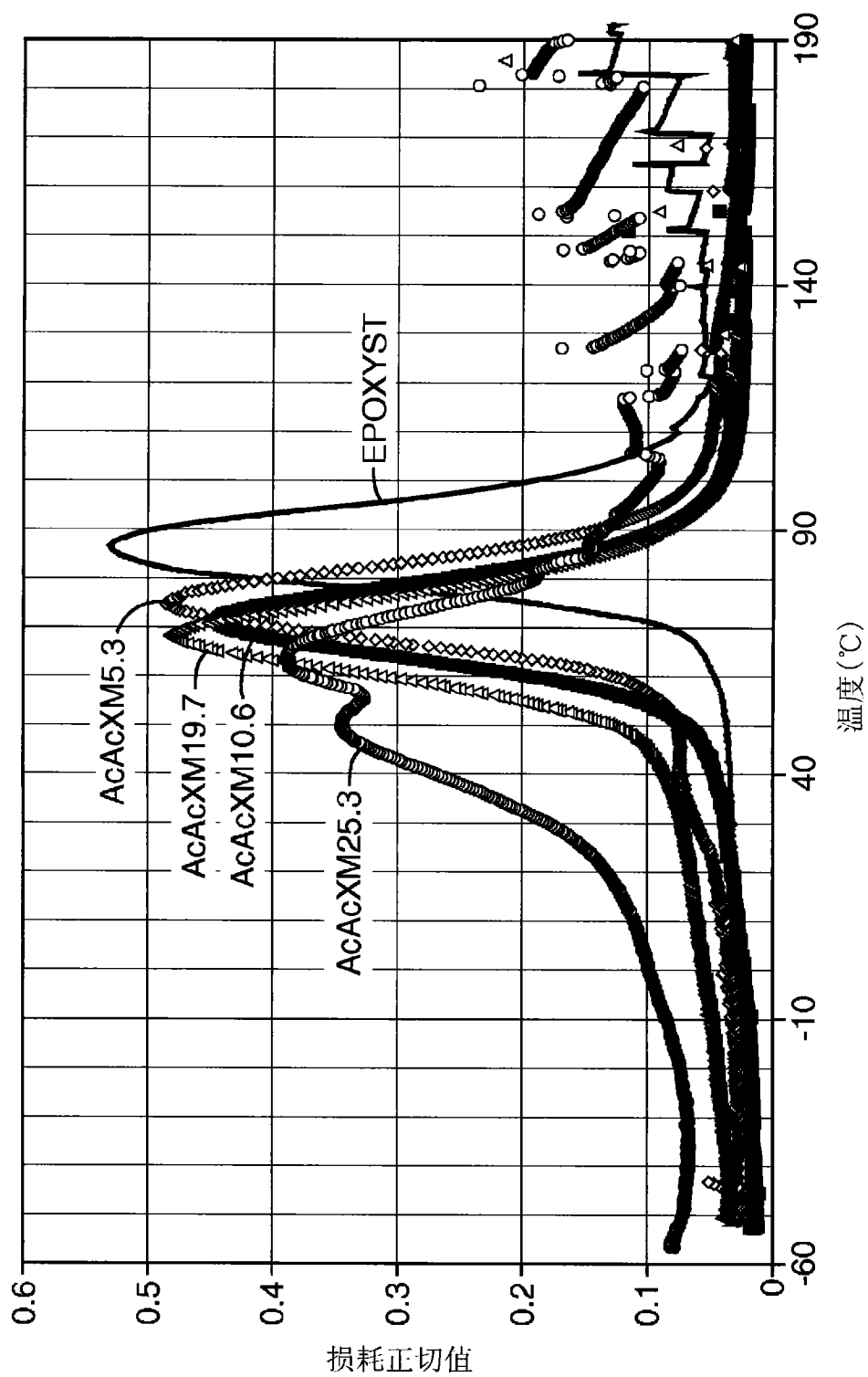


图 4

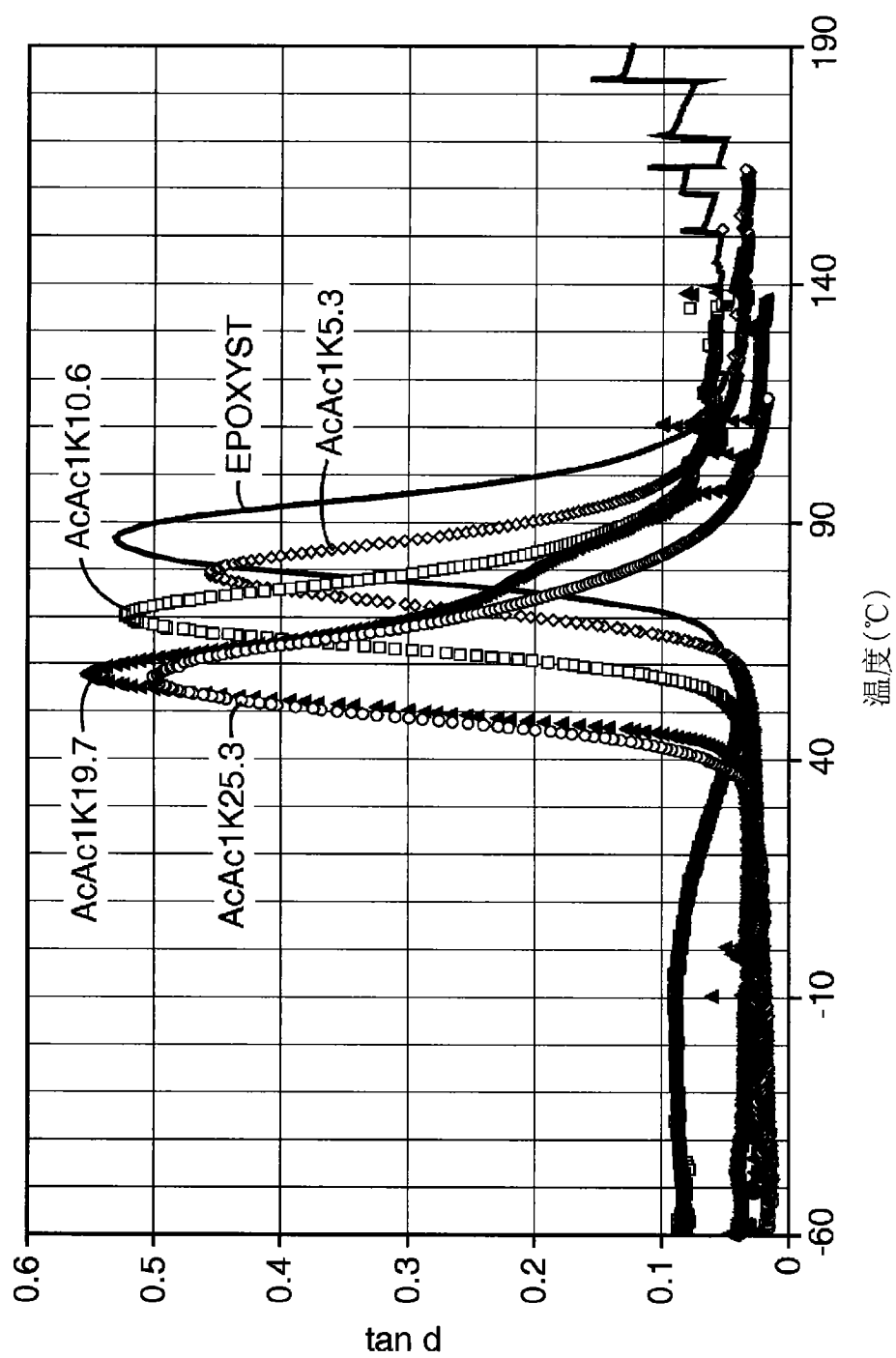


图 5

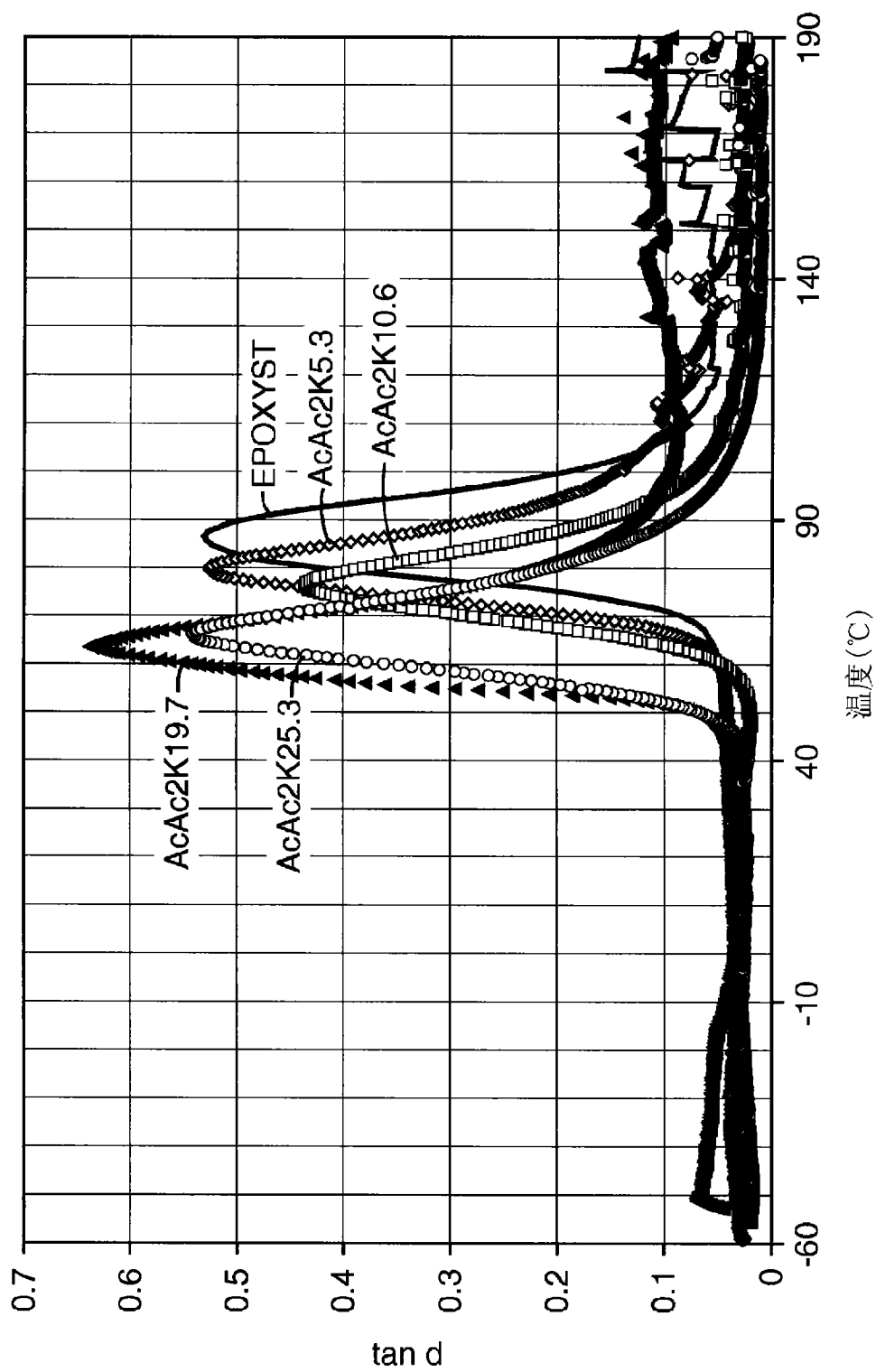


图 6