



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107001770 B

(45)授权公告日 2020.09.25

(21)申请号 201580068288.9

(22)申请日 2015.12.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107001770 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(30)优先权数据
62/091,736 2014.12.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.06.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/063352 2015.12.02

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/099878 EN 2016.06.23

(73)专利权人 泽菲罗斯公司
地址 美国密歇根州

(72)发明人 文森特·杜克洛

(74)专利代理机构 上海申新律师事务所 31272
代理人 董科

(51)Int.Cl.
C08L 63/00(2006.01)
C08L 77/00(2006.01)
C08L 71/00(2006.01)

(56)对比文件
W0 03/063572 A2,2003.08.07
CN 1483956 A,2004.03.24
CN 1761696 A,2006.04.19
CN 1273256 A,2000.11.15

审查员 陈晓靖

权利要求书1页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

包含共聚酰胺和具有聚酰胺和聚醚嵌段的嵌段共聚物的环氧组合物

(57)摘要

一种组合物,该组合物可增强环氧树脂基组合物的韧性和并对环氧树脂基组合物进行抗冲改性,该组合物包含一个或多个共聚酰胺和一个或多个具有聚酰胺和聚醚嵌段的嵌段共聚物。本发明还涉及一环氧树脂组合物,其含有包含一个或多个共聚酰胺和一个或多个具有聚酰胺和聚醚嵌段的嵌段共聚物的组合物和膜、粘合剂、发泡组合物和含有该组合物的已发泡的组合物。

1. 一种组合物,其特征在于,包含:
 - a) 17~70重量份数的一种或多种具有一个或多个聚酰胺嵌段和一个或多个聚醚嵌段的嵌段共聚物;和
 - b) 30~83重量份数的一种或多种共聚酰胺;其中,各组分的总重量份数为100,并且以2:1~1:6的摩尔比存在;一种或多种所述共聚酰胺的熔点为140℃以下。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述一种或多种具有一个或多个聚酰胺嵌段和一个或多个聚醚嵌段的嵌段共聚物包含聚亚烷基氧化物的聚醚嵌段。
3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于,所述一种或多种共聚酰胺包含含有至少两种不同酰胺单元的无规共聚物。
4. 一种方法,其特征在于,包含将权利要求1所述的组合物加入到含有一种或多种环氧官能材料的可固化组合物中。
5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,5~30重量份数的包含一个或多个共聚酰胺部分和一个或多个聚醚嵌段的共聚物,或者3~12重量份数的一种或多种具有一个或多个聚酰胺嵌段和一个或多个聚醚嵌段的共聚物以及5~15重量份数的一种或多种共聚酰胺的混合物被加入到含有一种或多种环氧官能材料的可固化组合物中。
6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,包括将所形成的组合物固化。
7. 根据权利要求4至6中任一项所述的方法,其特征在于,当根据ISO 527测量时,固化的所形成的组合物显示出1000MPa以上的模量以及10%以上的伸长率。

包含共聚酰胺和具有聚酰胺和聚醚嵌段的嵌段共聚物的环氧组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种组合物,该组合物可增强环氧树脂基组合物的韧性和并对环氧树脂基组合物进行抗冲改性,该组合物包含一种或多种共聚酰胺和一种或多种具有聚酰胺和聚醚嵌段的嵌段共聚物。本发明还涉及一环氧树脂组合物,其包含包含一个或多个共聚酰胺和一个或多个具有聚酰胺和聚醚嵌段的嵌段共聚物的组合物和膜、粘合剂、可发泡组合物和含有该组合物的已发泡的组合物。

背景技术

[0002] 多年来,各行业,特别是运输行业一直关注于提供诸如机动车辆的制品的密封、挡板、声衰减、隔音和加固的功能属性。行业已经开发出各种各样的材料和部件来提供这样的功能属性。环氧树脂基组合物已被用于材料和部件以解决这些问题,参见例如Czaplicki等人,US 6,890,969;Czaplicki等人,US 7,473,715;Czaplicki等人,US 6,846,559,Czaplicki等人,US 6,668,457;Kassa等人,7,199,165;和Sheasly等人,US 7,438,782,其全部内容通过引用并入本文。环氧树脂基组合物用于许多这些应用中,因为它们表现出高玻璃化转变温度,并且可在暴露于高温的环境中使用,因为这些组合物在这些环境中保持其完整性。环氧树脂组合物可以是脆性的,具有低延展性,并且如果经受伸长则会断裂。环氧树脂组合物被改性为包含增韧剂以提高延展性和/或弹性体以提高环氧树脂组合物对伸长率的响应。用增韧剂和弹性体改性的环氧树脂组合物的问题是这些材料降低了组合物的玻璃化转变温度。环氧树脂组合物中使用的添加剂的实例公开在Muelhaupt,US 5,030,698;Muelhaupt,US 5,140,069;Schenkel,US 6,776,869;Schoenfeld等人,6,884,854和Longo,WO 2006/076341,其全部内容通过引用并入本文。

[0003] 因此,需要的是一系统,该系统可以改性环氧树脂基组合物以提高组合物的延展性和伸长率性质而不降低组合物的玻璃化转变温度。还需要的是一系统,在该系统中环氧树脂组合物的功能性性质被保留;例如泡沫,粘合剂,膜和涂层性质等。

发明内容

[0004] 本发明涉及包含一种或多种具有一个或多个聚酰胺嵌段和一个或多个聚醚嵌段的嵌段共聚物,和一种或多种共聚酰胺的的组合物。一种或多种具有一个或多个聚酰胺嵌段和一个或多个聚醚嵌段的嵌段共聚物与一种或多种共聚酰胺的的摩尔比可以为约2:1~约1:6。该组合物可以包含约17~70重量份数的一种或多种具有一个或多个聚酰胺嵌段和一个或多个聚醚嵌段的嵌段共聚物;和约30~83重量份数的一种或多种共聚酰胺;其中各组分总重量份为100。该组合物可被加入到环氧树脂基组合物中。组分可以作为混合物或单独添加到环氧树脂组合物中。

[0005] 本发明还涉及环氧组合物,包含i)一种或多种嵌段共聚物和一种或多种共聚酰胺的混合物,该嵌段共聚物具有一个或多个聚酰胺嵌段和一个或多个聚醚嵌段,或ii)一种或

多种共聚物,该共聚物包含一个或多个共聚酰胺部分和一个或多个聚醚嵌段。混合聚合物可以含有与混合物相同的嵌段比例。这样的环氧组合物可以包含采用如本文所公开的摩尔比和重量份数的一种或多种具有一个或多个聚酰胺嵌段和一个或多个聚醚嵌段的嵌段共聚物和一种或多种共聚酰胺的混合物。环氧组合物可以包含一种或多种包含一个或多个共聚酰胺部分和一个或多个聚醚嵌段的混合聚合物,其中嵌段以本发明所公开的比例存在。该组合物可包含a)一种或多种环氧树脂,其每分子平均具有多于一个环氧官能团;b)一种或多种环氧树脂固化剂;以及c) i)一种或多种嵌段共聚物和一种或多种共聚酰胺的混合物,该嵌段共聚物具有一个或多个聚酰胺嵌段和一个或多个聚醚嵌段;或者ii)一种或多种共聚物,其包含一个或多个共聚酰胺部分和一个或多个聚醚嵌段。该环氧组合物还可包含d)一种或多种弹性体。此类组合物可包含以下材料中一种或多种:一种或多种成核剂;一种或多种发泡剂;一种或多种抗冲改性剂;一种或多种粘合促进剂;一种或多种触变胶;以及环氧树脂的固化促进剂。此类组合物还可包含通常用于环氧树脂基组合物中的其它已知的组分和/或添加剂。

[0006] 本发明还公开了利用本发明所述的组合物的许多方法。一种方法包含将本文所述的组合物施加于第一基材,采用设置在基材间的施加的组合物使第二基材与第一基材接触,并将接触的基材暴露于一温度,在该温度下,施加的的组合物固化,并且基材被粘合在一起。

[0007] 本发明公开的添加剂组合物为含有该组合物的环氧树脂提供改进的延展性和伸长率性质,同时由该组合物制备的固化产物保持相对较高的玻璃化转变温度。本发明公开的固化的环氧树脂组合物优选表现出根据ISO527标准测定的约1000MPa,更优选约1500MPa的拉伸模量。本发明公开的固化的环氧树脂组合物优选表现出根据ISO527标准确定的约10%以上,更优选约15%以上,最优选约20%以上的伸长率。本发明公开的固化的环氧树脂组合物优选显示约95℃以上的玻璃化转变温度,更优选约100℃以上,最优选约105℃以上。T_g是基于通过引用并入本文的美国专利US2014/113983(也被公布为WO 2012/110230)中描述的动态力学分析(DMA)得到的tanδ峰。本发明公开的环氧树脂组合物可用于需要一种或多种所述性质的任何应用中,实例包含粘合剂膜、结构粘合剂、泡沫、基材上的可固化泡沫、涂料等。本发明公开的组合物或包含此类组合物的结构可用于将基材粘合在一起,将诸如车辆的组件的一部分粘合在一起,以作为制品(例如车辆)的结构增强部件等。本发明公开了该组合物可在共混物、制品和各种方法中使用。通常具有固化或未固化的环氧树脂基组合物的制品可含有本发明所述的组合物。该组合物可用于可发泡组合物、泡沫、涂层等。包含基材的制品可具有设置于其上的本发明所述的组合物,该组合物可为薄膜、可发泡组合物、泡沫等形式。包含本发明所述的组合物的制品的实例包含:膜、带和将本发明所述的环氧树脂基组合物设置在一个和多个表面上的基材,例如尼龙挡板。盖组合物可以处于固化或未固化状态。示范性结构包含设置在两个基材之间的组合物膜、适于填充间隙的挡板带、加强块等。

附图说明

[0008] 图1是伸长率值的直方图;

[0009] 图2是伸长率值的曲线图。

具体实施方式

[0010] 本发明给出的解释和说明旨在使本领域技术人员熟悉本发明,其原理及其实际应用。因此,如上所述的本发明的具体实施例不旨在是全部的或限制性的。本发明的范围应参照所附权利要求以及这些权利要求的等同物的全部范围来确定。所有文章和参考文献(包含专利申请和出版物)的披露通过引用并入本文。其他组合也可以从所附权利要求中收集,其也通过引用并入本文中。

[0011] 本发明涉及一种组合物,其包含一种或多种具有一个或多个聚酰胺嵌段和一个或多个聚醚嵌段的嵌段共聚物和一种或多种共聚酰胺的混合物。一种或多种具有一个或多个聚酰胺嵌段和一个或多个聚醚嵌段的嵌段共聚物与一种或多种共聚酰胺的摩尔比可以为约2:1~约1:6。该组合物可以包含约17~70重量份数的一种或多种具有一个或多个聚酰胺嵌段和一个或多个聚醚嵌段的嵌段共聚物;和约30~83重量份数的一种或多种共聚酰胺;其中各组分的总重量份为100。该组合物可被加入到环氧树脂基组合物中。组分可以作为混合物或单独添加到环氧树脂组合物中。或者,可以将具有一个或多个共聚酰胺部分和一个或多个聚醚部分的共聚物加入到环氧组合物中。共聚物中一个或多个共聚酰胺部分与一个或多个聚醚部分的比例可与本发明所述的混合物所公开的比例相同。

[0012] 可用的共聚酰胺是两种或更多种不同聚酰胺单元的无规共聚物,其改善固化的环氧树脂组合物的韧性和延展性。提供这些优点的任何共聚酰胺可用于浓缩物。聚酰胺可以通过一种或多种二元胺和一种或多种二羧酸的反应来制备;在具有4~12个碳原子的二羧酸或二胺的存在下,通过一种或多种 α, ω -氨基羧酸和/或一种或多种具有6~12个碳原子的内酰胺的缩合来制备,并且 α, ω -氨基羧酸和内酰胺具有低分子量,即(Mn)为400~800;或通过至少一种 α, ω -氨基羧酸(或一种内酰胺)、至少一种二元胺和至少一种二羧酸的缩合来制备。所使用的聚酰胺是本领域公知的,并且包含平均分子量为至少5000Mn并通常被称为尼龙的半结晶和无定形树脂。示例性的聚酰胺包含如下所述:美国专利US2,071,250、US2,071,251、US 2,130,523、US 2,130,948、US 2,241,322、US 2,312,966、US 2,512,606、US 3393210、US 2,071,250、US 2,071,251、US 2,130,523、US 2,130,948、US 2,241,322、US 2,312,966和US 2,512,606;其全部内容通过引用并入本文。共聚酰胺可通过将等摩尔量的含有4~12个碳原子的饱和二羧酸与二元胺缩合来制备,其中二元胺含有4~14个碳原子。可使用过量的二元胺以在共聚酰胺中提供超过羧基端基的过量的胺端基。聚酰胺单元的实例包含聚己二酰己二胺(尼龙66)、聚壬二酰己二胺(尼龙69)、聚癸二酰己二胺(尼龙610)和聚十二烷酰己二胺(尼龙612)。共聚酰胺可以通过上述结构单元或其组分的二聚或三聚的共聚来制备,例如己二酸、间苯二甲酸、六亚甲基二胺等。或者,共聚酰胺可以通过将聚酰胺的共聚来制备,如尼龙6,尼龙66和尼龙12。根据该合成物的替代形式,在链限制剂的可选存在下,共聚酰胺通过至少两种 α, ω -氨基羧酸或至少两种具有6~12个碳原子的内酰胺或不具有相同数目碳原子的氨基羧酸和内酰胺缩合形成。优选聚酰胺的各种组分并选择各组分的比例以获得150°C以下的熔融温度,更优选约140°C以下,更优选约90~135°C的熔融温度。具有低熔融温度的共聚酰胺公开于US4,483,975,DE3730504,US5,459,230和US 6,913,804,其全部内容通过引用并入本文。这些共聚酰胺可以单独使用或组合使用。可用于该组合物中的共聚酰胺是可商购的,例如可从Arkema获得的Platamid 2674共聚酰胺。本发明的添加剂组合物中和环氧树脂组合物中的共聚酰胺的量足以提供固化的环氧树脂组合

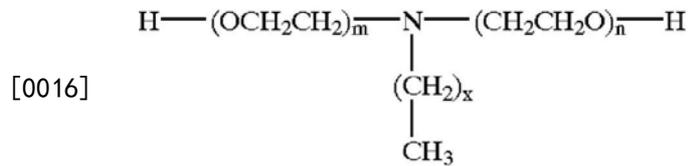
物的所需性质。

[0013] 本文所用的添加剂组合物是指一种或多种共聚酰胺和一种或多种具有一个或多个聚酰胺嵌段和一个或多个聚醚嵌段的嵌段共聚物的共混物。或者,添加剂组合物可以包含一种或多种具有共聚酰胺部分和一个或多个聚醚部分的共聚物。优选地,基于添加剂组合物的重量,添加剂组合物中使用的共聚酰胺的量为约17重量份数以上,最优选为约47wt%以上。优选地,基于添加剂组合物的重量,添加剂组合物中共聚酰胺的量为约80重量份数以下,更优选为约75wt%以下。优选地,基于环氧组合物的重量,环氧树脂组合物中的共聚酰胺的量为约5重量份数以上,最优选约8重量份数以上。优选地,基于环氧树脂组合物的重量,环氧树脂组合物中的共聚酰胺的量为约20重量份数以下,最优选约15重量份数以下。在使用具有共聚酰胺部分和一个或多个聚醚部分的共聚物的实施例,共聚物可以足够的量使用以达到本文所述的所需性能。优选地,具有共聚酰胺部分和一个或多个聚醚部分的共聚物优选以约5重量份数以上的环氧组合物的量存在,更优选为7重量份数。优选地,具有共聚酰胺部分和一个或多个聚醚部分的共聚物以约30重量份数以下的量存在,更优选为27重量份数以下。

[0014] 添加剂组合物和环氧树脂组合物包含一种或多种具有一个或多个聚酰胺嵌段和一个或多个聚醚嵌段的嵌段共聚物和一种或多种共聚酰胺的混合物,或一种或多种具有一个或多个共聚酰胺部分和一个或多个聚醚部分的共聚物的混合物。任一具有一个或多个聚酰胺嵌段和一个或多个聚醚嵌段的嵌段共聚物,或者具有共聚酰胺部分和一个或多个聚醚部分的共聚物,该嵌段共聚物和共聚物能改善固化的环氧树脂组合物的韧性和延展性,该嵌段共聚物和共聚物可用于本文所公开的组合物中。一种或多种具有一个或多个聚酰胺嵌段和一个或多个聚醚嵌段的嵌段共聚物包含一个或多个如上所述制备的聚酰胺嵌段和一个或多个聚醚嵌段。聚酰胺嵌段可以是本文公开的共聚酰胺或是仅含有一个酰胺重复单元的聚酰胺。除了起始原料的选择不同,制备共聚酰胺和聚酰胺的方法是相似的。聚醚嵌段优选为聚亚烷基氧化物嵌段。嵌段共聚物可以包含每个嵌段中的一个或多个。包含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物是由包含反应性末端的聚酰胺聚合物与包含反应性末端的聚醚聚合物的共缩聚合得到的,其中尤其包含:1) 包含二元胺链末端的聚酰胺聚合物与包含二羧基链末端的聚氧化烯聚合物;2) 包含二羧基链末端的聚酰胺聚合物和包含二元胺链末端的聚氧化烯聚合物,其通过脂肪族 α, ω -二羟基化聚氧化烯聚合物(被称为聚醚二元醇)的氰乙基化和氢化得到的;3) 包含二羧基链末端的聚酰胺聚合物与聚醚二元醇,在此特定情况下,所得产物为聚醚酯酰胺。包含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物也可以包含无规分布的单元。这些聚合物可以通过聚醚和聚酰胺嵌段的前体的同时反应来制备。例如,可以使聚醚二元醇、聚酰胺前体和链限制的二元酸反应。得到一聚合物,该聚合物具有基本上为高度可变长度的聚醚嵌段和聚酰胺嵌段以及随机地反应的各种反应物,其沿着聚合物链随机(统计学上)分布。也可使聚醚二元胺、聚酰胺前体和链限制的二元酸反应。获得一聚合物,该聚合物具有基本上为高度可变长度的聚醚嵌段和聚酰胺嵌段以及随机反应的各种反应物,其沿聚合物链随机(统计学上)分布。

[0015] 在包含聚酰胺和聚醚嵌段的共聚物中,聚醚嵌段占5-85重量%。聚醚嵌段可由烯化氧单元组成。这些单元可以是例如是环氧乙烷单元,环氧丙烷单元或四氢呋喃单元(其导致聚四亚甲基二醇链)。因此使用PEG嵌段,也就是说由环氧乙烷单元组成;PPG嵌段,也就是

说由环氧丙烷单元组成;以及PTMG嵌段,也就是说由四亚甲基二醇单元组成,也称为聚四氢呋喃嵌段。优先使用PEG嵌段或由双酚的氧乙基化获得嵌段,例如双酚A。后一种产品已经在专利EP 613919中公开,其全部引用并入本文。聚醚嵌段也可以由乙氧基化伯胺组成。也优先使用使用这些嵌段。作为乙氧基化伯胺的实例,该产品具有如下所示的分子式:



[0017] 其中,m和n在1~20之间,x在8~18之间。这些产品可以从Ceca以商标Noramox®商购获得,并且可以从Clariant以商标Genamin®商购获得。在这些包含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的共聚物中,聚醚嵌段的量优选为共聚物的10~70wt%,优选35~60wt%。

[0018] 聚醚二元醇嵌段同样地被使用并与包含羧基末端或被胺化的羧基末端的聚酰胺嵌段进行共聚,转化为聚醚二元胺,并与包含羧基末端的聚酰胺嵌段缩合。它们也可与聚酰胺前体和链限制的二元酸共混以制备包含具有无规分布单元的聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物。聚酰胺序列的数均摩尔质量(Mn)为500~10000,优选为500~4000。聚醚序列的数均摩尔质量Mn为100~6000,优选为200~3000。

[0019] 嵌段共聚物可通过任何方法制备,该方法使可以将聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的连接在一起。实际上,使用基本上是2个方法,一个称为两步法,另一个成为一步法。在两步法中,首先制造聚酰胺嵌段,然后在第二阶段中将聚酰胺嵌段和聚醚嵌段连接在一起。在一步法中,将聚酰胺前体、链限制剂和聚醚共混。然后获得聚合物,其基本上具有高度可变长度的聚醚嵌段和聚酰胺嵌段以及随机地反应的各种反应物,其沿着聚合物链随机(统计学上)分布。无论是一步法还是两步法,有利的是在催化剂存在下进行。催化剂的使用已公开于:美国专利US4,331,786、US4,115,475、US4,195,015、US4,839,441、US4,864,014、US4,230,838和US4,332,920。

[0020] 可用于组合物中的具有一个或多个聚酰胺嵌段和一个或多个聚醚嵌段的聚合物是可商购的,例如可从Arkema获得的PEBAX 2533嵌段聚醚酰胺共聚物。混合聚合物可从Arkema商购获得,例如PLATAMID™2694共聚酰胺。本发明的添加剂组合物和环氧树脂组合物中的量足以提供固化的环氧树脂组合物的所需性能。优选地,基于添加剂组合物的重量,在添加剂组合物中使用的添加剂组合物中的嵌段共聚物的量为约23重量份数以上,最优选为约30wt%以上。优选地,基于添加剂组合物的重量,添加剂组合物中嵌段共聚物的量为约83重量份数以下,更优选为约53重量份数以下。优选地,基于环氧组合物的重量,环氧树脂组合物中嵌段共聚物的量为约3重量份数以上,最优选为约4重量份数以上。优选地,基于环氧树脂组合物的重量,环氧树脂组合物中嵌段共聚物的量为约15重量份数以下,最优选为约10重量份数以下。

[0021] 本文所用的环氧基组合物是指含有作为反应性基团的重要部分的环氧官能团的组合物。此类组合物含有通过开环反应(以下称为环氧基)可聚合的环氧基((2,3-环氧丙基)醚)缩水甘油基或环氧乙烷)。可用的环氧树脂包含含有至少一个环氧官能团的任何常规的二聚、低聚或聚合的环氧材料。此类组合物可含有一种或多种具有多于一个平均环氧基的化合物,优选1.5个以上环氧基,更优选为2个以上环氧基。环氧化物(环氧树脂)可以是

单体或聚合物,以及脂肪族,脂环族,杂环,芳香族或其混合物。更优选的环氧化物是芳香族,并且每分子含有多于1.5个环氧基团,最优选每分子多于2个环氧基团。优选的环氧树脂具有约150~10000的分子量,优选为约300~1000的分子量。优选的环氧树脂包含具有末端环氧基的直链聚合环氧化物(例如,聚氧化烯二元醇的二缩水甘油醚),具有骨架环氧基的聚合环氧化物(例如聚环氧基聚丁二烯),以及具有侧链环氧基的聚合环氧化物(例如,甲基丙烯酸缩水甘油酯聚合物或共聚物)及其混合物。优选的是芳香族环氧化物(缩水甘油醚)及其衍生物(低聚物和聚合物),例如通过使多元酚与过量的表氯醇反应制备的那些。有用的酚的实例包含间苯二酚,邻苯二酚,对苯二酚和多核苯酚,包含p,p'-二羟基二苯基,p,p'-二羟基二苯基,p,p'-二羟基二苯基砷,p,p'-二羟基二苯甲酮,2,2'-二羟基-1,1-二萘甲烷以及二羟基二苯甲烷的2,2',2,3',2,4',3,3,3,4'和4,4'的同分异构体,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,二羟基二苯基甲基苯基甲烷,二羟基二苯基甲苯基甲基甲烷,二羟基二苯基二环己基甲烷,以及二羟基二苯基环己烷。还优选多元醇酚甲醛缩合产物以及仅含有作为反应基团的环氧基或羟基的聚缩水甘油醚。有用的材料包含双酚A和酚醛清漆树脂的二缩水甘油醚,例如在Lee和Neville,“Handbook of Epoxy Resins(环氧树脂手册)”,McGraw-Hill Book Co.,New York(1967)中所述,其通过引用并入本文。具有柔性化骨架的环氧化物也是有用的。优选的材料包含双酚A的二缩水甘油醚和双酚F的二缩水甘油醚,最优选双酚A的二缩水甘油醚,因为这些材料在固化时获得所需的粘合性能。可用于本发明的可商购的环氧化物的实例包含双酚A的二缩水甘油醚(例如,可从Shell Chemical Company以商标EPON 828,EPON 1001和EPONEX 1510获得的那些,可从陶氏化学公司以商标DER-331,DER-332和DER-334获得的那些);双酚F的二缩水甘油醚(例如,可从Dai Nippon Ink and Chemicals Inc.购得的EPICLON™ 830);含有二缩水甘油基环氧官能团的硅酮树脂;阻燃环氧树脂(例如,可从陶氏化学公司以DER™ 580购得的溴化双酚型环氧树脂);以及1,4-丁二醇二缩水甘油醚。环氧树脂可作为一种或多种固体树脂提供(例如环氧树脂在23℃下为固体,其可以丸状,块状,片状等形式提供),可作为一种或多种液体提供(例如在23℃下为液体的环氧树脂)或可作为固体和液体树脂的组合物提供。

[0022] 在一些优选的实施例中,所使用的一种或多种环氧树脂是多官能的和/或具有相对高的官能度(例如环氧官能团)。当使用这种相对高官能度的树脂时,通常期望为环氧树脂的至少2%,更通常至少5%,甚至可能至少10%以具有大于2的官能度(例如,约2.6或更大),更通常大于3的官能度(例如约3.6或更大),更典型地大于4.5的官能度(例如约5.1或更大)。有利地,在某些情况下,这种较高官能度可提供改进的高温性能,改进的搭接剪切强度或其组合。优选地,环氧树脂的大部分是由一种或多种固体环氧树脂组成。这种一种或多种固体环氧树脂通常包含(或任何)为该(或任何)环氧树脂重量的至少约50%,但可能更少,更典型地至少75%,甚至更通常地至少80%,甚至更通常地至少93%存在于组合物中。还可以预期,一些组合物的该(或任何)环氧树脂可以基本上完全地,完全地或者基本上由固体树脂组成。合适的环氧树脂的实例,但不限于,以商品名 DER® 661、662、664或331出售,并且可从Dow Chemical Company, Midland, MI商购,以及可以商品名ARALDITE GT 7071,GT 7072,GT 7074或1280ECN从Huntsman购得。

[0023] 环氧树脂以足够的量存在,使得含有其的组合物能够根据需要起作用。环氧树脂是组合物中重要的或主要的反应性材料。优选地,基于环氧树脂基组合物的重量,环氧树脂以约30重量份数以上的量存在于组合物(环氧树脂组合物)中,更优选为约33重量份数以上。优选地,基于环氧树脂基组合物的重量,环氧树脂以约50重量份数以下的量存在,更优选为约40重量份数以下。

[0024] 环氧组合物可以用于各种应用中,并且在使用中可以含有许多其它功能添加剂。本文公开的添加剂组合物可以与需要改进的韧性和伸长率的任何环氧组合物一起使用,同时保持环氧组合物的玻璃化转变温度。环氧组合物可以配制成具有潜在形式的固化剂的单组分热固化组合物,或者配制成具有环氧树脂组分和包含固化剂的硬化剂组分的双组分组合物。双组分组合物可包含具有一组分为环氧树脂和另一组分为室温固化催化剂和固化剂的双组分。

[0025] 环氧树脂组合物优选含有一种或多种与环氧树脂上的环氧基反应以形成交联的热固性固化产物的固化剂。在合理条件下,与环氧树脂反应的任何化合物都可用作本文所述的固化剂。可以将一种或多种固化剂和/或固化剂促进剂加入到环氧树脂组合物中。根据固化材料的期望性质及所需的固化条件(例如制造条件)等,固化剂和固化剂促进剂的量可在环氧树脂组合物内变化。优选地,固化剂通过含环氧材料、其它聚合物或其组合的交联来帮助环氧树脂基组合物固化。有用的固化剂类包含通过加成反应或催化反应将环氧树脂和/或其它成分交联的试剂。固化剂材料可选自:脂肪族或芳香族胺或其各自的加合物,酰氨基胺,聚酰胺,脂环族胺,酸酐,多元羧酸聚酯,异氰酸酯,酚基树脂(例如苯酚或甲酚酚醛清漆树脂,诸如苯酚萘烯,聚乙烯基苯酚或双酚A甲醛共聚物,二羟基苯基烷烃等),二酰肼,磺酰胺,二氨基二苯基砷,酸酐,硫醇,咪唑,尿素,叔胺,BF₃复合物或其混合物。特别优选的固化剂包含改性和未改性的聚胺或聚酰胺,如三亚乙基四胺,二亚乙基三胺,四亚乙基五胺,氰基胍,双氰胺等。

[0026] 还可以预期,在某些实施例中,环氧树脂基组合物不用固化剂可基本上或完全固化。固化剂以足够的量存在,使得环氧树脂基组合物根据需要固化。优选地,基于环氧树脂的组合物的重量,固化剂以约2重量份数以上的量存在于组合物(环氧树脂组合物)中,更优选为约3重量份以上。优选地,基于环氧树脂的组合物的重量,固化剂以约7重量份数以下的量存在,更优选为约6重量份数以下。

[0027] 用于固化剂的促进剂(例如,改性或未改性的尿素,如亚甲基二苯基双尿素,咪唑(2-甲基咪唑)或其组合)也可包含在组合物中。其它合适的催化剂或固化剂促进剂包含叔胺和金属化合物。合适的叔胺催化剂包含三乙胺,三丁胺,N-甲基吗啉,N-乙基吗啉,N,N,N',N'-四甲基乙二胺,五甲基二亚乙基三胺和高级同系物,1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷,N-甲基-N'-(二甲基氨基乙基)哌嗪,双(二甲基氨基烷基)哌嗪,N,N-二甲基苄胺,N,N-二甲基环己胺,N,N-二乙基苄胺,双(N,N-二乙基氨基乙基)己二酸酯,N,N,N',N'-四甲基-1,3-丁二胺,N,N-二甲基-β-苯乙胺,1-甲基咪唑,1,2-二甲基咪唑,2-甲基咪唑,单环和双环脒,双(二烷基氨基)烷基醚(US3,330,782)和含酰胺基(优选甲酰胺基)的叔胺。所使用的催化剂也可以是仲胺(例如二甲胺)和醛(优选甲醛)或酮(例如丙酮)和酚的已知曼尼希碱。固化促进剂以足够的量存在,使得基于环氧树脂的组合物以合理的速度固化。优选地,基于环氧树脂的组合物的重量,固化促进剂以0重量份数以上的量存在于组合物(环氧树脂组合物)

中,更优选为约0.1重量份数以上。优选地,基于环氧树脂的组合物的重量,固化促进剂以约1重量份数以下的量存在,更优选为约0.8重量份数以下。

[0028] 通常,可预期的是,本领域技术人员的实验可以使用上文讨论的各种固化剂和/或加速剂或其它方法产生期望的固化时间。已经发现,对于用于活化期间固化的二氰胺固化剂或其它试剂,可以商品名ANCAMINE 2441或2442或2014AS出售的其它固化剂或促进剂如改性聚胺(例如,脂环族胺);以商品名CUREZOL 2MA-0K出售的咪唑(例如4-二氨基-6[2'-甲基咪唑基-(1')乙基-s-三嗪异氰尿酸酯),均可从Air Products购得;以商品名PN-23出售的胺加合物,以商品名ADH出售的己二酰肼,均可从Ajimoto购得或以商品名LC-65销售的咪唑和异氰酸酯的加合物,可从A&C Catalyst购得,可产生特别理想的固化时间。期望的固化时间可根据制造工艺和其它因素而变化。此外,这种固化时间可取决于是否向材料施加额外的能量(例如,热,光,辐射)或材料是否在室温下固化。环氧树脂制剂包含的其它固化促进剂可被使用。

[0029] 环氧树脂组合物还可以包含一种或多种潜在固化促进剂。潜在固化促进剂是一种固化促进剂,该固化促进剂不能固化,除非暴露于释放促进剂的特定条件下,。在许多情况下,当暴露于升高的温度如90°C以上,优选100°C以上,更优选120°C以上的温度时,潜在促进剂释放促进剂。优选地,潜在促进剂在150°C以下释放促进剂。可以使用的可热活化或潜在固化剂为胍,取代的胍,取代的尿素,三聚氰胺树脂,胍胺衍生物,环状叔胺,芳香胺和/或其混合物。硬化剂可以化学计量参与固化反应,或者它们也可是催化活性的。取代的胍的实例是甲胍,二甲胍,三甲胍,四甲胍,甲基异双胍,二甲基异双胍,四甲基异双胍,六甲基异二胍,七甲基异二胍,非常特别是氰基胍(双氰胺)。可以提及的合适的胍胺衍生物的实例是烷基化苯并胍胺树脂,苯并胍胺树脂或甲氧基甲基乙氧基甲基苯并胍胺。其它已知的潜在固化促进剂包含封闭异氰酸酯,封闭胺,硼基络合物,磷络合物等。优选的潜在固化促进剂包含三氟化硼单乙胺,用烷基化酚酚封端的甲苯二异氰酸酯预聚物,1,6-六亚甲基二异氰酸酯二聚体或三聚体,用脲封端的异构体预聚物等。潜在固化促进剂以足够的量存在,使得环氧树脂基组合物以合理的速度固化。优选地,基于环氧树脂基组合物的重量,潜在固化促进剂为0重量份数以上的量存在于组合物(环氧树脂组合物)中,更优选约为0.1重量份数以上。优选地,基于环氧树脂基组合物的重量,潜在固化促进剂以约1重量份数以下的量存在,更优选约0.8重量份数以下。

[0030] 通常,对于环氧树脂基组合物最好包含至少一种抗冲改性剂。如本文所用,与本发明的任何其它成分一样,术语“抗冲改性剂”可以包含一种抗冲改性剂或多种抗冲改性剂。抗冲改性剂可以包含热塑性塑料,热固性材料或可热固性材料,弹性体,含有加合物的弹性体,苯氧基树脂及其组合等。

[0031] 环氧组合物可以含有一种或多种弹性体作为抗冲改性剂,以提供固化组合物的伸长率和抗冲击性能。弹性体材料可以独立地混合到环氧组合物中,或者可以作为材料的外加剂的一部分加入。示例性弹性体包含但不限于天然橡胶,苯乙烯-丁二烯橡胶,聚异戊二烯,聚异丁烯,聚丁二烯,异戊二烯-丁二烯共聚物,氯丁橡胶,丁基橡胶,聚硫化物弹性体,丙烯酸弹性体,丙烯腈弹性体(例如丁二烯/丙烯腈橡胶),硅酮橡胶,聚硅氧烷,聚酯橡胶,聚氨酯橡胶,二异氰酸酯连接的缩合弹性体,EPDM(乙烯-丙烯二烯橡胶),氯磺化聚乙烯,氟化烃等。根据一优选实施例,弹性体部分或基本上完全(例如,至少80%,90%,95%或更多)

或完全由丁腈橡胶(例如丁二烯/丙烯腈橡胶)组成。如果使用这种丁腈橡胶,则橡胶优选包含约10wt%~50wt%的腈,更优选在约20wt%~40wt%的腈进一步优选为约25wt%~35wt%的腈。有利地,弹性体可以为固化的环氧组合物提供所需的性能,例如韧性,弹性等。当使用时,弹性体通常为操作膜的重量的至少约1%,尽管可能更少,更典型地至少约5%,甚至更典型地至少约9%,甚至可以至少约12%。此外,当使用时,弹性体通常也为小于约40%的操作膜的重量,尽管可能更多,更典型地小于约25%,甚至更通常小于约18%。所需的弹性体的实例以商品名NIPOL DN 3335出售,可从Zeon Chemicals商购。

[0032] 在环氧树脂基组合物中,可以使用含弹性体的加合物作为抗冲改性剂,优选以相对高的浓度(例如,以环氧树脂的顺序)使用。含弹性体的加合物可以是两种或更多种特定加合物的组合,并且加合物可为在23℃下的固体加合物或液体加合物,或者也可以是它们的组合。加合物本身通常包含约1:5至5:1份的环氧树脂与弹性体,更优选约1:3至3:1份的环氧树脂与弹性体。更典型地,加合物包含至少约5%,更通常至少约12%,甚至更通常至少约18%的弹性体,还通常包含不大于约50%,甚至更通常不大于约40%,以及仍然更通常不大于约35%的弹性体,尽管较高或更低的百分比是可能的。上文公开了示例性弹性体。在一实施例中,使用再生轮胎橡胶。适用于本发明的额外的或可选的环氧/弹性体或其它加合物的实例公开于美国专利US2004/0204551中,其全部内容通过引用并入本文。当加入到环氧树脂基组合物中时,含弹性体的加合物被添加以改变由其制成的固化产物的强度,韧性,刚度,弯曲模量等。此外,可以选择含弹性体的加合物以使组合物与涂层如水性涂料或底漆体系或其它常规涂料更相容。根据一优选实施例,组合物包含大部分的一种或多种固体加合物(即,在约23℃的温度下的固体),用于帮助改善诸如冲击强度,剥离强度,其组合等的性能。合适的环氧/弹性体加合物的实例,但不限于,以商品名HYPOX RK8-4出售,可从CVC Chemical购得,或可从Croda.购得的B-Tough A3。环氧弹性体加合物可以足够的量存在,以便影响其相关性能。优选地,基于环氧树脂基组合物的重量,环氧弹性体加合物以约5重量份数以上的量在组合物(环氧树脂组合物)中存在,更优选约7重量份数以上。优选地,基于环氧树脂基组合物的重量,环氧弹性体加合物以约25重量份数以下的量存在,更优选约20重量份数以下。

[0033] 如本文所用,术语核/壳抗冲击改性剂表示抗冲改性剂,其中大部分(例如,大于30wt%,50wt%,70wt%或更多)由第一聚合物材料构成(即,第一或核材料),该第一聚合物材料基本上完全由第二聚合物材料(即第二或壳材料)包封。如本文所用,第一和第二聚合物材料可以由一种,两种,三种或以更多种的已组合的或已一起反应(例如,连续聚合)的聚合物组成,或可以是分离的或相同的核/壳体系的一部分组成。核/壳抗冲击改性剂的第一和第二聚合物材料可包含弹性体,热塑性塑料,共聚物,其它组分,其组合等。在优选实施例中,核/壳抗冲击改性剂第一聚合物材料,第二聚合物材料或两者均包含或基本上完全由(例如,至少70%,80%,90%或更高)一种或多种热塑性塑料组成。示例性的热塑性塑料包含但不限于苯乙烯,丙烯腈,丙烯酸酯,乙酸酯,聚酰胺,聚乙烯等。优选的核/壳抗冲击改性剂通过乳液聚合作用,然后凝结或喷雾干燥形成。冲击改性剂也优选由至少包含一个核-壳接枝共聚物形成。有用的核-壳接枝共聚物的实例是将硬化合物(如苯乙烯,丙烯腈或甲基丙烯酸甲酯)接枝在由含有软化合物或含弹性体的化合物的聚合物(如美国专利US3,985,703中的丁二烯或丙烯酸丁酯,通过全部引用并入本文)制成的核上的那些共聚物。美国专

利US3,985,703描述了有用的核-壳聚合物,其核由丙烯酸丁酯制成,但可基于乙基异丁基,2-乙基己基或其它烷基丙烯酸酯或其混合物。核聚合物还可以包含其它含可共聚物的化合物,例如苯乙烯,乙酸乙烯酯,甲基丙烯酸甲酯,丁二烯,异戊二烯等。核聚合物材料还可以包含具有两个或多个具有大致相同反应性的非共轭双键的交联单体,例如二丙烯酸乙二醇酯,丁二醇二甲基丙烯酸酯等。核聚合物材料还可以包含具有两个或多个具有不相等的反应性的非共轭双键的接枝连接单体,例如马来酸二烯丙酯和甲基丙烯酸烯丙酯。壳部分可以从甲基丙烯酸甲酯和任选的其它烷基甲基丙烯酸烷基酯(如乙基,丁基或其甲基丙烯酸酯的混合物)聚合。高达40wt%以上的壳单体可以是苯乙烯,乙酸乙烯酯,氯乙烯等。在本发明的实施例中有用的额外的核-壳接枝共聚物描述于美国专利US3,984,497、US4,096,202、US4,034,013、US3,944,631、US4,306,040、US4,495,324、US4,304,709和US4,536,436,其全部内容通过引用并入本文。核-壳接枝共聚物的实例包含但不限于,“MBS”(甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯)聚合物,其在聚丁二烯或聚丁二烯共聚物橡胶存在下通过聚合甲基丙烯酸甲酯制备。MBS接枝共聚物树脂通常具有丁苯橡胶核和丙烯酸聚合物壳或丙烯酸共聚物壳。其它有用的核-壳接枝共聚物树脂的实例包含:ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯),MABS(甲基丙烯酸酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯),ASA(丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈),所有丙烯酸树脂类,SAEPDM(苯乙烯-丙烯腈接枝到乙烯-丙烯二烯单体的弹性体骨架上),MAS(甲基丙烯酸-丙烯酸橡胶苯乙烯)等及其混合物。一种优选的抗冲改性剂是核/壳聚合物,其包含聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)壳或丙烯腈聚合物壳或丙烯腈共聚物壳和丁二烯核或苯乙烯丁二烯材料核。有用的核壳橡胶的实例包含但不限于,以商品名PARALOID出售的那些,可从Rohm&Haas Co.商购。优选的PARALOID类别以商品名EXL-2691A或EXL-2650A出售。另一个优选的类别以商品名CLEARSTRENGTH E-950销售,可从Arkema商购。其他优选的核/壳抗冲击改性剂包含具有相对柔软的丙烯酸酯核(例如,丙烯酸聚丙酯或其它低Tg的丙烯酸酯)和硬丙烯酸酯壳(例如PMMA)的那些。这些类型的抗冲改性剂的优选类别为以商品名DURASTRENGTH D-440出售,可从Arkema购得,和可从Rohm and Haas商购获得的Paraloid EXL-2300和2314。

[0034] 核/壳抗冲改性剂可以以足够的量存在,以改善固化的环氧树脂组合物的抗冲击性能。优选地,基于环氧树脂基组合物的重量,核/壳抗冲击改性剂以为10重量份数以上的量存在于组合物(环氧树脂组合物)中,更优选约11重量份数以上。优选地,基于环氧树脂基组合物的重量,核/壳抗冲击改性剂以约15重量份数以下的量存在,更优选约13重量份数以下。

[0035] 可选的抗冲击改性剂可以微粒状的(例如研磨或粉碎的)弹性体或橡胶或其加合物(例如,羧基封端的丁二烯丙烯腈橡胶或其加合物)的形式提供。如下所述,这种改性剂通常具有相对低的Tg。这种类型的所希望的抗冲击改性剂的实例包含可从CVC特种化学品商购的HYPOX RK 8-4或可由Huntsman Chemical商购的Araldite ES 1522。

[0036] 环氧树脂组合物可以包含一种或多种可用于改变冲击性能的苯氧基树脂。苯氧基树脂通常衍生自与环氧树脂相同的材料,但苯氧基树脂在其分子链上不具有环氧基。苯氧基树脂在其分子链上具有羟基;这些羟基使其能够与异氰酸酯,酸酐,三嗪和三聚氰胺进行交联(固化)。苯氧基是通常衍生自双酚A和表氯醇并具有重复结构式式I的共聚物:

[0037] $-[OC_6H_4C(CH_3)2C_6H_4OCH_2CH(OH)CH_2]_p-$

[0038] 在水性苯氧基分散粘合剂的优选实施例中,上述结构式(式I)中的“p”为约35~

120, 优选约35~105。苯氧基的分子量为约10000~35000, 优选为约10000~30000。苯氧基树脂以足够的量存在, 使得基于环氧树脂的组合物具有所需的冲击性能。优选地, 基于环氧树脂基组合物的重量, 苯氧基树脂以0重量份数以上的量存在于组合物(环氧树脂组合物)中, 更优选为约8重量份数以上。优选地, 基于环氧树脂基组合物的重量, 苯氧基树脂以约15重量份数以下的量存在, 更优选为约13重量份数以下。

[0039] 可以将一种或多种发泡剂加入环氧树脂基组合物中以到用于生产惰性气体, 所述惰性气体根据需要在固化的组合物内形成开放和/或封闭的蜂窝状结构。以这种方式, 可以降低由该材料制成的制品的密度。此外, 材料膨胀有助于提高密封能力, 基材润湿能力, 对基材的粘合力, 声阻尼, 其组合等。发泡剂可以包含一种或多种含氮基团, 例如酰胺, 胺等。合适的发泡剂的实例包含偶氮二甲酰胺, 二亚硝基五次甲基四胺, 4, 4_i-双-(苯磺酰肼)(OBSH), 三肼基三嗪和N, N_i-二甲基-N, N_i-二亚硝基对苯二甲酰胺。一些优选的发泡剂是以商品名CELOGEN® OT和CELOGEN® AZ出售的酰肼或偶氮二酰胺, 可从Crompton, Inc. 商购。优选的物理发泡剂是包封在热塑性塑料中的溶剂, 以商品名EXPANCEL销售, 可从Akzo Nobel商购。用于发泡剂的促进剂也可在环氧树脂基组合物中提供。可以使用各种促进剂来提高发泡剂形成惰性气体的速率。一种优选的发泡剂促进剂是金属盐, 或是氧化物, 例如, 金属氧化物, 例如氧化锌。其它优选的促进剂包含改性和未改性的噻唑或咪唑, 尿素等。根据所需的蜂窝状结构的类型、可膨胀材料的所需的膨胀量、所需的膨胀率等, 发泡剂和发泡剂促进剂的量可在可膨胀材料中广泛变化。可膨胀材料中发泡剂和发泡剂促进剂的量的示范性范围为约0.1wt%~5wt%或10wt%, 优选在环氧树脂组合物中以重量百分比计。

[0040] 环氧树脂组合物还可以包含一种或多种填料, 包含但不限于颗粒材料(如粉末), 珠粒, 微球体, 纤维等。优选地, 填料包含相对低密度的材料, 该材料通常与环氧树脂组合物中存在的其它组分不反应。填料的实例包含二氧化硅, 硅藻土, 玻璃, 粘土, 滑石, 颜料, 着色剂, 玻璃珠或泡沫, 玻璃, 碳陶瓷纤维等。合适的填料的实例包含但不限于滑石, 蛭石, 叶蜡石, 锌蒙脱石, 皂石, 绿脱石, 蒙脱石或其混合物。可以用作填料的粘土可以包含可以煅烧的来自高岭土, 伊利石, 绿泥石, 蒙皂石或海泡石群组中的粘土。粘土还可以包含少量的其它成分, 例如碳酸盐, 长石, 云母和石英。填料还可以包含氯化铵, 如二甲基氯化铵和二甲基苄基氯化铵。也可以使用二氧化钛。在一些实施例中, 可以使用一种或多种矿物或石料类填料如碳酸钙, 碳酸钠等作为填料。在一些实施例中, 硅酸盐矿物如云母可用作填料。已经发现的是, 除了表现出填料的正常功能外, 硅酸盐矿物和云母特别地提高了固化的可膨胀材料的抗冲击性。优选地, 基于环氧树脂基组合物的重量, 填料以0重量份数以上的量存在于环氧树脂组合物中, 更优选为约3重量份数以上。优选地, 基于环氧树脂基组合物的重量, 填料以约40重量份数以下的量存在, 更优选为约35重量份数以下。

[0041] 可预期的是, 材料中的一种填料或其它组分可以是触变性的, 以助于控制材料的流动以及诸如拉伸, 压缩或剪切强度的性质。某些填料可以是或可以不是触变性的, 可有助于为环氧树脂基组合物中的一些提供自支撑特性, 例如它们用作可膨胀材料。这种填料的优选实例包含但不限于玻璃, 碳纤维, 石墨, 天然纤维, 短切或连续玻璃, 陶瓷, 芳纶或碳纤维等。可以提供自支撑的其它优选的填料包含硅灰石(例如, 具有3:1至20:1的纵横比的针状结构的硅酸钙), 芳纶浆等。可以提供所需流变特性并包含有机改性矿材料的混合物的粘土或矿物填料以商品名GARAMITE出售, 可商购于Southern Clay Products。

[0042] 环氧树脂基组合物还进一步包含一种或多种粘合促进剂,以改善环氧树脂组合物或其固化产物与其它基材的粘合性。任何改善环氧树脂基制剂或其固化产物与基材的粘附性的化合物都可以用作粘合促进剂。尽管可以使用许多粘合促进剂,但已经发现特别满足需求的粘合促进剂是胺或环氧官能分子如胺或环氧官能的硅烷和聚醚型热塑性聚氨酯。一个示例性的粘合促进剂是可从Dow Corning商购的以商品名Z-6040出售的缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷,可从Evonik Industries获得的商品名为GLYMO的缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷。粘合促进剂的优选类别是聚醚型热塑性聚氨酯。粘合促进剂以足够的量存在,以改善环氧树脂组合物与基材或表面的粘合性。优选地,基于环氧树脂基组合物的重量,粘合促进剂以2重量份数以上的量存在于组合物(环氧树脂组合物)中,更优选为约6重量份数以上。优选地,基于环氧树脂基组合物的重量,粘合促进剂以约10重量份数以下的量存在,更优选为约9重量份数以下。

[0043] 包含在环氧树脂组合物中所需的其他添加剂、试剂或性能改进剂包括但不限于抗紫外线剂,阻燃剂,抗冲改性剂,热稳定剂,UV光引发剂,着色剂,加工助剂,润滑剂,增强剂。作为一个示例,该材料可以包含水分清除剂,例如金属氧化物(例如氧化钙)。

[0044] 本文所用的一种或多种是指本文公开的所记载的组分中的至少一种或多于一种。关于功能性使用的名义上意味着理论上的功能性,通常可以从所用成分的化学计量学来计算。一般来说,由于原料的不合格性、反应物的转化不足和副产物的形成,其实际功能是不同的。

[0045] 可以通过使用本领域熟知的方法将组分共混在一起来配制组合物。通常,将组分在合适的混合器或挤出机中共混。环氧树脂基组合物的形成可以根据各种新的或已知的技术来实现。优选地,环氧树脂基组合物在其活化之前形成为基本上混合的材料和/或均匀的组合物。然而,可预期的是,可以使用各种结合技术来增加或减少环氧树脂基组合物的某些位置中某些组分的浓度。根据一个实施例,通过供应固体形式,例如颗粒,块状物,或液体形式,或其组合形式的材料来形成环氧树脂基组合物。组分通常在一个或多个容器中结合,例如大箱或其它容器。优选地,容器可以用于通过旋转或以其他方式移动容器来混合部分。此后,可以施加热量、压力或其组合以软化或液化组分,以使得组分可以通过搅拌混合或以其它方式混合成基本上混合或均匀的组合物。根据另一个实施例,通过加热通常更易于软化或液化的一种或多种组分形成环氧树脂基组合物,例如聚合物基材料,以引起这些组分至可混合状态。此后,剩余的组分可以与软组分混合。可预期的是,对于这些实施例案中的任何一个,材料可单独、也作为混合物或其组合被提供至挤出机。然后挤出机将材料混合以形成环氧树脂基组合物。更进一步地,可预期的是,环氧树脂基组合物可被充分混合并形成,然后如下面进一步讨论的那样进料到挤出机中进行调配。根据所使用的组分,重要的是确保组分的温度保持在低于特定的活化温度,该活化温度可能导致环氧树脂基组合物活化(例如形成气体,流动,固化或以其它方式活化)。值得注意的是,当环氧树脂基组合物包含发泡剂或潜热活化促进剂或固化剂时,通常期望将环氧树脂基组合物的温度保持低于某一温度,该温度在形成环氧树脂基组合物期间或将该组合物施加于一表面之前,会活化发泡剂、固化剂或两者。在希望将环氧树脂基组合物保持在更低温度的情况下,可能期望的是,使用压力或压力和热量的组合将组分保持于半固体或粘弹性状态,以将环氧树脂基组合物的组分混合。各种设备,例如挤出机,或以其他方式设计的设备成将热量、压力或两者施加

给材料。实质上,各成分可以分别进料到混合装置。或者,一些成分可以以母料或预混物的形式预混合,然后与在混合器中或之前刚被送入混合器的其他成分接触。将各成分混合以形成通常均匀的混合物。混合可以在挤出机中进行,并将所得的均匀混合物挤出成所需的形状,例如片材,薄膜,纤维,棒材等。

[0046] 在环氧树脂基组合物可用作粘合剂材料的实施例,在形成环氧树脂基组合物之后,该材料通常被施加到表面或基材上并被活化。在可活化材料包含发泡剂的情况下,材料的活化可以包含至少一定程度的发泡或起泡。这种发泡或起泡有助于可活化材料润湿基材并与基材形成紧密粘合。然而,可选的,应当意识到的是,可活化材料可在没有发泡或起泡下被活化以软化和/或流动,并且仍然可以基本上润湿基材以形成紧密的粘合。紧密粘合的形成通常但不一定在粘合剂材料固化时发生。

[0047] 应当理解的是,根据预期的应用,环氧树脂基组合物可以以不同的方式和不同的时间施加和被活化。因此,下面将讨论环氧树脂基组合物的示例性用途以说明其应用和活化的优选方法。尤其是,当环氧树脂基组合物用作粘合材料时,除其他外,其可用于加强、密封和粘附、声阻挡、密封和保护基材表面、密封和附加功能,例如涂层或将第二基板粘附到表面等。在美国专利US7,125,461和美国专利US7,892,396中公开了粘合剂材料的潜在用途的例子,它们都被并入本文。已经发现的是,环氧树脂基组合物作为结构型胶黏剂材料是特别有用的。

[0048] 一些环氧树脂基组合物可以用作结构粘合剂。在这种用途中,组合物通常与第一基材的至少一个附着表面以及通常与第二基基材的一附着表面接触。在环氧树脂基组合物的活化之前,在环氧树脂基组合物被活化期间或其组合,发生这种接触。例如,环氧树脂基组合物可以与其中一个表面接触,然后被活化以流动和、或膨胀或以接触另一个表面。作为另一个实例,可以在表面之间接触并压制环氧树脂基组合物并随后被活化。还应当认识到的是,表面、基材或两者可以通过环氧树脂基组合物和任选的附加件彼此连接的单一组分或构件或两个或更多个组分或构件的一部分。

[0049] 在一个实施例中,表面和基材是机动车辆的部件的一部分。在该实施例中,粘合剂材料通常在汽车涂料干燥操作(例如,在电镀涂层或汽车涂漆操作的温度下(通常在120或150°C以上的温度))的高温下活化以粘附到表面。第一构件和第二构件的附接表面的接触可发生于材料的活化和固化之前或期间。结构粘合剂应用的实例公开于美国专利US6,887,914和美国专利US6,846,559,为了所有目的,通过引用该专利将其并入本文。

[0050] 当用作粘合剂材料时,环氧树脂基组合物可以手动或自动地施加到表面上(例如通过直接挤出到表面上)。在优选实施例中,环氧树脂基组合物被用作预成型部分。在该实施例中,环氧树脂基组合物被形状化以形成基本上预定尺寸的粘合剂材料部分,例如通过模制或通过挤出和/或切割。此后,将粘合剂材料部分然后手动施加和/或自动施加到一表面或多个表面。在优选实施例中,粘合剂材料部件设置在(如挤出至)剥离材料(例如,剥离纸)上,使得它们随后可被移除并手动施加和/或自动施加已于此描述的一个或多个表面。为了有助于粘合剂材料的应用,特别是手工施用,处理层可被施加到粘合剂材料上,因为粘合剂材料作为一部分或以其它方式在施加之前可基本上是粘性的。处理层可以是膜,涂层,粉末,纤维材料,网织物,其组合等。合适的处理层的实例已于在美国专利US6,811,864和美国专利申请专利US2004/0076831中公开,为了所有目的,这两个专利均以引用的方式并入本

文。因此,可能的是,粘合剂材料部分可设置有通常没有粘性以便于处理的层(从小于约10 μ m~2cm(例如,类似于小于约1mm))。还可预知的是,结构粘合剂材料、该层或两者可由本发明的粘合剂材料形成。

[0051] 环氧树脂基组合物可用于使用增韧环氧树脂的任何应用,例如作为结构粘合剂、可膨胀粘合剂,粘附膜,涂料,环氧基泡沫等。具体应用包含将车辆的结构部件结合在一起,将车辆装饰部件粘合,用于结构增强部件等。

[0052] 本发明的示例性实施例

[0053] 提供以下实施例来说明本发明,但不旨在限制本发明的伯虎范围。除非另有说明,所有份数和百分数均以重量计。

[0054] 如下文所述的以下成本被混合。实施例1是可用作100%可膨胀粘合剂的组合物。实施例2是可用作粘附膜的组合物。实施例3是结构泡沫。实施例4是不可膨胀的结构膜粘合剂。

[0055] 表1

组分 1. 重量份数	实施例 1 Wt ¹	实施例 2 Wt ¹	实施例 3 Wt ¹	实施例 4 Wt ¹	对比例 1 Wt ¹	对比例 2 Wt ¹
70 % 苯氧基树脂混合 30%环氧树脂	0	13.50	22.52	13.50	14.50	15.65
具有高环氧当量的固 体环氧双酚 A 基树脂	24.44	15.92		14.92	16.72	17.92
分散于固体树脂中的 芳纶纤维	4.51	0	4.37	4.37		
聚乙烯醇缩丁醛树脂	4.52	0	4.38			
具有低环氧当量的固 体环氧双酚 A 基树脂	5.56	6.39	5.39	5.39	6.39	7.39
具有低环氧当量的液 体环氧双酚 F 基树脂	5.00	8.42	10.51	5.51	8.41	9.41
共聚酰胺 (基于尼龙 11)	10.47	11.12	11.12	11.12	11.80	
聚酰胺和聚醚的嵌段 共聚物	8.11	4.38	4.34	4.38		5.38
环氧官能增韧剂	10.08	17.65	13.31	17.65	18.65	19.65
丙烯酸酯基核壳橡胶	12.44	12.06	12.06	12.06	12.76	12.76
聚醚型热塑性聚氨酯 (增粘剂)	2.68	2.60	2.60	2.60	2.60	3.00
氧化钙	3.53	3.43	3.43	3.43	3.43	4.00
氧化锌	0.20	0	0.20			
四级铵纳米级颗粒粘土	0.55	0	0.53	0.53		
偶氮二甲酰胺	0.72	0	0.70			
尿素	0.35	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
双氰胺	4.33	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20

[0058] 通过用Sigma叶片混合器将上述成分混合。然后将混合的组合物通过压制形成测试样品。搭接剪切样品通过压制制备并按照EN 1645的测试方法进行测试。搭接剪切试验中的内聚破坏是指粘合剂在粘合剂接合之前破裂。H7老化是指潮湿的卡拉姆斯试验(7天@70

℃,98%RH)。在70℃下通过压延或压制从一些组合物制备膜。根据表2所列的试验方法测试形成的样品的一系列性能。

[0059] 表2

性能	测试方法	实施例 1 60	实施例 2 73	实施例 3 46	实施例 4 62	对比例 1 74	对比例 2 75
Fmax 应力(MPa)	ISO 527-1	9.6	32	8.2	32		
伸长率(%)	ISO 527-1	21.8	20.6	14	>>23		
Tg °C (DMA tanδ 峰)		100	95	100			
搭接剪切力(MPa) (失效模式, % 内聚力破坏)	EN 1465	7.2 (100%)	35.5 (95%)	6.5 (90%)	36 (90%)		
[0060] 拉伸模量 (MPa)	ISO 527-1	348	1700	>382	1900		
膨胀率% 40 分钟 160 °C		94		97			
T-Peel (N/mm) % CF Galva G10-10	NF EN ISO 11339		7.75 (0 %)		11.3 (0%)		
T-Peel (N/mm) % CF Galva G10-10 + oil Ferrocoat N6130	NF EN ISO 11339		6.3				
楔形冲击 (N/mm) 厚度 0.3mm 的 Galva G10-10 材料	ISO 11343				33.5		

[0061] 1:膜数据。

[0062] 实施例4和对比例1和对比例2是可伸长的,并且其伸长率数据显示在图1所示的直方图中。将样品形成为拉伸的狗骨状JIS-K-6302-1MET,其厚度为4mm,并在165℃下烘烤30分钟。测试速度为1mm/min。实施例4和对比例1和对比例2的材料的狗骨状材料如上所述形成,并通过根据EN1465的搭接剪切试验进行测试,结果如图2所示。

[0063] 本文所用的重量份数是指的具体参考的组合物地100重量份数。上述应用中记载的任何数值包含从较低值到较高值以一个单位增量的的所有值,条件是在任何较低值和任何较高值之间存在至少2个单位的间隔。例如,如果说明成分的量或过程变量(例如温度,压力,时间等)的值例如为1~90,优选为20~80,更优选为30~70,其是指在本说明书中明确列举了15~85,22~68,43~51,30~32等的值。对于小于1的值,根据需要将一个单位视为0.0001,0.001,0.01或0.1。这些仅仅是特定目的的实施例,并且列举的最小值和最高值之间的所有可能的数值组合被认为在本申请中以相似的方式明确说明。除非另有说明,否则所有范围均包含端点和端点之间的所有数字。与范围相关的“约”或“近似”的使用适用于范围的两端。因此,“约20~30”旨在涵盖“约20~约30”,包含至少指定的端点。术语“基本上由...组成”来描述组合应包含指定的元素,成分,组分或步骤,以及其他元素,组分或步骤,其不会对组合的基本和新颖特征产生实质上的影响。术语“包含”或“包含”用于描述本文的元件,成分,组分或步骤的组合,也考虑了基本上由元件,成分,组分或步骤组成的实施例。多种元素,成分,组分或步骤可以由单个集成元件,成分,组分或步骤提供。或者,单个集成元件,成分,组分或步骤可以被分成单独的多个元素,成分,组分或步骤。描述元素,成分,组分或步骤的“一”或“一个”的公开不旨在排除附加元素,成分,组分或步骤。

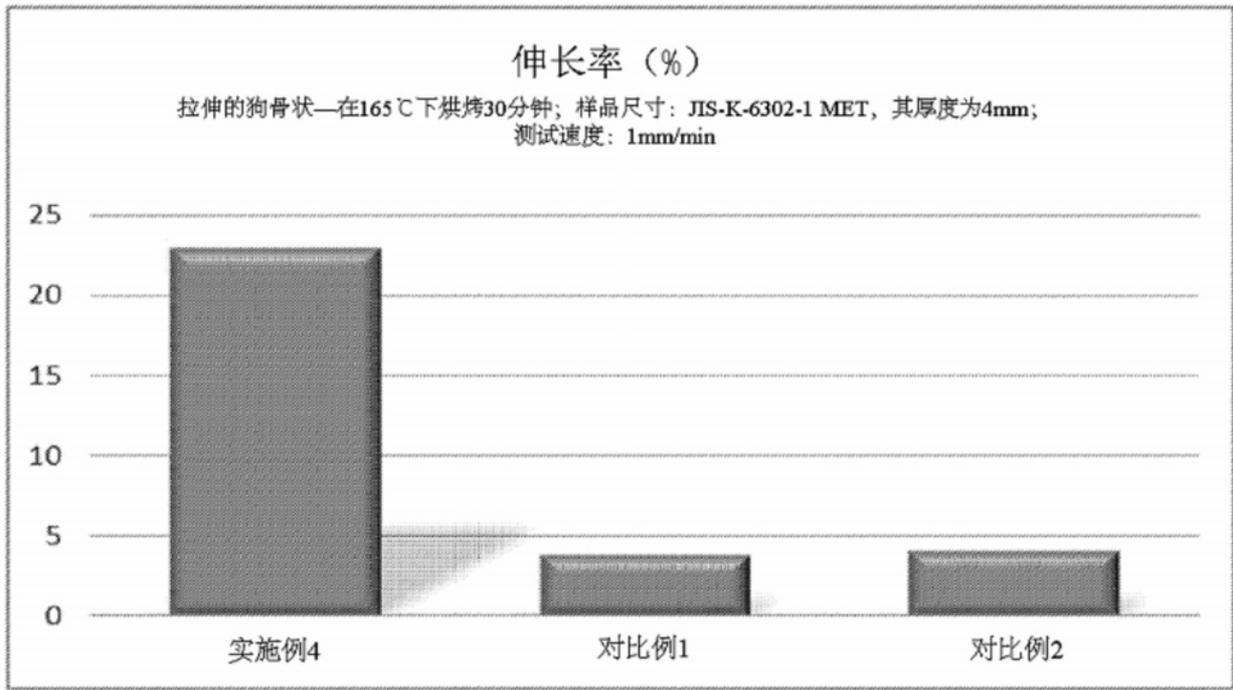


图1

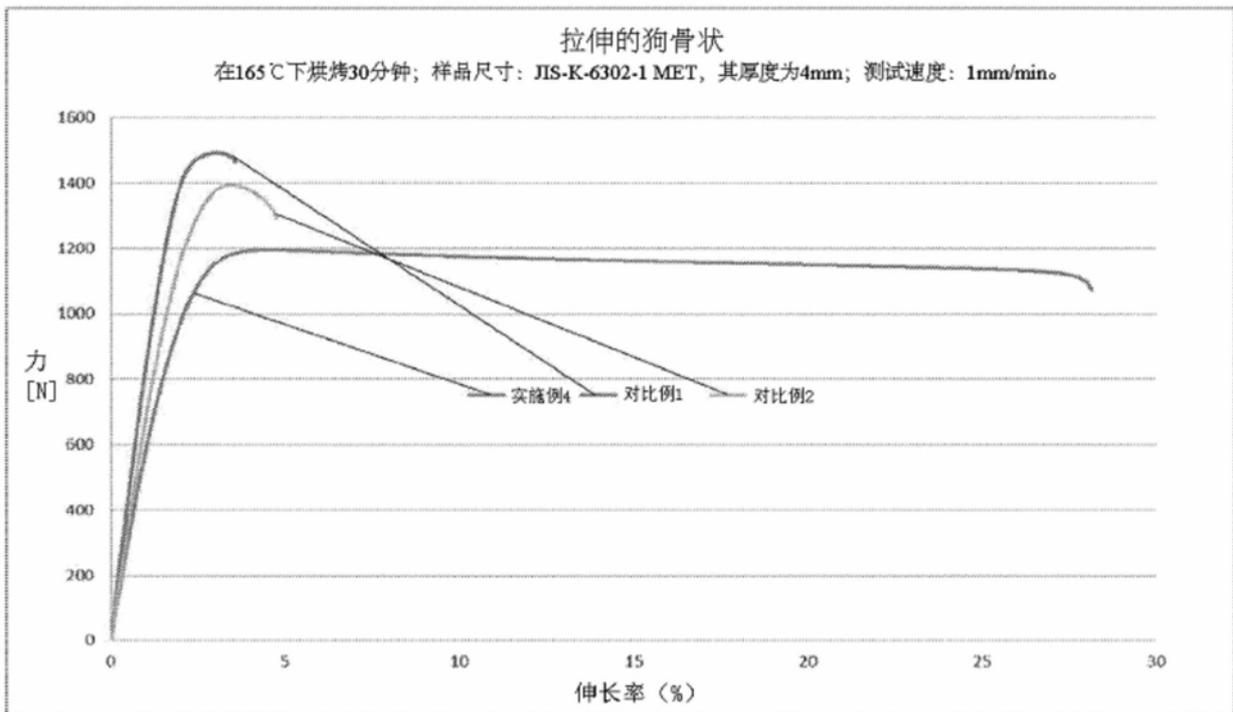


图2