



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108350335 B

(45) 授权公告日 2022.03.22

---

(21) 申请号 201680066963.9	(73) 专利权人 3M创新有限公司
(22) 申请日 2016.11.14	地址 美国明尼苏达州圣保罗市邮政信箱 33427,3M中心55133-3427
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 108350335 A	(72) 发明人 伊丽莎白·屈拉 苏海勃·埃尔吉姆阿维
(43) 申请公布日 2018.07.31	(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任 公司 11021
(30) 优先权数据 15195394.0 2015.11.19 EP	代理人 牛海军
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2018.05.16	(51) Int.Cl. C09J 163/00 (2006.01) C09J 11/04 (2006.01) C09J 7/30 (2018.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/US2016/061761 2016.11.14	审查员 薛亮忠
(87) PCT国际申请的公布数据 W02017/087295 EN 2017.05.26	

权利要求书2页 说明书23页

---

(54) 发明名称

具有改善的耐腐蚀性的结构粘合剂

(57) 摘要

本公开涉及一种热固性结构粘合剂组合物,所述热固性结构粘合剂组合物包含环氧化合物;热塑性化合物;环氧固化剂;至少一种矿物填料,其中所述至少一种矿物填料能够吸收水。所述热固性结构粘合剂组合物可表现出改善的耐腐蚀性,同时也提供良好的粘合剂特性,诸如良好的t剥离强度和搭接剪切强度。

1. 一种用于粘结车辆中的金属部件的热固性结构粘合剂组合物, 基于所述热固性结构粘合剂组合物的总重量, 所述热固性结构粘合剂组合物包含:

(a) 20重量%至50重量%的环氧化合物;

(b) 10重量%至24重量%的热塑性化合物;

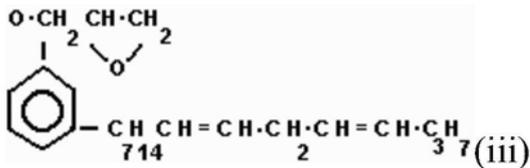
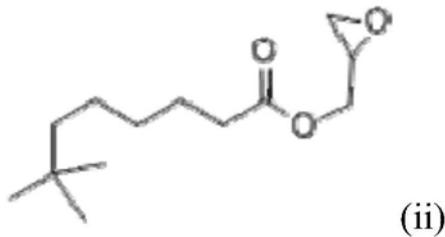
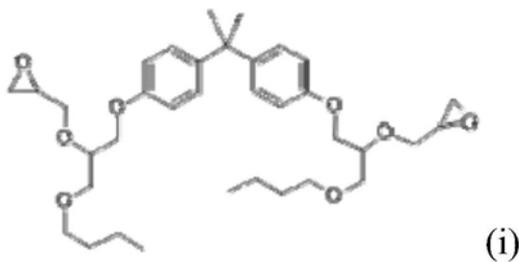
(c) 2重量%至15重量%的环氧固化剂;

(d) 0.5重量%至50重量%的至少一种矿物填料, 其中所述至少一种矿物填料能够吸水并且选自金属氧化物和金属氢氧化物; 和

(e) 0.1重量%至20重量%的至少一种组分, 所述至少一种组分为缩水甘油醚。

2. 根据权利要求1所述的结构粘合剂组合物, 其中所述至少一种矿物填料 (d) 能够与水化学反应。

3. 根据权利要求1所述的结构粘合剂组合物, 其中所述至少一种组分 (e) 选自组分



以及它们的混合物和衍生物。

4. 根据权利要求1所述的结构粘合剂组合物, 所述结构粘合剂组合物提供根据DIN EN 1465的在-40°C下至少21MPa和/或在23°C下至少17MPa和/或在80°C下至少11MPa的搭接剪切强度。

5. 根据权利要求1所述的结构粘合剂组合物, 所述结构粘合剂组合物提供根据ASTM D1876的至少165N的T剥离强度。

6. 根据权利要求1所述的结构粘合剂组合物, 所述结构粘合剂组合物提供根据DIN EN 1465在Cataplasma条件后30%或更小的搭接剪切强度降低。

7. 一种耐腐蚀性结构粘合剂膜, 所述耐腐蚀性结构粘合剂膜包含根据权利要求1至6中任一项所述的结构粘合剂组合物。

8. 一种用于粘结部件的方法, 所述方法包括以下步骤:

i. 提供第一部件和第二部件;

ii. 将根据权利要求1至6中任一项所述的结构粘合剂组合物提供至所述第一部件的至少一个表面和/或所述第二部件的至少一个表面,

iii. 在比所述环氧固化剂的活化温度低的低于所述活化温度的温度下,将所述第一部件和所述第二部件粘附,从而在所述第一部件和所述第二部件之间形成接合处,

iv. 在比所述环氧固化剂的活化温度高的温度下加热所述接合处,以便引起热固性组合物的热固化。

9. 根据权利要求8所述的用于粘结部件的方法,其中在步骤iii中,在比所述环氧固化剂的活化温度低的低于所述活化温度的温度下,将所述第一部件和所述第二部件粘附,从而在所述第一部件和所述第二部件之间形成金属接合处。

10. 一种部件组件,所述部件组件包括:

(I) 第一部件和第二部件,以及

(II) 热固性结构粘合剂膜,所述热固性结构粘合剂膜具有在所述结构粘合剂膜的第一末端附近的第一部分和在与所述结构粘合剂膜的所述第一末端相反的第二末端附近的第二部分;

其中所述热固性结构粘合剂膜设置在所述第一部件和所述第二部件之间并且将所述第一部件和所述第二部件粘附在一起,并且其中所述热固性结构粘合剂膜是通过根据权利要求1至6中任一项所述的热固性组合物的热固化而获得的。

11. 根据权利要求8所述的方法,其中所述第一部件和/或第二部件的材料选自金属、碳、聚合物材料、复合材料、木材以及玻璃。

12. 根据权利要求8所述的方法,其中所述第一部件和所述第二部件中的至少一者包含金属。

13. 根据权利要求10所述的部件组件,其中所述第一部件和/或第二部件的材料选自金属、碳、聚合物材料、复合材料、木材以及玻璃。

14. 根据权利要求10所述的部件组件,其中其中所述第一部件和所述第二部件中的至少一者包含金属。

## 具有改善的耐腐蚀性的结构粘合剂

### 技术领域

[0001] 本公开涉及结构粘合剂组合物和包含结构粘合剂组合物的结构粘合剂膜,它们均适用于粘结部件,例如金属部件/基底。本公开还涉及可通过根据本公开的结构粘合剂膜的热固化而获得的热固性结构粘合剂膜,并且涉及包括此类热固性粘合剂膜和至少一个部件的部件组件。在另一方面,本公开涉及用于粘结部件,例如,金属部件/基底的方法。在另一方面,本公开涉及此类结构粘合剂膜用于粘结部件,例如金属部件的用途。

### 背景技术

[0002] 车辆中的金属接合可通过使用粘合剂形成。例如,可使用粘合剂将金属面板例如车身顶盖粘结至车辆的支撑结构或底盘。另外,可使用粘合剂连接车辆封闭板的两个金属面板。车辆封闭板通常包括外金属面板和内金属面板的组件,借此,通过将外面板的边缘折叠到内面板的边缘上而形成包边结构。通常,在内外面板之间提供粘合剂以将所述面板粘结在一起。另外,通常需要在金属面板的接合处施用密封剂以提供足够的耐腐蚀性。例如,US 6,000,118公开了在两个面板的相向表面之间使用可流动的密封剂珠,并且在外面板上的凸缘与内面板的暴露表面之间使用未固化漆状树脂的薄膜。通过在完整的门板上进行烘烤操作,该漆膜固化为固态的不透水状态。US 6,368,008公开了使用粘合剂将两个金属面板固定在一起。接合处的边缘通过金属涂层进一步密封。WO 2009/071269公开了作为包边凸缘的密封剂的可膨胀糊状环氧树脂粘合剂。另外的包边结构在US 6,528,176中有所公开。

[0003] 已经在努力开发粘合剂组合物,通过这些粘合剂组合物可以使用粘合剂将两个金属面板(具体地,车辆封闭板的外面板和内面板)连接,而无需另外的材料来将接合处密封。因此,理想的是开发出在提供充分粘结的同时也将接合处密封并提供耐腐蚀性的粘合剂体系。部分解决方案描述于例如WO 2007/014039中,该专利公开了一种膨胀热固性膜增韧发泡膜的可热膨胀且可固化的环氧基前体,其包含固体和液体环氧树脂的混合物,并且声称在固化时提供有利的能量吸收特性和间隙填充特性。另一个部分解决方案描述于WO 2011/141148中,该专利描述了在环境温度下呈固体且触感干性的热活化结构粘合剂,该粘合剂可在升高的温度下被活化以产生粘合剂特性并且无需固化就可模制。

[0004] 此外,也非常期望由结构粘合剂组合物获得的热固性膜表现出特定的耐腐蚀性和耐老化性。由于工业应用诸如粘结部件中采用的方法分一系列工艺步骤,这些工艺步骤可包括将粘合剂施加到油性表面并将部件和粘合剂浸没在其它液体组合物中,以及对粘结的组件的需求,所以粘合剂应当在多个工艺条件下起作用,同时在老化之后还提供良好的性能。

[0005] 在不对与本领域所公开的粘合剂组合物和体系相关的技术优势提出质疑的情况下,仍需要一种高性能结构粘合剂,该高性能结构粘合剂将未固化状态下的某些处理特性以及固化后的优异粘结性能相结合,尤其是在暴露于老化或腐蚀条件诸如高温和水分特定时间段之后。

## 发明内容

[0006] 根据第一方面,本公开提供了一种热固性结构粘合剂组合物,该组合物包含环氧化合物;热塑性化合物;环氧固化剂;以及至少一种矿物填料,其中所述至少一种矿物填料能够吸收水。

[0007] 根据第二方面,本公开涉及耐腐蚀性结构粘合剂膜,该膜包含如本文所述的结构粘合剂组合物。

[0008] 在另一方面,本公开提供了用于粘结部件的方法,该方法包括以下步骤:

[0009] i. 提供第一部件和第二部件;

[0010] ii. 将根据本公开的结构粘合剂组合物或结构粘合剂膜提供至第一部件的至少一个表面和/或第二部件的至少一个表面,

[0011] iii. 在比环氧固化剂的活化温度低的低于活化温度的温度下,将第一部件和第二部件粘附,从而在第一部件和第二部件之间形成接合处,优选在第一部件和第二部件之间形成金属接合处,

[0012] iv. 在比该环氧固化剂的活化温度高的温度下加热该接合处,以便引起该热固性组合物的热固化。

[0013] 根据另一方面,本公开涉及包括第一部件和第二部件以及热固性结构粘合剂膜的部件组件,该热固性结构粘合剂膜具有在该结构粘合剂膜的第一末端附近的第一部分和在与该结构粘合剂膜的第一末端相反的第二末端附近的第二部分。该热固性结构粘合剂膜设置在第一部件和第二部件之间并且将第一部件和该第二金属粘附在一起,并且该热固性结构粘合剂膜是通过如本文所述的热固性组合物或结构粘合剂膜的热固化而获得的。

[0014] 在另一方面,本公开涉及根据本公开的热固性组合物或结构粘合剂膜用于在工业应用中,优选在白车身工艺中粘结部件的用途。

## 具体实施方式

[0015] 在详细解释本公开内容的任何实施方案前,应当理解,本公开内容的应用并不限于下面描述中给出的构造与部件布置方式的细节。本公开能够具有其它实施方案并能够以各种方式实施或执行。如本文所用,术语“一个”、“一种”和“所述”可互换使用并且意指一个或多个;并且“和/或”用于指示一种或两种所描述的情况可能发生,例如A和/或B包括(A和B)和(A或B)。而且,在本文中,由端点表述的范围包括该范围内包含的所有数值(例如,1至10包括1.4、1.9、2.33、5.75、9.98等)。而且,在本文,表述“至少一个”包括一个及大于一的所有数字(例如,至少2、至少4、至少6、至少8、至少10、至少25、至少50、至少100等)。而且,应当理解,本文使用的措辞和术语是用于说明目的而不应视为限制性的。与意在具有限制性的“由……组成”的使用相反,使用“包括”、“含有”、“包含”或“具有”以及它们的变化形式意在具有非限制性,并且涵盖之后所列的项目以及附加的项目。

[0016] 除非另外指明,否则组合物的成分的量可以以重量%(或“%wt”或“wt.-%”)指示。除非另外指明,否则所有成分的量给出100重量%。如果用摩尔%标识成分的量,除非另外指明,否则所有成分的量给出100摩尔%。具体地,成分的量可以由每百份含氟弹性体的份数指示。

[0017] 除非另外明确指出,否则本公开的所有实施方案可以自由地组合。

[0018] 根据第一方面,本公开提供了一种热固性结构粘合剂组合物,该组合物包含

[0019] (a) 环氧化合物;

[0020] (b) 热塑性化合物;

[0021] (c) 环氧固化剂;

[0022] (d) 至少一种矿物填料,其中至少一种矿物填料能够吸收水。

[0023] 已令人惊讶地发现,包含上述(a)至(d)的组的热固性结构粘合剂组合物可提供表现出期望的粘合剂特性诸如高剥离强度和搭接剪切强度(尤其是在经受老化条件诸如Cataplasma条件之后),以及耐腐蚀性的热固性膜。

[0024] 环氧化合物

[0025] 根据本公开的结构粘合剂膜包含热固性组合物,该热固性组合物包含具有小于250克/当量的平均环氧当量重量的环氧化合物。按照本说明书,本领域的技术人员将容易识别用于本文的合适的环氧化合物。

[0026] 在优选的方面,用于本文的环氧化合物具有小于250克/当量,优选小于230克/当量,更优选小于220克/当量,甚至更优选小于200克/当量的平均环氧当量重量。优选地,用于本文的环氧化合物具有包括在100克/当量和200克/当量之间,优选在150克/当量和200克/当量之间,更优选在170克/当量和200克/当量之间的平均环氧当量重量。还优选地,用于本文的环氧化合物具有不超过700g/mol,优选不超过500g/mol,更优选不超过400g/mol的重均分子量。有利地,用于本文的环氧化合物具有包括在200g/mol和400g/mol之间,优选在300g/mol和400g/mol之间,更优选在350g/mol和400g/mol之间的重均分子量。用于本文的环氧化合物优选选自每分子具有至少2个、并更优选具有2至4个平均环氧官能团(即,每分子中可聚合环氧基团的平均数)的环氧化合物。

[0027] 通过开环反应可聚合的具有至少一个环氧乙烷环的任何有机化合物可用作根据本公开的结构粘合剂膜的热固性组合物中的环氧化合物,前提条件是它们具有少于250克/当量的平均环氧当量重量。此类物质广义地被称为环氧化物,其包括单体环氧化合物和聚合物型环氧化合物,并且可为脂族、脂环族、芳族或杂环的。可用的材料通常每分子具有至少两个可聚合环氧基团,更优选地,每分子具有二至四个可聚合环氧基团。

[0028] 这些环氧化合物在室温下通常为液态或半液态,并且也经常被称为环氧活性冲淡剂或环氧活性稀释剂。这些化合物优选选自双酚和多酚或者脂族或脂环族羟基化合物的任选地取代的二缩水甘油醚和多缩水甘油醚。适用于本文的环氧化合物可以从迈图公司(Momentive)以商品名Epikote™ 828商购获得;从陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)以商品名DER 331、DER 332和DER 334商购获得;从锐意卓越公司(Resolution Performance Products)以商品名Epon® 828商购获得;从波利赛斯公司(Polysciences, Inc.)以商品名Epon® 825/826/830/834/863/824商购获得;从翰森公司(Hexion)以商品名Bakelite® EPR 164商购获得;从亨斯迈公司(Huntsman)以商品名Araldite® GY 250/260商购获得;或从洛伊纳阿尔公司(Leuna Harze)以商品名EPILOX® A 1900商购获得。

[0029] 可用于根据本公开的结构粘合剂组合物中的环氧化合物优选衍生自双酚A、双酚E、双酚F、双酚S、脂族和芳族胺(诸如亚甲基双苯胺和氨基酚)、以及卤素取代的双酚树脂、线型酚醛树脂、脂族环氧树脂,以及它们和/或两者间的组合。更优选地,所述有机环氧树脂

选自双酚A和双酚F的二缩水甘油醚和环氧线型酚醛树脂。

[0030] 基于热固性结构粘合剂组合物的总重量,热固性结构粘合剂组合物中的环氧化合物的量优选包括为20重量%至50重量%,优选30重量%至50重量%,更优选38重量%至50重量%。

#### [0031] 热塑性化合物

[0032] 根据本公开的热固性组合物结构粘合剂还包含优选具有包括在30°C和140°C之间的软化点的热塑性化合物。按照本说明书,本领域的技术人员将容易识别用于本文的合适的热塑性化合物。优选地,热塑性化合物为热塑性树脂。因此,术语“热塑性化合物”和“热塑性树脂”在本公开中可互换使用。热塑性化合物和热塑性树脂经常也可被称为成膜剂。

[0033] 在优选的方面,用于本文的热塑性树脂具有包括在70°C和120°C之间,优选在80°C和100°C之间,更优选在85°C和95°C之间的软化点。适用于本文的热塑性树脂优选选自聚醚热塑性树脂、聚丙烯热塑性树脂、聚氯乙烯热塑性树脂、聚酯热塑性树脂、聚己内酯热塑性树脂、聚苯乙烯热塑性树脂、聚碳酸酯热塑性树脂、聚酰胺热塑性树脂,以及它们的混合物的任何组合。

[0034] 适用于本文的热塑性树脂可有利地选自聚醚热塑性树脂,并且优选聚羟基醚热塑性树脂。在优选的方面,用于本文的热塑性树脂选自多羟基醚热塑性树脂,这些多羟基醚热塑性树脂优选选自苯氧基树脂、聚醚二胺树脂、聚乙烯醇缩醛树脂(尤其是聚乙烯醇缩丁醛树脂),以及它们的任何组合或混合物。适用于本文的聚乙烯醇缩醛树脂的示例包括氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、羧基修饰的乙烯基共聚物和羟基修饰的乙烯基共聚物,可从陶氏化学公司(Dow Chemicals)商购获得。在本公开的非常优选方面,用于本文的热塑性树脂选自苯氧基树脂。适用于本文的热塑性树脂可以从伊恩凯姆公司(InChem Corporation)以商品名PKHP、PKHH、PKHA、PKHB、PKHC、PKFE、PKHJ、PKHM-30或PKHM-301、PKCP商购获得。

[0035] 基于热固性组合物的总重量,结构粘合剂膜的热固性组合物中热塑性树脂的量通常包括7重量%至40重量%,优选10重量%至24重量%,更优选15重量%至24重量%的热塑性化合物。

[0036] 环氧化合物和热塑性化合物(即,热塑性树脂)的重量比被包括在0.5和4之间也是优选的,优选在1和3之间,更优选在1.5和2.5之间,甚至更优选在1.8和2.2之间。

#### [0037] 环氧固化剂

[0038] 根据本公开的结构粘合剂膜的热固性组合物还包含环氧固化剂。在本领域中通常已知的任何环氧固化剂可用于本公开的结构粘合剂膜的热固性组合物中。适用于本文的环氧固化剂为与有机环氧化物的环氧乙烷环反应以引起环氧化物发生显著交联的材料。这些物质含有至少一个引起交联反应发生的亲核或亲电部分(例如活性氢原子)。环氧固化剂与环氧化物扩链剂不同,后者主要嵌入有机环氧化物的链之间,并引发很少的(如果存在的话)交联。如本文所用的环氧固化剂在本领域中也称为环氧硬化剂、环氧化物硬化剂、催化剂、环氧固化剂以及固化剂。

[0039] 有时,在环氧固化剂和用于增大环氧化物固化反应速率的促进剂之间加以区分。促进剂通常为也可被归类为环氧固化剂的多功能材料。因此,在本说明书中,固化剂和促进剂之间不作区分。

[0040] 可用于本文的环氧固化剂包括常规上用于固化环氧树脂组合物并形成交联的聚

合物网络的那些。合适的环氧固化剂也可被称为潜固化剂,它们通常经过选择使得它们不与环氧树脂反应,直到施加适当的加工条件为止。此类化合物也包括脂族和芳族叔胺例如二甲基氨基丙胺和吡啶,其可充当催化剂以生成显著交联。此外,可以采用硼络合物,尤其是与单乙醇胺、咪唑诸如2-乙基-甲基咪唑、胍诸如四甲基胍、双氰胺(常被称为DICY)、取代脲诸如甲苯二异氰酸酯脲、以及酸酐诸如-甲基四羟基邻苯二甲酸酐、3-甲基四羟基邻苯二甲酸酐和甲基降冰片烯邻苯二甲酸酐的硼络合物。还有其它可用的环氧固化剂包括聚胺、硫醇和酚。适用于本文的其它环氧固化剂包括包封的胺、路易斯酸盐、过渡金属络合物和分子筛。优选地,环氧固化剂选自胺、酸酐、胍、双氰胺以及它们的混合物。更优选地,环氧固化剂含有双氰胺。适用于本文的环氧固化剂可从空气产品公司(Air Products)以商品名Amicure<sup>®</sup>CG-1200商购获得并且可从CVC特种化学品公司(CVC Speciality Chemicals)以商品名Omicure<sup>®</sup>U52M商购获得。

[0041] 基于热固性组合物的总重量,结构粘合剂膜的热固性组合物中环氧固化剂的量通常包括2重量%至15重量%,优选2重量%至8重量%,更优选2重量%至4重量%。

#### [0042] 增韧剂

[0043] 在具体方面,结构粘合剂膜的热固性组合物还可包含一种或多种增韧剂。在本领域中通常已知的任何增韧剂可用于本公开的结构粘合剂膜的热固性组合物中。增韧剂优选选自核-壳增韧剂、CTBN(羧基和/或腈封端的丁二烯/腈橡胶)以及高分子量胺封端的聚环氧丁烷。

[0044] 尤其优选的核-壳增韧剂通常在内核区域和外壳区域中分别包含不同的物质。优选地,核可以比壳更坚硬,但这不是必需的。壳可以包含更坚硬的物质和/或壳的构造可分层。最优选地,内部坚硬的核成分由以下物质构成:单种和/或多种有机聚合物;来自元素周期表的第一、第二和/或第三过渡系列的无机氧化物,诸如二氧化硅、氧化铝、氧化锆;和/或天然存在的矿物,诸如长石、硅酸盐、铝酸盐、锆酸盐;和/或其它硬化物质,诸如碳化物、氮化物、硅化物、铝化物;和/或它们和两者间的一些组合。外部柔软的壳成分可以由以下物质构成:橡胶诸如二烯、烯炔橡胶,天然橡胶,聚异戊二烯、其共聚物,乙烯丙烯单体橡胶,二烯-丙烯腈共聚物,乙烯基芳族单体的共聚物,被称作SBR橡胶的苯乙烯-丁二烯共聚物,以及二烯与丙烯腈或不饱和酯以及苯乙烯或乙烯基甲苯的三聚物。柔软的壳优选包含具有能够与前体的环氧成分反应的官能团诸如羧基、羟基、环氧基、氰酸酯基、异氰酸酯基、氨基和硫醇的改性物。可用于热固性组合物中的核-壳增韧剂可商购获得,例如从陶氏公司(DOW)以商品名Paraloid<sup>™</sup>,或从钟渊公司(Kaneka)以商品名Kane Ace(TM)MX153,或从阿科玛公司(Arkema)以Clearstrength<sup>™</sup>产品获得。另选的核-壳材料是来自阿科玛公司(Arkema)的丙烯酸酯类抗冲击改性剂,产品得自商品名Durastrength。

[0045] 在固化过程中,CTBN增韧剂通过它们的羧基和/或腈官能团与前体的环氧化物成分反应,从而将它们的丁二烯/腈橡胶部分作为柔软的吸振链段引入形成硬链段的环氧网络中。可在本公开中使用的CTBN增韧剂可商购获得,例如从德国汉堡的汉萨化学公司(Hanse Chemie AG,Hamburg,Germany)以商品名Albipox<sup>™</sup>获得。

[0046] 可在热固性组合物中使用的高分子量胺封端的聚环氧丁烷可商购获得,例如从美国明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company,St.Paul/MN,USA)以商品名“3M EPX<sup>™</sup> Rubber”获得。

[0047] 基于热固性组合物的总重量,存在于热固性组合物中的一种或多种增韧剂的量通常包括在10重量%至40重量%之间,优选在10重量%和30重量%之间,更优选在10重量%和20重量%之间。

[0048] 在根据本公开的结构粘合剂组合物的具体方面,增韧剂和热塑性树脂的重量比有利地包括在1和4之间,优选在1和3之间,更优选在1.5和2.5之间,甚至更优选在1.8和2.2之间。

#### [0049] 矿物填料

[0050] 根据本公开的结构粘合剂组合物包含至少一种能够吸收水的矿物填料。将此类矿物填料与环氧化合物、热塑性树脂和环氧固化剂组合具有如下效果:可观察到本文所述的组合物和膜的耐腐蚀性和/或耐老化性增加。就这一点而言,优选的是矿物填料能够与水化学反应。这具有本领域中的普通含义,即矿物填料经历与水的化学反应,从而有效吸收可能与在未固化状态下或甚至更优选在施用中的固化即热固性状态下的结构粘合剂组合物接触的水。不想受理论的束缚,据信如本文所述的矿物填料的该特定特性去除可能已进入固化粘合剂并且原本可能导致粘合剂内的粘结或粘合剂和基底之间的粘结弱化的水。

[0051] 优选的是矿物填料选自金属氧化物和金属氢氧化物,优选选自MgO、CaO、BaO、K<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、SrO、以及它们的混合物。发现这些化合物显示出特定的良好吸水能力。这可能是由于它们与水化学反应的能力。矿物填料可有利地与其它化合物(具体地,其它矿物填料)一起作为共混物使用。这些化合物可起到进一步增强结构粘合剂组合物或甚至增加粘合剂的强度的作用。因此,优选的是,至少一种矿物填料为MgO、CaO、BaO、K<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>O和/或Na<sub>2</sub>O,优选为包括MgO、CaO、BaO、K<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O和/或SiO<sub>2</sub>的共混物,更优选为包括MgO、CaO和SiO<sub>2</sub>、金属硅酸盐、碳酸盐、硅酸盐、水合硅酸盐(滑石)、硼酸盐、氧化物、氢氧化物、硫酸盐、钛酸盐、锆酸盐的共混物,甚至更优选为包括CaO和SiO<sub>2</sub>的共混物。关于SiO<sub>2</sub>,优选的是,它选自热解法二氧化硅、熔融二氧化硅、硅胶和石英,优选选自热解法二氧化硅和熔融二氧化硅,并且更优选为熔融二氧化硅。

[0052] CaO可商购获得,而且SiO<sub>2</sub>诸如熔融二氧化硅也是如此。例如,熔融二氧化硅可以从明科有限公司(Minco Inc.)以商品名MinSil 20获得。疏水性热解法二氧化硅可从赢创公司(Evonik)作为Aerosil™或从卡博特公司(Cabot)作为CAB-0-SIL™商购获得。

[0053] 根据本公开的结构粘合剂组合物优选以下述量包含矿物填料:相对于组合物的总重量为0.5重量%至50重量%,优选相对于组合物的总重量为2重量%至40重量%,更优选相对于组合物的总重量为10重量%至30重量%。

[0054] 在本公开的另一个优选的实施方案中,结构粘合剂组合物包含二氧化硅优选熔融二氧化硅和氧化钙作为矿物填料组分,该二氧化硅的量相对于组合物的总重量为5重量%至30重量%,优选相对于组合物的总重量为10重量%至20重量%,该氧化钙的量相对于组合物的总重量为0.5重量%至20重量%,优选相对于组合物的总重量为2重量%至14重量%。

#### [0055] 反应性稀释剂

[0056] 优选的是,根据本公开的结构粘合剂组合物还包含至少一种组分(e),该组分包含至少一个环氧基部分和至少一个直链或支链烷基基团。这些化合物可充当反应性稀释剂。因此,术语反应性稀释剂可与具有至少一个环氧部分和至少一个直链或支链烷基基团的术

语组分 € 互换使用。使用这些化合物可具有如下效果：在通常粘附性得到改善的同时，对基底表面（尤其是至少部分地覆盖有油的金属基底表面）的粘附性也得到改善。这尤其可用于工业应用，具体地，其中将金属基底粘结到其它金属基底。高度期望改善油性金属表面上的粘附性的此类工艺的示例是通常用于汽车工业的所谓白车身工艺。不想受理论的束缚，据信烷基基团的存在增加了粘合剂和可存在于工业工艺中基底的金属表面上的油之间的相容性。这可具有改善粘附强度，从而也导致对粘结结合处的较佳腐蚀保护的效果。另一方面，至少一个环氧基团的存在可确保反应性稀释剂构建到环氧基体中。

[0057] 优选地，组分 (e)，即反应性稀释剂为根据式 (I) 的化合物

[0058]  $(R^1)_n-A-B-C-(R^2)_m$  (式 (I))

[0059] 其中

[0060]  $R^1$  为直链或支链烷基，

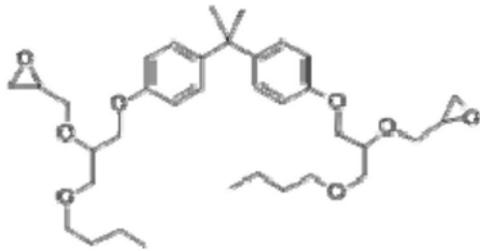
[0061]  $R^2$  为环氧部分

[0062] A、B、C 是不同的或相同的并且为直链或支链烷基、烷氧基、烯炔、炔炔、苯基、苯氧基、羧基，并且任选地被直链或支链烷基、烷氧基、烯炔、炔炔、苯基、苯氧基和羧基取代；

[0063] n 为 1、2、或 3；

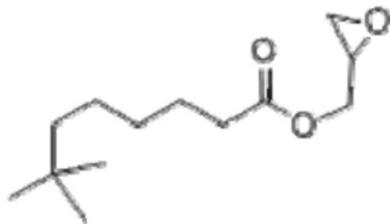
[0064] m 为 1、2、或 3。

[0065] 此外，优选的是至少一种反应性稀释剂为缩水甘油醚。具体地，优选的是至少一种反应性稀释剂选自下文的化合物 (i)、(ii) 和 (iii)。

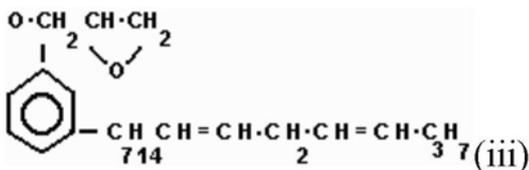


(i)

[0066]



(ii)



[0067]

[0068] 可用于根据本公开的结构粘合剂组合物的反应性稀释剂可以商品名 Cardolite UltraLite 513、Cardura E10P 和 Araldite PY 4122 商购获得。

[0069] 优选的是，根据本公开的结构粘合剂组合物以下述量包含至少一种组分 (e) (反应性稀释剂)：相对于组合物的总重量为 0.1 重量% 至 20 重量%，优选相对于组合物的总重量为 1 重量% 至 15 重量%，更优选相对于组合物的总重量为 1.5 重量% 至 10 重量%，并且甚至

更优选相对于组合物的总重量为2重量%至7重量%。

#### [0070] 另外的填料

[0071] 根据本公开的结构粘合剂组合物还优选包含选自以下材料的另外的填料(f): 炭黑、石墨、矿物碳源、玻璃珠、玻璃碎片、金属碎片、金属薄片、玻璃泡、有机和无机纤维, 优选石墨、玻璃珠、玻璃碎片, 更优选石墨, 甚至更优选石墨薄片。优选地, 该另外的填料(f) 呈非球形粒子的形式。使用非球形粒子具有向根据本公开的粘合剂组合物和粘合剂膜提供改善的失效模式和高机械强度的效果。“失效模式”具有本领域中常见的含义, 即所期望的“粘结失效模式”, 描述了失效仅出现在粘合剂层中, 而不在粘合剂层和基底之间的情况。

[0072] 优选的是, 非球形粒子为无机粒子, 优选由选自金属、碳以及玻璃的材料组成。金属优选选自铁、钢、铝、钛、镁以及它们的混合物和合金。优选的是由碳组成的非球形粒子。就这一点而言, 石墨和炭黑是优选的, 尤其是石墨, 更优选可热膨胀石墨。

[0073] 该粒子通常具有非球形形状。这具有本领域所用的普通含义, 即粒子不是球形的。球形粒子通常具有约1:1的纵横比, 即粒子的一个直径与相同粒子的大致垂直于粒子的第一直径的第二直径大致相同。因此, 优选的是, 粒子具有不规则形状或薄片形状。由于薄片形粒子在粘合强度和粘结失效模式方面得到最佳效果, 所以薄片形粒子在根据本公开的结构粘合剂组合物中是优选的。优选地, 本文所述的非球形粒子具有至少1:2.5, 优选在1:2.5至1:20范围内, 更优选在1:4至1:7范围内的纵横比。

[0074] 进一步发现, 上述效果可与非球形粒子的晶粒尺寸相关联。在特定晶粒尺寸之上的粒子导致与使用晶粒尺寸为200 $\mu\text{m}$ 和更小的非球形粒子的结构粘合剂组合物的对应性能相比不利的粘合强度和失效模式。因此, 优选的是, 非球形粒子具有200 $\mu\text{m}$ 和更小的晶粒尺寸。类似地, 非球形粒子应具有至少特定的晶粒尺寸以便显示对失效模式的任何影响。因此, 优选的是, 非球形粒子具有至少30 $\mu\text{m}$ 的晶粒尺寸。因此, 优选的是, 非球形粒子(优选薄片形粒子) 具有在30 $\mu\text{m}$ 至200 $\mu\text{m}$ 范围内的晶粒尺寸。在本公开的另一个优选实施方案中, 非球形粒子具有不规则形状, 以及100 $\mu\text{m}$ 和更小, 优选80 $\mu\text{m}$ 和更小, 优选在30 $\mu\text{m}$ 至100 $\mu\text{m}$ 范围内, 更优选在30 $\mu\text{m}$ 至80 $\mu\text{m}$ 范围内的晶粒尺寸。

[0075] 当使用石墨薄片时可观察到这方面的特定期望效果。因此, 优选的是, 另外的填料(f) 包括石墨, 优选可热膨胀石墨, 更优选可热膨胀石墨薄片。

[0076] 如本文所述的合适非球形粒子的示例为ES 100C10、ES 20C200、Expan C-8099lite、石墨FP 99.5和Eckart铝。

[0077] 还优选的是, 根据本公开的结构粘合剂组合物以下述量包含另外的填料(f): 相对于组合物的总重量为0.1重量%至10重量%, 优选以相对于组合物的总重量为0.5重量%至7重量%的量, 更优选以相对于组合物总重量为1.0重量%至5重量%的量。

[0078] 在优选的实施方案中, 根据本公开的结构粘合剂组合物包含:

[0079] (a) 20重量%至50重量%, 优选30重量%至50重量%, 更优选38重量%至50重量%的环氧化合物, 该环氧化合物优选具有小于250克/当量, 优选小于230克/当量, 更优选小于220克/当量, 甚至更优选小于200克/当量的平均环氧当量重量;

[0080] (b) 7重量%至40重量%, 优选10重量%至24重量%, 更优选15重量%至24重量%的热塑性化合物, 该热塑性化合物优选具有在60 $^{\circ}\text{C}$ 至140 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的软化点;

[0081] (c) 2重量%至15重量%, 优选2重量%至8重量%, 更优选2重量%至4重量%的环

氧固化剂；

[0082] (d) 相对于组合物的总重量为0.5重量%至50重量%，优选相对于组合物的总重量为2重量%至40重量%，更优选相对于组合物的总重量为10重量%至30重量%的矿物填料。

[0083] 发泡剂

[0084] 在具体方面，热固性结构粘合剂组合物还可包含一种或多种发泡剂。在本领域中通常已知的任何发泡剂可在本公开的热固性结构粘合剂组合物中使用。

[0085] 通过将发泡剂包含在热固性结构粘合剂膜中，结构粘合剂组合物变得可热膨胀并且可被称为可膨胀结构粘合剂组合物。因此，通过加热，例如在加热引发粘合剂薄板的热固化期间，结构粘合剂组合物膨胀，从而有助于对金属接合处中的任何间隙进行密封。因此，可改善耐腐蚀性。所述一种或多种发泡剂优选选自非封装和封装的发泡剂。

[0086] 在加热期间，非封装的发泡剂(其有时也被称为化学发泡剂)释放气体化合物，例如氮气、氧化氮、氢气或二氧化碳。可在本公开中使用的化学发泡剂包括例如偶氮二异丁腈、偶氮二酰胺、碳酰二肼、酰肼、基于硼氢化钠或碳酸氢钠/柠檬酸的非偶氮化学发泡剂以及二亚硝基五亚甲基四胺。基于热固性组合物的总重量，所述一种或多种化学发泡剂的量通常包括在0.2重量%和2重量%之间，优选在0.5重量%和1.5重量%之间。

[0087] 封装的发泡剂通常包括封装在热塑性聚合物外壳中的液化气体，例如三氯氟甲烷或烃类诸如正戊烷、异戊烷、新戊烷、丁烷和/或异丁烷。在加热时，所述液化气体膨胀，并将热塑性外壳像“微型气球”那样充大或使其爆炸。通常，基于热固性组合物的总重量，一种或多种封装的发泡剂的量可有利地包括在0.5重量%至10重量%，优选1重量%至5重量%，更优选1重量%至2重量%之间。可用于热固性组合物中的封装的发泡剂可商购获得，例如，从皮尔斯史蒂文斯化学公司(Pierce&Stevens Chemical Corp)以商品名Micropearl™、从松本株式会社(Matsumoto)以商品名Microsphere™，或从阿克苏诺贝尔(Akzo Nobel)以商品名Expancel™商购获得。

[0088] 在具体方面，选择一种或多种发泡剂的量以使得当使结构粘合剂膜经受比固化反应的活化(起始)温度高的固化温度时，并且当如测试方法部分中所描述进行测量时，提供固化时具有不超过50%，优选不超过40%，更优选不超过30%的自由膨胀率的结构粘合剂组合物。更具体地，选择一种或多种发泡剂的量，以使得提供固化时具有在10%和40%之间，优选在10%和30%之间，更优选在15%和25%之间的自由膨胀率的结构粘合剂组合物。

[0089] 本公开的另一个方面为耐腐蚀性结构粘合剂膜，该膜包含如本文所述的结构粘合剂组合物。

[0090] 使用结构粘合剂膜为用户提供了若干种优点，尤其是在工业应用中，因为此类膜可尤其适用于具体地通过快速机械设备进行的自动化处理和应用。更具体地，本公开的结构粘合剂膜实现了在金属面板之间形成接合处的工艺的高效自动化，这些金属面板例如在汽车工业中是特别令人关注的。此外，结构粘合剂膜甚至在至少部分地覆盖有油的金属表面上提供良好的粘合剂特性，诸如良好的T剥离强度和搭接剪切强度，并且甚至在老化状态下，诸如在Cataplasma测试之后显示出良好的粘合剂特性。

[0091] 根据本公开的结构粘合剂膜可易于通过多种技术制备。例如，可在环境条件下将各种组分加入合适的内部混合容器(诸如Mogul混合器)中。混合温度无关紧要，并且将第一环氧组分和第二环氧组分以及可选的增韧剂组分混合通常在80°C至85°C的温度下进行。当

添加环氧固化剂组分和可选的发泡剂组分时,温度可以优选降至不超过70℃。持续混合直至各组分形成均匀混合物,之后从混合器中移出该热固性结构粘合剂组合物。另选地,可通过在合适的挤出机中配混来连续进行混合。

[0092] 由于具备优异的加工性能,所以热固性组合物能够通过常规的施用设备例如挤出机或热熔涂布机或压光机(calander)被加工为膜。热固性组合物可作为自支撑膜加工或另选地可被涂布/层压到合适的衬片,诸如例如硅化衬片上。本公开的结构粘合剂膜可被施用到多种基底例如金属(例如,A1、A1合金、钛或不锈钢)或其它基底上,这些其它基底包括例如玻璃、硼、碳、Kevlar纤维、环氧树脂、酚、氰酸盐酯和聚酯基质。

[0093] 根据本公开的结构粘合剂膜通常为柔软的适形膜,并且在室温下可以发粘或可以不发粘。在固化之前,结构粘合剂膜优选为可变形的和可悬垂的,以使得其可施用到曲面并呈现任何二维形状。结构粘合剂膜材料的厚度可以有很大的变化。已发现可用的厚度在约0.05mm至25mm的范围内。对于典型的金属面板接合,厚度可在0.1mm至5mm的范围内,例如0.1mm至3mm或0.3mm至1mm。

[0094] 结构粘合剂膜能够以膜材料卷筒、条带卷筒的形式(即,宽度很窄的材料的长度,或剪切成最终使用所需的尺寸或形状的薄板的叠堆)进行包装。如果粘合剂膜发粘,则可将隔离衬片插入相邻的薄板或卷筒的卷绕之间。在本公开的上下文中,已令人惊奇地发现,当结构粘合剂膜以膜材料卷筒的形式包装时,对应的膜材料卷筒在储存时特别耐渗出(即,在膜卷筒的情况下特别对环氧树脂扩散出有抵抗性)。不希望受理论的束缚,据信包含在热塑性树脂中的长聚合物链在储存时参与将环氧树脂保持到结构粘合剂膜中。具体地,本公开的结构粘合剂膜在包装成膜材料卷筒的形式时保持耐渗出性,这些膜材料卷筒具有高于100m,优选高于200m,更优选高于300m,甚至更优选高于500m,还更优选高于700m,又更优选高于800m的长度,并且具有通常包括在5mm和40mm之间,特别是在10mm和30mm之间,更特别是在10mm和20mm之间的宽度。

[0095] 本公开的结构粘合剂膜可包括一个或多个层。粘合剂膜也可包括结网或载体层。合适的结网或载体层包括聚合物材料的开孔布或织物。载体层优选包括棉、玻璃、聚酯、聚酰胺、聚丙烯、聚氨酯、聚乙烯、聚粘胶(polyviscose)、碳纤维、芳族聚酰胺纤维、金属以及它们的任何组合和混合物。一般来讲,结网是柔软的,并且可进行拉伸。一个具体示例包括热定型的柔软且可拉伸的开孔尼龙针织布。结网可具有 $1\text{g}/\text{m}^2$ 至 $15\text{g}/\text{m}^2$ ,例如 $5\text{g}/\text{m}^2$ 至 $12\text{g}/\text{m}^2$ 的厚度。可用的材料包括可得自3M公司的3M™ Scotch-Weld™ 3336。结构粘合剂膜也可包括开孔的非织造层,诸如稀松布。

[0096] 根据本公开的结构粘合剂膜适于提供选自以下项的任何有益效果:未固化状态下的成形稳定性、柔韧性、稳健性、处理特性、对自动化处理和应用的适用性、对温水的耐冲刷性;固化后的优异粘结和密封性能、高机械强度、防水性能、间隙填充特性、受控的膨胀行为,以及光洁度。

[0097] 如从上文显而易见的,结构粘合剂膜也可仅由如本文所述的结构粘合剂组合物组成。因此,如结合组合物所述的优点和效果也可适用于膜,并且反之亦然。

[0098] 根据本公开的结构粘合剂组合物和结构粘合剂膜优选在至少部分地覆盖有油的钢基底上优选提供根据DIN EN 1465的在-40℃下至少21MPa和/或在23℃下至少17MPa和/或在80℃下至少11MPa的搭接剪切强度。

[0099] 类似地,根据本公开的结构粘合剂组合物和结构粘合剂膜优选在至少部分地覆盖有油的钢基底上优选提供根据ASTM D1876的至少165N,优选至少170N,更优选至少175N的T剥离强度。

[0100] 还优选的是,根据本公开的结构粘合剂组合物和结构粘合剂膜优选在至少部分地覆盖有油的钢基底上提供根据DIN EN 1465在Cataplasma条件后30%或更小,优选25%或更小,更优选20%或更小,甚至更优选15%或更小的搭接剪切强度降低。

[0101] 根据另一方面,本公开提供了用于粘结部件的方法,该方法包括以下步骤:

[0102] i. 提供第一部件和第二部件;

[0103] ii. 将如本文所述的结构粘合剂组合物根据或结构粘合剂膜提供至第一部件的至少一个表面和/或第二部件的至少一个表面,

[0104] iii. 在比环氧固化剂的活化温度低的低于活化温度的温度下,将第一部件和第二部件粘附,从而在第一部件和第二部件之间形成接合处,优选在第一部件和第二部件之间形成金属接合处,

[0105] 在比该环氧固化剂的活化温度高的温度下加热该接合处,以便引起该热固性组合物的热固化。

[0106] 在一个优选的实施方案中,第一部件的材料与第二部件的材料相同。在另一个优选的实施方案中,第一部件的材料不同于第二部件的材料。优选地,第一部件和/或第二部件的材料选自金属、碳、聚合物材料、复合材料、木材以及玻璃。

[0107] 优选地,第一部件和第二部件中的至少一者包括金属,优选金属面板。金属优选选自钢、不锈钢、镀锌钢、镀镍钢、镀铬钢、钛、铝、锌、镁和它们的合金,以及它们的任何组合。关于在工业工艺中,尤其是在汽车工业中的应用,第一部件的至少一个表面和/或第二部件的至少一个表面的至少一部分由油覆盖。

[0108] 根据另一方面,本公开涉及用于粘结金属部件的方法,该方法包括:

[0109] a) 提供第一金属部件和第二金属部件,其中第一金属部件和第二金属部件中的一者包括金属面板;

[0110] b) 提供如上所述的结构粘合剂膜;

[0111] c) 在低于环氧固化剂的活化温度的温度下将第一金属部件和第二金属部件粘附,从而形成金属接合处;并且

[0112] d) 在比环氧固化剂的活化温度高的温度下加热金属接合处,以便引起结构粘合剂膜的热固性组合物的热固化。

[0113] 根据又一方面,本公开涉及用于制备金属部件组件的方法,该方法包括:

[0114] a) 提供第一金属部件和第二金属部件,其中第一金属部件和第二金属部件中的一者包括金属面板;

[0115] b) 提供根据前述权利要求中任一项所述的结构粘合剂膜;

[0116] c) 将第一金属部件和第二金属部件粘附从而形成金属接合处;并且

[0117] d) 加热金属接合处,以便引起结构粘合剂膜的热固性组合物的热固化。

[0118] 在根据本公开的方法的优选方面,金属部件为在边缘处接合在一起以便形成所谓的包边结构或包边凸缘的汽车面板。

[0119] 通常情况下,车辆封闭板的金属面板的接合处在制造过程的早期形成,在该过程

中,面板通常会被(例如)油脂或油类污染。结合本方法使用的结构粘合剂膜通常可使金属部件和面板的粘结达到足够的水平,与此同时也在接合处提供良好的密封性能从而提供耐腐蚀性。

[0120] 另外,通常可将结构粘合剂膜施加至可能被例如油污染至一定程度的金属部件和面板,并且通常无需在施用粘合剂薄板之前对该部件或面板进行清洁。也可以想到通过自动化设备诸如机械头施用结构粘合剂膜。此外,可以形成足够强度的初始粘合剂粘结,使得金属部件能够被保持在一起而无需在进一步处理接合处或制造步骤(例如上漆)期间且在热固化并形成最终的持久粘结之前将该金属部件夹紧。

[0121] 最终的粘合剂粘结有利地可以具有良好的防撞性并优选具有出色的断裂伸长率,使得可能在接合处产生的应力能够被吸附而不引起粘结失效。此外,根据本公开的结构粘合剂膜具有足够的耐冲刷性,因此,通过粘合剂薄板接合在一起的金属部件能够经受冲洗操作,例如上漆前可能有必要进行的冲洗操作。

[0122] 在另一方面,本公开提供了部件组件,该部件组件包括

[0123] (I) 第一部件和第二部件,以及

[0124] (II) 热固性结构粘合剂膜,该热固性结构粘合剂膜具有在结构粘合剂膜的第一末端附近的第一部分和在与结构粘合剂膜的第一末端相反的第二末端附近的第二部分;

[0125] 其中热固性结构粘合剂膜设置在第一部件和第二部件之间并且将第一部件和第二部件粘附在一起,并且其中热固性结构粘合剂膜是通过根据本公开的热固性结构粘合剂组合物或结构粘合剂膜的热固化而获得的。

[0126] 优选地,部件组件可由本文所述的方法获得。因此,上文关于本方法所述的材料和施用以及根据本公开的方法的优选实施方案也适用于如本文所述的部件组件。

[0127] 此外,由于结构粘合剂组合物和根据本公开的结构粘合剂膜甚至在油性基底上表现出期望的特性诸如高粘合剂性能,以及高耐腐蚀性,所以它们非常适用于在各种工业应用中粘结部件。因此,本公开提供了如本文所述的结构粘合剂组合物或结构粘合剂膜用于在工业应用中,优选在白车身工艺中粘结部件的用途。优选的是,该用途包括产生粘结的金属部件组件,其中热固性结构粘合剂膜表现出根据DIN EN 1465的在-40°C下至少21MPa和/或在23°C下至少17MPa和/或在80°C下至少11MPa的搭接剪切强度。

[0128] 示例性实施方案

[0129] 以下编号的示例性实施方案用于说明本公开:

[0130] 1. 一种热固性结构粘合剂组合物,所述热固性结构粘合剂组合物包含

[0131] (a) 环氧化合物;

[0132] (b) 热塑性化合物;

[0133] (c) 环氧固化剂;

[0134] (d) 至少一种矿物填料,其中至少一种矿物填料能够吸收水。

[0135] 2. 根据实施方案1所述的结构粘合剂组合物,其中至少一种矿物填料(d)能够与水化学反应。

[0136] 3. 根据实施方案1或2所述的结构粘合剂组合物,其中矿物填料(d)选自金属氧化物和金属氢氧化物,优选选自MgO、CaO、BaO、K<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、SrO、以及它们的混合物。

[0137] 4. 根据前述实施方案中任一项所述的结构粘合剂组合物,其中至少一种矿物填料

(d) 为MgO、CaO、BaO、K<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>O和/或Na<sub>2</sub>O,优选为包含MgO、CaO、BaO、K<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O和/或SiO<sub>2</sub>的共混物,更优选为包含MgO、CaO和SiO<sub>2</sub>、金属硅酸盐、碳酸盐、硅酸盐、水合硅酸盐(滑石)、硼酸盐、氧化物、氢氧化物、硫酸盐、钛酸盐、锆酸盐的共混物,甚至更优选为包含CaO和SiO<sub>2</sub>的共混物。

[0138] 5. 根据实施方案4所述的结构粘合剂,其中SiO<sub>2</sub>选自热解法二氧化硅、熔融二氧化硅、硅胶和石英,优选选自热解法二氧化硅和熔融二氧化硅,并且更优选为熔融二氧化硅。

[0139] 6. 根据前述实施方案中任一项所述的结构粘合剂组合物,还包含(e)至少一种组分,该组分包含至少一个环氧基部分和至少一个直链或支链烷基基团。

[0140] 7. 根据前述实施方案中任一项所述的结构粘合剂组合物,该结构粘合剂组合物包含选自以下材料的另外的填料(f):炭黑、石墨、矿物碳源、玻璃珠、玻璃碎片、金属碎片、金属薄片,优选石墨、玻璃珠、玻璃碎片,更优选石墨,甚至更优选石墨薄片。玻璃泡、有机和无机纤维、颜料、阻燃剂、有机磷化合物、化学和/或物理发泡剂,

[0141] 8. 根据实施方案7所述的结构粘合剂组合物,其中该组合物以下述量包含另外的填料(f):相对于组合物的总重量为0.1重量%至10重量%,优选以相对于组合物的总重量为0.5重量%至7重量%的量,更优选以相对于组合物的总重量为1.0重量%至5重量%的量。

[0142] 9. 根据前述实施方案中任一项所述的结构粘合剂组合物,其中另外的填料(f)包括石墨,优选可热膨胀石墨,更优选可热膨胀石墨薄片。

[0143] 10. 根据实施方案9所述的结构粘合剂,其中另外的填料(f)具有在30μm至200μm范围内的粒度,和/或至少1:2.5,优选在1:1.25至1:20范围内,更优选在1:4至1:7范围内的纵横比。

[0144] 11. 根据前述实施方案中任一项所述的结构粘合剂组合物,其中该组合物以下述量包含至少一种组分(e):相对于组合物的总重量为0.1重量%至20重量%,优选相对于组合物的总重量为1重量%至15重量%,更优选相对于组合物的总重量为1.5重量%至10重量%,并且甚至更优选相对于组合物的总重量为2重量%至7重量%。

[0145] 12. 根据前述实施方案中任一项所述的结构粘合剂组合物,其中该组合物以下述量包含至少一种矿物填料(d):相对于组合物的总重量为0.5重量%至50重量%,优选相对于组合物的总重量为2重量%至40重量%,更优选相对于组合物的总重量为10重量%至30重量%。

[0146] 13. 根据实施方案12所述的结构粘合剂组合物,其中该组合物包含二氧化硅优选熔融二氧化硅和氧化钙作为矿物填料组分(d),该二氧化硅的量相对于组合物的总重量为5重量%至30重量%,优选相对于组合物的总重量为10重量%至20重量%,该氧化钙的量相对于组合物的总重量为0.5重量%至20重量%,优选相对于组合物的总重量为2重量%至14重量%。

[0147] 14. 根据前述实施方案中任一项所述的结构粘合剂组合物,其中该环氧化合物(a)环氧化合物具有小于250克/当量,优选小于230克/当量,更优选小于220克/当量,甚至更优选小于200克/当量的平均环氧当量重量。

[0148] 15. 根据前述实施方案中任一项所述的结构粘合剂组合物,其中该热塑性树脂具有在30°C至140°C范围内的软化点。

[0149] 16. 根据前述实施方案中任一项所述的结构粘合剂组合物, 其中环氧化合物和热塑性树脂的重量比包括在0.5和4之间, 优选在1和3之间, 更优选在1.5和2.5之间。

[0150] 17. 根据前述实施方案中任一项所述的结构粘合剂组合物, 其中该组合物包含:

[0151] a. 20重量%至50重量%, 优选30重量%至50重量%, 更优选38重量%至50重量%的环氧化合物, 该环氧化合物优选具有小于250克/当量, 优选小于230克/当量, 更优选小于220克/当量, 甚至更优选小于200克/当量的平均环氧当量重量;

[0152] b. 7重量%至40重量%, 优选10重量%至24重量%, 更优选15重量%至24重量%的热塑性化合物, 该热塑性化合物优选具有在60℃至140℃范围内的软化点;

[0153] c. 2重量%至15重量%, 优选2重量%至8重量%, 更优选2重量%至4重量%的环氧固化剂;

[0154] d. 相对于组合物的总重量为0.5重量%至50重量%, 优选相对于组合物的总重量为2重量%至40重量%, 更优选相对于组合物的总重量为10重量%至30重量%的矿物填料。

[0155] 18. 根据前述实施方案中任一项所述的结构粘合剂组合物, 其中至少一种组分(e)为根据式(I)的化合物

[0156]  $(R^1)_n-A-B-C-(R^2)_m$  (式(I))

[0157] 其中

[0158]  $R^1$ 为直链或支链烷基,

[0159]  $R^2$ 为环氧部分

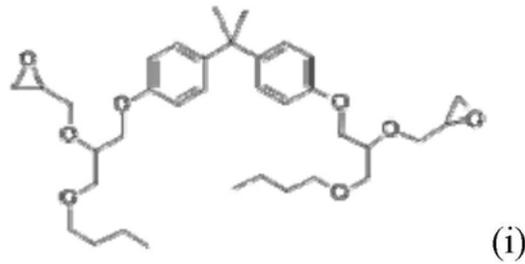
[0160] A、B、C是不同的或相同的并且为直链或支链烷基、烷氧基、烯炔、炔炔、苯基、苯氧基、羧基, 并且任选地被直链或支链烷基、烷氧基、烯炔、炔炔、苯基、苯氧基和羧基取代;

[0161] n为1、2、或2;

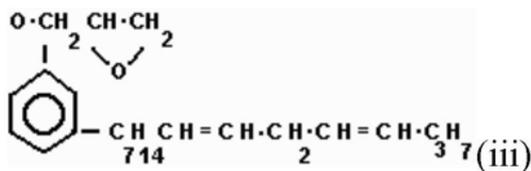
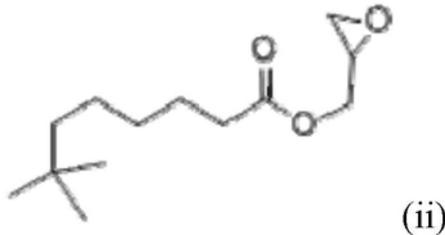
[0162] m为1、2、或3。

[0163] 19. 根据实施方案18所述的结构粘合剂组合物, 其中至少一种组分(e)为缩水甘油醚。

[0164] 20. 根据实施方案18或19所述的结构粘合剂组合物, 其中至少一种组分(e)选自组分



[0165]



[0166] 以及它们的混合物和衍生物。

[0167] 21. 根据前述实施方案中任一项所述的结构粘合剂组合物,其提供根据DIN EN 1465的在-40℃下至少21MPa和/或在23℃下至少17MPa和/或在80℃下至少11MPa的搭接剪切强度。

[0168] 22. 根据实施方案21所述的结构粘合剂组合物,其在至少部分地覆盖有油的钢基底上提供根据DIN EN 1465的在-40℃下至少21MPa和/或在23℃下至少17MPa和/或在80℃下至少11MPa的搭接剪切强度。

[0169] 23. 根据前述实施方案中任一项所述的结构粘合剂组合物,其提供根据ASTM D1876的至少165N,优选至少170N,更优选至少175N的T剥离强度。

[0170] 24. 根据实施方案23所述的结构粘合剂组合物,其在至少部分地覆盖有油的钢基底上提供根据ASTM D1876的至少165N,优选至少170N,更优选至少175N的T剥离强度。

[0171] 25. 根据前述实施方案中任一项所述的结构粘合剂组合物,其提供根据DIN EN 1465在Cataplasma条件后30%或更小,优选25%或更小,更优选20%或更小,甚至更优选15%或更小的搭接剪切强度降低。

[0172] 26. 根据实施方案25所述的结构粘合剂组合物,其中该基底包括钢,更优选包括HD和/或ELO钢,甚至更优选包括HD钢。

[0173] 27. 一种耐腐蚀性结构粘合剂膜,该耐腐蚀性结构粘合剂膜包含根据实施方案1至26中任一项所述的结构粘合剂组合物。

[0174] 28. 根据实施方案27所述的结构粘合剂膜,该结构粘合剂膜由根据实施方案1至26中任一项所述的结构粘合剂组合物组成。

[0175] 29. 根据实施方案27至28中任一项所述的结构粘合剂膜,其提供根据DIN EN 1465的在-40℃下至少21MPa和/或在23℃下至少17MPa和/或在80℃下至少11MPa的搭接剪切强

度。

[0176] 30. 根据实施方案29所述的结构粘合剂膜,其在至少部分地覆盖有油的钢基底上提供根据DIN EN 1465的在-40℃下至少21MPa和/或在23℃下至少17MPa和/或在80℃下至少11MPa的搭接剪切强度。

[0177] 31. 根据实施方案27至30中任一项所述的结构粘合剂膜,其提供根据ASTM D1876的至少165N,优选至少170N,更优选至少175N的T剥离强度。

[0178] 32. 根据实施方案31所述的结构粘合剂膜,其在至少部分地覆盖有油的钢基底上提供根据ASTM D1876的至少165N,优选至少170N,更优选至少175N的T剥离强度。

[0179] 33. 根据实施方案27至32中任一项所述的结构粘合剂膜,其提供根据DIN EN 1465在Cataplasma条件后30%或更小,优选25%或更小,更优选20%或更小,甚至更优选15%或更小的搭接剪切强度降低。

[0180] 34. 根据实施方案33所述的结构粘合剂膜,其中该基底包括钢,更优选包括HD和/或ELO钢,甚至更优选包括HD钢。

[0181] 35. 根据实施方案27至34中任一项所述的结构粘合剂膜,该结构粘合剂膜还包括至少一个载体层,优选多孔载体层,优选选自织造织物、针织织物或非织造织物。

[0182] 36. 根据实施方案35所述的结构粘合剂膜,其中载体层包括棉、玻璃、聚酯、聚酰胺、聚丙烯、聚氨酯、聚乙烯、聚粘胶、碳纤维、芳族聚酰胺纤维、金属以及它们的任何组合或共聚物。

[0183] 37. 一种用于粘结部件的方法,该方法包括以下步骤:

[0184] i. 提供第一部件和第二部件;

[0185] ii. 将根据实施方案1至26中任一项所述的结构粘合剂组合物或根据实施方案27至36中任一项所述的结构粘合剂膜提供至第一部件的至少一个表面和/或第二部件的至少一个表面,

[0186] iii. 在比环氧固化剂的活化温度低的低于活化温度的温度下,将第一部件和第二部件粘附,从而在第一部件和第二部件之间形成接合处,优选在第一部件和第二部件之间形成金属接合处,

[0187] iv. 在比该环氧固化剂的活化温度高的温度下加热该接合处,以便引起该热固性组合物的热固化。

[0188] 38. 根据实施方案37所述的方法,其中第一部件和第二部件中的至少一者包含金属。

[0189] 39. 根据实施方案37或38所述的方法,其中第一部件和第二部件中的至少一者为面板。

[0190] 40. 根据实施方案37至39中任一项所述的方法,其中第一部件和第二部件中的至少一者包含金属面板。

[0191] 41. 根据实施方案37至40中任一项所述的方法,其中第一部件的材料与第二部件的材料相同。

[0192] 42. 根据实施方案37至41中任一项所述的方法,其中第一部件的材料不同于第二部件的材料。

[0193] 43. 根据实施方案37至42中任一项所述的方法,其中第一部件和/或第二部件的材

料选自金属、碳、聚合物材料、复合材料、木材以及玻璃。

[0194] 44. 根据实施方案37至43中任一项所述的方法,其中第一部件和第二部件中的至少一者的材料不包含金属。

[0195] 45. 根据实施方案43所述的方法,其中该金属选自钢、不锈钢、镀锌钢、镀镍钢、钛、铝、锌、镁和它们的合金,以及它们的组合。

[0196] 46. 根据实施方案37至45中任一项所述的方法,其中第一金属部件的金属不同于第二金属部件的金属。

[0197] 47. 根据实施方案37至46中任一项所述的方法,其中第一金属部件的金属与第二金属部件的金属相同。

[0198] 48. 根据实施方案37至47中任一项所述的方法,其中第一金属部件的金属为钢、不锈钢、镀锌钢、镀镍钢,并且第二金属部件的金属为钢,优选不锈钢、镀锌钢、镀镍钢。

[0199] 49. 根据实施方案37至47中任一项所述的方法,其中第一金属部件的金属为钢、不锈钢、镀锌钢、镀镍钢,并且第二金属部件的金属为铝、钛、或包含铝或钛中的一者或两者的合金。

[0200] 50. 根据实施方案37至49中任一项所述的方法,其中第一部件的至少一个表面和/或第二部件的至少一个表面的至少一部分由油覆盖。

[0201] 51. 一种部件组件,该部件组件包括

[0202] (I) 第一部件和第二部件,以及

[0203] (II) 热固性结构粘合剂膜,该热固性结构粘合剂膜具有在结构粘合剂膜的第一末端附近的第一部分和在与结构粘合剂膜的第一末端相反的第二末端附近的第二部分;

[0204] 其中该热固性结构粘合剂膜设置在第一部件和第二部件之间并且将第一部件和第二部件粘附在一起,并且其中该热固性结构粘合剂膜是通过根据实施方案1至26中任一项所述的热固性组合物或根据实施方案27至36中任一项所述的结构粘合剂膜的热固化而获得的。

[0205] 52. 根据实施方案51所述的部件组件,其中该热固性结构粘合剂膜表现出根据DIN EN 1465的在-40℃下至少21MPa和/或在23℃下至少17MPa和/或在80℃下至少11MPa的搭接剪切强度。

[0206] 53. 根据实施方案51或52所述的部件组件,其中热固性结构粘合剂膜表现出根据ASTM D1876的至少165N,优选至少170N,更优选至少175N的t剥离强度。

[0207] 54. 根据实施方案51至53中任一项所述的部件组件,其中第一部件和/或第二部件的材料选自金属、碳、聚合物材料、复合材料、木材以及玻璃。

[0208] 55. 根据实施方案51至54中任一项所述的部件组件,其中第一部件和第二部件中的至少一者为面板。

[0209] 56. 根据实施方案51至55中任一项所述的部件组件,其中第一部件的材料与第二部件的材料相同。

[0210] 57. 根据实施方案51至55中任一项所述的部件组件,其中第一部件的材料不同于第二部件的材料。

[0211] 58. 根据实施方案51至57中任一项所述的部件组件,其中该金属选自钢,优选不锈钢、镀锌钢、镀镍钢、钛、铝、锌、镁以及它们的合金。

[0212] 59. 根据实施方案51至58中任一项所述的部件组件,其中第一金属部件的金属不同于第二金属部件的金属。

[0213] 60. 根据实施方案51至58中任一项所述的部件组件,其中第一金属部件的金属与第二金属部件的金属相同。

[0214] 61. 根据实施方案51至60中任一项所述的部件组件,其中第一金属部件的金属为钢,优选不锈钢、镀锌钢、镀镍钢,并且第二金属部件的金属为钢,优选不锈钢、镀锌钢、镀镍钢。

[0215] 62. 根据实施方案51至60中任一项所述的部件组件,其中第一金属部件的金属为钢,优选不锈钢、镀锌钢、镀镍钢,并且第二金属部件的金属为铝、钛、或包含铝或钛中的一者或两者的合金。

[0216] 63. 根据实施方案51至58中任一项所述的部件组件,其中第一部件的材料为金属,并且第二部件的材料为复合材料或碳。

[0217] 64. 如实施方案1至26中任一项所定义的热固性结构粘合剂组合物或如实施方案27至36中任一项所定义的热固性结构粘合剂膜用于在工业应用中,优选在白车身工艺中粘结部件的用途。

[0218] 65. 如实施方案64所定义的热固性结构粘合剂组合物或如实施方案27至36中任一项所定义的热固性结构粘合剂膜用于产生粘结的金属部件组件的用途,其中该热固性结构粘合剂膜表现出根据DIN EN 1465的在-40°C下至少21MPa和/或在23°C下至少17MPa和/或在80°C下至少11MPa的搭接剪切强度。

[0219] 示例

[0220] 进一步描述本公开,然而不希望将本公开限制于此。提供以下实施例来示出某些实施方案但非意在以任何方式限制。在此之前,将描述用于表征材料以及它们的特性的某些测试方法。

[0221] 方法

[0222] 根据DIN EN 1465 (发布于2009年)的搭接剪切强度:

[0223] 根据DIN EN 1465,使用Zwick Z050拉伸试验机(可从德国乌尔姆的茨威格股份有限公司(Zwick GmbH&Co.KG,Ulm,Germany)商购获得),以10mm/min的十字头速度工作,在具有下述尺寸100mm×25mm×0.8mm并涂布有3g/m<sup>2</sup>油(PL 3802-39S,可从德国福斯油品集团(Fuchs Petrolub AG,Germany)商购获得)的热浸镀锌钢带(可从德国蒂森克虏伯钢铁公司(ThyssenKrupp Steel,Germany)作为DX 54D-Z100商购获得)上测定搭接剪切强度。为了准备搭接剪切强度测试组件,将待测试的环氧膜(具有0.4mm的厚度)施用在第一钢带的一个末端上,并用第二钢带覆盖,形成10mm的搭接接合处。然后使用两个长尾夹将搭接接合处夹在一起,并且将测试组件置于160°C的空气循环烘箱中,其中在160°C下进行最小烘烤循环20min并且在200°C下进行最小烘烤循环45min。在此,采用3°C/min的梯度将测试组件加热和冷却。然后,在测试前将测试组件置于23+/-2°C和50+/-%%相对湿度的环境条件下调整24小时。由于用于测定搭接剪切强度的测试温度从-40°C变为室温,且最高至+80°C,所以在Zwick拉伸试验机上进行测试之前,将测试组件放入环境室(可从德国奥伯豪森的RS Simulatoren公司(RS Simulatoren,Oberhausen,Germany)商购获得)中并且在-40°C、室温(23°C+/-2°C)和+80°C下测定搭接剪切强度。在三个不同的测试温度下,测量每个实施例的

3个样品,然后将结果进行平均并以MPa报告结果。

[0224] 根据ASTM 1876-08 (发布于2008年)的粘合剂剥离强度

[0225] 根据ASTM 1876,使用Zwick Z050拉伸试验机(可从德国乌尔姆的茨威格股份有限公司(Zwick GmbH&Co.KG,Ulm,Germany)商购获得),在具有下述尺寸150mm×25mm×0.8mm并涂布有3g/m<sup>2</sup>油(PL 3802-39s,可从德国福斯油品集团(Fuchs Petrolub AG,Germany)商购获得)的热浸镀锌钢带(可从德国蒂森克虏伯钢铁公司(ThyssenKrupp Steel,Germany)作为DX 54D-Z100商购获得)上测量粘合剂剥离强度。对于所有测量,将十字头速度设置为100mm/min,并且在23℃+/-2℃和50+/-5%相对湿度下测量粘合剂剥离强度。对于测试组件准备,将遮蔽胶带(Scotch™ 2610遮蔽胶带,可从美国3M公司(3M,USA)商购获得)施用至第一钢带。在此,施用遮蔽胶带是为了呈现粘结区域。粘结面积具有100mm×25mm的尺寸。然后将要测试的实施例材料施用至标记的粘结区域,并且用与第一钢带具有同样尺寸的第二钢带覆盖。之后,首先用手将两个钢带压到一起,然后使用2个长尾夹沿粘结线将其夹在一起,以便将测试组件固定就位。将测试组件在空气循环烘箱中在160℃下进行最小烘烤循环20min并且在200℃下进行最大烘烤循环45min来固化。在此,采用3℃/min的梯度将测试组件加热和冷却。然后,在测试前将测试组件置于23+/-2℃和50+/-5%相对湿度的环境条件下调整24小时。对于每种实施例材料准备3个粘合剂剥离强度测试组件,并将测试结果进行平均。以N/25mm报告测试结果。

[0226] Cataplasma测试:

[0227] 准备如上所述的用于搭接剪切测试的测试样本,并将其包裹在用水浸泡的棉绒中,然后在聚乙烯袋中气密密封。然后将这些样品在70℃和100%相对湿度下储存七天。在解包后,将测试样本在23℃下储存2小时,然后在-28℃下储存2小时。在标准气候下进行后续调整后,如上所述进行搭接剪切测试。测试结果与未经受如本文所述的Cataplasma条件的初始标准样品进行比较。

[0228] 材料:

材料	功能	说明
[0229] Epikote 828	环氧树脂	环氧氯丙烷和双酚 A 的液态反应产物的商品名,其近似环氧当量为 184-190 克/当量。可通过迈图公司(Momentive)商购获得。
Epon 828	环氧树脂	环氧氯丙烷和双酚 A 的固态反应产物的商品名,根据 ASTM D 1652,其具有 185-192 克/当量的近似环氧当量重量。可从锐意卓越产品有限公司(Resolution Performance Products)商购获得。

材料	功能	说明
D.E.R 671	环氧树脂	环氧氯丙烷和双酚 A 的固态反应产物的商品名, 根据 ASTM D 1652, 其近似环氧当量为 475-550 克/当量。可从陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)商购获得。
Epilox A50-02	环氧树脂	环氧氯丙烷和双酚 A 的固态反应产物的商品名, 根据 ASTM D 1652, 其具有 450-500 克/当量的近似环氧当量重量。可通过洛伊纳阿尔公司(Leuna Harze)商购获得。
Thioplast EPS 350	环氧树脂	环氧化聚硫化物的商品名, 根据 ASTM D 1652, 其具有 250 克/当量的近似环氧当量重量。可通过罗斯化工公司(Akros Chemicals)商购获得。
PK-HP 200	热塑性树脂	苯氧基树脂的商品名。可通过伊恩凯姆公司(InChem Corporation)商购获得。
PK-HH	热塑性树脂	苯氧基树脂的商品名。可通过伊恩凯姆公司(InChem Corporation)商购获得。
Epodil 757	挠性剂和润湿剂	环己烷二甲醇的缩水甘油醚的商品名。可通过空气化工产品公司(Air Products and Chemicals, Inc.)商购获得。
Paraloid 2650J	增韧剂	基于丁二烯橡胶的核-壳增韧剂的商品名。可通过陶氏公司(Dow)商购获得。
[0230] Amicure CG1200	主要固化剂	2-氨基胍(双氰胺)的商品名, 可得自空气产品公司(Air Products)。
Omicure U52M	固化促进剂	4,4-亚甲基双苯基二甲基脲的商品名, 可得自美国 CVC 特种化学品公司(CVC Speciality Chemicals, USA)。
Epodil 757	反应性稀释剂	缩水甘油酯的商品名, 可得自空气产品公司(Air Products)。
Araldite PY 4122	反应性稀释剂	双酚 A 型环氧树脂的商品名, 可得自亨斯迈公司(Huntsman Corp)。
Cardolite Ultra LITE 513	反应性稀释剂	缩水甘油醚的商品名, 可得自卡德莱公司(Cardolite Corp.)。
Micropearl F48D	物理发泡剂	可热膨胀的微胶囊的商品名, 其通过使用丙烯酸共聚物封装挥发性烃而制得。可通过皮尔斯史蒂文斯化学公司(Pierce & Stevens Chemical Corp.)商购获得。
MinSil 20	熔融二氧化硅	熔融二氧化硅的商品名, 可从美国明科有限公司(Minco, Inc., USA)商购获得
Aerosil R202	二氧化硅填料/疏水剂	使用聚二甲基硅氧烷处理后的热解法二氧化硅的商品名, 可从德国的德国赛集团(Degussa AG, Germany)商购获得。
Eurocell 140	颗粒填料	膨胀珍珠岩的商品名, 可通过德国 Europerl 公司(Europerl, German)商购获得。
材料	功能	说明
[0231] CaO WFK super 40	吸收水的填料	Weissfeinkalk Omya
Glasperlen	颗粒隔离物	玻璃珠的商品名(平均晶粒尺寸为 90 $\mu$ m), 可通过 Kominex Mineralmahlwerk, GmbH. 商购获得。

[0232] 实施例1-2和比较例C-1的制备

[0233] 本公开的环氧基组合物的制备方式如下:将来自表1的材料列表的成分混合在以3000rpm搅拌的高速混合器(可得自豪席尔德工程公司(Hauschild Engineering)的DAC 150 FVZ Speedmixer)中。在表2中,所有浓度均以重量%给出。

[0234] 在第一步中,将环氧树脂、热塑性苯氧基树脂和核壳增韧剂一起混合2min,从而产生具有如表2中列出的比率的母料配方。然后将该母料置于95℃温度下的空气驱动烘箱中,持续约1h。将热的混合物再次在高速混合器中以3000rpm搅拌2min以确保三种成分完全分散。然后将混合器温度降至60℃,并且将两种固化剂连同表3中列出的另外成分添加至混合物,接着在真空下再混合2分钟。所得的混合物为具有均匀稠度的糊料。通过使用刮刀涂布机将混合物热涂布成具有0.4mm厚度的膜。当冷却下来时形成的膜是柔软且均匀的。

[0235]	原材料	重量%
	Epon 828	57.94
	苯氧基树脂	27.68
	Paraloid 2650	14.38
	总计	100.00

[0236] 表2:母料(MB)的组成。

	比较例 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
母料(MB)	68.14	66.23	68.61	68.61	68.61
Thioplast EPS 350	22.12				
玻璃珠	1.33	0.99			
[0237] Amicure CG 1200	2.65	1.99	2.06	2.06	2.06
Omicure U52M	1.33	0.99	1.03	1.03	1.03
Epodil 757		1.66	1.72	1.72	1.72
Cardura E10P	4.42	3.31	3.43	0.00	0
Araldite PY 4122				3.43	0

[0238]	CardoliteUltra lite 513				3.43
	熔融二氧化硅	24.83	17.15	17.15	17.15
	氧化钙		4.29	4.29	4.29
	石墨薄片		1.72	1.72	1.72
	总计	100	100	100	100

[0239] 表3:实施例和比较例的组成。比率以重量%给出。

[0240]	在-40℃下的OLS	OLS [MPa]	失败模式
	最小烘烤	21.87	粘结
	最大烘烤	22.23	粘结
	在23℃下的OLS		
	最小烘烤	18.00	粘结
	最大烘烤	17.70	粘结
	在80℃下的OLS		粘结
	最小烘烤	11.90	粘结

最大烘烤	14.27	粘结
------	-------	----

[0241] 表4: 实施例2的搭接剪切强度 (OLS) 和失效模式。

[0242]	在 -40°C 下	T剥离 [N/25mm]	失效模式
	最小烘烤	175.00	粘结
	最大烘烤	221.00	粘结
	在 23°C 下		
	最小烘烤	172.33	粘结
	最大烘烤	183.00	粘结
	在 80°C 下		
	最小烘烤	11.90	粘结
	最大烘烤	14.27	粘结

[0243] 表5: 实施例2的T剥离和失效模式。

[0244]		实施例3	实施例4	比较例1
	最小烘烤	21.8	21.0	14.5
	最大烘烤	23.7	22.0	13.0

[0245] 表6: 23°C 下的搭接剪切强度 (OLS)。值以MPa给出。

[0246]		实施例3	实施例4	比较例1
	最小烘烤	180	175	130
	最大烘烤	188	180	160

[0247] 表7: 23°C 下的T剥离。值以N/25mm给出。

[0248]		比较例1 初始 (最小)	比较例1 老化的 (最小)	比较例1 初始 (最大)	比较例1 老化的 (最大)	实施例3 初始 (最小)	实施例3 经老化 (最小)	实施例3 初始 (最大)	实施例3 经老化 (最大)	实施例4 初始 (最大)	实施例4 经老化 (最大)
	OLS [MPa]	17.71	11.22	16.39	10.59	21.88	18.62	23.68	21.57	23.75	21.13
	强度降低[%]		40.00		40.00		14.88		8.93		11.01

[0249] 表8: 在cataplasma测试之前和之后之后HD-HD钢粘结的搭接剪切强度结果。搭接剪切强度的降低以百分比 (%) 给出。

[0250]		实施例3 初始 (最小)	实施例3 经老化 (最小)	实施例3 初始 (最大)	实施例3 经老化 (最大)	实施例4 初始 (最小)	实施例4 经老化 (最小)	实施例4 初始 (最大)	实施例4 经老化 (最大)	实施例1 初始 (最大)	实施例1 经老化 (最大)
	OLS [MPa]	19.21	14.48	19.15	16.92	19.05	14.17	19.06	16.24	23.75	21.13
	强度降低[%]		24.63		11.62		14.88		14.80		11.01

[0251] 表9: 在cataplasma测试之前和之后之后EL0-HD钢粘结的搭接剪切强度结果。搭接

剪切强度的降低以百分比 (%) 给出。