



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101925652 B

(45) 授权公告日 2013.09.25

(21) 申请号 200980102943.2

(22) 申请日 2009.01.30

(30) 优先权数据

08150842.6 2008.01.30 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.07.23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/051084 2009.01.30

(87) PCT申请的公布数据

W02009/095484 DE 2009.08.06

(73) 专利权人 SIKA 技术股份公司

地址 瑞士巴尔

(72) 发明人 D·霍夫斯特泰尔 J·U·温特勒

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 邓毅

(51) Int. Cl.

C08L 63/00 (2006.01)

C09J 163/00 (2006.01)

(56) 对比文件

US 4332713 A, 1982.06.01, 实施例 6, 说明书第 2 栏倒数第 1 段, 3 栏第 2 段 - 第 4 栏第 1 段.

US 4332713 A, 1982.06.01, 实施例 6, 说明书第 2 栏倒数第 1 段, 3 栏第 2 段 - 第 4 栏第 1 段.

US 6776869 B1, 2004.08.17, 说明书第 3 栏第 3 段 - 第 4 栏倒数第 1 段.

US 6776869 B1, 2004.08.17, 说明书第 3 栏第 3 段 - 第 4 栏倒数第 1 段.

US 4332713 A, 1982.06.01, 实施例 6, 说明书第 2 栏倒数第 1 段, 3 栏第 2 段 - 第 4 栏第 1 段.

EP 0441047 A2, 1991.08.14, 权利要求 1-10.

US 2005/0143496 A1, 2005.06.30, 权利要求 1-17.

US 2007/0066721 A1, 2007.03.22, 权利要求 1-31.

CN 1422316 A, 2003.06.04, 说明书第 6 页第 1 段, 第 7 页第 1-4 段.

US 5278257 A, 1994.01.11, 权利要求 1-18.

审查员 李洁

权利要求书3页 说明书17页 附图3页

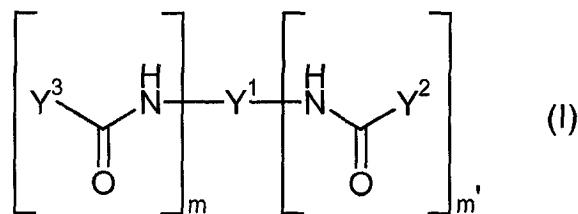
(54) 发明名称

耐冲洗热固化性环氧树脂粘合剂

(57) 摘要

本发明涉及特别可以用作为交通工具的骨架粘合剂的热固化性环氧树脂组合物, 因为所述热固化性环氧树脂具有改善的耐冲洗性, 特别即使是在约 60°C 的温度下, 并且在室温下具有能够实现室温施用的粘度。

1. 单组分热固化性环氧树脂组合物,其包括:
  - 至少一种环氧树脂 A,其每分子具有平均多于一个的环氧基团;
  - 至少一种用于环氧树脂的固化剂 B,其通过升高的温度来活化;
  - 至少一种酰胺 AM,其熔点为 100 ~ 145℃,其中该酰胺 AM 是脂肪酸酰胺或聚酰胺蜡。
2. 权利要求 1 的单组分热固化性环氧树脂组合物,其特征在于,所述酰胺 AM 的熔点为 120 ~ 130℃。
3. 权利要求 1 或 2 的单组分热固化性环氧树脂组合物,其特征在于,所述环氧树脂组合物包括至少一种韧性改善剂 D。
4. 权利要求 3 的单组分热固化性环氧树脂组合物,其特征在于,所述韧性改善剂 D 选自封闭的聚氨酯聚合物、液体橡胶、环氧树脂改性的液体橡胶和核-壳聚合物。
5. 权利要求 4 的单组分热固化性环氧树脂组合物,其特征在于,所述韧性改善剂 D 是液体橡胶,其是通过羧基或(甲基)丙烯酸酯基团或环氧基团封端的丙烯腈/丁二烯共聚物,或其衍生物。
6. 权利要求 4 的单组分热固化性环氧树脂组合物,其特征在于,所述韧性改善剂 D 是式 (I) 的封闭的聚氨酯聚合物:

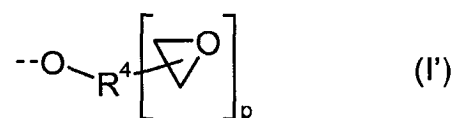


其中,

$\text{Y}^1$  表示在除去全部末端异氰酸酯基团之后的、被  $m+m'$  个异氰酸酯基团封端的线性或支化的聚氨酯聚合物 PU1;

$\text{Y}^2$  各自独立地表示在高于 100℃ 的温度下解离的封闭基团;

$\text{Y}^3$  各自独立地表示式 (I') 的基团:

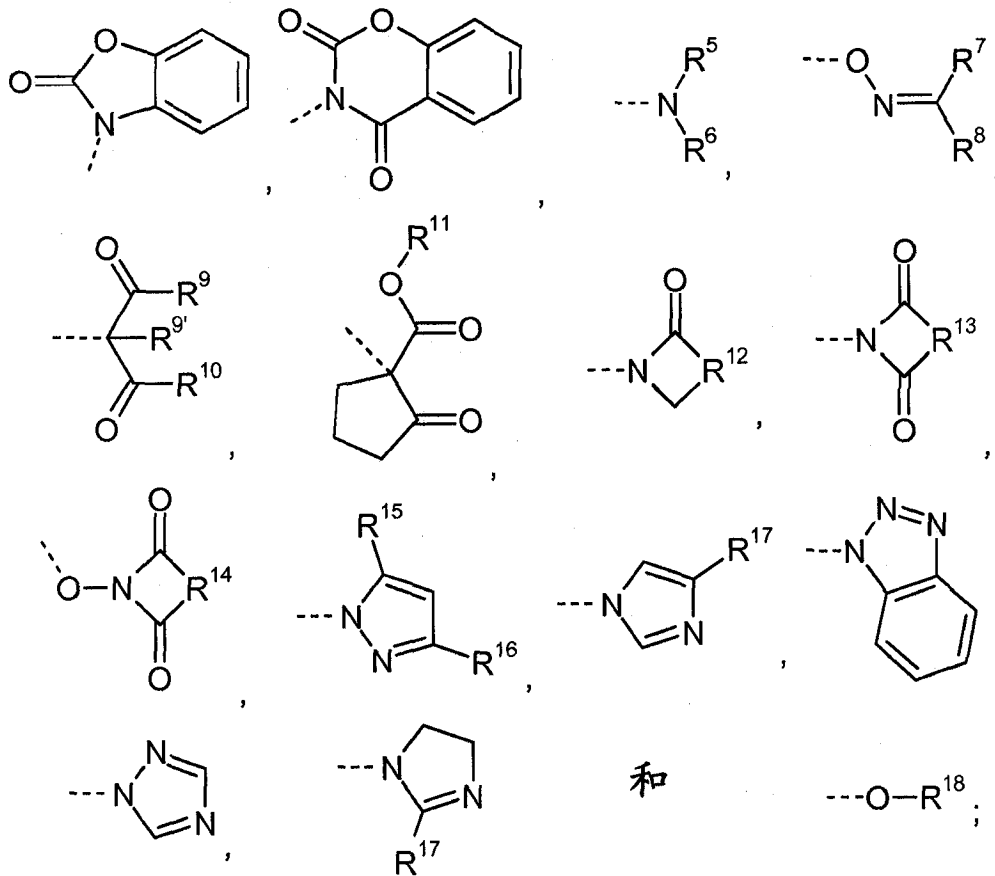


其中  $\text{R}^4$  表示含有伯或仲羟基的脂肪族、脂环族、芳族或芳脂族环氧化物在除去羟基和环氧基之后的残基;

$p = 1, 2, \text{或 } 3,$  和

$m$  和  $m'$  各自表示数值 0 ~ 8, 前提是  $m+m'$  表示数值 2 ~ 8。

7. 权利要求 6 的单组分热固化性环氧树脂组合物,其中  $\text{Y}^2$  表示选自下组的基团:



其中,

$R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  和  $R^8$  各自独立地表示烷基或环烷基或芳基或芳烷基,或者  $R^5$  与  $R^6$  一起或  $R^7$  与  $R^8$  一起形成任选地是被取代的 4 ~ 7 元环的一部分;

$R^9$ 、 $R^{9'}$  和  $R^{10}$  各自独立地表示烷基或芳烷基或芳基,或者表示烷氧基或芳氧基或芳烷氧基;

$R^{11}$  表示烷基,

$R^{12}$ 、 $R^{13}$  和  $R^{14}$  各自独立地表示具有 2 ~ 5 个碳原子的亚烷基,其任选地具有双键或是取代的,或者表示亚苯基或氢化的亚苯基;

$R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、和  $R^{17}$  各自独立地表示 H 或者表示烷基或者表示芳基或芳烷基;和

$R^{18}$  表示芳烷基,或者表示单核或多核取代的或未取代的芳族化物基团,其任选地具有芳羟基。

8. 权利要求 6 或 7 的单组分热固化性环氧树脂组合物,其中 m 不为 0。

9. 权利要求 1 或 2 的单组分热固化性环氧树脂组合物,其特征在于,该组合物中全部酰胺 AM 的重量比例为 0.1 ~ 5.0 重量%。

10. 权利要求 9 的单组分热固化性环氧树脂组合物,其特征在于,该组合物中全部酰胺 AM 的重量比例为 0.2 ~ 4.0 重量%。

11. 权利要求 9 的单组分热固化性环氧树脂组合物,其特征在于,该组合物中全部酰胺 AM 的重量比例为 0.5 ~ 3.0 重量%。

12. 权利要求 1 或 2 的单组分热固化性环氧树脂组合物,其特征在于,所述单组分热固化性环氧树脂组合物的 25°C 下粘度小于 1000Pa · s。

13. 权利要求 12 的单组分热固化性环氧树脂组合物,其特征在于,所述单组分热固化性环氧树脂组合物的 25℃下粘度为 5 ~ 900Pa · s。

14. 权利要求 12 的单组分热固化性环氧树脂组合物,其特征在于,所述单组分热固化性环氧树脂组合物的 25℃下粘度为 150 ~ 800Pa · s。

15. 粘合耐热基材的方法,包括如下步骤:

i) 将权利要求 1 ~ 14 中任一项的单组分热固化性环氧树脂组合物施用到耐热基材 S1 的表面上;

ii) 使施用的热固化性环氧树脂组合物与另一耐热基材 S2 的表面接触;

iii) 加热该环氧树脂组合物到 100 ~ 130℃的温度;

iv) 使基材 S1 和 S2、以及与它们接触的热固化性环氧树脂组合物与洗涤液体在 20 ~ 100℃的温度下接触;

v) 加热该组合物到 140 ~ 220℃的温度;

其中所述基材 S2 由与基材 S1 相同或不同的材料组成。

16. 权利要求 15 的方法,其中所述基材 S1 是金属。

17. 权利要求 15 的方法,其中所述基材 S2 是金属。

18. 权利要求 15 的方法,步骤 iii) 中加热该环氧树脂组合物到 115 ~ 125℃的温度。

19. 权利要求 15 的方法,步骤 iv) 中使基材 S1 和 S2、以及与它们接触的热固化性环氧树脂组合物与洗涤液体在 40 ~ 70℃的温度下接触。

20. 权利要求 15 的方法,步骤 iv) 中使基材 S1 和 S2、以及与它们接触的热固化性环氧树脂组合物与洗涤液体在 50 ~ 70℃的温度下接触。

21. 权利要求 15 的方法,步骤 v) 中加热该组合物到 140 ~ 200℃的温度。

22. 权利要求 15 的方法,步骤 v) 中加热该组合物到 160 ~ 190℃的温度。

23. 权利要求 15 ~ 22 中任一项的方法,其中基材 S1 和 / 或基材 S2 是在步骤 i) 之前已通过阴极浸涂 (KTL) 法进行过涂敷的金属。

24. 权利要求 1 ~ 14 中任一项的单组分热固化性环氧树脂组合物作为热固化单组分骨架粘合剂在交通工具制造中的用途。

25. 经粘合的制品,其通过权利要求 15 至 23 任一项的方法获得。

26. 权利要求 25 的制品,所述制品是交通工具或交通工具的部件。

27. 酰胺 AM 用于提高在交通工具制造中用作为热固化单组分骨架粘合剂的、如权利要求 1 ~ 14 中任一项所述的单组分热固化性环氧树脂组合物的耐冲洗性的用途,其中所述酰胺 AM 的熔点为 100 ~ 145℃且该酰胺 AM 是脂肪酸酰胺或聚酰胺蜡。

## 耐冲洗热固化性环氧树脂粘合剂

### 发明领域

[0001] 本发明涉及热固化性环氧树脂骨架 (Rohbau-) 粘合剂的领域。

### 现有技术

[0002] 热固化性环氧树脂粘合剂已长期用作运输工具骨架的粘合剂。施用了这些粘合剂并接合之后,将连接的部件涂漆。为了优化涂漆工艺,将这些部件在涂漆之前用洗液进行清洁。为了经受住该清洁工艺且为了在随后的 KTL- 工艺 (KTL = 阴极浸涂) 中不导致杂质和污染物,所用粘合剂必须是尽可能“耐冲洗”的。

[0003] 迄今以来的这种粘合剂在室温下施用时的非常高粘度的,且由此主要在高温下施用。但是这是非常不利的,特别是当要以喷涂施用的形式进行施用。

[0004] 含有聚乙烯基丁缩醛或核 / 壳聚合物的环氧树脂也用作骨架粘合剂。但是,在短时加热到 100 ~ 130°C 的温度之后,这些粘合剂在约 60°C 的温度下显示出低的耐冲洗性。另外,所需的聚乙烯基丁缩醛或核 / 壳聚合物的量非常高,这导致施用困难或者储存稳定性问题。

[0005] 发明概述

[0006] 因此,本发明的目的在于,提供可以在室温下良好地施用的热固化性环氧树脂组合物,且其在短时加热到 100°C ~ 130°C 的温度之后即使在较高温度,即 20 ~ 100°C、特别是 40 ~ 70°C、优选 50 ~ 70°C 下也是耐冲洗的。

[0007] 已令人吃惊地发现,这个目的可以通过如权利要求 1 中所述的单组分热固化性环氧树脂组合物得以实现。

[0008] 其它方面是如权利要求 11 中所述的粘合方法,以及如权利要求 13 和 15 所述的用途,以及如权利要求 14 所述的粘合制品。

[0009] 本发明的优选实施方式是从属权利要求的主题。

[0010] 发明详述

[0011] 第一方面,本发明涉及单组分热固化性环氧树脂组合物,其包括:

[0012] - 至少一种环氧树脂 A,其每分子具有平均多于一个的环氧基团;

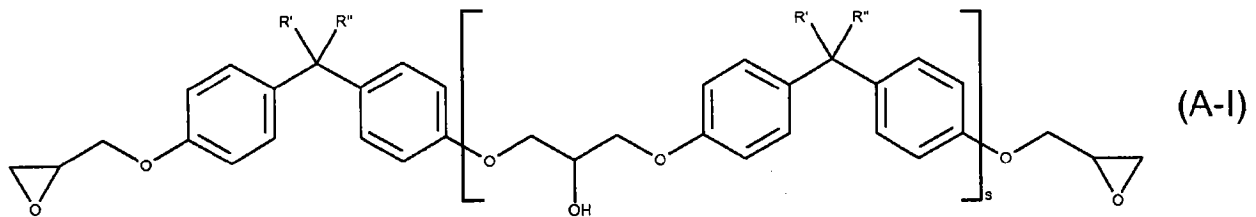
[0013] - 至少一种用于环氧树脂的固化剂 B,其通过升高的温度来活化;

[0014] - 至少一种酰胺 AM,其熔点为 100 ~ 145°C,其中该酰胺 AM 是脂肪酸酰胺或聚酰胺 (Polyamid)。

[0015] 该环氧树脂组合物包括至少一种每分子具有平均多于一个的环氧基团的环氧树脂 A。该环氧基团优选以缩水甘油基醚基团的形式存在。每分子具有平均多于一个的环氧基团的环氧树脂 A,优选地是液体环氧树脂或固体环氧树脂。术语“固体环氧树脂”对于环氧化物领域中的技术人员而言是非常熟悉的,且相对于“液体环氧树脂”使用。固体树脂的玻璃化转变温度高于室温,即在室温下它们可以碎成具有倾倒能力的颗粒。

[0016] 优选的固体环氧树脂具有式 (A-I):

[0017]



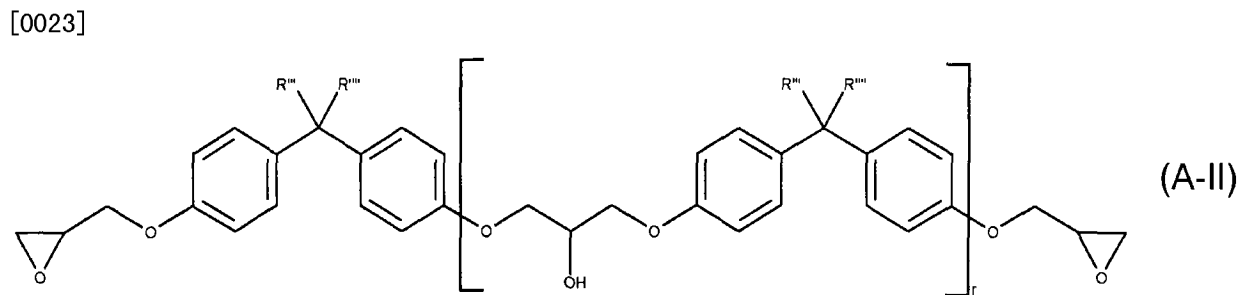
[0018] 其中,取代基 R' 和 R'' 各自独立地表示 H 或 CH<sub>3</sub>。本文中关于基团和残基的定义中的术语“各自独立地”每种情况下表示具有相同名称但是在结构式中多次出现的基团可以在每种情形下具有不同含义。

[0019] 另外,下标 s 表示 > 1.5 的数值,特别是数值 2 ~ 12。

[0020] 这种固体环氧树脂可例如从 Dow 或 Huntsman 或 Hexion 商购获得。

[0021] 本领域技术人员称下标 s 为 1 ~ 1.5 的式 (A-I) 化合物为半固体环氧树脂。对于本发明,它们同样也可以认为是固体树脂。但是,优选的是狭义上的环氧树脂,即其中下标 s 的值 > 1.5。

[0022] 优选的液体环氧树脂具有式 (A-II) :



[0024] 其中,取代基 R''' 和 R'''' 各自独立地表示 H 或 CH<sub>3</sub>。另外,下标 r 表示数值 0 ~ 1。下标 r 优选地表示小于 0.2 的数值。

[0025] 因此,这些化合物优选为双酚 A 的二缩水甘油基醚 (DGEBA)、双酚 F 的二缩水甘油基醚、和双酚 A/F 的二缩水甘油基醚 (在此名称“A/F”表示丙酮和甲醛的混合物,它们用作其制备的原料)。这种液体树脂例如可以作为 **Araldite®** GY 250、**Araldite®** PY 304、**Araldite®** GY 282 (Huntsman 或 Hexion), 或者作为 D. E. R.™331 或 D. E. R.™330 (Dow) 或 Epikote 828 (Hexion) 获得。

[0026] 环氧树脂 A 优选地表示式 (A-II) 的液体环氧树脂。在另一甚至更优选的实施方式中,该热固化性环氧树脂组合物含有至少一种式 (A-II) 的液体环氧树脂,以及至少一种式 (A-I) 的固体环氧树脂。

[0027] 环氧树脂 A 的比例优选为占组合物的重量的 10 ~ 85 重量%,特别地为 15 ~ 70 重量%,优选为 15 ~ 60 重量%。

[0028] 该热固化性环氧树脂组合物含有至少一种用于环氧树脂的固化剂 B,其通过升高的温度来活化。优选固化剂选自自由双氰胺,胍胺,胍,氨基胍和它们的衍生物组成的组。此外,具有促进作用的固化剂,例如取代的脒,如 3-(3-氯-4-甲基苯基)-1,1-二甲基脒 (绿麦隆) 或苯基二甲基脒,特别为对氯苯基-N,N-二甲基脒 (灭草隆),3-苯基-1,1-二甲基脒 (非草隆) 或 3,4-二氯苯基-N,N-二甲基脒 (敌草隆) 也是可行的。此外,还可以使用咪唑类如 2-异丙基咪唑或 2-羟基-N-(2-(2-(2-羟基苯基)-4,5-二氢咪唑-1-基)乙基)苯甲酰胺,和胺络合物类的化合物。

[0029] 固化剂 B 优选是选自自由双氰胺, 胍胺, 胍, 氨基胍和它们的衍生物; 取代的脒, 特别是 3-(3-氯-4-甲基苯基)-1,1-二甲基脒 (绿麦隆) 或苯基二甲基脒, 特别为对氯苯基-N, N-二甲基脒 (灭草隆), 3-苯基-1,1-二甲基脒 (非草隆), 3,4-二氯苯基-N, N-二甲基脒 (敌草隆), 以及还有咪唑和胺络合物组成的组的固化剂。

[0030] 特别优选的固化剂 B 是双氰胺。

[0031] 用于环氧树脂的固化剂 B (其通过升高的温度来活化) 的量有利地为 0.1 ~ 30 重量%, 特别地为 0.2 ~ 10 重量%, 基于环氧树脂 A 的重量计。

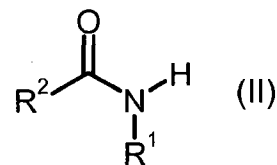
[0032] 该热固化性环氧树脂组合物含有至少一种熔点为 100°C ~ 145°C 的酰胺 AM。这种酰胺 AM 为脂肪酸酰胺或者聚酰胺。

[0033] 本文中, 本发明中物质名称中的前缀“多(聚)”, 例如“聚酰胺”、“多元醇”、“多胺”、“多酚”、或“多异氰酸酯”, 表示形式上每分子含有两个或更多个在它们的名称中出现的官能团的物质。

[0034] 酰胺 AM 的熔点优选地为 120°C ~ 130°C。

[0035] 一种实施方式中, 该酰胺 AM 为脂肪酸酰胺。作为脂肪酸酰胺特别可以是式 (II) 的脂肪胺。

[0036]



[0037] 其中,  $\text{R}^1$  表示 H 或  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基或者苄基, 且  $\text{R}^2$  表示饱和的或不饱和的  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{22}$  烷基。

[0038] 式 (II) 的酰胺特别地是选自下列的酰胺: 月桂酰胺、肉豆蔻酰胺、棕榈酰胺、硬脂酰胺、和亚麻酰胺。

[0039] 在另一实施方式中, 该酰胺 AM 是聚酰胺。特别优选的聚酰胺是聚酰胺蜡。

[0040] 特别优选的酰胺 AM 是这样的聚酰胺, 其可以商品系列牌号 **Disparlon®** 从 Kusumoto Chemicals Ltd., 日本或者以 **Luvotix®** 从 Lehmann & Voss & Co., 德国商购获得。

[0041] 也完全可以在该组合物中使用两种或更多种酰胺 AM 的混合物。

[0042] 该组合物中全部酰胺 AM 的重量百分比有利地为 0.1 ~ 5.0 重量%, 特别地为 0.2 ~ 4.0 重量%, 优选为 0.5 ~ 3.0 重量%。

[0043] 所述热固化性环氧树脂组合物有利地包括至少一种韧性改善剂 D。

[0044] 本文中“韧性改善剂”一词指的是添加到环氧树脂基质中的添加剂, 其甚至以 0.1 到 50 重量%、特别是 0.5 至 40 重量%的很少添加量, 即能引起韧性的显著增加并且因此能够在基质被剪断或断裂之前吸收较高的弯曲、拉伸、冲击或撞击应力。

[0045] 该韧性改善剂 D 可以是固体或液体韧性改善剂。

[0046] 在第一个实施方案中, 固体韧性改善剂为有机离子交换的层状矿物。这种韧性改善剂描述于例如 US 5,707,439 或 US 6,197,849 中。特别适宜的这种固体韧性改善剂是本领域技术人员以术语有机粘土或纳米粘土已知的, 且能例如以产品名 **Tixogel®** 或者 **Nanofil®** (Südchemie)、**Cloisite®** (Southern Clay Products) 或者 **Nanomer®**

(Nanocor Inc.) 或 **Garamite®** (Southern Clay Products) 商购获得。

[0047] 在第二个实施方案中, 固体韧性改善剂是嵌段共聚物。该嵌段共聚物例如由甲基丙烯酸酯与至少一种具有烯属双键的其它单体的阴离子或者受控自由基聚合反应获得。特别优选的作为具有烯属双键的单体的是其中双键直接与杂原子或与至少一个其它双键共轭的那些。特别合适的单体选自苯乙烯、丁二烯、丙烯腈和醋酸乙烯酯。优选丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯酸 (ASA) 共聚物, 例如作为 GELOY 1020 从 GE Plastics 可获得。

[0048] 特别优选的嵌段共聚物是由甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯和丁二烯组成的嵌段共聚物。这类嵌段共聚物例如可以三嵌段共聚物形式以 SBM 产品组名称从 Arkema 获得。

[0049] 在第三个实施方案中, 固体韧性改善剂是核-壳聚合物。所述核-壳聚合物由弹性核聚合物和刚性壳聚合物组成。特别合适的核-壳聚合物由弹性丙烯酸酯聚合物或者弹性丁二烯聚合物的核组成, 且该核被刚性的热塑性聚合物的刚性壳包裹。所述核-壳结构通过嵌段共聚物的分离 (Entmischen) 自发形成, 或者是采用乳液或者悬浮-聚合方式的聚合过程并接着进行接枝而设计。优选的核-壳聚合物是被称为 MBS 聚合物的那些, 其可作为商品名 Clearstrength™ 从 Atofina, Paraloid™ 从 Rohm and Haas 或者 F-351™ 从 Zeon 商购得。

[0050] 特别优选以已干燥的聚合物胶乳形式存在的核-壳聚合物粒子。这些例子是来自 Wacker 的具有聚硅氧烷核和丙烯酸酯壳的 GENIOPERL M23A, 由 Eliokem 生产的来自 NEP 系列的辐射交联橡胶粒子, 或来自 Lanxess 的 Nanoprene, 或者来自 Rohm und Haas 的 Paraloid EXL。

[0051] 核-壳聚合物的其它可比较实例例如由 Nanoresins AG, 德国以商品名 Albidur™ 销售的。

[0052] 在第四个具体实施方案中, 固体韧性改善剂是羧基化的固体腈橡胶与过量环氧树脂的固体反应产物。

[0053] 液体韧性改善剂优选是液体橡胶或基于聚氨酯聚合物的液体韧性改善剂。

[0054] 在第一种实施方式中, 所述液体橡胶是由羧基或(甲基)丙烯酸酯基团或环氧基团封端的丙烯腈/丁二烯共聚物, 或者是其衍生物。

[0055] 这种液体橡胶例如可以商品名 Hypro™ (从前的 **Hycar®**) CTBN 和 CTBNX 和 ETBN 从 Nanoresins AG, 德国或 Emerald Performance Materials LLC 商购获得。适宜的衍生物特别地是具有环氧基团的弹性体改性的聚合物, 诸如以 **Polydis®** 产品系列、优选以 **Polydis® 36..** 产品系列从 **Struktol®** 公司 (Schill+Seilacher 集团, 德国), 或者以 Albipox 产品系列 (Nanoresins, 德国) 商购获得。

[0056] 在第二种实施方式中, 这种液体橡胶是聚丙烯酸酯液体橡胶, 其与液体环氧树脂可完全混合, 且仅在环氧树脂基质固化期间分离成微液滴。这种聚丙烯酸酯液体橡胶例如以商品名 20208-XPA 从 Rohm und Haas 获得。

[0057] 在第三种实施方式中, 这种液体橡胶是由羧基或环氧基封端的聚醚酰胺。这种聚醚酰胺特别地是由氨基封端的聚乙烯醚或聚丙烯醚, 如以商品名 **Jeffamine®** 由 Huntsman 或 Hexion 销售的, 与二羧酸酐反应并随后与环氧树脂反应制得的, 如 DE 2123033 的实施例 15 和实施例 13 中所述的那些。羟基苯甲酸或羟基苯甲酸酯也可以用来替换二羧酸酐。

[0058] 本领域技术人员清楚, 自然也可以使用液体橡胶混合物, 特别是羧基封端的或者

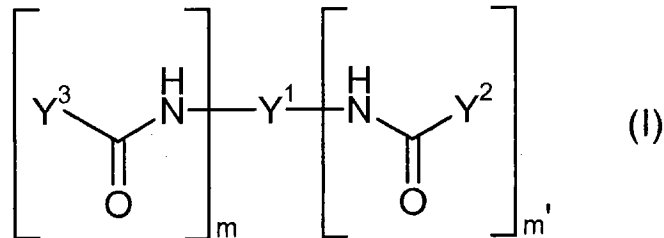


环氧基封端的丙烯腈 / 丁二烯共聚物或者其衍生物的混合物。

[0059] 韧性改善剂 D 优选地选自封闭的聚氨酯聚合物、液体橡胶、环氧树脂改性的液体橡胶和核 - 壳聚合物。

[0060] 在一个优选的实施方式中,所述韧性改善剂 D 是式 (I) 的封闭的聚氨酯聚合物。

[0061]



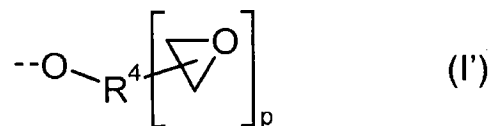
[0062] 在此 m 和 m' 各自表示数值 0 ~ 8,前提是 m+m' 表示数值 2 ~ 8。

[0063] 另外, Y<sup>1</sup> 表示在除去全部末端异氰酸酯基团之后的被 m+m' 个异氰酸酯基团封端的线性或支化聚氨酯聚合物 PU1。

[0064] Y<sup>2</sup> 各自独立地表示在高于 100°C 的温度下解离的封闭基团。

[0065] Y<sup>3</sup> 各自独立地表示式 (I') 的基团:

[0066]



[0067] 在此, R<sup>4</sup> 本身表示含有伯或仲羟基的脂肪族、脂环族、芳族或芳脂族环氧化物在除去羟基和环氧基之后的残基,且 p = 数值 1、2 或 3。

[0068] 本文中,“芳脂族基团”表示芳烷基,即被芳基取代的烷基(参见 Römpp, CD Römpp Chemie Lexikon, 第 1 版, Stuttgart/New York, Georg Thieme Verlag 1995)。

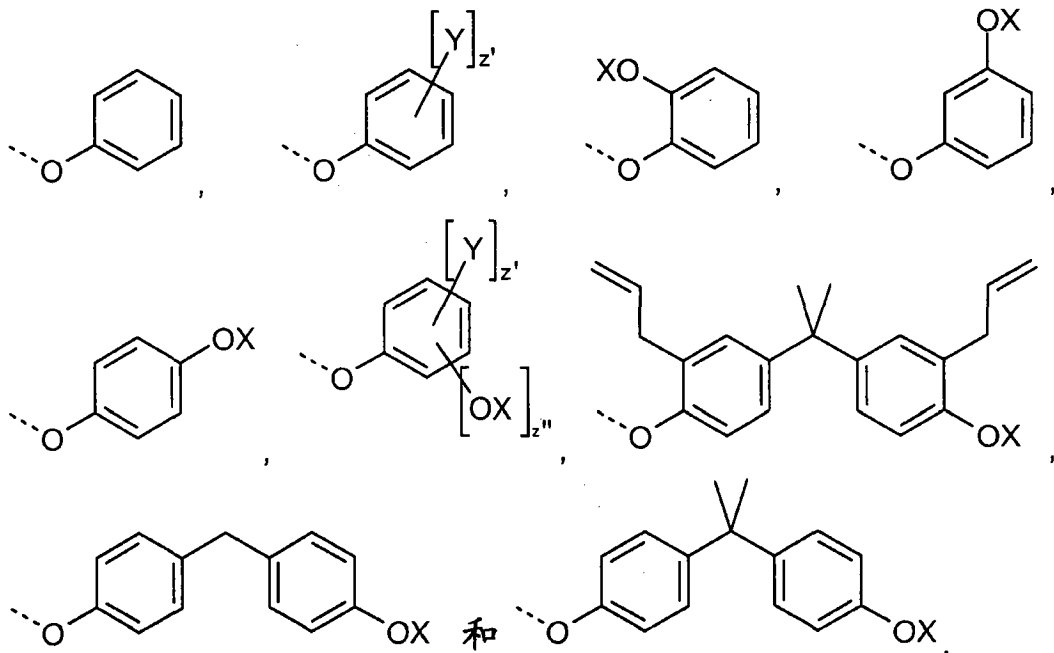
[0069] Y<sup>2</sup> 特别地各自独立地表示选自下式的取代基:

[0070]



[0081] 特别优选的基团  $Y^2$  选自下式：

[0082]



[0083] 基团  $Y$  在此表示具有 1 ~ 20 个碳原子、特别是具有 1 ~ 15 个碳原子的饱和或烯属不饱和的烃基。特别优选烯丙基、甲基、壬基、十二烷基或者具有 1 ~ 3 个双键的不饱和  $C_{15}$  烷基作为  $Y$ 。

[0084] 基团  $x$  表示 H 或者表示烷基、芳基、芳烷基，特别是表示 H 或甲基。

[0085] 下标  $z'$  和  $z''$  表示数值 0、1、2、3、4 或 5，前提是  $z' + z''$  总和表示数值 1 ~ 5。

[0086] 式 (I) 的封闭聚氨酯聚合物由异氰酸酯基团封端的线性或支化聚氨酯聚合物 PU1 和一种或多种异氰酸酯反应性的化合物  $Y^2H$  和 / 或  $Y^3H$  来进行制备。如果使用多种该异氰酸酯反应性的化合物，则该反应可以顺序地或者采用这些化合物的混合物地来进行。

[0087] 该反应这样来进行，使得以化学计量量或以化学计量过量的量使用该一种或多种异氰酸酯反应性的化合物  $Y^2H$  和 / 或  $Y^3H$ ，以确保所有的 NCO 基团反应。

[0088] 异氰酸酯反应性的化合物  $Y^3H$  是式 (IIIa) 的单羟基环氧化合物。

[0089]



[0090] 如果使用多种所述的单羟基环氧化合物，则该反应可以顺序地或者采用这些化合物的混合物地来进行。

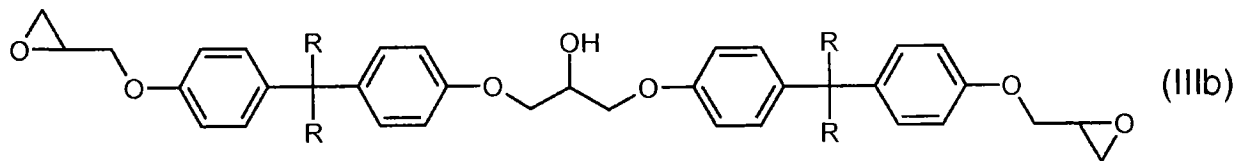
[0091] 式 (IIIa) 的单羟基环氧化合物具有 1、2、或 3 个环氧基团。这种单羟基环氧化合物 (IIIa) 的羟基可以为伯或仲羟基。

[0092] 这种单羟基环氧化合物例如可以通过多元醇与表氯醇反应制备。根据反应进程，多官能醇与表氯醇的反应中也形成不同浓度的相应的单羟基环氧化合物作为副产物。它们可以通过常规的分离操作分离。但是通常，使用由完全转化和部分转化成缩水甘油醚的多元醇构成的、在多元醇的缩水甘油基化反应中获得的产物混合物即已足够。这种含羟基环氧化合物的实例为丁二醇单缩水甘油醚（含于丁二醇二缩水甘油醚中），己二醇单缩水甘

油醚（含于己二醇二缩水甘油醚中），环己烷二甲醇缩水甘油醚，三羟甲基丙烷二缩水甘油醚（以包含在三羟甲基丙烷三缩水甘油醚中的混合物形式），甘油二缩水甘油醚（以包含在甘油三缩水甘油醚中的混合物形式），季戊四醇三缩水甘油醚（以包含在季戊四醇四缩水甘油醚中的混合物形式）。给出的优选方案为使用以在常规制备的三羟甲基丙烷三缩水甘油醚中以相对较高比例出现的三羟甲基丙烷二缩水甘油醚。

[0093] 但是也有可能使用其它类似的含羟基环氧化物，特别是缩水甘油，3-缩水甘油氧基苄醇或羟甲基环己烷氧化物。还给出的优选的方案为以大约 15% 的浓度包含在商业常见的、由双酚 A ( $R = CH_3$ ) 和表氯醇制备的液体环氧树脂中的式 (IIIb) 的  $\beta$ -羟基醚，以及在双酚 F ( $R = H$ ) 或双酚 A 与双酚 F 的混合物与表氯醇的反应中形成的相应的式 (IIIb) 的  $\beta$ -羟基醚。

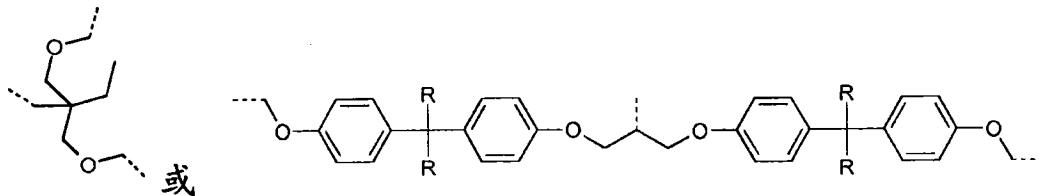
[0094]



[0095] 还给出的优选方案为在高纯度、经蒸馏的液体环氧树脂的制备中获得的蒸馏残余物。这种蒸馏残余物具有比市售未经蒸馏的液体环氧树脂高一倍直至三倍浓度的含羟基的环氧化物。此外，也可以使用通过（聚）环氧化物与不足量的单官能亲核试剂例如羧酸、苯酚、硫醇或仲胺反应制备的具有  $\beta$ -羟基醚基团的各种环氧化物。

[0096] 基团  $R^4$  特别优选是下式的三价基团：

[0097]



[0098] 其中 R 表示甲基或 H。

[0099] 式 (IIIa) 单羟基环氧化物的游离伯或仲 OH 官能团容许与聚合物的末端异氰酸酯基团的有效反应，并不必为此使用不成比例地过量的环氧化物组分。

[0100]  $Y^1$  所基于的聚氨酯聚合物 PU1 可以由至少一种二异氰酸酯或三异氰酸酯以及由至少一种具有末端氨基、硫醇基或羟基的聚合物  $Q_{PM}$  和 / 或由一种任选取代的多酚  $Q_{PP}$  来制备。

[0101] 适宜的二异氰酸酯是，例如，脂肪族、脂环族、芳族或芳脂族二异氰酸酯，特别是可商购获得的产品如亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI)、1,4-丁烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、甲苯二异氰酸酯 (TDI)、联甲苯胺二异氰酸酯 (TODI)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (TMDI)、2,5- 或 2,6- 双(异氰酸基甲基)-双环 [2.2.1] 庚烷、1,5-萘二异氰酸酯 (NDI)、二环己基甲基二异氰酸酯 ( $H_{12}$ MDI)、p-亚苯基二异氰酸酯 (PPDI) 或 m-四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯 (TMXDI) 以及其二聚体。优选 HDI、IPDI、MDI 或 TDI。

[0102] 适宜的二异氰酸酯是，例如，脂肪族、脂环族、芳族或芳脂族二异氰酸酯的三聚体或缩二脲，特别是上段中所述二异氰酸酯的异氰脲酸酯和缩二脲。

[0103] 当然,也可以使用二异氰酸酯或三异氰酸酯的适宜混合物。

[0104] 作为具有末端氨基、硫醇基或羟基的聚合物  $Q_{PM}$  特别合适的是具有两个或三个末端氨基、硫醇基或羟基的聚合物  $Q_{PM}$ 。

[0105] 该聚合物  $Q_{PM}$  有利地具有 300 ~ 6000、特别地 600 ~ 4000、优选 700 ~ 2200g/ 当量 NCO- 反应性基团的当量重量。

[0106] 适宜的聚合物  $Q_{PM}$  是多元醇,例如,如下可商购获得的多元醇或其任意混合物:

[0107] - 聚氧化亚烷基多元醇,也称为聚醚多元醇,其是环氧乙烷、1,2- 环氧丙烷、氧杂环丁烷、1,2- 或 2,3- 环氧丁烷、四氢呋喃或其混合物的聚合产物,并任选地采用具有两个或三个活泼氢原子的起始剂分子进行聚合,例如水或具有两个或三个 OH 基团的化合物。可以使用具有低不饱和度(根据 ASTM D-2849-69 测得,且以每克多元醇的毫当量不饱和度 (mEq/g) 给出)的聚氧化亚烷基多元醇(例如借助于所谓的双金属氰化物络合催化剂(简称 DMC- 催化剂)制得),也可以使用具有更高不饱和度的聚氧化亚烷基多元醇(例如借助于阴离子催化剂如 NaOH、KOH 或碱金属醇盐制得)。特别适宜的是具有低于 0.02mEq/g 的不饱和度且具有 1000-30,000 道尔顿范围的分子量的聚氧化亚丙基二醇和三元醇、聚氧化亚丁基二醇和三元醇、具有 400-8,000 道尔顿的分子量的聚氧化亚丙基二醇和三元醇,以及所谓的“EO- 封端”封端的(环氧乙烷封端的)聚氧化亚丙基二醇或三元醇。后者是特殊的聚氧化亚丙基-聚氧化亚乙基-多元醇,其例如通过如下方法获得:在聚丙氧基化反应结束后,将纯的聚氧化亚丙基多元醇用环氧乙烷烷氧基化并由此使其具有伯羟基。

[0108] - 羟基封端的聚丁二醇多元醇,例如可以通过 1,3- 丁二烯和烯丙醇的聚合或者通过聚丁二烯的氧化来制得的那些,以及它们的氢化产物;

[0109] - 苯乙烯/丙烯腈-接枝的聚醚多元醇,例如 Elastogran 以商品名 **Lupranol®** 提供的那些;

[0110] - 多羟基封端的丙烯腈/丁二烯共聚物,诸如可以例如由羧基封端的丙烯腈/丁二烯共聚物(可以商品名 Hypro™(从前的 **Hycar®**) CTBN 和 CTBNX 和 ETBN 从 Nanoresins AG,德国或者 Emerald PerformanceMaterials LLC 商购获得)和环氧化物或氨基醇来制备。

[0111] - 聚酯多元醇,例如由二或三元醇(例如 1,2- 乙二醇、二乙二醇、1,2- 丙二醇、二丙二醇、1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、新戊二醇、甘油、1,1,1- 三羟甲基丙烷或前述醇的混合物)与有机二羧酸或者其酸酐或酯(例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二羧酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸和六氢邻苯二甲酸、或前述酸的混合物)来制备,以及由内酯(例如由  $\epsilon$ - 己内酯)形成的聚酯多元醇;

[0112] - 聚碳酸酯多元醇,例如通过如上述那些用于构造聚酯多元醇的醇与碳酸二烷基酯、碳酸二芳基酯或者光气反应可得到的那些。

[0113] 聚合物  $Q_{PM}$  有利地是 OH 当量重量为 300 ~ 6000g/OH 当量、特别地为 600 ~ 4000g/OH 当量、优选为 700 ~ 2200g/OH 当量的二醇或更高官能的多元醇。另外有利的是选自聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇-聚丙二醇嵌段共聚物、聚丁二醇、羟基封端的聚丁二烯、羟基封端的丁二烯/丙烯腈共聚物、羟基封端的合成橡胶、它们的氢化产物以及前述多元醇的混合物的多元醇。

[0114] 另外,也可以使用的聚合物  $Q_{PM}$  是双官能或更高官能的氨基封端的聚乙烯醚、聚丙

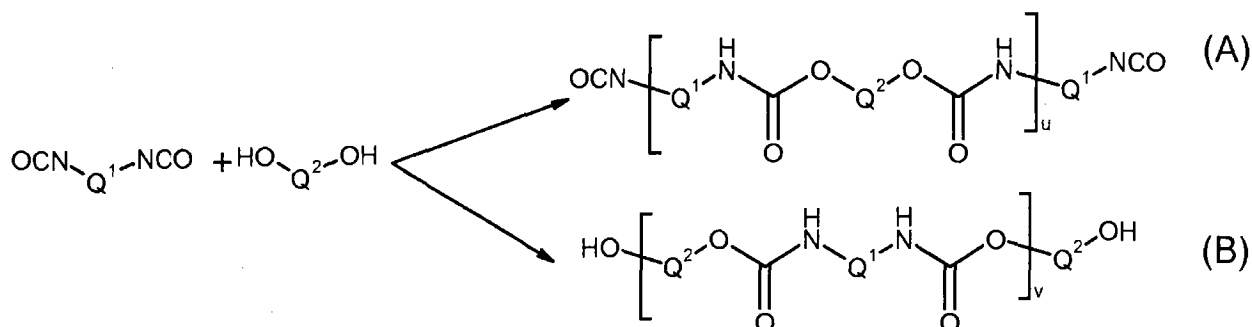
烯醚（诸如可以例如商品名 **Jeffamine®** 从 Huntsman 或 Hexion 购得的那些）、聚丁烯醚、聚丁二烯、丁二烯 / 丙烯腈共聚物（诸如可以例如商品名 Hypro™（从前的 **Hycar®**）ATBN 从 Nanoresins AG, 德国或 Emerald Performance Materials LLC 购得的那些）以及其它氨基封端的合成橡胶或所述组分的混合物。

[0115] 对于某些应用, 适宜的聚合物  $Q_{PM}$  特别地是具有羟基的聚丁二烯或聚异戊二烯或者它们的部分或完全氢化的反应产物。

[0116] 聚合物  $Q_{PM}$  还可以是链增长的, 例如其可以以本领域技术人员已知的方式通过多元胺、多元醇和多异氰酸酯, 特别是二胺、二醇和二异氰酸酯的反应进行。

[0117] 二异氰酸酯和二醇的例子, 如下所示, 分别根据所选的化学计量而是式 (A) 或 (B) 的物质。

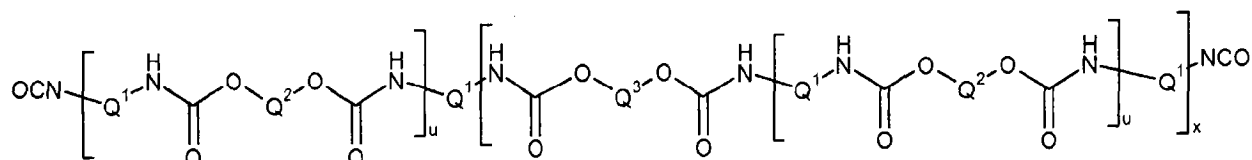
[0118]



[0119] 基团  $Q^1$  和  $Q^2$  表示二价有机基团且下标  $u$  和  $v$  取决于化学计量比例从 1 变化到典型地 5。

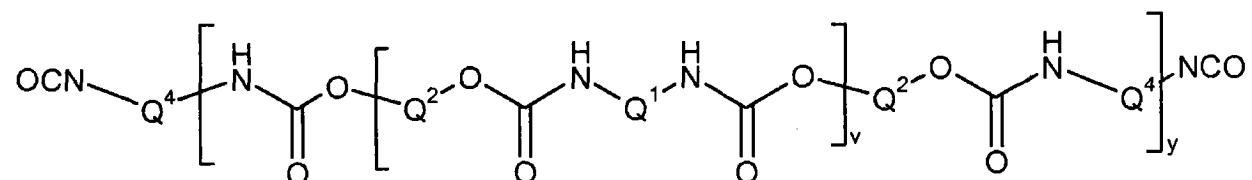
[0120] 这些式 (A) 或 (B) 物质随后又可以再进一步反应。由此, 例如, 可以由式 (A) 物质和具有二价有机基团  $Q^3$  的二醇来形成下式的经扩链的聚氨酯聚合物 PU1:

[0121]



[0122] 下式经扩链的聚氨酯聚合物 PU1 可以由式 (B) 物质和具有二价有机基团  $Q^4$  的二异氰酸酯来形成:

[0123]



[0124] 下标  $x$  和  $y$  取决于化学计量比例而从 1 变化到典型地 5, 且特别地是 1 ~ 2。

[0125] 式 (A) 物质也可以另外与式 (B) 物质反应, 由此形成含 NCO 基团的经扩链的聚氨酯聚合物 PU1。

[0126] 优选特别地将二醇和 / 或二胺和二异氰酸酯用于扩链。当然, 本领域技术人员清楚, 也可以使用更高官能的多元醇例如三羟甲基丙烷或季戊四醇, 或者更高官能的多异氰

酸酯如二异氰酸酯的异氰脲酸酯用于扩链。

[0127] 一般对于聚氨酯聚合物 PU1 和具体是对于经扩链的聚氨酯聚合物而言,有利的要注意的是,该聚合物不会具有过高粘度,特别是如果使用更高官能的化合物用于扩链时,因为这可能导致它们形成式 (I) 聚合物的反应或是该组合物的施用更加困难。

[0128] 作为聚合物  $Q_{PM}$  优选的是分子量为 600 ~ 6000 道尔顿的多元醇,其选自聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇-聚丙二醇嵌段共聚物、聚丁二醇、羟基封端的聚丁二烯、羟基封端的丁二烯-丙烯腈共聚物以及它们的混合物。

[0129] 作为聚合物  $Q_{PM}$  特别优选的是具有  $C_2-C_6$  亚烷基或具有混合的  $C_2-C_6$  亚烷基的且由氨基、硫醇基或优选羟基封端的  $\alpha, \omega$ -二羟基聚亚烷基二醇。特别优选是聚丙二醇或聚丁二醇。也特别优选羟基封端的聚氧化丁烯。

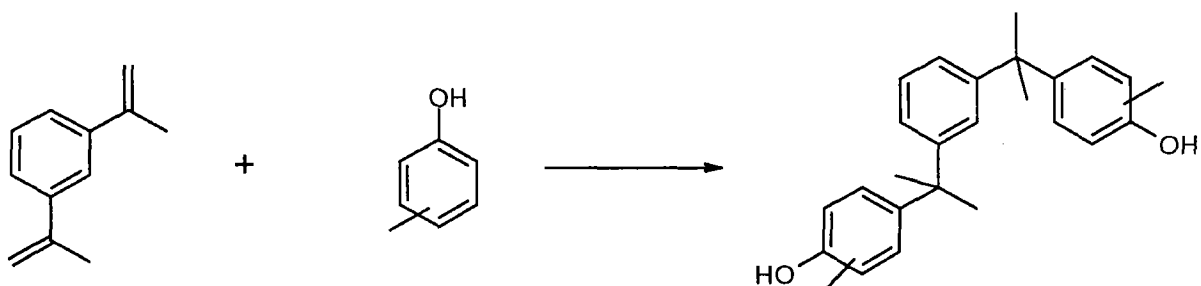
[0130] 作为多酚  $Q_{PP}$  特别适合的是二元酚、三元酚和四元酚。对此不仅理解为是纯的酚,也理解为任选地取代的酚。取代种类可以是非常多样的。特别地,对此理解是直接连在酚 OH-基所连的芳核上的取代。此外,“酚”不仅指的是单环芳香族化合物,还指的是多环的或稠合的芳香族或杂芳香族化合物,它们具有直接连在芳族化合物或杂芳香族化合物上的酚 OH 基。

[0131] 尤其通过这种取代的种类和位置来影响为形成聚氨酯聚合物 PU1 所需的与异氰酸酯的反应。

[0132] 二元酚和三元酚是特别合适的。合适的二元酚或三元酚例如为 1,4-二羟基苯,1,3-二羟基苯,1,2-二羟基苯,1,3-二羟基甲苯,3,5-二羟基苯甲酸酯,2,2-二(4-羟基苯基)丙烷(=双酚 A),二(4-羟基苯基)甲烷(=双酚 F),二(4-羟基苯基)砜(=双酚 S),间苯二酚,二羟基萘,二羟基蒽醌,二羟基联苯,3,3'-二(对羟基苯基)苯醚,5,5'-二(4-羟基苯基)六氢-4,7-甲烷茚满,酚酞,荧光素,4,4'-[二(羟基苯基)-1,3-亚苯基双(1-甲基亚乙基)](=双酚 M),4,4'-[二(羟基苯基)-1,4-亚苯基双(1-甲基亚乙基)](=双酚 P),2,2'-二烯丙基双酚 A,通过苯酚或甲酚与二异亚丙基苯反应制备的二元酚和二甲酚,间苯三酚,五倍子酸酯,具有 2.0 到 3.5OH-官能度的苯酚线性清漆或甲酚线性清漆(Kresolnovolacke)以及上述化合物的全部异构体。

[0133] 优选的通过苯酚或甲酚与二异亚丙基苯反应制备的二元酚和二甲酚具有如相应地对于作为实例的甲酚如下示出的化学结构式:

[0134]



[0135] 特别优选的方案为难挥发的双酚。双酚 M, 双酚 S 和 2,2'-二烯丙基双酚 A 是最优选的。

[0136]  $Q_{PP}$  优选具有两个或三个酚基团。

[0137] 在第一个实施方案中,聚氨酯聚合物 PU1 由至少一种二异氰酸酯或三异氰酸酯以

及由具有末端的氨基、硫醇基或羟基的聚合物  $Q_{PM}$  制备。该聚氨酯聚合物 PU1 以聚氨酯领域技术人员已知的方式制备,特别是通过使用相对聚合物  $Q_{PM}$  的氨基、硫醇基或羟基化学计量过量的二异氰酸酯或三异氰酸酯制备。

[0138] 在第二个实施方案中,聚氨酯聚合物 PU1 由至少一种二异氰酸酯或三异氰酸酯以及由任选取代的多元酚  $Q_{PP}$  制备。聚氨酯聚合物 PU1 以聚氨酯领域技术人员已知的方式制备,特别通过使用相对多元酚  $Q_{PP}$  的酚基团化学计量过量的二异氰酸酯或三异氰酸酯制备。

[0139] 在第三个实施方案中,聚氨酯聚合物 PU1 由至少一种二异氰酸酯或三异氰酸酯以及由具有末端的氨基、硫醇基或羟基的聚合物  $Q_{PM}$  以及由任选取代的多元酚  $Q_{PP}$  制备。为由至少一种二异氰酸酯或三异氰酸酯以及由具有末端的氨基、硫醇基或羟基的聚合物  $Q_{PM}$  和/或由任选取代的多元酚  $Q_{PP}$  制备聚氨酯聚合物 PU1,有多种可能途径可供使用。

[0140] 在第一种方法中,这里指的是“一锅法”,使至少一种多元酚  $Q_{PP}$  和至少一种聚合物  $Q_{PM}$  的混合物与至少一种二异氰酸酯或三异氰酸酯以异氰酸酯过量的方式反应。

[0141] 在第二种方法中,这里指的是“两步法 I”,使至少一种多元酚  $Q_{PP}$  和至少一种二异氰酸酯或三异氰酸酯以异氰酸酯过量的方式反应并且之后与至少一种聚合物  $Q_{PM}$  以不足量的方式反应。

[0142] 最后,在第三种方法中,这里指的是“两步法 II”,使至少一种聚合物  $Q_{PM}$  和至少一种二异氰酸酯或三异氰酸酯以异氰酸酯过量的方式反应并且之后与至少一种多元酚  $Q_{PP}$  以不足量的方式反应。

[0143] 这三种方法产生了具有相同组成但是在它们的结构单元序列方面不同的异氰酸酯封端的聚氨酯聚合物 PU1。所有的三种方法都是合适的,但是优选“两步法 II”。

[0144] 如果所述的异氰酸酯末端的聚氨酯聚合物 PU1 由二官能的组分构成,则发现聚合物  $Q_{PM}$ /多元酚  $Q_{PP}$  的当量比优选超过 1.50,且多异氰酸酯/(多元酚  $Q_{PP}$ +聚合物  $Q_{PM}$ )的当量比优选超过 1.20。

[0145] 如果所用组分的平均官能度超过 2,则相比于纯粹二官能度的情况会发生更快的分子量升高现象。对本领域技术人员来说显而易见的是,可能的当量比的界限值极大的取决于,是否选择的聚合物  $Q_{PM}$ ,多元酚  $Q_{PP}$ ,多异氰酸酯或所述组分中的多个具有  $> 2$  的官能度。分别根据不同情况调节不同的当量比,其界限值通过最后所得的聚合物粘度确定并且必须由不同情况通过实验确定。

[0146] 聚氨酯聚合物 PU1 优选地具有弹性特性且具有低于  $0^{\circ}\text{C}$  的玻璃化转变温度  $T_g$ 。

[0147] 式 (I) 的末端封闭的聚氨酯聚合物有利地具有弹性特性且还有利地可溶于或可分散于液体环氧树脂中。

[0148] 特别优选式 (I) 中的下标  $m$  不为 0。

[0149] 特别优选多种韧性改善剂 D 同时作为所述热固化性环氧树脂组合物的组分。所述热固化性环氧树脂组合物特别优选地含有至少一种式 (I) 的封闭的聚氨酯聚合物,以及至少一种核-壳聚合物和/或由羧基或(甲基)丙烯酸基团或环氧基团封端的丙烯腈/丁二烯共聚物,或其衍生物。

[0150] 韧性改善剂 D 的比例优选为 0.1 ~ 50 重量%,特别地为 0.5 ~ 30 重量%,基于组合物重量计。

[0151] 还优选,所述单组分热固化性环氧树脂组合物额外还包括至少一种填料 F。这优选



是炭黑、云母、滑石、高岭土、硅灰石、长石、正长岩、绿泥石、膨润土、蒙脱土、碳酸钙（沉淀的或者研磨的）、白云石、石英、二氧化硅（热解法的或沉淀的）、方石英、氧化钙、氢氧化铝、氧化镁、中空瓷珠、中空玻璃珠、有机中空珠、玻璃珠、有色颜料。填料 F 指的是可商购且本领域技术人员已知的经有机涂覆和未涂覆的形式。

[0152] 全部填料 F 的总比例基于整个组合物的重量计有利的为 2 到 50 重量%，优选为 3 到 35 重量%，特别为 5 到 25 重量%。

[0153] 另一实施方式中，该组合物含有化学发泡剂 H，例如可以商品名 Expancel™ 从 Akzo Nobel，或者 Celogen™ 从 Chemtura 公司或者 Luvopor™ 从 Lehmann & Voss，德国公司获得的那些。这种发泡剂 H 的比例有利地为 0.1 ~ 3 重量%，基于该组合物的重量计。

[0154] 该组合物有利地另外包含至少一种带有环氧基团的反应性稀释剂 G。这些反应性稀释剂 G 特别地是：

[0155] - 单官能的饱和或不饱和、支化或非支化、环状或开链的  $C_4$ - $C_{30}$  醇的缩水甘油醚，例如丁醇缩水甘油醚、己醇缩水甘油醚、2-乙基己醇缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、四氢糠基缩水甘油醚和糠基缩水甘油醚、三甲氧基甲硅烷基缩水甘油醚等。

[0156] - 二官能的饱和或不饱和、支化或非支化、环状或开链的  $C_2$ - $C_{30}$  醇的缩水甘油醚，例如乙二醇缩水甘油醚、丁二醇缩水甘油醚、己二醇缩水甘油醚、辛二醇缩水甘油醚、环己烷二甲醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚等。

[0157] - 三或更多官能的、饱和或不饱和、支化或非支化、环状或开链的醇的缩水甘油醚，例如环氧化的蓖麻油、环氧化的三羟甲基丙烷、环氧化的季戊四醇或脂族多元醇如山梨糖醇、甘油、三羟甲基丙烷的多缩水甘油基醚等。

[0158] - 苯酚化合物和苯胺化合物的缩水甘油醚，例如苯基缩水甘油醚、甲苯基缩水甘油醚、对-叔丁基苯基缩水甘油醚、壬基酚缩水甘油醚、3-正十五烯基缩水甘油醚（来自腰果壳油）、N, N-二缩水甘油基苯胺等。

[0159] - 环氧化的胺如 N, N-二缩水甘油基环己胺等。

[0160] - 环氧化的单或者二羧酸，例如新癸酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、苯甲酸缩水甘油酯、邻苯二甲酸二缩水甘油酯、四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯和六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、二聚脂肪酸的二缩水甘油酯等。

[0161] - 环氧化的二或三官能的、低到高分子量的聚醚多元醇，例如聚乙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚等。

[0162] 特别优选己二醇二缩水甘油醚、甲苯基缩水甘油醚、对-叔丁基苯基缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚和聚乙二醇二缩水甘油醚。

[0163] 带环氧基团的反应性稀释剂 G 的总比例有利地为基于整个组合物的重量计 0.1 到 20 重量%，优选 0.5 到 8 重量%。

[0164] 组合物可以包括其它成分，特别为催化剂，热稳定剂和 / 或光稳定剂，触变剂，增塑剂，溶剂，无机或有机填料，染料和颜料。

[0165] 该单组分热固化性环氧树脂组合物在 25°C 下的粘度优选地低于 1000Pas，特别地为 5 ~ 900Pas，优选地为 150 ~ 800Pas，从而该组合物可以容易地在室温下施用。本文中给出的粘度是通过示波法 (oszillographischen) 测量（间隙：1000 μm，盘 / 盘，盘直径：25mm，频率：5Hz，额定变形：0.01）在 23 ~ 70°C 的温度范围内（加热速率：10°C / min）在流

变计 (CVO 120HR, Bohlin 公司) 上测量得的。

[0166] 已显示, 依据本发明的热固化性环氧树脂组合物可以特别地用作单组分粘合剂。

[0167] 因此, 另一方面, 本发明涉及如上所述的单组分热固化性环氧树脂组合物作为单组分热固化性粘合剂、特别是作为热固化性单组分骨架粘合剂在交通工具制造中的用途。特别地, 已显示, 该热固化性环氧树脂组合物在加热到 100 ~ 130°C、特别是 115 ~ 125°C 的温度之后显示非常好的耐冲洗性。

[0168] 特别是在使用如上详述的韧性改善剂 D 时, 可以在固化之后实现特征在于高冲击韧性的粘合剂。对于粘合耐热材料而言, 需要这种粘合剂。所谓耐热材料理解为是那些在 140 到 220°C, 优选 140 到 200°C 的固化温度下至少在固化时间内形状稳定的材料。这些材料特别是指金属和塑料如 ABS, 聚酰胺, 聚苯醚, 复合材料如 SMC, 不饱和聚酯 GFK, 环氧化物或丙烯酸酯复合材料。优选的是其中至少一种材料为金属的应用。特别优选的应用是粘合相同或不同的金属, 特别是在交通工具工业中的骨架中。优选的金属特别是钢, 特别是电解镀锌、热浸镀锌 (feuerverzinkter)、涂油的钢、Bonazink- 涂覆钢以及后续磷化的钢, 以及铝, 特别是一般在交通工具构造中出现的各种形式, 和 KTL 涂敷的金属 (阴极浸涂), 特别是通过 KTL 涂敷的钢。

[0169] 由此, 本发明的另一方面涉及粘合耐热基材的方法, 包括如下步骤:

[0170] i) 将如上所述的单组分热固化性环氧树脂组合物施用到耐热基材 S1、特别是金属的表面上;

[0171] ii) 使所施用的热固化性环氧树脂组合物与另一耐热基材 S2、特别是金属的表面接触;

[0172] iii) 加热该环氧树脂组合物到 100 ~ 130°C、优选 115 ~ 125°C 的温度;

[0173] iv) 使基材 S1 和 S2、以及与它们接触的热固化性环氧树脂组合物与洗涤液体在 20 ~ 100°C、特别是 40 ~ 70°C、优选 50 ~ 70°C 的温度下接触;

[0174] v) 加热该组合物到 140 ~ 220°C、特别是 140 ~ 200°C、优选 160 ~ 190°C 的温度。

[0175] 在此, 基材 S2 由与基材 S1 相同或不同的材料组成。

[0176] 所述耐热基材 S1 和 / 或 S2 特别地是金属和塑料如 ABS、聚酰胺、聚苯醚、复合材料如 SMC、不饱和聚酯 GFK、环氧化物或丙烯酸酯复合材料。优选的是其中至少一种材料是金属的应用。特别优选的应用是粘合不同或相同的金属、特别是在交通工具工业中的骨架中。优选的金属尤其是钢、特别是电解镀锌、热浸镀锌、涂油的钢、Bonazink- 涂覆钢以及后续磷化的钢, 以及铝, 特别是一般在交通工具构造中出现的各种形式, 和 KTL 涂敷的金属, 特别是通过 KTL 涂敷的钢。

[0177] 由此优选地, 基材 S1 和 / 或基材 S2 是在步骤 i) 之前通过阴极浸涂法 (KTL) 进行过涂布的金属。

[0178] 步骤 iii) 典型地通过使步骤 ii) 中得到的接合部件运行通过连续运转炉来进行, 特别地借助于传送带。

[0179] 步骤 iv) 典型地通过使用洗液喷洗或者通过在洗槽中浸渍来进行。这个清洗过程典型地在 60°C 的温度下进行。特别地使用水作为洗液。另外, 洗液可以含有其它组分, 特别是表面活性剂和 / 或溶剂。在喷洗过程中在相当高的压力下多次地进行。极为通常的是不超过 4 巴的压力。

[0180] 由这种粘合耐热材料的方法获得粘合的制品,其是本发明的再一方面。这种制品优选地是交通工具或交通工具部件,特别是交通工具的安装部件。

[0181] 不言而喻,除了热固化性粘合剂之外,采用依据本发明的组合物还可以实现密封胶或涂料。另外,依据本发明的组合物不仅适合于交通工具制造,而且也适合于其它应用领域。特别地提到在运输工具如轮船、卡车、客车、或轨道车辆的制造中,或者在消费品例如洗衣机的制造中的相关应用。

[0182] 已显示,虽然所述环氧树脂组合物在 25°C 下 ( $\eta_{25^\circ}$ ) 具有低粘度,特别是低于 1000Pas 的粘度,从而使得在室温下施用成为可能,但是在将所施用的组合物短时加热到 100 ~ 130°C 的温度之后,其具有相当大的粘度增加。短时加热的持续时间一般地为 5 ~ 15 分钟。粘度的升高使得在加热后于 60°C 下测量的粘度 ( $\eta_{\Delta,60^\circ}$ ) 高于 200Pas。该组合物 60°C 下测量的粘度在加热到 100 ~ 130°C 之后 ( $\eta_{\Delta,60^\circ}$ ) 和之前 ( $\eta_{60^\circ}$ ) 的比值是  $\eta_{\Delta,60^\circ} / \eta_{60^\circ} > 6$ 、特别地  $> 9$ 。

[0183] 由于无胺 AM 的相应组合物在 60°C 下测量的粘度在通过加热到 100 ~ 130°C 而不历经增加或者仅仅历经很少量增加 (即具有的粘度为  $\eta_{\Delta,60^\circ} / \eta_{60^\circ} < 4$ 、特别地  $< 3$ ) 这一事实,表明,通过短时加热环氧基团仍是未交联的或者几乎未交联的。对于依据本发明的组合物而言发生了这种期望的粘度增加 (其带来改进的耐冲洗性) 的这一事实是相当令人吃惊的。

[0184] 另外,这些组合物在短时加热到 100 ~ 130°C 之后于 60°C 下测量的所谓“流变极限 (Fließgrenze)” 优选地高于 40Pa,特别地高于 50Pa。

[0185] 本文中给出的流变极限是预剪切之后 (盘 / 盘,间隙: 1000  $\mu\text{m}$ , 盘直径: 25mm, 剪切速率  $10\text{s}^{-1}$ , 30s) 于 60°C 下通过等温测量的方式借助于流变仪 (CVO 120HR, Bohlin 公司) 测量得的。对于在所测量的粘度超过阈值 500000Pas 时的那个剪切应力称为流变极限,其中逐渐将施加的剪切应力从 1000Pa 降低到 10Pa (延迟时间 10s, 积分时间 15s, 对数分布于应力轴上的 30 个测量点)。

[0186] 该组合物的低粘度首先容许该组合物在室温下施用,且其次相当大地简化了施用。由此该组合物可以通过喷射方法在室温下多次地施涂。其它施用方法同样是可以考虑的,有时无需加热 (即在室温下), 诸如旋转施用、平流、小型平流、和速率大于 200mm/s 的稀液喷涂 (Dünnstrahl spritzen) 等。

[0187] 由此在施用方面产生相当大的优点,即省略了施用之前加热该组合物的步骤,这点特别地还导致施用设备 (特别是喷嘴或旋转部件) 更少的污染和堵塞。

[0188] 另外已经显示,该组合物具有优异的储存稳定性。

[0189] 相当令人吃惊地显示,如上详述的酰胺 AM 可以用于提高交通工具制造中骨架粘合剂的耐冲洗性。

## 实施例

[0190] 组合物

[0191] 制备如表 1 中所述的下列组合物。

[0192] 实施例 2 中,降低液体环氧树脂和固体环氧树脂比例,以利于提高封端的聚氨酯聚合物韧性改善剂 D-1 的比例,该韧性改善剂如下来制备:

[0193] 将 150g Poly-THF 2000 (BASF, OH 值 57mg/g KOH) 和 150 LiquiflexH (Krahn (羟基封端的聚丁二烯), OH 值 46mg/g KOH) 在真空下于 105°C 进行干燥 30 分钟。温度降低到 90°C 之后, 加入 61.5g IPDI (异佛尔酮二异氰酸酯, Evonik) 和 0.14g 二月桂酸二丁基锡。在真空下于 90°C 进行反应, 直到 2.0 小时之后 NCO 含量恒定在 3.10% (计算的 NCO 含量: 3.15%)。随后添加 96.1g 作为封闭剂的腰果酚 (Cardolite NC-700, Cardolite)。真空下于 105°C 继续搅拌, 直到 3.5 小时之后 NCO 含量降低到低于 0.2%。如此, 将该产物用作韧性改善剂 D-1。

[0194] 在对比实施例 4 中, 使用 6 重量份的热解二氧化硅, 以得到加热之后于 60°C 下与实施例 1 ~ 3 相当的粘度 ( $\eta_{\Delta, 60^\circ}$ )。但是, 在类似地加入 3 重量份 Aerosil® (表 1 中未显示) 时, ( $\eta_{\Delta, 60^\circ}$ ) 低得多, 且 60°C 下流变极限低于 10Pa。

#### [0195] 测试方法

##### [0196] 粘度

[0197] 借助于示波法测量 (间隙: 1000  $\mu\text{m}$ , 盘 / 盘, 盘直径: 25mm, 频率: 5Hz, 额定变形: 0.01) 在 23 ~ 70°C 的温度范围内 (加热速率: 10°C / min) 在流变仪 (CV0 120HR, Bohlin 公司) 上测量粘度。加热之前的粘度分别以  $\eta$ 、 $\eta_{25^\circ}$  或  $\eta_{60^\circ}$  给出; 在 12 分钟加热到 125°C 之后的粘度分别以  $\eta_{\Delta}$ 、 $\eta_{\Delta, 25^\circ}$  或  $\eta_{\Delta, 60^\circ}$  给出。

##### [0198] 流变极限

[0199] 流变极限是预剪切之后 (盘 / 盘, 间隙: 1000  $\mu\text{m}$ , 盘直径: 25mm, 剪切速率  $10\text{s}^{-1}$ , 30s) 于 60°C 下通过等温测量的方式借助于流变仪 (CV0 120HR, Bohlin 公司) 测量得的。对于在所测量的粘度超过阈值 500000Pas 时的那个剪切应力称为流变极限, 其中逐渐将施加的剪切应力从 1000Pa 降低到 10Pa (延迟时间 10s, 积分时间 15s, 对数分布于应力轴上的 30 个测量点)。

##### [0200] 耐冲洗性

[0201] 为了确定耐冲洗性, 将各个组合物在室温下以圆形胶条形式施用到经涂油的钢片上 (热浸镀锌的)。随后将试样在 125°C 炉子中加热 12 分钟, 并再次冷却到室温。随后将该片材安装在旋转架上, 并用 60°C 热的水流在 3 巴水压下喷洗 10 分钟, 同时旋转该片材 (20 转 / 分)。将粘附性无损失或者仅仅稍微地损失 (小于粘合面积的 50%) 的试样称为耐冲洗的 (“好”)。将粘附性完全损失或者相当大地损失 (超过粘合面积的 50%) 的试样称为不耐冲洗的 (“差”)。

[0202] 表 1 组成和它们的结果:

[0203]

	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3	1	2	3	对比 例 4
DGEBA [GT <sup>1</sup> ]	64	64	64	64	56	64	64
D. E. R. <sup>TM</sup> 671 <sup>2</sup> [GT <sup>1</sup> ]	12	12	12	12		12	12
D-1 [GT <sup>1</sup> ]					20		
Dicy <sup>3</sup> [GT <sup>1</sup> ]	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
促进剂 <sup>4</sup> [GT <sup>1</sup> ]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Aerosil® R202 <sup>5</sup> [GT <sup>1</sup> ]	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
白垩/氧化钙混合物 [GT <sup>1</sup> ]	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
Mowital® B 60 H <sup>6</sup> [GT <sup>1</sup> ]		3					
Zeon F351 <sup>7</sup> [GT <sup>1</sup> ]			3				
Luvotix® HT <sup>8</sup> [GT <sup>1</sup> ]				3	3		
Disparlon® 6200 <sup>9</sup> [GT <sup>1</sup> ]						3	
Aerosil® R202 <sup>5</sup> [GT <sup>1</sup> ]							6
$\eta_{25^\circ}$ [Pas]	210	250	270	270	270	270	2200
$\eta_{60^\circ}$ [Pas]	10	30	10	10	30	40	1180
$\eta_{\Delta, 25^\circ}$ [Pas]	510	2250	1310	1790	3270	1120	2500
$\eta_{\Delta, 60^\circ}$ [Pas]	25	95	40	300	730	260	450
$\eta_{\Delta, 60^\circ} / \eta_{60^\circ}$	2.5	3.2	4.0	30.0	24.0	6.5	0.4
流变极限 (60° C) [Pa]	<10	<10	<10	60	136	55	<10
耐冲洗性	差	差	差	好	好	好	差

[0204] <sup>1</sup>GT = 重量份, <sup>2</sup>D. E. R. <sup>TM</sup>671, Dow, 固体环氧树脂, <sup>3</sup>双氰胺, <sup>4</sup>取代的脲促进剂, <sup>5</sup>Degussa, 热解二氧化硅, <sup>6</sup>Kuraray Specialities, 聚乙烯基丁缩醛, <sup>7</sup>Zeon Europe, 或 Ganz Chemical Co. Ltd. Japan, 丙烯酸系核-壳聚合物, <sup>8</sup>Lehmann & Voss & Co., 聚酰胺, <sup>9</sup>Kusumoto Chemicals Ltd., 聚酰胺蜡。

[0205] 图 1 详细地显示了在 125°C 加热之前测量的粘度曲线 ( $\eta$  对温度)。为了更好地观察, 将 57 ~ 63°C 之间的区域的放大图以插图的形式插入图 1 中。由于在图 1 中于此所选择的描绘图上在所选择的轴上有很高的数值, 对比例 4 的数值不再可见 (参见表 1 中  $\eta_{25}$  和  $\eta_{60}$ )。

[0206] 图 2 详细地显示了在 125°C 加热 12 分钟之后测量的粘度曲线 ( $\eta_{\Delta}$  对温度)。为了更好地观察, 将 57 ~ 63°C 之间的区域的放大图以插图的形式插入到图 2 中。

[0207] 图 3 详细地显示了在 125°C 加热 12 分钟之后用于确定流变极限的测量曲线 (粘度  $\eta_{\Delta, 60^\circ}$  对剪切应力 (“SS”))。为了更好地观察, 将 17 ~ 9Pa 之间的区域的放大图以插图的形式插入到图 3 中。

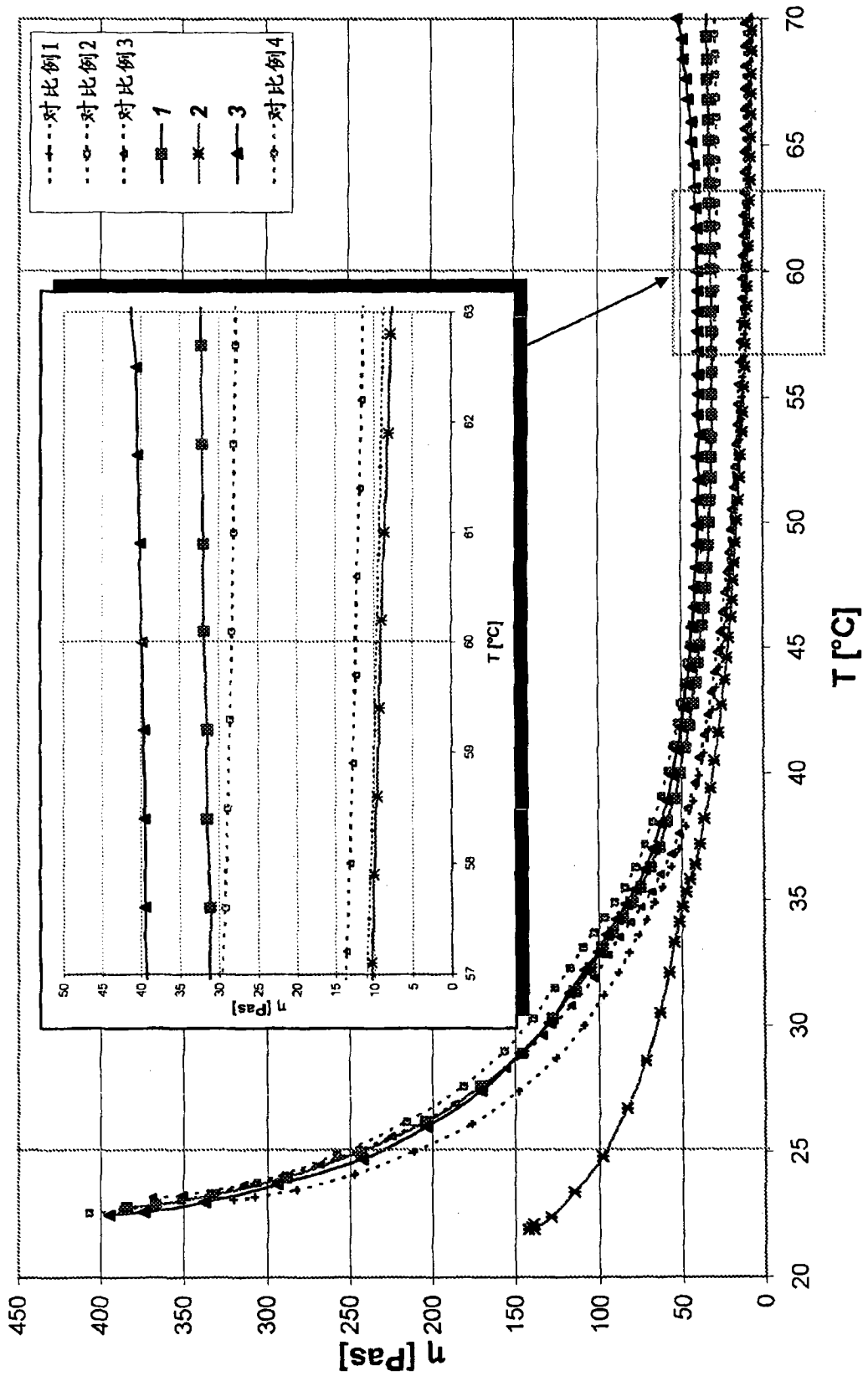


图 1

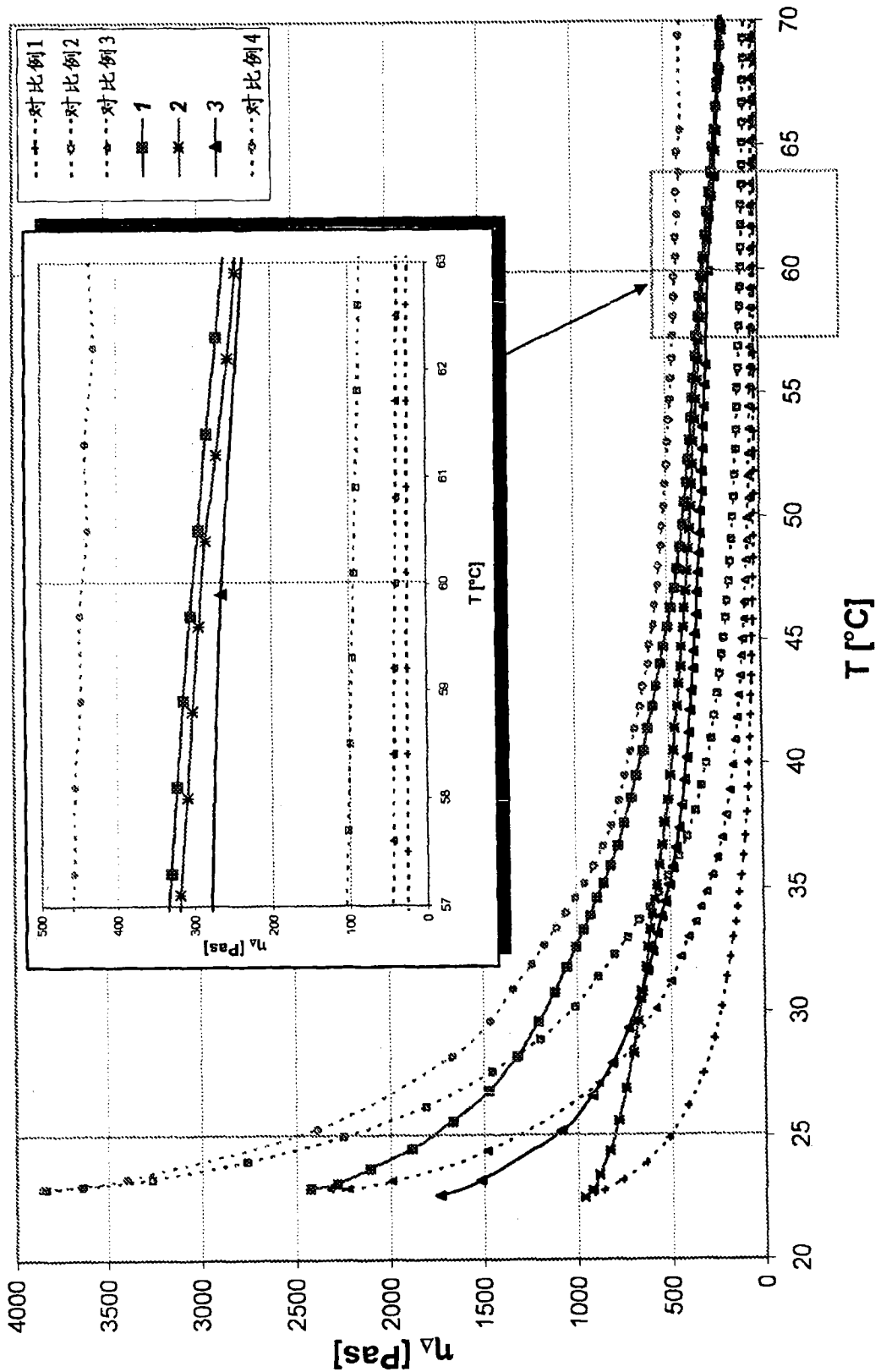


图 2

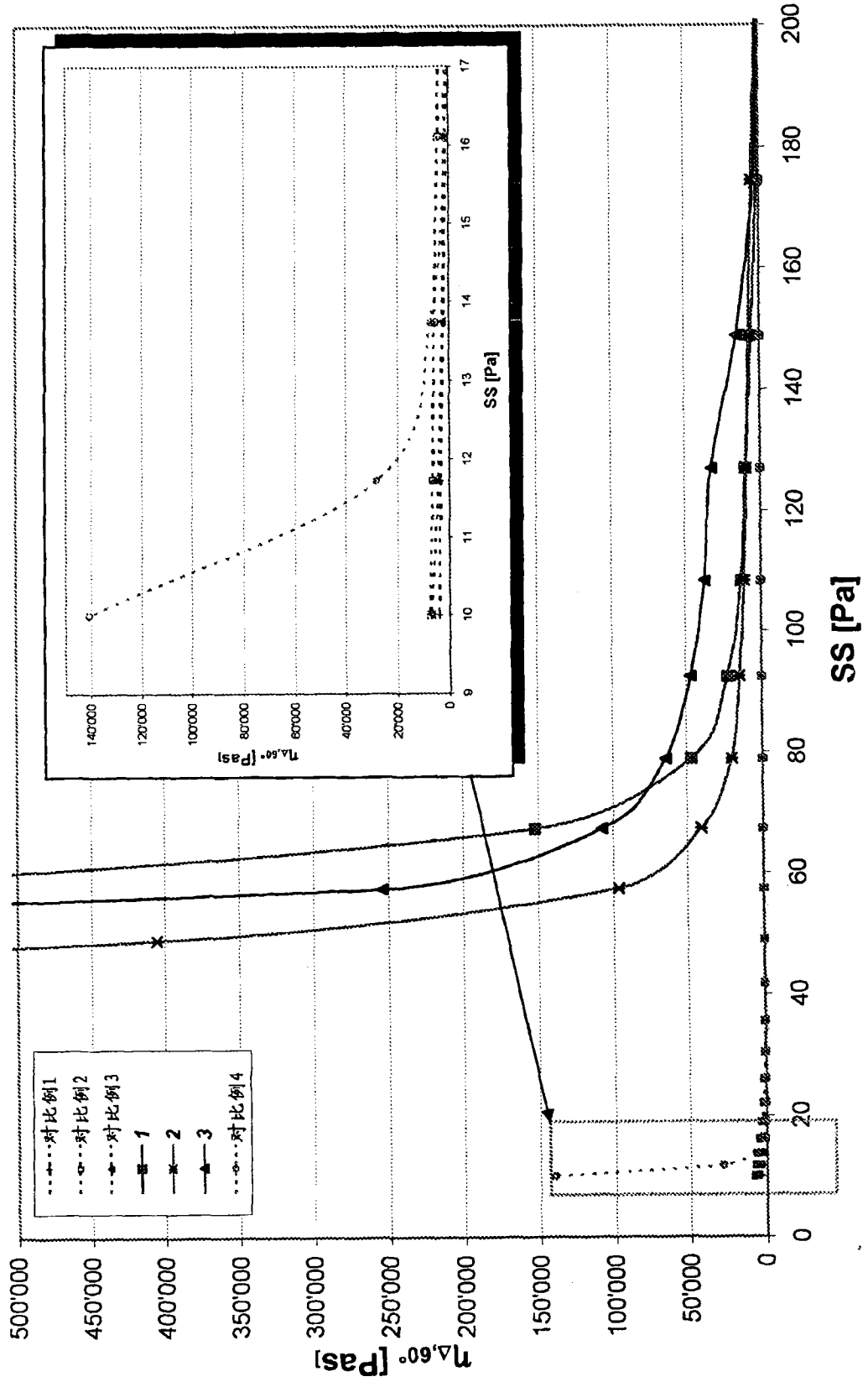


图 3