



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117881713 A

(43) 申请公布日 2024. 04. 12

(21) 申请号 202280056832.8

(22) 申请日 2022.06.03

(30) 优先权数据

63/238428 2021.08.30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.02.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/032098 2022.06.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/033892 EN 2023.03.09

(71) 申请人 DDP特种电子材料美国有限责任公
司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 A·卢茨 D·施耐德

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理
有限公司 11280

专利代理师 徐舒

(51) Int.Cl.

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/22 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/50 (2006.01)

C08G 18/73 (2006.01)

C09J 175/02 (2006.01)

C09J 175/12 (2006.01)

权利要求书6页 说明书29页

(54) 发明名称

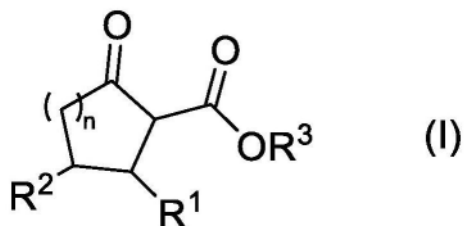
双组分聚氨酯粘合剂组合物

(57) 摘要

本文提供了一种双组分聚氨酯粘合剂组合物。

1. 一种双组分聚氨酯粘合剂组合物,其包含:

(A) 组分A,其包含聚氨酯预聚物,所述聚氨酯预聚物通过使至少一种多异氰酸酯和至少一种多元醇反应(产生中间体I),然后与式I的分子反应来制备:



其中R¹和R²独立地选自氢和C₁至C₆烷基,n为1至2的整数,并且R³为C₁至C₆烷基;

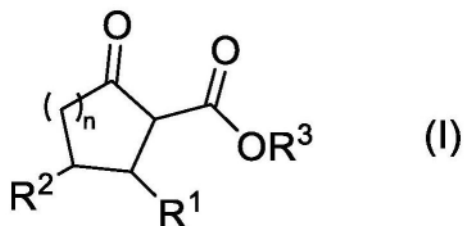
和可选地能够催化胺与由所述式I的分子产生的部分的反应的催化剂,和可选地CaO;以及

(B) 组分B,其包含多胺,和可选地能够催化胺与由所述式I的分子产生的部分的反应的催化剂,和可选地CaO;

其中组分A和组分B中的至少一种包含能够催化胺与由所述式I的分子产生的部分的反应的所述催化剂,并且组分A和组分B中的至少一种包含CaO。

2. 一种双组分聚氨酯粘合剂组合物,其包含:

(A) 组分A,其包含聚氨酯预聚物,所述聚氨酯预聚物通过使至少一种多异氰酸酯和至少一种多元醇反应(产生中间体I),然后与式I的分子反应来制备:



其中R¹和R²独立地选自氢和C₁至C₆烷基,n为1至2的整数,并且R³为C₁至C₆烷基;

和可选地能够催化胺与由所述式I的分子产生的部分的反应的催化剂,和可选地CaO,和可选地酚类抗氧化剂;以及

(B) 组分B,其包含多胺,和可选地能够催化胺与由所述式I的分子产生的部分的反应的催化剂,和可选地CaO,和可选地酚类抗氧化剂;

其中组分A和组分B中的至少一种包含能够催化胺与由所述式I的分子产生的部分的反应的所述催化剂,组分A和组分B中的至少一种包含CaO,并且组分A和B中的至少一种包含酚类抗氧化剂。

3. 如前述权利要求中的任一项,其中,所述至少一种多元醇选自聚醚多元醇、聚酯多元醇(例如聚己内酯)、聚丁二烯二醇、聚碳酸酯二醇、脂族二醇(多元醇)、以及任何这些的混合物。

4. 如前述权利要求中的任一项,其中,所述至少一种多元醇为聚醚多元醇。

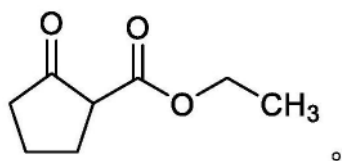
5. 如前述权利要求中的任一项,其中,所述至少一种多元醇为二醇、三醇、或四醇。

6. 如前述权利要求中的任一项,其中,所述至少一种多元醇为三醇。

7. 如前述权利要求中的任一项,其中,所述至少一种多元醇选自聚氧乙烯、聚氧丙烯、

聚氧丁烯、和聚四亚甲基醚二醇和三元醇、以及这些的混合物。

8. 如前述权利要求中的任一项,其中,所述至少一种多元醇为聚氧丙烯醚三元醇。
9. 如前述权利要求中的任一项,其中,所述至少一种多元醇为聚氧丙烯醚二元醇。
10. 如前述权利要求中的任一项,其中,所述至少一种多元醇的分子量为1,500-3,000Da。
11. 如前述权利要求中的任一项,其中,所述至少一种多元醇为分子量为1,500-3,000Da的聚氧丙烯醚二元醇。
12. 如前述权利要求中的任一项,其中,所述至少一种多异氰酸酯为二异氰酸酯或三异氰酸酯。
13. 如前述权利要求中的任一项,其中,所述至少一种多异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯(TDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、萘二异氰酸酯(NDI)、亚甲基双-环己基异氰酸酯(HMDI)、亚甲基双(苯基异氰酸酯)(MDI,具体地4,4'-和4,2-MDI)、和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)。
14. 如前述权利要求中的任一项,其中,所述至少一种多异氰酸酯为HDI。
15. 如前述权利要求中的任一项,其中,相对于所述至少一种多元醇,所述至少一种多异氰酸酯以1.2当量或更大当量使用。
16. 如前述权利要求中的任一项,其中,在所述式I的分子中, R^1 和 R^2 独立地选自H和 C_1 至 C_4 烷基。
17. 如前述权利要求中的任一项,其中,在所述式I的分子中, R^1 和 R^2 独立地选自H和 C_1 至 C_2 烷基。
18. 如前述权利要求中的任一项,其中,在所述式I的分子中, R^1 和 R^2 为H。
19. 如前述权利要求中的任一项,其中,在所述式I的分子中,n为1。
20. 如前述权利要求中的任一项,其中,在所述式I的分子中, R^3 为 C_1 至 C_4 烷基。
21. 如前述权利要求中的任一项,其中,在所述式I的分子中, R^3 为 C_1 至 C_2 烷基。
22. 如前述权利要求中的任一项,其中,在所述式I的分子中, R^3 为乙基。
23. 如前述权利要求中的任一项,其中,在所述式I的分子中, R^1 和 R^2 为H,n为1,并且 R^3 为乙基[2-(乙氧羰基)环戊酮,CPEE]



24. 如前述权利要求中的任一项,其中,所述式I的分子以足以与中间体I的所有NCO基团反应的量使用。
25. 如前述权利要求中的任一项,其中,所述式I的分子以足以与中间体I的所有所述NCO基团和任何残留单体异氰酸酯反应的量使用。
26. 如前述权利要求中的任一项,其中,所述至少一种多元醇和所述至少一种多异氰酸酯在包含羧酸锌的催化剂的存在下反应。
27. 如前述权利要求中的任一项,其中,中间体I和所述式I的分子在包含羧酸锌的催化剂的存在下反应。

28. 如前述权利要求中的任一项, 其中, 组分B中的所述至少一种多胺为二胺、三胺、或这些的混合物。

29. 如前述权利要求中的任一项, 其中, 所述至少一种多胺为三胺。

30. 如前述权利要求中的任一项, 其中, 所述至少一种多胺的分子量为至少400Da。

31. 如前述权利要求中的任一项, 其中, 所述至少一种多胺的分子量为至少1,000Da。

32. 如前述权利要求中的任一项, 其中, 所述至少一种多胺的分子量为至少2,000Da。

33. 如前述权利要求中的任一项, 其中, 所述至少一种多胺的分子量为2,000-4,000Da。

34. 如前述权利要求中的任一项, 其中, 所述至少一种多胺的分子量为或约3,000Da。

35. 如前述权利要求中的任一项, 其中, 所述至少一种多胺具有伯胺基团。

36. 如前述权利要求中的任一项, 其中, 所述至少一种多胺选自具有2个或更多个胺基团/多胺的聚氧化烯多胺。

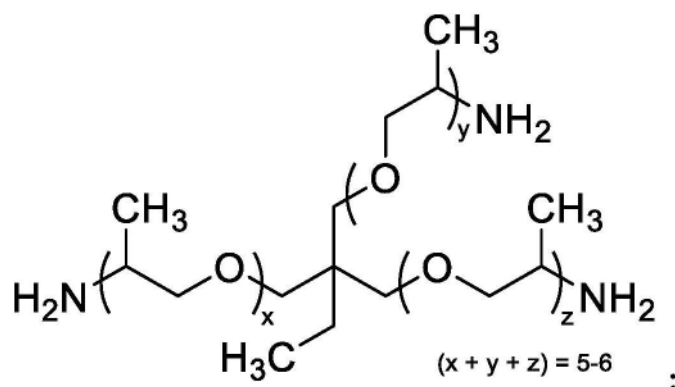
37. 如前述权利要求中的任一项, 其中, 所述至少一种多胺选自具有3个胺基团/多胺的聚氧化烯多胺。

38. 如前述权利要求中的任一项, 其中, 所述至少一种多胺选自具有3个胺基团/多胺并且分子量为2,000至4,000Da的聚氧化烯多胺。

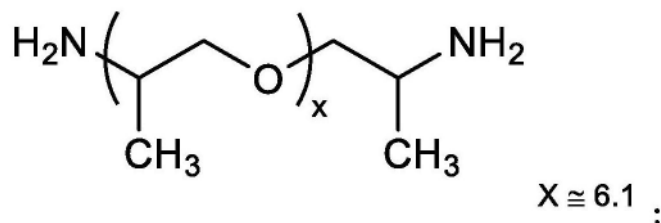
39. 如前述权利要求中的任一项, 其中, 所述至少一种多胺选自具有环氧丙烷聚醚主链的多胺。

40. 如前述权利要求中的任一项, 其中, 所述至少一种多胺选自:

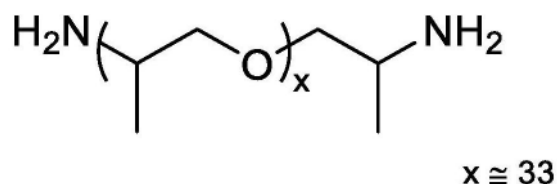
以下通式的平均分子量为大约440的三官能伯胺:



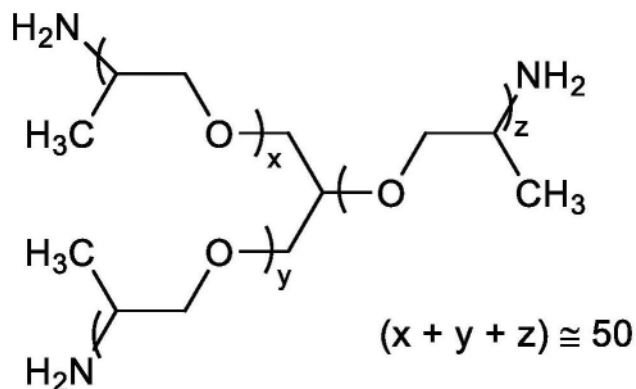
分子量为约400的聚环氧丙烷二胺:



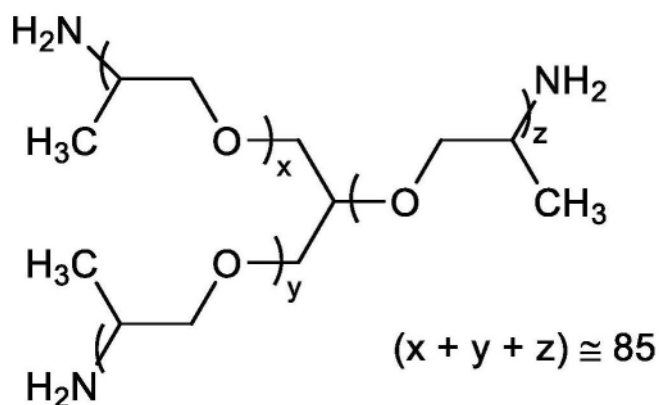
以下通式的平均分子量为约2000的双官能伯胺:



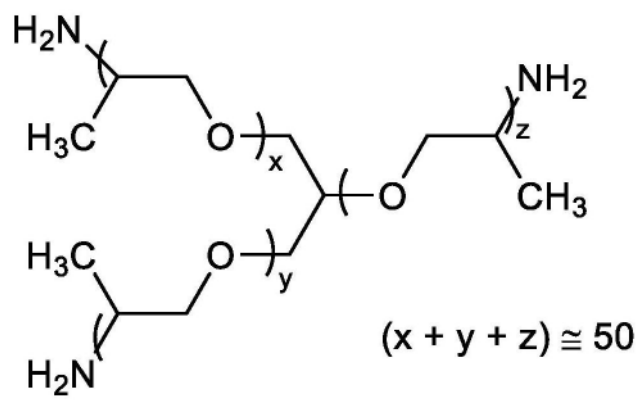
以下通式的大约3000分子量的三胺：



以下通式的大约5,000g/mol的三胺：



41. 如前述权利要求中的任一项，其中，所述至少一种多胺为以下通式的大约3,000g/mol的三胺：



42. 如前述权利要求中的任一项，其包含在组分A和/或组分B中的CaO，其量为基于组分A和B的总重量，在组分A和组分B的混合物中产生2wt%至6wt%的浓度。

43. 如前述权利要求中的任一项，其包含在组分A和/或组分B中的CaO，其量为基于组分A和B的总重量，在组分A和组分B的混合物中产生3wt%至5wt%的浓度。

44. 如前述权利要求中的任一项，其中，组分A和/或组分B包含至少一种酚类抗氧化剂。

45. 如前述权利要求中的任一项，其中，组分A和/或组分B包含至少一种受阻酚类抗氧化剂。

46. 如前述权利要求中的任一项，其中，组分A和/或组分B包含至少一种选自以下的受阻酚类抗氧化剂：4,6-双(辛基硫代甲基)-邻甲酚(Irganox1520L)、季戊四醇四[3-[3,5-二

叔丁基-4-羟基苯基]丙酸酯(Irganox 1010)、十八烷基-3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酸酯(Irganox 1076)、N,N'-己烷-1,6-二基双(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰胺))(Irganox 1098)、3,3',3',5,5',5'-六叔丁基-a,a',a'-(均三甲苯-2,4,6-三基)三对甲酚(Irganox1330)、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮(Irganox 3114)、亚乙基双(氧乙烯)双-(3-(5-叔丁基-4-羟基-间甲苯基)-丙酸酯)(Irganox 245)、苯丙酸、3,5-双(1,1-二甲基-乙基)-4-羟基-C7-C9支链烷基酯(Irganox 1135)、3,5-二叔丁基-4-羟基肉桂酸(Irganox 3125)、六亚甲基双(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)(Irganox 259)、硫代二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基-苯基)丙酸酯](Irganox 1035)、以及这些的混合物。

47. 如前述权利要求中的任一项,其中,组分A和/或组分B包含至少一种受阻酚类抗氧化剂,其为4,6-双(辛基硫代甲基)-邻甲酚(Irganox1520L)。

48. 如前述权利要求中的任一项,其包含在组分A和/或组分B中的至少一种酚类抗氧化剂,其量为基于组分A和B的总重量,在组分A和组分B的混合物中产生0.5wt%至6wt%的浓度。

49. 如前述权利要求中的任一项,其包含在组分A和/或组分B中的至少一种酚类抗氧化剂,其量为基于组分A和B的总重量,在组分A和组分B的混合物中产生1wt%至3wt%的浓度。

50. 如前述权利要求中的任一项,其中,组分A和/或组分B包含CaO和4,6-双(辛基硫代甲基)-邻甲酚(Irganox 1520L),其量为基于组分A和B的总重量,在组分A和组分B的混合物中产生3wt%至5wt%的CaO的浓度,并且在组分A和B的混合物中产生1wt%至3wt%的4,6-双(辛基硫代甲基)-邻甲酚(Irganox 1520L)的浓度。

51. 如前述权利要求中的任一项,其中,组分A和/或组分B额外地包含增塑剂。

52. 如前述权利要求中的任一项,其中,组分A和/或组分B额外地包含增塑剂,其为邻苯二甲酸二异壬酯。

53. 如前述权利要求中的任一项,其中,组分A和/或组分B额外地包含粘合促进剂。

54. 如前述权利要求中的任一项,其中,组分A和/或组分B额外地包含粘合促进剂,其为硅烷。

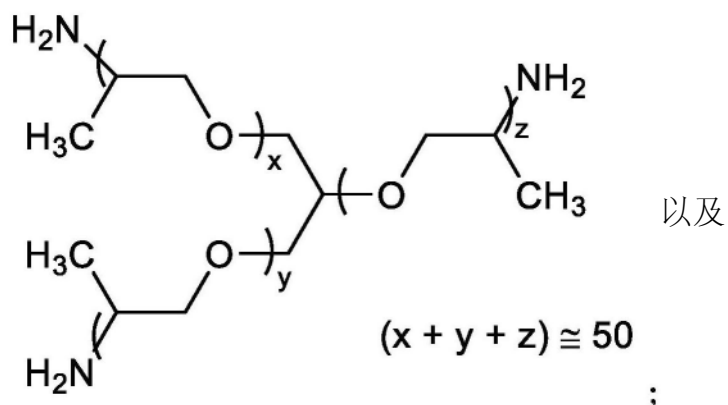
55. 如前述权利要求中的任一项,其中,组分A和/或组分B额外地包含粘合促进剂,其为 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷。

56. 如前述权利要求中的任一项,其中,组分A包含:

- 由分子量为2,000Da的环氧丙烷聚醚二醇、1,6-HDI和CPEE制备的聚氨酯预聚物;
- 氢氧化铝;以及
- CaO。

57. 如前述权利要求中的任一项,其中,组分B包含:

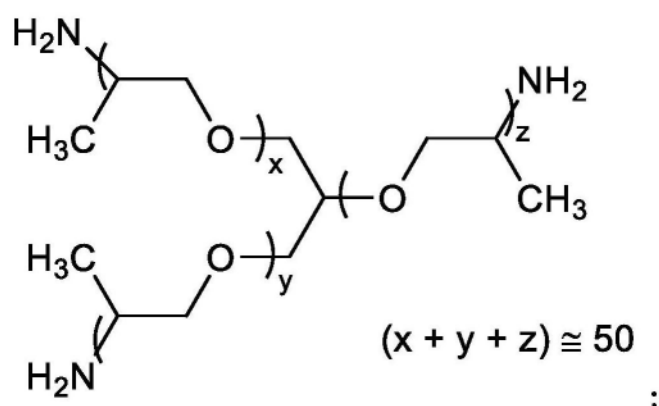
以下通式的大约3,000g/mol的三胺:



能够催化胺与式I的部分的反应的催化剂。

58. 如前述权利要求中的任一项,其中,组分B包含:

以下通式的大约3,000g/mol的三胺:



能够催化胺与式I的部分的反应的催化剂;以及

CaO。

59. 如前述权利要求中的任一项,其中,所述式I的分子以与中间体I的所有NCO基团和残留单体多异氰酸酯反应的足够的量使用,导致如根据ASTM D2572-97确定的NCO含量小于0.1wt%。

60. 一种用于粘合第一基材和第二基材的方法,所述方法包括以下步骤:

- (1) 将如前述权利要求中的任一项所述的粘合剂组合物的组分A和B混合以获得混合物;
- (2) 将所述混合物施加到所述第一基材、所述第二基材或两者;
- (3) 使所述第一基材和所述第二基材粘合接触;
- (4) 使所述混合物固化。

61. 一种粘合组件,其包括:

- (1) 第一基材;
- (2) 第二基材;
- (3) 通过将如前述权利要求中的任一项所述的组分A和组分B混合获得的粘合剂组合物;

其中所述第一和第二基材与夹在它们之间的所述粘合剂组合物粘合接触。

双组分聚氨酯粘合剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及双组分聚氨酯粘合剂组合物的领域。

[0002] 发明背景

[0003] 双组分聚氨酯 (PU) 粘合剂或密封剂广泛用于汽车行业的维修或装配车间,以粘结涂漆或电子涂层金属板、涂漆或表面处理的塑料或复合材料。当今市场上常用的粘合剂或密封剂化学物质是含异氰酸酯的聚氨酯技术。

[0004] 常规的双组分PU粘合剂由包含以异氰酸酯基团 (封闭或未封闭) 封端的PU聚合物的A部分和包含多胺的B部分组成。在使用中,将A部分和B部分混合,通过胺基团与异氰酸酯基团的反应开始固化。

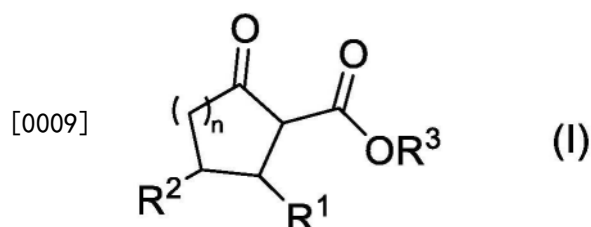
[0005] 此类粘合剂的缺点是它们包含被认为是有毒的残留二异氰酸酯单体。新法规要求残留二异氰酸酯含量低于0.1%,否则用户需要接受专门培训 (<https://echa.europa.eu/registry-of-restriction-intentions/-/dislist/details/0b0236e180876053>)。

[0006] 降低单体二异氰酸酯含量的一种方式是通过蒸馏去除过量的单体,然而,该方法昂贵、耗时且耗能,并且因此不是优选的。优选在不存在异氰酸酯的情况下配制2K PU粘合剂,以去除潜在的风险。

发明内容

[0007] 在第一方面,本发明提供了一种双组分聚氨酯粘合剂组合物,其包含:

[0008] (A) 组分A,其包含聚氨酯预聚物,该聚氨酯预聚物通过使至少一种多异氰酸酯和至少一种多元醇反应 (产生中间体I),然后与式I的分子反应来制备:



[0010] 其中R¹和R²独立地选自氢和C₁至C₆烷基,n为1至2的整数,并且R³为C₁至C₆烷基;

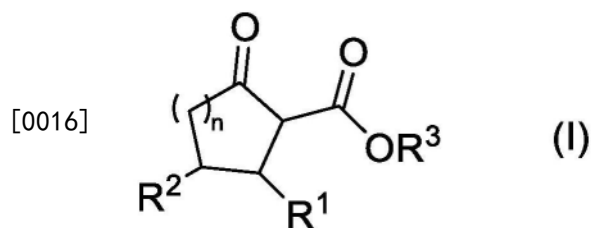
[0011] 和可选地能够催化胺与由式I的分子产生的部分的反应的催化剂,和可选地CaO;以及

[0012] (B) 组分B,其包含多胺,和可选地能够催化胺与由式I的分子产生的部分的反应的催化剂,和可选地CaO;

[0013] 其中组分A和组分B中的至少一种包含能够催化胺与由式I的分子产生的部分的反应的催化剂,并且组分A和组分B中的至少一种包含CaO。

[0014] 在第二方面,本发明提供了一种双组分聚氨酯粘合剂组合物,其包含:

[0015] (A) 组分A,其包含聚氨酯预聚物,该聚氨酯预聚物通过使至少一种多异氰酸酯和至少一种多元醇反应 (产生中间体I),然后与式I的分子反应来制备:



[0017] 其中 R^1 和 R^2 独立地选自氢和 C_1 至 C_6 烷基, n 为1至2的整数,并且 R^3 为 C_1 至 C_6 烷基;

[0018] 和可选地能够催化胺与由式I的分子产生的部分的反应的催化剂,和可选地CaO,和可选地至少一种酚类抗氧化剂;以及

[0019] (B)组分B,其包含多胺,和可选地能够催化胺与由式I的分子产生的部分的反应的催化剂,和可选地CaO,和可选地至少一种酚类抗氧化剂;

[0020] 其中组分A和组分B中的至少一种包含能够催化胺与由式I的分子产生的部分的反应的催化剂,组分A和组分B中的至少一种包含CaO,并且组分A和B中的至少一种包含至少一种酚类抗氧化剂。

[0021] 在第三方面,本发明提供了一种用于粘合第一基材和第二基材的方法,该方法包括以下步骤:

[0022] (1) 将本发明粘合剂组合物的组分A和B混合以获得混合物;

[0023] (2) 将该混合物施加到第一基材、第二基材或两者;

[0024] (3) 使第一基材和第二基材粘合接触;

[0025] (4) 使该混合物固化。

[0026] 在第四方面,本发明提供了一种粘合组件,其包括:

[0027] (1) 第一基材;

[0028] (2) 第二基材;

[0029] (3) 通过将组分A和组分B混合获得的根据本发明的粘合剂组合物;

[0030] 其中第一和第二基材与夹在它们之间的粘合剂组合物粘合接触。

具体实施方式

[0031] 诸位发明人已发现,包含氧化钙和可选地酚类抗氧化剂导致双组分聚氨酯粘合剂具有改善的耐热性和耐候性。

[0032] 定义和缩写

[0033] MDI 4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)

[0034] HDI 六亚甲基二异氰酸酯

[0035] IPDI 异佛尔酮二异氰酸酯

[0036] PU 聚氨酯

[0037] SEC 尺寸排阻色谱法

[0038] RH 相对湿度

[0039] 当量和分子量通过凝胶渗透色谱法(GPC),用Malvern Viscotek GPC max设备测量。四氢呋喃(THF)用作洗脱液,PL GEL MIXED D(安捷伦公司(Agilent)),300*7.5mm,5 μ m)用作色谱柱,并且MALVERN Viscotek TDA(集成折射率粘度计和光散射)用作检测器。

[0040] 组分A

[0041] 组分A包含聚氨酯预聚物,该聚氨酯预聚物通过使至少一种多异氰酸酯和至少一种多元醇反应(产生中间体I),然后与式I的分子反应来制备。

[0042] 多异氰酸酯和多元醇

[0043] 本发明组合物包含聚氨酯预聚物,该聚氨酯预聚物通过使至少一种多异氰酸酯和至少一种多元醇反应(产生中间体I),然后与至少一种式I的分子反应来制备,其量使所有NCO基团反应。

[0044] 该至少一种多元醇优选地选自聚醚多元醇、聚酯多元醇(例如聚己内酯)、聚丁二烯二醇、聚碳酸酯二醇、脂族二醇(多元醇)、以及任何这些的混合物。聚醚多元醇为特别优选的。

[0045] 至少一种多元醇优选地为二醇、三醇、或四醇。优选地其为三醇、或三醇和二醇的混合物,其中三醇为特别优选的。

[0046] 可用于本发明的聚醚多元醇包括例如聚醚多元醇、聚(碳酸亚烷基酯)多元醇、含羟基的聚硫醚、聚合物多元醇及其混合物。聚醚多元醇是本领域熟知的并且包括例如聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚氧丁烯和聚四亚甲基醚二醇和三醇,其可例如通过使未取代的或卤素-或芳族-取代的环氧乙烷或环氧丙烷与含有两个或更多个活性氢基团的引发剂化合物如水、氨、多元醇、或胺反应来制备。通常,聚醚多元醇可以通过在含活性氢的引发剂化合物的存在下使环氧烷聚合来制备。优选的聚醚多元醇在多元醇的主链中含有一个或多个环氧烷单元。优选的环氧烷单元是环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷及其混合物。优选地,多元醇含有环氧丙烷单元、环氧乙烷单元或其混合物。在其中环氧烷单元的混合物包含在多元醇中的实施例中,不同的单元可以无规排列或可以以每种环氧烷的嵌段排列。在一个优选的实施例中,多元醇包含环氧丙烷链。在优选的实施例中,聚醚多元醇是聚醚二醇和聚醚三醇的混合物。优选地,聚醚多元醇或混合物具有至少约2.0的官能度;并且优选地为约3.0或更大,例如3.5、4.0或更大。优选地,聚醚多元醇混合物的当量重量为至少约200Da、更优选地至少约500Da、并且更优选地为至少约1,000Da;并且优选地不大于约5,000Da、更优选地不大于约3,000Da。

[0047] 聚醚多元醇的更具体的实例包括:

[0048] 1. 双官能多元醇(二醇),如聚(环氧烷)二醇,其中亚烷基为 C_2 至 C_4 ,特别是聚(环氧乙烷)二醇、聚(环氧丙烷)二醇、聚(环氧丁烷)二醇、和聚(四氢呋喃)二醇,其中聚(环氧丙烷)二醇为特别优选的。在特别优选的实施例中,聚醚多元醇包含当量为100至10,000、更优选地500至3,000、特别优选地1,000至2,000的标称双官能聚(环氧丙烷);

[0049] 2. 三官能多元醇(三醇),如基于用三官能多元醇(如三羟甲基丙烷)引发的环氧烷的那些,其中亚烷基为 C_2 至 C_4 ,特别是环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、四氢呋喃、和环氧丁烷,其中环氧丙烷为特别优选的。在特别优选的实施例中,聚醚多元醇包含当量为100至10,000、更优选地500至3,000、特别优选地1,000至2,000的标称三官能聚(环氧丙烷);聚合物可以用或可以不用环氧乙烷封端以改变反应性。

[0050] 3.1和2的混合物。特别优选的是1和2的混合物,更特别优选的是a) 当量重量为100至10,000、更优选地500至3,000、特别优选地1,000至2,000的标称双官能聚(环氧丙烷)和b) 当量重量为1,000至2,000的标称三官能聚(环氧丙烷)的混合物,特别是b)/a)的重量比为0:1-2:1。

[0051] 在特别优选的实施例中,至少一种多元醇包含基于环氧丙烷的二醇或三醇。优选地,基于聚环氧丙烷的二醇或三醇的分子量为1,000至5,000Da、更优选地1,000至3,000Da。

[0052] 聚酯多元醇包括任何羟基封端的聚酯。特别优选的是羟基封端的脂族聚酯和聚己内酯。聚酯二醇和三醇为优选的,特别是聚酯三醇。特别优选的是分子量为2,000-4,000Da、优选地3,500Da的共聚酯。

[0053] 可用于制备中间体I的多异氰酸酯没有特别限制。优选的是二异氰酸酯。

[0054] 可使用脂族和芳族二异氰酸酯,其中脂族二异氰酸酯为优选的。合适的二异氰酸酯的实例包括甲苯二异氰酸酯(TDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、萘二异氰酸酯(NDI)、亚甲基双环己基异氰酸酯(HMDI)(氢化MDI)、MDI(具体地4,4'-和4,2-MDI)、和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),其中HDI为特别优选的。

[0055] 在优选的实施例中,中间体I通过使聚醚三醇与HDI反应来制备。在特别优选的实施例中,它通过使基于聚环氧丙烷的三醇与HDI反应来制备。在更特别优选的实施例中,它通过使分子量为4,800的基于聚环氧丙烷的三醇与HDI反应来制备。

[0056] 在优选的实施例中,中间体I通过使分子量为3,500的脂族聚酯与MDI反应制成。在特别优选的实施例中,聚酯预聚物通过使65wt%至80wt%聚酯二醇与5wt%至15wt%MDI反应来制备。

[0057] 中间体I可包含基于聚醚多元醇的预聚物和基于聚酯的预聚物的混合物。

[0058] 在特别优选的实施例中,中间体I基于聚醚二醇和聚醚三醇。

[0059] 可用于制备中间体I的二异氰酸酯没有特别限制。可以使用脂族和芳族二异氰酸酯。合适的二异氰酸酯的实例包括甲苯二异氰酸酯(TDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、萘二异氰酸酯(NDI)、亚甲基双环己基异氰酸酯(HMDI)(氢化MDI)、MDI(具体地4,4'-和4,2-MDI)、和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),其中HDI为特别优选的。

[0060] 在特别优选的实施例中,中间体I包含与MDI或HDI反应的标称三官能聚(环氧丙烷)和标称三官能聚(环氧丙烷)。

[0061] 在特别优选的实施例中,中间体I包含与MDI或HDI反应的羟基数为56的标称三官能聚(环氧丙烷)(当量重量1000)和羟基数为36的标称三官能聚(环氧丙烷)(当量重量1558)。

[0062] 中间体I通过使用能够催化NCO基团与羟基基团反应的催化剂,使至少一种多元醇与多异氰酸酯反应来制备。下文提到优选的催化剂。

[0063] 聚合可在增塑剂,如高沸点酯或二酯,例如邻苯二甲酸二异壬酯的存在下进行。邻苯二甲酸二异壬酯为特别优选的。

[0064] 在优选的实施例中,基于中间体I的总重量,中间体I包含18wt%至30wt%、更优选地19wt%至25wt%、更特别优选地22wt%至23wt%多元醇二醇。

[0065] 在优选的实施例中,基于中间体I的总重量,中间体I包含40至90wt%、50至90wt%、更特别优选地75wt%至85wt%多元醇三醇。

[0066] 在优选的实施例中,基于中间体I的总重量,中间体I包含5wt%至15wt%、更优选地8wt%至12wt%、更特别优选地8wt%至10wt%二异氰酸酯。

[0067] 在特别优选的实施例中,基于中间体I的总重量,中间体I包含22wt%至23wt%多元醇二醇、32wt%至33wt%多元醇三醇、和9wt%至11wt%二异氰酸酯。

[0068] 在优选的实施例中,基于中间体I的总重量,中间体I包含18wt%至30wt%、更优选地19wt%至25wt%、更特别优选地22wt%至23wt%的羟基数为56(当量重量1000)的标称双官能聚(环氧丙烷)。

[0069] 在优选的实施例中,基于中间体I的总重量,中间体I包含25wt%至40wt%、28wt%至35wt%、更特别优选地32wt%至33wt%的羟基数为36(当量重量1558)的标称三官能聚(环氧丙烷)。

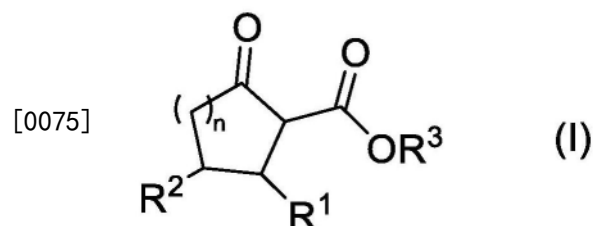
[0070] 在优选的实施例中,基于中间体I的总重量,中间体I包含5wt%至15wt%、更优选地8wt%至12wt%、更特别优选地9wt%至11wt%的MDI或HDI。

[0071] 在特别优选的实施例中,基于中间体I的总重量,中间体I包含22wt%至23wt%的羟基数为56的标称双官能聚(环氧丙烷)(当量重量1000)、32wt%至33wt%的羟基数为36的标称三官能聚(环氧丙烷)(当量重量1558)、和9wt%至11wt%的MDI。

[0072] 在特别优选的实施例中,基于中间体I的总重量,中间体I包含22wt%至23wt%的羟基数为56的标称双官能聚(环氧丙烷)(当量重量1000)、32wt%至33wt%的羟基数为36的标称三官能聚(环氧丙烷)(当量重量1558)、和9wt%至11wt%的MDI,并且异氰酸酯含量为1.25重量%,并且如根据美国专利号5,922,809第12栏第38至49行中所描述的程序测量的在23℃下的粘度为16,000cps。

[0073] 端基(式I的分子)

[0074] 预聚物通过使至少一种多异氰酸酯与至少一种多元醇反应(产生中间体I),然后与式I的分子反应来制备:



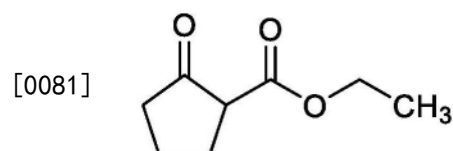
[0076] 其中 R^1 和 R^2 独立地选自氢和 C_1 至 C_6 烷基, n 为1至2的整数,并且 R^3 为 C_1 至 C_6 烷基;

[0077] 优选地, R^1 和 R^2 独立地选自H和 C_1 至 C_4 烷基、更优选地H和 C_1 至 C_2 烷基、特别优选地 R^1 和 R^2 为H。

[0078] 优选地, n 为1。

[0079] 优选地 R^3 为 C_1 至 C_4 烷基,更优选地 R^3 为 C_1 至 C_2 烷基,特别优选地 R^3 为乙基。

[0080] 在特别优选的实施例中,在式I的分子中, R^1 和 R^2 为H, n 为1,并且 R^3 为乙基[2-(乙氧羰基)环戊酮,CPEE]。



[0082] 式I的分子与中间体I的NCO基团反应。其优选以将与中间体I的所有NCO基团反应的量使用,这意指至少与中间体I的游离NCO基团等价的量,或过量,例如1、1.1或1.2当量。

[0083] 为了减少或消除中间体I中的任何单体二异氰酸酯,计算添加的式I的分子的量,以不仅与中间体I的NCO基团反应,而且还与任何残留单体二异氰酸酯反应。这基本上消除

了预聚物和游离单体二异氰酸酯中的所有NCO基团,导致NCO含量小于0.1wt%,优选地基本上为0。

[0084] 用于聚氨酯预聚物的催化剂

[0085] 中间体I通过在能够催化NCO官能团与OH官能团反应的催化剂的存在下使至少一种多异氰酸酯与至少一种多元醇反应来制备。

[0086] 此类催化剂的实例包括叔胺催化剂、铋催化剂、烷基锡羧酸盐、氧化物和硫醇盐。具体实例包括三亚乙基二胺、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷、二甲基环己胺、二甲基乙醇胺、和双-(2-二甲基氨基乙基)醚、铋催化剂、二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡,其中铋催化剂为特别优选的。

[0087] 对于与式I的分子的反应,锌催化剂、特别是羧酸锌催化剂为优选的。在优选的实施例中,使用羧酸锌和羧酸铋的混合物。

[0088] 如果使用有机金属催化剂,那么它是能够催化异氰酸酯与具有至少一个活性氢的官能团的反应的任何有机金属催化剂。实例包括铋催化剂、金属羧酸盐,如羧酸锡和羧酸锌。金属链烷酸盐包括辛酸亚锡、辛酸铋或新癸酸铋。优选地,该至少一种有机金属催化剂为铋催化剂、或有机锡催化剂。实例包括二月桂酸二丁基锡、二新癸酸二甲基锡、硫醇二甲基锡、羧酸二甲基锡、二油酸二甲基锡、二硫代乙醇酸二甲基锡、硫醇二丁基锡、双(硫代乙醇酸2-乙基己酯)二丁基锡、硫化二丁基锡、二硫代乙醇酸二辛基锡、硫醇二辛基锡、二辛酸二辛基锡、二新癸酸二辛基锡、二月桂酸二辛基锡。在特别优选的实施例中,其为铋催化剂。

[0089] 基于粘合剂组合物的总重量,催化剂优选地以0.05wt%至2wt%、更优选地0.1wt%至1wt%使用。

[0090] 在优选的实施例中,催化剂为锌和铋催化剂,基于粘合剂组合物的总重量,其以0.05wt%至0.3wt%使用。

[0091] 聚氨酯预聚物

[0092] 本文考虑了由如上详述的中间体I和式I的分子的反应产生的聚氨酯预聚物,以及多元醇、多异氰酸酯和式I的分子的任何组合。

[0093] 在优选的实施例中,聚氨酯预聚物包含MWT为2,000Da的基于聚环氧丙烷的二醇、1,6-HDI和CPEE。

[0094] 在特别优选的实施例中,聚氨酯预聚物包含70wt%-90wt%的MWT为2,000g/mol的基于聚环氧丙烷的二醇、5wt%-15wt%的1,6-HDI、和5wt%-15wt%的CPEE。

[0095] 在特别优选的实施例中,聚氨酯预聚物包含74.57wt%的MW为2,000g/mol的基于聚环氧丙烷的二醇、12.57wt%的1,6-HDI、和12.36wt%的CPEE。

[0096] 基于组分A的总重量,聚氨酯预聚物优选地以40wt%-80wt%、更优选地45wt%-75wt%、更特别优选地55wt%-70wt%存在于粘合剂的组分A中。

[0097] 在特别优选的实施例中,基于组分A的总重量,本发明的粘合剂组合物的组分A包含40wt%-80wt%、更优选地45wt%-75wt%、更特别优选地55wt%至70wt%的聚氨酯预聚物,该聚氨酯预聚物包含与MDI反应,然后与式I的分子反应的标称双官能聚(环氧丙烷)和标称三官能聚(环氧丙烷)。

[0098] 优选地,预聚物或预聚物混合物的粘度为至少6,000厘泊或至少约8,000厘泊,并且至多30,000厘泊或至多20,000厘泊。如果粘度太高,则将难以泵送最终的粘合剂组合物。

如果粘度太低,则最终的粘合剂组合物将太易流动和/或将流挂。

[0099] 预聚物当量和分子量通过凝胶渗透色谱法 (GPC),用Malvern Viscotek GPC max 设备测量。四氢呋喃 (THF) 用作洗脱液,PL GEL MIXED D (安捷伦公司,300*7.5mm,5 μ m) 用作色谱柱,并且MALVERN Viscotek TDA (集成折射率粘度计和光散射) 用作检测器。

[0100] 聚氨酯预聚物的异氰酸酯含量小于0.1wt%、更优选0重量%。

[0101] 在另一个优选的实施例中,聚氨酯预聚物的异氰酸酯含量为小于0.1wt%、更优选0重量%,并且如根据美国专利号5,922,809第12栏第38至49行中所描述的程序测量的在23℃下的粘度为16,000cps。

[0102] 在优选的实施例中,组分A包含:

[0103] 至少一种如本文所述的聚氨酯预聚物;以及

[0104] CaO。

[0105] 在优选的实施例中,组分A包含:

[0106] 至少一种如本文所述的聚氨酯预聚物;以及

[0107] 氧化铝。

[0108] 在优选的实施例中,组分A包含:

[0109] 至少一种如本文所述的聚氨酯预聚物;

[0110] 氧化铝;以及

[0111] CaO。

[0112] 组分B

[0113] 组分B包含多胺,和可选地能够催化胺与由式I的分子产生的部分反应的催化剂。

[0114] 多胺

[0115] 组分B包含至少一种多胺,优选地二胺或三胺,或这些的混合物。

[0116] 优选地,多胺的分子量为至少400Da、更优选地至少1,000Da、更特别优选地至少2,000Da。在优选的实施例中,多胺的分子量为2,000-4,000Da、更优选地约3,000Da。

[0117] 优选地,胺基团为伯或仲胺基团,特别优选伯胺基团。

[0118] 在优选的实施例中,多胺为二胺、三胺、或这些的混合物,其中二胺或三胺的分子量为2,000-4,000Da。

[0119] 在另一个优选的实施例中,多胺为具有伯胺基团并且分子量为2,000-4,000Da、更优选地3,000Da的三胺。

[0120] 具有伯氨基和/或仲氨基的合适的化合物的实例包含具有2个或更多个胺基团/多胺、2个至4个胺基团/多胺、或2个至3个胺基团/多胺的聚氧化烯多胺。特别优选的是具有3个胺基团的聚醚胺。

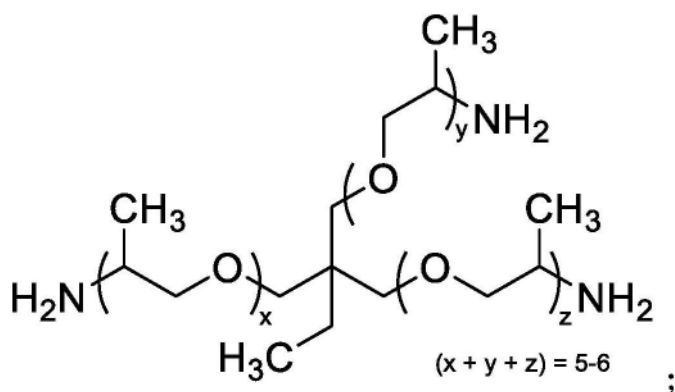
[0121] 聚氧化烯多胺的重均分子量可为至少400Da、更优选地至少1,000Da、更特别优选地至少2,000Da。在优选的实施例中,聚氧化烯多胺的分子量为2,000-4,000Da、更优选地约3,000Da。聚氧化烯多胺的重均分子量可为约5,000或更低或约3,000或更低。

[0122] 示例性的聚氧化烯多胺包括:

[0123] 1. 基于环氧丙烷聚醚主链的多胺。实例包括:

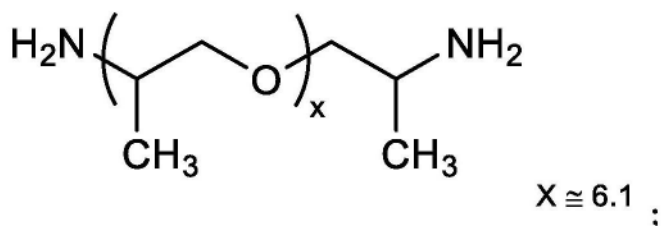
[0124] 平均分子量为大约440的三官能伯胺。其胺基团位于脂肪族聚醚链末端处的仲碳原子上:

[0125]



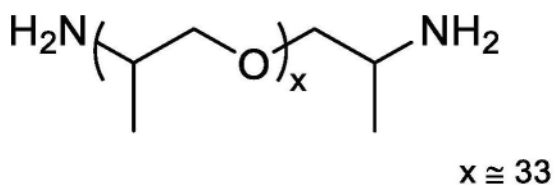
[0126] 分子量为约400的聚环氧丙烷二胺:

[0127]



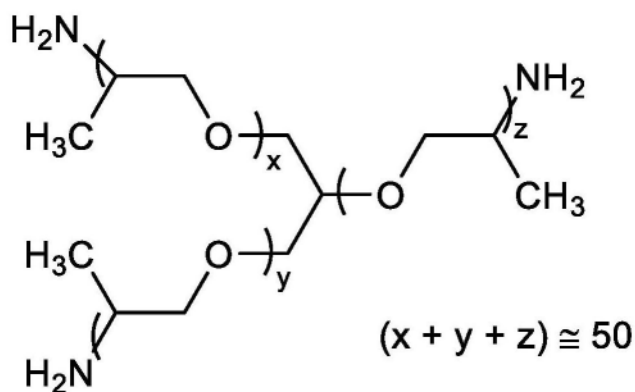
[0128] 平均分子量为约2000的双官能伯胺。伯胺基团位于脂族聚醚链末端处的仲碳原子上:

[0129]

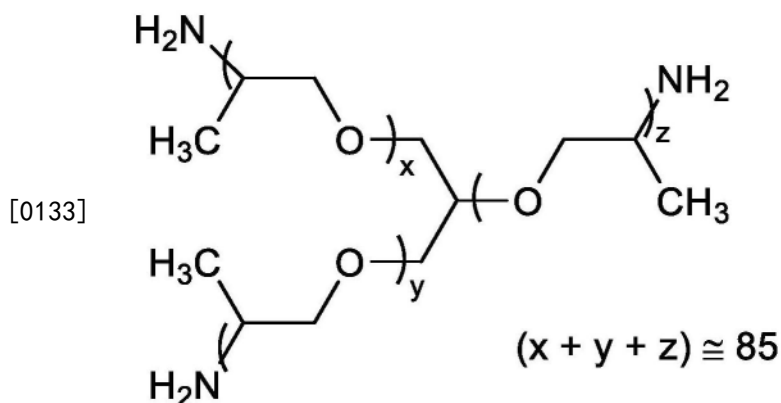


[0130] 下式的分子量为大约3000的三胺:

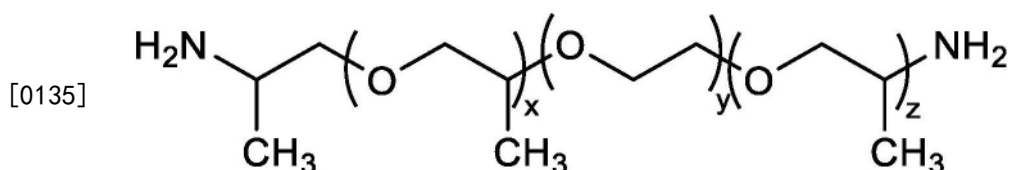
[0131]



[0132] 下式的大约5,000g/mol的三胺:



[0134] 2. 主要基于聚环氧乙烷聚醚主链的多胺。实例具有以下通式：

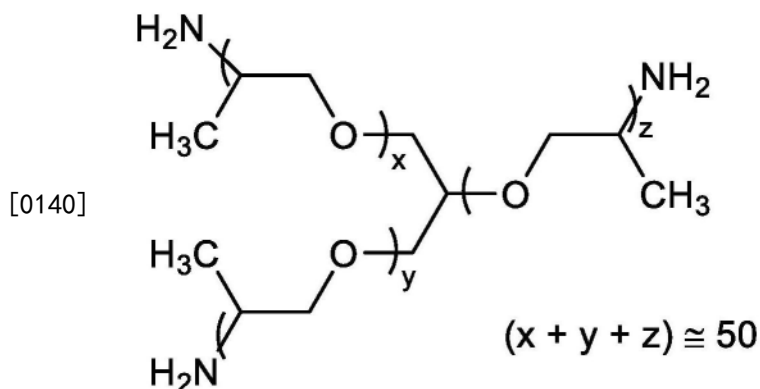


[0136] 如分子量为600g/mol的多胺,其中 $y \approx 9$, $(x+z) \approx 3.6$;

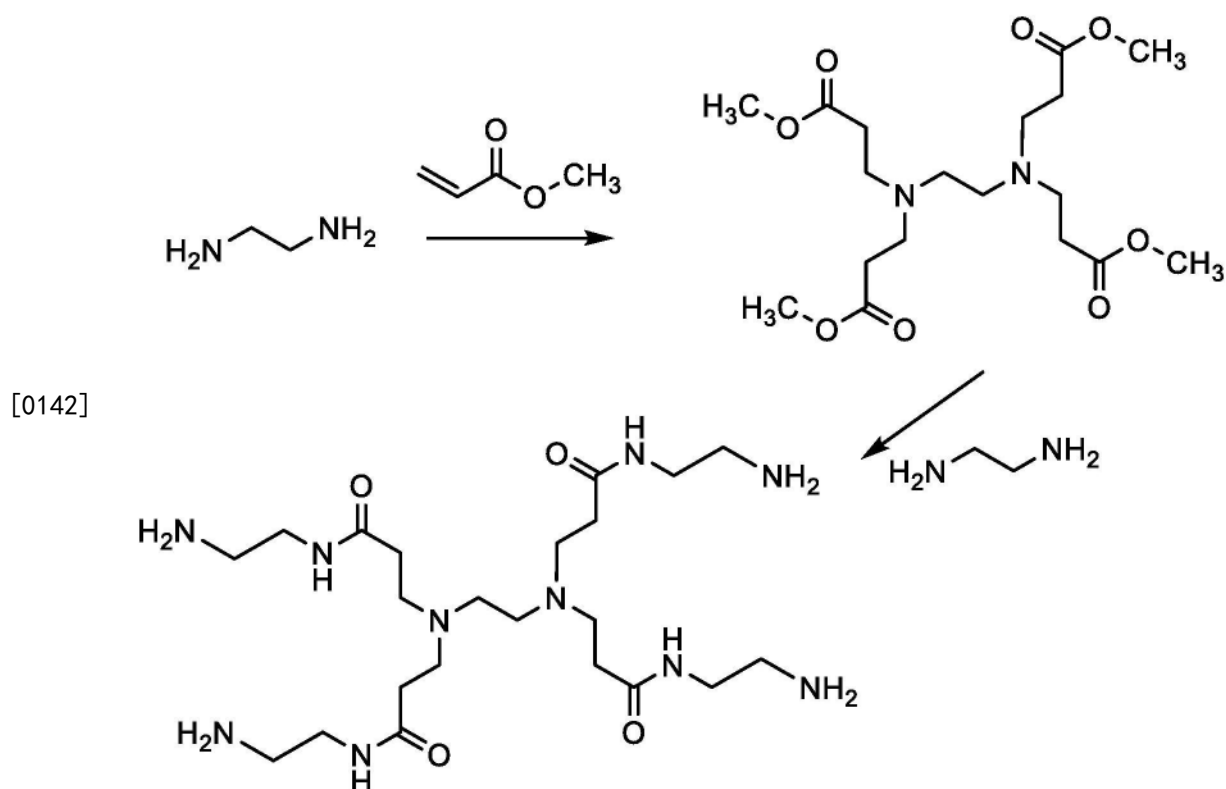
[0137] 分子量为900g/mol的多胺,其中 $y \approx 12.5$, $(x+z) \approx 6$;

[0138] 分子量为2,000g/mol的多胺,其中 $y \approx 39$, $(x+z) \approx 6$;

[0139] 在特别优选的实施例中,至少一种多胺包含下式的分子量大约为3000的三胺,或由其组成:



[0141] 其他合适的多胺包括聚酰胺基胺,其包含酰胺和胺官能团的重复支化亚单元。例如,合适的聚酰胺基胺由氨或乙二胺引发,通过迈克尔加成与丙烯酸酯(例如丙烯酸甲酯)反应,然后酯官能团与二胺(如乙二胺)反应。这产生伯胺封端的多胺,其可再次通过迈克尔加成反应,然后再次与二胺反应。第一“循环”使用乙二胺和丙烯酸甲酯示意性地表示如下:



[0143] 其他合适的多胺包括酚醛胺,其通过腰果酚、甲醛、与至少一种多胺之间的曼尼希反应来制备。

[0144] 在优选的实施例中,组分B包含以下成分:

[0145] 至少一种多胺;以及

[0146] 能够催化胺与由式I的分子产生的部分的反应的催化剂。

[0147] 在另一个优选的实施例中,组分B包含以下成分:

[0148] 至少一种多胺;

[0149] 能够催化胺与由式I的分子产生的部分的反应的催化剂;以及

[0150] CaO。

[0151] 在另一个优选的实施例中,组分B包含以下成分:

[0152] 至少一种多胺;

[0153] 能够催化胺与由式I的分子产生的部分的反应的催化剂;

[0154] CaO;以及

[0155] 至少一种酚类抗氧化剂。

[0156] 氧化钙

[0157] 组分A和/或组分B包含氧化钙 (CaO) 。

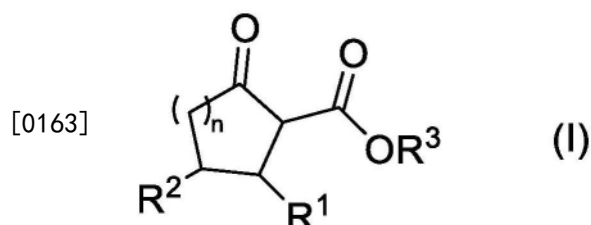
[0158] 基于组分A和组分B的混合物的总重量,CaO优选地以2wt %至6wt %、更优选地3wt %至5wt %、特别优选地约3.5wt %的浓度存在于由将组分A和组分B混合产生的最终混合物中。

[0159] 上文提到的浓度可通过使CaO存在于组分A和B中的一种或两种中来实现。用于组分A和B中任一种的CaO的浓度可由在混合粘合剂中A:B的混合比率和期望的最终浓度来计算。

[0160] 在优选的实施例中,基于组分A的总重量,CaO以3wt%至6wt%、更优选地5wt%存在于组分A中,并且基于组分B的总重量,CaO以1wt%至3wt%、更优选地2wt%存在于组分B中,使得当组分A和B以1:1的比率混合时,基于混合粘合剂的总重量,最终混合粘合剂中CaO的浓度为2wt%至4.5wt%、更优选地3.5wt%。

[0161] 在优选的实施例中,本发明提供了一种双组分聚氨酯粘合剂组合物,其包含:

[0162] (A) 组分A,其包含聚氨酯预聚物,该聚氨酯预聚物通过使至少一种多异氰酸酯和至少一种多元醇反应(产生中间体I),然后与式I的分子反应来制备:



[0164] 其中R¹和R²独立地选自氢和C₁至C₆烷基,n为1至2的整数,并且R³为C₁至C₆烷基;

[0165] 和可选地能够催化胺与由式I的分子产生的部分的反应的催化剂,和可选地CaO;以及

[0166] (B) 组分B,其包含多胺,和可选地能够催化胺与由式I的分子产生的部分的反应的催化剂,和可选地CaO;

[0167] 其中组分A和组分B中的至少一种包含能够催化胺与由式I的分子产生的部分的反应的催化剂,并且组分A和组分B中的至少一种包含CaO。优选地,双组分聚氨酯粘合剂组合物的如根据ASTM D2572-97确定的NCO含量小于0.1wt%。

[0168] 抗氧化剂

[0169] 组分A和/或组分B包含至少一种抗氧化剂,特别是至少一种酚类抗氧化剂,优选地受阻酚类抗氧化剂。

[0170] 典型的实例包括:4,6-双(辛基硫代甲基)-邻甲酚(Irganox 1520L)、季戊四醇四[3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酸酯(Irganox 1010)、十八烷基-3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酸酯(Irganox 1076)、N,N'-己烷-1,6-二基双(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺)(Irganox 1098)、3,3',3',5,5',5'-六叔丁基-a,a',a'-(均三甲苯-2,4,6-三基)三对甲酚(Irganox 1330)、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮(Irganox 3114)、亚乙基双(氧乙烯)双-(3-(5-叔丁基-4-羟基-间甲苯基)-丙酸酯)(Irganox245)、苯丙酸、3,5-双(1,1-二甲基-乙基)-4-羟基-C7-C9支链烷基酯(Irganox1135)、3,5-二叔丁基-4-羟基肉桂酸(Irganox 3125)、六亚甲基双(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)(Irganox 259)、硫代二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基-苯基)丙酸酯](Irganox 1035)。

[0171] 4,6-双(辛基硫代甲基)-邻甲酚(Irganox 1520L)为特别优选的。

[0172] 基于组分A和组分B的混合物的总重量,至少一种酚类抗氧化剂优选地以0.5wt%至6wt%、更优选地1wt%至3wt%、特别优选地约2wt%的浓度存在于由将组分A和组分B混合产生的最终混合物中。

[0173] 上文提到的浓度可通过使至少一种酚类抗氧化剂存在于组分A和B中的一种或两种中来实现。用于组分A和B中任一种的酚类抗氧化剂的浓度可由在混合粘合剂中A:B的混

合比率和期望的最终浓度来计算。

[0174] 在优选的实施例中,基于组分A或组分B的总重量,至少一种酚类抗氧化剂以2wt%至6wt%、更优选地4wt%存在于仅组分A或仅组分B中,使得当组分A和B以1:1的比率混合时,基于混合粘合剂的总重量,最终混合粘合剂中的酚类抗氧化剂的浓度为1wt%至3wt%、更优选地2wt%。

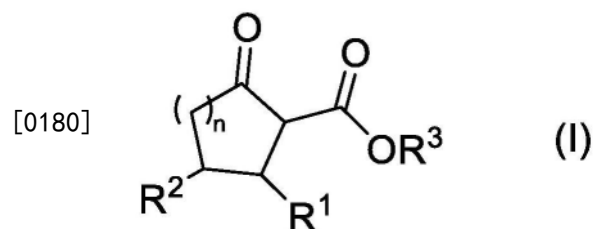
[0175] 在特别优选的实施例中,4,6-双(辛基硫代甲基)-邻甲酚以产生基于混合粘合剂的总重量,在混合粘合剂中的最终浓度为1wt%至3wt%、更优选地2wt%的量在组分A和/或组分B中使用。

[0176] 在特别优选的实施例中,由将组分A和B混合产生的最终混合粘合剂包含CaO和酚类抗氧化剂,特别是受阻酚类抗氧化剂。特别优选地,基于混合粘合剂的总重量,由将组分A和B混合产生的最终混合粘合剂包含2wt%至4.5wt%、更优选地3.5wt%的CaO和1wt%至3wt%、更优选地2wt%的酚类抗氧化剂。

[0177] 在另一个优选的实施例中,基于混合粘合剂的总重量,由将组分A和B混合产生的最终混合粘合剂包含2wt%至4.5wt%、更优选地3.5wt%的CaO和1wt%至3wt%、更优选地2wt%的4,6-双(辛基硫代甲基)-邻甲酚。在特别优选的实施例中,由将组分A和B混合产生的最终混合粘合剂包含2wt%至4.5wt%的CaO和1wt%至3wt%的4,6-双(辛基硫代甲基)-邻甲酚。

[0178] 在优选的实施例中,本发明提供了一种双组分聚氨酯粘合剂组合物,其包含:

[0179] (A) 组分A,其包含聚氨酯预聚物,该聚氨酯预聚物通过使至少一种多异氰酸酯和至少一种多元醇反应(产生中间体I),然后与式I的分子反应来制备:



[0181] 其中 R^1 和 R^2 独立地选自氢和 C_1 至 C_6 烷基, n 为1至2的整数,并且 R^3 为 C_1 至 C_6 烷基;

[0182] 和可选地能够催化胺与由式I的分子产生的部分的反应的催化剂,和可选地CaO,和可选地酚类抗氧化剂;以及

[0183] (B) 组分B,其包含多胺,和可选地能够催化胺与由式I的分子产生的部分的反应的催化剂,和可选地CaO,和可选地酚类抗氧化剂;

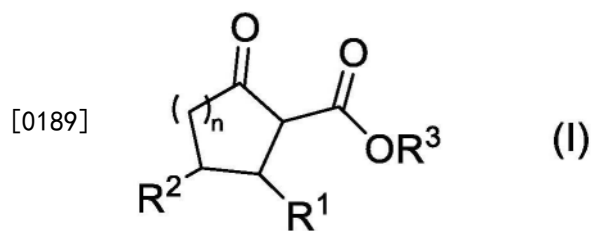
[0184] 其中组分A和组分B中的至少一种包含能够催化胺与由式I的分子产生的部分的反应的催化剂,组分A和组分B中的至少一种包含CaO,并且组分A和B中的至少一种包含酚类抗氧化剂。优选地,双组分聚氨酯粘合剂组合物的如根据ASTM D2572-97确定的NCO含量小于0.1wt%。

[0185] 用于制备聚氨酯预聚物的方法

[0186] 本发明提供了一种用于制造聚氨酯预聚物的方法,该方法包括以下步骤:

[0187] (1) 使至少一种多异氰酸酯和至少一种多元醇反应以生成中间体I;

[0188] (2) 与式I的分子反应:



[0190] 其中 R^1 和 R^2 独立地选自氢和 C_1 至 C_6 烷基, n 为1至2的整数,并且 R^3 为 C_1 至 C_6 烷基;

[0191] 其中优选地,该式I的分子以与中间体I的所有NCO基团和残留单体多异氰酸酯反应的足够的量使用,导致如根据ASTM D2572-97确定的NCO含量小于0.1wt%。

[0192] 要使用的式I的分子的量可由如根据ASTM D2572-97确定的中间体I的NCO含量计算。可替代地,要添加的量可基于用于制备中间体I的多异氰酸酯的量在理论上计算。在优选的实施例中,相对于式I的分子的NCO含量(游离NCO和中间体I分子中的NCO),式I的分子以1.2至1.3当量使用。

[0193] 特别是当期望保持中间体I(和由其制备的聚氨酯预聚物)的分子量较低时,可使用相对于多元醇过量的多异氰酸酯。使用常规技术,这导致预聚物中残留单体多异氰酸酯(NCO)。去除单体NCO的常规方式是蒸馏,这既耗时又耗能,并且对于分子量较高的预聚物来说并不实用。

[0194] 本发明的方法通过使聚氨酯预聚物中的NCO基团和残留单体NCO基团与式I的分子反应基本上去除了它们。这允许避免预聚物的蒸馏。

[0195] 在本发明方法的优选的实施例中,相对于多元醇,多异氰酸酯以1.2当量或更大当量的量使用,以生成中间体I。

[0196] 用于制造聚氨酯预聚物的方法的实例包括以下步骤:

[0197] 1.在惰性气氛(例如氮气或氩气)下,或在真空下,可选地在增塑剂(例如邻苯二甲酸二异壬酯)存在下,搅拌该至少一种多元醇;

[0198] 2.添加至少一种多异氰酸酯;

[0199] 3.添加催化剂,产生中间体I;

[0200] 4.一旦达到期望的NCO含量,就添加式I的分子,优选地以足以与中间体I的所有NCO基团和残留的单体NCO反应的量添加。

[0201] 该方法的优选的实施例包括以下步骤:

[0202] 1.在惰性气氛(例如氮气或氩气)下,可选地在增塑剂(例如邻苯二甲酸二异壬酯)存在下,搅拌该至少一种多元醇;

[0203] 2.以1.5:1、2:1、4:1、5:1或更高的NCO:OH比率添加至少一种多异氰酸酯;

[0204] 3.添加催化剂,产生中间体I;

[0205] 4.一旦达到期望的NCO含量,就优选地以1.2至1.5、优选地1.2至1.3的NCO:式I的比率添加式I的分子。

[0206] 在优选的实施例中,制造聚氨酯预聚物的方法包括以下步骤:

[0207] 1.在惰性气氛(例如氮气或氩气)下,或在真空下,可选地在增塑剂(例如邻苯二甲酸二异壬酯)存在下,搅拌该至少一种多元醇,并且加热至65°C-150°C,然后冷却至60°C-80°C;

[0208] 2.添加至少一种多异氰酸酯;

[0209] 3.添加催化剂,并且使混合物在60℃-100℃下反应;

[0210] 4.一旦达到期望的NCO含量,就将步骤3的混合物冷却至50℃-70℃,并且优选地以1.2至1.5、更优选地1.2至1.3的NCO:式I的比率添加式I的分子。

[0211] 可选的成分

[0212] 本发明的粘合剂组合物可以可选地包含增塑剂,其可存在于组分A或B或两者中。增塑剂的实例为酯、特别是二酯和三酯,特别是在23℃时蒸汽压 $<10^{-4}$ hPa的那些。实例包括邻苯二甲酸二烷基酯、脂肪酸烷基酯、磷酸酯(如磷酸三辛酯)。邻苯二甲酸二异壬酯为特别优选的。如果使用,则基于粘合剂组合物的总重量,增塑剂典型地以10wt%至20wt%、优选地12wt%至18wt%存在。在特别优选的实施例中,基于粘合剂组合物的总重量,邻苯二甲酸二异壬酯以12wt%至18wt%、更优选地16wt%至17wt%使用。

[0213] 本发明的粘合剂组合物可以可选地包含填料,其可存在于组分A或B或两者中,如炭黑、粘土、碳酸盐(例如碳酸钙)、金属水合物和气相二氧化硅。填料优选地以0wt%-80wt%、优选地10wt%-70wt%、更优选地20wt%-60wt%使用。

[0214] 在优选的实施例中,本发明的粘合剂包含粘土、优选地高岭土、特别是煅烧高岭土作为填料。如果使用,则基于粘合剂组合物的总重量,粘土以5wt%至15wt%、更优选地8wt%至12wt%使用。在特别优选的实施例中,基于粘合剂组合物的总重量,高岭土以8wt%至12wt%、更优选地9wt%使用。

[0215] 在优选的实施例中,本发明的粘合剂包含炭黑作为填料。炭黑没有特别限制。优选的炭黑展现出至少80、优选地至少90和更优选地至少95cm³的邻苯二甲酸二丁酯/100g炭黑的吸油值,如根据ASTM D-2414-09所测量的。另外,根据ASTM D1510-11确定,炭黑期望地具有至少80的碘值。

[0216] 如果使用,则基于粘合剂组合物的总重量,炭黑以5wt%-30wt%、更优选地15wt%至25wt%使用。在特别优选的实施例中,基于粘合剂组合物的总重量,炭黑以15wt%至25wt%、优选地22wt%至23wt%使用。

[0217] 基于粘合剂组合物的总重量,本发明的粘合剂组合物可以可选地包含0wt%-20wt%、更优选地5wt%-15wt%、特别优选地9wt%-10wt%的碳酸钙。碳酸钙颗粒可以是未处理的或通过用化学品(如有机酸或有机酸的酯)处理而表面改性的。

[0218] 基于粘合剂的总重量,本发明的粘合剂组合物可以可选地包含0wt%-1.5wt%、更优选地0.5wt%至1wt%的气相二氧化硅。

[0219] 如果使用气相二氧化硅,则颗粒可以是未处理的或通过用化学品(如氯硅烷、二氯硅烷、烷基三烷氧基硅烷或聚二甲基硅氧烷)处理而表面改性的。

[0220] 本发明的粘合剂组合物可以可选地包含滑石,其可存在于组分A或B或两者中。在优选的实施例中,基于组分B的总重量,滑石在组分B中以25wt%至40wt%、更优选地30wt%至35wt%使用。

[0221] 本发明的粘合剂组合物可以可选地包含粘合促进剂,其可存在于组分A或B或两者中。合适的粘合促进剂包括硅烷,如 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷。在优选的实施例中,基于组分B的总重量, γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷在组分B中以0.5wt%至2wt%、优选地1wt%使用。

[0222] 本发明的粘合剂组合物可以可选地包含阻燃剂和增效剂。合适的阻燃剂和增效剂

的实例包括：

[0223] 1. 二乙基次膦酸的铝、锌和钛盐，特别是二乙基次膦酸铝；

[0224] 2. 含氮和/或磷的分子，如聚磷酸三聚氰胺、焦磷酸三聚氰胺、氰尿酸三聚氰胺；

[0225] 3. 亚磷酸铝和/或锌

[0226] 阻燃剂/增效剂的优选的组合为二乙基次膦酸铝加聚磷酸三聚氰胺。

[0227] 本发明的粘合剂组合物可以可选地包含一种或多种额外的稳定剂，例如热、可见光和UV稳定剂。

[0228] 热稳定剂的实例包括烷基取代的苯酚、亚磷酸酯、癸二酸酯和肉桂酸酯。如果存在，则优选的热稳定剂是有机亚磷酸酯并且更具体地是亚磷酸三壬基苯酯，如美国专利号 6,512,033 (其通过引用并入本文) 中所公开的。基于粘合剂组合物的总重量，热稳定剂可以占至少0.01或至少0.3重量百分比、最高达至多5重量百分比、最高达2重量百分比或最高达1.0重量百分比。粘合剂组合物可以不含此种热稳定剂。

[0229] 对于UV光稳定剂，它们包括二苯甲酮和苯并三唑。具体的UV光吸收剂包括来自巴斯夫公司(BASF)的那些，如TINUVINTM P、TINUVINTM 326、TINUVINTM 213、TINUVINTM 327、TINUVINTM 571、TINUVINTM 328，以及来自氰特公司(Cytec)的那些，如CYASORBTM UV-9、CYASORBTM UV-24、CYASORBTM UV-1164、CYASORBTM UV-2337、CYASORBTM UV-2908、CYASORBTM UV-5337、CYASORBTM UV-531和CYASORBTM UV-3638。这些之中，TINUVINTM 571是优选的。一种或多种UV光吸收剂可以占粘合剂组合物的重量的至少0.1重量百分比、至少0.2重量百分比或至少0.3重量份，并且可以占其最高达3重量百分比、最高达2重量百分比或最高达1重量百分比。

[0230] 本发明的粘合剂组合物可以进一步包括一种或多种可见光稳定剂。优选的可见光稳定剂包括受阻胺可见光稳定剂，如从氰特公司(Cytec)可获得的TINUVINTM 144、TINUVINTM 622、TINUVINTM 77、TINUVINTM 123、TINUVINTM 765、CHIMASSORBTM 944；均从汽巴嘉基公司(Ciba-Geigy)可获得的CYASORBTM UV-500、CYASORBTM UV-3581、CYASORBTM UV-3346。这些之中，TINUVINTM 765是优选的选择。一种或多种可见光稳定剂可以占粘合剂组合物的至少0.1重量百分比、至少0.2重量百分比或至少0.3重量份，并且可以占其最高达3重量百分比、最高达2重量百分比或最高达1.5重量百分比。

[0231] 制造方法

[0232] 本发明的粘合剂组合物通过优选地在惰性和干燥条件下和/或在真空下单独混合每种组分的成分直到获得均匀的混合物来制备。一旦混合组分A和B，就将它们存储在单独容器中直到使用。

[0233] 使用方法

[0234] 在一个方面，本发明提供了一种用于粘合第一基材和第二基材的方法，该方法包括以下步骤：

[0235] (1) 将本发明粘合剂组合物的组分A和B混合以获得混合物；

[0236] (2) 将该混合物施加到第一基材、第二基材或两者；

[0237] (3) 使第一基材和第二基材粘合接触；

[0238] (4) 使该混合物固化。

[0239] 如上文提到，提供本发明粘合剂组分的优选方式是在气密容器中，如气密密封管

中。容器在使用前立即打开。

[0240] 本发明的粘合剂组合物可通过任何施加方法来施加,手动或用机器人设备,包括例如通过喷嘴铺展、施加。

[0241] 在优选的实施例中,第一和第二基材之一或两者选自金属、玻璃、具有底漆的玻璃、具有搪瓷涂层的玻璃、塑料(例如聚丙烯,例如具有滑石或玻璃纤维)、聚碳酸酯、片状模制化合物、复合材料(例如碳纤维增强环氧树脂、玻璃纤维增强聚酰胺)。在优选的实施例中,第一和第二基材中的至少一个为金属,特别是钢或铝,特别优选地电泳涂层钢、电泳涂层铝。在特别优选的实施例中,两种基材都是钢。

[0242] 组分A和B一混合就开始固化。典型的固化条件为在23℃下3至7天。

[0243] 发明效果

[0244] 在某些实施例中,本发明的粘合剂组合物具有如根据ASTM D2572-97确定的小于0.1wt%、更优选0wt%的NCO含量(单体污染物和粘合剂分子中)。

[0245] 与不含CaO的粘合剂组合物相比,本发明的粘合剂组合物示出改善的粘合特性以及在耐热和耐候性之后机械和粘合特性的保留。

[0246] 当根据ISO 527-1测试时,请申请以下所有,本发明的粘合剂在室温(RT)下固化7天之后,优选地示出2MPa或更大、更优选地至少2.5MPa的E模量。

[0247] 当根据ISO 527-1测试时,本发明的粘合剂组合物在RT下固化7天并且在80℃下热处理一个月之后,优选地示出2MPa或更大、更优选地至少2.5MPa的E模量。

[0248] 当根据ISO 527-1测试时,本发明的粘合剂组合物在RT下固化7天并且如实例中所述风化一个月之后,优选地示出10MPa或更大、更优选地至少12MPa的E模量。

[0249] 当根据ISO 527-1测试时,本发明的粘合剂在室温(RT)下固化7天之后,优选地示出2.6MPa或更大、更优选地至少2.7MPa的拉伸强度。

[0250] 当根据ISO 527-1测试时,本发明的粘合剂组合物在RT下固化7天并且在80℃下热处理一个月之后,优选地示出2.5MPa或更大、更优选地至少2.7MPa的拉伸强度。

[0251] 当根据ISO 527-1测试时,本发明的粘合剂组合物在RT下固化7天并且如实例中所述风化一个月之后,优选地示出6MPa或更大、更优选地至少6.5MPa的拉伸强度。

[0252] 与不含CaO和至少一种酚类抗氧化剂的粘合剂组合物相比,包含CaO和至少一种酚类抗氧化剂的本发明粘合剂组合物示出改善的粘合特性以及在耐热和耐候性之后机械和粘合特性的保留。

[0253] 当根据ISO 527-1测试时,含有CaO和至少一种酚类抗氧化剂的本发明的粘合剂,在室温(RT)下固化7天之后,优选地示出2.3MPa或更大、更优选地至少2.6MPa的E模量。

[0254] 当根据ISO 527-1测试时,包含CaO和至少一种酚类抗氧化剂的本发明的粘合剂组合物在RT下固化7天并且在80℃下热处理一个月之后,优选地示出3MPa或更大、更优选地至少4MPa的E模量。

[0255] 当根据ISO 527-1测试时,包含CaO和至少一种酚类抗氧化剂的本发明的粘合剂组合物在RT下固化7天并且如实例中所述风化一个月之后,优选地示出11MPa或更大、更优选地至少13MPa的E模量。

[0256] 当根据ISO 527-1测试时,包含CaO和至少一种酚类抗氧化剂的本发明的粘合剂在室温(RT)下固化7天之后,优选地示出2.7MPa或更大、更优选地至少2.8MPa的拉伸强度。

[0257] 当根据ISO 527-1测试时,包含CaO和至少一种酚类抗氧化剂的本发明的粘合剂组合物在RT下固化7天并且在80℃下热处理一个月之后,优选地示出2.7MPa或更大、更优选地至少3MPa的拉伸强度。

[0258] 当根据ISO 527-1测试时,包含CaO和至少一种酚类抗氧化剂的本发明的粘合剂组合物在RT下固化7天并且如实例中所述风化一个月之后,优选地示出6.5MPa或更大、更优选地至少7MPa的拉伸强度。

[0259] 使用实例中描述的搭接剪切粘合力测试,本发明的粘合剂在室温(RT)下固化7天之后,优选地搭接剪切强度为2MPa或更大、更优选地至少2.3MPa,并且示出100%内聚失效的失效模式。

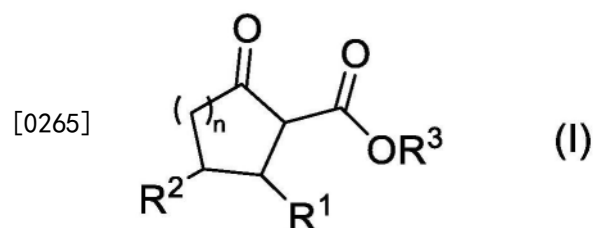
[0260] 使用实例中描述的搭接剪切粘合力测试,本发明的粘合剂在室温(RT)下固化1个月之后,优选地搭接剪切强度为2MPa或更大、更优选地至少2.5MPa,并且示出100%内聚失效的失效模式。

[0261] 特别优选的实施例

[0262] 以下是本发明的粘合剂组合物的特别优选的实施例:

[0263] 1. 一种双组分聚氨酯粘合剂组合物,其包含:

[0264] (A) 组分A,其包含聚氨酯预聚物,该聚氨酯预聚物通过使至少一种多异氰酸酯和至少一种多元醇反应(产生中间体I),然后与式I的分子反应来制备:



[0266] 其中R¹和R²独立地选自氢和C₁至C₆烷基,n为1至2的整数,并且R³为C₁至C₆烷基;

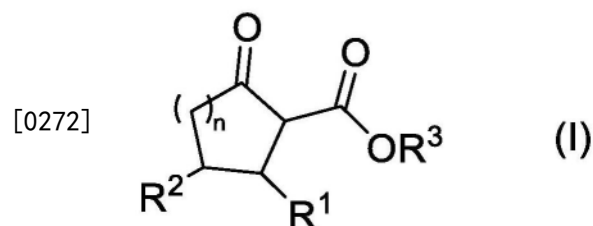
[0267] 和可选地能够催化胺与由该式I的分子产生的部分的反应的催化剂,和可选地CaO;以及

[0268] (B) 组分B,其包含多胺,和可选地能够催化胺与由该式I的分子产生的部分的反应的催化剂,和可选地CaO;

[0269] 其中组分A和组分B中的至少一种包含能够催化胺与由该式I的分子产生的部分的反应的该催化剂,并且组分A和组分B中的至少一种包含CaO。

[0270] 2. 一种双组分聚氨酯粘合剂组合物,其包含:

[0271] (A) 组分A,其包含聚氨酯预聚物,该聚氨酯预聚物通过使至少一种多异氰酸酯和至少一种多元醇反应(产生中间体I),然后与式I的分子反应来制备:



[0273] 其中R¹和R²独立地选自氢和C₁至C₆烷基,n为1至2的整数,并且R³为C₁至C₆烷基;

[0274] 和可选地能够催化胺与由该式I的分子产生的部分的反应的催化剂,和可选地

CaO,和可选地酚类抗氧化剂;以及

[0275] (B)组分B,其包含多胺,和可选地能够催化胺与由该式I的分子产生的部分的反应的催化剂,和可选地CaO,和可选地酚类抗氧化剂;

[0276] 其中组分A和组分B中的至少一种包含能够催化胺与由该式I的分子产生的部分的反应的该催化剂,组分A和组分B中的至少一种包含CaO,并且组分A和B中的至少一种包含酚类抗氧化剂。

[0277] 3.如前述实施例中的任一项,其中该至少一种多元醇选自聚醚多元醇、聚酯多元醇(例如聚己内酯)、聚丁二烯二醇、聚碳酸酯二醇、脂族二醇(多元醇)、以及任何这些的混合物。

[0278] 4.如前述实施例中的任一项,其中该至少一种多元醇为聚醚多元醇。

[0279] 5.如前述实施例中的任一项,其中该至少一种多元醇为二醇、三醇、或四醇。

[0280] 6.如前述实施例中的任一项,其中该至少一种多元醇为三醇。

[0281] 7.如前述实施例中的任一项,其中该至少一种多元醇选自聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚氧丁烯、和聚四亚甲基醚二醇和三醇、以及这些的混合物。

[0282] 8.如前述实施例中的任一项,其中该至少一种多元醇为聚氧丙烯醚三醇。

[0283] 9.如前述实施例中的任一项,其中该至少一种多元醇为聚氧丙烯醚二醇。

[0284] 10.如前述实施例中的任一项,其中该至少一种多元醇的分子量为1,500-3,000Da。

[0285] 11.如前述实施例中的任一项,其中该至少一种多元醇为分子量为1,500-3,000Da的聚氧丙烯醚二醇。

[0286] 12.如前述实施例中的任一项,其中该至少一种多异氰酸酯为二异氰酸酯或三异氰酸酯。

[0287] 13.如前述实施例中的任一项,其中该至少一种多异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯(TDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、萘二异氰酸酯(NDI)、亚甲基双-环己基异氰酸酯(HMDI)、亚甲基双(苯基异氰酸酯)(MDI,具体地4,4'-和4,2-MDI)、和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)。

[0288] 14.如前述权利要求中的任一项,其中,该至少一种多异氰酸酯为HDI。

[0289] 15.如前述实施例中的任一项,其中相对于该至少一种多元醇,该至少一种多异氰酸酯以1.2当量或更大当量使用。

[0290] 16.如前述实施例中的任一项,其中在该式I的分子中, R^1 和 R^2 独立地选自H和 C_1 至 C_4 烷基。

[0291] 17.如前述实施例中的任一项,其中在该式I的分子中, R^1 和 R^2 独立地选自H和 C_1 至 C_2 烷基。

[0292] 18.如前述实施例中的任一项,其中在该式I的分子中, R^1 和 R^2 为H。

[0293] 19.如前述实施例中的任一项,其中在该式I的分子中,n为1。

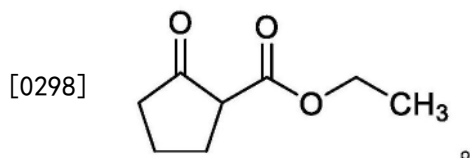
[0294] 20.如前述实施例中的任一项,其中在该式I的分子中, R^3 为 C_1 至 C_4 烷基。

[0295] 21.如前述实施例中的任一项,其中在该式I的分子中, R^3 为 C_1 至 C_2 烷基。

[0296] 22.如前述实施例中的任一项,其中在该式I的分子中, R^3 为乙基。

[0297] 23.如前述实施例中的任一项,其中在该式I的分子中, R^1 和 R^2 为H,n为1,并且 R^3 为

乙基[2-(乙氧羰基)环戊酮,CPEE]



[0299] 24.如前述实施例中的任一项,其中该式I的分子以足以与中间体I的所有NCO基团反应的量使用。

[0300] 25.如前述实施例中的任一项,其中该式I的分子以足以与中间体I的所有NCO基团和任何残留单体异氰酸酯反应的量使用。

[0301] 26.如前述实施例中的任一项,其中该至少一种多元醇和该至少一种多异氰酸酯在包含羧酸锌的催化剂的存在下反应。

[0302] 27.如前述实施例中的任一项,其中中间体I和该式I的分子在包含羧酸锌的催化剂的存在下反应。

[0303] 28.如前述实施例中的任一项,其中组分B中的该至少一种多胺为二胺、三胺、或这些的混合物。

[0304] 29.如前述权利要求中的任一项,其中,该至少一种多胺为三胺。

[0305] 30.如前述实施例中的任一项,其中该至少一种多胺的分子量为至少400Da。

[0306] 31.如前述实施例中的任一项,其中该至少一种多胺的分子量为至少1,000Da。

[0307] 32.如前述实施例中的任一项,其中该至少一种多胺的分子量为至少2,000Da。

[0308] 33.如前述实施例中的任一项,其中该至少一种多胺的分子量为2,000-4,000Da。

[0309] 34.如前述实施例中的任一项,其中该至少一种多胺的分子量为或约3,000Da。

[0310] 35.如前述实施例中的任一项,其中该至少一种多胺具有伯胺基团。

[0311] 36.如前述实施例中的任一项,其中该至少一种多胺选自具有2个或更多个胺基团/多胺的聚氧化烯多胺。

[0312] 37.如前述实施例中的任一项,其中该至少一种多胺选自具有3个胺基团/多胺的聚氧化烯多胺。

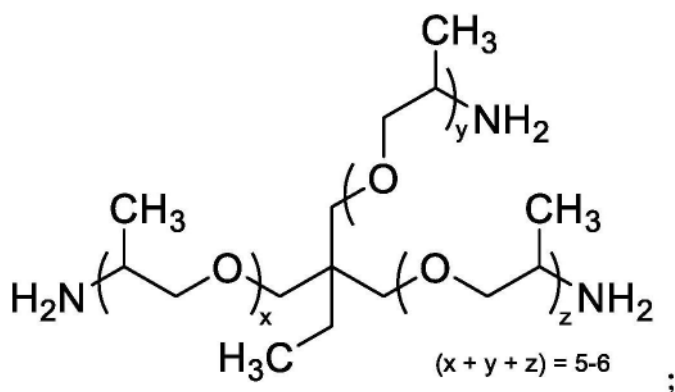
[0313] 38.如前述实施例中的任一项,其中该至少一种多胺选自具有3个胺基团/多胺并且分子量为2,000至4,000Da的聚氧化烯多胺。

[0314] 39.如前述实施例中的任一项,其中该至少一种多胺选自具有环氧丙烷聚醚主链的多胺。

[0315] 40.如前述实施例中的任一项,其中该至少一种多胺选自:

[0316] 以下通式的平均分子量约为440的三官能伯胺:

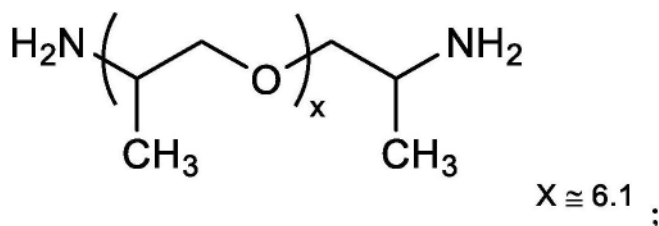
[0317]



[0318]

分子量为约400的聚环氧丙烷二胺:

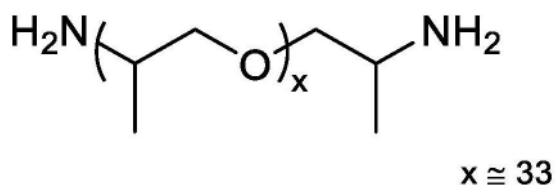
[0319]



[0320]

以下通式的平均分子量为约2000的双官能伯胺:

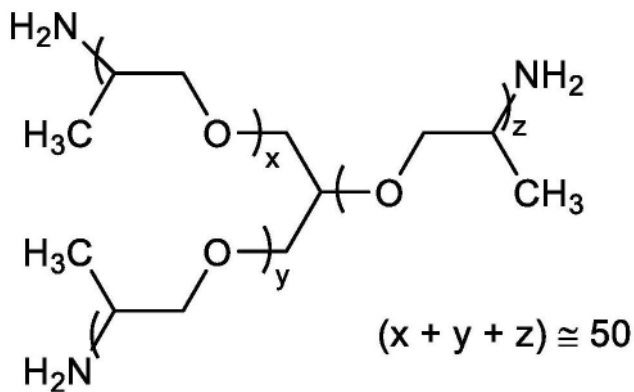
[0321]



[0322]

以下通式的大约3000分子量的三胺:

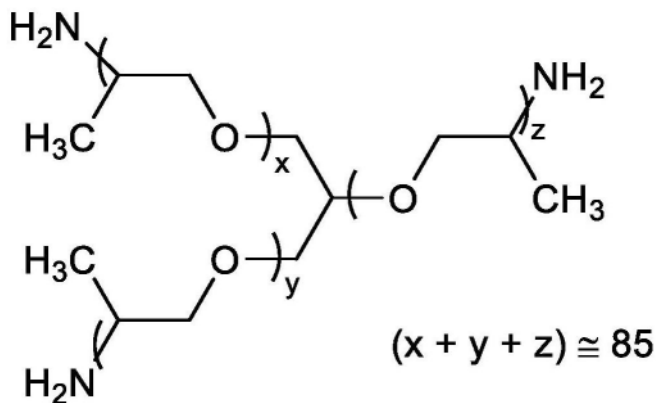
[0323]



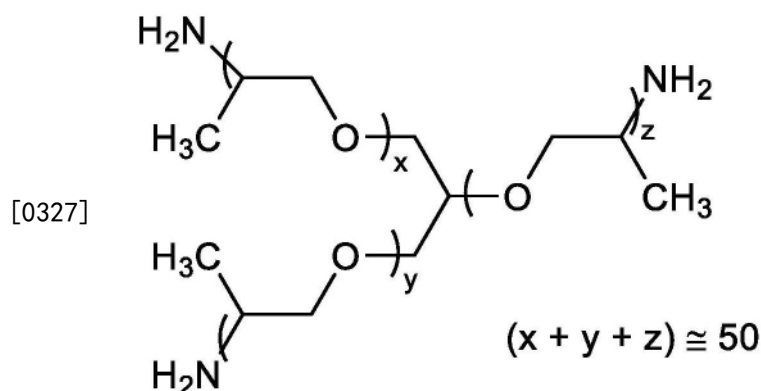
[0324]

以下通式的大约5,000g/mol的三胺:

[0325]



[0326] 41. 如前述实施例中的任一项, 其中该至少一种多胺为以下通式的大约3,000g/mol的三胺:



[0328] 42. 如前述实施例中的任一项, 其包含在组分A和/或组分B中的CaO, 其量为基于组分A和B的总重量, 在组分A和组分B的混合物中产生2wt%至6wt%的浓度。

[0329] 43. 如前述实施例中的任一项, 其包含在组分A和/或组分B中的CaO, 其量为基于组分A和B的总重量, 在组分A和组分B的混合物中产生3wt%至5wt%的浓度。

[0330] 44. 如前述实施例中的任一项, 其中组分A和/或组分B包含至少一种酚类抗氧化剂。

[0331] 45. 如前述实施例中的任一项, 其中组分A和/或组分B包含至少一种受阻酚类抗氧化剂。

[0332] 46. 如前述实施例中的任一项, 其中组分A和/或组分B包含至少一种选自以下的受阻酚类抗氧化剂: 4,6-双(辛基硫代甲基)-邻甲酚(Irganox1520L)、季戊四醇四[3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酸酯(Irganox 1010)、十八烷基-3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酸酯(Irganox 1076)、N,N'-己烷-1,6-二基双(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺)(Irganox 1098)、3,3',3',5,5',5'-六叔丁基-a,a',a'-(均三甲苯-2,4,6-三基)三对甲酚(Irganox1330)、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮(Irganox 3114)、亚乙基双(氧乙烯)双-(3-(5-叔丁基-4-羟基-间甲苯基)-丙酸酯)(Irganox 245)、苯丙酸、3,5-双(1,1-二甲基-乙基)-4-羟基-C7-C9支链烷基酯(Irganox 1135)、3,5-二叔丁基-4-羟基肉桂酸(Irganox 3125)、六亚甲基双(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)(Irganox 259)、硫代二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基-苯基)丙酸酯](Irganox 1035)、以及这些的混合物。

[0333] 47. 如前述实施例中的任一项, 其中组分A和/或组分B包含至少一种受阻酚类抗氧化剂, 其为4,6-双(辛基硫代甲基)-邻甲酚(Irganox 1520L)。

[0334] 48. 如前述实施例中的任一项, 其包含在组分A和/或组分B中的至少一种酚类抗氧化剂, 其量为基于组分A和B的总重量, 在组分A和组分B的混合物中产生0.5wt%至6wt%的浓度。

[0335] 49. 如前述实施例中的任一项, 其包含在组分A和/或组分B中的至少一种酚类抗氧化剂, 其量为基于组分A和B的总重量, 在组分A和组分B的混合物中产生1wt%至3wt%的浓度。

[0336] 50. 如前述实施例中的任一项, 其中组分A和/或组分B包含CaO和4,6-双(辛基硫代

甲基)-邻甲酚(Irganox 1520L),其量为基于组分A和B的总重量,在组分A和组分B的混合物中产生3wt%至5wt%的CaO的浓度,以及在组分A和B的混合物中产生1wt%至3wt%的4,6-双(辛基硫代甲基)-邻甲酚(Irganox 1520L)的浓度。

[0337] 51.如前述实施例中的任一项,其中组分A和/或组分B额外地包含增塑剂。

[0338] 52.如前述实施例中的任一项,其中组分A和/或组分B额外地包含增塑剂,其为邻苯二甲酸二异壬酯。

[0339] 53.如前述实施例中的任一项,其中组分A和/或组分B额外地包含粘合促进剂。

[0340] 54.如前述实施例中的任一项,其中组分A和/或组分B额外地包含粘合促进剂,其为硅烷。

[0341] 55.如前述实施例中的任一项,其中组分A和/或组分B额外地包含粘合促进剂,其为 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0342] 56.如前述实施例中的任一项,其中组分A包含:

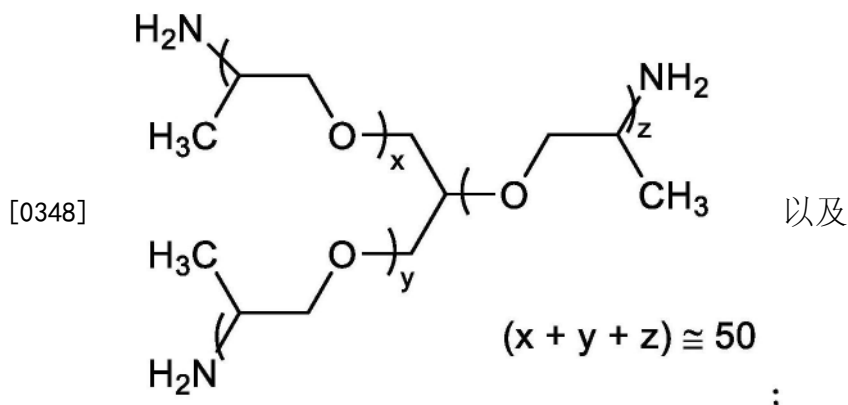
[0343] • 由分子量为2,000Da的环氧丙烷聚醚二醇、1,6-HDI和CPEE制备的聚氨酯预聚物;

[0344] • 氢氧化铝;以及

[0345] • CaO。

[0346] 57.如前述实施例中的任一项,其中组分B包含:

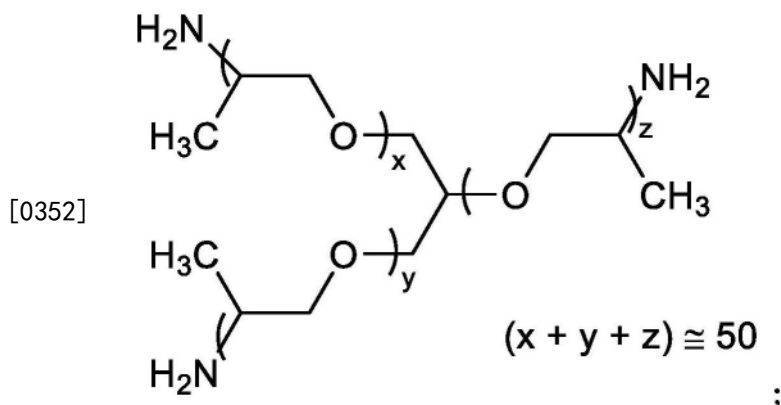
[0347] 以下通式的大约3,000g/mol的三胺:



[0349] 能够催化胺与式I的部分的反应的催化剂。

[0350] 58.如前述实施例中的任一项,其中组分B包含:

[0351] 以下通式的大约3,000g/mol的三胺:



[0353] 能够催化胺与式I的部分的反应的催化剂;以及

[0354] CaO。

[0355] 59.如前述实施例中的任一项,其中该式I的分子以与中间体I的所有NCO基团和残留单体多异氰酸酯反应的足够的量使用,导致如根据ASTM D2572-97确定的NCO含量小于0.1wt%。

[0356] 60.一种用于粘合第一基材和第二基材的方法,该方法包括以下步骤:

[0357] (1) 将如前述实施例中的任一项所述的粘合剂组合物的组分A和B混合以获得混合物;

[0358] (2) 将该混合物施加到第一基材、第二基材或两者;

[0359] (3) 使该第一基材和该第二基材粘合接触;

[0360] (4) 使该混合物固化。

[0361] 61.一种粘合组件,其包括:

[0362] (1) 第一基材;

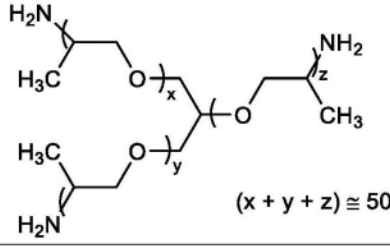
[0363] (2) 第二基材;

[0364] (3) 通过将如前述实施例中的任一项所述的组分A和组分B混合获得的粘合剂组合物;

[0365] 其中该第一和第二基材与夹在它们之间的该粘合剂组合物粘合接触。

[0366] 实例

[0367]

表 1. 成分		
商标或缩写	化学品	功能
VORANOL 2000L	聚丙二醇、丙二醇引发的分子量为2000 的均聚物二醇。	二醇
Desmodur H	由科思创公司（Covestro）供应的1,6-HDI、1,6-六亚甲基二异氰酸酯	二异氰酸酯
TIB KAT 718	羧酸锌和羧酸铋的混合物	催化剂
Jeffamine T-3000	具有下式的分子量为大约 3,000 的基于聚醚的三胺：  $(x + y + z) \approx 50$	
CPEE	2-氧代环戊烷羧酸乙酯	
Apyral 44	氢氧化铝	
CaO	氧化钙	
Vestinol 9	邻苯二甲酸二异壬酯	增塑剂
Bicat 8108	具有过量新癸酸 (< 40%) 的新癸酸铋(3+) (< 80%)。	催化剂
Irganox 1520L	4,6-双(辛基硫代甲基)-邻甲酚	酚类抗氧化剂
Cinilex DPP 红	二酮-吡咯并-吡咯染料	染料
滑石	滑石	
Silquest A-187	γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	

[0368] 用于组分A的聚氨酯预聚物的制备

[0369] 使用表2中列出的成分制备封闭聚氨酯预聚物1。

[0370]

表 2. 预聚物 1 的组成		
成分	性质	预聚物 1 (wt%)
Voranol 2000L	聚醚二醇	74.57
Desmodur H	1,6-HDI	12.57
TIB KAT 718	羧酸锌和羧酸铋的混合物	0.50
CPEE	2-氧代环戊烷羧酸乙酯	12.36

[0371] 在真空和搅拌下,将Voranol 2000L添加到实验室反应器中,并且加热至100℃ (材料温度)。在材料温度达到100℃之后,在N₂和搅拌下将材料冷却至70℃。在搅拌下添加1,6六亚甲基二异氰酸酯。在材料温度达到60℃之后,添加催化剂。将浴温设定为80℃。在搅拌和N₂下,使混合物反应25min。添加CPEE,并且在搅拌和N₂下,使混合物反应50min。确定NCO含量为零。将混合物在真空下脱气。

[0372] 粘合剂配制品组分A和B

[0373] 使用表3中列出的成分和量制备粘合剂配制品组分A和B。

表 3. 组分 A 和组分 B 中的成分				
	组分 A	创新实例 2	创新实例 3	参考实例 1
		%	%	%
1	预聚物 1	67.00	67.00	67.00
2	Apyral 44	28.00	28.00	33.00
3	CaO	5.00	5.00	---
	总计	100.00	100.00	100.00
	密度 [g/ml]	1.263	1.263	1.253
	组分 B	%		
1	Jeffamin T-3000	58.45	58.45	58.45
2	BiCat 8108	0.50	0.50	0.50
3	Vestinol 9	4.00	---	4.55
4	Cinilex DPP 红	0.25	0.25	0.25
5	滑石	33.78	33.78	35.25
6	CaO	2.02	2.02	---
7	Irganox 1520L	---	4.00	---
8	Silquest A-187	1.00	1.00	1.00
	总计	100.00	100.00	100.00
	密度 [g/ml]	1.261	1.262	1.253

[0375] 通过将成分1-3添加到实验室混合器中并且在RT下以120rpm混合10min来制备组分A。用刮刀从搅拌器去除混合物。在真空下以120rpm和RT再将其混合15min。

[0376] 通过将成分1-7添加到实验室混合器并且在RT下以120rpm混合10min来制备组分B。用刮刀从搅拌器去除混合物。添加组分8,并且将混合物在真空下以120rpm和RT再混合15min。

[0377] 混合

[0378] 将散装粘合剂样品从双面胶筒中分配出来,并且通过胶筒枪以1:1的组分A与组分B的比率施加。

[0379] 测试

[0380] 粘度

[0381] 在Kinexus流变仪上使用板/锥装置测量粘度,该装置具有20mm直径的锥,角度为4°,并且间隙为0.144mm。测量在23℃下进行。剪切速率测量在0.1至10 1/s下进行,并且报告牛顿粘度。

[0382] 搭接剪切测试

[0383] 根据DIN EN 1465,用厚度为1mm的电泳涂层(阴极保护)钢基材(DC04ZE50)进行搭接剪切测试。施加粘合剂组合物并且接合第二基材。粘合剂重叠区域为25×10mm,粘合剂厚度为0.5mm。在RT下固化粘合剂组合物7天之后进行搭接剪切测试。测试在具有5kN力测量系

统的Zwick张力计上进行,其中预载为2N,并且拉动速度为10mm/min。测试在23℃下进行。结果在表7(固化后立即)和表8(在23℃下1个月之后)示出。

[0384] 参考1,与实例2和3(表7)相比,在固化后立即示出较低的搭接剪切强度,并且在室温下储存1个月之后也示出较低的搭接剪切强度(表8)。

[0385] 拉伸测试

[0386] 根据ISO 527-1进行拉伸测试。从2mm厚的板切割狗骨形,将其在23℃下固化至少7天。预载荷为1N,样品宽度为4mm,拉动速度为200mm/min。500N力测量系统与MuliXtens距离测量系统一起使用。结果在表4(固化后立即)、表5(在80℃下1个月之后)和表6(风化循环1个月之后)中列出。

[0387] 参考1的拉伸强度示出在高温(80℃)下储存之后显著下降,而实例2和3基本上保持了固化后立即测量的拉伸强度。

[0388] 参考1的拉伸强度在风化循环1个月之后急剧下降,而实例2和3的拉伸强度实际上增加了。

[0389] 断裂伸长率

[0390] 根据ISO 527-1测量断裂伸长率。

[0391] 结果在表7(固化后立即)和表8(在23℃下1个月之后)示出。

[0392] 风化循环

[0393] 样品经受以下十二小时循环:

[0394] 60分钟内加热至80℃和80%相对湿度(RH);

[0395] 在80℃和80% RH下240分钟;

[0396] 120分钟内冷却至-40℃;

[0397] 在40℃下240分钟;

[0398] 60分钟内加热至23℃;

[0399] 在80℃下储存

[0400] 分子量

[0401] 聚氨酯预聚物的分子量数据通过凝胶渗透色谱法(GPC)用Malvern Viscotek GPC max设备测量。四氢呋喃(THF)用作洗脱液,PL GEL MIXED D(安捷伦公司,300*7.5mm,5 μm)用作色谱柱,并且MALVERN Viscotek TDA(集成折射率粘度计和光散射)用作检测器。

[0402] 惰性气氛下的热降解

[0403] 设备:来自TA公司的TGA 5500

[0404] 固化的粘合剂在惰性气氛(N₂)下的热降解使用热重量分析从40℃-600℃持续30分钟进行测量。在RT下固化1天之后、固化之后立即、以及在80℃下1个月、在80℃下3个月、风化循环1个月和风化循环3个月之后测量降解。结果在表9中列出。

[0405] 降解开始的温度越低,粘合剂越不稳定。表9中的结果示出,在高温(80℃)下储存一个月和三个月之后,并且特别是在风化循环一个月和三个月之后,参考1的稳定性显著降低。

[0406] 在O₂气氛下的热氧化降解

[0407] 使用热重量分析测量在O₂气氛下固化的粘合剂的热降解。从40℃-600℃持续30分钟。在RT下固化1天之后、固化之后立即、以及在80℃下1个月、在80℃下3个月、风化循环1个

月和风化循环3个月之后测量降解。结果在表10中列出。

[0408] 降解开始的温度越低,粘合剂越不稳定。表10中的结果示出,在高温(80℃)下储存一个月和三个月之后,并且特别是在风化循环一个月和三个月之后,参考1的稳定性显著降低。

[0409] NCO含量

[0410] NCO测量根据ASTM D2572-97进行。本测试方法适用于含有异氰酸酯的液体。其中包括单体(例如亚甲基二苯基二异氰酸酯MDI)、预聚物和粘合剂配制品。异氰酸酯(NCO)样品与过量的二丁胺反应形成相应的脲。NCO含量由反应中消耗的二丁胺的量来确定。结果以NCO百分比(重量百分比)报告。

[0411] 可替代地,使用红外光谱法在 2268cm^{-1} 处寻找NCO带。设备:安捷伦科技公司(Agilent Technologies)CARY 600

[0412] 本发明的粘合剂示出聚合物中基本上0wt%NCO和0wt%游离异氰酸酯。

表 4. 本发明和对比粘合剂在 23°C 下固化 7 天之后的拉伸特性

7 d RT	E 模量	拉伸强度	断裂伸长率	在 100% 下的力	在 200% 下的力	在 400% 下的力
	[MPa]	[MPa]	[%]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
实例 2	2.7	2.9	314	1.5	2.3	---
实例 3	2.8	2.9	311	1.5	2.2	---
参考 1	1.3	2.7	484	0.8	1.5	2.4

表 5. 在 80°C 下储存 1 个月后的本发明和对比粘合剂 (在 23°C 下固化 7 天) 的拉伸特性

7 d RT + 1 m 80°C 储存	E 模量	拉伸 强度	断裂伸 长率	在 100%下 的力	在 200% 下的力	在 400% 下的力
	[MPa]	[MPa]	[%]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
实例 2	2.5	2.7	285	1.5	2.3	---
实例 3	4.1	3.2	188	3.4	---	---
参考 1	1.5	1.6	222	0.9	---	---

[0415]

表 6. 在风化循环 1 个月后的本发明和对比粘合剂(在 23°C 下固化 7 天)的拉伸特性						
7 d RT + 1 m 风化循环	E 模 量	拉伸 强度	断裂伸 长率	在 100% 下的 F	在 200% 下的 F	在 400% 下的 F
	[MPa]	[MPa]	[%]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
实例 2	12.7	6.7	153	6.5	---	---
实例 3	14.5	7.3	266	6.4	---	---
参考 1	0.5	1.0	279	0.5	0.9	---

[0416]

表 7. 本发明和对比粘合剂(在 23°C 下固化 7 天)的搭接剪切强度、断裂伸长率和失效模式			
	搭接剪切强 度	断裂伸长率	失效模式
	[MPa]	[mm]	
实例 2	2.8	7.4	CF
实例 3	2.3	5.0	CF
参考 1	1.0	5.3	AF

[0417] CF=内聚失效

[0418] AF=粘合剂失效

[0419]

表 8. 在 23°C 下储存 1 个月后的本发明和对比粘合剂(在 23°C 下固化 7 天)的搭接剪切强度、断裂伸长率和失效模式			
	搭接剪切强 度	断裂伸长率	失效模式
	[MPa]	[mm]	
实例 2	2.8	7.7	CF
参考 1	0.9	4.8	20% CF 80% AF

[0420] CF=内聚失效

[0421] AF=粘合失效

表 9. 在 N₂ 气氛下以各种热/风化处理的热降解（在 RT 下固化 1 天）

[0422]

	1 d RT	1 d RT + 1 m 80°C	1 d RT + 3 m 80°C	1 d RT + 1 m 风化循环	1 d RT + 3 m 风化循环
	开始 [°C]	开始 [°C]	开始 [°C]	开始 [°C]	开始 [°C]
实例 2	417 (*1)	395 (*2)	258 (*2)	412 (*1)	355 (*1)
实例 3	419 (*1)	426 (*1)	355 (*1)	412 (*1)	349 (*1)
参考 1	415 (*1)	263 (*2)	258 (*2)	337 (*2)	255 (*2)

[0423] *1=储存之后和TGA测试之前,光学检查没有可见分解

[0424] *2=储存之后和TGA测试之前,光学检查可见分解

表 10. 在 O₂ 气氛下以各种处理的热降解（在 RT 下固化 1 天）

[0425]

	1 d RT	1 d RT + 1 m 80°C	1 d RT + 3 m 80°C	1 d RT + 1 m PV1200	1 d RT + 3 m PV1200
	开始 [°C]	开始 [°C]	开始 [°C]	开始 [°C]	开始 [°C]
实例 2	242 (*1)	268 (*2)	297 (*2)	317 (*1)	386 (*1)
实例 3	268 (*1)	261 (*1)	257 (*1)	334 (*1)	335 (*1)
参考 1	216 (*1)	248 (*2)	243 (*2)	208 (*2)	243 (*2)

[0426] *1=储存之后和TGA测试之前,光学检查没有可见分解

[0427] *2=储存之后和TGA测试之前,光学检查可见分解。