

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02105522. X

[51] Int. Cl.

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/78 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 2 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1240738C

[22] 申请日 2002.4.12 [21] 申请号 02105522. X

[30] 优先权

[32] 2001. 4. 12 [33] US [31] 09/833453

[71] 专利权人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 E·J·L·保尔森

A·K·史密斯

审查员 张代飞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 钟守期

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

用于聚氨酯结构粘合剂的控制结构聚氨酯预聚物

[57] 摘要

包括聚氨酯反应产物和异氰酸酯基的固化剂的结构聚氨酯粘合剂组合物, 特征在于聚氨酯反应产物基本由至少 80wt% 完全预聚物和低于 2wt% 游离异氰酸酯单体组成。

1. 包括多异氰酸酯和多元醇组合物的聚氨酯预聚物反应产物和用于异氰酸酯基的固化剂的非固态结构聚氨酯粘合剂组合物，其改进之处包括聚氨酯预聚物反应产物，该产物包含（1）至少 80wt%的完全预聚物和（2）低于 2wt%的游离多异氰酸酯单体，wt%基于预聚物反应产物。

2. 权利要求 1 的结构粘合剂，其中聚氨酯预聚物反应产物包含至少 90wt%的完全预聚物。

3. 权利要求 1 的结构粘合剂，其中聚氨酯预聚物反应产物包含低于 0.5wt%的游离多异氰酸酯单体。

4. 权利要求 1 的结构粘合剂，其中多异氰酸酯是六亚甲基二异氰酸酯，亚苯基二异氰酸酯，甲苯二异氰酸酯，4,4'-二苯基-甲烷二异氰酸酯，异佛尔酮二异氰酸酯或双-(4-异氰酸根环己基)甲烷。

5. 权利要求 1 的结构粘合剂，其中多元醇是聚醚多元醇或聚酯多元醇。

6. 使用结构聚氨酯粘合剂组合物来粘连或密封两件基材的方法，包括将权利要求 1 的非固态结构聚氨酯粘合剂组合物施涂于基材上，以及使置于基材上的粘合剂组合物与第二件基材接触以致形成粘结。

7. 权利要求 6 的方法，其中聚氨酯预聚物反应产物包含至少 90wt%完全预聚物。

8. 权利要求 6 的方法，其中聚氨酯预聚物反应产物包含低于 0.5wt%游离多异氰酸酯单体。

9. 权利要求 6 的方法，其中多异氰酸酯是六亚甲基二异氰酸酯，亚苯基二异氰酸酯，甲苯二异氰酸酯，4,4'-二苯基-甲烷二异氰酸酯，异佛尔酮二异氰酸酯或双-(4-异氰酸根环己基)甲烷。

10. 权利要求 6 的方法，其中多元醇是聚醚多元醇或聚酯多元醇。

用于聚氨酯结构粘合剂的 控制结构聚氨酯预聚物

5 技术领域

本发明涉及包括控制结构异氰酸酯终端的预聚物的聚氨酯结构粘合剂。

背景技术

许多尖端产品和新型应用需要粘合剂提供增加的性能和更强、更耐久的粘结。例如，可以要求粘合剂去粘合没有底漆的制备粗糙、受污染10 的基材。还期望它们在施涂于垂直表面时显示无流挂性能，具有快速的湿强度形成，以及形成能够耐受高温接触的粘结。

在工业中，聚氨酯结构粘合剂用于粘合基材，如玻璃纤维增强的聚酯（FRP）已经有许多年了。US3,936,051 公开了典型的商购聚氨酯15 结构粘合剂。该典型粘合剂包括异氰酸酯官能化组分，例如聚氨酯预聚物，和固化剂。预聚物组分是聚丙二醇和甲苯二异氰酸酯的反应产物，和固化剂是聚亚丙基醚二醇和 N,N,N',N'-四(2-羟丙基)亚乙基二胺的共混物。这些粘合剂因为它们具有良好柔性和粘合难以粘结的基材，如 FRP 的能力而众所周知。它们也因为对不同的基材，如 FRP 到20 冷轧钢（CRS）的优异粘结力而闻名。

改进粘合剂性能的普通方法集中在双组分（2K）聚氨酯粘合剂体系的固化剂组分。许多这些革新的目的是赋予所施涂的粘合剂以无流挂性能。无流挂粘合剂能够施涂于垂直位置的基材，而且在第二基材放置在该粘合剂上之前，粘合剂不会滴下或流挂。

25 US 3,714,127 公开了将二或多-伯胺加入到 2K 聚氨酯型粘合剂以赋予抗流挂性。

US 4,336,298 公开了将对-或邻-亚苯基二胺加入到固化剂共混物中以赋予粘合剂体系的抗流挂性，用于粘结玻璃纤维增强的聚酯（FRP）板材。

30 US 5,508,111 公开了芳基或芳族胺，如 1,8-萘二胺在聚氨酯粘合剂中提供良好流挂性能的用途。

US 4,444,976 公开了仲二胺也能够加入到用于 2K 聚氨酯粘合剂

的固化剂中以获得无流挂性能。

US 5,002,806 公开了含有慢和快反应二胺的混合固化剂用于在 2K 结构无底漆聚氨酯粘合剂中提供流挂性能。

另一方法是加入特殊添加剂以增强粘合性能。US 5,955,199 公开了聚醛亚胺 (polyaldimine) 和聚酮亚胺 (polyketimine) 在 2K 聚氨酯结构粘合剂的固化剂组分中的用途。

US 4,728,710 公开了双环酰胺乙缩醛在防沫 2K 聚氨酯粘合剂中的用途。

US 5,175,228 公开了 2K 聚氨酯组合物, 其中预聚物组分含有伯位羟基中间体和具有充足过量的游离异氰酸酯, 使得在预聚物组分中的游离 NCO 基与 OH 固化剂基团附加固化剂组分中的任何胺基的比率是从大约 1.2 至大约 2.0。

EP 0,279,566 公开了通过将聚(环氧烷)多元醇和乙烯基单体的接枝共聚物引入到 2K 聚氨酯粘合剂配制料中来获得对片状成形料 (SMC) 更佳的粘合力。

US 4,923,756 和 5,143,996 公开了少量的脂族多异氰酸酯, 如间苯二亚甲基二异氰酸酯的添加促进了无底漆粘合。

目前的聚氨酯结构粘合剂专利技术没有充分探索控制聚氨酯预聚物的结构的益处。在这些专利中说明的目前的预聚物一般由多异氰酸酯与多元醇以 2:1 的当量比反应来生产。生产商可以改变多异氰酸酯或多元醇的类型, 但比率, 和因此预聚物分布 (2:1 加合物, 3:2 加合物等等) 还是未优化的。相反, 如由前述专利所说明的那样, 最优化通常集中在固化剂的组成和加入到配制料中的不同添加剂上。

EP 0 827 995 公开了包括通过使官能度至少 2 的多异氰酸酯与官能度至少 2 的多元醇反应制备的多异氰酸酯预聚物的热熔型粘合剂, 反应产物包括至少 90wt% 的“完全 (perfect)”预聚物和低于 2wt% 的未反应的异氰酸酯单体和具有 0.2 - 8wt% 的游离 NCO 官能团的预聚物。

已经做了大量的工作, 通过改进固化剂、底漆、表面处理和添加各种添加剂来改进双组分聚氨酯结构粘合剂配制料。然而, 异氰酸酯官能化组分或预聚物的化学组成的设计作为改进聚氨酯结构粘合剂的性能和特性的手段还有待深入探索。我们已经发现, 使用含有控制水平的残余异氰酸酯单体和低聚物含量的受控制的异氰酸酯终端预聚物

获得了令人意想不到的优点。

发明内容

本发明涉及非固态聚氨酯结构粘合剂组合物，它包括具有受控制、低水平的残余异氰酸酯单体和低聚物含量的受控制结构异氰酸酯终端预聚物组合物和用于异氰酸酯基的固化剂。残余或游离异氰酸酯单体含量低于预聚物组合物的 2wt%。

组成聚氨酯结构粘合剂组合物的预聚物组合物是由含“n”（至少 2）个 OH 基的聚酯或聚醚多元醇和多异氰酸酯的反应获得的产物。多异氰酸酯预聚物反应产物包括低聚物和“完全”预聚物。预聚物组合物的必要低的低聚物含量是 $\leq 20\text{wt}\%$ ，或者同样可以以其应该 $\geq 80\text{wt}\%$ 的“完全”预聚物含量来表示。就化学计量学而论的“完全”预聚物是 n 个多异氰酸酯分子和一个多元醇分子的预聚物。在反应产物中多异氰酸酯和多元醇的化学计量比例是 2:1（在二醇的情况下）和 3:1（在三醇的情况下）。完全预聚物基本是在各预聚物分子中仅含有一个多元醇分子的加合物。本发明要求该多异氰酸酯预聚物反应产物（1）基本由至少 80wt%化学计量量的“完全”预聚物组成和（2）含有低于 2wt%未反应的多异氰酸酯单体。

所谓“结构粘合剂”是指承重粘合剂，即硬化以提供相对高模量和高强度的粘合剂，它可用于连接相对刚性的基材，使得构成真正的承重接缝。结构粘合剂不同于无承重的层压粘合剂和不同于属于在升高温度下熔化并以液体形式施涂于基材的固体材料的热熔型粘合剂。

还提供了使用这种结构聚氨酯粘合剂组合物粘连或密封两件基材的方法。该方法一般包括：

（1）将包括具有规定的低水平低聚物和游离异氰酸酯单体的控制结构多异氰酸酯预聚物反应产物和交联剂的非固态聚氨酯结构粘合剂组合物施涂于基材上，和

（2）使置于基材上的粘合剂组合物与第二件基材接触使得形成粘结。

“非固态”包括糊状物和粘性液体。

与使用这种控制结构异氰酸酯预聚物相关的优点包括：

· 配制在用于粘合片状成形料时显示了改进的固化粘合强度的结构粘合剂的能力，这是与使用普通制备的异氰酸酯终端的预聚物配制

的那些相比,

- 配制显示改进极限粘合强度的结构粘合剂的能力,
 - 配制显示了改进的环境温度或室温强度形成的结构粘合剂的能力,
- 5 · 设计低聚物含量和单体含量用于控制, 诸如粘度、加工性能之类的性能的能力, 以及与低水平挥发性二异氰酸酯单体含量相关的健康和
- 10 安全优点。

本发明涉及某些聚氨酯预聚物组合物在结构粘合剂中的用途。这些预聚物是包括官能度(f)为至少2的多异氰酸酯(A)与官能度(f)≥2

10 的聚酯或聚醚多元醇(B)的反应产物的控制结构聚氨酯预聚物。预聚物反应产物应该含有0.2-15wt%范围内的预聚物-NCO含量。分子量分布, 即完全预聚物与高级(high order)低聚物的分布, 以及游离异氰酸酯单体含量在这些预聚物组合物中被控制。因此, 预聚物组合物含有0.2-15wt%的预聚物-NCO含量和低于2wt%, 优选低于0.5wt%

15 未反应的异氰酸酯单体。由多异氰酸酯与多元醇反应获得的预聚物反应产物当中的至少80wt%, 优选90wt%, 和最理想95wt%应该包括“完全”预聚物。

“完全”预聚物, 或加合物是多元醇B与nA(n个多异氰酸酯分子)的完全封端产物, 其中n=B的官能度(f)。对于二官能B(n=2),

20 完全预聚物表示为A:B:A。低聚物是具有高于该完全2:1分子比率(A:B:A)的组成, 例如3:2(A:B:A:B:A)或4:3(A:B:A:B:A:B:A)的任何物质。对于三官能B(n=3), 完全预聚物表示为B:3A。在该情况下的低聚物是具有高于该完全3:1分子比率的组成的任何物质。

例如, 由Air Products and Chemicals, Inc.销售的Airthane®

25 预聚物是控制结构预聚物组合物。基于TDI和IPDI的这些预聚物组合物含有>90wt%的完全2:1预聚物, 即<10wt%的低聚物, 和<0.1wt%的残余单体异氰酸酯。

用于本方法的聚氨酯结构粘合剂组合物包括NCO-终端的聚氨酯预聚物(也称为多异氰酸酯预聚物), 它是通过使具有至少2的NCO官

30 能度的多异氰酸酯与多元醇反应制备的, 优选以≥4:1, 优选6-10:1的NCO与活性氢当量比进行反应。在预聚物反应产物中的未反应多异氰酸酯单体通过蒸馏或其它处理除去, 至低于2%, 优选低于0.1%的

浓度。预聚物反应产物应该含有 0.2 - 15wt%，优选 0.5 - 8wt% 的游离异氰酸酯，即，预聚物-NCO 含量。

用于结构粘合剂组合物的这些预聚物可以根据 U.S. 4,786,703 和 5,202,001 的教导来制备，这些公开内容引入供参考。

5 预聚物反应产物使用本领域中公知的适合有机多异氰酸酯，包括例如六亚甲基二异氰酸酯，亚苯基二异氰酸酯，甲苯二异氰酸酯 (TDI)，4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)，异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 和双-(4-异氰酸根环己基) 甲烷来制备。尤其适合的是 2,4-和 2,6-TDI，二者可以单独使用，或者作为它们的商购混合物一起使用，其中百分比是大约 65 - 100wt% 的 2,4-异构体和 0 - 35wt% 的 2,6-异构体。其它适合的异氰酸酯是商业上称为 “crude MDI”，也称为 PAPI 的二异氰酸酯的混合物，它含有大约 60% MDI 以及其它异构和类似的更高级多异氰酸酯。

15 通常在聚氨酯预聚物的制备中使用聚醚和聚酯多元醇。羟基终端的聚醚一般是聚亚烷基醚二醇，如聚(亚乙基醚)二醇，聚(亚丙基醚)二醇和聚四亚甲基醚二醇。其它聚醚通过环醚，如环氧乙烷，环氧丙烷和氧杂环丁烷与各种脂族二醇，如乙二醇，丁二醇，例如 1,3-和 1,4-丁二醇等的共聚来制备。聚酯多元醇也能够用于生产聚氨酯预聚物，它们包括羟基终端的聚酯，如聚己二酸乙二醇酯，聚己二酸丙二醇酯，聚己二酸六亚甲基二醇酯和通过使乙二醇和丙二醇与上述聚酯共聚获得的共聚酯，它包括聚己二酸(1,4-亚丁基-亚乙基)二醇酯和聚己二酸(1,4-亚丁基-亚丙基)二醇酯。

25 上述聚醚和聚酯多元醇通常用于生产聚氨酯预聚物，并能够掺混，使得用于制备预聚物的多元醇组分(单独或共混物)一般具有约 1000 - 60,000，和典型地 4200 - 约 25,000 的平均 Mn。

在优选的预聚物合成中，重要的是 TDI 与多元醇的高当量比，例如，4 - 20:1 的范围。当 TDI 与多元醇的水平接近 4:1 的水平时，则形成了化学计算更大量的更高分子量低聚物，这损害了聚氨酯预聚物粘合剂组合物的特性。优选的是，在反应中的 TDI 与多元醇当量比是 30 6 - 10:1 当量的 TDI 与多元醇，产生低于 20wt%，优选低于 10wt% 的低聚物。

保持原料 TDI 与多元醇的高当量比是极端重要的，因为当 TDI 与

多元醇的当量比降低至稍微在化学计量以上，例如 10% 过量（通常情况）时，形成了低聚物。较高的低聚物形成导致了性能降低和预聚物粘度增高。

除了多异氰酸酯预聚物以外，聚氨酯结构粘合剂组合物含有如本领域中公知的固化剂组合物。适合的固化剂包括二胺，多元醇，或它们的共混物，以及任选的催化剂，增稠剂，或干燥剂。二胺的实例包括芳族和脂族二胺，伯和仲胺终端的聚醚多元醇，和二官能、三官能和聚合胺。多元醇的实例包括聚酯或聚醚多元醇，它可以是二醇、三醇和四醇，具有伯、仲、和/或叔醇基团。这些多元醇可以与二胺混合。任选的催化剂包括叔胺催化剂和适合的有机金属催化剂，如由锡、锆和铋衍生的那些。其它任选的添加剂包括增稠、着色和干燥剂。

可以用粘合剂粘结的基材包括冷轧钢、铝、玻璃纤维增强的聚酯（FRP）、片状成形料（SMC）、ABS、PVC、聚碳酸酯、聚丙烯、TP0、木材和玻璃。

15 具体实施方式

在实施例中使用以下材料：

Arcol® PPG 2025，购自 Bayer Corp.。

Quadrol® 多元醇，购自 BASF Corp.。

Microtuff 325F 滑石，购自 Barretts Minerals Inc.。

20 Cab-o-sil TS 720 热解法硅石，购自 Cabot Corp.。

铝粉，325 Mesh, Grade 101，购自 Toyal Americal Inc.。

Microbeads (10mil 和 20mil)，购自 Cataphote。

锌涂敷的冷轧钢 (Zn CRS)，购自 ACT Laboratories, Inc.。

片状成形料（SMC）- GC7113 - 购自 GenCorp.。

25 表示在表 1 中的聚氨酯预聚物

表 1

预聚物	异氰酸酯	多元醇	% NCO	残余二异氰酸酯 (wt%)	%低聚物
1	MDI	PPG-型	6.6	0.4	8
2	MDI	PPG-型	6.6	>5	>50
3	MDI	PPG-型	6.7	0.6	4
4	MDI	PPG-型	6.5	>5	>50
5	TDI	PPG-型	7.47	<0.1	<1
6	TDI	PPG-型	7.80	2.2	25

5 实施例 1

本实施例显示，用根据本发明的预聚物组合物能够制备在片状成形料 (SMC) 上表现高极限强度的结构粘合剂。

在试验中使用以下结构粘合剂组合物：

部分 A		wt%	部分 B		wt%
10	预聚物	60	Arcol® PPG2025		16.7
	铝粉	38	Quadrol®		33.3
	Cab-o-sil TS720	2	Microtuff 325F		27
			Cab-o-sil TS720		1
			铝粉		22

15 通过以 1:0.9 的 NCO:OH 比率混合部分 A 和部分 B，同时添加 1wt% 的 microbeads (10mil 用于 CRS 基材，20mil 用于 SMC 基材) 来制备粘合剂。然后粘合剂混合物施涂于 1"×4" (2.54×10.16cm) 基材试样的一面以覆盖至少 0.5 in² (3.23cm²) 的面积，然后贴合第二基材试样以获得 0.5 in² (3.23cm²) 的总搭接剪切重叠 (lapshear overlap)。样品在
20 室温和 50% 湿度下固化。制备样品，并根据 ASTM D1002 在 1 天和 7 天后测试搭接剪切强度。所有测试在室温下 (RT) 进行。

表 2

预聚物	基材	固化	1 天后的剪 切 强 度 (psi)	7 天后的剪 切 强 度 (psi)
5	SMC	RT	614 (92)	701 (79)
6	SMC	RT	486 (69)	526 (72)
5	SMC	热*	656 (92)	643 (32)
6	SMC	热*	475 (25)	425 (17)

* 在 120℃ 下热固化 30 分钟；在室温下老化

5

在表 2 中的数据显示，在室温下固化和老化 1 天和 7 天后，以及在热固化（120℃，30 分钟）而后室温老化 1 天和 7 天后，根据本发明的预聚物 5 获得了优于预聚物 6 的剪切强度。

实施例 2

10

本实施例显示，用根据本发明的预聚物组合物可以制备在锌冷轧钢 (Zn CRS) 上表现快速室温固化的结构粘合剂。

在本实施例中使用的结构粘合剂配制料和操作程序与实施例 1 相同。

15

表 3

预聚物	固化	1 天后的剪 切 强 度 (psi)	7 天后的剪 切 强 度 (psi)	% 固 化 (1d/7d)
1	RT	1324	1617	82
2	RT	874	1684	52
3	RT	1240	1452	85
4	RT	981	1367	72

含有根据本发明的预聚物 1 和 3 的结构粘合剂显示了比含有预聚

物 2 和 4 组合物的那些更快的在 1 天后的室温强度形成 (% 固化 (1d/7d))。

工业应用性阐述

本发明提供了改进的结构聚氨酯粘合剂。