



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106536586 A

(43)申请公布日 2017. 03. 22

(21)申请号 201580039174.1

(22)申请日 2015.07.14

(30)优先权数据

62/028825 2014.07.25 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.01.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/040361 2015.07.14

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/014290 EN 2016.01.28

(71)申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 A·卢茨 D·施耐德

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 吴亦华

(51)Int.Cl.

C08G 18/10(2006.01)

C08G 18/12(2006.01)

C08G 18/30(2006.01)

C08G 18/48(2006.01)

C08G 18/66(2006.01)

C08G 18/73(2006.01)

C09J 175/04(2006.01)

C09J 175/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

含有异氰酸酯封端预聚物的单组分结构粘合剂

(57)摘要

一种包含异氰酸酯封端预聚物的单组分结构粘合剂,所述异氰酸酯封端预聚物具有以下各物的聚合残基:(a)40wt%到95wt%的聚四亚甲基醚二醇;和(b)5wt%到60wt%的脂肪族二异氰酸酯。

1. 一种包含异氰酸酯封端预聚物的单组分结构粘合剂,所述异氰酸酯封端预聚物包含以下各物的聚合残基:(a) 40wt%到95wt%的聚四亚甲基醚二醇;和(b) 5wt%到60wt%的脂肪族二异氰酸酯。

2. 根据权利要求1所述的单组分结构粘合剂,其中所述脂肪族二异氰酸酯是六亚甲基二异氰酸酯。

3. 根据权利要求2所述的单组分结构粘合剂,其中所述聚四亚甲基醚二醇具有500到3000的 M_n 。

4. 根据权利要求3所述的单组分结构粘合剂,其具有55wt%到90wt%的聚四亚甲基醚二醇;和(b) 10wt%到45wt%的脂肪族二异氰酸酯。

5. 一种用于使由纤维增强型塑料制成的经涂覆或涂漆的部件粘结的方法,所述方法包含将包含异氰酸酯封端预聚物的单组分结构粘合剂涂覆到所述部件上,所述异氰酸酯封端预聚物包含以下各物的聚合残基:(a) 40wt%到95wt%的聚四亚甲基醚二醇;和(b) 5wt%到60wt%的脂肪族二异氰酸酯。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述脂肪族二异氰酸酯是六亚甲基二异氰酸酯。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述聚四亚甲基醚二醇具有500到3000的 M_n 。

8. 根据权利要求7所述的方法,其具有55wt%到90wt%的聚四亚甲基醚二醇;和(b) 10wt%到45wt%的脂肪族二异氰酸酯。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述纤维增强型塑料是环氧树脂复合物。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述粘合剂进一步包含7wt%到40wt%碳黑。

含有异氰酸酯封端预聚物的单组分结构粘合剂

技术领域

[0001] 本发明大体上涉及一种包含异氰酸酯封端预聚物的单组分高模数结构粘合剂。

背景技术

[0002] 基于聚四亚甲基醚二醇 (PTMEG) 预聚物的单组分氨基甲酸酯粘合剂已为人所知。举例来说,美国专利第5,288,797号揭露一种包含基于PTMEG的预聚物的单组分氨基甲酸酯系统,其中异氰酸酯组分是芳香族异氰酸酯。然而,这个参考文献未揭露本发明中所述的粘合剂。

发明内容

[0003] 本发明涉及一种包含异氰酸酯封端预聚物的单组分结构粘合剂,所述异氰酸酯封端预聚物包含以下聚合残基:(a) 40wt%到95wt%的聚四亚甲基醚二醇;和(b) 5wt%到60wt%的脂肪族二异氰酸酯。

[0004] 本发明进一步涉及一种使由纤维增强型塑料制成的经涂布或涂漆的部件粘结的方法,所述方法是通过将包含异氰酸酯封端预聚物的单组分结构粘合剂涂覆于所述部件上来实现,所述异氰酸酯封端预聚物包含以下聚合残基:(a) 40wt%到95wt%聚四亚甲基醚二醇;和(b) 5wt%到60wt%脂肪族二异氰酸酯。

具体实施方式

[0005] 除非另外指明,否则所有百分比均是重量百分比,且所有温度均以℃为单位。单体单元(例如异氰酸酯和多元醇)的百分比是按固体计,即,是按不包括溶剂和其它添加剂的聚合物的重量计。

[0006] 适用于本发明的脂肪族二异氰酸酯包括例如六亚甲基二异氰酸酯(“HDI”)、亚甲基二环己基二异氰酸酯或(氢化MDI,“HMDI”)和异佛尔酮二异氰酸酯(isophorone diisocyanate,“IPDI”)。特别地优选HDI。

[0007] 聚四亚甲基醚二醇(PTMEG,也称为PTHF)通常是由四氢呋喃聚合而制备且具有结构 $\text{HO}\{(\text{CH}_2)_4\}_n\text{H}$,其中n可以是约3到约45而不等,其对应于约250到约3000的数均分子量(M_n)。优选地,PTMEG的 M_n 是500到3000,优选800到2600,优选1100到2500,优选1500到2200。

[0008] 优选地,异氰酸酯封端预聚物包含至少50wt%PTMEG的聚合残基,优选至少55wt%、优选至少60wt%、优选至少70wt%、优选至少75wt%、优选至少80wt%;优选不超过90wt%、优选不超过86wt%、优选不超过82wt%、优选不超过78wt%。预聚物还可以含有少量的具有三到六个羟基的多元醇,优选 C_3 - C_{10} 三醇(优选 C_3 - C_8 三醇)或四醇,例如三羟甲基丙烷、季戊四醇。优选地,具有三到六个羟基的多元醇的聚合单元的存在量是0到5wt%,优选0.1wt%到3wt%,优选0.2wt%到1.5wt%。在本发明的一个优选实施例中,预聚物含有一或多种额外多元醇(优选聚己内酯多元醇)的聚合单元,所述聚合单元的总含量优选0到40wt%、优选至少5wt%、优选至少8wt%、优选至少11wt%;优选不超过35wt%、优选不超过

30wt%、优选不超过25wt%、优选不超过22wt%、优选不超过19wt%。优选地，异氰酸酯封端预聚物中的异氰酸酯基重量是1wt%到6wt%，优选1.5wt%到5wt%，优选2wt%到4wt%。优选地，聚己内酯的Mn是400到3000，优选500到2000，优选600到1500，优选600到1000。优选地，异氰酸酯封端预聚物包含至少8wt%脂肪族二异氰酸酯的聚合残基，优选至少10wt%、优选至少12wt%、优选至少14wt%、优选至少18wt%；优选不超过40wt%、优选不超过50wt%、优选不超过45wt%、优选不超过30wt%、优选不超过25wt%。

[0009] 异氰酸酯封端预聚物可以利用异氰酸酯基相对于羟基的摩尔比制备，所述摩尔比可以按需改变，NCO/OH基团摩尔比优选在2.5:1到1.2:1内，优选2.4:1到1.3:1，优选2.3:1到1.4:1，优选2.3:1到1.5:1。为了有助于形成预聚物，优选使用适合催化剂，优选锡或锆催化剂，优选Zr (IV) 催化剂，例如乙酰基丙酮酸锆。优选地，预聚物中的催化剂用量是0.005wt%到0.15wt%，优选0.01wt%到0.1wt%，优选0.02wt%到0.08wt%。

[0010] 单组分结构粘合剂包含异氰酸酯封端预聚物以及其它典型的粘合剂成分，例如填充剂(例如碳黑、高岭土、烟雾状二氧化硅)和催化剂(例如铋、锡或胺催化剂)。特别优选铋催化剂，优选Bi (III) 盐，优选羧酸盐。催化剂的总量优选0.01wt%到4wt%，优选0.02wt%到3wt%，优选0.05wt%到1wt%；重量是按粘合剂总重量计。优选地，粘合剂中的尿素和氨基甲酸酯含量是3wt%到40wt%；优选至少3.2wt%、优选至少3.4wt%、优选至少3.6wt%、优选至少3.8wt%；优选不超过30wt%、优选不超过20wt%、优选不超过10wt%、优选不超过6wt%。优选地，碳黑的存在量是5wt%到60wt%、优选至少7wt%、优选至少9wt%；优选不超过50wt%、优选不超过40wt%、优选不超过30wt%。优选地，高岭土的存在量是5wt%到60wt%、优选至少7wt%、优选至少9wt%；优选不超过50wt%、优选不超过40wt%。优选地，异氰酸酯封端预聚物存在于粘合剂中的量是20wt%到100wt%；优选至少30wt%、优选至少35wt%、优选至少40wt%；优选至少45wt%；优选不超过90wt%、优选不超过85wt%、优选不超过82wt%。

[0011] 本发明涉及一种使由纤维增强型塑料制成的经涂布或涂漆部件粘结的方法。这些部件彼此间粘结或与相异材料(例如电镀钢架或电镀金属屋顶)粘结。优选的纤维增强型塑料是环氧树脂复合材料或热塑性塑料，例如SMC。衬底可以是相似材料或相异材料。粘合层的优选厚度是1mm到5mm，优选2mm到4mm。本发明的组合物可以利用常规涂覆技术(如利用自动化分配设备和插桶泵进行涂覆)涂覆到所期望的衬底上。

[0012] 实例

[0013] 表1:原材料清单

[0014]

预聚物		
多元醇	供应商	化学性质
ACCLAIM 6300	Bayer	6300 PPO 三醇 (一元醇低)
VORANOL 4000LM	DOW	4000 PPO 二醇 (一元醇低)
VORANOL 3322	DOW	3500 PPO 三醇
VORANOL 2000L	DOW	2000 PPO 二醇
PolyTHF 2000	BASF	2000 PTHF 二醇
三羟甲基丙烷	Perstorp	短链三醇
CAPA 2077A	Perstorp	750 PCL 二醇
异氰酸酯		
ISONATE MI25	DOW	MDI
DESMODURE H	Bayer	HDI
ISONATE M 143	DOW	液化 MDI
塑化剂		
VESTINOL 9	Evonik	邻苯二甲酸二异壬酯
催化剂		
METATIN S-26	DOW	辛酸锡(II)
存在于苯甲醇中的 40% Zr(IV)AcAc	Sigma Aldrich / DOW	乙酰基丙酮酸锆(IV)
粘合剂		
塑化剂		
VESTINOL 9	Evonik	邻苯二甲酸二异壬酯
烟雾状二氧化硅		
HDK 20	Wacker Chemie	热解二氧化硅
碳黑:		
PRINTEX 30	Evonik	碳黑
煅烧高岭土:		

[0015]

POLESTAR 200R	Imerys	煅烧高岭土
未经包覆的高岭土		
CARBITAL 140	Imerys	未经包覆的高岭土
异氰酸酯		
DESMODURE N3300	Bayer	三聚 HDI
催化剂:		
Cat2010	DOW	二月桂酸二甲基锡/NMP/Vestinol
BiCat 8108M	Shepherd	新癸酸铋(III)
DMDEE	BASF	2,2'-二吗啉基二乙基醚

[0016] 本发明配方和对比配方

[0017] 已经按典型的单份PU粘合剂配方合成七种预聚物且进行评价。

[0018] ■对比配方A、B和C是使用芳香族MDI作为二异氰酸酯化合物。其都使用PPO聚醚-多元醇。配方A是使用PPO三醇，B和C是使用具有不同分子量的PPO二醇且C另外使用PPO三醇。

[0019] ■配方D类似于A，但使用脂肪族二异氰酸酯HDI代替芳香族(MDI)

[0020] ■配方E使用PPO聚醚-多元醇以及结晶体聚酯和脂肪族二异氰酸酯(HDI)

[0021] ■本发明配方F类似于E，但使用PTHF (PTMEG) 聚醚-二醇代替PPO且不使用聚酯

[0022] ■本发明配方G使用PTHF、聚酯和芳香族二异氰酸酯代替脂肪族

[0023] 表2:预聚物配方

[0024]

预聚物	A	B	C	D	E	F	G
	对比	对比	对比	对比	对比	本发明	对比
多元醇							
ACCLAIM 6300	74.69	---	---	91.52	61.04	---	---
VORANOL 4000LM	---	79.44	---	---	---	---	---
VORANOL 3322	---	---	42.40	---	---	---	---
VORANOL 2000L	---	---	42.22	---	---	---	---
PolyTHF 2000	---	---	---	---	---	85.10	65.34
三羟甲基丙烷	---	---	---	---	---	0.58	0.37
CAPA 2077A	---	---	---	---	22.79	---	9.76
塑化剂							
VESTINOL 9	15.04	10.00	---	---	---	---	---
异氰酸酯							
HDI	---	---	---	8.45	16.15	14.26	---
ISONATE M125	10.26	10.55	15.37	---	---	---	---
ISONATE M143	---	---	---	---	---	---	24.47

[0025]

催化剂							
METATIN S-26	0.01	0.01	0.01	0.03	---	---	---
存在于 BzOH 中的 40 wt% Zr-(IV)-AcAc	---	---	---	---	0.02	0.06	0.06
总计:	100.00	100.00	100.00		100.00	100.00	100.00
所计算的 NCO [%]	1.882	1.880	1.885	2.304	4.227	3.000	3.000
NCO/OH	2.20:1	2.13:1	1.57:1	2.22:1	2.10:1	1.723:1	1.716

[0026] (*) 存在于BzOH中的40%Zr-(IV)-AcAc:溶解于中苯甲醇中的40%乙酰基丙酮酸锆(IV)。

[0027] 通用的预聚物制备:

[0028] 将多元醇(1)、多元醇(2)和塑化剂合并于实验室反应器中。在真空下搅拌混合物且将其加热到120℃。当材料温度已达到120℃时,将其在真空下冷却到50℃。然后添加异氰酸酯且在氮气下搅拌混合物5分钟。添加催化剂且让混合物反应30分钟,并且然后测定异氰酸酯含量。如果异氰酸酯含量是从低于计算值0.25%到高于计算值0.1%(通过添加过量二丁胺且用1N HCl反滴定),那么设成真空且让混合物再混合20分钟。表3呈现预聚物中的氨基甲酸酯和尿素单元(硬链段)的含量。H栏和L栏表明,参照预聚物配方与本发明预聚物配

方之间的差异主要是尿素和氨基甲酸酯硬链段的总量。

[0029] 表3:对比预聚物和本发明预聚物中的氨基甲酸酯以及尿素含量

[0030]

	预聚物				粘合剂		
	(F)	(G)	(H)	(I)	(J)	(K)	(L)
预聚物	预聚物中的总氨基甲酸酯, wt%	预聚物固化之后的总尿素, wt%	固化之后的总氨基甲酸酯和尿素, wt%	粘合剂中的总预聚物	粘合剂固化之后的总氨基甲酸酯	固化之后, 粘合剂中的总尿素	固化之后, 粘合剂中的总氨基甲酸酯和尿素
A	2.22	1.30	3.52	(1) 51.4	1.14	0.67	1.81
B	2.36	1.30	3.66	(2) 51.4	1.21	0.67	1.88
C	4.52	1.30	5.83	(3) 51.4	2.33	0.67	2.99
D	2.73	1.59	4.32	(4) 62.4	1.70	0.99	2.70
E	5.43	2.92	8.35	(5) 57.4	3.12	1.68	4.79
E	5.43	2.92	8.35	(6) 56.4	3.06	1.65	4.71
F	5.82	2.07	7.90	(7) 53.8	3.13	1.11	4.25
G	7.35	2.07	9.42	(8) 52.4	3.85	1.09	4.93
F	5.82	2.07	7.90	(9) 51.5	3.00	1.09	4.09

[0031] 粘合剂配方

[0032] 表4示出了所配制粘合剂的配方详情。由于预聚物的基本粘度低, 因此使用预聚物D、E和F的粘合剂配方不需要塑化剂。

[0033] 表4: 粘合剂配方详情

[0034]

	对比 1	对比 2	对比 3	对比 4	对比 5	对比 6	本发明 7	对比 8	本发明 9
多元醇	PPO	PPO	PPO	PPO	PPO/ PCL	PPO/ PCL	PTHF	PTHF/ PLC	PTHF
NCO 型	MDI	MDI	MDI	HDI	HDI	HDI	HDI	MDI	HDI
P ^I , wt%	12.5	9.9	6.6	<0.5	0	0.7	0	5.7	3.47
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
(A)	51.4	---	---	---	---	---	---	---	---
(B)	---	51.4	---	---	---	---	---	---	---
(C)	---	---	51.4	---	---	---	---	---	---
(D)	---	---	---	62.4	---	---	---	---	---
(E)	---	---	---	---	57.4	56.8	---	---	---
(F)	---	---	---	---	---	---	53.8	---	51.5
(G)	---	---	---	---	---	---	---	52.4	---
PRINTEX 30	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	18.0
POLESTAR R200	21.0	21.0	20.0	16.0	21.0	21.0	24.0	20.4	22.0
HDK 20H	0.5	0.5	0.5	16.0	---	---	---	---	2.0
CARBITAL 140	5.0	5.0	4.1	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	2.0
DESMODUR N3300	1.0	1.0	1.0	---	---	---	---	---	---
VESTINOL 9	4.1	4.1	6.0	---	---	---	---	5.0	2.0
Cat2010	0.9	0.9	0.9	0.5	---	1.0	1.0	1.0	2.0
BiCat 8108M	---	---	---	---	0.5	---	---	---	---
DMDEE	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.5
总计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.00	100.0

[0035] 1.P=塑化剂

[0036] 粘合剂制备:

[0037] 将预聚物、碳黑、热解二氧化硅、未经包覆的高岭土、经涂覆的高岭土、塑化剂和异氰酸酯合并于行星混合器中且在氮气下、30℃混合10分钟。然后设置真空且让混合物在30℃下再混合30分钟。如果混合物是均相的,那么向混合物中添加催化剂(1)和催化剂(2)且让其在30℃、在氮气下混合10分钟。然后设置真空且让混合物再混合20分钟。

[0038] 测试结果

[0039] 所应用的方法

[0040] 拉伸强度、弹性模量、伸长率(根据DIN 53504)

[0041] 抗撕裂性(依循DIN ISO 34-1)

[0042] 实验室剪切强度(依循DIN EN 1465):衬底:电镀钢,粘结面积:10*25mm,粘合层厚度:2mm

[0043] 预聚物结果

[0044] 表5呈现预聚物本身的测试数据。相较于其它配方,使用HDI而非MDI的预聚物在粘度上显著降低且因此可以在不向预聚物或粘合剂配方中添加塑化剂的情况下使用。

[0045] 表5:预聚物的测试结果

[0046]

	NCO [%]	NCO	NCO/OH	GPC [Mn]	GPC [Mw]	GPC PDI	GPC: 样品回收率 [Mn>1000]%	23℃粘度: 牛顿 [Pas]	邻苯二甲酸二异壬酯 浓度[%]
(A)	1.821	MDI	2.2:1.0	17400	44400	2.6	75.8	132	15
(B)	1.922	MDI	2.1:1.0	8800	11400	1.3	81.1	19	10
(C)	2.651	MDI	2.0:1.0	12400	29900	2.4	74.9	77	15
(D)	2.23	HDI	2.2:1.0	7700	27300	3.5	91.1	103	0
(E)	4.014	HDI	2.1:1.0	4400	13600	3.1	95.3	26	0
(F)	2.955	HDI	1.7:1	5400	11500	2.1	95.3	71	0
(G)	3.025	MDI	1.7:1	5400	16700	3.1	93.7	1298	0

[0047] 粘合剂测试结果

[0048] 表6示出了所制备粘合剂配方的测试数据。可以作出以下结论:

[0049] ■所有的本发明配方满足高于20MPa的弹性模量

[0050] ■本发明配方是高弹性模量与高于200%的高块体伸长率的组合

[0051] ■高于30MPa的最高弹性模量是通过使用脂肪族二异氰酸酯(例如HDI)而非芳香族二异氰酸酯(例如MDI)来实现

[0052] ■使用基于PTMEG的聚醚多元醇而非PPO,进一步使得块体伸长率和撕裂强度出现非常显著的增大

[0053] ■只有基于PPO的预聚物不满足弹性模量要求

[0054] ■本发明配方展示高搭接剪切强度与内聚失效模式的组合

[0055] 表6:粘合剂物理和力学数据

[0056]

	对比	对比	对比	对比	对比	对比	本发明	对比	本发明
配方	1	2	3	4	5	6	7	8	9
多元醇	PPO	PPO	PPO	PPO	PPO/ PCL	PPO/ PCL	PTHF	PTHF/ PCL	PTHF
NCO 类型	MDI	MDI	MDI	HDI	HDI	HDI	HDI	MDI	HDI
拉伸强度[MPa]	7.5	5.3	7.3	7.7	10.8	10.8	19.1	13.8	16.1
断裂伸长率[%]	210	666	301	173	273	251	424	303	467
弹性模量 [MPa]	10.3	7.7	7.4	11.5	39.2	41.8	44.3	25.8	28.3
抗撕裂性 [N/mm]	9.3	31.2	9.5	8.3	20.8	24.3	38.9	21.3	46.6

[0057]

室温下 24 小时之后的 搭接剪切强度[MPa]	---	---	---	---	2.6	0.4	---	---	0.4
室温下 7 天之后的搭接 剪切强度[MPa]	---	---	---	---	8.1	7.5	---	---	9.5
室温下 14 天之后的搭 接剪切强度[MPa]	---	---	---	---	7.8	8.1	---	---	13.6

[0058] 表7呈现批量粘合剂数据的限值和预聚物组成。

[0059] 表7:批量特性的要求

[0060]

拉伸强度 [MPa]	>15
断裂伸长率 [%]	>350
弹性模量 [MPa]	>28
抗撕裂性 [N/mm]	>30