



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110139885 A

(43)申请公布日 2019.08.16

(21)申请号 201780081962.6

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理

(22)申请日 2017.12.21

有限公司 11280

(30)优先权数据

代理人 徐舒

62/444928 2017.01.11 US

(51)Int.Cl.

C08G 18/18(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08G 18/42(2006.01)

2019.07.02

C08G 18/48(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C08G 18/76(2006.01)

PCT/US2017/067788 2017.12.21

C08G 18/16(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

C08G 18/24(2006.01)

W02018/132242 EN 2018.07.19

C08K 3/013(2018.01)

(71)申请人 陶氏环球技术有限责任公司

C08G 18/30(2006.01)

地址 美国密歇根州

C09J 175/04(2006.01)

(72)发明人 D·戈洛姆保斯基 A·卢茨

C09J 11/04(2006.01)

S·施马特洛赫

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

具有减少的滑动的聚氨酯玻璃粘合胶粘剂

(57)摘要

一种新颖的无底漆胶粘剂组合物,其在汽车
相关应用中、特别是在玻璃粘合应用中具有独特
特性;其制造方法。

1. 一种胶粘剂组合物,其包含A)以下项中的至少一种:白色颜料、炭黑、煅烧高岭土、气相二氧化硅、碳酸钙、未涂覆的高岭土、或其混合物;B)一种或多种玻璃粘合促进剂;C)一种或多种催化剂;D)增塑剂;E)预聚物;F)异氰酸酯;以及G)溶剂或热稳定剂。
2. 如权利要求1所述的胶粘剂组合物,其中,该预聚物包含聚酯多元醇与二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯的反应产物。
3. 如权利要求2所述的胶粘剂组合物,其中,该组合物包含基于该组合物的总重量0.5至2.5wt.%的该聚酯多元醇与二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯的反应产物。
4. 如权利要求1所述的胶粘剂组合物,其中,该催化剂包含2,2'-二吗啉代二乙醚。
5. 如权利要求4所述的胶粘剂组合物,其中,该组合物包含基于该组合物的总重量0.2至0.6wt.%的2,2'-二吗啉代二乙醚。
6. 如权利要求1所述的胶粘剂组合物,其包含基于该组合物的总重量0.1至3wt.%的具有约21.8%的NCO含量的六亚甲基二异氰酸酯三聚体。
7. 如权利要求1所述的胶粘剂组合物,其中,预聚物与填料之间的比率在1.2与3.55之间。

具有减少的滑动的聚氨酯玻璃粘合胶粘剂

[0001] 本发明涉及一种新的无底漆胶粘剂组合物,其在汽车相关应用中、特别是在玻璃粘合应用中具有独特特性。

[0002] 典型的玻璃粘合胶粘剂套件含有底漆和湿固化的氨基甲酸酯胶粘剂。玻璃粘合底漆典型地含有有机溶剂、有机硅烷中间体、异氰酸酯预聚物、成膜剂、炭黑、催化剂和稳定剂。底漆改性玻璃表面以使其与湿固化的氨基甲酸酯胶粘剂良好粘合。底漆中的异氰酸酯经受湿固化以产生交联的热固性网络,这使得底漆足够稳健以在环境条件下具有足够的耐久性。但是,底漆必须具有足够的交联密度以承受高温和高湿度条件。作为一般简化和工艺流线型化的一部分,许多车辆制造商已经尝试消除使用单独的底漆组合物的表面预处理步骤。这样,胶粘剂旨在直接施用到玻璃或漆上而没有单独的底漆施用步骤。对于此类简化应用的关键要求是建立胶粘剂与漆、电泳涂层 (e-coat) 和玻璃的粘合,以便形成长期耐用的连接。重要的是因为在基底界面处胶粘剂的变形或胶粘剂的移位而粘合的玻璃不能从原始位置滑出。滑动主要发生在具有低表面粗糙度的玻璃和漆的平面上。

[0003] 因此,令人希望的是具有一种玻璃粘合胶粘剂组合物,其能够不用底漆进行预处理地施用至玻璃表面并且在施用后有很少的滑动或没有滑动。进一步令人希望的是可以施用此种胶粘剂,而没有任何附加的加热步骤。换言之,令人希望的是具有在冷的温度或室温时可流动的胶粘剂。

[0004] 本发明通过仔细地选择胶粘剂中异氰酸酯的剂量和2,2'-二吗啉代二乙醚 (“DMDEE”) 的剂量,提供了此种独特的胶粘剂组合物,使得该胶粘剂被施用在平面玻璃上时允许在冷的温度或室温下施用、展示出最小的滑动、并且提供良好的表面粘着性。

[0005] 本发明的典型的胶粘剂组合物包含A) (其包括A-I和A-II (两种填料种类) 两者) 填料,其可以是以下项中的一种:白色颜料、炭黑、煅烧高岭土、气相二氧化硅、碳酸钙、未涂覆的高岭土、或其混合物;B) 玻璃粘合促进剂;C) 一种或多种催化剂;D) 增塑剂;E) 预聚物 (包括E-I和E-II预聚物两者);F) 异氰酸酯;以及G) 溶剂或热稳定剂。重要的是将预聚物与填料之间的比率保持在1.2至3.55之间、优选地在1.6至3.0之间、并且更优选地在2.2至2.9之间的范围,以便具有改善的滑动特性 ($\leq 3.55\%$)。

[0006] 可以以不同的量使用不同填料。对于含有A-I填料的胶粘剂组合物,在典型的实施例中,该胶粘剂组合物可以包含基于该胶粘剂组合物的总重量10至26wt.%、优选地16至25wt.%、并且更优选地18至23wt.%的炭黑,例如可从欧励隆碳公司 (Orion Carbons) 商购的PrintexTM 30。在A-II填料的情况下,该胶粘剂组合物将典型地包含2至23wt.%、优选地5至18wt.%、并且更优选地13至15wt.%的煅烧高岭土,例如可从益瑞石公司 (Imerys) 商购的PoleStarTM 200R;以及13至17wt.%、优选地2至23wt.%、并且更优选地5至13wt.%的未涂覆的高岭土,例如可从益瑞石公司商购的CarbitalTM 120。

[0007] 对于玻璃粘合促进剂 (“组分B”),例如可从迈图公司 (Momentive) 商购的SilquestTM A187、A189、和A1170,应以小于2.5wt.%、优选地小于1.6wt.%并且更优选地小于1.4wt.%使用,所有均基于该胶粘剂组合物的总重量。

[0008] 对于组分C,本发明的胶粘剂组合物优选地包含0.1至1.6wt.%、优选地0.4-

1.2wt.%并且更优选地0.6至1.1wt%的二甲基-锡-二月桂酸酯,例如可从陶氏化学公司(Dow Chemical Company)商购的Formrez UL28(呈在增塑剂DINP中2.4%的溶液),以及0.2至0.6wt.%、优选地0.3至0.4wt.%、并且更优选地0.35至0.45wt%的DMDEE,所有均基于该胶粘剂组合物的总重量。任选地,还可以附加地使用胺催化剂以控制结皮时间。

[0009] 对于组分D,本发明的胶粘剂组合物优选地包含0.1至50wt.%、优选地10至40wt.%并且更优选地15至35wt.%的邻苯二甲酸二异壬酯,例如可从赢创公司(Evonik)商购的VestinolTM。

[0010] 对于组分E-I,重要的是保持该胶粘剂组合物中预聚物的量是低的,以便维持该胶粘剂组合物在冷的温度或室温下的可流动性。因此,本发明的胶粘剂组合物优选地包含0.5至2.5wt.%、优选地0.8至1.8wt.%并且更优选地1.0至1.5wt%的聚酯多元醇与二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(“MDI”)的反应产物,例如预聚物B。

[0011] 用该方法制备预聚物B:通过将46.7g增塑剂试剂(文化增塑剂)、30.15g从陶氏化学公司以商品名IsonateTM M125U可商购的异氰酸酯(二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯)与190.0g从赢创公司以商品名DYNACOLTM 7381可商购的聚酯多元醇混合来制备聚醚聚氨酯预聚物。然后,将整个混合物搅拌8小时。

[0012] 除了以上提及的E-I预聚物之外,胶粘剂组合物中也可以包含另一种MDI/PP0(二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯/聚环氧丙烷多元醇)基预聚物,例如预聚物A(组分E-II)。组合物优选地包含55-60wt.%、优选地55.2至57wt.%并且更优选地55.5至56wt.%的此种MDI/PP0基预聚物。所有重量百分比均基于胶粘剂组合物的总重量。

[0013] 用该方法制备预聚物A:通过将22.3150g以商品名VoranolTM 2000L可商购的具有2000g/mol的平均分子量的聚氧丙烯二醇与33.9350g具有4650g/mol的平均分子量并且以商品名ArcolTM CP 4655可商购的聚氧丙烯三醇混合来制备聚醚聚氨酯预聚物。添加34.1430g增塑剂试剂(直链增塑剂)。此外,添加9.5900g二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯。然后,添加在0.009g MEK中的0.001g正磷酸。然后,将整个混合物在反应器中加热至50°C并且添加0.007g辛酸亚锡以及。

[0014] 对于组分F,本发明的胶粘剂组合物包含0.1至3wt.%、优选地0.3至1.5wt.%并且更优选地0.5至0.8wt.%的从科思创公司(Covestro)作为Desmodur[®] N3300可商购的具有约21.8%的NCO含量的六亚甲基二异氰酸酯三聚体。所有重量百分比均基于胶粘剂组合物的总重量。

[0015] 对于组分G,可以以不同的量使用不同溶剂或热稳定剂。在典型的实施例中,该胶粘剂组合物可以包含基于该胶粘剂组合物的总重量0.05至5wt.%、优选地0.05至3wt.%并且更优选地0.05至1wt.%的可从巴斯夫公司(BASF)商购的丙二酸二乙酯(DEM)。

[0016] 在一个优选的实施例中,组分E-II与组分A-II之间的比率是在1%至3.55%之间、优选地在2.5%至3.55%之间、并且更优选地在3%至3.55%之间。

[0017] 通过以下非限制性实例可以进一步说明本发明。

[0018] 为了说明本发明的有效性,根据表1制备了总计五个实例。它们中的两个是本发明的实例,而它们中的三个是对比实例。

[0019] 表1.实例以及与对比实例的比较

[0020]

组分	商品名	本发明	对比	对比	对比	本发明
		的实例1	实例3	实例4	实例5	的实例2
组分 EII +	预聚物 A NCO1.41%	56	56.2	56.4	56.55	56.75
32%组分 D						
组分 EI	预聚物 B	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
组分 F	VORANATE™ M600	0.8				0.8
组分 F	DESMODUR® N3300	0.5	1.3	1.3	1.3	0.5
组分 AI	Printex® 30	21.5	21.5	21.5	21.5	21.5
组分 AII	PoleStar™ 200 R	16	16	16	16	16
组分 G	DEM	0.4	0.4	0.2	0.05	0.05
组分 D	Vestinol® 9 (DINP)	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5
组分 B	Silquest™ 189	0.8	0.8	0.8	0.8	0.6
组分 B	Dynasilan® 1170	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
组分 C	DMDEE	0.4	0.2	0.2	0.3	0.3
组分 C	UL 28 (2.4%) + Vestinol®	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	总计	100	100	100	100	100

[0021] 通过将组分E-II (PP0基预聚物A) 与组分B、C、D、F、G混合来制备以上样品。添加组分A填料,例如炭黑、煅烧高岭土和气相二氧化硅。将混合物在氮气气氛下再搅拌五分钟。将混合物加热至60℃。在60℃下添加组分E-I并且随后在真空下混合35分钟。然后,添加组分B、C、小部分D(例如邻苯二甲酸二异壬酯)、锡催化剂和胺催化剂,并且将混合物在真空下搅拌15分钟或直至获得均匀的糊状(pasteous)黑色混合物(胶粘剂组合物)。

[0022] 24小时后对胶粘剂测试其滑动阻力。预期10mm的滑动是容许极限,并且认为5mm是良好的滑动阻力。

[0023] 基于实验室测试来设计滑动测试,以确保垂直安装的挡风玻璃的滑动阻力,并且该测试包括以下步骤:

[0024] • 将被测试材料的2个平行珠(总计约12g;三角形形式,8mm底部并且14mm(标准尺寸)高度施用至190x90mm(标准尺寸)无底漆的电泳涂层样本上,并且检查所施用的胶粘剂珠的正确重量

[0025] • 维持23℃的材料施用温度

[0026] • 施用3min后,装配125x75mm(标准尺寸)无底漆的玻璃板至4mm珠厚度,并且固定在该位置持续30s

[0027] • 移除间隔垫片并且将组件转至竖直位置并且固定一个玻璃板,增加重量以使玻璃样本降下,直至8N的总重力,并且测量11/2h后的滑动

[0028] • 记录测量值和被测试材料的所有细节

[0029] 如在表2中示出的,由于DMDEE中非常高的胺催化剂量,本发明的实例1说明了非常好的滑动阻力。另外,由于胺催化剂含量轻微地降低,本发明的实例2提供了良好的、但是更高的低于阀值(10MM)的滑动。由于低量的与皮层形成相关的胺催化剂,对比实例3和4示出高滑动。由于更高量的NCO-含量(Isonate M600 + Desmodur® N3300),对比实例5示出轻微地高于阀值的滑动。更高量的NCO-含量使与固化速度/结皮时间相关的胺-催化剂/NCO的比率减小。这疑似是更少的滑动减少的原因。

[0030] 表2.滑动测试结果

[0031]	本发明	对比	对比	对比	本发明
	实例 1	实例 3	实例 4	实例 5	实例 2
	以 MM 计的滑动	5	16	16	11 9

[0032] 确切地,改变胺-催化剂含量、预聚物与白色颜料的比率,以提供最佳可能的表面粘着性以及最佳的滑动减少。特别地,需要对于快的表面固化时间(skin-over time)所需的胺-催化剂与更高白色颜料使用组合,以导致玻璃表面上的低滑动/高滑动阻力。

[0033] 对比实例3至5反映了现有技术水平。它们均不具有非常低的粘度、非常高的G'(即 $1 \times 10 (6) \text{ Pa*s}$)、或非常高量的表面粘合促进剂,而这些因素的组合导致从非常光滑的玻璃表面滑出的胶粘剂。当陶瓷玻璃料玻璃涂层在两个玻璃层之间时,这种滑动减少性能对于与玻璃粘合的无底漆胶粘剂是特别重要的,并且因此必须将胶粘剂直接放置在玻璃表面上。