



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108137771 A

(43)申请公布日 2018.06.08

(21)申请号 201680054675.1

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

(22)申请日 2016.09.29

代理人 徐舒

(30)优先权数据

62/237092 2015.10.05 US

(51)Int.Cl.

C08G 18/48(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08G 18/66(2006.01)

2018.03.20

C08G 18/76(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/054300 2016.09.29

C08G 18/10(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/062252 EN 2017.04.13

C08G 18/18(2006.01)

C08G 18/24(2006.01)

C08G 18/32(2006.01)

C09J 175/08(2006.01)

(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 T·S·德弗里斯 G·L·加拉内拉

B·克里希南 R·J·基顿

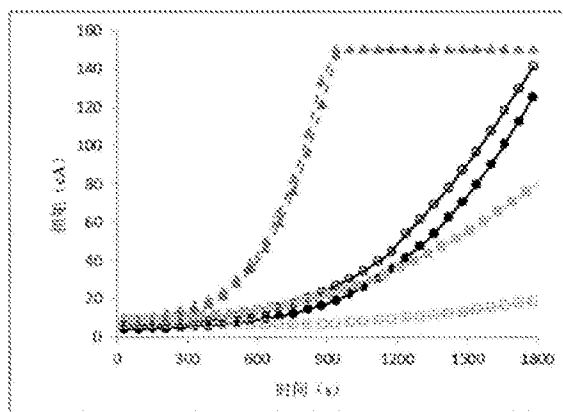
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54)发明名称

粘合剂调配物

(57)摘要

一种粘合剂调配物,其包括:(a)至少一种平均官能度数目大于3并且羟基当量是约300g/mol OH到约3,000g/mol OH的多元醇;和(b)至少一种锡催化剂化合物;其中所述粘合剂调配物展现大于10分钟开放时间的时延;和一种用于制备所述粘合剂调配物的方法。



△=比较多元醇A
○=比较多元醇B
□=本发明的多元醇C

1. 一种粘合剂调配物,其包含以下各者的混合物:(a)至少一种平均官能度数目大于3且羟基当量是约300g/mol OH到约3,000g/mol OH的多元醇;和(b)至少一种锡催化剂化合物;其中所述粘合剂调配物展现大于10分钟开放时间的时延特性。

2. 根据权利要求1所述的调配物,其中所述至少一种多元醇是氧化丙烯/氧化乙烯共聚物,其由选自由甘油、蔗糖、山梨糖醇、邻甲苯二胺、双-3-氨基-丙基甲胺或其他为聚合物提供至少3的官能度数目的引发剂和其混合物组成的群组的引发剂化合物引发。

3. 根据权利要求1所述的调配物,其中所述至少一种锡催化剂化合物是选自由以下组成的群组的化合物:二月桂酸二丁基锡、二新癸酸二丁基锡、双(巯基乙酸)二丁基锡、双(乙酰乙酸)二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、二新癸酸二辛基锡、双(巯基乙酸)二辛基锡或双(乙酰乙酸)二辛基锡和其混合物。

4. 根据权利要求1所述的调配物,其中所述至少一种多元醇的浓度是约1重量%到约5重量%;并且其中所述至少一种锡催化剂化合物的浓度是约0.0001重量%到约0.5重量%。

5. 根据权利要求1所述的调配物,其包括三氟乙酸封端的胺催化剂;其中所述三氟乙酸封端的胺催化剂的浓度是约0.1重量%到约2重量%。

6. 根据权利要求1所述的调配物,其进一步包括二醇化合物,其中所述二醇化合物选自由以下组成的群组:1,4-丁二醇、乙二醇、二甘醇或2-乙基-1,3-己二醇和其混合物;其中额外二醇的浓度是约1重量%到约50重量%。

7. 一种用于制备粘合剂调配物的方法,其包含掺合:(a)至少一种平均官能度数目大于3并且羟基当量是约300g/mol OH到约3,000g/mol OH的多元醇;和(b)至少一种锡催化剂化合物;其中所述粘合剂调配物展现大于10分钟开放时间的时延。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中至少一种多元醇是氧化丙烯/氧化乙烯共聚物,其由选自由甘油、蔗糖、山梨糖醇、邻甲苯二胺、双-3-氨基-丙基甲胺或其他为聚合物提供至少3的官能度数目的引发剂和其混合物组成的群组的引发剂化合物引发。

9. 根据权利要求7所述的调配物,其中至少一种锡催化剂化合物是选自由以下组成的群组的化合物:二月桂酸二丁基锡、二新癸酸二丁基锡、双(巯基乙酸)二丁基锡、双(乙酰乙酸)二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、二新癸酸二辛基锡、双(巯基乙酸)二辛基锡或双(乙酰乙酸)二辛基锡和其混合物。

10. 根据权利要求7所述的调配物,其中至少一种多元醇的浓度是约30重量%到约70重量%。

11. 一种固化粘合剂材料,其包含以下各者的反应产物:(a)至少一种平均官能度数目大于3并且羟基当量是约300g/mol OH到约3,000g/mol OH的多元醇;和(b)至少一种锡催化剂化合物;其中所述粘合剂调配物展现大于10分钟开放时间的时延特性。

12. 一种用于制备固化粘合剂材料的方法,其包含以下步骤:

(I) 提供包括以下各者的混合物的粘合剂调配物:(a)至少一种平均官能度数目大于3并且羟基当量是约300g/mol OH到约3,000g/mol OH的多元醇;和(b)至少一种锡催化剂化合物;其中所述粘合剂调配物展现大于10分钟开放时间的时延特性;和

(II) 在约60°C到约150°C的温度下固化步骤(I)的组合物。

粘合剂调配物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种粘合剂调配物；并且更具体地说，涉及一种可用于汽车工业中的双组分粘合剂调配物。

背景技术

[0002] 碳足迹已经成为一种重要的问题，其影响客运车辆，因为其涉及到二氧化碳排放物和与这些排放物相关的法规。与新型材料相关的轻量化已经成为用于在设计新型车辆模型方面实现燃料经济性目标的战略的一个关键部分。在新型机动车模型上快速实施引入铝、镁、片材模制化合物 (SMC) 和碳纤维复合材料来用于替代汽车工业中的钢组件；并且粘合剂调配物使这种方法成为可能，因为所述新型且不相似的材料难以或甚至不可能焊接。当粘合剂调配物用于汽车工业中时，仍然需要改进在现有技术中已知的粘合剂调配物系统的时延以延长开放时间来与粘合剂一起工作，同时在热活化上保持急速固化型态。

[0003] 多元醇调配物典型地用于测试、演示和证明新型催化剂在多元醇调配物系统中的功能。然而，相比于另一种多元醇组合物，现有技术参考文献不会公开或提供在使用一种多元醇方面的任何优势。例如，现有技术并没有表明诸如2-乙基-1,3-己二醇的多元醇或平均官能度数目 (FN) 大于3并且平均羟基当量 (HEW) 大于300g/mol OH的较高分子量 (MW) 的较高官能性多元醇可用于延长在基于聚氨基甲酸酯的结构性粘合剂中的时延 (即，延迟固化达一段特定时间)。另外，与二丁基锡相比，二辛基锡已经显示给予优良的时延；如例如《用于聚氨基甲酸酯应用的Fomrez™锡催化剂 (Fomrez™Tin Catalysts for Polyurethane Applications)》；<http://www.momentive.com/workarea/downloadasset.aspx?id=24752> (2014年10月1日) 中所描述。Fomrez™是加拉塔化工有限责任公司 (Galata Chemicals LLC) 的商标和锡催化剂的生产线。

[0004] 美国专利第6,348,121号的公开内容聚焦于用含硫配位体阻断锡来改进时延。并且，虽然1,5-二氮杂二环 (4.3.0) 壬-5-烯 (DBN) 被称为聚氨基甲酸酯 (PU) 催化剂，但是上述现有技术专利并没有描述DBN作为催化剂的改进时延。如描述通过DBU盐催化的PU泡沫反应的美国专利第3,769,244号和描述聚氨基甲酸酯催化剂延迟作用的美国专利申请公开案第2012/0285612号中所公开，现有时延系统通常聚焦于酸封端的1,8-二氮杂二环 (5.4.0) 十一碳-7-烯 (DBU)。上述现有技术专利并没有公开提供特定量的开放时间和加热时急速固化的催化剂。

[0005] 《欧洲涂料杂志 (European Coating Journal)》2004 (06), 69中的文章描述2-甲基-2,4-戊二醇作为PU粘合剂中的2-乙基-1,3-己二醇的替代物，给予“作为常规扩链剂的相同稳定性和强度”。没有提及通过使用上述材料或任何特定的扩链剂而得到的时延或时延效益。

[0006] 美国专利第7,834,123B2号描述8-羟基喹啉作为阻断剂来改进胺催化剂的时延的用途，类似于已知的苯酚阻断剂。迄今为止，还没有进行评估由三氟乙酸阻断剂提供的时延。基于由申请人进行的先前研究，在阻断效率与pKa之间显示有相关性；并且因此，熟练的

技术人员将不期望8-羟基喹啉 ($pK_a=9.89$) 比苯酚 ($pK_a=9.95$) 表现得更好,并且当然同样不期望三氟乙酸 ($pK_a=0.23$) (pK_a 值来自http://research.chem.psu.edu/brpgroup/pKa_compilation.pdf), 因为三氟乙酸比8-羟基喹啉更具有酸性。

发明内容

[0007] 迄今为止,所属领域的技术人员具有与催化剂的受控活性有关的聚焦成果,其中所述催化剂具有较低活性直至发生某些触发事件,诸如向催化剂施加热量。现有技术没有阐述调配物(诸如多元醇混合物)中的反应性成分的反应性型态(reactivity profile)。另一方面,本发明涉及提供一种通过改进调配物中的反应性成分的反应性型态而得到的组合物。

[0008] 例如,已经发现即使在存在锡共催化剂的情况下,相比于更常用的1,4-丁二醇或二甘醇,或甚至相较于将预期展现与2-乙基-1,3-己二醇类似反应性的丙二醇的混合伯醇和仲醇,2-乙基-1,3-己二醇给予改进的时延。

[0009] 另外,出乎意料且意外的是,通过将诸如平均羟基当量大于 1800g/mol OH 的另一种可商购多元醇SpecFlex NC-630的较高分子量的较高官能性交联多元醇并入调配物中,本发明的调配物得到时延的独特优势,所述较高分子量的较高官能性交联多元醇与诸如平均羟基当量是 156g/mol OH 的一种可商购多元醇Voranol 360的低分子量材料形成对比。不管SpecFlex NC-630的官能度数目类似于Voranol 360的官能度数目,二者都在4与5之间的事实;并且不管伯羟基的羟基当量和比例类似于Voranol 4701或Voranol 4703(其他可商购的多元醇)的羟基当量和比例的事实,调配物都会得到时延的独特优势。当相比于现有技术中已知的比较系统,本发明的前述系统保持可比较的(或超出)粘合性。

[0010] 并且,催化剂筛选显示使用不同的催化剂对时延产生不同的结果。例如,相对于二丁基锡催化剂,二辛基锡催化剂改进时延;并且用未封端的DBN替代封端的DBU·TFA(三氟乙酸的DBU盐)也意外地提供可比较或更好的时延。

[0011] 本发明的一个实施例涉及一种粘合剂调配物,其包括(a)至少一种羟基当量是约 300g/mol OH 到约 3000g/mol OH 的多元醇和(b)至少一种锡催化剂化合物的混合物;其中所述粘合剂调配物展现如通过 >10 分钟的开放时间所测量的良好的时延。在一个优选实施例中,本发明涉及一种调配物,其包括双组分(即,双成分)结构性粘合剂组合物。

[0012] 本发明的另一个实施例涉及一种用于制备上述粘合剂调配物的方法。

[0013] 本发明的再另一个实施例涉及一种通过在至少两个衬底上固化粘合剂材料以使衬底粘合在一起而制备的固化粘合剂。

[0014] 本发明的又一个实施例涉及一种用于产生上述固化粘合剂产物的方法。

附图说明

[0015] 以下附图说明本发明的非限制性实施例,其中:

[0016] 图1是显示在 30°C 下三个不同多元醇(包括两个比较多元醇和一个本发明的多元醇)随时间推移的粘度(如通过电动机得到给定搅拌速率而所要求的电流所测量)的图式。

[0017] 图2是显示在 30°C 下三个不同多元醇(包括一个比较多元醇和两个本发明的多元醇)随时间推移的粘度(如通过电动机得到给定搅拌速率而所要求的电流所测量)的另一个

图式。

具体实施方式

[0018] 参照调配物,本文的“时延”意思是催化剂不作用的初始周期或减缓的固化速率。

[0019] 本文的“催化剂的受控活性”意思是在诸如但不限于施加热量的某种触发事件之后催化剂活性速率的提高。

[0020] 本发明的一个广义实施例涉及一种粘合剂组合物或调配物,其由以下各者的混合物制成:(a)含有至少一种平均官能度数目大于3且羟基当量是约300g/mol OH到约3,000g/mol OH的聚醚多元醇、额外二醇和任选地附加多元醇的多元醇混合物;(b)异氰酸酯封端的预聚物;(c)至少一种胺催化剂化合物;(d)至少一种锡催化剂化合物;

[0021] (e)任选地二醇;和(f)任选地颜料或其他常用调配物改进剂、塑化剂和填充剂。粘合剂调配物有利地展现至少10分钟开放时间的时延。

[0022] 可用于本发明的成分(a)多元醇可以包括例如聚醚或聚酯多元醇作为高官能性高分子量成分。可用于本发明的可商购聚醚或聚酯多元醇可能包含例如可购自陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)的SpecFlex NC-630、SpecFlex NC-632或Voranol WJ-4001。可用于本发明的任选的附加多元醇成分可能包含例如可商购的化合物,诸如可购自陶氏化学公司的Voranol CP-4610、Voranol 4701或Voranol 4703。

[0023] 在一个优选实施例中,可用于本发明的成分(a)多元醇可能包含例如SpecFlex NC-630、2-乙基-1,3-己二醇和其混合物。

[0024] 一般来说,以粘合剂调配物的成分的总重量计,用于形成本发明的配制结构性粘合剂组合物的高官能性高分子量多元醇成分的浓度一般在一个实施例中可以介于约1wt%到约50wt%范围内、在另一个实施例中介于约5wt%到约25wt%范围内且在再另一个实施例中介于约10wt%到约15wt%范围内。

[0025] 可用于本发明的成分(b)异氰酸酯每分子含有平均至少1.5个并且优选地至少2.0个异氰酸酯基。其每分子可以含有多达8个异氰酸酯基,但典型地每分子含有不大于约4个异氰酸酯基。所述异氰酸酯可以含有少至0.5重量%异氰酸酯基或可以含有多达约50重量%异氰酸酯基。所述异氰酸酯基可以键结到芳香族、脂族或环脂族碳原子上。聚异氰酸酯的实例包括二异氰酸间伸苯酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、六亚甲基-1,6-二异氰酸酯、四亚甲基-1,4-二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、六氢甲苯二异氰酸酯、伸萘基-1,5-二异氰酸酯、甲氧苯基-2,4-二异氰酸酯、二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸伸联苯酯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二异氰酸联苯酯、3,3'-二甲基-4,4'-二异氰酸联苯酯、3,3'-二甲基二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、4,4',4''-三苯基甲烷三异氰酸酯、聚苯基异氰酸聚亚甲酯(PMDI)、甲代亚苯基-2,4,6-三异氰酸酯和4,4'-二甲基二苯基甲烷-2,2',5,5'-四异氰酸酯。聚异氰酸酯优选地是二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二苯甲烷-2,4'-二异氰酸酯、PMDI、甲代亚苯基-2,4-二异氰酸酯、甲代亚苯基-2,6-二异氰酸酯、由其制备的预聚物或其混合物。

[0026] 用于形成本发明的粘合剂调配物的异氰酸酯一般可以呈介于以下范围内的浓度使用:以粘合剂调配物中的成分的总重量计,例如在一个实施例中约1wt%到约50wt%、在另一个实施例中约10wt%到约40wt%、在又另一个实施例中约20wt%到约30wt%且在甚至

再另一个实施例中约20wt%到约25wt%。

[0027] 可用于本发明的成分(c)胺催化剂可以包括例如DBU、DBU·TFA、DBU·苯酚、DBN、DBN·TFA、DBN·苯酚和其混合物。

[0028] 在一个优选实施例中,可用于制备本发明的粘合剂调配物的胺催化剂可能包含例如DBU·TFA或DBN和其混合物。

[0029] 用于形成本发明的粘合剂调配物的胺催化剂一般可以呈介于以下范围内的浓度使用:以粘合剂调配物中的成分的总重量计,例如在一个实施例中约0.01wt%到约2wt%、在再另一个实施例中约0.05wt%到约0.5wt%且在又一个实施例中约0.1wt%到约0.2wt%。

[0030] 可用于本发明的成分(d)锡催化剂化合物可以包括例如二月桂酸二丁基锡、二新癸酸二丁基锡、双(巯基乙酸)二丁基锡、双(乙酰乙酸)二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、二新癸酸二辛基锡、双(巯基乙酸)二辛基锡、双(乙酰乙酸)二辛基锡和其混合物。

[0031] 在一个优选实施例中,可用于制备本发明的粘合剂调配物的锡催化剂可能包含例如二新癸酸二辛基锡和其混合物。

[0032] 用于形成本发明的粘合剂调配物的锡催化剂一般可以呈介于以下范围内的浓度使用:以粘合剂调配物的成分的总重量计,例如在一个实施例中约0.0001wt%到约0.5wt%、在再另一个实施例中约0.0005wt%到约0.05wt%且在又一个实施例中约0.001wt%到约0.005wt%。

[0033] 可以将二醇化合物任选地添加到本发明的粘合剂形成中作为任选的成分(e)。可用于本发明的二醇可以包括例如1,4-丁二醇、乙二醇、二甘醇、2-乙基-1,3-己二醇或其混合物。

[0034] 在制备本发明的粘合剂调配物中,其他任选的化合物可以添加到所述调配物中。可以添加到本发明的调配物中的任选化合物可以包括通常用于所属领域的技术人员已知的粘合剂调配物中的化合物。用于所述调配物中的任选成分以足以制备所述调配物且对所述调配物的热和机械特性或对由所述调配物制备的最终产物具有最低程度影响的浓度使用。

[0035] 可以添加到所述调配物的任选化合物可以包括例如可以添加到所述调配物中以增强应用特性(例如表面张力改进剂或助流剂)、可靠性特性(例如粘合促进剂)、反应速率、反应选择性和/或催化剂寿命的化合物。

[0036] 例如,可以添加到所述调配物中的其他任选化合物可以包括固化剂(也称为硬化剂或交联剂);其他催化剂;溶剂;填充剂;颜料;增韧剂;增挠剂;加工助剂;流动改进剂;粘合促进剂;稀释剂;稳定剂;塑化剂;固化催化剂;催化剂失活剂;阻燃剂;芳香族烃树脂;煤焦沥青;石油沥青;碳纳米管;石墨烯;碳黑;碳纤维或其混合物。

[0037] 在一个优选实施例中,可用于制备所述粘合剂调配物的任选化合物可以包括例如填充剂;颜料;流动改进剂;粘合促进剂和其混合物。

[0038] 当任选化合物用于制备本发明的粘合剂调配物时,其一般可以呈介于以下范围内的浓度使用:以粘合剂调配物的成分的总重量计,例如在一个实施例中0wt%到约99wt%、在另一个实施例中约20wt%到约80wt%、在再另一个实施例中约40wt%到约60wt%且在又一个实施例中约45wt%到约55wt%。

[0039] 一般来说,本发明的粘合剂调配物是通过掺合、共混或混合以下来产生:(a)多元醇成分或成分;(b)异氰酸酯封端的预聚物;(c)胺催化剂化合物;(d)锡催化剂化合物;(e)任选地二醇;和(f)任选地颜料或其他常用的调配物改进剂、塑化剂和填充剂。在一个优选实施例中,调配物是通过以下产生:首先掺合(a)多元醇成分或成分、(c)胺催化剂、(d)锡催化剂和如上文所描述的任何任选材料(e);且接着在混合上述成分(a)、(c)、(d)和(e)的混合物之后,将成分(b)异氰酸酯封端的预聚物添加到所得混合物中。在一个实施例中,随后在足以混合所述成分并且制备粘合剂组合物的温度下加热所得所有成分的混合物。

[0040] 粘合剂调配物的所有化合物典型地在使制备有效粘合剂调配物成为可能的温度下混合并且分散,所述有效粘合剂调配物具有所需的以用作汽车应用的粘合剂的时延特性。举例来说,在混合所述成分期间的温度一般可以在一个实施例中是约0°C到约40°C,且在另一个实施例中是约20°C到约30°C。

[0041] 制备本发明的粘合剂调配物和/或其步骤中的任一项可以是分批或连续的过程。所述过程中所用的混合设备可以是所属领域的技术人员熟知的任何容器和辅助设备。

[0042] 粘合剂调配物一旦制备就展现以下有利特性:如通过开放时间所测量的改进时延,在使得放置在第一衬底上的粘合剂珠粒经受显露大于10分钟之后且在将第二衬底放置在第一衬底上的粘合剂珠粒上面之前保持剪切强度,且随后在高温下固化所得分层结构。

[0043] 举例来说,粘合剂调配物具有介于在一个实施例中约5分钟(min)到约60min且在另一个实施例中约10min到约30min范围内的开放时间的时延特性。

[0044] 本发明的一个实施例包括加热上文所论述的粘合剂调配物以形成使两个部件或物品粘合在一起的反应产物。举例来说,使粘合剂调配物反应可以在预定温度下进行并且持续足以使所述调配物反应以在两个部件的表面之间形成反应粘合剂材料的预定时间段。

[0045] 一般来说,本发明的粘合剂的反应过程包括在加工条件下进行所述反应以使制备具有特定应用所需的特性平衡的有效粘合剂材料成为可能。举例来说,进行用于制备反应材料的反应过程的反应温度可介于在一个实施例中约60°C到约150°C且在另一个实施例中约80°C到约100°C范围内。

[0046] 举例来说,进行用于制备反应材料的反应过程的反应时间一般可以在一个实施例中约1min到约60min、在另一个实施例中约2min到约20min且在再另一个实施例中2min到约5min。

[0047] 本发明的粘合剂调配物的反应过程和/或其步骤中的任一项可以是分批或连续的过程。用于进行所述反应的设备包括所属领域的技术人员已知的设备。

[0048] 如前所述,本发明的粘合剂调配物或组合物用于产生使两个部件粘合在一起的粘合剂,特定来说是两个汽车部件。

[0049] 实例

[0050] 以下实例和比较实例进一步详细地说明本发明,但是不应被解释成限制其范围。除非另外指示,否则所有份数和百分比都是以重量计。

[0051] 用于以下实例中的各种术语、名称和材料都描述在表I中:

[0052] 表I-成分

[0053]

产品	描述	供应商
Voranol 4701*	FN=3, HEW=1,652 g/mol OH, 13.6% EO 封端 (剩余物 PO)	陶氏化学公司
Voranol 4703*	FN=3, HEW=1650 g/mol OH, 17.4% EO 封端 (剩余物 PO)	陶氏化学公司
Voranol 360*	FN=4.9, HEW=156 g/mol OH, PO 封端	陶氏化学公司
SpecFlex NC-630*	FN=4.2, HEW=1,810 g/mol OH, 15.5% EO 封端 (剩余物 PO)	陶氏化学公司
Jeffamine D-400	双-胺封端的聚氧化丙烯, MW=430 g/mol	亨斯迈公司 (Huntsman Corp)
Ancamine 2049	环脂族胺, 胺值 458 mg KOH/g	空气产品公司 (Air Products)
分子筛糊状物	蓖麻油中的 50% 糊状物的 UOP L Powder (孔尺寸 约 3Å 的沸石 A 型的钾钙钠铝硅酸盐)	AB Colby
Isonate 143L	改进的 MDI, 异氰酸酯当量=144.5 g/mol NCO	陶氏化学公司
PAPI 27	聚合 MDI, FN=2.7, 异氰酸酯当量=134 g/mol NCO	陶氏化学公司
PEG 2000	聚乙二醇, MW=2,000 g/mol	西格玛-奥德里奇公 司 (Sigma-Aldrich)

[0054] 表I注释: FN=平均官能度数目; HEW=羟基当量; EO=氧化乙烯; PO=氧化丙烯; MW=分子量; 且MDI=亚甲基二苯基二异氰酸酯。

[0055] 合成实例1-制备多元醇组合物

[0056] 使用以下一般程序来制备表II中所描述的各种多元醇组合物(多元醇A-D):

[0057] 将多元醇成分添加到装备有顶置式搅拌器和短路径蒸馏头的3颈圆底1升(L)的烧瓶中。在搅拌下向烧瓶施加真空。烧瓶中的所得发泡消退之后,将混合物加热1小时(hr)到90°C。在烧瓶中消除真空之后,将分子筛糊状物添加到烧瓶中的混合物中并且在90°C和再次真空下将所得混合物加热额外的1hr。随后使所述混合物冷却到50°C。冷却到50°C之后,将二醇和/或胺添加到烧瓶中的混合物中,且接着向烧瓶施加真空持续额外的30分钟。

[0058] 表II-多元醇组合物

[0059]

成分	化学物质	多元醇 A (w/w %)	多元醇 B (w/w %)	多元醇 C (w/w %)	多元醇 D (w/w %)
Voranol 4701*	多元醇	82.0	61.3		
Voranol 4703*	多元醇			31.0	77.9
Voranol 360*	多元醇		9.5		
SpecFlex NC-630*	多元醇			47.7	
1,4-丁二醇	二醇	8.5			
丙二醇	二醇		22.6		
2-乙基-1,3-己二醇	二醇			17.7	13.0
Jeffamine D-400	胺	1.3		0.5	1.3
Ancamine 2049	胺		0.6		
分子筛糊状物	筛	8.2	6.1	3.1	7.8

[0060] 上文所制备的多元醇组合物(多元醇A-D)的多元醇成分的特征描述于表III中。

[0061] 表III-多元醇成分特征

[0062]

多元醇商品名称	官能度数目	羟基当量	%10H
Voranol 4701*	3	1,652	74
Voranol 4703*	3	1,650	79
Voranol 360*	4.9	156	78.5
SpecFlex NC-630*	4.2	1,810	0

[0063] 合成实例2-制备异氰酸酯组合物

[0064] 使用表IV(和表I)中所描述成分的异氰酸酯组合物是使用以下一般程序制备:

[0065] 将Isonate 143L和PAPI 27添加到装备有顶置式搅拌器和短路径蒸馏头的3颈圆底1L的烧瓶中。在搅拌下向烧瓶施加真空。烧瓶中的所得发泡消退之后,将混合物加热30min到90℃。在烧瓶中消除真空之后,将PEG 2000添加到烧瓶中的混合物中并且在90℃和再次真空下将所得混合物加热额外的1.5hr。

[0066] 表IV-异氰酸酯组合物*

成分	化学物质	Wt %
Isonate 143L	改进的MDI	33.2
PAPI 27	聚合MDI	41.6
PEG 2000	聚乙二醇	25.2

[0069] *合并Isonate 143L和PAPI 27并且在真空下加热30min到90℃,随后添加PEG 2000并且在真空下额外加热90min到90℃。

[0070] 实例1和2和比较实例A-粘合剂调配物

[0071] 使用以下一般程序制备本发明的粘合剂调配物(实例1和2)和比较实例(比较实例A):

[0072] 向40mL小瓶中,将1.25摩尔当量的上文合成实例2中所制备的且如表IV中所描述

的异氰酸酯混合物以及催化剂添加到上文合成实例1中所制备的且如表II中所描述的多元醇组合物中。通过常规的装置和方法彻底混合烧瓶中的所得混合物。随后,允许所述混合物固化:(1)在能够测量混合物粘度的仪器中;或(2)在施加所述混合物的一滴珠粒到衬底之后,随后将第二衬底推按在珠粒上面以收集粘合性数据。使用标准度量单位、分析性设备和方法来评估如上文所描述制备的粘合剂调配物的性能。

[0073] 为确认时延,使本发明的多元醇C与市售调配物BetaMate™9050S(比较实例A)的多元醇侧相比较,BetaMate™9050S的异氰酸酯侧与二者一起使用。表II中的多元醇C的调配物填充有煅烧粘土以与对照组一致,并且多元醇C投有DBU·TFA(实例1),并且多元醇C投有DBU·TFA和二月桂酸二丁基锡(DBTDL)(实例2)。

[0074] 在10cm×2.5cm大小且1.3cm重叠的电涂钢(e-coated steel)试片上制备搭接剪切样品(“测试试片”),使用250μm珠粒以用于适当的间距。将所述样品放置在100℃的烘箱中固化20min之后,所述样品一式三份地在Instron仪器上测试以得到如表IV中所描述的搭接剪切强度测量结果。

[0075] 为测试开放时间,使用相同的如上文所描述调配物,制备搭接剪切测试试片并且将1-2cm宽的粘合剂珠粒放在第一试片上,但是这次并不将第二测试试片直接放置在顶部上。在放置第二顶部试片在第一试片上之前,所述粘合剂珠粒允许在第一试片上搁置成显露状态数分钟,并且往下按压第二顶部测试试片,如前所述在烘箱中固化。所得样品随后在Instron上经受搭接剪切测试。市售对照组比较实例A)在10与20分钟的开放时间之间显示突然的强度降低;具有DBU·TFA和DBTDL(实例2)的多元醇C在30分钟的开放时间范围内仅显示逐步下降但是整体降低不大于所述市售对照组在20分钟时的强度降低;并且仅具有DBU·TFA(实例1)的多元醇C甚至在30分钟的开放时间之后都没有显示搭接剪切降低。

[0076] 表IV-搭接剪切测试结果

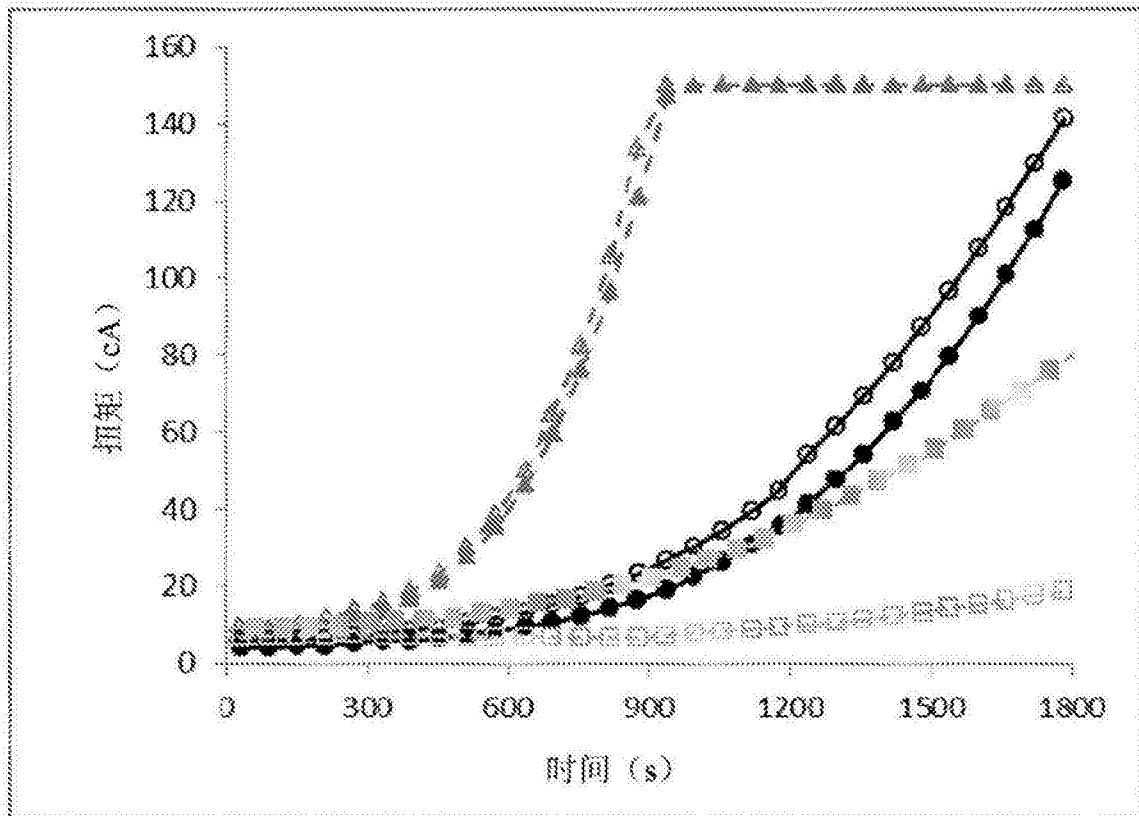
[0077]

多元醇/催化剂	开放时间 (min)	搭接剪切强度 (psi)			
		第1次	第2次	第3次	平均值
BetaMate™ 9050S	0	2034	2012	2113	2053
	10	2227	2059	2048	2111
	20	1463	1547	1482	1497
具有 DBU·TFA 的多元醇 C	0	478	554	467	500
	10	620	591	563	591
	30	652	691	636	660
具有 DBU·TFA 和 DBTDL 的多元醇 C	0	2059	2119	1986	2055
	5	1951	1720	1863	1845
	20	1860	1613	1626	1700
	30	1460	1527	1558	1515

[0078] 参照图1,展示了显示在30℃下具有0.003w/w%二新癸酸二辛基锡(与多元醇相关)和0.25w/w%DBU·TFA(闭合标志,例如▲)或DBN(开放标志,例如△)(与多元醇相关)的不同多元醇随时间推移的粘度(如通过电动机得到给定搅拌速率而所要求的电流所测量)的图式。上文表II描述不同的多元醇组合物,所有多元醇组合物连同1.25摩尔当量的异氰酸酯混合物(由33重量%(w/w%) Isonate 143L、42w/w%PAPI 27和25w/w%P2000组成,异

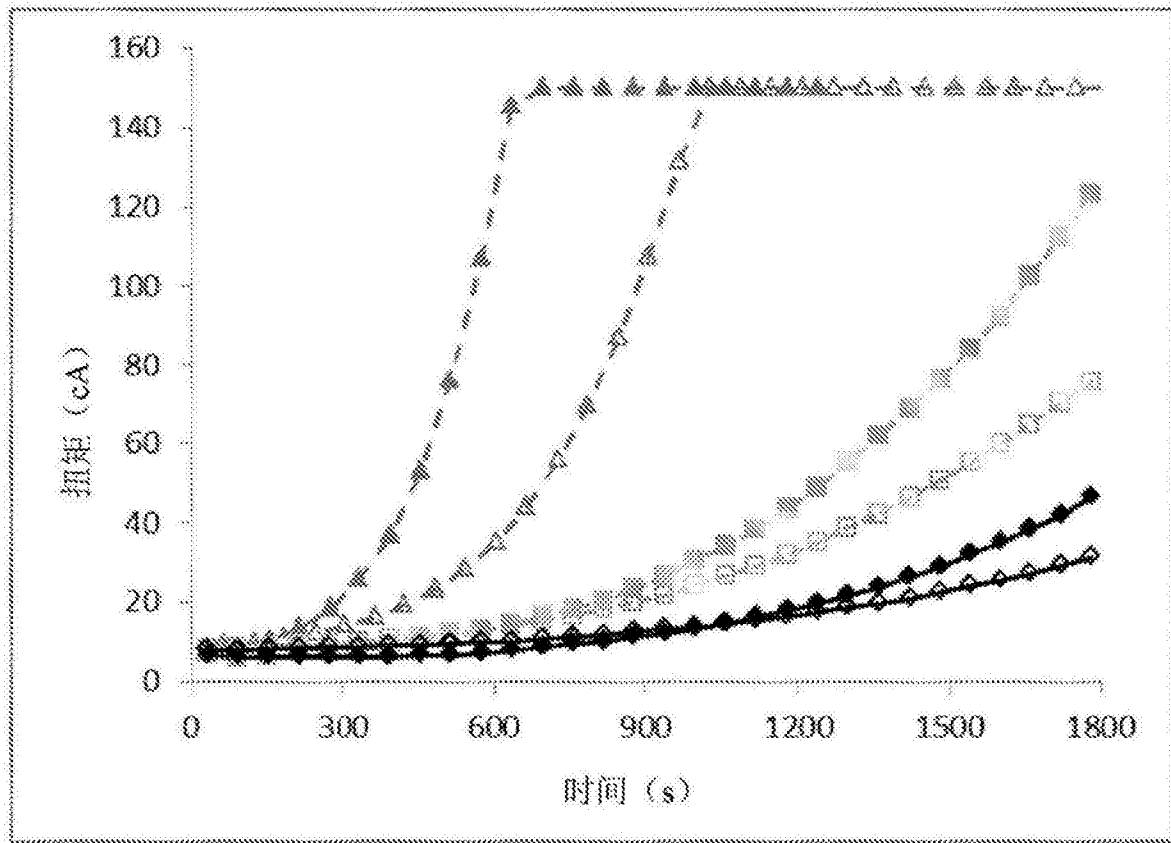
氰酸酯当量=194.25g/mol NCO)一起进行测试。随时间推移的较低的粘度升高说明了系统的改进时延。如图1所示,本发明的多元醇组合物(如表II中所描述的多元醇C)比比较多元醇组合物(如表II中所描述的多元醇A和多元醇B)展现更好的时延。

[0079] 参照图2,展示了显示在30°C下具有0.003w/w% (与多元醇相关) 二新癸酸二辛基锡(开放标志,例如 Δ)或二月桂酸二丁基锡(闭合标志,例如 \blacktriangle)以及0.25w/w% DBU • TFA (与多元醇相关)的不同多元醇随时间推移的粘度(如通过电动机得到给定搅拌速率而所要求的电流所测量)的图式。上文表II描述不同的多元醇组合物,所有多元醇组合物连同1.25摩尔当量的异氰酸酯混合物(由33w/w% Isonate 143L、42w/w% PAPI 27和25w/w% P2000组成,异氰酸酯当量=194.25g/mol NCO)一起进行测试。随时间推移的较低的粘度升高说明了系统的改进时延。如图2所示,本发明的多元醇C和本发明的多元醇D比比较多元醇A展现更好的时延。



△ = 比较多元醇A
○ = 比较多元醇B
□ = 本发明的多元醇C

图1



- △ = 比较多元醇A
- = 本发明的多元醇C
- ◇ = 本发明的多元醇D

图2