



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105764949 B

(45)授权公告日 2019.05.31

(21)申请号 201480064064.6

(22)申请日 2014.11.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105764949 A

(43)申请公布日 2016.07.13

(30)优先权数据
61/913654 2013.12.09 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.05.24

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/067072 2014.11.24

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/088756 EN 2015.06.18

(73)专利权人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州

(72)发明人 D·P·索菲娅 B·克里希南
L·A·格瑞尔 C·E·杨

(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 18/76(2006.01)
C08G 18/12(2006.01)
C08G 18/30(2006.01)
C09J 175/04(2006.01)
C08G 18/28(2006.01)
C08G 18/48(2006.01)

(56)对比文件
US 6255433 B1,2001.07.03,
CN 1111552 C,2003.06.18,
CN 101056909 A,2007.10.17,
WO 2013/096148 A1,2013.06.27,
CN 101353410 A,2009.01.28,

审查员 窦海方

权利要求书2页 说明书16页

(54)发明名称

具有极少或无塑化剂的改进的聚氨基甲酸酯预聚物及其在车辆玻璃粘合剂中的用途

(57)摘要

已发现具有允许制造适用于在最少或无塑化剂的情况下将衬底粘结到较大结构中(例如车辆和建筑物中的窗户)的粘合剂组合物的足够低玻璃转化温度(T_g)、所需流变性特性和机械特性的异氰酸酯封端的预聚物。所述聚醚预聚物包含异氰酸酯官能度大于2的聚异氰酸酯与平均分子量(M_w)为1000到2000克/摩尔的聚醚一元醇的聚异氰酸酯反应产物且所述预聚物具有:(i)约2000到约30,000克/摩尔的重量平均分子量(M_w),(ii)所述预聚物的0.8重量%到4重量%的游离异氰酸酯含量,和(iii)1000到50,000厘泊的粘度。

1. 一种形成异氰酸酯封端的预聚物的方法,其包含:
 - a. 提供平均异氰酸酯官能度大于2且不大于2.7的聚异氰酸酯
 - b. 使所述聚异氰酸酯与重量平均分子量 (M_w) 为1000到2,000的一元醇和多元醇反应以形成所述异氰酸酯预聚物,所述多元醇和一元醇的总羟基官能度为1到3,且所述多元醇包含以下各者:
 - i. 重量平均分子量 (M_w) 为500到8,000克/摩尔的二醇,和
 - ii. 重量平均分子量 (M_w) 为1500到4500克/摩尔的三醇,其中所述一元醇的存在量为按数值计所述多元醇和一元醇中的羟基的40%到60%,所述二醇的存在量为按数值计存在于所述多元醇和一元醇中的羟基的5%到35%且所述三醇的存在量为按数值计存在于所述多元醇和一元醇中的羟基的10%到40%且所述聚异氰酸酯以每当量活性氢1.1至2.2当量异氰酸酯的量使用。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述异氰酸酯官能度为至少2.2。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述一元醇具有聚醚主链。
4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述一元醇的所述聚醚主链包含环氧乙烷和环氧丙烷基团。
5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述一元醇的所述聚醚主链包含20%到80%的环氧乙烷基团,其余部分为环氧丙烷基团。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚异氰酸酯与多元醇和一元醇的所述反应为使得至少一部分所述一元醇在所述多元醇之前或与其同时与所述聚异氰酸酯反应。
7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述一元醇部分为所述一元醇的10重量%到100重量%。
8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述一元醇部分为所述一元醇的15重量%到50重量%。
9. 根据权利要求8所述的方法,其中未在所述二醇和三醇之前或与其同时反应的所述一元醇部分随后经反应。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚异氰酸酯包含亚甲基二苯基二异氰酸酯和亚甲基二苯基二异氰酸酯的寡聚物。
11. 一种异氰酸酯封端的聚醚预聚物,其包含异氰酸酯官能度为2.2到2.7的聚异氰酸酯与重量平均分子量 (M_w) 为1000到2000克/摩尔的聚醚一元醇和多元醇的聚异氰酸酯反应产物以形成异氰酸酯预聚物,所述多元醇和一元醇的总羟基官能度为1到3,且所述多元醇包含重量平均分子量 (M_w) 为500到8,000克/摩尔的二醇和重量平均分子量 (M_w) 为1500到4500克/摩尔的三醇;
其中所述一元醇的存在量为按数值计所述多元醇和一元醇中的羟基的40%到60%,所述二醇的存在量为按数值计存在于所述多元醇和一元醇中的羟基的5%到35%且所述三醇的存在量为按数值计存在于所述多元醇和一元醇中的羟基的10%到40%且所述聚异氰酸酯以每当量活性氢1.1至2.2当量异氰酸酯的量使用;且所述预聚物具有:(i) 2000到30,000克/摩尔的重量平均分子量 (M_w), (ii) 所述预聚物的0.8重量%到4重量%的游离异氰酸酯含量,和 (iii) 1000到50,000厘泊的粘度。
12. 根据权利要求11所述的预聚物,其中所述聚异氰酸酯包含聚合异氰酸酯。

13. 根据权利要求12所述的预聚物,其中所述聚合异氰酸酯为六亚甲基二异氰酸酯的寡聚物、亚甲基二苯基二异氰酸酯的寡聚物或其组合。

14. 根据权利要求11所述的预聚物,其中所述预聚物的重量平均分子量(M_w)为2000到28,000克/摩尔。

15. 一种粘合剂组合物,其包含根据权利要求11所述的预聚物、填充剂和异氰酸酯催化剂。

16. 根据权利要求15所述的粘合剂组合物,其中所述填充剂占所述组合物的20重量%到60重量%。

17. 根据权利要求15所述的粘合剂组合物,其中所述粘合剂组合物未能具有塑化剂。

18. 根据权利要求15所述的粘合剂组合物,其中所述粘合剂组合物具有塑化剂且所述塑化剂的存在量小于或等于所述粘合剂组合物的10重量%。

19. 根据权利要求18所述的粘合剂组合物,其中所述塑化剂的量小于或等于所述粘合剂组合物的5重量%。

20. 根据权利要求18所述的粘合剂组合物,其中所述粘合剂组合物未能具有邻苯二甲酸酯塑化剂且所述粘合剂组合物包含烷基磺酸酯。

具有极少或无塑化剂的改进的聚氨酯甲酸酯预聚物及其在车辆玻璃粘合剂中的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及适用于制造湿固化粘合剂的聚氨酯甲酸酯预聚物。确切地说,这些聚氨酯甲酸酯预聚物适用于制造用于将玻璃粘结到车辆或建筑物的高湿强度、快速固化粘合剂。

背景技术

[0002] 粘合剂组合物用于将玻璃(窗)贴附(粘结)到建筑物和车辆中,参见Rizk,U.S.4,780,520;Bhat,U.S.5,976,305;Hsieh等人,U.S.6,015,475和Zhou,美国专利6,709,539。在汽车厂中,使用机器人和计算机控制处理安装车窗,其促进使用多种高性能粘合剂。这些粘合剂必须储存稳定且在高剪切下易于施用到例如挡风玻璃,同时保持珠粒形状以使得挡风玻璃可恰当地与汽车配合。这已通过基于单部分湿气可固化聚氨酯甲酸酯预聚物的粘合剂实现,所述粘合剂具有填充剂、具有足够分子量的预聚物和尤其塑化剂,以使其仍可泵送且可在不拉丝、垂挂的情况下施用到挡风玻璃,同时也快速获得和保持粘合剂经汽车遇到的大范围的环境条件所需的足够强度和弹性(即,低玻璃转化温度 T_g)。

[0003] 经由泵施用高粘度粘合剂的能力赋予高剪切速率且维持良好珠粒几何构型或形状且同时将重组分固定就位而无需使用机械夹具,如具有所需塑化剂的胶带或夹子或夹钳。此流变特性需要使用高沸点(例如大于约85°C的沸点)溶剂,称为塑化剂。不幸的是,如邻苯二甲酸酯的塑化剂已引起健康问题,如可能为致癌物且最近受到进一步监管。同样,已知塑化剂随时间推移而从粘合剂迁移且挥发,降解粘合剂且引起车辆窗户的雾化。

[0004] 所需的是用于将玻璃粘结到结构中的预聚物和粘合剂组合物,其可在极少或无塑化剂的情况下调配,同时仍展现包括以下的多个所需特征:低粘度、低异氰酸酯含量、高产量值和剪切后回复、低玻璃转化温度(T_g),甚至在暴露于加速风化之后且随时间推移(其可导致塑化剂与基质的相分离)同样如此。另外,预聚物应在暴露于湿气之后在足够强度、伸长率和杨氏模量(Young's Modulus)的情况下快速固化以使挡风玻璃充当车辆的结构元件。其也应显示强度和模量的快速积聚以允许在多种条件下施用时的快速安全驾离时间,同时在施用,甚至在紧邻施用之前经历高剪切之后不显示垂挂或拉丝。

[0005] 垂挂是粘合剂珠粒的形状通常由于重力而丢失。如果足够严重,那么这种变形会干扰窗户在车辆中的恰当安装和密封。粘合剂的拉丝为在分配的粘合剂珠粒末端形成粘合剂的长丝,这可使粘合剂的施用复杂化且在安装的粘合剂珠粒中引起缺陷。

发明内容

[0006] 已发现具有允许制造适用于在最少或无塑化剂的情况下将衬底粘结到较大结构中(例如车辆和建筑物中的窗户)的粘合剂组合物的足够低玻璃转化温度(T_g)、所需流变特性性和机械特性的异氰酸酯封端的预聚物。本发明的第一方面为一种形成异氰酸酯封端的预聚物的方法,其包含:

[0007] a. 提供平均异氰酸酯官能度大于2到2.7的聚异氰酸酯

[0008] b. 使所述聚异氰酸酯与平均分子量 (M_w) 为1000到2,000的一元醇和多元醇反应以形成异氰酸酯预聚物,所述多元醇和一元醇的总羟基官能度为1到3,且所述多元醇包含以下各者:

[0009] i. 平均分子量 (M_w) 为500到8,000克/摩尔的二醇,和

[0010] ii. 平均分子量 (M_w) 为1500到4500克/摩尔的三醇,其中所述一元醇的存在量为多元醇和一元醇中的羟基的40%到60%,所述二醇的存在量为存在于多元醇和一元醇中的羟基的5%到35%且所述三醇的存在量为存在于多元醇和一元醇中的羟基的10%到40%且异氰酸酯指数为1.1到2.2。

[0011] 本发明的第二方面为异氰酸酯封端的聚醚预聚物,其包含异氰酸酯官能度大于2的聚异氰酸酯与平均分子量 (M_w) 为1000到2000克/摩尔的聚醚一元醇的聚异氰酸酯反应产物且所述预聚物具有:(i) 约2000到约30,000克/摩尔的重量平均分子量 (M_w), (ii) 所述预聚物的0.8重量%到4重量%的游离异氰酸酯含量,和 (iii) 1000到50,000厘泊的粘度。

[0012] 本发明的第三方面为包含本发明的第一或第二方面的预聚物、填充剂和异氰酸酯催化剂的粘合剂组合物。在优选实施例中,粘合剂组合物出人意料地不含任何塑化剂但仍能够粘结到衬底,显示良好柔性,当经广泛施用温度施用时不垂挂,在不使用机械夹具的情况下将组件固定就位,不随时间推移变得脆性且当安装挡风玻璃或其它衬底时快速产生所需强度、低温柔性和模量。

[0013] 多种衬底可使用粘合剂组合物粘结在一起,例如塑料、玻璃、木材、陶瓷、金属、经涂布衬底(如上面安置有耐磨涂层的塑料)等。本发明的组合物可用于将类似和不类似的衬底粘结在一起。所述组合物尤其适用于将玻璃或上面安置有耐磨涂层的塑料粘结到其它衬底,例如车辆和建筑物。本发明的组合物还适用于将模块化组件的部分粘结在一起,如车辆模块化组件。所述上面安置有耐磨涂层的玻璃或塑料可粘结到车辆的经涂布和未涂布部分。

[0014] 出人意料地,粘合剂可在约20°C与约80°C之间的温度下泵送,同时展现低垂挂和拉丝,即使组合物具有极少或无塑化剂时也是如此。优选地,组合物展现小于约5mm的垂挂。这允许由本发明组合物制备的粘合剂在各种环境温度下应用。加热施用机制对于粘合剂的施用并非必需的,但出人意料地,如果升温到环境温度以上(即,大于约23°C到约90°C),本发明的组合物也可施用。

[0015] 此外,粘合剂展现快速强度发展,其促进在约0°F(-18°C)到约115°F(46°C)的温度下施用粘合剂之后优选地一小时且更优选地30分钟快速驾离时间。确切地说,在此类条件下安装的挡风玻璃满足美国联邦汽车安全性标准(FMVSS) 212。在一些优选实施例中,本发明的组合物不导电且展现约15或更小的介电常数。本发明的组合物通常展现约1MPa或更大,更优选地约2MPa或更大且优选地约4MPa或更小的施用两周之后的模量,其根据ASTM D4065在25°C下测量。此模量为所需的,因为其允许足够顺应的粘合剂吸收汽车的挡风玻璃经历的振动和冲击且仍具有将挡风玻璃粘附于汽车中的强度。

具体实施方式

[0016] 预聚物

[0017] 本发明的异氰酸酯封端的预聚物以足够量存在以向包含所述预聚物的粘合剂组合物提供粘合特征。这些预聚物具有足以允许在固化后制备交联聚氨基甲酸酯并且不特别高使得聚合物不稳定的平均异氰酸酯官能度。在这种情形下，“稳定性”意指预聚物或由预聚物制备的粘合剂的存放期在环境温度下为至少四个月，因为其在这一阶段期间不展现防止其施用或使用的粘度增加。举例来说，粘度不应上升过大以使其对于泵送粘合剂组合物不实用。优选地，预聚物或其制备的粘合剂在所述阶段期间不经历超过约50%的粘度增加。

[0018] 预聚物优选地具有促进在60分钟之后由预聚物制备的粘合剂的可接受强度和预聚物的稳定性的游离异氰酸酯含量。优选地，游离异氰酸酯含量为以预聚物的重量计的约0.8重量百分比或更大并且更优选地约0.9重量百分比或更大，并且优选地约4.0重量百分比或更小，更优选地约3.5或更小，甚至更优选地约3.0重量百分比或更小，且甚至更优选地约2.6重量百分比或更小。在约4.0重量百分比以上，由预聚物制备的粘合剂可在60分钟之后展现搭接剪切强度，这对于预期用途来说可能太低。在约0.8重量百分比以下，预聚物粘度可能太高以致不能操控并且工作时间可能太短。

[0019] 预聚物优选地展现粘度，其促进具有良好湿强度的可泵送粘合剂的调配。优选地，预聚物的粘度为约100,000厘泊(100Pa·s)或更小且更优选地约50,000厘泊(50Pa·s)或更小，且最优选地约30,000厘泊(30Pa·s)或更小且约1,000厘泊(1Pa·s)或更大。粘合剂的粘度可用填充剂调节，尽管填充剂一般不改进最终粘合剂的湿强度。在约1,000厘泊(1Pa·s)以下，由预聚物制备的粘合剂可能展现不佳湿强度。在约100,000厘泊(100Pa·s)以上，预聚物可能不稳定且难以分配。使用布氏粘度计(Brookfield viscometer)在20rpm和#6主轴下在23°C±2°C下测量粘度。

[0020] 当制造本发明的异氰酸酯封端的预聚物时，聚异氰酸酯的异氰酸酯官能度大于2到2.7。应理解，当提及异氰酸酯官能度时，其是指理论官能度，可一般计算自所用成分的化学计量，但实际官能度可例如由于原料缺陷、反应物的不完全转化和形成副产物而不同。聚异氰酸酯的异氰酸酯官能度优选地为至少约2.2或2.4。

[0021] 可使用实现上述官能度的聚异氰酸酯中的任一者。举例来说，聚异氰酸酯可为任何脂族、环脂族、芳脂族、杂环或芳族聚异氰酸酯或其混合物。说明性地，聚异氰酸酯可包括Wu,美国专利第6,512,033号在第3栏,第3行到第49行所公开的那些。更优选的异氰酸酯为芳族异氰酸酯、脂环族异氰酸酯和其衍生物。优选地，芳族异氰酸酯的异氰酸酯基直接结合到芳环上。优选地，聚异氰酸酯包含芳族或环脂族聚异氰酸酯的寡聚物，如二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯、四甲基二甲苯二异氰酸酯或其混合物。示例性聚异氰酸酯包括可从Midland,MI的陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)购得的PAPI 94或PAPI 27。

[0022] 合意地，聚异氰酸酯的当量为至少约80，更优选地至少约110，并且最优选地至少约120；并且优选地不超过约600，更优选地不超过约500，并且最优选地不超过约300。

[0023] 用于制备预聚物的聚异氰酸酯的量为给予所需特性，也就是说如本文中所述适当的游离异氰酸酯含量和粘度的所述量。优选地，聚异氰酸酯以每当量活性氢约1.1当量异氰酸酯(NCO)或更大(即1.1或更大的异氰酸酯指数)，更优选地约1.2当量异氰酸酯或更大且最优选地约1.5当量异氰酸酯或更大的量用于制备预聚物。优选地，用于制备预聚物的聚

异氰酸酯以约2.2当量异氰酸酯或更小(即,2.2或更小的异氰酸酯指数),更优选地2.0当量异氰酸酯或更小并且最优选地约1.9当量异氰酸酯或更小的量使用。

[0024] 异氰酸酯封端的预聚物由活性氢化合物制得,如美国专利5,922,809在第4栏,第38行到第5栏,第50行和Wu,美国专利第6,512,033号在第3栏,第57行到第4栏,第64行所描述。优选地,活性氢化合物为多元醇。示例性多元醇包括聚醚多元醇、聚(碳酸烷二酯)多元醇、含羟基聚硫醚和其混合物,其也描述于上文引用的参考文献中。多元醇(二醇和三元醇)优选地为在多元醇的主链中含有一或多个环氧烷单元的聚醚多元醇。优选的环氧烷单元是环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷以及其混合物。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。环氧烷可含有直链或分支链亚烷基单元。

[0025] 在含有含环氧乙烷(EO)和环氧丙烷(PO)单元的聚醚多元醇的一个实施例中,预聚物中的环氧乙烷含量通常为多元醇的约20重量%到80重量%。合意地,E0含量为多元醇的5重量%或10重量%到50重量%、40重量%或30重量%。当用聚醚多元醇制造预聚物时,少量其它多元醇可用于形成预聚物,如聚酯多元醇,如所属领域中已知的那些。通常,此类其它多元醇的存在量可为用于制造所述预聚物的多元醇的约至多5重量%。

[0026] 当多元醇为聚醚多元醇时,其可为不同聚醚单元的无规或嵌段聚合物。合意地,多元醇经环氧乙烷封端,如当使甘油与环氧丙烷反应,接着使产物与环氧乙烷反应时发生(即,E0封端的聚醚多元醇)。

[0027] 按照实施例,多元醇包含二醇和三元醇。二醇的重量平均分子量(M_w)为200到8000克。优选地,二醇的 M_w 为500到4,000,或1,000到3,000或1,500到2,500克/摩尔。三元醇的 M_w 为100到10,000克/摩尔。优选地,三元醇的 M_w 为700到6,000或1,500到4,500克/摩尔。合意地,三元醇的E0含量为按三元醇重量计的约5%到60%且优选地为按三元醇重量计的10%或15%到50%或30%。合意地,二醇的E0含量为按二醇重量计的小于约40%、30%、20%、10%、5%或甚至0%。

[0028] 在上述实施例中,二醇的存在量为一般为存在于组合的多元醇和一元醇中的羟基的总量的约5%到35%羟基的量。优选地,二醇的量为10%或12%到约32%或30%。同样,三元醇的量一般为存在于存在于组合的多元醇和一元醇中存在的羟基总量的约10%到40%羟基。优选地,三元醇的量为存在于组合的多元醇和一元醇中的羟基的15%、20%或25%到35%。羟基百分比为按数值计的羟基量。

[0029] 示例性多元醇(二醇和三元醇)包括可从Midland,Michigan的陶氏化学公司购得的多元醇,如VORANOL™ 220-028(4000分子量聚醚二醇)、VORANOL™ 220-094(丙二醇起始的1200分子量均聚物二醇)、VORANOL™ 220-110N(丙二醇起始的1000分子量均聚物聚醚二醇)、VORANOL™ 220-260(425分子量均聚物聚醚二醇)、VORANOL™ 220-530(胺起始的聚醚多元醇)、VORANOL™ 221-050(2200分子量二醇)、VORANOL™ 222-029(4000分子量聚醚二醇,基于环氧丙烷,具有环氧乙烷封端)、VORANOL™ 222-056(2000分子量聚醚二醇,基于环氧丙烷,具有环氧乙烷封端)、VORANOL™ 2070(甘油起始的700分子量均聚物三元醇多元醇)、VORANOL™ 225(250分子量甘油起始的聚醚三元醇)、VORANOL™ 230-056(甘油起始的均聚物聚醚三元醇,具有标称3000分子量)、VORANOL™ (聚醚均聚物三元醇,具有1500的标称分子量)、VORANOL™ 230-660(250分子量聚醚三元醇)、VORANOL™ 232-034(E0封端的聚醚三元醇,具有4800的标称分子量)和VORANOL™ 232-035(标称5000分子量、E0封端的聚醚三元醇)。上述分子

量为 M_w 。

[0030] 聚异氰酸酯也与一元醇反应。一元醇的 M_w 为1,000到2,000克/摩尔。优选地,一元醇的 M_w 为1200到2,000、1,900或1,800克/摩尔。一元醇为具有与如关于多元醇在上文所述类似的化学性质的醇。优选地,一元醇具有聚醚主链,并且确切地说,包含E0和P0的主链。合意地,一元醇的E0和P0可为分支、嵌段或无规的。优选地,一元醇具有无规E0和P0单元的聚醚主链。合意地,E0的量为一元醇的0到80重量百分比。优选地,E0的量为一元醇的1或2到50、40或30重量百分比,除羟基以外的其余部分为环氧烷单元,如P0。

[0031] 本发明的异氰酸酯预聚物的 M_w 在10,000到约80,000克/摩尔之间。本文所使用的“平均分子量”为重量平均分子量(M_w),如《聚合物科学教科书(Textbook of Polymer Science)》第3版,Billmeyer,F.W.Jr.,John Wiley and Sons,NY,NY,1984的第17页上所定义的平均分子量。合意地, M_w 至少呈递增合意性:20,000、30,000、40,000、50,000和55,000到至多约70,000或甚至至多约65,000。

[0032] 异氰酸酯封端的预聚物可通过任何合适的方法,如本体聚合和溶液聚合来制备。适用于制造预聚物的示例性方法公开于美国专利5,922,809的第9栏,第4到51行。聚氨基甲酸酯预聚物以使得当所得粘合剂固化时,衬底粘结在一起的足够量存在于粘合剂组合物中。制备预聚物的反应在无水条件下,优选地在惰性气氛(如氮气层)下进行并且以防止异氰酸酯基通过大气湿气交联。反应优选地在约0°C与约150°C之间,更优选地约25°C与约90°C之间的温度下进行,直到通过对样品的滴定所测定的残余异氰酸酯含量极接近所需值。“异氰酸酯含量”意指异氰酸酯部分与预聚物的总重量的重量百分比。

[0033] 当制造异氰酸酯封端的预聚物时,已发现可优选地使多元醇的至少一部分一元醇在多元醇的二醇和三醇之前或与其同时与聚异氰酸酯反应。如果一元醇在多元醇已首先与聚异氰酸酯反应之后添加,那么预聚物倾向于具有过高粘度或甚至胶凝。与使多元醇反应同时或在之前反应的一元醇部分可为任何适用量的待添加的一元醇。说明性地,量可为与添加多元醇同时或在之前添加的一元醇的至少5%、10%、25%、50%到90%或甚至全部。优选地,在添加多元醇之前添加至少一部分一元醇。当在一元醇之前添加一元醇时,优选的是添加一部分一元醇。也就是说,并非在添加多元醇之前添加所有一元醇。在多元醇之前添加时的一元醇的量如先前所描述。

[0034] 制备预聚物的反应可在氨基甲酸酯催化剂存在下进行。这些的实例包括羧酸的亚锡盐,如辛酸亚锡、油酸亚锡、乙酸亚锡以及月桂酸亚锡。另外,所属领域中已知二烷基锡二羧酸盐,如二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二甲基锡和二乙酸二甲基锡作为胺基甲酸酯催化剂,如同叔胺,如三乙二胺和硫醇锡。优选地,制备预聚物的反应由辛酸亚锡催化。取决于异氰酸酯的性质,采用的催化剂的量一般在催化的混合物的约0.005重量份与约5重量份之间。

[0035] 粘合剂组合物

[0036] 异氰酸酯封端的预聚物适用于制造粘合剂组合物。当使用预聚物制造粘合剂组合物时,其包含填充剂和催化剂。在粘合剂组合物中,本发明的预聚物的存在量通常为粘合剂组合物的约20重量份或更大,更优选地约30重量份或更大且最优选地约35重量份或更大。优选地,聚氨基甲酸酯预聚物的的存在量为粘合剂组合物的约60重量份或更小,更优选地约50重量份或更小且甚至更优选地约45重量份或更小。

[0037] 填充剂一般必需达成当粘合剂组合物用于安装车辆和建筑物中的窗户时尤其需要的流变性特性,如可泵送性、垂挂和拉丝。填充剂可为任何适用的,如所属领域中已知的那些且包括例如碳黑、碳酸钙、煤或飞灰、粘土和其它无机颗粒。可使用填充剂的任何组合或混合物。

[0038] 通常,填充剂的总量为粘合剂组合物的约27重量%到50重量%。优选的是填充剂的至少一部分为碳黑。碳黑取决于其结构和预聚物的分子量可经如通过吸油值(ASTM D-2414-09)给予的大结构范围变化。举例来说,碳黑通常应为约80到200ccs/100g的吸油值(OAN)。优选地,碳的吸油量为至少约90,更优选地至少约100,且最优选至少约110到优选地至多约180,更优选地至多约165且最优选至多约150ccs/100g。

[0039] 另外,碳黑合意地具有至少80的碘值。碘值与碳黑的表面积相关,并且与挥发性物质,如不饱和油和含硫化合物的存在相关。碘值使用ASTM D1510-11测定。

[0040] 适合的碳黑的量可通过常规实验针对给定碳黑测定。通常,碳黑的量至少呈递增合意性,为按粘合剂组合物的重量计的5%、10%、15%、18%或23%到至多32%、30%或28%(呈递增合意性)。

[0041] 用于本发明的碳黑可为标准碳黑,其不经专门处理以使其不导电。标准碳黑为不经专门表面处理或氧化的碳黑。或者,可排他性地或与标准碳黑结合使用一或多种不导电碳黑。适合的标准碳黑包括购自Cabot Arosperse的Monarch 5700、Monarch 580、Elftex 5100或Elftex 7100碳黑;购自Colombian Chemicals Company, Centerville, LN的11碳黑;和购自Evonik Industries, Mobile, AL的PRINTEX™ 30碳黑。适合的非导电碳黑包括购自Colombian Chemicals Co的RAVEN™ 1040和RAVEN™ 1060碳黑。

[0042] 粘合剂也含有催化异氰酸酯部分与水或含有活性氢的化合物的反应的催化剂且包括已在上文制造预聚物中描述的那些。催化剂可为所属领域的技术人员已知用于异氰酸酯部分与水或含有活性氢的化合物的反应的任何催化剂。优选的催化剂包括有机锡化合物、金属烷酸盐以及叔胺。可使用各种类别的催化剂的混合物。叔胺与金属盐的混合物合乎需要。叔胺(如二吗啉代乙醚(DMDEE))和金属烷酸盐(如辛酸铋)是优选的催化剂混合物。包括于适用催化剂中的为有机锡化合物,如烷基锡氧化物、烷酸亚锡、羧酸二烷基锡以及硫醇锡。亚锡烷酸盐包括辛酸亚锡。烷基锡氧化物包括二烷基锡氧化物,例如氧化二丁基锡和其衍生物。有机锡催化剂优选地为二烷基锡二羧酸盐或二烷基锡二硫醇盐。具有较少总碳原子的二烷基锡二羧酸盐是优选的,因为其在本发明的组合物中为更有活性的催化剂。优选的二烷基二羧酸盐包括二月桂酸1,1-二甲基锡、二乙酸1,1-二丁基锡以及1,1-二甲基二马来酸盐。优选的金属烷酸盐包括辛酸铋或新癸酸铋。如果存在有机锡或金属烷酸盐催化剂,那么其典型地以按粘合剂的重量计约百万分之60或更大,更优选地百万分之120或更大的量存在。粘合剂组合物中催化剂的总量一般是以粘合剂组合物的重量计的至多约3%、2%或1%到至少约0.1%、0.2%或0.4%。

[0043] 适用的叔胺催化剂包括二吗啉代二烷基醚、二((二烷基吗啉代)烷基)醚、双-(2-二甲基氨基乙基)醚、三亚乙基二胺、五甲基二亚乙基三胺、N,N-二甲基环己胺、N,N-二甲基哌嗪4-甲氧基乙基吗啉、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉以及其混合物。优选的二吗啉基二烷基醚为二吗啉基二乙基醚。优选的二((二烷基吗啉基)烷基)醚为(二-(2-(3,5-二甲基吗啉基)乙基)醚)。叔胺优选地按以下量采用:以粘合剂的重量计,约0.01重量百分比或更大,更优

选地约0.05重量百分比或更大,甚至更优选地约0.1重量百分比或更大并且最优选地约0.2重量百分比或更大;并且约2.0重量百分比或更小,更优选地约1.75重量百分比或更小,甚至更优选地约1.0重量百分比或更小并且最优选地约0.4重量百分比或更小。

[0044] 出人意料地,本发明的预聚物允许在无任何塑化剂的情况下制得粘合剂组合物且仍达成所需属性(例如垂挂、拉丝、快速固化、模量、 T_g 和粘着)。尽管可使用一些塑化剂,塑化剂优选地为不包含邻苯二甲酸酯的塑化剂。当使用塑化剂时,其存在量通常为按粘合剂组合物的重量计的约10%且合意地小于5%。

[0045] 当使用时,塑化剂应不含水、对异氰酸酯基呈惰性并且与预聚物相容。这类物质可添加到反应混合物中以便制备预聚物,或添加到混合物中以便制备最终粘合剂组合物,但优选地添加到反应混合物中以便制备预聚物和加合物,以使得这些混合物可更容易地混合和处理。适合的塑化剂为所属领域中众所周知的且包括直链和分支链邻苯二甲酸烷基酯,如邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二辛酯和邻苯二甲酸二丁酯;可商购为“HB-40”的部分氢化萘;和蓖麻油。

[0046] 优选的塑化剂包括以下中的一或多者:烷基磺酸酯、烷基烷基醚二酯、聚酯树脂、聚乙二醇二酯、聚合聚酯、三羧酸酯、二烷基醚二酯、二烷基醚芳族酯、芳族磷酸酯、芳族磺酰胺和天然油(如大豆、蓖麻、葵花、亚麻籽和玉米)的烷基酯或其个别脂肪酸(如棕榈酸、油酸和亚油酸)的烷基酯。更优选的高极性塑化剂包括芳族磺酰胺、芳族磷酸酯、二烷基醚芳族酯和烷基磺酸酯。最优选的塑化剂包括烷基磺酸酯和甲苯-磺酰胺。烷基磺酸酯包括以商标MESAMOLL购自Lanxess的烷基磺酸苯基酯。芳族磷酸酯包括PHOSFLEX™ 31L异丙基化磷酸三苯酯、DISFLAMOLL™ DPO磷酸二苯基-2-乙基己酯和DISFLAMOL™ TKP磷酸三甲苯酯。二烷基醚芳族酯包括BENZOFLEX™ 2-45二甘醇二苯甲酸酯。芳族磺酰胺包括KETJENFLEX™ 8 N-乙基邻甲苯磺酰胺和N-乙基对甲苯磺酸酯。

[0047] 本发明的粘合剂组合物可另外包含游离多官能异氰酸酯,例如其可改进呈固化形式的组合物的模量或粘着组合物与特定衬底(如上漆衬底)的粘着。如在异氰酸酯的上下文中所使用的“多官能”是指官能度为2或更大的异氰酸酯。聚异氰酸酯可为标称官能度为约2.5或更大的任何单体、寡聚或聚合异氰酸酯。更优选地,多官能异氰酸酯的标称官能度为约3或更大。优选地,多官能异氰酸酯的标称官能度是约5或更小,甚至更优选地约4.5或更小并且最优选地约3.5或更小。多官能异氰酸酯可为可与组合物中所用的异氰酸酯聚异氰酸酯预聚物反应并且改进经固化组合物的模量的任何异氰酸酯。聚异氰酸酯可为单体;三聚异氰脲酸酯或单体异氰酸酯的缩二脲;低聚或聚合的,一或多种单体异氰酸酯的若干单元的反应产物。优选的多官能异氰酸酯的实例包括六亚甲基二异氰酸酯的三聚体,如可以商标和名称DESMODUR N3300购自Bayer AG的那些,以及聚合异氰酸酯,如聚合MDI(亚甲基二苯基二异氰酸酯),如由陶氏化学公司以商标Isonate或PAPI出售的那些,包括PAPI 20、PAPI 580N、PAPI 94或PAPI 27聚合异氰酸酯。

[0048] 多官能异氰酸酯当存在时,通常存在量为足以影响本发明的固化组合物的模量或改进与某些上文所述的衬底的粘着。以粘合剂组合物的重量计,多官能异氰酸酯当存在时,存在量优选地为约0.5重量份或更大、更优选地约1.0重量份或更大并且最优选地约2重量份或更大。以粘合剂组合物的重量计,多官能异氰酸酯的存在量优选地为约8重量份或更小、更优选地约5重量份或更小并且最优选地约4重量份或更小。

[0049] 本发明的粘合剂组合物可进一步包含稳定剂,其起保护粘合剂组合物远离湿气,由此抑制粘合剂组合物中的异氰酸酯的进展并且防止其过早交联的作用。可使用湿固化粘合剂领域的技术人员已知的稳定剂。在所述稳定剂中包括丙二酸二乙酯、烷基酚烷基化物、对甲苯磺酸异氰酸酯、苯甲酰氯以及甲酸正烷基酯。以粘合剂组合物的总重量计,所述稳定剂优选地以约0.1重量份或更大、优选地约0.5重量份或更大并且更优选地约0.8重量份或更大的量使用。以粘合剂组合物的重量计,所述稳定剂以约5.0重量份或更小、更优选地约2.0重量份或更小并且最优选地约1.4重量份或更小的量使用。

[0050] 所述组合物可进一步包含作用于将大气水分吸入组合物中的亲水性材料。这种材料通过将大气水分吸入组合物增强调配物的固化速度。优选地,亲水性材料是液体。优选的吸湿材料是吡咯烷酮,例如可以商标M-Pyrrol获得的1-甲基-2-吡咯烷酮。亲水性材料的存在量优选地为约0.1重量份或更大并且更优选地约0.3重量份或更大并且优选地约1.0重量份或更小并且最优选地约0.6重量份或更小。任选地,所述粘合剂组合物可进一步包含触变胶。此类触变胶为所属领域的技术人员众所周知的且包括氧化铝、石灰石、滑石、氧化锌、氧化硫、碳酸钙、珍珠岩、板岩粉、盐(NaCl)、环糊精、非晶形固体聚酯等。触变胶可按足以获得所要流变学特性的量添加到粘合剂组合物中。以粘合剂组合物的重量计,触变胶的存在量优选地为约0.01重量份或更大、优选地约2重量份或更大。

[0051] 可在本发明组合物中使用常用于粘合剂组合物中的其它组分。此类物质包括所属领域中已知的那些并且可包括紫外线稳定剂和抗氧化剂等。

[0052] 如本文中所示,与粘合剂组合物的组分有关的所有重量份以总计100重量份的粘合剂组合物计。

[0053] 本发明的粘合剂组合物可通过使用所属领域中众所周知的方式将组分掺合在一起来调配。一般来讲,在合适的混合器中掺合组分。这类掺合优选地在惰性气氛中在不存在氧气和大气水分的情况下执行以防止过早反应。取决于待掺合的组分,粘合剂组合物可按需要在高温下掺合,例如以使可在室温下为固体的组分熔融。举例来说,利用的温度通常为室温或约40°C到小于约90°C且更优选地约50°C到约70°C。可有利的是在必要时添加任何塑化剂到用于制备异氰酸酯封端的预聚物的反应混合物以使得此类混合物可容易地混合和处置。或者,塑化剂可在所有组分的掺合期间添加。一旦调配出粘合剂组合物,即将其包装在合适的容器中以使其经保护远离大气水分和氧气。与大气水分和氧气接触可能引起含异氰酸酯基的聚氨基甲酸酯预聚物过早交联。

[0054] 本发明的粘合剂组合物用于将多个衬底粘结在一起,如上文所描述。组合物可用于将多孔的和无孔衬底粘结在一起。将粘合剂组合物涂覆到衬底并且其后第一衬底上的粘合剂与第二衬底接触。在优选实施例中,在涂覆之前,对要涂覆粘合剂的表面进行清洁并且涂底漆,参看例如美国专利4,525,511、3,707,521和3,779,794;所有专利的相关部分以引用的方式并入本文中。一般来讲,本发明粘合剂是在环境温度下在存在大气水分的情况下涂覆的。暴露于大气水分足以引起粘合剂的固化。固化可通过添加额外水或通过借助于对流热、微波加热等将热量施加到固化粘合剂来加速。优选地,本发明的粘合剂经调配以提供约6分钟或更大,并且更优选地约12分钟或更大的工作时间。优选地,工作时间为约60分钟或更小并且更优选地约30分钟或更小。

[0055] 粘合剂组合物优选地用于将涂布有耐磨涂层的玻璃或塑料粘结到其它衬底,如裸

露或上漆的金属或塑料。在优选实施例中，第一衬底为玻璃或涂布有耐磨涂层的塑料，并且第二衬底为窗框。在另一优选实施例中，第一衬底为玻璃或涂布有耐磨涂层的塑料，并且第二衬底为汽车的窗框。优选地，玻璃窗户经清洁并且具有涂覆到待粘结粘合剂区域的玻璃底漆。涂布有耐磨涂层的塑料可为任何透明塑料，如聚碳酸酯、丙烯酸树脂、氢化聚苯乙烯或苯乙烯含量超过50%的氢化苯乙烯共轭二烯嵌段共聚物。涂层可包含任何耐磨涂层，如聚硅氧烷涂层。优选地，涂层具有紫外着色光阻断添加剂。优选地，玻璃或塑料窗户具有安置在要与粘合剂接触的区域中的不透明涂层以阻断UV光到达粘合剂。

[0056] 在一个优选实施例中，本发明组合物用于更换在建筑物或车辆中并且最优选地在车辆中的窗户。第一步为去除先前的窗户。这可通过切割将旧窗户固定就位的粘合剂珠粒并且然后去除旧窗户来实现。之后，对新窗户进行清洁并且涂底涂。可去除位于窗户凸缘上的旧粘合剂，但这不是必须的并且在大多数情况下将它留在原处。窗户凸缘优选地用底层油漆底涂。将粘合剂以珠粒形式涂覆到经定位的窗户的周边以使得其将在窗户放到车辆中时接触窗户凸缘。然后将上面有粘合剂的窗户放置到凸缘中，其中粘合剂位于窗户与凸缘之间。粘合剂珠粒为连续珠粒，其用于密封在窗户与窗户凸缘之间的接合处。连续的粘合剂珠粒为经定位以使得珠粒在每个末端相连以当窗户和凸缘接触时在窗户与凸缘之间形成连续密封的珠粒。之后，使粘合剂固化。

[0057] 在另一实施例中，本发明组合物可用于将模块化组件粘结在一起。模块化组件的实例包括车辆模块，如车门、车窗或车身。

[0058] 测试和分析程序

[0059] 根据ASTM D2240-00使用肖氏A (Shore A) 测定固化粘合剂组合物的硬度。

[0060] 使用SAE-J1524且如下测定压流粘度。将未固化粘合剂组合物预调节到23°C且接着测量在4巴的施加气压下穿过具有4mm的直径和5cm的孔长度的喷嘴的材料的量(按重量计)。以g/min的单元给出压流粘度。

[0061] 使用布氏工程(Brookfield Engineering) D-VIII™粘度计，采用6号主轴在20rpm下在23±2°C下测量预聚物的粘度。在制备之后在环境温度(23°C±2°C)下测量初始粘度约24小时。在老化24小时且接着在65°C下老化3天之后测定热老化粘度。

[0062] 根据ASTM D638测定固化粘合剂(23°C±2°C，在50%±5%相对湿度下)组合物的杨氏模量、拉伸强度和伸长率。

[0063] 根据ASTM D624测定固化粘合剂组合物的撕裂强度。

[0064] 根据ASTM D2572-97(2010)通过滴定测定预聚物中的NCO的重量%。

[0065] 表1:原料

[0066]

组分	描述	供应商
Voranol 232-036N	基于三醇的丙二醇起始的聚氧丙烯, 1558 羟基当量 (HEW)	陶氏化学公司
Voranol 220-056N	基于二醇的丙二醇起始的聚氧丙烯, 1000 HEW	陶氏化学公司
Palatinol N	邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)	BASF Corporation North America
Dabco T-9	辛酸亚锡	Air Products and Chemicals, Inc.
丙二酸二乙酯 (DEM)	丙二酸二乙酯 (DEM)	Solvadis GmbH
Synalox 80-130B	基于 0.8/0.2 PO/EO 的 2000 分子量一元醇	陶氏化学公司
UCON 50-HB-5100	基于 1:1 PO/EO 的 3930 分子量一元醇	陶氏化学公司
UCON 50-HB-660	基于 1:1 PO/EO 的 1590 分子量一元醇	陶氏化学公司
UCON 50-HB-260	基于 1:1 PO/EO 的 970 分子量一元醇	陶氏化学公司
UCON 50-HB-170	基于 1:1 PO/EO 的 750 分子量一元醇	陶氏化学公司

[0067]

UCON 50-HB-100	基于 1:1 PO/EO 的 520 分子量一元醇	陶氏化学公司
UCON 50 HB 55	基于 1:1 PO/EO 的 270 分子量一元醇	陶氏化学公司
ISONATE 125M	100% 4,4'亚甲基双(二异氰酸二苯酯)MDI; %NCO=33.1	陶氏化学公司
ISONATE 50 OP	4,4'-MDI 和 2,4'-MDI 的 1:1 w/w 异构混合物	陶氏化学公司
PAPI 94	MDI 混合物; 当量=130, 官能度=2.3	陶氏化学公司
Elftex S S7100	碳黑	Cabot Corporation
Pole Star R200	粘土	Imersys Performance Materials
Drikalite	碳酸钙	Imersys Performance Materials
DMDEE	2,2'-二吗啉基二乙基醚	Huntsman Corporation
Bicat 8	辛酸铋	The Shepher Chemical Company
Doverphos 4	三壬基苯基亚磷酸酯	Dover Chemical Corporation

[0068] “分子量” = M_w

[0069] “PO/EO” 为摩尔比

[0070] 本发明的说明性实施例

[0071] 提供以下实例来说明本发明, 但并不打算限制其范围。除非另外指示, 否则所有份数和百分比都是按重量计。

[0072] 实例和比较实例预聚物制备

[0073] 在装备有容纳空气驱动搅拌叶片的4端口毛玻璃盖、数字温度计、干燥氮气入口和氮气出口的4000ml Pyrex玻璃反应器中独立地制备3000克预聚物批料。使用连接到自动电

子控制模块的加热护套控制反应温度。

[0074] 在说明程序的实例1中,所有异氰酸酯经由氮气出口加入覆盖的反应器中,接着加入7%一元醇(M),同时进行混合。温度上升到43+/-2°C且混合10分钟,随后添加0.04重量%催化剂辛酸亚锡。混合这些添加物30分钟,接着添加所有三醇(T)且混合30分钟。最后,添加二醇(D)和其余的一元醇,温度设定为65°C且将混合物混合60分钟,随后添加0.05重量%丙二酸二乙酯作为稳定剂。使预聚物冷却且包装于覆盖有干燥氮气的干燥玻璃容器中。一部分预聚物如表2和3中所示地表征且将其余部分制成如表4和5中所示的粘合剂组合物。关于实例1在表3中给出的添加顺序(00A)描述为7%M>T>D,其理解为如上文所述,在二醇之后添加其余的一元醇。

[0075] 在后续预聚物批料中,添加顺序通过添加到含有异氰酸酯的反应器、加热到43°C且混合60分钟的一元醇、三醇和二醇的量和顺序类似地描述或描述为所有(A11),其中所有多元醇与异氰酸酯混合,加热到65°C且混合60min。

[0076] 从表2和3,比较实例1到3显示当聚异氰酸酯的异氰酸酯官能度为2且三醇量过高且一元醇量过低(不管一元醇 M_w)时,可泵送的预聚物为可能的,但其倾向于不稳定(即,粘度升高且NCO含量减小)。比较实例4和5显示当一元醇的 M_w 过大时,调节异/羟基比率以使得即使使用过量二醇,预聚物也不胶凝的能力为不可能的。比较实例6显示当添加较大量的三醇时,可制得可泵送的预聚物。但是,根据表5,当将这些制成粘合剂时,粘合剂的特性相比于本发明的实例大体上减少。

[0077] 比较实例7和8显示当一元醇具有不充分 M_w 且增加量的三醇用于补偿时,预聚物倾向于变得不稳定或具有过高初始粘度。比较实例9显示当较大量的二醇用于制造具有较低分子量一元醇和不充分量的一元醇的预聚物时,预聚物胶凝。

[0078] 尽管比较实例10和11制得可泵送的预聚物且相对稳定,但由于其使用过多二醇以实现粘度,如表5中所示,粘合特性相比于实例粘合剂的特性不足。

[0079] 实例12显示在过低 M_w 一元醇和低浓度一元醇和高浓度三醇的情况下,预聚物胶凝。实例13到15显示当通过增加低 M_w 一元醇的一元醇含量补偿胶凝时,可实现粘度,但当将这些以如本文所述的相同方式放入粘合剂中时,粘合剂过度垂挂且不可使用(由于不可用而未呈现特性)。实例16到18为表明当使用不足的一元醇和过量的三醇时,预聚物不稳定或胶凝的另外的比较实例。

[0080] 相比之下,当一元醇、二醇和三醇以如表2和表4中所示的恰当量和所需分子量存在时,可在不存在塑化剂的情况下制得具有良好特性的粘合剂。另外,实例16和17具有几乎相同比率的来自三醇、二醇和一元醇的羟基,和相同量的聚异氰酸酯,当使用仅仅包含P0单元的一元醇时,所得粘合特性相比于包含50%E0和50%P0单元的一元醇经改进(参见实例5A和6A)。

[0081] 取决于添加的醇中的每一者的量,已观测到其添加顺序具有影响。举例来说,当大体上存在二醇的量时立即添加所有的醇时,批次间粘度一致性较不合意(参见实例10和12)。当以大量三醇制得预聚物时,观测到适用的是首先添加至少一部分一元醇以获得较低粘度预聚物(参见实例7到9)。

[0082] 表2: 预聚物实例

[0083]

预聚物实例编号	三醇 80% PO, 4500 Mw (重量 %)	二醇 100% PO, 2000 Mw (重量 %)	一元醇 50% PO, 1600 Mw (重量 %)	一元醇 100% PO, 1600 (重量 %)	聚合 MDI, 2.3 官 能度 (重量 %)	总计	初始 NCO (重量 %)	制备 之后 24 H 的 NCO (重量 %)	制备之 后 24 H 的粘度 (厘泊 ×1000)	在 65 °C下老 化 3 天 (NCO 重量 %)	在 65°C 下老化 3 天的 粘度(厘 泊 ×1000)	添加顺 序
---------	---	--	--	---	--	----	------------------------	---	---------------------------------------	---	--	----------

[0084]

			%)									
1	29	11	46.19	---	13.75	100	1.92	1.92	16.8	1.94	20.8	7% M>T>D
2	31	12	43.14	---	13.8	100	2.05	2.00	31.3	1.98	34.8	7% M>T>D
3	28.5	10	47.7	---	13.74	100	2.12	2.07	19.6	2.03	19.7	7% M>T>D
4	30	11	45.16	---	13.78	100	2.23	2.16	19.9	2.04	27.2	10% M>T>D
5	29	11	46.16	---	13.78	100	2.42	2.2	14.6	2.05	23.8	10% M>T>D
6	29	11	46.16	---	13.78	100	2.11	2.08	18.6	2.05	23.2	10% M>T>D
7	30.64	12	43.5	---	13.8	100	2.07	2.02	25.5	2.03	28.9	50% M>T>D
8	30.64	12	43.5	---	13.8	100	2.04	2.03	26.2	1.96	30.5	30% M>T>D
9	30.64	12	43.5	---	13.8	100	2.04	2.01	40.9	1.93	35.2	T>D>M
10	13	31.5	42.5	---	12.93	100	1.44	1.43	38.8	1.39	46.1	所有
11	13	31.5	42.5	---	12.93	100	1.42	1.41	88.8	1.39	58	M>D>T
12	13	31.5	42.5	---	12.93	100	1.45	1.45	34.1	1.43	36.7	所有
13	11.44	30.9	43	---	14.6	100	2.07	2.07	20.2	2.04	25	50% M>T>D
14	10.34	30	45	---	14.6	100	2.24	2.28	23	1.95	25.4	10% M>T>D
15	10.34	30	45	---	14.6	100	2.72	2.02	19.2	2.02	18.6	T>D>M
16	17	34	32	---	17	100	2.7	2.67	32	2.60	34.5	所有
17	16	33		34	17	100	2.71	2.69	40	2.64	42	所有

[0085] 表3:预聚物比较实例

[0086]

比较实例编号	三醇 80% PO, 450 0 Mw	二醇 100 % PO, 2000 Mw	一元醇 80% PO, 200 0 Mw	一元醇 50% PO, 393 0 Mw	一元醇 50% PO, 160 0 Mw	一元醇 50% PO, 970 Mw	一元醇 50% PO, 750 Mw	一元醇 50% PO, 520 Mw	一元醇 50% PO, 270 Mw	MDI: 50% 邻-对	聚合 MDI, 2.3 官 能度 (重量 %)	总 计	初 始 NC O (重 量 %)	制 备 之 后 24 H 的 NC O (重 量 %)	制 备 之 后 24 H 的 粘 度 (厘 泊 ×1000)	在 65 °C 下 老 化 3 天 (NC O 重 量 %)	在 65 °C 下 老 化 3 天 的 粘 度 (厘 泊 ×1000)	添 加 顺 序
1	44.2 2	30.5	11.1 2							14.1		10 0	1.97	1.95	48.2	1.87	76.8	所 有
2	44.2 2	30.5			11.1 2					14.1		10 0	1.82	1.79	60.8	1.76	79.4	所 有
3	44.2	30.5				11.1				14.1		10	1.77	1.75	70.4	1.66	77.8	所

[0087]

	2				2						0						有
4	20.8 5	50		15						14.1	10 0	1.32	胶凝	胶凝	胶凝	胶凝	所有
5	15.8 5	50		20						14.1	10 0	1.83	1.7	73.1	胶凝	胶凝	所有
6	32	12			40.6 9					15.25	10 0	1.86	1.88	26.7	1.84	34	所有
7	32.8	14.8				36				16.34	10 0	2.38	2.14	8.2	1.73	49.7	所有
8	33.9 5	23				26.9 7				16.02	10 0	1.78	1.71	145	1.65	146	所有
9	20.0 4	30				33				16.9	10 0	胶凝	胶凝	胶凝	胶凝	胶凝	所有
10	18.7	29				34.8 4				17.4	10 0	1.92	1.91	21.6	1.91	36.6	所有
11	12	34				36.1 4				17.8	10 0	2.22	2.22	20.5	1.91	24.6	所有
12	39.7 4	21					20			19.2	10 0	2.07	2.04	82.8	胶凝	胶凝	所有
13	30	10					36.6 4			23.3	10 0	2.38	2.44	31	2.41	31.8	所有
14	31.0 3	22					26			20.9	10 0	2.19	2.15	51	2.11	55.9	所有
15	30	10						36.9 4		23	10 0	2.32	2.05	37	2.09	40.6	所有
16	31.4 3	22						26		20.5	10 0	3.3	2.6	47.7	胶凝	胶凝	所有
17	40.4 4	21						20		18.5	10 0	2.51	1.68	46.9	胶凝	胶凝	所有
18	29.9 4	19.5						27		23.5	10 0	1.92	1.81	77.2	1.68	92.4	所有

[0088] 粘合剂组合物制备:

[0089] 粘合剂制备于8升双行星混合器(Double Planetary Mixer)中。向清洁且干燥的混合器中添加所有预聚物,闭合混合器盖且真空牵拉10min。打开混合器盖且干燥氮气用于覆盖预聚物。将在200℃下干燥16到20小时填充剂添加到混合器中,闭合所述盖且在无真空的情况下启动混合器5min且接着于真空下10min。打开混合器,用干燥氮气将槽覆盖,同时将其和叶片刮下。添加催化剂且于真空下继续混合10min,随后将样品包装到300ml铝筒中且储存于干燥氮气下密封的铝袋中。

[0090] 表4:粘合剂实例

[0091]

粘合剂实例编号	1A	2A	3A	4A	5A	6A
组分	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%

实例8 PP	57					
实例1 PP		58				
实例9 PP			58			
实例3 PP				57		
实例16 PP					62	
实例17 PP						62
碳黑	21	21	21	21	16	16
粘土					21	21
碳酸钙	20.5	20.5	20.5	20.5		
DMDEE	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
辛酸铋	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
TNPP	1	0	0	1	0.5	0.5
总计	100	100	100	100	100	100
压流 (g/min)	150	96	170	72	55	65
硬度 (肖氏A)	45	50	50	40	55	55
拉伸强度 (psi)	740	646	597	510	889	1230
伸长率 (%)	255	299	304	275	275	245
杨氏模量 (Mpa)	1.4	1.4	1.4	1.0	1.9	2.2
撕裂 (N/mm)	8.6	8.8	11.3	7.8	15.2	16.5

[0092] “实例编号PP”意指使用鉴别的预聚物实例的预聚物

[0093] 表5:比较粘合剂实例

[0094]

粘合剂比较实例编号	1A	2A	3A
组分	重量%	重量%	重量%
比较PP 6	56		
比较PP 10		57	
比较PP 11			57
碳黑	22	21	21
粘土			
碳酸钙	20.5	20.5	20.5
DMDEE	0.25	0.25	0.25
辛酸铋	0.25	0.25	0.25
TNPP	1	1	1
	100	100	100
压流	294	80	46
硬度	20	30	40
拉伸强度 (psi)	189	171	243
伸长率 (%)	273	270	186
杨氏模量 (Mpa)	0.7	0.4	0.9

撕裂 (N/mm)	5.9	3.9	7.1
-----------	-----	-----	-----

[0095] “实例编号PP”意指使用鉴别的预聚物比较实例的预聚物