



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101595146 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 14

(21) 申请号 200780043028. 1

代理人 陈文平 陈长会

(22) 申请日 2007. 06. 05

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

60/876, 293 2006. 12. 21 US

C08G 18/12 (2006. 01)

C08G 18/42 (2006. 01)

C08G 18/48 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 05. 20

C08G 18/71 (2006. 01)

C09J 175/08 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/013200 2007. 06. 05

(56) 对比文件

US 5367036 A, 1994. 11. 22, 说明书第 7-8

(87) PCT申请的公布数据

W02008/076146 EN 2008. 06. 26

栏.

JP 特开平 7-278257 A, 1995. 10. 24, 权利要求 1-2.

(73) 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密执安

CN 1329626 A, 2002. 01. 02, 权利要求 1-10.

US 5367036 A, 1994. 11. 22, 说明书第 7-8

(72) 发明人 U·特里贝霍恩 J·S·比勒

R·R·赫格尔哈桑

栏.

审查员 祖胜臻

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

用作安装交通工具窗户的粘合剂的组合物

(57) 摘要

在一个实施方案中, 本发明涉及一种组合物, 其包含 :a) 一种或多种异氰酸酯官能的聚醚聚氨酯预聚物 ; 和 b) 一种或多种聚异氰酸酯与一种或多种聚酯的一种或多种预聚物, 其中, 所述聚酯多元醇聚氨酯预聚物的端基是单官能聚亚烷基二醇的残基 (下文称作封端的聚醚聚氨酯预聚物) ; 或一种或多种聚酯多元醇, 所述聚酯多元醇是由一种或多种单官能异氰酸酯的残基封端的 (下文称作异氰酸酯封端的聚酯) ; 其中, 所述组合物在约 40°C 至约 80°C 的温度下是低粘度糊状物, 并且在约 40°C 或更低的温度下是高粘度糊状物。在一个优选实施方案中, 所述组合物还包含 c) 一种或多种用于异氰酸酯部分与羟基反应的催化剂。在另一个实施方案中, 本发明涉及一种将两种或更多种基底粘结在一起的方法, 所述方法包括将所述两种或更多种基底一起与本发明的组合物接触, 沿所述两种或更多种基底相互接触的至少一部分区域放置所述组合物, 其中, 所述组合物为低粘度

状态糊状物。在一个优选实施方案中, 在将所述组合物与所述一种或多种基底接触之前, 将所述组合物加热至约 40°C 至约 80°C 并将其转化成低粘度糊状物。

1. 一种组合物,其包含

a) 一种或多种异氰酸酯官能的聚醚聚氨酯预聚物 ;和

b) 一种或多种聚异氰酸酯与一种或多种聚酯多元醇的一种或多种预聚物,其中,所述聚异氰酸酯-聚酯多元醇基聚氨酯预聚物的端基是单官能聚亚烷基二醇的残基,其中,所述单官能聚亚烷基二醇在其链的一个末端具有反应性活性氢,并且在另一端具有惰性的不反应的部分,惰性部分是炔氧基部分 ;和 / 或一种或多种聚酯多元醇,所述聚酯多元醇是由一种或多种单官能异氰酸酯的残基封端的 ;其中,所述组合物在 40℃ 至 80℃ 的温度下是低粘度糊状物,并且在 40℃ 以下的温度下是高粘度糊状物,

其中,所述高粘度糊状物是指其粘度大于 50,000Pa. s,所述低粘度糊状物是指其粘度小于 10,000Pa. s。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中,所述组合物还包含 c) 一种或多种用于异氰酸酯部分与羟基反应的催化剂。

3. 根据权利要求 2 所述的组合物,其中,组分 b) 包含由一种或多种单官能异氰酸酯的残基封端的一种或多种聚酯多元醇。

4. 根据权利要求 3 所述的组合物,其中,所述一种或多种单官能异氰酸酯的残基包括一种或多种异氰酸酯基烷基硅烷、或芳基磺酰基异氰酸酯、或烷芳基磺酰基异氰酸酯的残基。

5. 根据权利要求 4 所述的组合物,其中,所述一种或多种单官能异氰酸酯的残基包括一种或多种芳基磺酰基异氰酸酯或烷芳基磺酰基异氰酸酯的残基。

6. 根据权利要求 2 所述的组合物,其中,组分 b) 包含一种或多种聚异氰酸酯与一种或多种聚酯多元醇的一种或多种预聚物,其中,聚异氰酸酯-聚酯多元醇聚氨酯预聚物的端基是单官能聚亚烷基二醇的残基。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的组合物,其中,所述组合物在高粘度糊状物状态下的粘度大于 50,000Pa. s,所述组合物在低粘度糊状物状态下的粘度小于 10,000Pa. s,所述粘度是用流变仪 Bohlin CS 测量得到的,其中,控制应变模式并采用锥-板系统 CP 4/20,剪切速率为 1.075s^{-1} 。

8. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的组合物,其中 :

a) 所述一种或多种异氰酸酯官能的聚醚基聚氨酯预聚物的存在量为 40 至 70 重量份 ;

b) 所述一种或多种单官能聚亚烷基二醇封端的聚异氰酸酯-聚酯基预聚物或异氰酸酯封端聚酯的存在量为 0.5 至 10 重量份 ;

c) 一种或多种用于异氰酸酯部分与羟基反应的催化剂的存在量为 0.005 至 2 重量份 ;
和

d) 一种或多种炭黑的存在量为 5 至 35 重量份 ;

其中,所述组合物的总重量份为 100。

9. 根据权利要求 8 所述的组合物,其中,所述组合物在高粘度糊状物状态下的粘度大于 50,000Pa. s,所述组合物在低粘度糊状物状态下的粘度小于 10,000Pa. s,所述粘度是用流变仪 Bohlin CS 测量得到的,其中,控制应变模式并采用锥-板系统 CP 4/20,剪切速率为 1.075s^{-1} 。

10. 一种将两种或更多种基底粘结在一起的方法,所述方法包括将所述两种或更多种

基底一起与根据权利要求 1-9 中任一项所述的组合物接触,所述组合物沿所述基底相互接触的至少一部分区域放置,其中,所述组合物处于低粘度状态。

11. 根据权利要求 10 所述的方法,其中,在将所述组合物与所述一种或多种基底接触之前,将所述组合物加热至 50℃至 90℃。

用作安装交通工具窗户的粘合剂的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用作粘合剂的组合物,所述粘合剂用于将玻璃粘结到交通工具和建筑物上。在另一个实施方案中,本发明涉及一种将两种或更多种基底粘结在一起的方法,其中,这些基底可以包括玻璃、建筑物和交通工具。

背景技术

[0002] 粘合剂组合物用于将玻璃(窗户)粘贴(粘结)到建筑物和交通工具上,参见 Rizk, U. S. 4, 780, 520 ;Bhat, U. S. 5, 976, 305 ;Hsieh 等人, U. S. 6, 015, 475 和 Zhou, U. S. 专利 6, 709, 539,通过引用的方式将其全部并入本文。在汽车工厂中,采用自动机械和计算机控制的工艺过程来安装窗户。这使得多种高性能粘合剂用于多种汽车变得便利,例如绝缘粘合剂和高模量粘合剂。也难以配制不流挂(sag)的高性能粘合剂,换句话说,难以配制涂覆到交通工具或玻璃上后不失去珠子形状的粘合剂。因此,在商业上,许多将粘合剂用于把窗户粘结到交通工具上的方法要求使用一些手段来将玻璃固定到适当位置,直到粘合剂的强度足够将窗户保持在适当位置为止。这些将窗户固定到适当位置直至粘合剂固化的手段导致成本增加。因此,希望用于将玻璃粘结在适当位置的粘合剂能够在涂覆粘合剂时就将玻璃保持在适当位置。

[0003] 已经开发了提供良好的初始生胶强度(initial green strength)的粘合剂,使得粘合剂可以将玻璃保持在适当位置,而不需要为了将玻璃保持在适当位置而另外进行的固定。通过将结晶热塑性聚合物如聚酯包含在粘合剂中来实现这个目的。这些粘合剂具有要求粘合剂熔化并且热涂覆的热熔性。随着粘合剂冷却,热塑性部分结晶,并且提供初始生胶强度来将玻璃保持在适当位置,参见 Proebster, U. S. 5, 747, 581,通过引用的方式将其并入本文。这些粘合剂存在的问题是它们固化得太慢并且不能提供足够的生胶强度来防止玻璃移动。该参考文献中还公开了需要相对较大量的热塑性组分的配方。大量的热塑性材料对固化的粘合剂的物理性能产生负面影响。

[0004] 需要这样一种组合物,其用作将玻璃粘结到建筑物上的粘合剂,并且可以呈现出快速的强度增长和良好的长期性能,并且涂覆时不流挂。

发明内容

[0005] 在一个实施方案中,本发明提供一种组合物,其包含:a)一种或多种异氰酸酯官能的聚醚聚氨酯预聚物;和b)一种或多种聚异氰酸酯与一种或多种聚酯多元醇的一种或多种预聚物,其中,聚酯多元醇聚氨酯预聚物的端基是单官能聚亚烷基二醇的残基(下文称作封端的聚醚聚氨酯预聚物))或一种或多种聚酯多元醇,该聚酯多元醇由一种或多种单官能异氰酸酯的残基封端(下文称作异氰酸酯封端的聚酯));其中,所述组合物在约40℃至约80℃的温度下是低粘度糊状物,并且在约40℃或更低的温度下是高粘度糊状物。在一个优选实施方案中,所述组合物还包含c)一种或多种用于异氰酸酯部分与羟基反应的催化剂。在一个优选实施方案,所述组合物在约45℃至约70℃的温度下是低粘度糊状

物,并且在约 35℃或更低的温度下是高粘度糊状物。

[0006] 在另一个实施方案中,本发明涉及一种将两种或更多种基底粘结在一起的方法,所述方法包括将所述两种或更多种基底一起与本发明的组合物接触,沿所述两种或更多种基底相互接触的至少一部分区域放置所述组合物,其中,所述组合物在涂覆时为低粘度状态糊状物。在一个优选实施方案中,在将所述组合物与所述一种或多种基底接触之前,将所述组合物加热至约 40℃至约 80℃并将其转化成低粘度糊状物。

[0007] 本发明的组合物用作将基底粘结在一起的粘合剂。使用所述组合物可以将许多种基底粘结在一起,例如,塑料、玻璃、木材、陶瓷、金属和涂布过的基底等。本发明的组合物可以用于将相似的和相异的基底粘结在一起。所述组合物特别用于将玻璃粘结到其它基底例如交通工具和建筑物。本发明的组合物也用于将模件组件的各部分粘结在一起,例如交通工具的模件组件。可以将玻璃粘结到交通工具的涂布过的和未涂布过的部分。证实粘合剂具有快速的强度增长。由于封端的聚异氰酸酯-聚酯基聚氨酯预聚物或异氰酸酯封端的聚酯聚氨酯的结晶,本发明粘合剂组合物表明在冷却时具有优异的耐流挂性。与现有技术中可比的粘合剂组合物相比,在熔融状态下,本发明组合物中的聚酯聚氨酯预聚物与聚醚聚氨酯预聚物混溶,并且在冷却时,在聚醚聚氨酯液体基质中结晶成为粘附 (coherent) 固体网状物。

具体实施方式

[0008] 本文所用的“一种或多种”是指可以使用至少一种或多于一种本发明公开的所述组分。标称官能度是指理论官能度,通常可以由所用成分的化学计量算出。通常,实际官能度是不同的,这是由于原材料的非理想性、反应物的不完全转化和副产物的生成。这里所用的高粘度糊状物是指这样的产物,其粘度大于 ($>$) 50,000Pas,优选大于 ($>$) 100,000Pas,所述粘度是用流变仪 Bohlin CS 测量得到的,其中,控制应变模式并采用锥-板系统 CP4/20,剪切速率为 $1.075(s^{-1})$ 。这里所用的低粘度糊状物是指这样的产物,其粘度小于 ($<$) 10,000Pas,优选小于 ($<$) 8000Pas,如上所述进行测量。

[0009] 一种或多种异氰酸酯官能的聚醚多元醇聚氨酯预聚物的存在量足以为组合物提供粘合剂性能。异氰酸酯官能的聚醚多元醇聚氨酯预聚物处于液体状态,并为粘合剂提供液体基质。这种预聚物的平均异氰酸酯官能度足以允许在固化时制备交联聚氨酯,但同时又不太高,不至于使聚合物不稳定。本文中的稳定性是指预聚物或从预聚物制得的粘合剂在环境温度下的保存期至少为 6 个月,这是因为在这样一个时间段内没有发现粘度增加,而粘度增加会阻止它的应用或使用。优选的聚醚聚氨酯预聚物公开在 Zhou, U. S. 专利公开 2005/0054764 第 12-20 段,通过引用的方式将其并入本文。

[0010] 异氰酸酯官能的聚醚多元醇聚氨酯预聚物是一种或多种聚异氰酸酯与一种或多种聚醚二醇和一种或多种聚醚三醇的混合物的反应产物,其中,过量的聚异氰酸酯在等价物的基础上存在。用于制备本发明所用预聚物的优选的聚异氰酸酯包括 U. S. 专利 5,922,809,第 3 栏,第 32 行至第 4 栏,第 24 行中公开的那些,通过引用的方式将其并入本文。优选地,聚异氰酸酯是芳香族或脂环族聚异氰酸酯例如二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,四甲基二甲苯二异氰酸酯,最优选二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯。二醇和三醇通常称作多元醇。本发明所用多元醇是二醇和三醇,相应于 U. S. 专利

5,922,809 第 4 栏,第 60 行至第 5 栏,第 50 行中所述的多元醇,通过引用的方式将其并入本文。优选地,多元醇(二醇和三元醇)是聚醚多元醇和更优选聚氧化烯氧化物多元醇。最优选的三元醇是环氧乙烷-封端的多元醇,所述多元醇是如下制备的:通过甘油与环氧丙烷反应,然后将所得产物与环氧乙烷反应。在一个实施方案中,预聚物还包含分散三元醇,所述分散三元醇具有分散于其中的有机基聚合物颗粒。优选的分散三元醇公开在 Zhou, U. S. 专利 6,709,539 第 4 栏,第 13 行至第 6 栏,第 18 行中,通过引用的方式将其并入本文。

[0011] 多元醇的存在量足以与异氰酸酯中的大多数异氰酸酯基团反应,使足够的异氰酸酯基团与预聚物的所需游离异氰酸酯含量相应。优选地,基于预聚物,多元醇的存在量为约 50 重量份或更多,更优选约 65 重量份或更多和最优选约 80 重量份或更多。优选地,基于预聚物,多元醇的存在量为约 90 重量份或更少和最优选约 85 重量份或更少。

[0012] 本发明的异氰酸酯官能的聚醚多元醇聚氨酯预聚物还可以包含增塑剂。用于预聚物中的增塑剂是用于聚氨酯粘合剂应用中的常用增塑剂和本领域技术人员公知的那些。增塑剂的存在量足以将预聚物分散在最终的粘合剂组合物中。可以在预聚物的制备过程中或在粘合剂组合物的组合过程中将增塑剂加入到粘合剂中。优选地,增塑剂的存在量为预聚物配制物(预聚物加上增塑剂)的约 1 重量份或更多,更优选约 5 重量份或更多,最优选约 10 重量份或更多。优选地,增塑剂的存在量为预聚物配制物的约 50 重量份或更少,更优选约 40 重量份或更少。

[0013] 可以通过任何合适的方法制备异氰酸酯官能的聚醚多元醇聚氨酯预聚物,例如在足以形成具有异氰酸酯官能度的预聚物的反应条件下,通过多元醇与超过化学计量的一种或多种聚异氰酸酯反应。一种方法公开在 Hsieh, U. S. 专利 5,852,137,第 4 栏,第 65 行至第 5 栏,第 12 行中,通过引用的方式将其并入本文。

[0014] 异氰酸酯官能的聚醚多元醇聚氨酯预聚物存在于粘合剂组合物中,当所得粘合剂固化时,所述预聚物的存在量足以使基底粘结在一起。优选地,异氰酸酯官能的聚醚多元醇聚氨酯预聚物的存在量为粘合剂组合物的约 30 重量份或更多,更优选约 35 重量份或更多,最优选约 40 重量份或更多。优选地,异氰酸酯官能的多元醇聚氨酯预聚物的存在量为粘合剂组合物的约 60 重量份或更少,更优选约 55 重量份或更少,再更优选约 50 重量份或更少。

[0015] 在一个实施方案中,组合物还包含聚酯多元醇聚氨酯预聚物(b),所述聚酯多元醇聚氨酯预聚物(b)包含一种或多种聚异氰酸酯与一种或多种聚酯多元醇的反应产物,所述反应产物由一种或多种单官能聚亚烷基二醇进一步封端(下文称作封端的聚异氰酸酯-聚酯基预聚物)。本文所用的“封端”是指聚异氰酸酯-聚酯基预聚物的基本上所有反应性基团与单官能聚亚烷基二醇反应。在封端之前,聚异氰酸酯-聚酯多元醇聚氨酯预聚物含有衍生自一种或多种聚异氰酸酯的端基异氰酸酯部分。可以使用一种或多种聚酯多元醇来制备封端的聚异氰酸酯-聚酯基预聚物,或者可以使用一种或多种聚酯多元醇与一种或多种其它多元醇的组合来制备。优选地,基于封端的预聚物的重量,聚酯多元醇在封端的聚异氰酸酯-聚酯基预聚物中的存在量为约 30 重量%或更多,更优选约 50 重量%或更多。优选地,基于预聚物的重量,聚酯多元醇在封端的聚异氰酸酯-聚酯基预聚物中的存在量为约 90 重量%或更少,更优选约 80 重量%或更少,最优选约 75 重量%或更少。封端的聚异氰酸酯-聚酯基聚氨酯预聚物的数均分子量使得其具有合适的熔点和结晶点,从而可以如本文所述起作用。优选地,数均分子量为约 2,000 道尔顿或更多,更优选约 3,500 道尔顿或更

多,最优选约 5,000 道尔顿或更多。优选地,数均分子量为约 15,000 道尔顿或更少,更优选约 10,000 道尔顿或更少,最优选约 9,000 道尔顿或更少。

[0016] 聚酯多元醇可以是符合所定义的性能要求的任何聚酯多元醇组合物,它在环境温度下是结晶的并且在所需的温度范围内熔化。由线性二酸与线性二醇来制备优选的聚酯多元醇。更优选二酸是饱和的线性 C_6 - C_{12} 二酸。更优选的二醇是 C_{2-6} 二醇,其中,丁二醇,戊二醇和己二醇是最优选的。优选的聚酯多元醇得自 Degussa,商标为 Dynacoll,品名为 7360、7380 和 7381,其中 7381 是更优选的。

[0017] 单官能聚亚烷基二醇在其链的末端具有反应性活性氢,并且在另一端具有惰性的不反应的部分。活性氢部分优选是伯胺或仲胺或羟基,更优选羟基。惰性部分可以是不与活性氢部分或异氰酸酯反应的任意部分,例如烃氧基,优选烷氧基、芳氧基、和烷基芳基氧基等。优选地,惰性部分是烷氧基。更优选 C_{1-12} 烷氧基,甚至更优选 C_{1-6} 烷氧基,最优选 C_{1-4} 烷氧基。在一个实施方案中,聚亚烷基二醇是由聚亚烷基二醇起始的单官能羟基取代的烃,其在一个末端端位包含烃氧基部分,并且在另一个端位包含活性氢基团。在端基之间是许多亚烷基氧部分。可选地,所述化合物可以称作单官能烃氧基聚亚烷基氧基二醇。亚烷基氧部分优选包含环氧乙烷部分、环氧丙烷部分、环氧丁烷部分部分或它们的组合,其中,环氧乙烷部分,环氧丙烷部分或它们的组合是优选的。所用单官能聚亚烷基二醇的数均分子量使得当封端聚异氰酸酯聚酯多元醇聚氨酯预聚物处于低粘度状态(液体状态或熔融状态)时,封端的聚异氰酸酯-聚酯多元醇聚氨酯预聚物与异氰酸酯官能的聚醚预聚物混溶。优选地,聚亚烷基二醇的数均分子量为约 200 或更多,更优选约 500 或更多。优选地,聚亚烷基二醇的数均分子量为约 2,000 或更少,更优选约 1,000 或更少。

[0018] 可以采用本文前面所述的方法和异氰酸酯来制备封端的聚异氰酸酯-聚酯基聚氨酯预聚物。更特别地,一种或多种聚酯多元醇与过量的一种或多种聚异氰酸酯反应来形成异氰酸酯封端的聚酯基预聚物。优选在惰性气氛中,换句话说,在氮气或氩气,或在真空中进行该步骤。组分在约 60°C 至约 100°C,优选约 70°C 至约 80°C 的温度下反应。可以在典型的催化剂的存在下进行反应,所述催化剂催化异氰酸酯部分与含有活性氢的化合物的反应,虽然催化剂不是必需的。在本申请的其它地方描述这种催化剂。该步骤进行足够长的时间,从而聚酯多元醇与聚异氰酸酯完全反应。优选地,使反应进行约 15 分钟至约 150 分钟,更优选约 20 分钟至约 60 分钟。随后,在异氰酸酯官能的聚酯多元醇聚氨酯预聚物的基本上所有异氰酸酯部分被聚亚烷基二醇封端的条件下,异氰酸酯官能的聚酯多元醇聚氨酯预聚物与单官能聚亚烷基二醇反应。优选使用相当于存在的异氰酸酯部分数量的等效量的聚亚烷基二醇,从而确保基本上所有异氰酸酯部分都被封端。优选地,很少或没有剩下单官能聚亚烷基二醇。优选在惰性气氛中进行该步骤,换句话说,在氮气或氩气中或在真空中进行所述步骤。组分在约 60°C 至约 100°C,优选约 70°C 至约 80°C 的温度下反应。可以在典型的催化剂的存在下进行反应,所述催化剂催化异氰酸酯部分与含活性氢的化合物的反应,但催化剂不是必需的。该步骤进行足够长的时间,从而聚亚烷基二醇与异氰酸酯部分完全反应。优选地,使反应进行约 15 分钟至约 150 分钟,更优选约 20 分钟至约 60 分钟。

[0019] 在另一个实施方案中,组合物包含一种或多种聚酯多元醇,所述聚酯多元醇由一种或多种单官能异氰酸酯的残基封端(下文称作异氰酸酯封端的聚酯)。本文中封端是指一种或多种聚酯多元醇的含有活性氢的官能基团与一种或多种单官能异氰酸酯反应。本文

中基本上所有含有活性氢的官能部分都与一种或多种单官能异氰酸酯反应。本文中所用残基是指组分反应之后,连接到聚酯多元醇的那部分单官能异氰酸酯。可用的聚酯多元醇在本文前面已经描述了。本发明可用的单官能聚异氰酸酯包括以下任意的单官能聚异氰酸酯:其与聚酯多元醇反应,以及其在以下温度下改善聚酯多元醇与异氰酸酯官能的聚醚多元醇聚氨酯预聚物的混溶性,其中,异氰酸酯封端的聚酯在所述温度下处于液体状态(换句话说,是熔融的)。优选的单官能异氰酸酯包括异氰酸酯基硅烷,和烃基磺酰基异氰酸酯。优选的烃基磺酰基异氰酸酯包括芳基磺酰基异氰酸酯和烷基芳基磺酰基异氰酸酯,更优选甲苯磺酰基异氰酸酯。异氰酸酯基硅烷包含一种异氰酸酯部分和一种或多种硅烷部分。优选地,异氰酸酯和硅烷部分连接到亚烷基骨架,更优选亚烷基部分。优选的异氰酸酯基硅烷包括异氰酸酯基烃基硅烷。更优选异氰酸酯基硅烷包括异氰酸酯基烷基硅烷,其中 C_{1-3} 亚烷基基团位于异氰酸酯与硅烷部分之间。

[0020] 可以通过聚酯多元醇与等量或过量的一种或多种单官能异氰酸酯反应来制备异氰酸酯封端的聚酯,以形成异氰酸酯封端的聚酯多元醇。该步骤优选在惰性气氛中进行,换句话说,在氮气或氩气中,或在真空中。组分在约 60°C 至约 100°C , 优选约 70°C 至约 80°C 的温度反应下。可以在典型的催化剂的存在下进行反应,所述催化剂催化异氰酸酯部分与含有活性氢的化合物反应,虽然催化剂不是必需的。在本申请的其它地方描述了这种催化剂。该步骤进行足够长的时间,从而聚酯多元醇与单官能异氰酸酯完全反应。优选地,使反应进行约 10 分钟至约 90 分钟更优选约 20 分钟至约 60 分钟

[0021] 封端的聚酯多元醇聚氨酯预聚物或异氰酸酯封端的聚酯多元醇具有这样的熔点,该熔点使得它们给本发明的粘合剂组合物提供充分的生胶强度,以防止基底彼此之间由于重力而移动。对于在交通工具或建筑物中安装窗户,粘合剂组合物防止窗户在安装之后滑动。封端的聚酯多元醇聚氨酯预聚物或异氰酸酯封端的聚酯多元醇具有的熔点足以提供所需的生胶强度。优选地,它们的熔点为约 40°C 或更高,再更优选约 50°C 或更高,最优选约 60°C 或更高。优选地,它们呈现出约 90°C 或更低,最优选约 70°C 或更低的熔点。优选地,封端的聚酯多元醇聚氨酯预聚物或异氰酸酯封端的聚酯多元醇在粘合剂组合物中的存在量足以提供所需的生胶强度。也选择封端的聚酯多元醇聚氨酯预聚物或异氰酸酯封端的聚酯多元醇的量使其足够低,从而当混合物处于低粘度(液体状态)的温度下时,换句话说,约 40°C 至约 80°C , 优选约 60°C 至约 70°C , 封端的聚酯多元醇聚氨酯预聚物或异氰酸酯封端的聚酯多元醇与异氰酸酯官能的预聚物混溶。这里所用的混溶是指混合物在如下温度下形成单一相,该温度下,封端的聚异氰酸酯-聚酯多元醇-聚氨酯预聚物或异氰酸酯封端的聚酯多元醇在所述温度下处于低粘度(液体状态)。优选地,基于粘合剂组合物的重量,封端的聚酯多元醇聚氨酯预聚物或异氰酸酯封端的聚酯多元醇在粘合剂组合物中的存在量为约 0.1 重量份或更多,最优选约 0.7 重量份或更多。优选地,基于粘合剂组合物的重量,聚酯多元醇聚氨酯预聚物或异氰酸酯封端的聚酯多元醇在粘合剂中的存在量为约 10 重量份或更少,更优选约 3.7 重量份或更少。

[0022] 本发明粘合剂的任选存在的组分包括增强填料。这种填料是本领域技术任意公知的,其包括炭黑、二氧化钛、碳酸钙、表面处理过的硅石、钛氧化物、热解硅石和滑石等。优选的增强填料包括炭黑,如本文前面所述。在一个具体实施方案中,可以使用多于一种的增强填料,其中,一种是炭黑,并且充分量的炭黑用于给粘合剂提供期望的黑色颜色。使用充分

量的增强填料,以增强粘合剂的强度并给粘合剂提供触变性能。本发明的组合物还优选包含炭黑,以给组合物提供期望的黑色颜色、流变性和耐流挂性。组合物中炭黑的量是提供期望的颜色、流变性和耐流挂性的量。基于组合物的重量,炭黑的优选用量为约 10 重量份或更多,更优选约 15 重量份或更多,最优选约 20 重量份或更多。基于组合物的重量,炭黑的优选存在量为约 35 重量份或更少,更优选约 30 重量份或更少,最优选约 25 重量份或更少。

[0023] 粘合剂还含有催化剂,所述催化剂催化异氰酸酯部分与水或含有活性氢的化合物的反应。催化剂可以是本领域技术人员已知的任何用于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。在优选催化剂中,有有机锡化合物、金属烷酸盐和叔胺。有用的有机锡催化剂包括如下化合物,例如烷基锡氧化物,锡烷酸盐,二烷基锡羧酸盐和锡硫醇盐。锡烷酸盐包括锡辛酸盐。烷基锡氧化物包括二烷基锡氧化物,例如二丁基锡氧化物及其衍生物。有机锡催化剂优选是二烷基锡二羧酸盐或二烷基锡二硫醇盐。二烷基锡二羧酸盐优选相应于式子 $(R^1OC(O))_2-Sn-(R^1)_2$, 其中, R^1 在每种情况下独立地是 C_{1-10} 烷基,优选 C_{1-3} 烷基,最优选甲基。优选具有较低碳原子总数的二烷基锡二羧酸盐,这是因为它们是在本发明所用组合物中更有活性的催化剂。优选的二烷基二羧酸盐包括 1,1-二甲基锡二月桂酸盐、1,1-二丁基锡二乙酸盐和 1,1-二甲基二马来酸盐。优选的金属烷酸盐包括铋辛酸盐或铋新癸酸盐。基于一百万份的粘合剂的重量,有机锡或金属烷酸盐催化剂的存在量为约 60 份或更多,更优选 120 份或更多。基于粘合剂的重量,有机锡或金属烷酸盐催化剂的存在量为约 1.0 重量份或更少,更优选约 0.5 重量份或更少,最优选约 0.1 重量份或更少。

[0024] 在优选的叔胺中,有二吗啉基二烷基醚、二((二烷基吗啉基)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、和它们的混合物。更优选的叔胺包括二吗啉二乙基醚或(二-(2-(3,5-二甲基-吗啉)乙基)醚)。基于粘合剂的重量,叔胺的优选用量为基于粘合剂约 0.01 重量份或更多,更优选约 0.05 重量份或更多,再更优选约 0.1 重量份或更多,最优选约 0.2 重量份或更多和约 2.0 重量份或更少,更优选约 1.75 重量份或更少,再更优选约 1.0 重量份或更少,最优选约 0.4 重量份或更少。

[0025] 可以用现有技术中已知的用在粘合剂组合物中的填料和添加剂配制本发明的粘合剂。通过加入这些材料,可以改进物理性能例如流变性和流速等。然而,为了防止预聚物中对潮气敏感的基团过早水解,在与所述材料混合之前,应该将填料完全干燥。

[0026] 在粘合剂组合物中任选存在的材料有粘土。用于本发明的优选粘土包括高岭土、表面处理过的高岭土、煅烧高岭土,硅酸铝和表面处理过的无水硅酸铝。可以任何形式使用粘土,从而便于配制可用泵抽吸的粘合剂。优选地,粘土为粉碎的粉末、喷雾干燥的珠粒、或精磨的颗粒的形式。粘土的用量可以为粘合剂组合物的约 0 重量份或更多,更优选约 5 重量份或更多,再更优选约 10 重量份或更多。优选地,粘土的用量为粘合剂组合物的约 35 重量份或更少,更优选约 20 重量份或更少。

[0027] 本发明的粘合剂组合物还可以包含增塑剂,以便将流变性质改善到期望的稠度。这种材料应该不含水、对异氰酸酯基团惰性并且与聚合物相容。合适的增塑剂是本领域公知的,并且优选的增塑剂包括烷基邻苯二甲酸酯例如二异壬基邻苯二甲酸酯或二异癸基邻苯二甲酸酯、部分氢化的萜烯、三辛基磷酸酯、甲苯-磺酰胺,烷基磺酸的酯,己二酸酯、蓖

麻油、甲苯和烷基萘。粘合剂组合物中增塑剂的量是提供期望的流变性质的量。这里公开的量包括在制备预聚物的过程中加入的量和在配混粘合剂的过程中加入的量。优选地,基于粘合剂组合物的重量,增塑剂在粘合剂组合物中的用量为约 0 重量份或更多,更优选约 5 重量份或更多,最优选约 10 重量份或更多。基于粘合剂组合物的总量,增塑剂的优选用量为约 45 重量份或更少,更优选约 40 重量份或更少。

[0028] 本发明的组合物还可以包含稳定剂,稳定剂用于保护粘合剂组合物不受潮气的影响,从而抑制并防止粘合剂配制物中的异氰酸酯过早交联。可以优选使用本领域技术人员已知的用于潮气固化型粘合剂的稳定剂。这种稳定剂中包括二乙基丙二酸酯、烷基酚烷基化物、对甲苯磺酸异氰酸酯、苯甲酰氯和正烷基甲酸酯。基于粘合剂组合物的总重量,这种稳定剂的优选用量为约 0.1 重量份或更多,优选约 0.5 重量份或更多,更优选约 0.8 重量份或更多。基于粘合剂组合物的重量,这种稳定剂的用量为约 5.0 重量份或更少,更优选约 2.0 重量份或更少,最优选约 1.4 重量份或更少。

[0029] 本发明的组合物还可以包括粘合促进剂,例如 Mahdi, U. S. 专利公开 2002/0100550 第 0055-0065 段和 Hsieh, U. S. 6, 015, 475 第 5 栏, 第 27 行至第 6 栏, 第 41 行中公开的那些,通过引用的方式将它们并入本文。这种粘合促进剂的用量也公开在这些参考文献中,通过引用的方式将其并入本文。

[0030] 粘合剂组合物还可以包含亲水材料,其用于将空气中的湿气吸入到组合物中。该材料通过将空气中的湿气吸入到组合物中,加快了配制物的固化速度。优选地,亲水材料是液体。在优选的吸水材料中有吡咯烷酮例如 1-甲基-2-吡咯烷酮(或 N-甲基吡咯烷酮)。亲水材料的优选存在量为约 0.1 重量份或更多,更优选约 0.3 重量份或更多,优选约 1.0 重量份或更少,最优选约 0.6 重量份或更少。任选地,粘合剂组合物还可以包含触变胶(流变添加剂)。这种触变胶是本领域技术人员公知的,并且包括矾土、石灰石、滑石、热解硅石、碳酸钙、珍珠岩和环糊精等。触变胶在组合物粘合剂中的添加量可足以提供期望的流变性质。优选地,基于粘合剂组合物的重量,触变胶的存在量为约 0 重量份或更多,优选约 1 重量份或更多。优选地,基于粘合剂组合物的重量,任选存在的触变胶的存在量为约 10 重量份或更少,更优选约 2 重量份或更少。

[0031] 粘合剂组合物中常用的其它组分可以用在本发明的粘合剂组合物中。这种材料是本领域技术人员公知的,并且可以包括紫外线稳定剂和抗氧化剂等。这里,与粘合剂组合物组分有关的所有重量份均基于 100 总重量份的粘合剂组合物。

[0032] 通过采用本领域公知的手段来将组分混合在一起,可以配制本发明的粘合剂组合物。通常,在合适的混合器中混合组分。优选在不存在氧和大气湿气的惰性气氛中进行这种混合,以防止过早反应。可以有利地向反应混合物中加入增塑剂来制备异氰酸酯官能的聚醚聚氨酯预聚物、封端的聚酯多元醇聚氨酯预聚物和异氰酸酯封端的聚酯多元醇,从而可以容易地混合和处理这种混合物。可选地,可以在混合所有组分的过程中加入增塑剂。在以下温度下混合各成分,其中,在所述温度下聚酯多元醇聚氨酯预聚物和异氰酸酯封端的聚酯多元醇是液体(处于低粘度状态)。优选地,在约 50°C 至约 90°C,更优选约 60°C 至约 80°C 的温度下混合组分。优选地,在真空中或在惰性气体,例如氮气或氩气中混合材料。将各成分混合充分长的时间以制备充分混合的混合物,优选约 10 至约 60 分钟。粘合剂组合物一经配制,就将其包装到合适的容器中,从而保护粘合剂组合物不受空气中的湿气和

氧气的影响。与空气中的湿气和氧气接触会导致含有异氰酸酯基团的聚氨酯预聚物过早交联。

[0033] 本发明的粘合剂组合物用于将本文前面所述的许多种基底粘结在一起。组合物可以用于将多孔基底和无孔基底粘结在一起。将粘合剂组合物涂布基底上,随后,第一基底上的粘合剂与第二基底接触。在优选实施方案中,将涂布粘合剂的表面清洁,以及有时在涂布之前进行活化和/或打底,参见例如, U.S. 专利 4,525,511 ;3,707,521 和 3,779,794,通过引用的方式将它们的所有相关部分并入本文。通常在以下温度下涂布本发明的粘合剂,在所述温度下组合物可以用泵抽吸和在所述温度下组合物中的预聚物是低粘度糊状物(液体状态)。优选地,将本发明的粘合剂组合物加热到约 50℃或更高温度以便涂布,更优选约 60℃或更高的温度。优选地,将本发明的粘合剂组合物加热到约 90℃或更低的温度以便涂布,更优选约 70℃或更低的温度。粘合剂组合物在空气湿气的存在下固化。充分暴露于空气湿气中,以便固化粘合剂。通过加入额外的水或通过向固化粘合剂施加热量可以加速固化,施加热量的手段有对流加热和微波加热等。优选地,配制本发明的粘合剂以提供至少约 3 分钟或更多,更优选约 5 分钟或更多的开放时间(open time)。“开放时间”理解为是指如下的时间:向第一基底涂布粘合剂后直到其开始变成高粘度糊状物,并且在装配过程中不使其变形以适应第二基底的形状并粘合于其上。

[0034] 粘合剂组合物优选用于将玻璃粘结到其它基底例如金属或塑料上。在优选实施方案中,第一基底是玻璃窗户,并且第二基底是窗户框。在另一个优选的实施方案中,第一基底是玻璃窗户,并且第二基底是汽车的窗户框。优选地,玻璃窗户是清洁过的并且在待粘结粘合剂的区域可以具有玻璃擦或涂布底漆。窗户槽缘(槽缘)可以用颜料底漆打底。将粘合剂以珠状涂布于窗户外围,并且放置玻璃,使得在当将其置于交通工具中时,粘合剂会接触窗户槽缘。然后,将粘合剂置于其上的窗户置于槽缘,使得粘合剂位于窗户与槽缘之间。粘合剂珠是连续的珠,其用于密封窗户与窗户槽缘之间的接合部。连续珠状的粘合剂是这样的珠,将其放置使得珠的各个端点连接在一起,从而当窗户与槽缘接触时,在它们之间形成连续的密封物。随后,使粘合剂固化。本发明的粘合剂具有充分的生胶强度,从而在将其装配之后,防止窗户移动小于 1 分钟,更优选小于 20 秒。

[0035] 在另一个实施方案中,本发明的组合物可以用于将构建组分粘结到汽车主体或将构建组分彼此粘结。构建组分的例子包括交通工具模块,例如门、窗户或主体。

[0036] 这里所述的分子量是数均分子量,它可以通过凝胶渗透色谱法(也称作 SEC)来确定。对于聚氨酯预聚物,也可以由异氰酸酯化合物和多元醇化合物的当量比来计算近似的数均分子量,其中,聚氨酯预聚物与异氰酸酯化合物和多元醇化合物的反应是本领域技术人员已知的。

具体实施方案

[0037] 提供以下实施例以解释说明本发明,但并不意指限制本发明的范围。除非另有说明,所有的份和百分数都是重量份和重量%。

[0038] 实施例 1 制备聚醚基预聚物(a)

[0039] 在 50℃的温度下,将 100g 熔融的纯的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯称重,并置于实验室反应器中,加入 250g 聚氧亚丙基醚二醇 MW 2000 和 310g 环氧乙烷封端的聚氧亚

丙基醚三醇 MW 4500, 并且用 4g 的 0.5% 的锡 - 辛酸盐在二 - 异壬基邻苯二甲酸酯中的溶液催化。将反应器在 70°C 保持 1 小时, 然后加入 340g 二 - 异壬基邻苯二甲酸酯。

[0040] 实施例 2 制备加合物 1(b1)

[0041] 在 50°C 的温度下, 将 81g 熔融的纯 4,4' - 二苯基甲烷二异氰酸酯称重, 并置于实验室反应器中, 然后, 加入 131g 二 - 异壬基邻苯二甲酸酯 (50°C) 和 538g 熔融 DYNACOLL™ 7381 线性共聚聚酯二醇, 可得自 Degussa (70°C)。将反应器在 70°C 保持 1 小时。加入 250g 聚丙二醇正 - 丁基醚, 可以商标和品名 Synalox 100-20B 得自 Dow Chemical Company, 并将反应器在 70°C 保持 1 小时。4% 的加合物 1 和 96% 的预聚物 (a) 的混合物在 23°C 是不流动的固态蜡状的糊状物。在 70°C, 不超过 10% 的加合物 1 与预聚物 (a) 混溶。

[0042] 实施例 3 制备加合物 2(b2)

[0043] 在 70°C 的温度下, 将 742.5g 的熔融 DYNACOLL™ 7381 线性共聚聚酯二醇称重, 并置于实验室反应器中, 然后加入 175g 二 - 异壬基邻苯二甲酸酯 (60°C) 和 82.5g 对 - 甲苯磺酰基异氰酸酯。将反应器在 70°C 保持 1 小时。

[0044] 3% 的加合物 2 和 97% 预聚物 (a) 的混合物在 23°C 是不流动的固态蜡状的糊状物。在 70°C 大于 (>) 20% 的加合物 2 与预聚物 (a) 混溶。

[0045] 实施例 4 制备粘合剂 1 (对比)

[0046] 在真空下, 于 60°C 将 2270g 预聚物 (a)、875g 炭黑、350g 煅烧瓷土和 5.3g 三亚乙基二胺的二醇酸盐和 1,1-二丁基锡二乙酸酯 (以商标和品名 Dabco DC 2 得自 Air products) 在星式混合器中混合 1 小时。将所得的耐流挂糊状物填充到防水蒸汽的柱体中。下表中给出粘合剂的性能。

[0047] 实施例 5 制备粘合剂 2

[0048] 在真空下, 于 70°C 将 2172g 预聚物 (a)、875g 炭黑、350g 煅烧瓷土、98g 加合物 1 和 5.3g 三亚乙基二胺的二醇酸盐和 1,1-二丁基锡二乙酸酯 (以商标和品名 Dabco DC 2 得自 Air products) 在星式混合器中混合 1 小时。将所得的耐流挂糊状物填充到防水蒸汽的柱体中。粘合剂中 DYNACOLL™ 7381 线性共聚聚酯二醇的含量是 1.5%。下表中给出粘合剂的性能。

[0049] 实施例 6 制备粘合剂 3

[0050] 在真空下, 于 70°C 将 2196g 预聚物 (a)、875g 炭黑、350g 煅烧瓷土、73.5g 加合物 2 和 5.3g 三亚乙基二胺的二醇酸盐和 1,1-二丁基锡二乙酸酯 (商标和品名 Dabco DC 2 得自 Air products) 在星式混合器中混合 1 小时。将所得的耐流挂糊状物填充到防水蒸汽的柱体中。粘合剂中 DYNACOLL™

[0051] 7381 线性共聚聚酯二醇的含量是 1.5%。下表中给出粘合剂的性能。

[0052] 静载荷流挂测试

[0053] 用 2 个一侧有 6mm 孔的 100×20×5mm 铝试件制备重叠部分剪切样品。在试件的 20×20mm 重叠区域涂布底漆。采用 20×20×5mm 重叠部分的粘合剂来制备实验室剪切样品。涂布开始之后 1 和 5 分钟, 将样品钩到实验室架子上, 并且将 500g 的重量附于样品的另一端。12 小时后, 通过测量样品的总长度并减去原始长度来测定流挂。静载荷相应于 0.0125N/mm² 的应力, 约为较大型号的汽车挡风玻璃所施加应力的 5 倍, .

[0054] 玻璃屏滑动测试

[0055] 测试装置包括 a) 玻璃板, 所述玻璃板带有附加的金属重量以提供 4200g 的重量, 和 b) 350×350mm 的铝板, 所述铝板在其上端有固定终点。可以将板垂直固定在架子上。将 10mm 基底和 10mm 高度的粘合剂珠以从边缘 25mm 涂布到玻璃上, 使得总长度为 1200mm。从水平位置将玻璃板转移到铝板, 并且将其挤压到静止高度为 5mm (采用 4 个隔板)。使组件处于垂直位置并测量可视的流挂。载荷相应于 0.0035N/mm^2 的应力, 约为较大型号的汽车挡风玻璃所施加应力的 2 倍。

[0056]

密封剂性能			
	实施例 4 密封剂 1 参比	实施例 5 密封剂 2	实施例 6 密封剂 3
未固化密封剂性能			
粘度、挤出 4bar/4mm 喷嘴 55℃	55	61	95
流挂、三角形珠 44mm 基底 20mm 高度 在垂直壁上流挂°	0	0	0
开放时间 min	30	16	12.5
固化速率 23℃/50%r.h., 48 小时, mm	5	5.2	3.2
静载荷测试, 1min*), mm	下降	2.2	1.7
静载荷测试, 5min*), mm (重叠 100 x 20 x 5 mm, 500g)	下降	0.3	0.5
玻璃屏滑动测试 0.5min**), mm (珠 1200 x 10 x 5 mm, 4200g)	滑动, 下降	0.3	0.2
固化的密封剂的性能			
拉伸强度 (DIN 53504), N/mm^2	9.5	8	8.3
伸长率 (DIN 53504), %	695	790	675
撕裂强度 (DIN 53515), N/mm^2	15.5	50.6	21.3
重叠剪切强度 (EN1465), 7d	6.5	6.4	6.0
G 模量, 10%应力, N/mm^2	1.3	2.2	2.5