

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480024143.0

[51] Int. Cl.

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 9 月 27 日

[11] 公开号 CN 1839167A

[22] 申请日 2004.8.19

[21] 申请号 200480024143.0

[30] 优先权

[32] 2003.8.22 [33] US [31] 60/497,277

[86] 国际申请 PCT/US2004/027004 2004.8.19

[87] 国际公布 WO2005/019292 英 2005.3.3

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.22

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 D·P·黑贝雷尔 L·周

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程伟 郭笑傲

权利要求书 3 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

用于安装机动车窗的粘合剂组合物

[57] 摘要

本发明是一种组合物，包含：(a)一种或更多种异氰酸酯官能的聚醚基预聚物；(b)一种或更多种异氰酸酯官能的聚酯基预聚物，其中，用于制备预聚物的一种或更多种聚酯的熔点从45℃到59℃；(c)一种或更多种名义官能度为3或更大数值的聚异氰酸酯；(d)一种或更多种绝缘性的碳黑材料；(e)一种或更多种用于催化异氰酸酯基团部分与羟基团反应的催化剂。在一种优选的实施例中，本发明涉及的组合物进一步包含一种或更多种异氰酸酯官能的聚酯基预聚物，其中用于制备预聚物的一种或更多种聚酯从具有60℃到90℃的熔点。

1、一种组合物，包含：

- (a) 一种或更多种异氰酸酯官能的聚醚基预聚物；
- 5 (b) 一种或更多种异氰酸酯官能的聚酯预聚物，其中，用于制备
预聚物的一种或更多种聚酯具有从 40℃ 到 59℃ 的熔点；
- (c) 一种或更多种名义官能度为 3 或更大数值的聚异氰酸酯；
- (d) 一种或更多种绝缘性的碳黑材料；以及
- (e) 一种或更多种用于异氰酸酯基团部分与羟基基团反应的催化
10 剂。

2、根据权利要求 1 所述的组合物，组合物进一步包含用于制备预聚物的一种或更多种异氰酸酯官能的聚酯基预聚物，其中用于制备预聚物的一种或更多种聚酯具有从 60℃ 到 90℃ 的熔点。

15

3、根据权利要求 1 或 2 所述的组合物，其中，异氰酸酯官能的聚醚预聚物包含一种或多于一种或更多种含有有机聚合物粒子的分散型多元醇。

20

4、根据权利要求 2 或 3 所述的组合物，其中，

- (a) 一种或更多种异氰酸酯官能的聚醚基预聚物存在于组合物中，含量从 25% 到 55%；
- (b) 一种或更多种异氰酸酯官能的聚酯预聚物存在于组合物中，含量从 1% 到 5%，其中一种或更多种用于制备预聚物的聚酯具有从 45
25 ℃ 到 55℃ 的熔点；
- (c) 一种或更多种多官能团的异氰酸酯存在于组合物中，含量从 1% 到 8%；
- (d) 一种或更多种绝缘性的碳黑存在于组合物中，含量从 5% 到 25%；
- (e) 一种或更多种用于异氰酸酯基团部分与羟基基团反应的催化剂存在于组合物中，含量从 0.005% 到 2%；

(f) 一种或更多种异氰酸酯官能的聚酯预聚物存在于组合物中，含量从 1%到 5%，其中，用于制备预聚物的一种或更多种聚酯具有从 75°C 到 90°C 的熔点；

其中，百分含量基于组合物的质量。

5

5、根据权利要求 1 至 4 中任何一条所述的组合物，其中，根据 ASTM D4065，25°C 条件下测试，组合物固化后表现出 2.0MPa 或更大的模量， $5 \times 10^{10} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 或更大数值的体积电阻率；未固化的样品的流挂低于 2mm，压力流动粘度介于 20 到 50 之间，储能模量是 $5.3 \times 10^5 \text{ Pa}$ 或更大数值。
10

6、一种将两个或更多个基底粘结在一起的方法，其包括，采用位于所述基底接触面至少一部分的根据权利要求 1 至 5 中任何一条所述的组合物，使两个或更多个基底相互接触。

15

7、根据权利要求 6 所述的方法，至少一个基底是窗玻璃。

8、根据权利要求 7 所述的方法，至少一个其它基底是建筑物或机动车。

20

9、一种更换机动车车窗的方法包含：

(i) 将车窗从机动车上移走；

(ii) 把应用根据权利要求 1 至 5 任何一条所述的组合物施加到更换的车窗上，或者是应用到施加于将车窗固定到机动车上的机动车法兰上；
25

(iii) 利用处于机动车法兰与更换的车窗之间的组合物，使机动车的法兰和更换的车窗相接触；

(iv) 使粘合剂固化。

(e) 一种或更多种用于催化异氰酸酯基团部分羟基基团反应的催化剂存在于组合物中，含量从 0.005% 到 2%；
30

(f) 一种或更多种异氰酸酯官能的聚酯预聚物存在于组合物中，含量从 1%到 5%，其中，用于制备预聚物的一种或更多种聚酯具有从 60°C 到 90°C 的熔点；其中，百分含量基于组合物的质量。

用于安装机动车窗的粘合剂组合物

5

本发明涉及一种作为粘合剂使用的组合物，该组合物在将玻璃粘合到机动车和建筑物方面是有用的。在另一种实施例中，本发明是一种将两种或更多种基底粘合在一起的方法，其中，这样的基底可能包含玻璃、建筑物和机动车。在另一种实施例中，本发明是一种更换机动车车窗的方法，该方法采用本发明的组合物。
10

粘合剂组合物用于将玻璃（车窗）固定（粘合）在建筑物和机动车上，见 Rizk 的美国专利 US 4780520，Bhat 的美国专利 US 5976305，
15 Hsieh 等人的美国专利 US 6015475 以及 Zhou 的美国专利 US 6709539，上述所有的专利在这里作为参考文献引用。汽车工厂使用机器人及计算机控制的程序来安装车窗。这就促进了种类繁多的性能优良的粘合剂的使用，这些性能优良的粘合剂应用于各种各样的汽车上，例如，绝缘型粘合剂以及高模量粘合剂。此外，新机动车在车窗安装之后的
20 几天里不会行驶显著长的里程，因此，固化的速度不是一个值得注意的问题。相反，当机动车需要更换车窗时，通常安装工人需要在距离机动车遥远的位置进行操作。在这种情况下，固化的速度成为一个重要的问题，因为机动车主需要在车窗安装完之后尽可能迅速的驾车离开。文献报道的一些用于更换车窗的粘合剂中，能够缩减驾车离开时间的见 Bhat 的美国专利 US 5976305 以及 Zhou 的美国专利 US 6709539。
25 在汽车工厂里，用于安装车窗的不同的性能优良的粘合剂组合物的采用为更换车窗的安装工人提出了一个问题。第一，市场上还没有一种适合所有不同性能要求的粘合剂；第二，为了达到快速驾车离开时间，例如 1 小时，更优选 30 分钟，配制许多性能优良的粘合剂很困难。因此，一个更换车窗的安装工人通常不得不携带各种各样的粘合剂，以便安装工人能够匹配与原始粘合剂性能一致的粘合剂。配制一种不会
30

流挂的高性能粘合剂也是困难的，粘合剂流挂，也就是说，粘合剂在应用于机动车或玻璃的时候，失去粘合缝本来的形态。

已经开发了多种能够提供良好固有生胶强度的粘合剂，这种固有的生胶强度允许粘合剂使玻璃保持固定位置，不需要另外的固定装置来使玻璃保持固定位置。这通过在粘合剂中引入结晶聚酯的方式来实现。这些粘合剂具有热熔体的性质，即要求粘合剂熔化且在热熔状态下应用。当粘合剂冷却的时候，聚酯部分结晶，从而提供了一种使玻璃保持固定位置的固有生胶强度，见 Proebster 的美国专利 US 5747581，专利 US 5747581 在这里作为参考文献引用。使用这些粘合剂的问题是：这些粘合剂需要加热才能使用，而且为了使用粘合剂还需要使用包括加热器这样的复杂设备。提供的固有生胶强度对于快速驾车离开时间也是不充分的。在更换玻璃行业，对于允许安全快速驾车离开时间，分段快速的强度展开是必要的。由于在车窗更换市场使用聚酯基聚氨基，许多安装工人坚持在将粘合剂应用到车窗或车窗法兰之前加热粘合剂。许多粘合剂在加热的时候表现出流挂的现象，也就是说由于重力的作用，粘合剂变形。严重的变形可以干扰适宜的安装以及车窗与机动车之间的密封。

建筑物和机动车上的窗户需要在各种各样的环境情况下安装和更换。考虑到应用的环境状况，目前许多粘合剂组合物的使用受到限制。因此，基于不同的环境状况，车窗安装工人通常需要使用不同的粘合剂。

车窗安装工人需要的是一种组合物，作为将玻璃粘合在机动车上的粘合剂该组合物是有用的。该组合物表现出许多种优良的性能（例如，高模量和绝缘性），在各种各样的状况下应用时该组合物表现出快速的安全驾车离开时间，该组合物表现出快速的强度展开性能，该组合物可以在不需要加热粘合剂的情况下应用，该组合物能够在宽范围环境状况下应用，而且在应用时不会产生流挂现象。此外，车窗安装工人需要的是一种粘合剂组合物，该粘合剂组合物在应用之前加热至温度达到 80°C 时也不会产生流挂现象。

在一实施例中，本发明是一种组合物，包含：

- (a) 一种或更多种异氰酸酯官能的聚醚基预聚物；
- (b) 一种或更多种异氰酸酯官能的聚酯基预聚物，其中，用于制
5 备预聚物的一种或更多种聚酯的熔点从 45°C 到 59°C；
- (c) 一种或更多种名义官能度为 3 或更大数值的聚异氰酸酯；
- (d) 一种或更多种绝缘性的碳黑材料；
- (e) 一种或更多种用于催化异氰酸酯基团部分与羟基基团反应的
10 催化剂。在一优选的实施例中，本发明涉及的组合物进一步包含一种
或更多种异氰酸酯官能的聚酯基预聚物，其中用于制备预聚物的一种
或更多种聚酯具有从 60°C 到 90°C 的熔点。

在另一实施例，本发明是一种将两种或更多种基底粘合在一起的方法，该方法包含应用根据本发明揭示的组合物，沿着至少一部分面积，将两种或更多种基底接触在一起，在这部分面积里，基底是接触
15 在一起。

然而，在另一实施例，本发明是一种更换机动车窗的方法，包含：

- (i) 将车窗从机动车上移走；
- (ii) 把根据本发明制备的组合物应用到更换的车窗上，或者是
20 应用到适合于将车窗粘合到机动车上的机动车法兰上；
- (iii) 利用组合物使机动车的法兰和更换的车窗在机动车法兰与
更换的车窗之间的位置接触；
- (iv) 使粘合剂固化。

本发明涉及的组合物，可作为一种将基底粘合在一起的粘合剂。应用本发明涉及的组合物，可将多种多样的基底粘结在一起，例如，
25 塑料、玻璃、木材、陶瓷、金属、贴面基材等。本发明涉及的组合物也可以用于将类似的和不相类似的基底材料粘合在一起。本发明涉及的组合物在将玻璃粘合到其他类似机动车和建筑物这样的基底材料上时尤其有用。本发明涉及的组合物在将组合零件的部分粘合在一起方面也是有用的，例如，机动车的组合零件。可以将玻璃粘合到机动车
30 涂布的和未涂布的部分上。有利的方面是，粘合剂是可泵送的，抗流挂的，并且在 5°C 到 80°C 的温度范围内也能够发挥作用。这就允许根

据本发明涉及的组合物制备的粘合剂可以在室温条件下宽温度范围内应用。在应用粘合剂的时候不必使用机器加热设备。而且，粘合剂在从 0°F (-18°C) 到 115°F (46°C) 的温度范围内应用之后，粘合剂表现出了快速的强展开性能，快速的强展开性能促进了快速的驾车离开时间，驾车离开时间优选 1 小时，更优选 30 分钟。特别是，在这样的条件下安装的汽车前窗符合美国联邦汽车机动车安全标准 (FMVSS) 212。本发明涉及的组合物是绝缘体，组合物表现出 5×10^{10} 欧姆·厘米或更大数值的体积电阻率。在应用两个星期之后，根据 ASTM D4065 方法，本发明涉及的组合物表现出 2Mpa 或更大数值的模量，优选 10 2.2Mpa 或更大数值，最优选 3Mpa 或更大数值。本发明涉及的组合物展示出 5.3×10^5 Pa 或更大数值的储能模量，优选 53 Mpa 或更大数值，最优选 10 Mpa 或更大数值。根据下文描述的压力流量粘度测试方法，可以测试组合物的泵送性，根据该测试方法，组合物展示出 20 秒到 50 秒的压力流量粘度。

使用的术语一种或更多种的意思是至少一种，或者超过一种列举的组分可能使用。使用有关官能度的术语，名义官能度的意思是理论上的官能度，一般说来，名义官能度可以通过应用的组分的化学计量学计算得到。通常而言，由于原材料的不纯净性，反应物的不完全转化以及副产物的形成，实际官能度与名义官能度并不相同。

存在一种或更多种异氰酸酯官能的聚醚基预聚物，且其数量足以提供组合物的粘合剂特性。这样的预聚物在固化时，具有一种足以允许制备交联的聚氨基甲酸酯的平均异氰酸酯官能度，同时这种平均异氰酸酯官能度也不是足够的高，以至于使得聚合物不稳定。在本专利申请书中，稳定性的意思是预聚物或者由预聚物制备的粘合剂具有室温条件下至少 6 个月的储存期，在这样的储存期内，预聚物或者由预聚物制备的粘合剂不能表现出妨碍其应用或使用的粘度增长现象。在设定的期限内，预聚物或者由预聚物制备的粘合剂优选不能经受超过 50% 的粘度增长。平均异氰酸酯官能度优选至少 2.2，更优选至少 2.4。低于 2.2，预聚物充分交联反应得到的固化后粘合剂的预定强度的能力将受到损害。预聚物的平均异氰酸酯官能度优选 3.0 或更小，更优选 2.8 或更小。平均异氰酸酯官能度超过 3.0，预聚物和由预聚物制备的

粘合剂可能表现出难以接受的稳定性。优选预聚物中自由异氰酸酯具有一定含量，自由异氰酸酯可以促进由预聚物制备的粘合剂 60 分钟之后的可接受强度以及预聚物的稳定性。基于预聚物的质量，自由异氰酸酯的含量优选质量分数 0.8% 或更大，更优选 0.9% 或更大，同时优选 5 2.2% 或更小，更优选 2.0% 或更小，更优选 1.4% 或更小，更优选 1.1% 或更小，最优选 1.0% 或更小。质量分数高于 2.2%，对于预定用途，由预聚物制备的粘合剂在 60 分钟以后可能表现出搭接剪切强度太低的现象，由预聚物制备的粘合剂固化期间起泡的现象也可能发生。质量分 10 数低于 0.8%，预聚物粘度太大而难以处理，而且工作时间也太短。

自由异氰酸酯的含量随着时间而改变，因为自由异氰酸酯基团会与湿气反应。第一种自由异氰酸酯含量的意思是预聚物生产之后在短时间之内，少于 1 小时，测试的异氰酸酯含量；第二种自由异氰酸酯含量的意思是预聚物生产之后 24 小时的异氰酸酯基团在预聚物中的质量百分数。在上述异氰酸酯含量的定义中，优选第二种异氰酸酯含量 15 的定义。

优选的预聚物展示出一种粘度性质，这种粘度性质促进了可泵送的粘合剂的配方组成，可泵送的粘合剂具有良好的生胶强度。预聚物的粘度优选 100,000 厘泊 (100Pa · s) 或更小，更优选 70,000 厘泊 (70Pa · s) 或更小，优选 30,000 厘泊 (30Pa · s) 或更大，更优选 45,000 20 厘泊 (45Pa · s) 或更大。这里使用的术语粘度是勃罗克费尔特粘度 (Brookfield)，勃罗克费尔特粘度使用第 5 号主轴确定。虽然填料不能增强最终粘合剂产品的生胶强度，但是粘合剂的粘度能够通过填料来调整。由预聚物制备的粘合剂的粘度低于 30,000 厘泊 (30Pa · s)，粘合剂可能表现出低劣的生胶强度。超过 100,000 厘泊 (100Pa · s)， 25 预聚物可能是不稳定的，而且难以分配。预聚物可以通过任何适宜的方法制备，例如通过类似二元醇、三元醇以及分散性多元醇这样的多元醇与超过化学计量的一种或更多种聚异氰酸酯反应的方法，多元醇与超过化学计量的一种或更多种聚异氰酸酯在反应条件下反应，足以形成一种具有异氰酸酯官能度和自由异氰酸酯含量的预聚物，这种预聚物符合上述讨论的标准。在一种用于制备预聚物的优选方法里，聚 30 异氰酸酯与一种或更多种二元醇、一种或更多种三元醇以及一种分散

性多元醇反应。

在制备预聚物的过程中，使用的优选的聚异氰酸酯包含在美国专利 US 5922809，第 3 段第 32 行到第 4 段第 24 行揭示的那些，专利 US 5922809 在这里作为参考文献引用。聚异氰酸酯优选芳香族或环脂肪族的聚异氰酸酯，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。二元醇和三元醇一般被称做多元醇。在本发明中，有用的多元醇是与美国专利 US5922809 在第 4 段第 60 行到第 5 段第 50 行描述的多元醇一致的二元醇和三元醇，专利 US5922809 在这里作为参考文献引用。多元醇（二元醇和三元醇）优选聚醚多元醇，更优选聚氧化烯氧化物多元醇。最优选的三元醇是乙烯氧化物端基的多元醇，该多元醇通过甘油与丙烯氧化物反应，随后反应产物与乙烯氧化物反应的方式制备。

优选的预聚物还包含一种分散型多元醇，分散型多元醇以有机聚合物粒子的形式分散在预聚物中。优选的分散型多元醇是 Zhou 在其美国专利 US6709539 第 4 段第 13 行到第 6 段第 18 行揭示的多元醇，专利 US6709539 在这里作为参考文献引用。用于分散有机粒子的优选的三元醇是聚醚三元醇，更优选的三元醇是聚氧化烯基三元醇。这样的聚氧化烯基氧化物三元醇优选包含一种以聚环氧乙烷为端基的聚氧化丙烯链。应用的三元醇的分子量优选 4000 或更大，更优选 5000 或更大，最优选 6000 或更大。这样的三元醇的分子量优选 8000 或更小，更优选 7000 或更小。分子量低于 4000，对于预定用途来说，最终固化的粘合剂的伸长率以及抗冲击性能太低。分子量超过 8000，对于预定用途来说，由预聚物制备的粘合剂弹性性能太强。优选的三元醇具有足够高的羟基数，以便由预聚物制备的粘合剂快速充分固化，同时提供指定的晾制时间。如果羟基数太低，那么粘合剂固化会太慢，就不能获得指定的晾制时间和驾车离开时间。羟基数也不应该太高，羟基数太高将降低固化后粘合剂的伸长率，粘合剂由预聚物制备。三元醇的羟基数优选 30 或更大，更优选 40 或更大。三元醇的羟基数优选 75 或更小，更优选 60 或更小。

分散在分散型三元醇中的优选粒子包含热塑性聚合物，橡胶改性

热塑性聚合物或者分散在三元醇中的聚脲。优选的聚脲包含聚胺和聚异氰酸酯的反应产物。优选的热塑性聚合物是那些基于单亚乙烯基芳香族单体以及单亚乙烯基芳香族单体与共轭二烯、丙烯酸酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、不饱和腈或上述有机物的混合物的共聚物的聚合物。共聚物可以是嵌段共聚物或无规共聚物。分散在三元醇中的更优选的粒子包含不饱和腈、共轭二烯和单亚乙烯基芳香族单体的共聚物，不饱和腈和单亚乙烯基芳香族单体或聚脲的共聚物。进一步更优选的粒子包含聚脲或聚苯乙烯——丙烯腈共聚物，聚苯乙烯——丙烯腈共聚物是最优选的粒子。分散在三元醇中优选的有机聚合物粒子的粒径足够大，可以提高最终固化的粘合剂的抗冲击性能和高弹体性能，但是也不能太大，以至于降低粘合剂固化后的极限强度。优选的粒径是 10 微米或更大，更优选的粒径是 20 微米或更大。优选的粒径是 50 微米或更小，更优选的粒径是 40 微米或更小。三元醇分散相含有足够量的有机聚合物粒子，以便对于预定用途粘合剂固化时具有足够的硬度，同时有机聚合物粒子的量不能太多，这样固化后的粘合剂具有太大的以伸长率定义的弹性。基于分散相的质量，分散相包含的有机聚合物粒子共聚物的质量分数优选 20% 或更大，质量分数更优选 30% 或更大，质量分数最优选 35% 或更大。分基于分散相的质量，分散相包含的有机聚合物粒子共聚物的质量分数优选 60% 或更小，质量分数更优选 50% 或更小，质量分数更优选 45% 或更小。

多元醇（二元醇，三元醇以及分散型三元醇）存在于预聚物中，其量足够与异氰酸酯中的大多数异氰酸酯基团反应，剩余的足量的异氰酸酯基团与预聚物中指定的自由异氰酸酯的含量相一致。多元醇存在于预聚物中，基于预聚物的质量，其质量分数优选 30% 或更大，质量分数更优选 40% 或更大，质量分数最优选 55% 或更大。多元醇存在于预聚物中，基于预聚物的质量，其质量分数优选 75% 或更小，质量分数更优选 65% 或更小，质量分数最优选 60% 或更小。

为了获得粘合剂需要的固化速率和强度，二元醇与三元醇以及分散型三元醇的质量比是重要的。如果质量比太低，粘合剂的配方组成将太粘滞而难以处理，而且结果得到的粘合剂没有足够的弹性来保持玻璃在碰撞的情况下依然在汽车车窗框里。如果质量比太高，粘合剂

将不具有足够的生胶强度。二元醇与三元醇以及分散型三元醇的质量比优选 0.8 或更大，更优选 0.85 或更大，最优选 0.9 或更大。二元醇与三元醇以及分散型三元醇的质量比优选 1.2 或更小，更优选 1.0 或更小，最优选 0.95 或更小。在一个实施例中，多元醇含有二元醇与三元醇的混合物，二元醇存在于预聚物中，基于预聚物的质量，其质量分数优选 15% 或更大，质量分数更优选 25% 或更大，质量分数最优选 28% 或更大；基于预聚物的质量，质量分数优选 40% 或更小，质量分数更优选 35% 或更小，质量分数最优选 30% 或更小。在一个实施例中，多元醇包含二元醇和三元醇的混合物，三元醇（非分散型三元醇和分散型三元醇）存在于预聚物中，基于预聚物的质量，其质量分数优选 15% 或更大，质量分数更优选 25% 或更大，质量分数最优选 28% 或更大；基于预聚物的质量，质量分数优选 45% 或更小，质量分数更优选 35% 或更小，质量分数最优选 32% 或更小。

三元醇中有机聚合物粒子的分散相存在于预聚物中，基于预聚物的质量，质量分数优选 10% 或更大，质量分数更优选 12% 或更大，质量分数优选 18% 或更小，质量分数更优选 15% 或更小。

本发明涉及的聚氨基甲酸酯预聚物可能进一步包含增塑剂。预聚物中有用的增塑剂是一种普通的增塑剂，该增塑剂在聚氨基甲酸酯粘合剂应用中也是有用的，而且对于精通本领域的那些研究人员来说是熟知的。增塑剂存在于预聚物中，其量足以将预聚物分散在最终粘合剂组合物之中。增塑剂或者是在制备预聚物的过程中加入到粘合剂中，或者是在粘合剂组合物的合成过程中加入到粘合剂中。基于预聚物的配方组成（预聚物加上增塑剂），增塑剂存在于预聚物中，其质量分数优选 1% 或更大，质量分数更优选 20% 或更大，质量分数最优选 30% 或更大。基于预聚物的配方组成，增塑剂存在于预聚物中，其质量分数优选 45% 或更小，质量分数更优选 35% 或更小。

聚氨基甲酸酯预聚物可以通过任何适宜的方法制备，例如本体聚合反应和溶液聚合反应。优选的制备预聚物的方法是美国专利 US 5922809 第 9 段第 4 行到 51 行揭示的方法，专利 US 5922809 在这里作为参考文献引用。聚氨基甲酸酯预聚物是如此足量的存在于粘合剂组合物中，以至于结果得到的粘合剂在固化时基底粘合到一起。聚氨基

甲酸酯预聚物存在于粘合剂组合物中，基于粘合剂组合物的质量，其质量分数优选 25%或更大，质量分数更优选 30%或更大，质量分数最优先选 35%或更大。聚氨基甲酸酯预聚物存在于粘合剂组合物中，基于粘合剂组合物的质量，其质量分数优选 55%或更小，质量分数更优先选 50%或更小，质量分数进一步优先选 45%或更小。

组合物进一步包含异氰酸酯官能的预聚物，异氰酸酯官能的预聚物含有一种第一聚酯基多元醇。第一聚酯基多元醇具有熔点，结果是预聚物提供了足够强的生胶强度以阻止由于重力作用基底之间相互移动。从在机动车或建筑物上安装玻璃来说，第一聚酯基预聚物阻止车窗安装之后滑动。第一聚酯基异氰酸酯预聚物具有足以提供所需要的生胶强度的熔点。第一聚酯多元醇的熔点优先 40°C 或更大，更优先 45 °C 或更大，最优先选 50 °C 或更大。第一聚酯多元醇展示的熔点优先 59 °C 或更小，更优先选 55 °C 或更小。第一聚酯基异氰酸酯预聚物可以仅应用第一聚酯多元醇来制备，或者可以应用第一聚酯多元醇与其它多元醇的混合物来制备。第一聚酯多元醇在预聚物中的含量足以本发明的组合物提供所需要的生胶强度。第一聚酯多元醇存在于第一聚酯多元醇基异氰酸酯预聚物中，基于预聚物的质量，其质量分数优先 70%或更大，质量分数更优先选 80%或更大。第一聚酯多元醇存在于第一聚酯多元醇基异氰酸酯预聚物中，基于预聚物的质量，其质量分数优先选 95%或更小，质量分数更优先选 90%或更小。第一聚酯多元醇基异氰酸酯预聚物存在于粘合剂组合物中，其含量足以提供所需要的生胶强度。第一聚酯多元醇基异氰酸酯预聚物存在于粘合剂组合物中，基于预聚物的质量，其质量分数优先选 1%或更大，质量分数最优先选 2%或更小。第一聚酯多元醇存在于第一聚酯多元醇基异氰酸酯预聚物中，基于预聚物的质量，其质量分数优先选 5%或更小，质量分数更优先选 4%或更小。第一聚酯多元醇可以是任何满足已定义的特性需要的聚酯组合物，定义的特性需要是指能够在室温条件下结晶，同时能够在需要的温度范围内熔化。优先的聚酯多元醇由线性二元酸和线性二元醇制备。更优先的二元酸是己二酸。更优先的二元醇是 C₂₋₆ 二元醇，丁二醇、戊二醇和己二醇是最优先。第一聚酯基聚异氰酸酯预聚物可以应用上文描述的方法和异氰酸酯来制备。

为了提供一种粘合剂组合物，理想的情况是在本发明的组合物中包含一种第二聚酯多元醇基异氰酸酯预聚物，这种粘合剂组合物能够用于替代类别广泛的各种粘合剂组合物，同时这种粘合剂组合物能够在包括在高温条件下预加热粘合剂的各种各样的应用情况下使用。在这样的预聚物中应用的第二聚酯基多元醇具有熔点，结果是预聚物提供了足够的抗流挂能力来阻止在应用到基底之后由于重力作用组合物的变型。第二聚酯基异氰酸酯预聚物具有足以提供所需要的抗流挂能力的熔点。第二聚酯多元醇具有的熔点优选 60°C 或更高，进而更优选 70°C 或更高，最优选 80°C 或更高。第二聚酯多元醇展示的熔点优选 90 °C 或更低，最优选 85°C 或更低。第二聚酯基异氰酸酯预聚物可以仅应用第二聚酯多元醇来制备，或者可以应用第二聚酯多元醇与其它多元醇的混合物来制备。第二聚酯多元醇在预聚物中的含量足以本发明的组合物提供所需要的抗流挂能力。第二聚酯多元醇存在于第二聚酯多元醇基异氰酸酯预聚物中，基于预聚物的质量，其质量分数优选 65% 或更大，质量分数更优选 70% 或更大。第二聚酯多元醇存在于第二聚酯多元醇基异氰酸酯预聚物中，基于预聚物的质量，其质量分数优选 80% 或更小，质量分数更优选 75% 或更小。第二聚酯多元醇异氰酸酯预聚物存在于粘合剂组合物中，其含量足以本发明的组合物提供所需要的抗流挂能力。第二聚酯多元醇基异氰酸酯预聚物存在于粘合剂组合物中，基于预聚物的质量，其质量分数优选 1% 或更大，质量分数最优选 2% 或更小。第二聚酯多元醇存在于第二聚酯多元醇基异氰酸酯预聚物中，基于预聚物的质量，其质量分数优选 5% 或更小，质量分数更优选 4% 或更小。第二聚酯多元醇可以是任何可以得到的满足已定义的特性需要的聚酯组合物。优选的第二聚酯多元醇由 Creanova 制备，注册商标名字是 Dynacol，产品牌号是 7330 和 7381，其中更优选 7381。第二聚酯基聚异氰酸酯预聚物可以应用上文描述的方法和异氰酸酯来制备。

为了提高固化物形式的组合物的模量，本发明涉及的组合物进一步包含一种多官能团的异氰酸酯。在异氰酸酯存在的条件下，这里使用的多官能团指的是异氰酸酯具有 3 或更大数值的官能性。聚异氰酸酯可以是任何名义官能度为 3 或更大数值的单体异氰酸酯或聚合异氰

酸酯。更优选的多官能团的异氰酸酯具有 3.2 或更大数值的名义官能度。多官能团的异氰酸酯的名义官能度优选 5 或更小数值，进而更优选 4.5 或更小，最优选 4.2 或更小。多官能团的异氰酸酯可以是任何异氰酸酯，该异氰酸酯可以与组合物中使用的异氰酸酯聚异氰酸酯预聚物反应，同时该异氰酸酯可以提高固化后组合物的模量。聚异氰酸酯可以是单体的，三聚体的，单体异氰酸酯的异氰脲酸酯或缩二脲，一种或更多种单体异氰酸酯的几种单体的反应产物。优选的多官能团的异氰酸酯的实施例包括六亚甲基二异氰酸酯的三聚体以及类似聚合的 MDI（亚甲基二苯基二异氰酸酯）这样的聚异氰酸酯，六亚甲基二异氰酸酯的三聚体可以从 Bayer 公司得到，其注册商标及产品牌号是 Desmodur® N3300，聚合的 MDI，例如市场上 Dow 化学公司的那些注册商标为 PAPI™ 的产品，包括 PAPI™ 20 聚异氰酸酯。异氰酸酯聚异氰酸酯存在于组合物中，其含量达到足以影响固化后的本发明的组合物的模量。如果使用的异氰酸酯聚异氰酸酯过多，组合物的固化速率将是难以接受的减慢。如果使用的异氰酸酯聚异氰酸酯过少，所需要的模量水平是得不到的。多官能团的异氰酸酯存在于组合物中，基于组合物的质量，其质量分数优选 0.5% 或更大，质量分数更优选 0.9 或更大，质量分数最优选 1.5% 或更大。多官能团的异氰酸酯存在于组合物中，基于组合物的质量，其质量分数优选 8% 或更小，质量分数更优选 5% 或更小，质量分数更优选 2.5% 或更小。

本发明涉及的组合物也包含碳黑，碳黑可以给组合物所需要的黑颜色，粘度和抗流挂能力。因为一些高性能粘合剂组合物需要是绝缘性的，因此使用的碳黑也是绝缘性的。在本领域，绝缘性的碳黑是众所周知的，包括可以从 Colombian 得到的 Raven 1040 和 Raven 1060 碳黑。在组合物中可以使用一种或更多种碳黑，只要组合物在定义的水平是绝缘性的。组合物中碳黑的量能够提供所需要的颜色，粘度和抗流挂能力。使用的碳黑的量，基于组合物的质量，其质量分数优选 10% 或更大，质量分数更优选 12% 或更大，质量分数最优选 14% 或更大。碳黑存在于组合物中，基于组合物的质量，其质量分数优选 35% 或更小，质量分数更优选 30% 或更小，质量分数最优选 20% 或更小。

本发明涉及的组合物可能进一步包含一种已知的催化剂，用于促

进聚氨基甲酸酯在湿气 (moisture) 存在的情况下固化。优选的催化剂包括金属盐，例如，羧酸锡、有机钛酸盐（比如烷基钛酸盐）、金属羧酸盐以及二玛啉基二乙基醚或烷基取代的二玛啉基二乙基醚。优选的催化剂含有金属羧酸盐与二玛啉基二乙基醚或烷基取代的二玛啉基二乙基醚中的一种的混合物。优选的金属羧酸盐包含羧酸铋。在这些催化剂之中，优选的催化剂是辛酸铋、二玛啉基二乙基醚以及 (二 - (2 - (3,5 - 二甲基玛啉基) 乙基)) 醚。在使用象这样的催化剂时，催化剂的用量，基于粘合剂组合物的质量，其质量分数优选 0.0% 或更大，质量分数进一步优选 0.1% 或更大，质量分数再进一步优选 0.2% 或更大，质量分数最优选 0.4% 或更大。象这样的催化剂在使用时，基于粘合剂组合物的质量，其质量分数优选 5% 或更小，质量分数更优选 1.75% 或更小，质量分数进一步优选 1% 或更小，质量分数最优选 0.6% 或更小。

本发明涉及的粘合剂，配方组成中可能包括先前技术中已知的用于粘合剂组合物中填料和添加剂。通过加入这样的材料，类似粘度流动速率等等这样的物理性质能够改进。然而，为了阻止聚氨基甲酸酯预聚物中水蒸气敏感基团的过早水解，填料在混合组合物之中前需要彻底干燥。

本发明涉及的粘合剂的任选组分包含增强性填料。这样的填料对于精通本领域的那些研究人员来说是熟知的，包括碳黑、钛白、碳酸钙、表面处理过的二氧化硅、二氧化钛、发烟二氧化硅、滑石等等。优选的增强性填料包含上文描述的碳黑。在一个具体事例里，可能使用超过一种的增强性填料，其中一种是碳黑，同时使用足够量的碳黑为粘合剂提供所需要的黑颜色。足量的增强性填料用于提高粘合剂的强度，同时也为粘合剂提供触变性能。

在粘合剂组合物中可选择的材料是粘土。在本发明中使用的优选的粘土包含高岭土、表面处理过的高岭土、煅烧过的高岭土、硅酸铝以及表面处理过的无水硅酸铝。粘土可以以任何形式使用，使用的形式能够促进可泵送的粘合剂的配方组成。粘土优选的存在形式是磨成粉末的形式、喷雾干燥后焊缝的形式或者精细研磨的粒子的形式。使用的粘土的量，基于粘合剂组合物的质量，其质量分数优选 0% 或更大，

质量分数更优选 1%或更大，质量分数进一步更优选 6%或更大。使用的粘土的量，基于粘合剂组合物的质量，其质量分数优选 20%或更小，质量分数更优选 10%或更小。

本发明涉及的粘合剂组合物可能进一步包含增塑剂，以改进粘合剂的流变性能至需要的稠度。这样的材料应该是不含水的，对异氰酸酯基团呈现惰性，并且与聚合物相容。适宜的增塑剂在本领域是众所周知的，优选的增塑剂包含烷基邻苯二甲酸酯，例如，邻苯二甲酸二辛酯或邻苯二甲酸二丁酯，部分氢化的萜，如在商业上可以得到的 HB-40，磷酸三辛酯，环氧增塑剂，甲苯磺酰胺，氯化石蜡，己二酸酯，蓖麻酸，甲苯和烷基萘。粘合剂组合物中增塑剂的量可以给出所需要的流变性能，同时也足以分散体系中的催化剂。这里揭示的量包含那些在预聚物制备过程中以及粘合剂合成过程中加入的量。在粘合剂组合物中使用的增塑剂的量，基于粘合剂组合物的质量，其质量分数优选 0%或更大，质量分数更优选 5%或更大，质量分数最优选 10%或更大。使用的增塑剂的量，基于全部粘合剂组合物的质量，其质量分数优选 45%或更小，质量分数更优选 40%或更小。

本发明涉及的粘合剂组合物可能进一步包含稳定剂，稳定剂的作用是保护粘合剂组合物不受水蒸气 (moisture) 的影响，由此抑制粘合剂组合物的进一步反应，同时也阻止粘合剂配方中异氰酸酯的过早交联。对于那些熟悉本领域的技工来说，用于抑制水蒸气固化粘合剂的稳定剂这里优选使用。这样的稳定剂包含二乙基丙二酸酯、烷基酚、烷基化油、对甲苯磺酸异氰酸酯、苯甲酰氯和邻位烷基甲酸盐。使用的这样的稳定剂，基于粘合剂组合物的全部质量，其质量分数优选 0.1% 或更大，质量分数优选 0.5%或更大，质量分数更优选 0.8%或更大。使用的这样的稳定剂，基于粘合剂组合物的质量，其质量分数优选 5.0% 或更小，质量分数更优选 2.0%或更小，质量分数最优选 1.4%或更小。

本发明涉及的粘合剂组合物可能进一步包含一种粘合捕集剂，例如，Mahdi 在美国专利出版物 2002/010050 第 0055 段至第 0065 段，以及 Hsieh 在美国专利 US 6015475 第 5 段第 27 行至第 6 段第 41 行揭示的那些粘合捕集剂，其在这里作为参考文献引用。在这些文献中也给出了这样有用的粘合捕集剂的加入量，在这里作为参考文献引用。

本发明涉及的粘合剂组合物可能进一步包含一种亲水性材料，亲水性材料的功能是把空气中的水蒸气吸收到组合物中。这种材料通过将空气中的水蒸气吸收到组合物中的方式增强粘合剂配方的固化速率。优选的亲水性材料是一种液体。优选的亲水性材料是吡咯烷酮，
5 例如，1 - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮，可以从注册商标为 mpyrol®的产品中得到。亲水性材料存在于粘合剂组合物中，其质量分数优选 0.1%或更大，质量分数更优选 0.3%或更大，质量分数优选 1.0%或更小，质量分数最优选 0.6%或更小。可选择的情况是粘合剂组合物可能进一步包含一种触变胶。这样的触变胶对于那些精通本领域的研究人员来说是熟知的，
10 触变胶包含铝、石灰石、滑石、氧化锌、氧化硫、碳酸钙、珍珠岩、板岩粉、盐（氯化钠）、环糊精等等。触变胶可以足量加入到粘合剂组合物中，以供给粘合剂所需要的流变性能。触变胶存在于粘合剂组合物中，基于粘合剂组合物的质量，其质量分数优选 0%或更大，质量分
数优选 1%或更大。触变胶存在于粘合剂组合物中，基于粘合剂组合物
15 的质量，其质量分数优选 10%或更小，质量分数更优选 2%或更小。

通常应用于粘合剂组合物中的其它组分也可能应用在本发明涉及的粘合剂组合物里。这样的材料对于那些精通本领域的研究人员来说是熟知的，这样的材料可能包含紫外线稳定剂和抗氧剂等等。

在这里使用的与粘合剂组合物组分有关的质量分数均基于粘合剂
20 组合物的质量分数为 100%。

本发明涉及的粘合剂组合物可能使用在本领域熟知的方法，通过将各组分混合在一起的方式进行配方合成。一般来说，各组分在一适宜的混合器中混合。这样的混合优选在惰性气氛中，在没有氧气和空气中水蒸气的情况下进行，以阻止过早反应。在制备含有预聚物的异
25 氰酸酯的反应混合物中添加任何增塑剂可能是有利的，以便这样的混合物可能容易混合和处理。一种可选择的方法，增塑剂在所有组分混合的过程中加入。一旦粘合剂组合物配方合成完成，粘合剂组合物以适宜的容器包装，以保护其不受大气中水蒸气和氧气的影响。粘合剂组合物与空气中的水蒸气和氧气接触将导致含有异氰酸酯基团的聚氨基甲酸酯预聚物的过早交联。
30

本发明涉及的粘合剂组合物用于将上文介绍的各种各样的基底粘

合在一起。组合物可以用来将多孔基底与无孔基底粘合在一起。将粘合剂组合物施加到一个基底上，随后，第一个基底上的粘合剂与第二个基底接触。在一种优选的实施例中，需要应用粘合剂的基底表面是清洁的，同时在施加之前涂了底漆，见实施例，美国专利 US 4525511，
5 US 3707521 和 US 3779794，相关的部分在这里全部作为参考文献引用。通常说来，本发明涉及的粘合剂在室温条件下，在空气中水蒸气存在的条件下使用。暴露于空气中的水蒸气中充分导致粘合剂的固化。通过添加额外的水或者以传统的加热方式，微波加热等等方式加热固化的粘合剂都能够加速固化。按照配方合成的本发明的粘合剂，提供的
10 工作时间优选 6 分钟或更长，更优选 10 分钟或更长。工作时间优选 15 分钟或更短，更优选 12 分钟或更短。

粘合剂组合物优选用于将玻璃粘合到象金属或塑料这样的其它基底上。在一个优选的实施例中，第一个基底是玻璃窗，第二个基底是窗框。在另一个优选的实施例中，第一个基底是玻璃窗，第二个基底
15 是一辆汽车的车窗框。优选的情形，玻璃窗是清洁的，同时在粘合剂将要粘合的区域内施加了玻璃底漆。

在一种优选的实施例中，本发明涉及的组合物用于更换建筑物或机动车上的窗户，最优选的情形是更换机动车的窗户。第一步是移走先前的窗户。这可以通过切割开固定旧窗户的粘合剂的焊缝的方式实现，然后移走旧窗户。随后清洁新窗户并涂上底漆。位于车窗法兰的旧的粘合剂可以移走，尽管这并不是必须的，而且在绝大多数情况下，旧粘合剂就留在原处。优选的情形，车窗法兰 (flange) 涂布油漆底漆。粘合剂以焊缝的形式施加到位于车窗的周围部位，以便车窗放置到机动车上时，粘合剂与车窗法兰接触。然后，使用粘合剂的车窗放置到
20 车窗法兰，粘合剂位于车窗与车窗法兰之间。粘合剂焊缝是一条连续的缝，其功能是密封车窗与车窗法兰的接合处。粘合剂的连续的焊缝是一条位于那里的缝，以便焊缝首尾连接，当车窗与车窗法兰接触时，在车窗与车窗法兰之间形成一条连续的缝。此后使粘合剂固化。

在另一实施例中，本发明涉及的粘合剂组合物可以用来将按标准型式制造的部件粘合在一起。将按标准型式制造的部件的实施例包括机动车标准部件，例如，门、车窗或车体。
30

这里描述的粘度根据 Bhat 的美国专利 US 5922809 第 12 段第 38 行至第 49 行揭示的方法确定，专利 US 5922809 在这里作为参考文献引用。

这里描述的分子量根据 Bhat 的美国专利 US 5922809 第 12 段第 50 行至第 64 行揭示的方法确定，专利 US 5922809 在这里作为参考文献引用。

关于聚氨基甲酸酯预聚物，平均异氰酸酯官能性，根据 Bhat 的美国专利 US 5922809 第 12 段第 65 行至第 13 段第 26 行揭示的方法确定，专利 US 5922809 在这里作为参考文献引用。

10

本发明的具体实施例说明

下面的实施例用于举例说明本发明，但是并不用来限定本发明的保护范围。所有的份数或百分比均是质量百分数，除非另外指明。

制备聚醚预聚物

15

通过混合 980g 聚氧化丙烯二醇、595g 聚氧化丙烯三醇和 455g 苯乙烯丙烯腈分散的聚氧化丙烯三醇的方式制备聚氨基甲酸酯，聚氧化丙烯二醇的平均分子量是 2000，聚氧化丙烯三醇的平均分子量是 4500，苯乙烯丙烯腈分散的聚氧化丙烯三醇的平均分子量是 5400。混合在反应器中进行，加热混合物至 48°C。在混合物中加入 320g 二苯基甲烷 - 4, 4' - 二异氰酸酯和 0.17g 辛酸亚锡。然后所有的混合物在 80°C 条件下反应 1 小时。最后，1120g 二烷基邻苯二甲酸酯增塑剂加入到混合物中，继续混合反应 1 小时。

20

制备聚酯预聚物 1

25

通过在反应容器中加料 175g 邻苯二甲酸二烷基酯增塑剂，加热至 48°C 的方式制备聚酯聚氨基甲酸酯预聚物。反应体系中加入 108g 二苯基甲烷 - 4, 4' - 二异氰酸酯 (MDI)，混合以确保 MDI 熔化。然后，缓慢加入 717g 熔化的线性共聚酯二元醇 (Dynacoll 7381) 并允许反应 30 分钟。允许的最高反应温度是 88°C。使用的聚酯表现出的熔点是 60 - 62°C。

30

制备聚酯预聚物 2

通过在反应容器中加料 175g 邻苯二甲酸二烷基酯增塑剂，加热至

48°C 的方式制备聚酯聚氨基甲酸酯预聚物。反应体系中加入 108g 二苯基甲烷 - 4, 4' - 二异氰酸酯 (MDI)，混合以确保 MDI 熔化。然后，缓慢加入 717g 熔化的线性共聚酯二元醇 (Dynacoll 7330) 并允许反应 30 分钟。允许的最高反应温度是 88°C。使用的聚酯表现出的熔点是 80
5 — 85°C。

制备聚酯预聚物 3

通过在反应容器中加料 150g 二苯基甲烷 - 4, 4' - 二异氰酸酯，加热至 48°C 的方式制备聚酯聚氨基甲酸酯预聚物。然后，反应体系中缓慢加入 850g 熔化的线性聚酯二元醇 (Dynacoll 7360) 并混合。上述原材料允许反应 30 分钟，最高允许反应温度是 88°C。使用的聚酯表现出的熔点是 53—55°C。
10

合成粘合剂

根据下面的合成方法，使用列于表 1 和表 2 的原材料的百分比制备所有的粘合剂。合成不同配方的粘合剂时的唯一改变是合成时的温度。不含聚酯预聚物的粘合剂在室温条件下制备；在其它情况下，为了制备实施例 2—4 所示的三种聚酯聚氨基甲酸酯预聚物，反应容器分别被加热至 85°C、85°C 和 55°C。如果使用的这三种预聚物化合，提高混合反应器的温度至最高温度。根据使用的聚酯聚氨基甲酸酯预聚物，加热混合反应器至预定温度。适量的聚醚预聚物和多官能团的异氰酸酯 (Desmodur® N3300 或者 PAPI™ 2020) 填料至反应器中，在真空条件下除气 15 分钟。然后加入聚酯聚氨基甲酸酯预聚物，原材料在真空条件下继续除气 15 分钟。加入碳黑和粘土填料，在真空条件下，在缓慢的速率下混合 5 分钟，直到填料被预聚物充分的润湿。提高混合速率并分散填料 20 分钟。最后，混合反应器中加入二吗啉二乙基醚、辛
20 酸铋催化剂以及 N - 甲基吡咯烷酮，混合物在真空条件下继续混合 10 分钟。
25

测试方法

DMA 模量：根据 ASTM 方法 ASTM D4065，利用 TA 公司的 DMA 仪器，确定全固化的粘合剂在 25°C 的储能模量。

30 体积电阻率：利用 Hewlett Packard 1608B 和 4339B High Resistance Meter 仪器确定全固化的粘合剂的体积电阻率。40mm 见方

2mm 厚的样品放置在直接与电极接触的地方，施加 100V 电压，确定样品的单位为 ohm· cm 的体积电阻率。大于 5×10^5 的数值被认为具有低导电性。

在 Short Cure Times 条件下的储能模量(生胶强度): 利用 Dynamic Stress Rheometer (DSR) 仪器，在 Short Cure Times 条件下确定粘合剂的储能模量。DSR 的程序是: 使用 8mm 平行板，平行板的分离高度是 1mm，在 5 rad/sec 的频率条件下施加应力。粘合剂样品施加到平行板上，在指定的温度条件下，在最初的 2 小时内，每 2 分钟记录一次储能模量。

高温流挂测试: 粘合剂的一个重要特性是在其施加之后保持其特定焊缝形状的能力。这种性质的测试是一种流挂测试，在这里，利用标准嵌缝胶注射器将粘合剂 8mm×12mm 的等腰三角形焊缝分配在与水平面成 60° 角度的表面上。可接受的行为是焊缝末端微小的偏转，最好形状没有偏转或改变。这里使用的测试是在粘合剂在 80°C 条件下固化 10 小时之后进行的。在 80°C 条件下，粘合剂仍然是在热的条件下分配，同时以焊缝末端偏转的毫米数 (mm) 记录粘合剂流挂的量。

压力流动粘度: 通过毛细管挤出 20g 粘合剂需要的时间 (秒) 确定为压力流动粘度。毛细管的孔径固定为 0.203 英寸 (25.4mm)，施加的压力是 80psi (5.5×10^5 Pa)。除非另有指定，压力流动粘度值在 23 ± 1°C 条件下确定。

测试结果

表 1 列出了测试的配方组成和测试结果。

测试的粘合剂能够在室温条件下分配 (具有代表性的表现出的压力流动粘度范围介于 20 秒至 50 秒之间的材料将应用嵌缝胶注射器)。

当没有聚酯预聚物的时候或者当仅使用低熔点聚酯 (分别是实施例 1 和 2) 的时候，材料在 80°C 具有较弱的抗流挂性能。在实施例 3 和 4 中分别引入少量高熔点温度的聚酯、聚酯预聚物 2 和 3，能够解决流挂问题，反过来也不会影响室温粘度。

然而，引入少量多官能团的异氰酸酯强烈影响 G' 模量，见实施例 3 和 4。

表 1

| 配方/实施例编号 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| 聚醚预聚物 | 58.5 | 63 | 63 | 63 |
| 多官能团的异氰酸酯 1 | 2 | | 1 | 1 |
| DMDEE | 0.3 | 0.4 | 0.36 | 0.36 |
| 辛酸铋 | 0.2 | 0.25 | 0.2 | 0.2 |
| M-Pyrol™ | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 粘土 | 22.7 | 15.05 | 13.14 | 13.14 |
| 绝缘性的碳黑 | 16 | 16 | 16 | 16 |
| 聚酯预聚物 1 | | 5 | 3 | 3 |
| 聚酯预聚物 2 | | | 3 | |
| 聚酯预聚物 3 | | | | 3 |
| 总量 | 100.0 | 100 | 100 | 100 |
| 储能模量 (MPa) | | | 23.5 | 24.4 |
| 导电性 (ohm • cm) | 7.45E+14 | 7.03E+14 | 1.68E+15 | 2.67E+15 |
| 流变性 (每毫米流挂量) | >10 | 0 | 0 | 0 |
| 压力流动粘度 (秒) | 15 | 30 | 34 | 31 |
| 生胶强度 (Pa) 23°C, DSR 时间 (小时数) | | | | |
| 0 | 1.29E+03 | 6.74E+04 | 1.19E+05 | 2.04E+05 |
| 0.5 | 2.62E+03 | 3.40E+05 | 2.74E+05 | 5.18E+05 |
| 1.0 | 1.64E+04 | 6.88E+05 | 6.03E+05 | 9.56E+05 |
| 1.5 | 5.57E+04 | 1.02E+06 | 1.00E+06 | 1.34E+06 |
| 2.0 | 1.17E+05 | 1.34E+06 | 1.33E+06 | 1.70E+06 |

多官能团的异氰酸酯 1 是 Desmodure®N3300 异氰酸酯;

DMDEE 是二吗啉二乙基乙醚;

5 碳黑是 Raven 1040 型碳黑。