



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110891995 A

(43)申请公布日 2020.03.17

(21)申请号 201880039690.8

(22)申请日 2018.06.15

(30)优先权数据

62/520,075 2017.06.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.12.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/037754 2018.06.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/232239 EN 2018.12.20

(71)申请人 DDP特种电子材料美国公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72)发明人 S·施马特洛赫 I·卡德尔斯

(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 18/48(2006.01)

C08G 18/79(2006.01)

C08G 18/10(2006.01)

C08G 18/12(2006.01)

C08G 18/32(2006.01)

C09J 175/04(2006.01)

C08G 18/69(2006.01)

C08G 18/22(2006.01)

权利要求书3页 说明书25页

(54)发明名称

包含疏水性改性异氰酸酯官能预聚物的含  
粘合剂组合物

(57)摘要

公开了含有异氰酸酯官能预聚物的可固化组合物,所述可固化组合物含有两部分粘合剂,其中所述预聚物在其主链中含有疏水性链段,并且固化部分包含具有多于一个异氰酸酯反应性基团的一种或多种低聚物化合物或聚合物化合物;以及具有多于一个异氰酸酯反应性基团的一种或多种低分子量化合物,其中选择所述低分子量化合物和此类低分子量化合物的量,使得所述组合物在完全固化后表现出的在-35℃下测量的模量(例如杨氏模量或剪切储能模量)与在23℃下测量的模量的比值小于10。固化的组合物表现出遍及常用温度范围的较高的刚度以及尤其在暴露于升高的温度时改进的水解稳定性。还公开了利用此类组合物将基材粘合在一起的方法。

1. 一种组合物,其包含包括部分1和部分2的两个部分,其中所述部分1包含:

a) 一种或多种预聚物,所述一种或多种预聚物具有异氰酸酯官能团和在所述预聚物主链中的疏水性链段的残基,其中所述疏水性链段的残基以足够量存在,使得由所述预聚物制备的聚氨酯表现出在约-35℃至约85℃的温度范围内的双相和/或与在23℃下在50%相对湿度下固化7天后的杨氏模量相比,在23℃下在50%相对湿度下固化7天以及在Cataplastm暴露7天二者之后测量的杨氏模量的变化,其中差异是25%或更小;

并且所述部分2包含:

b) 具有多于一个异氰酸酯反应性基团的一种或多种低聚物化合物或聚合物化合物;和

c) 具有多于一个异氰酸酯反应性基团的一种或多种低分子量化合物,其中选择所述低分子量化合物和此类低分子量化合物的量,使得所述组合物在完全固化后表现出的在-35℃下测量的模量(例如杨氏模量或剪切储能模量)与在23℃下测量的模量的比值小于10。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述疏水性链段衍生自含有所述疏水性链段的多元醇。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中,所述疏水性链段衍生自含有所述疏水性链段的多元醇,其中所述多元醇是均聚物或共聚物,优选地其中所述均聚物含有一个或多个疏水性链段,优选地其中所述共聚物含有一个或多个疏水性链段和一个或多个亲水性链段。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其中,所述疏水性链段包含直链或支链C<sub>4-8</sub>亚烷基或疏水性酯基,优选地其中所述疏水性链段包含直链或支链亚丁基或聚丁二烯链段,并且更优选地其中所述疏水性链段衍生自聚丁二烯、丁二醇、环氧丁烷、四氢呋喃和疏水性聚酯二醇。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的组合物,其中,所述疏水性链段占所述预聚物的约4重量百分比至约60重量百分比,优选地其中所述疏水性链段占所述预聚物的约5重量百分比至约55重量百分比,并且甚至更优选地其中所述疏水性链段占所述预聚物的约7重量百分比至约50重量百分比。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的组合物,其中,所述一种或多种异氰酸酯官能预聚物衍生自含有疏水性链段的一种或多种多元醇和含有一个或多个亲水性链段的一种或多种多元醇,优选地其中所述一种或多种异氰酸酯官能预聚物衍生自约20至约60重量百分比的含有疏水性链段的一种或多种多元醇,以及任选地含有一个或多个亲水性链段的一种或多种多元醇;并且更优选地其中所述一种或多种异氰酸酯官能预聚物衍生自约25至约55重量百分比的含有疏水性链段的一种或多种多元醇,以及任选地含有一个或多个亲水性链段的一种或多种多元醇,并且甚至更优选地其中所述一种或多种异氰酸酯官能预聚物衍生自约35至约55重量百分比的含有疏水性链段的一种或多种多元醇,以及任选地含有一个或多个亲水性链段的一种或多种多元醇。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的组合物,其中,所述一种或多种异氰酸酯官能预聚物的主链含有一种或多种多元醇的残基,其中约20重量百分比至约100重量百分比的此类多元醇是含有疏水性链段的一种或多种多元醇,并且约0重量百分比至约80重量百分比的此类多元醇是含有一个或多个亲水性链段的一种或多种多元醇;优选地其中在所述一种或多种异氰酸酯官能预聚物的主链中所述多元醇的残基是100重量百分比的含有疏水性链

段的一种或多种多元醇。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的组合物,其中,在所述主链中所述含有疏水性链段的一种或多种多元醇包含一种或多种聚丁二烯二醇、聚环氧丁烷二醇、疏水性聚酯二醇的残基。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的组合物,其中,所述具有多于一个异氰酸酯反应性基团的一种或多种低分子量化合物包含具有多于一个异氰酸酯反应性基团的一种或多种C<sub>4-8</sub>亚烷基化合物(优选C<sub>4-5</sub>亚烷基化合物、并且更优选为C<sub>4</sub>亚烷基化合物)。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的组合物,其中,在具有多于一个异氰酸酯反应性基团的一种或多种低分子量化合物上的所述异氰酸酯反应性基团包含羟基;优选地其中所述具有多于一个异氰酸酯反应性基团的一种或多种低分子量化合物以基于所述组合物的重量约3至约12重量百分比或更高的量存在;更优选地以基于所述组合物的重量约6至约10重量百分比或更高的量存在。

11. 根据权利要求1至10中任一项所述的组合物,其中,所述具有异氰酸酯官能团的一种或多种预聚物具有约2.0至约3.0的异氰酸酯官能度、优选约2.0至约2.7的异氰酸酯官能度、更优选约2.1至约2.7的异氰酸酯官能度。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的组合物,所述组合物在所述部分1中包含

a) 约5至约40重量百分比的所述一种或多种预聚物,所述一种或多种预聚物具有异氰酸酯官能团和在所述预聚物主链中的疏水性链段的残基;

并且在所述部分2中包含

b) 约25至约75重量百分比的所述具有多于一个异氰酸酯反应性基团的一种或多种低聚物化合物或聚合物化合物;和

c) 约3至约12重量百分比的所述具有多于一个异氰酸酯反应性基团的一种或多种低分子量化合物;其中所述量是基于所述组合物的重量。

13. 根据权利要求1至12中任一项所述的组合物,所述组合物在所述部分1中包含

a) 约0至约40重量百分比的所述一种或多种预聚物,所述一种或多种预聚物具有异氰酸酯官能团和在所述预聚物主链中的疏水性链段的残基;

并且在所述部分2中包含

b) 约25至约75重量百分比的所述具有多于一个异氰酸酯反应性基团的一种或多种低聚物化合物或聚合物化合物;和

c) 约6至约10重量百分比的所述具有多于一个异氰酸酯反应性基团的一种或多种低分子量化合物;其中所述量是基于所述组合物的重量。

14. 根据权利要求1至13中任一项所述的组合物,所述组合物含有一种或多种催化剂,所述一种或多种催化剂催化异氰酸酯官能团与异氰酸酯反应性基团的反应,任选地其中所述一种或多种催化剂包括潜伏性催化剂;任选地其中所述一种或多种催化剂以基于所述组合物的重量约0.01重量百分比或更多、或约0.1重量百分比或更多和/或约5.0重量百分比或更少、或约2.0重量百分比或更少的量存在。

15. 根据权利要求1至14中任一项所述的组合物,所述组合物在一个或两个部分中含有一种或多种填充剂,优选地在一个或两个部分中含有基于所述组合物的重量约25至约75重量百分比的量的一种或多种填充剂。

16. 根据权利要求1至15中任一项所述的组合物,其中,在23°C和50%相对湿度下固化7天后,在85°C下测量的模量(例如杨氏模量或剪切储能模量)为约35MPa或更大、并且优选约40MPa或更大。

17. 根据权利要求1至16中任一项所述的组合物,其中:

i) 在23°C和50%相对湿度下固化7天后,在23°C下和在85°C下测量的模量(例如杨氏模量或剪切储能模量)的比值为约10或更小,优选约3至约7;和/或

ii) 在23°C和50%相对湿度下固化7天后,在-35°C下和在23°C下测量的模量(例如杨氏模量或剪切储能模量)的比值为约10或更小,优选约3至约7。

18. 根据权利要求1至17中任一项所述的组合物,其中,与在23°C下在50%相对湿度下固化7天后的杨氏模量相比,在23°C下在50%相对湿度下固化7天以及在Cataplasma暴露7天二者之后测量的杨氏模量的变化为25%或更小、优选20%或更小、更优选15%或更小、并且甚至更优选12%或更小。

19. 根据权利要求1至18中任一项所述的组合物,其中,粘合剂具有-30°C或更低的玻璃化转变温度。

20. 根据权利要求1至19中任一项所述的组合物,其中,所述组合物表现出33或更大、优选60或更大的 $\tan\delta$ 。

21. 一种将两个或更多个基材粘合在一起的方法,所述方法包括

i) 使根据权利要求1至20中任一项所述的部分1和部分2接触并形成混合物;

ii) 使所述混合物与一个或多个基材接触;

iii) 使所述基材与布置在所述基材之间的混合物一起接触;以及

iv) 使所述混合物固化以便将所述基材粘合在一起。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中,通过将所述基材和/或所述基材与布置在所述基材之间的混合物暴露于升高的温度来加速所述混合物的固化。

23. 一种方法,其包括

a) 使根据权利要求1至20中任一项所述的组合物的部分1和部分2接触并混合以形成均匀的混合物;

b) 将所述混合物施加到第一基材上;

c) 使第二基材与所述第一基材接触,其中部分a的混合物布置在所述第一基材与第二基材之间(优选其中所述基材中的至少一个是纤维增强的塑料或经涂覆的金属);以及

d) 使所述混合物的一部分在使得所述混合物部分固化、足以使得所述第一和第二基材粘合、进而使得所述基材可以移动的条件下暴露于热量;优选地其中在步骤d中通过红外线加热施加所述热量。

24. 根据权利要求23所述的方法,所述方法包括e) 在一定温度下加热所述两个基材一段时间,以使所述混合物完全固化,从而将所述两个基材粘合在一起;优选地

其中步骤d与e之间的时间范围为约24小时或更长。

## 包含疏水性改性异氰酸酯官能预聚物的含粘合剂组合物

[0001] 优先权要求

[0002] 本申请要求2017年6月15日提交的美国临时专利申请62/520,075的优先权权益,所述申请通过引用以其全文结合。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及含有异氰酸酯官能预聚物的含粘合剂的可固化组合物,其中所述预聚物在其主链中含有疏水性链段。固化的组合物表现出遍及常用温度范围的较高的刚度以及尤其在暴露于升高的温度时改进的水解稳定性。还公开了利用此类组合物将基材粘合在一起的方法。

### 背景技术

[0004] 具有异氰酸酯官能组分的组合物用于多种用的产品如粘合剂、模制产品和泡沫中。此类组合物用于建筑、车辆制造、电子子组件和装置的组装、玩具等中。粘合剂用于将基材粘合在一起并已发现广泛应用,因为它们允许合理的加工条件并且表现出对许多基材的良好粘合性。基于多异氰酸酯的两部分粘合剂在一个部分中包含异氰酸酯官能预聚物并且在第二部分中包含固化剂和用于固化剂与异氰酸酯基团的反应的催化剂。固化剂是平均具有多于一个活性氢原子的化合物,例如胺或羟基部分。两部分粘合剂通常用于将零件粘合在一起或将零件粘合到其他结构上,例如将装饰零件粘合到车辆上或将替换窗粘合到车辆中。这些体系越来越多地用于将包括车辆的组件的结构零件粘合在一起。此类粘合剂体系的实例包括在US 2016/068724 (WO 2014/184264);US 2016/0053147 (WO 2014/184270);和US 2015/159064 (WO 2014/029891) (全部通过引用整体并入本文)中公开的那些。当两个部分接触时,粘合剂开始固化。两部分粘合剂的优点是它们的固化比单部分粘合剂快得多。

[0005] 两部分粘合剂用于许多应用中,如在汽车中,其中固化的粘合剂暴露于例如-35°C至85°C的宽温度范围以及在升高的温度下的湿环境。当暴露于所述范围内的较高温度时,许多两部分粘合剂表现出刚度的快速下降,如通过杨氏模量(Young's Modulus)测量的。另外,许多此类粘合剂在升高的温度下暴露于水分时表现出显著的特性损失。在许多应用中,固化的粘合剂需要吸收和/或转移大量的能量,并继续保持所粘合的基材之间的粘合性。

[0006] 所需要的是这样的粘合剂体系,所述粘合剂体系表现出良好的生坯强度、快速的固化速度,并允许在施加粘合剂体系后短时间即可处理基材,所述粘合剂体系表现出在暴露于增加的温度时低的刚度下降以及在升高的温度下暴露于水分时对特性退化的抗性,并表现出优异的能量吸收特性。

### 发明内容

[0007] 公开了一种包含两个部分的组合物,其中部分1包含:a)一种或多种预聚物,所述一种或多种预聚物具有异氰酸酯官能团和在所述预聚物主链中的疏水性链段的残基,其中所述疏水性链段的残基以足够量存在,使得由所述预聚物制备的聚氨酯表现出在约-35°C

至约85°C的温度范围内的双相和/或与在23°C下在50%相对湿度下固化7天后的模量(例如杨氏模量或剪切储能模量)相比,在23°C下在50%相对湿度下固化7天以及在Cataplast暴露7天二者之后测量的模量(例如杨氏模量或剪切储能模量)的变化,其中差异是25%或更小;并且部分2包含:b)具有多于一个异氰酸酯反应性基团的一种或多种低聚物化合物或聚合物化合物;以及c)具有多于一个异氰酸酯反应性基团的一种或多种低分子量化合物,其中选择所述低分子量化合物和此类低分子量化合物的量,使得所述组合物在完全固化后表现出的在-35°C下测量的模量(例如杨氏模量或剪切储能模量)与在23°C下测量的模量(例如杨氏模量或剪切储能模量)的比值小于10。所述疏水性链段可以衍生自含有所述疏水性链段的多元醇。所述疏水性链段可以包含衍生自聚酯二醇、直链或支链亚丁基或聚丁二烯链段的疏水性酯单元。所述疏水性链段可以衍生自聚丁二烯、丁二醇、环氧丁烷、四氢呋喃或疏水性酯。所述一种或多种异氰酸酯官能预聚物可以衍生自约20至约60重量百分比的含有疏水性链段的一种或多种多元醇,和任选地含有一个或多个亲水性链段的一种或多种多元醇。所述具有多于一个异氰酸酯反应性基团的一种或多种低分子量化合物可以包含具有多于一个异氰酸酯反应性基团的一种或多种C<sub>4-8</sub>亚烷基化合物。所述具有异氰酸酯官能团的一种或多种预聚物可以具有约2.0至约3.0的异氰酸酯官能度。

[0008] 所述两部分组合物可以在部分1中包含a)约5至约40重量百分比的所述一种或多种预聚物,所述一种或多种预聚物具有异氰酸酯官能团和在所述预聚物主链中的疏水性链段的残基;并且在部分2中包含b)约20至约60重量百分比的所述具有多于一个异氰酸酯反应性基团的一种或多种低聚物化合物或聚合物化合物;以及c)约2至约15重量百分比的所述具有多于一个异氰酸酯反应性基团的一种或多种低分子量化合物;其中所述量是基于所述组合物的重量。部分1可以包含一种或多种多异氰酸酯,此类多异氰酸酯可以不是预聚物的形式。

[0009] 公开了一种将两个或更多个基材粘合在一起的方法,所述方法包括i)使本文公开的组合物的一部分1和一部分2接触;ii)使步骤i)的混合物与一个或多个基材接触;iii)使所述基材与布置在所述基材之间的步骤i)的混合物一起接触;iv)使步骤i)的混合物固化以便将基材粘合在一起。可通过将所述基材和布置在所述基材之间的步骤i)的混合物暴露于升高的温度来加速步骤i)的混合物的固化。

[0010] 公开了一种方法,所述方法包括a)使如本文公开的组合物的一部分1和一部分2接触并混合以形成均匀混合物;b)将所述混合物施加到第一基材上;c)使第二基材与所述第一基材接触,其中部分a的混合物布置在所述第一基材与第二基材之间;以及d)使所述混合物的一部分在使得所述混合物部分固化、足以使得所述第一和第二基材粘合、进而使得所述基材可以移动的条件下暴露于热量。该方法可包括e)在一定温度下加热所述两个基材一段时间,以使混合物完全固化,从而将所述两个基材粘合在一起。在步骤d中可以通过红外线加热施加热量。步骤d与e之间的时间范围可以为约24小时或更长。

[0011] 所述组合物可用于含有异氰酸酯官能组分的可固化组合物的任何已知用途,如涂料、粘合剂、开孔和闭孔泡沫、模制品等。所述可固化组合物可用作粘合剂以将基材粘合在一起。可以使用所述组合物将各种相似和不相似的、多孔和无孔的基材例如塑料、玻璃、木材、陶瓷、金属、经涂覆的基材等粘合在一起。所述组合物可用于粘合纤维增强的塑料或经涂覆的金属基材。所公开的组合物证明了在升高的温度下的良好刚度,例如在23°C和

50%相对湿度下固化7天后,在85℃下测量的约35MPa或更大或约40MPa或更大的模量(例如杨氏模量或剪切储能模量)。所公开的组合物证明了良好的刚度保留,如遍及预期的使用温度范围(如-35℃至85℃)通过模量(例如杨氏模量或剪切储能模量)测量的。所述组合物可以表现出在23℃和50%相对湿度下固化7天后,在23℃下和在85℃下测量的模量(例如杨氏模量或剪切储能模量)的比值为约10或更小,或约3至7。所述组合物可以表现出在23℃和50%相对湿度下固化7天后,在-35℃下和在23℃下测量的模量(例如杨氏模量或剪切储能模量)的比值为约10或更小,或约3至7。所公开的组合物表现出优异的水解稳定性。这是通过对与在23℃下在50%相对湿度下固化7天后的模量相比,在23℃下在50%相对湿度下固化7天以及在Cataplastm暴露7天二者之后测量的模量(例如杨氏模量或剪切储能模量)的变化进行测量而示出的,其中差异为25%或更小、20%或更小、15%或更小或12%或更小。所述组合物表现出-30℃或更低、优选-35℃或更低的玻璃化转变温度,其处于低端温度或低于常用温度。所述组合物表现出优异的如通过 $\tan\delta$ 度量的能量吸收性,例如它们表现出33或更大或60或更大的 $\tan\delta$ 。

### 具体实施方式

[0012] 为了所有目的,通过引用将所有文章和参考文献,包括专利申请书和出版物的公开内容结合。以下权利要求也特此通过引用结合到本书面申请中。

[0013] 如本文使用的一种或多种意指存在所述组分的至少一种或多于一种。标称官能度意指理论官能度,其可以由所使用的成分的化学计量比计算。由于原料的缺陷、反应物的不完全转化和副产物的形成,实际官能度是不同的。异氰酸酯含量意指基于异氰酸酯组分的总重量的异氰酸酯部分的重量百分比。如本文使用的术语“异氰酸酯反应性化合物”包括具有标称地至少两个异氰酸酯反应性部分的任何有机化合物。出于本发明的目的,含活性氢的部分是指含氢原子的部分,所述含氢原子的部分由于其在分子中的位置,根据通过Wohler在Journal of the American Chemical Society[美国化学学会杂志],第49卷,第3181页(1927)中描述的泽列维季诺夫(Zerewitinoff)测试,显示出显著的活性。此类活性氢部分的示例是-COOH、-OH、-NH<sub>2</sub>、-NH-、-CONH<sub>2</sub>、-SH、和-CONH-。示例性异氰酸酯反应性化合物(含活性氢的化合物)包括多元醇、多胺、多硫醇和多元酸;或多元醇。芳香族异氰酸酯基团意指与芳香族碳原子共价键合的异氰酸酯基团。脂肪族异氰酸酯基团意指与脂肪族碳原子共价键合的异氰酸酯基团。

[0014] 公开了两部分组合物,所述组合物在一个部分中包含一种或多种预聚物,所述一种或多种预聚物具有异氰酸酯官能团和在所述预聚物主链中的疏水性链段的残基,其中所述疏水性链段的残基以足够量存在,使得由所述预聚物制备的聚氨酯表现出在约-35℃至约85℃的温度范围内的双相和/或与在23℃下在50%相对湿度下固化7天后的模量相比,在23℃下在50%相对湿度下固化7天以及在Cataplastm暴露7天二者之后测量的模量(例如杨氏模量或剪切储能模量)的变化,其中变化差异是25%或更小,并且在第二部分中包含b)具有多于一个异氰酸酯反应性基团的一种或多种低聚物化合物或聚合物化合物;以及c)具有多于一个异氰酸酯反应性基团的一种或多种低分子量化合物,其中选择所述低分子量化合物和此类低分子量化合物的量,使得所述组合物在完全固化后表现出的在-35℃下测量的模量(例如杨氏模量或剪切储能模量)与在23℃下测量的模量的比值小于10。所述组合物是

可固化的含有异氰酸酯官能组分的反应性体系。反应性在本文中意指可固化的组合物(例如粘合剂)含有反应以形成一旦固化便不可逆地凝固的聚合物基质的组分。可固化体系是两部分体系,其可用作粘合剂。所述两个部分相互反应,并且在接触时进行固化。所述组合物的一个部分包含或含有一种或多种含有异氰酸酯官能团的预聚物,典型地称为树脂侧或A侧。另一组成部分包含一种或多种异氰酸酯反应性组分,其包含或含有平均具有与异氰酸酯部分反应的多于一个基团的一种或多种化合物、低聚物或预聚物,所述组成部分通常被称为固化剂侧或B侧。平均具有一个或多个异氰酸酯反应性基团的化合物可以是本领域已知的化合物、预聚物、小链化合物如双官能扩链剂或多官能交联剂、或它们的混合物。如本文描述的催化剂可用于固化剂侧。反应产物是能够起到所希望功能的固化产物,如将某些基材粘合在一起。

[0015] 具有异氰酸酯官能团的预聚物含有每分子平均具有多于一个异氰酸酯官能团的一种或多种化合物。异氰酸酯官能化合物可以是平均含有多于一个异氰酸酯部分的任何化合物。异氰酸酯官能预聚物、单体或低聚物平均具有大于1个异氰酸酯基团、或2个或更多个异氰酸酯基团。具有异氰酸酯官能团的异氰酸酯预聚物可以通过在一定条件下使异氰酸酯官能化合物与平均具有多于一个异氰酸酯反应性官能团(如羟基、胺、硫醇、羧基等)的一种或多种化合物反应而制备的任何预聚物,所述条件使得所制备的预聚物每分子平均具有多于一个异氰酸酯基团。具有异氰酸酯官能团的预聚物以足以在暴露于固化条件时形成固化组分的量存在于可固化组合物中。当与异氰酸酯反应性化合物组合时,具有异氰酸酯官能团的预聚物能够使基材以这样的方式粘合在一起,所述方式使得所述基材在暴露于-35℃至85℃的温度持续长的时间段(如10年)、并且最高达180℃的温度持续最高达30分钟的短时间时保持粘合在一起。

[0016] 含有异氰酸酯官能团的预聚物以足以在暴露于固化条件时形成固化组分的量存在于可固化组合物中。预聚物可以以足以提供粘着强度以及在粘合剂用途中对组合物的粘着特性的量存在。异氰酸酯官能预聚物具有足以允许在固化后制备交联聚氨酯的并且没有高到使预聚物不稳定的平均异氰酸酯官能度。预聚物通过使一种或多种多异氰酸酯与每分子平均含有多于一个异氰酸酯反应性基团的一种或多种化合物反应来制备。异氰酸酯官能预聚物是一种或多种多异氰酸酯和一种或多种异氰酸酯反应性化合物的反应产物,其中可以以当量基础存在过量的多异氰酸酯。预聚物可以具有游离异氰酸酯含量,所述游离异氰酸酯含量有助于例如在60分钟之后由所述预聚物制备的组合物中的可接受的强度。异氰酸酯预聚物可以与未反应的多异氰酸酯混合使用。该混合物可能是过量的多异氰酸酯与异氰酸酯反应性化合物反应的结果。在多异氰酸酯过量的情况下,所得反应产物将含有未反应的多异氰酸酯。可以使用所得反应混合物而无需分离出多异氰酸酯。可以将附加的多异氰酸酯添加到所得异氰酸酯官能预聚物中。包含所有异氰酸酯官能组分的部分1的异氰酸酯含量可以为约5重量百分比或更高或约7重量或更高。部分1的异氰酸酯含量可以为约32重量百分比或更少、约25重量百分比或更少或约17重量百分比或更少。预聚物可表现出约2.5或更小、约2.3或更小或约2.1或更小的多分散性。

[0017] 可用于制备异氰酸酯官能预聚物的示例性多异氰酸酯包括任何脂肪族、环脂肪族、芳脂肪族、杂环或芳香族的多异氰酸酯、或它们的混合物。所使用的多异氰酸酯可具有约2.0或更高的平均异氰酸酯官能度和约80或更大的当量重量。多异氰酸酯的异氰酸酯官

能度可以为约2.0或更高、约2.2或更高、或约2.4或更高。所使用的多异氰酸酯的平均异氰酸酯官能度可为约4.0或更小、约3.5或更小或约3.0或更小。可以使用更高的官能度,但是可能导致过度的交联,并导致太粘而无法处理和容易地施加的组合物,并且可能导致固化的组合物太脆。多异氰酸酯的当量重量可以为约80或更大、约110或更大、或约120或更大。多异氰酸酯的当量重量可以为约900或更小、约700或更小、或约500或更小。示例性脂肪族多异氰酸酯包括由Wu的美国专利号6,512,033在第3栏第3行至第49行处公开的那些(所述专利通过引用并入本文),并且包括异佛尔酮二异氰酸酯、四甲基二甲苯二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯及其低聚物衍生物或聚合物衍生物、双(4-异氰酸基-环己基)甲烷、以及三甲基六亚甲基二异氰酸酯。脂肪族异氰酸酯可以是六亚甲基二异氰酸酯或其低聚物衍生物和聚合物衍生物。脂肪族异氰酸酯的实例包括六亚甲基二异氰酸酯的三聚体,如可从拜耳公司(Bayer)以商标和名称DESMODUR N3300、DESMODUR N3400、DESMODUR N-100获得的那些。示例性芳香族多异氰酸酯包括由Wu的美国专利号6,512,033在第3栏第3行至第49行处所公开的那些(所述专利通过引用并入本文),并且包括二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯及其聚合物衍生物。芳香族异氰酸酯可以是二苯基甲烷二异氰酸酯。用于制备预聚物的含异氰酸酯的化合物的量是产生如本文讨论的所希望的特性、合适的游离异氰酸酯含量和粘度的量。有用的低聚物芳香族多异氰酸酯包括可从陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)以商标PAPI和VORANATE获得的那些,如VORANTE M220、PAPI 27和PAPI 20聚合异氰酸酯。

[0018] 异氰酸酯官能预聚物包含在预聚物主链中的具有疏水性链段的一种或多种异氰酸酯预聚物。疏水性链段是这样的链段,所述链段导致固化的聚氨酯结构,其表现出遍及如本文公开的使用温度的两相和/或与在23°C下在50%相对湿度下固化7天后的模量相比,在23°C下在50%相对湿度下固化7天以及在Cataplast暴露7天二者之后测量的杨氏模量(例如杨氏模量或剪切储能模量)的变化,其中差异为25%或更小。可以通过使多异氰酸酯与含有疏水性链段的异氰酸酯反应性低聚物和/或聚合物反应,将疏水性链段掺入异氰酸酯预聚物中。所述疏水性链段可以包含亚烷基、亚烯基或疏水性酯链段,这些链段导致固化的聚氨酯结构,其表现出遍及如本文公开的使用温度的两相和/或与在23°C下在50%相对湿度下固化7天后的模量相比,在23°C下在50%相对湿度下固化7天以及在Cataplast暴露7天二者之后测量的模量(例如杨氏模量或剪切储能模量)的变化,其中差异为25%或更小。亚烷基或亚烯基链段可以是直链或支链链段。所述链段可以包含含有亚烷基或亚烯基单元的聚合物链段或低聚物链段。所述链段可以包含许多反应在一起的此类单元,或者可以通过含杂原子的官能团连接。杂原子官能团可以是醚、硫醚、氨基、酯、硫酯等。所述链段可以在亚烷基之间含有醚键。所述链段可以基于C<sub>4-8</sub>亚烷基或亚烯基、C<sub>4-6</sub>亚烷基或亚烯基、或C<sub>4-5</sub>亚烷基或亚烯基。所述链段可以基于C<sub>4-6</sub>二烯,如丁二烯、异戊二烯等。此类链段可以包含聚二烯,例如聚异戊二烯或聚丁二烯。二烯可以是共轭二烯。所述疏水性链段可以基于环氧丁烷单元或聚丁二烯单元。所述疏水性链段可以基于疏水性二酯。疏水性酯可以包括二烷基二羧酸酯,其为具有两个酯基、具有设在所述酯基之间的亚烷基的化合物。一种或多种二烷基二羧酸酯包括芳香族二羧酸酯、脂肪族二羧酸酯和环脂肪族二羧酸酯中的一种或多种,或者可以是一种或多种二烷基二羧酸酯,其中所述烷基中的一个为脂肪族、脂环族或芳香族的,并且另一个选自另一类脂肪族、脂环族或芳香族。一种或多种二烷基二羧酸酯包括在主

链中具有8至14个碳原子的芳香族二羧酸酯、在主链中具有1至12个碳原子的脂肪族二羧酸酯和在主链中具有8至12个碳原子的环脂肪族二羧酸酯中的一种或多种。一种或多种二烷基二羧酸酯包括一种或多种丙二酸酯、对苯二甲酸酯、邻苯二甲酸酯、间苯二甲酸酯、萘-2,6-二羧酸酯、1,3-亚苯基二氧基二乙酸酯、环己烷-二羧酸酯、环己烷二乙酸酯、二苯基-4,4'-二羧酸酯、琥珀酸酯、戊二酸酯、己二酸酯、壬二酸酯、癸二酸酯、或其混合物。疏水性链段可以包含聚碳酸酯多元醇的残基。可以通过使其主链中含有此类单元和末端异氰酸酯反应性基团的低聚物或聚合物反应,将疏水性链段掺入异氰酸酯官能预聚物中。异氰酸酯反应性基团可以是与异氰酸酯官能化合物反应的任何已知基团。此类反应性基团可以是氨基或羟基。此类反应性基团可以是羟基。含有异氰酸酯反应性基团的示例性低聚物和/或聚合物包括基于聚环氧丁烷的多元醇、基于聚丁二烯的多元醇、衍生自二醇和二酯的聚酯二醇(例如基于己二酸酯的多元醇、特别是3-甲基-1,5戊二醇己二酸酯多元醇,基于对苯二甲酸酯的多元醇、特别是基于3-甲基-1,5戊二醇对苯二甲酸酯的多元醇)、基于聚碳酸酯的多元醇等。含有疏水性链段的异氰酸酯反应性低聚物和/或聚合物具有使得固化的组合物被赋予所希望的特性改进的当量重量。含有疏水性链段的异氰酸酯反应性低聚物和/或聚合物可以具有约500或更大、约1000或更大或约2000或更大的当量重量。含有疏水性链段的异氰酸酯反应性低聚物和/或聚合物可以具有约15000或更小、约25000或更小或约35000或更小的当量重量。

[0019] 所述异氰酸酯官能预聚物可在其主链中仅含有疏水性链段或者在其主链中含有疏水性和非疏水性、或亲水性链段的混合物,前提是存在足够的疏水性链段使得由所述预聚物制备的聚氨酯表现出在约-35℃至约85℃的温度范围内的双相和/或与在23℃下在50%相对湿度下固化7天后的模量相比,在23℃下在50%相对湿度下固化7天以及在Cataplast暴露7天二者之后测量的模量(例如杨氏模量或剪切储能模量)的变化,其中差异是25%或更小。同时含有疏水性和非疏水性、亲水性链段的异氰酸酯官能预聚物可以由同时含有疏水性和非疏水性、亲水性链段的具有两个或更多个异氰酸酯反应性官能团(如羟基)的共聚物制备,或者由具有两个或更多个异氰酸酯反应性官能团(如羟基)的两种或更多种低聚物和/或聚合物的混合物制备,其中至少一种在主链中具有疏水性单元,并且在主链中不具有疏水性单元的至少一种在主链中具有非疏水性单元或亲水性单元。当使用在主链中具有疏水性单元的具有异氰酸酯反应性基团的低聚物和/或聚合物和在主链中具有非疏水性单元的具有异氰酸酯反应性基团的低聚物和/或聚合物的混合物时,约20重量百分比或更高、约40重量百分比或更高、约50重量百分比或更高或约60重量百分比或更高的所述混合物包含在主链中具有疏水性单元的具有异氰酸酯反应性基团的低聚物和/或聚合物。当使用具有异氰酸酯反应性基团和在主链中的疏水性单元的低聚物和/或聚合物和在主链中具有非疏水性单元的具有异氰酸酯反应性基团的低聚物和/或聚合物的混合物时,约100重量百分比或更少、或约80重量百分比或更少、或约60重量百分比或更少的所述混合物包含在主链中具有疏水性单元的具有异氰酸酯反应性基团的低聚物和/或聚合物。当使用在主链中具有疏水性单元的具有异氰酸酯反应性基团的低聚物和/或聚合物和在主链中具有非疏水性单元的具有异氰酸酯反应性基团的低聚物和/或聚合物的混合物时,约0重量百分比或更高、约20重量百分比或更高、约40重量百分比或更高的所述混合物包含在主链中具有非疏水性单元的具有异氰酸酯反应性基团的低聚物和/或聚合物。当使用在主链中

具有疏水性单元的具有异氰酸酯反应性基团的低聚物和/或聚合物和在主链中具有非疏水性单元的具有异氰酸酯反应性基团的低聚物和/或聚合物的混合物时,约80重量百分比或更少、或约50重量百分比或更少、或约40重量百分比或更少的所述混合物包含在主链中具有非疏水性单元的具有异氰酸酯反应性基团的低聚物和/或聚合物。在主链中具有疏水性单元的具有异氰酸酯反应性基团的低聚物和/或聚合物可以是疏水性多元醇或在所述多元醇的主链中同时具有疏水性链段和非疏水性链段的共聚物。具有非疏水性单元的具有异氰酸酯反应性基团的低聚物和/或聚合物可以是非疏水性或亲水性的多元醇。

[0020] 异氰酸酯反应性化合物可以以足以与异氰酸酯的大部分异氰酸酯基团反应的量存在于异氰酸酯官能预聚物中,从而留下足够的异氰酸酯基团以对应于预聚物的所需的游离异氰酸酯含量。掺入到具有异氰酸酯官能团的预聚物的主链中的来自含有两个或更多个异氰酸酯反应性基团的化合物的链段的总量可以是基于所述预聚物的重量的约40重量百分比或更高、约25(60)重量百分比或更高或约70重量百分比或更高。掺入到具有异氰酸酯官能团的预聚物的主链中的来自含有两个或更多个异氰酸酯反应性基团的化合物的链段的总量可以是基于所述预聚物的重量的约98重量百分比或更少、约95重量百分比或更少或约90重量百分比或更少。掺入到具有异氰酸酯官能团的预聚物的主链中的疏水性链段的总量可以是基于所述预聚物的重量的约4重量百分比或更高、约5重量百分比或更高、约7重量百分比或更高、约40重量百分比或更高、约60重量百分比或更高或约95重量百分比或更高。掺入到具有异氰酸酯官能团的预聚物的主链中的疏水性链段的总量可以是基于所述预聚物的重量的约98重量百分比或更少、约95重量百分比或更少、约90重量百分比或更少、约45重量百分比或更少或约40重量百分比或更少。

[0021] 可以引入异氰酸酯官能预聚物的主链中的含有异氰酸酯反应性基团的非疏水性或亲水性聚合物包括本领域已知可用于制备粘合剂组合物的多元醇。可用于制备预聚物的此类多元醇包括在Wu的美国专利号6,512,033中在第4栏第10行至第64行处公开的那些,所述专利通过引用并入本文。示例性多元醇包括聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚(碳酸亚烷基酯)多元醇、含羟基的聚硫醚及其混合物。多元醇可以是在多元醇的主链中含有一个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、环氧丁烷及其混合物。环氧烷可以含有直链或支链的亚烷基单元。多元醇可以含有环氧丙烷单元、环氧乙烷单元或其混合物。当多元醇中含有环氧烷单元的混合物时,不同的单元可以无规排列或以每种环氧烷的嵌段排列。多元醇可包含将多元醇封端的环氧丙烷链与环氧乙烷链。多元醇可以是二醇和二醇的混合物。含有异氰酸酯反应性基团的非疏水性或亲水性聚合物的残基可以一定量存在于异氰酸酯官能预聚物中,其量为基于所述预聚物的重量的约0重量百分比或更高、约1重量百分比或更高、约4重量百分比或更高、约8重量百分比或更高或约10重量百分比或更高。掺入到具有异氰酸酯官能团的预聚物的主链中的疏水性链段的总量可以是基于所述预聚物的重量的约90重量百分比或更少、约95重量百分比或更少、约36重量百分比或更少或约30重量百分比或更少。

[0022] 异氰酸酯反应性化合物可具有约1.9或更高、约1.95或更高、或约2.0或更高的官能度。异氰酸酯反应性化合物可具有约4.0或更小、约3.5或更小、或约3.0或更小的官能度。异氰酸酯反应性化合物的当量重量可以为约200或更大、约500或更大、或约1,000或更大。异氰酸酯反应性化合物的当量重量可以为约5,000或更小、约3,000或更小、或约2,500或更

小。

[0023] 组合物可进一步包含一种或多种异氰酸酯官能预聚物或呈预聚物形式(其含有分散在其中或接枝到主链的一种或多种有机基聚合物)的异氰酸酯反应性化合物。。含有三醇的示例性有机基聚合物在Zhou的美国专利号6,709,539中在第4栏第13行至第6栏第18行处公开,所述专利通过引用并入本文。用于分散或接枝有机颗粒的三醇可以是一种或多种聚醚三醇,和/或可以是一种或多种基于聚氧化烯的三醇,其包含具有聚氧乙烯封端的聚氧丙烯链。三醇可以通过使甘油与环氧丙烷反应,然后使产物与环氧乙烷反应制备的环氧乙烷封端的多元醇。有机颗粒可包含热塑性聚合物、橡胶改性的热塑性聚合物或聚脲中的一种或多种。含有有机颗粒的此类预聚物可以约5重量百分比或更高的量包含在组合物中。包含有机颗粒的此类预聚物可以约40重量百分比或更少的量包含在组合物中。

[0024] 可以通过任何合适的方法,如本体聚合和溶液聚合来制备预聚物。所述方法可以在无水条件下、优选在惰性气氛如氮气层下进行,以防止异氰酸酯基团被水分交联。反应优选在约0℃至约150℃、更优选约25℃至约90℃的温度下进行,直到通过滴定样品确定的残留异氰酸酯含量非常接近所希望的理论值。制备预聚物的反应可以在氨基甲酸酯催化剂的存在下进行,例如羧酸的亚锡盐,如辛酸亚锡、油酸亚锡、乙酸亚锡和月桂酸亚锡;二烷基二羧酸锡,如二月桂酸二丁基锡和二乙酸二丁基锡;叔胺和硫醇锡。所述催化剂可以是辛酸亚锡。所采用的催化剂的量可以为所催化的混合物的约0.005至约5重量份。

[0025] 含有异氰酸酯官能团的预聚物可以存在于组合物的部分1中。含有异氰酸酯官能团的预聚物可以足以赋予组合物粘合特性并提供如本文公开的所希望特性的量存在于组合物中。含有异氰酸酯官能团的预聚物可以基于组合物重量的约5重量百分比或更高、约10重量百分比或更高或约15重量百分比或更高的量存在于组合物中。含有异氰酸酯官能团的预聚物可以基于组合物重量的约40重量百分比或更少、约35重量百分比或更少或约30重量百分比或更少的量存在于组合物中。

[0026] 部分1可以进一步含有一种或多种多异氰酸酯,包括描述为可用于制备异氰酸酯官能预聚物的任何多异氰酸酯。在这种情况下,多异氰酸酯不是通过使多异氰酸酯与多元醇反应而制备的预聚物形式。多异氰酸酯可以足以提供所希望的粘合剂物理特性并提供对所描述基材的足够的粘合性的量存在。多异氰酸酯可以基于组合物的重量的约1重量百分比或更高、约2重量百分比或更高或约4重量百分比或更高的量存在。多异氰酸酯可以基于组合物的重量的约10重量百分比或更少、约7重量百分比或更少或约6重量百分比或更少的量存在。

[0027] 组合物可以包含位于第二部分中的一种或多种固化剂。固化剂是含有多于一个异氰酸酯反应性基团,优选羟基或胺官能团的化合物。固化剂可以是一种或多种扩链剂、交联剂、多元醇或多胺、或如本文描述的具有异氰酸酯反应性基团的预聚物。如上文描述的多元醇可用作固化剂。

[0028] 异氰酸酯官能可固化组合物可进一步包含具有两个或更多个异氰酸酯反应性基团的一种或多种低分子量化合物、和烃主链,其中所述主链可进一步包含一个或多个杂原子。此类低分子量化合物可以是扩链剂(此类化合物是双官能的),或是每个化合物具有多于两个活性氢基团的交联剂。主链中的杂原子可以是氧、硫、氮或其混合物;氧、氮或其混合物;或氧。低分子量化合物的分子量可以为约400或更低、约120或更低或约100或更低。

[0029] 所公开的组合物的一部分含有双官能低分子量化合物,其改进了固化的组合物在升高的温度下的水解稳定性,这可以通过如本文讨论的Cataplastm测试证明。改进了固化的组合物在升高的温度下的水解稳定性的具有两个异氰酸酯反应性基团的示例性双官能低分子量化合物包括具有两个异氰酸酯反应性基团的C<sub>4-8</sub>亚烷基化合物。双官能低分子量化合物可以是具有两个异氰酸酯反应性基团的C<sub>4-6</sub>亚烷基化合物或具有两个异氰酸酯反应性基团的C<sub>4-5</sub>亚烷基化合物。亚烷基链段可以是直链或支链的或者可以是直链的。异氰酸酯官能团可以独立地是硫醇、羟基或氨基。异氰酸酯官能团可以独立地为羟基或氨基。异氰酸酯官能团可以是羟基。改进了固化的组合物在升高的温度下的水解稳定性的具有两个异氰酸酯反应性基团的示例性双官能低分子量化合物可以具有约5或更高或约10或更高的分子量。改进了固化的组合物在升高的温度下的水解稳定性的具有两个异氰酸酯反应性基团的示例性双官能低分子量化合物可以具有约400或更低或约100或更低的分子量。具有两个异氰酸酯反应性基团的示例性双官能低分子量化合物包括丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇和辛二醇。具有两个异氰酸酯反应性基团的示例性双官能低分子量化合物包括丁二醇和戊二醇。可以使用各种低分子量化合物的共混物。低分子量化合物可以位于树脂侧、固化剂侧或两者中,或位于固化剂侧。可以通过使在主链中具有低分子量化合物的一种或多种羟基官能预聚物与当量过量的一种或多种多异氰酸酯反应以制备异氰酸酯官能的预聚物,将双官能低分子量化合物掺入固化剂侧。以足够的量使用具有两个异氰酸酯反应性基团的双官能低分子量化合物以改进固化的组合物在升高的温度下的水解稳定性。具有两个异氰酸酯反应性基团的双官能低分子量化合物可以约2重量百分比或更高、约3重量百分比或更高或约6重量百分比或更高的量存在于组合物中。具有两个异氰酸酯反应性基团的双官能低分子量化合物可以约12重量百分比或更少或约10重量百分比或更少的量存在于组合物中。

[0030] 固化剂部分可以进一步包含聚氧化烯多胺,所述聚氧化烯多胺具有每个多胺2个或更多个胺。聚氧化烯多胺可以具有每个多胺2至4个胺或每个多胺2至3个胺。聚氧化烯多胺可以具有约200或更高或约400或更高的重均分子量。聚氧化烯多胺可以具有约5,000或更低或约3,000或更低的重均分子量。示例性聚氧化烯多胺是分子量为约400的JEFFAMINE™ D-T-403聚环氧丙烷三胺和分子量为约400的JEFFAMINE™ D-400聚环氧丙烷二胺。聚氧化烯多胺以足够的量存在以防止组合物一旦混合并施加就流挂。聚氧化烯多胺可以约0.2重量百分比或更高、约0.3重量百分比或更高或约0.5重量百分比或更高的量存在于可固化组合物中。聚氧化烯多胺可以约6重量百分比或更少、约4重量百分比或更少或约2重量百分比或更少的量存在于可固化组合物中。

[0031] 组合物可以包含控制流变性、粘度、可泵送性和流挂特征的组分。用于这些目的的组合物中包括的材料包括一种或多种填充剂、一种或多种基于异氰酸酯官能聚酯的预聚物、或其混合物。以足够量添加这些材料,使得组合物表现出所希望的流变性、粘度和流挂特性。优选地,添加这些组分使得组合物表现出约10克/分钟或更高、约15克/分钟或更高或约20克/分钟的压力流动粘度(在室温,4巴压力,2mm喷嘴,18mm长度),以允许通过手动喷液枪施加。

[0032] 组合物可包含一种或多种填充剂。出于如上文描述的各种原因添加填充剂,并且在本发明的组合物中可以使用一种或多种类型的填充剂。可以添加填充剂以增强组合物,以赋予合适的粘度和流变性,并在成本与组合物的希望特性和组合物的部分之间取得平

衡。优选类别的填充剂包括一种或多种增强填充剂(如一种或多种炭黑)、一种或多种粘土、滑石或未着色填充剂、一种或多种触变剂、或其组合。填充剂的示例性组包括赋予每个部分成本与粘度之间的平衡并且包括粘土和未着色填充剂的那些填充剂。以足够的量使用此类填充剂以赋予配制品可接受的粘度与成本之间的平衡并获得所希望的组合物特性。用于该目的的填充剂包括粘土、未处理和经处理的滑石、和碳酸钙。示例性粘土包括高岭土、经表面处理的高岭土、煅烧高岭土、硅酸铝和经表面处理的无水硅酸铝。高岭土也称为高岭石,并且包含由化学式 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 表示的化合物,并且它最常以粘土尺寸的片状六边形晶体出现。粘土可以有助于配制具有所希望特性的组合物(例如可用作可手动分配的粘合剂的组合物)的任何形式使用。可以粉碎的粉末、喷雾干燥的微珠或精细研磨的颗粒形式混合粘土。粘土或未着色填充剂以足以使组合物的流变性适合于如所希望的功能(如可通过手枪施加的粘合剂)的量存在。粘土或未着色填充剂可以组合物的约0重量百分比或更高、约3重量百分比或更高、约5重量百分比或更高、约10重量百分比或更高或约16重量百分比或更高的量使用。粘土或未着色填充剂可以组合物的约60重量百分比或更少、或约50重量百分比或更少的量使用。

[0033] 组合物可以进一步包含充当触变剂(流变添加剂)的填充剂。此类触变剂是本领域技术人员众所周知的,并且包括气相二氧化硅等。优选的气相二氧化硅包括有机改性的气相二氧化硅。可以将触变剂以足够的量添加到组合物中以提供所希望的流变特性。触变剂可以基于组合物的重量的约0重量百分比或更高、约1重量百分比或更高的量存在。任选的触变剂可以基于组合物的重量的约10重量百分比或更少、约8重量百分比、或约6或更少的量存在。

[0034] 出于提高呈固化形式的组合物的模量的目的,异氰酸酯官能组分可以进一步包含多官能异氰酸酯。如在异氰酸酯的情况下使用的“多官能”是指异氰酸酯具有2.4或更高的官能度。多异氰酸酯可以是具有约2.4或更高、约2.7或更高的标称官能度的任何多异氰酸酯。多官能异氰酸酯可以具有约5或更小、约4.5或更小或约4.2或更小的标称官能度。多官能异氰酸酯可以是与组合物中使用的异氰酸酯多异氰酸酯预聚物反应并提高固化的组合物的模量的任何异氰酸酯。多异氰酸酯可以是单体的;三聚体异氰脲酸酯或单体异氰酸酯的缩二脲;低聚物或聚合物的,一种或多种单体异氰酸酯若干个单元的反应产物,并且可以是脂肪族或芳香族的。示例性脂肪族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,如可从拜耳公司以商标和名称DESMODUR N3300、DESMODUR N3400、DESMODUR N-100获得的那些。示例性芳香族多官能异氰酸酯包括聚合物异氰酸酯,如聚合物MDI(亚甲基二苯基二异氰酸酯),如由陶氏化学公司以PAPI或VORANATE的商标出售的那些,包括VORANATE M220,PAPI 20和PAPI 27聚合物异氰酸酯。多官能异氰酸酯以足以赋予本发明的固化组合物的模量的量存在。如果使用太多,则组合物的固化速率不可接受地减慢。如果使用太少,则没有达到所希望的模量水平。多官能异氰酸酯可以基于组合物的重量的0或更大、约0.5重量百分比或更高、约2重量百分比或更高或约3重量百分比或更高的量存在。多官能异氰酸酯可以基于组合物重量的约10重量百分比或更少、约9重量百分比或更少或约8重量百分比或更少的量存在。

[0035] 组合物还可以含有催化异氰酸酯部分与异氰酸酯反应性部分,即水或含活性氢的化合物的反应的一种或多种催化剂。可以选择所选择的催化剂以提供所希望的固化谱。组

合物可以使用标准催化体系固化或可以使用潜伏性固化体系固化。在标准的固化催化剂之中的是有机锡化合物、金属链烷酸盐和叔胺。可以使用各类的催化剂的混合物，如叔胺与有机锡化合物和金属链烷酸盐中的一种或多种的混合物。混合的催化体系的实例包括叔胺，如二吗啉代二乙醚，和金属链烷酸盐，如辛酸铋。包括在有机锡化合物中的是烷基氧化锡、链烷酸亚锡、羧酸二烷基锡和硫醇锡。链烷酸亚锡包括辛酸亚锡。烷基氧化锡包括二烷基氧化锡，如二丁基氧化锡及其衍生物。示例性有机锡化合物是二羧酸二烷基锡和二硫醇二烷基锡。具有较少总碳原子的二羧酸二烷基锡可以是组合物中更具活性的催化剂。示例性二羧酸二烷基盐包括二月桂酸1,1-二甲基锡、二乙酸1,1-二丁基锡和二马来酸1,1-二甲基。优选的金属链烷酸盐包括辛酸铋或新癸酸铋。有机锡化合物或金属链烷酸盐可以基于组合物的重量的约60百万分率或更高、更优选120百万分率或或更高的量存在。有机锡化合物或金属链烷酸盐可以基于所述组合物的重量的约1.0百分比或更少、更优选0.5重量百分比或更少并且最优选0.2重量百分比或更少的量存在。

[0036] 叔胺催化剂的实例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、二氮杂双环化合物及其混合物。示例性二吗啉代二烷基醚是二吗啉代二乙基醚。示例性二((二烷基-吗啉代)烷基)醚是二-(2-(3,5-二甲基吗啉代)乙基)-醚。二氮杂双环化合物是具有二氮杂双环结构的化合物。示例性二氮杂双环化合物包括二氮杂双环烷烃和二氮杂双环烯烃盐。一些催化剂体系可以包含一种或多种二氮杂双环烷烃和一种或多种二氮杂双环烯烃盐。示例性二氮杂双环烷烃包括二氮杂双环辛烷，其可从空气产品公司(Air Products)以商标和名称DABCO、DABCO WT、DABCO DC 1、DABCO DC 2和DABCO DC 21获得。示例性二氮杂双环烯烃盐包括呈酚盐、乙基己酸盐、油酸盐和甲酸盐形式的二氮杂双环十一碳烯，其可从空气产品公司以商标和名称POLYCAT SA 1、POLYCAT SA 1/10、POLYCAT SA 102和POLYCAT SA 610获得。一些催化剂体系含有一种或多种二氮杂双环化合物和一种或多种有机锡或金属链烷酸盐化合物、和/或叔胺催化剂。可以基于组合物的重量的约0.01重量百分比或更高、约0.05重量百分比或更高、约0.1重量百分比或更高或约0.2重量百分比或更高的量使用叔胺。可以基于组合物的重量的约2.0重量百分比或更少、约1.5重量百分比或更少、或约1.2重量百分比或更少的量使用叔胺。

[0037] 组合物可以含有成分，一种或多种潜伏性室温有机金属催化剂。潜伏性室温有机金属催化剂可位于部分2中或固化剂侧。潜伏性室温有机金属催化剂是这样的催化剂，其功能是对多元醇组分中存在的亲核试剂(多元醇、多胺)与异氰酸酯组分中存在的异氰酸酯的反应进行催化。潜伏性有机金属催化剂可能示出延迟作用。当暴露于在40°C或更高的温度下的温度时，潜伏性室温催化剂可以表现出加速的催化活性。可以使用任何潜伏性室温有机金属催化剂，其提供良好的开放时间、可接受的初始搭接剪切强度并在部分固化和储存后保持可接受的反应性水平。潜伏性室温有机金属催化剂的示例性类别包括锡、锌或铋。示例性潜伏性室温有机金属催化剂包括链烷酸锌、链烷酸铋、链烷酸二烷基锡、硫醇二烷基锡、双(烷基巯基乙酸盐)二烷基锡(dialkyl tin bis(alkylmercaptoacetates))、硫代乙醇酸二烷基锡或其混合物。示例性潜伏性室温有机金属催化剂包括新链烷酸锌、新链烷酸铋、新链烷酸二烷基锡、硫醇二烷基锡、双(烷基巯基乙酸盐)二烷基锡(dialkyl tin bis

(alkylmercapto acetates))、硫代乙醇酸二烷基锡或其混合物。潜伏性室温有机金属催化剂可以是硫醇二烷基锡、双(烷基巯基乙酸盐)二烷基锡、硫代乙醇酸二烷基锡或其混合物。潜伏性室温有机金属催化剂可以是硫代乙醇酸二烷基锡或其混合物。潜伏性室温有机金属催化剂上的烷基可以是具有约1个或多个碳原子或4个或更多个碳原子的任何烷基。潜伏性室温有机金属催化剂上的烷基可以是具有约20个或更少的碳原子或12个或更少的碳原子的任何烷基。示例性烷基包括甲基、丁基、辛基和十二烷基。潜伏性室温有机金属催化剂可以足以提供良好的开放时间、可接受的初始搭接剪切强度并在部分固化和储存后保持可接受反应性水平的量存在。潜伏性室温有机金属催化剂可以基于多元醇组分的重量的约0.005重量百分比或更高、约0.01重量百分比或更高、约0.020重量百分比或更高、或约0.030重量百分比或更高的量存在。潜伏性室温有机金属催化剂可以基于多元醇组分的重量的约1.0重量百分比或更少、约0.080重量百分比或更少、约0.070重量百分比或更少或约0.050重量百分比或更少的量存在。这些量是基于活性催化剂,并且忽略了如可以存在于可商购的催化剂产品中的溶剂、惰性化合物或其他材料的质量。

[0038] 所公开的两部分粘合剂可以含有充当潜伏性催化剂的一种或多种苯酚封端的环状叔胺。可以使用任何苯酚封端的环状叔胺,其提供良好的开放时间、可接受的初始搭接剪切强度并在部分固化和储存后保持可接受反应性水平。示例性苯酚封端的环状叔胺包括苯酚封端的环状脒催化剂、具有待处理胺的芳香族或环脂肪族结构或具有掺入环结构中的氮的芳香族或环脂肪族结构等。示例性环状脒催化剂包括1,8-二氮杂双环十一碳-7-烯(DBU)或1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)等。封端剂可以是酚类化合物,如苯酚本身或取代的苯酚。可以将苯酚封端的环状脒催化剂掺入多元醇组分或多异氰酸酯组分中。苯酚封端的环状叔胺催化剂可以足以提供良好的开放时间、可接受的初始搭接剪切强度并在部分固化和储存后保持可接受反应性水平的量存在。苯酚封端的环状叔胺催化剂可以基于多元醇或多异氰酸酯组分的重量的约0.01重量百分比或更高或约0.015重量百分比或更高的量存在。苯酚封端的环状叔胺催化剂可以基于多元醇或多异氰酸酯组分的重量的约2.0重量百分比或更少、约1.0重量百分比或更少或约0.025重量百分比或更少的量存在。

[0039] 所公开的两部分粘合剂可以含有可充当潜伏性催化剂的一种或多种羧酸封端的环状叔胺。可以使用任何羧酸封端的环状叔胺,其提供良好的开放时间、可接受的初始搭接剪切强度并在部分固化和储存后保持可接受反应性水平。示例性羧酸封端的环状叔胺包括羧酸封端的环状脒化合物,具有待处理胺的芳香族或环脂肪族结构或具有掺入环结构中的一个或多个氮原子的芳香族或环脂肪族结构等。示例性环状脒催化剂包括1,8-二氮杂双环十一碳-7-烯(DBU)或1,5-二氮杂-双环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)等。封端剂可以是具有1至24个碳原子,特别是1至8个碳原子的一种或多种脂肪族羧酸。可以将羧酸封端的叔胺掺入多元醇组分或多异氰酸酯组分中。羧酸封端的环状叔胺可以足以提供良好的开放时间、可接受的初始搭接剪切强度并在部分固化和储存后保持可接受反应性水平的量存在。羧酸封端的环状叔胺可以基于多元醇或多异氰酸酯组分的重量的约0.01重量百分比或更高或约0.015重量百分比或更高的量存在。羧酸封端的环状叔胺可以基于多元醇或多异氰酸酯组分的重量的约2.0重量百分比或更少、约1.0重量百分比或更少或约0.025重量百分比或更少的量存在。

[0040] 组合物可以进一步包含稳定剂,所述稳定剂的功能是保护所述组合物免受潮,从

而抑制可固化组合物的发展并防止可固化组合物中异氰酸酯的过早交联。本文中优选地使用技术人员已知的用于水分固化粘合剂的稳定剂。包括在此类稳定剂中的是丙二酸二乙酯、烷基酚烷基化物、对甲苯磺酸异氰酸酯、苯甲酰氯、磷酸和甲酸邻烷基酯(orthoalkyl formates)。此类稳定剂优选地以基于可固化组合物的总重量的约0.1重量百分比或更高、优选约0.5重量百分比或更高并且更优选约0.8重量百分比或更高的量使用。此类稳定剂以基于可固化组合物的重量的约5.0重量百分比或更少、更优选约2.0重量百分比或更少并且优选约1.4重量百分比或更少的量使用。

[0041] 可固化组合物中通常使用的其他组分可以用于本发明的组合物中。此类材料是本领域技术人员众所周知的,并且可以包括紫外线稳定剂和抗氧化剂等。如本文使用的,相对于可固化组合物的组分的所有重量份均基于可固化组合物的100总重量份。在可用于制备模制零件的组合物中,所述组合物可进一步包含通常用于模制零件的组分,如脱模剂、填充剂、导电组分等。在用于形成泡沫的组合物中,此类组合物可进一步包含在泡沫形成组合物中通常使用的成分,如发泡剂、脱模剂、表皮形成剂等。

[0042] 可以通过使用本领域众所周知的方法将组分共混在一起来配制组合物。通常,将组分在合适的混合器中共混。此种共混优选在惰性气氛中在不存在氧气(如在真空下)和大气水分的情况下进行以防止过早反应。可以在真空或惰性气体如氮气或氩气下将材料共混。将成分共混足够的时间以制备良好共混的混合物,例如约10至约60分钟。在将组分共混以形成可固化组合物的两个部分之前制备预聚物。将组合物的两个部分分别共混。一旦配制了组合物,就将其包装在合适的容器中,使得其免受水分和氧气的影响,以防止含有异氰酸酯基团的预聚物的过早交联。

[0043] 可以配制部分1和部分2,使得在提供选定体积(例如相等体积)的组分时,异氰酸酯指数可以为1.0至1.8、1.1至1.8或1.15至1.65。“异氰酸酯指数”是部分1(树脂组分)中异氰酸酯基团数与部分2(固化剂组分)中的异氰酸酯反应性基团数之比。在1:1体积比下的异氰酸酯指数可以为1.15至1.65。

[0044] 如上文描述的,组合物可用于将多种基材粘合在一起。使这两个部分接触。将接触的组合物施加到基材上,并且其后使第一基材上的组合物与第二基材接触。可以在施加前对向其上施加组合物的表面进行清洁和/或活化和/或涂底漆;参见例如美国专利号4,525,511;3,707,521和3,779,794,将所有专利通过引用以其全文并入本文)。通过利用对流热、冲击热、IR加热、感应加热、微波加热等对固化组合物施加热量,可以加速固化。可以配制粘合剂组合物以提供至少约3分钟或更长或约5分钟或更长的开放时间。“开放时间”应理解为意指在将组合物施加到第一基材上之后直至其开始变成高粘性糊剂并且在组装期间没有经受变形以适形于第二基材的形状并粘附于其上的时间。所述组合物优选可表现出约3分钟或更长或约5分钟或更长的无粘性时间。

[0045] 在使用中,将两部分组合物的组分混合。对于最容易在商业和工业环境中使用的两部分组合物,将两部分组合的体积比可以是方便的整数。这促进了用包括静态和动态混合的常规可商购的分配器的可固化组合物的施加。此类具有静态混合的分配器在美国专利号4,538,920和5,082,147(通过引用并入本文)中示出,并且可从Conprotec公司(Conprotec, Inc.)新泽西州,萨勒姆)以商品名瑞士苏尔寿公司(Sulzer Ltd.)的MIXPAC或SULZER™ QUADRO获得。通常,这些分配器使用一对并排布置的管状容器,其中每个管旨在容

纳可聚合组合物的两个部分之一。同时推进两个柱塞(每个管一个柱塞)(例如手动或通过手驱动的棘轮机构),以将管中的内含物排出到公共的中空细长的混合腔中,所述混合腔还可含有静态混合器以加速这两个部分的共混。可以将共混的可聚合组合物从混合室挤出到基材上。当使用电驱动设备时,可以使用动态混合。一旦排空管后,便可以用新管替换它们,并继续进行施加过程。可聚合组合物的两个部分组合的体积比由管的直径控制。(每个柱塞的尺寸被确定为可以容纳在固定直径的管子中,并且将柱塞以相同的速度推进到管子中。)单个分配器通常旨在与多种不同的两部分可聚合组合物一起使用,并且柱塞的尺寸被确定为以方便的混合比输送可聚合组合物的两个部分。一些常见的混合比是1:1、2:1、4:1和10:1,并且也可以是比值比。优选地,将两部分以约1:1的混合比共混。

[0046] 混合的两部分组合物可以具有合适的粘度以允许施加而不会滴落。两个单独组分的粘度可以具有相同的数量级。对于较低的粘度,所述组分可能需要本领域已知的胶凝剂以防止未固化的粘合剂体系的流挂。两部分粘合剂组合物在混合两部分后开始固化。

[0047] 公开了一种用于将两个基材粘合的方法。将多元醇组分和异氰酸酯组分混合以形成混合的粘合剂。混合的组合物在两个基材之间并与两个基材接触形成粘合剂层。在使一个或多个基材与粘合剂接触之前,可以将粘合促进剂施加到一个或两个基材上。然后将粘合剂层固化在两个基材之间并与两个基材接触以形成粘到两个基材中的每个上的固化的粘合剂层。

[0048] 多元醇组分和异氰酸酯组分通常将在室温(约22°C)下在混合后会自发反应并固化,而无需将粘合剂加热到更高的温度。固化可以通过在例如0至35°C的温度下简单地混合各组分并使组分在该温度下反应来进行。在约室温下,两部分粘合剂可以表现出约3分钟或更长、约5分钟或更长、约8分钟或更长、约9分钟或更长或10至15分钟的打开时间,如在以下实例中描述的测量的。

[0049] 可以对粘合剂进行加热以获得更快的固化。可以将多元醇和异氰酸酯组分分别加热,并且然后在有或没有进一步加热的情况下混合并固化。可替代地,可以在较低的温度(如0°C至35°C)下混合多元醇和异氰酸酯组分,并且然后加热到较高的固化温度。如果需要,可以在施加粘合剂之前加热基材。如果在固化步骤中使用升高的温度,则此温度可以是例如约36°C或更高、或约50°C或更高。此种温度可以是例如约150°C或更低、或约130°C或更低。

[0050] 可以在两个基材之间的粘合线处形成两组分聚氨酯粘合剂层,以形成组件。然后通过向组件施加红外线辐射,使粘合剂层在粘合线处至少部分固化。可以施加红外线辐射,例如,直到粘合剂层的温度达到约80°C或更高、或约90°C或更高、或约150°C或更低、或约130°C或更低。可以将如此加热的组件保持在红外线辐射下,直到粘合剂层已经暴露于这样的温度持续5秒或更长,以进行部分或完全固化。例如,可以持续进行红外线辐射,直到粘合层的温度为80°C至150°C、优选90°C至130°C,持续5至60秒、5至45秒,持续10至30秒或持续10至20秒,在所述时间处停止暴露于红外线辐射。

[0051] 如果仅通过施加红外线辐射进行部分固化,则部分固化可以是两种类型中的一种或两种。在一种类型的部分固化中,整个粘合剂层被固化,但是仅部分地固化。此种部分固化优选至少达到胶凝点,在胶凝点处通过组分的固化在粘合剂层中形成三维聚合物网络。在另一种类型的部分固化中,粘合剂层的一个或多个预定的局部部分仅在粘合线处被固

化。这产生了具有至少部分固化的部分和几乎没有或没有进行固化的部分的粘合剂层。粘合剂层的预定的局部部分可以构成例如粘合剂层的总面积的5%至80%、5%至50%或5%至25%。在部分固化步骤之后,然后将粘合剂层的未固化或仅部分固化的部分进一步固化以形成完全固化的粘合剂。完成固化的后续步骤可以在大约室温(如15°C至35°C)或升高的温度(如大于35°C至80°C)下进行。

[0052] 如刚才描述的两步固化方法可用于各种制造、建筑和构造以及现场组装和维修应用中。通过仅通过施加红外线辐射进行部分固化,可以在非常短的时间(通常大约10秒至2分钟)内获得粘合剂与基材的快速粘合。可以在部分固化后1小时或更短之后、部分固化后约10分钟或更短之后、部分固化后约3分钟或更短或部分固化后约1分钟或更短处理粘合的零件。初始粘合通常足够坚固,以使组件能够承受进一步的处理。进一步的处理可以包括,例如,将组件运输到下游工作站,以及进一步的制造步骤(其可以包括将组件连接到一个或多个其他组件),各种成型和/或加工步骤,涂层的施加等。固化的完成可以在此种额外处理步骤期间和/或之后进行。通常,至少部分由于有机金属催化剂的催化作用,在不暴露于升高的温度、红外线辐射或其他能源的情况下,粘合剂将完全固化。酸封端的环状脒催化剂可以在红外加热阶段解封,以产生在随后的固化步骤中促进固化的活性催化剂,即使所述随后的步骤在没有额外施加的能量的情况下进行。

[0053] 基材不受限制。它们可以是金属、金属合金、有机聚合物、木质纤维素材料(如木材、纸板或纸)、陶瓷材料、各种类型的复合材料或其他材料。碳纤维增强塑料是特别感兴趣的基材。在一些实施例中,基材是与所公开的固化的粘合剂组合物粘附在一起的车辆零件或车辆子组件。基材可以是单独的层,其使用粘合剂胶合在一起以形成多层层压件。基材可以是建筑构件。

[0054] 可固化组合物中通常使用的其他组分可以用于本公开的组合物中。此类材料是本领域技术人员众所周知的,并且可以包括紫外线稳定剂和抗氧化剂等。组合物还可以含有本领域已知的耐久性稳定剂。示例性耐久性稳定剂是烷基取代的苯酚、亚磷酸酯、癸二酸酯和肉桂酸酯。一类耐久性稳定剂包括有机亚磷酸酯。有机亚磷酸酯可以足够的量存在以增强粘合剂组合物与基材表面的粘合的耐久性。此类亚磷酸酯在Hsieh等人的US 7,416,599中在第10栏第47行至第11栏第25行处公开,所述专利通过引用并入本文。示例性有机亚磷酸酯是聚(二丙二醇)苯基亚磷酸酯(可从道华化学公司(Dover Chemical Corporation)以商标和名称DOVER-PHOS 12获得)、四烷基异癸基4,4'异亚丙基二亚磷酸酯(可从道华化学公司以商标和名称DOVERPHOS 675获得)、和苯基二异癸基亚磷酸酯(可从道华化学公司以商标和名称DOVERPHOS 7获得)。有机亚磷酸酯可以基于组合物的重量的约0.1重量百分比或更高或约0.2重量百分比或更高的量存在于组合物中。有机亚磷酸酯可以基于组合物的重量的约1.0重量百分比或更少或约0.5重量百分比或更少的量存在于组合物中。

[0055] 可以通过使用本领域众所周知的方法将组分共混在一起来配制组合物。通常,将组分在合适的混合器中共混。此种共混优选在惰性气氛中在不存在氧气和大气水分的情况下进行以防止过早反应。

[0056] 可将所公开的组合物配制成提供约5分钟或更长、7分钟或更长、约8分钟或更长或约9分钟或更长的开放时间。可以将两部分粘合剂组合物配制成提供约20分钟或更短或约15分钟或更短的开放时间。“开放时间”应理解为意指在将组合物施加到第一基材上之后直

至其开始变成高粘性糊剂并且在组装期间没有经受变形以适形于第二基材的形状并粘附于其上的时间。开放时间可以通过流变反应性来测量,其中流变反应性为约500秒或更长或约600秒或更长。

[0057] 优选地选择两种组分的组成,使得固化的粘合剂(例如,在23°C和50%的相对湿度下固化7天后)的玻璃化转变温度为约-10°C或更低、优选约-20°C或更低、更优选约-30°C或更低、并且最优选约-35°C或更低。更优选的组合具有两个或更多个玻璃化转变温度,包括约-5°C或更低的第一玻璃化转变温度和约30°C或更高的第二玻璃化转变温度。优选地,第一玻璃化转变温度为约-10°C或更低、优选约-20°C或更低、更优选约-30°C或更低、并且最优选约-35°C或更低。第一玻璃化转变温度可以为约-110°C或更高、或约-60°C或更高。第二玻璃化转变温度优选地为约35°C或更高、更优选约40°C或更高、甚至更优选约50°C或更高、甚至更优选约60°C或更高、并且最优选约70°C或更高。

[0058] 除非另有说明,否则如本文描述的分子量是数均分子量,其可以通过凝胶渗透色谱法(也称为SEC)确定。对于聚氨酯预聚物,如本领域技术人员已知的,还可以通过它们与之反应的异氰酸酯化合物和多元醇化合物的当量比计算近似数均分子量。

[0059] 本发明的说明性实施方式

[0060] 提供以下实例来说明本发明,但是并不意图限制其范围。除非另外指明,否则所有份数和百分比是按重量计。

[0061] 用DMA方法在TA仪器设备AR 2000EX上测量不同温度下的模量。在-100°C直至120°C的温度范围内以5°C/min的加热速率测量模量。在扭转模式下以100000Pa的恒定OZSS应力和1Hz的频率进行测量。对2mm厚度、12.5mm宽度和60mm长度的样品试样进行测量。

[0062] 根据DIN 53 504以2%-5%的位移对2mm厚的完全固化的测试试样的拉伸强度、断裂伸长率、杨氏模量进行测量。杨氏模量测量的标准偏差为约10%,拉伸强度测量的标准偏差为约5%,并且断裂伸长率的标准偏差为约15%。

[0063] 暴露.将cataplast暴露周期定义为(1)7天(在23°C下在50%相对湿度(rh.)下), (2) cataplast 7天。Cataplast处理包括用棉包装样品,和用10倍水使棉包装饱和,以及连续地在铝箔和聚乙烯箔中包封以避免蒸发。使经包装的样品在70°C下暴露7天,在-20°C下暴露16小时,使其达到环境温度,并且将未包封的样品在23°C下储存2小时。

[0064] 多元醇组分以分批方法制备。典型的批量大小是实验室规模为5KG,实验工厂规模为20KG,并且生产规模为1000KG或更大。多元醇组分在行星式混合器中制备。可替代地,可以使用溶解器混合器。在环境温度下,按照如表1中定义的重量百分比将所有液体组分添加到混合器中。液体组分定义为多元醇和催化剂。在添加填充剂之前,先施加真空,以便排空液相并除去潜在的滞留空气。典型地施加1000mPa的真空。在15min内在搅拌下将填充剂以如表1中定义的重量百分比添加到液相中。如果使用溶解器技术,则典型的搅拌速度为600rpm。在环境压力下继续混合额外的5分钟。将混合物在真空下在典型的约80巴的压力下进一步搅拌额外的30min。如果使用溶解器技术,则典型的搅拌速度为400rpm。混合期间施加的剪切导致混合物温度升高。完全混合后,用氮气吹扫混合容器。

[0065] 异氰酸酯组分以分批方法制备。典型的批量大小是实验室规模为5KG,实验工厂规模为20KG,并且生产规模为1000KG或更大。异氰酸酯组分在行星式混合器中制备。可替代地,可以使用溶解器混合器。异氰酸酯组分中使用的预聚物可以如以下描述的原位方法制

备。在环境温度下,按照如表2中定义的重量百分比将所有液体组分添加到混合器中。此外,在搅拌下将50%的填充剂添加到混合物中以便预分散填充剂。在增加的搅拌下添加剩余的50%的填充剂。在使用溶解器技术的情况下,以400rpm的典型搅拌速度添加额外的填充剂。在环境温度在真空下继续混合20min以获得均匀的混合物。施加的典型真空值为1000毫巴。为了完成聚合过程,将温度升至85℃。此外,施加真空以便排空反应混合物。典型地,施加80毫巴的真空。在85℃下80毫巴压力下继续混合45min。在使用溶解器技术的情况下,典型地在400rpm下进行混合。在最低75℃的温度和最大80毫巴压力下在增加的搅拌速率下继续搅拌另外的90min。在使用溶解技术的情况下,典型的搅拌速度为1000rpm。在降低的搅拌速率下在冷却下继续混合额外的40min,以便将反应混合物的温度降低至约40℃。在使用溶解器技术的情况下,关闭溶解器。完全混合后,用氮气吹扫混合容器。

[0066] 成分非疏水性多元醇1聚环氧烷三醇,Voranol CP 4610多元醇,具有4500的分子量。

[0067] 聚环氧烷胺1是可作为Jeffamine D 403获得的聚环氧烷胺。

[0068] 聚环氧烷胺2是甘油引发的聚乙二醇胺,Jeffamine 400多胺,其具有400的分子量。

[0069] 可以商品名和名称TIB 720获得的羧酸铋催化剂

[0070] 可以商标和名称TOYOCAT DB 41获得的1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(“DBU”,CAS 229-713-7)羧酸封端的催化剂

[0071] 二月桂酸二丁基锡。

[0072] 可以商标和名称DABCO 33LV获得的1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷。

[0073] 可以商标和名称TOYOCAT F-22获得的热敏胺催化剂

[0074] KaMin 100C(英格瓷公司(IMERYS))是预干燥的煅烧瓷土(55%SiO<sub>2</sub>,45%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),其中平均粒度为约2μm(90%>10μm),BET表面为8.5m<sup>2</sup>/g并且pH为6.0-6.5。

[0075] 分子筛3A

[0076] Monomix G是可从英格瓷公司获得的基于滑石的填充剂,其含有约61%SiO<sub>2</sub>和约31%MgO,其中中等粒度为2.5至5.3μm。

[0077] Aerosil R 202是疏水改性的聚二甲基硅氧烷涂覆的气相二氧化硅。

[0078] 使用表1中列出的成分制备两种多元醇配制品。可以商标和名称Voramate M220获得的聚合的亚甲基二苯基异氰酸酯,其具有2.7的官能度以及136的当量重量。

[0079] 可以商标和名称ISONATE M143获得的碳二亚胺改性的亚甲基二苯基二异氰酸酯,其具有2.2的官能度和143的当量重量。

[0080] Voranol 400是可从陶氏化学公司获得的聚丙二醇均聚物,其中平均分子量为212g/mol分子量,以及OH数为约55mg KOH/g。

[0081] Voranol 2000L是可从陶氏化学公司获得的聚丙二醇均聚物,其中平均当量分子量为1000g/mol分子量,以及OH数为约55mg KOH/g。

[0082] Voranol CP4610是可从陶氏化学公司获得的甘油引发的基于丙氧基化和乙氧基化的三醇,其中平均当量分子量为1603g/mol分子量,以及OH数为约35mg KOH/g。

[0083] Poly bd©R20LM是可从克雷谷公司(Cray Valley)获得的丁二烯的液态羟基封端的丁二烯聚合物,其中分子量为1300g/mol,以及多分散度为2。

[0084] Vorapel™ D3201是可从陶氏化学公司获得的疏水改性的(聚环氧丁烷)二醇,其中平均分子量为1921-2125g/mol,以及OH数为约56mg KOH/g。

[0085] Poly THF是聚(四氢呋喃)二醇,其中分子量为1950-2050g/mol,以及羟基数为54.7-57.5。

[0086] 通过所述方法由表3中所列出的多元醇和异氰酸酯配制品制备固化的组合物。固化后的组合物的测试结果示出于表3中。

[0087] 表1

	实例 1	实例 2
实例缩写/说明	POLY 1	POLY 2
材料/成分	量	量
非疏水性多元醇 1	44.3	51.0
单乙二醇		7.2
1,4-丁二醇	9.6	
聚环氧烷胺 1 Jeffamin T-403		3.5
聚环氧烷胺 2	0.6	
硫醇二辛基锡催化剂		0.1
[0088] 羧酸铋催化剂	0.1	
1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯羧酸封端的催化剂		0.8
热敏胺催化剂	0.3	
1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷		0.1
Monomix G		35.3
煅烧瓷土	43.6	
疏水改性的聚二甲基硅氧烷涂覆的气相二氧化硅	1.5	1.0
分子筛		1.0

[0089] 异氰酸酯官能预聚物是由表2中列出的成分制备的。

[0090] 表3示出了使用1:1混合器的本发明和对比的2K聚氨酯粘合剂的特性,包括在环境温度下的杨氏模量、剪切强度和断裂伸长率。

[0091] 数据涉及基于指定的聚和异氰酸酯组分的1:1混合物的混合的2K聚氨酯粘合剂。如果没有用DMA指示,则根据DIN规范使用T骨样品生成数据。通过DMA测量生成关于杨氏模量的温度依赖性的DMA标记数据。

[0092] 表2. 异氰酸酯组分的配方。

	实例 3	实例 4	实例 5	实例 6	实例 7	实例 8
实例缩写/ 说明	ISO 1	ISO 2	ISO 3	ISO 4	ISO 5	ISO 6
技术	<i>Voranol<sup>TM</sup></i>	<i>Voranol<sup>TM</sup></i>	POLYBD	POLYBD	PTHF	<i>Vorapel<sup>TM</sup></i>
	<i>1010L</i>	<i>1010L</i>	R20LM	R20LM	2000	<i>D 3200</i>
	100	100	100	100	100	100
材料/成分	量	量	量	量	量	量
Isonate M 143	12.5	44.2	12.5	42.8	41.5	41.7
Desmodur N 3400	5	5.0	5	5.0	5.0	5.0
Voranate M 220	36		36			
[0093] Voranol <sup>TM</sup> 400	5		5			
Voranol <sup>TM</sup> 1010L	12.5	18.2				
Vorapel <sup>TM</sup> D 3201						18.2
PTHF 2000					18.2	
POLYBD R20LM			12.5	18.2		
KaMin 100 C	27.35	31.1	27.35	32.5	33.8	33.6
Aerosil R 202	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

[0094] 表2 (续表)

[0095]

	实例 9	实例 10	实例 11	实例 12	实例 13	实例 14
实例缩写/说明	ISO 7	ISO 8	ISO 9	ISO 10	ISO 11	ISO 12
技术 (比率)	<i>Vorapel</i> <sup>TM</sup> D 3201/poly BD	<i>Vorapel</i> <sup>TM</sup> D 3201/poly BD	<i>Vorapel</i> <sup>TM</sup> D 3201/poly BD	<i>Voranol</i> <sup>TM</sup> 1010L/poly BD	<i>Voranol</i> <sup>TM</sup> 1010L/poly BD	<i>Voranol</i> <sup>TM</sup> 1010L/poly BD
	20/80	50/50	80/20	20/80	50/50	80/20
材料/成分	量	量	量	量	量	量
Isonate M 143	42.8	42.5	42.0	43.3	43.6	44.0
Desmodur N 3400	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Voranate M 220						
Voranol <sup>TM</sup> 400						
Voranol <sup>TM</sup> 1010L				3.6	9.1	14.6
Vorapel <sup>TM</sup> D 3201	3.6	9.1	14.6			
PTHF 2000						

[0096]	POLYB D R20LM	14.6	9.1	3.6	14.6	9.1	3.6
	KaMin 100 C	32.5	32.8	33.3	32.0	31.7	31.4
	Aerosil R 202	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

[0097] 根据在环境温度下固化7天的粘合剂样品相对于额外暴露于7天cataplast (70°C, 100%相对湿度) 处理的样品的杨氏模量的变化, 对所公开组合物的实例和对比实例的湿热暴露性能进行评估。

[0098] 根据在30°C、23°C和85°C下测量的粘合剂样品的模量的变化, 对本发明和对比实例的温度稳定性能进行评估。

[0099] 表3

	实例 15	实例 16	实例 17	实例 18	实例 19	实例 20
实例缩写	POLY 2 ISO 1	POLY 1 ISO 2	POLY 2 ISO 3	POLY 1 ISO 4	POLY 1 ISO 5	POLY 1 ISO 6
	对比的	对比的	对比的	本发明的	本发明的	本发明的
多元醇	Voranol™ 1010L - MEG	Voranol™ 1010L- BDO	POLYBD R20LM - MEG	POLYBD R20LM - BDO	PTHF - BDO	Vorapel™ D 3201 - DBO
	100	100	100	100	100	100
特性 (POLY 和 ISO 的比率 1 : 1)						
杨氏模量 (MPa)	271 (2)	187 (7)	578 (20)	360 (28)	330 (17)	253 (23)
cataplast 后 的杨氏模量 (MPa)	115	155 (7)	298 (10)	389 (24)	342 (15)	222 (12)

	cataplastm 后的杨氏模量变化 (损失%)	58%	17%	48%	8%	4%	12%
	在环境下的断裂伸长率 (%)	77	79	47	42	62	67
	剪切强度 (MPa) (标准偏差)	18.3 (1.0)	18.9 (0.8)	16.8 (0.2)	18.0 (0.8)	20.0 (1.7)	17.0 (0.3)
	模量 DMA, 在 -35°C 下 (MPa)	1710	1764	1365	909	777	958
[0101]	模量 DMA, 在 23°C 下 (MPa)	351	129	322	234	196	146
	模量 DMA, 在 85°C 下 (MPa)	34	33	15	55	61	40
	模量 DMA, 23°C/85°C, 比率	10	4	21	4	3	4
	模量 DMA, -35°C/23°C, 比率	5	14	4	4	4	7
	通过 DMA/tan $\delta$ 的 Tg (°C)	57	3	64	-39, 79	-42, 71	-32/33

[0102] 所有 Voranol™ 1010L 预聚物、基于 MEG 硬链段的配方 POL 2-IS01 显示出在 cataplastm 暴露后的显著的 58% 的杨氏模量下降。在 23°C 下为 351MPa 的杨氏模量显著降低 10 倍至 85°C 下的 35MPa。软链段和硬链段的亲水性质有助于在 cataplastm 暴露期间的水吸收, 这导致增塑作用和模量的降低。相似极性的软链段和硬链段导致在已经相当低的 57°C

温度 ( $T_g$ ) 下的相分离损失,从而导致在 $-35^{\circ}\text{C}$ 至 $85^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内模量(例如杨氏模量或剪切储能模量)的显著下降。模量显著下降了10倍,从 $23^{\circ}\text{C}$ 下的 $352\text{MPa}$ 至 $85^{\circ}\text{C}$ 下的 $35\text{MPa}$ 。

[0103] 表3(续表)

	实例 21	实例 22	实例 23	实例 24	实例 25	实例 26
实例缩写	<b>POLY 1 ISO 7</b>	<b>POLY 1 ISO 8</b>	<b>POLY 1 ISO 9</b>	<b>POLY 1 ISO 10</b>	<b>POLY 1 ISO 11</b>	<b>POLY 1 ISO 12</b>
	本发明的	本发明的	本发明的	对比的	本发明的	对比的
多元醇	Vorapel <sup>TM</sup> D 3201/poly BD- DBO 20/80	Vorapel <sup>T</sup> M D 3201/pol yBD - DBO 50/50	Vorapel <sup>T</sup> M D 3201/pol yBD - BDO 80/20	Voranol <sup>TM</sup> 1010L/pol yBD - DBO 20/80	Voranol <sup>TM</sup> 1010L/pol yBD - DBO 50/50	Voranol <sup>TM</sup> 1010L/pol yBD - BDO 80/20
特性 (POLY 和 ISO 的比率 1 : 1)						
杨氏模量 (MPa)	284 (34)	264 (26)	233 (25)	269 (6)	189 (25)	179 (17)
cataplas m 后的杨 氏 模 量 (MPa)	218 (14)	243 (50)	247 (23)	186 (22)	175 (13)	146 (6)
cataplas m 后的杨 氏模量变 化	23%	8%	6%	37%	7%	18%

[0104]

[0105]

( 损 失%)						
在环境下的 断裂伸 长率(%)	60 (0)	60 (3)	64 (4)	53 (6)	77 (9)	82 (9)
剪切强度 (MPa) (标准偏 差)	17.0 (0.1)	17 (0.4)	16.8 (0.3)	15.4 (0.8)	17.8 (0.6)	17.0 (0.6)
模 量 DMA, 在 -35°C 下 (MPa)	681	723	1024	822	1269	1569
模 量 DMA, 在 23°C 下 (MPa)	135	135	162	133	155	142
模 量 DMA, 在 85°C 下 (MPa)	35	40	43	32	36	39
模 量 DMA , 23°C/85° C, 比率	4	3	4	4	4	4
模 量 DMA, - 35°C/23° C,	5	5	6	6	8	11

	比率					
[0106]	通过 DMA/tan $\delta$ 的 Tg (°C)	-35/63	-33/82	-31/80	12	0

[0107] 在配方POL 1-ISO 2中,更疏水性的硬链段1,4-丁二醇的改变导致在cataplasm暴露后的湿热稳定性显著提高,其中变化仅为17%。但是在-35°C至23°C之间,模量(例如杨氏模量或剪切储能模量)随温度以14的因数的降低仍然非常高。

[0108] 在配方POL 2-ISO 3中,更疏水性的polyBD软链段部分和亲水性硬链段部分MEG的改变没有导致性能改进。在cataplasm暴露后48%的杨氏模量下降非常高。在23°C至85°C之间杨氏模量随温度以21的因数的变化非常高。

[0109] 要求保护的配制品POL 1-ISO 4、POL 1-ISO 5、POL 1-ISO 6的硬-软链段设计的变化示出改进的湿热以及温度稳定性能。

[0110] 含有疏水性1,4-丁二醇硬链段部分和疏水性软链段聚polyBD (ISO 4)、polyTHF (ISO 5) (聚环氧丁烷)-二醇 (ISO 6) 的组合物示出的杨氏模量仅降低4%至12%,这证明了优异的湿热稳定性。在-35°C至23°C和23°C至85%的温度范围内,模量(例如杨氏模量或剪切储能模量)的变化表现出非常低的3至7的因数。在85°C下在40-60MPa下的杨氏模量(例如杨氏模量或剪切储能模量)非常高。

[0111] 所公开的组合物POL 1-ISO 7、POL 1-ISO 8、POL 1-ISO 9的软链段设计的进一步改性产生相似的性能。(聚环氧丁烷)-二醇和polyBD的比例为20:80 (ISO 7)、50:50 (ISO 8) 和80:20 (ISO 9) 的混合物同样产生良好的湿-热暴露和温度。

[0112] 软链段部分的又进一步改性导致所公开的组合物具有不同的性能。配方POL 1-ISO 10-12是基于Voranol™ 1010L和polyBD R20LM的混合物。

[0113] 在-35°C至23°C和23°C至85%的温度范围内,模量(例如杨氏模量或剪切储能模量)的变化表现出非常低的3至7的因数。在85°C下在40-60MPa下的杨氏模量非常高。