



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101228246 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 07

(21) 申请号 200680018752. 4

C08G 18/48 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 05. 30

C08G 18/50 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07F 7/10 (2006. 01)

60/685, 911 2005. 05. 31 US

C07F 7/18 (2006. 01)

C07F 7/08 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2007. 11. 28

US 4857623 A, 1989. 08. 15, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

US 6512033 B1, 2003. 01. 28, 说明书第 1 栏

PCT/US2006/020938 2006. 05. 30

第 53-67 行, 第 2 栏第 24-37 行, 第 6 栏第 23-52 行, 第 7 栏第 28-35 行和第 54-60 行, 第 10 栏第 7-14 行和第 25-28 行.

(87) PCT申请的公布数据

W02006/130592 EN 2006. 12. 07

审查员 迟韶华

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州米德兰陶氏中心 2040 号

(72) 发明人 朱慧德 D·P·海贝勒

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

公司 11314

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

C09J 175/04 (2006. 01)

C08G 18/80 (2006. 01)

C08G 18/10 (2006. 01)

C08G 18/12 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

对油漆和玻璃制品无底漆的聚氨酯密封胶组合物

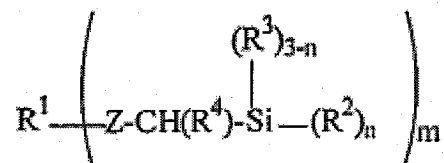
(57) 摘要

一方面, 本发明为包括具有异氰酸酯部分的氨基甲酸乙酯预聚物; 催化量的催化异氰酸酯部分与水或含活性氢的化合物反应的化合物; α -羟基硅烷化合物; 以及催化量的催化硅烷醇缩合的化合物的组合物。本发明的组合物可用于将窗户粘合入结构件中, 而无需为窗户或结构件的窗框涂底漆。

1. 一种聚氨酯密封胶组合物,包括:

(1) 一种或多种具有异氰酸酯部分的氨基甲酸乙酯预聚物;
 (2) 催化量的一种或多种催化异氰酸酯部分与水或含有活性氢的化合物反应的化合物;和

(3) 一种或多种对应于如下通式的 α -烷基硅烷:



其中

R^1 每次出现独立地为脂肪族聚醚;

R^2 每次出现独立地为可水解基团;

R^3 每次出现独立地为一价烃;

R^4 每次出现独立地为 C_{1-3} 烷基或氢;

Z 每次出现独立地为含有杂原子的官能键;

n 每次出现独立地为 1-3 的整数;和

m 为 1 或更大。

2. 根据权利要求 1 所述的聚氨酯密封胶组合物,其中聚氨酯预聚物进一步包括硅烷官能度,或组合物进一步包括含有硅烷部分的化合物或聚合物。

3. 根据权利要求 1 所述的聚氨酯密封胶组合物,其包括:

(1) 以组合物的重量计,40 至 80 重量份或更少的一种或多种聚氨酯预聚物;
 (2) 以组合物的重量计,百万分之 60 至 2.0 重量份的一种或多种催化异氰酸酯部分与水或含活性氢的化合物反应的化合物;和
 (3) 1 至 10 重量份的一种或多种 α -烷基硅烷化合物。

4. 根据权利要求 2 所述的聚氨酯密封胶组合物,其进一步包括催化量的一种或多种与(2)不同的催化硅烷醇缩合的化合物。

5. 一种将玻璃或耐磨涂料涂布塑料粘合到基材的方法,其包括将根据权利要求 1 至 4 任一项所述的组合物涂到玻璃或涂布塑料的表面或基材表面;使玻璃或涂布塑料和基材接触,以使组合物位于玻璃或涂布塑料与基材之间;使组合物固化,以将玻璃或涂布塑料粘合到基材上。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中使粘合剂粘合到的该玻璃或涂布塑料表面具有涂布在表面上的陶瓷釉料,该基材表面上也涂有涂料。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中玻璃或涂布塑料表面以及涂布基材表面均未涂底漆。

对油漆和玻璃制品无底漆的聚氨酯密封胶组合物

[0001] 本申请要求 2005 年 5 月 31 日提出的美国临时申请 No. 60/685,911 的权益。

技术领域

[0002] 本发明涉及能在无需底漆的情况下使用的聚氨酯密封胶组合物。更特别地,该密封胶组合物能在无需底漆的情况下粘合到如窗框的涂布表面和玻璃上,能粘合到涂有耐磨涂料的透明塑料(涂布塑料)上,或粘合到进一步涂有如陶瓷釉料或有机釉料的釉料的玻璃或涂布塑料上。

背景技术

[0003] 聚氨酯密封胶组合物通常包括至少一种氨基甲酸乙酯预聚物。可用于粘合到如玻璃的无孔基材上的密封胶,在如美国专利 4,374,237 和美国专利 4,687,533 中均有描述,两者均并入本文作为参考。美国专利 4,374,237 描述了含有氨基甲酸乙酯预聚物的聚氨酯密封胶,该预聚物进一步与含有两个硅烷基团的仲胺化合物反应。美国专利 4,687,533 描述了含有包含硅烷基团的氨基甲酸乙酯预聚物的聚氨酯密封胶,该预聚物采用具有至少 3 个异氰酸酯基团的聚异氰酸酯,与少于当量的、具有含有可与异氰酸酯基团反应的活性氢原子的端基基团的烷氧基硅烷反应,以形成具有至少两个未反应的异氰酸酯基团的异氰酸根络硅烷(isocyanatosilane)而制得。在第二步反应中,异氰酸根络硅烷与额外的聚异氰酸酯混合,混合物与多元醇反应,以形成具有端基异氰酸根基团和侧基烷氧基硅烷基团的聚氨酯预聚物。

[0004] 在车辆上装置窗户是一个典型的三步工序。第一步,将透明硅烷底漆涂在玻璃上以清洁和为表面做好粘合准备。第二步,将基本上为炭黑分散体,其中也包含具有硅烷和/或异氰酸酯官能度的化合物,通常被称为“遮黑底漆(black-out primer)”的底漆涂覆在透明底漆之上。第三步,将粘合剂涂在已涂底漆的玻璃上,然后将玻璃装入结构件。对于车辆和某些建筑物,这些材料被涂在位于窗户周边的陶瓷搪瓷(ceramic enamel)或有机涂料的釉料(frit)上。设计该釉料旨在保护粘合剂使之不暴露于紫外线下以及隐藏粘合剂和/或装饰件(trim components)使之不被看到,见并入本文作为参考的美国专利 5,370,905。此外,当这种组合物用于将玻璃基材粘合至涂漆的基材(painted substrate)时,例如,车辆制造中的窗户安装,粘合的基材的搭接剪切强度(lap shear strength)可能小于安全或结构目的所需的强度。因此,在大部分车辆组装操作中,在使用组合物之前,通常将一种单独的、包括一种或多种硅烷溶液的油漆底漆(paint primer)涂在涂漆的基材上,以粘合挡风玻璃和车后窗。在组装操作中使用底漆是不期望的,因为它会引入额外的步骤、追加的成本、滴到不需要的部位毁损涂漆表面的危险,且会将装配线操作员暴露在额外的化学试剂中。

[0005] 为使得底漆和粘合剂体系在商业上可行,该体系必须提供一种持久的粘合。“持久的粘合”意味着粘合剂将窗户保持在结构件内一段年限。因为涂有耐磨涂料的窗户玻璃或塑料通常粘合入的结构件可持续相当的年数,人们希望将玻璃或涂布塑料保持在结构件内

的粘合也能持续相当的年数。

[0006] 有必要提供一种组合物,当将其粘合到已涂漆的基材和玻璃或涂布塑料上并固化时,尤其是在无油漆底漆和 / 或底漆的情况下,将其用于玻璃或涂布塑料上时,能提供具有高搭接剪切强度的粘合结构。更进一步需要的是一种可使组合物在基材表面持久粘合的体系。

发明内容

[0007] 一方面,本发明是一种组合物,其包括:

[0008] (1) 一种或多种具有异氰酸酯官能部分的氨基甲酸乙酯预聚物;

[0009] (2) 催化量的一种或多种催化异氰酸酯部分与水或含有活性氢的化合物反应的化合物;和

[0010] (3) 一种或多种具有至少一个键合到有机硅原子上的可水解基团,以及通过杂原子官能键键合到和有机硅原子键合的碳(α 碳原子)上的烃基基团的 α 烃基硅烷化合物。

[0011] 在优选的具体实施方案中,预聚物更进一步包括硅烷官能度,或组合物进一步包括含有硅烷部分并与聚氨酯预聚物相容的化合物或聚合物。

[0012] 在很多情况下,用于异氰酸酯与水或活性氢原子反应的催化剂也会催化硅烷醇缩合反应。在某些具体实施方案中,可能需要在组合物中加入催化量的一种或多种催化硅烷醇缩合的化合物,其中这种催化剂有别于异氰酸酯与水或含有活性氢的化合物反应的催化剂,亦即,催化量的一种或多种催化异氰酸酯部分与水或含有活性氢的化合物反应的化合物。

[0013] 本发明的组合物可用于将玻璃或涂布塑料粘合到基材。优选地,将玻璃或涂布塑料成型为窗户,而基材是某种结构件,如建筑物或汽车的窗框。优选在将粘合剂接触到合适的表面之前,玻璃或涂布塑料和 / 或基材未涂底漆。

[0014] 在另一具体实施方案中,本发明是一种将玻璃粘合到基材上的方法,包括使根据本发明所述的组合物和玻璃或涂布塑料以及另一基材接触,且根据本发明所述的组合物被置于玻璃或涂布塑料与基材之间,以及此后使组合物固化,以将玻璃或涂布塑料粘合到基材上。

[0015] 本发明的组合物可用于将玻璃和 / 或涂布塑料粘合到塑料、金属、玻璃纤维和复合材料基材上,该基材可已涂布或涂漆,亦可未涂布或涂漆。当粘合前未在涂漆的塑料、金属、玻璃纤维或复合材料基材和 / 或玻璃或涂布塑料上涂底漆组合物时,本组合物给出了意料之外的高搭接剪切强度。涂布塑料可为表面涂有耐磨涂层的透明塑料。无需底漆,本发明的组合物粘合到涂布基材,如用耐酸涂料体系涂布的基材,和 / 或玻璃或涂布塑料上,在低温条件下可达快速连接,并在暴露在各种气候条件下时维持粘合。

[0016] 本发明中所用的预聚物可为用于聚氨酯粘合剂组合物的常用预聚物。在一个优选的具体实施方案中,预聚物与具有硅烷官能度的化合物或聚合物掺和。在另一优选的具体实施方案中,该预聚物包含硅烷官能度和异氰酸酯官能度。具有硅烷官能度的氨基甲酸乙酯预聚物可为用于粘合剂的全部预聚物,或亦可与不具有硅烷官能度的预聚物掺和。

[0017] 优选的用于制备本发明的组合物的氨基甲酸乙酯预聚物包括平均异氰酸酯官能度至少为约 2.0 且分子量(重均)至少为约 2,000 的任意化合物。优选预聚物的平均异

氰酸酯官能度至少为约 2.2,更优选至少为约 2.4。优选异氰酸酯官能度不大于约 4.0,更优选不大于约 3.5,最优选不大于约 3.0。优选预聚物的重均分子量至少为约 2,500,更优选至少为约 3,000;优选不大于约 40,000,甚至更优选不大于约 20,000,更优选不大于约 15,000,最优选不大于约 10,000。该预聚物可采用任何合适的方法制备,如使含有至少两个异氰酸酯-反应性、含有活性氢的基团的异氰酸酯-反应性化合物,和多于化学计量的聚异氰酸酯在足够形成相应预聚物的反应条件下反应。

[0018] 优选的用于制备预聚物的聚异氰酸酯包括任意脂肪族、环脂肪族、芳脂肪族、杂环或芳族聚异氰酸酯,或它们的混合物。优选所用聚异氰酸酯的平均异氰酸酯官能度至少为约 2.0,当量至少为约 80。优选聚异氰酸酯的异氰酸酯官能度至少为约 2.0,更优选至少为约 2.2,最优选至少为约 2.4;优选不大于约 4.0,更优选不大于约 3.5,最优选不大于约 3.0。也可使用更高的官能度,但可能引起过度交联,得到太过粘稠以致不易处理和使用的粘合剂,亦可能导致固化后的粘合剂过脆。优选聚异氰酸酯的当量至少为约 80,更优选至少为约 110,最优选至少为约 120;优选不大于约 300,更优选不大于约 250,最优选不大于约 200。

[0019] 优选的聚异氰酸酯的例证包括 Wu 在美国专利 6,512,033 第 3 栏,第 3 行至第 49 行公开的那些,已并入本文作为参考。更优选的异氰酸酯为芳族异氰酸酯、脂环族异氰酸酯和它们的衍生物。甚至更优选的聚异氰酸酯包括二苯甲烷二异氰酸酯及其聚合衍生物、异佛尔酮二异氰酸酯、四甲代苯二甲基二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯及其聚合衍生物、二(4-异氰酸环己酯基)甲烷和三甲基六亚甲基二异氰酸酯。最优选的异氰酸酯是二苯甲烷二异氰酸酯。

[0020] 其中所用术语“异氰酸酯-反应性化合物”包括任意具有至少两个异氰酸酯-反应性部分的有机化合物,如含有活性氢部分的化合物,或亚氨基-官能化合物。为了本发明的目的,含有活性氢的部分指含有氢原子的部分,该氢原子由于其在分子中的位置,根据 Wohler 在 Journal of the American Chemical Society, Vol. 49, p. 3181 (1927) 中描述的 Zerewitnoff 测试,表现出显著的活性。这种活性氢部分的例证有 -COOH、-OH、-NH₂、-NH-、-CONH₂、-SH 和 -CONH-。优选的含有活性氢的化合物包括多元醇,多胺,聚硫醇和多酸。合适的亚氨基-官能化合物为每个分子具有至少一个端基亚氨基基团的那些,如美国专利 4,910,279 所述,该专利全文已并入本文作为参考。优选异氰酸酯反应性化合物为多元醇,更优选为聚醚型多元醇。

[0021] 优选的可用于制备预聚物的多元醇包括并入本文作为参考的 Wu 在美国专利 6,512,033 第 4 栏第 10 行至第 64 行公开的那些,也包括如聚醚型多元醇、聚酯型多元醇、聚(亚烷基碳酸酯)多元醇 (poly(alkylene carbonate) polyols)、含有羟基的聚硫醚、聚合物多元醇(乙烯基聚合物在这些多元醇中的分散体,通常被称为共聚物多元醇)以及它们的混合物。优选异氰酸酯-反应性化合物的官能度至少为约 1.5,更优选至少为约 1.8,最优选至少为约 2.0;优选不大于约 4.0,更优选不大于约 3.5,最优选不大于约 3.0。优选异氰酸酯-反应性化合物的当量至少为约 200,更优选至少为约 500,更优选至少为约 1000;优选不大于约 5,000,更优选不大于约 3,000,最优选不大于约 2,500。

[0022] 优选用于本发明的预聚物具有足以使其用于粘合剂配方的粘度。优选制得的预聚物的粘度为约 6,000 厘泊 (600N·S/m²) 或更大,更优选为约 8,000 厘泊 (800N·S/m²) 或更

大。优选聚氨酯预聚物的粘度为约 30,000 厘泊 ($3,000\text{N}\cdot\text{S}/\text{m}^2$) 或更小,更优选为约 20,000 厘泊 ($2,000\text{N}\cdot\text{S}/\text{m}^2$) 或更小。粘度在约 30,000 厘泊 ($3,000\text{N}\cdot\text{S}/\text{m}^2$) 以上时,聚氨酯组合物会变得过于粘稠无法泵抽,并因此无法采用常规工艺施用。粘度在约 6,000 厘泊 ($600\text{N}\cdot\text{S}/\text{m}^2$) 以下时,待用于所需用途的预聚物无法提供足够的整体性以便组合物利用。这里所用的粘度采用布氏粘度计测得,模式为 DV-E,采用 RV 轴 #5,速度为 5 转 / 秒,测试温度为 25°C 。

[0023] 用于制备预聚物的含有异氰酸酯的化合物的量为给出所需性质,亦即,如前述讨论的合适的游离异氰酸酯含量和粘度的量。优选地,在预聚物中用于制备的多异氰酸酯的为约 6.5 重量份或更多,更优选为约 7.0 重量份或更多,最优选为约 7.5 重量份或更多。优选地,用于制备预聚物的异氰酸酯以为约 12 重量份或更少的量使用,更优选为约 10.5 重量份或更少,最优选为约 10 重量份或更少。

[0024] 这里所用的“一种或多种”意味着可能使用最少一种,和多于一种的例举的组分,如前所述。用于官能度相关的“标称的”意味着理论官能度,通常可以从所用组分的化学计量计算得到。通常,由于原材料的不完美性,反应物的不完全转化以及副产物的生成,实际官能度是不同的。

[0025] 多元醇(二醇和三元醇),以足够和异氰酸酯中的大部分异氰酸酯基团反应,并留下足够的异氰酸酯基团以给予预聚物所需的游离异氰酸酯含量的量存在。以预聚物的重量计,多元醇含量优选为约 30 重量份或更多,更优选为约 35 重量份或更多,最优选为约 40 重量份或更多。以预聚物的重量计,多元醇含量优选为约 75 重量份或更少,更优选为约 65 重量份或更少,最优选为约 60 重量份或更少。

[0026] 可采用任何合适的方法制备本预聚物,如本体聚合和溶液聚合。制备预聚物的反应在无水条件下进行,优选在惰性气氛如氮气层下进行,以防止异氰酸酯基团被大气中的水汽交联。本反应优选在约 0°C 至约 150°C 之间的反应温度下进行,更优选约 25°C 至约 80°C 之间,直到样品中由滴定法测定的残留异氰酸酯含量非常接近所需理论值。优选预聚物中的异氰酸酯含量为约 0.1% 至约 10%,更优选为约 1.5% 至约 5.0%,最优选为约 1.8% 至约 3.0%。

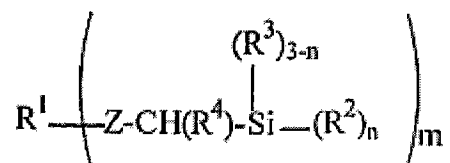
[0027] 预聚物在本发明的组合物中以足够的量存在,以使密封胶可将玻璃或涂布塑料粘合到金属、塑料、玻璃纤维或复合材料基材上,优选基材为涂布或涂漆的,更优选该基材漆有耐酸漆。以组合物的重量计,聚氨酯预聚物的含量优选为约 30 重量份或更多,更优选为约 50 重量份或更多,最优选为约 55 重量份或更多。以密封胶的重量计,聚氨酯预聚物含量优选为约 99.8 重量份或更少,更优选为约 98 重量份或更少,最优选为约 85 重量份或更少。

[0028] 本发明的组合物进一步包括具有至少一个与至少一个硅烷化合物中的有机硅原子键合的可水解基团的硅烷化合物。该硅烷化合物进一步具有通过含杂原子的官能键键合到碳原子上的烃基基团,其中该碳原子进一步与至少一个具有键合上的可水解基团的有机硅原子键合。该键合到官能团,如含有至少一个键合入的可水解基团的硅烷上的碳原子,在某些命名体系中被称作 α 碳原子,而在另一些命名体系中被称作 1 碳原子。为简便起见,这些化合物因而被称作 α 烃基硅烷。该烃基基团可为任意不干预 α 烃基硅烷在本发明的组合物中起作用的方式,并可得到稳定的本发明的组合物的碳和氢基基团。本文中所用的‘稳定的’意味着该组合物在防潮环境中储存超过六个月时,不经历不能接受的反应。不能接受的反应意味着该反应引起组合物的粘度上升到以致组合物不能采用常规工艺施用的水

平。优选地,当存储于防潮容器中时,该组合物的粘度经过 6 个月以上的时间段升高不超过 50%,更优选不超过 30%。烃基基团可进一步在主链中含有一个或多个杂原子。优选地,该主链为脂肪族主链或聚醚,如聚环氧烷主链。优选的脂肪族主链为 C_{1-10} 直链和支链脂肪族烃,最优选 C_{2-8} 直链和支链脂肪族烃。在聚环氧烷主链中,优选基于四氢呋喃、丁二醇、环氧丁烷、环氧丙烷、环氧乙烷的聚氧化烯氧化物 (polyoxyalkylene oxides),甚至更优选基于环氧乙烷、环氧丙烷或它们的混合物的那些。烃基基团通过含有杂原子的官能键键合到 α 碳原子上。含有杂原子的官能键可为任意能够将烃基团链接到与硅烷基团键合的 α 碳原子上,且不妨碍 α 烃基硅烷在本发明的组合物中的功能的官能键。优选地,该含有杂原子的官能键含有氧、氮和 / 或硫部分。优选的杂原子官能键包括醚、硫醚、仲胺和叔胺、羰基、羧氧基、酰氨基、氨基甲酸乙酯、脲基以及类似基团。优选含有杂原子的官能键为脲基和氨基甲酸乙酯。优选化合物中至少一个有机硅原子键合到两个或三个可水解基团上。可水解基团无特别限定,选自常规可水解基团。具体的例证为氢原子、卤素原子、烷氧基、酰氧基、ketoximate、氨基、酰氨基、羟胺基 (acid amido)、氨基 - 氧基 (amino-oxy)、巯基和链烯氧基基团。其中优选的为氢原子、烷氧基、酰氧基、ketoximate、氨基、酰氨基、氨基 - 氧基、巯基和链烯氧基基团。更优选烷氧基基团,最优选甲氧基或乙氧基基团。

[0029] 优选地,该 α 烃基硅烷对应通式

[0030]



[0031] 其中：

[0032] R^1 每次出现独立地为烃基基团,其中可能含有一个或多个杂原子；

[0033] R^2 每次出现独立地为可水解基团；

[0034] R^3 每次出现独立地为一价烃；

[0035] R^4 每次出现独立地为氢或烷基；

[0036] Z 每次出现独立地为含有杂原子的官能键；

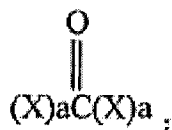
[0037] n 每次出现独立地为 1-3 的整数；和

[0038] m 为约 1 或更大。

[0039] R^1 优选为脂肪族烃或脂肪族聚醚；更优选为 C_{1-10} 直链或支链脂肪族基团或聚环氧烷基团；更优选为 C_{2-8} 直链或支链脂肪族基团或 C_{2-4} 聚环氧烷链,最优选为基于环氧乙烷,环氧丙烷或它们的混合物的聚环氧烷链。 R^2 代表的可水解基团并未特别限定,选自常规可水解基团。具体的例证为氢原子、卤素原子、烷氧基、酰氧基、ketoximate、氨基、酰氨基、羟胺基 (acid amido)、氨基 - 氧基 (amino-oxy)、巯基和链烯氧基基团。其中优选的为氢原子、烷氧基、酰氧基、ketoximate、氨基、酰氨基、氨基 - 氧基、巯基和链烯氧基基团。更优选烷氧基基团,最优选甲氧基或乙氧基基团。 R^2 优选每次出现独立地为羟氧基；更优选为烷氧基,酰氧基,氨基和链烯氧基基团。甚至更优选地, R^2 为 C_{1-10} 烷氧基或链烯氧基基团,甚至更优选为 C_{1-10} 烷氧基基团。 R^2 最优选为 C_{1-3} 烷氧基基团,最优选甲氧基。 R^3 优选每次出现独立地为具有 1-20 个碳原子的烷基基团、具有 6-20 个碳原子的芳基基团、具有 5-20 个碳原子的环烷基基团、具有 7-20 个碳原子的芳烷基基团。 R^3 更优选为甲基、乙基、环己基、苯

基或苄基基团；甚至更优选为环己基、苄基、甲基或乙基基团；其中甚至更优选为甲基或乙基，最优选为甲基。Z 优选为氧、硫、叔胺或仲胺 ($N(R^4)$)、羰基或符合下述通式的官能团。

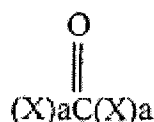
[0040]



[0041] X 每次出现独立地为氧、硫或 $N(R^4)$ ，其中 R^4 如前所述；和

[0042] a 每次出现独立地为 0 或 1，条件是，对于每个该通式代表的官能团实例，a 的和为 1 或 2，优选为 2。优选地，Z 为：

[0043]



[0044] X 优选为 O 或 $N(R^4)$ 。 R^4 优选为 C_{1-3} 烷基或氢，甚至更优选为甲基或氢。m 优选为 2 或更大。m 优选为 8 或更小，更优选为 6 或更小，甚至更优选为 4 或更小，最优选为 3 或更小。在一个最优选的具体实施方案中，m 为 2，优选 n 为 2 或 3。

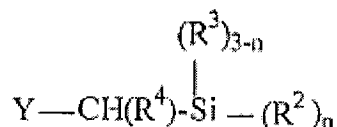
[0045] α 烷基硅烷可采用有机合成化学领域技术人员公知的方法制备。在优选的具体实施方案中， α 烷基硅烷通过在 α 碳原子上具有反应性部分的硅烷化合物， α 硅烷，和含有烷基、具有能和硅烷化合物上的功能部分反应的官能团的化合物反应制得。这两种化合物带有的官能团可为任意可相互反应的官能团组，以使所得产物在适当的条件下将硅烷连接到烷基基团上。可以相互反应的官能基团对为合成有机化学领域的技术人员所熟知。优选地，选择反应性部分以使其经历相互的缩合反应。其中优选的官能团为伯胺或仲胺、硫醇、异氰酸酯、羟基、羧酸、醛基、卤素、酸性卤化物、环氧基团及类似基团。优选羟基，胺，和异氰酸酯。优选地，本发明的组合物包括一种或多种 α 硅烷和一种或多种含有烷基基团的化合物反应的产物，其中化合物中的一种具有异氰酸酯官能团，另一种具有如前所述的含有活性氢原子的部分。含有活性氢原子的部分是任意能与异氰酸酯基团反应的含有氢原子的部分。优选地，该含有烷基基团的化合物含有 1 个或更多个，更优选 2 个或更多个官能团。优选地，该化合物含有 8 个或更少个，更优选 6 个或更少个，甚至更优选 4 个或更少个，最优选 3 个或更少个活性官能团。最优选的含有烷基基团的化合物的官能度为约 2。优选的含有烷基基团的化合物符合通式：

[0046] $R^1 - (Y)_m$

[0047] 其中 R^1 和 m 如前所述；Y 每次出现独立地为与 α 硅烷上含有的部分反应的反应性部分。Y 优选为卤素、羟基、硫醇、伯氨基或仲氨基、酸性卤化物、羧基、醛、异氰酸根、烷氧基、烷基硫醇、环氧基团以及类似基团。Y 优选为羟基，异氰酸根，伯氨基或仲氨基。

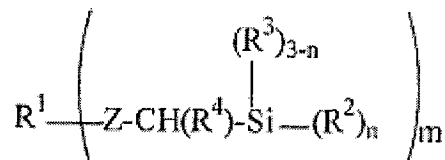
[0048] 该 α 硅烷为一种化合物，其具有可与含烷基基团的化合物的官能部分反应的官能部分，以及具有至少一个与硅烷键合的可水解部分的硅烷基团，其中这两个基团由单个碳原子连接在一起。该可在 α 硅烷上发现的官能团是为含有烷基的化合物所描述的官能团。选择特定的官能部分以使两种聚合物可相互反应，以使烷基化合物和 α 硅烷可通过官能键键合在一起。优选的 α 硅烷符合通式：

[0049]

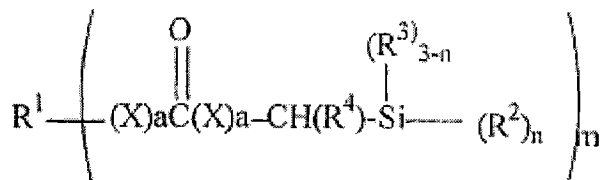
[0050] 其中 Y、R²、R³、R⁴ 和 n 上文均有描述。

[0051] 所得 α 烃基硅烷可如通式

[0052]

[0053] 其中 R¹、R²、R³、R⁴、Z、n 和 m 均如上述。在优选的具体实施方案中，α 烃基硅烷符合上述通式。

[0054]

[0055] 其中 R¹、R²、R³、R⁴、X、a、m 和 n 均如上述。α 硅烷和含烃基的化合物的优选反应产物，包括二烷氧基烷基甲硅烷基甲基氨基甲酸乙酯-封端的聚醚或三烷氧基甲硅烷基甲基氨基甲酸酯-封端的聚醚，其中最优选二甲氧基甲基甲硅烷基甲基氨基甲酸酯-封端的聚醚，如从 Wacker Silicones 购得，商标为 GENIOSIL 名为 STP-E10 的那些。

[0056] α 烃基硅烷在本发明的组合物中，以足够提高组合物和此处所述的基材粘合的粘合力 and 耐久性的量存在。优选地，该粘合的粘合力 and 耐久性符合此处所述的优选的技术规范。如果施用量过少，该组合物对所述基材表面表现不出耐久的粘合力。如果施用量过多，会对粘合性能产生不利影响。以组合物的重量计，该 α 烃基硅烷在本发明的组合物中的含量优选为约 1 重量份或更多，更优选为约 3 重量份或更多。以组合物的重量计，该 α 烃基硅烷在本发明的组合物中的含量优选为约 10 重量份或更少，更优选为约 8 重量份或更少。在优选的具体实施方案中，该 α 硅烷与含有烃基的化合物的反应产物由本领域公知的 α 硅烷与含烃基的化合物的已知缩合反应制备，见如 Chiao，美国专利 5,623,044，第 5 部分 36 行到第 6 部分 12 行。

[0057] 在那些该组合物用于将玻璃或涂布塑料粘合到涂有涂料或包括耐酸漆在内的油漆的基材上的具体实施方案中，需要有以某种形式存在的硅烷。该硅烷可与预聚物混合。在另一具体实施方案中，该硅烷为具有一个可与异氰酸酯反应的活性氢原子的硅烷。这种硅烷优选为巯基硅烷或氨基硅烷，更优选为巯基-三烷氧基-硅烷或氨基-三烷氧基硅烷。在一个具体实施方案中，具有一个可与异氰酸酯部分反应的活性氢原子的硅烷，可与预聚物的封端异氰酸酯部分反应。该反应产物已在美国专利 4,374,237 和 4,345,053 中公开，其相关部分并入本文作为参考。而在另一具体实施方案中，可在制备预聚物的过程中，通过该具有可与异氰酸酯部分反应的反应性氢原子部分的硅烷和原材料的反应，将其接入预聚物主链中。制备主链上含有硅烷的预聚物的方法已在美国专利 4,625,012 中公开，其相关部分

并入本文作为参考。这种含有活性氢原子部分的硅烷能与聚异氰酸酯反应,以形成与预聚物掺和的加合物,能与聚氨酯预聚物反应,或与聚异氰酸酯和具有平均一个以上可与异氰酸酯部分反应的部分的化合物反应,如在并入本文作为参考的 Chiao,美国专利 5,623,044 中所公开的。硅烷的含量为,在无需底漆的情况下,提高粘合剂到基材表面,如涂漆的表面,或玻璃或塑料表面的粘合力所需的量。以密封胶的重量计,硅烷含量优选为约 0.1 重量份或更多,最优选为约 0.5 重量份或更多。硅烷的用量优选为约 10 重量份或更多或更少,最优选为约 2.0 重量份或更少。

[0058] 制备预聚物和加合物的反应可在氨基甲酸乙酯催化剂存在的条件下进行。其例证包括羧酸二价锡盐,如辛酸亚锡、油酸亚锡、醋酸亚锡和月桂酸亚锡。二烷基锡二羧酸酯,如二月桂酸二丁锡和二乙酸二丁锡,亦作为氨基甲酸乙酯催化剂是本领域公知的,如叔胺和硫醇锡。优选辛酸亚锡催化制备预聚物的反应。使用的催化剂量通常在被催化混合物的约 0.005 到约 5 重量份之间,取决于异氰酸酯的性质。

[0059] 该粘合剂也包含催化异氰酸酯部分与水或含有活性氢原子的化合物反应的催化剂。这种化合物在本领域是公知的。该催化剂可为本领域技术人员所知的任意用于异氰酸酯部分与水或含有活性氢的化合物反应的催化剂。其中优选有机锡化合物,金属链烷酸酯和叔胺,如二吗啉二烷基醚。有用的催化剂包括有机锡化合物如烷基锡氧化物,二价锡链烷酸酯,二烷基锡羧酸酯和硫醇锡。二价锡链烷酸酯包括辛酸亚锡。烷基锡氧化物包括氧化二烷基锡,如氧化二丁锡及其衍生物。有机锡催化剂优选二烷基锡二羧酸酯或二硫醇二烷基锡。二烷基锡二羧酸酯优选符合通式 $(R^5(O)CO)_2-Sn-(R^5)_2$, 其中 R^5 每次出现独立地为 C_{1-10} 烷基,优选为 C_{1-3} 烷基,最优选为甲基。优选具有低总碳原子数的二烷基锡二羧酸酯,因为它们在本发明的组合物中是活性更强的催化剂。优选的二烷基二羧酸酯包括二月桂酸 1,1-二甲锡,二乙酸 1,1-二丁锡和 1,1-二甲基二马来酸酯。以组合物重量计,该有机-锡催化剂的含量为约百万分之 60 份或更多,更优选为百万分之 120 份或更多。以组合物重量计,该有机锡催化剂的含量为约 1.0 份或更少,更优选为 0.5 重量份或更少,最优选为 0.1 重量份或更少。

[0060] 其他有用的催化剂包括叔胺,如,二吗啉基二烷基醚,二(二烷基吗啉基)烷基)醚,双-(2-二甲氨基乙基)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-乙基吗啉及其混合物,以及金属链烷酸酯,如辛酸铋或新癸酸铋。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)。叔胺或金属链烷酸酯,如二吗啉基二烷基醚或二((二烷基吗啉基)烷基)醚,以组合物重量计的使用量优选为约 0.01 重量份或更多,更优选为约 0.05 重量份或更多,甚至更优选为约 0.1 重量份或更多,最优选为约 0.2 重量份或更多,为约 2.0 重量份或更少,更优选为约 1.75 重量份或更少,甚至更优选为约 1.0 重量份或更少,最优选为重量份约 0.4 或更少。

[0061] 本发明的组合物更进一步包括了一种或多种催化硅烷醇缩合反应的催化剂。在大部分具体实施方案中,用于异氰酸酯与水或含有活性氢原子的化合物反应的催化剂也会催化硅烷醇缩合反应。在某些情况下,可能需要在系统中使用第二种催化剂来催化硅烷醇缩合。通常,硅烷醇缩合催化剂为酸,碱,或金属盐。用于硅烷醇缩合反应的催化剂在本领域是公知的,见 Wakabayashi,美国专利 4,910,255,第 12 栏 55 行到第 13 栏 51 行,以及 Mahdi

等,美国专利 6,828,643,第 8 栏 37 行到第 9 栏 27 行,两者皆并入本文作为参考。优选的催化剂包括,如,有机锡化合物、酸、碱、酸式磷酸酯化合物,和酸式磷酸酯化合物、胺类、饱和或不饱和多价羧酸或其酸酐与有机钛酸盐化合物之间的反应产物。作为例证的有机钛酸盐是钛酸酯类,如,钛酸四丁酯、钛酸四异丙酯和三乙醇胺络钛酸酯。其中优选的可用于硅烷醇缩合的锡化合物为,有机羧酸的二烷基锡(IV)盐,如二乙酸二丁锡、二月桂酸二甲锡、二月桂酸二丁锡、顺丁基二酸二丁基锡、二顺丁基二酸二辛基锡或二乙酸二辛基锡;羧酸锡,如辛酸锡或环烷酸锡;氧化二烷基锡和邻苯二甲酸酯或烷二酮的反应产物;邻苯二甲酸二丁基锡;二乙酰基丙酮二烷基锡,如二乙酰基丙酮二丁基锡(通常也称乙酰基丙酮二丁基锡);氧化二烷基锡,如氧化二丁锡和甲氧化二丁锡;有机羧酸的锡(II)盐,如二乙酸锡(II)、二辛酸锡(II)、二乙基己酸锡(II)或二月桂酸锡(II),辛酸锡;二烷基锡(IV)二卤化物,如二氯二甲锡;以及羧酸的二价锡盐,如辛酸二价锡盐、油酸二价锡盐、乙酸二价锡盐或月桂酸二价锡盐。这些硅烷醇缩合反应催化剂可以单独使用或 2 种或更多种联合使用。优选的催化剂为二羧酸二烷基锡盐、氧化二烷基锡、二(乙酰丙酮)二烷基锡、氧化二烷基锡和邻苯二甲酸酯或烷二酮的反应产物、二烷基锡卤化物和氧化二烷基锡。甚至更优选的催化剂为二月桂酸二丁锡、二月桂酸二甲锡、顺丁基二酸二丁基锡、二乙酸二丁锡、辛酸锡、环烷酸锡、氧化二丁锡和邻苯二甲酸酯或戊二酮的反应产物、二乙酰基丙酮二丁基锡、氧化二丁锡、氯化二甲锡等等。催化剂在组合物中的用量为便于组合物固化且不引起组合物固化后降解的量。组合物中所含的催化剂量优选为约 0.01 重量份或更多,更优选为约 0.1 重量份或更多,最优选为约 0.2 重量份或更多,优选为约 5 重量份或更少,甚至更优选为约 1.0 重量份或更少,最优选为约 0.4 重量份或更少。

[0062] 为配制本发明的组合物,一种或多种预聚物和含有硅烷的化合物(如果存在),优选与填料以及现有技术已知的用于弹性组合物的添加剂结合。通过加入这些材料,可改性如粘度,流速,挠度等的物理性质。然而,为了防止聚合物中对水敏感的基团过早水解,填料优选在与之掺和前彻底干燥。代表性的填充材料和添加剂包括如炭黑,二氧化钛,粘土,碳酸钙,表面处理的硅土,紫外稳定剂,抗氧化剂等的材料。然而该名单并非全面,仅为例证。以密封胶重量计,填料含量优选为约 14 重量份或更多,更优选为约 25 重量份或更多,以密封胶重量计,填料含量优选为约 70 重量份或更少,更优选为约 50 重量份或更少,甚至更优选为约 35 重量份或更少。

[0063] 本发明的组合物也优选含有一种或多种增塑剂或溶剂以改性流变性能至所需稠度。该材料应不含水,对异氰酸酯基团惰性,并与聚合物相容。可将该材料加入用于制备预聚物或最终的密封胶组合物的反应混合物中,但优选加入制备预聚物和加合物的反应混合物中,以更容易的混合和处理该混合物。合适的增塑剂和溶剂在本领域是公知的,包括邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、商业上可用的部分氢化的萘“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、蓖麻油、二甲苯、1-甲基-2-吡咯烷酮和甲苯。增塑剂的用量为足以得到需要的流变性能和足以在密封胶组合物中分散组分的用量。增塑剂在本发明的组合物中的含量优选为约 0 重量份或更多,更优选为约 5 重量份或更多,最优选为约 15 重量份或更多。增塑剂含量优选为约 45 重量份或更少,为约 40 重量份或更少,最优选为约 25 重量份或更少。

[0064] 在优选的具体实施方案中,本发明的组合物含有光稳定剂。可以采用任何便于组

合物在粘合入的结构件的大部分寿命期内维持到基材上的耐久胶结的光稳定剂。优选的光稳定剂为受阻胺光稳定剂,其中包括那些可从 Ciba Geigy 购得的如 TINUVIN™ 144 正丁基-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)双-(1,2,2,6-五甲基-4-哌啶基丙二酸酯;TINUVIN™ 622 带有 4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇的丁二酸二甲酯聚合物;TINUVIN™ 77 双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯;TINUVIN™ 1,2,3 双-(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯;TINUVIN™ 765 双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯;CHIMASSORB™ 944 聚[[6-[1,1,3,3-四甲基丁基)氨基]-1,3,5-三嗪-2,4-二基][(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基]-1,6-己二基[(2,2,6-四甲基-4-哌啶基)氨基]]和可从 Cytec 购得的 CYASORB™ UV-500;1,5-二氧杂螺(5,5)十一烷 3,3-二羧酸,双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯;CYASORB™ UV-3581;3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基-吡咯烷-2,5-二酮)和 CYASORB™ UV-3 346 聚[(6-吗啉基-s-三嗪-2,4-二基)[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基]-六亚甲基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基]。更优选的受阻胺光稳定剂包括 TINUVIN™ 1,2,3 双-(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯和 TINUVIN™ 765 双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯和甲基 1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基癸二酸酯。以足够提高到基材的粘合耐久性的量使用光稳定剂。以本发明的组合物重量计,该光稳定剂含量优选为约 0.1 重量份或更多,更优选为约 0.2 重量份或更多,最优选为约 0.3 重量份或更多。组合物中该光稳定剂含量优选为约 3 重量份或更少,更优选为约 2 重量份或更少,最优选为约 1 重量份或更少。

[0065] 在另一具体实施方案中,该发明的组合物进一步包括紫外线吸收剂。可使用任意可提高本发明的组合物在基材上粘合的耐久性的紫外线吸收剂。优选的紫外线吸收剂包括二苯甲酮和苯并三唑。更优选的紫外线吸收剂包括购自 Ciba Geigy 的,如 TINUVIN™ P;2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)-苯并三唑;TINUVIN™ 326 2-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)-6-(1,1-二甲基乙基)-4-甲基苯酚;TINUVIN™ 213 聚(氧-1,2-乙二基),(α , (3-(3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-(1,1-二甲基乙基)-4-羟苯基)-1-氧丙基)- ω -羟基;和聚(氧-1,2-乙二基),(α , (3-(3-(AH-苯并三唑-2-基)-5-(1,1-二甲基乙基)-4-羟苯基)-1-氧丙基)- ω -(α , (3-(3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-(1,1-二甲基乙基)-4-羟苯基)-1-氧丙基);TINUVIN™ 327 2-(3,5-二-叔丁基-2-羟苯基)-5-氯苯并三唑;TINUVIN™ 571 2-(2H-苯并三唑-2-基)-6-十二烷基-4-甲基苯酚,支化或线性的;TINUVIN™ 328 2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-双(1,1-二甲基丙基)苯酚;以及购自 Cytec 的,如 CYASORB™ UV-9;2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮;CYASORB™ UV-24;2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮;CYASORB™ UV-1164;2-[4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-5-(辛氧基)苯酚;CYASORB™ UV-2337;2-(2'-羟基 3'-5'-二-叔戊基苯基)苯并三唑;CYASORB™ UV-2908;3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲酸,十六酯;和 CYASORB™ UV-5337;2-(2'-羟基 3'-5'-二-叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑;CYASORB™ UV-531;2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮;和 CYASORB™ UV-3638;2,2-(1,4-苯撑)双[4H-3,1-苯并恶嗪-4-酮]。更优选的紫外线吸收剂包括 CYASORB™ UV-531;2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮;TINUVIN™ 571 和 2-(2H-苯并三唑-2-基)-6-十二烷基-4-甲基苯酚,支化或线性的;优选地,以足够提高本发明的组合物在基材上粘合的耐久性的量使用紫外线吸收剂。以本发明的组合物重量计,该紫外线抑制剂含量优选为约 0.1 重量份或更多,更优选为约 0.2 重量

份或更多,最优选为约 0.3 重量份或更多。以本发明的组合物重量计,该紫外线抑制剂含量优选为约 3 重量份或更少,更优选为约 2 重量份或更少,最优选为约 1 重量份或更少。

[0066] 在另一具体实施方案中,该发明的组合物进一步含有热稳定剂。可使用任意可提高粘合剂在基材上粘合的耐久性的热稳定剂。优选的热稳定剂包括具有下述通式结构的有机磷酸盐化合物:

[0067] $P-(OR^6)_3$.

[0068] R^6 可独立的为烷基、芳基或烷芳基,并能含有杂原子如氧和磷。

[0069] 更优选的热稳定剂包括聚(一缩二丙二醇)苯基亚磷酸盐(购自 Dover Chemical Corporation,商标和命名为 DOVERPHOS 12),二磷酸四异癸基 4,4' 异亚丙酯盐(购自 Dover Chemical Corporation,商标和命名为 DOVERPHOS 675),亚磷酸三壬基苯酯(购自 Dover Chemical Corporation,商标和命名为 DOVERPHOS 4)以及亚磷酸苯基二异癸基酯(购自 Dover Chemical Corporation,商标和命名为 DOVERPHOS 7)。优选以足够提高组合物在基材上粘合的耐久性的量使用该热稳定剂。以粘合剂组合物或清底漆重量计,该热稳定剂用量优选为约 0.1 重量份或更多,更优选为约 0.2 重量份或更多,最优选为约 0.3 重量份或更多。以本发明的组合物重量计,该热稳定剂用量优选为约 3 重量份或更少,更优选为约 2 重量份或更少,最优选为约 1 重量份或更少。

[0070] 可采用本领域公知的方法,通过将组分掺和在一起制得本发明的组合物。通常,组分在适宜的混合器中共混。该共混优选在惰性气氛以及没有大气中的水汽存在的情况下进行,在以防止过早反应。在制备含有异氰酸酯的预聚物的反应混合物中加入任意增塑剂可能是有利的,这样更易混合和处理该混合物。或者,增塑剂也可在所有组分掺和时加入。组合物一旦形成,就被装入适宜的容器中,以保护其不与大气中水汽接触。与大气中的水汽接触可能致使本发明的组合物中所用的预聚物过早交联。

[0071] 本发明的组合物用于将多孔和无孔基材粘合到一起。将组合物施用在第一基材上,然后使涂在第一基材上的组合物与第二基材接触。之后,将组合物暴露在固化条件下。在优选的具体实施方案中,一种基材为玻璃或涂有耐磨涂层的透明塑料,另一种基材为可以被任选地涂漆或涂布塑料,金属,玻璃纤维或复合材料基材。涂布有耐磨涂层的塑料可为任意透明塑料,如聚碳酸酯,丙烯酸,氢化聚苯乙烯或具有大于 50% 的苯乙烯含量的氢化苯乙烯共轭二烯嵌段共聚物。该涂层可以包括任意耐磨涂层,如聚硅氧烷涂层。优选该涂层具有紫外着色光阻断添加剂。优选该玻璃或涂布塑料窗在和粘合剂接触的区域具有不透明涂层,以阻断紫外线使之无法照到粘合剂。这种涂层通常称之为釉料(frit)。对于玻璃,该涂层是无机釉质或有机涂层。

[0072] 在优选的具体实施方案中,本发明的组合物沿着玻璃或涂布塑料粘合入结构件的部分涂在玻璃或涂布塑料表面。之后,该组合物与第二基材接触,以使该组合物被置于玻璃或涂布塑料与第二基材之间。使该组合物固化,以在玻璃或涂布塑料与基材之间形成持久的粘合。该方法对漆有耐酸漆的基材尤其有效。在优选的具体实施方案中,在施用之前清洁将涂组合物的表面;见例如美国专利 4,525,511,3,707,521 和 3,799,794。通常,在大气中的水汽存在下,本发明的组合物在室温下施用。暴露在大气中的水汽中足以导致组合物固化。采用对流传热或微波加热方式加热固化中的组合物可进一步加速固化。

[0073] 在另一具体实施方案中,可将组合物涂在其他基材表面上,然后如上所述与玻璃

或涂布塑料接触。本发明的组合物在粘合到耐酸涂料上尤其有效,如, Dupont's GENTM IV 涂料,该涂料为硅烷改性的丙烯酸密胺涂料、密胺氨基甲酸乙酯涂料、双组分聚氨酯涂料和酸性环氧涂料。

[0074] 工作时间为涂到基材上之后的时间段,这段时间内组合物充分发粘以涂在第二基材表面与第二基材粘合。优选地,本发明的组合物以提供 6 分钟或更长,更优选 10 分钟或更长的工作时间进行配制。工作时间优选为 15 分钟或更短,更优选为 12 分钟或更短。

[0075] 关于聚氨酯预聚物,平均异氰酸酯官能度根据并入本文作为参考的 Bhat,美国专利 5,922,809 的 12 部分 65 行到 13 部分 26 行测定。此处所述分子量根据并入本文作为参考的 Bhat,美国专利 5,922,809 的 12 部分 50 行到 64 行公开的程序测定。重量份涉及总共含有 100 份的组合物。

[0076] 粘合剂的粘合性能由 Quick Knife Adhesion (QKA) 测试测定。在 QKA 测试中,在测试基材上放置 6.3mm (宽) × 6.3mm (高) × 100mm (长) 的粘合剂珠,该组合在 23°C, RH (相对湿度) 50% 下固化一段特定的时间。然后用刀片 45° 角切割固化珠,同时与基材呈 180° 角向后拉固化珠的末端。该粘合度用粘合破坏 (AF) 和 / 或内聚破坏 (CF) 评定。刀割的结果是,如果发生 AF,固化珠能从基材上分离,在 CF 中,分离仅在粘合剂珠内部发生。粘合强度通常采用搭接剪切强度表征。宽约 6.3mm,高约 8mm 的组合物三角珠沿着玻璃基材 (25mm × 75mm) 的宽边施用,其距离末端约 6mm 至 12mm。第二涂漆的基材立即压在组合物上,使得中间的组合物最终高度为 6.3mm。然后,除非特指,使该样品结构在 23°C,相对湿度 50% 下固化 7 天。接下来立刻或在更多环境暴露之后,用英斯特朗测试仪以 1 英寸 / 分钟 (25mm/min) 的速度牵拉该样品。记下断裂时样品的负荷。通常使用天候老化仪 (WOM) 室来加速样品的耐候性测试。此处除特别指明,均采用 SAEJ1885 条件。

[0077] 此处所用重量份指 100 重量份的专指的组合物。在大部分情况下,指本发明的粘合剂组合物。

具体实施方案

[0078] 下述具体实施例仅为说明目的举出,无意限制本发明的范围。除非声明,所有分数和百分数均以重量计。

[0079] 实施例 1

[0080] 通过在一个装有机械搅拌器,氮气入口接头和温度计的 2 升树脂釜中彻底混合 221.1 克聚氧化丙烯二醇 (平均分子量为 2000 的 VORANOLTM 220-056 多元醇)、294.6 克聚氧化丙烯三醇 (平均分子量为 4500 的 VORANOLTM 232-236 多元醇, VORANOLTM 为 The Dow Chemical Company 的商标) 和 20.0 克邻苯二甲酸烷基酯增塑剂,制得聚醚聚氨酯预聚物。在氮气吹扫下,加热该混合物至 54°C。在混合物中加入 92.90 克熔融的二亚苯基甲烷 4,4' 二异氰酸酯并彻底混合。然后引入 0.05 克辛酸锡,并混合混合物一小时。最后,在混合物中加入 288.8 克邻苯二甲酸烷基酯增塑剂、0.01 克 MULTIFLOWTM (购自 Solutia) 和 8.9 克丙二酸二乙酯,混合 15 分钟。此后,加入 13.3 克双-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺并混合混合物两小时。然后加入 60.4 克 DESMODURTM N-3300 (一种基于己二异氰酸酯的脂肪族聚异氰酸酯树脂,购自 Bayer USA Inc.) 并混合混合物 15 分钟。所得预聚物的异氰酸酯含量为 2.54 重量%, 25°C 下粘度为 10,800cps (10.8N-S/平方米)。

[0081] 实施例 2

[0082] 983.7 克从实施例 1 得到的预聚物,80 克二甲氧基甲基甲硅烷基甲基氨基甲酸乙酯封端的聚醚,购自 Wacker Silicones 的 GENOSIL™STP-E10 和 4.70g 二吗啉基二乙基醚在 Ross 行星式混合器中以 3 速度在真空下混合 10 分钟。结束混合,用氮气打破真空。在混合物中加入 40 克碳酸钙和 451.2 克炭黑,两者使用前均在烘箱中烘干并冷却至室温。该混合物在非真空下以速度 2 混合 2 分钟以便润湿填充物,然后在真空下以速度 3 混合 15 分钟。刮下混合物,然后加入 9.76 克购自 Crompton Corporation 的 WESTON™ TNPP、12.8 克线性和支化的 TINUVIN™ 571 2-(2H- 苯并三唑 -2- 基)-6- 十二烷基 -4- 甲基苯酚、以及 12.8 克 TINUVIN™ 765 ;以及均从 CIBA GEIGY 购得的双 (1,2,6,6- 五甲基 -4- 哌啶基) 癸二酸酯和甲基 1,2,2,6,6- 五甲基 -4- 哌啶基癸二酸酯混合物 ;所得混合物在真空下以速度 3 混合 10 分钟。所得混合物装入气密管。所得组合物的粘合性能采用 QKA 和搭接剪切强度测试评定。

[0083] 针对涂有耐酸汽车涂料系的金属试片基材,进行从实施例 2 得到的组合物的测试。电镀涂布金属试片涂有 Dupont' s GEN IV™ ES 底漆 (~ 25 微米) 和清漆 (~ 25 微米),并在标准烘烤条件,285 °F (141 °C) 下烘烤 29 分钟。该试片在烘烤后 3-4 小时内即可测试。将从实施例 2 中得到的 QKA 珠放置于这些 GEN IV™ ES 涂布试片上。一个样品在 23°C 相对湿度 50% 的条件下储存 7 天,然后进行 QKA 测试。该破坏模式为百分百内聚破坏。第二个样品在 23°C 相对湿度 50% 的条件下储存 7 天,然后在 38°C 相对湿度 100% 的条件下储存 14 天。第二个样品的 QKA 结果为百分百内聚破坏。

[0084] 也针对玻璃基材进行了从实施例 2 得到的组合物的测试。对下述三种玻璃试片,每种均准备了两批实施例 2 的 QKA 样品 :1) 由重力弯曲过程制得的具有铋 - 锌陶瓷磁漆的玻璃试片,2) 由重力弯曲过程制得的具有锌陶瓷磁漆的玻璃试片和 3) 常规浮法玻璃的玻璃试片。每种玻璃试片在铺实施例 2 的粘合剂珠之前都使用不起绒的粗布蘸异丙醇预先擦拭。第一批 QKA 样品暴露在 23°C 相对湿度 50% 的条件下 7 天,第二组 QKA 样品暴露在 23°C 相对湿度 50% 的条件下 7 天,然后暴露在 38°C 相对湿度 100% 的条件下 14 天。然后进行 QKA,所有六组样品均可观察到百分百内聚破坏。更多 QKA 样品采用上述方法在具有铋 - 锌陶瓷磁漆的玻璃试片上制得,该试片采用 BEATSEAL™43518 玻璃清漆和 BEATSEAL™ 43520A 遮黑玻璃底漆 (两者均购自 The DowChemical Company) 预涂底漆。所有样品均在 23°C 相对湿度 50% 下固化 7 天。此后,将这些样品分为 2 批。将第一批样品浸入 50°C 水中各 29、60 或 90 天。第二批样品在 90°C 烘箱中储存各 32、60 或 90 天。在 QKA 测试后,所有第一批样品表现出百分百内聚破坏。除 90 天样品表现出 90% 和 85% 的内聚破坏,以及 10% 和 15% 的粘合破坏 (附着粘合到基材失败) 以外,所有第二批样品在 QKA 测试后表现出百分百内聚破坏。

[0085] 采用上述 GEN IV™ ES 涂料体系涂布的金属试片和玻璃试片制备实施例 2 的搭接剪切样品。使用了两种玻璃试片。其一具有锌类磁漆涂层,其二具有铋 - 锌类磁漆涂层。两者均由上述重力弯曲过程得到。在安装搭接剪切样品之前,该陶瓷磁漆涂布玻璃试片用异丙醇擦拭,涂漆的试片则用石脑油擦拭。

[0086] 在根据前述过程制备好搭接剪切样品之后,将它们暴露在各种条件下 :条件 (1),在 23°C 相对湿度 50% 的条件下暴露 7 天,条件 (2),在 23°C 相对湿度 50% 的条件下暴露 7

天,然后在 38℃相对湿度 100%的条件下暴露 14 天,和条件 (3) 在 23℃相对湿度 50%的条件下暴露 7 天,然后在老化试验机中 SAE J1885 条件下暴露 2000 小时。在暴露在这些条件下之后,对样品进行搭接剪切测试。对于使用 GENIV™ ES 涂漆的试片和锌磁漆玻璃试片的搭接剪切样品,经过条件 1,其断裂时的搭接剪切测试强度为 570psi (3.93MPa),样品百分百内聚破坏。经过条件 2 则为 549psi (3.79MPa),样品百分百内聚破坏。对于使用 GEN IV™ES 涂漆的试片和铋-锌磁漆玻璃试片的搭接剪切样品,经过条件 1,其断裂时的搭接剪切测试强度为 551psi (3.80MPa),样品百分百内聚破坏。经过条件 2 则为 564psi (3.89MPa),样品百分百内聚破坏。经过条件 3 则为 455psi (3.14MPa),样品百分百内聚破坏。