

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09J175/04

C09K 3/10

C09D175/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410010447.3

[43] 公开日 2005 年 9 月 21 日

[11] 公开号 CN 1670110A

[22] 申请日 2004.12.17

[21] 申请号 200410010447.3

[30] 优先权

[32] 2003.12.19 [33] US [31] 10/742484

[71] 申请人 拜尔材料科学有限责任公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 R·R·勒斯勒 K·C·弗里施

C·E·扬森 D·佩蒂亚戈达

K·E·哈森

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳 李连涛

权利要求书 4 页 说明书 19 页

[54] 发明名称 双组分甲硅烷基化聚氨酯粘合剂、
密封胶及涂料组合物

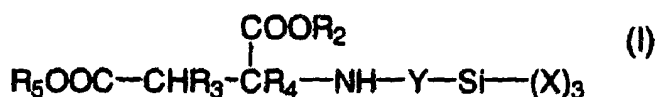
[57] 摘要

一种双组分粘合剂、密封胶或涂料组合物，该组合物含有(i)第一组分，其含有一部分烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯和水；和(ii)第二组分，其含有剩余部分的烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯和催化剂。该烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯包括(a)羟基官能化合物与含异氰酸酯基团的多异氰酸酯的反应产物；与(b)氨基官能天冬氨酸酯的反应产物。该组合物用于将第一基材粘合于第二基材上的方法中。该方法包括(a)合并组分(i)与组分(ii)形成混合物，将该混合物的涂料涂布于第一基材或第二基材的至少一个表面上，并且使第一基材的一个表面与第二基材的一个表面相接触。该方法能用于制备组件。

1、一种包含烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯的双组分粘合剂、密封胶或涂料组合物，所述烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯包含下述 a) 与 b) 的反应产物

5 a) 羟基官能化合物和多异氰酸酯的反应产物，该反应产物含有异氰酸酯官能团；和

b) 式 I 所示的化合物：



其中，

10 X 表示相同或不同的选自 C_1-C_{10} 直链或支链烷基和 C_1-C_{10} 直链或支链烷氧基的基团，条件是至少两个 X 是烷氧基，而且如果一个或两个 X 基团是甲氧基，则至少一个 X 基团必须是 C_1-C_{10} 直链或支链烷基，

Y 表示 C_1-C_8 直链或支链亚烷基，

R_2 和 R_5 是相同或不同的，并代表在 100°C 或更低的温度下对异氰酸酯基
15 团呈惰性的有机基团，且

R_3 和 R_4 是相同或不同的，并代表氢或在 100°C 或更低的温度下对异氰酸酯基团呈惰性的有机基团，

其中，双组分组合物包括

(i) 含一部分烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯和水的组分；和

20 (ii) 含剩余部分的烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯和催化剂的第二组分。

2、权利要求 1 的组合物，其中，a) 中的羟基官能化合物为多元醇。

3、权利要求 1 的组合物，其中，a) 中的羟基官能化合物为二元醇。

4、权利要求 1 的组合物，其中，羟基官能化合物选自聚酯一元醇、二元醇、多元醇及其混合物、(甲基)丙烯酸一元醇、二元醇、多元醇及其混合物、
25 聚醚一元醇、二元醇、多元醇及其混合物、烃类一元醇、二元醇、多元醇及其混合物及它们的混合物。

5、权利要求 1 的组合物，其中，式 I 所示的化合物为 N-(三烷氧基甲硅烷基烷基)胺与马来酸二烷基酯的反应产物。

6、权利要求5的组合物，其中，N-(三烷氧基甲硅烷基烷基)胺具有式(II)所示的结构：



其中，R¹为C₁-C₈直链或支链亚烷基；R⁶独立地选自C₂-C₁₀直链或支链烷基。

7、权利要求1的组合物，其中，多异氰酸酯含有2—6个异氰酸酯基团。

8、权利要求1的组合物，其中，多异氰酸酯具有式(III)所示的结构：



其中，R⁷选自C₂-C₂₄直链、支链和环状亚烷基、亚芳基和亚芳烷基，它们可以任选地含有一个或多个异氰酸酯基团。

9、权利要求1的组合物，其中，多异氰酸酯选自1,4-四亚甲基二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、2,4,4-三甲基-1,6-己二异氰酸酯、1,12-十二亚甲基二异氰酸酯、环己烷-1,3-和-1,4-二异氰酸酯、1-异氰酸根合-2-异氰酸根合甲基环戊烷、1-异氰酸根合-3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基-环己烷、双-(4-异氰酸根合环己基)甲烷、2,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、1,3-和1,4-双-(异氰酸根合甲基)环己烷、双-(4-异氰酸-3-甲基环己基)甲烷、α,α,α',α'-四甲基-1,3-二异氰酸酯、α,α,α',α'-1,4-苯二亚甲基二异氰酸酯、1-异氰酸根合-1-甲基-4(3)-异氰酸根合甲基环己烷、2,4-六氢甲代亚苯基二异氰酸酯、2,6-六氢甲代亚苯基二异氰酸酯、1,3-亚苯基二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,4-甲代亚苯基二异氰酸酯、2,6-甲代亚苯基二异氰酸酯、2,4-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,5-二异氰酸根合萘及其混合物。

10、权利要求1的组合物，在组分i)与组分ii)的其中一个或两个中还包括一种或多种材料，所述材料选自均化剂、湿润剂、流量控制剂、防结皮剂、防沫剂、填料、助粘剂、粘度调节剂、增塑剂、颜料、染料、UV吸收剂、热稳定剂、抗氧化剂及其混合物。

11、权利要求1的组合物，其中，式I所示化合物的反应性硅烷基团作为异氰酸酯基团与式I的-NH-基团的反应产物被引入。

12、权利要求1的组合物，其中，ii)中的催化剂是选自对甲苯磺酸、二月桂酸二丁锡、乙酰乙酸二丁基锡、三乙胺和三亚乙基二胺中的一种或多种。

13、权利要求1的组合物，其中，组分i)和组分ii)在50℃下是稳定的。

5 14、权利要求1的组合物，其中，在a)中羟基官能化合物中的羟基与多异氰酸酯中的异氰酸酯基团的当量比为1:10-1:1。

15、权利要求1的组合物，其中，反应产物a)为烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯重量的50-99wt%，胺官能天冬氨酸酯b)为烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯重量的1-50wt%。

10 16、权利要求1的组合物，其中，组分i)占组合物重量的10-90wt%，组分ii)占组合物重量的10-90wt%。

17、权利要求4的组合物，其中，聚醚的数均分子量为500-15,000。

18、一种将组合物涂布到基材上的方法，包括将权利要求1的组分i)和组分ii)混合。

15 19、一种将第一基材粘合到第二基材上的方法，该方法包括将权利要求1的组分i)和组分ii)合并以形成混合物，将该混合物的涂料涂布到第一基材或第二基材的至少一个表面上，并将第一基材的一个表面与第二基材的一个表面相接触，其中，至少一个接触表面具有涂布到其上面的涂料。

20 20、权利要求19的方法，其中，第一基材和第二基材中的一个或两个包括选自木材、金属、塑料、纸张、帆布、陶瓷、石头、玻璃和混凝土的基材。

21、权利要求20的方法，其中，金属包括铁或铝。

22、权利要求20的方法，其中，塑料选自聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸亚乙酯及其混合物。

25 23、权利要求20的方法，其中，帆布包括一种或多种选自棉纤维、尼龙纤维、聚乙烯纤维、聚丙烯纤维、聚对苯二甲酸亚乙酯纤维及其混合物的纤维。

24、权利要求19的方法，其中，第一基材和第二基材在0℃-150℃的温度下相接触。

30 25、权利要求19的方法，其中，第一基材和第二基材在从大气压到500 psi的压力条件下相接触。

26、一种根据权利要求 19 的方法制备的组件，包括粘合在一起的至少第一基材与第二基材。

27、一种涂布基材的方法，包括将权利要求 1 的组合物涂布到基材的至少一部分表面上。

5 28、一种根据权利要求 27 的方法制备的涂布基材。

双组分甲硅烷基化聚氨酯 粘合剂、密封胶及涂料组合物

5

发明背景

1、技术领域

本发明涉及双组分粘合剂、密封胶及涂料组合物，尤其涉及含甲硅烷基化聚氨酯的双组分组合物。

10 2、背景技术

粘合剂通常用于连接或紧固两种或多种粘合体。粘合体被认为是任何两种或多种连接在一起的材料或材料片断，包括木材、金属、塑料、纸张、陶瓷、石头、玻璃、混凝土等。用于这些目的粘合剂基于多种技术，包括弹性体/溶剂/树脂的混合物、环氧化物、乳胶、聚氨酯、硅氧烷、氰基丙烯酸酯、丙烯酸、
15 热熔体等。这些粘合剂具有一种或多种缺点，例如，它们可能含有具有毒性且经常易燃的溶剂，它们可能与一类或多类粘合体不相容，它们可能具有不理想的长的固化时间，以及在许多情况下，它们形成的连接的强度不够。

经常希望涂布于基材的涂料能提供理想外观，在许多情况下，采用多层涂料的方法，其最后一层可以是含颜料或不含颜料的表面层。遗憾的是，随着含
20 有该已涂布基材的制品老化，正常“磨损和撕扯”引起的刮痕，将趋于破坏基材涂层表面的外观。

密封胶通常是一种薄膜，经常含有塑料，被涂布于一种或多种基材的一个或多个表面上以阻止气体或液体通过该薄膜。密封胶能用于阻止基材的暴露，或也经常用于通过基材上的缺陷或基材间的隙缝来阻止暴露。

25 硅烷官能树脂通常由两个步骤达到固化或交联，这要求，首先水与烷氧基硅烷基团反应形成硅烷醇基团，然后将该硅烷醇基团与另一个硅烷醇基团或者烷氧基硅烷反应。在单组分硅烷的配方中，为提高反应速度通常加入催化剂。在许多情况下，水的吸收在固化或交联过程中是一个限制步骤。

Angus, Jr. 的美国专利 5,936,032 公开了一种双组分室温可硫化的硅氧烷粘
30 合密封胶组合物，该组合物由组分 A 和 B 组成。组分 A 包括烷氧基封端的聚

二有机硅氧烷、缩合固化催化剂、和聚烷氧基硅烷交联剂。组分 B 包括水和乙硅烷醇封端的聚二有机硅氧烷。

Takegawa 等的美国专利 4,386,992 和 4,479,840 公开了一种双组分粘合剂，该粘合剂包括水性合成树脂乳液粘合剂和胶凝剂，该胶凝剂包括钙盐，其可以
5 是天冬氨酸钙，和有机酸盐或无机酸盐的组合。

Wu 等的美国专利 6,649,016 公开了一种用于将玻璃结合到一个涂了漆的基材上的粘合剂组合物，该组合物包括一种或多种具有柔性主链和能够硅烷醇缩合的硅烷部分的聚合物；一种或多种钛酸盐或锆酸盐；和无水强有机酸。

Morikawa 等的美国公开申请 20030055197A1 公开了一种层压材料粘合剂，该粘合剂包括一种含有异氰酸酯端基预聚物和硅烷偶联剂以及含活性氢的
10 树脂的多异氰酸酯固化剂。

Roesler 的美国专利 6,114,436 公开了含有多异氰酸酯，该多异氰酸酯具有（环）脂族键合的异氰酸酯基团，和含有烷氧基硅烷基团的化合物的可湿固化组合物。这些可湿固化组合物可用于涂料、粘合剂或密封胶。

Shaffer 的美国专利 6,096,823 公开了可湿固化化合物，该化合物含有异氰酸酯基团和烷氧基硅烷基团，且任选含有重复的环氧乙烷单元。该烷氧基硅烷基团作为多异氰酸酯组分与含烷氧基硅烷基团的氨基化合物的反应产物被引入。这些可湿固化组合物可用于粘合剂或作为粘合剂的密封组合物。
15

Emmerling 等的美国专利 5,554,709 公开了通过反应聚氨酯预聚物与无硫烷氧基硅烷获得的可湿固化烷氧基硅烷封端的聚氨酯。该可湿固化烷氧基硅烷封端的聚氨酯可用于密封和/或粘合剂组合物。
20

然而，使用硅烷官能树脂的已知粘合剂、密封胶和涂料具有差的或短的贮存期限和/或稳定性，和/或慢的固化速度。因此，理想的是含硅烷官能树脂的粘合剂具有优良的或长的贮存期限和适度快的固化或交联速度。

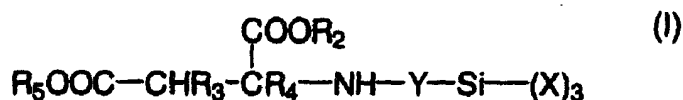
25

发明概述

本发明涉及双组分粘合剂、密封胶和/或涂料组合物，该组合物含有（i）含一部分烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯和水的的第一组分，和（ii）含剩余部分的烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯和催化剂的第二组分。该烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯包括下述 a）与 b）的反应产物
30

a) 羟基官能化合物与多异氰酸酯的反应产物, 该反应产物含异氰酸酯官能团; 与

b) 式 I 所示的化合物:



5 其中,

X 表示相同或不同的, 选自 C_1-C_{10} 直链或支链烷基和 C_1-C_{10} 的直链或支链烷氧基的基团, 条件是至少两个 X 是烷氧基, 而且如果一个或两个 X 基团是甲氧基, 则至少一个 X 基团必须是 C_1-C_{10} 直链或支链烷基,

Y 表示 C_1-C_8 直链或支链亚烷基,

10 R_2 和 R_5 是相同或不同的, 并代表在 100°C 或更低的温度下对异氰酸酯基团呈惰性的有机基团, 且

R_3 和 R_4 是相同或不同的, 且代表氢或在 100°C 或更低的温度下对异氰酸酯基团呈惰性的有机基团。

本发明也涉及应用上述双组分组合物的方法, 包括混合组分 (i) 和组分
15 (ii)。本发明的实施方案涉及将该混合物涂布于一种或多种基材上。

本发明还涉及将第一基材与第二基材粘合的方法。该方法包括 (a) 合并组分 (i) 和组分 (ii) 形成混合物, 将该混合物的涂料涂布于第一基材或第二基材的至少一个表面上, 并且使第一基材的一个表面与第二基材的一个表面相接触, 其中至少一个接触表面具有涂布于其上的涂料。

20 本发明还涉及一种组件, 该组件是根据上述方法制备的, 包括粘合在一起的至少第一基材和第二基材。

本发明还提供一种涂布基材的方法以及根据该方法制备的基材, 该方法包括将上述双组分混合物涂布于基材的至少一部分表面上。

25

发明详述

除了操作例中或另外说明的, 在说明书和权利要求书中使用的涉及组分用量、反应条件等的所有数值或措辞可以由词“约”被理解成在一切情况下的修改。本专利申请公开了不同的数值范围。由于这些范围是连续的, 因此它们包

括最小值与最大值之间的任意数值。除了特别指出的，本申请的不同数值范围均为近似值。

本文所用术语“烷基”指的是通式为 C_sH_{2s+1} 的脂族烃链的单价基团，其中，“s”为指定的碳原子数目或其范围。术语“取代烷基”指的是一个或多个氢原子被非碳原子或基团取代的烷基，这种原子或基团的非限制性例子包括卤素、胺、醇、氧（如酮或醛基团）和硫醇。

本文所用术语“环状烷基”或“环烷基”指的是形成通式为 C_sH_{2s-1} 的环状脂族烃链的单价基团，其中，“s”为指定的碳原子数目或其范围。术语“取代环烷基”指的是在环状结构中含一个或多个杂原子，和/或一个或多个氢原子被非碳原子或基团取代的环烷基团，其中，杂原子的非限制性例子为-O-、-NR-、和-S-，非碳原子或基团的非限制性例子包括卤素、胺、醇、氧（如酮或醛基团）、和硫醇。“R”代表碳原子数为1-24的烷基。

本文所用术语“芳基”指的是芳族烃的单价基团。该芳香族烃包括那些基于碳原子的含共轭双键的环状化合物，其中， $4t+2$ 电子包含在得到的环状共轭 π -轨道体系中，t是至少为1的整数。这里使用的芳基基团包括单芳环结构、一个或多个稠合的芳环结构、以共价键连接的芳环结构，它们中的任一个或全部都可以包括杂原子。这些可以包含在芳环结构中的杂原子的非限制性例子包括O、N、和S。

本文所用术语“亚烷基”指的是碳链长度为从 C_1 （在无环情况下）或 C_4 （在环状情况下）到 C_{25} ，尤其从 C_2 到 C_{12} 的无环或环状二价烃，该二价烃可以为取代的或未取代的，可以包含取代基。作为一个非限制性例子，该亚烷基团可以是具有1-12个碳原子的低级烷基。作为一个非限制性例子，“亚丙基”包括亚正丙基和亚异丙基；同样的，“亚丁基”包括亚正丁基、亚异丁基、和亚叔丁基。

本文所用术语“(甲基)丙烯酸”和“(甲基)丙烯酸酯”意味着包括丙烯酸和甲基丙烯酸的相应衍生物，没有限制。

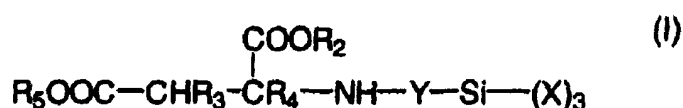
本文所用术语“固化”倾向于包括粘合剂、密封胶、或涂料组合物组分的交联和由水和，如果存在，其它溶剂以及稀释剂的蒸发而导致的成膜，伴随着所得膜的物理和化学性能，例如结合强度和剥离强度的提高。

本文所用术语“交联”指的是通过短侧链上的两个或多个官能团之间的反

应将两个较长分子链连接在一起的分子中短侧链的形成。

本发明的实施方案提供了一种包含烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯的双组分粘合剂、密封胶、和/或涂料组合物，该烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯包含下述 a) 与 b) 的反应产物

- 5 a) 羟基官能化合物与多异氰酸酯的含异氰酸酯官能团的反应产物；和
 b) 式 I (胺官能天冬氨酸酯) 表示的化合物：



其中，

- 10 X 表示相同或不同的选自 C_1 - C_{10} 直链或支链烷基和 C_1 - C_{10} 直链或支链烷氧基的基团，条件是至少两个 X 为烷氧基，而且如果一个或两个 X 基团是甲氧基，则至少一个 X 基团必须是 C_1 - C_{10} 直链或支链烷基，

Y 表示 C_1 - C_8 直链或支链亚烷基，

R_2 和 R_5 是相同或不同的，并代表在 100°C 或更低的温度下对异氰酸酯基团呈惰性的有机基团，且

- 15 R_3 和 R_4 是相同或不同的，并代表氢或在 100°C 或更低的温度下对异氰酸酯基团呈惰性的有机基团。

因为观察到一些硅烷官能树脂和水会非常快速反应，使用硅烷官能树脂而制备的水基粘合剂、密封胶和涂料会产生问题，这排除了其在水基粘合剂、密封胶和涂料组合物中的应用。例如，三甲氧基硅烷官能树脂（也就是说，当式 I 中的全部三个 X 基团都为甲氧基时）就是这样与水进行反应的，以至于它们不能用于水基粘合剂、密封胶和涂料组合物的制备。正如本文所述，硅烷基团的反应性可以通过选择高级烷氧基硅烷取代基和，任选的，烷基取代基进行控制。

- 25 参照式 I，当其中一个 X 基团为烷氧基团，即使其它两个 X 基团为甲氧基，硅烷基团与水之间的反应速度将降低到使水基粘合剂、密封胶和涂料组合物中硅烷官能树脂的配制变得可能的程度。此外，当全部三个 X 基团均为 C_2 - C_{10} 烷氧基团时，硅烷基团与水之间的反应速度将降低到使水基粘合剂、密封胶和涂料组合物中硅烷官能树脂的配制变得可能的程度。

当在其中一个组分不含水并包含适当催化剂的双组分体系中配制时，一旦混合，则硅烷官能树脂便具有合理快的固化或交联速度。因此，提供了一种非常有用的粘合剂、密封胶和/或涂料组合物。

在本发明的一个实施方案中，任意适当的羟基化合物都可以用于 a) 中。

- 5 适当的羟基官能化合物的非限制性例子包括一元醇、二元醇、多元醇及其混合物。其它适当的羟基官能化合物的非限制性例子包括聚酯一元醇、二元醇、多元醇及其混合物、(甲基)丙烯酸一元醇、二元醇、多元醇及其混合物、聚醚一元醇、二元醇、多元醇及其混合物、烃类一元醇、二元醇、多元醇及其混合物。

- 10 当使用聚醚一元醇、二元醇和多元醇时，该聚醚具有的数均分子量至少为 250，在某些情况下，至少为 500，在另外一些情况下，至少为 1,000。而且，式 I 所示化合物的数均分子量可以高达 20,000，在某些情况下，高达 15,000，在另外一些情况下，高达 12,000。式 I 所示化合物的数均分子量可以在上述数值范围内任意变化。

- 15 该数均分子量可以通过滴定和/或使用适当标准的凝胶渗透色谱法测定。

- 任意适当的聚醚一元醇、二元醇、和/或多元醇可被用于本发明。制备聚醚的合适方法是已知的，而且包括现有技术已知的 KOH 法以及那些被详细记载的，例如，在 EP-A283148 和 US3,278,457、3,427,256、3,829,505、4,472,560、3,278,458、3,427,334、3,941,849、4,721,818、3,278,459、3,427,335 和 4,355,188
20 中。

在本发明的一个实施方案中，用于本发明的聚醚可以包含不饱和基团。

- 在本发明的另一个实施方案中，聚醚具有最大总不饱和度为 0.1 毫当量/克 (meq/g) 或更小，在某些情况下，小于 0.04 (meq/g)，在另外一些情况下，小于 0.02meq/g，在某些情形下，小于 0.01meq/g，在其它情形下为 0.007meq/g
25 或更小，在特殊情形下为 0.005meq/g 或更小。不饱和量由制备聚醚的方法以及聚醚的分子量决定。这些聚醚是已知的并且可以通过，作为一个非限制性例子，适当起始分子的乙氧基化和/或丙氧基化制备。适当起始分子的非限制性例子包括二元醇如乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇和 2-乙基己二醇-1,3。适当的起始分子也可以是聚乙二醇和聚丙二醇。

- 30 适当的聚酯一元醇、二元醇、和多元醇是现有技术已知的，其典型制备是

通过二醇和/或多元醇与二元羧酸或可酯化或可酯交换的二元羧酸衍生物如低级烷醇酯或酰氯的缩合反应制得的。有用的二醇和多元醇的例子包括乙二醇、1,2-和 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、环己烷二甲醇、1,4-环己烷二醇、丙三醇等。适当的羧酸或它们的衍生物包括 1,4-丁二酸、戊二酸、己二酸、己二酰二氯、壬二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、对邻苯二甲酸二甲酯等。通常，为了使粘度最小化，只使用最小量的三官能或高官能单体。

该聚酯一元醇、二元醇和多元醇具有的数均分子量范围为 500—15,000，在某些情况下为 1,000—8,000，在另外一些情况下为 2,000—6,000，而且，如果使用三元醇或四元醇则在每个范围中将会更高一些。

10 适当的（甲基）丙烯酸一元醇、二元醇和多元醇包括由已知的聚合方法制备的羟基官能（甲基）丙烯酸单体的均聚物和共聚物。能够使用的适当的羟基官能（甲基）丙烯酸单体包括但不限于（甲基）丙烯酸羟乙酯、（甲基）丙烯酸羟丙酯和通过（甲基）丙烯酸羟乙酯或（甲基）丙烯酸羟丙酯与环氧乙烷和/或环氧丙烷反应制得的羟基官能聚醚。

15 该（甲基）丙烯酸一元醇、二元醇和多元醇具有的数均分子量范围为 500—15,000，在某些情况下为 1,000—8,000，在另外一些情况下为 2,000—6,000。

20 适当的烃类一元醇、二元醇和多元醇包括但不限于 C_2 - C_{20} 直链、支链和环状烷基、芳基、烷芳基和芳烷基一元醇、二元醇和多元醇、乙二醇、1,2-和 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、环己烷二甲醇、1,4-环己烷二醇、丙三醇等、聚丁二烯二醇和它们的氢化对应物及其混合物。

在本发明的一个实施方案中，任意适当的多异氰酸酯可被用于 a)。在本发明的特定实施例，多异氰酸酯含有两个或多个，在某些情况下 2—6 个异氰酸酯基团。在本发明的具体实施方案中，多异氰酸酯具有式 (III) 所示的结构：



25

其中， R^7 选自 C_2 - C_{24} 直链、支链和环状亚烷基、亚芳基和亚芳烷基，它们可以任选地含有一个或多个异氰酸酯基团。

在进一步的特定实施方案中，多异氰酸酯选自 1,4-二异氰酸根合丁烷、1,5-二异氰酸根合戊烷、1,6-二异氰酸根合己烷、2-甲基-1,5-二异氰酸根合戊烷、1,5-

二异氰酸根合-2,2-二甲基戊烷、2,2,4-三甲基-1,6-二异氰酸根合己烷、2,4,4-三甲基-1,6-二异氰酸根合己烷、1,10-二异氰酸根合癸烷、1,3-二异氰酸根合环己烷、1,4-二异氰酸酯根合环己烷、1,3-双-(异氰酸根合甲基)环己烷、1,4-双-(异氰酸根合甲基)环己烷、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷、

5 三异氰酸根合壬烷、 ω, ω' -二异氰酸根合-1,3 二甲基环己烷、1-异氰酸根合-1-甲基-3-异氰酸根合甲基环己烷、1-异氰酸根合-1-甲基-4-异氰酸根合甲基环己烷、双-(异氰酸根合甲基)降冰片烷、1,5-萘二异氰酸酯、1,3-双-(2-异氰酸根合丙-2-基)苯、1,4-双-(2-异氰酸根合丙-2-基)苯、2,4-二异氰酸根合甲苯、2,6-二异氰酸根合甲苯、2,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、1,5-二异氰酸根合萘、1,3-双(二异氰酸根合甲基)苯及其混合物。

10

在另一个特定的实施方案中，多异氰酸酯包括含一个或多个其它异氰酸酯基团的选自缩二脲、脲二酮(uretdione) (“二聚物”)、脲基甲酸酯和异氰脲酸酯的常用多异氰酸酯，适当的异氰酸酯官能化合物的亚氨基噁二嗪二酮 (“三聚物”) 可用于本发明。

15 在本发明的一个实施方案中，可以使用官能度大于2的多异氰酸酯。具有官能度大于2的多异氰酸酯的适当的例子包括但不限于异氰脲酸酯、缩二脲、脲二酮和脲基甲酸酯。异氰脲酸酯可通过脂族或芳族二异氰酸酯的三聚作用形成，这是现有技术已知的。

缩二脲可以通过将少量水加入到两摩尔异氰酸酯中，并在催化剂存在和高温下反应形成。脲二酮可以通过异氰酸酯的二聚合作用形成。脲基甲酸酯可以通过二异氰酸酯与氨基甲酸酯粘合体的反应制备。

20

在本发明一个特定的实施方案中，用于上述用于本发明的异氰脲酸酯、缩二脲和脲二酮的合成的二异氰酸酯包括常用的脂族和芳族二异氰酸酯，它的非限制性例子包括 1,4-四亚甲基二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯(HDI)、2,2,4-三甲基-1,6-己二异氰酸酯、1,12-十二亚甲基二异氰酸酯、1-异氰酸根合-3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基-环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯或 IPDI)、四甲基二甲苯基二异氰酸酯(TMIXDI)、双-(4-异氰酸根合环己基)甲烷(H_{12} MDI)、双(4-异氰酸根合-3-甲基-环己基)甲烷、甲苯二异氰酸酯(TDI)、双(4-异氰酸根合苯基)甲烷(MDI)及其混合物。其它非限制性例子包括 3 摩尔甲苯二异氰酸酯与 1 摩尔三羟甲基丙烷的加合物、1,6-二异氰酸根合己烷的异氰脲酸酯三

25

30

聚物、异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚物、1,6-二异氰酸根合己烷的脲二酮二聚物、1,6-二异氰酸根合己烷的缩二脲三聚物、1,6-二异氰酸根合己烷的脲基甲酸酯改性的三聚物或更高的低聚物、3 摩尔间- $\alpha, \alpha', \alpha''$ -四甲基二甲苯二异氰酸酯与 1 摩尔三羟甲基丙烷的加合物及其混合物。

- 5 在本发明的一个实施方案中，在 a 中羟基官能化合物中的羟基与多异氰酸酯中的异氰酸酯基团的当量比为 1:10-1:1，在某些情况下，为 1:5-1:1，在其它情况下为 1:5-1:1.1，在某些情形下为 1:3-1:1.25。a) 中基团的当量比例应当使 a) 中反应产物包含异氰酸酯官能基团。

- 10 在本发明的一个实施方案中，a) 的反应产物与对应于式 I 的胺官能天冬氨酸酯化合物 b) 进行反应。在一个特定实施方案中，a) 与 b) 的反应引起对应于式 I 的化合物的反应性硅烷基团，通过异氰酸酯基团和式 I 中-NH-基团的反应，而引入到烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯。

- 15 在本发明的一个实施方案中，对应于式 I 的化合物包含甲基、乙基或 C_3 - C_{20} 的直链、支链和环状烷基、芳基、烷芳基和芳烷基作为可相同或不同的基团 R_2 、 R_5 、 R_3 和 R_4 。

在本发明的一个实施方案中，对应于式 I 的氨基官能天冬氨酸酯为 N-(三烷氧基甲硅烷基烷基) 胺与马来酸二烷基酯的反应产物。在一个特定实施方案中，N-(三烷氧基甲硅烷基烷基) 胺具有根据式 (II) 所示的结构：



- 20 其中， R^1 为 C_1 - C_8 直链或支链亚烷基； R^6 独立地选自 C_2 - C_{10} 直链或支链烷基。在一个特定实施例，N-(三烷氧基甲硅烷基烷基) 是 N-(3-三烷氧基甲硅烷基) 胺。

- 25 在本发明的一个具体实施方案中，a) 的反应产物占烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯的至少 50wt%，在某些情况下至少 55wt%，在其它情况下至少 60wt%，在某些情形下至少 65wt%，在其它情形下至少 70wt%。同样，a) 的反应产物占烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯的高达 99wt%，在某些情况下高达 97.5wt%，在其他情况下至少为 90wt%，在某些情形下至少为 85wt%，在其它情形下至少为 80wt%。a) 的反应产物可以以上述任意水平存在于烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯中，并且可以在上述任意水平之间变化。

在本发明的一个具体实施方案中，胺官能天冬氨酸酯 b) 占烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯的至少 1wt%，在某些情况下至少 2.5wt%，在其它情况下至少 10wt%，在某些情形下至少 15wt%，在其它情形下至少 20wt%。同样，胺官能天冬氨酸酯占烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯的高达 50wt%，在某些情况下高达 45wt%
5 %，在其它情况下至少为 40wt%，在某些情形下至少为 35wt%，在其它情形下至少为 30wt%。胺官能天冬氨酸可以以上述任意水平存在于烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯中，并且可在上述任意水平之间变化。

根据本发明，a) 中的异氰酸酯基团与 b) 中的胺基团反应以至少最初形成脲基团。最初形成的脲基团可以以已知方式转变成乙内酰脲基团，例如，任选
10 在催化剂存在下，通过高温下加热化合物。乙内酰脲基团也可以在周围环境条件下随着时间的过去而形成。因此，术语“脲基团”也包括含 N-CO-N 基团，如乙内酰脲基团的其它化合物。

在本发明的一个具体实施方案中，双组分粘合剂、密封胶和/或涂料组合物包括：

- 15 (i) 含一部分烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯和水的第二组分；和
(ii) 含剩余部分的烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯和催化剂的第二组分。

在本发明的一个实施方案中，可用于 ii) 的催化剂包括但不限于钛酸酯，例如，钛酸四丁基酯和钛酸四丙基酯；有机化合物，例如，二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡、二醋酸二丁基锡、辛酸锡和环烷酸锡；辛酸铅；基于胺的化
20 合物和这些化合物的盐及羧酸盐，例如，丁基胺、辛基胺、二丁基胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、油基胺、辛胺、环己胺、苄胺、二乙基氨基丙胺、二甲苯二胺、三亚乙基二胺、胍、二苯基胍、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚、吗啉、N-甲基吗啉和 1,3-二氮杂二环(5,4,6)十一碳烯-7 (DBU)；由过量聚胺与多元酸反应制备的低分子量聚酰胺树脂；
25 过量聚胺与环氧化合物的反应产物；和已知的硅烷醇缩合催化剂、例如，含氨基的硅烷偶联剂(例如， γ -氨丙基三甲氧基硅烷和 N-(β -氨乙基)氨丙基甲基二甲氧基硅烷)。这些化合物可以单独或联合使用。

在一个特定实施方案中，ii) 中的催化剂是一种或多种选自对甲苯磺酸、二月桂酸二丁基锡、乙酰丙酮酸二丁基锡、三乙胺和三亚乙基二胺。

30 在本发明的一个实施方案中，烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯的含量至少为第

一组分的 25wt%，在某些情况下至少为 30wt%，在其它情况下至少为 35wt%。同样，烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯的含量为第一组分的高达 75wt%，在某些情况下高达 70wt%，在其它情况下高达 65wt%。烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯可以以上述任意水平存在于第一组分中，并且可在上述任意水平之间变化。

5 在本发明的一个实施方案中，烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯的量至少为第二组分的 25wt%，在某些情况下至少为 30wt%，在其它情况下至少为 35wt%。同样，烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯的量为第二组分的高达 75wt%，在某些情况下高达 70wt%，在其它情况下高达 65wt%。烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯可以以上述任意水平存在于第二组分中，并且可在上述任意水平之间变化。

10 在本发明的一个实施方案中，烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯的量至少为双组分组合物的 25wt%，在某些情况下至少为 30wt%，在其它情况下至少为 35wt%。当烷氧基硅烷氨基甲酸酯的量太低时，固化将不完全。同样，烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯的量为双组分组合物的 75wt%，在某些情况下高达 70wt%，在其它情况下高达 65wt%。当烷氧基硅烷氨基甲酸酯的量太高时，组分的粘度
15 将变得太高，颜料的量变得不足，从而限制了固化组合物的抗张强度。烷氧基硅烷官能氨基甲酸酯可以以上述任意水平存在于第二组分中，并且可在上述任意水平之间变化。

 在本发明的一个实施方案中，组分 i) 的含量是双组分组合物的至少 10wt%，在某些情况下至少为 15wt%，在其它情况下至少为 20wt%，在某些情形
20 下至少为 25wt%，在其它情形下至少为 30wt%。同样，组分 i) 的量是双组分组合物的 90wt%，在某些情况下高达 85wt%，在其它情况下高达 80wt%，在某些情形下高达 75wt%，在其它情形下高达 70wt%。组分 i) 可以以上述任意水平存在于双组分组合物中，并且可在上述任意水平之间变化。

 在本发明的一个实施方案中，组分 ii) 的含量是双组分组合物的至少 10wt%
25 ，在某些情况下至少为 15wt%，在其它情况下至少为 20wt%，在某些情形下至少为 25wt%，在其它情形下至少为 30wt%。同样，组分 ii) 的量是双组分组合物的 90wt%，在某些情况下高达 85wt%，在其它情况下高达 80wt%，在某些情形下高达 75wt%，在其它情形下高达 70wt%。组分 ii) 可以以上述任意水平存在于双组分组合物中，并且可在上述任意水平之间变化。

30 在本发明的一个实施方案中，或者第一组分 i) 或者第二组分 ii) 可以包

括一种或多种材料,所述材料选自均化剂、湿润剂、流量控制剂、防结皮剂、防沫剂、填料、助粘剂、粘度调节剂、增塑剂、颜料、染料、UV 吸收剂、热稳定剂、抗氧化剂及其混合物。

可用于本发明的增塑剂的非限制性例子包括邻苯二甲酸二辛酯 (DOP);
5 邻苯二甲酸二丁酯 (DBP); 邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP); 己二酸二辛酯;
丙二酸异癸酯; 二甘醇二苯甲酸酯、季戊四醇酯; 油酸丁酯、乙酰蓖麻酸甲酯;
磷酸三(甲苯酯)和磷酸三辛酯; 聚丙二醇己二酸酯和聚丁二醇己二酸酯等。
这些增塑剂可以单独使用或两种或多种联合使用。当使用增塑剂时,它们可以
10 控制或使第一组分、第二组分、和/或第一组分与第二组分的起始混合物获得理
想的粘度。

可用于本发明的助粘剂的非限制性例子包括环氧树脂、酚醛树脂、硅烷和
现有技术已知的氨基硅烷偶联剂、钛酸烷基酯和/或芳族多异氰酸酯。

可用于本发明的均化剂的非限制性例子包括纤维素,例如,硝化纤维和乙
酸丁酸纤维素。

15 可用于本发明的湿润剂的非限制性例子包括二醇、硅烷、阴离子表面活性
剂和任意现有技术已知的其它湿润剂。

可用于本发明的流量控制剂的非限制性例子包括聚丙烯酸酯、非离子氟化
烷基酯表面活性剂、非离子烷基芳基聚醚醇、硅氧烷等,以及那些由 Estron
Chemical, Inc., Parsippany, NJ 出品的商品名为 RESIFLOW[®]、由 DSM, Inc. 出品
20 品名为 BENZOIN[®]、由 Monsanto 出品的商品名为 MODAFLOW[®]、由 Air
Products, Bethlehem, PA 出品的商品名为 SURFYNOL[®]的产品。

用于本发明的防结皮剂的非限制性例子包括卵磷脂, 肟, 非限制性例子是
丁醛肟和甲基乙基酮肟, 氢醌, 非限制性例子是 2,5-二叔丁基氢醌和氢醌的甲
基酯与葱醌。

25 可用于本发明的防沫剂的非限制性例子包括那些可购于 Philadelphia, PA,
Rohm and Haas 公司的商品名为 FOAMEX[®]的、那些可购于 BYK-Chemie
USA, Wallingford, CT 的商品名为 BYK[®]的和那些可购于 BASF Corp., Mount
Olive, NJ 的商品名为 FoamBrake[®]的产品。

可用于本发明的填料的非限制性例子包括热解法二氧化硅、沉降二氧化
30 硅、硅酐、水合硅酸 (silicic hydrate)、滑石、炭黑、石灰石粉、涂布和未涂布

的胶状碳酸钙、涂布和未涂布的研磨碳酸钙、涂布和未涂布的沉淀碳酸钙、高岭土、硅藻土、烧结粘土、粘土、二氧化钛、膨润土、有机膨润土、三氧化二铁、氧化锌、活化锌白和纤维填料如玻璃纤维或纤丝。填料可以具有任意适当的粒度。在本发明的一个实施方案中，填料的粒度可以为 5nm-10 μ m，在某些情况下为 10nm-5 μ m，在其它情况下为 25nm-1 μ m。当使用填料时，它们可以提高固化材料的抗张强度。

可用于本发明的粘度调节剂的非限制性例子包括碱溶、酸溶和疏水改性的碱溶或酸溶乳液聚合物，那些可购于 Rohm and Haas 公司的商品名为 ACRY SOL[®]的产品，纤维素、改性纤维素、天然树胶、如黄原酸胶等。

10 可用于本发明的颜料的非限制性例子包括二氧化硅、碳酸钙、碳酸镁、二氧化钛、氧化铁和炭黑。该颜料可以具有任意适当的粒度，在本发明的一个实施方案中，该填料的粒度可以为 5nm-10 μ m，在某些情况下为 10nm-5 μ m，在其它情况下为 25nm-1 μ m。当使用颜料时，它们可以提高固化材料的抗张强度。

15 可用于本发明的染料的非限制性例子包括媒染料，即由植物、昆虫和藻类制备的染料和直接染料，非限制性例子是那些基于联苯胺或联苯对衍生物的染料。

可用于本发明的紫外线 UV 吸收剂的非限制性例子包括基于苯并三唑的 UV 吸收剂、基于水杨酸盐的 UV 吸收剂、基于二苯甲酮的 UV 吸收剂、基于受阻胺的光稳定剂和基于镍的光稳定剂。

20 可用于本发明的热稳定剂的非限制性例子包括 HCl 清除剂，一个非限制性例子是环氧化豆油， β -硫代二丙酸的酯，非限制性例子是月桂基，硬脂基，十四烷基或十三烷基酯，巯基苯并咪唑，2-巯基苯并咪唑锌盐，二丁基二硫代氨基甲酸锌，二（十八烷基）二硫化物，季戊四醇四-（ β -十二烷基巯基）丙酸酯和磷酸铅。

25 可用于本发明的抗氧化剂的非限制性例子包括 2,6-二-叔丁基苯酚、2,4-二-叔丁基苯酚、2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、2,5-二-叔丁基氢醌、正十八烷基-3-（3,5-二-叔丁基-4-羟苯基）丙酸酯、季戊四醇一四[3-（3,5-二-叔丁基-4-羟苯基）丙酸酯]、2,2'-亚甲基二（4-甲基-6-叔丁基苯酚）、4,4'-亚丁基二（3-甲基-6-叔丁基苯酚）、4,4'-硫代二（3-甲基-6-叔丁基苯酚）、N,N'-二苯基对苯二胺、6-乙氧

基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉和由 Ciba Specialty Chemicals,Basel,Switzerland 出品的商品名为 IRGANOX®的抗氧化剂产品。

在本发明的一个实施方案中,本发明的包括组分 i) 和组分 ii) 的双组分粘合剂、密封胶和/或涂料组合物在 50℃ 是稳定的。本文使用的术语“稳定”指组合物不会凝胶或其粘度达到不能使组合物自由流动的点。

本发明的实施方案也涉及应用上述包括组分 i) 和组分 ii) 的双组分粘合剂、密封胶和/或涂料组合物的方法。在这些具体实施方案中,所述方法包括将该混合物涂布到一种或多种基材上。

本发明的一个实施方案涉及一种将第一基材与第二基材粘合的方法。该方法包括 (a) 将组分 i) 与组分 ii) 合并以形成一种混合物,将该混合物的种涂料涂布在第一基材或第二基材的至少一个表面上,使第一基材的一个表面与第二基材的一个表面相接触,其中至少一个接触表面具有涂布到其上面的涂料。

不受限于单一理论,基材之间的粘合通过使用本发明的组合物实现,其基于组合物和基材间的界面反应(例如,润湿和表面能)和在组合物固化时交联的发展。此外,要对烷氧基硅烷官能团进行选择,使其与水的反应速率足够低以达到混合和使用,同时也要足够快,使固化能够在合理的时间内完成。对烷氧基硅烷官能团的限定列在式 I 中指定的 X 基团的详细说明中,它表示相同或不同的选自 C_1-C_{10} 直链或支链烷基和 C_1-C_{10} 直链或支链烷氧基的基团,条件是至少两个存在的 X 是烷氧基以及当一个或两个 X 基团是甲氧基时,至少一个 X 基团必须是 C_1-C_{10} 直链或支链烷基。“X”的选择可以有效控制固化速率。

在本发明中,第一基材和第二基材中的一个或两个,或任何另外的基材可包括木材、金属、塑料、纸张、帆布、陶瓷、石头、玻璃、混凝土及其组合。本发明的方法可用于粘合含有相同或不同材料的基材。

在一个特定的实施方案中,金属包括铁或铝。而且,塑料可以选自聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸亚乙酯及其混合物。此外,帆布可包括一种或多种选自棉纤、尼龙纤维、聚乙烯纤维、聚丙烯纤维、聚对苯二甲酸亚乙酯纤维及其混合物的纤维。

在本发明的一个实施方案中,基材在温度足以促进组合物能够将其粘合起来的情况下进行接触。因此,基材进行接触的温度至少为 0℃,在某些情况下

至少为 10℃，在其它情况下至少为 20℃，在某些情形下至少为 25℃。而且，基材的接触温度最高达 150℃，在某些情况下高达 120℃，在其它情况下高达 100℃，在某些情形下高达 80℃。基材的接触温度可以为上述任意温度值或在上述任意温度值之间变化。

5 在本发明的一个具体实施方案中，基材在压力足以促进组合物能够将其粘合起来的情况下进行接触。因此，基材进行接触的压力至少为周围环境压力或大气压，在某些情况下至少为 10 psi，在其它情况下至少为 20 psi，在某些情形下至少为 30 psi。而且，基材的接触温度最高达 500 psi，在某些情况下高达 400 psi，在其它情况下高达 300 psi，在某些情形下高达 250 psi。基材的接触压力
10 可以为上述任意压力值或在上述任意压力值之间变化。

 在本发明的一个具体实施方案中，依据本发明的双组分组合物的组成、基材的接触温度和压力，使所述基材在能够促使组合物将其粘合起来的情况下接触足够长的时间。因此，基材进行接触的时间至少为 30 秒，在某些情况下至少为 1 分钟，在其它情况下至少为 5 分钟，在某些情形下至少为 15 分钟。而且，基材的接触时间可以高达 24 小时，在某些情况下高达 12 小时，在其它情况下高达 8 小时，在某些情形下高达 6 小时。基材的接触时间可以为上述任意长度的时间或在上述任意时间值之间变化。

 本发明还涉及一种根据上述将至少第一基材和第二基材粘合在一起的方法制造的组件。

20 本发明的实施方案提供了一种将上述双组分组合物涂布在基材的至少一部分表面上的涂布基材的方法。该双组分组合物可用于任意希望的基材上，例如，木材、塑料、皮革、纸张、织物、玻璃、陶瓷、石膏、砖石、金属和混凝土。它们可以通过标准方法涂布，例如，喷涂、刮涂、浇涂、浇铸、浸涂和辊涂。所述涂料组合物可以为无颜料的或加有颜料的。

25 在本发明的一个实施方案中，该双组分组合物用于涂布金属基材。

 包括该双组分组合物的涂料能够在环境温度或高温下固化。在本发明的一个实施方案中，该双组分组合物在环境温度下固化。在另一个实施方案中，固化过程加热到 60—120℃，在某些情况下为 80—100℃。

 根据该明确的双组分组合物及其固化温度，该双组分涂料组合物的固化时
30 间为 20 分钟—30 天，在某些情况下为 20 分钟—10 天，在其它情况下为 20 分

钟—24 小时,在某些情形下为 20 分钟—12 小时,在其它情形下为 20 分钟—6 小时,在特定情形下为 20 分钟—4 小时。

本发明在下述实施例中做更详细说明,但它们仅作为解释,其各种修改和变化对本领域技术人员而言是显而易见的。除非有具体限定,所有部分和百分比都以重量计。

实施例

实施例 1

本实施例示范了本发明的硅烷官能天冬氨酸酯的制备。该天冬氨酸酯树脂可按照 Kramer 等的美国专利 4,364,955 公开的方法制备。在 25°C 温度下,向一个带有搅拌器、热电偶、氮气进口、加料漏斗和冷凝器的 5 升烧瓶中在 2 小时内先后加入 439.4g (1.99 当量 (eq.)) 的 3-氨丙基乙氧基硅烷和 341.6g (1.99eq.) 的马来酸二乙酯,并保温 5 小时。通过碘滴定测得的不饱和数为 0.6,表明反应完成了约 99%。胺值为 140.6mg KOH/克树脂。在 25°C, 100rpm 下,用 Brookfield Engineering, Inc., Middleboro, MA, 出品的商品名为 Brookfield® 的数字粘度仪 (型号 DV-II+, 轴 52) 测得的粘度为 11cps。

实施例 2

除了 3-氨丙基乙氧基硅烷的使用量为 356g (1.99eq.) 之外,其它按照与实施例 1 相同的方法制备对比的天冬氨酸酯树脂。

实施例 3

根据本发明的硅烷封端聚氨酯 (STP) STP-1 的制备。向一个带有搅拌器、氮气进口、加热装置、加料漏斗和冷凝器的 2 升圆底烧瓶中加入 988g (0.18eq.) 的 ACCLAIM® 12200 (聚氧化丙二醇,可商购于 Bayer Polymers LLC, Pittsburgh, PA)。在烧瓶加热至 105°C、抽真空至 30 托的条件下保持 30min 以去除溶解水。在解除真空并将烧瓶降温至 30°C 的情况下,向其中加入 32g (0.36eq.) 甲苯二异氰酸酯 (TDI)。将混合物加热到 60°C 并保持 36 小时,之后,由 NCO 滴定测得的 NCO 含量为 0.75wt% (理论值=0.74%)。然后加入 72.15g (0.181eq.) 实施例 1 制得的硅烷官能天冬氨酸酯,将混合物加热至 60°C 并保持 1 小时。通

过 IR 没有发现 NCO 含量。接着加入 5.5g 湿气清除剂乙烯基三甲氧基硅烷。25℃下的粘度为 31,500cps，密度为 8.4 lbs/gal。

实施例 4

- 5 对比例硅烷封端聚氨酯 (STP) STP-2 的制备。向一个带有搅拌器、氮气进口、加热装置、加料漏斗和冷凝器的 5 升圆底烧瓶中加入 2,700g (0.49eq.) 的 ACCLAIM® 12200。在烧瓶加热至 105℃、抽真空至 30 托的条件下保持 30min 以去除溶解水。在解除真空并将烧瓶降温至 30℃的情况下，向其中加入 110.3g (0.36eq.) 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)。将混合物加热到 60℃并保持 36 小时，
- 10 之后，由 NCO 滴定测得的 NCO 含量为 0.64wt% (理论值=0.74%)。然后加入 181.6g (0.49eq.) 实施例 2 制得的硅烷官能天冬氨酸酯，将混合物加热至 60℃并保持 15 小时。通过 IR 没有发现 NCO 含量。接着加入 5.5g 湿气清除剂乙烯基三甲氧基硅烷。25℃下的粘度为 72,200cps，密度为 8.4 lbs./gal。

15 实施例 5

STP 样品的稳定性测试。混合 50g 各样品和 0.5g，并分别保存于 23℃和 50℃。粘度使用商品名为 Brookfield®的数字粘度仪 (型号 DV-I+,LV 轴#4)，在 12rpm，温度分别为 23℃和 50℃下测定。结果见下表，所有项目均为粘度，单位为 cps。

条件	STP-1@23℃	STP-1@50℃	STP-2@23℃	STP-2@50℃
样品存放时间				
最初	31,500	—	72,200	—
2 天	31,600	7,650	130,800	胶凝
7 天	34,350	9,850	胶凝	胶凝

- 20 这些数据证明了本发明组合物的优良稳定性和贮存期限。

实施例 6

- 该实施例证实了 STP-1 的固化速率。通过混合 100g STP-1、1g 商购于 OSi Specialties, Inc. Danbury CT 的商品名为 SILQUEST® A-1120 的二氨基硅烷、2g
- 25 商购于 OSi Specialties 的商品名为 SILQUEST® A-171 的有机官能硅烷、和 1g

商购于 Rohm and Haas Inc.,Philadelphia,PA 的商品名为 METATIN® 740 的双酮酸二-（正丁基）锡制得一种单组分体系。固化速度如 Pacific Scientific Instruction Manuals DG-9600 和 DG-9300 所述，通过在 Gardner Dry Time Meter（BYK-Gardner USA,Columbia,MD）上使用一个 45 mil 湿膜进行测定。所述 Dry Time Meter 具有一根穿过湿膜的针。当针高于半固化膜时，认为表面达到了干燥。在此固化水平下，针仍会留下痕迹。当表面没有模面伤痕时，则可确定已达到完全固化。在室温下，表面干燥需 4.25 小时，完全固化则需 11.75 小时。

实施例 7

10 该实施例证实了双组分粘合剂的形成。组分 A 用锡催化剂调配，组分 B 用水调配。

配方		无颜料的	加颜料的
组分 A			
	STP 1	50.0	50.0
15	炭黑 ¹		25.0
	邻苯二甲酸二异癸酯	10.0	25.0
	Silquest A-1120	0.5	0.5
	Silquest A-171	0.25	0.25
	双酮酸二-（正丁基）锡 ²	0.5	0.5

20 ¹ MONARCH® 120 可由 Cabot Corporation,Billerica,MA 获得，是 Cabot 的注册商标。

² METATIN® 740 可由 Rohm and Haas Inc., Philadelphia, PA 获得，是 Rohm and Haas 的注册商标。

25	组分 B		
	STP- 1	50.0	50.0
	炭黑 ¹		25.0
	邻苯二甲酸二异癸酯	10.0	25.0
	去离子水	1.0	0.5

30 ¹ MONARCH® 120 可由 Cabot Corporation,Billerica,MA 获得，是 Cabot 的注

册商标。

组分 A 和组分 B 通过 Flack Inc.,Landrum,SC 出品的 Hauschild SPEED MIXER™ 分别混合 1 分钟。应用时，将组分 A 和组分 B 混合进行评测。将混合物在一个 TEFLON® (E.I.du Pont de Nemours and Company,Wilmington,DE 的 5 注册商标)板上润湿，拉伸 50 密耳以制备薄膜，其在 72° F (22℃)、50%RH 下固化 1 星期。张力、断裂伸长率和模量由 Instron Corp.,Canton,MA.出品的电机万能测试机以 20.0 英寸/分 (7.9cm/min) 的十字头速度，对一个 0.5 英寸的蝶形裂缝样品进行测定。干燥时间的测定如前所述。

干燥时间			
10	表面干燥 (小时)	2.4	2.1
	硬干燥 (小时)	8.5	8.5
拉伸性能			
15	伸长率, %	133	157
	抗张强度 (psi)	86	315
	100%模量	71	179
	撕裂强度 (pli)	7	20

上述实施例证实了双组分配方的固化速度比单组分配方快；而且，染色提高了组合物的拉伸性能。

20 虽然本发明为了说明的目的已在上文做了详细描述，可以理解的是其仅用于说明，而且本领域技术人员在不背离除了权利要求书所限定外的本发明的精神和范围内作出的变化也可以理解。