

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00811662.8

[51] Int. Cl.

C08G 18/10 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100357335C

[22] 申请日 2000.8.8 [21] 申请号 00811662.8

[30] 优先权

[32] 1999.8.17 [33] US [31] 09/376,123

[86] 国际申请 PCT/US2000/021582 2000.8.8

[87] 国际公布 WO2001/012693 英 2001.2.22

[85] 进入国家阶段日期 2002.2.10

[73] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 R·约翰斯顿 P·莱曼

[56] 参考文献

EP0831108A 1998.3.25

US3979344A 1976.9.7

EP0676403A 1995.10.11

审查员 金 华

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 陈季壮

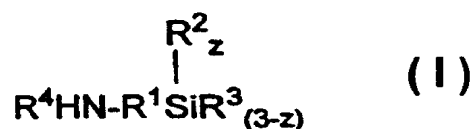
权利要求书 2 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

甲硅烷基化聚合物和氨基硅烷粘合促进剂的
组合物

[57] 摘要

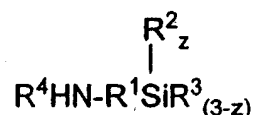
包括甲硅烷基化聚合物和粘合促进剂的组合物，该甲硅烷基化聚合物具有无机或有机骨架和其中的至少两个基团选自烷氧基甲硅烷基，芳氧基甲硅烷基，烷基胍基甲硅烷基和硅烷醇基，以及粘合促进剂是式(I)的硅烷粘合促进剂：其中 R¹ 是支化或者环状亚烷基，亚芳基或亚烷芳基，这些基团的任一个任选可以被一个或多个醚氧原子或(聚)硫桥基插入，条件是 R¹ 具有至少 4 个碳原子；R² 是具有 1-6 个碳原子的烷基，芳基或烷芳基；R³ 是 C₁-C₆ 烷氧基或 C₃-C₅ 酮肟基；R⁴ 是氢，可以任选被取代的烃基，或一种基团，它可以热解封以形成含有连接于它的氮原子的胺基；和 z 是 0 或 1。



1. 组合物，它包括：

a) 甲硅烷基化聚合物，选自甲硅烷基化聚氨酯及甲硅烷基化聚醚，所述甲硅烷基化聚合物上至少具有两个端基或侧挂的可水解烷氧基甲硅烷基，芳氧基甲硅烷基或烷基肟基甲硅烷基；和

b) 下式的硅烷粘合促进剂：

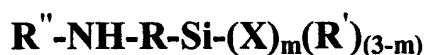


其中 R^1 是 1,3-亚丁基、1,2-亚丁基或 2,2-二甲基-1,3-亚丙基，3-甲基亚丁基，3,3-二甲基亚丁基，2-乙基亚己基， R^2 是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、己基， R^3 是甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丙氧基， R^4 是氢、甲基、乙基、丙基、丁基、2-氨基乙基、3-氨基丙基；和 z 是 0 或 1，其中每 100 份的甲硅烷基化聚合物使用 0.5-5 份粘合促进剂。

2. 如权利要求 1 的组合物，其中 R^3 是甲氧基， R^4 是 H，甲基或乙基，以及要么 R^2 是甲基，要么 z 是 0。

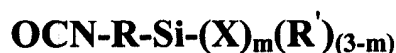
3. 如权利要求 1 的组合物，进一步包括缩合催化剂。

4. 如权利要求 1 的组合物，其中甲硅烷基化聚氨酯是异氰酸酯终端的预聚物和下式的硅烷的反应产物：



其中 R 是二价有机基； R' 是烷基或芳基； R'' 是 H 或非必要地取代的烃基， X 是可水解的烷氧基，芳氧基或烷基肟基；和 m 是 1-3 的整数。

5. 如权利要求 1 的组合物，其中甲硅烷基化聚氨酯是用活性氨基终端的预聚物和下式的硅烷的反应产物：



其中 R 是二价有机基； R' 是烷基或芳基； X 是可水解的烷氧基，芳氧基或烷基肟基；和 m 是 1-3 的整数。

6. 如权利要求 1 的组合物，其中粘合促进剂选自 4-氨基-3,3-二甲基

丁基三甲氧基硅烷, 4-氨基-3,3-二甲基丁基二甲氧基甲基硅烷, N-甲基-4-氨基-3,3-二甲基丁基三甲氧基硅烷, 4-氨基-3,3-二甲基丁基三乙氧基硅烷, 4-氨基-3,3-二甲基丁基二乙氧基甲基硅烷, N-甲基-4-氨基-3,3-二甲基丁基三乙氧基硅烷, 和它们的混合物。

7. 如权利要求 1 的组合物, 进一步包括固化催化剂、交联剂、填料、增塑剂、触变剂、抗氧化剂、UV 稳定剂和脱水剂的至少一种。

8. 如权利要求 1 的组合物, 其中所述甲硅烷基化聚合物具有聚有机硅氧烷骨架。

甲硅烷基化聚合物和氨基硅烷粘合促进剂的组合物

本发明的领域

本发明涉及能够通过硅烷固化化学固化的聚合物和由此制备的组合物。

本发明的背景

硅烷固化化学过程用于不同类型的聚合物工艺和由此制备的组合物，如甲硅烷基化聚丙烯酸类，RTV 聚硅氧烷，甲硅烷基化聚氨酯，甲硅烷基化聚醚和其它等等，以便交联。当骨架是有机聚合物时，这些体系通常被称为杂化物，杂化聚合物，杂化体系，或类似名称，因为它们能够结合有机聚合物化学与无机（硅基）固化化学。对于本申请，RTV 聚硅氧烷体系包括在组合物中，因为它们使用相同的固化化学过程，即使它们一般提供了明显不同的固化性能。众所周知的是，用于交联的位于聚合物上的硅烷结构的类型直接影响了组合物的性能，如固化速度，柔性，粘合力或机械性能如断裂拉伸和撕裂强度。

硅烷结构终止的聚合物链对最终固化后体系性能的影响的典型实例例如作为甲硅烷基化聚氨酯聚合物给出在 Berger 等的 US4,374,237 中，其中可固化的异氰酸酯终端的聚氨酯至少部分与具有至少两个三烷氧基硅烷基的含仲胺的硅烷单体反应。其它硅烷封端的聚氨酯聚合物和密封剂公开在 Seiter 的 US3,627,722 中，该专利描述了聚氨酯密封剂如烷基氨基烷基三烷氧基硅烷，巯基烷基三烷氧基硅烷和芳基氨基烷基三烷氧基硅烷，它们含有大百分数，但优选低于百分之百的用 $\text{Si}(\text{OR})_3$ 封端的异氰酸酯端基，其中 R 是低级烷基。

为了克服柔性不足的问题，Pohl 和 Osterholtz 在 US4,645,816 中教导了新型室温、湿气可固化的硅烷终端的聚氨酯，它携带与具有一个二烷氧基硅烷基和有至少一个活性氢的有机官能团的硅烷单体反应的异氰

酸酯端基。交联该聚合物以产生具有改进柔性的弹性体网络。

降低固化弹性体的交联密度的另一方法是使用在氮上具有大取代基的仲氨基硅烷作为硅烷封端剂，优选使所有游离异氰酸酯端基与这些仲氨基硅烷反应。Feng 的 EP676,403 报道了使用芳基氨基硅烷，尤其具有一个二烷氧基硅烷基的那些提供了柔性进一步改进的益处。Zwiener 等在 US5,364,955 中公开了使用某些 N-烷氧基甲硅烷基烷基-天门冬氨酸酯的相似益处。Rizk 等的 US 4,345,053 描述了湿气可固化的硅烷终端的聚合物，它是通过使具有端部活性氢原子的聚氨酯与具有端部异氰酸酯基和键接于硅的至少一个可水解的烷氧基的异氰酸有机基硅烷反应制备的。Rizk 和 Hsieh 的 US 4,625,012 描述了具有异氰酸酯端基和有键接于硅的至少一个可水解的烷氧基的硅烷基的湿气可固化的聚氨酯，其中该硅烷基可以侧挂于该链。

对于其它硅烷固化杂化体系也给出了类似的教导。线性和支化硅烷终端的聚醚聚合物以不同比率混合以改变柔性和机械性能。RTV 聚硅氧烷交联剂官能团产生了特殊的物理性能。

Bryant 和 Weis 在 US 3,979,344 中指出了使用小量的氨基硅烷添加剂如 N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷可以改进硅烷终端的聚氨酯的固化速度。

本发明的简述

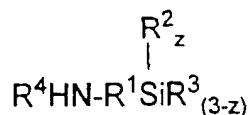
本发明涉及新型氨基烷基硅烷作为粘合促进剂的用途，这种粘合剂具有连接于硅原子的支化键。在本发明中使用的优选硅烷粘合促进剂在它的硅和氨基之间具有支化亚烷基键。

本发明使用杂化聚合物和硅烷粘合促进剂的组合物在普通基材如玻璃和铝上，显示了与 γ -氨基丙基硅烷粘合促进剂相比更优异的粘合性。另外，组合物具有显著改进的柔性，产生了较高的伸长率，低模量和较软的密封剂材料。柔性和粘合力增强使得通过使用杂化有机聚合物体系如甲硅烷基化聚氨酯，可以实现其性能更酷似用于土木建筑应用的 RTV 聚硅氧烷密封剂的性能。

本发明的组合物包括：

a) 具有端基或侧基烷氧基甲硅烷基, 芳氧基甲硅烷基或烷基肟基甲硅烷基的甲硅烷基化聚合物; 和

b) 下式的硅烷粘合促进剂:



其中 R^1 是支化或者环状亚烷基, 亚芳基或亚烷芳基, 这些基团的任一个任选可以被一个或多个醚氧原子或(聚)硫桥基插入, 条件是 R^1 具有至少 4 个碳原子; R^2 是具有 1-6 个碳原子的烷基, 芳基或烷芳基; R^3 是 C_1-C_6 烷氧基或 C_3-C_5 酮肟基; R^4 是氢, 可以任选被取代的烃基, 或一种基团, 它可以热解封以形成含有连接于它的氮原子的胺基; 和 z 是 0 或 1。

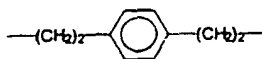
在这些组合物中使用的甲硅烷基化聚合物可以是有机或无机的。尤其优选的聚合物是甲硅烷基化聚氨酯。

还可以使用具有至少两个甲硅烷醇基的聚有机基硅氧烷和以上规定的粘合促进剂, 在这种情况下, 优选的是, 聚合物和粘合促进剂的组合物可以在使用时配制。

本发明的详细描述

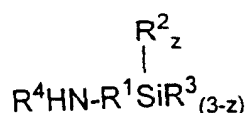
在任何地方提及的所有 US 专利和其它出版文献以及任何未授权 US 专利申请的整个公开内容在这里特意地引入供参考。

除非另有规定, “烷基”可以是线性、支化或环状的; “芳基”包括烷芳基如甲苯基或芳烷基如苄基; “亚烷基”可以是线性、支化或环状的, 包括具有侧挂或内部基团的亚烷基, 如 1,4-二亚乙基亚苯基:



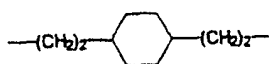
或者 3-苯基-1,3-亚丙基; “亚芳基”包括具有侧挂烷基的亚芳基; 和 “亚烷芳基”是指二价烃基, 其中一个开放化合价是芳基和另一个是烷基。

本发明的粘合促进硅烷可以用以下结构式表示:

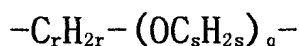


其中 R^1 是支化或者环状亚烷基，亚芳基或亚烷芳基，这些基团的任一个任选可以被一个或多个醚氧原子或（聚）硫桥基插入，条件是 R^1 具有至少 4 个碳原子； R^2 是具有 1-6 个碳原子的烷基，芳基或烷芳基； R^3 是 C_1 - C_6 烷氧基或 C_3 - C_5 酮肟基； R^4 是氢，可以任选被取代的烃基，或一种基团，它可以热解封以形成含有连接于它的氮原子的胺基；和 z 是 0 或 1。

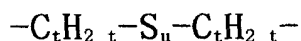
R^1 适合含有 4- 大约 12 个碳原子，可以例举支化或环状基团如 1, 3-亚丁基，1, 2-亚丁基或 2, 2-二甲基-1, 3-亚丙基；3-甲基亚丁基，3, 3-二甲基亚丁基，2-乙基亚己基，1, 4-二亚乙基亚苯基，3-苯基-1, 3-亚丙基；1, 4-亚环己基，和 1, 4-二亚乙基亚环己基：



下式的二价醚和聚醚基团：



其中 q 是 1-50，优选 1-5， r 和 s 是 2-6 的整数和至少一个 $-\text{C}_r\text{H}_{2r}-$ 或者 $-(\text{OC}_s\text{H}_{2s})-$ 基是支化的；以及下式的含二价硫醚或多硫的基团：



其中 t 是 2-16，优选 2-4， u 是 1-8，优选 2-4 和至少一个 $-\text{C}_t\text{H}_{2t}-$ 是支化的。优选的 R^1 基是 4-8 个碳原子的支化亚烷基。

R^2 可以例举甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，己基，苯基，环己基，甲苯基等等。优选的 R^2 是不存在 ($z=0$) 或者是甲基。

R^3 可以例举甲氧基，乙氧基，异丙氧基，正丙氧基，苯氧基，2-苯基乙氧基，二甲基酮肟基，甲基乙基酮肟基，二乙基酮肟基等等。甲氧基和乙氧基是优选的。

R^4 可以例举氢，甲基，乙基，2-氨基乙基，丙基，3-氨基丙基，丁基，环己基，苯基，甲苯基，2-氰乙基，异丙氧基乙基等等。当 R^4 是取代的

烃基时，允许的取代基包括氰基，烷氧基和氨基。此外，如果使用粘合促进剂的配方在应用或固化过程中经受大约 150℃ 或更高的温度， R^4 还可以是热解封以形成胺的基团。如果配方作为热熔体应用或者如果它经受在应用后的烘焙循环，可以达到这种升高的应用或固化温度。如此， R^4 与它所连接的氮原子一起可以形成氨基甲酸酯基（例如， $R^2O-C(=O)-$ ）。

优选的硅烷包括 4-氨基-3,3-二甲基丁基三甲氧基硅烷，4-氨基-3,3-二甲基丁基二甲氧基甲基硅烷，N-甲基-4-氨基-3,3-二甲基丁基三甲氧基硅烷，氨基异丙氧基乙基三甲氧基硅烷，氨基异丙氧基丙基三甲氧基硅烷和其中甲氧基被乙氧基或乙氧基和甲氧基的混合物替换的相应的硅烷。

聚合物

聚合物体系可以以任何有机或无机骨架为基础，条件是聚合物具有至少两个侧挂或端部烷氧基甲硅烷基，芳氧基甲硅烷基或烷基胍基甲硅烷基。这些体系是已知的。有机骨架聚合物体系包括甲硅烷基化聚丙烯酸类，甲硅烷基化聚氨酯类，甲硅烷基化聚醚类，甲硅烷基化聚酯类，甲硅烷基化聚烯烃以及其它等等。无机骨架体系可以例举聚有机基硅氧烷，例如 RTV 硅氧烷。优选的聚合物具有有机骨架如聚氨酯或聚醚。

烷氧基甲硅烷基可以容易地在具有端基或侧基活性氨基，即羟基，硫醇或伯或仲氨基的聚合物上提供，通过使这些聚合物与异氰酸烷基酯烷氧基硅烷如 3-异氰酸丙酯三甲氧基硅烷或 3-异氰酸丙酯三乙氧基硅烷反应。如果活性氨基是羟基，应该注意确定羟基被完全封端，优选避免温度极限以及优选使用受阻和仲羟基。在供选择的复方中，具有端基或侧基异氰酸酯基的聚合物可以通过与氨基烷基烷氧基硅烷如 3-氨基丙基三甲氧基硅烷，3-氨基丙基三乙氧基硅烷，4-氨基-3,3-二甲基丁基三甲氧基硅烷或者 4-氨基-3,3-二甲基丁基二甲氧基甲基硅烷反应进行烷氧基硅烷基化。

在 US 专利 3,632,557 ; 4,345,053 和 4,645,816 中描述了典型硅烷终端的聚氨酯聚合物，甲硅烷基化聚氨酯的合成，以及由它们制备的代表

性配方，这三篇专利在这里以全文引入供参考。为制备异氰酸酯终端的聚氨酯，使用相对于-OH 当量（基团）的至少略过摩尔量的-NCO 当量（基团），使多异氰酸酯和多元醇反应。NCO 与 OH 的优选摩尔比是大约 1.2 - 4.0，和在 1.3 和 2.0 之间的更窄范围。为制备羟基终端的聚氨酯，使用相对于-NCO 当量（基团）的至少略过摩尔量的羟基当量(-OH)（基团），用相同的反应剂反应。对于这种产物，NCO 与 OH 的优选摩尔比是大约 0.3 - 0.95，和在 0.5 和 0.85 之间的更窄范围，取决于所使用的多元醇。

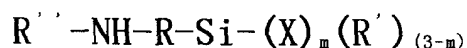
适合的多异氰酸酯包括任何多异氰酸酯，通过这些多异氰酸酯与多元醇的通常顺序的反应以形成预聚物，可以制备聚氨酯聚合物。有用的二异氰酸酯例如包括 2,4-甲苯二异氰酸酯，2,6-甲苯二异氰酸酯，4,4'-二苯基-甲烷二异氰酸酯，异佛尔酮二异氰酸酯，二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯，含有 2,4-和 4,4'-异构体的各种液体二苯基甲烷-二异氰酸酯，Desmodur N®等等，以及它们的混合物。用于本发明的优选异氰酸酯官能单体是 2,4-和 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的混合物，它可以在商品名 Mondur ML 下从 Bayer 购得。

用于制备异氰酸酯或羟基终端的聚氨酯的多元醇具有两个或多个羟基。它们一般具有在 250 和 30,000 之间，更窄地在大约 300 - 16,000 之间的数均分子量。它们可以是聚醚多元醇，聚酯多元醇或其它多元醇化合物。适合的多元醇包括聚氧化烯（尤其聚氧化乙烯，聚氧化丙烯，和聚氧化丁烯）二醇，聚氧化烯三醇，聚丁二醇，聚己内酯二醇和三醇等。还可以使用其它多元醇化合物，包括四醇，六醇，烷氧基化双酚或多元酚，以及各种糖和它们的衍生物，包括季戊四醇，山梨醇，甘露糖醇等。用于本发明的优选多元醇是具有在大约 500 和 10,000 之间，更窄地在大约 500 和 8,000 之间的当量重量的聚丙二醇。各种结构、分子量和/或官能团的多元醇的混合物也可以使用。

在上述聚氨酯预聚物的制备中可以使用催化剂。适合的催化剂是二羧酸二烷基锡，如二月桂酸二丁基锡和乙酸二丁基锡，叔胺，羧酸的亚锡盐，如辛酸亚锡和乙酸亚锡等等。优选的催化剂是二月桂酸二丁基锡。

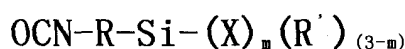
在本发明中适合于封端异氰酸酯终端的聚氨酯预聚物的硅烷封端剂

用以下通式来表示：



其中 R 是二价有机基；R' 是烷基或芳基，优选具有 1-8 个碳原子；X 是可水解的烷氧基，芳氧基或烷基肟基，优选具有 1-4 个碳原子；和 m 是 1-3 的整数。基团 R'' 是 H 或任选取代的烃基。基团 R' 能够具有各种结构中的任何一种，如烷基，芳基，它们的任何一个可以被酰胺基、酰氧基、卤素或其它普通有机取代基所取代或者具有一个或多个桥基。基团 R 能够具有在端部氨基氮原子和烷氧基硅烷基之间形成稳定桥基的各种结构的任何一种，如线性、支化或环状亚烷基，亚芳基，亚芳烷基，亚烷芳基，它们的任何一个可以任选例如被羟基所取代和/或具有醚或（聚）硫桥基。然而，优选的是，R 是具有至少 3 个碳原子的低级亚烷基。尤其优选使用的原料是 N-苯基-γ-氨基丙基-三甲氧基硅烷。

适合于将携带活性氢端部原子的聚氨酯预聚物封端的硅烷封端剂用以下通式表示：



其中 R、R'、X 和 m 如以上所定义。例如在 US 4,146,585 的 4 和 5 栏中说明了用于这种异氰酸酯烷氧基硅烷化合物的许多结构，该文献在这里引入供参考。尤其优选的根据本发明使用的原料是 γ-异氰酸根丙基-三乙氧基硅烷和 γ-异氰酸根丙基-三甲氧基硅烷。

具有活性氢原子或异氰酸酯端基的聚氨酯预聚物或其它预聚物可以按大致的化学计算量分别与上述异氰酸酯或仲氨基烷氧基硅烷反应，以形成具有烷氧基硅烷端基的稳定聚合物。例如，为制备用于本发明的烷氧基甲硅烷基封端的聚氨酯聚合物，异氰酸酯终端的聚氨酯预聚物可以与氨基烷基烷氧基硅烷反应。应该使用稍过量（大约 3-5%）的硅烷封端剂以确保预聚物的所有异氰酸酯端基完全反应。反应优选在没有湿气的情况下和在 60-90℃ 的温度进行。当百分数（%）异氰酸酯测定为 0 时，反应完成。

为了教导本发明用于其它硅烷固化杂化体系的广泛性，在以下的实施例中例举了甲硅烷基化聚醚的使用。

配方

通过使甲硅烷基化有机或无机聚合物，上述粘合促进剂和任选的其它普通成分，例如固化催化剂，交联剂和/或一种或多种普通功能助剂，如填料，增塑剂，触变剂，UV 稳定剂，脱水剂和其它粘合促进剂化合物一起彻底混合，能够制备出例如用作密封剂的包括甲硅烷基化聚合物的配方。

包括上述硅烷终端的聚氨酯聚合物或硅烷终端的聚氧化烯，或者其它硅烷固化杂化体系或它们的混合物的单组分密封剂配方能够通过使甲硅烷基化树脂和其它组分一起混合来制备。充分的混合使用双行星式混合机来获得。一般，甲硅烷基化聚合物，填料，稳定剂和增塑剂在 80℃ 和真空中混合 60 - 90 分钟。在冷却到 50℃ 之后，加入所需硅烷粘合促进剂，脱水剂和固化催化剂，然后在氮气层下一般再搅拌该混合物达 30 分钟。

密封剂也可以作为双组分配方配制。在这种情况下，如果甲硅烷基化聚合物和粘合促进剂保持隔离，还可行的是，对于甲硅烷基化聚合物，可以使用硅烷醇基代替甲硅烷基化聚合物上的烷氧基甲硅烷基，芳氧基甲硅烷基或烷基酯基甲硅烷基。

适合于配制密封剂的典型填料包括增强填料如热解法硅石，沉淀硅石和碳酸钙。为进一步改进配方的物理强度，能够使用补强炭黑作为主填料，产生了黑色体系。用于本发明的几种工业级炭黑可以商购获得，如“Corax”产品（Degussa）。为获得半透明配方，应该使用高水平的热解法硅石或沉淀硅石作为主填料，不用炭黑。

具有 0.07 μm - 4 μm 的粒度的处理碳酸钙是优选的填料，并可在几种商品名下获得，如 Specialty Minerals 的“Ultra Pflex”和“Hi Pflex”；Zeneca Resins 的“Winnofil SPM”和“Winnofil SPT”；Hubber 的“Hubercarb 1Qt”，“Hubercarb 3Qt”和“Hubercarb W”以及 ECC 的“Kotomite”。这些填料能够单独或结合使用。填料一般包括至多 300 份/100 份的甲硅烷基化聚合物，其中 80 - 150 份是更优选的填充水平。

在本发明中还能够使用通常用于密封剂的增塑剂以改变性能和有利于更高水平量填料的使用。示例性增塑剂包括邻苯二甲酸酯，二苯甲酸

二丙二醇酯和二甘醇酯以及它们的混合物，环氧化大豆油等等。邻苯二甲酸二辛酯和二异癸酯的有用来源包括在商品名“Jayflex DOP”和“Jayflex DIDP”下从 Exxon Chemical 购得的那些。二苯甲酸酯作为“Benzoflex 9-88”，“Benzoflex 50”和“Benzoflex 400”从 Velsicol Chemical Corporation 购得。大豆油作为“Flexol EP0”购自 Union Carbide Corporation。增塑剂一般包括至多 100 份/100 份的甲硅烷基化聚合物，其中 40-80 份/100 份是优选的。

密封剂配方能够包括各种触变剂或抗流挂剂。这类添加剂以各种蓖麻蜡，热解法硅石，处理粘土和聚酰胺为代表。这些添加剂一般包括 1-10 份/100 份的甲硅烷基化聚氨酯组分，其中 1-6 份是优选的。有用的触变剂包括作为以下商品购得的那些：Degussa 的“Aerosil”，Cabot 的“Cab-O-Sil”，CasChem 的“Castorwax”，Rheox 的“Thixatrol”和“Thixcin”，以及 King Industries 的“Disparlon”。

UV 稳定剂和/或抗氧化剂能够以 0-5 份/100 份的甲硅烷基化聚氨酯聚合物的量引入到本发明的密封剂配方中，其中 0.5-2 份是优选的。这些原料可以分别从公司如 Great Lakes 和 Ciba Specialty Chemicals 在商品名“Anox 20”和“Uvasil 299 HM、LM” (Great Lakes)，和“Irganox 1010”，“Irganox 1076”，“Tinuvin 770”，“Tinuvin 327”，“Tinuvin 213”和“Tinuvin 622 LD” (Ciba) 下购得。

上述氨基烷基硅烷粘合促进剂可以单独或者与多种普通粘合促进剂化合物如“Silquest A-1120”硅烷，“Silquest A-2120”硅烷，“Silquest A-1110”硅烷，“Silquest A-1170”硅烷和“Silquest A-187”硅烷一起引入到组合物中，所有这些硅烷购自 Witco's OrganoSilicones Group。优选的是，配方仅仅包括氨基烷基粘合促进剂化合物。粘合促进剂一般以 0.5-5 份/100 份的甲硅烷基化聚合物的水平使用，其中 1.0-3.0 份/100 份聚合物是优选的。

适合的固化催化剂与前面用于制备甲硅烷基化聚合物所述的那些相同。催化剂一般包括 0.01-3 份/100 份的甲硅烷基化聚合物，其中 0.01-1.0 份/100 份的聚合物是优选的。

在混合之后，配方可以通过接触湿气来固化。例如，密封剂一般可以在 23℃ 和 50 % 的相对湿度下固化 3 天和在 37℃ 和 95 % 相对湿度下固化另外 4 天。

本发明通过以下非限制性实施例来说明。

实施例

根据如下标准操作程序制备密封剂，调节和测试。

密封剂配方：

填料在烘箱中 (>100℃) 干燥一整夜。混合机用干燥氮气笼罩，并加热到 80℃。甲硅烷基化聚氨酯 (SPU) 和增塑剂邻苯二甲酸二异壬基酯 (DINP) 和/或邻苯二甲酸二异癸基酯 (DIDP) 首先通过一次性罐中用手充分混合。连续加入填料 (CaCO_3)，触变剂 (SiO_2)，增白剂 (TiO_2) 和 UV 稳定剂；用手混合，然后放入混合机中，在慢速下混合 5 分钟。在打开装置以刮掉堆积在刮刀和搅拌器上的任何物料之后，混合物继续在真空和中速下混合 1 小时。这段时间之后，密封剂变得平整和均匀，使混合物冷却到 50℃，再连续加入脱水剂 (Silquest® A-171™)，粘合促进剂，以及催化剂二月桂酸二丁基锡 (DBTDL)，经 5 分钟在氮气下将各成分分散到混合物中。最后，在搅拌下，抽吸真空 5 分钟，然后切换成氮气以便将密封剂转移到管中。

调节和测试：

将所有密封剂均匀地拉伸成厚膜 (3mm)。让它们在 23℃/50% 相对湿度下放置 2 周以便固化。然后测试它们的断裂拉伸强度，模量和断裂伸长率 (ISO 37)，抗撕裂性 (Die C. ISO 34)，硬度 (ISO 868) 和粘合力。

对于粘合力，将密封剂珠粒施涂在清理过的 (异丙醇擦拭) 浮法平板玻璃和阳极化铝上，在 23℃/50%RH 下固化 2 周。然后，将它们完全浸渍在环境温度下的水中 1 周，此后在用纱纸干燥该样品之后，通过试图从基材上拉脱珠粒来测试它们的湿粘合力。为评价粘附破坏和内聚破坏，经常在拉动过程中将珠粒截留在基材上。如果整个密封剂层保留在基材上，该性能被评定为 100 % 内聚破坏 (CF)，以及如果没有密封剂保留在

基材上, 被评定为 100 % 粘附破坏 (AF)。考虑有中间评级。

在实施例 1-4 中所述的密封剂和测试结果是对比和本发明密封剂配方的代表和由此获得的测试结果的代表。

实施例 1

将 Witton Chem., UK, WSP 725-80 的现成甲硅烷基化聚氨酯聚合物产物配制成表 1 所示的密封剂, 其中量以重量份给出。配制和测试如上所述进行。测试结果也在表 1 中给出。密封剂 1A 是本发明实施例。密封剂 1B、1C 和 1D 是对比实施例。

表 1

密封剂	1A	1B	1C	1D
甲硅烷基化聚合物 WSP 725-80	100	100	100	100
增塑剂 - DINP/DIDP (20/80)	80	80	80	80
CaCO ₃ 填料 Winnofil SPT/Omya BIR/3 (20/80)	240	240	240	240
UV 稳定剂 - Tinuvin 213& Tinuvin 622LD (1/1)	2	2	2	2
触变剂 - Aerosil R 974	5	5	5	5
增白剂 - Ti-Pure R-902	5	5	5	5
干燥剂 - A-171	1.5	1.5	1.5	1.5
粘合促进剂+				
硅烷 A	2.5			
A-1120		2.5		
A-1110			2.02	
A-1110				2.5
催化剂-SUL 4 (DBTDL)	0.20	0.20	0.20	0.20
测试结果				
撕裂强度 (N/mm)	6.19	6.92	7.03	6.71
拉伸强度 (MPa)	1.40	1.17	1.22	1.11
断裂伸长率	741%	536%	616%	531%
100 % 模量 (MPa)	0.35	0.55	0.48	0.53
肖氏 A	27	31	30	30
与密封剂 1A 相比的差异				
断裂伸长率	---	-28%	-17%	-28%
100 % 模量 (MPa)	---	57%	37%	51%
肖氏 A	---	15%	11%	11%
对铝和玻璃的湿粘附性能				
铝 - 湿	100%CF	100%CF	100%CF	100%CF
玻璃 - 湿	100%CF	100%AF	90%AF	100%AF

+ 粘合促进剂硅烷:

硅烷 A, 4-氨基-3,3-二甲基丁基三甲氧基硅烷

Silquest® A-1110, γ -氨基丙基三甲氧基硅烷

Silquest® A-1120, N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷

实施例 2

制备 464.2g 的具有 26.8 的规定羟基值和相应的 4187 的分子量的普通聚氧化丙烯多元醇 (Poly G4000, Lyondell); 41.6g 的 2,4'-/4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (2,4' /4,4' -MDI, Mondur ML, Bayer), 产生 1.5 的 NCO/OH 比率; 和 60ppm 二月桂酸二丁基锡 (DBTDL) 的混合物, 并在恒速搅拌 (30rpm) 和 70-75°C 下保持大约 3 小时以将它的 NCO 含量降低到大约 0.8wt%。然后该异氰酸酯终端的聚氨酯预聚物与 24.7g 的 N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷反应, 形成甲硅烷基化聚氨酯聚合物。反应保持在 70-75°C 下, 直到 NCO 含量是 0 为止。

将该甲硅烷基化聚氨酯聚合物配制成密封剂和如上所述测试。在表 2 中给出了各成分和测试结果, 其中密封剂 2A 是对比实施例和密封剂 2B 是本发明实施例。

表 2

密封剂	2A	2B
甲硅烷基化聚合物	100	100
增塑剂 - DIDP	40	40
CaCO ₃ 填料 Winnofil SPT/Omya BIR/3 (40/60)	100	100
UV 稳定剂 - Tinuvin 213& Tinuvin 622LD (1/1)	2	2
触变剂 Aerosil R 974	6	6
增白剂 - Ti-Pure R-902	2	2
干燥剂 A-171	1	1
粘合促进剂: A-1120	2	--
硅烷 A	--	2
催化剂-SUL 4 (DBTDL)	0.15	0.15
测试结果		
撕裂强度 (N/mm)	5.8	5.6
拉伸强度 (MPa)	1.47	1.78
伸长率	213%	316%
100 % 模量 (MPa)	0.78	0.63
肖氏 A	39	34
与实施例 2B 相比的差异		
伸长率	-32%	--
100 % 模量 (MPa)	24%	--
肖氏 A	15%	--
对铝和玻璃的湿粘合性能		
铝 - 湿	85%CF	100%CF
玻璃 - 湿	100%AF	100%CF

实施例 3

将在名称 MS 203 H 下销售的 Kaneka, Japan 的现成甲硅烷基化聚醚聚合物配制成密封剂和如上所述那样测试。成分和测试结果在表 3 中给出。密封剂 3A 是对比实施例和密封剂 3B 是本发明实施例。

表 3

密封剂	3A	3B
甲硅烷基化聚合物 MS 203H	100	100
增塑剂 - DIDP	80	80
CaCO ₃ 填料 - Winnofil SPT/Omya BIR/3 (20/80)	240	240
UV 稳定剂 - Tinuvin 213 & Tinuvin 622LD (1/1)	2	2
触变剂 - Aerosil R 974	5	5
增白剂 - Ti-Pure R-902	5	5
干燥剂 - A-171	1.5	1.5
粘合促进剂: A-1120	2.5	
硅烷 A		2.5
催化剂-SUL 4 (DBTDL)	0.2	0.2
测试结果		
撕裂强度 (N/mm)	4.4	4.74
拉伸强度 (MPa)	0.81	0.92
伸长率	658%	865%
100 % 模量 (MPa)	0.36	0.27
肖氏 A	19	17
与实施例 3B 相比的差异		
伸长率	-24%	
100 % 模量 (MPa)	33%	
肖氏 A	12%	
对铝和玻璃的湿粘合性能		
铝 - 湿	100%CF	100%CF
玻璃 - 湿	100%AF	100%CF

实施例 4

如在实施例 2 中制备密封剂配制剂, 只是粘合促进剂和量如在表 4 中所示, 其中配方 4A 是本发明实施例和 4B 是对比实施例。

表 4

密封剂	4A	4B
粘合剂促进剂 ⁺		
硅烷 B	2.31	
A-2120		2.32
撕裂强度(N/mm)	6.12	7.74
拉伸强度(MPa)	1.32	1.38
伸长率	902%	825%
100 % 模量(MPa)	0.33	0.46
肖氏 A	21	29
与实施例 4A 相比的差异		
伸长率	----	-9%
模量	----	39%
肖氏 A	----	38%
铝 - 湿	100%CF	100%CF
玻璃 - 湿	100%CF	100%AF

⁺ 粘合剂促进剂:

硅烷 B, 4-氨基-3,3-二甲基丁基二甲氧基甲基硅烷

Silquest® A-2120, N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷

在表 1-4 中的数据明显地显示了本发明的氨基硅烷粘合促进剂添加剂对所述性能的影响, 尤其增加了伸长率和降低了刚度和硬度, 相对于在对比实施例中使用的已知粘合促进剂而言。而且, 在本评级中, 新型硅烷粘合促进剂显示了堪称优越的粘合促进作用。

以上实施例和公开内容是例证性的, 并非穷举的。这些实施例和叙述给本领域的普通技术人员提示了许多变化和供选择方案。所有这些供选择方案和变化将包括在所附权利要求书的范围内。熟悉本领域的那些人会认识到, 等同于本文所述的具体实施方案的其它等同物也将被所附权利要求书包括。还应该理解的是, 除了在从属权利要求中引用的那些结合以外, 从属权利要求的特征的所有其它可能的结合被认为是本发明的具体方面。