



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116063651 A

(43) 申请公布日 2023.05.05

---

(21) 申请号 202211373584.8 *C08G 18/75* (2006.01)  
(22) 申请日 2022.11.03 *C08L 75/08* (2006.01)  
(30) 优先权数据 *C08L 83/04* (2006.01)  
2111744 2021.11.04 FR *C09J 175/08* (2006.01)  
*C09J 183/04* (2006.01)  
(71) 申请人 博斯蒂克股份公司  
地址 法国科隆布  
(72) 发明人 R·吉约特 B·科林  
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001  
专利代理师 段家荣 林毅斌  
(51) Int.Cl.  
*C08G 18/66* (2006.01)  
*C08G 18/48* (2006.01)  
*C08G 18/34* (2006.01)  
*C08G 18/38* (2006.01)

权利要求书5页 说明书22页

---

(54) 发明名称

提高弹性的硅烷化离子型共聚氨酯的制备方法

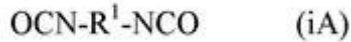
(57) 摘要

1) 制备包含两个脲基-亚烷基-烷氧基硅烷端基的离子型硅烷化共聚氨酯的方法,包括:(i) 通过多异氰酸酯、羧酸二醇和包含Mn大于或等于2500克/摩尔的多元醇和Mn小于2500克/摩尔的多元醇组合物之间进行加聚反应,形成具有-NCO端基的共聚氨酯组合物;(ii) 用叔胺中和形成的产物;(iii) 与衍生自仲胺的氨基硅烷反应。2) 包含两个脲基-亚烷基-烷氧基硅烷端基的离子型硅烷化共聚氨酯的组合物,所述组合物能通过该方法获得。3) 包含组合物2) 和填料的可交联粘合剂和/或密封剂组合物。

1. 制备包含两个脲基-亚烷基-烷氧基硅烷端基的离子型硅烷化共聚聚酯组合物的方法,所述方法依次包括:

-步骤(i),通过在以下物质之间进行加聚反应,形成具有-NCO端基的共聚聚酯组合物:

-式(iA)的多异氰酸酯(A):



其中 $R^1$ 表示包含5至45个碳原子的二价烃基,其可以是芳香族或脂肪族、直链、支链或环状的,并且可以包括至少一个选自O、S和N的杂原子;

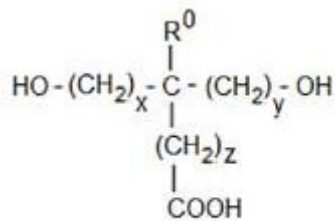
-多元醇组合物(B),包括:

-至少一种数均分子量( $M_n$ )大于或等于2500克/摩尔的多元醇(B1);和

-至少一种数均分子量( $M_n$ )小于2500克/摩尔的多元醇(B2);

和

-式(iC)的羧酸二醇(C):



(iC)

其中:

- $R^0$ 表示氢原子或包含1至18个碳原子的烷基;

-x和y,可以相同或不同,是1至8范围内的整数;和

-z是0至8范围内的整数;然后

-步骤(ii),使在步骤(i)中形成的共聚聚酯组合物与式(iiD)的胺(D)反应:

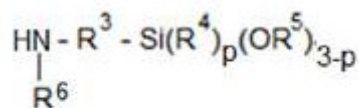


其中:

-R、R'和R'',可以相同或不同,各自代表饱和、不饱和或芳香族的烃基,任选地包括选自N、O和S的杂原子;

-R、R'和R''进一步使得所述叔胺(D)是直链的、支链的或环状的胺或多胺,其数均分子量 $M_n$ 的范围为59至6000克/摩尔,并且其 $pK_a$ 大于8;然后

-步骤(iii),使在步骤(ii)中形成的具有-NCO端基的共聚聚酯组合物与具有式(iiiE)的衍生自仲胺的氨基硅烷(E)反应:



(iiiE)

其中:

-R<sup>3</sup>表示包含1至6个碳原子的直链或支链二价亚烷基；

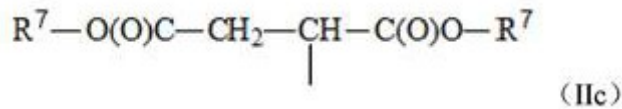
-R<sup>4</sup>表示包含1至4个碳原子的直链或支链烷基；

-R<sup>5</sup>表示包含1至4个碳原子的直链或支链烷基、包含2至8个碳原子的烷基羰基或包含3至8个碳原子的二烷基亚胺基；和

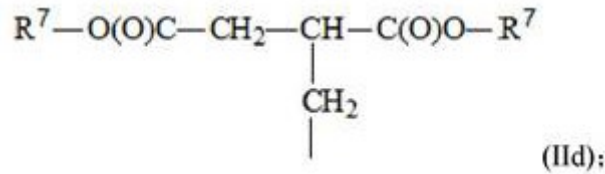
-p是等于0、1或2的整数；

-R<sup>6</sup>表示苯基，包含1至6个碳原子的直链、支链或环状烷基，或选自下列基团的基团：

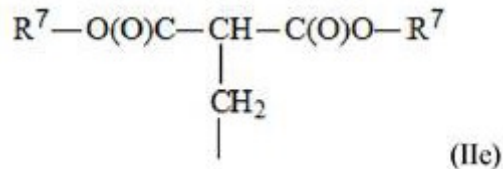
-式 (IIc)：



-式 (II d)：

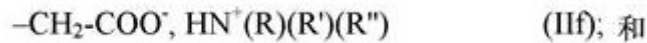


-式 (II e)：

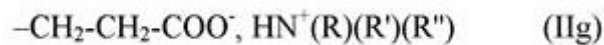


其中R<sup>7</sup>是包含1至6个碳原子的直链或支链烷基；

-式 (II f)：



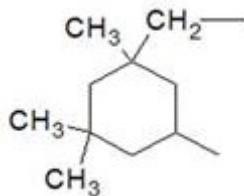
-式 (II g)：



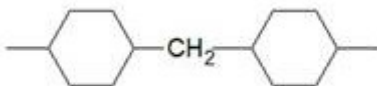
其中R、R'和R''如上所定义。

2. 根据权利要求1的方法，其特征在于步骤(i)中使用的多异氰酸酯(A)的基团R<sup>1</sup>选自：

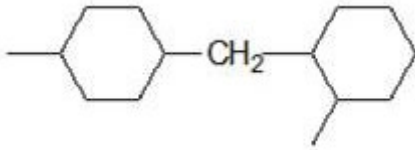
-a) 衍生自异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)的二价基团：



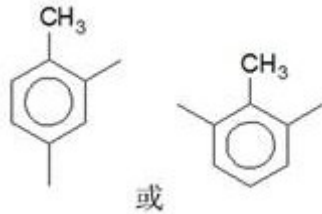
-b) 衍生自二环己基甲烷4,4'-和2,4'-二异氰酸酯(HMDI)的二价基团：



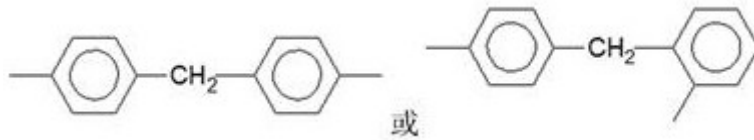
或



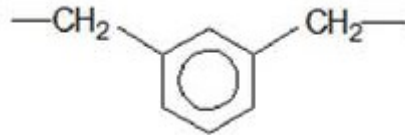
-c) 衍生自甲苯2,4-和2,6-二异氰酸酯(TDI)的基团:



-d) 衍生自二苯基甲烷4,4'-和2,4'-二异氰酸酯(MDI)的基团:



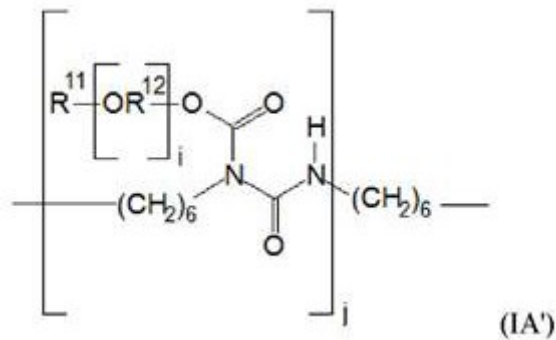
-e) 衍生自间二甲苯二异氰酸酯(m-XDI)的基团:



-f) 衍生自六亚甲基二异氰酸酯(HDI)的基团:

-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-

-g) 具有式(iA')的衍生自六亚甲基二异氰酸酯(HDI)脲基甲酸酯的二价基团:



其中:

-i是2至5范围内的整数;

-j是1至2范围内的整数;

-R<sup>11</sup>表示包含6至14个碳原子的饱和或不饱和、环状或非环状、直链或支链的烷基;

-R<sup>12</sup>表示二价亚丙基基团;

-i、j、R<sup>11</sup>和R<sup>12</sup>使得对应于式(iA')的六亚甲基二异氰酸酯脲基甲酸酯包含范围从12重量%至14重量%的异氰酸酯基团NCO含量,相对于所述脲基甲酸酯的重量计。

3. 根据权利要求1或2中任一项的制备方法,其特征在于,步骤(i)中使用的组合物(B)

中包含的多元醇(B1)的数均分子量Mn在2500克/摩尔至20000克/摩尔的范围内,和/或步骤(i)中使用的组合物(B)中包含的多元醇(B2)的数均分子量Mn在200至2250克/摩尔的范围内。

4.根据权利要求1-3中任一项的制备方法,其特征在于多元醇组合物(B)由10mol%至35mol%的多元醇(B1)和65mol%至90mol%的多元醇(B2)组成,所述摩尔百分比基于组合物(B)中存在的(B1)和(B2)的总摩尔数表示。

5.根据权利要求1-4中任一项的制备方法,其特征在于,多元醇组合物(B)除多元醇(B1)外,包括分别选自以下的两种多元醇(B2):

-第一多元醇(B2-1),其数均分子量Mn大于或等于1250克/摩尔且小于2500克/摩尔,优选在1250克/摩尔至2250克/摩尔之间,和

-第二多元醇(B2-2),其数均分子量(Mn)在200克/摩尔至1000克/摩尔的范围内。

6.根据权利要求1-5中任一项的制备方法,其特征在于组合物(B)中包含的多元醇的羟基官能度等于2。

7.根据权利要求1-6中任一项的制备方法,其特征在于组合物(B)中包含的多元醇是聚醚二醇,优选聚氧丙烯二醇。

8.根据权利要求1-7中任一项的制备方法,其特征在于步骤(i)中使用的羧酸二醇(C)具有式(iC),其中:

-R<sup>0</sup>表示包含1至4个碳原子的烷基,优选甲基、乙基或正丙基,甚至更优选甲基;

-x和y相同,等于1;和/或

-z等于0。

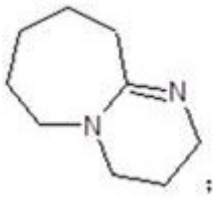
9.根据权利要求1-8中任一项的制备方法,其特征在于步骤(ii)中使用的叔胺(D)选自:

-聚亚乙基亚胺,

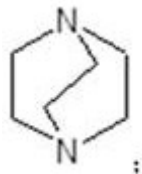
-聚亚丙基亚胺,

-三乙胺,

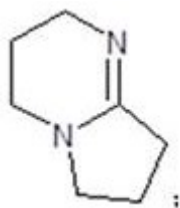
-1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(或DBU),其结构式为:



-1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(或DABCO),其结构式为:



-1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(或DBN),其结构式为:



-N,N'-二环己基甲胺(或DCHMA);和

-三己胺(或THA)。

10. 根据权利要求1-9中任一项的制备方法,其特征在于步骤(iii)中使用的氨基硅烷(E)具有式(iiiE),其中:

-R<sup>3</sup>表示亚甲基或亚正丙基基团;

-R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>,可以相同或不同,各自代表甲基或乙基;

-p等于0;和/或

-R<sup>6</sup>表示包含1至4个碳原子的直链烷基或式(IIc)的基团,其中R<sup>7</sup>是包含1至3个碳原子的烷基。

11. 根据权利要求1-10中任一项的制备方法,其特征在于,所述制备方法在增塑剂和/或非水溶剂的存在下进行,所述增塑剂和/或非水溶剂优选在步骤(i)中引入。

12. 包含两个脲基-亚烷基-烷氧基硅烷端基的离子型硅烷化共聚氨酯的组合物,所述组合物能通过权利要求1-11中任一项所定义的制备方法获得。

13. 可交联粘合剂和/或密封剂组合物,包括:

-至少一种如权利要求12所定义的具有脲基-亚烷基-烷氧基硅烷端基的离子型硅烷化共聚氨酯的组合物,和

-至少一种填料。

14. 在防止空气的密封包装中包含如权利要求13所定义的可交联粘合剂和/或密封剂组合物的制品。

15. 用于组装两个基材的方法,包括:

-在环境温度下,将权利要求13中定义的可交联粘合剂和/或密封剂组合物以厚度在0.2至5毫米之间的层的形式涂覆在待组装的两个基材中的至少一个上;然后

-有效地使两个基材接触。

## 提高弹性的硅烷化离子型共聚氨酯的制备方法

### 发明领域

[0001] 本发明涉及一种制备硅烷化离子型共聚氨酯组合物的方法,该组合物具有改进的弹性性能,特别是较高的断裂伸长率。本发明的一个主题也是能够通过所述方法获得的硅烷化离子型共聚氨酯的组合物。最后,本发明涉及一种可交联的粘合剂和/或密封剂组合物,包括所述共聚氨酯组合物,以及使用所述组合物组装两个基材的方法。

### 技术背景

[0002] 硅烷化聚氨酯与矿物填料的组合包括在密封剂组合物中,这是市场上最受欢迎的密封剂组合物之一。所述组合物实际上具有不含异氰酸酯,特别是单体二异氰酸酯的优点。因此,这些组合物构成了从毒理学观点来看优选的基于具有异氰酸酯端基的聚氨酯的组合物的替代方案。

[0003] 所述硅烷化聚氨酯通常被描述为“预聚氨酯”,因为它们具有烷氧基硅烷反应性基团,所述烷氧基硅烷反应性基团通常是端基,并且在使用密封剂时与来自空气中的水分或来自待组装的基材的水反应。

[0004] 这种反应称为交联,因此在水分存在下发生,通过水解预聚物所带有的烷氧基硅烷基团,然后缩合形成硅氧烷键(-Si-O-Si-),将预聚物链结合在一起,形成三维聚合物网络。

[0005] 因此,在称为“交联时间”的一段时间之后,该交联反应的完成由此具有在粘合密封内产生三维网络的效果,该三维网络将待组装的基材结合在一起,并具有所需的机械性能。

[0006] 在这些特性中,这样形成的粘合密封必须表现出很高的坚固性,表现为高的抗变形能力。它还必须表现出柔性(或弹性),使其能够适应其连接的基材的相对运动,例如在温度变化引起的尺寸变化的影响下,或在组件在其寿命期间可能受到的机械应力的影响下。

[0007] 在实践中,密封剂的抗变形能力通常通过断裂应力(以Pa表示)来量化。在对由所述密封剂组成的试样进行的拉伸试验中,断裂应力简单地定义为需要施加到所述试样上以实现其断裂的应力。

[0008] 密封剂的弹性,对于其(quant à elle),通常用断裂伸长率(以%表示)的测量来表示,在上述拉伸试验中,断裂伸长率定义为所述试样断裂时测量的伸长率。

[0009] 最广为人知的硅烷化聚氨酯一般是通过两步法制备的。

[0010] 第一步是通过进行聚醚二醇(特别是聚(丙二醇))与多异氰酸酯(优选二异氰酸酯)的加聚反应,形成具有异氰酸酯端基的聚氨酯。

[0011] 第二步是将这样得到的预聚氨酯与包含至少一个烷氧基硅烷基团的氨基硅烷反应,以得到聚氨酯主链,该主链包含两个烷氧基硅烷端基,每个端基通过脲官能团连接到所述链上。

[0012] 通过这两步法得到的硅烷化聚氨酯将在下文中表示为“SPUR”。

[0013] 然而,为了满足用户的需要,这些硅烷化聚氨酯(特别是这些SPUR)的交联时间需

要加快,为此,必须在包括这些硅烷化聚氨酯(特别是这些SPUR)的密封剂组合中加入交联催化剂。

[0014] 通常,包括在基于硅烷化聚合物(特别地,基于SPUR)的密封剂或粘合剂组合物中的交联催化剂是金属催化剂,更特别地是锡-基催化剂,如二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、二醋酸二丁基锡或双(乙酰丙酮酸)二丁基锡或双(乙酰丙酮酸)二辛基锡。然而,这些催化剂因其毒性或对环境的影响而受到批评,这导致有关制造商限制或甚至避免使用它们,尤其是当组合物交联后这些金属催化剂仍留在粘合密封中时。

[0015] 衍生自含氮杂环(如1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(又称DBU)或1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]十一碳-5-烯(又称TBD))的有机交联催化剂已被用作金属催化剂(特别是锡-基催化剂)的替代材料。然而,它们的缺点是导致粘合密封的颜色变化,通常发黄,这归因于它们迁移到所述密封的表面。

[0016] 从申请W0 2021/079063中已知一种包含两个脲基-亚烷基-烷氧基硅烷端基的离子型硅烷化共聚聚氨酯。

[0017] 这种共聚聚氨酯是通过从上述生产SPUR的方法中衍生出来的方法制备的,其中第一步被改变,以便通过与二异氰酸酯以及聚(丙二醇)、羧酸二醇反应来形成具有异氰酸酯端基的共聚聚氨酯。然后,在使用氨基硅烷之前,用胺中和这样得到的共聚聚氨酯的侧链羧基,如生产SPUR的方法的第二步所述。

[0018] 该PCT申请所述的共聚聚氨酯有利地导致可交联的密封剂和/或粘合剂组合物,其在没有催化剂的情况下,特别是在没有锡-基催化剂的情况下,与现有技术的SPUR相比,具有减少的交联时间。此外,由包括所述共聚聚氨酯和至少一种矿物填料的粘合剂和/或密封剂可交联组合物在水分存在下交联形成的粘合密封也具有较好的机械性能,特别是改进的抗变形性和改进的弹性,分别由增加的断裂应力和断裂伸长率来表示。

[0019] 然而,这种断裂伸长率一般不超过100%,从密封剂在建筑领域或某些工业领域的预期性能结果来看,这可能是不够的,例如汽车挡风玻璃的粘接,在汽车工业中。

[0020] 事实上,例如,在现代建筑技术中,密封剂被广泛用于连接(或组装或粘合在一起)最多多样化的基材,例如由钢或混凝土或其他多孔材料制成的基材,其具有不平整的表面,并且是透水性和脆性的。这些密封剂必须提供足够的弹性,以便在各种外部因素(如外部温度或地面移动)的作用下,具柔性地跟随它们所应用的基材的相对运动所引起的粘合密封的运动。

[0021] 因此,本发明的目的是提供离子型硅烷化共聚聚氨酯,其与密封剂组合物中的矿物填料结合交联具有形成粘合密封的效果,该粘合密封表现出更好的断裂伸长率,特别是断裂伸长率大于或等于100%,同时将其其他特征保持在可接受的水平。

[0022] 本发明的另一个目的是克服现有技术中已知的硅烷化聚氨酯(特别地SPUR)的缺点。

[0023] 本发明的另一目的是提出硅烷化聚氨酯,其交联不需要或基本上不需要锡-基催化剂或源自含氮杂环的有机催化剂。

[0024] 本发明的另一个目的是提出一种硅烷化聚氨酯,其可以在没有催化剂的情况下交联。

[0025] 本发明的另一目的是提出一种基于硅烷化聚氨酯的密封剂组合物,该组合物可以

在不添加或基本不添加催化剂的情况下减少交联时间。

[0026] 本发明的另一目的是提出一种基于硅烷化聚氨酯的密封剂组合物,其产生具有改进的断裂应力性能,特别是至少3MPa的断裂应力的粘合密封。

[0027] 已经发现,这些目的可以全部或部分地通过具有烷氧基硅烷端基的硅烷化共聚氨酯的组合物来实现,其制备方法如下所述。

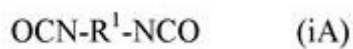
[0028] 本发明的描述

制备方法:

本发明的主题首先是制备包含两个脲基-亚烷基-烷氧基硅烷端基的离子型硅烷化共聚氨酯组合物的方法,所述方法依次包括:

-步骤(i),通过在以下物质之间进行加聚反应,形成具有-NCO端基的共聚氨酯组合物:

-式(iA)的多异氰酸酯(A):



其中R<sup>1</sup>表示包含5至45个碳原子的二价烃基,其可以是芳香族或脂肪族、直链、支链或环状的,并且可以包括至少一个选自O、S和N的杂原子;

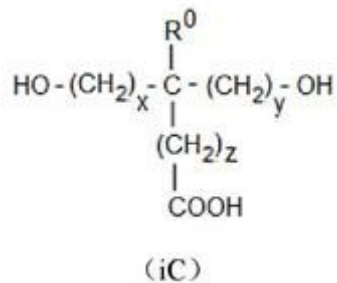
-多元醇组合物(B),包括:

-至少一种数均分子量(Mn)大于或等于2500克/摩尔的多元醇(B1);和

-至少一种数均分子量(Mn)小于2500克/摩尔的多元醇(B2);

和

-式(iC)的羧酸二醇(C):



其中:

-R<sup>0</sup>表示氢原子或包含1至18个碳原子的烷基;

-x和y,可以相同或不同,是1至8范围内的整数;和

-z是0至8范围内的整数;然后

-步骤(ii),使在步骤(i)中形成的共聚氨酯组合物与式(iiD)的胺(D)反应:

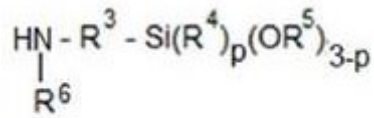


其中:

-R、R'和R'',可以相同或不同,各自代表饱和、不饱和或芳香族的烃基,任选地包括选自N、O和S的杂原子;

-R、R'和R''进一步使得所述叔胺(D)是直链的、支链的或环状的胺或多胺,其数均分子量Mn的范围为59至6000克/摩尔,并且其pKa大于8;然后

-步骤(iii),使在步骤(ii)中形成的具有-NCO端基的共聚聚酯组合物与具有式(iiiE)的衍生自仲胺的氨基硅烷(E)反应:



(iiiE)

其中:

-R<sup>3</sup>表示包含1至6个碳原子的直链或支链二价亚烷基;

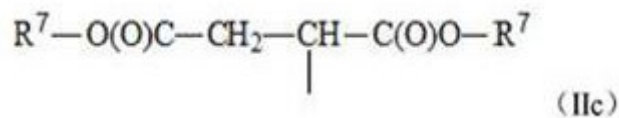
-R<sup>4</sup>表示包含1至4个碳原子的直链或支链烷基;

-R<sup>5</sup>表示包含1至4个碳原子的直链或支链烷基、包含2至8个碳原子的烷基羰基或包含3至8个碳原子的二烷基亚胺基;和

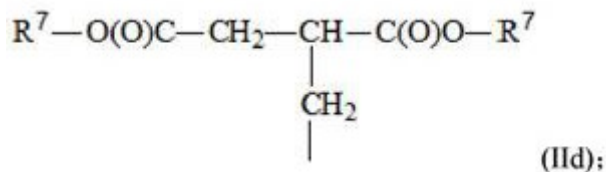
-p是等于0、1或2的整数;

-R<sup>6</sup>表示苯基,包含1至6个碳原子的直链、支链或环状烷基,或选自下列基团的基团:

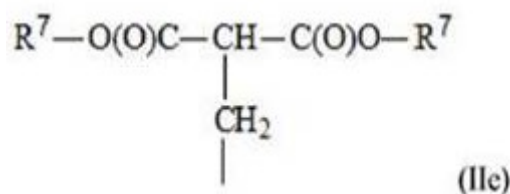
-式(IIc):



-式(IIId):

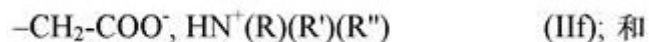


-式(IIe):

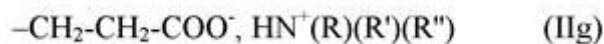


其中R<sup>7</sup>是包含1至6个碳原子的直链或支链烷基;

-式(IIIf):



-式(IIIg):



其中R、R'和R''如上所定义。

[0029] 目前已经发现,根据本发明的方法的实施导致形成新的硅烷化离子型共聚聚酯,其为组合物形式,其与矿物填料的结合导致可交联的密封剂和/或粘合剂组合物,在没有催

化剂的情况下,其交联时间有利地与WO 2021/079063教导的硅烷化离子型共聚氨酯的交联时间相当。此外,由所述组合物的交联产生的粘合密封表现出抗变形性,所述抗变形性量化为至少3Mpa的拉伸断裂应力,对应于用于建筑业或感兴趣的工业领域的粘合密封的预期坚固性。最后,所述粘合密封具有的断裂伸长率大于或等于100%,甚至大于150%,其范围高达接近或大于200%,因此比WO 2021/079063所述硅烷化离子型共聚氨酯的断裂伸长率大得多。

[0030] 在本文中,平均分子量 $M_n$ 是通过尺寸排阻色谱(或SEC)测量的,也称为凝胶渗透色谱(或GPC)。所进行的校准通常是PEG(聚乙二醇)或PS(聚苯乙烯),优选PS校准。

[0031] 步骤(i):

多异氰酸酯(A):

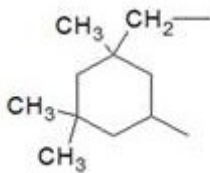
步骤(i)使用式(iA)的多异氰酸酯(A):



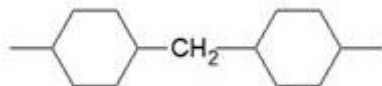
其中 $R^1$ 表示包含5至45个碳原子的二价烃基,其可以是芳香族或脂肪族、直链、支链或环状的,并且可以包括至少一个选自O、S和N的杂原子。

[0032] 优选地,式(iA)的多异氰酸酯(A)是这样的,使得:基团 $R^1$ 选自下列二价基团之一,以下式表示两个自由价:

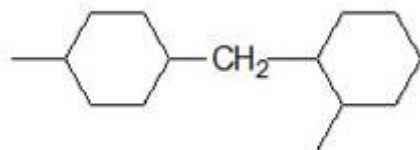
-a) 衍生自异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)的二价基团:



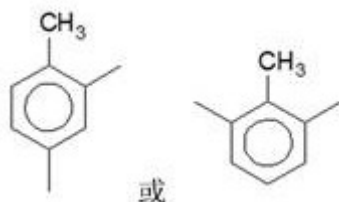
-b) 衍生自二环己基甲烷4,4'-和2,4'-二异氰酸酯(HMDI)的二价基团:



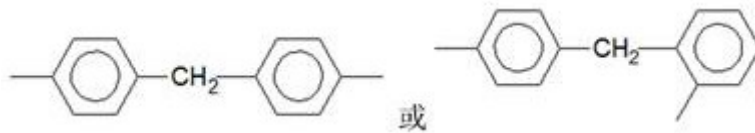
或



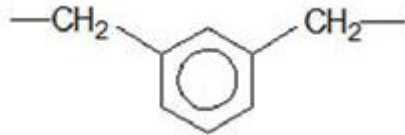
-c) 衍生自甲苯2,4-和2,6-二异氰酸酯(TDI)的基团:



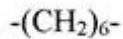
-d) 衍生自二苯基甲烷4,4'-和2,4'-二异氰酸酯(MDI)的基团:



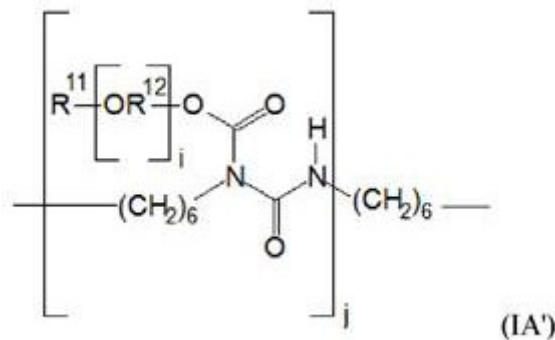
-e) 衍生自间二甲苯二异氰酸酯 (m-XDI) 的基团:



-f) 衍生自六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 的基团:



-g) 具有式 (iA') 的衍生自六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 脲基甲酸酯的二价基团:



其中:

-i 是 2 至 5 范围内的整数;

-j 是 1 至 2 范围内的整数;

-R<sup>11</sup> 表示包含 6 至 14 个碳原子的饱和或不饱和、环状或非环状、直链或支链烷基;

-R<sup>12</sup> 表示二价亚丙基基团;

-i、j、R<sup>11</sup> 和 R<sup>12</sup> 使得对应于式 (iA') 的六亚甲基二异氰酸酯脲基甲酸酯包含范围从 12 重量% 至 14 重量% 的异氰酸酯基团 NCO 含量, 相对于所述脲基甲酸酯的重量计。

[0033] 其基团 R<sup>1</sup> 对应于上述基团 a) 至 f) 的多异氰酸酯为本领域技术人员所熟知, 并在商业上广泛可得。其基团 R<sup>1</sup> 对应于上述二价基团 g) 的多异氰酸酯也由 Vencorex 以 “Tolonate<sup>®</sup>” 的名称出售, 例如以 “Tolonate<sup>®</sup> X FLO 100” 的名称出售。

[0034] 根据本发明方法的特别优选变型, 多异氰酸酯 (A) 是异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)。

[0035] 多元醇组合物 (B):

步骤 (i) 使用多元醇组合物 (B), 该组合物包括:

-至少一种数均分子量 (Mn) 大于或等于 2500 克/摩尔的多元醇 (B1), 和

-至少一种数均分子量 (Mn) 小于 2500 克/摩尔的多元醇 (B2)。

[0036] 根据一个实施方案, 多元醇组合物 (B) 由所述至少一种多元醇 (B1) 和所述至少一种多元醇 (B2) 组成。

[0037] 根据一个优选的变型, 多元醇 (B1) 的数均分子量 (Mn) 在 2500 克/摩尔至 20000 克/摩尔的范围内, 更优选 3000 克/摩尔至 15000 克/摩尔, 特别地 3200 克/摩尔至 9000 克/摩尔, 甚至更优选 3000 克/摩尔至 5000 克/摩尔, 尤其地 3200 克/摩尔至 5000 克/摩尔。

[0038] 根据另一优选变型,多元醇(B2)的数均分子量 $M_n$ 大于或等于200克/摩尔且小于2500克/摩尔,甚至更优选在200克/摩尔至2250克/摩尔的范围内。

[0039] 多元醇组合物(B)有利地包含下述物质(或由下述物质组成):

-10摩尔%至90摩尔%的多元醇(B1),和

-10摩尔%至90摩尔%的多元醇(B2),

所述摩尔百分比以基于组合物(B)中存在的(B1)和(B2)的总摩尔数表示。

[0040] 当多元醇组合物(B)包含下述物质(或由下述物质组成):几种多元醇(B1)和/或几种多元醇(B2)时,可以理解的是,上述摩尔百分比范围分别适用于多元醇(B1)的总摩尔数和/或多元醇(B2)的总摩尔数。

[0041] 优选地,多元醇组合物(B)有利地包含下述物质(或由下述物质组成):

-10摩尔%至70摩尔%的多元醇(B1),和

-30摩尔%至90摩尔%的多元醇(B2),

所述摩尔百分比以基于组合物(B)中存在的(B1)和(B2)的总摩尔数表示。

[0042] 根据一个更优选的变型,多元醇组合物(B)由10mol%~35mol%的一种或多种多元醇(B1)和65mol%~90mol%的一种或多种多元醇(B2)组成,甚至更优选由15mol%~30mol%的(B1)和70mol%~85mol%的(B2)组成。已经发现,通过本发明的方法形成的与这种组合物(B)相对应的硅烷化离子型共聚氨酯组合物,在密封剂和/或粘合剂组合物中使用后,在粘合密封件中的断裂伸长率非常有利地大于200%。

[0043] 根据一个最特别优选的实施方案,多元醇组合物(B)除了如上所述的多元醇(B1)之外还包括两种多元醇(B2),或由如上所述的多元醇(B1)和两种多元醇(B2)组成,所述多元醇(B2)分别选自:

-第一多元醇(B2-1),其数均分子量 $M_n$ 大于或等于1250克/摩尔且小于2500克/摩尔,优选在1250克/摩尔至2250克/摩尔之间,和

-第二多元醇(B2-2),其数均分子量( $M_n$ )在200克/摩尔至1000克/摩尔的范围内,甚至更优选在500克/摩尔至1000克/摩尔之间。

[0044] 根据后一实施方案,多元醇组合物(B)然后包括下述物质(或由下述物质组成),优选地:

-15摩尔%至45摩尔%的多元醇(B1),

-10摩尔%至25摩尔%的多元醇(B2-1),和

-30摩尔%至70摩尔%的多元醇(B2-2),

所述摩尔百分比以基于组合物(B)中存在的(B1)和(B2)的总摩尔数表示。

[0045] 所述组合物(B)中包含的多元醇,特别是多元醇(B1)和(B2)可具有的羟基官能度范围为2~6,优选为2~4,甚至更优选为2~3。在本发明的上下文中,除非另有提及,多元醇的羟基官能度是每摩尔多元醇的平均羟基官能数。

[0046] 根据一个优选的变型,所述多元醇具有等于2的羟基官能度。

[0047] 可用于组合物(B)的多元醇,特别是多元醇(B1)和(B2)可选自聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚二烯多元醇(polydiene polyols)、聚碳酸酯多元醇和聚醚-碳酸酯多元醇。可使用的多元醇也可选自脂肪族多元醇、芳基脂肪族多元醇和芳香族多元醇。

[0048] 在聚酯多元醇中,例如可以提到:

-天然来源的聚酯多元醇,如蓖麻油;

-下述物质缩合产生的聚酯多元醇:

-一种或多种脂肪族(直链、支链或环状)或芳香族多元醇,例如乙二醇、丙-1,2-二醇、丙-1,3-二醇、甘油、三羟甲基丙烷、己-1,6-二醇、己-1,2,6-三醇、丁二醇、环己烷二甲醇、蔗糖、葡萄糖、山梨醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、甘露醇、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺及其混合物,与

-一种或多种多元羧酸或其酯或酸酐衍生物,如1,6-己二酸、十二烷二酸、壬二酸、癸二酸、己二酸、1,18-十八烷二酸、邻苯二甲酸、丁二酸和这些酸的混合物,不饱和酸酐,如马来酸酐或邻苯二甲酸酐,或内酯,如己内酯。

[0049] 上述聚酯多元醇可以常规制备,并且大部分是商业上可获得的。

[0050] 在聚酯多元醇中,例如可以提及具有羟基官能度等于2的下列产品:

-Tone® 0240(由Union Carbide出售):数均分子量Mn约为2000克/摩尔,和熔点约为50°C的聚己内酯,

-Dynacoll® 7381(由Evonik公司出售):数均分子量Mn约为3500克/摩尔,和熔点约为65°C,

Dynacoll® 7360(由Evonik公司出售):由己二酸与己二醇缩合而成,数均分子量Mn约为3500克/摩尔,和熔点约为55°C,

-Dynacoll® 7330(由Evonik公司出售):数均分子量Mn约为3500克/摩尔,和熔点约为85°C,

Dynacoll® 7363(由Evonik公司出售):也是由己二酸与己二醇缩合而成,数均分子量Mn约为5500克/摩尔,和熔点约为57°C,

-Dynacoll® 7250(由Evonik公司出售):聚酯多元醇,在23°C时粘度为180Pa·s,数均分子量Mn等于5500克/摩尔,和Tg等于-50°C,

-Kuraray® P-6010(由Kuraray出售):聚酯多元醇,在23°C时粘度为68Pa·s,数均分子量等于6000克/摩尔,和Tg等于-64°C,

-Kuraray® P-10010(由Kuraray出售):聚酯多元醇,在23°C时粘度为687Pa·s,数均分子量等于10000克/摩尔;和

-Realky XTR 10140(由Cray Valley出售):数均分子量为约1000克/摩尔。

[0051] 可用于组合物(B)(特别是多元醇(B1)和(B2))的聚醚多元醇优选选自聚氧化烯多元醇,其直链或支链的亚烷基部分包含1至4个碳原子,优选2至3个碳原子。

[0052] 更优选地,根据本发明可使用的聚醚多元醇优选选自聚氧化烯二醇或聚氧化烯三醇,甚至更好地聚氧化烯二醇,其直链或支链亚烷基部分包含1至4个碳原子,优选2至3个碳原子。

[0053] 作为根据本发明可使用的聚氧化烯二醇或三醇的实例,例如可提及:

-聚氧丙烯二醇或三醇(也称为聚丙二醇(PPG)二醇或三醇),

-聚氧乙烯二醇或三醇(也称为聚乙二醇(PEG)二醇或三醇),

-聚氧丁烯二醇或三醇(也称为聚丁二醇(PBG)二醇或三醇),

-PPG/PEG/PBG二醇或三醇的共聚物或三元共聚物,

-聚四氢呋喃(PolyTHF)二醇或三醇,

-数均分子量为200g/mol至12000g/mol的聚四亚甲基二醇 (PTMG)。

[0054] 优选地,包括在组合物(B)中的聚醚多元醇选自聚氧丙烯二醇。上述聚醚多元醇可以常规制备并在商业上广泛可用。例如,它们可以通过在基于双金属/氧化物络合物的催化剂存在下聚合相应的环氧烷而获得。

[0055] 作为聚醚二元醇的实例,可以提到Covestro以Acclaim®的名称销售的聚氧丙烯二元醇,例如:

-Acclaim® 18200,其数均分子量为约18700克/摩尔,

-Acclaim® 12200,其数均分子量为约11335克/摩尔,

-Acclaim® 8200,其数均分子量为约8057克/摩尔,以及

-Acclaim® 4200,其数均分子量为约4020克/摩尔,或其他

-Dow以Voranol P2000的名称销售的聚氧丙烯二醇,其数均分子量为约2004克/摩尔,以及

-Voranol® EP1900,其为数均分子量为约4008克/摩尔的双官能PPG。

[0056] 作为聚醚三醇的实例,可以提到:

-Dow以Voranol® CP3355的名称销售的聚氧丙烯三醇,其数均分子量为约3554克/摩尔,

-Voranol® CP755,其为数均分子量为约710克/摩尔的三官能PPG;或其他

-Acclaim® 6300,其为数均分子量为约5948克/摩尔的三官能PPG。

[0057] 作为羟基官能度等于2的聚四亚甲基二醇 (PTMG) 的实例,可以提到:

-Terathane® 1000,其Mn为约1000克/摩尔,

-Terathane® 650,其Mn为约650克/摩尔,和

-Terathane® 250,其Mn为约250克/摩尔。

[0058] 可用于组合物(B)中的聚二烯多元醇,特别是多元醇(B1)和(B2),选自包含羟基端基的聚丁二烯类,其任选地被氢化或环氧化。优选地,所述聚丁二烯类选自丁二烯均聚物和包含羟基端基的共聚物,其任选地被氢化或环氧化。

[0059] 上述氢化衍生物可以通过包括羟基端基的聚二烯的双键完全或部分氢化得到,因此是饱和或不饱和的。

[0060] 上述环氧化衍生物可以通过对包含羟基端基的聚二烯主链的双键进行化学选择性环氧化得到,因此在其主链中至少包含一个环氧基。

[0061] 作为聚丁二烯多元醇的实例,可提及包含羟基端基的饱和或不饱和丁二烯均聚物,其任选地被环氧化,例如Cray Valley以Poly BD®或Krasol®的名称出售的那些。

[0062] 可提及的聚碳酸酯二醇的实例包括:

-由Novomer销售的Converge Polyol 212-10和Converge Polyol 212-20,分别具有等于1000和2000克/摩尔的数均分子量(Mn),

-Desmophen® C XP 2716,由Covestro出售,其数均分子量(Mn)等于326克/摩尔,

-多元醇C-590、C1090、C-2090和C-3090,由Kuraray销售,其数均分子量(Mn)范围为500-3000克/摩尔。

[0063] 可用于组合物(B)的多元醇,特别是多元醇(B1)和(B2),还可选自生物基二醇,如:

-Krasol® F3000,其为Mn等于3000克/摩尔的聚法尼烯二醇(polyfarnesene)

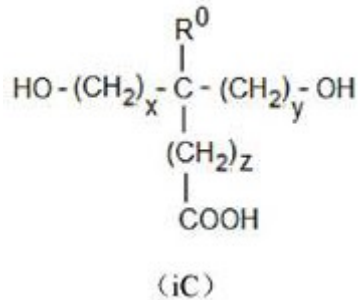
diol),由Cray Valley出售,

-Pripol® 2033,其Mn等于970克/摩尔,由Croda销售。

[0064] 根据本发明方法的一个优选变型,包括在组合物(B)中的多元醇,特别是多元醇(B1)和(B2),是聚醚二醇。

[0065] 羧酸二醇(C):

步骤(i)使用式(iC)的羧酸二醇(C):



其中:

-R<sup>0</sup>表示氢原子或包含1至18个碳原子的烷基;

-x和y,可以相同或不同,是1至8范围内的整数;和

-z是0至8范围内的整数。

[0066] 根据本发明方法的有利变型,步骤(i)使用式(iC)的羧酸二醇(C),其中:

-R<sup>0</sup>表示包含1至4个碳原子的烷基,优选甲基、乙基或正丙基,甚至更优选甲基;

-x和y相同,等于1;和/或

-z等于0。

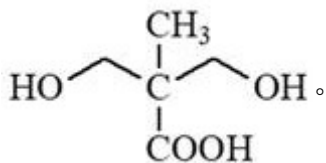
[0067] 作为羧酸二醇(C)的具体实例,可以提到下列 $\alpha,\alpha$ -二羟甲基烷酸:

-2,2-二(羟甲基)丙酸(或 DMPA),

-2,2-二(羟甲基)丁酸,

-2,2-二(羟甲基)戊酸。

[0068] 根据最特别优选的实施方案,步骤(i)中使用的羧酸二醇(C)是下式的2,2-二(羟甲基)丙酸,也称为 $\alpha,\alpha$ -二羟甲基丙酸(方便地用缩写DMPA表示):



[0069] 式(iC)的羧酸二醇(C)根据常规有机合成方法制备,例如在Union Carbide公司的US 3412054中所述,并且它们中的许多,如DMPA,是商业上可获得的。

[0070] 在本发明方法的步骤(i)中,多异氰酸酯(A)、多元醇组合物(B)和羧酸二醇(C)以相对于组合物(B)和二醇(C)提供的-OH基团当量而言多异氰酸酯(A)的-NCO基团当量是过量的量反应。

[0071] 优选地,这些量对应于1.1至4.2,优选1.1至3.8,更优选1.1至2的-NCO/-OH当量比。

[0072] 所述比率定义为等于多异氰酸酯(A)的-NCO基团当量数除以多元醇组合物(B)和

羧酸二醇 (C) 提供的 -OH 基团当量数之和。

[0073] 基于该 -NCO/-OH 当量比以及组合物 (B) 的总羟基数  $N_{OH}$  和 (A) 和 (C) 的分子量, 确定要装入反应器中的反应物以重量计的量。包含在组合物 (B) 中 (或构成组合物 (B)) 的多元醇 (B1) 和 (B2) 的羟基数  $N_{OH}$  是每克多元醇的羟基官能团数, 以用于定量测定羟基官能团的 KOH 毫克当量数的形式表示。官能度  $f$  和数均分子量  $M_n$  的多元醇的羟基数  $N_{OH}$  也可由下式推导:

$$N_{OH} = (56.1 * f * 1000) / M_n$$

其中符号 “\*” 表示乘法。

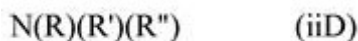
[0074] 引入反应器用于步骤 (i) 中的反应的多元醇组合物 (B) 和羧基二醇 (C) 的相对量通常对应于摩尔比: (C) 的摩尔数/包含在 (B) 中或构成 (B) 的多元醇 (更特别地是多元醇 (B1) 和 (B2)) 的摩尔数, 该摩尔比可以在很宽的范围内变化, 可能为 0.04 至 20, 优选 0.08 至 0.5, 更优选 0.08 至 0.2 的范围内。

[0075] 步骤 (i) 的加聚反应通常在催化剂存在下进行, 该催化剂可以是本领域技术人员已知的用于通过多异氰酸酯和至少一种多元醇反应催化聚氨酯形成的任何催化剂。这种催化剂例如选自铋和/或锌的羧酸盐。作为市售的实例, 可以提到 Borchers GmbH 的 Borchis® KAT 315, 它是一种新癸酸铋; 或者来自同一家公司的 Borchis® KAT 15, 这是一种新癸酸锌。

[0076] 最后, 加聚反应一般在无水条件下进行, 温度在 60°C 至 120°C 之间。

[0077] 步骤 (ii):

步骤 (ii) 包括使步骤 (i) 中形成的共聚聚氨酯组合物与式 (iiD) 的胺 (D) 反应:



对应于包含在所述共聚聚氨酯主链上的侧链 -COOH 基团的中和。

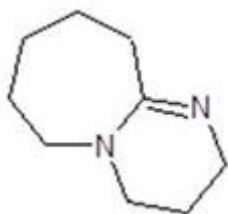
[0078] 在式 (iiD) 中:

-R、R' 和 R'', 可以相同或不同, 各自代表饱和、不饱和或芳香族的烃基团, 任选地包括选自 N、O 和 S 的杂原子; 和

-R、R' 和 R'' 进一步使得式 N(R)(R')(R'') 的叔胺 (D) 是数均分子量  $M_n$  范围为 59g/mol 至 6000 g/mol 且  $pK_a$  大于 8 的直链、支链或环状胺或多胺。

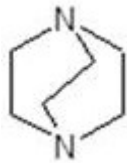
[0079] 根据一个实施方案, 叔胺 (D) 选自:

- 聚亚乙基亚胺,
- 聚亚丙基亚胺,
- 三乙胺 (或 TEA,  $pK_a$  等于 10.75),
- 1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (或 DBU), 其结构式为:



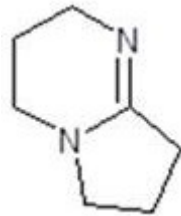
其  $pK_a$  等于 12;

-1,4-二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷 (或 DABCO), 其结构式为:



pKa为8.87;

-1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬5-烯 (DBN), 其结构式为:



其pKa等于12;

-N,N-二环己基甲胺 (或DCHMA), 其pKa等于11; 和

-三己胺 (或THA), 其pKa等于10.5。

[0080] 根据另一优选变型, 相应胺的pKa大于或等于10。

[0081] 根据最特别优选的变型, 胺 (D) 是三乙胺 (TEA) 或三己胺 (THA)。

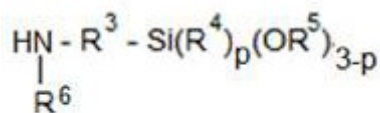
[0082] 根据另一优选变型, 胺 (D) 选自DBU和DABCO。这种胺通常作为交联催化剂掺入到包括SPUR的密封剂和/或粘合剂组合物中。在这种情况下, 它的缺点是在所述组合物交联后导致粘合密封变黄, 这可能与其迁移到所述密封表面有关。相反, 在本发明方法的步骤 (ii) 中, 作为中和侧链羧酸酯基团的试剂的这种胺的掺入具有有利的效果, 即没有由于密封剂和/或粘合剂组合物的交联而导致的粘合密封变黄, 所述密封剂和/或粘合剂组合物包括通过所述方法制备的离子型硅烷化共聚氨酯的组合物。这种效应可能与相应的季铵在所述共聚氨酯主链上的化学合成有关。

[0083] 有利地, 在步骤 (ii) 中引入胺 (D) 的量对应于: [(D) 的摩尔数]/[在步骤 (i) 中引入的羧酸二醇 (C) 的摩尔数] 摩尔当量比, 该摩尔当量比在0.5~2.5, 优选0.5~2的范围内。

[0084] 中和反应有利地在20°C至80°C, 优选20°C至40°C的温度范围内进行。

[0085] 步骤 (iii):

步骤 (iii) 包括使在步骤 (ii) 中形成的具有-NCO端基的共聚氨酯组合物与具有式 (iiiE) 的衍生自仲胺的氨基硅烷 (E) 反应:



(iiiE)

其中:

-R<sup>3</sup>表示包含1至6个碳原子的直链或支链二价亚烷基;

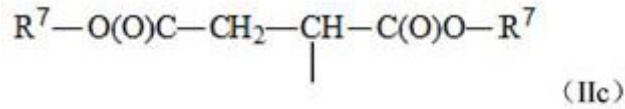
-R<sup>4</sup>表示包含1至4个碳原子的直链或支链烷基;

-R<sup>5</sup>表示包含1至4个碳原子的直链或支链烷基、包含2至8个碳原子的烷基羰基或包含3至8个碳原子的二烷基亚胺基; 和

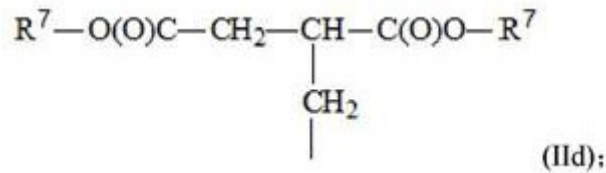
-p是等于0、1或2的整数；

-R<sup>6</sup>表示苯基，包含1至6个碳原子的直链、支链或环状烷基，或选自下列基团的基团：

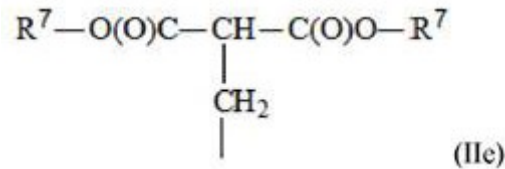
-式 (IIc)：



-式 (IIId)：



-式 (IIe)：

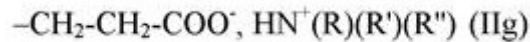


其中R<sup>7</sup>是包含1至6个碳原子的直链或支链烷基；

-式 (IIIf)：



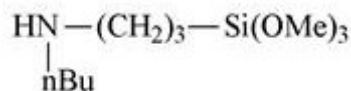
-式 (IIIg)：



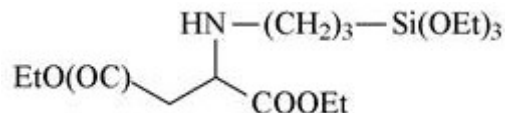
其中R、R'和R''是如上面所定义的基团。

[0086] 式 (iiiE) 的氨基硅烷在商业上可广泛获得。

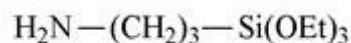
[0087] 例如，可以提及N-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)丁胺，其名称为Dynasytan® 1189，来自Evonik，其式为：



其它式 (iiiE) 的氨基硅烷很容易从商业产品合成得到。因此，下面命名为氨基三乙氧基硅烷DEM+A1100的化合物的情况是这样的，其对应于下式：



由马来酸二乙酯与γ-氨基丙基三乙氧基硅烷反应得到。后一种化合物以名称Silquest® A1100的形式从Momentive获得，其式如下：



式(iiiE)的氨基硅烷(其中 $R^6$ 代表式(IIIf)或(IIg)的基团)可以通过用式(iiD)的胺(D)中和氨基酸取代的硅烷化化合物而得到,所述化合物在Shin-Etsu Chemical Co., Ltd的名下的美国专利9567354中描述。

[0088] 优选地,在氨基硅烷(E)的式(iiiE)中:

- $R^3$ 表示亚甲基或亚正丙基基团,优选亚正丙基基团;

- $R^4$ 和 $R^5$ ,可以相同或不同,各自代表甲基或乙基,优选甲基基团;

-p等于0;和/或

- $R^6$ 表示包含1至4个碳原子的直链烷基,优选正丁基,或式(IIc)的基团,其中 $R^7$ 是包含1至3个碳原子的烷基, $R^7$ 优选为乙基。

[0089] 为了形成具有脲基-亚烷基-烷氧基硅烷端基的离子型硅烷化共聚聚酯组合物,在步骤(ii)中获得的具有-NCO端基的共聚聚酯组合物有利地按照(iii)与基本化学计量的量的氨基硅烷(E)反应。这些反应物的摩尔量有利地对应于在0.90至1.1之间(并且优选地等于约1)的-NCO/-NH当量比。

[0090] 在该步骤(iii)中,氨基硅烷(E)的-NH基团与步骤(ii)中形成的组合物中包括的共聚聚酯的两个-NCO端基中的每一个反应导致脲官能团的形成。

[0091] 步骤(iii)通常同样在无水条件下进行,温度范围从20°C至80°C,优选从20°C至40°C。

[0092] 有利的,根据本发明的方法在没有水作为溶剂的情况下进行。因此,根据本发明的方法在不添加游离水的情况下进行,游离水即所用成分中固有包含的水以外的水。特别地,引入本发明方法的水的含量相对于所用成分的总重量小于5重量%,优选小于3重量%,特别是小于1重量%。

[0093] 根据一个优选的变型,本发明的方法在增塑剂和/或非水溶剂的存在下进行,更优选在步骤(i)中引入。

[0094] 作为可使用的增塑剂的实例,可以使用在密封剂领域中通常使用的任何增塑剂。通过将这种增塑剂用于离子型硅烷化共聚聚酯组合物而获得的降低的粘度有利于在工业设施中对其进行处理。

[0095] 优选地,使用:

-邻苯二甲酸二异癸酯,由BASF公司以名称PALATINOLTM DIDP 销售,

-苯酚烷基磺酸酯,由Lanxess以Mesamol<sup>®</sup>的名称销售,

-1,2-环己烷二羧酸二异壬酯,由BASF公司以Hexamol1 Dinch<sup>®</sup>的名称销售,

-Perstorp以Pevalen<sup>™</sup>名称销售的季戊四醇四戊酸酯,

-聚硅氧烷树脂,特别是数均分子量为400至4000克/摩尔,优选500至2500克/摩尔的倍半硅氧烷,如Dow公司销售的Dow Corning<sup>®</sup> 3074,其 $M_n$ 在1300至1500克/摩尔之间。

[0096] 作为可使用溶剂的实例,可使用非质子极性溶剂,其优选选自乙酸乙酯、四氢呋喃(或THF)、碳酸丙烯酯、N,N-二甲基甲酰胺(或DMF)、乙腈(或甲基氰化物)或二甲基亚砷(或DMSO)。

[0097] 相反,在本发明中,水不被考虑作为溶剂。

[0098] 在步骤(i)中,量以重量%计,基于所用反应试剂的总重量,增塑剂和/或溶剂通常以5%-20%的重量%的比例引入。

[0099] 根据另一变型,根据本发明的方法在没有增塑剂和/或溶剂的情况下进行。

[0100] 根据另一优选变型,任选地与前2组合,在本发明方法的步骤(iii)结束时,在氨基硅烷(E)与在步骤(ii)中形成的具有-NCO端基的共聚氨酯组合物反应后,引入吸湿剂(或干燥剂)。

[0101] 适当的吸湿剂特别是烷氧基硅烷,例如三烷氧基硅烷(特别是三甲氧基硅烷)和包含氨基、巯基或环氧基的烷氧基硅烷。可提及的实例包括乙烯基三甲氧基硅烷(或VTMO)、 $\gamma$ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、N- $\beta$ -(氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、氨基丙基三甲氧基硅烷、三甲氧基甲基硅烷。这些化合物是市售的;例如,乙烯基三甲氧基硅烷可以从Evonik公司(商标名为Dynylan® VTMO)获得。这种试剂有利地延长了通过本发明方法形成的离子型硅烷化共聚氨酯组合物在其使用前的储存和运输期间的储存寿命。

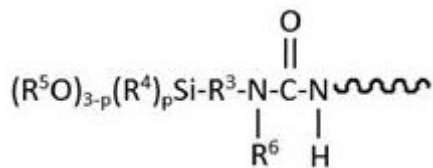
[0102] 量以重量%计,基于所用反应试剂的总重量,干燥剂通常在步骤(iii)结束时以0.5%至5重量%的比例引入。

[0103] 根据另一个变型,根据本发明的方法是在没有干燥剂的情况下进行的。

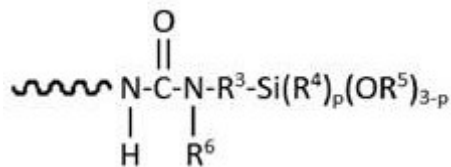
[0104] 离子型硅烷化共聚氨酯组合物:

其次,本发明的一个主题也是一种包含两个脲基-亚烷基-烷氧基硅烷端基的离子型硅烷化共聚氨酯的组合物,所述组合物可以通过根据本发明的制备方法获得。

[0105] 所述共聚氨酯的两个脲基-亚烷基-烷氧基硅烷端基分别对应于下式:



和



其中 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 和 $p$ 如上定义。

[0106] 可交联粘合剂和/或密封剂组合物:

第三,本发明的一个主题也是一种可交联的粘合剂和/或密封剂组合物,该组合物包括:

-至少一种根据本发明的具有脲基-亚烷基-烷氧基硅烷端基的离子型硅烷化共聚氨酯组合物,和

-至少一种填料。

[0107] 根据一个优选实施方案,可交联粘合剂和/或密封剂组合物包括:

-10-50%重量的所述共聚氨酯组合物,优选20-45%重量,更优选35-45%重量,和

-20-60%(重量)的填料,优选30-55%(重量),更优选40-55%(重量);

这些重量百分比以基于所述组合物的总重量表示。

[0108] 可用于本发明组合物的一种或多种填料可选自矿物填料和有机填料及矿物填料

的混合物。

[0109] 作为可使用的一种或多种矿物填料的实例,可以使用通常在粘合剂和/或密封剂组合物领域中使用的任何一种或多种矿物填料。这些填料呈各种几何形状的颗粒形式。例如,它们可以是球形或纤维状的,或者可以具有不规则的形状。

[0110] 优选地,使用粘土、石英或碳酸盐填料。

[0111] 更优选使用碳酸盐填料,如碱金属或碱土金属的碳酸盐,更优选碳酸钙。

[0112] 这些填料可以是天然的或处理过的,例如使用有机酸,如硬脂酸,或主要由硬脂酸组成的有机酸的混合物处理。

[0113] 也可以使用中空矿物微球,例如中空玻璃微球,更特别地,由硼硅酸钙钠或铝硅酸钙钠制成的微球。

[0114] 作为可使用的一种或多种有机填料的实例,可以使用任何一种或多种有机填料,特别是通常用于粘合剂和/或密封剂组合物领域的一种或多种聚合物填料。

[0115] 例如,可以使用聚氯乙烯(PVC)、聚烯烃、橡胶、乙烯/醋酸乙烯酯(EVA)或芳纶纤维,如Kevlar®。

[0116] 也可以使用由可膨胀或不可膨胀的热塑性聚合物制成的中空微球。可以特别提到由偏氯乙烯/丙烯腈制成的中空微球。

[0117] 优选地,使用PVC。

[0118] 可使用的一种或多种填料的平均粒径优选小于或等于10微米,更优选小于或等于3微米,以防止它们在储存期间沉降在根据本发明的粘合剂和/或密封剂组合物中。

[0119] 对于与所分析的颗粒样品的50%体积相对应的体积颗粒尺寸分布,测量平均颗粒尺寸。当颗粒为球形时,平均颗粒尺寸对应于中值直径(D50或Dv50),中值直径对应于这样的直径,即按体积计50%的颗粒具有小于所述直径的尺寸。在本申请中,该值以微米表示,并根据标准NF ISO 13320-1(1999)通过在Malvern型设备上的激光衍射来确定。

[0120] 有利的是,根据本发明的组合物不包含水作为溶剂。因此,根据本发明的组合物中的水含量相对于所述组合物的总重量有利地小于5重量%,优选小于3重量%,特别是小于1重量%。

[0121] 根据一个实施方案,根据本发明的组合物可另外包括至少吸湿剂、粘合促进剂、增塑剂和/或流变剂。

[0122] 合适的吸湿剂(干燥剂)如上所述。基于所述组合物的重量,在所述组合物中吸湿剂的量在0.5%至5重量%之间通常是合适的。

[0123] 这些化合物中的一些还可以用作粘合促进剂,特别是包含氨基、巯基或环氧基的三烷氧基硅烷。可以举出的实例包括:

-N-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)乙二胺由Wacker公司以Geniosil® GF9的名称销售,或其他

-3-氨基丙基三甲氧基硅烷,由Momentive公司以名称Silquest A-1110销售。

[0124] 以重量计(基于所述组合物的重量)从0.5%到2%的量通常是合适的。

[0125] 可使用的增塑剂也如上所述。根据本发明的组合物中通常包含增塑剂,其量基于所述组合物的重量为5%-20%(重量),优选为10%-15%(重量)。

[0126] 可以使用的流变剂是通常用于粘合剂和/或密封剂组合物领域的任何流变剂。

[0127] 优选地,使用选自触变剂的一种或多种流变剂,更优选选自:

-PVC塑料溶胶(PVC plastisols),对应于PVC在与PVC混溶的增塑剂中的悬浮体,其通过加热至范围从60°C至80°C的温度而原位获得。这些塑料溶胶可为特别是出版物Polyurethane Sealants,Robert M.Evans,ISBN087762-998-6中描述的那些,

-触变性聚酰胺,如Thixatrol® AS8053,可从Elementis获得,

-气相二氧化硅,

-脲衍生物,其由芳族二异氰酸酯单体(诸如4,4'-MDI)与脂族胺(诸如丁胺)的反应得到。这样的脲衍生物的制备特别在申请FR 1591172中描述。

[0128] 基于所述组合物的重量,可包含在本发明组合物中的一种或多种流变剂的总含量可为1%-40%(重量),优选为5%-30%(重量),更优选为10%-25%(重量)。

[0129] 根据本发明的可交联的密封剂和/或粘合剂组合物优选地储存在无水环境中,例如储存在密封包装中,其中所述组合物被保护不受潮,优选地被保护不受光照。

[0130] 根据一个优选实施方案,可交联的密封剂和/或粘合剂组合物具有大于100%的断裂伸长率。在本发明中,根据标准NF ISO 37(2012年3月),使用“哑铃”型试样(20毫米长、4毫米宽和3毫米厚)来测量断裂伸长率。

[0131] 优选地,所述组合物的断裂伸长率大于或等于150%,优选地大于或等于200%。

[0132] 所述可交联密封剂和/或粘合剂组合物的制备方法:

本发明还涉及根据本发明可交联密封剂和/或粘合剂组合物的制备方法,所述制备方法包括以下步骤,其中可能存在于所述组合物中的一种或多种成分与根据本发明的非离子型共聚氨酯组合物混合,通常在小于或等于50°C,优选范围为5°C至45°C,更好的是范围为20°C至30°C的温度下。

[0133] 在用于根据本发明的生产离子型硅烷化共聚氨酯组合物方法的一个变型中,当所述方法在没有增塑剂和/或溶剂和/或没有吸湿剂的情况下进行时,在制备密封剂和/或粘合剂组合物期间,然后在与上述共聚氨酯组合物混合的成分中有利地引入所述增塑剂和/或溶剂和/或吸湿剂。增塑剂、溶剂和吸湿剂如上所述。

[0134] 添加和混合在无水条件下进行。

[0135] 包含所述可交联粘合剂和/或密封剂组合物的制品:

本发明的另一个主题是在防止空气的密封包装中包含根据本发明的可交联粘合剂和/或密封剂组合物的制品。所述密封包装优选为聚乙烯袋或具有盖的聚乙烯盒。

[0136] 组装两个基材的方法:

最后,本发明涉及一种组装两个基材的方法,包括:

-在环境温度下,将本发明的可交联粘合剂和/或密封剂组合物以厚度在0.2至5毫米之间,优选在1至3毫米之间的层的形式涂覆到要组装的两个基材中的至少一个上;然后

-有效地使两个基材接触。

[0137] 例如,适当的基材是无机基材,如玻璃、陶瓷、混凝土、金属或合金(如铝、钢、有色金属和经电镀的金属);或有机基材,如木材、塑料,如PVC、聚碳酸酯、PMMA、聚乙烯、聚丙烯、聚酯或环氧树脂;涂有油漆的金属和复合材料制成的基材(如在机动车领域)。

[0138] 实施例:

以下实施例纯粹以说明本发明的方式提供,并且不应当诠释为是为了限制本发明

的范围。

[0139] 实施例A(对比):

1) 制备具有三甲氧基硅烷端基的离子型硅烷化共聚氨酯A:

步骤(i):合成具有异氰酸酯端基的共聚氨酯

将以下物质引入装有搅拌器、加热装置和温度计并连接真空泵的1升反应器:

-67.34克Acclam® 4200聚丙二醇,其羟基数NOH等于28毫克KOH/g,对应于-OH官能团数等于33.5mmol;

-15克Dow Corning® 3074倍半硅氧烷;和

-0.5g DMPA(摩尔质量等于134.13g/mol),对应于等于7.4mmol的-OH官能团数。

[0140] 混合物在110°C真空下脱水2小时。

[0141] 然后将反应器冷却到90°C,以便在氮气下引入:

-7.87g异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),摩尔质量等于222.3g/mol,即-NCO官能团数等于70.8mmol;和

-0.15克Borchi® KAT315催化剂(新癸酸铋)。

[0142] 反应物的引入量对应于-NCO/-OH摩尔当量比为1.73。

[0143] 混合物保持搅拌,直到达到1.7%的NCO重量百分比,对应于等于30.6mmol的-NCO官能团数。

[0144] 步骤(ii):合成具有异氰酸酯端基的离子型共聚氨酯

在40°C下,向反应介质中加入0.38g三乙胺(TEA)(摩尔质量等于101.19g/mol),即3.75mmol,并混合物保持搅拌1小时。

[0145] 步骤(iii):合成离子型硅烷化共聚氨酯

最后,向反应介质中加入7.2g摩尔质量等于235.4g/mol的氨基硅烷(N-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)丁胺)(Dynasylan® 1189),对应于等于30.6mmol的-NH-官能团数。

[0146] -NCO/-NH-摩尔当量比等于1。

[0147] 将混合的混合物加热到40°C,并保持搅拌直到反应完成,即直到红外光谱不再可检测到-NCO官能团的谱带特征。

[0148] 然后加入1克乙烯基三甲氧基硅烷(VTMO)。

[0149] 得到100克由约84克离子型硅烷化共聚氨酯、15克Dow Corning® 3074倍半硅氧烷和1克VTMO组成的混合物。这种混合物被包装在防潮的铝盒中。

[0150] )制备密封剂组合物A,该密封剂组合物包含在1)中获得的离子型硅烷化共聚氨酯A:

密封剂A是通过在快速混合器中简单混合制备的,密封剂A的组成如下所示,以基于重量计:

-38.11重量%以上得到的离子型硅烷化共聚氨酯A混合物;

-45.18%(重量)平均粒径小于1 $\mu$ m的沉淀碳酸钙(Calofort SV,可从Specialty Minerals获得);

-9.6%重量的研磨碳酸钙,平均粒径约为3微米(Immerseal 36 S,可从Imerys获得);

-3.28%触变性聚酰胺(Thixatrol AS8053,可从Elementis获得);

-2.83重量%乙烯基三甲氧基硅烷 (VTMO), 作为吸湿剂;

-1%重量3-氨基丙基三甲氧基硅烷 (由Momentive以名称Silquest A-1110出售) 作为粘合促进剂。

[0151] 所获得的密封剂组合物在20毫巴的减压下搅拌15分钟, 然后包装在聚乙烯盒中, 以避免水分的存在。

[0152] 然后组合物经过以下测试。

[0153] 交联时间的测量:

通过测定结皮时间 (skinning time) 来测量交联时间。

[0154] 为此, 首先将密封剂珠 (约长10厘米, 和直径约1厘米) 沉积在纸板支架上。然后, 使用由低密度聚乙烯 (LDPE) 制成的移液器 (pipette) 的尖端, 每分钟接触密封剂的表面持续最多2小时, 以确定在表面形成结皮的确切时间。本试验在受控的湿度和温度条件下进行 (23°C和50%的相对湿度)。

[0155] 所得结果以分钟表示, 并在表2中表示。

[0156] 拉伸试验法测定断裂应力和断裂伸长率:

测量的原理是在拉伸试验装置中绘制一个由交联密封剂组合物组成的标准试样, 该装置的可活动钳口以等于100毫米/分钟的恒定速率移动, 并记录试样断裂时施加的拉伸应力 (以MPa为单位) 和试样的伸长率 (以%为单位)。

[0157] 标准试样是哑铃形的, 如国际标准ISO 37所示。所用哑铃的窄部长20毫米, 宽4毫米, 厚3毫米。

[0158] 为了制备哑铃, 将上述包装的组合物在环境温度下挤出到适当的模具中, 并在标准条件下 (23°C和50%相对湿度) 交联14天。

[0159] 在5个哑铃上重复这个测定, 得到的平均值见表2。

[0160] 实施例1-5 (根据本发明):

1) 制备具有三甲氧基硅烷端基的离子型硅烷化共聚氨酯组合物:

重复实施例A的方法, 在步骤 (i) 中, 用Voranol® EP1900, Voranol® P2000 和 Terathane® 650以表1所示的重量代替Acclaim® 4200, 对于其他试剂和成分, 重量也如表1所示。

[0161] ) 制备密封剂组合物, 所述密封剂组合物包括在1) 中获得的硅烷化共聚氨酯的组合物:

该密封剂通过重复实施例A2) 制备, 不同的是用在1) 中得到的硅烷化共聚氨酯组合物代替离子型硅烷化共聚氨酯A。

[0162] 结果见表2。

[0163] 表1

制备具有三甲氧基硅烷端基的离子型硅烷化共聚聚酯							
步骤	成分	实施例 A (对比)	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
(i)	Acclaim®4200(以 g 计)	67.34	-	-	-	-	-
	Voranol®EP1900(B1,g)	-	55.81	47.58	40.20	39.83	32.33
	Voranol®P2000 (B2-1, 以 g 计)	-	13.95	13.59	16.75	13.30	12.93
	Terathane®650 (B2-2, 以 g 计)	-	-	6.80	10.10	13.30	19.40
	B1/(B1+B2) (摩尔%)	-	67%	41%	29%	27%	18%
	B2/(B1+B2) (摩尔%)	-	33%	59%	71%	73%	82%
	Dow Corning®3074 (以 g 计)	15	15	15	15	15	15
	DMPA (以 g 计)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	DMPA/Acclaim®4200 或 DMPA/(B1+B2) 摩尔比	0.19	0.18	0.13	0.11	0.10	0.084
	IPDI(以 g 计)	7.87	8.01	9.80	10.81	11.49	13.11
	Borchi®KAT 315 (以 g 计)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
-NCO/-OH 当量摩尔比	1.73	1.5	1.4	1.3	1.3	1.2	
(ii)	TEA (以 g 计)	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38
	TEA/DMPA 当量摩尔比	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
(iii)	Dynasylan®1189 (以 g 计)	7.2	5.24	5.24	5.24	5.24	5.24
	-NCO/-NH-摩尔当量 比	1	1	1	1	1	1
	VTMO(以 g 计)	1	1	1	1	1	1

[0164] 表2

硅烷化密封剂的研究结果						
	实施例 A	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
交联时间 (分钟)	30	20	40	35	30	28
拉伸试验-断裂应力 (MPa)	4	3.0	3.4	3.2	3.8	3.5
拉伸试验-断裂伸长率 (%)	85	180	160	250	280	245

[0165] 实施例6-9(根据本发明):

重复制备实施例4的具有三甲氧基硅烷端基的离子型硅烷化共聚聚酯组合物的方法,在步骤(ii)中用表1'所示的胺取代TEA。所用试剂和成分的用量如表1'所示。

[0166] 实施例A2)的密封剂的制备也用这样得到的共聚聚酯组合物重复进行,结果见表

2'。

[0167] 从这些结果表中可以看出,与实施例A的离子型硅烷化共聚氨酯相比,根据实施例1至9的离子型硅烷化共聚氨酯的组合物可以完全有利地获得硅烷化密封剂,该硅烷化密封剂在相当的交联时间内提供具有完全可接受的断裂强度(约3Mpa)的粘合密封,其断裂伸长率(大于150%)与对应于实施例A的硅烷化密封剂相比显著增加。

[0168] 表1'

制备具有三甲氧基硅烷端基的离子型硅烷化共聚氨酯					
步骤	成分	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
(i)	Voranol®EPI900 (B1, 以 g 计)	39.65	39.71	39.77	39.54
	Voranol®P2000 (B2-1, 以 g 计)	13.22	13.24	13.26	13.18
	Terathane®650 (B2-2, 以 g 计)	13.22	13.24	13.26	13.18
	Dow Corning®3074 (以 g 计)	15	15	15	15
	B1/(B1+B2) (摩尔%)	27	27	27	27
	B2/(B1+B2) (摩尔%)	73	73	73	73
	DMPA (以 g 计)	0.5	0.5	0.5	0.5
	DMPA/(B1+B2) 摩尔比	0.10	0.10	0.10	0.10
	IPDI(以 g 计)	11.46	11.45	11.5	11.43
	Borchi®KAT 315 (以 g 计)	0.15	0.15	0.15	0.15
(ii)	-NCO/-OH 当量摩尔比	1.27	1.27	1.27	1.27
	DCHMA (以 g 计)	0.73			
	DBU(以 g 计)		0.57		
	DABCO(以 g 计)			0.42	
	THA (以 g 计)				1.01
(iii)	胺/DMPA 当量摩尔比	1	1	0.9	1
	Dynasylan®1189 (以 g 计)	5.22	5.23	5.23	5.2
	-NCO/-NH- 摩尔当量比	1	1	1	1
	VTMO(以 g 计)	1	1	1	1

[0169] 表2'

硅烷化密封剂的研究结果				
	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
交联时间 (分钟)	15	35	35	28
拉伸试验-断裂应力 (MPa)	3.5	2.8	3.2	3.3
拉伸试验-断裂伸长率 (%)	255	315	285	295