



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101778921 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 16

(21) 申请号 200880100352. 7

(22) 申请日 2008. 07. 21

(30) 优先权数据

11/881, 651 2007. 07. 26 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 01. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/008846 2008. 07. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/017618 EN 2009. 02. 05

(73) 专利权人 拜耳材料科学有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 J·A·约翰斯顿

J·A·汤普森-科隆

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 樊云飞 周承泽

(51) Int. Cl.

C09K 3/10(2006. 01)

C08G 18/38(2006. 01)

C08G 18/40(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1898288 A, 2007. 01. 17,

US 2007/0060714 A1, 2007. 03. 15,

US 6005047 A, 1999. 12. 21,

审查员 霍艳丽

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

亲水性密封剂

(57) 摘要

本发明提供了通过在聚合物骨架中引入含氧化亚乙基(“EO”)的多元醇制备的可水膨胀的单组分密封剂。本发明的单组分亲水性聚氨酯密封剂包含硅烷封端的聚氨酯预聚物、包含至少约40重量%氧化亚乙基的化合物(所述含量基于所述化合物的重量)和催化剂以及任选的增塑剂、填充剂、颜料、干燥剂、光稳定剂、抗氧化剂、触变剂和粘接剂中的一种或多种。所述单组分亲水性聚氨酯密封剂与水接触24小时后,其重量至少增加约1.4%,体积至少增加约2.5%。所述密封剂能在高湿度环境中(包括在水下)固化而不发泡,且能保持其物理特性如硬度。

1. 一种单组分亲水性聚氨酯密封剂,其包含:
硅烷封端的聚氨酯预聚物;
占配剂总重量的 5-70 重量%的氧化亚乙基含量至少为 40 重量%的多元醇或一元醇,
所述氧化亚乙基含量基于所述多元醇或一元醇的重量;
催化剂;
任选的增塑剂、填充剂、颜料、干燥剂、光稳定剂、抗氧化剂、触变剂和粘接剂中的一种或多种,
其中该单组分亲水性聚氨酯密封剂与水接触 24 小时后,其重量至少增加 1.4%,体积至少增加 2.5%。
2. 如权利要求 1 所述单组分亲水性聚氨酯密封剂,其特征在于,基于所述包含氧化亚乙基的多元醇或一元醇的重量,所述包含氧化亚乙基的多元醇或一元醇中氧化亚乙基的含量至少为 60 重量%。
3. 如权利要求 1 所述单组分亲水性聚氨酯密封剂,其特征在于,基于所述包含氧化亚乙基的多元醇或一元醇的重量,所述包含氧化亚乙基的多元醇或一元醇中氧化亚乙基的含量至少为 70 重量%。
4. 如权利要求 1 所述单组分亲水性聚氨酯密封剂,其特征在于,基于所述包含氧化亚乙基的多元醇或一元醇的重量,所述包含氧化亚乙基的多元醇或一元醇中氧化亚乙基的含量至少为 80 重量%。
5. 如权利要求 1 所述单组分亲水性聚氨酯密封剂,其特征在于,所述包含氧化亚乙基的多元醇或一元醇选自氧化亚乙基封端的多元醇、氧化亚乙基一元醇和氧化亚乙基多元醇。
6. 如权利要求 1 所述单组分亲水性聚氨酯密封剂,其特征在于,所述包含氧化亚乙基的多元醇或一元醇是含氧化亚乙基的胺与多元醇的混合物。
7. 如权利要求 1 所述单组分亲水性聚氨酯密封剂,其特征在于,所述硅烷封端的聚氨酯预聚物包含氧化亚乙基。
8. 如权利要求 1 所述单组分亲水性聚氨酯密封剂,其特征在于,所述密封剂与水接触 24 小时后,其重量至少增加 5%,体积至少增加 5%。
9. 如权利要求 1 所述单组分亲水性聚氨酯密封剂,其特征在于,所述密封剂与水接触 24 小时后,其重量至少增加 10%,体积至少增加 10%。
10. 一种制备单组分亲水性聚氨酯密封剂的方法,该方法包括将以下组分合并:
硅烷封端的聚氨酯预聚物;
占配剂总重量的 5-70 重量%的氧化亚乙基含量至少为 40 重量%的多元醇或一元醇化合物,所述氧化亚乙基含量基于所述多元醇或一元醇的重量;
催化剂;
任选的增塑剂、填充剂、颜料、干燥剂、光稳定剂、抗氧化剂、触变剂和粘接剂中的一种或多种,
其中该单组分亲水性聚氨酯密封剂与水接触 24 小时后,其重量至少增加 1.4%,体积至少增加 2.5%。
11. 如权利要求 10 所述方法,其特征在于,基于所述包含氧化亚乙基的多元醇或一元

醇的重量,所述包含氧化亚乙基的多元醇或一元醇中氧化亚乙基的含量至少为 60 重量%。

12. 如权利要求 10 所述方法,其特征在于,基于所述包含氧化亚乙基的多元醇或一元醇的重量,所述包含氧化亚乙基的多元醇或一元醇中氧化亚乙基的含量至少为 70 重量%。

13. 如权利要求 10 所述方法,其特征在于,基于所述包含氧化亚乙基的多元醇或一元醇的重量,所述包含氧化亚乙基的多元醇或一元醇中氧化亚乙基的含量至少为 80 重量%。

14. 如权利要求 10 所述方法,其特征在于,所述包含氧化亚乙基的多元醇或一元醇选自氧化亚乙基封端的多元醇、氧化亚乙基一元醇和氧化亚乙基多元醇。

15. 如权利要求 10 所述方法,其特征在于,所述包含氧化亚乙基的多元醇或一元醇是含氧化亚乙基的胺与多元醇的混合物。

16. 如权利要求 10 所述方法,其特征在于,所述硅烷封端的聚氨酯预聚物包含氧化亚乙基。

17. 如权利要求 10 所述方法,其特征在于,所述密封剂与水接触 24 小时后,其重量至少增加 5%,体积至少增加 5%。

18. 如权利要求 10 所述方法,其特征在于,所述密封剂与水接触 24 小时后,其重量至少增加 10%,体积至少增加 10%。

19. 一种单组分亲水性聚氨酯密封剂,其包含:

氧化亚乙基含量至少为 40 重量%的硅烷封端的聚氨酯预聚物,所述氧化亚乙基含量基于所述预聚物的重量;和

催化剂,

其中该单组分亲水性聚氨酯密封剂与水接触 24 小时后,其重量至少增加 1.4%,体积至少增加 2.5%;

所述氧化亚乙基含量至少为 40 重量%的硅烷封端的聚氨酯预聚物的含量为 23.52 到 27.52%。

20. 如权利要求 19 所述单组分亲水性聚氨酯密封剂,其特征在于,所述密封剂还包含任选的增塑剂、填充剂、颜料、干燥剂、光稳定剂、抗氧化剂、触变剂和粘接剂中的一种或多种。

21. 如权利要求 19 所述单组分亲水性聚氨酯密封剂,其特征在于,基于所述预聚物的重量,所述硅烷封端的聚氨酯预聚物中氧化亚乙基的含量至少为 60 重量%。

22. 如权利要求 19 所述单组分亲水性聚氨酯密封剂,其特征在于,基于所述预聚物的重量,所述硅烷封端的聚氨酯预聚物中氧化亚乙基的含量至少为 70 重量%。

23. 如权利要求 19 所述单组分亲水性聚氨酯密封剂,其特征在于,基于所述预聚物的重量,所述硅烷封端的聚氨酯预聚物中氧化亚乙基的含量至少为 80 重量%。

24. 如权利要求 19 所述单组分亲水性聚氨酯密封剂,其特征在于,所述密封剂与水接触 24 小时后,其重量至少增加 5%,体积至少增加 5%。

25. 如权利要求 19 所述单组分亲水性聚氨酯密封剂,其特征在于,所述密封剂与水接触 24 小时后,其重量至少增加 10%,体积至少增加 10%。

亲水性密封剂

技术领域

[0001] 本发明一般涉及密封剂,更具体地,涉及在聚合物骨架中引入了氧化亚乙基(ethylene oxide)成分的单组分亲水性聚氨酯密封剂。

背景技术

[0002] 在湿表面上或在相对湿度高的环境中施涂聚氨酯密封剂存在许多问题,其中一个问题是水的存在会引起发泡现象。此外,对于接触水或处在水下的表面,人们需要在这种环境下仍能固化的密封剂。

[0003] 本领域的许多工作人员已尝试提供这种密封剂。例如,Mang 等的德国专利第 19928169 号描述了一种密封组合物,它由能形成聚合物的基质和糖/无机黏土以及高吸收性聚合物制成。所述基质包含低聚物和/或聚合物,所述低聚物和/或聚合物在水分影响下,与交联剂和一种微粒材料一起形成弹性体,所述微粒材料从下述物质中吸水:(A) 多糖;或者(B) 选自(甲基)丙烯酸酯聚合物、(甲基)丙烯酸聚合物、(甲基)丙烯酸盐聚合物、丙烯酰胺聚合物、多元醇和接枝淀粉或纤维素的吸水性聚合物。据称,通过采用低聚物和(或)聚合物以及交联剂的组合形成水膨胀性橡胶作为基质,可以改进密封剂的贮存稳定性和水膨胀性。

[0004] Teramoto 在日本专利第 6287538 号中报告了一种可湿固化、可水膨胀的单组分密封材料,该材料由可水膨胀的氨基甲酸酯预聚物、通式为 $R-NCO$ 且含 10% 或更多异氰酸酯端基的单异氰酸酯、填充剂、增塑剂和溶剂制成,所述预聚物由至少一种通式为 $R[(OR)_nOH]_p$ [其中 R 是多元醇残基; OR_1 是含氧化乙烯单元和 C_3-C_4 氧化烯单元的聚氧化烯链, n 是对应于 OH 值为 500-5000 的聚合度; p 是整数 2-4] 的聚醚多元醇与芳族聚异氰酸酯反应得到,所述芳族聚异氰酸酯的聚氧化乙烯含量为 10 重量% -50 重量%,异氰酸酯端基含量为 0.5% -3.0%。

[0005] Kunugiza 的日本专利第 6056955 号披露了单份可水膨胀的聚氨酯组合物,该组合物由有机异氰酸酯化合物与有机多羟基化合物和氯化钙的加合物制成。据称,Kunugiza 的组合物可用作密封剂。

[0006] Fukushima 等的日本专利第 62025186 号描述了具有水膨胀特性且收缩最小的密封剂。该密封剂由 (A) 单包装型可湿固化、可水膨胀的聚氨酯预聚物和 (B) 水硬物质(优选水硬水泥)制成,其中聚氨酯预聚物由 (i) 含 1.5% -10% NCO 端基的可水膨胀聚氨酯预聚物、(ii) 含 NCO 端基但不可水膨胀的聚氨酯预聚物和 (iii) 无机添加剂制成。

[0007] Miyamoto 等的日本专利第 60076588 号披露了具有改进的防水性的可水膨胀连接密封材料,它由可水膨胀的氨基甲酸酯树脂制成,而所述树脂由具有聚氧化烯醚等的活泼氢组分与有机聚异氰酸酯组分制成。据称,Miyamoto 等的密封剂能够在钢段连接处形成水密性密封。

[0008] Roesler 等的美国专利第 6077902 号描述了几种可湿固化化合物,它们包含通过芳基结合的异氰酸酯基团和通过天冬氨酸酯基引入的烷氧基硅烷基团,它们可在湿气存在

下固化,形成涂料、黏合剂和密封剂。

[0009] Shaffer 等的美国专利第 6005047 号披露了几种可湿固化化合物,它们包含通过(环)脂基结合的异氰酸酯基团和通过天冬氨酸酯基引入的烷氧基硅烷基团,它们可在湿气存在下固化,形成涂料、黏合剂和密封剂。

[0010] 因此,本领域仍然需要亲水性密封剂材料,它们要能够在高湿度环境下固化,甚至要能够在水下固化,同时保持材料的物理特性如硬度,并且不发泡。

发明内容

[0011] 因此,本发明提供了在聚合物骨架中引入了氧化亚乙基成分的聚氨酯亲水性密封剂。本发明的单组分聚氨酯密封剂将硅烷封端的预聚物(“STP”)与具有高氧化亚乙基含量的多元醇或一元醇合并。本发明的密封剂能够在高湿度环境下(包括在水下)固化,同时保持可用的物理特性如硬度,并且不发泡。固化之后,本发明密封剂在水中膨胀,从而起阻水的作用。

[0012] 通过阅读下面的具体实施方式,本发明的上述及其他优点和益处将变得显而易见。

具体实施方式

[0013] 下面为说明而非限制的目的对本发明展开描述。除在操作实例中或另有说明外,在说明书中表达量、百分数、羟基值、官能度等的所有数字都应理解为在所有情况下均受“约”字修饰。除非另有说明,本文中用道尔顿(Da)表示的当量重量和分子量分别是数均当量重量和数均分子量。

[0014] 本发明提供了一种单组分亲水性聚氨酯密封剂,它包含硅烷封端的聚氨酯预聚物、氧化亚乙基含量至少为 40 重量%的化合物(所述含量基于化合物的重量)和催化剂,以及任选的增塑剂、填充剂、颜料、干燥剂、光稳定剂、抗氧化剂、触变剂和粘接剂中的一种或多种,其中该单组分亲水性聚氨酯密封剂与水接触 24 小时后,其重量至少增加 1.4%,体积至少增加 2.5%。

[0015] 本发明还提供了制备单组分亲水性聚氨酯密封剂的方法,涉及合并硅烷封端的聚氨酯预聚物、氧化亚乙基含量至少为 40 重量%的化合物(所述含量基于化合物的重量)、催化剂以及任选的增塑剂、填充剂、颜料、干燥剂、光稳定剂、抗氧化剂、触变剂和粘接剂中的一种或多种,其中该单组分亲水性聚氨酯密封剂与水接触 24 小时后,其重量至少增加 1.4%,体积至少增加 2.5%。

[0016] 本发明还提供了一种单组分亲水性聚氨酯密封剂,它包含氧化亚乙基含量至少为 40 重量%的硅烷封端的聚氨酯预聚物(所述含量基于预聚物的重量)和催化剂,以及任选的增塑剂、填充剂、颜料、干燥剂、光稳定剂、抗氧化剂、触变剂和粘接剂中的一种或多种,其中该单组分亲水性聚氨酯密封剂与水接触 24 小时后,其重量至少增加 1.4%,体积至少增加 2.5%。

[0017] 本发明人还构思由硅烷封端的聚氨酯预聚物与含聚氧化乙烯的胺和多元醇的掺混物的反应产物制备混合密封剂。

[0018] 适用于本发明的单组分聚氨酯密封剂的硅烷封端的聚氨酯预聚物(“STS”)见述

于例如美国专利第 6001946 号、第 6265517 号、第 6545087 号和第 6887964 号。通过硅烷缩聚交联的烷氧基硅烷官能化聚氨酯是本领域的技术人员所熟知的。关于该主题的一篇综述文章可参见《黏合剂时代》(Adhesives Age) (4/1995, 第 30 页起) (作者: Ta-Min Feng, B. A. Waldmann)。特别优选用于本发明的单组分聚氨酯密封剂的烷氧基硅烷预聚物可根据美国公开专利申请第 2007/0055035 号制备。

[0019] 本发明的可水膨胀密封剂通过将含氧化亚乙基 (“EO”) 的多元醇或一元醇引入聚合物骨架来制备。本发明人意外发现, 掺混高 EO 含量的多元醇或一元醇和硅烷封端的聚氨酯预聚物, 可得到一种单组分密封剂, 该密封剂借助空气中的水分即可发生湿固化。若将固化的掺混物放在水中, 该材料将吸水并膨胀。本发明人还发现, 可将一部分 EO 成分结合入硅烷封端的预聚物。

[0020] 本发明人所述具有高氧化亚乙基含量的多元醇和一元醇是指 EO 含量至少为 40 重量%、更优选至少 60 重量%、甚至更优选至少 70 重量%、最优选至少 80 重量% 的多元醇和一元醇 (所述含量基于多元醇或一元醇的重量)。这种化合物可通过本领域的技术人员所熟悉的各种方法获得。氧化亚乙基的含量可在这些数值任意组合而成的范围内, 包括所引述的端值。具有高 EO 含量的多元醇或一元醇最高可占配剂总重量的 70 重量%, 更优选 5 重量% -45 重量%, 最优选 15 重量% -35 重量%。具有高 EO 含量的多元醇或一元醇在本发明密封剂中的含量可在这些数值任意组合而成的范围内, 包括所引述的端值。具有高 EO 含量的多元醇或一元醇的数均分子量优选为 500-18000, 更优选 1500-7500, 最优选 3500-5500。用于制备本发明密封剂的具有高 EO 含量的多元醇或一元醇的数均分子量可在这些数值任意组合而成的范围内, 包括所引述的端值。具有高 EO 含量的多元醇或一元醇优选硅烷封端, 或者为多元醇或一元醇与异氰酸酯-硅烷的反应产物。

[0021] 预聚物和多元醇可与常规增塑剂、填充剂、颜料、干燥剂、添加剂、光稳定剂、抗氧化剂、触变剂或粘接剂以及其他任选的辅助物质和添加剂配制在一起, 用于制备本发明的单组分密封剂。

[0022] 可在本发明的单组分聚氨酯密封剂中任选加入碳酸钙, 其加入量优选为 30 重量% -70 重量%, 更优选 40 重量% -60 重量%。碳酸钙在本发明的单组分聚氨酯密封剂中的含量可在这些数值任意组合而成的范围内, 包括所引述的端值。

[0023] 适用于本发明密封剂的其他填充剂的例子包括炭黑、沉淀法水合二氧化硅、矿物白垩材料和沉淀法白垩材料。合适的增塑剂的例子包括邻苯二甲酸酯、己二酸酯、苯酚的烷基磺酸酯或磷酸酯。触变剂的例子包括热解法水合二氧化硅、聚酰胺、衍生自加氢蓖麻油的产品以及聚氯乙烯。适合用作本发明密封剂的固化反应中的催化剂有有机锡化合物和胺催化剂。有机锡化合物的例子包括: 二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二乙酰丙酮酸二丁基锡和羧酸锡 (例如辛酸锡)。前述锡催化剂可任选与胺催化剂组合使用。

[0024] 本发明的密封剂与水接触 24 小时后发生膨胀, 即其重量至少增加 1.4%, 体积至少增加 2.5%; 更优选重量至少增加 5%, 体积至少增加 5%; 最优选重量至少增加 10%, 体积至少增加 10%。重量和体积的增加幅度可在这些数值任意组合而成的范围内, 包括所引述的端值。与水接触的时间更长的话, 这种膨胀会更明显。

[0025] 根据本发明人的构思, 本发明密封剂可用于许多湿表面上和 / 或高湿度环境下, 包括用于水下。本发明密封剂还可用于诸如美国公开专利申请第 2006/0191224 号所述多

层器件这样的应用,该多层器件用于在安装后原位产生屏障。

[0026] 实施例

[0027] 下面通过实施例进一步说明本发明,但它们不对本发明构成限制。除非另有说明,以“份数”和“百分数”表示的量值均基于重量。

- [0028] 预聚物 A 硅烷封端的聚氨酯预聚物,为高分子量多元醇与异氰酸
[0029] 酯基丙基三甲氧基硅烷的反应产物,根据美国公开专利
[0030] 申请第 2007/0055035 号制备 ;
[0031] 预聚物 B 硅烷封端的聚氨酯预聚物,为异氰酸酯基丙基三甲氧基硅
[0032] 烷与全 PO 二元醇的反应产物 ;
[0033] 预聚物 C 硅烷封端的聚氨酯预聚物,为异氰酸酯基丙基三甲氧基硅
[0034] 烷与含 40% EO 的多元醇的反应产物 ;
[0035] 多元醇 A 羟基值约为 37.0 的聚醚多元醇,通过甘油的 KOH 催化烷
[0036] 氧基化制备,含丙烯氧嵌段 (占总氧化基的 4.9 重量%),然
[0037] 后是丙烯氧 (占总氧化基的 62.7 重量%) 和乙烯氧 (占总氧化
[0038] 基的 22.4 重量%) 的混合嵌段,最后是乙烯氧嵌段 (占总氧化
[0039] 基的 10 重量%) ;
[0040] 抗氧化剂 位阻酚抗氧化剂,以商品名 IRGANOX 1135 购自汽巴特种
[0041] 化学品公司 (Ciba Specialty Chemicals) ;
[0042] 增塑剂 邻苯二甲酸苄基丁基酯,以商品名 UNIMOL BB 购自兰克
[0043] 斯公司 (LANXESS) ;
[0044] 硅烷 A 异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷与聚氧乙烯的反应产物 ;
[0045] 硅烷 B 单官能硅烷封端的低聚物,为异氰酸酯基丙基三甲氧基
[0046] 硅烷与丙氧基化醇的反应产物 ;
[0047] 硅烷 C 含聚乙二醇官能团的烷氧基硅烷,以商品名 DYNASYLAN
[0048] 4144 购自德固萨公司 (Degussa) ;
[0049] 氧化硅 经二甲基硅酮流体处理,用聚二甲基硅氧烷聚合物取代表面
[0050] 羟基的热解法二氧化硅,以商品名 CAB-O-SIL TS-720 购自
[0051] 卡博特公司 (Cabot) ;
[0052] 填充剂 A 沉淀法碳酸钙,以商品名 ULTRA-PFLEX 购自特种矿物公
[0053] 司 (Specialty Minerals) ;
[0054] 填充剂 B 磨细的碳酸钙,以商品名 DRIKALITE 购自伊莫里斯公司
[0055] (Imerys) ;
[0056] 颜料 A 二氧化钛颜料,以商品名 TIOXIDE TR93 购自韩茨曼公司
[0057] (Huntsman) ;
[0058] 催化剂 A 1,5- 二氮杂二环 [4.3.0] 壬 -5- 烯,以商品名 NBU 购自阿克洛斯
[0059] 有机公司 (Acros Organics) ;
[0060] 催化剂 B 二月桂酸二丁基锡,以商品名 DABCO T-12 购自空气产品公
[0061] 司 (Air Products) ;
[0062] 稳定剂 A 组胺光稳定剂 (“HALS”),以商品名 TINUVIN 292 购自汽巴

- [0063] 特种化学品公司 (Ciba Specialty Chemicals) ;
- [0064] 稳定剂 B UV 稳定剂, 以商品名 TINUVIN 1130 购自汽巴特种化学品公司 ;
- [0065] 湿润剂 以商品名 BORCHI GEN DFN 购自兰克斯公司。
- [0067] 实施例 C1、2、C3 和 4
- [0068] 表 I 列出了由具有高氧化亚乙基含量的多元醇与硅烷封端的预聚物制备单组分聚氨酯密封剂的配方。表 I 还给出了密封剂与水接触指定时间后的硬度、重量增量和体积增量。根据 ASTM D570 测定重量和体积的增量。
- [0069] 实施例 2 制备的单组分树脂在空气中的水作用下发生湿固化。当将固化掺混物置于水中时, 它吸水并膨胀。比较例 C1 的硅烷封端的预聚物中没有掺入具有高含量氧化亚乙基的多元醇, 它放在水中仅稍微膨胀。
- [0070] 在单组分密封剂配制中重复此做法。比较例 C3 的密封剂由硅烷封端的预聚物、催化剂、碳酸钙和增塑剂制备。利用空气中的湿气对此混合物进行湿固化。将固化密封剂置于水中, 它仅吸收少量水。实施例 4 的密封剂由同样的硅烷封端的预聚物、催化剂、碳酸钙制备, 但加入具有高氧化亚乙基含量的多元醇。此密封剂同样在空气中进行湿固化, 当将其置于水中时, 该密封剂发生膨胀 (重量和体积增加), 这从表 I 可以看出
- [0071] 表 I
- [0072]

	比较例 C1	实施例 2	比较例 C3	实施例 4
预聚物 A	50	37.5	25	25
催化剂 A	0.025	0.025	0.025	0.025
多元醇 A	--	12.5	--	12.5
填充剂 A	--	--	12.5	12.5
增塑剂	--	--	12.5	--
硬度 (肖氏 A)	42	32	33	34
24 小时	42	25	32	29
168 小时	41	15	30	25
重量增量 (%)				
24 小时	0.78	9.12	0.69	5.99
168 小时	1.57	23.46	1.71	13.37
体积增量 (%)				

24 小时	0.87	10.72	1.22	6.89
168 小时	5.51	35.48	4.64	19.07

[0073] 实施例 C5、6、7、C8、9 和 10

[0074] 表 II 列出了由与前述实施例中相同的硅烷封端的预聚物和含氧化亚乙基的硅烷封端的一元醇制备单组分密封剂的配方。表 II 还给出了所得密封剂与水接触指定时间后的硬度、重量增量和体积增量 (ASTM D570)。

[0075] 表 II

[0076]

	比较例 C5	实施例 6	实施例 7	比较例 C8	实施例 9	实施例 10
预聚物 A	50	50	50	24.11	18.18	12.12
硅烷 A	--	5	10	--	6.06	12.12
催化剂 A	0.025	0.025	0.025	--	--	--
催化剂 B	--	--	--	0.1	0.1	0.1
增塑剂	--	--	--	18.29	18.26	18.26
填充剂 B	--	--	--	55.87	55.78	55.78
稳定剂 A	--	--	--	0.2	0.2	0.2
稳定剂 B	--	--	--	0.2	0.2	0.2
颜料 A	--	--	--	1.22	1.22	1.22
硬度 (肖氏 A)	40	30	22	44	30	24
168 小时	40	35	30	39	20	6
重量增量 (%)						
24 小时	1.02	8.3	7.5	0.325	2.47	14.2
168 小时	1.92	14.6	19.71	0.755	6.24	18.89
体积增量 (%)						

24 小时	3.54	6.22	9.24	2.32	6.69	22.56
168 小时	5.1	12.65	23.14	5.07	11.3	33.56

[0077] 从表 II 可以看出,包含硅烷封端的一元醇(且该一元醇包含氧化亚乙基)的那些密封剂,接触水之后的膨胀程度更大,而一元醇中的氧化亚乙基含量越高,膨胀程度也相应地越大。

[0078] 实施例 C11 和 12-15

[0079] 表 III 列出了由与前述实施例中相同的硅烷封端的预聚物和不同的含氧化亚乙基的硅烷制备单组分聚氨酯密封剂的配方。表 III 还给出了所得密封剂与水接触指定时间后的硬度、重量增量和体积增量 (ASTM D570)。还测定了这些密封剂的抗张强度、伸长率和抗撕强度,结果也在表 III 中给出。

[0080] 表 III 显示,本发明密封剂的吸水能力与配剂中所加含氧化亚乙基的硅烷的量密切相关。

[0081] 表 III

[0082]

	比较例 C11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15
预聚物 A	24.11	22.6	18.18	12.12	22.6
硅烷 C	0	1.52	3.03	6.06	12.12
催化剂 B	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
增塑剂	18.29	18.29	18.29	18.29	18.29
填充剂 B	55.87	55.87	55.87	55.87	55.87
稳定剂 A	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
稳定剂 B	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
颜料 A	1.22	1.22	1.22	1.22	1.22
硬度(肖氏 A)	40	32	35	28	6
24 小时	37	25	28	25	6
168 小时	33	25	25	23	8
重量增量 (%)					

24 小时	0.335	1.395	1.4	2.52	4.53
168 小时	0.62	3.35	3.19	6.14	10.98
体积增量 (%)					
24 小时	1.42	3.18	2.4	5.225	19.65
168 小时	2.55	3.205	4.89	12.08	20.435
抗张强度	83.1	83.8	113.4	79	94
100%	79	75	67	57	14
200%	84	78	70	59	22
300%		84	74	65	25
伸长率 (%)	177	264	365	458	
抗撕强度 (pli)	20	26	25	27	19

[0083] 实施例 C16 和 17-19、C20、21 和 22

[0084] 表 IV 列出了由全部含氧化亚丙基的硅烷一元醇和与前述实施例中相同的硅烷封端的预聚物制备单组分聚氨酯密封剂的配方。表 IV 还给出了密封剂与水接触指定时间后的硬度、重量增量和体积增量 (ASTM D570)。

[0085] 从表 IV 可以看出,对于全氧化亚丙基一元醇的量增加的那些密封剂,膨胀程度增加相对较小,用碳酸钙填充剂和含量增加的全氧化亚丙基一元醇制备的密封剂也是如此。这些结果进一步支持了本发明人的猜想,即密封剂与水接触后,导致观察到膨胀程度增加的因素是聚合物骨架中的氧化亚乙基含量。

[0086] 表 IV

[0087]

	比较例 C16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	比较 例 C20	实施 例 21	实施例 22
预聚物 A	49.97	44.97	39.98	29.98	23.84	18	12
硅烷 B	—	5.0	9.99	19.99	—	6	12
催化剂 B	0.03	0.03	0.03	0.03	0.1	0.1	0.1

填充剂 B	--	--	--	--	55.24	55.24	55.24
稳定剂 A	--	--	--	--	0.2	0.2	0.2
稳定剂 B	--	--	--	--	0.2	0.2	0.2
颜料 A	--	--	--	--	1.21	1.21	1.21
增塑剂	--	--	--	--	18.08	18.08	18.08
硬度 (肖氏 A)	27	35	30	15	40	30	20
24 小时	25	35	30	15	35	25	15
168 小时	25	35	30	15	33	25	15
重量增量 (%)							
24 小时	1.15	1.13	1.23	1.03	0.47	0.51	0.53
168 小时	1.9	1.66	1.77	1.44	0.88	0.92	0.94
体积增量 (%)							
24 小时	3.21	2.06	1.81	6.11	1.6	1.49	2.47
168 小时	5.59	3.1	3.72	8.15	3.58	3.02	4.59

[0088] 实施例 C23、24、C25 和 26

[0089] 表 V 列出了由包含 40% 氧化亚乙基或全部为氧化亚丙基的硅烷封端的预聚物制备单组分聚氨酯密封剂的配方。表 V 还给出了密封剂与水接触指定时间后的硬度、重量增量和体积增量 (ASTM D570)。还测定了这些实施例的抗张强度、伸长率和抗撕强度, 结果也在表 V 中给出。

[0090] 表 V

[0091]

	比较例 C23	实施例 24	比较例 25	实施例 26
预聚物 B	27.7		23.52	
预聚物 C		27.52		23.52
催化剂 B	750ppm	750ppm	750ppm	750ppm

填充剂 B			54.63	54.63
稳定剂 A	0.47	0.47	0.4	0.4
稳定剂 B	0.47	0.47	0.4	0.4
颜料 A	1.41	1.4	1.2	1.2
增塑剂	21.07	21.56	17.88	17.88
二氧化硅	1.28	1.27	1.09	1.09
填充剂 A	46.56	46.26		
湿润剂	0.58	0.58	0.49	0.49
抗氧化剂	0.47	0.47	0.4	0.4
硬度 (肖氏 A)	36	46	38	50
24 小时	28	25	33	31
168 小时	28	20	30	17
抗张强度 (psi)	238	375	132	125
24 小时	209	322	105	132
168 小时	419	283	127	148
伸长率 (%)	385	406	259	96
24 小时	386	374	196	106
168 小时	515	296	216	110
抗撕强度 (pli)	52	64	27	30
24 小时	52	59	27	25
168 小时	51	57	28	27
重量增量 (%)				

24 小时	0.623	20	0.5	14.5
168 小时	0.623	50	0.5	44.7
336 小时	1.517	57.28	0.967	55.09
体积增量 (%)				
24 小时	0.62	16.21	0.79	15.43
168 小时	1.627	55.26	2.37	47.88

[0092] 从表 V 可以看出,与全氧化亚丙基多元醇制成硅烷封端的预聚物,再由该预聚物制备的单组分聚氨酯密封剂(比较例 C23 和 C25)相比,由包含 40%氧化亚乙基的多元醇制成硅烷封端的预聚物,再由该预聚物制备的单组分聚氨酯密封剂(实施例 24 和 26)发生了显著膨胀,而所观测的其他性质没有太大改变。

[0093] 本发明的前述实施例是用于说明而非限制目的。本领域的技术人员不难理解,本文所述实施方式可通过各种方式改进或修改,只要不背离本发明的精神和范围。本发明的范围由所附权利要求限定。