



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99805515.8

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1189531C

[22] 申请日 1999.4.27 [21] 申请号 99805515.8  
[30] 优先权  
[32] 1998. 4.27 [33] US [31] 60/083,125  
[86] 国际申请 PCT/US1999/009104 1999.4.27  
[87] 国际公布 WO1999/055794 英 1999.11.4  
[85] 进入国家阶段日期 2000.10.26  
[71] 专利权人 陶氏化学公司  
地址 美国密执安州  
共同专利权人 爱塞克斯特种产品公司  
[72] 发明人 S·Z·玛迪 R·R·林  
D·K·霍夫曼 G·M·帕克  
H·W·何西  
审查员 吴红秀

[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 隗永良

权利要求书 2 页 说明书 50 页

[54] 发明名称 根据需要固化的粘合剂和在其上具 而活化粘合剂。  
有根据需要固化的粘合剂的窗户组  
件

[57] 摘要

在一个实施方案中, 本发明是一种粘合剂组合物, 其含有 a) 含有柔性主链和能交联的活性部分的聚合物 b) 含有被包封在包封剂中的活性剂的粒子, 其中活性剂是含有用于交联活性部分的催化剂、用于活性部分的固化剂、用于固化反应的促进剂或其混合物; 和包封剂含有侧链可结晶的聚合物, 其中活性剂在成粒后的第一次萃取中在环境条件下基本上不能从粒子中萃取出来。 另一个实施方案中, 本发明是将两种基材粘合在一起的方法, 其包括将基材之一与上述粘合剂接触, 将粘合剂暴露于使活性包封剂释放活性剂的条件下以使活性剂与聚合物接触, 将两种基材接触以使粘合剂处于两种基材之间, 将基材之间的粘合剂暴露于固化条件下。 在本发明的优选实施方案中, 通过暴露于红外热源下

1.一种粘合剂组合物，其含有

a) 含有柔性主链和能交联的活性部分的聚合物，

b) 含有被包封在包封剂中的活性剂的粒子，其中活性剂是用于交联活性部分的催化剂、用于活性部分的固化剂、用于固化反应的促进剂或其混合物；其中被包封的活性剂在含有转变点为 40℃-250℃的结晶或热塑性聚合物的包封剂中，活化剂在包封期间所暴露的条件下不挥发，在成粒后的第一次萃取中在环境条件下不能将活性剂从粒子中萃取出来；且其中所述萃取在环境温度下使用用于活化剂的溶剂而不是用于包封剂的溶剂来进行。

2.根据权利要求 1 的粘合剂组合物，其中所述包封剂含有侧链可结晶的聚合物，该聚合物包含侧挂于聚合物主链的长链可结晶基团。

3.一种粘合剂组合物，其含有在其上键接有活性硅基的氧化烯基聚合物和被包封在转变点为 40℃-250℃的包封剂中的硅烷醇缩合催化剂；其中催化剂在包封期间所暴露的条件下不挥发，且在成粒后的第一次萃取中在环境温度下不能将催化剂从粒子中萃取出来；且其中所述萃取在环境温度下使用用于催化剂的溶剂而不是用于包封剂的溶剂来进行。

4.根据权利要求 3 的粘合剂组合物，其中所述包封剂是侧链结晶聚合物。

5.将两种基材粘合在一起的方法，其包括将第一基材与根据权利要求 1-4 之一的粘合剂接触，活化该粘合剂组合物，将第一基材与第二基材接触以使粘合剂组合物处于两种基材之间，和将基材和粘合剂暴露于足够的热量下，以使活性包封剂释放出活性剂，从而使活性剂与聚合物接触，并将粘合剂暴露于固化条件下。

6.将窗户粘合入构件中的方法，其包括将根据权利要求 1-4 之一的粘合剂珠粒涂覆在欲粘合入构件中的窗户部分上；使粘合剂珠粒暴露在使包封剂经历足够的变化以释放活性剂和允许活性剂与聚合物接

触的温度下；和将涂有粘合剂的窗户部分与构件在使粘合剂固化和将窗户粘合到构件上的条件下接触。

7.根据权利要求 6 的方法，其中在远离将粘合剂加热和与基材接触的地点将粘合剂涂覆在窗户上。

8.将窗户安装入构件中的方法，其包括 a) 在远离将窗户置于基材中的地点之处将根据权利要求 1-4 之一的粘合剂以异型条的形式涂覆在窗户一面周围，其中粘合剂处于未固化或部分固化状态；b) 将在其上涂有粘合条的窗户运输至欲将窗户安装入构件中的地点；c) 对粘合剂进行操作以引起包封剂释放活性剂以使活性剂与聚合物接触，从而引发粘合剂的固化；d) 将窗户安装入构件中，以使粘合剂与窗户和基材接触；e) 允许粘合剂固化以将窗户粘合入基材中，其中当将粘合剂涂覆在窗户上后在环境条件下暴露至少 5 天时，粘合剂并未完全固化，和粘合剂的固化可通过暴露于引起包封剂释放活性剂的条件下来开始，其中在这种条件下的暴露为 10 分钟或更短。

## 根据需要固化的粘合剂和在其上具有根据 需要固化的粘合剂的窗户组件

本发明涉及根据需要固化的粘合剂。本发明进一步涉及玻璃组件，其具有以未固化状态处于玻璃组件部分上的根据需要固化的粘合剂。本发明进一步涉及将玻璃如窗玻璃粘合于其它基材如建筑物和汽车上的方法。

目前在汽车装配厂中将窗玻璃固定在汽车上。在涂覆粘合剂的地点的附近将底漆组合物涂覆在窗玻璃上。如美国专利 5,115,086 或美国专利 5,238,993 所公开(均引入本文以供参考)，将底漆涂覆于欲粘合玻璃的窗户边缘上。如美国专利 4,758,648 和美国专利 4,780,520 所公开(均引入本文以供参考)，将聚氨酯粘合剂珠粒涂覆于欲与车窗边缘接触的窗户部分上。然后将窗户置于窗户边缘上，使聚氨酯粘合剂组合物处于玻璃和车窗边缘之间。典型地，聚氨酯粘合剂在暴露于湿分下时固化，并在一段时间后具有足够的强度以使窗户在 35 英里/每小时的冲击条件下保持在汽车内。

该方法是劳动密集型的，在汽车厂中需要一些步骤，并要求在汽车厂中使用挥发性化学品。在装配线附近进行所有这些操作需要大量的厂房占地面积。

已经提出在远离汽车装配线处的地点将底漆和粘合剂涂覆于玻璃上。美国专利 5,330,597 和美国专利 4,879,853 (均引入本文以供参考)公开了防止湿固化聚氨酯粘合剂暴露于空气湿度固化的方法。这些方法未获得商业成功，因为其要求在汽车厂中从粘合剂除去保护层条，这要求额外的时间，并使操作复杂化。

国际专利 94/18255 公开了可储存的组件构件如可储存的玻璃组件，其中将潜在活性的粘合剂条置于玻璃组件周围。潜在活性粘合剂主要含有带封端异氰酸酯基团的一种或多种聚氨酯、由被多元醇和/

或多胺类所包封的多异氰酸酯类构成的一种或多种聚氨酯前体或一种或多种带可自由基聚合的基团的聚氨酯。国际专利 94/18255 中公开的粘合剂并未表现出长期稳定性和快速活化。所以，此方法无商业价值。

所需要的是根据需要固化的粘合剂，该粘合剂在暴露于大气条件下多达 5 天时是稳定的，其含有可迅速地、优选在少于 10 分钟内、更优选少于 3 分钟内被活化的催化剂或固化剂，该粘合剂在不流挂的同时具有足够的原始强度以将玻璃组件保持在基材如汽车窗中，表现出足够迅速的固化以使粘合该窗玻璃组件的汽车能在窗户粘合于汽车上后短于 3 小时内就可开走，并使该粘合剂具有足够的固化后的强度以满足关于将车窗粘合入汽车的美国联邦准则，和允许在远离汽车装配厂的地点处涂覆粘合剂。进一步需要的是一种窗户组件，在其上具有满足上述要求的根据需要固化的粘合剂。进一步需要的是用这种根据需要固化的粘合剂将窗户粘合入构件的方法。

在一个实施方案中，本发明是粘合剂组合物，其含有

a) 含有能交联的活性部分的聚合物，

b) 含有被包封在包封剂中的活化剂的粒子，其中活化剂含有用于交联活性部分的催化剂、用于活性部分的固化剂、用于固化反应的促进剂或其混合物；

和包封剂含有热塑性或可结晶的聚合物，其中在成粒后的萃取中在环境条件下基本上不能将活化剂从粒子中萃取出来。

优选结晶或热塑性聚合物的转变点为 40℃-250℃和活化剂在包封期间所暴露的条件下并不挥发。

一种粘合剂组合物，其含有在其上键接有活性硅基的氧化烯基聚合物和被包封在转变点为 40℃-250℃的包封剂中的硅烷醇缩合催化剂。

在另一个实施方案中，本发明是用于将两种基材粘合在一起的方法，其包括将基材之一与本文所述的粘合剂接触，使粘合剂暴露于使活化剂释放的条件下以使活化剂与聚合物接触，将两种基材接触以使粘合剂处于两种基材之间，和使基材之间的粘合剂暴露于固化条件下。

在本方法的优选实施方案中，粘合剂通过暴露于红外热源下而被活化。

在另一个实施方案中，本发明是在汽车中使用的窗户组件，其包含用作窗户的基材，其中已在欲粘合入构件中的窗户部分上涂覆本文所述的未固化的粘合剂。在另一个实施方案中，本发明是用于将窗户安装入构件中的方法，其包括 a) 在远离将窗户置于基材中的地点之处将本文所述的粘合剂以异型条的形式涂覆在窗户一面的周围，其中粘合剂处于未固化或部分未固化的状态；b) 将在其上涂有粘合条的窗户运送至欲将窗户安装入构件中的地点；c) 对粘合剂进行操作以活化粘合剂的固化；d) 将窗户安装入构件中，以使粘合剂与窗户和基材接触；e) 允许粘合剂固化以将窗户粘合入基材中。

当暴露于大气条件下时，本发明的根据需要固化的粘合剂表现出足够的稳定性，使其将在长达 5 天或更长的时期内不固化。另外，本发明的粘合剂能较快地、优选在 10 分钟内或更短和更优选在 3 分钟内或更短的时间内被活化。固化的粘附键表现出固化时的拉伸强度为 250psi (1.72 兆帕) 或更高，优选 400psi (2.76 兆帕)，和最优选 500psi (3.45 兆帕)。本发明的粘合剂在不流挂的同时显示足够的原始强度以将窗户保持在汽车窗框或建筑构件中。进一步，本发明的粘合剂显示快速固化，表现在该粘合剂固化充分以使用该粘合剂粘合窗户的汽车能在将窗户安装入汽车后 3 小时内开走。本发明的粘合剂具有足够的拉伸强度和伸长率以满足关于遮风屏在汽车中的粘合的美国交通工具安全准则。另外，在其上涂有该粘合剂的窗户组件表现出全部上述性能。

本发明的粘合剂组合物含有含能交联的活性部分的聚合物。该聚合物可以是本领域熟练技术人员已知的带有能固化的活性部分和用作粘合剂的任何聚合物。优选该聚合物具有柔性主链。具有柔性主链的聚合物可以是呈现弹性体性能的任何聚合物。活性部分可以是能进行交联和能赋予已固化的粘合剂组合物以显著的拉伸强度的任何活性部分。该聚合物优选是含有异氰酸酯官能团、羟基官能团或能通过自由基聚合进行聚合的烯属不饱和度的聚氨酯聚合物；柔性环氧树脂；带

有能进行硅烷醇缩合的硅烷基的聚醚；带有能通过氢化硅烷化进行交联的硅烷基的聚醚，具有柔性主链的丙烯酸酯功能聚合物，带有能进行硅烷醇缩合或通过氢化硅烷化进行交联的硅烷基的聚烯烃，带有能进行硅烷醇缩合的一种或多种硅烷基的聚氨酯，带有能通过氢化硅烷化进行交联的一种或多种硅烷基的聚氨酯等。优选柔性聚合物是具有异氰酸酯官能团的聚氨酯预聚物、柔性环氧树脂或带有能进行硅烷醇缩合的硅烷基的聚醚。

甚至更优选聚合物是带有能进行硅烷醇缩合的硅烷基的聚醚。在一个实施方案中，用于本发明的聚合物是在 Yukimoto 等人的美国专利 4,906,707、Iwakiri 等人的美国专利 5,342,914、Yukimoto 等人的美国专利 5,063,270、Yukimoto 等人的美国专利 5,011,900、Suzuki 等人的美国专利 5,650,467 中公开的聚合物，将其均引入本文以供参考。更优选该聚合物是含有至少一个活性硅基/每分子的氧化烯聚合物。可用于本发明的氧化烯聚合物包括具有式 (1) 所示的分子链的聚合物：



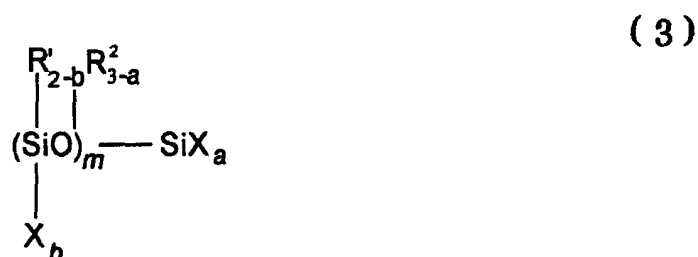
其中 R 代表含 2-4 个碳原子、优选 2-3 个碳原子的二价亚烷基；n 代表重复单元的数目。氧化烯聚合物可具有直链或支链结构，或其混合结构。从可用性的角度考虑，优选含有式 (2) 所示的重复单元的氧化烯聚合物：



该聚合物可含有其它单体单元，但优选以至少 50 重量%、特别是 80 重量%或更高的比例含有式 (1) 的单体单元。优选数均分子量 ( $M_n$ ) 为 3000 或更大的氧化烯聚合物。甚至更优选  $M_n$  为 3,000-50,000 的氧化烯聚合物，最优选  $M_n$  为 3,000-30,000。优选重均分子量 ( $M_w$ ) 对数均分子量 ( $M_n$ ) 的比率 ( $M_w/M_n$ ) 不高于 1.6，这表示聚合物的分子量分布极窄 (即其是高度单分散的)。更优选  $M_w/M_n$  比率不高于 1.5，最优选不高于 1.4。可通过各种方法检测分子量分布，但一般通过凝胶渗透色谱 (GPC) 检测。

术语“活性硅基或能进行硅烷醇缩合”意指可水解的基团或羟基

键接于硅原子上和能通过硅烷醇缩合反应进行交联的含硅基团。典型的活性硅基如式(3)所示,但不受其限制:



其中  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  各代表含 1-20 个碳原子的烷基、含 6-20 个碳原子的芳基、含 7-20 个碳原子的芳烷基或表示为  $(\text{R}')_3\text{SiO}-$  的三有机硅氧基,其中可相同或不同的三个  $\text{R}'$  基团各代表含 1-20 个碳原子的单价烷基;当有两个或多个  $\text{R}^1$  或  $\text{R}^2$  基团时,各  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  基团可以是相同或不同的,  $\text{R}^1$  可与  $\text{R}^2$  相同或不同;  $\text{X}$  在每种情况下独立地是羟基或可水解的基团;  $a$  在每种情况下独立地是 0、1、2 或 3;  $b$  在每种情况下独立地是 0、1 或 2;  $m$  代表 0 或 1-19 的整数;其中选择  $a$  和  $b$  以满足  $a + \Sigma b > 1$  的关系。

对  $\text{X}$  代表的可水解的基团无特别限制,其选自传统的可水解的基团。具体的例子是氢原子、卤原子、烷氧基、酰氧基、酮肟酯(ketoximate)基、氨基、酰胺基、酰胺基、氨基-氧基、巯基和链烯氧基。其中优选氢原子、烷氧基、酰氧基、酮肟酯基、氨基、酰胺基、氨基-氧基、巯基和链烯氧基。更优选烷氧基,其中最优选甲氧基或乙氧基,这是由于其适当的可水解性使其易于处理。1-3 个羟基或可水解的基团可键接于一个硅原子上,并且  $(a + \Sigma b)$  优选是 1-5。当每个活性硅基中存在两个或多个羟基或可水解的基团时,其可以是相同或不同的。活性硅基可含有一个或多个硅原子。硅原子连接形成硅氧烷键的活性硅基可含有多达 20 个硅原子。从可用性的角度考虑,优选下式(4)所示的活性硅基:



其中  $R^1$ 、 $X$  和  $a$  如上定义， $R^1$  和  $R^2$  优选是烷基，例如甲基或乙基；环烷基，例如环己基；芳基，例如苯基；芳烷基，例如苄基；或式  $(R')_3SiO-$  的三有机硅氧基，其中  $R'$  是甲基或苯基。 $R^1$ 、 $R^2$  和  $R'$  最优选是甲基。

氧化烯聚合物含有至少一个、优选 1.1-6 个活性硅基/每分子。如果每个分子中活性硅基的数目小于 1，那么聚合物的可固化性不足，不能达到令人满意的橡胶弹性。活性硅基可位于氧化烯聚合物分子链的末端或内部。在分子链末端带有活性硅基的氧化烯聚合物趋于提供具有高拉伸强度和高伸长率的橡胶态固化产物。

带有活性硅基的氧化烯聚合物优选通过将活性硅基引入含有官能团的上述氧化烯聚合物中而获得。制备这种氧化烯聚合物的方法公开于此前引入本文作为参考的美国专利中。每分子中含有至少一个活性硅基的氧化烯聚合物也可与上述美国专利中公开的能与这种氧化烯聚合物反应的其它基团或聚合物进行反应。

在另一个实施方案中，用于粘合剂组合物的柔性聚合物是甲硅烷基封端的预聚物，该预聚物通过在使多元醇的羟基与异氰酸根合硅烷的异氰酸酯基进行反应以使端硅烷基位于多元醇上的条件下，将下文所述的多元醇与含有在其上键接有可水解基团的至少一个硅烷基的异氰酸根合硅烷接触来制备，优选该接触在不加入催化剂的条件下进行。

可用于制备甲硅烷基封端的预聚物的多元醇包括在制备用于粘合剂和弹性体用途的聚氨酯预聚物中有用的多元醇，其是本领域熟练技术人员熟知的。Bhat 等人在美国专利 5,672,652 第四栏 5-60 行（将相关部分引入本文以供参考）公开了用于制备硅烷封端的预聚物的优选多元醇。多元醇通过将引发剂即含一个或多个活泼氢原子的化合物与氧化烯在合适催化剂的存在下在适于使氧化烯与含一个或多个活泼氢基的引发剂反应的条件下制备，以将一系列醚单元加入引发剂中，从而制备多元醇。用于本发明的引发剂是本领域熟练技术人员熟知的。用于制备多元醇的优选的引发剂化合物是含 1-8 个活泼氢、优选 2-8

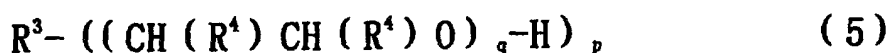
个、更优选 2-4 个和最优选 2-3 个活泼氢的化合物。优选的引发剂化合物包括例如醇类、乙二醇类、低分子量多元醇类、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、苷、糖类、1,2-乙二胺、二亚乙基三胺等。特别合适的乙二醇类包括例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,2-戊二醇、1,3-戊二醇、1,4-戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-戊二醇、新戊二醇和各种己二醇、其混合物等。有用的氧化烯包括环氧乙烷、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷，或其混合物。最优选的氧化烯是环氧乙烷和环氧丙烷，其中最优选环氧丙烷。上述氧化烯的组合也可以无规或嵌段聚合物的形式使用。

优选用于制备硅烷封端的预聚物的多元醇是高分子量多元醇，其通过包括首先将一种或多种引发剂与一种或多种氧化烯在含有碳酸盐和  $C_6-C_{10}$  链烷酸盐反离子的含钙催化剂的存在下在不活泼氢原子的溶剂中接触的方法来制备。将该混合物暴露于使氧化烯与含有多于一个活泼氢原子的化合物进行反应的条件下。优选实施该方法以制备当量重量为 1,000-20,000、多分散度为 1.2 或更低和残余钙水平为 0-2000ppm 的多元醇。用于制备多元醇的优选引发剂是含有碳酸盐和  $C_6-C_{10}$  链烷酸盐反离子的钙催化剂。将引发剂分散于或溶解于不含能引发聚醚的活泼氢原子的分散剂或溶剂中。优选溶剂或分散剂是烃或烃类的混合物，更优选是一种溶剂油。优选链烷酸盐的反离子是有机酸的  $C_8$  残基。在优选实施方案中，链烷酸盐衍生自基本上纯的有机羧酸。优选纯的有机羧酸是合成的，因为合成的羧酸一般表现出高纯度。碳酸盐的反离子出自钙和有机羧酸与二氧化碳的接触。钙离子对羧酸离子的比率是 1.0: 0.5 至 1.0: 1.0，优选该比率为 1.0: 0.5 至 1.0: 0.9。该催化剂可通过将适当比率的氢氧化钙与  $C_6-10$  羧酸接触并将二氧化碳通入混合物中以形成碳酸盐基来制备。在优选的高分子量多元醇的制备中，引发剂和氧化烯一般在不使用溶剂的条件下接触。典型地，该接触在不存在氧气和空气湿度的条件下在惰性气氛如氮气或氩气中进行。选择引发剂对多元醇的比率以达到期望的多元醇的分子量或当量重量。本领域熟练技术人员可容易地计算该比率。催化剂的用量足

以使在反应完成时保留于多元醇中的残余催化剂为 0ppm 或更大,更优选 200 ppm 或更大,甚至更优选 300 ppm 或更大,和最优选 400 ppm 或更大,并优选 2000ppm 或更少,更优选 1000ppm 或更少,甚至更优选 800ppm 或更少,和最优选 400 ppm 或更少。在一些实施方案中,可希望在不再需要催化剂进行进一步反应时和催化剂可能影响最终粘合剂的性能时除去全部残余的催化剂。这可通过将本发明的聚醚型多元醇与硅酸镁或磷酸接触并用硅藻土过滤多元醇来达到。在过滤材料上除去钙催化剂和添加剂的配合物。在除去钙的实施方案中,保留于多元醇中的催化剂的所得 ppm 可以是 0。

反应剂在 90℃或更高的温度下反应,更优选 100℃或更高,和最优选 110℃或更高,并优选在 150℃或更低的温度,更优选 130℃或更低,和最优选 120℃或更低。将反应剂接触足以制备期望的高分子量多元醇的时间。反应时间通过进料速率、反应器尺寸、催化剂浓度和温度来控制。本领域熟练技术人员可根据这些变量确定合适的时间。未反应的多元醇和引发剂可通过用本领域熟练技术人员熟知的方法汽提出去而从反应中除去。

聚醚型多元醇的重均分子量优选为 2000 或更高,更优选 3000 或更高,甚至更优选 6000 或更高,和最优选 10000 或更高。所得的聚醚型多元醇的重均分子量优选为 20,000 或更低,更优选为 16,000 或更低,甚至更优选 14,000 或更低,和最优选 12,000 或更低。所得的高分子量多元醇的多分散度优选为 1.2 或更小,更优选 1.12 或更小。优选用于本发明的多元醇对应于式 5。



其中:

$R^3$  是含 1-8 个氢原子的化合物的残基;

$R^4$  在每种情况下独立地是  $C_{1-6}$  饱和的或不饱和的烃链。

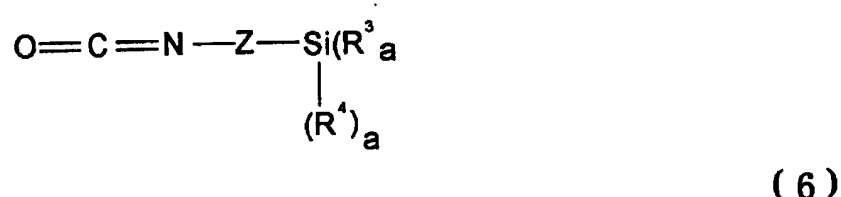
$q$  在每种情况下独立地是这样的数目,其使多元醇的当量重量为 1000-20000;  $p$  在每种情况下独立地是 1-8。优选  $R^3$  是  $C_{1-8}$  烷基或环烷基或氧。更优选  $R^3$  是  $C_2-C_4$  烷基或氧。优选  $R^4$  是氢、甲基

或乙基, 和最优选氢或甲基.  $q$  在每种情况下独立地是这样的数目, 其使多元醇的当量重量是 2000-16000, 更优选 5000-16000, 和更优选 10000-14000.  $p$  优选是 4 或更小, 和更优选 3 或更小.

多元醇也显示低的不饱和水平, 优选 0.04 毫当量不饱和度每克多元醇或更小, 和更优选 0.02 毫当量不饱和度每克多元醇或更小.

在该实施方案中有用的多元醇也包括具有聚烯烃主链和端羟基的聚合物. 该多元醇的例子是含有端羟基的 Kraton™ 聚乙烯/丁烯聚合物, 如 Kraton™ 液体 L-2203 聚合物.

多元醇可与异氰酸根合硅烷反应以制备活性硅功能预聚物. 该异氰酸根合硅烷要求在其上连接有可水解部分的硅烷基. 用于本发明的异氰酸根合硅烷描述于美国专利 No. 4, 618, 656 第三栏 24-34 行中, 将其引入本文以供参考. 优选这种异氰酸根合硅烷对应于式 6.



其中  $a$ 、 $\text{R}^1$  和  $\text{X}$  如上定义.  $\text{Z}$  在每种情况下独立地是  $\text{C}_{1-40}$  二价烃基.  $\text{Z}$  优选是  $\text{C}_{1-20}$  二价烃基, 优选  $\text{C}_{1-10}$  亚烷基, 更优选  $\text{C}_{1-3}$  亚烷基, 和最优选亚甲基.

多元醇与有机官能硅烷的反应可通过传统方法进行, 如公开于美国专利 No. 4, 625, 012 中的方法所述, 将其引入本文以供参考. 使用上述高分子量多元醇允许通过异氰酸根合硅烷与多元醇在不加入额外催化剂的条件下的反应来制备硅烷封端的聚醚类. 在形成多元醇的反应中残余的钙催化剂足以催化该反应. 如果需要, 可加入标准聚氨酯催化剂, 如美国专利 No. 4, 625, 012 的第 5 栏 14-23 行所公开. 加入这种催化剂是不利的, 因为这影响所制备的预聚物的稳定性. 已经发现当不存在标准聚氨酯催化剂的条件下制备预聚物时, 如果暴露于空气湿度下, 预聚物是对水解稳定的. 异氰酸根合硅烷与多元醇的反应可

在 0℃或更高的温度进行，更优选 25℃或更高，并优选 150℃或更低，和最优选 80℃或更低。该反应优选在惰性气氛中进行。允许进行该反应直至获得期望的硅烷官能团。当使用高分子量多元醇时，优选使用足量的异氰酸根合硅烷以与多元醇的全部羟基官能团反应。在该实施方案中，所得的预聚物呈现优异的物理性能和稳定性。当使用低分子量多元醇时，希望使用少于相对于羟基的化学计算量的异氰酸根合硅烷，以使所得的产物在制备的预聚物中有一些残余的羟基。这导致固化时的物理性能更优的产物。在该实施方案中，羟基对异氰酸根合硅烷的异氰酸酯基的比率优选为 0.75: 1.0 至 0.95: 1.0。在预聚物中保留残余钙水平的实施方案中，可希望中和预聚物中的钙。在特定情况下钙的存在可引起预聚物交联，这可从粘度的增加得到证明。残余的钙可通过将预聚物与酸接触以中和钙而被除去。应该使用足量的酸以中和钙。所需的酸的量可通过检测预聚物的碱性来确定。应该加入足够的酸以使预聚物呈微酸性。可使用强酸如盐酸。

在另一个实施方案中，柔性聚合物可以是含一个或多个活性硅烷基的聚氨酯基聚合物，如美国专利 5,554,709 所公开，将其引入本文以供参考。在另一个实施方案中，聚合物可以是含有活泼氢官能团或异氰酸酯官能团的聚氨酯。优选聚氨酯含有异氰酸酯官能团。用于本发明的聚氨酯预聚物包括美国专利 5,672,652 的第 2 栏 35 行至第 5 栏 20 行所公开的那些，将其引入本文以供参考。在更优选的实施方案中，聚氨酯预聚物由脂族异氰酸酯类来制备。

在另一个实施方案中，用于粘合剂的聚合物可以是环氧树脂，并优选柔性环氧树脂。这种环氧树脂和柔性环氧树脂是本领域熟练技术人员熟知的。本文所用的柔性环氧树脂指主链中具有弹性链的环氧树脂。这种弹性链的代表是优选由一种或多种氧化烯制备的聚醚链。这些柔性环氧树脂的代表性例子如美国专利 5,308,895 的第 8 栏第 9 行和式 9 及其随后说明所述，将其引入本文以供参考。优选柔性环氧树脂衍生自环氧乙烷、环氧丙烷或其混合物。这种聚醚基环氧树脂的例子包括可从陶氏化学公司获得的 DER 732<sup>™</sup>和 DER<sup>™</sup> 736 环氧树脂。

在另一个实施方案中，聚合物可以是含有可水解的硅烷基的聚氨酯基主链。这些物质公开于 Chang 的美国专利 4,622,369 和 Pohl 的美国专利 4,645,816。将相应部分引入本文以供参考。

在另一个实施方案中，主链可以是含有已键接于其上的硅基的柔性聚合物，如聚醚或聚烯烃。含有不饱和度的柔性聚合物可与含有键接于硅上的氢或羟基的化合物反应，其中硅基也具有一个或多个含有不饱和度的碳链。可将硅化合物通过氢化硅烷化反应在不饱和处加入聚合物中。该反应描述于 Kawakubo 的美国专利 4,788,254 的第 12 栏第 38-61 行，US 3,971,751；US 5,223,597；US 4,923,927；US 5,409,995 和 US 5,567,833 中，将其引入本文以供参考。所制备的聚合物可在氢化硅烷化交联剂和氢化硅烷化催化剂的存在下进行交联，如美国专利 5,567,833 的第 17 栏第 31-57 行和美国专利 5,409,995 所述，将其引入本文以供参考。

在另一个实施方案中，柔性聚合物主链可以含有丙烯酸酯官能团。含有丙烯酸酯官能团的聚合物是本领域熟知的。在一个实施方案中，多元醇例如聚醚型多元醇可通过将多元醇与异氰酸根合丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯反应而被转化成丙烯酸酯功能聚合物。此类聚合物可被本文所述的自由基催化剂所固化。

在另一个实施方案中，聚合物可以是含有烯属不饱和度的聚氨酯。这种聚合物的例子公开于 Hung 的美国专利 5,063,269，将其引入本文以供参考。

在粘合剂组合物中存在足量的预聚物，以使该粘合剂能将两种基材粘合在一起，如一种或多种玻璃、木材、金属、塑料、配合物和玻璃纤维。优选第一基材是玻璃，另一基材是金属、塑料、玻璃纤维或配合材料。优选基材是经涂漆的，更优选基材是经耐酸油漆如氧化三聚氰胺硅烷改性的涂料（杜邦 Gen IV 油漆）、三聚氰胺碳酸酯涂料、双组份聚氨酯涂料或酸性环氧涂料所涂覆的。该粘合剂特别适于即使在无底漆的情况下将窗户与丙烯酸系三聚氰胺硅烷改性的涂料（杜邦 Gen IV 油漆）粘合。更优选预聚物的用量是以粘合剂重量计的 30 重量%或

更高, 甚至更优选 50 重量%或更高, 和最优选 70 重量%或更高。更优选预聚物的用量是以粘合剂重量计的 99.8 重量%或更低, 和最优选 85 重量%或更低。

该粘合剂组合物进一步含有用于固化聚合物上的活性部分的催化剂、用于聚合物上的活性部分的固化剂、用于聚合物的固化反应的促进剂, 或其混合物(本文统称为活性剂)。这种活性剂被包封在作为包封剂的可结晶的或热塑性的聚合物中。优选活性剂分散于包封剂中, 且并未化学键接于包封剂上。

活性剂可以是在包封剂为液态即熔融态的温度下能溶于包封物质或与包封物质形成非均相淤浆的任何物质。优选活性剂可溶于包封物质。活性剂也可在室温下为液体或固体, 但优选在加工温度下为液体。活性剂的熔点可高于、低于或等于包封物质的熔点。优选活性剂在包封工艺温度下不挥发或降解。优选活性剂是硅烷醇缩合催化剂、氢化硅烷化催化剂、用于制备预聚物或热固性树脂的催化剂、固化剂或促进剂, 例如预聚物或热固性树脂是聚氨酯预聚物和组合物、环氧树脂、乙烯基酯树脂、聚酯树脂、丙烯酸类树脂、丙烯酸酯类树脂、聚硫树脂、酚醛树脂或氨基树脂等。

在一个优选实施方案中, 活性剂是在包封条件下不挥发或不降解的有机金属催化剂。其它有用的催化物质是促进聚氨酯预聚物的湿固化的催化剂。用于聚氨酯反应的催化剂包括锡的羧酸盐类、有机硅的钛酸盐类、钛酸烷基盐类、二羧酸盐类、叔胺类、锡的硫醇盐类、铅、钴、锰、铋或铁的环烷酸盐类或链烷酸盐类。有用的催化剂是本领域熟练技术人员熟知的, 并有许多例子, 例如在聚氨酯手册的第三章 3.4.1 节 90-95 页; 和聚氨酯化学和技术的第四章 129-217 页中。

优选的锡化合物包括有机羧酸类的锡(II)盐如二乙酸锡(II)、二辛酸锡(II)、二乙基己酸锡(II)和二月桂酸锡(II); 有机羧酸类的二烷基锡(IV)盐, 如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、顺丁烯二酸二丁基锡和二乙酸二辛基锡; 和有机羧酸类的亚锡盐, 如辛酸亚锡、油酸亚锡、乙酸亚锡和月桂酸亚锡。

用于促进聚氨酯类的固化的其它催化剂包括：脒类，如 2,3-二甲基-3,4,5,6-四氢化咪唑；叔胺类，如三乙胺、三丁胺、二甲基苄胺、N-甲基-、N-乙基-或 N-环己基吗啉、N, N, N', N, N' -四甲基亚乙基二胺、N, N, N', N' -四甲基丁二胺、N, N, N', N' -四甲基-1,6-己二胺、五甲基二亚乙基三胺、四甲基二氨基乙基醚、双（二甲基氨基丙基）脒、二甲基哌嗪、1,2-二甲基咪唑、1-氮杂二环[3.3.0]辛烷、和优选 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷、N-烷基苄胺类、N-烷基吗啉类、N-烷基脂族多胺类、N-烷基哌嗪类和三亚乙基二胺。

可用于本发明的其它活性剂包括能促进活性硅基反应的硅烷醇缩合催化剂。硅烷醇缩合催化剂是本领域熟知的，并包括以下物质：钛酸酯类、如钛酸四丁酯、钛酸四丙酯等；有机锡化合物，如二月桂酸二丁基锡、顺丁烯二酸二丁基锡、二乙酸二辛基锡、辛酸锡、环烷酸锡、氧化二丁基锡与邻苯二甲酸酯类的反应产物、二烷基锡二乙酰丙酮化物，如双（乙酰丙酮化）二丁基锡（也通常称为乙酰丙酮化二丁基锡）；氧化二烷基锡类，如氧化二丁基锡；有机铝化合物，如三乙酰丙酮化铝、三乙基丙酮化铝、乙基丙酮化二异丙氧基铝等；反应产物，如钛盐类和有机羧酸类，如三（2-乙基己酸）钛、三（新癸酸）钛等；螯合化合物，如四乙酰丙酮化锆、四乙酰丙酮化钛等；有机铅化合物，如辛酸铅；有机钒化合物；胺化合物，如丁胺、辛胺、二丁胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、油胺、环己胺、苄胺、二乙基氨基丙胺、亚二甲苯基二胺、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、2-乙基-4-甲基咪唑、1,1-二氮杂二环（5,4,0）十一碳烯-7（DBU）等，或其与羧酸的盐等；由过量的多胺类和多元酸获得的低分子量聚酰胺树脂；过量的多胺类和环氧化合物的反应产物；等。但是，对这些化合物无特别限制；可使用常用的任何硅烷醇缩合催化剂。这些硅烷醇缩合催化剂可单独使用或组合使用两种或多种。在这些硅烷醇缩合催化剂中，从可固化性的角度考虑优选有机金属化合物或有机金属化合物与胺化合物的组合。特别期望的是有机锡化合物，

如顺丁烯二酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、辛酸锡、环烷酸锡、氧化二丁基锡与邻苯二甲酸酯类的反应产物、二乙酰丙酮化二丁基锡、氧化二丁基锡等。

在另一个实施方案中，活性剂可以是用于环氧树脂组合物的固化促进剂。该促进剂优选是脲或咪唑。优选的脲类包括 3-苯基-1,1-二甲基脲；3-(4-氯苯基)-1,1-二甲基脲；3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲；1,1'-(4-甲基-间-亚苯基)双(3,3'-二甲基脲)；3-异甲基二甲基脲-3,5,5-三甲基环己基二甲基脲；或 4,4'-亚甲基双(苯基二甲基脲)。更优选的脲是 3-苯基-1,1-二甲基脲(PDMU)。优选的咪唑类包括烷基-或芳基咪唑类，如 2-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苯基咪唑、2-乙基咪唑、2-异丙基咪唑，和 2-苯基-4-甲基咪唑；1-氯乙基衍生物，如 1-氯乙基-2-甲基咪唑、1-氯乙基-2-苯基咪唑、1-氯乙基-2-十一烷基咪唑和 1-氯乙基-2-异丙基咪唑；和羧酸盐类，如 1-氯乙基-2-乙基-4-甲基咪唑-三偏苯三酸盐。在本发明中用作的活性剂的用于环氧树脂组合物的固化的其它催化剂包括美国专利 5,344,856 中公开的催化剂，将相应部分引入本文以供参考。

在一个实施方案中，活性剂是氯化硅烷化催化剂，如美国专利 5,567,833 的第 17 栏 31-57 行；美国专利 5,409,995；美国专利 3,971,751；和美国专利 5,223,597 所述，将其引入本文以供参考。最优选的氯化硅烷化催化剂是氯铂酸。

在另一个实施方案中，活性剂是自由基催化剂或引发剂。自由基催化剂和引发剂是本领域熟知的，其例子公开于美国专利 4,618,653 和美国专利 5,063,269 的第 6 栏 37-54 行，将其引入本文以供参考。在另一个实施方案中，活性剂可以是胺或咪唑，其用作聚合固化反应中的催化剂、固化剂或促进剂。有用的胺类包括本文所述的伯胺、仲胺和叔胺类。

优选活性剂是有机金属化合物，更优选活性剂是有机锡化合物。甚至更优选活性剂是氧化二烷基锡，如氧化二丁基锡；二乙酰丙酮化二烷基锡；或氧化二丁基锡与邻苯二甲酸酯或戊二酮的反应产物。

所需的被包封的活性剂的量取决于活性剂的性质和配方中所用的聚合物和被包封的活性剂中活性剂的填充量。在优选实施方案中，例如聚合物含有在其上键接有可水解基团的硅基，粘合剂配方中活性剂的量优选为 0.01 重量%或更高，更优选 0.1 重量%或更高，和最优选 0.2 重量%或更高，并优选 5 重量%或更低，甚至更优选 1.0 重量%或更低，和 0.4 重量%或更低。

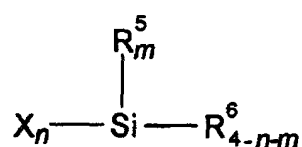
在活性剂是有机基催化剂、促进剂或固化剂的实施方案中，必须注意确保选择活性剂和包封剂以使活性剂可在活性剂不挥发的温度下被包封于包封剂内。可溶解活性剂的包封剂的使用降低了活性剂的挥发性，并促进形成所期望的粒子。活性剂在极性包封剂例如聚酯、聚酰胺类和侧链结晶聚合物中呈现提高的溶解性。不挥发指在被包封的活性剂粒子的形成条件下，所形成的粒子在成粒后的第一次萃取中在环境条件下基本上不萃取出活性剂。优选活性剂在成粒条件下具有低的分压。

在聚合物是含有游离异氰酸酯的聚氨酯预聚物的实施方案中，活性剂可以是含有多于一个活泼氢原子的化合物。这种含有活泼氢原子的物质公开于 Bhat 的美国专利 5,672,652，将相应部分引入本文以供参考。在聚氨酯预聚物含有活泼氢官能团的实施方案中，Bhat 的美国专利 5,672,652 所述的多异氰酸酯可被包封于包封剂内。当预聚物是含有异氰酸酯官能团的聚氨酯预聚物时，活性剂可包括已知用于聚氨酯类的扩链剂。这种扩链剂是本领域熟练技术人员熟知的。

在聚合物的活性官能团是环氧官能团的实施方案中，用于环氧官能团的固化剂可被包封于包封剂内。固化剂可以是用于环氧树脂的任何已知的固化剂。这种固化剂是本领域熟练技术人员熟知的。代表性固化剂公开于美国专利 5,308,895 的第 11 栏第 8 行至第 12 栏第 47 行，将其引入本文以供参考。更优选固化剂是胺封端的聚醚，如可从 Huntsman 化学公司获得的 Jeffamines™、酸酐类和氟基二酰胺类或二氟基二酰胺类及其衍生物。最优选的固化剂是二氟基二酰胺类及其衍生物。当活性剂是用于环氧树脂的固化剂时，活性剂的用量使配方中

环氧基对用于与环氧基反应的固化剂部分的比率是 0.7: 1 至 1.3: 1. 固化剂可以配方总量计的 0.5-7 重量%的量存在. 优选环氧化物稍微过量, 以使该范围为 1.05: 1 至 1.1: 1.

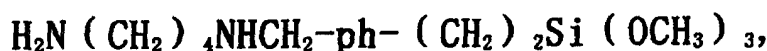
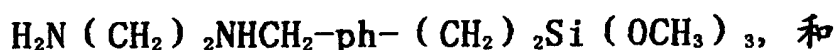
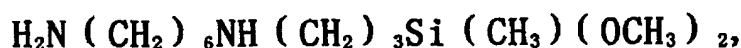
在活性基团是活性硅基或可水解的硅基的实施方案中, 粘合剂组合物可进一步含有用于硅氧基的被包封的固化剂. 该化合物可以是可水解的硅氧烷化合物, 该化合物公开于美国专利 5,541,266, 将其引入本文以供参考. 有用的可水解的硅化合物包括式 7 表示的那些:



(7)

X 代表可水解的基团.  $\text{R}^5$  代表单价烷基, 优选是低级烷基.  $\text{R}^6$  代表含有氨基或亚氨基且碳原子数对氮原子数的比率 (C/N 比率) 大于 3 的单价有机基团. C/N 比率优选为 4 或大于 3; m 代表 0、1 或 2, 优选 0 或 1; n 代表 1、2 或 3; 和 (m+n) 小于 4, 优选 (m+n) 为 3. n 优选是 2 或 3. 可水解的硅化合物的分子量优选为 1000 或更低.  $\text{R}^6$  包括  $\text{R}^7\text{N}(\text{R}^8) - \text{R}^9 - \text{N}(\text{R}^{10}) - \text{R}^{11}$ , 其中  $\text{R}^7$  和  $\text{R}^8$  各代表含 2 个或多个碳原子的二价烷基, 并且至少  $\text{R}^7$  和  $\text{R}^9$  之一含有 4 个或更多的碳原子.  $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^{10}$  和  $\text{R}^{11}$  各代表氢原子或单价烷基, 优选含 1-3 个碳原子的烷基.

上述可水解的硅化合物的特定但非限定性例子如下所示



其中 ph 代表对亚苯基.

可水解的硅化合物的用量是以每 100 份重量的含有活性硅基并

能在形成的硅氧烷键上交联的氧化烯聚合物计的 0.01-20 份重量, 和优选 0.1-10 份重量。如果该量超过 20 份重量, 将不利地影响固化后的橡胶物理性能。

能交联硅活性聚合物的这种可水解的硅化合物的进一步例子公开于美国专利 5,541,266, 将其引入本文以供参考。其它这种潜在的添加剂包括有机硅化合物 B, 如公开于美国专利 4,837,274, 参见第 7 栏 12 行至第 9 栏 15 行, 将其引入本文以供参考。

包封剂是可在 40℃-250℃之间熔融的可结晶的或热塑性的聚合物。本文所述的转变点指热塑性或可结晶的聚合物经历导致活性剂的释放的变化的点。一个转变点是热塑性或可结晶的聚合物熔融和释放活性剂。另一个转变点是热塑性或可结晶的聚合物发生足够的变化以允许活性剂渗透出粒子。优选热塑性或可结晶的聚合物部分应该在较小的温度范围内度过转变点例如熔融, 以使活性剂的释放可迅速发生。优选热塑性或可结晶的聚合物的转变点在 40℃或更高的温度, 更优选 50℃或更高, 和最优选 60℃或更高。优选热塑性或可结晶的聚合物的转变点在 250℃或更低, 更优选 200℃或更低, 和最优选 110℃或更低。

优选结晶聚合物是聚烯烃、聚酯、聚酰胺、苯氧基热塑性塑料、聚乳酸; 聚醚; 聚(亚烷基)二醇或侧链可结晶的聚合物。更优选可结晶的聚合物是聚乙烯、聚丙烯、聚乙二醇、苯氧基热塑性塑料、聚乳酸或侧链可结晶的聚合物。甚至更优选的可结晶的聚合物是聚乙烯、聚乙二醇或侧链可结晶的聚合物, 其中最优选侧链丙烯酸酯类聚合物。优选的热塑性聚合物包括苯乙烯类、苯乙烯丙烯腈类、低分子量的氯化聚乙烯类、可溶的纤维素类、聚丙烯酸酯类, 如基于甲基丙烯酸甲酯或脂环族丙烯酸酯类的那些。

侧链可结晶的聚合物可衍生自单个聚合物或聚合物的混合物, 并且聚合物可以是均聚物、或两种或多种共聚单体的共聚物, 包括无规共聚物、接枝共聚物、嵌段共聚物和热塑性弹性体。优选至少部分可结晶的聚合物衍生自侧链可结晶的(SCC)聚合物。例如 SCC 聚合物可衍生自一种或多种丙烯酸系、甲基丙烯酸系、烯属、环氧、乙烯基、

含酯、含酰胺或含醚的单体。优选的 SCC 聚合物部分如下详述。但是，本发明包括具有期望的性能的其它结晶聚合物。这种其它聚合物包括例如结晶度完全或主要源于聚合物主链的聚合物，例如含 2-12 个、优选 2-8 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃类的聚合物，例如具有式  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  的单体的聚合物，其中 R 是氢、甲基、丙基、丁基、戊基、4-甲基戊基、己基或庚基，以及其它聚合物如聚酯类、聚酰胺类和聚氧化烯类，例如聚四氢呋喃。优选使 DSC 熔化热至少为 10 焦耳/克、特别至少为 20 焦耳/克的结晶度。聚合物部分的立构性质也在确定活性部分的可用性方面是重要的，特别是当其是立构有择催化剂时。重要的是可结晶的聚合物部分应该在较小的温度范围内熔融，以使活性剂的释放能迅速发生。

可用于本发明的 SCC 聚合物部分包括衍生自已知 SCC 聚合物的部分，例如衍生自一种或多种单体的聚合物，单体如取代和未取代的丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类、氯代丙烯酸酯类、乙烯基酯类、丙烯酰胺类、甲基丙烯酰胺类、马来酰亚胺类、 $\alpha$ -烯烃类、对-烷基苯乙烯类、烷基乙烯基醚类、烷基氧化乙烯类、烷基磷腈类和氨基酸类；多异氰酸酯类；聚氨酯类；聚硅烷类；聚硅氧烷类；和聚醚类；全部这些聚合物含有长链可结晶的基团。合适的 SCC 聚合物描述于例如聚合物科学杂志, 60, 19 (1962), 聚合物科学杂志 (聚合物化学), 7, 3053 (1969), 9, 1835, 3349, 3351, 3367, 10, 1657, 3347, 18, 2197, 19, 1871, 聚合物科学杂志 聚合物物理版, 18, 2197 (1980), J. Poly. Sci. Macromol. Rev., 8, 117 (1974), 大分子, 12, 94 (1979), 13, 12, 15, 18, 2141, 19, 611, JACS 75, 3326 (1953), 76; 6280, 聚合物杂志, 17, 991 (1985); 和聚合物科学 USSR 21, 241 (1979)。

优选用于本发明的 SCC 聚合物部分可在宽范围定义为含有以下通式的重复单元的基团：



其中，Y 是形成部分聚合物主链的有机基，Cy 含有可结晶的部分。可

结晶的部分可与聚合物主链直接连接，或通过二价有机基或无机基例如酯、羰基、酰胺、烃（例如亚苯基）、氨基或醚连接键，或通过离子盐连接键（例如羧基烷基铵、铊或铋离子对）来连接。Cy基可以是脂族或芳族的，例如含至少10个碳原子的烷基，含至少6个碳原子的氟烷基或含有6-24个碳原子的烷基的对烷基苯乙烯。SCC部分可含有该通式的两种或多种不同重复单元。SCC也可含有其它重复单元，但优选这种其它单元的量以使可结晶基团的总重量至少等于例如两倍于该剩余嵌段的重量。

优选的SCC部分含有总碳原子数为该主链部分的五倍的侧链，特别是含有含12-50、特别是14-22个碳原子的线型聚亚甲基部分或含6-50碳原子的线型全氟化的或基本上全氟化的聚亚甲基部分的侧链。含有这种侧链的聚合物可通过聚合一种或多种相应的线型脂族丙烯酸酯类或甲基丙烯酸酯类、或等价单体如丙烯酰胺类或甲基丙烯酰胺类来制备。许多这种单体可以单独的单体或同类单体的混合物从商业获得，例如C12A，C14A，C16A，C18A，C22A，C18A、C20A与C22A的混合物，C26A至C40A的混合物，氟化的C8A（美国Hoechst公司的AE800）和氟化的C8A、C10A与C12A的混合物（美国Hoechst公司的AE12）。聚合物也可任选含有衍生自一种或多种其它共聚单体的单元，优选共聚单体选自其它烷基、羟烷基和烷氧基烷基的丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类（例如甲基丙烯酸缩水甘油酯类）；丙烯酰胺类和甲基丙烯酰胺类，丙烯酸或甲基丙烯酸；丙烯酰胺；甲基丙烯酰胺；马来酸酐；和含有酰胺基的共聚单体。这种其它共聚单体一般以小于50%、特别是小于35%和特别是小于25%的总量存在，例如0-15%。可加入这些共聚单体以改进聚合物的转变点或其它物理性能。含有这种聚亚甲基侧链的聚合物的转变点受可结晶的侧链中的碳原子数的影响。例如，C14A、C16A、C18A、C20A、C22A、C30A、C40A和C50A的均聚物各自典型地具有20、36、49、60、71、76、96和102℃的熔点，而相应的甲基丙烯酸正烷基酯类均聚物典型地具有10、26、39、50、62、68、91和95℃的熔点。这些单体的共聚物一般具有中等熔点。其与其它单体例

如丙烯酸或丙烯酸丁酯的共聚物典型地具有较低的熔点。

能提供用于本发明的 SCC 部分的其它聚合物包括正烷基  $\alpha$ -烯烃类的无规立构和等规立构聚合物(例如  $C_{16}$  烯烃的无规立构和等规立构聚合物, 其  $T_g$  分别为  $30^\circ\text{C}$  和  $60^\circ\text{C}$ ); 正烷基缩水甘油醚类的聚合物(例如  $C_{18}$  烷基缩水甘油醚的聚合物); 正烷基乙烯基醚类的聚合物(例如  $C_{18}$  烷基乙烯基醚的聚合物, 其  $T_g$  为  $55^\circ\text{C}$ ); 正烷基- $\alpha$ -环氧化物的聚合物, 其  $T_g$  为  $60^\circ\text{C}$ ); 正烷基氧代羰基氨基-乙基甲基丙烯酸酯类的聚合物(例如  $C_{18}$  IEMA、 $C_{22}$  IEMA 和  $C_{30}$  IEMA 的聚合物, 其  $T_g$  分别为  $56^\circ\text{C}$ 、 $75^\circ\text{C}$  和  $79^\circ\text{C}$ ); 正氟烷基丙烯酸酯类的聚合物(例如  $C_8$  十六氟烷基丙烯酸酯的聚合物, 和  $C_{8-12}$  烷基氟代丙烯酸酯类的混合物的聚合物,  $T_g$  分别为  $74^\circ\text{C}$  和  $88^\circ\text{C}$ ); 正烷基恶唑啉类的聚合物(例如  $C_{16}$  烷基恶唑啉的聚合物, 其  $T_g$  为  $155^\circ\text{C}$ ); 通过将羟烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯与烷基异氰酸酯反应所得的聚合物(例如通过将丙烯酸羟乙酯与  $C_{18}$  或  $C_{22}$  烷基异氰酸酯反应所得的聚合物,  $T_g$  分别为  $78^\circ\text{C}$  和  $85^\circ\text{C}$ ); 和通过将双官能异氰酸酯、羟烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯和脂肪族伯醇反应所得的聚合物(例如通过将六亚甲基二异氰酸酯、丙烯酸 2-羟乙酯和  $C_{18}$  或  $C_{22}$  醇类反应所得的聚合物,  $T_g$  分别为  $103^\circ\text{C}$  和  $106^\circ\text{C}$ )。

用于本发明的优选 SCC 聚合物部分含有 30-100%、优选 40-100% 的衍生自至少一种单体的单元, 单体选自丙烯酸烷基酯类、甲基丙烯酸烷基酯类、N-烷基丙烯酰胺类、N-烷基甲基丙烯酰胺类、烷基恶唑啉类、烷基乙烯基醚类、烷基乙烯基酯类、 $\alpha$ -烯烃类、烷基 1,2-环氧化物类和烷基缩水甘油醚类, 其中烷基是含 12-50 个碳原子的正烷基, 和相应的氟烷基单体, 其中氟烷基是含 6-50 个碳原子的正氟烷基; 0-20% 的衍生自至少一种以下单体的单元, 单体选自丙烯酸烷基酯类、甲基丙烯酸烷基酯类、N-烷基丙烯酰胺类、烷基乙烯基醚类和烷基乙烯基酯类, 其中烷基是含 4-12 个碳原子的正烷基; 和 0-15% 的衍生自至少一种以下极性单体的单元, 极性单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙酸乙烯酯和 N-乙烯基吡咯烷酮。该 SCC 部分也可含有衍生自其它单体的单元,

以改变与基材的相容性或提高含有改性剂的反应产物的模量；这种单体包括苯乙烯、乙酸乙烯酯、单丙烯酸官能聚苯乙烯等。优选所用的侧链结晶聚合物不含大量的官能团，如含活泼氢原子的基团，因为大量活泼氢原子的存在使聚合物的浓度上升，这不利地影响用于制备被包封的活性剂粒子的方法。

SCC 聚合物部分的数均分子量优选小于 200,000，更优选小于 100,000，特别是小于 50,000，更特别为 1,000-20,000。可调节 SCC 聚合物部分的分子量（例如通过选择反应条件和添加链转移剂）以在  $T_m$  无显著变化的情况下最优化附带部分的活性。

被包封的活性剂可通过以下工序制备：a) 将活性剂在足以熔融包封物质且不过高以致活性剂挥发的温度下分散于或溶解于包封物质中；b) 形成用包封物质分散的活性剂的液滴和 c) 冷却该液滴以硬化包封剂。任选该方法可进一步包括 d) 使液滴与能溶解活性剂但不溶解包封物质的溶剂接触，以从包封物质表面除去活性剂。优选避免采取最后的步骤。该方法描述于美国专利 5,601,761，将其引入本文以供参考。更具体的说，加热包封剂直至其处于液态，即熔融。然后，将活性剂分散于包封剂中。优选活性剂在使包封剂熔融的条件下不挥发。将该混合物形成优选 3000 微米或更小的粒子。可使用采用液体组合物或分散液并使其形成所需尺寸的粒子或液滴的任何方法，例如通过任何方法或通过将粒子滴在旋转圆盘上将粒子雾化。然后将粒子暴露于使粒子表面迅速硬化的条件下。迅速硬化指所形成的粒子中的活性剂在成粒后的第一次萃取中在环境条件下基本上不能从所形成的粒子中萃取出来。迅速硬化的进一步证据是在粒子周围形成壳，其中包封剂具有不同于粒子内部的晶体结构。一般地，迅速硬化指粒子在数秒内在表面硬化，优选 10 秒或更少和更优选 5 秒或更少。认为将粒子快速淬火可获得所期望的粒子结构和性能。可使用允许粒子在表面迅速硬化的任何方法。使粒子通过处于环境温度下的空气或惰性气体区域或已冷却的区域是迅速硬化粒子表面的方法之一。可使用将熔融配料的粒子分散于冷却区域如空气区域中的任何方法。

在实施该方法中，选择该方法的温度以使包封剂是熔体或液体形式，并具有适合于所用加工技术如旋转圆盘的粘度。应该进一步选择不使活性剂挥发的温度和其它加工条件。一般地，本文所述的不挥发指活性剂的分压低。一般地，活性剂与包封物质接触的优选温度是 40℃或更高，更优选 100℃或更高，最优选 120℃或更高，并优选 250℃或更低，更优选 200℃或更低，和最优选 180℃或更低。为了成功地制备所期望的粒子，优选所制备的混合物具有适合于成粒方法如旋转圆盘法的粘度。优选粘度是 500 厘泊或更低，更优选 100 厘泊或更低，和最优选 50 厘泊或更低。为达到期望的粘度，有用的是将溶剂或增塑剂加入混合物中。在此方法的优选实施方案中，将活性剂溶解在熔融的聚合物中。认为这样可提供更好的分散和分布。活性剂优选在活性剂或其混合物不挥发的温度下与熔融态的包封剂混合。在这些条件下，所制备的粒子将在环境温度下不表现出活性剂的显著萃取。这导致很稳定的被包封的催化剂和由该催化剂制备的很稳定的粘合剂配方。优选倒入熔融混合物的圆盘的温度为 75℃或更高，更优选 100℃或更高，和最优选 125℃或更高，并优选为 250℃或更低，更优选 200℃或更低，和最优选 180℃或更低。优选该圆盘以 500rpm 或更高的速率旋转，更优选 1000rpm 或更高，和最优选 5000rpm 或更高。对于旋转圆盘的每分钟转速的上限基于实用性。所形成的被包封的活性剂粒子具有处在和接近粒子表面的壳部和被该壳包围的内部。壳部的晶体结构不同于粒子内部的晶体结构。在内部中，活性剂分散于包封剂中。在处于和接近粒子表面的壳部内无显著量的活性剂。这意味着活性剂不能被萃取，如本文所述。在优选的实施方案中，活性剂不以任何可明显检测的量存在于壳层中。认为处于和接近表面的壳层可防止活性剂被溶剂萃取。该层的存在通过当粒子与活性剂的溶剂接触时活性剂不能以显著量被萃取来说明。该粒子防止溶剂萃取活性剂的能力表明被包封的活性剂将在环境温度下在配料中是稳定的，这意味着显著量的活性剂将不会与可固化的组合物接触和在环境温度下引发固化。优选活性剂基本上不能从被包封的活性剂珠粒中萃取出来。基本上不能被萃取

出来指不需要用溶剂洗涤粒子的表面以使粒子在粘合剂配料中稳定。优选不能被显著地萃取指当粒子与活性剂的溶剂或增塑剂接触时，以粒子中活性剂的量计，粒子中所含的活性剂的 10%或更少被溶剂或增塑剂所萃取，更优选 5%或更少，甚至更优选 1%或更少，甚至更优选 0.5 重量%或更少，和最优选 0.1 重量%或更少。在一些实施方案中，被萃取的催化剂的量低于用于检测活性剂的分析技术的检测极限，如本文实施例 7 所示。优选粒子的粒径为 3000 微米或更小，更优选 300 微米或更小，和最优选 150 微米或更小。优选粒子具有窄的粒径分布。窄的粒径分布在此意味着无显著量的尺寸大于粒子平均粒径的 5 倍的粒子，更优选 2 倍。本文所述的粒径可通过激光散射粒径分析来检测，如实施例 7 所公开。

在一个实施方案中，活性剂可被包封在上述侧链可结晶的聚合物中。在另一个实施方案中，将侧链可结晶的聚合物在其熔点以上加热至熔融态，并将活性剂溶解于侧链可结晶的聚合物中。然后冷却该混合物，导致该聚合物结晶并引起富含催化剂的区域发生相分离以形成微粒。然后将该物质进行机械研磨。在一些实施方案中，用这些被包封的活性剂制备的粘合剂配料在不对粒子进一步加工时是不稳定的。在一些实施方案中，必要的是用活性剂的溶剂洗涤粒子以从粒子表面除去活性剂。该方法可如 Hoffman 等人的美国专利 5,601,760 所述进行。

粒子中活性剂的浓度优选为 1 重量%或更高，更优选 20 重量%或更高和最优选 25 重量%或更高。粒子中活性剂的浓度优选为以活性剂和包封剂的总重量计的 70 重量%或更低，更优选 65 重量%或更低，甚至更优选 50 重量%或更低，和最优选 45 重量%或更低。

本发明的粘合剂配料含有足量的被包封的活性剂粒子以在暴露于必要的固化条件下时进行粘合剂组合物的固化。被包封的活性剂的所需量取决于活性剂的性质、配料中所用的聚合物和活性剂在被包封的活性剂中的填充量。本领域熟练技术人员一般可确定该量。在优选的实施方案中，粘合剂组合物优选含有足量的被包封的活性剂以提供

以下量的活性剂(除包封剂以外的活性剂的量)。优选活性剂的量是以粘合剂组合物计的0.01重量%或更高,更优选0.1重量%或更高,和最优选0.2重量%或更高。本发明的粘合剂配料优选含有5重量%或更少的被包封的活性剂粒子,更优选1.0重量%或更少的活性剂和最优选0.4重量%或更少的活性剂。

粘合剂配料可含有本领域熟练技术人员已知的通常用于粘合剂配料的其它添加剂。本发明的粘合剂可与现有技术中已知用于粘合剂组合物的填料配混。通过加入这种物质可改进物理性能,如粘度、流动速率、流挂。但是,为防止任何对湿分敏感的基团的早期水解,优选将应该充分干燥的填料在与其它粘合剂组分混合之前进行充分干燥。在聚合物含有在室温下可硫化的部分(活性硅氧烷或硅烷部分)的实施方案中,必要的是为粘合剂配料的稳定性而充分干燥填料。

本发明粘合剂的任选组分包括补强填充剂。这种填充剂是本领域熟练技术人员熟知的,包括碳黑、二氧化钛、碳酸钙、经表面处理的二氧化硅、氧化钛、热解法二氧化硅和滑石。优选的补强填充剂包括碳黑。在一个实施方案中,可使用多于一种的补强填充剂,其中之一是碳黑,并使用足量的碳黑以为粘合剂提供期望的黑色。优选唯一使用的补强填充剂是碳黑。使用足量的补强填充剂以提高粘合剂的强度和为粘合剂提供触变性能。优选补强填充剂以粘合剂组合物的1份重量或更多的量存在,更优选15份重量或更多,和最优选17份重量或更多。优选补强填充剂以粘合剂组合物的40份重量或更少的量存在,更优选25份重量或更少,和最优选23份重量或更少。

在粘合剂组合物中任选的材料是粘土。优选用于本发明的粘土包括高岭土、经表面处理的高岭土、煅烧高岭土、硅酸铝和经表面处理的无水硅酸铝。可以能促进配制可泵抽的粘合剂的任何形式使用粘土。优选粘土是粉状粉末、喷雾干燥的珠粒或精细研磨的粒子的形式。粘土的用量可以是粘合剂组合物的0份重量或更多,更优选1份重量或更多,和甚至更优选6份重量或更多。优选粘土的用量是粘合剂组合物的20份重量或更少,和更优选10份重量或更少。

本发明的粘合剂组合物可进一步含有增塑剂以将流变性能改进至期望的稠度。该物质优选无水、对活性基团呈惰性并与粘合剂中所用的聚合物相容。合适的增塑剂是本领域熟知的，优选的增塑剂包括邻苯二甲酸烷基酯类，如邻苯二甲酸二烷基酯，其中邻苯二甲酸烷基酯含有混合线型的 C<sub>7</sub>、C<sub>9</sub> 和 C<sub>11</sub> 烷基，邻苯二甲酸二异壬基酯，邻苯二甲酸二异十二烷基酯，邻苯二甲酸二辛酯或邻苯二甲酸二丁酯，可以“HB-40”从商业获得的部分氢化的萜烯，磷酸三辛酯，环氧增塑剂，甲苯-硫酰胺，氯化石蜡类，己二酸酯类，蓖麻油，甲苯，二甲苯，N-甲基吡咯烷酮和烷基萘类。优选的增塑剂是邻苯二甲酸酯类。更优选的增塑剂是烷基为混合的线型 C<sub>7</sub>、C<sub>9</sub> 和 C<sub>11</sub> 的邻苯二甲酸二烷基酯，邻苯二甲酸二异壬基酯或邻苯二甲酸二异十二烷基酯。粘合剂组合物中增塑剂的量是能提供期望的流变性能和足以使活性剂分散于体系中的量。本文公开的量包括在预聚物的制备期间和粘合剂的配合期间的添加量。优选粘合剂组合物中增塑剂的用量是以粘合剂组合物重量计的 0 份重量或更多，更优选 5 份重量或更多，和最优选 10 份重量或更多。优选增塑剂的用量是以粘合剂组合物总量计的 45 份重量或更少，和更优选 40 份重量或更少。

本发明的粘合剂可进一步含有稳定剂，其作用是保护粘合剂不受湿分的影响，从而禁止反应和防止在粘合剂配料中能交联的聚合物的早期交联。这些稳定剂包括丙二酸二乙酯和烷基酚烷基酯类。优选该稳定剂的用量是以粘合剂组合物总重量计的 0.1 份重量或更多，优选 0.5 份重量或更多，和更优选 0.8 份重量或更多。稳定剂的用量是以粘合剂组合物重量计的 5.0 份重量或更少，更优选 2.0 份重量或更少，和最优选 1.4 份重量或更少。

任选粘合剂组合物可进一步含有触变胶。这种触变胶是本领域熟练技术人员熟知的，包括氧化铝、石灰石、滑石、锌的氧化物、硫的氧化物、碳酸钙、珍珠岩、板岩粉、盐 (NaCl) 和环糊精。可在粘合剂组合物中加入足量的触变胶以提供期望的流变性能。优选触变胶的用量是以粘合剂组合物重量计的 0 份重量或更多，优选 1 份重量或更

多。优选任选的触变胶是以粘合剂组合物重量计的 10 份重量或更少的量存在，和更优选 2 份重量或更少。

在一些实施方案中，期望向组合物中加入粘合增进剂。可加入粘合增进剂以提高对玻璃或与玻璃粘合的基材如金属、涂底漆的金属或涂漆金属的表面的粘合。可使用本领域熟练技术人员已知的粘合增进剂。用于粘合涂漆表面如用汽车工业常用的 Gen IV 油漆涂覆的表面的优选粘合增进剂是氨基烷氧基硅烷类、乙烯基烷氧基硅烷类、异氰脲酸根合烷氧基硅烷类和异氰脲酸酯官能烷氧基硅烷类。更优选的粘合增进剂包括  $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷、 $n$ - $\beta$ -(氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 $n$ -(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、双-( $\gamma$ -三甲氧基硅基丙胺)、 $n$ -苯基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -异氰酸根合丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷、 $\beta$ -(3,4-环氧基氧己基)乙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、三( $\gamma$ -三甲氧基硅基丙基)异氰脲酸酯、乙烯基三乙氧基硅烷、或乙烯基三甲氧基硅烷。硅烷可与聚合物共混。在另一个实施方案中，粘合增进剂是含有能与聚合物的活性部分反应的活泼氢原子的硅烷。优选该硅烷是巯基-硅烷或氨基-硅烷，和更优选是巯基-三烷氧基-硅烷或氨基-三烷氧基-硅烷。在一个实施方案中，含有能与异氰酸酯基反应的活泼氢原子的硅烷可与聚氨酯预聚物的端异氰酸酯基反应。该反应产物公开于美国专利 4,374,237 和 4,345,053 中，将相关部分引入本文以供参考。在另一个实施方案中，含有可与异氰酸酯基反应的活性氨基的硅烷可通过在聚氨酯预聚物的制备期间将该硅烷与起始物质反应而反应进入聚氨酯预聚物的主链中。用于制备在主链中含硅烷的预聚物的方法公开于美国专利 4,625,012 中，将相关部分引入本文以供参考。含有活泼氨基的硅烷可与多异氰酸酯反应以形成加合物，该加合物与聚合物共混、与聚氨酯预聚物反应或与多异氰酸酯和含有平均多于一个能与异氰酸酯基反应的基团的化合物反应。这种加合物公开于美国

专利 5,623,044 中,将相关部分引入本文以供参考。该粘合增进剂以足够的量存在,以将粘合剂对玻璃或其它基材表面的粘合提高至期望的水平,该水平通常通过检测搭接剪切强度和对基材粘合的破坏模式来确定。优选粘合增进剂的量是以粘合剂重量计的 10 份重量或更少,更优选 5 份重量或更少,和最优选 21 份重量或更少。优选粘合增进剂的量是以粘合剂重量计的 0.01 份重量或更多,更优选 0.1 份重量或更多,和最优选 0.5 份重量或更多。

在另一个实施方案中,粘合增进剂可被包封于包封剂中,如本文所述。在该实施方案中,可以与活性剂相同的方式使用粘合增进剂。粘合增进剂的包封可改进一些粘合剂组合物的稳定性。

粘合剂组合物也可含有本领域已知的热稳定剂。优选的热稳定剂是烷基取代的酚类、亚磷酸盐类、癸二酸盐和肉桂酸盐。更优选的热稳定剂是双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸盐、Irgafox-168、亚乙基双(氧化乙烯)双(3-叔丁基-4-羟基-5(甲基氢化肉桂酸盐)、四异癸基 4,4' 异亚丙基二亚磷酸盐,和丁基化的羟基甲苯。优选的热稳定剂是癸二酸盐类,如双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸盐。优选热稳定剂的量是以粘合剂重量计的 5 份重量或更少,更优选 2 份重量或更少,和最优选 1.0 份重量或更少。优选粘合增进剂的量是以粘合剂重量计的 0.01 份重量或更多,更优选 0.5 份重量或更多,和最优选 0.5 份重量或更多。

可在本发明的粘合剂组合物中使用通常用于粘合剂组合物的其它组分。这种物质是本领域熟练技术人员熟知的,可包括紫外线稳定剂和抗氧化剂。

本文所用的相对于粘合剂组合物的所有重量份以粘合剂组合物的总共 100 份重量计,所有的重量百分比以粘合剂组合物的重量计。

本发明的粘合剂组合物可通过用本领域熟知的方法将组分共混在一起来配制。一般将组分在合适的混合器中共混。该共混优选在惰性气氛中在无氧气和空气湿度的存在下进行,以防止早期反应。可能有利的是将任何增塑剂加入用于制备聚合物的反应混合物如含有预聚

物的异氰酸酯中，以使该混合物易于混合和处理。另外，在所有组分的共混期间可加入增塑剂。

被包封的活性剂粒子可通过不同的方法在不同的制备阶段中经共混或混合入粘合剂配料中。可在合成预聚物之后将被包封的活性剂粒子共混入预聚物中。然后，将含有经共混的被包封的活性剂粒子的预聚物用于配合入粘合剂中。被包封的活性剂粒子也可在配合阶段之后直接共混入粘合剂中。一旦填料的混合和润湿循环在混合或共混设备内完成，就加入被包封的活性剂粒子以达到良好的分散。被包封的活性剂粒子可以干燥或以淤浆形式与预聚物在填充和包装阶段中直接共挤出成包装材料。

被包封的活性剂粒子可恰好在将粘合剂组合物涂覆于基材上之前与粘合剂共混。这可通过将两股料流加入涂覆粘合剂组合物的挤出设备中而达到。可使用能引入两股或多股料流、将其充分混合和将其涂覆于基材上的任何合适的设备。应该选择基本粘合剂组合物对被包封的活性剂的比率，以允许活化后的适当固化。优选被包封的活性剂与填料、和/或增塑剂共混，以促进料流容易的混合。

本发明的粘合剂组合物用于将多孔和无孔基材粘合在一起。将粘合剂组合物涂覆于基材上，随后使第一基材上的粘合剂在活化粘合剂之后与第二基材接触。在优选的实施方案中，在涂覆之前对欲涂覆粘合剂组合物的表面进行清洁和涂底漆，参见例如美国专利 4,525,511, 3,707,521 和 3,779,794，将其引入本文以供参考。本发明的一些粘合剂在环境温度下在空气湿度的存在下进行涂覆。暴露于空气湿度足以导致这些粘合剂的固化。通过加入被包封的活性剂粒子来加速固化。通过用对流加热或微波加热手段对粘合剂组合物使用热量来进一步加速固化。优选配制本发明的粘合剂以提供 6 分钟或更长的工作时间，更优选 10 分钟或更长。优选工作时间为 15 分钟或更短，和更优选 12 分钟或更短。工作时间是粘合剂组合物的活化和当粘合剂固化过度以致不能粘合于第二基材上的时间之间的时间。

在涂覆本发明的粘合剂期间，使粒子暴露于释放活性剂的条件

以加速粘合剂的固化。粒子的活性剂的释放可通过在涂覆粘合剂期间使用热、剪切力、超声波或微波来进行。在许多实施方案中，配料设备已引入必要的设备以释放粒子的活性剂。配料设备可引入加热元件、剪切粒子的手段或使用超声波或微波。在一个实施方案中，迫使粘合剂组合物通过最小点小于最小粒子的筛网。在该实施方案中，优选该筛网具有长狭缝，其具有面向欲挤出的粘合剂的较大缝隙和面向配料喷嘴的较小缝隙，其中最小缝隙小于最小粒子，较大缝隙大于最大粒子。该设计降低了由于迫使含有这些粒子的粘合剂通过筛网而导致的压降。

粘合剂组合物优选用于将玻璃粘合于其它基材上，如配合金属、玻璃纤维或塑料。在优选的实施方案中，第一基材是玻璃窗，第二基材是窗框。在另一个优选的实施方案中，第一基材是玻璃窗，第二基材是汽车窗框。

优选本发明的固化的粘合剂组合物具有 200%或更大的按照 ASTM D-638-91 测定的伸长率，更优选 300%或更大，和优选大于 600%。优选伸长率为 700%或更小。

本文所述的粘度按照 Bhat 的美国专利 5,852,104 的第 11 栏 34-44 行所公开的方法测定。

以本文所述的重均分子量表示的分子量按照 Bhat 的美国专利 5,852,103 的第 11 栏 44-56 行所公开的方法测定。

对于聚氨酯预聚物，平均异氰酸酯官能度按照公开于 1996 年 7 月 18 日公布的 WO 96/21688 第 13 页 3-7 行的方法和公式确定，将其引入本文以供参考。

在本发明的优选实施方案中，将本发明的粘合剂组合物置于欲粘合入基材如建筑物或汽车中的玻璃片上。该粘合剂优选以珠粒形式沉积在欲粘合入基材的玻璃部分上。珠粒可通过本领域熟练技术人员已知的任何方法来沉积。在一个实施方案中，珠粒可用填缝枪或相似类型的手工涂覆设备来沉积。在另一个实施方案中，珠粒可用挤出设备如机器挤出设备来沉积。在玻璃是设计为用于汽车的窗玻璃的实施方案

案中，将珠粒涂覆在欲与车窗边缘接触的玻璃部分上。在优选的实施方案中，在远离将玻璃安装入汽车中的地点之处将粘合剂涂覆在玻璃上。典型地，这种远离之处是为组装窗户和粘合剂设计的工厂。

在恰好将窗户置于基材中之前，将粘合剂组合物暴露于使被包封的活性剂释放的条件下，该条件包括引起包封剂熔融、剪切或改变包封剂的结构以使活性剂能从包封剂中渗透出来，从而引发固化反应。可使用导致活性剂从包封剂中释放的任何现象。可通过各种方法使用这种现象如剪切力、超声波、或热应用。优选通过应用热来释放活性剂。优选通过用对流热、红外热源、磁或电磁热源、微波热源等来应用热。在更优选的实施方案中，用红外热源应用热。优选从两侧加热粘合剂珠粒，第一侧是不与玻璃接触的珠粒部分，另一侧是与玻璃接触的珠粒部分，其中通过透过玻璃使用红外热源而加热。优选将粘合剂加热至 40℃ 或更高的温度，优选 50℃ 或更高，甚至更优选 70℃ 或更高，和最优选 85℃ 或更高，并优选 250℃ 或更低，更优选 200℃ 或更低，甚至更优选 110℃ 或更低，和最优选 95℃ 或更低。优选进行活化的时间尽可能短。这是为减少活化粘合剂所必需的加热设备和占地面积。这在汽车装配厂中特别重要。优选活化所必需的时间少于 10 分钟，更优选少于 5 分钟，更优选少于 3 分钟，和最优选少于 2 分钟。在最实际的应用中，所需的加热时间将大于 30 秒。应该选择加热温度以不引起粘合剂组合物中的聚合物发生使最终固化体系性能降低的降解。活化后，可将窗户置于构件中，以活化的粘合剂接触窗户和欲粘合该窗户的构件。通过本领域熟练技术人员熟知的方法进行这种接触。具体的说，可手工或通过使用机器等将玻璃置于构件中。本发明的粘合剂当暴露于大气条件时可稳定 5 天，具体的说，稳定 5 天的含义是粘合剂保持可固化的能力且并未完全固化。进一步，本发明的粘合剂显示出通过暴露于 40℃-250℃、优选 50℃-200℃ 之间的热而被活化的能力。进一步，本发明的粘合剂显示 6 小时后的固化速率为 6 小时后 50Psi (3.45 兆帕) 或更大，和更优选 70Psi (4.83 兆帕) 或更大。

在一个实施方案中，本发明是窗户组件，其具有处于该窗户上的

本发明粘合剂组合物的未固化部分。未固化的粘合剂处于将与欲粘合窗户的构件接触的窗户部分。在一个优选实施方案中，粘合剂置于窗户一面的周围。典型地，粘合剂是以珠粒的形式处于窗户周围。优选珠粒是顺沿横截面的异型形状。该组件通过清洁欲涂覆粘合剂组合物的表面来准备。可使用溶剂擦拭进行这项工作。一般地，含有合适溶剂的布或其它设备可用于清洁表面。然后可在欲涂覆粘合剂的窗户部分上涂覆底漆。玻璃底漆和这种底漆的涂覆方法是本领域熟知的。典型地，用刷子或机器涂覆底漆。在配制粘合剂以不需使用底漆时，底漆是不必要的。含有硅烷添加剂的粘合剂可不需要使用底漆。然后将粘合剂涂覆在窗户上。这通过使用挤出设备来进行，如填缝枪或带附加挤出喷嘴和粘合剂输送体系的机器。该体系是本领域熟知的。

工业使用的一些油漆需要高水平的粘合增进剂以促进粘合剂对涂漆表面的粘合。在一些情况下，如此高水平的粘合增进剂可能不是在全部分粘合剂珠粒中所期望的。因此，粘合剂珠粒可具有两层。在接近玻璃处，不使用粘合增进剂，或使用低水平的粘合增进剂。粘合于涂漆表面上的层含有较高水平的粘合增进剂。这两层可分别置于玻璃上或经共挤出到玻璃上。

在优选的实施方案中，在远离将窗户粘合入构件中的地点之处涂覆任选的底漆和粘合剂。“远离”指在不靠近将窗户组装入构件的地点之处将粘合剂涂覆在窗户上，例如，在工厂的另一处或另一个工厂。在汽车窗的情况下，该地点远离汽车装配厂。然后将窗户运至自动装配厂。在将窗户粘合入构件中的地方如自动装配厂，如上所述活化粘合剂，并将粘合剂置于构件中以将窗户粘合入构件中。优选将粘合剂加热至释放活性剂和粘合剂的固化被活化的温度。一旦粘合剂被活化，就将窗户与构件例如汽车窗的边缘接触。被活化的粘合剂处于构件和窗户之间，并进行固化以将窗户粘合入构件中。

提供以下实施例以更充分地说明本发明，且实施例不限制权利要求的范围。除另有说明以外，所有份数和百分比以重量计。以下是用于所制备的密封胶的测试。

将约 6.3 毫米宽和 8 毫米高的密封胶沿着玻璃宽度和距离底涂端约 6 毫米-12 毫米进行涂覆, 并将珠粒暴露于 IR 加热以释放催化剂。将涂漆基材立即置于密封胶上, 并允许试样在 23℃ 和 50% 的相对湿度的条件下固化 5 天。然后在 Instron 实验机上以 1 英寸/分钟 (2.5 厘米/分钟) 的速率拉伸该试样。

### 实施例 1. 高分子量聚醚型二醇的制备

将 97.3 克聚乙二醇 P1000 (即分子量为 1000 的聚环氧丙烷二醇, 其中已除去基本上所有的催化剂 (KOH) 和 9.73 克 10% 的钙、CEM ALL D10 (在溶剂油载体中的 50 重量% 异辛酸钙, 其不含乙二醇醚稳定剂, 可从美国 OMG 公司, Cleveland, 俄亥俄州获得) 的混合物置于干燥、蒸汽加热和带搅拌的压力反应器中, 其中用氮气多次吹扫。将该混合物加热至 100℃, 并在快速搅拌下加入 1985 克环氧丙烷。该产物是当量重量为 5218 的液体, 当量重量通过羟基分析的湿法测定。通过以聚乙二醇作为标准物的凝胶渗透色谱测定产物的数均分子量为 9978, 并通过体积排除色谱 (凝胶渗透色谱) 确定其多分散度为 1.1。

### 实施例 2. 高分子量异氰酸酯预聚物的制备

将 300.35 克实施例 1 的聚乙二醇与 600 克甲苯混合, 并在 23℃ 下搅拌直至充分混合。加入 8.2 毫升甲苯二异氰酸酯, 并在搅拌下加热至 100℃。2 小时后通过真空除去甲苯。回收 308 克透明粘稠的微黄色液体。该产物的 IR 光谱显示 2274 厘米<sup>-1</sup> 处的异氰酸酯峰显著降低, 1650 厘米<sup>-1</sup> 处的聚氨酯峰增加, 表明大部分异氰酸酯已反应。通过湿法化学富集测定该混合物的 NCO 浓度是 0.69%。

### 实施例 3. 高分子量聚氨酯弹性体的制备

将 1.7 克二月桂酸二丁基锡 (从 Ferro 化学公司获得的 Catach 820) 加入 170 克实施例 2 的产物中。将该混合物充分混合。于玻璃板上流延 30 密尔薄膜, 并使其在 23℃ 下固化过夜。该薄膜显示对玻璃

板的良好粘合。该弹性体在相对湿度为 70% 的室内固化 4 天。该弹性体的平均物理性能（五次重复试样）是拉伸强度为 301psi，模量为 11.44 psi，撕裂载荷为 0.64 磅和断裂伸长率为 934%。

#### 实施例 4. 高分子量甲硅烷基封端的聚醚的制备

在干燥、加热和氮气吹扫和机械搅拌的 500 毫升圆底烧瓶中加入 134.94 克实施例 1 的产物、6.33 克 Silquest A 1310 即  $\gamma$ -异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷和 1.52 克二月桂酸二丁基锡。在搅拌下将该混合物加热至 100℃，并立即使其冷却至室温。在玻璃板上拉伸 30 密尔薄膜。允许该薄膜在湿度下固化过夜。该薄膜在 24 小时内无粘性。将该薄膜置于相对湿度为 70% 的室内 5 天，然后置于 50℃ 的烘箱内过夜。固化的薄膜的拉伸强度为 73psi，模量为 35 psi，断裂伸长率为 347%。

#### 实施例 5

将  $C_{22}$  聚丙烯酸酯均聚物（从 Landec 公司、Menlo Park、加立弗尼亚获得）（800 克）加热至熔融（熔点  $>70^{\circ}\text{C}$ ），并加入 Neostann<sup>®</sup>U-220 双（乙酰丙酮化）二丁基锡（200 克）。将锡催化剂溶于熔融的聚合物中，并将该溶液加热至 130℃。将锡催化剂在聚丙烯酸酯中的溶液以 132 克/分钟的速率泵入到已加热至 125℃ 的旋转圆盘表面上，并以 15000rpm 旋转。熔融的溶液形成粒子，该粒子在收集室内以 7-8 分钟的周期自旋进入环境空气中。粒子掉在地面上，并收集于“包肉”纸上。最终产物是黄色粉状的固体，在光学显微镜下观察到其粒径为 20-80 微米。

#### 实施例 6

以实施例 5 所述的同样方式，将  $C_{22}$  丙烯酸酯单体和 1% 丙烯酸的共聚物（从 Landec 聚合物公司、Menlo Park、加立弗尼亚获得）（800 克）加热至熔融（熔点  $>70^{\circ}\text{C}$ ），并加入 Neostann<sup>®</sup>U-220 双（乙酰丙酮化）二丁基锡（200 克）。再次将锡催化剂溶于熔融的聚合物中，并将

该溶液加热至 155℃。将锡催化剂在聚丙烯酸酯中的溶液以 132 克/分钟的速率泵入到已加热至 159℃的旋转圆盘表面上。熔融的溶液形成粒子，该粒子在收集室内以 7 分钟的周期自旋进入环境空气中。所形成的粒子掉在地面上，并收集于包肉纸上。最终产物是米黄色粉状的固体，在光学显微镜下观察到其粒径为 20-80 微米。

将被包封的锡催化剂配制进模型硅氧烷的可于室温固化（RTV）的配料中，并评估其稳定性和活性。

#### 配方 1

|         |                                |
|---------|--------------------------------|
| 5.0 克   | Kaneka S-303H 甲氧基硅基封端的聚环氧丙烷基聚醚 |
| 2.0 克   | Palatinol 711P 混合线型烷基邻苯二甲酸酯增塑剂 |
| 0.175 克 | 被包封的 Neostann U-220 锡催化剂       |

#### 对比配方 1

|         |                                |
|---------|--------------------------------|
| 5.0 克   | Kaneka S-303H 甲氧基硅基封端的聚环氧丙烷基聚醚 |
| 2.0 克   | Palatinol 711P 混合支化烷基邻苯二甲酸酯增塑剂 |
| 0.035 克 | 被包封的 Neostann U-220 锡催化剂       |

在室温条件下，配方 1 具有 16-17 天的储存稳定性，且无凝胶。但是，对比配方 1 在数小时内凝胶。当将配方 1 在设定为 100℃的热板上加热 2.5 分钟时，引发了固化，并在数小时内出现凝胶（过夜）。

#### 实施例 7-9

制备三种配方以将通过旋转圆盘制备的被包封的催化剂与根据 W0 98/11166 公开内容制备的和通过喷雾干燥制备的被包封的催化剂进行比较。模型配方 1 用作实验的基础。手工混合试样直至树脂和增塑剂成为均相和胶囊分散良好。包封剂是重均分子量为 12000 和数均分子量为 7000 的 C<sub>22</sub>侧链聚丙烯酸酯聚合物。催化剂是 Nitto 公司以商品名 Neostann 220 销售的乙酰基双（丙酮化）二丁基锡。该粒子含有

80 重量%的包封剂和 20 重量%的催化剂。被包封的锡粒子的理论锡水平是 5.5 重量%。在实施例 7 中,被包封的催化剂通过实施例 5 所述的方法制备。在实施例 8 中,被包封的催化剂通过 WO 98/11166 所述的方法制备,参见实施例 1 和 4。在实施例 9 中,用喷雾干燥法制备被包封的催化剂。

检测各试样的锡水平、粒径、活性、稳定性和催化剂的可萃取性。使用以下检测方法。

通过中子活化法进行元素锡分析。在中子场中辐照试样和标准物以产生最内部元素的放射性同位素。这些放射性同位素通过被活化的元素的  $\gamma$  射线特征的发射来衰减。在锡的情况下,两种同位素发射能量为 160 和 332 千电子伏特的  $\gamma$  射线。这两种同位素的半衰期分别是 40.1 和 9.6 分钟。在一些衰减周期之后,用高纯度锗检测器检测各试样和标准物的  $\gamma$  辐射光谱。对放射性同位素的衰减进行校正后,将最内部的  $\gamma$  射线(即 160 和 332 千电子伏特)的峰面积与已知浓度的标准物的峰面积比较。然后用峰面积比率计算试样中最内部元素的浓度。

将已知量的各试样加入 2 英钱聚乙烯管瓶中,分散于高纯度石墨中,然后密封。通过在 2 英钱聚乙烯管瓶中加入已知量、用高纯度水将标准物稀释至合适的体积、然后密封管瓶来制备标准物。然后将试样和标准物在核反应器的“Lazy Susan”设备中以 10 千瓦的动力水平辐照 10 分钟。在 10 分钟衰减后,用计算机多渠道分析仪用两个高纯度锗检测器以每 400 秒获得其各自的  $\gamma$  射线谱。用 Canberra 软件和标准对比技术计算锡浓度。以下核反应用于确定催化剂试样中的锡:

$^{122}\text{Sn} (n, \gamma) ^{123m}\text{Sn}$ ;  $T_{1/2}=40.1$  分钟;  $\gamma$  能量: 160 千电子伏特;  $^{124}\text{Sn} (n, \gamma) ^{152m}\text{Sn}$ ;  $T_{1/2}=9.6$  分钟;  $\gamma$  能量: 332 千电子伏特

用 Horiba LA 910 激光散射粒径分析仪确定试样的粒径。通过用 0.1% Aerosol OT 100 将胶囊分散于 Isopar G 中制备试样。对试样进行超声处理以破坏聚集体。

也可用基于可见光的粒径分析仪分析试样的粒径。该设备包括 Climet C1-1000 信号处理器和 RLV2-100EH 或 RLV5-250EH 传感器。通

过将约 0.15 克物质置于 25 毫升管瓶中制备试样。将 3-5 毫升在异丙醇中的 1%Triton X-100 加入干粉中以润湿粒子。然后对分散液进行约 30 秒的超声处理以破坏任何聚集体。然后将约 20 毫升水加入该分散液中以进一步稀释。使该分散液通过 250 微米 (60 目) 的筛网以除去任何大粒子, 并报告在筛网上是否发现大粒子。然后将通过筛网的约 0.1 毫升稀释分散液加入约 225 毫升水中, 并将该最终分散液送至基于可见光的粒径分析仪中, 即配备有传感器的 Climet C1-1000。通过分析聚苯乙烯球的单分散试样来评估检测的精确度。

在对活性的研究中, 将约 2-2.5 克配方试样倒入 1.4 克铝制称重盘中。胶囊的活化通过将该盘置于已加热至 100℃ 的热板上 2.5 分钟来完成。然后将试样于环境条件下储存于实验台上, 并监测凝胶。记录活化后形成凝胶的时间。

在对稳定性的研究中, 将约 2-2 克配方试样倒入 1.4 克铝制称重盘中。将试样置于设定为 85 °F 的烘箱中。记录形成凝胶的时间。

进行萃取研究的配方是 10 份重量的胶囊和 90 份重量的庚烷。将胶囊和庚烷加入 Erlenmeyer 烧瓶中。在室温下将胶囊的分散液在配备有电磁搅拌棒的封口烧瓶中混合 30 分钟。将试样在带一片 1 号 Whatman 滤纸的 Buchner 漏斗上过滤, 干燥并分析锡。

表 1 显示各试样的元素锡分析

表 1

| 实施例   | 说明   | 元素锡, %     |
|-------|------|------------|
| 8     | 空气研磨 | 5.78 ±0.1  |
| 9     | 喷雾干燥 | 5.43 ±0.1  |
| 实施例 7 | 旋转圆盘 | 5.48 ±0.06 |

表 2 列出由上述基于可见光的粒径分析仪确定的胶囊粒径。

表 2  
胶囊粒径

| 实施例 | 说明   | 数均,<br>微米 | 面积平均,<br>微米 | 体积平均,<br>微米 | 体积<br>中值, 微米 |
|-----|------|-----------|-------------|-------------|--------------|
| 8   | 空气碾磨 | 9.0       | 20.0        | 49.5        | 27.7         |
| 9   | 喷雾干燥 | 10.6      | 40.7        | 108.2       | 67.4         |
| 7   | 旋转圆盘 | 22.5      | 49.6        | 61.0        | 59.7         |

实施例 8 (空气碾磨) 和实施例 9 (喷雾干燥) 有相当数量的滞留在 250 毫米筛网上的粒子。特别是实施例 8 的试样存在很大的粒子。通过旋转圆盘法制备的实施例 7 具有比其它两个试样之任一者更窄的粒径分布。总之, 旋转圆盘试样含有较低分数的大于 250 微米的粒子。

所用的对比性被包封的催化剂的粒径也可用 Horiba LA 910 激光散射粒径分析仪通过用 0.1 Aerosol OT 100 将该粉末分散于 Isopar G 中来确定。对试样进行超声处理以破坏聚集的粒子。其结果列于表 3 中。

表 3

| 实施例 | 说明   | 试样 1 | 试样 2 | 试样 3 |
|-----|------|------|------|------|
| 8   | 空气碾磨 | 48   | 52   | 31   |
| 9   | 喷雾干燥 | 41   | 46   | 51   |

表 4 显示对被包封的催化剂的活性和稳定性方面的性能对比

表 4

| 实施例 | 说明   | 活性, 分钟 | 稳定性, 天 |
|-----|------|--------|--------|
| 8   | 空气碾磨 | <2     | <<0.25 |
| 9   | 喷雾干燥 | <90    | <2     |
| 7   | 旋转圆盘 | 0*     | >21    |

\*在热板上凝胶

对比结果显示通过旋转圆盘法制备的实施例 7 的试样显然具有比通过空气碾磨 (实施例 8) 或喷雾干燥 (实施例 9) 制备的试样之任一者更好的稳定性和活性。

表 5 显示萃取研究的结果。

表 5

| 实施例 | 说明   | 锡%<br>洗涤前  | 锡%<br>洗涤后  | 锡的损失<br>% | 稳定天数   |
|-----|------|------------|------------|-----------|--------|
| 8   | 空气碾磨 | 5.78 ±0.1  | 3.77 ±0.05 | 7         | <2     |
| 9   | 喷雾干燥 | 5.43 ±0.1  | 5.14 ±0.09 | 35        | <<0.25 |
| 7   | 旋转圆盘 | 5.48 ±0.06 | 5.59 ±0.09 | 0         | >21    |

庚烷是 Neostann U-220 锡催化剂的良溶剂；但却是 Intelimer 8065 侧链结晶的丙烯酸酯聚合物的不良溶剂。因此，预想用庚烷洗涤胶囊以除去留在胶囊表面的锡催化剂或将锡从胶囊内部萃取出来。在此基础上，预期在这些实验结果和配方稳定性之间存在关联。用实施例 7（旋转圆盘）获得最佳稳定性（>21 天），其也具有最低水平的锡损失。其结果显示根据实施例 7（旋转圆盘）的胶囊的制备优于根据实施例 8 或 9（空气碾磨或喷雾干燥法）的制备。

实施例 7（旋转圆盘）试样的粒径分布更窄，大于 250 微米的粒子分数更小。在这一系列实验中在热盘上进行的固化中，实施例 7（旋转圆盘）的活性最高。实施例 8（空气碾磨）试样的活性接近实施例 7（旋转圆盘）试样的活性。实施例 9（喷雾干燥）试样的活性更低。通过旋转圆盘制备的实施例 7 试样的稳定性比实施例 8（空气碾磨）或实施例 9（喷雾干燥法）试样更好。实施例 9（喷雾干燥法）试样的稳定性优于实施例 8（空气碾磨）试样。实施例 7（旋转圆盘）试样的稳定性和活性的组合最好，在活性和稳定性研究中均优于实施例 8（空气碾磨）或实施例 9（喷雾干燥法）试样的性能。实施例 8 和 9 的性能说明用于其制备的两种工艺技术给出稳定性和活性之间的性能平衡。这种差异与粒径相关。即，根据实施例 9（喷雾干燥）制备的较大粒子具有比根据实施例 8（空气碾磨）制备的粒子更低的活性和更好的稳定性。在活性和可萃取的锡催化剂之间有关联。实施例 7（旋转圆盘）中获得的可萃取锡的很低水平与更好的稳定性相关。

### 实施例 10 甲硅烷基化预聚物的合成

聚醚型甲硅烷基化预聚物通过将 2366.2 克 (0.388 当量) 羟基当量重量为 6100 的聚丙二醇二醇和 83.8 克 (0.409 当量) 异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷充分混合来制备。在反应器中于 75℃ 在氮气层中进行反应 4 小时, 直至通过红外分析检测不到异氰酸酯基。将 1050 克含有混合的 C<sub>7</sub>-、C<sub>9</sub>-和 C<sub>11</sub>-线型烷基的邻苯二甲酸二烷基酯增塑剂加入该混合物中, 并充分混合。反应混合物在 23℃ 的粘度是 17700 厘泊。

### 实施例 11 甲硅烷基化预聚物的合成

聚醚型甲硅烷基化预聚物通过将 2355.4 克 (0.438 当量) 羟基当量重量为 5373 的聚丙二醇三醇和 94.7 克 (0.462 当量) 异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷充分混合来制备。在反应器中于 75℃ 在氮气层中进行反应 4 小时, 直至通过红外分析检测不到异氰酸酯基。

将 1050 克邻苯二甲酸二烷基酯增塑剂加入该混合物中, 并充分混合。反应混合物在 23℃ 的粘度是 67800 厘泊。

### 实施例 12-15

聚醚型甲硅烷基化预聚物通过将含有羟基当量重量为 6100 和 1000 的聚丙二醇二醇的混合二醇与异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷反应来制备。在反应器中通过首先加热至 75℃、然后至 85℃ 在氮气层中反应 4 小时, 直至通过红外分析检测不到异氰酸酯基。将邻苯二甲酸二烷基酯增塑剂加入各混合物中并充分混合。反应剂、增塑剂的用量和粘度数据如下所示:

表 6

|                   | 实施例 12 | 实施例 13 | 实施例 14 | 实施例 15 |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|
| 聚丙二醇二醇, 当量重量=6100 | 950    | 900    | 850    | 800    |
| 聚丙二醇二醇, 当量重量=1000 | 50     | 100    | 150    | 200    |
| 异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷     | 45.9   | 54.9   | 54.6   | 72.8   |
| 邻苯二甲酸二烷基酯增塑剂      | 448    | 452    | 456    | 460    |
| 总量                | 1493.9 | 1506.9 | 1510.6 | 1532.8 |
| 粘度, 23℃ 厘泊        | 15800  | 14290  | 11600  | 9760   |

**实施例 16-19 预聚物的配合**

将上述甲硅烷基化预聚物与乙烯基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、催化剂和碳黑配合。将预聚物、乙烯基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、催化剂加入 2 加仑行星式混合器中, 并在真空下混合 20 分钟, 然后加入已干燥的碳黑, 并在真空下混合 20 分钟。最后, 将粘合剂填充进塑料管中。所制备的一些粘合剂的组成和物理性能列于表 7 中:

**实施例 16-19**

表 7

|                           | 实施例 16 | 实施例 17 | 实施例 18 | 实施例 19 |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|
| 实施例 10 中的预聚物              | 1169.6 | 877.2  | 584.8  | 292.4  |
| 实施例 11 中的预聚物              | 0.0    | 292.4  | 584.8  | 877.2  |
| 乙烯基三甲氧基硅烷                 | 16.0   | 16.0   | 16.0   | 16.0   |
| $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷   | 11.2   | 11.2   | 11.2   | 11.2   |
| 双(乙酰丙酮化)二丁基锡              | 3.2    | 3.2    | 3.2    | 3.2    |
| 碳黑                        | 400.0  | 400.0  | 400.0  | 400.0  |
| 总量                        | 1600.0 | 1600.0 | 1600.0 | 1600.0 |
| 拉伸强度, psi                 | 683    | 610    | 512    | 470    |
| 伸长率, %                    | 351    | 299    | 222    | 191    |
| 储能模量, 25℃                 | 10.23  | 8.12   | 7.22   | 4.72   |
| 固化速率, 23℃, 50%RH,<br>3 小时 | 15.8   | 35.8   | 75.4   | 87.1   |
| 6 小时                      | 43.7   | 69.5   | 137.6  | 140.3  |

### 实施例 20-23

根据实施例 18-19 制备粘合剂。其组分和测试结果列于表 8 中。

表 8

|                           | 实施例 20 | 实施例 21 | 实施例 22 | 实施例 23 |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|
| 实施例 12 中的预聚物              | 1169.6 | 0.0    | 0.0    | 0.0    |
| 实施例 13 中的预聚物              | 0.0    | 1169.6 | 0.0    | 0.0    |
| 实施例 14 中的预聚物              | 0.0    | 0.0    | 1169.6 | 0.0    |
| 实施例 15 中的预聚物              | 0.0    | 0.0    | 0.0    | 1169.6 |
| 乙烯基三甲氧基硅烷                 | 16.0   | 16.0   | 16.0   | 16.0   |
| $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷   | 11.2   | 11.2   | 11.2   | 11.2   |
| 双(乙酰丙酮化)二丁基锡              | 3.2    | 3.2    | 3.2    | 3.2    |
| 炭黑                        | 400.0  | 400.0  | 400.0  | 400.0  |
| 拉伸强度, psi                 |        | 572    |        |        |
| 伸长率, %                    | 230    | 214    | 173    | 159    |
| 模量,                       | 12.11  | 13.03  | 14.88  | 12.52  |
| 固化速率,<br>23℃, 50%RH, 3 小时 | 7.7    | 10.0   | 11.3   | 8.9    |
| 6 小时                      | 33.0   | 43.6   | 48.0   | 32.6   |

### 实施例 24

在 2 加仑行星式混合器中加入 1100 克根据实施例 10 制备的甲硅烷基化预聚物、17 克  $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(从 Witco 公司获得的 Silquest A-187)和 11 克乙烯基三甲氧基硅烷(从 Witco 公司获得的 Silquest A-171)。将混合物在真空下脱气 15 分钟。此后, 将 443 克炭黑 CSX-316 加入混合物中, 在无真空下将混合物混合 5 分钟, 随后在真空下混合额外的 15 分钟。最后, 将 11.9 克如实施例 5 所述制备的被包封的催化剂加入混合物中, 并将该混合物在真空下混合 15 分钟。

### 实施例 25

在 2 加仑行星式混合器中加入 1100 克实施例 11 的甲硅烷基化预聚物、17 克  $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷（从 Witco 公司获得的 Silquest A-187）和 11 克乙烯基三甲氧基硅烷（从 Witco 公司获得的 Silquest A-171）。将混合物在真空下脱气 15 分钟。此后，将 443 克碳黑 CSX-316 加入混合物中，在无真空下将混合物混合 5 分钟，随后在真空下混合额外的 15 分钟。最后，将 7.9 克如实施例 5 所述制备的被包封的催化剂加入混合物中，并将该混合物在真空下混合 15 分钟。

### 实施例 26

在 2 加仑行星式混合器中加入 707 克 Kaneka 甲硅烷基化预聚物 S303H、17 克  $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷（从 Witco 公司获得的 Silquest A-187）和 11 克乙烯基三甲氧基硅烷（从 Witco 公司获得的 Silquest A-171）。将混合物在真空下脱气 15 分钟。此后，将 443 克碳黑 CSX-316 加入混合物中，在无真空下将混合物混合 5 分钟，随后在真空下混合额外的 15 分钟。最后，将 38.2 克如实施例 5 所述制备的被包封的催化剂加入混合物中，并将该混合物在真空下混合 15 分钟。

### 实施例 24、25 和 26 根据需要固化的粘合剂的性能

将实施例 24、25 和 26 中制备的粘合剂在环境条件下暴露不同的天数。在暴露后，将粘合剂在 IR 加热器下以 140 秒的总加热时间加热，随后在环境温度下冷却 6 分钟，然后置于涂有标准底漆的 E-涂料板上。允许各粘合剂组合物在环境条件下充分固化。将各试样在活化前暴露于环境条件下并固化 0-7 天后，显示各试样经 7 天固化后按照快刮刀粘合实验进行活化具有 100% 粘结破坏。其结果列于表 9。

表 9: 实施例 24、25 和 26 的物理性能

| 实施例 | 搭接剪切强度, psi | 拉伸强度, psi | 伸长率% |
|-----|-------------|-----------|------|
| 24  | 311         | 499       | 375  |
| 25  | 318         | 495       | 370  |
| 26  | 288         | N/A       | N/A  |

**实施例 27**

通过变化 NCO 对 OH 的当量比率以与实施例 10 所述的相似方法制备聚醚型甲硅烷基化预聚物。所用的聚醚型二醇的羟基当量重量为 8019。所用的 NCO/OH 比率是 1.05、0.95、0.85 和 0.75。然后将预聚物以与实施例 16-19 相同的方法配合入可湿固化的密封胶中。从在 23 °C 和 50%湿度下固化 7 天后的试样获得拉伸强度和伸长率。物理性能数据与 NCO/OH 比率的关系如下表 10 所示。

表 10

| NCO/OH 比率 | 拉伸强度, psi | 伸长率, % |
|-----------|-----------|--------|
| 1.05      | 788       | 480    |
| 0.95      | 733       | 400    |
| 0.85      | 1002      | 471    |
| 0.75      | 1441      | 513    |

通过加入酸来提高甲硅烷基化预聚物的开放稳定性。

**实施例 28**

用 NCO/OH 指数为 1.05 如实施例 10 所述制备聚醚型甲硅烷基化预聚物。所用的聚醚型二醇的羟基当量重量为 8500，其碱性为 0.029 毫当量/克。用 5-6N HCl 在异丙醇中的试剂（由 ACROS 有机公司提供，准确的 HCl 浓度滴定为 4.1N）中和预聚物。最终预聚物的酸性确定为 0.27 毫当量/100 克。

在 30 °C 和 80%RH 的条件下在室内进行预聚物的开放稳定性测试。

将经中和与未中和的试样各置于 8 盎司玻璃罐中，然后进行测试。

将试样冷却至环境温度后用 Brookfield 粘度计确定粘度。通过预聚物在暴露期间的粘度增加来检测稳定性。经中和与未中和的预聚物在 30℃ 和 80% 相对湿度下的稳定性数据如表 11 所示。

表 11

| 预聚物 | 暴露天数   | 0     | 8     | 12     | 15    | 19    | 22    |
|-----|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| 未中和 | 粘度, 厘泊 | 34400 | 70900 | 147200 |       |       |       |
|     | 温度, °C | 23.6  | 24    | 21.7   | 凝胶    |       |       |
|     | %增加    | -     | 106.1 | 327.9  |       |       |       |
| 经中和 | 粘度, 厘泊 | 36300 | 35000 | 38000  | 35100 | 35700 | 36100 |
|     | 温度, °C | 23.1  | 23.8  | 21.3   | 24    | 24.2  | 24.5  |
|     | %增加    | -     | -3.6  | 4.7    | -3.3  | -1.7  | -0.6  |

### 实施例 29-33

用以下材料根据实施例 18-19 所述制备数个粘合剂。

Kaneka SAX-400 甲氧基硅基封端的聚环氧丙烷基聚醚, 其是端基为二甲氧基甲基硅基的三官能聚合物, 根据官能团分析确定 Kaneka 分子量为 20000。

Kaneka SAX-720 甲氧基硅基封端的聚环氧丙烷基聚醚, 其是端基为二甲氧基甲基硅基的二官能聚合物, 根据官能团分析确定 Kaneka 分子量为 20000。

Kaneka SAX-725 甲氧基硅基封端的聚环氧丙烷基聚醚, 其是端基为二甲氧基甲基硅基的二官能聚合物, 根据官能团分析确定 Kaneka 分子量为 25000。

增塑剂, 线型烷基混合烷基 (C<sub>7</sub>、C<sub>9</sub>、C<sub>11</sub>) 邻苯二甲酸酯, 可以 Platinol S711 商品名从 BASF 公司获得。

粘合增进剂,  $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷。

热稳定剂, 双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸盐 (Tinuvin 765 热稳定剂)

如实施例 5 所述制备的被包封的催化剂, 催化剂填充量为 20%。

其配方描述于下表 12 中。通过检测在 23℃ 和 50%湿度下第 0、3 和 5 天；暴露于 30℃ 和 80%湿度下 3 天；在 40℃ 下 3 天时的粘着性来检测各配方的稳定性。将该粘合剂涂覆于已被丙烯酸系硅烷改性的丙烯酸系三聚氰胺涂料（通常称作 Gen IV 油漆）所涂覆的基材上，并经历上述条件和在以下条件下固化，并对试样进行搭接剪切实验。将试样暴露于 23℃ 的温度和 50%相对湿度下 3、6 和 24 小时后对试样进行固化速率检测。在以下条件下确定试样的硬度。其结果列于表 12 中。

表 12

| 实施例/组分      | 29pph | 30pph | 31 pph | 32 pph | 33 pph |
|-------------|-------|-------|--------|--------|--------|
| 预聚物 SAX 400 | 40.5  | 27    | 13.5   | 40.5   | 13.5   |
| 预聚物 SAX 725 | 13.5  | 27    | 40.5   | 0      | 0      |
| 预聚物 SAX 720 | 0     | 0.5   | 0      | 13.5   | 13.5   |
| 二醇对三醇的比例    | 3: 1  | 1: 1  | 1: 3   | 3: 1   | 1: 3   |
| 增塑剂         | 15    | 15    | 15     | 15     | 15     |
| 粘合增进剂       | 1     | 1     | 1      | 1      | 1      |
| 热稳定剂        | 1     | 1     | 1      | 1      | 1      |
| 催化剂         | 2     | 2     | 2      | 2      | 2      |
| 碳黑          | 27    | 27    | 27     | 27     | 27     |

pph 指百分之一份

表 13

| 实施例/测试                  | 29                         | 30                         | 31                         | 32                         | 33                                    |
|-------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| 23℃和 50%RH<br>下的稳定性     | >13 天<br>发粘                | >18 天<br>发粘                | >18 天<br>发粘                | >13 天<br>发粘                | >18 天<br>发粘                           |
| 30℃ 80%RH               | 5 天发粘<br>6 天<br>sl. tacky  | 5 天发粘<br>6 天 sl.<br>tacky  | 5 天发粘<br>6 天<br>sl. tacky  | 6 天发粘<br>7 天 sl.<br>tacky  | 6 天发粘<br>10 天 sl.<br>tacky            |
| 40℃                     | 3 天<br>sl. tacky<br>4 天 TF | 3 天<br>sl. tacky<br>5 天 TF | 3 天<br>sl. tacky<br>5 天 TF | 3 天<br>sl. tacky<br>5 天 TF | 3 天发粘<br>4-5 天<br>sl. tacky<br>6 天 TF |
| 粘合<br>0 天, 23℃<br>50%RH | 270psi<br>100%CF           | 342psi<br>100%CF           | 428psi<br>100%CF           | 263psi<br>100%CF           | 369psi<br>100%CF                      |
| 3 天, 23℃<br>50%RH       | 321psi<br>100%CF<br>薄      | 379psi<br>100%CF           | 459psi<br>100%CF           | 311psi<br>100%CF           | 408psi<br>100%CF                      |
| 5 天, 23℃<br>50%RH       | 362psi<br>100%CF<br>薄      | 439psi<br>100%CF           | 419psi<br>100%CF           | 354psi<br>100%CF           | 410psi<br>100%CF                      |
| 3 天, 30℃<br>80%RH       | 275psi<br>100%CF           | 204psi<br>100%CF<br>薄      | 426psi<br>100%CF           | 305psi<br>100%CF           | 348psi<br>100%CF                      |
| 3 天, 40℃                | 357psi<br>100%CF           | 422psi<br>100%CF           | 576psi<br>100%CF           | 381psi<br>90-100%CF        | 429psi<br>100%CF                      |
| <u>固化速率</u>             | <u>0 天, 开放</u>             | <u>23℃, 50%RH</u>          |                            |                            |                                       |
| 3 小时, psi               | 42                         | 34                         | 26                         | 40                         | 23                                    |
| 6 小时, psi               | 88                         | 77                         | 58                         | 83                         | 48                                    |
| 24 小时, psi              | 262                        | 216.5                      | 166                        | 285                        | 157                                   |
| 肖氏 A 硬度                 | 41                         | 40                         | 41                         | 40                         | 40                                    |

Sl. Tacky 指稍微发粘

TF 指无粘性

CF 指粘结破坏

**实施例 34-36**

用实施例 29-33 所述的组分根据实施例 16-19 所述制备数个粘合剂。具体的是 54 份 Kaneka SAX 400 预聚物, 15 份增塑剂、1 份粘合增进剂、1 份热稳定剂、2 份被包封的催化剂和 27 份碳黑。共 100 份。如上所述对粘合剂进行测试, 其结果列于表 14 中。

**表 14 配制后测试**

| 实施例/测试        | 34   | 35    | 36    |
|---------------|------|-------|-------|
| 稳定性 23℃ 50%RH |      |       |       |
| 发粘的天数         | 8    |       | >6    |
| 稍微发粘的天数       |      | 8     |       |
| TF 的天数        |      |       |       |
| 30℃ 80%RH     |      |       |       |
| 发粘的天数         | 1    | 3     |       |
| 稍微发粘的天数       | 4-6  |       | 3     |
| TF 的天数        |      | 6     | 4     |
| 40℃           |      |       |       |
| 发粘的天数         | 1    |       |       |
| 稍微发粘的天数       |      | 3     | 3     |
| TF 的天数        | 4    | 4     | 4     |
| 粘度 1, 秒       | 12.5 | 12    | 12.5  |
| 粘度 2, 厘泊      |      | 97400 | 98350 |
| 粘合            |      |       |       |
| 搭接剪切 psi      | 295  | 306   | 226   |
| 粘结破坏%         | 100  | 100   | 100   |
| 0 天           |      |       |       |
| 搭接剪切 psi      | 320  | 223   | 226   |
| 粘结破坏%         | 100  | 100   | 100   |
| 3 天 23℃ 50%RH | 气体   | 薄     |       |
| 搭接剪切 psi      | 323  |       |       |
| 粘结破坏%         | 100  |       |       |
| 5 天 23℃ 50%RH |      |       |       |

表 14 配制后测试 (续)

|                  |      |      |        |
|------------------|------|------|--------|
| 搭接剪切 psi         | 384  | 222  | 264    |
| 粘结破坏%            | 100  | 100  | 100    |
| 3 天 30℃ 80%RH    | 气体   | 气体   | 气体     |
| 搭接剪切 psi         | 375  | 328  | 200    |
| 粘结破坏%            | 100  | 100  | 80-100 |
| 3 天 40℃          |      |      |        |
| <u>固化速率</u>      |      |      |        |
| <u>0 天开放</u>     |      |      |        |
| <u>23℃ 50%RH</u> |      |      |        |
| 3 小时, psi        | 38   | 27   | 29     |
| 6 小时, psi        | 77   | 88   | 81     |
| 16 小时, psi       | 183  | 206  | 208    |
| 24 小时, psi       | >192 | 229  | 225    |
| <u>3 天开放</u>     |      |      |        |
| <u>23℃ 50%RH</u> |      |      |        |
| 3 小时, psi        | 29   | 48   | 45     |
| 6 小时, psi        | 86   | 105  | 97     |
| 16 小时, psi       | >183 | 186  | 199    |
| 24 小时, psi       |      | 187  | 195    |
| <u>5 天开放</u>     |      |      |        |
| <u>23℃ 50%RH</u> |      |      |        |
| 3 小时, psi        |      |      |        |
| 6 小时, psi        |      |      |        |
| 拉伸强度 psi         | 541  | 647  | 582    |
| 伸长率% 0 天开放       | 455  | 449  | 413    |
| 拉伸强度 psi         |      | 523  | 577    |
| 伸长率% 3 天开放       |      | 409  | 348    |
| 拉伸强度 psi         | 639  |      |        |
| 伸长率% 5 天开放       | 361  |      |        |
| DMA 0 天开放        |      |      | 7.1    |
| DMA 3 天开放        |      |      | 5.9    |
| 肖氏 A 硬度 0 天开放    |      | 41.5 | 40     |

0 天开放指在测试前在大气条件下无显著暴露

S1. Tacky 指稍微发粘

TF 指无粘性

CF 指粘结破坏

粘度 1 是在 80psi 下迫使物质通过直径为 0.157 英寸的圆孔的以秒计的压力流动

粘度 2 用 2000Pa 流变仪确定。

除另有说明以外，暴露条件为 23℃和 50%相对湿度，即开放时间暴露。

#### 实施例 37-45

由各种包封剂和催化物质制备数个被包封的活性剂。包封剂的催化物质如下所列。表 15 列出所制备的被包封的活性物质、填充量、粒径和工艺温度。制备粒子的方法如实施例 5 所述。

包封物质是

A. 分子量为 8000 的聚（乙二醇）

B. 95 重量%的分子量为 5000 的甲氧基聚（乙二醇）和 5 重量%的分子量为 100,000 的聚（环氧乙烷）的共混物

C. 98 重量%的分子量为 5000 的甲氧基聚（乙二醇）和 2 %的 Monamide S 的共混物

D. 95 重量%的 8000 聚（乙二醇）和 5 重量%的聚（环氧乙烷）的共混物

E. 聚蜡 500 聚乙烯蜡

催化剂

a. Neostann®U-220 双（乙酰丙酮化）二丁基锡

b. 双（2-乙基己酸）二丁基锡

表 15

| 实施例 | 包封剂 | 催化剂 | 填充量,<br>% | 圆盘速率<br>RPM | 加料速率<br>克/分钟 | 粒径,<br>微米 | 加工温度,<br>℃ |
|-----|-----|-----|-----------|-------------|--------------|-----------|------------|
| 37  | A   | A   | 30        | 13000       | 100          | 5-125     | 75         |
| 38  | A   | A   | 30        | 14000       | 100          | 5-125     | 75         |
| 39  | B   | A   | 30        | 14000       | 100          | <300      | 80         |
| 40  | C   | A   | 30        | 14000       | 100          | <300      | 80         |
| 41  | B   | A   | 20        | 14000       | 100          | <300      | 100        |
| 42  | B   | B   | 30        | 14000       | 100          | <300      | 100        |
| 43  | D   | A   | 30        |             |              | 20-710    | 105        |
| 44  | B   | A   | 30        | 13000       | 100          | 20-710    | 90         |
| 45  | B   | A   | 30        | 13000       | 100          | 20-710    | 90         |

## 实施例 37-43

用 150 克庚烷 (Heptane) 萃取 20 克实施例 37-43 的各粒子, 如实施例 7 所述。在萃取之前和之后对胶囊进行分析, 如实施例 7 所述。其结果列于表 16 中。将含有 (0.35 克) 实施例 44 和 45 的被包封的催化剂的两种粘合剂配料分别与 Kanekas 5303 预聚物和 2 克 Platinol 711 增塑剂共混。将所得粘合剂的一部分在热板上于 100℃ 加热 2.5 分钟。两种粘合剂的未萃取试样在热板上固化。将所得粘合剂的另一部分于 85 °F 保存, 两种配料在多于 5 天的时间均是稳定的, 未出现固化。

表 16

| 元素锡含量   |          |          |
|---------|----------|----------|
| 实施例/包封剂 | 未洗涤, 重量% | 经洗涤, 重量% |
| 40 A    | 8.3      | 8.0      |
| 41 A    | 8.1      | -        |
| 42 B    | 9.5      | 9.4      |
| 43 C    | 10.0     | 9.9      |
| 44 B    | 5.3      | 5.3      |
| 45 B    | 5.6      | 5.5      |
| 46 D    | 1.32     |          |