

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09J175/04
C08G 18/10

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93118939.X

[45]授权公告日 2000 年 7 月 5 日

[11]授权公告号 CN 1054148C

[22]申请日 1993.10.12 [24]颁证日 2000.4.21
[21]申请号 93118939.X
[30]优先权
[32]1992.10.13 [33]US [31]07/960,098
[73]专利权人 爱赛克斯特种产品公司
地址 美国新泽西州
[72]发明人 W·B·奇奥
[56]参考文献
US-A-4374237 1983. 2.15
审查员 王珍仙

[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 任宗华

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

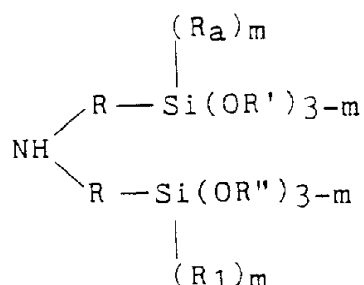
[54]发明名称 聚氨酯密封胶组合物
[57]摘要

本发明涉及一种聚氨酯密封胶组合物,它包括(1)异氰酸酯官能度至少为 2.0,分子量至少为约 2000 的尿烷预聚体;和(2)仲氨基—烷氧基硅烷 和每分子平均至少含有 1 个硅烷基团和至少一个异氰酸酯基团,并且分子量低于约 2,000 的聚异氰酸酯的反应产物。当在使用密封胶之前,在玻璃基体表面没有底涂其他底漆组合物时,本发明密封胶尤其适用于粘结玻璃和金属基体。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种组合物，包括 (1) 40-80% (重量) 异氰酸酯官能度至少为 2.0，分子量至少为 2,000 的尿烷预聚体；和 (2) 0.5-20% (重量) 聚异氰酸酯与下式化合物的反应产物



其中 R 为二价的有机基团，R'、R''、R₁ 和 R_a 为氢或烷基，m 为 0-2 的整数，反应产物中每分子平均具有至少一个硅烷基团和至少一个异氰酸酯基团，并且分子量低于 2,000。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其中预聚体的异氰酸酯官能度至少为 2.2。

3. 根据权利要求 1 或 2 的组合物，其中预聚体的分子量至少为 2,500。

4. 根据权利要求 3 的组合物，其中预聚体中异氰酸酯含量范围为 1% - 10%。

5. 根据权利要求 4 的组合物，其中组分 (2) 中每分子至少含有 2 个异氰酸酯基团和至少一个硅烷基团。

6. 根据权利要求 5 的组合物，其中组分 (2) 的含量范围为 0.5%-20%，基于密封胶组合物的重量计。

7. 根据权利要求 6 的组合物, 其中用于制备组分 (2) 的聚异氰酸酯的分子量低于 1,000.

8. 根据权利要求 1 的组合物, 其中用于制备组分 (2) 的聚异氰酸酯为亚己基二异氰酸酯或其含有缩二脲或含有异氰脲酸酯的衍生物.

9. 根据权利要求 1 的组合物, 其中用于制备组分 (2) 的仲氨基-烷氧基硅烷为 N, N'-双((3-三甲氧基甲硅烷基)丙基)胺.

10. 用权利要求 1 所述的组合物粘结玻璃基体与金属基体的应用.

说明书

聚氨酯密封胶组合物

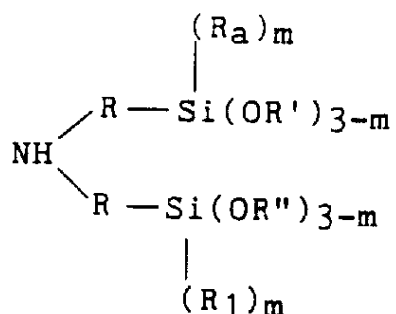
本发明涉及聚氨酯密封胶组合物,更具体地讲,涉及含有硅烷基团的聚氨酯密封胶组合物。

聚氨酯密封胶组合物典型地包括至少一种尿烷预聚体。用来粘结非多孔性基体如玻璃的密封胶,例如在美国专利 4,374,237 和美国专利 4,687,533 中已有叙述。美国专利 4,374,237 叙述了含有尿烷预聚体的聚氨酯密封胶,其中所述尿烷预聚体已与含有两个硅烷基团的仲胺化合物发生反应。美国专利 4,687,533 叙述了含有尿烷预聚体的聚氨酯密封胶,其中所述尿烷预聚体含有由具有至少 3 个异氰酸酯基团的聚异氰酸酯与少于 1 个当量的烷氧基硅烷反应而制得的硅烷基团,该烷氧基硅烷的端基含有活泼氢原子,与异氰酸酯基团反应生成硅烷异氰酸酯,该硅烷异氰酸酯含有至少 2 个没有反应的异氰酸酯基团。在第二步中,异氰酸酯-硅烷与其它聚异氰酸酯混合,并且混合物与多羟基化合物反应形成含有异氰酸酯端基和烷氧基硅烷侧基的聚氨酯预聚体。

然而,当上述密封胶用于粘结玻璃基体和金属基体时,例如在汽车制造业中,用于挡风玻璃的安装时,所粘结基体的搭接剪切强度低于所希望的安全或结构指标。因此,在大部分的汽车安装操作中,

在使用密封胶粘结挡风玻璃和后玻璃之前，先使用含有一种或多种硅烷组分的玻璃底漆。理想的是提供一种聚氨酯密封胶，当用来粘结非多孔性基体并且固化时，能为所粘结的基体提供较高的搭接剪切强度，特别是在不使用玻璃底漆的情况下尤其如此。

一方面，本发明涉及一种聚氨酯密封胶组合物，其中包括(1)异氰酸酯官能度至少约为 2.0 和分子量至少约为 2,000 的尿烷预聚体；和(2)聚异氰酸酯与下式化合物的反应产物：



其中反应产物中每分子平均至少含有一个硅烷基团和至少一个异氰酸酯基团，并且分子量小于约 2,000。

本发明的密封胶组合物用于粘结玻璃基体和金属基体，并且已发现在玻璃基体上不预先使用底漆组合物的情况下，本发明密封胶具有异常高的搭接剪切强度。

用于制备本发明组合物的合适的尿烷预聚体包括任何平均异氰酸酯官能度至少约为 2.0 和分子量至少约为 2,000 的化合物。优选预聚体的平均异氰酸酯官能度至少约为 2.2，较好至少约为 2.4。优选的预聚体分子量至少约为 2,500，较好至少约为 3,000；并且优选

不大于约 20,000,较好不大于约 15,000,最好不大于约 10,000。预聚体可用任何合适的方法制备,例如,通过含有至少 2 个异氰酸酯反应性基团的异氰酸酯反应性化合物与超过化学计量的聚异氰酸酯,在能够形成相应预聚体的反应条件下反应。

用于制备预聚体的合适的聚异氰酸酯包括,任何脂肪族,环脂族,芳脂族,杂环或芳族聚异氰酸酯,或者它们的混合物,其中平均异氰酸酯官能度至少约为 2.0,并且当量重量至少约为 80。优选的聚异氰酸酯的异氰酸酯官能度至少约为 2.0,较好至少约为 2.2,最好至少约为 2.3;并且优选不大于约 4.0,较好不大于约 3.5,最好不大于 3.0。更高官能度也可使用,但可能引起过度的交联,使得密封胶太粘稠而不易处理和使用,并且可能使已固化的胶粘剂太易碎。优选的聚异氰酸酯当量重量至少约 100,较好至少约为 110,最好至少约为 120;并且优选不大于约 300,较好不大于约 250,最好不大于约 200。

上述聚异氰酸酯实例包括二异氰酸亚乙酯,二异氰酸 1,4-亚丁酯,二异氰酸 1,6-亚己酯,二异氰酸 1,12-十二烷基酯,环丁基-1,3-二异氰酸酯,环己基-1,3-和-1,4-二异氰酸酯和这些异构体的混合物;1-异氰酸酯-3,3,5-三甲基-5-异氰酸酯甲基环己烷(参见,例如,德国申请 1,202,785 说明书);2,4-和 2,6-六氢亚甲基二异氰酸酯和这些异构体的混合物,六氢-1,3-和/或 1,4-亚苯基二异氰酸酯,全氢-2,5'-和/或 4,4'-二苯基-甲基

二异氰酸酯,1,3-和 1,4-亚苯基二异氰酸酯,2,4 和 2,6-亚苯基二异氰酸酯和这些异构体的混合物,二苯基甲基-2,4'-和/或 4,4'-二异氰酸酯,亚萘基-1,5-二异氰酸酯,三苯基甲基-4,4',4''-三异氰酸酯,由苯胺与甲醛缩合接着进行光气化反应得到的聚苯基聚亚甲基聚异氰酸酯,如英国专利 874,430 和 848,671 所述;德国申请 1,157,601 说明书叙述的全氯化芳基聚异氰酸酯,德国专利 1,092,007 叙述的含有碳化二亚胺基团的聚异氰酸酯,美国专利 3,492,330 叙述的二异氰酸酯,例如英国专利 994,890,比利时专利 761,626 和公开的荷兰专利申请 7,102,524 叙述的含有尿基甲酸酯基团的聚异氰酸酯,如德国专利 1,022,789;1,222,067 和 1,027,394 以及德国公开文本 1,929,034 和 2,004,048 所述的含异氰脲酸酯基的聚异氰酸酯。比利时专利 752,261 或美国专利 3,394,164 叙述的含有尿烷基团的聚异氰酸酯,德国专利 1,230,778 中叙述的含有丙烯酸化的尿基团的聚异氰酸酯,德国专利 1,101,392,英国专利 889,050,和法国专利 7,017,514 叙述的含有缩二尿基团的聚异氰酸酯,在比利时专利 723,640,中叙述的通过调聚反应得到的聚异氰酸酯,在英国专利 965,474 和 1,072,956,美国专利 3,567,763 和德国专利 1,231,688,中叙述的含有酯基的聚异氰酸酯,以及在德国专利 1,072,385 中叙述的上述异氰酸酯与醛缩醇的反应产物。优选的聚异氰酸酯是芳族或环脂族聚异氰酸酯,例如,二苯基甲基-4,4'-二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,四甲基亚二甲苯基

二异氰酸酯,最好是二苯基甲基-4,4'-二异氰酸酯。

在此使用的“异氰酸酯-活性化合物”一词,包括任何含有至少二个异氰酸酯-活性基团的有机化合物,例如,含有活性氨基团的化合物或亚氨基-官能团的化合物。根据本发明的目的,活泼氨基团是指含有氢原子的基团,该原子由于在分子中的位置,按 *Zerewitnoff* 实验,表现出重要的活性,该实验在 *Wohler* 所著的 *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 49, P3181(1927) 中有报导。活泼氨基团的例子包括 $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{SH}$, 和 $-\text{CONH}-$ 。典型的含有活泼氢化合物包括多元醇,多胺,多硫醇和多元酸。合适的亚氨基官能化合物为每分子含有至少一个亚氨基的化合物,例如在美国专利 4,910,279,中所叙述的。优选的异氰酸酯活性化合物为多元醇,较好的为聚醚多元醇。

用于制备预聚体的合适的多元醇包括,例如,聚醚多元醇,聚酯多元醇,聚(亚烷基碳酸酯)多元醇,含有羟基的聚硫醚,聚合多元醇以及它们的混合物。聚醚多元醇在本领域中是已知的并且包括,例如聚氧亚乙基,聚氧亚丙基,聚氧亚丁基,和聚四亚甲基醚二醇和三元醇,它们是由未取代的或卤素-或芳基-取代的环氧乙烷或环氧丙烷与含有 2 个或多个活泼氢的引发剂化合物例如,水、氨、多元醇,或胺反应制备的。上述方法在例如美国专利 4,269,945; 4,218,543; 和 4,374,210 中已有叙述。一般来讲,聚醚多元醇可以在含有活

活泼氢的引发剂化合物存在下，由链烯氧化物聚合而得。然而，最优选的是由环氧乙烷保护的多元醇，它是由丙三醇与环氧丙烷反应，接着再与环氧乙烷反应而得。

合适的烯炔氧化物包括环氧乙烷，环氧丙烷，环氧丁烷，氧化苯乙烯，表氯醇，表溴醇，以及它们的混合物。合适的引发剂化合物包括水，乙二醇，丙二醇，丁二醇，己二醇，丙三醇，三羟甲基丙烷，季戊四醇，己四醇，山梨醇，蔗糖，对苯二酚，间苯二酚，邻苯二酚，双酚类，酚醛清漆树脂，磷酸，胺，以及它们的混合物。

聚酯多元醇在本领域是已知的，它是多元羧酸或其酐与多元醇反应而得。合适的多元酸包括琥珀酸，己二酸，辛二酸，壬二酸，癸二酸，邻苯二甲酸，间苯二甲酸，马来酸，偏苯三酸，邻苯二甲酸酐，四氢邻苯二甲酸酐，六氢邻苯二甲酸酐，四氯邻苯二甲酸酐，桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐，马来酸酐，戊二酸酐，富马酸，以及它们的混合物。适用的多元醇包括乙二醇，丙二醇，丁二醇，1,6-己二醇，1,8-辛二醇，新戊醇，丙三醇，三羟甲基丙烷，五赤藓醇，对环己二醇，甘露糖醇，山梨醇，甲基苄，二乙二醇，三乙二醇，四乙二醇，聚乙二醇，聚丙二醇，以及它们的混合物。

合适的聚合多元醇包括在多元醇连续相中乙烯单体聚合物的分散体，尤其是苯乙烯/丙烯腈共聚物的分散体。同样适用的多元醇还包括所谓聚异氰酸酯加聚反应(PIPA)多元醇(聚脲-聚氰酯颗粒在多元醇中的分散体)和聚脲在多元醇中的分散体(PHD多元醇)。

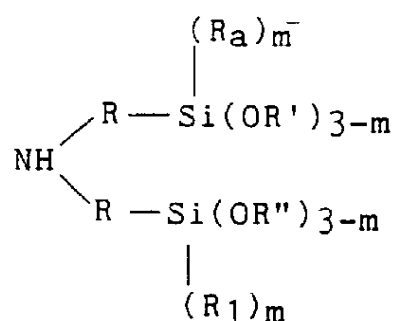
乙烯类的共聚物多元醇在美国专利 4,390,645;4,463,107;4,148,840 和 4,574,137 中有叙述。

优选的异氰酸酯活性化合物的官能度至少约为 1.5,较好至少约为 1.8,最好至少约为 2.0;并且优选不大于约 3.0,较好不大于 3.5,最好不大于约 4.0。异氰酸酯活性化合物的当量重量优选至少约 200,较好至少约 500,最好至少约 1,000;并且优选不大于约 3500,较好不大于约 3,000,最好不大于约 2,500。

可采用合适的方法制备预聚体,例如,本体聚合法和溶液聚合法。制备预聚体的反应在无水的条件下进行,优选在惰性气氛例如氮气保护层下进行,以防止异氰酸酯基团与环境中的水分发生交联反应。反应优选在 0—150℃ 温度下进行,较好在 25—80℃,直到通过滴定测试样品中残余的异氰酸酯含量接近理论值。预聚体中异氰酸酯含量范围优选为 1.0%—10%,较好为 1.5%—5.0%,最好为 1.8%—3.0%。预聚体可以任何合适的量加入组合物中,但优选含量为 40%—80%(基于组合物重量计)。

密封胶组合物的组分(2)是仲氨基—烷氧基硅烷与聚异氰酸酯的反应产物(下文称“加合物”),其中每分子平均至少含有一个硅烷基团和至少一个异氰酸酯基团。每分子加合物中优选至少含有一个硅烷基团和 1.5 个异氰酸酯基团,最好含有至少 2 个异氰酸酯基团和至少 1 个硅烷基团。加合物在密封胶组合物中的含量范围优选为 0.5%—20%,较好为 1.0%—10%,最好为 2.0%—7%。加合物

可采用任何适当的方法制备,例如用仲氨基—烷氧基硅烷与聚异氰酸酯化合物反应而得。适于制备加合物的聚异氰酸酯包括上述适用于制备预聚体的聚异氰酸酯,尤其包括异佛尔酮二异氰酸酯,聚亚甲基聚异氰酸苯酯,和脂族聚异氰酸酯例如,亚己基二异氰酸酯。优选的聚异氰酸酯是脂族聚异氰酸酯,最好为基于当量重量为约 195 的亚己基二异氰酸酯的脂族聚异氰酸酯。用于制备异氰酸酯硅烷加合物的聚异氰酸酯的分子量优选低于约 2,000,较好低于约 1,000。适宜的有机官能硅烷包括具有下式的氨基—烷氧基硅烷:



其中 R 为二价的有机基团,优选为 C_{1-4} 亚烷基, R' , R'' , R_1 和 R_a 为氢或烷基,优选为 C_{1-4} 烷基, m 为 0—2 的整数。上述化合物的实例包括: N,N —双[(3—三乙氧基甲硅烷基)丙基]胺; N,N —双[(3—丙氧基甲硅烷基)丙基]胺; N —(3—三甲氧基甲硅烷基)丙基—3—[N —(3—三甲氧基甲硅烷基)—丙基氨基]丙酰胺; N —(3—三乙氧基甲硅烷基)丙基—3—[N —3—三乙氧基甲硅烷基)—丙基—氨基]丙酰胺; N —(3—三甲氧基甲硅烷基)丙基—3—[N —3—三乙氧基

甲硅烷基)一丙基氨基]丙酰胺; 3-三甲氧基甲硅烷基丙基-3-[N-(3-三甲氧基甲硅烷基)一丙基氨基]-2-甲基丙酸酯; 3-三乙氧基甲硅烷基丙基 3-[N-(3-三乙氧基甲硅烷基)一丙基氨基]-2-甲基丙酸酯和 3-三甲氧基甲硅烷基丙基 3-[N-(3-三乙氧基甲硅烷基)一丙基氨基]-2-甲基丙酸酯。优选的有机官能硅烷为 *N,N*-双((3-三甲氧基甲硅烷基)一丙基)胺。

硅烷和聚异氰酸酯反应物优选化合, 使在制备组分(2)的反应混合物中, 异氰酸酯基团与仲胺基团的比例至少约为 1.5, 较好至少约为 2.0, 最好至少约为 2.5; 并且优选不大于约 6.0, 较好不大于约 5.5, 最好不大于约 5.0。

可以用任何适当的方法制备组分(2), 例如本体聚合法或溶液聚合法。聚异氰酸酯与有机官能硅烷的反应优选在无水的条件下进行, 较好在惰性气氛例如氮气保护层下进行, 以防止烷氧基硅烷基团过早水解, 和/或在环境湿度下异氰酸酯基团发生交联反应。聚异氰酸酯和烷氧基硅烷优选在无水的条件下, 室温(约 20°C)至约 80°C 的条件下反应。基于反应试剂, 可能产生反应放热, 因而不需要外部加热。实际上冷却是必需的。反应通常在 2 小时内完成, 并且如果需要的话, 可使用锡催化剂, 适用的为锡盐, 例如羧酸锡进行催化。

反应适合在加热或惰性液体稀释剂或载体的条件下进行。尽管任何常规的惰性有机溶剂例如: 苯, 甲苯, 二甲苯和其它烃或卤代烃都可使用, 但优选使用具有增塑性能的化合物, 这是由于使用增塑剂

可以避免从反应混合物中分离活性反应产物的要求。

制备预聚体和加合物的反应可以在尿烷催化剂的存在下进行。所述催化剂实例包括羧酸亚锡盐,例如辛酸亚锡,油酸亚锡,醋酸亚锡,和月桂酸亚锡。二羧酸二烷基锡例如二月桂酸二丁基锡和二醋酸二丁基锡作为尿烷催化剂在本领域是已知的,另外也可使用叔胺和硫醇锡。制备预聚体的反应优选在辛酸亚锡催化下进行。根据异氰酸酯的性质,上述催化剂的使用量一般在0.005%—5%(所催化的混合物重量)范围内。

本发明的密封胶组合物优选还含有一种催化剂,该催化剂在无环境湿度的条件下有良好的稳定性,但是在环境湿度下能够迅速固化,这类催化剂实例有二吗啉二乙基醚或(二(2—3,5—二甲基吗啉)乙基)醚,这类催化剂的使用量优选为0.2%—1.75%(基于密封胶的重量)。

为了配制密封胶组合物,预聚体和加合物优选与在本领域中已知的用于弹性体组合物的填充剂和添加剂混合。通过加入上述材料,物理性质例如粘度,流速和流淌性得到改善。然而,在混合之前,填充剂必须充分干燥,以防止聚合物上的湿度敏感基团提前水解。使用的填充剂和添加剂包括炭黑,二氧化钛,粘土,碳酸钙,经表面处理的硅胶,紫外线稳定剂和抗氧化剂。然而上面所列出的并不是全部,仅仅作为说明。

本发明密封胶组合物还优选含有一种或多种增塑剂或溶剂以

改善其流变性能达到所需的粘度。这些材料应该无水,对异氰酸酯基团呈惰性,并且与聚合物相容。这些材料可以加入制备预聚体或加合物的反应混合物中,或者加入到制备最终密封胶组合物的混合物中,但是,优选加入到制备预聚体和加合物的反应混合物中,以使得该混合物能够容易地混合和操作。适用的增塑剂和溶剂在本领域是已知的,它包括邻苯二甲酸二辛酯,邻苯二甲酸二丁酯,部分氢化的商购名称为“HB-40”的萘烯,磷酸三辛酯,环氧增塑剂,甲苯硫酰胺,氯化石蜡,己二酸酯,蓖麻油和甲苯。

以下实施例可进一步说明本发明,但并非限制本发明。除特别说明,所有份数和百分含量均以重量计。

实施例 1

(A) 尿烷预聚体的制备

尿烷预聚体的制备方法是将 681g 平均分子量为约 2,000 的聚氧亚丙基二醇,和 990g 平均分子量为约 4,500 的聚氧亚丙基三醇,以及 300g 4,4'-二异氰酸二苯基甲酯加入 3l 装有机机械搅拌器、氮气导入口,温度计和冷凝器的树脂釜中。混合物在氮气保护下吹扫并且充分混合。当内部温度升至 50°C 时将 0.3g 辛酸亚锡加入混合物中。2 小时后向釜中加入 990g 邻苯二甲酸烷基酯增塑剂和 30g 丙二酸二乙酯。所得的预聚体的平均官能度为每分子 2.6 个异氰酸酯基团,异氰酸酯含量为 1.45%,25°C 下粘度为 10,000 厘泊。

(B) 异氰酸酯-硅烷加合物的制备

在装有机械搅拌器, 温度计, N_2 导入口和加料口的树脂釜中, 加入 485g *Desmodur N-100* (2.59 当量 (*Mobay*))(一种无溶剂的基于亚己基二异氰酸酯的脂族聚异氰酸酯树脂)和 225g 邻苯二甲酸烷基酯, 制备异氰酸酯—硅烷加合物(仲氧烷基硅烷和聚异氰酸酯的反应产物)。该混合物充分混合并在氮气层下吹扫。向混合物中慢慢加入约 300g *Y-9494* 硅烷(N,N -双[(3-三甲氧基硅烷)-丙基]胺)(*Union Carbide*)(0.88 当量)。加合物中异氰酸酯含量为 7.0%。

(c) 无底漆的玻璃尿烷密封胶的制备。

可湿固化密封胶组合物是在无水的条件下制备的, 首先在行星式混合器中将 850g 尿烷预聚体排气 10 分钟, 再与 313g 干炭黑和 187g 粘土(硅酸铝, 由 *Burgess* 颜料公司销售, 牌号为 *Iceberg Clay*)混合。然后向混合器中加入 60g 甲苯, 6g 二吗啉二乙基醚和 75g 异氰酸酯—硅烷加合物。在减压下混合 10 分钟。将合成的密封胶装入管中然后密封。该密封胶于 130°F 暴露 3 天, 显示了良好的贮存稳定性, 这表明该密封胶贮存于密封容器中, 长时间暴露在环境湿度中而不会固化。

(D) 密封胶实验

密封胶搭接剪切强度实验是沿着一块 1 英寸宽的玻璃板的一边, 从密封胶管中挤出密封胶液(1"×0.25"×5/16")用于粘结一块底涂有 *Essex* 特种产品公司生产的 *Betaseal*TM 43532 底漆(包括羧

酸和二元醇的聚酯树脂溶液和芳族聚异氰酸酯的底漆)的 *Bonderite*TM 金属样片(1"×5"×0.03")(带有磷酸盐保护涂层的钢)和一块干净的玻璃板(1"×5"×0.25")。*Bonderite* 和玻璃板将密封胶夹在中间,并且将其压至 1/3 英寸高。样品于 70°F 和 50% 的相对湿度(R.H.)下固化 5 天,然后以 5"/分钟的速度用英斯特朗机沿着与密封胶层平行的方向拉伸使样品分离。在实验中,样品的搭接剪切强度为 650psi,发生密封胶层的内聚破坏。暴露于 100°F 和 100% 相对湿度的湿度箱中 14 天的密封胶,其搭接剪切强度为 850psi,发生内聚破坏。通过比较知道,在 70°F 和 50% 相对湿度下固化 5 天,制备时不含有异氰酸酯—硅烷加合物同样的密封胶,其搭接剪切强度为 70psi,发生密封胶与玻璃板间的粘合破坏。

实施例 2—13

按照实施例 1 的方法制备其它密封胶,所使用的组分含量为下表所示。在以下实施例中,预聚体,粘土,炭黑和硅烷如实施例 1 所述。下文中的“DMDEE”表示二吗啉二乙基醚。表中“异氰酸酯;NCO/NH”表示用于制备特定加合物的异氰酸酯,以及制备加合物的反应混合物中异氰酸酯基团和仲氨基的比例。在实施例中使用的各种聚异氰酸酯是 *Desmodur* N—100(“N—100”),*Desmodur*TM

Z—4370(一种基于异佛尔酮二异氰酸酯的脂族聚异氰酸酯,由 *Miles* 公司销售)(“Z—4370”),异佛尔酮二异氰酸酯(“IPDI”)由 *Huls* 股份公司销售),*Desmodur*TM N—3300(一种基于亚己基二异

氰酸酯的脂族聚异氰酸酯,由 *Miles* 公司销售) (“N-3300”), 和 *PAPI*TM-20(聚亚甲基聚异氰酸苯酯,由 *Dow*. 化学公司销售)。搭接剪切样品按实施例 1 所述方法制备,按表中所列的条件固化,并且根据实施例 1 所述方法进行实验。在水中固化的样品在表中标明“在 H_2O 中”固化。除另有说明,样品是在 50% 的相对湿度下固化。破坏模式的缩写如下:

CF—内聚破坏—粘合剂内破坏;粘合剂存留于两个基体上。

AFG—密封胶和玻璃间的粘合破坏。

PPF—密封胶和金属样片上的底漆间的粘合破坏。

组分 (% 重量)	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
预聚体	59.2	58.8	58.8	57.8	58.5	59.8
碳黑	20.3	20.9	20.9	20.9	20.8	20.3
粘土	12.0	12.4	12.4	12.4	12.4	12.0
甲苯	3.9	4.0	4.0	3.5	3.0	4.5
DMDEE	0.32	0.4	0.4	0.4	0.3	0.4
硅烷		0.5	0.5			
硅烷/聚异氰酸酯加合物 (异氰酸酯; NCO: NH)	3.8 (Z-4370; 2:1)	3.1 (IPDI; 2:1)	3.1 (diff. iso used) (Z-4370; 2:1)	4.0 (PAPI-20; 2:1)	5.0 (N-100; 3:2)	3.0 (N-100; 2:1)
固化条件	搭接剪切强度 (psi); (破坏模式)	搭接剪切强度 (psi); (破坏模式)	搭接剪切强度 (psi); (破坏模式)	搭接剪切强度 (psi); (破坏模式)	搭接剪切强度 (psi); (破坏模式)	搭接剪切强度 (psi); (破坏模式)
4 天 @ 70 ° F	237 (100% AFG)	202 (100% AFG)	430 (67% AFG/33% CF)	387 (33% AFG/67% CF)	692 (100% CF)	716 (100% CF)
@ 90 ° F 于水中 100 天	457 (33% AFG/67% CF)	288 (62% CF/38% PPF)	314 (82% CF/18% PPF)	531 (100% CF)	828 (100% CF)	455 (100% CF)
14 天 @ 190 ° F	766 (100% CF)	697 (100% CF)	823 (100% CF)	929 (100% CF)	866 (100% CF)	714 (100% CF)
@ 100 ° F / 100% RH, 14 天	695 (100% CF)	719 (100% CF)	608 (100% CF)	629 (100% CF)	584 (100% CF)	357 (100% CF)

组份	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13
预聚体	57.8	56.8	65.0	58.4	58.4	56.3
碳黑	20.9	20.9	26.0	20.9	20.9	20.9
粘土	12.4	12.4		12.4	12.4	12.4
甲苯	4.5	4.5	4.0	3.0	3.0	5.4
DMDEE	0.4	2.4	0.33	0.33	0.33	0.33
硅烷						
硅烷/聚异氰酸酯加合物 (异氰酸酯; NCO: NH)	4.0 (N-100; 2:1)	5.0 (N-100; 2:1)	5.0 (N-100; 3:1)	5.0 (N-3300; 2:1)	5.0 (N-3300; 3:2)	5.0 (N-3300; 3:2)
固化条件	搭接剪切强度 (psi); (破坏模式)	搭接剪切强度 (psi); (破坏模式)	搭接剪切强度 (psi); (破坏模式)	搭接剪切强度 (psi); (破坏模式)	搭接剪切强度 (psi); (破坏模式)	搭接剪切强度 (psi); (破坏模式)
4 天 @ 70 ° F	654 (100% CF)	646 (100% CF)	870 (100% CF)	780 (100% CF)	489 (100% CF)	650 (100% CF)
@ 90 ° F 水中 100 天	649 (100% CF)	675 (100% CF)	580 (100% CF)	722 (100% CF)	676 (100% CF)	550 (100% CF)
14 天 @ 190 ° F	865 (100% CF)	840 (100% CF)	950 (100% CF)	866 (100% CF)	879 (100% CF)	810 (100% CF)
@ 100 ° F / 100% R. H 14 天	652 (100% CF)	852 (100% CF)	620 (100% CF)	826 (100% CF)	728 (100% CF)	730 (100% CF)

实施例 14

按照实施例 1 的方法,用预聚体(66 份),由硅烷和 $N-100$ ($NCO : NH-3 : 1$) 制备的异氰酸酯—硅烷加合物(2.2 份),羟基苯并三唑化合物(一种紫外线吸收材料,由 *Ciba-Geigy* 销售,牌号为 *Tinuvin328*)(0.5 份),位阻胺化合物(用于防止聚合物发生光氧化的添加物,由 *Ciba-Geigy* 销售,牌号为 *Tinuvin765*)(0.5 份),位阻酚化合物(一种热抗氧剂,由 *Ciba-Geigy* 销售)(0.5 份),炭黑(由 *Cabot* 公司销售,牌号为 *Elftex8*)(29.5 份),*DMDEE*(0.6 份)制备密封胶。预聚体,硅烷,和 $N-100$ 与实施例 1 所叙述的相同。按实施例 1 的方法制备搭接剪切试验样品并进行试验。其结果如下: 搭接剪切强度(*psi*)/破坏模式;于 $70^{\circ}F/50\%R. H.$ 条件下固化 6 天—590*psi*/100%*CF*; 于 $90^{\circ}F$ 水中固化 10 天—713*psi*/100%*CF*; 于 $100^{\circ}F/100\%R. H.$ 条件下固化 14 天—711*psi*/100%*CF*。

实施例 15

采用实施例 1 的相同方法,用由实施例 1 中的预聚体和实施例 1 中的硅烷按 99 : 1 的重量比合成的预聚体(57.8 份),由硅烷和 $N-100$ ($NCO : NH-3 : 1$) 合成的异氰酸酯—硅烷加合物(4.0 份),炭黑(由 *Cabot* 公司销售,牌号为 *Elftex 8*)(20.9 份),*DMDEE*(0.4 份),甲苯(4.5 份),和粘土(4.5 份)制备密封胶。预聚体,硅烷和 $N-100$ 与实施例 1 中所叙述的相同。按照实施例 1 的方法测试样品的粘结强度。其结果如下:(搭接剪切强度(*psi*)/破坏模式)如下:

于 70°F, 50% R. H. 固化 7 天—802psi/100%CF; 浸于水中 90°F 下固化 10 天—519psi/100%CF; 于 190°F 固化 14 天—586psi/100%CF; 于 100°F 100% R. H. 条件下固化 14 天—472psi/100%CF。

以上实施例表明, 即使在粘结之前, 玻璃表面没有分别底涂玻璃底漆, 含有由仲氨基硅烷和聚异氰酸酯制备的加合物的密封胶, 当用于粘结玻璃和金属时, 仍具有优良的粘结性能。以上实施例同样表明, 用异氰酸酯—硅烷加合物制备的密封胶具有较高的搭接剪切强度, 其中加合物是由亚己基二异氰酸酯 (N—100 和 N—3300) 制备的脂族聚异氰酸酯树脂制备的。内聚破坏为优选的破坏模式, 这是由于粘结线以一致和可预测的方式破坏, 提供了相对一致的样品与样品间的搭接剪切值。同样, 只要维持内聚破坏, 一般优选更高的搭接剪切强度值。