

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410024290. X

[51] Int. Cl.
C09J 175/04 (2006.01)
C09K 3/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1288221C

[22] 申请日 2004. 6. 24

[21] 申请号 200410024290. X

[73] 专利权人 淄博海特曼化工有限公司

地址 255088 山东省淄博市高新区鲁泰大道 109-1 号

[72] 发明人 陈福泰 白渝平

审查员 皋 锋

[74] 专利代理机构 青岛发思特专利商标代理有限公司

代理人 蔡海淳

权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

一种无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶及其制备方法

[57] 摘要

一种无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶及其制备方法，属于粘合剂领域。其特征是聚氨酯粘接密封胶组分的质量份数比例为：端羟基聚醚 15~40、异氰酸酯 3~10、增塑剂 10~8、无机填料 6~25，有机填料 3~1523、催化剂 0.01~0.3，抗氧剂 0.01~0.2。由于本发明产品的组分配方中无任何溶剂成分，对环境和生产、使用者的健康无危害、韧性好、固体含量高、拉伸强度高、抗紫外线稳定性好，可广泛用于建筑物、广场、公路、机场建设、汽车、船舶、集装箱、机械制造行业、电子、电力、航空/航天、低温技术等领域。

1.一种无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶的制备方法，其特征是

(1)聚氨酯粘接密封胶组分的质量份数比例为：

端羟基聚醚	15~40
异氰酸酯	3~10
增塑剂	10~38
无机填料	6~25
有机填料	3~15
催化剂	0.01~0.3
抗氧化剂	0.01~0.2

其中，

所述的端羟基聚醚为平均分子量为 4500~6000 的端羟基三元聚氧化丙烯醚、平均分子量为 6000~8000 的端羟基聚四氢呋喃醚、平均分子量为 5500~6500 的聚氧化丙烯-蓖麻油多元醇共聚醚或平均分子量 2000~4000 的聚四氢呋喃-氧化丙烯共聚醚；

所述的异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯、1, 5-萘二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1, 6-己二异氰酸酯，或其中两种的混合物；

所述的增塑剂为邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二壬酯或邻苯二甲酸二异癸酯；

所述的无机填料为乙炔炭黑、钛白粉、碳酸钙、滑石粉、4A 分子筛、硫酸铝、氧化镁、有机膨润土或气相法白炭黑；

所述的有机填料为酚醛树脂、丙烯酸酯齐聚物、苯乙烯齐聚物、环氧树脂、PVC 糊树脂或萘烯树脂；

所述的催化剂为辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡、三乙烯二胺、N-甲基吗啉或三乙醇胺；

所述的抗氧化剂为 2, 6-二叔丁基对甲酚、四亚甲基 β - (3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸季戊四醇酯或 4, 4' -二叔辛基二苯胺；

(2)其制备工艺依次为：

①按配方取所需份数的端羟基聚醚加入到搅拌反应釜中，在 30~60 min 内升温至 80~100℃，在真空度为 0.09±0.005 MPa 条件下搅拌、真空脱气 1~2 h，降温至 60~80℃；

②加入所需份数的有机填料和异氰酸酯，在 30~60 min 内升温至 80~100℃，在充氮气保护条件下反应 2~3 h；

③加入所需份数的增塑剂，在 80~100℃温度和真空度为 0.09±0.005 MPa 条件下搅拌 1~2 h；

④加入所需份数的无机填料，待混合均匀后在真空度为 0.09±0.005 MPa 条件下搅拌

1~2 h, 降温至 30~40℃;

⑤加入所需份数的催化剂和抗氧剂, 继续反应 1~2 h;

⑥检测产品的粘度达到 $11 \times 10^5 \sim 13 \times 10^5$ mPa·s 时, 停止搅拌, 继续抽真空 10~15 min;

⑦充氮气解除真空至常压, 然后物料出釜;

⑧经检验、分包装而制得成品。

2.按照权利要求 1 所述的无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶的制备方法, 其特征是所述的异氰酸酯为固体芳香族异氰酸酯时, 需在 60~80℃ 的热水浴中熔化后再加入。

3.一种无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶的制备方法, 其特征是

(1)聚氨酯粘接密封胶组分的质量份数比例为:

端羟基聚醚	15~40
异氰酸酯	3~10
增塑剂	10~38
无机填料	6~25
有机填料	3~15
催化剂	0.01~0.3
抗氧剂	0.01~0.2

其中,

所述的端羟基聚醚为平均分子量为 4500~6000 的端羟基三元聚氧化丙烯醚、平均分子量为 6000~8000 的端羟基聚四氢呋喃醚、平均分子量为 5500~6500 的聚氧化丙烯-蓖麻油多元醇共聚醚或平均分子量 2000~4000 的聚四氢呋喃-氧化丙烯共聚醚;

所述的异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯、1, 5-萘二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1, 6-己二异氰酸酯, 或其中两种的混合物;

所述的增塑剂为邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二壬酯或邻苯二甲酸二异癸酯;

所述的无机填料为乙炔炭黑、钛白粉、碳酸钙、滑石粉、4A 分子筛、硫酸铝、氧化镁、有机膨润土或气相法白炭黑;

所述的有机填料为酚醛树脂、丙烯酸酯齐聚物、苯乙烯齐聚物、环氧树脂、PVC 糊树脂或萘烯树脂;

所述的催化剂为辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡、三乙烯二胺、N-甲基吗啉或三乙醇胺;

所述的抗氧剂为 2, 6-二叔丁基对甲酚、四亚甲基 β - (3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸季戊四醇酯或 4, 4'-二叔辛基二苯胺;

(2)其制备工艺依次为:

①按配方取所需份数的端羟基聚醚和增塑剂加入到搅拌反应釜中, 在 30~60 min 内升温至 100~120℃, 在真空度为 0.09 ± 0.005 MPa 条件下搅拌, 真空脱气 1~2 h;

②加入所需份数的无机填料，继续在真空度为 0.09 ± 0.005 MPa 条件下搅拌 1~2 h，降温至 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ ；

③加入所需份数的有机填料和异氰酸酯，在 30~60 min 内升温至 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ ，在真空度为 0.09 ± 0.005 MPa 条件下反应 2~3 h，降温至 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ ；

④在充氮气保护条件下加入所需份数的催化剂和抗氧剂，继续搅拌反应 1~2 h；

⑤检测产品的粘度达到 $11 \times 10^5 \sim 13 \times 10^5$ mPa·s 时，降温至 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ ，停止搅拌，抽真空 10~15 min；

⑥充氮气解除真空至常压，然后物料出釜，经检验、分包装而制得成品。

4.按照权利要求 3 所述的无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶的制备方法，其特征是所述的异氰酸酯为固体芳香族异氰酸酯时，需在 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 的热水浴中熔化后再加入。

一种无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶及其制备方法

技术领域

本发明属于粘合剂领域，尤其涉及一种基于聚氨酯或此种聚合物衍生物的粘合剂 / 密封胶。

背景技术

密封胶 (Sealant) 是用来填充空隙 (空洞、接头或接缝等) 的材料。其在使用时是一种流动的或可挤注的不定形材料，能嵌填封闭接缝，能依靠干燥、温度变化、溶剂挥发或化学交联，与基材稳定粘接，并逐渐定型成为塑性固态、粘弹性或弹性密封材料。

近 30 年来，密封胶在建筑、土木、汽车、船舶、电气、通讯、航天等工业和民用领域中的应用越来越广泛。

无定性密封胶的种类主要有有机硅类、聚氨酯类、聚硫橡胶类、丙烯酸脂类、丁苯橡胶类、丁基橡胶类、沥青类和油性嵌缝胶类，其中性能较好、应用较广泛的主要有有机硅类、聚氨酯类和聚硫橡胶类密封胶。

聚氨酯密封胶 (Polyurethane Sealant) 一般分为单组分和双组分两种基本类型，单组分为湿气固化型，双组分为反应固化型。单组分密封胶施工方便，但固化较慢；双组分密封胶有固化快、性能好等特点，但使用时需要配制，工艺较为复杂。

聚氨酯密封胶主要用于土木建筑、交通运输等行业，在日本，约 75~80% 的聚氨酯密封胶由于建筑物、广场、公路、机场建设等建筑行业，约 15% 的用于汽车、船舶、集装箱等机械制造行业，约 5% 的用于电子、电力、航空 / 航天、低温技术等其他行业。

我国开发聚氨酯密封胶始于 20 世纪 70 年代，早期研制的聚氨酯密封胶为双组分焦油型。单组分密封胶的研究和开发较迟，至 20 世纪 90 年代初，通过“七五”攻关，研制出单组分聚氨酯密封胶，后通过技术引进，开始工业化批量生产单组分聚氨酯密封胶，其产品主要用于建筑行业。

由于聚氨酯密封胶具有较好的物理性能和耐久性能，对基材适应性强，可具有适合汽车快速装配生产线的流水作业性和固化速度，在汽车工业发达的国家已被广泛用于风挡玻璃的装配和密封，防撞杆、前灯、后门等的密封兼粘接，使这些部件接头具有防锈、防水、防尘、抗震和增强作用。

目前，世界上能够生产这类高质量单组份聚氨酯粘接剂 / 密封胶产品的只有少数发达国家，如美国的 ESSEX 公司、3M 公司、日本的 SUNSTAR 公司、积水化学公司、横滨橡胶公司、德国的 BOSTIK 公司、瑞士的 EMS-TOGO 公司和 SIKA 公司等。

公开日为 2002 年 12 月 25 日，公开号为 CN 1386815A 的中国专利申请中公开了一种“单组份湿固化聚氨酯粘合剂的制备及其应用”，它是用二异氰酸酯与聚醚多元醇反应制备的，按重量百分比计各原料用量如下：

聚醚二元醇 27.6~58.0%，聚醚三元醇 0~13.0%，4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 31.4~55.0%，溶剂 0~20%。

公告日为 2000 年 3 月 29 日，公告号为 CN 1248606C 的中国专利中公开了一种“聚氨酯粘接剂/密封胶组合物、其前体和制备方法”，其组分中按重量计，含有：

粘接剂 / 密封胶前体 100 份；
嵌段剂 0.04—1.78 份；
惰性填料 32—76 份；
惰性增塑剂 24—134 份；
其他添加剂 1.2—3.6 份；
惰性溶剂大于 0 份，少于 9 份。

上述关于聚氨酯粘接剂/密封胶的专利申请或专利中所公开的组分中，均含有溶剂。

此处所使用的溶剂通常有苯、甲苯、二甲苯等（参见化学工业出版社材料科学与工程出版中心 2001 年 9 月出版的《密封胶—技术·配方·应用》，曹云来编，P.19）。

由于现有聚氨酯粘接剂/密封胶在配方或生产过程中，均或多或少地使用了有毒溶剂，使得其存在一定的环境污染和环保问题，对生产者和使用者的身体健康带来一定的损害。

此外，作为汽车用单组份高强度聚氨酯粘接密封胶，目前国内外同类产品的固含量在 96% 左右（其中 4% 为二甲苯等有毒溶剂），拉伸强度大约在 6 MPa 左右，使其在汽车生产行业中的应用范围受到局限。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是提供一种无溶剂、固体含量高、柔韧性好、拉伸强度高、抗紫外线稳定性好的无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶。

本发明还提供了上述聚氨酯粘接密封胶的制备方法。

本发明的技术方案是：提供一种无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶，其特征是聚氨酯粘接密封胶组分的质量份数比例为：

端羟基聚醚	15~40
异氰酸酯	3~10
增塑剂	10~38
无机填料	6~25
有机填料	3~15
催化剂	0.01~0.3
抗氧剂	0.01~0.2

其中，

所述的端羟基聚醚为平均分子量为 4500~6000 的端羟基三元聚氧化丙烯醚、平均分子量为 6000~8000 的端羟基聚四氢呋喃醚、平均分子量为 5500~6500 的聚氧化丙烯—蓖麻油多元醇共聚醚或平均分子量为 2000~4000 的聚四氢呋喃—氧化丙烯共聚醚；

所述的异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、

异佛尔酮二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯,或其中两种的混合物;

所述的增塑剂为邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二壬酯或邻苯二甲酸二异癸酯;

所述的无机填料为乙炔炭黑、钛白粉、碳酸钙、滑石粉、4A分子筛、硫酸铝、氧化镁、有机膨润土或气相法白炭黑;

所述的有机填料为酚醛树脂、丙烯酸酯齐聚物、苯乙烯齐聚物、环氧树脂、PVC糊树脂或萘烯树脂;

所述的催化剂为辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡、三乙烯二胺、N-甲基吗啉或三乙醇胺;

所述的抗氧剂为2,6-二叔丁基对甲酚、四亚甲基 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸季戊四醇酯或4,4'-二叔辛基二苯胺。

进一步地,上述的甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯可以单独使用,亦可其中两种混合使用,混合使用时,其两种混合物的混合比例为1:1~1.5。

本发明还提供了上述无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶的一种制备方法,其特征是制备工艺依次为:

(1)按配方取所需份数的端羟基聚醚加入到搅拌反应釜中,在30~60 min内升温至80~100℃,在真空度为 0.09 ± 0.005 MPa条件下搅拌、真空脱气1~2 h,降温至60~80℃;

(2)加入所需份数的有机填料和异氰酸酯,在30~60 min内升温至80~100℃,在充氮气保护条件下反应2~3 h;

(3)加入所需份数的增塑剂,在80~100℃温度和真空度为 0.09 ± 0.005 MPa条件下搅拌1~2 h;

(4)加入所需份数的无机填料,待混合均匀后在真空度为 0.09 ± 0.005 MPa条件下搅拌1~2 h,降温至30~40℃;

(5)加入所需份数的催化剂和抗氧剂,继续反应1~2 h;

(6)检测产品的粘度达到 $11 \times 10^5 \sim 13 \times 10^5$ mPa·s时,停止搅拌,继续抽真空10~15 min;

(7)充氮气解除真空至常压,然后物料出釜;

(8)经检验、分包装而制得成品。

当上述的异氰酸酯为固体芳香族异氰酸酯时,需在60~80℃的热水浴中熔化后再加入。

本发明还提供了上述无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶的另一种制备方法,其特征是制备工艺依次为:

(1)按配方取所需份数的端羟基聚醚和增塑剂加入到搅拌反应釜中,在30~60 min内升温至100~120℃,在真空度为 0.09 ± 0.005 MPa条件下搅拌,真空脱气1~2 h;

(2)加入所需份数的无机填料,继续在真空度为 0.09 ± 0.005 MPa条件下搅拌1~2 h,降温至60~80℃;

(3)加入所需份数的有机填料和异氰酸酯,在30~60 min内升温至80~100℃,在真空

度为 0.09 ± 0.005 MPa 条件下反应 2~3 h, 降温至 $60 \sim 80^\circ\text{C}$;

(4)在充氮气保护条件下加入所需份数的催化剂和抗氧化剂, 继续搅拌反应 1~2 h;

(5)检测产品的粘度达到 $11 \times 10^5 \sim 13 \times 10^5$ mPa·s 时, 降温至 $20 \sim 30^\circ\text{C}$, 停止搅拌, 抽真空 10~15 min;

(6)充氮气解除真空至常压, 然后物料出釜, 经检验、分包装而制得成品。

当所述的异氰酸酯为固体芳香族异氰酸酯时, 需在 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 的热水浴中熔化后再加入。

与现有技术比较, 本发明的优点是:

1.其组分配方中无任何溶剂成分, 对环境和生产、使用者的健康无危害;

2.固含量大于 99.5%, 拉伸强度大于 10 MPa, 明显优于目前国内外同类产品 (目前国内外同类产品的固含量在 96%左右, 拉伸强度在 6MPa 左右);

3.通过在配方中添加抗氧化剂, 使得本发明产品的抗紫外线稳定性得到提高, 使用寿命大大延长。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明做进一步说明。

实施例 1:

按下述配方和工艺制备无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶:

配方:

端羟基聚醚为平均分子量为 4500~6000 的端羟基三元聚氧化丙烯醚;

有机填料为酚醛树脂;

异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯;

增塑剂为邻苯二甲酸二丁酯;

无机填料为乙炔炭黑或气相法白炭黑;

催化剂为辛酸亚锡;

抗氧化剂为 2, 6-二叔丁基对甲酚。

制备工艺:

(1)取 15kg 端羟基聚醚加入到搅拌反应釜中, 在 30 min 内水浴升温至 80°C , 在真空度为 0.095 MPa 条件下搅拌、真空脱气 1 h, 降温至 60°C ;

(2)加入 3kg 的有机填料和 3kg 异氰酸酯, 在 30 min 内水浴升温至 80°C , 在充氮气保护条件下反应 2 h;

(3)加入 10kg 的增塑剂, 在 80°C 温度和真空度为 0.095 MPa 条件下搅拌 1 h;

(4)加入 6kg 的无机填料, 待混合均匀后在真空度为 0.095 MPa 条件下搅拌 1 h, 降温至 30°C ;

(5)加入 0.01kg 的催化剂和 0.01kg 的抗氧化剂, 继续反应 1 h;

(6)检测产品的粘度达到 11×10^5 mPa·s 时, 停止搅拌, 继续抽真空 10min;

(7)充氮气解除真空至常压, 然后物料出釜;

(8)经检验、分包装而制得成品。

通过上述配方和工艺制得的无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶，其性能理化指标以及与国外同类产品的指标数值对比如下表所示：

性能	SIKAFLEX		TRESTAT	BETASAD	AM-140	本发明产品
	255	255FC	8590	551		
固体含量 (%)	95	95	95	95	95	100
密度 (g/ml)	1.29	1.29	1.16	1.3	1.1	1.21
不粘时间 (min)	30	15	30	37	40-50	30
固化速度 (mm/d)	8.0	5.0	4.0		4.0	4.0
硬度 (邵氏A ⁰)	60	60	50	49	55	45
拉伸粘接强度 (MPa)	8.0	5.0	5.2	4.2	6.0	13
伸长率 (%)	400	400	450	500	500	550
剪切强度 (MPa)	5.0	5.0	5.5	4.0	4.5	6.0
撕裂强度 (N/mm)	9.0	12.0	6.4	17.4	15	20

可见，本发明产品的固体含量、拉伸粘接强度、剪切强度和撕裂强度等指标均好于国外同类产品。

上述参数的测定按下述标准中规定的方法进行测试：

- GB/T528-1999 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸性能的测定；
- GB/T529-1999 硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定；
- GB/T531-1999 橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法；
- GB/T6680-1986 液体化工产品采样通则；
- Q/HTM-001-2003 单组分湿固化聚氨酯胶粘剂/密封胶。

上述实施例中充氮气保护目的是为了保证反应在与空气隔绝状态下进行，故充氮压力无严格要求。

实施例 2：

按下述配方和工艺制备无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶：

配方：

- 端羟基聚醚为平均分子量为 6000~8000 的端羟基聚四氢呋喃醚；
- 有机填料为丙烯酸酯齐聚物；
- 异氰酸酯为 1, 5-萘二异氰酸酯；
- 增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯；
- 无机填料为钛白粉或碳酸钙；
- 催化剂为二月桂酸二丁基锡；
- 抗氧剂为四亚甲基 β - (3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸季戊四醇酯。

制备工艺：

- (1)取 40kg 端羟基聚醚和 38kg 增塑剂加入到搅拌反应釜中，在 60 min 内水浴升温至 120℃，在真空度为 0.09 MPa 条件下搅拌，真空脱气 2 h；
- (2)加入 25kg 无机填料，继续在真空度为 0.09 MPa 条件下搅拌 2 h，降温至 80℃；
- (3)加入 15kg 有机填料和 10kg 异氰酸酯，在 60 min 内水浴升温至 100℃，在真空度为

0.09 MPa 条件下反应 3 h, 降温至 80℃;

(4)在充氮气保护条件下加入 0.3 kg 催化剂和 0.2 kg 抗氧化剂, 继续搅拌反应 2 h;

(5)检测产品的粘度达到 13×10^5 mPa·s 时, 降温至 30℃, 停止搅拌, 抽真空 15 min;

(6)充氮气解除真空至常压, 然后物料出釜, 经检验、分包装而制得成品。

通过上述配方和工艺制得的无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶, 其性能理化指标如下:

固体含量 (%)	99.98
密度 (g/ml)	1.19
不粘时间 (min)	40
固化速度 (mm/d)	4.02
硬度 (邵氏A ⁰)	50
拉伸粘接强度 (MPa)	12.8
伸长率 (%)	548
剪切强度 (MPa)	6.1
撕裂强度 (N/mm)	20.3

其余同实施例 1。

实施例 3:

按下述配方和工艺制备无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶:

配方:

端羟基聚醚为平均分子量为 5500~6500 的聚氧化丙烯-蓖麻油多元醇共聚醚;

有机填料为苯乙烯齐聚物;

异氰酸酯为二苯基甲烷二异氰酸酯;

增塑剂为邻苯二甲酸二壬酯;

无机填料为滑石粉或硫酸铝;

催化剂为三乙烯二胺;

抗氧化剂为 4, 4' - 二叔辛基二苯胺。

制备工艺:

(1)取 27.5kg 端羟基聚醚加入到搅拌反应釜中, 在 45min 内水浴升温至 100℃, 在真空度为 0.085 MPa 条件下搅拌、真空脱气 2 h, 降温至 80℃;

(2)加入 9kg 有机填料和 7kg 异氰酸酯, 在 45 min 内水浴升温至 100℃, 在充氮气保护条件下反应 3 h;

(3)加入 24kg 增塑剂, 在 100℃温度和真空度为 0.085 MPa 条件下搅拌 2 h;

(4)加入 15.5kg 无机填料, 待混合均匀后在真空度为 0.085 MPa 条件下搅拌 2 h, 降温至 40℃;

(5)加入 0.155kg 催化剂和 0.105kg 抗氧化剂, 继续反应 2 h;

(6)检测产品的粘度达到 13×10^5 mPa·s 时, 停止搅拌, 继续抽真空 15 min;

(7)充氮气解除真空至常压, 然后物料出釜;

(8)经检验、分包装而制得成品。

通过上述配方和工艺制得的无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶，其性能理化指标如下：

固体含量 (%)	100
密度 (g/ml)	1.19
不粘时间 (min)	35
固化速度 (mm/d)	4.02
硬度 (邵氏A ⁰)	50
拉伸粘接强度 (MPa)	12.8
伸长率 (%)	548
剪切强度 (MPa)	6.05
撕裂强度 (N/mm)	21

其余同实施例 1。

实施例 4：

按下述配方和工艺制备无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶：

配方：

端羟基聚醚为平均分子量 2000~4000 的聚四氢呋喃-氧化丙烯共聚醚；

有机填料为环氧树脂；

异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯；

增塑剂为邻苯二甲酸二异癸酯；

无机填料为 4A 分子筛；

催化剂为 N-甲基吗啉；

抗氧化剂为 2, 6-二叔丁基对甲酚。

制备工艺：

(1)取 21.3kg 端羟基聚醚和 17kg 增塑剂加入到搅拌反应釜中，在 30 min 内升温至 100℃，在真空度为 0.09MPa 条件下搅拌，真空脱气 1 h；

(2)加入 10.8kg 无机填料，继续在真空度为 0.09 MPa 条件下搅拌 1 h，降温至 60℃；

(3)加入 6kg 有机填料和 5kg 异氰酸酯，在 30min 内升温至 80℃，在真空度为 0.09MPa 条件下反应 2 h，降温至 60℃；

(4)在充氮气保护条件下加入 0.0725kg 催化剂和 0.0575kg 抗氧化剂，继续搅拌反应 1 h；

(5)检测产品的粘度达到 11×10^5 mPa·s 时，降温至 20℃，停止搅拌，抽真空 10 min；

(6)充氮气解除真空至常压，然后物料出釜，经检验、分包装而制得成品。

通过上述配方和工艺制得的无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶，其性能理化指标如下：

固体含量 (%)	99.9
密度 (g/ml)	1.19
不粘时间 (min)	27
固化速度 (mm/d)	4.02

硬度 (邵氏A ⁰)	52
拉伸粘接强度 (MPa)	13.7
伸长率 (%)	552
剪切强度 (MPa)	6.03
撕裂强度 (N/mm)	20.2

其余同实施例 2。

上述各实施例中，所采用的异氰酸酯为固体芳香族异氰酸酯时，需在 60~80℃ 的热水浴中熔化后再加入（以下各实施例亦相同）。

实施例 5：

按下述配方和工艺制备无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶：

配方：

端羟基聚醚为平均分子量为 4500~6000 的端羟基三元聚氧化丙烯醚；

有机填料为 PVC 糊树脂；

异氰酸酯为 1, 6-己二异氰酸酯；

增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯；

无机填料为氧化镁或有机膨润土；

催化剂为三乙醇胺；

抗氧剂为四亚甲基 β - (3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸季戊四醇酯。

制备工艺：

(1)取 33.75kg 端羟基聚醚加入到搅拌反应釜中，在 50 min 内水浴升温至 95℃，在真空度为 0.093 MPa 条件下搅拌、真空脱气 1.75 h，降温至 75℃；

(2)加入所需份数的有机填料和异氰酸酯，在 50 min 内水浴升温至 76℃，在充氮气保护条件下反应 2.75 h；

(3)加入所需份数的增塑剂，在 95℃ 温度和真空度为 0.093 MPa 条件下搅拌 1.75 h；

(4)加入所需份数的无机填料，待混合均匀后在真空度为 0.093 MPa 条件下搅拌 1.75 h，降温至 37℃；

(5)加入所需份数的催化剂和抗氧剂，继续反应 1.75 h；

(6)检测产品的粘度达到 12.5×10^5 mPa·s 时，停止搅拌，继续抽真空 13.5 min；

(7)充氮气解除真空至常压，然后物料出釜；

(8)经检验、分包装而制得成品。

通过上述配方和工艺制得的无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶，其性能理化指标如下表所示：

固体含量 (%)	100
密度 (g/ml)	1.21
不粘时间 (min)	27
固化速度 (mm/d)	4.02

硬度 (邵氏A ⁰)	56
拉伸粘接强度 (MPa)	13.2
伸长率 (%)	550
剪切强度 (MPa)	6.05
撕裂强度 (N/mm)	21

其余同实施例 1。

实施例 6:

按下述配方和工艺制备无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶:

配方:

端羟基聚醚为平均分子量为 4500~6000 的端羟基三元聚氧化丙烯醚;

有机填料为萜烯树脂;

异氰酸酯为二苯基甲烷二异氰酸酯;

增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯;

无机填料为有机膨润土或气相法白炭黑;

催化剂为 N-甲基吗啉;

抗氧剂为 2, 6-二叔丁基对甲酚。

制备工艺:

(1)取 34kg 端羟基聚醚和 31kg 增塑剂加入到搅拌反应釜中, 在 60 min 内升温至 115℃, 在真空度为 0.095 MPa 条件下搅拌, 真空脱气 1.5 h;

(2)加入 20.3kg 无机填料, 继续在真空度为 0.095 MPa 条件下搅拌 1.5 h, 降温至 70℃;

(3)加入 12kg 有机填料和 8.5kg 异氰酸酯, 在 60 min 内升温至 90℃, 在真空度为 0.095 MPa 条件下反应 1.5 h, 降温至 70℃;

(4)在充氮气保护条件下加入 0.228kg 催化剂和 0.153kg 抗氧剂, 继续搅拌反应 1.6 h;

(5)检测产品的粘度达到 12.5×10^5 mPa·s 时, 降温至 25℃, 停止搅拌, 抽真空 12.5 min;

(6)充氮气解除真空至常压, 然后物料出釜, 经检验、分包装而制得成品。。

通过上述配方和工艺制得的无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶, 其性能理化指标如下:

固体含量 (%)	99.97
密度 (g/ml)	1.2
不粘时间 (min)	28
固化速度 (mm/d)	4.0
硬度 (邵氏A ⁰)	53
拉伸粘接强度 (MPa)	13.5
伸长率 (%)	553
剪切强度 (MPa)	6.02
撕裂强度 (N/mm)	20.4

其余同实施例 2。

实施例 7:

按下述配方和工艺制备无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶:

配方:

端羟基聚醚为平均分子量为 5500~6500 的聚氧化丙烯-蓖麻油多元醇共聚醚;

有机填料为 PVC 糊树脂;

异氰酸酯为 1, 6-己二异氰酸酯, 或其中两种的混合物;

增塑剂为邻苯二甲酸二壬酯;

无机填料为气相法白炭黑;

催化剂为三乙烯二胺;

抗氧剂为四亚甲基 β - (3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸季戊四醇酯。

制备工艺:

(1)取 35kg 端羟基聚醚加入到搅拌反应釜中, 在 50 min 内水浴升温至 85℃, 在真空度为 0.085 MPa 条件下搅拌、真空脱气 1.25 h, 降温至 65℃;

(2)加入 7kg 有机填料和 6kg 异氰酸酯, 在 40 min 内水浴升温至 88℃, 在充氮气保护条件下反应 2.3 h;

(3)加入 35kg 增塑剂, 在 85℃温度和真空度为 0.085 MPa 条件下搅拌 1.25 h;

(4)加入 18kg 无机填料, 待混合均匀后在真空度为 0.085 MPa 条件下搅拌 1.5 h, 降温至 32.5℃;

(5)加入 0.25kg 催化剂和 0.16kg 抗氧剂, 继续反应 1.2 h;

(6)检测产品的粘度达到 11.5×10^5 mPa·s 时, 停止搅拌, 继续抽真空 11.5 min;

(7)充氮气解除真空至常压, 然后物料出釜;

(8)经检验、分包装而制得成品。

通过上述配方和工艺制得的无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶, 其性能理化指标如下:

固体含量 (%)	100
密度 (g/ml)	1.2
不粘时间 (min)	40
固化速度 (mm/d)	4.0
硬度 (邵氏A ⁰)	50.3
拉伸粘接强度 (MPa)	14
伸长率 (%)	547
剪切强度 (MPa)	6.03
撕裂强度 (N/mm)	21

其余同实施例 1。

实施例 8:

按下述配方和工艺制备无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶:

配方:

端羟基聚醚为平均分子量 2000~4000 的聚四氢呋喃-氧化丙烯共聚醚；
 有机填料为萘烯树脂；
 异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯；
 增塑剂邻苯二甲酸二壬酯；
 无机填料为 4A 分子筛；
 催化剂为三乙醇胺；
 抗氧剂为 2, 6-二叔丁基对甲酚。

制备工艺:

- (1)取 20kg 端羟基聚醚和 15kg 增塑剂加入到搅拌反应釜中, 在 45 min 内升温至 110℃, 在真空度为 0.09 ± 0.005 MPa 条件下搅拌, 真空脱气 1~2 h;
- (2)加入 9kg 无机填料, 继续在真空度为 0.09 MPa 条件下搅拌 1.5 h, 降温至 65℃;
- (3)加入 5kg 有机填料和 4.5kg 异氰酸酯, 在 40 min 内升温至 95℃, 在真空度为 0.09 MPa 条件下反应 1.3 h, 降温至 75 ℃;
- (4)在充氮气保护条件下加入 0.22kg 催化剂和 0.02kg 抗氧剂, 继续搅拌反应 1.5 h;
- (5)检测产品的粘度达到 11.5×10^5 mPa·s 时, 降温至 30℃, 停止搅拌, 抽真空 1 min;
- (6)充氮气解除真空至常压, 然后物料出釜, 经检验、分包装而制得成品。

通过上述配方和工艺制得的无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶, 其性能理化指标如下:

固体含量 (%)	100
密度 (g/ml)	1.2
不粘时间 (min)	20~40
固化速度 (mm/d)	4.0
硬度 (邵氏A ⁰)	45-55
拉伸粘接强度 (MPa)	13
伸长率 (%)	550
剪切强度 (MPa)	6.0
撕裂强度 (N/mm)	20

其余同实施例 2。

实施例 9:

按下述配方和工艺制备无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶:

配方:

端羟基聚醚为平均分子量 2000~4000 的聚四氢呋喃-氧化丙烯共聚醚；
 有机填料为萘烯树脂；
 异氰酸酯为甲二苯基甲烷二异氰酸酯；
 增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯；
 无机填料为硫酸铝或氧化镁；
 催化剂为辛酸亚锡, 二月桂酸二丁基锡, 三乙烯二胺, N-甲基吗啉, 三乙醇胺;

抗氧剂为 4, 4' - 二叔辛基二苯胺。

制备工艺:

(1)取 30kg 端羟基聚醚加入到搅拌反应釜中, 在 40 min 内水浴升温至 88℃, 在真空度为 0.095 MPa 条件下搅拌、真空脱气 2 h, 降温至 60℃;

(2)加入 9.5kg 有机填料和 11kg 异氰酸酯, 在 40 min 内水浴升温至 100℃, 在充氮气保护条件下反应 2 h;

(3)加入 32kg 增塑剂, 在 100℃温度和真空度为 0.095 MPa 条件下搅拌 2 h;

(4)加入 22.5kg 无机填料, 待混合均匀后在真空度为 0.095 MPa 条件下搅拌 2 h, 降温至 30℃;

(5)加入 0.23kg 催化剂和 0.16kg 抗氧剂, 继续反应 1.6 h;

(6)检测产品的粘度达到 12.7×10^5 mPa·s 时, 停止搅拌, 继续抽真空 14 min;

(7)充氮气解除真空至常压, 然后物料出釜;

(8)经检验、分包装而制得成品。

通过上述配方和工艺制得的无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶, 其性能理化指标如下表所示:

固体含量 (%)	100
密度 (g/ml)	1.23
不粘时间 (min)	36
固化速度 (mm/d)	4.0
硬度 (邵氏A ⁰)	55
拉伸粘接强度 (MPa)	13.6
伸长率 (%)	549.25
剪切强度 (MPa)	6.0
撕裂强度 (N/mm)	20

其余同实施例 1。

实施例 10:

按下述配方和工艺制备无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶:

配方:

端羟基聚醚为平均分子量为 6000~8000 的端羟基聚四氢呋喃醚;

有机填料为 PVC 糊树脂;

异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯;

增塑剂为邻苯二甲酸二丁酯;

无机填料为 4A 分子筛;

催化剂为二月桂酸二丁基锡;

抗氧剂为 2, 6-二叔丁基对甲酚。

制备工艺:

(1)取 32kg 端羟基聚醚和 28kg 增塑剂加入到搅拌反应釜中, 在 50 min 内升温至 117℃, 在真空度为 0.085 MPa 条件下搅拌, 真空脱气 2 h;

(2)加入 18.5kg 无机填料, 继续在真空度为 0.085 MPa 条件下搅拌 1.8 h, 降温至 65℃;

(3)加入 8.5kg 有机填料和 8.2kg 异氰酸酯, 在 50 min 内升温至 95℃, 在真空度为 0.085 MPa 条件下反应 2.6 h, 降温至 65.5℃;

(4)在充氮气保护条件下加入 0.18kg 催化剂和 0.125kg 抗氧化剂, 继续搅拌反应 1.6 h;

(5)检测产品的粘度达到 12.8×10^5 mPa·s 时, 降温至 30℃, 停止搅拌, 抽真空 15 min;

(6)充氮气解除真空至常压, 然后物料出釜, 经检验、分包装而制得成品。

通过上述配方和工艺制得的无溶剂高强度聚氨酯粘接密封胶, 其性能理化指标如下:

固体含量 (%)	99.99
密度 (g/ml)	1.22
不粘时间 (min)	30
固化速度 (mm/d)	4.03
硬度 (邵氏A ⁰)	53.9
拉伸粘接强度 (MPa)	13.02
伸长率 (%)	550
剪切强度 (MPa)	6.1
撕裂强度 (N/mm)	20.2

其余同实施例 2。

实施例 11:

所采用的异氰酸酯为 1.5 kg 甲苯二异氰酸酯和 1.5 kg 1, 5-萘二异氰酸酯;

无机填料为 5kg 乙炔炭黑、5kg 钛白粉和 5kg 碳酸钙;

其余同实施例 1。

实施例 12:

所采用的异氰酸酯为 5 kg 1, 5-萘二异氰酸酯和 5 kg 二苯基甲烷二异氰酸酯;

无机填料为 20kg 滑石粉、5kg 氧化镁和 25kg 有机膨润土;

其余同实施例 2。

实施例 13:

所采用的异氰酸酯为 3 kg 甲苯二异氰酸酯和 4.5 kg 1, 5-萘二异氰酸酯;

无机填料为 10kg 钛白粉、14kg 碳酸钙和 26kg 滑石粉;

其余同实施例 3。

实施例 14:

所采用的异氰酸酯为 3.5 kg 异佛尔酮二异氰酸酯和 4.5 kg 1, 6-己二异氰酸酯;

无机填料为 20kg 滑石粉、4kg4A 分子筛和 16kg 硫酸铝;

其余同实施例 4。

实施例 15:

所采用的异氰酸酯为 2 kg 甲苯二异氰酸酯和 2.5 kg 二苯基甲烷二异氰酸酯；
无机填料为 6kg 硫酸铝、8kg 氧化镁和 3.5kg 有机膨润土；
其余同实施例 5。

实施例 16：

所采用的异氰酸酯为 4 kg 1, 5-萘二异氰酸酯和 5.2 kg 1, 6-己二异氰酸酯；
无机填料为 10kg 气相法白炭黑、11kg 滑石粉、2kg 4A 分子筛和 15kg 有机膨润土；
其余同实施例 6。

实施例 17：

所采用的异氰酸酯为 3 kg 甲苯二异氰酸酯和 4.4 kg 异佛尔酮二异氰酸酯；
无机填料为 20kg 乙炔炭黑、22kg 碳酸钙、7kg 滑石粉、2kg 4A 分子筛和 2kg 氧化镁；
其余同实施例 7。

实施例 18：

所采用的异氰酸酯为 3.5 kg 二苯基甲烷二异氰酸酯和 4.5 kg 1, 6-己二异氰酸酯；
无机填料为 11kg 乙炔炭黑、10kg 钛白粉、7kg 滑石粉、5kg 4A 分子筛和 8kg 有机膨润土；
其余同实施例 8。

本发明可广泛用于建筑物、广场、公路、机场建设、汽车、船舶、集装箱、机械制造行业、电子、电力、航空 / 航天、低温技术等领域。