

[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 02815447.9

[51] Int. Cl.

C08L 101/10 (2006.01)

C08K 5/54 (2006.01)

C08K 5/544 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1285678C

[22] 申请日 2002.7.18 [21] 申请号 02815447.9

[30] 优先权

[32] 2001. 8. 9 [33] DE [31] 10139132.3

[86] 国际申请 PCT/EP2002/008019 2002.7.18

[87] 国际公布 WO2003/014226 德 2003.2.20

[85] 进入国家阶段日期 2004.2.6

[71] 专利权人 电化学工业有限公司(国际)

地址 德国慕尼黑

[72] 发明人 沃尔弗拉姆·申德勒

安德烈亚斯·鲍尔

福尔克尔·施坦耶克

贝恩德·帕哈利

审查员 冯 奕

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

烷氧基交联的单组分湿固化材料

[57] 摘要

一种烷氧基交联的单组分材料, 其包括(A)具有通式(1) $-A-Si(R)_a(CH_3)_{3-a}$ 端基的烷氧基硅烷终止的聚合物以及(B)选自通式(2)至(4): $X-CH_2-Si(R)_a(CH_3)_{3-a}$ (2)、 $R'N[CH_2-Si(R)_a(CH_3)_{3-a}]_2$ (3)、 $N[CH_2-Si(R)_a(CH_3)_{3-a}]_3$ (4) 硅烷中的硅烷, 式中, A是具有1至18个碳原子的二价任选经卤素取代的烃基, R是甲氧基或乙氧基, X是 $R'O-$ 或 $R'NH-$ 基或卤素, R'是氢, 任选经卤素取代的环型、直链型或枝链型 C_{1-18} 烷基或 C_{6-18} 芳基, 或 $R'-O-CO-$ 或 $R'-NH-CO-$ 基, R'是任选经卤素取代的 C_{1-8} 烃基以及 a 是 1 至 3 的整数。

1. 一种烷氧基交联的单组分材料，其包括：

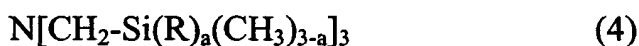
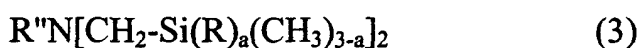
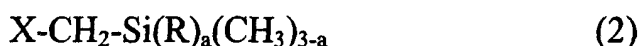
(A) 具有以下通式(1)端基的烷氧基硅烷终止的聚合物：



所述聚合物的骨架选自聚氨基甲酸酯、聚醚、聚酯、聚丙烯酸酯、聚乙烯酯、乙烯/烯烃共聚物、苯乙烯/丁二烯共聚物、聚烯烃及聚二有机硅氧烷，

以及

(B) 选自以下通式(2)至(4)硅烷中的一种或多种硅烷：



式中，

A 是具有 1 至 18 个碳原子的二价任选经卤素取代的烃基，

R 是甲氧基或乙氧基，

X 是 R''O-或 R''NH-基或卤素，

R''是氢，任选经卤素取代的环型、直链型或支链型 C₁₋₁₈ 烷基或 C₆₋₁₈ 芳基，或 R'-O-CO-或 R'-NH-CO-基，

R'是任选经卤素取代的 C₁₋₈ 烃基以及

a 是 1 至 3 的整数，

其中，在该组合物中，每 100 重量份聚合物 (A)，硅烷 (B) 的含量为 0.1—20 重量份。

2. 如权利要求 1 的材料，其中所述烷氧基硅烷终止的聚合物(A) 具有以下通式(7)的端基：



式中，

R^1 是氢或具有 1 至 18 个碳原子的任选经卤素取代的烷基或具有 6 至 18 个碳原子的芳基以及

R 及 a 的定义与权利要求 1 内相同。

3. 如权利要求 1 或 2 的材料，其每含有 100 重量份聚合物(A)则含有 0.1 至 20 重量份硅烷(B)。

4. 权利要求 1 或 2 的材料，其含有作为组分(C)的固化催化剂。

烷氧基交联的单组分湿固化材料

技术领域

本发明涉及基于烷氧基有机硅烷终止聚合物的烷氧基交联单组分密封剂材料，其具有突出的保存期限及突出的固化特性。

背景技术

以大气湿度固化的单组分材料(RTV-1)形式的具有末端硅烷基的有机聚合物已经公开，并且广泛用以制备柔性密封剂及粘着剂。此类聚合物可由不同结构单元组成。通常这些聚合物是聚氨基甲酸酯、聚醚、聚酯、聚丙烯酸酯、聚乙烯酯、乙烯/烯烃共聚物、苯乙烯/丁二烯共聚物或聚烯烃。众所周知，为了化合物加工及储存过程中的稳定，这些单组分材料中添加了低分子量化合物，这些低分子量化合物的可水解基对水的反应活性较硅烷终止的聚合物高。所加水去除剂的量取决于配方中诸成分的含水量及预期保存期限及加工时间。通常，这些水去除剂是有机官能性硅烷，该有机基通常对反应活性极为重要。这些硅烷的实例是：乙烯基三甲氧基硅烷及烷基氨基丙基三甲氧基硅烷，以及与水结合而形成氨的硅烷如六甲基二硅氮烷。

通常终止作用是使用经取代的丙基三甲氧基硅烷，因为这些丙基三甲氧基硅烷通常可廉价购得且其在这些材料内的反应活性极佳。然而，由于反应活性高，这些聚合物在加工时也常发生问题，例如在掺合可进一步增加反应活性的含水填料或添加剂时；再者，保存期限时常不足。例如，添加相对大量氨基硅烷作为粘着促进剂可大幅缩短保存期限。

例如，添加相对大量的氨基硅烷作为粘合促进剂可大大地降低保

存时间。例如，为缓和催化剂的活性，这些材料必须借助于另外添加的其他成分加以稳定化，如添加 DE-A-19923300 中所述的磷酸酯。再者，添加标准水去除剂如乙烯基三甲氧基硅烷，仅适于有限度的稳定这些材料。

类似于上述有机聚合物，具有高反应的聚二有机硅氧烷也是公知的。US-A-5254657 中描述了湿固化的基于硅氧烷的材料，其中可交联硅烷单元的制造方法类似于有机聚合物，经由氨基硅氧烷与异氰酸酯基烷基烷氧基硅烷反应。由于末端硅烷基的反应活性高，这些也有保存期限方面的问题。

发明内容

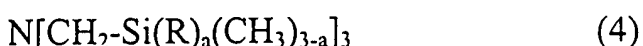
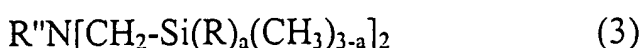
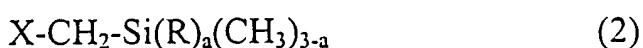
本发明涉及烷氧基交联单组分材料，其包括：

(A)具有通式(1)端基的烷氧基硅烷终止的聚合物，



以及

(B)选自通式(2)至(4)硅烷的硅烷



其中

A 是具有 1 至 18 个碳原子的两价任选经卤素取代的烃基，

R 是甲氧基或乙氧基，

X 是 R''O-或 R''NH-基团或卤素，

R''是氢、任选经卤素取代的环型、直链型或枝链型 C₁₋₁₈ 烷基或 C₆₋₁₈ 芳基，或 R'-O-CO-基或 R'-NH-CO-基，

R'是任选经卤素取代的 C₁₋₈ 烃基及

a 是 1 至 3 的整数。

这些以烷氧基有机硅烷终止的聚合物(A)为基础的材料具有极佳的保存期限及极佳的固化特性。事实上已经发现：于聚合物(A)内添加通式(2)至(4)的硅烷，适于制备此类具有改良保存期限的材料，且对这些材料的固化及完全固化的动力性能不会造成不良影响。有关加工方面，与现有组合物相较，由于通式(2)至(4)硅烷的反应性极高，这些材料可实施加工足够长的时间而不发生胶凝现象。通过硅烷的添加量可调节加工时间。但是，由于通式(2)至(4)硅烷具有足够高的反应性，表皮形成时间及完全固化时间仅略受硅烷量的影响。因此可制得对储存过程中来自填料的相对大量水分仍能非常稳定而固化特性不受不良影响的材料。

例如，在 US-A-3971751、EP-A-70475、DE-A-19849817、US-A-6124387 或 US-A-5990257 中均公开了各种硅烷终止的聚合物(A)的制备方法。各种产品均可商购，例如：MS-Polymer S203H 及 S303H (购自 Kaneka Corp.)、Desmoseal® LS 2237 (Bayer AG)、Polymer ST50 (Hanse-Chemie GmbH)、Excestar® S2410 及 S2420 (Asahi Glass)、Permapol® MS (Witton Chemical Co.)或 WSP 725-80(Witton Chemical Co.)。此外，也可使用具有有机聚合物骨架的其他硅烷终止的聚合物(A)。

优选这些聚合物(A)所含骨架包括聚氨基甲酸酯、聚醚、聚酯、聚丙烯酸酯、聚乙烯酯、乙烯 / 烯烃共聚物、苯乙烯/丁二烯共聚物或聚烯烃。特别优选摩尔质量 M_n 为 5000 至 50000、尤其 10000 至 25000 的聚醚、聚酯及聚氨基甲酸酯。这些聚合物(A)的粘度优选不超过 200 帕斯卡·秒，尤其不超过 100 帕斯卡·秒。

在上述通式(1)至(4)内：

R'' 优选为氢、环型或直链型 C_{1-6} 烷基或 C_{6-10} 芳基，尤其是丁基、环己基或苯基，

R' 优选为 C_{1-4} 烷基或苯基，尤其是甲基或乙基，

A 优选为枝链型或直链型 C_{1-6} 烷基, 尤其是亚甲基或亚丙基。

A 优选为 2 或 3。

已经公开了许多可能的硅烷终止的聚合物(A)的制备方法, 尤其:

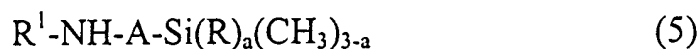
- 不饱和单体与具有(例如)烷氧基硅烷基如乙烯基三甲氧基硅烷共聚合。

- 不饱和单体如乙烯基三甲氧基硅烷在热塑性塑料如聚乙烯上接枝。

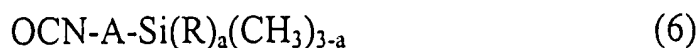
- 在贵金属催化作用下 H-硅烷如甲基二甲氧基硅烷加成在碳双键上。

- 有机硅烷与预聚物反应。此处, 预聚物的官能团与硅烷的官能团反应。

上述案例中时常采用且最简单的方法是异氰酸酯预聚物的 NCO 基团与通式(5)的氨基硅烷反应



所以, 异氰酸酯预聚物的 OH 基、以及许多其他母体聚合物结构单元如纯聚醚的 OH 基可进一步与通式(6)的异氰酸酯基硅烷反应:



在通式(5)及(6)中,

R^1 是氢或具有 1 至 18 个碳原子(尤其 1 至 6 个碳原子)的任选经卤素取代的烷基, 或具有 6 至 18 个碳原子(尤其 6 至 10 个碳原子)的芳基,

A、R 及 a 的定义与上述相同。

优选 A 是亚丙基, R 是甲氧基, R^1 是苯基或直链型烷基如乙基或丁基, 及 a 的值为 3。

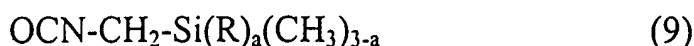
在优选实施方案内, 该烷氧基硅烷终止的聚合物(A)具有通式(7)的端基:



类似于上述的方法，该聚合物可通过使异氰酸酯预聚物的 NCO 基团与通式(8)的氨基硅烷反应制得：



所以，异氰酸酯预聚物的 OH 基、以及许多其他母体聚合物结构单元如纯聚醚的 OH 基可进一步与通式(9)的异氰酸酯基硅烷反应：



在通式(7)、(8)及(9)中， R^1 、 R 及 a 的定义与上述相同。优选 R^1 是苯基或直链型烷基，如：乙基或丁基，以及 a 是 2 或 3。

在硅烷终止的聚合物(A)具有通式(7)的端基时，已发现由于其反应性甚高，这些聚合物仅可在非常困难的情况下加以调配。常规填料及添加剂的含水量，足以导致该材料在调配过程中完全凝胶化或实质上坚挺，此种情形通常使制得的材料不易加工。再者，这些材料的保存期限也有问题而不能长期储存。在这些 RTV-1 混合物加工过程中，因这些材料吸引水分太快以致无法作到均匀加工。试图利用上述标准水去除剂稳定这些材料没有成功。

与现有水去除剂相较，由于通式(2)、(3)及(4)的硅烷的反应性非常高，依照通式(7)的硅烷终止的聚合物(A)可稳定足够长的时间而无凝胶化现象。此处，加工时间可由硅烷的添加量调节。然而，加工时间及不胶粘及完全固化时间则实质上较短。因此，具有长保存期限且包括依照通式(7)的硅烷终止的聚合物(A)现在也可制得。

具有包括聚二有机硅氧烷及通式(1)端基的骨架的聚合物也可用作聚合物(A)。通式(6)的硅烷优选与具有末端羟烷基或氨烷基的硅氧烷油进行加成反应。

用烷氧基官能硅烷（如乙烯基三甲氧基硅烷或甲基三甲氧基硅烷）嵌段 Si-OH 终止的硅氧烷油制得的常规硅氧烷聚合物也可用作另一实施方案以取代聚合物(A)。

具有亚甲基间隔的通式(2)、(3)及(4)的常规硅烷可用作组分(B)。

这些硅烷的实例是：氨甲基三甲氧基硅烷、氨甲基甲基二甲氧基硅烷、双(三甲氧基硅烷基甲基)胺、氨甲基三乙氧基硅烷、氨甲基甲基二乙氧基硅烷、双(三乙氧基硅烷基甲基)胺、苯基氨基甲基三甲氧基硅烷、苯基氨基甲基甲基二甲氧基硅烷、丁基氨基甲基三甲氧基硅烷、丁基氨基甲基甲基二甲氧基硅烷、环己基氨基甲基三甲氧基硅烷、环己基氨基甲基甲基二甲氧基硅烷、甲氧基甲基三甲氧基硅烷、甲氧基甲基甲基二甲氧基硅烷、乙氧基甲基三乙氧基硅烷、乙氧基甲基甲基二乙氧基硅烷、甲基氨甲酸酯基甲基三甲氧基硅烷、甲基氨甲酸酯基甲基甲基二甲氧基硅烷、乙基氨甲酸酯基甲基三乙氧基硅烷、乙基氨甲酸酯基甲基甲基二乙氧基硅烷、氯甲基三甲氧基硅烷及氯甲基甲基二甲氧基硅烷。

优选氨甲基三甲氧基硅烷及氨甲基甲基二甲氧基硅烷，特别优选苯基氨基甲基三甲氧基硅烷、苯基氨基甲基甲基二甲氧基硅烷、甲氧基甲基三甲氧基硅烷及甲氧基甲基-甲基二甲氧基硅烷、甲基氨基甲酸酯基甲基三甲氧基硅烷、甲基氨基甲酸酯基甲基甲基二甲氧基硅烷、乙基氨基甲酸酯基甲基三乙氧基硅烷、乙基氨基甲酸酯基甲基甲基二乙氧基硅烷，它们由于其碱性低而对反应性无另外的加速效果。

这些材料每 100 重量份聚合物(A)，其硅烷(B)的含量优选 0.1 至 20 重量份，特别优选 0.5 至 10 重量份，尤其优选 2 至 6 重量份。

这些材料可含有固化催化剂作为组分(C)。优选已知可促进硅烷缩合的所有有机金属催化剂均可用作组分(C)。其中特别是锡化合物及钛化合物。优选的锡化合物是：二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡及双乙酰丙酮化二丁基锡，优选的钛化合物是：钛酸烷基酯，例如：钛酸四异丙酯及钛酸四丁酯。再者，碱性胺可用作助催化剂，但如果适合也可用作催化剂本身。例如，优选的化合物是：1,8-二氮二环[5,4,0]十一碳-7-烯或 4-二甲氨基吡啶。再者，带有至少一个硅烷基的有机氮化合物也可使用。例如，具有硅烷基的适当碱是含有氨基的硅烷如：

氨丙基三甲氧基硅烷、氨丙基三乙氧基硅烷、氨甲基三甲氧基硅烷、氨甲基三乙氧基硅烷、氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷、丁基氨基丙基三甲氧基硅烷、丁基氨基甲基三甲氧基硅烷、环己基氨基甲基三甲氧基硅烷及环己基氨基丙基三甲氧基硅烷。

这些材料可另外含有已知用于烷氧基-交联单组分材料内的助剂作为组分(A)，如：粘着促进剂、增塑剂、填料、减粘剂、光稳定剂、杀真菌剂及颜料。

上述通式的所有上述符号，其定义总是各自独立不相干涉。在所有通式中，硅原子是四价。

具体实施方式

通过下列实施例说明本发明但并非限制本发明。除另有说明外，所有量及百分比皆是基于重量，所有压力均是 0.10 兆帕斯卡(绝对)及所有温度均是 20℃。

实施例

异氰酸酯基甲基三甲氧基硅烷的制备：

依照已经公开的方法(美国专利 US 3,494, 951)以氯甲基三甲氧基硅烷为起始原料，合成甲基氨基甲酸酯基甲基三甲氧基硅烷。

于氩气流中将其泵入充有石英绒的石英热解管内。该热解管内的温度为 420 至 470℃。于加热区末端处，借助于冷凝器将粗制品冷凝并收集。在减压下通过蒸馏将该无色液体纯化。预期产品在约 88 至 90℃ (82 毫巴) 下，以超过 99% 的纯度自管顶排出，未反应的氨基甲酸酯则于管底取出。并将其直接再循环至热解管。

以此方式，由 56.9 克(273 毫摩尔)甲基氨基甲酸酯基甲基三甲氧基硅烷起始，制得 33.9 克(191 毫摩尔)预期产品异氰酸酯基甲基三甲氧基硅烷，其纯度 > 97%。此对应于产率为理论值的 70%。

N-苯基氨基甲基三甲氧基硅烷的制备

初始时将 537 克(5.77 摩尔)苯胺完全送入实验室反应器内并覆以氮气。将其加热至 115℃, 并将 328 克(1.92 摩尔)氯甲基三甲氧基硅烷滴入, 历时 1.5 小时, 并在 125 至 130℃下继续搅拌 30 分钟。添加约 150 克硅烷之后, 苯胺盐酸盐呈盐状递增沉淀, 但悬浮液保持容易搅拌直至计量加入终止。在良好真空下(在 7 毫巴、62℃)将过量的苯胺(约 180 克)除去。之后, 为使苯胺盐酸盐完全结晶, 在约 50℃温度下将 350 毫升甲苯加入, 在 10℃下搅拌该悬浮液 30 分钟。之后将其过滤。在 60 至 70℃下, 于部分真空中将溶剂甲苯除去。通过蒸馏(在 0.16 毫巴、89 至 91℃)将该残留物纯化。

制得产品 331 克, 也即产率为理论值的 75.9%, 其纯度约为 96.5%。该产品含有约 3.5%的杂质 N,N-双[三甲氧基硅烷基甲基]苯基胺。

甲氧基甲基三甲氧基硅烷的制备

于覆以氮气的实验室反应器内的 2.5 升甲醇中, 将 340 克(6.3 摩尔)甲醇钠(95%纯度)分次加以溶解。在此过程中, 将该溶液加热至 65℃。之后, 将 995 克(5.8 摩尔)氯甲基三甲氧基硅烷滴入, 历时 1.5 小时, 并在沸腾情况下继续搅拌 30 分钟。添加硅烷时, 氯化钠呈盐状自然沉淀下来, 但悬浮液保持容易搅拌直至计量加入终止。用抽吸方式将沉淀的氯化钠滤除, 并在部分真空及 40 至 50℃的情况下将甲醇除去。通过蒸馏(在 172 毫巴、97 至 98℃)将残留物纯化。

制得产品 678.0 克, 即理论值的 70.3%, 其纯度约为 99.5%。

实施例 1(比较例)

在 100℃使 400 克平均分子量为 8000 克/摩尔的聚丙二醇与 23.0 克异佛尔酮二异氰酸酯聚合, 历时 60 分钟。之后将所得聚氨基甲酸酯预聚物冷却至 60℃并与 12.8 克苯基氨基丙基三甲氧基硅烷(由

CK-Witco 以商标名 Silquest® Y-9669 购得)混合, 继续搅拌 60 分钟直至红外光谱上不再看到异氰酸酯频带为止。在约 25°C, 将所制硅烷终止的聚合物与 155 克邻苯二甲酸二异十一烷基酯、21.0 克 3-(2-氨基乙基)氨丙基三甲氧基硅烷、21.0 克乙烯基三甲氧基硅烷及 435 克沉淀并经烘干的白垩(含水量<300 ppm)混合, 并于实验室行星式混合器内加工 0.5 小时, 制得稳固糊状物。最后, 混以 2.0 克二月桂酸二丁基锡作为催化剂, 历时 10 分钟。借助于刮刀将该糊状物的一部分涂敷 5 毫米厚的薄层在聚四氟乙烯薄片上, 并在大气湿度作用下交联制得弹性橡胶。并测定该试样的无胶粘时间及完全固化情形(23°C/50%相对湿度)。

将该糊状物的其余部分置入铝筒内并在 70°C 温度下储存 4 天。之后, 测试其稠度并依照以上所述测定其无胶粘时间及完全固化情形。该产品的特性如表 1 内所列。

实施例 2

在约 25°C, 将依照实施例 1 所制硅烷终止的聚合物与 155 克邻苯二甲酸二异十一烷基酯、21.0 克 3-(2-氨基乙基)氨丙基三甲氧基硅烷、21.0 克甲氧基甲基三甲氧基硅烷及 435 克沉淀并经烘干的白垩(含水量<300 ppm)加以混合, 并于实验室行星式混合器内加工历时 0.5 小时, 制得稳固糊状物。最后, 混以 2.0 克二月桂酸二丁基锡作为催化剂, 历时 10 分钟。

如以上所述测定无胶粘时间、完全固化情形及保存期限。该产品的特性如表 1 内所列。

实施例 3

在约 25°C, 将依照实施例 1 所制硅烷终止的聚合物与 155 克邻苯二甲酸二异十一烷基酯、21.0 克 3-(2-氨基乙基)氨丙基三甲氧基硅烷、

42.0 克甲氧基甲基三甲氧基硅烷及 435 克沉淀并经烘干的白垩(含水量<300 ppm)混合, 并于实验室行星式混合器内加工 0.5 小时, 制得稳固糊状物。最后, 混以 2.0 克二月桂酸二丁基锡作为催化剂, 历时 10 分钟。

如以上所述测定无胶粘时间、完全固化情形及保存期限。该产品的特性如表 1 内所列。

实施例 4

在约 25°C, 将依照实施例 1 所制硅烷终止的聚合物与 155 克邻苯二甲酸二异十一烷基酯、21.0 克 3-(2-氨基乙基)氨丙基三甲氧基硅烷、42.0 克苯基氨基甲基三甲氧基硅烷及 435 克沉淀并经烘干的白垩(含水量<300 ppm)混合, 并于实验室行星式混合器内加工 0.5 小时, 制得稳固糊状物。最后, 混以 2.0 克二月桂酸二丁基锡作为催化剂, 历时 10 分钟。

如以上所述测定无胶粘时间、完全固化情形及保存期限。该产品的特性如表 1 内所列。

实施例 5

在约 25°C, 将 300 克 Desmoseal® LS 2237(硅烷终止的聚氨基甲酸酯, Bayer AG 出品)与 108 克邻苯二甲酸二异十一烷基酯、16.7 克 3-(2-氨基乙基)氨丙基三甲氧基硅烷、16.7 克乙烯基三甲氧基硅烷及 328 克沉淀并经烘干的白垩(含水量<300 ppm)混合, 并于实验室行星式混合器内加工 0.5 小时, 制得稳固糊状物。最后, 混以 2.0 克二月桂酸二丁基锡作为催比剂, 历时 10 分钟。

如以上所述测定无胶粘时间、完全固化情形及保存期限。该产品的特性如表 1 内所列。

实施例 6

在约 25℃，将 300 克 Desmoseal® LS 2237 与 108 克邻苯二甲酸二异十一烷基酯、16.7 克 3-(2-氨基乙基)氨丙基三甲氧基硅烷、16.7 克甲氧基甲基三甲氧基硅烷及 328 克沉淀并经烘干的白垩(含水量<300 ppm)混合，并于实验室行星式混合器内加工 0.5 小时，制得稳固糊状物。最后，混以 2.0 克二月桂酸二丁基锡作为催化剂，历时 10 分钟。

如以上所述测定无胶粘时间、完全固化情形及保存期限。该产品的特性如表 1 内所列。

实施例 7

在约 25℃，将 300 克 Desmoseal® LS 2237 与 108 克邻苯二甲酸二异十一烷基酯、16.7 克 3-(2-氨基乙基)氨丙基三甲氧基硅烷、33.4 克甲氧基甲基三甲氧基硅烷及 328 克沉淀并经烘干的白垩(含水量<300 ppm)混合，并于实验室行星式混合器内加工 0.5 小时，制得稳固糊状物。最后，混以 2.0 克二月桂酸二丁基锡作为催化剂，历时 10 分钟。

如以上所述测定无胶粘时间、完全固化情形及保存期限。该产品的特性如表 1 内所列。

实施例 8

在约 25℃，将 300 克 Desmoseal®LS 2237 与 108.0 克邻苯二甲酸二异十一烷基酯、16.7 克 3-(2-氨基乙基)氨丙基三甲氧基硅烷、16.7 克苯基氨基甲基三甲氧基硅烷及 328 克沉淀并经烘干的白垩(含水量<300 ppm)混合，并于实验室行星式混合器内加工 0.5 小时，制得稳固糊状物。最后，混以 2.0 克二月桂酸二丁基锡作为催化剂，历时 10 分钟。

如以上所述测定无胶粘时间、完全固化情形及保存期限。该产品的特性如表 1 内所列。

实施例 9(比较例)

于附有真空泵的可加热实验室行星式混合器内, 将 500 克平均分子量为 15,000 克 / 摩尔的 α, ω -氨丙基聚二甲基硅氧烷加热至 80°C 并于真空中在 0.5 小时内继续加热至完成。冷却至 30 至 35°C 后, 添加 16.4 克异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷(以商标名 Silquest®Y-5187 由 CK-Wicto 购得), 并继续搅拌 30 分钟。在 25°C 温度下, 将如此制得的硅烷终止的聚合物与 230 克粘度为 100 帕斯卡·秒的三甲基硅烷基终止的聚二甲基硅氧烷、16.7 克 3-(2-氨乙基)氨丙基三甲氧基硅烷、16.7 克乙烯基三甲氧基硅烷及 85 克亲水性热解型硅石(由 Wacker-Chemie GmbH 以商标名 HDK®-V15 购得)混合, 并加工 0.5 小时, 制得稳固糊状物。最后, 混以 0.75 克二月桂酸二丁基锡作为催化剂, 历时 10 分钟。

如以上所述测定无胶粘时间、完全固化情形及保存期限。该产品的特性如表 1 内所列。

实施例 10

在约 25°C 将依照实施例 8 制得的硅烷终止的聚合物与 230 克粘度为 100 帕斯卡·秒的三甲基硅烷基终止的聚二甲基硅氧烷、16.7 克 3-(2-氨乙基)氨丙基三甲氧基硅烷、16.7 克甲氧基甲基三甲氧基硅烷及 85 克亲水性热解型硅石混合, 并加工 0.5 小时, 制得稳固糊状物。最后, 混以 0.75 克二月桂酸二丁基锡作为催化剂, 历时 10 分钟。

如以上所述测定无胶粘时间、完全固化情形及保存期限。该产品的特性如表 1 内所列。

实施例 11

在约 25°C, 将依照实施例 8 制得的硅烷终止的聚合物与 230 克粘度为 100 帕斯卡·秒的三甲基硅烷基终止的聚二甲基硅氧烷、16.7

克 3-(2-氨基乙基)氨丙基三甲氧基硅烷、33.4 克甲氧基甲基三甲氧基硅烷及 85 克亲水性热解型硅石混合并加工 0.5 小时，制得稳固糊状物。最后，混以 0.75 克二月桂酸二丁基锡作为催化剂，历时 10 分钟。

如以上所述测定无胶粘时间、完全固化情形及保存期限。该产品的特性如表 1 内所列。

实施例 12

在约 25℃，将依照实施例 8 制得的硅烷终止的聚合物与 230 克、粘度为 100 帕斯卡·秒的三甲基硅烷基终止的聚二甲基硅氧烷、16.7 克 3-(2-氨基乙基)氨丙基三甲氧基硅烷、16.7 克苯基氨基甲基三甲氧基硅烷及 85 克亲水性热解型硅石混合，并加工 0.5 小时，制得稳固糊状物。最后，混以 0.75 克二月桂酸二丁基锡作为催化剂，历时 10 分钟。

如以上所述测定无胶粘时间、完全固化情形及保存期限。该产品的特性如表 1 内所列。

实施例 13(比较例)

在 100℃，使 400 克平均分子量为 8000 克/摩尔的聚丙二醇与 23.0 克异佛尔酮二异氰酸酯聚合，历时 60 分钟。之后将所制聚氨基甲酸酯预聚物冷却至 60℃，再与 10.5 克苯基氨基甲基三甲氧基硅烷混合，并继续搅拌 60 分钟直至红外光谱内不再看到异氰酸酯频带。在约 25℃温度下将如此制得的硅烷终止的聚合物与 155 克邻苯二甲酸二异十一烷基酯、21.0 克 3-(2-氨基乙基)氨丙基三甲氧基硅烷、21.0 克乙烯基三甲氧基硅烷及 435 克沉淀并经烘干的白垩(含水量<300 ppm=混合，并于实验室行星式混合器内加工，制得稳固糊状物。该产品早在混以填料时实施凝胶化。

实施例 14(比较例)

利用 63.0 克乙烯基三甲氧基硅烷，如上所述将依照实施例 13 制得的硅烷终止的聚合物加以调配。该产品仍可在该实验室行星式混合器内加工，制得稳固糊状物，但在制造测试样品过程中已完全固化。

实施例 15(比较例)

在 100℃，使 400 克平均分子量为 8000 克 / 摩尔的聚丙二醇与 12.5 克异佛尔酮二异氰酸酯聚合，历时 60 分钟。之后将所制聚氨基甲酸酯预聚物冷却至 60℃，再与 19.7 克异氰酸酯基甲基三甲氧基硅烷混合，并继续搅拌 60 分钟直至红外光谱内不再看到异氰酸酯频带。在约 25℃温度下将如此制得的硅烷终止的聚合物与 155 克邻苯二甲酸二异十一烷基酯、21.0 克 3-(2-氨基乙基)氨丙基三甲氧基硅烷、21.0 克乙烯基三甲氧基硅烷及 435 克沉淀并经烘干的白垩(含水量<300 ppm)混合，并于实验室行星式混合器内加工，制得稳固糊状物。该产品早在混以填料时实施凝胶化。

实施例 16

在约 25℃，将依照实施例 13 所制硅烷终止的聚会物与 155 克邻苯二甲酸二异十一烷基酯、21.0 克 3-(2-氨基乙基)氨丙基三甲氧基硅烷、21.0 克甲氧基甲基三甲氧基硅烷及 435 克沉淀并经烘干的白垩(含水量<300 ppm)混合，并于实验室行星式混合器内加工，制得稳固糊状物。如以上所述测定无胶粘时间、完全固化情形及保存期限。该产品的特性如表 1 内所列。

实施例 17

在约 25℃，将依照实施例 13 所制硅烷终止的聚合物与 155 克邻苯二甲酸二异十一烷基酯、21.0 克 3-(2-氨基乙基)氨丙基三甲氧基硅烷、

42.0 克甲氧基甲基三甲氧基硅烷及 435 克沉淀并经烘干的白垩(含水量<300 ppm)混合,并于实验室行星式混合器内加工,制得稳固糊状物。如以上所述测定无胶粘时间、完全固化情形及保存期限。该产品的特性如表 1 内所列。

实施例 18

在约 25℃,将依照实施例 13 所制硅烷终止的聚合物与 155 克邻苯二甲酸二异十一烷基酯、21.0 克 3-(2-氨基乙基)氨丙基三甲氧基硅烷、21.0 克苯基氨基甲基三甲氧基硅烷及 435 克沉淀并经烘干的白垩(含水量<300 ppm)混合,并于实验室行星式混合器内加工,制得稳固糊状物。如以上所述测定无胶粘时间、完全固化情形及保存期限。该产品的特性如表 1 内所列。

实施例 19

在约 25℃,将依照实施例 15 所制硅烷终止的聚合物与 155 克邻苯二甲酸二异十一烷基酯、21.0 克 3-(2-氨基乙基)氨丙基三甲氧基硅烷、42.0 克甲氧基甲基三甲氧基硅烷及 435 克沉淀并经烘干的白垩(含水量<300 ppm)混合,并于实验室行星式混合器内加工,制得稳固糊状物。如以上所述测定无胶粘时间、完全固化情形及保存期限。该产品的特性如表 1 内所列。

表 1：湿固化材料的固化特性及保存期限

实施例	无胶粘 [分钟]	完全固化 [毫米/天]	无胶粘 4 天/60℃ [毫米/天]	完全固化 4 天/60℃ [毫米/天]	保存期限 (附注)
实施例 1 (比较例)	60	2-3	35	2	糊状物 显著更粘
实施例 2	40	3	40	2-3	糊状物 略微更粘
实施例 3	45	3	40	3	糊状物 无变化
实施例 4	50	2-3	45	2-3	糊状物 无变化
实施例 5 (比较例)	70	3-4	45	2-3	糊状物 显著更粘
实施例 6	60	3-4	55	3-4	糊状物 无变化
实施例 7	65	3-4	65	3-4	糊状物 无变化
实施例 8	65	3-4	55	4	糊状物 略微更粘
实施例 9 (比较例)	15	5-6	5	10-12	糊状物 显著更粘
实施例 10	15	6-7	10	6-7	糊状物 略微更粘
实施例 11	15	6-7	15	6-7	糊状物 无变化
实施例 12	15	6-7	15	6-7	糊状物 无变化
实施例 16	4	>15	3	>15	糊状物 略微更粘
实施例 17	7	>15	6	>15	糊状物 无变化
实施例 18	4	>15	3	>15	糊状物 略微更粘
实施例 19	6	>15	5	>15	糊状物 无变化

实施例 20

添加 130 毫克二月桂酸二丁基锡，在 90℃使 500 克平均分子量为 12,000 克/摩尔的 α, ω -OH-终止的聚丙二醇与 17.7 克异氰酸酯基甲基三甲氧基硅烷反应，历时 60 分钟。将如此制得的硅烷终止的聚醚与另外 10.5 克硅烷混合(请参阅表 2)并储存在空气中。测定该聚合物粘度随时间的变化。

发现视所加硅烷而定，由于聚合物借助于大气湿度的缩合，空气中的粘度以不同的速率增加，本发明所用的硅烷导致该聚合物的稳定性大幅增高。

表 2：视所用硅烷而定(各为 2.0%重量比)，在大气湿度作用下硅烷终止的聚醚的粘度增加量

粘度[帕斯卡·秒]				
时间(天)	0	1	2	3
甲基氨基甲酸酯基甲基三甲氧基硅烷	12	11	14	24
甲氧基甲基三甲氧基硅烷	12	13	19	30
乙烯基三甲氧基硅烷(未依照本发明)	12	15	30	45 (无胶粘)
甲基三甲氧基硅烷(未依照本发明)	13	19	47 (无胶粘)	-
未添加	13	26	53 (无胶粘)	-