

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101336258 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 19

(21) 申请号 200680052230. 6

(22) 申请日 2006. 11. 28

(30) 优先权数据

11/292, 026 2005. 12. 01 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 08. 01

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/045504 2006. 11. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02007/064621 EN 2007. 06. 07

(73) 专利权人 莫门蒂夫性能材料股份有限公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 米斯蒂·黄 戴维·A·威廉斯

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 封新琴

(51) Int. Cl.

C08G 18/61 (2006. 01)

C08G 18/10 (2006. 01)

(56) 对比文件

GB 1532971, 1978. 11. 22, 说明书第 2 页第 5-10 行、第 15-53 行, 第 3 页第 1-5 行、第 30-35 行, 第 4 页第 22-24 行、第 50-52 行.

DE 2543966 A1, 1977. 04. 07, 权利要求 1. 科学出版社名词室. 英汉化学化工词汇.《英汉化学化工词汇》. 科学出版社, 2000, 1728.

无. 化工辞典.《化工辞典》. 1970, 434.

审查员 田振

权利要求书 3 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

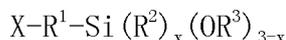
两组分可固化组合物以及由其制得的聚氨酯-聚硅氧烷树脂混合物

(57) 摘要

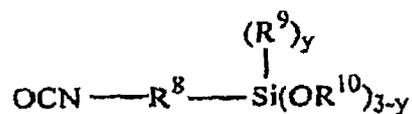
一种由两组分可固化组合物制得的基本均匀的聚氨酯-聚硅氧烷树脂混合物, 其中第一组分包含可湿固化甲硅烷基化的聚氨酯树脂和用于硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷的交联剂, 第二组分包含硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷, 且缩合催化剂存在于第一组分和 / 或第二组分中。

1. 两组分可固化组合物,所述组合物在储存过程中作为两组分时稳定,组合时固化,提供基本均匀的聚氨酯-聚硅氧烷树脂混合物,所述组合物包含:

a) 基本不含水分的第一组分,其包含可湿固化甲硅烷基化的聚氨酯树脂和用于交联硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷的交联剂;其中(i)所述甲硅烷基化的聚氨酯树脂得自异氰酸酯封端的聚醚多元醇预聚物与选自巯基硅烷和氨基硅烷的至少一种硅烷的反应,其中所述硅烷具有以下通式:



其中 X 为对异氰酸酯具有反应性的含活性氢的基团, R^1 为任选包含一个或更多个杂原子的具有至多 12 个碳原子的二价烃基,各 R^2 为相同或不同的具有至多 8 个碳原子的一价烃基,各 R^3 为相同或不同的具有至多 6 个碳原子的烷基, x 为 0 或 1;或者(ii)所述甲硅烷基化的聚氨酯树脂得自羟基封端的聚醚多元醇与异氰酸根合硅烷的反应,其中所述异氰酸根合硅烷具有以下通式:



其中 R^8 为具有至多 12 个碳原子的亚烷基,各 R^9 为相同或不同的具有至多 8 个碳原子的烷基或芳基,各 R^{10} 为相同或不同的具有至多 6 个碳原子的烷基, y 为 0、1 或 2;

b) 包含硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷的第二组分;

c) 在第一组分和 / 或第二组分中的缩合催化剂;和任选的

d) 至少一种选自以下的其他成分:烷基封端的二有机基聚硅氧烷、填料、UV 稳定剂、抗氧化剂、助粘剂、固化加速剂、触变剂、水分清除剂、颜料、染料、表面活性剂、溶剂和抗微生物剂,所述其他成分存在于第一组分和 / 或第二组分中,无论哪个组分该成分均相容。

2. 权利要求 1 的两组分可固化组合物,其中所述异氰酸酯封端的聚醚多元醇预聚物得自聚醚二醇与摩尔过量的二异氰酸酯的反应。

3. 权利要求 2 的两组分可固化组合物,其中所述聚醚二醇的数均分子量为至少 1,000,且所述二异氰酸酯为至少一种选自以下的物质:脂族聚异氰酸酯、芳族聚异氰酸酯及其混合物。

4. 权利要求 2 的两组分可固化组合物,其中所述二异氰酸酯为至少一种选自以下的物质:二苯甲烷二异氰酸酯、多甲基多苯基异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、亚萘基二异氰酸酯、液体碳二亚胺改性的二苯甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、2,6-TDI 异构体及其混合物。

5. 权利要求 1 的两组分可固化组合物,其中在所述硅烷中, X 为 -SH 或 -NHR⁴,其中 R^4 为 H、具有至多 8 个碳原子的一价烃基或 $-R^5-Si(R^6)_y(OR^7)_{3-y}$,其中 R^5 为具有至多 12 个碳原子的二价烃基, R^6 为具有至多 8 个碳原子的一价烃基, R^7 为具有至多 6 个碳原子的一价烃基, y 为 0 或 1。

6. 权利要求 5 的两组分可固化组合物,其中在所述硅烷中, X 为 -SH 或 -NHR⁴,其中 R^4 为 H 或具有至多 8 个碳原子的一价烃基, R^1 具有至多 8 个碳原子, R^3 为相同或不同的具有至多 4 个碳原子的烷基, x 为 0。

7. 权利要求 1 的两组分可固化组合物,其中所述硅烷为至少一种选自以下的物质:

2- 巯基乙基三甲氧基硅烷、3- 巯基丙基三甲氧基硅烷、2- 巯基丙基三乙氧基硅烷、3- 巯基丙基三乙氧基硅烷、2- 巯基乙基三丙氧基硅烷、2- 巯基乙基三仲丁氧基硅烷、3- 巯基丙基三叔丁氧基硅烷、3- 巯基丙基三异丙氧基硅烷、3- 巯基丙基三辛氧基硅烷、2- 巯基乙基二甲氧基乙氧基硅烷、3- 巯基丙基甲氧基乙氧基丙氧基硅烷、3- 巯基丙基二甲氧基甲基硅烷、3- 巯基丙基二乙氧基甲基硅烷、4- 巯基丁基三甲氧基硅烷、3- 巯基 -3- 甲基丙基三甲氧基硅烷、3- 巯基 -3- 甲基丙基 - 三丙氧基硅烷、3- 巯基 -3- 乙基丙基 - 二甲氧基甲基硅烷、3- 巯基 -2- 甲基丙基三甲氧基硅烷、3- 巯基 -2- 甲基丙基二甲氧基苯基硅烷、3- 巯基环己基 - 三甲氧基硅烷、12- 巯基十二烷基三甲氧基硅烷、12- 巯基十二烷基三乙氧基硅烷、18- 巯基十八烷基三甲氧基硅烷、2- 巯基 -2- 甲基乙基 - 三丙氧基硅烷、2- 巯基 -2- 甲基乙基 - 三辛氧基硅烷、2- 巯基苯基三甲氧基硅烷、2- 巯基苯基三乙氧基硅烷、2- 巯基甲苯基三甲氧基硅烷、2- 巯基甲苯基三乙氧基硅烷、1- 巯基甲基甲苯基三甲氧基硅烷、1- 巯基甲基甲苯基三乙氧基硅烷、2- 巯基乙基苯基三甲氧基硅烷、2- 巯基乙基苯基三乙氧基硅烷、2- 巯基乙基甲苯基三甲氧基硅烷、2- 巯基乙基甲苯基三乙氧基硅烷、3- 巯基丙基苯基三甲氧基硅烷、3- 巯基丙基苯基三乙氧基硅烷、3- 氨基丙基三甲氧基硅烷、3- 氨基丙基三乙氧基硅烷、3- 氨基丁基三乙氧基硅烷、N- 甲基 -3- 氨基 -2- 甲基丙基三甲氧基硅烷、N- 乙基 -3- 氨基 -2- 甲基丙基三甲氧基硅烷、N- 乙基 -3- 氨基 -2- 甲基丙基二甲氧基甲基硅烷、N- 乙基 -3- 氨基 -2- 甲基丙基三乙氧基硅烷、N- 乙基 -3- 氨基 -2- 甲基丙基甲基二甲氧基硅烷、N- 丁基 -3- 氨基 -2- 甲基丙基三甲氧基硅烷、3-(N- 甲基 -2- 氨基 -1- 甲基 -1- 乙氧基) - 丙基三甲氧基硅烷、N- 乙基 -4- 氨基 -3,3- 二甲基丁基二甲氧基甲基硅烷、N- 乙基 -4- 氨基 -3,3- 二甲基丁基三甲氧基硅烷、N-(环己基) -3- 氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2- 氨基乙基) -3- 氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2- 氨基乙基) -3- 氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2- 氨基乙基) -3- 氨基丙基甲基 - 二甲氧基硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷、双 - (3- 三甲氧基甲硅烷基 -2- 甲基丙基) 胺和 N-(3' - 三甲氧基甲硅烷基丙基) -3- 氨基 -2- 甲基丙基三甲氧基硅烷。

8. 权利要求 1 的两组分可固化组合物, 其中所述羟基封端的聚氨酯预聚物得自二异氰酸酯与摩尔过量的聚醚二醇的反应。

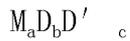
9. 权利要求 8 的两组分可固化组合物, 其中所述聚醚二醇的数均分子量为至少 1,000, 且所述二异氰酸酯为至少一种选自以下的物质: 脂族聚异氰酸酯、芳族聚异氰酸酯及其混合物。

10. 权利要求 8 的两组分可固化组合物, 其中所述二异氰酸酯为至少一种选自以下的物质: 二苯甲烷二异氰酸酯、多亚甲基多苯基异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、亚萘基二异氰酸酯、液体碳二亚胺改性的二苯甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷 -4,4' - 二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、2,6-TDI 异构体及其混合物。

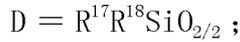
11. 权利要求 1 的两组分可固化组合物, 其中在所述异氰酸根合硅烷中, R^9 具有 1 至 4 个碳原子, 各 R^{10} 相同或不同并为甲基、乙基、或丙基, y 为 0。

12. 权利要求 1 的两组分可固化组合物, 其中所述异氰酸根合硅烷选自异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷、异氰酸根合正丁基三甲氧基硅烷、异氰酸根合叔丁基三甲氧基硅烷、异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷、异氰酸根合正丁基三乙氧基硅烷和异氰酸根合叔丁基三乙氧基硅烷。

13. 权利要求 1 的两组分可固化组合物,其中所述硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷具有以下通式:



其中 a 为 2, b 等于或大于 1, c 为 0 或正数,其中 $M = (HO)_{3-x-y}R^{15}_xR^{16}_ySiO_{1/2}$; 下标 x 为 0、1 或 2, 下标 y 为 0 或 1, 受到以下限制: $x+y$ 小于或等于 2, 其中 R^{15} 和 R^{16} 为独立选择的一价 C_1-C_{60} 烃基; 其中



其中 R^{17} 和 R^{18} 为独立选择的一价 C_1-C_{60} 烃基; 其中



其中 R^{19} 和 R^{20} 为独立选择的具有至多 60 个碳原子的一价烃基。

14. 权利要求 1 的两组分可固化组合物,其中所述交联剂为硅酸烷基酯。

15. 权利要求 1 的两组分可固化组合物,其中所述硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷于 25°C 下的粘度为 1,000 至 200,000cps。

16. 权利要求 1 的两组分可固化组合物,其中填料当存在时在第一组分和 / 或第二组分中; U.V. 稳定剂当存在时在第一组分和 / 或第二组分中; 抗氧化剂当存在时在第一组分和 / 或第二组分中; 助粘剂当存在时在第一组分中; 固化加速剂当存在时在第一组分中; 触变剂当存在时在第一组分和 / 或第二组分中; 水分清除剂当存在时在第一组分中; 颜料当存在时在第一组分和 / 或第二组分中; 染料当存在时在第一组分和 / 或第二组分中; 表面活性剂当存在时在第一组分和 / 或第二组分中; 溶剂当存在时在第一组分和 / 或第二组分中; 和抗微生物剂当存在时在第二组分中。

17. 权利要求 11 的两组分可固化组合物,其中所述丙基为异丙基。

18. 权利要求 12 的两组分可固化组合物,其中所述异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷为异氰酸根合异丙基三乙氧基硅烷。

19. 权利要求 12 的两组分可固化组合物,其中所述异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷为异氰酸根合异丙基三甲氧基硅烷。

20. 基本均匀的聚氨酯-聚硅氧烷树脂混合物,所述混合物得自权利要求 1 的两组分可固化组合物的第一组分和第二组分的组合的固化。

两组分可固化组合物以及由其制得的聚氨酯-聚硅氧烷树脂混合物

技术背景

[0001] 本发明涉及一种两组分室温可固化、储存稳定的组合物，当两组分组合时快速固化，得到聚氨酯-聚硅氧烷树脂混合物。

[0002] 聚硅氧烷（有机硅）和聚氨酯具有非常不同但十分有用的物理和机械性能，使其广泛用于无数的应用。努力试图提供具有两种类型的树脂合乎需要的性能的单一组合物，但迄今为止认为远没有成功。虽然已知聚硅氧烷和聚氨酯的共聚物，但认为该共聚物难以制造且成本高。由于这些树脂的高度不相容性以及初始混合后明显倾向于发生相分离，因此聚硅氧烷和聚氨酯的均匀的物理共混物难以获得。

发明内容

[0003] 根据本发明，一种两组分可固化组合物在储存过程中作为两组分时稳定，组合时固化，提供一种基本均匀的聚氨酯-聚硅氧烷树脂混合物，所述组合物包含：

[0004] a) 包含可湿固化甲硅烷基化的聚氨酯树脂和用于交联硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷的交联剂的基本不含水分的第一组分；

[0005] b) 包含硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷的第二组分；

[0006] c) 在第一组分和 / 或第二组分中的缩合催化剂；和任选的

[0007] d) 至少一种选自以下的其他成分：填料、UV 稳定剂、抗氧化剂、助粘剂、固化加速剂、触变剂、增塑剂、水分清除剂、颜料、染料、表面活性剂、溶剂和抗微生物剂，所述其他成分存在于第一组分和 / 或第二组分中，无论哪个组分该成分均相容。

[0008] 本文使用的表述“基本均匀的聚氨酯-聚硅氧烷树脂混合物”是指在与交联的硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷 (SDPS) 树脂的均质混合物中包含湿固化的（即水解，随后交联的）甲硅烷基化的聚氨酯 (SPU) 树脂的树脂组合物，所述组合物整体具有基本均匀的机械性能。虽然目前不能准确地理解在树脂混合物中交联的 SPU 树脂和交联的 SDPS 树脂如何或采用何种方式互相关联，但经过后来的科学论证，认为该关联涉及在两种树脂之间的少量共价键（如果存在）。

[0009] 由于本发明的聚氨酯-聚硅氧烷杂化树脂基本均匀的性质，所述树脂具有优异的物理性能，例如高模量和高拉伸强度（为树脂混合物的交联的 SPU 树脂组分通常的特性）以及良好的耐候性和高热稳定性（为杂化树脂的交联的 SDPS 组分通常的特性）。

具体实施方式

[0010] 本发明的基本均匀的聚氨酯-聚硅氧烷树脂混合物得自在下文将更充分描述的两组分可固化组合物的组合（即混合）。所述两组分分别组成可固化组合物的“第一组分”和“第二组分”，互相分隔时具有无限期 (indefinite duration) 的储存稳定性，但一旦组合就快速固化，提供本发明的树脂混合物。

[0011] A. 可固化组合物的第一组分

[0012] 本发明的两组分可固化组合物的第一组分包含甲硅烷基化的聚氨酯 (SPU) 树脂、用于二有机基聚硅氧烷的交联剂和任选的一种或更多种其他成分,所述二有机基聚硅氧烷中在各聚合物链端的硅原子被硅烷醇封端 (“硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷”或 SDPS),通过所述其他成分整个可固化组合物在需要时可适于担当密封剂、粘合剂或涂料。

[0013] 可用于可固化组合物的第一组分的可湿固化甲硅烷基化的聚氨酯为已知的材料,且通常可通过以下方法制得:(a) 使异氰酸酯封端的聚氨酯 (PU) 预聚物与合适的硅烷反应,所述合适的硅烷例如具有对异氰酸酯具有反应性的可水解官能度 (具体地对于每个硅原子为 1 至 3 个烷氧基) 和活性氢官能度 (例如巯基、伯胺且优选为仲胺),或 (b) 使羟基封端的 PU 预聚物与合适的异氰酸酯封端的硅烷反应,所述合适的异氰酸酯封端的硅烷例如具有 1 至 3 个烷氧基。这些反应以及使用的异氰酸酯封端的和羟基封端的 PU 预聚物的制备的细节可见:美国专利 4,985,491、5,919,888、6,197,912、6,207,794、6,303,731、6,359,101 和 6,515,164 和公开的美国专利申请 2004/0122253 和 2005/0020706 (异氰酸酯封端的 PU 预聚物);美国专利 3,786,081 和 4,481,367 (羟基封端的 PU 预聚物);美国专利 3,627,722、3,632,557、3,971,751、5,623,044、5,852,137、6,197,912、6,207,783 和 6,310,170 (得自异氰酸酯封端的 PU 预聚物与反应性硅烷 (例如氨基烷氧基硅烷) 反应的可湿固化 SPU 树脂);和美国专利 4,345,053、4,625,012、6,833,423 和公开的美国专利申请 2002/0198352 (得自羟基封端的 PU 预聚物与异氰酸根合硅烷的反应的可湿固化 SPU 树脂)。上述美国专利文献的全部内容通过引用结合到本文中。

[0014] (a) 得自异氰酸酯封端的 PUR 预聚物的可湿固化 SPUR 树脂

[0015] 异氰酸酯封端的 PU 预聚物得自一种或更多种多元醇 (优选为二醇) 与一种或更多种聚异氰酸酯 (优选为二异氰酸酯) 的反应,二者的比例使所得到的预聚物用异氰酸酯封端。在二醇与二异氰酸酯反应的情况下,使用摩尔过量的二异氰酸酯。

[0016] 可用于制备异氰酸酯封端的 PU 预聚物的多元醇包括聚醚多元醇、聚酯多元醇 (例如羟基封端的聚己内酯)、聚醚酯多元醇 (例如得自聚醚多元醇与 ϵ -己内酯的反应的那些)、聚酯醚多元醇 (例如得自羟基封端的聚己内酯与一种或更多种化氧烯 (例如环氧乙烷和环氧丙烷) 的反应的那些)、羟基封端的聚丁二烯等。

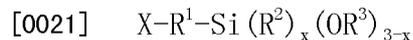
[0017] 具体的合适的多元醇包括聚(氧化烯)醚二醇 (即聚醚二醇),具体为聚(氧化乙烯)醚二醇、聚(氧化丙烯)醚二醇和聚(氧化乙烯-氧化丙烯)醚二醇、聚(氧化烯)醚三醇、聚(四亚乙基)醚二醇、聚缩醛、多羟基聚丙烯酸酯、多羟基聚酯酰胺、多羟基聚硫醚、聚己内酯二醇和三醇等。在本发明的一种实施方案中,用于制备异氰酸酯封端的 PU 预聚物的多元醇为当量重量为约 500 至 25,000 的聚(氧化乙烯)醚二醇。在本发明的另一种实施方案中,用于制备异氰酸酯封端的 PU 预聚物的多元醇为当量重量为约 1,000 至 20,000 的聚(氧化丙烯)醚二醇。还可使用各种结构、分子量和 / 或官能度的多种多元醇的混合物。

[0018] 聚醚多元醇的官能度可至多约 8,但优选官能度为 2 至 4,更优选官能度为 2 (即二醇)。特别合适的是在双金属氰化物 (DMC) 催化剂、碱金属氢氧化物催化剂或碱金属醇盐催化剂存在下制备的聚醚多元醇;例如参见美国专利 3,829,505、3,941,849、4,242,490、4,335,188、4,687,851、4,985,491、5,096,993、5,100,997、5,106,874、5,116,931、5,136,010、5,185,420 和 5,266,681,这些专利的全部内容通过引用结合到本文中。在

这些催化剂存在下制备的聚醚多元醇易具有高分子量和低不饱和度,认为这些性能导致本发明的反光制品 (retroreflective article) 具有改进的性能。优选聚醚多元醇的数均分子量为约 1,000 至约 25,000,更优选为约 2,000 至约 20,000,还更优选为约 4,000 至约 18,000。适用于制备异氰酸酯封端的 PU 预聚物的市售可得的二醇的实例包括 ARCOL R-1819(数均分子量为 8,000)、E-2204(数均分子量为 4,000) 和 ARCOL E-2211(数均分子量为 11,000)。

[0019] 可使用众多聚异氰酸酯(优选为二异氰酸酯)中的任一种及其混合物,提供异氰酸酯封端的 PU 预聚物。在一种实施方案中,所述聚异氰酸酯可为二苯甲烷二异氰酸酯(“MDI”)、多异氰酸亚甲基多亚苯基酯(“PMDI”)、对亚苯基二异氰酸酯、亚萘基二异氰酸酯、液体碳二亚胺改性的 MDI 及其衍生物、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯(“TDI”)、特别是 2,6-TDI 异构体,以及本领域充分确定的各种其他脂族和芳族聚异氰酸酯及其组合。

[0020] 用于与上述异氰酸酯封端的 PUR 预聚物反应的甲硅烷基化反应物必须包含对异氰酸酯具有反应性的官能度和至少一种易水解且随后可交联的基团(例如烷氧基)。特别有用的甲硅烷基化反应物为具有以下通式的硅烷:



[0022] 其中 X 为对异氰酸酯具有反应性的含活性氢的基团,例如 -SH 或 -NHR⁴,其中 R⁴ 为 H、具有至多 8 个碳原子的一价烃基或 -R⁵-Si(R⁶)_y(OR⁷)_{3-y},R¹ 和 R⁵ 各自为相同或不同的任选包含一个或更多个杂原子的具有至多 12 个碳原子的二价烃基,各 R² 和 R⁶ 为相同或不同的具有至多 8 个碳原子的一价烃基,各 R³ 和 R⁷ 为相同或不同的具有至多 6 个碳原子的烷基,x 和 y 各自独立为 0、1 或 2。

[0023] 本发明使用的具体的硅烷包括各种巯基硅烷,例如 2-巯基乙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、2-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、2-巯基乙基三丙氧基硅烷、2-巯基乙基三仲丁氧基硅烷、3-巯基丙基三叔丁氧基硅烷、3-巯基丙基三异丙氧基硅烷、3-巯基丙基三辛氧基硅烷、2-巯基乙基三-2'-乙基己氧基硅烷、2-巯基乙基二甲氧基乙氧基硅烷、3-巯基丙基甲氧基乙氧基丙氧基硅烷、3-巯基丙基二甲氧基甲基硅烷、3-巯基丙基甲氧基二甲基硅烷、3-巯基丙基乙氧基二甲基硅烷、3-巯基丙基二乙氧基甲基硅烷、3-巯基丙基环己氧基二甲基硅烷、4-巯基丁基三甲氧基硅烷、3-巯基-3-甲基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基-3-甲基丙基-三丙氧基硅烷、3-巯基-3-乙基丙基-二甲氧基甲基硅烷、3-巯基-2-甲基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基-2-甲基丙基二甲氧基苯基硅烷、3-巯基环己基-三甲氧基硅烷、12-巯基十二烷基三甲氧基硅烷、12-巯基十二烷基三乙氧基硅烷、18-巯基十八烷基三甲氧基硅烷、18-巯基十八烷基甲氧基二甲基硅烷、2-巯基-2-甲基乙基-三丙氧基硅烷、2-巯基-2-甲基乙基-三辛氧基硅烷、2-巯基苯基三甲氧基硅烷、2-巯基苯基三乙氧基硅烷、2-巯基甲苯基三甲氧基硅烷、2-巯基甲苯基三乙氧基硅烷、1-巯基甲基甲苯基三甲氧基硅烷、1-巯基甲基甲苯基三乙氧基硅烷、2-巯基乙基苯基三甲氧基硅烷、2-巯基乙基苯基三乙氧基硅烷、2-巯基乙基甲苯基三甲氧基硅烷、2-巯基乙基甲苯基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基苯基三甲氧基硅烷和 3-巯基丙基苯基三乙氧基硅烷;和各种氨基硅烷,例如 3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、4-氨基丁基三乙氧基-硅烷、N-甲基-3-氨基-2-甲基丙基三甲氧基硅烷、N-乙基-3-氨

基-2-甲基丙基三甲氧基硅烷、N-乙基-3-氨基-2-甲基丙基二乙氧基甲基硅烷、N-乙基-3-氨基-2-甲基丙基三乙氧基硅烷、N-乙基-3-氨基-2-甲基丙基-甲基二甲氧基硅烷、N-丁基-3-氨基-2-甲基丙基三甲氧基硅烷、3-(N-甲基-2-氨基-1-甲基-1-乙氧基)-丙基三甲氧基硅烷、N-乙基-4-氨基-3,3-二甲基-丁基二甲氧基甲基硅烷、N-乙基-4-氨基-3,3-二甲基丁基三甲氧基-硅烷、N-(环己基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基-硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷、双-(3-三甲氧基甲硅烷基-2-甲基丙基)胺和N-(3'-三甲氧基甲硅烷基丙基)-3-氨基-2-甲基丙基三-甲氧基硅烷。

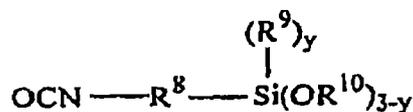
[0024] 催化剂通常用于制备异氰酸酯封端的PU预聚物。优选使用缩合催化剂,这是由于这些缩合催化剂还催化本发明的可固化组合物的SPU树脂组分的固化(水解,随后交联)。合适的缩合催化剂包括二羧酸二烷基锡(例如二月桂酸二丁锡和乙酸二丁锡)、叔胺、羧酸的亚锡盐(例如辛酸亚锡和乙酸亚锡)等。在本发明的一种实施方案中,二月桂酸二丁锡催化剂用于制备PUR预聚物。其他可用的催化剂包括含锆和含铋络合物(例如KAT XC6212、K-KAT XC-A209和K-KAT 348,由King Industries, Inc. 提供)、铝螯合物(例如TYZER[®]类型,得自DuPont company;和KR类,得自KenrichPetrochemical, Inc.)和其他有机金属催化剂(例如包含金属如Zn、Co、Ni、Fe的催化剂)等。

[0025] (b) 得自羟基封端的PUR预聚物的可湿固化SPUR树脂

[0026] 如前所述,本发明的可固化组合物的第一组分的可湿固化SPU树脂可通过羟基封端的PU预聚物与异氰酸根合硅烷的反应制备。可采用与上述制备异氰酸酯封端的PU预聚物基本相同的方式,使用基本相同的材料(即多元醇、聚异氰酸酯和任选的催化剂(优选缩合催化剂))制得羟基封端的PU预聚物,主要的区别在于多元醇与聚异氰酸酯的比例导致在所得到的预聚物中羟基封端。因此,例如在二醇与二异氰酸酯反应的情况下,使用摩尔过量的二醇,从而产生羟基封端的PU预聚物。

[0027] 用于羟基封端的SPU树脂的可用的甲硅烷基化反应物为包含异氰酸酯封端和易水解的官能度(例如1至3个烷氧基)的那些物质。合适的甲硅烷基化反应物为具有以下通式的异氰酸根合硅烷:

[0028]



[0029] 其中R⁸为任选包含一个或更多个杂原子的具有至多12个碳原子的亚烷基,各R⁹为相同或不同的具有至多8个碳原子的烷基或芳基,各R¹⁰为相同或不同的具有至多6个碳原子的烷基,y为0、1或2。在一种实施方案中,R⁸具有1至4个碳原子,各R¹⁰相同或不同,为甲基、乙基、丙基或异丙基,y为0。

[0030] 本发明中可用于与上述羟基封端的PU预聚物反应以提供可湿固化SPU树脂的具体的异氰酸根合硅烷包括异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷、异氰酸根合异丙基三甲氧基硅烷、异氰酸根合正丁基三甲氧基硅烷、异氰酸根合叔丁基三甲氧基硅烷、异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷、异氰酸根合异丙基三乙氧基硅烷、异氰酸根合正丁基三乙氧基硅烷、异氰酸根

合叔丁基三乙氧基硅烷等。

[0031] (c) 交联剂

[0032] 在可固化组合物的第一组分中的交联剂成分为有效用于交联硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷 (SDPS) 的物质, 后者为可固化组合物的第二组分的成分。在一种实施方案中, 所述交联剂为具有以下通式的硅酸烷基酯:

[0033] $(R^{11}O)(R^{12}O)(R^{13}O)(R^{14}O)Si$

[0034] 其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 为独立选择的具有至多约 60 个碳原子的一价烃基。

[0035] 本发明使用的交联剂包括硅酸四-N-丙酯 (NPS)、原硅酸四乙酯、甲基三甲氧基硅烷和类似的烷基取代的烷氧基硅烷组合物。

[0036] B. 可固化组合物的第二组分

[0037] 在可固化组合物的第二组分中的硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷聚合物 (SDPS) 优选选自具有以下通式的物质:

[0038] $M_aD_bD'_c$

[0039] 下标 $a = 2$, b 等于或大于 1, 下标 c 为零或正数, 其中

[0040] $M = (HO)_{3-x-y}R^{15}_xR^{16}_ySiO_{1/2}$;

[0041] 下标 $x = 0, 1$ 或 2 , 下标 y 为 0 或 1 , 受到以下限制: $x+y$ 小于或等于 2 , 其中 R^{15} 和 R^{16} 为独立选择的一价 C_1 - C_{60} 烃基; 其中

[0042] $D = R^{17}R^{18}SiO_{1/2}$,

[0043] 其中 R^{17} 和 R^{18} 为独立选择的一价 C_1 - C_{60} 烃基; 其中

[0044] $D' = R^{19}R^{20}SiO_{2/2}$;

[0045] 其中 R^{19} 和 R^{20} 为独立选择的具有至多约 60 个碳原子的一价烃基。

[0046] 上述 SDPS 聚合物及其与硅酸烷基酯交联剂 (例如上述的交联剂) 的交联更详细地公开于公布的美国专利申请 2005/0192387, 该专利申请的全部内容通过引用结合到本文中。

[0047] C. 任选的成分

[0048] 任选可固化组合物的第一组分和 / 或第二组分可包含一种或更多种其他成分, 例如填料、UV 稳定剂、抗氧化剂、助粘剂、固化加速剂、触变剂、增塑剂、水分清除剂、颜料、染料、表面活性剂、溶剂和抗微生物剂, 所述其他成分存在于第一组分和 / 或第二组分中, 无论哪个组分该成分均相容。因此, 例如填料当存在时可在第一组分和 / 或第二组分中; U. V. 稳定剂当存在时通常在第一组分中; 抗氧化剂当存在时通常在第一组分中; 助粘剂当存在时在第一组分中; 固化加速剂当存在时通常在第二组分中; 触变剂当存在时通常包括在第一组分中; 增塑剂当存在时在第一组分和 / 或第二组分中; 水分清除剂当存在时在第一组分中; 颜料当存在时可在第一组分和 / 或第二组分中; 染料当存在时可在第一组分和 / 或第二组分中; 表面活性剂当存在时可在第一组分和 / 或第二组分中; 溶剂当存在时可在第一组分和 / 或第二组分中; 和抗微生物剂当存在时通常掺入在第二组分中。

[0049] 以下实施例示例性说明本发明的两组分可固化组合物以及由其制得的基本均匀的聚氨酯-聚硅氧烷树脂混合物。

[0050] 实施例 1

[0051] 本实施例说明衍生自异氰酸酯封端的 PU 预聚物与氨基硅烷的反应的可湿固化

SPU 树脂的制备。SPU 树脂用于制备实施例 2-5 的两组分组合物的第一组分和比较实施例 1 的一组分组合物 (one-part composition)。

[0052] 在基本如美国专利 6,602,964 所述的两步反应顺序中制备 SPU 树脂,该专利的全部内容通过引用结合到本文中。在第一步中,在痕量的锡催化剂(二月桂酸二丁锡,3.5ppm)存在下,通过聚丙烯醚二醇(Acclaim 4200,400g)与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI,34.8g)反应,制备异氰酸酯封端的 PU 预聚物。形成预聚物的反应在 70-75°C 下进行,直至通过滴定测得 NCO 的浓度降至 0.8%。在第二步(预聚物的甲硅烷基化)中,将 17.6g N-异丁基氨基丙基-三甲氧基硅烷加至预聚物中,与所有剩余的 NCO 反应,直至通过滴定检测不到 NCO。所得到的可湿固化 SPU 树脂于 25°C 下的粘度为约 100,000cps。

[0053] 比较实施例 1 ;实施例 2-5

[0054] 在这些实施例中,使用以下材料:

[0055]

| 材料 / 功能 | 名称 |
|--------------------------------------|----------------------|
| 实施例 1 的可湿固化 SPU 树脂 | SPU 树脂 |
| 硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷,25°C 下的粘度为约 3,000cps | SDPS-1 |
| 硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷,25°C 下的粘度为约 30,000cps | SDPS-2 |
| 沉淀碳酸钙(填料) | P-CaCO ₃ |
| 表面改性的碳酸钙(填料) | SM-CaCO ₃ |
| 二氧化钛(颜料) | TiO ₂ |
| 热解法二氧化硅(触变剂) | F-Sil |
| N-β-(氨基乙基)-γ-氨基丙基-三甲氧基硅烷(助粘剂) | 硅烷 A |
| 三-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]异氰脲酸酯(助粘剂) | 异氰脲酸酯 |
| 硅酸四-N 丙酯(用于 SDPS 的交联剂) | NPS |
| 甲基三甲氧基硅烷(水分清除剂/交联剂) | 硅烷 B |
| Ciba-Geigy Tinuvin 213 | UV 稳定剂 |
| Ciba-Geigy Tinuvin 622L | UV 稳定剂 |
| 氧化二丁锡(缩合催化剂) | DBTO |

[0056] 使用以下通用方法,使用上述材料,制备实施例 2-5 的两组分可固化组合物和比较实施例 1 的一组分可固化组合物:

[0057] A. 两组分可固化组合物(实施例 2-5)

[0058] 在使用前将 P-CaCO₃、SM-CaCO₃ 和 F-Sil 在 120℃ 的烘箱中干燥至少 12 小时。

[0059] 如下制备各两组分可固化组合物的第一组分, 将 P-CaCO₃、邻苯二甲酸二异癸酯增塑剂、F-Sil、TiO₂ 在 Speed Mixer DAC 400 FV 上于 2,000rpm 下混合, 随后加入表 1 中所示量的 SM-CaCO₃、SPU 树脂、抗氧化剂、UV 稳定剂、硅烷 A、异氰脲酸酯和 NPS, 直至得到充分共混的混合物。

[0060] 如下制备各两组分可固化组合物的第二组分, 将下表 1 中所示量的 SDPS-1、SDPS-2 和 P-CaCO₃ 在 Speed Mixer 上于 2000rpm 下混合约 2 分钟, 随后加入额外的 DBTO 缩合催化剂。随后将混合物在 Speed Mixer 上共混, 直至得到基本均匀的混合物。

[0061] B. 一组分可固化组合物 (比较实施例 1)

[0062] 如上述两组分可固化组合物的第一组分所述, 制备该一组分可固化组合物, 但最后不加入 NPS 和而加入 DBTO 缩合催化剂。

[0063] 将上述两组分可固化组合物在 Speed Mixer 上共混 1-2 分钟, 随后流延成膜, 用于机械测试和耐候性测试。流延膜和以流延膜形式提供的该一组分可固化组合物均在受控条件下固化:

[0064] 表 1: 可固化组合物制剂

[0065]

| SPUR | 实施例 2 | | 实施例 3 | | 实施例 4 | | 实施例 5 | | 比较实施例 1 |
|----------------------|-------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|---------|
| | 第一组分 | 第二组分 | 第一组分 | 第二组分 | 第一组分 | 第二组分 | 第一组分 | 第二组分 | |
| SPU 树脂 | 65.6 | | 63.2 | | 80.2 | 10.92 | 80.2 | | 100 |
| SDPS-1 | | 18.5 | | 18.4 | | 8.88 | | 10.92 | |
| SDPS-2 | | 15.9 | | 18.4 | | | | 8.88 | |
| 增塑剂 | 53 | | 53 | | 53 | 20 | 79 | | 86.1 |
| P-CaCO ₃ | 104 | 35 | 104 | 35 | 119 | | 119 | 20 | 140 |
| SM-CaCO ₃ | 94 | | 94 | | 94 | | 94 | | 95 |
| F-Sil | 3.3 | | 4.8 | | 4.8 | | 4.8 | | 4.8 |

[0066]

| | | | | | | | | | |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|
| TiO ₂ | 2 | | 2 | | 2 | | 2 | | 2 |
| 抗氧化剂 | 1.3 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.54 | | 0.54 |
| UV 稳定剂 | 1.3 | | 0.5 | | 0.5 | | 0.54 | | 0.54 |
| 硅烷 A | 2.6 | | 5.3 | | 4.5 | | 2.7 | | 4.6 |
| 异氰脲酸酯 | 4.2 | | 1.3 | | 1.7 | | 0.6 | | 1.4 |
| NPS | 3.9 | | 3.9 | | | | 1.3 | | |
| 硅烷 B | | | | | 3.9 | | 1.3 | | 4.1 |
| DBTO | | 1.3 | | 1.3 | | 1.3 | | 1.07 | 1.08 |

[0067] 在已固化膜上进行的机械和耐候性测试结果如下：

[0068] 表 2 :实验结果

[0069]

| | 实施例 2 | 实施例 3 | 实施例 4 | 实施例 5 | 比较实施例 1 |
|----------------------------|--------------------------|------------|------------|------------|---------|
| 拉伸应力 (psi) | 213 | 187 | 254 | 219 | 285 |
| 杨氏模量 (psi) | 442 | 239 | 416 | 304 | 511 |
| 伸长率 % | 94 | 112 | 125 | 124 | 126 |
| 硬度, 肖氏 A | 47 | 43 | 46 | 43 | 55 |
| 在 QUV 耐候仪中老化 4400 小时后, b 值 | 12 | 12 | 10 | 9 | 15 |
| 目测外观 | 浅米色, 不太白垩质 (less chalky) | 浅米色, 不太白垩质 | 浅米色, 不太白垩质 | 浅米色, 轻微白垩质 | 米色, 白垩质 |

[0070] 由这些数据表明,与比较实施例 1 的已固化树脂相比,虽然本发明(实施例 2-5)的已固化树脂混合物的拉伸强度、杨氏模量和伸长率百分比差,但认为这些性能中的任何一种证实可接受的值是由于其已固化的 SPUR 树脂含量。然而,本发明的已固化树脂在耐候性方面显著优于比较实施例 1 的树脂,该性能认为是树脂的已交联聚硅氧烷含量引起的。

[0071] 虽然参考某些实施方案描述了本发明的方法,但本领域技术人员应理解的是,在不偏离本发明的范围的情况下,可进行各种变化,且可用等价物替代其要素。此外,在不偏离本发明的基本范围的情况下,可对本发明的教导进行许多改变,以适应具体的情况或材料。因此,预期本发明不局限于作为实施本发明方法的最佳方式所公开的具体实施方案,而是本发明包括落在所附权利要求范围内的所有的实施方案。