

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017 年 7 月 13 日 (13.07.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/118374 A1

- (51) 国际专利分类号:
C09K 3/10 (2006.01) *C09J 11/08* (2006.01)
C09J 171/00 (2006.01) *C09J 11/06* (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/070123
- (22) 国际申请日: 2017 年 1 月 4 日 (04.01.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610013853.8 2016 年 1 月 7 日 (07.01.2016) CN
- (71) 申请人: 比亚迪股份有限公司 (BYD COMPANY LIMITED) [CN/CN]; 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路 3009 号, Guangdong 518118 (CN)。
- (72) 发明人: 徐斌 (XU, Bin); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路 3009 号, Guangdong 518118 (CN)。 张玲玲 (ZHANG, Lingling); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路 3009 号, Guangdong 518118 (CN)。 林信平 (LIN, Xinping); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路 3009 号, Guangdong 518118 (CN)。
- (74) 代理人: 北京清亦华知识产权代理事务所 (普通合伙) (TSINGYIHUA INTELLECTUAL PROP-

ERTY LLC); 中国北京市海淀区清华园清华大学照澜院商业楼 301 室, Beijing 100084 (CN)。

- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第 21 条(3))。

(54) Title: SILANE-MODIFIED POLYETHER SEALANT COMPOSITION AND SILANE-MODIFIED POLYETHER SEALANT AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 硅烷改性的聚醚密封胶组合物和硅烷改性的聚醚密封胶及其制备方法

(57) Abstract: Provided are a silane-modified polyether sealant composition and a silane-modified polyether sealant and a preparation method therefor. The silane-modified polyether sealant composition contains: an alkoxy-terminated polyether, calcium carbonate, white carbon black, an organic chelate tin catalyst, a plasticizer, a water removing agent and a tackifier, wherein the apparent viscosity of the alkoxy-terminated polyether is 7000-16000 mPa·s, and the tackifier is one or more of a bisaminosilane tackifier, a monoaminosilane tackifier and an alkoxy-silane tackifier.

(57) 摘要: 提供了硅烷改性的聚醚密封胶组合物和硅烷改性的聚醚密封胶及其制备方法, 所述硅烷改性的聚醚密封胶组合物含有: 烷氧基封端的聚醚、碳酸钙、白炭黑、有机螯合锡催化剂、增塑剂、除水剂和增粘剂, 其中, 所述烷氧基封端的聚醚的表观粘度为 7000-16000mPa·s, 所述增粘剂为双氨基硅烷增粘剂、单氨基硅烷增粘剂和烷氧基硅烷增粘剂中的一种或多种。



WO 2017/118374 A1

硅烷改性的聚醚密封胶组合物和硅烷改性的聚醚密封胶及其制备方法

技术领域

5 本发明涉及密封胶领域，具体涉及硅烷改性的聚醚密封胶组合物和硅烷改性的聚醚密封胶及其制备方法。

背景技术

目前市场上的硅烷改性的聚醚密封胶是以烷氧基封端的聚醚为原料，加以适量补强填料（碳酸钙、二氧化硅、有机蒙脱土等），增塑剂（邻苯二甲酸二癸酯、苯甲酸酯、十五烷基磺酸苯酯、聚醚多元醇等），除水剂（氧化钙、强水解性硅烷偶联剂等），增粘剂（氨基硅烷、环氧基硅烷、丙烯酸改性硅烷等），以有机锡催化剂（正二月桂酸二丁基锡、草酸亚锡等）。这样的硅烷封端的聚醚密封胶产品主要存在以下几个缺点：（1）密封胶力学性能不是很好，高拉伸强度的产品弹性不是很好，弹性好的产品强度不是很高；（2）贮存稳定性不好，可能随着时间的推移会变稠明显，甚至凝胶，贮存期不是很长。

15

发明内容

本发明的目的在于针对现有的硅烷改性的聚醚密封胶弹性和强度不能很好匹配且贮存稳定性不好的缺陷，提供一种兼具较好的弹性和强度、且贮存稳定性较好的硅烷改性的聚醚密封胶组合物和硅烷改性的聚醚密封胶及其制备方法。

20 为了实现上述目的，在本发明的一个方面，本发明提供一种硅烷改性的聚醚密封胶组合物。根据本发明的实施例，所述组合物含有：烷氧基封端的聚醚、碳酸钙、白炭黑、有机螯合锡催化剂、增塑剂、除水剂和增粘剂，其中，所述烷氧基封端的聚醚的表观粘度为7000-16000mPa·s，所述增粘剂为双氨基硅烷增粘剂、单氨基硅烷增粘剂和烷氧基硅烷增粘剂中的一种或多种。

25 在本发明的再一个方面，本发明还提供了一种硅烷改性的聚醚密封胶的制备方法，该方法包括将上述组合物含有的成分进行混合。

在本发明的又一个方面，本发明还提供了该方法制得的硅烷改性的聚醚密封胶。

通过采用本发明的硅烷改性的聚醚密封胶组合物制得的硅烷改性的聚醚密封胶，能够兼具较好的弹性和强度、且贮存稳定性较好。

30 本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出，部分将从下面的描述中变得明显，或通过本发明的实践了解到。

发明详细描述

以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明，并不用于限制本发明。

在本发明的一个方面，本发明提供一种硅烷改性的聚醚密封胶组合物。根据本发明的实施例，该组合物含有：烷氧基封端的聚醚、碳酸钙、白炭黑、有机螯合锡催化剂、增塑剂、除水剂和增粘剂，其中，所述烷氧基封端的聚醚的表观粘度为 7000-16000mPa·s，所述增粘剂为双氨基硅烷增粘剂、单氨基硅烷增粘剂和烷氧基硅烷增粘剂中的一种或多种。

根据本发明的实施例，为了能够得到弹性和强度都好且贮存稳定性更好的硅烷改性的聚醚密封胶，优选情况下，相对于 100 重量份的烷氧基封端的聚醚，所述碳酸钙的用量为 80-150 重量份（优选为 80-130 重量份），所述白炭黑的用量为 5-20 重量份，所述有机螯合锡催化剂的用量为 0.1-1 重量份，所述增塑剂的用量为 10-50 重量份（优选为 10-45 重量份），所述除水剂的用量为 1-5 重量份，所述增粘剂的用量为 1-5 重量份。

更优选地，相对于 100 重量份的烷氧基封端的聚醚，所述碳酸钙的用量为 80-130 重量份，所述白炭黑的用量为 10-15 重量份，所述有机螯合锡催化剂的用量为 0.2-1 重量份，所述增塑剂的用量为 10-45 重量份，所述除水剂的用量为 1-3 重量份，所述增粘剂的用量为 1-3 重量份。

更进一步优选地，相对于 100 重量份的烷氧基封端的聚醚，所述碳酸钙的用量为 90-120 重量份，所述白炭黑的用量为 10-15 重量份，所述有机螯合锡催化剂的用量为 0.2-1 重量份，所述增塑剂的用量为 25-40 重量份，所述除水剂的用量为 1-3 重量份，所述增粘剂的用量为 1-3 重量份。

更进一步优选地，相对于 100 重量份的烷氧基封端的聚醚，所述碳酸钙的用量为 100-120 重量份，所述白炭黑的用量为 10-15 重量份，所述有机螯合锡催化剂的用量为 0.2-0.5 重量份，所述增塑剂的用量为 30-40 重量份，所述除水剂的用量为 1-2 重量份，所述增粘剂的用量为 1-2 重量份。

根据本发明的实施例，所述烷氧基封端的聚醚可以采用本领域常规采用的制备硅烷改性的聚醚密封胶的聚醚。作为所述烷氧基封端的聚醚的具体实例例如可以为：二甲氧基封端的聚醚、三乙氧基封端的聚醚和三甲氧基封端的聚醚中的一种或多种。

本发明采用表观粘度为 7000-16000mPa·s 的烷氧基封端的聚醚是一种高拉伸模量的烷氧基封端的聚醚，其在固化过程中具有较高的交联密度，有利于提高拉伸强度。尽管本发明采用表观粘度为 7000-16000mPa·s 的烷氧基封端的聚醚即可与所述组合物的其他成分配合得到本发明所需的硅烷改性的聚醚密封胶，为了能够获得性质更为优良的硅烷改性的聚醚密封胶，优选地，所述烷氧基封端的聚醚的表观粘度为 8000-15000mPa·s，更优选为

8000-12000 mPa·s。

根据本发明的实施例，所述碳酸钙优选为纳米碳酸钙，更优选采用颗粒大小为 50-200nm（优选为 100-150nm）的纳米碳酸钙。特别优选采用硬脂酸表面处理后的纳米碳酸钙。

根据本发明的实施例，所述白炭黑优选为气相法白炭黑，特别优选采用二甲基二氯硅烷表面处理后的气相法白炭黑作为本发明所述的白炭黑。

在本发明中，所述碳酸钙和白炭黑的组合能够相互配合地补强，以最大限度地提升有机物与无机粉体的相互作用力，提高所得的聚醚密封胶的力学性能，特别是采用经过表面处理后的上述纳米碳酸钙和表面处理后的气相法白炭黑的组合，能够更好地提高无机粉体和有机组分的相容性，分散效果会得到提高。因此，本发明采用所述碳酸钙和白炭黑的组合作为增强作用无机粉体组合，能够较好地配合所述组合物的其他成分，使得所得的聚醚密封胶能够获得较好的弹性和强度以及较好的贮存稳定性。优选地，所述碳酸钙和白炭黑的重量比为 100：5-20，优选为 100：8-15。

根据本发明的实施例，所述有机螯合锡催化剂具有较高的催化活性，其能够配合所述组合物中的其他成分获得弹性和强度都好且贮存稳定性好的硅烷改性的聚醚密封胶，优选地，所述有机螯合锡催化剂为双(乙酰丙酮酸)二丁基锡。

根据本发明的实施例，所述增塑剂具有稀释整个组合物的体系以及增加密封胶弹塑性的作用，其能够配合所述组合物中的其他成分获得弹性和强度都好且贮存稳定性好的硅烷改性的聚醚密封胶。本发明中所述的增塑剂优选为小分子增塑剂，当采用反应惰性的小分子物质作为增塑剂分散在密封胶中能在维持着有机分子链段相互作用力的前提下，在拉伸时使其能发生一定的相对滑动，提高伸长率。

更优选地，所述增塑剂为数均分子量为 2000-3000 的聚丙二醇、邻苯二甲酸二癸酯、苯甲酸酯和十五烷基磺酸苯酯中的一种或多种。

根据本发明的实施例，所述除水剂通过与组合物体系中的水分反应来除去水分，能够配合所述组合物中的其他成分获得弹性和强度都好且贮存稳定性好的硅烷改性的聚醚密封胶，优选地，所述除水剂为乙烯基三甲氧基硅烷、无水氯化钙和氧化钙中的一种或多种，更优选为乙烯基三甲氧基硅烷。

根据本发明的实施例，所述增粘剂具有增加粘接性能且助于固化交联的作用，能够配合所述组合物中的其他成分获得弹性和强度都好且贮存稳定性好的硅烷改性的聚醚密封胶。本发明中所述增粘剂为双氨基硅烷增粘剂、单氨基硅烷增粘剂和烷氧基硅烷增粘剂中的一种或多种。

其中，所述双氨基硅烷增粘剂的具体实例可以为：N-(β-氨乙基)-γ-氨丙基三甲氧基硅烷。

所述单氨基硅烷增粘剂的具体实例可以为： γ -氨丙基三甲氧基硅烷。

所述烷氧基硅烷增粘剂的具体实例可以为： γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷。

优选情况下，所述增粘剂为 N-(β -氨乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨丙基三甲氧基硅烷和 γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷中的一种或多种，特别优选为 N-(β -氨乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷。

根据本发明的实施例，所述组合物还可以含有着色剂，所述着色剂例如可以为炭黑、钛白粉和氧化铁中的一种或多种。优选地，相对于 100 重量份的烷氧基封端的聚醚，所述着色剂的用量为 1-10 重量份。

根据本发明的实施例，在本发明的一种优选的实施方式中，所述组合物不含有交联剂，即便在不采用交联剂的情况下，本发明的组合物也可以获得弹性和强度都好且贮存稳定性好的硅烷改性的聚醚密封胶。

在本发明的再一个方面，本发明还提供了一种硅烷改性的聚醚密封胶的制备方法，该方法包括将上述组合物含有的成分进行混合。

尽管本发明的方法可以包括将上述组合物含有的成分按照任何形式混合的方法，例如可以采用将上述组合物含有的成分进行一次性混合的方法，或者按照一定的顺序混合的方法，其中，对于一次性混合的方法来说，该方法包括：将烷氧基封端的聚醚、增塑剂、除水剂、碳酸钙、白炭黑、任选的着色剂、增粘剂和有机螯合锡催化剂进行混合。

该混合的条件例如可以包括：先在 50-100℃ 的温度下、500-1000rpm 的转速下混合 100-180min，然后再在 15-40℃ 的温度下、500-1000rpm 的转速下混合 20-40min。该方法还包括将混合后的产物进行真空脱泡，所述真空脱泡的条件例如可以包括：真空度为-0.1MPa 至-0.05MPa、在 15-40℃ 的温度下、500-1000rpm 的转速下脱泡 10-30min。

优选地，本发明的硅烷改性的聚醚密封胶的制备方法将按照一定的顺序将上述组合物含有的成分进行混合，即，优选地，该方法包括：

(1) 将烷氧基封端的聚醚、增塑剂、除水剂、碳酸钙和白炭黑进行混合；

(2) 将步骤 (1) 所得的产物与增粘剂进行混合；

(3) 将步骤 (2) 所得的产物和有机螯合锡催化剂进行混合。

根据本发明实施例，该方法中，所述烷氧基封端的聚醚、碳酸钙、白炭黑、有机螯合锡催化剂、增塑剂、除水剂和增粘剂的种类和用量如上文中所描述的，在此不再赘述。

根据本发明的实施例，优选的，可以在步骤 (1) 中加入着色剂，该着色剂的种类和用量如上文中所描述的，在此不再赘述。

根据本发明的实施例，优选的，本发明的硅烷改性的聚醚密封胶的制备方法可以按照一定的顺序将上述组合物含有的成分进行混合，该方法包括：

(1) 将烷氧基封端的聚醚、增塑剂、除水剂、碳酸钙、白炭黑和任选的着色剂进行混合；

(2) 将步骤(1)所得的产物与增粘剂进行混合；

(3) 将步骤(2)所得的产物和有机整合锡催化剂进行混合。

5 根据本发明实施例，该方法中，所述烷氧基封端的聚醚、碳酸钙、白炭黑、有机整合锡催化剂、增塑剂、除水剂、增粘剂和着色剂的种类和用量如上文中所描述的，在此不再赘述。

10 根据本发明的实施例，步骤(1)中，白炭黑在混合前优选经过高温烘干，例如在100-150℃下烘干12-30h。优选情况下，步骤(1)的混合条件包括：温度为70-90℃（优选为80-90℃），时间为60-180min（优选为120-150min）。该混合的搅拌速率例如可以为600-1500rpm，优选为900-1100rpm。该步骤的混合可以达到除水的目的，该混合过程可以通过本领域常规的各种方式进行，例如在动力混合机中进行混合。

15 根据本发明的实施例，优选地，步骤(2)的混合条件包括：温度为15-40℃（优选为25-40℃），时间为10-60min（优选为20-40min）。该混合的搅拌速率例如可以为200-900rpm，优选为300-500rpm。该步骤混合优选在非活泼性气体气氛中进行，例如可以在氮气、氦气和氖气中的一种或多种非活泼性气体的气氛中进行。通过非活泼性气体气氛中的分散处理，可以有利于缩短以下的真空脱泡处理的时间。

20 根据本发明，优选地，步骤(3)的混合条件包括：温度为15-40℃（优选为25-40℃），时间为10-60min（优选为20-40min）。该混合的搅拌速率例如可以为200-900rpm，优选为300-500rpm。更优选地，该方法包括：在进行步骤(3)的混合后，对混合所得产物进行真空脱泡处理。可以将步骤(3)混合所得产物送入至真空脱泡机中进行脱泡，该真空脱泡处理的条件包括：真空度为-0.1MPa至-0.05MPa，温度为15-40℃（优选为25-40℃），时间为10-60min（优选为20-30min）。该真空脱泡处理可以在搅拌下进行，例如可以在转速为200-900rpm、优选为300-500rpm的搅拌下进行。

25 根据本发明的实施例，为了能够获得更好的除水效果，以便获得贮存稳定性好的硅烷改性的聚醚密封胶，优选地，该方法包括：将除水剂分两步加入，在步骤(1)中加入除水剂总用量的40-60重量%的除水剂，剩余的除水剂在步骤(3)中加入并与步骤(2)所得的产物和有机整合锡催化剂进行混合。

30 当然，本发明的硅烷改性的聚醚密封胶并不排除其他的添加剂成分，只要这样的添加剂成分并不影响本发明所得的硅烷改性的聚醚密封胶的性能即可。作为这样的添加剂例如可以为有机蒙脱土等。这些添加剂可以在上述任意步骤中加入混合，只要这样的添加不会影响本发明所得的硅烷改性的聚醚密封胶的性能即可。

在本发明的又一个方面，本发明还提供了由上述方法制得的硅烷改性的聚醚密封胶。所得的硅烷改性的聚醚密封胶能够兼具较好的弹性和强度的且贮存稳定性较好。其固化速度快，粘结强度高，能够长期保存，是一种优良的硅烷改性的聚醚密封胶。

- 5 下面通过列举实施例，对本发明的硅烷改性的聚醚密封胶组合物和硅烷改性的聚醚密封胶及其制备方法进行进一步说明。但本发明并限于以下所列举的实施例。

实施例 1

- 10 (1) 将 1000g 的二甲氧基封端的聚醚（购自 Kaneka 公司 S303H 牌号，表观粘度为 8000mPa·s）、400g 的聚丙二醇（购自上海高桥石化公司，数均分子量为 3000）、10g 的乙烯基三甲氧基硅烷、1200g 的纳米碳酸钙（购自美国特种矿物公司，颗粒大小约为 100nm，预先在 120℃下干燥 24h）、100g 的气相法白炭黑（购自德固赛公司 R974 牌号，预先在 120℃下干燥 24h）和 15g 的炭黑加入到动力混合机中，在 80℃下、以 1000rpm 的转速搅拌 150min，以混合除水；

- 15 (2) 将步骤（1）所得的产物降温至 40℃以下，并在氮气气氛下加入 10g 的 N-(β-氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷，并在 25℃下、以 300rpm 的转速搅拌 20min；

 (3) 向步骤（2）所得的产物中加入 2g 的双(乙酰丙酮酸)二丁基锡和 10g 的乙烯基三甲氧基硅烷，并在 25℃下、以 300rpm 的转速搅拌 30min，随后将产物送入至真空脱泡机中，于真空度为-0.06MPa 下、25℃下、以 300rpm 的转速搅拌脱泡 15min 出料，得到密封胶 A1。

实施例 2

- 20 根据实施例 1 所述的方法，不同的是，采用 300g 的聚丙二醇，1000g 的纳米碳酸钙，15g 的 N-(β-氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷，并且不加入炭黑，从而得到密封胶 A2。

实施例 3

 按照实施例 1 的方法进行，不同的是，采用 130g 的气相法白炭黑，15g 的 N-(β-氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷，5g 的双(乙酰丙酮酸)二丁基锡，从而得到密封胶 A3。

25 实施例 4

 按照实施例 1 的方法进行，不同的是，采用三乙氧基封端的聚醚（购自瑞阳立泰公司 15000E 牌号，表观粘度为 16000 mPa·s）代替二甲氧基封端的聚醚，采用邻苯二甲酸二癸酯代替聚丙二醇，从而得到密封胶 A4。

实施例 5

- 30 按照实施例 1 的方法进行，不同的是，将实施例 1 采用的全部成分一起在 80℃下、以 900rpm 的转速搅拌 150min，再在 30℃下以 1000rpm 的转速搅拌 30min，于真空度为-0.06MPa 下、30℃下、以 1000rpm 的转速搅拌脱泡 15min 出料，得到密封胶 A5。

实施例 6

按照实施例 1 的方法进行，不同的是，采用 γ -氨丙基三甲氧基硅烷代替 N-(β -氨乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷，从而制得密封胶 A6。

5 对比例 1

按照实施例 1 的方法进行，不同的是，采用正丁基二月桂酸锡代替双(乙酰丙酮酸)二丁基锡，采用硅烷偶联剂 γ -氨丙基三甲氧基硅烷代替 N-(β -氨乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷，从而制得密封胶 D1。

对比例 2

10 按照实施例 1 的方法进行，不同的是，采用表观粘度为 6000 mPa·s 的二甲氧基封端的聚醚（购自瓦克化学公司 GENIOSIL XT 牌号）代替实施例 1 中的表观粘度为 8000mPa·s 的二甲氧基封端的聚醚，从而制得密封胶 D2。

对比例 3

15 根据实施例 1 所述的方法，不同的是，采用表观粘度为 20000 mPa·s 的二甲氧基封端的聚醚（购自瑞阳立泰公司 12000DS 牌号）代替实施例 1 中的表观粘度为 8000mPa·s 的二甲氧基封端的聚醚，从而制得密封胶 D3。

测试例

20 对上述所得密封胶 A1-A6 和 D1-D3 的表干时间、固化速度、拉伸强度、断裂伸长率、A1-A1 粘结强度、触变性、硬度和贮存期进行测量，结果如表 1 所示，其中：

表干时间的测量方法包括：在 $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$ 、 $(55 \pm 5)\% \text{RH}$ 条件下，在干净的聚四氟乙烯板上涂上适量的密封胶，厚度约 2mm，每隔 1 min 用手指轻触胶面，至不粘手的时间即为表干时间；

25 固化速度的测量方法包括：用一个长约 300 mm，深度为 0-10 mm 渐深的聚四氟乙烯斜槽。向斜槽中挤出适量的密封胶，用刮刀刮平，勿使胶层内有气泡，在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、 $(55 \pm 5)\% \text{RH}$ 条件下放置 24 h 后从最薄处揭起胶膜，直至未固化的粘连处，测该处槽的深度，以 mm/24h 表示。

伸强度及断裂伸长率按照 GB/T528-1998 中记载的方法进行测量；

A1-A1 粘结强度是按照 GB/T7124-2008 中记载的方法进行测量；

30 触变性(表征为下垂度)是按照 GB/T13477.6-2002 样的方法进行测量的；

硬度按照 GB/T531-1999 中记载的方法进行测量；

贮存期的测量方法包括：将装有透明脱醇型密封胶的密封管放入到 25°C 阴暗干燥的环

境中保存，定期（约 1 个月）取样，挤出观察密封胶的外观状态，并对其力学性能（即伸强度及断裂伸长率）进行测试（按照上述检测实验），外观状态及性能变化不大的临界时间及为其正常贮存期。

5 表 1 实施例 1-6 和对比例 1-3 所得密封胶 A1-A6 和 D1-D3

密封胶	表干时间 min	固化速度 mm/24h	拉伸强度 MPa	断裂伸长率 %	Al-Al 粘结强度 MPa	触变性 （下垂度 mm）	硬度 邵氏 A	贮存期 月
A1	7	5.89	4	220	4	0.1	50	6
A2	7	5.52	4	210	4	0.2	48	6
A3	8	5.7	4.2	230	4	0.1	51	6
A4	15	4.5	3.1	180	2.4	0.4	45	6
A5	4	8.4	3.2	200	2.8	0.1	52	4
A6	25	6.7	3.5	220	2.4	0.2	46	6
D1	45	4.2	3.0	190	2.5	0.5	42	<1
D2	82	2.4	1.3	255	1.5	0.8	34	<1
D3	50	4.6	3.8	135	1.2	0.1	45	<2

通过表 1 的数据可以看出，通过采用本发明的硅烷改性的聚醚密封胶组合物的成分来制备硅烷改性的聚醚密封胶时，能够获得兼具较好的弹性和强度、且贮存稳定性较好的硅烷改性的聚醚密封胶，例如表干时间在 30min 以下，优选在 10min 以下；固化速度在 4.5 mm/24h 以上，优选在 5-7 mm/24h；拉伸强度在 3MPa 以上，优选在 4MPa 以上；断裂伸长率
10 率在 180-240%左右；Al-Al 粘结强度在 2.4MPa 以上，优选在 2.8-4MPa；触变性-下垂度在 0.4mm 以下，优选在 0.2 以下；硬度邵氏 A 在 45-55；贮存期在 4 个月以上，优选在 6 个月以上。

在本说明书的描述中，参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、
15 或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中，对上述术语的示意性表述不必须针对的是相同的实施例或示例。而且，描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外，在不相互矛盾的情况下，本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和

组合。

尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例，可以理解的是，上述实施例是示例性的，不能理解为对本发明的限制，本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

权利要求书

1、一种硅烷改性的聚醚密封胶组合物，其特征在于，所述组合物含有：烷氧基封端的聚醚、碳酸钙、白炭黑、有机螯合锡催化剂、增塑剂、除水剂和增粘剂，其中，所述烷氧基封端的聚醚的表观粘度为 7000-16000mPa·s，所述增粘剂为双氨基硅烷增粘剂、单氨基硅烷增粘剂和烷氧基硅烷增粘剂中的一种或多种。

2、根据权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，相对于 100 重量份的所述烷氧基封端的聚醚，所述碳酸钙的用量为 80-150 重量份，所述白炭黑的用量为 5-20 重量份，所述有机螯合锡催化剂的用量为 0.1-1 重量份，所述增塑剂的用量为 10-50 重量份，所述除水剂的用量为 1-5 重量份，所述增粘剂的用量为 1-5 重量份。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的组合物，其特征在于，相对于 100 重量份的所述烷氧基封端的聚醚，所述碳酸钙的用量为 80-130 重量份，所述白炭黑的用量为 10-15 重量份，所述有机螯合锡催化剂的用量为 0.2-1 重量份，所述增塑剂的用量为 10-45 重量份，所述除水剂的用量为 1-3 重量份，所述增粘剂的用量为 1-3 重量份。

4、根据权利要求 1-3 中任一项所述的组合物，其特征在于，所述碳酸钙为颗粒大小为 50-200nm 的纳米碳酸钙。

5、根据权利要求 1-4 中任一项所述的组合物，其特征在于，所述碳酸钙和白炭黑的重量比为 100: 5-20。

6、根据权利要求 1-5 中任一项所述的组合物，其特征在于，所述烷氧基封端的聚醚为二甲氧基封端的聚醚、三乙氧基封端的聚醚和三甲氧基封端的聚醚中的一种或多种。

7、根据权利要求 1-6 中任一项所述的组合物，其特征在于，所述有机螯合锡催化剂为双(乙酰丙酮酸)二丁基锡。

8、根据权利要求 1-7 中任一项所述的组合物，其特征在于，所述增塑剂为数均分子量 2000-3000 的聚丙二醇、邻苯二甲酸二癸酯、苯甲酸酯和十五烷基磺酸苯酯中的一种或多种。

9、根据权利要求 1-8 中任一项所述的组合物，其特征在于，所述除水剂为乙烯基三甲氧基硅烷、无水氯化钙和氧化钙中的一种或多种。

10、根据权利要求 1-9 中任一项所述的组合物，其特征在于，所述除水剂为乙烯基三甲氧基硅烷。

11、根据权利要求 1-10 中任一项所述的组合物，其特征在于，所述增粘剂为 N-(β-氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三甲氧基硅烷和 γ-(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷中的一种或多种，更优选为 N-(β-氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷。

12、根据权利要求 1-11 中任一项所述的组合物，其特征在于，所述组合物还含有着色

剂。

13、根据权利要求 1-12 中任一项所述的组合物，其特征在于，所述着色剂为炭黑、钛白粉和氧化铁中的一种或多种。

14、根据权利要求 1-13 中任一项所述的组合物，其特征在于，相对于 100 重量份的所述烷氧基封端的聚醚，所述着色剂的用量为 1-10 重量份。

15、一种硅烷改性的聚醚密封胶的制备方法，其特征在于，所述方法包括将权利要求 1-14 中任一项所述的组合物含有的成分进行混合。

16、根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，包括：

- (1) 将烷氧基封端的聚醚、增塑剂、除水剂、碳酸钙和白炭黑进行混合；
- (2) 将步骤 (1) 所得的产物与增粘剂进行混合；
- (3) 将步骤 (2) 所得的产物和有机螯合锡催化剂进行混合。

17、根据权利要求 16 所述的方法，其特征在于，进一步包括：在步骤 (1) 中，加入着色剂。

18、根据权利要求 16 或 17 所述的方法，其特征在于，步骤 (1) 的混合条件包括：温度为 70-90℃，时间为 60-180min。

19、根据权利要求 16-18 中任一项所述的方法，其特征在于，步骤 (2) 的混合条件包括：温度为 15-40℃，时间为 10-60min。

20、根据权利要求 16-19 中任一项所述的方法，其特征在于，步骤 (3) 的混合条件包括：温度为 15-40℃，时间为 10-60min。

21、根据权利要求 16-20 中任一项所述的方法，其特征在于，所述方法包括：将所述除水剂分两步加入，在步骤 (1) 中加入除水剂总用量的 40-60 重量%的除水剂，剩余的除水剂在步骤 (3) 中加入并与步骤 (2) 所得的产物和所述有机螯合锡催化剂进行混合。

22、根据权利要求 16-21 中任一项所述的方法，其特征在于，进一步包括：在进行步骤 (3) 的混合后，对混合所得产物进行真空脱泡处理。

23、根据权利要求 15-22 中任一项所述的方法制得的硅烷改性的聚醚密封胶。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/070123

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 3/10 (2006.01) i; C09J 171/00 (2006.01) i; C09J 11/04 (2006.01) i; C09J 11/08 (2006.01) i; C09J 11/06 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K 3/-; C09J 171/-; C09J 11/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

cnabs, cnki, cntxt, ven: calcium w carbonate or caco3 or coarse whiting or light calcium carbonate or limestone or marble or calcite, silane, alkoxy terminated or methoxy capping or ethoxy capping, polyether?, alkoxy+ or oxyalkyl+, silane? or +silane?, caco3 or (calcium w carbonate) or (lime w carbonate), (white w carbon w black) or (carbon w white) or (silica w aerogel) or aerosil?, end+ or cap+ or terminat+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101760173 A (HUBEI HUITIAN ADHESIVE ENTERPRISE CO., LTD.) 30 June 2010 (30.06.2010) see description, paragraphs [0020], [0028] and [0029] and table 1, embodiment 3	1-23
X	CN 102206478 A (DONGGUAN PUSTAR ADHESIVES & SEALANTS CO., LTD.) 05 October 2011 (05.10.2011) see claims 1-10	1-23
X	CN 103320079 A (SHANGHAI HUITIAN CHEMICAL NEW MATERIALS CO., LTD.) 25 September 2013 (25.09.2013) see description, paragraph [0007], and claims 1-6	1-23
X	CN 103333653 A (SHANGHAI KUIGU RUBBER&PLASTIC PRODUCTS CO., LTD.) 02 October 2013 (02.10.2013) see description, paragraphs [0021]-[0023], and claims 1-12	1-23
A	WO 0112693 A1 (CROMPTON CORP.) 22 February 2001 (22.02.2001) see the whole document	1-23

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	“&”document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 08 March 2017	Date of mailing of the international search report 30 March 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer HUO, Yanli Telephone No. (86-10) 62084553

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/070123

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101760173 A	30 June 2010	None	
CN 102206478 A	05 October 2011	CN 102206478 B	06 November 2013
CN 103320079 A	25 September 2013	None	
CN 103333653 A	02 October 2013	None	
WO 0112693 A1	22 February 2001	DK 1216263 T3	15 March 2004
		EP 1216263 B1	29 October 2003
		US 6310170 B1	30 October 2001
		AT 253092 T	15 November 2003
		BR 0013348 B1	15 June 2010
		DE 60006267 D1	04 December 2003
		PT 1216263 T	30 January 2004
		ES 2209944 T3	01 July 2004
		CN 1370186 A	18 September 2002
		PT 1216263 E	30 January 2004
		BR 0013348 A	04 June 2002
		CN 100357335 C	26 December 2007
		EP 1216263 A1	26 June 2002
		DE 60006267 T2	12 August 2004
		JP 2003507506 A	25 February 2003

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/070123

A. 主题的分类		
C09K 3/10(2006.01)i; C09J 171/00(2006.01)i; C09J 11/04(2006.01)i; C09J 11/08(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
C09K3/-;C09J171/-;C09J11/-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称,和使用的检索词(如使用))		
cnabs,cnki,cntxt,ven:聚酯, 碳酸钙 or caco3 or 重钙 or 轻钙 or 石灰石 or 大理石 or 灰石 or 方解石, 白炭黑 or 白碳黑, 硅烷, 烷氧基封端 or 甲氧基封端 or 乙氧基封端, polyether?, alkoxy+ or oxyalkyl+, silane? or +silane?, caco3 or (calcium w carbonate) or (lime w carbonate), (white w carbon w black) or (carbon w white) or (silica w aerogel) or aerosil?, end+ or cap+ or terminat+		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 101760173 A (湖北回天胶业股份有限公司) 2010年 6月 30日 (2010 - 06 - 30) 参见说明书第0020、0028、0029段及表1实施例3	1-23
X	CN 102206478 A (东莞市普赛达密封粘胶有限公司) 2011年 10月 5日 (2011 - 10 - 05) 参见权利要求1-10项	1-23
X	CN 103320079 A (上海回天化工新材料有限公司) 2013年 9月 25日 (2013 - 09 - 25) 参见说明书第0007段及权利要求1-6项	1-23
X	CN 103333653 A (上海魁固塑胶制品有限公司) 2013年 10月 2日 (2013 - 10 - 02) 参见说明书第0021-0023段及权利要求1-12项	1-23
A	WO 0112693 A1 (CROMPTON CORP) 2001年 2月 22日 (2001 - 02 - 22) 参见全文	1-23
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2017年 3月 8日		2017年 3月 30日
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		霍艳丽
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62084553

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/070123

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	101760173	A	2010年 6月 30日	无			
CN	102206478	A	2011年 10月 5日	CN	102206478	B	2013年 11月 6日
CN	103320079	A	2013年 9月 25日	无			
CN	103333653	A	2013年 10月 2日	无			
WO	0112693	A1	2001年 2月 22日	DK	1216263	T3	2004年 3月 15日
				EP	1216263	B1	2003年 10月 29日
				US	6310170	B1	2001年 10月 30日
				AT	253092	T	2003年 11月 15日
				BR	0013348	B1	2010年 6月 15日
				DE	60006267	D1	2003年 12月 4日
				PT	1216263	T	2004年 1月 30日
				ES	2209944	T3	2004年 7月 1日
				CN	1370186	A	2002年 9月 18日
				PT	1216263	E	2004年 1月 30日
				BR	0013348	A	2002年 6月 4日
				CN	100357335	C	2007年 12月 26日
				EP	1216263	A1	2002年 6月 26日
				DE	60006267	T2	2004年 8月 12日
				JP	2003507506	A	2003年 2月 25日