

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 18/10

C08G 18/48



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99812784.1

[45] 授权公告日 2004 年 4 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1146609C

[22] 申请日 1999.10.18 [21] 申请号 99812784.1

[30] 优先权

[32] 1998.10.29 [33] DE [31] 19849817.9

[86] 国际申请 PCT/EP1999/007883 1999.10.18

[87] 国际公布 WO00/26271 德 2000.5.11

[85] 进入国家阶段日期 2001.4.28

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 U·瓦尔特 L·施马尔斯蒂格

R·莱姆默兹 O·维尔梅斯

审查员 裴少平

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 邵红

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 具有烷氧基硅烷端基的聚氨酯预聚物、其制备方法及其在制备密封剂方面的应用

[57] 摘要

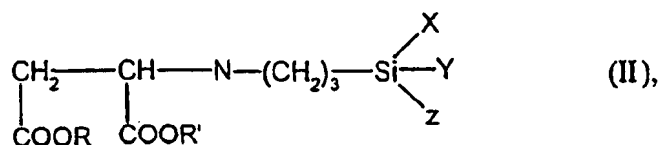
本发明涉及基于特殊高分子量聚氨酯预聚物的具有烷氧基硅烷端基的聚氨酯预聚物、其制备方法及其作为低分子量密封剂粘合剂的应用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 烷氧基硅烷端基的聚氨酯聚合物, 包含:

A) 线型聚氨酯预聚物单元, 基于芳族、脂族或环脂族二异氰酸酯组分具有 20-60% 的 NCO 含量, 其中所述预聚物的平均分子量为 15000-50000, 并包含一种或多种聚环氧丙烷多元醇单元, 该每一单元具有平均分子量为 8000-12000 和最大不饱和度 < 0.04 毫摩尔/g, 和

B) 式(II)的 N-烷氧基硅烷基烷基天冬氨酸酯基团:



10

其中

R 和 R' 代表相同或不同的含 1-8 个碳原子的烷基基团,

并且

X, Y, Z 代表相同或不同的含 1-4 个碳原子的烷基或烷氧基基团, 条件是, 这些基团中至少一个代表烷氧基基团,

2. 根据权利要求 1 的烷氧基硅烷端基的聚氨酯聚合物, 特征在于 R 和 R' 代表相同或不同的含 1-4 个碳原子的烷基基团。

3. 根据权利要求 1 的烷氧基硅烷端基的聚氨酯聚合物, 特征在于聚氨酯预聚物单元 A) 的平均分子量为 20000-40000。

4. 根据权利要求 2 的烷氧基硅烷端基的聚氨酯聚合物, 特征在于聚氨酯预聚物单元 A) 的平均分子量为 20000-40000。

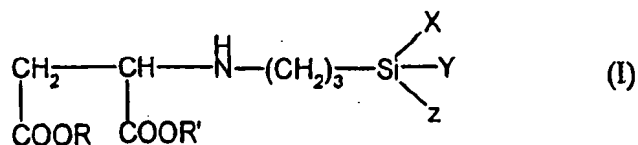
5. 根据权利要求 1-4 任一项的烷氧基硅烷端基的聚氨酯聚合物, 特征在于式 (II) 的 X, Y 和 Z 彼此独立地代表甲氧基或乙氧基。

6. 制备权利要求 1-5 任意一项的烷氧基硅烷端基的聚氨酯聚合物的方法, 所述聚合物是通过 A) 和 B) 反应制备的:

A) 含有一个或多个 NCO 基团的线型聚氨酯预聚物, 基于芳族、脂族或环脂族二异氰酸酯组分具有 20-60% 的 NCO 含量, 其中每一所述预聚物由其 NCO 含量和 NCO 官能度计算的平均分子量为 15000-50000, 并包含聚环氧丙烷多元醇单元, 该每一单元具有平均分子量

为 8000-12000 和最大不饱和度 ≤ 0.04 毫摩尔/g,

B) 一种或多种式 (I) 的 N-烷氧基硅烷基烷基天冬氨酸酯:



5 其中

R 和 R' 代表相同或不同的含 1-8 个碳原子的烷基基团,

并且

X, Y, Z 代表相同或不同的含 1-4 个碳原子的烷基或烷氧基基团, 条件是, 这些基团中至少一个代表烷氧基基团,

10 其中温度范围是 0-150°C, NCO 基团与氨基烷基的比例为 0.95-1.1。

7. 根据权利要求 6 的制备方法, 特征在于 R 和 R' 代表相同或不同的含 1-4 个碳原子的烷基基团。

15 8. 权利要求 1 的烷氧基硅烷端基的聚氨酯聚合物在制备密封材料方面的应用。

具有烷氧基硅烷端基的聚氨酯预聚物、其制备方法
及其在制备密封剂方面的应用

5 技术领域

本发明涉及基于特殊的非常高分子量聚氨酯预聚物的具有烷氧基硅烷端基的聚氨酯预聚物、其制备方法及其作为低模量密封材料粘合剂的应用。

背景技术

- 10 通过硅烷缩聚反应交联的烷氧基硅烷官能化的聚氨酯已问世很久。关于这一主题的综述文章可见例如“胶粘剂时代”4/1995第30页及其后各页(作者: Ta-Min Feng, B. A. Waldmann)。这类烷氧基甲硅烷封端的湿态固化的单组分聚氨酯正日益增长地用作建筑工业和汽车工业中的软质涂料、密封及粘结组合物。在诸如这些应用中, 对延
- 15 展性和粘结能力及固化速率均有相当多的要求。特别是现有技术体系不能完全满足建筑部门所要求的性能水平。

EP-A-596 360 描述了适于作为密封材料粘合剂的烷氧基甲硅烷基官能化的聚氨酯预聚物。但是, 在该专利申请中明确描述的产品不适用于制备诸如用于建筑部门的软质低模量密封材料。

- 20 建筑部门中密封材料的性能特征在 DIN ISO 11600 中有详细说明。最新公开的 EP-A 596 360 的后继专利申请, 即 EP-A 831 108 和 EP-A 807 649 中相同的观察同样适用。这些现有技术中描述的产品适于制备高模量密封材料如用于工程领域者, 但不适于制备建筑用低模量密封材料。

25 发明内容

因此, 本发明的目的是提供适于作为低模量密封材料制备中粘合剂的具有烷氧基硅烷端基的聚氨酯预聚物。经证明通过提供在下面详述的具有烷氧基硅烷端基聚氨酯预聚物可以实现该目的; 这些聚氨酯预聚物是基于特殊的非常高分子量聚氨酯预聚物的。

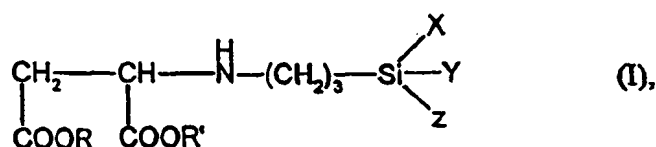
- 30 本发明涉及具有烷氧基硅烷端基的聚氨酯预聚物, 它们是通过 A) 和 B) 反应制备的:

A) 线型聚氨酯预聚物, 它由 i) 和 ii) 反应制备:

i) NCO 含量为 20-60 wt % 的芳族、脂族或环脂族二异氰酸酯组分,

ii) 包含分子量为 3000-20,000 的聚氧化烯烃二醇作为其主组分的多元醇组分,

5 B) 式(I)的具有烷氧基硅烷基团和氨基基团的化合物:



其中

R 和 R'代表相同或不同的具有 1-8 个碳原子、优选 1-4 个碳原子的烷基基团,

X, Y, Z 代表相同或不同的具有 1-4 个碳原子的 C₁-C₄烷基或 C₁-C₄烷氧基基团, 条件是这些基团中至少一个代表 C₁-C₄烷氧基基团,

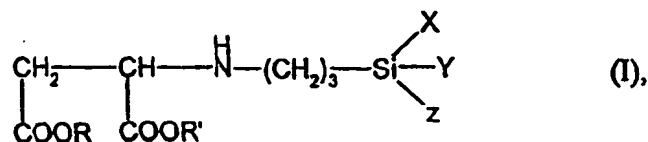
特征在于, 聚氨酯预聚物 A) 的平均分子量为 15,000-50,000, 优选 20,000-40,000, 它是由其 NCO 含量和 NCO 官能度计算的.

15 优选地, 式(I)中的 X, Y, Z 彼此独立地代表甲氧基或乙氧基.

本发明还涉及通过使 A) 与 B) 反应制备具有烷氧基硅烷端基的聚氨酯预聚物的方法:

A) 由其 NCO 含量和 NCO 官能度计算的平均分子量为 15,000-50,000 的线型聚氨酯预聚物,

20 B) 式(I)的具有烷氧基硅烷基团和氨基基团的化合物:



其中

R 和 R'代表相同或不同的具有 1-8 个碳原子、优选 1-4 个碳原子的烷基基团, 并且

X, Y, Z 代表相同或不同的含 1-4 个碳原子的烷基或烷氧基基团,

条件是这些基团中至少一个代表烷氧基基团，

特征在于，聚氨酯预聚物 A) 的由其 NCO 含量和 NCO 官能度计算的平均分子量为 15,000-50,000。

5 本发明是基于下列令人惊讶的观察结果：具有非常高分子量的特殊的包含烷氧基硅烷端基的聚氨酯预聚物尽管其有少量交联点但其固化得到不粘产品，并且可被加工形成具有良好弹性性能的密封材料。

本发明所用的异氰酸酯预聚物 A) 是以聚氨酯化学领域已知的方式通过二异氰酸酯组分 i) 与其特征详述如下的多元醇组分 ii) 的反应而制备的。

10 根据本发明任何现有技术中的异氰酸酯含量为 20-60 wt % 的脂族、环脂族或芳族二异氰酸酯均可作为多异氰酸酯组分 i)。术语“芳族”和“环脂族”二异氰酸酯应理解为是指每分子中含有至少一个芳环或环脂环的二异氰酸酯，其中两个异氰酸酯基团中至少一个直接与芳环或环脂环相连是优选的但不是必需的。适于且优选作为组分 i) 或
15 作为组分 i) 一部分的物质为分子量为 174-300 的芳族或环脂族二异氰酸酯，如 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，其任选地与 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯相混合，2,4-二异氰酸根合甲苯及其相对于混合物优选最多含有 35 wt % 2,6-二异氰酸根合甲苯的工业混合物，1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷 (IPDI)，二(4-异氰酸根合
20 环己基) 甲烷，1-异氰酸根合-1-甲基-4(3)-异氰酸根合甲基环己烷，和 1,3-二异氰酸根合-6-甲基环己烷，其任选地与 1,3-二异氰酸根合-2-甲基环己烷相混合。当然也可使用上述异氰酸酯的混合物。

1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷 (IPDI) 和/或 2,4-二异氰酸根合甲苯或其相对于混合物优选最多含有 35 wt
25 % 2,6-二异氰酸根合甲苯的工业混合物尤其优选用作组分 i)。

为了制备聚氨酯预聚物 A)，使二异氰酸酯组分 i) 与多元醇组分 ii) 反应。多元醇组分 ii) 包含分子量为 3000-20,000 (对应 OH 值为 37.3-5.6)、优选为 4000-15,000 (对应 OH 值为 28-7.5) 的聚氧化烯
30 炔二醇作为其主组分。本发明优选使用的聚氧化烯二醇为聚氨酯化学领域所已知的类型，如可通过乙氧基化和/或丙氧基化适宜的起始分子而制备者。适宜起始分子的实例包括诸如乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇等的二醇或者还

有伯一元胺如脂族胺，例如乙胺或丁胺。优选使用的聚氧化烯烃二醇的由其 OH 含量和官能度计算的平均分子量为 3000-20,000，优选为 4000-15,000，并且相对聚氧化烯烃二醇总重量环氧乙烷含量最多为 20 wt %。

- 5 非常特别优选作为组分 ii) 的物质为总不饱和度最大为 0.04 毫摩尔/g 且由其 OH 含量和官能度计算的平均分子量为 8000-12,000 的聚环氧丙烷聚醚。

本发明尤其优选使用的具有低不饱和度的聚醚多元醇原则上是已知的并描述于例如 EP-A 283 148, US-A 3 278 457, US-A 3 427 256,
10 US-A 3 829 505, US-A 4 472 560, US-A 3 278 458, US-A 3 427 334, US-A 3 941 849, US-A 4 721 818, US-A 3 278 459, US-A 3 427 335 和 US-A 4 355 188 中。

本发明可以使用的聚醚多元醇具有低的不饱和度并且优选通过使用金属氧化物作为催化剂来制备。必须说明尤其优选使用的具有低不
15 饱和度的聚醚多元醇可特别有利地用于制备软质低模量密封材料这一事实是极其令人惊讶的，因为根据现有技术通过使用这一类型多元醇制备的是更刚硬的和具有更高模量的聚氨酯。

在制备 NCO 预聚物 A) 期间，可任选联合使用辅助量的分子量为 32-500 的低分子量二羟基和三羟基醇。适宜实例包括乙二醇、丙二醇、
20 1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、甘油或三羟甲基丙烷。但是联合使用低分子量醇绝不是优选的。

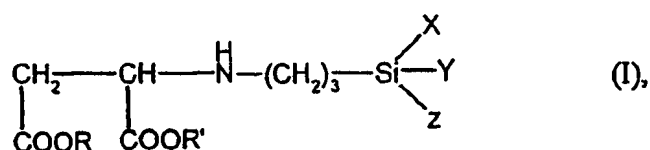
此外，在制备 NCO 预聚物 A) 期间，还可联合使用辅助量的现有技术中的多官能团聚醚多元醇，尽管这也绝不是优选的。

制备本发明可用作组分 A) 的聚氨酯预聚物是通过使二异氰酸酯组分 i) 与二醇组分 ii) 在 40-120℃、优选 50-100℃ 反应而进行的，同时
25 保持 NCO/OH 当量比为 1.2:1-1.8:1，优选为 1.3:1-1.6:1。在制备这些聚氨酯预聚物期间，可任选联合使用聚氨酯化学领域已知的胺或有机金属催化剂。

本发明可使用的聚氨酯预聚物 A) 的 NCO 含量为 0.21-0.56%，优选为 0.28-0.42%，对应的平均分子量为 15,000-50,000，优选为
30 20,000-40,000。

在本发明方法的第二步，本发明可使用的聚氨酯预聚物 A) 与式 (I)

的化合物反应:

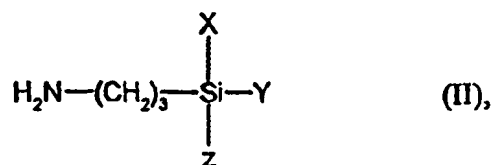


其中

- 5 R 和 R' 代表相同或不同的含 1-8 个碳原子、优选 1-4 个碳原子、非常特别优选 1-2 个碳原子的烷基基团,

X, Y, Z 代表相同或不同的含 1-4 个碳原子的烷基或烷氧基基团, 条件是, 这些基团中至少一个代表且优选 3 个全部代表 C₁-C₄ 烷氧基基团。

- 10 制备本发明可使用的包含烷氧基硅烷和氨基基团的化合物是如 EP-A 596 360 所述通过使式 (II) 的氨基烷基烷氧基硅烷与式 (III) 的马来酸和/或富马酸的酯反应而进行的:



- 15 其中

X, Y 和 Z 具有式 (I) 中所给出的含义。



其中

- 20 R 和 R' 彼此独立地代表 C₁-C₄ 烷基。

适宜的式 (II) 的氨基烷基烷氧基硅烷的实例包括 3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷和 3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷; 3-氨基丙基三甲氧基硅烷和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷是特别优选的。

在本发明的方法中, NCO 预聚物与包含烷氧基硅烷和氨基基团的式 (I) 化合物的反应是在 0-150℃、优选 20-80℃ 进行的, 其中当量比一般选择为对应每摩尔所用 NCO 基团使用 0.95-1.1 摩尔氨基甲硅烷基化合物。对应每摩尔所用 NCO 基团优选使用 1 摩尔氨基甲硅烷基化合物。

5 当使用较高反应温度时, 环缩合反应可以按照 EP-A 807 649 所教导的那样发生。但是, 这绝不会引起麻烦且有时甚至是有利的。

本发明进一步涉及本发明的包含烷氧基硅烷端基的聚氨酯预聚物作为用于制备无异氰酸酯的、低模量的聚氨酯密封材料(优选用于建筑部门)的粘合剂的应用。这些密封材料在大气潮气作用下通过硅烷缩聚

10 反应交联。

为了制备诸如此类的密封材料, 还可根据制备密封材料的已知方法将本发明的包含烷氧基硅烷端基的聚氨酯预聚物与常规增塑剂、填料、颜料、干燥剂、添加剂、光稳定剂、抗氧剂、触变剂、催化剂或粘合剂 (bonding agent) 及任选地其它辅助物质和添加剂配制在一起。

15 一起。

适宜填料的实例包括炭黑、沉淀硅石、火成硅石、矿物白垩材料和沉淀的白垩材料。适宜增塑剂的实例是邻苯二甲酸酯、己二酸酯、苯酚的烷基磺酸酯、或磷酸酯。

适宜触变剂的实例包括火成硅石、聚酰胺、衍生自氢化蓖麻油的产物以及聚氯乙烯。

20 产物以及聚氯乙烯。

可以列举有机锡化合物和胺催化剂作为固化反应的适宜催化剂。

有机锡化合物的实例包括: 二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二乙酰丙酮化二丁基锡和羧酸锡例如辛酸锡。上述锡催化剂可任选与胺催化剂如氨基硅烷或二氮杂二环辛烷联合使用。

25 特别适宜的干燥剂包括烷氧基甲硅烷基化合物如乙烯基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷和十六烷基三甲氧基硅烷。

已知的官能化硅烷, 例如上述类型的氨基硅烷、以及氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基和/或 N-氨基乙基-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、

30 环氧硅烷和/或巯基硅烷可用作粘合剂。

所述交联聚合物以其卓越的延展性及同时其低模量而闻名。特别是优选用作组分 ii) 的具有低总不饱和度的基于聚氧化丙烯二醇的产

物以其低模量、优异的机械性能及其低表面粘度而闻名。

具体实施方案

实施例

实施例 1

- 5 将 4000 g 的 OH 值为 14 且不饱和度为 0.005 毫摩尔/g 的聚丙二醇 (Acclaim 8200, 由 Arco 制造) 与 166.5 g 异佛尔酮二异氰酸酯在 100℃ 预聚直到理论 NCO 含量达到 0.5%。所得聚氨酯预聚物的计算平均分子量为 16,600。将浴温冷却到 60℃ 后, 向其中快速滴加入 175.5 g N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基) 天冬氨酸二乙酯 (根据 EP-A 596 360
10 实施例 5 制备), 搅拌该化合物直至 IR 谱中观察不到异氰酸酯谱带。所得包含烷氧基甲硅烷基端基的聚氨酯预聚物的粘数为 26,000 mPas (23℃)。

使用二乙酸二丁基锡作为催化剂将流延在玻璃板上的薄膜固化过夜形成透明的邵氏 A 硬度为 13 的高弹性塑料。

15 实施例 2

- 将 2000 g 通过丙氧基化丙二醇并随后乙氧基化丙氧基化产物 (PO/EO 比为 80:20) 而制备的 OH 值为 28 的聚醚二醇与 104.4 g 2,4-甲代亚苯基二异氰酸酯在 80℃ 预聚直到理论 NCO 含量达到 0.6%。所得聚氨酯预聚物的计算平均分子量为 21,000。将浴温降到 60℃ 后, 向
20 其中快速滴加入 64.6 g N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基) 天冬氨酸二甲酯 (根据 EP-A 596 360 实施例 4 制备) 直至 IR 谱中观察不到异氰酸酯谱带。所得包含烷氧基甲硅烷基端基的聚氨酯预聚物的粘数为 96,000 mPas (23℃)。

- 25 使用二乙酸二丁基锡作为催化剂将流延在玻璃板上的薄膜固化过夜形成透明的邵氏 A 硬度为 9 的高弹性塑料。

实施例 3

- 30 将 4000 g OH 值为 14 且不饱和度为 0.005 毫摩尔/g 的聚丙二醇 (Acclaim 8200, 由 Arco 制造) 与 155.4 g 异佛尔酮二异氰酸酯在 100℃ 预聚直到理论 NCO 含量达到 0.4%。所得聚氨酯预聚物的计算平均分子量为 21,000。将浴温降到 60℃ 后, 向其中快速滴加入 140.4 g N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基) 天冬氨酸二乙酯 (根据 EP-A 596 360 实施例 5 制备), 搅拌该混合物直至 IR 谱中观察不到异氰酸酯谱带。所

得包含烷氧基甲硅烷基端基的聚氨酯预聚物的粘数为 28,000 mPas (23℃)。

使用二乙酸二丁基锡作为催化剂将流延在玻璃板上的薄膜固化 24 小时形成透明的邵氏 A 硬度为 15 的弹性塑料。

5 实施例 4

将 5300 g OH 值为 10.6 且饱和度为 0.005 毫摩尔/g 的聚丙二醇 (Acclaim 12200, 由 Arco 制造) 与 147.9 g 包含 80 wt% 2,4-甲代亚苯基二异氰酸酯和 20 wt% 2,6-甲代亚苯基二异氰酸酯的市售混合物在 80℃ 预聚直到理论 NCO 含量达到 0.54%。所得聚氨酯预聚物的计算平均分子量为 15,500。将浴温降到 60℃ 后, 向其中快速滴加入 226.1 g N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基) 天冬氨酸二甲酯 (根据 EP-A 596 360 实施例 4 制备), 搅拌该混合物直至在 IR 谱中观察不到异氰酸酯谱带。所得包含烷氧基甲硅烷基端基的聚氨酯预聚物的粘度为 25,000 mPas (23℃)。

15 使用二乙酸二丁基锡作为催化剂将流延在玻璃板上的薄膜固化 24 小时形成透明的邵氏 A 硬度为 12 的弹性塑料。

实施例 5

将 5300 g OH 值为 10.6 且饱和度为 0.005 毫摩尔/g 的聚丙二醇 (Acclaim 12200, 由 Arco 制造) 与 166.5 g 异佛尔酮二异氰酸酯在 100℃ 预聚直到理论 NCO 含量达到 0.38%。所得聚氨酯预聚物的计算平均分子量为 22,000。将浴温降到 60℃ 后, 向其中快速滴加入 175.5 g N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基) 天冬氨酸二乙酯 (根据 EP-A 596 360 实施例 5 制备), 搅拌该混合物直至在 IR 谱中观察不到异氰酸酯谱带。所得包含烷氧基甲硅烷基端基的聚氨酯预聚物的粘度为 30,000 mPas (23℃)。

25 使用二乙酸二丁基锡作为催化剂将流延在玻璃板上的薄膜固化 24 小时形成透明的邵氏 A 硬度为 12 的弹性塑料。

实施例 6

不含异氰酸酯的聚氨酯密封材料的制备:

30 在市售行星式混合机中加工下列组分制备随时可使用的密封材料:

41.6 重量份来自实施例 3 的预聚物

14.6 重量份二异十一烷基邻苯二甲酸酯(增塑剂)

0.20 重量份二乙酰丙酮化二丁基锡(10%在溶剂石脑油 100 中的溶液)

1.50 重量份乙烯基三甲氧基硅烷

5 41.6 重量份沉淀白垩(型号: Socal U1S2).

在 10⁴ 帕斯卡 (100 mbar) 压力下将混合物分散 10 分钟, 由此内温升至 60℃.

随后加入 0.5 重量份 N-氨基乙基-3-氨基丙基-甲基二甲氧基硅烷并通过在 10⁴ 帕斯卡 (100 mbar) 压力下搅拌 10 分钟进行混合.

10 如此制备的密封材料显示了优异的稳定性, 可粘结到几乎所有物质上, 并且形成表层的固化时间为约 1.5 小时.