[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480030992.7

[51] Int. Cl.
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/71 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 11 月 29 日

[11] 公开号 CN 1871271A

[22] 申请日 2004.10.20
[21] 申请号 200480030992.7
[30] 优先权
[32] 2003.10.22 [33] US [31] 10/690,954
[86] 国际申请 PCT/US2004/034543 2004.10.20
[87] 国际公布 WO2005/042605 英 2005.5.12
[85] 进入国家阶段日期 2006.4.20
[71] 申请人 拜尔材料科学有限公司
地址 美国宾夕法尼亚州
[72] 发明人 R·R·罗斯勒 D·L·克劳弗德
K·C·弗里施 D·佩斯雅格达
K·丹尼尔迈耶

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 沙永生

权利要求书 3 页 说明书 16 页

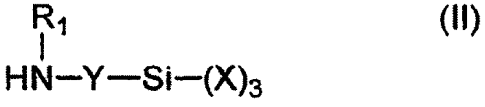
[54] 发明名称

可湿固化的具有活性硅烷基的聚醚氨酯及其作为密封剂、粘合剂和涂料的应用

[57] 摘要

一种可湿固化的烷氧基硅烷官能聚醚氨酯，其包含：a)20 重量%至 90 重量%的含有两个或多个活性硅烷基和聚醚链段的聚醚氨酯，其中，聚醚链段的数均分子量(Mn)至少为 3000，不饱和度小于 0.04 毫当量/克，其中所有聚醚链段的数均分子量的总和平均为 6000 至 20000，并且活性硅烷基通过异氰酸酯-活性基团与符合通式(I)的化合物的反应来引入，b)10 重量%至 80 重量%的含有一个活性硅烷基和一个或多个聚醚链段的聚醚氨酯，所述聚醚链段的数均分子量为 1000 至 15000，其中活性硅烷基通过异氰酸酯基与符合通式(II)的化合物的反应来引入。

$$OCN\text{-}Y\text{-}Si\text{-}(X)_3 \qquad (I)$$



(II)

1.一种可湿固化的烷氧基硅烷官能聚醚氨酯，其包含:

a)以a)和b)的重量为基准计，20重量%至90重量%的含有两个或多个活性硅烷基和一个或多个聚醚链段的聚醚氨酯，其中，所述聚醚链段的数均分子量至少为3000，不饱和度小于0.04毫当量/克，前提是每分子中所有聚醚链段的数均分子量的总和平均为6000至20000，并且活性硅烷基通过异氰酸酯-活性基团与符合通式(I)的化合物的反应来引入，通式(I)为：

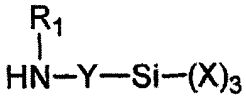
$$OCN\text{-}Y\text{-}Si\text{-}(X)_3 \qquad (I)$$

式中，

X表示相同或不同的、在100℃以下对异氰酸酯基呈惰性的有机基团，前提是这些基团中至少有两个是烷氧基或酰氧基，

Y表示含有1-8个碳原子的直链或支链亚烷基，和

b)以a)和b)的重量为基准计，10重量%至80重量%的含有一个活性硅烷基和一个或多个聚醚链段的聚醚氨酯，所述聚醚链段的数均分子量为1000至15000，其中活性硅烷基通过异氰酸酯基与符合通式(II)的化合物的反应来引入，通式(II)为：



(II)

式中，

R_1表示在温度等于或小于100℃时对异氰酸酯基呈惰性的有机基团。

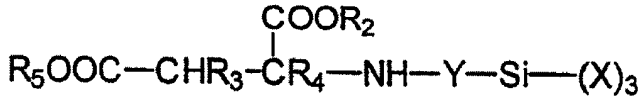
2.如权利要求1所述的聚醚氨酯，其特征在于，

X表示相同或不同的、具有1-4个碳原子的烷氧基，

Y表示含有2-4个碳原子的直链基或含有5-6个碳原子的支链基，以及

R_1表示具有1-12个碳原子的烷基、环烷基或芳基。

3.如权利要求1所述的聚醚氨酯，其特征在于，组分b)的活性硅烷基作为异氰酸酯基与符合通式(III)的化合物的反应产物而引入，通式(III)为：



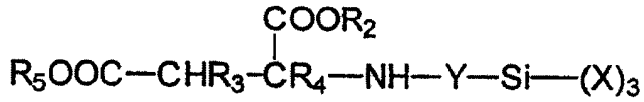
(III)

式中，

R_2和R_5可相同或不同，表示在温度小于或等于100℃时对异氰酸酯基呈惰性的有机基团，

R_3和R_4可相同或不同，表示氢或在温度等于或小于100℃时对异氰酸酯基呈惰性的有机基团。

4.如权利要求1所述的聚醚氨酯，其特征在于，组分b)的活性硅烷基作为异氰酸酯基与符合通式(III)的化合物的反应产物而引入，通式(III)为：



(III)

式中，

X表示相同或不同的、具有1-4个碳原子的烷基或烷氧基，

Y表示含有2-4个碳原子的直链基或含有5-6个碳原子的支链基，

R_2和R_5可相同或不同，表示具有1-4个碳原子的烷基，

R_3和R_4表示氢。

5.如权利要求1所述的聚醚氨酯，其特征在于，聚醚氨酯a)以30重量％至80重量％的量存在，聚醚氨酯b)以20重量％至70重量％的量存在，其中百分数以a)和b)的重量为基准计。

6.如权利要求2所述的聚醚氨酯，其特征在于，聚醚氨酯a)以30重量％至80重量％的量存在，聚醚氨酯b)以20重量％至70重量％的量存在，其中百分数以a)和b)的重量为基准计。

7.如权利要求3所述的聚醚氨酯，其特征在于，聚醚氨酯a)以30重量％至80重量％的量存在，聚醚氨酯b)以20重量％至70重量％的量存在，其中百分数以a)和b)的重量为基准计。

8.如权利要求4所述的聚醚氨酯，其特征在于，聚醚氨酯a)以30重量％至80重量％的量存在，聚醚氨酯b)以20重量％至70重量％的量存在，其中百分数以a)和b)的重量为基准计。

9.如权利要求1所述的聚醚氨酯，其特征在于，聚醚氨酯a)的聚醚链段的数均分子量至少为6000，而组分b)的聚醚链段的数均分子量为3000至12000。

10.如权利要求2所述的聚醚氨酯，其特征在于，聚醚氨酯a)的聚醚链段的数均分子量至少为6000，而组分b)的聚醚链段的数均分子量为3000至12000。

11.如权利要求3所述的聚醚氨酯，其特征在于，聚醚氨酯a)的聚醚链段的数均分子量至少为6000，而组分b)的聚醚链段的数均分子量为3000至12000。

12.如权利要求4所述的聚醚氨酯，其特征在于，聚醚氨酯a)的聚醚链段的数均分子量至少为6000，而组分b)的聚醚链段的数均分子量为3000至12000。

13.如权利要求5所述的聚醚氨酯，其特征在于，聚醚氨酯a)的聚醚链段的数均分子量至少为6000，而组分b)的聚醚链段的数均分子量为3000至12000。

14.如权利要求6所述的聚醚氨酯，其特征在于，聚醚氨酯a)的聚醚链段的数均分子量至少为6000，而组分b)的聚醚链段的数均分子量为3000至12000。

15.如权利要求7所述的聚醚氨酯，其特征在于，聚醚氨酯a)的聚醚链段的数均分子量至少为6000，而组分b)的聚醚链段的数均分子量为3000至12000。

16.如权利要求8所述的聚醚氨酯，其特征在于，聚醚氨酯a)的聚醚链段的数均分子量至少为6000，而组分b)的聚醚链段的数均分子量为3000至12000。

17.一种密封剂、粘合剂或涂料组合物，其含有如权利要求1所述的可湿固化的烷氧基硅烷官能聚醚氨酯。

可湿固化的具有活性硅烷基的聚醚氨酯及其作为密封剂、粘合剂和涂料的应用

相关专利申请的交叉参考

本申请是于2002年6月18日提交的美国专利顺序号10/174039的部分继续申请。

技术领域

本发明涉及含有活性硅烷基且由低不饱和度的聚醚多元醇制备的可湿固化的氨酯，以及这些聚氨酯作为密封剂、粘合剂和涂料的应用。

发明背景

含有活性硅烷基的聚醚氨酯(polyether urethane)，也称为硅烷封端的聚氨酯(STP)，以及它们作为密封剂和粘合剂的应用是已知的，描述在例如美国专利5554709、4857623、5227434和6197912以及WO 02/06367中。可通过不同的方法来制备硅烷封端的聚氨酯。在一种方法中，通过使二异氰酸酯与聚醚多元醇反应生成异氰酸酯封端的预聚物、然后该预聚物再与氨基硅烷反应生成硅烷封端的聚氨酯来制备硅烷封端的聚氨酯。也可以通过使不饱和一元醇与二异氰酸酯反应生成含有不饱和端基的中间体，然后再通过氢化硅烷化作用将这些不饱和基团转化为烷氧基硅烷基来制备密封剂。在另一种方法中，密封剂通过聚醚二醇与异氰酸根合硅烷的反应一步制得。

要成为有用的密封剂，硅烷封端的聚氨酯的数均分子量应该为6000至20000。得到该分子量的一种方法是使用由KOH方法制得、分子量为2000的聚醚二醇来制备异氰酸酯封端的预聚物。氨基甲酸酯基的存在会导致产物具有高的粘度。为了得到合适的应用粘度，通过加入较多的增塑剂和较少的填料来降低这种高粘度，结果使密封剂产品价格更高。

得到高分子量密封剂的另一种方法是使用低不饱和度且由特定催化剂制得的高分子量聚醚二醇，这些特定的催化剂描述在EP-A 0546310、EP-A 0372561

和DE-A 19908562中。当使用这些聚醚二醇时，所得的密封剂具有极好的拉伸强度，但是这些密封剂对于很多应用来说太脆，因为其伸长太低而100％模量太高。

本发明的目的是提供具有活性硅烷基且适合用作密封剂、粘合剂和涂料的聚醚氨酯，这些聚醚氨酯与现有产品相比，具有高拉伸强度和伸长，以及降低的100％模量。

用本发明的含有活性硅烷基的聚醚氨酯可以实现该目的。这些聚醚氨酯包含具有两个或多个活性硅烷基的聚醚氨酯和具有一个活性硅烷基的聚醚氨酯的混合物。含有两个或多个活性硅烷基的聚醚氨酯由低不饱和度的高分子量聚醚多元醇制得，活性硅烷基通过使用异氰酸根合硅烷被结合到聚醚氨酯中。在含有一个活性硅烷基的聚醚氨酯中，通过使用仲氨基官能硅烷将活性硅烷基结合到聚醚氨酯中。

本发明的硅烷封端的聚醚氨酯适用于制备拉伸强度和伸长较高而100％模量较低的密封剂或粘合剂。因为这些聚醚氨酯的粘度较低，可以少用一些较贵的增塑剂和多用一些不太贵的填料来配制密封剂组合物，结果得到便宜一些的密封剂。

由多官能和单官能硅烷封端的聚氨酯的混合物来制备密封剂是已知的，并揭示在美国专利5554709和4857623和WO 02/06367中。但是，这些参考文献没有揭示使用低不饱和度的聚醚多元醇与天冬氨酸酯官能硅烷来制备密封剂。

美国专利5364955和WO98/18843中揭示了由天冬氨酸酯官能硅烷来制备硅烷封端的聚醚氨酯。在这两篇参考文献中，用来制备聚醚氨酯的聚醚不具有低不饱和度。另外，文献中没有揭示多官能和单官能硅烷封端的聚氨酯的混合物。而且，在后一篇参考文献中，聚醚必须含有15重量％至40重量％的环氧乙烷单元。

WO 00/26271揭示了由低不饱和度的聚醚多元醇与天冬氨酸酯官能硅烷制备硅烷封端的聚醚氨酯。这些产物通过使二异氰酸酯与高分子量聚醚二醇反应生成NCO预聚物、然后再用天冬氨酸酯官能硅烷进行封端生成硅烷封端的聚醚氨酯来制备。该申请没有揭示二硅烷封端的聚醚氨酯与含有一个活性硅烷基的聚醚氨酯的混合物。

美国专利6265517描述了类似的方法，用于由低不饱和度的聚醚多元醇和天冬氨酸酯官能硅烷制备硅烷封端的聚醚氨酯。该专利需要原料多元醇的一元醇含量要小于31摩尔%，并且指出一元醇含量较高是非常不利的，因为一元醇会与异氰酸酯反应，从而减少了预聚物的交联和固化。该专利还需要天冬氨酸酯硅烷由马来酸二烷基酯制得，其中这些烷基各含有4个以上的碳原子。

EP 0372561揭示了含有活性硅烷基且由低不饱和度的聚醚多元醇制得的聚醚氨酯。另外，该专利中揭示了含有一个活性硅烷基的聚醚氨酯。该申请没有认识到使用仲氨基官能硅烷将活性硅烷基结合到含有一个活性硅烷基的聚醚氨酯中的必要性。

同时待审申请顺序号10/160463、10/173919、10/160479和10/160364揭示了某些烷氧基硅烷官能聚醚氨酯，其含有具有两个或多个活性硅烷基的聚醚氨酯与具有一个活性硅烷基的聚醚氨酯的混合物。含有两个或多个活性硅烷基的聚醚氨酯由低不饱和度的高分子量聚醚多元醇制备。

发明内容

本发明涉及可湿固化的、烷氧基硅烷官能聚醚氨酯，其含有：

a)以a)和b)的重量为基准计，20重量%至90重量%的含有两个或多个活性硅烷基和一个或多个聚醚链段的聚醚氨酯，其中，聚醚链段的数均分子量至少为3000，不饱和度小于0.04毫当量/克，前提是每分子中所有聚醚链段的数均分子量的总和平均为6000至20000，并且活性硅烷基通过异氰酸酯-活性基团与符合通式(I)的化合物的反应来引入，通式(I)为：

$$ONC\text{-}Y\text{-}Si\text{-}(X)_3 \qquad (I)$$

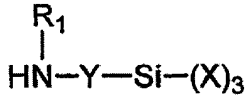
式中，

X表示相同或不同的、在100℃以下对异氰酸酯基呈惰性的有机基团，前提是这些基团中至少有两个是烷氧基或酰氧基，

Y表示含有1-8个碳原子的直链或支链亚烷基，和

b)以a)和b)的重量为基准计，10重量%至80重量%的含有一个活性硅烷基和一个或多个聚醚链段的聚醚氨酯，所述聚醚链段的数均分子量为1000至15000，其中活性硅烷基通过异氰酸酯基与符合通式(II)的化合物的反应来引入，

通式(II)为：



(II)

式中，

R_1表示在温度等于或小于100℃时对异氰酸酯基呈惰性的有机基团。

本发明还涉及含有这些聚醚氨酯的密封剂、粘合剂和涂料组合物。

发明的详细说明

在本发明的可湿固化的聚醚氨酯中，聚醚氨酯a)以最少为20重量%、优选为30重量%、更优选为40重量%的量存在。聚合物a)的量最多为90重量%，优选为80重量%，更优选为70重量%。聚醚氨酯b)以最少为10重量%、优选为20重量%、更优选为30重量%的量存在。聚合物b)的量最多为80重量%，优选为70重量%，更优选为60重量%。前述的百分数以聚醚氨酯a)和b)的总重量为基准计。

用作组分a)的合适的聚合物包括含有一个或多个、优选为一个聚醚链段的聚醚氨酯，所述聚醚链段的数均分子量为3000至20000，优选6000至15000，更优选为8000至12000。例如，当聚醚链段的数均分子量为3000时，则必须有两个或多个这些链段存在，以使每分子中所有聚醚链段的数均分子量平均为6000至20000。聚合物a)还含有两个或多个、优选两个活性硅烷基。活性硅烷基通过异氰酸酯-活性基团与符合通式I的异氰酸根合硅烷的反应来引入。

依据本发明，术语“活性硅烷基”指含有至少两个如取代基“X”所定义的烷氧基或酰氧基的硅烷基。认为含有两个或三个烷氧基和/或酰氧基的硅烷基是一种活性硅烷基。而且，氨酯是含有一个或多个氨基甲酸酯基和/或脲基的化合物。这些化合物优选含有一个或多个氨基甲酸酯基，并可任选含有脲基。更佳地，这些化合物同时含有氨基甲酸酯基和脲基。

聚合物a)可通过若干种方法来制备。例如，它们可通过以下步骤制备：使含有至少两个异氰酸酯-活性基团(优选为羟基)的高分子量聚醚与符合通式I的异氰酸根合硅烷反应生成聚合物a)。依据本发明该方法是优选的，因为聚合物

a)直接形成，且带有最少量的连接基团如氨基甲酸酯基或脲基。

形成聚合物a)的间接方法也是适合的。例如，异氰酸根合硅烷可与等摩尔量的含有两个异氰酸酯-活性基团的化合物如二醇或二胺反应，形成含有一个异氰酸酯-活性基团的中间体化合物。然后使所得的中间体化合物与NCO预聚物反应，NCO预聚物通过使过量的多异氰酸酯(优选二异氰酸酯)与前述的高分子量聚醚的反应制得。这些NCO预聚物描述在共同待审查的申请Attorney's Docket No.MD-01-66-LS中，其通过参考结合于此。间接方法不是那么优选的，因为它们引入了较多的连接基团，这会显著提高聚醚氨酯a)的粘度。

合适的异氰酸根合硅烷是符合通式(I)的物质，通式(I)为：

$$ONC\text{-}Y\text{-}Si\text{-}(X)_3 \qquad (I)$$

式中，

X表示相同或不同的、在100℃以下对异氰酸酯基呈惰性的有机基团，前提是这些基团中至少有两个是烷氧基或酰氧基，优选具有1-4个碳原子的烷基或烷氧基，更优选烷氧基，

Y表示含有1-8个碳原子的直链或支链亚烷基，优选含有2-4个碳原子的直链基或含有5-6个碳原子的支链基，更优选含有3个碳原子的直链基。

特别优选的是其中X表示甲氧基、乙氧基或丙氧基、更优选为甲氧基或乙氧基，Y是含有3个碳原子的直链基的化合物。合适的异氰酸根合硅烷的例子包括3-异氰酸根合丙基甲基二甲氧基硅烷、3-异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷和3-异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷。特别优选的是3-异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷(Silquest Y-5187，可从OSI Corporation购得)。

用于制备聚合物a)的合适的多元醇是聚醚多元醇，优选的是数均分子量至少为3000、在某些情况下至少为6000、在其它情况下至少为8000的二醇。而且，聚醚多元醇的数均分子量可以高达20000，在某些情况下达到15000，在其它情况下达到12000。聚醚多元醇的数均分子量可以在上述的任何数值之间变化。

聚醚的总不饱和度最大值为小于或等于0.1毫当量/克(meq/g)，在某些情况下小于0.04(meq/g)，在其它情况下小于0.02meq/g，在某些情况下小于0.01meq/g，在其它情况下小于或等于0.007meq/g，在特定的情况下小于或等于0.005meq/g。不饱和度的量根据制备聚醚所用的方法以及聚醚的分子量而变化。这些聚醚二

醇是已知的，作为非限制性的例子，其可通过合适的原料分子的丙氧基化反应来制备。作为另一个非限制性的例子，可以使用少量(以多元醇的重量为基准计，最多为20重量%)环氧乙烷。如果使用环氧乙烷，优选将它作为引发剂用于聚环氧丙烷基或用来对聚环氧丙烷基进行封端。合适的原料分子的非限制性例子包括二醇，诸如乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇和2-乙基己二醇-1,3。聚乙二醇和聚丙二醇也是合适的。

用于制备聚醚多元醇的合适方法是已知的，描述在例如EP-A 283148; US-A 3278457; US-A 3427256; US-A 3829505; US-A 4472560; US-A 3278458; US-A 3427334; US-A 3941849; US-A 4721818; US-A 3278459; US-A 3427335和US-A 4355188中。优选使用双金属氰化物作为催化剂来制备聚醚多元醇。

除了聚醚多元醇以外，也可以使用少量(以多元醇的重量为基准计，最多为20重量%)分子量为32至500的低分子量二元醇和三元醇。合适的例子包括乙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、丙三醇或三羟甲基丙烷。但是，不优选使用低分子量醇。

依据本发明，也可以使用氨基聚醚来替代聚醚多元醇。可以通过已知的方法对相应的聚醚多元醇进行胺化来制备氨基聚醚。

与聚合物a)类似，聚合物b)也含有一个或多个聚醚链段，但是聚合物b)只含有一个活性硅烷基。聚合物b)可通过若干种方法制得。例如，它们可通过使高分子量聚醚与过量的多异氰酸酯的反应制得，所述高分子量聚醚含有一个异氰酸酯-活性基团，优选是羟基，所述多异氰酸酯优选二异氰酸酯。对异氰酸酯和聚醚的量加以选择，使所得的产物含有一个异氰酸酯基。

例如，当使用反应物的等摩尔混合物使二异氰酸酯与一元醇反应时，所得的产物平均含有一个异氰酸酯基。除了单异氰酸酯中间体即一元醇与二异氰酸酯的1/1加合物外，反应混合物还含有少量非官能聚合物c)，聚合物c)是由两分子一元醇与一分子二异氰酸酯的反应而形成的。反应混合物还可含有少量未反应的二异氰酸酯，该未反应的二异氰酸酯可通过例如蒸馏的方法除去，或留在反应混合物中。

依据本发明，也可以使另一些一元醇与二异氰酸酯反应。当反应以此方式进行时，形成另一些非官能聚合物c)。这些聚合物留在反应混合物中，在本发

明的可湿固化的聚醚氨酯的后续应用中作为增塑剂。

使含有单异氰酸酯中间体的反应混合物与含有异氰酸酯-活性基团(优选为-NH基)和一个或多个(优选为一个)活性硅烷基的化合物反应，形成聚醚氨酯b)。反应混合物还含有聚合物d)，该聚合物d)是反应混合物中存在的任何单体二异氰酸酯与异氰酸酯-活性硅烷的反应产物。聚合物d)被认为是聚醚氨酯b)的一部分，即使它们含有两个活性硅烷基。

以聚醚氨酯b)的重量为基准计，非官能聚合物c)优选以小于60重量%、更优选小于30重量%、最优选小于10重量%的量存在。当有聚合物c)存在时，它们优选以至少0.1重量%、更优选至少0.5重量%的量存在。

以聚醚氨酯b)的重量为基准计，聚合物d)优选以小于2重量%、更优选小于1重量%的量存在。当有聚合物d)存在时，以聚醚氨酯a)的重量为基准计，聚合物d)优选以至少0.1重量%、更优选至少0.5重量%的量存在。

也可以通过以相反的次序进行这些步骤来制备聚合物b)，即、使过量的多异氰酸酯与异氰酸酯-活性硅烷反应，然后再使所得的中间体与高分子量聚醚反应。当以该次序进行反应步骤时，还会形成聚合物b)、c)和e)的混合物。

可用来制备聚合物b)的合适的多异氰酸酯是已知的，包括用通式$R(NCO)_2$表示的单体有机二异氰酸酯，其中R表示通过除去分子量为112至1000、优选140至400的有机二异氰酸酯中的异氰酸酯基而得到的有机基团。优选的二异氰酸酯是用上述通式表示的二异氰酸酯，其中，R表示具有4-18个碳原子的二价脂族烃基、具有5-15个碳原子的二价脂环族烃基、具有7-15个碳原子的二价芳脂族烃基或具有6-15个碳原子的二价芳族烃基。

合适的有机二异氰酸酯的例子包括1,4-丁二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、2,2,4-三甲基- 1,6-己二异氰酸酯、1,12-十二烷二异氰酸酯、环己烷-1,3-和-1,4-二异氰酸酯、1-异氰酸根合-2-异氰酸甲酯基环戊烷、1-异氰酸根合-3-异氰酸甲酯基-3,5,5-三甲基-环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯或IPDI)、双(4-异氰酸根合-环己基)甲烷、1,3-和1,4-双(异氰酸甲酯基)环己烷、双(4-异氰酸根合环己基)甲烷、2,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷、双(4-异氰酸根合-3-甲基-环己基)甲烷、α,α,α',α'-四甲基-1,3-和/或-1,4-苯二亚甲基二异氰酸酯、1-异氰酸根合-l-甲基-4(3)-异氰酸甲酯基环己烷、2,4-和/或 2,6-六氢甲苯二异氰酸酯、1,3-和/或1,4-

苯二异氰酸酯、2,4-和/或2,6-甲苯二异氰酸酯、2,4-和/或4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和1,5-萘二异氰酸酯和它们的混合物。

也可以使用含有三个或三个以上异氰酸酯基的单体多异氰酸酯如4-异氰酸甲酯基-1,8-辛二异氰酸酯，以及芳族多异氰酸酯如4,4',4''-三苯基甲烷三异氰酸酯和由苯胺/甲醛的缩合产物进行光气化反应得到的多苯基多亚甲基多异氰酸酯。 尽管不是优选的，但也合适的是由前述单体多异氰酸酯制得并含有异氰脲酸酯基、脲二酮(uretdione)基、缩二脲基、氨基甲酸酯基、脲基甲酸酯基、亚氨基噁二嗪二酮基、碳二亚胺基和/或噁二嗪三酮基的多异氰酸酯加合物。

优选的二异氰酸酯包括双(4-异氰酸根合环己基)甲烷、1,6-己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、α,α,α',α'-四甲基-1,3-和/或-1,4-苯二亚甲基二异氰酸酯、2,4-和/或2,6-甲苯二异氰酸酯、 和2,4-和/或4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。特别优选的是异佛尔酮二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯和2,4-与 2,6-甲苯二异氰酸酯的混合物。

也适用于制备聚合物b)的是前文中所述的用于间接制备聚合物a)的二官能NCO预聚物。如果NCO预聚物含有高分子量聚醚链段，则也可以使用低分子量一元醇来制备前述的单异氰酸酯中间体。

用于制备聚合物b)的合适的一元醇是数均分子量为1000至15000、优选为3000至12000、更优选为6000至12000的聚醚一元醇。聚醚一元醇是通过用环氧烷烃对单官能原料化合物进行烷氧基化而制备的，所述环氧烷烃优选环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷，更优选环氧丙烷。如果使用环氧乙烷，则以聚醚的重量为基准计，环氧乙烷的用量最多为40重量%。聚醚优选通过KOH方法或通过混合的金属氰化物催化剂来制备。后者得到低不饱和度的产物。

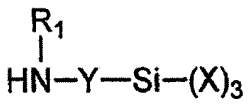
较佳地，聚醚的总不饱和度最大值为等于或小于0.1毫当量/克(meq/g)，在某些情况下小于0.04meq/g，在其它情况下小于0.02meq/g，在某些情况下小于0.01 meq/g，在其它情况下等于或小于0.007meq/g，在特定情况下等于或小于0.005meq/g。不饱和度的量根据制备聚醚所用的方法以及聚醚的分子量而变化。这些聚醚一元醇是已知的，其可通过前文所述的用于制备聚醚多元醇的方法来制备，一个非限制性的例子是通过合适的原料分子的丙氧基化反应来制备。在另一个非限制性的例子中，也可以使用少量(以多元醇的重量为基准计，最多为

20重量%)环氧乙烷。如同聚醚a-i)中的情况一样，如果使用环氧乙烷，环氧乙烷可以作为引发剂用于聚环氧丙烷基或用来对聚环氧丙烷基进行封端。

合适的原料分子的例子包括脂族、脂环族和芳脂族醇、酚和取代酚，诸如甲醇、乙醇、丙醇及其异构体、丁醇及其异构体、戊醇及其异构体和己醇及其异构体、环己醇和较高分子量化合物，诸如壬基苯酚、2-乙基己醇和C_{12}-C_{15}直链伯醇混合物(Neodol 25，可从Shell购得)。合适的还有不饱和醇，诸如烯丙醇；羟基官能酯，诸如乙酸羟乙酯和丙烯酸羟乙酯。优选的是较高分子量单羟基化合物，特别是壬基苯酚和C_{12}-C_{15}直链伯醇混合物。

依据本发明，也可以使用单氨基聚醚来替代聚醚一元醇。可通过已知的方法对相应的聚醚一元醇进行氨化来制备这些氨基聚醚。

用于制备聚合物b)的合适的异氰酸酯-活性硅烷包括符合通式(II)的那些异氰酸酯-活性硅烷，通式(II)为：



(II)

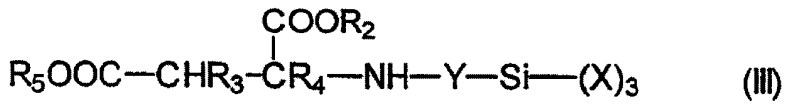
式中，

X和Y如上所定义，

R_1表示在温度等于或小于100℃时对异氰酸酯基呈惰性的有机基团，优选的是具有1-12个碳原子的烷基、环烷基或芳基，更优选的是具有1-8个碳原子的烷基、环烷基或芳基。

合适的含有仲氨基的通式IV的氨基烷基烷氧基硅烷和氨基烷基酰氧基硅烷的例子包括N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷 (可以A-9669从OSI Corporation购得)、N-环己基氨基丙基三乙氧基硅烷、N-甲基-氨基丙基-三甲氧基硅烷、N-丁基氨基丙基三甲氧基硅烷、N-丁基氨基丙基三酰氧基硅烷、3-(N-乙基) 氨基-2-甲基丙基三甲氧基硅烷、4- (N-乙基)氨基-3,3-二甲基丁基三甲氧基硅烷和相应的烷基二乙氧基硅烷、烷基二甲氧基硅烷和烷基二酰氧基硅烷，诸如3-(N-乙基)氨基-2-甲基丙基-甲基二甲氧基硅烷。

含有烷氧基硅烷基且符合通式II的一组特定的化合物是含有天冬氨酸酯基且符合通式III的化合物，通式III为：



式中，

X和Y如上所定义，

R_2和R_5可相同或不同，表示在温度小于或等于100℃时对异氰酸酯基呈惰性的有机基团，优选的是具有1-9个碳原子的烷基，更优选的是具有1-4个碳原子的烷基，诸如甲基、乙基或丁基，以及

R_3和R_4可相同或不同，表示氢或在温度等于或小于100℃时对异氰酸酯基呈惰性的有机基团，优选氢。

通式III的化合物是通过使符合通式IV的氨基硅烷与符合通式V的马来酸酯或富马酸酯反应来制备的，其中通式IV和通式IV分别为：

$$H_2N\text{-}Y\text{-}Si\text{-}(X)_3 \qquad (IV),$$

$$R_5OOC\text{-}CR_3{=}CR_4\text{-}COOR_2 \qquad (V)。$$

符合通式IV的合适的氨基烷基烷氧基硅烷和氨基烷基酰氧基硅烷的例子包括3-氨基丙基-三酰氧基硅烷、3-氨基丙基-甲基二甲氧基硅烷; 6-氨基己基-三丁氧基硅烷; 3-氨基丙基-三甲氧基硅烷; 3-氨基丙基-三乙氧基硅烷; 3-氨基丙基-甲基二乙氧基硅烷; 5-氨基戊基-三甲氧基硅烷; 5-氨基戊基-三乙氧基硅烷; 4-氨基-3,3-二甲基丁基-三甲氧基硅烷; 和3-氨基丙基-三异丙氧基硅烷。特别优选的是3-氨基丙基-三甲氧基硅烷和3-氨基丙基-三乙氧基硅烷。

适用于制备天冬氨酸酯硅烷的任选取代的马来酸酯或富马酸酯的例子包括马来酸和富马酸的二甲酯、二乙酯、二丁酯(例如，二正丁酯)、二戊酯、二-2-乙基己酯，和基于这些酯和/或马来酸和富马酸的其它烷基酯类的混合酯；以及相应的在2位和/或3位被甲基取代的马来酸酯和富马酸酯。优选的是马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二丁酯，特别优选的是马来酸二乙酯。

伯胺与马来酸酯或富马酸酯反应生成通式III的天冬氨酸酯硅烷是已知的，描述在例如美国专利5364955中，该专利通过参考结合于此。

也可以用羟基化合物替代氨基硅烷来制备聚醚氨酯b)，所述羟基化合物通过使仲氨基硅烷与如碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯之类的环状碳酸酯反应而得到。

依据本发明的另一个实施方式，可以通过使高分子量聚醚二醇与单异氰酸酯反应从而转化为一元醇来避免单独制备高分子量聚醚一元醇的需要。用于制备聚醚一元醇的另一种可选的方法是使一摩尔二醇与一元酰氯反应。用于制备高分子量一元醇的另一种方法是使一摩尔一元醇和一摩尔二醇与一摩尔二异氰酸酯反应。一元醇和二元醇中的任何一种或两种都可以含有高分子量聚醚链段。然后可用由这些方法制得的聚醚一元醇通过前文所述的方法来制备聚合物b)。

如果前文最后一种方法中使用两摩尔二异氰酸酯，则所得的产物是单异氰酸酯，该产物可与含有烷氧基硅烷基的异氰酸酯-活性化合物反应，形成聚合物b)。另一种用来形成此单异氰酸酯的方法是使NCO预聚物与一元醇反应，NCO预聚物例如前文所述用于制备聚合物a)的那些NCO预聚物。

聚醚一元胺，也可以作为用于制备聚合物b)的合适的聚醚一元胺，可以按照与聚醚一元醇相同的方式进行反应。

在另一个实施方式中，聚醚一元醇通过(甲基)丙烯酸羟烷酯的烷氧基化反应来制备。然后使所得的聚醚一元醇与单异氰酸酯反应，形成不饱和中间体。然后使该中间体通过迈克尔(Michael)加成与伯或仲氨基硅烷或硫代硅烷反应，以引入硅烷基。

本发明的组合物可在水或湿气存在下固化，用来制备涂料、粘合剂或密封剂。组合物通过“硅烷缩聚”由烷氧基硅烷基水解生成Si-OH基、然后Si-OH基与Si-OH基或Si-OR基反应生成硅氧烷基(Si-O-Si)来进行固化。

合适的酸性或碱性催化剂可用来促进固化反应。例子包括：酸，诸如对甲苯磺酸；金属盐，诸如二月桂酸二丁基锡；叔胺，诸如三乙胺或三亚乙基二胺；和这些催化剂的混合物。前述的低分子量碱性氨基烷基三烷氧基硅烷也会加快本发明化合物的硬化。

单组分组合物一般可以是不含溶剂的，或者根据具体的应用含有以单组分组合物的重量为基准计最多为70%、优选最多为60%的有机溶剂。合适的有机溶剂包括聚氨酯化学或涂料化学中已知的溶剂。

组合物可还含有已知的添加剂，诸如流平剂、润湿剂、流动性控制剂、防结皮剂、消泡剂、填料(诸如，白垩、石灰、岩粉、沉淀二氧化硅和/或热解二

氧化硅、硅酸铝和高沸点蜡)、粘度调节剂、增塑剂、颜料、染料、紫外吸收剂和用来抗热降解和氧化降解的稳定剂。

单组分组合物可与任何所需的基材一起使用，这些基材例如木材、塑料、皮革、纸张、织物、玻璃、陶瓷、石膏、砖石、金属和混凝土。可使用标准的方法来施涂单组分组合物，这些标准的方法例如喷涂、展涂、漫涂(flooding)、浇注、浸渍、辊涂和挤出。

单组分组合物可在环境温度或升高的温度下固化。较佳地，可湿固化的组合物在环境温度下固化。

通过以下非限制性实施例进一步对本发明进行说明而非限制，除非另有说明，否则实施例中所有的份数和百分数都以重量计。

实施例

在实施例中使用以下原料组分：

硅烷官能天冬氨酸酯的制备(SFA 1)

依据美国专利4364955制备天冬氨酸酯树脂。向配有搅拌器、热电偶、氮气进口和加料漏斗以及冷凝管的5升烧瓶中加入1483克(8.27当量)3-氨基丙基-三甲氧基硅烷 (Silquest A-1110, 从OSI Corporation购得)。在两小时内，通过加料漏斗加入1423.2克(8.27当量)马来酸二乙酯。反应器的温度在此加料过程中维持在25℃。将反应器在25℃再保持5小时，然后将产物倒入玻璃容器中，在氮气保护下密封。一星期后，不饱和度值为0.6，表示反应完成了～99%。

Y-5187

3-异氰酸酯根合丙基三甲氧基硅烷(可以Silquest Y-5187从OSI Corporation购得)

A-1110

3-氨基丙基-三甲氧基硅烷 (Silquest A-1110, 可从OSI Corporation购得)

羟基聚醚1

一种聚氧丙烯二醇(Acclaim 12200, (不饱和度= 0.007 meq/g)可从Bayer Corporation购得)，官能度为2，当量重量列于表1中。

羟基聚醚2的制备

将壬基苯酚(183克，0.89当量)加入到不锈钢反应器中。加入六氰基钴酸锌

-叔丁醇配合物(0.143克，按美国专利5482908中所述的方法制备)，将混合物边搅拌边在130℃的真空下加热1小时，以除去壬基苯酚原料中痕量的水。在6小时内向反应器中加入环氧丙烷(5517克，125.4当量)。在环氧化物加料结束后，将混合物加热到130℃，直到压力不再下降为止。对产物进行真空汽提，然后使其排出反应器。所得聚醚的OH值为8.7，当量重量为6411，不饱和度＝0.007 meq/g，官能度为1。

羟基聚醚3的制备

按照与制备羟基聚醚2相同的方式制备羟基聚醚3，不同的是使用175克(0.80当量)壬基苯酚和5625克(127.8当量)环氧丙烷。所得的聚醚OH值为7.7，当量重量为7295，不饱和度=0.009meq/g，官能度为1。

由异氰酸根合硅烷制备硅烷封端的聚氨酯(STP)1-2

对1升圆底烧瓶配置搅拌器、氮气进口、冷凝管、加热器和加料漏斗。向烧瓶中加入表1所列重量的羟基聚醚和3-异氰酸根合丙基-三甲氧基硅烷(Silquest Y-5187，可从OSI Corporaion购得)以及0.05克二月桂酸二丁基锡。将反应在50℃加热4小时，直到IR光谱检测不到有剩余的NCO存在。加入1.24克作为除湿剂的乙烯基三甲氧基硅烷。

由氨基硅烷制备硅烷封端的聚氨酯(STP)3-4

对5升圆底烧瓶配置搅拌器、氮气进口、冷凝管、加热器和加料漏斗。向烧瓶中加入表1所列重量的异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和羟基聚醚以及0.8克二月桂酸二丁基锡。将反应在60℃加热3小时，直到达到理论异氰酸酯含量为止。加入表1所列重量的合适的氨基硅烷。将烧瓶在60℃再加热1小时，直到IR光谱检测不到有剩余的NCO存在。加入19.9克作为除湿剂的乙烯基三甲氧基硅烷。

表1				
STP#	1	2	3	4
羟基聚醚	1二醇	2一元醇	3一元醇	2一元醇
当量重量	5817	6411	7295	6411
加料重量，克	238.5	239.9	3682.8	330.5
当量	0.041	0.033	0.500	0.045
IPDI				
加料重量，克	--	--	112.0	10.0
当量	--	--	1.010	0.090
硅烷类型	Y-5187	Y-5187	SFA 1	A-1110
加料重量，克	11.1	8.9	185.0	8.3
当量	0.041	0.033	0.500	0.045
25℃时的树脂粘度 mPa.s	4950	2800	10400	15100
官能度	2	1	1	1

硅烷密封剂的配制

使用下列典型的配方和步骤来将STP配制成密封剂。单独用双官能STP进行配制，以及将双官能STP与单官能STP组合来进行配制，以证明这些组合的效果。

步骤

以下是标准的密封剂/粘合剂配方和用来配制所有二醇和二醇/一元醇混合物的步骤。对于各配方组分所给出的数值是其占配方总重量的重量百分数。使用高速离心混合器混合以下步骤中的配方组分。各混合阶段历时1分钟，转速为2200rpm。

步骤1：

向一个干净的干混容器中加入以下组分：

STP(混合物)	37.5
增塑剂	17.5
增粘剂	0.8
催化剂	0.1
干燥剂	0.5

将这些组分在2200rpm的转速下混合一分钟。

步骤2：

向混合容器中加入一部分填料。

填料 23.6

将这些组分在2200rpm的转速下混合一分钟。

步骤3：

向混合容器中加入余下的填料。

填料 20.0

将这些组分在2200rpm的转速下混合一分钟。

步骤4：

刮擦混合容器的侧壁，将组分在2200rpm的转速下再混合1分钟，以使所有的填料都结合到混合物中。

步骤5:

将所得产物在50℃的高真空(>28毫米汞柱)下脱气1小时。立即使用该材料。

使用Exxon Jayflex DIDP作为增塑剂。氨基硅烷(Silquest A-1120，可从OSI Corporation购得) 用作增粘剂。乙烯基三甲氧基硅烷(Silquest A-171，可从OSI Corporation购得) 用作干燥剂。使用的填料是Specialty Minerals Ultra P Flex 沉淀碳酸钙(平均粒度为0.07微米)。使用的催化剂是二月桂酸二丁基锡。

密封剂配方的STP部分中二醇对一元醇的重量比可如下表所示一样变化。重量比是以配方中STP的总重量为基准的。

硅烷密封剂的固化和测试

将密封剂配方物浇注到0.25英寸厚的聚乙烯片上，在20℃、相对湿度为50%的标准条件下固化至少2星期，然后进行测试。依据ASTM D-412测定拉伸强度、伸长百分率和100%模量。依据ASTM D-624测定“C”模撕裂强度。测试结果列在下表中。

表2:密封剂性质							
实施例	二硅烷STP	单硅烷STP	二硅烷/单硅烷比例	C模撕裂(lbs/in)	极限拉伸强度(psi)	100%伸长时的模量(psi)	伸长率(%)
1(对比例)	1	--	--	32	292	188	191
2(对比例)	1	2	80:20	28	254	203	158
3(对比例)	1	2	60:40	25	201	179	141
4(对比例)	1	2	40:60	13	140	187	95
5	1	3	80:20	28	262	144	239
6	1	3	60:40	23	216	122	217
7	1	3	40:60	21	169	78	262
8(对比例)	1	4	80:20	24	246	164	178
9(对比例)	1	4	60:40	19	211	135	180
10(对比例)	1	4	40:60	13	157	105	171

表中所列的性能表明了本发明的密封剂5-7的优点。这些含有由仲氨基硅烷制得的单官能STP的密封剂与对比的密封剂2-4和8-10相比，提供增强的极限拉伸强度，低得多的100%伸长时的模量和高得多的伸长率。对比的密封剂含有分别由异氰酸酯根合硅烷和伯氨基硅烷制得的单官能STP 2和4。

虽然在前文中为了说明起见已对本发明进行了详细的描述，但应理解，这些详细描写仅仅是为了说明，在不偏离本发明的精神和范围的情况下本领域技术人员可对其进行修改，本发明仅由权利要求书限定。