



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102361901 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 11

(21) 申请号 201080013146. X

(22) 申请日 2010. 02. 08

(30) 优先权数据

12/322, 882 2009. 02. 09 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 09. 22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/023456 2010. 02. 08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/091338 EN 2010. 08. 12

(73) 专利权人 莫门蒂夫性能材料股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 M. W. 黄 C. 拉克罗伊克斯

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 王国祥

(51) Int. Cl.

C08G 18/10 (2006. 01)

C08G 18/12 (2006. 01)

C09J 175/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101336258 A, 2008. 12. 31, 说明书第 1 页第 3 段, 第 2 页第 4-5 段, 第 3 页第 2 段, 第 4 页第 1 行, 第 5 段第 1-3 行, 第 4 页第 2 段, 第 5 段, 第 6 页第 1 段, 第 3 段, 第 7 页第 2 段, 权利要求 8.

CN 101273074 A, 2008. 09. 24, 说明书第 2-8 页.

审查员 郑新艺

权利要求书 4 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

具有改进的储存稳定性的可湿固化甲硅烷基化聚合物

(57) 摘要

一种具有改进的储存稳定性和短固化时间的可湿固化甲硅烷基化树脂通过使预聚物与甲硅烷基化反应物反应得到, 所述反应物包含: 具有三个甲氧基的硅烷 (i), 具有三个独立地包含 2-4 个碳原子的烷氧基的硅烷 (ii), 以及任选的具有两个甲氧基和一个 2-4 个碳原子的烷氧基的硅烷 (iii), 和 / 或具有一个甲氧基和两个独立地包含 2-4 个碳原子的烷氧基的硅烷 (iv)。

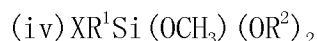
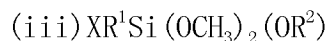
1. 一种可湿固化甲硅烷基化聚合物,其通过使预聚物与甲硅烷基化反应物反应得到,所述反应物包含:具有三个甲氧基的硅烷(i),具有三个独立地包含2—4个碳原子的烷氧基的硅烷(ii),具有两个甲氧基和一个2—4个碳原子的烷氧基的硅烷(iii),和具有一个甲氧基和两个独立地包含2—4个碳原子的烷氧基的硅烷(iv),其中该甲硅烷基化反应物包含20—75摩尔%的硅烷(i),20—75摩尔%的硅烷(ii),1—45摩尔%的硅烷(iii)和1—45摩尔%的硅烷(iv)。

2. 权利要求1的可湿固化甲硅烷基化聚合物,其中所述预聚物具有羟基官能团和所述甲硅烷基化反应物具有异氰酸酯官能团,或者所述预聚物具有异氰酸酯官能团和所述甲硅烷基化反应物具有胺官能团。

3. 权利要求1的可湿固化甲硅烷基化聚合物,其中所述预聚物是得自于聚醚二醇和二异氰酸酯的羟基封端的聚氨酯预聚物,和所述甲硅烷基化反应物是异氰酸基硅烷(i)、异氰酸基硅烷(ii)、异氰酸基硅烷(iii)和异氰酸基硅烷(iv)的混合物,或者所述预聚物是得自于聚醚二醇和二异氰酸酯的异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物,和甲硅烷基化反应物是氨基硅烷(i)、氨基硅烷(ii)、氨基硅烷(iii)和氨基硅烷(iv)的混合物。

4. 权利要求3的可湿固化甲硅烷基化聚合物,其中所述聚醚二醇通过使用双金属氰化物催化剂的聚合方法制备,并且所述二异氰酸酯是异佛尔酮二异氰酸酯。

5. 权利要求1的可湿固化甲硅烷基化聚合物,其中硅烷(i)、(ii)、(iii)和(iv)具有以下通式:



其中:

每一情形的X独立地是选自 $-SH$ 、 $-NHR^3$ 、 $-NHCH(CO_2R^4)CH_2CO_2R^4$ 、 $-NHC(=O)NH_2$ 、 $-NCO$ 和 $-H$ 的反应性官能团,条件是当X是 $-H$ 时, R^1 是化学键;

每一情形的 R^1 独立地是化学键,或者1—18个碳原子并且任选地包含一个或多个选自氧、氮和硫的杂原子的二价烃基,条件是当 R^1 是化学键时,X是 $-H$;

每一情形的 R^2 是独立地包含2—4个碳原子的单价烷基;

每一情形的 R^3 独立地是氢、1—8个碳原子的单价烃基或 $-R^5Si(OCH_3)_x(OR^6)_{3-x}$;

每一情形的 R^4 独立地是氢或1—8个碳原子的单价烃基;

每一情形的 R^5 独立地是1—18个碳原子并且任选地包含一个或多个选自氧、氮和硫的杂原子的二价烃基;

每一情形的 R^6 是独立地包含2—4个碳原子的单价烷基;和

每一情形的x独立地为0—3的整数。

6. 权利要求5的可湿固化甲硅烷基化聚合物,其中:

硅烷(i)选自2-巯基乙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、4-巯基丁基三甲氧基硅烷、3-巯基丁基三甲氧基硅烷、3-巯基-2-甲基丙基三甲氧基硅烷、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、18-巯基十八烷基三甲氧基硅烷、2-巯基苯基三甲氧基硅烷、2-巯基甲苯基三甲氧基硅烷、1-巯基甲基甲苯基三甲氧基硅烷、2-巯

基乙基苯基三甲氧基硅烷、2- 巯基乙基甲苯基三甲氧基硅烷、3- 巯基丙基苯基三甲氧基硅烷、3- 氨基丙基三甲氧基硅烷、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- 丁基 -3- 氨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- 二甲基丁基三甲氧基硅烷、N-(环己基) -3- 氨基丙基三甲氧基硅烷、双-(3- 三甲氧基硅丙基) 胺、双-(3- 三甲氧基甲硅烷基 -2- 甲基丙基) 胺、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、2-(三甲氧基硅烷基甲基氨基) 琥珀酸二甲酯、2-(三甲氧基硅烷基甲基氨基) 琥珀酸二乙酯、2-(三甲氧基硅烷基甲基氨基) 琥珀酸二丁酯、2-(三甲氧基硅烷基乙基氨基) 琥珀酸二甲酯、2-(三甲氧基硅烷基丙基氨基) 琥珀酸二甲酯、2-(三甲氧基硅烷基丙基氨基) 琥珀酸二乙酯、2-(三甲氧基硅烷基丙基氨基) 琥珀酸二丁酯、脲基甲基三甲氧基硅烷、2- 脲基乙基三甲氧基硅烷、3- 脲基丙基三甲氧基硅烷、6- 脲基己基三甲氧基硅烷、异氰酸基甲基三甲氧基硅烷、2- 异氰酸基乙基三甲氧基硅烷和 3- 异氰酸基丙基三甲氧基硅烷；

硅烷 (ii) 选自 2- 巯基乙基三乙氧基硅烷、3- 巯基丙基三乙氧基硅烷、4- 巯基丁基三乙氧基硅烷、3- 巯基丁基三乙氧基硅烷、3- 巯基 -2- 甲基丙基三乙氧基硅烷、3- 巯基环己基三乙氧基硅烷、12- 巯基十二烷基三乙氧基硅烷、18- 巯基十八烷基三丙氧基硅烷、2- 巯基苯基三丁氧基硅烷、2- 巯基甲苯基三乙氧基硅烷、1- 巯基甲基甲苯基三乙氧基硅烷、2- 巯基乙基苯基三乙氧基硅烷、2- 巯基乙基甲苯基三乙氧基硅烷、3- 巯基丙基苯基三异丙氧基硅烷、3- 氨基丙基三乙氧基硅烷、N- 甲基 -3- 氨基 -2- 甲基丙基三乙氧基硅烷、N- 乙基 -3- 氨基 -2- 甲基丙基三乙氧基硅烷、N- 丁基 -3- 氨基丙基三乙氧基硅烷、3-(N- 甲基 -2- 氨基 -1- 甲基 -1- 乙氧基) 丙基三丙氧基硅烷、N- 乙基 -4- 氨基 -3, 3- 二甲基丁基三乙氧基硅烷、N-(环己基) -3- 氨基丙基三乙氧基硅烷、双-(3- 三乙氧基硅丙基) 胺、双-(3- 三乙氧基甲硅烷基 -2- 甲基丙基) 胺、N-(3- 三乙氧基甲硅烷基丙基) -3- 氨基 -2- 甲基丙基三乙氧基硅烷、2-(三乙氧基硅烷基甲基氨基) 琥珀酸二甲酯、2-(三乙氧基硅烷基甲基氨基) 琥珀酸二乙酯、2-(三乙氧基硅烷基甲基氨基) 琥珀酸二丁酯、2-(三乙氧基硅烷基乙基氨基) 琥珀酸二甲酯、2-(三乙氧基硅烷基丙基氨基) 琥珀酸二甲酯、2-(三乙氧基硅烷基丙基氨基) 琥珀酸二乙酯、2-(三乙氧基硅烷基丙基氨基) 琥珀酸二丁酯、脲基甲基三乙氧基硅烷、2- 脲基乙基三乙氧基硅烷、3- 脲基丙基三乙氧基硅烷、6- 脲基己基三乙氧基硅烷、异氰酸基甲基三乙氧基硅烷、2- 异氰酸基乙基三乙氧基硅烷、3- 异氰酸基丙基三乙氧基硅烷、3- 异氰酸基丙基三正丙氧基硅烷、3- 异氰酸基丙基三正丁氧基硅烷、3- 异氰酸基丙基三异丙氧基硅烷、3- 异氰酸基丙基三仲丁氧基硅烷和 3- 异氰酸基丙基三异丙氧基硅烷；

硅烷 (iii) 选自 2- 巯基乙基二甲氧基乙氧基硅烷、3- 巯基丙基二甲氧基乙氧基硅烷、4- 巯基丁基二甲氧基乙氧基硅烷、3- 巯基丁基二甲氧基乙氧基硅烷、3- 巯基 -2- 甲基丙基二甲氧基乙氧基硅烷、3- 巯基环己基二甲氧基乙氧基硅烷、12- 巯基十二烷基二甲氧基乙氧基硅烷、18- 巯基十八烷基二甲氧基乙氧基硅烷、2- 巯基苯基二甲氧基乙氧基硅烷、2- 巯基甲苯基二甲氧基乙氧基硅烷、1- 巯基甲基甲苯基二甲氧基乙氧基硅烷、2- 巯基乙基苯基二甲氧基乙氧基硅烷、2- 巯基乙基甲苯基二甲氧基乙氧基硅烷、3- 巯基丙基苯基二甲氧基乙氧基硅烷、3- 氨基丙基二甲氧基乙氧基硅烷、N- 甲基 -3- 氨基 -2- 甲基丙基二甲氧基乙

氧基硅烷、N-乙基-3-氨基-2-甲基丙基二甲氧基乙氧基硅烷、N-丁基-3-氨基丙基二甲氧基乙氧基硅烷、3-(N-甲基-2-氨基-1-甲基-1-乙氧基)丙基二甲氧基乙氧基硅烷、N-乙基-4-氨基-3,3-二甲基丁基二甲氧基乙氧基硅烷、N-(环己基)-3-氨基丙基二甲氧基乙氧基硅烷、双-(3-二甲氧基乙氧基硅丙基)胺、双-(3-二甲氧基乙氧基甲硅烷基-2-甲基丙基)胺、N-(3-二甲氧基乙氧基甲硅烷基丙基)-3-氨基-2-甲基丙基二甲氧基乙氧基硅烷、2-(二甲氧基乙氧基硅烷基甲基氨基)琥珀酸二甲酯、2-(二甲氧基乙氧基硅烷基甲基氨基)琥珀酸二乙酯、2-(二甲氧基乙氧基硅烷基甲基氨基)琥珀酸二丁酯、2-(二甲氧基乙氧基硅烷基乙基氨基)琥珀酸二甲酯、2-(二甲氧基乙氧基硅烷基丙基氨基)琥珀酸二乙酯、2-(二甲氧基乙氧基硅烷基丙基氨基)琥珀酸二丁酯、脲基甲基二甲氧基乙氧基硅烷、2-脲基乙基二甲氧基乙氧基硅烷、3-脲基丙基二甲氧基乙氧基硅烷、6-脲基己基二甲氧基乙氧基硅烷、异氰酸基甲基二甲氧基乙氧基硅烷、2-异氰酸基乙基二甲氧基乙氧基硅烷、3-异氰酸基丙基二甲氧基乙氧基硅烷、3-异氰酸基丙基二甲氧基正丙氧基硅烷、3-异氰酸基丙基二甲氧基正丁氧基硅烷、3-异氰酸基丙基二甲氧基异丙氧基硅烷、3-异氰酸基丙基二甲氧基仲丁氧基硅烷和3-异氰酸基丙基二甲氧基异丁氧基硅烷;和

硅烷(iv)选自2-巯基乙基甲氧基二乙氧基硅烷、3-巯基丙基甲氧基二乙氧基硅烷、4-巯基丁基甲氧基二乙氧基硅烷、3-巯基丁基甲氧基二乙氧基硅烷、3-巯基-2-甲基丙基甲氧基二乙氧基硅烷、3-巯基环己基甲氧基二乙氧基硅烷、12-巯基十二烷基甲氧基二乙氧基硅烷、18-巯基十八烷基甲氧基二乙氧基硅烷、2-巯基苯基甲氧基二乙氧基硅烷、2-巯基甲苯基甲氧基二乙氧基硅烷、1-巯基甲基甲苯基甲氧基二乙氧基硅烷、2-巯基乙基苯基甲氧基二乙氧基硅烷、2-巯基乙基甲苯基甲氧基二乙氧基硅烷、3-巯基丙基苯基甲氧基二乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲氧基二乙氧基硅烷、N-甲基-3-氨基-2-甲基丙基甲氧基二乙氧基硅烷、N-乙基-3-氨基-2-甲基丙基甲氧基二乙氧基硅烷、N-丁基-3-氨基丙基甲氧基二乙氧基硅烷、3-(N-甲基-2-氨基-1-甲基-1-乙氧基)丙基甲氧基二乙氧基硅烷、N-乙基-4-氨基-3,3-二甲基丁基甲氧基二乙氧基硅烷、N-(环己基)-3-氨基丙基甲氧基二乙氧基硅烷、双-(3-甲氧基二乙氧基硅丙基)胺、双-(3-甲氧基二乙氧基甲硅烷基-2-甲基丙基)胺、N-(3-甲氧基二乙氧基甲硅烷基丙基)-3-氨基-2-甲基丙基甲氧基二乙氧基硅烷、2-(甲氧基二乙氧基硅烷基甲基氨基)琥珀酸二甲酯、2-(甲氧基二乙氧基硅烷基甲基氨基)琥珀酸二乙酯、2-(甲氧基二乙氧基硅烷基甲基氨基)琥珀酸二丁酯、2-(甲氧基二乙氧基硅烷基乙基氨基)琥珀酸二甲酯、2-(甲氧基二乙氧基硅烷基丙基氨基)琥珀酸二乙酯、2-(甲氧基二乙氧基硅烷基丙基氨基)琥珀酸二丁酯、脲基甲基甲氧基二乙氧基硅烷、2-脲基乙基甲氧基二乙氧基硅烷、3-脲基丙基甲氧基二乙氧基硅烷、6-脲基己基甲氧基二乙氧基硅烷、异氰酸基甲基甲氧基二乙氧基硅烷、2-异氰酸基乙基甲氧基二乙氧基硅烷、3-异氰酸基丙基甲氧基二乙氧基硅烷、3-异氰酸基丙基甲氧基二正丙氧基硅烷、3-异氰酸基丙基甲氧基二正丁氧基硅烷、3-异氰酸基丙基甲氧基二异丙氧基硅烷、3-异氰酸基丙基甲氧基二仲丁氧基硅烷和3-异氰酸基丙基甲氧基二异丁氧基硅烷。

7. 一种可湿固化粘合剂、密封剂或涂料组合物,其包含至少一种权利要求1的可湿固化甲硅烷基化聚合物和至少一种另外的选自以下的含水分和/或基本没有水分的组分:不

同的聚合物、增粘剂、胶、增塑剂、填料、表面活性剂、有机溶剂、触变剂、粒状材料、水分清除剂、异氰酸酯清除剂、交联剂、粘结促进剂、U. V. 稳定剂、催化剂和抗氧剂。

8. 一种可湿固化粘合剂、密封剂或涂料组合物,其包含至少一种权利要求 2 的可湿固化甲硅烷基化聚合物和至少一种另外的选自以下的含水分和 / 或基本没有水分的组分:不同的聚合物、增粘剂、胶、增塑剂、填料、表面活性剂、有机溶剂、触变剂、粒状材料、水分清除剂、异氰酸酯清除剂、交联剂、粘结促进剂、U. V. 稳定剂、催化剂和抗氧剂。

9. 一种可湿固化粘合剂、密封剂或涂料组合物,其包含至少一种权利要求 3 的可湿固化甲硅烷基化聚合物和至少一种另外的选自以下的含水分和 / 或基本没有水分的组分:不同的聚合物、增粘剂、胶、增塑剂、填料、表面活性剂、有机溶剂、触变剂、粒状材料、水分清除剂、异氰酸酯清除剂、交联剂、粘结促进剂、U. V. 稳定剂、催化剂和抗氧剂。

10. 一种可湿固化粘合剂、密封剂或涂料组合物,其包含至少一种权利要求 4 的可湿固化甲硅烷基化聚合物和至少一种另外的选自以下的含水分和 / 或基本没有水分的组分:不同的聚合物、增粘剂、胶、增塑剂、填料、表面活性剂、有机溶剂、触变剂、粒状材料、水分清除剂、异氰酸酯清除剂、交联剂、粘结促进剂、U. V. 稳定剂、催化剂和抗氧剂。

11. 一种可湿固化粘合剂、密封剂或涂料组合物,其包含至少一种权利要求 5 的可湿固化甲硅烷基化聚合物和至少一种另外的选自以下的含水分和 / 或基本没有水分的组分:不同的聚合物、增粘剂、胶、增塑剂、填料、表面活性剂、有机溶剂、触变剂、粒状材料、水分清除剂、异氰酸酯清除剂、交联剂、粘结促进剂、U. V. 稳定剂、催化剂和抗氧剂。

12. 一种可湿固化粘合剂、密封剂或涂料组合物,其包含至少一种权利要求 6 的可湿固化甲硅烷基化聚合物和至少一种另外的选自以下的含水分和 / 或基本没有水分的组分:不同的聚合物、增粘剂、胶、增塑剂、填料、表面活性剂、有机溶剂、触变剂、粒状材料、水分清除剂、异氰酸酯清除剂、交联剂、粘结促进剂、U. V. 稳定剂、催化剂和抗氧剂。

具有改进的储存稳定性的可湿固化甲硅烷基化聚合物

[0001] 发明背景

[0002] 本发明涉及具有改进的储存稳定性的可湿固化甲硅烷基化,即硅烷封端的聚合物,例如聚氨酯预聚物,和由其得到的湿固化组合物。

[0003] 已知通过与各种可水解有机官能硅烷的任一种反应使聚合物,例如聚氨酯预聚物改性。可湿固化甲硅烷基化聚合物,特别是甲硅烷基化聚氨酯预聚物作为粘合剂、密封剂和涂料已得到广泛应用,对于这些应用而言,固化时间和储存稳定性是重要的、甚至关键的功能性能。

[0004] 用具有三个甲氧基的硅烷甲硅烷基化的聚合物表现出所希望的固化时间和深区域固化 (deep section cure)。具有反应性有机官能团的甲氧基硅烷通常被选择用于使聚合物甲硅烷基化。然而,可湿固化的甲硅烷基化聚合物可能难以加工并且通常表现出差的储存稳定性,这本身表现为包含它们的配制粘合剂、密封剂或涂料组合物的粘度增加,并且通常导致组合物过早胶凝和 / 或差的喷枪能力或喷射能力。仅含三甲氧基甲硅烷基的可湿固化聚合物容易与用于配制粘合剂、密封剂和涂料组合物的许多组分中存在的环境水分反应。润湿剂、填料、预聚物等可能含有足以即使在储存相对短时间例如几天或几周后也导致过早胶凝或粘度增加的量的吸收和 / 或吸附的水。为了提供储存稳定的产品,通常实践是仔细地使包含可湿固化甲硅烷基化树脂的粘合剂、密封剂或涂料组合物的每一含水分的组分干燥,在没有水分的条件下混合组分并且将组合物储存在适宜干燥的环境中。然而,混合机需要特殊的设备以提供惰性气氛。使用彻底干燥的组分和在上述粘合剂、密封剂和涂料组合物制备期间需要的特殊处理增加了它们的生产成本,并且仍然可能由于过早胶凝和 / 或差的喷枪能力或喷射能力而导致不能使用的产品。尽管包含烷氧基甲硅烷基 (其中烷氧基具有两个或更多个碳原子) 的可湿固化甲硅烷基化聚合物提供了好的储存稳定性,但当完全配制的组合物中包括大量水解和缩合催化剂时它们通常表现出差的固化时间和差的深区域固化。

发明内容

[0005] 根据本发明,一种可湿固化甲硅烷基化聚合物通过使预聚物与甲硅烷基化反应物反应得到,所述反应物包含:具有三个甲氧基的硅烷 (i),具有三个独立地包含 2-4 个碳原子的烷氧基的硅烷 (ii),以及任选的具有两个甲氧基和一个 2-4 个碳原子的烷氧基的硅烷 (iii),和 / 或具有一个甲氧基和两个独立地包含 2-4 个碳原子的烷氧基的硅烷 (iv)。本发明的甲硅烷基化聚合物的储存寿命为至少 6 个月并且优选至少 1 年,以及固化时间基本上是通过使基本相同的预聚物与作为唯一的甲硅烷基化反应物的硅烷 (i) 反应得到的甲硅烷基化聚合物的固化时间的至多三倍,优选少于两倍,并且更优选基本相同。

[0006] 这里的可湿固化甲硅烷基化聚合物表现出好的固化时间和显著延长的储存寿命,使得它们在与未干燥的填料和其他组分混合的期间稳定并且可理想地用于粘合剂、密封剂和涂料组合物。

[0007] 发明详述

[0008] 用于本发明的可湿固化组合物的术语“稳定”和“稳定性”将被理解为是指当使用没有预先干燥的填料和其他组分的混合阶段中,并且在包装状态下、在环境温度下和超过其预期的储存寿命时,组合物将不会经历任何显著程度的化学变化,例如将没有其可湿固化甲硅烷基化聚合物组分的显著胶凝、储存期间组合物粘度的显著增加和/或组合物组分物理特性的任何显著变化。

[0009] 用于本发明的可湿固化组合物的术语“储存寿命”将被理解为是指完全配制的组合物制备后的时间,和随后的储存时间,其中组合物仍然可以加工并且用于其预期应用例如作为粘合剂、密封剂或涂料。

[0010] 术语“固化时间”在这里将被理解为是指根据用于弹性体密封剂的无粘性时间的 ASTM C679-03 标准测试方法测量,当可湿固化的组合物开始暴露于水分之后经历水解和随后的缩合而提供无粘性的、触摸干燥的湿固化组合物所需的时间。

[0011] 根据本发明,通过储存稳定性试验测量,用根据本发明的甲硅烷基化聚合物配制的可湿固化组合物的储存寿命可以增加 6 个月到甚至 1 年或更长,同时这类组合物的固化时间可以比类似配制的可湿固化组合物(但其中甲硅烷基化聚合物组分包含相等摩尔量的甲氧基而排除所有其他烷氧基的一类)的固化时间短、大致相同或者长至多 4 倍。

[0012] 除了在工作例中或者另外说明的情况,说明书和权利要求中所述的表示材料的量、反应条件、持续时间、材料的定量性能等的所有数值将被理解为在所有情形中由术语“约”修饰。

[0013] 还将理解本文列举的所有数值范围意在包括该范围内的所有子范围和这些范围或子范围的各个端点的任意组合。

[0014] 将进一步理解作为属于一类结构、组成和/或功能相关的化合物、材料或物质在说明书中明确或隐含公开和/或在权利要求中列出的任何化合物、材料或物质包括该类的单独代表和其所有组合。

[0015] 用于使前体聚合物或预聚物甲硅烷基化的反应物是包含与前体化合物反应的官能度的硅烷(i)和硅烷(ii)以及任选的硅烷(iii)和/或硅烷(iv)的混合物,并且其中硅烷(i)包含三个甲氧基,硅烷(ii)包含三个独立地包含 2-4 个碳原子的烷氧基,硅烷(iii)包含两个甲氧基和一个包含 2-4 个碳原子的烷氧基,和硅烷(iv)包含一个甲氧基和两个独立地包含 2-4 个碳原子的烷氧基甲硅烷基。

[0016] 根据本发明的某些特定实施方式,这里的甲硅烷基化聚合物是具有反应性官能团的前体聚合物(“预聚物”)与能和官能团反应的甲硅烷基化反应物的至少一种反应产物,所述甲硅烷基化反应物是包含下式的硅烷(i)和(ii)以及任选的硅烷(iii)和/或硅烷(iv)的混合物:

[0017] (ii) $\text{XR}^1\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

[0018] (iii) $\text{XR}^1\text{Si}(\text{OR}^2)_3$

[0019] (iv) $\text{XR}^1\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OR}^2)$

[0020] (v) $\text{XR}^1\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OR}^2)_2$

[0021] 其中:

[0022] 每一情形的 X 独立地是选自 $-\text{SH}$ 、 $-\text{NHR}^3$ 、 $-\text{NHCH}(\text{CO}_2\text{R}^4)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}^4$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})\text{NH}_2$ 、 $-\text{NCO}$ 和 $-\text{H}$ 的反应性官能团,条件是当 X 是 $-\text{H}$ 时, R^1 是化学键;

[0023] 每一情形的 R^1 独立地是化学键, 或者 1-18 个碳原子并且任选地包含一个或多个选自氧、氮和硫的杂原子的二价烃基, 条件是当 R^1 是化学键时, X 是 -H;

[0024] 每一情形的 R^2 是独立地包含 2-4 个碳原子的单价烷基;

[0025] 每一情形的 R^3 独立地是氢、1-8 个碳原子的单价烃基或 $-R^5Si(OCH_3)_x(OR^6)_{3-x}$;

[0026] 每一情形的 R^4 独立地是氢或 1-8 个碳原子的单价烃基;

[0027] 每一情形的 R^5 独立地是 1-18 个碳原子并且任选地包含一个或多个选自氧、氮和硫的杂原子的二价烃基;

[0028] 每一情形的 R^6 是独立地包含 2-4 个碳原子的单价烷基; 和

[0029] 每一情形的 x 独立地为 0-3 的整数。

[0030] 本发明的可湿固化甲硅烷基化聚合物组合物包含甲硅烷基化聚合物, 所述聚合物当暴露于水分时经历水解和随后的缩合, 提供具有取决于组合物的具体配制物而使得其可用于一些应用例如粘合剂、密封剂和涂料的性能的固化树脂。

[0031] 可由其得到本文的甲硅烷基化聚合物的前体聚合物是迄今已知用于制备可湿固化聚合物的那些的任一种。合适的前体聚合物包括得自于例如聚醚多醇、聚酯多醇、聚醚酯多醇、聚酯醚多醇的羟基封端和异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物、含羟基的丙烯酸类聚合物、异氰酸酯封端和胺封端的聚氨酯-聚脲(聚(氨基甲酸酯-脲)或聚氨酯脲)预聚物, 以及得自于多胺的聚脲预聚物。甲硅烷基化聚合物可以任何已知或常规的方式通过将这些和类似的前体聚合物甲硅烷基化获得, 例如羟基封端的前体聚合物可以通过与异氰酸基烷氧基硅烷 (i) 和 (ii) 的混合物反应而甲硅烷基化, 和异氰酸酯封端的聚合物可以通过与具有与异氰酸酯反应的官能团例如巯基、胺基或氨基官能团的烷氧基硅烷 (i) 和 (ii) 的混合物反应而甲硅烷基化。

[0032] 由其得到本发明的甲硅烷基化聚合物的前体聚合物还包括在加氢甲硅烷基化反应条件下能与氢基硅烷 (hydridosilane) (i) 和 (ii) 的混合物进行加氢甲硅烷基化的烯属不饱和聚合物, 例如具有末端烯属不饱和度的聚烯烃和聚醚。甲硅烷基化聚醚聚合物可以任何已知或常规的方式通过将这些和类似的前体聚合物甲硅烷基化获得。

[0033] 在一种实施方式中, 根据本发明的可湿固化甲硅烷基化多醇的制备可以通过用硅烷 (i) 和 (ii) 以及任选的硅烷 (iii) 和 / 或硅烷 (iv) 的混合物将羟基封端的聚氨酯预聚物甲硅烷基化进行, 其中所述硅烷包含异氰酸酯基团。羟基封端的聚氨酯预聚物可以已知或常规的方式通过使过量多醇例如二醇与多异氰酸酯, 例如二异氰酸酯任选地在催化剂例如缩合催化剂的存在下反应获得, 使得所得预聚物将具有羟基官能团。在多醇为二醇和多异氰酸酯为二异氰酸酯的情形下, 使用摩尔过量的二醇。

[0034] 异氰酸酯封端的预聚物可以通过使上述多醇和多异氰酸酯以使得所得预聚物将具有异氰酸酯官能团的比例反应获得。在二醇与二异氰酸酯反应的情形下, 使用摩尔过量的二异氰酸酯。

[0035] 在可用于制备羟基封端和异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物的多醇中包括: 聚醚多醇, 聚酯多醇例如羟基封端的聚己内酯, 聚醚酯多醇例如由聚醚多醇与 ϵ -己内酯反应得到的那些, 和聚酯醚多醇例如由羟基封端的聚己内酯与一种或多种环氧烷烃例如环氧乙烷和环氧丙烷反应得到的那些。合适的多醇的代表性非限定例子包括聚(氧亚烷基)醚二醇(即聚醚二醇), 特别是聚(氧亚乙基)醚二醇、聚(氧亚丙基)醚二醇和聚(氧亚乙基-氧

亚丙基)醚二醇,聚(氧亚烷基)醚三醇,聚(四亚甲基)醚二醇,聚缩醛,聚羟基聚丙烯酸酯,聚羟基聚酯酰胺,聚羟基聚硫醚,聚己内酯二醇和三醇等。

[0036] 用于制备羟基封端的聚氨酯预聚物和异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物的多醇包括具有约 500 克/摩尔-25,000 克/摩尔的数均分子量 (M_n) 的聚(氧亚乙基)醚二醇。也可以使用各种结构、分子量和/或官能度的多醇的混合物。

[0037] 聚醚多醇可以具有至多约 8 的官能度,但有利地具有 2-4 的官能度并且更有利地,具有 2 的官能度(即二醇)。尤其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的存在下制备的聚醚多醇;参见例如 U.S. 专利 Nos. 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在此引入作为参考。在这些催化剂存在下制备的聚醚多醇将具有高分子量和低不饱和水平,其性能被认为是本发明逆向反射制品(retroreflective article)的性能改进的原因。聚醚多醇优选具有约 1,000 克/摩尔-约 25,000 克/摩尔,更优选约 2,000 克/摩尔-约 20,000 克/摩尔,并且甚至更优选约 4,000 克/摩尔-约 18,000 克/摩尔的数均分子量 (M_n)。

[0038] 适合于制备羟基封端和异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物的可商购获得的二醇的代表性非限定例子包括,但不限于,可从 Bayer Material Science 获得的 Acclaim 8200(数均分子量 8000 克/摩尔)、Acclaim 12200(数均分子量 12000 克/摩尔)、ARCOL R-1819(数均分子量 8,000 克/摩尔)、ARCOL E-2211(数均分子量 11,000 克/摩尔)、ARCOL E-2204(数均分子量 4,000 克/摩尔)。

[0039] 多醇可以包含一种或多种增链剂,例如单种二醇,和/或一种或多种其他不同类型的多醇。

[0040] 多种多异氰酸酯,有利地为二异氰酸酯的任一种和其混合物可用于提供羟基封端和异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物。合适的有机多异氰酸酯包括任一种已知和常规的有机多异氰酸酯,尤其是迄今由其制备聚氨酯聚合物的有机二异氰酸酯。可用的非限定性二异氰酸酯包括,例如 2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、包含 2,4-和 4,4' 异构体的混合物的各种液体二苯基甲烷二异氰酸酯、Desmodur N[®] (Bayer) 等,和其混合物。异佛尔酮二异氰酸酯尤其有利于制备这里的聚氨酯预聚物。

[0041] 在一种实施方式中,用于与前体聚合物反应的甲硅烷基反应物是硅烷(i)和(ii)以及任选的硅烷(iii)和硅烷(iv)的混合物,其中硅烷(i)与硅烷(ii)的摩尔比为 5 : 1-1 : 5,优选 3 : 1-1 : 3 并且最优选 2 : 1-1 : 2。

[0042] 优选硅烷(i)和(ii)的甲硅烷基化反应物混合物还包含任选的硅烷(iii)和/或硅烷(iv)。该混合物中摩尔百分比的优选量为 15-85,更优选 20-75,并且最优选 25-60 摩尔%的硅烷(i);15-85,更优选 20-75,并且最优选 25-60 摩尔%的硅烷(ii);1-45,更优选 5-30,并且最优选 10-20 摩尔%的硅烷(iii);和 1-45,更优选 5-30,并且最优选 10-20 摩尔%的硅烷(iv)。

[0043] 将理解硅烷(i)和硅烷(ii)以及任选的硅烷(iii)和/或硅烷(iv)的混合物可以与预聚物反应形成其中获得所有或者少于所有的可能的甲硅烷基化聚合物反应产物的

甲硅烷基化聚合物的混合物。得到的每种甲硅烷基化聚合物产物的量将取决于甲硅烷基化试剂的组成,即硅烷(i)和(ii)以及任选的硅烷(iii)和/或硅烷(iv)的混合物中每种硅烷的具体量。

[0044] 用于这里使用的硅烷(i)的代表性非限定例子包括:2-巯基乙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、4-巯基丁基三甲氧基硅烷、3-巯基丁基三甲氧基硅烷、3-巯基-2-甲基丙基三甲氧基硅烷、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、18-巯基十八烷基三甲氧基硅烷、2-巯基苯基三甲氧基硅烷、2-巯基甲苯基三甲氧基硅烷、1-巯基甲基甲苯基三甲氧基硅烷、2-巯基乙基苯基三甲氧基硅烷、2-巯基乙基甲苯基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基苯基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、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-丁基-3-氨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-3,3-二甲基丁基三甲氧基硅烷、N-(环己基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、双-(3-三甲氧基硅丙基)胺、双-(3-三甲氧基甲硅烷基-2-甲基丙基)胺、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、2-(三甲氧基硅烷基甲基氨基)琥珀酸二甲酯、2-(三甲氧基硅烷基甲基氨基)琥珀酸二乙酯、2-(三甲氧基硅烷基甲基氨基)琥珀酸二丁酯、2-(三甲氧基硅烷基乙基氨基)琥珀酸二甲酯、2-(三甲氧基硅烷基丙基氨基)琥珀酸二甲酯、2-(三甲氧基硅烷基丙基氨基)琥珀酸二乙酯、2-(三甲氧基硅烷基丙基氨基)琥珀酸二丁酯、脲基甲基三甲氧基硅烷、2-脲基乙基三甲氧基硅烷、3-脲基丙基三甲氧基硅烷、6-脲基己基三甲氧基硅烷、异氰酸基甲基三甲氧基硅烷、2-异氰酸基乙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三甲氧基硅烷等。

[0045] 用于这里使用的硅烷(ii)的代表性非限定例子包括:2-巯基乙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、4-巯基丁基三乙氧基硅烷、3-巯基丁基三乙氧基硅烷、3-巯基-2-甲基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基环己基三乙氧基硅烷、12-巯基十二烷基三乙氧基硅烷、18-巯基十八烷基三乙氧基硅烷、2-巯基苯基三乙氧基硅烷、2-巯基甲苯基三乙氧基硅烷、1-巯基甲基甲苯基三乙氧基硅烷、2-巯基乙基苯基三乙氧基硅烷、2-巯基乙基甲苯基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基苯基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-甲基-3-氨基-2-甲基丙基三乙氧基硅烷、N-乙基-3-氨基-2-甲基丙基三乙氧基硅烷、N-丁基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-(N-甲基-2-氨基-1-甲基-1-乙氧基)丙基三乙氧基硅烷、N-乙基-4-氨基-3,3-二甲基丁基三乙氧基硅烷、N-(环己基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、双-(3-三乙氧基硅丙基)胺、双-(3-三乙氧基甲硅烷基-2-甲基丙基)胺和N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-3-氨基-2-甲基丙基三乙氧基硅烷、2-(三乙氧基硅烷基甲基氨基)琥珀酸二甲酯、2-(三乙氧基硅烷基甲基氨基)琥珀酸二乙酯、2-(三乙氧基硅烷基甲基氨基)琥珀酸二丁酯、2-(三乙氧基硅烷基乙基氨基)琥珀酸二甲酯、2-(三乙氧基硅烷基丙基氨基)琥珀酸二甲酯、2-(三乙氧基硅烷基丙基氨基)琥珀酸二乙酯、2-(三乙氧基硅烷基丙基氨基)琥珀酸二丁酯、脲基甲基三乙氧基硅烷、2-脲基乙基三乙氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、6-脲基己基三乙氧基硅烷、异氰酸基甲基三乙氧基硅烷、2-异氰酸基乙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三正丙氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三正丁氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三异丙氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三仲丁氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三异丙氧基硅烷等。

[0046] 用于这里使用的硅烷 (iii) 的代表性非限定例子包括:2- 巯基乙基二甲氧基乙氧基硅烷、3- 巯基丙基二甲氧基乙氧基硅烷、4- 巯基丁基二甲氧基乙氧基硅烷、3- 巯基丁基二甲氧基乙氧基硅烷、3- 巯基-2- 甲基丙基二甲氧基乙氧基硅烷、3- 巯基环己基二甲氧基乙氧基硅烷、12- 巯基十二烷基二甲氧基乙氧基硅烷、18- 巯基十八烷基二甲氧基乙氧基硅烷、2- 巯基苯基二甲氧基乙氧基硅烷、2- 巯基甲苯基二甲氧基乙氧基硅烷、1- 巯基甲基甲苯基二甲氧基乙氧基硅烷、2- 巯基乙基苯基二甲氧基乙氧基硅烷、2- 巯基乙基甲苯基二甲氧基乙氧基硅烷、3- 巯基丙基苯基二甲氧基乙氧基硅烷、3- 氨基丙基二甲氧基乙氧基硅烷、N- 甲基-3- 氨基-2- 甲基丙基二甲氧基乙氧基硅烷、N- 乙基-3- 氨基-2- 甲基丙基二甲氧基乙氧基硅烷、N- 丁基-3- 氨基丙基二甲氧基乙氧基硅烷、3-(N- 甲基-2- 氨基-1- 甲基-1- 乙氧基) 丙基二甲氧基乙氧基硅烷、N- 乙基-4- 氨基-3,3- 二甲基丁基二甲氧基乙氧基硅烷、N-(环己基)-3- 氨基丙基二甲氧基乙氧基硅烷、双-(3- 二甲氧基乙氧基硅丙基) 胺、双-(3- 二甲氧基乙氧基甲硅烷基-2- 甲基丙基) 胺和 N-(3- 二甲氧基乙氧基甲硅烷基丙基)-3- 氨基-2- 甲基丙基二甲氧基乙氧基硅烷、2-(二甲氧基乙氧基硅烷基甲基氨基) 琥珀酸二甲酯、2-(二甲氧基乙氧基硅烷基甲基氨基) 琥珀酸二乙酯、2-(二甲氧基乙氧基硅烷基甲基氨基) 琥珀酸二丁酯、2-(二甲氧基乙氧基硅烷基乙基氨基) 琥珀酸二甲酯、2-(二甲氧基乙氧基硅烷基丙基氨基) 琥珀酸二甲酯、2-(二甲氧基乙氧基硅烷基丙基氨基) 琥珀酸二乙酯、2-(二甲氧基乙氧基硅烷基丙基氨基) 琥珀酸二丁酯、脲基甲基二甲氧基乙氧基硅烷、2- 脲基乙基二甲氧基乙氧基硅烷、3- 脲基丙基二甲氧基乙氧基硅烷、6- 脲基己基二甲氧基乙氧基硅烷、异氰酸基甲基二甲氧基乙氧基硅烷、2- 异氰酸基乙基二甲氧基乙氧基硅烷、3- 异氰酸基丙基二甲氧基乙氧基硅烷、3- 异氰酸基丙基二甲氧基正丙氧基硅烷、3- 异氰酸基丙基二甲氧基正丁氧基硅烷、3- 异氰酸基丙基二甲氧基异丙氧基硅烷、3- 异氰酸基丙基二甲氧基仲丁氧基硅烷、3- 异氰酸基丙基二甲氧基异丁氧基硅烷等。

[0047] 用于这里使用的硅烷 (iv) 的代表性非限定例子包括:2- 巯基乙基甲氧基二乙氧基硅烷、3- 巯基丙基甲氧基二乙氧基硅烷、4- 巯基丁基甲氧基二乙氧基硅烷、3- 巯基丁基甲氧基二乙氧基硅烷、3- 巯基-2- 甲基丙基甲氧基二乙氧基硅烷、3- 巯基环己基甲氧基二乙氧基硅烷、12- 巯基十二烷基甲氧基二乙氧基硅烷、18- 巯基十八烷基甲氧基二乙氧基硅烷、2- 巯基苯基甲氧基二乙氧基硅烷、2- 巯基甲苯基甲氧基二乙氧基硅烷、1- 巯基甲基甲苯基甲氧基二乙氧基硅烷、2- 巯基乙基苯基甲氧基二乙氧基硅烷、2- 巯基乙基甲苯基甲氧基二乙氧基硅烷、3- 巯基丙基苯基甲氧基二乙氧基硅烷、3- 氨基丙基甲氧基二乙氧基硅烷、N- 甲基-3- 氨基-2- 甲基丙基甲氧基二乙氧基硅烷、N- 乙基-3- 氨基-2- 甲基丙基甲氧基二乙氧基硅烷、N- 丁基-3- 氨基丙基甲氧基二乙氧基硅烷、3-(N- 甲基-2- 氨基-1- 甲基-1- 乙氧基) 丙基甲氧基二乙氧基硅烷、N- 乙基-4- 氨基-3,3- 二甲基丁基甲氧基二乙氧基硅烷、N-(环己基)-3- 氨基丙基甲氧基二乙氧基硅烷、双-(3- 甲氧基二乙氧基硅丙基) 胺、双-(3- 甲氧基二乙氧基甲硅烷基-2- 甲基丙基) 胺和 N-(3- 甲氧基二乙氧基甲硅烷基丙基)-3- 氨基-2- 甲基丙基甲氧基二乙氧基硅烷、2-(甲氧基二乙氧基硅烷基甲基氨基) 琥珀酸二甲酯、2-(甲氧基二乙氧基硅烷基甲基氨基) 琥珀酸二乙酯、2-(甲氧基二乙氧基硅烷基甲基氨基) 琥珀酸二丁酯、2-(甲氧基二乙氧基硅烷基乙基氨基) 琥珀酸二甲酯、2-(甲氧基二乙氧基硅烷基丙基氨基) 琥珀酸二甲酯、2-(甲氧基二乙氧基硅烷基丙基氨基) 琥珀酸二乙酯、2-(甲氧基二乙氧基硅烷基丙基氨基) 琥珀酸二丁酯、脲基甲基甲

氧基二乙氧基硅烷、2- 脲基乙基甲氧基二乙氧基硅烷、3- 脲基丙基甲氧基二乙氧基硅烷、6- 脲基己基甲氧基二乙氧基硅烷、异氰酸基甲基甲氧基二乙氧基硅烷、2- 异氰酸基乙基甲氧基二乙氧基硅烷、3- 异氰酸基丙基甲氧基二乙氧基硅烷、3- 异氰酸基丙基甲氧基二正丙氧基硅烷、3- 异氰酸基丙基甲氧基二正丁氧基硅烷、3- 异氰酸基丙基甲氧基二异丙氧基硅烷、3- 异氰酸基丙基甲氧基二仲丁氧基硅烷、3- 异氰酸基丙基甲氧基二异丁氧基硅烷等。

[0048] 催化剂将普遍用于制备本发明的甲硅烷基化聚合物。有利地,使用缩合催化剂,因为这些还将催化本发明的可湿固化组合物的甲硅烷基化聚合物组分的固化(烷氧基甲硅烷基的水解和所得硅醇的缩合)。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基锡和二月桂酸二辛基锡,叔胺,羧酸亚锡盐例如辛酸亚锡和乙酸亚锡等。其他可用的催化剂包括含锆、含铝和含铋的络合物,例如由 King Industries, Inc. 提供的 KAT XC6212、K-KAT 5218 和 K-KAT 348, 钛螯合物例如可从 DuPont 公司得到的 TYZOR[®] 类型,和可从 Kenrich Petrochemical, Inc. 得到的 KR 类型,以及其他有机金属催化剂,例如包含金属如 Al、Zn、Co、Ni、Fe 等的那些。

[0049] 异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物通过通常在催化剂存在下使过量的有机多异氰酸酯与一种或多种前述羟基封端的聚合物反应制备。这里使用的术语“多异氰酸酯”是指具有两个或更多个异氰酸酯基团的有机化合物。反应温度通常为 60-90°C 并且反应时间通常为 4-8 小时。异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物用相对于羟基当量(OH 基)而言至少稍微摩尔过量的使用的异氰酸酯当量(NCO 基团)以终止聚氨酯预聚物而制备。有利地, NCO 与 OH 的摩尔比为 1.1 : 1-2.0 : 1。

[0050] 羟基封端的聚氨酯预聚物可以通过有机多异氰酸酯例如二异氰酸酯,如上面提及的那些的任一种,并且有利地是异佛尔酮二异氰酸酯,与化学计量过量的选择的多醇反应制备。取决于相应反应物的反应活性,可以使用催化剂例如上面提及的那些的任一种。反应温度通常为 60-90°C 并且反应时间通常为 2-8 小时。反应混合物还可以包含一种或多种其他不同类型的多醇例如上面提及的那些的任一种。

[0051] 为了制备羟基封端的聚氨酯预聚物,使用相对于 NCO 异氰酸酯当量(NCO 基团)至少稍微摩尔过量的羟基当量(OH 基)以用羟基封端聚合物链。有利地,取决于使用的具体多醇, NCO 与 OH 的摩尔比为 0.3-0.95, 并且更优选 0.5-0.70。

[0052] 对于许多应用例如用于密封和涂覆的那些,优选本发明的甲硅烷基化聚氨酯聚合物基本全部甲硅烷基化,即所有或基本所有异氰酸酯基团反应以提供基本不含残余异氰酸酯基团的甲硅烷基化聚合物。

[0053] 对于其他羟基封端的烯烃的甲硅烷基化的细节,可以参考 U.S. 专利 No. 4,975,488,其全部内容在此引入作为参考。

[0054] 异氰酸酯封端和胺封端的聚氨酯-聚脲(聚(氨基甲酸酯-脲)或聚氨酯脲)预聚物在它们的聚合物链中包含一个或多个氨基甲酸酯键和一个或多个脲键,而异氰酸酯封端和胺封端的聚脲在它们的聚合物链中主要包含脲键,如果不是唯一的话。两类预聚物是本领域已知的。这些预聚物的甲硅烷基化可以用异氰酸酯反应性硅烷的混合物进行,并且氨基封端的预聚物的甲硅烷基化可以用上面与羟基封端和异氰酸酯封端的前体聚合物甲硅烷基化有关而大量描述的异氰酸基硅烷的混合物进行。

[0055] 本发明的可湿固化甲硅烷基化聚合物可以通过将具有末端烯属不饱和度的聚合

物用氢基硅烷（含氢硅烷）的混合物加氢甲硅烷基化得到。氢基硅烷的混合物包含硅烷 (i)、(ii) 以及任选的 (iii) 和 / 或 (iv)，其中 X 是氢 (-H) 和 R¹ 是氢和硅原子之间的化学键。用于烯属不饱和聚醚加氢甲硅烷基化的实验条件尤其公开于上述的 U. S. 专利 No. 4, 975, 488 以及 U. S. 专利 Nos. 4, 371, 664 ; 4, 334, 036 ; 5, 298, 572 ; 5, 986, 014 ; 6, 274, 688 ; 6, 420, 492 ; 6, 552, 118 ; 7, 153, 911 ; 7, 202, 310 和 7, 223, 817, 其全部内容在此引入作为参考。

[0056] 本发明的可湿固化组合物可与一种或多种已知并且常规的量的任选组分合并，例如不同于本发明的可湿固化甲硅烷基化聚合物的聚合物、增粘剂、胶、增塑剂、填料、表面活性剂、有机溶剂、触变剂、粒状材料、水分清除剂、异氰酸酯清除剂、交联剂、粘结促进剂、U. V. 稳定剂、催化剂、填料和抗氧剂等，本发明的甲硅烷基化聚合物以 10-80 重量法，并且优选 20-50 重量份 / 每 100 重量份的水平存在于混合物中。

[0057] 适合于加入包含本发明的可湿固化甲硅烷基化聚合物的组合物中的任选聚合物的例子包括线型低密度聚乙烯 (LLDPE)、高密度聚乙烯 (HDPE)、聚丙烯、聚丁烯、聚酯、聚酰胺等，其以已知并且常规的量使用。

[0058] 可引入本发明组合物中，尤其是当该组合物配制成粘合剂时的可用的增粘剂和 / 或胶包括 MQ 增粘剂树脂、萜烯低聚物、香豆酮 / 茛树脂、脂族石油化学树脂和例如公开于 U. S. 专利 No. 7, 405, 259 中的改性酚醛树脂，该专利的全部内容在此引入作为参考，例如公开于 U. S. 专利 No. 7, 253, 238 中的氟烷基甲硅烷基化 MQ 树脂，该专利的全部内容在此引入作为参考，有机硅胶例如氟硅胶，这些增粘剂 / 胶以已知并且常规的量使用。

[0059] 适合于任选加入本文的可湿固化组合物中的增塑剂的例子包括邻苯二甲酸酯、二苯甲酸一缩二丙二醇酯和二苯甲酸二甘醇酯及其混合物、环氧化大豆油等。邻苯二甲酸二辛酯和邻苯二甲酸二异癸酯可从 Exxon Chemical 商购获得，商品名为 Jayflex DOP 和 JayFlex DIDP。二苯甲酸酯可以 Benzoflex 9-88、Benzoflex 9-88SG、Benzoflex 50 和 Benzoflex 400 从 Velsicol Chemical Corporation 获得。环氧化大豆油可以 Flexol EP0 从 Houghton Chemical Corporation 获得。增塑剂可以 0-40 重量份，并且优选 5-20 重量份 / 每 100 重量份总组合物的水平存在于这里的包含本发明的甲硅烷基化聚合物的组合物中。

[0060] 溶剂可用于改变粘度并且有助于润湿包含本发明的甲硅烷基化聚合物的组合物。可用的溶剂包括 0-20，并且优选 0-5 重量份 / 每 100 重量份总组合物的量的芳族和脂族酯和酮。

[0061] 可用的触变剂的说明性例子是各种蓖麻蜡、煅制二氧化硅、处理的粘土和聚酰胺。这些任选的添加剂通常占 0-10 并且优选 0.1-2 重量份 / 每 100 重量份这里的总组合物。触变剂可包括从 Degussa 获得的 Aerosil ; 从 Cabot 获得的 Cabo-Sil TS 720 ; 从 CasChem 获得的 Castorwax ; 从 Rheox 获得的 Thixatrol 和 Thixcin ; 从 Crayvalley Corporation 获得的 Crayvallac ; 和从 King Industries 获得的 Dislon。如果触变剂与硅烷例如二氧化硅反应，则可能需要调节配制的量以补偿它。

[0062] 填料可以是颗粒、纤维、小球、集料、块和粒状。适合于任选加入这里的包含本发明的甲硅烷基化聚合物的可湿固化组合物中的典型颗粒材料（例如，填料）包括粘土、氧化铝 - 硅酸盐、滑石、硅灰石、云母、煅制二氧化硅、沉淀二氧化硅和碳酸钙。具有 0.07 μ - 4 μ

粒径的处理的碳酸钙特别有用,并且可以以如下几种商品名获得:Specialty Minerals 的 Ultra Pflex、Super Pflex、Hi Pflex;Solvay 的 Winnofil SPM、SPT;Huber 的 Hubercarb lat、Hubercarb3Qt 和 Hubercarb W;ECC 的 Kotomite;以及 Omya 的 Omyacarb FT 和 BLP-3。颗粒材料例如前述的任一种可以 0-70,并且优选 35-60 重量份/每 100 重量份总组合物的水平存在于包含本发明的甲硅烷基化聚合物的组合物中。

[0063] 合适的水分清除剂和粘结促进剂可以选自迄今在任何这些作用中使用的任何已知和常规的硅烷。优选的水分清除的硅烷是乙烯基三甲氧基硅烷和甲基三甲氧基硅烷。可用的粘结促进的硅烷包括 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、双-(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷和三(γ -三甲氧基甲硅烷基)异氰脲酸酯。

[0064] 在如上所述的可湿固化甲硅烷基化聚合物的制备中,可能伴随着甲硅烷基化聚氨酯聚合物的少量残余异氰酸酯基团和可能的羟基可能在本文的组合物储存期间经历反应。取决于它们的反应程度,这些反应例如可能包括异氰酸酯与羟基封端的预聚物进一步反应(如果在甲硅烷基化后,则仍然存在羟基),形成脲基甲酸酯的异氰酸酯与氨基甲酸酯基团的氢的反应,和形成缩二脲的异氰酸酯与脲基的氢原子的反应,可能导致甲硅烷基化聚氨酯聚合物的粘度增加到使得组合物的应用十分困难的程度,并且在其由手操作的工具箱(cartridge)人工施用的情形下,对于平均强壮的个体而言即使可能也是不可实施的。为了避免或减轻该问题,则可以有利地在配制物中包括如公开于共同转让的共同悬而未决的于 2006 年 9 月 21 日提交、于 2008 年 3 月 27 日作为 U. S. 2008/0076899 公开的序列号为 11/524,844 的 U. S. 专利申请中的异氰酸酯反应性清除剂,该专利申请的全部内容在此引入作为参考。如该申请中公开的,异氰酸酯反应性清除剂具有至少一个活性氢并且将在大于可能造成本文组合物粘度显著增加的任何不希望的反应的速率下与异氰酸酯反应。合适的异氰酸酯清除剂包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇,和其混合物。这些和类似的异氰酸酯清除剂可以 0.01-0.5,并且优选 0.02-0.2 重量份/每 100 重量份总组合物的水平加入包含所述甲硅烷基化聚氨酯聚合物的组合物中。

[0065] 已知和常规的 U. V. 稳定剂和/或抗氧剂可以例如 0-10 并且优选 0-4 重量份/每 100 重量份总组合物的常用水平引入本文的组合物中。合适的这类物质可以商品名 Tinuvin 770、Tinuvin 765、Tinuvin 327、Tinuvin 213、Tinuvin 622 和 Irganox 1135 从 Ciba-Geigy 获得。

[0066] 催化剂可以选自已知可用于加快可湿固化的粘合剂、密封剂和涂料组合物中的交联的那些化合物的任一种。催化剂可以是金属或非金属化合物。可用于本发明的金属缩合固化催化剂的例子包括锡、钛、锆、铅、铁、钴、镍、锰、铋和锌的化合物。可用于促进本发明的甲硅烷基化聚合物交联的锡化合物包括非螯合锡化合物,例如二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二甲醇二丁基锡、二新癸酸二甲基锡、辛酸锡和氧化二丁基锡。可以使用二有机锡双 β -二酮酸盐。优选的二有机锡双 β -二酮酸盐是双乙酰基丙酮化二丁基锡。可用的锡化合物的其他例子可以在 U. S. 专利 Nos. 5,213,899、4,554,338、4,956,436 和 5,489,479 中找到,这些专利的全部内容在此引入作为参考。也可以使用螯合的钛化合物,例如 1,3-丙烷二氧基钛双(乙基乙酰乙酸盐)、二异丙氧基钛双(乙基乙酰乙酸盐),和钛酸四烷

基酯例如钛酸四正丁酯和钛酸四异丙酯。优选本发明的缩合催化剂是金属催化剂。优选的金属缩合催化剂有利地选自锡化合物,最优选二月桂酸二丁基锡和“螯合的”氧化二丁基锡,尤其是得自 Momentive Performance Materials 的 Fomrez™ SUL-11A。

[0067] 其他任选的组分包括已知和常规量的其他树脂,例如可固化树脂如环氧树脂、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯树脂、聚氨酯、硅醇终止的聚二有机硅氧烷等,用于这些树脂的固化催化剂,消泡剂,粘度控制剂,香料,颜料,着色剂,杀虫剂,生物稳定剂等。

[0068] 包含一种或多种本发明的甲硅烷基化聚合物的可湿固化组合物可以配制用作粘合剂、密封剂、涂料、垫圈 (gasket)、工业橡胶产品等。为了配制成密封剂组合物,将本发明的可湿固化甲硅烷基化聚合物与填料和现有技术中已知用于弹性体组合物的其他添加剂组合。通过加入这些材料,可以获得特定的物理性能例如粘度、流动速率、下垂等。

[0069] 可湿固化组合物可以例如通过使选择的本发明的可湿固化甲硅烷基化聚合物、任选组分例如增塑剂、颗粒材料等,和 / 或催化剂以间歇或连续生产方式一起彻底混合制备。

[0070] 在间歇方法中,可以使用具有高速分散机的双行星式混合机、双螺杆挤出机和 / 或 Hauschild SpeedMixer™ 将组合物的组分基本均匀地组合。一般而言,将可湿固化甲硅烷基化聚合物和任选组分在 60°C -90°C 下基本均匀混合 1-3 小时。在冷却至 50°C 以下后,可以加入硅烷粘结促进剂和固化催化剂并且在干燥氮气氛下再将组合物混合 10 分钟 -60 分钟。然后将组合物真空脱气约 5 分钟 -60 分钟,并且随后包装完成。

[0071] 在连续生产方法中,可以在连续配混挤出机例如双螺杆 Werner-Pfleiderer / Coperion 挤出机、Buss 挤出机或 P. B. Kokneader 挤出机中将可湿固化组合物的所有组分混合。在该方法中,挤出机通常在 50-100°C,并且更优选 60-80°C 的温度下,优选在真空下操作以除去可能在混合操作期间产生的挥发物。

[0072] 实施例 1

[0073] 该实施例说明了包含异氰酸基硅烷 (i)-(iv) 的混合物的甲硅烷基化反应物的制备。

[0074] 向装配搅拌机的烧瓶中加入 3- 异氰酸基丙基三甲氧基硅烷 (10.25 克,0.05 摩尔)、3- 异氰酸基丙基三乙氧基硅烷 (24.7 克,0.1 摩尔) 和十二烷基苯磺酸 (0.05 克)。搅拌混合物直到均匀。GC 分析表明组合物由 38.17 摩尔%的 3- 异氰酸基丙基三甲氧基硅烷、52.09 摩尔%的 3- 异氰酸基丙基三乙氧基硅烷、4.76 摩尔%的 3- 异氰酸基丙基二甲氧基乙氧基硅烷和 4.98 摩尔%的 3- 异氰酸基丙基甲氧基二乙氧基硅烷组成。

[0075] 实施例 2

[0076] 该实施例说明了包含异氰酸基硅烷 (i)-(iv) 的混合物的甲硅烷基化反应物的制备。

[0077] 向装配搅拌机的烧瓶中加入 3- 异氰酸基丙基三甲氧基硅烷 (15.38 克,0.075 摩尔)、3- 异氰酸基丙基三乙氧基硅烷 (18.53 克,0.075 摩尔) 和十二烷基苯磺酸 (0.05 克)。搅拌混合物直到均匀。GC 分析表明组成为 49.38 摩尔%的 3- 异氰酸基丙基三甲氧基硅烷、45.43 摩尔%的 3- 异氰酸基丙基三乙氧基硅烷、1.33 摩尔%的 3- 异氰酸基丙基二甲氧基乙氧基硅烷和 2.03 摩尔%的 3- 异氰酸基丙基甲氧基二乙氧基硅烷。

[0078] 实施例 3

[0079] 该实施例说明了包含异氰酸基硅烷 (i)-(iv) 的混合物的甲硅烷基化反应物的制

备。

[0080] 向装配搅拌机的烧瓶中加入 3-异氰酸基丙基三甲氧基硅烷 (20.5 克, 0.1 摩尔)、3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷 (12.35 克, 0.05 摩尔) 和十二烷基苯磺酸 (0.05 克)。搅拌混合物直到均匀。GC 分析表明组成为 60.95 摩尔%的 3-异氰酸基丙基三甲氧基硅烷、38.26 摩尔%的 3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷、2.65 摩尔%的 3-异氰酸基丙基二甲氧基乙氧基硅烷和 1.85 摩尔%的 3-异氰酸基丙基甲氧基二乙氧基硅烷。

[0081] 实施例 4

[0082] 该实施例说明了包含氨基硅烷 (i)-(iv) 的混合物的甲硅烷基化反应物的制备。

[0083] 向装配搅拌机的烧瓶中加入 3-氨基丙基三甲氧基硅烷 (8.95 克, 0.05 摩尔)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (22.1 克, 0.1 摩尔) 和异丙醇 (0.05 克)。搅拌混合物直到均匀。GC 分析表明组成为 15.48 摩尔%的 3-氨基丙基三甲氧基硅烷、38.78 摩尔%的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷、16.99 摩尔%的 3-氨基丙基二甲氧基乙氧基硅烷和 28.75 摩尔%的 3-氨基丙基甲氧基二乙氧基硅烷。

[0084] 实施例 5

[0085] 该实施例说明了包含氨基硅烷 (i)-(iv) 的混合物的甲硅烷基化反应物的制备。

[0086] 向装配搅拌机的烧瓶中加入 3-氨基丙基三甲氧基硅烷 (13.43 克, 0.075 摩尔)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (16.58 克, 0.075 摩尔) 和异丙醇 (0.05 克)。搅拌混合物直到均匀。GC 分析表明组成为 29.98 摩尔%的 3-氨基丙基三甲氧基硅烷、34.29 摩尔%的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷、17.01 摩尔%的 3-氨基丙基二甲氧基乙氧基硅烷和 18.72 摩尔%的 3-氨基丙基甲氧基二乙氧基硅烷。

[0087] 实施例 6

[0088] 该实施例说明了包含氨基硅烷 (i)-(iv) 的混合物的甲硅烷基化反应物的制备。

[0089] 向装配搅拌机的烧瓶中加入 3-氨基丙基三甲氧基硅烷 (17.9 克, 0.1 摩尔)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (11.05 克, 0.05 摩尔) 和异丙醇 (0.05 克)。搅拌混合物直到均匀。GC 分析表明组成为 35.86 摩尔%的 3-氨基丙基三甲氧基硅烷、23.76 摩尔%的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷、20.69 摩尔%的 3-氨基丙基二甲氧基乙氧基硅烷和 19.69 摩尔%的 3-氨基丙基甲氧基二乙氧基硅烷。

[0090] 实施例 7

[0091] 该实施例说明可湿固化甲硅烷基化聚氨酯聚合物的制备。

[0092] A. 羟基封端的聚氨酯预聚物的制备

[0093] 将 Acclaim 12200 聚(氧亚丙基)醚二醇 (440 克, 0.033 摩尔, 重均分子量 12000, 得自 Bayer) 装入四颈反应釜。搅拌二醇并且在 80°C 下通过氮气喷射过夜。然后将二醇的温度冷却到 45±5°C。加入异佛尔酮二异氰酸酯 (3.70 克, 0.017 摩尔, 得自 Bayer) 并且混合 5 分钟。加入 Fomrez SUL-4 (7.5ppm 锡, 由 Momentive Performance Materials 提供的二月桂酸二丁基锡)。在达到恒温后, 将反应物加热至 75°C 并且在搅拌和氮气保护下保持在 75±2°C。通过正二丁胺滴定法测量 NCO 含量并且大约每隔 30 分钟进行监控。当反应混合物的 NCO 含量达到接近 0 时, 认为预聚物形成反应结束。

[0094] B. 羟基封端的聚氨酯预聚物的甲硅烷基化

[0095] 向步骤 A 中得到的羟基封端的聚氨酯预聚物中, 加入 3-异氰酸基丙基三甲氧基硅

烷 (4.96 克, 0.022 摩尔, 可以商品名 Silquest*A-Link 35 硅烷从 Momentive Performance Materials 获得) 和 3- 异氰酸基丙基三乙氧基硅烷 (2.90 克, 0.011 摩尔, 可以商品名 Silquest*A-Link 25 硅烷从 Momentive Performance Materials 获得) 的混合物, 并且使甲硅烷基化反应在上述 $75 \pm 2^\circ\text{C}$ 的温度下进行直到通过滴定确定结束。在室温下, 可湿固化甲硅烷基化聚氨酯预聚物产物的粘度约为 48,000cP。将甲硅烷基化聚合物与得自 Momentive Performance Materials 的 1% 锡 Fomrez SUL-11A 混合, 在大气水分存在下固化并且测量固化树脂的机械性能。

[0096] 实施例 8

[0097] 该实施例说明如上面实施例 7 中的甲硅烷基化聚氨酯预聚物的制备。

[0098] 如实施例 7 的步骤 A 中所述制备羟基封端的聚氨酯预聚物。当反应达到封盖点 (capping point) 时, 即当通过滴定测量 NCO 含量减少到接近 0 时, 加入甲硅烷基化反应物 -3- 异氰酸基丙基三甲氧基硅烷 (3.62 克, 0.017 摩尔) 和 3- 异氰酸基丙基三乙氧基硅烷 (4.36 克, 0.017 摩尔) 的混合物, 并且使反应在 $75 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 相同温度下进行直到通过滴定确定结束。在环境温度下, 可湿固化甲硅烷基化聚氨酯预聚物的粘度约为 60,100cP。将甲硅烷基化聚合物与得自 Momentive Performance Materials 的 1% 锡 Fomrez SUL-11A 混合, 在大气水分存在下固化并且测量固化树脂的机械性能。

[0099] 实施例 9

[0100] 该实施例说明如上面实施例 7 中的甲硅烷基化聚氨酯预聚物的制备。

[0101] 如实施例 7 的步骤 A 中制备羟基封端的聚氨酯预聚物。当反应达到封盖点时, 加入甲硅烷基化反应物 -3- 异氰酸基丙基三甲氧基硅烷 (2.48 克, 0.011 摩尔) 和 3- 异氰酸基丙基三乙氧基硅烷 (5.72 克, 0.022 摩尔) 的混合物, 并且使反应在 $75 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 相同温度下进行直到通过滴定确定结束。在环境温度下, 甲硅烷基化聚氨酯预聚物的粘度约为 78,7000cP。将甲硅烷基化聚合物与得自 Momentive Performance Materials 的 1% 锡 Fomrez SUL-11A 混合, 在大气水分存在下固化并且测量固化树脂的机械性能。

[0102] 比较例 1

[0103] 该实施例说明了使用三甲氧基硅烷作为唯一甲硅烷基化反应物的甲硅烷基化聚氨酯预聚物的制备。

[0104] 如实施例 7 的步骤 A 中所述制备羟基封端的聚氨酯预聚物。当反应达到封盖点时, 加入甲硅烷基化反应物 -3- 异氰酸基丙基三甲氧基硅烷 (7.58 克, 0.034 摩尔), 并且使反应在 $75 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 相同温度下进行直到通过滴定确定结束。在环境温度下, 甲硅烷基化聚氨酯预聚物的粘度约为 71,3000cP。将甲硅烷基化聚合物与得自 Momentive Performance Materials 的 1% 锡 Fomrez SUL-11A 混合, 在大气水分存在下固化并且测量固化树脂的机械性能。

[0105] 比较例 2

[0106] 该实施例说明了使用三乙氧基硅烷作为唯一甲硅烷基化反应物的甲硅烷基化聚氨酯预聚物的制备。

[0107] 如实施例 7 的步骤 A 中制备羟基封端的聚氨酯预聚物。当反应达到封盖点时, 加入甲硅烷基化反应物 -3- 异氰酸基丙基三乙氧基硅烷 (8.84 克, 0.034 摩尔), 并且使反应在 $75 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 相同温度下进行直到通过滴定确定结束。在环境温度下, 甲硅烷基化聚氨酯预聚

物的粘度约为 64,700cP。将甲硅烷基化聚合物与得自 Momentive Performance Materials 的 1% 锡 Fomrez SUL-11A 混合,在大气水分存在下固化并且测量固化树脂的机械性能。

[0108] 在实施例 7-9 以及比较例 1 和 2 的甲硅烷基化聚合物完全固化后,使用 Instron 拉伸试验机根据 ASTM D412 测量固化聚合物的机械性能,并且根据 ASTM C661 测试硬度 Shore A。这些测试的结果示于下表 1 中。

[0109] 表 1:固化的甲硅烷基化聚氨酯预聚物的机械性能

	断裂拉伸强度 psi (MPa)	杨氏模量 psi (MPa)	100% 伸长率下的模量 psi (MPa)	断裂伸长率(%)	硬度 Shore A
实施例 7	67 (0.467)	108 (0.744)	38 (0.262)	254	18
实施例 8	87 (0.599)	69 (0.475)	59 (0.406)	200	23
实施例 9	78 (0.537)	73 (0.503)	54 (0.372)	185	19
比较例 1	75 (0.517)	56 (0.386)	46 (0.317)	230	20
比较例 2	66 (0.455)	83 (0.572)	35 (0.241)	286	16

[0111] 如表 1 中的数据所示,实施例 7-9 以及比较例 1 和 2 的湿固化聚合物的机械性能基本相同。

[0112] 评价实施例 7-9 以及比较例 1 和 2 的甲硅烷基化聚氨酯聚合物的储存寿命。在约 22°C 和 50% 相对湿度下将每一甲硅烷基化聚氨酯聚合物保持在敞开的盘中。在 10 天内频繁测量暴露的甲硅烷基化聚氨酯聚合物的粘度。测试结果示于下表 2 中。

[0113] 表 2:甲硅烷基化聚氨酯聚合物随着时间的粘度变化

[0114]

时间, 天	粘度, cP 在 22°C				
	实施例 7	实施例 8	实施例 9	比较例 1	比较例 2
0	48,000	78,000	65,700	71,000	65,700
3	71,000	83,100	63,000	207,000	82,700
4	71,300	87,000	71,200	205,000	80,700
5				205,000	
6	73,000			205,000	83,400
7		92,000	74,300		
9	80,000	93,700	79,800	205,000	84,500
10	81,500	94,100	85,100	205,3	84,700

[0115] 表 2 中的数据表明与用包含三个甲氧基的单一甲硅烷基化反应物,即硅烷 (i) 得到的比较例 1 的聚合物相比,根据本发明即使用硅烷 (i) 和 (ii) 的混合物作为甲硅烷基化反应物制备的实施例 7-9 的聚合物稳定性显著改进。

[0116] 使用 ASTM C679-03 作为测试方法,根据它们的表面无粘性时间测量实施例 7-9 以及比较例 1 和 2 的固化时间。3-氨基丙基三甲氧基硅烷通常用作粘合剂和密封剂组合物中

的粘结促进剂。其在该配制物中的其他作用是用于硅烷封端剂水解的助催化剂。在该评价中,分别将三种不同的锡催化剂和酸催化剂与 3-氨基丙基三甲氧基硅烷组合使用。为了比较,使用得自 Momentive Performance Materials 的 Fomrez SUL-11A,没有助催化剂。

[0117] 将不同的催化剂包以下表 3 中所示的重量加入实施例 7-9 以及比较例 1 和 2 的甲硅烷基化聚氨酯聚合物。将混合物在高速混合机上彻底充分共混,并且然后放入敞开的盘中并且在环境温度下暴露于空气下。通过用戴手套的手指触摸聚合物表面,频繁地测试每一混合物的表面粘性。当树脂不再粘附手套时,达到无粘性时间(以分钟测量)。测试结果描述于表 3 中。

[0118] 表 3:包含不同固化催化剂包的甲硅烷基化聚氨酯聚合物的无粘性时间

[0119]

无粘性时间(min)	固化催化剂包			
	1% SUL 4 ² 1%硅烷 ¹	1% SUL-11A ³ 和 1% 硅烷 ¹	1% U-220H ⁴ 1%硅烷 ¹	1% SUL-11A ³
实施例 7	25	15	10	25
实施例 8	50	20	NA	35
实施例 9	50	20	10	45
比较例 1	20	10	10	15
比较例 2	>120	90	NA	80

[0120] ¹ 硅烷是 3-氨基丙基三甲氧基硅烷,可以商品名 Silquest*A-1110 硅烷从 Momentive Performance Materials 获得。

[0121] ²Fomrez SUL 4 是得自 Momentive Performance Materials 的二月桂酸二丁基锡。

[0122] ³Fomrez SUL-11A 是得自 Momentive Performance Materials 的二氧化二丁基锡/DIPO 增塑剂的 1 : 1 共混物。

[0123] ⁴Neostann U-220H 是得自 Nippon Chem 的二丁基双(戊-2-4-二酸根-0,0')锡(dibutylbis(pentane-2-4-dionato-0,0')tin)。

[0124] 表 3 中的数据表明实施例 7-9 的聚合物的固化速率几乎与比较例 1 的聚合物一样快,并且显著快于比较例 2 的聚合物。

[0125] 通过总结上述数据,实施例 7-9 的可湿固化聚合物表现出改进的储存稳定性同时表现出与由仅用三甲氧基硅烷甲硅烷基化的聚氨酯预聚物得到的那些类似的固化速率。数据进一步表明实施例 7-9 的固化聚合物的机械性能与比较例 1 和 2 的固化聚合物的那些类似。

[0126] 考虑本说明书或者实践本文公开的发明,本发明的其他实施方式对于本领域那些技术人员将是显而易见的。本说明书和实施例意在仅被看作是示例性的,本发明的真正范围和精神由所附权利要求书界定。