

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410096212.0

[51] Int. Cl.

C08G 65/336 (2006.01)

C08G 65/48 (2006.01)

C08L 71/00 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1281656C

[22] 申请日 2004.11.25

[21] 申请号 200410096212.0

[30] 优先权

[32] 2003.11.27 [33] DE [31] 10355318.5

[71] 专利权人 瓦克化学股份公司

地址 联邦德国慕尼黑

[72] 发明人 沃尔夫冈·齐凯

沃尔弗拉姆·申德勒

审查员 张代飞

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 2 页 说明书 14 页

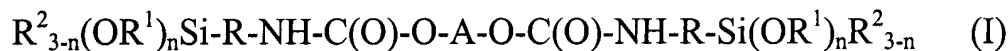
[54] 发明名称

有机基氧基甲硅烷基终止的聚合物的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种在至少一种选自铋及锌化合物的催化剂存在下，使 α ， ω -二羟基终止的有机聚合物与异氰酸酯基官能硅烷反应以制备有机基氧基甲硅烷基终止的聚合物的方法，这些聚合物对大气中水分的稳定性增加，本发明还涉及包括这些聚合物的可交联组合物。

1. 一种制备式(I)的有机基氧基甲硅烷基终止的聚合物的方法，该方法是在至少一种选自铋及锌化合物的催化剂存在下，使式(II)的 α ω -二羟基终止的有机聚合物与式(III)的异氰酸酯基官能硅烷反应：



其中 R 各为二价的、具有 1 至 12 个碳原子的、可由杂原子间隔的、任选经取代的烃基，

R^1 可相同或不同，且各为单价的、具有 1 至 12 个碳原子、可由杂原子间隔的、任选经取代的烃基，

R^2 可相同或不同，且各为单价的、具有 1 至 12 个碳原子、可由杂原子间隔的、任选经取代的烃基，

A 是二价的、具有至少 6 个碳原子的、可由杂原子间隔的、任选经取代的烃基，及

n 为 1、2 或 3。

2. 如权利要求 1 的方法，其中式(II)的有机聚合物是以聚醚为基础的聚合物配制品。

3. 如权利要求 1 或 2 的方法，其中式(III)内的 n 是 2 或 3。

4. 如权利要求 1 或 2 的方法，其中所用催化剂包括铋及锌的羧酸盐。

5. 一种制备可交联组合物的方法，其包括：

第一步骤：

在选自铋及锌化合物的催化剂存在下，用式(III)的异氰酸酯-官能硅烷将式(II) α ， ω -二羟基终止的有机聚合物转化生成有机基氧基甲基硅烷基终止的聚合物(A)，



其中 R 各为二价的、具有 1 至 12 个碳原子的、可由杂原子间隔的、任选经取代的烃基，

R^1 可相同或不同，且各为单价的、具有 1 至 12 个碳原子、可由杂原子间隔的、任选经取代的烃基，

R^2 可相同或不同，且各为单价的、具有 1 至 12 个碳原子、可由杂原子间隔的、任选经取代的烃基，

A 是二价的、具有至少 6 个碳原子的、可由杂原子间隔的、任选经取代的烃基，及

n 为 1、2 或 3，

第二步骤：

将第一步骤所制聚合物(A)与硅烷缩合作用催化剂(B)混合。

6. 如权利要求 5 的方法，其中以 100 重量份的聚合物(A)为基准，硅烷催化剂(B)的使用量为 0.01 至 3.0 重量份。

7. 如权利要求 5 或 6 的方法，其中任选使用的其他物质(C)可以是填料、添加剂、交联剂及增塑剂。

8. 如权利要求 5 或 6 的方法，其中实施第二步骤的温度为 10 至 100℃，压力为环境大气压，即 900 至 1100 百帕斯卡。

有机基氧基甲硅烷基终止的聚合物的制备方法

技术领域

本发明涉及一种用于制备有机基氧基甲硅烷基终止的聚合物的方法，该聚合物对大气中水分的稳定性增加，并涉及包括该聚合物的可交联组合物。

背景技术

水分-可交联配制品是众所周知的，尤其以甲硅烷基-官能聚合物为主要成分的。而其中尤以具有末端烷氧基甲硅烷基者更佳，因为就毒性观点而言，该分裂产物是非腐蚀性的及无争议的。该甲硅烷基-官能聚合物是由已知方法制得。一个已知的实例是：具有活性氢端基的聚合物与异氰酸酯(尤其异氰酸酯基烷基烷氧基硅烷更佳)的反应。该反应的实施可使用或不使用促进该异氰酸酯反应的催化剂。EP-931 800 A 曾公开：为了防止烷氧基硅烷基提早水解，在无水情况下(尤以在惰性气体环境中更佳)，由羟基-官能预聚物与(例如)异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷制备硅烷-官能聚氨基甲酸酯。EP 372 561 A 曾公开一种硅烷可交联聚醚的制备，该硅烷-可交联聚醚必须在无水分的情况下储存，因为其在有或无硅烷缩合作用催化剂存在的情况下均可实施硫化作用。由 EP 397 036 A 可知：该预防措施与硅烷-可交联聚醚的制备方法无关，此处，例如，首先对聚醚提供烯丙基端基，之后优选与烷氧基氢化硅烷反应。此处也公开：即使无硅烷缩合作用催化剂存在，提早的硫化作用也可进行。

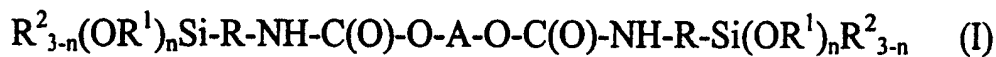
已知的硅烷缩合作用催化剂是许多化合物，例如：二烷基锡(IV)化合物，如：二月桂酸二丁基锡、各种金属络合物(螯合物及羧酸盐)，

例如：钛、铋、锆的络合物、胺及其盐，及其他已知的酸性及碱性催化剂。例如，有关此技术内容，请参阅 EP-A 673 972 及 EP-A 538 880。可促进异氰酸酯与羟基反应的已知催化剂是通常也可促进硅烷缩合作用的那些，例如：二烷基锡(IV)化合物及铋及锌的金属络合物(螯合物及羧酸盐)或叔胺化合物。

所有用以制备硅烷-可交联聚合物的已知方法，其缺点是：这些聚合物必须在包含无水分的情况下处理的。但，在工业实务中此乃涉及高度复杂性，所以成本极为昂贵。

发明内容

本发明提供一种制备式(I)的有机基氧基甲硅烷基终止的聚合物的方法，该方法是在至少一种选自铋及锌化合物的催化剂存在下，使式(II)的 α ω -二羟基终止的有机聚合物与式(III)的异氰酸酯基官能硅烷反应：



其中 R 各为二价的、具有 1 至 12 个碳原子的、可由杂原子间隔的、任选经取代的烃基，

R^1 可相同或不同，且各为单价的、具有 1 至 12 个碳原子、可由杂原子间隔的、任选经取代的烃基，

R^2 可相同或不同，且各为单价的、具有 1 至 12 个碳原子、可由杂原子间隔、任选经取代的烃基，

A 是二价的、具有至少 6 个碳原子的、可由杂原子间隔的、任选经取代的烃基，及

n 为 1、2 或 3。

二价 R 基的实例是：亚烷基，如：亚甲基、亚乙基、正亚丙基、

异亚丙基、正亚丁基、异亚丁基、叔亚丁基、正亚戊基、异亚戊基、正亚戊基、叔亚戊基、亚己基，如：正亚己基，亚庚基，如：正亚庚基，亚辛基，如：正亚辛基及异亚辛基，例如：2,2,4-三甲基亚戊基，亚壬基，如：正亚壬基，亚癸基，如：正亚癸基，亚十二基，如：正亚十二基；亚烯基，如：亚乙烯基及亚烯基丙基；亚环烷基，如：亚环戊基、亚环己基、亚环庚基及亚甲基环己基；亚芳基，如：亚苯基及亚萘基；亚烷芳基，如：邻、间、对亚甲苯基、二亚甲苯基及乙基亚苯基；亚芳烷基，如：亚苯甲基、 α -及 β -亚苯乙基。

R基优选为具有1至6个碳原子的二价烃基，更优选为具有1至3个碳原子的二价烃基，尤其是亚甲基。

R^1 及 R^2 基是各自独立的，其实例为：烷基，如：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基，己基，如：正己基，庚基，如：正庚基，辛基，如：正辛基及异辛基，如：2,2,4-三甲基戊基，壬基，如：正壬基，癸基，如：正癸基，十二基，如：正十二基，链烯基，如：乙烯基及烯丙基；环烷基，如：环戊基、环己基、环庚基及甲基环己基；芳基，如：苯基及萘基；烷芳基，如：邻、间、对甲苯基、二甲苯基及乙基苯基；芳烷基，如：苄基、 α -及 β -苯基乙基。

经取代 R^1 基的实例是：烷氧基烷基，如：乙氧基及甲氧基乙基。

R^1 及 R^2 基优选各自独立地是具有1至6个碳原子的烃基，更优选为具有1至4个碳原子的烷基，尤其为甲基。

A基的实例是：二价聚合物基，例如：通式 $-(R^3O)_m-$ 的聚醚基，其中 R^3 为可相同或不同的且任选经取代的烃基，优选为亚甲基、亚乙基及1,2-亚丙基， m 是7至600的整数，优选为70至400（例如：可由Bayer AG, Germany以商标名称“Acclaim 12200”，由Repsol, Spain以商标名称“Alcupol 12041LM”，由Arch Chemicals USA以商标名称“Poly L 220-10”购得）、聚酯基、聚碳酸酯基、聚酯碳酸酯

基(例如由 Bayer AG, Germany 以商标名称 “Desmophen C-1700” 和 “Desmophen C-200” 购得), 聚亚丁烯基及聚亚丁二烯基(例如: 可由 Sartomer Co., Inc., USA 以商品名 “Poly bd[®] R-45 HTLO” 购得, 或由 Kraton Polymers USA LLC 以 “Kraton[™] Liquid L-2203 购得), 聚氨基甲酸酯基及聚脲基。

n 的值以 2 或 3 为佳。

本发明所用式(II)的有机聚合物优选为聚醚及聚氨基甲酸酯为主要成分的聚合物配制品; 尤其优选聚醚为主要成分, 其中尤其是分子量大于 4000 的, 更优选介于 4000 至 20,000(额定分子量(nominal molecular weight))的 1,2-聚丙二醇。

本发明所用式(II)的有机聚合物, 其 23℃ 温度下的粘度以 10 至 1,000,000 毫帕斯卡·秒为佳, 尤以 1000 至 300,000 毫帕斯卡·秒更佳。

本发明所用式(II)的聚合物是可商购产品或可用聚合物化学已知的方法制得。

式(III)的硅烷实例是: 异氰酸酯基甲基二甲氧基硅烷、异氰酸酯基丙基二甲氧基硅烷、异氰酸酯基甲基二甲氧基硅烷、异氰酸酯基丙基二甲氧基硅烷、异氰酸酯基甲基三甲氧基硅烷及异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷, 优选异氰酸酯基甲基二甲氧基硅烷、异氰酸酯基丙基二甲氧基硅烷及异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷, 并特别优选异氰酸酯基甲基二甲氧基硅烷及异氰酸酯基丙基二甲氧基硅烷。

本发明所用式(III)的硅烷是商购产品或可用硅化学已知的方法制得。

在本发明的方法中, 式(III)的硅烷的使用量使得式(II)的聚合物内 Si-R-NCO 基与羟基的摩尔比优选为 0.75 至 1.25, 更优选为 0.9 至 1.1。

本发明所用催化剂的实例是: 乙酰基丙酮酸锌、(2-乙基己酸)铋、新癸酸铋、2-乙基己酸锌、新癸酸锌及四甲基庚烷二酸铋。可商购催

化剂的实例是：Borchi[®] Kat 22、Borchi[®] Kat VP 0243、Borchi[®] Kat VP 0244(Borchers GmbH), BICAT[®]型(The shepherd Chemical Company, USA)及 K-Kat[®] K-348(KING INDUSTRIES, INC., USA)。

本发明所用催化剂以铋或锌的羧酸盐为佳, 尤以 2-乙基己酸铋及新癸酸铋、2-乙基己酸锌及新癸酸锌或它们的混合物更佳。

在本发明的方法中, 催化剂的使用量以 0.001 至 1.0 重量份为佳, 尤以 0.01 至 0.5 重量份更佳(总是以 100 重量份式(III)的异氰酸酯基硅烷为基准)。

本发明方法的实施以在 0 至 150℃温度下为佳, 尤以 30 至 100℃更佳, 且是在环境大气压力(也即约 900 至 1100 百帕斯卡)下。

本发明方法的实施可采用连续式或分批式。

本发明方法的优点是: 实施起来快速而简单, 所用反应物均是容易获得的原料。

惊奇地是, 经发现: 本发明方法所制有机基氧基甲硅烷基终止的聚合物对大气中的水分甚为稳定且无需任何催化剂去活化作用, 因而使进一步加工期间的处理工作容易得多。

本发明方法的另一优点是: 例如在制备可交联组合物时, 所制聚合物可进一步直接加工。

本发明所制有机基氧基甲硅烷基终止的聚合物可用于于目前已经使用有机基氧基甲硅烷基终止的聚合物的任何场合。

这些所制有机基氧基甲硅烷基终止的聚合物特别适用于可交联组合物。

本发明另外提供一种用以制备可交联组合物的方法, 其包括:

第一步骤:

在选自铋及锌化合物的催化剂存在下, 用式(III)的异氰酸酯-官能硅烷将式(II) α , ω -二羟基终止的有机聚合物转化生成有机基氧基甲硅烷基终止的聚合物,



其中 R、R¹、R²、A 及 n 的定义各与上述相同，

第二步骤：

将第一步骤所制聚合物(A)与硅烷缩合作用催化剂(B)以及(任选)其他物质(C)混合。

在大气水分影响下可造成有机基氧基甲硅烷基终止的聚合物硫化作用的硅烷缩合作用催化剂(B)实例是：二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、四丁基二甲氧基二锡氧烷、氧化二丁基锡在甲基三甲氧基硅烷或四乙氧基硅烷内的溶液、二月桂酸二辛基锡、二乙酸二辛基锡、四辛基二甲氧基二锡氧烷、氧化二辛基锡在甲基三甲氧基硅烷或四乙氧基硅烷内的溶液、双(2,4-戊烷二酸)二丁基锡、顺丁烯二酸二丁基锡、氨基丙基三甲氧基硅烷及氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷，以及酸性催化剂例如：有机羧酸，如：丙酸及乙酸、磷酸或磷酸酯、酸性氯化物或盐酸盐。

硅烷催化剂(B)以二酰化二烷基锡、胺及磷酸酯为佳，尤以单-及二烷基磷酸酯及氨基烷基硅烷更佳。

在本发明方法第二步骤制备可交联组合物时，硅烷催化剂(B)的使用量以 0.01 至 3.0 重量份为佳，尤以 0.1 至 1.0 重量份更佳(总是以 100 重量份的聚合物(A)为基准)。

任选使用的其他物质(C)可以是目前可交联组合物内已经使用的任何成分，这些物质中优选填料，添加剂，例如：粘着促进剂、紫外线稳定剂、抗氧化剂、颜料及干燥剂，交联剂，如：烷氧基硅烷，增塑剂，例如：邻苯二甲酸酯、聚醚及聚丁烯，更优选粘着促进剂、填料及增塑剂。

任选使用的填料实例是：非增强性填料，即 BET 表面积高达 50 平方米/克者，例如：石英、硅藻土、硅酸钙、硅酸锆、沸石，金属

粉末如氧化铝、氧化钛、氧化铁或氧化锌，或其氧化物混合物，硫酸钡、硫酸钙、石膏、氮化硅、碳化硅、氮化硼、玻璃粉及塑料粉，如：聚丙烯腈粉；增强性填料，即 BET 表面积大于 50 平方米/克的填料，如：热解型硅石、沉积型硅石，碳黑，如：炉黑及乙炔黑，及大 BET 表面积的硅-铝混合氧化物；纤维型填料，如：石棉及碳纤维。

上述这些填料例如可用有机硅烷或有机硅氧烷或用硬脂酸处理或通过将羟基醚化成为烷氧基加以疏水化。就单独使用增强性硅石作为填料而言，可制得透明 RTC 组合物。

在本发明第二步骤内，使用填料制备可交联组合物，填料的使用量以 1.0 至 50.0 重量份为佳，尤以 5 至 30 重量份更佳(总是以 100 重量份的聚合物(A)为基准)。

任选使用添加剂的实例是：粘着促进剂，如：氨基丙基三甲氧基硅烷及氨基乙基氨基丙基三乙氧基硅烷、紫外线稳定剂及抗氧化剂，例如：可由 Ciba Spezialitaetenchemie Lampertsheim GmbH 以商标名 Tinuvin[®] 292, Tinuvin[®] 327 及 Tinuvin[®] 770 购得，颜料，如：氧化铁，及干燥剂，如：碳酸三甲酯、乙烯基三甲氧基硅烷及 O-甲基 N-三甲氧基甲硅烷基氨基甲酸酯。

在本发明制备可交联组合物的第二步骤内，若使用添加剂，其使用量以 1 至 200 重量份为佳，尤以 10 至 100 重量份更佳(总是以 100 重量份的聚合物(A)为基准)。

任选使用的交联剂的实例是具有至少三个可水解基团的化合物，如：乙酰氧基、胍盐基及有机基氧基，如：乙氧基、烷氧基乙氧基及甲氧基，其中以具有有机基氧基的化合物为佳。

在本发明方法的第二步骤内若使用交联剂，这些交联剂以烷氧基硅烷为佳，如：乙烯基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、O-甲基 N-三甲氧基甲硅烷基氨基甲酸酯及 O-甲基 N-二甲氧基(甲基)硅烷基氨基甲酸酯和/或其部分水解产物，尤以乙烯基三甲

氧基硅烷及 O-甲基 N-三甲氧基甲硅烷基氨基甲酸酯更佳。

在本发明方法用以制备可交联组合物的第二步骤内若使用交联剂，其使用量以 0.1 至 10 重量份为佳，尤以 1 至 5 重量份更佳(总是以 100 重量份的聚合物(A)为基准)。

任选使用增塑剂，其实例是：邻苯二甲酸酯、聚醚及聚丁烯，其中以邻苯二甲酸酯及聚醚为佳。

在本发明方法用以制备可交联组合物的第二步骤内若使用增塑剂，其使用量以 1 至 200 重量份为佳，尤以 10 至 100 重量份更佳(总是以 100 重量份的聚合物(A)为基准)。

本发明方法的第二步骤内所用的成分可以是仅一种成分一种类型，或一种成分的至少两种类型的混合物。

在本发明方法用以制备可交联组合物的第二步骤内，可依照任何顺序将个别成分加以混合；实施该混合作用所使用的装置是为达成此目的而本领域技术人员所熟悉者，例如：溶解器、行星式溶解器、行星式混合器及双螺旋捏合器。

实施本发明方法的第二步骤时，当只有硅烷催化剂(E)存在时，必须实质上隔绝大气的水分。

实施本发明方法的第二步骤时，温度以 10 至 100℃为佳，尤以 20 至 70℃更佳，压力则为环境大气压，即约 90 至 1100 百帕斯卡。

实施本发明方法的第二步骤时可采用连续式或分批式。

本发明方法的各个步骤可分别实施或于一个反应容器内以所谓一釜反应实施。

本发明方法的优点是：在第一步骤内，制备水分可交联聚合物无需隔绝大气的水分。此种情形也同样适用于该聚合物的进一步处理直至第二步骤内添加硅烷缩合作用催化剂时。对使用者而言，甚至开放式容器内的简单储存也属可能。

本发明方法独特优点是：该方法可用一釜反应实施(或在连续式

制造工作中连续反应),因为在任何子步骤之后,无论任何添加剂都无需实施去活化或所制甲硅烷基-官能聚合物无需实施精制工作。

目前凡室温下通过缩合/水解反应可交联组合物已经使用的所有场合,均可使用本发明所制可交联组合物。所以,例如,这些可交联组合物特别适用作接缝密封组合物,包含垂直方向的接缝,及类似空位,例如:建筑物、车辆、船及飞机的接缝,或用作粘着剂或油灰,例如:用于门窗建造或展览橱柜制作,及用以制造保护涂层或弹性体模制件,以及用于电机或电子装备的绝缘体。本发明的室温固化组合物特别适用作具有极高运动吸收功能的接缝密封组合物。

具体实施方式

为实施本发明所制组合物的交联作用,空气中通常所含的水分即已足够。实施交联作用可在室温下或(必要时)在较高或较低温度下,例如:-5至10°C或30至50°C。实施交联作用以在环境大气压下(即约900至1100百帕斯卡)为佳。

在下列诸实施例中,除另有说明之外,所有份数及百分数均是重量比。再者,除另有说明之外,所有粘度均是指20°C温度下。除另有说明之外,实施下列实施例均是在环境大气压下(即约1000百帕斯卡)及室温下(即约20°C)或无需另外加热或冷却、在室温下将诸反应物结合在一起所产生的温度下。

实施例 1

将4克、平均摩尔质量 $M_n=425$ 的聚丙二醇(由 Sigma-Aldrich Chemie GmbH 商购;18.8毫摩尔末端OH基)与由3毫克新癸酸铋(可由 ABCR 及 KG 商购)及2毫克2-乙基己酸锌(可由 ABCR GmbH & Co. KG 商购)所形成的混合物加以有效地混合。分别地称量出2.74克异氰酸酯基甲基二甲基甲氧基硅烷。在监控NCO光带 2150 cm^{-1} 消失的

第一红外线测量将开始之前这些成分仍不加以混合。在 50℃的水浴内将密封的试样瓶加热。每 30 分钟实施一次红外线测量。2.0 小时之后，NCO 光带不再看得到。制得 6.74 克、具有二甲基甲氧基甲硅烷基甲基端基、且粘度为 90 毫帕斯卡·秒的聚丙二醇。由 ^{13}C 核磁共振仪光谱显示：不存在不希望的副产品(例如：异氰酸酯)。

比较例 1

将 4 克、平均摩尔质量 $M_n=425$ 的聚丙二醇(由 Sigma-Aldrich Chemie GmbH 商购；18.8 毫摩尔末端 OH 基)与由 4 毫克二月桂酸二丁基锡加以有效地混合。分别地称量出 2.74 克异氰酸酯基甲基二甲氧基硅烷。在监控 NCO 光带 2150 cm^{-1} 消失的第一红外线测量将开始之前这些成分仍不加以混合。在 50℃的水浴内将密封的试样瓶加热。每 30 分钟实施一次红外线测量。2.0 小时之后，NCO 光带不再看得到。制得 6.74 克、具有二甲基甲氧基硅烷基甲基端基、粘度为 90 毫帕斯卡·秒的聚丙二醇。

实施例 2

将 1000 克、OH 数为 10 毫克 KOH/克的聚丙二醇(可由 Bayer AG, Germany 商购，商标名称为“Acclaim 12200”)与 38.4 克异氰酸酯基甲基三甲氧基硅烷(可由 Wacker-Chemie GmbH, Germany 商购，商标名称为“GENIOSIL[®] XL 43”)及由 0.08 克新癸酸铋(可由 ABCR GmbH & Co. KG 商购)及 0.02 克 2-乙基己酸锌(可 ABCR GmbH & Co. KG 商购)所形成的混合物加以混合，并在 80℃温度下使其反应一个小时。该反应是借助于红外线(NCO 光带 2150 cm^{-1})加以监控。制得 1038 克、具有三甲氧基甲硅烷基甲基端基的聚丙二醇。将一试样转移到圆铝盘内(直径 5 厘米，盛装高度约 0.5 厘米)，并在温度 23℃及相对大气湿度 50%的情况下储存，随后测定其粘度。所得结果如表 1 所示。

比较例 2

将实施例 2 的程序重复一遍，但所修改的是：使用 0.1 克二月桂酸二丁基锡以代替实施例 2 中所用 0.1 克催化剂混合物。制得 1038 克、具有三甲氧基甲硅烷基甲基端基的聚丙二醇，将一试样置于圆铝盘内(直径 5 厘米，盛装高度约 0.5 厘米)，并在温度 23℃及相对大气湿度 50%的情况下储存。随后测定其粘度。所得结果如表 1 所示。可清楚看出粘度非所希望地增加，该聚合物最后产生胶化现象而变得不能使用。

实施例 3

将 1000 克、OH 数为 10 毫克 KOH/克的聚丙二醇(可由 Bayer AG, Germany 商购，商标名称为“Acclaim 12200”)与 34.2 克异氰酸酯基甲基二甲氧基甲基硅烷(可由 Wacker-Chemie GmbH, Germany 商购，商标名称为“GENIOSIL® XL 42”)及由 0.08 克新癸酸铋(可由 ABCR GmbH & Co. KG 商购)及 0.02 克 2-乙基己酸锌(可由 ABCR GmbH & Co. KG 商购)所形成的 0.1 克混合物加以混合，并在 80℃温度下一个小时内使其反应。该反应是借助于红外线(NCO 光带 2150cm^{-1})加以监控。制得 1034 克、具有甲基二甲氧基甲硅烷基甲基端基的聚丙二醇。将一试样置于圆铝盘内(直径 5 厘米，盛装高度约 0.5 厘米)，并在温度 23℃及相对大气湿度 50%的情况下储存，随后测定其粘度。所得结果如表 1 所示。

比较例 3:

将实施例 3 的程序重复一遍，但所修改的是：使用 0.1 克二月桂酸二丁基锡以取代实施例 3 中所用 0.1 克催化剂混合物。制得 1034 克、具有三甲氧基甲硅烷基甲基端基的聚丙二醇，将一试样置于圆铝

盘内(直径 5 厘米, 盛装高度约 0.5 厘米), 并在温度 23℃及相对大气湿度 50%的情况下储存。随后测定其粘度。所得结果如表 1 所示。可清楚看出粘度非所希望地增加, 该聚合物最后产生胶化现象而变得不能使用。

实施例 4

将 1000 克、OH 数为 10 毫克 KOH/克的聚丙二醇(可由 Bayer AG, Germany 商购, 商标名称为“Acclaim 12200”)与 40.2 克异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷(可由 Wacker-Chemie GmbH, Germany 商购, 商标名称为“GENIOSIL® GF 40”)及 0.1 克乙酰基丙酮酸锌加以混合, 并在 80℃温度下一个小时内使其反应。该反应是借助于红外线(NCO 光带 2150cm^{-1})加以监控。制得 1040 克、具有三甲氧基甲硅烷基丙基端基的聚丙二醇。将一试样置于圆铝盘内(直径 5 厘米, 盛装高度约 0.5 厘米), 并在温度 23℃及相对大气湿度 50%的情况下储存, 随后测定其粘度。所得结果如表 1 所示。

比较例 4

将实施例 4 的程序重复一遍, 但所修改的是: 使用 0.1 克二月桂酸二丁基锡以取代 0.1 克乙酰基丙酮酸锌。制得 1040 克、具有三甲氧基甲硅烷基丙基端基的聚丙二醇, 将一试样置于圆铝盘内(直径 5 厘米, 盛装高度约 0.5 厘米), 并在温度 23℃及相对大气湿度 50%的情况下储存。随后测定其粘度。所得结果如表 1 所示。可清楚看出粘度非所希望地增加, 该聚合物最后产生胶化现象而变得不能使用。

表 1:

制成及在空气中(23°C/50%相对湿度)储存后的粘度

实施例	2	3	4
储存后的粘度(毫帕斯卡·秒)			
0 天	20900	10600	12500
1 天	22000	10400	12700
2 天	22700	11400	13000
5 天	24400	12100	12900

比较例	V2	V3	V4
储存后的粘度(毫帕斯卡·秒)			
0 天	23400	9900	12000
1 天	胶化	胶化	胶化
2 天	-	-	-
5 天	-	-	-

实施例 5

将 29.5 克、依照实施例 2 所制聚合物与 5 克邻苯二甲酸二异辛基酯及 0.5 克三甲氧基甲硅烷基甲基氨基甲酸甲酯(可由 Wacker-Chemie GmbH, Germany 商购, 商标名称为 GENIOSIL[®] XI 63) 加以混合, 并于快速转动搅拌器内(由 Hauschild, Germany 购得的 SpeedMixer DAC 150 FV)混以 4.5 克、BET 表面积为 140 平方米/克的疏水型硅石(可由 Wacker-Chemie GmbH, Germany 商购, 商标名称为 Wacker HDK[®] H 2000)及 29.5 克、BET 表面积为 4 平方米/克的白垩(可由 Omya GmbH 商购, 商标名称为“Omya BLR 3”)。随后在隔绝大气水分的情况下添加 0.5 克氨基丙基三甲氧基硅烷(可由 Wacker-Chemie GmbH, Germany 商购, 商标名称为 GENIOSIL[®] GF 96) 作为粘着促进剂及同时作为催化剂。制得结实稠度的块状物。

用刮刀将所制块状物涂敷 2 毫米厚的薄层在聚乙烯膜上并在温

度 23℃及大气相对湿度 50%的情况下使其实施交联。成皮时间为 2 分钟。

实施例 6

将实施例 5 的程序重复一遍，但修改的是：使用同样数量实施例 3 所制聚合物，以取代实施例 2 所制聚合物。

成皮时间为 15 分钟。

实施例 7

将 29.5 克、依照实施例 4 所制聚合物与 5 克邻苯二甲酸二异辛基酯及 0.5 克三甲氧基甲硅烷基甲基氨基甲酸甲酯(可由 Wacker-Chemie GmbH, Germany 商购, 商标名称为 GENIOSIL® XI 63)加以混合, 并于快速转动搅拌器内(由 Hauschild, Germany 购得的 SpeedMixer DAC 150 FV)混以 4.5 克、BET 表面积为 140 平方米/克的疏水型硅石(可由 Wacker-Chemie GmbH, Germany 商购, 商标名称为 Wacker HDK® H 2000)及 29.5 克、BET 表面积为 4 平方米/克的白垩(可由 Omya GmbH 商购, 商标名称为“Omya BLR 3”)。随后在隔绝大气水分的情况下添加 0.5 克氨基丙基三甲氧基硅烷(可 Wacker-Chemie GmbH, Germany 商购, 商标名称为 GENIOSIL® GF 96)作为粘着促进剂及同时作为催化剂。制得结实稠度的块状物。

用刮刀将所制块状物涂敷 2 毫米厚的薄层在聚乙烯膜上, 并在温度 23℃及大气相对湿度 50%的情况下使其实施交联。成皮时间为 20 分钟。