

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680020400.2

[51] Int. Cl.

C08G 18/28 (2006.01)
C08K 5/5419 (2006.01)
C08K 5/548 (2006.01)
C08K 5/544 (2006.01)

[43] 公开日 2008年6月4日

[11] 公开号 CN 101193930A

[22] 申请日 2006.6.6

[21] 申请号 200680020400.2

[30] 优先权

[32] 2005.6.7 [33] DE [31] 102005026085.3

[86] 国际申请 PCT/EP2006/005385 2006.6.6

[87] 国际公布 WO2006/131314 德 2006.12.14

[85] 进入国家阶段日期 2007.12.7

[71] 申请人 建筑研究和科技有限公司

地址 德国特罗斯特贝格

共同申请人 赢创罗姆有限责任公司

[72] 发明人 T·奥斯特曼 M·迪奇

M·劳伦特 H·马克 M·波尔施

K·沃恩塞勒

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所
代理人 刘明海

权利要求书4页 说明书8页

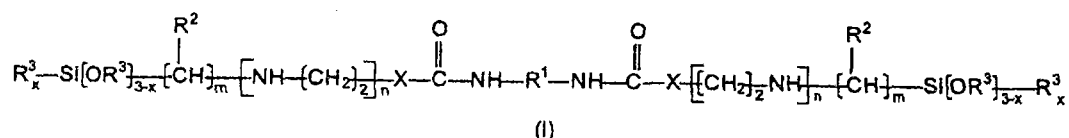
[54] 发明名称

硅烷改性的尿素衍生物、其制备方法及其作为
流变助剂的用途

[57] 摘要

本发明描述了可以通过二异氰酸酯与氨基硅烷、羟基硅烷或巯基硅烷反应制备的硅烷改性的尿素衍生物。本发明的硅烷改性的尿素衍生物尤其适合用作流变助剂，优选作为触变剂用于硅烷交联系统，尤其是用于单组分或双组分粘合剂和密封剂、油漆、清漆和涂层中，并基本上不引起粘度提高，不会变色，为反应性的并有利地影响机械特性。

1. 通式 (I) 的硅烷改性的尿素衍生物



其中 X 在每种情况下独立地表示 NR^4 、S、O,

R^1 为可以是直链或支链的 C_1-C_{12} -亚烷基、可以任选为不饱和的 C_6-C_{20} -亚环烷基、任选具有一个或多个 C_1-C_4 -烷基取代基的 C_6-C_{20} -亚芳基或表示 $-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$,

R^2 每种情况下独立地表示 H 或 C_1-C_4 -烷基,

R^3 每种情况下独立地表示 C_1-C_{20} -烷基或 C_6-C_{20} -芳基,

R^4 表示 C_1-C_4 -烷基或 C_6-C_{20} -芳基,

m 表示 1 或 3,

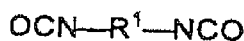
n 表示 0 至 10, 和

x 表示 0 至 2。

2. 根据权利要求 1 的尿素衍生物, 其特征在于, n 表示 0 至 2 且 x 表示 0 至 1。

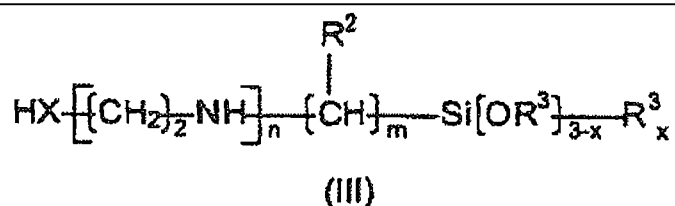
3. 根据权利要求 1 或 2 的尿素衍生物, 其特征在于, R^3 表示 C_1-C_4 -烷基或苯基。

4. 制备根据权利要求 1 至 3 中任一项的硅烷改性的尿素衍生物的方法, 其特征在于, 将通式 (II) 的二异氰酸酯



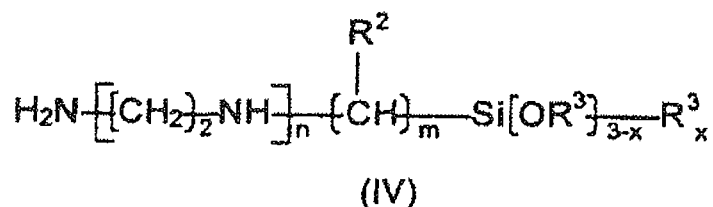
(II)

与通式 (III) 的硅烷化合物



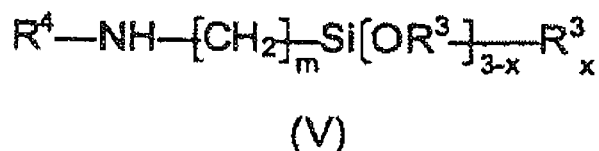
其中 X、R¹、R²、R³、m、n 和 x 具有上述意义，
于 0 至 100℃ 的温度下反应。

5. 根据权利要求 4 的方法，其特征在于，使用通式 (IV) 的伯氨基硅烷作为硅烷化合物，



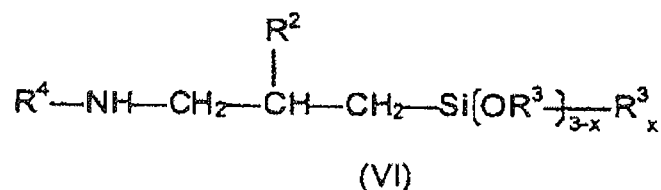
其中 R²、R³、m、n 和 x 具有上述意义。

6. 根据权利要求 4 的方法，其特征在于，使用通式 (V) 的仲氨基硅烷作为硅烷化合物，



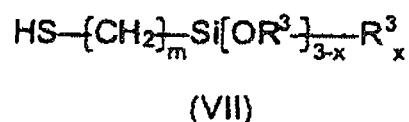
其中 R³、R⁴、m 和 x 具有上述意义。

7. 根据权利要求 4 的方法，其特征在于，使用通式 (VI) 的仲氨基硅烷作为硅烷化合物，



其中 R^2 、 R^4 和 x 具有上述意义。

8. 根据权利要求 4 的方法，其特征在于，使用通式 (VII) 的巯基硅烷作为硅烷化合物，



其中 R^3 、 m 和 x 具有上述意义。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项的方法，其特征在于，二异氰酸酯与硅烷化合物在载体材料和任选的水捕捉剂存在下进行反应。

10. 根据权利要求 9 的方法，其特征在于，使用选自长链聚合物例如聚硅氧烷或多元醇、酯、烷基化苯、苯二甲酸酯、脂肪烃、芳香烃或其混合物的非反应性载体材料。

11. 根据权利要求 9 的方法，其特征在于，使用以聚醚、聚氨酯、聚硫化物、聚硅氧烷、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或其混合物为基础的甲硅烷基化聚合物作为反应性载体材料。

12. 根据权利要求 9 至 11 中任一项的方法，其特征在于，使用乙烯基硅烷、CaO、沸石、硅酸酯、烷基硅烷及其混合物作为水捕捉剂。

13. 根据权利要求 9 至 12 中任一项的方法，其特征在于，所述的水捕捉剂以基于载体材料和尿素衍生物的总重量为 0.01 至 40 重量%、优选 0.1 至 10 重量% 并特别优选 0.2 至 5 重量% 的浓度存在。

14. 根据权利要求 9 至 13 中任一项的方法，其特征在于，所述的硅烷改性的尿素衍生物以 5 至 90 重量%，优选 10 至 60 重量% 并特别优选 15 至 50 重量% 的浓度存在于载体材料中。

15. 根据权利要求 4 至 14 中任一项的方法，其特征在于，在粘合剂存在下制备所述的尿素衍生物。

16. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的硅烷改性的尿素衍生物作为流变助剂，尤其是触变剂用于单组分或双组分可固化聚合物系统中的用

途。

17. 根据权利要求 16 的用途，其特征在于，所述的尿素衍生物以 0.1 至 80 重量%、优选 2 至 50 重量%并特别优选 5 至 30 重量%的浓度存在于粘合剂中。

18. 根据权利要求 16 或 17 的用途，其特征在于，所述的尿素衍生物原位包含在粘合剂中。

19. 根据权利要求 16 至 18 中任一项的用途，其特征在于，所述的尿素衍生物作为添加剂以糊状物形式与包括填料、增塑剂、促粘剂、干燥剂、溶剂、催化剂和 UV-稳定剂在内的其它添加剂一起加入粘合剂中。

硅烷改性的尿素衍生物、 其制备方法及其作为流变助剂的用途

本发明涉及硅烷改性的尿素衍生物、其制备方法及其作为流变助剂的用途，即作为改变材料的流变性质的试剂、优选作为硅烷交联系统的触变剂，即作为增稠剂或保持材料触变性的试剂，尤其是用于单组分和双组分粘合剂和密封剂、油漆 (Farben)、清漆 (Lacke) 和涂层。

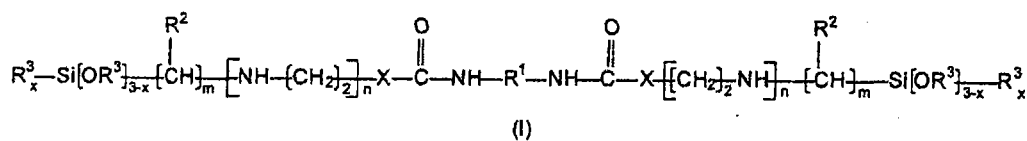
触变剂用于制备稳定可流动的产品。经常使用无机填料如例如炭黑、火成二氧化硅或还有沉淀二氧化硅作为触变剂。然而，使用这些物质时出现粘度提高，尤其是在产品的机械加工时是不利的。

也可以使用有机触变剂，例如微晶聚酰胺蜡 (Crayvallac[®], Disparlon[®])、水解蓖麻油或尿素衍生物。通常在反应性载体材料如例如聚醚多元醇或在非反应性载体材料如增塑剂中制备尿素衍生物。优选尿素衍生物作为糊状物使用，例如在经典的单组分或双组分聚氨酯产品中 (DE-OS 18 05 693)。这里，优选使芳香族单体二异氰酸酯化合物如例如 MDI=4,4'-二苯基-亚甲基二异氰酸酯与脂肪胺化合物如例如正丁胺尽可能化学计量反应。由于加成反应绝对放热，在将成分混合后立即在载体材料中生成固体形式的尿素衍生物。精确地进行操作对于保持稳定的产品质量具有十分重要的意义。

然而现有技术的触变剂具有如例如光稳定性低以及不希望的粘度提高的缺点。

本发明的目的在于，提供至少部分克服了现有技术的缺点并具有改进的应用技术特性尤其是关于光稳定性和粘度稳定性的新的流变助剂。

本发明通过通式 (I) 的硅烷改性的尿素衍生物



(I)

解决了所述的目的。

在上式 (I) 中 X 在每种情况下独立地表示 NR^4 、S 或 O。

R^4 代表 C_1 - C_4 -烷基, 例如甲基、乙基, 或丙基或代表 C_6 - C_{10} -芳基, 尤其是 C_6 - C_{10} -芳基如苯基或萘基。

R^1 可以为 C_1 - C_{12} -亚烷基, 尤其是可以是直链或支链的 C_1 - C_6 -亚烷基, 例如亚乙基, 或为亚丙基或 C_6 - C_{20} -亚环烷基, 尤其是为任选不饱和并因此可以具有一个或多个双键的 C_1 - C_{10} -环亚烷基。此外, R^1 可以为 C_6 - C_{20} -亚芳基, 尤其是为任选还可以具有 C_1 - C_4 -烷基取代基如甲基、乙基或丙基的 C_6 - C_{10} -亚芳基。 R^1 也可以表示 $-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$ 。

R^2 在通式 (I) 中可以在每种情况下独立地代表 H 或 C_1 - C_4 -烷基, 例如甲基、乙基或丙基。

R^3 每种情况下独立地表示 C_1 - C_{20} -烷基, 优选 C_1 - C_4 -烷基, 例如甲基、乙基或丙基, 或 C_6 - C_{20} -芳基, 尤其是 C_6 - C_{12} -芳基, 优选苯基或萘基。

此外, m 为 1 或 3, n 为 0 至 10, 优选 0 至 5 且尤其是 0 至 2, 且 x 为 0 至 2, 优选 0 至 1。

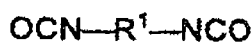
令人惊讶地表明, 本发明的硅烷改性的尿素衍生物可以出色地用作流变助剂并尤其是触变剂, 且主要特征在于, 其只引起粘度非常微小的提高或基本上不提高且不会由于形成流体而引起溢出或迁移。

本发明的硅烷改性的尿素衍生物作为流变助剂或触变剂的其它特点在于, 其不变色、是反应性的并有利地影响力学或机械特性。

此外, 本发明的硅烷改性的尿素衍生物可以无问题地工业制备和操作。此外, 无需例如通过供热或剪切力活化本发明的光稳定和反应性的触变剂。

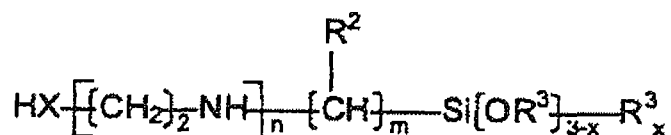
由于其出色的应用技术特性, 本发明的硅烷改性的尿素衍生物特别适合于工业使用。

本发明的硅烷改性的尿素衍生物可以非常简单地由相应的通式 (II) 的芳香族和/或脂肪族二异氰酸酯



(II)

与通式 (III) 的硅烷化合物

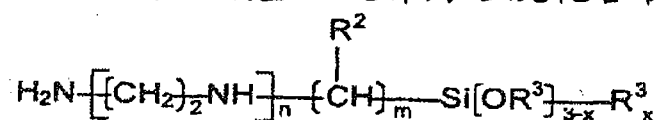


(III)

制备, 其中 X、R¹、R²、R³、m、n 和 x 具有上述意义。

可以使用例如芳香族化合物如例如甲苯-2,4-二异氰酸酯及其异构体 (TDI) 或二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯及其异构体 (MDI) 以及脂肪族或环脂肪族二异氰酸酯如例如 3-异氰酸基甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯 (IPDI)、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯及其异构体 (H12MDI)、己烷二异氰酸酯 (HDI) 和 2,2,4-三甲基己烷二异氰酸酯和 2,4,4-三甲基己烷二异氰酸酯 (TMDI) 作为优选的二异氰酸酯。

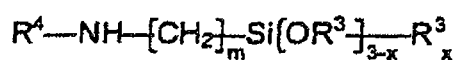
优选使用通式 (IV) 的伯氨基硅烷作为硅烷化合物,



(IV)

其中 R²、R³、m、n 和 x 具有上述意义。优选使用 N-β-氨基乙基-γ-丙基三甲氧基硅烷 (DS DAMO)、γ-氨基丙基三乙氧基硅烷 (DS AMEO)、γ-氨基丙基三甲氧基硅烷 (DS AMMO) 和/或 γ-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷 (DS 1505)。然而也可以使用任何低聚氨基硅烷, 如例如低聚二氨基官能的硅烷 (DS 1146)。

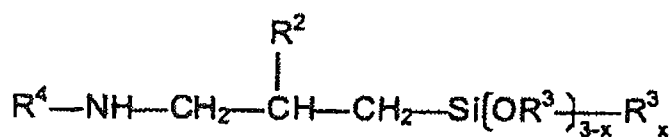
在本发明的另一个实施方案中, 使用通式 (V) 的仲氨基硅烷作为硅烷化合物,



(V)

其中 R^3 、 R^4 、 m 和 x 具有上述意义。优选的式 (V) 的仲氨基硅烷的例子为氨丁基- γ -丙基三甲氧基硅烷 (DS 1189)。

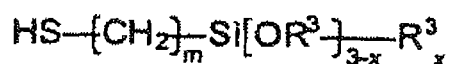
在本发明的另一个实施方案中使用通式 (VI) 的仲氨基硅烷，



(VI)

其中 R^2 、 R^4 和 x 具有上述意义。优选的式 (VI) 的仲氨基硅烷的例子是由 GE Silicones 公司获得的 N-乙基-氨基异丁基三甲氧基硅烷 (Silquest A-Link 15)。

在本发明的另一个实施方案中使用通式 (VII) 的巯基硅烷作为硅烷化合物，



(VII)

其中 R^3 、 m 和 x 具有上述意义。优选的巯基硅烷是例如 3-巯基丙基三甲氧基硅烷 (DS MTMO) 和低聚巯基硅烷。

此外，可以使用羟基硅烷如磺酸硅烷，尤其是 $HOSO_2-CH_2-CH_2-CH_2-Si(OR)_3$ 作为硅烷化合物。

通式 (II) 的二异氰酸酯与通式 (III) 的硅烷化合物的反应通常在约 0 至约 100°C、优选约 20 至约 80°C，尤其是在约 40 至约 60°C 的温度进行。优选温度 < 50°C。

在本发明的一个特别优选的实施方案中，在载体材料和任选水捕捉剂存在下进行反应。所述的载体材料可以由反应性或非反应性的化

合物组成。

优选使用选自长链聚合物如聚硅氧烷或多元醇，尤其是封端多元醇、酯如己二酸酯、癸二酸酯或生物柴油、烷基化苯、苯二甲酸酯、脂肪族和/或芳香族烃及其混合物的化合物作为非反应性载体材料。

优选使用以聚醚、聚氨酯、聚硫化物、聚硅氧烷、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或其任何混合物为基础的甲硅烷基化聚合物作为反应性载体材料。用于反应性载体材料的例子是硅烷化多元醇如制备自异氰酸基硅烷和聚醚多元醇的或尤其是以聚醚、封端异氰酸酯聚合物为基础的多元醇(如在 Progress in Organic Coatings, 3 (1979), 73 和 99 页和 Progress in Organic Coatings, 9 (1981), 2 至 28 页中所述)、硅烷化聚合物如在 EP 0 355 426 A1 , US 3, 627, 722 B1 , DE 40 29 505 A1 , US 5, 364, 955 B1, EP 0 918 062 A1, US 5, 910, 555B1 所述的 MS 聚合物、MAX 聚合物、XMAP、Kaneka 的 CRX 聚合物、Asahi Glass Chemical 的 Excestar、Bayer 公司的 Desmoseal、Hanse-Chemie 公司的 Polymer ST、Witton 公司的 WXP) 和/或在 EP0 675 144 中所述的例如可以通过包含异氰酸酯基团的预聚物与(甲基)丙烯酸羟乙基酯反应制备的包含丙烯酸酯基的聚合物。当然，也可以使用由上述载体材料组成的任何混合物。

此外，本发明可以使用适合的水捕捉剂，如例如乙烯基硅烷、CaO、沸石、硅酸酯、烷基硅烷及其混合物。令人惊讶地发现，通过使用水捕捉剂进一步提高了本发明的硅烷改性的尿素衍生物在载体材料中的储存稳定性。

水捕捉剂的浓度可以在很宽的限度内变化，但是证明特别有利的是将该浓度调节到基于载体材料和尿素衍生物的总重量为 0.01 至 40 重量%，优选 0.1 至 10 重量%和特别优选约 0.2 至 5 重量%。

硅烷改性的尿素衍生物在载体材料中的浓度优选为约 5 至约 90 重量%，尤其是约 10 至约 60 重量%并特别优选约 15 至约 50 重量%。

在一个优选的实施方案中，在粘合剂存在下制备本发明的硅烷改性的尿素衍生物。以这种方式可以确保所述的反应性硅烷改性的尿素

衍生物在优选经硅烷改性的粘合剂交联后掺入聚合物母体中或与之混杂。在所述的实施方案中，尿素衍生物有利地影响力学或机械特性并不再从固化的材料中扩散出来。

制备本发明的硅烷改性的尿素衍生物也可以在外部即与粘合剂分开进行，其中其可以作为添加剂，优选以糊状物形式加入粘合剂中。

本发明的另一个主题为硅烷改性的尿素衍生物作为流变助剂，尤其是作为触变剂的用途。优选在单组分或双组分可固化的聚合物系统中，尤其是在单组分和双组分粘合剂和密封剂、油漆、清漆和涂层中的用途。在此其为通过将粘合剂如树脂成分与固化剂混合而交联的双组分系统。所述的树脂成分包含一种或多种反应性基用如例如丙烯酸酯基、环氧基、异氰酸酯基、硅烷基、巯基、羟基。可以使用包含例如氨基、羟基、硅烷基、和/或巯基的化合物、引发双键聚合的引发剂、水、催化剂和/或金属氧化物作为固化剂。

所述的可交联的系统也可以为优选或者热如通过加热、借助超声波、利用来自环境湿度的水或通过辐射效应如 UV-辐射可固化的单组分系统。

本发明硅烷改性的尿素衍生物优选以约 0.1 至约 80 重量%、优选约 2 至 50 重量%并特别优选约 5 至约 30 重量%的浓度存在于粘合剂即树脂成分中。

本发明的尿素衍生物可以已经原位包含在粘合剂中，然而也可以独立地作为糊状物形式的添加剂与其它添加剂如填料、增塑剂、促粘剂、干燥剂、溶剂、催化剂和/或 UV 稳定剂一起加入粘合剂中。

以下的实施例用于进一步解释本发明。

实施例

制备本发明的硅烷改性的尿素衍生物

1. 外部制备

将 60g 邻苯二甲酸酯增塑剂 (Jayflex DIUP) 与 13.12g 二异氰酸酯 (Vestanat H12MDI, MG 262.35) 一起预加入容器中。然后在 30 分钟的时间内于密切混合下逐份加入 22.14g 氨基硅烷 (Dynasytan

AMEO, MG221)。温度不应该超过 50℃。得到无色、乳状混浊、无臭、高粘度的糊状物。按照 ASTM D1638 滴定并按照 IR 光谱, 异氰酸酯残余含量为零。最后加入 0.5 重量的水捕捉剂 (Dynasytan VTMO)。

将如此获得的糊状物作为添加剂掺入硅烷化的聚氨酯预聚物 (Hanse-Chemie 的 Polymer ST-67) 中并与填料和其它添加剂配制成密封剂。

2. 在粘合剂中原位制备

将 60g 硅烷化聚氨酯预聚物 (Hanse-Chemie 的 Polymer ST-67) 与 6.55g 二异氰酸酯 (Vestanat H12MDI) 和 13.05g 邻苯二甲酸酯增塑剂 (Jayflex DIUP) 一起预加入混合容器中。然后在 15 分钟的时间内于密切混合并搅拌下逐份加入 8.94g 氨基硅烷 (Dynasytan AMMO, MG 179)。根据按照 ASTM D1638 滴定并按照 IR 光谱, 异氰酸酯残余含量为零。随后直接将如此获得的粘合剂与填料和其它添加剂配制成密封剂。

3. 应用实施例

在实验室混合器 Molteni Labmax 中进行配制。借助 Zwick Z2.5/TN 1S 型材料测试机测定配制完的密封剂作为使用 3mm 的喷嘴在 23℃ 时的喷射力的流动特性。使用冲切的标准试样测定机械特性。

a) 添加根据实施例 1 制备的触变剂

本发明的触变剂 [g]	200
硅烷化粘合剂 ST-67, Hanse [g]	200
白垩 BLR2 填料, Omya [g]	350
邻苯二甲酸酯增塑剂 DIUP, Exxon [g]	50
UV 吸收剂 Tinuvin 327, Ciba [g]	2
锡催化剂 DBTL, Rohm + Haas [g]	4
水捕捉剂 Dynsytan VTMO, Degussa [g]	6
配制后均匀度	非常好, 糊状物、柔软
喷射力, 新鲜的 [N]	720
喷射力, 于 60℃ 一周后 [N]	770
成膜时间 [min]	80

拉伸强度 [MPa]	2.9
储存稳定性, 于 60°C 4 周后	良好
b) 根据实施例 2 制备的触变剂的原位制备	
本发明的触变剂在硅烷化粘合剂 ST-67, Hanse 中 [g]	400
白垩 BLR2 填料, Omya [g]	350
邻苯二甲酸酯增塑剂 DIUP, Exxon [g]	50
UV 吸收剂 Tinuvin 327, Ciba [g]	2
锡催化剂 DBTL, Rohm + Haas [g]	4
水捕捉剂 Dynsylan VTMO, Degussa [g]	6
配制后均匀度	非常好, 糊状物, 柔软
喷射力, 新鲜 [N]	510
喷射力, 于 60°C 1 周后 [N]	550
成膜时间 [min]	90
拉伸强度 [MPa]	2.3
储存稳定性, 于 60°C 4 周后	良好