

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99800968.7

C08G 77/04

C08G 77/18

C08G 77/20

C08G 77/26

C08G 77/28

C08G 77/38

C08L101/00

[45] 授权公告日 2005 年 9 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1217978C

[22] 申请日 1999.4.16 [21] 申请号 99800968.7

[30] 优先权

[32] 1998.4.17 [33] US [31] 09/062047

[32] 1999.3.11 [33] US [31] 09/266500

[86] 国际申请 PCT/US1999/008533 1999.4.16

[87] 国际公布 WO1999/054386 英 1999.10.28

[85] 进入国家阶段日期 2000.2.17

[71] 专利权人 CK 韦特科公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 H·E·佩蒂 R·皮克维尔

F·D·奥斯特霍尔茨

S·-C·H·苏

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 杨丽琴

权利要求书 4 页 说明书 42 页

[54] 发明名称 有机硅低聚物及含该低聚物的可固化组合物

[57] 摘要

本发明公开了在用作电线和电缆绝缘材料的含填料有机聚合物的可固化组合物中作为偶联剂的有机硅低聚物。该低聚物还可用作交联剂和粘结促进剂,在涂料及诸如可固化胶粘剂和涂料等其它组合物中提供了自由基/湿气双重固化机理和/或提供了防潮性能。

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

1. 一种选自下列一组通式的低聚物:



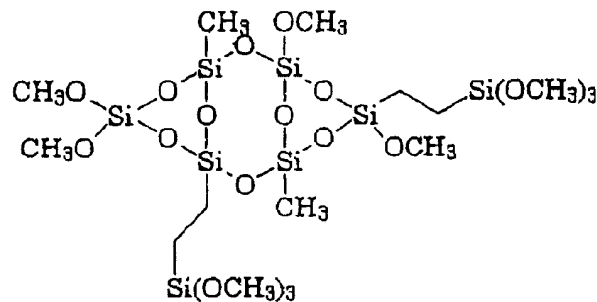
式中:

- 5 每个 R 单独选自 B、R¹、-OR²、R³ 和 R⁴; B 是通过 Si-C 键桥联于硅氧烷低聚物骨架的硅原子上的有机硅烷基官能团; 每个 R¹ 独立地为含 1-16 个碳原子的饱和脂族烃基团; 每个 R² 独立地为对 R¹ 所定义的基团、芳烃基或酰基; 每个 R³ 独立地为含脂族不饱和烃基的一价有机基团; 每个 R⁴ 为通过 Si-C 键联结于硅氧烷低聚物骨架的硅原子上的一价有机基团, 但它不包括脂族不饱和烃基, 且在其上含有一个或多个选自芳烃、醚、酯、氨基甲酸酯、硫醚、多硫化物、封端的硫醇、酰胺、环氧、氰和肟基团; m = 2-20; n = 0-50; o = 0-20 和 p = 0-10;

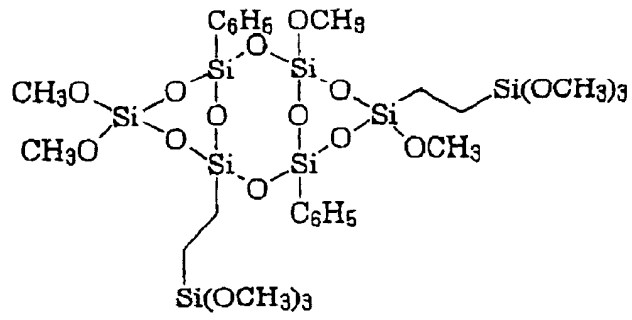
其条件是:

- 15 全部 R 基团中至少有四分之一为 OR²; 该低聚物中要么至少一个硅原子上联结有选自乙烯基、烯丙基、炔丙基、丙烯酰氧基烷基、甲基丙烯酰氧基烷基、巴豆基氧基烷基、苯乙烯基、正辛烯基、亚油烯基, 或亚麻油烯基的 R³ 基团, 要么至少一个 R 是 B, 或两者兼而有之; 如果有一个 R³ 基团是乙烯基, 则至少一个是 B 基团的其它基团为非乙烯基的 R³, 或为 R⁴ 基团;

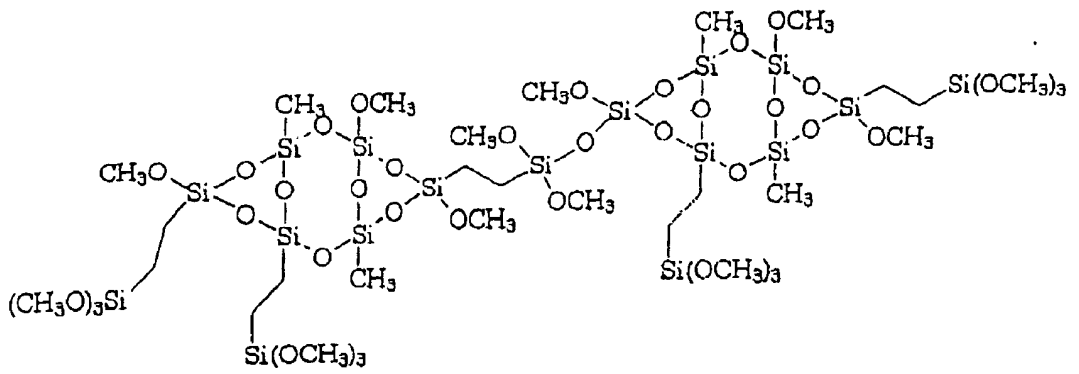
(2)



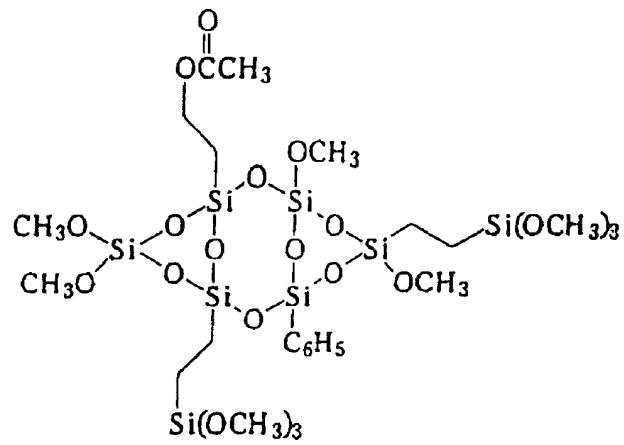
(3)



(4)

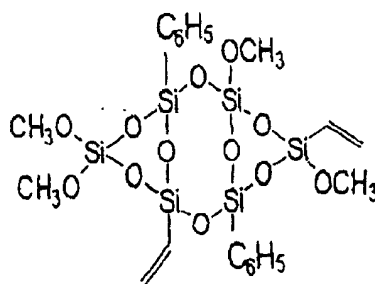


(5)



5

(6)



2. 权利要求1的低聚物, 其中 R^1 是甲基, R^2 是乙酰基、甲基、乙基、辛基、十二烷基或它们的混合物, 且 R^3 是乙烯基、丙烯酰氧基丙基、甲基丙烯酰氧基丙基或它们的混合物。

3. 权利要求1或2的低聚物, 其中 m 为2~10, n 为0~20, o 为0~10, p 为0~5。

4. 权利要求3的低聚物, 其中 m 为2~4, n 为1~15, o 为0~2, p 为0~1。

5. 权利要求1或2的低聚物, 其中 B 为通式 $-A-W$ 的基团, 其中 W 是甲硅烷基, A 是二价的有机键联基团, 其两端通过 $Si-C$ 键分别联结于基团 W 和通式I的低聚物的硅原子上。

6. 权利要求5的低聚物, 其中 A 是亚烷基、烷芳亚烷基或亚烷芳基, 或者是被一个或多个醚、酯、氨基甲酸酯、异氰脲酸酯、硫醚、多硫化物、甲硅烷基或硅氧基所间断或所取代的亚烷基, 而 W 是含可水解官能团的甲硅烷基或硅连接的有机硅氧烷或聚有机硅氧烷基团。

7. 权利要求1的低聚物, 其中 B 是通式如下的基团:



式中 f 为2~12, g 为0~2, X 为可水解基团, R^1 如以上所定义。

8. 权利要求7的低聚物, 其中 B 为 $-C_2H_4Si(OCH_3)_3$;
 $-C_2H_4Si(OC_2H_5)_3$; $-C_2H_4Si(OCH_3)_2(CH_3)$; $-C_2H_4Si(OCH_3)_2Cl$;
 $-C_2H_4(C_6H_9)(C_2H_4Si(OCH_3)_3)_2$; $-C_2H_4(C_5H_9)C_2H_4Si(OC_2H_5)_3$; 或
 $-C_2H_4Si(OCH_3)_2(OSi(OCH_3)_3)$ 。

9. 权利要求1或2的低聚物, 其中至少一个 R^3 基团包含丙烯酰基或甲基丙烯酰基。

10. 权利要求1或2的低聚物, 其中至少有某些 R^2 基团为 C_8 或更高级烷基。

11. 权利要求1或2的低聚物, 其中至少有某些 R^2 基团为 C_{12} ~ C_{16} 烷基。

12. 权利要求1或2的低聚物, 其中至少有一半 R 基团为 OR^2 基。

13. 权利要求1或2的低聚物, 其中在该低聚物上至少有一个基团为乙烯基。

14. 权利要求1或2的低聚物的水解产物。

15. 一种包含前述任一权利要求的低聚物或水解产物和自由基固化催化剂的组合物，该自由基固化催化剂选自有机过氧化物、偶氮腈化合物、硫磺、金属催干剂化合物和自由基光引发剂以及它们的混合物这样一类化合物。

5 16. 权利要求 15 的组合物，其中所说低聚物包括在其结构上的至少一种所说 B 基团。

17. 权利要求 15 或 16 的组合物，它还包含至少一种自由基可固化单体、聚合物或预聚物及任选的无机填料。

10 18. 权利要求 17 的组合物，其中所说的聚合物为下列聚合物中之一：天然橡胶；丁苯橡胶；乙丙共聚物；聚乙烯；乙烯-醋酸乙烯酯共聚物；乙丙三元共聚物橡胶，其中的第三单体组分是亚乙基降冰片烯或 1,4-己二烯；聚氨酯橡胶；聚异丁二烯橡胶及它们的混合物。

15 19. 权利要求 17 的组合物，其中的无机填料选自石棉、磨碎玻璃、高岭土和其它粘土矿物、二氧化硅、硅酸钙、碳酸钙、氧化镁、碳酸钡、硫酸钡、金属纤维和粉末、玻璃纤维、耐火纤维、二氧化钛、云母、滑石、粉碎的玻璃、氧化铝、氢氧化铝、石英、硅酸钙、无机着色颜料和它们的混合物。

20. 用权利要求 1-13 中任一权利要求的低聚物或其水解产物处理过的填料。

有机硅低聚物及含该低聚物的可固化组合物

发明背景

5 发明领域

本发明涉及在可固化组合物、例如具有特殊用途（如绝缘涂料）的自由基可固化填料-有机弹性体聚合物的组合物中用作偶联剂、交联剂和粘结促进剂的有机硅低聚物，还涉及使用该低聚物的组合物以及由此制得的固化产品。

10

先有技术叙述

硅烷作为偶联剂和粘结促进剂是众所周知的。硅烷在粘结剂和涂料中用处很大。另外，在此之前已有大量的研究工作涉及含多烷氧基的硅烷化合物，这些化合物可用作偶联剂、交联剂和粘结促进剂。

15

例如，Rykowski的美国专利4,179,537号公开了一种有机官能团硅烷如乙烯基三烷氧基硅烷、甲基丙烯酰氧烷基三烷氧基硅烷、乙烯基三卤硅烷等与非有机官能团硅烷如烷基三烷氧基硅烷的混合物，以及将此混合物掺入到有机树脂如EPDM橡胶中用以改善无机基材如粘土填料与该树脂之间的粘结性能。这个专利没有公开、阐述或指明将硅氧烷低聚物掺入到偶联组合物中去的内容，而是指出在树脂-填料体系中硅氧烷低聚物的存在可能会对偶联效应起有害作用（第4栏，第54-63行）。

20

在美国专利4,179,537中还叙述了使用含硅键联的2-甲氧基乙氧基硅烷作为偶联剂的内容，例如乙烯基-三(2-甲氧基乙氧基)硅烷（第2栏，第44-47行）。乙烯基-三(2-甲氧基乙氧基)硅烷在工业上作为矿物填充的EPM和EPDM电线和电缆绝缘材料的偶联助剂已使用多年。EPM是ASTM对乙烯与丙烯共聚物的指定名称；EPDM是乙烯、丙烯和二烯单体如亚乙基降冰片烯或1,4-己二烯的三元共聚物。乙烯基-三(2-甲氧基乙氧基)硅烷此前之所以被广泛采用是因为它对弹性体的补强作用和所要求的潮湿环境中电气稳定性之间起着独特的平衡作用。但是，这种硅烷在使用时会释放出水解副产物2-甲氧基乙醇，而不幸的是，2-甲氧基乙醇正被当作一种可疑怪胎致病源加

25

30

以研究。因此，以乙烯基-三(2-甲氧基乙氧基)硅烷为基料的偶联剂产品在市场上正面临着不断被替代的压力。

Wengrovius 等人(通用电气公司)的美国专利 4,950,779 叙述了含环状、线型和支化型烷氧基官能团的有机硅低聚物的混合物，系由有机三烷氧基硅烷如甲基三甲氧基硅烷和乙烯基三甲氧基硅烷并以甲酸或任
5 选的强酸作为催化剂进行缩合反应而制成的。

美国专利 4,499,150 和 4,499,151 号公开了一种由烯键不饱和烷氧基硅烷与另一种经自由基聚合而制成的烯键不饱和基团的共聚物。这类均质共聚物在结构和官能度方面都有局限，这是由于化学配比所致。

10 Bergstrom 等人(道·康宁公司)的美国专利 5,210,168 号叙述了采用羧酸如甲酸并采用催化量强酸作为催化剂，由有机三烷氧基硅烷制备含烷氧基官能团的有机硅低聚物的混合物。

Horn 等人(Hüls 公司)的美国专利 5,298,998 叙述了采用氯化氢催化剂和水，由乙烯基三烷氧基硅烷制备线型和环状烷氧基官能团的有机硅低聚物的混合物。
15

Fenn 等人的美国专利 5,432,246 号公开了一种由仲胺基烷氧基硅烷、多异氰酸酯基和任选的单异氰酸酯基合成的硅烷低聚物。这类低聚物系基于胺与异氰酸酯反应而生成取代脲的。在这类低聚物中，全部异氰酸酯基都已与胺基反应，因此其中已不存这类官能团。再则，脲结构
20 会引起粘度上升以致达到所不需要的程度。

发明概述

本发明发现了一种新型有机硅低聚物，该低聚物含有多个烷氧基甲硅烷基，并含有或者至少一个联结于该低聚物上的不饱和基、或者至少
25 一个通过 Si - C 键桥联于低聚物骨架的硅原子上的有机硅烷基官能团、或两者兼而有之。所说不饱和基团可以是乙烯基或某种其它的脂族不饱和和烃官能团。

这些有机硅低聚物可用作偶联剂、交联剂和粘结促进剂以及用作可交联的有机聚合物/填料组合物如电缆绝缘组配料和其它自由基可固化
30 组合物的组分。所说硅烷低聚物比烷氧基硅烷化合物的挥发性低，这使配料技术员对其易于处理，且比较安全。

本发明的硅氧烷低聚物可具有如下通式:



式中:

每个 R 单独选自 B、R¹、-OR²、R³ 和 R⁴; B 是通过 Si - C 键桥
 5 联于硅氧烷低聚物骨架的硅原子上的有机硅烷基官能团; 每个 R¹ 独立地
 为含 1 ~ 16 个碳原子的饱和脂族烃基团; 每个 R² 独立地为对 R¹ 所定义
 的基团或酰基或芳烃基; 每个 R³ 单独地为含脂族不饱和烃基的一价有机
 基团; 每个 R⁴ 为通过 Si - C 键联结于硅氧烷低聚物骨架的硅原子上的
 10 一价有机基团, 但它不包括脂族不饱和烃基, 且在其上含有一个或多个
 选自芳烃、醚、酯、氨基甲酸酯、硫醚、多硫化物、封端的硫醇、酰胺、
 环氧、氰和肟基团;

其条件是:

全部 R 基团中至少有四分之一为 OR²; 该低聚物中要么至少一个硅
 原子上联结有 R³ 基团、要么至少一个 R 是 B 或两者兼而有之; 如果有
 15 一个 R³ 基团是乙烯基, 则至少一个是 B 基的其它基团为非乙烯基的 R³,
 或为 R⁴ 基团; m = 2 ~ 20; n = 0 ~ 50; o = 0 ~ 20 和 p = 0 ~ 10。

另一方面, 本发明涉及包含通式 (I) 低聚物的可固化组合物, 其
 中通式的低聚物的至少一个硅原子上含有 R³ 基和至少一个 R 是 B。这类
 组合物可采用将如下组分同时混合或按任意顺序混合的方法来制备:

- 20 (1) 一种通过自由基机理可固化的有机聚合物;
 (2) 一种无机填料;
 (3) 如上所述的硅氧烷低聚物。

优选的组合物还包含能使有机聚合物交联的自由基催化体系。包含
 通式 (I) 低聚物的涂料和粘合剂组合物也可制得。

25 所制备的该硅氧烷低聚物几乎没有或根本没有挥发性。这类低聚物
 应用于电缆绝缘组配料中作为市售偶联剂的替代品是合适的且价格低廉,
 并降低对人体健康的危害性。

30 本发明还有一个方面是关于一种制品, 其中的至少一部分包含上述
 可固化的组合物。优选的制品是包含导体和导体表面上绝缘涂层的电
 缆, 该涂层包含上述的可固化组合物。

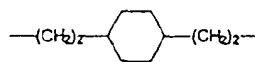
发明详述

本文任何地方提及的所有专利或其它公开发表的文献均全文明确地并入本文作为参考。

5 低聚物结构

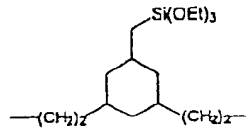
在上述结构式 I 中，B 是有机硅烷基官能团 -A-W，其中包含甲硅烷基 W 和二价键联基团 A，该基团通过 Si - C 键联结于基团 W 上和硅氧烷低聚物的硅原子上。最好 B 是内联（即非端基联结）于低聚物上的。在本发明的一种优选实施方案中，每个低聚物上至少有一个 B 基团。对于这种特定的实施方案而言，更优选的情况是，每个低聚物分子至少有两个 B 基团。通常，如果 B 基团是联结于硅氧烷骨架的硅原子上的，那么该硅原子上的其它 R 基团则是烷氧基。如果不存在 B 基团，则该低聚物将含有下述的烯键不饱和基团。

在 B 的结构中，二价的键联基团 A 在硅氧烷低聚物与甲硅基之间建立了一种非硅氧烷桥。键联基团 A 的结构中可含有杂原子，只要在键联基团两端用 Si - C 键分别联结低聚物和甲硅基 W。键联基团可以是线型的、支化的或环状的结构且可以是烯键或芳香不饱和的结构。键联基团可以是例如亚烷基、烷芳亚烷基或亚烷芳基，或者可以是被含杂原子有机结构，诸如醚、包括聚醚，酯、包括聚酯，氨基甲酸酯、包括聚氨酯，异氰脲酸酯，硫醚，多硫化物、包括二硫化物和四硫化物，以及其它类型等的结构所间断的亚烷基。最好，键联基团是一种含 2 - 12 个碳原子的亚烷基。键联基团 A 可以被甲硅烷基或甲硅烷氧基以及不饱和官能团所取代。的确，基团 A 可以构成联结于该基团任一端上的具有相对线型结构的硅氧烷链骨架的一部分。键联基团 A 的实例包括脂环族基团，如 1,4 - 二亚乙基环己基：



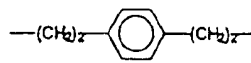
或 1,3 - 二亚乙基 - 5 - 三乙氧基甲硅烷基乙基亚环己基：

30

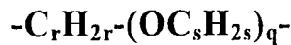


- 5 支化的或线型的脂族基团, 例如亚乙基, 1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,3-亚丁基、1,2-亚丁基或2,2-二甲基-1,3-亚丙基; 亚芳基, 例如1,4-亚苯基; 烷芳基亚烷基, 例如1,4-二亚乙基亚苯基:

10



通式如下的二价聚醚基团:



- 15 式中 q 为 1 ~ 50、优选的为 1 ~ 5 且 r 和 s 为 2 ~ 6 的整数; 以及二价的硫醚或含多硫化物的下式基团:



式中 t 为 2 ~ 16、优选的为 2 ~ 4 而 u 为 1 ~ 8、优选的为 2 ~ 4。键联基团优选的是含 2 ~ 12 个碳原子、更优选的为含 2 ~ 3 个碳原子的亚烷基。

- 20 在结构 -AW 中的甲硅烷基官能团可以是含可水解官能团如烷氧基或乙酰氧基官能团的甲硅烷基。或者说, W 基可以是硅键联的有机硅氧烷或聚有机硅氧烷基。甲硅烷基 W 优选的是烷氧硅烷基或烷氧基硅烷单体的进一步硅氧烷化的低聚物, 更优选的是二烷氧基硅烷基, 最优选的是三烷氧基硅烷基。

- 25 优选的 B 基团可表示为 $-C_fH_{2f}-SiR^1_g(X)_{3-g}$, 其中的结构 $-C_fH_{2f}-$ 对应于 A, 而结构 $-SiR^1_g(X)_{3-g}$ 对应于 W。合适的是, $f = 2 \sim 12$, $g = 0 \sim 2$, X 是可水解基团, 如卤素、肟、烷氧基、芳氧基、烯氧基或乙酰氧基, R^1 同先前所定义的。更优选的是, $f = 2 \sim 6$, $g = 0 \sim 1$, X 是甲氧基、乙氧基或乙酰氧基, 而 R^1 是甲基。B 基团的实例有

- 30 $-C_2H_4Si(OCH_3)_3$; $-C_2H_4Si(OC_2H_5)_3$; $-C_2H_4Si(OCH_3)_2(CH_3)$;
 $-C_2H_4Si(OCH_3)_2Cl$; $-C_2H_4(C_6H_9)(C_2H_4Si(OCH_3)_3)_2$;

$-\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_5\text{H}_9)\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; 和 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OSi}(\text{OCH}_3)_3)$.

R^1 是含 1~16 个碳原子的脂族饱和烃, 如烷基 (线型的或支化的) 或环烷基。 R^1 的实例有甲基、乙基、异丙基、异丁基、叔丁基、戊基、环己基、辛基、癸基和十二烷基。甲基和乙基是优选的 R^1 基。

5 R^2 是一种同 R^1 基所定义的相同的基团, 或一种芳烃基团或一种酰基。 R^2 基的实例有甲基、乙基、异丙基、异丁基、叔丁基、戊基、环己基、辛基、癸基、十二烷基、苯基、苜基、萘基、乙酰基、苯甲酰基和丙酰基。优选的 R^2 基为甲基或乙基, 但若需要一种不挥发的低聚物, 某些 R^2 基可适当选择十二烷基。

10 R^3 是含脂族不饱和烃基的一价有机基团。 R^3 可含有烯键或炔键不饱和键。 R^3 基的实例有乙烯基、烯丙基、炔丙基、丙烯酰氧基烷基、甲基丙烯酰氧基烷基、巴豆基氧基烷基、苯乙烯基、正辛烯基、亚油烯基、亚麻油烯基等。乙烯基、丙烯氧基丙基和甲基丙烯氧基丙基是优选的。通常, 硅原子上有 R^3 基的情况下, 则该硅原子上的其它 R 基将是 $-\text{OR}^2$ 基, 优选的是烷氧基。在本发明的一种优选实施方案中, 至少有一个 R^3 基存在。如果不存在 B 基, 则 R^3 基必须存在。在同一个低聚物结构中可同时存在 B 和 R^3 基。再则, 如果有一个 R^3 基是乙烯基, 则至少有一个其它的基团是 B 基、非乙烯基的 R^3 基或 R^4 基。

15 在低聚物上的 R 基还可包括一个或多个 R^4 基。 R^4 基是通过 Si-C 键联结于硅氧烷低聚物骨架 Si 原子上的一价有机基团, 它不包括脂族不饱和烃基, 但在该基团上可含有一个或几个芳烃、醚、酯、氨基甲酸酯、异氰尿酸酯、硫醚、多硫化物、封端的硫醇、酰胺、氧、环氧或脞基团。

芳烃基团的实例包括苯基、苜基或萘基。

25 含醚的基团的实例包括烷氧乙基或烷氧丙基和聚醚基团, 尤其是以烯丙基化合物为原料的聚氧乙烯醚、聚氧丙烯醚或 EO/PO 共聚醚经过硅氢化反应而制得的那些聚醚基团。醚基还可由甲硅烷基烷基氢氧化物经醚化后来提供。

30 含酯的基团的实例有乙酸、丙酸、辛酸、苯甲酸、脂肪酸或酸端基的聚酯、羧基烷基的酯, 例如乙酰氧基丙基、丙酰氧基丙基、苯甲酰氧基乙基等等。

含氨基甲酸酯的基团的实例有由甲硅烷基烷基异氰尿酸酯与醇反应而

生成的基团，也可包括聚氨酯以及单氨基甲酸酯基结构。特殊的这类基团包括丙基 - N - 氨基甲酸乙酯基、丙基 - N - 氨基甲酸甲酯基、乙基 - N - 氨基甲酸乙酯基和丙基 - N - 氨基甲酸异丙酯基。

含酰胺的基团的实例包括那些适当地采用羧酸酯，诸如乙酸甲酯、丙酸甲酯或脂肪酸酯等对氨基烷基进行酰胺化反应衍生而来的基团。特殊的这类基团包括 3 - 乙酰胺基丙基、2 - 丙酰胺基乙基、3 - 椰子脂酰胺基丙基。

多硫化物包含那些其中含有 $-S_n-$ 官能团的基团，在 $-S_n-$ 中 $n = 2 \sim 8$ ，优选的为 $2 \sim 4$ ，尤其是二硫化物和四硫化物。特殊的此类基团包括：
10 $C_4H_9-SS-C_3H_6-$ 和 $C_2H_5-SS-C_2H_4-$ 。

封端的硫醇是由巯基与随后可被除去的封端试剂反应而成的那些基团。封端硫醇基团的实例包括 1998 年 8 月 21 日提交的取名 US 的 PCT/US 98/17391 共同未决申请中所公开的硫代酯和其它基团。

可结合到低聚物中以提供封端硫醇基团的硅烷的代表性实例包括硫代乙酸 3 - 甲基二乙氧基硅烷基丙基酯、硫代乙酸 3 - 三甲氧基硅烷基丙基酯、硫代乙酸 3 - 三乙氧基硅烷基丙基酯、硫代丙酸 3 - 三甲氧基硅烷基丙基酯、硫代苯甲酸 3 - 三乙氧基硅烷基丙基酯、硫代乙酸 3 - 三乙氧基硅烷基乙基酯、硫代乙酸 3 - 三乙氧基硅烷基甲基酯、硫代辛酸 3 - 三乙氧基硅烷基丙基酯以及在 1998 年 8 月 21 日提交的 PCT/US
20 98/17391 中所列的那些其它的化合物。

含氰基的那些基团的例子有 3 - 氰基丙基。

含环氧基的那些基团的例子有缩水甘油氧基丙基和 β - (3,4 - 环氧基环己基) 乙基。

优选的 $m + n + o + p < 50$ ，更优选的为 ≤ 45 ，还更优选的为 < 30 ，
25 而最优选的为 < 15 。从最广义范围而言， $m = 2 \sim 20$ ， $n = 0 \sim 50$ ， $o = 0 \sim 20$ ，而 $p = 0 \sim 10$ 。优选的是， $m = 2 \sim 10$ ， $n = 0 \sim 20$ ， $o = 0 \sim 20$ ， $p = 0 \sim 10$ 。更优选的是 $m = 2 \sim 10$ ， $n = 0 \sim 20$ ， $o = 0 \sim 10$ 和 $p = 0 \sim 5$ 。还更优选的是 $m = 2 \sim 4$ ， $n = 1 \sim 15$ ， $o = 0 \sim 2$ ，而 $p = 0 \sim 1$ ，但应理解，在一给定批次的低聚物中硅氧单
30 元数目可以有统计分布的。这种选择还将取决于低聚物结构本身。

最好在低聚物上有多个烷氧基团备用，以便在固化时这些低聚物能

彼此交联和/或与无机填料(若存在的话)交联。因此,至少有四分之一、更优选的是至少有一半的R基中的R是OR²,更优选的为乙氧基或甲氧基,而其余的R基为B或R³基,更优选的为三烷氧基硅烷基乙基,最优选的为三乙氧基硅烷基乙基。最好,在这样的实施方案中 p = 0, o = 0, m = 2 和 n = 2 ~ 20。

为进一步降低低分子量低聚物的挥发性,和/或降低固化期间的VOC,链长度长的烷氧基例如辛烷氧基或十二烷氧基可以OR²基形式提供。采用例如辛醇或十二烷醇并通过酯交换反应可以很容易将低聚物上的甲氧基或乙氧基转化成C₈或更高级的烷氧基。酯交换后的低聚物在加填料的弹性体组合物中提供了疏水性且当混炼胶通常用过氧化物交联时该低聚物能永久地结合在聚合物上。

如果低挥发性硅氧烷低聚物含烯键不饱和键,正如某些实施方案中所优选的那样,可以适当地找到市售的二甲基和乙烯基甲基氯硅烷的共水解产物。对于涂料来说,采用通过上述酯交换方法制备的低挥发性低聚物产物可以降低甚至消除甲醇或乙醇的尾气产生。

如果要求与填料或基材偶合以改善力学性能和/或如果将所说低聚物用作RTV有机硅组配料中的交联剂或粘结促进剂,则较低级烷氧基团是优选的。既含较低级又含较高级烷氧基团,例如将较低级烷氧基团进行部分酯交换的低聚物能够精确调节疏水性和对填料的偶合性能。因此,所采用的合成方法能在本发明的范围内获得无数种结构。

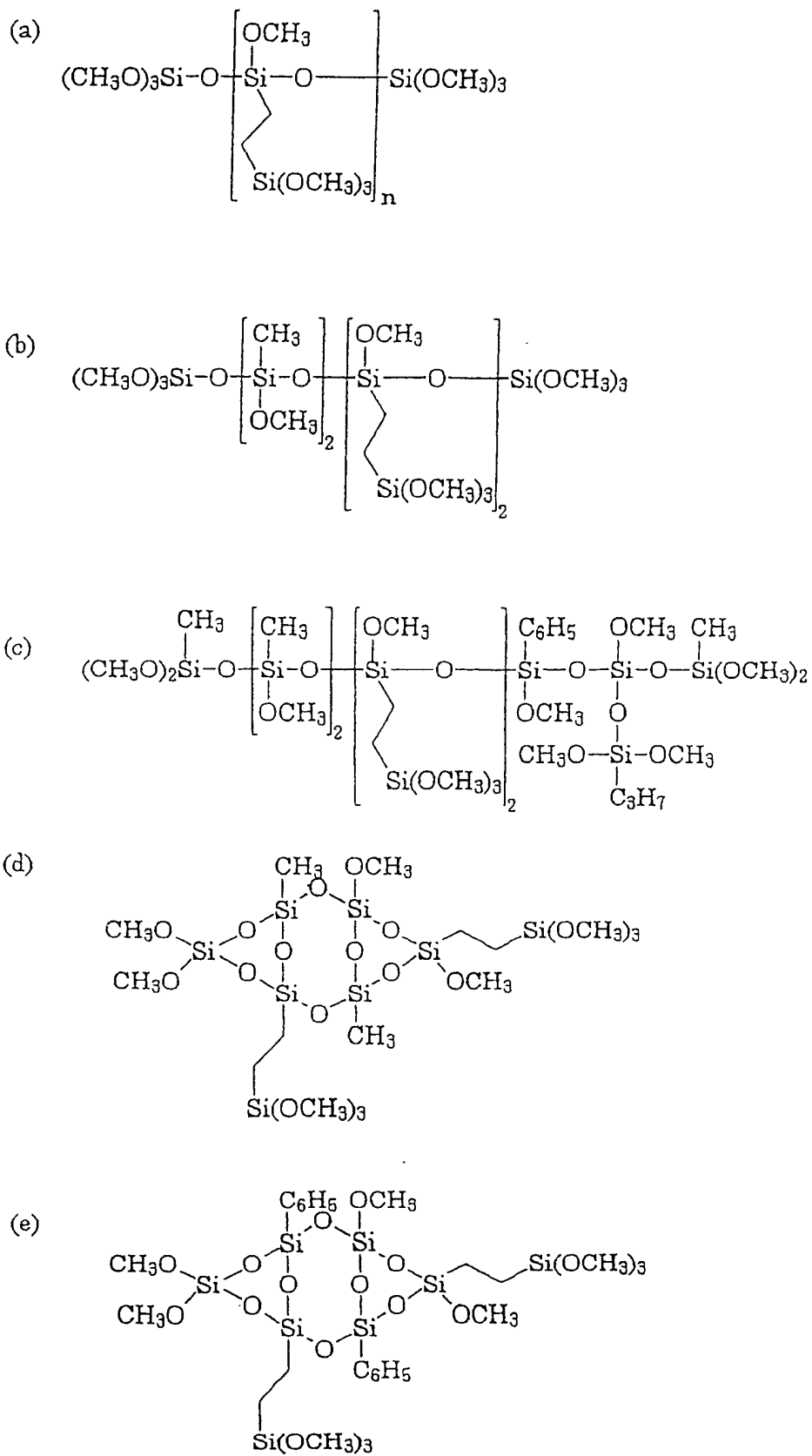
所说低聚物优选的粘度为0.5 ~ 500厘沲,或更优选的为0.5 ~ 200厘沲(25℃)。正如本领域技术人员所明白,低聚物的粘度可通过调节低聚物中硅氧基数目而得到调节。在大多数应用中,可针对特定用途调节粘度,以确保含该低聚物的组合物可以涂布在特定基材上或可以进行喷涂。

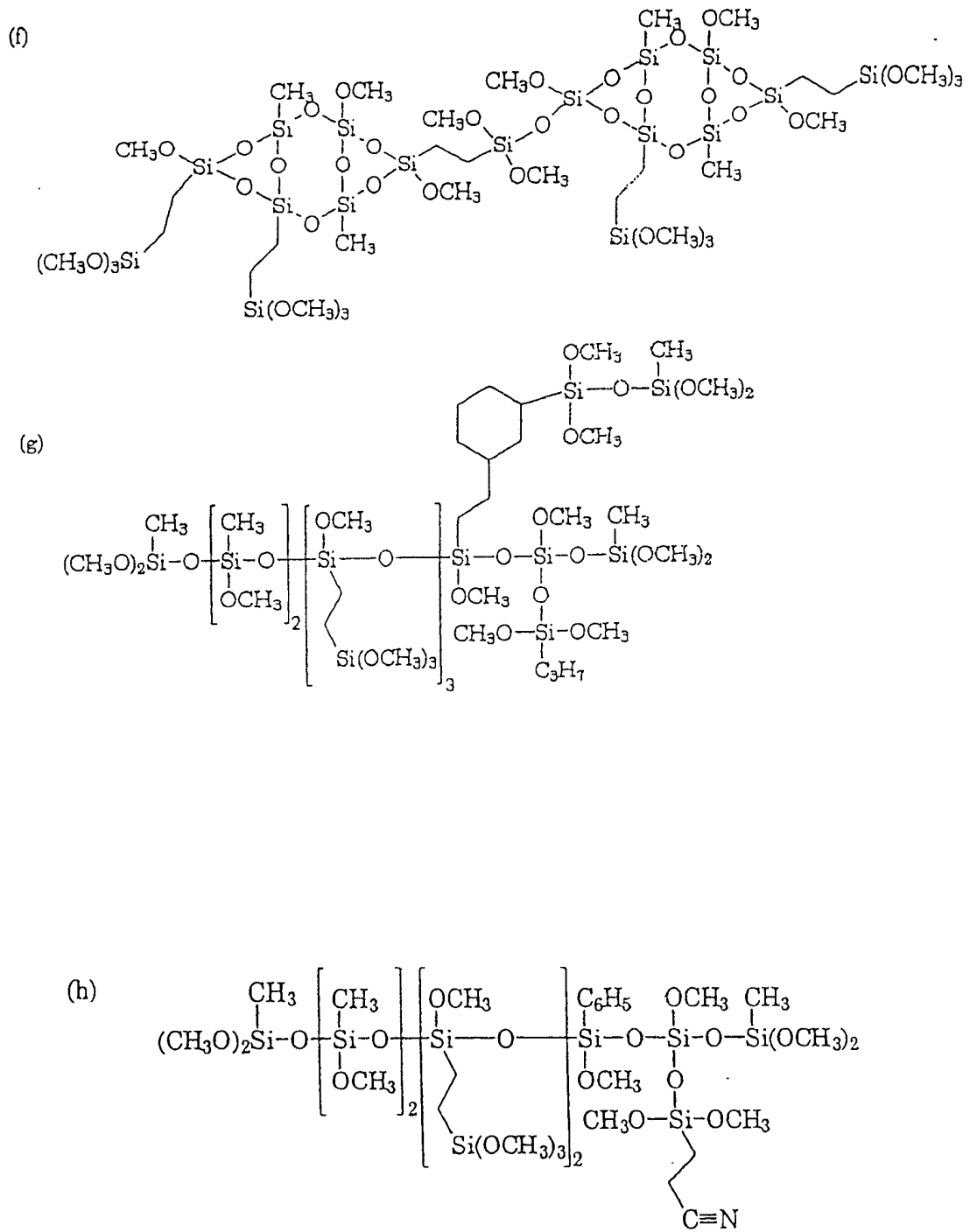
所说低聚物的优选通式为:



式中R、R²、m、n和o的定义如上所述。优选的R²是乙基, o = 0, m = 2 和 n = 0 ~ 15、更优选的为0 ~ 15。

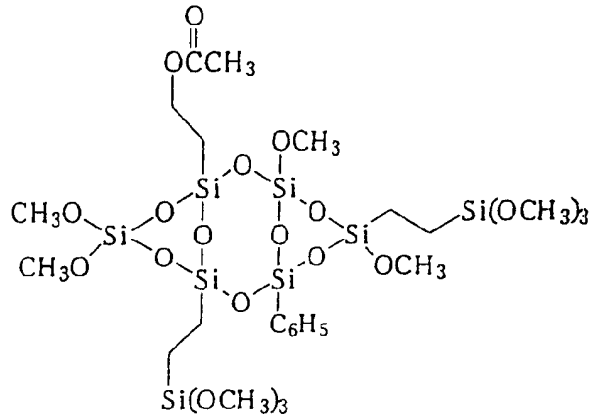
不含脂族不饱和基团的本发明低聚物的实例包括如下结构:





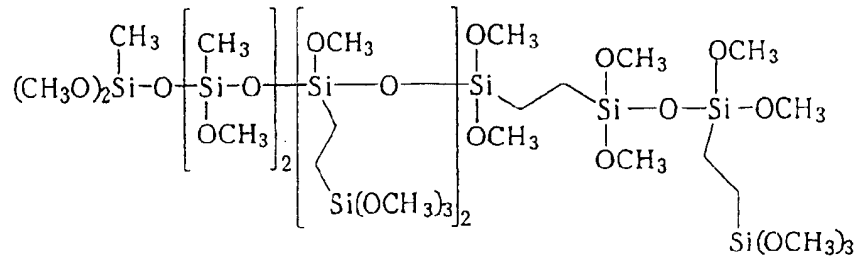
5

(i)



10

(j)

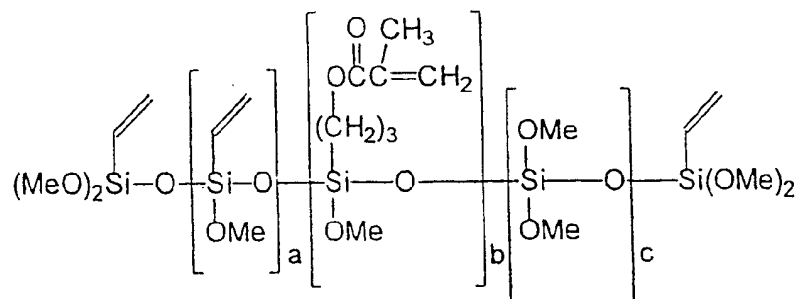


15

含脂族不饱和基团的低聚物实例包含如下结构，其中 a、b、c 分别为正整数，其和为约 2 ~ 约 20，优选的为约 15 或更低。

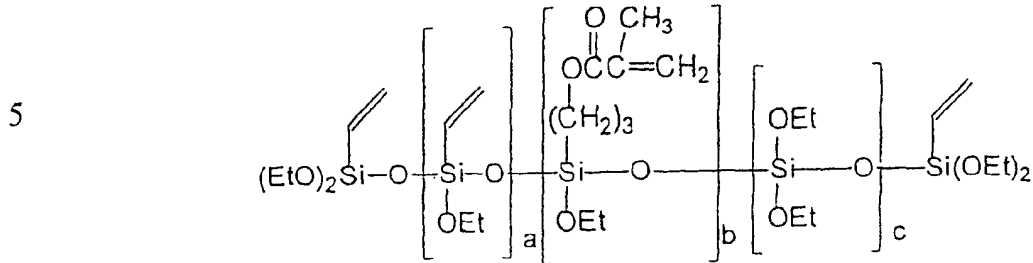
(k) 乙烯基三甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷和甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的缩合物:

25

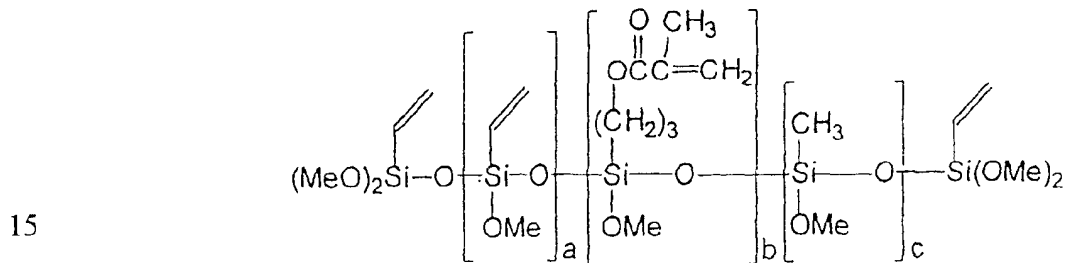


30

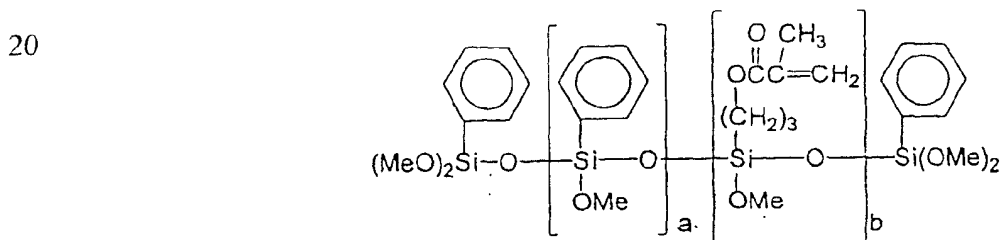
(l) 乙烯基三乙氧基硅烷、四乙氧基硅烷和甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷的缩合物:



(m) 乙烯基三甲氧基硅烷和甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的缩合物:

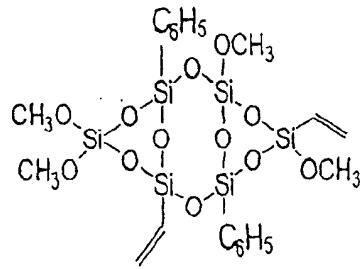


(n) 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和苯基三甲氧基硅烷的缩合物:



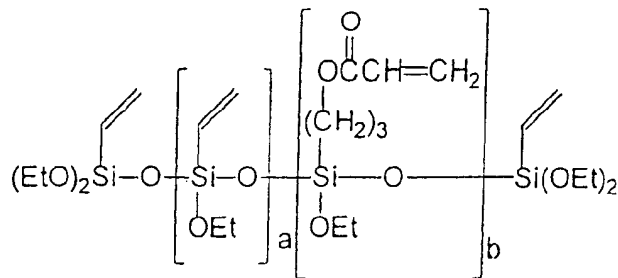
(o) 乙烯基三甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷和苯基三甲氧基硅烷的缩合物:

5



(p) 乙烯基三乙氧基硅烷和丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷的缩合物:

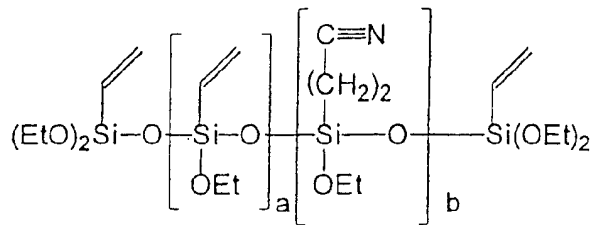
10



15

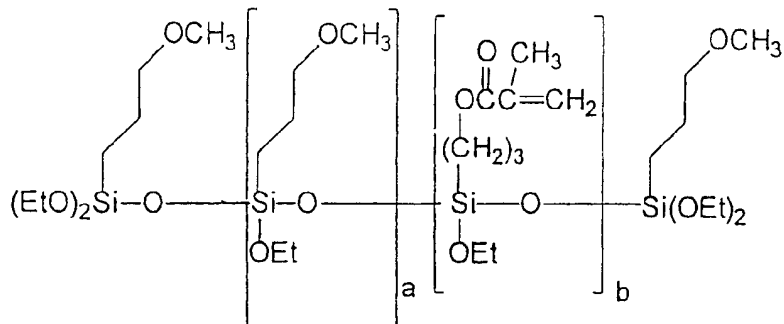
(q) 乙烯基三乙氧基硅烷和氰丙基三乙氧基硅烷的缩合物:

20



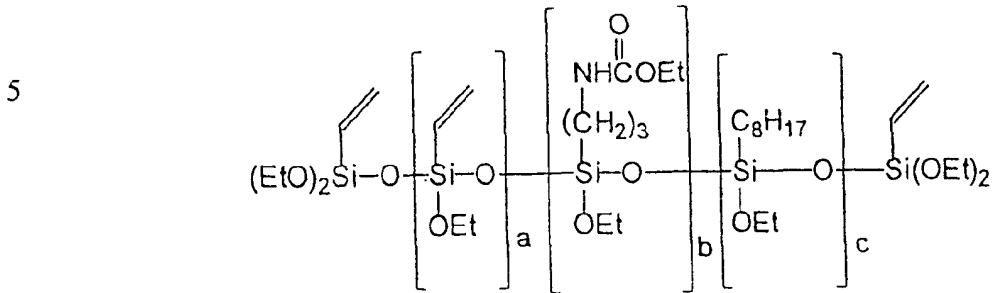
(r) 甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷和 2 - 甲氧基乙基三乙氧基硅烷的缩合物:

25

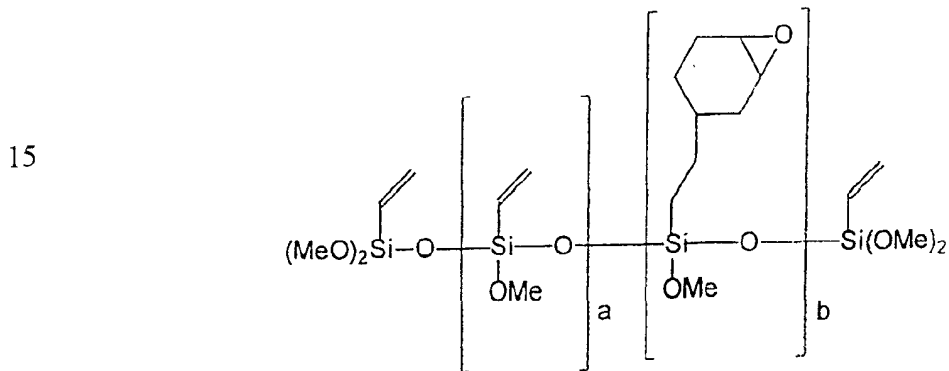


30

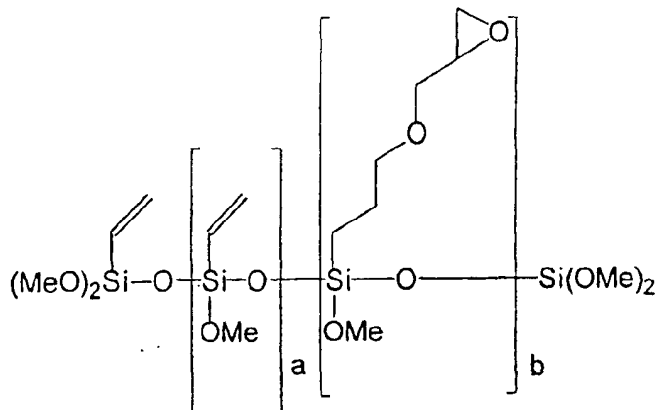
(s) 乙烯基三乙氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷和 N - (3 - 三乙氧基硅烷丙基) 氨基甲酸乙酯的缩合物:



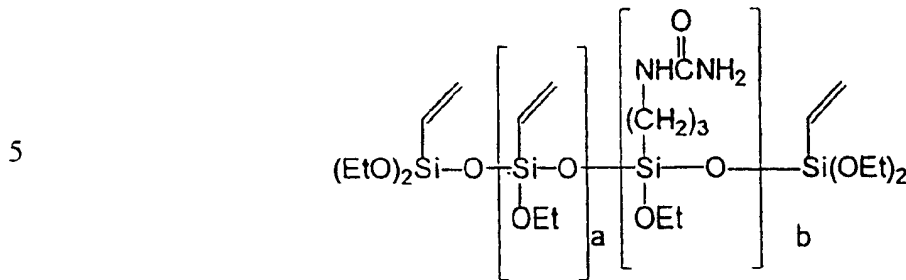
10 (t) 乙烯基三甲氧基硅烷和 β - (3, 4 - 环氧环己基) 乙基三甲氧基硅烷的缩合物:



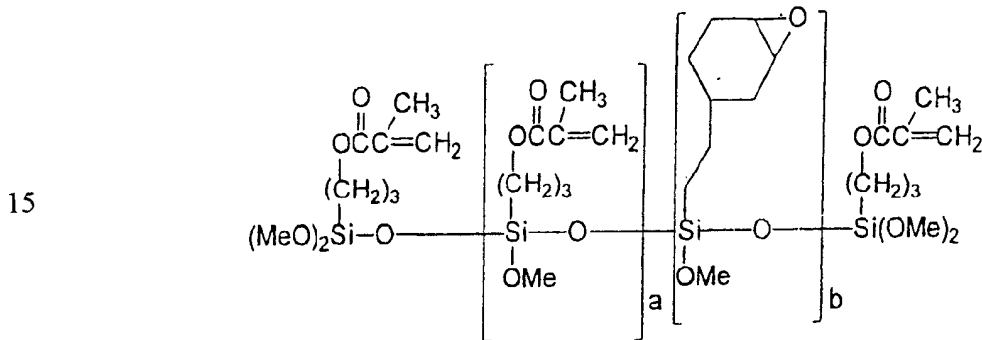
20 (u) 乙烯基三甲氧基硅烷和缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷的缩合物:



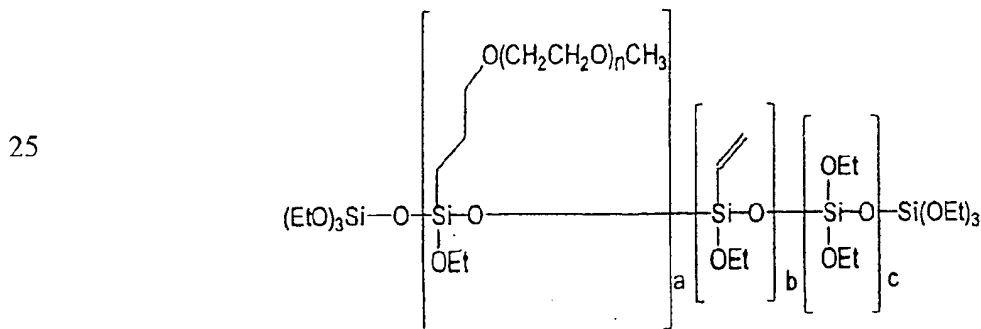
(v) 乙烯基三乙氧基硅烷和 γ -脲基丙基三乙氧基硅烷的缩合物:



(w) 甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷和 β -(3,4-环氧环己烷基)乙基三乙氧基硅烷的缩合物:



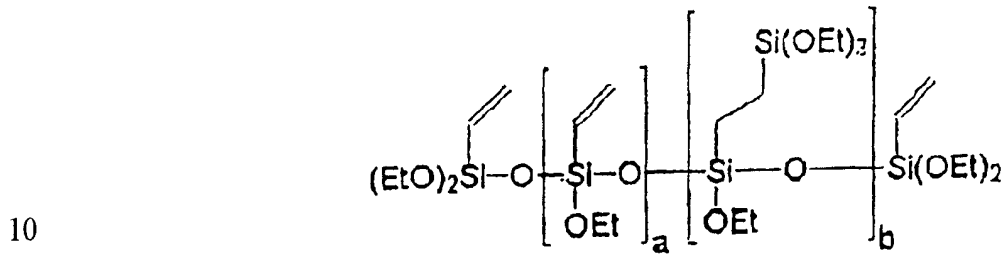
(x) 乙烯基三乙氧基硅烷、四乙氧基硅烷和(甲氧基聚乙氧基丙基)三乙氧基硅烷 ($n = 2 \sim 100$, 优选的为 > 50 , 更优选的为 $2 \sim 10$) 的缩合物:



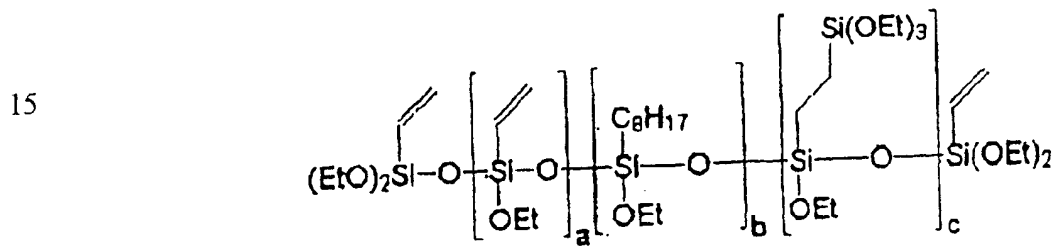
(y) 乙烯基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷和四乙氧基硅烷的缩合物:

同时含脂族不饱和基和桥基 B 的所说低聚物的实例包括下列结构，其中 a、b 和 c 分别为正整数，它们的和为约 2 ~ 约 20，优选的为约 15 或低于 15，u 为 1 ~ 8，优选的为 2 ~ 4。

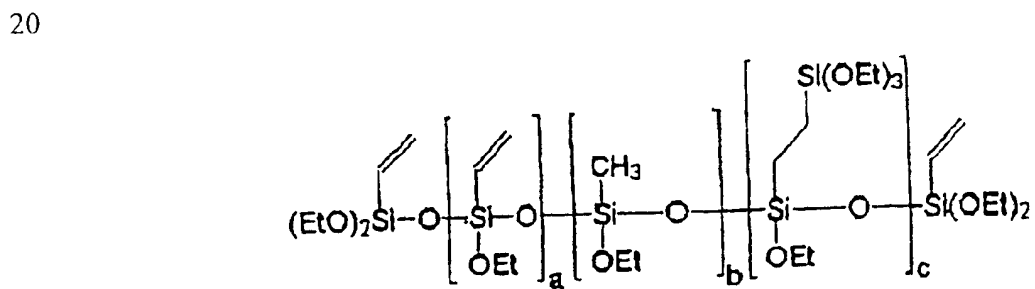
5 (cc)



(dd)

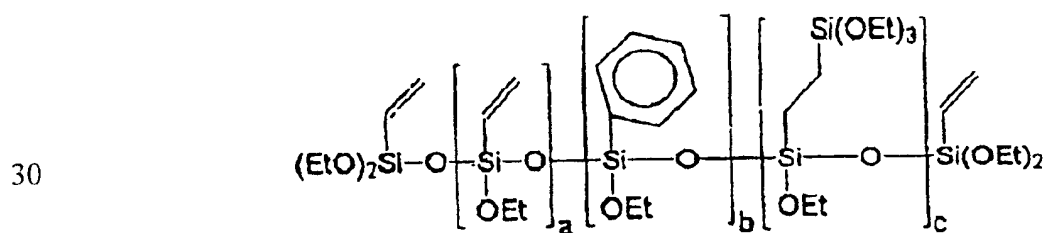


(ee)



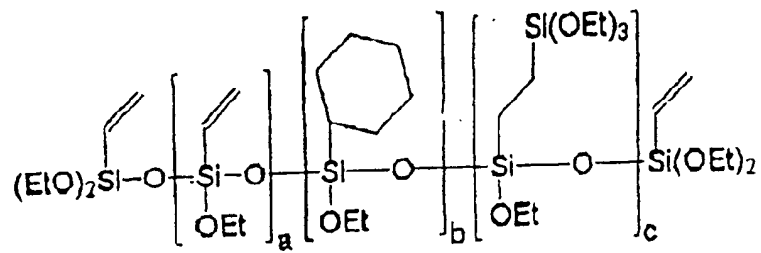
25

(ff)



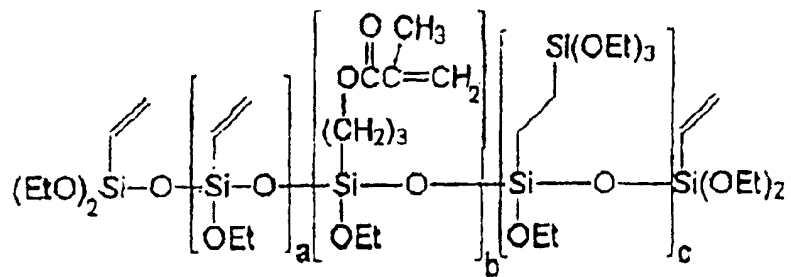
(gg)

5

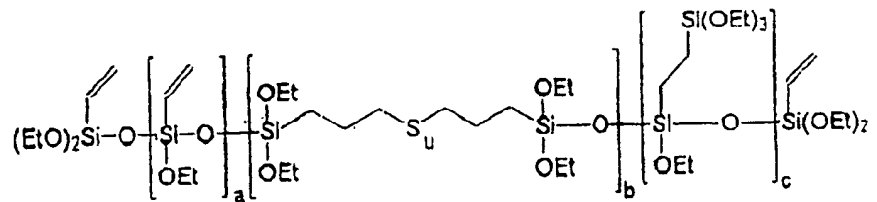


(hh)

10



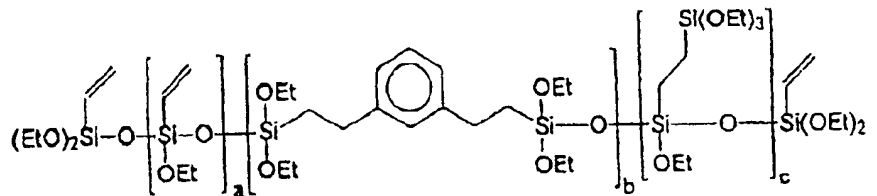
15 (ii)



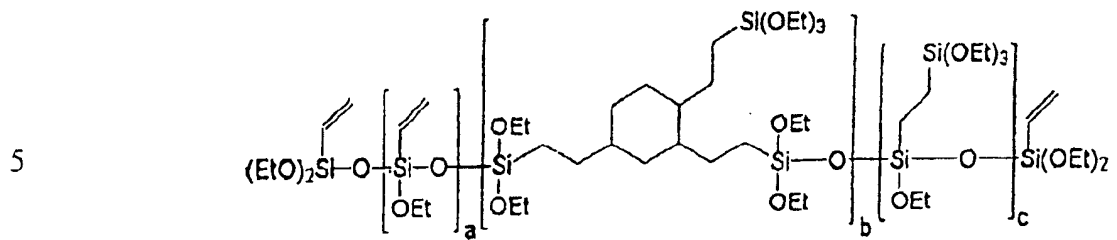
20

(jj)

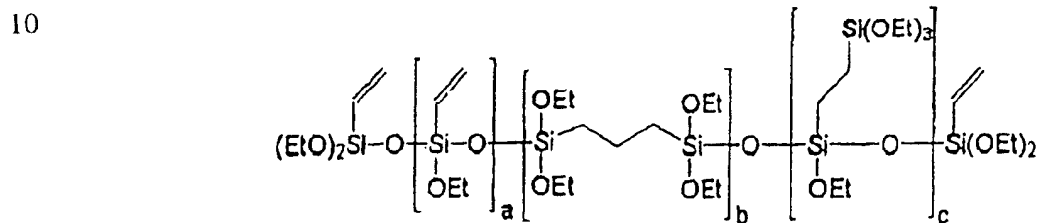
25



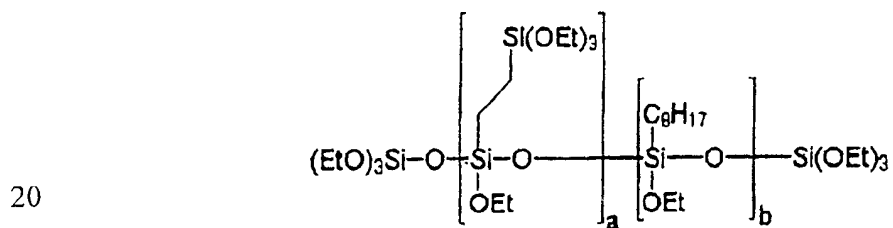
(kk)



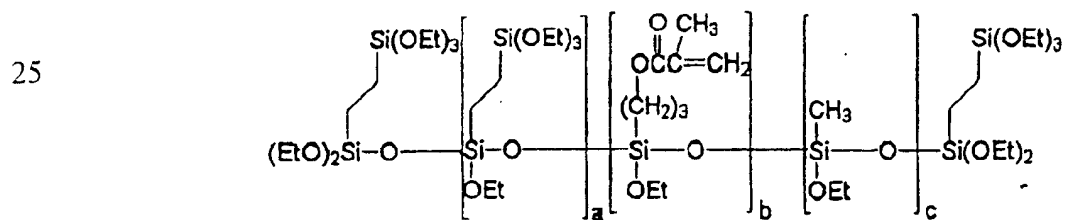
(ll)



15 (mm)

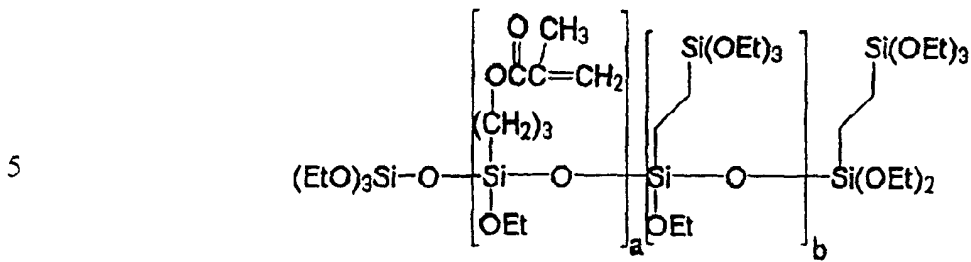


(nn)

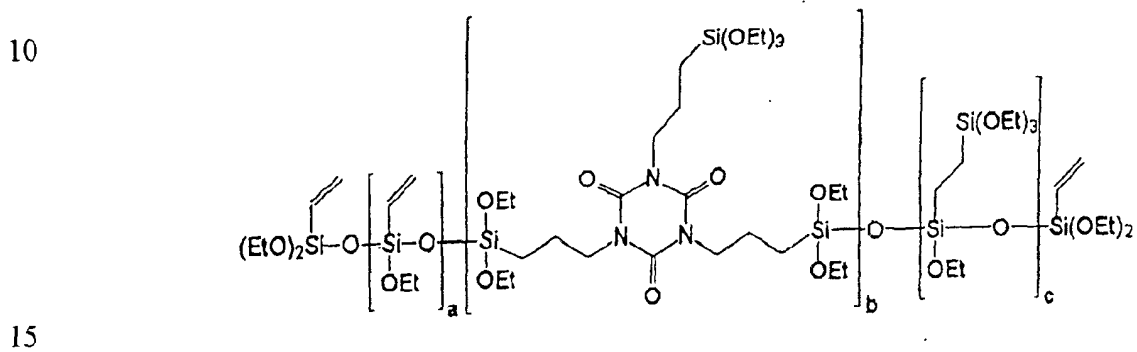


30

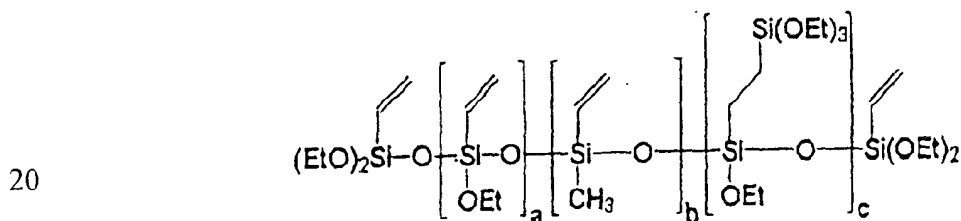
(oo)



(pp)



(qq)



本领域技术人员将会理解，以上通式仅代表某些从所认定缩合物得到的可能结构。通常，这些结构将是混合物，它们具有不同的端基且某些结构片断是线型的，某些是环状或多环状的，而某些则是支化结构。

25 对于分子量较低的低聚物，采用提高烷氧基链长的方法，如采用辛烷氧基或十二烷氧基可降低其挥发性。采用将易得的甲氧基或乙氧基进行酯交换的方法就能使其转变成 C₈ 或更高级烷氧基如辛烷基或十二烷氧基。经酯交换后的低聚物在含填料弹性体组合物中提供了疏水性，且当混合物通常用过氧化物交联时该低聚物能永久地结合到聚合物上。现

30 已观察到，C₁₂ 或更高级的烷氧基只有轻微的水解趋势，因此在许多情况下这类基团可作为不活泼 R¹ 基合适的廉价替代物。

本文所述的脂族不饱和硅氧烷低聚物是市售的二甲基和乙烯基甲基氯硅烷共水解产物合适的替代品。采用乙烯基烷氧基硅烷并任选结合采用烷基烷氧基和/或四烷氧基硅烷为原料制备低聚物的这种方法可降低低聚物的成本。出乎意料的是，在电线和电缆的应用中，采用所说的这种新型低聚物制备的弹性体电缆绝缘混炼料的力学性质和潮湿条件下的电气稳定性均得到改善。在涂料应用场合，采用上述酯交换方法制备的低挥发性低聚物的甲醇或乙醇废气可以降低或消除。

如果要求与填料偶合以改善力学性能，则优选较低级的烷氧基团。这些基团可以联结在低聚物的骨架上；但也可成为其侧基，假如采用后续的硅氢解法使其联结于乙烯基上的话。同时含有较低级和较高级烷氧基，例如采用对较低级烷氧基进行部分酯交换的方法制备的低聚物能够精确调节疏水性和填料偶合性能。因此，所采用的这种合成方法在本发明范围内能提供无数种结构。

15 低聚物的制备

低聚物可采用使可水解硅烷化合物进行缩合反应的方法加以制备。如果低聚物要包含 B 基团，则该基团可从原料硅烷中提供，或者，也可在随后的硅氢解反应中生成。硅氢解反应可以采用烷氧基氢基硅烷或氢基硅氧烷和含有烯键不饱和烃基如乙烯基的低聚物。

20 缩合反应可按照前面所认同的 Wengvovius 等人的美国专利 4, 950, 779、Horn 等人的美国专利 5, 298, 998 和 Bergstrom 等人的美国专利 5, 210, 168 中所公开的任何一种方法进行。

为了提供 R^3 基团，缩合反应将使用含不饱和脂族烃基的硅烷试剂。含不饱和脂族烃基的烷氧基硅烷的实例包括：乙烯基三甲氧基硅烷，乙烯基甲基二甲氧基硅烷，乙烯基二甲基甲氧基硅烷，乙烯基三乙氧基硅烷，乙烯基三异丙氧基硅烷，甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷，甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷，丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷，马来酸三甲氧基硅烷丙基、甲基酯，苯乙烯氧基丙基三乙氧基硅烷，烯丙基三甲氧基硅烷，烯丙氧基丙基三乙氧基硅烷，N - (3 - 三甲氧基硅烷基丙基) 氨基甲酸烯丙基酯，甲基丙烯酰胺基丙基三乙氧基硅烷，甲基丙烯酰氧

基环氧丙烷基丙基甲基二甲氧基硅烷, 巴豆基氧基丙基三甲氧基硅烷等等。甲硅烷氧基被甲硅氧基乙酰基所取代的那些对应化合物也可使用。

为了在一步法中制备含 B 基团的低聚物, 缩合反应可以包括作为反应物的某种双、三或更高级的烷氧基硅烷。最好, 双-二烷氧基硅烷或
5 双-三烷氧基硅烷用作该一步法中的 B 基团原料。这类硅烷的实例有 1,4-双(三乙氧基硅烷基乙基)环己烷、1,3,5-三-(三乙氧基硅烷基乙基)环己烷、双-(三乙氧基硅烷基乙基)苯、三-(三乙氧基硅烷基乙基)异氰脲酸酯和 1,4-双(三乙氧基硅烷基)丁烷。

在缩合过程中, 其它任选的烷氧基或酰氧基硅烷也可以结合到低聚
10 物中去, 其中包括, 但不限于芳基硅烷、烷基硅烷、烷基氨基甲酸酯基硅烷、烷基氰基硅烷、聚氧乙烯基硅烷、烷基酯硅烷、烷基酰氨基硅烷或异氰脲酸酯硅烷。这些硅烷必须至少含有一个烷氧基或酰氧基, 但优选的是二或三烷氧基硅烷。这些硅烷的特殊实例包括: 苯基三甲氧基硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷、萘基三甲氧基硅烷、氰丙基三乙氧基硅烷、
15 环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧基环己基)三甲氧基硅烷、聚乙烯氧基丙基三甲氧基硅烷、(聚(乙烯氧基)(丙烯氧基))丙基三乙氧基硅烷、乙酸(3-三甲氧基硅烷基丙基)酯、乙酸(3-甲基二乙氧基硅烷基丙基)酯、N-(3-三甲氧基硅烷基丙基)氨基甲酸苯基酯、N-苯基氨基甲酸(3-三乙氧基硅烷基丙基)酯、N-
20 (3-三甲氧基硅烷基丙基)氨基甲酸甲酯、硫代乙酸(3-甲基二乙氧基硅烷基丙基)酯、硫代乙酸(3-三甲氧基硅烷基丙基)酯、硫代乙酸(3-三乙氧基硅烷基丙基)酯、硫代丙酸(3-三甲氧基硅烷基丙基)酯、硫代苯甲酸(3-三乙氧基硅烷基丙基)酯、硫代乙酸(3-三乙氧基硅烷基乙基)酯、硫代乙酸(3-三乙氧基硅烷基甲基)酯
25 和硫代辛酸(3-三乙氧基硅烷基丙基)酯。甲硅烷基烷氧基被硅氧烷基乙酰基所取代的那些对应化合物也可以使用。

再则, 在缩合反应中, 二烷氧基硅氧基单元可嵌入低聚物中以影响低聚物的交联、表面活性和粘弹性质。

烷氧基硅烷的缩合反应可适当地在羧酸(例如乙酸或甲酸)或水的
30 存在下进行。或者, 可使用一种强的缩合催化剂, 例如强酸或酸性离子交换树脂, 如由 Rohm & Haas Co. 公司提供的 AMBERLYST 树脂。缩

合反应的其它反应条件将取决于单体硅烷的类型,但是,温度通常为 20 - 60 °C。反应条件的实例也可在 Wengrovius 等人的美国专利 4,950,779、Horn 等人的美国专利 5,298,998 和 Bergstrom 等人的美国专利 5,210,168 中查阅到。

5 为了在缩合/硅氢化两步法中制备含 B 基团的低聚物,缩合产物可以是一种含多个通过 Si - C 键联结于硅氧烷低聚物骨架硅原子上的不饱和基团的硅氧烷低聚物。然后,将这样制得的含不饱和官能团的硅氧烷低聚物,在已有的硅氢化催化剂如铂、钯或铑基催化剂存在下与氨基硅烷反应。例如,这样的硅氢化反应可以按照美国专利 5,530,452 和 5,527,10 936 中所述方法进行,这些专利内容并入本文作为参考。最好,这类氨基硅烷是含有多个可水解基团的硅烷,如三烷氧基硅烷,以便为制得的低聚物提供多个可交联的活性点。反应过程中,氨基硅烷是与低聚物上的不饱和基团反应的,这样,在硅原子与不饱和基团(该基团如果为烯键,则在反应中即被饱和)之间就生成化学键。为了制备同时含有桥基 B 和脂族不饱和烃基的低聚物,可以使用较之低聚物上可用的不饱和基团数目相对少的氨基硅烷,这样,在硅氢化之后每个低聚物分子上至少还保留约一个的不饱和基团。硅氢化后留在低聚物分子上的不饱和基团能使该低聚物在本发明的有机聚合物/填料/偶联剂的后续固化反应中与有机聚合物基体产生交联作用。

20 本领域技术人员将会认识到,在某些情况下,含 B 基的低聚物可以采用如下方法制备,即采用一种氨基硅烷如三乙氧基硅烷并任选与上述的其它硅烷一起,先制备一种氢硅烷基官能团低聚物,然后再使脂族不饱和硅烷,例如三乙氧基乙烯基硅烷或二乙氧基甲基乙烯基硅烷产生硅氢化。

25 本发明的低聚物用作交联剂、偶联剂、粘结促进剂,用作制备其它低聚物的中间体以及用作填料处理剂。可掺入此种低聚物的组合物的实例包括用于电线和电缆绝缘体等的可固化的聚合物/填料组合物、硅酸盐硬涂层料、油漆或胶粘剂用的促进粘结的底漆、砖石砌工程用的密封胶、紫外或电子束固化丙烯酸涂料、(甲基)丙烯酸酯基的胶粘剂和密封胶
30 如厌氧胶粘剂和聚合物-单体浆状胶粘剂、用于制造含玻璃纤维、碳纤维或凯夫拉纤维增强材料的增强复合材料的聚酯树脂体系以及 RTV 有

机硅橡胶。

该低聚物还可转化成水解产物，其中的 OR^2 基团被 OH 所替代并以这种形式用于水分散体中，作为粘结促进剂或密封底料、作为聚合物乳液的助剂、作为可固化有机硅组配料中的填料处理剂等用途。

5

可固化的聚合物/填料组合物

本发明的可固化的聚合物/填料组合物包含：（1）自由基可固化物的有机聚合物，（2）无机填料及（3）含至少一个如上所述 R^3 基团的低聚物。该组合物还可包含自由基催化剂或发生剂。本发明采用的典型有机聚合物是可固化的弹性体，例如任何一种通常与填料一起混用的合成的或天然的橡胶。其实例包括天然橡胶，合成橡胶，诸如丁苯橡胶、乙丙共聚物、聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙丙三元共聚物橡胶（其中第三单体组分是亚乙基降冰片烯或 1,4-己二烯）、聚氨酯橡胶、聚异丁二烯橡胶及其它任何可硫化或可交联的弹性体物质。

15 用于本发明可固化组合物中的无机填料都是本领域技术人员所熟知的，这些填料包括任何合适的细磨的或微粒状无机物质。在掺入到可固化组合物中时，大多数填料可以是细磨的颗粒料形式。这些颗粒料可以是大体上等轴长的，其最大直径即最大线尺寸为 $10\ \mu\text{m}$ ，优选的为 $5\ \mu\text{m}$ ；或者，这些颗粒料是以片状或针状（纤维）形式存在，其厚度或直径为
20 $20\ \mu\text{m}$ 或更小，优选的为 $5\ \mu\text{m}$ 或更小。含大颗粒的组合物可以有目的地进行配混，但这种组合物的性能往往不佳。填料颗粒的最小尺寸没有严格限制，任何常用的填料均适于这方面的应用。可用于本发明的填料中包括石棉、细磨玻璃、高岭土和其它粘土矿物质、二氧化硅、硅酸钙、碳酸钙（白垩）、氧化镁、碳酸钡、硫酸钡（重晶石）、金属纤维和粉
25 末、玻璃纤维、耐火纤维、二氧化钛、云母、滑石、粉碎的玻璃、氧化铝、氢氧化铝、石英、硅灰石（硅酸钙）以及无机着色颜料。高岭土在电线和电缆制造业中是选定的填料，因而是优选的。

热活化的自由基催化剂或发生剂通常被掺入到本发明的可固化组合物中。但是，在某些情况下，可以不需要这类催化剂，例如，当所说低
30 聚物含有在 B 基团的桥联结构 A 中的二硫化物或多硫化物基团时，或者当使用其它来源如紫外射线的自由基时情况即是如此。当使用自由基催

化剂时，它可以是任何已知的催化剂或硫化剂化合物，其中有机过氧化物、偶氮腈化合物（例如 AIBN）和硫磺均是例子。金属催干剂化合物，例如锌、钙、钴、铜、钼、锰、铬或镍的脂肪酸盐、辛酸盐或萘酸盐也可用作固化催化剂。优选的催化剂是有机过氧化物。在 Marten 的美国专利 3,148,169 号中所述或所列的任何过氧化物均可使用。所说催化剂是一种加热活化的催化剂，因此，当有机弹性体与催化剂的混合物被加热到给定的温度或温度范围时，交联反应就发生了。

在自由基可固化聚合物/填料中常用的任何其它添加剂均可用于本发明的可固化组合物中。例如，稳定剂和抗氧剂、硫化助促进剂、硫化活化剂、硫化促进剂、交联剂、石蜡、油类、电气防潮稳定剂及增塑剂等均可加入。可以提供附加的着色助剂，还可以使用能够提供或改善其它性能的任何其它添加剂。其它的硅烷交联剂，诸如乙烯基三甲氧基硅烷或（甲基）丙烯酰氧基三甲氧基硅烷也可以包含在所说组合物中，或者可以通过共聚方法将这类硅烷结合到有机聚合物的骨架中。

在所说可固化的组合物中，各组分的比例没有严格限制且通常是以每 100 重量份的有机弹性体为基准的重量份计算的。据此，无机填料的用量为以每 100 份重量弹性体为基准计的 25 ~ 200、优选的为 50 ~ 150 重量份。偶联剂的用量可为以每 100 份重量填料为基准计的 0.1 ~ 10、优选的为 0.5 ~ 3 重量份，而过氧化物或其它自由基的用量可为以每 100 份重量弹性体为基准计的 0.5 ~ 10 重量份、优选的为 2 ~ 5 重量份。

可固化组合物，除了催化剂组分外，通常都在 BANBURY 混炼机（Farrel Co. 公司）或任何其它大功率混炼机中进行制备。可接受的橡胶工业的混炼技术均可采用。催化剂如果使用的話，可以将其加入到 BANBURY 混炼机中，或者将所得的混炼胶料转移到开炼机中进行开炼并将过氧化物加入其中与混炼胶料一起混炼。这两种方法的结果得到的都是一种可固化的组合物，然后将该组合物用于涂覆电导体并在固化之后使导体达到绝缘的目的。这类组合物也可用于其它各种用途，即要求低吸水性场合，例如电气器件的封装和其它电绝缘应用、密封垫、密封胶、泵隔膜、汽车点火导线、硫磺硫化的橡胶等等。本发明含填料的组合物用作电线和电缆的绝缘体则是优选的用途。

为了使所说可固化组合物产生固化，只需将其加热到高于使催化剂

产生活化的温度即可。最好，所选用的过氧化物的分解温度高于 200 °F (93 °C)，优选的为高于 250 °F (121 °C)。在制造绝缘的电线和电缆过程中，在易产生变形的加热条件下（但低于催化剂的分解温度），将所说可固化组合物通过挤出机涂覆于导体表面上，使之在导体周围形成绝缘涂层。在导体表面上挤涂组合物之后，使导体与可固化组合物涂层的复合体通过一个炉子或高压釜，其中的温度升至高于过氧化物的分解温度，在此条件下该可固化组合物产生交联，从而形成包裹导体的一层坚韧的、已固化了的热固性绝缘涂层。

10 其它可固化的组合物

上述通式 (1) 的这类低聚物在涂料或胶粘剂配方中也用作交联剂、粘结促进剂以提供自由基/湿气的双固化机理，和/或提供在固化了的涂料中的防潮作用。所说低聚物可用作反应稀释剂，在其中该低聚物几乎没有挥发性，因而对有挥发性的有机化合物(VOC)几乎没有或没有挥发性的贡献，但却提供可调节的粘度以满足应用要求，或者使另一种组合物产生稀释从而使整个组合物成为可涂布或可喷涂的物料。对于这类应用来说，其中的 R^3 含有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团的低聚物是优选的。

所说低聚物在砖石砌工程中可用作防水、油漆及防腐蚀材料，也可用在诸如水泥、金属、聚合物 (PVC、PVS、EPDM、PE、PP、ABS、EPR、BR、有机硅、聚碳酸酯等等)、木材、漆层 (作为底漆) 或橡胶等的基材上。再则，该低聚物可用于硅酸盐的硬涂层。

所说低聚物本身可以单独使用，也可以与其它单体混合使用。该低聚物可与各种不饱和单体共聚。尤其是，该低聚物可用于汽车的透明涂料，该涂料系按照 Hazan 等人的美国专利 5, 244, 696 号方法制备的，该专利并入本文作为参考。用本发明低聚物制备的透明涂料具有优良抗擦伤性能、良好的光泽(和保持光泽性)、抗化学品腐蚀性能、映象清晰度 (DOI) 和抗玷污性能。对于这方面的应用，该低聚物最好不含 R^3 基团，但如果存在 R^3 基团，该基团最好是含丙烯酰基或甲基丙烯酰基的基团。

掺有本发明低聚物的涂料组合物可包含若干组分，以利于组合物的制备并改善涂料组合物和制品的最终性能。例如，通常要求包含大约 20 - 90 %、优选的为 20 - 60 % 以组合物重量为基准计的成膜活性硅烷聚合物。这类聚合物典型的数均分子量为约 500 - 10, 000。

5 所说硅烷聚合物是一种由以有机硅烷聚合物重量为基准计的约 30 ~ 95 wt%、优选的为 40 ~ 60 wt% 含烯键不饱和非硅烷单体与约 5 ~ 70 wt%、优选的为 10 ~ 60 wt% 含烯键不饱和硅烷单体聚合而成的产物。合适的含烯键不饱和非硅烷单体为丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯及它们的混合物，其中烷基含有 1 ~ 12 个碳原子，优选的为 3 ~ 8 个碳原子。

10 涂料组合物的成膜组分称之为粘结剂且被溶于、乳化于或分散于有机溶剂中或液体载剂中。所说粘结剂通常包含贡献于固化组合物中的固体有机部分的所有组分。通常，颜料以及稳定剂之类的化学助剂不认为是粘结剂的组成部分。除颜料之外的非粘结剂固体一般不超过组合物重量的约 5 %。术语“粘结剂”包括本发明的低聚物、有机硅烷聚合物、分散的聚合物以及所有其它任选的成膜组分。所说涂料组合物可含有约 50 ~ 100 wt % 的粘结剂和约 0 ~ 50 wt % 的有机溶剂载体。

15 用于制备硅烷聚合物的合适的甲基丙烯酸烷基酯单体包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁基、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸壬酯、甲基丙烯酸月桂酯等等。合适的丙烯酸烷基酯单体包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸月桂酯等等。
20 等。

甲基丙烯酸和丙烯酸的脂环基酯类也可使用，例如有甲基丙烯酸三甲基环己基酯、丙烯酸三甲基环己基酯、甲基丙烯酸异丁基环己基酯、丙烯酸叔丁基环己基酯和甲基丙烯酸叔丁基环己基酯。丙烯酸和甲基丙烯酸的芳基酯也可使用，例如有丙烯酸苄酯和甲基丙烯酸苄酯。两种或
25 多种上述单体的混合物也适用。

除了丙烯酸和甲基丙烯酸的烷基酯外，在硅烷改性的丙烯酸聚合物中还可以使用其它可聚合的含非硅烷的单体，其用量可达聚合物重量的约 50 %，其目的在于获得诸如硬度、透明度、抗擦伤、抗腐蚀和抗刮伤等所需的性能。这类其它的单体实例有苯乙烯、甲基苯乙烯、丙烯酰胺、
30 丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸羟乙基酯、甲基丙烯酸等。

本发明低聚物还可应用于含有烯键不饱和单体或预聚物及自由基催化剂的可固化组合物中。这类组合物包括 UV 或 EB 可固化的胶粘剂和涂

料、由不饱和聚酯配制的树脂和凝胶涂料、厌氧型可固化胶粘剂、以聚合物/单体浆料为基料的丙烯酸类工程胶粘剂等。对于这一类应用来说，本发明的低聚物最好包含自由基可固化的基团，例如一个或几个 R^3 基团，或者可硫化的基团，如封端的硫醇或多硫化物。更优选的是，该低聚物包含至少一个乙烯基、丙烯酰基或甲基丙烯酰基。根据固化的组合物所要获得或所要改善的性能要求，该低聚物的用量为这类组合物的约 0.5 ~ 约 99 %，优选的为约 1 ~ 约 50 %。

本发明的胶粘剂和涂料组合物通常还将包括自由基催化剂，但是这并非都是必需的，例如为 EB 固化而设计的组合物配方或者该低聚物在桥联基团 B 中或在 R^4 基团中含有多硫化物基团的情况下就是如此。自由基催化剂可以是上述的任何一种热可激活的催化剂或自由基光引发剂。自由基光引发剂的实例包括二苯甲酮、苯乙酮、氯代苯乙酮、二烷氧基苯乙酮、二烷基羟基苯乙酮、二烷基羟基苯乙酮酯、苯偶姻、苯偶姻乙酸酯、苯偶姻烷基醚、二甲氧基苯偶姻、二苄基酮、苯甲酰基环己醇和其它的芳族酮、乙酰肟酯、氧化乙酰膦、乙酰膦酸酯、酮基硫化物、二苯甲酰基二硫化物、二硫代碳酸二苯酯和二苯基（2, 4, 6 - 三甲基苯甲酰基）膦氧化物。一般光引发剂的用量为组合物重量的 0.1 ~ 10 %，优选的为 0.5 ~ 5 %。

本发明的胶粘剂或涂料组合物还可包括掺有所说低聚物的一类配方中常用的任何其它组分。

本发明引证以下非限定性实施例加以举例说明，在这些实施例中，除非另有说明，所有份数和百分数均以重量为基准。

实施例

25 实施例 1 - 制备含硅烷的丙烯酸类聚合物

含硅烷的丙烯酸类聚合物的制备方法类似于美国专利 4, 499, 150 中所述方法。向一个安有冷凝管、搅拌器和温度计的烧瓶内加入 218.4 g 乙酸丁酯、93.6 g VM & P 石脑油和 62.4 g 甲苯，然后加热至回流。在氮气保护下，在 2 小时内同时加入以下三种物料：

30 物料 1: 582.4 g 甲基丙烯酸甲酯、291.2 g 丙烯酸丁酯、364.0 g 苯乙烯和 218.4 g γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，

物料 II: 125 g 乙酸丁酯和 72.8 g 二叔丁基过氧化物,

物料 III: 124.8 g 乙酸丁酯和 72.8 g γ -巯丙基三甲氧基硅烷。

加完这些物料后, 加入另一份过氧化物 (5.85 g) 并使该混合物回流 1.5 小时以确保聚合反应完全。最终树脂的固含量为 69 % , 其 Gardner
5 - Holt 粘度为 Z+。

制备含 B 基团低聚物的实施例

实施例 2

在室温下, 向盛有 444.6 g (3.0 摩尔) 的乙烯基三甲氧基硅烷的一个
10 个 1 升三口烧瓶中迅速加入 115.1 g (2.5 摩尔) 99 % 的甲酸。通氮气保护该烧瓶并在 3 小时内从反应混合物中蒸出甲酸甲酯与甲醇的混合物(总共 241.7 g), 从而制得 310.9 g、粘度为 0.5 厘沲的部分水解和缩合的乙烯基甲氧基硅烷酯。

将以上反应混合物加热至 100 °C, 然后加入 0.29 g 含 1.9 % Pt 的铂
15 - 二乙烯基四甲基二硅氧烷配合物 (Karstedt 催化剂, 参阅美国专利 3, 775, 452)。从加料漏斗处加入 366.0 g (3.0 摩尔) 三甲氧基硅烷, 控制加料速率以维持 110° - 120 °C 的反应温度。加料完毕 (4 小时), 将烧瓶加热至 150 °C, 此时有少量黑色沉淀 (金属铂) 生成。使该产物冷却并进行过滤, 制得透明、无色的液体, 粘度为 32 厘沲。

20

实施例 3

按照类似于实施例 2 的方法, 使 444.6g 乙烯基三甲氧基硅烷与 115.1g
99 % 的甲酸反应。在蒸馏挥发性组分过程中, 将烧瓶加热至 150 °C 以便
蒸去未反应的乙烯基三甲氧基硅烷。将烧瓶冷却至 85 °C 并加入 0.29 g
25 Karstedt 催化剂, 然后将 366.0 g 蒸馏过的三甲氧基硅烷缓慢加入, 通过控制三甲氧基硅烷的加入速率使该放热反应的温度维持在 85 ~ 100 °C 之间。反应完毕, 将烧瓶加热至 150 °C, 在烧瓶壁上沉淀出少量 Pt。将过量三甲氧基硅烷从反应混合物中蒸出。冷却并过滤之后, 分离出 390 克
30 透明无色的产物, 粘度为 41 厘沲。¹³C NMR 分析表明, 原来存在的乙烯基有 78 % 被硅氢化。

实施例 4

按照实施例 2 的方法, 用 19.4 g (2 摩尔) 99 % 的甲酸处理 48.9 g (0.33 摩尔) 乙烯基三甲氧基硅烷和 29.8 g (0.17 摩尔) 2 - 氰基乙基三甲氧基硅烷。将烧瓶内物料加热至 85 °C, 持续 2 小时, 用真空蒸馏法
5 除去低沸点组分。在 110 ~ 120 °C 温度下, 用 40.3 g (0.33 摩尔) 三甲氧基硅烷和 0.04 g Karstedt 催化剂对该共低聚反应产物进行硅氢化, 并蒸出过量三甲氧基硅烷使温度升至 150 °C。滤去残留催化剂, 得到粘度为 14 厘沱的淡黄色组合物。¹³C NMR 分析表明, 原来存在的乙烯基的 75 % 被硅氢化。

10

实施例 5

按照实施例 2 的方法, 用总量为 22.1 g (0.48 摩尔) 99 % 的甲酸处理 37.1 g (0.25 摩尔) 乙烯基三甲氧基硅烷和 52.1 g (0.25 摩尔) 2 - 乙酰氧基乙基三甲氧基硅烷。在此实施例中, 先使 2 - 乙酰氧基乙基三甲氧基硅烷与 9.7 g (0.21 摩尔) 甲酸反应, 然后再加入乙烯基硅烷。在蒸
15 出低沸点组分后, 使该共低聚反应产物与 30.5 g (0.25 摩尔) 三甲氧基硅烷和 0.03 g Karstedt 催化剂在 110 ~ 120 °C 温度下进行硅氢化反应, 蒸去过量三甲氧基硅烷使温度升至 150 °C。滤去残留催化剂, 得到粘度为 50 厘沱的无色组合物。¹³C NMR 分析表明, 原有存在的乙烯基中的
20 90 % 以上被硅氢化。

实施例 6

按照实施例 2 的方法, 用总量为 11.1 g (0.24 摩尔) 99 % 的甲酸处理 24.5 g (0.165 摩尔) 乙烯基三甲氧基硅烷和 16.9 g (0.085 摩尔) 苯
25 基三甲氧基硅烷。蒸去低沸点组分后, 使该共低聚反应产物与 20.1 g (0.165 摩尔) 三甲氧基硅烷和 0.01 g Karstedt 催化剂在 110 ~ 120 °C 下进行硅氢化反应, 蒸去过量三甲氧基硅烷使温度升至 150 °C。滤去残留的催化剂, 得到粘度为 100 厘沱的无色组合物。¹³C NMR 分析表明, 原有存在的乙烯基中的 80 % 以上被硅氢化。

30

实施例 7

按照实施例 2 的方法,用总量为 11.0 g (0.24 摩尔) 99 % 的甲酸处理 18.5 g (0.125 摩尔) 乙烯基三甲氧基硅烷和 29.1 g (0.125 摩尔) 7 - 辛烯基三甲氧基硅烷。在此实施例中,先使 7 - 辛烯基三甲氧基硅烷
5 与 4.8 g 甲酸在 84 ~ 89 °C 下反应 1 小时,然后再加入乙烯基硅烷。加入余下的 6.2 g 甲酸后,将烧瓶在 90 ~ 110 °C 下加热 8 小时。蒸去低沸点组分后,试图使 30.5 g (0.25 摩尔) 三甲氧基硅烷和 0.074 g Karstedt 催化剂在 100 ~ 120 °C 下与该共-低聚反应产物中的两种烯键基团产生完全的硅氢化反应,蒸去过量的三甲氧基硅烷使温度升至 150 °C。滤去
10 残留的催化剂,得到粘度为 85 厘沲的黄色物质。

实施例 8

按照实施例 2 的方法,用总量为 22.1 g (0.48 摩尔) 99 % 的甲酸处理 48.9 g (0.33 摩尔) 乙烯基三甲氧基硅烷和 38.5 g (0.17 摩尔) 2 -
15 苯基乙基三甲氧基硅烷。蒸去低沸点组分后,用 40.3 g (0.33 摩尔) 三甲氧基硅烷和 0.05 g Karstedt 催化剂在 120 ~ 130 °C 下使该共低聚反应产物产生硅氢化,并蒸去过量的三甲氧基硅烷使温度升至 150 °C。滤去残留的催化剂,得到粘度为 50 厘沲的草黄色组合物。

实施例 9

按照实施例 2 的方法,用总量为 19.3 g (0.42 摩尔) 99 % 的甲酸在
20 87 ~ 100 °C 下对 24.5 g (0.165 摩尔) 乙烯基三乙氧基硅烷、32.7 g (0.165 摩尔) 2 - 苯基乙基三甲氧基硅烷和 25.1g (0.165 摩尔) 四甲氧基硅烷处理 4 小时。在蒸去低沸点组分后,用 20.3 g (0.165 摩尔) 三
25 甲氧基硅烷和 0.05 g Karstedt 催化剂在 102 ~ 145 °C 下使该共低聚反应产物产生硅氢化,并蒸去过量的三甲氧基硅烷使温度升至 150 °C。滤去残留的催化剂,得到粘度为 14 厘沲的透明无色产物。

实施例 10

30 向一个盛有含 59.3 g (0.4 摩尔) 乙烯基三甲氧基硅烷、54.8 g (0.4 摩尔) 甲基三甲氧基硅烷和 60.9 g (0.4 摩尔) 四甲氧基硅烷溶液的圆

底烧瓶中加入 66g (1.15 摩尔)冰醋酸和 0.9g (0.5 wt%)的 PUROLITE C - 175 酸性干的离子交换树脂 (由 Purolite Company 公司 - Bro Tech Corp. 分公司制造)。将烧瓶中的物料加热至 90 °C, 维持数小时, 随后蒸去 122 g 甲醇和乙酸甲酯。然后用 49 g (0.4 摩尔)三甲氧基硅烷和 0.04g Karstedt 催化剂在 115 ~ 145 °C 下对烧瓶中含乙烯基的低聚物进行硅氢化。在除去低沸点组分并滤去固体物质后, 最终产物为 145 g, 粘度为 65 厘沲。

实施例 11

10 在类似于实施例 10 的反应中, 向盛有含 59.3 g (0.4 摩尔) 乙烯基三甲氧基硅烷、 54.8 g (0.4 摩尔) 甲基三甲氧基硅烷和 60.9 g (0.4 摩尔) 四甲氧基硅烷溶液的圆底烧瓶中加入 52.9 g (1.15 摩尔) 的 99 % 甲酸和 0.9 g (0.5 wt %) 的 PUROLITE C - 175 酸性干的离子交换树脂。将该烧瓶加热至 85 ~ 100 °C 以便蒸去生成的甲醇和甲酸甲酯, 总共
15 收集到 99.1 g。然后过滤该反应混合物, 除去离子交换树脂。随后用 49g (0.4 摩尔) 三甲氧基硅烷和 0.04 g Karstedt 催化剂在 118 ~ 144 °C 下对 110.8 g 的含乙烯基的低聚物进行硅氢化。在除去低沸点组分并滤去固体物质后, 最终产物为 153.6 g, 粘度为 27 厘沲。

20 实施例 12

在类似于实施例 10 的反应中, 向一个盛有含 59.3 g (0.4 摩尔) 乙烯基三甲氧基硅烷、 54.8 g (0.4 摩尔) 甲基三甲氧基硅烷和 60.9 g (0.4 摩尔) 四甲氧基硅烷溶液的圆底烧瓶中加入 20.7 g (1.15 摩尔) 蒸馏水和 0.9 g (0.5 wt %) PUROLITE C - 175 酸性离子交换树脂。将该
25 反应混合物在室温下搅拌 1 小时, 然后进行真空蒸馏, 除去 71 g 低沸点组分 (大多为甲醇)。过滤该反应混合物, 留下 116 g 乙烯基低聚物。然后用 49 g (0.4 摩尔) 三甲氧基硅烷和 0.04 g Karstedt 催化剂在 110 ~ 146 °C 下对该乙烯基低聚物进行硅氢化。在除去低沸点组分并滤去固体物质后, 最终产物为 161 g, 粘度为 14 厘沲。

30

粘度下降性质的实施例

实施例 13

将以上各实施例的硅烷低聚物（20 g）与 100 g 含硅烷的丙烯酸类聚合物（实施例 1）混合。对所得混合物的 Gardner - Holt 粘度和固体含量进行测定，其结果列于下表中：

<u>样品</u>	<u>粘度</u>	<u>% 固体</u> <u>硅烷</u>	<u>粘度 1</u> <u>w. 树脂</u>	<u>% 固体</u> <u>混合物</u>
<u>树脂</u>	Z+	69%	Z+	69%
实施例 3	41 厘沲	92%	X-Y	73%
实施例 4	14 厘沲	85%	X+	71%
实施例 5	50 厘沲	92%	Y-Z	73%
实施例 6	100 厘沲	93%	Y-Z	73%
实施例 7	85 厘沲	94%	Z-	73%
实施例 8	50 厘沲	87%	Y-Z	72%
实施例 9	14 厘沲	76%	X-	70%

这些化合物的粘度下降性质用另外方法评价。这些混合物的粘度用 4 号福特杯测量。由于所用的树脂（实施例 1）非常粘，用含 75 % 甲苯和 25 % 二甲苯的混合溶剂对其进行稀释。于是将 15 g 混合溶剂加入到 85 g 的该树脂中。所得的树脂混合物的固体含量为 59 %，4 号福特杯粘度为 147 秒。向上述树脂混合物中加入 18.4 g 硅烷低聚物或共聚物，于是测得它们的粘度和百分固含量：

15

20

样品	粘度	% NVC	4号福特杯	% NVC
		硅烷	秒	混合物
树脂	-	59%	147	59%
实施例 3	41 厘沲	92%	107	64%
实施例 4	14 厘沲	85%	94	63%
实施例 5	50 厘沲	92%	116	66%
实施例 6	100 厘沲	93%	-	-
实施例 7	85 厘沲	94%	126	65%
实施例 8	50 厘沲	87%	109	64%
实施例 9	14 厘沲	89%	104	62%

改善物理性质的实施例

按照表 A 配方将硅烷低聚物与含硅烷的丙烯酸聚合物（实施例 1）配混并将所得混合物涂布在 E - 涂布板上再置于 130 °C 下固化 30 分钟。

5 这些涂料的性质列于表 B 中。

表 A

涂料组合物	重量百分数	重量百分数
含硅烷丙烯酸聚合物 ¹	83.1%	92.8%
硅烷低聚物	9.9%	-
二丁基锡二月桂酸酯 ²	1.0%	0.9%
封端的酸 ³	1.5%	1.9%
UV 吸收剂 ⁴	0.9%	1.0%
聚硅氧烷 ⁵	1.7%	2.0%
原甲酸三乙酯	1.9%	1.5%

1. 向 100 g 丙烯酸硅烷聚合物中加入由 8.6 % 乙酸丁酯、11.9 % 丙酮、16.8 % 甲苯、56.4 % 二甲苯、4 % Cellosolve 乙酸酯（乙二醇单甲醚乙酸酯）、2.3 % 乙酸丁基卡必醇酯（乙二醇单丁醚乙酸酯）组成的混合溶剂。

2. 10 wt % 的二甲苯溶液。

3. 由 King Industries 公司购得的 NACURE 5925 胺封端的十二烷基苯磺酸。
4. TINUVIN 328 紫外光吸收剂, Ciba - Geigy, Inc. 公司产品。
5. 由道·康宁公司购得的 DC 200, 溶于二甲苯中配成 0.54 wt % 的溶液。

表 B

样品	光泽 20° ⁽¹⁾	光泽 60° ⁽¹⁾	DOI ⁽²⁾	铅笔硬度 ⁽³⁾
树脂	88	94	100	2B
实施例 3	84	92	100	2B
实施例 4	84	93	100	2B
实施例 5	84	91	100	2B
实施例 6	86	93	100	2B
实施例 7	81	91	100	2B
实施例 8	86	93	100	3B
实施例 9	86	92	100	2B

(1) -- ASTM D-523

(2) -- 映象清晰度

(3) -- ASTM D-3363-74

含 B 基团与脂族不饱和烃基团的低聚物实例

实施例 14

在室温下, 向盛有 142.7 g (0.75 摩尔) 乙烯基三乙氧基硅烷和 52.1g (0.25 摩尔) 四乙氧基硅烷的一个 500 ml 的三口烧瓶中迅速加入 41.4 g (0.9 摩尔) 的 96 % 甲酸。用氮气保护该烧瓶并加热 3 小时, 从反应混合物中蒸出甲酸乙酯、乙醇和未反应的乙烯基三乙氧基硅烷混合物 (总共 102.9 g), 制得 128.1 g 粘度为 0.5 厘泊的含乙烯基的乙氧基硅烷酯低聚物。

将上述反应混合物加热至 120 °C, 并加入 0.11 g 含 1.9 % Pt 的铂 -

二乙烯基四甲基二硅氧烷配合物 (Karstedt 催化剂, 参阅美国专利 U. S. 3, 775, 452)。从加料漏斗处在 30 分钟内加入 12.3 g (0.074 摩尔) 三乙氧基硅烷, 控制加料速率以保持 120 ~ 125 °C 的反应温度。加料完毕, 烧瓶温度维持在 125 ~ 130 °C, 此时生成少量黑色沉淀 (金属铂)。将
5 该产物冷却并过滤, 制得粘度为 1 ~ 2 厘沲的透明的、几乎无色的液体 139.5 g。

实施例 15

按照类似实施例 14 的方法, 使 142.7 g (0.75 摩尔) 的乙烯基三乙
10 氧基硅烷和 44.6 g (0.25 摩尔) 的甲基三乙氧基硅烷的混合物与 41.4 g (0.9 摩尔) 的 96 % 甲酸反应, 在加热下从该反应混合物中蒸出 120.9 g 乙醇、甲酸乙酯和未反应的甲基三乙氧基硅烷及乙烯基三乙氧基硅烷。将所制得的 120.9 g 乙烯基硅烷酯低聚物, 在 0.11 g Karstedt 催化剂 (如上所述) 存在下用 12.3 g (0.074 摩尔) 三乙氧基硅烷进行硅氢化。经过
15 滤后, 最终产物 131.3 g 为透明无色的, 粘度为 1 ~ 2 厘沲。

实施例 16

按照类似于实施例 14 的方法, 使 171.3 g (0.9 摩尔) 乙烯基三乙氧
20 基硅烷和 17.8 g (0.1 摩尔) 甲基三乙氧基硅烷的混合物与 41.4 g (0.9 摩尔) 的 96 % 甲酸反应, 并在加热下从该反应混合物中蒸出乙醇、甲酸乙酯和未反应的甲基三乙氧基硅烷及乙烯基三乙氧基硅烷。将所制得的 126.4 g 乙烯基硅烷酯低聚物, 在 0.11 g Karstedt 催化剂 (如实施例 14) 存在下用 14.3 g (0.087 摩尔) 三乙氧基硅烷进行硅氢化。经过滤后, 最
25 终产物 140.1 g, 为透明无色的, 粘度为 1 ~ 2 厘沲。

实施例 17

按照实施例 14 的方法, 使 171.3 g (0.9 摩尔) 的乙烯基三乙氧基硅
30 烷和 27.7 g (0.1 摩尔) 的辛基三乙氧基硅烷与 41.4 g (0.9 摩尔) 的 96 % 甲酸反应, 在加热下从反应混合物中蒸出 103.7 g 的乙醇、甲酸乙酯和未反应的乙烯基三乙氧基硅烷。将所制得的 137.9 g 乙烯基硅烷酯低聚物, 在 0.11 g Karstedt 催化剂 (如实施例 14) 存在下用 14.8 g (0.09 摩尔)

三乙氧基硅烷进行硅氢化。经过滤后,最后产物 150.9 g,为透明无色的,粘度为 3 ~ 4 厘沲。

实施例 18

5 向一个 500 ml 三口烧瓶中加入 177.3 g (0.5 摩尔)的 1,2 - 双三乙氧基硅烷基乙烷、 95.2 g (0.5 摩尔) 乙烯基三乙氧基硅烷和 34.5 g (0.75 摩尔)的 96 % 甲酸。将该反应混合物加热至回流温度并维持 1 小时。然后从该反应混合物中蒸出挥发性组分 (乙醇和甲酸乙酯) (80.2g), 过滤后得到 110.9 g 亚乙基桥键联的乙烯基聚硅氧烷。粘度
10 为 4 - 5 厘沲。

实施例 19

按照实施例 18 所述方法,使 237.9 g (0.5 摩尔)双 (3 - 三乙氧基硅烷基丙基)二硫化物、 95.2 g (0.5 摩尔)乙烯基三乙氧基硅烷和 34.5 g
15 (0.75 摩尔) 96 % 的甲酸产生反应。将该反应混合物加热至回流温度并维持 1 小时,随后蒸出 76.8 g 的甲酸乙酯和乙醇。将制得的黄色产物过滤,得到 295.5 g 粘度为 1 - 2 厘沲的物质。

实施例 20

20 向一个盛有 1,142.4 g (6.0 摩尔) 乙烯基三乙氧基硅烷的 2 升三口烧瓶中加入 5.6 g (0.5 wt %) PUROLITE CT - 175 磺酸离子交换树脂和 81.0 g (4.5 摩尔) 水。在搅拌下将烧瓶加热至 80 - 100 °C 并维持此温度 1 小时。在减压下从该混合物中蒸出 424.6 g 乙醇和少量(约 18 g) 未反应的乙烯基三乙氧基硅烷的混合物。冷却后,将烧瓶中物料过滤,
25 得到 775.1 g 粘度约 1 厘沲的透明无色的乙烯基硅烷酯低聚物且每公斤低聚物含有约 11.0 摩尔乙氧基联结于硅原子上。

实施例 21

向一个盛有 200.0 g 实施例 20 的低聚物 (含有约 2.2 摩尔乙氧基) 的
30 1000 ml 三口烧瓶中加入 149.0 g (0.8 摩尔) 十二烷醇和 0.35 g (0.1 wt%) 四异丙基钛酸酯催化剂。在搅拌下将烧瓶中物料加热至 130 - 140

℃, 蒸馏除去 31.2 g 乙醇。使该烧瓶冷却至 50 ℃, 在减压下 (3 mmHg) 又蒸出 9.4 克乙醇。将烧瓶中物料过滤, 得到 305.6 g 粘度为 5 厘沱的透明无色产物。

5 实施例 22

向一个盛有 200.0 g 实施例 20 的低聚物 (含有约 2.2 摩尔乙氧基) 的 1000 ml 三口烧瓶中加入 298.0 g (1.6 摩尔) 十二烷醇和 0.5 g (0.1 wt%) 四异丙基钛酸酯催化剂。在搅拌下, 将烧瓶中物料加热至 125 ~ 135 ℃, 蒸馏除去 60.4 g 乙醇。使该烧瓶冷却至 50 ℃, 在减压 (3 mmHg) 下又蒸出 14 g 乙醇。过滤该烧瓶中的物料, 得到 423.70 g 粘度为 14 厘沱的透明、淡黄色产物。

组合物实施例

下述组合物是按照下述方法分别制备的。在一台 “ B ” BANBURY® 混炼机中, 采用冷却水全开措施, 加入 EPDM 聚合物。在 116 转/分转速下铈密炼 (RDM) 30 秒钟。加入粘土和硅烷, RDM 30 秒钟。除了进行 RDM 30 秒钟之外加入其余组分。加入粉剂, RDM 20 秒钟。加入粉剂, 在 155 转/分下 RDM 至 149 ℃。卸出密炼机中的物料并转移至一个 5 × 30 cm 滚筒的开炼机上, 在 80 ~ 85 ℃ 滚筒温度下滚压出片料。

20 在 80 ~ 85 ℃ 的开炼机上通过加入过氧化物的方法使从上述得到的产物受到催化使用, 然后使其冷却至室温。从每一种混炼胶制得若干测试片并将其置于 171 ℃ 下固化 25 分钟。对每一种混炼胶的测试片作力学性能和电学性能测试, 结果见表 1 所列。

25 表 1 中所用的配方的制备方法是, 将表 1 所列的硅烷或低聚物掺入到如下所示的基础配方中, 其中的用量是以重量份数表示的:

- 100 NORDEL 2722P EPDM (杜邦公司)
- 1.5 AGERITE 树脂 D 抗氧化剂 (Vanderbilt 公司)
- 5 氧化锌 (Zinc Corp. 公司)
- 5 石蜡 (International Wax 公司)
- 30 5 ERD 90 红铅分散剂 (Rhein - Chemie 公司)
- 2.6 DICUP R 过氧化物 (Hercules 公司)

在表 1 中，A - 1751 是由 Witco Corp. 公司出售的新型工业级低聚物，作为在电线和电缆绝缘应用中的可固化的含填料弹性体配料的偶联剂使用，并与标明“无”的栏目一起作为对比例列于表中。

表 1

低聚物	无	A- 1751	实施例 18	实施例 19	实施例 14	实施例 17	实施例 15	实施例 16	实施例 22
在 171 °C 下固化 20 分钟的物理性能									
硬度, 邵尔 A	84	84	87	87	86	88	87	88	86
伸长, %	520	420	370	400	350	340	350	310	380
100%模量, psi	620	850	780	790	830	810	850	840	780
200%模量, psi	750	1210	1260	1180	1340	1330	1370	1390	1270
300%模量, psi	870	1430	1470	1410	1660	1650	1680	1720	1550
拉伸强度, psi	2190	1750	1620	1600	1710	1740	1760	1750	1710
在 60 HZ 下的介电常数									
当固化后	2.48	2.26	2.56	2.45	2.54	2.41	2.43	2.31	2.55
3 天在 90 °C 水中	3.09	2.59							
14 天在 90 °C 水中	3.27	2.63	17 天在 90 °C 水中	2.43	2.58	2.44	2.44	2.31	2.57
28 天在 90 °C 水中	3.23	2.64	34 天在 90 °C 水中	2.48	2.60	2.45	2.46	2.28	2.58
55 天在 90 °C 水中	3.16	2.65	48 天在 90 °C 水中	2.47	2.60	2.44	2.46	2.27	2.58
83 天在 90 °C 水中	3.09	2.65	92 天在 90 °C 水中	2.47	2.61	2.45	2.47	2.50	2.60

表 1 (续)

在 60 HZ 下的功率因子												
当固化后	0.0022	0.0015	当固化后	0.0014	0.0014	0.0013	0.0011	0.0015	0.0015	0.0015	0.0013	0.0013
3 天在 90 °C 水中	0.045	0.0024										
14 天在 90 °C 水中	0.045	0.0024	17 天在 90 °C 水中	0.0061	0.0025	0.0031	0.0018	0.0021	0.0021	0.0021	0.0021	0.0032
28 天在 90 °C 水中	0.050	0.0028	34 天在 90 °C 水中	0.0066	0.0031	0.0033	0.0021	0.0025	0.0023	0.0023	0.0023	0.0034
55 天在 90 °C 水中	0.053	0.0033	48 天在 90 °C 水中	0.0056	0.0029	0.0029	0.0029	0.0023	0.0020	0.0020	0.0020	0.0029
83 天在 90 °C 水中	0.051	0.0051	92 天在 90 °C 水中	0.0055	0.0028	0.0032	0.0019	0.0022	0.0019	0.0019	0.0019	0.0032

以上实施例和公开的内容旨在举例说明但并非详尽无遗。这些实施例和叙述将向本领域的普通技术人员提示，其中会有许多可能的变化和改动。所有这些改动和变化均包括在所附的权利要求范围内。熟悉本领域的人们会认识到还有与本文所述的特定实施方案等效的其它内容，而

5 这些等效内容也被包括在本文所附的权利要求的范围内。