



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102257038 B

(45) 授权公告日 2013.08.14

(21) 申请号 200980151062.X

(22) 申请日 2009.12.15

(30) 优先权数据

102008055146.5 2008.12.23 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011.06.17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/067152 2009.12.15

(87) PCT申请的公布数据

W02010/072615 DE 2010.07.01

(73) 专利权人 瓦克化学股份公司

地址 德国慕尼黑

(72) 发明人 乌韦·施姆

德特勒夫·奥斯藤多尔夫

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 李丙林 张英

(51) Int. Cl.

C08G 77/26 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1509301 A, 2004.06.30, 全文.

DE 102007037196 A1, 2008.09.11, 全文.

CN 1202506 A, 1998.12.23, 全文.

US 5093454 A, 1992.03.03, 全文.

审查员 叶坤

权利要求书4页 说明书14页

(54) 发明名称

基于有机硅化合物的可交联物质

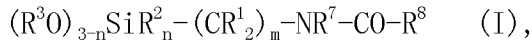
(57) 摘要

本发明涉及通过缩合反应可以交联的物质,其使用以下组分制备:(A) 包含至少两个可缩合基团的有机硅化合物,(B) 化学式 $(R^3O)_{3-n}SiR_n^2-(CR^1_2)_m-NR^7-CO-R^8(I)$ 和 / 或其部分水解产物的有机硅化合物,(C) 化学式 $A[CR^4_2SiR^5_a(OR^6)_{3-a}]_x(V)$ 和 / 或其部分水解产物的杂环化合物,可选的 (D) 环氧官能化有机硅化合物,以及可选的 (E) 涂覆有硬脂酸的碳酸钙,其中所有的基团和标记具有权利要求 1 所述的含义。

1. 一种组合物,所述组合物通过缩合反应可交联并且可利用以下来制备

(A) 具有至少两个可缩合基团的有机硅化合物,

(B) 以下化学式的有机硅化合物



其中:

R^1 可以是相同或不同的,并且表示氢原子或具有 1 至 18 个碳原子的单价烃基,所述单价烃基被卤素原子、氨基、醚基、酯基、环氧基、巯基、氰基或(聚)二醇基可选地取代,以及

R^2 可以是相同或不同的,并且表示可以被氧原子中断的具有 1 至 18 个碳原子的单价烃基,所述单价烃基被卤素原子、氨基、醚基、酯基、环氧基、巯基、氰基或(聚)二醇基可选地取代,

R^3 可以是相同或不同的,并且表示氢原子或可以被氧原子中断的具有 1 至 18 个碳原子的单价烃基,所述单价烃基被卤素原子、氨基、醚基、酯基、环氧基、巯基、氰基或(聚)二醇基可选地取代,

R^7 表示氢原子或可通过羰基连接至氮原子上的具有 1 至 18 个碳原子的单价烃基,或为在化学式(I)中使氮原子与羰基碳原子联结以形成环的二价基,所述单价烃基被卤素原子、氨基、醚基、酯基、环氧基、巯基、氰基或(聚)二醇基可选地取代,

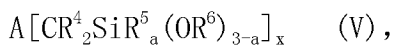
R^8 表示具有 1 至 18 个碳原子的单价烃基,或为在化学式(I)中使氮原子与羰基碳原子联结以形成环的二价基,所述单价烃基被卤素原子、氨基、醚基、酯基、环氧基、巯基、氰基或(聚)二醇基可选地取代,并且 R^7 和 R^8 可以彼此形成环,

m 为 1 到 8 的整数,以及

n 为 0、1 或 2,

和 / 或其部分水解产物,

(C) 以下化学式的杂环化合物



其中:

A 为基于杂环 AH_x 的基团,并且包括来自第 3 和 / 或第 5 主族的至少一种成环元素,并且其中 x 个氢原子由化学键取代为 CR^4_2 基团,这些键中的至少一个位于第 3 或第 5 主族的成环元素上,

R^4 可以是相同或不同的,并且表示氢原子或具有 1 至 18 个碳原子的单价烃基,所述单价烃基被卤素原子、氨基、醚基、酯基、环氧基、巯基、氰基或(聚)二醇基可选地取代,以及

R^5 可以是相同或不同的,并且表示可以被氧原子中断的具有 1 至 18 个碳原子的单价烃基,所述单价烃基被卤素原子、氨基、醚基、酯基、环氧基、巯基、氰基或(聚)二醇基可选地取代,

R^6 可以是相同或不同的,并且表示氢原子以及可以被氧原子中断的具有 1 至 18 个碳原子的单价烃基,所述单价烃基被卤素原子、氨基、醚基、酯基、环氧基、巯基、氰基或(聚)二醇基可选地取代,

a 为 0 或 1,以及

x 为 1、2 或 3,

和 / 或其部分水解产物,

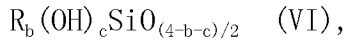
条件是,基团 A 不包括这样的环碳原子:具有通过双键连接的氧原子或硫原子并且直接键合于连接至化学式(V)的 CR^4_2 基团上的第 3 或第 5 主族的成环杂原子上,

可选地,

(D) 环氧官能化有机硅化合物;

以及可选地,

(E) 涂覆有硬脂酸的碳酸钙,有机硅化合物(A)是包括以下化学式的单元的化合物,



其中:

R 可以是相同或不同的,并且表示可以被氧原子中断的具有 1 至 18 个碳原子的单价烃基,所述单价烃基被卤素原子、氨基、醚基、酯基、环氧基、巯基、氰基或(聚)二醇基可选地取代,

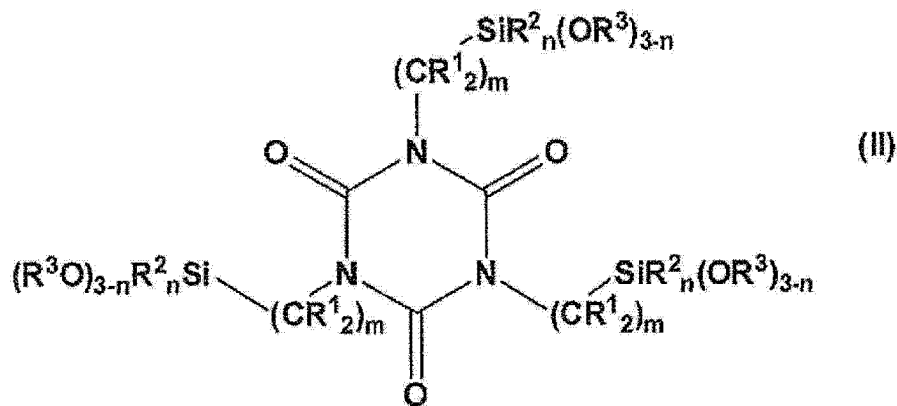
b 为 0、1、2 或 3,以及

c 为 0、1、2 或 3,

条件是, $b+c$ 之和 ≤ 3 , 并且每个分子存在至少两个可缩合基团 OH。

2. 根据权利要求 1 所述的可交联组合物,其特征在于,有机硅化合物(B)为甲硅烷基取代的异氰酸酯与脲二酮、异氰脲酸酯和亚氨基噁二嗪结构的二聚产物和/或三聚产物和/或它们的部分水解产物。

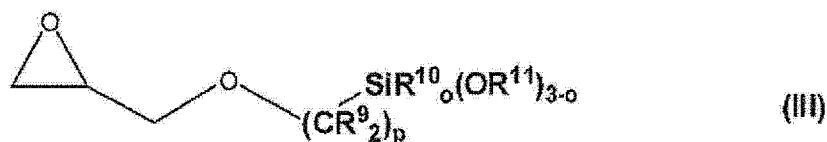
3. 根据权利要求 1 到 2 中的任一项所述的可交联组合物,其特征在于,有机硅化合物(B)为以下通式的甲硅烷基取代的异氰脲酸酯



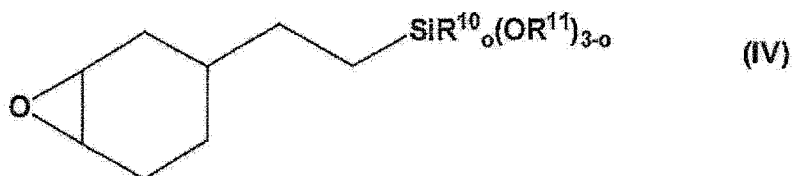
和/或其部分水解产物,

其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 n 和 m 可以各自是相同或不同的,并且具有上述定义的一种。

4. 根据权利要求 1 到 2 中的任一项所述的可交联组合物,其特征在于,环氧官能化化合物(D)是以下化学式的化合物



或



其中

o 可以是相同或不同的, 并且为 0、1 或 2,

p 为 1 到 8 的整数,

R^9 可以是相同或不同的, 并且表示氢原子或具有 1 至 18 个碳原子的单价烃基, 所述单价烃基被卤素原子、氨基、醚基、酯基、环氧基、巯基、氰基或(聚)二醇基可选地取代,

R^{10} 可以是相同或不同的, 并且表示可被氧原子中断的具有 1 至 18 个碳原子的单价烃基, 所述单价烃基被卤素原子、氨基、醚基、酯基、环氧基、巯基、氰基或(聚)二醇基可选地取代, 以及

R^{11} 可以是相同或不同的, 并且表示氢原子或可被氧原子中断的具有 1 至 18 个碳原子的单价烃基, 所述单价烃基被卤素原子、氨基、醚基、酯基、环氧基、巯基、氰基或(聚)二醇基可选地取代。

5. 根据权利要求 1 到 2 中的任一项所述的可交联组合物, 其特征在于, 所述可交联组合物是可通过与大气中水分的缩合反应可交联且可利用以下制备的组合物,

(A) 具有至少两个可缩合基团的有机硅化合物,

(B) 化学式(I)的有机硅化物和 / 或其部分水解产物,

(C) 化学式(V)的杂环化合物, 和 / 或其部分水解产物,
可选地,

(D) 环氧官能化有机硅化合物;

可选地,

(E) 涂覆有硬脂酸的碳酸钙;

可选地,

(F) 另外的交联剂;

可选地,

(G) 催化剂;

可选地,

(H) 另外的填料;

可选地,

(I) 另外的增粘剂;

可选地,

(K) 增塑剂, 以及

可选地,

(L) 添加剂。

6. 根据权利要求 1 到 2 中的任一项所述的可交联组合物, 其特征在于, 所述可交联组合物包含组分(D)。

7. 根据权利要求 1 到 2 中的任一项所述的可交联组合物, 其特征在于, 可交联组合物包

含组分(E)。

8. 一种用于制备根据权利要求1到7中的任一项所述的组合物的方法,其特征在于,在基本上排除水的情况下使所有成分彼此混合。

9. 一种成形制品,通过交联根据权利要求1到7中的任一项所述的组合物而生产。

基于有机硅化合物的可交联物质

技术领域

[0001] 本发明涉及基于包含杂环取代基的有机硅化合物的可交联组合物、用于制备它们的方法以及它们的用途。

背景技术

[0002] 早已熟知可在无水的情况下储存并可在室温下进水将其固化成弹性体 (RTV-1 组合物) 的单组分密封剂 (one-component sealant)。例如, 这些产品被大量用于建筑业中。这些混合物的基础为由携带如 OH 基团或可水解基团 (如烷氧基基团) 的反应性取代基的甲硅烷基基团封端的聚合物。对于专业应用中尤其重要的是含有大量填料的中性交联密封剂, 因为这种组合物具有特别好的加工性能。对于该用途感兴趣的特别是称作烷氧基交联密封剂, 因为在固化过程中, 从健康观点来看, 它们不会释放出令人不愉快的消除产物 (elimination products)。

[0003] 这些密封剂在对大量不同基材的粘附力方面通常需要特别严格的要求。通常通过添加有机官能硅烷作为增粘剂来实现上述功能。此处可参考尤其是 US-A5, 093, 454, 其对甲硅烷基取代的异氰脲酸酯和环氧官能化硅烷的增粘剂组合进行了描述。然而, 其中描述的使用烷氧基官能化硅烷的组合物在储存时是不稳定的, 但当聚合物组分与交联剂混合时在较短的时间内固化。这样的组合物对于建筑用途是没有好处的。

[0004] 像良好的基材粘附力一样, 用于建筑用途的密封剂还需要具呈现出低的 100% 拉伸应变 (通常称为模量)。对于这样的低模量密封剂的 100% 拉伸应变通常必须低于 0.4MPa。另外, 绝对有必要使产品具有非常好的储存稳定性, 以使它们在保证的储存期限末期仍具有完美的功能。良好的加工性能还要求该组合物是可成型的, 通常通过添加大量填料来实现。

发明内容

[0005] 本发明提供了通过缩合反应可交联且利用以下来制备的组合物:

[0006] (A) 具有至少两个可缩合基团的有机硅化合物,

[0007] (B) 下列化学式 (I) 的有机硅化合物,

[0008] $(R^3O)_{3-n}SiR_n^2-(CR^1)_m-NR^7-CO-R^8$ (I),

[0009] 其中:

[0010] R^1 可以是相同或不同的, 并且表示氢原子或单价、可选取代的烃基,

[0011] R^2 可以是相同或不同的, 并且表示可以被氧原子中断的单价、可选取代的烃基,

[0012] R^3 可以是相同或不同的, 并且表示氢原子或可以被氧原子中断的单价、可选取代的烃基,

[0013] R^7 表示氢原子或可通过羰基连接到氮原子上的单价、可选取代的烃基, 或为桥联有机基团的一部分,

[0014] R^8 表示单价、可选取代的烃基或者为桥联有机基团的一部分, 并且 R^7 和 R^8 可以彼

此形成环，

[0015] m 为 1 至 8 的整数，更优选 1 或 3，以及

[0016] n 为 0、1 或 2，优选 0 或 1，更优选 0，

[0017] 和 / 或其部分水解产物，

[0018] (C) 下列化学式 (V) 的杂环化合物，

[0019] $A[CR^4_2SiR^5_a(OR^6)_{3-a}]_x$ (V)

[0020] 其中：

[0021] A 为基于杂环 AH_x 的基团并且包括来自第 3 和 / 或第 5 主族的至少一个成环元素，并且其中 x 个氢原子由化学键取代为 CR^4_2 团基，这些键中的至少一个位于第 3 或第 5 主族的成环元素上，

[0022] R^4 可以是相同或不同的，并且表示氢原子或单价、可选取代的烃基，

[0023] R^5 可以是相同或不同的，并且表示可以被氧原子中断的单价、可选取代的烃基，

[0024] R^6 可以是相同或不同的，并且表示氢原子和可以被氧原子中断的单价、可选取代的烃基，

[0025] a 为 0 或 1，优选 0，并且

[0026] x 为 1、2 或 3，优选 1 或 2，更优选 1，

[0027] 和 / 或其部分水解产物，

[0028] 条件是，基团 A 不包括具有通过双键连接的氧原子或硫原子并且直接键合至第 3 或第 5 主族的成环杂原子上的环碳原子，该成环杂原子键合至化学式 (V) 的 CR^4_2 基团上，

[0029] 可选地，

[0030] (D) 环氧官能化有机硅化合物，

[0031] 以及可选地，

[0032] (E) 涂覆有硬脂酸的碳酸钙。

[0033] 对于本发明的目的来说，术语“部分水解产物”是指通过水解和 / 或缩合而产生的产物。

[0034] 根据本发明使用的有机硅化合物 (A) 可以为至今已用于通过缩合反应可交联的组合物中具有至少两个可缩合基团的任何有机硅化合物。

[0035] 根据本发明使用的有机硅化合物 (A) 优选为包括下列化学式 (VI) 的单元的化合物：

[0036] $R_b(OH)_cSiO_{(4-b-c)/2}$ (VI)

[0037] 其中：

[0038] R 可以是相同或不同的，并且表示可以被氧原子中断的可选取代的烃基，

[0039] b 为 0、1、2 或 3，优选 2，以及

[0040] c 为 0、1、2 或 3，优选 0 或 1，

[0041] 条件是，b+c 之和 ≤ 3 ，并且每个分子中存在至少两个可缩合基团 OH。

[0042] 基团 R 优选包括具有 1 至 18 个碳原子的单价烃基，其被卤素原子、氨基、醚基、酯基、环氧基、巯基、氰基或（聚）二醇基可选地取代，后者由氧化乙烯和 / 或氧化丙烯单元构成，并且更优选包括具有 1 至 12 个碳原子的烷基，特别是甲基。

[0043] 基团 R 的实例为烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、1- 正丁基、2- 正丁基、异丁

基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基；己基，如正己基；庚基，如正庚基；辛基，如正辛基和异辛基，如 2,2,4-三甲基戊基；壬基，如正壬基；癸基，如正癸基；十二烷基，如正十二烷基；十八烷基，如正十八烷基；环烷基，如环戊基、环己基、环庚基和甲基环己基；烯基，如乙烯基、1-丙烯基和 2-丙烯基；芳基，如苯基、萘基、蒽基和菲基；烷芳基，如邻-、间-、对-甲苯基；二甲苯基和乙基苯基；和芳烷基，如苄基、 α -苯基乙基和 β -苯基乙基。

[0044] 取代基团 R 的实例为卤代烷基，如 3,3,3-三氟丙-1-基、1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-基和七氟丙-2-基；卤代芳基，如邻-、间-、对-氯苯基和 2-甲氧基乙基、2-甲氧基丙-1-基以及还有 2-(2-甲氧基乙氧基)乙基。

[0045] 有机硅化合物 (A) 的实例是化学式为 $(\text{HO})\text{Me}_2\text{SiO}[\text{SiMe}_2\text{O}]_{30-2000}\text{SiMe}_2(\text{OH})$ 的那些，其中 Me 为甲基。

[0046] 根据本发明使用的有机硅化合物 (A) 更优选为基本上直链的 OH 封端的有机聚硅氧烷，更尤其是 α, ω -二羟基聚二有机硅氧烷，非常优选 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷。例如，在上述直链硅氧烷中，作为它们的制备结果，所有单元的最多 0.1% 可以具有分支，如在 $\text{MeSiO}_{3/2}$ 或 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元中。

[0047] 根据本发明使用的有机硅化合物 (A) 具有优选 100 至 10^6 mPas，更优选 10^3 至 350000 mPas 的粘度，在每一种情况下均在 25°C 下。

[0048] 有机硅化合物 (A) 是商业常规产品和 / 或可以通过硅化学中常规的方法进行制备。

[0049] 可选取代的烃基 R^1 的实例为以上针对 R 列举的基团。

[0050] 基团 R^1 优选为氢原子或烷基，更优选氢原子。

[0051] 基团 R^2 的实例为以上针对 R 列举的基团。

[0052] 基团 R^2 优选包括具有 1 至 18 个碳原子的单价烃基，其可选地被卤素原子、氨基、醚基、酯基、环氧基、巯基、氰基或（聚）二醇基取代，后者由氧化乙烯和 / 或氧化丙烯单元构成，并且更优选包括具有 1 至 12 个碳原子的烷基，更特别地是甲基。

[0053] 可选取代的烃基 R^3 的实例为以上针对 R 列举的基团。

[0054] 基团 R^3 优选包括具有 1 至 6 个碳原子的烷基，更优选甲基和乙基。

[0055] 可选取代的烃基 R^7 的实例是上述针对 R 列举的基团，基于化学式 (I) 的化合物的基团，其中 R^8 被化学键、二价可选取代的烃基替代，例如正亚丙基和正亚丁基，例如，以及还有基于化学式 (I) 的化合物的二价基团，以及它们的二聚物或聚合物，其中一个 R^7 和一个 R^8 已各自被化学键替代。

[0056] 基团 R^7 优选为氢原子或单价、可选取代的烃基，其可经由羰基连接到氮原子上，或源于化学式 (I) 的化合物的二价基团，使得在化学式 (I) 中氮原子经由该二价基团与羰基碳原子形成环。

[0057] 基团 R^7 更优选包括来源于化学式 (I) 的化合物的二价基团，使得在化学式 (I) 中氮原子经由该二价基团与羰基碳原子形成环。

[0058] 基团 R^8 的实例为以上针对 R^7 列举的基团。

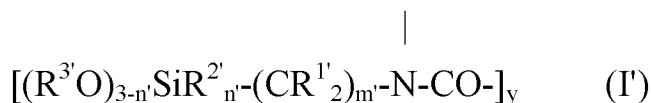
[0059] 基团 R^8 优选包括单价、可选取代的烃基或来源于化学式 (I) 的化合物的二价基团，使得在化学式 (I) 中羰基碳原子经由该二价基团与氮原子形成环。

[0060] R^8 更优选包括来源于化学式 (I) 的化合物的二价基，使得在化学式 (I) 中羰基碳

原子经由该二价基团与氮原子形成环。

[0061] 基团 R^7 和 R^8 更优选为二价基,其在化学式 (I) 中使氮原子与羰基碳原子联结 (join) 以形成环。所讨论的基团更特别地为下列化学式 (I') 的二价基团:

[0062]



[0063] 其中, $R^{1'}$ 具有针对 R^1 说明的定义, $R^{2'}$ 具有针对 R^2 说明的定义, $R^{3'}$ 具有针对 R^3 说明的定义, m' 具有针对 m 说明的定义, 以及 n' 具有针对 n 说明的定义, 以及 y 为整数, 优选 1 或 2, 更优选 2。

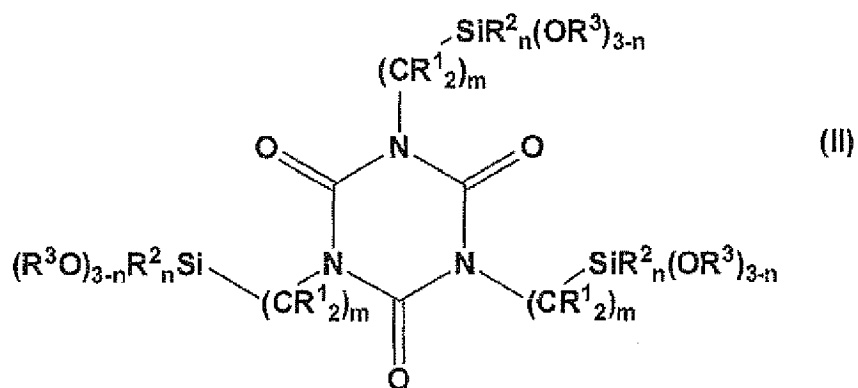
[0064] 根据本发明使用的有机硅化合物 (B) 的实例为: N-1-(三乙氧基甲硅烷基)乙基吡咯烷-2-酮、N-1-(三乙氧基甲硅烷基)乙基-N-甲基乙酰胺、N-1-(三乙氧基甲硅烷基)乙基琥珀酰亚胺、N-1-(三乙氧基甲硅烷基)乙基邻苯二甲酰亚胺、 N, N' -双(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)脲二酮、1,3,5-三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(3-(三乙氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、 N, N', N'' -三(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)-2-亚氨基-3H,5H-1,3,5-噁二嗪-4,6-二酮、1,3,5-三[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1H,3H,5H-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮、1,3,5-三[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-1H,3H,5H-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮、1,3,5-三[三甲氧基甲硅烷基甲基]-1H,3H,5H-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮、1,3,5-三[三乙氧基甲硅烷基甲基]-1H,3H,5H-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮、1,3,5-三[二甲氧基甲基甲硅烷基丙基]-1H,3H,5H-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮、1,3,5-三[二乙氧基甲基甲硅烷基丙基]-1H,3H,5H-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮、以及还有甲硅烷基取代的异氰酸酯与脲二酮 (uretdione)、异氰脲酸酯 (isocyanurate)、和亚氨基噁二嗪结构 (iminooxadiazine structure) 的二聚产物和 / 或三聚产物, 和 / 或它们的部分水解产物。

[0065] 有机硅化合物 (B) 的另外的实例为所有上述化合物, 其中三乙氧基甲硅烷基或三甲氧基甲硅烷基已经被二乙氧基甲氧基甲硅烷基或乙氧基二甲氧基甲硅烷基替代, 以及二乙氧基甲基甲硅烷基或二甲氧基甲基甲硅烷基已经被乙氧基甲氧基甲基甲硅烷基替代。

[0066] 根据本发明使用的化合物 (B) 优选包括甲硅烷基取代的异氰酸酯与脲二酮、异氰脲酸酯和亚氨基噁二嗪结构的二聚产物和 / 或三聚产物, 更特别地是三甲氧基甲硅烷基丙基异氰酸酯和 / 或它们的部分水解产物。

[0067] 根据本发明使用的有机硅化合物 (B) 更优选地为以下通式 (II) 的甲硅烷基取代的异氰脲酸酯

[0068]



[0069] 和 / 或其部分水解产物,

[0070] 其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 n 和 m 可以各自是相同或不同的, 并且具有上述的定义, 更特别地是: 1,3,5-三[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1H,3H,5H-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮、1,3,5-三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、和 1,3,5-三[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]1H,3H,5H-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮。

[0071] 化学式 (I) 的化合物的部分水解产物可以是部分均水解产物 (homohydrolysate) 或部分共水解产物 (cohydrolysate)。如果根据本发明使用的组分 (B) 包括化学式 (I) 的化合物的部分水解产物 (其不是优选的但实际中难以避免), 则优选具有最多 5 个 Si-O-Si 键的那些。

[0072] 组分 (B) 为商业上常规的产品和 / 或可以通过化学中常规的方法来制备, 如优选地通过使甲硅烷基取代的卤代烃与无机氰酸盐进行反应, 如 3-氯丙基三甲氧基硅烷与氰酸钾的反应。

[0073] 本发明的组合物包含组分 (B) 的量为优选 0.05 至 2 重量份, 更优选 0.1 至 1.5 重量份, 更特别地 0.5 至 1.2 重量份, 在每种情况中都是基于 100 重量份的可交联组合物。

[0074] 可选取代的烃基 R^4 的实例为以上针对 R 说明的基团。

[0075] 基团 R^4 优选包括氢原子或具有 1 至 20 个碳原子的烃基, 更优选氢原子。

[0076] 基团 R^5 的实例为以上针对 R 说明的基团。

[0077] 基团 R^5 优选包括具有 1 至 18 个碳原子的单价烃基, 其可选地被卤素原子、氨基、醚基团、酯基团、环氧基、巯基、氰基或 (聚) 二醇基取代, 后者由氧化乙烯和 / 或氧化丙烯单元构成, 并且更优选地包括具有 1 至 12 个碳原子的烷基, 更特别地是甲基。

[0078] 可选取代的烃基 R^6 的实例为以上针对 R^3 说明的基团。

[0079] 基团 R^6 优选包括具有 1 至 6 个碳原子的烷基, 更优选地为甲基和乙基, 更特别地是乙基。

[0080] 基团 A 包括具有至少两种不同元素的成环原子的环状化合物, 条件是: 至少一个成环原子为来自第 3 和 / 或第 5 主族的元素, 其具有键合在化学式 (V) 的基团 $-CR^4_2-$ 的碳原子上的位点; 并且基团 A 并不包含这样的任何环碳原子: 其具有通过双键连接的氧原子或硫原子并且直接键合于连接至化学式 (V) 的 CR^4_2 基团上的第 3 或第 5 主族的成环杂原子上。

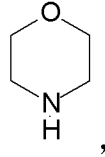
[0081] 基团 A 优选包括环状有机化合物, 其环形结构不仅包含碳原子而且还包含第 3 和 / 或第 5 主族的至少一种元素, 并且更优选至少一种另外的杂原子。

[0082] 在下文中,术语“杂原子”用于表示除了碳原子之外的所有成环原子。

[0083] 基团 A 优选包括 6 元杂环,作为其的成环原子不仅具有碳原子而且还具有作为杂原子的氮和 / 或氧和 / 或硫,条件为至少一个成环原子为氮原子,还可以是稠合至其上的另外的环。

[0084] 基团 A 所基于的杂环的实例是吡咯烷、下列化学式的四氢 -1,4- 噁嗪

[0085]



[0086] 四氢 -1,4- 噁嗪,四氢 -1,4- 二嗪和 1- 甲基四氢 -1,4- 二嗪,更特别地是四氢 -1,4- 噁嗪。

[0087] 化学式 (V) 的化合物的部分水解产物为部分均水解产物或部分共水解产物。如果根据本发明使用的化合物 (C) 包括化学式 (V) 的化合物的部分水解产物 (其不是优选的但实际中难以避免),则优选具有最多 10 个 Si-O-Si 键的那些。

[0088] 杂环化合物 (C) 的实例为 1-(三乙氧基甲硅烷基甲基) 吡咯烷、1-(三乙氧基甲硅烷基甲基) 哌啶、4-(三乙氧基甲硅烷基甲基) 四氢 -1,4- 噁嗪、1-(三乙氧基甲硅烷基甲基) 四氢 -1,4- 二嗪 -3- 酮、1-(三甲氧基甲硅烷基甲基) 吡咯烷、1-(三甲氧基甲硅烷基甲基) 哌啶、4-(三甲氧基甲硅烷基甲基) 四氢 -1,4- 噁嗪、1-(二乙氧基甲基甲硅烷基甲基) 吡咯烷、1-(二乙氧基甲基甲硅烷基甲基) 哌啶、4-(二乙氧基甲基甲硅烷基甲基) 四氢 -1,4- 噁嗪、1-(二乙氧基甲基甲硅烷基甲基) 吡咯烷、1-(二甲氧基甲基甲硅烷基甲基) 哌啶、以及 4-(二甲氧基甲基甲硅烷基甲基) 四氢 -1,4- 噁嗪。

[0089] 另外的实例为所有上述化合物,其中三乙氧基甲硅烷基或三甲氧基甲硅烷基已经被二乙氧基甲氧基甲硅烷基或乙氧基二甲氧基甲硅烷基替代,以及二乙氧基甲基甲硅烷基或二甲氧基甲基甲硅烷基已经被乙氧基甲氧基甲基甲硅烷基替代。

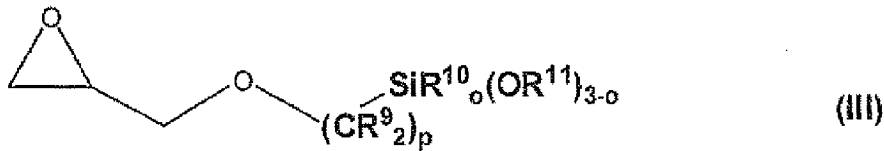
[0090] 根据本发明使用的组分 (C) 优选为 4-(三乙氧基甲硅烷基甲基) 四氢 -1,4- 噁嗪。

[0091] 根据本发明使用的杂环化合物 (C) 为商业上常规的化合物和 / 或可以通过化学中常规的方法来制备。

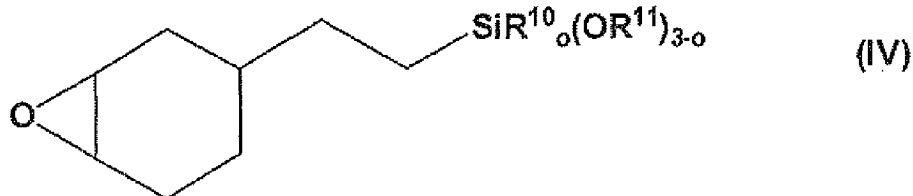
[0092] 本发明的组合物包含组分 (C) 的量为优选 0.5 至 10 重量份,更优选 0.5 至 2.0 重量份,在每种情况中都是基于 100 重量份的可交联组合物。

[0093] 可选使用的环氧官能化化合物 (D) 优选为下列化学式的化合物:

[0094]



或



[0095] 其中：

[0096] o 可以是相同或不同的，并且为 0、1 或 2，优选 0 或 1，更优选地 0，

[0097] p 为 1 至 8 的整数，优选 1 或 3，

[0098] R⁹ 可以是相同或不同的，并且表示氢原子或单价、可选取代的烃基，

[0099] R¹⁰ 可以是相同或不同的，并且表示可以被氧原子中断的单价、可选取代的烃基，

[0100] R¹¹ 可以是相同或不同的，并且表示氢原子或可以被氧原子中断的单价、可选取代的烃基。

[0101] 基团 R⁹ 的实例和优选范围为针对基团 R¹ 说明的那些。

[0102] 基团 R¹⁰ 的实例和优选范围为针对基团 R² 说明的那些。

[0103] 基团 R¹¹ 的实例和优选范围为针对基团 R³ 说明的那些。

[0104] 化学式 (III) 的组分 (D) 的实例为：3- 缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3- 缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、3- 缩水甘油氧基丙基二甲氧基甲基硅烷、和 3- 缩水甘油氧基丙基二乙氧基甲基硅烷，其中 3- 缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷和 3- 缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷是优选的。

[0105] 化学式 (IV) 的组分 (D) 优选为 2-(3,4- 环氧环己基) 乙基三乙氧基硅烷。

[0106] 可选使用的组分 (D) 优选包括化学式 (III) 的化合物，更特别是 3- 缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷和 3- 缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0107] 组分 (D) 包括商业上常规的产品和 / 或可以根据硅化学中常规的方法进行制备。

[0108] 如果本发明的组合物包含组分 (D)，则涉及的量优选为 0.05 至 2 重量份，更优选 0.1 至 1.5 重量份，更具体地为 0.5 至 1.5 重量份，在每种情况中都是基于 100 重量份的可交联组合物。优选地，本发明的组合物包含组分 (D)。

[0109] 可选使用的组分 (E) 所基于的碳酸钙优选为重质碳酸钙 (ground calcium carbonate)，更优选为来自自然来源的重质碳酸钙，如石灰石和大理石。在所有情况下，碳酸钙均通过已知的方法用基于待处理的碳酸钙的量优选按重量计 0.1% 至 4.0% 的量的硬脂酸进行处理。硬脂酸优选来自自然来源，并且除了硬脂酸外，通常还包括具有 14 至 22 个碳原子的其他长链羧酸。

[0110] 在本发明的组合物中可选使用的组分 (E) 具有优选 0.1 至 10 μm，更优选 1 至 6 μm

的平均粒度 (D50)。

[0111] 本发明的组合物中可选使用的组分 (E) 优选具有按重量计 0.5% 至 1.0%，更优选按重量计 0.7% 至 0.9%，更具体地为按重量计大约 0.8% 的硬脂酸部分。

[0112] 在本发明的组合物中可选使用的组分 (E) 具有通过在 1013hPa 的压力下在 110°C 下进行干燥失重测量的优选小于按重量计 0.05% 的含水量。

[0113] 组分 (E) 的实例为可获自公司 OMYA、D-Cologne 的产品 OMYACARB BLR3、OMYABOND 520-FL、和 OMYACARB 5T-NJ，名称为 OMYABOND520-FL 的产品是特别优选的。

[0114] 如果本发明的组合物包含组分 (E)，则涉及的量优选为 10 到 60 重量份，更优选为从 30 到 55 重量份，更优选为从 40 到 55 重量份，在每种情况中都是基于 100 重量份的可交联组合物。优选地，本发明的组合物包含组分 (E)。

[0115] 除了上述组分 (A)、(B)、(C)、可选的 (D) 以及可选的 (E) 外，本发明的组合物还可以包括至今已应用于通过缩合反应可交联的组合物中的所有物质，如 (F) 另外的交联剂、(G) 催化剂、(H) 另外的填料、(I) 另外的增粘剂、(K) 增塑剂和 (L) 添加剂。

[0116] 在本发明的组合物中可选使用的另外的交联剂 (F) 可以是与组分 (B)、(C) 和 (D) 不同的迄今已知的任何所需的交联剂，其具有至少三个可缩合基团，如具有至少三个有机氧基团的硅烷。

[0117] 在本发明的组合物中可选使用的另外的交联剂 (F) 更优选为硅烷交联剂，如四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、3-氰基丙基三甲氧基硅烷、3-氰基丙基三乙氧基硅烷、环己胺基甲基三乙氧基硅烷、N-(三甲氧基硅烷基甲基)-O-氨基甲酸甲酯、N,N-二烷基氨基甲基三乙氧基硅烷和甲基丙烯酸三乙氧基硅烷基甲酯以及它们的部分水解产物。

[0118] 在本发明的组合物中可选使用的另外的交联剂 (F) 为商业上常规的产品和 / 或可以通过使硅化学中常规的方法来制备。

[0119] 如果本发明的组合物包含另外的交联剂 (F)，则涉及的量优选为从 0.1 到 10 重量份，更优选地为从 0.1 到 5 重量份，更优选地为从 0.1 到 3 重量份，在每种情况中都是基于 100 重量份的本发明的组合物。本发明的组合物优选为包含另外的交联剂 (F)。

[0120] 催化剂 (G) 的实例为：迄今已知的钛化合物，如四异丙氧基钛酸酯以及锆化合物及铪化合物，锌化合物如 2-乙基己酸锌，和有机锡化合物，如二月桂酸二正丁基锡和二乙酸二正丁基锡，二正丁基氧化锡、二乙酸二辛基锡、二月桂酸二辛基锡、二辛基氧化锡以及这些化合物与烷氧基硅烷的反应产物，如四乙氧基硅烷，优选二正辛基氧化锡在硅酸四乙酯水解产物中的溶液、二正辛基氧化锡在按重量计 50% 的甲基三乙氧基硅烷水解产物和按重量计 50% 的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷混合物中的溶液、以及二正辛基氧化锡在硅酸四异丙酯中的溶液，特别优选磷酸酯和磷酸与四乙基硅烷水解产物中的二正辛基氧化锡的反应产物，与按重量计 50% 的甲基三乙氧基硅烷水解产物和按重量计 50% 的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷混合物的溶液中的二正辛基氧化锡的反应产物。

[0121] 如果本发明的组合物包含催化剂 (G)，则涉及的量优选为 0.0001 到 2 重量份，更优选地为从 0.001 到 1 重量份，在每种情况中都是基于 100 重量份的本发明的组合物。本发明的组合物优选为包含催化剂 (G)。

[0122] 在本发明的组合物中可选使用的另外的填料 (H) 可以迄今已知的不同于组分 (E) 的任何所需的填料。

[0123] 另外的填料 (H) 的实例为非增强性填料, 换句话说, 具有最多 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积 的填料, 如石英、硅藻土、硅酸钙、硅酸锆、沸石、金属氧化物粉末 (如铝、钛、铁或锌的氧化物以及它们的混合氧化物)、硫酸钡、石膏、氮化硅、碳化硅、氮化硼、玻璃粉和塑料粉末 (如聚丙烯腈粉末); 增强性填料, 即 BET 表面积大于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的填料, 如气相法二氧化硅、沉淀二氧化硅、炭黑 (如炉黑和乙炔黑)、以及高 BET 表面积的硅-铝混合氧化物; 纤维填料, 如石棉、和塑料纤维。通过如用有机硅烷和 / 或有机硅氧烷或羟基的醚化形成烷氧基的处理可以使上述填料成为疏水性的。如果使用填料 (H), 则它们优选为亲水性气相法氧化硅。

[0124] 如果本发明的组合物包含组分 (H), 则涉及 的量优选为 1 到 80 重量份, 更优选 1 到 10 重量份, 在每种情况中都是基于 100 重量份的本发明的组合物。本发明的组合物优选包含组分 (H)。

[0125] 本发明的组合物中可选使用的另外的增粘剂 (I) 可以包括迄今已知的不同于组分 (D) 的任何所需的增粘剂。

[0126] 本发明的组合物中可选使用的另外的增粘剂 (I) 的实例为具有官能团, 例如, 氨基、氨基乙基胺丙基、脲丙基或甲基丙烯酰氧基丙基的硅烷和有机聚硅氧烷。

[0127] 如果本发明的组合物包含组分 (I), 则涉及 的量优选为 0.01 到 2.5 重量份, 更优选为 0.1 到 1.0 重量份, 在每种情况中都是基于 100 重量份的本发明的组合物。本发明的组合物优选包含组分 (I)。

[0128] 增塑剂 (K) 的实例为二甲基聚硅氧烷, 其在室温下为液体, 并且是通过三甲基甲硅烷氧基基团封端的, 具有在 25°C 下特别是在 5 至 1000mPas 范围内的粘度, 以及为高沸烃, 诸如像液体链烷烃或由环烷和链烷烃单元构成的矿物油。

[0129] 如果本发明的组合物包含组分 (K), 则涉及 的量优选为 1 到 50 重量份, 更优选为 5 到 25 重量份, 在每种情况中都是基于 100 重量份的本发明的组合物。本发明的组合物优选包含组分 (K)。

[0130] 添加剂 (L) 的实例为颜料、染料、除臭剂、氧化抑制剂、用于影响电气性质的试剂, 诸如导电炭黑, 阻燃剂、光稳定剂以及用于延长表皮形成时间的试剂, 诸如带有 SiC 键合的巯基烷基的硅烷、单元发生剂 (cell generator) 如偶氮二甲酰胺, 热稳定剂, 以及触变剂, 诸如聚醚和, 例如有机溶剂, 如烷基芳香烃、抗微生物剂, 诸如杀真菌剂, 杀菌剂, 和杀螨剂, 以及用于进一步调节模量的试剂, 诸如具有 OH 端基的聚二甲基硅氧烷。

[0131] 如果本发明的组合物包括组分 (L), 则涉及 的量优选为 0.0001 到 10 重量份, 更优选为 0.001 到 10 重量份, 在每种情况中都是基于 100 重量份的本发明的组合物。

[0132] 特别的优选的是, 本发明的组合物为通过与大气水分进行缩合反应可交联并且利用以下制备的组合物,

[0133] (A) 具有至少两个可缩合基团的有机硅化合物,

[0134] (B) 化学式 (I) 的有机硅化合物和 / 或其部分水解产物,

[0135] (C) 化学式 (V) 的杂环化合物和 / 或其部分水解产物,

[0136] 可选地,

[0137] (D) 环氧官能化有机硅化合物;

- [0138] 可选地，
- [0139] (E) 涂覆有硬脂酸的碳酸钙；
- [0140] 可选地，
- [0141] (F) 另外的交联剂；
- [0142] 可选地，
- [0143] (G) 催化剂；
- [0144] 可选地，
- [0145] (H) 另外的填料；
- [0146] 可选地，
- [0147] (I) 另外的增粘剂；
- [0148] 可选地，
- [0149] (K) 增塑剂，以及
- [0150] 可选地，
- [0151] (L) 添加剂。

[0152] 尤其是，为了制备本发明的组合物，除了组分 (A) 到 (L) 之外没有使用另外的成分。

[0153] 本发明的组合物的单一成分在每一种情况下均可以是一种这样的组分，或者为至少两种不同种类的这样的成分的混合物。

[0154] 本发明的组合物可以为任何所需的现有类型的基于有机硅化合物的可交联组合物，诸如，如单组分 (one-component) 或双组分 (two-component) 室温可固化的有机聚硅氧烷组合物。本发明的组合物优选为可交联的单组分组合物。

[0155] 为了提供本发明的组合物，原则上可以使所有成分以任何顺序彼此混合。

[0156] 组分的混合可以在室温下在周围大气的压力（即，约 900 到 1100hPa），或在大约 20hPa 到 800hPa 的减压下进行。然而，如果需要，这种混合也可以在更高的温度下进行，如在 35 到 135°C 范围内的温度下发生。如果需要，可以进行加热或冷却。

[0157] 本发明各组分的混合优选在基本排除来自周围大气中的水的情况下进行，并且这可以例如通过使用干燥空气掩蔽 (blanketing) 来实现。

[0158] 在用于制备本发明的可交联组合物的本发明的方法的一种优选实施方式中，有机硅化合物 (A) 首先可选地与增塑剂 (K) 和添加剂 (L) 混合，然后与组分 (C) 和 (B)，并且还可选地添加组分 (D)、(F) 和 (I)，并充分混合。如果需要，涂覆有硬脂酸的碳酸钙 (E)，以及另外的填料 (H) 可之后添加，并且该混合物被均质化；最后，可选地添加催化剂 (G)。

[0159] 在本发明的方法的另一优选的实施方式中，在工艺条件下为液体的所有组分，除了组分 (A) 和 (G) 之外，在添加到组分 (A) 之前，首先彼此混合。对于通常少量的催化剂而言，尤其有利的是，将所述催化剂作为预混合料添加到组分 (F)、(I) 或 (K) 的一部分中。

[0160] 在所有所需的成分混合之后，优选将混合物脱气，并分装到防潮容器内。

[0161] 本发明的可交联组合物的制备可连续或分批进行。

[0162] 对于本发明的组合物的交联而言，空气中的通常水分含量就足够了。本发明的组合物优选在室温下进行交联。如果需要，它们的交联也可在高于或低于室温的温度下进行，如在 -5° 到 15°C 或在 30°C 到 50°C 下进行，和 / 或通过超过空气的正常含水量的水浓度。

[0163] 该交联优选在 100 到 1100hPa 的压力下进行,更具体地,在周围大气的压力下进行。

[0164] 本发明进一步提供了通过交联本发明的组合物而生产的成形制品。

[0165] 本发明的组合物可用于迄今可以使用在无水条件下储存和室温下引入水交联成弹性体的组合物的所有应用。

[0166] 因此,本发明的组合物特别适合例如作为用于接头(包括垂直接头)的密封剂,以及诸如建筑物、陆地航行器(land-craft)、水里船舶(water-craft)、以及空中飞行器(air-craft)上其净宽为 10 到 40mm 的类似空腔,或者作为粘合剂或胶泥(putty),如用于窗户结构中或水族箱或玻璃柜的生产中,例如还用于生产保护涂层,包括用于暴露于淡水或盐水的持续作用的表面,或防滑涂层,或橡胶弹性成形制品,以及用于电气或电子装置的绝缘的那些。

[0167] 本发明的组合物一个优点在于,它们储存稳定且具有低的模量。

[0168] 本发明组合物的另外的优点在于,由于未固化组合物的非常低水平的伸展,因此它们具有非常好的加工特性和光滑性。组合物非常好地粘附至大量的基材,诸如混凝土、玻璃、以及金属和合金(诸如铁、不锈钢、铜、黄铜、以及铝),以及粘附至大量的塑料(诸如 PVC,聚碳酸酯)以及粉末涂覆的表面。

[0169] 在下面描述的实例中,所有粘度数字均基于 25°C 的温度。除非另有说明,否则下述实例均在周围大气的压力(即约 1000hPa)下,并且在室温(即大约 23°C)下,或者无额外加热或冷却反应物在室温下发生结合产生的温度下,以及在约 50%的相对湿度下进行。而且,除非另有说明,否则所有份数和百分数的数字均以重量计给出。

[0170] 肖氏 A 级硬度按照 DIN(德国工业标准)53505-87 来测定。

[0171] 抗拉强度按照 DIN 53504-85S2 来测定。

[0172] 断裂伸长率按照 DIN 53504-85S2 来测定。

[0173] 模量为 100%伸长时的应变。

[0174] 实施例 1

[0175] 350g 粘度为 8000mPas 的 α , ω -二羟基聚二甲基硅氧烷、150g 粘度为 1000mPas 的 α , ω -三甲基硅氧基丙基聚二甲基硅氧烷、13.6g 的 4-(三乙氧基甲硅烷基甲基)-四氢-1,4-噁嗪、20.0g 的乙烯基三乙氧基硅烷;12.0g 的四乙氧基硅烷、4.43g 的 1,3,5-三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰尿酸酯、4.43g 的 1 重量份的具有平均每分子 10 个 Si 原子的甲基三乙氧基硅烷水解低聚物和 1 重量份的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷的混合物、以及 4.43g 的 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷在行星溶解器中彼此充分混合 15 分钟。之后,加入 45.0g 的 BET 表面积为 150m²/g 的亲水性气相法二氧化硅(购自德国慕尼黑 Wacker Chemie AG. 公司,名称为 HDK[®] V15),并且继续混合 15 分钟。随后,通过添加 0.36g 的双(2-乙基己酸)锌和 0.24g 的双(2-乙基己酸-0)- μ -氧化锌的混合物来完成混合。对于混合物的脱气,采用大约 200hPa 的负压,并继续混合 5 分钟。其后,最终的混合物分装入标准商品级聚乙烯容器内。根据 ISO7390 获得的组合物是防下垂的-这意味着组合物不会从垂直悬挂的 U 形铝型材上掉落。

[0176] 在评估性能之前,所得产品的样品先存储在气密且防潮的容器内 23°C 下 24 小时。在这些样品中,随后将一个样品在 70°C 下储存在气密且防潮的容器内另外的 7 天。在聚

乙烯膜上浇铸的这些由此预处理的混合物的各自的 2mm 厚板,并且在固化一天后从膜上移开,并且以使得空气能够从所有侧进入这样的方式悬挂另外的 6 天,这表明样品总共固化 7 天。在该时间期间的相对湿度设定为 50%,温度调节为 23°C。随后从这些板上凿下根据 DIN 53504-85 的 S2 形式的试样,并且测量机械特性。为了确定硬度,生产 6mm 厚度的试样,并且同样地,通过与周围大气的水分反应,在 50%的相对湿度和 23°C 的温度下固化 7 天。

[0177] 此外,在每种情况下,表皮形成时间和表面无粘性时间再次是在 50%的相对湿度和 23°C 下确定的。表皮形成时间可通过以 3 分钟的时间间隔用铅笔尖轻轻接触新浇的组合物的表面来确定。当组合物不再保持悬挂在铅笔尖上时,就达到表皮形成时间。无粘性是通过以 30 分钟的时间间隔用手指触及来确定的。当不再注意到表面发粘时,就达到了无粘性。

[0178] 结果在表 1 中给出。

[0179] 实施例 2

[0180] 350g 粘度为 80000mPas 的 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷、200g 粘度为 1000mPas 的 α, ω -三甲氧基硅氧基聚二甲基硅氧烷、22.0g 的 4-(三乙氧基甲硅烷基甲基)-四氢-1,4-恶嗪、15g 的乙烯基三乙氧基硅烷、10.0g 的 1,3,5-三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯,以及 11.0g 的 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷在行星混合器中彼此充分混合 15 分钟。其后添加 36g 的 BET 表面积为 150m²/g 的亲水性气相法二氧化硅(购自德国慕尼黑 Wacker Chemie AG 公司,名称为 HDK® V15)和 616g 的涂覆有硬脂酸且平均粒径(D50%)约为 5.0 μ m 的细磨大理石(购自德国科隆的 OMYA 公司,名称为“OMYABOND 520FL”),继续混合 20 分钟。随后通过加入 0.46g 的四异丙氧基硅烷中的二辛基氧化锡(购自德国曼海姆的 TIB Chemicals AG 公司,名称为“TK217”)和 3.0g 的 50wt%浓度的甲基三甲氧基硅烷中的辛基膦酸的溶液的混合物来完成混合。对于混合物的脱气,采用大约 200hPa 的负压,并且继续混合 5 分钟。其后,最终的混合物分装入标准商品级聚乙烯容器内。根据 ISO 7390 获得的组合物是防下垂的-这意味着组合物不会从垂直悬挂的 U 形铝型材上掉落。

[0181] 另外的步骤描述在实施例 1 中。结果在表 1 中给出。

[0182] 实施例 3

[0183] 350g 粘度为 80000mPas 的 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷、200g 粘度为 1000mPas 的 α, ω -三甲氧基硅氧基聚二甲基硅氧烷、22.0g 的 4-(三乙氧基甲硅烷基甲基)-四氢-1,4-噁嗪、15g 的乙烯基三乙氧基硅烷、以及 11.0g 的 1,3,5-三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯在行星混合器中彼此充分混合 15 分钟。其后添加 45g 的 BET 表面积为 150m²/g 的亲水性气相法二氧化硅(购自德国慕尼黑的 Wacker Chemie AG 公司,商品名称为 HDK® V15)和涂有硬脂酸且平均粒径(D50%)约为 5.0 μ m 的 616g 的细磨石灰石(购自德国科隆的 OMYA 公司,名称为“OMYA BLR 3”),并且继续混合 20 分钟。然后通过加入 0.46g 的在四异丙氧基硅烷中的二辛基氧化锡(购自德国曼海姆的 TIB Chemicals AG 公司,名称为“TK217”)和 3.0g 的 50wt%浓度的在甲基三甲氧基硅烷中的辛基膦酸溶液的混合物来完成混合。对于混合物的脱气,采用大约 200hPa 的负压,并且继续混合 5 分钟。其后,最终的混合物分装入标准商品级聚乙烯容器内。根据 ISO7390 获得的组合物是防下垂的-这意味着组合物不会从垂直悬挂的 U 形铝型材上掉落。

[0184] 另外的步骤描述在实施例 1 中。结果在表 1 中给出。

[0185] 根据 US 5 093 454 的比较例 1

[0186] 350g 粘度为 80000mPas 的 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷、200g 粘度为 1000mPas 的 α, ω -三甲基硅氧基聚二甲基硅氧烷、30.9g 的乙烯基三乙氧基硅烷、10g 的 1,3,5-三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、以及 11.0g 的 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷在行星混合器中彼此充分混合 15 分钟。然后,加入 36g 的 BET 表面积为 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的亲水性气相法二氧化硅(购自德国慕尼黑的 Wacker Chemie AG 公司,名称为 HDK[®]V15),并且继续混合 15 分钟。然后通过加入 0.39g 的在四异丙氧基硅烷中的二辛基氧化锡(购自德国曼海姆的 TIB Chemicals AG 公司,名称为 TK217)和 3.0g 的 50wt%浓度的在甲基三甲氧基硅烷中的辛基膦酸溶液的混合物来完成混合。对于混合物的脱气,采用大约 200hPa 的负压,并且继续混合 5 分钟。其后,最终的混合物分装入标准商品级聚乙烯容器内。根据 ISO7390 获得的组合物是防下垂的-这意味着组合物不会从垂直悬挂的 U 形铝型材上掉落。

[0187] 在评价性能之前,产品的样品先在 23°C 下存储在气密且防潮的容器内 24 小时。因为产品已经固化而且不再从容器内挤出,所以产品的另外的评估是不可能的。

[0188] 比较例 2

[0189] 350g 粘度为 80000mPas 的 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷、200g 的粘度为 1000mPas 的 α, ω -三甲基硅氧基聚二甲基硅氧烷、22.0g 的 4-(三乙氧基甲硅烷基甲基)-四氢-1,4-噁嗪、15g 的乙烯基三乙氧基硅烷、以及 11g 的 1 重量份的具有平均每分子 10 个 Si 原子的甲基三甲氧基硅烷水解低聚物与 1 重量份的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(购自 Wacker Chemie AG 公司,名称为 Haftvermittler AMS 70;增粘剂)在行星溶解器中彼此充分混合 15 分钟。之后,添加 45g 的 BET 表面积为 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的亲水性气相法二氧化硅(购自德国慕尼黑的 Wacker Chemie AG 公司,名称为 HDK[®]V15)和 616g 的涂有硬脂酸且平均粒径(D50%)约为 $5.0\ \mu\text{m}$ 的细磨石灰石(购自德国科隆的 OMYA 公司,商品名称为 OMYA BLR 3),并继续混合 15 分钟。然后通过加入 0.46g 的在四异丙氧基硅烷中的二辛基氧化锡(购自曼海姆的 TIB Chemicals AG 公司,商品名称为 TK217)和 3.0g 的 50wt%浓度的在甲基三甲氧基硅烷中的辛基膦酸的混合物来完成混合。对于混合物的脱气,采用大约 200hPa 的负压,并且继续混合 5 分钟。其后,最终的混合物分装入标准商品级聚乙烯容器内。根据 ISO 7390 获得的组合物是防下垂的-这意味着组合物不会从垂直悬挂的 U 形铝型材上掉落。

[0190] 本混合物的特性以与实例 1 中相同的方式进行测定,并汇编于表 1。

[0191] 比较例 3

[0192] 350g 粘度为 80000mPas 的 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷、200g 粘度为 1000mPas 的 α, ω -三甲基硅氧基聚二甲基硅氧烷、22.0g 的 4-(三乙氧基甲硅烷基甲基)-四氢-1,4-噁嗪、15g 的乙烯基三乙氧基硅烷、以及 11.0g 的 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷在行星溶解器中彼此充分混合 15 分钟。其后添加 37g 的 BET 表面积为 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的亲水性气相法二氧化硅(购自德国慕尼黑的 Wacker Chemie AG 公司,商品名称为 HDK[®]V15)和 616g 的涂有硬脂酸且平均粒径(D50%)约为 $5.0\ \mu\text{m}$ 的细磨大理石(购自德国科隆的 OMYA 公司,商品名称为“OMYABOND 520FL”),并且继续混合 20 分钟。然后通过加入 0.46g 的在四异丙氧基硅烷中的二辛基氧化锡(购自德国曼海姆的 TIB Chemicals AG 公司,商品名称为“TK217”)和 3.0g 的 50wt%浓度的在甲基三甲氧基硅烷中的辛基膦酸溶液的混合物来完成混合。对于混合物的脱气,采用大约 200hPa 的负压,并继续混合 5 分钟。其后,最终的混合

物分装入标准商品级聚乙烯容器内。根据 ISO 7390 获得的组合物是防下垂的 - 这意味着组合物不会从垂直悬挂的 U 形铝型材上掉落。

[0193] 另外的步骤描述在实施例 1 中。结果在表 1 中给出。

[0194]

实施例	预先储存	表皮形成时间 (min)	无粘状态(h)	硬度 (ShA)	抗拉强度 (MPa)	模量 (MPa)	断裂伸长率(%)
1	在 23°C 下 24h	40	4	15	1.76	0.27	800
1	在 23°C 下 24h 在 70°C 下 7 天	60	8	14	1.40	0.25	820
2	在 23°C 下 24h	15	2	19	1.42	0.30	930
2	在 23°C 下 24h+ 在 70°C 下 7 天	90	8	20	1.06	0.36	730
3	在 23°C 下 24h	20	2	20	1.12	0.25	950
3	在 23°C 下 24h+ 在 70°C 下 7 天	30	8	18	0.92	0.20	700
C1	在 23°C 下 24h	无测定值					
C2	在 23°C 下 24h	60	24	25	1.36	0.40	940
C2	在 23°C 下 24h+ 在 70°C 下 7 天	无测定值					
C3	在 23°C 下 24h	25	24	22	1.91	0.34	1030
C3	在 23°C 下 24h 在 70°C 下 7 天	无测定值					