

[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 200610168742.0

[51] Int. Cl.

C08G 77/00 (2006.01)

C08L 83/00 (2006.01)

C08K 5/06 (2006.01)

[43] 公开日 2007年6月27日

[11] 公开号 CN 1986604A

[22] 申请日 2006.12.18

[21] 申请号 200610168742.0

[30] 优先权

[32] 2005.12.19 [33] DE [31] 102005060649.0

[71] 申请人 瓦克化学有限公司

地址 德国慕尼黑

[72] 发明人 P·舍莱 H·瑟勒拉德尔

M·普拉瑟

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司
代理人 程伟

权利要求书2页 说明书18页

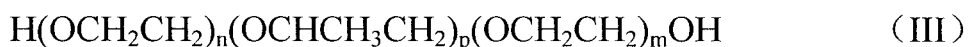
[54] 发明名称

基于有机硅化合物的可交联组合物

[57] 摘要

本发明涉及基于有机硅化合物的可交联组合物，其含有至少一种下式的化合物 $H(OCH_2CH_2)_n(OCHCH_3CH_2)_p(OCH_2CH_2)_mOH$ (III) 和/或其与可水解有机硅化合物的反应产物，其中 n 是 0 或 1 至 30 的整数， m 是 0 或 1 至 30 的整数，和 n 和 m 的和大于 5，和 p 是 1、2 或 3，本发明还涉及其制备方法，并涉及其用途。

1. 基于有机硅化合物的可交联组合物，其含有至少一种下式的化合物：



和/或其与可水解有机硅化合物的反应产物，其中

n 是 0 或 1 至 30 的整数，

m 是 0 或 1 至 30 的整数，且

n 和 m 之和大于 5，且

p 是 1、2 或 3。

2. 如权利要求 1 所述的可交联组合物，其中 p 等于 1 或 2。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的可交联组合物，其中 p 等于 1。

4. 如权利要求 1 至 3 的一项或多项所述的可交联组合物，其是一种可通过缩合反应交联的组合物。

5. 如权利要求 1 至 4 的一项或多项所述的可交联组合物，其可以使用下列材料制备：

(A) 含有至少两个可缩合基团的有机硅化合物，

(B) 式 (III) 的化合物和/或其与可水解有机硅化合物的反应产物，以及在适当情况下

(C) 交联剂。

6. 如权利要求 5 所述的可交联组合物，按有机硅化合物 (A) 重量为 100 份计，其含有 0.01 至 5 重量份的组分 (B)。

7. 如权利要求 1 至 6 的一项或多项所述的可交联组合物，其包括：

(A) 含有式 (I) 的单元的有机硅化合物，

(B) 式 (III) 的化合物和/或其与可水解有机硅化合物的反应产

物，

在适当情况下

(C) 式 (IV) 的交联剂，

在适当情况下

(D) 固化促进剂，

在适当情况下

(E) 增塑剂，

在适当情况下

(F) 填料，

在适当情况下

(G) 偶联剂，和

在适当情况下

(H) 添加剂。

8. 一种模塑品，其通过如权利要求 1 至 7 的一项或多项所述的本发明的组合物交联而制造。

基于有机硅化合物的可交联组合物

技术领域

本发明涉及在使用过程中具有非常好的操作性能的基于有机硅化合物的可交联组合物，涉及其制备方法，及涉及其用途。

背景技术

可以在排除水的情况下储存、但在室温下加入水时硬化以产生高弹体的单组分密封组合物是已知的。在例如建筑业中大量使用这些产品。这些混合物以含有封端甲硅烷基、具有活性取代基（如 OH 基或可水解基团，例如烷氧基或乙酰氧基）的聚合物为基础。这些密封组合物还可以含有填料、增塑剂、交联剂、催化剂以及添加剂。密封组合物中的添加剂不仅能够使固化产品性能的所选方面最优化，还可以在固化过程中和实际应用过程中改善密封组合物的特定性能。

密封组合物通常从管、芯筒或管状袋中挤出，随后在接缝处用手指或用辅助工具抹平。它们在基本不改变其形状的情况下留在所述接缝中直到完全固化。在 US-A 4,304,897 中举例描述了对未固化密封组合物的物理稳定性起作用的流变添加剂。列举的聚醚硅氧烷共聚物降低了硅氧烷密封组合物的流动性水平，结果是，它们在重力影响下，也就是在极小剪切力的影响下不流动或仅具有最小流动。

在施用过程中，通常对糊状密封组合物有基本更高水平的要求。例如，当用手指或用抹平工具抹平密封组合物时，需要提供最大阻力，以使接合过程最优化。可以通过技术方法，通过测量规定形状的物体达到一定插入深度所需的力，由此测量该阻力。抹平过程中的阻力所用的另一技术术语是“稠度 (body)”。密封组合物的使用者常常抱怨“稠度”不足。一旦抹平过程结束，通常要求密封组合物在没有拉长的拉丝的情况下与抹平工具分离，由此可以进行整洁的接缝整饰。

EP-A 857 760 描述了多种用于降低硅氧烷密封组合物拉丝水平的非离子型化合物，尤其是聚乙烯-聚丙烯嵌段共聚物。称为“稠度”的

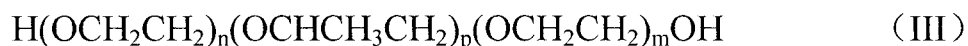
性能（即在接合过程中该密封组合物的上述阻力）并未由此改善，或未充分改善。为了实现密封组合物的足够的抗变形值，已知的非离子化合物也必须以明显削弱密封组合物对底材的粘合性的量存在。因此这些量以外的实践是不可能的。

另一已知用于提高未固化密封组合物的抗变形形的方法在于提高通常总是存在的细粒填料的比例。但是，不得不加入混合物中以达到令人满意的使用性能的细粒填料的量使得过量的填料含量赋予随后固化的橡胶对接合-组合物用途而言不充分的机械性能，例如过高的硬度或缺乏足够的伸长性。

按照现有技术，密封组合物中非硅氧烷类（non-siliconic）增塑剂的存在，使得硅氧烷密封组合物更难实现理想的使用性能。通常使用有机烃，其由石油蒸馏和适当馏分的加工（work-up）制得。这些极大降低密封组合物在抹平过程中对工具产生的阻力。

发明内容

本发明提供了基于有机硅化合物的可交联组合物，其含有至少一种下式的化合物



和/或其与可水解有机硅化合物的反应产物，其中

n 是 0 或 1 至 30 的整数，优选 1 至 15 的整数，

m 是 0 或 1 至 30 的整数，优选 1 至 15 的整数，和

n 和 m 之和大于 5，且

p 是 1、2 或 3，优选 1 或 2，特别优选 1。

该可交联组合物优选为可通过缩合反应交联的组合物。

对于本发明，术语“缩合反应”也可以同时包括任何在先的水解步骤。

对于本发明，术语“可缩合基团”也指那些同时包括任何在先水解步骤的基团。

本发明的组合物特别优选为能够使用以下物质制备的那些：

(A) 含有至少两个可缩合基团的有机硅化合物，

(B) 式 (III) 的化合物和/或其与可水解有机硅化合物的反应产

物，以及如果适当，

(C) 交联剂。

所使用的并参与交联反应的该有机硅化合物中存在的可缩合基团可以是任何所需基团，例如羟基、肟基 (oximato groups)、氨基和有机氧基 (organyloxy groups)。

本发明所用的有机硅化合物 (A) 可以是含有至少两个可缩合基团的任何有机硅化合物，它们迄今为止也用在可经缩合反应交联的组合物中。这些可以是纯硅氧烷，即 $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ 结构，或 silcarbanes，即 $\equiv\text{Si-R}''\text{-Si}\equiv$ 结构， R'' 是二价烃基，取代或未取代或被杂原子插入 (be interrupted)，或可以是含有任何所需有机硅基团的共聚物。

本发明所用的有机硅化合物 (A) 优选为含有下式的单元的那些化合物



其中，

R 可以相同或不同，并且是取代或未取代的可以被氧原子插入的烃基，

Y 可以相同或不同，并且是羟基或可水解的基团，

a 是 0、1、2 或 3，优选 1 或 2，且

b 是 0、1、2 或 3，优选 0、1 或 2，特别优选 0，和

条件是 a 和 b 之和小于或等于 4 且每个分子中存在至少两个 Y 基团。

a 和 b 之和优选小于或等于 3。

基团 R 优选是具有 1 至 18 个碳原子的一价烃基，其优选被卤素原子、被氨基、被醚基、被酯基、被环氧基、被巯基、被氰基或被(聚)乙二醇基取代，后者由氧乙烯单元和/或氧丙烯单元组成，并且在此特别优选的是具有 1 至 12 个碳原子的烷基，特别是甲基。但是，基团 R 也可以是例如将两个甲硅烷基彼此键合起来的二价基团。

基团 R 的例子是烷基，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 -和 β -苯乙基。

被取代的基团 R 的例子是甲氧基乙基、乙氧基乙基和乙氧基乙氧基乙基。

二价基团 R 的例子是聚异亚丁二基和丙二基封端聚丙二醇基。

基团 Y 的例子是羟基，以及目前已知的任何可水解基团，例如未取代或取代的并通过氧原子或氮原子键合到硅原子上的烃基。

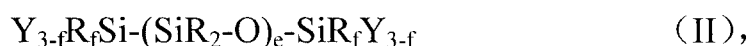
基团 Y 优选是羟基、-OR¹基团，其中 R¹是未取代或取代的烃基，该烃基可以被氧原子插入，例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基和 2-甲氧基乙氧基；酰氧基，如乙酰氧基；氨基，如甲氨基、二甲氨基、乙氨基、二乙氨基和环己氨基；酰氨基，如 N-甲基-乙酰氨基和苯甲酰氨基；氨氧基 (aminoxy radical)，如二乙基氨氧基；肟基 (oximo radical)，如甲基乙基肟基和甲基异丁基肟基；以及烯氧基 (enoxy radical)，如 2-丙氧基 (2-propenoxy radical)。

基团 R¹的例子是对 R 所述的一价基团。

基团 R¹优选是具有 1 至 12 个碳原子的烷基，特别优选甲基或乙基。

基团 Y 特别优选是羟基、-OR¹基团（其中 R¹如上定义）、乙酰氧基和肟基，特别是羟基、甲氧基、乙氧基、乙酰氧基和甲基乙基肟基，极优选的是乙酰氧基。

本发明所用的有机硅化合物 (A) 特别优选为下式的那些



其中

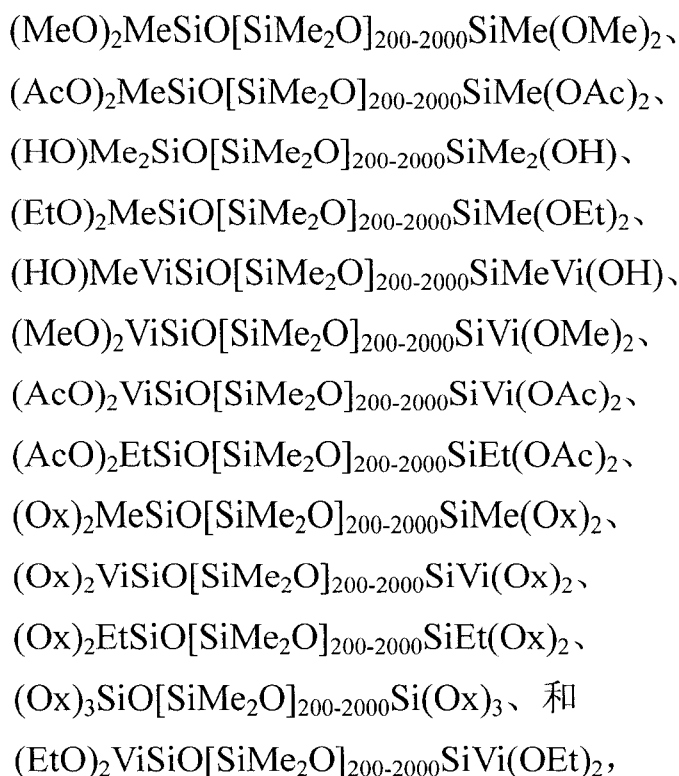
R 和 Y 各自相同或不同，并具有上述定义之一，

e 是 30 至 3000，且

f 是 0、1 或 2。

如果 Y 是 -OH，f 优选为 2；如果 Y 是甲氧基、乙氧基或乙酰氧基，f 优选为 1 或 0。

有机硅化合物 (A) 的例子是



其中 Me 是甲基, Et 是乙基, Vi 是乙烯基, Ac 是乙酰氧基, Ox 是甲基乙基酮肟基。

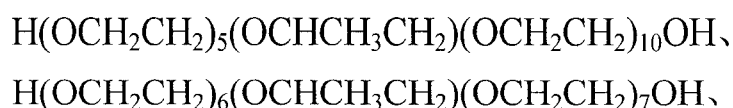
在 25°C 下、在每种情况下, 本发明使用的有机硅化合物 (A) 的粘度优选为 100 至 10^6 mPas, 特别优选为 10^3 至 350 000 mPas。

有机硅化合物 (A) 是市售产品, 或可以通过硅化学中常见的方法制备。

本发明所用的组分 (B) 优选是式 (III) 的化合物, 其中 OH 基团可以完全或以一定程度与该组合物的其它成分, 特别是与交联剂 (C) 反应, 甚至在混合过程结束前进行反应。但是, 当然可能使用式 (III) 的化合物与可水解有机硅化合物, 例如交联剂 (C) 的反应产物作为组分 (B)。

本发明所用的组分 (B) 优选为式 (III) 的组分, 其中 n 和 m 之和为 5 至 25, 特别优选其中 n 和 m 之和为 10 至 15 的组分, 特别为 12 至 14。

本发明所用的化合物 (B) 的例子是



H(OCH₂CH₂)₅(OCHCH₃CH₂)(OCH₂CH₂)₂₀OH、
 H(OCH₂CH₂)₇(OCHCH₃CH₂)(OCH₂CH₂)₇OH、
 H(OCH₂CH₂)₂(OCHCH₃CH₂)(OCH₂CH₂)₁₂OH、
 H(OCH₂CH₂)₅(OCHCH₃CH₂)₂(OCH₂CH₂)₁₀OH、
 H(OCH₂CH₂)₆(OCHCH₃CH₂)₂(OCH₂CH₂)₆OH 和/或它们与交联剂
 (C) 的反应产物，

其优选为 H(OCH₂CH₂)₅(OCHCH₃CH₂)(OCH₂CH₂)₁₀OH、
 H(OCH₂CH₂)₆(OCHCH₃CH₂)(OCH₂CH₂)₇OH、
 H(OCH₂CH₂)₅(OCHCH₃CH₂)(OCH₂CH₂)₂₀OH、
 H(OCH₂CH₂)₇(OCHCH₃CH₂)(OCH₂CH₂)₇OH、
 H(OCH₂CH₂)₂(OCHCH₃CH₂)(OCH₂CH₂)₁₂OH 和/或它们与交联剂
 (C) 的反应产物，

特别优选为

H(OCH₂CH₂)₆(OCHCH₃CH₂)(OCH₂CH₂)₇OH、
 H(OCH₂CH₂)₇(OCHCH₃CH₂)(OCH₂CH₂)₇OH、
 H(OCH₂CH₂)₂(OCHCH₃CH₂)(OCH₂CH₂)₁₂OH
 和/或它们与交联剂 (C) 的反应产物。

化合物 (B) 是市售产品，或可以通过有机化学中常见的方法制备。

在每种情况下，按有机硅化合物 (A) 重量为 100 份计，本发明的组合物含有 0.01 至 5 重量份、特别优选 0.05 至 1.0 重量份、特别是 0.1 至 0.7 重量份的组分 (B)。

在适当时用在本发明组合物中的交联剂 (C) 可以是目前已知的任何合意的含有至少三个可缩合基团的交联剂，例如，含有至少三个有机氧基 (organyloxy) 的硅烷或硅氧烷。

在适当时用在本发明组合物中的交联剂 (C) 优选为下式的有机硅化合物或其部分水解产物



其中，

R² 可以相同或不同，并且是一价的、未取代或取代的烃基，其可以被氧原子插入，

Z 可以相同或不同，除羟基外其定义如上对 Y 所述，且

c 是 3 或 4。

这些部分水解产物可以是部分均质水解产物，即式 (IV) 的一种有机硅化合物的部分水解产物，或可以是部分共水解产物 (cohydrolyzates)，即式 (IV) 的至少两种不同类型的有机硅化合物的部分水解产物。

尽管在式 (IV) 中并未规定，在适当时使用的本发明的有机硅化合物可以根据制备方法含有低比例的羟基，优选高至最多所有 Si 键合基团的 5%。

如果在适当时用在本发明组合物中的交联剂 (C) 是式 (IV) 的有机硅化合物的部分水解产物，则优选含有最多 6 个硅原子的那些。

基团 R^2 的例子是如上对基团 R 所提到的单价例子，优选含有 1 至 12 个碳原子的烃基，特别优选甲基和乙烯基。

Z 的例子是除羟基外对 Y 所述的例子。

在适当时用在本发明组合物中的交联剂 (C) 优选为四甲氧基硅烷、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、3-(环氧丙氧基)丙基三乙氧基硅烷、1,2-双(三甲氧基甲硅烷基)乙烷、1,2-双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷、甲基三(甲基乙基酮肟)硅烷、乙烯基三(甲基乙基酮肟)硅烷、四(甲基乙基酮肟)硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、二甲基二乙酰氧基硅烷、甲基乙烯基二乙酰氧基硅烷、以及所述有机硅化合物的部分水解产物，例如，六乙氧基二硅氧烷。

适当时用在本发明组合物中的交联剂 (C) 特别优选为四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、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、1,2-双(三甲氧基甲硅烷基)乙烷、1,2-双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷、甲基三(甲基乙基酮肟)硅烷、乙烯基三(甲基乙基酮肟)硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、和它们的部分水解产物，特别是甲基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、甲基三(甲基乙基酮肟)硅烷、乙烯基三(甲基乙基酮肟)硅烷、甲基三乙

酰氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、以及它们的部分水解产物。

适当时用在本发明组合物中的交联剂(C)是市售产品,或可以通过硅化学中已知的方法制备。

如果本发明的组合物含有交联剂(C),按每种情况下有机硅化合物(A)的重量为100份计,其量优选为0.01至20重量份,特别优选为0.5至10重量份,特别是3至8重量份。

除上述组分(A)、(B)和适当情况下的(C)之外,本发明的组合物还包括目前已经用在可经缩合反应交联的组合物中的任何其它物质,例如,固化促进剂(D)、增塑剂(E)、填料(F)、偶联剂(G)和添加剂(H)。

可用的固化促进剂(D)是目前已经用在可经缩合反应交联的组合物中的任何固化促进剂。固化促进剂(D)的例子是钛化合物和有机锡化合物,例如二月桂酸二正丁基锡和二乙酸二正丁基锡、氧化二正丁基锡、二乙酸二辛基锡、二月桂酸二辛基锡、氧化二辛基锡、以及这些化合物与烷氧基硅烷(如四乙氧基硅烷)的反应产物,优选为二乙酸二正丁基锡和氧化二丁基锡在硅酸四乙酯中的水解产物,特别优选为氧化二正丁基锡在硅酸四乙酯中的水解产物。

如果本发明的组合物含有固化促进剂(D),每种情况下按组分(A)的重量为100份计,其量优选为0.01至3重量份,优选为0.05至2重量份。

增塑剂(E)的例子是在室温下为液体并被三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷,特别是在25°C下粘度为50至1000mPas的那些,室温和环境压力下为液体且主要由 $-\text{SiO}_{3/2}$ 单元和 $\equiv\text{SiO}_{1/2}$ 单元(称为T和M单元)构成的有机聚硅氧烷、以及主要由环烷烃单元和链烷单元构成的高沸点烃,例如石蜡油或矿物油。

增塑剂(E)优选为高沸点烃。

在每种情况下按有机硅化合物(A)重量为100份计,本发明组合物中存在的增塑剂(E)的量优选为0至300重量份、特别优选为10至200重量份,尤其为20至100重量份。

填料(F)的例子是非增强型填料,即BET表面积最高为50米²/

克的填料，例如石英、硅藻土、硅酸钙、硅酸铝、沸石（zeolyte）、金属氧化物粉末（例如氧化铝、氧化钛、氧化铁或氧化锌或它们的混合氧化物）、硫酸钡、碳酸钙、石膏、氮化硅、碳化硅、氮化硼、玻璃粉和塑料粉末（例如聚丙烯腈粉末）；增强型填料，即 BET 表面积大于 50 米²/克的填料，如火成二氧化硅、沉淀二氧化硅、沉淀碳酸钙、炭黑（例如炉法炭黑和乙炔黑），以及具有高 BET 表面积的硅-铝混合氧化物；纤维填料，例如石棉以及枝状纤维。所述纤维可以如下疏水化：例如通过用有机硅烷或用有机硅氧烷或用硬脂酸处理、或通过羟基醚化以获得烷氧基。如果使用填料（F），其优选为亲水火成二氧化硅和沉淀或研碎的碳酸钙。

在每种情况下按有机硅化合物（A）重量为 100 份计，本发明组合中存在的填料（F）的量优选为 0 至 300 重量份，特别优选 1 至 200 重量份，尤其为 5 至 200 重量份。

本发明的组合中使用的偶联剂（G）的例子是含有官能团的硅烷和有机聚硅氧烷，例如含有环氧丙氧基丙基、氨基丙基或甲基丙烯酰氧基丙基的那些。但是，如果另一种成分，如有机硅化合物（A）或交联剂（C）本身含有所述官能团，则可以无需加入偶联剂。

按每种情况下有机硅化合物（A）重量为 100 份计，偶联剂（G）在本发明组合中的存在量优选为 0 至 50 重量份，特别优选 1 至 20 重量份，特别是 1 至 10 重量份。

添加剂（H）的例子是颜料、染料、添味剂、氧化抑制剂、影响电性能的试剂（例如导电炭黑）、阻燃剂、光稳定剂、杀真菌剂、用于延长结皮时间的试剂（例如含有 Si-C-键合巯基烷基的硅烷）、发泡剂（cell-generating agent）（例如偶氮二酰胺）、热稳定剂、清除剂（如含有 Si-N 的甲硅烷基酰胺或硅氮烷）、助催化剂（如路易斯酸和布朗斯台德酸，例如磺酸、磷酸、磷酸酯、膦酸和膦酸酯）、具有触变效应的试剂（例如磷酸酯）、有机溶剂（例如烷基芳族化合物）以及组分（A）以外的任何合意的硅氧烷。

可用作组分（H）的硅氧烷的例子是每分子正好含有一个基团 Y 的由式（I）单元组成的硅氧烷，例如，单羟基二有机聚硅氧烷。这些单官能硅氧烷优选用于控制模量。

如果本发明的组合物含有添加剂 (H)，如优选的那样，按每种情况下有机硅化合物 (A) 重量为 100 份计，其量优选为 0.01 至 100 重量份，特别优选 0.1 至 30 重量份，尤其为 0.3 至 10 重量份。

本发明的组合物特别优选为由下列材料构成的那些：

(A) 含有式 (I) 的单元的有机硅化合物，

(B) 式 (III) 的化合物和/或其与可水解有机硅化合物的反应产物，

在适当的情况下

(C) 式 (IV) 的交联剂，

在适当情况下

(D) 固化促进剂，

在适当情况下

(E) 增塑剂，

在适当情况下

(F) 填料，

在适当情况下

(G) 偶联剂，和

在适当情况下

(H) 添加剂。

本发明的组合物优选为粘性至糊状的组合物。

为了提供本发明的组合物，所有组分可以以任何合意的顺序彼此混合在一起。混合可以在室温和环境气氛的压力（即 900 至 1100hPa）下进行。如果需要，混合也可以在较高的温度（例如 35°C 至 135°C）下进行。另一种可能性是在低压（例如在 30 至 500hPa 的绝对压力）下混合一段时间或完全在低压下混合，以便去除挥发性化合物或空气。

组成分的至少两种不同类型的混合物。

空气的通常水含量足以供本发明的组合物交联。本发明的组合物的交联优选在室温下进行。如果需要，其也可以在高于或低于室温，例如在 -5°C 至 15°C 或在 30°C 至 50°C 的温度下，和/或通过超过空气正常水含量的水浓度进行。

优选在 100 至 1100hPa 的压力下进行交联，特别是在环境气氛的

压力下，即大约 900 至 1100hPa。

本发明还提供经本发明组合物的交联制成的模塑品。

本发明的组合物还可以用于任何预期目的，只要能够对其使用能在排除水的情况下储存并在室温下在加入水时交联以生成高弹体的组合物。

本发明的组合物因此具有优异的适用性，例如在建筑中、在陆地车辆中、在船只中和在飞行器中作为用于接缝（包括垂直延伸接缝）、和用于间隙宽度为例如 10 至 40 毫米的类似孔隙的密封组合物，或例如在窗户建构中或在陈列橱柜生产中作为粘合剂或油灰组合物，或者例如用于保护性涂层制造（包括用于连续暴露在淡水或盐水中的表面的保护性涂层），或防滑涂层或弹性模塑品的制造，或用于电气或电子设备的绝缘。

本发明的组合物的优点在于其容易制备并具有高抗变形性。

本发明的组合物的另一优点在于其在应用过程中具有极好的操作性能，并在多种用途中具有优异的使用性能。

本发明的可交联组合物的优点在于它们以非常高的储存稳定性和高交联速率为特征。

本发明的组合物的另一优点在于，其在应用过程中产生的拉丝量小，而且一旦固化，它们具有低模量特性。

在下述实施例中，除非另行说明，所述所有粘度均以 25°C 的温度为基础。除非另行说明，在环境气氛的压力（即大约 1000hPa）和在室温（即大约 23°C）下，或者在不进行额外加热或冷却的情况下在室温混合反应物时形成的温度下，和在大约 50% 的相对湿度下，进行下列实施例。除非另行说明，所有份数和百分比数据均按重量计。

发明实施例 1

520 克粘度为 80000mPa.s 的 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷和 190 克 40°C 下运动粘度为 6.2 平方毫米/秒、粘度-密度常数为 0.79 且沸点范围为 300 至 370°C 的烃混合物在行星式齿轮混合机中与 22 克乙基三乙酰氧基硅烷和 10 克甲基三乙酰氧基硅烷混合 5 分钟。随后加入 60 克比表面积为 150 平方米/克的火成二氧化硅（以商标 HDK[®] V15 购自

Wacker Chemie AG, Munich, Germany)。真空均化 20 分钟后,通过在真空中混合加入 2.4 克由大约 13 个环氧乙烷单元和 1 个环氧丙烷单元组成并具有大约 600 克/摩尔摩尔质量的聚亚烷基二醇和 0.4 克二乙酸二丁基锡。将制得的产品抽干 (drawn off) 以便储存在防湿包装内。

对比例 1A

520 克粘度为 80000mPa.s 的 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷和 190 克 40°C 下运动粘度为 6.2 平方毫米/秒、粘度-密度常数为 0.79 和沸点范围为 300 至 370°C 的烃混合物在行星式齿轮混合机中与 22 克乙基三乙酰氧基硅烷和 10 克甲基三乙酰氧基硅烷混合 5 分钟。随后加入 60 克比表面积为 150 平方米/克的火成二氧化硅 (以商标 HDK[®] V15 购自 Wacker Chemie AG, Munich, Germany)。真空均化 20 分钟后,通过在真空中混合加入 0.4 克二乙酸二丁基锡。将制得的产品抽干以储存在防湿包装内。

对比例 1B

520 克粘度为 80000mPa.s 的 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷和 190 克 40°C 下运动粘度为 6.2 平方毫米/秒、粘度-密度常数为 0.79 和沸点范围为 300 至 370°C 的烃混合物在行星式齿轮混合机中与 22 克乙基三乙酰氧基硅烷和 10 克甲基三乙酰氧基硅烷混合 5 分钟。随后加入 60 克比表面积为 150 平方米/克的火成二氧化硅 (以商标 HDK[®] V15 购自 Wacker Chemie AG, Munich, Germany)。真空均化 20 分钟后,通过在真空中混合加入 2.4 克摩尔质量约为 600 克/摩尔的聚乙二醇和 0.4 克二乙酸二丁基锡。将制得的产品抽干以储存在防湿包装内。

对比例 1C

520 克粘度为 80000mPa.s 的 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷和 190 克 40°C 下运动粘度为 6.2 平方毫米/秒、粘度-密度常数为 0.79 和沸点范围为 300 至 370°C 的烃混合物在行星式齿轮混合机中与 22 克乙基三乙酰氧基硅烷和 10 克甲基三乙酰氧基硅烷混合 5 分钟。随后加入 60 克比表面积为 150 平方米/克的火成二氧化硅 (以商标 HDK[®] V15 购自

Wacker Chemie AG, Munich, Germany)。真空均化 20 分钟后, 通过在真空中混合加入 2.4 克摩尔质量为大约 725 克/摩尔的聚丙二醇和 0.4 克二乙酸二丁基锡。将制得的产品抽干以便储存在防湿包装内。

制成的所有密封组合物具有 20 分钟的结皮时间 (skinning time) (25°C, 50%相对湿度) 并在 7 天内固化 (25°C, 50%相对湿度) 以获得 Shore A 硬度为 20 (ISO 868) 的弹性体材料。

在 25°C 下进行性能测试以表征未固化的样品。结果列在表 1 中。

由 310 毫升 PE 芯筒, 采用 2.5 巴的挤压压力和 3.0 毫米的喷嘴直径测定挤压速率。

为了测定该密封组合物的抗变形性, 通过 Zwick 测试机将具有 5 毫米圆柱状外延部分的直径 25 毫米的半球挤压到 50 毫升 PE 烧杯中。在将无气泡的未固化密封组合物装入烧杯且并将其表面匀平后, 立刻开始每次测量。

当半球体在插入密封组合物 20 毫米后抽出时, 测定在粘附的密封组合物断裂前由半球带出的长度, 由此测定拉丝。

表 1

	挤压速率 克/分钟	最大插入力 克	拉丝 毫米
发明实施例 1	85	336	11
对比例 1A	102	232	17
对比例 1B	97	333	14
对比例 1C	94	253	14

本发明实施例 1 的混合物显示出合意的少量拉丝和高插入力 (penetration force), 且其挤压速率在此也具有合意的低值。

发明实施例 2

470 克粘度为 80000mPa.s 的 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷和 240 克粘度为 1000mPa.s 的三甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷在行星式齿轮混合机中与 24 克乙基三乙酰氧基硅烷和 12 克甲基三乙酰氧基硅烷混合 5 分钟。随后加入 60 克比表面积为 150 平方米/克的火成二氧化

硅（以商标 HDK[®] V15 购自 Wacker Chemie AG, Munich, Germany）。真空均化 20 分钟后，通过在真空中混合加入 2.4 克由大约 13 个环氧乙烷单元和 1 个环氧丙烷单元组成且摩尔质量为大约 600 克/摩尔的聚亚烷基二醇和 0.4 克二乙酸二丁基锡。将制得的产品抽干以便储存在防湿包装内。

对比例 2A

470 克粘度为 80000mPa.s 的 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷和 240 克粘度为 1000mPa.s 的三甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷在行星式齿轮混合机中与 24 克乙基三乙酰氧基硅烷和 11 克甲基三乙酰氧基硅烷混合 5 分钟。随后加入 60 克比表面积为 150 平方米/克的火成二氧化硅（以商标 HDK[®] V15 购自 Wacker Chemie AG, Munich, Germany）。真空均化 20 分钟后，在真空中加入 0.4 克二乙酸二丁基锡。将制得的产品抽干以便储存在防湿包装内。

制成的两种密封组合物具有 20 分钟的结皮时间（25℃，50%相对湿度）并在 7 天内固化（25℃，50%相对湿度）以获得 Shore A 硬度为 21（ISO 868）的弹性体材料。

如本发明实施例 1 中所述在 25℃ 进行性能测试以表征未固化的样品。结果列在表 2 中。

表 2

	挤压速率 克/分钟	最大插入力 克	拉丝 毫米
发明实施例 2	53	437	12
对比例 2A	65	320	14

本发明实施例 2 的混合物在最小挤压速率下具有合意的高插入力。

发明实施例 3

480 克聚二甲基硅氧烷混合物（其中硅氧烷被二甲氧基甲基甲硅烷基和/或二甲氧基乙基甲硅烷基封端，且二甲氧基甲基甲硅烷基端基对二甲氧基乙基甲硅烷基端基的比率为大约 1:1，其粘度为

80000mPa.s)、175 克粘度为 1000mPa.s 的三甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷、40 克 40℃下运动粘度为 6.2 平方毫米/秒、粘度-密度常数为 0.79 和沸点范围为 300 至 370℃的烃混合物、25 克甲基三甲氧基硅烷、20 克由 1 份氨基丙基三乙氧基硅烷与 1 份乙氧基含量为 37%的甲基三乙氧基硅烷水解产物反应制成的偶联剂、和 7 克氨基丙基三甲氧基硅烷在行星式齿轮混合机中彼此混合并搅拌 15 分钟。随后通过混合 63 克比表面积为 150 平方米/克的火成二氧化硅、1.5 克辛基膦酸、2.4 克由大约 13 个环氧乙烷单元和 1 个环氧丙烷单元组成且摩尔质量为大约 600 克/摩尔的聚亚烷基二醇，以及 2.8 克通过二乙酸二正丁基锡和四乙氧基硅烷反应制成的锡催化剂，由此经均匀加入来完成混合物。

将制得的产品抽干以便储存在防湿包装内。

对比例 3A

560 克聚二甲基硅氧烷混合物(其中硅氧烷被二甲氧基甲基甲硅烷基和/或二甲氧基乙氧基甲硅烷基封端，且二甲氧基甲基甲硅烷基端基对二甲氧基乙氧基甲硅烷基端基的比率为大约 1:1，其粘度为 80000mPa.s)、90 克粘度为 1000mPa.s 的三甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷、40 克 40℃下运动粘度为 6.2 平方毫米/秒、粘度-密度常数为 0.79 和沸点范围为 300 至 370℃的烃混合物、25 克甲基三甲氧基硅烷、20 克由 1 份氨基丙基三乙氧基硅烷与 1 份乙氧基含量为 37%的甲基三乙氧基硅烷水解产物反应制成的偶联剂、和 7 克氨基丙基三甲氧基硅烷在行星式齿轮混合机中彼此混合并搅拌 15 分钟。随后通过混合 63 克比表面积为 150 平方米/克的火成二氧化硅、1.5 克辛基膦酸和 2.8 克通过二乙酸二正丁基锡和四乙氧基硅烷反应制成的锡催化剂，由此经均匀加入来完成混合物。

将制得的产品抽干以便储存在防湿包装内。

制成两种密封组合物具有 10 分钟的结皮时间(25℃, 50%相对湿度)并在 7 天内固化(25℃, 50%相对湿度)以获得 Shore A 硬度为 19 (ISO 868) 的弹性体材料。

如本发明实施例 1 中所述在 25℃进行性能测试以表征未固化的样品。结果列在表 3 中。

表 3

	挤压速率 克/分钟	最大插入力 克	拉丝 毫米
发明实施例 3	62	432	11
对比例 3A	77	366	12

本发明实施例 3 的混合物在最小挤压速率下具有合意的高插入力。

发明实施例 4

300 克聚二甲基硅氧烷混合物(其中硅氧烷被二甲氧基甲基甲硅烷基和/或二甲氧基乙烯基甲硅烷基封端,且二甲氧基甲基甲硅烷基端基对二甲氧基乙烯基甲硅烷基端基的比率为大约 1:1,其粘度为 300000mPa.s)、180 克粘度为 1000mPa.s 的三甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷、25 克甲基三甲氧基硅烷和 20 克由 1 份氨基丙基三乙氧基硅烷与 1 份乙氧基含量为 37%的甲基三乙氧基硅烷水解产物反应制成的偶联剂在行星式齿轮混合机中彼此混合并搅拌 15 分钟。随后通过混合 240 克平均粒径为 5 微米的重质碳酸钙、40 克比表面积为 150 平方米/克的火成二氧化硅、1.5 克辛基膦酸、2.4 克由大约 13 个环氧乙烷单元和 1 个环氧丙烷单元组成且摩尔质量为大约 600 克/摩尔的聚亚烷基二醇,以及 2.8 克通过二乙酸二正丁基锡和四乙氧基硅烷反应制成的锡催化剂,由此经均匀加入来完成混合物。

将制得的产品抽干以便储存在防湿包装内。

对比例 4A

300 克聚二甲基硅氧烷混合物(其中硅氧烷被二甲氧基甲基甲硅烷基和/或二甲氧基乙烯基甲硅烷基封端,且二甲氧基甲基甲硅烷基端基对二甲氧基乙烯基甲硅烷基端基的比率为大约 1:1,其粘度为 300,000mPa.s)、180 克粘度为 1000mPa.s 的三甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷、25 克甲基三甲氧基硅烷和 20 克由 1 份氨基丙基三乙氧基硅烷与 1 份乙氧基含量为 37%的甲基三乙氧基硅烷水解产物反应制成的偶联剂在行星式齿轮混合机中彼此混合并搅拌 15 分钟。随后通过混

合 240 克平均粒径为 5 微米的重质碳酸钙、40 克比表面积为 150 平方米/克的火成二氧化硅、2.0 克辛基膦酸和 2.0 克通过二乙酸二正丁基锡和四乙氧基硅烷反应制成的锡催化剂，由此经均匀加入来完成混合物。

将制得的产品抽干以便储存在防湿包装内。

制成两种密封组合物具有 10 分钟的结皮时间（25°C，50%相对湿度）并在 7 天内固化（25°C，50%相对湿度）以获得 Shore A 硬度为 20（ISO 868）的弹性体材料。

如本发明实施例 1 中所述在 25°C 进行性能测试以表征未固化的样品。结果列在表 4 中。

表 4

	挤压速率 克/分钟	最大插入力 克	拉丝 毫米
发明实施例 4	36	302	23
对比例 4A	41	230	30

本发明实施例 4 的混合物在最小的挤压速率的情况下具有合意的高插入力，且几乎不拉丝。

发明实施例 5

420 克粘度为 80,000mPa.s 的 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷和 260 克粘度为 1000mPa.s 的三甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷在行星式齿轮混合机中与 36 克甲基三丁酮肟（butanonoximo）硅烷和 4 克四丁酮肟硅烷混合 5 分钟。随后加入 64 克比表面积为 150 平方米/克的火成二氧化硅（以商标 HDK[®] V15 购自 Wacker Chemie AG, Munich, Germany）。真空均化 20 分钟后，通过在真空中混合以加入 2.4 克由大约 13 个环氧乙烷单元和 1 个环氧丙烷单元组成并具有大约 600 克/摩尔摩尔质量的聚亚烷基二醇和 15 克由 1 份氨基丙基三乙氧基硅烷与 1 份乙氧基含量为 37%的甲基三乙氧基硅烷水解产物反应制备的偶联剂，以及 0.4 克通过二乙酸二正丁基锡和四乙氧基硅烷反应制备的锡催化剂。

将制得的产品抽干以便储存在防湿包装内。

对比例 5A

420 克粘度为 80,000mPa.s 的 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷和 260 克粘度为 1000mPa.s 的三甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷在行星式齿轮混合机中与 36 克甲基三丁酮肟硅烷和 4 克四丁酮肟硅烷混合 5 分钟。随后加入 64 克比表面积为 150 平方米/克的火成二氧化硅（以商标 HDK[®] V15 购自 Wacker Chemie AG, Munich, Germany）。真空均化 20 分钟后，通过在真空中混合以加入 15 克由 1 份氨基丙基三乙氧基硅烷与 1 份乙氧基含量为 37%的甲基三乙氧基硅烷水解产物反应制备的偶联剂，0.4 克通过二乙酸二正丁基锡和四乙氧基硅烷反应制备的锡催化剂。

将制得的产品抽干以便储存在防湿包装内。

制成的两种密封组合物具有 15 分钟的结皮时间（25℃，50%相对湿度）并在 7 天内固化（25℃，50%相对湿度）以获得 Shore A 硬度为 20（ISO 868）的弹性体材料。

如本发明实施例 1 中所述在 25℃进行性能测试以表征未固化的样品。结果列在表 5 中。

表 5

	挤压速率 克/分钟	最大插入力 克	拉丝 毫米
发明实施例 5	37	456	16
对比例 5A	39	396	18

本发明实施例 5 的混合物在最小挤压速率下具有合意的高插入力，并具有相对少的拉丝。