



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116438259 A

(43) 申请公布日 2023. 07. 14

(21) 申请号 202180077621.8

(22) 申请日 2021.11.29

(30) 优先权数据

20211309.8 2020.12.02 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.05.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2021/083406 2021.11.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/117513 DE 2022.06.09

(71) 申请人 SIKA技术股份公司

地址 瑞士巴尔

(72) 发明人 R·萨特

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 冯奕

(51) Int.Cl.

C08L 83/04 (2006.01)

权利要求书3页 说明书24页

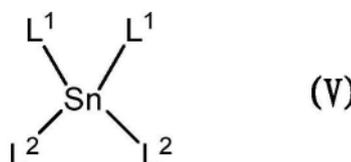
(54) 发明名称

具有较长混合器开放时间的快速固化双组
分有机硅组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种双组分有机硅组合物,其由以下组成:组分(A),其包含:至少一种羟基封端的聚二有机基硅氧烷(P);优选至少一种填料;基于组分(A)计0.05重量%至5.0重量%的乳化水;和组分(B),其包含:作为增塑剂的至少一种不可缩合的聚二有机基硅氧烷(W);作为交联剂的至少一种有机硅烷(V);至少一种用于交联聚二有机基硅氧烷的催化剂(K);其特征在于,所有有机硅烷(V)优选具有相同的可水解烷氧基硅烷基团,优选甲氧基硅烷基团;并且催化剂(K)是具有两个式(V)的硫醇盐配体的锡络合物,其中配体(L¹)各自独立地是经由硫配位的烷基硫醇盐,尤其是C₆至C₁₆烷基硫醇盐,其中配体(L¹)任选地具有甲基二烷氧基硅烷基团,优选甲基二甲氧基硅烷基团,并且配体(L²)各自独立地是烷基配体,尤其是C₆至C₁₄烷基配体;和组分(B)含有基于组分(B)计小于5重量%的炭黑。根据本发明的组合

物允许非常长的适用期和混合器开放时间,同时允许非常快速的固化和优异的储存稳定性。



1. 一种双组分有机硅组合物, 其由组分A和组分B组成, 所述组分A包含:

- i) 至少一种羟基封端的聚二有机基硅氧烷P;
- ii) 优选地至少一种填料;
- iii) 基于组分A计0.05重量%至5.0重量%的乳化水;

所述组分B包含:

- i) 作为增塑剂的至少一种不可缩合的聚二有机基硅氧烷W;
- ii) 作为交联剂的至少一种有机硅烷V;
- iii) 至少一种用于交联聚二有机基硅氧烷的催化剂K;

其特征在于,

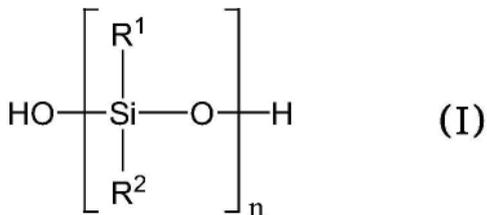
所有有机硅烷V优选具有相同的可水解烷氧基硅烷基团, 优选甲氧基硅烷基团; 以及催化剂K是具有两个硫醇盐配体的式(V)的锡络合物,



其中配体 L^1 各自独立地为经由硫配位的烷基硫醇盐, 尤其是 C_6 至 C_{16} 烷基硫醇盐, 其中配体 L^1 任选地具有甲基二烷氧基硅烷基团, 优选甲基二甲氧基硅烷基团, 并且配体 L^2 各自独立地为烷基配体, 尤其是 C_6 至 C_{14} 烷基配体; 以及

基于组分B计, 组分B含有小于5重量%的炭黑。

2. 如权利要求1所述的双组分有机硅组合物, 其特征在于所述羟基封端的聚二有机基硅氧烷P是式(I)的聚二有机基硅氧烷P',



其中

基团 R^1 和 R^2 各自独立地为具有1至12个碳原子并且任选地包括一个或多个杂原子和任选地一个或多个C-C多重键和/或任选地脂环族和/或芳族部分的直链或支化的单价烷基; 以及

选择n使得聚二有机基硅氧烷P'相对于聚苯乙烯的重均分子量 M_w 为500至250000g/mol。

3. 如权利要求2所述的双组分有机硅组合物, 其特征在于所述羟基封端的聚二有机基硅氧烷P'是式(I)的聚二有机基硅氧烷P1, 其中选择n使得聚二有机基硅氧烷P1相对于聚苯乙烯的重均分子量 M_w 为30'000至80'000g/mol; 或

作为聚二有机基硅氧烷P'使用以下物质的混合物:

i') 至少一种式(I)的羟基封端的聚二有机基硅氧烷P2, 其中选择n使得聚二有机基硅氧烷P2相对于聚苯乙烯的重均分子量 M_w 为 $>80'000$ 至 $250'000$ g/mol; 和

ii') 至少一种式(I)的羟基封端的聚二有机基硅氧烷P3, 其中选择n使得聚二有机基硅氧烷P3相对于聚苯乙烯的重均分子量 M_w 为500至 $\leq 30'000$ g/mol;

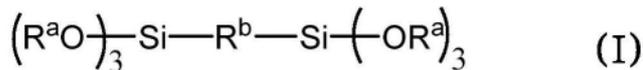
或作为聚二有机硅氧烷P'使用以下物质的混合物:

i”)至少一种式(I)的羟基封端的聚二有机硅氧烷P1,其中选择n使得聚二有机硅氧烷P1相对于聚苯乙烯的重均分子量 M_w 为30'000-80'000g/mol;和

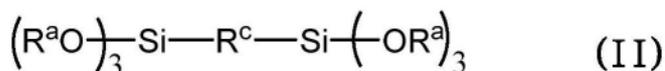
ii”)至少一种式(I)的羟基封端的聚二有机硅氧烷P3,其中选择n使得聚二有机硅氧烷P3相对于聚苯乙烯的重均分子量 M_w 为500至 ≤ 30000 g/mol。

4.如权利要求2和3中任一项所述的双组分有机硅组合物,其特征在于基团 R^1 和 R^2 是具有1至5个、尤其是1至3个碳原子的烷基,优选甲基。

5.根据前述权利要求中任一项所述的双组分有机硅组合物,其特征在于有机硅烷V含有按组分B计介于0重量%与50重量%之间的至少一种式(I)的第一有机硅烷V1;以及



含有基于组分B计2重量%至60重量%的至少一种式(I)的第二有机硅烷V2;



并且含有基于组分B计至多25重量%的未落入式(I)和(II)中的具有可水解烷氧基硅烷基团 $Si-OR^a$ 的其他有机硅烷V3;

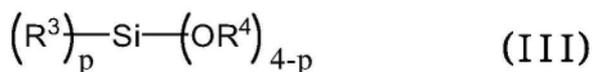
其中 R^a 是氢原子或乙基或甲基,尤其是甲基;

R^b 是具有2至20个碳原子的二价直链或支化的烷基或烯基,并且

R^c 为具有2至20个碳原子并含有至少一个仲氨基的二价直链或支化的烷基;

条件是所述组合物含有基于有机硅烷V2的量计小于10mol%的具有环氧基团的有机硅烷。

6.如权利要求5所述的双组分有机硅组合物,其特征在于有机硅烷V3包含至少一种式(III)的硅烷,

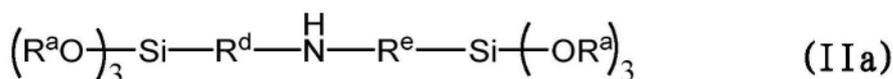


其中基团 R^3 各自独立地为具有1至12个碳原子并且任选地包含一个或多个杂原子和任选地一个或多个C-C多重键和/或任选地脂环族和/或芳族部分的直链或支化的一价烷基;

基团 R^4 是基团 R^a ;以及

p具有0至4的值,条件是如果p具有3或4的值,则至少p-2个基团 R^3 各自具有至少一个与聚二有机硅氧烷P的羟基基团有反应性、尤其是可缩合的基团。

7.如权利要求5或6中任一项所述的双组分有机硅组合物,其特征在于所述有机硅烷V2包含至少一种式(IIa)的有机硅烷,



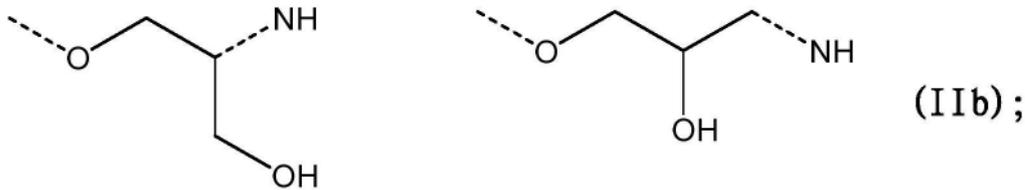
其中 R^d 为具有2至10个碳原子并且任选地含有羟基基团和醚氧的二价直链或支化的烷基基团,并且

R^e 为具有2至10个碳原子并且任选地含有仲氨基基团的二价直链或支化的烷基基团。

8.如权利要求7所述的双组分有机硅组合物,其特征在于所述有机硅烷V2为-有机硅烷V2a,其中式(IIa)中的基团 R^d 和 R^e 均为具有2至10个碳原子的二价直链或支化的烷基,尤其

是丙基;或

-有机硅烷V2b,其中式(IIa)中的基团R^e是任选地含有仲氨基的具有2至10个碳原子的二价直链或支化的烷基,并且基团R^d含有具有2至10个碳原子的二价直链或支化的烷基,尤其是丙基,并且另外含有式(IIb)中所示的两种结构单元之一



-或是有机硅烷V2a和有机硅烷V2b的混合物,其中所提及的有机硅烷V2a和V2b优选以1:2至2:1的重量比包含于组分B中。

9.如权利要求8所述的双组分有机硅组合物,其特征在于有机硅烷V2包含有机硅烷V2a,有机硅烷V2a以基于组分B计的5重量%至20重量%的量包含,并且有机硅烷V2包含有机硅烷V2b,有机硅烷V2b以基于组分B计的5重量%至20重量%的量存在,并且特征还在于至少一种有机硅烷V3以基于组分B计的2.5重量%至20重量%的量包含,并且催化剂K以基于组分B计的0.1重量%至1.5重量%的量包含于组分B中。

10.如权利要求7至9中任一项所述的双组分有机硅组合物,其特征在于有机硅烷V2b为在碳链中具有仲氨基的二价C₅烷基的基团R^e,并且基团R^d为在碳链中具有醚氧并且还具有羟基的直链二价C₆烷基。

11.如前述权利要求中任一项所述的双组分有机硅组合物,其特征在于,在式(V)的催化剂K中,两个配体L¹均为十二烷基硫醇盐并且两个配体L²均为辛基。

12.如前述权利要求中任一项所述的双组分有机硅组合物,其特征在于组分A与组分B的重量比为≥1:1,尤其是5:1至20:1,优选7:1至16:1。

13.如权利要求1至12中任一项所述的双组分有机硅组合物作为粘合剂、密封剂、涂料或作为浇注料的用途。

14.如权利要求13所述的用途,其特征在于所述双组分有机硅组合物用于窗户构造或立面构造。

15.固化的有机硅组合物,其特征在于它可由权利要求1-12中任一项所述的双组分有机硅组合物通过将组分A与组分B混合而获得。

具有较长混合器开放时间的快速固化双组分有机硅组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及双组分有机硅组合物领域。

现有技术

[0002] 双组分有机硅组合物已经长久已知并且在各种应用中特别被用作粘合剂和密封剂。广泛使用的产品特别是在室温下交联的双组分有机硅组合物,也称为RTV-2有机硅(RTV-2:“室温硫化,2部分有机硅”)。

[0003] 这种双组分有机硅组合物描述于例如EP 0 787 766 A1中。为了不损害其中描述的组合物的储存稳定性,或为了防止过早的不希望的固化,将主要成分(即 α , ω -二羟基聚二有机基硅氧烷和用于交联聚二有机基硅氧烷的催化剂和交联剂)储存在两个分开的组分中。在这种组合物的应用中,随后将两组分以预定的质量比或体积比混合在一起,这对于组合物的交联或固化是重要的。在固化进行太远之前仍可加工和施用混合物的时间被称为适用期或开放时间。

[0004] 如EP 0 787 766 A1中所述的此类双组分有机硅组合物的主要缺点是适用期和固化速率的相互依赖性。这些性质由双组分有机硅组合物的配方决定,但特别是通过所含有的反应性物质如交联剂的类型和量以及通过催化剂的量决定。这里典型地可以获得具有短适用期和快速固化的双组分有机硅组合物或具有长适用期和缓慢固化的双组分有机硅组合物。此外,所有这些组合物还具有与交联相关的典型固化特性,所述交联是缓慢或快速的,但从开始就恒定,因此在组分混合后粘度增加。这特别是在工业制造中是一个问题。期望的是,存在适合于该方法的适用期而无需等待时间,但是在施用后组合物非常快速地固化,以便所生产的零件可以快速向前移动。在非常短的适用期的情况下,另一个问题是混合物开始固化得太早,因此导致不合格和不希望的清洁操作。在过长的适用期和随后的缓慢固化的情况下,制造中的节拍时间由于等待时间而增加,这同样是不希望的。因此,理想的双组分有机硅组合物应当要具有长的适用期,但随后非常快速地固化。然而,这可能难以实现。

[0005] 快速固化的双组分有机硅组合物的另一个主要缺点是所谓的混合器开放时间问题。这主要发生在使用静态混合器等将两种组分混合在一起时。在此种情况下即是当两种组分在进入静态混合器时彼此相遇时,可能出现含催化剂的组分相对于含聚二有机基硅氧烷的组分的短暂局部浓度过高,这导致组合物在静态混合器内快速固化,其可以在施加期间和之后使混合器堵塞或可以显著缩短适用期。当含聚二有机基硅氧烷的组分相对于含催化剂的组分以重量比 $\geq 1:1$ 使用时,这特别成问题,这在实践中是常见的情况。

[0006] 解决该缺点的可能途径是例如减少含催化剂组分中催化剂的浓度,要么通过实际上减少催化剂含量,要么通过更多地稀释催化剂。然而,降低催化剂含量不可避免地导致固化时间的增加,即也导致适用期的增加,这通常是不希望的。另一方面,催化剂的较高稀释度意味着需要使用额外的稀释剂或需要将非反应性成分从含聚二有机基硅氧烷的组分转移到含催化剂的组分中,这可能伴随着固化组合物的加工性和/或力学受损,并且还限制了

组合物的设置可能性。

[0007] 因此,需要一种双组分有机硅组合物,其具有长的适用期并且同时具有长的混合器开放时间,即不易受上述不利的混合现象的影响,但是在适用期结束后非常快速地固化,以便具有所施加的组合物的制造部件可以尽可能快地向前移动。

[0008] 发明概述

[0009] 因此,本发明的目的是提供一种双组分有机硅组合物,其克服了现有技术的缺点,并且具有长的混合器开放时间(与混合比无关)和长的适用期,并且在适用期结束后固化非常快。此外,该组合物应该能够以低交联剂浓度配制,因此具有低水平的来自消除的醇的VOC污染,具有异常的储存稳定性,并且在固化后具有良好的机械性能。

[0010] 令人惊讶地,已经发现,该目的通过如权利要求1所述的双组分有机硅组合物实现。

[0011] 通过使用具有两个硫醇盐配体的特定催化剂(这对于本领域技术人员来说绝不是显而易见的),优选与作为交联剂的特定有机硅烷组合,可以提供具有长适用期和尤其是长混合器开放时间,并且可以以两种组分的广泛可定义的混合比使用的双组分有机硅组合物。根据本发明的双组分有机硅组合物具有稳健(robustes)的混合分布,即它们可以以聚合物组分与固化组分的广泛可选择的混合比使用。此外,根据本发明的双组分有机硅组合物具有异常良好的储存稳定性,尤其是在含有催化剂的固化组分方面。这显示出异常低的相分离倾向,因此即使在长时间储存后也可以无限制地使用。根据本发明的双组分有机硅组合物可以如此调节,使得可以实现例如25分钟的适用期和同时例如7-8分钟的混合器开放时间。同时,根据本发明的双组分有机硅组合物以足够快的速度固化,使得在优选的实施方案中,混合物在施用结束后4小时有80%固化,且适用期最多到30分钟。根据本发明的双组分有机硅组合物还表现出对各种基材的非常好的粘附能力。

[0012] 本发明的其它方面是其它独立权利要求的主题。本发明的特别优选的实施方案是从属权利要求的主题。

[0013] 发明详述

[0014] 本发明提供由组分A和组分B组成的双组分有机硅组合物,所述组分A包含:

[0015] i) 至少一种羟基封端的聚二有机基硅氧烷P;

[0016] ii) 优选地至少一种填料;

[0017] iii) 基于组分A计的0.05重量%至5.0重量%的乳化的水;

[0018] 所述组分B包含:

[0019] i) 作为增塑剂的至少一种不可缩合的聚二有机基硅氧烷W;

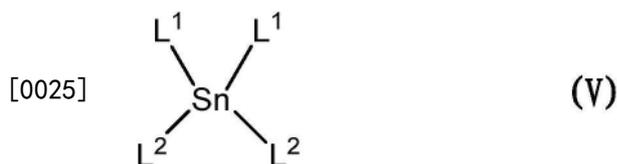
[0020] ii) 作为交联剂的至少一种有机硅烷V;

[0021] iii) 至少一种用于交联聚二有机基硅氧烷的催化剂K;

[0022] 其特征在于,

[0023] 所有有机硅烷V优选具有相同的可水解烷氧基硅烷基团,优选甲氧基硅烷基团;以及

[0024] 催化剂K是具有两个硫醇盐配体的式(V)的锡络合物,



[0026] 其中配体 L^1 各自独立地为经由硫配位的烷基硫醇盐,尤其是 C_6 至 C_{16} 烷基硫醇盐,其中配体 L^1 任选地具有甲基二烷氧基硅烷基团,优选甲基二甲氧基硅烷基团,并且配体 L^2 各自独立地为烷基配体,尤其是 C_6 至 C_{14} 烷基配体;以及

[0027] 基于组分B计,组分B含有小于5重量%的炭黑。

[0028] 在本文中,术语“硅烷基”是指与有机基团或聚有机硅氧烷基团键合的甲硅烷基,并且在硅原子上具有1-3个、特别是2或3个可水解的取代基。特别常见的可水解的取代基是烷氧基。这些硅烷基也称为“烷氧基硅烷基”。硅烷基也可以部分或完全水解的形式存在。

[0029] “氨基硅烷”和“环氧丙氧基硅烷”是指除了硅烷基团之外在有机基团上分别具有一个或多个氨基或环氧丙氧基基团的有机烷氧基硅烷。

[0030] “伯氨基”和“伯胺氮”分别是指 NH_2 基团及其与一个有机基团键合的氮原子,并且“仲氨基”和“仲胺氮”分别是指 NH 基团及其与两个有机基团键合的氮原子,所述两个有机基团也可以一起是环的一部分,并且“叔氨基”和“叔胺氮”分别是指 N 基团及其与三个有机基团键合的氮原子,它们中的两个或三个一起也可以是一个或多个环的一部分。

[0031] 术语“有机聚合物”包括化学上均匀但在聚合度、摩尔质量和链长方面不同的大分子的集合,其通过聚合反应(聚加成、加聚、缩聚)制备并且在聚合物主链中具有大部分的碳原子,以及这种大分子集合的反应产物。在本文的范畴内,具有聚有机硅氧烷主链的聚合物(通常称为“有机硅”)不是有机聚合物。

[0032] 本文中的“分子量”应理解为是指分子或分子一部分(也称为“基团”)的摩尔质量(克/摩尔)。“平均分子量”表示分子或基团的低聚物或聚合物混合物的数均 M_n ,其通常通过凝胶渗透色谱法(GPC)以聚苯乙烯为标准物测定。

[0033] 如果物质或组合物可以在室温下在合适的容器中长时间储存,通常至少6个月至9个月或更长时间,而这种储存不会导致其应用性质或使用性质、特别是粘度和交联速率变化至与其使用相关的程度,则其被描述为“储存稳定的”或“可储存的”。

[0034] 在本文件中,以“聚/多”开头的物质名称,例如多元醇,是指每分子形式上含有两个或更多个在其名称中出现的官能团的物质。

[0035] 本文件中的术语“聚合物”一方面包括化学上均匀但在聚合度、摩尔质量和链长方面不同的大分子的集合,所述集合通过聚合反应(聚加成、加聚、缩聚)制备。另一方面,该术语还包括来自聚合反应的这种大分子集合的衍生物,即通过在预定的大分子上的官能团的反应(例如加成或取代)获得的并且可以是化学上均匀或化学上不均匀的化合物。该术语还包括所谓的预聚物,即反应性低聚预加合物,其官能团参与大分子的构建。

[0036] 术语“适用期”或其同义词“开放时间”应理解为是指反应性组合物在施用后的可加工的持续时间。适用期的结束在大多数情况下与组合物粘度的升高有关,这种升高使得组合物不能进一步加工。

[0037] 术语“混合器开放时间”应理解为意指反应性组合物在静态混合器内的开放时间,即可加工持续时间。在此期间,材料可保留在混合器中而不显著改变其加工特性,并且不需

要吹扫或产物挤出以继续操作工序。

[0038] 本文中的式中的虚线在每种情况下表示取代基和其所属分子基团之间的键。

[0039] “室温”是指约23°C的温度。

[0040] 除非另有说明,否则本文件中提及的所有工业标准或标准涉及在提交专利申请时有效的工业标准或标准的版本。

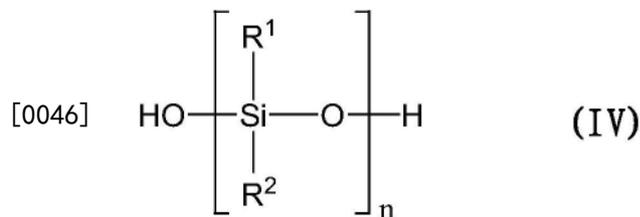
[0041] 术语“质量”和“重量”在本文中同义使用。因此“重量百分比”(重量%)是百分比质量分数,除非另有说明,其基于总组合物的质量(重量)计,或者根据上下文基于整个分子的质量(重量)计。

[0042] 组分A

[0043] 双组分有机硅组合物的第一组分A含有至少一种羟基封端的聚二有机基硅氧烷P和基于组分A计0.05重量%至5.0重量%的乳化的水,并且还优选含有至少一种填料。

[0044] 聚二有机基硅氧烷P

[0045] 双组分有机硅组合物的组分A包含羟基封端的聚二有机基硅氧烷P,其尤其是式(IV)的聚二有机基硅氧烷P'。



[0047] 基团R¹和R²在此各自独立地为具有1至12个碳原子并且任选地包括一个或多个杂原子和任选地一个或多个C-C多重键和/或任选地脂环族和/或芳族部分的直链或支化的单价烷基。

[0048] 特别地,基团R¹和R²是具有1至5个、尤其是具有1至3个碳原子的烷基,优选甲基。

[0049] 选择指数n,使得聚二有机基硅氧烷P相对于聚苯乙烯的重均分子量M_w为500至250000g/mol。

[0050] 更特别地,羟基封端的聚二有机基硅氧烷P'是式(I)的聚二有机基硅氧烷P1,其中选择n使得聚二有机基硅氧烷P1的重均分子量M_w相对于聚苯乙烯为30000至80000g/mol,尤其是35000至60000g/mol;或者作为聚二有机基硅氧烷P'使用以下物质的混合物:

[0051] i') 至少一种式(I)的羟基封端的聚二有机基硅氧烷P2,其中选择n使得聚二有机基硅氧烷P2相对于聚苯乙烯的重均分子量M_w为>80'000至250'000g/mol,尤其是90'000至150'000g/mol;和

[0052] ii') 至少一种式(I)的羟基封端的聚二有机基硅氧烷P3,其中选择n使得聚二有机基硅氧烷P3相对于聚苯乙烯的重均分子量M_w为500至≤30'000g/mol、尤其是500至25'000g/mol、优选1000至20'000g/mol;

[0053] 或者作为聚二有机基硅氧烷P'使用以下物质的混合物:

[0054] i'') 至少一种式(I)的羟基封端的聚二有机基硅氧烷P1,其中选择n使得聚二有机基硅氧烷P1相对于聚苯乙烯的重均分子量M_w为30'000至80'000g/mol,尤其是35'000至60'000g/mol;和

[0055] ii'') 至少一种式(I)的羟基封端的聚二有机基硅氧烷P3,其中选择n使得聚二有机

基硅氧烷P3相对于聚苯乙烯的重均分子量 M_w 为500至 $\leq 30'000\text{g/mol}$ 、尤其是500至25'000g/mol、优选1'000至20'000g/mol。

[0056] 羟基封端的聚二有机基硅氧烷,尤其是由式(I)表示的那些,是已知的和可商购获得的。这类聚二有机基硅氧烷也以已知的方式制备。例如,它们的制备描述于US 4962152中,其公开内容在此引入作为参考。

[0057] 上述羟基封端的聚二有机基硅氧烷P优选在23°C下具有1至500'000mPa·s,尤其是10至250'000mPa·s的粘度。

[0058] 进一步优选地,聚二有机基硅氧烷P1在23°C下的粘度为5'000至100'000mPa·s,尤其是7'500至50'000mPa·s。

[0059] 如果聚二有机基硅氧烷P'为至少一种羟基封端的聚二有机基硅氧烷P2和至少一种羟基封端的聚二有机基硅氧烷P3的混合物,则聚二有机基硅氧烷P2优选在23°C下具有100'000至500'000mPa·s,尤其是150'000至250'000mPa·s的粘度,并且聚二有机基硅氧烷P3优选在23°C下具有1至5'000mPa·s,尤其是10至2'500mPa·s,优选20至1'000mPa·s的粘度。

[0060] 所述粘度根据DIN 53018测量。

[0061] 使用混合物形式的多种不同的聚二有机基硅氧烷P2和/或P3可能是有利的。

[0062] 如果聚二有机基硅氧烷P'为至少一种羟基封端的聚二有机基硅氧烷P1和至少一种羟基封端的聚二有机基硅氧烷P3的混合物,则聚二有机基硅氧烷P1优选在23°C下的粘度为100'000至500'000mPa·s、尤其是7'500至50'000mPa·s,并且聚二有机基硅氧烷P3优选在23°C下的粘度为1至5'000mPa·s、尤其是10至2'500mPa·s、优选20至1'000mPa·s。

[0063] 所述粘度根据DIN 53018测量。

[0064] 使用混合物形式的多种不同的聚二有机基硅氧烷P1和/或P3可能是有利的。

[0065] 如果作为聚二有机基硅氧烷P'使用至少一种聚二有机基硅氧烷P2和至少一种聚二有机基硅氧烷P3的混合物,则聚二有机基硅氧烷P2的重量比例通常高于聚二有机基硅氧烷P3的重量比例。然而,应考虑到各自的比例取决于各自聚二有机基硅氧烷的分子量。

[0066] 如果作为聚二有机基硅氧烷P'使用至少一种聚二有机基硅氧烷P1和至少一种聚二有机基硅氧烷P3的混合物,则聚二有机基硅氧烷P1的重量比例通常高于聚二有机基硅氧烷P3的重量比例。然而,应考虑到各自的比例取决于各自聚二有机基硅氧烷的分子量。

[0067] 组分A含有羟基封端的聚二有机基硅氧烷P或羟基封端的聚二有机基硅氧烷P',其量优选为30重量%至70重量%、优选30重量%至50重量%,基于组分A计。

[0068] 如果聚二有机基硅氧烷P'是至少一种羟基封端的聚二有机基硅氧烷P2和至少一种羟基封端的聚二有机基硅氧烷P3的混合物,则组分A优选含有基于组分A计20重量%至60重量%、优选30重量%至50重量%的羟基封端的聚二有机基硅氧烷P2,和基于组分A计1重量%至15重量%、优选2重量%至10重量%的羟基封端的聚二有机基硅氧烷P3。

[0069] 如果聚二有机基硅氧烷P'是至少一种羟基封端的聚二有机基硅氧烷P1和至少一种羟基封端的聚二有机基硅氧烷P3的混合物,则组分A优选含有基于组分A计20重量%至60重量%、优选30重量%至50重量%的羟基封端的聚二有机基硅氧烷P1,和基于组分A计0.5重量%至15重量%、优选0.75重量%至10重量%的羟基封端的聚二有机基硅氧烷P3。

[0070] 所述的聚二有机基硅氧烷P在任何实施方案中还可以包括一定比例的在侧链上带

有Si-OH基团的支链(所谓的T单元)。然而,优选聚二有机基硅氧烷主要是直链的并且形成没有Si-OH反应性的侧链。然而,特别是对于所述的聚二有机基硅氧烷P2,当聚二有机基硅氧烷P2的小比例的聚二有机基硅氧烷单元由T单元组成时,优选是聚二有机基硅氧烷P2的硅氧烷单元的0-10%、尤其是0.01%至5%、最优选0.02%至1%时,在固化组合物的机械性能方面可能是有利的。在所有情况下,剩余的硅氧烷单元是D单元,即没有Si-OH基团的严格线性的硅氧烷单元。

[0071] 水

[0072] 双组分有机硅组合物的组分A进一步包含基于组分A计的0.05-5.0重量%的乳化水。根据本发明,组分A中的水导致混合的双组分组合物的快速、均匀固化,并且对于实现根据本发明的快速和均匀的固化是必需的。水优选以基于组分A计0.1重量%至2.5重量%、特别是0.1重量%至1.5重量%的量存在。

[0073] 水在这里不是以游离形式或作为吸附水(例如在填料上)而包含的,而是作为乳液(例如在硅油中)混入的。这允许以低浓度梯度更均匀地混入,并且在施用后经混合的组合物更均匀地固化。含有例如40重量%至60重量%水的水/油乳液已被证明是有利的。

[0074] 双组分有机硅组合物的组分A还可包含另外的添加剂,例如填料、增塑剂、颜料和配制添加剂如分散添加剂或触变剂。这些添加剂是有机硅配制领域技术人员已知的。这些添加剂可改善组分A和/或混合的双组分有机硅组合物的加工性和混溶性。然而,它们对于本发明的效果不是必需的。

[0075] 组分B

[0076] 双组分有机硅组合物的第二组分B包含:

[0077] i) 作为增塑剂W的至少一种不可缩合的聚二有机基硅氧烷;

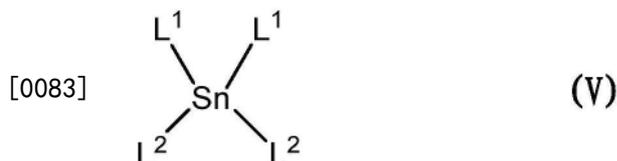
[0078] ii) 作为交联剂的至少一种有机硅烷V;

[0079] iii) 至少一种用于交联聚二有机基硅氧烷的催化剂K;

[0080] 其特征在于

[0081] 所有有机硅烷V优选具有相同的可水解烷氧基硅烷基团,优选甲氧基硅烷基团;以及

[0082] 催化剂K是具有两个硫醇盐配体的式(V)的锡络合物,



[0084] 其中配体L¹各自独立地为经由硫配位的烷基硫醇盐,尤其是C₆至C₁₆烷基硫醇盐,其中配体L¹任选地具有甲基二烷氧基硅烷基团,优选甲基二甲氧基硅烷基团,并且配体L²各自独立地为烷基配体,尤其是C₆至C₁₄烷基配体;以及基于组分B计,组分B含有小于5重量%的炭黑。

[0085] 增塑剂W

[0086] 组分B,优选还有组分A,含有至少一种不可缩合的聚二有机基硅氧烷作为增塑剂W。这通常是其端基已经用烷基或乙烯基封端的聚二有机基硅氧烷,因此聚二有机基硅氧烷不能参与任何缩合或交联反应。

[0087] 特别合适的增塑剂W是三烷基甲硅烷基封端的聚二烷基硅氧烷,特别是三甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷,如上文已经进一步描述的。然而,也可以使用三甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷,其中一些甲基被其它有机基团,例如苯基、乙烯基或三氟丙基取代。

[0088] 尽管特别优选使用直链三甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷作为增塑剂W,但也可以使用支化的这种化合物。这种支化化合物由在用于其制备的起始材料中使用少量三官能或四官能硅烷产生。代替聚硅氧烷增塑剂地,也可以使用其他有机化合物作为增塑剂W,例如特定的烃、无羟基的聚醚或其混合物。这种类型的烃可以是芳族或脂肪族的。当选择时,应特别注意确保所述烃具有低挥发性和与有机硅组合物的其它成分的充分相容性。

[0089] 作为增塑剂W,优选粘度为1-200'000mPa·s的聚二甲基硅氧烷。特别优选粘度为10-150'000mPa·s。

[0090] 当在组分A中使用粘度为1-10'000mPa·s、优选10-1'000mPa·s的三烷基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷作为增塑剂W时,在此是特别有利和优选的。因此可以将组分A设定为特别有利的粘度,这便于混合。

[0091] 另外特别有利和优选的是,使用粘度为10'000-200'000mPa·s、优选20'000-150'000mPa·s的三烷基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷在组分B中作为增塑剂W。由此可以在组分B中实现特别好的储存稳定性和特别低的相分离倾向。

[0092] 这些增塑剂W是有机硅制剂领域的技术人员熟知的,例如由德国Wacker Chemie以商品名Wacker®AK系列出售的,并在下文中进一步详细描述。这些非反应性聚二有机硅氧烷也称为硅油。它们可以各种链长和粘度获得,它们的主要目的是使固体成分如填料易于与其它成分混合和均化,以及改善组合物的机械性能和流动性。

[0093] 组分B优选含有30重量%至50重量%的增塑剂W。

[0094] 组分A优选含有1重量%至15重量%的增塑剂W。组分A需要较少的增塑剂W或根本不需要增塑剂W,因为组分A已经含有液态的羟基封端的聚二有机基硅氧烷。

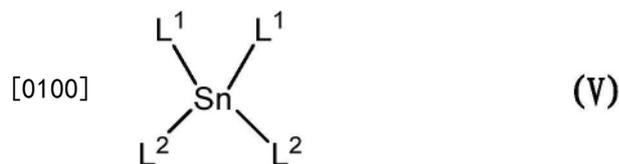
[0095] 组合例如具有不同粘度或不同端基的各种此类增塑剂W可能是有利的。

[0096] 优选地,组分B含有至少一种具有乙烯基硅烷端基或甲基硅烷端基的增塑剂W。

[0097] 催化剂K

[0098] 双组分有机硅组合物的组分B进一步包含至少一种用于交联聚二有机基硅氧烷的催化剂K。

[0099] 催化剂K是具有两个硫醇盐配体的式(V)的锡络合物,



[0101] 其中配体L¹各自独立地为经由硫配位的烷基硫醇盐,尤其是C₆至C₁₆烷基硫醇盐,优选C₈至C₁₄烷基硫醇盐,最优选C₁₀至C₁₂烷基硫醇盐,其中配体L¹任选地具有甲基二烷氧基硅烷基团,优选甲基二甲氧基硅烷基团,并且配体L²各自独立地为C₃至C₁₈烷基配体,尤其是C₆至C₁₄烷基配体,优选C₆至C₁₂烷基配体。

[0102] 因此,催化剂K是具有两个C₃-C₁₈烷基配体L²,尤其是两个C₆-C₁₄烷基配体L²的Sn

(IV)-络合物。

[0103] 已经发现非常短的烷基配体,例如甲基配体,导致组分B的储存稳定性差,因此不适合作为配体L²。

[0104] 配体L²优选是C₆-C₁₄烷基配体,尤其是苯基、己基、辛基或十二烷基配体,最优选辛基配体。这些配体形成特别是储存稳定的络合物,并且在组合物中根据本发明具有特别好的活性。

[0105] 此外,催化剂K具有两个经由硫原子配位的硫醇盐配体L¹,尤其是C₆-C₁₆烷基硫醇盐,其中配体L¹任选地具有甲基二烷氧基硅烷基团,优选甲基二甲氧基硅烷基团。术语硫醇盐(Mercaptid)与术语硫醇盐(Thiolat)同义使用并描述去质子化的R-S⁻配体,其中R是有机基团。

[0106] 已经发现,两个配体L¹不能构成具有两个硫醇盐基团的单个二齿配体,因为螯合作用可能会降低根据本发明的作用。因此,配体L¹必须是两个单独配位的烷基硫醇盐配体。优选这些配体不具有任何可以与锡配位的其它杂原子,例如氨基或羧酸根基团。优选地,配体L¹除了甲基二烷氧基硅烷基团之外,不包含具有杂原子的官能团。

[0107] 另一方面,甲基二烷氧基硅烷基团,尤其是甲基二甲氧基硅烷基团可能是有利的,因为它们可以结合到聚合物主链中,从而限制硫配体的移动性。这具有防止不希望的迁移效应和/或可能黄化的优点。然而,优选的是,甲基烷氧基硅烷基团(如果存在的话)具有与交联剂V相同的烷氧基硅烷基团。

[0108] 此外,已经发现具有三烷氧基硅烷基团的配体L¹是不合适的,因为它们会损害催化剂的有效性和组合物的储存稳定性。

[0109] 配体L¹优选为十二烷基硫醇盐配体、十八烷基硫醇盐配体或经由硫原子配位的3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷配体。

[0110] 特别优选的是十二烷基硫醇盐配体。这些能导致特别有效、特别储存稳定的催化剂K。十二烷基硫醇盐配体的另一个优点是,与具有较短烷基链的配体相比几乎没有可觉察的气味,但与具有较长烷基链的配体相比在室温下仍然是液体,因此易于处理。

[0111] 还特别优选的是经由硫原子配位的3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷配体。

[0112] 这些导致特别有效的催化剂K和固化组合物的特别低的黄化倾向。

[0113] 在催化剂K的一个特别优选的实施方案中,在式(V)中,两个配体L¹均为十二烷基硫醇盐并且两个配体L²均为辛基。

[0114] 在催化剂K的另一特别优选的实施方案中,在式(V)中,两个配体L¹均为3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷并且两个配体L²均为辛基。

[0115] 催化剂K可以容易地制备,例如通过将二烷基锡二乙酸酯与相应的硫醇配体以约2:1的摩尔比(配体:锡络合物)在23°C下在排除空气的情况下搅拌24小时。在该方法中通过配体交换形成的副产物如乙酸可以有利地除去,例如通过减压蒸馏除去。

[0116] 当然可以或在某些情况下甚至优选使用不同催化剂的混合物。

[0117] 用于聚二有机基硅氧烷交联的催化剂K的比例优选为0.05重量%至10重量%,尤其是0.1重量%至5重量%,优选0.25重量%至4重量%,基于双组分有机硅组合物的组分B计。

[0118] 催化剂K的量影响混合的双组分组合物的适用期和可调节的适用期范围。催化剂

含量越高,可调节的适用期倾向于越短,并且随后的固化将越快。然而,这些效果也受到交联剂选择的高度影响。这将在下面进一步阐述。

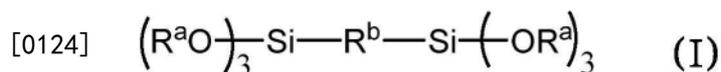
[0119] 双组分有机硅组合物的组分B还含有至少一种,优选更多种不同的用于有机硅组合物的交联剂。交联剂在此是指具有可水解烷氧基硅烷基团的有机的硅化合物。本发明区分三种不同类型的交联剂V1、V2和V3,其在下文中更详细地阐述。

[0120] 当组合物中的所有交联剂带有相同的烷氧基硅烷基团时,对于本发明的效果是有利和优选的。例如,所有交联剂可以具有甲氧基硅烷基团或所有交联剂可以具有乙氧基硅烷基团。不同烷氧基硅烷基团的混合物通常是不利的,并且可能抑制或甚至阻止本发明的效果。

[0121] 然而,完全可以使用具有甲氧基硅烷基团和乙氧基硅烷基团的交联剂的混合物,例如当水解最慢的交联剂V具有乙氧基硅烷基团而不是甲氧基硅烷基团,并且所有其它较快的交联剂V具有甲氧基硅烷基团时。同样,当使用交联剂V的混合物时,在混合物中占非常小比例的交联剂可以具有与其余交联剂不同的烷氧基硅烷基团,但是就烷氧基硅烷基团而言,这些交联剂应该是相同类型的。在这样的混合物中,本发明的效果不会受损。

[0122] 交联剂V1

[0123] 本发明组合物的组分B含有基于组分B计0重量%至50重量%的至少一种式(I)的第一有机硅烷V1



[0125] 其中R^a是氢原子或具有1至6个碳原子的一价直链或支化烷基,R^b是具有2至20个碳原子的二价直链或支化的烷基或烯基。

[0126] 优选地,R^a是氢原子或甲基或乙基。最优选地,R^a是氢原子或甲基。含有乙基作为R^a(其在水解后转化为氢原子)的硅烷V1是特别有利的,因为它们一方面允许以特别好的可控的适用期调节,但仍然非常快速地固化,并且另一方面不会引起任何有毒的甲醇排放。

[0127] 含有甲基作为R^a(其在水解后转化为氢原子)的硅烷V1是特别有利的,因为它们适用期结束后固化特别快,并且仍然允许长的适用期和长的混合器开放时间。

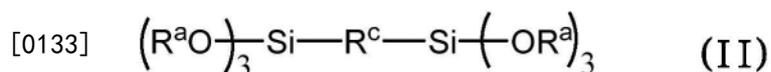
[0128] 优选地,R^b是具有2至12个碳原子、优选具有2至6个碳原子的直链烷基或烯基,最优选乙基、丙基、乙烯基或丙烯基。

[0129] 有机硅烷V1对于本发明的效果不是绝对必需的,但是与有机硅烷V2组合具有以下优点:当存在于制剂中时,其允许更好地调节适用期。有机硅烷V1的使用使得可以最大限度地增加组合物的可能适用期,但是在适用期结束后没有显著减慢固化速率。

[0130] 本发明组合物的优选实施方案含有基于组分B计10重量%至30重量%、优选12重量%至20重量%的有机硅烷V1。

[0131] 交联剂V2

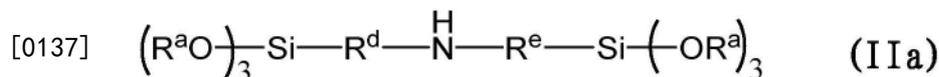
[0132] 本发明组合物的组分B含有基于组分B计2重量%至60重量%的至少一种式(II)的第二有机硅烷V2



[0134] 其中R^a具有对有机硅烷V1所述的含义,和

[0135] R^c为具有2至20个碳原子并含有至少一个仲氨基和任选的羟基和醚氧的二价直链或支化的烷基。

[0136] 优选地,有机硅烷V2具有如式(IIa)中所述的结构,



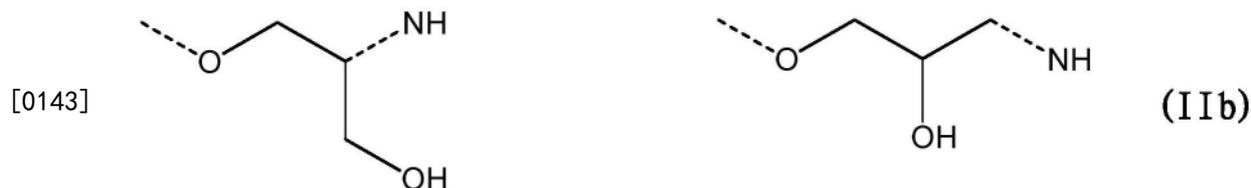
[0138] 其中R^d为具有2至10个碳原子并且任选地含有羟基基团和醚氧的二价直链或支化烷基基团,并且

[0139] R^e为具有2至10个碳原子并且任选地含有仲氨基基团的二价直链或支化的烷基基团。

[0140] 本发明组合物的优选实施方案含有5重量%至50重量%、优选10重量%至45重量%的有机硅烷V2,基于组分B计。

[0141] 在一个优选的实施方案中,有机硅烷V2为有机硅烷V2a,其中式(IIa)中的基团R^d和R^e均为具有2至10个碳原子的二价直链或支化的烷基,尤其是丙基。

[0142] 在另一个特别优选的实施方案中,有机硅烷V2为有机硅烷V2b,其中式(IIa)中的基团R^e为具有2至10个碳原子的二价直链或支化的烷基基团,其任选地含有仲氨基基团,尤其是丙基基团或在碳链中具有仲氨基基团的C₅烷基基团,并且基团R^d含有具有2至10个碳原子的二价直链或支化的烷基基团,尤其是丙基基团,并且另外含有式(IIb)中所示的两种结构元素中的一种。此处,式(IIb)中的NH基团是式(IIa)中的NH基团,并且氧原子处的虚线表示与具有2至10个碳原子的二价直链或支化的烷基,特别是丙基的键。



[0144] 有机硅烷V2a可商购获得,例如以商品名**DYNASYLAN**[®] 1122和**DYNASYLAN**[®] 1124 (Evonik)。**DYNASYLAN**[®] 1124是双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺,而**DYNASYLAN**[®] 1122是双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺。

[0145] 有机硅烷V2b可以容易地由可商购获得的有机硅烷制备,例如由等摩尔量的3-氨基丙基三乙氧基硅烷与3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷在排除水的情况下的反应,直到环氧基完全转化。

[0146] 在有机硅烷V2b的一个特别优选的实施方案中,式(IIa)中的基团R^e是在碳链中具有仲氨基的二价C₅烷基,并且基团R^d是在碳链中具有醚氧并且还具有羟基的直链二价C₆烷基。这优选仅具有甲氧基硅烷基作为烷氧基硅烷基。这种有机硅烷可以例如由等摩尔量的N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(例如**Geniosil**[®] GF 91, Wacker)与3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(例如**Geniosil**[®] GF 80, Wacker)反应,排出水,直到环氧基完全转化而制备。

[0147] 在根据本发明的组合物的一个优选实施方案中,有机硅烷V2包含如前所述的有机硅烷V2a,有机硅烷V2a以基于组分B计5重量%至20重量%的量包含,并且此外,有机硅烷V2

包含如前所述的有机硅烷V2b,有机硅烷V2b以基于组分B计5重量%至20重量%的量包含,并且该组合物进一步包含基于组分B计2.5重量%至20重量%的量的至少一种有机硅烷V3,并且催化剂K以基于组分B计0.1重量%至1.5重量%的量包含于组分B中。该实施方案能实现特别合适的、足够长的适用期和混合器开放时间,并且在适用期结束后特别快速地固化,以及特别好的储存稳定性,尤其是对于组分B。

[0148] 在本发明的组合物的优选实施方案中,使用有机硅烷V2a和有机硅烷V2b的混合物作为有机硅烷V2。在这些实施方案中,催化剂K的含量优选为0.1重量%至2重量%,尤其是0.2重量%至1重量%,基于组分B计。这能实现非常精确可调节的、用户友好但很短至适中的适用期且固化非常快速,并且特别适合于具有短节拍时间的机器的自动化施用,并且还特别适用于通过组分A和B的不同混合比可以自由选择适用期。这对于柔性应用或复杂应用是特别有利的,其中希望固化组合物的适用期变化但最终性能总是相同。在该实施方案中,有机硅烷V2a和V2b优选以1:2至2:1的重量比用于制剂中。本发明组合物的该实施方案的优选实施方案含有基于组分B计5重量%至25重量%、优选7.5重量%至22.5重量%的有机硅烷V2a和基于组分B计0重量%至25重量%、优选5重量%至22.5重量%的有机硅烷V2b。

[0149] 交联剂V3

[0150] 双组分有机硅组合物的组分B还优选包含基于组分B计0-25重量%的其它有机硅烷V3,其具有未落入式(I)和(II)中的可水解烷氧基硅烷基团Si-OR^a。这同样用作交联剂,但是是任选的。

[0151] 另外的有机硅烷V3尤其是式(III)的硅烷。



[0153] 基团R³在此各自独立地为具有1至12个碳原子并且任选地包括一个或多个杂原子和任选地一个或多个C-C多重键和/或任选地脂环族和/或芳族部分的直链或支化的单价烷基。

[0154] 基团R⁴是如上文进一步描述的基团R^a。

[0155] 下标p的值为0-4,条件是如果p的值为3或4,则至少p-2个基团R³各自具有至少一个与聚二有机基硅氧烷P的羟基反应,尤其是可缩合的基团,即例如羟基。特别地,p的值为0、1或2,优选值为0。

[0156] 为了选择式(III)的硅烷作为聚二有机基硅氧烷的交联剂,对双组分有机硅组合物的不同要求可能是关键性的。不仅硅烷的反应性起重要作用,毒理学原因对于交联剂的选择也可能是关键的。

[0157] 式(III)的合适硅烷的实例是甲基三甲氧基硅烷、氯甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、甲基三丙氧基硅烷、苯基三丙氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷或四正丁氧基硅烷。

[0158] 特别优选地,式(III)的硅烷是甲基三甲氧基硅烷、二甲基三甲氧基硅烷或四甲氧基硅烷或其混合物,非常特别优选甲基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷或其混合物。

[0159] 已经发现,乙烯基三甲氧基硅烷或乙烯基三乙氧基硅烷不适合作为交联剂,因为乙烯基对储存稳定性具有非常不利的影

[0160] 使用甲基三甲氧基硅烷和辛基三甲氧基硅烷的混合物作为交联剂V3可以调节根据本发明的有机硅组合物的适用期和混合器开放时间,其中较高量的辛基三甲氧基硅烷导致较长的适用期和混合器开放时间。

[0161] 此外,组分B中所含的硅烷也可以已经部分(所有R⁴的一部分=H)或全部(所有R⁴=H)以水解形式存在。由于部分或完全水解的硅烷的大大增强的反应性,所以将其用作交联剂可能是有利的。本领域技术人员在此意识到,使用部分或完全水解的硅烷可导致形成低聚硅氧烷,尤其是通过水解的硅烷缩合形成的二聚物和/或三聚物。用于双组分有机硅组合物的交联剂因此也可为低聚硅氧烷。

[0162] 合适的低聚硅氧烷的实例是六甲氧基二硅氧烷、六乙氧基二硅氧烷、六正丙氧基二硅氧烷、六正丁氧基二硅氧烷、八甲氧基三硅氧烷、八乙氧基三硅氧烷、八正丁氧基三硅氧烷、十甲氧基四硅氧烷和十乙氧基四硅氧烷。

[0163] 用于双组分有机硅组合物的交联剂当然也可以是上述硅烷的任何混合物。

[0164] 基于双组分有机硅组合物的组分B计,有机硅烷V3的比例优选为0.1重量%至25重量%,尤其是0.5重量%至20重量%,优选1重量%至15重量%。

[0165] 双组分有机硅组合物可任选地在组分A和B中的一者或两者中含有其它成分。此类另外的成分尤其是如上文进一步描述的增塑剂W(其在组分B中是强制性的),无机和/或有机填料,固化促进剂,颜料,粘附促进剂,加工助剂,流变改性剂,稳定剂,染料,抑制剂,热稳定剂,抗静电剂,阻燃剂,杀生物剂,蜡,流平剂,触变剂,以及本领域技术人员已知的其他常用原料和添加剂。

[0166] 当使用这些任选的成分时,重要的是确保通过彼此反应或与其他成分反应而可能损害组合物的储存稳定性的成分要彼此分开储存。

[0167] 另外有利的是,选择任选地存在于双组分有机硅组合物中的所提及的所有成分,使得此类成分的存在不会不利地影响双组分有机硅组合物的两种组分的储存稳定性;换句话说,组合物的特性,尤其是施用和固化特性在储存期间仅经历小的变化或不经历变化。这意味着导致所述双组分有机硅组合物化学固化的反应在储存过程中不会以显著的程度发生。因此,所述成分不含水或最多含痕量水或在储存期间中不释放水或最多释放痕量水是尤其有利的。因此可能合理的是,某些成分在混合到组合物中之前进行化学或物理干燥。

[0168] 优选地,所述组合物在组分A和B的一种或两种中,尤其是在组分A中还包括至少一种填料。填料既影响未固化组合物的流变性能,又影响固化组合物的机械性能和表面特性。在双组分有机硅组合物中可以使用活性或惰性填料。在活性填料的情况下,发生与聚合物的化学或物理相互作用;在惰性填料的情况下,这些仅在微不足道程度上发生或者不发生。

[0169] 合适的填料是无机和有机填料,例如天然的、研磨的或沉淀的碳酸钙,其任选地涂覆有脂肪酸、特别是硬脂酸或优选地涂覆有疏水性硅烷或硅氧烷,煅烧高岭土,氧化铝,氢氧化铝,二氧化硅,尤其是来自热解过程的高分散二氧化硅,炭黑,尤其是工业生产的炭黑("carbon black"),然而其只能在有限的程度上用在组分B中,硅酸铝,硅酸镁铝,硅酸锆,石英粉,方英石粉,硅藻土,云母,氧化铁,氧化钛,氧化锆,石膏,淀积硫酸钙(Annalin),硫酸钡(BaSO₄,也称为重晶石或沉晶石),碳化硼,氮化硼,石墨,碳纤维,玻璃纤维或中空玻璃珠,其表面任选地用疏水剂处理。优选的填料是碳酸钙、煅烧高岭土、炭黑、高分散的二氧化硅和阻燃填料如氢氧化物或水合物,尤其是铝的氢氧化物或水合物,优选氢氧化铝。

[0170] 在一个优选的实施方案中,有机硅组合物含有作为填料的来自热解过程的高分散二氧化硅或沉淀和/或研磨的碳酸钙,尤其是具有疏水涂层的碳酸钙。

[0171] 组分A优选含有至少一种填料,尤其是沉淀和/或研磨的碳酸钙,优选疏水涂覆的碳酸钙。

[0172] 组分B优选含有来自热解工艺的高分散二氧化硅。基于组分B计,组分B必须含有小于5重量%的炭黑。优选地,组分B不含炭黑。炭黑阻碍了根据本发明的催化剂K的效果。

[0173] 使用不同填料的混合物是完全可能的,甚至可能是有利的。

[0174] 填料的合适量例如10重量%至70重量%,尤其15重量%至60重量%,优选30重量%至60重量%,基于总的双组分有机硅组合物计。

[0175] 特别合适的粘附促进剂是优选被官能团取代的烷氧基硅烷。官能团是例如氨基丙基、环氧丙氧基丙基或巯基丙基。优选氨基官能团。这些粘附促进剂中的某些已经属于交联剂V3的定义,因此必须在这方面考虑。这种硅烷的烷氧基通常是甲氧基或乙氧基。特别优选的是氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-(2-氨基乙基)氨基丙基三乙氧基硅烷、和3-巯基丙基三乙氧基硅烷。也可以使用粘附促进剂的混合物。另外适合作为粘附促进剂的还有例如氨基官能的烷基倍半硅氧烷如氨基官能的甲基倍半硅氧烷或氨基官能的丙基倍半硅氧烷,烷氧基化的亚烷基胺,尤其是乙氧基化和/或丙氧基化的亚烷基二胺,和其他的、尤其是取代的基于聚亚烷基二醇的低聚物、聚合物或共聚物。

[0176] 然而前提是,基于有机硅烷V2的量计,组合物含有小于10mol%的具有环氧基或环氧丙氧基的有机硅烷。优选地,基于有机硅烷V2的量,组合物含有小于5mol%、尤其是小于1mol%的具有环氧基的有机硅烷。具有环氧基的有机硅烷以高于这些范围的量存在可能导致本发明的效果显著受阻,并且组合物不再适当地固化。

[0177] 本领域技术人员清楚的是,当使用硅烷作为粘附促进剂时,其可以根据条件(例如水分)以部分或完全水解的形式存在。本领域技术人员还知道,在这种部分或完全水解的硅烷的存在下可通过缩合反应而形成低聚硅氧烷,尤其是二聚物和/或三聚物。

[0178] 优选未落入交联剂V3或V2b定义中的粘附促进剂的比例优选为总双组分有机硅组合物的0.1重量%至15重量%、尤其是1重量%至10重量%、优选1重量%至5重量%。然而,在优选的实施方案中,尤其是当使用可具有粘附促进剂效果的有机硅烷V2和/或交联剂V3时,组合物优选不含任何另外的粘附促进剂。

[0179] 本领域技术人员公知的是,例如上面特别描述的那些成分可能不仅仅具有一种单一的功能或其作用。更多的是,通常单一成分或单一化合物具有多种的功能。例如,一些粘附促进剂也是交联剂,或者填料同时也是流变改性剂等。例如,有机硅烷V2和特定水平的V2b以及某些交联剂V3具有良好的粘附促进作用。

[0180] 本发明的有机硅组合物的组分A的一个特别优选的实施方案包含:

[0181] 基于组分A计25重量%至60重量%、优选30重量%至50重量%的至少一种如上所述的羟基封端的聚二有机基硅氧烷P;

[0182] 基于组分A计0.05重量%至5.0重量%、优选0.1重量%至2重量%的乳化水;以及

[0183] 任选的增塑剂W、填料、配制添加剂、颜料和如上所述的其他添加剂。

[0184] 该实施方案的特别优选的实施方案含有以下物质的混合物作为聚合物P:

[0185] 基于组分A计25重量%至50重量%、优选30重量%至45重量%的如上所述的聚合

物P1;以及

[0186] 基于组分A计0重量%至10重量%、优选0.5重量%至5重量%的如上所述的聚合物P3。

[0187] 本发明有机硅组合物的组分B的一个特别优选的实施方案包含:

[0188] 基于组分B计在0.1重量%和4重量%之间、优选地在0.25重量%和3重量%之间的如上所述的催化剂K;以及

[0189] 基于组分B计25重量%至80重量%、优选50重量%至70重量%的如上所述的增塑剂W;以及

[0190] 基于组分B计0重量%至25重量%、优选0重量%至15重量%的如上所述的有机硅烷V1;以及

[0191] 基于组分B计5重量%至25重量%、优选5重量%至20重量%的如上所述的有机硅烷V2a;以及

[0192] 基于组分B计0重量%至25重量%、优选1重量%至20重量%的如上所述的有机硅烷V2b;以及

[0193] 基于组分B计0.5重量%至25重量%、优选1重量%至20重量%的如上所述的有机硅烷V3;以及

[0194] 任选地,填料、配制添加剂、颜料和如上所述的其他添加剂。

[0195] 本发明的双组分有机硅组合物通常储存在具有两个分开的室的包装中。组分A在此存在于包装的一个室中,组分B存在于包装的另一个室中。合适的包装的实例是双筒料盒,例如双联或同轴料盒,或具有适配器的多室管状袋。优选借助于可装配到具有两个室的包装上的静态混合器混合两种组分A和B。

[0196] 此类合适的包装描述于例如US 2006/0155045 A1、WO 2007/096355 A1和US 2003/0051610 A1中。

[0197] 在工业规模的工厂中,两种组分A和B通常彼此分开地储存在桶或小桶中,并且在施用时例如通过齿轮泵挤出和混合。在此可以手动地或通过机器人在自动化过程中将组合物施加到基材上。

[0198] 特别地,使用本发明的双组分有机硅组合物,使得组分A与组分B的重量比 $\geq 1:1$,尤其是3:1至15:1,优选10:1至14:1。

[0199] 以所述的优选重量比使用组分A和B的优点在于,用于以这种方式递送和施用双组分有机硅组合物的现有设备非常普遍,并且由使用者将设备改装到以例如1:1的重量比施用组分A和B可能会带来很高的成本。

[0200] 在相同或其它优选的实施方案中,通过组分A和B的体积控制或设定混合比。这特别是在其中两种组分各自泵送并进料到静态或动态混合器中的自动施用的情况下是可行和有利的。在这种情况下,组分A与组分B的体积混合比优选 $\geq 1:1$,特别是1.5:1至15:1,优选2:1至10:1。

[0201] 在自动泵送和混合的情况下,在一些实施方案中,当组分A和B的体积比例没有过度差异时是有利的,以便确保混合物尽可能均匀。在一些这样的实施方案中,组分A与组分B的体积混合比优选为1.1:1至5:1,尤其是1.5:1至3:1,最优选1.8:1至2.5:1。

[0202] 更优选地,组分B不包括任何可交联的聚二有机基硅氧烷。其优点是组分B具有更

好的储存稳定性。

[0203] 尤其地,上述双组分有机硅组合物的组分B是在排除水分的情况下生产和储存的。如果彼此分开,则这两种组分是储存稳定的,这意味着它们可以在排除水分的情况下在如上所述的合适的包装或布置中储存数月至一年或更长的时间,而它们的使用性质或它们在固化后的性质不会在与其使用相关的程度上发生变化。通常地,储存稳定性通过测量粘度或反应性随时间的变化来确定。

[0204] 在双组分的有机硅组合物的施用中,将组分A和B彼此混合在一起,例如通过搅拌、捏合、辊压等,但尤其是通过静态混合器。这里,羟基封端的聚二有机基硅氧烷P的羟基与交联剂的可水解基团或任选地与其已经水解的基团接触,由此使得组合物通过缩合反应固化。在施加时,有机硅组合物与水的接触,尤其是组分A中存在的水与交联剂V的接触,同样可促进交联,因为通过水与交联剂的可水解基团的反应导致硅烷醇基团形成,其与聚二有机基硅氧烷P的羟基相比具有更高的反应性。双组分有机硅组合物的固化尤其在室温下进行。

[0205] 作为缩合反应的反应产物,双组分有机硅组合物的交联中特别还产生式 HO-R^a 的化合物,其中 R^a 已经在上文描述。优选地,这些缩合反应的副产物是既不会损害组合物也不会损害组合物所施用其上的基材的化合物。最优选地,式 HO-R^a 的反应产物是容易从交联或已经交联的组合物中挥发的化合物。

[0206] 本发明还涉及固化的有机硅组合物,其可通过将组分A与组分B混合而由上述双组分有机硅组合物获得。

[0207] 本发明还涉及如上所述的双组分有机硅组合物作为粘合剂、密封剂、涂料或浇注料的用途。优选使用本发明的组合物作为粘合剂。

[0208] 本发明的双组分有机硅组合物尤其用于粘合两个基材S1和S2的方法中,所述方法包含以下步骤:

[0209] a) 将如上所述的双组分有机硅组合物施加到基材S1和/或基材S2上;

[0210] b) 在所述组合物的开放时间内,经由所施加的组合物使基材S1和S2接触;

[0211] c) 通过组分A和B的反应固化所述组合物;

[0212] 其中基材S1和S2彼此相同或不同。

[0213] 还优选在密封或涂覆方法中使用本发明的组合物,所述方法包含以下步骤:

[0214] a') 将如上所述的双组分有机硅组合物施加到基材S1和/或两个基材S1和S2之间;

[0215] b') 通过组分A和B的反应固化所述组合物;

[0216] 其中基材S1和S2彼此相同或不同。

[0217] 本领域技术人员当然清楚的是,两种组分A和B必须在施用双组分组合物之前或期间立即混合在一起。

[0218] 本发明的双组分有机硅组合物优选具有糊状稠度和结构粘性。用合适的装置将这种组合物施涂到基材上,优选以胶条形式,其有利地具有基本上圆形或三角形的横截面积。本发明的具有良好施用性能的组合物具有高的抗蠕变性和短的拉丝。这意味着在施用后,它保持所施用的形状,即不会流走,并且在施用装置被撤去后不拉丝或仅有很短的拉丝,使得基材不被污染。

[0219] 合适的基材S1和/或S2尤其是选自混凝土、砂浆、砖、瓷砖、陶瓷、石膏、天然石材如

花岗岩或大理石、玻璃、玻璃陶瓷、金属或金属合金如铝、钢、有色金属、镀锌金属、木材、塑料如PVC、聚乙烯、聚酰胺、聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚酯、环氧树脂、色漆和清漆的基材。

[0220] 双组分的有机硅组合物尤其适用于工业制造,尤其是用于车辆和日常使用的消费品,并且还适用于建筑领域,尤其是地下和地上建筑。

[0221] 优选在窗户构造和立面构造中,特别是在立面构造中使用双组分有机硅组合物。

[0222] 此外,本发明涉及包括如上所述的至少部分固化的有机硅组合物的制品,所述制品尤其是建筑结构、工业商品或交通工具,尤其是建筑物或其一部分。

[0223] 此类制品的示例性列举包含房屋、玻璃立面、窗户、浴缸、浴室、厨房、屋顶、桥梁、隧道、道路、汽车、卡车、轨道车辆、巴士、船舶、镜子、车窗玻璃、罐、白色家电、家用器具、洗碗机、洗衣机、烤箱、前照灯、雾灯或太阳能电池板。

[0224] 本发明进一步涉及一种用于调节适用期的方法,同时如上文所描述的双组分有机硅组合物固化后的机械性质不变,其特征在于以重量计组分A与组分B的混合比在1:1到25:1,尤其5:1到20:1,优选7:1到16:1的组分A比组分B的范围内任意选择。

[0225] 借助于该方法,可以仅通过两种组分A和B的混合比在宽范围内调节本发明的双组分有机硅组合物的适用期。在所调节的适用期结束后,组合物异常快速且非常均匀地固化。独立于所选择的混合比,固化组合物的最终性能,尤其是机械性能基本上相同。这是非常有利的,并且允许使用者建立和改变灵活但非常精确可控的适用期,而不必改变组合物的组分A和B并且仅通过调节混合比,例如通过改变泵中的输送输出来实现。

[0226] 因此,即使在变化的工艺条件下也可以保持节拍时间的优化,而不必改变有机硅材料。

[0227] 在适用期结束之后,本发明的组合物异常快速的固化。在本发明的有机硅组合物的优选实施方案中,适用期与不粘时间(直到所施加的有机硅组合物的表面由于持续进展的固化而变得不粘的时间)之比 <2.5 ,尤其是 $1.1-2.3$,优选 $1.2-2.1$ 。这允许非常有效的工艺控制,因为施用后的组合物极其快速地固化,并且已经施用组合物的基材可以立即进一步加工或运输。

[0228] 相反,现有技术的双组分有机硅组合物通常具有非常长的适用期和同时非常长的固化时间,或者非常快速的固化和因此非常短的、对用户不友好的适用期。本发明允许根据需要建立长或短的适用期,但在所有情况下允许在施用后非常快速的固化。

实施例

[0229] 在下文中给出实施例,这些实施例旨在进一步阐明所描述的本发明。本发明当然不限于这些所描述的实施例。

[0230] 有机硅组合物的制备

[0231] 制备以下组合物:

[0232] 作为组分A和B,将表2至5中列出的成分以指定的重量百分比在溶解器中在室温下在惰性气氛下混合在一起并搅拌,直至获得宏观上均匀的糊状物。

[0233] 将制备的组分A和B以气密方式密封在分开的容器中。在施用,使用高速混合器(Hauschild&Co.KG(德国))将组分A和B以所需的重量比混合。

[0234] 测试方法的描述

[0235] 通过如下测量组合物的适用期(亦即开放时间):将事先在23°C下在封闭的料盒中调理24小时的组分A和B以表6至9中指定的重量比(A:B=13:1或A:B=3:1)通过转鼓混合器彼此混合。然后将木制刮刀引入物料中。借助于刮刀以分钟间隔确定混合物料是否仍具有糊状特性。一旦物料显示出部分弹性行为,则认为已经达到了适用期。还进行了人工老化组合物的测量。在进行上述测试程序之前,首先将它们在密闭容器中在70°C下调温7天,将各组分A和组分B以密闭方式彼此分开调温。

[0236] 在ISO 527中描述了用于测定断裂伸长率和拉伸强度的方法以及为此所需的试样的制备。在23°C和50%相对湿度下,在1B型试样(ISO 527-2)上以200mm/min的拉伸速率进行测量。

[0237] 交联剂V2b的制备

[0238] 将N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(**Geniosil®GF 91**,Wacker)与等摩尔量的3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(**Geniosil®GF 80**,Wacker)在氮气气氛下于玻璃容器中混合。将容器封闭并在23°C下放置7天,将不含可检测环氧基的所得混合物无需处理地用作有机硅烷V2b。

[0239] 催化剂K1至K8的来源或制备

[0240] K1:**Fomrez®**UL-32(Galata Chemicals)

[0241] K2:**TIB KAT®**318(TIB Chemicals)

[0242] K3:**Fomrez®**UL-22(Galata Chemicals)

[0243] K4:**Fomrez®**UL-21(Galata Chemicals)

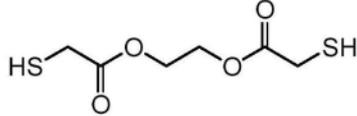
[0244] K5:将0.012mol的二乙酸二辛基锡(TIB**KAT®**229,TIB Chemicals)与0.025mol的3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷(Gelest)在密封的玻璃容器中在氮气气氛下在23°C下搅拌24h。

[0245] K6:将0.012mol的二乙酸二辛基锡(TIB**KAT®**229,TIB Chemicals)与0.025mol 3-巯基丙基三甲氧基硅烷(Gelest)在密封的玻璃容器中在氮气气氛下在23°C下搅拌24h。

[0246] K7:将0.012mol的二乙酸二辛基锡(TIB**KAT®**229,TIB Chemicals)与0.025mol的十八烷基硫醇(Aldrich)在密封的玻璃容器中在氮气气氛下在23°C下搅拌24h。

[0247] K8:将0.012mol的三乙酸丁基锡(TIB**KAT®**220,TIB Chemicals)与0.037摩尔十二烷基硫醇(Aldrich)在密封的玻璃容器中在氮气气氛下在23°C下搅拌24小时。

[0248]

催化剂	L^1	L^1	L^2	L^2
K1	1-十二烷基硫醇盐	1-十二烷基硫醇盐	辛基	辛基
K2	新癸酸盐	新癸酸盐	辛基	辛基
K3	1-十二烷基硫醇盐	1-十二烷基硫醇盐	甲基	甲基
K4 ^a			辛基	辛基
K5	3-巯基丙基-甲基二甲氧基硅烷	3-巯基丙基-甲基二甲氧基硅烷	辛基	辛基
K6	3-巯基丙基-三甲氧基硅烷	3-巯基丙基-三甲氧基硅烷	辛基	辛基
K7	1-十八烷基硫醇盐	1-十八烷基硫醇盐	辛基	辛基
K8 ^b	1-十二烷基硫醇盐	1-十二烷基硫醇盐	1-十二烷基硫醇盐	丁基

[0249] 表1:所采用的催化剂K1至K8。该栏描述了式(V)的配体 L^1 和 L^2 。所有催化剂为四配位的锡催化剂。

[0250] ^a配体 L^1 和 L^2 以双齿二硫醇的形式存在。

[0251] ^b配体 L^2 之一与两个配体 L^1 相同。

[0252]

组合物	1	2 Ref	3 Ref	4 Ref	5	6 Ref	7	8 Ref
A	OH-封端的 PDMS ^a (粘度 (23℃) 为 20 000 mPa·s) (聚合物 P1)	36.7	36.7	36.7	36.7	36.7	36.7	36.7
	OH-封端的 PDMS ^a (粘度 (25℃) 为 34.5 mPa·s) (聚合物 P3)	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92
	增塑剂 W (Wacker® AK 100) ^b	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
	聚丙二醇分散体添加剂	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38
	硅油在水中的乳液 (60% H ₂ O)	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46

[0253]	B	Hakuenka® CCR-S (疏水化的沉淀白垩)	40.4	40.4	40.4	40.4	40.4	40.4	40.4	40.4
		Calciplast® 4M (疏水化的研磨白垩)	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14
	增塑剂 W (Wacker® AK 20 000) ^c	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5	
	Dynasylan® 1124 (交联剂 V2a)	5.26	5.26	5.26	5.26	5.26	5.26	5.26	5.26	
	交联剂 V2b (参见制备方法)	19.53	19.53	19.53	19.53	19.53	19.53	19.53	19.53	
	Wacker® 硅烷 M1 三甲氧基(甲基-三甲氧基硅烷)(交联剂 V3)	2.63	2.63	2.63	2.63	2.63	2.63	2.63	2.63	
	Aerosil® R972 (疏水的气相二氧化硅)	4.25	4.25	4.25	4.25	4.25	4.25	4.25	4.25	
	催化剂 K ^d	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8	

[0254] 表2: 双组分有机硅组合物1至8。所有以重量%计的值基于各自组分A或B计;

[0255] ^a羟基封端的PDMS:OH封端的聚二甲基硅氧烷;

[0256] ^b Wacker聚合物AK 100:根据DIN 53018粘度为100mPa·s的三烷基硅烷封端的聚二甲基硅氧烷;

[0257] ^c Wacker硅油AK 20 000:根据DIN 53018粘度为20000mPa·s的三烷基硅烷封端的聚二甲基硅氧烷;

[0258] ^d在每种情况下使用0.82重量%的催化剂K,基于组分B计。

组合物		9	10	11	12	13	14	15	16	
[0259]	A	羟基封端的PDMS ^a (粘度(23℃)为20 000 mPa·s)(聚合物 P1)	36.7	36.7	36.7	36.7	36.7	36.7	36.7	36.7
	羟基封端的PDMS ^a (粘度(25℃)为34.5 mPa·s)(聚合物 P3)	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	
	增塑剂 W (Wacker® AK 100) ^b	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	
	聚丙二醇分散体添加剂	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	
	硅油在水中的乳液	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	

	(60% H ₂ O)									
	Hakuenka [®] CCR-S (疏水化的沉淀白垩)	40.4	40.4	40.4	40.4	40.4	40.4	40.4	40.4	
	Calciplast [®] 4M (疏水化的研磨白垩)	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14	
[0260]	B	增塑剂 W(Wacker [®] AK 20 000) ^c	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5	
		Dynasytan [®] 1124 (交联剂 V2a)	16.9	12.4	7.9	5.3	5.26	5.26	5.26	5.26
		交联剂 V2b (参见 制备方法)	7.9	12.4	16.9	19.5	16.9	14.3	6.37	0
		Wacker [®] 硅烷 M1 三甲氧基(甲基-三 甲氧基硅烷) (交 联剂 V3)	2.63	2.63	2.63	2.63	5.27	7.87	15.8	22.17
		Aerosil [®] R972 (疏 水化的气相二氧化 硅)	4.25	4.25	4.25	4.25	4.25	4.25	4.25	4.25
		催化剂 K1 ^d	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82

[0261] 表3:双组分有机硅组合物9至16。所有以重量%计的值基于各自组分A或B计;

[0262] ^a羟基封端的PDMS:OH封端的聚二甲基硅氧烷;

[0263] ^b Wacker聚合物AK 100:根据DIN 53018粘度为100000mPa·s的三烷基硅烷封端的聚二甲基硅氧烷;

[0264] ^c Wacker硅油AK 20 000:根据DIN 53018粘度为20000mPa·s的三烷基硅烷封端的聚二甲基硅氧烷;

[0265] ^d双(十二烷基硫代)二辛基锡烷

组合物		17	18	19	20	21	22	23	24
[0266]	A	羟基封端的 PDMS ^a (粘度(23℃) 为 20 000 mPa·s) (聚合物 P1)	36.7	36.7	36.7	36.7	36.7	36.7	36.7
		羟基封端的 PDMS ^a (粘度(25℃) 为 34.5 mPa·s) (聚	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92

	合物 P3)								
	增塑剂 W (Wacker® AK 100) ^b	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.28
	聚丙二醇分散体添加剂	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38
	硅油在水中的乳液 (60% H ₂ O)	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.18
	Hakuenka® CCR-S (疏水化的沉淀白垩)	40.4	40.4	40.4	40.4	40.4	40.4	40.4	40.4
	Calciplast® 4M (疏水化的研磨白垩)	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14
[0267]	增塑剂 W (Wacker® AK 20 000) ^c	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5
	Dynasytan® 1124 (交联剂 V2a)	5.3	5.26	5.26	5.26	5.15	5.27	5.26	5.26
	交联剂 V2b (参见制备方法)	19.5	16.9	16.9	16.9	16.3	17.3	16.9	16.9
B	甲基三甲氧基硅烷 (交联剂 V3)	0	4.9	1.74	0.87	5.16	5.27	0	5.26
	辛基三甲氧基硅烷 (交联剂 V3)	2.62	0.36	3.52	4.39	0	0	0	0
	苯基三甲氧基硅烷 (交联剂 V3)	0	0	0	0	0	0	5.26	0
	Aerosil® R972 (疏水气相二氧化硅)	4.26	4.26	4.26	4.26	4.26	4.26	4.26	4.26
	催化剂 K1 ^d	0.82	0.82	0.82	0.82	1.63	0.40	0.82	0.82

[0268] 表4: 双组分有机硅组合物17至24。所有以重量%计的值基于各自组分A

[0269] 或B计;

[0270] ^a羟基封端的PDMS:OH封端的聚二甲基硅氧烷;

[0271] ^b Wacker聚合物AK 100:根据DIN 53018粘度为100mPa·s的三烷基硅烷封端的聚二甲基硅氧烷;

[0272] ^c Wacker硅油AK 20 000:根据DIN 53018粘度为20 000mPa·s的三烷基硅烷封端的聚二甲基硅氧烷;

[0273] ^d 双(十二烷基硫代)二辛基锡烷。

[0274]

组合物	25	26
------------	-----------	-----------

A	羟基封端的 PDMS ^a (粘度 (23℃) 20 000 mPa·s) (聚合物 P1)	34.2	34.2
	增塑剂 W (Wacker [®] AK 100) ^b	8.5	8.5
	聚丙二醇分散体添加剂	1.1	1.1
	硅油在水中的乳液 (60% H ₂ O)	0.40	0.40
	Hakuenka [®] CCR-S (疏水化的沉淀白垩)	19.7	19.7
	Calciplast [®] 4M (疏水化的研磨白垩)	35.5	35.5
B	增塑剂 W (Wacker [®] AK 20 000) ^c	64.19	64.01
	甲基三甲氧基硅烷 (交联剂 V3)	11.7	11.64
	交联剂 V2b (参见制备方法)	15.12	15.08
	Dynasylan [®] 1189 (N-(n-丁基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷) (交联剂 V3)	0	3.33
	Silauest [®] A-Link 15 (N-乙基-3-三甲氧基甲硅烷基-2-甲基丙胺) (交联剂 V3)	3.33	0
	Aerosil [®] R972 (疏水气相二氧化硅)	5.3	5.3
	催化剂 K1 ^d	0.82	0.82

[0276] 表5: 双组分的有机硅组合物25和26。

[0277] 所有以重量%计的值基于各自组分A或B计;

[0278] ^a羟基封端的PDMS:OH基封端的聚二甲基硅氧烷;

[0279] ^b Wacker聚合物AK 100:根据DIN 53018的粘度为100mPa·s的三烷基硅烷封端的聚二甲基硅氧烷;

[0280] ^c Wacker硅油AK 20 000:根据DIN 53018的粘度为20 000mPa·s的三烷基硅烷封端的聚二甲基硅氧烷;

[0281] ^d双(十二烷基硫代)二辛基锡烷

<i>组合物</i>	<i>1</i>	<i>2</i> <i>Ref.</i>	<i>3</i> <i>Ref.</i>	<i>4</i> <i>Ref.</i>	<i>5</i>	<i>6</i> <i>Ref.</i>	<i>25</i>	<i>26</i>
适用期 13:1 (w/w) [min]	26	3	6	>180	31	17	25	30
适用期 3:1 (w/w) [min]	11	<1	7	n/a	16	13	22	21
适用期 (a)* 13:1 (w/w) [min]	28	n/m	5	n/m	40	30	n/m	n/m
适用期 (a)* 3:1 (w/w) [min]	11.3	n/m	2.5	n/m	19	5.8	n/m	n/m

[0283] 表6:组合物1-6和25-26的测试数据。

[0284] (a)*:这些样品的组分A和B事先在炉中于70℃下老化7天。

[0285] n/m:数据未测量

[0286] n/a:未固化

<i>组合物</i>	<i>7</i>	<i>8</i> <i>Ref.</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>	<i>12</i>
适用期13:1(w/w) [min]	22	>270	7	11	35	36
适用期3:1(w/w) [min]	7.6	>270	4.25	7	17.5	11
适用期(a)*13:1(w/w) [min]	19	n/m	7	12	n/m	n/m
适用期(a)*3:1(w/w) [min]	4.3	n/m	4.25	7.3	n/m	n/m
拉伸强度5h[MPa]	n/m	n/m	1.66	1.59	1.12	1.2
拉伸强度24h[MPa]	n/m	n/m	1.65	1.68	1.47	1.43
拉伸强度7d[MPa]	n/m	n/m	1.59	1.7	1.67	1.29
拉伸强度(a)*7d[MPa]	n/m	n/m	1.52	1.58	n/m	n/m

[0288] 表7:组合物7-12的测试数据。

[0289] (a)*:这些样品的组分A和B事先在炉中于70℃下老化7天。

[0290] n/m:数据未测量。

<i>组合物</i>	<i>13</i>	<i>14</i>	<i>15</i>	<i>16</i>	<i>17</i>	<i>18</i>
适用期 13:1 (w/w) [min]	31	30	20	15.5	50	30
适用期 3:1 (w/w) [min]	10	9.9	6	4	13.5	10

[0291]

[0292]

适用期 (a)* 13:1 (w/w) [min]	38	n/m	n/m	n/m	n/m	34
适用期 (a)* 3:1 (w/w) [min]	12	n/m	n/m	n/m	n/m	12
拉伸强度 5 h [MPa]	1.61	1.76	1.38	1.45	0.6	n/m
拉伸强度 24 h [MPa]	1.69	1.66	1.55	1.51	1.53	n/m
拉伸强度 7 d [MPa]	1.69	1.77	1.72	1.48	1.69	1.81
拉伸强度 (a)* 7 d [MPa]	1.7	1.64	n/m	n/m	1.64	1.78

[0293] 表8:组合物13-18的测试数据。

[0294] (a)*:这些样品的组分A和B事先在炉中于70℃下老化7天。

[0295] n/m:数据未测量。

[0296]

组合物	19	20	21	22	23	24
适用期 13:1 (w/w) [min]	52	50	16	40	12.5	31
适用期 3:1 (w/w) [min]	9.5	10	10.3	9	6	9.75
适用期 (a)* 13:1 (w/w) [min]	51	51	21	n/m	15	n/m
适用期 (a)* 3:1 (w/w) [min]	10	10.5	8.75	n/m	6.3	n/m
拉伸强度 5 h [MPa]	0.76	0.5	1.73	0.85	1.64	1.64
拉伸强度 24 h [MPa]	1.54	1.69	1.84	1.56	1.58	1.65
拉伸强度 7 d [MPa]	1.68	1.87	1.73	1.65	1.51	1.68
拉伸强度 (a)* 7 d [MPa]	1.57	1.68	1.79	n/m	1.5	n/m

[0297] 表9:组合物19-24的测试数据。

[0298] (a)*:这些样品的组分A和B事先在炉中于70℃下老化7天。

[0299] n/m:数据未测量。