



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105358606 B

(45)授权公告日 2018.02.16

(21)申请号 201480039352.6

(22)申请日 2014.05.09

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105358606 A

(43)申请公布日 2016.02.24

(30)优先权数据

61/821,744 2013.05.10 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.01.08

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/037486 2014.05.09

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/183029 EN 2014.11.13

(73)专利权人 莫门蒂夫性能材料股份有限公司

地址 美国纽约

(72)发明人 米西尔库马尔·马赫什巴伊·帕特尔

阿南塔拉曼·达纳巴兰

苏米·丁卡尔 阿洛科·萨卡尔

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司  
11332

代理人 巩克栋 杨生平

(51)Int.Cl.

C08G 77/44(2006.01)

C08G 77/442(2006.01)

C08G 77/445(2006.01)

C08G 77/448(2006.01)

C08G 77/458(2006.01)

C08G 77/46(2006.01)

C08L 83/04(2006.01)

C08L 83/10(2006.01)

(56)对比文件

US 3635887 A,1972.01.18,

US 4379766 A,1983.04.12,

EP 0604997 A2,1993.12.29,

CN 1166798 A,1997.12.03,

CN 103201316 A,2013.07.10,

审查员 张佩

权利要求书5页 说明书22页

(54)发明名称

非金属催化的室温可湿固化的有机聚硅氧烷组合物

(57)摘要

本发明提供了可固化的组合物,其不含金属催化剂(包括锡催化剂和非锡金属催化剂)。所述可固化组合物使用包含具有反应性甲硅烷基端基的可固化聚合物的催化剂。特别地,甲硅烷基化羧酸是有机锡或其它金属催化剂的替代选择。此外,所述催化剂可以与含氨基的助粘剂或与含氨基的助粘剂和含氨基的硅氧烷的混合物一起使用。这些材料的组合甚至在不使用金属基催化剂的条件下加速了可湿气固化的有机硅/非有机硅的缩合固化。

1. 用于形成固化的聚合物组合物的组合物,其包含:

(A) 具有至少反应性甲硅烷基基团的聚合物;

(B) 交联剂或扩链剂,选自烷氧基硅烷、烷氧基硅氧烷、肟基硅烷、肟基硅氧烷、烯氧基硅烷、烯氧基硅氧烷、氨基硅烷、羧基硅烷、羧基硅氧烷、烷基酰胺基硅烷、烷基酰胺基硅氧烷、芳基酰胺基硅烷、芳基酰胺基硅氧烷、烷氧基氨基硅烷、烷氧基氨基硅氧烷、烷氧基氨基甲酸酯基硅烷、烷氧基氨基甲酸酯基硅氧烷和其两种或更多种的组合;

(C) 含有甲硅烷基化的羧酸化合物的催化剂组合物;所述甲硅烷基化的羧酸是含有与羧酸化合物键合的甲硅烷基的羧酸甲硅烷基酯;

(D) 含氨基助粘剂;

(E) 任选地固化促进剂;和

(F) 任选地流动改进剂或增充剂。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述甲硅烷基化羧酸的羧酸化合物选自脂肪族羧酸、不饱和羧酸或其两种或更多种的组合。

3. 根据权利要求1的所述组合物,其中所述甲硅烷基化羧酸的羧酸化合物选自线性或支化的C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>烷基羧酸或这种羧酸的两种或更多种的组合。

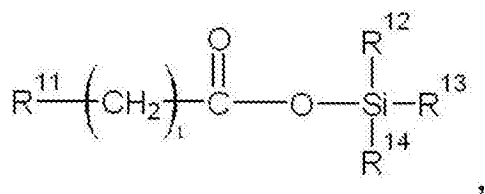
4. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述羧酸化合物选自十一碳烯酸、十二碳烯酸、十三碳烯酸、十四碳烯酸、十五碳烯酸、十六碳烯酸、十七碳烯酸、十八碳烯酸、十九碳烯酸、二十碳烯酸、二十二碳烯酸、二十四碳烯酸或其两种或更多种的组合。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的组合物,其中所述甲硅烷基是烷基甲硅烷基、烷氧基甲硅烷基或其组合。

6. 根据权利要求1-4任一项所述的组合物,其中所述甲硅烷基是包含具有1-10个碳原子的烷基的三烷基甲硅烷基。

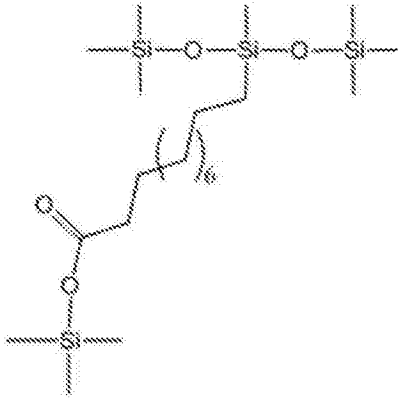
7. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述催化剂组合物包含十一碳烯酸的三甲基甲硅烷基酯。

8. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述甲硅烷基化羧酸具有下式:



其中R<sup>11</sup>是CH<sub>3</sub>、烯基、或式-((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-O)<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)的硅氧烷基;R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>和R<sup>14</sup>独立地选自C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、聚硅氧烷、式OR<sup>15</sup>的烷氧基,其中R<sup>15</sup>是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基;和t是4-30。

9. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述甲硅烷基化羧酸具有下式:



10. 根据权利要求1-4任一项所述的组合物,其包含每100重量份组分(A) 0.005至7重量份的催化剂组合物(C)。

11. 根据权利要求1-4任一项所述的组合物,其包含每100重量份组分(A) 0.1至5重量份的甲硅烷基化羧酸化合物(C)。

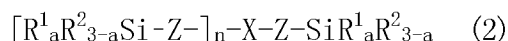
12. 根据权利要求1-4任一项所述的组合物,其中所述助粘剂(D)包括氨基硅烷官能的化合物和/或有机胺。

13. 根据权利要求1-4任一项所述的组合物,其中所述助粘剂(D)选自(氨基烷基)三烷氧基硅烷、(氨基烷基)烷基二烷氧基硅烷、二(三烷氧基甲硅烷基烷基)胺、三(三烷氧基甲硅烷基烷基)胺、三(三烷氧基甲硅烷基烷基)氰脲酸酯和三(三烷氧基甲硅烷基烷基)异氰脲酸酯、(环氧烷基)烷基二烷氧基硅烷、(环氧烷基)三烷氧基硅烷、(环氧烷基醚)三烷氧基硅烷或其两种或更多种的组合。

14. 根据权利要求1-4任一项所述的组合物,其进一步包含每100重量份组分(A) 0.1至5重量份的含氨基助粘剂(D)。

15. 根据权利要求1-4任一项所述的组合物,包含每100重量份组分(A) 0.1至5重量份的氨基官能的硅氧烷组分(E)。

16. 根据权利要求1-4任一项所述的组合物,其中所述聚合物(A)具有式(2):



其中X选自聚氨酯,聚酯,聚醚,聚碳酸酯,聚烯烃,聚酯醚,和具有 $R_3SiO_{1/2}$ 、 $R_2SiO$ 、 $RSiO_{3/2}$ 和/或 $SiO_{4/2}$ 的单元的聚有机硅氧烷,

n为0-100;

a为0-2,

R和 $R^1$ 在同一Si原子上可以相同或不同并选自 $C_1-C_{10}$ -烷基,被Cl、F、N、O或S中的一个或多个取代的 $C_1-C_{10}$ 烷基,苯基, $C_7-C_{16}$ 烷基芳基, $C_7-C_{16}$ 芳基烷基, $C_2-C_4$ 聚亚烷基醚,或其两种或更多种的组合,

$R^2$ 选自OH、 $C_1-C_8$ -烷氧基、 $C_2-C_{18}$ -烷氧基烷基、肟基烷基、烯氧基烷基、氨基烷基、羧基烷基、酰胺基烷基、酰胺基芳基、氨基甲酸酯基烷基或其两种或更多种的组合,和

Z是键、选自 $C_1-C_8$ 亚烷基的组的二价单元或O。

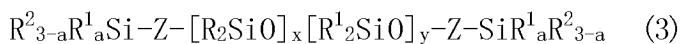
17. 根据权利要求1-4任一项所述的组合物,其中所述交联剂组分(B)选自硅烷或硅氧烷,所述硅烷或硅氧烷具有两个或更多个在水和组分(F)的存在下能够水解和/或与聚合物(A)或其自身进行缩合反应的反应性基团。

18. 根据权利要求1-4任一项所述的组合物,其中所述交联剂组分(B)选自四乙基原硅酸酯(TEOS)、TEOS缩聚物、甲基三甲氧基硅烷(MTMS)、乙烯基-三甲氧基硅烷、甲基乙烯基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、四正丙基原硅酸酯、乙烯基三(甲基乙基酮肟)硅烷、甲基三(甲基乙基酮肟)硅烷、三乙酰胺基甲基硅烷、双乙酰胺基二甲基硅烷、三(N-甲基-乙酰胺基)甲基硅烷、二(N-甲基乙酰胺基)二甲基硅烷、(N-甲基-乙酰胺基)甲基二烷氧基硅烷、三苯甲酰胺基甲基硅烷、三丙烯氧基甲基硅烷、烷基二烷氧基酰胺基硅烷、烷基烷氧基二酰胺基硅烷、 $(\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{NCH}_3\text{COC}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{NHCOC}_6\text{H}_5)_2$ 、甲基二甲氧基(乙基甲基酮肟基)硅烷、甲基甲氧基二-(乙基甲基酮肟基)硅烷、甲基二甲氧基(乙醛肟基)硅烷、甲基二甲氧基(N-甲基氨基甲酸酯基)硅烷、乙基二甲氧基(N-甲基氨基甲酸酯基)硅烷、甲基二甲氧基异丙烯氧基硅烷、三甲氧基异丙烯氧基硅烷、甲基三-异丙烯氧基硅烷、甲基二甲氧基(丁-2-烯-2-氧)硅烷、甲基二甲氧基(1-苯基氧乙烯基)硅烷、甲基二甲氧基-2(1-碳乙氧基丙烯氧基)硅烷、甲基甲氧基二-N-甲基氨基硅烷、乙烯基二甲氧基甲基氨基硅烷、四-N,N-二乙基氨基硅烷、甲基二甲氧基甲基氨基硅烷、甲基三环己基氨基硅烷、甲基二甲氧基乙基氨基硅烷、二甲基二-N,N-二甲基氨基硅烷、甲基二甲氧基异丙基氨基硅烷、二甲基二-N,N-二乙基氨基硅烷、乙基二甲氧基(N-乙基丙酰胺基)硅烷、甲基二甲氧基(N-甲基乙酰胺基)硅烷、甲基三(N-甲基乙酰胺基)硅烷、乙基二甲氧基(N-甲基乙酰胺基)硅烷、甲基三(N-甲基苯甲酰胺基)硅烷、甲基甲氧基二(N-甲基乙酰胺基)硅烷、甲基二甲氧基(己内酰胺基)硅烷、三甲氧基(N-甲基乙酰胺基)硅烷、甲基二甲氧基乙基乙酰胺亚胺基硅烷、甲基二甲氧基丙基乙酰胺亚胺基硅烷、甲基二甲氧基(N,N',N'-三甲基脒基)硅烷、甲基二甲氧基(N-烯丙基-N',N'-二甲基脒基)硅烷、甲基二甲氧基(N-苯基-N',N'-二甲基脒基)硅烷、甲基二甲氧基异氰酸酯基硅烷、二甲氧基二异氰酸酯基硅烷、甲基二甲氧基硫代异氰酸酯基硅烷、甲基甲氧基二硫代异氰酸酯基硅烷或其两种或更多种的组合。

19. 根据权利要求1-4任一项所述的组合物,基于100重量份的聚合物组分(A)计,所述组合物包含0.1至10重量份的交联剂组分(B)。

20. 根据权利要求1-4任一项所述的组合物,其中所述聚合物组分(A)选自主链上包含式 $[\text{R}_2\text{SiO}]$ 的二价单元的聚有机硅氧烷,其中R选自 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -烷基,被Cl、F、N、O或S中的一个或多个取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ 烷基,苯基, $\text{C}_7$ - $\text{C}_{16}$ 烷基芳基, $\text{C}_7$ - $\text{C}_{16}$ 芳基烷基, $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ 聚亚烷基醚,或其两种或更多种的组合。

21. 根据权利要求1-4任一项所述的组合物,其中所述聚合物组分(A)具有式(3):



其中

x为0-10000;

y为0-1000;

a为0-2;

R是甲基;

$\text{R}^1$ 选自 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -烷基,被Cl、F、N、O或S中的一个或多个取代的取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ 烷基,苯基, $\text{C}_7$ - $\text{C}_{16}$ 烷基芳基, $\text{C}_7$ - $\text{C}_{16}$ 芳基烷基, $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ 聚亚烷基醚,或其两种或更多种的组合,并且可以存在小于10mol%量的其它硅氧烷单元;

R<sup>2</sup>选自OH、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-烷氧基烷基、肟基烷基、烯氧基烷基、氨基烷基、羧基烷基、酰胺基烷基、酰胺基芳基、氨基甲酸酯基烷基或其两种或更多种的组合；和

Z是-O-、键或-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-。

22. 根据权利要求1-4任一项所述的组合物，其中所述组合物作为单组分组合物提供。

23. 根据权利要求1-4任一项所述的组合物，其中所述组合物作为包含第一部分(P1)和第二部分(P2)的双组分组合物提供。

24. 根据权利要求1-4任一项所述的组合物，其包含

100重量份的组分(A)，

0.1-10重量份的至少一种交联剂(B)，

0.01-7重量份的催化剂组合物(C)，

0-5重量份的氨基官能的硅氧烷(E)，

0-300重量份的组分(F)，

0.01-8重量份的组分(G)，

其中此组合物可以在没有湿气存在下储存并且在暴露于周围空气时在湿气存在下可固化。

25. 提供固化的材料的方法，包括使权利要求1-24任一项的组合物暴露于周围空气中。

26. 提供固化的材料的方法，包括将权利要求23的第一部分和第二部分组合并使所述混合物固化。

27. 固化的聚合物材料，其由权利要求1-24任一项的组合物形成。

28. 根据权利要求27所述的固化的聚合物材料，为弹性或硬性密封物、粘合剂、涂料、成型制品的形式。

29. 根据权利要求28所述的固化的聚合物材料，为包封剂、模具和印模材料的形式。

30. 可通过脱氢缩合反应固化的组合物，包含：

含有一个或多个氢甲硅烷基的聚合物；

含有含有一个或多个硅烷醇基团的聚合物；

含有甲硅烷基化的羧酸化合物的催化剂组合物；所述甲硅烷基化的羧酸是含有与羧酸化合物键合的甲硅烷基的羧酸甲硅烷基酯；

和含氨基助粘剂。

31. 根据权利要求30所述的组合物，其中所述甲硅烷基化羧酸的羧酸化合物选自脂肪族羧酸、不饱和羧酸或其两种或更多种的组合。

32. 根据权利要求30所述的组合物，其中所述甲硅烷基化羧酸的羧酸化合物选自线性或支化的C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>烷基羧酸或这种羧酸两种或更多种的组合。

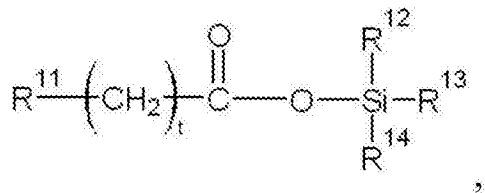
33. 根据权利要求30所述的组合物，其中所述羧酸化合物选自十一碳烯酸、十二碳烯酸、十三碳烯酸、十四碳烯酸、十五碳烯酸、十六碳烯酸、十七碳烯酸、十八碳烯酸、十九碳烯酸、二十碳烯酸、二十二碳烯酸、二十四碳烯酸或其两种或更多种的组合。

34. 根据权利要求30-33任一项所述的组合物，其中所述甲硅烷基是烷基甲硅烷基、烷氧基甲硅烷基或其组合。

35. 根据权利要求30-33任一项所述的组合物，其中所述甲硅烷基是含具有1-10个碳原子的烷基的三烷基甲硅烷基。

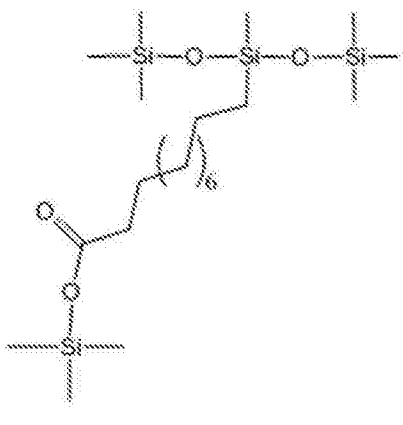
36. 根据权利要求30所述的组合物,其中所述催化剂组合物包含十一碳烯酸的三甲基甲硅烷基酯。

37. 权利要求30的组合物,其中所述甲硅烷基化羧酸具有下式:



其中R<sup>11</sup>是CH<sub>3</sub>、烯基、或式-((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-O)<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)的硅氧烷基;R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>和R<sup>14</sup>独立地选自C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、聚硅氧烷、或OR<sup>15</sup>的烷氧基,其中R<sup>15</sup>是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基;和t是4-30。

38. 根据权利要求30所述的组合物,其中所述甲硅烷基化羧酸具有下式:



39. 通过将权利要求30-38任一项的组合物固化获得的材料。

## 非金属催化的室温可湿固化的有机聚硅氧烷组合物

### [0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2013年5月10日递交的美国临时申请第61/821,744号的权益,其全部内容通过引用并入本文。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及可固化组合物,其包含具有反应性甲硅烷基的可固化低聚物/聚合物。特别地,本发明提供了可固化的组合物,其包含不含金属的催化剂,该催化剂含有甲硅烷基化的羧酸作为有机锡或其它金属催化剂的替代物。

### 背景技术

[0004] 具有反应性甲硅烷基的聚合物或包含这种聚合物的组合物可在水和有机金属催化剂的存在下水解和缩合。用于可固化组合物适合的已知催化剂包括采用金属如Sn、Ti、Zn或Ca的有机金属化合物。有机锡化合物例如二月桂酸二丁基锡(DBTDL)被广泛用作缩合固化催化剂,以加速若干不同的具有反应性甲硅烷基端基的聚有机硅氧烷和非有机硅聚合物(如包括RTV-1和RTV-2制剂在内的室温硫化(RTV)制剂)的湿气辅助固化。然而,环境管理机构 and 指令已增加或希望增加对在配制产品中使用有机锡化合物的限制。例如,虽然具有大于0.5重量%二丁基锡的制剂目前需要标记为生殖1B级别毒性,但已提议在未来的4-6年中将含有二丁基锡的制剂在消费类应用中完全淘汰。

[0005] 替代的有机锡化合物如二辛基锡化合物和二甲基锡化合物仅可被认为是一种短期的挽救计划,因为这些有机锡化合物在将来也可能被管制。作为锡催化剂的替代品,已经作出努力鉴定加速了可湿固化的有机硅和非有机硅的缩合固化的非Sn金属基催化剂。希望地,有机锡催化剂的替代品应当在固化、存储和外观方面显示与有机锡化合物类似的性能。非锡催化剂还将希望地引发所选聚合物的缩合反应并在表面上完成该反应并且可以在希望的时间表内在本体中完成该反应。因此有许多用其它有机金属化合物替换有机金属锡化合物的提议。这些化合物包含金属如Ca、Ce、Bi、Fe、Mo、Mn、Pb、Ti、V、Zn和Y。从优选地代替锡化合物的观点来说,所有这些金属都具有特定的优点和缺点。因此,仍然有克服可能作为合适的缩合固化反应催化剂的金属化合物的包括未固化的和固化的组合物的行为的一些缺点,以保持粘附于一些基体表面上的能力的需要。在代替有机锡化合物中另一个需要解决的问题是对于反应性组合物,以在密封的套筒中存贮之后(当暴露于湿气或周围空气时)保持其固化能力。

[0006] 这些可湿固化组合物的固化化学性质可根据聚合物和其可湿固化基团的性质而变化。例如,烷氧基甲硅烷基首先水解得到硅烷醇官能团,其接着缩合而排出水得到硅氧烷网络。这样的组合物通常包含烷氧基甲硅烷基或硅烷醇官能的聚合物和交联剂。三和四烷氧基硅烷通常用作交联剂并将与水或直接与硅烷醇基团反应以将体系交联。然而,对于包含氢化甲硅烷基或氢化甲硅烷基和硅烷醇官能团两者的组合物来说,并不要求这种交联剂。事实上,由于存在许多氢甲硅烷基,含氢甲硅烷基的化合物经常称作为交联剂。在这些

化合物中,氢甲硅烷基可以与水反应得到硅烷醇官能团或者它们可以直接与硅烷醇基团反应形成硅氧烷键,同时排出氢气。对于包含含有氢甲硅烷基的化合物的过渡金属催化的组合物来说,通常使用抑制剂以确保充分的保质期或贮存寿命。

## 发明内容

[0007] 本发明提供了不含锡的可固化组合物,其包含甲硅烷基封端的聚合物和无毒缩合催化剂。特别地,本发明提供了使用含有甲硅烷基化羧酸的催化剂的可固化组合物。在一个实施方案中,所述组合物基本上不含金属或有机金属催化剂配合物。

[0008] 在一个方面,本发明提供一种可固化组合物,其表现相对短的表干时间、贯穿主体的固化以及在套筒中(即不存在湿气)的长期存储稳定性。使用甲硅烷基化羧酸化合物结合某种助粘剂组分的组合物展现出良好的固化行为并可以展现出类似于或甚至好于有机锡化合物的固化行为。因此,这些材料适合在具有反应性的甲硅烷基化的聚合物的组合物中作为有机锡或其它金属基催化剂的替代物,所述聚合物可例如在RTV-1密封剂和RTV-2剂中进行缩合反应。特别地,本发明人已经发现与含氨基的硅烷/硅氧烷化合物(其可用作助粘剂)结合的甲硅烷基化羧酸化合物起到催化有机聚硅氧烷组合物固化的作用。

[0009] 在一方面,本发明提供了包含可湿固化的组合物的可固化的组合物,所述可湿固化的组合物包含:包含反应性甲硅烷基的聚合物组分(A);交联剂组分(B);甲硅烷基化羧酸组分(C);含氨基的硅烷助粘剂或含氨基的硅烷助粘剂的混合物(D);和任选的有机胺或含氨基的硅烷/硅氧烷(E)。在一个方面,所述组合物不含金属催化剂或金属基催化剂组分。

[0010] 在一方面,本发明提供了用于形成固化的聚合物组合物的组合物,其包含(A)具有至少一个反应性甲硅烷基基团的聚合物;(B)交联剂或扩链剂,选自烷氧基硅烷、烷氧基硅氧烷、肟基硅烷、肟基硅氧烷、烯氧基硅烷(enoxysilane)、烯氧基硅氧烷(enoxysiloxane)、氨基硅烷、羧基硅烷、羧基硅氧烷、烷基酰胺基硅烷、烷基酰胺基硅氧烷、芳基酰胺基硅烷、芳基酰胺基硅氧烷、烷氧基氨基硅烷、烷氧基氨基硅氧烷、烷氧基氨基甲酸酯基硅烷、烷氧基氨基甲酸酯基硅氧烷和它们的两种或更多种的组合;(C)每100重量份聚合物(A)约0.01-7重量份的甲硅烷基化羧酸;(D)除在(B)下列举的化合物以外的至少一种助粘剂;和(E)有机胺或氨基官能的硅烷/硅氧烷。

[0011] 另一方面,所述聚合物(A)具有式: $[R^1_a R^{2}_{3-a} Si-Z]_n-X-Z-SiR^1_a R^{2}_{3-a}$ 。在另一个实施方案中,X选自聚氨酯,聚酯,聚醚,聚碳酸酯,聚烯烃,聚丙烯,聚酯醚,和具有 $R_3SiO_{1/2}$ 、 $R_2SiO$ 、 $RSiO_{3/2}$ 和/或 $SiO_{4/2}$ 单元的聚有机硅氧烷;n为0-100;a为0-2;R和 $R^1$ 在同一Si原子上可以相同或不同并选自 $C_1-C_{10}$ 烷基,被Cl、F、N、O或S中的一个或多个取代的 $C_1-C_{10}$ 烷基,苯基, $C_7-C_{16}$ 烷基芳基, $C_7-C_{16}$ 芳基烷基, $C_2-C_4$ 聚亚烷基醚,或其两种或更多种的组合。在又一方面, $R^2$ 选自OH、 $C_1-C_8$ 烷氧基、 $C_2-C_{18}$ 烷氧基烷基、肟基烷基、烯氧基烷基、氨基烷基、羧基烷基、酰胺基烷基、酰胺基芳基、氨基甲酸酯基烷基或其两种或更多种的组合,且Z是键、选自 $C_1-C_8$ 亚烷基的二价单元或O。

[0012] 根据一个实施方案,所述交联剂组分(B)选自:正硅酸乙酯(TEOS)、TEOS缩聚物、甲基三甲氧基硅烷(MTMS)、乙烯基三甲氧基硅烷、甲基乙基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、四正丙基原硅酸酯、乙烯基三(甲基乙基肟)硅烷、甲基三(甲基乙基肟)硅烷、三乙酰胺基甲基硅烷、双乙酰基二甲基硅烷、三(N-甲基-乙酰胺基)甲基



硅烷、二(N-甲基乙酰胺基)二甲基硅烷、(N-甲基-乙酰胺基)甲基二烷氧基硅烷、三苯甲酰胺基甲基硅烷、三丙烯氧基甲基硅烷、烷基二烷氧基酰胺基硅烷、烷基烷氧基双酰胺基硅烷、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{1-2}(\text{NHCOR})_{2-1}$ 、 $(\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{NCH}_3\text{COC}_6\text{H}_5))_2$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)-(\text{NHCOC}_6\text{H}_5)_2$ 、甲基二甲氧基(乙基甲基酮肟基)硅烷、甲基甲氧基二-(乙基甲基酮肟基)硅烷、甲基二甲氧基(乙醛肟基)硅烷、甲基二甲氧基(N-甲基氨基甲酸酯基)硅烷、乙基二甲氧基(N-甲基氨基甲酸酯基)硅烷、甲基二甲氧基异丙烯氧基硅烷、三甲氧基异丙烯氧基硅烷、甲基三-异丙烯氧基硅烷、甲基二甲氧基(丁-2-烯-2-氧)硅烷、甲基二甲氧基(1-苯基氧乙烯基)硅烷、甲基二甲氧基-2(1-碳乙氧基丙烯氧基)硅烷、甲基甲氧基二-N-甲基氨基硅烷、乙烯基二甲氧基甲基氨基硅烷、四-N,N-二乙基氨基硅烷、甲基二甲氧基甲基氨基硅烷、甲基三环己基氨基硅烷、甲基二甲氧基乙基氨基硅烷、二甲基二-N,N-二甲基氨基硅烷、甲基二甲氧基异丙基氨基硅烷、二甲基二-N,N-二乙基氨基硅烷、乙基二甲氧基(N-乙基丙酰胺基)硅烷、甲基二甲氧基(N-甲基乙酰胺基)硅烷、甲基三(N-甲基乙酰胺基)硅烷、乙基二甲氧基(N-甲基乙酰胺基)硅烷、甲基三(N-甲基苯甲酰胺基)硅烷、甲基甲氧基二(N-甲基乙酰胺基)硅烷、甲基二甲氧基(己内酰胺基)硅烷、三甲氧基(N-甲基乙酰胺基)硅烷、甲基二甲氧基乙基乙酰亚胺基硅烷(methyldimethoxyethylacetimidatosilane)、甲基二甲氧基丙基乙酰亚胺基硅烷(methyldimethoxypropylacetimidatosilane)、甲基二甲氧基(N,N',N'-三甲基脒基)硅烷、甲基二甲氧基(N-烯丙基-N',N'-二甲基脒基)硅烷、甲基二甲氧基(N-苯基-N',N'-二甲基脒基)硅烷、甲基二甲氧基异氰酸酯基硅烷、二甲氧基二异氰酸酯基硅烷、甲基二甲氧基硫代异氰酸酯基硅烷、甲基甲氧基二硫代异氰酸酯基硅烷或其两种或更多种的组合。

[0013] 根据一个实施方案,所述含氨基的助粘剂组分(D)选自氨基烷基三烷氧基硅烷,氨基烷基烷基二烷氧基硅烷,双(烷基三烷氧基甲硅烷基)胺,三(烷基三烷氧基甲硅烷基)胺,其一种或多种的低聚物,或其两种或更多种的组合。

[0014] 根据一个实施方案,基于100重量份的聚合物组分(A)计,所述组合物包含约0.1至约10重量份的交联剂组分(B)。

[0015] 根据一个实施方案,所述交联剂组分(B)选自硅烷或硅氧烷,所述硅烷或硅氧烷具有两个或更多个在水和组分(F)的存在下能够水解和/或与聚合物(A)或其自身进行缩合反应的反应性基团。

[0016] 根据一个实施方案,所述聚合物组分(A)选自主链上包含式 $[\text{R}_2\text{SiO}]$ 的二价单元的聚有机硅氧烷,其中R选自 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ 烷基,被Cl、F、N、O或S中的一种或多种取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ 烷基,苯基, $\text{C}_7$ - $\text{C}_{16}$ 烷基芳基, $\text{C}_7$ - $\text{C}_{16}$ 芳基烷基, $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ 聚亚烷基醚,或其两种或更多种的组合。

[0017] 根据一个实施方案,所述聚合物组分(A)具有式: $\text{R}^2_{3-a}\text{R}^1_a\text{Si}-\text{Z}-[\text{R}_2\text{SiO}]_x[\text{R}^1_2\text{SiO}]_y-\text{Z}-\text{SiR}^1_a\text{R}^2_{3-a}$ ,其中x为0-10000;y为0-1000;a为0-2;R是甲基。在另一方面, $\text{R}^1$ 选自 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ 烷基,被Cl、F、N、O或S中的一种或多种取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ 烷基,苯基, $\text{C}_7$ - $\text{C}_{16}$ 烷基芳基, $\text{C}_7$ - $\text{C}_{16}$ 芳基烷基, $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ 聚亚烷基醚,或其两种或更多种的组合,并且可以存在小于10mol%量的其它硅氧烷单元,优选甲基、乙烯基、苯基。在又一个实施方案中, $\text{R}^2$ 选自OH、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ 烷氧基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{18}$ 烷氧基烷基、肟基烷基、烯氧基烷基、氨基烷基、羧基烷基、酰胺基烷基、酰胺基芳基、氨基甲酸酯基烷基或其两种或更多种的组合,和Z是-O-、键或 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 。

[0018] 根据一个实施方案,所述组合物作为单组分组合物提供。

[0019] 根据一个实施方案,所述组合物包含100重量份的组分(A),0.1至约10重量份的至

少一种交联剂(B),0.01至约7重量份的甲硅烷基化羧酸组分(C),0.1至约5重量份的含氨基的助粘剂或含氨基的助粘剂的混合物(D),0至约5重量份的氨基官能的硅氧烷(E),0至约300重量份的组分(F),由此该组合物可在不存在湿气下存贮并可在湿气存在下在暴露于周围空气时固化。

[0020] 根据一个实施方案,所述组合物为双组分的组合物,其包含:(i)包含所述聚合物组分(A)和任选的填料组分(G)的第一部分;和(ii)包含所述交联剂(B)、甲硅烷基化羧酸组分(C)、含氨基的助粘剂或含氨基的助粘剂的混合物(D)和氨基官能的硅氧烷(E)的第二部分,其中(i)和(ii)单独存贮直到通过混合组分(i)和(ii)应用于固化。

[0021] 根据一个实施方案,部分(i)包含100重量%的组分(A)和0至70重量份的组分(F);且部分(ii)包含0.1至10重量份的至少一种交联剂(B)、0.01至7重量份的甲硅烷基化羧酸组分(C)、0至5重量份的含氨基的助粘剂或含氨基的助粘剂的混合物(D)和氨基官能的硅氧烷(E)。

[0022] 在另一方面,本发明提供了一种提供固化的材料的方法,其包括将所述组合物暴露于周围空气。

[0023] 根据一个实施方案,提供固化的材料的方法包括混合所述第一部分和所述第二部分并固化该混合物。

[0024] 根据一个实施方案,所述组合物被存储在具有出口喷嘴的密封套筒或弹性袋中,用于未固化的组合物在固化前的挤出和/或成型。

[0025] 在又一方面,本发明提供了由所述组合物形成的固化的聚合物材料。

[0026] 在另一方面,本发明提供了可通过脱氢缩合反应而固化的组合物,包含含有一个或多个氢甲硅烷基的聚合物,含有一个或多个硅烷醇基团的聚合物,和含有甲硅烷基化的羧酸化合物的催化剂组合物。本发明还提供通过这种组合物固化形成的材料。

[0027] 根据一个实施方案,所述固化的聚合物材料为弹性或硬性密封物、粘合剂、涂料、密封剂、成型制品、模具和印模材料的形式。

[0028] 已发现所述组合物显示出良好的存储稳定性并粘附于多种表面。在一个实施方案中,所述可固化组合物显示出对热塑性塑料表面的优异的粘附性。

[0029] 详细描述

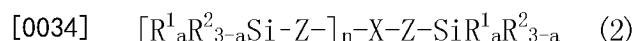
[0030] 本发明提供了使用非金属基催化剂体系的可固化组合物。所述可固化组合物使用含有甲硅烷基化羧酸组分的催化剂。甲硅烷基化羧酸组分可以与多种交联剂和助粘剂一起使用,以提供在加速有机硅湿气辅助的缩合固化以得到交联有机硅方面展现出良好的固化性能的组合物,甚至是类似于或优于使用有机锡化合物例如DBTDL或其它金属基催化剂的组合物。所述组合物可以用作为密封剂和RTV(室温硫化橡胶)。鉴于对有机锡催化剂即将到来的严格管制,这些材料的无毒性质使它们比有机锡催化剂更有吸引力且更实用。

[0031] 本发明提供了可固化的组合物,其包括:包含反应性甲硅烷基端基的聚合物组分(A)、交联剂组分(B)、甲硅烷基化羧酸组分(C)和助粘剂组分(D)。甲硅烷基化羧酸催化剂组分和助粘剂的组合在组合物暴露于环境空气条件时的固化中是有效的。已经发现使用甲硅烷基化羧酸以在不含在该类组合物中通常使用的金属基催化剂如有机锡或其它金属配合物的条件下充当催化剂。由此,在一方面,所述组合物基本上不含正如在可湿固化组合物中使用的金属催化剂或金属基催化剂组分。如本文所用,如果组合物含有0.001重量份或更少

的金属催化剂或金属基催化剂,则认为其基本上不含金属催化剂或金属基催化剂。所述组合合物可以进一步包含其它任选的组分例如氨基官能的硅氧烷(E)、填料组分(F)和/或辅助组分(G)。

[0032] 所述聚合物组分(A)可以为具有反应性甲硅烷基端基的液体或固体基聚合物。所述聚合物组分(A)不被特别限定并且可选自出于特别目的或预期用途所需的任意可交联的聚合物。适合用于所述聚合物组分(A)的聚合物的非限制性实例包括聚有机硅氧烷(A1)或无硅氧烷键的有机聚合物(A2),其中所述聚合物(A1)和(A2)包含反应性甲硅烷基端基。在一个实施方案中,所述聚合物组分(A)可以以所述可固化的组合物的约10至约90重量%的量存在。在一个实施方案中,所述可固化的组合物包含约100重量份的聚合物组分(A)。

[0033] 如上文所述,所述聚合物组分(A)可以包括范围较广的聚有机硅氧烷。在一个实施方案中,所述聚合物组分可包含一种或更多种聚硅氧烷和式(2)的共聚物:



[0035]  $R^1$ 可以选自饱和的 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基(其可以被卤素(例如Cl、F)、O、S或N原子中的一种或多种取代、 $C_5$ - $C_{16}$ 环烷基、 $C_2$ - $C_{12}$ 烯基、 $C_7$ - $C_{16}$ 芳基烷基、 $C_7$ - $C_{16}$ 烷基芳基、苯基、 $C_2$ - $C_4$ 聚亚烷基醚或其两种或更多种的组合。示例性的优选基团为甲基、三氟丙基和/或苯基。

[0036]  $R^2$ 可以为对质子化的试剂如水为反应性的基团并且可选自OH、 $C_1$ - $C_8$ 烷氧基、 $C_2$ - $C_{18}$ 烷氧基烷基、氨基、烯氧基、肟基烷基、烯氧基烷基、氨基烷基、羧基烷基、酰胺基烷基、酰胺基芳基、氨基甲酸酯基烷基或其两种或更多种的组合。 $R^2$ 的示例性基团包括OH、烷氧基、烯氧基、烷基肟基、烷基羧基、烷基酰胺基、芳基酰胺基或其两种或更多种的组合。

[0037] Z可为键,选自 $O_{1/2}$ 、可含有一个或多个O、S或N原子的烃类、酰胺、尿烷、醚、酯、尿素单元或其两种或更多种的组合的组的二价连接单元。如果所述连接基团Z为烃类基团,那么Z通过SiC键连接至硅原子。在一个实施方案中,Z选自 $C_1$ - $C_{14}$ 亚烷基。

[0038] X选自聚氨酯,聚酯,聚醚,聚碳酸酯,聚烯烃,聚丙烯,聚酯醚,和具有 $R_3SiO_{1/2}$ 、 $R_2SiO$ 、 $RSiO_{3/2}$ 和/或 $SiO_{4/2}$ 单元的聚有机硅氧烷,其中R选自 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基,被Cl、F、N、O或S中的一个或多个取代的 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基,苯基, $C_7$ - $C_{16}$ 烷基芳基, $C_7$ - $C_{16}$ 芳基烷基, $C_2$ - $C_4$ 聚亚烷基醚,或其两种或更多种的组合;X可以是选自如下组的二价或多价聚合物单元:经氧或烃基连接到包含如上所述的反应性基团 $R^2$ 的甲硅烷基端基上的甲硅烷氧基单元、经烃基连接到包含如上所述的一个或多个反应性基团 $R^2$ 的硅原子上的聚醚、亚烷基、异亚烷基、聚酯或聚氨酯单元。所述烃类基团X可含有一个或多个杂原子例如形成酰胺、酯、醚、尿烷、酯、脲的N、S、O或P。在一个实施方案,X的平均聚合度( $P_n$ )应当大于6,例如 $R_3SiO_{1/2}$ 、 $R_2SiO$ 、 $RSiO_{3/2}$ 和/或 $SiO_{4/2}$ 的聚有机硅氧烷单元。在式(2)中,n为0-100,希望为1,并且a为0-2,希望为0-1。

[0039] 单元X的组分的非限制性的实例包括聚氧化烯聚合物,例如聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、聚氧化丁烯、聚氧化乙炔-聚氧化丙烯共聚物、聚氧化四亚甲基或聚氧化丙烯-聚氧化丁烯共聚物;乙烯-丙烯共聚物,聚异丁烯,聚氯丁二烯,聚异戊二烯,聚丁二烯,异丁烯和异戊二烯的共聚物,异戊二烯或丁二烯和丙烯腈和/或苯乙烯的共聚物,或烃类聚合物诸如通过这些聚烯烃聚合物氢化产生的氢化聚烯烃聚合物;通过二元酸诸如己二酸或邻苯二甲酸与二醇的缩合,聚碳酸酯,或内酯的开环聚合制造的聚酯聚合物;由单体诸如 $C_2$ - $C_8$ 烷基丙烯酸酯的自由基聚合产生的聚丙烯酸酯,乙烯基聚合物例如,丙烯酸酯诸如丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯和乙酸乙烯酯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酰胺或苯乙烯的丙烯酸酯共聚物;

通过将以上的有机聚合物与乙烯基单体聚合产生的接枝聚合物；聚硫化物聚合物；聚酰胺聚合物诸如通过 $\epsilon$ -己内酰胺的开环聚合产生的尼龙6、通过六亚甲基二胺和己二酸等的缩聚产生的尼龙6.6、通过 $\epsilon$ -氨基月桂酸-内酰胺的开环聚合产生的尼龙12、共聚聚酰胺、聚氨酯或聚脲。

[0040] 特别合适的聚合物包括,但不限于,聚硅氧烷、聚氧化烯、饱和烃类聚合物诸如聚异丁烯、氢化聚丁二烯和氢化聚异戊二烯,或聚乙烯、聚丙烯、聚酯、聚碳酸酯、聚氨酯、聚脲聚合物等。此外,饱和烃类聚合物、聚烯氧化物聚合物和乙烯基共聚物由于它们的低玻璃转化温度是特别合适的,其提供了在低温即低于0°C下的高柔性。

[0041] 式(2)中的反应性甲硅烷基基团可以通过采用含有官能团的硅烷,所述官能团具有通过已知方法经氢化硅烷化与不饱和烃类反应的能力,或通过预聚物中的SiOH、氨基烷基、H<sub>2</sub>COO-烷基、HO-烷基或HO-芳基、HS-烷基或HS-芳基、Cl(O)C-烷基或Cl(O)C-芳基、环氧基烷基或环氧基环烷基团的反应以经缩合或开环反应被连接至反应性甲硅烷基基团来引入。主要的实施方案的实例包括以下内容:

[0042] (i) 硅氧烷预聚物,具有可以与硅烷(L-基团)SiR<sup>1</sup>aR<sup>2</sup><sub>3-a</sub>进行缩合反应的SiOH基团,由此形成硅氧键≡Si-O-SiR<sup>1</sup>aR<sup>2</sup><sub>3-a</sub>同时释放出离去基团(L-基团)与氢的加成产物(L-基团+H);

[0043] (ii) 硅烷,具有能够经由氢化硅烷化或自由基反应与SiH基团或硅烷的完全活化的基团如SiH或不饱和基团反应的不饱和基团;和

[0044] (iii) 硅烷,包括具有OH、SH、氨基、环氧基、-COCl、-COOH基团的有机或无机预聚物,其可以补偿性地与环氧基、异氰酸酯基、OH、SH、氰氧基、羧酸卤化物、反应性烷基卤化物、内酯、内酰胺或胺反应,即将所述反应性预聚物与有机官能的硅烷连接起来,以产生甲硅烷基官能的聚合物。

[0045] 适用于方法(i)的硅烷包括烷氧基硅烷,特别是四烷氧基硅烷、二-和三烷氧基硅烷、二-和三乙酰氧基硅烷、二-和三酮肟基硅烷、二-和三烯氧基硅烷、二-和三碳酰胺基硅烷,其中,所述硅烷的硅原子上的剩余的残基为取代的或未取代的烃类。用于方法(i)的其它非限制性的硅烷包括烷基三烷氧基硅烷,例如乙烯基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、氨基烷基三甲氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、甲基或丙基三乙酰氧基硅烷、甲基三丁酮肟基硅烷、甲基三丙烯氧基硅烷、甲基三苯甲酰胺基硅烷或甲基三乙酰胺基硅烷。适用于在方法(i)下反应的预聚物为SiOH-封端的聚烷基硅氧烷,其可与具有连接至硅原子的可水解基团的硅烷进行缩合反应。示例性的SiOH-封端的聚烷基二硅氧烷包括聚二甲基硅氧烷。

[0046] 适用于方法(ii)的合适的硅烷包括烷氧基硅烷特别是三烷氧基硅烷(HSi(OR)<sub>3</sub>)如三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、甲基二乙氧基硅烷、甲基二甲氧基硅烷和苯基二甲氧基硅烷;甲基二乙酰氧基硅烷和苯基二乙酰氧基硅烷。氢氯硅烷在原则上是可能的,但较不理想,归因于卤素通过烷氧基、乙酰氧基(acetyoxy)等的额外取代。其它合适的硅烷包括具有可被自由基激活的不饱和基团的有机官能的硅烷,所述不饱和基团如乙烯基、烯丙基、巯基烷基或丙烯酸基团。非限制性实例包括乙烯基三甲氧基硅烷、巯基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。适用于在方法(ii)下反应的预聚物包括乙烯基封端的聚烷基硅氧烷,优选聚二甲基硅氧烷,具有不饱和基团的烃类,所述不饱和基团可以进行氢化硅

烷化或可以与包含例如不饱和烃类或-SiH基团的硅烷的相应的有机官能基团进行完全诱导的接枝反应。

[0047] 用于将甲硅烷基基团引入烃类聚合物中的另一种方法可以为不饱和烃类单体与硅烷的不饱和基团的共聚作用。将不饱和基团引入至烃类预聚物可包括,例如,在不含硅的烃部分的聚合后,烯基卤化物作为链终止剂的使用。

[0048] 所述硅烷和预聚物之间的希望的反应产物包括以下结构:

[0049]  $-\text{SiR}_2\text{O}-\text{SiR}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiR}^1_a\text{R}^2_{3-a}$ , 或 (烃)  $-[\text{Z}-\text{SiR}^1_a\text{R}^2_{3-a}]_{1-50}$

[0050] 适用于方法 (iii) 的硅烷包括,但不限于,烷氧基硅烷,特别是具有对-OH、-SH、氨基、环氧基、-COCl或-COOH具有反应性的有机官能基团的硅烷。

[0051] 在一个实施方案中,这些硅烷具有异氰酸酯基烷基基团如  $\gamma$ -异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -异氰酸酯基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基乙基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、环氧柠檬醛基三甲氧基硅烷(epoxylimonyltrimethoxysilane)、N-(2-氨基乙基)-氨基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷等。

[0052] 在一个实施方案中,希望选择封端的胺或异氰酸酯  $(\text{Z}'-\text{X})_n-\text{Z}'$  用于首先进行完全的混合以及然后进行随后的偶联反应。封端剂的实例公开于EP 0947531中并且采用杂环氮化合物如己内酰胺或丁酮肟,或环酮的其它封端方法参考美国专利6,827,875,两者都通过引用其全文并入本文。

[0053] 用于在方法 (iii) 下的反应的合适的预聚物的实例包括,但不限于,具有OH基团的聚烯化氧,优选具有高分子量(Mw)(重均分子量 $>6000\text{g/mol}$ )和小于1.6的多分散性Mw/Mn;具有剩余的NCO基团的尿烷如NCO官能化的聚烯化氧,特别是封端的异氰酸酯。预聚物选自具有-OH、-COOH、氨基、环氧基团的烃类的群组,其可以与具有对最终固化有用的另外的反应性基团的相应硅烷的环氧基、异氰酸酯基、氨基、羧基卤化物或卤代烷基基团互补反应。

[0054] 用于将NCO基团引入至聚醚中的合适的异氰酸酯可包括甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯或二甲苯二异氰酸酯,或脂肪族多异氰酸酯如异佛尔酮二异氰酸酯或六亚甲基二异氰酸酯。

[0055] 单元X的聚合度取决于固化的产物的粘度和机械性能的要求。如果X为聚二甲基硅氧烷单元,基于数均分子量Mn的平均聚合度优选为7至5000个硅氧单元,优选200至2000个单元。为了达到 $>5\text{MPa}$ 的足够的抗拉强度, $>250$ 的平均聚合度Pn是合适的,由此所述聚二甲基硅氧烷在 $25^\circ\text{C}$ 具有高于 $1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度。如果X为烃类单元而不是聚硅氧烷单元,与聚合度相关的粘度高得多。

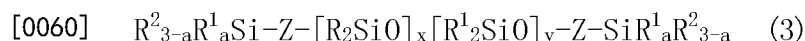
[0056] 用于合成聚氧化烯聚合物的方法的实例包括,但不限于,使用碱性催化剂如KOH的聚合方法,使用过渡金属化合物卟啉配合物催化剂如通过有机铝化合物反应得到的配合物的聚合方法,使用例如在U.S. 3,427,256、U.S. 3,427,334、U.S. 3,278,457、U.S. 3,278,458、U.S. 3,278,459、U.S. 3,427,335、U.S. 6,696,383和U.S. 6,919,293中公开的复合金属氰化物配合物催化剂的聚合方法。

[0057] 如果基团X选自烃类聚合物,那么具有异丁烯单元的聚合物或共聚物是特别理想

的,归因于其物理性质如优异的耐候性,优异的耐热性,以及低的气体 and 湿气渗透性。

[0058] 单体的实例包括具有4至12个碳原子的烯烃、乙烯基醚、芳香族乙烯基化合物、乙烯基硅烷和烯丙基硅烷。共聚物组分的实例包括1-丁烯、2-丁烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、戊烯、4-甲基-1-戊烯、己烯、乙烯基环己烯、甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、 $\beta$ -蒎烯、茛,和例如但并不限于乙烯基三烷氧基硅烷,例如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二氯硅烷、乙烯基二甲基甲氧基硅烷、二乙氧基二氯硅烷、二乙氧基二甲氧基硅烷、烯丙基三氯硅烷、烯丙基甲基二氯硅烷、烯丙基二甲基甲氧基硅烷、二烯丙基二氯硅烷、二烯丙基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基-丙基-甲基二甲氧基硅烷。

[0059] 在一个实施方案中,所述聚合物组分(A)可为式(3)的聚合物:



[0061] 其中 $R^1$ 、 $R^2$ 和Z如上面关于式(2)的定义, $R$ 是 $C_1$ - $C_6$ 烷基(示例性烷基是甲基), $a$ 为0-2, $x$ 为0至约10,000,优选为11至约2500,和 $y$ 为0至约1,000,优选为0-500。在一个实施方案中,式(3)的化合物中Z是键或二价 $C_2$ - $C_{14}$ 亚烷基,尤其优选为 $-C_2H_4-$ 。

[0062] 合适的含有聚硅氧烷的聚合物(A1)的非限制性实例包括,例如,硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷,硅烷醇或烷氧基封端的聚有机硅氧烷,例如,甲氧基封端的聚二甲基硅氧烷,烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷-聚二苯基硅氧烷共聚物,和硅烷醇或烷氧基封端的氟烷基取代的硅氧烷如聚(甲基3,3,3-三氟丙基)硅氧烷和聚(甲基3,3,3-三氟丙基)硅氧烷-聚二甲基硅氧烷共聚物。所述聚有机硅氧烷组分(A1)可以以所述组合物的约10至约90重量%或100重量份的量存在。在一个优选的实施方案中,所述聚有机硅氧烷组分具有在约10至约2500个硅氧单元范围内的平均链长度,并且粘度为在25°C下在约10至约500,000mPa.s的范围内。

[0063] 或者,所述组合物可包括甲硅烷基封端的有机聚合物(A2),其不含硅氧烷单元,并且其通过缩合反应进行固化,堪比含有硅氧烷的聚合物(A1)。类似于聚有机硅氧烷聚合物(A1),适合作为聚合物组分(A)的有机聚合物(A2)包括甲硅烷基端基。在一个实施方案中,所述甲硅烷基端基可为式(4)的基团:



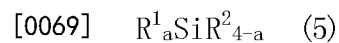
[0065] 其中 $R^1$ 、 $R^2$ 和 $a$ 如上述定义。

[0066] 合适的不含硅氧烷的有机聚合物的实例包括,但不限于,甲硅烷基化的聚氨酯(SPUR)、甲硅烷基化的聚酯、甲硅烷基化的聚醚、甲硅烷基化的聚碳酸酯、甲硅烷基化的聚烯烃如聚乙烯、聚丙烯,甲硅烷基化的聚酯醚及其两种或更多种的组合。所述无硅氧烷的有机聚合物可以以所述组合物的约10至约90重量%或约100重量份的量存在。

[0067] 在一个实施方案中,聚合物组分(A)可为甲硅烷基化的聚氨酯(SPUR)。这种可湿固化的化合物通常为本领域已知且可由多种方法获得,包括(i)将异氰酸酯封端的聚氨酯(PUR)预聚物与合适的硅烷反应,所述合适的硅烷例如同时具有在硅原子上的可水解官能团(如烷氧基等)和含第二活性氢官能团(如硫醇,伯胺或仲胺,优选后者,等等),或通过(ii)将羟基封端的PUR(聚氨酯)预聚物与合适的异氰酸酯封端的硅烷反应,所述合适的异氰酸酯封端的硅烷例如具有一至三个烷氧基基团的异氰酸酯封端的硅烷。这些反应的细节,以及用于制备在其中使用的异氰酸酯封端的和羟基封端的PUR预聚物的那些反应的细

节可在以下专利中以及其它地方找到：美国专利号4,985,491、5,919,888、6,207,794、6,303,731、6,359,101和6,515,164和公开的美国专利申请号2004/0122253和US 2005/0020706 (异氰酸酯封端的PUR预聚物)；美国专利号3,786,081和4,481,367 (羟基封端的PUR预聚物)；美国专利号3,627,722、3,632,557、3,971,751、5,623,044、5,852,137、6,197,912；和6,310,170 (由异氰酸酯封端的PUR预聚物和反应性硅烷例如氨基烷氧基硅烷反应获得的可湿固化的SPUR (硅烷改性的/封端的聚氨酯))；和美国专利号4,345,053、4,625,012、6,833,423；和公开的美国专利申请2002/0198352 (由羟基封端的PUR预聚物与异氰酸酯基硅烷反应获得的可湿固化的SPUR)。前述美国专利文件的全部内容在本文中通过引用并入。可湿固化SPUR材料的其它实例包括描述在美国专利第7,569,653号中描述的那些，该专利的公开内容通过引用其全文被并入。

[0068] 所述聚硅氧烷组合物可进一步包括作为组分(B)的交联剂或扩链剂。在一个实施方案中，所述交联剂为式(5)的化合物：



[0070] 其中R<sup>2</sup>可以为如上所述，R<sup>1</sup>可以为如上所述，且a为0-3。或者，所述交联剂组分可为式(5)的缩合产物，其中一个或更多个但不是所有的R<sup>2</sup>基团在水存在下被水解和释放并且然后中间体硅烷醇进行缩合反应以产生Si-O-Si键和水。平均聚合度可产生具有2-10个Si单元的化合物。

[0071] 如本文所用，所述术语交联剂包括未定义在(A)下的包括额外反应性组分的化合物，所述额外反应性组分每分子具有至少2个可水解的基团和少于3个硅原子。在一个实施方案中，所述交联剂或扩链剂可选自烷氧基硅烷、烷氧基硅氧烷、肟基硅烷、肟基硅氧烷、烯氧基硅烷、烯氧基硅氧烷、氨基硅烷、羧基硅烷、羧基硅氧烷、烷基酰胺基硅烷、烷基酰胺基硅氧烷、芳基酰胺基硅烷、芳基酰胺基硅氧烷、烷氧基氨基硅烷、烷氧基氨基硅氧烷、烷氧基氨基甲酸酯基硅烷、烷氧基氨基甲酸酯基硅氧烷、亚胺硅烷(imidatosilane)、脲基硅烷、异氰酸酯基硅烷、硫代异氰酸酯基硅烷和其两种或更多种的组合。合适的交联剂的实例包括但不限于：四乙基原硅酸酯 (TEOS)、甲基三甲氧基硅烷 (MTMS)、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、甲基苯基二甲氧基硅烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、二丁氧基二乙酰氧基硅烷、苯基三丙酰氧基硅烷、甲基三(甲基乙基酮肟)硅烷、乙烯基三(甲基乙基酮肟)硅烷、3,3,3-三氟丙基三(甲基乙基酮肟)硅烷、甲基三(异丙烯氧基)硅烷、乙烯基三(异丙烯氧基)硅烷、乙基聚硅酸酯、二甲基四乙酰氧基二硅氧烷、四-正丙基原硅酸酯、甲基二甲氧基(乙基甲基酮肟基)硅烷、甲基甲氧基双-(乙基甲基酮肟基)硅烷、甲基二甲氧基(乙醛肟基)硅烷、甲基二甲氧基(N-甲基氨基甲酸酯基)硅烷、乙基二甲氧基(N-甲基氨基甲酸酯基)硅烷、甲基二甲氧基异丙烯氧基硅烷、三甲氧基异丙烯氧基硅烷、甲基三-异丙基烯氧基硅烷、甲基二甲氧基(丁-2-烯-2-氧基)硅烷、甲基二甲氧基(1-苯基氧乙烯基)硅烷、甲基二甲氧基-2(1-碳乙氧基丙烯氧基)硅烷、甲基甲氧基二-N-甲基氨基硅烷、乙烯基二甲氧基甲基氨基硅烷、四-N,N-二乙基氨基硅烷、甲基二甲氧基甲基氨基硅烷、甲基三环己基氨基硅烷、甲基二甲氧基乙基氨基硅烷、二甲基二-N,N-二甲基氨基硅烷、甲基二甲氧基异丙基氨基硅烷、二甲基二-N,N-二乙基氨基硅烷、乙基二甲氧基(N-乙基丙酰胺基)硅烷、甲基二甲氧基(N-甲基乙酰胺基)硅烷、甲基三(N-甲基乙酰胺基)硅烷、乙基二甲氧基(N-甲基乙酰胺基)

硅烷、甲基三(N-甲基苯甲酰胺基)硅烷、甲基甲氧基双(N-甲基乙酰胺基)硅烷、甲基二甲氧基(己内酰胺基)硅烷、三甲氧基(N-甲基乙酰胺基)硅烷、甲基二甲氧基乙基乙酰亚胺基硅烷、甲基二甲氧基丙基乙酰亚胺基硅烷、甲基二甲氧基(N,N',N'-三甲基脒基)硅烷、甲基二甲氧基(N-烯丙基-N',N'-二甲基脒基)硅烷、甲基二甲氧基(N-苯基-N',N'-二甲基脒基)硅烷、甲基二甲氧基异氰酸酯基硅烷、二甲氧基二异氰酸酯基硅烷、甲基二甲氧基硫代异氰酸酯基硅烷、甲基甲氧基二硫代异氰酸酯基硅烷或其两种或更多种的组合。所述交联剂可以以所述组合物的约1至约10重量%或约0.1至约10重量份/100重量份的聚合物组分(A)的量存在。

[0072] 没有被预聚物Z'-X-Z'之间的反应消耗的且包含选自R<sup>4</sup>的额外的官能基团的、大于组分(A)的0.1重量%的量的额外的烷氧基硅烷也可作为助粘剂作用并且在组分(D)下定义和计量。

[0073] 所述组合物使用含有甲硅烷基化羧酸组分(C)的催化剂。所述甲硅烷基化羧酸可以与助粘剂(D)一起使用,所述助粘剂例如是含氨基硅烷或是含氨基硅烷的混合物、含氨基硅氧烷组分(E)或其组合。已经发现甲硅烷基化羧酸与组分(D)和(E)的一种或多种的组合可催化组合物在暴露于环境空气条件时的固化反应。在一个实施方案中,所述组分(C)、(D)和/或(E)可以共同视作催化体系的一部分。

[0074] 所述甲硅烷基化羧酸包含羧酸组分和与羧酸键合的甲硅烷基。所述甲硅烷基可以通过羧酸上的羟基和甲硅烷基上的Si原子与羧酸键合。所述甲硅烷基化羧酸在此也可以称为羧酸的甲硅烷基酯。

[0075] 所述甲硅烷基化羧酸的羧酸组分可由任何合适的羧酸组分提供。在一个实施方案中,所述羧酸组分可以选自脂肪族或不饱和的长链或环状羧酸。用于所述羧酸组分(C)的合适羧酸包括但不限于线性或支化的烷基C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-烷基羧酸,包括具有 $\alpha$ 叔碳的C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub>酸、线性或支化的不饱和C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>羧酸、或其两种或更多种的组合。这里可以使用的合适的羧酸的实例包括但不限于丙酸、2-甲基丙酸、丁酸、戊酸(戊酸)、己酸(己酸)、2-乙基己酸、庚酸(庚酸)、辛酸(辛酸)、油酸、亚油酸、亚麻酸、环己烷甲酸、环己基乙酸、环己烯甲酸、苯甲酸、苯乙酸、丙二酸(丙二酸)、丁二酸(琥珀酸)、己二酸(己二酸)、2-丁烯二酸(马来酸)、月桂酸、硬脂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、isoanoic酸、Versatic<sup>TM</sup>Acid(可购自Momentive)等或其两种或更多种的组合。在一个实施方案中,所述酸性化合物可以是包含支化的烷基羧酸的混合物。在一个实施方案中,所述酸性化合物是主要是叔脂肪族C<sub>10</sub>羧酸的混合物。

[0076] 用于所述甲硅烷基化羧酸的合适的饱和羧酸包括具有至少一个饱和性的任何羧酸。所述饱和羧酸包含至少一个双键(饱和性)和也可以包含至少两个、至少三个或至少四个双键。具有一个双键的羧酸是单饱和羧酸,具有两个双键的羧酸是双饱和羧酸。所述饱和羧酸可以是线性、支化或环状的羧酸。在一个实施方案中,使用饱和单羧酸。

[0077] 合适的单饱和羧酸包括但不限于丁烯酸(C4)、戊烯酸(C5)、己烯酸(C6)、庚烯酸(C7)、辛烯酸(C8)、壬烯酸(C9)、癸烯酸(C10)、十一碳烯酸(C11)、十二碳烯酸(C12)、十三碳烯酸(C13)、十四碳烯酸(C14)、十五碳烯酸(C15)、十六碳烯酸(C16)、十七碳烯酸(C17)、十八碳烯酸(C18)、十九碳烯酸(C19)、二十碳烯酸(C20)、二十二碳烯酸(C22)、二十四碳烯酸(C24),其中饱和性的位置可以是在烷基链中的任何位置。括号中的数字是指羧酸中碳原

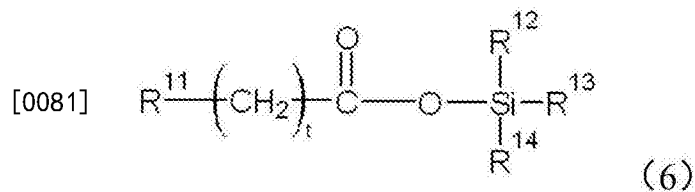


子总数。

[0078] 在一个实施方案中,使用线性的单不饱和羧酸。在另一个实施方案中,使用线性的单不饱和单羧酸。合适的线性单不饱和羧酸包括但不限于丁烯酸(C4)、戊烯酸(C5)、己烯酸(C6)、庚烯酸(C7)、辛烯酸(C8)、壬烯酸(C9)、癸烯酸(C10)、正十一碳烯酸(C11)、正十二碳烯酸(C12)、正十三碳烯酸(C13)、正十四碳烯酸(C14)、正十五碳烯酸(C15)、正十六碳烯酸(C16)、正十七碳烯酸(C17)、正十八碳烯酸(C18)、正十九碳烯酸(C19)、正二十碳烯酸(C20)、正二十二碳烯酸(C22)、正二十四碳烯酸(C24),等等。

[0079] 甲硅烷基可以选自烷基甲硅烷基、烷氧基甲硅烷基等。在一个实施方案中,甲硅烷基是含有C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基的三烷基甲硅烷基。在一个实施方案中,甲硅烷基是三甲基甲硅烷基。

[0080] 在一个方面,所述甲硅烷基化羧酸组分(C)具有通式(6):

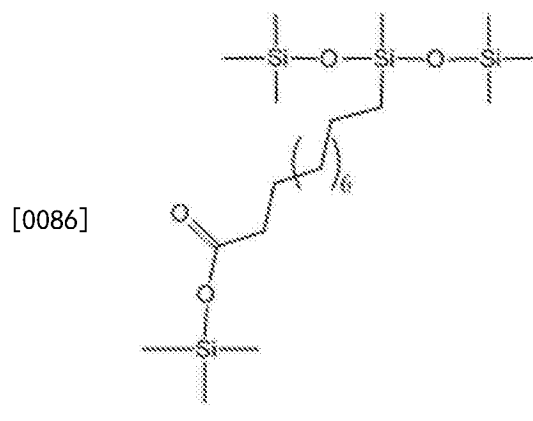


[0082] 其中R<sup>11</sup>是CH<sub>3</sub>、烯基或硅氧烷基;R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>和R<sup>14</sup>独立地选自C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、式OR<sup>15</sup>的烷氧基,其中R<sup>15</sup>是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基;和t是4-30。在一个实施方案中,适合作为R<sup>11</sup>的基团可以具有式CR<sup>16</sup>=CR<sup>17</sup>R<sup>18</sup>,其中R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>和R<sup>18</sup>独立地是H、CH<sub>3</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>;或式-((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-O)<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)-的硅氧烷。

[0083] 在一个实施方案中,所述甲硅烷基化羧酸可以是具有下式的三甲基甲硅烷基十一碳烯酸:



[0085] 在一个实施方案中,所述甲硅烷基化羧酸组分(C)可以是硅氧烷改性的甲硅烷基化羧酸,例如下式的化合物:



[0087] 在一个实施方案中,所述甲硅烷基化羧酸组分(C)可以以相对于100重量份组分(A)约0.01至约7.0重量份的量加入到所述组合物中。在另一个实施方案中,所述甲硅烷基化羧酸组分(C)可以以约0.1至约1.0重量份的量加入。在又一个实施方案中,所述甲硅烷基

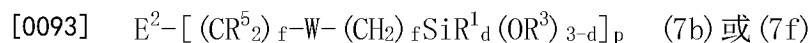
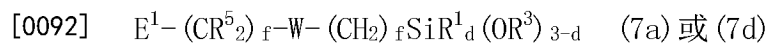
化羧酸组分 (C) 可以以约 0.2 至约 0.4 重量份的量加入。作为催化剂的甲硅烷基化羧酸组分配合物的量的增加可以增加所述组合物的表面固化时间和本体或完全固化时间的速率。另外, 加入到所述组合物中的所述甲硅烷基化羧酸组分配合物的量可以影响所述组合物的粘度。特别地, 所述甲硅烷基化羧酸组分的量的增加可以增加所述组合物的最终粘度。

[0088] 所述组合物进一步包含与组分 (A) 或 (B) 不同的含氨基的助粘剂组分 (D)。所述含氨基的硅烷助粘剂 (D) 是具有含与可水解基团 (下文也称作附连接在硅原子上的可水解的基团) 和氨基键合的硅原子的基团的化合物。其具体的实例包括具有上面描述的可水解基团的相同的甲硅烷基基团。在这些基团中, 甲氧基和乙氧基是特别合适的。可水解基团的数目可以为 2 或更多, 并且特别合适的是具有 3 个或更多个可水解基团的化合物。在一个实施方案中, 所述助粘剂 (D) 可以是包含基团  $R^4$  的有机官能的硅烷例如氨基硅烷和与组分 (B) 的硅烷不相同的其它硅烷, 或以超出用于封端聚合物 (A) 需要的硅烷量的量存在。在用于制备 (A) 的反应中未反应的硅烷 (B) 或 (D) 的量可以定义为在封端反应之后游离的硅烷在高达 200°C 的较高温度和高达 1mbar 的真空下蒸发至大于 (A) 的 0.1 重量%。

[0089] 在一个实施方案中, 所述含氨基的助粘剂 (D) 可以通过通式 (7) 描述:



[0091] 其中  $R^4$  是  $E-(CR^5)_f-W-(CH_2)_f-$ ;  $R^1$  如上所述;  $d$  为 0, 1 或 2;  $e = 1, 2$  或 3;  $d+e = 1-2$ ; 且  $f$  为 0-8, 并可以相同或不同, 且  $E$  可以是本文所述的  $E^1$  或  $E^2$ 。合适的化合物的非限制性的实例包括:

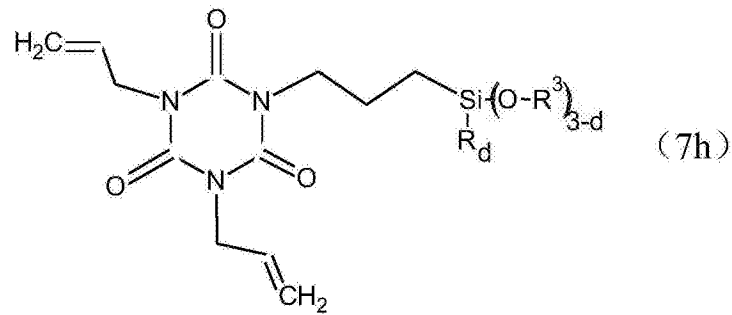


[0094] 其中  $p = 2-3$ 。

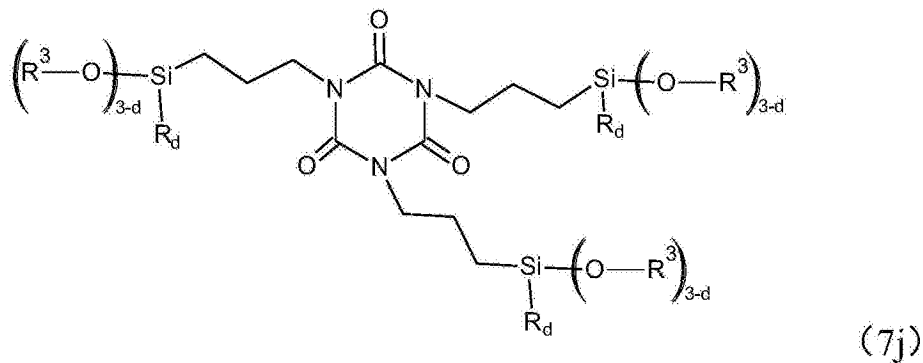
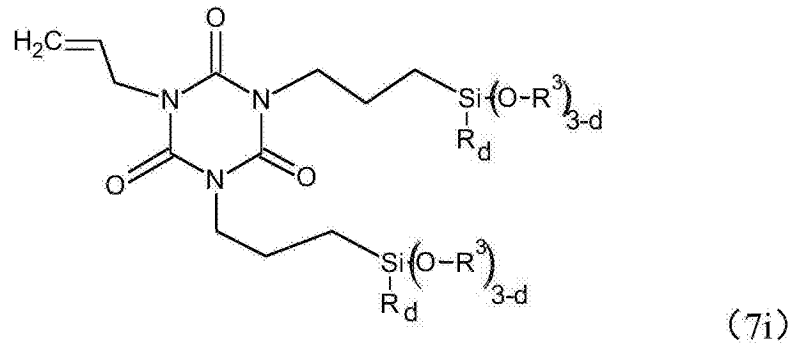
[0095] 基团  $E$  可以选自基团  $E^1$  或  $E^2$ 。 $E^1$  可以选自包括胺、 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-(NHC_2H_5)_{1-10}NHR$  和  $NHC_6H_5$  的单价基团。 $E^2$  可以选自由包含胺和多胺组成的二价或多价基团组成的组。 $W$  可以选自由单键、选自  $-COO-$ 、 $-O-$ 、环氧基、 $-S-$ 、 $-CONH-$ 、 $-HN-CO-NH-$  单元的杂原子团组成的组,  $R^5$  可以选自氢和如上述定义的  $R$ 。 $R^1$  可以如上述定义相同或不同。 $R^3$  可以选自  $C_1-C_8$ -烷氧基, 例如甲氧基、乙氧基,  $C_3-C_{12}$ -烷氧基烷基,  $C_2-C_{22}$ -烷基羧基, 和  $C_4-C_{100}$ -聚烯化氧, 它们可以相同或不同。

[0096] 所述含氨基的组分 (D) 的非限制性实例包括:

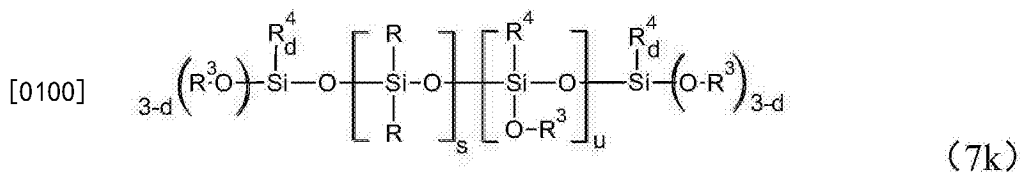




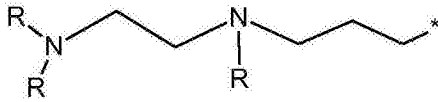
[0098]



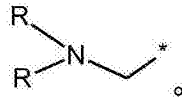
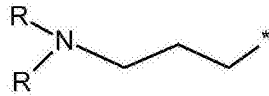
[0099] 其中R和d如上述定义。组分(D)的实例包括式(7a-7k)的化合物。此外,化合物(D)的式(7b)应当包含式(7k)的化合物:



[0101] 其中:R、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>如上述定义,条件为R<sup>4</sup>是含氨基的化合物;R<sup>6</sup>是氢、R、直链和支化的C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub>烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>环烷基、苯基和被C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基取代的苯基;s是0-6(并且在实施方案中希望是0);u是0-10(在实施方案中希望是0-5);且s+u为10或以下。在一个实施方案中,R<sup>4</sup>选自:E<sup>1</sup>-(CR<sup>5</sup>)<sub>f</sub>-W-(CH<sub>2</sub>)<sub>f</sub>-



[0102]



[0103] 其它合适的助粘剂 (D) 的实例包括但不限于 N-(2-氨基乙基) 氨基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、二( $\gamma$ -三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、N-苯基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、三氨基官能的三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、 $\omega$ -二-(氨基烷基-二乙氧基甲硅烷基)-聚二甲基硅氧烷 (Pn=1-7)、 $\alpha$ ,  $\omega$ -二-(氨基烷基-二乙氧基甲硅烷基)-八-甲基四硅氧烷、4-氨基-3,3,-二甲基-丁基-三-甲氧基硅烷和 N-乙基-3-三-甲氧基-甲硅烷基-2-甲基丙胺、3-(二乙基-氨基丙基)-三甲氧基硅烷、其两种或更多种的组合等。特别合适的含氨基的助粘剂包括二(烷基三烷氧基甲硅烷基)胺和三(烷基三烷氧基甲硅烷基)胺,包括但不限于,二(3-丙基三甲氧基甲硅烷基)胺和三(3-丙基三甲氧基甲硅烷基)胺。

[0104] 也可能使用通过改性它们而获得的衍生物,例如,氨基改性的甲硅烷基聚合物、甲硅烷基化的氨基聚合物、不饱和的氨基硅烷配合物、苯基氨基长链烷基硅烷和氨基甲硅烷基化的硅氧烷。这些含氨基基团的硅烷偶联剂可单独使用,或它们的两种或更多种组合使用。

[0105] 所述含氨基的助粘剂 (D) 可基于 100 份聚合物组分 (A) 以约 0.1 至约 5.0 重量份的量存在。在一个实施方案中,所述含氨基的助粘剂可以约 0.15 至约 2.0 重量份的量存在。在另一个实施方案中,所述含氨基的助粘剂可以聚合物组分 (A) 的约 0.5 至约 1.5 重量份的量存在。这定义了 (A) 的组成中 (D) 的量,其中来自于聚合物 (A) 的封端的游离硅烷的含量小于 0.1 重量%。

[0106] 在一个实施方案中,所述组合物可以任选地包含氨基官能的硅氧烷组分 (E)。不局限于任何特定的理论,所述氨基官能的有机硅可以进一步提高甲硅烷基化羧酸组分与含氨基的助粘剂组合的催化活性。所述组合物可包含每 100 重量份组分 (A) 约 0 至约 5 重量份的氨基官能的硅氧烷组分 (E)。在一个实施方案中,所述组合物可包含每 100 重量份组分 (A) 约 0.1 至约 5 重量份的氨基官能的硅氧烷组分 (E)。在一个实施方案中,所述组合物可包含每 100 重量份组分 (A) 含约 0.1 至约 2 重量份的氨基官能的硅氧烷组分 (E)。在另一个实施方案中,所述组合物可包含每 100 重量份组分 (A) 约 0.2 至约 1 重量份的氨基官能的硅氧烷组分 (E)。在另一个实施方案中,所述组合物可包含每 100 重量份组分 (A) 含约 0.3 至约 0.8 重量份的氨基官能的硅氧烷组分 (E)。

[0107] 本发明中有用的氨基官能的硅氧烷包括含有伯、仲或叔氨基官能团的有机硅聚合物。在一个实施方案中,所述氨基官能的有机硅是二烷基硅氧烷和氨基官能的硅氧烷共聚

用单体的共聚物。所述氨基官能的有机硅可以含有约1至约50mol%的氨基官能的硅氧烷共聚用单体单元,希望是约1至约30mol%的氨基官能的硅氧烷共聚用单体单元。这些有机硅流体除了所述氨基官能的二烷基聚硅氧烷之外还可以含有起始材料和反应副产物。

[0108] 合适的氨基官能的有机硅包括在授予Kornhaber等人的共同拥有的美国专利号4,665,116中所公开的那些,其有关公开内容通过引用引入本文。合适的氨基官能的有机硅的实例包括(2-氨基乙基)甲基聚硅氧烷、(3-氨基丙基)甲基聚硅氧烷、(2-氨基乙基-3-氨基丙基)甲基聚硅氧烷、(3-(2-氨基乙氧基)丙基)甲基聚硅氧烷、(7-氨基己基)甲基聚硅氧烷、(3-(2-氨基乙氧基)丙基)甲基聚硅氧烷、(3-(2-氨基乙基氨基)丙基)甲基硅氧烷、其二甲基硅氧烷共聚物等。有用的氨基官能的二烷基聚硅氧烷和其制备方法描述于美国专利号3,890,269、3,960,575和4,247,330中,其有关公开内容通过引用并入本文。

[0109] 特别合适的氨基官能的聚二甲基硅氧烷是以SF-1706名称从Momentive商购可得的,且其为氨基乙基氨基丙基聚硅氧烷与甲氧基封端的二甲基硅氧烷聚合物的混合物,具有根据制造商对于产品的材料安全数据表(MSDS)。其它合适的氨基官能的有机硅可从Momentive Performance Materials和OSi Specialties, Inc. Danbury, Conn商购。

[0110] 任选地,所述组合物可进一步包含与上面描述的含氨基的助粘剂组分(D)不同的助粘剂。这样的其它助粘剂可包括如前面所描述的式(7)、(7a)和(7b)描述的那些,其中E可以是E<sup>1</sup>或E<sup>2</sup>。在这些其它的助粘剂中,E<sup>1</sup>可选自卤素、拟卤素、具有多达14个碳原子的不饱和脂肪族基团、具有多达14个碳原子的含环氧基团的脂肪族基团、含氰脲酸酯的基团和含异氰脲酸酯的基团。E<sup>2</sup>可以选自由含异氰脲酸酯的基团和含异氰脲酸酯的基团、硫化物、硫酸酯、磷酸酯、亚磷酸酯和聚有机硅氧烷基团组成的组的二价或多价基团,其可含有R<sup>4</sup>和OR<sup>3</sup>基团。W可为如上面关于助粘剂组分(D)所描述的。

[0111] 合适的助粘剂的实例包括:甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基氨基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基乙基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基乙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、 $\beta$ -(3,4-环氧基环己基)乙基甲基-二甲氧基硅烷、环氧基柠檬桔素基三甲氧基硅烷、异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷、异氰酸酯基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\beta$ -氰基-乙基-三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -丙烯酰氧基丙基-三甲氧基-硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基-甲基二甲氧基硅烷、 $\alpha$ -或其两种或更多种的组合。

[0112] 所述组合物可以进一步包括如可以用在可固化组合物中的其它任选的组分例如氨基官能的硅氧烷(E)、填料组分(F)和/或辅助组分(G)。所述氨基官能的硅氧烷组分(E)可以与甲硅烷基化羧酸组分(C)和助粘剂组分(D)一起使用以控制所述组合物的固化。并不局限于任何特定的理论,所述氨基官能的硅氧烷组分(E)可以提高甲硅烷基化羧酸组分(C)与含氨基硅烷助粘剂的催化活性。

[0113] 所述填料组分(F)可能具有不同的功能,如被用作增强或半增强填料,即,在固化后实现更高的抗拉强度具有额外的提高粘度,建立假塑性/剪切稀化和触变性行为的能力,以及主要作为体积增充剂起作用的非增强填料。所述增强填料以具有与BET表面有关的多于50m<sup>2</sup>/g的比表面积为特征,由此所述半增强填料具有10-50m<sup>2</sup>/g范围的比表面积。所谓的增充填料优选具有根据BET法少于10m<sup>2</sup>/g的比表面积和低于100 $\mu$ m的平均颗粒直径。在一个实施方案中,所述半增强填料为碳酸钙填料,所述增强填料为二氧化硅填料,或其混合物。

合适的增强填料的实例包括,但不限于,气相二氧化硅或沉淀二氧化硅,可使用有机硅烷或硅氧烷对其部分或完全处理,以使它们更不亲水并降低水含量或控制所述组合物的粘度和存储稳定性。这些填料被命名为疏水填料。商品名为 **Aerosil®**、**HDK®**、**Cab-0-Sil®** 等。

[0114] 增充填料的实例包括,但不限于,研磨的二氧化硅 (Celite™), 沉淀的和胶态的碳酸钙 (其任选地使用化合物如硬脂酸盐或硬脂酸处理); 增强二氧化硅如气相二氧化硅, 沉淀二氧化硅, 硅凝胶和疏水二氧化硅和硅凝胶; 粉碎和研磨的石英, 方英石, 氧化铝, 氢氧化铝, 二氧化钛, 氧化锌, 硅藻土, 氧化铁, 炭黑, 粉末状的热塑性塑料例如丙烯腈, 聚乙烯, 聚丙烯, 聚四氟乙烯, 石墨或粘土例如高岭土, 膨润土或蒙脱土 (处理的或未处理的) 等。

[0115] 加入的填料的类型和用量取决于对于固化的有机硅/非有机硅组合物来说需要的物理性能。这样, 所述填料可以是单一种或两种或更多种的混合物。增充填料存在的量相对于100份组分 (A) 可为约0-约300重量%所述组合物。增强填料存在的量相对于100份组分 (A) 可为约5-约60重量%所述组合物, 优选为5-30重量%。

[0116] 所述可固化的组合物也可以包括辅助物质 (G), 如增塑剂、颜料、稳定剂、抗微生物剂或杀真菌剂、生物杀伤剂和/或溶剂。用于反应性聚有机硅氧烷 (A) 的优选的增塑剂选自具有10-300个甲硅烷氧基单元的链长的聚有机硅氧烷的组。优选的是在25℃具有100-1000mPa.s的粘度的三甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷。水可以是加速快速固化双组分组合物RTV 2-K的额外的组分 (G), 由此水可在所述双组分组合物的一部分中。

[0117] 在一个实施方案中, 根据本发明的组合物包含: 100重量份的聚合物组分 (A); 约0.1-约10重量份的交联剂组分 (B); 约0.01-约7重量份的甲硅烷基化羧酸组分 (C); 约0.1-约5, 在一个实施方案中0.15-1重量份的含氨基的助粘剂组分 (D); 0-5重量份的氨基官能的硅氧烷 (E); 约0-约300重量份的填料组分 (F); 任选的0-约15重量份的组分 (G), 其中组分 (B)-(G) 的重量份各自基于100份的聚合物组分 (A)。

[0118] 应当理解的是所述可固化组合物可以作为单组分组合物或双组分组合物提供。单组分组合物是指包含上面描述的各种组分的混合物的组合物。双组分组合物可以包含单独储存并随后在刚要固化应用之前混合在一起的第一部分和第二部分。在一个实施方案中, 双组分组合物包括包含聚合物组分 (A) 和填料 (F) 的第一部分 (P1) 和包含交联剂组分 (B)、甲硅烷基化羧酸组分 (C) 的第二部分 (P2)。所述第一和第二部分可以包括对于特定目的或预期用途来说可能希望的其它组分如 (G)。例如, 在一个实施方案中, 所述第一部分 (P1) 可以任选地包含含氨基的助粘剂 (D)、任选的氨基官能的有机硅和/或填料 (E), 和第二部分 (P2) 可以任选地包含辅助物质 (G) 和水。

[0119] 在一个实施方案中, 双组分组合物包含 (i) 包含所述聚合物组分 (A) 和任选的填料组分 (F) 的第一部分; 和 (ii) 包含所述交联剂 (B)、甲硅烷基化羧酸组分 (C)、含氨基的助粘剂或含氨基的助粘剂的混合物 (D) 和任选的氨基官能的硅氧烷 (E) 的第二部分, 其中部分 (i) 和 (ii) 单独存贮直到通过混合组分 (i) 和 (ii) 被应用于固化。

[0120] 本发明还提供了可通过使用甲硅烷基化羧酸的脱氢缩合反应固化的组合物。在一个实施方案中, 通过脱氢缩合反应可固化的组合物包含含有一个或多个氢甲硅烷基的聚合物; 含有一个或多个硅烷醇基团的聚合物; 和含有甲硅烷基化的羧酸化合物的催化剂组合物。本发明还提供通过这种组合物固化形成的材料。

[0121] 所述可固化组合物可以在广泛的应用范围内使用, 包括密封材料, 模具制造, 粘合

剂,卫生间中的涂料,玻璃窗,原型设计,不同材料之间的接合密封,例如陶瓷或矿物表面与热塑性塑料之间的密封剂,防粘纸、,浸渍等。包含甲硅烷基化羧酸与含氨基的助粘剂的组合作为催化剂的根据本发明的可固化组合物可以适合用于广泛的应用,例如一般目的和工业密封剂、灌注胶、建筑用途的填缝剂、粘合剂或涂料、绝缘玻璃(IG)、其中玻璃片固定和密封在金属框架中的结构玻璃窗(SSG);用于金属板、车身、车辆、电子器件等的填缝剂、粘合剂等。另外,本组合物可以用作单组分RTV-1K或双组分室温硫化(RTV-2K)制剂,所述制剂可以粘附在种类广泛的金属、矿物质、陶瓷、橡胶或塑料表面。

[0122] 包含含甲硅烷基化羧酸和含氨基助粘剂的非金属催化剂体系的可固化组合物可以参考下面的实施例进一步理解。

## 实施例

[0123] 对比实施例1-7:

[0124] 根据表1的配方制备对比实施例1-7。监测表面固化(TFT)和本体固化随时间(最长7天)的变化。

[0125] 表面固化(TFT)和本体固化的测量

[0126] 表面固化由表干时间(TFT)来表示。在典型的TFT测量中,将不锈钢(SS)重物(称重约10g)置于铺展在特氟龙模具上的制剂表面上,以按照任意材料是否粘附于所述SS重物的表面来推断所述表面的粘性。TFT定义为得到非粘性的表面花费的时间。本体固化为贯穿所述厚度(即从顶部到底部)的制剂完全固化所花费的时间并且监测它随时间的变化(视觉观察)直至7天。表1比较了在使用或不用氨基硅烷的情况下包含甲硅烷基化羧酸的组合物TFT的性能与本体固化性能。

[0127] 表1



[0128]

组分	对比实 施例-1	对比实施 例-2	对比实 施例-3	对比实施 例-4	对比实 施例-5	对比实 施例-6	对比实 施例-7
组分-A							
PDMS + 二氧化 硅	100	100	100	100	100	100	100
组分-B							
EPS	1	1	1	1	1	1	1
A-1110	0.5	0	0	0	0.5	0	0
A-1120	0	0.5	0	0	0	0.5	0
A-1170	0	0	0.5	0	0	0	0.5
三甲基甲硅烷基 十一碳烯酸	0	0	0	0.4	0	0	0
DBTDL	0	0	0	0	0.1	0.1	0.1
TFT (分钟)	72	80	62	DNC*	11	13	10
主体固化(小时)	<48小 时	<48小时	<48小 时	DNC*	8小时	8小时	8小时

[0129] DNC=未固化,\*所有组分以克计。

[0130] 实施例1-19:可固化组合物

[0131] 向1g乙基聚硅酸酯(EPS)、0.5g氨基硅烷和甲硅烷基化羧酸(0.4g)的混合物(部分-2)中,加入硅烷醇封端的PDMS和二氧化硅填料的99.66g混合物(部分-1)并用Hauschild混合器混合1.5分钟。将所述制剂倒进放置在通风橱内的特氟龙模具中(长度x宽度x深度约10cm x 10cm x 1cm)。监测表面固化(TFT)和本体固化随时间(最长7天)的变化。实施例中使用的甲硅烷基化羧酸是三甲基甲硅烷基十一碳烯酸(UA-TMS)、Versatic酸10-三甲基甲硅烷基酯(VA10-TMS)或三硅氧烷-十一碳烷酸-三甲基甲硅烷基酯(TS-US-TMS)。制剂显示在表2和3中。

[0132] 表2和3中对制剂的TFT和本体固化的测量方法是类似如上针对表1所述的测量方法。表2对比了使用0.4g三甲基甲硅烷基十一碳烯酸的组合物的性能。

[0133] 表2

[0134]

组分	实施 例-1	实施 例-2	实施 例-3	实施 例-4	实施 例-5	实施 例-6	实施 例-7	实施 例-8	实施 例-9	实施 例-10
组分-A										
PDMS +二 氧化硅	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
组分-B										
EPS	1	1	1	0	0	0	0	0	0	1
NPS	0	0	0	3	3	3	0	0	0	0
MTMS	0	0	0	0	0	0	3	3	3	0
A-1110	0.5	0	0	0.5	0	0	0.5	0	0	0
A-1120	0	0.5	0	0	0.5	0	0	0.5	0	0.25
A-1170	0	0	0.5	0	0	0.5	0	0	0.5	0.25
UA-TMS	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
TFT(分钟)	65	40	1	> 240	190	1	> 200	190	1	13
主体固化 (小时)	< 48 小时	< 48 小时	3 小 时	DNC	DNC	3 小 时	DNC	DNC	3 小 时	< 48 小时
硬度	好	好	好	NA	NA	好	NA	NA	好	好

[0135] NA=不适用;EPS=乙基聚硅酸酯;NPS=硅酸正丙酯;MTMS=甲基三甲氧基硅烷;UA-TMS-十一碳烯酸三甲基甲硅烷基酯;\*所有组分均以克计。

[0136] 表3

[0137]

组分	实施例-11	实施例-12	实施例-13	实施例-14	实施例-15	实施例-16	实施例-17	实施例-18	实施例-19
组分-A									
PDMS + 二氧化硅	100	100	100	100	100	100	100	100	100
组分-B									
EPS	1	1	1	1	1	1	1	0	0
NPS	0	0	0	0	0	0	0	3	0
MTMS	0	0	0	0	0	0	0	0	3
A-1110	0.5	0	0	0.5	0	0	0	0	0
A-1120	0	0.5	0	0	0.5	0	0.25	0	0
A-1170	0	0	0.5	0	0	0.5	0.25	0.5	0.5
VA10-TMS	0.4	0.4	0.4	0	0	0	0	0	0
TS-UA-TMS	0	0	0	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
TFT (分钟)	32	21	1	42	31	3	16	3	8
主体固化 (小时)	< 48 小时	< 48 小时	3 小时	30	24	4	24	5	6
硬度	好	好	好	好	好	好	好	好	好

[0138] VA10-TMS-Versatic酸10-三甲基甲硅烷基酯; TS-UA-TMS-三硅氧烷-十一碳烷酸-三甲基甲硅烷基酯; \*所有组分均以克计。

[0139] 对比实施例C1-C7和实施例1-19表明了甲硅烷基化羧酸例如三甲基甲硅烷基十一碳烯酸、Versatic酸10-三甲基甲硅烷基酯或三硅氧烷-十一碳烷酸-三甲基甲硅烷基酯,与氨基硅烷的组合作为用于金属基催化剂包括锡基催化剂在内的催化剂替代物的效果。如在对比实施例C1-C6中所示,如果锡催化剂用单独的甲硅烷基化羧酸例如三甲基甲硅烷基十一碳烯酸、或氨基硅烷替代的话,表干时间和本体固化时间增长。如果如在实施例1-19中所示使用甲硅烷基化羧酸和含氨基硅烷的组合作的话,表干时间和本体固化时间变短。此外影响到硬度水平。

[0140] 实施例1-19和对比例C1-C7显示了锡催化剂替代为本发明的三甲基甲硅烷基十一碳烯酸与氨基硅烷和/或氨基硅氧烷的组合作为催化剂的效果。锡催化剂简单替代为低负载(在表1所述制剂中0.03份代替0.2份)的三甲基甲硅烷基十一碳烯酸与氨基硅烷的组合得到增长的TFT(参见对比实施例1-7),而如实施例1-19中所示,较高负载的甲硅烷基化羧酸例如三甲基甲硅烷基十一碳烯酸、Versatic酸10-三甲基甲硅烷基酯或三硅氧烷-十一碳烷酸-三甲基甲硅烷基酯,与氨基硅烷和氨基硅氧烷的组合,与对比实施例C1-C4相比,得到了改进的TFT和本体固化。甲硅烷基化羧酸与氨基硅烷和/或氨基硅氧烷的组合可以提供处于针对常规锡催化剂所观察到水平的TFT和本体固化。如表中所示,甲硅烷基化羧酸与氨基

硅烷和/或氨基硅氧烷的选择可以允许控制或调节组合物的固化性能。

[0141] 实施例20-24

[0142] 根据表4的配方制备实施例20-24。

[0143] 表4

[0144]

组分	实施例-20	实施例-21	实施例-22	实施例-23	实施例-24
组分-A					
PDMS+二氧化硅+CaCO <sub>3</sub>	100	100	100	100	100
组分-B					
EPS	1	1	1	0	0
NPS	0	0	0	3	0
MTMS	0	0	0	0	3
A-1110	0.6	0	0	0	0
A-1120	0	0.6	0.6	0.6	0.6
A-1170	0	0.8	0.8	0.8	0.8
UA-TMS	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4
TFT(分钟)	40	25	22	58	38
硬度(3d)	23/26	32/24	33/26	23/12	23/0

[0145] 在这些实施例中,组分B在50℃加热老化4小时以查看组合物的稳定性。表4中所示的结果表明了组分B的保存寿命性能。所述结果表明了即使在加热老化组分之后催化性能也保持不变。这些制剂展现出对多种金属和塑料基材优异的粘附性。

[0146] 本发明的实施方案已经在上面进行了描述并在阅读和理解该说明书时可以其它实施方案进行改进和变化。后面的权利要求书意图用于包括所有的改进和变化,只要它们处于权利要求书或其等同物的范围之内。