



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02810846.9

[45] 授权公告日 2005 年 9 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1220730C

[22] 申请日 2002.5.29 [21] 申请号 02810846.9

[30] 优先权

[32] 2001. 5. 30 [33] JP [31] 161703/2001

[32] 2001. 5. 30 [33] JP [31] 161704/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/005247 2002.5.29

[87] 国际公布 WO2002/096993 英 2002.12.5

[85] 进入国家阶段日期 2003.11.28

[71] 专利权人 陶氏康宁东丽硅氧烷株式会社

地址 日本东京

共同专利权人 陶氏康宁亚洲株式会社

[72] 发明人 吉武诚 冈部一利 张原志成

审查员 叶 楠

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 3 页 说明书 21 页

[54] 发明名称 室温可固化的硅橡胶组合物

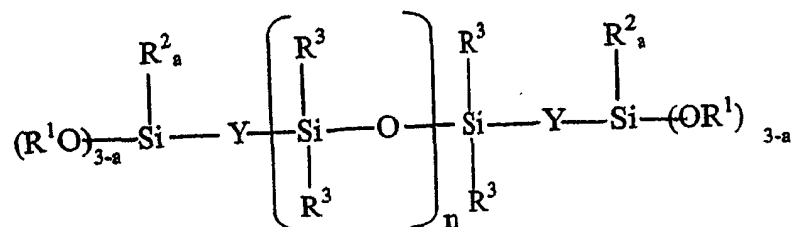
[57] 摘要

一种室温可固化的硅橡胶组合物, 包含: (A) 100 重量份的包含以下物质的混合物: (A-1) 20 至 95% 重量的分子两端以二烷氧基甲硅烷基或三烷氧基甲硅烷基封端的聚二有机基硅氧烷、(A-2) 5 至 80% 重量的分子一端以二烷氧基甲硅烷基或三烷氧基甲硅烷基封端而另一端以单烷氧基甲硅烷基、氢化甲硅烷基、三烷基甲硅烷基或三烷氧基烷基甲硅烷基封端的聚二有机基硅氧烷、和 (A-3) 0 至 30% 重量的分子两端以单烷氧基甲硅烷基、氢化甲硅烷基、三烷基甲硅烷基或三烷氧基烷基甲硅烷基封端的聚二有机基硅氧烷, (B) 一或多种式 $R_b^5 Si (OR^6)_{4-b}$ 的烷氧基硅烷或其部分水解和缩合产物, 和 (C) 有机钛化合物。 所述组合物用作密封剂。

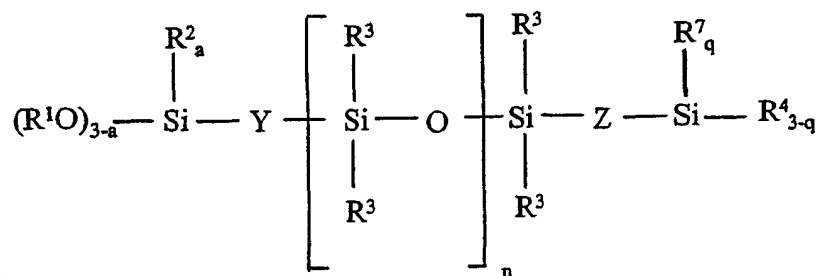
1. 一种室温可固化的硅橡胶组合物, 包含:

(A) 100 重量份的包含以下物质的混合物:

(A-1) 20 至 95%重量的以下通式所示聚二有机基硅氧烷

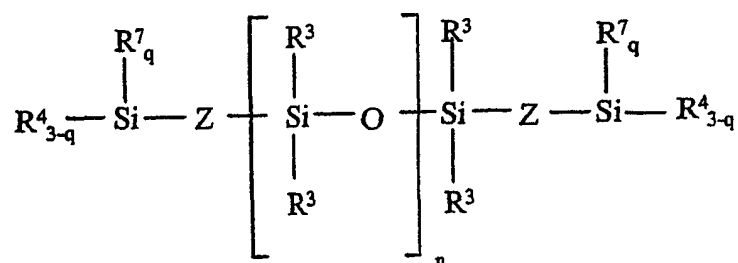


(A-2) 5 至 80%重量的下式所示聚二有机基硅氧烷



和

(A-3) 0.5 至 30%重量的下式所示聚二有机基硅氧烷



其中 R^1 和 R^2 各自为烷基或烷氧基烷基, R^3 选自烷基、芳基和芳烷基, R^4 为 $-\text{OSiR}^2_3$ 、氢或烷氧基, R^7 为 R^2 或 R^3 , Y 和 Z 各自为氧或亚烷基, a 为 0 或 1, q 为 0、1 或 2, n 为使各聚有机基硅氧烷在 25℃ 下的粘度在 20 至 1 000 000 mPa·s 范围内的数; 其中:

R^4 为 $-\text{OSiR}^2_3$ 时, Y 为氧或二价烃基, Z 为二价烃基, R^7 为 R^2 , q 为 0、1 或 2; 和

R^4 为氢或烷氧基时, Y 为氧或二价烃基, Z 为氧或二价烃基, q

为 2, R^7 为 R^3 ;

且其中组分(A-1)、(A-2)和(A-3)含量之和为 100%;

(B) 1 至 25 重量份的一或多种有以下通式的烷氧基硅烷或其部分水解和缩合产物:



其中 R^5 为一价烃基, R^6 为烷基或烷氧基烷基, b 为 0 或 1; 和
(C) 0.5 至 10 重量份的有机钛化合物。

2. 权利要求 1 的室温可固化的硅橡胶组合物, 其中 R^1 为甲基或乙基。

3. 权利要求 1 的室温可固化的硅橡胶组合物, 还包含(D) 1 至 20 重量份 BET 比表面积为至少 $50m^2/g$ 的二氧化硅粉末。

4. 权利要求 1 的室温可固化的硅橡胶组合物, 还包含(E) 0.1 至 5 重量份的增粘剂。

5. 权利要求 1、3 或 4 的室温可固化的硅橡胶组合物, 还包含(F) 0.1 至 5 重量份的光稳定剂。

6. 权利要求 1 的室温可固化的硅橡胶组合物, 其中 R^2 和 R^3 为甲基和/或乙基。

7. 权利要求 1 的室温可固化的硅橡胶组合物, 其中组分(A-3)的存在量为 0.5 至 15%重量。

8. 权利要求 1 的室温可固化的硅橡胶组合物, 包含 2 至 10 重量份的组分(B)/100 重量份组分(A)。

9. 权利要求 1 的室温可固化的硅橡胶组合物, 包含 1 至 5 重量份的组分(C)/100 重量份组分(A)。

10. 权利要求 1 的室温可固化的硅橡胶组合物, 其中 R^4 为氢或烷氧基、 Z 为氧或二价烃基、 q 为 2 和 R^7 为 R^3 时, Y 为亚甲基或亚乙基。

11. 权利要求 1 的室温可固化的硅橡胶组合物, 其中 R^4 为氢或烷氧基、 Y 为二价烃基、 q 为 2 和 R^7 为 R^3 时, Z 为氧。

12. 权利要求 10 或 11 的室温可固化的硅橡胶组合物, 其中 R^4

为氢。

13. 权利要求 1 的室温可固化的硅橡胶组合物, 其中 R^4 为 $-\text{OSiR}^2_3$ 、 R^7 为 R^2 和 q 为 0、1 或 2 时, 每个 Y 和 Z 相同或不同, 为氧或亚甲基或亚乙基。

14. 一种结构密封剂, 其包括以上任一项权利要求的组合物。

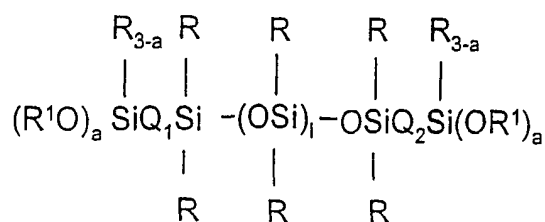
15. 权利要求 1 至 13 中任一项的组合物作为结构密封剂的用途。

室温可固化的硅橡胶组合物

本发明涉及室温可固化的硅橡胶组合物，特别地涉及固化后获得适当的弹性模量和特征在于有改进的胶粘性如粘合持久性和室外使用寿命长的室温可固化的硅橡胶组合物。

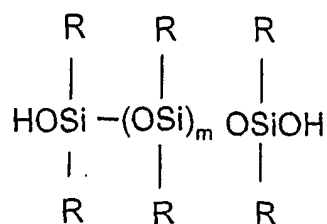
本领域已知许多室温可固化的硅橡胶组合物，其可在室温下通过与空气的水分接触固化。其中，在有机钛催化剂存在下通过脱去醇固化的有烷氧基硅烷和分子两端以烷氧基甲硅烷基封端的聚二有机基硅氧烷形式的主要组分的组合物(所谓脱醇型室温可固化的硅橡胶组合物)在从电子和电气装置的密封组合物至粘合剂和结构密封剂的范围内获得广泛应用(参见例如 JP-B-S39-27643(GB962061)、JP-A-S55-43119(US4111890)和 JP-A-S62-252456)。但上述类型的组合物与基质的粘附力差，特别是粘合持久性低。由于长期室外使用后用上述组合物获得的粘接将失去其粘合强度，所以上述组合物不适合用作结构密封剂。

JP-B-2 550 749(先以 JP-A-H04-13767 公开)描述一种可固化的有机硅组合物，特征在于含有以下组分(I)和/或组分(II)、组分(III)和固化催化剂，其中(I)为用以下通式表示的二有机基聚硅氧烷：



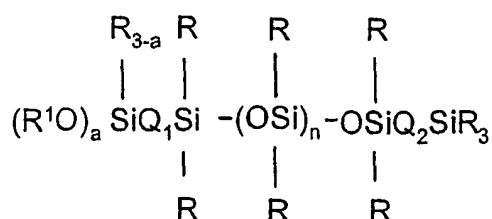
(其中 R 为 C₁-C₈ 取代或未取代的一价烷基，R¹ 为 C₁-C₄ 烷基或烷氧基取代的烷基，Q₁ 和 Q₂ 均为 C₁-C₈ 二价烷基或氧原子，a 为 2 或 3，l 为 5 至 3000 的整数)

(II)为用以下通式表示的二有机基聚硅氧烷：



(其中 R 如前面所定义, m 为 5 至 3000 的整数); 和

(III) 为用以下通式表示的二有机基聚硅氧烷:



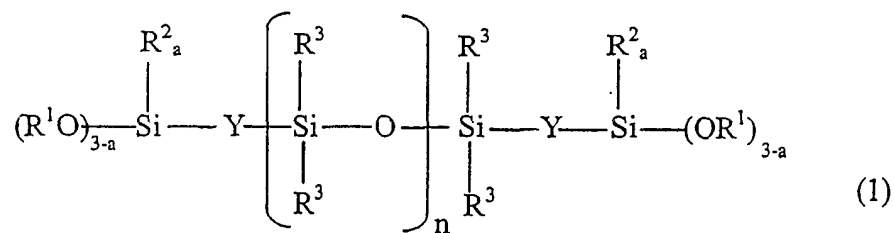
(其中 R、R¹、Q₁、Q₂ 和 a 如前面所定义, n 为导致 25℃ 下粘度为至少 800cp 的整数, 其上限为 3000)。

本发明的目的是提供固化后转变成有适当弹性模量的硅橡胶、显示出与固化过程中接触所述组合物的基质的良好粘附性、而且以粘合持久性极好及室外使用寿命长为特征的室温可固化的硅橡胶组合物。

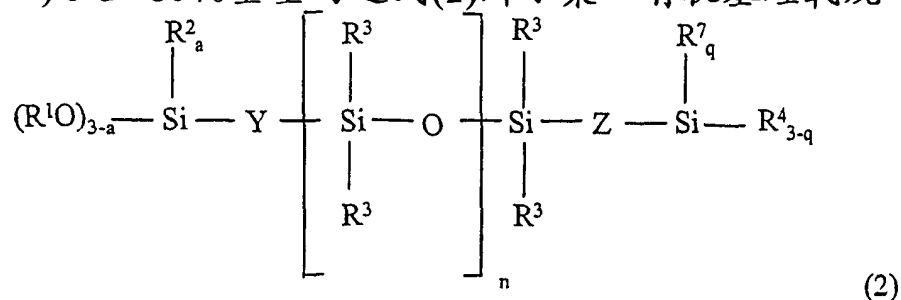
本发明涉及一种室温可固化的硅橡胶组合物, 包含:

(A) 100 重量份的包含以下物质的混合物:

(A-1) 20 至 95% 重量的通式(1)所示聚二有机基硅氧烷

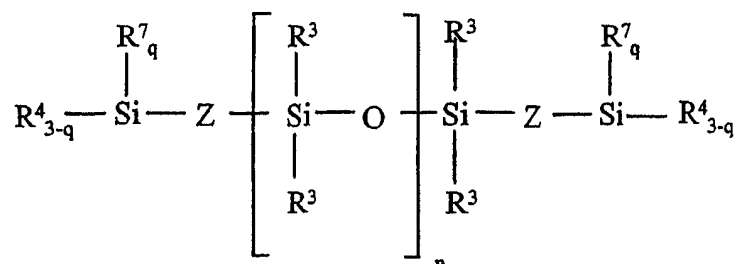


(A-2) 5 至 80% 重量的通式(2)所示聚二有机基硅氧烷



和

(A-3) 0.5 至 30%重量的通式(3)所示聚二有机基硅氧烷



其中 R^1 和 R^2 各自为烷基或烷氧基烷基, R^3 选自烷基、芳基和芳烷基, R^4 为 $-\text{OSiR}^2_3$ 、氢或烷氧基, R^7 为 R^2 或 R^3 , Y 和 Z 各自为氧或亚烷基, a 为 0 或 1, q 为 0、1 或 2, n 为使各聚二有机基硅氧烷在 25℃ 下的粘度在 20 至 1 000 000 mPa·s 范围内的数; 其中:

R^4 为 $-\text{OSiR}^2_3$ 时, Y 为氧或二价烃基, Z 为二价烃基, R^7 为 R^2 , q 为 0、1 或 2; 和

R^4 为氢或烷氧基时, Y 为氧或二价烃基, Z 为氧或二价烃基, q 为 2, R^7 为 R^3 ;

且其中组分(A-1)、(A-2)和(A-3)含量之和为 100%;

(B) 1 至 25 重量份的一或多种有以下通式的烷氧基硅烷或其部分水解和缩合产物:



其中 R^5 为一价烃基, R^6 为烷基或烷氧基烷基, b 为 0 或 1; 和
(C) 0.5 至 10 重量份的有机钛化合物。

本发明还涉及所述室温可固化的硅橡胶组合物作为结构密封剂的用途。以及包括所述组合物的结构密封剂。

关于组分 A, 优选每个 R^1 可相同或不同, 每个 R^2 可相同或不同, 每个 R^1 和 R^2 均为烷基或烷氧基烷基。所述烷基可以例如甲基、乙基、丙基、异丙基和丁基为代表。烷氧基烷基可以甲氧基乙基、乙氧基乙基、甲氧基丙基、和甲氧基丁基为代表。

优选每个 R^3 可相同或不同, 可选自一价烃基, 如烷基例如甲基、乙基、丙基和丁基, 环烷基例如环戊基、环己基, 链烯基例如乙烯基和烯丙基, 芳基例如苯基、甲苯基和萘基, 和芳烷基例如苄基、苯乙基和苯丙基; 卤代烃基; 和氰烷基。 R^3 也可包含卤代烃基例如氯甲基、

三氟丙基和氯丙基或氰烷基例如 β -氰乙基和 γ -氰丙基。其中最优选的是甲基和乙基。

每个 R^4 可相同或不同，为 $OSiR^2_3$ 、氢或烷氧基。所述烷氧基可以例如甲氧基、乙氧基或丙氧基为代表。

如上所述， R^7 可为 R^2 或 R^3 。

在以上限制条件下，每个 Y 和每个 Z 可相同或不同，为氧或二价烃基，优选亚烷基如亚甲基、亚乙基、亚丙基或亚丁基，但最优选亚甲基或亚乙基；a 为 0 或 1，n 为使所述聚二有机基硅氧烷在 25℃ 下的粘度在 20 至 1000000mPa·s 范围内、更优选在 50 至 500000mPa·s 范围内、最优选在 1000 至 100000mPa·s 范围内的数。优选 n 为 5 和 10000 之间的整数。

(A-1)是通式(1)所示有包含两或三个与硅键合的烷氧基或烷氧基烷氧基的端基的聚二有机基硅氧烷。已知许多用于生产(A-1)的制备方法。例如，可通过以下方法生产：

i) 在分子两端以氢化甲硅烷基封端的聚二有机基硅氧烷与链烯基三烷氧基硅烷或链烯基烷基二烷氧基硅烷之间进行加成反应；

ii) 使分子两端以链烯基甲硅烷基封端的聚二有机基硅氧烷与三烷氧基硅烷或烷基二烷氧基硅烷之间发生加成反应；或

iii) 使分子两端以羟基甲硅烷基封端的聚二有机基硅氧烷与四烷氧基硅烷或烷基三烷氧基硅烷之间发生脱醇缩合反应。

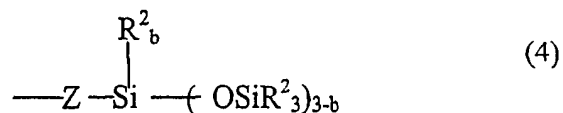
优选使用 20 至 95%重量的组分(A)中的组分(A-1)。

在以上限制条件下，(A-2)是分子一端可有两或三个与硅键合的烷氧基或烷氧基烷基而另一分子末端可有 $OSiR^2_3$ 、与硅键合的氢原子或与硅键合的烷氧基的聚二有机基硅氧烷，用于在适当程度上降低由本发明硅橡胶组合物所得固化体的弹性模量。在调节所述模量的同时，此组分还可提高粘合持久性。

R^4 为 $-OSiR^2_3$ 时，Y 为氧或二价烃基，Z 为二价烃基， R^7 为 R^2 ，q 为 0、1 或 2，(A-2)可通过以下方法制备：

i) 在分子一端有通式(4)所示含硅氧烷的基团而另一端有氢化甲

硅烷基的聚二有机基硅氧烷与链烯基三烷氧基硅烷或链烯基烷基二烷氧基硅烷之间进行加成反应



其中 R^2 、 Z 和 b 如前面所定义；

ii) 使分子一端有上式所示含硅氧烷的基团而另一端有链烯基甲硅烷基的聚二有机基硅氧烷与三烷氧基硅烷或烷基二烷氧基硅烷之间发生加成反应；或

iii) 使分子一端有上式所示含硅氧烷的基团而另一端有羟基甲硅烷基的聚二有机基硅氧烷与四烷氧基硅烷或烷基三烷氧基硅烷之间发生脱醇缩合反应。

上述反应所用原料即一端有含硅氧烷的基团的聚二有机基硅氧烷可通过例如用开环剂如下式的六甲基环丙硅氧烷： $\{(\text{CH}_3)_3\text{SiO}\}_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{Li}$ 开环聚合然后分别用二甲基氯硅烷、链烯基二甲基氯硅烷、或羧酸中和来生产。

R^4 为氢或烷氧基时， Y 为氧或二价烃基， Z 为氧或二价烃基， q 为 2， R^7 为 R^3 ，(A-2) 可通过以下方法制备：

i) 使一端有单烷氧基甲硅烷基而另一端有氢化甲硅烷基的聚二有机基硅氧烷与链烯基三烷氧基硅烷或链烯基烷基二烷氧基硅烷之间发生加成反应；

ii) 使分子一端有单烷氧基甲硅烷基而另一端有乙烯基甲硅烷基的聚二有机基硅氧烷与三烷氧基硅烷或烷基二烷氧基硅烷之间发生加成反应；或

iii) 使分子一端有单烷氧基甲硅烷基而另一端有硅烷醇基的聚二有机基硅氧烷与四烷氧基硅烷或烷基三烷氧基硅烷之间发生脱醇缩合反应。

上述反应所用原料即一端有氢化甲硅烷基、乙烯基甲硅烷基、或硅烷醇基的聚二有机基硅氧烷可通过例如用开环剂如二烷基烷氧基甲

硅烷氧基锂开环聚合然后分别用二烷基氯硅烷、链烯基二烷基氯硅烷或羧酸中和来生产。

推荐使用 5 至 80%重量的组分(A)中的组分(A-2)。

需要时可加入(A-3)。该组分可用于降低由本发明硅橡胶组合物所得固化体的弹性模量。

R^4 为 $-\text{OSiR}^2_3$ 时, Y 为氧或二价烃基, Z 为二价烃基, R^7 为 R^2 , q 为 0、1 或 2, (A-3)可通过以下本领域公知方法制备: 例如使分子两端以氢化甲硅烷基封端的聚二有机基硅氧烷与乙烯基三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷、乙烯基二甲基(三甲基甲硅烷氧基)硅烷、或类似的链烯基硅氧烷之间发生加成反应; 或使分子两端以链烯基甲硅烷基封端的聚二有机基硅氧烷与三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷或二甲基(三甲基甲硅烷氧基)硅烷或类似的氢化硅氧烷之间发生加成反应。

R^4 为氢或烷氧基时, Y 为氧或二价烃基, Z 为氧或二价烃基, q 为 2, R^7 为 R^3 , 所述含烷氧基的(A-3)可通过以下方法制备: 使分子两端以乙烯基甲硅烷基封端的聚二有机基硅氧烷与烷基烷氧基硅烷之间发生加成反应; 使分子两端以硅烷醇基封端的聚二有机基硅氧烷与二烷基二烷氧基硅烷之间发生脱醇缩合反应; 或使分子两端以氢化甲硅烷基封端的聚二有机基硅氧烷与醇之间发生脱水缩合反应。优选使用 0.5 至 15%重量的组分(A)中的组分(A-3)。

组分(B)是用于组分(A)的交联剂。它是下式的烷氧基硅烷: $R^5_b\text{Si}(\text{OR}^6)_{4-b}$, 或其部分水解和缩合产物。上式中, 每个 R^5 可相同或不同, 为一价烃基, 例如烷基如甲基、乙基、丙基、异丙基和丁基; 链烯基如乙烯基、烯丙基或己烯基; 或苯基; R^6 为烷基如甲基、乙基、丙基、丁基或烷氧基烷基如甲氧基乙基、乙氧基乙基、甲氧基丙基、和甲氧基丁基; b 为 0 或 1。烷氧基硅烷的部分水解和缩合产物通过在上述烷氧基硅烷中加水并使所述混合物水解获得。以下是组分(B)的优选实例: 三官能烷氧基硅烷如甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷和甲基三甲氧基乙氧基硅烷; 和四官能烷氧基硅烷如四甲氧基硅烷和四乙氧

基硅烷，或上述化合物的部分水解和缩合产物。上述组分(B)可单独使用或以两或多种的混合物形式使用。推荐组分(B)的用量为 1 至 25 重量份、优选 2 至 10 重量份/100 重量份组分(A)。如果使用更少量的组分(B)，则所述组合物将不充分固化，在储存中将经历稠化和胶凝。另一方面，如果使用过量的组分(B)，则将延迟固化和增加产品成本。

有机钛化合物(C)是用于使本发明组合物固化的催化剂。可使用任何适用的有机钛化合物，例如钛酸酯如四异丙氧基钛、四正丁氧基钛和四叔丁氧基钛；或钛螯合物如二异丙氧基双(乙酸乙酯)合钛、二异丙氧基双(乙酸甲酯)合钛、二异丙氧基双(乙酰丙酮)合钛。推荐组分(C)的用量为 0.5 至 10 重量份、优选 1 至 5 重量份/100 重量份组分(A)。如果用量更少，将延迟本发明组合物的固化。另一方面，如果使用过量的组分(C)，将损害所述组合物的储存稳定性和增加产品成本。

本发明组合物用组分(A)、(B)和(C)制备。但需要时，为使所述组合物稠化和提高固化后硅橡胶的机械强度，还可使所述组合物与(D)细二氧化硅粉末形式的增强填料组合。细二氧化硅粉末(D)通常有至少 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积。该组分可以所谓湿法细粉状二氧化硅如沉淀二氧化硅和所谓干法细粉状二氧化硅如煅制二氧化硅为代表；或用疏水剂如六甲基二硅氮烷、四甲基二乙烯基二硅氮烷、二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷、三甲基硅烷醇、甲基氢聚硅氧烷、八甲基环丁硅氧烷、和硅烷醇封端的二甲基硅氧烷低聚物处理上述二氧化硅表面得到的疏水性表面处理的二氧化硅为代表。组分(D)的用量通常为 1 至 20 重量份/100 重量份组分(A)。

为改善本发明组合物固化时与基质的粘合力，所述组合物可掺有增粘剂作为组分(E)。以下是该增粘剂的例子：含氨基的有机烷氧基硅烷如 γ -氨丙基三甲氧基硅烷和 γ -(2-氨乙基)氨丙基三甲氧基硅烷，含环氧基的有机烷氧基硅烷如 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷，含巯基的有机烷氧基硅烷如 γ -巯丙基三甲氧基硅烷，和含氨基的有机烷氧基硅烷与含环氧基的有机烷氧基硅烷的反应混合物。其中最优选的是含氨基的有机烷氧基硅烷和含环氧基的有机烷氧基硅烷。推荐组分(E)的用量

为 0.1 至 5 重量份/100 重量份组分(A)。

为改善固化形成的所述组合物与基质的粘合持久性，所述组合物可掺有光稳定剂(F)。组分(F)可以受阻胺为代表。以下是此类受阻胺的例子：Adekastab LA-52、Adekastab LA-57、Adekastab LA-62、Adekastab LA-67、LA-77、Adekastab LA-63P、和 Adekastab LA-68LD(Asahi Denka Kogyo K.K.的商标)、及 CHIMASSORB 944 和 CHIMASSORB 119(Ciba Specialty Chemicals K.K.的商标)。该组分的用量可为 0.1 至 5 重量份/100 重量份组分(A)。

为降低固化后所得硅橡胶的弹性模量，在与本发明目的不矛盾的界限内，本发明组合物可与双官能烷氧基硅烷如二甲基二甲氧基硅烷和二苯基二甲氧基硅烷、或传统的模量控制剂如分子两端以三甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅烷氧、分子两端以三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷低聚物等添加剂组合。所述组合物可掺入其它已知添加剂如有机溶剂、防腐剂、阻燃剂、耐热剂、增塑剂、触变剂、固化促进剂、颜料、非增强填料如碳酸钙粉末(所述碳酸钙粉末表面可用树脂酸、高级脂肪酸等处理)、硅藻土粉末、二氧化钛、氢氧化铝粉末、氧化铝粉末、氧化镁粉末、氧化锌粉末、碳酸锌粉末、或用有机烷氧基硅烷、六有机基二硅氮烷、有机硅氧烷低聚物、或其它疏水性物质处理过的上述粉末，只要使用这些填料与本发明目的不矛盾。

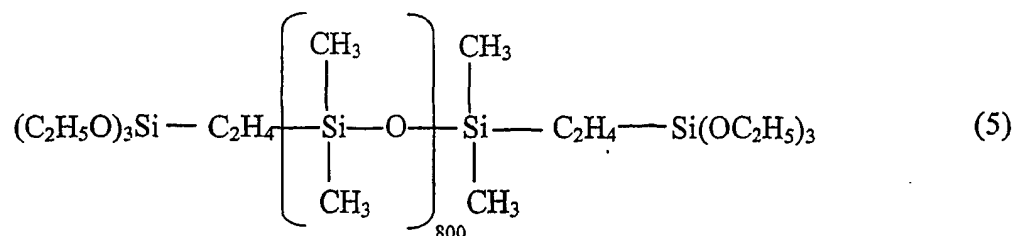
本发明组合物可很容易地通过均匀地混合组分(A)、(B)和非必需的(C)及需要时的上述各种非必需的添加剂之一或多种来制备。所得组合物被密封在容器中隔绝湿空气的条件下。需要使用所述组合物时，从容器中取出，通过暴露于来自空气的水分而固化成回弹性硅橡胶。

在室温下固化后，本发明组合物转变成有适当弹性模量、与基质的粘性极好、适用于长期室外曝置、而且可长时间保持强粘合力的硅橡胶。所述组合物用于需要此特性的应用包括建筑材料密封剂、特别是用于玻璃和其它光学透明材料的结构密封剂时非常有效。

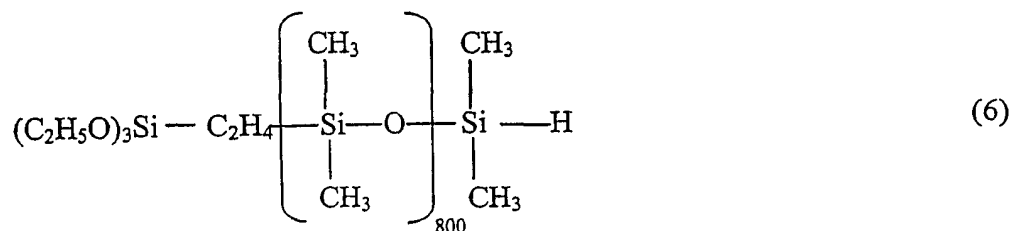
如前面所述，每个 R^4 为氢或烷氧基时，Y 为氧或二价烃基，Z 为氧或二价烃基，q 为 2， R^7 为 R^3 ；组分(A)可很容易地通过使所需量的

(A-1)和(A-2)或(A-1)、(A-2)和(A-3)均匀混合而制备或者可以任意次序以(A-1)、(A-2)和(A-3)的混合物形式来合成。

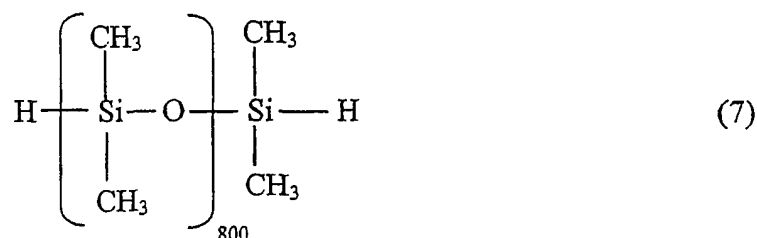
例如, 由 81%重量的化学式(5)所示聚二有机基硅氧烷



18%重量的化学式(6)所示聚二有机基硅氧烷

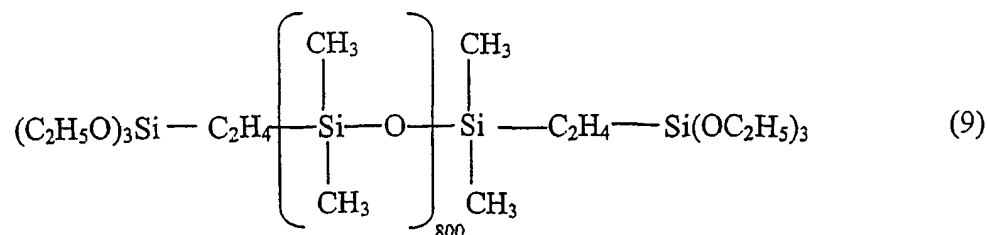


和 1%重量的化学式(7)所示聚二有机基硅氧烷

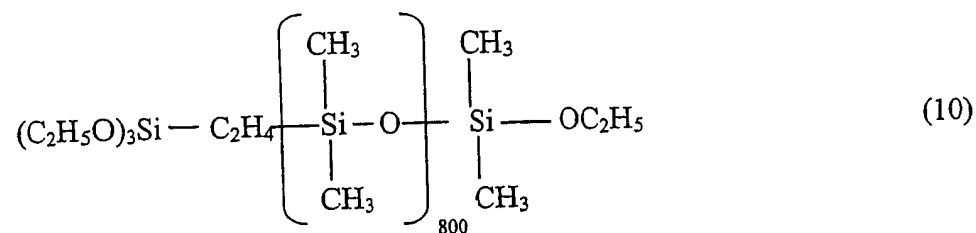


组成的聚二有机基硅氧烷混合物(I)可通过使乙烯基三乙氧基硅烷与化学式(7)所示氢化甲硅烷基封端的聚二有机基硅氧烷在氢化硅烷化催化剂存在下以相对于上述聚二有机基硅氧烷的氢化甲硅烷基等于 0.9 的量反应来合成。

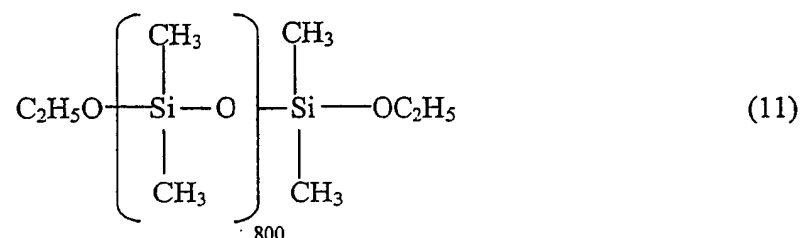
此外, 由 81%重量的化学式(9)所示聚二有机基硅氧烷



18%重量的化学式(10)所示聚二有机基硅氧烷

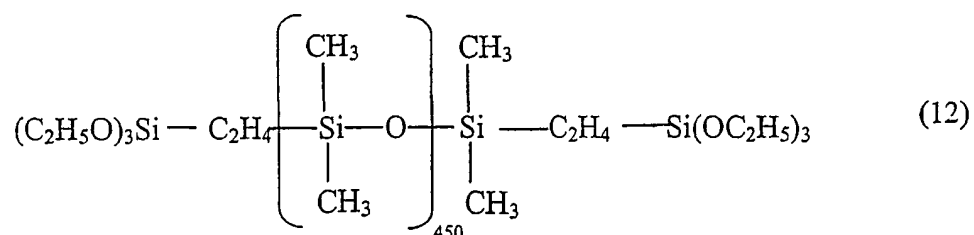


和 1%重量的化学式(11)所示聚二有机基硅氧烷

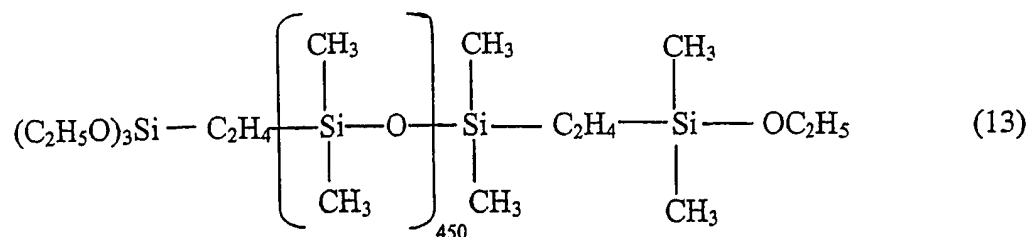


组成的聚二有机基硅氧烷混合物(II)可通过使乙醇与上述聚二有机基硅氧烷混合物(I)在脱水缩合催化剂存在下反应从而使氢化甲硅烷基转化成乙氧基甲硅烷基而合成。

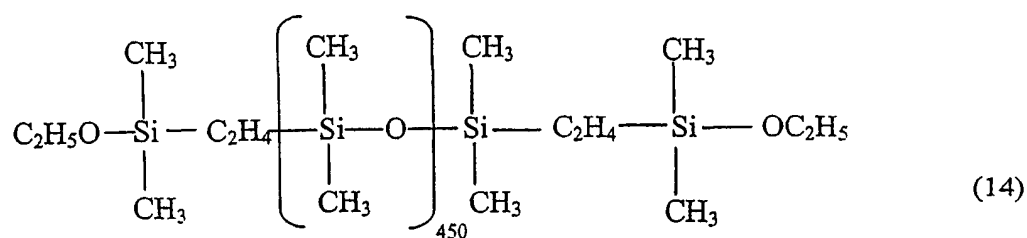
此外, 由 64%重量的化学式(12)所示聚二有机基硅氧烷



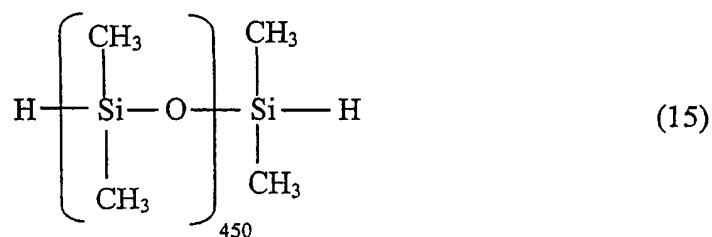
32%重量的化学式(13)所示聚二有机基硅氧烷



和 4%重量的化学式(14)所示聚二有机基硅氧烷

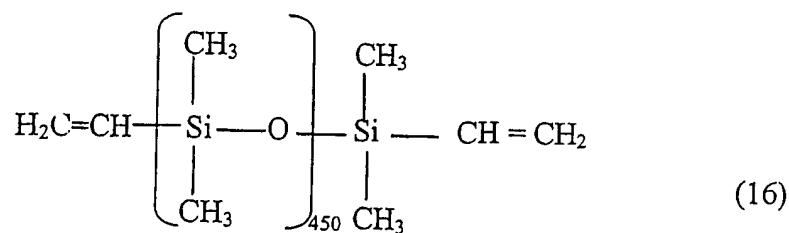


组成的聚二有机基硅氧烷混合物(III)可通过使乙烯基三乙氧基硅烷 $\{\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$ 和二甲基乙烯基乙氧基硅烷 $\{\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\}$ 与化学式(15)所示聚二有机基硅氧烷



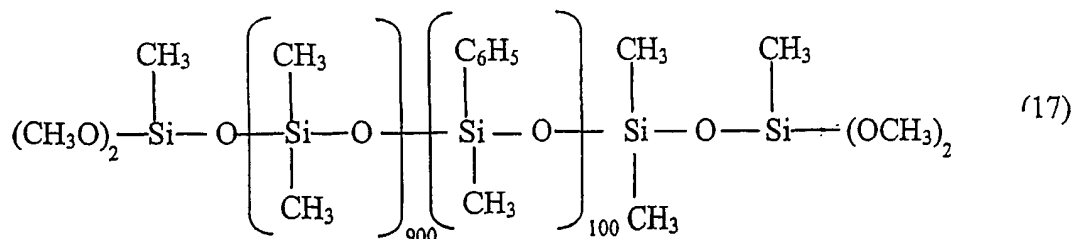
在氢化硅烷化催化剂存在下以相对于所述聚有机基硅氧烷的氢化甲硅烷基分别等于 0.8 和 0.2 的量反应而合成。

此外, 还可通过使三乙氧基硅烷 $\{\text{H}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$ 和二甲基乙氧基硅烷 $\{\text{H}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\}$ 与化学式(16)所示聚二有机基硅氧烷

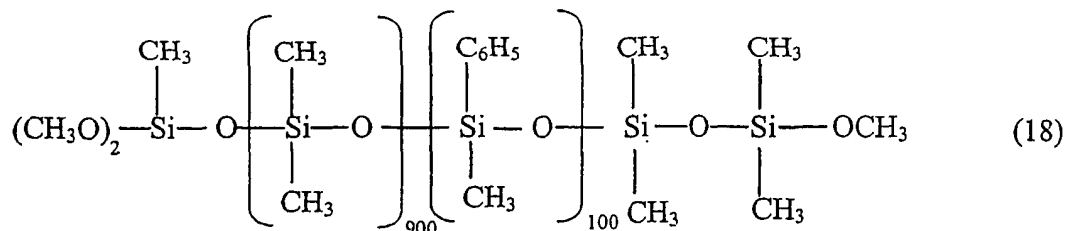


在氢化硅烷化催化剂存在下以相对于所述聚有机基硅氧烷的乙烯基甲硅烷基分别等于 0.8 和 0.2 的量反应而合成。

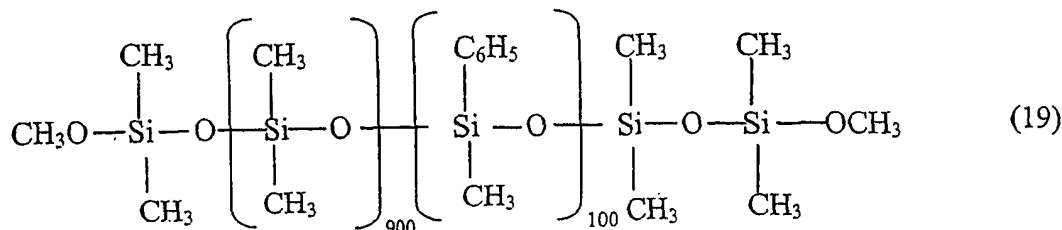
此外, 由 49% 重量的化学式(17)所示聚二有机基硅氧烷



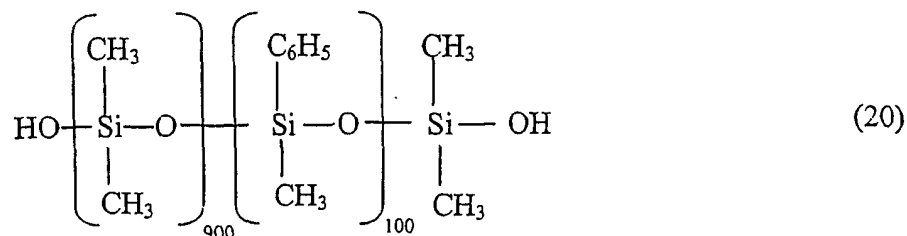
42%重量的化学式(18)所示聚二有机基硅氧烷



和 9%重量的化学式(19)所示聚二有机基硅氧烷



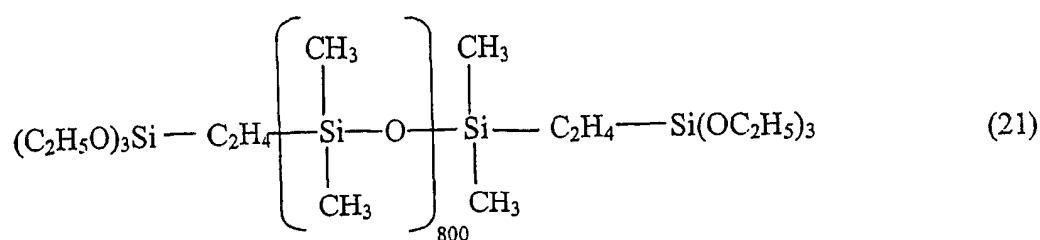
组成的聚二有机基硅氧烷混合物(IV)可通过使甲基三甲氧基硅烷 $\{\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3\}$ 和二甲基二甲氧基硅烷 $\{(\text{CH}_3)_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_2\}$ 与分子两端以羟基甲硅烷基封端的化学式(20)所示聚二有机基硅氧烷



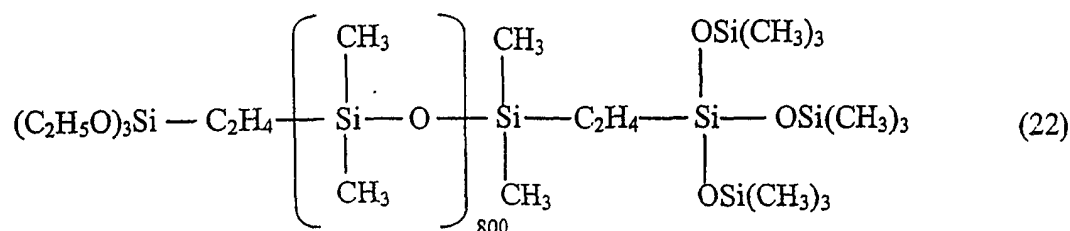
在脱甲醇作用催化剂存在下以相对于所述聚有机基硅氧烷的羟基甲硅烷基分别等于 0.7 和 0.3 的量反应而合成。

本发明第二实施方案中, R^4 为 $-\text{OSiR}^2_3$ 时, Y 为氧或二价烃基, Z 为二价烃基, R^7 为 R^2 , q 为 0、1 或 2; 组分(A)可很容易地通过使所需量的(A-1)和(A-2)或(A-1)、(A-2)和(A-3)均匀混合来制备或者可以任意次序以(A-1)、(A-2)和(A-3)的混合物形式而合成。

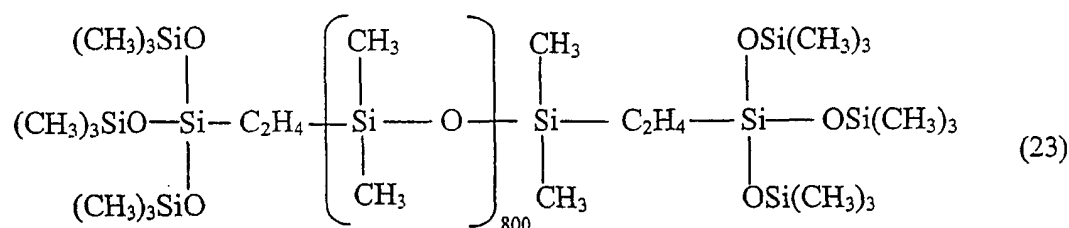
例如, 由 81%重量的化学式(21)所示聚二有机基硅氧烷



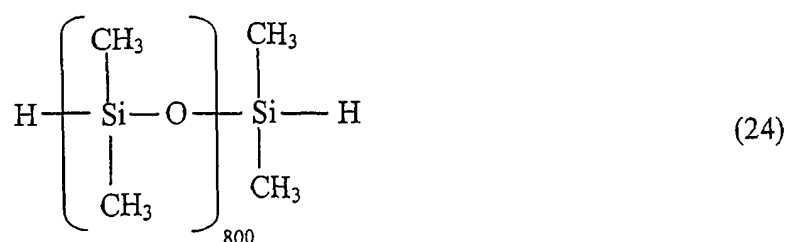
18%重量的化学式(22)所示聚二有机基硅氧烷



和 1%重量的化学式(23)所示聚二有机基硅氧烷

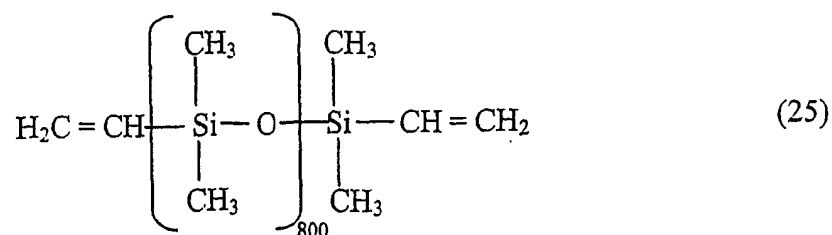


组成的聚二有机基硅氧烷混合物(V)可通过使分子两端以氢化甲硅烷基封端的化学式(24)所示聚二有机基硅氧烷



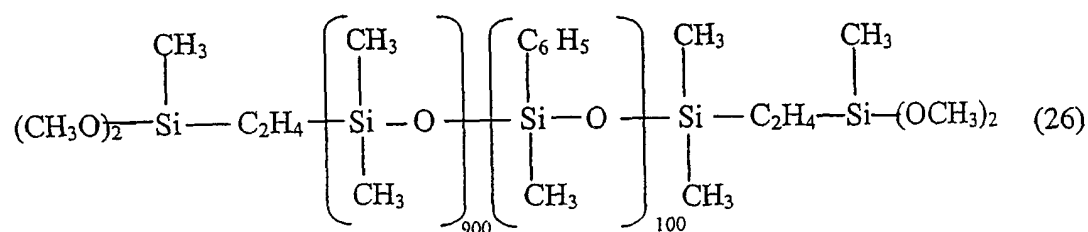
与乙烯基三乙氧基硅烷 $\{CH_2=CH-Si(OC_2H_5)_3\}$ 和乙烯基三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷 $\{CH_2=CH-Si(OSi(CH_3)_3)_3\}$ 在氢化硅烷化催化剂存在下以相对于所述聚二有机基硅氧烷的氢化甲硅烷基分别等于0.9和0.1的量反应来合成。

此外, 还可通过使分子两端以乙烯基甲硅烷基封端的化学式(25)所示聚二有机基硅氧烷

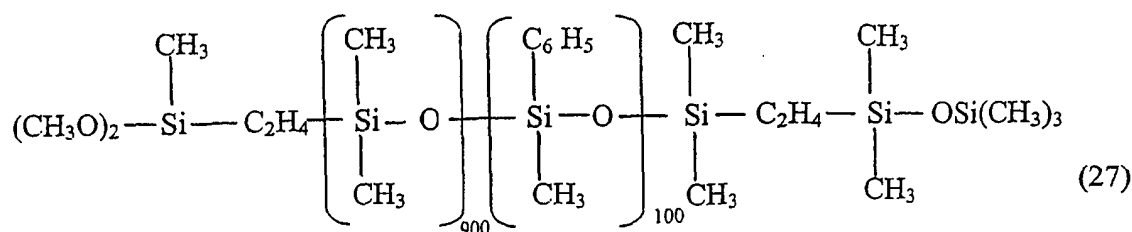


与三乙氧基硅烷 $\{\text{H}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$ 和三甲基甲硅烷氧基硅烷 $\{\text{H}-\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3\}$ 在氢化硅烷化催化剂存在下以相对于所述乙烯基甲硅烷基分别等于 0.9 和 0.1 的量反应来合成。

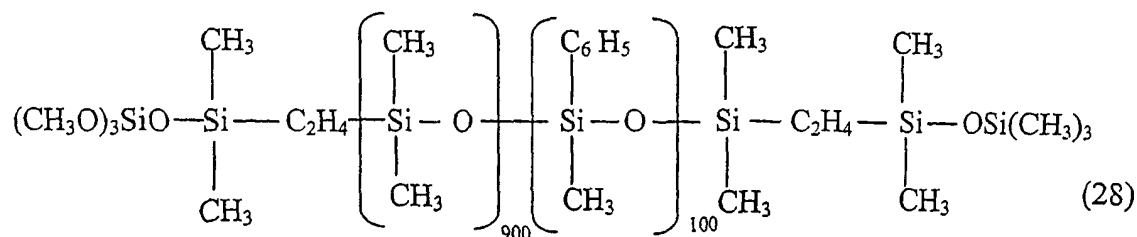
由 49% 重量的化学式(26)所示聚二有机基硅氧烷



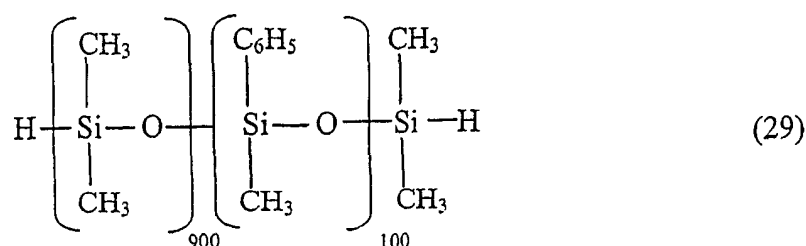
42% 重量的化学式(27)所示聚二有机基硅氧烷



和 9% 重量的化学式(28)所示聚二有机基硅氧烷

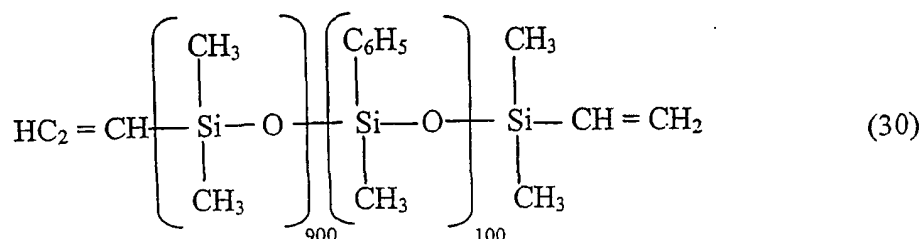


组成的聚二有机基硅氧烷混合物(VI)可通过分子两端以氢化甲硅烷基封端的化学式(29)所示聚二有机基硅氧烷



与甲基乙烯基二甲氧基硅烷 $\{\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2\}$ 和二甲基乙烯基(三甲基甲硅烷氧基)硅烷 $\{\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)\}$ 在氢化硅烷化催化剂存在下以相对于所述氢化甲硅烷基分别等于0.7和0.3的量反应来合成。

此外, 还可通过使分子两端以乙烯基甲硅烷基封端的化学式(30)所示聚二有机基硅氧烷



与甲基二甲氧基硅烷 $\{\text{H}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2\}$ 和二甲基(三甲基甲硅烷氧基)硅烷 $\{\text{H}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)\}$ 在氢化硅烷化催化剂存在下以相对于所述乙烯基甲硅烷基分别等于0.7和0.3的量反应来合成。

下面结合实施例进一步详细描述本发明。这些实施例中, 所有粘度值均在25℃下测量。用以下方法测量本发明室温可固化的组合物的初始粘着力和粘合持久性。

室温可固化的硅橡胶组合物的粘合持久性

按规定结构材料密封剂测试方法的JIS A 1439中所述方法制备用于测试粘合持久性的试样。参见该工业标准的图1, 将室温可固化的硅橡胶组合物夹在两块浮法玻璃板(如JIS R3202所定义)之间来制备粘合持久性试样(也称为“H型试样”)。然后通过23℃和50%湿度下静置28天使所述室温可固化的硅橡胶组合物固化。然后使所得粘合持久性试样经JIS A 1439的拉伸强度试验。试验后观察所述硅橡胶的断裂情况(评估初始粘合力)。

将为测试粘接处粘合持久性制备的试样放在荧光 UV 光加速曝置试验装置(Atlas Co., Ltd.制造的 UVCON UC-1)。按 ASTM G154, 用 UVA-340 荧光灯穿过玻璃板用 UV 射线辐照所述粘合持久性试样。UV 辐照后, 1 000 小时、2 000 小时、3 000 小时、和 5 000 小时后取出粘合持久性试样。进行基于 JIS A1439 的拉伸试验, 观察所述硅橡胶的断裂情况(评估粘合持久性)。

如下记录结果:

- : 硅橡胶层断裂(粘合失效率: 100%)
- △: 部分边界剥离(粘合失效率: 50-99%)
- ×: 边界剥离(粘合失效率: 0-49%)

现提供关于本发明一实施方案的实施例, 其中 R^4 为氢或烷氧基, Y 为氧或二价烃基, Z 为氧或二价烃基, R^7 为 R^3 , q 为 2。

合成实施例 1 - 聚二有机基硅氧烷混合物(I):

在配有搅拌器的烧瓶中装入 500g 分子两端以氢化甲硅烷基封端的所述化学式的聚二甲基硅氧烷和 2.88g 乙烯基三乙氧基硅烷 $\{CH_2=CH-Si(OC_2H_5)_3\}$ 。使所述组分均匀混合。使所述混合物与 39mg 10% 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷合铂的甲苯溶液组合后, 在容器中搅拌同时加热至 100℃。在 100℃下搅拌 1 小时后, 使烧瓶内压力降至 10 托, 将该混合物再搅拌 30 分钟。然后使混合物冷却至室温, 使压力恢复常压, 将所得粘性油状产品从烧瓶中取出。 ^{29}Si -NMR 光谱分析结果证明所得产品包含由 81%重量化学式(5)的聚二甲基硅氧烷、18%重量化学式(6)的聚二甲基硅氧烷、和 1%重量化学式(7)的聚二甲基硅氧烷组成的聚二有机基硅氧烷混合物(I)。所得聚二有机基硅氧烷混合物(I)的粘度为 60 000mPa·s。

合成实施例 2 - 聚二有机基硅氧烷混合物(II)

在配有搅拌器的烧瓶中装入 200g 合成实施例 1 中所得聚二甲基硅氧烷、3.88g 乙醇和 200g 甲苯。使所述组分均匀混合。在搅拌所述混合物的同时, 加入 5g 碳酸钡, 将混合物加热至 100℃。在 100℃下搅拌 1 小时后, 使混合物冷却至室温, 将烧瓶中所得液体滤出, 除去碳

酸钡。所得滤液倒入烧瓶中，在旋转蒸发器中真空浓缩，将过量的乙醇和甲苯全部除去。冷却后，从烧瓶中取出所得粘性油状产品。

^{29}Si -NMR 光谱分析结果证明所得产品包含由 81%重量化学式(9)的聚二甲基硅氧烷、18%重量化学式(10)的聚二甲基硅氧烷、和 1%重量化学式(11)的聚二甲基硅氧烷组成的聚二有机基硅氧烷混合物(II)。所得聚二有机基硅氧烷混合物(II)的粘度为 60 000mPa·s。

合成实施例 3 - 聚二有机基硅氧烷混合物(III)

在配有搅拌器的烧瓶中装入 500g 分子两端以氢化甲硅烷基封端的化学式(15)的聚二甲基硅氧烷、5.47g 乙烯基三乙氧基硅烷 $\{\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$ 、和 0.83g 二甲基乙烯基乙氧基硅烷 $\{\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\}$ 。使所述组分均匀混合。使所述混合物与 39mg 10% 1,3-二甲基-1,1,3,3-四乙烯基二硅氧烷合铂的甲苯溶液组合后，使所述组分混合，然后在容器中搅拌同时加热至 100℃。在 100℃下搅拌 2 小时后，使烧瓶内压力降至 10 托，将该混合物再搅拌 30 分钟。然后使混合物冷却至室温，使压力恢复常压，将所得粘性油状产品从烧瓶中取出。 ^{29}Si -NMR 光谱分析结果证明所得产品包含由 64%重量化学式(12)的聚二甲基硅氧烷、32%重量化学式(13)的聚二甲基硅氧烷、和 4%重量化学式(14)的聚二甲基硅氧烷组成的聚二有机基硅氧烷混合物(III)。所得聚二有机基硅氧烷混合物(III)的粘度为 12 500mPa·s。

实施例 1

通过使 100 重量份合成实施例 1 中所得聚二有机基硅氧烷混合物(I)与 12 重量份表面用二甲基二甲氧基硅烷和六甲基二硅氮烷处理过的 BET 比表面积为 130m²/g 的煅制二氧化硅混合来制备硅橡胶基本胶料。使所得硅橡胶基本胶料与 4.5g 甲基三甲氧基硅烷、3 重量份四叔丁氧基钛、0.5 重量份由 γ -氯丙基三甲氧基硅烷和 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷制备的反应混合物(使 γ -氯丙基三甲氧基硅烷和 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷以 1: 2 的摩尔比混合后，使混合物在 25℃和 50%湿度下静置 4 周)、和 0.3 重量份受阻胺型光稳定剂(Asahi Denka Kogyo

K.K.的产品；商标“Adekastab LA-67”；2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇、十三烷醇和1,2,3,4-丁烷四羧酸的缩合反应产物)组合。使所述组分在隔湿的条件下混合至均匀状态产生室温可固化的硅橡胶组合物。测量所得室温可固化的组合物的初始粘合力 and 粘合持久性。在50%拉伸下的弹性模量值(50%模量)示于下表1中。

实施例2

通过与实施例1中相同的方法制备室温可固化的硅橡胶组合物，但用100重量份合成实施例2中所得聚二有机基硅氧烷混合物(II)代替100重量份聚二有机基硅氧烷混合物(I)。以与实施例1中相同的方式测量所得室温可固化的硅橡胶组合物的特性。测量结果示于表1中。

实施例3

通过与实施例1中相同的方法制备室温可固化的硅橡胶组合物，但用100重量份合成实施例3中所得聚二有机基硅氧烷混合物(III)代替100重量份聚二有机基硅氧烷混合物(I)。以与实施例1中相同的方式测量所得室温可固化的硅橡胶组合物的特性。测量结果示于表1中。

对比例1

通过与实施例1中相同的方法制备室温可固化的硅橡胶组合物，但用100重量份化学式(5)所示聚二甲基硅氧烷代替100重量份聚二有机基硅氧烷混合物(I)。以与实施例1中相同的方式测量所得室温可固化的硅橡胶组合物的特性。测量结果示于表1中。

对比例2

通过与实施例1中相同的方法制备室温可固化的硅橡胶组合物，但用70重量份化学式(5)所示聚二甲基硅氧烷和30重量份分子两端以三甲基甲硅烷氧基封端的100mPa·s粘度的聚二甲基硅氧烷代替100重量份聚二有机基硅氧烷混合物(I)。以与实施例1中相同的方式测量所得室温可固化的硅橡胶组合物的特性。测量结果示于表1中。

对比例3

通过与实施例3中相同的方法制备室温可固化的硅橡胶组合物，但用100重量份化学式(12)所示聚二甲基硅氧烷代替聚二有机基硅氧

烷混合物(III)。以与实施例 1 中相同的方式测量所得室温可固化的硅橡胶组合物的特性。测量结果示于表 1 中。

表 1

暴露至紫外线辐照 的持续时间	实施例			对比例		
	1	2	3	1	2	3
初始(0 小时)	○	○	○	○	○	○
1000 小时	○	○	○	○	○	○
2000 小时	○	○	○	○	○	○
3000 小时	○	○	○	○	×	△
5000 小时	○	○	○	△	×	×
50%模量(MPa)	0.4	0.4	0.5	0.7	0.4	0.9

现提供关于本发明另一实施方案的实施例，其中 R^4 为 $-\text{OSiR}^2_3$ 时，Y 为氧或二价烃基，Z 为二价烃基， R^7 为 R^2 ，q 为 0、1 或 2。

合成实施例 4 - 聚二有机基硅氧烷混合物(V):

在配有搅拌器的烧瓶中装入 500g 分子两端以氢化甲硅烷基封端的化学式(24)的聚二甲基硅氧烷、2.88g 乙烯基三乙氧基硅烷 $\{\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$ 和 0.54g 乙烯基三(三甲基甲硅烷氧基硅烷) $\{\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3\}$ 。使所述组分均匀混合。使所述混合物与 39mg 10% 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷合铂的甲苯溶液组合后，在容器中搅拌同时加热至 100℃。将该混合物在 100℃下搅拌 1 小时后，使烧瓶内压力降至 10 托，将该混合物再搅拌 30 分钟。然后使混合物冷却至室温，使压力恢复常压，将所得粘性油状产品从烧瓶中取出。 ^{29}Si -NMR 光谱分析结果证明所得反应产物包含由 81%重量化学式(21)的聚二甲基硅氧烷、18%重量化学式(22)的聚二甲基硅氧烷、和 1%重量化学式(23)的聚二甲基硅氧烷组成的聚二有机基硅氧烷混合物(V)。所得聚二有机基硅氧烷混合物(V)的粘度为 60 000mPa·s。

合成实施例 5 - 聚二有机基硅氧烷混合物(VI):

在配有搅拌器的烧瓶中装入 500g 分子两端以氢化甲硅烷基封端

的化学式(29)所示聚二甲基甲基苯基硅氧烷、1.15g 乙烯基甲基二甲氧基硅烷 $\{\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2\}$ 和 0.65g $\{\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)\}$ 。使所述组分均匀混合。使所述混合物与 39mg 10% 1,3-二甲基-1,1,3,3-四乙烯基二硅氧烷合铂的甲苯溶液混合后,将所述组分在容器中搅拌同时加热至 100℃。在 100℃下搅拌 2 小时后,使烧瓶内压力降至 10 托,将该混合物再搅拌 30 分钟。然后使混合物冷却至室温,使压力恢复至常压,将所得粘性油状产品从烧瓶中取出。²⁹Si-NMR 光谱分析结果证明所得反应产物包含由 49% 重量化学式(26)的聚二甲基甲基苯基硅氧烷、42%重量化学式(27)的聚二甲基甲基苯基硅氧烷、和 9%重量化学式(28)的聚二甲基甲基苯基硅氧烷组成的聚二有机基硅氧烷混合物(VI)。所得聚二有机基硅氧烷混合物(VI)的粘度为 100000mPa·s。

实施例 4

使 100 重量份合成实施例 4 中所得聚二有机基硅氧烷混合物(V)与 12 重量份表面用二甲基二甲氧基硅烷和六甲基二硅氮烷处理过的 BET 比表面积为 130m²/g 的煅制二氧化硅混合来制备硅橡胶基本胶料。使所得硅橡胶基本胶料与 4.5g 甲基三甲氧基硅烷、3 重量份四叔丁氧基钛、0.5 重量份由γ-氯丙基三甲氧基硅烷和γ-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷制备的反应混合物(使γ-氯丙基三甲氧基硅烷和γ-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷以 1: 2 的摩尔比混合后,使混合物在 25℃和 50%湿度下静置 4 周)、和 0.3 重量份受阻胺型光稳定剂(Asahi Denka Kogyo K.K.的产品;商标“Adekastab LA-67”;2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇、十三烷醇和 1,2,3,4-丁烷四羧酸的缩合反应产物)组合。使所述组分在隔湿的条件下混合至均匀状态得到室温可固化的硅橡胶组合物。测量所得室温可固化的组合物的初始粘合力 and 粘合持久性。还测量在 50%拉伸下的弹性模量值(50%模量)。这些测量的结果示于下表 2 中。

实施例 5

通过与实施例 4 中相同的方法制备室温可固化的硅橡胶组合物,但用 100 重量份合成实施例 5 中所得聚二有机基硅氧烷混合物(VI)代

替 100 重量份聚二有机基硅氧烷混合物(V)。以与实施例 4 中相同的方式测量所得室温可固化的硅橡胶组合物的特性。测量结果示于表 2 中。

对比例 4

通过与实施例 4 中相同的方法制备室温可固化的硅橡胶组合物，但用 100 重量份化学式(21)所示聚二甲基硅氧烷代替 100 重量份聚二有机基硅氧烷混合物(V)。以与实施例 4 中相同的方式测量所得室温可固化的硅橡胶组合物的特性。测量结果示于表 2 中。

对比例 5

通过与实施例 4 中相同的方法制备室温可固化的硅橡胶组合物，但用 70 重量份化学式(21)所示聚二甲基硅氧烷和 30 重量份分子两端以三甲基甲硅烷氧基封端的 100mPa·s 粘度的聚二甲基硅氧烷代替聚二有机基硅氧烷混合物(V)。以与实施例 4 中相同的方式测量所得室温可固化的硅橡胶组合物的特性。测量结果示于表 2 中。

表 2

暴露至紫外线辐照 的持续时间	实施例		对比例	
	4	5	4	5
初始(0 小时)	○	○	○	○
1000 小时	○	○	○	○
2000 小时	○	○	○	○
3000 小时	○	○	○	×
5000 小时	○	○	△	×
50%模量(MPa)	0.4	0.5	0.7	0.4