(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107428785 B
(45)授权公告日 2021.05.07

(21)申请号 201680016133.5
(22)申请日 2016.03.16
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107428785 A
(43)申请公布日 2017.12.01
(30)优先权数据
102015204788.1 2015.03.17 DE
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.09.15
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2016/055693 2016.03.16
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/146685 DE 2016.09.22
(73)专利权人 汉高股份有限及两合公司
地址 德国杜塞尔多夫
专利权人 亚硝基化学股份有限公司
(72)发明人 A·古塔克 J·克莱因
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
代理人 王冬慧 于辉
(51)Int.Cl.
C07F 7/18(2006.01)
C08G 77/16(2006.01)
C08L 83/04(2006.01)
(56)对比文件
US 2012/0016072 A1,2012.01.19
Runtang Wang et al..β-Lactam-Forming Photochemical Reactions of N-Trimethylsilylmethyl- and N-Tributylstannylmethyl-Substituted α-Ketoamides.《J. Org. Chem.》.2004,第69卷
审查员 张洁
权利要求书2页 说明书20页

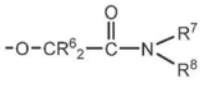
(54)发明名称

硅烷和包含硅烷作为交联剂的可固化组合物

(57)摘要

本发明涉及如本文所定义的式(1)的硅烷，其中所述硅烷包含至少一个如本文所定义的通式(3)的基团。本发明还涉及制备所述硅烷的方法、以及包含所述硅烷和至少一种聚有机硅氧烷的可固化组合物。

$$Si(R^1)_m(R^2)_n(R^3)_{4-(m+n)} \quad (1)$$



(3)

CN 107428785 B

1.式(1)的硅烷，

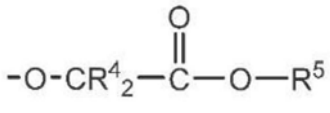
$Si(R^1)_m(R^2)_n(R^3)_{4-(m+n)}$ (1)

其中

每个R^1独立地代表：

具有2-10个碳原子的烯基；

每个R^2独立地代表通式(2)的基团：



(2)

其中

每个R^4独立地代表：

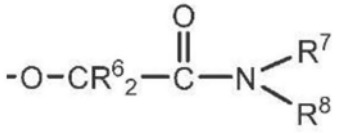
氢;或

具有1-10个碳原子的烷基；

R^5代表：

具有1-10个碳原子的烷基；

每个R^3独立地代表通式(3)的基团：



(3)

其中

每个R^6独立地代表：

氢或

具有1-10个碳原子的烷基；

R^7代表：

氢，

具有1-10个碳原子的烷基,或

R^8；

R^8代表通式(4)的基团：

$-R^{10}-SiR^{11}_o(OR^{12})_{3-o}$ (4)

其中

R^{10}代表：

式$-(CH_2)_p-$的亚烷基,其中p是1-6的整数；

每个R^{11}独立地代表：

具有1-10个碳原子的烷基；

每个R^{12}独立地代表：

具有1-10个碳原子的烷基;和

o独立地代表0、1或2,并且

m独立地代表0或1,并且n独立地代表0、1、2或3,其中n+m之和最大为3。

2.根据权利要求1所述的硅烷，其特征在于，每个R^1彼此独立地代表乙烯基或烯丙基。

3.根据权利要求1-2中任一项所述的硅烷，其特征在于，每个R^2彼此独立地代表式(2)的基团，其中一个R^4基团代表氢，并且另一个R^4基团代表氢或具有1-10个碳原子的烷基，和/或R^5代表具有1-10个碳原子的烷基。

4.根据权利要求1-2中任一项所述的硅烷，其特征在于，每个R^3彼此独立地代表式(3)的基团，其中一个R^6基团代表氢，并且另一个R^6基团代表氢或具有1-10个碳原子的烷基。

5.根据权利要求1-2中任一项所述的硅烷，其特征在于，每个R^3彼此独立地代表式(3)的基团，其中R^7代表氢，具有1-4个碳原子的烷基，或R^8。

6.根据权利要求1-2中任一项所述的硅烷，其特征在于，每个R^3彼此独立地代表式(3)的基团，其中R^8代表式(4)的基团。

7.根据权利要求1-2中任一项所述的硅烷，其特征在于，每个R^3彼此独立地代表式(3)的基团，其中R^8代表式(4)的基团，其中每个R^{11}彼此独立地代表具有1-4个碳原子的烷基，和/或每个R^{12}彼此独立地代表具有1-4个碳原子的烷基。

8.根据权利要求1-2中任一项所述的硅烷，其特征在于，每个R^3彼此独立地代表式(3)的基团，其中R^8代表式(4)的基团，其中o代表0或1。

9.根据权利要求1-2中任一项所述的硅烷，其特征在于，m代表0或1，和/或n代表0、1或2。

10.制备根据权利要求1-9中任一项所述的硅烷的方法，其特征在于，使式(5)的硅烷与至少一种通式(6)的氨基硅烷化合物彼此反应，

$$Si(R^1)_m(R^2)_{4-m} \quad (5)$$

$$(HR^7N)-R^{10}-SiR^{11}_o(OR^{12})_{3-o} \quad (6)$$

其中

在每种情况下，m、和每个R^1、和每个R^2均彼此独立地具有权利要求1-9中任一项给出的含义，

其中

在每种情况下，o、R^7、R^{10}、和每个R^{11}、和每个R^{12}均彼此独立地具有权利要求1-9中任一项给出的含义。

11.根据权利要求10所述的方法，其特征在于，式(5)的硅烷与通式(6)的氨基硅烷化合物的摩尔比为2:1-30:1。

12.根据权利要求10-11中任一项所述的方法，其特征在于，在常压和40-80℃的温度下，将式(5)的硅烷和通式(6)的氨基硅烷化合物搅拌至少10分钟。

13.可固化组合物，其包含至少一种根据权利要求1-9中任一项所述的硅烷和至少一种聚有机硅氧烷，其中所述聚有机硅氧烷具有至少一个与硅原子连接的羟基。

14.根据权利要求13所述的可固化组合物，其特征在于，其还包含至少一种固化催化剂。

硅烷和包含硅烷作为交联剂的可固化组合物

[0001] 本发明涉及包含至少一种特殊的α-羟基羧酰胺基团的新型硅烷、其制备以及包含所述硅烷和可固化聚有机硅氧烷的可固化组合物。所述硅烷在可固化组合物中用作交联剂，并且特别地，所述硅烷值得注意的是，在相当长的储存期间以及在与可固化组合物的其它常规组分的混合物中具有优异的稳定性。

[0002] 有机硅聚合物(聚有机硅氧烷)，特别是聚二烷基硅氧烷，如聚二甲基硅氧烷(PDMS)，在粘合剂、密封材料、涂料和绝缘材料的生产中具有重要意义。其中，在低温和环境条件下硫化的那些聚有机硅氧烷在市场上占有显著的份额。典型的配制物包含反应性聚有机硅氧烷。通常，这涉及硅烷醇封端的聚有机硅氧烷，其中聚有机硅氧烷具有至少一个、优选两个与硅原子连接的羟基。它与基于硅烷的交联剂组合使用，所述交联剂具有与硅原子连接的可水解基团。有时也使用术语固化剂来替代交联剂。在本申请的上下文中，术语交联剂和固化剂是同义词。聚有机硅氧烷和交联剂可以作为单独的组分存在。然而，聚有机硅氧烷通常选择性地与交联剂反应，以形成改性聚有机硅氧烷，并且将所述改性聚有机硅氧烷添加到可固化组合物中。在这方面，也使用了术语封端(端基封闭)。这可以任选地在催化剂的存在下进行，其中催化剂选择性地促成(mediate)封端，而不会同时使聚有机硅氧烷固化。

[0003] 已知有机硅体系的许多交联剂。基于在水解期间释放的离去基团，它们可以分为酸性、碱性和中性交联剂。典型的酸性交联剂包含酸基团作为可水解基团并在交联期间释放相应的酸，例如乙酸。典型的碱性交联剂在交联期间释放胺。在这两种情况下，在交联期间都释放侵蚀性化合物，其可以腐蚀或分解例如金属、石头或砂浆，并且还具有强烈的、通常令人不愉快的气味。因此，中性交联剂经常用于现代可固化有机硅组合物。中性交联剂的典型代表具有可水解基团，该可水解基团在交联期间释放出醇或肟。然而，烷氧基体系的缺点是在相关的可固化组合物的储存稳定性方面出现多个问题，并且固化产物对一些材料仅显示差的粘合性。水解时伴随烷酮肟释放的肟基硅烷(oximosilane)交联剂通常不具有这些缺点，因此被广泛使用。肟基硅烷交联剂的最常见的代表在交联期间释放丁-2-酮肟。这被怀疑导致癌症，所以迫切需要替代的中性交联剂。除此之外，释放的肟还具有强烈的腐臭味，并且采用包含相关交联剂的可固化组合物被用户认为是不可接受的。

[0004] 因此，已经提出在交联期间释放α-羟基羧酸酯或α-羟基羧酰胺的硅烷化合物作为替代的交联剂。

[0005] 合适的硅烷化合物的制备已经是久为人知的，并且例如由M.M.Sprung描述于“Someα-carbalkoxyalkoxysilanes”,J.Org.Chem.,1958,23(10),1530-1534页。

[0006] DE 32 10 337 A1也公开了相关的硅烷化合物及其制备及其在基于具有可缩合端基的聚二有机硅氧烷的可固化组合物中的用途。

[0007] 具有三个2-羟基丙酸烷基酯基(即乳酸烷基酯基)的有机硅橡胶材料的硬化剂从EP 2 030 976 A1已知。在这种情况下，乙烯基三(乙基乳酸根合)硅烷是特别优选的。

[0008] EP 2 774 672 A1描述了一种特殊催化剂，其用于有机硅橡胶材料与基于具有乳酸酯基团的硅烷化合物的交联剂的交联。再次，交联剂可以是从EP 2 030 976 A1已知的化

合物。然而，也公开了具有仅一个、两个或者四个2-羟基丙酸烷基酯基团的交联剂。

[0009] 虽然使用基于具有乳酸酯基团或类似的α-烷氧基羰基烷氧基(α-carbalkoxyalkoxy)的硅烷化合物的交联剂与许多优点相关联，但是这些交联剂在实践中尚未被接受。这特别是由于难以配制包含这些交联剂的可固化的基于有机硅的组合物，从而达到足够的储存稳定性。特别是在这种组合物的其它常规和经常不可缺少的组分(特别是固化催化剂和助粘剂)的存在下，硅烷化合物的稳定性和可固化组合物的储存稳定性急剧恶化。

[0010] 因此，本发明的目的是提供新的硅烷化合物，其可用作基于聚有机硅氧烷的可固化组合物中的中性交联剂，而不负面地影响可固化组合物的储存稳定性。

[0011] 本发明通过提供具有至少一个特殊的α-羟基羧酰胺基团的本发明的硅烷化合物来实现该目的。

[0012] 因此，本发明的主题是式(1)的硅烷，

[0013] $Si(R^1)_m(R^2)_n(R^3)_{4-(m+n)}$ (1)

[0014] 其中

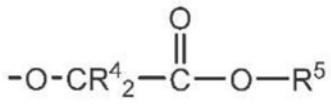
[0015] 每个R^1独立地代表：

[0016] 取代或未取代的烷基、烯基或炔基；

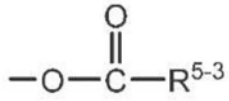
[0017] 取代或未取代的脂环基(cycloaliphatic group)或芳基；

[0018] 取代或未取代的杂脂环基(heteroalicyclic group)或杂芳基；

[0019] 每个R^2独立地代表通式(2)的基团、通式(2-2)的基团或通式(2-3)的基团：

[0020]  (2)

[0021] $-OR^{5-2}$ (2-2)

[0022]  (2-3)

[0023] 其中

[0024] 每个R^4独立地代表：

[0025] 氢；或

[0026] 取代或未取代的烷基、烯基或炔基；

[0027] R^5代表：

[0028] 取代或未取代的烷基、烯基或炔基；

[0029] 其中

[0030] R^{5-2}代表：

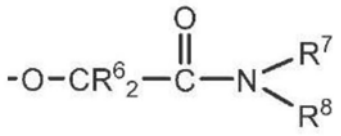
[0031] 取代或未取代的烷基、烯基或炔基；

[0032] 其中

[0033] R^{5-3}代表：

[0034] 取代或未取代的烷基、烯基或炔基；

[0035] 每个R^3独立地代表通式(3)的基团：

[0036] 

(3)

[0037] 其中

[0038] 每个R^6独立地代表：

[0039] 氢或

[0040] 取代或未取代的烷基、烯基或炔基；

[0041] R^7代表：

[0042] 氢，

[0043] 取代或未取代的烷基、烯基或炔基，

[0044] 取代或未取代的脂环基或芳基，

[0045] R^8，或

[0046] $-(CH2)_q-COOR^9$基团，其中p为2-10的整数，特别是2，并且R^9代表取代或未取代的烷基、烯基或炔基，或取代或未取代的脂环基或芳基；

[0047] R^8代表通式(4)的基团：

[0048] $-R^{10}-SiR^{11}_o(OR^{12})_{3-o}$ (4)

[0049] 其中

[0050] R^{10}代表：

[0051] 任选被杂原子间断的亚烷基；

[0052] 每个R^{11}独立地代表：

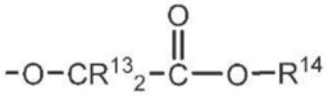
[0053] 取代或未取代的烷基、烯基或炔基；

[0054] 每个R^{12}独立地代表：

[0055] 取代或未取代的烷基、烯基或炔基，

[0056] 酰基；以及

[0057] 或通式(5)的基团：

[0058] 

(5)

[0059] 其中

[0060] 每个R^{13}独立地代表：

[0061] 氢；或

[0062] 取代或未取代的烷基、烯基或炔基；

[0063] R^{14}代表：

[0064] 取代或未取代的烷基、烯基或炔基；和

[0065] o独立地代表0、1或2，并且

[0066] m独立地代表0或1，并且n独立地代表0、1、2或3，其中n+m之和最大为3。

[0067] 本发明的另一个主题是制备本发明的硅烷的方法。

[0068] 本发明还涉及包含至少一种本发明的硅烷和至少一种聚有机硅氧烷的可固化组合物，其中所述聚有机硅氧烷具有至少一个与硅原子连接的羟基。

[0069] “可固化组合物”应当理解为可通过物理或化学措施固化的物质或多种物质的混合物。在这方面，这些化学或物理措施可以是例如以热、光或其它电磁辐射形式提供能量，而且还可以是简单地与大气水分、水或反应性组分接触。所述组合物由此从最初状态变为具有较高硬度的状态。

[0070] 除非另有说明，否则只要在本申请中提到低聚物或聚合物的分子量，该量是指重均分子量，即M_w值，而不是算术平均值。根据DIN55672-1:2007-08，通过凝胶渗透色谱法(GPC)，用四氢呋喃(THF)作为洗脱剂，优选在35℃测定分子量。基于相应的分子式和各个原子的已知分子量计算单体化合物的分子量。

[0071] 本文所用的“至少一种”是指一种或更多种，即1、2、3、4、5、6、7、8、9或更多种。关于成分，该术语涉及成分的类型，而不涉及分子的绝对数目。因此“至少一种聚合物”表示例如至少一种类型的聚合物，即，可以使用一种类型的聚合物或多种不同聚合物的混合物。与重量数据一起，该术语是指包含在组合物/混合物中的给定类型的所有化合物，即，组合物不含超过给定数量的相关化合物的该类型的其他化合物。

[0072] 除非另有明确说明，否则所提供的与本文所述组合物相关的所有百分比详细信息均指重量%，在每种情况下基于相关混合物。

[0073] 本文所用的“烷基”是指饱和脂族烃，包括直链和支化基团。烷基优选具有1-10个碳原子(如果在本文中给出数值范围，例如“1-10”，则这意味着该基团，在这种情况下，烷基可以具有1个碳原子、2个碳原子、3个碳原子等，至多10个碳原子并包括10个碳原子)。特别地，烷基可以是具有5-6个碳原子的中等烷基，或具有1-4个碳原子的低级烷基，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基等。烷基可以是取代或未取代的。在这方面，所使用的“取代的”是指烷基的一个或多个碳原子和/或(一个或多个)氢原子被杂原子或官能团置换。其中一个或多个碳原子被杂原子(特别是选自O、S、N和Si)置换的杂烷基通过用杂原子置换一个或多个碳原子获得。这样的杂烷基的实例有，但不限于，甲氧基甲基、乙氧基乙基、丙氧基丙基、甲氧基乙基、异戊氧基丙基、乙基氨基乙基、三甲氧基丙基甲硅烷基等。可以置换氢原子的官能团特别是选自＝O、＝S、-OH、-SH、$-NH_2$、$-NO_2$、-CN、-F、-Cl、-Br、-I、-OCN、-NCO、C_{3-8}环烷基、C_{6-14}芳基、5-10元杂芳基环(其中1-4个环原子独立地是氮、氧或硫)以及5-10元杂脂环环(heteroalicyclic ring)(其中1-3个环原子独立地是氮、氧或硫)。

[0074] 本文所用的“烯基”是指由至少两个碳原子和至少一个碳-碳双键组成的如本文所定义的烷基，例如乙烯基、丙烯基、丁烯基或戊烯基及它们的结构异构体，例如1-丙烯基或2-丙烯基；1-丁烯基、2-丁烯基或3-丁烯基等。烯基可以是取代或未取代的。如果它们是取代的，则取代基如上文对烷基所定义的。

[0075] 本文所用的“炔基”是指由至少两个碳原子和至少一个碳-碳三键组成的如本文所定义的烷基，例如乙炔基(乙炔)、丙炔基、丁炔基或戊炔基以及如上所述它们的结构异构体。炔基可以是取代或未取代的。如果它们是取代的，则取代基如上文对烷基所定义的。

[0076] 本文所用的“脂环基或“环烷基”是指单环或多环基团(具有共同碳原子的多个环)，特别是3-8个碳原子的单环或多环基团，其中环不具有完全共轭的π电子体系，例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环丁烯基、环戊烯基、环己烯基等。环烷基可以是取代或未取代的。在这方面，所使用的“取代的”是指环烷基的一个或多个氢原子被官能团置换。可以置换氢原子的官能团特别是选自＝O、＝S、-OH、-SH、$-NH_2$、$-NO_2$、-CN、-F、-Cl、-Br、-I、-OCN、-

NCO、C_{1-10}烷基、C_{2-10}烯基、C_{2-10}炔基、C_{3-8}环烷基、C_{6-14}芳基、5-10元杂芳基环(其中1-4个环原子独立地为氮、氧或硫)和5-10元杂脂环环(其中1-3个环原子独立地是氮、氧或硫)。

[0077] 本文所用的“芳基”是指单环或多环基团(即具有共同的相邻碳原子的多个环),特别是具有完全共轭π-电子体系的6-14个碳环原子。芳基的实例有苯基、萘基和蒽基。芳基可以是取代或未取代的。如果它们是取代的,则取代基如上文对环烷基所定义的。

[0078] 本文所用的“杂芳基”是指单环或多环(即,共享相邻环原子对的多个环)芳环,所述单环或多环具有特别是5-10个环原子,其中一个、两个、三个或四个环原子是氮、氧或硫,其余环原子是碳。杂芳基的实例有吡啶基、吡咯基、呋喃基、噻吩基、咪唑基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、异噻唑基、吡唑基、1,2,3-三唑基、1,2,4-三唑基、1,2,3-噁二唑基、1,2,4-噁二唑基、1,2,5-噁二唑基、1,3,4-噁二唑基、1,3,4-三嗪基、1,2,3-三嗪基、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、苯并噻吩基、苯并三唑基、异苯并噻吩基、吲哚基、异吲哚基、3H-吲哚基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并噁唑基、喹喏基、喹唑啉基、酞嗪基、喹喔啉基、噌啉基、萘啶基(naphthyridinyl)、喹啉基、异喹啉基、四唑基、5,6,7,8-四氢喹啉基、5,6,7,8-四氢异喹啉基、嘌呤基、蝶啶基、吡啶基、嘧啶基、咔唑基、呫吨基或苯并喹啉基。杂芳基可以是取代或未取代的。如果它们是取代的,则取代基如上文对环烷基所定义的。

[0079] 本文所用的“杂脂环基”或“杂环烷基”是指具有5-10个环原子的单环或稠环,其包含一个、两个或三个选自N、O和S的杂原子,其中其余的环原子是碳。“杂环烯基”基团另外包含一个或多个双键。然而,该环没有完全共轭的π电子体系。杂脂环基的实例有吡咯烷酮(pyrrolidinone)、哌啶、哌嗪、吗啉、咪唑烷、四氢哒嗪、四氢呋喃、硫代吗啉、四氢吡啶等。杂环烷基可以是取代的或未取代的。如果它们是取代的,则取代基如上文对环烷基所定义的。

[0080] 本发明的硅烷是式(1)的硅烷:

[0081] $Si(R^1)_m(R^2)_n(R^3)_{4-(m+n)}$ (1)

[0082] 在这种情况下,每个R^1独立地代表取代或未取代的烷基、烯基或炔基;取代或未取代的脂环基或芳基;或取代或未取代的杂脂环基或杂芳基。

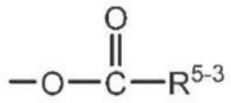
[0083] 优选地,每个R^1彼此独立地代表具有1-10个碳原子、优选具有1-4个碳原子的烷基,特别是甲基、乙基、丙基或异丙基;代表具有2-10个碳原子、优选2-4个碳原子的烯基,特别是乙烯基或烯丙基;或具有6-10个碳原子的芳基,特别是苯基。

[0084] 特别优选地,R^1彼此独立地代表甲基、乙烯基或苯基,非常特别优选代表甲基或乙烯基。

[0085] 在式(1)中,每个R^2彼此独立地代表通式(2)的基团、代表通式(2-2)的基团或代表通式(2-3)的基团:

[0086] $-OCR^4_2COOR^5$ (2),

[0087] $-OR^{5-2}$ (2-2)

[0088]  (2-3)

[0089] 其中

[0090] 每个R^4独立地代表:

[0091] 氢;或

[0092] 取代或未取代的烷基、烯基或炔基;并且

[0093] R^5代表:

[0094] 取代或未取代的烷基、烯基或炔基,

[0095] 其中

[0096] R^{5-2}代表:

[0097] 取代或未取代的烷基、烯基或炔基;

[0098] 其中

[0099] R^{5-3}代表:

[0100] 取代或未取代的烷基、烯基或炔基。

[0101] 换句话说,R^2是α-羟基羧酸酯基、烷氧基或酰氧基。

[0102] 优选地,每个R^2彼此独立地代表式(2)的基团,其中一个R^4基团代表氢,另一个R^4基团代表氢或具有1-10个碳原子的取代或未取代的烷基,优选具有1-10个碳原子、优选具有1-4个碳原子的未取代的烷基,特别是甲基,和/或,优选地,R^5表示具有1-10个碳原子的取代或未取代的烷基,优选具有1-10个碳原子、特别是具有1-4个碳原子的未取代的烷基,特别优选甲基或乙基。

[0103] 特别优选地,每个R^2彼此独立地代表式(2)的基团,其中一个R^4基团代表氢,另一个R^4基团代表甲基,并且R^5代表乙基。

[0104] 或者,至少一个R^2代表式(2-2)的基团或式(2-3)的基团,优选代表式(2-2)的基团。在这种情况下,R^{5-2}和R^{5-3}各自优选代表具有1-10个碳原子、特别是具有1-4个碳原子的取代或未取代的烷基,特别优选甲基或乙基。

[0105] 在本发明的具体实施方案中,每个R^2彼此独立地代表式(2-2)的基团,其中R^{5-2}表示具有1-10个碳原子、特别是具有1-4个碳原子的取代或未取代的烷基,特别优选甲基或乙基。

[0106] 在式(1)中,每个R^3彼此独立地代表通式(3)的基团:

[0107] $-OCR^6{}_2CONR^7R^8$ (3).

[0108] 换句话说,R^3是α-羟基羧酰胺基团。

[0109] 在这种情况下,每个R^6独立地代表:

[0110] 氢或

[0111] 取代或未取代的烷基、烯基或炔基;

[0112] R^7代表:

[0113] 氢,

[0114] 取代或未取代的烷基、烯基或炔基;

[0115] 取代或未取代的脂环基或芳基,

[0116] R^8,或

[0117] $-(CH2)_q-COOR^9$基团,其中p是2-10的整数,特别是2,并且R^9代表取代或未取代的烷基、烯基或炔基;或取代或未取代的脂环基或芳基;

[0118] R^8代表通式(4)的基团:

[0119] $-R^{10}-SiR^{11}{}_o(OR^{12})_{3-o}$ (4)

[0120] 其中

[0121] R^{10}代表：

[0122] 任选被杂原子间断的亚烷基；

[0123] 每个R^{11}独立地代表：

[0124] 取代或未取代的烷基、烯基或炔基；

[0125] 每个R^{12}独立地代表：

[0126] 取代或未取代的烷基、烯基或炔基，

[0127] 酰基；

[0128] 或通式(5)的基团：

[0129] $-CR^{13}_2COOR^{14}$ (5)

[0130] 其中

[0131] 每个R^{13}独立地代表：

[0132] 氢；或

[0133] 取代或未取代的烷基、烯基或炔基；

[0134] R^{14}代表：

[0135] 取代或未取代的烷基、烯基或炔基；和

[0136] o独立地代表0、1或2，并且

[0137] m独立地代表0或1，并且n独立地代表0、1、2或3，其中n+m之和最大为3。

[0138] 优选地，一个R^6代表氢，另一个R^6代表氢或具有1-10个碳原子的取代或未取代的烷基，优选具有1-10个碳原子、优选具有1-4个碳原子的未取代的烷基，特别是甲基。

[0139] R^7优选代表氢；具有1-10个碳原子的取代或未取代的烷基，优选具有1-10个碳原子、特别是具有1-4个碳原子的未取代的烷基，特别是甲基；或代表R^8。

[0140] R^{10}优选为式$-(CH_2)_p-$的亚烷基，其中p为1-6的整数，特别是3。

[0141] 每个R^{11}优选彼此独立地代表具有1-10个碳原子的取代或未取代的烷基，优选具有1-10个碳原子、特别是具有1-4个碳原子的未取代的烷基，特别优选甲基或乙基。

[0142] 每个R^{12}优选彼此独立地代表具有1-10个碳原子的取代或未取代的烷基，优选具有1-10个碳原子、特别是具有1-4个碳原子的未取代的烷基，特别优选甲基或乙基。

[0143] 每个R^{13}优选代表氢或具有1-10个碳原子的取代或未取代的烷基，优选具有1-10个碳原子、优选具有1-4个碳原子的未取代的烷基，特别是甲基。特别是优选地，一个R^{13}基团代表氢，另一个R^{13}基团代表氢或具有1-10个碳原子的取代或未取代的烷基，优选具有1-10个碳原子、优选具有1-4个碳原子的未取代的烷基，特别是甲基。

[0144] R^{14}优选代表具有1-10个碳原子的取代或未取代的烷基，优选具有1-10个碳原子、优选具有1-4个碳原子的未取代的烷基，特别优选甲基或乙基。

[0145] o代表0、1或2，优选代表0或1，特别优选代表0。

[0146] 优选地，每个R^3彼此独立地代表式(3)的基团，其中一个R^6基团代表氢，另一个R^6基团代表氢或具有1-10个碳原子的取代或未取代的烷基，优选具有1-10个碳原子、优选具有1-4个碳原子的未取代的烷基，特别是甲基，R^7代表氢、具有1-10个碳原子的取代或未取代的烷基，优选具有1-10个碳原子、特别是具有1-4个碳原子的未取代的烷基，特别是甲基，并且R^8代表式(4)的基团，其中R^{10}是式$-(CH_2)_p-$的亚烷基，其中p是1-6的整数，特别是3，每个

R^{11}彼此独立地是具有1-10个碳原子的取代或未取代的烷基，优选具有1-10个碳原子、特别是具有1-4个碳原子的未取代的烷基，特别优选甲基或乙基，并且每个R^{12}彼此独立地代表具有1-10个碳原子的取代或未取代的烷基，优选具有1-10个碳原子、特别是具有1-4个碳原子的未取代的烷基，特别优选甲基或乙基，并且o代表0、1或2，优选为0或1。

[0147] 特别优选每个R^3彼此独立地代表式(3)的基团，其中一个R^6基团代表氢，另一个R^6代表甲基，R^7代表氢或甲基，R^8代表式(4)基团，其中R^{10}是式-$(CH_2)_p$-的亚烷基，其中p代表3，每个R^{11}彼此独立地代表甲基或乙基，每个R^{12}彼此独立地代表甲基或乙基，并且o为0、1或2，优选0或1，特别优选0。

[0148] 在式(1)中，选择n和m，使得n+m之和的最大值为3；即式(1)的硅烷包含至少一个R^3基团，即至少一个α-羟基羧酰胺基团。在这种情况下，n代表0或1，优选代表1。m代表0、1、2或3，优选代表0、1或2，特别优选代表2。

[0149] 式(1)的非常特别优选的硅烷选自通过用式(6)的胺选择性酰胺化甲基三(乙基乳酸根合)硅烷、乙基三(乙基乳酸根合)硅烷、苯基三(乙基乳酸根合)硅烷、乙烯基三(乙基乳酸根合)硅烷、四(乙基乳酸根合)硅烷或它们的混合物得到的化合物：

[0150] (HR^7N)-R^{10}-$SiR^{11}_o(OR^{12})_{3-o}$ (6)

[0151] 其中

[0152] o、R^7、R^{10}、和每个R^{11}、和每个R^{12}，在每种情况下彼此独立地具有上述通用的、优选的、和特别优选的含义。特别优选地，这涉及甲基三(乙基乳酸根合)硅烷、乙基三(乙基乳酸根合)硅烷、苯基三(乙基乳酸根合)硅烷、乙烯基三(乙基乳酸根合)硅烷、四(乙基乳酸根合)硅烷或它们的混合物与3-氨基丙基三甲氧基硅烷和/或3-氨基丙基三乙氧基硅烷的酰胺化产物。

[0153] 此外，本发明的主题是制备本发明的硅烷的方法，其中使式(5)的硅烷与至少一种通式(6)的氨基硅烷化合物彼此反应，

[0154] $Si(R^1)_m(R^2)_{4-m}$ (5)

[0155] (HR^7N)-R^{10}-$SiR^{11}_o(OR^{12})_{3-o}$ (6)

[0156] 其中

[0157] 在每种情况下，m、和每个R^1、和每个R^2均彼此独立地具有前述通用的、优选的和特别优选的含义，

[0158] 其中

[0159] 在每种情况下，o、R^7、R^{10}、和每个R^{11}、和每个R^{12}均彼此独立地具有前述通用的、优选的和特别优选的含义。

[0160] 优选地，在这种情况下，式(5)的硅烷与通式(6)的氨基硅烷化合物的摩尔比为2:1-30:1，特别优选为4:1-15:1。

[0161] 优选地，使式(5)的硅烷与通式(6)的氨基硅烷化合物在常压(1巴)和40-80℃、优选50-80℃、特别优选60-80℃的温度下反应。为此，将上述离析物(educts)一起搅拌，优选搅拌至少10分钟，优选至少30分钟，特别优选至少60分钟。

[0162] 本发明的另一个主题是包含至少一种式(1)的硅烷和至少一种聚有机硅氧烷的可固化组合物，其中聚有机硅氧烷具有至少一个与硅原子连接的羟基。

[0163] 在每种情况下，基于组合物的总重量，可固化组合物优选以2-7重量%，特别优选

以4-6重量%的量包含式(1)的硅烷。如果使用多种式(1)的硅烷的混合物，则定量数据自然是指组合物中式(1)硅烷的总量。

[0164] 此外，可固化组合物包含至少一种具有至少一个与硅原子连接的羟基的聚有机硅氧烷。优选地，聚有机硅氧烷具有至少两个与硅原子连接的羟基。此外，优选所述一个羟基或多个羟基与末端硅原子连接。如果聚有机硅氧烷是支化的，则其优选在每一端均具有羟基。

[0165] 具有至少一个与硅原子连接的羟基的聚有机硅氧烷优选为聚二有机硅氧烷，优选聚二甲基硅氧烷。

[0166] 因此，优选使用α，ω-二羟基封端的聚二有机硅氧烷、特别是α，ω-二羟基封端的聚二甲基硅氧烷作为所述具有至少一个与硅原子连接的羟基的聚有机硅氧烷。特别优选的是在25℃的运动粘度为5000-120,000cSt、特别是10,000-100,000cSt、特别优选为50,000-90,000cSt的α，ω-二羟基封端的聚二甲基硅氧烷。

[0167] 在每种情况下，基于组合物的总重量，可固化组合物优选以30-90重量%，特别优选以40-60重量%的量包含至少一种具有至少一个与硅原子连接的羟基的聚有机硅氧烷。如果使用多种聚有机硅氧烷的混合物，则定量数据自然地涉及组合物中所述具有至少一个与硅原子连接的羟基的聚有机硅氧烷的总量。

[0168] 可固化组合物可以包含具有至少一个与硅原子连接的羟基的聚有机硅氧烷和式(1)的硅烷作为单独的组分。然而，这些组分同样可以预聚物的形式存在。预聚物是两种组分的反应产物。合适的反应是已知的，也称为封端。这可以任选地在催化剂的存在下进行，由此催化剂选择性地促成封端，而不会同时使聚有机硅氧烷固化。合适的催化剂有例如酸、有机锂化合物(如EP 0 564 253 A1所述)、胺、无机氧化物、乙酸钾、有机钛衍生物、钛/胺组合和羧酸/胺组合。

[0169] 如果具有至少一个与硅原子连接的羟基的聚有机硅氧烷和式(1)的硅烷作为预聚物存在，则对于预聚物而言，聚有机硅氧烷(一方面)和硅烷(另一方面)的上述定量数据有待加和(additively)应用。因此，在每种情况下，基于组合物的总重量，可固化组合物优选包含32-97重量%、特别优选44-66重量%的预聚物。如果使用多种预聚物的混合物，则定量数据自然是指组合物中预聚物的总量。

[0170] 本发明的组合物在水分的存在下交联，并且随着Si-O-Si键的形成而固化。所述固化可以通过添加合适的固化催化剂来加速。

[0171] 优选地，可固化组合物因此还包含至少一种固化催化剂，特别是锡化合物。

[0172] 优选地，这是有机锡化合物或无机锡盐。这些锡化合物中的锡优选为二价或四价的。合适的无机锡盐例如有氯化锡(II)和氯化锡(IV)。然而，有机锡化合物(锡有机物(tin organyles))优选用作锡化合物。合适的有机锡化合物例如有二价或四价锡的1,3-二羰基化合物，例如乙酰丙酮化物如二(正丁基)锡(IV)二(乙酰丙酮化物)、二(正辛基)锡(IV)二(乙酰丙酮化物)、(正辛基)(正丁基)锡(IV)二(乙酰丙酮化物)；二羧酸二烷基锡(IV)，例如二月桂酸二正丁基锡、马来酸二正丁基锡、二乙酸二正丁基锡、二月桂酸二正辛基锡、二乙酸二正辛基锡或相应的二烷氧基化物，例如二甲氧基二正丁基锡；四价锡的氧化物，例如二烷基锡氧化物，例如二正丁基锡氧化物和二正辛基锡氧化物；和锡(II)的羧酸盐如辛酸锡(II)或苯酚锡(II)(tin(II)phenolate)。

[0173] 适合的还有以下物质的锡化合物:硅酸乙酯、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二辛酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二辛酯,例如二(马来酸甲酯)二(正丁基)锡(IV)、二(马来酸丁酯)二(正丁基)锡(IV)、二(马来酸甲酯)二(正辛基)锡(IV)、二(马来酸丁酯)二(正辛基)锡(IV)、二(马来酸异辛酯)二(正辛基)锡(IV);和二(正丁基)锡(IV)硫化物、(正丁基)$_2$Sn(SCH$_2$COO)、(正辛基)$_2$Sn(SCH$_2$COO)、(正辛基)$_2$Sn(SCH$_2$CH$_2$COO)、(正辛基)$_2$Sn(SCH$_2$CH$_2$COOCH$_2$CH$_2$OCOCH$_2$S)、(正丁基)$_2$-Sn(SCH$_2$COO-i-C$_8$H$_{17}$)$_2$、(正辛基)$_2$Sn(SCH$_2$COO-i-C$_8$H$_{17}$)$_2$和(正辛基)$_2$Sn(SCH$_2$COO-n-C$_8$H$_{17}$)$_2$。

[0174] 锡化合物优选选自二价或四价锡的1,3-二羰基化合物、二羧酸二烷基锡(IV)、二烷基锡(IV)二烷氧基化物、二烷基锡(IV)氧化物、羧酸锡(II)及它们的混合物。

[0175] 特别优选锡化合物是二羧酸二烷基锡(IV),特别是二月桂酸二正丁基锡或二月桂酸二正辛基锡。

[0176] 除了上述锡化合物之外或替代上述锡化合物,还可以使用无锡的固化催化剂。锡化合物实际上表现出非常高的催化活性,但是有点被怀疑对健康有害。在具体实施方案中,组合物因此仅包含无锡的固化催化剂;即它们不含锡。

[0177] 合适的无锡的固化催化剂例如有铁的有机金属化合物,特别是铁的1,3-二羰基化合物,例如乙酰丙酮铁(III)。

[0178] 卤化硼如三氟化硼、三氯化硼、三溴化硼、三碘化硼或卤化硼的混合物也可用作固化催化剂。特别优选的是三氟化硼络合物,例如三氟化硼乙醚合物,其是比气体卤化硼更容易操作的液体。

[0179] 此外,胺、含氮杂环和胍衍生物通常适用于催化。来自该类型的特别合适的催化剂是1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)。

[0180] 此外,优选使用钛、铝和锆化合物或来自刚刚提及的一种或多种类型的一种或多种催化剂的混合物作为催化剂。一方面,也可以这种方式避免使用锡化合物,另一方面,可以实现对通常粘附不良的有机表面(例如丙烯酸酯)的更好的粘合性。在钛、铝和锆催化剂中,优选使用钛催化剂,因为它们可以实现最佳固化结果。

[0181] 合适作为钛催化剂的是具有羟基和/或取代或未取代的烷氧基的化合物,因此是具有下面的通式的烷氧基钛

[0182] Ti(OR^z)$_4$,

[0183] 其中R^{z}是有机基团,优选具有1-20个碳原子的取代或未取代的烃基,并且4个烷氧基-OR^{z}相同或不同。此外,一个或多个-OR^{z}基团可以被酰氧基-OCOR^{z}置换。

[0184] 同样适合作为钛催化剂是其中一个或多个烷氧基被羟基或卤素原子置换的烷氧基钛。

[0185] 此外,可以使用钛螯合物。

[0186] 铝催化剂也可以用作固化催化剂,例如烷氧基铝

[0187] Al(OR^z)$_3$,

[0188] 其中R^{z}具有上述含义;即它是有机基团,优选具有1-20个碳原子的取代或未取代的烃基,并且三个R^{z}基团相同或不同。在烷氧基铝的情况下,一个或多个烷氧基也可以被酰氧基-OC(O)R^{z}置换。

[0189] 此外,可以使用其中一个或多个烷氧基被羟基或卤素原子置换的烷氧基铝。

[0190] 在所述铝催化剂中，纯的铝醇化物在其对水分的稳定性和它们加入其中的混合物的固化性方面是优选的。此外，优选铝螯合物。

[0191] 合适作为锆催化剂的例如有四甲氧基锆或四乙氧基锆。

[0192] 非常特别优选使用二(乙酰乙酸乙酯)二异丙氧基锆、(乙酰乙酸乙酯)三异丙氧基锆和三(乙酰乙酸乙酯)异丙氧基锆。

[0193] 此外，例如可以使用酰化锆。

[0194] 也可以使用卤代锆催化剂。

[0195] 此外，也可以使用锆螯合物。

[0196] 此外，可以使用金属的羧酸盐或多种这样的盐的混合物作为固化催化剂，其中这些物质选自下列金属的羧酸盐：钙、钒、铁、锌、钛、钾、钡、锰、镍、钴和/或锆。

[0197] 在羧酸盐中，优选钙、钒、铁、锌、钛、钾、钡、锰和锆的羧酸盐，因为它们表现出高活性。钙、钒、铁、锌、钛和锆的羧酸盐是特别优选的。铁和钛的羧酸盐是非常特别优选的。

[0198] 在每种情况下，基于组合物的总重量，可固化组合物优选以0.01-2重量％，优选0.05-2重量％，特别优选0.1-0.5重量％的量包含固化催化剂。如果使用多种固化催化剂的混合物，则定量数据自然是指组合物中固化催化剂的总量。

[0199] 除了上述组分外，可固化组合物可以包含一种或多种可用于选择性地影响可固化组合物和/或固化产物的具体性质的其它组分。

[0200] 这些其它组分可以选自例如增塑剂、稳定剂、抗氧化剂、填料、反应性稀释剂、干燥剂、助粘剂、UV稳定剂、流变助剂和/或溶剂。在这种情况下，特别重要的有助粘剂、增塑剂、填料和稳定剂，所述稳定剂包括抗氧化剂和UV稳定剂。

[0201] 因此，优选地，可固化组合物包含至少一种其它组分。

[0202] 因此，本发明的可固化组合物可另外包含一种或多种助粘剂。助粘剂被理解为改进粘合剂层在表面上的粘合性质的物质。

[0203] 本领域技术人员已知的常规助粘剂(增粘剂)可以单独使用或作为多种化合物的组合使用。合适的例如有树脂、萜烯低聚物、香豆酮/茚树脂、脂族石油化学树脂和改性酚醛树脂。在本发明的上下文中适合的有例如烃树脂，其可以通过萜烯(主要是α-或β-蒎烯、二戊烯或柠檬烯)的聚合获得。这些单体通常使用Friedel-Crafts催化剂引发，以阳离子方式聚合。萜烯树脂还包括萜烯和其它单体的共聚物，其他单体例如苯乙烯、α-甲基苯乙烯和异戊二烯等。上述树脂例如用作接触性粘合剂和涂料材料的助粘剂。同样适用的是萜烯-苯酚树脂，它们是通过苯酚与萜烯或松香的酸催化的加成来制备的。萜烯-苯酚树脂可溶于大多数有机溶剂和油，并可与其他树脂、蜡和生橡胶混溶。在本发明的上下文中，在上述意义上同样适合作为助粘剂是松香树脂及其衍生物，例如其酯或醇。

[0204] 特别高度适合的是具有(其他)官能团的硅烷助粘剂，特别是烷氧基硅烷，所述官能团例如氨基、巯基、环氧基、羧基、乙烯基、异氰酸酯基、异氰脲酸酯基或卤素。实例有γ-巯基丙基三甲氧基硅烷、γ-巯基丙基三乙氧基硅烷、γ-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、γ-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、β-羧基乙基三乙氧基硅烷、β-羧基乙基苯基双(2-甲氧基乙氧基)硅烷、N-β-(羧甲基)氨基乙基-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、γ-丙酰氧基丙基甲基三乙氧基硅烷、γ-异氰酸基丙基三甲氧基硅烷、γ-异

氰酸基丙基三乙氧基硅烷、γ-异氰酸基丙基甲基二乙氧基硅烷、γ-异氰酸基丙基甲基二甲氧基硅烷、三(三甲氧基甲硅烷基)异氰脲酸酯和γ-氯丙基三甲氧基硅烷。

[0205] 特别优选作为助粘剂的特别是氨基硅烷(氨基官能的烷氧基硅烷或氨基烷基烷氧基硅烷),例如γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、γ-氨基丙基三异丙氧基硅烷、γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、γ-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-(2-氨基乙基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-(2-氨基乙基)氨基丙基三乙氧基硅烷、γ-(2-氨基乙基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、γ-(2-氨基乙基)氨基丙基三异丙氧基硅烷、N-苯基-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷和N-乙烯基苄基-γ-氨基丙基三乙氧基硅烷或低聚氨基硅烷,例如氨基烷基改性的烷基聚硅氧烷(Dynasylan 1146)。

[0206] 此外,优选作为助粘剂的是通式(7)的硅烷,

[0207] $R^{13}R^{14}N-R'-SiX'Y'Z'$ (7),

[0208] 其中

[0209] $-R^{13}$和R^{14}彼此独立地是氢或C_1-C_8烷基,

[0210] -R'是具有1-12个碳原子且任选地包含杂原子的二价烃基,且

[0211] -X'、Y'、Z'彼此独立地是C_1-C_8烷基、C_1-C_8烷氧基或C_1-C_8酰氧基,X'、Y'、Z'基团中的至少一个是C_1-C_8烷氧基或C_1-C_8酰氧基部分或基团。

[0212] 这样的化合物自然地对本发明的可固化组合物的粘结聚合物组分具有高亲和力,而且对于大范围的极性和非极性表面也具有高亲和力,因此有助于在每种情况下在粘合剂或密封剂组合物和待粘附或密封的基材之间形成特别稳定的粘合。

[0213] 连接基R'可以例如是直链或支化或环状的、取代或未取代的亚烷基。烃基可以是饱和的或不饱和的。任选地,氮(N)或氧(O)作为杂原子存在于其中。优选地,R'是具有1-6个碳原子、特别是具有1-3个碳原子的烃基,例如亚甲基或亚正丙基。

[0214] X'、Y'和Z'优选地彼此独立地为甲基、乙基、甲氧基或乙氧基。特别优选X'、Y'和Z'为烷氧基,特别是甲氧基。非常特别优选基团-Si X'Y'Z'是三甲氧基甲硅烷基或二甲氧基甲基甲硅烷基。如果X'、Y'和/或Z'为酰氧基,则其可以是例如乙酰氧基-OCO-CH_3。

[0215] 如上所述的通式(6)的氨基硅烷化合物特别优选用作助粘剂。因此其可以用于制备式(1)的硅烷,并且还可以承担可固化组合物中的助粘剂的功能。

[0216] 在每种情况下,基于组合物的总重量,可固化组合物以优选至多20重量%,主要地是0.05-4重量%,优选0.1-2重量%,特别优选0.2-2重量%的量包含助粘剂。如果使用多种助粘剂的混合物,则定量数据自然是指组合物中助粘剂的总量。

[0217] 可以想到,对于某些应用,可固化组合物的粘度太高。通常可以通过使用反应性稀释剂以简单和方便的方式来减小粘度,而不会在固化物质中发生分层(例如,增塑剂迁移)的任何迹象。

[0218] 优选地,反应性稀释剂具有至少一个官能团,该官能团在施用后例如与水分或大气氧反应。这种类型基团的实例有甲硅烷基、异氰酸酯基、乙烯属不饱和基团和多不饱和体系。

[0219] 可与所述其它组分混合而降低粘度且具有至少一个与聚合物反应的基团的所有化合物均可用作反应性稀释剂。

[0220] 反应性稀释剂的粘度优选小于20,000mPas,特别优选约0.1-6000mPas,非常特别优选1-1000mPas(布鲁克菲尔德RVT,23℃,7号转子,10rpm)。

[0221] 例如,以下物质可以用作反应性稀释剂:与异氰酸基硅烷反应的聚亚烷基二醇(例如,Synalox 100-50B,DOW)、氨基甲酸根合丙基三甲氧基硅烷、烷基三甲氧基硅烷、烷基三乙氧基硅烷(如甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷)和乙烯基三甲氧基硅烷(XL10,Wacker)、乙烯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、乙烯基二甲氧基甲基硅烷(XL12,Wacker)、乙烯基三乙氧基硅烷(GF56,Wacker)、乙烯基三乙酰氧基硅烷(GF62,Wacker)、异辛基三甲氧基硅烷(IO Trimethoxy)、异辛基三乙氧基硅烷(IO Triethoxy,Wacker)、N-三甲氧基甲硅烷基甲基-O-氨基甲酸甲酯(XL63,Wacker)、N-二甲氧基(甲基)甲硅烷基甲基-O-氨基甲酸甲酯(XL65,Wacker)、十六烷基三甲氧基硅烷、3-辛酰硫基-1-丙基三乙氧基硅烷和所述化合物的部分水解产物。

[0222] 此外,来自Kaneka Corp.的以下聚合物也可以用作反应性稀释剂:MS S203H、MS S303H、MS SAT 010和MS SAX 350。

[0223] 同样可以使用例如衍生自异氰酸基硅烷与Synalox类型产品的反应的硅烷改性的聚醚。

[0224] 此外,可以使用可以通过用乙烯基硅烷接枝或通过使多元醇、多异氰酸酯和烷氧基硅烷反应而由有机骨架制备的聚合物作为反应性稀释剂。

[0225] 多元醇被理解为可以在分子中包含一个或多个OH基团的化合物。OH基团可以是伯羟基和仲羟基。

[0226] 合适的脂族醇包括例如乙二醇、丙二醇和更高级的二醇以及其它多官能醇。多元醇还可以包含其它官能团,例如酯、碳酸酯或酰胺。

[0227] 为了制备优选的反应性稀释剂,在每种情况下,相应的多元醇组分与至少二官能的异氰酸酯反应。具有至少两个异氰酸酯基团的任何异氰酸酯基本上可以用作所述至少二官能的异氰酸酯,但是在本发明范围内,通常优选具有2-4个异氰酸酯基团、特别是具有两个异氰酸酯基团的化合物。

[0228] 作为反应性稀释剂存在的化合物优选具有至少一个烷氧基甲硅烷基,其中烷氧基甲硅烷基优选为二烷氧基甲硅烷基和三烷氧基甲硅烷基。

[0229] 适合作为制备反应性稀释剂的多异氰酸酯例如有亚乙基二异氰酸酯、1,4-四亚甲基二异氰酸酯、1,4-四甲氧基丁烷二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、环丁烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷-1,3二异氰酸酯和环己烷-1,4二异氰酸酯、富马酸双(2-异氰酸基乙酯)、以及它们的两种或更多种的混合物、1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸基甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯,IPDI)、2,4-六氢甲苯二异氰酸酯和2,6-六氢甲苯二异氰酸酯、六氢-1,3-亚苯基二异氰酸酯或六氢-1,4-亚苯基二异氰酸酯、联苯胺二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、1,6-二异氰酸基-2,2,4-三甲基己烷、1,6-二异氰酸基-2,4,4-三甲基己烷、亚二甲苯基二异氰酸酯(XDI)、四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯(TMXDI)、1,3-亚苯基二异氰酸酯和1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,4-甲代亚苯基二异氰酸酯或2,6-甲代亚苯基二异氰酸酯(TDI)、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯或4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)或其部分或完全氢化的环烷基衍生物,例如完全氢化的MDI(H12-MDI);烷基取代的二苯基甲烷二异氰酸酯,例如单-、二-、三-或四烷基二苯基甲烷二异氰酸酯及其部

分或完全氢化的环烷基衍生物;4,4'-二异氰酸基苯基全氟乙烷、邻苯二甲酸双-异氰酸基乙酯、1-氯甲基苯基-2,4-二异氰酸酯或1-氯甲基苯基-2,6-二异氰酸酯、1-溴甲基苯基-2,4-二异氰酸酯或1-溴甲基苯基-2,6-二异氰酸酯、3,3-二氯甲基醚-4,4'-二苯基二异氰酸酯、含硫二异氰酸酯(其可通过使2摩尔异氰酸酯与1摩尔硫二甘醇或二羟基二己基硫反应获得)、二聚和三聚脂肪酸的二异氰酸酯和三异氰酸酯,或两种或更多种上述二异氰酸酯的混合物。

[0230] 例如可通过二异氰酸酯的低聚获得、特别是通过上述异氰酸酯的低聚获得的三价或更高价的异氰酸酯也可以用作多异氰酸酯。这种三价和更高价多异氰酸酯的实例有HDI或IPDI或它们的混合物的三异氰脲酸酯或混合的它们的三异氰脲酸酯,以及可通过苯胺-甲醛缩合产物的光气化获得的聚苯基亚甲基多异氰酸酯。

[0231] 除了反应性稀释剂之外或代替反应性稀释剂,还可以使用溶剂和/或增塑剂来降低可固化组合物的粘度。

[0232] 合适的溶剂是脂族烃或芳族烃、卤代烃、酮、醚、酯、酯醇、酮醇、酮醚、酮酯和醚酯。

[0233] 本文所述的组合物还可包含亲水性增塑剂。这些增塑剂用于改善吸湿性,从而提高低温下的反应性。适合作为增塑剂的例如是枞酸的酯、己二酸酯、壬二酸酯、苯甲酸酯、丁酸酯、乙酸酯、具有约8-约44个碳原子的高级脂肪酸的酯、环氧化脂肪酸、脂肪酸酯和脂肪、乙醇酸酯、磷酸酯、邻苯二甲酸酯、包含1-12个碳原子的直链或支化醇、丙酸酯、癸二酸酯、磺酸酯、硫代丁酸酯、偏苯三酸酯、柠檬酸酯和基于硝酸纤维素的酯和聚乙酸乙烯酯,以及它们的两种或更多种的混合物。

[0234] 例如,在邻苯二甲酸酯中,邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异十一烷基酯或邻苯二甲酸丁苄酯是适合的,在己二酸酯中,己二酸二辛酯、己二酸二异癸酯是适合的,还有琥珀酸二异癸酯、癸酸二丁酯或油酸丁酯。

[0235] 类似地,适合作为增塑剂的有单官能、直链或支化C_{4-16}醇的纯的或混合的醚,或这些醇的两种或更多种不同醚的混合物,例如二辛基醚(可作为Cetiol OE得自Cognis Deutschland GmbH,Düsseldorf)。

[0236] 封端的聚乙二醇进一步适合作为增塑剂,例如聚乙二醇二-C_{1-4}烷基醚或聚丙二醇二-C_{1-4}烷基醚,特别是二甘醇或二丙二醇的二甲醚或二乙醚,及它们的两种或更多种的混合物。

[0237] 然而,特别优选用作增塑剂的是封端的聚乙二醇,例如聚乙二醇二烷基醚或聚丙二醇二烷基醚,其中烷基具有至多四个碳原子,特别是二甘醇和二丙二醇的二甲基醚和二乙基醚。还在不太有利的施用条件(低湿度、低温)下特别地使用二甲基二甘醇来实现可接受的固化。增塑剂的更多细节参考有关技术化学文献。

[0238] 在本发明范围内同样适合作为增塑剂的是二氨基甲酸酯(diurethanes),其可以通过例如通过使具有OH端基的二醇与单官能异氰酸酯反应来制备,通过选择化学计量,使得基本上所有的游离OH基团均反应。任选地,可以例如通过蒸馏从反应混合物中除去过量的异氰酸酯。制备二氨基甲酸酯的另一种方法是使单官能醇与二异氰酸酯反应,如果可能,其中所有NCO基团都反应。

[0239] 优选地,可固化组合物具有至少一种增塑剂,特别是聚二甲基硅氧烷。

[0240] 在每种情况下,基于组合物的总重量,可固化组合物优选以1-50重量%,优选10-

40重量%，特别优选20-30重量%的量包含反应性稀释剂、溶剂和/或增塑剂。如果使用多种反应性稀释剂、溶剂和/或增塑剂的混合物，定量数据自然是指组合物中反应性稀释剂、溶剂和/或增塑剂的总量。

[0241] 优选地，可固化组合物包含至少一种选自抗氧化剂、UV稳定剂和干燥剂的稳定剂。

[0242] 所有常规的抗氧化剂均可用作抗氧化剂。它们优选以至多约7重量%、特别是至多约5重量%存在。

[0243] 本文的组合物可以包含UV稳定剂，其优选以至多约2重量%、优选约1重量%使用。所谓的受阻胺光稳定剂(HALS)特别适合作为UV稳定剂。在本发明的上下文中，优选使用UV稳定剂，其带有甲硅烷基并且在交联或固化期间结合到终产物中。产品Lowilite 75和Lowilite 77(Great Lakes,USA)特别适用于此目的。此外，还可以添加苯并三唑、二苯甲酮、苯甲酸酯、氰基丙烯酸酯、丙烯酸酯、空间位阻酚、磷和/或硫。

[0244] 在水分渗透方面，通过干燥剂使组合物稳定以便进一步提高储存性(保存期)通常是有用的。

[0245] 储存性的这种改进可以通过例如使用干燥剂来实现。与水反应形成对配制物中存在的反应性基团惰性的基团的所有化合物都适合作为干燥剂，从而在其分子量方面发生最小可能的变化。此外，干燥剂对渗入配制物中的水分的反应性必须高于配制物中存在的本发明的带甲硅烷基的聚合物的基团的反应性。

[0246] 例如，异氰酸酯适合作为干燥剂。

[0247] 然而，有利地，硅烷用作干燥剂。例如，乙烯基硅烷如3-乙烯基丙基三乙氧基硅烷、肟硅烷如甲基-O,O',O"-丁-2-酮三肟基硅烷或O,O',O‴,O⁗-丁-2-酮四肟基硅烷(CAS号022984-54-9和034206-40-1)或苯甲酰氨基硅烷如双(N-甲基苯甲酰氨基)甲基乙氧基硅烷(CAS号16230-35-6)或氨基甲酸根合硅烷如氨基甲酸根合甲基三甲氧基硅烷。然而，使用甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷或乙烯基三甲氧基硅烷、四甲基乙氧基硅烷或四乙基乙氧基硅烷也是可能的。在成本和效率方面，乙烯基三甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷是特别优选的。

[0248] 同样适合作为干燥剂的是上述反应性稀释剂，条件是它们具有小于约5000g/mol的分子量(Mn)并且具有端基，其对渗透的水分的反应性至少与根据本发明使用的聚合物的反应性基团的反应性一样高，优选高于根据本发明使用的聚合物的反应性基团的反应性。

[0249] 最后，原甲酸烷基酯或原乙酸烷基酯也可以用作干燥剂，例如原甲酸甲酯或原甲酸乙酯或原乙酸甲酯或原乙酸乙酯。

[0250] 组合物通常包含约0-约6重量%的干燥剂。

[0251] 另外，本文所述的组合物还可以包含填料。这里适用的例如有白垩、石灰粉、沉淀和/或热解硅酸、沸石、膨润土、碳酸镁、硅藻土(kieselguhr)、氧化铝、粘土、滑石、钛氧化物、铁氧化物、氧化锌、砂、石英、燧石、云母、玻璃粉和其他经研磨的矿物材料。此外，还可以使用有机填料，特别是炭黑、石墨、木纤维、木粉、木屑、纤维素、棉花、纸浆、棉花、木片、切碎的秸秆和谷壳。此外，也可以添加短纤维例如玻璃纤维、玻璃长丝、聚丙烯腈、碳纤维、Kevlar纤维或聚乙烯纤维。铝粉同样适合作为填料。

[0252] 热解和/或沉淀的硅酸有利地具有10-90m^2/g的BET表面积。当使用它们时，它们不会引起本发明组合物的粘度的任何额外的增加，但有助于增强固化的组合物。

[0253] 同样可以想到使用具有较高BET表面积、有利地100-250m^2/g、特别是110-170m^2/g的热解和/或沉淀硅酸作为填料。由于较高的BET表面积，可以较小重量比例的硅酸实现相同的效果，例如增强固化的配制物。因此，根据其他要求，可以使用其它物质来改进本文所述的组合物。

[0254] 进一步合适作为填料的是具有矿物壳或塑料壳的中空球。这些可以是例如可以商品名Glass Bubbles®商购获得的中空玻璃球。例如在EP 0 520 426 B1中描述了基于塑料的中空球，例如Expancel®或Dualite®。它们由无机或有机物质组成，各自的直径为1mm或更小，优选为500μm或更小。

[0255] 赋予配制物触变性的填料优选用于许多应用。这种填料也被描述为流变助剂，例如氢化蓖麻油、脂肪酸酰胺或可膨胀塑料如PVC。为了容易地从合适的分配装置(例如管)中挤出，这种配制物具有3000-15,000mPas、优选40,000-80,000mPas，或甚至50,000-60,000mPas的粘度。

[0256] 在每种情况下，基于组合物的总重量，填料的使用量优选为1-80重量%，特别优选为2-20重量%，非常特别优选为5-10重量%。当然，也可以使用多种填料的混合物。在这种情况下，定量数据自然是指组合物中填料的总量。

[0257] 可固化组合物的制备可以通过简单混合具有至少一个与硅原子结合的羟基的聚有机硅氧烷、式(1)硅烷和任选存在的其它成分来进行。这可以在合适的分散单元中进行，例如高速混合器。在这种情况下，优选地，要注意混合物尽可能不与水分接触，因为这可能导致不期望的过早固化。合适的措施是充分已知的，并且包括例如在惰性气氛中、可能在保护性气体下进行加工，以及在添加各组分之前将它们干燥/加热。

[0258] 优选的制备方法包括在第一步骤中混合具有至少一个与硅原子连接的羟基的聚有机硅氧烷和式(1)的硅烷，其中这可以在至少一种氨基硅烷和至少一种增塑剂的存在下进行，在第二步骤中任选地添加除了固化催化剂以外的其它成分并混合所有成分，且在第三步骤中最后添加固化催化剂并将其与其它组分混合。

[0259] 此外，本发明的主题是本发明的组合物作为粘合剂或密封剂或涂料材料的用途。

[0260] 所述组合物或配制物可以用作粘合剂、密封剂、表面涂料剂和用于生产模制件。所述组合物的另一个应用领域是用作封堵化合物、孔填料或缝隙填料。

[0261] 因此，所述组合物和配制物通常适于粘合塑料、金属、玻璃、陶瓷、木材、木基材料、纸、纸基材料、橡胶和纺织品，用于粘结地板，以及用于密封建筑元件、窗户、墙壁和地板材料，以及接缝。在这种情况下，可以将材料自身彼此粘合或按需要将材料彼此粘合。

[0262] 以下实施例用于解释本发明，但是本发明不限于此。

实施例

[0263] 实施例1：式(1)的硅烷的制备

[0264] 将5.5g乙烯基三(乙基乳酸根合)硅烷与0.4g 3-氨基丙基三乙氧基硅烷混合并加热至70℃。将反应混合物在70℃搅拌1小时。反应产物的NMR光谱分析表明，已经发生乙醇的裂解和乙基乳酸根基团的酰胺化。得到式(1)的硅烷。

[0265] 对比例1(VB1)：

[0266] 由表1中列出的原料制备对比组合物VB1。为此，向聚合物(α，ω-二羟基封端的聚二甲基硅氧烷)和增塑剂中添加固化剂乙烯基三(乙基乳酸根合)硅烷和3-氨基丙基三乙氧基硅烷，搅拌5分钟，然后施用真空5分钟。接着，在搅拌下添加高度分散的硅酸，并将混合物抽真空。最后，添加剩余的氨基硅烷和催化剂并在真空下混合10分钟。

[0267] 实施例2(B2)：

[0268] 由表1中列出的原料制备本发明的组合物B2。为此，首先根据实施例1，由乙烯基三(乙基乳酸根合)硅烷和3-氨基丙基三乙氧基硅烷制备式(1)的硅烷，不进行中间体纯化，将硅烷与聚合物(α，ω-二羟基封端的聚二甲基硅氧烷)和增塑剂组合，将混合物搅拌5分钟，然后施加真空5分钟。接着，在搅拌下添加高度分散的硅酸，并将混合物抽真空。最后，添加剩余的氨基硅烷和催化剂并在真空下混合10分钟。

[0269] 分析制备的配制物VB1和B2的表干时间(skin-over time)、硬度、延展性和伸长率并分析在不同基材上的粘合性质。所有的测试都是用新鲜配制的和在40℃/80％相对湿度下老化4和12周后的组合物进行的。对比配制物VB1的结果示于表2中，本发明配制物B2的结果在表3中。

[0270] 对比配制物VB1和本发明配制物B2的结果的比较表明，当使用本发明的硅烷时，可以实现改进的固化行为(较短的表干时间，相当于略微改善的固化深度)，并且固化产物的机械性能相当。此外，当使用本发明的硅烷时，在所有测试的基材中一致地实现了优异的粘合性(Cf1)，而对比配制物在铝与木材的结合期间显示出弱点。

[0271] 表1

[0272]

	VB1	**B2**
原料	**%重量**	**%重量**
α，ω-二羟基封端的聚二甲基硅氧烷，粘度 80,000 cST	49.2	49.2
聚二甲基硅氧烷 粘度 1000 cST (增塑剂)	36.4	36.4
乙烯基三(乙基乳酸根合)硅烷	5.5	
3-氨基丙基三乙氧基硅烷	0.4	
式(1)的硅烷(乙烯基三(乙基乳酸根合)硅烷与 3-氨基丙基三乙氧基硅烷以 55:4 的重量比混合并在 70℃反应 1 小时)		5.9
高度分散的硅酸	7.4	7.4
氨基硅烷(I)与 II)的混合物，I)为双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]胺，II)为 3-(N,N-二甲基氨基)丙基三甲氧基硅烷与OH-封端的聚二甲基硅氧烷的反应产物，其中 I)与 II)以15:7 的重量比存在	0.85	0.85
固化催化剂(二月桂酸二正丁基锡)	0.25	0.25

[0273] 表2.对比配制物VB1的性质

[0274]

配制物 VB1	新鲜	在 40%相对湿度和 80℃储存 4 周	在 40%相对湿度和 80℃储存 12 周
表干时间(分钟)	7	20	30
Shore A 1 天	15	13	8
Shore A 7 天	25	22	22
固化深度(mm/24 小时)	4.1	4.2	4.2
E 模量，100% (N/mm^2)	0.31	n.d.	0.24
断裂力(N/mm^2)	1.2	n.d.	1.2
断裂伸长率(%)	548	n.d.	574
粘合性			
PVC	Cf1	Cf1	Cf1
黄铜	Cf1	Cf1	Cf1
玻璃	Cf1	Cf1	Cf1
铝(E6EV1)	Af1	Af2	Af2
瓷砖(Tiles)	Cf1	Cf1	Cf1
GRP	Cf1	Cf1	Cf1
木材	Cf1	Af1	Af2

[0275] n.d.:未确定

[0276] GRP:玻璃纤维增强塑料

[0277] 表3:本发明配制物B2的性质

[0278]

配制物 B2	新鲜	在 40%相对湿度和 80℃储存 4 周	在 40%相对湿度和 80℃储存 12 周
表干时间(分钟)	6	8	18
Shore A 1 天	14	13	7
Shore A 7 天	25	22	20
固化深度(mm/24 小时)	4.0	4.5	4.3
E 模量，100% (N/mm^2)	0.29	n.d.	0.24
断裂力(N/mm^2)	1,1	n.d.	0.9
断裂伸长率(%)	523	n.d.	443
粘合性			
PVC	Cf1	Cf1	Cf1
黄铜	Cf1	Cf1	Cf1
玻璃	Cf1	Cf1	Cf1
铝(E6EV1)	Cf1	Cf1	Cf1
瓷砖	Cf1	Cf1	Cf1
GRP	Cf1	Cf1	Cf1
木材	Cf1	Cf1	Cf1

[0279] n.d.:未确定

[0280] GRP:玻璃纤维增强塑料

[0281] 测量表干时间：

[0282] 在标准气候条件(23+/-2℃，相对湿度50+/-5%)下测定表干时间。密封剂的温度必须为23+/-2℃；密封剂应在实验室中预先储存至少24小时。将密封剂施加到纸张上并用油灰刀刮出一个表层(厚度约2mm，宽度约7cm)。立即开启秒表。用指尖轻轻地触摸表面，再次移除手指；用力压表面，使得在表面上留下印痕，直到达到表干时间。当密封剂不再粘在指尖上时，达到表干时间。表干时间的单位为分钟。

[0283] 测量Shore A硬度：

[0284] 程序遵循ISO 868。

[0285] 测量固化深度：

[0286] 用适当的刮刀将高度为10mm(+/-1mm)、宽度为20mm(+/-2mm)的密封剂条施加到塑料卡片上。在标准气候条件(23+/-2℃，相对湿度为50+/-5%)下保存24小时后，从密封剂条中切出一块，并使用游标卡尺测量固化层的厚度。固化深度的单位为[mm/24小时]。

[0287] 测量机械性能(拉伸试验)：

[0288] 根据DIN 53504使用拉伸试验测定断裂力、断裂伸长率和拉伸应力值(E模量)。

[0289] 与标称值的偏差:使用具有以下尺寸的哑铃状试样作为测试件:厚度:2+/-0.2mm;标距宽度(gauge width):10+/-0.5mm;标距长度:约45mm;总长:9cm。在标准气候条件(23+/-2℃,50+/-5%相对湿度)下进行测试。在固化7天后进行测试。

[0290] 程序:从材料中拉制2mm厚的膜。膜在标准气候条件下储存7天,然后冲压出哑铃状试样。每个测试需要制作三个哑铃状测试样。试验应在标准气候条件下进行。在测量前,样品必须适应测试温度(即储存)至少20分钟。在测量之前,使用游标卡尺在室温下测量测试样至少3处的厚度;即在为哑铃状的情况下,优选测量初始标距长度内的两端和中间。在弹性材料的情况下,还建议额外地测量横向标距。在测量程序中输入平均值。将测试样夹在拉伸试验机中,使纵轴与拉伸试验机的力轴(mechanical axis)一样,夹紧夹子的最大可能表面,而不夹紧窄截面。以50mm/分钟的试验速度将哑铃状测试样拉伸至<0.1MPa的预负荷。然后以50mm/分钟的测试速度记录力-伸长率曲线。

[0291] 评估:从测量可以得到以下值:断裂力,单位:[N/mm^2];断裂伸长率,单位:[%];和100%伸长率时的E模量,单位:[N/mm^2]。

[0292] 粘合性质测量:

[0293] 程序如下,用于评估组合物对基材的粘合性质:

[0294] 在施用组合物之前,用由丙酮和异丙醇组成的溶剂混合物(混合比为1:3)清洁非吸收性基材。接下来,将每个待分析材料的3个珠粒(约1.5cm宽和约3mm厚)施加到待测基材上。在每种情况下,在标准气候条件(23±2℃)和(50±5%相对湿度)条件下预储存2周后评估材料的粘合性。为此,用刀将每一个珠粒从基材松动约1cm。试图通过以约90°的角度拉动该片基材来完全去除珠粒。评估密封剂和基材之间的破坏。区别如下:

[0295] Af=粘合破坏

[0296] Cf=内聚破坏

[0297] 通过1(1=“相当好的粘合”)到3(3=“不粘合”)的评分来进一步区分。