



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103649228 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201280033656. 2

*CO8J 7/04*(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 07. 06

*CO8L 83/04*(2006. 01)

(30) 优先权数据

1156171 2011. 07. 07 FR

*CO9D 183/04*(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 01. 07

(56) 对比文件

CN 101563354 A, 2009. 10. 21, 说明书第 5 页第 6 段 - 第 7 页第 3 段, 第 12 页第 6 段 - 第 13 页第 5 段, 第 14 页最后 1 段 - 第 16 页最后 1 段, 第 17 页第 2-4, 6 段, 第 18 页第 2-4, 6-10 段.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2012/000269 2012. 07. 06

审查员 孙兴春

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/004925 FR 2013. 01. 10

(73) 专利权人 蓝星有机硅法国公司

地址 法国里昂

(72) 发明人 C·马里佛内 L·圣-雅莱梅斯

(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 11038

代理人 张力更

(51) Int. Cl.

*CO8L 83/06*(2006. 01)

*CO8K 5/3445*(2006. 01)

*B01J 31/02*(2006. 01)

*CO9D 183/06*(2006. 01)

*A61F 13/02*(2006. 01)

权利要求书3页 说明书20页

(54) 发明名称

溶液中的碳烯作为有机聚硅氧烷缩聚催化剂  
的用途

(57) 摘要

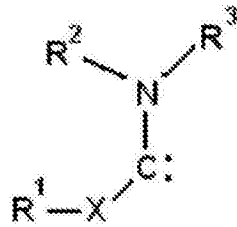
本发明涉及新颖的在溶液中稳定的碳烯作为  
有机聚硅氧烷缩聚催化剂的用途。

1. 一种基于硅酮的弹性体前体组合物 X, 包括:

- 一种硅酮底物 B, 该硅酮底物包括至少一种聚有机硅氧烷油或胶质 C, 所述油或胶质 C 是 (i) 通过缩聚反应可聚合的或可交联的并且具有 (ii) 25°C 下在 10mPa · s 与 1.5x 10<sup>6</sup>mPa · s 之间的动态粘度; 以及

- 一种催化组合物 Y', 该催化组合物包括:

a) 催化上有效量的至少一种缩聚催化剂 A, 该缩聚催化剂是具有以下式 (I) 的碳烯:



(I)

其中:

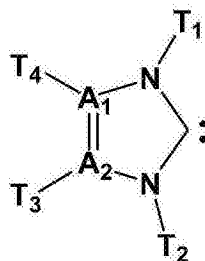
- 符号 X 是选自于由以下原子或基团组成的组: -O-, -S-, -N(R)- 以及 -P(R)-, 其中 R 是一个 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>基团,

- R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>以及 R<sup>3</sup>是相同的或不同的、任选取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>基团, 这些基团任选地包括选自下组的一个或多个原子, 该组由以下各项组成: S、P、Si、N 以及 O, 并且

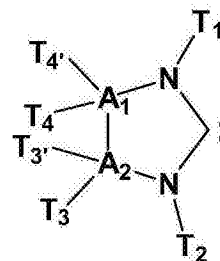
- 符号 X、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>以及 R<sup>3</sup>当成对采用时可以形成一个 5-、6- 或 7- 元环, 以及

b) 至少一种溶剂, 该溶剂包括至少一种醇 G。

2. 如权利要求 1 所述的组合物 X, 其特征在于, 该催化剂 A 具有式 (II) 或 (II'):



(II)



(II')

其中:

- 符号 A<sub>1</sub>以及 A<sub>2</sub>独立地表示一个碳或氮原子, 应理解的是:

1) 在式 (II) 中, 当该符号 A<sub>1</sub>表示一个氮原子时, 则符号 T<sub>4</sub>是不存在的, 而当该符号 A<sub>2</sub>表示一个氮原子时, 则符号 T<sub>3</sub>是不存在的; 并且

2) 在式 (II') 中, 当该符号 A<sub>1</sub>表示一个氮原子时, 则符号 T<sub>4</sub>或 T<sub>4'</sub>是不存在的, 而当该符号 A<sub>2</sub>表示一个氮原子时, 则符号 T<sub>3</sub>或 T<sub>3'</sub>是不存在的;

- 这些符号 T<sub>3</sub>、T<sub>3'</sub>、T<sub>4</sub>以及 T<sub>4'</sub>独立地表示一个氢原子, 或以下基团之一: 烷基, 该烷基指代一种直链的或支链的、饱和的烃基链, 该链是任选取代的; 任选地被烷基或烷氧基基团取代的环烷基; 任选地被烷基或烷氧基基团取代的芳基, 烯基, 炔基;

- 当 A<sub>1</sub>和 A<sub>2</sub>各自均表示一个碳原子时, 这些符号 T<sub>3</sub>和 T<sub>4</sub>能一起并且与 A<sub>1</sub>和 A<sub>2</sub>形成一

个芳基,应理解的是,在这种情况下,  $T_3$  和  $T_4$  是不存在的;

- 当符号  $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 、 $T_3'$ 、 $T_4$  以及  $T_4'$  位于式 (II) 以及 (II') 中两个相邻的环成员上时, 这些符号可以成对地形成一种饱和或不饱和的烃基链, 并且

- 这些符号  $T_1$  以及  $T_2$  彼此独立地表示:

1) 以下基团之一: 烷基, 该烷基指代一种直链的或支链的、饱和的烃基链, 该链是任选取代的; 任选地被烷基基团取代的环烷基, 任选地被烷基或烷氧基基团所取代的环烷基; 任选地被烷基或烷氧基基团所取代的芳基, 烯基, 炔基; 或

2) 具有以下式 (IV) 的单价基:

-V1-V2 (IV)

其中:

-V1 是一种饱和的或不饱和的二价烃基基团, 该基团是任选取代的, 并且

-V2 是选自下组的一种单价基团, 该组由以下取代基组成:

- 烷氧基,  $-OR^a$ , 其中符号  $R^a$  对应于一个氢原子或一个烷基或芳基基团;

- 甲硅烷基,  $-\text{Si}(\text{OR}^b)_x(\text{R}^c)_{3-x}$ , 其中符号  $R^b$  对应于一个氢原子或一个烷基、甲硅烷基或硅氧烷基基团, 其中符号  $R^c$  对应于一个烷基或芳基基团并且符号  $x$  是等于 0、1、2 或 3 的整数; 以及

- 胺。

3. 如权利要求 2 所述的组合物 X, 其中在符号  $T_3$ 、 $T_3'$ 、 $T_4$  以及  $T_4'$  的定义中, 所述烷基是芳烷基, 该芳烷基中芳基部分任选地被烷基或烷氧基基团所取代。

4. 如权利要求 2 所述的组合物 X, 其中在符号  $T_1$  以及  $T_2$  的定义中, 所述烷基是全氟化的或任选地被全氟烷基基团所取代的烷基。

5. 如权利要求 2 所述的组合物 X, 其中在符号  $T_1$  以及  $T_2$  的定义中, 所述烷基是芳烷基, 该芳烷基中芳基部分任选地被烷基或烷氧基基团所取代。

6. 如权利要求 1 所述的组合物 X, 其中该醇 G 具有式  $R^\circ\text{OH}$ , 在该式中  $R^\circ$  对应于以下基团之一: 烷基, 该烷基指代一种直链的或支链的、饱和的烃基链, 该链是任选取代的; 环烷基、芳基、烯基、炔基、甲硅烷基或硅氧烷。

7. 如权利要求 6 所述的组合物 X, 其中所述烷基是芳烷基。

8. 如权利要求 6 所述的组合物 X, 其中该符号  $R^\circ$  选自下组, 该组由以下各项组成: 甲基、乙基、丙基、以及丁基。

9. 如权利要求 1 所述的组合物 X, 其特征在于, 该聚有机硅氧烷油 C 是一种  $\alpha, \omega$ -二羟基二有机聚硅氧烷聚合物, 该聚合物的有机基团是烃基基团。

10. 如以上权利要求中任一项所述的组合物 X, 其特征在于, 该硅酮底物 B 还包括:

- 至少一种交联剂 D;

- 任选地至少一种助黏附剂 E; 以及

- 任选地至少一种硅质的、有机的和 / 或非硅质的矿物填料 F。

11. 如权利要求 1 所述的组合物 X, 其特征在于, 该聚有机硅氧烷油 C 包括至少两个为羟基、烷氧基、肟基、酰基和 / 或环氧基类型的官能团。

12. 如权利要求 10 所述的组合物 X, 其特征在于, 该交联剂 D 选自下组, 该组由以下各项组成:

- 乙烯基三甲氧基硅烷,
- 乙烯基三乙氧基硅烷,
- 甲基三乙氧基硅烷,
- 丙基三乙氧基硅烷,
- 四乙氧基硅烷,
- 1, 2- 双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷, 以及
- $C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$ 。

13. 如权利要求 10 所述的组合物 X, 其特征在于, 该交联剂 D 是一种硅酮树脂 H, 该硅酮树脂的羟基官能团重量含量是在按重量计 0.1% 与 20% 之间。

14. 如权利要求 10 所述的组合物 X, 其特征在于, 该交联剂 D 是一种具有硅烷醇官能团的硅酮树脂 H, 每分子的该硅酮树脂包括: 至少一个甲硅烷氧基单元  $M = R'_3SiO_{1/2}$  和 / 或一个甲硅烷氧基单元  $D = R'_2SiO_{2/2}$  与至少一个甲硅烷氧基单元  $T = R'SiO_{3/2}$  和 / 或一个甲硅烷氧基单元  $Q = SiO_{4/2}$  相组合; 基团  $R'$  选自下组, 该组由以下各项组成: 甲基、乙基、异丙基、叔丁基以及正己基的基团。

15. 通过对如权利要求 10 至 14 中任一项所定义的一种前体组合物 X 进行交联或固化得到的一种弹性体。

16. 如权利要求 1 至 8 中任一项所定义的至少一种催化组合物 Y' 用于从一种硅酮底物合成硅酮弹性体的用途, 该硅酮底物包括通过缩聚反应可聚合的或可交联的并且具有 25°C 下在  $10mPa \cdot s$  与  $1.5 \times 10^6 mPa \cdot s$  之间的动态粘度的一种油或胶质 B。

17. 一种用于制备涂覆的支撑体 Y 的方法, 包括以下步骤 a)、b) 以及 c):

- a) 制备如权利要求 1 至 14 中任一项所定义的基于硅酮的弹性体前体组合物 X,
- b) 然后将所述基于硅酮的弹性体前体组合物 X 连续地或分批地沉积到一个柔性支撑体 S 上, 该柔性支撑体由织物、纸、聚氯乙烯、聚酯、聚丙烯、聚酰胺、聚乙烯、聚氨酯、玻璃纤维无纺布、或聚对苯二甲酸乙二酯制成, 并且
- c) 任选地通过在 40°C 与 130°C 之间的温度下进行加热使所述硅酮组合物 X 交联, 以便使该硅酮组合物 X 固化并且从而得到该涂覆的支撑体 Y。

18. 如权利要求 17 所述的方法, 其特征在于, 该基于硅酮的弹性体前体组合物 X 包括:  
- 至少一种聚有机硅氧烷油或胶质 C, 所述油或胶质 C 是 (i) 通过缩聚反应可交联的并且具有 (ii) 25°C 下在  $10mPa \cdot s$  与  $1.5 \times 10^6 mPa \cdot s$  之间的动态粘度; 以及

- 一种交联剂 D, 该交联剂是一种硅酮树脂, 该硅酮树脂的羟基官能团重量含量是在按重量计 0.1% 与 20% 之间。

19. 如权利要求 17 和 18 中任一项所述的方法, 其中该涂覆的支撑体 Y 是一种敷料。

## 溶液中的碳烯作为有机聚硅氧烷缩聚催化剂的用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及能够在室温下被硫化成弹性体的一种有机聚硅氧烷组合物,该弹性体通过缩聚进行聚合或交联并且不含显示出毒性问题的基于烷基锡的催化剂。

[0002] 本发明还涉及具有碳烯结构并且在溶液中稳定的多种新颖的催化缩聚组合物作为有机聚硅氧烷缩聚反应催化剂的用途。

### 背景技术

[0003] 通过缩聚进行交联的弹性体配方通常包含:一种硅酮油,该硅酮油通常为一种聚二甲基硅氧烷、具有羟基端基并且任选地用一种硅烷来预官能化以便具有烷氧基末端;一种交联剂;一种缩聚催化剂,常规地作为一种锡盐或一种钛酸烷基酯;一种增强填料以及其他任选的添加剂,如增量填料、助黏附剂、色料、杀生物剂等。

[0004] 这些可以在室温下硫化的有机聚硅氧烷组合物是众所周知的并且被分类成 2 个不同的组:单组分组合物(RTV-1)以及双组分组合物(RTV-2)。

[0005] 术语“RTV”是“室温硫化”的首字母缩略词。

[0006] 在交联过程中,水(或者在 RTV-1 组合物的情况下由大气水分提供的,或者在 RTV-2 的情况下被引入该组合物的一部分中的)使缩聚反应能够进行,这导致了弹性体网状物的形成。

[0007] 通常,当暴露于来自空气中的水分时,单组分(RTV-1)组合物发生交联,这就是说,它们不能在一种封闭的介质中发生交联。例如,作为密封剂或冷固粘合剂使用的单组分硅酮组合物遵循以下机理:进行乙酰氧基硅烷、酮亚胺氧基硅烷、烷氧基硅烷等类型的反应性官能团的水解,接着进行所形成的硅烷醇基团与其他残留的反应性官能团之间的缩合反应。该水解通常是借助从暴露于大气的表面扩散到该材料中的水蒸汽来进行的。通常,该缩聚反应的动力学是极慢的;因此用适合的催化剂来催化这些反应。作为所使用的催化剂,最经常使用的是基于锡、钛、胺的催化剂,或这些催化剂的组合物。基于锡(具体地参见 FR-A-2557582)以及基于钛(具体地参见 FR-A-2786497)的催化剂是非常有效的催化剂。

[0008] 至于双组分组合物,它们以两种组分的形式销售和储存,一种第一组分包含基础聚合物材料而第二组分包含该催化剂。在使用的时候将这两种组分混合并且该混合物以一种较硬的弹性体的形式进行交联。这些双组分组合物是众所周知的,并且具体地在 Walter No11 的书籍《硅酮化学与工艺》1968,第二版,第 395 至 398 页(“Chemistry and Technology of Silicones”1968, 2nd Edition, on pages 395 to 398)上进行描述。这些组合物实质上包括 4 种不同的成分:

[0009] - 一种反应性的  $\alpha$ ,  $\omega$ -二羟基二有机聚硅氧烷聚合物,

[0010] - 一种交联剂,通常作为一种硅酸盐或一种聚硅酸盐,

[0011] - 一种锡催化剂,以及

[0012] - 水。

[0013] 通常,该缩合催化剂基于一种有机锡化合物。确实,许多锡基催化剂早已被提出

作为这些 RTV-1 或 RTV-2 组合物交联的催化剂。常规的缩聚催化剂包括二烷基锡化合物，具体地是二烷基锡二羧酸酯类如二月桂酸二丁基锡以及二乙酸二丁基锡、钛酸烷基酯化合物类如钛酸四丁基酯或钛酸四异丙酯、以及钛螯合物类(EP-A-0885933、US-5519104、US-A-4515932、US-A-4563498、US-A-4528353)。

[0014] 然而，这些基于烷基锡的催化剂，虽然非常有效，通常为无色的、液态的并且可溶解于硅酮油中，但是具有有毒的缺点(CMR2 生殖毒性)。

[0015] 对于有机聚硅氧烷缩聚反应催化剂来说另一个重要的方面是罐藏期，也就是说，在该罐藏期期间该组合物在混合后能够被使用而不发生固化。这个时间必须足够长以使得它能被使用，但又必须足够短以得到一个模制的物品，该物品在其被制成后最迟几分钟或几小时能被处理。因而，该催化剂必须使得有可能获得该被催化的混合物的罐藏期与能够处理该模制的物品之前的时间(这些时间取决于目标应用诸如像，密封件的模制或制造)之间好的折衷。此外，该催化剂必须给予该被催化的混合物不会随储存时间而变化的铺展时间。

[0016] 申请 FR0341232 涉及在由至少一种亲核碳烯组成的催化剂(或引发剂)存在的情况下通过聚合经由聚有机硅氧烷的开环和 / 或再分布来制备聚有机硅氧烷的方法。

[0017] 申请 FR0603563 涉及一种用于聚有机硅氧烷类的缩聚的方法，该方法也使用了具有碳烯结构的催化剂。

[0018] 上述两个申请中所描述的碳烯催化剂是不稳定的，并且必须通常或者以晶态形式使用，或者由前体盐原位生成。实际上，碳烯是在露天条件下降解的高度反应性的种类，这暗示着在惰性气氛下来储存和处理它们。

## 发明内容

[0019] 本发明的目的之一是提供一种用于有机聚硅氧烷缩聚的催化剂，该催化剂是无毒的、在露天下稳定达几个月、并且因此是容易地可运输的，从而使得能够容易地在工业上应用而不需要原位生成该催化剂的附加步骤。

[0020] 本发明的另一个目的是提供一种催化剂，该催化剂是无毒的，但仍然同时满足储存、加工以及通过缩聚进行聚合或交联的约束条件，而同时无论所使用的交联类型，该催化剂都是可用的。

[0021] 本发明的另一个目的是提供一种新颖的无毒的催化剂，该催化剂使得能够进行表面交联以及还有尽可能完整的核交联。

[0022] 本发明的另一个目的还有提供多种新颖的催化剂，这些催化剂使得聚有机硅氧烷能够在来自空气的水分或水存在的情况下进行聚合或交联。

[0023] 本发明的另一个目的是提供一种新颖的无毒的用于有机聚硅氧烷缩聚的催化剂，该催化剂的合成是廉价的，这是因为它没有对具有碳烯结构的现有技术催化剂的约束条件，这些约束条件具体地说是与它们的不稳定性相关联的，并且要求在一种无水介质中进行合成和 / 或一个通过升华作用进行的具有很低的收率的纯化步骤。

[0024] 其中，本发明所实现的这些目的，首先涉及一种基于硅酮的弹性体前体组合物 X，该组合物包括：

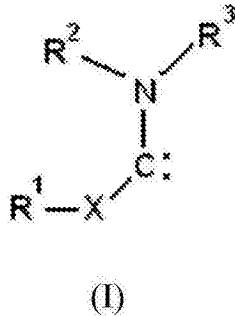
[0025] - 一种硅酮底物 B，该硅酮底物包括至少一种聚有机硅氧烷油或胶质 C，所述油

或胶质 C 是 (i) 通过缩聚反应可聚合的或可交联的并且具有 (ii) 25 °C 下在 10mPa. s 与 1.5x10<sup>6</sup>mPa. s 之间的动态粘度 ; 以及

[0026] - 一种催化组合物 Y', 该催化组合物包括 :

[0027] a) 催化上有效量的至少一种缩聚催化剂 A, 该缩聚催化剂 A 是具有以下式 (I) 的一种碳烯 :

[0028]



[0029] 其中 :

[0030] - 符号 X 选自于由以下原子或基团组成的组 : -O-, -S-, -N(R)- 以及 -P(R)-, 其中 R 是一个 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>基团,

[0031] - R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>以及 R<sup>3</sup>是相同的或不同的、任选取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>基团, 这些基团任选地包括选自下组的一个或多个原子, 该组由以下各项组成 : S、P、Si、N 以及 O, 并且

[0032] - 这些符号 X、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>以及 R<sup>3</sup>当成对地采用时可以形成一个 5-、6- 或 7- 员环, 以及

[0033] b) 至少一种溶剂, 该溶剂包括至少一种醇 G。

[0034] 为了实现这个目的, 本申请人已经有利地证实, 使用在溶液中稳定的一种碳烯全然出人意料地并且令人意外地使得有可能催化有机聚硅氧烷缩聚反应以用于弹性体前体硅酮组合物的聚合或交联, 例如, 用于得到密封剂或涂覆的支撑体。

[0035] 应理解的是, 术语“弹性体”采用在硅酮领域内给予它的意义, 并且该术语描述了对一种硅酮组合物进行固化后所得到的产品而没有关于它的弹性性能的任何暗示。

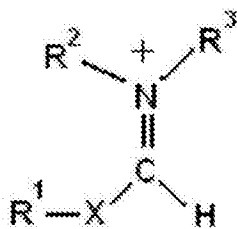
[0036] 优选地, 根据本发明, 该催化组合物排他性地由一种或多种醇 G 以及该缩聚催化剂 A 构成。该醇 G 将以相对于所述催化组合物 Y' 的总重量按重量计至少 50% 的比例、并且优选按重量计至少 55%、并且甚至更优先以相对于所述催化组合物 Y' 的总重量按重量计至少 60% 的比例存在于该催化组合物 Y' 中。

[0037] 在申请 FR1050108 中描述了用于在一种包括至少一种醇(醇溶液)的溶剂中制备在溶液中稳定的碳烯的方法。此种方法包括通过使用任就地原位生成的至少一种强碱进行的一种前体盐的脱质子化作用来制备该碳烯, 所述脱质子化作用是在一种包括至少一种醇的溶剂中进行的。

[0038] 更确切地说, 一种用于制备根据本发明的催化组合物 Y' 的方法包括以下步骤 :

[0039] a) 使任就地原位生成的至少一种强碱优选地在 0 °C 与 100 °C 之间的温度下与至少一种具有式 (I) 的碳烯前体化合物 A' 反应, 所述化合物 A' 是一种包括具有以下结构 (I') 的亚氨鎓官能团的盐 :

[0040]



(I)

[0041] 其中：

[0042] - 符号 X 选自于由以下原子或基团组成的组：-O-、-S-、-N(R)- 以及 -P(R)-，其中符号 R 是一个 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>基团，

[0043] - 这些符号 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>以及 R<sup>3</sup>是相同的或不同的、任选取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>基团，这些基团任选地包括选自下组的一个或多个原子，该组由以下各项组成：S、P、Si、N 以及 O，并且

[0044] - 这些符号 X、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>以及 R<sup>3</sup>当成对采用时可以形成一个 5-、6- 或 7- 员环；

[0045] 具有以下条件：

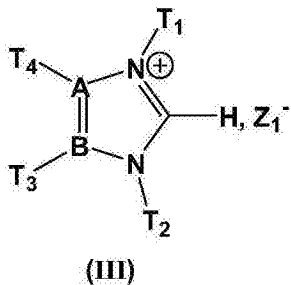
[0046] - 选择该强碱以便能够进行具有结构 (I') 的亚氨鎓官能团的氢的脱质子化作用，并且

[0047] - 在一种溶剂中进行该反应，该溶剂是一种醇或一种醇混合物。

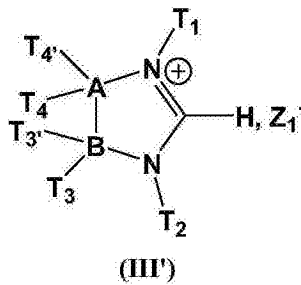
[0048] 有利的是，此脱质子化作用是在室温 (20°C) 下进行的。

[0049] 优选地，该化合物 A' 选自于具有以下通式 (III) 或 (III') 的化合物：

[0050]



(III)



(III')

[0051] 其中：

[0052] - 符号 A 以及 B 独立地表示一个碳或氮原子，应理解的是：

[0053] • 在式 (III) 中，当符号 A 表示一个氮原子时，则符号 T<sub>4</sub>是不存在的，而当符号 B 表示一个氮原子时，则符号 T<sub>3</sub>是不存在的；并且

[0054] • 在式 (III') 中，当符号 A 表示一个氮原子时，则符号 T<sub>4</sub>或 T<sub>4'</sub>是不存在的，而当符号 B 表示一个氮原子时，则符号 T<sub>3</sub>或 T<sub>3'</sub>是不存在的；

[0055] - 这些符号 T<sub>3</sub>、T<sub>3'</sub>、T<sub>4</sub>以及 T<sub>4'</sub>彼此独立地表示一个氢原子，或以下基团之一：烷基，任选地被烷基或烷氧基基团取代的环烷基，任选地被烷基或烷氧基基团取代的芳基，烯基，炔基，或芳烷基，该芳烷基中芳基部分任选地被烷基或烷氧基基团所取代；

[0056] - 当 A 和 B 各自均表示一个碳原子时，符号 T<sub>3</sub>和 T<sub>4</sub>能一起并且与 A 和 B 形成一个芳基，应理解的是，在这种情况下，T<sub>3'</sub>和 T<sub>4'</sub>是不存在的；

[0057] - 符号 T<sub>1</sub>以及 T<sub>2</sub>独立地表示：

[0058] 1) 以下基团之一:烷基,任选地被烷基取代的环烷基,全氟化的或任选地被全氟烷基基团所取代的烷基,任选地被烷基或烷氧基基团所取代的环烷基,任选地被烷基或烷氧基基团所取代的芳基,烯基,炔基,或芳烷基,该芳烷基中芳基部分任选地被烷基或烷氧基基团所取代;或

[0059] 2) 具有以下式 (IV) 的一种单价基:

[0060]  $-V1-V2$  (IV)

[0061] 其中:

[0062] • 符号 V1 是一种饱和的或不饱和的基于烃的二价基团,优选是一种直链的或支链的  $C_1-C_{10}$  亚烷基,该基团是任选取代的,并且

[0063] • 符号 V2 是选自于以下取代基的组的一种单价基团:

[0064] ◆ 烷氧基,  $-OR^a$ , 其中符号  $R^a$  对应于一个氢原子或一个烷基或芳基基团;

[0065] ◆ 甲硅烷基,  $-Si(OR^b)_x(R^c)_{3-x}$ , 其中符号  $R^b$  对应于一个氢原子或一个烷基、甲硅烷基或硅氧烷基基团,符号  $R^c$  对应于一个烷基或芳基基团并且符号  $x$  是等于 0、1、2 或 3 的整数;以及

[0066] ◆ 胺, 优选  $-N(R^a)_2$ , 其中符号  $R^a$  对应于一个氢原子或一个烷基或芳基基团;

[0067] - 当取代基  $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 、 $T_3'$ 、 $T_4$  以及  $T_4'$  位于式 (III) 以及 (III') 中两个相邻的环成员上时,这些取代基可以成对地形成一条基于饱和或不饱和烃的链;并且

[0068] - 符号 Z1 独立地表示衍生自布朗斯台德酸(质子酸)的一种阴离子,优选地,该布朗斯台德酸选自下组,该组由以下各项组成:

[0069] • 具有式  $G^\circ-COOH$  的羧酸,其中符号  $G^\circ$  表示:烷基,有利的是  $C_1-C_{22}$  烷基;芳基,有利的是任选地被一个或多个  $C_1-C_6$  烷基取代的  $C_6-C_{18}$  芳基;

[0070] • 具有式  $G^\circ-SO_3H$  的磺酸类,其中符号  $G^\circ$  如以上所定义;

[0071] • 具有式  $G^\circ-PO_3H$  的磷酸,其中符号  $G^\circ$  如以上所定义;

[0072] • 以下无机酸:独自或彼此结合地采用的 HF、HCl、HBr、HI、 $H_2SO_4$ 、 $H_3PO_4$ 、 $HClO_4$  以及  $HF_4$ ;

[0073] • 以及它们的混合物。

[0074] 关于盐 (III), 阴离子  $Z_1$  是衍生自一种有机的或无机的布朗斯台德酸(质子酸)的阴离子。阴离子  $Z_1$  通常衍生自具有小于 6 的 pKa 的一种酸。优选地,  $Z_1$  衍生自具有小于 4、甚至更好的还是小于 2 的 pKa 的一种酸。这里提到的 pKa 值是如在水中测得的这些酸的 pKa 值。

[0075] 酸的实例是具有式  $:G^\circ-COOH$  的羧酸,其中符号  $G^\circ$  表示烷基(例如  $C_1-C_{22}$  烷基)基团;任选地被一个或多个烷基、优选地一个或多个 ( $C_1-C_6$ ) 烷基取代的芳基(例如  $C_6-C_{18}$  芳基)基团;具有式  $:G^\circ-SO_3H$  的磺酸,其中符号  $G^\circ$  如以上所定义;以及具有式  $:G^\circ-PO_3H$  的磷酸,其中符号  $G^\circ$  如以上所定义;其他的酸为 HF、HCl、HBr、HI、 $H_2SO_4$ 、 $H_3PO_4$ 、 $HClO_4$  以及  $HF_4$ 。

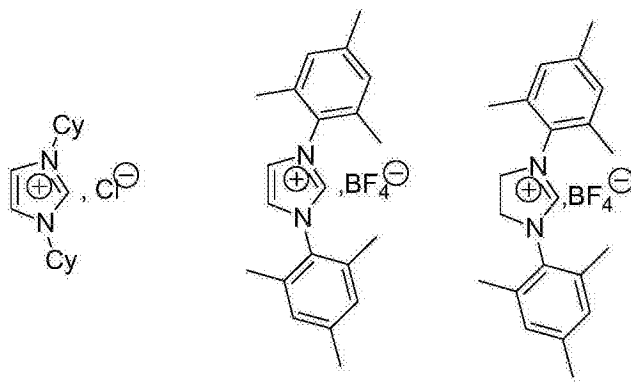
[0076] 羧酸的优选实例是乙酸、苯甲酸以及硬脂酸。优选的磺酸,将提及苯磺酸,而优选的磷酸,将提及苯基磷酸。

[0077] 更加特别优选的是衍生自 HCl、HI、 $HF_4$  以及  $HPF_6$  这些酸的阴离子  $Z_1$ 。

[0078] 因而,特别优选的阴离子  $Z_1$  是卤根阴离子以及四氟硼酸根和六氟磷酸根。

[0079] 下面给出了咪唑鎓盐的一些实例:

[0080]



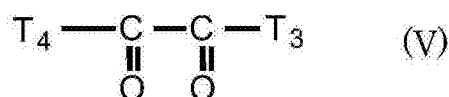
[0081] 这些消耗品是可商购的,或者是本领域的普通技术人员用商业化的化合物容易地制得的。

[0082] 在 US-B-5077414 中描述了一种用于合成具有式 (III) 的盐的方法,其中 A=B=C。

[0083] 这种方法包括:

[0084]  $\Rightarrow$  一种具有以下式 (V) 的  $\alpha$ -二羰基化的化合物:

[0085]



[0086] 其中,符号  $\text{T}_3$  以及  $\text{T}_4$  如以上所定义

[0087]  $\Rightarrow$  与 HCHO 以及具有式  $\text{T}_1\text{-NH}_2$  和  $\text{T}_2\text{-NH}_2$  的两种胺在一种适当的酸存在的情况下发生反应。符号  $\text{T}_1$  以及  $\text{T}_2$  如以上所定义。

[0088] 具有式 (III) 的盐类中的阴离子  $\text{Z}_1$  的性质取决于在这个步骤中所使用的酸。可以使用的酸是,例如,以上列举的那些以及由其衍生出  $\text{Z}_1$  的那些。

[0089] 在欧洲化学 (Chem. Eur. J.) 1996, 2, 编号 12, 第 1627-1636 页以及英文版应用化学 (Angew. Chem. Int. Ed. Engl.) 1997, 36, 2162-2187 中提出了用于制备具有式 (III) 的盐的其他方法。

[0090] 用于制备用作催化剂的碳烯的反应是在一种包括至少一种醇 G 或醇 G 混合物的溶剂中进行的,以便得到在一种基于醇的溶液中稳定的碳烯。

[0091] 优选地,在这种溶剂中的醇 G 对应于式  $\text{R}^\circ\text{OH}$ , 其中  $\text{R}^\circ$  对应于以下基团之一: 烷基、环烷基、芳基、烯基、炔基、芳烷基、甲硅烷基或硅氧烷, 并且优选地符号  $\text{R}^\circ$  选自下组, 该组由以下各项组成: 甲基、乙基、丙基、以及丁基。

[0092] 在一个优选实施例中,对于用于合成在溶液中的碳烯的反应,该强碱选自下组: 碱金属或碱土金属的氢氧化物类、醇化物类、氢化物类或酰胺类, 优选地选自包括以下各项的子组:  $\text{CH}_3\text{ONa}$ 、叔丁醇钾、KOH、NaOH、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OMgOCH}_2\text{CH}_3$  以及它们的混合物。

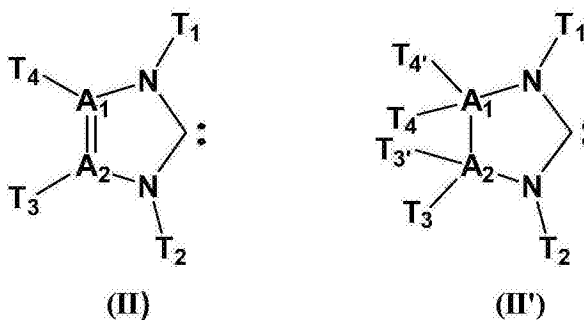
[0093] 根据一种可能性,这种强碱可以是原位生成的,例如通过向所考虑的醇中加入钠、或氢化钠、或镁。以此方式,可以原位生成醇化物。

[0094] 有利的是,该脱质子化作用产生了一种盐,这种盐发生沉淀并且从该碳烯溶液中分离,则所述溶液作为催化组合物  $\text{Y}'$  可用在下文所描述的本发明的方法中。

[0095] 优选地,根据本发明的催化组合物  $\text{Y}'$  包括一种具有式 (II) 或 (II') 的缩聚催化

剂 A :

[0096]



[0097] 其中 :

[0098] 符号  $A_1$  以及  $A_2$  独立地表示一个碳或氮原子, 应理解的是 :

[0099] 1) 在式 (II) 中, 当符号  $A_1$  表示一个氮原子时, 则符号  $T_4$  是不存在的, 而当符号  $A_2$  表示一个氮原子时, 则符号  $T_3$  是不存在的 ; 并且

[0100] 2) 在式 (II') 中, 当符号  $A_1$  表示一个氮原子时, 则符号  $T_4$  或  $T_{4'}$  是不存在的, 而当符号  $A_2$  表示一个氮原子时, 则符号  $T_3$  或  $T_{3'}$  是不存在的 ;

[0101] - 这些符号  $T_3$ 、 $T_{3'}$ 、 $T_4$  以及  $T_{4'}$  独立地表示一个氢原子, 或以下基团之一 : 烷基, 任选地被烷基或烷氧基基团取代的环烷基 ; 任选地被烷基或烷氧基基团取代的芳基, 烯基, 炔基, 或芳烷基, 该芳烷基中芳基部分任选地被烷基或烷氧基基团所取代 ;

[0102] - 当  $A_1$  和  $A_2$  各自均表示一个碳原子时, 符号  $T_3$  和  $T_4$  能一起并且与  $A_1$  和  $A_2$  形成芳基, 应理解的是, 在这种情况下,  $T_{3'}$  和  $T_{4'}$  是不存在的 ;

[0103] - 当这些符号  $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 、 $T_{3'}$ 、 $T_4$  以及  $T_{4'}$  位于式 (II) 以及 (II') 中两个相邻的环成员上时, 它们可以成对地形成一条基于饱和或不饱和烃的链 ; 并且

[0104] - 符号  $T_1$  以及  $T_2$  彼此独立地表示 :

[0105] 1) 以下基团之一 : 烷基, 任选地被烷基基团取代的环烷基, 全氟化的或任选地被全氟烷基基团所取代的烷基, 任选地被烷基或烷氧基基团所取代的环烷基 ; 任选地被烷基或烷氧基基团所取代的芳基, 烯基, 炔基, 或芳烷基, 该芳烷基中芳基部分任选地被烷基或烷氧基基团所取代 ; 或

[0106] 2) 具有以下式 (IV) 的一种单价基 :

[0107]  $-V_1-V_2$  (IV)

[0108] 其中 :

[0109]  $-V_1$  是一种饱和的或不饱和的二价烃基基团, 优选是一种直链的或支链的  $C_1-C_{10}$  亚烷基, 该基团是任选取代的, 并且

[0110]  $-V_2$  是选自下组的一种单价基团, 该组由以下取代基组成 :

[0111] - 烷氧基,  $-OR^a$ , 其中符号  $R^a$  对应于氢原子或烷基或芳基基团 ;

[0112] - 甲硅烷基,  $-\text{Si}(\text{OR}^b)_x(\text{R}^c)_3-x$ , 其中符号  $R^b$  对应于一个氢原子或一个烷基、甲硅烷基或硅氧烷基基团, 其中符号  $R^c$  对应于一个烷基或芳基基团并且符号  $x$  是一个等于 0、1、2 或 3 的整数 ; 以及

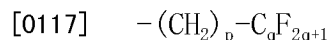
[0113] - 胺, 优选  $-\text{N}(\text{R}^a)_2$ , 其中符号  $R^a$  对应于一个氢原子或对应于一个烷基或芳基基团。

[0114] 术语“烷基”指代一种直链的或支链的、饱和的烃基链, 该链是任选取代的(例如,

被一个或多个烷基)、优选包含从 1 至 10 个碳原子,例如,从 1 至 8 个碳原子,并且甚至更好的还是从 1 至 7 个碳原子。

[0115] 烷基基团的实例具体地是:甲基、乙基、异丙基、正丙基、叔丁基、异丁基、正丁基、正戊基、异戊基以及 1,1-二甲基丙基。该烷氧基基团的烷基部分如以上所定义。

[0116] 优选地,该全氟化的或任选地被全氟烷基基团所取代的烷基基团对应于以下式:



[0118] 其中,符号 p 表示 0、1、2、3 或 4;符号 q 是从 1 至 10 的一个整数;并且  $\text{C}_q\text{F}_{2q+1}$  是直链的或支链的。这种基团的优选实例为:  $-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_5-\text{CF}_3$  以及  $-(\text{CF}_2)_7-\text{CF}_3$ 。

[0119] 术语“芳基”指代一种单环的或多环的、并且优选单环的或二环的、具有从 6 至 18 个碳原子的芳香烃基基团。应该理解的是,在本发明的背景下,术语“多环的芳香基团”意在指一种具有两个或更多个芳环的基团,这些芳环是彼此缩合的(邻位缩合的或邻位和迫位缩合的),即,成对地具有共用的至少两个碳。

[0120] 所述基于芳香族的(“芳基”)烃的基团任选地被例如一个或多个  $\text{C}_1-\text{C}_3$  烷基、一个或多个基于卤代烃的基团(例如  $\text{CF}_3$ )、一个或多个烷氧基(例如  $\text{CH}_3\text{O}$ ) 或一个或多个包括一个或多个酮单元的基于烃的基团(如  $\text{CH}_3\text{CO}-$ ) 所取代。

[0121] 作为芳基的实例,可以提及:苯基、萘基、蒽基以及菲基基团。

[0122] 术语“芳烷基”指代如以上所定义的一种烷基基团,该烷基基团在其烃基链上被一个或多个芳基基团所取代,该芳基基团如以上所定义。其实例为苄基以及三苯基甲基。

[0123] 术语“环烷基”意在指一种单环的或多环的、优选单环的或二环的饱和烃基基团,该基团优选具有从 3 至 10 个碳原子,并且甚至更好的还是从 3 至 8。术语“多环的饱和烃基基团”意在指一种具有两个或更多个环状环的基团,这些环通过  $\sigma$  键彼此连接和/或成对缩合。多环的环烷基基团的实例为金刚烷以及降莰烷。单环的环烷基基团的实例为:环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、以及环辛基。

[0124] 术语“烯基”意在指一种取代的或未取代的、直链的或支链的、不饱和的烃基链,该链具有至少一个烯属双键,并且更优选只有一个双键。优选地,该烯基基团具有从 2 至 8 个碳原子,并且甚至更好的还是从 2 至 6。这种烃基链任选地包括至少一个杂原子,如 O、N 或 S。烯基基团的优选实例为烯丙基以及高烯丙基基团。

[0125] 根据本发明,术语“炔基”意在指一种取代的或未取代的、直链的或支链的、不饱和的烃基链,该链具有至少一个炔属三键,并且更优选只有一个三键。优选地,该炔基基团具有从 2 至 8 个碳原子,并且甚至更好的还是从 2 至 6 个碳原子。作为举例,可以提及乙炔基团以及还有炔丙基团。这种烃基链任选地包括至少一个杂原子,如 O、N 或 S。

[0126] 根据本发明,术语“甲硅烷基”意在指一种直链的或支链的、包含至少一个硅原子的基团。聚二甲基硅氧烷链是甲硅烷基基团的实例。

[0127] 具有式 (II) 和 (II') 的碳烯可以具有至少两个稠环,即,位于两个相邻的环成员上的、至少在  $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 、 $T_3'$ 、 $T_4$  以及  $T_4'$  之间的两个基团,一起形成一条饱和的或不饱和的烃基链,优选该烃基链具有从 3 至 6 个碳原子。术语“饱和的或不饱和的烃基链”意在指一种直链的或支链的烃基链,该烃基链可能具有或可能不具有烯属双键或炔属三键类型的一个或多个不饱和部分。

[0128] 至于式 (II) 或 (II') 中的优选实施例,这些是其中在以上给出的式 (II) 中  $A_1=A_2=$



还可以包括至少两个为羟基、烷氧基、肟、酰基和 / 或环氧基类型的官能团, 和 / 或优选地至少两个硅烷醇官能团。

[0150] 优选地, 该交联剂 D 是一种有机硅化合物, 每分子的该有机硅化合物载有键合到硅原子上的多于两个可水解基团。

[0151] 作为交联剂 D, 可以提及的是 :

[0152] - 具有以下通式的硅烷 :

[0153]  $R^1_k Si (OR^2)_{(4-k)}$

[0154] 其中, 符号  $R^2$  是相同的或不同的, 表示具有从 1 至 8 个碳原子的烷基基团, 如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或 2- 乙基己基的基团,  $C_3$ - $C_6$  氧化烯基 ; 符号  $R^1$  表示一个直链的或支链的、饱和的或不饱和的、脂肪烃基基团, 一个饱和的或不饱和的和 / 或芳香族的、单环的或多环的碳环基团 ; 并且 k 等于 0、1 或 2 ; 以及

[0155] - 这种硅烷的部分水解的产物。

[0156] 作为  $C_3$ - $C_6$  烷氧基亚烷基基团的一个实例, 可以提及以下基团 :

[0157]  $CH_3OCH_2CH_2-$

[0158]  $CH_3OCH_2CH(CH_3)-$

[0159]  $CH_3OCH(CH_3)CH_2-$

[0160]  $C_2H_5OCH_2CH_2CH_2-$ 。

[0161] 在一个具体实施例中, 符号  $R^1$  还可以表示一个  $C_1$ - $C_{10}$  烃基基团, 该烃基基团包括 :

[0162] -  $C_1$ - $C_{10}$  烷基基团, 如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、2- 乙基己基、辛基或癸基基团 ;

[0163] - 乙烯基和烯丙基基团 ; 以及

[0164] -  $C_5$ - $C_8$  环烷基基团, 如苯基、甲苯基以及二甲苯基基团。

[0165] 这些交联剂 D 是在硅酮市场上可获得的产品 ; 此外, 它们在室温固化组合物中的应用是已知的 ; 这具体地出现在法国专利 FR-A-1126411、FR-A-1179969、FR-A-1189216、FR-A-1198749、FR-A-1248826、FR-A-1314649、FR-A-1423477、FR-A-1432799、以及 FR-A-2067636 中。

[0166] 在这些交联剂 D 中, 更特别优选的是烷基三烷氧基硅烷类、烷基硅酸酯类、以及烷基聚硅酸酯类, 其中这些有机基是具有从 1 至 4 个碳原子的烷基基团。

[0167] 作为可以使用的交联剂 D 的其他实例, 更具体地提及以下硅烷 :

[0168] - 丙基三甲氧基硅烷,

[0169] - 甲基三甲氧基硅烷,

[0170] - 乙基三甲氧基硅烷,

[0171] - 乙烯基三甲氧基硅烷,

[0172] - 乙烯基三乙氧基硅烷,

[0173] - 甲基三乙氧基硅烷,

[0174] - 丙基三乙氧基硅烷,

[0175] - 四乙氧基硅烷,

[0176] - 四丙氧基硅烷,

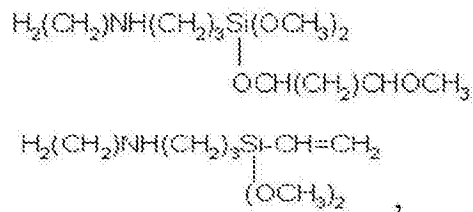
[0177] -1, 2- 双 (三甲氧基甲硅烷基) 乙烷,

[0178] -1, 2- 双 (三乙氧基甲硅烷基) 乙烷, 以及

- [0179] - 四异丙氧基硅烷,
- [0180] 或另外 : $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- [0181]  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ ;  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$
- [0182]  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ;  $[\text{CH}_3][\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3]\text{Si}[\text{OCH}_3]_2$
- [0183]  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ;  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ;  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ;  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$
- [0184]  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_4$ ;  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ ;  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 。
- [0185] 甚至更优选地, 该交联剂 D 选自下组, 该组由以下各项组成: - 乙烯基三甲氧基硅烷,
- [0186] - 乙烯基三乙氧基硅烷,
- [0187] - 甲基三乙氧基硅烷,
- [0188] - 丙基三乙氧基硅烷,
- [0189] - 四乙氧基硅烷,
- [0190] -1, 2- 双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷,
- [0191]  $-\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , 以及
- [0192]  $-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 。
- [0193] 作为交联剂 D 的其他实例, 可以提及乙基聚硅酸酯或正丙基聚硅酸酯。
- [0194] 一般来说, 按重量计每 100 份的聚有机硅氧烷油或胶质 C 中使用按重量计从 0.1 至 60 份的交联剂 D。
- [0195] 在一个优选实施例中, 该交联剂 D 是一种硅酮树脂 H, 该硅酮树脂的羟基官能团重量含量是在按重量计 0.1% 与 20% 之间。
- [0196] 任选地存在于根据本发明的组合物中的助黏附剂 E 可以是选自于, 例如, 载有以下两者的有机硅化合物:
- [0197] (1) 键合到硅原子上的一个或多个可水解的基团, 以及
- [0198] (2) 一个或多个有机基团, 这些有机基团被包括一个氮原子或选自下组的基团所取代: (甲基)丙烯酸酯、环氧基以及烯基基团, 并且甚至更优先地, 这些基团选自下组, 该组由以下独自地或作为混合物采用的化合物组成:
- [0199] 乙烯基三甲氧基硅烷(VTMO),
- [0200] 3- 环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷(GLYMO),
- [0201] 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MEMO),
- [0202]  $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ,
- [0203]  $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,
- [0204]  $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,
- [0205]  $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,
- [0206]  $[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2]\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ ,
- [0207]  $[\text{H}_2\text{NCH}_2]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,
- [0208]  $[\text{n}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{HN}-\text{CH}_2]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,
- [0209]  $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,
- [0210]  $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ ,
- [0211]  $[\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,

[0212]  $[H(NHCH_2CH_2)_2NH(CH_2)_3]Si(OCH_3)_3,$

[0213]



[0214] 或包含含量大于 20% 的此类有机基团的聚有机硅氧烷低聚物。

[0215] 平均粒径小于  $0.1 \mu m$  的非常精细分散的产品可以用作为矿物填料 F。在这些填料之中有气相二氧化硅以及沉淀二氧化硅；它们的 BET 比表面积通常大于  $40m^2/g$ 。这些填料也可以是以大于  $0.1 \mu m$  的平均粒径的更粗分散的产品形式。作为此类填料的实例，可以提及：研磨的石英粉，硅藻土，碳酸钙，煅烧黏土，金红石型氧化钛，铁、锌、铬、锆或镁的氧化物，各种形态的氧化铝（水合的或未水合的），氮化硼，锌钡白，偏硼酸钡，硫酸钡以及玻璃微珠；它们的比表面积通常小于  $30m^2/g$ 。

[0216] 这些填料可以是已经通过以通常用于此目的的各种有机硅化合物进行处理来表面改性的。因而，这些有机硅化合物可以是有机氯硅烷类、二有机环聚硅氧烷类、六有机二硅氧烷类、六有机二硅氮烷类或二有机环聚硅氮烷类（法国专利 FR-A-1126884、FR-A-1136885 和 FR-A-1236505，以及英国专利 GB-A-1024234）。在多数情况下，处理后的填料包含其重量的从 3% 至 30% 的有机硅化合物。这些填料可以由不同粒径的几种类型填料的混合物构成；因而，例如，它们可以由 30% 至 70% 的、具有大于  $40m^2/g$  的 BET 比表面积的精细分散的二氧化硅以及 70% 至 30% 的、具有小于  $30m^2/g$  的比表面积的更粗分散的二氧化硅构成。

[0217] 引入这些填料使得有可能为由根据本发明的这些组合物固化所得到的弹性体给予良好的机械和流变性能。

[0218] 与这些填料相结合，可以使用的是矿物和 / 或有机颜料以及还有改进这些弹性体的耐热性的试剂（稀土元素的盐类和氧化物类，如二氧化铈和氢氧化铈）和 / 或耐火性的试剂。例如，可以使用在国际申请 W098/29488 中描述的氧化物混合物。在改进耐火性的试剂当中，可以提及卤代的有机衍生物类、有机磷衍生物类、铂衍生物类如氯铂酸（它的来自与链烷醇类、醚氧化物类反应的产品）、以及氯化亚铂 - 烯烃络合物类。这些颜料和试剂一起占这些填料的重量的至多 20%。

[0219] 其他常见的添加剂以及助剂可以结合到根据本发明的组合物中；根据使用所述组合物的应用来选择这些添加剂和助剂。

[0220] 用来制备根据本发明的组合物的硅酮底物可以包括：

[0221] - 每 100 份的、能够通过缩聚交联成为弹性体的聚有机硅氧烷油 C；

[0222] - 从 0 至 20 份的一种交联剂 D；

[0223] - 从 0 至 20 份的一种助黏附剂 E；以及

[0224] - 从 0 至 50 份的填料 F。

[0225] 除了这些主组分外，可以引入非反应性的直链的聚有机硅氧烷聚合物 G'，目的在于对根据本发明的组合物的物理特性和 / 或对由这些组合物的固化所得到的弹性体的机

械性能起作用。

[0226] 这些非反应性的直链的聚有机硅氧烷聚合物 G' 是众所周知的；它们更特别包括： $\alpha$ ， $\omega$ -双（三有机甲硅烷氧基）二有机聚硅氧烷聚合物，这些聚合物具有 25°C 下至少 10mPa. s 的粘度、基本上由二有机甲硅烷氧基单元以及由至多 1% 的单有机甲硅烷氧基和 / 或甲硅烷氧基单元形成的，键合到硅原子上的这些有机基是选自：甲基、乙烯基、以及苯基基团，至少 60% 的这些有机基是甲基基团并且至多 10% 是乙烯基基团。这些聚合物的粘度在 25°C 下能够达到几千万 mPa. s；因此它们包括具有流体粘性外观的油类以及软到硬的胶质类。根据在法国专利 FR-A-978058、FR-A-1025150、FR-A-1108764 以及 FR-A-1370884 中更精确地描述的常用技术来制备它们。优选使用的是具有 25°C 下范围从 10mPa. s 至 1000mPa. s 的粘度的  $\alpha$ ， $\omega$ -双（三甲基甲硅烷氧基）二甲基聚硅氧烷油。每 100 份的、能够通过缩聚进行聚合或交联的聚有机硅氧烷油或胶质 C 中，可以按至多 70 份、优选 5 至 20 份的比例引入这些充当增塑剂的聚合物。

[0227] 此外，有利的是，根据本发明的这些组合物可以包括至少一种硅酮树脂 H。这些硅酮树脂是众所周知的并且可商购的支链的有机聚硅氧烷聚合物。它们在每分子中具有至少两个不同的单元，这些单元选自具有式  $R''_3SiO_{1/2}$  (M 单元)、 $R''_2SiO_{2/2}$  (D 单元)、 $R''SiO_{3/2}$  (T 单元) 以及  $SiO_{4/2}$  (Q 单元) 的那些。 $R''$  基是相同的或不同的，并且选自于直链的或支链的烷基基团或乙烯基、苯基、或 3, 3, 3-三氟丙基基团。优选地，这些烷基基团具有一应在内的从 1 至 6 个碳原子。更具体地，作为烷基 R 基团，可以提及：甲基、乙基、异丙基、叔丁基、以及正己基基团。优选地，这些树脂是羟基化的，并且在这种情况下具有在 5 与 500meq/100g 之间的羟基基团重量含量。

[0228] 作为树脂的一个实例，可以提及 MQ 树脂、MDQ 树脂、TD 树脂以及 MDT 树脂。

[0229] 当硅酮树脂 H 也被用作为一种交联剂 D 时，将优选地选择一种具有硅烷醇官能团的硅酮树脂，每分子的该硅酮树脂包括：至少一个甲硅烷氧基 (siloxyle) 单元  $M=R'_3SiO_{1/2}$  和 / 或一个甲硅烷氧基单元  $D=R'_2SiO_{2/2}$  与至少一个甲硅烷氧基单元  $T=R'SiO_{3/2}$  和 / 或一个甲硅烷氧基单元  $Q=SiO_{4/2}$  相组合；这些基团  $R'$  选自下组，该组由以下各项组成：甲基、乙基、异丙基、叔丁基以及正己基的基团。

[0230] 可将根据本发明的组合物 X 用于弹性体的制备，具体地是以凝胶、密封剂和 / 或涂料形式的用于薄层涂覆的弹性体。

[0231] 为了得到此类弹性体，将该组合物的各种基本组分混合，优选在一个干燥气氛下，并且在适当情况下，将辅助剂和添加剂加入其中。

[0232] 因而，有可能的是，首先将有机聚硅氧烷油 C 以及填料 F 混合，并且然后将交联剂 D、化合物 E 以及催化组合物 Y' 加入所得到的糊料中。还有可能的是，将油 C、交联剂 D、化合物 E 以及填料 F 混合，并且随后加入催化组合物 Y'。在这些操作过程中，可以在大气压或减压下，在 40°C 至 180°C 范围内、例如 40°C 与 130°C 之间的温度下对这些混合物进行加热，以便促进挥发性物质的去除。

[0233] 当在潮湿气氛下将这些组合物按它们原样沉积到固体基底上后，可以观察到发生了固化为弹性体的过程。

[0234] 这些组合物可以用于多种应用，例如建筑工业中进行接合、组装各种多样的材料（金属、塑料、天然的以及合成的橡胶、木材、板、陶器、砖、陶瓷、玻璃、石材、混凝土、砌筑单

元)、对电气导体进行绝缘、对电子电路进行涂覆、或者制备用于制造由合成树脂或泡沫制成的物品的模具。

[0235] 根据本发明所得到的这些组合物和 / 或弹性体可以用于多种应用,例如建筑业或运输工业中进行接合和 / 或粘接(实例:机动车辆、航天、铁路、航海以及航空)、组装各种多样的材料(金属、塑料、天然的以及合成的橡胶、木材、板、聚碳酸酯、陶器、砖、陶瓷、玻璃、石材、混凝土以及砌筑单元)、对电气导体进行绝缘、对电子电路进行涂覆,以及制备用于制造由合成树脂或泡沫制成的物品的模具。

[0236] 具体地,根据本发明的弹性体前体组合物可用作作为一种涂层底物用于生产涂层,例如,这些涂层是释放涂层和 / 或在性质上是防水的,或用于生产敷料或贴剂。

[0237] 本发明的另一个主题是通过根据本发明的并且如以上所定义的一种前体组合物 X 进行交联或固化而得到的一种弹性体。

[0238] 本发明的另一个主题包括根据本发明的并且如以上所定义的至少一种催化组合物 Y' 用于由一种硅酮底物合成硅酮弹性体的用途,该硅酮底物包括通过缩聚反应可聚合的或可交联的并且具有 25°C 下在 10mPa. s 与  $1.5 \times 10^6$  mPa. s 之间的动态粘度的一种油或胶质 B。

[0239] 因而,本发明还涉及一种用于制备涂覆的支撑体 Y 的方法,包括以下步骤 a)、b) 以及 c):

[0240] a) 制备如以上所定义的一种基于硅酮的弹性体前体组合物 X,

[0241] b) 然后将所述基于硅酮的弹性体前体组合物 X 连续地或分批地沉积到一个柔性支撑体上,该柔性支撑体可由织物、纸、聚氯乙烯、聚酯、聚丙烯、聚酰胺、聚乙烯、聚氨酯、玻璃纤维无纺布、或聚对苯二甲酸乙二酯制成,并且

[0242] c) 任选地通过在 40°C 与 130°C 之间的温度下进行加热使所述组合物 X 交联,以使所述组合物 X 固化并且从而得到涂覆的支撑体 Y。

[0243] 有利的是,在这样一种方法中,组合物 X 包括

[0244] - 至少一种聚有机硅氧烷油或胶质 C,所述油或胶质 C 是 (i) 借助缩聚反应可交联的并且具有 (ii) 25°C 下在 10mPa. s 与  $1.5 \times 10^6$  mPa. s 之间的动态粘度;以及

[0245] - 一种交联剂 D,该交联剂是一种硅酮树脂,该硅酮树脂的羟基官能团重量含量是在按重量计 0.1% 与 20% 之间。

[0246] 根据这种方法,可以通过在用于涂覆纸的工业机器上使用的装置(如一个五辊涂覆头、气刀系统或均衡棒系统),将这些组合物涂到柔性支撑体或材料上,并且然后通过移动穿过被加热到例如 40°C 与 130°C 之间(例如,100°C 与 110°C 之间)的温度下的隧道窑进行固化。

[0247] 所述组合物可以沉积在任何柔性材料或基底上,如各种类型(超级压光的、有涂层的、玻璃纸)的纸、卡纸板、纤维素片、金属片、塑料膜(聚酯、聚乙烯、聚丙烯等)。

[0248] 所沉积的组合物量为每  $m^2$  的要处理的面积约 0.5 至 2g,这与约 0.5 至  $2 \mu m$  的层沉积相对应。

[0249] 随后可以使如此涂覆的材料或支撑体与任何压敏的橡胶、丙烯酸的或其他粘合剂材料相接触。该粘合剂材料之后可容易地从所述支撑体或材料上分开。

[0250] 涂覆有硅酮膜的柔性支撑体可以是,例如:

- [0251] - 一种胶带,其内表面涂覆有一个压敏粘合剂层并且其外表面包括该硅酮涂层;
- [0252] - 或用于保护自粘的或压敏粘合剂元件的粘合剂面的一种纸或聚合物膜;
- [0253] - 或一种聚氯乙烯(PVC)、聚丙烯、聚乙烯或聚对苯二甲酸乙二酯类型的聚合物膜。
- [0254] 在一个具体实施例中,该涂覆的支撑体 Y 是一种敷料。
- [0255] 根据本发明的这些组合物还用在油漆上的释放涂层、电气和电子部件的封装、以及纺织品的涂层的领域中,以及还有光纤的护套的领域中。
- [0256] 本发明的一个主题还是通过对根据本发明的并且如以上所定义的组合物 X 进行交联和 / 或固化得到的任何涂层。这些涂层可以是清漆、粘合剂涂层、释放涂层和 / 或油墨类型的。
- [0257] 本发明还针对:
- [0258] - 由一种固体材料组成的任何物品,其至少一个表面涂覆有上述热聚合和 / 或交联的组合物 X;
- [0259] - 以及还有通过对上述组合物 X 进行交联得到的一种交联的硅酮泡沫。
- [0260] 在阅读以下实例时本发明的其他优点和特征将会显现出来,这些实例以说明的方式给出并且绝非限制性的。

## 具体实施方式

### [0261] 实例

[0262] 1) 由 N-杂环的碳烯(NHC)催化的脱烷氧基缩聚以及室温下与锡盐的比较

[0263] 单组分组合物的 RTV1 试验:将一种聚二甲基硅氧烷油与一种缩聚催化剂混合,该聚二甲基硅氧烷油在其每个末端处由一个乙烯基二甲氧基甲硅烷基单元所封闭、并且由具有 100mPa. s 的粘度的一种  $\alpha, \omega$ -二羟基化的聚二甲基硅氧烷油以及乙烯基三甲氧基硅烷(VTMO)在氢氧化锂作为功能化催化剂存在的情况下制备的,该缩聚催化剂是二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、或者是由甲醇中按重量计 30% 的溶液中的碳烯 NHC-<sup>t</sup>Bu (1,3-二叔丁基咪唑啉亚基)形成的根据本发明的一种催化组合物。

[0264] 双组分组合物的 RTV2 试验:将一种具有 100mPa. s 的粘度的  $\alpha, \omega$ -二羟基化的聚二甲基硅氧烷油与硅酸乙酯(Si(OEt)<sub>4</sub>/OH 摩尔比等于 1)或同样重量的预缩合硅酸乙酯,并且与作为缩聚催化剂的二月桂酸二丁基锡(DBTDL)或者根据本发明的一种催化组合物进行混合,该催化组合物包括甲醇中按重量计 30% 的在溶液中的碳烯 NHC-<sup>t</sup>Bu。

[0265] 在这些试验中 DBTDL 的用量为每摩尔 OH (由该油提供)0.5mol 的催化剂,即,对于 4.5g 的  $\alpha, \omega$ -二羟基化的聚二甲基硅氧烷油(每克含有 0.55mmol 的 OH)而言 1.24mmol 的 DBTDL。

[0266] 在根据本发明的催化组合物的情况下,进行了每摩尔 OH 为 0.02、0.1 以及 0.2mol 的碳烯的试验。

[0267] 表 1 给出了对于每个试验为了得到相同程度的脱烷氧基缩聚所需的反应时间。

[0268] 表 1:得到相同程度的脱烷氧基缩聚所需的反应时间

[0269]

试验	催化剂	mol 催化剂/mol OH	RTV2 试验, 交联剂 = Si(OEt) <sub>4</sub>	RTV1 试验
1	DBTDL	0.5	1h10	0h30
2	NHC-tBu	0.02	1h30 *	24h
3	NHC-tBu	0.1	0h03	5h
4	NHC-tBu	0.2		1h40

[0270] \*1h 使用预缩合的硅酸乙酯

[0271] 这些试验表明,根据本发明的催化组合物(在甲醇中按重量计 30% 的溶液中的碳烯 NHC-tBu)在 RTV2 中是一种非常好的催化剂,这是因为在每摩尔 OH 为 0.1mol 碳烯的情况下,3 分钟内就获得了与在每摩尔 OH 为 0.5mol 锡催化剂的情况下 1 小时 10 分钟内获得的相当的转化度。

[0272] 对于 RTV1 试验,当从每摩尔 OH 为 0.5mol 锡催化剂变为每摩尔 OH 为 0.2mol 碳烯催化剂(催化剂的摩尔数减少了 60%)时,得到相同的转化度所需的时间增加了大约 60%。因此它们的活性相当。

[0273] 2) 室温下在一种硅酮油、预缩合的硅酸乙酯以及一种溶液中的 NHC 碳烯存在的情况下生产弹性体

[0274] 试验 5-a:将 50g 具有 14000mPa.s 的粘度的  $\alpha, \omega$ -二羟基化的聚二甲基硅氧烷油与 0.38g 的以每千克 14mol OEt 的预缩合的硅酸乙酯(即, OEt/OH 摩尔比 =2.92)、以及根据本发明的一种催化组合物进行混合,该催化组合物由在甲醇中按重量计 30% 的溶液中的 0.21mmol 的碳烯催化剂 NHC-tBu 形成,这相当于每摩尔 OH 为 0.09mol 碳烯催化剂。混合后,立即得到了一种凝胶,结果产生了一种发粘的、糊状的弹性体。

[0275] 试验 5-b:将 50g 具有 14000mPa.s 的粘度的  $\alpha, \omega$ -二羟基化的聚二甲基硅氧烷油与 0.38g 的以每千克 14mol OEt 的预缩合的硅酸乙酯(即, OEt/OH 摩尔比 =2.92)、以及甲醇中按重量计 30% 的溶液中的 0.043mmol 的碳烯催化剂 NHC-tBu 进行混合。得到了一种具有 1 至 2h 的罐藏期的凝胶,该凝胶结果产生了一种弹性的、发粘的、透明的弹性体。

[0276] 如果用相同摩尔量的碳烯 NHC-Cy (甲醇溶液中的 1,3-二环己基咪唑烷亚基)代替甲醇中按重量计 30% 的溶液中的碳烯 NHC-tBu,得到相同的结果。

[0277] 非常少量的根据本发明的催化剂就足以催化该缩聚作用并且从而得到一种弹性体。

[0278] 在降低交联剂的量的同时进行了其他试验,以便具有小于 1 的初始 OEt/OH 比:罐藏期是相同的,在 1 与 2h 之间,弹性更大,但在所有情况下所得的材料都是一种透明的、弹性的、柔性的、发粘的凝胶,几天后其特性仍然稳定。

[0279] 试验 5-c:将 50g 具有 14000mPa.s 的粘度的  $\alpha, \omega$ -二羟基化的聚二甲基硅氧烷油与 0.27g 的以每千克 14mol OEt 的预缩合的硅酸乙酯(即, OEt/OH 摩尔比 =0.9)、以及甲醇中按重量计 30% 的溶液中的 0.043mmol 的碳烯催化剂 NHC-tBu 进行混合。得到了一种具有 1 至 2h 的罐藏期的凝胶,这结果产生了一种弹性的、发粘的、透明的弹性体。

[0280] 试验 5-d:将 50g 具有 14000mPa.s 的粘度的  $\alpha, \omega$ -二羟基化的聚二甲基硅氧烷油与 0.095g 的以每千克 14mol OEt 的预缩合的硅酸乙酯(OEt/OH 摩尔比 =0.73)、以及甲醇中按重量计 30% 的溶液中的 0.043mmol 的碳烯催化剂 NHC-tBu 进行混合,这对应于。得到

了一种具有 1 至 2h 的罐藏期的凝胶,这结果产生了一种弹性的、发粘的、透明的弹性体。

[0281] 3) 室温下由 N- 杂环碳烯(NHC)催化的脱氢缩聚

[0282] 由以下材料来制备两种催化组合物:

[0283] - 处于纯的结晶形式的并且在甲醇溶液(按重量计 30%)中的 N- 杂环碳烯 -tBu (NHC-tBu),以及

[0284] - 在乙醇溶液(按重量计 40%)或甲醇溶液(按重量计 30%)中的一种碳烯 NHC-Cy。

[0285] 试验 6:具有 100mPa. s 的粘度的  $\alpha$ ,  $\omega$ -二羟基化的聚二甲基硅氧烷油以及处于晶体形式的碳烯 NHC-tBu

[0286] 在按重量计 0.5%的晶体形式的 NHC-tBu 存在的情况下放入一种具有 100mPa. s 的粘度的  $\alpha$ ,  $\omega$ -二羟基化的聚二甲基硅氧烷油(每 10g 油为 0.28mmol 的 NHC-tBu),在室温下进行搅拌以便实现脱氢缩合反应。搅拌 30 分钟后该介质变得浑浊,一小时后停止搅拌(粘度增加),并且 24h 后,得到一种具有非常高粘度(无法测量,但大于 200000mPa. s)的胶质。

[0287] 试验 7:具有 100mPa. s 的粘度的  $\alpha$ ,  $\omega$ -二羟基化的聚二甲基硅氧烷油和乙醇溶液中的碳烯 NHC-Cy

[0288] 使用与试验 6 中相同的实验条件,除了用乙醇溶液中相同摩尔量的 NHC-Cy (按重量计 40%)代替该催化组合物。在室温下搅拌 24h 后,得到了一种具有 116000mPa. s 的粘度的油,并且在 80°C 下加热 4h 后,得到了一种具有非常高粘度(>200000mPa. s,但无法测量)的胶质。

[0289] 以下表 2 给出了由尺寸排阻色谱法(GPC)分析出的根据试验 1 和 2 得到的胶质的特性。

[0290] 表 2

[0291]

	<b>Mp</b>	<b>Mn</b>	<b>Mw</b>	<b>PD</b>	<b>重量组成</b>
具有 100 mPa.s 的粘度的 $\alpha$ , $\omega$ -二羟基化的 PDMS 油	5630	3410	7160	1.29	23% 在 63100 与 10000 之间 73%在 10000 与 1000 之间
试验 6 的胶质	88 310	24 190	108 770	4.5	39% 在 1155620 与 100000 之间 53% 在 100000 与 10000 之间 7%在 10000 与 1000 之间
试验 7 的胶质	238 320	165 100	381 200	2.3	86% 在 4877500 与 100000 之间 14% 在 100000 与 10000 之间

[0292] 试验 8 :具有 14000mPa. s 的粘度的  $\alpha, \omega$ -二羟基化的聚二甲基硅氧烷油和在甲醇溶液中的碳烯

[0293] 在由甲醇溶液中按重量计 0.1% 的 NHC-tBu 形成的一种催化组合物存在的情况下,放入一种具有 14000mPa. s 的粘度的  $\alpha, \omega$ -二羟基化的聚二甲基硅氧烷油 (按重量计 30%)。

[0294] 以下表 3 示出了由试验 8 得到的混合物的粘度的监测情况 (以 mPa. s 表示), 并且表 4 示出了尺寸排阻色谱法 (GPC) 的分析结果。

[0295] 表 3

时 间 (h)	粘 度 (mPa.s)
0.0	15 720
0.1	16 100
0.3	17 440
0.6	19 000
0.9	21 160
1.1	23 250
2.1	32 040
3.1	43 560
3.6	48 060
4.8	67 320
6.0	85 080
6.9	99 360
20.9	> 200 000

[0296]

[0297] 表 4

[0298]

时间	Mp	Mn	Mw	PD	重量组成
0 $\alpha, \omega$ -OH PDMS 油	54 230	44 900	73 400	1.64	23% 在 735000 与 100000 之间 76% 在 100000 与 10000 之间
24 h	109 000	92 600	203 700	2.2	61.3% 在 2550500 与

[0299]

					100000 之间 38% 在 100000 与 10000 之间
25 天	204 000	157 300	367 600	2.3	82.5% 在 5370000 与 100000 之间 17.5% 在 100000 与 10000 之间

[0300] 试验 9 至 13 :

[0301] 关于各个测试,将下文表 5 中详细说明的这些成分在室温下与一种催化组合物进行混合,该催化组合物是由按重量计 0.1% 的碳烯 NHC-Cy(在甲醇溶液中按重量计 31%)(即,每 100g 的混合物为 0.42mmol 的 NHC-Cy)形成的。

[0302] 表 4 的不同组分为:

[0303] • 具有 750mPa. s 的粘度的一种  $\alpha, \omega$ -二羟基化的聚二甲基硅氧烷油,表示为“H750”,

[0304] • 具有 14000mPa. s 的粘度的一种  $\alpha, \omega$ -二羟基化的聚二甲基硅氧烷油,含有 0.0324mmol OH/g,表示为“H14000”,以及

[0305] • 总共包含 0.547mmol OH/g 并且其中  $T^{OH}/D^{OH}$ 比 =7.72 的一种支链的羟基化硅酮油,表示为“OH 交联剂 A”。

[0306] 试验 12 对应于在 H14000 油中的 OH 与该交联剂 A 的 OH 之间的化学计量比,并且试验 13 对应于存在的(在 H14000 油以及 OH 交联剂 A 中)所有  $D^{OH}$ 相对于该 OH 交联剂 A 的  $T^{OH}$ 而言的化学计量比。

[0307] 表 5

试验	9	10	11	12	13
<b>H750</b>		80 g			
<b>H14000</b>			80 g	93.74 g	92 g
<b>OH 交联剂 A</b>	100 g	20 g	20 g	6.26 g	8 g

[0309] 对于所进行的所有试验 9 至 13,混合物的罐藏期均是大于两小时。在下文中详述了所得到的各种弹性体的特性。

[0310] 试验 9 :在 18 小时的时候是胶状的、有弹性的、不粘的,之后是硬的并且脆的。

[0311] 试验 10 :在 18 小时的时候是胶状的、轻微发粘的,3 天的时候是坚固的、不是非常粘的,7 天的时候是硬的、不粘的。

[0312] 试验 11 :18 小时的时候是胶状的、强烈发粘的并且有弹性的,3 天的时候是有弹性的、非常粘的,7 天和 14 天的时候是硬的、发粘的。

[0313] 试验 12 至 13 :18h 后是胶状的但表面为油状,3 天后上部膜涂层没有交联,7 天和 14 天的时候是相当有弹性的并且发粘的。

[0314] 将试验 9 至 13 的组合物的一部分在烤钵中铺展为一个薄层,并使其达到 120℃。对于所有试验,都在少于 5 分钟内得到了一种不粘的交联的弹性体。

[0315] 试验 14 至 19 :

[0316] 为了比较碳烯 NHC-Cy (甲醇溶液中按重量计 31%)和 NHC-tBu (甲醇溶液中按重量计 30%)的活性,将下文表 6 中详述的组分在室温下与 0.21mmol 的碳烯进行混合。表 6 中的不同组分为如上所描述的“H14000”油以及每克包含 0.303mmol 的 OH、表示为“OH 交联剂 B”的一种羟基化树脂。试验 16 以及 17 是在该油与该树脂之间的化学计量比下进行的。

[0317] 表 6

试验	14	15	16	17	18	19
<b>NHC-Cy</b>	x		x		x	x
<b>NHC-tBu</b>		x		x		
[0318] <b>H14000</b>	37.4g	37.4g	37.4g	37.4g	37.4g	37.4g
<b>OH 交联剂 B</b>	2 g	2 g	4 g	4 g	8 g	12 g
<b>罐藏期</b>	1h30	2h	2h30	3h30	4h15	6h

[0319] 由不同组合物得到的罐藏期的范围是在 1 小时 30 分钟与 6 小时之间。在下文中详述了所得到的不同弹性体的特性。

[0320] 试验 14 至 16 :3 小时 30 分钟的时候为发粘的凝胶,6 小时 30 分钟的时候为发粘的弹性体,22 小时的时候是不粘的。

[0321] 试验 15 至 17 :3 小时 30 分钟的时候为发粘的凝胶,22 小时和 14 天的时候为发粘的弹性体。

[0322] 试验 18 至 19 :22 小时的时候为不粘的弹性体。

[0323] 用与试验 9 至 13 相同的方式,将试验 14 至 19 的组合物的一部分在烤钵中铺展为一个薄层,并使其达到 120°C。对于所有这些试验,都在少于 5 分钟内得到了一种不粘的交联的弹性体。

[0324] 这些结果表明,在醇溶液中的碳烯允许在一种  $\alpha, \omega$ -二羟基化的聚二甲基硅氧烷油与一种包括 D<sup>OH</sup>和 T<sup>OH</sup>基序的树脂之间发生反应以便在 120°C 下几分钟内就得到薄层形式的弹性体,而不管该树脂如何包括 D<sup>OH</sup>和 T<sup>OH</sup>甲硅烷氧基单元、 $\alpha, \omega$ -二羟基化的聚二甲基硅氧烷油以及两者的比例。

[0325] 在这些 D<sup>OH</sup>和 T<sup>OH</sup>甲硅烷氧基单元中,除羟基官能团以外的取代基是甲基。