

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102300934 B

(45) 授权公告日 2013.12.25

(21) 申请号 201080006126.X

C08K 5/54 (2006.01)

(22) 申请日 2010.01.26

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

102009000556.0 2009.02.02 DE

JP 2007131799 A, 2007.05.31, 说明书第 [0005], [0009], [0011], [0080] 段.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011.07.29

CN 1173885 A, 1998.02.18, 权利要求 1, 46.

US 4525565 A, 1985.06.25, 权利要求 1-9, 表 1.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/050850 2010.01.26

审查员 袁海宾

(87) PCT申请的公布数据

W02010/086299 DE 2010.08.05

(73) 专利权人 瓦克化学股份公司

地址 德国慕尼黑

(72) 发明人 A·罗舍尔 H·J·埃贝勒

M·霍夫曼 U·沙姆

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 过晓东

(51) Int. Cl.

C08L 83/04 (2006.01)

C08K 5/057 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

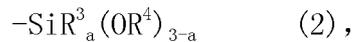
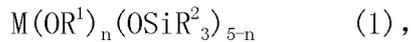
(54) 发明名称

包含铌或钽缩合催化剂的烷氧基交联的橡胶混合物

(57) 摘要

本发明提供烷氧基交联的橡胶混合物 (M), 其包含通式 (1) 的化合物和具有通式 (2) 的端基的聚合物:  $M(OR^1)_n(OSiR^2_3)_{5-n}$  (1),  $-SiR^3_a(OR^4)_{3-a}$  (2), 其中 M 为 Nb 或 Ta,  $R^1, R^2, R^3$  和  $R^4$  为具有 1-10 个碳原子的烷基, n 为 1、2、3 或 4, 以及 a 为 0 或 1。

1. 烷氧基交联的橡胶混合物(M),其包含通式(1)的化合物和具有通式(2)的端基的聚合物:



其中

M 为 Nb 或 Ta,

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 为具有 1-10 个碳原子的烃基,

n 为 1、2、3 或 4, 以及

a 为 0 或 1。

2. 权利要求 1 的烷氧基交联的橡胶混合物(M),其中所述烃基 R<sup>1</sup> 选自甲基、乙基、丙基和苯基。

3. 权利要求 1 或 2 的烷氧基交联的橡胶混合物(M),其中所述烃基 R<sup>2</sup> 选自甲基、乙基、丙基和苯基。

4. 权利要求 1 的烷氧基交联的橡胶混合物(M),其中基于整个混合物(M),所述通式(1)的 Nb 化合物和 Ta 化合物的添加量为 0.1-10 重量%。

5. 权利要求 1 的烷氧基交联的橡胶混合物(M),其是单组分硅橡胶混合物(RTV-1 混合物)。

6. 权利要求 1 的烷氧基交联的橡胶混合物(M),其中所述具有通式(2)的端基的聚合物为通式(3)的烷氧基封端的聚有机硅氧烷:



其中, a、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 如权利要求 1 所定义,

R 与 R<sup>3</sup> 的定义相同, 以及

m 为 20-2000 的值。

7. 权利要求 6 的烷氧基交联的橡胶混合物(M),其中 R 为甲基。

## 包含铌或钽缩合催化剂的烷氧基交联的橡胶混合物

[0001] 本发明涉及用湿气交联的橡胶混合物,其包含铌化合物或钽化合物和具有烷氧基甲硅烷端基的聚合物。

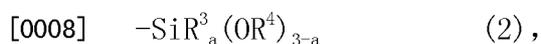
[0002] 可在室温下在无水条件下储存但在进入水时发生交联的硅橡胶混合物在很早以前就是已知的,这特别适用于单组分硅橡胶混合物(RTV-1)。大量的这些产品在建筑工业中被用作例如接缝组合物。RTV-1体系通常包含大部分线型的聚硅氧烷、具有交联作用的包含可容易水解的基团的化合物、增塑剂和任选存在的其它添加剂例如交联催化剂、加工助剂、颜料和填料。目前主要使用的交联催化剂是 Sn 催化剂,例如二乙酸二丁基锡或月桂酸二丁基锡。然而,最近对这些锡衍生物的毒性分类导致对这些化合物的批评不断,其允许的使用量也相应被降低。因此,在与食物、药物或假体接触的弹性体中禁止使用 Sn 催化剂。中长期来看含 Sn 催化剂体系有被完全禁止的可能性。因此,需要一种可在不含锡催化剂的情况下使用但是同时具有与传统锡体系相当的硬化性能的体系。

[0003] 在专利文献中已公开了各种不含 Sn 的催化剂体系,尤其是使用 Ti 化合物和 Zr 化合物。例如,US 3,334,067 描述了使用催化剂如  $Ti(OiPr)_2(acac)_2$  或者二异丙氧二(乙氧乙酰乙酰)合酐,其与标准的 Sn 催化剂相比具有提高的保存期。在 US 3,542,901 中尤其提到了其它钛螯合物化合物。这些类型的催化剂的缺点在于变黄和与胺偶联剂的不相容。EP 102,268 要求保护使用甲硅烷氧基钛化合物如  $Ti(OSiMe_3)_4$  或  $Ti(OSiMe_3)_2(OiBu)_2$ , 或者烷氧基锆如  $Zr(OiBu)_4$ 。在 JP 2004-238617A 中甲硅烷氧基取代的 Zr 化合物也被用作缩合催化剂。JP 2007-131799A 描述了通式  $M(OR)_5$ , 其中  $M = Nb, Ta$ ;  $R =$  烷基的铌和钽烷氧基化合物,其非常容易水解。

[0004] 所有这些不含 Sn 化合物的共同特征是与熟悉的 Sn 体系相比具有不利的性能,例如橡胶组合物变色、或过度容易水解、或不足的保存期。

[0005] 本发明的目的是提供不含 Sn 的烷氧基交联的橡胶混合物,其是无毒的,并且提供足够快速的不发粘的硬化。

[0006] 本发明提供的烷氧基交联的橡胶混合物(M)包含通式(1)的化合物和具有通式(2)的端基的聚合物:



[0009] 其中

[0010] M 为 Nb 或 Ta,

[0011]  $R^1, R^2, R^3$  和  $R^4$  为具有 1-10 个碳原子的烷基,

[0012] n 为 1、2、3 或 4, 以及

[0013] a 为 0 或 1。

[0014] 橡胶混合物(M)利用湿气,特别是大气湿气进行烷氧基交联,其是不含 Sn 的,无毒的,并且显示出足够高的反应速率和不发粘的硬化。

[0015] 而且,通式(1)的 Nb 化合物和 Ta 化合物与 JP 2007-131799A 中使用的有机官能铌化合物和有机官能钽化合物相比,较不易水解。

[0016] 烃基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  可以是取代的,尤其是卤素取代的,线性、环状、支链、芳族的,饱和或不饱和的基团。优选烃基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  具有 1-6 个碳原子,特别优选烷基和苯基。优选的卤素取代基为氟和氯。特别优选甲基、乙基、丙基和苯基。

[0017] 通式 (1) 的 Nb 化合物和 Ta 化合物的制备以前已经被描述过 (D. C. Bradley, I. M. Thomas, JCS, 1959, 3404-3411)。例如,  $Nb(OSiEt_3)_5$  或  $Ta(OSiEt_3)_5$  可通过  $Nb(OEt)_5$  或  $Ta(OEt)_5$  与三乙基甲硅烷醇的反应而得到。

[0018] 通式 (1) 的 Nb 化合物和 Ta 化合物作为交联催化剂的添加量,基于整个混合物 (M),通常为至少 0.1 重量%,特别是至少 0.5 重量%,并且优选至多 10 重量%,特别是至多 3 重量%。

[0019] 烷氧基交联的橡胶混合物是可交联从烷氧基甲硅烷端基消除醇得到弹性体的任何期望的混合物。其实例为基于聚有机硅氧烷的混合物、基于聚醚的混合物、基于聚酯的混合物、基于聚氨酯的混合物、基于聚脲的混合物、和基于聚有机硅氧烷的共聚物、聚醚的共聚物、聚酯的共聚物、聚氨酯的共聚物、和聚脲的共聚物的混合物,在所有情况下均具有烷氧基甲硅烷端基。

[0020] 通式 (1) 的 Nb 化合物和 Ta 化合物作为缩合催化剂在  $\alpha$ ,  $\omega$ -OH 官能聚二甲基硅氧烷与烷氧基官能交联剂的交联中具有非常好的性能。通式 (1) 的化合物保证了 RTV-1 体系好的保存期。因此,烷氧基交联的橡胶混合物 (M) 优选是单组分硅橡胶混合物 (RTV-1 混合物)。

[0021] RTV-1 混合物 (M) 优选包含通式 (3) 的烷氧基封端的聚有机硅氧烷作为具有通式 (2) 的端基的聚合物:

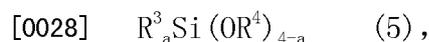


[0023] 其中,  $a$ 、 $R^3$  和  $R^4$  如上所定义,

[0024]  $R$  与  $R^3$  的定义相同,以及

[0025]  $m$  为 20-2000 的值。

[0026] 通式 (3) 的烷氧基封端的聚有机硅氧烷可通过至少一种通式 (4) 的羟基封端的聚有机硅氧烷与至少一种通式 (5) 的烷氧基硅烷的反应而得到:



[0029] 其中  $a$ 、 $m$ 、 $R$ 、 $R^3$  和  $R^4$  如上所定义。

[0030] 在发生缩合(消除醇)期间形成想要的通式 (3) 的烷氧基封端的聚有机硅氧烷。

[0031] 所述反应通常使用二羟基聚二甲基硅氧烷,其中  $R$  定义为甲基。优选的烷氧基硅烷的实例为甲基三甲氧基硅烷和乙烯基三甲氧基硅烷。

[0032] 通式 (3) 的烷氧基封端的聚有机硅氧烷在 25°C 下测量的粘度优选为至少 100mPa.s,特别是至少 20000mPa.s,并且优选至多 700000mPa.s,特别是至多 350000mPa.s。

[0033] 优选 RTV-1 混合物 (M) 包含至少 35 重量%,特别是至少 45 重量%,并且优选至多 80 重量%,特别是至多 70 重量%的通式 (3) 的聚有机硅氧烷。

[0034] 优选 RTV-1 混合物 (M) 包含交联剂、增塑剂、填料和任选存在的其它已知添加剂如稳定剂和颜料。

[0035] 用于混合物 (M) 的填料的实例为非补强填料,即 BET 表面积至多 50m<sup>2</sup>/g 的填料,例

如涂覆羧酸的白垩,其它实例为石英、硅藻土、硅酸钙、硅酸锆、沸石、金属氧化物粉末如氧化铝、氧化钛、铁氧化物或氧化锌或这些的混合氧化物、硫酸钡、碳酸钙、石膏、氮化硅、碳化硅、氮化硼、玻璃粉末和塑料粉末如聚丙烯腈粉末;补强填料,即 BET 表面积大于  $50\text{m}^2/\text{g}$  的填料,例如热解二氧化硅、沉积二氧化硅、炭黑如炉黑和乙炔黑、和具有大 BET 表面积的混合硅-铝氧化物;纤维填料,例如石棉、以及合成纤维。

[0036] 这些填料可以被疏水化,例如通过用有机硅烷、或用有机硅氧烷、或用硬脂酸处理,或通过羟基醚化得到烷氧基而疏水化。可以使用一种填料,也可以使用至少两种填料的混合物。

[0037] 通过在 RTV-1 混合物 (M) 中添加具有高比表面积的填料来实现特定的机械性能,例如热解二氧化硅或沉积碳酸钙。

[0038] 如果使用补强二氧化硅作为唯一的填料,可以得到透明的 RTV-1 烷氧基组合物。

[0039] 优选混合物 (M),特别是 RTV-1 混合物 (M),包含至少 2 重量%,特别是至少 5 重量%,并且优选至多 40 重量%,特别是至多 15 重量%的填料。

[0040] 可用于 RTV-1 混合物 (M) 的增塑剂的实例为烷基芳族化合物、或在室温下为液体的用三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷。

[0041] 优选硅烷用作偶联剂,特别是氨基烷基官能硅烷、酸酐官能硅烷、和环氧官能硅烷。

[0042] 优选混合物 (M) 包含至少 0.5 重量%,并且至多 5 重量%,特别是至多 3 重量%的偶联剂。

[0043] 在混合物 (M),特别是 RTV-1 混合物 (M) 中优选的增塑剂为粘度为  $0.1-1\text{Pa}\cdot\text{s}$  的甲基封端聚二甲基硅氧烷。也可以使用其它有机化合物,例如特定的石蜡油作为增塑剂。混合物 (M) 不仅可使用上述组分,也可根据预定用途使用任何其它目前用于类似的缩合反应中的物质。

[0044] 上述式中所有符号的定义彼此独立。在所有式中硅原子均是四价。

[0045] 在下面本发明的实施例和对比实施例中,除非另外指明,所有量和百分比数据均基于重量,所有反应均在  $0.10\text{MPa}(\text{abs.})$  的压力和  $20^\circ\text{C}$  的温度下进行。

[0046] 本发明的实施例: $\alpha, \omega$ -OH 官能聚二甲基硅氧烷与烷氧基官能交联剂的使用甲硅烷氧基官能化合物  $\text{Ta}(\text{OEt})_4(\text{OSiMe}_3)$  的缩合交联

[0047] 将 3g 在  $25^\circ\text{C}$  下粘度为  $80000\text{mPa}\cdot\text{s}$  的  $\alpha, \omega$ -OH 官能聚二甲基硅氧烷 (25 重量%) 与 9g 甲苯 (75 重量%)、0.24g 乙烯基三甲氧基硅烷 (2 重量%) 和 30mg  $\text{Ta}(\text{OEt})_4(\text{OSiMe}_3)$  (1 重量%催化剂) 在烧瓶中混合。这得到透明的均匀组合物,其在 20 分钟后完全交联,并得到不粘弹性体。

[0048] 本发明实施例 2:

[0049] 当使用 3g 在  $25^\circ\text{C}$  下粘度为  $80000\text{mPa}\cdot\text{s}$  的  $\alpha, \omega$ -OH 官能聚二甲基硅氧烷 (25 重量%)、9g 甲苯 (75 重量%)、0.24g 乙烯基三甲氧基硅烷 (2 重量%) 和 30mg  $\text{Ta}(\text{OEt})_2(\text{OSiMe}_3)_3$  (1 重量%催化剂) 时,在 6 小时后产物是完全交联的组合物。

[0050] 使用  $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  的对比实施例:

[0051] 将 3g  $\alpha, \omega$ -OH 官能聚二甲基硅氧烷 (25 重量%) 与 9g 甲苯 (75 重量%)、0.24g 乙烯基三甲氧基硅烷 (2 重量%) 和 30mg  $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  (1 重量%催化剂) 在烧瓶中混合。这

得到透明的均匀组合物,其在 16 小时后完全交联得到不粘产物。

[0052] 母体 RTV-1 混合物的组成:

[0053] 在下面的实施例中各种交联催化剂与母体 RTV-1 混合物混合,所述 RTV-1 混合物由 100 重量份在 25℃ 下粘度为 80000mPa. s 的  $\alpha, \omega$ -OH 官能聚二甲基硅氧烷、40 重量份具有  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  端基的聚二甲基硅氧烷(在 25℃ 下粘度为 1000mPa. s)、3 重量份乙烯基三乙氧基硅烷和 3 重量份吗啉基甲基三乙氧基硅烷组成。在 24 小时内监控硬化过程。

[0054] 本发明实施例 3:

[0055] 使用该母体 RTV-1 混合物和 1 重量份  $\text{Ta}(\text{OEt})_2(\text{OSiMe}_3)_3$  在室温下 18 小时后,得到完全交联的不粘弹性体。

[0056] 本发明实施例 4:

[0057] 使用该母体 RTV-1 混合物和 1 重量份  $\text{Ta}(\text{OEt})_4(\text{OSiMe}_3)$  在室温下 18 小时后,得到完全交联的不粘弹性体。

[0058] 使用  $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  的对比实施例:

[0059] 使用该母体 RTV-1 混合物和 1 重量份  $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  在室温下 72 小时后,得到完全交联的不粘弹性体。