



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103249779 A

(43) 申请公布日 2013.08.14

(21) 申请号 201180058316.0 (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2011.11.25 C08L 101/10(2006.01)
(30) 优先权数据 C09D 201/10(2006.01)
10193625.0 2010.12.03 EP C09J 201/10(2006.01)
(85) PCT申请进入国家阶段日
2013.06.03
(86) PCT申请的申请数据
PCT/EP2011/070999 2011.11.25
(87) PCT申请的公布数据
W02012/072502 DE 2012.06.07
(71) 申请人 建筑研究和技术有限公司
地址 德国特洛斯特贝格
(72) 发明人 S·克拉普多尔 J·梅茨杰
B·沃尔瑟 H·马克
(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限
公司 11285
代理人 王媛 钟守期

权利要求书2页 说明书18页 附图1页

(54) 发明名称
可固化组合物

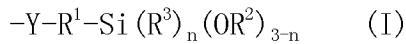
(57) 摘要

本发明涉及一种组合物,其包含:(A)至少5重量%的具有至少两个水-可固化的有机硅末端基团的有机预聚物P,(B)0.01重量%-3.0重量%的硼酸和/或硼酸酯,以及(C)0.01重量%-3.0重量%的胺组分。此外本发明还涉及用于固化这些组合物的方法以及硼酸和/或硼酸酯以及胺组分作为缩合催化剂的用途。

1. 组合物,包含:

- (A) 至少 5 重量%的具有至少两个水-可交联的有机硅末端基团的有机预聚物 P,
(B) 0.01 重量% -3.0 重量%的硼酸和 / 或硼酸酯,以及
(C) 0.01 重量% -3.0 重量%的胺组分。

2. 根据权利要求 1 的组合物,其特征在于所述预聚物 P 包含式 (I) 的有机硅末端基团:



其中 Y 代表二价的连接基团,

R¹ 代表具有 1-10 个碳原子的二价烃单元,

R² 为相同或不同的且各自独立地代表烷氧基基团,其中 R² 为具有 1-10 个碳原子的烷基基团和 / 或 OR² 为苯氧基基团、萘氧基基团、邻位、间位和 / 或对位被 C₁-C₂₀ 烷基、烷基芳基、烷氧基、苯基、取代的苯基、硫代烷基、硝基、卤素、腈基、羧基烷基、羧基酰胺、-NH₂ 和 / 或 NHR⁴ 基取代的苯氧基基团,其中 R⁴ 为直链、支链或环状的 C₁-C₂₀ 烷基基团,

R³ 为相同或不同的且各自独立地代表烷基、烯基、亚芳基、芳基烷基或烷基芳基,其各自具有 1-15 个碳原子,所述基团可含有氧和 / 或硫和 / 或氮原子,并且

n 代表 0、1 或 2。

3. 根据权利要求 2 的组合物,其特征在于 Y 代表 -N(C=O)-、-NR-、-NH- 或 -S- 或有有机聚硅氧烷,

R 代表具有 1-20 个碳原子的烷基基团或芳基基团,

OR² 为相同或不同的且各自独立地代表烷氧基基团,其中 R² 为具有 1-5 个碳原子的烷基基团。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的组合物,其特征在于硼酸和 / 或硼酸酯与胺组分的摩尔比为 1 : 0.003 至 1 : 300。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的组合物,其特征在于所述硼酸酯为至少一种选自以下的化合物:硼酸三-C₁-C₆ 烷基酯、二醇的酯、氨基醇和二醇的混合硼酸酯以及酸的酯。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项的组合物,其特征在于所述有机预聚物 P 为至少一种基于丙烯酸酯、聚氨酯、聚脲、聚醚和聚酯的聚合物化合物。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的组合物,其特征在于所述胺组分为至少一种选自以下的胺:丁胺、己胺、三乙胺、辛胺、月桂胺、二丁胺、3-(二甲基氨基)-1-丙胺、二氮杂双环辛烷(DABCO)、N-(2-羟基乙氧基乙基)-2-氮杂降冰片烷、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯和 / 或选自以下的至少一种潜在的胺:酮亚胺、醛亚胺、烯胺和噁唑烷。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项的组合物,其特征在于所述组合物包含至少一种来自以下的其他组分:助剂、添加剂、分散剂、成膜助剂、颜料、流变助剂、水清除剂、粘合剂促进剂、催化剂、增塑剂、光稳定剂、老化抑制剂、阻燃剂和 / 或抗微生物剂。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项的组合物,其特征在于所述组合物为粘合剂或密封剂或涂料。

10. 用于固化权利要求 1-9 中任一项的组合物方法,其中 (B) 为硼酸,其独立于双组分体系中的胺组分 (C) 存在并且各组分彼此混合。

11. 根据权利要求 10 的用于固化组合物方法,所述固化在不存在环境湿气下进行。

12. 用于固化权利要求 1-9 中任一项的组合物的方法,其中 (B) 为硼酸酯,且所述组合物为单组分体系的形式并暴露于环境湿气中。

13. 用于固化权利要求 1-9 中任一项的组合物的方法,其中 (B) 为硼酸,其密封在基质中,所述组合物为单组分体系的形式,且所述组合物经历如下的条件:在所述条件下硼酸从基质中释放出。

14. 用于固化权利要求 1-9 中任一项的组合物的方法,其中胺组分 (C) 密封在基质中,所述组合物为单组分体系的形式,且所述组合物经历如下的条件:在所述条件下胺组分 (C) 从基质中释放出。

15. 硼酸和 / 或硼酸酯以及胺组分作为权利要求 1-9 中任一项的组合物中的缩合催化剂的用途。

可固化组合物

[0001] 本发明涉及一种组合物,包含具有至少两个水-可交联的有机硅末端基团的有机预聚物、硼酸和/或硼酸酯以及胺组分。此外还公开了用于固化这些组合物的方法以及硼酸和/或硼酸酯以及胺组分作为缩合催化剂的用途。

[0002] 具有反应性有机硅末端基团——更具体是烷氧基甲硅烷基基团——的可固化聚合物体系是已知的。在大气湿气(其扩散入待固化的材料中)的存在下,并且在催化剂的存在下,烷氧基硅烷-封端的聚合物甚至在室温下也能够进行彼此间的缩合,伴随着烷氧基基团的消除。可固化聚合物的母体结构可以为,例如丙烯酸酯、聚氨酯、聚脲、聚碳酸酯、聚醚和聚酯。根据烷氧基甲硅烷基基团的用量及其结构,该体系可构成长链聚合物(热塑性塑料)、相对宽-网孔的三维网状物(弹性体)或高度交联的体系(热固性材料)。

[0003] 多年来,湿气固化的粘合剂和密封剂,以及清漆(varnish)和涂料在许多技术应用中已经发挥了重要的作用。基于以下片段的粘合剂和密封剂具有极宽的施用范围,所述片段包括甲硅烷化的聚氨酯(实例有来自 Momentive Performance Materials Inc. 的 **SPUR**[®] 聚合物、来自 Bayer Material Science AG 的 **Desmoseal**[®])、甲硅烷化的聚脲;甲硅烷基-封端的聚醚(例如来自 Kaneka Corp. 的 **MS-Polymer**[®]、来自 Hanse Chemie AG 的 ST 聚合物)以及 α , ω -甲硅烷基-封端的丙烯酸酯,或 acrylate telechele(例如来自 Kaneka Corp. 的 **X-MAP**[®])、以及甲硅烷化的多硫化物,并且其用于如下的配方中,所述配方适合例如在土木工程建筑、在飞机或汽车工业以及在造船业中的特定的最终用途。在对许多未通过引物进行表面预处理的基材具有宽泛的粘合范围的方面,这些粘合剂和密封剂更特别值得关注。

[0004] 用于使含有机硅末端基团的聚合物以及尤其是烷氧基硅烷-封端的聚合物固化的典型的催化剂为锡催化剂。然而,还有许多其他也适用的催化剂。

[0005] W02009/021928A1 涉及硅烷交联的可固化组合物及其在粘合剂和密封剂中的应用。作为控制固化速率的催化剂,特别引用了有机金属化合物,例如钛、铁、铋、锆、铝和锡。此外还有酸性化合物例如磷酸,对甲苯磺酸和胺。其他公开的固化催化剂为卤化硼。

[0006] 为了避免使用锡化合物作为用于粘合剂和密封剂的固化催化剂,并且为了在固化发生后获得特别好的弹性和拉伸性,W02009/133062 提出了一种首先使双官能的有机聚合物与有机官能的硅烷反应的方法。生成的预聚物随后与硅烷缩合催化剂混合,所述硅烷缩合催化剂选自第三主族和/或第四过渡族元素的化合物、以及杂环有机胺、这些元素化合物的胺络合物或其混合物,如果需要,还有其他化合物。

[0007] 在粘合剂粘合的方法和技术的上下文中,术语“开放时间(open time)”是指从开始施用粘合剂直至粘合物(adherend)连接的时间间隔,在该时间间隔内仍可获得最佳的粘结。超过该时间可在粘结的部分产生较差的机械性能。采用现有技术已知的催化剂,具有有机硅末端基团封端的预聚物在水的存在下立即开始反应。该反应伴随着粘度的迅速增加。然而,对于许多应用,能够在相同的粘度下设定更长的开放时间将是有利的,在该粘度内可在始终如一的质量下加工原料。随后,在某一时间点后,应当发生极迅速的固化,从而使该材料可迅速的用于其实际的预期目的或可进行其他的操作或构造步骤(如后续的涂覆)。

[0008] 因此,本发明的一个目的是提供一种可固化组合物,其在活化后拥有较长的开放时间——在该开放时间内所述组合物具有始终如一的粘度——并且随后极迅速的固化。在本文中,根据预期的用途,应当可在尽可能宽的界限内设定开放时间。此外,所获得的固化组合物因此应当具有良好的机械性能,更特别具有良好的弹性和拉伸性。此外,所述组合物应当不含锡化合物。

[0009] 该目的已经通过组合物的方式实现,所述组合物包含:

[0010] (A) 至少 5 重量%的具有至少两个水-可交联的有机硅末端基团的有机预聚物 P,

[0011] (B) 0.01 重量% -3.0 重量%的硼酸和 / 或硼酸酯,以及

[0012] (C) 0.01 重量% -3.0 重量%的胺组分。

[0013] 在一个优选的实施方案中,所述预聚物 P 包含式 (I) 的有机硅末端基团,

[0014] $-Y-R^1-Si(R^3)_n(OR^2)_{3-n}$ (I)

[0015] 其中 Y 代表二价连接基团,

[0016] R^1 代表具有 1-10 个碳原子的二价烃单元,

[0017] OR^2 为相同或不同的且各自独立地代表烷氧基基团,其中 R^2 为具有 1-10 个碳原子的烷基基团和 / 或 OR^2 为苯氧基基团、萘氧基基团、在邻位、间位和 / 或对位被 C_1-C_{20} 烷基、烷基芳基、烷氧基、苯基、取代的苯基、硫代烷基、硝基、卤素、腈基、羧基烷基、羧基酰胺、 $-NH_2$ 和 / 或 NHR^4 基团取代的苯氧基基团,其中 R^4 为直链、支链或环状的 C_1-C_{20} 烷基基团,例如,甲基、乙基、丙基(正、异)、丁基(正、异、仲)或苯基,

[0018] R^3 为相同或不同的且各自独立地代表各自具有 1-15 个碳原子的烷基、烯基、亚芳基、芳基烷基或烷基芳基,这些基团可含有氧和 / 或硫和 / 或氮原子,并且

[0019] n 代表 0、1 或 2。

[0020] 式 (I) 中的 Y 更特别优选代表 $-N(C=O)-$ 、 $-NR-$ 、 $-NH-$ 或 $-S-$ 或有机聚硅氧烷, R 代表具有 1-20 个碳原子的烷基基团或芳基基团,更特别为甲基、乙基、异丙基、正丙基、丁基(正、异、仲)基团、环己基、苯基和萘基,并且 OR^2 为相同或不同的且各自独立地代表烷氧基基团,其中 R^2 为具有 1-5 个碳原子的烷基基团。

[0021] 在一个具体的实施方案中,所述有机硅末端基团由式 (I) 的末端基团组成。

[0022] 令人惊讶地,已发现本发明的组合物相对于现有技术展示出可在很宽的范围内设定的开放时间,并且随后进行极快速的彻底固化(through-cure)。

[0023] 因此,本发明提供基于具有至少两个水-可交联的有机硅末端基团的预聚物 P 的组合物,其包含硼酸和 / 或硼酸酯以及胺组分。本发明的组合物特别优选为粘合剂或密封剂或涂料。此外,还可以选择性地包括油漆或清漆。

[0024] 烷氧基硅烷基团特别具有与水接触就水解的能力。在这种情况下,形成有机硅烷醇(含 1 个或多个硅烷醇基团($SiOH$ 基团)的有机硅化合物),再通过随后的缩合反应形成有机硅氧烷(含 1 个或多个硅氧烷基团($Si-O-Si$ 基团)的有机硅化合物)。该反应的结果是所述组合物固化。这个过程也被称作交联。对于该固化反应所需的水可来自空气(环境湿气)、可通过硼酸(B)与胺(C)的反应形成、或来自——例如通过刷涂(brush-coated)或喷射——与含水组分接触的组合物、或可来自在施用时的例如含水糊料的形式加入到组合物中的含水组分,所述糊料经由静态混合器混合加入。

[0025] 具有式 (I) 的有机硅末端基团的本发明的有机预聚物 P 可特别通过相应的预聚物

与合适的甲硅烷基化剂的反应来获得。在本发明的上下文中，合适的甲硅烷基化剂更具体为：

[0026] 1. 伯和 / 或仲氨基烷氧基硅烷； α 或 γ 位

[0027] 例如 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OR}^2)_3$

[0028] $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OR}^2)_3$

[0029] $\text{RNH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OR}^2)_3$

[0030] $\text{RNH}-\text{CH}_2-\text{CHMe}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OR}^2)_3$

[0031] 其中 R 为具有 1-20 个碳原子的烷基基团或芳基基团，更具体为甲基、乙基、异丙基、正丙基、丁基（正、异、仲）基团、环己基、苯基和萘基，

[0032] 2. 异氰酸基烷氧基硅烷； α 或 γ 位，

[0033] 3. 通过伯氨基烷氧基硅烷在 α 和 γ 位的迈克尔加成 (Michael addition)，然后闭环形成乙内酰脲来得到的产物，例如 US5364955。

[0034] 然而，还可以是至少两种预聚物 P 中所述化合物的混合物。

[0035] 在一个优选的实施方案中，感兴趣的甲硅烷基化剂组分更具体为含有氨基基团或异氰酸酯基团的烷氧基硅烷。含有氨基基团的适合的烷氧基硅烷特别为选自以下的化合物：3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-氨基-2-甲基丙基三甲氧基硅烷、4-氨基丁基三甲氧基硅烷、4-氨基丁基甲基二甲氧基硅烷、4-氨基-3-甲基丁基三甲氧基硅烷、4-氨基-3,3-二甲基丁基三甲氧基硅烷、4-氨基-3,3-二甲基丁基二甲氧基甲基硅烷、氨基甲基三甲氧基硅烷、氨基甲基二甲氧基甲基硅烷、氨基甲基甲氧基二甲基硅烷、氨基甲基三乙氧基硅烷、氨基甲基二乙氧基甲基硅烷、氨基甲基乙氧基二甲基硅烷、N-甲基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-甲基-3-氨基丙基二甲氧基硅烷、N-乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-乙基-3-氨基丙基二甲氧基甲基硅烷、N-丁基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-丁基-3-氨基丙基二甲氧基甲基硅烷、N-环己基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-环己基氨基甲基三乙氧基硅烷、环己基氨基甲基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-甲基-3-氨基-2-甲基丙基三甲氧基硅烷、N-甲基-3-氨基-2-甲基丙基二甲氧基甲基硅烷、N-乙基-3-氨基-2-甲基丙基三甲氧基硅烷、N-乙基-3-氨基-2-甲基丙基二甲氧基甲基硅烷、N-乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-乙基-3-氨基丙基二甲氧基甲基硅烷、N-苯基-4-氨基丁基三甲氧基硅烷、N-苯基氨基甲基二甲氧基甲基硅烷、N-苯基氨基甲基三甲氧基硅烷、N-环己基氨基甲基二甲氧基甲基硅烷、N-环己基氨基甲基三甲氧基硅烷、N-甲基氨基甲基二甲氧基甲基硅烷、N-乙基氨基甲基二甲氧基甲基硅烷、N-乙基氨基甲基三甲氧基硅烷、N-丙基氨基甲基二甲氧基甲基硅烷、N-丙基氨基甲基三甲氧基硅烷、N-丁基氨基甲基二甲氧基甲基硅烷、N-丁基氨基甲基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-[2-(2-氨基乙基氨基)乙基氨基]丙基三甲氧基硅烷、双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、双(二甲氧基(甲基)甲硅烷基丙基)胺、双(三甲氧基甲硅烷基甲基)胺、双(二甲氧基(甲基)甲硅烷基甲基)胺、3-脲基丙基三甲氧基硅烷、N-甲基[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]氨基甲酸酯、N-三甲氧基甲硅烷基甲基-0-甲基氨基甲酸酯、N-二甲氧基(甲基)甲硅烷基甲基氨基甲酸酯及其在硅上含乙氧基或异丙氧基基团或正丙氧基基团

或正丁氧基基团或异丁氧基基团或仲异丁氧基基团（而不是甲氧基基团）的类似物。

[0036] 含有异氰酸酯基团的适合的烷氧基硅烷特别为选自以下的化合物：异氰酸丙基三乙氧基硅烷、异氰酸丙基三甲氧基硅烷、异氰酸丙基甲基二乙氧基硅烷、异氰酸丙基甲基二甲氧基硅烷、异氰酸甲基三甲氧基硅烷、异氰酸甲基三乙氧基硅烷、异氰酸甲基甲基二乙氧基硅烷、异氰酸甲基甲基二甲氧基硅烷、异氰酸甲基二甲基甲氧基硅烷或异氰酸甲基二甲乙氧基硅烷，以及其带有异丙氧基或正丙氧基基团的类似物。

[0037] 在本发明的一个具体的实施方案中，式 (I) 中的 n 值为 0 或 1，这特别是存在三烷氧基甲硅烷基基团或二烷氧基甲硅烷基基团。二烷氧基甲硅烷基基团的特殊优势在于其相应的组合物在固化后与含有三烷氧基甲硅烷基基团的体系相比更有弹性且更柔软。因此，它们尤其适合用作密封剂。此外，一经固化，它们释放出更少的醇类并因此从生理学的角度来看也提供了施用的优势。在另一方面，带有三烷氧基甲硅烷基基团可获得更高的交联度，如果在固化后需要坚硬的实体，那么这是特别有利的。此外，三烷氧基甲硅烷基基团具有更高的反应性，因此交联更快，也因此降低了催化剂的需要量，并且它们在“冷流 (cold flow)”方面具有优势。在一个具体的实施方案中，因此 n 值为 0。

[0038] 本发明的关键是使用以基于组合物的总量计 0.01-3.0 重量%的量的硼酸和 / 或硼酸酯。本文中所用的量对于体系的开放时间以及彻底固化速率有显著影响。根据本发明体系所需要的开放时间，已发现优选 0.05-2.0 重量%，更优选为 0.1-1 重量%的硼酸和 / 或硼酸酯，基于组合物的总量计。

[0039] 在一个优选的实施方案中，硼酸酯为至少一种选自以下的化合物：硼酸三-C₁-C₆烷基酯，更特别为为硼酸三甲酯、硼酸三乙酯和 / 或硼酸三丙酯；二醇的酯，例如 2-丁氧基-2-硼-1,3-二氧戊环、2-乙氧基-4,5-二甲基-[1.3.2]-二氧杂硼烷、1-氮杂-5-硼-4,7,13-三氧杂双环 [3.3.3] 十一烷、4-甲基-2,6,7-三氧杂-1-硼双环 [2.2.2] 辛烷；以及氨基醇和二醇的混合的硼酸酯，例如 2-(2'-氨基乙氧基)-4,5-二甲基-[1.3.2]-二氧杂硼烷；酸的酯，例如硼酸三乙酯、或草酸或酒石酸的螯合物。

[0040] 此外，本发明的组合物中所用的胺组分及其量的选择对于体系的开放时间以及彻底固化的速率有关键的影响。根据本发明体系所需的开放时间，已证明优选 0.05-2.0 重量%，更优选为 0.1-1 重量%的胺组分，基于组合物的总量计。胺组分 (C) 可优选自为至少一种选自以下的胺：乙胺、丙胺、丁胺、己胺、辛胺、月桂胺、二丁基胺、三乙基胺、环己胺、乙醇胺、二乙醇胺、二亚乙基三胺、3-(二甲基氨基)-1-丙胺、五甲基二亚乙基三胺、苄胺、氨基官能的硅烷，更具体为 3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-氨基乙基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(β-氨基乙基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷和 N-(β-氨基乙基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷) 以及杂环有机胺，更具体为 N-甲基吡咯烷、N-甲基哌啶、N,N-二甲基哌嗪、二氮杂双环辛烷 (DABCO)、N-(2-羟基乙氧基乙基)-2-氮杂降冰片烷、1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一-7-烯 (DBU)、1,5-二氮杂双环 [4.3.0] 壬-5-烯、N-十二烷基-2-甲基咪唑、N-甲基咪唑、2-乙基-2-甲基咪唑、N-甲基吗啉、双(2-(2,6-二甲基-4-吗啉代)乙基)-(2-(4-吗啉代)乙基)胺、双(2-(2,6-二甲基-4-吗啉代)乙基)-(2-(2,6-二乙基-4-吗啉代)乙基)胺、三(2-(4-吗啉代)乙基)胺、三(2-(4-吗啉代)丙基)胺、三(2-(4-吗啉代)丁基)胺、三(2-(2,6-二甲基-4-吗啉代)乙基)胺、三(2-(2,6-二乙基-4-吗啉代)乙基)

胺、三(2-(2-甲基-4-吗啉代)乙基)胺、三(2-(2-乙基-4-吗啉代)乙基)胺、二甲基氨基丙基吗啉、双(吗啉代丙基)甲胺、二乙基氨基丙基吗啉、双(吗啉代丙基)乙胺、双(吗啉代丙基)丙胺、吗啉代丙基吡咯烷酮、N-吗啉代丙基-N'-甲基哌嗪、二吗啉代二乙基醚(DMDEE)和二-2,6-二甲基吗啉代乙基)醚;哌嗪类,例如N,N-二甲基哌嗪;胍类,例如N,N,N',N'-四甲基胍、二苯基胍和N,N-二乙基-N',N'-二丙基-N''-(4-氯苯基)胍。

[0041] 此外,胺组分还可以为在本发明组合物中仅释放胺的化合物,在这种情况下,更具体可为潜在的胺(latent amine)。根据本发明可用的潜在的胺的具体实例为由伯胺和酮制备的酮亚胺。适合的酮的实例包括丙酮、甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基异丙基酮、甲基异丁基酮、甲基异戊基酮、甲基戊基酮、二乙基酮、二丙基酮、环己酮。其他可用的潜在的胺为醛亚胺,更具体为伯胺与醛的反应产物、由仲胺与醛或酮制备的烯胺、以及由氨基醇与异氰酸酯制备的噁唑烷。可使用已经描述为组分C的胺作为胺。

[0042] 在另一个实施方案中,本发明的组合物包含封闭在基质中的胺组分(C),所述体系更特别为单组分体系。在这种情况下,所述胺组分(C)优选被封装。在一个优选实施方案中,所述胺组分(C)和基质采用芯-壳胶囊或基质胶囊的形式。更特别地,所述胶囊或基质胶囊的直径为50-3000 μm ,优选100-1500 μm ,更特别200-1000 μm 。

[0043] 基质优选为可溶胀的聚合物,例如记载于W02007093392的聚丙烯酸、含磺基基团的水溶性共聚物,或为无机基质如二氧化硅、钛的氧化物、硅胶,无机-有机杂合材料、可溶盐如氯化钙、藻酸盐、角叉菜胶、结冷胶(gellan gum)、直链淀粉和壳聚糖。根据所用的基质,本发明的混合物中的胺组分(C)可通过环境湿气的作用、剪切能量、辐射和/或pH的改变来释放。

[0044] 使用至少两种胺作为胺组分(C)也可以是有利的,在这种情况下,一种胺优选为选自己具体指明的氨基-官能的硅烷的粘合剂促进剂。

[0045] 已证明选自丁胺、己胺、三乙基胺、辛胺、月桂胺、二丁基胺、3-(二甲基氨基)-1-丙胺、二氮杂双环辛烷(DABCO)、N-(2-羟基乙氧基乙基)-2-氮杂降冰片烷、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一-7-烯(DBU)和1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯的胺特别适合。

[0046] 硼酸和/或硼酸酯与胺组分的摩尔比例可在较宽的范围内自由变化。如果该比例为1:0.003至1:300,尤其为1:0.05至1:20且极优选为1:0.1至1:10,则其是有利的。

[0047] 通过合适的选择胺组分与硼酸和/或硼酸酯的比例以及相对于组合物总量计的使用量,可在较宽的范围内调节开放时间。更特别地,该时间在0.5分钟至3天之间,优选5分钟至10小时,且特别优选10分钟至1小时。

[0048] 本发明的体系的一个特别的优势为随后快速彻底固化。如实施例中所描述测量彻底固化速率。彻底固化的速率可在较宽的范围内变化并且其取决于硼酸组分和胺组分的性质和用量。可能获得的平均彻底固化速率为10mm/少于2天。

[0049] 所述有机预聚物P优选为至少一种基于丙烯酸酯、聚氨酯、聚脲、聚醚和聚酯的聚合物。所述预聚物还可包含聚有机硅氧烷嵌段,例如其可通过H-封端的聚有机硅氧烷与带有乙烯基基团的聚合物结构单元进行氢化硅烷基化而纳入。此外,所述聚有机硅氧烷可包含反应基团,通过该反应基团所述聚有机硅氧烷共价地并入所述有机预聚物P中。在本文

中优选的反应基团为伯氨基和仲氨基基团、羟基基团、羧基基团和环氧基基团、三烷氧基硅烷以及(甲基)丙烯酸酯基团。

[0050] 当有机预聚物 P 的母体结构包含聚氨酯和聚脲时,这些结构由至少一种多元醇和 / 或多胺组分以及多异氰酸酯组分组成,且可任选包含增链剂。

[0051] 聚氨酯或聚脲预聚物的制备方式对于本发明不是关键的。因此,其可以是一步操作,其中多元醇和 / 或多胺组分、多异氰酸酯和增链剂彼此同时反应,如可发生在例如间歇式反应中;或者其可以是二步操作,其中例如先形成预聚物,随后再与增链剂反应。

[0052] 聚氨酯或聚脲也可另外包含其它结构单元,其更具体可为脲基甲酸酯、缩二脲、脲二酮或脲酸酯。然而,前述的基团仅是举例,且本发明的聚氨酯或聚脲还可包含其他结构单元。支化度对于本发明也不是关键的,所以可使用直链和高度支化的聚合物。

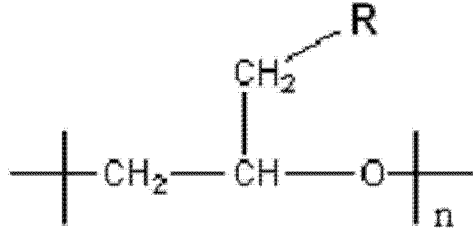
[0053] 在本发明的一个优选的实施方案中,存在于所述聚合物中的异氰酸酯组分与多元醇和 / 或多胺组分总量的摩尔比为 0.01-50,优选 0.5-1.8。

[0054] 所述异氰酸酯组分优选为脂族、环脂族、芳脂族和 / 或芳族化合物,优选为二异氰酸酯或三异氰酸酯、以及也可包括这些化合物的混合物。在本发明的上下文中,被认为优选的化合物为六亚甲基 1,6-二异氰酸酯(HDI)、HDI 二聚物、HDI 三聚物、1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲基环己烷(IPDI)、2,4-和 / 或 2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)和 / 或 4,4'-,2,4'-和 / 或 2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、聚合的 MDI、碳二亚胺-改性的 4,4'-MDI、间二甲苯二异氰酸酯(MXDI)、间或对四甲基二甲苯二异氰酸酯(m-TMXDI, p-TMXDI)、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(H12MDI)、萘 1,5-二异氰酸酯、环己烷 1,4-二异氰酸酯、氢化的二甲苯二异氰酸酯(H6XDI)、1-甲基-2,4-二异氰酸基环己烷、四甲氧基丁烷 1,4-二异氰酸酯、丁烷 1,4-二异氰酸酯、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、1-异氰酸基-1-甲基-4(3)-异氰酸甲基环己烷(IMCI)和 1,12-十二烷二异氰酸酯(C12DI)。此外还可以为 4-二氯苯基二异氰酸酯、二环己基甲烷 4,4'-二异氰酸酯、间苯二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、4-氯-1,3-亚苯基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、1,10-十亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸烷基酯二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、四甲基二甲苯二异氰酸酯、1,5-四氢萘二异氰酸酯、三异氰酸甲苯、亚甲基双(环己基)2,4'-二异氰酸酯以及 4-甲基环己烷 1,3-二异氰酸酯。特别适合的是每分子具有 2 个或 3 个异氰酸酯基团的多异氰酸酯。或者,可包括多异氰酸酯的混合物,在这种情况下,混合物中异氰酸酯基团的平均数目可更具体为 2.1-2.3、2.2-2.4 或 2.6-2.8。也可使用衍生的多异氰酸酯,实例为磺化的异氰酸酯、嵌段的异氰酸酯、异氰脲酸酯和缩二脲异氰酸酯。

[0055] 所述多元醇和 / 或多胺组分可优选为聚醚多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚丁二烯多元醇和聚碳酸酯多元醇,且还可以是这些化合物的混合物。所述多元醇和 / 或多胺优选包含 2-10 个、更优选包含 2-3 个羟基基团和 / 或氨基基团,且其具有重均分子量为 32-30000g/mol,更优选 90-18000g/mol。适合的多元醇优选为多羟基化合物,其在室温下为液体、玻璃状固体 / 无定形物或晶体。典型的实例包括双官能的聚丙二醇。还可优选使用环氧乙烷与环氧丙烷的含羟基的无规共聚物和 / 或嵌段共聚物。适合的聚醚多元醇为本身在聚氨酯化学中已知的聚醚,例如通过 KOH 或 DMC 催化的方式、使用起始物分子、由氧化苯乙烯、环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、四氢呋喃或环氧氯丙烷制备的多元醇。

[0056] 还具体适合的且特别为聚(氧基四亚甲基)二醇(聚 THF)、1,2-聚丁二醇或其混和物。特别适合的为聚环氧丙烷、聚环氧乙烷和环氧丁烷及其混合物。另一种可用作多元醇组分且具有末端羟基基团的共聚物类型由以下的通式表示(例如可根据 *Macromolecules* 2004, 37, 4038-4043 通过“受控制的”高速阴离子聚合的方式制备):

[0057]



[0058] 其中 R 为相同或不同的且优选代表 OMe、OiPr、Cl 或 Br。

[0059] 其他适合作为多元醇组分的为,具体地,聚酯二醇和聚酯多元醇,其在 25°C 为液体、玻璃状无定形物或晶体且其可通过二元羧酸或三元羧酸的缩合制备,所述二元羧酸或三元羧酸为例如己二酸、癸二酸、戊二酸、壬二酸、辛二酸、十一烷二酸、十二烷二酸,3,3-二甲基戊二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸和 / 或二聚脂肪酸、低分子量的二醇、三醇或多元醇,例如乙二醇、丙二醇、二甘醇、三甘醇、二丙甘醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、脂肪醇二聚物、甘油、季戊四醇和 / 或三羟甲基丙烷。

[0060] 其他适合的多元醇的基团为例如基于己内酯的聚酯,其也被称作“聚己内酯”。可使用的其他多元醇为聚碳酸酯-多元醇及二醇的二聚物以及基于植物油和其衍生物的多元醇,例如蓖麻油及其衍生物或环氧化的大豆油。预期的还有含羟基的聚碳酸酯,其可通过碳酸衍生物(例如碳酸二苯酯、碳酸二甲酯或碳酰氯)与二醇反应获得。特别适用的为,例如,乙二醇、1,2-和 1,3-丙二醇、1,3-和 1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、1,4-双羟基甲基环己烷、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇、二丙甘醇、聚丙二醇、二丁二醇、聚丁二醇、双酚 A、四溴双酚 A、甘油、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、1,2,4-丁三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、对环己二醇、甘露糖醇、山梨糖醇、甲基葡萄糖苷和 1,3,4,6-二脱水己糖醇。羟基官能的聚丁二烯(其可以商品名“**Poly-bd®**”购得)也可作为多元醇组分,同样还有它们的氢化类似物。预期的还有羟基官能的多硫化物(其以商品名“**Thiokol® NPS-282**”购得),以及羟基官能的聚硅氧烷。

[0061] 特别适合作为可根据本发明使用的多胺组分为胍、水合胍,以及取代的胍,例如 N-甲基胍、N,N'-二甲基胍、己二酸、甲基己二酸、癸二酸、羟基丙酸以及对苯二甲酸的酰基胍、脲氨基亚烷基酰胍,例如 13-脲氨基丙酰胍、脲氨基亚烷基-卡巴胍酯,例如 2-脲氨基乙基-卡巴胍酯和 / 或氨基脲氨基化合物,例如 13-氨基脲氨基碳酸酯。此外,适用于制备聚氨酯和聚脲的多胺为基于包含至少两个胺基团的聚酯、聚烯烃、聚缩醛、聚硫醚、聚醚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰胺酯、聚己内酰胺、聚碳酸酯、聚己内酯以及聚丙烯酸酯的多胺。实例为以商品名 **Jeffamine®** (其为聚醚多胺) 销售的那些多胺也是适合的。

[0062] 预期作为多元醇组分和 / 或多胺组分的还有被称作增链剂的种类,其在聚氨酯和聚脲的制备中与过量的异氰酸酯基团反应,其通常具有低于 400 的分子量 (Mn),且经常采

用多元醇、氨基多元醇或者脂族多胺、环脂族多胺或芳脂族多胺的形式。

[0063] 适合的增链剂的实例包括以下的化合物：

[0064] ● 烷二醇，例如乙二醇、1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和 2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,3-二甲基丙二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、环己烷二甲醇、2-甲基-1,3-丙二醇、己二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、乙二醇、1,2-丙二醇或 1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇或 1,4-丁二醇、1,2-戊二醇、1,3-戊二醇、1,4-戊二醇或 1,5-戊二醇、1,2-己二醇、1,3-己二醇、1,4-己二醇、1,5-己二醇或 1,6-己二醇、新戊基羟基新戊酸酯、新戊二醇、二丙甘醇、二甘醇、1,2-, 1,3- 或 1,4- 环己二醇、1,2-, 1,3- 或 1,4- 环己烷二甲醇、三甲基戊二醇、乙基丁基丙二醇、二乙基辛二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-甲基-1,3-丙二醇、2-苯基-2-甲基-1,3-丙二醇、2-丙基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-二-叔丁基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-丙基-1,3-丙二醇、1-二羟基甲基双环 [2.2.1] 庚烷、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2,2-二丙基-1,3-丙二醇、2-环己基-2-甲基-1,3-丙二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、2,5-二乙基-2,5-己二醇、2-乙基-5-甲基-2,5-己二醇、2,4-二甲基-2,4-戊二醇、2,3-二甲基-2,3-丁二醇、1,4-双(2'-羟基丙基)苯和 1,3-双(2'-羟基丙基)苯，以及

[0065] ● δ -羟丁基- ϵ -羟基己酸酯、 ω -羟己基- γ -羟基-丁酸酯、 β -羟乙基己二酸酯或双(β -羟乙基)对苯二甲酸，以及

[0066] ● 脂族二胺、芳族二胺和脂环族二胺，更具体为亚甲基二胺、亚乙基二胺、1,2-和 1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、尸胺(1,5-二氨基戊烷)、1,6-六亚甲基二胺、异佛尔酮二胺、哌嗪、1,4-环己基二甲基胺、4,4'-二氨基二环己基甲烷、氨基乙基乙醇胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺、2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、辛亚甲基二胺、间苯二胺或对苯二胺、1,3-亚二甲苯基二胺或 1,4-亚二甲苯基二胺、氢化亚二甲苯基二胺、双(4-氨基环己基)甲烷、4,4'-亚甲基双(邻氯苯胺)、二(甲硫基)甲苯二胺、二乙基甲苯二胺、N,N'-二丁基氨基二苯基甲烷、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、2,2,4-和 2,4,4-三甲基六亚甲基二胺的异构体混合物、2-甲基五亚甲基二胺、二亚乙基三胺以及 4,4-二氨基二环己基甲烷，以及

[0067] ● 乙醇胺、乙醇肼、2-[(2-氨基乙基)氨基]乙醇。

[0068] 最后，需要注意的是所述多元醇组分和 / 或多胺组分可包含双键，其可来自于例如，长链脂族羧酸或脂肪醇。也可能具有烯炔双键的官能度，例如通过纳入乙烯基或烯丙基基团。这些基团可源自例如不饱和酸如马来酸酐、丙烯酸或甲基丙烯酸，及其各自的酯。

[0069] 为了本发明的目的，多元醇组分和 / 或多胺组分优选包含聚丙二醇、聚丙三醇、聚丙多元醇、聚乙二醇、聚乙三醇、聚乙多元醇、聚丙二胺、聚丙三胺、聚丙多胺、聚 THF-二胺、聚丁二醇、聚酯二醇、聚酯三醇、聚酯多元醇、聚酯醚二醇、聚酯醚三醇、聚酯醚多元醇，更优选聚丙二醇、聚丙三醇、聚 THF-二醇、聚己二醇氨基甲酸酯二醇、聚己内酰胺二醇和聚己内酰胺三醇。此外，还可包括所述化合物的混合物。

[0070] 在一个特别优选的实施方案中，所述聚氨酯或聚脲包含分子量为 1000-18000g/mol，更特别 2000-12000g/mol 且极优选 3000-9000g/mol 的多元醇。这些多元醇特别优选为聚 THF-二醇、聚丙二醇以及环氧乙烷与环氧丙烷的无规共聚物和 / 或嵌段共聚物。在本文中，已证明优选的是通过 KOH 催化制备的聚醚多元醇。在一个优选的实施方案中，使用的增

链剂为分子量为 60-500, 更特别为 85-200 的二醇, 特别优选二醇的二低聚物。对于本发明的这些组合物的性质, 如果所述聚氨酯或聚脲包含以下组分, 则其是特别有利的: 2,4- 和 / 或 2,6- 甲苯二异氰酸酯 (TDI) 和 / 或 4,4'-, 2,4'- 和 / 或 2,2'- 二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI), 尤其是 TDI 的异构体混合物, 其中特别优选 2,4- 异构体部分多于 40%。

[0071] 所述聚氨酯或聚脲还可包含交联剂组分、链终止剂组分和其他反应活性组分。一些交联剂已经列于具有至少三个反应活性的氢的增链剂之中。具体地, 它们可为甘油、四(2-羟基丙基)乙二胺、季戊四醇、三羟甲基丙烯、山梨糖醇、蔗糖、三乙醇胺和具有至少三个反应活性的氢的聚合物(例如, 具有至少三个胺基团的聚醚胺、聚合的三元醇等)。预期的链终止剂具体包括具有反应活性的氢的化合物, 例如一元醇、一元胺、一元硫醇和一元羧酸。在一个具体的实施方案中使用一元醇 -C₁ 至 C₁₂ 醇(尤其是甲醇至十二烷醇)、高级醇、聚合物如具有 OH 基团的聚醚和聚酯以及如甘油或蔗糖的结构单元, 其中除一个 OH 基团之外的所有基团均参加反应, 并且在反应过程中不引入其他反应活性的氢。

[0072] 在一个特殊的 UV 抗性变体中, 优选将具有至少两个 OH 基团的聚酯、具有至少两个 OH 基团的聚碳酸盐、具有至少两个 OH 基团的聚碳酸酯、聚 THF、聚丙二醇、环氧乙烷与环氧丙烷的无规共聚物和 / 或嵌段共聚物用作多元醇组分。

[0073] 本发明包含聚氨酯的组合物可进一步包含光稳定剂, 尤其是 Hal5 型光稳定剂。实施例为 4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶。

[0074] 当所述有机预聚物 P 的母体结构包含丙烯酸酯时, 这些意味着包含至少一种丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯系列的单体的化合物, 优选聚合物的至少 70 重量% 由至少一种来自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和苯乙烯系列的化合物组成。

[0075] 所述丙烯酸酯组分的单体优选为至少一种来自以下系列的化合物: 丙烯酸乙二醇酯、丙烯酸 4-叔丁基环己酯、丙烯酸二氢环戊二烯基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、丙烯酸苯氧乙酯、(甲基)丙烯酸异冰片基酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、氰基丙烯酸酯、柠康酸酯、衣康酸酯及其衍生物、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、丙烯酸 2-丙基庚酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸甲苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸 2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸十八酰基酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸 2-氨基乙酯、 γ -(甲基丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷、(甲基)丙烯酸的环氧乙烷加合物、(甲基)丙烯酸三氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-三氟甲基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟乙基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟乙基-2-全氟丁基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟甲酯、(甲基)丙烯酸二全氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟甲基-2-全氟乙基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟己基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟癸基乙酯以及 (甲基)丙烯酸 2-全氟六癸基乙酯。

[0076] 在一个具体的实施方案中, 两种以上的单体来自于丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸、甲基丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯。

[0077] 在另一个实施方案中,使用至少两种前述单体的共聚物,选择比例使得到的共聚物对于各自的最终用途具有所需的性能特征。本领域技术人员了解具有所需性能特征的适合的共聚物。对于粘合剂和密封剂,更特别优选丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物,其以如下的摩尔比使用:其中得到的共聚物具有在其相应的均聚物之间的玻璃转化温度。总之,本发明的丙烯酸酯可以是共聚物或均聚物。

[0078] 所述丙烯酸聚合物还可进一步包含其它烯键式不饱和单体。此处的实例包括单不饱和和多不饱和的烃单体、乙烯基酯(例如 C_1-C_6 饱和单羧酸的乙烯基酯)、乙烯基醚、单烯键式不饱和单羧酸和多羧酸以及这些单羧酸和多羧酸的烷基酯(例如,丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯如 C_1-C_{12} 烷基酯且更特别为 C_1-C_4 烷基酯)、氨基单体和腈、乙烯基-和烷基亚乙烯基及不饱和羧酸的酰胺。预期还有不饱和烃单体,包括苯乙烯化合物(例如,苯乙烯、羧化苯乙烯和 α -苯乙烯)、乙烯、丙烯、丁烯和共轭二烯烃(丁二烯、异戊二烯以及丁二烯和异戊二烯的共聚物)。就乙烯基和卤化亚乙烯基单体而言,可提及氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯和偏二氟乙烯。乙烯酯的实例包括脂族乙烯基酯,例如甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、异丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯和饱和的单羧酸的烯丙酯,例如乙酸烯丙酯、丙酸烯丙酯和乳酸烯丙酯。就乙烯酯而言,可提及甲基乙烯酯、乙基乙烯酯和正丁基乙烯酯。典型的乙烯基酮包括甲基乙烯基酮、乙基乙烯基酮和异丁基乙烯基酮。单烯键式不饱和二羧酸的二烷基酯的实例为马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二丁酯、马来酸二辛酯、马来酸二异辛酯、马来酸二壬酯、马来酸二异癸酯、马来酸二-十三烷基酯、富马酸二甲酯、富马酸二乙酯、富马酸二丙酯、富马酸二丁酯、富马酸二辛酯、富马酸二异辛酯、富马酸二癸酯、衣康酸二甲酯、衣康酸二乙酯、衣康酸二丁酯和衣康酸二辛酯。特别地,所述单烯键式不饱和的单羧酸为丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸和丁烯酸。对于单烯键式不饱和的二羧酸,可提及马来酸、富马酸、衣康酸和柠檬酸。就本发明而言,作为单烯键式不饱和的三羧酸,可以使用例如乌头酸及其卤素取代的衍生物。此外,也可使用前述酸的酸酐和酯(例如马来酸酐和柠檬酸酐)。烯键式不饱和单羧酸、二羧酸和三羧酸的腈的实例包括丙烯腈、 α -氯代丙烯腈和甲基丙烯腈。羧酸的酰胺可以是丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺和其它 α -取代的丙烯酰胺以及 N -取代的酰胺,例如 N -羟甲基丙烯酰胺、 N -羟甲基甲基丙烯酰胺、烷基化的 N -羟甲基丙烯酰胺和 N -羟甲基甲基丙烯酰胺(例如, N -甲氧基甲基丙烯酰胺和 N -甲氧基甲基甲基丙烯酰胺)。作为氨基单体,可使用取代和未取代的氨基烷基丙烯酸酯、氨基单体和甲基丙烯酸的盐酸盐,例如丙烯酸 β -氨基乙酯、甲基丙烯酸 β -氨基乙酯、二丙烯酸甲基氨基甲酯、丙烯酸 β -甲基氨基乙酯和甲基丙烯酸二甲基氨基甲酯。对于阳离子单体,在本发明的上下文中可提及 α -和 β -烯键式不饱和化合物,其适用于聚合且含有伯、仲或叔氨基团,其实例为甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基新戊酯、甲基丙烯酸二甲基氨基丙酯及甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯或者这些化合物的有机和无机盐和/或烷基铵化合物例如,氯化三甲基铵基乙基甲基丙烯酸酯、氯化二烯丙基二甲基铵、氯化 β -乙酰氨基二乙基氨基乙基丙烯酸酯以及氯化甲基丙烯酰氨基丙基三甲基铵。这些阳离子单体可以单独使用或与前述其他单体一起使用。含羟基的单体的实例进一步包括丙烯酸 β -羟乙酯、丙烯酸 β -羟丙酯、丙烯酸 γ -羟乙酯以及甲基丙烯酸 β -羟乙酯。

[0079] 可根据本发明使用且基于丙烯酸酯的预聚物 P 由至少一种丙烯酸酯组分和至少两种有机硅末端基团合成。例如,丙烯酸酯可通过氢化硅烷基化使烯基-封端的丙烯酸酯

反应来获得,在这种情况下所述烯基-封端的丙烯酸酯可经由原子转移自由基聚合(ATRP)制备或由烯基-封端的丙烯酸酯与含有机硅末端基团的单体反应来制备,其中烯基-封端的丙烯酸酯可通过原子转移自由基聚合(ATRP)制备。其他受控制的自由基聚合也适用,例如 NMP(硝基氧介导的聚合)、SET(单电子转移聚合)或 RAFT(可逆的加成断裂链转移聚合)。

[0080] 当有机硅末端基团通过氢化硅烷基化与丙烯酸酯组分连接时,适用的为烷氧基硅烷化合物、更特别为三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、甲基二乙氧基硅烷、甲基二甲氧基硅烷和苯基二甲氧基硅烷。

[0081] 当有机硅末端基团通过一种单体与丙烯酸酯组分连接时,适合的单体更特别包括 3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、(甲基)丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、(甲基)丙烯酰氧基甲基二甲氧基硅烷、(甲基)丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷和(甲基)丙烯酰氧基甲基二乙氧基硅烷。

[0082] 本发明的基于丙烯酸且带有机硅末端基团的有机预聚物 P,优选具有 500-200000g/mol,更优选 5000-100000g/mol 的重均分子量。

[0083] 有机预聚物 P 的母体结构还可包含聚醚。一段时间以来,例如市场上已经存在包括来自 Kaneka Corp. 的被称作 **MS-Polymer[®]** 和 / 或来自 Asahi Glass Chemical Corp. 的被称作 Excestar 的建筑密封剂,其中“MS”表示“改性的硅氧烷”。这些烷氧基硅烷封端的聚醚尤其适用于本发明。他们是由具有烷氧基硅烷末端基团的聚醚链构成的聚合物,其可通过末端双键的氢化硅烷基化制备。这些烷氧基硅烷末端基团由硅氧烷构成,所述硅氧烷与聚醚链连接并且两个烷氧基和一个烷基或三个烷氧基与之连接。

[0084] 适合的聚醚组分包括使用来自氧化苯乙烯、环氧丙烷、环氧丁烷、四氢呋喃或环氧氯丙烷的起始物分子制成的多元醇。特别适合的为聚环氧丙烷、聚环氧丁烷、聚环氧乙烷和聚四氢呋喃或其混合物。在本文中,特别优选 500-100000g/mol,尤其为 3000-20000g/mol 的分子量。

[0085] 为了引入双键,使聚醚与含有选自氯、溴和碘的卤原子以及还含有末端双键的有机化合物反应。特别适合用于该目的的为氯丙烯、溴丙烯、乙烯基(氯甲基)苯、烯丙基(氯甲基)苯、烯丙基(溴甲基)苯、烯丙基氯甲基醚、烯丙基(氯甲氧基)苯、丁烯基氯甲基醚、1,6-乙烯基(氯甲氧基)苯,其中特别优选使用氯丙烯。

[0086] 所生成的含末端双键的聚醚通过氢化硅烷基化反应形成具有烷氧基硅烷末端基团的聚醚。本文中适合的氢化硅烷基化试剂更具体包括三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、甲基二乙氧基硅烷、甲基二甲氧基硅烷和苯基二甲氧基硅烷。

[0087] 本发明的组合物除组分(A)、(B)和(C)之外还可包含依赖于预期用途的额外的、其他组分。更特别地,这些组分包括至少一种来自以下系列的其他组分:助剂和添加剂、分散剂、成膜助剂、颜料、流变助剂、水清除剂、粘合剂促进剂、催化剂、增塑剂、光稳定剂、老化抑制剂、阻燃剂和 / 或抗微生物剂。

[0088] 更具体地,它们可以是下列组分:

[0089] - 粘合剂促进剂,例如,环氧硅烷、酸酐硅烷、硅烷与伯氨基硅烷的加合物、脲基硅烷、氨基硅烷、二氨基硅烷和它们作为单体或低聚物的类似物以及脲-硅烷;例如

Dynasylan AMEO、Dynasylan AMMO、Dynasylan DAMO-T、Dynasylan1146、Dynasylan1189、Silquest A-Link15、环氧树脂、烷基钛酸盐、钛螯合物、芳族多异氰酸酯、酚醛树脂；

[0090] - 水清除剂，例如乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、 α -官能的硅烷例如N-(甲基硅烷基甲基)-O-甲基氨基甲酸酯，尤其是N-(甲基二甲氧基甲基硅烷基甲基)-O-甲基氨基甲酸酯、(甲基丙烯酰氧基甲基)硅烷、甲氧基甲基硅烷、N-苯基硅烷、N-环己基硅烷和N-烷基硅烷、原甲酸酯、氧化钙或分子筛；

[0091] - 催化剂，例如有机铋化合物或铋络合物。其他预期的金属催化剂包括钛、锆、锌、Sn 和锂催化剂以及金属羧酸盐，并且还可使用不同的金属催化剂的组合；

[0092] - 光稳定剂和老化抑制剂，其特别作为抵抗热、光和 UV 辐射的稳定剂，实例为作为自由基清除剂的酚抗氧化剂，例如 2,6-二叔丁基对甲苯酚、2,6-二叔丁基苯酚、2,4-二甲基-6-叔丁基酚、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、5-四[亚甲基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷和 1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷以及基于胺(例如苯基- β -萘基胺、 α -萘基胺、N,N'-二-仲丁基-对亚苯基二胺、吩噻嗪以及 N,N'-二苯基-对亚苯基二胺)的抗氧化剂；

[0093] - 阻燃剂；

[0094] - 抗微生物剂，例如灭藻剂或真菌生长抑制剂；

[0095] - 填充剂，实例为研磨或沉淀的碳酸钙——如果需要用脂肪酸和 / 或脂肪酸混合物涂敷——实例为硬脂酸盐、更具体为细分散的涂敷碳酸钙、炭黑、尤其是工业制备的炭黑、高岭土、铝氧化物，二氧化硅，尤其是通过热解操作得到的高分散的二氧化硅、PVC 粉末或中空的珠。优选的填充剂为炭黑、碳酸钙，例如沉淀或天然的白垩产品(例如购自 Omya 的 **Omycarb**[®]、购自 Specialty Minerals Inc 的 Ultra **P-Flex**[®]、购自 Solvay 的 **Socal**[®] U1S2、**Socal**[®] 312、**Winnofil**[®] 312、购自 Shiraishi 的 **Hakuenka**[®])、由热解操作得到的高分散的二氧化硅以及这些填充剂的混合物。同样适合的为矿物例如硅藻土、滑石、以硬石膏、半水合物或二水合物形式的硫酸钙(石膏)、细研磨的石英、硅胶、沉淀或天然的硫酸钡、二氧化钛、沸石、白榴石、钾长石、黑云母(biotide)、吸附硅酸盐、环状硅酸盐、纤维状硅酸盐、层状硅酸盐和网硅酸盐(hectosilicate)、低溶解度的硫酸盐的组如石膏、硬石膏或重晶石、以及钙矿物如方解石、粉末形式的金属(例如铝、锌或铁)以及硫酸钡；

[0096] - 流变改性剂，例如增稠剂如脲化合物、聚酰胺蜡、膨润土、硅氧烷、聚硅氧烷、氢化蓖麻油、金属皂如硬脂酸钙、硬脂酸铝、硬脂酸钡、烟雾硅胶以及聚(氧基-1,2-亚乙基)- α -氢- Ω -羟基聚合物与氧基-1,2-亚乙基- α -氢- Ω -羟基-壬基-苯氧基缩水甘油醚低聚物和 5-异氰酸基-1-(异氰酸基甲基)-1,3,3-三甲基环己烷或羟乙基纤维素或聚丙烯酸聚合物和共聚物；

[0097] - 表面活性剂，例如润湿剂、流控剂、脱挥发剂(devolatilizing agent)、消泡剂和分散剂；

[0098] - 纤维，例如碳、纤维素、聚乙烯或聚丙烯纤维；

[0099] - 颜料，例如二氧化钛；

[0100] - 溶剂，例如水、芳烃例如甲苯和二甲苯，基于酯的溶剂如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸烯丙酯和乙酸纤维素酯以及基于酮的溶剂例如甲基乙基酮、甲基异丁基酮和二异丁基酮

以及丙酮,醇类如异壬基醇以及至少两种前述溶剂的混合物,

[0101] 以及适合于特定的最终用途——特别在粘合剂和密封剂以及涂料领域——的其他物质。

[0102] 当本发明的组合物为粘合剂和密封剂或涂料时,它们可包含增塑剂。所述增塑剂公开于例如 W02008/027463 第 19 页第 5 行至第 20 页第 9 行中。W02008/027463 以引用的形式纳入本说明书并且其内容也纳入本申请。

[0103] 本发明的组合物在接触水时固化。在每种情况下固化以不同速率发生,这取决于温度、接触的性质、水分的含量和组分 (B) 和 (C) 以及其他催化剂(若使用)的重量分数。在通过环境湿气固化的情况下,在组合物的表面首先形成外皮。因此,所谓的外皮-形成时间代表固化速率的量度。在 23°C 且相对湿度为 50% 下通常值得以最高达 3 小时的这类外皮-形成时间为目标。但是,对于特定的应用,更长的外皮-形成时间也可以是有利的。

[0104] 在一个特定的实施方案——其中使用硼酸酯 (B)——中,本发明的组合物为单组分体系。因此,本发明的一方面是用于固化本发明组合物(其中 (B) 包含硼酸酯)的方法,所述组合物采用单组分体系的形式并且所述组合物暴露于环境湿气中。

[0105] 确保用于单组分体系的组分不会减损该组合物的保存期限和贮存稳定性是有利的,换句话说,在贮存过程中所使用的组分,在任何重大程度上均不能触发存在于组合物中有机硅末端基团的反应(产生交联)。特别地,这意味着这种其他组分优选不包含水或最多含痕量的水。因此,在将某些组分纳入这些组合物之前,明智的是将其进行化学或物理干燥。如果以上是不可能或不需要的,在这些情况下构建双组分体系形式的组合物是有利的,不利地影响保存期限的一种组分或多种组分独立于在第二组分中的有机聚合物 (A) 而配制。

[0106] 当 (B) 包含硼酸时,双组分体系特别有利,在这种情况下胺 (C) 可独立于硼酸 (B) 配制。在这种情况下,所述双组分体系的其中一个组分可优选包括有机预聚物 P(A) 和胺 (C),而第二组分包括硼酸 (B)。但是,也可以的情况是所述双组分体系的其中一个组分包括有机预聚物 P(A) 和硼酸 (B),而第二组分包括胺 (C)。当所述组合物包含其他不利地影响保存期限的组分时,这些组分还可独立于第二组分中的有机预聚物 P(A) 而配制。

[0107] 因此,本发明的一方面是用于固化本发明的组合物的方法,其中 (B) 包含硼酸,其独立于双组分体系中的胺组分 (C) 而存在且所述组分彼此混合。

[0108] 使用硼酸 (B) 的优点在于固化可在不存在环境湿气下进行。在这种情况下,水通过硼酸 (B) 与胺 (C) 的反应释放。以这种方式,可使以较厚的涂层或结构形式的组合物固化,所述组合物具有与结构的表面具有较大距离的内部区域。在通过环境湿气固化的情况下,所述结构的固化是困难的,因为湿气必须通过该结构经较长的路径扩散。一旦外部区域已固化完全,进入结构内部的进一步扩散可严重地受阻,这意味着体系的彻底固化占用很长的时间。相比之下,在本发明的双组分体系均质混合后,水通过硼酸 (B) 与胺 (C) 的反应在整个所述体系均匀地释放出。因此,体系的彻底固化不取决于组合物形成的结构。因此,本发明的一方面是用于固化本发明的组合物的方法,其中固化在不存在环境湿气下进行。

[0109] 在一个优选的实施方案中,本发明的组合物包含硼酸 (B),其包含在基质中,所述体系更特别为单组分体系。在这种情况下,硼酸优选为封装的形式。在一个优选实施方案中,硼酸和基质以芯-壳胶囊或基质胶囊的形式存在。所述胶囊或基质胶囊更特别具有

50-3000 μm , 优选 100-1500 μm , 更特别为 200-1000 μm 的直径。

[0110] 基质优选为可溶胀的聚合物, 例如聚丙烯酸, 含有磺酸基基团的水溶性共聚物, 例如记载于 W02007093392 中, 或无机基质如二氧化硅、钛氧化物、硅胶、无机 / 有机杂合材料、可溶盐如氯化钙、藻酸盐、角叉菜胶、结冷胶、直链淀粉和壳聚糖。根据使用的基质, 本发明混合物中的硼酸可通过环境湿气的作用、剪切能量、辐射和 / 或 pH 的改变来释放。

[0111] 因此, 本发明的又一方面是用于固化本发明的组合物的方法, 其中 (B) 包含硼酸, 其封闭在基质中, 所述组合物为单组分体系形式并且所述组合物暴露于环境湿气中。

[0112] 本发明的另一个实施方案是用于固化本发明的组合物的方法, 其中胺组分 (C) 密封在基质中, 所述组合物为单组分体系形式且所述组合物经历如下的条件, 在所述条件下胺组分 (C) 从基质中释放。

[0113] 又一个方面是用于固化本发明的组合物的方法, 其中胺组分 (C) 为潜在的胺, 所述组合物为单组分体系形式且该组合物经历如下的条件, 在所述条件下胺释放。

[0114] 以单组分或双组分体系形式的本发明的组合物可在数月至数年的期间内在合适的包装或合适的设备 (例如鼓状物 (drum)、袋或盒) 中、在不存在湿气下贮存, 而不会发生任何与服务相关程度的应用特性或固化后特性的变化。通常通过测量粘度、挤出量或挤出力来确定保存期限。

[0115] 在固化的状态下, 本发明的组合物具有较高的机械强度连同较高的拉伸性以及良好的粘合性。凭借这些特性, 它们适用于多样性的应用, 更具体用作弹性粘合剂、用作弹性密封剂或用作弹性涂料。它们更特别适用于以下的应用: 其需要快速固化以及强加在拉伸性方面的严格要求、连同关于粘合质量和强度的严格要求。

[0116] 因此, 本发明又一主题是所述组合物作为粘合剂或密封剂用于在粘合物之间产生融合粘结的用途。在固化状态下, 本发明的组合物具有较高的机械强度连同较高的拉伸性以及良好的粘合性。凭借这些性能, 其适用于多样性的应用, 更特别用作弹性粘合剂、用作弹性密封剂或用作弹性涂料。它们更特别适用于以下的应用: 其需要较长的开放时间以及强加在拉伸性方面的严格要求、连同关于粘合质量和强度的严格要求。

[0117] 适合的应用为, 例如, 在混凝土、砂浆、玻璃、金属、陶瓷、塑料和 / 或木材粘合物之间的融合粘结。在一个具体的实施方案中, 所述粘合物首先为表面、其次为毯状物 (carpet)、PVC 覆盖物、层压材料、橡胶覆盖物、软木覆盖物、油毡覆盖物、木材覆盖物, 例如, 木地板、板、甲板铺板 (decking) 或瓷砖。本发明的组合物可特别用于灌浆的天然石材。此外, 本发明的粘合剂和密封剂可用于工业产品和消费产品的制造和修护以及在建筑或土木工程中用于组分的密封和粘合粘结, 以及特别用于卫生部分中。粘合物可具体为汽车工程、拖车构造、货车构造、活动房屋构造、火车构造、飞机构造、造船以及铁路工程中的部件。

[0118] 在本领域用于弹性连接的粘合剂优选以在大体上呈圆形或三角形横截面的珠的形式施用。在车辆构造中的弹性连接为将如部件的连接部分 (attachment) (如塑料内饰、装饰条、法兰盘、保险杠、驾驶室或其他连接部件) 与运输工具的涂漆主体连接、或将上光片至主体中的粘结插入。

[0119] 在建筑和土木工程中优选的施用区域为在卫生部分的构造连接件、地板连接件、膨胀连接件或密封连接件。一个优选的实施方案使用所述组合物作为弹性粘合剂或密封剂。在室温下, 作为弹性粘合剂的所述组合物通常具有至少 50% 的断裂伸长率, 作为弹性密

封剂的所述组合物通常具有至少 300% 的断裂伸长率。

[0120] 对于组合物用作例如建筑或土木工程的连接件的密封剂的应用、或者例如用作车辆构造中的弹性连接的粘合剂的应用,所述组合物优选具有结构粘性特性的糊状稠度。这类糊状密封剂或粘合剂将通过合适的设备施用于粘合物。适合的应用方法的实例包括从标准商用盒的施用,其为手动操作或通过压缩空气的方式,或从通过输送泵或单螺杆泵的转筒或带锁扣盖的小圆筒(hobcock)操作,如果需要还可通过应用机器人的方式操作。

[0121] 粘合物在必要时且如果需要可在施用粘合剂或密封剂之前预处理。所述预处理具体包括,物理和/或化学清洁方法,实例为打磨、喷砂、刷等或者用清洁剂或溶剂处理或施用粘合剂促进剂、粘合剂促进剂溶液或引物。

[0122] 本发明的组合物用作粘合剂的上下文中,其可被施用于一个或另一个粘合物或施用于这两个粘合物。此后将待粘合的部件连接,然后粘合剂固化。在每种情况下,为了确保两个粘合物彼此可靠地粘合,必须保证部件的粘合发生在制定的开放时间内。

[0123] 本发明又提供制备组合物的方法,其中 a) 加入预聚物 P 和任选地至少一种来自填充剂、触变性作用物(thixotropication)、增塑剂、抗氧化剂和 UV 吸收剂的化合物,b) 加入胺组分和任选地至少一种来自溶剂和粘合剂促进剂系列的化合物,然后 c) 加入硼酸和/或硼酸酯和任选地其他组分,将各组分均质地混合。

[0124] 当所述组合物为可贮存的且其包含 c) 硼酸时,所述酸优选不掺混并且其以第二组分的形式提供并且如果合适可与其他组分混合。

[0125] 然而,也可提供单组分可贮存的组合物,其中如果胺为潜在的胺或封装的胺,则 c) 包含硼酸。

[0126] 对于本发明的制备方法,认为优选的是将所用的组分彼此混合和/或在整个操作中保持在运转中。或者,所用的组分也可仅在制备过程结束时彼此均质混合。适合的混合设备包括所有本领域技术人员已知的可用于本目的的仪器,并且更具体地,所述仪器可为静态混合器、行星式混合器、水平湍流混合器(购自 Drais)、行星式溶解器或溶解器(购自 PC Laborsysteme)、强力混合器和/或挤出机。

[0127] 本发明用于制备所述组合物的方法可在例如行星式混合器中间歇地进行。然而,也可以连续地实施本方法,在这种情况下已发现挤出机特别适合本目的。在这种情况下,将粘合剂进料至挤出机中,然后将液体和固体佐剂二者计量地加入。

[0128] 本发明的另一方面是硼酸和/或硼酸酯和胺组分作为在本发明组合物中的缩合催化剂的用途。所述应用优选作为粘合剂或密封剂或涂料。

[0129] 令人惊讶地,已发现本发明的组合物与现有技术相比展现出可在较宽范围内调节的开放时间,且随后非常快速地固化。此外,在使用硼酸和胺的情况下,可独立于环境湿度而固化本发明的组合物,这在较高的涂层厚度时是特别有利的。因此,通过提供本发明的组合物已经可以解决全文中所陈述的问题。

[0130] 以下的实施例说明了本发明的优势。

实施例

[0131] 硅烷-封端的聚氨酯预聚物(SPU 预聚物)的合成

[0132] 将 600g PPG8000(**Acclaim**[®] 8200, Bayer AG) 与 28.34g 异佛尔酮二异氰酸酯

(Vestanat IPDI, Evonik Industries AG) 混合,然后将混合物加热至 95℃。然后在搅拌下滴加 150ppm 催化剂 (二月桂酸二丁锡, Air Products and Chemicals Inc.)。1.5 小时后,再次加入 110ppm 催化剂。2 小时后, NCO 值 (通过滴定法测定) 为 0.7%, 然后加入 0.103mol 含氨基基团的三烷氧基硅烷 (N-丁基氨基丙基三甲氧基硅烷, DN1189, Evonik Industries AG)。15 分钟后,加入 1 重量%的乙烯基三甲氧基硅烷 (Dynasylan VTMO, Evonik Industries AG) 并将该体系缓慢冷却至室温。得到澄清的、无色液体。

[0133] 潜在的己胺的合成

[0134] 将 20.0g 甲基异丁基酮溶解于 100ml 甲苯中,然后在 60-100℃下缓慢滴加 20.2g 己胺在 100ml 甲苯中的溶液并回流 12 小时,在该过程中用水分离器将反应中生成的水分离出。然后通过蒸馏除去甲苯。得到低粘度的棕色液体 (34g)。

[0135] 用 SPU 预聚物和固化制备密封剂

[0136] 密封剂的组成:

	<u>组分</u>	<u>重量%</u>
	Jayflex DIUP (Exxon Mobil Corp.)	15
	Socal U1S2 (Solvay Chemicals GmbH)	51
[0137]	Aerosil R202 (Evonik Industries AG)	2
	SPU 预聚物	30
	Dynasilan 1146 (Evonik Industries AG)	1
	Dynasilan VTMO (Evonik Industries AG)	1

[0138] 在每种情况下,用 Speedmixer™ 以 3540rpm 将各组分均质地连续混合 90 秒;催化剂最后加入且以 3540rpm 继续混合 60 秒。

[0139] 催化剂

[0140]

对比实施例 1	0.1 重量% BNT-CAT440 (锡催化剂)
对比实施例 2	0.2 重量% BNT-CAT440 (锡催化剂)
本发明实施例 1	0.2 重量% 硼酸的 1.8 重量% 乙醇溶液, 0.2 重量% 己胺
本发明实施例 2	0.4 重量% 硼酸的 3.6 重量% 乙醇溶液, 0.2 重量% 潜在的己胺
本发明实施例 3	0.4 重量% 硼酸的 3.6 重量% 乙醇溶液, 0.2 重量% DBU
本发明实施例 4	0.4 重量% 硼酸三乙酯
本发明实施例 5	0.4 重量% 硼酸三乙酯, 0.2 重量% DBU

[0141]

[0142] 在 23℃和 50%相对湿度下将该密封剂固化 10 天,通过冲孔获得测试样本并根据 DIN53504 测定拉伸强度。

[0143] 外皮 - 形成时间测定如下:

[0144] 将约 2g 的密封剂施用至厚度约 1cm 的板上并在 23℃和 50%相对湿度下储存。通过用木质抹刀的末端周期性地接触密封剂的表面来形成测定时间点,在该时间点时与抹刀的尖端粘结的外皮可从表面提起。

[0145] 彻底固化速率测定如下:

[0146] 将所述组合物施用至具有楔形凹槽的特氟龙 (Teflon) 模具的凹槽内,并且用木质抹刀抹平。在 23℃和 50%相对湿度下 24 小时后,将当时已经交联的粘合剂小心地从特氟龙模具中提出,从楔形物的薄端开始直至在楔形凹槽的倾斜表面发现未固化粘结剂的点(即,厚度)。由于模具的尺寸,可以以该方式测定固化层厚度作为对彻底固化速率的测量。

[0147] 结果

[0148] 彻底固化(楔形物长度 [cm])

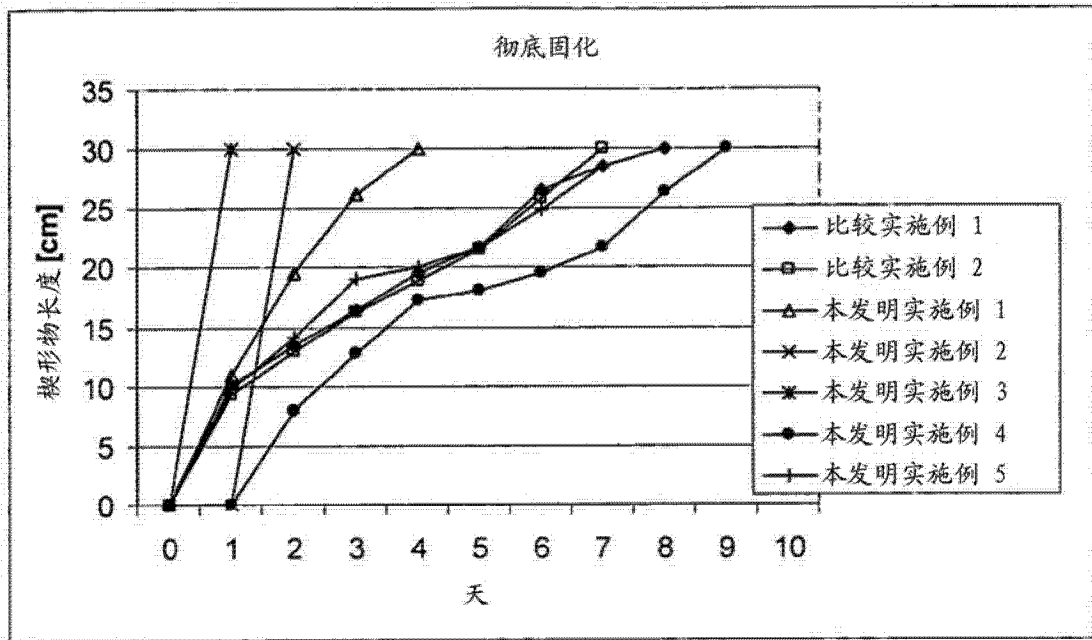
[0149]

[0150]

天	对比实施 例 1	对比实施 例 2	本发明实 施例 1	本发明实 施例 2	本发明实 施例 3	本发明实 施例 4	本发明实 施例 5
0	0	0	0	0	0	0	0
1	10.2	9.3	11	0	30	0	9.8
2	13.5	13	19.5	30		8	14.1
3	16.5	16.3	26.2			12.7	19
4	19.6	18.9	30			17.3	20.1
5	21.7	21.5				18	21.7
6	26.6	25.8				19.6	24.8
7	28.5	30				21.8	28.5
8	30					26.4	30
9						30	

[0151]

	对比实施 例 1	对比实 施例 2	本发明实 施例 1	本发明实 施例 2	本发明实 施例 3	本发明实 施例 4	本发明实 施例 5
外皮-形成 时间[分钟]	64	18	> 200	> 200	131	>200	78
彻底固化的 楔形物[天]	8	7	4	2	1	9	9
伸长率[%]	265	257	191	174	326	153	292
拉伸强度 [N/mm ²]	2.4	2.4	2.8	2.9	3.0	2.0	3.0
在 100%伸 长率时的力 [N/mm ²]	1.6	1.6	1.9	2.0	1.8	1.5	2.0



图