



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105324364 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 10

(21) 申请号 201480035543. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 06. 19

C07C 335/04(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/837, 293 2013. 06. 20 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 12. 21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/043238 2014. 06. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/205251 EN 2014. 12. 24

(71) 申请人 莫门蒂夫性能材料股份有限公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 克利斯多夫·伯恩

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

代理人 巩克栋 杨生平

权利要求书5页 说明书28页

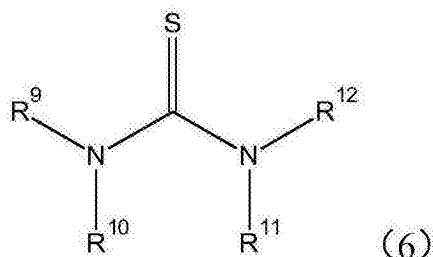
(54) 发明名称

具有硫脲的可湿固化的化合物

(57) 摘要

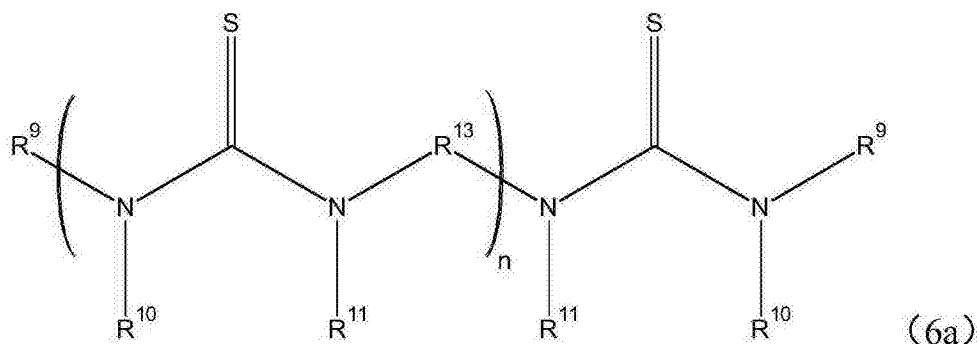
本发明提供可固化组合物, 包含加速可湿固化有机硅 / 非有机硅的缩合固化的非锡金属加速剂。特别地, 本发明提供包含硫脲的化合物的加速剂, 其特别适合作为在密封剂和 RTV 制剂中有机锡的替代物。此外, 该含硫脲的化合物堪比或优于有机锡例如 DBTDL, 在允许调节或调整组合物的固化特性的组分存在下表现某些行为, 并提供好的粘附和存储稳定性。

1. 用于形成可固化聚合物组合物的组合物, 包含
 - (A) 具有至少一个反应性甲硅烷基基团的聚合物;
 - (B) 交联剂或扩链剂; 和
 - (C) 包含含硫脲的化合物的缩合加速剂。
2. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述含硫脲的化合物包括式 (6) 的化合物:



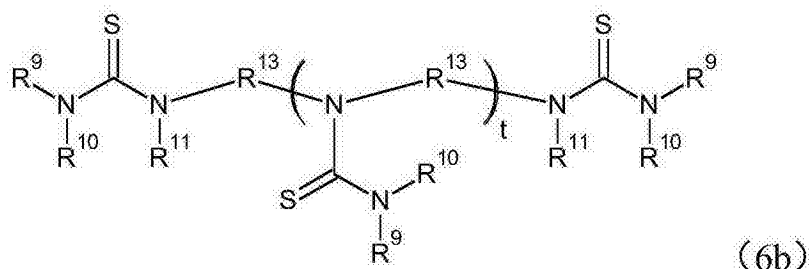
其中 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 独立地选自氢、线性或支化的烷基、线性或支化的杂烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、线性或支化的芳烷基、线性或支化的杂芳烷基、线性或支化的含硅烷基、线性或支化的含硅杂烷基、含硅环烷基、含硅杂环烷基、含硅芳基、含硅杂芳基、线性或支化的含硅芳烷基、线性或支化的含硅杂芳烷基、线性或支化的含硅烷基芳基、线性或支化的含硅杂烷基芳基、线性或支化的含硅烷基芳基、线性或支化的含硅杂烷基芳基、由 R^9 - R^{10} 、 R^{11} - R^{12} 或 R^{10} - R^{11} 形成的烷基或芳烷基桥, 或其两种或更多种的组合。

3. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述含硫脲的化合物包括式 (6a) 的化合物:



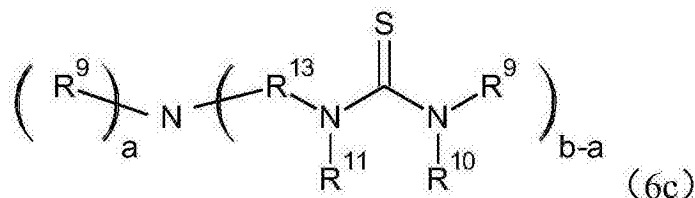
其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 独立地选自氢、线性或支化的烷基、线性或支化的杂烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、线性或支化的芳烷基、线性或支化的杂芳烷基、线性或支化的含硅烷基、线性或支化的含硅杂烷基、含硅环烷基、含硅杂环烷基、含硅芳基、含硅杂芳基、线性或支化的含硅芳烷基、线性或支化的含硅杂芳烷基、线性或支化的含硅烷基芳基、线性或支化的含硅杂烷基芳基、由 R^9 - R^{10} 、 R^{10} - R^{11} 形成的烷基或芳烷基或芳烷基桥, 或其两种或更多种的组合; R^{13} 选自二价连接基团; 且 n 是 0-100。

4. 根据权利要求 3 所述的组合物, 其中 n 为 1。
5. 根据权利要求 3 所述的组合物, 其中 n 为 0-100, 且 R^9 - R^{12} 独立地选自 C_1 - C_6 烷基, 或 R^9 和 R^{10} 氮原子对的至少一种形成 C_2 - C_3 烷基桥。
6. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述含硫脲的化合物包括式 (6b) 的化合物:



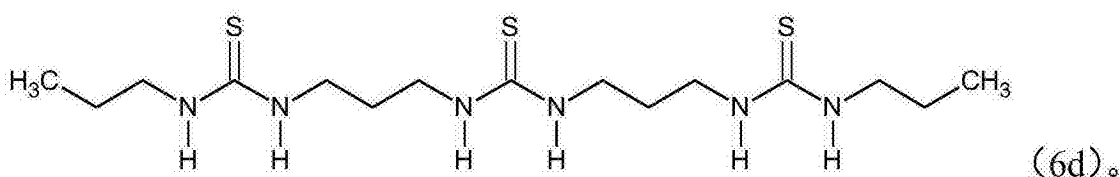
其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 独立地选自氢、线性或支化的烷基、线性或支化的杂烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、线性或支化的芳烷基、线性或支化的杂芳烷基、线性或支化的含硅烷基、线性或支化的含硅杂烷基、含硅环烷基、含硅杂环烷基、含硅芳基、含硅杂芳基、线性或支化的含硅芳烷基、线性或支化的含硅杂芳烷基、线性或支化的含硅烷基芳基、线性或支化的含硅杂烷基芳基、由 R^9-R^{10} 或 $R^{10}-R^{11}$ 形成的烷基或芳烷基桥, 或其两种或更多种的组合; R^{13} 选自二价连接基团; 和 t 是 0-100。

7. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述含硫脲的化合物包括选自下式的化合物:

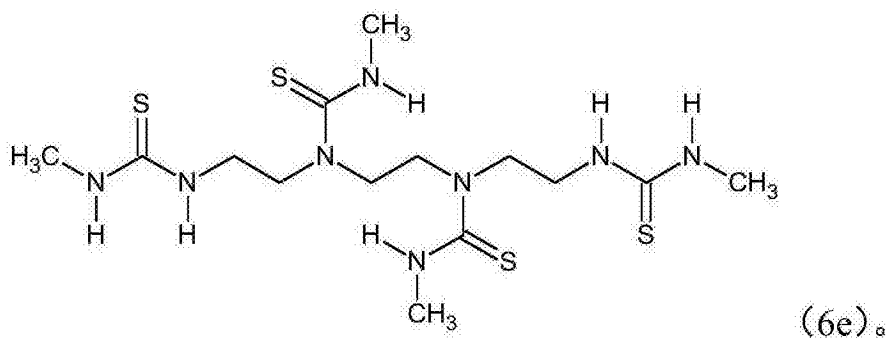


其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 独立地选自氢、线性或支化的烷基、线性或支化的杂烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、线性或支化的芳烷基、线性或支化的杂芳烷基、线性或支化的含硅烷基、线性或支化的含硅杂烷基、含硅环烷基、含硅杂环烷基、含硅芳基、含硅杂芳基、线性或支化的含硅芳烷基、线性或支化的含硅杂芳烷基、线性或支化的含硅烷基芳基、线性或支化的含硅杂烷基芳基、由 R^9-R^{10} 或 $R^{10}-R^{11}$ 形成的烷基或芳烷基桥, 或其两种或更多种的组合; R^{13} 选自二价连接基团; 且 $b+a$ 为 3。

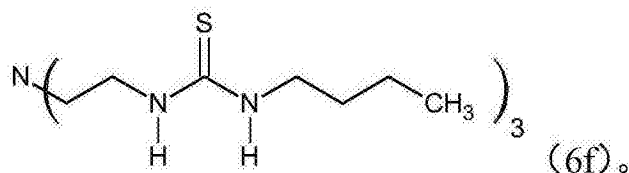
8. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述含硫脲的化合物包括选自式 (6d) 的化合物:



9. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述含硫脲的化合物包括选自式 (6e) 的化合物:



10. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述含硫脲的化合物包括选自式 (6f) 的化合物:



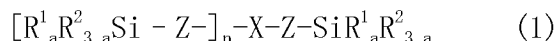
11. 根据权利要求 1 所述的组合物,包含每 100 重量份的聚合物 (A) 约 0.001 至约 10 重量份的加速剂 (C)。

12. 根据权利要求 1 所述的组合物,包含每 100 份的组分约 0.1 至约 5 重量份的加速剂 (C)。

13. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述加速剂 (C) 基本不含锡。

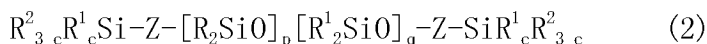
14. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述加速剂 (C) 进一步包含金属加速剂的共混物、金属加速剂的盐、羧酸、烷基磺酸、芳基磺酸、无机酸、胺、胍、脒、无机碱或其两种或更多种的组合。

15. 根据权利要求 1 所述的聚合物组合物,其中所述聚合物 (A) 具有式 (1):



其中 X 选自聚氨酯,聚酯,聚醚,聚碳酸酯,聚烯烃,聚酯醚,和具有 $R_3SiO_{1/2}$ 、 R_2SiO 、 $RSiO_{3/2}$ 和 / 或 SiO_2 单元的聚有机硅氧烷; n 为 0-100; a 为 0-2; R^1 在相同 Si- 原子上可以相同或不同并选自 C_1 - C_{10} 烷基,被 Cl、F、N、O 或 S 中的一个或多个取代的 C_1 - C_{10} 烷基,苯基, C_7 - C_{16} 烷基芳基, C_7 - C_{16} 芳基烷基, C_2 - C_4 聚亚烷基醚,或其两种或更多种的组合; R^2 选自 OH、 C_1 - C_8 烷氧基、 C_2 - C_{18} 烷氧基烷基、肟基烷基、烯氧基烷基、氨基烷基、羧基烷基、酰胺基烷基、酰胺基芳基、氨基甲酸酯基烷基或其两种或更多种的组合;且 Z 是键、选自 C_1 - C_8 亚烷基的二价单元或 O。

16. 根据权利要求 1 所述的聚合物组合物,其中所述聚合物组分 (A) 具有式 (2):



其中 R^1 在相同 Si- 原子上可以相同或不同并选自 C_1 - C_{10} 烷基,被 Cl、F、N、O 或 S 中的一个或多个取代的 C_1 - C_{10} 烷基,苯基, C_7 - C_{16} 烷基芳基, C_7 - C_{16} 芳基烷基, C_2 - C_4 聚亚烷基醚,或其两种或更多种的组合; R^2 选自 OH、 C_1 - C_8 烷氧基、 C_2 - C_{18} 烷氧基烷基、肟基烷基、烯氧基烷基、氨基烷基、羧基烷基、酰胺基烷基、酰胺基芳基、氨基甲酸酯基烷基或其两种或更多种的组合; Z 是键、选自 C_1 - C_8 亚烷基的二价单元或 O; R 是 C_1 - C_6 烷基 (示例性烷基是甲基); p 为 0 至约 10,000,在一个实施方案中为 11 至约 2500;和 q 为 0 至约 10,000,优选 0-500;在一个实施方案中,式 (2) 的化合物中 Z 是键或二价 C_1 - C_{14} 亚烷基,尤其优选为 $-C_2H_4-$ 。

17. 根据权利要求 1 的任一聚合物组合物,其中所述聚合物组分 (A) 具有式 (3):



其中 x 为 0-10000; y 为 0-1000; c、d 和 f 独立地选自 0-2; R^1 选自 C_1 - C_{10} 烷基,被 Cl、F、N、O 或 S 中的一个或多个取代的 C_1 - C_{10} 烷基,苯基, C_7 - C_{16} 烷基芳基, C_7 - C_{16} 芳基烷基, C_2 - C_4 聚亚烷基醚,或其两种或更多种的组合,并且可以存在小于 10mol% 量的其他硅氧烷单元,优选甲基、乙烯基、苯基; R^2 选自 OH、 C_1 - C_8 烷氧基、 C_2 - C_{18} 烷氧基烷基、肟基烷基、肟基芳基、烯氧基烷基、烯氧基芳基、氨基烷基、氨基芳基、羧基烷基、羧基芳基、酰胺基烷基、酰

胺基芳基、氨基甲酸酯基烷基、氨基甲酸酯基芳基或其两种或更多种的组合；和 Z 是 -O-、键或 -C₂H₄-；和 R³和 R⁴在相同硅原子上可相同或不同并选自氢、C₁-C₁₀烷基、C₁-C₁₀杂烷基、C₃-C₁₂环烷基、C₂-C₃₀杂环烷基、C₆-C₁₃芳基、C₇-C₃₀烷基芳基、C₇-C₃₀芳基烷基、C₄-C₁₂杂芳基、C₅-C₃₀杂芳基烷基、C₅-C₃₀杂烷基芳基、C₂-C₁₀₀聚亚烷基醚或其两种或更多种的组合。

18. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述聚合物 (A) 选自甲硅烷基化的聚氨酯 (SPUR)，甲硅烷基化的聚酯，甲硅烷基化的聚醚，甲硅烷基化的聚碳酸酯，甲硅烷基化的聚烯烃例如聚乙烯、聚丙烯，甲硅烷基化的聚酯醚及其两种或更多种的组合。

19. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述交联剂或扩链剂 (B) 选自烷氧基硅烷、烷氧基硅氧烷、肟基硅烷、肟基硅氧烷、烯氧基硅烷、烯氧基硅氧烷、氨基硅烷、氨基硅氧烷、羧基硅烷、羧基硅氧烷、烷基酰胺基硅烷、烷基酰胺基硅氧烷、芳基酰胺基硅烷、芳基酰胺基硅氧烷、烷氧基氨基硅烷、烷氧基氨基硅氧烷、烷氧基氨基甲酸酯基硅烷、烷氧基氨基甲酸酯基硅氧烷或其两种或更多种的组合。

20. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述交联剂或扩链剂 (B) 选自四乙基原硅酸酯 (TEOS)、甲基三甲氧基硅烷 (MTMS)、甲基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、3, 3, 3- 三氟丙基三甲氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、二丁氧基二乙酰氧基硅烷、苯基三丙酰氧基硅烷、甲基三 (甲基乙基酮肟基) 硅烷、乙烯基三 (甲基乙基酮肟基) 硅烷、3, 3, 3- 三氟丙基三 (甲基乙基酮肟基) 硅烷、甲基三 (异丙烯氧基) 硅烷、乙烯基三 (异丙烯氧基) 硅烷、乙基聚硅酸酯、二甲基四乙酰氧基二硅氧烷、四 - 正丙基原硅酸酯、甲基二甲氧基 (乙基甲基酮肟基) 硅烷、甲基甲氧基双 (乙基甲基酮肟基) 硅烷、甲基二甲氧基 (乙醛肟基) 硅烷、甲基二甲氧基 (N- 甲基氨基甲酸酯基) 硅烷、乙基二甲氧基 (N- 甲基氨基甲酸酯基) 硅烷、甲基二甲氧基异丙烯氧基硅烷、三甲氧基异丙烯氧基硅烷、甲基三异丙烯氧基硅烷、甲基二甲氧基 (丁 -2- 烯 -2- 氧基) 硅烷、甲基二甲氧基 (1- 苯基乙烯氧基) 硅烷、甲基二甲氧基 -2- (1- 碳乙氧基丙烯氧基) 硅烷、甲基甲氧基二 (N- 甲基氨基) 硅烷、乙烯基二甲氧基 (甲基氨基) 硅烷、四 -N, N- 二乙基氨基硅烷、甲基二甲氧基 (甲基氨基) 硅烷、甲基三 (环己基氨基) 硅烷、甲基二甲氧基 (乙基氨基) 硅烷、二甲基二 (N, N- 二甲基氨基) 硅烷、甲基二甲氧基 (异丙基氨基) 硅烷、二甲基二 (N, N- 二乙基氨基) 硅烷、乙基二甲氧基 (N- 乙基丙酰胺基) 硅烷、甲基二甲氧基 (N- 甲基乙酰胺基) 硅烷、甲基三 (N- 甲基乙酰胺基) 硅烷、乙基二甲氧基 (N- 甲基乙酰胺基) 硅烷、甲基三 (N- 甲基苯甲酰胺基) 硅烷、甲基甲氧基双 (N- 甲基乙酰胺基) 硅烷、甲基二甲氧基 (己内酰胺基) 硅烷、三甲氧基 (N- 甲基乙酰胺基) 硅烷、甲基二甲氧基 (乙基乙酰胺基) 硅烷、甲基二甲氧基 (丙基乙酰胺基) 硅烷、甲基二甲氧基 (N, N', N'- 三甲基脒基) 硅烷、甲基二甲氧基 (N- 烯丙基 -N', N'- 二甲基脒基) 硅烷、甲基二甲氧基 (N- 苯基 -N', N'- 二甲基脒基) 硅烷、甲基二甲氧基异氰酸酯基硅烷、二甲氧基二异氰酸酯基硅烷、甲基二甲氧基硫代异氰酸酯基硅烷、甲基甲氧基二硫代异氰酸酯基硅烷、其缩合物，或其两种或更多种的组合。

21. 根据权利要求 1 所述的组合物，包含助粘剂组分 (D)，所述助粘剂组分 (D) 选自 (氨基烷基) 三烷氧基硅烷、(氨基烷基) 烷基二烷氧基硅烷、双 (三烷氧基甲硅烷基烷基) 胺、三 (三烷氧基甲硅烷基烷基) 胺、三 (三烷氧基甲硅烷基烷基) 氰脲酸酯、三 (三烷氧基甲硅烷基烷基) 异氰脲酸酯、(环氧烷基) 烷基二烷氧基硅烷、(环氧烷基) 三烷氧基硅烷或

其两种或更多种的组合。

22. 根据权利要求 1 所述的组合物, 包含填料组分 (E)。

23. 根据权利要求 1 所述的组合物, 包含至少一种酸性化合物 (F), 所述酸性化合物选自磷酸酯、膦酸酯、膦酸、磷酸、亚磷酸酯、亚膦酸酯、硫酸酯、亚硫酸酯、拟卤化物、支化的 C_4 - C_{25} 烷基羧酸或其两种或更多种的组合。

24. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述组合物为两组分组合物, 包含 (i) 包含所述聚合物组分 (A)、任选地填料组分 (E) 和任选地酸性化合物 (F) 的第一部分; 和 (ii) 包含所述交联剂 (B)、加速剂 (C)、助粘剂 (D) 和酸性化合物 (F) 的第二部分, 其中部分 (i) 和 (ii) 单独存储直到被应用于通过混合组分 (i) 和 (ii) 固化。

25. 由权利要求 1 的组合物和方法形成的固化的聚合物。

26. 根据权利要求 25 所述的固化的聚合物, 为弹性密封物、硬性密封物、粘合剂、涂料、密封剂、成型制品、模具或印模材料的形式。

具有硫脲的可湿固化的化合物

相关申请的交叉引用

本申请要求 2013 年 6 月 20 日递交的美国临时申请第 61/837, 293 号题为“Moisture Curable Compound with Thiourea”的权益,其全部内容通过引用并入本文。

技术领域

本发明涉及可固化组合物,其包含具有甲硅烷基封端的聚合物的可固化聚合物和基于含硫脲化合物的无毒缩合加速剂。特别地,本发明提供了包含含硫脲化合物作为有机锡催化剂的替代选择的可固化组合物。

背景技术

具有反应性甲硅烷基端基的聚合物或包含这种聚合物的组合物可在水和金属催化剂的存在下水解和缩合。用于可固化组合物适合的已知催化剂包括采用金属如 Sn、Ti、Zn 或 Ca 的化合物。有机锡化合物诸如,例如,二月桂酸二丁基锡 (DBTDL) 被广泛用作缩合固化催化剂,以加速若干不同的具有反应性甲硅烷基端基的聚有机硅氧烷和非有机硅聚合物(如包括 RTV-1 和 RTV-2 制剂在内的室温硫化 (RTV) 制剂)的湿气辅助固化。然而,环境管理机构 and 指令已增加或希望增加对在配制产品中使用有机锡化合物的限制。例如,虽然具有大于 0.5 重量%二丁基锡的制剂目前需要标记为生殖 1B 级别毒性,但已提议在未来的 4-6 年中将含有二丁基锡的制剂在消费类应用中完全淘汰。

替代的有机锡化合物如二辛基锡化合物和二甲基锡化合物的使用仅可被认为是一种短期的挽救计划,因为这些有机锡化合物在将来也可能被管制。鉴定加速可湿固化有机硅和非有机硅的缩合固化的非锡基加速剂将是有益的。

有机锡催化剂的替代品应当在固化、存储和外观方面显示与有机锡化合物类似的性能。非锡加速剂还将希望地引发所选聚合物的缩合反应并在表面上完成该反应并且可以在希望的时间表内在本体中完成该反应。因此,有许多用其他金属基和非金属基化合物替换有机金属锡化合物的提议。从优选地代替锡化合物的观点来说,这些新的加速剂具有特定的优点和缺点。因此,仍然需要解决可能的非锡化合物作为合适的缩合固化反应加速剂的缺点。未固化的和固化的组合物的物理性能也有必要检查,特别是保持粘附于多种基底表面上的能力。

已描述了非金属基加速剂在可缩合固化的组合物中的使用。德国专利号 3, 411, 716A1 要求保护环脒作为固化加速剂在可湿固化硅氧烷组合物中的使用。美国公开号 2010/0004367 描述了脒例如 DBU、咪唑类和烷基和芳基取代的脒在环境温度可固化的组合物中的使用。WO 2012/003160A1 要求保护尤其是选自脒(优选 DBU)、脒和含硫二环脒的碱的使用。

美国专利号 4, 769, 412 公开了脒化合物和含脒基硅烷或硅氧烷作为固化催化剂的可能选择在室温可固化有机硅橡胶组合物中的使用。美国专利号 6, 235, 832 公开了在可固化有机硅组合物中作为固化加速剂的脒、咪唑和脒。美国公开号 2010/0004367 要求保护含作

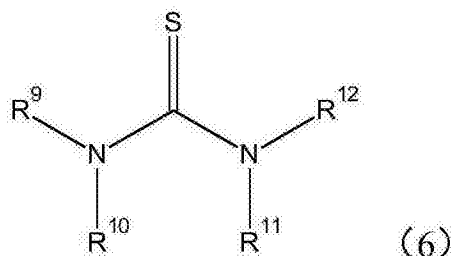
为固化催化剂的脒化合物的可固化组合物。美国公开号 2010/0063215 描述了包含脒化合物和含磺酰基分子的可固化组合物。美国公开号 2010/0152373 要求保护路易斯酸和胺化合物在可固化组合物中的使用,其中所述胺化合物描述为芳基取代的胍化合物和 / 或芳基取代的双胍化合物。EP 专利号 2,267,083A1 描述了一种可固化组合物,其使用与含甲基酯基团的化合物组合的胍化合物。

美国公开号 2011/0046299 公开了基于四 - 取代的单甲硅烷基化的胍的无金属有机催化剂作为缩合催化剂的使用。美国公开号 2011/0098392 描述了作为缩合固化催化剂的四 - 取代的胍在所述胍核的氮原子上不含含硅取代基。美国公开号 2011/028196 公开了使用五取代的胍作为催化剂的可固化有机硅组合物。EP 专利号 2388297A1 公开了无有机锡可固化组合物,其包含脒化合物,和更优选地胍化合物,和具有羰基的螯合剂和 / 或所述螯合剂的盐。美国公开号 2011/020693 描述的具有防污性能的制品,其包含至少一种由含含硅胍的可固化聚有机硅氧烷组合物制备的防污表层。

对有机锡化合物的现有替代加速剂当在密封套筒中存储数月后暴露于湿气或环境空气时通常不能保持它们的固化能力。对于可湿固化组合物实现最可能短的固化时间、对于 RTV-1 和 RTV-2 组合物显示不粘表面和贯穿厚型材中全部本体固化一直是一个特定的需求。此外,这样的组合物在在多种基底上固化后应提供合理的粘附。因此,仍需要替代材料代替锡在可湿固化组合物中作为核心加速剂。

发明内容

本发明提供了不含锡的可固化组合物,其包含甲硅烷基封端的聚合物和基于含硫脒化合物的无毒缩合催化剂。在一个实施方案中,本发明提供了使用二 -、三 - 或四取代的硫脒化合物作为缩合加速剂的可固化组合物。在一个方面,所述含硫脒化合物具有式 (6) :



其中 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 独立地选自氢、线性或支化的烷基、线性或支化的杂烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、线性或支化的芳烷基、线性或支化的杂芳烷基、线性或支化的含硅烷基、线性或支化的含硅杂烷基、含硅环烷基、含硅杂环烷基、含硅芳基、含硅杂芳基、线性或支化的含硅芳烷基、线性或支化的含硅杂芳烷基、线性或支化的含硅烷基芳基,线性或支化的含硅杂烷基芳基、由 $\text{R}^9 - \text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11} - \text{R}^{12}$ 和 $\text{R}^{10} - \text{R}^{11}$ 的一个或多个形成的烷基或芳烷基桥,或其两种或更多种的组合。

在一个方面,本发明提供一种可固化组合物,其表现相对短的表干时间、贯穿主体的固化以及在套筒中(即不存在湿气)的长期存储稳定性。已出人意料地发现包括式 (6) 的化合物的硫脒基化合物,具有与有机锡化合物相似或甚至比其更好的固化行为,并因此可适合在具有反应性的甲硅烷基封端的聚合物的组合物中作为有机锡加速剂的替代物,所述反应性的甲硅烷基封端的聚合物可例如在 RTV-1 和 RTV-2 制剂中进行缩合反应。

使用硫脲基化合物的可固化组合物也可表现出在套筒中未固化组合物的一定的存储稳定性、在一些表面上的粘附和可在可预测的时间表中的固化率。

在一方面,本发明提供了用于形成固化的聚合物组合物的组合物,其包含 (A) 具有至少一个反应性甲硅烷基基团的聚合物;(B) 交联剂或扩链剂,选自烷氧基硅烷、烷氧基硅氧烷、肟基硅烷、肟基硅氧烷、烯氧基硅烷(enoxysilane)、烯氧基硅氧烷、氨基硅烷、氨基硅氧烷、羧基硅烷、羧基硅氧烷、烷基酰胺基硅烷、烷基酰胺基硅氧烷、芳基酰胺基硅烷、芳基酰胺基硅氧烷、烷氧基氨基硅烷、烷氧基氨基硅氧烷、烷氧基氨基甲酸酯基硅烷、烷氧基氨基甲酸酯基硅氧烷和其两种或更多种的组合;(C) 加速剂,选自硫脲基化合物;(D) 任选地至少一种助粘剂,选自不同于(B)中列举的化合物的硅烷或硅氧烷;(E) 任选地填料组分;和(F) 任选地至少一种酸性化合物,选自磷酸酯、膦酸酯、膦酸、磷酸、亚磷酸盐、亚膦酸酯、硫酸盐、亚硫酸盐、拟卤化物、支化的 C_4-C_{25} 烷基羧酸或其两种或更多种的组合。

在一个实施方案中,本发明提供了一种可固化组合物,其包含基本不含锡和氟的含硫脲化合物。

在一个实施方案中,所述聚合物(A)具有式 $[R^1_a R^2_{3-a} Si - Z -]_n - X - Z - Si R^1_a R^2_{3-a}$ 。在另一个实施方案中,X选自聚氨酯,聚酯,聚醚,聚碳酸酯,聚烯烃,聚酯醚,和具有 $R_3SiO_{1/2}$ 、 R_2SiO 、 $RSiO_{3/2}$ 和/或 SiO_2 单元的聚有机硅氧烷;n为0-100;a为0-2; R^1 和 R^2 在同一Si原子上可以相同或不同并选自 C_1-C_{10} 烷基,被Cl、F、N、O或S中的一个或多个取代的 C_1-C_{10} 烷基,苯基, C_7-C_{16} 烷基芳基, C_7-C_{16} 芳基烷基, C_2-C_{20} -聚亚烷基醚,或其两种或更多种的组合。在又一方面, R^2 选自OH、 C_1-C_8 烷氧基、 C_2-C_{18} 烷氧基烷基、烷氧基芳基、肟基烷基、肟基芳基、烯氧基烷基、烯氧基芳基、氨基烷基、氨基芳基、羧基烷基、羧基芳基、酰胺基烷基、酰胺基芳基、氨基甲酸酯基烷基、氨基甲酸酯基芳基或其两种或更多种的组合,且Z是键、选自 C_1-C_{14} 亚烷基的组的二价单元或O。

根据一个实施方案,所述交联剂组分(B)选自:四乙基原硅酸酯(TEOS)、甲基三甲氧基硅烷(MTMS)、乙烯基三甲氧基硅烷、甲基乙烯基二甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、四正丙基原硅酸酯、三(甲基乙基酮肟基)乙烯基硅烷、三(甲基乙基酮肟基)甲基硅烷、三(乙酰胺基)甲基硅烷、双(乙酰胺基)二甲基硅烷、三(N-甲基乙酰胺基)甲基硅烷、双(N-甲基乙酰胺基)二甲基硅烷、(N-甲基乙酰胺基)甲基二烷氧基硅烷、三(苯甲酰氨基)甲基硅烷、三(丙烯氧基)甲基硅烷、烷基二烷氧基酰胺基硅烷、烷基烷氧基双酰胺基硅烷、甲基乙氧基双(N-甲基苯甲酰氨基)硅烷、甲基乙氧基二苯甲酰氨基硅烷、甲基二甲氧基(乙基甲基酮肟基)硅烷、双(乙基甲基酮肟基)甲基甲氧基硅烷、(乙醛肟基)甲基二甲氧基硅烷、(N-甲基氨基甲酸酯基)甲基二甲氧基硅烷、(N-甲基氨基甲酸酯基)乙基二甲氧基硅烷、(异丙烯氧基)甲基二甲氧基硅烷、(异丙烯氧基)三甲氧基硅烷、三(异丙烯氧基)甲基硅烷、(丁-2-烯-2-氧)甲基二甲氧基硅烷、(1-苯基乙烯氧基)甲基二甲氧基硅烷、2-((1-碳乙氧基)丙烯氧基)甲基二甲氧基硅烷、双(N-甲基氨基)甲基甲氧基硅烷、(N-甲基氨基)乙烯基二甲氧基硅烷、四(N,N-二乙基氨基)硅烷、甲基二甲氧基(N-甲基氨基)硅烷、甲基三(环己基氨基)硅烷、甲基二甲氧基(N-乙基氨基)硅烷、二甲基双(N,N-二甲基氨基)硅烷、甲基二甲氧基(N-异丙基氨基)硅烷、二甲基双(N,N-二乙基氨基)硅烷、乙基二甲氧基(N-乙基丙酰胺基)硅烷、甲基二甲氧基(N-甲基乙酰胺基)硅烷、甲基三(N-甲基乙酰胺基)硅烷、乙基二甲氧基

(N-甲基乙酰胺基)硅烷、甲基三(N-甲基苯甲酰氨基)硅烷、甲基甲氧基双(N-甲基乙酰胺基)硅烷、甲基二甲氧基(ϵ -己内酰胺基)硅烷、三甲氧基(N-甲基乙酰胺基)硅烷、甲基二甲氧基(0-乙基乙酰胺基)硅烷(methyldimethoxy(0-ethylacetimidato)silane)、甲基二甲氧基(0-丙基乙酰胺基)硅烷、甲基二甲氧基(N,N',N'-三甲基脒基)硅烷、甲基二甲氧基(N-烯丙基-N',N'-二甲基脒基)硅烷、甲基二甲氧基(N-苯基-N',N'-二甲基脒基)硅烷、甲基二甲氧基(异氰酸酯基)硅烷、二甲氧基二异氰酸酯基硅烷、甲基二甲氧基异硫氰酸酯基硅烷、甲基甲氧基二异硫氰酸酯基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、甲基甲氧基二乙酰氧基硅烷、甲基乙氧基二乙酰氧基硅烷、甲基异丙氧基二乙酰氧基硅烷、甲基(正丙氧基)二乙酰氧基硅烷、甲基二甲氧基乙酰氧基硅烷、甲基二乙氧基乙酰氧基硅烷、甲基二异丙氧基乙酰氧基硅烷、甲基二(正丙氧基)乙酰氧基硅烷或其缩合物或其两种或更多种的组合。

根据一个实施方案,所述助粘剂组分(D)选自(氨基烷基)三烷氧基硅烷、(氨基烷基)烷基二烷氧基硅烷、双(三烷氧基甲硅烷基烷基)胺、三(三烷氧基甲硅烷基烷基)胺、三(三烷氧基甲硅烷基烷基)氰脲酸酯、三(三烷氧基甲硅烷基烷基)异氰脲酸酯、(环氧烷基)三烷氧基硅烷、(环氧烷基醚)三烷氧基硅烷或其两种或更多种的组合。

根据一个实施方案,所述组分(F)选自式 $(R^3O)PO(OH)_2$ 的磷酸酯、式 $(R^3O)P(OH)_2$ 的亚磷酸酯或式 $R^3P(O)(OH)_2$ 的膦酸。在另一方面, R^3 是 C_1 - C_{18} 烷基、 C_2 - C_{20} 烷氧基烷基、苯基、 C_7 - C_{12} 烷基芳基、 C_2 - C_4 聚氧烯化酯或它与二酯的混合物、支化的 C_4 - C_{14} 烷基羧酸或其两种或更多种的组合。

根据一个实施方案,基于100wt%的聚合物组分(A),所述组合物包含约0.1至约10wt%的交联剂组分(B)。

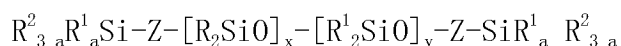
根据一个实施方案,所述交联剂组分(B)选自硅烷或硅氧烷,所述硅烷或硅氧烷具有两个或更多个在水和组分(F)的存在下能够水解和/或与聚合物(A)或其自身进行缩合反应的反应性基团。

根据一个实施方案,所述聚合物组分(A)选自主链上包含式 $[R_2SiO]$ 的二价单元的聚有机硅氧烷,其中R选自 C_1 - C_{10} 烷基,被Cl、F、N、O或S中的一个或多个取代的 C_1 - C_{10} 烷基,苯基, C_7 - C_{16} 烷基芳基, C_7 - C_{16} 芳基烷基, C_2 - C_{20} 聚亚烷基醚,或其两种或更多种的组合。

根据一个实施方案,所述缩合加速剂(C)以每100重量份的组分(A)约0.1至约7重量份的量存在。

根据一个实施方案,所述组分(F)以每100重量份的组分(A)约0.02至约7重量份的量存在。

根据一个实施方案,所述聚合物组分(A)具有式:



其中x为0-10000;y为0-1000;a为0-2;R是甲基。在另一方面, R^1 选自 C_1 - C_{10} 烷基,被Cl、F、N、O或S中的一个或多个取代的 C_1 - C_{10} 烷基,苯基, C_7 - C_{16} 烷基芳基, C_7 - C_{16} 芳基烷基, C_2 - C_{20} 聚亚烷基醚,或其两种或更多种的组合,并且可以存在小于10mol%量的其他硅氧烷单元,优选甲基、乙烯基、苯基。在又一个实施方案中, R^2 选自OH、 C_1 - C_8 烷氧基、 C_2 - C_{18} 烷氧基烷基、肟基烷基、烯氧基烷基、氨基烷基、羧基烷基、酰胺基烷基、酰胺基芳基、氨基甲酸酯基烷基或其两种或更多种的组合,且Z是-O-、键或 $-C_2H_4-$ 。

根据一个方面,所述组合物进一步包含溶剂,其选自具有与聚有机硅氧烷和加速剂成分(C)可混溶的至少0.86的粘度-密度常数(VDC)的烷基苯、磷酸三烷基酯、磷酸三芳基酯、邻苯二甲酸酯、芳基磺酸酯;无反应性基团且粘度在25℃下小于2000mPa.s的聚有机硅氧烷或其两种或更多种的组合。

根据一个实施方案,所述组合物提供为单组分组合物。

根据一个实施方案,所述组合物包含100重量份的组分(A),0.1至约10重量份的至少一种交联剂(B),0.01至约7重量份的加速剂(C),0.1至约5重量份的助粘剂(D),0至约300重量份的组分(E),0.01至约8重量份的组分(F),由此该组合物可在不存在湿气下存储并可在湿气存在下在暴露于环境空气时固化。

根据一个实施方案,所述组合物为两组分组合物,其包含:(i)包含所述聚合物组分(A)、任选地填料组分(E)和任选地酸性组分(F)的第一部分;和(ii)包含所述交联剂(B)、加速剂组分(C)、助粘剂(D)和酸性组分(F)的第二部分,其中(i)和(ii)单独存贮直到通过混合组分(i)和(ii)应用于固化。

根据一个实施方案,部分(i)包含100重量%的组分(A)和0至70重量份的组分(F);且部分(ii)包含0.1至10重量份的至少一种交联剂(B)、0.01至7重量份的加速剂(C)、0至5重量份的助粘剂(D)和0.02至3重量份的组分(F)。

在另一方面,本发明提供一种用于形成固化的聚合物组合物的组合物,其包含(A)具有至少一个反应性甲硅烷基的聚合物,其中所述聚合物不含硅氧烷键;(B)交联剂或扩链剂,选自烷氧基硅烷、烷氧基硅氧烷、肟基硅烷、肟基硅氧烷、烯氧基硅烷(enoxysilane)、烯氧基硅氧烷、氨基硅烷、氨基硅氧烷、羧基硅烷、羧基硅氧烷、烷基酰胺基硅烷、烷基酰胺基硅氧烷、芳基酰胺基硅烷、芳基酰胺基硅氧烷、烷氧基氨基硅烷、烷芳基氨基硅氧烷、烷氧基氨基甲酸酯基硅烷、烷氧基氨基甲酸酯基硅氧烷、其缩合物和其两种或更多种的组合;和(C)包含硫脲组分的缩合加速剂。

详细描述

本发明提供了使用含硫脲化合物作为缩合加速剂的可固化组合物。已发现含硫脲化合物相比较于使用有机锡化合物例如DBTDL在加速湿气辅助的有机硅缩合固化以产生可用作密封剂和RTV(室温硫化橡胶)的交联有机硅方面具有相似或更好的固化性能。此外,所述含硫脲化合物也表现出改善的存储性能。

如本文所用,“烷基”包括直链、支化的和环状烷基。烷基的具体和非限制性实例包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丁基、乙基-己基、环己基等。

如本文所用,“取代的烷基”包括含一个或多个取代基团的烷基,所述取代基团在含这些基团的化合物经受的工艺条件下是惰性的。所述取代基团也基本不干涉所述工艺。如本文所用,未取代的指特定的部分在其构成原子上负载氢原子,例如对于未取代的甲基是CH₃。取代的指所述基团可负载在有机化学中已知的典型的官能团。

如本文所用,“芳基”包括一个氢原子已被移除的任何芳香烃的非限制性组。芳基可具有一个或多个通过单键或其他基团可被稠合、连接的芳环。芳基的具体和非限制性实例包括但不限于甲苯基、二甲苯基、苯基、萘基等。

如本文所用,“取代的芳基”包含如前面在“取代的烷基”定义中所述的取代的芳基。与芳基相似,取代的芳基可具有一个或多个通过单键或其他基团可被稠合、连接的芳环;然

而,当取代的芳基具有杂原子环时,在取代的芳基中的自由价可为杂原子环的杂原子(例如氮)而不是碳。在一个实施方案中,本文取代的芳基包含 1 至约 30 个碳原子。

如本文所用,“芳烷基”包括被芳基取代的烷基。

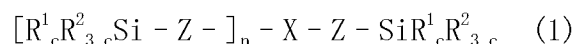
如本文所用,“含硅烷基”、“含硅芳基”等包括含基团 $-\text{SiR}_3$ 的化合物,其中 R 可为相同或不同且选自含烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、烷氧基或羟基的组。

如本文所用,“杂烷基”、“杂芳基”等包括含杂原子例如 O、N、P、S 等的化合物。

在一个实施方案中,本发明提供一种可固化组合物,其包含含反应性甲硅烷基端基的聚合物组分(A);交联剂组分(B);含含硫脲化合物的加速剂组分(C);任选地助粘剂组分(D);任选地填料组分(E);任选地酸性组分(F);和任选地辅助组分(G)。

所述聚合物组分(A)可以为具有反应性甲硅烷基端基的液体或固体基聚合物。所述聚合物组分(A)不被特别限定并且可选自出于特别目的或预期用途所需的任意可交联的聚合物。适合用于所述聚合物组分(A)的聚合物的非限制性实例包括聚有机硅氧烷(A1)或无硅氧烷键的有机聚合物(A2),其中所述聚合物(A1)和(A2)包含反应性甲硅烷基端基。在一个实施方案中,所述聚合物组分(A)可以以所述可固化组合物的约 10 至约 90 重量%的量存在。在一个实施方案中,所述可固化组合物包含约 100 重量份的聚合物组分(A)。

如上文所述,所述聚合物组分(A)可以包括范围较广的聚有机硅氧烷。在一个实施方案中,所述聚合物组分可包含一种或更多种聚硅氧烷和式(1)的共聚物:



R^1 可选自线性或支化的烷基、线性或支化的杂烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、线性或支化的芳烷基、线性或支化的杂芳烷基或其两种或更多种的组合。在一个实施方案中, R^1 可选自 C_1 - C_{10} 烷基,被 Cl、F、N、O 或 S 中的一个或多个取代的 C_1 - C_{10} 烷基,苯基, C_7 - C_{16} 烷基芳基, C_7 - C_{16} 芳基烷基, C_2 - C_{20} 聚亚烷基醚或其两种或更多种的组合。优选基团的实例为甲基、三氟丙基和 / 或苯基。

R^2 可为对质子试剂例如水具有反应性的基团。对于 R^2 的示例性基团包括 OH、烷氧基、链烯氧基、烷基肟基、烷基羧基、芳基羧基、烷基酰胺基、芳基酰胺基或其两种或更多种的组合。在一个实施方案中, R^2 选自 OH、 C_1 - C_8 烷氧基、 C_2 - C_{18} 烷氧基烷基、氨基、链烯氧基、烷基肟基、烷基氨基、芳基氨基、烷基羧基、芳基羧基、烷基酰胺基、芳基酰胺基、烷基氨基甲酸酯基、芳基氨基甲酸酯基或其两种或更多种的组合。

Z 可为键,选自 O、可含有一个或多个 O、S 或 N 原子的烃类、酰胺、尿烷、醚、酯、尿素单元或其两种或更多种的组合的二价连接单元。如果所述连接基团 Z 为烃类基团,那么 Z 通过硅-碳键连接至硅原子。在一个实施方案中,Z 选自 C_1 - C_{14} 亚烷基。

X 选自聚氨酯,聚酯,聚醚,聚碳酸酯,聚烯烃,聚酯醚,和具有 $\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 R^1_2SiO 、 $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ 和 / 或 SiO_2 单元的聚有机硅氧烷,其中 R^1 为如上定义。X 可以是选自如下组的二价或多价聚合物单元:经氧或烃基连接到甲硅烷基端基上的包含如上所述的反应性基团 R^2 的甲硅烷基单元、经烃基连接到硅原子上的包含如上所述的一个或多个反应性基团 R^2 的聚醚、亚烷基、异亚烷基、聚酯或聚氨酯单元。所述烃类基团 X 可含有一个或多个杂原子例如形成酰胺、酯、醚、尿烷、酯和 / 或脲的 N、S、O 或 P。在一个实施方案中,X 的平均聚合度 (P_n) 应当大于 6,例如 $\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 R^1_2SiO 、 $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ 和 / 或 SiO_2 的聚有机硅氧烷单元。在式(1)中,n 为 0-100,希望为 1,并且 c 为 0-2,希望为 0-1。

单元 X 的组分的非限制性的实例包括聚氧化烯聚合物,例如聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、聚氧化丁烯、聚氧化乙烯-聚氧化丙烯共聚物、聚氧化四亚甲基或聚氧化丙烯-聚氧化丁烯共聚物;乙烯-丙烯共聚物,聚异丁烯,聚氯丁二烯,聚异戊二烯,聚丁二烯,异丁烯和异戊二烯的共聚物,异戊二烯或丁二烯和丙烯腈和/或苯乙烯的共聚物,或烃类聚合物诸如通过将这些聚烯烃聚合物氢化产生的氢化聚烯烃聚合物;通过二元酸诸如己二酸或邻苯二甲酸与二醇的缩合或内酯的开环聚合制备的聚酯聚合物;由单体诸如 C_2-C_8 烷基丙烯酸酯的自由基聚合产生的聚丙烯酸酯,乙烯基聚合物例如,丙烯酸酯诸如丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯和乙酸乙烯酯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酰胺或苯乙烯的丙烯酸酯共聚物;通过将以上的有机聚合物与乙烯基单体聚合产生的接枝聚合物;聚碳酸酯;聚硫化物聚合物;聚酰胺聚合物诸如通过 ϵ -己内酰胺的开环聚合产生的尼龙 6、通过六亚甲基二胺和己二酸等的缩聚产生的尼龙 6-6、通过 ϵ -月桂内酰胺的开环聚合产生的尼龙 12、共聚聚酰胺、聚氨酯或聚脲。

特别合适的聚合物包括,但不限于,聚硅氧烷、聚氧化烯、饱和烃类聚合物诸如聚异丁烯、氢化聚丁二烯和氢化聚异戊二烯,或聚乙烯、聚丙烯、聚酯、聚碳酸酯、聚氨酯、聚脲聚合物等。此外,饱和烃类聚合物、聚氧化烯聚合物和乙烯基共聚物由于它们的低玻璃转化温度是特别合适的,其提供了在低温即低于 0°C 下的高柔性。

式 (1) 中的反应性甲硅烷基基团可以通过采用含有官能团的硅烷,所述官能团具有经氢化硅烷化通过已知方法与不饱和烃类反应的能力,或通过待连接至反应性甲硅烷基基团的预聚物中的 SiOH 、氨基烷基或氨基芳基、 HOOCH_2 -烷基或 HOOCH_2 -芳基、 HOCH_2 -烷基或 HOCH_2 -芳基、 HSCH_2 -烷基或 HSCH_2 -芳基、 ClCH_2 -烷基或 ClCH_2 -芳基、环氧烷基或环氧环烷基团的反应以经缩合或开环反应来引入。主要的实施方案的实例包括以下内容:(i) 硅氧烷预聚物,具有可以与硅烷 $(\text{LG})\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 进行缩合反应的 SiOH 基团,由此形成硅氧键 $\text{Si-O-SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 。同时释放出离去基团 (LG) 与氢的加成产物 (LG-H);(ii) 硅烷,具有能够经由氢化硅烷化或自由基反应与 SiH 基团或硅烷的自由基活化的基团如 SiH 或不饱和基团反应的不饱和基团;和 (iii) 硅烷,包括具有 OH 、 SH 、氨基、环氧基、 $-\text{COCl}$ 、 $-\text{COOH}$ 基团的有机或无机预聚物,其可以补偿性地与环氧基、异氰酸酯基、 OH 、 SH 、氰酸酯基、羧酸卤化物、反应性烷基卤化物、内酯、内酰胺或胺反应,即将所述反应性预聚物与有机官能的硅烷连接起来,以产生甲硅烷基官能的聚合物。

适用于方法 (i) 的硅烷包括烷氧基硅烷,特别是四烷氧基硅烷、二-和三烷氧基硅烷、二-和三乙酰氧基硅烷、二-和三酮肟基硅烷、二-和三链烯氧基硅烷、二-和三碳酰胺基硅烷 (tricarbanamidosilanes),其中,所述硅烷的硅原子上的剩余的残基为取代的或未取代的烃类。用于方法 (i) 的其他非限制性的硅烷包括烷基三烷氧基硅烷,例如乙烯基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、氨基烷基三甲氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、甲基或丙基三乙酰氧基硅烷、甲基三丁酮肟基硅烷、甲基三丙烯氧基硅烷、甲基三苯甲酰胺基硅烷或甲基三乙酰胺基硅烷。适用于在方法 (i) 下反应的预聚物为 SiOH -封端的聚烷基硅氧烷,其可与具有连接至硅原子的可水解基团的硅烷进行缩合反应。示例性的 SiOH -封端的聚烷基二硅氧烷包括聚二甲基硅氧烷。

适用于方法 (ii) 的合适的硅烷包括烷氧基硅烷,特别是三烷氧基硅烷 $(\text{HSi}(\text{OR})_3)$ 如三甲氧基硅烷、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。氢氯硅烷在原则上是可能的,但较不理想,归因于卤素通过烷氧基、乙酰氧基等的额外取代。其他合适的硅烷包括具有可被自由基激活的不饱和基团的有机官能的硅烷,所述不饱和基团如乙烯基、烯丙基、巯基烷基或丙烯酸基团。非限制性实例包括乙烯基三甲氧基硅烷、巯基丙基三甲氧基硅烷和甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。适用于在方法 (ii) 下反应的预聚物包括乙烯基封端的聚烷基硅氧烷,优选聚二甲基硅氧烷,具有不饱和基团的烃类,所述不饱和基团可以进行氢化硅烷化或可以与包含例如不饱和烃类或 $-\text{SiH}$ 基团的硅烷的相应的有机官能基团进行自由基诱导的接枝反应。

用于将甲硅烷基基团引入烃类聚合物中的另一种方法可以为不饱和烃类单体与硅烷的不饱和基团的共聚作用。将不饱和基团引入至烃类预聚物可包括,例如,在不含硅的烃部分的聚合后,链烯基卤化物作为链终止剂使用。

所述硅烷和预聚物之间的希望的反应产物包括以下结构: $-\text{SiR}^1_2\text{O}-\text{SiR}^1_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiR}^1_2\text{R}^2_3$, 或 (烃)- $[\text{Z}-\text{SiR}^1_2\text{R}^2_3]_n$ 。适用于方法 (iii) 的硅烷包括,但不限于,烷氧基硅烷,特别是具有有机官能基团以对 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、氨基、环氧基、 $-\text{COCl}$ 或 $-\text{COOH}$ 有反应性的硅烷。

在一个实施方案中,这些硅烷具有异氰酸酯基烷基基团如 γ -异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -异氰酸酯基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基乙基二甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷、环氧柠檬苦素基三甲氧基硅烷(epoxylimonyltrimethoxysilane)、N-(2-氨基乙基)-氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 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等。

在一个实施方案中,希望选择封端的胺或异氰酸酯 $(\text{Z}'-\text{X})_n-\text{Z}'$ 用于首先进行完全的混合以及然后进行随后的偶联反应。封端剂的实例公开于 EP 0947531 中并且采用杂环氮化合物如己内酰胺或丁酮肟,或环酮的其他封端方法参考美国专利 6,827,875,两者都通过引用其全文并入本文。

用于在方法 (iii) 下的反应的合适的预聚物的实例包括,但不限于,具有 OH 基团的聚氧化烯,优选具有高分子量 (M_w , 重均分子量 $> 6000\text{g/mol}$) 和小于 1.6 的多分散性 M_w/M_n ; 具有剩余的 NCO 基团的尿烷如 NCO 官能化的聚氧化烯,特别是封端的异氰酸酯。预聚物选自具有 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、氨基、环氧基团的烃类的群组,其可以与具有对最终固化有用的另外的反应性基团的相应硅烷的环氧、异氰酸酯基、氨基、羧基卤化物或卤代烷基基团互补反应。

用于将 NCO 基团引入至聚醚中的合适的异氰酸酯可包括甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯或二甲苯二异氰酸酯,或脂肪族多异氰酸酯如异佛尔酮二异氰酸酯或六亚甲基二异氰酸酯。

单元 X 的聚合度取决于固化的产物的粘度和机械性能的要求。如果 X 为聚二甲基硅氧烷单元,基于数均分子量 M_n 的平均聚合度优选为 7 至 5000 个硅氧单元,优选 200 至 2000 个单元。为了达到 $> 5\text{MPa}$ 的足够的抗拉强度, > 250 的平均聚合度 P_n 是合适的,由此所述聚二甲基硅氧烷在 25°C 具有高于 $300\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度。如果 X 为烃类单元而不是聚硅氧烷单元,与聚合度相关的粘度高得多。

用于合成聚氧化烯聚合物的方法的实例包括,但不限于,使用碱性催化剂如 KOH 的聚合方法,使用金属卟啉配合物催化剂如通过有机铝化合物反应得到的配合物的聚合方

法,使用例如在美国专利号 3,427,256、3,427,334、3,278,457、3,278,458、3,278,459、3,427,335、6,696,383 和 6,919,293 中公开的复合金属氰化物配合物催化剂的聚合方法。

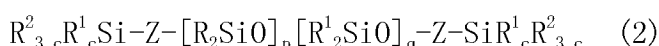
如果基团 X 选自烃类聚合物,那么具有异丁烯单元的聚合物或共聚物是特别理想的,归因于其物理性质如优异的耐候性,优异的耐热性,以及低的气体 and 湿气渗透性。

单体的实例包括具有 4 至 12 个碳原子的烯烃、乙烯基醚、芳香族乙烯基化合物、乙烯基硅烷和烯丙基硅烷。共聚物组分的实例包括 1-丁烯、2-丁烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、戊烯、4-甲基-1-戊烯、己烯、乙烯基环己烯、甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、 β -蒎烯、茚,和例如但不限于乙烯基三烷氧基硅烷,例如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二氯硅烷、乙烯基二甲基甲氧基硅烷、二乙烯基二氯硅烷、二乙烯基二甲氧基硅烷、烯丙基三氯硅烷、烯丙基甲基二氯硅烷、烯丙基二甲基甲氧基硅烷、二烯丙基二氯硅烷、二烯丙基二甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷。

合适的不含硅氧烷的有机聚合物的实例包括但不限于,甲硅烷基化的聚氨酯 (SPUR),甲硅烷基化的聚酯,甲硅烷基化的聚醚,甲硅烷基化的聚碳酸酯,甲硅烷基化的聚烯烃例如聚乙烯、聚丙烯,甲硅烷基化的聚酯醚及其两种或更多种的组合。所述不含硅氧烷的有机聚合物可以以约所述组合物的约 10 至约 90 重量%或约 100 重量份的量存在。

在一个实施方案中,聚合物组分 (A) 可为甲硅烷基化的聚氨酯 (SPUR)。这种可湿固化的化合物通常为本领域已知且可由多种方法获得,包括 (i) 将异氰酸酯封端的聚氨酯 (PUR) 预聚物与合适的硅烷反应,所述合适的硅烷例如同时具有在硅原子上的可水解官能团(如烷氧基等)和其次含活性氢官能团(如硫醇,伯胺或仲胺,优选后者,等等),或通过 (ii) 将羟基封端的 PUR(聚氨酯)预聚物与合适的异氰酸酯封端的硅烷反应,所述合适的异氰酸酯封端的硅烷例如具有一至三个烷氧基基团的异氰酸酯封端的硅烷。这些反应的细节,以及用于制备在其中使用的异氰酸酯封端的和羟基封端的 PUR 预聚物的那些反应的细节可在以下中找到:特别是美国专利号 4,985,491、5,919,888、6,207,794、6,303,731、6,359,101 和 6,515,164 和公开的美国专利公开号 2004/0122253 和 US 2005/0020706(异氰酸酯封端的 PUR 预聚物);美国专利号 3,786,081 和 4,481,367(羟基封端的 PUR 预聚物);美国专利号 3,627,722、3,632,557、3,971,751、5,623,044、5,852,137、6,197,912;和 6,310,170(由异氰酸酯封端的 PUR 预聚物和反应性硅烷例如氨基烷氧基硅烷反应获得的可湿固化的 SPUR(硅烷改性的/封端的聚氨酯));和美国专利号 4,345,053、4,625,012、6,833,423;和公开的美国专利公开 2002/0198352(由羟基封端的 PUR 预聚物与异氰酸酯基硅烷反应获得的可湿固化的 SPUR)。前述美国专利文件的全部内容在本文中通过引用并入。可湿固化的 SPUR 材料的其他实例包括描述在美国专利第 7,569,653 号中描述的那些,该专利的公开内容通过引用其全文被并入。

在一个实施方案中,所述聚合物组分 (A) 可为式 (2) 的聚合物:



其中 R^1 、 R^2 、Z 和 c 为如上面关于式 (1) 的定义;R 是 C_1 - C_6 烷基(示例性烷基是甲基);p 为 0 至约 10,000,在一个实施方案中为 11 至约 2500;和 q 为 0 至约 10,000,优选 0-500。在一个实施方案中,式 (2) 的化合物中 Z 是键或二价 C_1 - C_{14} 亚烷基,尤其优选为 $-C_2H_4-$ 。

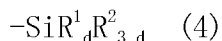
在一个实施方案中,所述聚合物组分 (A) 可为式 (3) 的聚有机硅氧烷:



其中 R^2 、 c 、 x 和 y 为如上面关于式 (1) 的定义；其中 R^3 和 R^4 在同一个硅原子上可相同或不同并选自氢、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 杂烷基、 C_3 - C_{12} 环烷基、 C_2 - C_{30} 杂环烷基、 C_6 - C_{13} 芳基、 C_7 - C_{30} 烷基芳基、 C_7 - C_{30} 芳基烷基、 C_4 - C_{12} 杂芳基、 C_5 - C_{30} 杂芳基烷基、 C_5 - C_{30} 杂烷基芳基、 C_2 - C_{100} 聚亚烷基醚或其两种或更多种的组合。其中 d 为 0、1 或 2； e 为 0、1 或 2 且 f 为 0、1 或 2。

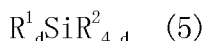
合适的含聚硅氧烷的聚合物 (A1) 的非限制性实例包括，例如，硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷，硅烷醇或烷氧基封端的聚有机硅氧烷，例如，甲氧基封端的聚二甲基硅氧烷，烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷-聚二苯基硅氧烷共聚物，和硅烷醇或烷氧基封端的氟烷基取代的硅氧烷如聚(甲基 3, 3, 3-三氟丙基)硅氧烷和聚(甲基 3, 3, 3-三氟丙基)硅氧烷-聚二甲基硅氧烷共聚物。所述聚有机硅氧烷组分 (A1) 可以以所述组合物的约 10 至约 90 重量% 或 100 重量份的量存在。在一个优选的实施方案中，所述聚有机硅氧烷组分具有在约 10 至约 2500 个硅氧单元范围内的平均链长度，并且粘度为在 25°C 下在约 10 至约 500,000 mPa.s 的范围内。

或者，所述组合物可包括甲硅烷基封端的有机聚合物 (A2)，其不含硅氧烷单元，并且其通过缩合反应(堪比含有硅氧烷的聚合物 (A1) 的那种)进行固化。类似于聚有机硅氧烷聚合物 (A1)，适合作为聚合物组分 (A) 的有机聚合物 (A2) 包括甲硅烷基端基。在一个实施方案中，所述甲硅烷基端基可为式 (4) 的基团：



其中 R^1 、 R^2 和 d 如上述定义。

所述聚硅氧烷组合物可进一步包括作为组分 (B) 的交联剂或扩链剂。在一个实施方案中，所述交联剂为式 (5) 的化合物：



其中 R^1 、 R^2 和 d 如上述定义。或者，所述交联剂组分可为式 (5) 的缩合产物，其中一个或更多个但不是所有的 R^2 基团在水存在下被水解和释放并且然后中间体硅烷醇进行缩合反应以产生 Si-O-Si 键和水。平均聚合度可产生具有 2-10 个 Si 单元的化合物。

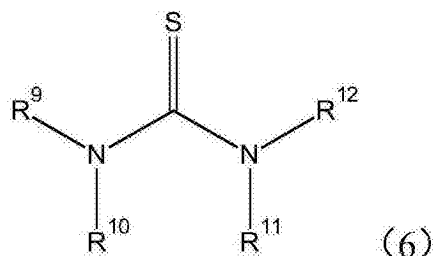
在一个实施方案中，所述交联剂为具有式 $R^3_d(R^1O)_4Si$ 的烷氧基硅烷，其中 R^1 、 R^3 和 d 如上定义。在另一个实施方案中，所述交联剂为具有式 $R^3_d(R^1CO_2)_4Si$ 的乙酰氧基硅烷，其中 R^1 、 R^3 和 d 如上定义。在另一个实施方案中，所述交联剂为具有式 $R^3_d(R^1R^4C=N-O)_4Si$ 的脲基硅烷，其中 R^1 、 R^3 、 R^4 和 d 如上定义。

如本文所用，所述术语交联剂包括未定义在 (A) 下的包含额外反应性组分的化合物，所述额外反应性组分每分子具有至少 2 个可水解的基团和少于 3 个硅原子。在一个实施方案中，所述交联剂或扩链剂可选自烷氧基硅烷、烷氧基硅氧烷、脲基硅烷、脲基硅氧烷、烯氧基硅烷、烯氧基硅氧烷、氨基硅烷、氨基硅氧烷、羧基硅烷、羧基硅氧烷、烷基酰胺基硅烷、烷基酰胺基硅氧烷、芳基酰胺基硅烷、芳基酰胺基硅氧烷、烷氧基氨基硅烷、烷芳基氨基硅氧烷、烷氧基氨基甲酸酯基硅烷、烷氧基氨基甲酸酯基硅氧烷、亚胺基硅烷(imidatosilane)、脲基硅烷、异氰酸酯基硅烷、硫代异氰酸酯基硅烷、其缩合物和其两种或更多种的组合。合适的交联剂的实例包括但不限于：四乙基原硅酸酯 (TEOS)、甲基三甲氧基硅烷 (MTMS)、甲基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、3, 3, 3-三氟丙基三甲氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙基三乙酰

氧基硅烷、二丁氧基二乙酰氧基硅烷、苯基三丙酰氧基硅烷、甲基三（甲基乙基酮肟基）硅烷、乙烯基三（甲基乙基酮肟基）硅烷、3,3,3-三氟丙基三（甲基乙基酮肟基）硅烷、甲基三（异丙烯氧基）硅烷、乙烯基三（异丙烯氧基）硅烷、乙基聚硅酸酯、二甲基四乙酰氧基二硅烷、四-正丙基原硅酸酯、甲基二甲氧基（乙基甲基酮肟基）硅烷、甲基甲氧基双（乙基甲基酮肟基）硅烷、甲基二甲氧基（乙醛肟基）硅烷、甲基二甲氧基（N-甲基氨基甲酸酯基）硅烷、乙基二甲氧基（N-甲基氨基甲酸酯基）硅烷、甲基二甲氧基异丙烯氧基硅烷、三甲氧基异丙烯氧基硅烷、甲基三异丙烯氧基硅烷、甲基二甲氧基（丁-2-烯-2-氧基）硅烷、甲基二甲氧基（1-苯基乙烯氧基）硅烷、甲基二甲氧基-2-(1-碳乙氧基丙烯氧基)硅烷、甲基甲氧基二（N-甲基氨基）硅烷、乙烯基二甲氧基（甲基氨基）硅烷、四-N,N-二乙基氨基硅烷、甲基二甲氧基（甲基氨基）硅烷、甲基三（环己基氨基）硅烷、甲基二甲氧基（乙基氨基）硅烷、二甲基二（N,N-二甲基氨基）硅烷、甲基二甲氧基（异丙基氨基）硅烷、二甲基二（N,N-二乙基氨基）硅烷、乙基二甲氧基（N-乙基丙酰胺基）硅烷、甲基二甲氧基（N-甲基乙酰胺基）硅烷、甲基三（N-甲基乙酰胺基）硅烷、乙基二甲氧基（N-甲基乙酰胺基）硅烷、甲基三（N-甲基苯甲酰胺基）硅烷、甲基甲氧基双（N-甲基乙酰胺基）硅烷、甲基二甲氧基（己内酰胺基）硅烷、三甲氧基（N-甲基乙酰胺基）硅烷、甲基二甲氧基（乙基乙酰亚胺基）硅烷、甲基二甲氧基（丙基乙酰亚胺基）硅烷、甲基二甲氧基（N,N',N'-三甲基脒基）硅烷、甲基二甲氧基（N-烯丙基-N',N'-二甲基脒基）硅烷、甲基二甲氧基（N-苯基-N',N'-二甲基脒基）硅烷、甲基二甲氧基异氰酸酯基硅烷、二甲氧基二异氰酸酯基硅烷、甲基二甲氧基硫代异氰酸酯基硅烷、甲基甲氧基二硫代异氰酸酯基硅烷、其缩合物或其两种或更多种的组合。在一个实施方案中，所述交联剂可以以约1至约10重量%的组合物或约0.1至约10重量份/100重量份的聚合物组分(A)的量存在。在另一个实施方案中，所述交联剂可以以约0.1至约5重量份/100重量份的聚合物组分(A)的量存在。在又一个实施方案中，所述交联剂可以以约0.5至约3重量份/100重量份的聚合物组分(A)的量存在。这里如在说明书和权利要求书的其他地方，数值可被组合以形成新的或未公开的范围。

没有被预聚物 $Z'-X-Z'$ 之间的反应消耗的且包含选自 R^5 的额外的官能基团的、大于组分(A)的0.1重量%的量的额外的烷氧基硅烷也可作为助粘剂作用并且在组分(D)下定义和计量。

在一个实施方案中，所述缩合加速剂(C)包含含硫脒的化合物。所述缩合加速剂可包含下式的硫脒化合物：



其中 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 独立地选自氢、线性或支化的烷基、线性或支化的杂烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、线性或支化的芳烷基、线性或支化的杂芳烷基、线性或支化的含硅烷基、线性或支化的含硅杂烷基、含硅环烷基、含硅杂环烷基、含硅芳基、含硅杂芳基、

线性或支化的含硅芳烷基、线性或支化的含硅杂芳烷基、线性或支化的含硅烷基芳基、线性或支化的含硅杂烷基芳基、线性或支化的含硅烷基芳基、线性或支化的含硅杂烷基芳基、由 R^9-R^{10} 、 $R^{11}-R^{12}$ 和 $R^{10}-R^{11}$ 形成的烷基或芳烷基桥,或其两种或更多种的组合。

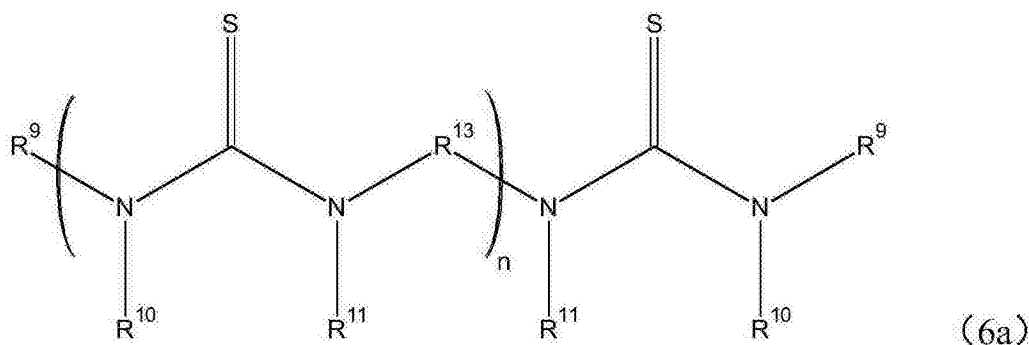
对于 R^9-R^{12} 的合适的烷基的实例包括但不限于, C_1-C_{30} 线性或支化的烷基。这样的基团的非限制性实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、异己基、叔己基、庚基、辛基、异辛基、壬基、叔壬基、癸基、叔癸基、十二烷基、叔十二烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十八烷基等。

合适的芳基的实例包括但不限于,苯基、甲苯基、二甲苯基、蒎基和萘基。

合适的芳烷基的实例包括但不限于,具有 7-20 个碳原子的化合物,其可为被芳基取代的线性或支化的链烷基。合适的芳烷基的非限制实例包括苄基、苯基乙基、2-苯基丙基和萘基乙基。

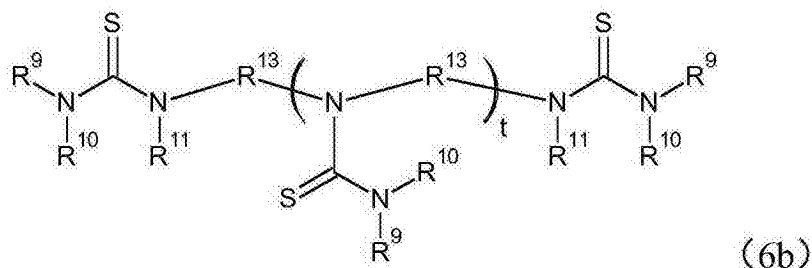
其中 R^9-R^{10} 、 $R^{11}-R^{12}$ 和 / 或 $R^{10}-R^{11}$ 形成烷基或芳烷基桥,所述烷基或芳烷基桥可为 2-10 个可被取代或未取代的碳原子,或包含杂原子。将理解的是化合物可在所述化合物内包含不同的桥基且可同时包含烷基或芳烷基桥。

所述含硫脲的化合物可为含单个硫脲基团或两个或更多个硫脲基团的化合物。在一个实施方案中,所述硫脲化合物可包含含作为主链的一部分或垂挂于主链的硫脲基的聚合结构。在一个实施方案中,所述含硫脲的化合物可为下式的化合物:



其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 独立地选自氢、线性或支化的烷基、线性或支化的杂烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、线性或支化的芳烷基、线性或支化的杂芳烷基、线性或支化的含硅烷基、线性或支化的含硅杂烷基、含硅环烷基、含硅杂环烷基、含硅芳基、含硅杂芳基、线性或支化的含硅芳烷基、线性或支化的含硅杂芳烷基、线性或支化的含硅烷基芳基、线性或支化的含硅杂烷基芳基、由 R^9-R^{10} 、 $R^{10}-R^{11}$ 形成的烷基或芳烷基桥,或其两种或更多种的组合; R^{13} 选自二价连接基团;和 n 是 0-100。

在一个实施方案中,所述含硫脲的化合物可具有下式:

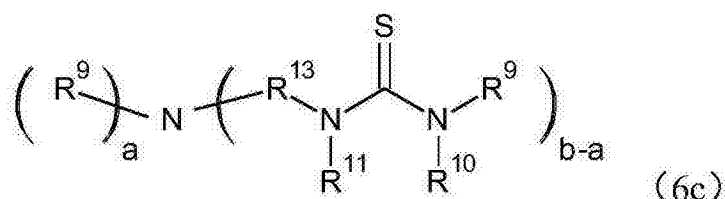


其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 独立地选自氢、线性或支化的烷基、线性或支化的杂烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、线性或支化的芳烷基、线性或支化的杂芳烷基、线性或支化的含硅烷基、线性或支化的含硅杂烷基、含硅环烷基、含硅杂环烷基、含硅芳基、含硅杂芳基、线性或支化的含硅芳烷基、线性或支化的含硅杂芳烷基、线性或支化的含硅烷基芳基、线性或支化的含硅杂烷基芳基、由 R^9-R^{10} 、 $R^{10}-R^{11}$ 形成的烷基或芳烷基桥,或其两种或更多种的组合。

基、线性或支化的含硅杂烷基、含硅环烷基、含硅杂环烷基、含硅芳基、含硅杂芳基、线性或支化的含硅芳烷基、线性或支化的含硅杂芳烷基、线性或支化的含硅烷基芳基,线性或支化的含硅杂烷基芳基、由 R^9-R^{10} 、 $R^{10}-R^{11}$ 形成的烷基或芳烷基桥,或其两种或更多种的组合; R^{13} 选自二价连接基团;和 t 是 0-100。

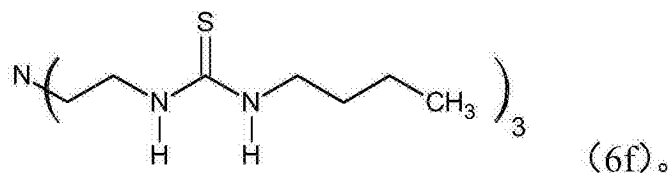
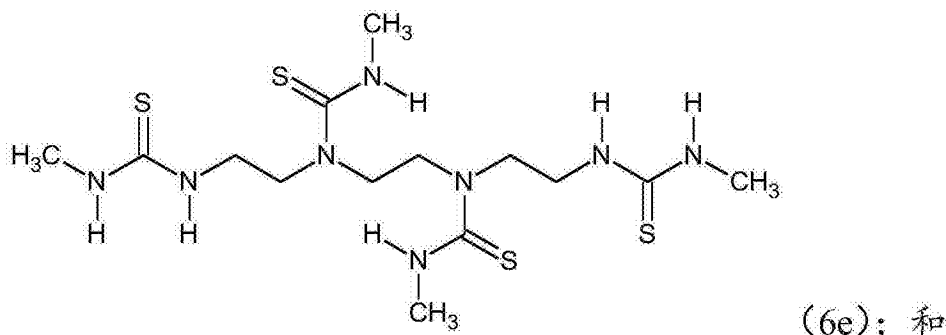
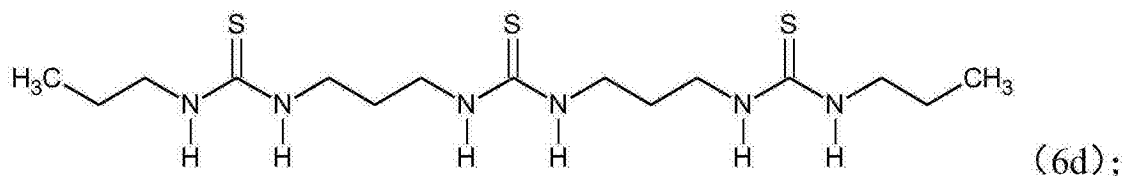
所述二价连接基团 R^{13} 可选自直链、支化的或环状亚烷基,例如具有 1-30 个碳原子、1-12 个碳原子和甚至 1-4 个碳原子的亚烷基(例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚辛基和亚癸基),芳亚烷基,例如具有 7-30 个碳原子,甚至 7-13 个碳原子的芳亚烷基(例如苯亚甲基和亚肉桂基),亚芳基,例如具有 6-30 个碳原子,甚至 6-15 个碳原子的亚芳基(例如亚苯基、亚枯烯基、均三甲苯基(mesitylene)、甲代亚苯基和亚二甲苯基)。

在一个实施方案中,所述含硫脲的化合物可具有下式:



其中 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{13} 如上所述,且 $b+a$ 为 3。

用于缩合加速剂 (C) 的含硫脲的化合物的非限制性实例包括:



所述缩合加速剂 (C) 可由单一含硫脲化合物或一种或多种含硫脲化合物的组合组成。所述缩合加速剂 (C) 可作为反应加速剂起作用。其也可被认为是催化剂并作为催化剂起作用。

在一个实施方案中,所述加速剂 (C) 基本不含锡。在一个实施方案中,所述加速剂具有少于 10 重量%的锡,少于 7.5 重量%的锡,少于 5 重量%的锡,少于 1 重量%的锡,少于 0.1 重量%的锡,甚至少于 0.01 重量%的锡。

所述加速剂 (C) 可包含已知加速或催化缩合反应的其他化合物,例如金属的配合物或

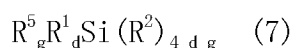
盐,所述金属包括但不限于钛、锆、锌、铝、铁、钴、镍、铋;羧酸,包括但不限于,乙酸、月桂酸、硬脂酸和 versatic 酸;烷基或芳基磺酸,包括但不限于,对苯甲磺酸和甲磺酸;无机酸,包括但不限于,盐酸、磷酸和硼酸;胺类,包括但不限于,三辛胺;胍类,包括但不限于,四甲基胍;脒类,包括但不限于,1,8-二氮杂二环[5.4.0]-7-十一碳烯(DBU)和1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬-5-烯(DBN);和无机碱,包括但不限于,氢氧化锂和甲醇钠;以使体系基本不含氟和锡。

在一个实施方案中,缩合加速剂(C)可添加至可固化组合物中以使含硫脲的化合物相对于100重量份的组分(A)以约0.001至约10重量份的量存在或添加。在另一个实施方案中,含硫脲的化合物可以以约0.01至约7.0重量份的量存在。在又一个实施方案中,含硫脲的化合物可以以约0.1至约2.5重量份的量存在。在又一个实施方案中,含硫脲的化合物可以以约0.005至约7重量份、约0.01至约7重量份、约0.05至约5重量份、约0.1至约4重量份、约0.5至约2重量份、约1至约1.5重量份每100重量份的聚合物(A);约0.2至约0.5重量份每100重量份的组分(A)的量存在。在另一个实施方案中,含硫脲的化合物可以以每100重量份的组分(A)约0.005至约0.05重量份的量存在。作为加速剂的含硫脲的化合物的量的增加可增加固化表面的固化速率并降低对于不粘表面的固化时间和贯穿本体完全固化的固化时间。

所述组合物进一步包含不同于组分(A)或(B)的助粘剂组分(D)。在一个实施方案中,所述助粘剂(D)可为包含基团 R^5 的有机官能的硅烷,例如氨基硅烷,和与组分(B)的硅烷不相同的其他硅烷,或以超出用于封端聚合物(A)需要的硅烷量的量存在。在用于制备(A)的反应中未反应的硅烷(B)或(D)的量,可定义为在封端反应之后游离的硅烷在高达200°C的较高温度和高达1mbar的真空下蒸发至大于(A)的0.1重量%。

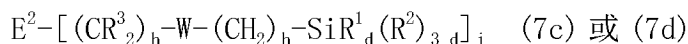
因此,可根据需要有利地加入一些选择的胺类以微调金属配合物催化的含反应性甲硅烷基的有机硅/非有机硅聚合物的缩合固化的速率。

在一个实施方案中,所述组合物包含含基团 R^5 的助粘剂(D),正如通过通式(7)所描述的:



其中 R^5 是 $E-(CR^3_2)_h-W-(CH_2)_h-$; R^1 、 R^2 和 d 如上所述; g 是1或2; $d+g=1-2$;和 h 为0-8,且可为相同或不同。

合适化合物的非限制性实例包括:



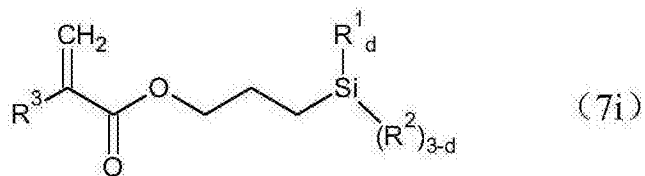
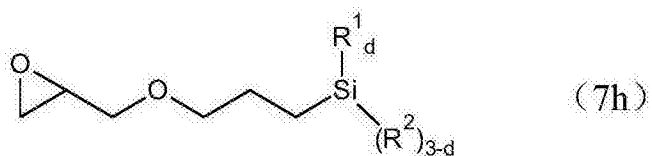
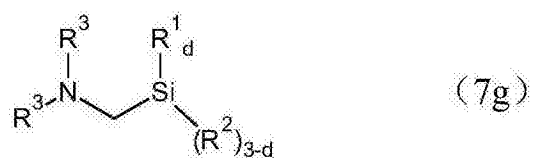
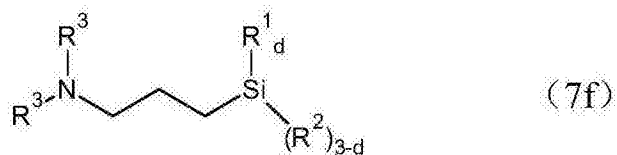
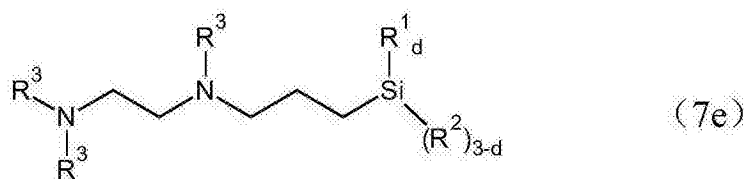
其中 j 为2-3。

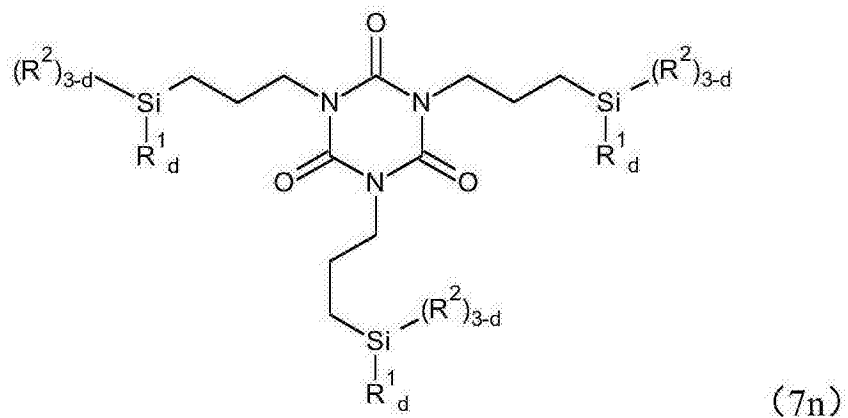
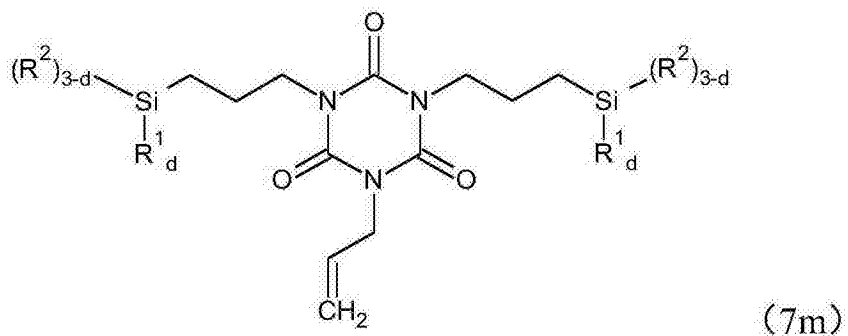
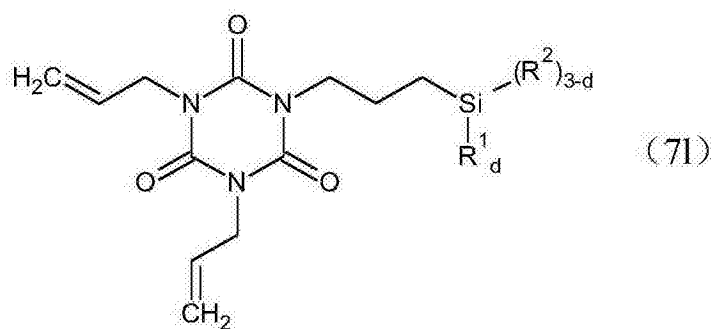
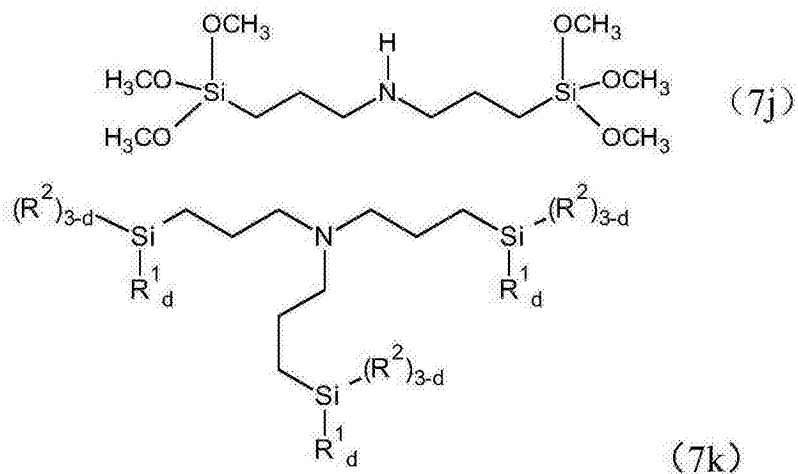
基团 E 可以选自基团 E^1 或 E^2 。 E^1 可以选自包括胺、 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-(NHC_2H_5)_a$ NHR 、 NHC_6H_5 、卤素、拟卤素、具有多达14个碳原子的不饱和的脂族基、具有多达14个碳原子的含环氧基的脂族基、含氰脲酸酯的基团和含异氰脲酸酯的基团的单价基团。

E^2 可以选自包含由胺、多胺、含氰脲酸酯的基团和含异氰脲酸酯的基团、硫化物、硫酸酯、磷酸酯、亚磷酸酯和聚有机硅氧烷组成的二价或多价基团的组,其可包含 R^5 和 R^2 基团; W 选自由单键、选自 $-COO-$ 、 $-O-$ 、环氧基、 $-S-$ 、 $-CONH-$ 、 $-HN-CO-NH-$ 单元的杂原子基团组成的组; R^3 如上述定义, R^1 可以如上述定义相同或不同, R^2 如上述定义且可相同或

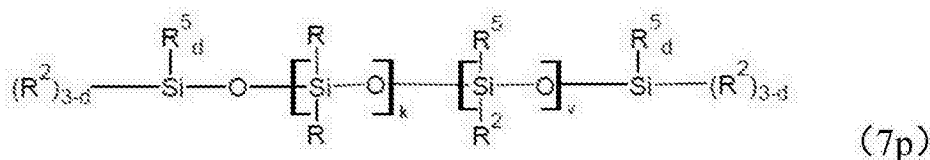
不同。

组分 (D) 的非限制性实例包括：

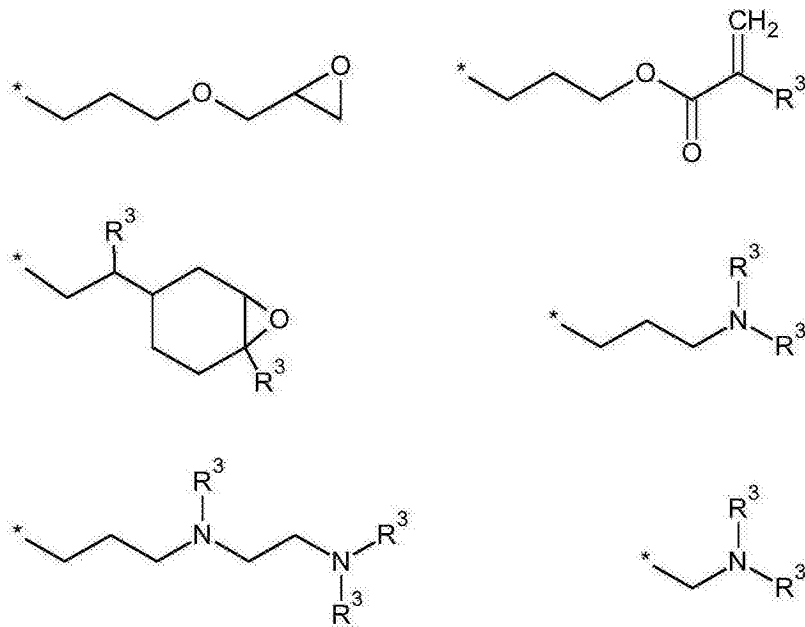
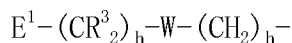




其中 R^1 、 R^2 和 d 如上述定义。组分 (D) 的实例包括式 (7a-7n) 的化合物。此外, 化合物 (D) 的式 (7c) 应当包含式 (7p) 的化合物:



其中： R 、 R^2 、 R^5 和 d 如上述定义； k 为0-6（且在一个实施方案中希望地为0）； v 为0-10；且 $k+v \leq 10$ 。在一个实施方案中， R^5 选自：



助粘剂的示例性组选自由含氨基基团的硅烷偶联剂组成的组。所述含氨基基团的硅烷助粘剂 (D) 是具有含与可水解基团（下文也称作连接在硅原子上的可水解的基团）和氨基键合的硅原子的基团的酸性化合物。其具体的实例包括具有上面描述的可水解基团的相同的甲硅烷基基团。在这些基团中，甲氧基和乙氧基是特别合适的。可水解基团的数目可以为2或更多，并且特别合适的是具有3个或更多个可水解基团的化合物。

其他合适的助粘剂 (D) 的实例包括但不限于，N-(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、二(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、三氨基官能的三甲氧基硅烷、 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、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基乙基二甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基乙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基甲基二甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基甲基二乙氧基硅烷、环氧基柠檬苦素基三甲氧基硅烷、异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷、异氰酸酯基丙基甲基二甲氧基硅烷、 β -氰基乙基三甲氧基硅烷、 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 α , ω -二-(氨基烷基二乙氧基甲硅烷基)聚二甲基硅氧烷 ($P_n = 1-7$)、 α , ω -二-(氨基烷基二乙氧基甲硅烷基)八甲基四硅氧烷、4-氨基-3,3-二甲基丁基三甲氧基硅烷和N-乙基-3-三甲氧基甲硅烷基-2-甲基丙胺、3-(N,N-二乙基氨基丙

基)三甲氧基硅烷、其两种或更多种的组合等。特别合适的助粘剂包括二(烷基三烷氧基甲硅烷基)胺和三(烷基三烷氧基甲硅烷基)胺,包括但不限于,二(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺和三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺。

也可能使用通过改性它们而获得的衍生物,例如,氨基改性的甲硅烷基聚合物、甲硅烷基化的氨基聚合物、不饱和的氨基硅烷配合物、苯基氨基长链烷基硅烷和氨基甲硅烷基化的有机硅。这些含氨基基团的硅烷偶联剂可单独使用,或它们的两种或更多种组合使用。

所述助粘剂(D)可基于100份的聚合物组分(A)以约0.1至约5.0重量份的量存在。在一个实施方案中,所述助粘剂基于100份的聚合物组分(A)可以以约0.15至约2.0重量份的量存在。在另一个实施方案中,所述助粘剂可以以聚合物组分(A)的约0.5至约1.5重量份的量存在。这定义了(A)的组成中(D)的量,其中来自于聚合物(A)的封端的游离硅烷的含量小于0.1重量%。

本发明的组合物可进一步包含填料组分(E)。所述填料组分(E)可具有不同的功能,如被用作增强或半增强填料,即,在固化后实现更高的抗拉强度。所述填料组分也可具有提高粘度、建立假塑性/剪切稀化的能力和显示触变性行为。非增强填料可作为增容剂起作用。所述增强填料以具有与BET表面有关的大于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积为特征,由此所述半增强填料具有 $10\text{--}50\text{m}^2/\text{g}$ 范围的比表面积。所谓的增容填料优选具有根据BET法低于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积和低于 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的平均颗粒直径。在一个实施方案中,所述半增强填料为碳酸钙填料、二氧化硅填料或其混合物。合适的增强填料的实例包括,但不限于,气相二氧化硅或沉淀二氧化硅,其可使用有机硅烷或硅氧烷部分或完全处理,以使它们更不亲水并降低水含量或控制所述组合物的粘度和存储稳定性。这些填料被命名为疏水填料。商品名为Aerosil®、HDK®、Cab-O-Sil®等。

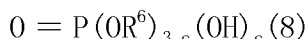
合适的增容填料的实例包括,但不限于,研磨的二氧化硅(Celite™),沉淀的和胶态的碳酸钙(其任选地使用化合物如硬脂酸盐或硬脂酸处理);增强二氧化硅如气相二氧化硅、沉淀二氧化硅、硅凝胶和疏水二氧化硅和硅凝胶;粉碎和研磨的石英,方英石,氧化铝,氢氧化铝,二氧化钛,氧化锌,硅藻土,铁氧化物,炭黑,粉末状的热塑性塑料例如丙烯腈、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯和石墨或粘土例如高岭土,膨润土或蒙脱石(处理的或未处理的)等。

加入的填料的类型和量取决于对于固化的有机硅/非有机硅组合物来说需要的物理性能。这样,所述填料可以是单一种或两种或更多种的混合物。增容填料可以以相对于100份的组分(A)约0至约300重量%的所述组合物的量存在。增强填料可以以相对于100份的组分(A)约5至约60重量%的所述组合物的量存在,优选为5-30重量%。

本发明的组合物任选地包含酸性化合物(F),其与助粘剂和硫脲基加速剂结合,可加速固化(相比较于无这些化合物的固化)。所述组分(F)可以以所述组合物的约0.01至约5重量%的量存在。在另一个实施方案中,每100重量份的组分(A)使用0.01至约8重量份,更优选每100重量份的组分(A)使用0.02-3重量份且更优选每100重量份的组分(A)使用0.02-1重量份。

所述酸性组分(F)可选自多种磷酸酯类、膦酸酯、亚磷酸酯、亚膦酸酯、亚硫酸酯、硫酸酯、拟卤化物、支化的烷基羧酸、其两种或更多种的组合等。不束缚于任何特定的理论,在一个实施方案中,所述酸性组分(F)可用作稳定剂以确保当封闭在套筒中在与环境空气接触

使用前较长的存储时间。特别地,烷氧基封端的聚硅氧烷在套筒中存储后可丧失固化能力并在固化条件下显示降低的硬度。因此,添加式 (8) 的化合物可以是有用的,该化合物可延长存储时间或经过数月的固化能力。



其中 c 为如上定义;且 R⁶选自线性或支化的和任选地取代的 C₁-C₃₀烷基,线性或支化的 C₅-C₁₄环烷基, C₆-C₁₄芳基, C₆-C₃₁烷基芳基,线性或支化的 C₂-C₃₀链烯基或线性或支化的 C₁-C₃₀烷氧基烷基, C₄-C₃₀₀聚氧化烯基(聚醚),例如 Marlophor® N5 酸,三有机基甲硅烷基和二有机基(C₁-C₈)烷氧基甲硅烷基基团的组。这些磷酸酯也可包括初级和次级酯的混合物。合适的磷酸酯的非限制性实例包括 1-羟基乙烷-(1, 1-二磷酸)(HEDP)、氨基三(亚甲基磷酸)(ATMP)、二亚乙基三胺五(亚甲基磷酸)(DTPMP)、1, 2-二氨基乙烷-四(亚甲基磷酸)(EDTMP)和磷酸丁烷三羧酸(PBTC)。

在另一个实施方案中,可存在或添加式 $O = P(OR^7)_3 (OH)_g$ 的化合物,其中 g 为 1 或 2, R⁷为如 R⁶的定义或具有一个或多个氨基的二价或多价烃。

另一种类型为式 R⁶P(O)(OH)₂的磷酸化合物,例如烷基磷酸,优选己基或辛基磷酸。

在一个实施方案中,所述酸性化合物可选自式 (R⁸O)PO(OH)₂的磷酸单酯;式 R⁸P(O)(OH)₂的磷酸;或式 (R⁸O)P(OH)₂的亚磷酸的单酯,其中 R⁸是 C₁-C₁₈烷基、C₂-C₂₀烷氧基烷基、苯基、C₇-C₁₂烷基芳基、C₂-C₄聚氧化烯酯或其与二酯的混合物等。

在另一个实施方案中,所述酸性化合物是支化的 C₄-C₃₀烷基羧酸,包括具有 α 叔碳的 C₅-C₁₉酸,或其两种或更多种的组合。这样的合适的化合物的实例包括但不限于, Versatic™ 酸、月桂酸和硬脂酸。在一个实施方案中,所述酸性化合物可为含支化的烷基羧酸的混合物。在一个实施方案中,所述酸性化合物是主要的三级脂肪族 C₁₀羧酸。

通常,所述酸性组分 (F) 相对于加速剂 (C) 以少于或等于 1 的摩尔比加入。在一个实施方案中,所述酸性组分 (F) 以 1:15-1:1 的 (F):(C) 的摩尔比加入。

所述可固化的组合物还可以包括辅助物质 (G),如增塑剂、颜料、稳定剂、抗微生物剂、杀真菌剂、灭微生物剂和/或溶剂。用于反应性聚有机硅氧烷 (A) 的优选增塑剂选自具有 10-300 个甲硅烷氧基单元的链长的聚有机硅氧烷的组。优选的是在 25°C 具有 100 - 1000mPa.s 的粘度的三甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷。任选的溶剂的选择(分散介质或增剂)可在确保加速剂的均匀分散从而改变固化速度方面有作用。这样的溶剂包括极性和非极性溶剂例如甲苯、己烷、氯仿、甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、甲基乙基酮、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砷(DMSO)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和碳酸丙烯酯。水可以是加速快速固化两组分组合物 RTV-2 的额外的组分 (G),由此水可以在所述两组分组合物的一部分中。如果溶剂在固化和应用后应当蒸发,特别合适的非极性溶剂包括但不限于甲苯、己烷等。在另一个实施方案中,所述溶剂包括高沸点烃例如烷基苯、苯二甲酸酯(phthalic acid esters)、芳基磺酸酯、三烷基磷酸酯或三芳基磷酸酯,它们具有低的蒸汽压且可以较低的成本扩充体积。通过引用而引用的实例可为 U.S. 6, 599, 633、U.S. 4, 312, 801 中的那些。所述溶剂可以以所述加速剂组合物的约 20 至约 99 重量%的量存在。

申请人已发现所述硫脲基加速剂可提供一种可固化的组合物,其产生表现出与使用锡催化剂制备的组合物相当的表干时间、硬度和/或固化时间的固化的聚合物。

在一个实施方案中,根据本发明的组合物包含:100 重量份的组分 (A),约 0.1 至约 20

重量份的交联剂组分 (B), 和约 0.01 至约 7 重量份的加速剂 (C)。在一个实施方案中, 所述组合物进一步包含约 0.1 至约 20, 在一个实施方案中 0.15-1 重量份的助粘剂组分 (D); 约 0 至约 300 重量份的填料组分 (E); 约 0.01 至约 7 重量份的酸性化合物 (F); 任选地 0 至约 15 重量份的组分 (G), 其中组分 (B)-(G) 的重量份各自基于 100 份的聚合物组分 (A)。在一个实施方案中, 所述组合物包含每 100 重量份的组分 (A) 约 0.01 至约 1 重量份的量的组分 (F)。在另一个实施方案中, 所述组合物包含每 100 重量份的组分 (A) 约 0.1 至约 8 重量份的量的加速剂 (C)。

应当理解的是所述可固化组合物可以作为单组分组合物或两组分组合物提供。单组分组合物是指包含上面描述的各种组分的混合物的组合物。两组分组合物可以包含单独存储并随后在刚要固化应用之前混合在一起的第一部分和第二部分。在一个实施方案中, 两组分组合物包括包含聚合物组分 (A) 和交联剂组分 (B) 的第一部分 (P1) 和包含含硫脲的化合物的加速剂组分 (C) 的第二部分 (P2)。所述第一和第二部分可以包括如对于特定目的或预期用途来说希望的其他组分 (F) 和 / 或 (G)。例如, 在一个实施方案中, 所述第一部分 (P1) 可以任选地包含助粘剂 (D) 和 / 或填料 (E), 和所述第二部分 (P2) 可以任选地包含辅助物质 (G)、固化率调节组分 (F) 和水 (G)。

在一个实施方案中, 两组分组合物包含 (i) 包含所述聚合物组分 (A)、任选地填料组分 (E) 和任选地酸性化合物 (F) 的第一部分; 和 (ii) 包含所述交联剂 (B)、加速剂组分 (C)、助粘剂 (D) 和酸性化合物 (F) 的第二部分, 其中部分 (i) 和 (ii) 单独存储直到被应用于通过混合组分 (i) 和 (ii) 固化。

示例性的两组分组合物包含: 含 100 重量份的组分 (A) 和 0-70 重量份的组分 (E) 的第一部分 (i); 和含 0.1-5 重量份的至少一种交联剂 (B), 0.01-4 重量份的加速剂 (C), 0.1-2 重量份的助粘剂 (D) 和 0.02-1 重量份的组分 (F) 的第二部分 (ii)。

所述可固化组合物可以在广泛的应用范围内使用, 包括作为密封材料、模具制造、玻璃窗、原型设计, 作为粘合剂, 作为卫生间中的涂料, 作为不同材料之间的接缝密封, 例如陶瓷或矿物质与热塑性塑料之间的密封剂, 作为离型纸、浸渍材料等。包含硫脲基的化合物作为加速剂的根据本发明的可固化组合物可以适合用于广泛的应用诸如, 例如, 一般目的和工业密封剂, 灌封胶, 建筑用途的填缝剂、粘合剂或涂料, 绝缘玻璃, 其中玻璃片固定和密封在金属框架中的结构型玻璃; 用于金属板、车身、车辆、电子器件等的填缝剂、粘合剂, 等等。另外, 本组合物可以用作单组分 RTV-1 或两组分 RTV-2 制剂, 所述制剂可以粘附在种类广泛的金属、矿物质、陶瓷、橡胶或塑料表面。

包含含硫脲的化合物的可固化组合物可以参考下面的实施例进一步理解。

实施例

实施例 1-4: 硫脲化合物的合成

实施例 1

N-环己基-N'-(3-三氟甲基苯基)硫脲的合成。将 56mL 的二氯甲烷和 3.9mL 的 3-(三氟甲基)苯胺添加至 100-mL 装有搅拌棒的圆底烧瓶中。在室温下搅拌该溶液并经过 2 分钟逐滴添加 4mL 的环己基硫代异氰酸酯。搅拌该溶液 4 天。在真空内去除溶剂以得到在静置时结晶的无色油。用己烷洗涤所述晶体以去除任何未反应的起始原料, 由此产生约 6g

的白色结晶固体。 ^1H NMR (δ , DMSO- d_6): 1.30 (m, 5H), 1.58 (d, 1H), 1.69 (s, 2H), 1.92 (m, 2H), 4.10 (br s, 1H), 7.38 (d, 1H), 7.52 (m, 1H), 7.67 (m, 1H), 7.87 (s, 1H), 8.05 (s, 1H), 9.54 (br s, 1H). ^{13}C NMR (δ , DMSO- d_6): 24.29, 24.96, 51.87, 118.10, 119.51, 122.53, 125.23, 125.61, 128.84, 129.34, 140.46, 179.01。

实施例 2

[0114] N-丁基-N'-(3-三氟甲基苯基)硫脲的合成。将 66mL 的二氯甲烷和 4.6mL 的 3-(三氟甲基)苯胺添加至 100-mL 装有搅拌棒的圆底烧瓶中。在室温下搅拌该溶液并经过 2 分钟逐滴添加 4mL 的丁基硫代异氰酸酯。搅拌该溶液 4 天。在真空内去除溶剂以得到澄清的黄色油。用 10mL 己烷洗涤所述油并在真空中干燥。在静置时,所述油结晶以产生白色固体。用己烷洗涤所述样品以得到约 7g 的白色粉末。 ^1H NMR (δ , CDCl_3): 0.92 (t, 3H), 1.34 (sextet, 2H), 1.57 (pentet, 2H), 3.62 (br d, 2H), 5.98 (br s, 1H), 7.43 (s, xH), 7.48 (s, xH), 7.56 (s, 1H), 7.94 (br s, 1H). ^{13}C NMR (δ , CDCl_3): 13.53, 20.05, 31.06, 45.05, 121.70, 122.57, 124.47, 128.17, 130.07, 131.58, 137.48, 146.40。

实施例 3

N-(2-氟苯基)-N'-(3-三氟甲基苯基)硫脲的合成。将 65mL 的二氯甲烷和 4.6mL 的 3-(三氟甲基)苯胺添加至 100-mL 装有搅拌棒的圆底烧瓶中。在室温下搅拌该溶液并经过 2 分钟逐滴添加 4mL 的 2-(氟苯基)硫代异氰酸酯。搅拌该溶液 4 天。在真空中去除溶剂以得到类白色固体。粉碎所述固体并用 200mL 己烷洗涤并过滤,由此产生约 10g 的白色固体。 ^1H NMR (δ , CDCl_3): 7.18 (pseudo-t, 1H), 7.21 (pseudo-t, 1H), 7.29 (br m, 1H), 7.53 (br s, 2H), 7.66 (br s, 2H), 7.72 (pseudo-t, 1H), 8.18 (br s, 1H), 8.50 (br s, 1H). ^{13}C NMR (δ , CDCl_3): 115.99, 121.98, 122.79, 124.31, 124.92, 127.77, 128.19, 128.40, 129.59, 131.48, 137.72, 154.85, 157.27, 179.55。

实施例 4

N-(2-氟苯基)-N'-十二烷基硫脲的合成。将 65mL 的二氯甲烷和 4.0mL 的 2-(氟苯基)硫代异氰酸酯添加至 100-mL 装有搅拌棒的圆底烧瓶中。将该溶液放置在冰浴中并搅拌。经过 30 秒的时间添加 7.4mL 的十二烷基胺并搅拌所述溶液 4 天。在这个时间内,在反应混合物中形成少量白色沉淀。在真空中浓缩所述混合物以得到类白色固体。粉碎所述固体并用 200mL 己烷洗涤,由此产生约 10g 蓬松的白色晶体粉末。 ^1H NMR (δ , CDCl_3): 0.88 (s, 3H), 1.25 (s, 18H), 1.58 (s, 2H), 3.61 (s, 2H), 6.11 (br s, 1H), 7.20 (br s), 7.28 (br s), 7.41 (br s), 7.94 (br s, 1H). ^{13}C NMR (δ , CDCl_3): 13.70, 22.25, 26.56, 28.71, 28.89, 29.11, 29.19, 31.47, 45.30, 116.39, 124.27, 124.54, 126.99, 127.94, 155.94 (d), 180.10。

实施例 5-21: 表干时间和深的截面固化时间测试

下面的实施例展示了硫脲基化合物在可湿固化组合物中的使用。所述可固化组合物的多种性能评估如下。根据对于 WPSTM E-31a 改进的过程测定表干时间。根据 WPSTM E-1, 版本号 12 测定密封剂片的物理性能。根据 WPSTM E-3, 版本号 13 测定密封剂压痕硬度。根据 ASTM#C-1135-00 和根据 ASTM#C-1184-05 测定内聚破坏和抗张粘结性能。

实施例 5

将 6.01g 4.4wt% 的 DBTU 在 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷中的溶液加入玻璃小瓶中。加入 5g 乙基聚硅酸酯并在旋涡混合器上搅拌所述混合物。所形成的反应性溶液在表现上是

澄清且无色的。

将 49.80g 50-50 聚合物 / 填料共混物和 1.47g 反应性溶液加入至塑料混合杯中。然后在 Hauschild 混合器中混合所述制剂。

在固化状态下测试所形成的 RTV 制剂,如表 1 中所示。

实施例 6

将 0.50g DBTU 和 7.60g γ -氨基丙基三乙氧基硅烷加入玻璃小瓶中。在旋涡混合器上搅拌该混合物并使其静置直至所有的固体溶解。然后,加入 6.51g 硅酸乙酯并再次在旋涡混合器上搅拌所述混合物以得到澄清的无色的溶液。

将 49.80g 50-50 聚合物 / 填料共混物和 1.50g 反应性溶液加入至塑料混合杯中。然后在 Hauschild 混合器中混合所述制剂。

在固化状态下测试所形成的 RTV 制剂,如表 1 中所示。

实施例 7

将 0.18g DBTU 和 7.51g γ -氨基丙基三乙氧基硅烷加入玻璃小瓶中。在旋涡混合器上搅拌该混合物并使其静置直至所有的固体溶解。然后,加入 6.50g 硅酸乙酯并再次在旋涡混合器上搅拌所述混合物以得到澄清的无色的溶液。

将 56.40g 50-50 聚合物 / 填料共混物和 1.65g 反应性溶液加入至塑料混合杯中。然后在 Hauschild 混合器中混合所述制剂。

在固化状态下测试所形成的 RTV 制剂,如表 1 中所示。

实施例 8

将 6.0g 4.4wt% 的 DBTU 在 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷中的溶液和 5.01g 硅酸正丙酯加入玻璃小瓶中。在旋涡混合器上搅拌该混合物以得到澄清的无色的溶液。

将 50.90g 50-50 聚合物 / 填料共混物和 1.50g 反应性溶液加入至塑料混合杯中。然后在 Hauschild 混合器中混合所述制剂。

在固化状态下测试所形成的 RTV 制剂,如表 1 中所示。

实施例 9

将 0.36g DBTU 和 7.50g γ -氨基丙基三乙氧基硅烷加入玻璃小瓶中。在旋涡混合器上搅拌该混合物并使其静置直至所有的固体溶解。然后,加入 6.51g 甲基三甲氧基硅烷并再次在旋涡混合器上搅拌所述混合物以得到澄清的无色的溶液。

将 50.80g 50-50 聚合物 / 填料共混物和 1.51g 反应性溶液加入至塑料混合杯中。然后在 Hauschild 混合器中混合所述制剂。

所形成的 RTV 制剂在 24h 后显示表干时间。

实施例 10

将 0.34g DBTU 和 7.50g N-(氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷加入玻璃小瓶中。在旋涡混合器上搅拌该混合物并使其静置直至所有的固体溶解。然后,加入 6.51g 甲基三甲氧基硅烷并再次在旋涡混合器上搅拌所述混合物以得到澄清的无色的溶液。

将 51.50g 50-50 聚合物 / 填料共混物和 1.53g 反应性溶液加入至塑料混合杯中。然后在 Hauschild 混合器中混合所述制剂。

所形成的 RTV 制剂在 24h 后不是无粘性的。

实施例 11

将 0.35g DBTU 和 7.52g N-(氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷加入玻璃小瓶中。在旋涡混合器上搅拌该混合物并使其静置直至所有的固体溶解。然后,加入 6.51g 硅酸乙酯并再次在旋涡混合器上搅拌所述混合物以得到澄清的无色的溶液。

将 48.60g 50-50 聚合物 / 填料共混物和 1.44g 反应性溶液加入至塑料混合杯中。然后在 Hauschild 混合器中混合所述制剂。

在固化状态下测试所形成的 RTV 制剂,如表 1 中所示。

实施例 12

将 0.36g DBTU 和 5.01g γ -氨基丙基三甲氧基硅烷加入玻璃小瓶中。在旋涡混合器上搅拌该混合物并使其静置直至所有的固体溶解。然后,加入 2.50g 双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺并在旋涡混合器上搅拌所述混合物以得到澄清的无色的溶液。最后,加入 6.51g 硅酸乙酯并再次在旋涡混合器上搅拌所述混合物以得到澄清的无色的溶液。

将 50.50g 50-50 聚合物 / 填料共混物和 1.49g 反应性溶液加入至塑料混合杯中。然后在 Hauschild 混合器中混合所述制剂。

在固化状态下测试所形成的 RTV 制剂,如表 1 中所示。

实施例 13

将 0.18g DBTU 和 5.00g γ -氨基丙基三甲氧基硅烷加入玻璃小瓶中。在旋涡混合器上搅拌该混合物并使其静置直至所有的固体溶解。然后,加入 2.50g 双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺并在旋涡混合器上搅拌所述混合物以得到澄清的无色的溶液。最后,加入 6.51g 硅酸乙酯并再次在旋涡混合器上搅拌所述混合物以得到澄清的无色的溶液。

将 51.80g 50-50 聚合物 / 填料共混物和 1.52g 反应性溶液加入至塑料混合杯中。然后在 Hauschild 混合器中混合所述制剂。

在固化状态下测试所形成的 RTV 制剂,如表 1 中所示。

实施例 14

将 0.51g DBTU 和 5.01g γ -氨基丙基三甲氧基硅烷加入玻璃小瓶中。在旋涡混合器上搅拌该混合物并使其静置直至所有的固体溶解。加入 2.50g 双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺并在旋涡混合器上搅拌所述混合物以得到澄清的无色的溶液。最后,加入 6.52g 硅酸乙酯并再次在旋涡混合器上搅拌所述混合物以得到澄清的无色的溶液。

将 50.20g 50-50 聚合物 / 填料共混物和 1.50g 反应性溶液加入至塑料混合杯中。然后在 Hauschild 混合器中混合所述制剂。

在固化状态下测试所形成的 RTV 制剂,如表 1 中所示。

表 1

性能	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14
表干时间, 分钟	25	19	20	>240	38	30	27	28
7 天 RT 片物性								
硬度计, Shore A	31	40	44					
抗张强度, psi	195	198	210					
伸长率, %	186	154	133					
玻璃-至-玻璃 H-样品物性 (7 天固化)								
内聚破坏, %	100	100	100					
抗张强度, psi	90	90	93					
伸长率, %	72	68	55					
玻璃-至-玻璃 H-样品物性 (21 天固化)								
内聚破坏, %	100	100	100					
抗张强度, psi	82	85	89					
伸长率, %	68	68	56					

实施例 15

将 0.36g N, N, N', N' - 四甲基硫脲和 7.50g γ - 氨基丙基三甲氧基硅烷加入玻璃小瓶

中。在旋涡混合器上搅拌该混合物并使其静置直至所有的固体溶解。加入 6.50g 乙基聚硅酸酯并再次在旋涡混合器上搅拌所述混合物以得到澄清的淡黄色溶液。

将 40.18g 50-50 聚合物 / 填料共混物和 1.19g 反应性溶液加入至塑料混合杯中。然后在 Hauschild 混合器中混合所述制剂。

在固化状态下测试所形成的 RTV 制剂,如表 2 中所示。

实施例 16

将 0.51g N,N'-二苯基硫脲和 5.01g γ -氨基丙基三甲氧基硅烷加入玻璃小瓶中。在旋涡混合器上搅拌该混合物并使其静置直至所有的固体溶解。加入 2.50g 双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺并在旋涡混合器上搅拌所述混合物以得到澄清的无色的溶液。最后,加入 6.52g 硅酸乙酯并再次在旋涡混合器上搅拌所述混合物以得到澄清的无色的溶液。

将 50.20g 50-50 聚合物 / 填料共混物和 1.50g 反应性溶液加入至塑料混合杯中。然后在 Hauschild 混合器中混合所述制剂。

在固化状态下测试所形成的 RTV 制剂,如表 2 中所示。

实施例 17

将 0.35g N-丁基-N'-(3-三氟甲基苯基)硫脲和 7.51g γ -氨基丙基三甲氧基硅烷加入玻璃小瓶中。在旋涡混合器上搅拌该混合物并使其静置直至所有的固体溶解。加入 6.50g 乙基聚硅酸酯并再次在旋涡混合器上搅拌所述混合物以得到澄清的无色的溶液。

将 39.37g 50-50 聚合物 / 填料共混物和 1.17g 反应性溶液加入至塑料混合杯中。然后在 Hauschild 混合器中混合所述制剂。

在固化状态下测试所形成的 RTV 制剂,如表 2 中所示。

实施例 18

将 0.35g N-环己基-N'-(3-三氟甲基苯基)硫脲和 7.51g γ -氨基丙基三甲氧基硅烷加入玻璃小瓶中。在旋涡混合器上搅拌该混合物并使其静置直至所有的固体溶解。加入 6.51g 硅酸乙酯并再次在旋涡混合器上搅拌所述混合物以得到澄清的无色的溶液。

将 38.45g 50-50 聚合物 / 填料共混物和 1.15g 反应性溶液加入至塑料混合杯中。然后在 Hauschild 混合器中混合所述制剂。

在固化状态下测试所形成的 RTV 制剂,如表 2 中所示。

实施例 19

将 0.35g N-(2-氟苯基)-N'-(3-三氟甲基苯基)硫脲和 7.50g γ -氨基丙基三甲氧基硅烷加入玻璃小瓶中。在旋涡混合器上搅拌该混合物并使其静置直至所有的固体溶解。加入 6.50g 硅酸乙酯并再次在旋涡混合器上搅拌所述混合物以得到澄清的无色的溶液。

将 39.96g 50-50 聚合物 / 填料共混物和 1.18g 反应性溶液加入至塑料混合杯中。然后在 Hauschild 混合器中混合所述制剂。

在固化状态下测试所形成的 RTV 制剂,如表 2 中所示。

实施例 20

将 0.36g N-十二烷基-N'-(2-氟苯基)硫脲和 7.51g γ -氨基丙基三甲氧基硅烷加入玻璃小瓶中。在旋涡混合器上搅拌该混合物并使其静置直至所有的固体溶解。加入 6.51g 硅酸乙酯并再次在旋涡混合器上搅拌所述混合物以得到澄清的无色的溶液。

将 38.88g 50-50 聚合物 / 填料共混物和 1.15g 反应性溶液加入至塑料混合杯中。然

后在 Hauschild 混合器中混合所述制剂。

在固化状态下测试所形成的 RTV 制剂,如表 2 中所示。

对比实施例 1 和 2:表干时间和深的截面固化时间测试

下面的实施例作为对比实施例。

对比实施例 1

将 0.7g 50wt%的二丁基氧化锡溶液、7.50g γ -氨基丙基三乙氧基硅烷和 6.50g 硅酸乙酯加入玻璃小瓶中。在旋涡混合器上搅拌该混合物以得到澄清的无色的溶液。

将 50g 50-50 聚合物 / 填料共混物和 1.50g 反应性溶液加入至塑料混合杯中。然后在 Hauschild 混合器中混合所述制剂。在固化状态下测试所形成的 RTV 制剂,如表 2 中所示。

对比实施例 2

将 7.50g γ -氨基丙基三乙氧基硅烷加入玻璃小瓶中。并加入 6.50g 硅酸乙酯且再次在旋涡混合器上搅拌该混合物以得到澄清的无色的溶液。

将 50g 50-50 聚合物 / 填料共混物和 1.46g 反应性溶液加入至塑料混合杯中。然后在 Hauschild 混合器中混合所述制剂。在固化状态下测试所形成的 RTV 制剂,如表 2 中所示。

表 2

性能	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	对比实施例 1	对比实施例 2
表干时间, 分钟	9	58	12	9	10	9	28	5	14
7天 RT 片物性									
硬度计, Shore A	43.5		46.1	43.6	41.8	42.3			42
抗张强度, psi	301		281	274	311	285			239
伸长率, %	146		136	142	166	152			135
玻璃-至-玻璃 H- 样品物性 (7天 固化)									
内聚破坏, %	100		100	100	100	100			100
抗张强度, psi	96		101	101	95	89			89
伸长率, %	58		64	62	61	65			50
玻璃-至-玻璃 H- 样品物性 (21天 固化)									
内聚破坏, %	100								100
抗张强度, psi	96								107
伸长率, %	71								65

已经在上面描述了本发明的实施方案,在阅读和理解该说明书时可以对其他实施方案进行改进和变化。后面的权利要求书意图用于包括处于权利要求书或其等同物的范围之内

的所有的改进和变化。