

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580047761.1

[51] Int. Cl.

C08L 83/04 (2006.01)

C08G 77/08 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 4 月 9 日

[11] 公开号 CN 101160357A

[22] 申请日 2005.12.22

[21] 申请号 200580047761.1

[30] 优先权

[32] 2004.12.23 [33] FR [31] 0413851

[86] 国际申请 PCT/FR2005/003248 2005.12.22

[87] 国际公布 WO2006/070118 法 2006.7.6

[85] 进入国家阶段日期 2007.8.3

[71] 申请人 罗狄亚化学公司

地址 法国欧贝维利耶

[72] 发明人 P·蒙蒂 M·肖萨特

C·普雷贝特

[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

代理人 张力更

权利要求书 4 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

包含填料并通过缩合交联的单组分聚有机硅
氧烷组合物

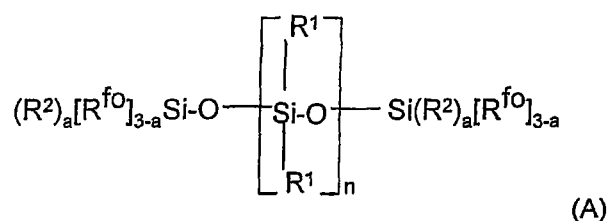
[57] 摘要

本发明涉及一种包含填料的缩聚单组分聚有机硅氧烷组合物。本发明涉及单组分聚有机硅氧烷 (POS) 组合物, 其在不存在湿气的情况下贮存稳定, 并且在水存在下交联成弹性体, 该组合物包含至少一种可交联线型聚有机硅氧烷 POS、填料和交联催化剂, 所述 POS 具有烷氧基、肟、酰基和/或烯氧基类型的官能化末端, 优选烷氧基类型的末端, 该组合物基本上不含羟基化的 POS, 并且所述催化剂包含矾化合物和钛化合物。

1、 单组分聚有机硅氧烷 (POS) 组合物, 其在不存在湿气的情况下贮存稳定, 并且在水存在下交联成弹性体, 该组合物包含至少一种可交联线型聚有机聚硅氧烷 POS、填料和交联催化剂, 所述 POS 具有烷氧基、肟、酰基和/或烯氧基类型的官能化末端, 优选烷氧基类型的官能化末端, 该组合物基本上不含羟基化的 POS, 并且其特征在于所述催化剂包含砷化合物和钛化合物。

2、 权利要求 1 的组合物, 其特征在于其包含:

-A- 至少一种下式的可交联线型聚有机聚硅氧烷 A:



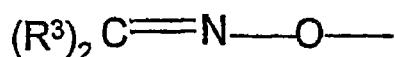
其中:

- 取代基 R^1 相同或不同, 各自代表饱和或不饱和的, 取代或未取代的 C_1-C_{13} 脂族、环烷烃的或芳族单价烃基;

- 取代基 R^2 相同或不同, 各自代表饱和或不饱和的, 取代或未取代的 C_1-C_{13} 脂族、环烷烃的或芳族单价烃基;

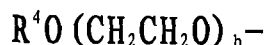
- 官能化取代基 R^{f0} 相同或不同, 各自表示:

· 下式肟残基:



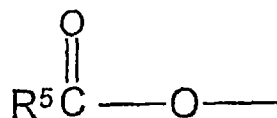
其中 R^3 独立地表示直链或支化 C_1-C_8 烷基; C_3-C_8 环烷基, C_2-C_8 链烯基,

· 下式烷氧基残基:



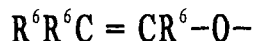
其中 R^4 独立地表示直链或支化 C_1-C_8 烷基; C_3-C_8 环烷基, 且 $b = 0$ 或 1 ;

· 下式酰基残基:



其中 R^5 代表饱和或不饱和的, 取代或未取代的 C_1 - C_{13} 支化或非支化的脂族、环烷烃的或芳族单价烃基,

· 下式烯氧基残基:



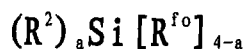
其中 R^6 相同或不同, 代表氢或者饱和或不饱和的, 取代或未取代的 C_1 - C_{13} 支化或非支化的脂族、环烷烃的或芳族单价烃基,

- n 具有的值要足以使 POS A 在 25°C 下的动态粘度为 500 至 1,000,000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$;

- a 是 0 或 1;

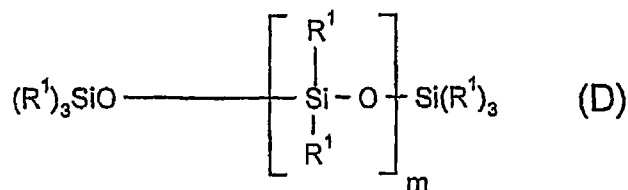
-B- 任选地, 至少一种聚有机硅氧烷树脂 B, 其被至少一个基团 $\text{R}^{\text{f}0}$ 官能化, 该基团 $\text{R}^{\text{f}0}$ 对应于以上给出的定义并且在其结构中具有至少两种不同的选自具有下式的甲硅烷氧基单元: $(\text{R}^1)_3\text{SiO}_{1/2}$ (单元 M)、 $(\text{R}^1)_2\text{SiO}_{2/2}$ (单元 D)、 $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ (单元 T) 和 SiO_2 (单元 Q), 这些单元中的至少一个单元是单元 T 或 Q, 基团 R^1 相同或不同, 具有上述式 (A) 中所给的含义, 所述树脂具有 0.1-10% 的官能团 $\text{R}^{\text{f}0}$ 重量含量, 应当理解, 一部分基团 R^1 是基团 $\text{R}^{\text{f}0}$;

-C- 任选地, 至少一种下式交联剂 C:



其中 R^2 、 $\text{R}^{\text{f}0}$ 和 a 定义如上,

-D- 任选地, 至少一种下式的非反应性且非 $\text{R}^{\text{f}0}$ 官能化的线型聚二有机硅氧烷 D:



其中:

- 取代基 R^1 相同或不同, 具有以上针对式 (A) 聚有机硅氧烷 A 所

给出的相同含义;

- m 具有的值要足以使式 (D) 聚合物在 25℃ 下的动态粘度为 10 至 200,000 mPa · s;

- E- 有效量的钒化合物 E' 和钛化合物 E'', 作为交联催化剂或促进剂;

- F- 填料 F;

- H- 任选地, 至少一种助剂 H。

3、 权利要求 1 或 2 的组合物, 其中 POS A 具有烷氧基末端。

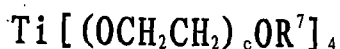
4、 权利要求 1、2 或 3 的组合物, 其中填料 F 包括硅质或基于碳酸盐的增强或半增强填料。

5、 权利要求 1-4 之一的组合物, 其特征在于钒化合物是三烷氧基化氧钒。

6、 权利要求 1-4 之一的组合物, 其特征在于钒化合物选自:

$[(CH_3)_2CHO]_3VO$, $(CH_3CH_2O)_3VO$,
 $[(CH_3)_3CO]_3VO$, $[(CH_3CH_2)(CH_3)CHO]_3VO$, $[(CH_3)_2(CH_2)CHO]_3VO$, $VOCl_2$,
 $[(CH_3)_2CHO]_2VO$, $(CH_3CH_2O)_2VO$, $[(CH_3)_3CO]_2VO$, $[(CH_3CH_2)(CH_3)CHO]_2VO$,
 $[(CH_3)_2(CH_2)CHO]_2VO$, $[(CH_3)_2CHO]_4V$, $(CH_3O)_4V$, $(CH_3CH_2O)_4V$, $[(CH_3)_3CO]_4V$,
 $[(CH_3CH_2)(CH_3)CHO]_4V$, $[(CH_3)_2(CH_2)CHO]_4V$

7、 权利要求 1-6 之一的组合物, 其特征在于钛化合物对应于下式:



其中:

- 取代基 R^7 相同或不同, 各自表示直链或支化 C_1 - C_{12} 烷基;

- c 表示 0、1 或 2;

- 优选地, 条件是: 当符号 c 表示 0 时, 烷基 R^7 具有 2 至 12 个碳原子, 而当符号 c 表示 1 或 2 时, 烷基 R^7 具有 1 至 4 个碳原子;

或者由当符号 c 表示 0 时这些单体的部分水解所得到的聚合物。

8、 权利要求 7 的组合物, 其特征在于钛化合物选自:

钛酸乙酯、钛酸丙酯、钛酸异丙酯、钛酸丁酯、钛酸 2-乙基

己酯、钛酸辛酯、钛酸癸酯、钛酸十二烷酯、钛酸 β -甲氧基乙酯、钛酸 β -乙氧基乙酯、钛酸 β -丙氧基乙酯、式 $\text{Ti}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3]_4$ 的钛酸酯、得自于钛酸异丙酯、钛酸丁酯或钛酸 2-乙基己酯的部分水解的聚合物。

9、 前述权利要求之一的组合物，其特征在于其包含：

- 0.01-1 重量%，优选 0.05-0.3 重量%的金属钒；
- 0.01-1 重量%，优选 0.03-0.25 重量%的金属钛。

10、 前述权利要求之一的组合物，其特征在于官能化 POS 聚合物 A、 R^{fo} 官能化树脂 B 和任选的非官能化且非反应性聚合物 D 中的取代基 R^1 选自：

- 具有 1 至 13 个碳原子的烷基和卤代烷基，
- 具有 5 至 13 个碳原子的环烷基和卤代环烷基，
- 具有 2 至 8 个碳原子的链烯基，
- 具有 6 至 13 个碳原子的单核的芳基和卤代芳基，
- 氟烷基，其烷基部分具有 2 至 3 个碳原子，

甲基、乙基、丙基、异丙基、正己基、苯基、乙烯基和 3, 3, 3-三氟丙基是特别优选的。

11、 弹性体，其能够粘附于不同基底上并且通过交联和硬化上述权利要求之一的组合物而获得。

包含填料并通过缩合交联的单组分聚有机硅氧烷组合物

技术领域

本发明涉及包含填料的单组分有机硅组合物，其在不存在湿气的条件下可稳定贮存，并且在环境温度（例如 5-35℃）和水（例如环境湿气）的存在下通过缩聚交联成弹性体。这些组合物有时被称为 EVF-1，表示可冷硫化的单组分弹性体。

背景技术

通过缩聚可冷硫化的弹性体配制剂通常包含有机硅油、交联剂 $R_bSi(OR')_{4-b}$ （其中 $b < 3$ ）、缩聚催化剂、增强填料和任选的其它添加剂，该有机硅通常为聚二甲基硅氧烷（PDMS），具有羟基化末端，任选地被硅烷预官能化，从而具有 $Si(OR)_x$ 末端，该缩聚催化剂通常是锡盐或钛酸烷基酯，所述任选的其它添加剂例如是填料、粘合促进剂、着色剂、杀生物剂等。在交联过程中，大气湿气使得能够发生缩聚反应，从而形成弹性体网络。

这样的弹性体可以在广大的应用领域中使用，例如胶粘、密封和模塑。最具前景的是胶料（mastics）、胶粘剂或涂料（其借助空气湿气交联）形式的单组分产品（EVF-1）。

这类 EVF-1 作为密封、胶接和/或组装机材料等尤其被用于建筑、汽车工业和家用电器工业中。这些单组分有机硅材料（糊状）的流变性能在这些应用中备受关注。其耐候性和耐热性、低温柔韧性、使用简便性和在与空气湿气接触时原位快速交联/固化的性能也同样重要。

在进行固化时，所述材料首先形成表皮（表面固化，其速度用表皮形成时间 SFT 测量），然后核心继续进行交联直到硬化完成（核心固化）。固化动力学性能是评价 EVF-1 的基本标准。因此极其有利的是可以得到具有尽可能快的固化动力学性能的核心可交联组合物。

常规采用的交联催化剂是钛化合物或钒化合物。已知钛化合物会

导致组合物具有慢的表面固化速率。已知使用钒化合物可发生更快速的表面固化。然而，核心的固化并不总是最佳的。本发明的作者特别发现，基于碳酸盐的填料的存在会干扰用钒化合物催化的 EVF-1 组合物的交联。这种干扰特别表现为慢的核心固化。

另外，其反应性基团是烷氧基类型基团的 EVF-1 所具有的交联动力学性能远远慢于具有醋酸或肟类型基团作为反应性基团的 EVF-1。

发明内容

本发明的目的因而在于提出解决上述问题的方案，以便提供具有填料（包括基于碳酸盐的填料）的单组分有机硅组合物，其在环境温度和湿气的存在下能以良好的状况通过缩聚作用交联成弹性体。

本发明的另一目的在于加速具有烷氧基类型反应性基团的 EVF-1 的交联动力学性能。

尤其是，根据本发明的组合物必须能够以快速的固化动力学性能交联，包括快速的表面固化动力学性能和良好的核心固化。特别地，力求达到表皮形成时间小于 15 分钟，优选小于或等于 10 分钟。

本发明的另一目的在于提供在交联过程中不释放有毒挥发性产品的这样一类组合物。

这些目的以及其它目的都是通过结合使用钒化合物和钛化合物作为聚有机硅氧烷（POS）组合物的交联反应催化剂或促进剂来实现的，所述组合物在不存在湿气时可稳定贮存，该组合物包含填料并且在水存在下交联形成弹性体，组合物中的 POS 是非羟基化的可交联线型 POS，其具有烷氧基、肟、酰基和/或烯氧基类型的官能化末端，优选烷氧基类型。本发明并不排除存在少量的具有 OH 基团的 POS，也就是说该含量为低于 $10\mu\text{mol OH/克组合物}$ 。实际上，这些 POS 可来源于具有羟基化末端的 POS 与适宜交联剂在官能化催化剂存在下进行的官能化反应，并且一些带有羟基化末端的 POS 链仍可保留。优选地，本发明的 POS 完全不含羟基化末端。

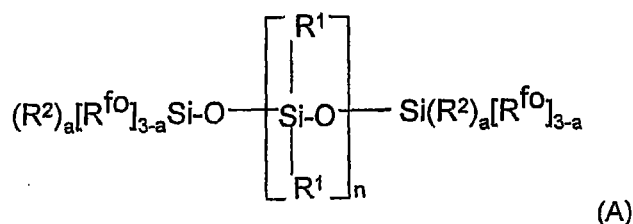
因此本发明涉及一种单组份聚有机硅氧烷（POS）组合物，其在不存在湿气的情况下贮存稳定，并且在水存在下交联得到弹性体，该组合

物包含至少一种可交联线型聚有机聚硅氧烷 POS、填料(增强和/或半增强和/或增容填料)和交联催化剂,该 POS 具有非羟基化的官能化末端,特别是烷氧基、肟、酰基和/或烯氧基类型的末端,优选烷氧基类型的末端,该组合物基本上或完全不含羟基化 POS,即尤其为低于 $10\mu\text{mol OH/克组合物}$,并且其特征在于该催化剂包含钒化合物和钛化合物。

钛和钒化合物发挥协同作用,产生快速的表面和核心固化动力学性能,即使当 POS 为烷氧基类型的 POS 和/或存在碳酸盐类型的半增强填料时。

在一个优选实施方案中,所述组合物的特征在于它包含:

-A- 至少一种下式的可交联线型聚有机聚硅氧烷 A:



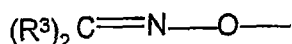
其中:

-取代基 R^1 相同或不同,各自代表饱和或不饱和的,取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{13}$ 脂族、环烷烃的或芳族单价烃基;

-取代基 R^2 相同或不同,各自代表饱和或不饱和的,取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{13}$ 脂族、环烷烃的或芳族单价烃基;

-官能化取代基 R^{f0} 相同或不同,各自表示:

· 下式肟残基:



其中 R^3 独立地表示直链或支化 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基; $\text{C}_3\text{-C}_8$ 环烷基, $\text{C}_2\text{-C}_8$ 链烯基,优选选自甲基、乙基、丙基、丁基、乙烯基、烯丙基;

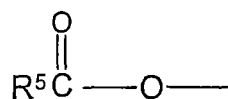
· 下式烷氧基残基:



其中 R^4 独立地表示直链或支化 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基; $\text{C}_3\text{-C}_8$ 环烷基,优选

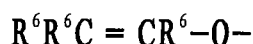
选自甲基、乙基、丙基、丁基和乙二醇一甲醚，且 $b = 0$ 或 1 ；

· 下式酰基残基：



其中 R^5 代表饱和或不饱和的，取代或未取代的 C_1 - C_{13} 支化或非支化的脂族、环烷烃的或芳族单价烃基，

· 下式烯氧基残基：



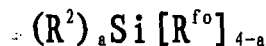
其中 R^6 相同或不同，代表氢或者饱和或不饱和的，取代或未取代的 C_1 - C_{13} 支化或非支化的脂族、环烷烃的或芳族单价烃基，

- n 具有的值要足以使 POS A 在 25°C 下的动态粘度为 500 至 1,000,000 mPa · s；

- a 是 0 或 1；

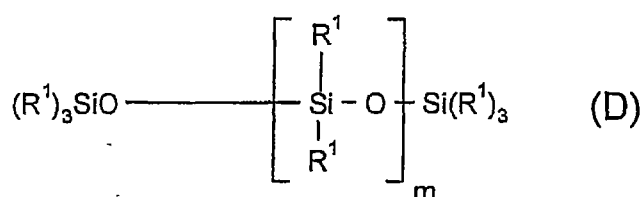
-B- 任选地，至少一种聚有机硅氧烷树脂 B，其被至少一个基团 R^{fo} 官能化，该基团 R^{fo} 对应于以上给出的定义并且在其结构中具有至少两种不同的选自具有下式的甲硅烷氧基单元： $(\text{R}^1)_3\text{SiO}_{1/2}$ (单元 M)、 $(\text{R}^1)_2\text{SiO}_{2/2}$ (单元 D)、 $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ (单元 T) 和 SiO_2 (单元 Q)，这些单元中的至少一个单元是单元 T 或 Q，基团 R^1 相同或不同，具有上述式 (A) 中所给的含义，所述树脂具有 0.1-10% 的官能团 R^{fo} 重量含量，应当理解，一部分基团 R^1 是基团 R^{fo} ；

-C- 任选地，至少一种下式交联剂 C：



其中 R^2 、 R^{fo} 和 a 定义如上，

-D- 任选地，至少一种下式的非反应性且非 R^{fo} 官能化的线型聚二有机硅氧烷 D：



其中：

- 取代基 R^1 相同或不同，具有以上针对式 (A) 聚有机硅氧烷 A 所给出的相同含义；
- m 具有的值要足以使式 (D) 聚合物在 25℃ 下的动态粘度为 10 至 200,000 mPa · s；
- E- 有效量的钒化合物 E' 和钛化合物 E'' ，作为交联催化剂或促进剂；
- F- 增强填料和/或半增强填料和/或增容填料 F；
- H- 任选地，至少一种助剂 H。

钒化合物 E' 可以是 3 (V^3)、4 (V^4) 或 5 (V^5) 氧化态的钒化合物。

在第一个实施方案中，化合物 E' 是 V^5 化合物，特别是式 (E'_1): X_3VO 的化合物，其中基团 X 是相同或不同的，选自：具有一个电子的基团配体 X (特别是烷氧基或卤原子) 和具有三个电子的基团配体 LX (特别是衍生自乙酰丙酮、 β -酮酸酯、丙二酸酯、烯丙基化合物、氨基甲酸酯、二硫代氨基甲酸酯、羧酸的配体)。

配体的定义参见 EDP Sciences 于 2000 年出版的 Didier Astruc 的著作“Chimie Organométallique”，特别参见第 1 章，“Les complexes monométalliques”，第 31 页及后续页。

烷氧基更具体而言指 OR 基团，其中 R 是直链或支化 C_1 - C_{13} ，特别是 C_1 - C_8 ，优选 C_1 - C_4 烷基，或者 C_3 - C_8 环烷基。符合这个描述的 V^5 化合物的实例包括三烷氧基化氧钒，优选下列化合物： $[(CH_3)_2CHO]_3VO$ (氧代三异丙氧化氧钒)、 $(CH_3CH_2O)_3VO$ 、 $[(CH_3)_3CO]_3VO$ 、 $[(CH_3CH_2)(CH_3)CHO]_3VO$ 、 $[(CH_3)_2(CH_2)CHO]_3VO$ 。

卤原子的实例包括 Cl 和 Br 和 F，优选 Cl。

乙酰丙酮衍生物或烯丙基化合物衍生物的实例特别包括乙酰丙酮酸基 ($CH_3COCHCOCH_3$) 和烯丙基 ($CH_2=CH-CH_2$)。

在另一实施方案中，化合物 E' 是 V^4 化合物，特别是式 (E'_2): X_2VO 的化合物，其中基团 X 是相同或不同的，选自：具有一个电子的基团配体 X (特别是烷氧基或卤原子)，正如以上所述的，以及具有三个

电子的基团配体 LX (特别是衍生自乙酰丙酮、 β -酮酸酯、丙二酸酯、烯丙基化合物、氨基甲酸酯、二硫代氨基甲酸酯、羧酸的配体)。

这种类型的化合物 (E'_2) 的实例为 $VOHa_2$ (Ha = 卤素, 例如 Br、F、Cl), 特别是 $VOC1_2$ 、 $[(CH_3)_2CHO]_2VO$ 、 $(CH_3CH_2O)_2VO$ 、 $[(CH_3)_3CO]_2VO$ 、 $[(CH_3CH_2)(CH_3)CHO]_2VO$ 、 $[(CH_3)_2(CH_2)CHO]_2VO$ 。

乙酰丙酮衍生物或烯丙基化合物衍生物的实例特别包括乙酰丙酮酸基 ($CH_3COCHCOCH_3$) 和烯丙基 ($CH_2=CH-CH_2$)。

在另一实施方案中, 化合物 E' 是式 (E'_3): VX_4 的 V^4 化合物, 其中 X 基团是相同或不同的, 选自卤素 (特别是 Br、F 或 Cl) 和烷氧基 OR, 其中 R 特别表示直链或支化 C_1-C_{13} , 特别是 C_1-C_8 , 优选 C_1-C_4 烷基, 或 C_3-C_8 环烷基。

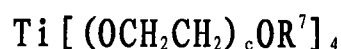
这类钒化合物 (E'_3) 的实例包括下列化合物: $[(CH_3)_2CHO]_4V$ 、 $(CH_3O)_4V$ 、 $(CH_3CH_2O)_4V$ 、 $[(CH_3)_3CO]_4V$ 、 $[(CH_3CH_2)(CH_3)CHO]_4V$ 、 $[(CH_3)_2(CH_2)CHO]_4V$ 。

在又一实施方案中, 化合物 E' 是 V^3 化合物, 特别是式 (E'_4): XVO 的化合物, 其中基团 X 是具有三个电子的基团配体 LX, 特别是衍生自乙酰丙酮、 β -酮酸酯、丙二酸酯、烯丙基化合物、氨基甲酸酯、二硫代氨基甲酸酯、羧酸的配体。乙酰丙酮衍生物或烯丙基化合物衍生物的实例特别包括乙酰丙酮酸配体 ($CH_3COCHCOCH_3$) 和烯丙基配体 ($CH_2=CH-CH_2$)。

在又一实施方案中, 化合物 E' (E'_5) 是 V^5 化合物, 其具有带有五个电子的基团配体 L_2X , 尤其是二烯基, 特别是环戊二烯基, 例如 $(C_5H_5)_2V$ 或 $(C_5H_5)_2VC1_2$ 。

钛化合物 E'' 可以是有机钛衍生物, 选自:

+ 下式的单体 E''_1 :



其中:

- 取代基 R^7 是相同或不同的, 各自表示直链或支化 C_1-C_{12} 烷基基团;

- c 表示 0、1 或 2;
- 优选地, 条件是, 当 c 为 0 时, 烷基基团 R^7 具有 2 至 12 个碳原子, 而当 c 为 1 或 2 时, 烷基基团 R^7 具有 1 至 4 个碳原子;

+ 聚合物 E''_2 , 得自于单体 E''_1 的部分水解, 其中 R^7 具有当符号 c 为 0 时的上述定义。

在有机钛衍生物 E''_1 中的 R^7 的实例包括下述基团: 甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、己基、2-乙基己基、辛基、癸基和十二烷基。

单体 E''_1 的具体实例包括钛酸乙酯、钛酸丙酯、钛酸异丙酯、钛酸丁酯、钛酸 2-乙基己酯、钛酸辛酯、钛酸癸酯、钛酸十二烷酯、钛酸 β -甲氧基乙酯、钛酸 β -乙氧基乙酯、钛酸 β -丙氧基乙酯、式 $Ti[(OCH_2CH_2)_2OCH_3]_4$ 的钛酸酯。衍生自单体钛酸酯的部分水解的聚合物 E''_2 的具体实例包括: 衍生自钛酸异丙酯、钛酸丁酯或钛酸 2-乙基己酯的部分水解的 E''_2 。

为实施本发明, 优选单独或混合使用下述单体钛酸酯 E''_1 作为钛化合物: 钛酸乙酯、钛酸丙酯、钛酸异丙酯、钛酸丁酯 (正丁酯)。

本发明的组合物可含有:

- 0.01-1 重量%, 优选 0.05-0.3 重量%的金属钒;
- 0.01-1 重量%, 优选 0.03-0.25 重量%的金属钛,

这些百分数在相对于总组合物重量来表示。

催化剂可为固态或液态。它可以单独引入或者在适当的无水溶剂如有机硅油中来引入。

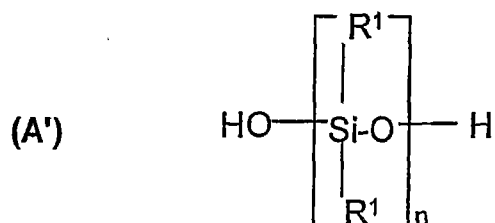
本发明的组合物具有这类产品所固有的所有有益性能, 此外还具有快速交联的表面和核心动力学性能, 即使是在烷氧基 POS 和/或基于碳酸盐的填料的存在下也同样。它可以用于生产具有常规厚度的弹性体组件, 也就是说特别是 0.5 或 1mm 至几厘米的厚度。尤其在胶接领域中, 厚度可为 0.01-2cm。

另外, 本发明的组合物经济节约, 而且产生的交联弹性体具有有利的机械性能并能够粘附至大量载体上。

本发明组合物对应于这样一种实施方案，在这种方案中，主要成分（即 POS A）在其末端（通常初始时携带羟基官能团）被官能化基团 R^{f0} 官能化，该官能化基团 R^{f0} 来源于硅烷交联剂 C。POS A 的前体的 OH 通过缩合反应与硅烷交联剂 C 的 R^{f0} 基团反应。

POS A 按照本领域技术人员已知的技术进行官能化。这种官能化 POS A 对应于本文所考虑的单组分胶料的不含湿气时的稳定形式。在实际应用中，这种稳定形式是包装在密封容器中的组合物的稳定形式，该容器由操作人员在使用时打开，并允许操作人员将胶料涂敷到所希望的所有基底上。

R^{f0} 官能化的 POS A 的羟基化前体 A' 通常是下式的 α, ω -羟基化聚二有机硅氧烷：



其中 R^1 和 n 如上述式 (A) 中所定义。

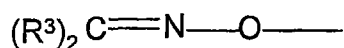
任选的 R^{f0} 官能化的 POS 树脂 B 可采用与制备 R^{f0} 官能化的 POS A 相同的方式通过与携带官能化基团 R^{f0} 的硅烷交联剂 C 发生缩合反应而获得。

R^{f0} 官能化的 POS 树脂 B 的前体可以是与以上针对 B 给出的定义相对应的羟基化 POS 树脂 B'，不同的是，一部分基团 R^1 对应于 OH。

本发明的组合物可以是酸性类型的（乙酰氧基...），或者是中性类型的（烯氧基、肟、烷氧基...）。

根据本发明的一个优选实施方案，所涉及的有机硅组合物最好是中性类型的，例如肟或烷氧基类型的，这意味着式 A、B 和 C 的官能化取代基 R^{f0} 是相同或不同的，并且各自代表：

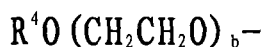
· 下式肟残基：



其中 R^3 独立地表示直链或支化 C_1-C_8 烷基； C_3-C_8 环烷基或 C_2-C_8 链

烯基，优选选自甲基、乙基、丙基、丁基、乙烯基、烯丙基；

· 和/或下式的烷氧基残基：



其中 R^4 独立地表示直链或支化 C_1-C_8 烷基；或 C_1-C_8 环烷基；优选选自甲基、乙基、丙基、丁基和乙二醇一甲醚，且 $b = 0$ 或 1 。

在本发明的一个优选实施方案中，官能化取代基 R^{f0} 是烷氧基类型的，并且对应于以上所述的式 $R^4O(OCH_2CH_2O)_b$ 。

对本发明组合物特别有利的助剂 H 或添加剂的实例包括粘合促进剂。

因此，本发明的 POS 组合物可包含至少一种粘合促进剂 H1，其特别非亲核性和非胺化的，或者是叔胺，优选选自同时携带下述基团的有机硅化合物：

(1) 一个或多个键合至硅原子的可水解基团，和

(2) 一个或多个被选自以下的基团所取代的有机基团：(甲基)丙烯酸酯基、环氧基和链烯基，更优选地：

- 乙烯基三甲氧基硅烷 (VTMO)，
- 3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷 (GLYMO)，
- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (MEMO)，
- 丙基三甲氧基硅烷，
- 甲基三甲氧基硅烷，
- 乙基三甲氧基硅烷，
- 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，
- 四丙氧基硅烷，
- 四异丙氧基硅烷，

或者包含这类有机基团（含量大于 20%）的聚有机硅氧烷低聚物。

也可使用携带一个或多个可水解基团的硅酸酯作为粘合促进剂，

可水解基团特别是烷基，通常为 1-8C。实例包括硅酸丙酯、硅酸异丙酯和硅酸乙酯。所述硅酸酯可为缩聚的或非缩聚的。

为了更详细地描述本发明组合物的组成成分的性质，重要地是要明确：官能化聚合物 POS A、 R^{f0} 官能化树脂 B 和任选的非官能化聚合物 D 中的取代基 R^1 可以选自：

- 具有 1 至 13 个碳原子的烷基和卤代烷基，
- 具有 5 至 13 个碳原子的环烷基和卤代环烷基，
- 具有 2 至 8 个碳原子的链烯基，
- 具有 6 至 13 个碳原子的单核的芳基和卤代芳基，
- 氟烷基，其烷基部分具有 2 至 3 个碳原子，

甲基、乙基、丙基、异丙基、正己基、苯基、乙烯基和 3, 3, 3-三氟丙基是特别优选的。

更具体且非限制性地，上述针对聚合物 POS A 和 D (任选的) 提到的取代基 R^1 包括：

- 具有 1 至 13 个碳原子的烷基和卤代烷基，例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、戊基、己基、2-乙基己基、辛基、癸基、3, 3, 3-三氟丙基、4, 4, 4-三氟丁基或 4, 4, 4, 3, 3-五氟丁基基团，
- 具有 5 至 13 个碳原子的环烷基和卤代环烷基，例如环戊基、环己基、甲基环己基、丙基环己基、2, 3-二氟环丁基或 3, 4-二氟-5-甲基环庚基基团，
- 具有 2 至 8 个碳原子的链烯基，例如乙烯基、烯丙基或丁烯-2-基基团，
- 具有 6 至 13 个碳原子的单核的芳基和卤代芳基，例如苯基、甲苯基、二甲苯基、氟苯基、二氟苯基或三氟苯基基团，
- 氟烷基，其烷基部分含有 2 至 3 个碳原子，例如 β -氟乙基和 γ -氟丙基基团。

存在于式 (A) 所示的 R^{f0} 官能化二有机聚硅氧烷 A 和式 (D) 所示的任选的非反应性二有机聚硅氧烷 D 中的甲硅烷氧基单元 D: $(R^1)_2SiO_{2/2}$ 的具体实例包括：

$(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$,
 $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$,
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$,
 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{SiO}$,
 $\text{NC-CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{SiO}$,
 $\text{NC-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$,
 $\text{NC-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$

应当理解的是,在本发明的范围内,作为式(A)所示的官能化聚合物 A,可以使用由多种聚合物形成的混合物,这些聚合物优选初始被羟基化并且随后 R^{fo} 官能化,这些聚合物在它们的粘度值和/或键合到硅原子上的取代基的性质方面是彼此不同的。还应当指出,式(A)所示的官能化聚合物 A 可任选地包含式 $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ 的甲硅烷氧基单元 T 和/或甲硅烷氧基单元 Q: $\text{SiO}_{4/2}$, 其含量大于 1% (该百分数表示每 100 个硅原子中单元 T 和/或 Q 的数目)。同样的情况也适用于式(D)所示的非官能化且非反应性的聚合物 D (任选的)。

由于在工业产品方面的可用性而被有利地使用的官能化聚合物 A 以及非反应性且非官能化的聚合物 D (任选的) 的取代基 R^1 是甲基、乙基、丙基、异丙基、正己基、苯基、乙烯基和 3, 3, 3-三氟丙基基团。更有利地,至少 80% 数目的这些取代基是甲基。

使用在 25℃ 下的动态粘度为 500 至 1,000,000 mPa · s, 优选为 2,000 至 200,000 mPa · s 的官能化聚合物 A。

使用在 25℃ 下的动态粘度是 10 至 200,000 mPa · s, 优选为 50 至 150,000 mPa · s 的非官能化聚合物 D (任选)。

非反应性且非官能化聚合物 D 在使用时可以一次性加入或者分批加入,并且可以在制备组合物的多个阶段加入或者在制备组合物的单一阶段加入。任选的各批次的性质和/或投放比例可以是相同或不同的。优选地,在单一阶段中一次性加入 D。

R^{fo} 官能化 POS 树脂 B 的适宜或有益的取代基 R^1 的实例包括以上针

对官能化聚合物 A 提及的各种基团 R^1 。这些有机硅树脂是众所周知的支化聚有机硅氧烷聚合物，其制备方法在大量的专利文献中描述。该树脂可用的具体实例包括 MQ、MDQ、TD 和 MDT 树脂。

可以使用的树脂的实例优选是在其结构中不含单元 Q 的 R^{f0} 官能化 POS 树脂 B。更优选地，可以使用的树脂实例包括官能化 TD 和 MDT 树脂，该树脂包含至少 20 重量 % 的单元 T 且 R^{f0} 基团含量为 0.3-5 重量 %。更优选地，这种类型的树脂被使用，其中在其结构中至少 80 % 数目的取代基 R^1 是甲基。树脂 B 的官能团 R^{f0} 可被单元 M、D 和/或 T 携带。

特别适合官能化 POS A 和交联剂 C 的取代基 R^2 的具体实例是与上述针对官能化聚合物 A 提及的取代基 R^1 相同的基团。

至于构成官能化基团 R^{f0} 的取代基 R^3 、 R^4 和 R^5 ，已发现 C_1 - C_4 烷基是特别合适的，例如甲基、乙基、丙基、异丙基和正丁基。

按照本发明组合物的优选实施方案，用于使最初被羟基化的 POS 官能化的 R^{f0} 基团是烷氧基类型的，更优选衍生自选自以下的硅烷交联剂 C：

$Si(OCH_3)_4$
 $Si(OCH_2CH_3)_4$
 $Si(OCH_2CH_2CH_3)_4$
 $(CH_3O)_3SiCH_3$
 $(C_2H_5O)_3SiCH_3$
 $(CH_3O)_3Si(CH=CH_2)$
 $(C_2H_5O)_3Si(CH=CH_2)$
 $(CH_3O)_3Si(CH_2-CH=CH_2)$
 $(CH_3O)_3Si[CH_2-(CH_3)C=CH_2]$
 $(C_2H_5O)_3Si(OCH_3)$
 $Si(OCH_2-CH_2-OCH_3)_4$
 $CH_3Si(OCH_2-CH_2-OCH_3)_3$
 $(CH_2=CH)Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$
 $C_6H_5Si(OCH_3)_3$
 $C_6H_5Si(OCH_2-CH_2-OCH_3)_3$

按照本发明的一个实施方案，包含 POS A 和催化剂的组合物还可包含至少一种如上所述的交联剂 C。

基于总组合物，填料 F 的存在量可为 5-50 重量%，优选为 15-40 重量%。

根据第一种实施方案，填料 F 包含至少一种基于碳酸盐的填料，作为增强或半增强填料。

基于碳酸盐的填料是指包含至少一种碱金属或碱土金属，优选碱土金属的碳酸盐，优选碳酸钙。优选使用平均颗粒尺寸小于或等于 $0.5\ \mu\text{m}$ 的填料。尤其可使用工业碳酸盐，诸如沉淀碳酸盐，例如沉淀碳酸钙。在这些条件下，可实现碳酸盐的平均颗粒尺寸通常小于 $1\ \mu\text{m}$ ，特别地小于或等于 $0.5\ \mu\text{m}$ 。这些沉淀碳酸盐从而可以具有高的 BET 比表面积，其为大于 $5\ \text{m}^2/\text{g}$ 。优选使用这种类型的碳酸盐，其所具有的平均颗粒尺寸或颗粒尺寸分布小于或等于 $0.1\ \mu\text{m}$ ，更优选 $0.01-0.1\ \mu\text{m}$ ，优选具有 BET 比表面积为 $10-70\ \text{m}^2/\text{g}$ ，更优选 $15-30\ \text{m}^2/\text{g}$ 。所用的碳酸盐可含有一定量的残余水合湿气，通常为约 0.1-0.6%。

在一个特别优选的方式中，根据本发明的碳酸盐被处理，特别经过了诸如硬脂酸的脂肪酸的处理，该过程本身是已知的，以用于提高碳酸盐在疏水介质中的分散性。

根据第二种实施方案，填料 F 包含至少一种硅质增强填料，尤其是无定型二氧化硅。至于本发明可使用的无定型二氧化硅，本领域技术人员已知的任何沉淀或热解二氧化硅（或火成二氧化硅）均适宜。当然也可使用各种二氧化硅的切片（coupage）。这些二氧化硅可具有平均颗粒尺寸小于或等于 $0.1\ \mu\text{m}$ 。

优选使用粉末形式的沉淀二氧化硅、粉末形式的火成二氧化硅或两者的混合物；它们的 BET 比表面积通常大于 $40\ \text{m}^2/\text{g}$ ，优选为 $100-300\ \text{m}^2/\text{g}$ ，优选使用粉末形式的火成二氧化硅。

这些硅质填料可利用通常用于此目的的各种有机硅化合物进行处理来实现表面改性。这些有机硅化合物可以是有机氯硅烷、二有机环聚硅氧烷、六有机二硅氧烷、六有机二硅氮烷或二有机环聚硅氮烷（专

利 FR 1 126 884、FR 1 136 885、FR 1 236 505 和 GB 1 024 234)。在大多数情况下,经过处理的填料包含占其重量 3 至 30% 的有机硅化合物。

其它硅质填料的实例包括平均颗粒尺寸小于或等于 $0.1\mu\text{m}$ 的石英和二氧化硅或硅藻土。

在本申请中,油的粘度是牛顿动态粘度,其是在 25°C 下借助 Brookfield 粘度计进行测定的,测量依据 1982 年 5 月的 AFNOR NFT 76102 标准的具体内容。

BET 比表面积是依据描述于 “The Journal of American Chemical Society, vol. 80, 第 309 页 (1938)” 的 Brunauer, Emmet 和 Teller 方法进行测定的,该方法对应于 1987 年 11 月的 AFNOR NFT 45007 标准。

本发明的范围还包括基于碳酸盐的填料和硅质填料 (尤其是二氧化硅) 的组合。

使用或组合诸如增容填料或半增强填料的其它填料同样落于本发明范围内。实例包括白色不透明填料如钛或铝的氧化物、炭黑填料;粉末石英、硅藻土二氧化硅、煅烧粘土、氧化钛 (金红石)、氧化铁、氧化锌、氧化铬、氧化锆、氧化镁、各种形式的氧化铝 (水合或非水合)、氮化硼、锌钡白、偏硼酸钡、软木粉、锯木屑、酞菁染料、有机和无机纤维、有机聚合物 (聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯)。在实际中,这些另外的填料可以是较粗分的无机和/或有机产品的形式,其平均颗粒尺寸大于 $0.1\mu\text{m}$, 特别大于 $1\mu\text{m}$ 且通常约为十到几十微米。

可以使用诸如天然碳酸钙的天然碳酸盐,颗粒尺寸通常大于 $1\mu\text{m}$, 且平均颗粒尺寸小于或等于 $10\mu\text{m}$, 例如 $1-10\mu\text{m}$ 在本发明范围内是优选的。

加入填料的目的是要赋予得自于本发明组合物的弹性体以良好的机械和流变性能。

也可与上述填料组合使用的是无机和/或有机颜料和用于改进耐

热性（例如为稀土金属盐和氧化物，例如二氧化铈和氢氧化高铈）和/或阻燃性的试剂。改善阻燃性的试剂包括有机卤代衍生物，有机磷衍生物，铂衍生物，例如氯铂酸（其与链烷醇、醚-氧化物的反应产物），或者氯化亚铂-烯烃配合物。

根据本发明的优选特征，单组份 POS 包含：

- 100 重量份 R^{f0} 官能化的一种或多种线型二有机聚硅氧烷 A，
- 0 至 30，优选 5 至 15 重量份的一种或多种羟基化树脂 B，
- 2 至 15，优选 3.5 至 12 重量份的一种或多种交联剂 C，
- 0 至 60，优选 5 至 60 重量份的一种或多种非官能化且非反应性的线型二有机聚硅氧烷 D，
- 0.1 至 10，优选 0.5 至 6 重量份的交联/硬化催化剂 $E' + E''$ ，
- 2 至 250，优选 10 至 200 重量份的填料，例如基于碳酸盐的填料和/或二氧化硅 F，和
- 0 至 20，尤其是 0.1 至 20，优选 0.1 至 10 重量份的粘合促进剂 H。

其它常规助剂和添加剂 H 也可以加入到本发明的组合物中；根据使用所述组合物的应用领域来选择这些助剂和添加剂。

本发明的组合物在环境温度下，特别是在 5-35℃ 的温度下并且在湿气存在下硬化。

这些组合物可用于许多应用中，例如建筑工业中的胶接、在建筑工业以及汽车、家用电器和电子工业中的组装和胶粘大范围的材料（金属；塑料如 PVC、PMMA；天然和合成橡胶；木材；板材；陶器；砖块；玻璃；石材；混凝土；砖石部件）。

按照其另一方面，本发明还涉及一种弹性体，特别是能够粘附于各种不同基底的弹性体，其通过使上述含有钒化合物和钛化合物的单组份有机硅胶料组合物发生交联和硬化而获得。

本发明的单组份有机聚硅氧烷组合物是在不存在湿气的条件下在装备有搅拌器的密闭反应器内制得的。如果需要的话，可以在反应器内产生真空，被驱除的空气随后被无水气体如氮气代替。

设备的实例包括慢分散器、浆式搅拌机、螺旋式搅拌机、臂式搅拌机、锚式搅拌机、行星式搅拌机、钩式搅拌机、单螺杆或多螺杆挤出机。

本发明还涉及钒化合物和钛化合物作为用于聚有机硅氧烷 (POS) 组合物的催化剂的用途, 所述组合物在不存在湿气时可稳定贮存, 而在水的存在下可交联得到弹性体, 该组合物包含至少一种可交联线型聚有机聚硅氧烷 POS 和增强和/或半增强和/或增容填料, 特别是基于碳酸盐的填料, 该 POS 具有非羟基化的官能化末端, 特别是烷氧基、肟基、酰基和/或烯氧基类型的末端, 优选烷氧基类型的末端, 该组合物基本上且优选完全不包含带有羟基化末端的 POS。在所述用途的范围内, 钒化合物和钛化合物、POS、填料和其它任选成分在它们的各种实施方式中均如上所述。

具体实施方式

将借助下述非限定性实施例更好地理解本发明。

实施例

对比实施例 1: 用钛基催化剂催化的 RTV1 的配制剂

将 677g 粘度约 20,000 mPa·s 的 α, ω -羟基化聚二甲基硅氧烷油、66g 粘度约 100 mPa·s 的 α, ω -三甲基甲硅烷基化聚二甲基硅氧烷油、55g 黑色基础料(这种颜色的基础料由 83% α, ω -三甲基甲硅烷基化聚二甲基硅氧烷油和 17% 炭黑组成)、7.42g Breox B225[®](由 Laporte Performance Chemicals 公司出售的触变剂)和 67.6g 乙烯基三甲氧基硅烷引入单轴“蝶式”混合机的内部腔室中。内容物在 140rpm 下混合约 5 分钟, 然后向腔室中加入 6g 氢氧化锂基官能化催化剂。以 330 rpm 搅拌混合物 5 分钟使得发生官能化反应。随后加入 28.9g 由 Degussa 公司以商标名 AE150[®]出售的无定型二氧化硅, 首先低速搅拌 (140 rpm), 随后以较快的速率搅拌 (330 rpm 持续 5 分钟) 以保证其在混合物中充分分散。然后加入 421g 由 Solvay 公司以商标名 Winnofil SPM[®]出售的经过处理的碳酸钙。剧烈搅拌 (330 rpm) 6 分钟以使碳酸钙分散于配制剂中。随后在约 60 毫巴的真空条件下, 以中等速率 (140

rpm) 搅拌 6 分钟, 使混合物经历第一脱挥发分阶段。然后加入 23g 含有 16.7 质量%甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (MEMO) 和 83.3% 钛酸丁酯 (TBOT) 的混合物。在 330rpm 下经过 4 分钟混合后, 该介质在约 60 毫巴的真空条件下脱挥发分 6 分钟, 并且在被包装到容器中之前以 140rpm 低速搅拌。

实施例 2: 共催化的 RTV1 的配制剂

使用钛和钒基共催化体系进行多个实验 1-6。实验采用与实施例 1 相同的操作模式, 区别仅在于在第一脱挥发分阶段后所加入的混合物的组成方面。该混合物包含 MEMO、TBOT 和氧代三异丙氧化钒, 三种物质按比例产生配制剂, 其中这三种成分中每一种的相应含量均列于表 1 中。在该表中, 还列出了这些成分在对比实施例 1 的配制剂中含量 (如果它们存在的话)。

表 1:

实验序号	% MEMO	% TBOT	%三异丙氧化钒
对比例	0.29	1.4	0
1	0.29	1.4	0.98
2	0.29	1.02	0.73
3	0.29	0.68	0.49
4	0.29	1.36	0.49
5	0.29	0.68	0.98
6	0.29	1.36	0.98

结果: 描述所有配制剂的交联动力学性能的结果归纳于表 2 中。

通过三种性能评价交联动力学性能:

- 表皮形成时间 (SPT), 其表示表面固化速率。
- 24 小时后的肖氏 A 硬度 (DSA 24h)
- 7 天后的肖氏 A 硬度 (DSA 7d)

上述的后两种性能提供了分别在 24 小时和 7 天之后的弹性体网状结构形成进展的全面描述。它们的比例直接显示给定配制剂的交联动力学性能。

表 2:

序号	催化剂类型	SFT(分钟)	DSA 24h	DSA 7d	DSA 24h/DSA 7d
对比例	Ti	23	34	37	0.92
1	Ti/V	3	31	40	0.78
2	Ti/V	5	32	41	0.78
3	Ti/V	11	29	40	0.73
4	Ti/V	11	32	40	0.80
5	Ti/V	4	33	41	0.81
6	Ti/V	4	32	41	0.78

表 2 清楚地表明,使用 Ti 和 V 基共催化体系提高了交联动力学性能。从 DSA 的变化来看,钛催化剂使得有效形成网络,但在表面固化方面却是不可接受的缓慢。两种金属的组合能显著改善表面固化并伴随优异的 DSA 进度。

应该理解的是,所附权利要求定义的本发明并不受说明书中所列举的具体实施方式的限制,而应包含不落于本发明范围或精神之外的各种变化形式。