



(21)申请号 201580029672.8

(22)申请日 2015.06.03

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106414537 A

(43)申请公布日 2017.02.15

(30)优先权数据

14171163.0 2014.06.04 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.12.02

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/062404 2015.06.03

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2015/185642 DE 2015.12.10

(73)专利权人 SIKA技术股份公司

地址 瑞士巴尔

(72)发明人 F·萧菲特

(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 11038

代理人 陈晰

(51)Int.Cl.

C08G 18/75(2006.01)

C08G 18/48(2006.01)

C08G 18/22(2006.01)

C08G 18/10(2006.01)

C09J 175/04(2006.01)

C09K 3/10(2006.01)

(56)对比文件

WO 2013174940 A2,2013.11.28,

CN 102239198 A,2011.11.09,

CN 1813014 A,2006.08.02,

WO 2014009557 A1,2014.01.16,

CN 103068872 A,2013.04.24,

CN 103228736 A,2013.07.31,

WO 2013143905 A1,2013.10.03,

US 2010143712 A1,2010.06.10,

US 2009186993 A1,2009.07.23,

US 2013065997 A1,2013.03.14,

审查员 班会涛

权利要求书3页 说明书17页

(54)发明名称

基于硅烷封端的聚合物的不含锡和邻苯二甲酸酯的密封剂

(57)摘要

本发明的主题是湿固化的密封剂,其包含a)至少一种硅烷官能的聚合物,和b)至少一种用于硅烷官能的聚合物的交联的催化剂,其中所述密封剂不含有有机锡化合物,并且在已固化状态具有在100%拉伸和23℃下,根据ISO 8339测定的,低于0.4MPa的割线模量和在100%拉伸下,根据ISO 7389测定的,大于70%的弹性恢复能力。所述密封剂特别适合作为根据DIN EN ISO 11600的等级25LM的建筑密封剂,特别是作为外墙密封剂,或者用作根据ASTM C719等级50的密封剂。

1. 湿固化的密封剂,其包含
 - a) 20至30重量%的至少一种硅烷官能的聚合物P,
 - b) 0.01至2重量%的至少一种用于硅烷官能的聚合物P的交联的催化剂,
 - c) 20至60重量%的至少一种增塑剂,其包含
 - c1) 10至20重量%的至少一种基于再生原料的增塑剂,所述基于再生原料的增塑剂是菜籽油甲酯,
 - c2) 12.5至50重量%的至少一种不基于再生原料的其他增塑剂,所述不基于再生原料的其他增塑剂不含邻苯二甲酸酯,并且是1,2-环己烷二羧酸二异壬酯,和
 - d) 10至60重量%的至少一种填料,所述密封剂不含有含邻苯二甲酸酯的化合物,和所述密封剂不含有有机锡化合物,
在已固化状态下,所述密封剂具有在100%拉伸和23℃下,根据DIN EN ISO 8339测定的,低于0.4MPa的割线模量和在100%拉伸下,根据DIN EN ISO 7389测定的,≥70%的弹性恢复能力。
2. 根据权利要求1的密封剂,其特征在于,所述硅烷官能的聚合物P在固化时不解离甲醇。
3. 根据权利要求2的密封剂,其特征在于,所述密封剂不含有在固化时解离甲醇的成分。
4. 根据权利要求1的密封剂,其特征在于,所述密封剂具有在23℃下小于800N的挤出力。
5. 根据权利要求1的密封剂,其特征在于,所述密封剂a) 不含有邻苯二甲酸酯化合物, b) 不含有锡, c) 在固化时不解离甲醇和 d) 含有再生原料。
6. 根据权利要求1的密封剂,其特征在于,所述密封剂是根据ISO 11600的等级25LM的建筑密封剂。
7. 根据权利要求1的密封剂,其特征在于,所述至少一种填料以20至60重量%的量包含在密封剂中。
8. 根据权利要求1的密封剂,其特征在于,所述密封剂含有
 - c1) 10至15重量%的一种或多种基于再生原料的增塑剂。
9. 根据权利要求1的密封剂,其特征在于,所述用于硅烷官能的聚合物P的交联的催化剂包含具有至少一个脒基团的化合物,或有机钛酸酯,或具有至少一个脒基团的化合物和有机钛酸酯的组合。
10. 根据权利要求9的密封剂,其特征在于,所述具有至少一个脒基团的化合物是双环脒或胍。
11. 根据权利要求1的密封剂,其特征在于,所述硅烷官能的聚合物P是 γ -硅烷-封端的聚合物。
12. 根据权利要求1的密封剂,其特征在于,其包含
 - a) 20至30重量%的至少一种硅烷官能的聚合物P,
 - b) 0.01至2重量%的至少一种用于硅烷官能的聚合物P的交联的催化剂,
 - c) 20至60重量%的至少一种增塑剂,其包含
 - c1) 10至20重量%的至少一种基于再生原料的增塑剂,所述基于再生原料的增塑剂是

菜籽油甲酯,

c2) 12.5重量%的至少一种不基于再生原料的其他增塑剂,所述不基于再生原料的其他增塑剂不含邻苯二甲酸酯,并且是1,2-环己烷二羧酸二异壬酯,和

d) 10至60重量%的至少一种填料,

所述密封剂不含有含邻苯二甲酸酯的化合物,和所述密封剂不含有有机锡化合物。

13. 根据权利要求12的密封剂,其特征在于,所述硅烷官能的聚合物P是 γ -硅烷-封端的聚合物。

14. 根据权利要求12的密封剂,其特征在于,所述硅烷官能的聚合物P是在固化时不解离甲醇的硅烷官能的聚合物P。

15. 根据权利要求12的密封剂,其特征在于,所述用于硅烷官能的聚合物P的交联的催化剂是具有至少一个脒基团的化合物,和/或有机钛酸酯。

16. 根据权利要求12的密封剂,其特征在于,所述用于硅烷官能的聚合物P的交联的催化剂是具有至少一个脒基团的化合物和有机钛酸酯的组合。

17. 根据权利要求15的密封剂,其特征在于,所述具有至少一个脒基团的化合物是双环脒。

18. 根据权利要求12的密封剂,其特征在于,所述密封剂是在固化时不释放甲醇的密封剂。

19. 根据前述权利要求1-18任一项的密封剂,其特征在于,在已固化状态,所述密封剂满足下列条件的至少一个:

a) 高于300%的断裂拉伸,根据DIN 53504测定,

b) 10至40的肖氏A-硬度,根据DIN 53505测定,

c) 20至360分钟的结皮时间。

20. 根据前述权利要求1-18任一项的密封剂,其特征在于,所述硅烷官能的聚合物P选自

-硅烷官能的聚氨酯聚合物P1,其通过具有至少一个相对于异氰酸酯基团有反应性的基团的硅烷与具有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物的反应得到,

-硅烷官能的聚氨酯聚合物P2,其通过异氰酸酯基硅烷IS与具有对于异氰酸酯基团有反应性的官能末端基团的聚合物的反应得到,或

-硅烷官能的聚合物P3,其通过具有末端双键的聚合物的氢化硅烷化反应得到。

21. 根据权利要求20的密封剂,其特征在于,所述硅烷官能的聚合物P是 γ -硅烷-封端的聚合物。

22. 根据前述权利要求1-18任一项的密封剂,其特征在于,其包含有机改性的蓖麻油作为触变剂和沉淀的涂覆的碳酸钙作为填料。

23. 根据权利要求22的密封剂,其特征在于,其中没有其他填料。

24. 根据前述权利要求1-18任一项的密封剂,其特征在于,其满足根据ASTM C719等级50的要求。

25. 根据权利要求1至24任一项的密封剂作为建筑密封剂的用途。

26. 根据权利要求25的用途,其特征在于,所述建筑密封剂是外墙密封剂。

27. 根据权利要求25的用途,其特征在于,所述建筑密封剂是作为根据ISO 11600等级

25LM的建筑密封剂,和/或作为根据ASTM C719等级50的密封剂。

28.已固化的密封剂,其由根据权利要求1至24任一项的密封剂,在其用水固化后得到。

29.根据权利要求28的已固化的密封剂,其特征在于,所述固化用空气水分进行。

基于硅烷封端的聚合物的不含锡和邻苯二甲酸酯的密封剂

技术领域

[0001] 本发明涉及基于硅烷官能的聚合物的不含锡和邻苯二甲酸酯的湿固化的密封剂。

现有技术

[0002] 基于硅烷官能的聚合物(STP)的湿固化的密封剂是已知的,并且在大量的建筑中作为弹性密封剂使用。在施用时在和固化后,取决于使用的领域和对此种密封剂的要求,其含有不同的组分。

[0003] 在DIN EN ISO 11600标准中,将填缝密封剂依据各种要求划分为不同等级。将具有低模量和高弹性恢复能力并且是特别高级密封剂的密封剂划分为等级25LM,其适合作为建筑密封剂,特别是作为外墙密封剂。

[0004] 满足根据DIN EN ISO 11600的等级25LM的要求的基于硅烷官能的聚合物的密封剂是已知的。但是,在市场上可得的STP-产品通常含有有机锡化合物作为催化剂和/或含有邻苯二甲酸酯的增塑剂。此外,其通常在固化时解离出甲醇。

[0005] 此外,满足标准ASTM C719等级50的要求的基于硅烷官能的聚合物的密封剂是已知的。为了通过此标准,至今使用的是基于MS预聚物的产品,其指的是硅烷改性的多元醇。此种产品例如是来自BASF的**Sonolastic®**150VLM。此种产品具有几乎塑性的行为,由此缝隙在随后的拉伸后几乎不能重新恢复到原来的形状。用市场上可得的基于MS预聚物的产品可以因此满足根据ASTM C719等级50的要求,但是其没有与好的弹性恢复能力结合。

[0006] 有机锡化合物是对于健康有危险的。此外,有机锡化合物是热敏感的。含有邻苯二甲酸酯的增塑剂也是危害健康的,并且根据官方规定其在越来越多的产品中被禁止。释放甲醇是有问题的,因为甲醇尤其是其代谢物对于人类是有毒的并且在大剂量下可能导致健康损害。

[0007] 在斯堪的纳维亚国家有着化学品使用方面特别严格的规定。在那里有机锡化合物和含有邻苯二甲酸酯的增塑剂被划分为避免使用的物质种类。期待的是,所述趋势会继续向前,将视为对健康有危险的物质进行限制或完全禁止,这在其他国家也会更加严格。

[0008] 在经济和健康的观点下,还存在着发现新的再生原材料的使用可能性的需求。

发明内容

[0009] 因此,本发明的目的是提供基于硅烷官能的聚合物的湿固化的密封剂,其不释放对健康有危险的物质并且同时在已固化状态是相对有弹性的并且具有高弹性恢复能力,而不显著地影响应用性能。其应当适合作为建筑密封剂,特别是外墙密封剂。

[0010] 特别地,应当提供高级的密封剂,其是无害健康的,并且同时满足根据ISO 11600的等级25LM的密封剂的要求而不影响其他应用性能,例如粘附性。此外,应当可能的是使用基于再生原材料的组分和低的排放负担。所述密封剂还应当具有好的热稳定性和储存稳定性。

[0011] 根据实施方式,所述密封剂还应当满足根据标准ASTM C719等级50的要求。

[0012] 出人意料地发现,在权利要求1中定义的密封剂达到了此目的。

[0013] 根据本发明的密封剂基本上不含有对健康有害的物质,其具有好的应用性能并且可以作为高级建筑密封剂使用。其在已固化状态具有高弹性并且可以被调配成具有低排放负担的密封剂。

[0014] 出人意料有利的是,在此种密封剂中使用相对大量的基于再生原材料的物质作为增塑剂,其中基本上保留了有利的性质。

[0015] 本发明还涉及所述密封剂作为建筑密封剂的用途和由所述密封剂在湿固化后得到的产品。本发明的特别优选的实施方式是从属权利要求的主题。

[0016] 本发明的具体实施方式

[0017] 本发明涉及湿固化的密封剂,其包含

[0018] a) 至少一种硅烷官能的聚合物P,和

[0019] b) 至少一种用于硅烷官能的聚合物P的交联的催化剂,

[0020] 其中,所述密封剂不含有有机锡化合物,并且在已固化状态下,即在23℃和50%相对湿度下固化7天后,其具有在100%拉伸和23℃下,根据DIN EN ISO 8339测定的,低于0.4MPa的割线模量和在100%拉伸下,根据DIN EN ISO 7389测定的,大于70%的弹性恢复能力。

[0021] 所述割线模量根据DIN EN ISO 8339在100%拉伸和23℃下测定。根据本发明的密封剂在已固化状态下具有在100%拉伸和23℃下根据DIN EN ISO 8339的低于0.4MPa的割线模量。

[0022] 在100%拉伸下根据ISO 7389 (DIN-混凝土板,固化:在23℃和50%相对湿度下28天)测定弹性恢复能力。根据本发明的密封剂在已固化状态下在100%拉伸下,根据ISO 7389测定,具有大于70%的弹性恢复能力。

[0023] 根据本发明的密封剂优选具有小于800N的挤出力。所述挤出力是流动性的度量。测量挤出力的方法在下文中实验部分描述。

[0024] 所述密封剂优选是根据ISO 11600的等级25LM建筑密封剂,也就是说其满足在此标准中包含的对于其中包含的等级25LM的要求。

[0025] 此外,所述密封剂还优选是满足根据ASTM C719等级50的要求的密封剂。

[0026] 在本文中,用“多/聚”开头的物质名称如多元醇或多异氰酸酯表示形式上每分子包含两个或更多个在其名称中出现的官能基团的物质。

[0027] 术语“硅烷”或“有机硅烷”表示这样的化合物,其一方面具有至少一个,通常是两个或三个,通过Si-O键直接与硅原子连接的可水解基团,优选是烷氧基基团或酰氧基基团,另一方面,其具有至少一个,通过Si-C键,直接与硅原子连接的有机基团。具有烷氧基基团或酰氧基基团的硅烷对于本领域技术人员也已知为有机烷氧基硅烷或有机酰氧基硅烷。

[0028] 相应地,术语“硅烷基团”表示通过Si-C键与硅烷的有机基团连接的含有硅的基团。所述硅烷或其硅烷基团具有与水分接触时水解的特性。在此,形成有机硅烷醇,即含有一个或多个硅烷醇基团(Si-OH基团)的有机硅化合物,并且通过随后的缩合反应形成有机硅氧烷,即含有一个或多个硅氧烷基团(Si-O-Si基团)的有机硅化合物。

[0029] 术语“硅烷官能的”表示具有硅烷基团的化合物。因此,“硅烷官能的聚合物”是具有至少一个,优选两个或更多个,例如两个硅烷基团的聚合物,特别是有机聚合物。硅烷基

团可以作为侧链基团或者优选末端基团存在。硅烷官能的聚合物也被称为硅烷封端的聚合物(STP)。 γ -硅烷-官能的聚合物是这样的聚合物,其中硅烷基团的Si原子通过1,3-亚丙基桥与聚合物相连。

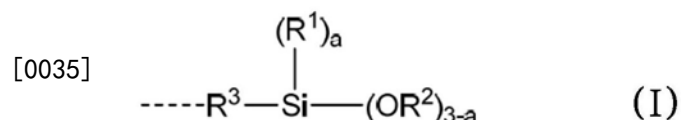
[0030] 含有硅烷官能的聚合物的密封剂是湿固化的,即在水或湿气,特别是空气湿气存在的条件下,在硅烷基团上发生上述的水解和缩合反应,由此聚合物分子交联并且密封剂固化。固化也被称作交联。

[0031] “氨基硅烷”、“异氰酸基硅烷”或“巯基硅烷”表示的是有机硅烷,其有机基团具有至少一个氨基基团、至少一个异氰酸酯基团或至少一个巯基基团。“伯氨基硅烷”表示氨基硅烷,其具有伯氨基基团,也就是在一个有机基团上连接有 NH_2 基团。“仲氨基硅烷”表示氨基硅烷,其具有仲氨基基团,也就是在两个有机基团上连接有NH基团。

[0032] 在本文中,“室温”表示 23°C 的温度。

[0033] 在本文中,低聚物或聚合物的“分子量”被理解为分子量平均值 M_n (数目平均),其通常借助GPC相对于作为标准的聚苯乙烯测定。

[0034] 根据本发明的密封剂含有至少一种硅烷官能的聚合物P,其特别地具有式(I)的末端基团。



[0036] 其中,基团 R^1 是具有1至8个碳原子的直链或支化的,一价烃基基团,特别是甲基或乙基基团,

[0037] 基团 R^2 是丙烯酰基或具有1至5个碳原子的直链或支化的,一价烃基基团,特别是甲基、乙基或异丙基基团,优选乙基或异丙基基团,指数 a 是0或1或2,特别是0,和

[0038] 基团 R^3 是具有1至12个碳原子的直链或支化的,二价烃基基团,其任选地具有环状部分并且任选地具有一个或多个杂原子,特别是一个或多个氮原子,特别是具有1至6个碳原子,优选2至6个碳原子的亚烷基基团,特别是亚丙基基团。

[0039] 在式(I)的硅烷基团内, R^1 和 R^2 分别彼此独立地表示上述基团。因此,还可能的是例如具有式(I)的末端基团的化合物,所述末端基团是乙氧基二甲氧基硅烷末端基团(R^2 =甲基, R^2 =甲基, R^2 =乙基)。

[0040] 在优选的实施方式中,所述硅烷官能的聚合物P是 γ -硅烷-封端的聚合物。在此种情况下,基团 R^3 优选是亚丙基。

[0041] 在优选的实施方式中,所述硅烷官能的聚合物P在固化时不解离出甲醇。在此实施方式中,所述硅烷官能的聚合物P不含有与硅相连的甲氧基基团。优选地,其在此表示硅烷官能的聚合物P,其具有上述定义的式(I)的末端基团,其中 R^2 不是甲基基团。在此情况下,所述硅烷官能的聚合物P优选具有与硅相连的乙氧基基团,特别地其是硅烷官能的聚合物P,其具有上述定义的式(I)的末端基团,其中 R^2 是乙基基团。在此情况下,在组合物固化时,解离出生态学和毒药学上无害的乙醇。

[0042] 在另一优选的实施方式中,所述密封剂不含有在固化时解离出甲醇的成分。除了所述硅烷官能的聚合物P之外,其他任选地存在的在下文描述的反应性成分,例如粘合促进剂、干燥剂、反应性稀释剂或交联剂,在固化时任选地解离出甲醇。这也通常指的是具有烷

氧基基团的硅烷官能的化合物。因此优选的是,所述密封剂不含有具有甲氧基硅烷基团的硅烷官能的化合物。

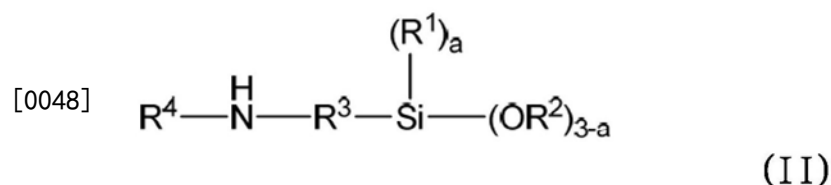
[0043] 合适的硅烷官能的聚合物P的例子是硅烷官能的聚氨酯聚合物,包括聚醚聚氨酯和聚酯聚氨酯、聚脲聚合物,包括聚醚聚脲和聚酯聚脲,多异氰脲酸酯、聚碳化二亚胺、聚(甲基)丙烯酸酯聚合物和聚醚聚合物,如聚氧化亚烷基聚合物。

[0044] 在优选的实施方式中,所述硅烷官能的聚合物P是硅烷官能的聚合物P1,其通过具有至少一个相对于异氰酸酯基团有反应性的基团的硅烷与具有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物的反应得到。此种反应优选在所述相对应异氰酸酯基团有反应性的基团与异氰酸酯基团的化学计量比例是1:1或相对应异氰酸酯基团有反应性的基团轻微过量的情况下进行,使得得到的硅烷官能的聚氨酯聚合物P1完全不含有异氰酸酯基团。

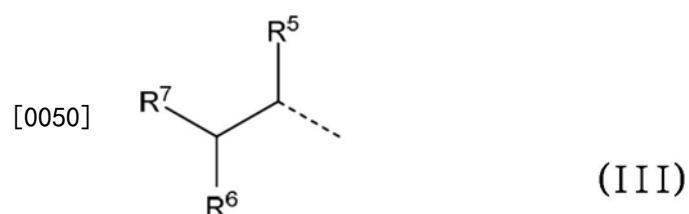
[0045] 在具有至少一个相对于异氰酸酯基团有反应性的基团的硅烷与具有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物的反应中,原则上可以欠化学计量地使用所述硅烷,即使其不是优选的,使得得到硅烷官能的聚合物,其既具有硅烷基团也具有异氰酸酯基团。

[0046] 具有至少一个相对于异氰酸酯基团有反应性的基团的硅烷例如是巯基硅烷或氨基硅烷,特别是氨基硅烷。

[0047] 优选地,所述氨基硅烷是式(II)的氨基硅烷AS,



[0049] 其中, R^1 、 R^2 、 R^3 和a如上述对式(I)的硅烷基团定义的,包括优选的实施方式, R^4 是氢原子或具有1至20个碳原子的环状、直链或支化的,一价烃基基团,其任选地具有环状部分,或者是式(III)的基团



[0051] 其中,基团 R^5 和 R^6 分别彼此独立地是氢原子或选自 $-\text{R}^8$ 、 $-\text{COOR}^8$ 和 $-\text{CN}$ 的基团,

[0052] 基团 R^7 是氢原子或选自 $-\text{CH}_2-\text{COOR}^8$ 、 $-\text{COOR}^8$ 、 $-\text{CONHR}^8$ 、 $-\text{CON}(\text{R}^8)_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{PO}(\text{OR}^8)_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^8$ 和 $-\text{SO}_2\text{OR}^8$ 的基团,和

[0053] 基团 R^8 是任选地具有至少一个杂原子的具有1至20个碳原子的烃基基团。

[0054] 合适的氨基硅烷AS的例子是伯氨基硅烷如3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基二甲氧基甲基硅烷;仲氨基硅烷如N-丁基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷;伯氨基硅烷如3-氨基丙基三甲氧基硅烷或3-氨基丙基二甲氧基甲基硅烷与迈克尔受体如丙烯腈、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸酰胺、马来酸二酯和富马酸二酯、柠康酸二酯和衣康酸二酯的迈克尔式加成反应产物,例如N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)氨基琥珀酸二甲酯和二乙酯;以及在硅上具有乙氧基或异丙氧基基团(优选是乙氧基基团)而不具有甲氧基基团的所述氨基硅烷的类似物。

[0055] 特别合适作为氨基硅烷AS的是仲氨基硅烷,特别是其中式(II)中的R⁴不是H的氨基硅烷AS。优选的是迈克尔式加合物,特别是N-(3-三甲氧基甲硅烷基-丙基)-氨基-琥珀酸二乙酯、N-(3-三乙氧基甲硅烷基-丙基)-氨基-琥珀酸二乙酯和N-(3-三异丙氧基甲硅烷基-丙基)-氨基-琥珀酸二乙酯。

[0056] 迈克尔-受体是这样的化合物,其包含通过电子受体基团活化的双键并且因此能够与伯氨基基团(NH₂-基团)以与迈克尔加成类似的方式进入亲核加成反应(杂原子迈克尔加成)。

[0057] 作为用于制备硅烷官能的聚氨酯聚合物P1的含有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物合适的是例如通过至少一种多元醇与至少一种多异氰酸酯,特别是二异氰酸酯的反应得到的聚合物。此种反应可以如下进行,使多元醇和多异氰酸酯用普通的方法,例如在50℃至100℃下,任选地在使用合适的催化剂的情况下进行反应,其中所述多异氰酸酯如此计量加入,使得异氰酸酯基团与多元醇的羟基基团的比例以化学计量过量存在。

[0058] 特别地,多异氰酸酯的过量如此选择,使得在多元醇的所有羟基基团的反应后在得到的聚氨酯聚合物中剩下的游离异氰酸酯基团的含量是0.1至5重量%,优选0.1至2.5重量%,特别优选0.2至1重量%,基于聚合物的总重量。

[0059] 优选的是具有所述游离异氰酸酯基团含量的聚氨酯聚合物,其由二异氰酸酯与高分子量的二醇以1.5:1至2.2:1的NCO:OH比例的反应得到。

[0060] 用于制备聚氨酯聚合物的合适的多元醇特别是聚醚多元醇、聚酯多元醇和聚碳酸酯多元醇以及这些多元醇的混合物。特别合适的是聚氧亚乙基多元醇和聚氧亚丙基多元醇,特别是聚氧亚乙基二醇、聚氧亚丙基二醇、聚氧亚乙基三醇和聚氧亚丙基三醇。

[0061] 特别合适的是具有低于0.02mEq/g不饱和度和范围在1000至30000g/mol的平均分子量的聚氧亚烷基二醇或聚氧亚烷基三醇,以及具有400至20000g/mol的平均分子量的聚氧亚乙基二醇、聚氧亚乙基三醇、聚氧亚丙基二醇和聚氧亚丙基三醇。同样特别合适的是所谓的环氧乙烷封端(“EO封端”,环氧乙烷封端)的聚氧亚丙基多元醇。

[0062] 此外合适的是羟基基团封端的聚丁二烯多元醇,例如通过1,3-丁二烯和烯丙醇的聚合或通过聚丁二烯的氧化制备的那些,以及其氢化产物。

[0063] 此外合适的是苯乙烯-丙烯腈接枝的聚醚多元醇,例如以商品名Lupranol®由德国Elastogran GmbH公司商业可得。

[0064] 作为聚酯多元醇特别合适的是具有至少两个羟基基团,并且按照已知的方法制备的聚酯,所述方法特别是羟基羧酸的缩聚反应或者脂族和/或芳族聚羧酸与二元或多元醇的缩聚反应。

[0065] 作为聚碳酸酯多元醇特别合适的是通过例如上述的用于生成聚酯多元醇的醇与二烷基碳酸酯如二甲基碳酸酯、二芳基碳酸酯如二苯基碳酸酯或光气直接反应的那些。特别合适的是聚碳酸酯二醇,特别是无定形聚碳酸酯二醇。

[0066] 其他合适的多元醇是聚(甲基)丙烯酸酯多元醇。

[0067] 此外合适的是多羟基官能的脂肪和油,例如天然脂肪和油,特别是蓖麻油,或者通过天然脂肪和油的化学改性得到的,所谓的油化学多元醇,例如通过不饱和油的环氧化和随后的与羧酸或醇的开环得到的环氧聚酯或环氧聚醚,或者通过不饱和油的氢甲酰化和氢化得到的多元醇。

[0068] 此外合适的是多元醇,其由天然脂肪和油通过降解过程如醇解或臭氧降解和随后的如此得到的降解产物或其衍生物的化学键合,例如通过酯交换或二聚反应得到。合适的天然脂肪和油的降解产物特别是脂肪酸和脂肪醇以及脂肪酸酯特别是甲酯(FAME),其例如可以通过氢甲酰化和氢化衍生成为羟基脂肪酸酯。

[0069] 此外同样合适的是聚烃多元醇,也被称为低聚烃醇,例如多羟基官能的乙烯-、丙烯-、乙烯-丁烯或乙烯-丙烯-二烯-共聚物,其例如由美国Kraton Polymers公司制造的那些,或者来自二烯和乙烯基单体的聚羟基官能的共聚物,所述二烯如1,3-丁二烯或二烯混合物和所述乙烯基单体如苯乙烯、丙烯腈或异丁烯,或者聚羟基官能的聚丁二烯多元醇,例如通过1,3-丁二烯与烯丙醇的共聚反应制备并且也可以氢化的那些。

[0070] 此外合适的是聚羟基官能的丙烯腈/丁二烯-共聚物,例如可以由环氧化物或氨基醇和羧基封端的丙烯腈/丁二烯-共聚物(其以名称 **Hypro**[®] CTBN由美国Emerald Performance Materials,LLC商业可得)制备的那些。

[0071] 此种所述的多元醇优选具有250至30000g/mol的平均分子量,特别是1000至30000g/mol,和范围是1.6至3的平均OH官能度。

[0072] 特别合适的多元醇是聚酯多元醇和聚醚多元醇,特别是聚氧亚乙基多元醇、聚氧亚丙基多元醇和聚氧亚丙基-聚氧亚乙基多元醇,优选聚氧亚乙基二醇、聚氧亚丙基二醇、聚氧亚乙基三醇、聚氧亚丙基三醇、聚氧亚丙基-聚氧亚乙基二醇和聚氧亚丙基-聚氧亚乙基三醇。

[0073] 除了所述的多元醇之外,当制备具有末端的异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物时,还可以一起使用少量的低分子量二元或多元醇,例如1,2-乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、新戊二醇、二乙二醇、三乙二醇、异构的二丙二醇和三丙二醇、异构的丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、十一烷二醇、1,3-和1,4-环己烷二甲醇、氢化的双酚A、二聚的脂肪醇、1,1,1-三羟甲基乙烷、1,1,1-三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、糖醇如木糖醇、山梨醇或甘露醇、糖如蔗糖、其他更高级醇、上述二元和多元醇的低分子量的烷氧基化产物,以及上述醇的混合物。

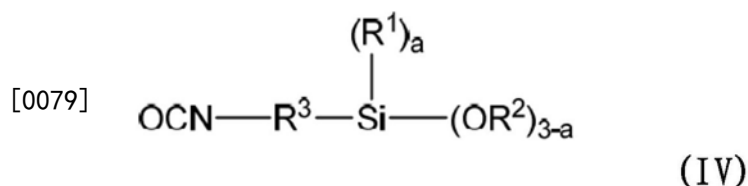
[0074] 作为用于制备聚氨酯聚合物的多异氰酸酯可以使用市售的多异氰酸酯,特别是二异氰酸酯。

[0075] 合适的二异氰酸酯例如是1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、2-甲基五亚甲基-1,5-二异氰酸酯、2,2,4-和2,4,4-三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯(TMDI)、1,12-十二亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸-和赖氨酸酯二异氰酸酯、环己烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸基甲基-环己烷(=异佛尔酮二异氰酸酯或IPDI)、全氢-2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和全氢-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,4-二异氰酸基-2,2,6-三甲基环己烷(TMCIDI)、1,3-和1,4-二(异氰酸基甲基)环己烷、间-和对-亚二甲苯基二异氰酸酯(m-和p-XDI)、间-和对-四甲基-1,3-亚二甲苯基二异氰酸酯、间-和对-四甲基-1,4-亚二甲苯基二异氰酸酯、双(1-异氰酸基-1-甲基乙基)萘、2,4-和2,6-亚甲苯二异氰酸酯(TDI)、4,4'-、2,4'-和2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、1,3-和1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,3,5,6-四甲基-1,4-二异氰酸基苯、萘基-1,5-二异氰酸酯(NDI)、3,3'-二甲基-4,4'-二异氰酸基联苯(TODI)、上述异氰酸酯的低聚物和聚合物,以及上述异氰酸酯的任意混合物。

[0076] 合适的硅烷官能的聚合物P1例如是商业可得的来自德国Hanse Chemie AG公司的商标名为Polymer ST的,例如Polymer ST50,以及来自德国Bayer MaterialScience AG公司的商标名为Desmoseal[®]的。

[0077] 在第二优选的实施方式中,硅烷官能的聚合物P是硅烷官能的聚氨酯聚合物P2,其通过异氰酸基硅烷IS与具有对于异氰酸酯基团有反应性的官能末端基团的聚合物反应得到,所述官能末端基团特别是羟基基团、巯基基团和/或氨基基团。此反应在异氰酸酯基团与对于异氰酸酯基团有反应性的官能末端基团的化学计量比例为1:1的情况下,或者在对于异氰酸酯基团有反应性的官能末端基团轻微过量的情况下,例如在20℃至100℃温度下,任选地使用催化剂的情况下进行。

[0078] 作为异氰酸基硅烷IS合适的是式(IV)的化合物。



[0080] 其中,R¹、R²、R³和a如上述对式(I)的硅烷基团所定义的,包括优选的实施方式。

[0081] 合适的式(IV)的异氰酸酯硅烷IS的例子是异氰酸基甲基三甲氧基硅烷、异氰酸基甲基二甲氧基甲基硅烷、3-异氰酸基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸基丙基二甲氧基甲基硅烷,和它们的在硅上具有乙氧基或异丙氧基基团而不具有甲氧基基团的类似物,特别是具有乙氧基基团的。

[0082] 优选地,聚合物具有羟基基团作为对于异氰酸酯基团有反应性的官能末端基团。作为具有羟基基团的聚合物一方面来说合适的是所述的高分子量聚氧亚烷基多元醇,优选聚氧亚丙基二醇,其具有低于0.02mEq/g的不饱和度并且具有4000至30000g/mol的平均分子量,特别是具有8000至30000g/mol的平均分子量的那些。

[0083] 另一方面还合适用于与式(IV)的异氰酸基硅烷IS反应的是具有羟基基团,特别是羟基基团封端的聚氨酯聚合物。此种聚氨酯聚合物通过至少一种多异氰酸酯与至少一种多元醇的反应得到。此反应可以由此进行,使得多元醇与多异氰酸酯以常规方法例如在50℃至100℃的温度下任选地使用合适的催化剂发生反应,其中多元醇如此计量加入,使得其羟基基团与多异氰酸酯的异氰酸酯基团的比例以化学计量过量存在。优选地,羟基基团与异氰酸酯基团的比例是1.3:1至4:1,特别是1.8:1至3:1。

[0084] 与之前提及的合适用于制备具有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物的相同的多元醇和多异氰酸酯适合于此反应,所述聚氨酯聚合物用于制备硅烷官能的聚氨酯聚合物P1。

[0085] 合适的硅烷官能的聚合物P2例如是商业可得的来自美国Momentive Performance Materials Inc.的商品名SPUR+1010LM、1015LM和1050MM,以及来自德国Wacker Chemie AG的商品名Geniosil[®] STP-E15、STP-E10和STP-E35。

[0086] 在第三优选的实施方式中,硅烷官能的聚合物P是硅烷官能的聚合物P3,其通过具有末端双键的聚合物例如聚(甲基)丙烯酸酯聚合物或聚醚聚合物特别是烯丙基封端的聚氧亚烷基聚合物的氢化硅烷化反应得到,例如在US 3,971,751和US 6,207,766中描述,在此包括其全部的公开。

[0087] 合适的硅烷官能的聚合物P3例如是商业可得的来自日本Kaneka Corp.的商品名MS Polymer™ S203H、S303H、S227、S810、MA903和S943、Silyl™ SAX220、SAX350、SAX400和SAX725、Silyl™ SAT350和SAT400,以及XMAP™ SA100S和SA310S,以及来自日本Asahi Glass Co,Ltd.公司的商品名**Excestar®**S2410、S2420、S3430、S3630、W2450和MSX931。

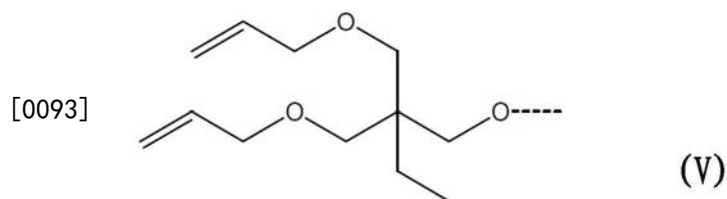
[0088] 硅烷官能的聚合物P在密封剂中的含量可以在宽范围内变化。通常,硅烷官能的聚合物P在密封剂中的含量是5至80重量%,优选10至60重量%,更优选15至50重量%。

[0089] 根据本发明的密封剂还包含至少一种用于硅烷官能的聚合物P的交联的催化剂。可以使用本领域技术人员已知的普通的催化剂。所述催化剂优选是金属催化剂和/或含氮的催化剂。

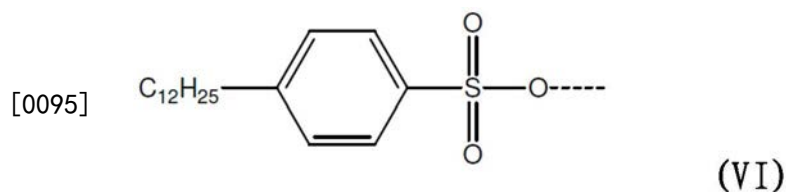
[0090] 根据本发明的密封剂基本上不含有有机锡化合物。特别地,组合物的锡含量低于0.06重量%,特别是低于0.01重量%。根据本发明的密封剂优选完全不含有有机锡化合物和/或完全是无锡的,即所述密封剂不含有锡化合物并且也不含有单质或离子形式的锡。

[0091] 合适的金属催化剂例如是有机钛酸酯、有机锆酸酯和有机铝酸酯。所述有机钛酸酯、有机锆酸酯和有机铝酸酯优选含有配体,其选自烷氧基团、磺酸酯基团、羧酸酯基团、二烷基磷酸酯基团、二烷基焦磷酸酯基团和乙酰丙酮基团,其中所有配体可以彼此相同或不同。在下文描述的式中,虚线表示氧与金属之间的键。

[0092] 作为烷氧基基团合适的是例如异丁氧基、正丁氧基、异丙氧基、乙氧基和2-乙基己氧基。特别合适的是所谓的新烷氧基-取代基特别是式(V)的烷氧基基团。

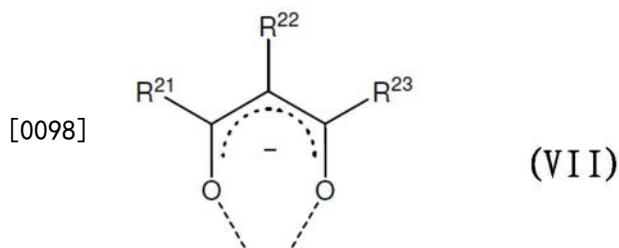


[0094] 证实了合适的磺酸酯基团特别是芳族磺酸酯,其芳族部分被烷基基团取代。优选的磺酸是式(VI)的基团。



[0096] 证实了特别合适的羧酸酯基团是例如脂肪酸的羧酸酯。优选的羧酸酯是癸酸酯、硬脂酸酯和异硬脂酸酯。

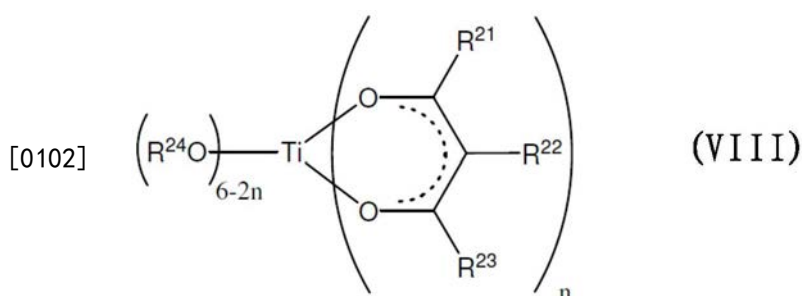
[0097] 所述有机钛酸酯、有机锆酸酯和有机铝酸酯特别优选具有至少一个多齿配体作为配体,所述多齿配体也被称作螯合配体。所述多齿配体优选是二齿配体。优选地,二齿配体是式(VII)的配体



[0099] 其中,基团 R^{21} 是氢原子或者直链或支化的具有1至8个碳原子的烷基基团,特别是甲基基团,基团 R^{22} 是氢原子或者直链或支化的具有1至8个碳原子的任选具有杂原子的烷基基团,特别是氢原子,和

[0100] 基团 R^{23} 是氢原子或者具有1至8个,特别是1至3个碳原子的烷基基团或者直链或支化的具有1至8个,特别是1至3个碳原子的烷氧基基团。

[0101] 优选的催化剂是有机钛酸酯,特别是式(VIII)的有机钛酸酯



[0103] 其中,基团 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 如上述式(VII)中定义的,

[0104] 基团 R^{24} 是直链或支化的具有2至20个碳原子的烷基基团,特别是异丁基或异丙基基团,和

[0105] n 是1或2,特别是2。

[0106] 优选的是式(VIII)的有机钛酸酯,其中 R^{21} 是甲基基团, R^{22} 是氢原子, R^{23} 是甲基基团或甲氧基或乙氧基基团, R^{24} 是异丁基或异丙基基团。

[0107] 其他合适的有机钛酸酯是具有一个或多个氨基醇化物-配体,特别是三乙醇胺或2-((2-氨基乙基)氨基)乙醇,和具有一个或多个醇化物配体的钛(IV)-络合物,具有四个醇化物-配体的的钛(IV)-络合物,以及更高度缩合的有机钛酸酯,特别是低聚的钛(IV)酸四丁酯,其也被称为聚丁基钛酸酯。

[0108] 具体的例子是双(乙酰乙酸乙酯基)二异丁氧基钛(IV)、双(乙酰乙酸乙酯基)二异丙氧基钛(IV)、双(乙酰丙酮基)-二异丙氧基钛(IV)、双(乙酰丙酮基)二异丁氧基钛(IV)、三(氧乙基)-氨基异丙氧基钛(IV)、双[三(氧乙基)氨基]二异丙氧基钛(IV)、双(2-乙基己烷-1,3-二氧)钛(IV)、三[2-((2-氨基乙基)氨基)乙氧基]-乙氧基钛(IV)、双(新戊基(二烯丙基)氧-二乙氧基钛(IV)、四丁醇钛(IV)、四-(2-乙基己基氧)钛酸酯、四(异丙氧基)钛酸酯和聚丁基钛酸酯。

[0109] 有机钛酸酯具有可以达到更高的交联速度的优点。

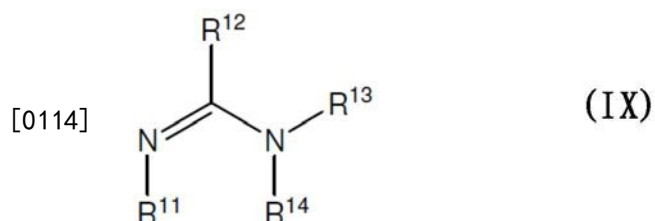
[0110] 合适的有机钛酸酯例如由美国DuPont公司以商品名**Tyzor®**AA、GBA、GB0、AA-75、AA-65、AA-105、DC、BEAT、BTP、TE、TnBT、KTM、TOT、TPT或IBAY商业可得,或者由瑞士TensoChema AG以商品名Tytan™15 PBT、TET、X85、TAA、ET、S2、S4或S6商业可得,和来自

Kenrich Petrochemicals的**Ken-React**[®]KR TTS、7、9QS、12、26S、33DS、38S、39DS、44、134S、138S、133DS、158FS或**LICA**[®]44。

[0111] 有机锆酸酯是商业可得的,例如来自Kenrich Petrochemicals公司。合适的有机锆酸酯例如是**KenReact**[®]NZ 38J、NZ TPPJ、KZ OPPR、KZ TPP、NZ 01、NZ 09、NZ 12、NZ38、NZ 44、NZ 97。其他合适的有机锆酸酯由瑞士Johnson Matthey&Brandenberger AG公司以商品名Snapcure[™] 3020、3030、1020商业可得。合适的有机铝酸酯例如是由德国Worlée-Chemie GmbH公司以商品名**K-Kat**[®]5218商业可得。

[0112] 作为催化剂合适的含氮的化合物是例如胺,如特别是N-乙基二异丙基胺、N,N,N',N'-四甲基亚烷基二胺、聚氧亚烷基胺、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷;氨基硅烷如3-氨基-丙基三甲氧基硅烷、3-氨基-丙基-二甲氧基甲基硅烷、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、N-(2-氨基乙基)-N'-[3-(三甲氧基甲基硅烷基)丙基]亚乙基二胺,以及其在硅上具有乙氧基或异丙氧基而不具有甲氧基基团的类似物。

[0113] 特别优选地,根据本发明的密封剂包含至少一种含氮的化合物作为催化剂,其具有至少一个脒基集团。在此特别是式(IX)的化合物



[0115] 其中,基团R¹¹是氢原子、具有1至10个碳原子的一价烃基基团,或者与R¹⁴共同是任选地取代的具有1至10个碳原子的二价烃基基团,基团R¹²是氢原子、具有1至12个碳原子,任选地具有环状或芳族部分和任选地具有一个或多个杂原子的一价烃基基团、氨基基团,或者与R¹³共同是任选地取代的具有1至10个碳原子的二价烃基基团,

[0116] R¹³是氢原子、具有1至12个碳原子,任选地具有环状或芳族部分和任选地具有一个或多个杂原子的一价烃基基团,或者与R¹²共同是任选地取代的具有1至10个碳原子的二价烃基基团,和

[0117] 基团R¹⁴是氢原子、具有1至10个碳原子的一价烃基基团,或者与R¹¹是任选地取代的具有1至10个碳原子的二价烃基基团。

[0118] 具有杂原子的基团R¹²和/或R¹³例如是具有硅烷基团的烷基基团,如烷基三烷氧基硅烷基团,其中所述硅烷基团优选不具有甲氧基基团。

[0119] 优选地,具有至少一个脒基集团的化合物是胍、咪唑、咪唑啉、脒,优选是双环脒,或此种化合物的衍生物。此种衍生物例如是取代的咪唑或咪唑啉,特别是具有硅烷基团的咪唑或咪唑啉,其中所述硅烷基团优选不具有甲氧基基团。

[0120] 优选地,所述脒是双环脒,特别是在双环成分中具有9、10、11或12个碳原子。此种化合物的优点是,其具有更高的反应性并且因此其含量可以保持得相对低。由此,此种化合物由已固化的组合物中的渗出物反而能够降低。

[0121] 例子是脒,如1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂双环

[4.3.0] 壬-5-烯 (DBN)、6-二丁基氨基-1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯;甲基三氮杂双环癸烯、胍如四甲基胍、2-胍基苯并咪唑、乙酰丙酮胍、1,3-二-邻-甲苯基胍、1,3-二苯基胍、甲苯基二胍、2-叔-丁基-1,1,3,3-四甲基胍;和咪唑如N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-4,5-二氢咪唑和N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-4,5-二氢咪唑。

[0122] 特别合适的还有不同催化剂的组合,特别是至少一种金属催化剂和至少一种含氮化合物的组合,所述含氮化合物具有至少一个脒基基团。

[0123] 作为催化剂优选的是有机钛酸酯、胺和具有至少一个脒基基团的化合物,如脒,特别是双环脒、胍和咪唑,和它们的组合,其中脒,特别是双环脒,和有机钛酸酯是更加优选的。特别优选的是脒,特别是双环脒,其中至少一种脒,特别是双环脒,与至少一种有机钛酸酯的组合是更加优选的。当硅烷官能的聚合物P具有式(I)的硅烷基团,其中R²是乙基基团时,此种组合是特别优选使用的。

[0124] 在密封剂中催化剂的含量可以在宽范围内变化,但优选是全部组合物的0.01至5重量%,特别是0.05至3重量%,优选是0.1至2重量%,最优选是0.2至1重量%。

[0125] 根据本发明的密封剂还包含任选地至少一种增塑剂,其中使用增塑剂是优选的。合适的增塑剂的例子是有机羧酸的酯或其酸酐,如脂肪酸烷基酯、邻苯二甲酸酯(例如邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二异壬酯或邻苯二甲酸二异癸酯)、己二酸酯(例如己二酸二辛酯)、壬二酸酯和癸二酸酯、多元醇(例如聚氧亚烷基多元醇或聚酯多元醇)、有机磷酸酯和磺酸酯、矿物油或聚丁烯。

[0126] 但是,所述密封剂优选不含有含邻苯二甲酸酯的化合物,即密封剂特别是不含有含邻苯二甲酸酯的增塑剂,其通常在根据现有技术的密封剂中使用。

[0127] 作为增塑剂优选使用的是脂肪酸烷基酯、酚类的烷基磺酸酯、矿物油、基于再生原料的增塑剂,其同样可以是脂肪酸烷基酯,或者它们的组合。在优选的实施方式中,密封剂含有至少10重量%的一种或多种基于再生原料的增塑剂,其中所述密封剂还可以含有一种或多种其他不基于再生原料的增塑剂。

[0128] 基于再生原料的增塑剂的例子是植物油(如菜籽油、大豆油和棕榈油),和植物油的酯,特别是甲酯,如菜籽油甲酯、大豆甲酯和棕榈油甲酯。

[0129] 不基于再生原料但不含邻苯二甲酸酯的增塑剂的例子是1,2-环己烷二羧酸二异壬酯、来自Solutia的**Solusolv**[®] 2075、来自Eastman Chemical Company的**Benzoflex**[®]产品和酚类的烷基磺酸酯如来自Lanxess的**Mesamol**[®]。

[0130] 所述增塑剂特别优选地含有1,2-环己烷二羧酸二异壬酯、酚类的烷基磺酸酯如**Mesamol**[®]、菜籽油甲酯或其组合,其中优选使用1,2-环己烷二羧酸二异壬酯和菜籽油甲酯的组合。

[0131] 在密封剂中增塑剂的总量(如果使用的话)可以在宽范围内变化,但其量是例如10至80重量%,优选是20至60重量%,基于全部密封剂,在一个优选的实施方式中,至少1重量%,合适的是不超过20重量%是基于再生原料的增塑剂,基于全部密封剂。

[0132] 密封剂可以任选地含有至少一种填料,其通常是优选的。所述填料既影响没有固化的组合物的流变性质,也影响已固化的组合物的机械性能和表面品质。

[0133] 合适的填料的例子是无机和有机填料,例如天然、研磨或沉淀的碳酸钙,其任选地

用脂肪酸,特别是硬脂酸涂覆,硫酸钡(BaSO₄,也被称作重土或重晶石)、煅烧高岭土、氧化铝、氢氧化铝、二氧化硅,特别是来自热解过程的高度分散的二氧化硅,炭黑,特别是工业制备的炭黑(Carbon Black)、PVC-粉末或空心球。优选的填料是碳酸钙、煅烧高岭土、炭黑、高度分散的二氧化硅以及阻燃填料,如氢氧化物或水合物,特别是铝的氢氧化物或水合物,优选是氢氧化铝。完全可能的并且甚至可以是优点的是,使用不同填料的混合物。密封剂优选包含沉淀的涂覆的碳酸钙作为填料,其中在一个特定的实施方式中,在密封剂中只含有沉淀的涂覆的碳酸钙而不含有其他填料。

[0134] 在密封剂中填料的总量(如果使用的话)可以在宽范围内变化,但其量是80至10重量%,优选60至20重量%,基于全部密封剂。

[0135] 密封剂可以任选地含有至少一种流变改性剂,如增厚剂或触变剂,例如本领域的脲化合物,其在WO 02/48228 A2的第9至11页被描述为触变剂(“Thixotropy endowing agent”),聚酰胺蜡、膨润土或气相二氧化硅;有机改性的蓖麻油和酰胺蜡或其组合。所述有机改性的蓖麻油可以是氢化蓖麻油或其他蓖麻油衍生物。商业可得的有机改性的蓖麻油的例子是**Thixatrol**[®]ST。

[0136] 在一个特定的优选实施方式中,密封剂包含有机改性的蓖麻油作为触变剂和沉淀的涂覆的碳酸钙作为填料,其中所述密封剂优选只含有沉淀的涂覆的碳酸钙作为填料并且没有其他填料。所述沉淀的涂覆的碳酸钙优选是沉淀的碳酸钙,其用至少一种脂肪酸,特别是硬脂酸涂覆。商业可得的沉淀的涂覆的碳酸钙的例子是Socal U1S2。此种特定的密封剂的优选实施方式出人意料地满足了标准ASTM C719等级50的要求。

[0137] 在此,在密封剂中优选含有2至15重量%,更优选5至10重量%的有机改性的蓖麻油和/或优选10至50重量%,更优选15至45重量%的沉淀的涂覆的碳酸钙,基于全部密封剂。

[0138] 在此种特定的优选实施方式中,至少一种硅烷官能的聚合物P优选是硅烷官能的聚氨酯聚合物,特别是上述硅烷官能的聚氨酯聚合物P1和P2中的至少一种。

[0139] 此外,根据本发明的密封剂还可以含有其他成分。此种成分例如是溶剂;纤维,例如来自聚乙烯;染料;颜料;增附剂,例如环氧硅烷、(甲基)丙烯酸硅烷、上述硅烷与伯氨基硅烷的脱水硅烷或加合物,以及氨基硅烷或脲硅烷;交联剂,例如硅烷官能的低聚物和聚合物;干燥剂,例如乙烯基三甲氧基硅烷、 α -官能硅烷如N-(甲硅烷基甲基)-O-甲基-氨基甲酸酯,特别是N-(甲基二甲氧基甲硅烷基甲基)-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-、N-环己基-和N-烷基硅烷、邻甲酸酯、氧化钙或分子筛;稳定剂,例如抗热、光和UV-辐射;阻燃物质;表面活性物质如润湿剂;流动控制剂、除气剂或消泡剂;生物灭杀剂如除藻剂、除真菌剂或菌类生长抑制物质;以及其他在湿固化的组合物中普遍使用的物质。

[0140] 优选的是,根据本发明的密封剂含有至少一种增附剂,特别是氨基硅烷,其也在之前描述用于制备氨基官能的聚合物P。在此,增附剂的含量优选是0.01至3重量%,基于全部密封剂。

[0141] 此外,根据本发明的密封剂可以包含润湿剂和/或分散剂。此外,可以任选地使用所谓的反应性稀释剂,其在密封剂的固化时,特别是通过与硅烷基团的反应,合并入聚合物基质。

[0142] 在一个特别优选的实施方式中,密封剂包含

[0143] a) 20至30重量%的至少一种硅烷官能的聚合物P,特别是 γ -硅烷-封端的聚合物,其中所述硅烷官能的聚合物P优选在固化时不解离甲醇,

[0144] b) 0.01至2重量%的至少一种用于硅烷官能的聚合物P的交联的催化剂,特别是具有至少一个脒基团的化合物,特别是双环脒,和/或有机钛酸酯,优选是具有至少一个脒基团的化合物,特别是双环脒基团,和有机钛酸酯的组合,

[0145] c1) 0至50重量%的,特别是1至20重量%的,优选5至15重量%的至少一种基于再生原料的增塑剂,所述再生原料是例如植物油和/或植物油的酯,特别是菜籽油甲酯,

[0146] c2) 0至50重量%的至少一种不基于再生原料的增塑剂,特别是矿物油、酚类的烷基磺酸酯、脂肪酸烷基酯或其组合,优选1,2-环己烷二羧酸二异壬酯,和

[0147] d) 10至60重量%的至少一种填料,

[0148] 其中,所述密封剂优选是在固化时不释放甲醇的密封剂。

[0149] 此外,在已固化状态下,所述密封剂优选满足下列条件的至少一个:

[0150] a) 高于300%的断裂拉伸,根据DIN 53504测定,

[0151] b) 10至40的肖氏A-硬度,根据DIN 53505测定,

[0152] c) 20至360分钟的结皮时间。

[0153] 给出的值的测量方法会在实施例的范围内具体说明。

[0154] 根据本发明的密封剂特别适合用作建筑密封剂,特别是作为外墙密封剂。其特别适合作为根据ISO 11600的等级25LM的建筑密封剂。在一个实施方式中,所述密封剂适合用作根据ASTM C719等级50的密封剂。

[0155] 在一个特别优选的实施方式中,密封剂a) 不含邻苯二甲酸酯化合物,b) 不含锡,c) 在固化时不解离出甲醇,d) 含有再生原料或基于再生原料的化合物,如以上作为增塑剂描述的基于再生原料的增塑剂。

[0156] 所述密封剂优选在隔绝湿气的情况下制备并保存。所述密封剂通常是储存稳定的,也就是说,其可以在隔绝湿气的情况下在合适的包装或构造中例如桶、袋或料筒,在数月至一年和更长的时间范围内保存,而不在其应用性质或其固化后的性质方面发生与使用相关程度的变化。储存稳定性通常通过测量粘度或挤出力测定。

[0157] 在施用根据本发明的密封剂时,密封剂中含有的硅烷基团与湿气接触。硅烷基团具有在于湿气接触时水解的特性。在此,形成有机硅烷醇,并通过随后的缩合反应形成有机硅氧烷。此种通过使用催化剂或促进剂可以加速的反应的结果是使密封剂最终固化。此过程也被称为交联。

[0158] 对于固化必需的水可以源自空气(空气湿气)或者密封剂也可以与含有水的组分接触,例如通过涂抹,例如用抹平工具,或者通过喷涂,或者在施用向密封剂中加入含有水的组分,例如以含有水的糊料形式。

[0159] 根据本发明的密封剂例如合适用于施用在混凝土、砂浆、砖、瓦、石膏、天然石材如花岗岩或大理石、玻璃、玻璃陶瓷、金属或金属合金、木材、塑料和漆上,其中施用在建筑材料上是特别优选的。

[0160] 根据本发明的密封剂优选在5至45℃的温度范围内施用,并且也在此条件下固化。

[0161] 此外,本发明涉及已固化的密封剂,其由根据本发明的密封剂在通过水,特别是空

气湿气形式的水的固化后得到。

[0162] 用根据本发明的密封剂密封的对象优选是建筑物,特别是外墙。

实施例

[0163] 在下文中列出了实施例,其应当对本发明进一步说明。当然这些描述的实施例不应限制本发明。除非另外给出,给出的数量和百分数是基于重量的。

[0164] 测试方法

[0165] 根据DIN EN ISO 8339在100%的拉伸和23℃下测定割线模量。

[0166] 根据ISO 7389 (DIN-混凝土板、储存用于固化:28天,在23℃,50%相对空气湿度下)在100%拉伸下测定弹性恢复能力。为此借助两个特氟龙间隔物将两个混凝土板安置在聚乙烯膜上,使得产生中间空间(12×12×50mm),在其中填入待检测的密封剂。所述密封剂在上述条件下固化。之后根据DIN 51221,第2部分,等级1,将试样用拉伸强度测试机拉伸100%(距离从12到了24mm),并且插入宽度是24mm的金属制间隔物。用测试机夹住试样并在拉伸的位置保持24小时。最后,取出间隔物,将试样放置在滑石粉处理过的玻璃板上。1小时后,测量距离,并根据ISO 7389中的公式计算弹性恢复能力。

[0167] 根据DIN 53504 (拉伸速度:200mm/min)测定具有2mm的层厚度的在23℃和50%相对湿度下已固化14天的膜的拉伸强度、断裂拉伸和在0-100%拉伸的弹性模量。

[0168] 根据DIN 53515测定具有2mm的层厚度的在23℃和50%相对湿度下已固化7天的膜的抗撕裂性。

[0169] 在23℃和50%相对湿度下测定结皮时间(直至失去粘性的时间,“tack-free time”)。为了测定结皮时间,将一小部分室温的密封剂以约2mm的层厚度涂在纸板上,并测定直到首次用LDPE滴管轻微触碰粘合剂的表面在滴管上不再有残留物的持续时间。

[0170] 为了测定挤出力,将组合物填入内部涂漆的铝制料筒(外直径46.9mm,内直径46.2mm,长度215mm,开口15-M),并用Novelis Deutschland GmbH制造的聚乙烯塞子(直径46.1mm)气密性地封严。在23℃条件下经历了24小时调节后,将料筒打开并用挤压设备挤出。为此,在料筒螺口上拧上具有3mm内径开口的喷嘴。用挤压设备(Zwick/Roell Z005)测定将组合物以60mm/min的挤出速度挤出所必要的力。给出的值是测量了22mm、24mm、26mm和28mm的挤出路径之后的力的平均值。在30mm的挤出路径后停止测量。

[0171] 借助楔形体中的完全固化测定固化速度。为此使用特氟龙的楔形模具(楔形长度(L)300mm,楔形最大深度(d)10mm,楔形宽度10mm)。将没有气泡的密封剂过量地由楔形最深的点填充至楔形末尾。多余的密封剂用木制刮刀压入在模具边缘还存在的洞中,并将剩余的用刮刀刮去。将楔形储存在23℃和50%相对湿度下,并且在1、2、3、4和7天后测定固化完全程度。为此将现在已固化的密封剂的楔形的细端由模具中拉出如此的长度,直到在特氟龙模具上发现未固化的密封剂。确定已经固化的密封剂的长度mm(l)。最后,将密封剂重新放入模具中并稍微压实。用下述公式确定固化完全程度(所有值以mm): $D = (l \cdot d) / L$,其中D:固化完全程度,l:已经固化的密封剂的长度,L:楔形长度,d:最大楔形深度。

[0172] 根据DIN 53505测定在23℃和50%相对湿度下已固化14天的具有6mm的层厚度的试样体的肖氏A-硬度。

[0173] 对于实施例4和商业产品Sonolastic测试其是否满足根据ASTM C719等级50的要

求。

[0174] 具有乙氧基末端基团的硅烷官能的聚氨酯聚合物P-EtO的制备

[0175] 在氮气氛下将700g多元醇 **Acclaim**[®] 12200 (德国Bayer MaterialScience AG; 低单官能度 (low monol) 聚氧亚丙基二醇; OH-数11.0mg KOH/g; 水含量约0.02重量%)、32.1g异佛尔酮二异氰酸酯 (**Vestanat**[®] IPDI, 德国Evonik Degussa GmbH)、85.4g2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯 (Eastman TXIB[™]; 美国Eastman Chemical Company) 和0.1g三(新癸酸) 铋 (10重量%在德国BASF SE的**Hexamol1**[®] DINCH中) 在持续的搅拌下加热至90℃, 并保持在此温度下。在一小时的反应时间后, 借助滴定使游离异氰酸酯基团的含量达到0.7重量%。随后加入0.14mol (对应的是NCO基团与硅烷的化学计量的反应) 的反应性硅烷 (Int-EtO), 并在90℃下继续再搅拌2至3小时。只要借助IR-光谱法 (2275-2230cm⁻¹) 不再检测出游离的异氰酸酯, 就将反应中断。将产物冷却至室温 (23℃) 并在隔绝湿气的条件下保存 (理论聚合物含量=90%)。

[0176] 反应性硅烷Int-EtO (N-(3-三乙氧基甲硅烷基-丙基)-氨基-琥珀酸二乙酯) 如下制备: 先加入100g 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (**Dynasylan**[®] AMEO来自德国Evonik Degussa GmbH)。在充分的搅拌下在室温下缓慢加入77.8g 马来酸二乙酯 (瑞士Fluka Chemie GmbH), 并将混合物在60℃下搅拌12小时。

[0177] 具有甲氧基端基的硅烷官能的聚氨酯聚合物P-MeO的制备

[0178] 以与具有乙氧基端基的硅烷官能的聚氨酯聚合物P-EtO相同的方式制备具有甲氧基端基的硅烷官能的聚氨酯聚合物P-MeO, 除了使用反应性硅烷Int-MeO (N-(3-三甲氧基甲硅烷基-丙基)-氨基-琥珀酸二乙酯) 代替反应性硅烷Int-EtO。所述反应性硅烷Int-MeO以与反应性硅烷Int-EtO以相同的方式制备, 除了使用3-氨基丙基三甲氧基硅烷代替3-氨基丙基三乙氧基硅烷。

[0179] 触变剂TM的制备

[0180] 在真空混合器中, 先放入1000g 1,2-环己烷二羧酸二异壬基酯 (DINCH, **Hexamol1**[®] DINCH) 和160g 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (**Desmodur**[®] 44MC L, 德国Bayer MaterialScience AG) 并稍微加热。之后在强烈搅拌下缓慢滴入90g一丁胺。将产生的白色糊状物在真空和冷却下继续搅拌一小时。触变剂TM在80重量%的DINCH中含有20重量%的触变剂。

[0181] 密封剂的制备

[0182] 在真空混合器中, 以表1中相应地给出的重量份将硅烷官能的聚合物 (P-MeO或P-EtO)、增塑剂 (Hexamol1 DINCH和/或菜籽油甲酯)、触变剂 (TM或Thixatrol ST) 和乙烯基三甲氧基硅烷或乙烯基三乙氧基硅烷 (**Dynasylan**[®] VTMO和/或VTEO来自德国Evonik Degussa GmbH) 在5分钟内良好混合。之后将填料 (**Socal**[®] U1S2, 比利时Solvay SA和**Omyacarb**[®] 5-GU, 瑞士Omya AG) 在15分钟内在60℃下捏合。将加热关闭, 随后将剩下的成分 (催化剂、硅烷) 加入, 并在真空下在10分钟内将其加工为均匀的糊料。之后将其填入内壁涂漆的铝制活塞料筒。

[0183] 表1:以重量份的密封剂组成

[0184]		实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4
	<i>P-MeO</i>	25	25		25
[0185]	<i>P-EtO</i>			27	
	触变剂 <i>TM</i>			17	
	Thixatrol ST	8	8		8
	Dynasylan VTEO			2	
	Dynasylan VTMO	1.4	1		1.0
	Hexamol DINCH	10	6	7	12.5
	菜籽油甲酯	15	15		15
	Hydroseal G400H		5		
	Omyacarb 5 GU	20	24	20	
	Socal U1S2	20	15	25	38
	Tyzor IBAY			0.5	
	Tytan TAA		0.57		
	Lupragen N 700 (DBU)	0.03	0.03	0.5	0.03
	Silquest A-1891			1	
	Silquest A-1110	0.57	0.4		0.47

[0186] 密封剂配制剂的测试

[0187] 用上述给出的测试方法测试制得的配制剂。为了比较,以相同的方式测试下列同样基于硅烷官能的聚合物的商业产品:

[0188] Sikaflex Sikaflex®AT-Connection 来自 Sika
 Danalim Danalim®MS Byggefuge 552
 Ljungdahl Ljungdahl®MS 20 Polymeric Modehvid
 Sonolastic 具有 VLM Technology 的 Sonolastic®150 来自 BASF

[0189] 在下列表2中列出了结果。在表2中还包括在不同的配制剂或者商品名中是否存在有机锡催化剂和邻苯二甲酸酯增塑剂以及在固化时释放甲醇的信息。

[0190] 表2

[0191]

	割线模量 (23°C) 在 100%拉伸下 [MPa]	弹性恢复 能力 [%]	有 机 锡 催 化 剂	邻苯二甲 酸酯增塑 剂	在 固 化 时 释放甲醇
Sikaflex	0.35	75	是	是	是
Danalim	0.45	20	是	是	是
Ljungdahl	0.47	35	是	否	是
Sonolastic*	0.25	32	是	是	是
实施例 1	0.17	70	否	否	是
实施例 2	0.25	75	否	否	是
实施例 3	0.32	72	否	否	否
实施例 4*	0.20	73	否	否	是

[0192] *满足ASTM C719等级50

[0193] 研究制造的密封剂的性质。结果在表3中展示。

[0194] 表3

[0195]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
拉伸强度 [MPa]	14 天室温	0.7	1.0	1.5	0.9
断裂拉伸 [%]	14 天室温	500	770	420	600
割线模量 [MPa] 应力 24 h	28 天室温 (100%) 正常/内聚/粘附	0.17 正常	0.25 正常	0.32 正常	0.20 正常
耐撕裂性 [N/mm]	7 天室温	3.6	4.0	5.1	3.8
弹性模量 0-100% [MPa]	14 天室温	0.2	0.2	0.4	0.2
结皮时间 [min]	1 天室温	120	50	40	110
挤出力 [N]	1 天室温	230	286	650	245
固化完全 [mm]	1 天室温 2 天室温 3 天室温 4 天室温 7 天室温	2.8 5.5 6.8 8.1 9.2	3.6 5.5 6.9 8.0 9.8	2.7 4.2 5.1 7.8 8.9	3.0 5.4 6.7 8.2 9.3
肖氏 A	14 天室温	10	15	30	10
弹性恢复能力		70	75	72	73