

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08K 5/521

C08G 77/18 C08G 77/08



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98812538.2

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1153803C

[22] 申请日 1998.9.10 [21] 申请号 98812538.2

[30] 优先权

[32] 1997.12.22 [33] DE [31] 19757308.8

[86] 国际申请 PCT/EP1998/005777 1998.9.10

[87] 国际公布 WO1999/032551 德 1999.7.1

[85] 进入国家阶段日期 2000.6.22

[71] 专利权人 瓦克化学有限公司

地址 德国慕尼黑

[72] 发明人 诺曼·多施 鲁道夫·海因里希

奥斯温·佐默 斯特凡·奥伯耐德

沃尔夫冈·黑希特尔

审查员 朱 颖

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 通过除去醇可交联得到弹性体的有机聚硅氧烷组合物 成分的反应产物的烷氧基 RTV1 组合物。

[57] 摘要

本发明涉及制备以烷氧基为终端的有机聚硅氧烷的方法，其中(A)与(B)在(C)存在下反应，(A)是以HO为终端有机聚硅氧烷，(B)是具有至少3个烷氧基的烷氧基硅烷和/或其部分水解产物，而(C)是通式(I)的酸式磷酸酯： $(HO)_a OP(-O-[(CR_2^1)_b - O]_c [(CR_2^2)_d]_e - L - M)_{(3-a)}$ ，其中：a是1或2，R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>是氢、甲基或羟基，b和d是2或3，c是2-15之间的整数，e是0或1，L是选自-O-、-COO-、-OOC-、-CONR<sup>3</sup>-、-NR<sup>4</sup>CO-和-CO-的基团，R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>是氢或C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基，和M是单价的、任选被羟基-、氟-、氯-、溴-、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷氧基烷基-或氰基取代的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烃基团，前提条件是在任何碳原子上仅有一个基团R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>可以是羟基。本发明还涉及包括含有以烷氧基为终端的有机聚硅氧烷为基本

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

1、一种烷氧基 RTV1 组合物，其包括以烷氧基为终端的有机聚硅氧烷及作为缩合催化剂的锡、锌、铅、钛或铝的有机化合物，其中所述以烷氧基为终端的有机聚硅氧烷是(A)与(B)在(C)存在下通过以下反应制得的：

(A) 以 HO 为终端的有机聚硅氧烷，

(B) 通式 (III) 的烷氧基硅烷和/或其部分水解产物，

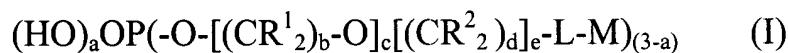


其中

$R^5$  和  $R^6$  是单价的、未被取代的或被氟-、氯-、溴-、 $C_1$ - $C_4$ -烷氧基烷基-或氰基-取代的  $C_1$ - $C_{13}$  烃基，而

$\mu$  是 0 或 1，

(C) 通式 (I) 的酸式磷酸酯



其中

$a$  是 1 或 2，

$R^1$  和  $R^2$  是氢、甲基或羟基，

b 和 d 是 2 或 3,

c 是 2-15 之间的整数,

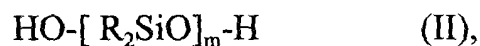
e 是 0 或 1,

L 是选自-O-、-COO-、-OOC-、-CONR<sup>3</sup>-、-NR<sup>4</sup>CO-和-CO-的基团,

R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 是氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基, 和

M 是单价的、未被取代的或被羟基-、氟-、氯-、溴-、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷氧基烷基-或氰基取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烃基团, 前提条件是在任何碳原子上仅有一个基团 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 可以是羟基。

2、根据权利要求 1 所述的烷氧基 RTV1 组合物, 其中所使用的以 HO 为终端的有机聚硅氧烷 (A) 包括通式 (II) 的线性  $\alpha, \omega$ -二羟基聚(二有机基)硅氧烷:



其中

R 是单价的、未被取代的或被氟-、氯-、溴-、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基烷基-或氰基-取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烃基, 和

m 具有一定的值, 该值对应于以 HO 为终端的有机聚硅氧烷(A)的粘度为 0.05—1000 Pa.s。

## 通过除去醇可交联得到弹性体的有机聚硅氧烷组合物

本发明涉及以烷氧基为终端的有机聚硅氧烷的制备和该有机聚硅氧烷作为烷氧基 RTV1 组合物中的一个成分的应用。

对于本发明的目的，术语有机聚硅氧烷希望包括二聚、低聚和聚合的硅氧烷。

在排除水汽的同时能够贮存且在室温下暴露于水汽时通过消除醇发生交联的有机聚硅氧烷组合物，称为烷氧基 RTV1 组合物，而且长时间以来是公知的。它们基本上由以有机基氧基为终端的有机聚硅氧烷以及作为其它成分的具有至少 3 个可水解基团的交联剂、催化剂、和必要时的添加剂组成。这些烷氧基 RTV1 体系的优点是在交联过程中作为分解产物释放出来的醇是无气味的、中性的而且对环境无害。

以烷氧基为终端的有机聚硅氧烷是通过以 HO 为终端的有机聚硅氧烷与烷氧基硅烷反应来制备的。这描述在例如 US-A-4,942,211 中。这一方法的缺点是反应在室温下需要几个小时的时间。在升高的温度下虽然反应时间缩短了，但是在所形成的以烷氧基为终端的有机聚硅氧烷能够与其它成分一起使用来制备烷氧基 RTV1 组合物之前，对于一些等待时间来说仍然显得太长。

已知的是以 HO 为终端的有机聚硅氧烷与烷氧基硅烷的反应能够由各种催化剂来促进。例如 EP-A-763 557 是在酸式磷酸二烷基酯存在

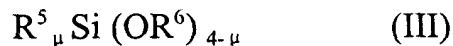
下进行反应。磷酸二烷基酯不得不在它们的反应之后用碱来减活，因为要不然以烷氧基为终端的有机聚硅氧烷将会解聚并丧失它们的交联能力。

本发明所依据的目的是寻求一种制备用于烷氧基 RTV1 组合物的以烷氧基为终端的有机聚硅氧烷的非常简单的方法。

本发明提供了制备以烷氧基为终端的有机聚硅氧烷的方法，其中(A)与(B)在(C)存在下反应：

(A) 以 HO 为终端的有机聚硅氧烷，

(B) 通式(III)的烷氧基硅烷或其部分水解产物，

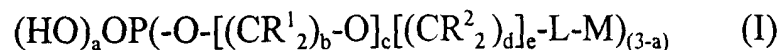


其中

$R^5$  和  $R^6$  是单价的、未被取代的或被氟-、氯-、溴-、 $C_1$ - $C_4$ -烷氧基烷基-或氰基-取代的  $C_1$ - $C_{13}$  烃基，和

$\mu$  是 0 或 1，

(C) 通式(I)的酸式磷酸酯



其中

a 是 1 或 2，

$R^1$  和  $R^2$  是氢、甲基或羟基，

b 和 d 是 2 或 3，

c 是 2-15 之间的整数，

e 是 0 或 1，

L 是选自 -O-、-COO-、-OOC-、-CONR<sup>3</sup>-、-NR<sup>4</sup>CO- 和 -CO- 的基团，

$R^3$  和  $R^4$  是氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基，和

M 是单价的、未被取代的或被羟基-、氟-、氯-、溴-、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷氧基烷基-或氰基取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烃基团，前提条件是在任何碳原子上仅有一个基团  $R^1$  和  $R^2$  可以是羟基。

该方法是在低至室温的温度下以极高的反应速率和选择性进行，所以，在混合组分(A)、(B)和(C)之后，立即将所形成的以烷氧基为终端的有机聚硅氧烷用作烷氧基 RTV1 组合物，如果需要的话在混合了其它成分之后。没有必要检查是否该反应已经完成。

这一方法的另一个优点是不会发生副反应，例如，观察到在线性有机聚硅氧烷中没有形成 T 单元或 Q 单元。

酸式磷酸酯(C)在反应之后不需要立即减活。

c 优选是 2—10 中的整数，尤其是 2、3、4 或 5。

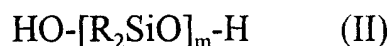
L 优选是 -O- 基团。

M 优选是未被取代的或被 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷氧基取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烃基，尤其是未被取代的 C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub> 烃基。

$R^1$  和  $R^2$  优选是氢。

b 和 d 优选是 2。

所使用的以 HO 为终端的有机聚硅氧烷(A)优选是具有通式(II)的线性  $\alpha, \omega$ -二羟基聚(二有机基硅氧烷):



其中

R 是单价的、未被取代的或被氟-、氯-、溴-、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -烷氧基烷基-或氰基-取代的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$  烃基, 和

m 具有一定的值, 该值对应于以 HO 为终端的有机聚硅氧烷(A)的粘度为 0.05—1000 Pa.s。

烃基 R 的实例是线性和环状的、饱和的和饱和的烷基, 如甲基, 芳基, 如苯基, 烷芳基, 如甲苯基, 和芳烷基, 如苄基。

优选的基团 R 是具有 1—6 个碳原子的未被取代的烃基, 尤其优选甲基。

有机聚硅氧烷(A)优选具有 100—700,000 mPa.s、尤其是 20,000—350,000 mPa.s 的粘度, 在每种情况下都是在 23°C 下测定。

烷氧基硅烷(B)的部分水解物是从 2—4 个烷氧基硅烷分子水解和缩合来产生的。部分水解物(B)的例子是六甲氧基二硅氧烷和六乙氧基二硅氧烷。

$\text{R}^5$  和  $\text{R}^6$  中每一个优选是未被取代的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烃基, 尤其是甲基、乙基或丙基。

通式(I)的酸式磷酸酯(C)对于由以烷氧基为终端的有机聚硅氧烷制备的烷氧基 RTV1 组合物而言是贮存稳定剂。具体而言,烷氧基 RTV1 组合物的结皮时间保持基本恒定和稳定,且抑制了变色。

在通式(I)至(III)中,所有的基团 R 和  $R^1-R^8$ 、以及所有的指数 a、b、c、d、e、m 和 p,相互独立地是相同的或不同的。

在所有的结构式中硅原子是四价的。例如,  $n+o$  不高于 4。

基于 500 重量份的以 HO 为终端有机聚硅氧烷(A),酸式磷酸酯(C)的用量是 0.1—50 重量份,尤其是 2—20 重量份。

烷氧基硅烷(B)优选按化学计量比率过量加入到以 HO 为终端的有机聚硅氧烷(A)中。为了使以 HO 为终端的有机聚硅氧烷(A)与烷氧基硅烷(B)的反应尽可能进行到完全,优选每 500 重量份以 HO 为终端的有机聚硅氧烷(A)使用 10—60 重量份、尤其是 20—50 重量份的烷氧基硅烷(B)。在反应过程中没有消耗的多余的烷氧基硅烷(B)留在以有机基氧基为终端的有机聚硅氧烷中和留在烷氧基 RTV1 组合物中并不是不利的,所以将会保留在反应产物中。多余的烷氧基硅烷(B)在烷氧基 RTV1 组合物中用作交联组分。

该反应优选在+20 至+50℃的温度、尤其是在室温下进行。取决于所使用的烷氧基硅烷(B),反应时间是 1—10 分钟。

反应速率首先取决于所使用的烷氧基硅烷(B)的反应活性,并其次取决于酸式磷酸酯(C)。

在室温下特别优选的反应时间是 2—5 分钟,而这对于由一步法制备 RTV1 组合物来说是尤其理想的。

本发明还涉及包括由上述方法制备的反应产物的烷氧基 RTV1 组合物，其中基本成分是以烷氧基为终端的有机聚硅氧烷。

除上述组分之外，该烷氧基 RTV1 组合物还可包括其它本身已知的组分。

当制备烷氧基 RTV1 组合物时优选添加的其它物质是双(三烷氧基甲硅烷基)-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 链烷，其中烷氧基是 OR<sup>6</sup>，例如双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷。

在制备烷氧基 RTV1 组合物时，也可使用缩合催化剂，增强填料，非增强填料，颜料，可溶性染料，香料，增塑剂，磷酸酯或由三甲基甲硅氧基封端的且在室温下为液体的二甲基聚硅氧烷，杀菌剂，树脂状有机聚硅氧烷，其包括由(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub> 单元和 SiO<sub>4/2</sub> 单元组成的那些，纯有机树脂，如丙烯腈、苯乙烯、氯乙烯或丙烯的均聚物或共聚物，其中这一类型的纯有机树脂、尤其是苯乙烯和丙烯酸正丁基酯的共聚物可由所述单体在各末端单元中有硅键合羟基的二有机基聚硅氧烷存在下的自由基聚合反应来产生，抗腐蚀剂，聚二醇(可以酯化和/或醚化)，氧化抑制剂，热稳定剂，溶剂，影响电性能的试剂如导电性炭黑，阻燃剂，光稳定剂和延长结皮时间的试剂如具有 SiC 键合的巯基烷基的硅烷，以及发泡剂，例如偶氮二甲酰胺。可添加的其它物质是增粘剂，优选氨基烷基官能化的硅烷，如 γ-氨基丙基三乙氧基硅烷。

优选使用缩合催化剂。根据本发明，烷氧基 RTV1 组合物可包括任何所需的缩合催化剂，它们目前已经在排除水的同时能够贮存且在室温下接触水分时交联成弹性体的那些组合物中使用。

这一类型的缩合催化剂的例子是锡、锌、锆、钛或铝的有机化合物。在这些缩合催化剂当中，优选钛酸丁酯和有机锡化合物，如二乙酸二正丁基锡和二月桂酸二正丁基锡，还优选二酰化二有机基锡与硅烷的反应产物，其每一分子都具有作为可水解基团的至少两个通过氧键接于硅的一价烃基和如果需要的话具有烷氧基取代基，或对于它的低聚物，在这一反应产物中的锡原子的全部价态是由基团 $\equiv\text{SiOSn}\equiv$ 中的氧原子和/或由 SnC-键合的单价有机基满足。

烷氧基 RTV1 组合物优选包括填料。填料的例子是非增强填料，即 BET 比表面积为至多  $50\text{ m}^2/\text{g}$  的填料，如石英，硅藻土，硅酸钙，硅酸锆，沸石，金属氧化物粉末，如氧化铝、氧化钛、氧化铁或氧化锌和/或它们的混合物，硫酸钡，碳酸钙，石膏，氮化硅，碳化硅，氮化硼，粉末玻璃和粉末塑料，如粉末聚丙烯腈；增强填料，即 BET 比表面积超过  $50\text{ m}^2/\text{g}$  的填料，如煅制氧化硅，沉淀硅石，炭黑，如炉黑或乙炔黑，和具有高 BET 比表面积的硅-铝混合氧化物；以及纤维状填料，如石棉和合成聚合纤维。

上述填料通过用有机硅烷和/或硅氧烷处理或用硬脂酸处理，或通过将羟基醚化形成烷氧基而得以疏水化。有可能使用一种类型的填料，或至少两种填料的混合物。

如果增强硅石用作唯一的填料，有可能制备透明的烷氧基 RTV1 组合物。

通常在空气中存在的水分足以使烷氧基 RTV1 组合物交联。如果需要，交联也有可能低于或高于室温的温度下进行，例如在  $-5$  至  $10$

°C，或在 30 至 50°C。

所以该新型烷氧基 RTV1 组合物尤其适合用作组合物例如用于密封接缝(包括垂直运动的接缝)，或用于密封例如建筑物、陆地车辆、水运工具或航空器中具有 10—40 mm 的清晰宽度的空隙，或在例如窗户的建造或展示柜的生产中用作粘合剂或油灰，以及用于生产保护涂料，或弹性体模制品，或用于电气或电子设备的绝缘。

在下面所述的实施例中，按百分比的全部数据都是以重量为基础的，除非另有说明。全部的粘度数据都是在 25°C 的温度下进行的。除非另外说明，否则，下面的实施例是在环境大气压下，即在大约 100 hPa 下，和在室温下，即在约 20°C 下，在当反应物于室温下混合在一起且不另外加热或冷却时所达到的原本温度下来进行。

## 实施例

### 实施例 1

500 g 的在各末端单元中有羟基且在 23°C 下具有 80,000 mPa.s 的粘度的二甲基聚硅氧烷与 350 g 的在末端单元中有三甲基硅氧基且具有 100 mm<sup>2</sup>/s (23°C) 粘度的聚二甲基硅氧烷和 10 g 的具有下式的烷氧基化磷酸酯的混合物在真空下操作的行星式混合机中进行混合：

$(\text{OH})_1\text{PO}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{3-4}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{11-14}-\text{CH}_3]_2$  和

$(\text{OH})_2\text{PO}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{3-4}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{11-14}-\text{CH}_3]_1$ 。

然后立即单独添加 25 g 的甲基三甲氧基硅烷，随后在真空下均化 5 分钟。按给定的顺序添加下面的成分，使用 RTV1 组合物常用的

混合技术:

13.5 g 的  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷,  
80.0 g 的 BET 比表面积为  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  的亲水性煅制硅石, 和  
5.0 g 的反应产物, 它是通过在搅拌烯下将 4 份硅酸四乙基酯和 2.2 份  
二乙酸二正丁基锡的混合物在  $120^\circ\text{C}$  和环境大气压下加热 6 小时、并同  
时蒸馏出所产生的乙酸乙酯来制备的。

在真空下均化之后, 将化合物装入防水汽的包装袋中。在各时间  
间隔取样, 并测定从它们制备的弹性体的结皮时间 (在  $23^\circ\text{C}/50\%$  相对  
湿度)。所获得的结果列在表 1 中。

测定弹性体的以下机械性能:

肖氏 A 硬度: 10; 极限抗拉强度:  $1.0 \text{ N}/\text{mm}^2$ ;  
断裂伸长率: 560%; 抗撕裂蔓延性:  $2.7 \text{ N}/\text{mm}$ ;  
在 100% 伸长率下的应力:  $0.2 \text{ N}/\text{mm}^2$ 。

## 实施例 2

操作程序类似于实施例 1 的操作程序。向 600 g 实施例 1 的  $\alpha, \omega$   
一二羟基聚二甲基硅氧烷中按给定顺序添加下列成分:

280.0 g 的具有  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  端基的聚二甲基硅氧烷  
10.0 g 的实施例 1 的烷氧基化磷酸酯  
25.0 g 的乙烯基三甲氧基硅烷,  
15.0 g 的  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷,  
70.0 g 的 BET 比表面积为  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  的亲水性煅制硅石, 和

5.0 g 的实施例 1 的从硅酸四乙基酯和二乙酸二正丁基锡得到的反应产物。

由其制备的弹性体的结皮时间列在表 1 中。

### 实施例 3

操作程序类似于实施例 1 的操作程序。下列成分按给定的顺序与 500 g 的  $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷混合：  
380.0 g 的具有  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  端基的聚二甲基硅氧烷，  
10.0 g 的实施例 1 的烷氧基化磷酸酯，  
25.0 g 的甲基三甲氧基硅烷，  
10.0 g 的 3-(2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷，  
70.0 g 的 BET 比表面积为  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  的亲水性煅制硅石，和  
4.0 g 的实施例 1 的从硅酸四乙基酯和二乙酸二正丁基锡得到的反应产物。

由其制备的弹性体的结皮时间列在表 1 中。

### 实施例 4

操作程序类似于实施例 1 的操作程序。混合以下物质：  
500.0 g 的实施例 1 的  $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷，  
380.0 g 的具有  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  端基的聚二甲基硅氧烷，  
10.0 g 的实施例 1 的烷氧基化磷酸酯，  
25.0 g 的甲基三甲氧基硅烷，

8.0 g 的  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷，  
70.0 g 的 BET 比表面积为  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  的亲水性煅制硅石，和  
4.0 g 的实施例 1 的从硅酸四乙基酯和二乙酸二正丁基锡得到的反应产物。

由其制得的弹性体的结皮时间列在表 1 中。

### 实施例 5

操作程序类似于实施例 1 的操作程序。混合下列组分：

500.0 g 的实施例 1 的  $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷，  
380.0 g 的具有  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  端基的聚二甲基硅氧烷，  
10.0 g 的实施例 1 的烷氧基化磷酸酯，  
25.0 g 的乙烯基三甲氧基硅烷，  
25.0 g 的氨基官能化硅氧烷：从氨基丙基三乙氧基硅烷和从甲基三乙氧基硅烷的缩合物/水解物两者构成的平衡产物，其胺值为 2.2，  
70.0 g 的 BET 比表面积为  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  的亲水性煅制硅石，和  
5.0 g 的实施例 1 的从硅酸四乙基酯和二乙酸二正丁基锡得到的反应产物。

由其制得的弹性体的结皮时间列在表 1 中。

表 1

贮存时间, 同时除湿	实施例 1		实施例 2		实施例 3		实施例 4		实施例 5	
	RT	50°C	RT	50°C	RT	50°C	RT	50°C	RT	50°C
7d	17 min	20 min	15 min	20 min	10 min	10 min	40 min	42 min	15 min	25 min
14d	18 min	20 min	17 min	25 min	10 min	12 min	38 min	45 min	16 min	35 min
21d	20 min	25 min	18 min	30 min	14 min	17 min	35 min	50 min	15 min	30 min

### 实施例 6

600 g 的在各末端单元中有羟基且在 23°C 下具有 80,000 mPa.s 的粘度的聚二甲基硅氧烷、300 g 的有三甲基硅氧基作为末端单元且在 23°C 具有 100 mm<sup>2</sup>/s 粘度的聚二甲基硅氧烷、和 10 g 实施例 1 的烷氧基化磷酸酯在真空下操作的行星式混合机中均匀混合。

然后立即添加 35 g 的甲基三甲氧基硅烷，随后进一步均化 5 分钟。下列成分然后分步连续加入到该预混物中，该混合技术仍然是 RTV1 组合物常用的：

15.0 g 的  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷，

70.0 g 的 BET 比表面积为 150 m<sup>2</sup>/g 的亲水性煅制硅石，和

5.0 g 的实施例 1 的从硅酸四乙基酯和二乙酸二正丁基锡得到的反应产物。

在减压下均化之后，将化合物装入防水汽的包装袋中。在室温下

贮存 1 天之后，结皮时间被测得为 10 分钟（23℃/50%相对湿度）。在 50℃下另外贮存 7 天之后，结皮时间是 15 分钟。

### 实施例 7

重复实施例 6。然而，以改变的顺序加入到同样构成的预混物中的其它成分是：

70.0 g 的 BET 比表面积为 150 m<sup>2</sup>/g 的亲水性煅制硅石，

15.0 g 的  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷，和

5.0 g 的实施例 1 的从硅酸四乙基酯和二乙酸二正丁基锡得到的反应产物。

在减压下均化之后，将化合物装入防水汽的包装袋中。在室温下贮存 1 天之后，结皮时间被测得为 12 分钟（23℃/50%相对湿度）。在 50℃下另外贮存 7 天之后，结皮时间是 15 分钟。

### 实施例 8

重复实施例 6。其它成分按下列顺序添加到同样构成的预混物中：

70.0 g 的 BET 比表面积为 150 m<sup>2</sup>/g 的亲水性煅制硅石，和

5.0 g 的实施例 1 的从硅酸四乙基酯和二乙酸二正丁基锡得到反应产物。

在减压下均化之后，在排除水汽的同时将化合物放置 3 小时，然后通过混合引入 15 g 的  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷。在减压下进一步均化之后，将化合物装入防水汽的包装袋中。在室温下贮存 1 天之后，

结皮时间被测得为 12 分钟(23°C/50%相对湿度)。在 50°C 下另外贮存 7 天之后, 结皮时间是 15 分钟。

实施例 6 至 8 表明,  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷偶联剂的添加顺序对结皮时间没有明显的影响。所以, 烷氧基化磷酸酯没有必要立即用碱性偶联剂中和。

### 实施例 9

550 g 的具有末端羟基且在 23°C 下粘度为 80,000 mPa.s 的聚二甲基硅氧烷、325 g 的具有末端三甲基硅氧基的聚二甲基硅氧烷、50 g 的甲基三甲氧基硅烷和 10 g 实施例 1 的烷氧基化磷酸酯在真空下操作的行星式混合机中均匀地混合, 同时排除水。在约 10 分钟之后, 下面成分被添加到总的组合物中并均匀混合:

15.0 g 的  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷,

73.0 g 的 BET 比表面积为 150 m<sup>2</sup>/g 的亲水性煅制硅石,

5.0 g 的实施例 1 的从硅酸四乙基酯和二乙酸二正丁基锡得到的反应产物, 和

200.0 g 的用硬脂酸处理过的磨细重质碳酸钙。

在室温下贮存 1 天之后, 结皮时间被测得为 15 分钟。

在 50°C 下另外贮存 7 天之后, 结皮时间被测得为 20 分钟。

### 实施例 10

重复实施例 9, 改变之处在于, 硬脂酸处理过的磨细的重质碳酸钙

被同样量的未处理的磨细重质碳酸钙替代。

在室温下贮存 1 天之后结皮时间被测得为 20 分钟，而在 50℃ 下另外贮存 7 天之后结皮时间被测得为 25 分钟。

### 实施例 11

重复实施例 9，但改变之处在于，仅使用 50 g 的 BET 比表面积为 150 m<sup>2</sup>/g 的亲水性煅制硅石而不是 73 g，而且 200 g 的用硬脂酸处理过的磨细重质碳酸钙被同样量的已用硬脂酸处理并具有 19 m<sup>2</sup>/g 面积的沉淀碳酸钙替代。在室温下贮存 1 天之后结皮时间被测得为 15 分钟，和在 50℃ 下另外贮存 7 天之后结皮时间被测得为 25 分钟。

### 实施例 12

操作程序类似于实施例 1 的操作程序。

95.3 g 的实施例 1 的  $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷，

1.2 g 的实施例 1 的烷氧基化磷酸酯，和

3.5 g 的甲基三甲氧基硅烷，

按以上给定顺序进行混合。

测量混合物的粘度：

在 1 小时之后，64,000 mPa.s

在 2 小时之后，62,400 mPa.s

在 3 小时之后，60,800 mPa.s

### 实施例 13(对比实施例)

操作程序类似于实施例 1 的操作程序。

95.3 g 的实施例 1 的  $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷,

1.2 g 的磷酸双(2-乙基己基)酯(与 EP-A-763 557 中相同), 和

3.5 g 的甲基三甲氧基硅烷,

按以上给定顺序进行混合。

测量混合物的粘度:

在 1 小时之后, 32,000 mPa.s

在 2 小时之后, 12,000 mPa.s

在 3 小时之后, 2000 mPa.s

磷酸二(2-乙基己基)酯使以烷氧基为终端的有机聚硅氧烷解聚。