



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103408940 A

(43) 申请公布日 2013. 11. 27

(21) 申请号 201310350495. 6

(22) 申请日 2009. 03. 24

(30) 优先权数据

0801707 2008. 03. 28 FR

(62) 分案原申请数据

200980114851. 6 2009. 03. 24

(71) 申请人 蓝星有机硅法国公司

地址 法国里昂

(72) 发明人 G·巴朗东 D·布朗克

C·马利维尔尼 H·帕里索特

(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 张力更

(51) Int. Cl.

C08L 83/04 (2006. 01)

C08K 5/31 (2006. 01)

C07C 279/04 (2006. 01)

C07C 279/16 (2006. 01)

权利要求书5页 说明书21页 附图1页

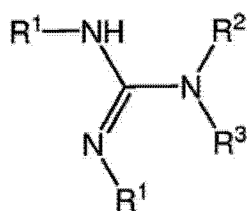
(54) 发明名称

具有胍结构的化合物及其作为有机聚硅氧烷
缩聚催化剂的用途

(57) 摘要

本发明涉及具有胍结构的新的化合物, 并涉
及其作为有机聚硅氧烷缩聚催化剂的用途。

1. 不含金属催化剂的有机聚硅氧烷组合物,其特征在于它一方面包含有机硅基料 B,该有机硅基料 B 包含至少一种可通过缩聚反应交联以形成有机硅弹性体的聚有机硅氧烷油,另一方面包含催化有效量的至少一种缩聚催化剂 A,该催化剂是不含甲硅烷基并对应于通式(I)的有机化合物:



(I)

其中:

- 基团 R^1 相同或不同,彼此独立地表示线性或支化的单价烷基,环烷基,(环烷基)烷基,该环被取代或未被取代并且可以包含至少一个杂原子,或者氟代烷基,

- 基团 R^2 表示氢原子,线性或支化的单价烷基,环烷基,被环取代的烷基,该环被取代或未被取代并可以包含至少一个杂原子,芳基或芳基烷基,氟代烷基,烷基胺或者烷基胍基团,并且

- 基团 R^3 表示线性或支化的单价烷基,环烷基,被环取代的烷基,该环被取代或未被取代并可以包含至少一个杂原子,芳基烷基,氟代烷基,烷基胺或者烷基胍,

- 当基团 R^2 不是氢原子时,基团 R^2 和 R^3 可以连接形成 3、4、5、6 或 7 元脂族环,该环任选地被一个或多个取代基取代,并且

- 附加条件是基团 R^1 、 R^2 和 R^3 不包含硅原子。

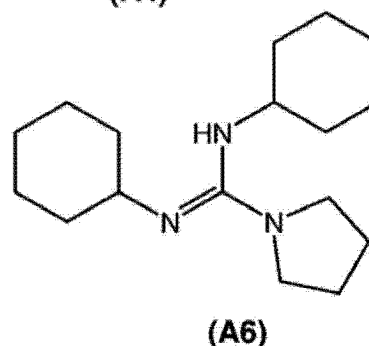
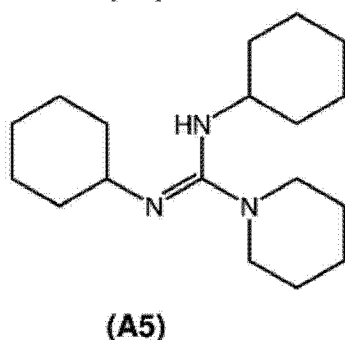
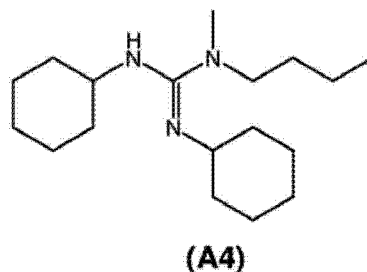
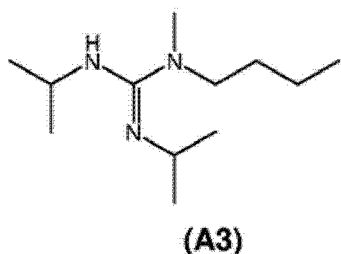
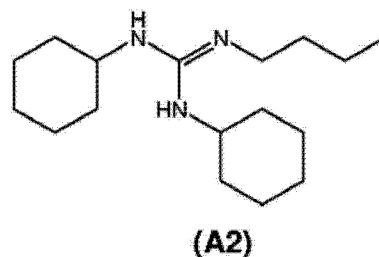
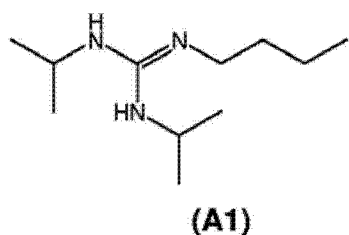
2. 根据权利要求 1 的有机聚硅氧烷组合物,其特征在于缩聚催化剂 A 是对应于通式(I)的不含甲硅烷基的有机化合物,其中:

- 基团 R_1 相同或不同,它和 R_3 彼此独立地选自异丙基、环己基以及 C_1 - C_{12} 的线性或支化的单价烷基,

- 基团 R_2 表示氢原子,线性或支化的单价烷基,环烷基,被环取代的烷基,该环被取代或未被取代并可以包含至少一个杂原子,芳基烷基,氟代烷基,烷基胺或者烷基胍基团,并且

- 当基团 R^2 不是氢原子时,基团 R^2 和 R^3 可以连接形成 3、4、5、6 或 7 元脂族环,该环任选地被一个或多个取代基取代。

3. 根据权利要求 2 的有机聚硅氧烷组合物,其中缩聚催化剂 A 是选自下列(A1)至(A6)化合物的不含甲硅烷基的有机化合物:



4. 根据以上权利要求任意之一的组合物,其特征在于除了催化有效量的至少一种如上根据权利要求 1 至 3 任意之一定义的缩聚催化剂 A,它还包含有机硅基料 B,该有机硅基料 B 包含:

- 能够通过缩聚交联成弹性体的至少一种聚有机硅氧烷油 C;
- 任选地至少一种交联剂 D;
- 任选地至少一种粘合促进剂 E;以及
- 任选地至少一种不含硅、有机和 / 或含硅矿物填料 F。

5. 根据权利要求 4 的有机聚硅氧烷组合物,该组合物可通过缩聚反应硫化成有机硅弹性体,其中:

(a) 有机硅基料 B 包含:

-100 重量份的至少一种能够通过缩聚交联的聚有机硅氧烷油 C,它是 α, ω -二羟基二有机聚硅氧烷反应性聚合物,其有机基团是优选选自下列基团的烃基团:具有 1 至 20 个碳原子的烷基;具有 3 至 8 个碳原子的环烷基;具有 2 至 8 个碳原子的链烯基以及具有 5 至 8 个碳原子的环烯基;

-0.1 至 60 重量份的至少一种交联剂 D,其选自:聚烷氧基硅烷,由聚烷氧基硅烷的部分水解得到的产物,以及聚烷氧基硅氧烷;

-0 至 60 重量份的上述粘合促进剂 E;

-0 至 250 重量份,优选 5 至 200 重量份的至少一种不含硅、有机和 / 或含硅矿物填料 F;

-0.001 至 10 重量份的水,

-0 至 100 重量份的至少一种非反应性线形聚有机硅氧烷聚合物 G, 它由线形共聚物或均聚物组成, 它每个分子中的彼此相同或不同并与硅原子键合的单价有机取代基选自烷基、环烷基、烯基、芳基、烷基芳基和芳基烷基,

-0 至 20 重量份的发色母体或着色剂 H,

-0 至 70 重量份的聚有机硅氧烷树脂 I, 以及

-0 至 20 份的本领域技术人员已知的辅助添加剂 J, 例如增塑剂、交联阻滞剂、矿物油、抗微生物剂、热稳定剂, 例如钛、铁或铈的氧化物, 以及

(b) 0.1 至 50 重量份的至少一种如上根据权利要求 1 至 3 任意之一定义的缩聚催化剂 A。

6. 双组分体系, 它是根据以上权利要求任意之一定义的有机聚硅氧烷组合物的前体, 所述组合物能够通过缩聚反应硫化成有机硅弹性体, 其特征在于所述双组分体系是拟进行混合以形成所述组合物的两个独立部分 P1 和 P2, 并且这些部分之一包含以上权利要求任意之一定义的缩聚催化剂 A 作为有机聚硅氧烷缩聚反应的催化剂, 以及交联剂 D, 而另一部分不含上述物质并且包含:

-100 重量份的能够通过缩聚交联成弹性体的聚有机硅氧烷油 C; 以及

-0.001 至 10 重量份的水。

7. 单组分聚有机硅氧烷组合物, 该组合物在不存在水分的情况下在储存过程中是稳定的, 并且在水的存在下交联成弹性体, 其特征在于它包含:

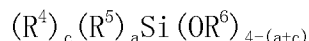
-至少一种可交联的线形聚有机聚硅氧烷油 C, 它具有烷氧基、肟、酰基和 / 或环氧类型的、优选烷氧基类型的官能化末端;

-至少一种交联剂 D,

-至少一种填料 F; 以及

-至少一种缩聚反应催化剂, 它是根据权利要求 1 至 3 任意之一定义的缩聚催化剂 A。

8. 根据权利要求 7 的单组分聚有机硅氧烷组合物, 其特征在于, 具有烷氧基类型的官能化末端的可交联的线形聚有机硅氧烷油 C 通过在催化有效量的氢氧化锂的存在下, 包含连接于每个链末端的硅原子上的羟基基团的线形二有机聚硅氧烷与至少一种下式 (II) 的聚烷氧基硅烷的反应而原位制备:



(II)

其中:

-a 等于 0、1 或 2,

-c 等于 0、1 或 2,

-a+c 的和等于 0、1 或 2,

-R⁴ 表示 C₁ 至 C₁₃ 的取代或未取代、饱和或不饱和的脂族、环状或芳族单价烃基, R⁴ 可以与 R⁵ 相同,

-R⁵ 表示 C₁ 至 C₁₃ 的取代或未取代、饱和或不饱和的脂族、环状或芳族单价烃基, 并且可以带有环氧、伯胺、仲胺、叔胺、巯基官能团, 并且

-R⁶ 表示具有 1 至 8 个碳原子的脂族有机基团, 其尤其选自具有 7 至 13 个碳原子的芳

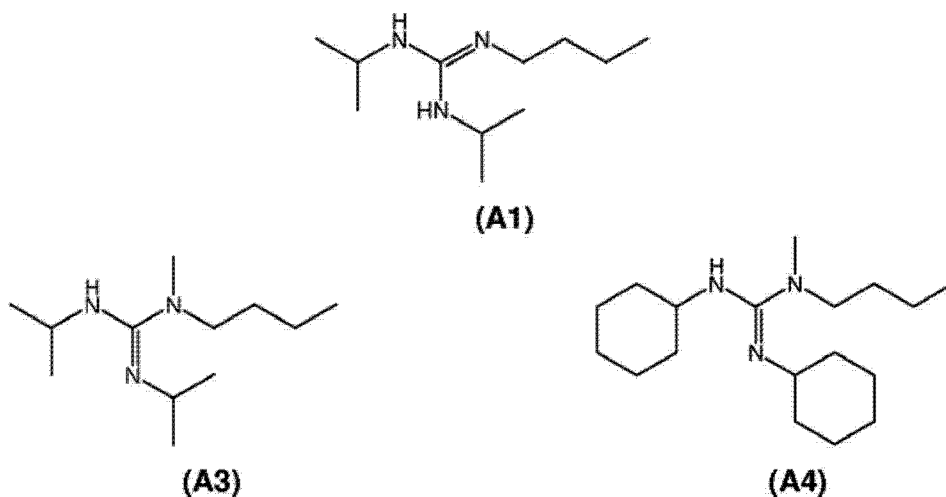
烷基、烷基、烷基醚基团、烷基酯基团、烷基酮基团和烷基氰基,式(II)的硅烷的烷氧基对于 R^6 可以各自具有不同的含义或相同的含义。

9. 根据权利要求7或8的单组分聚有机硅氧烷组合物,其特征在于交联剂D或者式(II)的聚烷氧基硅烷选自:

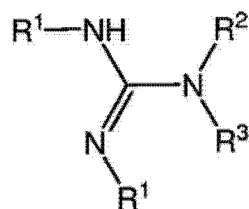
- 乙烯基三乙氧基硅烷,
- 甲基三乙氧基硅烷,
- 丙基三乙氧基硅烷,
- 四乙氧基硅烷,
- 1,2-双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷,
- $C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$, 以及
- $Si(OC_2H_5)_4$ 。

10. 通过根据权利要求6定义的双组分体系或者根据权利要求7至9任意之一定义的单组分聚有机硅氧烷组合物或者根据权利要求1至5任意之一定义的组合物的交联和固化获得的弹性体。

11. 下式的化合物:



12. 缩聚催化剂A用于催化有机聚硅氧烷的缩聚反应的用途,所述缩聚催化剂是不含甲硅烷基并对应于通式(I)的有机化合物:



(I)

其中:

- 基团 R^1 相同或不同,彼此独立地表示线性或支化的单价烷基,环烷基,(环烷基)烷基,该环被取代或未被取代并且可以包含至少一个杂原子,或者氟代烷基,
- 基团 R^2 表示氢原子,线性或支化的单价烷基,环烷基,被环取代的烷基,该环被取代或未被取代并可以包含至少一个杂原子,芳基或芳基烷基,氟代烷基,烷基胺或者烷基胍基

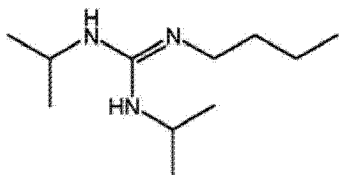
团,并且

- 基团 R^3 表示线性或支化的单价烷基,环烷基,被环取代的烷基,该环被取代或未被取代并可以包含至少一个杂原子,芳基烷基,氟代烷基,烷基胺或者烷基胍,

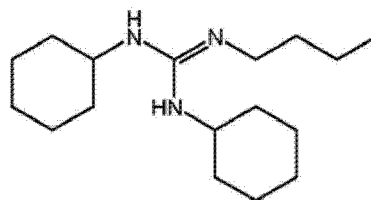
- 当基团 R^2 不是氢原子时,基团 R^2 和 R^3 可以连接形成 3、4、5、6 或 7 元脂族环,该环任选地被一个或多个取代基取代,并且

- 附加条件是基团 R^1 、 R^2 和 R^3 不包含硅原子。

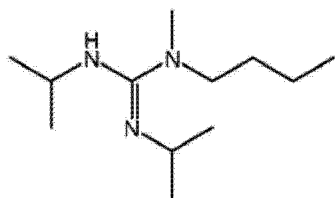
13. 缩聚催化剂 A 用于催化有机聚硅氧烷的缩聚反应的用途,所述缩聚催化剂是选自下列(A1)至(A6)化合物的不含甲硅烷基的有机化合物:



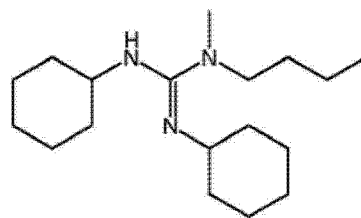
(A1)



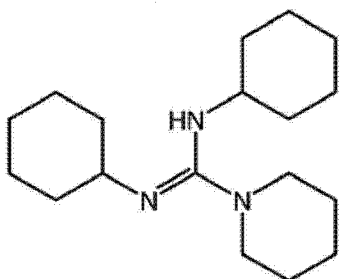
(A2)



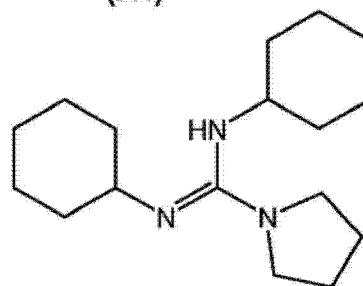
(A3)



(A4)



(A5)



(A6)

具有胍结构的化合物及其作为有机聚硅氧烷缩聚催化剂的用途

[0001] 本案是基于申请日为 2009 年 3 月 24 日,申请号为 200980114851.6,发明名称为“具有胍结构的化合物及其作为有机聚硅氧烷缩聚催化剂的用途”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及可在环境温度下硫化成弹性体的有机聚硅氧烷组合物,它通过缩聚而交联并且不含具有毒性问题的基于烷基锡的催化剂。

[0003] 本发明还涉及有机硅化学中的具有胍结构的新的缩聚催化剂,并且涉及其作为有机聚硅氧烷的缩聚反应的催化剂的用途。

背景技术

[0004] 通过缩聚交联的弹性体配制剂通常包含硅油(通常为聚二甲基硅氧烷,具有羟基端基,任选地通过硅烷预官能化以便具有烷氧基末端)、交联剂、缩聚催化剂(通常为锡盐或钛酸烷基酯)、增强填料和其它任选的添加剂,例如增量填料、粘合促进剂、着色剂、杀生物剂等。

[0005] 这些可在环境温度下硫化的有机聚硅氧烷组合物是公知的,并且分成不同的两类:单组分组合物(RTV-1)和双组分组合物(RTV-2)。

[0006] 术语“RTV”是“室温硫化”(Room Temperature Vulcanising)的首字母缩写。

[0007] 在交联过程中,水(在 RTV-1 的情况下通过环境水分提供,或者在 RTV-2 的情况下引入组合物的一部分中)使得发生缩聚反应,这导致形成弹性体网络。

[0008] 通常,单组分组合物(RTV-1)在它们暴露于来自空气的水分时发生交联,也就是说它们不能在封闭的介质中交联。例如,用作密封剂或常温固化粘合剂的单组分有机硅组合物遵循乙酰氧基硅烷、酮亚胺氧基硅烷(cétiminoxysilane)、烷氧基硅烷等类型的反应性官能团的水解机理,然后进行形成的硅烷醇基团与其它残余的反应性官能团之间的缩合反应。水解通常借助水蒸气进行,所述水蒸气从暴露于大气的表面扩散到材料中。通常,缩聚反应的速度非常慢;这些反应因此通过合适的催化剂进行催化。作为使用的催化剂,最常使用基于锡、钛、胺的催化剂或者这些催化剂的组合物。基于锡(参见特别是 FR-A-2557582)和钛(参见特别是 FR-A-2786497)的催化剂是非常有效的催化剂。具有 $-\text{Si}(\text{OR})$ 末端的单组分有机硅弹性体有时称为烷氧基弹性体。

[0009] 至于双组分组合物,它们以两种组分的形式销售和储存,第一组分含有基础聚合物材料,第二组分含有催化剂。将两种组分在使用时混合并且该混合物交联成较硬的弹性体的形式。这些双组分组合物是公知的,并且尤其记载于 Walter Noll 的著作“Chemistry and Technology of Silicones”(有机硅化学与技术)1968,第二版,第 395 至 398 页中。这些组合物基本上包含 4 种不同的成份:

[0010] $-\alpha$, ω -二羟基二有机聚硅氧烷反应性聚合物,

[0011] - 交联剂,通常为硅酸盐或聚硅酸盐,

[0012] - 锡催化剂,以及

[0013] - 水。

[0014] 通常,缩合催化剂基于有机锡化合物。实际上,已提出很多基于锡的催化剂作为 RTV-1 或 RTV-2 的交联催化剂。常规的缩聚催化剂包含二烷基锡化合物,尤其是二烷基锡二羧酸酯,例如二丁基锡二月桂酸酯和二乙酸酯,钛酸烷基酯化合物例如钛酸四丁酯或四异丙酯,钛的螯合物(EP-A-0885933、US-5-519104、US-A-4,515,932、US-A-4,563,498、US-A-4,528,353)。

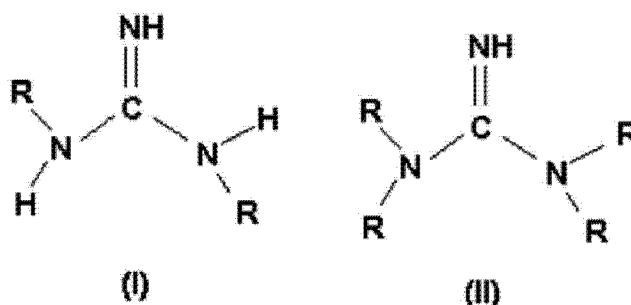
[0015] 然而,尽管基于烷基锡的催化剂非常有效,通常无色、为液体且可溶于硅油,但是具有有毒的缺点(CMR2 生殖毒性)。

[0016] 因而,国际申请 W02004/020525 记载了单组分有机硅组合物(RTV-1),该组合物用作密封剂或粘合剂并且当它们暴露于空气中的水分时发生常温交联,并且除了常规组分以外还包含:

[0017] - 特定的且必要的交联剂(D),它是包含 1- 甲基乙烯基氧基官能团的硅烷,已知与常规交联剂相比具有强的反应性,以及

[0018] - 下式(I)或(II)的催化剂,它是包含亚胺官能团的有机衍生物:

[0019]



[0020] 其中 R 是选自下列基团的特定基团:甲基、异丙基、苯基和邻甲苯基。这些亚胺类型的有机衍生物的实例为 1,3- 二苯基胍、1,3- 二-邻甲苯基胍、1,3- 二甲基胍和 1,1,3,3- 四甲基胍,它们是优选的衍生物。这些衍生物具有拥有未取代亚胺官能团即 $\text{C}=\text{NH}$ 型官能团的特点。

[0021] 应当指出,三烷氧基硅烷类型的常规交联剂,即组分(E),仍然与交联剂(D)组合使用,所述交联剂(D)已知是由于 1- 甲基乙烯基氧基类型的官能团的存在而具有很强的反应性的硅烷。

[0022] 然而,与国际申请 W02004/020525 中所述的包含亚胺官能团的有机催化剂的使用有关的问题是它们必须在高反应性且非常昂贵的特定交联剂(包含 1- 甲基乙烯基氧基的硅烷)的存在下使用,也就是说,RTV1 或 RTV-2 配制剂中广泛使用的具有简单结构的常规交联剂例如烷基三烷氧基硅烷、硅酸烷基酯或者聚(硅酸烷基酯)等,不能够在不必存在高反应性交联剂例如具有 1- 甲基- 乙烯基氧基官能团的硅烷的情况下与它们结合使用。这是因为,如果不存在该高反应性的硅烷,那么组合物向弹性体的交联不充分,并且不能够获得良好的机械性能。因而,当该专利申请的优选实施方案中存在的 1,1,3,3- 四甲基胍衍生物与常规交联剂例如聚(硅酸烷基酯)一起使用并且不存在包含甲基乙烯基氧基官能团的反应

性硅烷时,在单组分 RTV (RTV-1) 中,体系的交联因而不充分并且不能产生有机硅弹性体。

[0023] 该交联剂反应性问题,例如在单组分(RTV-1)有机硅组合物中,是本领域技术人员已知的。实际上,最广泛使用的烷氧基硅烷交联剂是为其固有的反应性而具有甲氧基的烷氧基硅烷交联剂。然而,与这种类型的烷氧基硅烷的使用有关的一个问题是释放甲醇,产生健康和方面的问题。

[0024] 为了可持续发展,因而需要开发其它无毒的用于有机聚硅氧烷缩聚反应的催化剂,该催化剂既可以在单组分弹性体组合物的交联中使用,又可以在双组分弹性体组合物的交联中使用。此外,这些催化剂应当可以在与使用的交联剂类型无关的情况下使用。

[0025] 有机聚硅氧烷的缩聚反应的催化剂的另一重要方面是使用时间(“适用期”或“工作时间”),即在该时间期间该组合物可以在混合后使用而不固化。该时间应当足够长以便使其可以使用,同时也应该足够短以便最晚在其制备几分钟或几小时后获得可操纵的模制品。该催化剂因而应当使得可以获得催化的混合物的使用时间和模制品可操纵时的时间(该时间取决于目标应用,例如模塑或形成密封)之间的良好的折中。另外,该催化剂应当赋予催化的混合物不随着储存时间长度而变化的展开时间(temps d'étalement)。

[0026] 还需要提供同时具有下列性能的双组分(RTV-2)有机聚硅氧烷组合物:

[0027] 1) 在环境温度下(在表面上并且在封闭状态下)快的凝固速度,同时保持适用期足够长(约几分钟)以使其可以使用,

[0028] 2) 在交联后良好的机械性能,

[0029] 3) 良好的可挤出性,以及

[0030] 4) 对组合物的交联产生的弹性体的“回复”的良好耐性。这时因为,当这些弹性体在交联之后立即或者稍后经受加热时,经常发生专业人员称之为“回复”的现象。在该加热过程中,弹性体液化,特别是在核心。该“回复”经常在 80°C 以上的温度下发生。然而,在大多数情况下,它在 100°C 以上的温度下发生,并且当弹性体在完全或几乎完全不存在空气的条件下加热时,也就是当在加热过程中弹性体处于完全封闭的体系中时,该现象特别明显。该回复在第一阶段中首先导致邵氏 A 硬度的损失,然后当保持加热处理时发生第二阶段,在该阶段又观察到邵氏 A 硬度的提高,这是由于第一阶段中产生的片段的残余交联。因此,该“回复”构成非常棘手的缺点,特别对于某些应用,在这些应用中由于期望的应用而将固化的弹性体在交联之后加热或者在其交联之后很快经受热应力。

发明内容

[0031] 因而,本发明的一个主要目的是提出无毒的但是同时满足存储、使用和使单组分和双组分两种类型的弹性体组合物交联的要求的催化剂,同时该催化剂能够在无论使用什么类型的交联剂的情况下均可使用。

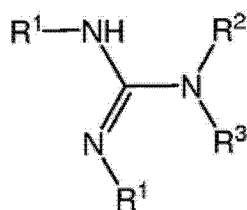
[0032] 本发明的另一个主要目的因而是提出新的无毒催化剂,该催化剂使得能够在来自空气的水分中发生尽可能完全的表面交联和核心交联。

[0033] 本发明的另一主要目的是提出单组分(RTV-1)和双组分(RTV-2)有机聚硅氧烷组合物,该组合物包含根据本发明的催化剂并且满足上述标准,并且尤其使得能够制备具有良好的耐回复性的弹性体。

[0034] 这些目的以及其他目的通过本发明实现,本发明首先涉及不含金属催化剂的有机

聚硅氧烷组合物,其特征在于它一方面包含有机硅基料 B,该有机硅基料 B 包含至少一种可通过缩聚反应交联以形成有机硅弹性体的聚有机硅氧烷油,另一方面包含催化有效量的至少一种缩聚催化剂 A,该催化剂是不含甲硅烷基并对应于通式(I)的有机化合物:

[0035]



(I)

[0036] 其中:

[0037] - 基团 R^1 相同或不同,彼此独立地表示线性或支化的单价烷基,环烷基,(环烷基)烷基,该环被取代或未被取代并且可以包含至少一个杂原子,或者氟代烷基,

[0038] - 基团 R^2 表示氢原子,线性或支化的单价烷基,环烷基,被环取代的烷基,该环被取代或未被取代并可以包含至少一个杂原子,芳基或芳基烷基,氟代烷基,烷基胺或者烷基胍基团,并且

[0039] - 基团 R^3 表示线性或支化的单价烷基,环烷基,被环取代的烷基,该环被取代或未被取代并可以包含至少一个杂原子,芳基烷基,氟代烷基,烷基胺或者烷基胍,

[0040] - 当基团 R^2 不是氢原子时,基团 R^2 和 R^3 可以连接形成 3、4、5、6 或 7 元脂族环,该环任选地被一个或多个取代基取代,并且

[0041] - 附加条件是基团 R^1 、 R^2 和 R^3 不包含硅原子。

[0042] 为了实现该目的,本申请人令人惊讶且出人意料地发现,不含甲硅烷基并对应于通式(I)的化合物使得能够催化有机聚硅氧烷的缩聚反应,并且可以同时用于单组分和双组分弹性体组合物的交联,并且无论所使用的交联剂的种类如何。

[0043] 本申请人的贡献还在于克服了例如国际申请 W02004/020525 教导的技术偏见,它到目前为止认为,结构接近的催化剂例如 1,3-二苯基胍、1,3-二-邻甲苯基胍、1,3-二甲基胍或者 1,1,3,3-四甲基胍必须与高反应性且很昂贵的特定交联剂(具有 1-甲基乙烯基氧基官能团的硅烷)结合使用,以使得 RTV 类型的配制剂交联。

[0044] 根据本发明的不含甲硅烷基并对应于通式(I)的化合物是 1,2,3 三取代的或者 1,2,3,3-四取代的胍,并且具有为液体、无色、无嗅且可溶于有机硅基质的优点。根据本发明的不含甲硅烷基的胍以很低的含量用于待交联的有机硅体系中,并使得可以根据含量使得工作时间适应于应用,同时保证获得的弹性体的出色的硬度以及出色的热稳定性,从而消除了与回复现象有关的问题。

[0045] 根据一种优选实施方案,缩聚催化剂 A 是对应于通式(I)的不含甲硅烷基的有机化合物,其中:

[0046] - 基团 R_1 相同或不同,它和 R_3 彼此独立地选自异丙基、环己基以及 C_1 - C_{12} 的线性或支化的单价烷基。

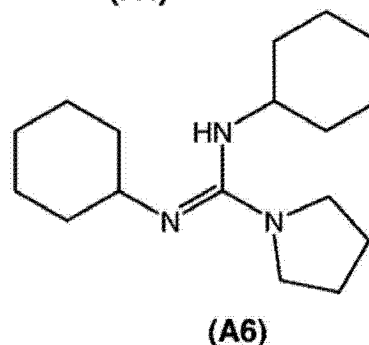
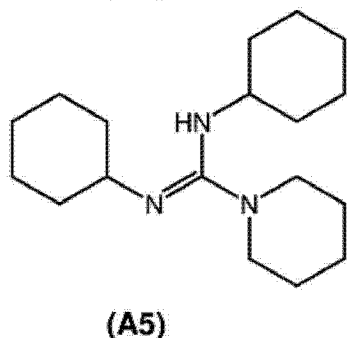
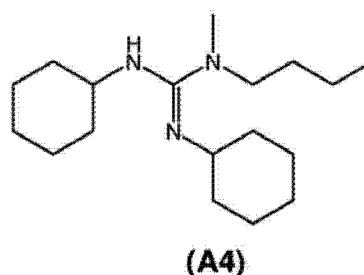
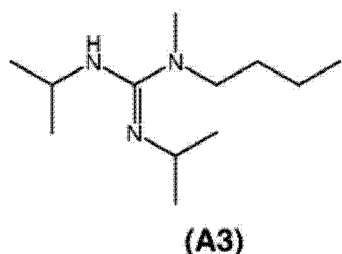
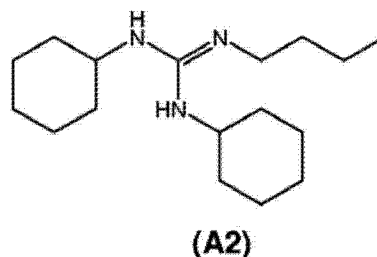
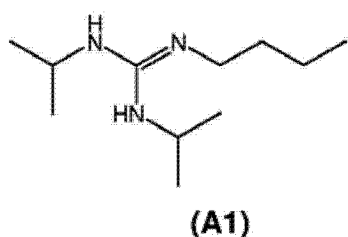
[0047] - 基团 R_2 表示氢原子,线性或支化的单价烷基,环烷基,被环取代的烷基,该环被取代或未被取代并可以包含至少一个杂原子,芳基烷基,氟代烷基,烷基胺或者烷基胍基团,

并且

[0048] - 当基团 R^2 不是氢原子时, 基团 R^2 和 R^3 可以连接形成 3、4、5、6 或 7 元脂族环, 该环任选地被一个或多个取代基取代。

[0049] 特别优选的缩聚催化剂 A 是选自下列 (A1) 至 (A6) 化合物的不含甲硅烷基的有机化合物:

[0050]



[0051] 根据本发明的缩聚催化剂 A 的量在总物料的 0.1 和 10 重量 % 之间, 优选 0.1 至 5%, 无论是单组分还是双组分制剂。

[0052] 根据本发明的一种优选实施方案, 如上所述的根据本发明的组合物的特征在于, 除了催化有效量的至少一种如上定义的缩聚催化剂 A, 它还包含有机硅基料 B, 该有机硅基料 B 包含:

[0053] - 能够通过缩聚交联成弹性体的至少一种聚有机硅氧烷油 C;

[0054] - 任选地至少一种交联剂 D;

[0055] - 任选地至少一种粘合促进剂 E; 以及

[0056] - 任选地至少一种不含硅、有机和 / 或含硅矿物填料 F。

[0057] 为实施本发明, 有机硅基料 B 可以包含:

[0058] - 100 重量份的至少一种能够通过缩聚交联的聚有机硅氧烷油 C, 它是 α , ω -二羟基二有机聚硅氧烷反应性聚合物, 其有机基团是优选选自下列基团的烃基团: 具有 1 至 20 个碳原子的烷基; 具有 3 至 8 个碳原子的环烷基; 具有 2 至 8 个碳原子的链烯基以及具有 5 至 8 个碳原子的环烯基;

[0059] -0.1 至 60 重量份的至少一种交联剂 D, 其选自: 聚烷氧基硅烷, 由聚烷氧基硅烷的部分水解得到的产物, 以及聚烷氧基硅氧烷;

[0060] -0 至 60 重量份的上述粘合促进剂 E;

[0061] -0 至 250 重量份, 优选 5 至 200 重量份的至少一种不含硅、有机和 / 或含硅矿物填料 F;

[0062] -0.001 至 10 重量份的水,

[0063] -0 至 100 重量份的至少一种非反应性线形聚有机硅氧烷聚合物 G, 它由线形共聚物或均聚物组成, 它每个分子中的彼此相同或不同并与硅原子键合的单价有机取代基选自烷基、环烷基、烯基、芳基、烷基亚芳基和芳基亚烷基,

[0064] -0 至 20 重量份的发色母体或着色剂 H,

[0065] -0 至 70 重量份的聚有机硅氧烷树脂 I, 以及

[0066] -0 至 20 份的本领域技术人员已知的辅助添加剂 J, 例如增塑剂、交联阻滞剂、矿物油、抗微生物剂、热稳定剂, 例如钛、铁或铈的氧化物。

[0067] 向所述有机硅基料 B 中加入 0.1 至 50 重量份的至少一种根据本发明的如上所述的缩聚催化剂 A。

[0068] 本发明还涉及双组分体系, 它是如上定义的根据本发明的有机聚硅氧烷组合物的前体, 所述组合物能够通过缩聚反应硫化成有机硅弹性体, 其特征在于它是拟进行混合以形成所述组合物的两个独立部分 P1 和 P2, 并且这些部分之一包含如上定义的根据本发明的缩聚催化剂 A 作为有机聚硅氧烷缩聚反应的催化剂, 以及交联剂 D, 而另一部分不含上述物质并且包含:

[0069] -100 重量份的能够通过缩聚交联成弹性体的聚有机硅氧烷油 C;

[0070] -0.001 至 10 重量份的水。

[0071] 本发明的另一主题在于单组分聚有机硅氧烷组合物, 它在不存在水分的情况下在储存过程中是稳定的, 并且在水的存在下交联成弹性体, 其特征在于它包含:

[0072] -至少一种可交联的线形聚有机聚硅氧烷油 C, 它具有烷氧基、肟、酰基和 / 或环氧 (énoxy) 类型的、优选烷氧基类型的官能化末端;

[0073] -至少一种交联剂 D,

[0074] -至少一种填料 F; 以及

[0075] -至少一种缩聚反应催化剂, 它是如上定义的根据本发明的缩聚催化剂 A。

[0076] 根据一种优选实施方案, 上述单组分聚有机硅氧烷组合物的特征在于, 具有烷氧基类型的官能化末端的可交联的线形聚有机硅氧烷油 C 通过在催化有效量的氢氧化锂的存在下, 包含连接于每个链末端的硅原子上的羟基基团的线形二有机聚硅氧烷与至少一种下式 (II) 的聚烷氧基硅烷的反应而原位制备:

[0077] $(R^4)_c (R^5)_a Si (OR^6)_{4-(a+c)}$

[0078] (II)

[0079] 其中:

[0080] -a 等于 0、1 或 2,

[0081] -c 等于 0、1 或 2,

[0082] -a+c 的和等于 0、1 或 2,

[0083] $-R^4$ 表示 C_1 至 C_{13} 的取代或未取代、饱和或不饱和的脂族、环状(cyclanique)或芳族单价烃基, R^4 可以与 R^5 相同,

[0084] $-R^5$ 表示 C_1 至 C_{13} 的取代或未取代、饱和或不饱和的脂族、环状或芳族单价烃基, 并且可以带有环氧、伯胺、仲胺、叔胺、巯基官能团, 并且

[0085] $-R^6$ 表示具有 1 至 8 个碳原子的脂族有机基团, 其尤其选自具有 7 至 13 个碳原子的芳烷基、烷基、烷基醚基团、烷基酯基团、烷基酮基团和烷基氰基, 应当理解, 式(II)的硅烷的烷氧基对于 R^6 可以各自具有不同的含义或相同的含义。

[0086] 根据一种优选实施方案, 有利的是交联剂 D 或者式(II)的聚烷氧基硅烷选自:

[0087] - 乙烯基三乙氧基硅烷,

[0088] - 甲基三乙氧基硅烷,

[0089] - 丙基三乙氧基硅烷,

[0090] -1, 2- 双(三乙氧基甲硅烷基) 乙烷,

[0091] $-C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$, 以及

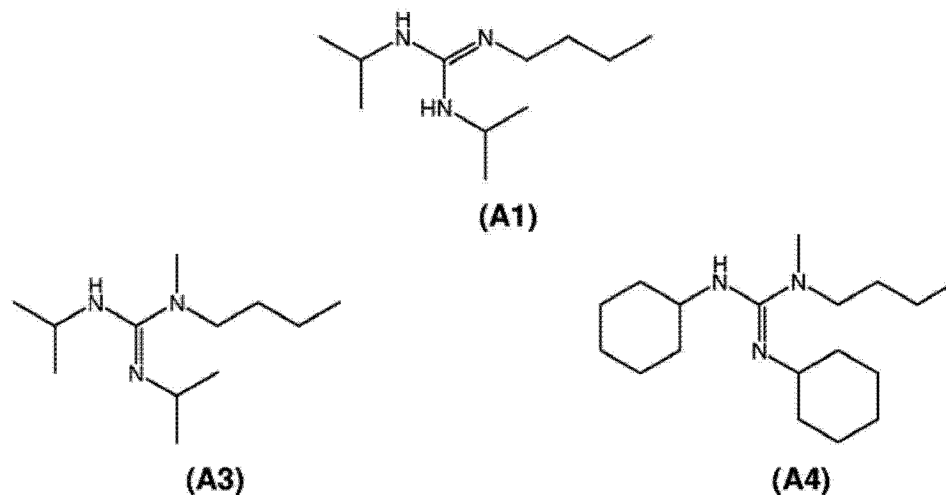
[0092] $-Si(OC_2H_5)_4$ 。

[0093] 实际上, 采用这种交联剂, 不再象采用常规的三甲氧基硅烷交联剂那样释放甲醇, 从而解决了很多卫生和安全问题。

[0094] 根据这些方面中的另一个, 本发明还涉及通过如上定义的根据本发明的双组分体系、如上定义的根据本发明的单组分聚有机硅氧烷组合物或者如上定义的根据本发明的组合物的交联和固化获得的弹性体。

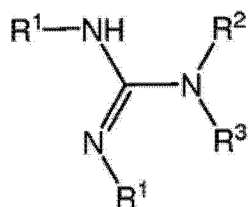
[0095] 本发明的另一目的在于下式的新的化合物:

[0096]



[0097] 本发明的另一目的在于缩聚催化剂 A 用于催化有机聚硅氧烷的缩聚反应的用途, 所述缩聚催化剂是不含甲硅烷基并对应于通式(I)的有机化合物:

[0098]



(I)

[0099] 其中：

[0100] - 基团 R^1 相同或不同，彼此独立地表示线性或支化的单价烷基，环烷基，(环烷基)烷基，该环被取代或未被取代并且可以包含至少一个杂原子，或者氟代烷基，

[0101] - 基团 R^2 表示氢原子，线性或支化的单价烷基，环烷基，被环取代的烷基，该环被取代或未被取代并可以包含至少一个杂原子，芳基或芳基烷基，氟代烷基，烷基胺或者烷基胍基团，并且

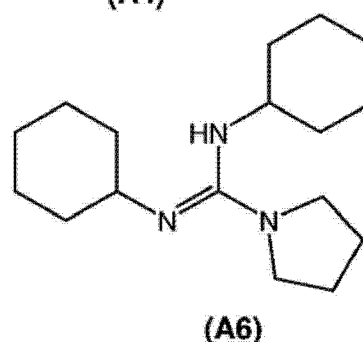
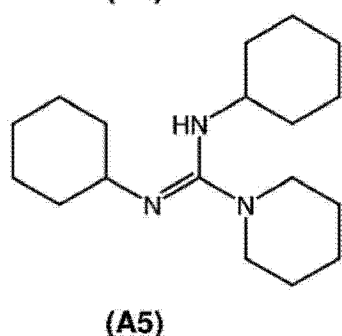
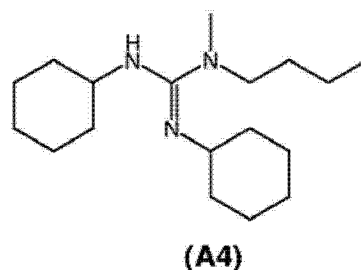
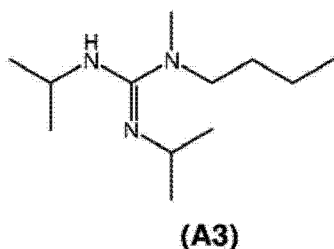
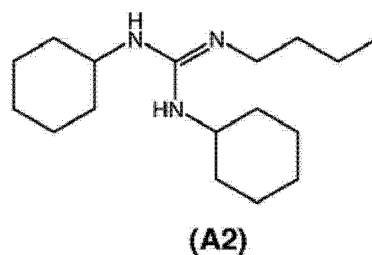
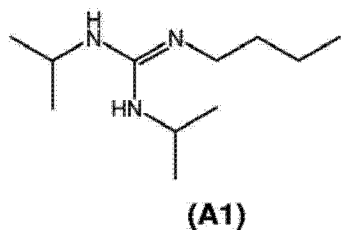
[0102] - 基团 R^3 表示线性或支化的单价烷基，环烷基，被环取代的烷基，该环被取代或未被取代并可以包含至少一个杂原子，芳基烷基，氟代烷基，烷基胺或者烷基胍，

[0103] - 当基团 R^2 不是氢原子时，基团 R^2 和 R^3 可以连接形成 3、4、5、6 或 7 元脂族环，该环任选地被一个或多个取代基取代，并且

[0104] - 附加条件是基团 R^1 、 R^2 和 R^3 不包含硅原子。

[0105] 根据一种优选实施方案，根据本发明的用于催化有机聚硅氧烷缩聚反应的用途通过缩聚催化剂 A 进行，所述缩聚催化剂是选自下列(A1)至(A6)化合物的不含甲硅烷基的有机化合物：

[0106]



[0107] 与基于烷基锡的催化剂相反,根据本发明的催化剂是无毒的。此外,无论在单组分还是在双组分组合物中,该催化剂使得可以获得与采用基于烷基锡的催化剂所获得的同样高甚至更高的有机硅缩聚速度。

[0108] 对有机硅基料 B 的说明:

[0109] 在本发明中使用的通过缩聚反应交联并固化的有机硅基料是公知的。术语“有机硅基料”不包含这样的组合物:它含有具有可通过缩聚交联的含硅基团的有机聚合物。

[0110] 根据本发明的有机硅基料特别详细地记载于多件专利中并且可以通过商购获得。

[0111] 这些有机硅基料可以是单组分的,也就是说包装于单个包装中,并且在不存在水分的情况下在储存期间是稳定的,它可以在水分的存在下固化,特别是由环境空气提供的水分或者在其使用过程中在该基料中产生的水。

[0112] 除了单组分基料,可以使用双组分基料,也就是说包装于两个包装中的基料,它一旦加入了根据本发明的缩聚催化剂就发生固化。在加入催化剂后,它们包装成两个独立的部分,一部分可含有例如仅仅本发明的催化剂或者与交联剂的混合物。

[0113] 用于生产根据本发明的组合物的有机硅基料 B 可以包含:

[0114] - 能够通过缩聚交联成弹性体的至少一种聚有机硅氧烷油 C;

[0115] - 任选地至少一种交联剂 D;

[0116] - 任选地至少一种粘合促进剂 E;以及

[0117] - 任选地至少一种不含硅、有机和/或含硅矿物填料 F。

[0118] 聚有机硅氧烷油 C 优选为 α , ω -二羟基聚二有机硅氧烷聚合物,在 25°C 下具有 50 至 5000000 mPa·s 的粘度,并且交联剂 D 优选为每个分子带有两个以上键合到硅原子上的

可水解基团的有机含硅化合物。聚有机硅氧烷油 C 还可以在其末端被可水解基团官能化，该可水解基团通过带有羟基官能团的前体与带有可水解基团的交联硅烷的缩合而获得。

[0119] 作为交联剂(D)，可以提及：

[0120] - 以下通式的硅烷：

[0121] $R^1_k Si(OR^2)_{(4-k)}$

[0122] 其中符号 R^2 相同或不同，代表具有 1 至 8 个碳原子的烷基，例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、2-乙基己基、 C_3-C_6 氧基亚烷基基团，符号 R^1 代表线形或支化的、饱和或不饱和的脂族烃基基团，饱和或不饱和的和 / 或芳族、单环或多环碳环基团，并且 k 等于 0、1 或 2；并且

[0123] - 该硅烷的部分水解产物。

[0124] 作为 C_3-C_6 烷氧基亚烷基的实例，可以提及下列基团：

[0125] $CH_3OCH_2CH_2-$

[0126] $CH_3OCH_2CH(CH_3)-$

[0127] $CH_3OCH(CH_3)CH_2-$

[0128] $C_2H_5OCH_2CH_2CH_2-$

[0129] 符号 R^1 代表 C_1-C_{10} 烃基基团，其包括：

[0130] - C_1-C_{10} 烷基，例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、2-乙基己基、辛基、癸基；

[0131] - 乙烯基、烯丙基；以及

[0132] - C_5-C_8 环烷基，例如苯基、甲苯基和二甲苯基。

[0133] 交联剂 D 是可以从有机硅市场上获得的产品；此外，它在环境温度固化组合物中的用途是已知的；它特别出现在法国专利 FR-A-1126411、FR-A-1179969、FR-A-1189216、FR-A-1198749、FR-A-1248826、FR-A-1314649、FR-A-1423477、FR-A-1432799 和 FR-A-2067636 中。

[0134] 在交联剂 D 中，尤其优选烷基三烷氧基硅烷、烷基硅酸酯和烷基聚硅酸酯，其中有机基团为具有 1 至 4 个碳原子的烷基。

[0135] 作为可以使用的交联剂 D 的其它实例，更具体地提及下列硅烷：

[0136] - 丙基三甲氧基硅烷；

[0137] - 甲基三甲氧基硅烷；

[0138] - 乙基三甲氧基硅烷；

[0139] - 乙烯基三乙氧基硅烷；

[0140] - 甲基三乙氧基硅烷；

[0141] - 丙基三乙氧基硅烷；

[0142] - 四乙氧基硅烷；

[0143] - 四丙氧基硅烷；

[0144] -1, 2-双(三甲氧基甲硅烷基)乙烷；

[0145] -1, 2-双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷；以及

[0146] - 四异丙氧基硅烷，

[0147] 或者： $CH_3Si(OCH_3)_3$ ； $C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$ ； $C_2H_5Si(OCH_3)_3$

[0148] $CH_2=CHSi(OCH_3)_3$ ； $CH_2=CHSi(OCH_2CH_2OCH_3)_3$

[0149] $C_6H_5Si(OCH_3)_3$; $[CH_3][OCH(CH_3)CH_2OCH_3]_2Si[OCH_3]_2$

[0150] $Si(OCH_3)_4$; $Si(OC_2H_5)_4$; $Si(OCH_2CH_2CH_3)_4$; $Si(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$

[0151] $Si(OC_2H_4OCH_3)_4$; $CH_3Si(OC_2H_4OCH_3)_3$; $ClCH_2Si(OC_2H_5)_3$;

[0152] 作为交联剂 D 的其它实例,可以提及乙基聚硅酸酯或正丙基聚硅酸酯。

[0153] 每 100 重量份能够通过缩聚交联成弹性体的聚有机硅氧烷 C,通常使用 0.1 至 60 重量份的交联剂 D。

[0154] 因而,根据本发明的组合物可以包含至少一种粘合促进剂 E,例如带有以下两者的有机硅化合物:

[0155] (1) 一个或多个键合到硅原子上的可水解基团,以及

[0156] (2) 一个或多个有机基团,该有机基团被包含氮原子的基团取代或者选自(甲基)丙烯酸酯、环氧和烯基基团,并且更优选选自单独的或作为混合物的下列化合物:

[0157] 乙烯基三甲氧基硅烷(VTMO);

[0158] 3- 缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(GLYMO);

[0159] 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MEMO);

[0160] $[H_2N(CH_2)_3]Si(OCH_2CH_2CH_3)_3$,

[0161] $[H_2N(CH_2)_3]Si(OCH_3)_3$

[0162] $[H_2N(CH_2)_3]Si(OC_2H_5)_3$

[0163] $[H_2N(CH_2)_4]Si(OCH_3)_3$

[0164] $[H_2NCH_2CH(CH_3)CH_2CH_2]SiCH_3(OCH_3)_2$

[0165] $[H_2NCH_2]Si(OCH_3)_3$

[0166] $[n-C_4H_9-HN-CH_2]Si(OCH_3)_3$

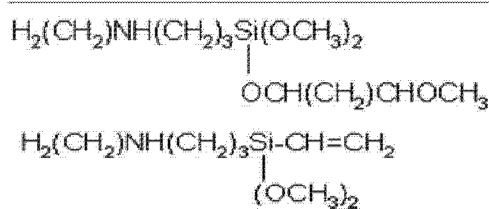
[0167] $[H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3]Si(OCH_3)_3$

[0168] $[H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3]Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$

[0169] $[CH_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3]Si(OCH_3)_3$

[0170] $[H(NHCH_2CH_2)_2NH(CH_2)_3]Si(OCH_3)_3$

[0171]



[0172] 或者以大于 20% 的含量含有这样的有机基团的聚有机硅氧烷低聚物。

[0173] 对于单组分和双组分基料,使用非常细碎的产品作为矿物填料 F,其平均颗粒直径小于 $0.1 \mu\text{m}$ 。这些填料包括热解二氧化硅和沉淀二氧化硅;它们的 BET 比表面积通常大于 $40\text{m}^2/\text{g}$ 。这些填料也可以是更粗大的产品的形式,具有大于 $0.1 \mu\text{m}$ 的平均颗粒直径。作为这样的填料的实例,可以提及研磨石英,硅藻土,碳酸钙,煅烧粘土,金红石型氧化钛,铁、锌、铬、锆、镁的氧化物,多种形式的氧化铝(水合的或非水合的),氮化硼,锌钡白、偏硼酸钡、硫酸钡、玻璃微珠;它们的比表面积通常小于 $30\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0174] 这些填料可以通过用为此目的而通常采用的各种有机硅化合物处理而进行表

面改性。因而,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(法国专利 FR-A-1126884、FR-A-1136885、FR-A-1236505,英国专利 GB-A-1024234)。在大多数情况下,经处理的填料含有其重量的 3 至 30% 的有机硅化合物。这些填料可以由不同颗粒尺寸的多种填料的混合物构成;因而,例如,它们可以由 30 至 70% 的 BET 比表面积大于 $40\text{m}^2/\text{g}$ 的细碎的二氧化硅和 70 至 30% 的比表面积小于 $30\text{m}^2/\text{g}$ 的较粗大的二氧化硅组成。

[0175] 引入填料的目的是为本发明组合物的固化所产生的弹性体赋予良好的机械和流变性能。

[0176] 与这些填料相结合,可以使用矿物和/或有机颜料以及改善弹性体的耐热性(稀土元素的盐和氧化物,例如铈的氧化物和氢氧化物)和/或耐火性的试剂。例如,可以使用国际申请 W098/29488 中记载的氧化物混合物。在用于改善耐火性的试剂中,可以提及卤代有机衍生物、有机磷衍生物、铂衍生物,例如氯铂酸(它与烷醇的反应产物,醚氧化物),氯化亚铂-烯烃配合物。这些颜料和试剂共同占填料重量的至多 20%。

[0177] 其它常规助剂和添加剂可以加入根据本发明的组合物中;根据所述组合物的应用选择它们。

[0178] 用于生产根据本发明的组合物的有机硅基料可以包含:

[0179] -100 份的能够通过缩聚交联成弹性体的聚有机硅氧烷油 C;

[0180] -0 至 20 份的交联剂 D;

[0181] -0 至 20 份的粘合促进剂 E;以及

[0182] -0 至 50 份的填料 F。

[0183] 除了主要组分,可以引入非反应性线形聚有机硅氧烷聚合物 G,目的是影响根据本发明的组合物的物理特征和/或影响由这些组合物固化得到的弹性体的机械性能。

[0184] 这些非反应性线形聚有机硅氧烷聚合物 G 是公知的;它们更具体包括:基本上由二有机甲硅烷氧基单元和至多 1% 的单有机甲硅烷氧基和/或甲硅烷氧基单元形成的 25°C 下粘度为至少 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的 α, ω -二(三有机甲硅烷氧基)二有机聚硅氧烷聚合物,键合到硅原子上的有机基团选自甲基、乙烯基和苯基,这些有机基团的至少 60% 为甲基并且至多 10% 为乙烯基。这些聚合物的粘度可以达到 25°C 下几千万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$;它们因此包括具有流体至粘稠外观的油和软的至硬的树脂。它们根据常规技术制备,所述技术更具体地记载于法国专利 FR-A-978058、FR-A-1025150、FR-A-1108764、FR-A-1370884。优选使用在 25°C 下粘度为 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 至 $1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的 α, ω -二(三甲基甲硅烷氧基)二甲基聚硅氧烷油。充当增塑剂的这些聚合物可以以每 100 份能够通过缩聚交联的聚有机硅氧烷油 C 至多 70 份,优选 5 至 20 份的比例引入。

[0185] 根据本发明的组合物还可以有利地包含至少一种有机硅树脂 H。这些有机硅树脂是公知的且市售的支化有机聚硅氧烷聚合物。它们每分子具有至少两个选自式 $\text{R}'''\text{SiO}_{1/2}$ (M 单元)、 $\text{R}'''\text{SiO}_{2/2}$ (D 单元)、 $\text{R}'''\text{SiO}_{3/2}$ (T 单元)和 $\text{SiO}_{4/2}$ (Q 单元)的不同的单元。 R''' 基团是相同或不同的并且选自线形或支化的烷基、乙烯基、苯基、3,3,3-三氟丙基。优选地,该烷基具有 1 至 6(含)个碳原子。更具体地说,作为烷基 R 基团,可以提及甲基、乙基、异丙基、叔丁基和正己基。这些树脂优选是羟基化的,并且在这种情况下具有 5 至 $500\text{meq}/100\text{g}$ 的羟基重量含量。

[0186] 作为树脂的实例,可以提及 MQ 树脂、MDQ 树脂、TD 树脂和 MDT 树脂。

[0187] 为了生产根据本发明的组合物,在单组分组合物的情况下,需要使用这样的设备:它使得可以在不含水分的环境中在有或没有热量供应的情况下将多种基本组分密切混合,任选地向这些组分中加入上述助剂和添加剂。所有这些成份可以以任何加入顺序加载到该设备中。因而,可以首先将有机聚硅氧烷油 C 和填料 F 混合,然后向获得的糊状物中加入交联剂 D、化合物 E 和根据本发明的催化剂。也可以将油 C、交联剂 D、化合物 E 和填料 F 混合,然后加入根据本发明的催化剂。在这些操作过程中,可以将混合物在大气压下或在减压下在 50-180℃ 范围内的温度下加热,以便促进挥发性物料的去除。

[0188] 以本身形式即未稀释的形式或者以稀释剂中的分散体的形式使用的本发明的单组分组合物在不存在水的情况下的储存过程中是稳定的,并且在水的存在下在低温下固化(在分散体的情况下,在去除溶剂之后)形成弹性体。

[0189] 在本身形式的组合物在潮湿气氛中沉积到固体基材上之后,观察到发生固化成弹性体的过程,它从沉积的物料的外侧向内侧发生。首先在表面上形成外皮,然后交联继续深入。外皮的完全形成表现为表面的不粘手感,这需要几分钟的时间长度;该时间长度取决于围绕着组合物的气氛的相对湿度和组合物的交联能力。

[0190] 此外,沉积层的深入固化(它必须足以使得可以将形成的弹性体脱模并操纵)需要更长的时间长度。实际上,该时间长度不仅取决于上述关于形成不粘手感的因素,还取决于沉积层的厚度,该厚度通常在 0.5mm 和几厘米之间。单组分组合物可以用于多种应用,例如建筑业中的连接,非常多样化的材料(金属、塑料、天然和合成橡胶、木材、纸板、陶器、砖、陶瓷、玻璃、石头、混凝土、砖石单元)的组装,导电体的隔离,电子电路的灌封,用于生产合成树脂制品或泡沫制品的模具的制备。

[0191] 根据本发明的双组分组合物的生产也通过将多种组分在合适的设备中混合而进行。为了获得均匀的组合物,优选首先将聚合物 A 与填料 C 混合;可以将整个混合物在 80℃ 以上的温度下加热至少 30 分钟,以便完成油对填料的润湿。可以向获得的混合物(优选使其达到低于 80℃ 的温度,例如大约为环境温度)中加入其它组分,即交联剂、催化剂和任选的多种添加剂和助剂,甚至水。

[0192] 根据本发明的组合物可以用于多种用途,例如建筑业、运输工业(例如汽车、航天、铁路、航海和航空工业)中的连接和/或结合,非常多样化的材料(金属、塑料、天然和合成橡胶、木材、纸板、聚碳酸酯、陶器、砖、陶瓷、玻璃、石头、混凝土和砖石单元)的组装,导电体的隔离,电子电路的灌封,和用于生产合成树脂制品或泡沫制品的模具的制备。

[0193] 因而,本发明的另一主题在于两组分体系,它是如上定义的根据本发明的有机聚硅氧烷组合物的前体,并且能够通过缩聚反应硫化成有机硅弹性体,其特征在于它是拟进行混合以形成所述组合物的两个独立部分 P1 和 P2,并且这些部分之一包含如上定义的根据本发明的催化剂作为有机聚硅氧烷缩聚反应的催化剂,以及交联剂 D,而另一部分不含上述物质并且包含:

[0194] -100 重量份的能够通过缩聚交联成弹性体的聚有机硅氧烷油 C;

[0195] -0.001 至 10 重量份的水。

[0196] 本发明的另一主题还在于单组分聚有机硅氧烷组合物,它在不存在水分的情况下在储存过程中是稳定的,并且在水的存在下交联成弹性体,其特征在于它包含:

[0197] - 至少一种可交联的线形聚有机聚硅氧烷,它具有烷氧基、肟基、酰基和 / 或环氧 (énoxy) 类型的、优选烷氧基类型的官能化末端;

[0198] - 填料;以及

[0199] - 如上定义的根据本发明的缩聚反应催化剂。

[0200] 单组分基料详细记载于例如专利 EP141685、EP147323、EP102268、EP21859、FR2121289 和 FR2121631 中,引用它们作为参考。

[0201] 可以向这些单组分基料中加入粘合促进剂 E,该粘合促进剂选自例如有机含硅化合物,该有机硅化合物同时带有,一方面,由选自氨基、脒基、异氰酸酯、环氧、烯基、异氰脲酸酯、脒乙酰基(hydentoile)、胍基(guanidino)和巯基酯基团的基团取代的有机基团,另一方面,键合到硅原子上的可水解基团,通常为烷氧基。这种粘合促进剂的实例记载于美国专利 US3517001、US4115356、US4180642、US4273698、US4356116 以及欧洲专利 EP31996 和 EP74001 中。

[0202] 双组分基料详细记载于例如专利 EP118325、EP117772、EP10478、EP50358、EP184966、US3801572 和 US3888815 中,引用它们作为参考。

具体实施方式

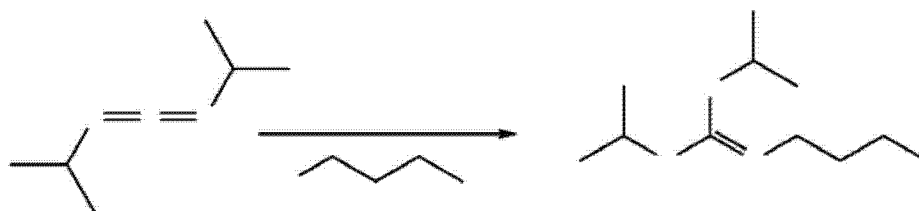
[0203] 通过阅读以示例性而绝非限制性的方式给出的以下实施例,将会看出本发明的其它优点和特征。

[0204] 实施例:

[0205] 1) 根据本发明的催化剂的制备

[0206] a) 1- 丁基 -2, 3- 二异丙基胍(A1):

[0207]

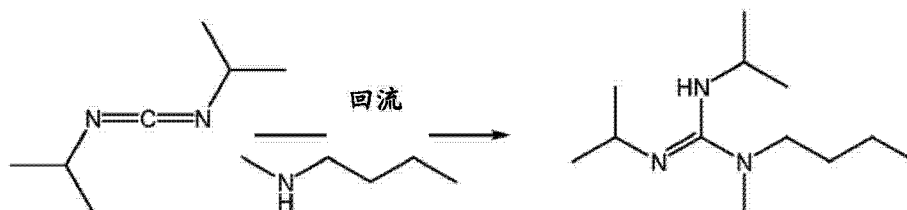


[0208] 将 33g N- 丁基胺(0.45mol)和 19g 二异丙基碳二亚胺(0.15mol)的混合物加热回流 3 小时 30 分钟。GC 分析表明二异丙基碳二亚胺的大于 99.5% 的转化率。将最终的无色混合物在 60°C 在 20mbar 下浓缩 2 小时,得到 29g 无色且基本无嗅的低黏度液体,其对应于期望的胍(产率 96.7%)。

[0209] ^1H NMR/ CDCl_3 (ppm): 0.93 (3H, t), 1.14 (12H, d), 1.37 (2H, sex), 1.52 (2H, quint), 3.01 (2H, t), 3.57 (2H, m)。

[0210] b) 1- 丁基 -2, 3- 二异丙基 -1- 甲基胍(A3):

[0211]

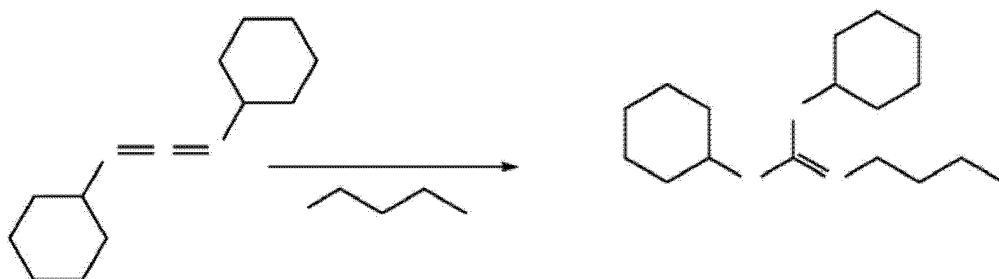


[0212] 将 32.68g N-丁基-N-甲基胺(0.375mol)和 23.66g 二异丙基碳二亚胺(0.1875mol)的混合物加热回流 3 小时。GC 分析表明二异丙基碳二亚胺的大于 99.5% 的转化率。将最终无色混合物在 60°C 在 5mbar 下浓缩 2 小时,得到 40g 无色且基本无嗅的低黏度液体,其对应于期望的胍(产率 100%)。

[0213] ^1H NMR/ CDCl_3 (ppm):0.88 (3H, t),1.06 (12H, d),1.26 (2H, sex),1.46 (2H, quint),2.67 (3H, t),3.05 (2H, t),3.35 (2H, m)。

[0214] c) 1-丁基-2,3-二环己基胍(A2) RN-CAS=60006-40-8

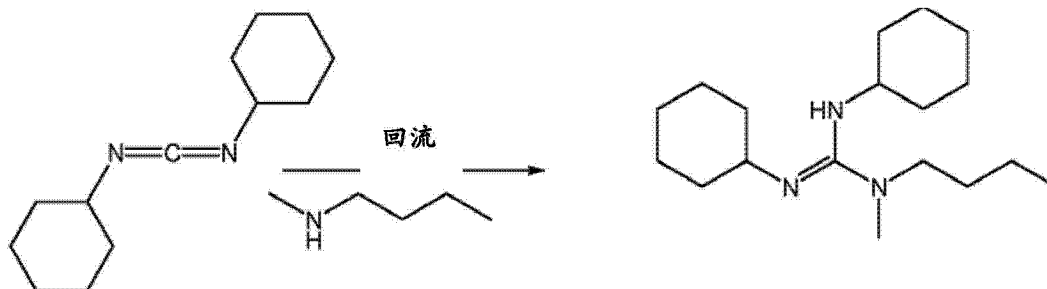
[0215]



[0216] 将 15.69g N-丁基胺(0.214mol)和 22.13g 二环己基碳二亚胺(0.107mol)的混合物加热回流 2 小时。GC 分析表明二环己基碳二亚胺的大于 99.6% 的转化率。将最终无色混合物在 60°C 在 1mbar 下浓缩 2 小时,得到 29.7g 无色且基本无嗅的中等粘稠的液体,其对应于期望的胍(产率 99%)。

[0217] d) 1-丁基-2,3-二环己基-1-甲基胍(A4):

[0218]

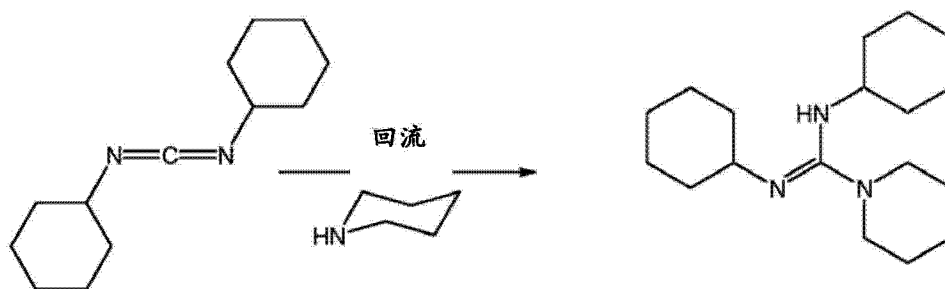


[0219] 将 17.78g N-丁基-N-甲基胺(0.204mol)和 21.05g 二环己基碳二亚胺(0.102mol)的混合物加热回流 3 小时。GC 分析表明二环己基碳二亚胺的大于 99.5% 的转化率。将最终无色混合物在 60°C 在 1mbar 下浓缩 2 小时,得到 29.9g 无色且基本无嗅的中等粘稠的液体,其对应于期望的胍(产率 99.7%)。

[0220] ^1H NMR/ CDCl_3 (ppm):0.89 (3H, t),1-1.4 (10H, m),1.47 (2H, quint),1.5-2 (12H, 多个 m),2.67 (3H, s),2.90 (1H, m),2.97 (1H, m),3.06 (2H, t)。

[0221] e) 1,2-二环己基-3-哌啶基胍(A5) RN-CAS60006-25-9:

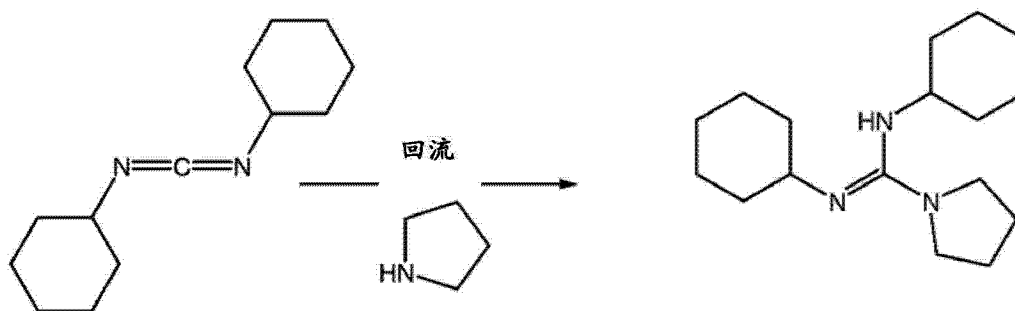
[0222]



[0223] 将 11.69g 哌啶(0.137mol)和 14.16g 二环己基碳二亚胺(0.0686mol)的混合物加热回流 3 小时 30 分钟。GC 分析表明二环己基碳二亚胺的转化率大于 99.7%。将最终无色混合物在 60℃ 在 1mbar 下浓缩 2 小时,得到 19.9g 无色且基本无臭的很粘稠的液体,其对应于期望的胍(产率 99.5%)。

[0224] f) 1,2-二环己基-3-吡咯烷基胍(A6) RN-CAS60006-28-2;

[0225]



[0226] 将 19.2g 吡咯烷(0.27mol)和 18.6g 二环己基碳二亚胺(0.09mol)的混合物加热回流 4 小时。GC 分析表明二环己基碳二亚胺的转化率大于 99.8%。将最终无色混合物在 60℃ 在 1mbar 下浓缩 1 小时,得到 24.9g 无色且基本无臭的中等粘稠的液体,其对应于期望的胍(产率 99.6%)。

[0227] II. 单组分组合物的制备

[0228] a) 糊状物测试 - 乙烯基三甲氧基硅烷交联剂

[0229] 使用的糊状物按如下所述制备:在搅拌下,向粘度为 20000 厘泊、含有 0.066% 的 OH 的 3464g α, ω -二羟基化油和 120g 乙烯基三甲氧基硅烷的混合物中加入氢氧化锂在甲醇中的 16g2wt% 的溶液,然后在 5 分钟后,加入 400g AE55 热解二氧化硅。将该混合物在真空下除去挥发成份,然后储存在不含水分的环境中。

[0230] 对于每个测试,将测试的催化剂与 50g 该糊状物混合,然后以三种方式评价催化能力:

[0231] - 表干时间(TFP),在该时间的末端在 2mm 的膜上观察到表面交联;

[0232] - 在 48 小时时触粘的持续性;

[0233] - 在受控的条件下(23℃和 50% 相对湿度)和不断延长的时间(2、3、4、7 和 14 天),6mm 厚的线(cordon)的硬度(邵氏 A 硬度),以及在环境温度(TA)下 7 天(7J)后然后在 100℃ 下 7 天后该线的硬度。在结果的表中,符号“>”对应于在线的上部测量的硬度值,符号“<”对应于在线的下部测量的硬度值,该下部比上部较少地暴露于环境空气。

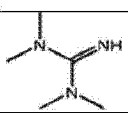
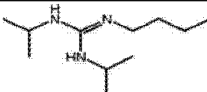
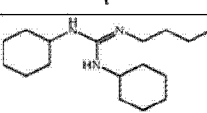
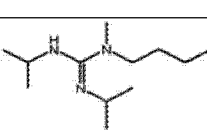
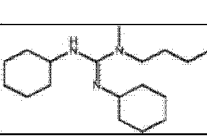
[0234] 测试了根据本发明的多种催化剂。作为对比,还与上文一样测试了以下物质:

[0235] - 基于锡的催化剂:二月桂酸二丁基锡(DLDBE);以及

[0236] -1, 1, 3, 3- 四甲基胍 (TMG), 它记载于国际申请 W02004/020525 中。结果表示在下表中:

[0237] 表 I

[0238]

编号	结构	mol/Sn	wt%	TFP 棒	48h 时 的触粘	6 mm 上的邵氏 A 硬度					
						2J > <	3J > <	4J > <	7J > <	14J > <	7JTA+7J 100℃ > <
对比 (DLDBE)		1	0.88	10	否	34 26	35 30	35 30	35 29	35 30	35 28
对比 (TMG)		4	0.64	2	是	2 1	2 1	/	4 3	2 1	1 1
本发明 (A1)		3	0.84	1	否	36 26	36 28	37 28	38 28	38 30	34 27
		1.5	0.42	2	否	35 22	36 26	36 27	37 28	39 28	36 26
		0.75	0.21	2	是	30 4	32 6	33 9	35 14	37 21	35 21
本发明 (A2)		1.5	0.59	1	否	34 27	35 28	35 30	36 30	37 31	31 25
本发明 (A3)		3	0.9	3	否	35 27	36 29	36 29	35 29	37 31	37 30
		1.5	0.46	5	否	35 21	37 28	37 30	37 30	39 31	37 31
		0.75	0.23	6	是	31 12	33 21	35 24	36 27	39 30	37 27
		0.375	0.11	12	是	22 4	26 6	28 10	28 13	32 23	31 21
本发明 (A4)		0.75	0.31	5	否	35 24	36 28	37 29	37 29	37 30	37 30
		0.375	0.15	7	否	30 13	32 19	33 23	34 26	35 28	35 29

[0239] 1, 1, 3, 3- 四甲基胍 (TMG) 不能够使有机硅油交联, 即使它的摩尔浓度比根据本发明的胍 (A1) 至 (A4) 高得多。1, 2, 3- 三取代的胍 (A1) 和 (A2) 得到非常短的表干时间并得到弹性体。1, 2, 3, 3- 四取代的胍 (A3) 和 (A4) 使得不仅可以通过将含量调整到非常低的值而调节表干时间长度, 而且得到高度热稳定的且比用锡催化剂 (DBTDL) 得到的交联度稍高的弹性体。这些结果表明, 根据本发明的无毒的催化剂 (A1) 至 (A4) 得到比锡基催化剂 (DBTDL) 和四甲基胍 (TMG) 更有效的催化。根据本发明的催化剂因此有利地替代现有的催化剂。

[0240] b) 糊状物测试 - 乙烯基三乙氧基硅烷交联剂

[0241] 使用的糊状物按如下所述制备: 在搅拌下, 向粘度为 20000 厘泊、含有 0.066% 的 OH 的 857.5g α , ω -二羟基化油和 38.5g 乙烯基三乙氧基硅烷的混合物中加入氢氧化锂在甲醇中的 4g4wt% 的溶液, 然后在 20 分钟后, 加入 100g AE55 热解二氧化硅。将该混合物在真空中除去挥发成份, 然后储存在不含水分的环境中。对于每个测试, 将测试的催化剂与 50g 该糊状物混合, 然后以同上的方式评价催化能力。

[0242] 测试了根据本发明的多种催化剂。

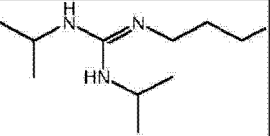
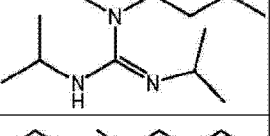
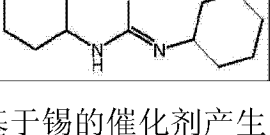
[0243] 作为对比, 还与上文一样测试了以下物质:

[0244] - 基于锡的催化剂: 二月桂酸二丁基锡 (DLDBE)。

[0245] 结果见下表 II。

[0246] 表 II

[0247]

编号	产物	nb 当量 1 当量= 0.70mm	wt%	TFP 棒 分钟	48h 时 的触粘	6 mm 上的邵氏 A 硬度					
						2J > <	3J > <	4J > <	7J > <	14J > <	7JTA+7J 100℃ > <
对比	DLDBE	1	0.9	60	否	10 7	16 12	20 16	26 22	32 29	33 29
本发明 A1		3	0.8	4	否	28 16	31 22	32 24	33 26	33 27	32 25
		1.5	0.5	5	否	18 7	21 12	23 14	26 17	30 22	28 20
本发明 A3		3	0.9	12	否	29 17	31 24	31 26	32 28	33 28	34 30
		1.5	0.5	20	是	18 9	23 16	26 21	31 25	33 30	32 27
本发明 A4		3	1.2	8	否	31 24	32 27	32 27	33 28	33 28	33 29
		1.5	0.6	10	否	29 18	31 24	32 27	33 27	33 29	34 29

[0248] 基于锡的催化剂产生良好的硬度,但是仅仅在第 14 天时产生,该体系反应性低得多。此外,表干时间太高。采用本发明的催化剂,表干时间短并且可根据含量进行调节,并且硬化速度快得多;获得相当的硬度水平。因此,通过根据本发明的催化剂可以得到几乎只释放乙醇的弹性体。

[0249] III. 双组分组合物的制备

[0250] 在简化的体系中进行根据本发明的催化剂相对于常规催化剂(二新癸酸二甲基锡-UL28,对比 1)和 1,1,3,3-四甲基胍(对比 2)的活性对比。将 1.06g “高级”(=部分水解的)硅酸乙酯与粘度为 14000 厘泊、含有 0.065% 的 OH 的 25g α, ω -二羟基化油混合,然后混入相同摩尔量的催化剂(0.7mmol)。测量工作时间或凝胶时间,然后在调控的条件下(23℃和 50% 的相对湿度)和不断延长的时间测量 6mm 厚条(pion)的硬度。在下表中,符号“>”对应于在条(pion)的上部测量的硬度值,符号“<”对应于在部分的下部测量的硬度值,该下部比上部较少地暴露于环境空气。

[0251] 结果见下表 III:

[0252] 表 III

[0253]

催化剂	工作时间	DSA 24h > <	DSA 48h > <	DSA 6 天 > <	DSA (n 天) > < (nj)
对比 1 (Sn)	6 分钟	22.5 22.5	未测得	未测得	23 23(20j)
对比 2 (TMG)	7 分钟	不交联	不交联	不交联	不交联
本发明 (A1)	30 秒	23 9	未测得	24 25	22 18(28j)
本发明 (A3)	2 分 30 秒	23 9	24 22	未测得	22 21(13j)
本发明 (A4)	8-9 分钟	21 19	21 21	24 24	23 23(13j)

[0254] 四取代的胍(A4)特别有效,其工作时间和硬化速度完全可以与作为参照的锡催化剂相比。

[0255] IV) RTV-II :在环境温度下通过缩聚反应交联的有机硅组合物

[0256] 制备表 IV 中详细说明的双组分组合物。下列成份是用于实施例 1 至 4 和对比例 1 至 2 的组分:

[0257] -a₁:羟基化聚二甲基硅氧烷油,链的每个末端由 (CH₃)₂(OH)SiO_{0.5} 单元封端,在 25℃ 下具有 14000mPa. s 的粘度,

[0258] -a₂:羟基化聚二甲基硅氧烷油,链的每个末端由 (CH₃)₂(OH)SiO_{0.5} 单元封端,在 25℃ 下具有 750mPa. s 的粘度,

[0259] -a₃:羟基化聚二甲基硅氧烷油,链的每个末端由 (CH₃)₂(OH)SiO_{0.5} 单元封端,在 25℃ 下具有 50mPa. s 的粘度,

[0260] -b₁:热解二氧化硅,具有 200m²/g 的 BET 比表面积,经过 HMDZ 处理,分散于 a₁ 和链的每个末端由 (CH₃)₃SiO_{0.5} 单元封端的聚二甲基硅氧烷油的混合物中,

[0261] -b₂:研磨石英,具有 10 μ m 的平均颗粒直径,

[0262] -c:水,

[0263] -d₁:根据本发明的催化剂(A4),

[0264] -d₂:根据本发明的催化剂(A2),

[0265] -d₃:根据本发明的催化剂(A3),

[0266] -d₄:作为对比的 1, 1, 3, 3- 四甲基胍(TMG)

[0267] -d₅:作为对比的 **Fomrez®** 催化剂 UL-28 :二甲基双 [(1- 氧代新癸基) 氧基] 锡烷 = [C₉H₁₉COO]₂Sn (Me)₂

[0268] -e :聚硅酸乙酯。

[0269] 表 IV :RTV2 组合物(重量份)

组分	实施例 1 本发明	实施例 2 本发明	实施例 3 本发明	实施例 4 本发明	对比例 1 (TMG)	对比例 2 (Sn)
a ₁	20	20	20	20	20	20
a ₂	1	1	0		1	1
a ₃	1	1	1	0.2	1	0
b ₁	60, 20	60, 20	60, 20	60, 20	60, 20	60, 20
b ₂	18	18	18	18	18	18
c	0	0	0	0.1	0	0.1
d ₁	0.26 (1 当量)		0.26 (1 当量)			
d ₂		0.25 (1 当量)				
d ₃				0.19 (1 当量)		
d ₄					0.1 (1 当量)	
d ₅						0.44 (1 当量)
e	1.5	1.5	3	1.5	1.5	1.5

[0271] 2) 组合物评价

[0272] 表 V 的结果证明了要求保护的催化体系的效果。此外,实施例 1 表明了使用胍 1 对于获得不含有毒产物并且具有适于应用的工作时间(即适用期足够长以使其可以使用,并且足够短以便在 23℃下最晚在 24 小时后获得可操纵的制品)的弹性体的意义。

[0273] 表 V- 交联速度(适用期以及邵氏 A 硬度的获得速度)

[0274]

	实施例 1 本发明	实施例 2 本发明	实施例 3 本发明	实施例 4 本发明	对比例 1 1 (TMG)
工作时间(分钟)	8 分钟	2 分钟	3 分钟	3 分钟	7 分钟
在 23℃24 小时后的 DSA (上/下)	21/19	20/20	17/18	12/13	不可脱模
在 23℃2 天后的 DSA(下)	22	22	26	20	不可脱模
交联的条的外观	均匀	均匀	均匀	均匀	不可脱模

[0275] - 邵氏 A 硬度,记为 DSA:根据标准 ASTM-D2240 的说明在条的上部和下部进行测量。

[0276] 表 VI 的结果表明,获得的弹性体具有良好的力学性能,这些性能类似于用基于锡的催化剂获得的性能。

[0277] 表 VI- 力学性能

[0278]

力学性能	DSA4 天(下)	Rd (N/mm)	RR (Mpa)	AR (%)
实施例 1- 本发明	22	18	3.2	455
对比例 2- (Sn)	22	20	3.5	400

[0279] -Rd= 撕裂强度(N/mm,根据标准 ASTM-D624A 的说明进行测量)。

[0280] -R/R= 抗张强度(MPa,根据标准 ASTM-D412 或 AFNOR-T-46002 的说明进行测量)。

[0281] -A/R= 断裂伸长率(% ,根据标准 ASTM-D412 或 AFNOR-T-46002 的说明进行测量)。

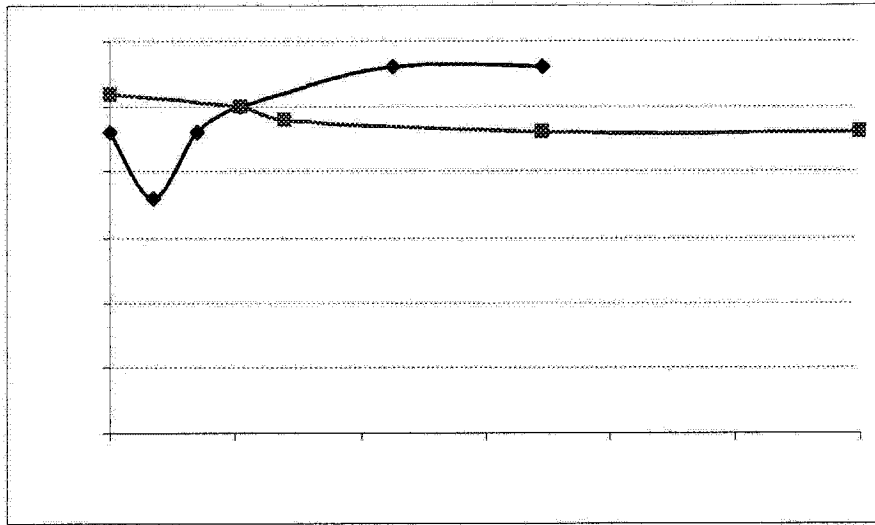
[0282] 表 VII :在 220℃下热处理后的 DSA。

[0283]

(时间, 小时)	实施例 1 本发明	对比例 2 (Sn)
0	26	23
4		
7		18
14		23
21	25	25
22		
28	24	
45		28
54		
69	23	28
86		
120	23	

[0284] 上表 VII (另外参见图 1)也证明了在要求保护的催化体系的存在下交联的弹性体的很好的耐热性:实际上,在 220℃下热处理后,这些弹性体的 DSA 保持恒定,这与通过锡配合物催化的弹性体相反(在 220℃情况下:损失 DSA,然后 DSA 显著升高)。

[0285] 这些结果总体上表明,根据本发明的催化体系导致获得具有与对照相当或者更高的性能的弹性体,特别是在耐热性能方面(在 220℃下长时间的热处理后没有 DSA 的变化),同时还具有与工业生产的节奏相容的很快的速度。



在220℃热处理后的性能

图 1