



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103154141 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201180046395. 3

C09D 183/06(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 09. 29

C09J 183/04(2006. 01)

C09J 183/06(2006. 01)

(30) 优先权数据

10184328. 2 2010. 09. 30 EP

(56) 对比文件

CN 1368520 A , 2002. 09. 11, 全文 .

US 4261758 1981. 04. 14, 说明书第 4-5
栏、第 8 栏。实施例 .

US 4323489 1982. 04. 06, 全文 .

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 03. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/066969 2011. 09. 29

审查员 石浩

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/041952 DE 2012. 04. 05

(73) 专利权人 SIKA 技术股份公司

地址 瑞士巴尔

(72) 发明人 M·布特纳 A·久尔杰维奇

(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 邓毅

(51) Int. Cl.

C08L 83/04(2006. 01)

C08L 83/06(2006. 01)

C09D 183/04(2006. 01)

权利要求书3页 说明书10页

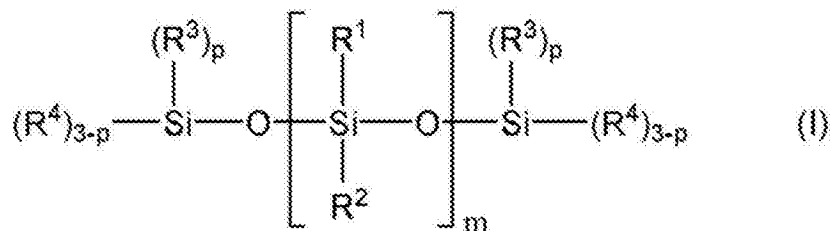
(54) 发明名称

双组分有机硅组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种由包括至少一种聚二有机硅氧烷 P 的组分 A 和组分 B 构成的双组分有机硅组合物, 其中两种组分 A 或 B 之一额外包含至少一种疏水二氧化硅, 及两种组分中的另一种额外包含至少一种选自多胺、聚醚、杂聚醚和聚醚胺的添加剂。在施用根据本发明的组合物时或施用根据本发明的组合物后立即地发生粘度增加, 使得所述的组合物显示出改善的初始强度和更低的滑落行为。

1. 由组分 A 和组分 B 构成的双组分有机硅组合物, 其中组分 A 包括至少一种式 (I) 的聚二有机硅氧烷 P



其中

基团 R^1 、 R^2 和 R^3 彼此独立地是直链或支链的具有 1 至 12 个碳原子的单价烃基, 其任选地具有一个或多个杂原子, 和任选地具有一个或多个 C-C 多重键和 / 或任选地环脂族和 / 或芳香族部分,

基团 R⁴彼此独立地是羟基或是各自具有 1 至 13 个碳原子的烷氧基、乙酰氧基或酮氧基,其任选地具有一个或多个杂原子,和任选地一个或多个 C-C 多重键和 / 任选地脂环族和 / 或芳香族部分,

指数 p 的值为 0,1 或 2 ;和

指数 m 如此选择,使得聚二有机硅氧烷 P 在 23℃ 的温度下具有 10 至 500000mPa · s 的粘度;

和组分 B 或者包括

—至少一种用于聚二有机硅氧烷的交联剂；以及

—至少一种用于聚二有机硅氧烷交联的催化剂；如果 p 的值为 2 及基团 R⁴是羟基的话；

或者包括

一水,如果基团 R^4 是烷氧基、乙酰氧基或酮肟基的话;

其特征 在于,两种组分 A 或 B 之一额外含有至少一种疏水二氧化硅,和两种组分中的另一种额外含有至少一种选自多胺、杂聚醚和聚醚胺的添加剂。

2. 根据权利要求1的双组分有机硅组合物,其特征在于,组分A中包含所述至少一种疏水二氧化硅及组分B中包含所述的添加剂。

3. 根据权利要求1或2的双组分有机硅组合物,其特征在于,疏水二氧化硅的份额为基于整个双组分有机硅组合物计1—15重量%。

4. 根据权利要求1或2的双组分有机硅组合物,其特征在于,所述的添加剂是多胺或聚脒胺。

5. 根据权利要求4的双组分有机硅组合物,其特征在于,所述的添加剂是聚醚单胺,聚醚二胺或聚醚三胺。

6. 根据权利要求1或2的双组分有机硅组合物,其特征在于,所述的添加剂具有至少一个伯或仲的氨基。

7. 根据权利要求1或2的双组分有机硅组合物,其特征在于,所述的添加剂的份额为基于整个双组分有机硅组合物计 0.05-5 重量%。

8. 根据权利要求 1 或 2 的双组分有机硅组合物, 其特征在于, 所述的组分 A 和组分 B 各

自额外包含至少一种填料。

9. 根据权利要求 1 或 2 的双组分有机硅组合物, 其特征在于, 所述的组分 A 具有介于 500 至 5000Pa · s 之间的粘度和组分 B 具有介于 1 至 1500Pa · s 之间的粘度, 其中双组分有机硅组合物的粘度在两种组分 A 和 B 混合后相对于较高粘度组分的初始粘度立刻增高 $\geq 100\%$ 。

10. 根据权利要求 1 或 2 的双组分有机硅组合物, 其特征在于, 所述的组分 A 与组分 B 的重量比例为 $\geq 1:1$ 。

11. 根据权利要求 10 的双组分有机硅组合物, 其特征在于, 所述的组分 A 与组分 B 的重量比例为 3:1 至 15:1。

12. 根据权利要求 10 的双组分有机硅组合物, 其特征在于, 所述的组分 A 与组分 B 的重量比例为 10:1 至 13:1。

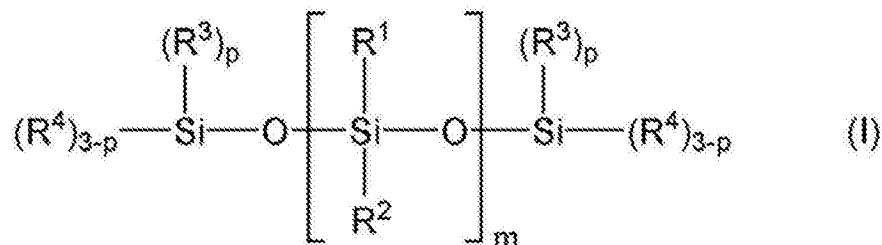
13. 根据权利要求 1 至 12 之一的双组分有机硅组合物作为粘合剂、密封剂、涂层或或浇注材料的用途。

14. 经固化的有机硅组合物, 其特征在于, 其由根据权利要求 1 至 12 之一的双组分有机硅组合物通过组分 A 与组分 B 的混合获得。

15. 疏水二氧化硅与至少一种选自多胺、聚醚、杂聚醚和聚醚胺的添加剂一起用于提高双组分有机硅组合物的粘度的用途, 其中所述的疏水二氧化硅和添加剂分别包含在根据权利要求 1 的双组分有机硅组合物的两个分开的组分之一中, 并在两种组分结合时导致粘度相对于双组分有机硅组合物的较高粘度组分的初始粘度增高至少 100%。

16. 在施用由组分 A 和组分 B 构成的双组分有机硅组合物时用以增高粘度的方法, 其中组分 A 包括

—至少一种式 (I) 的聚二有机硅氧烷 P



其中

基团 R^1 、 R^2 和 R^3 彼此独立地是直链或支链的具有 1 至 12 个碳原子的单价烃基, 其任选地具有一个或多个杂原子, 和任选地具有一个或多个 C-C 多重键和 / 或任选地环脂族和 / 或芳香族部分,

基团 R^4 彼此独立地是羟基或各自具有 1 至 13 个碳原子的烷氧基、乙酰氧基或酮肟基, 其任选地具有一个或多个杂原子, 和任选地具有一个或多个 C-C 多重键和 / 或任选地脂环族和 / 或芳香族部分,

指数 p 的值为 0, 1 或 2 ; 且

指数 m 如此选择, 使得聚二有机硅氧烷 P 在 23℃ 的温度下具有 10 至 500000mPa · s 的粘度 ;

和组分 B 或者包括

- 至少一种用于聚二有机硅氧烷的交联剂 ; 以及
 - 至少一种用于聚二有机硅氧烷交联的催化剂 ; 如果 p 的值为 2 和基团 R^4 是羟基的话 ;
- 或者包括
- 水, 如果基团 R^4 是烷氧基、乙酰氧基或酮肟基的话 ;
- 其特征在于, 在施用前向两种组分 A 或 B 之一加入至少一种疏水二氧化硅, 和在施用前向两种组分中的另一种加入至少一种选自多胺、杂聚醚和聚醚胺的添加剂。

双组分有机硅组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及双组分有机硅组合物领域。

背景技术

[0002] 有机硅组合物早已被人熟知,并且特别是作为粘合剂和密封剂用于各种应用。在此较为广泛的除了单组分湿固化的有机硅组合物,也被称作 RTV-1 有机硅(RTV-1:“room temperature vulcanizing,1-part silicones”;“室温固化,单组分有机硅”),还有在室温下交联的双组分有机硅组合物,也被称为 RTV-2 硅氧烷(RTV-2:“room temperature vulcanizing,2-part silicones”;“室温固化,双组分有机硅”)。

[0003] 很多时候对粘合剂和密封剂存在如下的要求,即它们在施用后立刻具有良好的稳定性(Standfestigkeit),特别是在垂直区域内粘合时,具有尽可能低的滑落(Abrutsch-)行为。此要求通过这类组合物的高粘度得到满足。这种方法的一个缺点是,组合物的施用会由于增高的粘度而更加困难。这不仅对于手工施用,而且对于自动施用也是如此,其中增高粘度的组合物特别只能很困难地通过施涂设备来输送。

[0004] 发明描述

[0005] 本发明的目的因此在于提供一种双组分有机硅组合物,其能够很容易地输送,且在施用时或施用后立刻伴随有粘度的增高,使得所述的组合物显示更好的初始强度和较小的滑落行为。

[0006] 此目的通过根据权利要求 1 的特征的双组分有机硅组合物来实现。

[0007] 令人惊讶地发现,双组分有机硅组合物的粘度能够原位地,即在通过混合其两种组分而施用组合物时,借助由在两种组分之一中使用的疏水二氧化硅和包含在另一组分中的特殊添加剂构成的体系来增高。

[0008] 本发明具有的优点是,所使用的体系不会在有机硅组合物性能如粘附性和机械性能方面引起不期望的改变。另一个优点是,根据本发明的粘度增高可以在较宽的范围内进行调整。

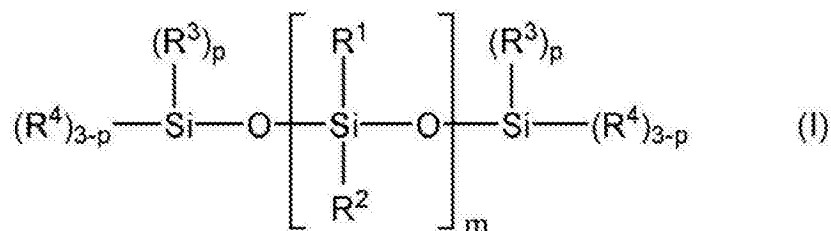
[0009] 本发明的其他方面为其他独立的权利要求主题。特别优选的本发明的实施方案为从属权利要求的主题。

[0010] 本发明的具体实施方式

[0011] 本发明的主题是一种双组分的有机硅组合物由组分 A 和组分 B 构成,组分 A 包括

[0012] 一至少一种式(I)的聚二有机硅氧烷 P:

[0013]



[0014] 其中

[0015] 基团 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地是直链或支链的具有 1 至 12 个碳原子的单价烃基团，其任选地具有一个或多个杂原子，和任选地具有一个或多个 C-C 多重键和 / 或任选的环脂族和 / 或芳香族部分，

[0016] 基团 R^4 各自独立地是羟基或是各自具有 1 至 13 个碳原子的烷氧基、乙酰氧基或酮肟基，其任选地具有一个或多个杂原子，和任选地具有一个或多个 C-C 多重键和 / 或任选地具有脂环族和 / 或芳香族部分，

[0017] 指数 p 的值为 0, 1 或 2 ; 和

[0018] 指数 m 如此选择，使得聚二有机硅氧烷 P 在 23°C 的温度下具有 10 至 500000mPa · s 的粘度；

[0019] 组分 B 或者包括：

[0020] 一至少一种用于聚二有机硅氧烷的交联剂；以及

[0021] 一至少一种用于聚二有机硅氧烷交联的催化剂；如果 p 的值为 2 且基团 R^4 是羟基的话；

[0022] 或者包括

[0023] 一水，如果基团 R^4 是烷氧基、乙酰氧基或酮肟基的话；

[0024] 其中两种组分 A 或 B 之一额外还包含至少一种疏水二氧化硅，且两种组分中的另一种额外包含至少一种选自多胺、聚醚、杂聚醚 (Heteropolyether) 和聚醚胺组成的组的添加剂。

[0025] 以“聚 (多)”开头的名称物质如多元醇在本文中是指形式上每个分子中包含两个或更多个在它们名称中出现的官能团的物质。

[0026] 在本文中术语“聚合物”一方面包括化学上均一的但在聚合度、摩尔质量和链长方面不同的大分子集合，其通过聚合反应 (聚加成、加聚、缩聚) 制备而得。所述的术语另一方面还包括来自聚合反应的这种大分子集合的衍生物，亦即通过官能团在预定大分子上的转化作用 (例如加成或取代) 而获得的化合物，且其可以是化学上均一或不均一的。该术语另外还包括所谓的“预聚物”，即其官能团参与大分子构成的反应性低聚预加合物。

[0027] 在本文中术语“杂聚醚”指的是，具有聚醚类似结构和代替醚氧原子的杂原子 (如 S) 的聚合物。

[0028] 在本文中术语“分子量”指的是平均分子量 M_n (数均)。

[0029] 在本文中术语“室温”指的是 23°C。

[0030] 在组分 A 中包含的式 (I) 的聚二有机硅氧烷 P 中，基团 R^1 和 R^2 优选是具有 1 至 5 个、特别是 1 至 3 个碳原子的烷基，优选甲基。

[0031] 此外，指数 m 特别如此选择，使得聚二有机硅氧烷 P 在 23°C 的温度下具有 6,000 至 100,000mPa · s，特别是 10,000 至 60,000mPa · s 的粘度。所述的粘度通常依据 DIN53018 测定。

[0032] 如果双组分有机硅组合物的组分 A 中的聚二有机硅氧烷 P 是羟基封端的聚二有机硅氧烷，则指数 p 的值为 2。这种实施方案中组分 B 额外包括至少一种用于聚二有机硅氧烷的交联剂以及至少一种用于聚二有机硅氧烷交联的催化剂。

[0033] 羟基封端的聚二有机硅氧烷是熟知的且可商购获得。而且这类聚二有机硅氧烷的

制备以熟知的方法进行。例如描述于 US4, 962, 152 中, 其公开的内容在此通过参考纳入。

[0034] 如果双组分有机硅组合物的组分 A 中的聚二有机硅氧烷 P 是式(I)的聚二有机硅氧烷 P, 其中基团 R^4 为烷氧基、乙酰氧基或酮肟基, 则组分 B 额外包括水。

[0035] 在此实施方案中, 基团 R^4 优选为烷氧基或酮肟基。指数 p 特别是 0 或 1 的值。

[0036] 优选的烷氧基是甲氧基、乙氧基或异丙氧基。

[0037] 优选的酮肟基是其烷基每种情况下具有 1 至 6 个碳原子的二烷基酮肟基。优选二烷基酮肟基的两个烷基各自独立地是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基或异丁基。特别优选的情况是, 其中二烷基酮肟的一个烷基是甲基, 且二烷基酮肟的另一个烷基是甲基、乙基或异丁基。最优选酮肟基是甲基乙基酮肟基。

[0038] 双组分有机硅组合物的组分 A 包括至少一种式(I)的聚二有机硅氧烷 P, 其中在此特别是羟基封端的聚二有机硅氧烷。优选地基团 R^1 , R^2 和 R^3 是具有 1 至 3 个碳原子的烷基, 优选甲基。如果聚二有机硅氧烷 P 是羟基封端的聚二有机硅氧烷, 则指数 p 的值为 2。

[0039] 如果双组分有机硅组合物在组分 B 中额外包括一种用于聚二有机硅氧烷的交联剂, 则在此其特别是式(II)的硅烷。

[0040] $(R^6)_q-Si-(R^7)_{4-q}$ (II)

[0041] 在此, 基团 R^6 相互独立地是如其前面作为 R^3 所描述的基团。显而易见地在此 R^6 是独立于在聚二有机硅氧烷 P 中的 R^3 的定义的。

[0042] 基团 R^7 彼此独立地表示如其前面作为 R^4 所描述的基团。显而易见地在此 R^7 是独立于在聚二有机硅氧烷 P 中的 R^4 的定义的。优选基团 R^7 是烷氧基或酮肟基, 如前所述的那些。

[0043] 此外, 指数 q 是 0 至 4 的值, 其前提是如果 q 是 3 或 4 的值, 则至少 q-2 个基团 R^6 每种情况下具有至少一个与聚二有机硅氧烷 P 的羟基、烷氧基、乙酰氧基或酮肟基有反应性的基团。q 特别是 0, 1 或 2 的值, 优选 0 或 1 的值。

[0044] 适合的式(II)硅烷的实例是甲基三甲氧基硅烷、氯甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、甲基三丙氧基硅烷、苯基三丙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷、四正丁氧基硅烷、甲基三(甲基乙基酮肟基)硅烷、苯基三(甲基乙基酮肟基)硅烷、乙烯基三(甲基乙基酮肟基)硅烷、甲基三(异丁基酮肟基)硅烷或四(甲基乙基酮肟基)硅烷。特别优选的是甲基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基三(甲基乙基酮肟基)硅烷、乙烯基三(甲基乙基酮肟基)硅烷和甲基三(异丁基酮肟基)硅烷。优选的酮肟基硅烷是可广泛商购获得的, 例如由 ABCR GmbH & Co (德国) 或由 Nitrochemie AG (德国)。

[0045] 此外, 所述的硅烷还可以以已经部分(所有 R^7 的一部分 =OH) 或完全水解(所有 R^7 =OH) 的形式存在。由于部分或完全水解的硅烷的反应性大幅增高, 所以其作为交联剂的应用可能是有利的。在此本领域专业人士已知, 在使用部分或完全水解的硅烷时可以形成低聚硅氧烷(特别是形成二聚体和 / 或三聚体), 其通过水解硅烷的缩合而形成。因此作为用于双组分有机硅组合物的交联剂也可以使用低聚硅氧烷。

[0046] 适合的低聚硅氧烷例如是六甲氧基二硅氧烷、六乙氧基二硅氧烷、六正丙氧基二硅氧烷、六正丁氧基二硅氧烷、八乙氧基三硅氧烷、八正丁氧基三硅氧烷和十乙氧基四硅氧

烷。

[0047] 显然地,作为用于聚二有机硅氧烷的交联剂还可以使用前述硅烷的任意混合物。

[0048] 用于聚二有机硅氧烷的交联剂的比例优选为整个双组分有机硅组合物的 0.1 — 15 重量%、特别是 1 — 10 重量%、优选 2 — 6 重量%。

[0049] 如果双组分有机硅组合物在组分 B 中额外包括一种用于聚二有机硅氧烷交联的催化剂,则其特别是有机锡化合物或钛酸酯或它们的组合。

[0050] 优选的有机锡化合物是二烷基锡化合物,其例如选自二-2-乙基己酸二甲基锡、二月桂酸二甲基锡、二醋酸二正丁基锡、二-2-乙基己酸二正丁基锡、二辛酸二正丁基锡、二-2,2-二甲基辛酸二正丁基锡、二月桂酸二正丁基锡、二硬脂酸二正丁基锡、二马来酸二正丁基锡、二油酸二正丁基锡、二乙酸二正辛基锡、二-2-乙基己酸二正辛基锡、二正辛基锡二-2,2-二甲基辛酸酯、二马来酸二正辛基锡和二月桂酸二正辛基锡。

[0051] 作为钛酸酯或有机钛酸酯指的是具有至少一个通过氧原子连接在钛原子上的配位体的化合物。此处,适合作为通过氧-钛键连接在钛原子上的配位体的是选自烷氧基、磺酸酯基、羧酸酯基、二烷基磷酸酯基、二烷基焦磷酸酯基和乙酰丙酮基的那些。优选的钛酸酯例如是四丁基钛酸酯或四异丙基钛酸酯。

[0052] 此外,适合的钛酸盐具有至少一个多齿配体,也称为螯合配体。所述的多齿配位体特别是二齿配体。

[0053] 适合的钛酸酯例如以商品名 **Tyzor®** AA、GBA、GB0、AA-75、AA-65、AA-105、DC、BEAT、IBAY 由 DuPont (USA) 公司商售获得。

[0054] 不言而喻,可能的或者在一些情况下甚至优选的是使用不同催化剂的混合物。所述的催化剂例如是有机锡化合物与钛酸酯的混合物。

[0055] 用于聚二有机硅氧烷的交联的催化剂的比例优选为整个双组分有机硅组合物的 0.001 至 10 重量%、特别是 0.005 至 4 重量%、优选 0.01 至 3 重量%。

[0056] 疏水二氧化硅特别是疏水的、经煅烧的二氧化硅。通常适合的疏水二氧化硅具有介于 100 至 300m²/g 的 BET 表面积。所述的 BET 表面积例如根据 EN ISO18757 测定。

[0057] 适合的疏水二氧化硅例如可以通过亲水二氧化硅用有机硅烷或有机硅氧烷来疏水化进行制备。在此,亲水二氧化硅的表面被化学改性,即是说,疏水化试剂通过化学键与二氧化硅相连接。

[0058] 适合的疏水化试剂例如是八甲基环四硅氧烷、聚二甲基硅氧烷、二甲基二氯硅烷或六甲基二硅氮烷。

[0059] 适合的疏水二氧化硅例如可由 Evonik Degussa GmbH(德国)、Cabot Corporation (USA) 或 Wacker Chemie AG (德国) 商购获得。

[0060] 所述的双组分有机硅组合物包括至少一种选自由多胺、聚醚、杂聚醚和聚醚胺组成的组的添加剂。适合作为添加剂的还有所提及化合物的衍生物。

[0061] 所述的添加剂特别额外具有至少一个式 -XH 的官能团,其中 X 为 O、S 或 NR⁵,且 R⁵ 为氢原子或具有 1 至 20 个碳原子的直链或支链的单价烃基。

[0062] 此外,适合的添加剂特别具有介于 100 至 10,000g/mol 范围的分子量。

[0063] 优选所述的添加剂是多胺或聚醚胺。

[0064] 适合的多胺特别是聚亚烷基亚胺如聚乙烯亚胺或聚丙烯亚胺,或烷氧基化的多胺

如乙氧基化和 / 或丙氧基化的乙二胺。

[0065] 适合的聚醚胺是聚氧亚乙基胺、聚氧亚丙基胺或聚氧亚乙基 - 聚氧亚丙基胺。作为聚醚胺特别优选的是聚醚单胺、聚醚二胺或聚醚三胺。此处,氨基可以是伯、仲或叔的氨基基团。氨基特别是伯或仲的氨基基团。

[0066] 适合的聚醚胺例如可以以商品名 **Jeffamine®** 由 Huntsman 公司 (USA) 商购获得。特别适合的是 M、D、ED、DER、T、SD 或 ST 系列的 **Jeffamine®**。

[0067] 所述的添加剂的比例优选为基于整个双组分有机硅组合物计 0.05-5 重量 %, 特别是 0.1-3 重量 %, 优选 0.2-1.5 重量 %。

[0068] 在双组分有机硅组合物中的一个优选的实施方案中,疏水二氧化硅包含于组分 A 中,添加剂包含于组分 B 中。

[0069] 此实施方案的优点特别在于,相对于组分 B 通常以更大量使用组分 A,且组分 A 的粘度因而通过添加疏水二氧化硅而仅受到相比于组分 B 的情况更小程度的影响。

[0070] 已显示,所描述的添加剂与疏水二氧化硅一起对有机硅组合物的粘度具有显著影响。随着用于双组分有机硅组合物的两种组分 A 和 B 之中任意一种中,疏水二氧化硅和添加剂在两种组分混合后立刻导致粘度显著增高。

[0071] 通常情况下,在根据本发明的双组分有机硅组合物中组分 A 具有介于 500 至 5000Pa·s、特别是 500 至 3000Pa·s 范围内的粘度。组分 B 通常具有介于 1 至 1500Pa·s、特别是 10 至 700Pa·s 范围内的粘度。此粘度范围的调整通常通过一般包含在两种组分中的增稠剂和 / 或填料进行。组分 A 的粘度此外受到所使用的聚二有机硅氧烷 P 的粘度的影响。为了调节粘度,不仅组分 A 而且组分 B 优选每种情况下额外包含至少一种填料。

[0072] 通过在混合双组分有机硅组合物的两种组分 A 和 B 时添加剂与疏水二氧化硅一起所导致的粘度增高,其特点特别在于,双组分有机硅组合物的粘度在两种组分 A 和 B 混合后立即相对于较高粘度的组分 (通常是组分 A) 的起始粘度增加 $\geq 100\%$ 。

[0073] 本发明的一个显著优势在于,一方面通过添加剂和疏水二氧化硅的选择,另一方面通过其在相应组分中各自的比例,在组分 A 和 B 混合后立刻出现的双组分有机硅组合物的粘度增高可以在一个非常宽的范围内调整。因此相对于较高粘度组分 (通常是组分 A) 的初始粘度的粘度增高可以调节至最高达 1000% 或更高。

[0074] 正如已经描述的,所述双组分有机硅组合物优选额外包括至少一种填料,其不仅影响未固化的组合物的流变性质而且还有已固化组合物的机械性能及表面性能。特别是所述的填料包含于组分 A 中。

[0075] 适合的填料是无机和有机填料,例如天然的、经研磨的或沉淀的且任选用脂肪酸 (特别是硬脂酸) 涂覆的碳酸钙,煅烧高岭土,氧化铝,氢氧化铝,二氧化硅 (特别是由热解过程得到的高分散二氧化硅),炭黑 (特别是工业制备的炭黑),硅酸铝,硅酸镁铝,硅酸锆,石英粉,方石英粉,硅藻土,云母,氧化铁,氧化钛,氧化锆,石膏,Analgin 石膏 (Annalin),硫酸钡,碳化硼,氮化硼,石墨,碳纤维,玻璃纤维或玻璃空心球。优选的填料是碳酸钙,煅烧高岭土,炭黑,高分散二氧化硅以及阻燃性的填料如氢氧化物或水合物,特别是铝的氢氧化物或水合物、优选为氢氧化铝。

[0076] 此外,作为填料还可以使用所谓的增稠剂,特别是水溶性或水溶胀性的聚合物或无机增稠剂。有机天然增稠剂的实例有琼脂、角叉菜胶、黄蓍胶、阿拉伯胶、藻酸盐、果胶、多

糖、瓜耳胶粉、淀粉、糊精、明胶或酪蛋白。有机的全部或部分合成的增稠剂的实例有羧甲基纤维素、纤维素醚、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、聚（甲基）丙烯酸衍生物、聚（甲基）丙烯酸酯、聚乙烯基醚、聚乙烯醇或聚酰胺。

[0077] 所描述的增稠剂特别用于组分 B 中，如果组分 B 与包括聚二有机硅氧烷 P（其中基团 R¹为烷氧基、乙酰氧基或酮肟基）的组分 A 一起使用的话，即当组分 B 包含水时。

[0078] 完全可能的并且在有些情况下甚至有利的是使用不同填料的混合物。

[0079] 适合的填料量例如基于整个双组分有机硅组合物计在 10 至 70 重量%，特别是 15 至 60 重量%，优选 30 至 60 重量%的范围内。

[0080] 所述的双组分有机硅组合物可以任选地还包含其他成分。

[0081] 这类额外的成分特别是增塑剂、固化促进剂、颜料、粘附促进剂、加工助剂、流变改性剂、稳定剂、染料、抑制剂、热稳定剂、抗静电剂、阻燃剂、杀生物剂、蜡、流平剂、触变剂和其他专业人士已知的常规原料和添加剂。

[0082] 可以包含在双组分有机硅组合物中的适合的其他成分，特别是粘附促进剂和增塑剂，例如记载于专利申请 US2010/063190A1 的段落 [0051] 至 [0055] 中，其整个公开的内容在此作为参考纳入。

[0083] 在使用这类任选的成分时，重要的是需要注意，通过彼此间或与其他内含物的反应可能会损害组合物存储稳定性的成分，要彼此分开保存。

[0084] 此外有利的是，所有上述的（在双组分有机硅组合物中任选存在的）成分如此选择，使得双组分有机硅组合物的两种组分的存储稳定性不会由于这类成分的存在而受到不利影响，即组合物在其性能方面（特别是施用性能和固化性能）在贮存时不会或仅有稍微改变。这就使得在贮存期间导致所述的双组分有机硅组合物的化学固化的反应不会以显著的程度出现。在有些情况下可能有意义的是，将某些成分在混入组合物前进行化学或物理干燥。

[0085] 此外，本发明涉及如前所述的双组分有机硅组合物作为粘合剂、密封剂、涂层或作为浇注材料的应用。

[0086] 根据本发明的双组分有机硅组合物特别适合用于粘合、密封或涂覆基材，所述基材选自混凝土，砂浆，砖，瓦，陶瓷，石膏，天然石材如花岗岩或大理石，玻璃，玻璃陶瓷，金属或金属合金如铝、钢、有色金属、镀锌金属，木材，塑料如 PVC、聚碳酸酯、聚（甲基）丙烯酸甲酯、聚酯、环氧树脂，颜料和漆料。

[0087] 通常情况下，根据本发明的双组分有机硅组合物适合作为粘合剂或密封剂，特别是对于要求具有良好初始强度和较低滑落行为的组合物的应用。根据本发明的双组分有机硅组合物特别适合于窗户或外立面建筑以及适合于太阳能电池板的粘合和密封。此外，根据本发明的双组分有机硅组合物还适合应用于汽车制造。

[0088] 前述的双组分有机硅组合物的不仅组分 A 而且组分 B 都要特别在排除水分的情况下制备和存储。两种组分分开是存储稳定的，即它们可以在适合的包装或配置下保存数月甚至一年和更长的时间，而其不会在应用性能或固化后的性能方面在对其使用相关的程度内发生改变。通常，存储稳定性通过测量随着时间的粘度或反应性而确定。

[0089] 在施用双组分有机硅组合物时，组分 A 和 B 例如通过搅拌、捏合、辊压等，但特别是通过静态混合器相互混合。在此，聚二有机硅氧烷 P 的羟基或可水解基团与交联剂的可水

解基团或任选地已经水解的基团相接触,由此通过缩合反应达到组合物的固化。施用,有机硅组合物与水(特别是以空气湿气形式的水)的接触,同样可以有利于交联,因为通过水与可水解基团的反应将形成更高反应性的硅烷醇基团。所述双组分有机硅组合物的固化特别在室温下进行。

[0090] 双组分有机硅组合物交联时,作为缩合反应的副产物而特别生成的化合物,既不会损害组合物也不会损害其上施涂了该组合物的基材。最优的,所述副产物是很容易从交联的或早已交联的组合物中挥发出去的化合物。

[0091] 特别如此使用根据本发明的双组分有机硅组合物,使得组分 A 对组分 B 的重量比例为 $\geq 1:1$ 、特别是 $3:1$ 至 $15:1$ 、优选 $10:1$ 至 $13:1$ 。

[0092] 此外,本发明还涉及经固化的有机硅组合物,如其可由前述的双组分有机硅组合物通过组分 A 与组分 B 混合获得。

[0093] 此外,本发明还涉及疏水二氧化硅与选自多胺、聚醚、杂聚醚和聚醚胺的添加剂一起的用途,用于提高双组分有机硅组合物的粘度,其中所述的疏水二氧化硅和添加剂分别包含在双组分有机硅组合物的两个分开的组分中,且当所述的两种组分结合(Zusammenführen)时将导致粘度相对于双组分有机硅组合物的高粘度组分的初始粘度增高至少 100%。

[0094] 此外,本发明还涉及在施用由组分 A 和组分 B 构成的双组分有机硅组合物时用以增高粘度的方法,其中组分 A 包括

[0095] - 至少一种如前所述的聚二有机硅氧烷 P;

[0096] 及组分 B 或者包括

[0097] - 至少一种用于聚二有机硅氧烷的交联剂;以及

[0098] - 至少一种用于聚二有机硅氧烷交联的催化剂;如果 p 的值为 2 且基团 R^4 是羟基的话;

[0099] 或者包括

[0100] - 水,如果基团 R^4 是烷氧基、乙酰氧基或酮肟基;

[0101] 其中在施用前向两种组分 A 或 B 之一加入至少一种疏水二氧化硅且在施用前向两种组分中的另一种加入至少一种选自多胺、聚醚、杂聚醚和聚醚胺的添加剂。

[0102] 优选向组分 A 加入疏水二氧化硅和向组分 B 加入添加剂。

[0103] 所述的粘度增高在两种组分 A 和 B 混合后立刻开始。

[0104] 相对于与双组分有机硅组合物交联相关的粘度增高,通过疏水二氧化硅与添加剂结合导致的粘度增高不会影响组合物的可加工性,即所述的组合物在粘度增高期间或粘度增高后保持可塑性,即例如仍可刷涂。

实施例

[0105] 以下列出实施例,其是为了进一步阐述所述的发明。当然本发明并不局限于这里所描述的实施例。

[0106] 测试方法

[0107] 粘度的测量依据 DIN53018 进行,借助于锥板粘度计 Physica MCR101(Anton Paar 公司,奥地利),锥体型号为 CP25-1,温度 25°C ,剪切速率 0.5 s^{-1} 。

[0108] 制备组分 A1

[0109] 将 45 重量 % 的 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷(粘度根据 DIN53018 为在 23℃ 下 50Pa·s), 15 重量 % 甲基封端的聚二甲基硅氧烷(粘度根据 DIN53018 为在 23℃ 下 0.1Pa·s), 30 重量 % 经研磨的白垩(Carbital™110 来自 Imerys(法国))及 10 重量 % 的疏水化二氧化硅(CAB-0-SIL® TS-530 来自 Cabot 公司(USA))在混合设备(SpeedMixer™DAC600, 来自 Hauschild Engineering(德国))中于室温下相互混合并搅拌, 直至获得宏观上均匀的糊状物。

[0110] 所制备的组分 A1 的粘度为 440Pa·s。

[0111] 检测各种添加剂

[0112] 根据所制备的组分 A1, 确定混合各种添加剂时粘度的增加。为此分别在每 100g 组分 A1 中加入不同量(0.1 至 1.5 重量 %) 的各种添加剂。所述的组分 A1 和添加剂借助刮勺混合且随后在混合设备 SpeedMixer™DAC600 中, 以 2200 转/分的速度混合 20 秒。混合结束后立刻测量所获得的糊状物的粘度。

[0113] 在不同量的各种添加剂时测得的粘度列于表 1。

[0114]

	粘度 [Pa·s]				
A1 中添加剂的比例 [重量 %]	0.1	0.3	0.5	1.0	1.5
具有乙二胺末端基团的 聚乙烯亚胺 (M_n 600) ^{a)}			14680	8242	6801
Jeffamine® D-400	3081	14590	13500	7864	6828
Jeffamine® M-600	2081	13350	11450	9408	7539
Jeffamine® T-3000	2443	7427	10140	11220	9886
Jeffamine® SD-401	1934	10600	8898	6944	4134
Jeffamine® D-2000	2649	8402	8793	10090	9021
Jeffamine® SD-2001			6943	7215	7221
Tetronic® 701 ^{b)}			3223	3893	4564
Pluronic® L-61 ^{b)}			2762	3410	4246
Tetronic® 90R4 ^{b)}			2511	3080	3747
聚乙二醇 (M_n 380-420) ^{a)}			1811	1937	2128

[0115] 表 1 在添加不同量的各种添加剂后组分 A1 的粘度；

[0116] ^{a)} 由 Sigma-Aldrich (瑞士) 获得；

[0117] ^{b)} 由 BASF SE (德国) 获得。

[0118] 制备组分 A2

[0119] 将 50 重量 % 的 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷(粘度根据 DIN53018 为在 23℃ 下 50Pa·s), 17 重量 % 甲基封端的聚二甲基硅氧烷(粘度根据 DIN53018 为在 23℃ 下 0.1Pa·s)

及 33 重量 % 经研磨的白垩 (Carbital™110) 在溶解器中于室温下在惰性气氛中相互混合并搅拌, 直至获得宏观均匀的糊状物。

[0120] 分别在 100g 所制备的混合物中加入不同量的各种二氧化硅, 使得各个二氧化硅在组分 A2 中的比例分别为 1、3、5、10 或 15 重量 %。二氧化硅借助混合设备 SpeedMixer™DAC600 以 2200 转 / 分的速度混合 20 秒, 其中所述的混合重复进行 3 次。

[0121] 制得的组分 A2 的所测量的粘度列于表 3 中。

[0122] 检测各种二氧化硅

[0123] 基于所制备的组分 A2, 确定应用各种二氧化硅时粘度的增加。

[0124] 为此分别在 100g 不同的组分 A2 中加入 0.5 重量 % 的添加剂。各自的组分 A2 和所述的添加剂借助刮勺混合且随后在搅拌器 SpeedMixer™DAC600 中, 以 2200 转 / 分的速度混合 20 秒。混合结束后立刻测量所获得的糊状物的粘度。

[0125] 在各种二氧化硅和不同的添加剂时, 所测得的粘度列于表 3。

[0126] 对以下二氧化硅进行了检测:

[0127]

商品名	供应商	疏水化
Aerosil® R106 Aerosil® R202 Aerosil® R972 Aerosil® 150	Evonik Degussa 有限公司, 德国	八甲基环四硅氧烷 聚二甲基硅氧烷 二甲基二氯硅烷 无
CAB-O-SIL® TS-530	Cabot Corporation, USA	六甲基二硅氮烷

[0128] 表 2 检测的二氧化硅

[0129]

	粘度 [Pa · s]				
A2 中二氧化硅的比例 [重量%]	1	3	5	10	15
	无添加剂 (参比)				
Aerosil® R106	139	202	367	8220	
Aerosil® R202	179	258	438	4650	
Aerosil® R972	189	244	413	3016	
CAB-O-SIL® TS-530			167	341	1402
Aerosil® 150		299	767		
	添加剂: 0.5 重量% Jeffamine® D-2000				
Aerosil® R106	180	998	4344	21110	
Aerosil® R202	155	425	1253	13850	
Aerosil® R972	134	351	1250	15250	
CAB-O-SIL® TS-530			737	7360	17460
Aerosil® 150		201	610		
	添加剂: 0.5 重量% Jeffamine® D-2001				
Aerosil® R106	210	793	3639	21110	
Aerosil® R202	168	348	1219	12290	
Aerosil® R972	163	343	1241	13940	
CAB-O-SIL® TS-530			558	4942	11270
Aerosil® 150		218	497		

[0130] 表 3 具有不同二氧化硅而没有添加剂(参比)的组分 A2 的粘度以及各自添加 0.5 重量%的不同添加剂后的组分 A2 的粘度。