[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C08K 13/02
C08K 5/3435 C08K 5/3492
C08L 83/04

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 00814579.2

[43]公开日 2002年11月27日

[11]公开号 CN 1382185A

[22]申请日 2000.10.19 [21]申请号 00814579.2
[30]优先权
[32]1999.10.20 [33]FR [31]99/13080
[86]国际申请 PCT/FR00/02915 2000.10.19
[87]国际公布 WO01/29127 法 2001.4.26
[85]进入国家阶段日期 2002.4.19
[71]申请人 罗狄亚化学公司
地址 法国库伯瓦
[72]发明人 B·达尔伯
J-M·普乔尔
[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 郭建新

权利要求书3页 说明书16页 附图2页

[54]发明名称 有水分存在时室温硫化成不泛黄弹性体的单组分聚有机硅氧烷组合物

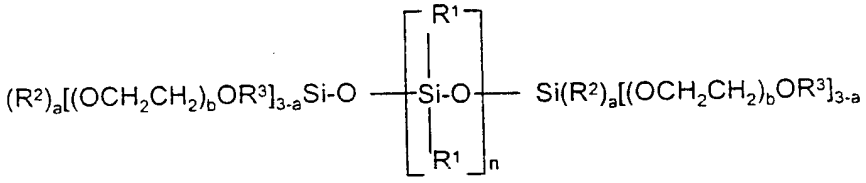
[57]摘要

基于聚有机硅氧烷的单组分、不泛黄的组合物，它在没有水分存在下储存时是稳定的，而在水分存在下交联成不泛黄的粘性弹性体，其特征在于，它包含：(1i)100重量份至少一种下式的线形可交联聚有机聚硅氧烷A；(2i)2～170重量份无机填料G；(3i)有效量的选自下列物质的硫化促进剂H；(4i)0.2～6重量份包含至少一种受阻环胺的氨基试剂M；(5i)0.2～8重量份至少一种选自有机硅化合物的助粘剂P，所述有机硅化合物携带(1)至少一个与硅原子连接的可水解的基团和(2)至少一个有机基团，所述有机基团包括含1～8个碳原子的线形或支化的烷基，它的至少一个碳原子带有一个伯胺基或仲胺基。

ISSN1008-4274

1.基于聚有机硅氧烷的单组分、不泛黄的组合物，它在没有水分存在下储存时是稳定的，而在水分存在下交联成不泛黄的粘性弹性体，其特征在于，它包含:

(1i)100 重量份至少一种下式的线形可交联聚有机聚硅氧烷 A:



其中:

- R^1 取代基，它们相同或不同，各自表示脂族、环烷烃或芳族、饱和的或不饱和的、取代的或未取代的 C_1 ~ C_{13} 一价烃基;
- R^2 取代基，它们相同或不同，各自表示脂族、脂环族或芳族、饱和的或不饱和的、取代的或未取代的 C_1 ~ C_{13} 一价烃基;
- R^3 取代基，它们相同或不同，各自表示线形或支化的 C_1 ~ C_8 烷基;
- n 具有这样一个值，它足以使聚有机聚硅氧烷 A 在 25℃下的动态粘度在 1 000 ~ 1 000 000 mPa·s 范围内;
- a 是 0 或 1;
- b 表示 0 或 1;

(2i)2 ~ 170 重量份无机填料 G;

(3i)有效量的选自下列物质的硫化促进剂 H:

- 胺和金属盐，包括 Sn、Zn、Fe、Pb、Ba 和 Zr 的那些，
- 有机钛衍生物，
- 以及锡螯合物;

(4i)0.2 ~ 6 重量份包含至少一种受阻环胺的氨基试剂 M;

(5i)0.2～8重量份至少一种选自有机硅化合物的助粘剂P，所述有机硅化合物携带(1)至少一个与硅原子连接的可水解的基团和(2)至少一个有机基团，所述有机基团包括含1～8个碳原子的线形或支化的烷基，它的至少一个碳原子带有一个伯胺基或仲胺基。

2.权利要求1的组合物，其特征在于，所述氨基试剂M包含至少一个空间位阻的环胺，它在N原子的α位包含具有1～4个碳原子的烷基。

3.前述权利要求的组合物，其特征在于，所述空间位阻的环胺是哌啶基单元。

4.前述权利要求的组合物，其特征在于，所述空间位阻的环胺是含至少一个哌啶基单元的胺。

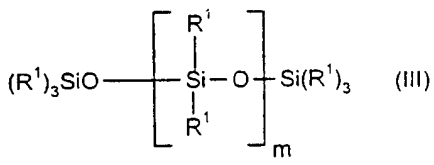
5.前述权利要求任一项的组合物，其特征在于，所述助粘剂P基于下式的有机官能硅烷:

$$(R^5HNR^6)Si(R^4)_a(OR^7)_{3-a}$$

其中:

- R^4表示具有1～6个碳原子的一价烃基，苯基或乙烯基，
- R^5表示氢原子或含1～8个碳原子的线形或支化烷基，它可含至少一个伯胺基，
- R^6表示具有1～6个碳原子的二价烃基，任选含一个醚官能团，
- R^7表示具有8个以下碳原子的烷基或烷氧基烷基，
- 而a等于0或1。

6.前述权利要求任一项的组合物，其特征在于，它包含至少一种下式的非反应性线形二有机聚硅氧烷F:



(III)

其中:

+ R^1 取代基，它们相同或不同，具有上文关于式(Ⅰ)的反应性聚有机聚硅氧烷 A 给出的相同含义;

+ m 具有这样一个值，它足以使式(Ⅲ)的聚合物在 25℃下的动态粘度在 10 ~ 200 000 mPa·s 范围内。

7.前述权利要求任一项的组合物，其特征在于，聚合物 A 和任选的聚合物 F 的 R^1 取代基选自下组基:

- 具有 1 ~ 13 个碳原子的烷基和卤代烷基，
- 具有 5 ~ 13 个碳原子的环烷基和卤代环烷基，
- 具有 2 ~ 8 个碳原子的烯基，
- 具有 6 ~ 13 个碳原子的单核芳基和卤代芳基，
- 氰基烷基，它的烷基链具有 2 ~ 3 个碳原子。

8.权利要求 7 的组合物，其特征在于，R^1 取代基是甲基、乙基、丙基、异丙基、正己基、苯基、乙烯基和 3,3,3-三氟丙基。

9.前述权利要求任一项的组合物，其特征在于，硫化促进剂 H 选自锡衍生物，包括: 锡盐、锡螯合物和/或羧酸的锡盐。

10.一种通过在 5～35℃范围内的温度下在水分作用下硫化权利要求 1～10 任一项的组合物而获得的、粘合各种底材的不泛黄弹性体。

有水分存在时室温硫化成不泛黄弹性体的单组分聚有机硅氧烷组合物

本发明涉及基于聚有机硅氧烷的新型单组分组合物，它们交联成不泛黄的粘性弹性体，交联是在有水分存在时的室温下(也就是说，在5℃ ～ 35℃的温度范围内)进行的。

硅氧烷弹性体(通常称为腻子)被用于多种应用场合(例如，防渗漏和装配)。在这些用途所需的一组性能中，对完全不同的底材(金属、塑料或木材底材)的粘合是一项很重要的性能。

就粘合性来说，为了达到可接受的水平。在腻子配方中掺入助粘剂(一般是携带官能团的硅烷)。例如，应用氨丙基三乙氧基硅烷和(β-氨乙基-γ-氨丙基)三甲氧基硅烷。

然而，这类助粘剂的应用虽然有效但有缺点。尤其观察到弹性体的泛黄，更具体地说，当后者未经历 UV 辐射时。

这些组合物的性能有时不适合粘合某些底材(例如，PVC 类的那些材料)。可通过大为增加氨基硅烷的用量(约 1.5 wt%)来限制这种粘合的不适性。在该情况下，加重了弹性体泛黄的现象，这与弹性体中存在的氨基硅烷含量相关。

本发明的一个目的是提供组合物，它们克服了与氨基硅烷的应用相关的问题，并且它们至少表现与现有技术的那些组合物相似的性能(特别是它们的储存稳定性)。

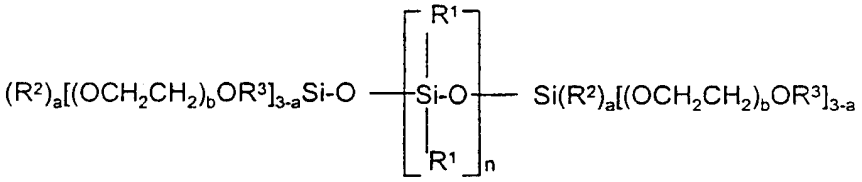
提供的新型单组分组合物具有最佳化的粘合性，从而使它们用于完全不同的底材。

对各种底材(特别是塑料)的粘合性都很好，例如，对聚氯乙稀(PVC)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的粘合。

可没有差别地应用分批法或连续法来制备这些单组分聚有机硅氧烷组合物。

于是产生了这一发现，也就是这一发现构成本发明的主题-基于聚有机硅氧烷的单组分组合物，它们在没有水分存在下储存时是稳定的，而在水分存在下交联成不泛黄的粘性弹性体，其特征在于，它们包含：

(1i)100 重量份至少一种下式的线形可交联聚有机聚硅氧烷 A:



其中:

- R^1 取代基，它们相同或不同，各自表示脂族、环烷烃或芳族、饱和的或不饱和的、取代的或未取代的 C_1 ~ C_{13} 一价烃基;
- R^2 取代基，它们相同或不同，各自表示脂族、脂环族或芳族、饱和的或不饱和的、取代的或未取代的 C_1 ~ C_{13} 一价烃基;
- R^3 取代基，它们相同或不同，各自表示线形或支化的 C_1 ~ C_8 烷基;
- n 具有这样一个值，它足以使式 A 的聚有机聚硅氧烷在 25℃下的动态粘度在 1 000 ~ 1 000 000 mPa·s 范围内;
- a 是 0 或 1;
- b 表示 0 或 1;

(2i)2 ~ 170 重量份无机填料 G;

(3i)有效量的选自下列物质的硫化促进剂 H:

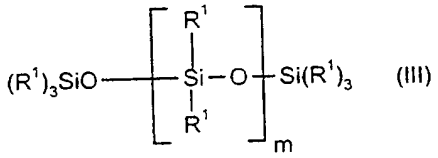
- 胺和金属盐，包括 Sn、Zn、Fe、Pb、Ba 和 Zr 的那些，
- 有机钛衍生物，
- 以及锡螯合物，

(4i)0.2 ~ 6 重量份包含至少一种受阻环胺的氨基试剂 M;

(5i)0.2 ~ 8 重量份至少一种选自有机硅化合物的助粘剂 P，所述有机硅化合物携带(1)至少一个与硅原子连接的可水解的基团，以及(2)至少一个有机基团，该有机基团包括含 1 ~ 8 个碳原子的线形或支

化的烷基，它的至少一个碳原子带有一个伯胺基或仲胺基。

除了组分(1i) ~ (5i)之外，本发明的组合物还可包含 0 ~ 50 份下式的非反应性线形二有机聚硅氧烷 F:



(III)

按本发明一个优选的备选形式，聚有机硅氧烷 A 和任选的聚合物 F 的 R^1 取代基选自下组:

- 具有 1 ~ 13 个碳原子的烷基和卤代烷基，
- 具有 5 ~ 13 个碳原子的环烷基和卤代环烷基，
- 具有 2 ~ 8 个碳原子的烯基，
- 具有 6 ~ 13 个碳原子的单环芳基和卤代芳基，
- 氰基烷基，它的烷基链具有 2 ~ 3 个碳原子。

更具体地说，R^1 取代基是甲基、乙基、丙基、异丙基、正己基、苯基、乙烯基和 3,3,3-三氟丙基。

本发明的单组分聚有机聚硅氧烷组合物可按不同的方法(分批法和连续法)制备。

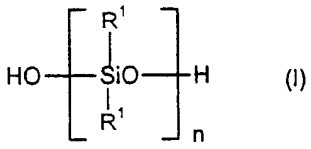
通常，制备的组合物不含水分，可在装有搅拌器的密闭装置中进行制备，其中(如果需要的话)，可抽真空，然后，可任选用无水惰性气体(例如，氮气)驱除空气。作为装置的实例可提及的是：低速分散混合器，桨式混合机，推进式混合器，桨式或锚式搅拌器，行星式混合机，钩形混合器，或者单螺杆或多螺杆挤出机。

作为操作实例，可在装有搅拌器的密闭反应器中通过下列 3 步连续步骤制备所述组合物:

1: 官能作用步骤，其间:

将(1′)至少一种下式的反应性线形二有机聚硅氧烷 A′(在每个链端具

有一个羟基):



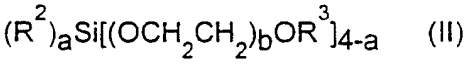
(I)

其中:

- R^1 取代基，它们相同或不同，具有与上文关于聚有机聚硅氧烷 A 给出的相同含义;

- n 具有这样一个值，它足以使式(I)的二有机聚硅氧烷在 25℃下的动态粘度在 1 000 ~ 1 000 000 mPa·s 范围内;

与(2′)至少一种下式的聚烷氧基硅烷 B 反应:



(II)

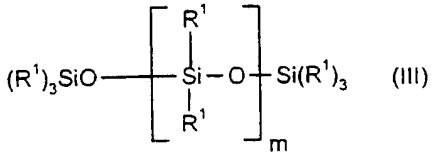
其中，R^2，R^3，a 和 b 取代基，它们相同或不同，具有与上文关于聚有机硅氧烷 A 给出的相同含义;

(3′)(1′)与(2′)的反应在催化有效量的官能作用催化剂 D 的存在下进行;

(4′)步骤 1 的反应混合物可以另外包含:

- 至少一种 C_1 ~ C_3 的脂族醇 E; 和/或

- 至少一种下式的非反应性线形二有机聚硅氧烷 F:



(III)

其中:

+ R^1 取代基，它们相同或不同，具有与上文关于聚有机聚硅氧烷 A

给出的相同含义;

+ m 具有这样一个值，它足以使式(Ⅲ)的聚合物在 25℃下的动态粘度在 10 ～ 200 000 mPa·s 范围内;

2: 掺合(或“混料”)步骤，其间:

将(5′)基于无定形二氧化硅和任选其它填料的无机填料 G;

(6′)有效量的硫化促进剂 H;

(7′)至少一种含至少一种受阻环胺的氨基试剂 M;

(8′)至少一种助粘剂 P;

(9′)任选至少一种相应于上式(Ⅲ)的非反应性线形二有机聚硅氧烷 F;

按任意顺序引入步骤 1 的官能作用基质中并保持搅拌;

3: 后处理步骤，其间，使获得的保持搅拌下的基料掺合物在低于大气压的压力下经历脱挥发分操作。

就上述方法来说，建议使用一种装置，它能使:

- 在步骤 1 中充分混合组分 A、B、D、E 和 F (水分除外); 然后，在步骤 2 中往得自步骤 1 的反应混合物中添加组分 G、H、F、M 和 P(优选最先添加 G);
- 接着在步骤 3 中排出存在的挥发性物质(低分子量聚合物、在官能化反应中生成的醇、任选应用的醇 E)。

下列物质被用于按该操作方法制备单组分有机聚硅氧烷组合物，基于 100 重量份羟基化线形二有机聚硅氧烷 A:

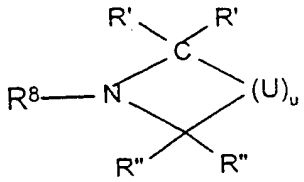
- 催化上有效量的官能作用催化剂 D,
- 1 ～ 10 份聚烷氧基硅烷 B,
- 0 ～ 50 份非反应性线形二有机聚硅氧烷 F,
- 2 ～ 170 份无机填料 G,
- 0.3 ～ 5 份硫化促进剂 H,
- 0.2 ～ 6 份氨基试剂 M,
- 0.2 ～ 8 份助粘剂 P。

聚有机硅氧烷 A 一般是通过缩聚反应制备的。本发明的组合物还

可通过其它方法制备。至于其它方法，可参考文献 US 5 674 936(特别是实施例 3)或文献 FR 2 742 763。

氨基试剂 M 包含至少一种受阻环胺。这种胺具体可选自下组胺:

(1i)式(IV)的空间位阻环胺:



其中:

◆R^8选自氢原子，具有 1 ~ 3 个碳原子的线形或支化的烷基和苯基，

◆R′和 R″，它们相同或不同，相应于含 1 ~ 12 个碳原子的线形或支化的烷基，而且它们可具有至少一个杂原子或被至少一个杂原子取代，该杂原子优选是氧、硫或氮原子，

◆U 是亚甲基，而 u 则是 2～9 之间的数，从而形成一个环，该环能:

· 含至少一个杂原子，优选是氧、硫或氮原子，和/或

· 被至少一个杂原子、含 1 ~ 4 个原子的线形或支化的烷基取代，所述杂原子优选是氧、硫或氮原子，

(2i) 一种由式(IV)的单元构成的胺，其中，式(IV)的单元通过至少一个饱和的或不饱和的、至少二价的硅氧烷和/或优选选自下组的有机基团 R^9彼此连接:

◆具有 2 ~ 18 个碳原子的线形或支化的烷基;

◆亚烷基羰基，它的线形或支化亚烷基部分含 2 ~ 20 个碳原子;

◆亚烷基亚环己基，它的线形或支化亚烷基部分含 2 ~ 12 个碳原子，而它的亚环己基部分则含一个 OH 基和任选 1 或 2 个具有 1 ~ 4 个碳原子的烷基;

◆式$-R^{10}-O-R^{10}-$的基团，其中，基团 R^{10}，它们相同或不同，表示具有 1 ~ 12 个碳原子的亚烷基;

◆式-R^{10}-O-R^{10}-的基团，其中，基团 R^{10} 具有上述含义，并且它们中的一个或两个被一个或两个-OH 基取代；

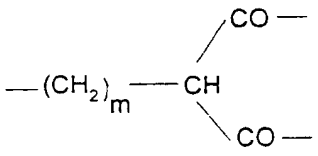
◆式-O-CO-R^{10}-的基团，其中，基团 R^{10} 具有上述含义；

◆式-O-CO-R^{10}-CO-O-的基团，其中，基团 R^{10} 具有上述含义；

◆式-R^{10}-CO-O-R^{10}-的基团，其中，基团 R^{10} 具有上述含义；

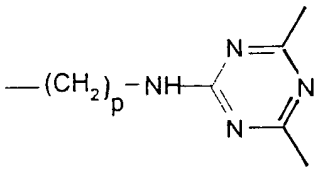
◆式-R^{11}-O-R^{12}-O-CO-R^{11}-的基团，其中，基团 R^{11} 和 R^{12}，它们相同或不同，表示具有 2 ~ 12 个碳原子的亚烷基，而且 R^{12} 基团任选被羟基取代；

◆下式的三价基：



其中，m 表示 2 ~ 20 的数；

◆以及下式的三价基：



其中，p 表示 2 ~ 20 的数。

(3i) 一种胺，它连接至少一个分子量为 200 ~ 200 000 并且含式(V)的相同或不同单元的线形、环状或三维聚有机硅氧烷(B)：

$$R'''_a V_b Si O_{[4-(a+b)]/2} \quad (V)$$

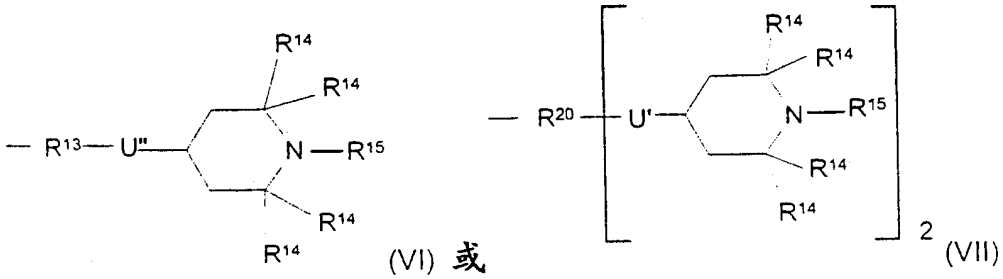
其中：

(1) a = 0、1 或 2，b = 1、2 或 3，而且 a+b ≤ 3；

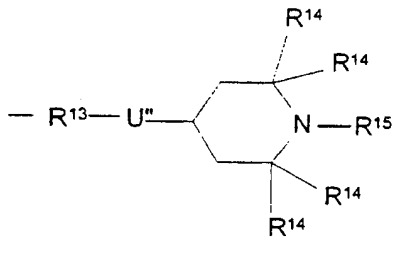
(2) R'''符号相同和/或不同，表示选自下列的一价烃基：具有 1 ~ 12 个碳原子的线形或支化烷基、具有 1 ~ 4 个碳原子的线形或支

化烷氧基、苯基，而且优选是羟基、乙氧基、甲氧基或甲基；

(3) V 符号是相同和/或不同的官能残基，表示选自如下的空间位阻哌啶基：



就式(VI)的残基来说，



◆ R^{13}是选自下列的二价烃基：

* 具有 2 ~ 18 个碳原子的线形或支化亚烷基；

* 亚烷基羰基，它的线形或支化亚烷基部分含 2 ~ 20 个碳原子；

* 亚烷基亚环己基，它的线形或支化亚烷基部分含 2 ~ 12 个碳原子，而它的亚环己基部分则含一个 OH 基和任选 1 或 2 个具有 1 ~ 4 个碳原子的烷基；

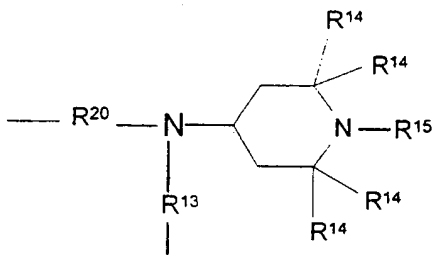
* 式$-R^{16}-O-R^{16}-$的基团，其中，基团 R^4，它们相同或不同，表示具有 1 ~ 12 个碳原子的亚烷基；

* 式$-R^{16}-O-R^{16}-$的基团，其中，基团 R^{16}具有上述含义，并且它们中的一个或两个被一个或两个-OH 基取代；

* 式$-R^{16}-COO-R^{16}-$的基团，其中，基团 R^4具有上述含义；

* 式-R^{17}-O-R^{18}-O-CO-R^{17}-的基团，其中，基团 R^{17} 和 R^{18}，它们相同或不同，表示具有 2 ~ 12 个碳原子的亚烷基，而且基团 R^{18} 任选被羟基取代；

* U″表示-O-或-NR^{19}-，R^{19} 是选自下列的基团：氢原子、含 1 ~ 6 个碳原子的线形或支化烷基和下式的二价基：

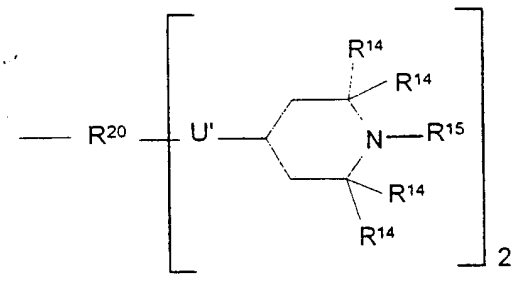


其中，R^{13} 具有上述含义，R^{14} 和 R^{15} 具有下述含义，而 R^{20} 表示具有 1 ~ 12 个碳原子的线形或支化二价亚烷基，(R^{20} 的)价键之一与-NR^{19}-的原子连接，而(R^{13} 的)另一价键则与硅原子连接；

◆ 基团 R^{14}，它们相同或不同，选自具有 1～3 个碳原子的线形或支化烷基和苯基；

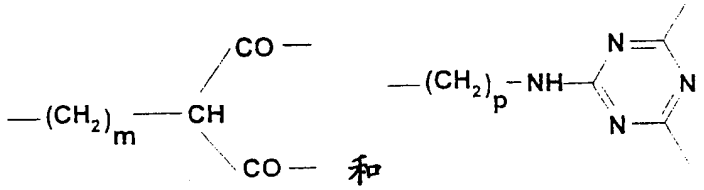
◆ 基团 R^{15} 表示氢原子或 R^{14} 或 O●基团。

就式(VII)的残基来说，



(VII)

◆ R^{20} 选自下式两个三价基团：



和

其中，m表示2～20的数，而且p表示2～20的数；

◆ U'表示-O-或-NR^{21}-，R^{21}是选自氢原子或者含1～6个碳原子的线形或支化烷基的基团；

◆而且R^{14}和R^{15}具有与式(VI)中给出的那些相同的含义。

优选的是，氨基试剂M包括空间位阻的环胺，该环胺含处于氮原子α位的含1～4个碳原子的烷基。举例来说，空间位阻的环胺是含至少一个哌啶基单元的胺。

应用的助粘剂P基于下式的有机官能硅烷：

$$(R^5HNR^6)Si(R^4)_a(OR^7)_{3-a}$$

其中：

- R^4表示具有1～6个碳原子的一价烃基、苯基或乙烯基，
- R^5表示氢原子或者含1～8个碳原子的线形或支化烷基(它可包含至少一个伯胺基)，
- R^6表示具有1～6个碳原子的二价烃基，任选含一个醚官能团，
- R^7表示具有8个以下碳原子的烷基或烷氧基烷基，
- 而a等于0或1。

具体使用下列各式的硅烷作为助粘剂P：

$(CH_3OCH_2CH_2O)_3Si-(CH_2)_2NH_2$ ； $(CH_3OCH_2CH_2O)_3Si-(CH_2)_3NH_2$ ；
$(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3O(CH_2)_3NH_2$ ； $(C_2H_5O)_2C_6H_5Si-(CH_2)_3O(CH_2)_3NH_2$ ；
$(C_2H_5O)_3Si-CH_2O(CH_2)_2NH_2$ ； $(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3O(CH_2)_2NH_2$ ；
$(C_2H_5O)_2CH_3Si-(CH_2)_3NH_2$.

将更具体使用下列硅烷:

$(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3NH_2$; $(CH_3O)_3Si-(CH_2)_3NH_2$;

$(CH_3O)_3Si-(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$;

和 $(CH_3)(CH_3O)_2Si-(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$.

提供呈很细分散的无机产品形式的填料 G(平均粒径小于 0.1 微米)。这些填料包括: 火成二氧化硅, 沉淀二氧化硅, 火成二氧化钛和氧化铝, 以及炭黑。如果只使用含硅的填料 G, 本发明的组合物就包含 2 ~ 40 重量份填料 G/100 重量份聚有机硅氧烷 A。

还可提供呈更粗分散的无机和/或有机产品形式的填料 G(平均粒径大于 0.1 微米); 这些填料包括: 石英粉, 硅藻土, 碳酸钙, 煅烧粘土, 金红石型二氧化钛, 铁、锌、铬、锆或镁的氧化物, 各种形式的氧化铝(水合的或非水合的), 一氮化硼, 锌钡白, 偏硼酸钡, 软木粉, 锯木屑, 酞菁, 无机纤维和有机纤维, 以及有机聚合物(聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯或聚氯乙稀)。

可通过用本领域常用的各种有机硅化合物处理对这些填料(特别是无机源的填料)进行表面改性。例如, 这些有机硅化合物可以是有机氯硅烷、二有机聚硅氧烷、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, 处理的填料包括有机硅化合物重量的 3 ~ 30%。

引入填料的目的是, 赋予从本发明组合物的硫化获得的弹性体以良好的机械特性和流变特性。可引入单一类型的填料或几种填料的掺合物。

可将无机颜料和/或有机颜料与这些填料组合使用, 连同改善温度稳定性的作用剂(稀土金属的盐和氧化物, 例如, 铈的氧化物和氢氧化物)和/或改善弹性体的耐火性的作用剂。在改善耐火性的作用剂中, 可提及的是卤化有机衍生物, 有机磷衍生物, 铂衍生物, 例如氯铂酸(它与链烷醇或醚的反应产物), 或者氯化亚铂-烯烃络合物。这些颜料和作用剂一起占填料重量的至多 20%。

如前所示，硫化促进剂 H 可选自胺和金属盐，包括 Sn、Zn、Fe、Pb、Ba 和 Zr 的那些盐(优选是 Sn 盐)。

至于这些类别的硫化促进剂 H，有利地应用胺和羧酸盐，特别是羧酸的锡盐(例如，二月桂酸二丁锡、二辛酸二丁锡、硬脂酸铁、辛酸锡(Ⅱ)和辛酸铅)。

硫化促进剂 H 还可选自有机钛衍生物和锡螯合物，包括例如，双(乙酰丙酮)二丁基锡。

可在本发明的组合物中掺入其它助剂和添加剂；它们是根据所述组合物的具体用途选择的。

本发明的组合物在没有水存在下储存时是稳定的，存在水分时在室温(特别是在 5 ～ 35℃之间的温度下)硫化。硫化(或交联)从组合物本体的外部向内部进行。首先在表面形成表皮，然后在组合物本体内继续交联。

这些组合物可用于很多用途，例如，在建筑工业中嵌填，装配和粘合大多数性质不同的材料(金属；塑料，例如，PVC 或 PMMA；天然的和合成的橡胶；木材；板；陶器；砖；玻璃；石头；混凝土；砌块)，既用于建筑工业中，又用于汽车、家用电器和电子工业中。

本发明的组合物在硫化后导致弹性体对各种底材很好的粘合，它还表现出在空气长时间氧化作用下不泛黄的优点。

实施例

如下实施例涉及本发明的组合物和不是本发明的对比组合物的制备。对于每一种组合物来说，泛黄指数的变化是在室温、50℃或 70℃下测定的。

Ⅰ.由含填料的白色/乳白色烷氧基腻子形成的组合物

制备 A:

官能作用

在 2 升三叶混合器中装入 600 g α,ω-羟基化聚二甲基硅氧烷油(粘度为 175 000 mPa·s)和 240 g 油 47V100 并掺和。随后，添加 30 g 乙烯基三甲氧基硅烷并掺和。然后，引入 5.1 g 官能作用催化剂(4% $LiOH·H_2O$ 于甲醇中)。

混料

然后，往上述官能作用混合物中逐渐引入 57 g 火成二氧化硅，再进行掺和。按相同方式添加 600 g 来自 Omya 的 BLR3 型碳酸钙。

接着，往混合物中添加含 6 g(β-氨乙基-γ-氨丙基)甲基二甲氧基硅烷(= 来自 Huels-Sivento 的硅烷 1411)、9 g(N-甲基-γ-氨丙基)三甲氧基硅烷(来自 Huels 的硅烷 1110)与 0.36 g 基于二丁基锡和双乙酰丙酮二丁基锡的催化剂的掺合物。

最后，添加 1.55 g 来自 Enichem 的化合物 Uvasil 299(即，0.1 wt %)，然后在真空下将掺合物搅拌数分钟。

制备 B:

制备 B 与制备 A 一样，不同的是来自 Enichem 的 Uvasil 299 的量。在制备 B 中，添加了 4.7 g 来自 Enichem 的 Uvasil 299(即，0.3 wt %)。

制备 C:

制备 C 与制备 A 一样，不同的是来自 Enichem 的 Uvasil 299 的量。在制备 C 中，添加了 9.4 g 来自 Enichem 的 Uvasil 299(即，0.6 wt %)。

制备 D:

制备 D 与制备 A 一样，不同的是来自 Enichem 的 Uvasil 299 的量。在制备 D 中，添加了 15.5 g 来自 Enichem 的 Uvasil 299(即，1 wt %)。

制备 E:

制备 E 与制备 A 一样,不同的是来自 Enichem 的 Uvasil 299 的量。在制备 E 中，添加了 31 g 来自 Enichem 的 Uvasil 299(即，2 wt%)。

对比物制备 1:

对比物制备与制备 A 相似，但不含来自 Enichem 的 Uvasil 299。

泛黄指数的测定

泛黄指数是在室温(图 1)和在 50℃(图 2)下测定的。

该测定按下列方案进行。

用刮刀将一部分组合物在表面刮平，以便形成 2 mm 厚的膜。在室温或在 50℃和 50% 的相对湿度下使膜交联 7 天。随后，将这样交联的膜放入烘箱中在 100℃下烘 7 天。

在烘箱中保存后，将交联的膜置于光谱色度计(来自 ACS 的 Spectro Sensor Ⅱ)上。在被称为“光源 C”(它代表平均日光的照射)的反射光下应用宽开度(角度为 10°)进行研究。

在这些条件下，可计算泛黄指数；它是按如下方式定义的泛黄指数(1925):

$$\text{泛黄指数（1925）}=\frac{128.X-106.Z}{Y}$$

其中，X、Y 和 Z 是 CIE(Commission Internationale de l'Eclairage [International Commission on Illumination])的三色值。指数愈小，样品黄色愈浅。

结果

图 1 和图 2 中给出了交联组合物 A ~ E 和交联对比物 1 的泛黄指数值(纵坐标)作为时间(单位 = 天)的函数的变化。

图 1 中的图例:

◆ 对比物 1
■ 0,1 % Uvasil
▲ 0,3 % Uvasil
x 0,6 % Uvasil
∗ 1 % Uvasil
● 2 % Uvasil

图 2 中的图例:

◆ 对比物 1
■ 0,6 % Uvasil
▲ 1 % Uvasil
– 2 % Uvasil

图 1 中的结果涉及在 23℃下保存的交联组合物，而图 2 中的结果涉及在 50℃下保存的交联组合物。

在 Uvasil 299 存在下观察到泛黄很显著的减弱。0.3 ~ 0.6% 的量就已经很有效。

Ⅱ.由半透明烷氧基腻子形成的组合物

制备 F:

官能作用

在 2 升三叶混合器中装入 600 g α,ω-羟基化聚二甲基硅氧烷油(粘度为 80 000 mPa·s)和 120 g 油 47V100 并掺和。随后，添加 30 g 乙烯基三甲氧基硅烷并掺和。然后，引入 4 g 官能作用催化剂(4% $LiOH·H_2O$ 于甲醇中)。

混料

然后，往上述官能作用混合物中逐渐引入 60 g 火成二氧化硅，再进行掺和。

接着，往混合物中添加含 7.2 g(β-氨乙基-γ-氨丙基)甲基二甲氧基硅烷(= 来自 Huels 的硅烷 1411)与 0.6 g 基于二丁基锡和双乙酰丙酮二丁基锡的催化剂的掺合物。

最后，添加 4.4 g 来自 Ciba-Geigy 的化合物 Tinuvin 765(即，0.1 wt%)，然后在真空下将掺合物搅拌数分钟。

对比物制备 2:

对比物制备与制备 A 相似，但不含 Tinuvin 765。

泛黄指数的测定

制备 F 和对比物 2 的泛黄指数是按与制备 A ~ E 和对比物 1 中所用相似的方案测定的。泛黄指数是在室温或在 70℃下保存交联的膜后测定的。

结果

见表 1(在室温下保存后测定的)和 2(在 70℃下保存后测定的)。记录到在 0.5% Tinuvin 765 存在下泛黄的显著减弱。

表 1

	7 天	21 天	42 天
对比物 2	15.5	19.5	22
制备 F	15.5	18	18

表 2

	7 天	21 天	42 天
对比物 2	18	26	33
制备 F	17	22	22.5

图 1

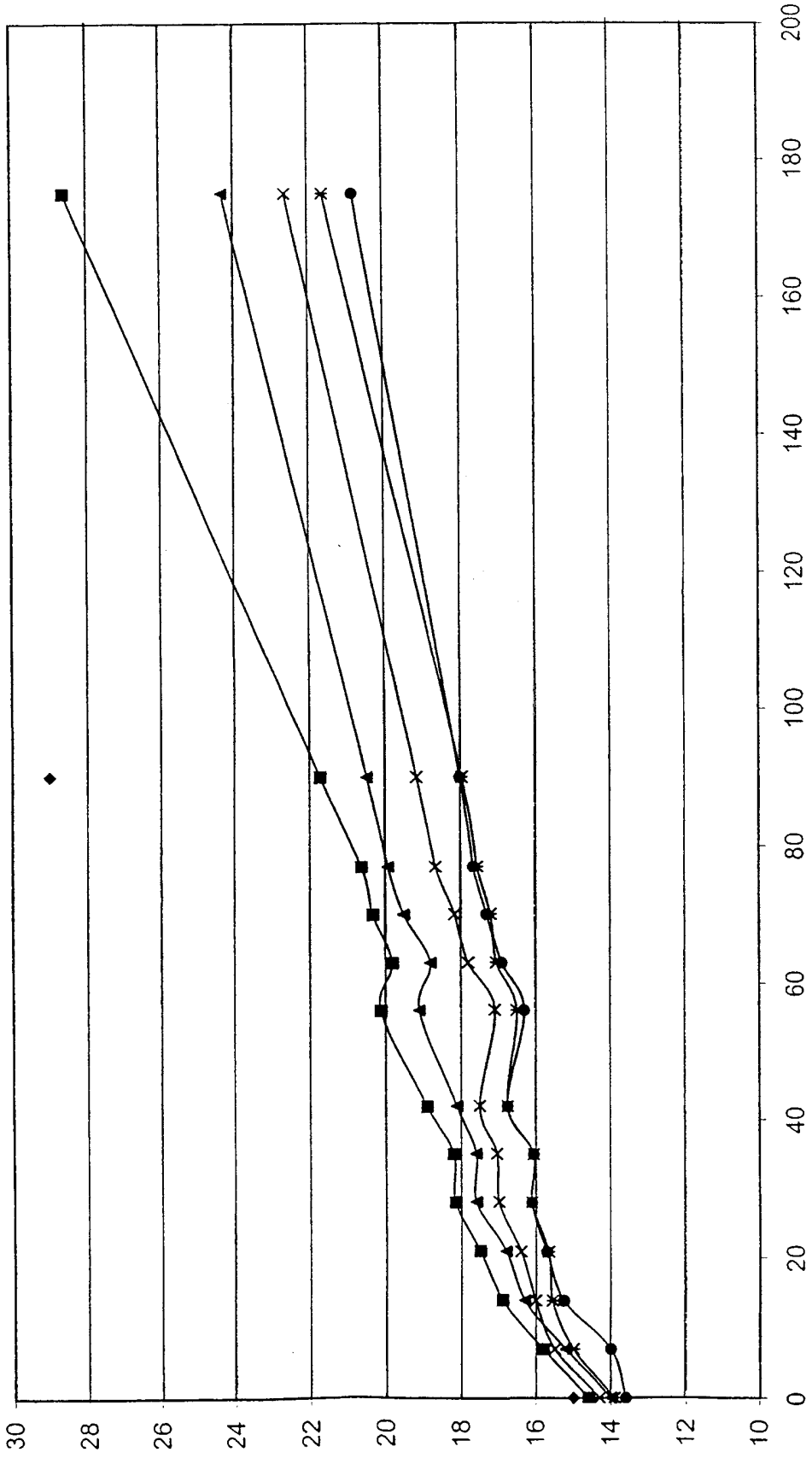


图 2

