



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105492407 B

(45)授权公告日 2017.04.12

(21)申请号 201480047680.0

(22)申请日 2014.08.05

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105492407 A

(43)申请公布日 2016.04.13

(30)优先权数据
102013217220.6 2013.08.28 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.02.26

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/066835 2014.08.05

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/028267 DE 2015.03.05

(73)专利权人 瓦克化学股份公司

地址 德国慕尼黑

(72)发明人 德特勒夫·奥斯藤多尔夫
乌韦·施姆 丹尼尔·席尔德巴赫

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

代理人 张英 宫传芝

(51)Int.Cl.
C04B 26/32(2006.01)
C08L 83/04(2006.01)

审查员 郭庆伟

权利要求书2页 说明书19页

(54)发明名称

可固化的有机聚硅氧烷组合物

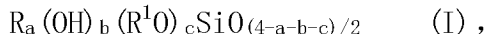
(57)摘要

本发明涉及有机聚硅氧烷组合物,其包含(A1)树脂组分,所述树脂组分由至少一种有机聚硅氧烷树脂组成,所述有机聚硅氧烷树脂由式 $R_a(OH)_b(R^1O)_cSiO_{(4-a-b-c)/2}$ (I)的单元组成,(A2)有机硅组分,其由至少一种有机硅化合物组成,所述有机硅化合物由式 $R^2_d(OH)_e(R^3O)_fSiO_{(4-d-e-f)/2}$ (II)的单元组成,其中基团和系数各自为如权利要求1所限定的,条件是在式(I)中总和 $a+b+c \leq 3$,在树脂组分(A1)中,在式(I)的所有单元的至少2%中 $b \geq 1$,在树脂组分(A1)中,在式(I)的所有单元的至多10%中 $c \geq 1$,在树脂组分(A1)中,在式(I)的单元的至多50%中 $a=2$,并且树脂组分(A1)具有500g/mol至11000g/mol的平均分子量 M_w (重均)和500g/mol至5000g/mol的分子量 M_n (数均),并且树脂组分(A1)的多分散性(M_w/M_n)为1至5,在式(II)中总和 $d+e+f \leq 4$,在有机硅组分(A2)中,在式(II)的所有单元的至少10%中 $f \geq 1$,在有机硅组分(A2)中,在式(II)的所有单元

的至多2%中 $e \geq 1$,并且在有机硅组分(A2)中,在具有 $d+e+f \leq 3$ 的式(II)的单元的至多50%中, $d=2$,并且涉及用于制备其的方法和其用途,特别是用于生产人造石。

1. 可固化的树脂组合物, 包含

(A1) 树脂组分, 所述树脂组分包含至少一种有机聚硅氧烷树脂, 所述有机聚硅氧烷树脂由下式的单元组成



其中,

R是相同或不同的, 并且表示由卤素原子或Si键合的卤素原子可取代的单价、SiC键合的烃基,

R¹是相同或不同的, 并且表示单价、可取代的烃基,

a是0、1、2或3,

b是0、1、2或3, 并且

c是0、1、2或3,

条件是在式(I)中, 总和a+b+c≤3,

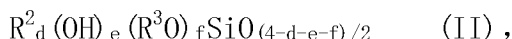
在所述树脂组分(A1)中, 在式(I)的所有单元的至少2%中b≥1,

在所述树脂组分(A1)中, 在式(I)的所有单元的不超过10%中c≥1,

在所述树脂组分(A1)中, 在式(I)的单元的至多50%中a=2, 并且

所述树脂组分(A1)具有500g/mol至11000g/mol的重均分子量M_w和500g/mol至5000g/mol的数均分子量M_n, 并且所述树脂组分(A1)的多分散性M_w/M_n为1至5,

(A2) 有机硅组分, 所述有机硅组分由至少一种有机硅化合物组成, 所述有机硅化合物由下式的单元组成



其中,

R²是相同或不同的, 并且表示由卤素原子或Si键合的卤素原子可取代的单价、SiC键合的烃基,

R³是相同或不同的, 并且表示单价、可取代的烃基,

d是0、1或2,

e是0、1、2或3, 并且

f是0、1、2或3,

条件是在式(II)中, 总和d+e+f≤4,

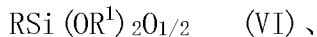
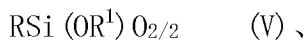
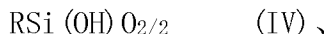
在所述有机硅组分(A2)中, 在式(II)的所有单元的至少10%中f≥1,

在所述有机硅组分(A2)中, 在式(II)的所有单元的不超过2%中e≥1, 并且

在所述有机硅组分(A2)中, 在d+e+f≤3的式(II)的单元的至多50%中d=2, 以及

(B) 至少一种填料。

2. 根据权利要求1所述的组合物, 其特征在于, 所述树脂组分(A1)是由至少一种有机聚硅氧烷树脂组成的树脂组分(A1-1), 所述有机聚硅氧烷树脂由式(III)和(IV)的单元以及可选地选自由式(V)、(VI)、(VII)和(VIII)的单元组成的组的单元组成



$R_2SiO_{2/2}$ (VII) 以及

$R_2Si(OH)O_{1/2}$ (VIII),

其中R和R¹具有上述的含义之一,并且条件是

在所述树脂组分(A1-1)中,基于式(III)至(VIII)的所有单元的总数,式(IV)和(VIII)的单元的总和为至少2%,

在所述树脂组分(A1-1)中,基于式(III)至(VIII)的所有单元的总数,式(V)和(VI)的单元的总和不超过10%,

在所述树脂组分(A1-1)中,基于式(III)至(VIII)的所有单元的总数,式(VII)和(VIII)的单元的总和至多为50%,并且

所述树脂组分(A1-1)具有500g/mol至11000g/mol的重均分子量M_w和500g/mol至5000g/mol的数均分子量M_n,并且所述树脂组分(A1-1)的多分散性M_w/M_n为1至5。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述树脂组分(A1)相对于所述有机硅组分(A2)以99:1至50:50的重量比使用。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其特征在于,基于100重量份的所述组合物,所述组合物以1至30重量份的总量包含所述树脂组分(A1)和所述有机硅组分(A2)。

5. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其特征在于,基于100重量份的所述组合物,所述组合物以70至99重量份的总量包含填料(B)。

6. 一种用于通过以任何期望的顺序混合各种组分来生产根据权利要求1至5中任一项所述的组合物的方法。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述组分的混合在低于使用的所述有机硅组分(A2)的沸点至少20K的温度发生。

8. 模制体,通过使根据权利要求1至5中任一项所述的组合物或者根据权利要求6或7所述的方法生产的组合物交联来生产。

9. 根据权利要求8所述的模制体,其特征在于,所述的模制体是人造石。

10. 一种用于生产人造石的方法,其特征在于,模制根据权利要求1至5中任一项所述的组合物或者根据权利要求6或7所述的方法生产的组合物,并且使所述组合物交联。

可固化的有机聚硅氧烷组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及可固化的有机聚硅氧烷组合物、用于生产其的方法、以及其用途,尤其在人造石的生产中。

背景技术

[0002] 由按重量计5至80%的与合适的催化剂可交联的有机聚合物树脂和按重量计20至95%的填料,例如包含二氧化硅的物质(石英、石英岩、花岗岩、斑岩、沙子、硅酸盐、粘土等)、包含碳酸钙的物质(大理石、石灰石、白云石等)、包含钙或硫酸钡、氧化铝、三水合铝、氧化镁、氢氧化镁、氧化锌和碳化硅的物质组成的人造石已经是长时间以来已知的。在这一点上,例如参考US-A 4,643,921,包括其中引用的文献,其构成本发明的公开的部分。

[0003] 例如在“Bretonstone[®]”或Silestone[®]技术中由此使用的聚合物树脂基底是与活性溶剂,如苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯或它们的混合物结合的自由基可交联的聚酯树脂。在这一点上,参考例如US-A 2008/0296795,包括其中引用的文献,其构成本发明的公开的部分。

[0004] 此外,例如在US-A 2011/0207849中描述的,其中在该公开中作为现有技术提及的说明书同样构成本发明的公开的部分,存在包含提及的基于聚酯树脂或甲基丙烯酸酯树脂的有机聚合物树脂粘合剂而非聚酯树脂甲基丙烯酸酯树脂的人造石。

[0005] 存在另外描述的树脂基底,例如在US-A 2009/0253829中,在环状、烷基取代的羧酸酐存在下的来自天然来源的环氧化甘油三酸酯;然而,三聚氰胺树脂也用作人造石中的聚合物树脂基底(US-A 3,670,060)。

[0006] 至今已知的所有方案的缺点是粘结剂仅限制了对UV辐射和气候的抗性。这是外观上可见的,因为(具体地,在深色色泽的情况下)人造石的颜色变得显著较浅,并且此外,它们失去了它们的光泽。此外,聚合物基体对热不稳定,也就是说聚合物会解聚,带有明显的变色。另外,尽管填料含量较高,但是固化的有机聚合物基体是易燃的,并且有时燃烧带有非常乌黑的火焰。

[0007] 文献中同样描述了基于有机硅氧烷的填充的组合物。例如,DD-A 103 252要求保护用于生产基于线性有机聚硅氧烷的模制组合物的方法。DE-A 2 504 357描述了硅酮树脂模制组合物,其可交联树脂基底由具有按重量计至少1.0%的Si键合的OH基团的有机聚硅氧烷和具有OH或三有机甲硅烷基端基的线性二有机聚硅氧烷组成。在US-A 3,108,985中,要求保护苯基-烷基硅氧烷作为树脂基底。尽管固化温度较高,测试样本仅达到相对较低的硬度是所有这些情况的缺点。此外,有害的铅化合物用作催化剂。

发明内容

[0008] 本发明提供包含以下的可固化组合物:

[0009] (A1) 树脂组分,其由至少一种有机聚硅氧烷树脂组成,该有机聚硅氧烷树脂由下式的单元组成

[0010] $R_a(OH)_b(R^1O)_cSiO_{(4-a-b-c)/2}$ (I),

[0011] 其中

[0012] R可以是相同或不同的,并且表示由卤素原子或Si键合的卤素原子可取代的单价、SiC键合的烃基,

[0013] R^1 可以是相同或不同的,并且表示单价、可取代的烃基,

[0014] a是0、1、2或3,

[0015] b是0、1、2或3,并且

[0016] c是0、1、2或3,

[0017] 条件是在式(I)中,总和 $a+b+c \leq 3$,

[0018] 在树脂组分(A1)中,在式(I)的所有单元的至少2%中 $b \geq 1$,

[0019] 在树脂组分(A1)中,在式(I)的所有单元的不超过10%中 $c \geq 1$,

[0020] 在树脂组分(A1)中,在式(I)的单元的至多50%中 $a=2$,并且

[0021] 树脂组分(A1)具有500g/mol至11000g/mol的平均分子量 M_w (重均)和500g/mol至5000g/mol的平均分子量 M_n (数均),并且树脂组分(A1)的多分散性(M_w/M_n)为1至5,

[0022] (A2)有机硅组分,其由至少一种有机硅化合物组成,该有机硅化合物由下式的单元组成

[0023] $R^2_d(OH)_e(R^3O)_fSiO_{(4-d-e-f)/2}$ (II),

[0024] 其中

[0025] R^2 可以是相同或不同的,并且表示由卤素原子或Si键合的卤素原子可取代的单价、SiC键合的烃基,

[0026] R^3 可以是相同或不同的,并且表示单价、可取代的烃基,

[0027] d是0、1或2,

[0028] e是0、1、2或3,并且

[0029] f是0、1、2或3,

[0030] 条件是在式(II)中,总和 $d+e+f \leq 4$,

[0031] 在有机硅组分(A2)中,在式(II)的所有单元的至少10%中 $f \geq 1$,

[0032] 在有机硅组分(A2)中,在式(II)的所有单元的不超过2%中 $e \geq 1$,并且

[0033] 在有机硅组分(A2)中,在具有 $d+e+f \leq 3$ 的式(II)的单元的至多50%中, $d=2$

[0034] 以及

[0035] (B)至少一种填料。

[0036] 在本发明中,重均 M_w 和数均 M_n 是通过凝胶渗透色谱(GPC或尺寸排阻色谱(SEC)),根据DIN 55672-1,利用聚苯乙烯标准和折光率检测器(RI检测器)测定的。除非另有陈述,否则THF用作含苯基组分的洗脱液,并且甲苯用作不含苯基组分的洗脱液,并且分析是在45℃的柱温下进行的。多分散性是 M_w/M_n 的商。

[0037] 根据本发明使用的树脂组分(A1)具有优选从500至9000g/mol,特别优选从1000至9000g/mol,具体地从1500至7000g/mol的重均 M_w 。

[0038] 根据本发明使用的树脂组分(A1)具有优选从500至3500g/mol,特别优选从1000至3500g/mol,具体地从1000至2500g/mol的数均 M_n 。

[0039] 根据本发明使用的树脂组分(A1)具有优选从1至4,特别优选从1.2至3.6的多分散

性Mw/Mn。

[0040] 优选地,在根据本发明使用的树脂组分(A1)中,在式(I)的所有单元的2至5%中, $b \geq 1$ 。

[0041] 在树脂组分(A1)中,在式(I)的所有单元的优选不超过8%,特别优选不超过6%中, $c \geq 1$ 。

[0042] 根据本发明使用的组分(A1)中,那些其中 $a=2$ 的式(I)的单元优选地不超过30%,特别优选地不超过10%,具体地不超过4%。

[0043] 根据本发明使用的树脂组分(A1)可以包含仅一种类型的由式(I)的单元组成的硅氧烷,以及不同类型的由式(I)的单元组成的硅氧烷的混合物,其中混合物是优选的。式(I)的单元优选地随机分布在硅氧烷分子中。

[0044] 单价、SiC键合的烃基R的实例是烷基基团,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、1-正丁基、2-正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基基团;己基基团,如正己基基团;庚基基团,如正庚基基团;辛基基团,如正辛基基团和异辛基基团,如2,4,4-三甲基戊基基团;壬基基团,如正壬基基团;癸基基团,如正癸基基团;十二烷基基团,如正十二烷基基团;十八烷基基团,如正十八烷基基团;环烷基基团,如环戊基、环己基、环庚基基团和甲基环己基基团;烯基基团,如乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、正-5-己烯基、4-乙烯基环己基和3-降冰片烯基基团;芳基基团,如苯基、联苯基、萘基、蒽基和菲基基团;烷芳基基团,如邻-、间-、对-甲苯基基团;二甲苯基基团和乙基苯基基团;以及芳烷基基团,如苄基基团、 α -和 β -苯基乙基基团。

[0045] 作为制备的结果,特定比例的基团R可以具有卤素原子,具体地氯原子的含义,但这不是优选的。

[0046] 基团R优选地是单价、SiC键合的具有1至18个碳原子的烃基,特别优选地甲基、乙基、乙烯基或苯基基团。

[0047] 基团R¹的实例是对于R提及的基团。

[0048] 基团R¹优选地是具有1至18个碳原子的单价烃基,特别优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基或异丁基基团,具体地甲基或乙基基团。

[0049] 根据本发明使用的组分(A1)优选地是由至少一种有机聚硅氧烷树脂组成的树脂组分(A1-1),该有机聚硅氧烷树脂由下式的单元

[0050] $\text{RSiO}_{3/2}$ (III) 和

[0051] $\text{RSi(OH)}_{2/2}$ (IV)

[0052] 以及可选地选自自由以下式的单元所组成的组的单元组成

[0053] $\text{RSi(OR}^1\text{)}_{2/2}$ (V)、

[0054] $\text{RSi(OR}^1\text{)}_{2/2}$ (VI)、

[0055] $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ (VII) 和

[0056] $\text{R}_2\text{Si(OH)}_{1/2}$ (VIII),

[0057] 其中R和R¹具有以上提及的含义之一,并且条件是

[0058] 在树脂组分(A1-1)中,基于式(III)至(VIII)的所有单元的总数,式(IV)和(VIII)的单元之和为至少2%,

[0059] 在树脂组分(A1-1)中,基于式(III)至(VIII)的所有单元的总数,式(V)和(VI)的

单元之和不超过10%，

[0060] 在树脂组分(A1-1)中,基于式(III)至(VIII)的所有单元的总数,式(VII)和(VIII)的单元之和最多为50%,并且

[0061] 树脂组分(A1-1)具有500g/mol至11000g/mol的平均分子量Mw和500g/mol至5000g/mol的平均分子量Mn,并且树脂组分(A1-1)的多分散性(Mw/Mn)为1至5。

[0062] 优选的树脂组分(A1-1)的实例为

[0063] $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.88} (\text{MeSi}(\text{OH})\text{O}_{2/2})_{0.05} (\text{MeSi}(\text{OEt})\text{O}_{2/2})_{0.06} (\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.01}$

[0064] 其中Mw=6600g/mol, Mn=2000g/mol并且Mw/Mn=3.3;

[0065] $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.86} (\text{MeSi}(\text{OH})\text{O}_{2/2})_{0.02} (\text{MeSi}(\text{OEt})\text{O}_{2/2})_{0.10} (\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.02}$

[0066] 其中Mw=10000g/mol, Mn=2300g/mol并且Mw/Mn=4.3;

[0067] $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.71} (\text{MeSi}(\text{OH})\text{O}_{2/2})_{0.03} (\text{MeSi}(\text{OEt})\text{O}_{2/2})_{0.05} (\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.21}$

[0068] 其中Mw=4500g/mol, Mn=1900g/mol并且Mw/Mn=2.4;

[0069] $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.88} (\text{MeSi}(\text{OH})\text{O}_{2/2})_{0.05} (\text{MeSi}(\text{OMe})\text{O}_{2/2})_{0.06} (\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.01}$

[0070] 其中Mw=9000g/mol, Mn=2300g/mol并且Mw/Mn=3.9;

[0071] $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.33} (\text{MeSi}(\text{OH})\text{O}_{2/2})_{0.05} (\text{MeSi}(\text{OEt})\text{O}_{2/2})_{0.01} (\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.06}$

[0072] $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.24} (\text{PhSi}(\text{OH})\text{O}_{2/2})_{0.28} (\text{PhSi}(\text{OEt})\text{O}_{2/2})_{0.03}$

[0073] 其中Mw=3250g/mol, Mn=1300g/mol并且Mw/Mn=2.5;

[0074] $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.34} (\text{MeSi}(\text{OH})\text{O}_{2/2})_{0.03} (\text{MeSi}(\text{OEt})\text{O}_{2/2})_{0.02} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.45}$

[0075] $(\text{PhSi}(\text{OH})\text{O}_{2/2})_{0.13} (\text{PhSi}(\text{OEt})\text{O}_{2/2})_{0.03}$

[0076] 其中Mw=4700g/mol, Mn=1800g/mol并且Mw/Mn=2.6;

[0077] $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.27} (\text{MeSi}(\text{OH})\text{O}_{2/2})_{0.03} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.34} (\text{PhSi}(\text{OH})\text{O}_{2/2})_{0.14}$

[0078] $\text{PhSi}(\text{OEt})\text{O}_{2/2})_{0.02} (\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.17} (\text{PhMeSi}(\text{OH})\text{O}_{1/2})_{0.03}$

[0079] 其中Mw=2400g/mol, Mn=1200g/mol并且Mw/Mn=2.0;

[0080] $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.45} (\text{PhSi}(\text{OH})\text{O}_{2/2})_{0.44} \text{PhSi}(\text{OEt})\text{O}_{2/2})_{0.09} (\text{PhSi}(\text{OH})_2\text{O}_{1/2})_{0.02}$

[0081] 其中Mw=2900g/mol, Mn=1500g/mol并且Mw/Mn=1.9;

[0082] $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.48} (\text{PhSi}(\text{OH})\text{O}_{2/2})_{0.17} (\text{PhSi}(\text{OEt})\text{O}_{2/2})_{0.02}$

[0083] $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{SiO}_{3/2})_{0.25} (\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{2/2})_{0.08}$

[0084] 其中Mw=1800g/mol, Mn=1250g/mol并且Mw/Mn=1.4;

[0085] $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.32} (\text{MeSi}(\text{OH})\text{O}_{2/2})_{0.06} (\text{MeSi}(\text{OEt})\text{O}_{2/2})_{0.01} (\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.06}$

[0086] $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.23} (\text{PhSi}(\text{OH})\text{O}_{2/2})_{0.29} (\text{PhSi}(\text{OEt})\text{O}_{2/2})_{0.03}$

[0087] 其中Mw=1700g/mol, Mn=1200g/mol并且Mw/Mn=1.4;

[0088] $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.50} (\text{PhSi}(\text{OH})\text{O}_{2/2})_{0.15} (\text{PhSi}(\text{OEt})\text{O}_{2/2})_{0.02} (\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{SiO}_{3/2})_{0.26}$

[0089] $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{2/2})_{0.07}$

[0090] 其中Mw=2800g/mol, Mn=1200g/mol并且Mw/Mn=2.3;

[0091] $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.81} (\text{MeSi}(\text{OH})\text{O}_{2/2})_{0.04} (\text{MeSi}(\text{OEt})\text{O}_{2/2})_{0.05} (\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.10}$

[0092] 其中Mw=6500g/mol, Mn=1900g/mol并且Mw/Mn=3.4;以及

[0093] $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.88} (\text{MeSi}(\text{OH})\text{O}_{2/2})_{0.05} (\text{MeSi}(\text{OMe})\text{O}_{2/2})_{0.06} (\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.01}$

[0094] 其中Mw=6700g/mol, Mn=2100g/mol并且Mw/Mn=3.2;

[0095] 其中Me表示甲基基团, Et表示乙基基团并且Ph表示苯基基团。

[0096] 进一步优选地,根据本发明使用的组分(A1)是由至少一种有机聚硅氧烷树脂组成的树脂组分(A1-2),该有机聚硅氧烷树脂由下式的单元

[0097] $\text{SiO}_{4/2}$ (XVII)、

[0098] $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ (XVIII) 和

[0099] $\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{3/2}$ (XIX)

[0100] 以及可选地选自自由以下式的单元所组成的组的单元组成

[0101] $\text{Si}(\text{OR}^1)\text{O}_{3/2}$ (XX)、

[0102] $\text{Si}(\text{OR}^1)_2\text{O}_{2/2}$ (XXI)、

[0103] $\text{Si}(\text{OR}^1)_3\text{O}_{1/2}$ (XXII)、

[0104] $\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}_{2/2}$ (XXIII) 和

[0105] $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}_{1/2}$ (XXIV),

[0106] 其中R和 R^1 具有以上提及的含义之一,并且条件是

[0107] 在树脂组分(A1-2)中,基于式(XVII)至(XXIV)的所有单元的总数,式(XIX)、(XXIII)和(XXIV)的单元之和为至少2%,

[0108] 在树脂组分(A1-2)中,基于式(XVII)至(XXIV)的所有单元的总数,式(XX)、(XXI)和(XXII)的单元之和不超过10%,

[0109] 树脂组分(A1-2)具有500g/mol至11000g/mol的平均分子量 M_w 和500g/mol至5000g/mol的平均分子量 M_n ,并且树脂组分(A1-2)的多分散性(M_w/M_n)为1至5。

[0110] 优选的有机聚硅氧烷树脂(A1-2)的实例为

[0111] $(\text{SiO}_{4/2})_{0.50}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.39}(\text{Si}(\text{OEt})\text{O}_{3/2})_{0.06}(\text{Si}(\text{OEt})_2\text{O}_{2/2})_{0.02}$

[0112] $(\text{Si}(\text{OEt})_3\text{O}_{1/2})_{0.01}(\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{3/2})_{0.02}$

[0113] 其中 $M_w=7400\text{g/mol}$, $M_n=3100\text{g/mol}$ 并且 $M_w/M_n=2.4$;

[0114] $(\text{SiO}_{4/2})_{0.45}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.43}(\text{Si}(\text{OEt})\text{O}_{3/2})_{0.07}(\text{Si}(\text{OEt})_2\text{O}_{2/2})_{0.02}$

[0115] $(\text{Si}(\text{OEt})_3\text{O}_{1/2})_{0.01}(\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{3/2})_{0.02}$

[0116] 其中 $M_w=1400\text{g/mol}$, $M_n=900\text{g/mol}$ 并且 $M_w/M_n=1.6$;

[0117] $(\text{SiO}_{4/2})_{0.45}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.36}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.06}(\text{Si}(\text{OEt})\text{O}_{3/2})_{0.06}$

[0118] $(\text{Si}(\text{OEt})_2\text{O}_{2/2})_{0.02}(\text{Si}(\text{OEt})_3\text{O}_{1/2})_{0.01}(\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{3/2})_{0.04}$

[0119] 其中 $M_w=5300\text{g/mol}$, $M_n=2600\text{g/mol}$ 并且 $M_w/M_n=2.0$;以及

[0120] $(\text{SiO}_{4/2})_{0.38}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.42}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.06}(\text{Si}(\text{OEt})\text{O}_{3/2})_{0.07}$

[0121] $(\text{Si}(\text{OEt})_2\text{O}_{2/2})_{0.02}(\text{Si}(\text{OEt})_3\text{O}_{1/2})_{0.01}(\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{3/2})_{0.04}$

[0122] 其中 $M_w=2600\text{g/mol}$, $M_n=1600\text{g/mol}$ 并且 $M_w/M_n=1.6$;

[0123] 其中Me表示甲基基团,Vi表示乙烯基基团并且Et表示乙基基团。

[0124] 根据本发明使用的组分(A1)特别优选树脂组分(A1-1)。

[0125] 树脂组分(A1)在23°C和1013hPa下可以是固体和液体两者,其中其优选地是固体。

[0126] 根据本发明使用的树脂组分(A1)的化合物是已知的,并且可以通过迄今已知的任何期望的方法,例如通过相应的氯硅烷、烷氧基硅烷或部分烷氧基化的氯硅烷的混合物的水解和缩合制备。

[0127] 组分(A1)具体地是可以通过以下制备的树脂:溶解在甲苯中的相应氯硅烷,优选甲基三氯硅烷、苯基三氯硅烷、苯基甲基二氯硅烷、二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷和/或四

氯硅烷与基于Si-Cl键的数目的化学计量不足的醇的反应,其中HCl至少部分逸出,并且然后与基于Si-Cl和Si-烷氧基键之和的化学计量过量的水反应,并且随后分离水和有机相,并且从有机相中分离甲苯和醇。

[0128] 根据本发明使用的有机硅组分(A2)可以包含一种类型的由式(II)的单元组成的有机硅化合物,以及不同类型的由式(II)的单元组成的有机硅化合物的混合物。如果组分(A2)包含硅氧烷,那么式(II)的单元优选地随机分布在硅氧烷分子中。

[0129] 根据本发明使用的有机硅组分(A2)可以是硅烷(A2-1),即是其中 $d+e+f=4$ 的式(II)的化合物,以及硅氧烷(A2-2),即是包含其中 $d+e+f\leq 3$ 的式(II)的单元的化合物。

[0130] 根据本发明使用的有机硅组分(A2-2)具有500至5000g/mol,更优选地500至4000g/mol,特别优选地700至4000g/mol,具体地700至3000g/mol的重均Mw。

[0131] 根据本发明使用的有机硅组分(A2-2)具有200至3000g/mol,更优选地200至2000g/mol,特别优选地200至1500g/mol,具体地500至1500g/mol的数均Mn。

[0132] 根据本发明使用的有机硅组分(A2-2)具有优选地1至5,更优选地1至4,特别优选地1.2至3.6的多分散性。

[0133] 在有机硅组分(A2)中,在优选至少25%,特别优选至少40%,具体地至少50%的式(II)的所有单元中, $f\geq 1$ 。

[0134] 在有机硅组分(A2)中,在优选地不超过1%,特别优选地不超过0.5%,具体地不超过0.1%的式(II)的所有单元中, $e\geq 1$ 。

[0135] 在有机硅组分(A2)中,在优选至多10%,特别优选至多3%的具有 $d+e+f\leq 3$ 的式(II)的单元中, $d=2$ 。

[0136] 单价、可取代的SiC键合的烃基团R²的实例是对于R提及的基团以及正二十九烷基和正三十烷基基团。

[0137] 作为制备的结果,特定比例的基团R²还可以具有卤素原子,具体地氯原子的含义,但这不是优选的。

[0138] 基团R²优选地是单价、SiC键合的具有1至18个碳原子的烃基,特别优选甲基、乙基、2,4,4-三甲基戊基、正辛基或苯基基团。

[0139] 在有机硅组分(A2-1)中,R²特别优选地具有2,4,4-三甲基戊基、正辛基或苯基基团的含义。

[0140] 在有机硅组分(A2-2)中,R²特别优选地具有甲基、乙基、2,4,4-三甲基戊基或苯基基团的含义。

[0141] 基团R³的实例是对于R¹提及的基团。

[0142] 基团R³优选地是具有1至18个碳原子的单价烃基,特别优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基或异丁基基团,具体地是甲基和乙基基团。

[0143] 根据本发明使用的硅氧烷(A2-2)优选地是由下式的单元组成的那些

[0144] $R^2Si(OR^3)O_{2/2}$ (XII) 和

[0145] $R^2Si(OR^3)_2O_{1/2}$ (XIII)

[0146] 以及可选地选自以下式的单元所组成的组的单元

[0147] $R^2SiO_{3/2}$ (X)、

[0148] $R^2Si(OH)O_{2/2}$ (XI)、

- [0149] $R^2_2SiO_{2/2}$ (XIV)、
- [0150] $R^2_2Si(OH)O_{1/2}$ (XV) 和
- [0151] $R^2_2Si(OR^3)O_{1/2}$ (XVI),
- [0152] 其中 R^2 和 R^3 具有以上提及的含义之一,并且条件是
- [0153] 在有机硅组分(A2-2)中,基于式(X)至(XVI)的所有单元的总数,式(XII)、(XIII)和(XVI)的单元之和为至少10%,优选至少25%,特别优选至少40%,具体地至少50%,
- [0154] 在有机硅组分(A2-2)中,基于式(X)至(XVI)的所有单元的总数,式(XI)和(XV)的单元之和不超过2%,优选不超过1%,特别优选地不超过0.5%,具体地不超过0.1%,并且
- [0155] 在有机硅组分(A2-2)中,在式(X)至(XVI)的所有单元的总数中的式(XIV)、(XV)和(XVI)的单元之和为至多50%,优选地至多35%,特别优选地至多10%,具体地至多4%。
- [0156] 根据本发明使用的硅氧烷(A2-2)的实例为
- [0157] $(MeSiO_{3/2})_{0.37}(MeSi(OEt)O_{2/2})_{0.46}(MeSi(OEt)_2O_{1/2})_{0.17}$
- [0158] 其中 $M_w=2400g/mol$, $M_n=900g/mol$ 并且 $M_w/M_n=2.7$;
- [0159] $(MeSiO_{3/2})_{0.37}(MeSi(OH)O_{2/2})_{0.01}(MeSi(OEt)O_{2/2})_{0.46}(MeSi(OEt)_2O_{1/2})_{0.15}$
- [0160] $(Me_2SiO_{2/2})_{0.01}$
- [0161] 其中 $M_w=2800g/mol$, $M_n=1000g/mol$ 并且 $M_w/M_n=2.8$;
- [0162] $(MeSiO_{3/2})_{0.29}(MeSi(OH)O_{2/2})_{0.01}(MeSi(OMe)O_{2/2})_{0.47}(MeSi(OMe)_2O_{1/2})_{0.23}$
- [0163] 其中 $M_w=2300g/mol$, $M_n=600g/mol$ 并且 $M_w/M_n=3.8$;
- [0164] $(MeSiO_{3/2})_{0.32}(MeSi(OMe)O_{2/2})_{0.48}(MeSi(OMe)_2O_{1/2})_{0.20}$
- [0165] 其中 $M_w=3300g/mol$, $M_n=900g/mol$ 并且 $M_w/M_n=3.7$;
- [0166] $(PhSiO_{3/2})_{0.23}(PhSi(OMe)O_{2/2})_{0.51}(PhSi(OMe)_2O_{1/2})_{0.26}$
- [0167] 其中 $M_w=1000g/mol$, $M_n=700g/mol$ 并且 $M_w/M_n=1.4$;
- [0168] $(MeSiO_{3/2})_{0.10}(MeSi(OMe)O_{2/2})_{0.17}(MeSi(OMe)_2O_{1/2})_{0.03}(PhSiO_{3/2})_{0.15}$
- [0169] $(PhSi(OMe)O_{2/2})_{0.31}(PhSi(OMe)_2O_{1/2})_{0.20}(Me_2SiO_{2/2})_{0.04}$
- [0170] 其中 $M_w=1800g/mol$, $M_n=900g/mol$ 并且 $M_w/M_n=2.0$;
- [0171] $(MeSiO_{3/2})_{0.10}(MeSi(OMe)O_{2/2})_{0.15}(MeSi(OMe)_2O_{1/2})_{0.03}$
- [0172] $(MeSi(O(CH_2)_3CH_3)O_{2/2})_{0.03}(PhSiO_{3/2})_{0.15}(PhSi(OMe)O_{2/2})_{0.24}$
- [0173] $(PhSi(OMe)_2O_{1/2})_{0.15}(PhSi(O(CH_2)_3CH_3)O_{2/2})_{0.06}$
- [0174] $(PhSi(OMe)(O(CH_2)_3CH_3)O_{1/2})_{0.04}(PhSi(O(CH_2)_3CH_3)_2O_{1/2})_{0.01}(Me_2SiO_{2/2})_{0.04}$
- [0175] 其中 $M_w=1400g/mol$, $M_n=800g/mol$ 并且 $M_w/M_n=1.8$;
- [0176] $(MeSiO_{3/2})_{0.31}(MeSi(OEt)O_{2/2})_{0.34}(MeSi(OEt)_2O_{1/2})_{0.10}(Me_2SiO_{2/2})_{0.22}$
- [0177] $(Me_2Si(OEt)O_{1/2})_{0.01}(Me_2Si(OH)O_{1/2})_{0.02}$
- [0178] 其中 $M_w=4500g/mol$, $M_n=1900g/mol$ 并且 $M_w/M_n=2.4$;
- [0179] $(i-OctSi(OMe)(OH)O_{1/2})_{0.01}(i-OctSi(OMe)O_{2/2})_{0.10}(i-OctSi(OMe)_2O_{1/2})_{0.16}$
 $(MeSiO_{3/2})_{0.26}(MeSi(OMe)O_{2/2})_{0.36}(MeSi(OMe)_2O_{1/2})_{0.11}$
- [0180] 其中 $M_w=3000g/mol$, $M_n=1500g/mol$ 并且 $M_w/M_n=2.0$;
- [0181] $(Si(OEt)_2O_{2/2})_{0.42}(Si(OEt)O_{3/2})_{0.19}(Si(OEt)_3O_{1/2})_{0.39}$
- [0182] 其中 $M_w=1000g/mol$, $M_n=800g/mol$ 并且 $M_w/M_n=1.2$;
- [0183] $(Si(OEt)_2O_{2/2})_{0.48}(Si(OEt)O_{3/2})_{0.35}(Si(OEt)_3O_{1/2})_{0.09}(SiO_{4/2})_{0.08}$

[0184] 其中 $M_w=1400\text{g/mol}$, $M_n=900\text{g/mol}$ 并且 $M_w/M_n=1.6$;

[0185] $(i\text{-OctSi(OMe)}_{0.09}(i\text{-OctSiO}_{3/2})_{0.06}(i\text{-OctSi(OMe)}_{20_{1/2}})_{0.08}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.23}(\text{MeSi(OMe)}_{0.35}(\text{MeSi(OMe)}_{20_{1/2}})_{0.19}$

[0186] 其中 $M_w=1400\text{g/mol}$, $M_n=600\text{g/mol}$ 并且 $M_w/M_n=2.3$;以及

[0187] $(i\text{-OctSi(OMe)}_{0.11}(i\text{-OctSiO}_{3/2})_{0.05}(i\text{-OctSi(OMe)}_{20_{1/2}})_{0.08}$

[0188] $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.22}(\text{MeSi(OMe)}_{0.33}(\text{MeSi(OMe)}_{20_{1/2}})_{0.20}$

[0189] $(i\text{-OctSi(OH)}_{0.01}$

[0190] 其中 $M_w=1500\text{g/mol}$, $M_n=700\text{g/mol}$ 并且 $M_w/M_n=2.1$;

[0191] 其中Me表示甲基基团,Et表示乙基基团,i-Oct表示2,4,4-三甲基戊基基团并且Ph表示苯基基团。

[0192] 在进一步优选的实施方式中,根据本发明使用的组分(A2)可以是式(II)的硅烷(A2-1),具体地其中d是1,e是0并且f是3的那些。

[0193] 硅烷(A2-1)的实例为正辛基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、(2,4,4-三甲基戊基)三甲氧基硅烷、(2,4,4-三甲基戊基)三乙氧基硅烷、正十六烷基三甲氧基硅烷、正十六烷基三乙氧基硅烷、正二十九烷基三乙氧基硅烷、正二十九烷基三甲氧基硅烷、正三十烷基三甲氧基硅烷、正三十烷基三乙氧基硅烷、环己基三甲氧基硅烷、环己基三乙氧基硅烷、正十六烷基甲基二甲氧基硅烷、正十六烷基甲基二乙氧基硅烷、(2,4,4-三甲基戊基)甲基二甲氧基硅烷、(2,4,4-三甲基戊基)甲基二乙氧基硅烷、正辛基甲基二甲氧基硅烷、正辛基甲基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基二甲氧基硅烷、或(环己基)甲基二乙氧基硅烷。

[0194] 根据本发明使用的硅化合物(A2)在 23°C 和 1013hPa 下可以是固体和液体两者,其中有机硅组分(A2)优选地是液体。

[0195] 有机硅组分(A2)在 25°C 下的粘度优选地小于 $600\text{mPa}\cdot\text{s}$,特别优选地在(A2-1)的情况下为 1 至 $50\text{mPa}\cdot\text{s}$,特别优选地在(A2-2)的情况下为 5 至 $500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0196] 在本发明的上下文之内,动力粘度是根据DIN 53019测定的。

[0197] 在每种情况下,在 1013hPa 的压强下,根据本发明使用的有机硅组分(A2-1)的沸点优选地在 100 至 370°C ,特别优选地在 100 至 250°C 的范围内。

[0198] 根据本发明使用的硅化合物(A2)是已知的,并且可以通过至今已知的任何期望的方法制备。这样的方法包括反应水解、醇解、缩合和平衡的选择和合适的结合,例如氯硅烷的醇解可选地与随后的水解和随后的缩合。处于作为离析物的氯硅烷形式的期望硅酮结构单元优选地用作合成的原材料。甲醇或乙醇优选地用于醇解。

[0199] 硅烷(A2-1)优选地是可以通过有机基三氯硅烷、二有机基二氯硅烷或四氯硅烷的醇解制备的硅化合物。

[0200] 硅氧烷(A2-2)优选地是可以通过可选地在与二有机基二氯硅烷的混合物中的有机基三氯硅烷,和/或四氯硅烷与基于原始存在的Si-Cl键的化学计量过量的相应醇(醇解)和化学计量不足的水(水解,缩合)反应制备的硅化合物。

[0201] 硅氧烷(A2-2)特别优选地是可以通过以下的醇解、水解和缩合制备的硅化合物:甲基-、乙基-、乙烯基-、正辛基-、2,4,4-三甲基戊基-、环己基-或苯基-三氯硅烷,可选地与二甲基-、二乙基-、乙基甲基-、二乙烯基-、甲基乙烯基-、乙基乙烯基-、戊基乙烯基-、二-(正辛基)-、甲基-(正辛基)-、乙基-(正辛基)-、苯基-(正辛基)-、乙烯基-(正辛基)-、双(2,

4,4-三甲基戊基)-、甲基-(2,4,4-三甲基戊基)-、乙基-(2,4,4-三甲基戊基)-、苯基-(2,4,4-三甲基戊基)-、乙烯基-(2,4,4-三甲基戊基)-、二-(环己基)-、甲基-(环己基)-、乙基-(环己基)-、苯基-(环己基)-、乙烯基-(环己基)-、二苯基-二氯硅烷,和/或四氯硅烷。

[0202] (A2-2) 具体地是可以通过甲基-、乙基-或苯基-三氯硅烷和/或二氯硅烷和/或四氯硅烷的醇解、水解和缩合制备的硅化合物。

[0203] 在根据本发明的组合物中,组分(A1)相对于组分(A2)优选地以99:1至50:50,特别优选地95:5至60:40,具体地90:10至70:30的重量比使用。由组分(A1)和(A2)组成的预混合物在80°C下具有优选1至3000mPa·s,特别优选10至1000mPa·s的动力粘度。

[0204] 在每种情况下,基于100重量份的组合物,根据本发明的组合物以优选1至30重量份,特别优选2至15重量份,具体地5至10重量份的总量包含组分(A1)和(A2)。

[0205] 用于根据本发明的组合物的填料(B)可以是迄今已知的任何期望的填料。

[0206] 填料(B)的实例为非增强填料,即是具有优选高达50m²/g的BET面积的填料,如石英粉、石英颗粒、熔融石英粉、石英玻璃粉、玻璃粉、硅藻土、硅酸钙、硅酸镁、硅酸锆、滑石、高岭土、沸石、金属氧化物,如铝、钛、铁、或锌氧化物或它们的混合氧化物粉末、硫酸钡、碳酸钙、大理石粉末、石膏、氮化硅、碳化硅、氮化硼、塑料粉末、如聚丙烯腈粉末;增强填料,即是具有大于50m²/g的BET面积的填料,如火成二氧化硅(pyrogenic silica)、沉淀二氧化硅、沉淀白垩、炭黑,如炉黑和乙炔黑,以及具有较大的BET面积的硅-铝混合氧化物;氢氧化铝、氢氧化镁,处于空心珠形式的填料,如陶瓷微珠,例如在商品名ZeeospheresTM下从D-Neuss的德国3M GmbH(3M Deutschland GmbH)可获得的那些;纤维填料,如硅灰石、蒙脱石、斑脱土以及玻璃(短玻璃纤维)、矿物棉或塑料材料的短切和/或磨碎的纤维。可以例如通过用有机硅烷或硅氧烷或用硬脂酸处理使得提及的填料疏水。

[0207] 使用的填料(B)优选地是无机填料,特别优选无机含硅填料,具体地来自天然来源的那些,如石英、方石英、滑石,以及来自天然来源的纤维含硅填料,如蒙脱石和硅灰石,或合成的含硅产品如火成二氧化硅,其可以通过例如四氯硅烷在氢氧焰中的火焰水解获得(煅制二氧化硅),或无定形石英,其通过火成二氧化硅的热后处理可获得(熔融二氧化硅),或无机纤维合成含硅填料,如短切或磨碎的短玻璃纤维。

[0208] 填料(B)最特别优选地是石英、方石英、短切或磨碎的短玻璃纤维、蒙脱石、硅灰石或滑石,其可以可选地是经表面处理的。

[0209] 可以各自单独或以彼此的任意混合物使用填料(B)。精细粉碎的和粗粒的填料的混合物优选地用作组分(B)。

[0210] 根据本发明使用的精细粉碎的填料(B)具有优选0.1至200μm,特别优选0.3至100μm的粒径。在纤维填料的情况下,其对应纤维的最长幅度。

[0211] 根据本发明使用的粗粒填料(B)具有优选0.2至5mm,特别优选0.2至3mm的粒径。具体地,将石英用作粗粒填料(B)。

[0212] 当将精细粉碎和粗粒填料的混合物用作组分(B)时,精细粉碎的与粗粒的填料的重量比为优选5:1至1:5,特别优选3:1至1:3。

[0213] 优选地根据DIN ISO 3310-1,借助来自ALPINE的e200LS气分筛(air jet sieve),使用根据要求的分析筛,分析颗粒>500μm的粒径分布。优选地使用来自Cilas的CILAS 1064粒径分析器进行大约0.02至500μm范围内的粒径分布的分析。

[0214] 在每种情况下,基于100重量份的组合物,根据本发明的组合物以优选70至99重量份,特别优选75至95重量份,具体地85至95重量份的总量包含填料(B)。

[0215] 除了组分(A1)、(A2)和(B),根据本发明的组合物可以进一步包含不同于组分(A1)、(A2)和(B)的物质,例如催化剂(C)、另外的成分(D)、水(E)和添加剂(F)。

[0216] 可选地使用的催化剂(C)的实例是迄今已知的任何缩合催化剂,如

[0217] 金属化合物,例如新癸酸铝(III)、硬脂酸铝(III)、乙醇铝(III)、辛酸铝(III)、乙基己酸铝(III)、丙醇铝(III)、丁醇铝(III)、乙酰丙酮酸铝(III)、(9-十八烷基乙酰乙酸)二异丙醇铝(III)、硬脂酸锌(II)、辛酸锌(II)、(2-乙基己酸)锌(II)、(乙酰丙酮酸)锌(II)、双-(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸)锌(II)、(2-乙基己酸)锶(II)、双(乙基乙酰乙酸)-双(异丁氧酰)钛(IV)、(正丁醇)钛(IV)、(叔丁醇)钛(IV)、乙酰丙酮酸锆(IV)、(2-乙基己酸)锆(IV)、乳酸锆(IV)、辛酸锂(I)、(2-乙基己酸)铋(III)、新癸酸铋(III)、月桂酸二辛基锡(IV)、月桂酸二丁基锡(IV)、月桂酸二甲基锡(IV)、氧化二辛基锡(IV)、氧化二丁基锡(IV)、氧化二甲基锡(IV)、乙酸二辛基锡(IV)、乙酸二丁基锡(IV)、通过乙酸二辛基锡(IV)与四乙氧基硅烷反应可获得的化合物、通过乙酸二丁基锡(IV)与四乙氧基硅烷反应可获得的化合物、辛酸锡(II)、乙酸铅(II)、辛酸铅(II)、氧化铅(II)、硫化铅(II)、碳酸铅(II)、乙酰丙酮酸镍(II)、乙酸镍(II)、辛酸镍(II)、碳酸镍(II)、辛酸钴(II)、碳酸钴(II)、辛酸锰(II)、碳酸锰(II)、氧化锰(IV);

[0218] 酸,例如羧酸、二羧酸、有机磷酸和其单酯和二酯、膦酸和它们的单酯以及二有机次膦酸、硼酸、氟化硼(III)、羧酸的铵盐和酸酐;

[0219] 碱,例如碱金属和碱土金属氢氧化物、碱金属和碱土金属醇化物、丁基锂、以及硅醇钾(potassium silicate);

[0220] 不含硅的含氮化合物,诸如例如伯胺,如1-丁胺、仲丁胺、叔丁胺、1-己胺、环己胺、1-辛胺、1,1,3,3-四甲基丁胺、2-乙基己胺、2-甲基-2-庚胺,仲胺,如二乙胺、二正丁胺、哌啶、哌嗪、吡咯烷;叔胺,如三乙胺、三正丁胺、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO);脒,如乙脒、1,4,5,6-四羟基嘧啶、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一-7-烯(DBU);亚胺脲,如胍、N-甲基胍、N,N'-二甲基胍、N,N,N',N'-四甲基胍、N,N,N',N'-四甲基-N''-(1,1-二甲基乙基)-胍、N-甲基-N'-硝基胍、1,8-双(四甲基胍基)脒(TMGN)、脒基胍、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]十二-5-烯(TBD)和7-甲基-1,5,7-三氮杂双环(4.4.0)十二-5-烯;

[0221] 氨基硅烷,如N-环己基氨基甲基甲基-二乙氧基硅烷、N-环己基氨基甲基甲基-二甲氧基硅烷、N-环己基氨基甲基-三乙氧基硅烷、N-环己基氨基甲基-三甲氧基硅烷、N-苯基氨基甲基-三乙氧基硅烷、N-苯基氨基甲基-三甲氧基硅烷、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-三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基-甲基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基-甲基三乙氧基硅烷、N-环己基-3-氨基丙基-三甲氧基硅烷、N-环己基-3-氨基丙基-甲基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基-三乙氧基硅烷、3-氨基丙基-三甲氧基硅烷、3-氨基丙基-甲基三甲氧基硅烷和3-氨基丙基-甲基三甲氧基硅烷。

[0222] 可选地使用的催化剂(C)优选地是(2-乙基己酸)铋(III)、新癸酸铋(III)、月桂酸二辛基锡(IV)、月桂酸二丁基锡(IV)、月桂酸二甲基锡(IV)、乙酸二辛基锡(IV)、乙酸二丁

基锡(IV)、乙酸二甲基锡(IV)、辛酸锡(II)、乙酰丙酮酸锌(II)、(2-乙基己酸)锆(IV)、叔丁醇铝(III)、氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、甲醇锂、甲醇钠、甲醇钾、甲醇镁、甲醇钙、乙醇锂、乙醇钠、乙醇钾、乙醇镁、乙醇钙、甲基硅醇钾、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一-7-烯、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]十二-5-烯、7-甲基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]十二-5-烯、N,N,N',N'-四甲基胍、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-三乙氧基硅烷、3-氨基丙基-三乙氧基硅烷、3-氨基丙基-三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基-甲基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基-甲基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基-甲基三乙氧基硅烷和3-氨基丙基-甲基三甲氧基硅烷。

[0223] 可选地使用的催化剂(C)具体地是(2-乙基己酸)铋(III)、新癸酸铋(III)、辛酸锡(II)、乙酰丙酮酸锌(II)、甲基硅醇钾、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一-7-烯、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]十二-5-烯、7-甲基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]十二-5-烯和N,N,N',N'-四甲基胍。

[0224] 如果根据本发明的组合物包含催化剂(C),在每种情况下,基于总共100重量份的组分(A1)和(A2),讨论的量优选地为0.0001至10重量份,特别优选0.0001至5重量份,具体地0.0001至2重量份。根据本发明的组合物优选地包含催化剂(C)。

[0225] 可选地使用的催化剂(C)最优选地为1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一-7-烯、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]十二-5-烯、7-甲基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]十二-5-烯、N,N,N',N'-四甲基胍,基于总共100重量份的组分(A1)和(A2),量为0.0001至1重量份。

[0226] 可选地使用的另外的成分(D)的实例是官能化的硅烷,如甲基丙烯酸基硅烷、缩水甘油醚氧基硅烷和巯基硅烷;硅酸盐,如原硅酸钠、二硅酸二钠(disodium disilicate)、三硅酸二钠、硅酸钾、硅酸钙和硅酸镁。

[0227] 如果根据本发明的组合物包含另外的成分(D),在每种情况下,基于总共100重量份的组分(A1)和(A2),讨论的量优选地是1至15重量份,特别优选1至10重量份。根据本发明的组合物优选地不包含组分(D)。

[0228] 可选地使用的水(E)的实例是任何类型的水,如雨水、软化水、结合在盐中的结晶形式的水,如十水硫酸钠、十八水硫酸铝、二水硫酸钙、九水偏硅酸二钠、五水偏硅酸盐二钠;吸附在具有0.3至1.5nm,优选0.3至1.0nm的孔大小的沸石上的水;结合至其中n=6个葡萄糖分子的 α -环糊精(空隙直径/高度:0.47至0.53/0.79nm)、其中n=7个葡萄糖分子的 β -环糊精(空隙直径/高度:0.60至0.65/0.79nm)或其中n=8个葡萄糖分子的 γ -环糊精(空隙直径/高度:0.75至0.83/0.79nm)的水。

[0229] 如果根据本发明的组合物包含处于非结合形式或以结晶水形式结合的水(E),在每种情况下,以纯水计算并且基于总共100重量份的组分(A1)和(A2),讨论的量优选地是0.1至5重量份,特别优选地0.1至2重量份,具体地0.1至1重量份。

[0230] 如果根据本发明的组合物包含处于结合形式在沸石或环糊精中的水(E),在每种情况下,基于总共100重量份的组分(A1)和(A2),讨论的量优选地是1至10重量份,特别优选1至5重量份。根据本发明的组合物优选地不包含组分(E)。

[0231] 根据本发明可选地使用的添加剂(F)的实例是颜料,优选无机颜料,如氧化铁(黄色、黑色、红色)、氧化铬(III)、和二氧化钛、炭黑;染料,如酞菁、偶氮化合物;用于产生金属效果的效果颜料,如可选地涂覆有例如FeTiO₃、Fe₂O₃、TiO₂的金、银、铜、铝、硅、云母的片晶

(platelet),或用于产生视角闪色(goniochromatic)色彩效果的液晶颜料。可以以粉末形式或在适合的液体,特别优选地在液体组分(A2)的分散液中使用颜料。可以进一步将颜料作为表面涂层施加于粗粒填料(B)来使用。

[0232] 如果根据本发明的组合物包含添加剂(F),在每种情况下,基于总共100重量份的组分(A1)和(A2),讨论的量优选地为1至20重量份,特别优选1至15重量份,具体地1至10重量份。根据本发明的组合物优选地包含组分(F)。

[0233] 根据本发明的组合物优选地是包含以下的那些

[0234] (A1)树脂组分,其由至少一种有机聚硅氧烷树脂组成,该有机聚硅氧烷树脂由式(I)的单元组成,

[0235] (A2)有机硅组分,其由至少一种有机硅化合物组成,该有机硅化合物由式(II)的单元组成,

[0236] (B)至少一种填料,

[0237] (C)至少一种催化剂,

[0238] 可选地

[0239] (D)另外的成分,

[0240] 可选地

[0241] (E)水,以及

[0242] 可选地

[0243] (F)添加剂。

[0244] 根据本发明的组合物特别优选地是包含以下的那些

[0245] (A1)由至少一种有机聚硅氧烷树脂组成的树脂组分(A1-1),

[0246] (A2)有机硅组分,其由至少一种有机硅化合物组成,该有机硅化合物由式(II)的单元组成,

[0247] (B)至少一种填料,

[0248] (C)至少一种催化剂,

[0249] 可选地

[0250] (D)另外的成分,

[0251] 可选地

[0252] (E)水,以及

[0253] 可选地

[0254] (F)添加剂。

[0255] 除组分(A1)、(A2)、(B)和可选的(C)、(D)、(E)和(F)之外,根据本发明的组合物优选地不含任何另外的成分。

[0256] 在所有情况下,根据本发明使用的组分可以是一种类型的这种组分以及至少两种类型的各自组分的混合物。

[0257] 本发明进一步提供用于通过以任何期望的顺序混合各种组分来生产根据本发明的组合物的方法。

[0258] 在根据本发明的方法的一个实施方式中,由组分(A1)和(A2)制备预混合物,量入组分(B),并且然后加入可选地使用的组分(C)至(F)。

[0259] 在根据本发明的方法的进一步的实施方式中,将组分(B)置于混合器中,量入组分(A1)和(A2)的预混合物,并且然后加入可选地使用的组分(C)至(F)。

[0260] 在根据本发明的方法的进一步的实施方式中,将组分(B)与组分(A2)预混合,然后组分(A1),并且随后也加入可选地使用的组分(C)至(F)。

[0261] 在根据本发明的方法的进一步的实施方式中,将组分(B)与组分(A1)预混合,然后组分(A2),并且随后也加入可选地使用的组分(C)至(F)。

[0262] 混合可以发生在室温下并且在环境大气压力下,即是大约900至1100hPa。然而,根据需要,混合也可以发生在较高的温度下,例如在30至150°C范围内的温度下。另外,混合可以暂时地或持续地在减压下,诸如例如在30至500hPa的绝对压力下进行,以去除挥发性化合物和/或空气。

[0263] 在根据本发明的方法中,组分的混合具体地发生在低于使用的有机硅组分(A2)的沸点至少20K的温度下。

[0264] 根据本发明的方法可以连续地、分批地或半连续地进行。

[0265] 在优选的实施方式中,根据本发明的组合物是如同灰泥的粘稠度的可塑混合物,其在室温下粘度很高,然而,但是可以在相应的高机械压力下使其流动。

[0266] 在另一优选的实施方式中,根据本发明的组合物具有湿沙子的粘稠度。它们例如在传送带上可运输,并且足够稳定以存储直至进一步的加工。

[0267] 根据本发明的组合物可以在环境温度下或可选地在升高的温度下通过机械压力成为任何期望的形式。

[0268] 根据本发明的组合物在环境温度,通常在室温,或在高于室温的温度下通过利用醇以及可选的水的裂解的缩合反应来交联。

[0269] 可以通过增加温度来加速交联,从而成形和交联也可以在共同的步骤中进行。

[0270] 根据本发明的组合物可以用于可交联硅酮组合物至今也被使用的所有目的。根据本发明的混合物的加工是通过已知的方法进行的。

[0271] 本发明进一步提供通过交联根据本发明的组合物制备的模制体。

[0272] 模制体可以通过例如其本身已经长期已知的注射模制方法由根据本发明的混合物生产。为此,将混合物借助机械压力注入相应的模腔。模具通常为两部分并且在注射模制操作的过程中通过液压力关闭。将模具预热至期望的温度,借此在一方面促进组合物的流动,并且另一方面加速固化。在注射模制操作结束时,将模具保持关闭直至模制体达到使得它们被移除而不受损伤的粘稠度。用于测试样品的模腔在例如DIN EN ISO10724-1:2002-04中描述。

[0273] 根据本发明的模制体优选地是人造石。

[0274] 用于生产人造石的流程优选地如下:首先将根据本发明的组合物引入模具,并且为了避免包含气体,然后施加真空。可以在此步骤中,优选地通过使根据本发明的模制组合物通过模具振动,发生致密化。这之后通过施加机械压力进一步致密化该组合物。此压缩过程,即是可选地带有在真空中振动的致密化理想地持续几分钟,优选2至3分钟。如果模制体在模具中固化,将模具在高于室温的温度下,优选50至200°C,特别优选80至160°C,具体地80至130°C下,与前述步骤之一的同时或随后加热优选30至120分钟的时间段。然后将模制体从模具移除。替换地,如特别优选的,可以在模制完成时,即是在机械压制后,将仍未固化

的模制体从模具移除,并在随后的单独步骤中在单独的装置中,在以上提及的温度下固化持续以上提及的时间。有利地,然后将模制体进一步存储在环境温度至少一个小时,优选至少10小时,特别优选24至48小时的时间段。然后可以将通过已知的方法,诸如例如通过研磨、表面抛光和切割进一步加工如此获得的模制体。

[0275] 本发明进一步提供用于生产人造石的方法,其中将根据本发明的组合物模制并使其交联。

[0276] 根据本发明的模制体具有优选至少50肖氏D,特别优选至少60肖氏D,具体地至少75肖氏D的硬度。

[0277] 根据本发明的模制体在UV辐射的作用下,相比于基于有机树脂的常规模制体,当在常规系统的情况下已经可见显著的变化时,没有表现出任何颜色变化(浅色色泽的黄化或深色色泽的浅化)。

[0278] 根据本发明的组合物进一步具有它们显著适用于人造石的生产的优势。

[0279] 根据本发明的组合物具有在加工过程中没有出现进入环境的有害排放(对于根据现有技术使用的溶解在苯乙烯中的聚酯树脂,通常如此)的优势。

[0280] 根据本发明的模制体具有的优势在于,它们具有优异的耐热性从而在高达200°C的较高的热负载下,相比根据使用有机聚酯或丙烯酸酯树脂的目前的现有技术生产的模制体的情况,出现较少或没有变色。此外,即使在很高的温度下延长的热负载之后(例如,700°C下1小时),机械特性也大部分保留。

[0281] 根据本发明的模制体具有的优势在于,它们对UV和气候稳定。

[0282] 根据本发明的模制体具有的优势在于,它们在高热负载下保持尺寸稳定,并且因此不存在热的和/或燃烧的固体和/或液体材料的剥落的风险。

具体实施方式

[0283] 在如下所述的实施例中,除非另有陈述,所有粘度数据涉及25°C的温度。除非另有说明,以下实施例是在环境大气压力下,即是在大约1013hPa下,以及在室温下,即是在大约23°C下,或在没有另外加热或冷却的室温下结合反应物而建立的温度下,以及在约50%的相对湿度下进行的。此外,除非另有陈述,所有涉及份和百分比的数据基于重量。

[0284] 在本发明中,物质由优选地借助仪器分析获得的显示数据表征。下面的测量是按照公众可获得的标准进行的或通过特别开发的方法确定的。为了确保传授的教导的清楚,在此描述使用的方法:

[0285] 粘度

[0286] 在以下实施例中,有机硅化合物的动态粘度是根据DIN 53019测量的。优选地流程如下:除非另有陈述,在25°C下借助来自Anton Paar的“Physica MCR 300”旋转流变仪测量粘度。对于1至200mPa·s的粘度,使用具有1.13mm的环形测量间隙的共轴圆柱测量系统(CC 27),并且对于大于200mPa·s的粘度,使用锥体/平板测量系统(具有测量锥CP 50-1的塞尔系统(Searle-System))。使剪切速度匹配聚合物粘度(1至99mPa·s在100s⁻¹;100至999mPa·s在200s⁻¹;1000至2999mPa·s在120s⁻¹;3000至4999mPa·s在80s⁻¹;5000至9999mPa·s在62s⁻¹;10000至12499mPa·s在50s⁻¹;12500至15999mPa·s在38.5s⁻¹;16000至19999mPa·s在33s⁻¹;20000至24999mPa·s在25s⁻¹;25000至29999mPa·s在20s⁻¹;30000至

39999mPa·s在 $17s^{-1}$;40000至59999mPa·s在 $10s^{-1}$;60000至149999在 $5s^{-1}$;150000至199999mPa·s在 $3.3s^{-1}$;200000至299999mPa·s在 $2.5s^{-1}$;300000至1000000mPa·s在 $1.5s^{-1}$ 。

[0287] 在测量系统已经调节至测量温度之后,应用由磨合阶段(run-in phase)、预剪切阶段和粘度测量组成的三步测量程序。磨合阶段是通过在一分钟内逐步增加剪切速度至上文指示的剪切速度(其取决于预期的粘度和将以其进行的测量)来进行的。一旦达到剪切速度,在恒定剪切率下发生预剪切30秒,并且然后为了确定粘度,在所有情况下在4.8秒内进行25次单独测量,由其确定平均值。平均值对应于动力粘度,其以mPa·s给出。

[0288] 分子量分布的测定的描述

[0289] 方法:根据DIN 55672-1的尺寸排阻色谱法(SEC)

[0290] 流动速率:1.00mL/min

[0291] 注射系统:安捷伦1200自动取样器(安捷伦科技)

[0292] 注射体积:100 μ L

[0293] 洗脱液:在产物包含苯基基团的情况下,使用由250ppm的2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)稳定的四氢呋喃>99.5%;在材料不含苯基基团的情况下,使用甲苯>99.9%,p.A.。所有的化学品可商业获得,例如来自Merck KGaA,DE-Darmstadt。

[0294] 柱:固定相:来自安捷伦科技的聚苯乙烯-二乙烯基苯

[0295] 将四个柱串联连接,由具有50mm长度的预柱和三个各自具有300mm长度的分离柱组成。所有的柱具有7.8mm的内径。使用的凝胶具有5 μ m的粒径。预柱的孔尺寸是500 Å,三个分离柱的依次为10000 Å、500 Å和100 Å。

[0296] 柱温:烘箱温度45°C。浓度是用RI检测器(测量原理折射,类型:安捷伦1200;室体积(cell volume):8 μ L;温度:45°C)测定的。

[0297] 系统用同样可商业获得自安捷伦的聚苯乙烯标准进行校准。浓度:0.4g/L(EasiCal,备用的聚苯乙烯校准试剂;注射体积:100 μ L。如用于作为洗脱液的甲苯的内标物,将四氢呋喃用作标记物质,并且如用于作为洗脱液的四氢呋喃的内标物,将甲苯用作标记物质。校准曲线的适配:三次多项式配合PSS。样品制备:将待测量的大约15至50mg的样品溶解在相应的洗脱液(c=大约3-10mg/mL)中。样品的量使得可以获得清晰RI信号。可以将所有的样品完全溶解在洗脱液中。

[0298] 评估:将在所有情况下测定的分子量四舍五入为整百。

[0299] 弯曲强度

[0300] 在本发明中,弯曲强度是根据ISO 178:2011-04方法A,用2mm/min的测试速度以60mm的支架距离测量的。

[0301] 优选的流程如下:使用长度×宽度×厚度=80mm×10mm×4mm的尺寸的测试样品。在5个测试样品上各自进行测量。测试样品是通过使用根据DIN EN ISO 10724-1:2002-04的具有可交换模腔板的工具的注射模制方法,并且在实施例中所指示的条件(温度、时间)下固化来生产的。在测试中,将测试样品总是用与它们放置在注射模具中一样的方式插入在机器中,即是底面向下。在测量之前,将测试样品预先存储在23°C和50%的相对湿度下持续实施例所指出的时间。对于弯曲强度以MPa给出的值对应根据DIN 1333:1992-02部分4.5的单个测量的平均值,四舍五入为整数。

[0302] 肖氏D硬度

[0303] 硬度的测量是根据DIN EN ISO 868:2003-10确定的。流程优选地如下：使用硬度计(肖氏D硬度)在长度×宽度×厚度=40mm×40mm×6mm的尺寸的片状测试样品上进行测量,该测试样品是通过使用根据DIN EN ISO 10724-1:2002-04形式2的具有可交换模腔板的工具的注射模制方法,并在实施例指出的条件(温度、时间)下固化来生产的。在测量之前,将测试样品预先存储在23℃和50%的相对湿度下持续实施例所指出的时间。

[0304] UV抗性:

[0305] UV抗性的测试是借助来自阿特拉斯材料测试科技(Atlas Material Testing Technology)的SUNTEST CPS+,使用上述的片状的测试样品进行的。根据CIE公开号85(参见DIN EN ISO 11431:2003-1),将具有光学滤光器系统(具有来自阿特拉斯材料测试科技的UV特种玻璃的涂覆的石英玻璃)的人造光源(氙灯)用于模拟日光的可见和紫外线组分。辐射的光谱分布对应ISO 4892-2(方法A)中指出的要求。在290nm和800nm之间的波长范围中,在测试样品表面上的照射强度是 $(550 \pm 75) \text{ W/m}^2$ 。在通过上述方法生产的长度×宽度×厚度=40mm×40mm×6mm的尺寸的片状测试样品上测定测试样品的变色。将测试样品预先存储在23℃和50%的相对湿度下持续实施例所指出的时间。然后在实施例中提及的存储周期之后视觉评定测试样品(“++”=没有变色,“+”=轻微变色,“0”=中度变色,“-”=明显变色,“-”=非常明显的变色)。

[0306] 耐热性

[0307] 使用通过上述方法生产的弯曲强度测试样品来测试与变色相关的耐热性。将测试样品预先存储在23℃和50%的相对湿度下持续实施例所指出的时间。然后将测试样品在指出的温度下在商用空气循环干燥室中存储持续实施例中指出的时间。然后视觉评定测试样品的变色(“++”=没有变色,“+”=轻微变色,“0”=中度变色,“-”=明显变色,“-”=非常明显的变色)。

[0308] 使用通过上述方法生产的弯曲强度测试样品来测试与弯曲强度相关的耐热性。将测试样品预先存储在23℃和50%的相对湿度下持续实施例所指出的时间。然后将测试样品在指出的温度下在商用的空气循环干燥室中存储持续实施例中指出的时间。然后在23℃下冷却2小时的测试样品上如上文指出的测量弯曲强度。以MPa表示的抗弯强度的指出值对应单个测量的平均值,根据DIN 1333:1992-02部分4.5四舍五入为整数。

[0309] 树脂混合物1:将100重量份具有6600g/mol的平均分子量 M_w 、2000g/mol的平均分子量 M_n 和3.3的多分散性且平均式为 $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.88}(\text{MeSi}(\text{OH})\text{O}_{2/2})_{0.05}(\text{MeSi}(\text{OEt})\text{O}_{2/2})_{0.06}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.01}$ 的粉末状有机聚硅氧烷树脂(A1),以及25重量份具有1.8mPa·s的动力粘度的(2,4,4-三甲基戊基)三甲氧基硅烷置于圆底烧瓶中。然后将混合物随着搅拌加热至55℃,由此形成均匀混合物。然后将混合物的温度增加至95℃,并且当已经达到该温度时,施加100毫巴的压力。在那些条件下进一步进行搅拌2.5小时,随后在真空被破坏之前,使得混合物在100毫巴的压力下冷却至23℃的温度。如此获得的树脂混合物具有25℃下的35000mPa·s的动力粘度,以及80℃下的400mPa·s的动力粘度。

[0310] 树脂混合物2:将100重量份具有6600g/mol的平均分子量 M_w 、1900g/mol的平均分子量 M_n 和3.5的多分散性且平均式为 $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.84}(\text{MeSi}(\text{OH})\text{O}_{2/2})_{0.03}(\text{MeSi}(\text{OEt})\text{O}_{2/2})_{0.06}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.06}(\text{Me}_2(\text{OH})\text{SiO}_{1/2})_{0.01}$ 的粉末状有机聚硅氧烷树脂(A1),以及25.5重量份具有

1.8mPa·s的动力粘度的(2,4,4-三甲基戊基)三甲氧基硅烷置于圆底烧瓶中,并且然后将混合物随着搅拌加热至55℃,借此形成均匀混合物。然后将混合物的温度增加至95℃,并且当已经达到该温度时,施加100毫巴的压力。在那些条件下进一步进行搅拌2.5小时,随后在真空被破坏之前,使得混合物在100毫巴的压力下冷却至23℃的温度。如此获得的树脂混合物具有25℃下的9000mPa·s的动力粘度,以及80℃下的300mPa·s的动力粘度。

[0311] 树脂混合物3:将100重量份具有6600g/mol的平均分子量 M_w 、2000g/mol的平均分子量 M_n 和3.3的多分散性且平均式为 $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.88}(\text{MeSi}(\text{OH})\text{O}_{2/2})_{0.05}(\text{MeSi}(\text{OEt})\text{O}_{2/2})_{0.06}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.01}$ 的粉末状有机聚硅氧烷树脂(A1),65重量份具有平均组成 $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.19}(\text{i-OctSiO}_{3/2})_{0.05}(\text{MeSi}(\text{OMe})\text{O}_{2/2})_{0.30}(\text{i-OctSi}(\text{OMe})\text{O}_{2/2})_{0.08}(\text{MeSi}(\text{OMe})_2\text{O}_{1/2})_{0.16}(\text{i-OctSi}(\text{OMe})_2\text{O}_{1/2})_{0.07}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.15}$,具有1550g/mol的平均分子量 M_w 、550g/mol的平均分子量 M_n 和2.8的多分散性的有机硅化合物置于圆底烧瓶中。然后将混合物随着搅拌加热至55℃,由此形成均匀混合物。然后将混合物的温度增加至95℃,并且当已经达到该温度时,施加100毫巴的压力。在那些条件下进一步进行搅拌2.5小时,随后在真空被破坏之前,使得混合物在100毫巴的压力下冷却至23℃的温度。如此获得的树脂混合物具有25℃下的6000mPa·s的动力粘度,以及80℃下的200mPa·s的动力粘度。

[0312] 实施例B1

[0313] 将100重量份的树脂混合物1和300重量份的石英粉16900(可商业获得自Amberger Kaolinwerke,D-Hirschau)在来自Hauschild&Co.KG的Speedmixer™ DAC 150FVZ中以3000rpm混合30秒。然后使得混合物静置直至其已经冷却至23℃的温度。然后加入0.16重量份的1,1,3,3-四甲基胍(“TMG”;CAS号80-70-6;可商业获得自Sigma-Aldrich®,D-Steinheim)并将混合物以2000rpm再次搅拌30秒。然后由该混合物生产测试样品。为此,使用来自Lauffer GmbH&Co.KG的型号VSKO 75的油压机。该压机配备有根据DIN EN ISO 10724-1:2002-04的具有可交换模腔板的工具,用其可以生产长度×宽度×厚度=80mm×10mm×4mm的尺寸的测试样品(用于弯曲强度和耐热性测试)或长度×宽度×厚度=40mm×40mm×6mm的尺寸的测试样品(用于硬度和UV抗性测试)。将模具用140kN的闭合力液压关闭。该模具具有长度×宽度=450mm×450mm的外部尺寸。充压模具具有50mm的直径。为生产测试样品,将100g上述混合物引入并用5kN的挤压力注入预热至120℃的温度的相应的模腔。在模腔完全充满时,将挤压力增加至25kN。在此时关闭液压。在固化过程中缓慢降低力,并且在整个挤压和固化操作结束时为14kN。在120℃下30分钟之后,打开工具并移除测试样品。

[0314] 对如此获得的测试样品在它们的特性方面进行测试。结果将在表1至6中找到。

[0315] 实施例B2

[0316] 重复实施例1所描述的流程,不同之处在于使用石英粉Millisil W12(可商业获得自Quarzwerke GmbH,D-Frechen)代替石英粉16900,以及使用1.35重量份的二月桂酸二辛基锡(在名称TIB KAT 216下可商业获得自TIB化学制品,D-曼海姆)代替0.16重量份的1,1,3,3-四甲基胍。

[0317] 对如此获得的测试样品在它们的特性方面进行测试。结果将在表1至6中找到。

[0318] 实施例B3

[0319] 重复实施例1所描述的流程,不同之处在于使用1.6重量份的按重量计90%的2-乙

基乙酸钴(IV)在石油溶剂油(white spirit)中的溶液(CAS号2233-42-3;可商业获得自ABCR,D-Karlsruhe)代替0.16重量份的1,1,3,3-四甲基胍。

[0320] 对如此获得的测试样品在它们的特性方面进行测试。结果将在表1至6中找到。

[0321] 实施例B4

[0322] 重复实施例1所描述的流程,不同之处在于使用0.75重量份的按重量计70%的新癸酸铋(III)在新癸酸中的溶液(CAS号34364-26-6;可商业获得自ABCR,D-Karlsruhe)代替0.16重量份的1,1,3,3-四甲基胍。

[0323] 对如此获得的测试样品在它们的特性方面进行测试。结果将在表1至6中找到。

[0324] 实施例B5

[0325] 重复实施例1所描述的流程,不同之处在于除了100重量份的树脂混合物1和300重量份的石英粉16900,混合入3重量份的硅酸钠粉末(CAS号1344-09-8;在名称Sikalon A下可商业获得自Wöllner GmbH&Co. KG, D-Ludwigshafen)和0.3重量份的商用软化水。

[0326] 对如此获得的测试样品在它们的特性方面进行测试。结果将在表1至6中找到。

[0327] 实施例B6

[0328] 重复实施例1所描述的流程,不同之处在于使用树脂混合物2代替树脂混合物1并且混合入180重量份的石英粉16900和120重量份的短玻璃纤维(在名称玻璃纤维MF 7904下可商业获得自Lanxess GmbH, D-Leverkusen)代替300重量份的石英粉16900。

[0329] 对如此获得的测试样品在它们的特性方面进行测试。结果将在表1至6中找到。

[0330] 实施例B7

[0331] 重复实施例1所描述的流程,不同之处在于使用树脂混合物3代替树脂混合物1,以及使用0.4重量份的1,1,3,3-四甲基胍代替0.16重量份的1,1,3,3-四甲基胍。

[0332] 对如此获得的测试样品在它们的特性方面进行测试。结果将在表1至6中找到。

[0333] 比较例V1

[0334] 将100重量份具有按重量计62至65%的固体含量的不饱和聚酯在苯乙烯中的溶液(在名称Palatal P4-01下可商业获得自Büfa GmbH&Co. KG, D-Oldenburg)和0.05重量份的按重量计65%的2-乙基己酸钴(II)在石油溶剂油中的溶液(CAS号136-52-7;可商业获得自ABCR,D-Karlsruhe)在Speedmixer™ DAC 150FVZ中以3000rpm混合15秒。然后加入1重量份的按重量计32%的2-过氧化丁酮溶液(CAS号1338-23-4;在名称Luperox® DHD-9下可商业获得自Sigma-Aldrich®, D-Steinheim)并再次在Speedmixer™中以2000rpm进行混合15秒。将混合物用300重量份的石英粉16900补充并在Speedmixer™中以2000rpm进一步混合30秒。将模腔预热至50℃。在混合物已经注入模腔之后,在50℃下进行回火30分钟代替在120℃下30分钟。在30分钟之后,将充压工具的温度增加至80℃,并且当已经达到该温度时,将模制体进一步回火30分钟。然后打开工具并移除测试样品。

[0335] 对如此获得的测试样品在它们的特性方面进行测试。结果将在表1至6中找到。

[0336] 表1:在23℃和50%相对湿度下预先存储测试样品28天

[0337]

实施例	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	V1
硬度(肖氏D)	80	72	70	79	84	83	86	88

弯曲强度 [MPa]	35	33	14	32	46	54	35	71
------------	----	----	----	----	----	----	----	----

[0338] 表2: 在23℃和50%相对湿度下预先存储测试样品28天, 随后在200℃下存储1天

[0339]

实施例	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	V1
硬度(肖氏D)							84	88
弯曲强度 [MPa]							32	91
视觉评估	++	++	++	++	++	++	++	0 ⁽¹⁾

[0340] ⁽¹⁾ 外部的暗黄色变色

[0341] 表3: 在23℃和50%相对湿度下预先存储测试样品28天, 随后在200℃下存储7天

[0342]

实施例	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	V1
硬度(肖氏D)							89	94
弯曲强度 [MPa]							32	68
视觉评估	++	++	++	++	++	++	++	- ⁽¹⁾

[0343] ⁽¹⁾ 外部赭色至棕色的变色, 内部暗棕色变色

[0344] 表4: 在23℃和50%相对湿度下预先存储测试样品28天, 随后在300℃下存储2小时

[0345]

实施例	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	V1
硬度(肖氏D)							84	72
弯曲强度 [MPa]							23	7
视觉评估	++	++	++	++	++	++	++	-- ⁽¹⁾

[0346] ⁽¹⁾ 外部和内部明显的暗棕色变色

[0347] 表5: 在23℃和50%相对湿度下预先存储测试样品28天, 随后在700℃下存储1小时

[0348]

实施例	B7	V1
硬度(肖氏D)	87	⁽¹⁾
弯曲强度 [MPa]	15	⁽¹⁾
视觉评估	+ ⁽²⁾	--

[0349] ⁽¹⁾ 由于测试样品分解而不可测量

[0350] ⁽²⁾ 在测试样品表面上形成轻灰状(light ash-like)的可擦去的白色沉淀物

[0351] 表6: 在23℃和50%相对湿度下预先存储测试样品28天, 随后用氙光源进行UV照射

[0352]

实施例	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	V1
1000h后的视觉评估	++	++	++	++	++	++	++	+
2000h后的视觉评估	++	++	++	++	++	++	++	0