



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114040956 A

(43) 申请公布日 2022.02.11

(21) 申请号 202080046415.6

(22) 申请日 2020.06.23

(30) 优先权数据

62/867494 2019.06.27 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.12.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2020/039035 2020.06.23

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2020/263763 EN 2020.12.30

(71) 申请人 美国陶氏有机硅公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 A·塞茨

M·H·雷波列特-佩德罗萨

R·内斯比特 G·戈登

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

代理人 徐舒

(51) Int.Cl.

C09J 183/04 (2006.01)

C09J 183/07 (2006.01)

C09J 11/04 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)

C09D 183/07 (2006.01)

C09D 7/63 (2018.01)

C09D 7/61 (2018.01)

C09D 7/62 (2018.01)

E04D 7/00 (2006.01)

权利要求书3页 说明书16页

(54) 发明名称

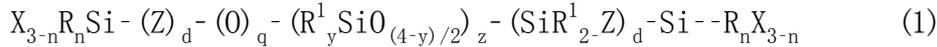
室温可硫化有机硅组合物

(57) 摘要

本发明提供了一种储存稳定并且固化成弹性主体的有机硅弹性体组合物,该有机硅弹性体组合物包含:(i)具有至少两个羟基基团或可水解基团的有机聚硅氧烷聚合物;(ii)硅氧烷和/或硅烷交联剂,其每分子具有至少三个基团,所述基团能够与有机聚硅氧烷聚合物(i)中的羟基或可水解基团反应;(iii)固体有机硅酸盐树脂,其与组分(i)和(ii)基本上无反应性,包含 $R^2_3SiO_{1/2}$ 硅氧烷单元和 $SiO_{4/2}$ 硅氧烷单元,其中 $R^2_3SiO_{1/2}$ 硅氧烷单元与 $SiO_{4/2}$ 硅氧烷单元的摩尔比为0.5:1至1.2:1, $R^2$ 选自烃基团;以及任选地(iv)合适的缩合固化催化剂。使用无反应性有机硅酸盐树脂产生低模量室温可硫化(RTV)有机硅组合物,当固化时,该组合物可用作具有高移动能力的涂层、粘合剂或密封剂。

1. 一种储存稳定并且能够固化成弹性主体的有机硅弹性体组合物,所述组合物包含:

(i) 下式的每分子具有至少两个羟基基团或可水解基团的有机聚硅氧烷聚合物:



其中每个X独立地为羟基基团或可水解基团,每个R为烷基、烯基或芳基基团,每个R<sup>1</sup>为X基团、烷基基团、烯基基团或芳基基团,并且Z为二价有机基团;

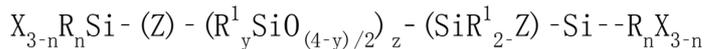
d为0或1,q为0或1,并且d+q=1;n为0、1、2或3,y为0、1或2,并且优选地为2,并且z为整数,使得所述有机聚硅氧烷聚合物具有在25°C下1,000mPa.s至75,000mPa.s的粘度;

(ii) 硅氧烷和/或硅烷交联剂,其每分子具有至少三个基团,所述基团能够与有机聚硅氧烷聚合物(i)中的羟基或可水解基团反应;

(iii) 固体有机硅酸盐树脂,其与组分(i)和(ii)基本上无反应性,包含R<sup>2</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>硅氧烷单元和SiO<sub>4/2</sub>硅氧烷单元,其中所述R<sup>2</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>硅氧烷单元与所述SiO<sub>4/2</sub>硅氧烷单元的摩尔比为0.5:1至1.2:1,R<sup>2</sup>选自烃基团;所述固体有机硅酸盐树脂具有3,000g/mol至30,000g/mol的重均分子量;以及任选地

(iv) 合适的缩合固化催化剂。

2. 根据权利要求1所述的有机硅弹性体组合物,其中有机聚硅氧烷聚合物(i)具有以下结构:



其中n为0或1,并且每个X为烷氧基基团。

3. 根据任一项前述权利要求所述的有机硅弹性体组合物,其中有机硅酸盐树脂(iii)的总M硅氧烷单元与总Q硅氧烷单元的摩尔比为0.6:1至0.8:1。

4. 根据任一项前述权利要求所述的有机硅弹性体组合物,其中所述组合物还包含一种或多种增强填料和/或非增强填料。

5. 根据任一项前述权利要求所述的能够固化成弹性主体的有机硅弹性体组合物,其中所述组合物是可湿固化的密封剂组合物、弹性涂料组合物或粘合剂组合物。

6. 根据权利要求5所述的有机硅弹性体组合物,所述有机硅弹性体组合物是可喷枪和/或自流平的。

7. 根据权利要求5或6所述的可湿固化的密封剂组合物,所述可湿固化的密封剂组合物能够作为糊剂施加到两个相邻基材表面之间的接缝上,在该接缝处,所述组合物能够在固化之前发挥作用以提供表面平滑的料团,所述料团将一直保持于指定位置直至其固化成粘附到所述相邻基材表面上的弹性主体。

8. 一种有机硅弹性体,所述有机硅弹性体是通过固化根据任一项前述权利要求所述的组合物获得的反应产物。

9. 根据权利要求8所述的有机硅弹性体,所述有机硅弹性体通过在基材上固化根据权利要求1至5中任一项所述的弹性体涂料组合物获得,

(i) 作为用于例如混凝土和/或构造基材表面的耐候性涂层;

(ii) 作为闪蒸剂或在闪蒸剂中;

(iii) 作为屋顶密封或在屋顶密封中;和/或

(iv) 在膨胀涂层中。

10. 一种通过以下方式将根据权利要求1至5中任一项所述的可湿固化组合物施加在屋

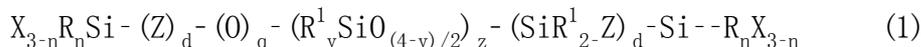
顶表面或基材上的方法:通过用合适的施加装置施加呈可湿固化弹性体涂料组合物形式的可湿固化组合物并使所述组合物固化。

11. 根据权利要求10所述的施加可湿固化弹性体涂料组合物的方法,其中所述施加装置是喷涂装置、刷子、辊或刮板。

12. 根据权利要求10或11所述的施加可湿固化弹性体涂料组合物的方法,其中所述组合物在固化之前至少部分地渗入屋顶织物中,并且因此一旦固化,所得弹性体涂层就处于所述屋面织物中和/或之上。

13. 一种通过在固化之前将(iii)固体有机硅酸盐树脂引入可湿固化组合物并且随后固化所述组合物来降低通过或能够通过固化所述组合物获得的弹性主体的模量和/或增加弹性的方法,所述可湿固化组合物包含:

(i) 下式的每分子具有至少两个羟基基团或可水解基团的有机聚硅氧烷聚合物:



其中每个X独立地为羟基基团或可水解基团,每个R为烷基、烯基或芳基基团,每个R<sup>1</sup>为X基团、烷基基团、烯基基团或芳基基团,并且Z为二价有机基团;

d为0或1,q为0或1,并且d+q=1;n为0、1、2或3,y为0、1或2,并且优选地为2,并且z为整数,使得所述有机聚硅氧烷聚合物具有在25°C下1,000mPa.s至75,000mPa.s的粘度;

(ii) 硅氧烷和/或硅烷交联剂,其每分子具有至少三个基团,所述基团能够与有机聚硅氧烷聚合物(i)中的羟基或可水解基团反应;

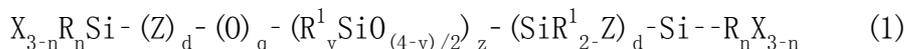
以及任选地

(iv) 合适的缩合固化催化剂,

所述(iii)固体有机硅酸盐树脂与组分(i)和(ii)基本上无反应性,包含R<sup>2</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>硅氧烷单元和SiO<sub>4/2</sub>硅氧烷单元,其中所述R<sup>2</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>硅氧烷单元与所述SiO<sub>4/2</sub>硅氧烷单元的摩尔比为0.5:1至1.2:1,R<sup>2</sup>选自烃基团;所述固体有机硅酸盐树脂具有3,000g/mol至30,000g/mol的重均分子量。

14. 一种用于制备有机硅弹性密封剂组合物的方法,所述有机硅弹性密封剂组合物在不存在水分的情况下是稳定的并且在暴露于水分时固化,所述方法包括;

(A) 在不存在水分的情况下混合(1):(i)下式的每分子具有至少两个羟基基团或可水解基团的有机聚硅氧烷聚合物:



其中每个X独立地为羟基基团或可水解基团,每个R为烷基、烯基或芳基基团,每个R<sup>1</sup>为X基团、烷基基团、烯基基团或芳基基团,并且Z为二价有机基团;

d为0或1,q为0或1,并且d+q=1;n为0、1、2或3,y为0、1或2,并且优选地为2,并且z为整数,使得所述有机聚硅氧烷聚合物具有在25°C下1,000mPa.s至75,000mPa.s的粘度;

(ii) 硅氧烷和/或硅烷交联剂,其每分子具有至少三个基团,所述基团能够与有机聚硅氧烷聚合物(i)中的羟基或可水解基团反应;

(iii) 固体有机硅酸盐树脂,其与组分(i)和(ii)基本上无反应性,包含R<sup>2</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>硅氧烷单元和SiO<sub>4/2</sub>硅氧烷单元,其中所述R<sup>2</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>硅氧烷单元与所述SiO<sub>4/2</sub>硅氧烷单元的摩尔比为0.5:1至1.2:1,R<sup>2</sup>选自烃基团;所述固体有机硅酸盐树脂具有3,000g/mol至30,000g/mol的重均分子量;以及任选地

(iv) 合适的缩合固化催化剂；

以及

(B) 在不存在水分的情况下储存混合物。

15. 一种用于填充两个基材之间的空间以在其间形成密封的方法，所述方法包括：

a) 提供根据权利要求1至5中任一项所述的有机硅组合物，以及

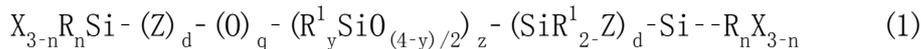
b) 将有机硅组合物施加到第一基材，并使第二基材与已经施加到所述第一基材的所述有机硅组合物接触，或

c) 填充由具有所述有机硅组合物的第一基材和第二基材的布置形成的空间，并且使所述有机硅组合物固化。

16. 根据权利要求11所述的用于填充两个基材之间的空间的方法，其中通过挤出或通过密封剂枪引入所述密封剂组合物来填充所述空间。

17. 固体有机硅酸盐树脂 (iii) 用于降低由固化可湿固化组合物产生的固化弹性主体的模量和/或增加伸长率的用途，所述固体有机硅酸盐树脂 (iii) 与组分 (i) 和 (ii) 基本上无反应性，包含  $R^2_3SiO_{1/2}$  硅氧烷单元和  $SiO_{4/2}$  硅氧烷单元，其中所述  $R^2_3SiO_{1/2}$  硅氧烷单元与所述  $SiO_{4/2}$  硅氧烷单元的摩尔比为 0.5:1 至 1.2:1， $R^2$  选自烃基团；所述固体有机硅酸盐树脂具有 3,000g/mol 至 30,000g/mol 的重均分子量，否则包括：

(i) 下式的每分子具有至少两个羟基基团或可水解基团的有机聚硅氧烷聚合物：



其中每个 X 独立地为羟基基团或可水解基团，每个 R 为烷基、烯基或芳基基团，每个  $R^1$  为 X 基团、烷基基团、烯基基团或芳基基团，并且 Z 为二价有机基团；

d 为 0 或 1，q 为 0 或 1，并且  $d+q=1$ ；n 为 0、1、2 或 3，y 为 0、1 或 2，并且优选地为 2，并且 z 为整数，使得所述有机聚硅氧烷聚合物具有在 25°C 下 1,000mPa.s 至 75,000mPa.s 的粘度；

(ii) 硅氧烷和/或硅烷交联剂，其每分子具有至少三个基团，所述基团能够与有机聚硅氧烷聚合物 (i) 中的羟基或可水解基团反应；

以及任选地

(iv) 合适的缩合固化催化剂。

## 室温可硫化有机硅组合物

[0001] 本发明涉及一种低模量室温可硫化 (RTV) 有机硅组合物, 其固化为低模量有机硅弹性体, 该低模量有机硅弹性体可用作具有高移动能力的涂层、粘合剂或密封剂。

[0002] 室温可硫化 (RTV) 硅橡胶组合物 (下文称为“RTV组合物”) 是众所周知的。通常, 此类组合物包含 -OH 封端的二有机基聚硅氧烷聚合物或烷氧基封端的聚二有机硅氧烷, 其可在端部硅原子与一个或多个合适的交联剂之间具有亚烷基链, 该交联剂被设计成与 -OH 和/或烷氧基基团反应, 并且由此使组合物交联以形成弹性密封剂产物。根据需要且在需要时, 通常也将一种或多种另外的成分, 诸如催化剂、增强填料、非增强填料、稀释剂 (例如增塑剂和/或增量剂)、扩链剂、阻燃剂、耐溶剂添加剂、杀生物剂等并入这些组合物中。它们可以是单部分组合物或多部分组合物。单部分组合物通常以基本上无水的形式储存以防止过早固化。这些组合物中的水分的主要来源 (如果不是唯一来源的话) 是无机填料, 例如二氧化硅 (当存在时)。所述填料可在与其它成分进行混合之前进行无水, 或者在混合过程期间可从混合物中提取水/水分以确保所得密封剂组合物基本上无水。

[0003] 低模量室温可硫化 (RTV) 有机硅组合物可用于多种应用中。例如, 它们作为高速公路密封剂取得了相当大的商业成功, 最近又在建筑施工行业中取得了成功。在某些应用中, 诸如高层建筑物的构造, 利用低模量密封剂和/或粘合剂将窗玻璃粘附到建筑物结构的框架 (金属或其它) 上是期望的并且通常是关键的。低模量特性使得所得固化有机硅弹性体能够随着由于风等引起的建筑运动而轻松压缩和膨胀, 而不会导致内聚或粘合失效。

[0004] 实际上, 最近的建筑趋势是“镜面”高层建筑物, 也就是说, 建筑物的外部看起来像一面大镜子, 出于美学和节能原因, 这已经导致了对提供合适的低模量有机硅密封剂以递送这种效果引起了极大的兴趣。

[0005] 低模量密封剂通常依赖于高分子量/链长聚二有机硅氧烷聚合物, 这些聚合物用反应性基团封端, 但具有沿着聚合物链附接到有机硅原子的低水平的反应性基团, 以便产生具有低交联密度的交联弹性产品。此类聚合物通常使用扩链方法制备, 对于该扩链方法, 在组合物固化期间可使用合适的反应性硅烷作为扩链剂。

[0006] 然而, 使用此类高分子量聚合物通常产生高粘度组合物, 尤其是当增强填料也被引入组合物中时。增强填料对组合物的成本和流变性以及由组合物形成的所得弹性材料在固化时的特性例如耐磨性、拉伸和撕裂强度、硬度和模量具有重要贡献。例如, 在制备有机硅密封剂的组合物中使用细颗粒气相二氧化硅, 以便提高固化弹性体的强度。在液体组合物中包含填料以及高分子量聚合物导致组合物的硬化和组合物的流动性的降低, 这导致需要在混合期间增加施加的剪切力以实现组合物的期望的均匀混合态, 因为使用更多量的填料。这可能是室温固化材料的一个主要问题, 这些材料通常被寻求为可喷枪, 即借助于通过使用密封剂枪将未固化的密封剂推出密封剂管来施加。

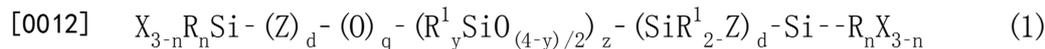
[0007] 引入无反应性液体增塑剂/增量剂 (有时称为加工助剂) 已经被用于生产低模量密封剂。它们用作降低未固化组合物粘度的手段。然而, 一旦固化, 固化密封剂内的无反应性液体可能迁移并且可能从密封剂中渗出, 这在延长的时间段内可能导致密封剂失效并经常导致相邻基材中/之上的染色和变色。

[0008] 如上文所述的具有较低粘度的组合物可用作各种应用中的涂层和/或粘合剂,例如在耐候性应用和/或构造应用中。液体施加的耐候性涂层可通过将液体涂料组合物施加到合适的构造表面例如墙壁或屋顶表面上来形成,并使其干燥或固化为墙壁/屋顶表面上的薄涂层或膜。应当理解,此类具有低模量的涂层能够应对运动,例如,基材的膨胀和收缩。

[0009] 本发明的目的是提供低模量和高伸长率有机硅弹性体组合物和弹性体。

[0010] 根据本公开,提供了一种储存稳定并且能够固化成弹性主体的有机硅弹性体组合物,该组合物包含:

[0011] (i) 下式的每分子具有至少两个羟基基团或可水解基团的有机聚硅氧烷聚合物:



[0013] 其中每个X独立地为羟基基团或可水解基团,每个R为烷基、烯基或芳基基团,每个R<sup>1</sup>为X基团、烷基基团、烯基基团或芳基基团,并且Z为二价有机基团;

[0014] d为0或1,q为0或1,并且d+q=1;n为0、1、2或3,y为0、1或2,并且优选地为2,并且z为整数,使得所述有机聚硅氧烷聚合物具有在25°C下1,000mPa.s至75,000mPa.s,或者在25°C下1,000mPa.s至60,000mPa.s的粘度;

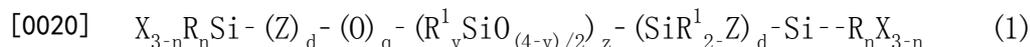
[0015] (ii) 硅氧烷和/或硅烷交联剂,其每分子具有至少三个基团,所述基团能够与有机聚硅氧烷聚合物(i)中的羟基或可水解基团反应;

[0016] (iii) 固体有机硅酸盐树脂,其与组分(i)和(ii)基本上无反应性,包含R<sup>2</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>硅氧烷单元和SiO<sub>4/2</sub>硅氧烷单元,其中R<sup>2</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>硅氧烷单元与SiO<sub>4/2</sub>硅氧烷单元的摩尔比为0.5:1至1.2:1,R<sup>2</sup>选自烃基团;其中有机硅酸盐树脂(iii)具有3,000g/mol至30,000g/mol的重均分子量;以及任选地

[0017] (iv) 合适的缩合固化催化剂。

[0018] 还提供了固体有机硅酸盐树脂(iii)用于降低由使可湿固化组合物固化产生的固化弹性主体的模量和/或增加伸长率的用途,该固体有机硅酸盐树脂(iii)与组分(i)和(ii)基本上无反应性,包含R<sup>2</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>硅氧烷单元和SiO<sub>4/2</sub>硅氧烷单元,其中R<sup>2</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>硅氧烷单元与SiO<sub>4/2</sub>硅氧烷单元的摩尔比为0.5:1至1.2:1,R<sup>2</sup>选自烃基团;其中有机硅酸盐树脂(iii)具有3000g/mol至30,000g/mol的重均分子量,否则包含:

[0019] (i) 下式的每分子具有至少两个羟基基团或可水解基团的有机聚硅氧烷聚合物:



[0021] 其中每个X独立地为羟基基团或可水解基团,每个R为烷基、烯基或芳基基团,每个R<sup>1</sup>为X基团、烷基基团、烯基基团或芳基基团,并且Z为二价有机基团;

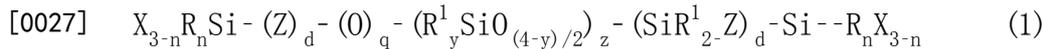
[0022] d为0或1,q为0或1,并且d+q=1;n为0、1、2或3,y为0、1或2,并且优选地为2,并且z为整数,使得所述有机聚硅氧烷聚合物具有在25°C下1,000mPa.s至75,000mPa.s,或者在25°C下1,000mPa.s至60,000mPa.s的粘度;

[0023] (ii) 硅氧烷和/或硅烷交联剂,其每分子具有至少三个基团,所述基团能够与有机聚硅氧烷聚合物(i)中的羟基或可水解基团反应;以及任选地

[0024] (iv) 合适的缩合固化催化剂。

[0025] 还提供了一种通过在固化之前将(iii)固体有机硅酸盐树脂引入可湿固化组合物并且随后固化该组合物来降低通过或能够通过使该组合物固化获得的弹性主体的模量和/或增加弹性的方法,该可湿固化组合物包含:

[0026] (i) 下式的每分子具有至少两个羟基基团或可水解基团的有机聚硅氧烷聚合物:



[0028] 其中每个X独立地为羟基基团或可水解基团,每个R为烷基、烯基或芳基基团,每个R<sup>1</sup>为X基团、烷基基团、烯基基团或芳基基团,并且Z为二价有机基团;

[0029] d为0或1,q为0或1,并且d+q=1;n为0、1、2或3,y为0、1或2,并且优选地为2,并且z为整数,使得所述有机聚硅氧烷聚合物具有在25°C下1,000mPa.s至75,000mPa.s,或者在25°C下1,000mPa.s至60,000mPa.s的粘度;

[0030] (ii) 硅氧烷和/或硅烷交联剂,其每分子具有至少三个基团,所述基团能够与有机聚硅氧烷聚合物(i)中的羟基或可水解基团反应;以及任选地

[0031] (iv) 合适的缩合固化催化剂,

[0032] (iii) 固体有机硅酸盐树脂与组分(i)和(ii)基本上无反应性,包含R<sup>2</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>硅氧烷单元和SiO<sub>4/2</sub>硅氧烷单元,其中R<sup>2</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>硅氧烷单元与SiO<sub>4/2</sub>硅氧烷单元的摩尔比为0.5:1至1.2:1,R<sup>2</sup>选自烷基基团;其中有机硅酸盐树脂(iii)具有3,000g/mol至30,000g/mol的重均分子量。

[0033] 本文还提供了一种用于制备有机硅弹性体组合物的方法,该组合物在不存在水分的情况下是稳定的并且在暴露于水分时固化,该方法包括;

[0034] (A) 在不存在水分的情况下混合如上文所述的有机硅弹性体组合物以及

[0035] (B) 在不存在水分的情况下储存混合物。

[0036] 这种混合在基本无水条件下完成。然后将所得组合物放入容器,在基本无水条件下储存。

[0037] 还提供了一种用于填充两个基材之间的空间以在其间形成密封的方法,该方法包括:

[0038] a) 提供如上文所述的有机硅组合物,以及

[0039] b) 将有机硅组合物施加到第一基材,并使第二基材与已经施加到第一基材的有机硅组合物接触,或

[0040] c) 填充由具有有机硅组合物的第一基材和第二基材的布置形成的空间,并且使有机硅组合物固化。

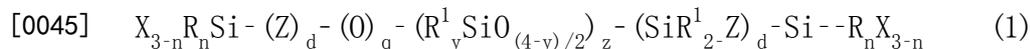
[0041] 根据ASTM D1084使用具有转子CP-52的布氏旋转粘度计以1rpm测量上述每种有机聚硅氧烷聚合物(i)的粘度。使用凝胶渗透色谱法(GPC)来测定重均分子量。

[0042] 为了本文的公开起见,关于组分(iii)的术语“基本上无反应性”应理解为意指具有<1重量%-OH基团的有机硅酸盐树脂。通常,此类小含量的-OH基团可能存在于树脂体内,并且实际上无法与组合物中的其他组分发生反应,因为它们在化学上不可用。

[0043] 因为它在室温下是固体并且与聚合物(i)和交联剂(ii)基本上无反应性,所以一旦弹性体组合物被固化,有机硅酸盐树脂(iii)就能有效地用作固定增塑剂/增量剂(以下称为增塑剂),因为它被捕获但未化学结合在弹性体的交联基质内。鉴于有机硅酸盐树脂(iii)被捕获在交联基质中,与液体增塑剂不同,它提供了无法从例如涂层、粘合剂和/或密封剂的交联弹性体网络迁移的优点,并且由于增塑剂从有机硅弹性体涂层、粘合剂和/或密封剂的主体迁移,因此使用有机硅酸盐树脂(iii)增塑的此类弹性体不会在相邻基材上引起染色和/或变色问题。也就是说,组合物中有机硅酸盐树脂(iii)的存在降低了组合物的

粘度,从而使较高分子量聚合物能够用作组分(i)以及可能的(ii)。此外,无反应性有机硅酸盐树脂(iii)与组合物的其余成分兼容,这可能使用范围更广的固化化学物质成为可能,而某些传统增塑剂由于其有机性质而可能具有相容性问题。

[0044] 每分子具有至少两个羟基基团或可水解基团的有机聚硅氧烷聚合物(i)具有下式



[0046] 其中每个X独立地为羟基基团或可水解基团,每个R为烷基、烯基或芳基基团,每个R<sup>1</sup>为X基团、烷基基团、烯基基团或芳基基团,并且Z为二价有机基团;

[0047] d为0或1,q为0或1,并且d+q=1;n为0、1、2或3,y为0、1或2,并且z为整数,使得所述有机聚硅氧烷聚合物(i)具有根据ASTM D1084使用具有转子CP-52的布氏旋转粘度计以1rpm在25℃下1,000mPa.s至75,000mPa.s,或者在25℃下1,000mPa.s至60,000mPa.s的粘度。

[0048] 有机聚硅氧烷聚合物(i)的每个X基团可相同或不同,并且可为羟基基团或可缩合或可水解基团。术语“可水解基团”是指连接到硅的在室温下被水水解的任何基团。可水解基团X包括式-OT的基团,其中T为烷基基团,诸如甲基、乙基、异丙基、十八烷基、烯基基团(诸如烯丙基、己烯基)、环状基团(诸如环己基、苯基、苄基、β-苯基乙基);烃醚基团,诸如2-甲氧基乙基、2-乙氧基异丙基、2-丁氧基异丁基、对甲氧基苯基或-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>。

[0049] 最优的X基团为羟基基团或烷氧基基团。例示性烷氧基基团为甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、戊氧基、己氧基、十八烷氧基和2-乙基己氧基;二烷氧基基团,诸如甲氧基甲氧基或乙氧基甲氧基,以及烷氧基芳氧基诸如乙氧基苯氧基。最优的烷氧基基团为甲氧基或乙氧基。当d=1时,n通常为0或1,并且每个X为烷氧基基团,或者具有1至3个碳的烷氧基,或者甲氧基或乙氧基基团。在这种情况下,有机聚硅氧烷聚合物(i)具有以下结构:



[0051] 其中R、R<sup>1</sup>、Z、y和z如上所述,n为0或1,并且每个X为烷氧基基团。

[0052] 每个R独立地选自烷基基团,或者具有1至10个碳原子、或者1至6个碳原子、或者1至4个碳原子的烷基基团,或者甲基或乙基基团;烯基基团,或者具有2至10个碳原子、或者2至6个碳原子的烯基基团,诸如乙烯基、烯丙基和己烯基基团;芳族基团,或者具有6至20个碳原子的芳族基团,取代的脂族有机基团,诸如3,3,3-三氟丙基氨基烷基基团、聚氨基烷基基团和/或环氧烷基基团。

[0053] 每个R<sup>1</sup>独立地选自X或R,条件是累积地至少2个X基团和/或每分子的R<sup>1</sup>基团是羟基或可水解基团。一些R<sup>1</sup>基团可能是从聚合物主链上分出的硅氧烷支链,这些支链可具有如上所述的末端基团。最优的R<sup>1</sup>为甲基。

[0054] 每个Z独立地选自具有1至10个碳原子的亚烷基基团。在一个另选方案中,每个Z独立地选自具有2至6个碳原子的亚烷基基团;在另一个另选方案中,每个Z独立地选自具有2至4个碳原子的亚烷基基团。每个亚烷基基团可例如单独地选自亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基和/或亚己基基团。

[0055] 另外,n为0、1、2或3,d为0或1,q为0或1,并且d+q=1。在一个另选方案中,当q为1时,n为1或2,并且每个X为OH基团或烷氧基基团。在另一个另选方案中,当d为1,n为0或1,并且每个X为烷氧基基团。

[0056] 有机聚硅氧烷聚合物 (i) 具有根据 ASTM D1084 使用具有转子 1CP-52 的布氏旋转粘度计以 1rpm 的在 25°C 下 1,000mPa.s 至 75,000mPa.s 的粘度, 或者在 25°C 下 1,000mPa.s 至 60,000mPa.s 的粘度, 因此  $z$  为能够实现这种粘度的整数, 或者  $z$  为 300 至 5,000 的整数。尽管  $y$  为 0、1 或 2, 但基本上  $y=2$ , 例如至少 90% 或 95% 的  $R^1_ySiO_{(4-y)/2}$  基团的特征在于  $y=2$ 。

[0057] 有机聚硅氧烷聚合物 (i) 可为由式 (1) 表示的单一硅氧烷, 或者它可为由上述式表示的有机聚硅氧烷聚合物的混合物。因此, 关于有机聚硅氧烷聚合物 (i) 的术语“硅氧烷聚合物混合物”意指包括任何单独的有机聚硅氧烷聚合物 (i) 或有机聚硅氧烷聚合物 (i) 的混合物。

[0058] 聚合度 (DP) (即, 在上式中基本上为  $z$ ) 通常被定义为有机硅的大分子或聚合物或低聚物分子中的单体单元的数量。合成聚合物总是由具有不同聚合度并因此具有不同分子量的大分子物质的混合物组成。存在不同类型的平均聚合物分子量, 其可在不同实验中测量。两种最重要的平均聚合物分子量是数均分子量 ( $M_n$ ) 和重均分子量 ( $M_w$ )。有机硅聚合物的  $M_n$  和  $M_w$  可通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定, 精度为约 10% - 15%。该技术是标准的, 并且产生  $M_w$ 、 $M_n$  和多分散指数 (PI)。聚合度 (DP) =  $M_n/M_u$ , 其中  $M_n$  为来自 GPC 测量的数均分子量, 并且  $M_u$  为单体单元的分子量。PI =  $M_w/M_n$ 。DP 经由  $M_w$  与聚合物的粘度相关联, DP 越高, 粘度越高。有机聚硅氧烷聚合物 (i) 以按组合物的重量计 10 重量% 至 60 重量%、或者 10 重量% 至 55 重量%, 或者 20 重量% 至 55 重量% 的量存在于组合物中。

[0059] 交联剂 (ii) 可为每分子具有至少三个基团的任何合适的交联剂, 其可与有机聚硅氧烷聚合物 (i) 中的羟基或可水解基团反应。典型地, 交联剂 (ii) 为一种或多种硅烷或硅氧烷, 其包含硅键合的可水解基团诸如酰氧基基团 (例如乙酰氧基、辛酰氧基和苯甲酰氧基基团); 酮肟基基团 (例如二甲基酮肟基和异丁基酮肟基); 烷氧基基团 (例如甲氧基、乙氧基、异丁氧基和丙氧基) 和烯氧基基团 (例如异丙烯氧基和 1-乙基-2-甲基乙烯氧基)。

[0060] 就基于硅氧烷的交联剂而言, 分子结构可为直链的、支链的或环状的。

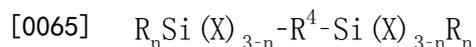
[0061] 交联剂 (ii) 优选地每分子具有至少三个或四个与有机聚硅氧烷聚合物 (i) 中的羟基和/或可水解基团反应的羟基和/或可水解基团。当交联剂 (ii) 为硅烷并且当硅烷每分子总共具有三个硅键合的羟基和/或可水解基团时, 第四个基团合适地为非能水解硅键合的有机基团。这些硅键合的有机基团合适地为任选地被卤素 (诸如氟和氯) 取代的烃基基团。此类第四个基团的示例包括烷基基团 (例如甲基、乙基、丙基和丁基); 环烷基基团 (例如环戊基和环己基); 烯基基团 (例如乙烯基和烯丙基); 芳基基团 (例如苯基和甲苯基); 芳烷基基团 (例如 2-苯乙基) 和通过用卤素替代前述有机基团中的所有或部分的氢而获得的基团。然而优选地, 第四个硅键合的有机基团为甲基。

[0062] 可用作交联剂 (ii) 的硅烷和硅氧烷包括烷基三烷氧基硅烷, 诸如甲基三甲氧基硅烷 (MTM) 和甲基三乙氧基硅烷; 烯基三烷氧基硅烷, 诸如乙烯基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷; 异丁基三甲氧基硅烷 (iBTM)。其他合适的硅烷包括乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、烷氧基三肟基硅烷、烯基三肟基硅烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、二丁氧基二乙氧基硅烷、苯基-三丙氧基硅烷、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、甲基三(甲基乙基酮肟基)硅烷、甲基三(异丙烯氧基)硅烷、乙烯基三(异丙烯氧基)硅烷、聚硅酸乙酯、正硅酸正丙酯、正硅酸乙酯和/或二甲基四乙氧基二硅

氧烷。另选地,交联剂(ii)可包含上述中的两种或更多种的任何组合。

[0063] 另选地,交联剂(ii)可包含含有两个或更多个甲硅烷基基团的甲硅烷基官能化分子,每个甲硅烷基基团含有至少一个-OH或可水解基团,每交联剂分子的-OH基团和/或可水解基团的总数为至少3。从而,二甲硅烷基官能化分子包含各自具有至少一个可水解基团的两个硅原子,其中硅原子被有机或硅氧烷间隔基隔开。通常,二甲硅烷基官能化分子上的甲硅烷基基团可为末端基团。间隔基可为具有硅氧烷或有机聚合物主链的聚合物链。就这种硅氧烷或有机基交联剂(ii)而言,分子结构可以是直链的、支化的、环状的或大分子的。在基于硅氧烷的聚合物的情况下,根据ASTM D1084,使用具有转子CP-52的布氏旋转粘度计以1rpm测量交联剂(ii)的粘度在25°C下在0.5mPa.s至80,000mPa.s的范围内。

[0064] 例如,交联剂(ii)可为二甲硅烷基官能化聚合物,即含有两个甲硅烷基基团的聚合物,该甲硅烷基基团各自具有至少一个可水解基团,诸如由下式所述:



[0066] 其中每个R、X和n可以如上文所述单独选择。 $R^4$ 为亚烷基(二价烃基团)、或者具有1至10个碳原子、又或者1至6个碳原子的亚烷基基团、或者所述二价烃基团和二价硅氧烷基团的组合。优选的二甲硅烷基官能化聚合物交联剂具有 $n=0$ 或 $1$ , $X=O\text{Me}$ ,并且 $R^4$ 为具有4至6个碳的亚烷基基团。

[0067] 具有带有烷氧基官能化端基基团的有机硅或有机聚合物链的二甲硅烷基聚合物交联剂的示例包括具有至少一个三烷氧基末端(其中烷氧基基团可为甲氧基或乙氧基基团)的聚二甲基硅氧烷。示例可包括1,6-双(三甲氧基甲硅烷基)己烷、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。

[0068] 存在于该组合物中的交联剂的量将取决于交联剂(ii)的具体性质,并且特别是所选分子的分子量。该组合物适当地包含与上述有机聚硅氧烷聚合物(i)相比至少化学计量的交联剂(ii)。

[0069] 本发明的组分(iii)是一种固体有机硅酸盐树脂,其与有机聚硅氧烷聚合物(i)和交联剂(ii)基本上无反应性,包含 $R^2_3\text{SiO}_{1/2}$ (M)硅氧烷单元和 $\text{SiO}_{4/2}$ (Q)硅氧烷单元,其中 $R^2_3\text{SiO}_{1/2}$ (M)硅氧烷单元与 $\text{SiO}_{4/2}$ 硅氧烷单元的摩尔比为0.5:1至1.2:1。其中 $R^2$ 选自烃基团和但可含有至多1重量%的-OH基团的基团。如前所述,有机硅酸盐树脂(iii)是基本上无反应性的,其被定义为具有<1重量%的-OH基团,其有效地全部在整体树脂结构内,并且对于上述组分(i)和(ii)而言不是化学获得的。有机硅酸盐树脂(iii)具有3,000g/mol至30,000g/mol的重均分子量。

[0070] 当 $R'$ 为例如甲基基团时,甲硅烷氧基单元可通过简写(缩写)命名法即“M”、“D”、“T”和“Q”来描述(关于有机硅命名法的进一步教导可参见Walter Noll,《有机硅化学与工艺》(Chemistry and Technology of Silicones),可追溯到1962年,第I章,第1-9页)。M单元对应于其中 $a=3$ 的甲硅烷氧基单元,即 $R'_3\text{SiO}_{1/2}$ ;D单元对应于其中 $a=2$ 的甲硅烷氧基单元,即 $R'_2\text{SiO}_{2/2}$ ;T单元对应于其中 $a=1$ 的甲硅烷氧基单元,即 $R'_1\text{SiO}_{3/2}$ ;Q单元对应于其中 $a=0$ 的甲硅烷氧基单元,即 $\text{SiO}_{4/2}$ 。因此,组分(iii)可称为MQ树脂。

[0071] 在有机硅酸盐树脂(iii)的式中, $R^2$ 表示选自烃基团的单价基团,优选地具有小于20个碳原子并且最优选地具有1至10个碳原子。合适的 $R^2$ 基团的示例包括烷基基团,诸如甲

基、乙基、丙基、戊基、辛基、十一烷基和十八烷基基团；脂环族基团，诸如环己基；芳基基团，诸如苯基、甲苯基、二甲苯基、苜基、 $\alpha$ -甲基苯乙烯基和2-苯乙基；烯基基团，诸如乙烯基；以及氯化烃基团，诸如3-氯丙基和二氯苯基。

[0072] 优选地，组分(iii)中的至少三分之二，更优选地，基本上全部(即大于99重量%)  $R^2$ 基团为烷基基团、烯基基团和/或芳基基团。优选的 $R_3SiO_{1/2}$ (M)硅氧烷单元的示例包括 $Me_3SiO_{1/2}$ 、 $PhMe_2SiO_{1/2}$ 和 $Ph_2MeSiO_{1/2}$ ，其中Me在下文中表示甲基，并且Ph在下文中表示苯基。

[0073] 有机硅酸盐树脂(iii)包括树脂部分，其中 $R_3SiO_{1/2}$ 硅氧烷单元(即M单元)与 $SiO_{4/2}$ 硅氧烷单元(即Q单元)键合，其中 $SiO_{4/2}$ 单元的每一个Q基团键合到至少一个其他 $SiO_{4/2}$ 硅氧烷单元。一些 $SiO_{4/2}$ 硅氧烷单元与羟基基团键合，得到 $HOSiO_{3/2}$ 单元(其可称为TOH单元)，然而，基本上所有(即>95%)的此类基团位于树脂结构内，并且由此与组合物内的其它组分(即有机聚硅氧烷聚合物(i)和交联剂(ii))不反应。除了树脂部分之外，有机硅酸盐树脂(iii)可含有少量低分子量材料，低分子量材料基本上由具有式 $(R_3SiO)_4Si$ 的新五聚体有机聚硅氧烷组成，后者材料是制备有机硅酸盐树脂中的副产物。

[0074]  $R_3SiO_{1/2}$ (M)硅氧烷单元与 $SiO_{4/2}$ (Q)硅氧烷单元的摩尔比分别为0.5:1至1.2:1，或者0.6:1至1.2:1，或者在0.6:1与0.8:1之间。以上M:Q摩尔比可容易地通过 $^{29}Si$ 核磁共振(NMR)获得，这种技术能够定量测定以下摩尔含量：M(树脂)、M(新五聚体)、Q(树脂)、Q(新聚体)和TOH。出于本发明的目的，如上文所隐含地陈述的，M:Q比率{M(树脂)+M(新五聚体)}/{Q(树脂)+Q(新五聚体)}代表(i)的树脂和新五聚体部分的三有机硅烷氧基的总数与(iii)的树脂和新五聚体部分的硅酸盐基团总数的比率。当然，应当理解，上述M/Q摩尔比的定义只适用于由制备有机硅酸盐树脂(iii)而产生的新五聚体，而不适用于任何有意添加的新五聚体。

[0075] 有机硅酸盐树脂(iii)在室温下为固体。也就是说，它的软化点一定高于室温(RT)，优选地高于40°C。这是因为固体有机硅酸盐树脂在本发明组合物中用作固体增塑剂，其在最终固化的弹性体材料中能够有效地固定，物理地捕获在固化的弹性体基质中的适当位置。

[0076] 当通过凝胶渗透色谱法(GPC)测量时，组分(iii)的树脂部分具有3,000至30,000的重均分子量( $M_w$ )，新五聚体峰被排除在测量之外。在这种分子量测定中，MQ树脂的窄级分用于校准GPC设备，首先通过诸如气相渗透压等技术确定级分的绝对分子量。有机硅酸盐树脂的羟基含量为按有机硅酸盐树脂的重量计<1重量%。

[0077] 组分(iii)可通过任何合适的方法制备。例如，通过US-A 2,676,182的二氧化硅水溶胶封端工艺；如由US-A 3,627,851和3,772,247修改。这些方法使用有机溶剂，诸如甲苯或二甲苯，并提供溶液，其中有机硅酸盐树脂被设计为具有 $\leq 1$ 重量%的羟基含量(基于树脂固体的重量计)。所得有机硅酸盐树脂用非反应性M基团(例如三烷基甲硅烷氧基)和/或二烷基乙烯基甲硅烷氧基封端以使用众所周知的方法使反应性-OH基团最小化，诸如使有机硅酸盐树脂与三甲基氯硅烷或六甲基二硅氮烷反应。

[0078] 本文所公开的一些组合物不需要催化剂辅助固化该组合物，但在适当情况下可使用合适的催化剂。该组合物可包含缩合催化剂(iv)。这增加了组合物固化的速度。选择用于包含在特定有机硅密封剂组合物中的催化剂(iv)取决于所需的固化速度。

[0079] 催化剂(iv)可以是基于锡的催化剂。基于锡的催化剂通常用于以两部分形式储存

并在使用前立即混合在一起的组合物,如下文进一步讨论的。合适的基于锡的催化剂(iv)包括三氟甲磺酸锡、有机锡金属催化剂,诸如酒石酸三乙基锡、辛酸锡、油酸锡、环烷酸锡、三-2-乙基己酸丁基锡、丁酸锡、三辛二酸甲氧羰基苯基锡(carbomethoxyphenyl tin trisuberate)、三蜡酸异丁基锡,以及二有机锡盐,尤其是二羧酸二有机锡化合物,诸如二月桂酸二丁基锡、二丁酸二甲基锡、二丁基二甲氧基锡、二乙酸二丁基锡、双新癸酸二甲基锡、二苯甲酸二丁基锡、辛酸亚锡、二新癸酸二甲基锡(DMTDN)和二辛酸二丁基锡。锡催化剂可以按组合物的重量计0.01重量%至3重量%、或者组合物的0.1重量%至0.75重量%的量存在。

[0080] 钛酸盐和/或锆酸盐基催化剂(iv)更常用于单部分密封剂组合物中,即不需要在使用前混合的组合物。合适的钛酸盐和/或锆酸盐基催化剂(iii)可包括根据通式 $M[OR^6]_4$ 的化合物,其中M为钛或锆并且每个 $R^6$ 可相同或不同,并表示一价伯脂族烃基团、仲脂族烃基团或叔脂族烃基团,其可为直链或支化的,含有1至10个碳原子。任选地,钛酸酯可含有部分不饱和基团。然而, $R^6$ 的优选示例包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基和支链仲烷基基团,诸如2,4-二甲基-3-戊基。优选地,当每个 $R^6$ 相同时, $R^6$ 为异丙基、支链仲烷基基团或叔烷基基团,特别是叔丁基。合适的示例包括例如钛酸四正丁酯、钛酸四叔丁酯、钛酸四叔丁氧酯、四异丙氧基钛酸酯和二异丙氧基二乙基乙酰乙酸酯钛酸酯。另选地,钛酸酯可为螯合的。螯合可采用任何合适的螯合剂,诸如乙酰丙酮酸烷基酯,诸如乙酰丙酮酸甲酯或乙酰丙酮酸乙酯。另选地,钛酸酯可为带有三种螯合剂的单烷氧基钛酸酯,诸如例如2-丙醇酮酸(2-propanolato)、三异十八烷酸钛酸酯(tris isooctadecanoato titanate)。钛或锆基催化剂可以按组合物的重量计0.01重量%至3重量%、或者组合物的0.1重量%至0.75重量%的量存在。

#### [0081] 可选的添加剂

[0082] 如上文所述的组合物可含有一种或多种填料。填料可以是增强的或非增强的。增强填料可含有一种或多种细分的增强填料,诸如沉淀碳酸钙、热解法二氧化硅和/或沉淀二氧化硅,包括例如谷糠灰。典型地,根据ISO 9277:2010根据BET方法所测量的增强填料的表面积就沉淀碳酸钙而言为至少 $15\text{m}^2/\text{g}$ ,或者就沉淀碳酸钙而言为 $15\text{m}^2/\text{g}$ 至 $50\text{m}^2/\text{g}$ 、或者 $15\text{m}^2/\text{g}$ 至 $25\text{m}^2/\text{g}$ 。二氧化硅增强填料具有至少 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的典型表面积。在一个实施方案中,增强填料为沉淀碳酸钙、沉淀二氧化硅和/或热解法二氧化硅;或者沉淀碳酸钙。就高表面积热解法二氧化硅和/或高表面积沉淀二氧化硅而言,这些可具有根据ISO 9277:2010根据BET方法所测量的 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,或者根据ISO 9277:2010根据BET方法所测量的 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积可以被选择使用。当存在时,增强填料以按组合物的重量计至多70重量%,或者20重量%至70重量%,或者35重量%至65重量%,或者按组合物的重量计40重量%至60重量%的量存在于组合物中。

[0083] 当存在时,增强填料可例如用脂肪酸(例如硬脂酸)或脂肪酸酯(诸如硬脂酸酯)或用有机硅烷、有机硅氧烷或有机硅氮烷六烷基二硅氮烷或短链硅氧烷二醇进行疏水处理,以使得填料是疏水的,并因此更容易处理且获得与其他粘合剂组分的均匀混合物。填料的表面处理使得它们容易被有机聚硅氧烷聚合物(i)润湿。这些表面改性的填料不结块,并且可均匀地结合到基础组分的有机聚硅氧烷聚合物(i)中。这导致未固化的组合物的室温机械特性得以改善。这些填料可经过预处理,或可在与有机聚硅氧烷聚合物(i)混合时被原位

处理。

[0084] 可单独使用或除上述之外使用的非增强填料包括铝氧石、硫酸钙(硬石膏)、石膏、霞石、svenite、石英、硫酸钙、碳酸镁、粘土诸如高岭土、三水合氧化铝、氢氧化镁(水镁石)、石墨、碳酸铜例如孔雀石、碳酸镍例如翠镍矿(zarachite)、碳酸钡例如毒重石和/或碳酸锶例如菱锶矿。

[0085] 氧化铝、选自以下的硅酸盐:橄榄石类;石榴石类;硅铝酸盐;环硅酸盐;链状硅酸盐;和片状硅酸盐。橄榄石类包括硅酸盐矿物,诸如但不限于镁橄榄石和 $Mg_2SiO_4$ 。石榴石类包括研磨的硅酸盐矿物,诸如但不限于镁铝榴石; $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ ;钙铝榴石;和 $Ca_2Al_2Si_3O_{12}$ 。铝硅酸盐包括研磨的硅酸盐矿物,诸如但不限于硅线石; $Al_2SiO_5$ ;莫来石; $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ;蓝晶石;和 $Al_2SiO_5$ 。

[0086] 环硅酸盐类包括硅酸盐矿物,诸如但不限于堇青石和 $Al_3(Mg,Fe)_2[Si_4AlO_{18}]$ 。链状硅酸盐类包括研磨的硅酸盐矿物,诸如但不限于硅灰石和 $Ca[SiO_3]$ 。

[0087] 片状硅酸盐类包括硅酸盐矿物,诸如但不限于云母; $K_2Al_4[Si_6Al_2O_{20}](OH)_4$ ;叶蜡石; $Al_4[Si_8O_{20}](OH)_4$ ;滑石; $Mg_6[Si_8O_{20}](OH)_4$ ;蛇纹石,例如石棉;高岭石; $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ ;和蛭石。

[0088] 另外,可以对填料进行表面处理,例如用脂肪酸或脂肪酸酯例如硬脂酸酯、硬脂酸、硬脂酸盐、硬脂酸钙和羧基化聚丁二烯进行表面处理。基于含硅材料的处理剂可以包括有机硅烷、有机硅氧烷或有机硅氮烷、六烷基二硅氮烷或短链硅氧烷二醇,以赋予填料疏水性并且因此更容易处理并获得与其他密封剂组分的均匀混合物。填料的表面处理使得研磨的硅酸盐矿物更容易被有机硅聚合物润湿。这些表面改性的填料不结块,并且可均匀地结合到有机硅聚合物中。这导致未固化的组合物的室温机械特性得以改善。此外,经表面处理的填料得到比未经处理的材料或原材料更低的导电性。

[0089] 本发明的组合物还可包含其他已知用于可湿固化组合物的成分,该可湿固化组合物基于硅键合的羟基或可水解基团,诸如密封剂组合物。

#### [0090] 液体增塑剂/增量剂

[0091] 尽管有机硅酸盐树脂(iii)为上文所述的组合物提供增塑性能,但是不是优选的,该组合物也可包含一种或多种液体增塑剂/增量剂(有时称为加工助剂),其呈有机硅或有机流体的形式,其与一种或多种有机聚硅氧烷聚合物(i)无反应性,无论交联剂(ii)和有机硅酸盐树脂(iii)是反应性的还是无反应性的。

[0092] 可用作增塑剂并且可被包括在两部分组合物中的非反应性有机硅流体的示例包括聚二有机硅氧烷,诸如具有末端三有机甲硅烷氧基基团的聚二甲基硅氧烷,其中有机取代基为例如甲基、乙烯基、苯基或这些基团的组合。此类聚二甲基硅氧烷可具有例如在25°C下约5mPa.s至约100,000mPa.s的粘度。当存在时,它们可在具有交联剂(ii)和催化剂的两部分组合物的部分A或部分B中。

[0093] 另选地,除了有机硅流体增塑剂之外或替代有机硅流体增塑剂,还可使用相容的有机增塑剂,其包括邻苯二甲酸二烷基酯,其中烷基基团可为直链和/或支链的且含有6至20个碳原子,诸如邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸二壬酯、邻苯二甲酸二癸酯、邻苯二甲酸二烯丙酯和其它邻苯二甲酸酯、以及类似的己二酸酯、壬二酸酯、油酸酯和癸二酸酯;多元醇,诸如乙二醇及其衍生物;以及有机磷酸酯,诸如磷酸三甲苯酯和/或

磷酸三苯酯。

[0094] 用于本文的组合物的增量剂的示例包括：基于矿物油的（通常基于石油的）石蜡烃、石蜡烃和环烷烃的混合物、包含环状石蜡烃和非环状石蜡烃的石蜡油，以及含有环烷烃、多环环烷烃和石蜡的烃流体，或诸如重质烷基化物（在精炼厂中蒸馏油之后剩下的烷基化芳族材料）的聚烷基苯。这种增量剂的示例在GB2424898中有所讨论，其内容据此以引用的方式并入本文。

[0095] 如果存在，增塑剂或增量剂含量将以按组合物的重量计的>0至10%的量存在。然而，优选地，该组合物不包含液体增塑剂/增量剂或仅包含杂质水平（例如，按组合物的重量计<0.5%）的液态增塑剂/增量剂。

[0096] 可包含在来源于以上RTV可固化弹性组合物的涂料、粘合剂和/或密封剂组合物中的其它成分包含但不限于流变改性剂；增粘剂、颜料、热稳定剂、阻燃剂、UV稳定剂、扩链剂、固化改性剂、导电和/或导热填料、以及杀真菌剂和/或杀生物剂等等。

[0097] 流变改性剂

[0098] 可结合根据本发明的可湿固化组合物的流变改性剂包含有机硅有机共聚物，诸如EP 0802233基于聚醚或聚酯的多元醇所述的那些；非离子表面活性剂，其选自聚乙二醇、聚丙二醇、乙氧基化蓖麻油、油酸乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物、环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物以及有机硅聚醚共聚物；以及有机硅二醇。对于一些系统，这些流变改性剂，尤其是环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物以及有机硅聚醚共聚物，可增强密封剂对基板，尤其塑性基板的粘附性。

[0099] 增粘剂

[0100] 可结合到根据本发明的可湿固化组合物中的增粘剂的示例包括烷氧基硅烷如氨基烷基烷氧基硅烷，例如3-氨基丙基三乙氧基硅烷；环氧基烷基烷氧基硅烷，例如3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷；以及巯基烷基烷氧基硅烷，和1,2-乙二胺与甲硅烷基丙烯酸酯的反应产物。还可以使用含有硅基团的异氰脲酸酯，诸如1,3,5-三(三烷氧基甲硅烷基)异氰脲酸酯。另外的合适的增粘剂为环氧基烷基烷氧基硅烷（诸如3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷）与氨基取代的烷氧基硅烷（诸如3-氨基丙基三甲氧基硅烷）和任选的与烷氧基硅烷（诸如甲基-三甲氧基硅烷）的反应产物。

[0101] 扩链剂

[0102] 扩链剂可包括双官能硅烷，其在交联发生之前延伸聚硅氧烷聚合物链的长度，从而降低固化弹性体的拉伸模量。在与聚合物官能团末端的反应中，扩链剂和交联剂竞争；为了实现令人瞩目的链增长，双官能硅烷必须具有比与其一起使用的三官能交联剂实质上更高的反应性。合适的扩链剂包括二酰氨基硅烷，诸如二烷基二乙酰氨基硅烷或烯基烷基二乙酰氨基硅烷（尤其是甲基乙烯基二(N-甲基乙酰氨基)硅烷或二甲基二(N-甲基乙酰氨基)硅烷）；二乙酰氧基硅烷，诸如二烷基二乙酰氧基硅烷或烷基烯基二乙酰氧基硅烷；二氨基硅烷，诸如二烷基二氨基硅烷或烷基烯基二氨基硅烷；二烷氧基硅烷，诸如二甲氧基二甲基硅烷、二乙氧基二甲基硅烷和 $\alpha$ -氨基烷基二烷氧基烷基硅烷；具有2至25的聚合度并且每分子具有至少三个乙酰氨基或乙酰氧基或氨基或烷氧基或酰氨基或酮肟基取代基的聚二烷基硅氧烷；以及二酮肟基硅烷，诸如二烷基二酮肟基硅烷和烷基烯基二酮肟基硅烷。

[0103] 颜料

[0104] 根据需要利用颜料使该组合物着色。并可利用提供其与该组合物相容的任何合适的颜料。在两部分组合物中,典型地可在这种组合物的一部分中利用颜料和/或有色(非白色)填料(例如炭黑),并在施加之前可依靠颜料和/或有色填料示出不同部分良好的混合。

#### [0105] 杀生物剂

[0106] 如果需要,可在该组合物中另外利用杀生物剂。术语“杀生物剂”意在包括杀细菌剂、杀真菌剂和除藻剂等。出于示例的目的,如本文所述的组合物中可利用的可用杀生物剂的合适的示例包括:

[0107] 氨基甲酸酯,诸如甲基-N-苯并咪唑-2-基氨基甲酸酯(多菌灵)和其他合适的氨基甲酸酯;10,10'-氧代双吩噻砒;2-(4-噻唑基)-苯并咪唑;N-(氟二氯甲硫基)邻苯二甲酰亚胺;二碘甲基对甲苯基砒,如果适合的话可组合UV稳定剂,诸如2,6-二(叔丁基)-对甲酚;3-碘代-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯(IPBC);2-吡啶硫醇-1-氧锌;三唑化合物异噻唑啉酮,诸如4,5-二氯-2-(正辛基)-4-异噻唑啉-3-酮(DCOIT)、2-(正辛基)-4-异噻唑啉-3-酮(OIT)和正丁基-1,2-苯并异噻唑啉-3-酮(BBIT)。其他的杀生物剂可包括例如吡啶硫酮锌、1-(4-氯苯基)-4,4-二甲基-3-(1,2,4-三唑-1-基甲基)戊-3-醇和/或1-[[2-(2,4-二氯苯基)-4-丙基-1,3-二氧戊环-2-基]甲基]-1H-1,2,4-三唑。

[0108] 杀真菌剂和/或杀生物剂可合适地以组合物的0重量%至0.3重量%的量存在,并且如果有诸如EP2106418所述需要时,可以包封的形式存在。

[0109] 选择用于本文所述组合物的成分的量,使得组合物在25°C下暴露于具有50%相对湿度的空气中固化14天时生成固化的有机硅弹性体,该弹性体具有如根据ASTM D412测试的300%、或者600%、至多1200%的伸长率,以及在50%和100%伸长率下小于25psi (172.4kPa)的模量。

[0110] 如上文所述的有机硅弹性体典型地由可缩合固化组合物制成,该可缩合固化组合物可储存在单一组分中,如果未催化或用钛和/或锆基催化剂催化,或者可以2部分的方式储存,特别是如果在锡基催化剂存在下固化。可使用任何合适的具有动态或静态混合器的标准两部分混合设备来混合两部分组合物,并且任选地将其从其中分配出来用于其所期望的应用中。当可缩合固化组合物储存于两部分中时,组合物可以如下储存,在一个部分中具有聚合物(i)与交联剂(ii),并且在另一个部分中具有聚合物(i)与催化剂(iv)。在一个另选实施方案中,可缩合固化组合物存储在两部分中,在一个部分中具有交联剂(ii)并且在另一个部分中具有聚合物(i)和催化剂(iv)。在另一个实施方案中,可缩合固化组合物存储在两部分中,在一个部分中具有聚合物(i)和任选地交联剂(ii)并且在另一个部分中具有交联剂(ii)和催化剂(iv)。由于树脂(iii)是基本上无反应性的,如上所定义,因此其可根据需要储存在任一部分或两个部分中。

[0111] 如本文所用的术语“聚二有机硅氧烷”不排除少量的其他硅氧烷单元,例如单有机硅氧烷单元。羟基封端的聚二有机硅氧烷为本领域已知并且可通过已知商业方法制得。优选的羟基封端的聚二有机硅氧烷为羟基封端的聚二甲基硅氧烷。

[0112] 在不受当前理论的束缚的情况下,据信本文所述的基本上非反应性有机硅酸盐树脂有效地用作固体增塑剂,其中有机硅酸盐树脂的颗粒在固化后被物理地夹带在弹性网络内,从而提供增塑作用,而没有增塑剂/增量剂渗出行业内的长期历史问题,最终可能最终导致密封剂失效。因此,如上文所述的组合物提供不含液体稀释剂(即,没有液体形式的增

塑剂和增量剂)的低模量有机硅密封剂组合物,其在固化时具有高移动能力。

[0113] 成分和其量被设计成提供低模量和高延伸密封剂、粘合剂和/或涂料组合物。低模量有机硅密封胶组合物优选地是“可喷枪的”,即它们具有合适的挤出能力,即通过ASTM C1183测量的最小挤出速率为10ml/min、或者10mL/min至1,000mL/min、或者100mL/min至1,000mL/min。

[0114] 选择密封剂组合物中的成分和其量以赋予固化后密封剂材料的移动能力。移动能力大于25%,或者移动能力范围为25%至50%,如通过ASTM C719测量的。

[0115] 如上文所述的密封剂组合物可以是用于以下用途的可喷枪密封剂组合物:

[0116] (a) 空间/间隙填充应用;

[0117] (b) 密封应用,诸如密封结构膜中的搭接接头的边缘;或者

[0118] (c) 密封渗透应用,例如在构造膜中密封通气孔;

[0119] (d) 将至少两个基材粘附在一起。

[0120] (e) 层压在两个基材之间的层以产生第一基材、密封剂产品和第二基材的层压体。

[0121] 在上述(e)的情况下,当用作层压体中的层时,所产生的层压结构不限于这三个层。可施加附加的固化密封剂层和基材层。层压体中的可喷枪密封剂组合物层可以是连续的或不连续的。

[0122] 如上文所述的密封剂组合物可应用于任何合适的基材上。合适的基材可包括但不限于玻璃;混凝土;砖;灰埧;金属,诸如铝、铜、金、镍、硅、银、不锈钢合金和钛;陶瓷材料;塑料,包括工程化塑料,诸如环氧树脂、聚碳酸酯、聚(对苯二甲酸丁二醇酯)树脂、聚酰胺树脂、以及它们的共混物,诸如聚酰胺树脂与间规立构聚苯乙烯的共混物,诸如可从美国密歇根州米德兰市的陶氏化学公司(The Dow Chemical Company, of Midland, Michigan, U.S.A)商购的那些,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、苯乙烯改性的聚(苯氧醚)、聚(苯硫醚)、乙烯基酯、聚邻苯二甲酰胺和聚酰亚胺;纤维素基材,诸如纸、织物和木材;以及它们的组合。当使用多于一个基材时,不需要由相同材料制成基材。例如,可以形成塑料和金属基材或木材和塑料基材的层压体。

[0123] 在如上文所述的有机硅密封剂组合物,提供了一种用于填充两个基材之间的空间以便在其间形成密封的方法,该方法包括:

[0124] a) 提供如上文所述的有机硅组合物,以及

[0125] b) 将有机硅组合物施加到第一基材,并使第二基材与已经施加到第一基材的有机硅组合物接触,或

[0126] c) 填充由具有有机硅组合物的第一基材和第二基材的布置形成的空间,并且使有机硅组合物固化。

[0127] 另选地或此外,还可提供一种用于将构造膜粘附到结构的方法,该方法包括:

[0128] I) 将如上所述的可喷枪粘合剂组合物施加到第一基材,

[0129] II) 硬化可喷枪粘合剂组合物以形成粘合剂产品,以及

[0130] III) 通过粘合剂产品将第一基材粘附到第二基材。

[0131] 第一基材可以是构造膜,并且第二基材可以是结构。另选地,第一基材可以是结构,并且第二基材可以是构造膜。另选地,第一基材和第二基材可以均是构造膜,条件是第一基材和第二基材可以是相同或不同的构造膜。

[0132] 在一个另选方案中,如上文所述的密封剂组合物可以是自流平高速公路密封剂。自流平密封剂组合物意指其从储存容器挤入水平接缝时“自流平”;也就是说,密封剂将在足以使密封剂与接缝间隙的侧面紧密接触的重力下流动。这允许密封剂与接缝表面发生最大粘合。自流平还免去了将密封剂放入接缝后对其修整的必要性,例如为用于水平和垂直接缝而设计的密封剂则需要修整。因此,密封剂流动充分以在应用时填充裂纹。如果密封剂在重力下具有足够的流动性,它将与不规则裂缝壁的侧面形成紧密接触并形成良好粘结;在将密封剂挤入裂缝后,无需对密封剂修整以机械性迫使其与裂缝侧壁接触。

[0133] 如本文所述的自流平组合物可用作密封剂,该密封剂具有在沥青路面密封中发挥作用所需的独特性能组合。使用沥青铺路材料通过建造显著厚度的材料(诸如20.32cm)来形成沥青公路,以及通过覆盖一层(诸如10.16cm)来修复退化的混凝土公路。沥青加铺层经历称为反射裂纹的现象,在该现象中由于混凝土中存在的接缝处下层混凝土移动而在沥青加铺层中形成裂纹。需要密封这些反射裂缝,以防止水侵入裂缝,否则将在水冻结和膨胀时导致沥青路面的进一步破坏。

[0134] 为了对经受由于任何原因诸如热膨胀和收缩而产生的移动的裂缝形成有效密封,密封材料必须粘结到裂缝侧壁的界面,并且在裂缝收缩和膨胀时不允许粘合失效。就沥青路面而言,密封剂不允许对界面处的沥青施加足以导致沥青本身失效的张力;也就是说,密封剂的模量必须足够低,使得施加到粘结层的应力远低于沥青的屈服强度。

[0135] 在这种情况下,固化材料的模量被设计为足够低,以使其不会对沥青施加足以导致沥青粘合失效的力。固化材料在置于张力下时使得,由张力导致的应力水平随时间而下降,以使得即使在严重伸长时接缝也不经受高应力水平。

[0136] 另选地,本文提供的有机硅弹性体组合物可用作弹性体涂料组合物,例如作为用于建造材料的屏障涂层或用作屋顶的耐候性涂层,该组合物可具有与涂料类似的粘度,从而能够通过例如刷子、辊或喷枪等施加。如本文所述的涂料组合物可被设计成在施加到基材上时,提供例如在由例如季节性热膨胀和/或收缩、紫外线和天气引起的正常移动情形下,长期防止空气和水渗入。这种涂料组合物即使在暴露于阳光、雨雪或极端温度时也可以维持防水特性。

[0137] 因此,本文还提供了一种包含弹性体涂层的墙壁和/或屋顶组件,该弹性体涂层是由固化如上文所述的施加的液体的组合物而产生的反应产物。可以任何合适的湿厚度例如0.50mm至1.75mm、或者0.50mm至1.5mm将组合物施加到基材上,并且可在施加之后干燥到0.25mm至0.80mm的干燥厚度。可将其施加到任何合适的构造基材上,诸如屋顶基材、建造护套基材、金属基材,诸如涂漆或未涂漆的铝基材、镀锌金属基材、木材框架基材、混凝土砌体、泡沫塑料隔热片、外部隔热、预成型混凝土、现浇铸混凝土木框架、定向刨花板(OSB)、外墙板、预制板、胶合板和木材、钢立柱墙、用于屋顶膜的屋顶毡和/或非-透水墙组件。

[0138] 在屋顶表面的情况下,屋顶表面可以是任何合适的构造材料,例如板岩和瓦片和/或钢筋混凝土;可钉的轻质混凝土;浇石膏;成形金属;和木材,(例如以平板或胶合板的形式)以及单层屋顶膜,诸如乙烯丙烯二烯单体橡胶(EPDM)、热塑性烯烃(TPO)和改性沥青(mod-bit)基片、盖片或闪烁。

[0139] 鉴于有机硅材料比用于形成弹性屋顶膜或修复防水膜的许多另选物明显更耐温度变化,由如上文所述的组合物制成的弹性涂层将在高温和低温下保持弹性,因此由于建

筑运动和/或温度变化而裂开或开裂的可能性要小得多,尤其是因为由于树脂(iii)的存在产生的低模量。此外,即使确实发生了水分渗透,例如由于屋顶结构中的防潮层有缺陷(例如,在屋顶隔热层下方),水分可通过膜上的有机硅弹性涂层逸出,即使其不可渗透液态水。实际上,一个额外的优点是本文提供的组合物也可用作上述防潮层,从相容性的角度来看,这当然将是一个额外的优点。

[0140] 如先前所指示的如上文所述的组合物也可用作屋顶系统中的防气层与例如隔热材料的组合。它们可以任何合适的顺序放置以形成屋顶。典型的隔热材料可包括例如矿物或植物纤维板、刚性玻璃纤维隔热、玻璃珠板、刚性聚氨酯板或喷涂涂层、发泡聚苯乙烯板和复合板。如果优选的话,隔热体可用粘合剂(诸如如上文所述的粘合剂组合物)、其他粘合剂和/或机械紧固件附接到屋顶台板。

[0141] 在一个实施方案中,提供了一种通过使用以下顺序步骤将如上文所述的弹性体涂料组合物涂覆在屋顶表面或基材上来使屋顶表面耐候性:- (A) 在屋顶构造基材表面上铺设一片或多片屋顶织物;(B) 如果需要,在任何接缝处将屋顶织物片粘结在一起;(C) 至少在所有边缘和突出处将屋顶织物粘附到屋顶构造基材表面;(D) 用如上文所述的弹性体涂料组合物涂覆屋顶织物;以及(E) 固化弹性体涂料组合物以形成不透水膜。

[0142] 典型地,弹性体涂料组合物在固化之前将至少部分地穿透屋顶织物,并且因此一旦固化,所得弹性体涂层将处于屋顶织物中和/或之上。

[0143] 屋顶构造基材可以是任何合适的材料。例如,它可以由木材、混凝土和或金属的结构化台板组成,在该结构化台板上有一层或多层防气层和/或隔热层。实际上,提供的防气层可以是如上文所述的组合物的层。

[0144] 在又一个实施方案中,提供了一种涂覆预先制备的耐候性屋顶膜的方法,该方法通过用至少一层如上所述的弹性体涂料组合物涂层涂覆膜并使涂层固化。在这种工艺中,涂层可以是用于新屋顶的顶涂层以增强耐候性,或者可用作原位补救性翻新过程,作为防漏屋顶和/或屋顶膜的耐候性手段。

[0145] 在补救性翻新过程的情况下,这可例如通过将一层如上所述的涂料组合物直接施加到屋顶膜表面上来进行。在这种情况下,屋顶表面通常是位于任何适当屋顶结构顶部的防水屋顶膜(例如,如上所述)。例如,它可由木材、混凝土和或金属的结构化台板组成,在该结构化台板上有一层或多层防气层和/或隔热层,在防气层和/或隔热层的顶部是防水屋顶膜,并且作为补救措施,将本文的组合物施加在防水屋顶膜的顶部上。

[0146] 在本公开的又一实施方案中,在通过用如上文所述的弹性体涂料组合物处理屋顶织物来制备防水屋顶膜中可利用如上文所述的弹性体涂料组合物,使得其上施加有组合物的屋顶织物有效地用作由应用和固化组合物产生的有机硅弹性体涂层的增强剂。可使用任何合适的屋顶织物,但是优选由不吸收过量水并且具有一定程度的弹性的纤维构成的屋顶织物,例如优选毡和非织造屋顶织物。这些可包括但不限于制成非织造屋顶织物和纺粘屋顶织物的聚丙烯和聚酯纤维。通常,屋顶织物可为至多约3mm厚、或者约0.1mm至2mm。

[0147] 屋顶织物可在铺设时粘附到屋顶结构表面,尽管不存在必要性,但是通常将所有屋顶织物粘附在其下方的表面。例如,可将如上文所述的组合物以点或线的随机图案施加到屋顶框架或支撑表面,然后可将屋顶织物放置在粘合剂上并向下压入粘合剂中。如果希望将整个屋顶织物粘附到屋顶表面上,则可在施加屋顶织物之前通过刷子或喷涂或辊涂将

有机硅粘合剂施加到屋顶表面上,然后将屋顶织物放置在粘合剂涂层上。

[0148] 上文所述的组合物可用作粘合剂。在一个示例中,粘合剂可用于将两个合适的基材粘合在一起,例如用于在屋顶应用中粘结,将屋顶织物接缝粘合在一起和/或用于将屋顶织物粘合到屋顶基材上。粘合剂可从围绕屋顶表面边缘的储存管或类似物挤出,然后屋顶织物可放置在粘合剂的顶部,然后向下压在粘合剂珠上。当粘合剂固化时,它将屋顶织物粘结到屋顶表面。在一些情况下,根据屋顶表面的性质和所用粘合剂的类型,可能需要先在屋顶表面涂底漆,然后再使用粘合剂。其中如上文所述的组合物用作粘合剂的其它应用包括但不限于用作闪蒸粘合剂。

[0149] 如果未固化的组合物具有足够低的粘度,则如上文所述的液体弹性体组合物可通过喷涂、刷涂、辊涂或溢流和刮板施加到合适的基材上。当用作修补面漆或作为在新屋顶结构上形成防水膜的手段时,本文的组合物可设计成以使得表干时间(SOT)为约20分钟至3小时、或者30分钟至2小时、或者30分钟至1小时的速度固化。表干时间是在空气/涂层界面处发生固化表皮所需的时间。这种持续时间的SOT时间是有利的,因为用户需要足够的应用和工作时间段来应用并在必要时操作该组合物以及这样的快速固化组合物,例如对于这些类型的应用,通常不希望在应用后的15分钟或更短的时间内固化。如果需要将如上文所述的涂料组合物的两个或更多个涂层施加到基材上,典型地在施加第二层之前干燥第一层。

[0150] 仅出于示例目的包括以下实施例,并且不应将以下实施例理解为对所附权利要求中适当示出的本文公开内容的限制。份为重量份。粘度测量是在25°C下进行的,并且根据ASTM D1084使用具有转子CP-52的布氏旋转粘度计以1rpm进行测量。

[0151] 仅出于示例目的包括以下实施例,并且不应将以下实施例理解为对所附权利要求中适当示出的本文公开内容的限制。存在的组合物的每种组分的量以重量%(wt%)提供。所有湿剥离粘附性测试均根据ASTM C794进行,并进行了一项修改,将来自美国南卡罗来纳州斯帕坦堡的Tietex国际有限公司(Tietex International Limited (Spartanburg, SC, USA))的Tietex®Roofing Fabric用作基材,而不是通常的金属丝网。

[0152] 密封剂/粘合剂组合物

[0153] 表1和表2描绘了根据本文公开内容的密封剂/粘合剂组合物。表1涉及无反应性有机硅酸盐树脂的使用,而表2提供了使用反应性树脂的比较例。在表中:

[0154] 聚合物1为以 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si-}(\text{CH}_2)_2\text{-Si}$ 封端的聚二甲基硅氧烷

[0155] (即,其中在结构1中每个X为甲氧基基团,Z为二亚乙基基团,n为零并且d为1),其具有在25°C下2,000mPa.s的粘度;

[0156] 
$$\text{X}_{3-n}\text{R}_n\text{Si-}(\text{Z})_d\text{-}(\text{O})_q\text{-}(\text{R}^1_y\text{SiO}_{(4-y)/2})_z\text{-}(\text{SiR}^1_2\text{-Z})_d\text{-Si-}(\text{R}_n\text{X}_{3-n}) \quad (1)$$

[0157] 聚合物2为以 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si-}(\text{CH}_2)_2\text{-Si}$ 封端的聚二甲基硅氧烷(即,其中在以上结构1中每个X为甲氧基基团,Z为二亚乙基基团,n为零并且d为1),其具有在25°C下56,000mPa.s的粘度;

[0158] 树脂1为二甲基乙烯基封端的MQ树脂,其乙烯基含量为2.2重量%、M基团与Q基团的摩尔比为43:57且 $M_w$ 为21,000;

[0159] 经处理的研磨 $\text{CaCO}_3$ 为用具有平均粒径为3 $\mu\text{m}$ 的硬脂酸铵处理过的研磨碳酸钙;以及

[0160] 经处理的沉淀的 $\text{CaCO}_3$ 为已经用硬脂酸处理过并且具有0.1 $\mu\text{m}$ 的平均粒度的沉淀

碳酸钙。

[0161] 表1a描绘了根据如上文所述的组合物的一系列涂料组合物。

[0162] 表1a涂层配方

	参考 2 (重量%)	参考 3 (重量%)	实施例 3 (重量%)	实施例 4 (重量%)	实施例 5 (重量%)	实施例 6 (重量%)
聚合物 1	50.00		28.00	34.00	30.00	
聚合物 2		50.00				30.00
树脂 1			12.00	16.00	20.00	20.00
甲基三甲氧基硅烷	3.00	2.00	3.00	3.00	3.00	2.00
二异丙基二乙基乙酰乙酸钛	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷	0.04	0.08	0.04	0.04	0.04	0.08
三甲基封端的聚二甲基硅氧烷 (2 cSt.)	-	5.00	5.00	-	-	5.00
二氧化钛: 颜料	5.00	7.50	5.00	5.00	5.00	7.50
经硬脂酸铵处理的研磨碳酸钙, ~3 $\mu$ m 粒径	41.21	34.67	46.21	41.21	41.21	34.67

[0164] 表1b涂料组合物的物理特性

	参考 2	参考 3	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
粘度 (mPa.s) ASTM D6694	14,000	120,000	12,000	21,000	19,000	83,000
7d 拉伸强度, (MPa) ASTM D2370	1.2	0.95	1.38	1.65	1.9	2.94
7d 伸长率, (%) ASTM D2370	142.2	280	501	487	352.1	1136
7d 抗撕裂性, (N/mm) ASTM D2370	4.413	5.08	4.2	3.85	1.78	10.5
7d 模量@100%伸长率 (MPa) ASTM D2370	1.0	0.67	1.10	0.77	0.6	0.3

[0166] 在表1c中,测试的基材是喷涂聚氨酯泡沫 (SPF) 和无规聚丙烯 (APP)。

[0167] 表1c

	参考 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
7d 湿剥离对 SPF 的附着力 (1), 剥离力, (N/m)	0			4.1
7d 湿剥离对未涂底漆的 APP 帽的湿剥离附着力, 剥离力, (N/m)	140.1	367.8	472.9	577.9
7d 湿剥离对涂有底漆的 APP 帽的附着力, 剥离力, (N/m)	140.1	262.7	490.4	332.7

[0170] 将看出,与参考2相比,根据本发明的实施例的剥离力结果给出显著更高的结果。不受当前理论的束缚,据信树脂润湿基材表面的能力改善了涂层的粘附特性。随着涂层中树脂1浓度的增加,这一点尤其明显。