



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117642447 A

(43) 申请公布日 2024.03.01

(21) 申请号 202280047690.9

(22) 申请日 2022.06.21

(30) 优先权数据

202141030111 2021.07.05 IN

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/066797 2022.06.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/280560 EN 2023.01.12

(71) 申请人 汉高股份有限及两合公司

地址 德国杜塞尔多夫

(72) 发明人 S·R·库切拉帕蒂 M·帕特尔

J·P·沙阿

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

专利代理师 王世娜

(51) Int.Cl.

C08G 59/30 (2006.01)

C09J 163/00 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

C08G 59/32 (2006.01)

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

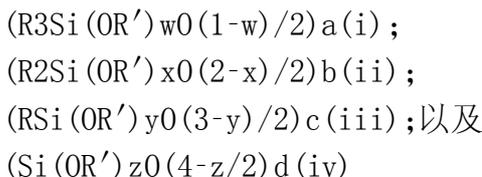
高性能聚硅氧烷-环氧组合物

(57) 摘要

本发明涉及基于改性环氧树脂的双组分(2K)组合物。更具体地,本发明涉及一种双组分(2K)组合物,其包含作为第一组分的包含环氧官能团的聚硅氧烷基树脂、以及作为第二组分的包含至少一种含烷氧基的氨基官能的聚硅氧烷树脂的固化剂;所述组合物的两种组分的反应提供具有耐磨性和耐腐蚀性的固化产物。

1. 双组分 (2K) 组合物,其包含:
  - (A) 第一组分,所述第一组分包含:
    - a) 至少一种包含环氧官能团的聚硅氧烷基树脂,和
    - b) 任选存在的至少一种弹性体改性的环氧树脂;
  - (B) 第二组分,所述第二组分包含:
    - c) 由至少一种每分子具有至少两个环氧化物反应性基团的化合物组成的固化剂,所述固化剂的特征在于包含至少一种含烷氧基的氨基官能的聚硅氧烷树脂,  
其中所述组合物的特征在于其不含催化剂,且所述固化剂c)中提供的环氧化物反应性基团与环氧化物基团的摩尔比为1.5:1至1:1.5,优选为1.1:1至1:1.1,更优选为1:1。
2. 根据权利要求1所述的双组分组合物,其包含:
  - A) 第一组分,基于所述第一组分的重量,所述第一组分包含:  
10至60重量%的a) 所述至少一种聚硅氧烷环氧树脂a);  
1至40重量%的b) 至少一种弹性体改性的环氧树脂b);
  - B) 第二组分,所述第二组分包含以下物质、优选由以下物质组成:
    - c) 由至少一种每分子具有至少两个环氧化物反应性基团的化合物组成的固化剂,所述固化剂的特征在于包含至少一种含烷氧基的氨基官能的聚硅氧烷树脂,  
其中所述组合物的特征在于其不含催化剂,且所述固化剂c)中提供的环氧化物反应性基团与环氧化物基团的摩尔比为1.5:1至1:1.5,优选为1.1:1至1:1.1,更优选为1:1。
3. 根据权利要求1或权利要求2所述的双组分组合物,其中所述包含环氧官能团的聚硅氧烷基树脂的环氧当量重量为100至1500克/当量,优选为200至1000克/当量,更优选为300至700克/当量。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的双组分组合物,其中所述弹性体改性的环氧树脂b)的环氧化物当量重量为200至2500克/当量,优选为200至500克/当量。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的双组分组合物,其中所述至少一种弹性体官能化的环氧树脂b)或包含至少一种二聚酸改性的环氧树脂或由至少一种二聚酸改性的环氧树脂组成。
6. 根据权利要求5所述的双组分组合物,其中所述至少一种二聚酸改性的环氧树脂作为环氧化物化合物与C36至C44脂肪族二酸之间的催化加成反应的产物获得。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的双组分组合物,其中所述固化剂c)由以下物质组成:
  - 90至100摩尔%的一种或多种所述含烷氧基的氨基官能的聚硅氧烷树脂;
  - 0至10摩尔%的第二环氧化物反应性化合物。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的双组分组合物,其中所述含烷氧基的氨基官能的聚硅氧烷树脂的特征在于以下中的至少一项:
  - i) 胺氢当量重量为100至1500克/当量;和
  - ii) 通过凝胶渗透色谱法测定的重均分子量 (Mw) 为150至10000克/摩尔。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的双组分组合物,其中所述固化剂c)包含至少一种含烷氧基的氨基官能的聚硅氧烷树脂 (C1),所述聚硅氧烷树脂 (C1) 每分子具有至少两个胺氢原子,具有100至1500克/当量的胺氢当量重量,并且基于硅的摩尔数具有10至40摩尔%

的总烷氧基含量(AC),所述树脂(C1)包含以下单元:



其中:每个R独立地选自 $C_1-C_{18}$ 烷基、 $C_6-C_{18}$ 芳基或者具有式 $-R_2NHR_3$ 或 $-R_2NHR_2NHR_3$ 的氨基官能的烃基,其中每个 $R_2$ 独立地为 $C_2-C_{20}$ 亚烷基,且 $R_3$ 为 $C_1-C_6$ 烷基;

a、b、c和d分别定义各单元(i)至(iv)的摩尔分数,从而使得 $a+b+c+d=1$ ;且

w、x、y和z定义烷氧基的摩尔分数,从而使得 $0 \leq w < 1, 0 \leq x < 2, 0 \leq y < 3, 且 0 \leq z < 4$ 。

10. 根据权利要求9所述的双组分组合物,其中树脂(C1)中的每个R独立地选自 $C_1-C_6$ 烷基、 $C_6-C_{18}$ 芳基或者具有式 $-R_1NHR_2$ 或 $-R_1NHR_1NHR_2$ 的氨基官能的烃基,其中每个 $R_1$ 独立地为 $C_2-C_8$ 亚烷基并且 $R_2$ 为 $C_1-C_2$ 烷基。

11. 根据权利要求9或权利要求10所述的双组分组合物,其中所述氨基官能的聚硅氧烷树脂(C1)在R处同时具有甲基和苯基取代。

12. 根据权利要求9至11中任一项所述的双组分组合物,其中所述氨基官能的聚硅氧烷树脂(C1)中的a具有0至0.10的值,b具有0.15至0.6的值,c满足条件 $0 < c < 0.85$ ,并且d具有0至0.05的值。

13. 根据权利要求1至12中任一项所述的双组分组合物,其还包含三烷氧基官能的聚硅氧烷预聚物、润滑微粒添加剂和/或稀释剂,优选在组分(A)中还包含三烷氧基官能的聚硅氧烷预聚物、润滑微粒添加剂和/或稀释剂。

14. 固化产物,其由权利要求1至13中任一项所限定的双组分(2K)组合物获得。

15. 权利要求14中所限定的固化反应产物作为涂料、密封剂或粘合剂的用途。

## 高性能聚硅氧烷-环氧组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种基于改性环氧树脂的双组分 (2K) 组合物。更具体地,本发明涉及一种双组分 (2K) 组合物,所述双组分 (2K) 组合物包含作为第一组分的包含环氧官能团的聚硅氧烷基树脂 (silicone-based resin) 和作为第二组分的包含至少一种含烷氧基的氨基官能的聚硅氧烷树脂 (silicone resin) 的固化剂 (curative):所述组合物的两种组分的反应提供了具有耐磨性和耐腐蚀性的固化产物。

### 背景技术

[0002] 已发现环氧树脂具有广泛的应用范围,主要是基于对树脂和交联剂(或固化剂)的特别选择可以使得固化的环氧树脂的特性能够被定制以实现特定的性能特征。

[0003] 在承认那种多应用的同时,适当固化的环氧树脂还具有许多其它积极特性,其中尤其包括:优异的耐化学性,尤其是对碱性环境的耐化学性;高拉伸和压缩强度;高疲劳强度;固化后收缩率低;以及电绝缘特性和老化或环境暴露后所述电绝缘特性的保持。然而,正如Sadeddin等人在32nd Power System Conference (2017) 上指出的那样,固化环氧树脂体系也可能具有以下不利特点:抗断裂性和抗冲击强度降低、热稳定性低、颜料保持能力低、挠性差和疏水性差。

[0004] 为了减轻这些负面特性,某些作者已提出在环氧树脂中添加改性剂,如橡胶或聚硅氧烷。为示例说明目的,在这方面可参考以下文献:Ualetto等人,Developments in Smart Anticorrosive Coatings with Multifunctional Characteristics,Progress in Organic Coatings第111卷,294-314 (2017);以及Giaveri等人,Polysiloxane-Epoxy Resin for High Temperature Coatings:Structure Effects on Layer Performance after 450°C Treatment,<https://doi.org/10.3390/coatings7120213>,其中粘合剂的互穿聚合物网络 (IPN) 是通过聚硅氧烷和环氧化物预聚物同时聚合形成的。

[0005] 虽然将硅氧烷作为改性剂掺入以环氧树脂为基础的组合物中往往是通过物理共混的方式,但这种共混方式会促进体系粘度的有害增加,甚至会使硅氧烷成分从如此共混的体系中相分离和渗出。此外,当这些共混体系在催化下固化时,固化速度过快不仅会妨碍某些涂料、粘合剂或密封剂应用中的充分流平,还会限制材料的透气性 (breathing):固化后,滞留在涂料、粘合剂或密封剂组合物表面以下的任何水分可能会蒸发且引起固化组合物中起泡或翘曲或至少纳米级材料失效。当然,材料失效始于纳米级,其扩大到微米级且然后扩大到宏观级:暴露于研磨条件下会加速这一系列失效。

[0006] 快速固化共混体系的另一个问题是,催化反应会促进固化组合物的凝胶化,其限制反应物(大分子)单体的分子运动,且由此延缓所寻求物理特性的适当发展。为了避免这种凝胶化且同样地也为了避免固化组合物的过度塑化,必须严格控制大分子单体的共混比例、一种或多种树脂与硬化剂的比例以及所使用的催化剂。

[0007] 本发明的发明人已认识到,需要开发基于聚硅氧烷改性的环氧树脂的可固化组合物,其在储存时稳定且可以实现完全固化,而不损害固化产物的物理特性。

## 发明内容

[0008] 根据本发明的第一方面,提供了一种双组分 (2K) 组合物,该组合物包含:

[0009] (A) 第一组分,所述第一组分包含:

[0010] a) 至少一种包含环氧官能团的聚硅氧烷基树脂,和

[0011] b) 任选存在的至少一种弹性体改性的环氧树脂;

[0012] (B) 第二组分,所述第二组分包含:

[0013] c) 由至少一种每分子具有至少两个环氧化物反应性基团的化合物组成的固化剂,所述固化剂的特征在于包含至少一种含烷氧基的氨基官能的聚硅氧烷基树脂,

[0014] 其中所述组合物的特征在于其不含催化剂,且所述固化剂c) 中提供的环氧化物反应性基团与环氧化物基团的摩尔比为1.5:1至1:1.5,优选为1.1:1至1:1.1,更优选为1:1。

[0015] 在许多实施方案中,双组分 (2K) 组合物包含:

[0016] A) 第一组分,基于所述第一组分的重量,所述第一组分包含:

[0017] 10至60重量%的a) 所述至少一种聚硅氧烷基环氧树脂a);

[0018] 1至40重量%的b) 至少一种弹性体改性的环氧树脂b);

[0019] B) 第二组分,所述第二组分包含以下物质、优选由以下物质组成:

[0020] c) 由至少一种每分子具有至少两个环氧化物反应性基团的化合物组成的固化剂,所述固化剂的特征在于包含至少一种含烷氧基的氨基官能的聚硅氧烷基树脂,

[0021] 其中所述组合物的特征在于其不含催化剂,且所述固化剂c) 中提供的环氧化物反应性基团与环氧化物基团的摩尔比为1.5:1至1:1.5,优选为1.1:1至1:1.1,更优选为1:1。

[0022] 优选地,包含环氧官能团的聚硅氧烷基树脂a) 的环氧当量重量为100至1500克/当量,优选为200至1000克/当量,更优选为300至700克/当量。

[0023] 优选地,弹性体改性的环氧树脂b) 的环氧化物当量重量为200至2500克/当量,例如200至500克/当量。与那个当量表征独立地,或者除那个当量表征外,所述至少一种弹性体官能化环氧树脂b) 期望地应或包含至少一种二聚酸改性的环氧树脂,或由至少一种二聚酸改性的环氧树脂组成。值得注意的是,在所述至少一种二聚酸改性的环氧树脂可作为环氧化物化合物与C<sub>36</sub>至C<sub>44</sub>脂肪族二酸之间的催化加成反应的产物获得的情况下,取得了良好的结果。

[0024] 优选地,所述固化剂c) 包含至少一种含烷氧基的氨基官能的聚硅氧烷基树脂(C<sup>1</sup>),其每分子具有至少两个胺氢原子,具有100至1500克/当量的胺氢当量重量,并且基于硅的摩尔数,具有10至40摩尔%的总烷氧基含量(AC),所述树脂(C<sup>1</sup>) 包含以下单元:

[0025]  $(R_3Si(OR')_wO_{(1-w)/2})_a$  (i);

[0026]  $(R_2Si(OR')_xO_{(2-x)/2})_b$  (ii);

[0027]  $(RSi(OR')_yO_{(3-y)/2})_c$  (iii);以及

[0028]  $(Si(OR')_zO_{(4-z)/2})_d$  (iv)

[0029] 其中:

[0030] 每个R独立地选自C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>芳基或者具有式-R<sup>2</sup>NHR<sup>3</sup>或-R<sup>2</sup>NHR<sup>2</sup>NHR<sup>3</sup>的氨基官能的烃基,其中每个R<sup>2</sup>独立地为C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>亚烷基且R<sup>3</sup>为C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基;

[0031] a、b、c和d分别定义各单元(i)至(iv)的摩尔分数,从而使得a+b+c+d=1;并且

[0032] w、x、y和z定义烷氧基的摩尔分数,从而使得0≤w<1,0≤x<2,0≤y<3,且0≤z<4。

[0033] 关于所述含烷氧基的氨基官能的聚硅氧烷树脂(C<sup>1</sup>),有利的是每个R都独立地选自C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>芳基或者具有式-R<sup>1</sup>NHR<sup>2</sup>或-R<sup>1</sup>NHR<sup>1</sup>NHR<sup>2</sup>的氨基官能的烃基,其中每个R<sup>1</sup>独立地为C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>亚烷基且R<sup>2</sup>为C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>烷基。此外,在含烷氧基的氨基官能的聚硅氧烷树脂(C<sup>1</sup>)在R处同时具有甲基和苯基取代的情况下,也获得了很好的结果。

[0034] 不希望受理论所束缚,本发明的组合物在不存在催化的情况下通过双重固化机理固化:含烷氧基的氨基官能的聚硅氧烷树脂固化剂的胺氢原子与环氧化物基团反应;以及该固化剂化合物中反应性烷氧基基团自缩合。已发现,这种固化机理在环境条件下为有效的且能产生高度交联的体系。此外,尽管不存在催化剂,但认为组合物的开放时间(open time)并未受到损害。

[0035] 根据本发明的第二方面,提供了一种由本文中以上和所附权利要求中所限定的双组分(2K)组合物获得的固化产物。本发明还涉及作为涂料、密封剂或粘合剂的固化反应产物。

#### [0036] 定义

[0037] 如本文中使用的,单数形式“一”、“一个”或“一种”和“该”或“所述”包括复数个指代对象,除非上下文另有明确规定。

[0038] 本文中使用的术语“包括”、“包含”与“含”同义,且为包含性或开放式的,且不排除附加的、未列举的成员、要素或方法步骤。如果使用,短语“由……组成”是封闭式的,且排除所有附加要素。此外,短语“基本上由……组成”不包括附加的实质性要素,但允许包含不会实质上改变本发明性质的非实质性要素。

[0039] 当量、浓度、尺寸和其它参数以范围、优选范围、上限值、下限值或优选上限值和下限值的形式表示时,应理解为可通过将任何上限值或优选值与任何下限值或优选值相组合而获得的任何范围也被具体公开,无论所获得的范围在上下文中是否被明确提及。

[0040] 本文中经常使用词语“优选的”、“优选地”、“期望地”和“特别地”及它们的同义词,以指代在某些情况下可提供特别好处的本公开的实施方案。然而,叙述一个或多个优选的、优选、期望的或特别的实施方案并不意味着其它实施方案不可用且不意于将那些其它实施方案排除在本公开的范围之外。

[0041] 如本申请中通篇所使用的,字“可”是在允许的意义上使用的——即有可能——而不是在强制的意义上使用的。

[0042] 如本文中所用,室温是指23°C±2°C。如本文所用的,“环境条件”是指组合物所处的环境或涂层或所述涂层的基材所处的环境的温度和压力。

[0043] 如本文中所用,术语“当量(eq.)”与化学符号法中的通常用法一样,指反应中存在的反应性基团的相对数量。

[0044] 本文中使用的术语“当量重量”是指分子量除以有关官能团的数目。因此,“环氧当量重量”(EEW)是指含有一个环氧当量的以克计的树脂重量。同样,“胺氢当量重量”(AHEW)是指含有一个胺氢的以克计的有机胺的重量。

[0045] 如本文中所用的,术语“(共)聚合物”包括均聚物、共聚物、嵌段共聚物和三元共聚物。

[0046] 如本文中所用的,术语“环氧化物”表示特征在于存在至少一个环醚基团的化合物,即其中醚氧原子连接到两个相邻的碳原子上从而形成环状结构的化合物。该术语意欲

涵盖单环氧化物、多环氧化物(具有两个或多个环氧化物基团)和环氧化物封端的预聚物。术语“单环氧化物化合物”是指具有一个环氧基团的环氧化物化合物。术语“多环氧化物化合物”意欲表示具有至少两个环氧基团的环氧化物化合物。术语“二环氧化物化合物”意欲表示具有两个环氧基团的环氧化物化合物。

[0047] 环氧化物可以是未取代的,但也可以是被惰性取代的。示例性的惰性取代基包括氯、溴、氟和苯基。

[0048] 包含环氧官能团的聚硅氧烷基树脂a)和任选存在的弹性体改性环氧树脂b)是不同的物质;且如果两者都存在,一种树脂不能同时充当a)和b)。

[0049] 如本文中所述的,“C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub>烷基”基团是指含有1至n个碳原子的一价基团,其是烷烃的基团且包括直链和支化的有机基团。因此,“C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>烷基”基团是指含有1至30个碳原子的一价基团,其为烷烃的基团且包括直链和支化的有机基团。烷基的实例包括但不限于:甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基和2-乙基己基。在本发明中,这样的烷基可以是未取代的,或者可以被一个或多个取代基取代,所述取代基例如为卤素、硝基、氰基、酰氨基、氨基、磺酰基、亚磺酰基、硫烷基(sulfanyl)、硫氧基(sulfoxy)、脲基、硫脲基、氨磺酰基、磺酰胺基和羟基。以上列出的示例性烃基的卤代衍生物尤其可以作为合适的取代烷基的实例提及。然而,一般而言,应注意优选含有1至18个碳原子的未取代烷基(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基),例如含有1至12个碳原子(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基)或1至6个碳原子(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基)的未取代烷基。

[0050] 术语“C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>环烷基”应理解为是指具有3至30个碳原子的饱和单环、双环或三环烷基。一般而言,应注意优选含有3至18个碳原子的环烷基(C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>环烷基)。环烷基的实例包括:环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、金刚烷和降冰片烷。

[0051] 如本文中所述的,单独使用或作为较大部分的一部分使用——如在“芳烷基”中所用的——的“C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>芳基”基团是指任选取代的单环、双环和三环环状体系,其中单环环状体系为芳香族的,或双环或三环环状体系中的至少一个环为芳香族的。双环和三环环状体系包括苯并稠合的2-3员碳环。示例性芳基包括:苯基、茛基、萘基、四氢萘基、四氢茛基、四氢蒎基和蒎基。而且可注意到的是,优选苯基。

[0052] 如本文中所述的,“C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>烯基”是指具有2至20个碳原子和至少一个烯键式不饱和(ethylenic unsaturation)单元的烃基。烯基可以是直链的、支化的或环状的,并且可任选地被取代。术语“烯基”还涵盖具有“顺式”和“反式”构型的基团,或者具有“E”和“Z”构型的基团,如本领域的普通技术人员所理解的。然而,一般而言,应注意优选含有2至10个(C<sub>2-10</sub>)或2至8个(C<sub>2-8</sub>)碳原子的未取代烯基。所述C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>烯基的实例包括但不限于:—CH=CH<sub>2</sub>;—CH=CHCH<sub>3</sub>;—CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>;—C(—CH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>);—CH=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>;—CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>3</sub>;—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>;—CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;—CH<sub>2</sub>C(—CH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>);—C(—CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>;—C(CH<sub>3</sub>)—CHCH<sub>3</sub>;—C(CH<sub>3</sub>)CH=CH<sub>2</sub>;—CH=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>;—CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>;—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>3</sub>;—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>;—C(—CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>;—C(CH<sub>3</sub>)=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>;—CH(CH<sub>3</sub>)CH=CHCH<sub>3</sub>;—CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>;—CH<sub>2</sub>CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;1-环戊-1-烯基;1-环戊-2-烯基;1-环戊-3-烯基;1-环己-1-烯基;1-环己-2-烯基;以及1-环己-3-烯基。

[0053] 如本文中所述的,“烷基芳基”是指烷基取代的芳基,且“取代的烷基芳基”是指进一步带有一个或多个上述取代基的烷基芳基。

[0054] 本文中所述的术语“杂”指含有一个或多个杂原子如N、O、Si和S的基团或部分。因此,例如“杂环的”指含有例如N、O、Si或S作为环结构的一部分的环状基团。“杂烷基”和“杂环烷基”部分分别是含有N、O、Si或S作为其结构的一部分的本文中以上定义的烷基和环烷基。

[0055] 如本文中所述的,术语“催化量”是指相对于反应物的亚化学计量的催化剂,除非另有明确说明。

[0056] • 如本文中使用的,“伯氨基”是指与有机基团相连的NH<sub>2</sub>基团,且“仲氨基”是指与两个有机基团相连的NH基团,它们也可以是环的一部分。使用时,术语“胺氢”指伯氨基和仲氨基的氢原子。

[0057] • 在本文中提及“胺数”时,其可通过用稀的(通常为1N的)HCl溶液滴定胺乙酸根离子(amine acetate ion)来确定。对于纯物质,可使用纯化合物和KOH的分子量(56.1克/摩尔)计算胺数。为了示例说明,指导性的指引可见于[https://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a\\_id/12987](https://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/12987)。

[0058] 本发明上下文中的“双组分(2K)组合物”应理解为其中粘结剂组分(A)和硬化剂组分(B)因其(高)反应性而必须储存在单独容器中的组合物。这两种组分仅在施用前不久混合,然后发生反应,通常不需要额外的活化,即可形成粘合并借此形成聚合物网络。在本文中,可应用较高的温度以便加速交联反应。

[0059] 除非另有规定,本文所描述的涂料组合物的粘度是在20°C和50%相对湿度(RH)的标准条件下使用RVT型Brookfield粘度计测量的。粘度计使用已知粘度的聚硅氧烷油进行校准,所述已知粘度在5,000cps至50,000cps之间变化。使用一组与粘度计相连的RV转子(spindle)用于校准。涂料组合物的测定使用6号转子以每分钟20转的速度进行1分钟直到粘度计达到平衡。然后使用校准来计算出与平衡读数相对应的粘度。

[0060] 本文中使用的术语“多元醇”应包括二醇和更高官能度的羟基化合物。

[0061] 本文中给出的羟基(OH)值是根据日本工业标准(Japan Industrial Standard; JIS)K-1557,6.4测量的。本文中给出的异氰酸酯含量值是根据EN ISO 1 1909测量的。

[0062] 本说明书中提到的分子量可使用凝胶渗透色谱法(GPC)使用聚苯乙烯校准标准品进行测量,如根据ASTM 3536进行。

[0063] 如本文中所述的,“无水”是指相关组合物包含少于0.25重量%的水。例如,组合物可包含少于0.1重量%的水或完全不含水。术语“基本上不含溶剂”应类似地解释为意思是相关组合物包含少于0.25重量%的溶剂。

## 具体实施方式

[0064] a) 包含环氧官能团的聚硅氧烷基树脂

[0065] 本发明的双(2K)组分组合物应通常包含a) 基于其第一组分的重量10至60重量%、优选10至40重量%的量的包含环氧官能团的聚硅氧烷基树脂。在本发明组合物优选组成的另一种表示中(其并不意欲与上述内容相互排斥),基于组合物的重量,该组合物可包含5至40重量%的一种或多种含环氧官能团的聚硅氧烷基树脂a)。例如,基于总组合物的重量,本发明的组合物可含有5至30重量%、例如5至20重量%的所述一种或多种包含环氧官能团的聚硅氧烷基树脂a)。

[0066] 包含环氧官能团的聚硅氧烷基树脂表现出聚硅氧烷树脂的特征,但也包含可通过本文中所描述的环氧固化剂交联的环氧部分。特别地,优选的是包含环氧官能团的聚硅氧烷基树脂包含烷氧基-聚硅氧烷部分。通常,包含环氧官能团的聚硅氧烷基树脂是聚硅氧烷-环氧弹性体。这种包含环氧官能团的聚硅氧烷基树脂可以由至少一种环氧树脂和至少一种烷氧基-聚硅氧烷树脂获得。通常,它们可以通过至少一种环氧树脂与至少一种烷氧基-聚硅氧烷树脂和优选地至少一种羟基官能的化合物反应而获得。脂肪族环氧树脂为尤其优选的。优选地,包含环氧官能团的聚硅氧烷基树脂在环境温度和压力下呈液态。在这方面,优选包含环氧官能团的聚硅氧烷基树脂根据ASTM D445在25℃时的粘度为500至2500mPas,优选800至2200mPas,更优选1000至2000mPas,甚至更优选1200至1800mPas。发现更高或更低的粘度对于本公开的范围而言不可行。

[0067] 包含环氧官能团的聚硅氧烷基树脂通常包含用本文所述的固化剂提供交联能力的环氧部分。关于包含环氧官能团的聚硅氧烷基树脂中存在的环氧部分,优选的是,包含环氧官能团的聚硅氧烷基树脂的根据ASTM D1652的环氧当量重量为100至1500克/当量,优选200至1000克/当量,更优选300至700克/当量。有利地用于本公开范围内的包含环氧官能团的聚硅氧烷基树脂的实例有Silikopon®EF (Evonik Industries)。

[0068] b) 弹性体改性的环氧树脂

[0069] 本发明的双组分(2K)组合物必须包含弹性体改性的环氧树脂,该树脂应理想地具有200至2500克/当量、例如200至500克/当量的环氧当量重量。

[0070] 不意欲限制本发明,优选的是,所述弹性体改性的环氧树脂b)占组合物的第一组分的1至40重量%、优选5至30重量%。在本发明组合物的期望组成的另一种表示中(其不意欲与上述内容相互排斥),基于总组合物的重量,组合物包含1至20重量%、优选1至15重量%的所述弹性体改性的环氧树脂b)。

[0071] 环氧树脂(以下表示为E1)的弹性体改性可通过本领域技术人员已知的任何合适方法进行,但其通常应通过改性剂(以下表示为M1)的官能团与环氧树脂(E1)的环氧乙烷基团之间的催化加成反应进行。这种加成反应可在合适的溶剂中并在以下条件中的至少一种下进行:i)温度为40℃至200℃;ii)反应持续时间为0.5至5小时;和iii)催化。示例性的催化剂包括:叔胺催化剂,如三丁胺;季铵盐,如四丁基氯化铵;叔磷酸酯,如磷酸三苯酯;季磷盐,如乙基三苯基碘化磷(ETPPI);金属盐,如AMC-2(辛酸铬盐);以及这些催化剂的组合(在实现了分级加成反应的情况下)。

[0072] 待改性的环氧树脂(E1)具有大于1且优选为至少2的1,2-环氧当量。环氧树脂(E1)可以是线性或支化的、饱和或不饱和的、脂肪族、脂环族、芳香族或杂环的。而且作为环氧树脂(E1)的实例,可以提及:多羟基化合物的多缩水甘油醚;溴化环氧树脂;环氧酚醛树脂或类似的多羟基苯酚树脂;乙二醇或聚乙二醇的多缩水甘油醚;以及多羧酸的多缩水甘油酯。可确认使用多元酚的多缩水甘油醚作为所述环氧树脂(E1)是优选的。

[0073] 官能化改性剂(M1)被对环氧树脂(E1)的环氧乙烷基团具有反应性的基团——在末端或者不在末端——官能化。合适的官能团包括但不限于:羧基、氨基、羟基、环氧基、硫醇、酸酐以及异氰酸酯。此外,改性剂(M1)可以是官能化的均聚物或者官能化的无规、嵌段或星形共聚物。

[0074] 在一个重要的实施方案中,用于改性环氧树脂(E1)的官能的改性剂(M1)是一种具

有如下通式的官能团封端的含二烯的聚合物:

[0075] X-B-X

[0076] 其中:

[0077] B是由选自以下的单体聚合的聚合物骨架: $C_4-C_{10}$ 二烯; $C_4-C_{10}$ 二烯和至少一种乙烯基芳香族单体,例如苯乙烯、 $C_1-C_6$ 烷基取代的苯乙烯或卤素取代的苯乙烯; $C_4-C_{10}$ 二烯和至少一种乙烯基腈单体,如丙烯腈或甲基丙烯腈; $C_4-C_{10}$ 二烯、至少一种乙烯基腈单体和至少一种乙烯基芳香族单体;或 $C_4-C_{10}$ 二烯、至少一种乙烯基腈单体和式 $CH_2=CR-COOR^1$ 的丙烯酸酯,其中R和 $R^1$ 相互独立地选自氢或 $C_1-C_{10}$ 烷基;以及

[0078] X可以是能与环氧乙烷基团反应的任何官能团,其合适实例包括羧基、氨基、羟基、环氧基、硫醇、酸酐基和异氰酸酯基。

[0079] 作为反应物改性剂(M1),官能团封端的含二烯的聚合物的特征通常应在于具有1.1至2.5、例如1.5至2.5或1.6至2.4的官能度。除此之外,也不排除聚合物的骨架(X)被部分氢化。

[0080] 作为非限制性的实例,官能团封端的含二烯的聚合物(M1)可选自:羧基封端的聚丁二烯、羧基封端的聚(丁二烯-丙烯腈)和羧基封端的聚(丁二烯-丙烯腈-丙烯酸)。

[0081] 可注意到,作为改性剂(M1),优选的是羧基封端的聚(丁二烯-丙烯腈)(CTBN),尤其是由以下成分构成的羧基封端的聚(丁二烯-丙烯腈)(CTBN):5至30重量%的丙烯腈;和70至95重量%的丁二烯。与这种构成独立地或除这种构成之外,羧基封端的聚(丁二烯-丙烯腈)(CTBN)的数均分子量( $M_n$ )应为1000至50000克/摩尔,例如2000至10000克/摩尔。此外,不排除羧基封端的聚(丁二烯-丙烯腈)除了末端羧基之外还包含在链上悬挂的其它官能团,如氨基、酚的(phenolic)、羟基、环氧、硫醇或酸酐基团。

[0082] 除了官能团封端的含二烯的聚合物外,使用沿着链骨架在非末端处官能化的含二烯的聚合物可用于一些实施方案中。举例来说,此类官能化的聚合物(M1)可包括:羧基化聚丁二烯;羧基化聚(丁二烯-苯乙烯);中间嵌段羧基化聚(苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯);酰胺化聚(丁二烯-苯乙烯);巯基-聚丁二烯;环氧化聚丁二烯;以及环氧化聚(丁二烯-苯乙烯)。

[0083] 在本发明的另一个实施方案中,双组分(2K)组合物的特征在于所述至少一种弹性体官能化环氧树脂或包含至少一种氨基甲酸酯改性的环氧树脂或由至少一种氨基甲酸酯改性的环氧树脂组成。在这个实施方案中,对环氧树脂(E1)进行改性的官能化改性剂(M1)是异氰酸酯基封端的氨基甲酸酯预聚物,其可通过多异氰酸酯化合物(I)和多羟基(P)化合物反应获得。在不意欲限制这个实施方案的情况下,氨基甲酸酯预聚物(M1)的特征应在于:i)基于预聚物,NC0含量为5至30%,优选为10%至25%;和ii)官能度为1.1至2.5。这些表征特性可见于已知的市售可得预聚物中。或者,组分(I)和(P)可以按一定的比例在一定条件下进行反应,从而实现生成的预聚物的这些特性。

[0084] 制备预聚物(M1)中所用的多异氰酸酯(I)包括任何脂肪族、脂环族、芳基脂肪族、杂环的或芳香族多异氰酸酯或者它们的混合物,其具有至少2.0的平均异氰酸酯官能度和至少80的当量重量。多异氰酸酯(I)的异氰酸酯官能度更通常为2.2至4.0,例如2.3至3.5。虽然可以使用大于4.0的官能度,但使用它们会导致过度交联。多异氰酸酯的当量重量通常为100至300,优选110至250,且更优选120至200。

[0085] 在需要的情况下,多异氰酸酯可通过一般已知的方法——如英国专利第889,050号中所描述的方法——进行缩二脲化和/或异氰脲酸酯化。

[0086] 合适的多异氰酸酯(I)的实例包括但不限于:乙烯二异氰酸酯、1,4-四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、HDI的缩二脲或三聚体、1,12-十二烷二异氰酸酯、环丁烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷-1,3-和1,4-二异氰酸酯以及这些异构体的混合物;1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷、2,4-和2,6-六氢亚苄基二异氰酸酯和这些异构体的混合物;六氢1,3-和/或1,4-亚苄基二异氰酸酯;全氢-2,5'-和/或4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯;1,3-和1,4-亚苄基二异氰酸酯;2,4-和2,6-亚苄基二异氰酸酯以及这些异构体的混合物;二苯基甲烷-2,4'-和/或4,4'-二异氰酸酯(MDI);亚萘基-1,5-二异氰酸酯;三苯基甲烷-4,4',4'-三异氰酸酯;以及这种类型的多苯基多亚甲基多异氰酸酯,其通过苯胺与甲醛缩合然后进行光气化(如英国专利第874,430和848,671号中所描述的)而获得。值得注意的是,包含酯、脲、脲基甲酸酯、碳二亚胺、脲二酮(uretdione)和/或氨基甲酸酯基团的二异氰酸酯和/或多异氰酸酯也可用于根据本发明的方法中。

[0087] 用于衍生氨基甲酸酯预聚物(M1)的多羟基化合物(P)应常规地具有400至10000克/摩尔的数均分子量(Mn)。多羟基化合物(P)的羟基数应常规地为20至850毫克KOH/克,且优选为25至500毫克KOH/克。此外,期望的是多羟基化合物(P)选自二价或多价的:聚醚多元醇;聚酯多元醇;聚(醚-酯)多元醇;聚(碳酸亚烷酯)多元醇;含羟基的聚硫醚;聚合物多元醇;以及它们的混合物。

[0088] • 虽然低分子量(例如60至400或300克/摩尔的)的二醇和三醇可对异氰酸酯(I)有反应性,但这些多元醇通常只用作含有一种或多种活性氢化合物(P)的反应混合物中的起始分子、增链剂和/或交联剂。在这方面,可以提及:具有2至14个碳原子且优选4至10个碳原子的脂肪族、脂环族和/或芳脂族(araliphatic)二醇,如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、邻-、间-和对-二羟基环己烷;二乙二醇;二丙二醇;双(2-羟乙基)氢醌;以及三醇,如1,2,4-和1,3,5-三羟基环己烷、甘油和三羟甲基丙烷。

[0089] • 聚醚多元醇为本领域中公知的,并且包括聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚氧丁烯和聚四亚甲基醚二醇和三醇。聚醚多元醇可通常具有400至10000克/摩尔、例如1000至7000克/摩尔的重均分子量(Mw),且通过在含活性氢的引发剂化合物的存在下使环氧烷聚合(例如如美国专利第4,269,9945、4,218,543和4,374,210号中所描述的)而制备。环氧烷单体通常选自:环氧乙烷;环氧丙烷;环氧丁烷;氧化苯乙烯;环氧氯丙烷;环氧溴丙烷;以及它们的混合物。活性氢引发剂又通常选自:水、乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、己三醇、山梨糖醇、蔗糖、氢醌、间苯二酚、邻苯二酚、双酚、酚醛清漆树脂、磷酸、胺及它们的混合物。

[0090] • 如本领域中已知的,聚酯多元醇可通过多羧酸或其酸酐与多元醇反应制备。合适多羧酸的实例包括琥珀酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、马来酸、偏苯三酸、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、马来酸酐、戊二酸酐、富马酸及它们的混合物。可用于制备聚酯多元醇中的多元醇的实例包括乙二醇、丙二醇、丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、对环己二醇、甘露醇、山梨醇、甲基糖苷、二甘醇、三甘醇、四甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇及它们的混合物。关于本发明,可用的聚酯多元醇通常具有

1000至10000克/摩尔的重均分子量 (Mw)。

[0091] 在本发明的一个实施方案中,一种或多种反应物多羟基化合物 (P) 的平均官能度为至少1.5、优选为至少1.8且更优选为至少2.0,但不大于4.0、优选不大于约3.5且更优选不大于3.0。独立地或附加地,一种或多种反应物多羟基化合物 (P) 的当量重量为至少200克/当量、优选至少500克/当量且更优选至少1000克/当量,但不大于3500克/当量、优选不大于3000克/当量且更优选不大于2500克/当量。

[0092] 由上文定义的组分 (P) 和 (I) 开始,聚氨酯预聚物 (M1) 可在无水条件下通过任何合适的方法(如本体聚合和溶液聚合)制备。在其中存在足以与大部分异氰酸酯基团反应但留下足够的异氰酸酯基团以对应氨基甲酸酯预聚物 (M1) 的所需游离异氰酸酯含量的量的一种或多种多羟基化合物 (P)。而且在其中一种或多种多羟基化合物 (P) 包含二醇和三醇的混合物的该实施方案中,必须对二醇相对于三醇的比例进行选择以达到氨基甲酸酯预聚物 (M1) 的所需异氰酸酯官能度。

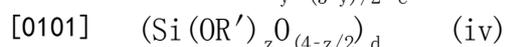
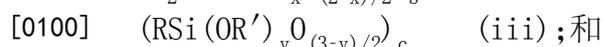
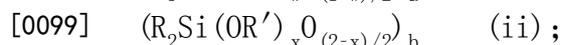
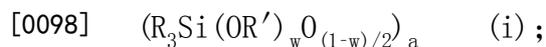
[0093] 在本发明的另一个且优选的实施方案中,双组分 (2K) 组合物的特征在于,所述至少一种弹性体官能化的环氧树脂b) 或包含至少一种二聚酸改性环氧树脂或由至少一种二聚酸改性环氧树脂组成。二聚酸改性剂 (M1) 可以是环状或非环状的,但常规地为C36至C44脂肪族二酸,其可通过C18至C22不饱和一元酸的氧化偶联制备。作为示例性二聚酸改性剂 (M1) 可提及由油酸、亚油酸或妥尔油脂肪酸的氧化偶联获得的二聚酸。

[0094] 考虑到本文中以上论述的优选实施方案,合适的弹性体改性环氧树脂的市售实例包括:Hypox (R) 树脂,其包括Hypox DA 323,可从CVC Thermosets获得;EPON 58005和EPON 58034,其可从Miller-Stephenson获得;JER871和JER872,其可从Mitsubishi Chemical Corporation获得;B-Tough A1、A2和A3,其可从Croda Coatings and Polymers获得;YD-171和YD-172,其可从Nippon Steel Chemical Co.,Ltd.获得;以及EPU-6、EPU-7N、EPU-11F、EPU-15F、EPU-1395、EPU-738、EPU-17、EPU-17T-6和EPU-80,其可从Adeka Corporation获得。

[0095] c) 固化剂

[0096] 固化剂c) 必需由至少一种每分子具有至少两个环氧化物反应性基团的化合物组成,所述固化剂的特征在于包含至少一种含烷氧基的氨基官能的聚硅氧烷树脂。环氧化物反应性基团是能与环氧基团发生反应的基团。含烷氧基的氨基官能的聚硅氧烷树脂的特征在于以下中的至少一项:i) 胺氢当量重量为80或100至1500克/当量,优选150至700克/当量,例如200至500克/当量;以及,ii) 通过凝胶渗透色谱法测定的重均分子量 (Mw) 为150至10000克/摩尔,优选150至8000克/摩尔,例如150至5000克/摩尔。

[0097] 在本发明的一个重要实施方案中,固化剂c) 包含至少一种含烷氧基的氨基官能的聚硅氧烷树脂 (C<sup>1</sup>) 或由至少一种含烷氧基的氨基官能的聚硅氧烷树脂 (C<sup>1</sup>) 组成,该聚硅氧烷树脂 (C<sup>1</sup>) 每分子具有至少两个胺氢原子,具有100至1500克/当量的胺氢当量重量,且基于硅的摩尔数具有10至40摩尔%的总烷氧基含量 (AC),所述树脂 (C<sup>1</sup>) 包含以下单元:



[0102] 其中:

[0103] 每个R独立地选自 $C_1-C_{18}$ 烷基、 $C_6-C_{18}$ 芳基或者具有式 $-R^2NHR^3$ 或 $-R^2NHR^2NHR^3$ 的氨基官能的烃基,其中每个 $R^2$ 独立地为 $C_2-C_{20}$ 亚烷基且 $R^3$ 为 $C_1-C_6$ 烷基;

[0104] a、b、c和d分别定义每个单元(i)至(iv)的摩尔分数,从而使得 $a+b+c+d=1$ ;以及

[0105] w、x、y和z定义烷氧基的摩尔分数,从而使得 $0 \leq w < 1, 0 \leq x < 2, 0 \leq y < 3, 且 0 \leq z < 4$ ,并且对它们进行选择以满足上文定义的总烷氧基含量(AC)。

[0106] 在优选的实施方案中, $C^1$ 中的每个R独立地选自 $C_1-C_{12}$ 烷基、 $C_6-C_{18}$ 芳基或者具有式 $-R^2NHR^3$ 或 $-R^2NHR^2NHR^3$ 的氨基官能的烃基,其中每个 $R^2$ 独立地为 $C_2-C_{12}$ 亚烷基且 $R^3$ 为 $C_1-C_4$ 烷基。

[0107] 在特别优选的实施方案中, $C^1$ 中的每个R独立地选自 $C_1-C_6$ 烷基、 $C_6-C_{18}$ 芳基或者具有式 $-R^1NHR^2$ 或 $-R^1NHR^1NHR^2$ 的氨基官能的烃基,其中每个 $R^1$ 独立地为 $C_2-C_8$ 亚烷基且 $R^2$ 为 $C_1-C_2$ 烷基。可以提及明确优选的是,氨基官能的聚硅氧烷树脂( $C^1$ )在R处同时具有甲基和苯基取代。

[0108] 如注意到的,上式的氨基官能的聚硅氧烷树脂( $C^1$ )中的下标a、b、c和d描述的是每个单元的摩尔分数,从而使得 $a+b+c+d=1$ 。那些摩尔分数应满足以下条件:i) a的值为0至0.40,优选为0至0.20,例如为0至0.10;ii) b的值 $\geq 0.15$ ,优选为0.15至0.8,例如为0.15至0.6;iii) c满足条件 $0 < c < 0.85$ 且优选 $0 < c < 0.80$ ;以及,iv) d的值为0至0.20,优选为0至0.10,例如为0至0.05。

[0109] 本领域技术人员会认识到,上式中的含烷氧基的氨基官能的聚硅氧烷树脂( $C^1$ )的总烷氧基含量(AC)由 $(wa) + (xb) + (yc) + (zd)$ 的总和表示。期望的是,基于树脂中硅的摩尔数,总烷氧基含量应为10至30摩尔%,且优选在此基础上为10至25摩尔%或10至20摩尔%。

[0110] 不意欲限制可制备本文中以上定义的含烷氧基的氨基官能的聚硅氧烷树脂( $C^1$ )的方法。然而,US2012/0251729(Horstman等人)的公开内容对示例性合成工艺具有指导意义。

[0111] 不意欲限制本发明,还可提及以下物质作为可用作固化剂c)或在固化剂c)中使用的示例性的含烷氧基的氨基官能的聚硅氧烷树脂: $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷; $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷; $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷; $\gamma$ -氨基丙基硅倍半氧烷; $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷;N- $\beta$ -(氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷;苄氨基-硅烷;双-( $\gamma$ -三乙氧基甲硅烷基丙基)胺;双-( $\gamma$ -三甲氧基甲硅烷基丙基)胺;N- $\beta$ -(氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷;以及N-乙基-3-三甲氧基甲硅烷基甲基丙胺。

[0112] 而且以下市售的含烷氧基的氨基官能的聚硅氧烷树脂也可使用:Silquest A-1130、Silquest A-1387、Silquest Y-19139、Silquest VX225和Silquest Y-15744,其可获自Momentive Performance Materials Inc;以及HP2000,其可获自Wacker Chemie。

[0113] 虽然优选的是固化剂c)由一种或多种所述含烷氧基的氨基官能的聚硅氧烷组成或者基本上由一种或多种所述含烷氧基的氨基官能的聚硅氧烷组成,但本发明并不排除其它固化剂基于一种或多种所述含烷氧基的氨基官能的聚硅氧烷的总摩尔数以不超过10摩尔%的量存在。补充固化剂尤其可以包含具有至少两个对环氧化物基团有反应性的巯基的巯基化合物或至少一种不含烷氧基官能团的多胺化合物。

[0114] 在配制可固化组合物时,优选的是,组合物总体上特征在于环氧化物反应性基团

与环氧化物基团的摩尔比为1.5:1至1:1.5、例如为1.1:1至1:1.1。值得注意的是,环氧化物反应性基团与环氧化物基团的摩尔比为1:1包含在这些所述范围内,并且其本身代表了高度优选的摩尔比。

[0115] 添加剂和辅助成分

[0116] 在本发明中获得的所述组合物通常会进一步包含可赋予这些组合物改进特性的助剂和添加剂。例如,助剂和添加剂可赋予以下特性中的一种或多种:改进的弹性特性;改进的弹性回复;更长的允许加工时间;更快的固化时间;以及更低的残余粘性。这些助剂和添加剂(其彼此独立地可包含在双(2K)组分组合物的单一组分或两种组分中)中包括增塑剂、稳定剂(包括紫外稳定剂)、抗氧化剂、增韧剂、填料、反应性稀释剂、干燥剂、粘合促进剂、杀菌剂、阻燃剂、流变助剂、彩色颜料或染料糊、和/或任选地还有的(在较小程度上的)非反应性稀释剂。

[0117] 为完整起见,应注意,通常将含有环氧化物反应性基团的辅助材料和添加剂共混入双(2K)组分组合物的硬化剂组分中。含有环氧化物基团或与一种或多种硬化剂具有反应性的材料通常被配制到双(2K)组分组合物的含环氧化物组分中。非反应性材料可被配制到A和B组分中的任一种或两种之中。

[0118] 用于本发明的目的的“增塑剂”是一种降低组合物粘度且因此促进其加工性能的物质。本文中,基于组合物的总重量,增塑剂可占不高于10重量%或不高于5重量%;且所述增塑剂优选选自:聚二甲基硅氧烷(PDMS);二氨基甲酸酯;单官能的、线性或支化的C4-C16醇的醚,如Cetiol OE(其可获自Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf);枞酸、丁酸、硫代丁酸、乙酸、丙酸酯(propionic acid ester)和柠檬酸的酯;基于硝酸纤维素的酯和聚醋酸乙烯酯;脂肪酸酯;二羧酸酯;携带羟基的或环氧化的脂肪酸的酯;乙醇酸酯;苯甲酸酯;磷酸酯;磺酸酯;偏苯三酸酯;环氧化增塑剂;聚醚增塑剂,如封端的聚乙二醇或聚丙二醇;聚苯乙烯;烃增塑剂;氯化石蜡;以及它们的混合物。应注意,原则上,邻苯二甲酸酯可用作增塑剂,但由于其潜在的毒性,这些增塑剂并不优选。优选的是,增塑剂包含一种或多种聚二甲基硅氧烷(PDMS)或者由一种或多种聚二甲基硅氧烷(PDMS)组成。

[0119] 为本发明目的的“稳定剂”应理解为抗氧化剂、紫外线稳定剂或水解稳定剂。本文中,基于组合物的总重量,稳定剂总共可占不高于10重量%或不高于5重量%。适合用于本文中的稳定剂的标准市售实例包括:位阻酚;硫醚;苯并三唑;二苯甲酮;苯甲酸酯;氰基丙烯酸酯;丙烯酸酯;位阻胺光稳定剂(HALS)类型的胺;磷;硫;以及它们的混合物。

[0120] 本发明的那些组合物可任选含有以核-壳颗粒形式分散在环氧树脂基体中的增韧橡胶。术语“核壳橡胶”或CSR根据其在在本领域中的标准含义使用,表示由包含弹性体或橡胶状聚合物作为主要成分的聚合物形成的橡胶颗粒核、以及由接枝聚合到核上的聚合物形成的壳层。在接枝聚合过程中,壳层部分或全部覆盖在橡胶颗粒核的表面。按重量计,核应占核-壳橡胶颗粒的至少50重量%。

[0121] • 核的聚合物材料的玻璃化转变温度( $T_g$ )应不大于0°C,且优选所述玻璃化转变温度( $T_g$ )为-20°C或更低、更优选为-40°C或更低且甚至更优选为-60°C或更低。壳的聚合物为非弹性体的热塑性或热固性聚合物,其玻璃化转变温度( $T_g$ )高于室温、优选高于30°C且更优选高于50°C。

[0122] • 不意欲限制本发明,核可包含:二烯均聚物,例如丁二烯或异戊二烯的均聚物;

二烯共聚物,例如丁二烯或异戊二烯与一种或多种烯键式不饱和单体——如乙烯基芳香族单体、(甲基)丙烯酸腈或(甲基)丙烯酸酯——的共聚物;基于(甲基)丙烯酸酯单体的聚合物,如聚丙烯酸丁酯;以及聚硅氧烷弹性体,如聚二甲基硅氧烷和交联的聚二甲基硅氧烷。

[0123] • 类似地不意欲限制本发明,壳可包含一种或多种单体的聚合物或共聚物,所述单体选自:(甲基)丙烯酸酯,如甲基丙烯酸甲酯;乙烯基芳香族单体,如苯乙烯;乙烯基氰化物,如丙烯腈;不饱和酸和酸酐,如丙烯酸;以及(甲基)丙烯酰胺。壳中使用的聚合物或共聚物可具有通过形成金属羧酸盐——特别是通过形成二价金属阳离子的盐——而离子交联的酸基。壳聚合物或共聚物也可以通过每分子具有两个或更多个双键的单体进行共价交联。

[0124] • 优选的是,任何包含的核-壳橡胶颗粒的平均粒径( $d_{50}$ )为10nm至300nm,例如为50nm至200nm:所述粒径指颗粒分布中颗粒的直径或最大尺寸,且通过动态光散射测量。

[0125] 本申请不排除在组合物中存在两种类型的具有不同粒径的核壳橡胶(CSR)颗粒,以提供所得固化产物的关键特性的平衡,所述关键特性包括剪切强度、剥离强度和树脂断裂韧性。在这个实施方案中,包含的较小颗粒(第1类型的CSR)可具有10至100纳米的平均粒径,且包含的较大颗粒(第2类型的CSR)可具有120至300纳米、例如150至300纳米的平均粒径。基于重量,较小的核壳橡胶颗粒应通常以超过较大颗粒的量使用:例如,可使用3:1至5:1的较小的CSR颗粒与较大的CSR颗粒的重量比。

[0126] • 核-壳橡胶可选自市售可得产品,其实例包括:Paraloid EXL 2650A、EXL 2655和EXL2691A,其可获自The Dow Chemical Company;KaneAce®MX系列,以及特别是MX 120、MX 125、MX 130、MX 136、MX 551、MX553,其可获自Kaneka Corporation;以及METABLEN SX-006,其可获自Mitsubishi Rayon。

[0127] • 基于组合物的总重量,核壳橡胶颗粒应以0至10重量%、例如0至5重量%的量包含在组合物中。

[0128] 如所注意到的,根据本发明的组合物可另外含有填料。此处合适的有,例如,白垩、石灰粉、沉淀硅酸和/或热解硅酸、沸石、膨润土、碳酸镁、硅藻土、氧化铝、粘土、滑石、氧化钛、氧化铁、氧化锌、沙子、石英、燧石、云母、玻璃粉和其它磨碎的矿物物质。也可以使用有机填料,特别是炭黑、石墨、木纤维、木粉、锯末、纤维素、棉花、纸浆、棉花、木屑、切碎的稻草、谷壳、磨碎的核桃壳和其它切碎的纤维。也可以添加短纤维,如玻璃纤维、玻璃丝、聚丙烯腈、碳纤维、凯夫拉纤维或聚乙烯纤维。铝粉同样适合作为填料。

[0129] 热解硅酸和/或沉淀硅酸有利地具有10至90 $m^2/g$ 的BET表面积。在使用它们时,它们不会导致根据本发明的组合物的粘度的任何额外增加,但却有助于增强固化组合物。

[0130] 同样可以想到使用具有更大BET表面积(其有利地为100至250 $m^2/g$ ,特别是110至170 $m^2/g$ )的热解硅酸和/或沉淀硅酸作为填料:由于具有更大的BET表面积,用较小重量比例的硅酸就能达到增强固化组合物的效果。

[0131] 也适合作为填料的是具有矿物壳或塑料壳的空心球。这些空心球可以是例如,可以商品名GlassBubbles®市售获得的空心玻璃球。可以使用塑料基空心球,如Expancel®或Dualite®;并且所述塑料基空心球在EP 0 520 426 B1中描述:它们由无机或有机物质组成,且各自具有1毫米或更小、优选500微米或更小的直径。

[0132] 对于许多应用,可优选赋予组合物触变性的填料:此类填料也被描述为流变助剂,

如氢化蓖麻油、脂肪酸酰胺或可膨胀塑料(如PVC)。

[0133] 基于组合物的总重量,存在于本发明组合物中的填料总量优选为0至30重量%,且更优选为0至20重量%。可固化组合物的期望粘度通常决定了所添加填料的总量;并且认为,为了容易地从合适的分配装置——如管——中挤出,可固化组合物应具有3000至150,000mPas、优选40,000至80,000mPas、或甚至50,000至60,000mPas的粘度。

[0134] 值得注意的是,具有金属螯合特性的化合物可用于本发明的组合物中,以帮助增强固化粘合剂与基材表面的粘合性。此外,也适合用作粘合促进剂的是由King Industries以商品名K-FLEX XM-B301销售的乙酰乙酸酯官能化的改性树脂。

[0135] 合适颜料的实例有二氧化钛、氧化铁或炭黑。

[0136] 为了进一步提高储存期限,常常可取的是通过使用干燥剂来在水分渗透方面进一步稳定本发明的组合物。有时还需要通过使用一种或多种反应性稀释剂来降低根据本发明的粘合剂或密封剂组合物的粘度用于特定应用。根据组合物的总重量,存在的反应性稀释剂的总量通常不高于15重量%,且优选为0.5至5重量%。优选地,硅烷醇作为稀释剂存在。

[0137] 如果溶剂和非反应性稀释剂可以有效地调节本发明组合物的粘度,也不排除在该组合物中存在溶剂和非反应性稀释剂。例如,但仅用于示例说明的目的,组合物可含有以下物质中的一种或多种:二甲苯;2-甲氧基乙醇;二甲氧基乙醇;2-乙氧基乙醇;2-丙氧基乙醇;2-异丙氧基乙醇;2-丁氧基乙醇;2-苯氧基乙醇;2-苄氧基乙醇;苄醇;乙二醇;乙二醇二甲醚;乙二醇二乙醚;乙二醇二丁醚;乙二醇二苯醚;二乙二醇;二乙二醇-单甲醚;二乙二醇-单乙醚;二乙二醇-单正丁醚;二乙二醇二甲醚;二乙二醇二乙醚;二乙二醇-二正丁醚;丙二醇丁醚;丙二醇苯醚;二丙二醇;二丙二醇单甲醚;二丙二醇二甲醚;二丙二醇二正丁醚;N-甲基吡咯烷酮;二苯基甲烷;二异丙基萘;石油馏分,如Solvesso®产品(其可获自Exxon);烷基酚,如叔丁基苯酚、壬基酚、十二烷基苯酚和8,11,14-十五碳三烯苯酚;苯乙烯化苯酚;双酚;芳香烃树脂,尤其是含有苯酚基团的那些,如乙氧基化或丙氧基化苯酚;己二酸盐;癸二酸盐;邻苯二甲酸盐;苯甲酸盐;有机磷酸酯或磺酸酯;以及磺酰胺。

[0138] 除上文所述外,优选的是,基于组合物的总重量,所述溶剂和非反应性稀释剂总计占少于10重量%,特别是少于5重量%或少于2重量%。

[0139] 为完整起见,本发明的组合物可以包含一种或多种单胺,例如己胺和苄胺。

[0140] 为了提高物理特性,优选的是,双组分(2K)组合物进一步包含不同于树脂a)的三烷氧基官能的聚硅氧烷预聚物。这种预聚物可缩合固化,且可以支持交联。优选地,双组分(2K)组合物进一步包含三甲氧基聚硅氧烷预聚物。实例可通过以商品名Silmer TMS(如Silmer TMSDi-400)市售获得。在一个优选的实施方案中,基于组合物的总重量,三烷氧基官能的聚硅氧烷预聚物以0.1至5重量%、更优选为0.5至3重量%的量存在。

[0141] 此外,还可以添加润滑微粒添加剂,优选添加在组分(A)中。合适的润滑微粒添加剂的一些实例有甘油酯、蜡和其它聚合物。具体而言,聚四氟乙烯、合成直链烃、聚乙烯、聚丙烯和它们的组合都是适当的润滑微粒添加剂。最优选的是聚四氟乙烯,特别是微粉化的聚四氟乙烯。在一个优选的实施方案中,基于组合物的总重量,润滑微粒添加剂以0.1至5重量%、更优选0.5至3重量%的量存在。

[0142] 在一个优选的实施方案中,双组分(2K)组合物包含:

[0143] A) 第一组分,所述第一组分包含:

- [0144] a) 至少一种聚硅氧烷环氧树脂,和
- [0145] b) 任选存在的至少一种弹性体改性的环氧树脂;
- [0146] B) 第二组分,所述第二组分包含:
- [0147] c) 由至少一种每分子具有至少两个环氧化物反应性基团的化合物组成的固化剂,所述固化剂的特征在于包含至少一种含烷氧基的氨基官能的聚硅氧烷树脂,
- [0148] 其中所述组合物的特征在于其不含催化剂,且所述固化剂c)中提供的环氧化物反应性基团与环氧化物基团的摩尔比为1.5:1至1:1.5,优选为1.1:1至1:1.1,更优选为1:1;所述组合物还包含三烷氧基官能的聚硅氧烷预聚物、润滑微粒添加剂和/或稀释剂,优选在组分(A)中还包含三烷氧基官能的聚硅氧烷预聚物、润滑微粒添加剂和/或稀释剂。
- [0149] 在甚至更优选的实施方案中,双组分(2K)组合物包含:
- [0150] A) 第一组分,其中基于所述第一组分的重量,所述第一组分包含:
- [0151] 10至60重量%的a)所述至少一种聚硅氧烷环氧树脂a);
- [0152] 1至40重量%的b)至少一种弹性体改性的环氧树脂b);
- [0153] B) 第二组分,所述第二组分包含以下物质、优选由以下物质组成:
- [0154] c) 由至少一种每分子具有至少两个环氧化物反应性基团的化合物组成的固化剂,所述固化剂的特征在于包含至少一种含烷氧基的氨基官能的聚硅氧烷树脂,
- [0155] 其中所述组合物的特征在于其不含催化剂,所述固化剂c)中提供的环氧化物反应性基团与环氧化物基团的摩尔比为1.5:1至1:1.5、优选为1.1:1至1:1.1、更优选为1:1,且各自基于组合物的总量,所述组合物在组分(A)中包含:
- [0156] -0.5至5重量%的至少一种稀释剂,优选硅烷醇,
- [0157] -0.1至5重量%的至少一种三烷氧基官能的聚硅氧烷预聚物,优选三甲氧基聚硅氧烷预聚物,和/或
- [0158] -0.1至5重量%的至少一种润滑微粒添加剂,优选聚四氟乙烯。
- [0159] 方法和应用
- [0160] 对于双组分(2K)可固化组合物,将反应性组分聚集在一起并以促使其硬化的方式进行混合:反应性化合物应在足够的剪切力下混合以产生均匀的混合物。认为这一点无需特殊条件或特殊设备即可实现。尽管如此,合适的混合设备可包括:静态混合设备;磁力搅拌棒装置;球形搅打装置(wire whisk device);螺旋钻;间歇混合器;行星式混合器;C.W.Brabender或Banburry®型混合器;以及高剪切混合器,如叶片式共混器和旋转叶轮。
- [0161] 对于其中通常使用小于2升的体积的小规模套管(liner)施用,双组分(2K)组合物的优选包装是并排的双筒或同轴筒,其中两个管状腔室彼此并排布置或一个位于另一个内部布置,并用活塞密封:驱动这些活塞可使组分从筒中挤出,有利地通过紧密安装的静态或动态混合器挤出。对于较大体积的施用,组合物的两种组分可被有利地储存在鼓或桶中:在这种情况下,两种组分通过液压机、特别是通过随动板(follower plate)挤出,并通过管道供应到混合设备,该设备可以确保硬化剂和粘合剂组分的精细且高度均匀的混合。无论如何,对于任何包装来说,重要的是,粘合剂组分在气密性和防潮性密封下进行处置,从而使得两种组分都能长期储存,理想地是能储存12个月或更长的时间。
- [0162] 可适合于本发明的双组分分配装置和方法的非限制性实例包括美国专利第6,129,244号和美国专利第8,313,006号中所描述的那些。

[0163] 双(2K)组分可固化组合物应大致配制成具有在25°C时小于200000mPa·s、例如小于100000mPa·s的初始粘度,所述初始粘度在混合后立即测定,例如在混合后不长于两分钟内测定。与上述粘度特征独立地,或者除了上述粘度特征之外,双(2K)组分组合物应配制成在混合和随后固化后无气泡(泡沫)。此外,双组分(2K)组合物还应进一步配制成表现出以下特性中的至少一种、期望地是至少两种且最期望地是所有:i)长的罐藏期(pot life),其通常为至少25分钟且常见地为至少60或120分钟,本文中的该罐藏期应理解为20°C时混合物的粘度上升到高于50,000mPas后的时间;ii)最高放热温度不高于120°C,优选不高于100°C,且更优选不高于80°C;以及iii)在室温和50%相对湿度下固化并储存7天后的邵氏A硬度为至少50、优选为至少60且更优选为至少70。

[0164] 本发明组合物的固化可在-10°C至120°C、优选0°C至70°C、且特别是20°C至60°C范围内的温度下进行。适合的温度取决于所存在的特定化合物和所需的固化速率,且可由本领域熟练技术人员根据具体情况确定,必要时可使用简单的初步试验确定。当然,在10°C至35°C或20°C至30°C的温度下固化尤其有利,因为这样就不需要将混合物从通常占优势的环境温度下大幅度加热或冷却。然而,在适用的情况下,由双(2K)组分组合物中各组分形成的混合物的温度可以使用包括微波感应在内的常规手段提高到混合温度和/或施用温度之上。

[0165] 根据本发明的可固化组合物可特别用于以下物质中:清漆;油墨;用于纤维和/或颗粒的粘合剂;玻璃的涂料;矿物建筑材料的涂料,如石灰和/或水泥粘合的灰泥、含石膏的表面、纤维水泥建筑材料和混凝土;木材和木质材料的涂料和密封,如刨花板、纤维板和纸;金属表面的涂料;含沥青和柏油的路面的涂料;各种塑料表面的涂料和密封;以及皮革和纺织品的涂料。

[0166] 在一个特别优选的实施方案中,本发明的组合物被施用在基材上以产生一种粘附的、耐磨性高的涂层。粘合操作常常可在室温下进行,且在固化后即可获得有效的耐磨性。此外,当粘合到机械结构的表面或者粘合至地板或路面时,涂料组合物可为表面提供防腐保护,并可防止表面接触到对特定结构的运行或效率有害的化合物。

[0167] 在各种以上描述的应用中,组合物可以通过常规的施用方法施用,所述施用方法例如为:刷涂;辊涂,例如在组合物为无溶剂的情况下使用4-施用辊设备,或对于含溶剂的组合物使用2-施用辊设备;刮刀施用;印刷方法;以及喷涂方法,包括但不限于空气雾化喷涂、空气辅助喷涂、无气喷涂和大容量低压喷涂。对于涂料和粘合剂施用,建议组合物被施用至10至500微米的湿膜厚度。在此范围内使用较薄的涂层更为经济,并可减少出现厚固化区的可能性,这一——对于涂层应用而言——可能需要砂磨。然而,在施用较薄的涂层或层时必须进行严格控制,以避免形成不连续的固化膜。

[0168] • 为完整起见,应注意,本发明并不排除制备“薄膜粘合剂”形式的环氧树脂粘合剂。将环氧树脂、硬化剂和其它所需组分的预聚物混合物作为涂层施用在聚合物薄膜基材上,卷起并储存在足够低的温度下以抑制组分之间的化学反应。需要时,将薄膜粘合剂从低温环境中取出并施用到金属或复合材料部件上,剥离背衬,且完成组合物并将其在烘箱或高压灭菌器中固化。

[0169] 以下实施例是对本发明的示例,且并不意欲以任何方式限制本发明的范围。

[0170] 实施例:

[0171] 在实施例中使用以下的市售产品：

环氧-聚硅氧烷树脂	Silikopon EF	环氧当量重量为约 450 克/摩尔的聚硅氧烷环氧树脂
环氧树脂	B-tough A1	可从 Croda Coatings and Polymers EEW - 376 获得的反应性环氧官能的增韧成分
[0172] 稀释剂	硅烷醇	
添加剂 1	Silmer TMS Di-400	线性的三甲氧基硅烷封端的聚硅氧烷
添加剂 2	Fluo 400XF	可从 Micro Powders Inc. 获得的微粉化的聚四氟乙烯
填料 1	碳化硅	
填料 2	氧化锌	
触变剂	Aerosil R 972	
[0173] 添加剂 3	炭黑	
催化剂	DBTDL	
硬化剂*	Silres HP 2000	可获自 Wacker Chemie 的氨基官能的甲基苯基烷氧基硅氧烷树脂，其胺数为 2.6 至 2.9

[0174] 实施例中进行了以下测试：

[0175] 开放时间：其在室温和50%湿度下作为将组合物施用在基材上后其中可形成粘合剂粘合的最长时间而确定。例如，如果可将组合物施用在第一块纸板上并且：i) 5秒钟后，另一块纸板仍可被施用并仍可被粘合至第一块纸板；但 ii) 6秒钟后，所述组合物可能太硬并凝固而无法在两块纸板之间形成粘合，则开放时间为5秒钟。

[0176] 消粘时间：其在23°C和50%的相对湿度下通过以75 $\mu$ m的湿层厚度施用涂料时确定。当用干净干燥的手指触摸表面后不再能观察到指纹时，则认为该涂层为消粘的。消粘时间用计时装置测量。

[0177] 剩余测试 (耐磨性、耐腐蚀性和铅笔硬度) 在使组合物在室温下固化24小时后进行。

[0178] 耐磨性：使用安装在5150型标准Taber Abraser上且每个进一步负载1kg重量的CS-17轮，以磨耗涂有下述本发明组合物和比较组合物的基材的安装带(10厘米×10厘米)的表面。首先清洁测试样品以去除附着的微粒物质，然后在磨耗前称重。为完整起见，CS-17砂轮从Byk-Gardner获得了，并在每个试样测试前用S-11再-修面盘(re-facing disc)进行了50个循环的再调节。将自动计循环数的Taber Abraser通电，并根据ASTM D4060 Standard Test Method of Abrasion Resistance of Organic Coatings by the Taber Abraser，使用重量损失法评估样品在3000次循环后的磨耗情况。以下实施例报告作为试样磨耗前后的重量差的重量损失(L, 毫克)。

[0179] 耐腐蚀性：盐雾试验是用以测定施用在金属基材上的涂层的耐腐蚀性的标准化方法。本试验在盐雾柜中进行，其中将加盐溶液(5重量%氯化钠)雾化并喷洒在施用有本发明的涂料组合物的试验板表面上，其中在所述板上划线。划线板在重现了高腐蚀性环境的盐雾中保持500小时。按照ASTM B117 Standard Practice for Operating Salt Fog Apparatus使用测试参数。

[0180] 铅笔硬度：涂层的硬度及其耐擦伤性和耐磨性是根据ASTM 3363 Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test测定的。

[0181] 实施例1至20

[0182] 表1和表2中示出了各实施例的组成。实施例1采用了含有粘合剂、填料和硬化剂的基础配制物。配制实施例2至12以通过在基础配制物中加入不同量的添加剂、填料和稀释剂

来随机改变(improvise)性能。实施例13至16用改性环氧树脂来部分取代实施例12中的聚硅氧烷环氧树脂而制备。实施例17和18通过硬化剂和粘合剂混合比例的 $\pm 5\%$ 研究了组合物的容许限。比较实施例18和19使用DBDTL作为催化剂来研究组合物的固化特性。

[0183] 将两部分混合后,对所得混合物的开放时间、消粘时间和接触干燥时间(touch dry time)进行评估。在室温下固化24小时后,测量涂层厚度、通过铅笔硬度测试的硬度、耐磨性、接触角和表面自由能。

[0184] 表描述了固化组合物的不同参数及其各自的性能。实施例1至12中的所有组合物都显示出40-50分钟的良好开放时间、45-55分钟的消粘时间、在150分钟以上的接触干燥时间以及范围为240-260微米的涂层厚度。

[0185] 不含所有其它特定添加剂和稀释剂的基础组合物(实施例1)具有极高的磨耗值、高的表面自由能和相对低的接触角。在部分添加添加剂1(实施例2)、添加剂2(实施例7、8)和稀释剂(实施例5、6)的情况下,磨耗特性没有变化。但当添加剂2的添加量超过A部分中总组合物的2重量%负载(实施例3、4)时,耐磨特性显著提高。

[0186] 单独地部分添加稀释剂(实施例5、6)和添加剂1(实施例7、8)明显地提高了基础组合物(实施例1)的接触角并降低了其表面自由能。

[0187] 在实施例9至12中,将添加剂1和稀释剂包含在具有不同添加剂2重量比的基础配制物中。与添加剂1和稀释剂在一起的添加剂2的负载量的增加通过降低磨耗损失、增大接触角和降低表面自由能而改善了性能。因此,实施例12显示出更好的性能。

[0188] 一些关键特性(如耐磨性、抗冲击性、接触角和表面自由能)可以通过在A部分中用改性环氧树脂作为共粘合剂对实施例12的组合物进行改性而显著改善。从实施例13至16中可以观察到,用环氧树脂部分取代实施例12的组合物中的聚硅氧烷环氧树脂,进一步提高了组合物在耐磨性、接触角、表面自由能方面的性能,同时显著提高了抗冲击性。环氧树脂的加入进一步增强了添加剂、稀释剂的相分离,并为组合物提供了挠性,因此观察到了性能的改善。

[0189] 实施例1至18在没有任何催化剂的情况下固化,其显示出大于40分钟的良好开放时间、通常大于45分钟的消粘时间。但催化剂(DBDTL)固化的组合物(比较实施例19和20)表现出25分钟的极短开放时间,并且消粘时间也少于25分钟。同时,接触干燥时间也会因为催化剂的存在而受到不利影响。此外,催化剂固化的组合物(比较实施例19和20)的涂层厚度在量值上更大,因为催化剂促进更快的反应,从而使配制物的粘度在混合两种组分后迅速增加,导致与表现为240-260微米厚的无催化剂的组合物相比而言较高的涂层厚度。更快的固化也影响涂层的性能,即磨耗值增加、抗冲击性降低,以及由于快速固化和差的机械性能而导致表面自由能增加。

[0190] 实施例13至18获得9H铅笔硬度。这些不含催化剂的组合物具有非常高的耐磨性,也即,即使在使用CS-17Taber Abraser轮进行1kg重量的3000次磨耗循环后,重量损失也小于30mg。但是,另一方面,基于催化剂的组合物(19和20)在相同的试验中产生更多的重量损失,也即 $>50\text{mg}$ 。

[0191] 表1

[0192]

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	实施 例 9	实施 例 10
组分, 部分 A										
环氧-聚硅氧 烷树脂	42.0	42.0	42.0	42.0	42.0	42.0	42.0	42.0	42.0	42.0
环氧树脂										
稀释剂					1	2			2	2
添加剂 1							0.5	1	1	1
添加剂 2		1	2	3						1
填料 1	52.4	51.4	50.4	49.4	51.4	50.4	51.9	51.4	49.4	48.4
填料 2	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
触变剂	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
添加剂 3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
催化剂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
组分, 部分 B										
<sup>1</sup> 硬化剂	23.1	23.1	23.1	23.1	23.1	23.1	23.1	23.1	23.1	23.1
特性										
开放时间 [分钟]	40-50	40-50	40-50	40-50	40-50	40-50	40-50	40-50	40-50	40-50
表皮形成时 间[分钟]	45-55	45-55	45-55	45-55	45-55	45-55	45-55	45-55	45-55	45-55
接触干燥时 间[分钟]	150- 180									
干膜厚度 [微米]	240- 260									
铅笔硬度	9H									
<sup>2</sup> 磨耗, 3000 次循环[mg]	>200	>200	>50	>50	>200	>200	>200	>100	>100	>100
<sup>3</sup> 抗冲击强度 [lb/inch]	8	6	8	6	8	8	8	8	8	8

[0193]

<sup>1</sup> 100g 部分 A 中硬化剂的重量。

上表中的所有性能特性都是在室温下固化 24 小时后测量的。

<sup>2</sup> 带有 1kg 重量的 CS-17 轮, 重量损失 3000 次循环, ASTM D4060

<sup>3</sup> Gardener Impact tester, BYK

[0194]

表2

[0195]

	实施 例 11	实施 例 12	实施 例 13	实施 例 14	实施 例 15	实施 例 16	实施 例 17	实施 例 18	实施 例 19	实施 例 20
组分, 部分 A										
环氧-聚硅氧 烷树脂	42.0	42.0	37.0	35.0	32.0	27.0	35.0	35.0	35.0	35.0
环氧树脂			5.0	7.0	10.0	15.0	7.0	7.0	7.0	7.0
稀释剂	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
添加剂 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
添加剂 2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3
填料 1	47.4	46.4	46.4	46.4	46.4	46.4	46.4	46.4	45.8	45.2
填料 2	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
触变剂	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
添加剂 3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
催化剂	-	-	-	-	-	-	-	-	0.62	1.24
组分, 部分 B										
<sup>1</sup> 硬化剂	23.1	23.1	23.6	23.8	24.1	24.7	25.0	22.6	23.8	23.8
特性										
开放时间 [分钟]	40-50	40-50	45-55	45-55	35-45	35-45	50-60	60-70	15-25	10-15
表皮形成时 间[分钟]	45-55	45-55	45-55	45-55	45-55	45-55	35-40	55-65	20-25	10-20
接触干燥时 间[分钟]	150- 180	190	50-80	40-70						
干膜厚度 [微米]	240- 260	240- 260	240- 260	240- 260	240- 260	240-2 60	240- 260	240- 260	350- 400	350- 400
铅笔硬度	9H									
<sup>2</sup> 磨耗, 3000 次循环[mg]	>50	<50	<30	<30	<30	<30	<30	<30	>50	>100
<sup>3</sup> 抗冲击强度 [lb/inch]	8	8	10	10	10	10	6	8	6	6

[0196]

<sup>1</sup> 100g 部分 A 中硬化剂的重量。
上表中的所有性能特性都是在室温下固化 24 小时后测量的。
<sup>2</sup> 带有 1kg 重量的 CS-17 轮, 重量损失 3000 次循环, ASTM D4060
<sup>3</sup> Gardener Impact tester, BYK