

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101405335 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 04

(21) 申请号 200780010221. 5

(22) 申请日 2007. 01. 17

(30) 优先权数据

11/336, 760 2006. 01. 20 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 09. 22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/001237 2007. 01. 17

(87) PCT申请的公布数据

W02008/051261 EN 2008. 05. 02

(73) 专利权人 莫门蒂夫性能材料股份有限公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 戴维·A·威廉斯 维克拉姆·库玛

爱德华·J·内萨库玛

英杜马思·拉马克里施南

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 封新琴

(51) Int. Cl.

C08K 9/06 (2006. 01)

C08L 83/04 (2006. 01)

C09K 3/10 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2005/0192387 A1, 2005. 09. 01, 说明书第

权利要求书4页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

含无机-有机纳米复合填料的密封剂组合物

(57) 摘要

本发明涉及室温可固化的组合物, 该组合物特别包含二有机基聚硅氧烷和无机-有机纳米复合材料, 经固化的该组合物显示出低的透气性。

[0014]-[0021], [0024]-[0035], [0040]-[0044] 段.

US 2005/0187305 A1, 2005. 08. 25, 说明书第 [0006]-[0012], [0038]-[0039] 段.

CN 1200749 A, 1998. 12. 02, 说明书第 3 页第 2 段-第 5 页第 5 段, 实施例 2.

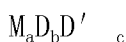
SHELLY D. BURNSIDE et al. Nanostructure and Properties of Polysiloxane-Layered Silicate Nanocomposites.《Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics》.2000, 第 38 卷 1595-1604.

SHELLY D. BURNSIDE et al. Nanostructure and Properties of Polysiloxane-Layered Silicate Nanocomposites.《Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics》.2000, 第 38 卷 1595-1604.

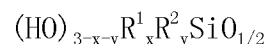
审查员 李蔚慰

1. 一种可固化的密封剂组合物,它包括:

- a) 至少一种硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷;
 - b) 用于所述硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷的至少一种交联剂;
 - c) 用于交联反应的至少一种催化剂;
 - d) 气体阻挡增强量的至少一种无机-有机纳米复合材料;和任选的
 - e) 透气性小于交联的二有机基聚硅氧烷的透气性的至少一种固体聚合物,
- 其中硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷 (a) 具有以下通式:



其中 "a" 为 2, "b" 等于或大于 1, 且 "c" 为 0 或正数; M 为



其中 "x" 为 0、1 或 2, 且 "y" 为 0 或 1, 条件是 x+y 小于或等于 2, R¹ 和 R² 各自独立为具有至多 60 个碳原子的单价烃基; D 为

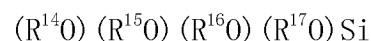


其中 R³ 和 R⁴ 各自独立为具有至多 60 个碳原子的单价烃基; 和 D' 为



其中 R⁵ 和 R⁶ 各自独立为具有至多 60 个碳原子的单价烃基,

其中交联剂 (b) 是具有下式的烷基硅酸酯:



其中 R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶ 和 R¹⁷ 独立地选自 C₁-C₆₀ 单价烃基,

其中所述无机-有机纳米复合材料包括至少一种为层状无机纳米颗粒的无机组分和至少一种为季铵有机基聚硅氧烷的有机组分。

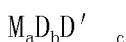
2. 权利要求 1 的组合物, 其中催化剂 (c) 是锡催化剂。

3. 权利要求 2 的组合物, 其中所述锡催化剂选自二月桂酸二丁锡、二乙酸二丁锡、二甲醇二丁锡、辛酸锡、三蜡酸异丁锡、二丁锡氧化物、双二异辛基邻苯二甲酸二丁锡、双-三丙氧基甲硅烷基二辛基锡、二丁锡双乙酰丙酮、硅烷化二丁锡二氧化物、三-辛二酸甲酯基苯基锡、二丁酸二甲锡、二新癸酸二甲锡、酒石酸三乙锡、二苯甲酸二丁锡、油酸锡、环烷酸锡、三-2-乙基己基己酸丁锡、丁酸锡、双 β-二酮酸二有机锡及其混合物。

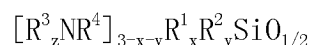
4. 权利要求 1 的组合物, 其中所述层状无机纳米颗粒具有选自 Na⁺、Ca²⁺、Al³⁺、Fe²⁺、Fe³⁺、Mg²⁺ 及其混合物的至少一种的可交换的阳离子。

5. 权利要求 1 的组合物, 其中所述层状纳米颗粒为至少一种选自以下的物质: 蒙脱土、蒙脱土钠、蒙脱土钙、蒙脱土镁、绿脱石、贝得石、铬岭石、合成粘土、锂蒙脱石、皂石、锌蒙脱石、水羟硅钠石、富镁蒙脱石、蛭石、铝酸盐氧化物、水滑石、伊利石、累托石、高岭石及其混合物。

6. 权利要求 1 的组合物, 其中所述季铵有机基聚硅氧烷为至少一种具有下式的含铵的二有机基聚硅氧烷:



其中 "a" 为 2, "b" 等于或大于 1, 且 "c" 为 0 或正数; M 为



其中 "x" 为 0、1 或 2, 且 "y" 为 0 或 1, 条件是 x+y 小于或等于 2, "z" 为 2, R¹ 和

R^2 各自独立为具有至多 60 个碳原子的单价烃基 ; R^3 选自 H 和具有至多 60 个碳原子的单价烃基 ; R^4 为具有至多 60 个碳原子的单价烃基 ;D 为

$R^5R^6SiO_{2/2}$;

其中 R^5 和 R^6 各自独立为具有至多 60 个碳原子的单价烃基 ;和 D' 为

$R^7R^8SiO_{2/2}$;

其中 R^7 和 R^8 各自独立为包含具有以下通式的胺的单价烃基 :

$[R^9_aNR^{10}]$

其中 " a " 为 2, R^9 选自 H 和具有至多 60 个碳原子的单价烃基 ; R^{10} 为具有至多 60 个碳原子的单价烃基。

7. 权利要求 1 的组合物,其中所述无机-有机纳米复合材料(d)的有机部分为至少一种季铵化合物 $R^6R^7R^8N^+X^-$,其中 R^6 、 R^7 和 R^8 中至少一个为具有至多 60 个碳原子的烷氧基硅烷,其余为具有至多 60 个碳原子的烷基或链烯基,X 为阴离子。

8. 权利要求 1 的组合物,其中固体聚合物(e)选自低密度聚乙烯、极低密度聚乙烯、线型低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯、聚异丁烯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚偏二氟乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氟乙烯、聚酰胺、聚甲基戊烯、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚砜、聚醚砜、乙烯-一氯三氟乙烯共聚物、聚四氟乙烯、乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、离聚物、聚苯硫醚、苯乙烯-马来酸酐共聚物、改性聚苯醚、乙丙橡胶、聚丁二烯、聚氯丁二烯、聚异戊二烯、聚氨酯、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚甲基苯基硅氧烷及其混合物。

9. 权利要求 1 的组合物,进一步包括选自助粘剂、表面活性剂、着色剂、增塑剂、不同于无机-有机纳米复合材料的填料、抗氧化剂、UV 稳定剂和生物杀灭剂中的至少一种任选的组分。

10. 权利要求 9 的组合物,其中所述助粘剂选自 n-2-氨基乙基-3-氨丙基三甲氧基硅烷、1,3,5-三(三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、氨丙基三甲氧基硅烷、双- γ -(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、N-苯基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷、三氨基官能的三甲氧基硅烷、 γ -氨丙基甲基二乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基氨丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基乙基二甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧乙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧基环己基)丙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧基环己基)乙基甲基二甲氧基硅烷、异氰酸丙酯基三乙氧基硅烷、异氰酸丙酯基甲基二甲氧基硅烷、 β -氰基乙基三甲氧基硅烷、 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、4-氨基-3,3-二甲基丁基三甲氧基硅烷、n-乙基-3-三甲氧基甲硅烷基-2-甲基丙胺及其混合物。

11. 权利要求 9 的组合物,其中所述表面活性剂为选自以下的非离子表面活性剂:聚乙二醇、聚丙二醇、乙氧化蓖麻油、油酸乙氧化物、烷基酚乙氧化物、环氧乙烷与环氧丙烷的共聚物、有机硅与聚醚的共聚物、有机硅和环氧乙烷与环氧丙烷共聚物的共聚物及其混合物。

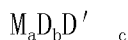
12. 权利要求 11 的组合物,其中所述非离子表面活性剂选自环氧乙烷与环氧丙烷的共聚物、有机硅与聚醚的共聚物、有机硅和环氧乙烷与环氧丙烷共聚物的共聚物及其混合物。

13. 权利要求 9 的组合物,其中不同于无机-有机纳米复合材料的所述填料选自碳酸

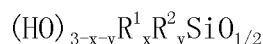
钙、热解法二氧化硅、沉淀二氧化硅、硅胶、疏水化二氧化硅、粉碎石英、研磨石英、氧化铝、氢氧化铝、氢氧化钛、粘土、高岭土、膨润土、蒙脱土、硅藻土、氧化铁、炭黑和石墨、云母、滑石及其混合物。

14. 权利要求 1 的可固化的组合物, 其中:

硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷 (a) 具有以下通式:



其中 "a" 为 2, "b" 等于或大于 1, 且 "c" 为 0 或正数; M 为



其中 "x" 为 0、1 或 2, 且 "y" 为 0 或 1, 条件是 x+y 小于或等于 2, R¹ 和 R² 各自独立为具有至多 60 个碳原子的单价烃基; D 为

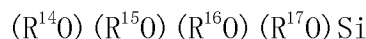


其中 R³ 和 R⁴ 各自独立为具有至多 60 个碳原子的单价烃基; 和 D' 为



其中 R⁵ 和 R⁶ 各自独立为具有至多 60 个碳原子的单价烃基;

交联剂 (b) 为具有下式的烷基硅酸酯:



其中 R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶ 和 R¹⁷ 独立地选自具有至多 60 个碳原子的单价烃基;

催化剂 (c) 为锡催化剂; 和

无机-有机纳米复合材料 (d) 的无机纳米颗粒部分选自蒙脱土、蒙脱土钠、蒙脱土钙、蒙脱土镁、绿脱石、贝得石、铬岭石、合成粘土、锂蒙脱石、皂石、锌蒙脱石、水羟硅钠石、富镁蒙脱石、蛭石、铝酸盐氧化物、水滑石、伊利石、累托石、高岭石及其混合物, 无机-有机纳米复合材料 (d) 的有机部分为至少一种季铵化合物 R⁶R⁷R⁸N⁺X⁻, 其中 R⁶、R⁷ 和 R⁸ 中至少一个为具有至多 60 个碳原子的烷氧基硅烷, 其余为具有至多 60 个碳原子的烷基或链烯基, X 为阴离子。

15. 权利要求 5 或 14 的组合物, 其中高岭石是多水高岭石。

16. 权利要求 5 或 14 的组合物, 其中伊利石是三八面体伊利石。

17. 权利要求 8 的组合物, 其中聚氯乙烯是塑化聚氯乙烯。

18. 权利要求 8 的组合物, 其中聚氨酯是热塑性聚氨酯。

19. 权利要求 9 的组合物, 其中所述着色剂是颜料。

20. 权利要求 13 的组合物, 其中碳酸钙选自沉淀碳酸钙、胶态碳酸钙、和用化合物硬脂酸盐 / 酯或硬脂酸处理的碳酸钙。

21. 权利要求 13 的组合物, 其中硅胶是亲水硅胶。

22. 经固化的权利要求 1 的组合物。

23. 经固化的权利要求 8、17、或 18 的组合物。

24. 经固化的权利要求 9 的组合物。

25. 经固化的权利要求 14-16 中任一项的组合物。

26. 权利要求 22 的组合物, 它显示出氩气透气率系数不大于 900 巴雷。

27. 权利要求 23 的组合物, 它显示出氩气透气率系数不大于 900 巴雷。

28. 权利要求 24 的组合物, 它显示出氩气透气率系数不大于 900 巴雷。

29. 权利要求 25 的组合物,它显示出氩气透气率系数不大于 900 巴雷。

30. 权利要求 8、17 或 18 的组合物,其中所述聚酯包括聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、和二醇改性的聚对苯二甲酸乙二酯。

含有无机 - 有机纳米复合填料的密封剂组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及当固化后显示出低透气性的室温可固化的组合物。

[0002] 发明背景

[0003] 室温可固化的组合物因其作为密封剂的用途而广为人知。在隔热玻璃单元 (IGU) 的制造中, 例如将玻璃板彼此平行地放置并在周边密封, 使得板之间的空间或者内部空间被完全密闭。内部空间通常用导热率低的气体或气体混合物 (例如氩气) 充注。当前可室温固化的有机硅密封剂组合物虽然在一定程度上有效, 但仍仅具有有限的能力来防止隔热气体从 IGU 的内部空间损失。随着时间的过去, 气体将逸出, 使 IGU 的隔热效率降至零点 (varnishing point)。

[0004] 添加粘土材料到聚合物中是本领域已知的, 然而, 掺入粘土到聚合物内不可能提供聚合物的物理性能, 尤其机械性能的所需改进。这可能由于例如在粘土和聚合物的界面处或在材料内粘土和聚合物的边界处缺少亲和力之故。通过使粘土材料均匀地分散在整个聚合物当中, 粘土和聚合物之间的亲和力可改进所得纳米复合材料的物理性能。若均匀地分散的话, 粘土相对较大的表面积可在粘土和聚合物之间提供更多的界面, 和随后可通过在这些界面处降低聚合物链的活动性来改进物理性能。相反, 在粘土和聚合物之间缺少亲和力时, 由于具有集中的粘土团 (pocket), 而不是均匀地分散在整个聚合物当中, 因此可负面影响组合物的强度和均匀度。粘土和聚合物之间的亲和力与下述事实有关: 粘土在本性上通常是亲水的, 而聚合物通常是疏水的。

[0005] 因此, 需要一种与已知的 RTC 组合物相比具有降低的透气性的 RTC 组合物。当用作 IGU 的密封剂时, 与更透气的 RTC 组合物相比, 具有降低的透气性的 RTC 组合物更长时间地保留面板内的隔热气体, 因此在较长时间内延长 IGU 的隔热性能。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明基于下述发现: 可固化的硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷与某些类型的填料组合, 当固化后, 显示出降低的透气性。所述组合物特别适合作为气体阻挡性能高以及柔软度、加工性能和弹性的所需特性为重要性能标准的密封剂。

[0008] 根据本发明, 提供一种可固化的组合物, 它包括:

[0009] a) 至少一种硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷;

[0010] b) 用于所述硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷的至少一种交联剂;

[0011] c) 用于所述交联反应的至少一种催化剂;

[0012] d) 气体阻挡增强量的至少一种无机 - 有机纳米复合材料, 和任选的

[0013] e) 透气性小于交联的二有机基聚硅氧烷的透气性的至少一种固体聚合物。

[0014] 当前述组合物例如在 IGU 的制备中用作气体阻挡物时, 将减少气体的损失, 从而延长使用其的制品的使用寿命。

[0015] 附图简述

[0016] 图 1 为对比实施例 1 以及实施例 1 和 2 的密封剂组合物的透气率数据的图示。

[0017] 图 2 为对比实施例 2 和实施例 3 的密封剂组合物的透气率数据的图示。

[0018] 图 3 为对比实施例 3 以及实施例 4 和 5 的密封剂组合物的透气率数据的图示。

[0019] 发明详述

[0020] 通过混合 a) 至少一种硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷 ;b) 用于所述硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷的至少一种交联剂 ;c) 用于所述交联反应的至少一种催化剂 ;d) 气体阻挡增强量的至少一种无机-有机纳米复合材料 ;和任选的 e) 透气性小于交联的二有机基聚硅氧烷的透气性的至少一种固体聚合物,获得本发明的可固化的密封剂组合物,该组合物在固化之后显示出低的透气性。

[0021] 本发明的组合物可用于制备密封剂、涂料、粘合剂、垫圈和类似物,且尤其适合在预计用于隔热玻璃单元的密封剂中使用。

[0022] 当描述本发明时,下述术语具有下述含义,除非另有说明。

[0023] 定义

[0024] 此处所使用的术语“剥落”描述其中纳米粘土小片的小包(packet)在聚合物基体内彼此分离的过程。在剥落过程中,在每一小包最外部区域处的小片解离,从而暴露更多的小片以供分离。

[0025] 本文使用的术语“坑道(galley)”描述粘土小片的平行的层之间的空间。坑道空间根据占据空间的分子或聚合物的性质而变。各纳米粘土小片之间的层间空间同样根据占据空间的分子的类型而变。

[0026] 本文使用的术语“插层剂(intercalant)”包括能进入粘土坑道并与其表面结合的任何无机或有机化合物。

[0027] 本文使用的术语“插入物(intercalate)”是指粘土-化学复合物,其中由于表面改性过程增加粘土坑道空间。在适当的温度和剪切条件下,插入物能在树脂基体中剥落。

[0028] 本文使用的术语“插层反应(intercalation)”是指形成插入物的过程。

[0029] 本文使用的表述“无机纳米颗粒”描述其中一个或多个尺寸(例如长度、宽度或厚度)在纳米大小范围且能进行离子交换的层状无机材料,例如粘土。

[0030] 用于本发明的经固化的组合物的表述“低的透气性”应理解为是指 100psi 压力和 25℃ 温度下,根据恒压可变体积法测量氩气透气率系数不大于约 900 巴雷($1 \text{ 巴雷} = 10^{-10} (\text{STP}) / \text{cm sec (cmHg)}$)。

[0031] 本文使用的表述“改性粘土”是指经能与存在于粘土的层间表面的阳离子进行离子交换反应的任何无机或有机化合物处理的粘土材料,例如纳米粘土。

[0032] 本文使用的术语“纳米粘土”描述具有独特形态的粘土材料,其中一个方向的尺寸为纳米范围。纳米粘土可和与构成粘土颗粒的各层之间的表面离子结合的插层剂形成化学复合物。插层剂和粘土颗粒的这种缔合导致材料可与许多不同种类的基质树脂(host resin)相容,从而使粘土填料分散其中。

[0033] 本文使用的术语“纳米颗粒”是指粒度通常小于约 1000nm,该粒度一般以直径确定。

[0034] 本文使用的术语“小片”是指层状材料的单个层。

[0035] 本发明的可固化的组合物包括至少一种硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷(a)。合适的硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷(a)包括下述通式的那些:

[0036] $M_a D_b D'_c$

[0037] 其中 "a" 为 2, "b" 等于或大于 1, 且 "c" 为 0 或正数; M 为

[0038] $(\text{HO})_{3-x-y}\text{R}^1_x\text{R}^2_y\text{SiO}_{1/2}$

[0039] 其中 "x" 为 0、1 或 2, 且 "y" 为 0 或 1, 条件是 $x+y$ 小于或等于 2, R^1 和 R^2 各自独立为具有至多 60 个碳原子的单价烃基; D 为

[0040] $\text{R}^3\text{R}^4\text{SiO}_{2/2}$;

[0041] 其中 R^3 和 R^4 各自独立为具有至多 60 个碳原子的单价烃基; 和 D' 为

[0042] $\text{R}^5\text{R}^6\text{SiO}_{2/2}$;

[0043] 其中 R^5 和 R^6 各自独立为具有至多 60 个碳原子的单价烃基。

[0044] 在本发明的组合物内存在的用于硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷的合适的交联剂 (b) 包括下述通式的烷基硅酸酯:

[0045] $(\text{R}^{14}\text{O})(\text{R}^{15}\text{O})(\text{R}^{16}\text{O})(\text{R}^{17}\text{O})\text{Si}$

[0046] 其中 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 和 R^{17} 各自独立地为至多 60 个碳原子的单价烃基。该类型的交联剂包括硅酸正丙酯、原硅酸四乙酯和甲基三甲氧基硅烷和类似的烷基取代的烷氧基硅烷化合物等。

[0047] 用于硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷的交联反应的合适的催化剂 (c) 可为任何已知可用于促进这种硅氧烷交联的那些物质。所述催化剂可为含金属的化合物或非金属化合物。可用的含金属的化合物的实例包括锡、钛、锆、铅、铁、钴、镍、锰、铋和锌的化合物。

[0048] 在本发明的一种实施方案中, 可用作交联催化剂的含锡化合物包括: 二月桂酸二丁锡、二乙酸二丁锡、二甲醇二丁锡、辛酸锡、三蜡酸异丁锡 (isobutyltin tricarboxylate)、二丁锡氧化物、可溶的二丁锡氧化物、双二异辛基邻苯二甲酸二丁锡、双-三丙氧基甲硅烷基二辛基锡、二丁锡双乙酰丙酮、硅烷化二丁锡二氧化物、三-辛二酸甲酯基苯基锡 (carbomethoxyphenyl tin tris-uberate)、三蜡酸异丁锡 (isobutyltin tricarboxylate)、二丁酸二甲锡、二新癸酸二甲锡、酒石酸三乙锡、二苯甲酸二丁锡、油酸锡、环烷酸锡、三-2-乙基己基己酸丁锡、丁酸锡、双 β -二酮酸二有机锡等。可用的含钛催化剂包括: 螯合的钛化合物例如双(乙基乙酰乙酸)1,3-丙二氧基钛、双(乙基乙酰乙酸)二异丙氧基钛和钛酸四烷酯例如钛酸四正丁酯和钛酸四异丙酯。在本发明的又一实施方案中, 双 β -二酮酸二有机锡用于促进有机硅密封剂组合物交联。

[0049] 本发明的无机-有机纳米复合材料 (d) 包括至少一种无机组分和至少一种有机组分, 所述无机组分是层状无机纳米颗粒, 和所述有机组分是季铵有机基聚硅氧烷。

[0050] 本发明的无机纳米颗粒可为天然或合成的(例如绿土粘土)且应具有某些离子交换性能, 例如绿土粘土、累托石、蛭石、伊利石、云母及其合成的类似物, 包括合成粘土、合成的云母-蒙脱土和四硅酸云母。

[0051] 在第一种实施方案中, 所述纳米颗粒的平均最大横向尺寸(宽度)可为约 $0.01\ \mu\text{m}$ 至约 $10\ \mu\text{m}$, 在第二种实施方案中, 为约 $0.05\ \mu\text{m}$ 至约 $2\ \mu\text{m}$, 在第三种实施方案中, 为约 $0.1\ \mu\text{m}$ 至约 $1\ \mu\text{m}$ 。在第一种实施方案中, 所述纳米颗粒的平均最大纵向尺寸(厚度)通常可在约 0.5nm 至约 10nm 之间变化, 在第二种实施方案中, 为约 1nm 至约 5nm 。

[0052] 本发明的可用的无机纳米颗粒材料包括天然或合成的页硅酸盐, 尤其是绿土粘土, 例如蒙脱土、蒙脱土钠、蒙脱土钙、蒙脱土镁、绿脱石、贝得石、铬岭石、合成粘土、锂蒙脱石、皂石、锌蒙脱石、 $\text{NaSiO}_3(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (magadite)、水羟硅钠石、sobockite、svindordite、

富镁蒙脱石、滑石、云母、高岭石、蛭石、多水高岭石、铝酸盐氧化物或水滑石、云母矿物例如伊利石和混合的层状伊利石 / 绿土矿物, 例如累托石、tarosovite、三八面体伊利石和伊利石与以上所述的一种或更多种粘土矿物的混合物。充分吸收有机分子, 以增加相邻页硅酸盐小片之间的层间间距为至少约 5 埃或至少约 10 埃 (当测量干燥页硅酸盐时) 的任何可溶胀的层状材料可用于制备本发明的无机 - 有机纳米复合材料。

[0053] 本发明的改性的无机纳米颗粒通过定量的具有可交换的阳离子 (例如 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Mg^{2+}) 的层状无机颗粒与至少一种含铵的有机基聚硅氧烷接触制得。所得到的改性的颗粒为具有插层的有机基聚硅氧烷铵离子的无机 - 有机纳米复合材料。

[0054] 含铵的有机基聚硅氧烷必须包括至少一种铵基且可包括两种或更多个铵基。季铵基可位于有机基聚硅氧烷的末端和 / 或沿着硅氧烷主链。一类可用的含铵的有机基聚硅氧烷具有以下通式:



[0056] 其中 "a" 为 2, "b" 等于或大于 1, 且 "c" 为 0 或正数; M 为



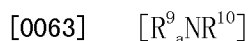
[0058] 其中 "x" 为 0、1 或 2, 且 "y" 为 0 或 1, 条件是 $x+y$ 小于或等于 2, "z" 为 2, R^1 和 R^2 各自独立地为至多 60 个碳的单价烃基; R^3 选自 H 和至多 60 个碳的单价烃基; R^4 是至多 60 个碳的单价烃基; D 是



[0060] 其中 R^5 和 R^6 各自独立地为至多 60 个碳原子的单价烃基; 和 D' 是

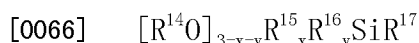


[0062] 其中 R^7 和 R^8 各自独立地为具有下述通式的含胺的单价烃基:



[0064] 其中 "a" 为 2, R^9 选自 H 和至多 60 个碳的单价烃基; R^{10} 为至多 60 个碳的单价烃基。

[0065] 在本发明的另一实施方案中, 含铵的有机基聚硅氧烷是 $\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{N}$, 其中 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 各自独立地为至多 60 个碳的单价烃基或烷氧基硅烷。烷氧基硅烷的通式为:



[0067] 其中 "x" 为 0、1 或 2, 且 "y" 为 0 或 1, 条件是 $x+y$ 小于或等于 2; R^{14} 是至多 30 个碳的单价烃基; R^{15} 和 R^{16} 各自独立地选自至多 60 个碳的单价烃基; R^{17} 是至多 60 个碳的单价烃基。可用于改性本发明的无机组分其他化合物为胺化合物或具有结构 $\text{R}^{18}\text{R}^{19}\text{R}^{20}\text{N}$ 的相应的铵离子, 其中 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 各自独立地为至多 30 个碳原子的烷基或链烯基, 和在另一实施方案中, 各自独立为可相同或不同的具有至多 20 个碳原子的烷基或链烯基。在再一实施方案中, 有机分子是长链叔胺, 其中 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 各自独立地为 14 个碳 - 20 个碳的烷基或链烯基。

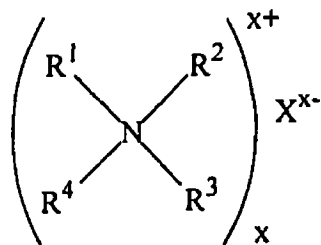
[0068] 不需要将本发明的层状无机纳米颗粒组合物转化为质子交换形式。通常通过使用溶剂法和无溶剂法, 通过阳离子交换将有机基聚硅氧烷铵离子插至层状无机纳米颗粒材料中。在基于溶剂的方法中, 将有机基聚硅氧烷铵组分放置在对聚合或偶合反应惰性的溶剂中。特别合适的溶剂为水或水 - 乙醇、水 - 丙酮等水 - 极性助溶剂体系。当除去溶剂时, 制得插层的颗粒浓缩物。在无溶剂法中, 通常需要高剪切共混机来进行插层反应。所述无

机-有机纳米复合材料可为悬浮、凝胶、糊剂或固体形式。

[0069] 含铵的有机基聚硅氧烷的具体类型为在美国专利 5, 130, 396 中所述的那些物质, 且可由已知的材料(包括市售可得的那些材料)制备, 该专利通过参考并入本申请。

[0070] 美国专利 5, 130, 396 的含铵的有机基聚硅氧烷用以下通式表示:

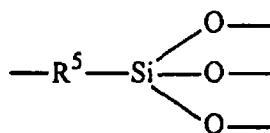
[0071]



(I)

[0072] 其中 R^1 和 R^2 相同或不同, 且表示下式的基团:

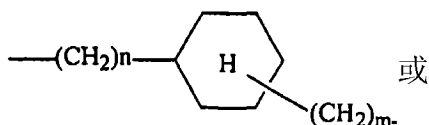
[0073]



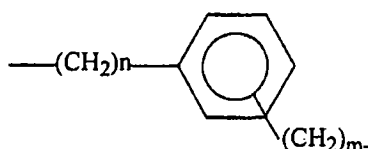
(II)

[0074] 其中 (I) 中的氮原子与 (II) 中的硅原子通过 R^5 基团相连, 且 R^5 表示具有 1-10 个碳原子的亚烷基、具有 5-8 个原子的环亚烷基或以下通式的单元:

[0075]

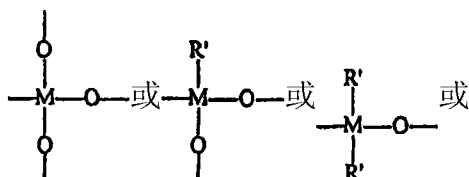


[0076]

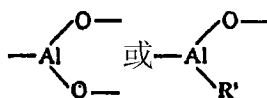


[0077] 其中 n 为 1-6 的数, 且表示在氮位置中的亚甲基的数目, 且 m 为 0-6 的数, 与在二氧化硅骨架中的一样, 与硅原子相连的氧原子的自由价通过其他式 (II) 基团的硅原子和/或以下一个或更多个交联连接键的金属原子饱和

[0078]



[0079]



[0080] 其中 M 为硅、钛或锆原子, R' 为具有 1-5 个碳原子的直链或支链烷基, 且这些式 (II) 基团的硅原子与连接键中的金属原子的比率为 1:0, 且其中 R^3 等于 R^1 、或 R^2 、或氢、或具有 1-20 个碳原子的直链或支链烷基、具有 5-8 个碳原子的环烷基或苄基, 且 R^4 等于氢、或具有 1-20 个碳原子的直链或支链烷基, 或由 5-8 个碳原子构成的氯丙基、环烷基、苄基、烷基、

炔丙基、氯乙基、或羟乙基,且X为阴离子,x的化合价等于1-3,且选自卤化物、次氯酸根、硫酸根、硫酸氢根、亚硝酸根、硝酸根、磷酸根、磷酸二氢根、磷酸氢根、碳酸根、碳酸氢根、氢氧根、氯酸根、高氯酸根、铬酸根、重铬酸根、氰化物、氰酸根、硫氰酸根、硫化物、硫化氢、硒化物、碲化物、硼酸根、偏硼酸根、叠氮化物、四氟硼酸根、四苯基硼酸根、六氟磷酸根、甲酸根、乙酸根、丙酸根、草酸根、三氟乙酸根、三氯乙酸根或苯甲酸根。

[0081] 本文所述的含铵的有机基聚硅氧烷化合物在宏观上为球形颗粒,直径为0.01-3.0mm,比表面积为0-1000m²/g,比孔容为0-5.0ml/g,堆密度为50-1000g/l,以及相对于体积的干物质为50-750g/l。

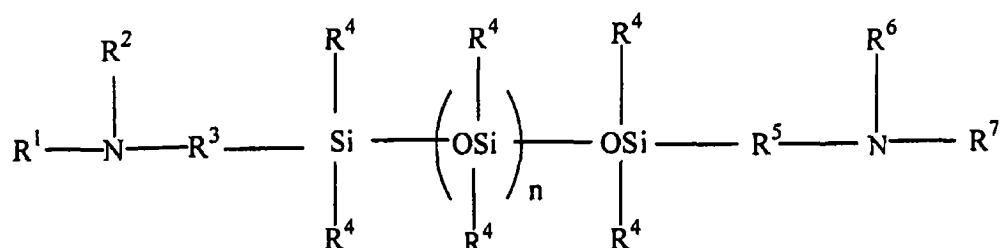
[0082] 制备含铵的有机基聚硅氧烷的一种方法包括任选在催化剂存在下,将具有至少一个可水解的烷氧基的伯、仲或叔氨基硅烷与水反应,以进行水解并随后进行硅烷缩合,产生胺封端的有机基聚硅氧烷,随后使用合适的季铵化反应物(例如无机酸和/或烷基卤化物)将其季铵化,得到含铵的有机基聚硅氧烷。该方法描述于上述美国专利5,130,396。关于这一点,美国专利6,730,766描述了通过环氧官能的聚硅氧烷的反应制造季铵化聚硅氧烷的方法,该专利的全部内容通过参考并入本申请。

[0083] 在该方法的变型中,将具有可水解的烷氧基的伯、仲或叔氨基硅烷季铵化,随后进行水解缩合反应,提供有机基聚硅氧烷。例如,含铵的N-三甲氧基甲硅烷基丙基-N,N,N-三甲基氯化铵、N-三甲氧基甲硅烷基丙基-N,N,N-三-正丁基氯化铵和市售可得的含铵的三烷氧基硅烷十八烷基二甲基(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)氯化铵(得自Gelest, Inc.),在水解/缩合后,提供本文使用的含铵的有机基聚硅氧烷。

[0084] 可用于制备含铵的有机基聚硅氧烷的其他合适的叔氨基硅烷包括三(三乙氧基甲硅烷基丙基)胺、三(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、三(二乙氧基甲基甲硅烷基丙基)胺、三(三丙氧基甲硅烷基丙基)胺、三(乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)胺、三(三乙氧基苯基甲硅烷基丙基)胺等。

[0085] 制备含铵的有机基聚硅氧烷的另一种方法要求使用季铵化反应物使含伯、仲或叔胺的有机基聚硅氧烷季铵化。可用的含铵的有机基聚硅氧烷包括以下通式的那些物质:

[0086]

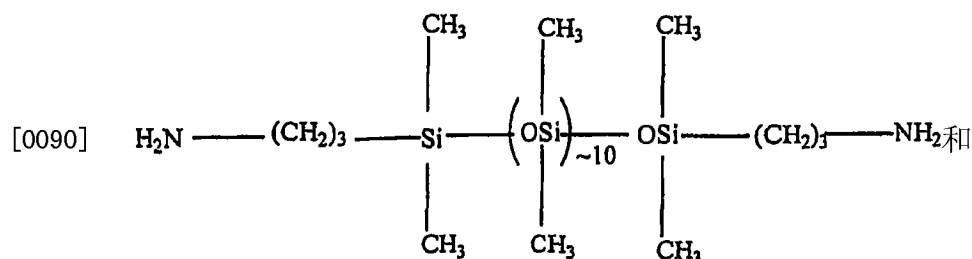


[0087] 其中R¹、R²、R⁶和R⁷各自独立为H、具有至多30个碳原子的烃基,例如烷基、环烷基、芳基、烷芳基、芳烷基等,或者R¹和R²一起或R⁶和R⁷一起形成具有至多12个碳原子的二价桥连基团,R³和R⁵各自独立为具有至多30个碳原子的二价烃桥连基团,在链中任选包含一个或更多个氧和/或氮原子,例如具有1-8个碳原子的直链或支链亚烷基,例如-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂-C(CH₃)-CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-等,R⁴各自独立为烷基,n为1-20,且优选为6-12。

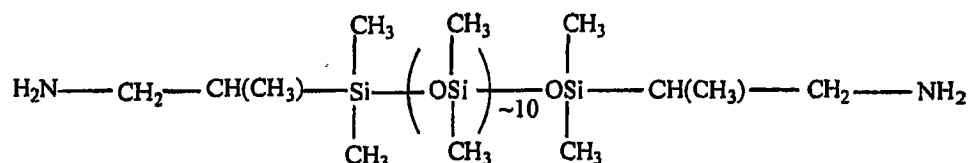
[0088] 这些和类似的含铵的有机基聚硅氧烷可通过已知和常规的方法制得,例如在如美国专利5,026,890中所述的硅氢化催化剂(例如含铂硅氢化催化剂)存在下,通过烯属胺

(例如烯丙胺)与具有 Si-H 键的聚二有机基硅氧烷反应制得,该专利的全部内容通过参考并入本申请。

[0089] 用于制备本文的含胺的有机基聚硅氧烷的具体的含胺的有机基聚硅氧烷包括以下工业混合物:



[0091]



[0092] 任选本文的可固化的组合物还可含有透气性小于交联的二有机基聚硅氧烷的透气性的至少一种固体聚合物(e)。合适的聚合物包括聚乙烯类,例如低密度聚乙烯(LDPE)、极低密度聚乙烯(VLDPE)、线型低密度聚乙烯(LLDPE)和高密度聚乙烯(HDPE);聚丙烯(PP)、聚异丁烯(PIB)、聚乙酸乙烯酯(PVAc)、聚乙烯醇(PVoH)、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚酯例如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、二醇改性的聚对苯二甲酸乙二酯(PETG);聚氯乙烯(PVC)、聚偏二氯乙烯、聚偏二氟乙烯、热塑性聚氨酯(TPU)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚氟乙烯(PVF)、聚酰胺(尼龙)、聚甲基戊烯、聚酰亚胺(PI)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚醚醚酮(PEEK)、聚砜、聚醚砜、乙烯-氯三氟乙烯共聚物、聚四氟乙烯(PTFE)、乙酸钠纤维素、乙酸钠丁酸纤维素、塑化聚氯乙烯、离聚物(Surtyn)、聚苯硫醚(PPS)、苯乙烯-马来酸酐共聚物、改性聚苯醚(PPO)等及其混合物。

[0093] 任选的聚合物本质上也可以是弹性的,实例包括,但不限于乙丙橡胶(EPDM)、聚丁二烯、聚氯丁二烯、聚异戊二烯、聚氨酯(TPU)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS)、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SEEBS)、聚甲基苯基硅氧烷(PMPS)等。

[0094] 这些任选的聚合物可以单独或者结合或者以共聚物形式共混,例如聚碳酸酯-ABS共混物、聚碳酸酯聚酯共混物、接枝聚合物,例如硅烷接枝的聚乙烯和硅烷接枝的聚氨酯。

[0095] 在本发明的一种实施方案中,所述可固化的组合物含有选自以下的聚合物:低密度聚乙烯(LDPE)、极低密度聚乙烯(VLDPE)、线型低密度聚乙烯(LLDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)及其混合物。在本发明的另一实施方案中,所述可固化的组合物具有选自以下的聚合物:低密度聚乙烯(LDPE)、极低密度聚乙烯(VLDPE)、线型低密度聚乙烯(LLDPE)及其混合物。在本发明的又一实施方案中,任选的聚合物为线型低密度聚乙烯(LLDPE)。

[0096] 除了无机-有机纳米复合组分(d)以外,所述可固化的密封剂组合物还可含有一种或多种其他填料。本文使用的合适的其他填料包括经化合物例如硬脂酸或硬脂酸酯处理的沉淀和胶态碳酸钙;增强二氧化硅,例如热解法二氧化硅、沉淀二氧化硅、硅胶和疏水化二氧化硅和硅胶;粉碎的和研磨的石英、氧化铝、氢氧化铝、氢氧化钛、硅藻土、氧化铁、炭

黑、石墨、云母、滑石等及其混合物。

[0097] 本发明的可固化的密封剂组合物还可包括一种或多种烷氧基硅烷作为助粘剂。可用的助粘剂包括 N-2-氨基乙基-3-氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨丙基三甲氧基硅烷、氨丙基三甲氧基硅烷、双- γ -(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、N-苯基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷、三氨基官能的三甲氧基硅烷、 γ -氨丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -氨丙基甲基二乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基氨丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基乙基二甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧乙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧基环己基)丙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧基环己基)乙基甲基二甲氧基硅烷、异氰酸丙酯基三乙氧基硅烷、异氰酸丙酯基甲基二甲氧基硅烷、 β -氰基乙基三甲氧基硅烷、 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、4-氨基-3,3-二甲基丁基三甲氧基硅烷和 N-乙基-3-三甲氧基甲硅烷基-2-甲基丙胺等。在一种实施方案中,助粘剂可为 n-2-氨基乙基-3-氨丙基三甲氧基硅烷和 1,3,5-三(三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯的组合。

[0098] 本发明的组合物还可包括一种或多种非离子表面活性剂,例如聚乙二醇、聚丙二醇、乙氧化蓖麻油、油酸乙氧化物、烷基酚乙氧化物、环氧乙烷(EO)与环氧丙烷(PO)的共聚物、有机硅与聚醚的共聚物(有机硅聚醚共聚物)、有机硅和环氧乙烷与环氧丙烷共聚物的共聚物及其混合物。

[0099] 本发明的可固化的组合物还包括已知和常规量的常规用于 RTC 含有机硅的组合物的其他组分,例如着色剂、颜料、增塑剂、抗氧化剂、UV 稳定剂、生物杀灭剂等,条件是这些组分不影响经固化的组合物所需的性能。

[0100] 硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷、交联剂、交联催化剂、有机纳米粘土、比交联的二有机基聚硅氧烷透气性低的任选的固体聚合物、不同于有机纳米粘土的任选的填料、任选的助粘剂和任选的离子表面活性剂的量可在宽范围内变化,且优选可从下表所示的范围内选择。本文的可固化的组合物含有用量当然会提高其气体阻挡性能的无机-有机纳米复合材料。

[0101] 表一 本发明的可固化的组合物的各种组分的量(wt%)的范围

[0102]

可固化的组合物的各组分	第一范围	第二范围	第三范围
硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷	50-99	70-99	80-85
交联剂	0.1-10	0.3-5	0.5-1.5
交联催化剂	0.001-1	0.003-0.5	0.005-0.2
无机-有机纳米复合材料	0.1-50	10-30	15-20
比交联的二有机基聚硅氧烷透气性低的固体聚合物	0-50	5-40	10-35
不同于无机-有机纳米复合材料的填料	0-90	5-60	10-40
硅烷助粘剂	0-20	0.1-10	0.5-2
离子表面活性剂	0-10	0.1-5	0.5-0.75

[0103] 本文的可固化的组合物可通过本领域众所周知的方法制得,例如在湿气存在下,熔体共混、挤出共混、溶液共混、干混、在 Banbury 混合机中共混等,以提供基本上均匀的混

合物。

[0104] 优选可通过使各组分在转鼓或其他物理共混设备内接触,接着在挤出机内熔体共混,实现二有机基聚硅氧烷聚合物与聚合物的共混方法。或者,可在挤出机、Brabender 或任何其他熔体共混设备内直接熔体共混各组分。

[0105] 通过以下非限定性实施例来说明本发明。

[0106] 对比实施例 1 和实施例 1-2

[0107] 如下制备本发明的无机-有机纳米复合材料:首先将 10g 氨丙基封端的硅氧烷 (" GAP10 ",硅氧烷长度为 10,得自 GE Silicones, Waterford, USA) 放置在 100ml 单颈圆底烧瓶中,并加入 4ml 甲醇(得自 Merck)。在搅拌下非常缓慢地加入 2.2ml 浓盐酸。继续搅拌 10 分钟。将 900ml 水加至 2000ml 配备冷凝器和顶部机械搅拌器的三颈圆底烧瓶中。在搅拌下(搅拌速率为约 250rpm)非常缓慢地将 18g Cloisite Na⁺(天然蒙脱土,得自 Southern ClayProducts)粘土加至水中。随后将氯化铵溶液(如上制备)非常缓慢地加至粘土-水混合物中。将该混合物搅拌 1 小时,静置过夜。通过 Buckner 漏斗过滤该混合物,制得的固体用 800ml 甲醇浆化,搅拌 20 分钟,随后将混合物过滤。将固体在 80℃的烘箱中干燥约 50 小时。

[0108] 为了形成 2.5wt%的纳米复合材料,将 224.25g OMCTS(八甲基环四硅氧烷)和 5.75g GAP10 改性粘土(以上制备的无机-有机纳米复合材料)引入到配有顶部搅拌器和冷凝器的三颈圆底烧瓶内。在 250rpm 下,在环境温度下搅拌该混合物 6 小时。继续搅拌下将温度升至 175℃。在反应容器内通过隔膜加入在 1ml 水内的 0.3g CsOH。15 分钟后,开始 OMCTS 的聚合,随后加入 0.5ml 水,5 分钟后再加入 0.5ml 水。继续加热搅拌 1 小时,随后加入 0.1ml 磷酸用于中和。30 分钟后测量反应混合物的 pH。再继续搅拌加热 30 分钟,再次测量反应混合物的 pH,以确保完成中和。于 175℃下进行环状物(cyclics)的蒸馏,随后将混合物冷却至室温。

[0109] 对 5wt% GAP10 改性粘土遵照同样的工序。

[0110] 对 2.5wt%和 5wt%(参见表 1)GAP10 的改性粘土(如上所述制备)进行原位聚合反应。随后使用含有不同量的粘土的原位聚合物,如下所述制备固化片材:使用手动共混器将原位硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷(PDMS), (Silanol5000,标称粘度为 5000cs 的硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷,和 Silanol50,000,标称粘度为 50,000cs 的硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷,二者均获自 Gelest, Inc.)、GAP10 改性粘土制剂与 NPS(硅酸正丙酯,获自 Gelest, Inc.)交联剂和增溶的 DBTO(增溶的二丁锡氧化物,获自 GE silicones, Waterford, USA) 催化剂混合 5-7 分钟,真空除去气泡。随后将混合物倒入 Teflon 片材成型模具中并在环境条件(25℃和 50%湿度)下保持 24 小时。24 小时后将部分固化的片材从模具中取出,在环境温度下保持 7 天以便完全固化。

[0111] 表 1

[0112]

	克数	Wt% NPS	Wt% DBTO
对比实施例 1	50	2	1.2
实施例 1: 含有 2.5wt%改性粘	50	2	1.2

[0113]

土的原位硅烷醇

实施例 2: 含有 5wt%改性粘	50	2	1.2
-------------------	----	---	-----

土的原位硅烷醇

[0114] 使用透气率装置,测量氩气的透气率。如前面实施例所述使用透气率装置测量氩气透气率。在 100psi 压力和 25℃ 的温度下,基于可变体积法进行测量。在相同的条件下重复测量 2-3 次,以确保其可再现性。

[0115] 对比实施例 1 和实施例 1 与 2 透气率数据图示于图 1。

[0116] 对比实施例 2 和实施例 3

[0117] 通过以下方法制备实施例 3(参见表 2):混合 45 克 PDMS 和 5 克 GAP10 改性粘土(如上所述制备),进行类似的原位聚合反应,其方法是使用手动共混器与 2wt% NPS 和 1.2wt% DBTO 混合 5-7 分钟,真空除去气泡。将共混物各自倒入 Teflon 的片材成型模具中并在环境条件(25℃和 50%湿度)下保持 24 小时以部分固化 PDMS 组分。24 小时后将部分固化的片材从模具中取出,在环境温度下保持 7 天以便完全固化。

[0118] 表 2

	克数	Wt% NPS	Wt% DBTO
[0119] 对比实施例 2: 硅烷醇混合物	50	2	1.2
实施例 3: 含有 5wt%改性粘土的 原位硅烷醇	50	2	1.2

[0120] 使用在前面实施例中的透气率装置,测量氩气的透气率。该测量基于在 100psi 的压力和 25℃ 的温度下的变量-体积方法。在相同的条件下,重复测量 2-3 次,以便确保其可再现性。

[0121] 对比实施例 2 和实施例 3 的透气率数据图示于图 2。

[0122] 对比实施例 3 与实施例 4 和 5

[0123] 通过将 15g 十八烷基二甲基(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)氯化铵(获自 Gelest, Inc.)加入 100ml 烧杯内,并缓慢地添加 50ml 甲醇(获自 Merck),制备实施例 4 和 5 的无机-有机纳米复合材料。将 30g Cloisite15A("C-15A",一种用 125 毫当量的二甲基脱氢牛油氯化铵/100g 获自 Southern Clay Products 的粘土进行改性的蒙脱石粘土)粘土非常缓慢地加入到含有水:甲醇溶液(1:3 之比,3.5L)并配有顶部机械搅拌器的 5 升烧杯内,所述搅拌器在约 400rpm 下搅拌该混合物。搅拌继续 12 小时。然后非常缓慢地添加十八烷基二甲基(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)氯化铵(如上所述制备)。搅拌混合物 3 小时。之后,通过布氏漏斗过滤该混合物,并采用水:甲醇(1:3)的溶液浆化所得固体数次,之后再次过滤。在烘箱内,在 80℃ 下干燥该固体约 50 小时。

[0124] 随后使用上述共混物,如下所述制备固化片材:使用手动混合器将 PDMS-甲硅烷基丙基改性粘土制剂与表 3 所列的 NPS 和 DBTO 混合 5-7 分钟,真空除去气泡。将共混物各自倒入 Teflon 的片材成型模具中并在环境条件(25℃和 50%湿度)下保持 24 小时,以部分固化 PDMS 组分。24 小时后将部分固化的片材从模具中取出,在环境温度下保持 7 天以便完全固化。

[0125] 表 3

	克数	Wt% NPS	Wt% DBTO
[0126] 对比实施例 3: 硅烷醇混合物	50	2	1.2
实施例 4: 含有 5phr 甲硅烷基 丙基改性粘土的硅烷醇混合物	50	2	1.2
实施例 5: 含有 10phr 甲硅烷基 丙基改性粘土的硅烷醇混合物	50	2	1.2

[0127] 使用在前面实施例中的透气率装置,测量氩气的透气率。该测量基于在 100psi 的压力和 25℃ 的温度下的变量-体积方法。在相同的条件下,重复测量 2-3 次,以便确保其可再现性。

[0128] 对比实施例 3 与实施例 4 和 5 的透气率数据图示于图 3。

[0129] 透气率数据图示于图 1、2 和 3。如数据所示,本发明的经固化的密封剂组合物的氩气透气率(图 1 的实施例 1 和 2,图 2 的实施例 3,及图 3 的实施例 4 和 5)显著低于在本发明范围外的经固化的密封剂(分别见图 1-3 的对比实施例 1-3)。总之,对比实施例 1、2 和 3 的密封剂组合物的氩气透气率系数超过 950 巴雷,而说明本发明的密封剂组合物的实施例 1-3、4 和 5 的氩气透气率系数不超过 875 巴雷,且在一些情况下,还低于该氩气透气率系数水平(具体参见实施例 2、4 和 5)。

[0130] 尽管详细说明并描述了本发明的优选实施方案,但例如组分、材料和参数的各种更改对于本领域的技术人员来说是显而易见的,且意图在所附的权利要求中涵盖落在本发明范围内的所有这些更改与变化。

氩气透气率系数, 以巴雷计

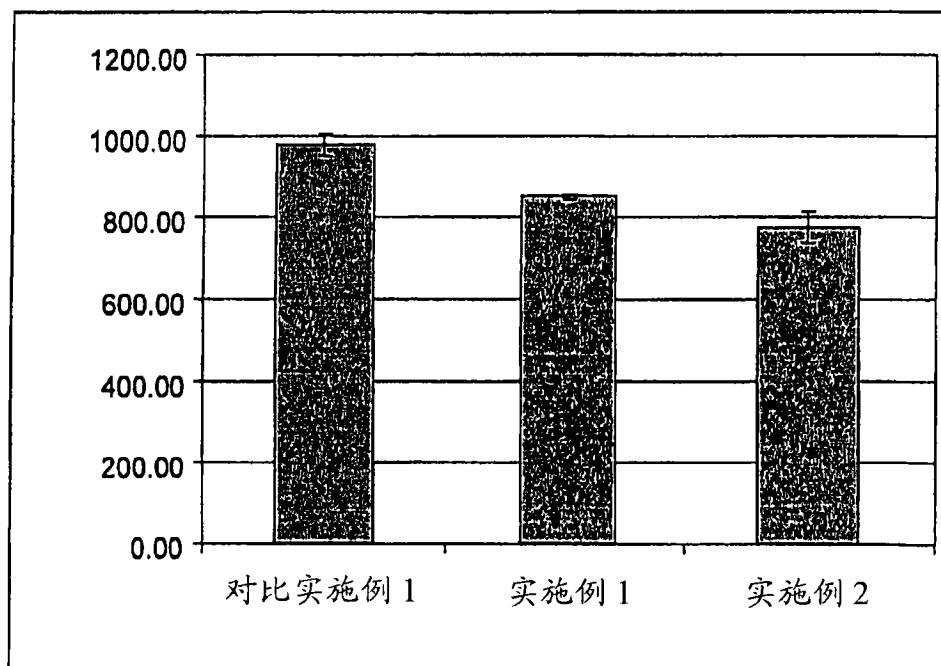


图 1

氩气透气率系数, 以巴雷计

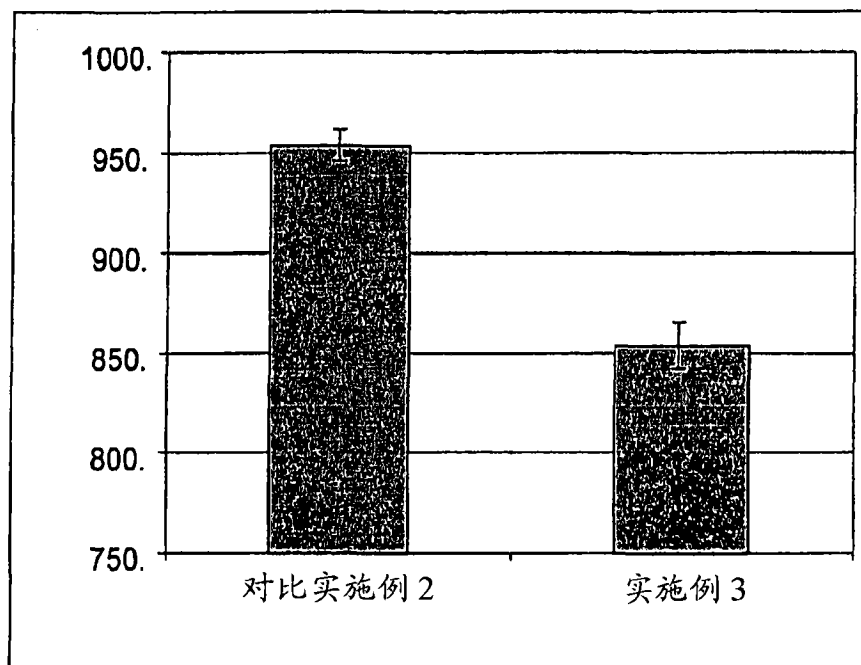


图 2

氩气透气率系数, 以巴雷计

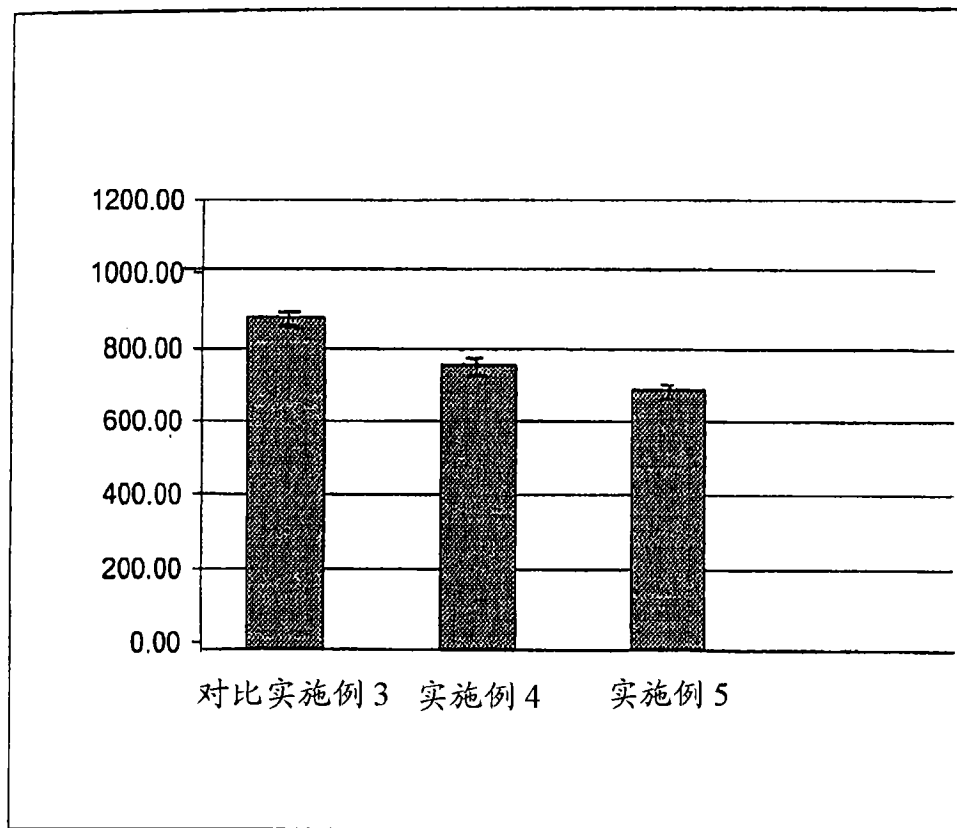


图 3