



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 105492501 B

(45) 授权公告日 2021. 05. 07

(21) 申请号 201480034177.1	(72) 发明人 斯塔凡·图里森 乔纳斯·莫德尔 克里斯特·图里森
(22) 申请日 2014.05.02	
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 105492501 A	(74) 专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事 务所(普通合伙) 11201 代理人 宋融冰
(43) 申请公布日 2016.04.13	
(30) 优先权数据 1308072.6 2013.05.03 GB	(51) Int.Cl. C08G 77/56 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2015.12.15	(56) 对比文件 US 2012329896 A1,2012.12.27 WO 2013023174 A1,2013.02.14 CN 101111564 A,2008.01.23
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/EP2014/059019 2014.05.02	审查员 孟帅
(87) PCT国际申请的公布数据 W02014/177710 EN 2014.11.06	
(73) 专利权人 瑞典三角洲公司 地址 瑞典哈尔姆斯塔德	权利要求书3页 说明书33页 附图2页

(54) 发明名称  
交联的硅氧烷基聚合物组合物

(57) 摘要  
一种包含至少一个共价交联的硅氧烷基聚  
合物簇的聚合物组合物,所述簇进一步被硼化合  
物交联,其中硼的浓度在0.005-0.160重量%的  
范围内。

1. 一种复合材料, 包含:

至少2体积%的包含至少一个共价交联的硅氧烷基聚合物簇的聚合物组合物, 所述簇进一步被硼化合物交联; 和

至少1体积%的颗粒或颗粒状材料,

其中硼的浓度在0.005-0.160重量%的范围内, 并且所述复合材料不具有永久的平衡形状,

其中所述复合材料在大于1秒的时间段内为粘性的, 并且其中所述复合材料能够重新形成不同的形状,

其中所述硅氧烷基聚合物簇在与硼进一步交联之前包含浓度相当于每克簇1-100 $\mu\text{mol}$  [OH]的羟基部分。

2. 根据权利要求1所述的复合材料, 其中所述簇在与硼进一步交联之前每个簇平均包含多于一个羟基部分。

3. 根据权利要求1所述的复合材料, 其中所述簇内的支化点之间的平均分子量在4-80kD的范围内。

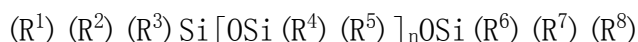
4. 根据权利要求1所述的复合材料, 其中所述簇在与硼进一步交联之前包含平均浓度对应于每个羟基部分10-1000kD聚合物簇的羟基部分。

5. 根据权利要求1所述的复合材料, 其中所述簇包含至少一种直链或支链硅氧烷基聚合物, 其中在交联形成所述簇之前, 所述聚合物平均每个分子包含多于一个羟基部分。

6. 根据权利要求1所述的复合材料, 其中所述簇包含至少一种硅氧烷基聚合物, 其中在交联形成所述簇之前, 所述聚合物包含浓度相当于每克聚合物20-2000 $\mu\text{mol}$  [OH]的羟基部分和/或包含平均浓度对应于每个羟基部分0.5-50kD聚合物的羟基部分。

7. 根据权利要求1所述的复合材料, 其中所述簇包含与至少一种含甲硅烷氧基的化合物共价交联的至少一种硅氧烷基聚合物。

8. 根据权利要求5至7中任一项所述的复合材料, 其中在共价交联之前所述硅氧烷基聚合物具有以下结构:



其中n是整数; 并且

其中 $R^1$ - $R^8$ 中的每一个可以相同或不同并独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、乙烯基和羟基; 并且

其中 $R^1$ - $R^8$ 中的至少一个为羟基。

9. 根据权利要求8所述的复合材料, 其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 和 $R^8$ 中的至少一个为羟基。

10. 根据权利要求5至7中任一项所述的复合材料, 其中所述硅氧烷基聚合物选自聚二苯基硅氧烷、聚二丙基硅氧烷、聚二丁基硅氧烷、聚二乙基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷及其羟基官能化化合物。

11. 根据权利要求7所述的复合材料, 其中所述含甲硅烷氧基的化合物选自乙酰氧基硅烷、肟基硅烷、烷氧基硅烷、异丙烯氧基硅烷、酰胺基硅烷、氨基硅烷、氨氧基硅烷和被这些基团中的至少一个官能化的硅氧烷基聚合物。

12. 根据权利要求7所述的复合材料, 其中所述含甲硅烷氧基的化合物选自四乙酰氧基硅烷、三乙酰氧基甲基硅烷、三乙酰氧基乙基硅烷、硅酸四乙酯、乙酰氧基官能化聚二甲基

硅氧烷和烷氧基官能化聚二甲基硅氧烷。

13. 根据权利要求1所述的复合材料,其中所述硼化合物选自硼酸三乙酯、三氧化二硼、七氧四硼酸二钠、四硼酸二钠和硼酸。

14. 根据权利要求1所述的复合材料,其中所述聚合物组合物中硼的浓度低于0.12重量%。

15. 根据权利要求1所述的复合材料,其包含至少两种硅氧烷基聚合物,其每一种与至少一种含甲硅烷氧基的化合物共价交联。

16. 根据权利要求15所述的复合材料,其中所述含甲硅烷氧基的化合物针对每种硅氧烷基聚合物独立地进行选择并且可以相同或不同。

17. 根据权利要求1所述的复合材料,其中由所述聚合物组合物形成的0.4g球从2m的高度落到平坦玻璃表面上时弹跳到至少20cm的高度。

18. 根据权利要求1所述的复合材料,其包含1-75体积%的所述颗粒或颗粒状材料。

19. 根据权利要求1所述的复合材料,其中所述颗粒或颗粒状材料具有0.02-0.5mm的平均粒度。

20. 根据权利要求1所述的复合材料,其中所述颗粒或颗粒状材料选自硼硅酸盐玻璃珠,砂土,研磨大理石,聚合物粒料或球,煤胞,塑料、陶瓷或玻璃微球,或这些材料的混合物。

21. 根据权利要求1所述的复合材料,其还包含至少一种选自软化剂、增塑剂、润滑剂、颜料和着色剂的添加剂。

22. 根据权利要求1所述的复合材料,其中所述共价交联的硅氧烷基聚合物簇是通过使硅氧烷基聚合物与含甲硅烷氧基的化合物反应直到粘度从低于或为约1Pas的值增至至少5倍的值而形成的。

23. 根据权利要求1所述复合材料,还包含按所述复合材料的重量计总共以10重量%的最大值存在的添加剂。

24. 一种制造任一项前述权利要求1至23所述的复合材料的方法,所述方法包括以下步骤:

(i) 使至少一种硅氧烷基聚合物与含甲硅烷氧基的交联剂反应以形成共价交联;

(ii) 使所述共价交联的聚合物与硼化合物反应;和 (iii) 添加颗粒材料。

25. 一种制造根据任一项前述权利要求1至23所述的复合材料的方法,所述方法包括以下步骤:

(i) 使至少一种硅氧烷基聚合物与含甲硅烷氧基的交联剂反应以形成共价交联;

(ii) 添加硼硅酸盐颗粒材料;以及

(iii) 调节混合物的pH。

26. 根据权利要求25所述的方法,其中在步骤(iii)中,使用酸调节所述pH。

27. 根据权利要求24或25所述的方法,其中步骤(i)在20-200°C范围内的温度下进行。

28. 根据权利要求24或25所述的方法,其中步骤(i)具有5分钟至5小时范围内的反应持续时间。

29. 根据权利要求24或25所述的方法,其中步骤(i)是在所有羟基部分均被消耗掉之前终止的缩合反应。

30. 根据权利要求24或25所述的方法, 其中步骤(i)中含甲硅烷氧基的交联剂与硅氧烷基聚合物的比率在0.7:1至1.30:1的范围内。

31. 根据权利要求24或25所述的方法, 其中所述含甲硅烷氧基的交联剂为三官能的和/或所述硅氧烷基聚合物为OH封端的。

32. 根据权利要求24或25所述的方法, 其中所述硅氧烷基聚合物在步骤(i)之前每个分子平均包含多于一个羟基部分。

33. 根据权利要求24或25所述的方法, 其中所述硅氧烷基聚合物每个分子包含至少一个可水解基团。

34. 根据权利要求33所述的方法, 其中所述可水解基团在步骤(i)之后水解。

35. 根据权利要求33所述的方法, 其中所述可水解基团选自酰胺基团和酯基团。

36. 根据权利要求24所述的方法, 其中步骤(ii)在5-200°C范围内的温度下进行。

37. 根据权利要求24所述的方法, 其中步骤(ii)具有5秒至1小时范围内的反应持续时间。

38. 一种复合材料, 其可通过根据权利要求24至37中任一项所述的方法获得。

## 交联的硅氧烷基聚合物组合物

### 发明领域

[0001] 本发明涉及特征在于低硼含量的含硅聚合物组合物。这些组合物具有例如称为弹跳粘土、弹性油泥或弹性橡皮泥的一类物质的性质。本发明还涉及一种复合材料,其包含含硅聚合物组合物并且还包含颗粒或颗粒状材料,该材料的量在从低添加到使得颗粒或颗粒状材料形成复合材料的绝大部分体积的添加的范围内。本发明还涉及产生含硅聚合物组合物和复合材料的方法。还提供了包含本发明的组合物或由本发明的组合物组成的材料。

### [0002] 发明背景

[0003] 基于经由含硼化合物而交联的羟基封端聚二甲基硅氧烷的材料已发现了广泛的用途并且可在各种专利和专利申请中找到。这些材料的应用范围从机动车行业(例如,作为谐振阻尼器)到治疗和康复用途,再到用作儿童玩具。它们还被用于家庭并由业余爱好者用于从各种表面清除污物,以及在喷涂时用作掩蔽介质。

[0004] US 2,541,851代表了该领域的早期工作并描述了包括焦硼酸、硼酸酐、硼酸、硼砂和硼酸水解酯的各种硼化合物与具有两个已被水解的可水解基团的二甲基硅化合物形成固体、弹性产品的用途。另一种材料在US 5,607,993中进行了描述,该专利公开了所谓的弹跳粘土。该弹跳粘土包含一定比例的具有填料功能的粒子,其目的在于降低粘土产品的密度。另一种已知的材料在WO 2008/020800 A1中进行了描述,该专利公开了具有基于硅酮的粘结剂的颗粒或颗粒状材料,该粘结剂作为涂层设置在粒子或粒料上。

[0005] 然而,最近已得出结论,含硼化合物可对人体健康造成不利影响。此类化合物因此在欧盟现在被归类为生殖毒性的,并且以下含硼化合物已被添加到欧洲化学品管理局(ECHA)候选物列表:三氧化二硼(CAS:1303-86-2)、水合七氧四硼酸二钠(CAS:12267-73-1)、硼酸(CAS:10043-35-3,11113-50-1)、无水四硼酸二钠(CAS:1303-96-4,1330-43-4,12179-04-3)。

[0006] 如果该列表上的物质以高于0.1重量%的浓度存在于产品中,则该产品将受到某些限制并且供应商将对其安全使用承担义务。由于一些产品物质可能难以经由普通的分析技术进行分析,因此有用的是重新计算在硼的相应量方面的限值。硼含量的元素分析通常可直截了当地执行。

[0007] 0.1重量%的三氧化二硼(CAS:1303-86-2)、水合七氧四硼酸二钠(CAS:12267-73-1)、硼酸(CAS:10043-35-3,11113-50-1)、无水四硼酸二钠(CAS:1303-96-4,1330-43-4,12179-04-3)分别对应于0.031重量%、0.020重量%、0.017重量%、0.021重量%的硼。

[0008] 此外,根据欧洲玩具安全指令(2009/48/EC),硼在某些产品类别中不允许超过0.03重量%,并在某些其它产品类别中不允许超过0.12重量%。总之,重新计算成硼,最严格的限值(硼酸)对应于0.017重量%的硼。

[0009] 这些限值大大阻碍了基于经由含硼化合物而交联的羟基封端聚二甲基硅氧烷的材料在许多应用中的用途,并且将它们用途排除在其它应用之外,因为硼水平过高。例如,US 2,541,851声称按聚合二甲基硅氧烷的重量计硼化合物在5-25重量%之间的工作范围,并且US 3,177,176声称1-10重量%。

[0010] 因此,非常关注发现一种含硅组合物,其硼含量可满足法规,即,低于规定的量,同时维持当前用于本领域的化合物的所需性质。

[0011] 制造所有特征在于硼含量超出新法规范围的现有技术复合材料的各种方式是技术人员已知的。通常,方法涉及将混合物“烹煮”若干小时。在烹煮操作期间,在混合物上方展开氮气层以防止挥发物燃烧或爆炸。然而,保留挥发物可产生无法展示出必需物理性质的产品,例如,具有不够的强度和/或回弹能力。

[0012] US 4,371,493描述了一种基于二甲基硅橡胶(dimethyl silicone gum)的方法,据声称其导致较低的排斥频率。然而,该方法还需要加热到150-260℃维持若干小时,并添加4-15重量%范围内的硼化合物,其高于新欧洲法规所允许的量。

[0013] US 3,177,176描述了优选的是首先在低粘度状态下混合所有组分,然后升温到90-250℃之间,直到存在粘度的突然大幅增加。硼化合物的工作范围在1-10重量%之间,其同样明显高于新欧洲法规所允许的量。

[0014] US2012/0329896公开了一种方法,其包括向聚有机硅氧烷添加低水平的含硼交联剂以形成硼硅酮化合物,使所得的组合物与硅氧烷交联剂交联,以及将所得的混合物固化形成粘弹性硅酮橡胶组合物。然而,其中所述的组合物具有永久的平衡形状,这意味着它们在变形后将回到平衡形状。此外,此类组合物的固化时间为若干天的时间段。

[0015] 之前已知的制造方法的另一个一般性缺点是在完成反应前需要过度加热和延长的反应时间。如果能以受控和便利的方式引发粘度的增加,则将是一个巨大的优势。还将期望的是在方法开始不久之后即出现粘度的增加,此外还无需过度加热。

[0016] 发明概述

[0017] 本发明涉及开发新的聚合物组合物、包含所述组合物的复合材料及其制备和使用方法。

[0018] 从第一方面看,本发明因此提供一种包含至少一个共价交联的硅氧烷基聚合物簇的聚合物组合物,所述聚合物簇进一步被硼化合物交联,其中硼的浓度在0.005-0.160重量%的范围内。优选地,所述簇在与硼交联之前可每个分子平均包含多于一个羟基部分,优选地至少两个羟基部分。所述簇内的支化点之间的平均分子量优选地可在4-80kD,更优选地在8-40kD的范围内。

[0019] 在一个实施方案中,适用于本发明的所有方面,所述簇在与硼进一步交联之前可包含浓度相当于每克簇1-100 $\mu\text{mol}$  [OH],优选地每克簇5-50 $\mu\text{mol}$  [OH]的羟基部分。优选地,所述簇在与硼交联之前可包含平均浓度对应于每个羟基部分10-1000kD聚合物簇的羟基部分。

[0020] 优选地,所述聚合物簇可包含至少一种共价交联的直链或支链硅氧烷基聚合物。优选地,所述硅氧烷基聚合物在共价交联之前可每个分子平均包含多于一个羟基部分,优选地至少两个羟基部分,诸如至少三个羟基部分。

[0021] 在一个实施方案中,所述聚合物簇可具有23℃下10与2000Pas之间,优选地50与1000Pas之间的剪切粘度,所有的均在10s<sup>-1</sup>的剪切速率下测量。在又一个实施方案中,所述聚合物簇在从1Hz至10Hz的整个剪切速率范围内,优选地在从0.1Hz至30Hz的整个范围内(23℃下)可具有大于其弹性模量(G')的剪切模量(G'')。

[0022] 在一个实施方案中,适用于本发明的所有方面,所述硅氧烷基聚合物在共价交联

形成所述簇之前可包含浓度相当于每克聚合物20–2000 $\mu\text{mol}$  [OH]的羟基部分,和/或可包含平均浓度对应于每个羟基部分0.5–50kD聚合物的羟基部分。

[0023] 在一个优选的实施方案中,适用于本发明的所有方面,所述聚合物簇可包含与至少一种含甲硅烷氧基的化合物共价交联的至少一种硅氧烷基聚合物。

[0024] 优选的是,在共价交联之前,所述硅氧烷基聚合物具有以下结构:

[0025]  $(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)\text{Si}[\text{OSi}(\text{R}^4)(\text{R}^5)]_n\text{OSi}(\text{R}^6)(\text{R}^7)(\text{R}^8)$

[0026] 其中n是整数并优选地可在30–1000,更优选地在40–650,特别优选地在约50至约500的范围内;并且

[0027] 其中 $\text{R}^1$ – $\text{R}^8$ 中的每一个可以相同或不同并独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、乙烯基和羟基,优选地氢、甲基、乙烯基和羟基,特别是甲基和羟基;并且

[0028] 其中 $\text{R}^1$ – $\text{R}^8$ 中的至少一个为羟基,优选地至少两个为羟基。更优选地, $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 和 $\text{R}^8$ 中的至少一个为羟基。在一个优选的实施方案中,适用于本发明的所有方面, $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 和 $\text{R}^3$ 中的至少一个,以及 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 和 $\text{R}^8$ 中的至少一个为羟基。

[0029] 例如,所述硅氧烷基聚合物可选自聚二苯基硅氧烷、聚二丁基硅氧烷、聚二丙基硅氧烷、聚二丁基硅氧烷、聚二乙基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷及其羟基官能化化合物,优选地选自聚二甲基硅氧烷及其羟基官能化化合物。优选的是,羟基官能化化合物包含至少一个末端羟基基团。

[0030] 优选地,含甲硅烷氧基的化合物可选自乙酰氧基硅烷、肟基硅烷、烷氧基硅烷、异丙烯氧基硅烷、酰胺基硅烷、氨基硅烷、氨氧基硅烷和被这些基团中的至少一个官能化的硅氧烷基聚合物,优选地选自乙酰氧基硅烷、烷氧基硅烷、乙酰氧基官能化聚合物和烷氧基官能化硅氧烷基聚合物。更优选地,所述含甲硅烷氧基的化合物选自四乙酰氧基硅烷、三乙酰氧基甲基硅烷、三乙酰氧基乙基硅烷、硅酸四乙酯、乙酰氧基官能化聚二甲基硅氧烷和烷氧基官能化聚二甲基硅氧烷。

[0031] 优选的是,硼化合物选自硼酸三乙酯、三氧化二硼、七氧四硼酸二钠、四硼酸二钠和硼酸。

[0032] 优选地,本发明的组合物具有低于0.12重量%,优选地低于0.03重量%,更优选地低于0.017重量%的硼浓度。例如在0.005–0.11重量%,优选地在0.010–0.016重量%的范围内。

[0033] 在一个方面,本发明的组合物可包含至少两种硅氧烷基聚合物,其每一种与至少一种含甲硅烷氧基的化合物共价交联。含甲硅烷氧基的化合物可针对每种硅氧烷基聚合物独立地选择并且可以相同或不同。

[0034] 优选的是,在所有方面和实施方案中,本发明的组合物具有在20至80,优选地20至75,更优选地20至60范围内的肖氏00标度上的肖氏硬度。

[0035] 优选地,本发明的组合物在所有方面和实施方案中弹跳。例如,由其形成的0.4g球从2m的高度落到平坦玻璃表面上时弹跳到至少20cm的高度。

[0036] 从另一方面看,本发明还提供包含本发明的聚合物组合物的复合材料。优选地,本发明的复合材料可包含至少2体积%的根据本发明的聚合物组合物,优选地2–99体积%。

[0037] 在适用于本发明所有方面的一个优选的实施方案中,所述复合材料还可以包含至少1体积%,例如1–98体积%的颗粒或颗粒状材料。

[0038] 在一个实施方案中,所述复合材料可包含至少80体积%的所述颗粒或颗粒状材料,例如80-98体积%,优选88-95体积%。

[0039] 在同样优选的又一个实施方案中,所述复合材料可包含低于80体积%的颗粒或颗粒状材料,优选地低于75体积%,更优选地低于50体积%。例如1-74体积%,优选地5-49体积%,例如10-40体积%。

[0040] 优选地,在所有实施方案中,所述颗粒或颗粒状材料具有在0.02-0.5mm,优选地0.05-0.25mm,诸如0.075-0.15mm范围内的平均粒度。

[0041] 优选的是,所述颗粒或颗粒状材料选自硼硅酸盐玻璃珠,砂土,研磨大理石,聚合物颗粒或球,煤胞,塑料、陶瓷或玻璃微球,或这些材料的混合物。

[0042] 在所有实施方案中,本发明的聚合物组合物或复合材料还可以包含至少一种选自软化剂、增塑剂、润滑剂、颜料和着色剂的添加剂。还可以添加诸如聚二醇或油酸的添加剂。

[0043] 优选地,此类添加剂可按聚合物组合物的重量计或按复合材料的重量计总共以10重量%的最大值存在。

[0044] 从又一方面看,本发明提供包含根据本发明的聚合物组合物或复合材料的弹性油泥或弹性橡皮泥。

[0045] 从另一方面看,本发明提供制造本发明的聚合物组合物和复合材料的方法。

[0046] 在一个方面,本发明提供一种制造聚合物组合物或复合材料的方法,其包括以下步骤:

[0047] (i) 使至少一种硅氧烷基聚合物与含甲硅烷氧基的交联剂反应以形成共价交联;

[0048] (ii) 使共价交联的聚合物与硼化合物反应;

[0049] 并且任选地

[0050] (iii) 添加颗粒材料。

[0051] 在另一个方面,本发明提供一种制造复合材料的方法,所述方法包括以下步骤:

[0052] (i) 使至少一种硅氧烷基聚合物与含甲硅烷氧基的交联剂反应以形成共价交联;

[0053] (ii) 添加硼硅酸盐颗粒材料;以及

[0054] (iii) 调节混合物的pH。

[0055] 调节混合物的pH可使用优选地选自羧酸和HCl,更优选地选自HCl的酸进行。

[0056] 在适用于本发明所有方面的一个优选的实施方案中,步骤(i)可在20-200°C,优选地20-150°C范围内,例如130°C,更优选地在20-100°C,例如60-90°C范围内的温度下进行。优选地,步骤(i)可具有5分钟至5小时,更优选地约15-90分钟,例如30-60分钟范围内的反应持续时间。

[0057] 优选地,步骤(i)可以为在所有羟基部分均被消耗掉之前终止的缩合反应。

[0058] 在适用于本发明所有方面的一个优选的实施方案中,步骤(i)中含甲硅烷氧基的交联剂与硅氧烷基聚合物的比率可以为0.7:1至1.30:1,优选地0.8:1至1,2:1,诸如0.9:1至1.1:1范围内,特别是约1:1的摩尔比。优选地,所述含甲硅烷氧基的交联剂可以为三官能的和/或所述硅氧烷基聚合物可以为OH封端的。

[0059] 优选地,所述硅氧烷基聚合物在步骤(i)之前每个分子平均包含多于一个羟基部分,优选地至少两个羟基部分。

[0060] 作为另外一种选择或除此之外,所述硅氧烷基聚合物可优选地每个分子包含至少



一个可水解基团。优选地,此类可水解基团可以在步骤(i)之后优选地在酸水解条件下水解。通常,合适的可水解基团可选自酰胺基团和酯基团。

[0061] 优选地,步骤(ii)可在5-200℃,优选地10-150℃范围内,更优选地在20-80℃范围内,例如约50℃的温度下进行。优选地,步骤(ii)可具有5秒至1小时,优选地约30秒至10分钟,例如1-5分钟范围内的反应持续时间。

[0062] 优选地,本发明的方法提供具有0.005-0.160重量%范围内的硼浓度的聚合物组合物和/或复合材料。

[0063] 优选的是,颗粒材料形成通过本发明的方法所产生的复合材料的1-98体积%。

[0064] 在一个实施方案中,所产生的复合材料可包含至少80体积%的颗粒或颗粒状材料,例如80-98体积%,优选88-95体积%。

[0065] 在同样优选的又一个实施方案中,所产生的复合材料可包含低于80体积%的颗粒或颗粒状材料,优选地低于75体积%,更优选地低于50体积%。例如1-74体积%,优选地5-49体积%,例如10-40体积%。

[0066] 本发明的方法可提供根据本发明的具有本文所公开和描述的特征的聚合物组合物和/或复合材料。

[0067] 从又一方面看,本发明提供一种可通过本发明的方法获得的聚合物组合物或复合材料。

[0068] 从再一方面看,本发明提供共价交联的用途,其用于降低聚合物组合物或复合材料,优选地如本文所定义的聚合物组合物或复合材料中的硼含量。

[0069] 在又一个方面,本发明提供共价交联的硅氧烷基聚合物在提供具有降低的硼含量的聚合物组合物或复合材料中的用途,优选地其中所述聚合物、聚合物组合物和复合材料如本文所定义。所述组合物和/或复合材料优选地具有如本文所述的性质,例如在弹跳和/或粘度方面。

[0070] 发明详述

[0071] 本发明的多个方面和实施方案在下文进行详细描述和定义。在描述本发明的优选实施方案或方面的情况下,既单独地也与本发明的任何和所有其它优选实施方案和/或方面相结合地公开这些优选实施方案或方面。例如,如果将组分A、B、C和D公开为组合物的组分,并且还公开其优选的实施方案A1、B1、C1和D1,则也公开了包含A、B、C、D、A1、B1、C1和D1的任何和所有组合及排列的组合物。

[0072] 交联

[0073] 交联在合成聚合物化学中用于指代“聚合物链的连接”。交联的程度和交联剂的特异性可以变化。在本发明中,存在两种不同类型的所需交联。

[0074] 对于称为弹跳粘土、弹性橡皮泥或弹性油泥的材料类别,存在一种熟知类型的交联,其通常在附接到各种基于硅氧烷的排列的羟基部分与硼化合物(诸如硼酸)之间形成。这些交联对于实现该类材料的必需物理性质必不可少。例如,在短时间尺度上表现出弹性性质,但在较长时间尺度上在重力下流动的能力。这种类型的交联在本文称为非永久的或动态的。此类交联可在通常由聚合物链上的羟基部分提供的“交联点”处形成。

[0075] 动态交联通常在硼化合物与硅氧烷基聚合物的羟基基团之间形成。

[0076] 与本发明相关的另一类型的交联的特征在于为共价的。此类交联在本文称为共价

交联或永久交联。这种类型的交联例如为包含羟基部分的基于聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 的结构与示例为乙酰氧基硅烷和烷氧基硅烷的交联剂之间的缩合反应的结果。

[0077] 传统上,弹性油泥基于经由硼酸而交联的羟基封端的PDMS,即含有经由硼而实现的动态交联。可以使用直链和支链PDMS,如例如在US 2,431,878中。不受理论的约束,据信这些材料必不可少的性质取决于基于硼的交联的动态特性。这些交联在短时间尺度上充当永久的键,但在较长的时间尺度上允许材料具有液体性质并在应力下流动,因为可以重新形成交联。通过硼酸实现的动态交联因此允许材料同时地为强内聚的、自我修复的并部分地具有流体样性质且因此在重力下流动。如名称所指出的那样,这些材料在较短的时间尺度上具有弹性性质并在落到硬质表面上时弹跳。然而,如上所讨论,这种类型的已知材料的硼含量高于新欧洲法规下所允许的含量。

[0078] 在理论上,可以提出本领域已知的降低材料硼含量的各种方式。例如:

[0079] i) 降低含硼化合物的量。然而,如实施例1中所示,单纯降低现有组合物中的硼含量只会导致含硼物质的含量足够低以满足法规标准之前必需性质即已丧失。

[0080] ii) 减少增加末端羟基基团之间的PDMS链长所需的交联点的数量,例如通过选择具有较高分子量的羟基封端的PDMS作为原料。在理论上,这将减少所需的含硼物质的量,因为交联点的数量取决于附接到PDMS链的羟基基团的浓度。然而,同样的是,材料在硼含量足够低之前即已丧失其所需的性质,如实施例2中所展示。

[0081] iii) 通过添加无活性的填充材料而增加材料的总重量。然而,同样的是,材料在含硼物质的含量足够低之前即已丧失必需的性质。例如参见实施例3。

[0082] 本发明人已令人惊讶地发现,可能提供具有显著降低的硼含量同时维持所需物理性质的材料。因此,根据本发明的包含共价交联的硅氧烷基聚合物簇(随后与硼交联以提供动态交联)可满足法规要求并维持所需的性质。

[0083] 在硅氧烷基聚合物簇中所引入的共价交联不具有表征硼与羟基部分之间的交联(例如,硼酸与羟基封端PDMS之间的交联)的动态性质。

[0084] 不受理论的约束,据信,共价交联的硅氧烷基聚合物簇包含部分共价键合的网络,而剩余的羟基基团形成共价键合的网络的功能部分。剩余的羟基基团因此至少部分地可发生传统的交联并经由含硼物质形成动态交联。

[0085] 硅氧烷基聚合物簇

[0086] 适于本发明的聚合物组合物的硅氧烷基聚合物簇(本文也称为“簇”或“聚合物簇”)可通过多种方法获得。例如,簇可通过硅酮(聚硅氧烷)的主要单元的反应而形成。硅酮是低聚物或聚合物,其中硅原子经由氧而连接并且其中硅原子具有一个或多个有机取代基。硅酮主链因此包含交替的Si-O-Si键合。硅酮化学中分子结构的多样性源于各种结构单元可加以组合的许多不同方式。

[0087] 结构单元被命名为M(在链末端的一官能结构单元)、D(在链内的二官能直链结构单元)、T(具有三维支化的三官能结构单元)和Q(具有四维支化的四官能结构单元)。由D单元(二官能结构部分)构成的硅酮或聚硅氧烷可以是直链的或环状的,而T和Q单元的组合可产生高度支化的网络结构。支链聚硅氧烷可包含M、D和T单元的组合。

[0088] 通常,适于本发明的聚合物组合物的硅氧烷基聚合物簇可通过硅氧烷基聚合物(聚硅氧烷)的共价交联而形成。经由缩合反应与含甲硅烷氧基的化合物交联、自由基交联

以及Pt催化的含乙烯基的硅氧烷基聚合物之间的反应是获得合适的共价交联的硅氧烷基聚合物簇的典型方法的实例。

[0089] US 2,568,672例如公开了过氧化物诱发的自由基交联。过氧化物可以是乙烯基特异性的(DTBP、DTBPH、DCB)或非特异性的(TBB、DBP、DCLBP)。前者与乙烯基基团反应,而后者还攻击甲基基团。

[0090] 合适的共价交联方法的其它实例包括:

[0091] -加成固化(或硅氢加成),其通常可以基于Pt催化的烯基聚硅氧烷与Si-H低聚硅氧烷(交联剂)之间的反应-本文的实施例8基于类似的脱氢缩合,其中当Si-H与Si-OH反应时释放出氢气;

[0092] -缩合固化,如在本文的若干实施例中所用;

[0093] -用硫对富含乙烯基基团的聚硅氧烷进行硫化;

[0094] -辐射诱发的固化;

[0095] -光引发的固化,其需要在聚硅氧烷中或在可以光引发的引发剂中的发色团。

[0096] 共价交联的硅氧烷基聚合物簇可通过加成固化、缩合固化、硫化、辐射诱发的固化和/或光引发的固化中的一种或多种而提供。优选地,可将缩合固化和/或加成固化用于制备硅氧烷基聚合物簇。

[0097] 根据本发明的共价交联的硅氧烷基聚合物簇包含至少一个支化点。支化点在本文定义为硅氧烷基聚合物链或分支的接合点,即,至少三条链或分支优选地通过共价交联而连接在一起所处的点。例如,硅氧烷基聚合物簇可平均包含至少两个支化点,诸如3-10个支化点,例如4、5或6个支化点。

[0098] 典型的硅氧烷基聚合物簇在所述簇内的支化点之间的平均分子量可在4-80kD的范围内,例如,在15-60kD的范围内。5-50kD的范围,诸如8-40kD,可以是优选的。

[0099] 根据本发明的硅氧烷基聚合物簇可每个簇平均包含多于一个羟基部分,优选地每个簇至少两个羟基部分。例如,合适的簇可包含至少三个羟基部分。

[0100] 在一个实施方案中,适用于本发明的所有方面,所述聚合物簇在与硼进一步交联之前可包含浓度相当于每克簇1-100 $\mu\text{mol}$  [OH],优选地每克簇5-50 $\mu\text{mol}$  [OH]的羟基部分。

[0101] 优选地,所述簇在与硼交联之前可包含平均浓度对应于每个羟基部分10-1000kD聚合物簇的羟基部分。例如,每个羟基部分50-500kD聚合物簇。

[0102] 硅氧烷基聚合物

[0103] 优选地,所述聚合物簇可包含至少一种直链或支链硅氧烷基聚合物。优选地,所述硅氧烷基聚合物在交联形成所述簇之前可每个分子平均包含多于一个羟基部分,优选地至少两个羟基部分,诸如至少三个羟基部分。

[0104] 在一个实施方案中,适用于本发明的所有方面,所述硅氧烷基聚合物在交联形成所述簇之前可包含浓度相当于每克聚合物20-2000 $\mu\text{mol}$  [OH]的羟基部分,和/或可包含平均浓度对应于每个羟基部分0.5-50kD聚合物簇的羟基部分。

[0105] 优选地,羟基部分的浓度可在每克聚合物22-500 $\mu\text{mol}$  [OH],例如每克聚合物25-250 $\mu\text{mol}$  [OH]的范围内,和/或羟基部分的平均浓度对应于每个羟基部分2-45kD聚合物,例如每个羟基部分4-40kD聚合物。

[0106] 优选地,合适的硅氧烷基聚合物可具有2kD至100kD范围内的数均分子量( $M_N$ )。更

优选地,  $M_N$ 可在3kD至50kD,例如4kD至40kD,优选地10-25kD,诸如约15-20kD的范围内。

[0107] 合适的硅氧烷基聚合物在交联之前通常可具有20℃下0.025-20Pas (25-20000cP),优选地20℃下0.100-18Pas (100-18000cP)范围内的粘度。

[0108] 在交联之前,合适的聚合物通常每个分子平均包含多于一个羟基部分,优选地每个分子至少两个羟基部分。合适的聚合物可被-OH部分封端,和/或可包含非末端-OH基团。

[0109] 优选地,合适的直链硅氧烷基聚合物在交联之前可具有以下结构:

[0110]  $(R^1)(R^2)(R^3)Si[OSi(R^4)(R^5)]_nOSi(R^6)(R^7)(R^8)$

[0111] 其中n是整数并优选地在30-1000的范围内,并且其中 $R^1$ - $R^8$ 中的每一个可以相同或不同并独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、乙烯基、三氟丙基和羟基,其中 $R^1$ - $R^8$ 中的至少一个为羟基。

[0112] 典型的支链硅氧烷基聚合物在交联之前可具有下式:

[0113]  $(R^1)(R^2)(R^3)Si[OSi(R^4)(R^5)]_{n-x}[OSi(R^{4'}) (R^{5'})]_xOSi(R^6)(R^7)(R^8)$

[0114] 其中n是整数并优选地在30-1000的范围内,并且x是整数并优选地在1-20的范围内。式 $[OSi(R^{4'}) (R^{5'})]$ 的单元可在聚合物主链中相邻和/或可夹杂有式 $[OSi(R^4)(R^5)]$ 的单元。优选地,每个 $[OSi(R^{4'}) (R^{5'})]$ 单元被至少一个 $[OSi(R^4)(R^5)]$ 单元,更优选地被1-500个 $[OSi(R^4)(R^5)]$ 单元,例如被1-50个 $[OSi(R^4)(R^5)]$ 单元分开。 $R^1$ - $R^8$ 中的每一个可以相同或不同并独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、乙烯基、三氟丙基和羟基。 $R^1$ - $R^8$ 中的至少一个为羟基。 $R^{4'}$ 和 $R^{5'}$ 中的至少一个为聚合物链,另一个选自氢、甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、乙烯基、三氟丙基和羟基,优选地氢和甲基。优选地, $R^{4'}$ 和 $R^{5'}$ 中的至少一个为具有式 $[OSi(R^4)(R^5)]$ 的重复单元的聚合物链,其中 $R^4$ 和 $R^5$ 如之前所定义。

[0115] 在一个实施方案中,适用于本发明的所有方面,支链硅氧烷基聚合物在交联之前可具有下式:

[0116]  $(R^1)(R^2)(R^3)Si\{[OSi(R^4)(R^5)]_p[OSi(R^{4'}) (R^{5'})]\}_qOSi(R^6)(R^7)(R^8)$

[0117] 其中q为整数并优选地在1-20的范围内,并且p具有等于 $[(30-1000)/q]$ 的平均值。 $R^1$ - $R^8$ 中的每一个可以相同或不同并独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、乙烯基、三氟丙基和羟基。 $R^1$ - $R^8$ 中的至少一个为羟基。 $R^{4'}$ 和 $R^{5'}$ 中的至少一个为聚合物链,另一个选自氢、甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、乙烯基、三氟丙基和羟基,优选地氢和甲基。优选地, $R^{4'}$ 和 $R^{5'}$ 中的至少一个为具有式 $[OSi(R^4)(R^5)]$ 的重复单元的聚合物链,其中 $R^4$ 和 $R^5$ 如之前所定义。

[0118] 优选的是,n在40-650,特别是约50至约500的范围内。

[0119] 对于支链硅氧烷基聚合物,优选的是,x可在5-10的范围内。

[0120] 优选的是, $R^1$ - $R^8$ 中的每一个可独立地选自氢、甲基、乙烯基和羟基,优选地甲基和羟基。 $R^1$ - $R^8$ 中的至少一个为羟基,优选地至少两个为羟基。

[0121] 在一个优选的实施方案中,适用于本发明的所有方面, $R^4$ 和 $R^5$ 为甲基。

[0122] 优选地, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 和 $R^8$ 中的至少一个为羟基。

[0123] 在适用于本发明所有方面的一个优选的实施方案中, $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 中的至少一个,和/或 $R^6$ 、 $R^7$ 和 $R^8$ 中的至少一个为羟基。

[0124] 优选地,所述硅氧烷基聚合物可选自聚二苯基硅氧烷、聚二丁基硅氧烷、聚二丙基硅氧烷、聚二丁基硅氧烷、聚二乙基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷及其羟基官能化化合物,优选

地选自聚二甲基硅氧烷及其羟基官能化化合物。

[0125] 在适用于本发明所有方面的一个优选的实施方案中,硅氧烷基聚合物可以为包含至少一个末端羟基基团和/或至少一个羟基侧基的直链或支链聚二甲基硅氧烷。例如, $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 中的至少一个,和/或 $R^6$ 、 $R^7$ 和 $R^8$ 中的至少一个为羟基,并且此外 $R^4$ 和 $R^5$ 中的至少一个为羟基。

[0126] 任何特征在于具有羟基官能团(其至少部分地可经由含硼物质而发生交联)的基于硅氧烷基的分子排列均可以为功能性的以产生本发明的组合物。在适用于本发明所有方面的一个优选的实施方案中,硅氧烷基聚合物为被至少一个羟基基团封端的直链PDMS。

[0127] 作为另外一种选择或除此之外,官能团可以为就在经由含硼物质发生交联之前被水解的可水解基团。优选地,与含甲硅烷氧基的化合物共价交联的硅氧烷基聚合物代替至少一个羟基基团或除了至少一个羟基基团外包含至少一个可水解基团。

[0128] 聚合物组合物的性质可受用作原料的硅氧烷基聚合物的特性的影响。例如,具有短链或相对于烷基取代基而言高水平的羟基取代基的羟基封端硅氧烷基聚合物可导致相对硬且内聚的或有时易碎的最终产品。长链羟基封端硅氧烷基聚合物,或具有相对于烷基取代基而言低水平的羟基取代基的硅氧烷基聚合物可导致相对软且有时发粘的最终产品。

[0129] 在适用于本发明所有方面的一个实施方案中,可以使用长链和短链硅氧烷基聚合物的混合物。例如,至少一种其中n在300-500范围内的聚合物与至少一种其中n在30-150范围内的聚合物相结合。

[0130] 作为另外一种选择或除此之外,在一个同样优选的实施方案中,适用于本发明的所有方面,可以使用中链聚合物的混合物,诸如至少两种n值在150-300范围内的聚合物。例如,至少一种其中n在170-230范围内的聚合物与至少一种其中n在230-290范围内的聚合物相结合,诸如其中n为约200的一种聚合物和其中n为约270的另一种聚合物。

[0131] 所述聚合物组合物可包含至少两种如上所示的硅氧烷基聚合物,其每一种与至少一种含甲硅烷氧基的化合物共价交联。含甲硅烷氧基的化合物可针对每种硅氧烷基聚合物独立地选择并且可以相同或不同。优选地,所述聚合物组合物可包含长链和短链硅氧烷基聚合物的混合物,例如至少一种长链硅氧烷基聚合物和至少一种短链硅氧烷基聚合物。作为另外一种选择或除此之外,并且同样优选地,所述聚合物组合物可以包含或还包含中链硅氧烷基聚合物的混合物。

[0132] 含甲硅烷氧基的化合物

[0133] 可以使用各种产生共价交联的含甲硅烷氧基的化合物。含甲硅烷氧基的化合物必须能够与硅氧烷基聚合物形成共价交联,如本文所定义。含甲硅烷氧基的化合物在本文也被称为含甲硅烷氧基的交联剂。

[0134] 硅氧烷基聚合物和含甲硅烷氧基的化合物的优选组合的特征在于:与仅可形成具有羟基末端的直链聚硅氧烷结构的组合相对,能够形成具有羟基官能团的至少部分的网络或支链结构。

[0135] 在适用于本发明所有方面的一个优选的实施方案中,含甲硅烷氧基的化合物可以为三官能的或四官能的。

[0136] 合适的充当共价交联剂的含甲硅烷氧基的化合物的示例可以为含甲硅烷氧基的低分子量化合物(乙酰氧基硅烷和烷氧基硅烷,诸如四乙酰氧基硅烷、三乙酰氧基甲基硅

烷、三乙酰氧基乙基硅烷或硅酸四乙酯), 或为具有较高分子量的含甲硅烷氧基的化合物(诸如具有乙酰氧基或烷氧基官能团的PDMS)。

[0137] 优选地, 含甲硅烷氧基的化合物选自乙酰氧基硅烷、烷氧基硅烷、乙酰氧基官能化硅氧烷基聚合物和烷氧基官能化硅氧烷基聚合物。

[0138] 更优选地, 含甲硅烷氧基的化合物选自四乙酰氧基硅烷、三乙酰氧基甲基硅烷、三乙酰氧基乙基硅烷、硅酸四乙酯、乙酰氧基官能化聚二甲基硅烷和烷氧基官能化聚二甲基硅氧烷。

[0139] 硅氧烷基聚合物与含甲硅烷氧基的化合物之间的交联优选地经由缩合反应发生。

[0140] 在本文的实例中, 已将由Wacker Chemie AG以商品名WACKER®交联剂ES 23供应的三乙酰氧基乙基硅烷用作含甲硅烷氧基的交联剂。该交联剂是三官能的并与羟基封端的PDMS的羟基基团在缩合反应中反应, 释放出乙酸。

[0141] 优选地, 可将约0.5-15重量%, 例如约0.9重量%或约3.9重量%, 优选地1-10重量%, 例如2-5重量%, 诸如约4重量%的含甲硅烷氧基的化合物用于形成共价交联的硅氧烷基聚合物。优选地, 含甲硅烷氧基的化合物的量可足以提供这样的共价交联的硅氧烷基聚合物, 其具有适当浓度的羟基基团以获得聚合物组合物中的所需性质, 而所需的硼浓度较低。例如, 足以提供如本文所定义的具有一定浓度的羟基部分的交联聚合物簇。

[0142] 当硅氧烷基聚合物与含甲硅烷氧基的化合物之间的共价交联程度接近可用于经由硼交联而进一步加工的阶段时的指标可通过粘度的陡增来指示。例如, 粘度可从低于或为约1Pas的值增至至少5倍的值, 例如10倍以上。

[0143] 优选地, 含甲硅烷氧基的化合物与硅氧烷基聚合物的比率可对应于0.7:1至1.30:1, 优选地0.8:1至1.2:1, 诸如0.9:1至1.1:1范围内的含甲硅烷氧基的化合物:硅氧烷基聚合物摩尔比。约1:1的比率是特别优选的。

[0144] 优选地, 含甲硅烷氧基的化合物:硅氧烷基聚合物的摩尔比可对应于:与硅氧烷基聚合物上的交联基团(例如, 羟基基团)相比, 含甲硅烷氧基的化合物上的交联官能团约50%理论过量。例如, 可存在约30-70%, 优选地约40-60%的过量。

[0145] 硼化合物

[0146] 硼化合物必须能够与共价交联的硅氧烷基聚合物形成动态交联, 如本文所定义。

[0147] 优选地, 硼化合物选自硼酸三乙酯、三氧化二硼、七氧四硼酸二钠、四硼酸二钠和硼酸。

[0148] 本发明的聚合物组合物中的硼浓度按总组合物的重量计在0.005-0.160重量%的范围内。优选地, 硼浓度低于0.12重量%, 优选地低于0.03重量%, 更优选地低于0.017重量%。硼含量的典型范围将例如在0.007-0.11重量%, 优选地0.010-0.016重量%的范围内。

[0149] 聚合物组合物

[0150] 本发明的聚合物组合物优选地具有如根据ISO-868使用肖氏00硬度计测得的在20至80范围内的肖氏硬度。

[0151] 聚合物组合物的粘度通常可高于其制备中所用的硅氧烷基聚合物、含甲硅烷氧基的化合物和含硼化合物的粘度。例如, 聚合物组合物的最终粘度在20°C下可在30-2000Pas (30000-2000000cP) 的范围内。根据本发明的典型聚合物组合物在20°C下具有与BASF Oppanol® B10N

相似的粘度。

[0152] 本发明的聚合物组合物本身可适于用作弹性油泥、弹性橡皮泥和/或弹跳粘土，即，无需添加颗粒或颗粒状材料或其它添加剂。通常，本发明的组合物在由其形成的0.4g球从2m的高度落到平坦玻璃表面上时可具有至少20cm，优选地至少35cm，更优选地至少50cm的弹跳高度。

[0153] 复合材料

[0154] 本发明提供包含如本文所定义的聚合物组合物的复合材料。

[0155] 优选地，所述复合材料包含至少2体积%的本发明的聚合物组合物，例如2-99体积%。

[0156] 优选地，所述复合材料还包含至少1体积%的颗粒或颗粒状材料，例如1-98体积%的颗粒或颗粒状材料。

[0157] 在一个实施方案中，适用于本发明的所有方面，所述复合材料可包含至少80体积%的颗粒或颗粒状材料，例如80-98体积%，优选88-95体积%。

[0158] 在又一个实施方案中，同样适用于本发明的所有方面，所述复合材料可包含低于80体积%的颗粒或颗粒状材料，优选地低于75体积%，更优选地低于50体积%。例如1-74体积%，优选地5-49体积%，例如10-40体积%。

[0159] 优选地，在所有实施方案中，所述颗粒或颗粒状材料具有0.02-0.5mm，0.05-0.35，更优选地0.075-0.35mm，例如0.10-0.15mm范围内的平均粒度。

[0160] 优选的是，所述颗粒或颗粒状材料选自硼硅酸盐玻璃珠，砂土，研磨大理石，聚合物粒料或球，煤胞，塑料、陶瓷或玻璃微球，或这些材料的混合物。

[0161] 在优选的实施方案中所含的粒子由天然砂土组成，该砂土以名称GA39销售。另一种合适的粒子为得自3M的K37，一种以合成方式产生的中空球形玻璃珠。另一种可用的粒子为SL 150，其由煤燃烧中与粉煤灰一起产生的所谓的煤胞组成。它们为白色或灰色的并为中空的。

[0162] 已用于实际试验的又一种颗粒材料是Mikroperl AF，其由完全圆的、实心玻璃球组成。优选的粒度为75至150 $\mu\text{m}$ 。它们是透明的，这可用于在最终材料组合物中实现令人感兴趣且吸引人的美学效果。本发明的聚合物组合物显示出与此类粒子极佳的粘附力，为此，不需要表面改性或底漆。

[0163] 在测试不同类型的粒子中，已观察到，完全圆的粒子增加组合物的面团性 (doughy property)，这意味着可使聚合物组合物更干燥，并且可减少对增塑剂的需要。

[0164] 可以添加产生纯粹美学效果的粒子，诸如云母粒子。可能需要表面改性以使聚合物组合物粘附到这些粒子。

[0165] 当颗粒或颗粒状材料形成复合材料的大部分体积时，本发明的聚合物组合物充当粘结剂，从而涂布粒子或粒料以使得这些粒子或粒料彼此粘附，但在许多地方在之间留下小的气穴。这些气穴可被定义为“空隙”，并且如果填料的体积%大于74体积%，则这可包括空隙和颗粒或颗粒状材料的合并体积。

[0166] 在本发明的聚合物组合物充当粘结剂，例如，颗粒或颗粒状材料形成复合材料的50体积%以上的实施方案中，其可在粒子或粒料上形成上述层，层厚处于0.1至10 $\mu\text{m}$ ，优选地0.5至5 $\mu\text{m}$ 且甚至更优选地1至2 $\mu\text{m}$ 的数量级内。该层厚足以允许粒子或粒料之间的粘附，

但仍不够大以致于涂布的粒子或粒料之间的间隙存在完全被聚合物组合物填满而使得复合材料的颗粒状结构丧失的风险。当粒子或粒料最终被聚合物组合物覆盖时,其应当如上所述具有使得高程度保持在粒子或粒料上的化学或物理性质。粒子或粒料的表面处理或改性可用于改善聚合物组合物与粒子或粒料表面的粘附力。

[0167] 聚合物组合物的另一个重要性质在于除了粒子或粒料外与周围环境的低粘着性,即低粘附力。通过此类方式,在处理复合材料时,粘结剂残余物将不会留在手、衣服、模具、工作表面等上。为了使复合材料保持其完整性且不会太容易碎裂,重要的是,聚合物组合物显示出良好水平的内部粘附力,并且足够软和柔韧以使得其作为易于处理、不杂乱的整体维持其内聚力。

[0168] 复合材料优选地显示出除了硅酮和硅橡胶外对可存在于其周围环境中的大多数其它表面的低粘附力。优选地,当使用时,复合材料不粘附到和涂到例如桌子和手上。复合材料的内部粘附力良好,这有助于其内部完整性及其不破碎性。复合材料的颗粒结构使得其处理令人愉快。

[0169] 添加剂

[0170] 还可以任选地将各种添加剂加到本发明的聚合物组合物或复合材料中以在某些方面改善或改变其性质。

[0171] 增塑剂充当聚合物组合物中所含的聚合物链之间的润滑剂,并向组合物赋予或向复合材料赋予更似面团的稠度。合适的增塑剂包括例如硬脂酸和油酸。

[0172] 可有利地使用诸如凡士林的减粘剂,其为半固相的高度粘稠的石蜡油。诸如聚二醇的二醇也可用于该目的。

[0173] 可添加各种颜料以便改变复合材料的颜色。

[0174] 在所有实施方案中,本发明的聚合物组合物或复合材料还可以包含至少一种优选地选自软化剂、减粘剂、增塑剂、润滑剂、颜料和着色剂的添加剂。还可以添加诸如聚二醇的添加剂,例如乙氧基化脂肪酸酯,或油酸。合适的添加剂包括单甘油酯,诸如单甘油乙酸酯,诸如作为“Soft&Safe”销售的。诸如辛基十二烷醇和Isofol20的醇也是合适的添加剂。也可添加硬脂酸。

[0175] 优选地,此类添加剂可按聚合物组合物的重量计或按复合材料的重量计总共以10重量%的最大值存在。

[0176] 弹性油泥或弹性橡皮泥

[0177] 本发明的聚合物组合物和复合材料优选地适于单独地或与如上示出的合适添加剂相结合而用作弹性油泥或弹性橡皮泥。油泥是本领域技术人员所熟悉的。在此上下文中,油泥意指在长时间尺度上表现出粘性性质但在短时间尺度上可显示出弹性性质的流体组合物。本发明的组合物在较长的时间长度(数秒至数分钟,例如在大于1秒,诸如超过1秒至10分钟或更长的时间段内)为粘性的并可重新形成不同的形状。一般来讲,本发明的组合物在较短时间尺度(特别是在短于1秒的时间段内,特别是在短于0.1秒的时间段内(例如,短于0.02秒,诸如0.02至0.0001秒)下为弹性的。通常,本发明的组合物在落到硬质表面上时将弹起并保持其形状,但在较长的时间尺度下将变形。诸如本发明的组合物的油泥具有以下性质:它们不具有永久的平衡形状,且在变形时将不会回到其原始形状。

[0178] 作为一般指示,在振荡剪切实验中,当弹性模量( $G'$ )超过粘性模量( $G''$ )时,这对应



于从粘性行为到弹性行为的转变。本发明的油泥将在低剪切速率下表现出粘性行为。在一个优选的实施方案中,本发明的油泥在低振荡剪切速率下表现出粘性行为,即,在低剪切速率(诸如低于 $1\text{s}^{-1}$ 或低于 $0.5\text{s}^{-1}$ )下 $G'' > G'$ 。

[0179]  $G'$ 、 $G''$ 和复数粘度通过流变仪以振荡剪切模式进行测量。剪切粘度通过流变仪以连续剪切模式作为剪切速率的函数进行测量。

[0180] 最终油泥的粘度应优选地超过 $10^2\text{Pas}$ ,诸如超过 $10^3\text{Pas}$ 。聚合物组合物和油泥以 $0.015\text{--}2\text{s}^{-1}$ 的剪切速率在连续剪切模式下测量时可具有低于 $10^8$ 或 $10^6\text{Pas}$ ,优选地低于 $10^5\text{Pas}$ 的粘度。当以 $0.015\text{--}2\text{s}^{-1}$ 的剪切速率测量时,优选的范围为 $10^2\text{--}10^6\text{Pas}$ ,特别是 $10^3\text{--}10^5\text{Pas}$ 。

[0181] 通常,对于本发明的聚合物组合物和油泥(以及所有适当的实施方案中),弹性行为的交变点(即,其中 $G' > G''$ )将通过1与20Hz,优选地1与10Hz之间范围内的振荡剪切速率发生。因此,在一个实施方案中,本发明的组合物(以及诸如油泥的其它实施方案)将在高于 $1\text{s}^{-1}$ ,特别是高于 $2\text{s}^{-1}$ ,尤其是高于 $10\text{s}^{-1}$ 的剪切速率下(例如,在2至 $10,000\text{s}^{-1}$ 下)显示出弹性行为( $G' > G''$ )。相应地,在一个实施方案中,本发明的组合物(以及诸如油泥的其它实施方案)将在低于 $1\text{s}^{-1}$ ,特别是低于 $0.5\text{s}^{-1}$ ,尤其是低于 $0.2\text{s}^{-1}$ 的剪切速率下(例如,在0.2至 $0.0001\text{s}^{-1}$ 下)显示出粘性行为( $G'' > G'$ )。除非另外规定,否则所有粘度和剪切参数均涉及在 $20\text{--}25^\circ\text{C}$ (例如 $23^\circ\text{C}$ )下的测量值。

[0182] 方法

[0183] 还提供了制造根据本发明的聚合物组合物的方法。

[0184] 在一个方面,提供一种制造聚合物组合物或复合材料的方法,所述方法包括以下步骤:

[0185] (i) 使至少一种硅氧烷基聚合物与含甲硅烷氧基的交联剂反应以形成共价交联;

[0186] (ii) 使共价交联的聚合物与硼化合物反应;

[0187] 并且任选地

[0188] (iii) 添加颗粒材料。

[0189] 在另一个方面,提供一种制造复合材料的方法,所述方法包括以下步骤:

[0190] (i) 使至少一种硅氧烷基聚合物与含甲硅烷氧基的交联剂反应以形成共价交联;

[0191] (ii) 添加硼硅酸盐颗粒材料;以及

[0192] (iii) 调节混合物的pH。

[0193] 在本发明的所有方面,优选的是,步骤(i)是在所有羟基部分均被消耗掉之前终止的缩合反应。

[0194] 本发明不限于通过使用被羟基基团封端的直链PDMS分子作为原料而获得的结构。任何特征在于具有羟基官能团(其至少部分地可经由含硼物质发生交联)的基于硅氧烷基的聚合物均将可以用作原料以产生本发明的组合物。作为另外一种选择或除此之外,官能团也可以为就在经由含硼物质发生交联之前被水解的可水解基团。

[0195] 步骤(i)中硅氧烷基聚合物和含甲硅烷氧基的化合物的反应通常可通过在 $20\text{--}200^\circ\text{C}$ ,例如 $20\text{--}150^\circ\text{C}$ 范围内,例如约 $130^\circ\text{C}$ 的温度下混合而实现。更优选地,该温度在 $20\text{--}100^\circ\text{C}$ ,例如 $60\text{--}90^\circ\text{C}$ 的范围内。

[0196] 步骤(i)通常可具有5分钟至5小时,优选地约15–90分钟,例如30–60分钟范围内的

反应持续时间。

[0197] 步骤(i)中含甲硅烷氧基的交联剂与硅氧烷基聚合物的比率优选地可对应于0.7:1至1.30:1,优选地0.8:1至1.2:1,诸如0.9:1至1.1:1范围内,特别是约1:1的含甲硅烷氧基的交联剂:硅氧烷基聚合物摩尔比。

[0198] 在一个优选的实施方案中,适用于本发明的所有方面,所述含甲硅烷氧基的交联剂为三官能的和/或所述硅氧烷基聚合物为OH封端的。

[0199] 优选地,所述硅氧烷基聚合物在步骤(i)之前每个分子平均包含多于一个羟基部分,优选地至少两个羟基部分。作为另外一种选择或除此之外,所述硅氧烷基聚合物可每个分子包含至少一个可水解基团。

[0200] 可水解基团当存在时可在步骤(i)之后水解以提供另外的羟基部分而用作步骤(ii)的交联点。优选地,所述水解可在酸水解条件下进行。

[0201] 合适的可水解基团可选自酰胺基团和酯基团。

[0202] 通常,在步骤(i)中形成的共价交联的硅氧烷基聚合物簇与步骤(ii)中的硼化合物之间的反应在5-200℃,优选地10-150℃的范围内,更优选地在20-80℃的范围内,例如50℃的温度下进行。

[0203] 优选地,步骤(ii)具有5秒至1小时,优选地约30秒至10分钟,例如1-5分钟范围内的反应持续时间。

[0204] 通常,硼化合物可按饱和水溶液的形式添加。合适的浓度可在1-10重量%的范围内,例如约5-6重量%,例如5.4重量%。经由硼发生的交联可通过混合(例如,通过连续搅拌)而实现。例如,可以使用硼酸的水溶液。

[0205] 步骤(ii)中升高的温度因水蒸发速率的增加而可有利地加速反应。

[0206] 在一个实施方案中,适用于本发明的所有方面,经由共价交联的硅氧烷基聚合物诸如PDMS上的羟基基团(例如,直链聚合物上的末端基团,直链或支链聚合物上的功能侧基,或共价键合的聚合物网络或其它相关排列上的官能团)发生的交联可在不直接添加含硼化学物质诸如硼酸的情况下实现。

[0207] 在该实施方案中,动态交联可通过调节材料的pH来活化基于硼硅酸盐的玻璃珠而引发。优选地,将pH调节到8以下,例如7.5以下。

[0208] 这使得能够实现便利的制造过程并且易于放大制备,因为混合可在低粘度状态下进行。混合之后,可在后期制备阶段通过pH调节而触发动态交联和粘度增加。此外,该交联反应快速,并且无需长时间过度加热。相反,在从用于pH调节的酸中简单蒸发残余的水后,获得具有弹性性质的高粘度材料。

[0209] 用于pH调节的合适的酸包括羧酸,诸如草酸,和HCl。优选地,可以使用HCl。酸可作为水溶液加到干燥材料中,可任选地对其进行捏合。

[0210] 通常,引发在步骤(i)中形成的共价交联的硅氧烷基聚合物簇与硼硅酸盐材料之间的反应的pH调节在接近室温下进行,例如在5-90℃,优选地10-80℃范围内,更优选地在20-70℃范围内,例如约50℃的温度。

[0211] 优选地,硼交联步骤具有5秒至1小时,优选地约30秒至10分钟,例如1-5分钟范围内的反应持续时间。

[0212] 本发明的方法提供如上所讨论的聚合物组合物和/或复合材料。优选地,所形成的

产品具有0.005-0.160重量%范围内的硼浓度。

[0213] 本发明还提供一种可通过本发明的方法获得的聚合物组合物或复合材料。

[0214] 优选的实施方案

[0215] 本文所述的优选实施方案适用于本发明的所有方面。

[0216] 通常,在第一步骤(步骤(i))中,使特征在于每个分子平均包含多于一个羟基基团的PDMS分子与含甲硅烷氧基的交联剂反应以形成共价交联。含甲硅烷氧基的交联剂的特征在于不含任何形式的硼,并且形成非动态性质的交联,即,共价交联。

[0217] 该材料然后经过第二阶段(步骤(ii)),其特征形成对于获得具有弹性橡皮泥的性质的产品很重要的动态交联。动态交联是附接到各种基于硅氧烷的分子排列的羟基部分与硼化合物之间的交联的结果,如已在上文概述。

[0218] 步骤(i)共价交联减少实现足够的动态交联以获得所需性质而需要的硼化合物的量。因此,以此方式,提供了新的材料,其满足新欧洲法规并且仍具有弹性橡皮泥的性质。

[0219] 最终材料的性质可受用作原料的含甲硅烷氧基的聚合物的特性的影响。例如,短链羟基封端的PDMS或相对于二甲基硅氧烷含量具有高羟基含量的PDMS可产生相对硬且内聚的或有时易碎的最终产品。长链羟基封端的PDMS或相对于二甲基硅氧烷含量具有低羟基含量的PDMS可产生相对软的并有时发粘的最终产品。操纵链长的能力可用于获得产品的某些性质。

[0220] 例如,可在实施例1和实施例2中比较 **WACKER®** 聚合物CDS 100(约4000道尔顿的分子量和约100cP的粘度,如由制造商Wacker Chemie AG给出)和 **WACKER®** 聚合物C 2T(约25000道尔顿的分子量和约2000cP的粘度,如由制造商Wacker Chemie AG给出)。长链和短链PDMS的混合物可以是有利的。

[0221] 可以使用各种产生共价交联的含甲硅烷氧基的化合物。PDMS和交联剂的优选组合的特征在于:与仅可形成具有羟基末端的直链PDMS结构的组合相对,能够形成具有羟基官能团的(部分)网络或支链结构。例如,用作交联剂的含甲硅烷氧基的化合物可形成与PDMS的两个以上,例如三个或更多个共价键。

[0222] 交联剂的示例可以为含甲硅烷氧基的低分子量化合物(烷氧基硅烷,诸如三乙酰氧基甲基硅烷、三乙酰氧基乙基硅烷或硅酸四乙酯)或为具有较高分子量的含甲硅烷氧基的化合物(诸如具有烷氧基官能团的PDMS)。

[0223] 在本文的实例中,已将由Wacker Chemie AG以商品名 **WACKER®** 交联剂ES 23供应的三乙酰氧基乙基硅烷用作含甲硅烷氧基的交联剂。该交联剂是三官能的并与羟基封端的PDMS的羟基基团在缩合反应中反应,释放出乙酸。

[0224] 约1重量%ES 23的量可适于交联 **WACKER®** 聚合物C 2T以便获得供进一步加工的网络。较低量的ES 23可得到具有过高浓度的羟基基团的网络,这消耗过多的硼酸而无法得到具有所需性质的产品,而较高量的ES 23可得到过硬而无法使用的共价网络。参见实施例4。

[0225] 当转化接近可用于进一步加工的阶段时的指标通过粘度的陡增来指示。

[0226] 对于C 2T,实验发现的重量比转化成药1:1的含甲硅烷氧基的化合物与硅氧烷基聚合物摩尔比(ES 23:C 2T),这对应于约50%的ES 23官能团相比PDMS羟基基团理论过量。

[0227] 以相同的方式,适量的ES 23与WACKER®聚合物CDS100、WACKER®聚合物CDS750(粘度约750cP)和WACKER®聚合物C 1T(粘度约750cP)对应于3.9重量%、1.5重量%和1.1重量%。

[0228] 不将例如硼酸的含硼化合物用于获得动态交联的最终交联反应,可以使用硼硅酸盐玻璃微球。在许多应用中,不管怎样均添加微球作为填料。

[0229] 这可使得能够经由诸如以下属于PDMS基结构的羟基基团形成交联:直链PDMS上的末端基团,直链或支链PDMS上的功能侧基,或共价键合的PDMS网络或其它相关排列上的官能团,而不用添加含硼化合物本身。

[0230] 在此类体系中,交联可通过调节材料的pH而实现。由于现在可以对聚合物组合物粘度的相关增加进行控制并延迟到随后的制备阶段,因此这使得可以实现制备方法中更大的控制和便利性并且易于放大制造。

[0231] 另一个优点在于:交联现在源于聚合物组合物中的位置并且源于基于硼硅酸盐的微球的表面。因此,无需特别注意将交联剂均匀分布在整個聚合物中,因为其已经经由微球(充当填料)和共价交联的硅氧烷基聚合物(其在pH调节和形成动态交联之前可具有相对低的粘度)的混合而完美分配。参见实施例5。

[0232] 当少量添加时,颗粒材料充当填料。然而,实例涵盖直至并包括占大部分体积的颗粒材料的范围。因此,聚合物组合物充当以其单独的薄层覆盖粒子的粘结剂。

[0233] 为了获得具有弹性油泥的预期性质并且硼酸含量低于欧洲化学品管理局(ECHA)候选物列表所规定的水平的最终产品,可将一定量的WACKER®聚合物CDS 100、WACKER®聚合物C 2T、软化剂和填料加到配方中。另据发现,有时可能有用的是混合共价交联的网络的不同制备物。参见实施例6。

[0234] 可任选地添加其它添加剂诸如填料、软化剂和降低产品粘着性的化学物质以获得具有所需性质的最终材料。具体地讲,本发明的油泥的性质通过添加聚二醇诸如乙氧基化脂肪酸酯而改善。参见实施例7。

[0235] 在以下非限制性实施例和附图中进一步阐释和描述本发明,其中:

[0236] 图1显示了弹性橡皮泥在23C在不同的剪切速率下的粘度。

[0237] 图2显示了弹性橡皮泥在不同的剪切速率下的弹性模量( $G'$ )和粘性模量( $G''$ )

[0238] 图3显示了聚合物簇(在添加硼之前)在不同的剪切速率下的粘度。

[0239] 图4显示了聚合物簇(在添加硼之前)在不同的剪切速率下的弹性模量( $G'$ )和粘性模量( $G''$ )

## 实施例

[0240] 实施例1.降低含硼化合物的量导致含硼物质的含量低于欧盟规定的水平之前很久所需性质即已丧失。按以下方式制备了一系列改变硼酸含量的弹性油泥:制备硼酸饱和水溶液,其在25℃下具有对应于5.4重量%的浓度。将饱和硼酸溶液与羟基封端的聚二甲基硅氧烷WACKER®聚合物CDS 100(约4000道尔顿的分子量和约100cP的粘度,如由制造商Wacker Chemie AG给出)混合。在混合物的连续搅拌期间蒸发水,并评价最终混合物的性质。通过将球(0.4g)从2m的高度落到平坦玻璃表面上评估弹跳性。表1显示了在对应于1.6

重量%的1:1 (硼酸:PDMS) 摩尔比以下观察到了性质的丧失。显然的是,在硼酸含量足够低之前很久,所需的性质即已丧失。

[0241] 表1.

[0242]

WACKER® 聚合物 CDS 100 (g)	粘结 剂 (体 积 %)	填料 (体 积 %)	空隙 (体 积 %)	饱和 硼酸 溶液 (g)	摩尔 比 硼酸: CDS 100	硼酸 (重 量 %)	硼 (重 量 %)	观察结 果	从 2m 弹起 (cm)
1	100	0	0	0.15	0.5:1	0.80	0.14	稀溶液 , 无明 显的粘 度增加	无
1	100	0	0	0.22	0.75:1	1.2	0.21	粘度略 微增加 - 粘度 像糖浆	无
1	100	0	0	0.29	1:1	1.6	0.28	与前一 样品相 比粘度	78

[0243]

								剧烈增加，但在重力下流动	
1	100	0	0	0.44	1.5:1	2.3	0.40	与前一样品相比粘度略微增加，但在重力下流动	80

[0244] 实施例2. 用作原料的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 链的分子量的增加导致含硼物质的含量足够低之前所需性质即已丧失。通过 **WACKER®** 聚合物 C 2 T (约25000道尔顿的分子量和约2000cP的粘度, 如由制造商Wacker Chemie AG给出) 如实施例1中所述而制备的一系列弹性油泥显示出基本性质在25000及以上的分子量已经丧失, 因为表2中的所有样品均无所需的性质。而硼酸的浓度高于欧盟规定的水平。

[0245] 表2.

[0246]

WACKER® 聚合物 C 2 T (g)	粘结 剂 (体 积 %)	填 料 (体 积 %)	空 隙 (体 积 %)	饱和硼 酸溶液 (g)	摩尔 比 硼酸: C 2 T	硼酸 (重 量 %)	硼 (重 量 %)	观察结 果	从 2m 弹起 (cm)
1	100	0	0	0.023	0.5:1	0.12	0.021	无明显的粘度增加	无
1	100	0	0	0.034	0.75:1	0.18	0.031	微弱的粘度增加 - 质	无

[0247]

								地软，但仍过于呈液态	
1	100	0	0	0.046	1:1	0.25	0.044	与前一样品相比略稠，但仍过于呈液态	无
1	100	0	0	0.069	1.5:1	0.37	0.065	与前一样品相比更稠，但仍过于呈液态	无
1	100	0	0	0.0923	2:1	0.49	0.086	与前一样品相比无明显的差异	无

[0248] 实施例3. 添加无活性填充材料导致含硼物质的含量足够低之前所需的性质即已丧失。一系列填料含量增加的弹性油泥显示出在高于40重量%的填料含量下性质丧失。所有样品均基于 WACKER® 聚合物CDS 100, 摩尔比为1:1 (硼酸:CDS 100), 并将亲水性无定形火成二氧化硅 WACKER® HDK® N20用作填料。如实施例1中所述制备油泥, 并通过捏合添加填料。有时将少量的乙醇用作加工液体, 其在随后的阶段蒸发。通过在有乙醇以及在没有乙醇的情况下制备样品, 据证实, 油泥的性质未受加工溶剂的使用的影响。表3显示了在硼酸含量足够低之前很久性质既已丧失。

[0249] 表3.

[0250]

弹性	WACKER®	粘结剂(重)	填料(重)	硼酸(重)	硼(重量)	观察结果	从 2m
----	---------	--------	-------	-------	-------	------	------

[0251]

油泥 (g)	HDK® N20 (g)	量%)	量%)	量%)	%)		弹起 (cm)
	-	100	0	1.6	0.28	可拉伸、 弹性的且 在重力下 流动。	78
3.5	0.5	87.5	12.5	1.4	0.24	与前一样 品相似， 但在重力 下的流动 较少。	102
1.75	0.46	79.2	20.8	1.32	0.23	似乎不在 重力下流 动。	100
0.348	0.154	69.3	30.7	1.22	0.21	硬且难以 再成形。 不在重力 下流动。	66
0.322	0.178	64.4	35.6	1.18	0.21	硬且难以 再成形。 不在重力 下流动。	50
1.19	0.81	59.4	40.6	1.14	0.20	易碎且粘 附力过低 。无法获 得均匀的 混合物。	-

[0252] 实施例4. 在交联羟基封端的PDMS与WACKER®交联剂ES 23的最终阶段期间陡增的粘度是供进一步加工的所需交联密度的指标。对于WACKER®聚合物C 2T, 在约0.9重量%ES 23的量下得到了这种粘度的陡增。较低量的ES 23得到具有(过)高浓度的羟基基团的网络, 其消耗过高量的硼酸而无法得到具有所需性质的产品, 而较高量的ES 23得到(过)硬且不太柔韧的基质而无法使用, 参见表4。以相同的方式, 适量的ES 23与WACKER®聚



合物CDS100、WACKER®聚合物CDS750和WACKER®聚合物C 1T对应于3.9重量%、1.5重量%和1.1重量%。

[0253] 表4.

[0254]

WACKER® 聚合物 C 2 T (g)	WACKER®交联剂 ES 23 (g)	ES 23 (重 量%)	摩尔 比 ES 23: C 2 T	在混合后约 15 小时观察到的 性质。在混合期间以及在反应 期间将样品保持在室温下。
20	0.10	0.50	0.53:1	粘度略微增加。
20	0.15	0.74	0.80:1	与前一样品相比粘度增加。当 将施加了样品的手指分开时出 现线状物。
20	0.20	0.99	1.07:1	粘度更高且更硬。与前一样品 相比出现了更多的线状物。
20	0.25	1.23	1.34:1	样品过硬而无实用性。
20	0.30	1.48	1.60:1	硬且无法使用。
20	0.18	0.90	0.96:1	该系列中最好的样品。

[0255] 实施例5. 不添加硼酸,而是使用硼硅酸盐玻璃微球填料 (3M™玻璃泡K37) 形成动态交联,可以获得具有弹性油泥所需性质的动态交联和最终产品。在第一阶段,便利地将粘结剂与填料在低粘度溶液中混合,之后通过添加盐酸而降低pH。添加HCl活化动态交联,粘结剂/材料的粘度剧烈增加并且实现弹性油泥的最终性质。从每克CDS 100具有0.38g K37的三个样品中,可以看出的是,在所添加的一定量的酸下,不存在性质的进一步获得,并将按K37的重量计约8重量%的HCl (30%) 用作标准添加。从表中可以得出结论:K37可代替硼酸的添加,此外得到便利的加工途径。

[0256] 表5.

[0257]

WACKER® 聚合物	3M™ 玻璃	硼酸表 观含量	硼表观 含量 (	粘结 剂 (	填料 (体	空隙 (体	HCl (30%)	观察结 果	从 2m
----------------	-----------	------------	-------------	-----------	----------	----------	--------------	----------	---------

[0258]

CDS 100 (g)	泡 K37 (g)	(重量 %) <sup>*</sup>	重量% ) <sup>*</sup>	体积 %) #)	积% ) <sup>#)</sup>	积% ) <sup>#)</sup>	(g)		弹起 (cm)
1.0	0.26	0.64 (0.80)	0.11 (0.14)	58.7	41.3	0	0.02	稀溶液，粘度微弱增加。	无
1.0	0.38	0.85 (1.2)	0.15 (0.21)	49.3	50.7	0	0.005	稀溶液，粘度微弱增加。	无
1.0	0.38	0.85 (1.2)	0.15 (0.21)	49.3	50.7	0	0.03	与前一样品相比粘度剧烈增加，但在重力下流动。	90
1.0	0.38	0.85 (1.2)	0.15 (0.21)	49.3	50.7	0	0.06	类似于前一样品并在重力下流动。	78
1.0	0.51	1.0 (1.6)	0.17 (0.28)	42.0	58.0	0	0.04	与前一样品相比粘度增加，在重力	110

[0259]

								下缓慢 流动。	
1.0	0.77	1.3 (2.3)	0.23 (0.40)	32.5	67.5	0	0.06	与前一 样品相 比粘度 增加， 似乎不 在重力 下流动 。	104
1.0	1.00	1.5 (3.0)	0.26 (0.52)	27.0	73.0	0	0.08	硬且不 在重力 下流动 。	88
1.0	1.42	1.8 (4.2)	0.31 (0.73)	19.3	74.0	6.7	0.11	类似于 前一样 品。硬 且不在 重力下 流动。	65
1.0	4.0	2.5 (11)	0.44 (1.92)	6.8	74.0	19.2	0.32	太硬且 易碎， 但添加 0.1 g 硬 脂酸作 为软化 剂得到 了具有 面团状	30

[0260]

								性质的 材料。	
--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--

[0261] \*)通过观察到含0.51g K37和1g CDS 100的样品具有与摩尔比为1:1 (硼酸:CDS 100)的表1中的样品类似的性质,1g K37似乎代替了0.5mmol硼酸。括号中的数涉及硼酸浓度,其计算基于粘结剂的重量并省去填料的重量。

[0262] #)在计算中通过使用0.37g/mL的K37密度并假定被K37填充的空间在密堆积中具有0.74的体积分数而估计。

[0263] 实施例6.为了获得具有弹性油泥的预期性质并且硼酸含量低于欧洲化学品管理局(ECHA)候选物列表所规定的水平的最终产品,将一定量的 WACKER®聚合物CDS 100和填料加到配方中。首先,使用上文概述的方法制备了五种不同的部分共价交联的网络,表6。然后将这些网络用于制备表7中的油泥。

[0264] 在表8中给出了具有极高体积含量粒子的制备物。这是为了证实基于硅酮的粘结剂可以以薄层作为涂层设置在为主要组分(按体积计)的粒子或粒料上。制备物具有面团状性质。

[0265] 表6.

混合物	WACKER® 聚合物(g)	WACKER® 交联剂 ES 23 (g)	摩尔比 ES 23: 聚合物	备注
A	C 2 T: 397	3.5	0.94:1	在 130℃下在混合期间制备。
[0266] B	CDS100: 384.5	15.4	0.68:1	在 130℃下在混合期间以两步制备。首先使
	C 2 T: 192.3	1.71	0.95:1	CDS100 与 ES23 反应, 然后添加 C 2 T 并与 ES23 反应。
C	CDS100: 384.5	15.4	0.68:1	在 130℃下在混合期间制备。
D	CDS750: 197	3.0	0.97:1	在 130℃下在混合期间制备。
[0267] E	C 1 T: 197.8	2.2	0.95:1	在 130℃下在混合期间制备。

[0268] 表7.

[0269]

粘结剂		填料						软化剂				
混合物 (g)	WACKER® 聚合物 (g)	3M™ K37 (g)	实心玻璃球 (53-106 微米), Boudminerals Ltd (g)	饱和硼酸溶液 (g)	粘结剂 (体积 %) <sup>#)</sup>	填料 (体积 %) <sup>#)</sup>	空隙 (体积 %) <sup>#)</sup>	硬脂酸 (g)	硼酸表观含量 (重量 %) <sup>*)</sup>	硼表观含量 (重量 %) <sup>*)</sup>	观察结果	从 2m 弹起 (cm)
A; 9	CDS100; 0.7	0.5	4.5	-	75.9	24.1	0	0.10	0.10	0.017	发粘且过于呈液态。	无
B; 9	CDS100; 0.7	0.5	4.5	-	75.9	24.1	0	0.10	0.10	0.017	使用时	29

[0270]

											短 暂 且 呈 橡 胶 态 。	
A; 4.5 B; 4.5	CDS100; 0.7	0.5	4.5	-	75. 9	24. 1	0	0.1 0	0.1 0	0.01 7	稍 微 过 于 发 粘 ， 并 且 特 性 仍 短 暂 。	22
C; 9	CDS100; 0.7	0.5	4.5	-	75. 9	24. 1	0	0.1 0	0.1 0	0.01 7	可 拉 伸 、 弹 性	42

[0271]

											的 且在重力下流动，但略粘	
C; 9	CDS100; 0.7	0.75	4.5	-	72. 1	27. 9	0	0.1 0	0.1 5	0.02 6	可拉伸、弹性、不太粘	52
C; 9	C 2 T; 1.5	0.5	4.5	-	77. 3	22. 7	0	0.1 0	0.1 0	0.01 7	性质不错，但弹	35

[0272]

											跳 较 低 。	
C; 9	CDS100; 0.35 C 2 T; 0.75	0.5	4.5	-	76. 6	23. 4	0	0.1 0	0.1 0	0.01 7	性 质 不 错 , 且 弹 跳 较 好 。	54
A; 6 C; 3	CDS100; 0.35 C 2 T; 0.75	0.5	4.5	-	76. 6	23. 4	0	0.1 0	0.1 0	0.01 7	性 质 不 错 , 但 弹 跳 较 低 。	35
D; 4	-	0.14	-	-	91. 4	8.6	0	0.0 3	0.1 0	0.01 7	性 质 不	70



[0273]

											错	
E; 4	-	0.14	-	-	91. 4	8.6	0	0.0 3	0.1 0	0.01 7	性 质 不 错	60
D; 4	-	-	-	0.07 5	100	0	0	0.0 3	0.1 0 (真 实)	0.01 7 (真 实)	性 质 不 错	50
E; 4	-	-	-	0.07 5	100	0	0	0.0 3	0.1 0 (真 实)	0.01 7 (真 实)	性 质 不 错	50

[0274] \*)通过观察到含0.51g K37和1g CDS 100的样品具有与摩尔比为1:1(硼酸:CDS 100)的表1中的样品类似的性质,1g K37似乎代替了0.5mmol硼酸。在最后两个实施例中,硼酸已经经由硼酸饱和水溶液(5.4重量%)而添加,并因此表示为“真实”值。

[0275] #)通过在计算中使用0.37g/mL的K37密度、2.6g/mL的玻璃球密度并假定被填料填充的空间在密堆积中具有0.74的体积分率而估计。

[0276] 表8.

[0277]

粘结剂		填料		软化剂								
混 合 物 (g)	WAC KER ® 聚 合 物 (g)	3M ™ K3 7 (g)	Sibe lco 石英 砂 (g)	硬 脂 酸 (g)	Sas ol Iso fol 20 (g)	Dani sco Soft- n-Sa fe (g)	粘结 剂 (体 积 %) #)	填 料 (体 积 %) #)	空 隙 (体 积 %) #)	硼酸 表观 含量 (重量 % ) *)	硼 表 观 含 量 (重 量 %)	观 察 结 果

[0278]

											*)	
A; 0.2 4	CDS1 00; 0.56	0.6 4	GA3 9 (D <sub>50</sub> = 91 微米) ); 8.4	0.1 0	0.0 05	-	11.9	74	14. 1	0.20	0.0 34	面 团 状 性 质
A; 0.0 2	CDS1 00; 0.20	0.1 2	M32 (D <sub>50</sub> = 260 微米) ); 9.6	0.0 3	0.0 1	0.02	4.1	74	21. 9	0.04	0.0 06	内 聚 的 砂 状 材 料

[0279] <sup>#)</sup>通过在计算中使用0.37g/mL的K37密度、2.6g/mL的石英砂密度并假定被填料填充的空间在密堆积中具有0.74的体积分率而估计。

[0280] 实施例7. 将由Croda以商品名BRIJ™LT12-S0-(RB) 供应的醇乙氧基化物“C12-13Pareth-12”以对应于100份有机硅氧烷1、2或4份的量添加。聚二醇可改善长时捏合和使用后的性质。中间量得到了与无聚二醇的油泥相比不太发粘但保持弹跳力的油泥。

[0281] 表9.

[0282]

粘结剂		填料		软化剂						
混 合 物 (g)	WACKER® 聚合物(g)	3M™ K37 (g)	实心玻 璃球 (53-106 微米), Boud	硬脂 酸(g)	饱 和 硼 酸 溶	硼 酸 表 观 含	硼 表 观 含 量(重 量%)*	C12-13 Pareth-12	观 察 结 果	从 2m 弹 起 (cm)

[0283]

			minerals Ltd (g)		液 (g)	量 ( 重 量 % ) *)				
A; 6 C; 3	CDS100; 0.35 C 2 T; 0.75	0.5	4.5	0.1	0	0.10	0.017	0	性 质 不 错。	35
A; 6 C; 3	CDS100; 0.35 C 2 T; 0.75	0.5	4.5	0.1	0	0.10	0.017	0.10	无 大 的 差 异。 捏 合 时 不 太 发 粘	30
A; 6 C; 3	CDS100; 0.35 C 2 T; 0.75	0.5	4.5	0.1	0	0.10	0.017	0.20	如 上	30
A; 6 C; 3	CDS100; 0.35 C 2 T; 0.75	0.5	4.5	0.1	0	0.10	0.017	0.40	略 低 的 弹	20

[0284]

									跳	
A; 6 C; 3	CDS100; 0.35 C 2 T; 0.75	0	4.5	0.1	0.27	0.10	0.017	0	性质不错。	60
A; 6 C; 3	CDS100; 0.35 C 2 T; 0.75	0	4.5	0.1	0.27	0.10	0.017	0.10	无大的差异。捏合时不太发粘	60
A; 6 C; 3	CDS100; 0.35 C 2 T; 0.75	0	4.5	0.1	0.27	0.10	0.017	0.20	略低的弹跳	45
A; 6 C; 3	CDS100; 0.35 C 2 T; 0.75	0	4.5	0.1	0.27	0.10	0.017	0.40	如上	45

[0285] \*) 通过观察到含0.51g K37和1g CDS 100的样品具有与摩尔比为1:1 (硼酸:CDS 100) 的表1中的样品类似的性质,1g K37似乎代替了0.5mmol硼酸。

[0286] 实施例8. 将11.1g Wacker CDS100与0.104g Wacker交联剂V24 (Si-H低聚硅氧烷) 和0.020g Wacker催化剂OL (PDMS中的Pt催化剂) 混合。在加热时,释放出氢气,并且溶液变成像糖浆一样浓稠。通过经由对应于0.21重量%硼的最终浓度的饱和溶液添加硼酸,得到了内聚的且像弹性橡皮泥的材料。虽然高于新的欧洲立法给出的限值,但是这与通过向CDS100本身添加相同量的硼酸 (产生糖浆状质地) 得到的结果 (比较实施例1中的表1) 形成

对比,通过使用另一种Si-H低聚硅氧烷交联剂(Wacker V88)并将9.8g CDS100与0.14g V88和0.030g催化剂OL混合,重现了观察结果。

[0287] 实施例9.通过配备20mm平行板的Bohlin CV0 100数字受控应力流变仪研究了弹性橡皮泥商业样品(得自Crazy Aaron's putty world的"Intelligente Knete"或"Thinking Putty")的流变性质。间隙保持恒定为250微米。结果在图1和图2中示出。该油泥的性质代表了本发明的油泥。

[0288] 在连续剪切模式中,所研究的剪切应力范围高达44kPa以上,从而产生 $2\text{s}^{-1}$ 的剪切速率。在该剪切速率范围( $0.015\text{s}^{-1}$ 至 $2\text{s}^{-1}$ )内,样品表现为事实上牛顿行为,粘度为约 $1 \times 10^4\text{Pas}$ 至 $1 \times 10^5\text{Pas}$ 。数据清楚地表明样品在这些时间尺度上以主导弹性的粘性性质流动。在使用者的手中,该粘性性质本身表现为样品可以模制并重新形成新的形状而不会回到其原始形状。

[0289] 经由经验Cox-Mertz法则获得了较高剪切速率下的粘度行为,并且作为角频率的函数的复数粘度的数据包括在图中。这些数据通过流变仪以振荡剪切模式获得,并且频率从0.05Hz至100Hz扫描。粘度在较高的角频率下降低,与位于 $1\text{s}^{-1}$ 至 $100\text{s}^{-1}$ 范围内的牛顿行为有交叉。与牛顿行为的偏差表明:在较短的时间尺度上(较高的角频率),样品没有时间松弛到平衡位置。

[0290] 实施例10.通过配备20mm平行板的Bohlin CV0 100数字受控应力流变仪研究了经判断具有最适当的交联密度的表4中的样品(交联剂ES 23与聚合物C 2T的摩尔比为0.96:1)的流变性质。间隙保持恒定为250微米。在振荡剪切实验中,粘性性质占主导并且在该流变仪可以实现的几乎整个频率范围内 $G''$ (粘性模量)均超过 $G'$ (弹性模量)。结果在图3中示出。

[0291] 流变仪以连续剪切模式运行下,在牛顿稳定平台的粘度为约100Pas。结果在图4中示出。这远低于最终弹性橡皮泥样品(参见实施例9)中的粘度,并证实了与硼化合物的进一步(动态)交联的影响。

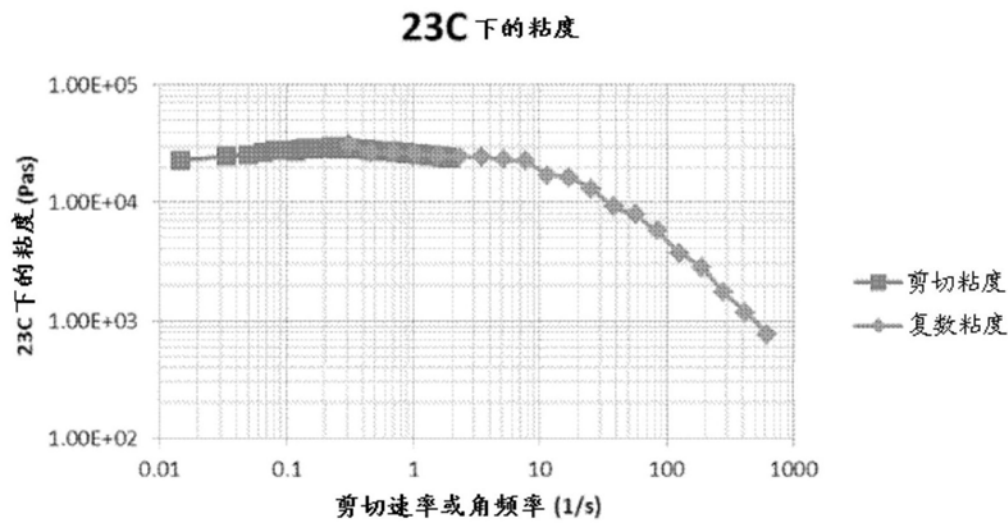


图1

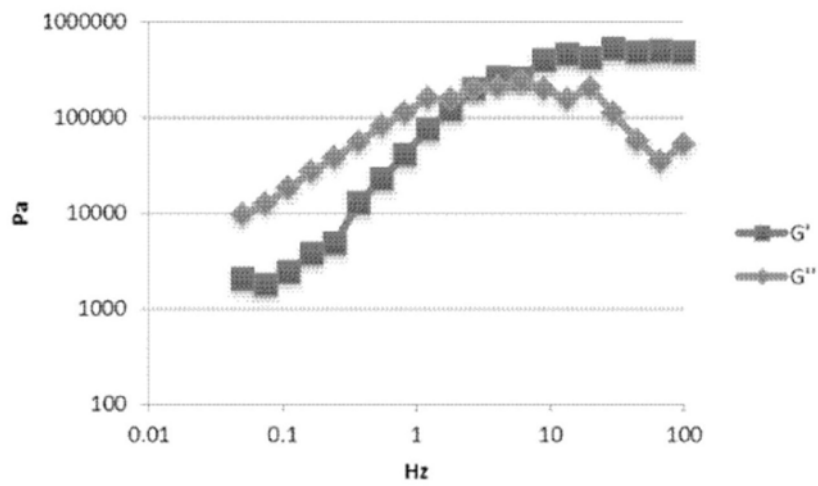


图2

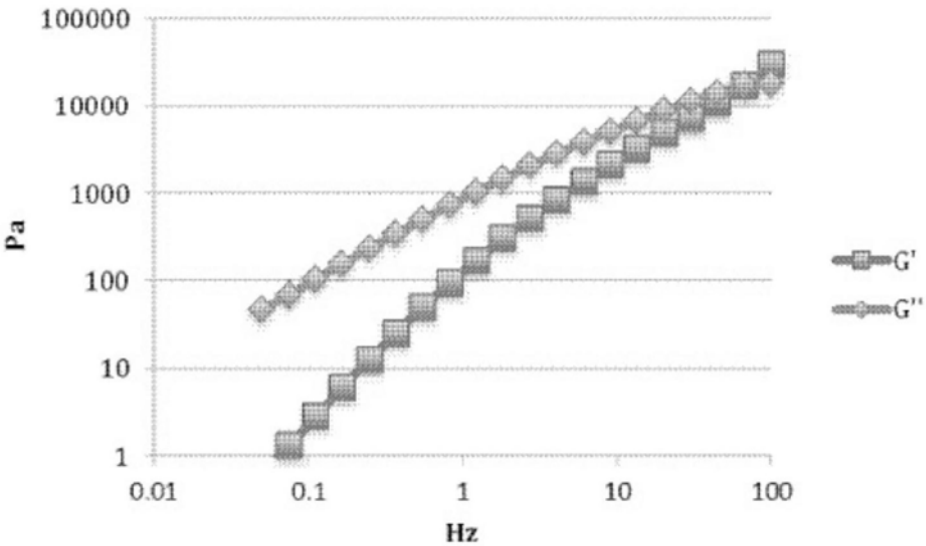


图3

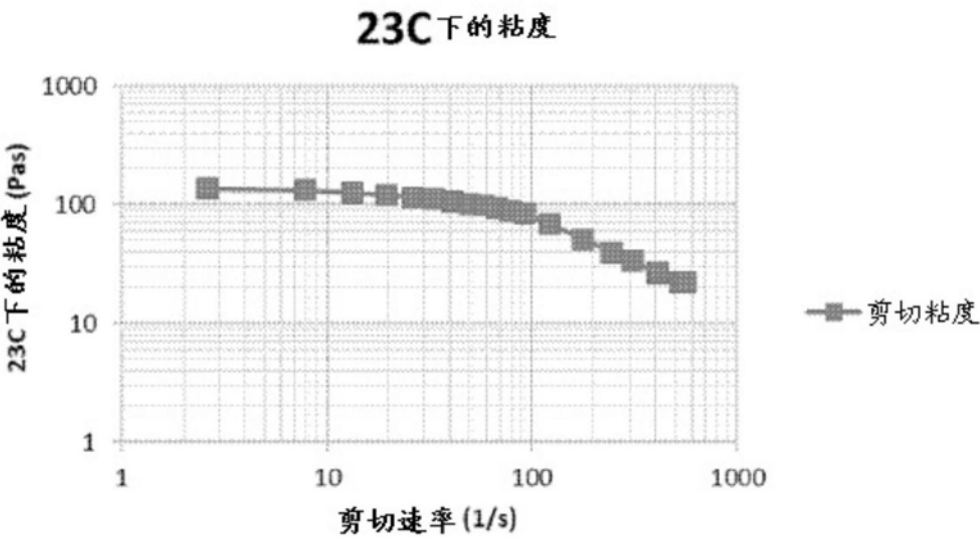


图4