

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 83/04

C09D183/04



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00816874.1

[43] 公开日 2003 年 4 月 2 日

[11] 公开号 CN 1408014A

[22] 申请日 2000.11.17 [21] 申请号 00816874.1

[30] 优先权

[32] 1999.12.10 [33] US [31] 09/459,175

[86] 国际申请 PCT/US00/31577 2000.11.17

[87] 国际公布 WO01/42365 英 2001.6.14

[85] 进入国家阶段日期 2002.6.7

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 D·R·拉姆布 C·-S·林

G·M·卢卡斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马崇德

权利要求书 4 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 室温固化的聚硅氧烷密封剂

[57] 摘要

一种含有湿致固化聚有机硅氧烷聚合物的单组分室温硫化聚硅氧烷密封剂组合物，当所述组合物固化后，在 50% 伸长率下具有约 30 磅/平方英寸至约 100 磅/平方英寸的拉伸模量并显示出降低污染与所述已固化的组合物相接触的基材的趋势。

ISSN 1008-4274

1. 一种单组分、室温硫化的聚硅氧烷密封剂组合物，所述组合物包括湿致固化聚有机硅氧烷聚合物和填料，其中当所述密封剂组合物固化后在 50% 伸长率下具有约 30 磅/平方英寸至约 100 磅/平方英寸的拉伸模量，并显示出降低污染与所述已固化密封剂组合物相接触的底材的趋势。

2. 权利要求 1 的组合物，其中所述的组合物含有不多于 10 重量份的非固化性增塑剂，基于所述组合物为 100 重量份计。

3. 一种聚硅氧烷密封剂，所述聚硅氧烷密封剂包括：

(a) 湿致固化有机聚硅氧烷组分，所述有机聚硅氧烷组分包括以下物质的混合物或反应产物：

(i) 有机聚硅氧烷聚合物，所述有机聚硅氧烷聚合物平均含有每分子大于 1 至小于 2 个反应活性部位，其中每 100 重量份有机聚硅氧烷聚合物中大于大约 90 重量份的聚合物含有每分子至少一个反应活性部位，及

(ii) 多官能团有机硅化合物，所述多官能团有机硅化合物含有每分子一个或多个可水解基团以及至少一个可与所述有机聚硅氧烷聚合物的反应活性部位起反应的官能团，

(b) 缩合固化催化剂，及

(c) 填料。

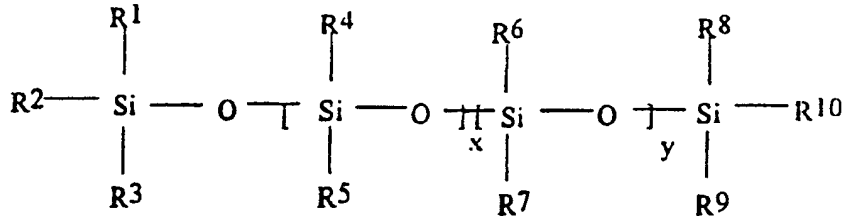
4. 权利要求 3 的密封剂组合物，其中所述密封剂组合物包括 20 重量份至 90 重量份的湿致固化有机聚硅氧烷聚合物、0.1 重量份至 10 重量份的催化剂及 1 重量份至 80 重量份的填料，基于所述密封剂组合物为 100 重量份计。

5. 权利要求 3 的组合物，其中所述有机聚硅氧烷聚合物的反应活性部位为与硅键合的氢、羟基或链烯基取代基。

6. 权利要求 3 的组合物，其中所述有机聚硅氧烷聚合物具有 5,000

至 500,000 厘泊的粘度。

7. 权利要求 3 的组合物, 其中所述有机聚硅氧烷聚合物包括两种或多种具有以下结构式的线性聚合物或共聚物的混合物:



其中:

- 5         $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$  及  $\text{R}^{10}$  各自独立为 H、羟基或单价烃基, 条件是每个分子中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$  及  $\text{R}^{10}$  中的至少一个为 H、羟基或链烯基, 并基于所述混合物的所有分子而言平均每分子中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$  及  $\text{R}^{10}$  中多于 1 且少于 2 个为 H、羟基或链烯基, 并选择 m 以得到在 25
- 10         $^{\circ}\text{C}$  下具有 5,000 至 500,000cp 粘度的聚合物。

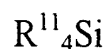
8. 权利要求 7 的组合物, 其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  及  $\text{R}^9$  各自独立为  $(\text{C}_1\text{-C}_8)$  烷基、氟代烷基或苯基, 且  $\text{R}^2$  及  $\text{R}^{10}$  各自为羟基、 $(\text{C}_1\text{-C}_8)$  烷基、氟代烷基或苯基。

9. 权利要求 7 的组合物, 其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  及
- 15         $\text{R}^9$  各自独立为  $(\text{C}_1\text{-C}_8)$  烷基、氟代烷基或苯基, 且  $\text{R}^2$  及  $\text{R}^{10}$  各自为 H、链烯基、 $(\text{C}_1\text{-C}_8)$  烷基、氟代烷基或苯基。

10. 权利要求 3 的组合物, 其中所述有机聚硅氧烷聚合物平均包括每分子 1.1 至 1.9 个反应活性部位。

11. 权利要求 3 的组合物, 其中所述有机聚硅氧烷聚合物平均包
- 20        括每分子 1.3 至 1.7 个反应活性部位。

12. 权利要求 3 的组合物, 其中所述多官能团有机硅化合物具有以下结构式:



其中  $\text{R}^{11}$  各自独立为 H、烷氧基、链烯基、肟基、氨基、氮氧基、酰

氧基或单价烃基，条件是至少一个R<sup>11</sup>为H、烷氧基或链烯基并且至少一个其它的R<sup>11</sup>为烷氧基、肟基、氨基、氮氧基或酰氧基。

13. 权利要求12的组合物，其中至少3个R<sup>11</sup>取代基各自为烷氧基，更优选(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷氧基，甚至更优选甲氧基或乙氧基，并且剩余的  
5 R<sup>11</sup>取代基，如果有的话，为(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷基、(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)链烯基、芳基或氟代烷基。

14. 权利要求13的组合物，其中所述多官能团有机硅化合物包括乙烯基三甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷或其混合物。

10 15. 权利要求12的组合物，其中一个R<sup>11</sup>为H或链烯基，至少二个R<sup>11</sup>取代基各自为烷氧基，更优选(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷氧基，甚至更优选甲氧基或乙氧基，并且剩余的R<sup>11</sup>取代基，如果有的话，为(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷基、芳基或氟代烷基。

16. 权利要求15的组合物，其中所述多官能团有机硅化合物包括  
15 乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷或其混合物。

17. 权利要求3的组合物，其中所述填料包括热解法二氧化硅、疏水化热解法二氧化硅、炭黑、二氧化钛、氧化铁、氧化铝、石英、沉淀法二氧化硅、疏水化沉淀法二氧化硅、碳酸钙或其混合物。

18. 权利要求3的组合物，所述组合物还包括(C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>)液态烃。

20 19. 权利要求3的组合物，其中所述密封剂组合物包括每100重量份所述密封剂组合物1重量份至40重量份(C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>)液态烃。

20. 一种组合件，所述组合件包括第一底材、与所述第一底材相隔离的第二底材及处于所述第一和第二底材之间并与各底材结合的权利要求3的聚硅氧烷密封剂组合物的已固化物质。

25 21. 权利要求20的组合件，其中至少一种所述第一和第二底材为多孔性底材。

22. 权利要求20的组合件，其中所述多孔性底材为大理石、混凝土、花岗岩、砂岩或石灰石底材。

23. 一种聚硅氧烷密封剂，所述聚硅氧烷密封剂包括湿致固化有机聚硅氧烷组分，所述湿致固化有机聚硅氧烷组分包括以下物质的混合物或反应产物：

5 (i) 一种或多种每个分子中具有一个可水解甲硅烷基端基和一个不可水解的端基的线性有机聚硅氧烷聚合物与一种每个分子中具有两个可水解的甲硅烷基端基的线性有机聚硅氧烷聚合物的混合物，其中所述混合物平均含有每分子大于1个至小于2个可水解的甲硅烷基端基，及

10 (ii) 一种多官能团有机硅化合物，所述多官能团有机硅化合物含有每分子两个或多个可水解基团。

24. 权利要求23的密封剂组合物，所述密封剂组合物还包括：(b) 缩合固化催化剂，及(c)填料。

15 25. 权利要求24的密封剂组合物，其中所述密封剂组合物包括20重量份至90重量份的湿致固化有机聚硅氧烷聚合物、0.1重量份至10重量份的催化剂及1重量份至10重量份的增强性填料，基于所述密封剂组合物为100重量份计。

## 室温固化的聚硅氧烷密封剂

## 5 发明领域

本发明涉及单组分室温硫化(“RTV”)聚硅氧烷密封剂,更具体地讲,本发明涉及显示出降低污染多孔底材趋势的单组分 RTV 聚硅氧烷密封剂。

## 10 相关领域简述

经固化形成弹性体的聚硅氧烷组合物在建筑行业中被广泛用作密封剂和填缝料。已知的聚硅氧烷密封剂组合物会污染它们所施加的底材,特别是多孔底材如大理石、混凝土、花岗岩、砂岩、石灰石。另外,固化后密封剂的暴露表面容易吸附污垢、灰尘、尘垢及其它形式的污染物。

15

已经作出多种努力以减轻污染和污垢粘附的问题。例如, Mikami 等人(US 5,432,218)公开了一种室温固化聚硅氧烷,所述聚硅氧烷由于具有含不饱和脂肪酸,如大豆油脂肪酸、亚麻仁酸脂肪酸及桐油脂肪酸的组分而具有可涂漆性及改善的抗污染性能。类似地,干性油和延长所述干性油使用寿命的氧化锌的组合物已经作为用以增强双组分硅氧烷聚合物密封剂的不受污性能(nonstain)及防吸尘效果的相应组分被申请专利保护(US 5,733,960)。Kinami 等人(US 5,326,816)公开具有降低了污染性能的有机聚亚乙联二硅基硅氧烷密封剂。

20

## 25 发明概述

本发明的第一个实施方案涉及包括湿致固化聚有机硅氧烷聚合物和填料的单组分室温硫化聚硅氧烷密封剂组合物,其中当所述密封剂组合物固化后在 50%伸长率下具有约 30 磅/平方英寸至约 100 磅

## 发明详述

在一个优选的实施方案中,本发明的组合物含有不多于10 pbw(重量份)、更优选不多于5pbw、甚至更优选不多于2pbw的非固化性增塑剂,以组合物的重量为100pbw计算。最优选本发明的组合物不含或基本不含传统的非固化性增塑剂。非固化性增塑剂是指那些有助于降低固化的密封剂组合物的拉伸模量的化合物,它们是密封剂组合物中基本上呈化学惰性的组分,即那些不含有在湿致固化条件下能与湿致固化有机聚硅氧烷聚合物反应的官能团的化合物。适合的非固化性增塑剂包括如聚有机硅氧烷增塑剂,如三甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷聚合物及有机增塑剂化合物,如邻苯二甲酸二辛酯。

在一个优选的实施方案中,当本发明的密封剂固化时在50%伸长率下具有约30磅/平方英寸(“psi”)至约100psi、更优选约45psi至约65psi、甚至更优选约45psi至约55psi的拉伸模量(按ASTM D412测定)。

在一个优选的实施方案中,本发明的聚硅氧烷密封剂包括20 pbw至90 pbw、更优选30 pbw至75 pbw、甚至更优选40 pbw至60 pbw的湿致固化有机聚硅氧烷聚合物; 0.1 pbw至10 pbw、更优选1 pbw至7 pbw、甚至更优选3pbw至5 pbw的催化剂; 以及1 pbw至80 pbw、更优选2 pbw至78 pbw、甚至更优选3 pbw至65 pbw的填料,基于所述密封剂组合物为100重量份计。

所述有机聚硅氧烷聚合物可为任何平均含有每分子大于1至小于2、优选1.1至1.9并更优选1.3至1.7个反应活性部位的有机聚硅氧烷聚合物。在一个优选的实施方案中,大于或等于约95 pbw、更优选大于或等于约98 pbw、甚至更优选大于或等于大约99pbw并最优选几乎全部的有机聚硅氧烷聚合物具有每分子至少具有一个反应活性部位,基于所述有机聚硅氧烷聚合物为100pbw计算。适合的反应活性部位是与硅原子键合的取代基,如氢原子、链烯基及可水解

/平方英寸的拉伸模量，并显示出降低污染与所述已固化密封剂组合物相接触的底材的趋势。

本发明的第二个实施方案涉及聚硅氧烷密封剂，所述聚硅氧烷密封剂包括：

5 (a) 湿致固化有机聚硅氧烷组分，所述有机聚硅氧烷组分包括以下物质的混合物或反应产物：

(i) 有机聚硅氧烷聚合物，所述有机聚硅氧烷聚合物平均含有每分子大于1至小于2个反应活性部位，其中每100重量份有机聚硅氧烷聚合物中大于大约90重量份的聚合物含有每分子至少一个  
10 反应活性部位，及

(ii) 多官能团有机硅化合物，所述多官能团有机硅化合物含有每分子一个或多个可水解基团以及至少一个可与所述有机聚硅氧烷聚合物的反应活性部位起反应的官能团，

(b) 缩合固化催化剂，及

15 (c) 填料。

本发明的第三个实施方案涉及包括湿致固化有机聚硅氧烷组分的聚硅氧烷密封剂，所述湿致固化有机聚硅氧烷组分包括以下物质的混合物或反应产物：

(i) 一种或多种每个分子中具有一个可水解甲硅烷基端基和一个不可水解的甲硅烷基端基的线性有机聚硅氧烷聚合物与一种每个  
20 分子中具有两个可水解的甲硅烷基端基的线性有机聚硅氧烷聚合物的混合物，所述混合物平均含有每分子大于1个至小于2个可水解的甲硅烷基端基，及

(ii) 一种多官能团有机硅化合物，所述多官能团有机硅化合物  
25 含有每分子两个或多个可水解基团。

当本发明的组合物固化时显示出降低了污染或渗入底材的趋势及降低了在密封剂表面粘附污垢的趋势。

的基团，正如随后所描述的那样，这些取代基在选定的条件下或在本发明组合物的配制过程中的预期加工条件下或者在湿致固化条件下与本发明的多官能团有机硅组分的伯官能团反应。适合的可水解基团包括如羟基、烷氧基、肟基(oximo)、氨基、氨氧基(aminoxy)及  
5 酰氧基。

在第一个优选的实施方案中，所述有机聚硅氧烷聚合物包括一种具有每分子中两个反应活性部位的有机聚硅氧烷聚合物与一种具有每分子一个反应活性部位的有机聚硅氧烷聚合物的混合物。在第二个优选的实施方案中，所述有机聚硅氧烷主要由一种具有每分子  
10 两个反应活性部位的有机聚硅氧烷聚合物与一种具有每分子一个反应活性部位的有机聚硅氧烷聚合物的混合物组成。在第三个优选的实施方案中，所述有机聚硅氧烷聚合物由一种具有每分子两个反应活性部位的有机聚硅氧烷聚合物与一种每分子一个反应活性部位的有机聚硅氧烷聚合物的混合物组成。

在第一个优选的实施方案中，所述有机聚硅氧烷混合物包括一种或多种具有每分子两个反应活性部位的线性有机聚硅氧烷聚合物及一种或多种具有每分子一个反应活性部位的线性有机聚硅氧烷  
15 聚合物。在第二个优选的实施方案中，所述有机聚硅氧烷混合物主要由一种或多种具有每分子两个反应活性部位的线性有机聚硅氧烷聚合物及一种或多种具有每分子一个反应活性部位的线性有机聚硅氧烷  
20 聚合物组成。在第三个优选的实施方案中，所述有机聚硅氧烷混合物由一种或多种具有每分子两个反应活性部位的线性有机聚硅氧烷聚合物及一种或多种具有每分子一个反应活性部位的线性有机聚硅氧烷聚合物组成。

25 在具有每分子两个反应活性部位的线性有机聚硅氧烷聚合物及一种或多种具有每分子一个反应活性部位的线性有机聚硅氧烷聚合物的混合物的情况下，所述反应活性部位的相对量可以另一种方式来表述，即优选 50%至 99%、更优选 60 至 95、以及更优选 70%至 90%

的线性有机聚硅氧烷聚合物的末端硅原子被反应性取代基(如可水解基团)取代, 并且 1%至 50%、更优选 20%至 40%、以及更优选 10%至 30%的线性有机聚硅氧烷聚合物被非反应性取代基(如烷基)取代。

5 适合的有机聚硅氧烷聚合物通过传统的聚合技术制得, 其中控制反应物的相对量以提供每分子中具有选定量反应活性部位的有机聚硅氧烷聚合物。

10 在一个优选的实施方案中, 通过环状聚硅氧烷(如八甲基环四硅氧烷)与三烷基封端的聚二烷基硅氧烷聚合物(如三甲基封端的聚二甲基硅氧烷)的碱催化平衡/链增长聚合反应制得与硅原子键合的羟基(即甲硅烷醇)官能的有机聚硅氧烷聚合物, 其中往所述反应混合物中添加化学计算量的水以达到选定的甲硅烷醇含量。随后采用磷酸中和所得的聚合反应产物。

15 在优选的实施方案中, 所述有机聚硅氧烷聚合物在 25℃下具有 5,000 至 500,000 厘泊(“cp”)、优选 20,000 至 150,000 cp、更优选 40,000 至 80,000 cp 的粘度。

在优选实施方案中, 所述有机聚硅氧烷聚合物包括具有以下结构式(I)所示的结构单元的两种或多种聚硅氧烷聚合物或共聚物的混合物:



20 其中 R 各自独立表示 H、羟基或单价烷基羟基, 其中  $0 \leq a \leq 4$ , 条件是每分子所述有机聚硅氧烷聚合物中至少一个 R 基是 H、羟基或链烯基, 平均每分子所述有机聚硅氧烷聚合物中多于 1 少于 2 个 R 基团各自为 H、羟基或链烯基。

适合的单价烷基包括单价无环烷基、单价脂环烷基及单价烷基。

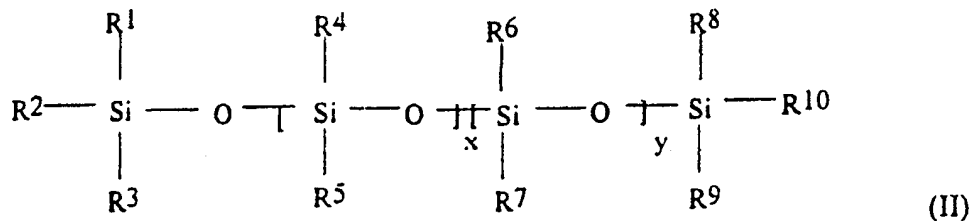
25 这里所用的术语“单价无环烷基”是指单价直链或支链烷基, 优选每个基团含有 1 至 20 个碳原子, 这些基团可以是饱和或不饱和的并且任选可以被如一个或多个卤基取代。适合的单价无环烷基包括如烷基, 如甲基、乙基、仲丁基、叔丁基、辛基、十二烷基、十

八烷基及二十烷基，卤代烷基(如三氟丙基)，链烯基(如乙烯基及丙烯基)以及炔基(如丙炔基及丁炔基)。

5 这里所用的术语“脂环烃基”是指每个基团含有一个或多个饱和和烃环、优选每个环中含有6至10个碳原子的基团，所述基团任选可以在一个或多个环上被一个或多个优选每个基团含有2至6个碳原子的烷基所取代，并且当所述基团含有两个或多个环时，其可为稠合环。适合的单价脂环烃基包括如环己基和环辛基。

10 这里所用的术语“单环芳烃基”是指每个基团含有一个芳环的烃基，该基团任选在所述芳环上可被一个或多个优选每个基团含有2至6个碳原子的烷基取代。适合的单价芳烃基包括如苯基、甲苯基、二甲苯基、2,4,6-三甲苯基及萘基。

在一个高度优选的实施方案中，所述有机聚硅氧烷聚合物包括两种或多种具有以下结构式(II)的线性聚合物或共聚物的混合物：



其中：

15  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 及 $\text{R}^{10}$ 各自独立为H、羟基或单价烃基，条件是每个分子中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 及 $\text{R}^{10}$ 中的至少一个为H、羟基或链烯基，并基于所述混合物的所有分子而言平均每分子中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 及 $\text{R}^{10}$ 中多于1且少于2个为H、羟基或链烯基，并选择m以得到在25  
20  $^{\circ}\text{C}$ 下具有5,000至500,000cp粘度的聚合物。

在一个优选的实施方案中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 及 $\text{R}^9$ 各自独立为( $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ )烷基、氟代烷基或苯基，并且 $\text{R}^2$ 和 $\text{R}^{10}$ 各自为羟基、( $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ )烷基、氟代烷基或苯基。

25 在一个优选的实施方案中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 及 $\text{R}^9$ 各自独立为( $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ )烷基、氟代烷基或苯基，并且 $\text{R}^2$ 和 $\text{R}^{10}$ 各自为H、

链烯基、(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷基、氟代烷基或苯基。

5 适合的多官能团有机硅化合物是那些含有一级官能团，如H、烷氧基或链烯基的化合物，所述官能团在选定的反应条件下或在本发明组合物的配制过程的加工条件下或在湿致固化条件下能与所述有机聚硅氧烷聚合物的反应活性部位起反应；以及那些含有每分子一个或多个二级官能团，优选可水解基团如烷氧基、肟基、氨基、氨氧基或酰氧基的化合物，所述官能团中的每一个在室温硫化条件下都是反应活性的，因此使得所述密封剂组合物可以进行湿致固化。所述多官能团有机硅化合物可以是硅烷或硅烷的部分水解产物。

10 适合的多官能团有机硅化合物包括如乙烯基三甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基苯基二乙氧基硅烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷、甲基(三(甲乙酮肟基))硅烷、乙基(三(N,N-二乙氨基))硅烷、甲基三(N-甲基乙酰胺基)硅烷、原硅酸正丙酯及聚硅酸乙酯。

15 在一个优选的实施方案中，所述多官能团有机硅化合物具有以下结构式(III)：



其中：

20 R<sup>11</sup>各自独立为H、烷氧基、链烯基、肟基、氨基、氨氧基、酰氧基或单价烃基，条件是至少一个R<sup>11</sup>为H、烷氧基或链烯基并且至少一个其它的R<sup>11</sup>为烷氧基、肟基、氨基、氨氧基或酰氧基。

在第一个优选的实施方案中，至少3个R<sup>11</sup>取代基各自为烷氧基，更优选(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷氧基，甚至更优选甲氧基或乙氧基，并且剩余的R<sup>11</sup>取代基(如果有的话)为(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷基、(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)链烯基、芳基或氟代烷基。  
25 优选的多官能团有机硅化合物包括如乙烯基三甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷。最优选的多官能团有机硅化合物包括甲基三甲氧基硅烷。

在第二个优选的实施方案中，一个R<sup>11</sup>为H或链烯基，至少二个

R<sup>11</sup>取代基各自为烷氧基,更优选(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷氧基,甚至更优选甲氧基或乙氧基,并且剩余的R<sup>11</sup>取代基(如果有的话)为(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷基、芳基或氟代烷基。优选的多官能团有机硅化合物包括如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷。

5           在一个优选的实施方案中,所述湿致固化有机聚硅氧烷聚合物通过100pbw的官能有机聚硅氧烷聚合物与约1.0至约30pbw、更优选约2.0至约15pbw、并最优选约3.0至约10pbw的多官能团有机硅化合物反应得到。

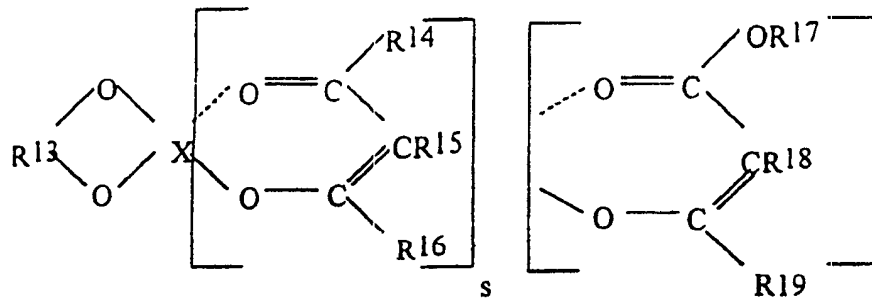
10           在一个优选的实施方案中,在本发明组合物的配制过程中,通过甲硅烷醇(即与硅键合的羟基)、有机聚硅氧烷聚合物及具有烷氧基一级官能团的多官能团有机硅化合物的原位缩合反应形成适合的湿致固化有机聚硅氧烷聚合物。

15           或者,通过在加入到本发明组合物中之前,使所述有机聚硅氧烷聚合物与所述多官能团有机硅化合物反应形成适合的湿致固化有机聚硅氧烷聚合物。在第一个实施方案中,通过在缩合固化催化剂,如后面详细描述缩合固化催化剂的存在下,使羟基官能的有机聚硅氧烷聚合物与具有烷氧基一级官能团的多官能团有机硅化合物进行缩合反应形成湿致固化有机聚硅氧烷聚合物。在第二个实施方案中,所述湿致固化有机聚硅氧烷聚合物通过以下加成反应制得:在  
20           存在适合的氢化硅烷化催化剂,如含铂或铈的氢化硅烷化催化剂下,在氢化硅烷化条件下使(i)链烯基官能的有机聚硅氧烷聚合物与具有氢化物一级官能团的多官能团有机硅化合物或(ii)氢化物官能的有机聚硅氧烷聚合物与具有链烯基一级官能团的多官能团有机硅化合物之间进行加成反应制得。

25           本发明组合物的缩合固化催化剂是那些在水分存在下催化可交联的有机聚硅氧烷聚合物的室温交联的化合物。适合的缩合固化催化剂包括如羧酸二烷基锡,如二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡及2-乙基己酸锡;钛酸烷基酯,如钛酸四丁基锡酯(tetrabutyl tin titanate)、

钛酸四正丙酯及有机硅氧基钛化合物。各种其它缩合催化剂是本领域中已知的。

在一个优选的实施方案中，所述缩合固化催化剂包括符合以下结构式(IV)的化合物：



(IV)

5

其中：

X为钛、铅、锡、锆、铪、铁、镉、钡、锰、锌、铬、钴、镍、铝、镓或锗；

$R^{13}$ 为二价，任选被取代的烃基；

10  $R^{14}$ 、 $R^{16}$ 和 $R^{19}$ 各自独立为单价烃基；

$R^{15}$ 和 $R^{18}$ 各自独立为H或单价烃基；

$R^{17}$ 为单价烃基、氨基、醚或具有式 $(C_qH_{2q}O)_vR^{20}$ 的聚醚基团；

$R^{20}$ 为单价烃基；

q和v各自为整数，其中 $2 \leq q \leq 4$ 且 $1 \leq v \leq 20$ ；及

15 s和t各自为整数，其中 $0.7 \leq s \leq 1.3$ 且 $0.8 \leq t \leq 1.2$ 。

在一个优选的实施方案中，X为钛。

在一个优选的实施方案中，s和t各自为1。

20 在一个高度优选的实施方案中， $R^{13}$ 为每个基团具有2至20个碳原子、更优选2-10个碳原子、任选被卤基、氰基、硝基、羧基、羧酸酯、酰基卤代烃或每个基团中最多可含有8个碳原子的烃取代基取代的二价烃基。

在一个优选的实施方案中，X为钛，R<sup>13</sup>为丙基，R<sup>15</sup>和R<sup>18</sup>各自为H，R<sup>14</sup>、R<sup>16</sup>和R<sup>19</sup>各自为甲基并且R<sup>17</sup>为乙基。

结构式(III)的化合物的制备在US 3,689,454和3,779,986中有描述。

5 在一个优选的实施方案中，本发明组合物包括0.1至10pbw，优选1至7pbw，最优选3至5pbw的缩合固化催化剂。

本发明组合物的填料组分包括增强性填料、半增强性填料、非增强性填料或其混合物。

10 在一个优选的实施方案中，本发明的填料包括增强性填料。适合的增强性填料包括如热解法二氧化硅、经表面处理如疏水化后的热解法二氧化硅、碳黑、二氧化钛、氧化铁、氧化铝及其它金属氧化物并可从多种渠道购买到。在一个优选的实施方案中，所述增强性填料包括热解法二氧化硅。

15 在一个优选的实施方案中，本发明的聚硅氧烷密封剂包括1pbw至10pbw、更优选2pbw至8pbw、甚至更优选3pbw至5pbw的增强性填料，基于所述密封剂组合物为100重量份计。

20 所述填充剂可任选包括半增强性或非增强性填料。适合的半增强性或非增强性填料包括如石英、沉淀法二氧化硅、疏水性沉淀法二氧化硅、碳酸钙，并可从多种渠道买到。在一个优选的实施方案中，所述半增强性或非增强性填料包括碳酸钙。

在一个优选的实施方案中，本发明的聚硅氧烷密封剂包括0pbw至70pbw、更优选30pbw至60pbw、甚至更优选40pbw至60pbw的半增强性或非增强性填料，基于所述密封剂组合物为100重量份计。

25 本发明组合物可任选还包括液态烃以调整该组合物的粘度。所述液态烃可以是任何(C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>)液态烃，包括脂族、脂环族及芳族(C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>)液态烃，如庚烷、二十烷、环己烷、环辛烷、苯及甲苯或这些液态烃的混合物。在一个优选的实施方案中，所述液态烃包括一种或多种线性或支化的(C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>)烷烃，更优选一种或多种线性(C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)烷烃。

适合的液态烃包括如庚烷、己烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十七烷、十八烷、二十烷。在一个优选的实施方案中，本发明的组合物包括 1pbw 至 40pbw、更优选 2pbw 至 20pbw、甚至更优选 3pbw 至 10pbw 的液态烃。

5            本发明的聚硅氧烷密封剂组合物可任选还包括其它已知的组分，如染料、颜料、抗氧化剂、UV 稳定剂、增粘剂、热稳定剂、杀菌剂、非聚硅氧烷聚合物，只要它们不影响所述聚硅氧烷密封剂组合物的不污染性能、污垢附着性或其它特性，就可用于本发明的组合物中。

10           通过组合或混合所述组合物的组分制得本发明的组合物。可以间歇式工艺或连续工艺实施所述混合，并且可使用任何方便的混合设备，如行星式混合机混合所述组分。在一个优选的实施方案中，通过在挤出机，优选在双螺杆挤出机中连续地配混所述组合物制得本发明的组合物。

15           通过将所述组合物暴露于室内水份中并使其固化这样来使用本发明的组合物。优选在使用前一直将所述组合物保存在不透水份的包装物。在一个优选的实施方案中，所述组合物用于密封第一底材和第二底材之间的缝隙(其中第二底材与第一底材被隔开以形成缝隙)，这可通过施加足以弥合所述缝隙的量的组合物，并使所述组合物在所述底材之间固化以形成弹性体封口。

20           提供了一种组合件，所述组合件包括第一底材、与第一底材相隔离的第二底材及处于第一和第二底材之间并与各底材结合的本发明的已固化的聚硅氧烷密封剂组合物，其中所述的组合件显示出改善了抗污染性及防吸尘性。

25           在一个优选的实施方案中，至少一种所述第一和第二底材是多孔性底材，如大理石、混凝土、花岗岩、砂岩或石灰石底材。

### 实施例 1 及对比实施例 C1-C6

通过在 Werner-Pfleiderer 双螺杆挤出机中组合以下组分(基于全部密封剂组合物为 100pbw 计)制得实施例 1 的组合物:

5 (a) 44.4pbw 的有机聚硅氧烷聚合物(羟基封端的二甲基硅氧烷聚合物, 所述聚合物含有 18.6%重量的三甲基甲硅烷基端基及 81.4%重量的二甲基甲硅烷醇端基(每分子中约 1.63 个与硅键合的羟基)基团并且具有 54,000 厘泊的粘度, 基于全部端基的重量计;

(b) 5.0pbw 的增强性填料(经八甲基环四硅氧烷处理的热解法二氧化硅);

10 (c) 43.0pbw 的非增强性填料(经硬脂酸处理的碳酸钙填料, 得自 Specialty Minerals Inc 的 Hi-Pflex);

(d) 5.0pbw 的线性脂族( $C_{12}$ - $C_{15}$ )烃的混合物(Conosol D-200, Conoco); 及

15 (e) 2.60pbw 的液体共混物, 所述共混物由以下物质组成, 基于所述共混物的全部重量计:

(i) 57%重量的多官能团硅化合物(甲基三甲氧基硅烷),

(ii) 11%重量的增粘剂(三-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]异氰脲酸酯), 及

20 (iii) 32%重量的固化催化剂(1,3-丙烷二氧钛(乙酰乙酸乙酯-乙酰丙酮))

所述有机聚硅氧烷聚合物、热解法二氧化硅及碳酸钙被连续进料到所述挤出机的机筒 1 中。所述液态烃及液体共混物另外在下游添加。在机筒 12 抽真空。机筒 1 至机筒 11 的挤出器加工温度保持在 75°C。冷却机筒 12-14, 这样从所述挤出机挤出的 RTV 密封剂的温度为 25-35°C。

25 在室温下放置 4 天后, 测定实施例 1 的密封剂组合物的各种流变性及固化后的物理性能。所用的 ASTM 测试法及测试结果列于下表 I 中。

表I

性能	ASTM 测试法	实施例 1
比重	C97	1.36
涂装速率(g/min)	C1183	279
不发粘时间(hr)	C679	6
1/8 英寸完全干燥时间(hr)	--	24
boeing 流动性(in)	D2202	0.10
7 天室温固化片的性能		
硬度计, 肖氏 A 硬度	C661	24
拉伸强度(psi)	D412	251
伸长率(%)	D412	649
在 50%伸长率下的模量(psi)	D412	56
14 天固化后的剥离粘度(ppi/%粘性失败)	C794	
-在水泥上		32/50
-在抛光的花岗石上		37/100
-在大理石上		32/100
-在经过阳极极化的铝上		28/100
-在玻璃上		29/100
-在 Duranar™ 涂布的铝上		34/100
-在聚丙烯酸酯上		27/100
-在聚碳酸酯上		30/100

### 污染测试

5 按照 ASTM C-1248 的方法及按照延长的污染测试法(extended stain test)对实施例 1 和以下的对比实施例 C1-C6 的组合物进行污染测试, 在延长的污染测试法中 H 样品以 75° 角置于户外并正面朝上放置一段延长的时期。

实施例#	密封剂	在 50%伸长率下的大致模量(psi)
C1	含有聚有机硅氧烷增塑剂(三甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷)的聚硅氧烷密封剂	56
C2	含有聚有机硅氧烷增塑剂(三甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷)的聚硅氧烷密封剂	50
C3	聚硅氧烷密封剂(Dow Corning790)	25
C4	聚硅氧烷密封剂(Dow Corning795)	65
C5	含有有机增塑剂(邻苯二甲酸二辛酯)的硅化聚醚密封剂	35
C6	含有有机增塑剂(邻苯二甲酸二辛酯)的硅化聚醚密封剂	25

5 下表II显示实施例 1 的组合物及对比实施例 C1-C6 的组合物的污染性能及吸尘性能。在表II中使用以下符号：检测不到污染(+++), 几乎检测不到污染(++), 非常小的污染(+), 可观察到污染(-), 非常明显的污染(--), 不可接受的污染(---)。

表II

实施例#	ASTM C-1248 结果	延长的污染测试结果			
		初始	1 个月	2 个月	4 个月
1	不污染	+++	+++	+++	+++
C1	显著污染	+++	-	-	--
C2	显著污染	+++	-	-	---
C3	显著污染	+++	++	++	+
C4	显著污染	+++	++	++	+
C5	显著污染	+++	-	-	--
C6	显著污染	+++	++	+	+

本发明的组合物显示出降低了污染或渗入底材的趋势和降低了在

所述密封剂的表面上吸尘的趋势。具有小于等于 100psi 拉伸模量的密封剂组合物一般含有非固化性增塑剂以调整这类组合物的拉伸模量。但是，所用的非固化性增塑剂容易促进污染、渗透及吸尘。本发明的密封剂组合物具有小于或等于 100psi 的拉伸模量，与含有非固化性增塑剂的常规组合物比较，显示出降低了污染或渗入底材的趋势和降低了在所述密封剂的表面上吸尘的趋势。

由于本发明的组合物仅仅含有少量至可忽略量的不含反应活性部位的有机聚硅氧烷聚合物，因此固化后的密封剂组合物仅含有少量至可忽略量的游离态有机聚硅氧烷聚合物，也就是说，几乎全部有机聚硅氧烷聚合物化学键合到已固化密封剂组合物的交联的有机聚硅氧烷网络中。使用选定量的具有每分子一个反应活性部位的有机聚硅氧烷使得可以对上述网络的交联密度及固化后密封剂的拉伸模量进行控制，而不需要使用非固化性增塑剂。所述固化后的密封剂组合物基本上不含游离态非固化性增塑剂或有机聚硅氧烷聚合物类物种，这两类物种可由所述密封剂渗透到底材中并污染底材。相信基本不含非固化性增塑剂及游离的有机聚硅氧烷聚合物物种提高了所述固化后密封剂组合物的暴露表面的表面张力从而减少它对污垢、尘垢、碳及其它污染物的亲和力。