[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01F 11/18 (2006.01)
C09K 3/10 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02823884.2

[45] 授权公告日 2006 年 6 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1259243C

[22] 申请日 2002.11.19 [21] 申请号 02823884.2
[30] 优先权
[32] 2001.12. 3 [33] JP [31] 368360/2001
[32] 2002.10.30 [33] JP [31] 316062/2002
[86] 国际申请 PCT/JP2002/012042 2002.11.19
[87] 国际公布 WO2003/048046 日 2003.6.12
[85] 进入国家阶段日期 2004.5.31
[71] 专利权人 白石工业株式会社
地址 日本大阪府
共同专利权人 株式会社白石中央研究所
[72] 发明人 萱野善贞 森岡功 细井和幸
审查员 李应会

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 周承泽

权利要求书 1 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

提供触变性的材料以及糊状树脂组合物

[57] 摘要

表面处理的碳酸钙的特征在于，通过压汞法分析，孔径分布曲线上最大概率的孔径峰值小于 0.03 微米，最大概率的孔隙体积为 0.05 – 0.5 立方厘米/克；以及糊状树脂组合物包含所述表面处理的碳酸钙。 所述碳酸钙较好包含用不饱和脂肪酸(A)和饱和脂肪酸(B)表面处理 BET 比表面积为 10 – 100m^2/g 的碳酸钙所制得的碳酸钙。

1. 一种提供触变性的材料，所述材料包含由用不饱和脂肪酸(A)和饱和脂肪酸(B)表面处理 BET 比表面积为 10-100 平方米/克的碳酸钙制得的表面处理的碳酸钙，其特征在于，由水银孔率检测法所得孔径分布曲线显示，所述提供触变性的材料的典型孔径峰值小于 0.03 微米，典型孔体积为 0.05-0.5 立方厘米/克；所述不饱和脂肪酸(A)和饱和脂肪酸(B)的混合比(A)/(B)为 0.5-1.9。

2. 权利要求 1 所述提供触变性的材料，其特征在于，所述不饱和脂肪酸(A)和饱和脂肪酸(B)以其金属盐或酯的形式使用以进行表面处理。

3. 权利要求 1 或 2 所述提供触变性的材料，其特征在于，所述不饱和脂肪酸(A)和饱和脂肪酸(B)的碳原子数分别为 6-31。

4. 一种糊状树脂组合物，它包含由用不饱和脂肪酸(A)和饱和脂肪酸(B)表面处理 BET 比表面积为 10-100 平方米/克的碳酸钙制得的表面处理的碳酸钙，其特征在于，由水银孔率检测法所得孔径分布曲线显示，所述表面处理的碳酸钙的典型孔径峰值小于 0.03 微米，典型孔体积为 0.05-0.5 立方厘米/克；所述不饱和脂肪酸(A)和饱和脂肪酸(B)的混合比(A)/(B)为 0.5-1.9。

5. 权利要求 4 所述的糊状树脂组合物，其特征在于，所述不饱和脂肪酸(A)和饱和脂肪酸(B)以其金属盐或酯的形式使用以来进行表面处理。

6. 权利要求 4 或 5 所述的糊状树脂组合物，其特征在于，所述不饱和脂肪酸(A)和饱和脂肪酸(B)的碳原子数分别为 6-31。

7. 权利要求 4-5 任一项所述的糊状树脂组合物，其特征在于，所述糊状树脂组合物呈聚氯乙烯溶胶或丙烯酸溶胶的形式。

8. 权利要求 6 所述的糊状树脂组合物，其特征在于，所述糊状树脂组合物呈聚氯乙烯溶胶或丙烯酸溶胶的形式。

9. 权利要求 4-8 中任一项所述的糊状树脂组合物做为密封剂的用途。

10. 如权利要求 9 所述的用途，其特征在于，所述密封剂为聚氨酯密封剂、改性的硅密封剂、硅密封剂或聚硫醚密封剂。

提供触变性的材料以及糊状树脂组合物

发明领域

本发明涉及提供触变性的材料，它包含表面处理的碳酸钙；更具体涉及加入各种聚合物材料如油墨、油漆、密封剂、聚氯乙烯溶胶(PVC 溶胶)和丙烯酸溶胶中以提供触变性的材料。本发明还涉及包含表面处理的碳酸钙的糊状树脂组合物，更具体涉及用作聚氨酯密封剂、改性的硅密封剂、硅密封剂、聚硫醚密封剂、聚氯乙烯溶胶、丙烯酸溶胶等的糊状树脂组合物。

发明背景

油墨、油漆、密封剂、PVC 溶胶、丙烯酸溶胶等通常以便于上漆、涂布、施加、混合等操作的溶胶形式制备。在最终固化产品所需物理性质或质量阻止溶胶中存在高加入量的填料时，通常使用少量的热解法二氧化硅等填料，它们会提高溶胶的粘度。

但是，由于热解法二氧化硅一般成本高，需要一种提供触变性的替换材料，它较便宜但仍能提供高粘度。碳酸钙已经用在各种领域如用于塑料、橡胶、油墨、油漆、密封剂、PVC 溶胶、丙烯酸溶胶等中作为填料。因此，若加入碳酸钙能提供高粘度和触变性的话，那么，它可以用作提供触变性的相对便宜的材料。

发明概述

本发明第一目的是提供一种能赋予触变性的材料，它包含表面处理的碳酸钙，所述材料可提供高粘度和良好的触变性，并确保良好的储存稳定性。

本发明第二目的是提供一种糊状树脂组合物，它包含表面处理的碳酸钙，所述组合物可以提供高粘度和良好的触变性。

本发明提供一种赋予触变性的材料，所述材料包含表面处理的碳酸钙。其特征在于，由水银孔率检测法所得孔径分布曲线显示，所述提供触变性的材料的典型孔径峰值小于 0.03 微米，典型孔体积为 0.05-0.5 立方厘米/克。

因为本发明提供触变性的材料包含表面处理的碳酸钙，其制造成本较低。

由水银孔率检测法所得孔径分布曲线显示，所述提供触变性的材料的典型孔径峰值小于 0.03 微米，典型孔体积为 0.05-0.5 立方厘米/克，这显示出其在聚合材料中优越的分散性，并且可以为所述聚合材料提供高粘度和良好的触变性。而且，本发明包含提供触变性的材料的聚合材料显示出良好的储存稳定性。

本发明所述的表面处理碳酸钙较好是用不饱和脂肪酸(A)和饱和脂肪酸(B)表面处理的碳酸钙。所述要表面处理的碳酸钙的 BET 比表面积较好为 10-100 平方米/克。

所述不饱和脂肪酸(A)和饱和脂肪酸(B)可以以酸形式使用，或者以其金属盐或酯的形式使用，以进行所述表面处理。所述不饱和脂肪酸(A)和饱和脂肪酸(B)各自碳原子数较好为 6-31。而且，所述不饱和脂肪酸(A)和饱和脂肪酸(B)较好以 0.3-5 的(A)/(B)之比混合。

以 100 重量份的碳酸钙计，用于进行所述表面处理的不饱和脂肪酸(A)和饱和脂肪酸(B)的总量较好为 1-50 重量份。

若所述用于进行表面处理的不饱和脂肪酸(A)和饱和脂肪酸(B)的总量以(C)重量份表示，且所述碳酸钙的 BET 比表面积以(D)(m^2/g)表示，则(C)/(D)之比较好为 0.1-0.5。

所述表面处理的碳酸钙使用 Karl Fischer 湿度计测量，其含水量较好为 0.05-1.0%。

本发明糊状树脂组合物的特征在于它包含表面处理的碳酸钙，由水银孔率检测法所得孔径分布曲线显示，该表面处理的碳酸钙的典型孔径峰值小于 0.03 微米，典型孔体积为 0.05-0.5 立方厘米/克。

由于本发明糊状树脂组合物包含这种表面处理的碳酸钙，其制造成本相对较低。由水银孔率检测法所得孔径分布曲线显示，所述表面处理的碳酸钙的典型孔径峰值小于 0.03 微米，典型孔体积为 0.05-0.5 立方厘米/克，因此，所述表面处理的碳酸钙在所述糊状树脂组合物的分散性优越，可以得到高粘度和良好的触变性。而且，本发明所述糊状树脂组合物具有良好的储存稳定性。

本发明糊状树脂组合物可以用作密封剂。密封剂常用于连接部位、裂纹处以及用于建筑物、住房和其它建筑结构的气窗玻璃的连接部位来隔绝空气和湿气。

密封剂的例子包括聚氨酯密封剂、改性的硅密封剂、硅密封剂、聚硫醚密封剂。根据其固化机理，这些密封剂分为两类，即单组分密封剂和双组分密封

剂。

本发明糊状树脂组合物可以呈聚氯乙烯溶胶或丙烯酸溶胶的形式。聚氯乙烯溶胶最常用作车辆轮胎周围或车辆底部的噪音隔绝材料，以及作为门和通风管开合处的缓冲材料。

丙烯酸溶胶也可以用作车辆轮胎周围或车辆底部的噪音隔绝材料，以及作为门和通风管开合处的缓冲材料。

以下更详细说明了本发明。

(碳酸钙颗粒)

本发明中，用作表面处理对象的颗粒状碳酸钙在种类方面并没有特殊限制，只要它能用作各种聚合材料的填料。碳酸钙的例子包括天然碳酸钙(重质碳酸钙)和合成碳酸钙(沉淀(胶态)碳酸钙)。天然碳酸钙直接由石灰石矿制造，可通过例如将石灰石进行一系列机械粉碎和分级来制备。

合成碳酸钙由氢氧化钙制备，可通过例如使氢氧化钙和二氧化碳气体反应来制备。氢氧化钙可以通过例如使氧化钙和水反应来制备。氧化钙可以通过例如将混有焦炭等的石灰石矿煅烧来制备。在这种情况下，在煅烧时产生了二氧化碳。因此，可通过使产生的二氧化碳气体和氢氧化钙反应来制备碳酸钙。

所述用于本发明的碳酸钙的BET比表面积较好为10-100平方米/克。若BET比表面积低于10平方米/克，则碳酸钙的表面处理很难制得其典型孔径峰值和典型孔体积在本发明规定范围内(通过检查水银孔率检测法所得孔径分布曲线可知)的表面处理的碳酸钙。通常难以制备BET比表面积大于100平方米/克的碳酸钙。碳酸钙的BET比表面积较好为20-80平方米/克，更好为30-60平方米/克。

(不饱和脂肪酸)

本发明中，优选用不饱和脂肪酸(A)和饱和脂肪酸(B)对碳酸钙进行表面处理。所述不饱和脂肪酸是指分子中包含双键的脂肪酸，它可以通过例如在活体内将饱和脂肪酸脱水来合成。所述不饱和脂肪酸的碳原子数较好为6-31，更好为8-26，尤其更好是9-21。不饱和脂肪酸的具体例子包括4-十碳烯酸(obtusilic acid)、癸烯酸、十一碳烯酸、5-十二碳烯酸、粗租酸、5-十四碳烯酸、肉豆蔻脑酸、棕榈油酸、岩芹酸(petroslicacid)、油酸、反油酸、

asclepinic acid、11-十八碳烯酸、顺(式)9-二十碳烯酸、二十碳-1-烯酸、二十二(碳)烯酸、芥酸、巴西烯酸、鲨油酸、二十六碳-17-烯酸、三十碳烯酸、山梨酸和亚油酸。其中尤其优选的是油酸、芥酸和亚油酸。

在表面处理中，所述不饱和脂肪酸可以以原酸(original acid)的形式使用，或者以其金属盐和/或酯的形式使用。其金属盐的例子包括不饱和脂肪酸的碱金属盐和碱土金属盐。其中优选使用水溶性盐。不饱和脂肪酸的金属盐的具体例子包括上述不饱和脂肪酸的钠盐、钾盐和镁盐。尤其优选使用油酸钠、芥酸钠和亚油酸钠。

酯的例子是不饱和脂肪酸和脂族低级醇形成的酯，包括不饱和脂肪酸的甲酯、乙酯、丙酯、异丙酯、丁酯、仲丁酯和叔丁酯。

上述不饱和脂肪酸、其金属盐及其酯可以单独使用或者混合使用。

(饱和脂肪酸)

所述饱和脂肪酸(B)是分子中没有双键的脂肪酸。天然脂肪酸大多数是直链一元酸。所述饱和脂肪酸的碳原子数较好为 6-31，更好是 8-26，尤其更好是 9-21。饱和脂肪酸的具体例子包括丁酸、己酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、山嵛酸、二十四烷酸、蜡酸、褐煤酸以及三十烷酸。优选使用棕榈酸、硬脂酸和月桂酸。

在表面处理过程中，以原酸的形式使用所述饱和脂肪酸，或者以其金属盐和/或酯的形式使用。其金属盐的例子包括饱和脂肪酸的碱金属盐和碱土金属盐。其中优选使用水溶性盐。饱和脂肪酸的金属盐的具体例子包括上述饱和脂肪酸的钠盐、钾盐和镁盐。尤其优选使用棕榈酸钠、硬脂酸钠和月桂酸钠。

酯的例子是饱和脂肪酸和脂族低级醇形成的酯，包括饱和脂肪酸的甲酯、乙酯、丙酯、异丙酯、丁酯、仲丁酯和叔丁酯。

上述饱和脂肪酸、其金属盐及其酯可以单独使用或者混合使用。

(表面处理的碳酸钙)

表面处理的碳酸钙是由于表面处理而具有其它性能的碳酸钙。处理剂的例子包括但不限于脂肪酸如(A)和(B)；树脂酸如松香酸、脱氢松香酸和二氢松香酸；硅烷偶联剂如乙烯基硅烷、氨基硅烷和巯基硅烷；树脂如聚乙烯、聚丙烯和氨基甲酸酯树脂；以及聚合分散剂。在本发明中优选使用饱和脂肪酸和不饱

和脂肪酸。

本发明表面处理的碳酸钙，由水银孔率检测法所得孔径分布曲线显示，其典型孔径峰值低于 0.03 微米，典型孔体积为 0.05-0.5 立方厘米/克。碳酸钙细颗粒容易形成团聚物，其大小和数量随所用表面处理技术而变化。所述典型孔径峰值和典型孔体积随这种团聚物的大小和数量而变化。当进行时，所述表面处理使典型孔径峰值和典型孔体积处于本发明所述的各范围内，能提供高粘度和良好的触变性，从而制得提供触变性的材料。所述典型孔径峰值的下限没有具体限制。但是，通常很难制备其典型孔径峰值低于 0.002 微米的表面处理碳酸钙。因此，所述典型孔径峰值更好是低于 0.03，但是不低于 0.002 微米。所述典型孔体积更好是为 0.1-0.3 立方厘米/克。

例如通过使用注录式孔隙度仪(POROSIMETER 2000,Carlo Erba Instruments.,Inc.的产品)测量所述表面处理的碳酸钙的孔径和孔体积。例如，在最大注入压力为 160MPa·s 和下限孔径为 0.002 微米的条件下进行测量。通过测量进入碳酸钙颗粒的孔隙中的水银体积来确定孔隙体积。所述孔径可以通过测量迫使水银进入碳酸钙颗粒孔隙的注入压力以及水银的表面张力来确定。将孔径分布曲线上典型孔径峰值的中值作为典型孔径。那么，该峰值中包含的孔隙体积定为所述典型孔隙体积。

如上所述，本发明表面处理的碳酸钙较好是用不饱和脂肪酸(A)和饱和脂肪酸(B)表面处理所得的碳酸钙。在这种情况下，所述不饱和脂肪酸(A)和饱和脂肪酸较好以 0.3-5 的(A)/(B)之比掺合。若使用以上比例的不饱和脂肪酸(A)和饱和脂肪酸混合物，则所述表面处理可以确保本发明的效果，提供高粘度和良好的触变性。所述(A)/(B)之比较好是 0.7-4，更好是 1-2。以 100 重量份的碳酸钙计，用于进行所述表面处理的不饱和脂肪酸(A)和饱和脂肪酸(B)的总量较好为 1-50 重量份。若所述总量在上述范围内，则所述表面处理可以确保本发明的效果，提供高粘度和良好的触变性。以 100 重量份的碳酸钙计，用于进行所述表面处理的这种脂肪酸的总量较好为 3-30 重量份,更好为 6-20 重量份。

若所述用于进行表面处理的不饱和脂肪酸(A)和饱和脂肪酸(B)的总量以(C)重量份表示，且所述碳酸钙的 BET 比表面积以(D)(m^2/g)表示，则(C)/(D)之比较好为 0.1-0.5，更好是 0.15-0.45，更好是 0.2-0.4。若使用上述总量脂肪酸表面处理的碳酸钙，则所述糊状树脂组合物可以确保本发明的效果，提供高粘度和良好的触变性。

所述表面处理的碳酸钙中的表面处理剂的组成可以通过气相色谱法来确定。其中所含表面处理剂的量通过差热分析来确定。

制备时若通过干燥工艺将含水量降低，则会增加成本。另一方面，若含水量过高，当配制成所述糊状树脂组合物时会导致出现储存稳定性差的问题。因此最好使所述表面处理的碳酸钙的含水量保持适当，当通过 Karl Fischer 湿度计测量时，较好是 0.05-1.0%，更好是 0.1-0.9%，尤其更好是 0.2-0.8%，使用含水量在上述范围内的表面处理碳酸钙可以提供良好的储存稳定性。

(制备表面处理的碳酸钙)

表面处理的碳酸钙是由于表面处理而具有其它性能的碳酸钙。处理剂的例子包括但不限于脂肪酸如(A)和(B)；树脂酸如松香酸、脱氢松香酸和二氢松香酸；硅烷偶联剂如乙烯基硅烷、氨基硅烷和巯基硅烷；树脂如聚乙烯、聚丙烯和氨基甲酸酯树脂；以及聚合分散剂。在本发明中优选使用饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸。

所述表面处理的碳酸钙可以通过例如将表面处理剂加入碳酸钙颗粒的水性浆液中，搅拌，然后使所述浆液脱水来制备。当使用所述不饱和脂肪酸(A)和饱和脂肪酸(B)时，它们可以以混合物的形式加入。所述水性浆液中，碳酸钙固体的含量可根据例如所述碳酸钙颗粒的分散性、脱水的难易度以及所述碳酸钙颗粒的大小来进行适当调整。当其固体含量调至 2-30 重量%，较好是 5-20 重量%时，所述水性浆液具有合适的粘度。由于会导致难以脱水并增加排水负荷，因此使用过量的水是不利的。

所述不饱和脂肪酸(A)和饱和脂肪酸(B)当以酸形式使用时通常难以快速分散在所述水性浆液中。因此，通常优选将它们皂化形成钠盐或钾盐，然后再加入碳酸钙的水性浆液中。

根据制备表面处理的碳酸钙的另一方法，在搅拌和混合机如 Henschel 混合器中搅拌所述干的碳酸钙颗粒，往其中加入表面处理剂。当所述碳酸钙的粒度相对较大时，这种方法变得很有利。

(聚合材料)

当作为填料加入聚合材料如油墨、油漆、密封剂、PVC 溶胶和丙烯酸溶胶中时，本发明表面处理的碳酸钙可以提供高粘度和良好的触变性，并确保良好

的储存稳定性。根据加入的目的、这种聚合材料所需的特性等，适当选择要加入所述聚合材料中的表面处理碳酸钙的量。

例如，可以以 100 重量份油墨树脂组分计通常约 5-100 重量份的量将所述表面处理的碳酸钙制成油墨制剂；以 100 重量份油漆树脂组分计通常约 5-100 重量份的量将所述表面处理的碳酸钙制成油漆制剂；以 100 重量份密封介质树脂组分计通常约 5-400 重量份的量将所述表面处理的碳酸钙制成密封介质制剂如硅树脂密封介质；以 100 重量份 PVC 溶胶树脂组分计通常约 5-400 重量份的量将所述表面处理的碳酸钙制成 PVC 溶胶制剂；或者以 100 重量份丙烯酸溶胶树脂组分计约 5-400 重量份的量将所述表面处理的碳酸钙制成丙烯酸溶胶制剂。

(聚氨酯密封剂)

本发明糊状树脂组合物可以制成聚氨酯密封剂，它主要包含异氰酸酯、多元醇、增塑剂、填料以及其它添加剂。

异氰酸酯的例子包括甲苯二异氰酸酯(TDI)、4，4-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、1，5-萘二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯(TODI)、苯二亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯及其改性的产物、二环己基甲烷二异氰酸酯(氢化MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)等。

多元醇的例子包括二羧酸如己二酸、邻苯二甲酸、癸二酸和二聚酸，二醇如乙二醇、二甘醇、丙二醇、丁二醇、1，3-丁二醇、己三醇和三羟甲基丙烷等。其它多元醇包括通过己内酯开环聚合形成的酯。

增塑剂的例子包括邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二庚酯(DHP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、邻苯二甲酸二（十三烷酯(DTDP)、邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、四氢邻苯二甲酸酯、己二酸二辛酯(DOA)、己二酸二异壬酯(DINA)、己二酸二异癸酯(DIDA)、己二酸二正烷基酯、己二酸二丁基二醇酯(BXA)、壬二酸二（2-乙基己）酯(DOZ)、癸二酸二丁酯(DBS)、癸二酸二辛酯(DOS)、马来酸二丁酯(DBM)、马来酸二（2-乙基己）酯(DOM)、富马酸二丁酯(DBF)、磷酸三甲苯酯(TCP)、磷酸三乙酯(TEP)、磷酸三丁酯(TBP)、磷酸三(2-乙基己酯)(TOP)、磷酸三(氯代乙酯)(TCEP)、磷酸三(二氯丙酯)(CRP)、磷酸三（丁氧基乙）酯(TBXP)、磷

酸三(β-氯代丙酯)(TMCPP)、磷酸三苯酯(TPP)、磷酸辛基二苯基酯(CDP)、柠檬酸乙酰基三乙酯、柠檬酸乙酰基三丁酯等。其它包括偏苯三酸增塑剂、聚酯增塑剂、氯化烃、硬脂酸增塑剂和二甲基聚硅氧烷。

填料(包括增稠剂)的例子包括有机和无机填料。无机填料的例子包括碳酸钙(天然和合成产物)、碳酸钙镁(天然和合成产物)、碱式碳酸镁、石英粉末、二氧化硅石粉、细颗粒硅酸(通过干燥、润湿和胶凝工艺制得的产物)、硅酸钙细颗粒、硅酸铝细颗粒、高岭土、叶蜡石、滑石、绢云母、云母、斑脱土、霞石正长岩、氢氧化铝、氢氧化镁、硫酸钡、碳黑(炉法碳黑、热裂碳黑以及乙炔黑)、石墨等。针状及纤维状无机填料的例子包括海泡石、硅灰石、硬硅钙石、钛酸钾、碳纤维、矿物纤维、玻璃纤维、shirasu 球、飞尘、中空球、二氧化硅珠、氧化铝珠、玻璃珠等。粉状和珠状有机填料的例子包括木屑、胡桃木屑、软木屑、面粉、淀粉、胶木粉、橡胶粉、木质素、酚醛树脂、高苯乙烯树脂、聚乙烯树脂、硅树脂、尿素树脂等。纤维状有机填料的例子包括纤维素粉、纸浆粉、合成纤维粉末、酰胺蜡、蓖麻油蜡等。

以 100 重量份的所有树脂组分(包括增塑剂)和液体添加剂计，往本发明糊状树脂组合物中，加入 5-400 重量份，更好是 10-300 重量份的所述表面处理的碳酸钙。

当所述糊状树脂组合物制成聚氨酯密封剂时，以 100 重量份所有的异氰酸酯、多元醇、增塑剂以及液体添加剂计，往其中较好加入上述量的所述表面处理的碳酸钙。

(改性的硅密封剂)

本发明的糊状树脂组合物可以制成改性的硅密封剂，它主要包含改性的有机硅树脂、增塑剂、填料和其它添加剂。

可以如下所述制备一种有用的改性有机硅树脂：例如，通过将聚氧丙二醇的末端羟基转化成醇盐基团；使之和多卤化物反应来提高分子量；进行链增长反应，进一步提高分子量；和 CH_2=CHRX 所示有机卤化物反应，将烯基引入其末端；进行脱卤纯化工艺；并进行氢化硅烷化反应，将活性硅氧烷官能团引入末端。

有用的增塑剂、填料和其它添加剂的例子如上述聚氨酯密封剂中所列的。

当所述糊状树脂组合物制成改性的硅密封剂时，以 100 重量份的所有改性

有机硅树脂、增塑剂和液体添加剂计，较好往其中加入 5-400 重量份，更好是 10-300 重量份的所述表面处理的碳酸钙。

(硅密封剂)

本发明的糊状树脂组合物可以制成硅密封剂，它主要包含有机硅树脂、交联剂、增塑剂、填料和其它添加剂。

可以如下所述制备一种有用的有机硅树脂。在电炉中还原二氧化硅，制得金属硅(Si)，之后进行研磨。在铜催化剂存在下，在高温下使所述研磨的金属硅和氯甲烷(CH_3Cl)反应，合成粗的氯代硅烷($(CH_3)_nSiCl_{4-n}$)，然后精制收集二甲基二氯硅烷($(CH_3)_2SiCl_2$)。在水解时所述二甲基二氯硅烷缩合成环状结构以及包含羟基的直链结构。在 H_2O 和碱性或酸性催化剂存在下，进行这种结构(不论环状还是直链的)的聚合反应，制得各末端具有羟基的有机硅树脂。

有用的交联剂是至少具有两个可水解的官能团的硅烷或硅氧烷。例子包括脱肟化类型、脱乙酸类型、脱醇化类型、脱酰胺化类型以及脱羟胺化类型，研磨的有机聚硅氧烷等。

有用的增塑剂、填料和其它添加剂的例子如上述聚氨酯密封剂中所列的。

当所述糊状树脂组合物制成硅密封剂时，以 100 重量份的所有有机硅树脂、交联剂、增塑剂和液体添加剂计，往其中加入 5-400 重量份，更好是 10-300 重量份的所述表面处理的碳酸钙。

(聚硫醚密封剂)

本发明的糊状树脂组合物可以制成聚硫醚密封剂，它主要包含聚硫醚树脂、增塑剂、填料和其它添加剂。

可以如下所述制备一种有用的聚硫醚树脂。使环氧乙烷和盐酸反应，制备 2-氯乙醇，随后它和多聚甲醛反应，制得二氯乙醇缩甲醛原料。在搅拌条件下将由此制得的二氯缩甲醛加入包含多硫化钠、少量活化剂和氢氧化镁的胶体悬浮液中，并加热，制得聚硫醚树脂。

最近倾向使用其分子末端具有 SH 基(巯基)，在其主链上具有氨基甲酸酯键的改性聚硫醚树脂。

有用的增塑剂、填充剂和其它添加剂的例子如上述聚氨酯密封剂中所列的。

当所述糊状树脂组合物制成聚硫醚密封剂时，以 100 重量份的所有聚硫醚树脂(改性聚硫醚树脂)、增塑剂和液体添加剂计，往其中加入 5-400 重量份，更好是 10-300 重量份的所述表面处理的碳酸钙。

(氯乙烯溶胶)

本发明的糊状树脂组合物可以制成氯乙烯溶胶，它主要包含氯乙烯树脂、增塑剂、填料和其它添加剂。有用的增塑剂、填料和其它添加剂的例子如上述聚氨酯密封剂中所列的。

当所述糊状树脂组合物制成氯乙烯溶胶时，以 100 重量份的所有氯乙烯树脂、增塑剂和液体添加剂计，往其中加入 5-400 重量份，更好是 10-300 重量份的所述表面处理的碳酸钙。

(丙烯酸溶胶)

本发明的糊状树脂组合物可以制成丙烯酸溶胶，它主要包含丙烯酸树脂、交联剂、增塑剂、填料和其它添加剂。

用于制备丙烯酸树脂的单体例子是甲基丙烯酸类单体，可以大致分为非官能化、单官能化以及多官能化的单体。非官能化单体的例子甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂基-十三烷基酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸十六烷基-十八烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯等。单官能化单体的例子包括甲基丙烯酸、甲基丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸 2-羟基丙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸四氢糠酯等。多官能化单体的例子包括二甲基丙烯酸乙二酯、二甲基丙烯酸二甘醇酯、二甲基丙烯酸三甘醇酯、二甲基丙烯酸四甘醇酯、二甲基丙烯酸十亚乙基二醇酯、二甲基丙烯酸十五亚乙基二醇酯、二甲基丙烯酸 1，3-丁二酯、甲基丙烯酸烯丙酯、三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯、四甲基丙烯酸季戊四醇酯、二甲基丙烯酸邻苯二甲酸乙二醇酯等。所述丙烯酸树脂可以通过共聚上述非官能化单体和上述单官能化单体和/或多官能化单体来制备。

交联剂的例子包括氨基树脂、异氰酸酯化合物、环氧树脂等。有用的增塑

剂和填料例子如上述聚氨酯密封剂中所列的。

当所述糊状树脂组合物制成丙烯酸溶胶时，以 100 重量份的所有丙烯酸树脂、增塑剂和液体添加剂计，往其中加入 5-400 重量份，更好是 10-300 重量份的所述表面处理的碳酸钙。

实施本发明的最佳方式

通过以下实施例更加详细地说明本发明。应认识到，本发明并不限于以下实施例。在不背离本发明范围的条件下，可以进行适当的改变和修改。

(制备表面处理的碳酸钙)

(实施例 1)

将控制在 80℃的水加入 2kg 的合成碳酸钙中，所述碳酸钙的 BET 比表面积为 40m^2/g，使固体含量为 10 重量%。在中速搅拌分散器中搅拌所述混合物，制备碳酸钙的水性浆液。将 200g 混合的脂肪酸(包含 100g 油酸和 100g 硬脂酸，皂化的油酸/硬脂酸比例为 1.0)加入水性浆液中，同时在分散器中搅拌。在搅拌 5 分钟之后，通过挤压将水性浆液中的水除去。将所述脱水的滤饼干燥，并细分制得约 2kg 表面处理的碳酸钙，是用不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸进行表面处理的碳酸钙。

使用比表面积测量装置 FlowSorb II 2300(Micromeritics Corp.的产品)测量所述 BET 比表面积。

(实施例 2)

除了使用 BET 比表面积为 25m^2/g 的合成碳酸钙外，按照实施例 1 所述的步骤通过不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸进行表面处理来制备所述表面处理的碳酸钙。

(实施例 3)

使用油酸/硬脂酸比例为 0.5 的 200g 混合的脂肪酸(包含 67g 油酸和 133g 硬脂酸)。其它方面按照实施例 1 所述步骤用不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸进行表面处理来制备所述表面处理的碳酸钙。

(实施例 4)

使用油酸/硬脂酸比例为 1.9 的 200g 混合的脂肪酸(包含 130g 油酸和 70g 硬脂酸)。其它方面按照实施例 1 所述步骤用不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸进行表面处理来制备所述表面处理的碳酸钙。

(实施例 5)

使用油酸/棕榈酸比例为 1.0 的 200g 混合的脂肪酸(包含 100g 油酸和 100g 棕榈酸)。其它方面按照实施例 1 所述步骤用不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸进行表面处理来制备所述表面处理的碳酸钙。

(实施例 6)

使用油酸/(硬脂酸＋棕榈酸)比例为 1.0 的 200g 混合的脂肪酸(包含 100g 油酸、50g 硬脂酸和 50g 棕榈酸)。其它方面按照实施例 1 所述步骤用不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸进行表面处理来制备所述表面处理的碳酸钙。

(实施例 7)

使用油酸/(硬脂酸＋月桂酸)比例为 1.0 的 200g 混合的脂肪酸(包含 100g 油酸、50g 硬脂酸和 50g 月桂酸)。其它方面按照实施例 1 所述步骤用不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸进行表面处理来制备所述表面处理的碳酸钙。

(实施例 8)

使用油酸/(硬脂酸＋棕榈酸＋月桂酸)比例为 1.0 的 200g 混合的脂肪酸(包含 100g 油酸、34g 硬脂酸、33g 棕榈酸和 33g 月桂酸)。其它方面按照实施例 1 所述步骤用不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸进行表面处理来制备所述表面处理的碳酸钙。

(实施例 9)

使用(油酸＋亚油酸)/(硬脂酸＋棕榈酸＋月桂酸)比例为 1.0 的 200g 混合的脂肪酸(包含 80g 油酸、20g 亚油酸、34g 硬脂酸、33g 棕榈酸和 33g 月桂酸)。其它方面按照实施例 1 所述步骤用不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸进行表面处理来制备所述表面处理的碳酸钙。

(对比例 1)

除了使用 BET 比表面积为 15m²/g 的 2kg 合成碳酸钙外，按照实施例 1 所述的步骤通过不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸进行表面处理来制备所述表面处理的碳酸钙。

(对比例 2)

使用油酸/硬脂酸比例为 1.0 的 60g 混合的脂肪酸(包含 30g 油酸和 30g 硬脂酸)。其它方面按照实施例 1 所述步骤用不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸进行表面处理来制备所述表面处理的碳酸钙。

(对比例 3)

除了油酸/硬脂酸比例为 0，即不使用油酸，仅使用 200g 硬脂酸之外，按照实施例 1 所述步骤用不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸进行表面处理来制备所述表面处理的碳酸钙。

(粉末试验)

在最大侵入压力为 160MPa·s 和下限孔径为 0.002 微米的条件下注汞式孔隙度仪测量实施例 1-9 和对比例 1-3 制得的表面处理的碳酸钙的典型孔径和典型孔体积。

此外，通过差热分析测量进行表面处理的不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸的总量。还使用气相色谱法测量各表面处理碳酸钙中不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸的比例。结果列于表 1 中。

此外，若所述用于表面处理的不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸的总量以(C)重量份表示，且所述碳酸钙的 BET 比表面以(D)(m²/g)表示，则(C)/(D)的值列于表 1 中。

当使用 Karl Fischer 湿度计测量时，各表面处理的碳酸钙的含水量也列于表 1 中。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
孔径分布						
典型的孔径(微米)	0.016	0.028	0.026	0.018	0.016	0.016
典型的孔隙体积 (cm^3/g)	0.20	0.23	0.15	0.21	0.20	0.19
脂肪酸的量(重量份)	10.1	9.5	9.8	9.9	10.0	9.9
不饱和/饱和脂肪酸	1.1	1.0	0.5	1.9	1.0	1.0
(C)/(D)	0.30	0.40	0.31	0.29	0.31	0.28
Karl Fischer 含水量(%)	0.51	0.50	0.52	0.48	0.47	0.55
	实施例 7	实施例 8	实施例 9	对比例 1	对比例 2	对比例 3
孔径分布						
典型的孔径(微米)	0.018	0.020	0.016	0.066	0.050	0.088
典型的孔体积 (cm^3/g)	0.21	0.20	0.21	0.22	0.19	0.10
脂肪酸的量(重量份)	9.5	9.6	9.8	9.9	3.1	10.0
不饱和/饱和脂肪酸	1.1	1.0	1.0	1.0	1.1	0
(C)/(D)	0.26	0.27	0.29	0.71	0.09	0.32
Karl Fischer 含水量(%)	0.58	0.56	0.53	0.35	0.12	0.78

(DOP 溶胶粘度测试)

将实施例 1-9 和对比例 1-3 所得各表面处理的碳酸钙配制到 DOP 溶胶中，之后测量其粘度。充分混合 200g 所述表面处理的碳酸钙和 200g DOP(邻苯二甲酸二辛酯，J-Plus Co.,Ltd.的产品)，形成 DOP 溶胶，然后在 20℃下测量初始粘度。此外，在 20℃下测量其在 120℃下放置 7 天之后的粘度。使用 BH 粘度计(Tokimec,Inc.产品)在 2rpm 和 20rpm 下进行粘度测量。测量结果列于表 2 中。粘度增大率是指 7 天后粘度与混合后立即测得的粘度之比，以的百分数表示。

表 2

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
刚混合之后						
2rpm(Pa·s)	3320	1220	1300	2990	3300	3000
20rpm(Pa·s)	419	163	210	380	452	401
2rpm/20rpm	7.7	7.5	6.2	7.9	7.3	7.5
7 天后						
2rpm(Pa·s)	3250	1300	1520	2970	3420	3100
20rpm(Pa·s)	420	175	253	380	475	419
2rpm/20rpm	7.7	7.4	6.0	7.8	7.2	7.4
粘度增大率						
2rpm(%)	101	107	117	100	104	103
20rpm(%)	100	107	120	100	105	104
	实施例 7	实施例 8	实施例 9	对比例 1	对比例 2	对比例 3
刚混合之后						
2rpm(Pa·s)	2520	2830	3100	910	400	72
20rpm(Pa·s)	327	382	408	125	58	15
2rpm/20rpm	7.7	7.4	7.6	7.3	6.9	4.8
7 天后						
2rpm(Pa·s)	2600	2800	3050	930	590	95
20rpm(Pa·s)	339	378	407	125	88	15
2rpm/20rpm	7.7	7.4	7.5	7.2	6.7	4.1
粘度增大率						
2rpm(%)	103	99	98	102	148	132
20rpm(%)	104	99	100	104	152	153

从表 2 所示结果清楚可见，使用本发明实施例 1-9 所述表面处理的碳酸钙制备的 DOP 溶胶具有高粘度和良好的触变性。它们还具有良好的储存稳定性。

大多数的密封剂中包含作为增塑剂的 DOP 溶胶，其粘度通常和包含它的密封剂的粘度有关。因此，表明若使用本发明实施例 1-9 所述表面处理的碳酸钙来制备的话，所述密封剂也具有高粘度和良好的触变性。

(PPG 溶胶的粘度测试)

将实施例 1-9 和对比例 1-3 所得各表面处理的碳酸钙配制到 PPG(聚丙二醇)溶胶中，之后测量其粘度。充分混合 200g 所述表面处理的碳酸钙和 200g PPG(聚丙二醇，产品名“SUMIPHEN 3086，Sumitomo Bayer Urethane Co.,Ltd.的产品)，形成 PPG 溶胶，以上述相同的方式测量所得 PPG 溶胶的初始粘度和 7 天后的粘度。测量结果列于表 3。

表 3

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
刚混合之后						
2rpm(Pa·s)	4070	2710	1960	3780	4150	3680
20rpm(Pa·s)	527	358	277	480	555	480
2rpm/20rpm	7.7	7.6	7.1	7.9	7.5	7.6
7 天后						
2rpm(Pa·s)	4060	2750	2510	3600	4200	3700
20rpm(Pa·s)	528	362	349	460	568	492
2rpm/20rpm	7.7	7.6	7.2	7.8	7.8	7.5
粘度增大率						
2rpm(%)	100	101	128	95	101	101
20rpm(%)	100	101	126	96	102	103
	实施例 7	实施例 8	实施例 9	对比例 1	对比例 2	对比例 3
刚混合之后						
2rpm(Pa·s)	3880	3540	3780	910	380	40
20rpm(Pa·s)	504	448	480	125	63	13
2rpm/20rpm	7.7	7.9	7.9	7.3	6.0	3.1
7 天后						
2rpm(Pa·s)	3990	3500	3600	920	510	63
20rpm(Pa·s)	518	449	460	126	89	21
2rpm/20rpm	7.7	7.8	7.8	7.3	5.7	3.0
粘度增大率						
2rpm(%)	103	99	95	101	134	158
20rpm(%)	103	100	96	101	141	162

由表 3 清楚可见，使用本发明实施例 1-9 所述表面处理的碳酸钙制备的 PPG 溶胶具有高粘度和良好的触变性。它们还具有良好的储存稳定性。

双组分聚氨酯密封剂通常使用 PPG 溶胶作为固化剂，其粘度和 PPG 溶胶的粘度密切相关。因此，表明若使用本发明实施例 1-9 所述表面处理的碳酸钙来制备的话，所述密封剂也具有高粘度和良好的触变性。

（单组分改性硅密封剂的粘度测试）

将实施例 1-9 和对比例 1-3 所得各表面处理的碳酸钙配制到单组分改性硅密封剂中，之后测量其粘度。充分混合 85gHakuenka CCR(Shiraishi Kogyo Co.,Ltd. 的产品)、100g 改性聚硅氧烷(产品名“MS POLYMER S203”,Kaneka Corp. 产品)、50gDOP、35g 重质碳酸钙(产品名“WHITON 305”， Shiraishi Kogyo Co.,Ltd. 的产品)、15g 的所述表面处理的碳酸钙、3.4g 三甲氧基乙烯基硅烷

(“KBM #1003”，Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.的产品)以及2.5g催化剂(产品名“#918”，Sankyo Organic Chemicals Co.,Ltd.的产品)，制备单组分改性硅密封剂。以上述相同的方式测量所得单组分改性硅密封剂的初始粘度和7天后的粘度。测量结果列于表4。

表4

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
刚混合之后						
2rpm(Pa·s)	1008	778	802	980	1100	1060
20rpm(Pa·s)	173	139	164	166	185	183
2rpm/20rpm	5.8	5.6	4.9	5.9	5.9	5.8
7天后						
2rpm(Pa·s)	1180	900	1002	1117	1265	1230
20rpm(Pa·s)	219	179	213	208	224	227
2rpm/20rpm	5.4	5.0	4.7	5.4	5.6	5.4
粘度增大率						
2rpm(%)	117	117	125	114	115	116
20rpm(%)	127	129	130	125	121	124
	实施例7	实施例8	实施例9	对比例1	对比例2	对比例3
刚混合之后						
2rpm(Pa·s)	990	1200	1150	580	172	890
20rpm(Pa·s)	166	218	209	102	49	231
2rpm/20rpm	6.0	5.5	5.5	5.8	3.5	3.9
7天后						
2rpm(Pa·s)	1099	1380	1357	673	230	1068
20rpm(Pa·s)	199	266	270	128	68	291
2rpm/20rpm	6.3	5.2	5.0	5.3	3.4	3.7
粘度增大率						
2rpm(%)	111	115	118	116	134	120
20rpm(%)	120	122	129	125	138	126

由表4清楚可见，使用本发明实施例1-9所述表面处理的碳酸钙制备的单组分改性硅密封剂具有高粘度和良好的触变性。它们还具有良好的储存稳定性。

(双组分改性的硅密封剂的粘度测试)

将实施例1-9和对比例1-3所得各表面处理的碳酸钙配制到双组分改性硅密封剂中，之后测量其粘度。所述双组分改性的硅密封剂由基体材料和固化剂

组成。用作基体材料的是包含 120gHakuenka CCR(Shiraishi Kogyo Co.,Ltd. 的产品)、35g 改性聚硅氧烷(产品名“MS POLYMER S203”，Kaneka Crop.产品)、50gDOP、20g 重质碳酸钙(产品名“WHITON P-30”， Shiraishi Kogyo Co.,Ltd. 的产品)、15g 的所述表面处理的碳酸钙和 5g 的 EPICOAT 828(Yuka-Shell Epoxy Co.,Ltd.的产品)的混合物。用作固化剂的是包含 20g 重质碳酸钙(产品名“WHITON P-30”， Shiraishi Kogyo Co.,Ltd.的产品)、6.3gDOP、3g 辛酸锡(产品)以及 0.7g 月桂胺的混合物。充分混合各基体材料和固化剂。以上述相同的方式测量所得所述各基体材料的初始粘度和 7 天后的粘度，并且当将所述基体材料和固化剂一起混合之后，以上述相同方法立刻测量所述双组分改性硅密封剂的粘度。在这一具体评价中，使用 BH 粘度计在 1rpm 和 10rpm 下测量粘度值。测量结果列于表 5。

表 5

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
基体材料粘度(刚混合后)						
1rpm(Pa·s)	1820	1610	1790	1780	1850	1830
10rpm(Pa·s)	323	288	326	312	328	330
1rpm/10rpm	5.6	5.6	5.5	5.7	5.7	5.5
密封剂粘度(刚混合后)						
1rpm(Pa·s)	1850	1580	1810	1790	1820	1840
10rpm(Pa·s)	292	287	335	314	327	333
1rpm/10rpm	5.5	5.5	5.4	5.7	5.6	5.5
	实施例 7	实施例 8	实施例 9	对比例 1	对比例 2	对比例 3
刚混合之后						
1rpm(Pa·s)	1780	1880	1770	1510	1330	1340
10rpm(Pa·s)	320	342	318	274	238	280
1rpm/10rpm	5.6	5.5	5.6	5.5	5.6	4.8
密封剂粘度(刚混合后)						
1rpm(Pa·s)	1800	1900	1800	1560	1210	1350
10rpm(Pa·s)	328	349	318	280	220	296
1rpm/10rpm	5.5	5.4	5.7	5.6	5.5	4.6

由表 5 清楚可见，使用本发明实施例 1-9 所述表面处理的碳酸钙制备的双组分改性硅密封剂和其基体材料具有高粘度和良好的触变性。它们还具有良好

的储存稳定性。

(硅氧烷溶胶的粘度测试)

将实施例 1-9 和对比例 1-3 所得各表面处理的碳酸钙配制到硅氧烷溶胶中，之后测量其粘度。充分混合 200g 表面处理的碳酸钙和 200g 硅油(产品名“TSF 451-M”，GE Toshiba Silicones Co.,Ltd.的产品)，制备硅氧烷溶胶。以上述相同的方式测量所得硅氧烷溶胶的初始粘度和 7 天后的粘度。测量结果列于表 6。

表 6

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
刚混合之后						
2rpm(Pa·s)	410	350	405	380	390	400
20rpm(Pa·s)	87	78	88	79	83	83
2rpm/20rpm	4.7	4.5	4.6	4.8	4.7	4.8
7 天后						
2rpm(Pa·s)	420	370	410	400	400	410
20rpm(Pa·s)	90	81	90	85	86	89
2rpm/20rpm	4.7	4.6	4.6	4.7	4.7	4.6
粘度增大率						
2rpm(%)	102	106	101	105	103	103
20rpm(%)	103	104	102	108	106	107
	实施例 7	实施例 8	实施例 9	对比例 1	对比例 2	对比例 3
刚混合之后						
2rpm(Pa·s)	400	420	410	210	130	280
20rpm(Pa·s)	85	92	90	47	30	70
2rpm/20rpm	4.7	4.6	4.6	4.5	4.3	4.0
7 天后						
2rpm(Pa·s)	410	420	420	220	190	310
20rpm(Pa·s)	88	95	91	51	42	76
2rpm/20rpm	6.3	4.4	4.6	4.3	4.7	4.1
粘度增大率						
2rpm(%)	103	100	102	105	146	110
20rpm(%)	104	103	101	109	140	109

由表 6 清楚可见，和使用对比例 1-3 所述表面处理的碳酸钙制备的硅氧烷溶胶相比，使用本发明实施例 1-9 所述表面处理的碳酸钙制备的硅氧烷溶胶具有高粘度和良好的触变性。还可看出，它们还具有优良的储存稳定性。

通常，硅密封剂的粘度和所述硅氧烷溶胶的粘度密切相关。因此，表明若使用本发明实施例 1-9 所述表面处理的碳酸钙来制备的话，所述密封剂也具有高粘度和良好的触变性。

(聚氯乙烯溶胶的粘度测试)

将实施例 1-9 和对比例 1-3 所得各表面处理的碳酸钙配制到聚氯乙烯溶胶中，之后测量其粘度。充分混合 200g 表面处理的碳酸钙、300g 聚氯乙烯树脂(产品名“ZEST P21”，Shin Daiichi Vinyl Chloride Co.的产品)、300g DINP、150g 重质碳酸钙(产品名“WHITON P-30”，Shiraishi Kogyo Co.,Ltd.的产品)、10g 增粘剂(产品名“BARSAMIDE 140”，Henkel Japan Ltd.的产品)以及 40g 稀释剂(产品名“MINERAL TURPEN”，Yamakei Sangyo Co.,Ltd.的产品)，制备聚氯乙烯溶胶。以上述相同的方式测量所得聚氯乙烯溶胶的初始粘度和 7 天后的粘度。测量结果列于表 7。

表 7

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
刚混合之后						
2rpm(Pa·s)	1040	740	750	1000	1200	1160
20rpm(Pa·s)	169	116	146	156	198	190
2rpm/20rpm	6.2	6.4	5.1	6.4	6.1	6.1
7 天后						
2rpm(Pa·s)	1050	760	930	980	1310	1210
20rpm(Pa·s)	168	118	169	153	218	198
2rpm/20rpm	6.3	6.4	5.5	6.4	6.0	6.1
粘度增大率						
2rpm(%)	101	103	124	98	109	104
20rpm(%)	99	102	116	98	110	104
	实施例 7	实施例 8	实施例 9	对比例 1	对比例 2	对比例 3
刚混合之后						
2rpm(Pa·s)	980	990	1050	570	150	6.2
20rpm(Pa·s)	153	155	169	87	30	3.7
2rpm/20rpm	6.4	6.4	6.2	6.6	5.0	1.7
7 天后						
2rpm(Pa·s)	990	1010	1010	554	260	8.4
20rpm(Pa·s)	157	158	163	87	55	4.8
2rpm/20rpm	6.3	6.4	6.2	6.4	4.7	1.8
粘度增大率						
2rpm(%)	99	102	96	97	173	135
20rpm(%)	103	102	96	100	183	130

由表 7 清楚可见，使用本发明实施例 1-9 所述表面处理的碳酸钙制备的聚氯乙烯溶胶具有高粘度和良好的触变性。它们还具有良好的储存稳定性。

(丙烯酸溶胶的粘度测试)

将实施例 1-9 和对比例 1-3 所得各表面处理的碳酸钙配制到丙烯酸溶胶中，之后测量其粘度。充分混合 150g 表面处理的碳酸钙、300g 丙烯酸树脂、300g DINP、100g 重质碳酸钙(产品名"WHITON P-30"，Shiraishi Kogyo Co.,Ltd. 的产品)、50g 稀释剂(产品名"MINERAL TURPEN"，Yamakei Sangyo Co.,Ltd. 的产品)、100g 增粘剂(产品名"BARSAMIDE 140"，Henkel Japan Ltd. 的产品)以及 2.5g 异氰酸酯树脂，制备丙烯酸溶胶。以上述相同的方式测量所得丙烯酸溶胶的初始粘度和 7 天后的粘度。测量结果列于表 8。

表 8

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
刚混合之后						
2rpm(Pa·s)	870	790	850	900	890	850
20rpm(Pa·s)	143	132	144	145	148	140
2rpm/20rpm	6.1	6.0	5.9	6.2	6.0	6.1
1 天后						
2rpm(Pa·s)	880	830	860	910	900	870
20rpm(Pa·s)	145	141	150	148	151	146
2rpm/20rpm	6.1	5.9	5.7	6.2	6.0	6.0
粘度增大率						
2rpm(%)	101	105	101	101	109	102
20rpm(%)	101	107	104	102	110	104
	实施例 7	实施例 8	实施例 9	对比例 1	对比例 2	对比例 3
刚混合之后						
2rpm(Pa·s)	910	900	880	430	380	450
20rpm(Pa·s)	143	144	146	87	93	103
2rpm/20rpm	6.4	6.3	6.0	4.9	4.1	4.3
1 天后						
2rpm(Pa·s)	910	920	910	504	450	510
20rpm(Pa·s)	146	150	153	100	120	118
2rpm/20rpm	6.2	6.1	5.9	5.0	3.8	4.3
粘度增大率						
2rpm(%)	100	102	103	117	118	113
20rpm(%)	102	104	105	115	129	109

由表 8 清楚可见，使用本发明实施例 1-9 所述表面处理的碳酸钙制备的丙烯酸溶胶具有高粘度和良好的触变性。它们还具有良好的储存稳定性。

工业应用性

当本发明表面处理的碳酸钙加入聚合材料如油墨、油漆、密封介质、PVC 溶胶或丙烯酸溶胶时，它是提供触变性的材料，能提供高粘度和良好的触变性。随时间推移，其粘度略微改变，因此具有优越的储存稳定性。

由于所述提供触变性的材料包含碳酸钙，它的制造成本低，因此具有经济效益。

本发明糊状树脂组合物可以配制到聚氨酯密封剂，改性的硅密封剂、硅密封剂、聚硫醚密封剂、聚气乙烯溶胶、丙烯酸溶胶等中，并且具有高粘度和良好的触变性。而且，随时间推移，其粘度略微改变，因此具有优越的储存稳定性。