



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107236453 B

(45)授权公告日 2019.06.11

(21)申请号 201710551682.9

(74)专利代理机构 上海专利商标事务有限公司 31100

(22)申请日 2013.07.03

代理人 高宏伟

(65)同一申请的已公布的文献号

(51)Int.CI.

申请公布号 CN 107236453 A

C09D 183/16(2006.01)

(43)申请公布日 2017.10.10

C09D 183/04(2006.01)

(30)优先权数据

C09D 183/00(2006.01)

61/667,559 2012.07.03 US

(56)对比文件

(62)分案原申请数据

CN 1780889 A, 2006.05.31, 全文.

201380045732.6 2013.07.03

WO 2005012431 A1, 2005.02.10, 全文.

(73)专利权人 伯宁布什集团有限公司

审查员 丛丰

地址 美国密苏里州

(72)发明人 C·费什

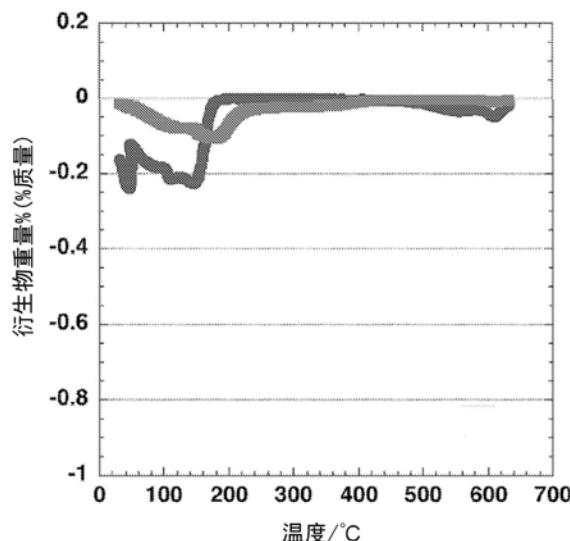
权利要求书1页 说明书25页 附图11页

(54)发明名称

硅基高性能涂料组合物

(57)摘要

一种用于宽范围的模具表面的硅基涂料组合物，所述组合物由组分混合物(包括合适比例的硅氮烷、硅氧烷和硅烷)，以及任选的有机溶剂形成。所述组合物固化后产生的最终脱离产物不可转移至成品部件，使得涂料适度粘附或粘合到完成表面而无需其他的表面制备。固化的涂料超薄，厚度为 $0.1 \mu\text{m}$ - $3 \mu\text{m}$ ，并具有约4H-约9H的硬度。



1. 一种涂覆模具表面的方法,所述方法包括:

(a) 将硅基涂料组合物涂覆在模具表面上,以组合物总量的w/w计,所述硅基涂料组合物包括:

1%-76%聚硅氮烷、

0.2%-4%聚硅氧烷、和

1%-9%式 $(R_1R_2Si)_n$ 的聚硅烷,其中n大于1,且R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>相同或不同并且可以是烷基、烯基、环烷基、烷基氨基、芳基、芳烷基或烷基甲硅烷基;以及

(b) 在不进行额外加热的条件下使所述涂料室温固化,以形成脱模涂料组合物,所述脱模涂料组合物是不可转移的,且厚度为0.1μm-3μm,摩擦系数为0.03-0.04,硬度为4H-9H。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述聚硅氧烷包括式 $[SiOR_1R_2]_n$ 的化合物,其中n大于1,且R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>相同或不同并选自烷基和芳烃,并且其被胺基、氟、烷氧基、巯基、氯、氰基、或烯丙基中的一个或多个任选取代。

3. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,所述聚硅氧烷包括式 $CH_3[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_3$ 的化合物,并且其中n大于1。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的方法,其特征在于,式 $(R_1R_2Si)_n$ 的所述聚硅烷中的R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>都是甲基。

5. 如权利要求1~3中任一项所述的方法,其特征在于,所述组合物还包括选自下组的一种或多种有机溶剂:乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸乙基己酯、乙酸正丁酯、乙酸叔丁酯、乙酸戊酯、乙酸戊烷酯、乙酸2-甲基丁酯、和乙酸异戊酯。

6. 如权利要求5所述的方法,其特征在于,所述有机溶剂还包括选自下组的一种或多种烃类:己烷、庚烷、苯、甲苯、和支链烷烃。

7. 如权利要求1~3中任一项所述的方法,其特征在于,还包括使所述聚硅氮烷溶于含乙酸正丁酯或乙酸叔丁酯的溶剂中。

8. 如权利要求1~3中任一项所述的方法,其特征在于,所述聚硅氧烷包括聚二甲基硅氧烷,且所述方法还包括使所述聚硅氧烷溶于含乙酸异丙酯的溶剂中。

9. 如权利要求1~3中任一项所述的方法,其特征在于,还包括使所述聚硅烷溶于由乙酸异戊酯、异链烷烃、脂族烃和乙酸酯组成的溶剂中。

## 硅基高性能涂料组合物

[0001] 本申请是国际申请号为PCT/US2013/049398,国际申请日为2013年7月3日的PCT国际申请进入中国阶段后国家申请号为201380045732.6的标题为《硅基高性能涂料组合物》的中国专利申请的分案申请。

[0002] 交叉参考

[0003] 本发明涉及并要求2012年7月3日提交的美国临时申请61/667,559的优先权,其教导和内容通过引用纳入本文。

### 技术领域

[0004] 本发明涉及硅基涂料组合物,其由硅单体和大分子单体(例如硅氮烷、硅氧烷、硅烷),以及任选地,有机和无机取代基,溶剂和添加剂形成。所得组合物可用于涂敷表面以形成具有所需特征的涂层,所述特征包括可变的摩擦系数特性、优秀的脱模性、高温和高热抗性,以及良好的硬度。所述涂料有利于广泛应用。

### 背景技术

[0005] 聚合物的化学结构和构象等多种因素影响具体应用中所需的涂层类型。然而,所述应用常受限于许多有用聚合物的市售情况。例如,聚硅氮烷早已被合成并表征,已知该聚合物可用于各种应用。但当前,由于形成基础树脂产物需要进行大量高成本的合成,几乎没有开发出作为市售商品的产品。此外,当前的方法存在毒性问题,例如,形成毒性铵盐和盐酸,这限制了用户友好的终产物的可利用性。

[0006] 需要一种可广泛应用的改进的@硅基涂料。该涂料湿润且可在常温条件下空气中固化而无需添加催化剂或活化剂来快速固化,或者其可在升高温度下固化以通过增强交联度来提高终产物的玻璃转化( $T_g$ )特性。改进的硅基涂料的其他有利特性包括薄但耐用、具有保护性且热稳定、显示优秀的硬度(例如具有5H或更高的硬度),即使基材变形仍保持完整。此外,该需要可定制下述特征的涂料:涂料颜色、外观、透明度、质感和光泽。此外,为了广泛应用,还大量需要具有下述特征的涂料:UV抗性、免微生物、易清洁维护和抗腐蚀。

[0007] 应用硅基涂料的其他常见问题涉及脱模涂料。当前,许多脱模问题与模具或模制部分的表面有关。例如,当所述模具不允许完全脱离,模制部分的移出就困难得多,可导致模具或部件表面损坏。虽然可使用脱模剂来辅助脱模,但脱模剂可能导致树脂累积,这会引起装配部件的物理耐性变化和/或部件外观不良。脱模剂累积还造成模具腔表面的相关物理粗糙和化学反应性。然后,粗糙表面的摩擦导致树脂继续与模具和模制部件表面的腔、裂缝、坑穴或孔接触和粘结。因此,需要后续的刮擦和/或砂磨,这会导致模具表面上更多更大的划痕、腔或锈斑,进一步增加摩擦系数。摩擦系数增加会对模制部件从模具上脱离、成品部件的物理耐性和外观,以及脱模剂到成品部件的转移产生负面影响。此外,脱模涂料中的基材向模制部件的表面转移也是个严重问题,这种表面污染会影响施用底漆和成品涂料对模制部件的粘附。

[0008] 因此,鉴于现有技术的限制,需要具有优异脱离特性的涂料组合物,从而所得涂料

具有改良的物理和化学抗性特性，产生具有诸多所需特性的可方便简单施用的涂料产物，所述需要特性包括但不限于：100%不可转移性、广泛的覆盖度、超薄、淡味、可再涂敷、高热高温抗性、适于较高温固化（例如1400°F或更高），构成了优于现有脱离产物的脱模特性。该涂料提供了超薄的屏障，能够防止脱模剂、树脂、基材或其他涂料固定在模制部件表面、裂缝、压痕和/或微孔、并防止表面污染，所述表面污染可能干扰涂料、粘合剂等与完成部件表面积结。

## 发明内容

[0009] 本发明涉及硅基涂料组合物，施用该组合物的方法，以及由所述组合物形成的涂层（通常为固化涂层）。这些涂料适用于宽范围的表面，尤其是需要模制制品容易脱离而无需转移或破坏模具上的涂层的那些模具。然而本发明的涂料组合物不限于模具，并且可施用于需要所述固化涂层特性的任何表面。所述固化涂层的厚度为约0.1μm-约40μm并且具有最终脱离特性，其不可转移、持久、可耐受高压、高温和/或广泛的温度而不会牺牲该最终脱离特性。因此，该固化涂层具有广泛的可用覆盖度、较低的用料量、较少的再涂敷工作量和时间、更少的脱模工作量和时间，以及低得多的相关成本。

[0010] 所述涂料组合物是组分混合物，包括合适比例的硅氮烷、硅氧烷、硅烷，以及任选地，有机溶剂和其他添加剂。所述组分可为单体、大分子单体、低聚物或聚合物。该混合物能较佳地在环境条件下于室温固化而无需加热、催化剂、或其他添加剂、从而形成基本不含未反应的Si-H键的涂料，其包括含Si-O、Si-C、和Si-N键的交联聚合物网络。耐久性具体归因于涂料中交联网络结构中的大量Si-C键。这些涂料组合物使得制剂中的硅氮烷树脂浓度较低、对基材的渗透性增加，从而降低了成本，简化了混合物制备和工艺步骤，减轻了成品涂料产物的气味，并显著改善了固化涂层的耐久性。

[0011] 具体地，本发明涉及硅基涂料组合物，其在固化后提供具有优异脱离特性的脱模涂层。所述固化脱模涂层可100%不可转移至完成的复合物部件、可耐受高温高压，厚度可为约0.1μm-约40μm，摩擦系数为约0.03-约0.04，且硬度为约4H-约9H。所述组合物可由组分混合物形成，所述组分混合物包含约0% (w/w) 和约76% (w/w) 硅氮烷、约0.2% (w/w)-约4% (w/w) 硅氧烷，和约1% (w/w)-约9% (w/w) 硅烷。这些涂料组合物可用任何已知方法施用到基材上，特别是通过擦拭将所述涂料组合物转移到基材。然后，所述涂料组合物固化以形成固化涂层，优选在室温环境条件下而无需加热和催化剂。

[0012] 数个实施方式捕获到涂料组合物中组分的具体比例。在一个实施方式中，所述硅基涂料组合物在固化前包含约4%-约12% (w/w) 硅氮烷、约0.2%-约0.6% (w/w) 硅氧烷、约4%-约7% (w/w) 硅烷、和约80%-约92% (w/w) 有机溶剂。在另一个实施方式中，所述硅基涂料组合物包含约1%-约4% (w/w) 硅氧烷、约1%-约4% (w/w) 硅烷，和约92%-约98% (w/w) 有机溶剂。在另一个实施方式中，所述硅基涂料组合物包含约45%-约55% (w/w) 硅氮烷、约1%-约3% (w/w) 硅烷、和约42%-约54% (w/w) 有机溶剂。在其他实施方式中，所述硅基涂料组合物包含约56%-约76% (w/w) 硅氮烷、约0.7%-约1% (w/w) 硅氧烷、约1%-约2% (w/w) 硅烷、和约21%-约43% (w/w) 有机溶剂。在另一个实施方式中，所述硅基涂料组合物包含约7%-约11% (w/w) 硅氮烷、约0.2%-约0.6% (w/w) 硅氧烷、约5%-约9% (w/w) 硅烷、和约79%-约89% (w/w) 有机溶剂。

[0013] 此外,本发明还提供涂敷表面的方法。所述方法包括混合组分混合物,形成硅基涂料组合物,所述组合物包含例如约0% (w/w)-约76% (w/w) 硅氮烷、约0.2% (w/w)-约4% (w/w) 硅氧烷和约1% (w/w)-约9% (w/w) 硅烷。然后,将所述混合物涂敷在表面并在加热或不加热的条件下室温固化涂料。该方法可用于混合本文所述任何硅基涂料组合物,且可用于任何表面。

[0014] 本发明还提供固化的硅基涂层。所述涂层由组分混合物形成,所述组分混合物包含约0% (w/w)-约76% (w/w) 硅氮烷、约0.2% (w/w)-约4% (w/w) 硅氧烷,和约1% (w/w)-约9% (w/w) 硅烷。所述涂层基本不含Si-H键。所述涂层还包含聚合物网络,该网络包括Si-O键和Si-C键。在其他实施方式中,所述涂层可为不可转移的,厚度为约0.1μm-约3μm,摩擦系数为约0.03-约0.04,且硬度为约4H-约9H。

## 附图说明

[0015] 图1显示了25°C-650°C检测的DT-6060和DT-420涂料的差热分析(DTA)结果。DT-420的图以深灰色显示,DT-6060的图以亮灰色显示。

[0016] 图2显示了G-Shield™(还称为“Clariant TutoProm”)涂料样品的傅里叶变换红外(FTIR)光谱。

[0017] 图3显示了DT-6060涂料样品的FTIR光谱。

[0018] 图4显示了DT-420涂料样品的FTIR光谱。

[0019] 图5显示了DT-405涂料样品的FTIR光谱。

[0020] 图6显示了DT-201涂料样品的FTIR光谱。

[0021] 图7显示了HTA®1500涂料样品的FTIR光谱。

[0022] 图8显示了Si-N起始材料的动态光散射(DLS)直方图。

[0023] 图9显示了Si-N起始材料的DLS相关图。

[0024] 图10显示了Si-N-IS-300的DLS直方图。

[0025] 图11显示了Si-N-IS-300的DLS相关图。

[0026] 图12显示了Si-N-MC的DLS直方图。

[0027] 图13显示了Si-N-MC的DLS相关图。

[0028] 图14显示了Si-N-D68的DLS直方图。

[0029] 图15显示了Si-N-D68的DLS相关图。

## 具体实施方式

[0030] 本发明涉及硅基涂料组合物,施用该涂料组合物的方法,以及由那些组合物形成的涂层。这些涂料适用于宽范围的表面,尤其是需要模制制品容易脱离而无需转移或破坏模具上的涂层的那些模具。然而在广泛的应用中,固化涂层可用于保护任何表面,包括铸造和加工表面(模制部件的表面),基本成品和/或基材。

[0031] 例如,复合部件常用真空装袋形成,移除包封的空气和/或挥发物时所述真空紧密压缩所述复合部件。但由于不断加热、冷却和真空压缩导致的循环应力使得模具表面发生泄漏。这些泄漏源自树脂的物理退化及其与模具工具结构内的纤维发生键合。所述退化导致无法在充分压力下形成真空。随着退化的进展,形成小的微孔、裂痕、甚至裂纹,使得空气

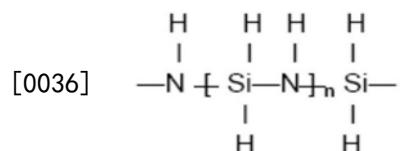
可以进入并穿过模具表面和其结构底质,结果使真空减弱或无法达到能产生成品复合部件内的合适特性所需的水平。

[0032] 本文所述硅基脱模涂料组合物克服了这些问题。该硅基涂料组合物吸收并深度透入模具工具表面上的已知含有微孔、裂痕和裂纹的区域。在涂料固化后,后续测试中可能的真空水平上升,表明模具中的开口已经填充。在模具工具上重复使用该涂料组合物将其恢复到与新模具工具等同或更好的水平。此外,模具工具的物理尺寸没有可检测的变化。通过在表面定期重复使用所述硅基涂料组合物,模具工具可在正常使用中保持其真空完整性,如本领域通常实践的那样。

[0033] 所述涂料组合物形成的固化涂层透明、薄、硬、光滑、固化过程短、并对不利条件有抗性或高耐久性,所述不利条件包括但不限于拖拽、拉、刮擦、摩擦、加热、潮湿、高温、低温、微生物生长、腐蚀等。这些固化涂层相比由任何个体成分自身形成的涂层具有优异的特性,这归因于固化期间个体成分之间的化学反应。所述固化涂层的厚度为约0.1μm-约40μm并且具有最终脱离特性,其不可转移、持久、可耐受高压、高温和/或广泛的温度而不会牺牲该最终脱离特性。因此,该固化涂料具有广泛的可用覆盖度、较低的用料量、较少的再涂敷工作量和时间、更少的脱模工作量和时间,从而具有少得多的相关成本。

[0034] 所述组合物包含硅烷以及硅氮烷和硅氧烷之一或二者,且还可包含一种或多种有机或无机取代基,非反应性溶剂,和/或一种或多种添加剂用于固化或完工,各比例如本文所述以实现某些特性。

[0035] 本发明所述硅基涂料组合物在固化之前包含硅氮烷组分。本文所述“硅氮烷”和“聚硅氮烷”是一般术语,旨在包括含一种或多种硅-氮键的化合物,其中氮原子与至少两个硅原子键合,且可包含或可不包含环状单元。因此,术语“聚硅氮烷”和“硅氮烷聚合物”包括化合物中具有至少一个Si-N基团或具有H<sub>2</sub>Si-NH重复单元(即[H<sub>2</sub>Si-NH]<sub>n</sub>,n大于1)的单体、低聚物、环状、多环状、线型聚合物或树脂状聚合物。聚硅氮烷的化学结构见下。



[0037] “低聚物”表示包含数个重复单元(通常为约2-10个重复单元)的任何分子或化学化合物。硅氮烷低聚物的简单示例为二硅氮烷H<sub>3</sub>Si-NH-SiH<sub>3</sub>。本文所用“聚合物”或“共聚物”表示含大量重复单元(通常大于约10个重复单元)的分子或化合物。低聚或多聚硅氮烷天然可为无定形或晶体。具有大链和小环和宽范围分子量的硅氮烷聚合物链称为聚硅氮烷。本领域已知或市售可得的聚硅氮烷或聚硅氮烷混合物包含本领域技术人员一般已知的产品,例如硅氮烷、二硅氮烷、聚硅氮烷、脲硅氮烷(ureasilazanes)聚脲硅氮烷、氨基硅烷、有机硅氮烷、有机聚硅氮烷、无机聚硅氮烷和生产中使用液体无水氨的其他那些。通式(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-NH-[CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-NH]<sub>n</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>所示聚硅氮烷称为聚二甲基硅氮烷。聚硅氮烷的一组([R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>Si-NH]<sub>n</sub>)与聚硅氧烷[R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>Si-O]<sub>n</sub>等电子且关联密切。此外,三乙基甲硅胺((H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si-NH<sub>2</sub>)中也可发现Si-N键,其为典型的氨基硅烷。此外,含Si-N碱性基团的小环型的分子称为“环硅氮烷”。例如,三氮杂三硅烷(H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>)是典型的环三硅氮烷。

[0038] 硅氮烷组分通常通过卤代硅烷(例如氯硅烷和/或有机氯硅烷)的氨解来生产。在该过程中,氮亲核(nucleophilically)攻击氯上的α碳,形成新的Si-N键并释放副产物盐酸

(HCl)。然后HCl与反应混合物中的过量胺反应，产生氯化铵。由于所述氨解过程，硅和氮原子优选分布在固化涂料组合物中。

[0039] 若所述硅氮烷在合成后未合适分离，则硅氮烷组分会包含残留的胺反应物、副反应形成的游离胺和氯化铵副产物。这些含氮材料是不需要的，至少由于其对环境有毒性。而且，第一和第二级消去反应可导致烷基和乙烯基取代基，产生例如氯甲基乙烯基硅烷、氯二乙烯基硅烷、二氯乙基乙烯基硅烷、氯甲基二乙烯基硅烷等，这取决于有机氯硅烷起始材料。所述乙烯基基团尤其值得注意，因为其可与固化前混合在组分中的低分子量化合物反应并引发和促进聚合反应。这些聚合反应增加了固化涂层中聚合物网络的链长度和三维交联度。因此，其具有更高的质量范围并且显著改善材料特性。

[0040] 聚合过程包括但不限于逐步生长聚合、加聚和缩聚。更具体地，聚合可通过例如酸或碱催化或自由基聚合的基质来引发。其可包括开环共聚合，和形成无机和/或有机聚合物网络。聚合的实际机制依赖于反应的聚合和单体化合物的功能基团，以及本身的位阻效应。概念上可通过在聚合过程中添加非传统起始材料(例如氨)来形成新材料。

[0041] 对于聚合的硅基材料，氨用于溶解和老化材料，这必须通过排气控制树脂起始材料的分子量来仔细调控。该反应通过释放氨使得R<sub>3</sub>Si-NH<sub>2</sub>基团形成硅氮烷单元。高湿度和/或水含量会引起聚合的硅基材料分解，这是由于水分子攻击硅原子然后切断Si-N键。该反应产生R<sub>3</sub>Si-NH<sub>2</sub>和HO-SiR<sub>3</sub>，其进一步反应形成R<sub>3</sub>Si-O-SiR<sub>3</sub>硅氮烷。聚合的液体为透明至半透明、无色至浅黄色，且可形成固体。接触较高温和/或阳光还可通过进行进一步的热或光化学聚合来增加聚合液体的质量。液体形式中，痕量元素、游离氨和氯化铵通常可被检测。

[0042] “预聚物”指本发明过程中形成的聚合物结构是长期稳定的液体，且仅具有中度气味，多数情况下源自有机溶剂的使用(具有可接受的毒性例如乙酸叔丁酯)。在固体形式中，这些聚合材料可类似热固性或热塑性过程处理。分子量可从约2,000g/mol到100,000g/mol之多，这取决于过程。预聚物的浓度通常约1g/cm<sup>3</sup>。

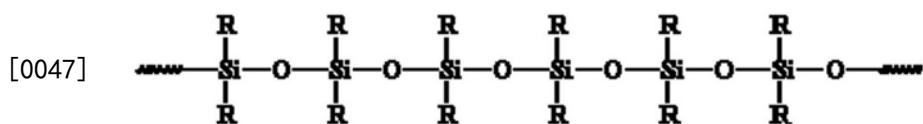
[0043] 聚硅氮烷通常不挥发，这是由于其较强的分子间相互作用。加热促进聚硅氮烷的交联，形成更高分子量的结构。例如，100-300°C的温度下产生氢气，并且氨促进进一步的交联。如本发明所述，乙烯基取代基促进连续的交联，增加分子强度并将液体树脂转变为固体。一旦温度达到700-1200°C，形成含有Si、C和N原子的多维无定形网络，产生SiCN陶瓷。聚硅氮烷的这种“热解”大量产生低粘度的陶瓷材料。其还使聚硅氮烷成为其他陶瓷基质前体的最佳选择。如本文所述，与低分子量组分组合的聚合物为产生抗性和快速固化的涂料提供了附加价值，这是由于可形成新生链来促进和提高所获材料的特性。

[0044] 或者，聚硅氮烷市售可得。例如，乙酸叔丁基酯溶剂中的聚硅氮烷(<99%)，宾夕法尼亚州亨廷顿谷(Huntingdon Valley, PA)的KION防御技术公司(KION Defense Technologies, Inc.)的KDT室温固化涂料树脂(KDT HTA® 1500)，其为低粘度100%固体液体。KDTHTA® 1500可包含多于99%聚硅氮烷。KDT HTA® 1500可包含低于5%环硅氮烷(聚硅氮烷的环状形式)。也可从其他生产商获得类似产品，包括KION母公司新泽西州布朗彻伯格的(Branchburg, NJ) Az电子材料公司(AZ Electric Materials)。

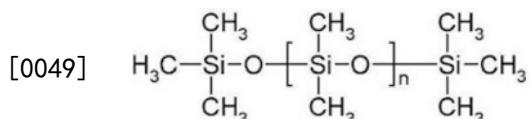
[0045] KDT HTA® 1500树脂形式提供的聚硅氮烷可包含硅基涂料组合物总式量的约0%-约76% (w/w)。在一个实施方式中，所述硅基涂料组合物不含KDT HTA® 1500树脂等形

式的聚硅氮烷。在一些实施方式中,KDT HTA® 1500树脂等形式的聚硅氮烷(A-树脂,如本文所述)占硅基涂料组合物的约76%、70%、65%、62%、57%、52%、47%、42%、37%、32%、27%、22%、12%、10%、8%、5%、4%、3%、2%、1%、0% (w/w) 或其任何范围。例如,所述硅基涂料组合物中KDT HTA® 1500树脂等形式的聚硅氮烷的含量可为总组合物的(w/w) 约0%-约3%、约2%-约4%、约4%-约6%、约5%-约8%、约6%-约9%、约7%-约10%、约8%-约11%、约9%-约12%、约10%-约15%、约12%-约22%、约18%-约28%、约25%-约35%、约32%-约42%、约40%-约50%、约48%-约58%、约55%-约65%、约60%-约70%、约68%-约76%,优选为总组合物的(w/w) 约0%-约1%、约4%-约12%、约6%-约10%、约7%-约9%、约45%-约55%、约56%-约76%、约7%-约11%。在示例实施方式中,所述组合物中KDT HTA® 1500树脂等形式的聚硅氮烷的含量为总组合物的(w/w) 约7%-约8%。在另一实施方式中,所述组合物中KDT HTA® 1500树脂等形式的聚硅氮烷的含量为总组合物的(w/w) 约0%。

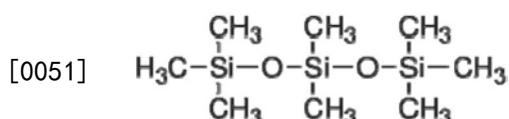
[0046] 本发明所述硅基涂料组合物可包含硅氧烷。“硅氧烷”是具有分支或非分支骨架的化合物,由交替的硅和氧原子-Si-O-Si-O-组成,侧链R连接硅原子( $R_1R_2SiO$ ),其中R是氢原子或烃基。具有有机侧链( $R \neq H$ )的聚合硅氧烷包括低聚和多聚的硅氧烷单元,通常称为聚硅氧烷或 $[SiOR_1R_2]_n$ ,其中n大于1。线型聚硅氧烷的化学结构如下所示:



[0048] 除了氢,聚硅氧烷的 $R_1$ 和 $R_2$ 可独立选自下组:烷基、烯基、环烷基、烷基氨基、芳基、芳烷基或烷基甲硅烷基。因此, $R_1$ 和 $R_2$ 可为例如甲基、乙基、丙基、丁基、辛基、癸基、乙烯基、烯丙基、丁烯基、辛烯基、癸烯基、十四烷基、十六烷基、二十烷基、二十四烷基、环己基、甲基环己基、甲氨基、乙氨基、苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、苄基、甲基甲硅烷基、乙基甲硅烷基、丙基甲硅烷基、丁基甲硅烷基、辛基甲硅烷基、或癸基甲硅烷基。这些烷基、烯基、环烷基、芳基、烷基氨基、芳烷基、烷基甲硅烷基团可各被含杂原子的一个或多个取代基任选取代,例如卤化物如氯、溴和碘,烷氧基如乙氧基,和酰基如乙酰基和丙酰基。有机侧链基团可用于将一种或多种这些-Si-O-骨架连接在一起。通过改变-Si-O-链长度、侧链基团和交联,聚硅氧烷可从液体至凝胶至橡胶至硬塑料连续变化。聚硅氧烷的代表示例是 $[SiO(CH_3)_2]_n$ (聚二甲基硅氧烷,PDMS) 和 $[SiO(C_6H_5)_2]_n$ (聚二苯基硅氧烷)。在优选实施方式中,硅基涂料组合物包含聚二甲基硅氧烷。聚二甲基硅氧烷的化学结构如下。



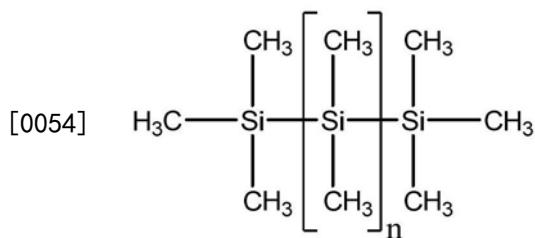
[0050] 八甲基三硅氧烷, $[(CH_3)_3SiO]_2Si(CH_3)_2$ ,是聚二甲基硅氧烷家族中的线型硅氧烷,INCI名称为三硅氧烷。八甲基三硅氧烷的化学结构如下。



[0052] 其他甲基化的硅氧烷包括但不限于:六甲基二硅氧烷、环四硅氧烷、八甲基环四硅

氧烷、十甲基四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷。生产高分子量聚硅氧烷产品的方法与美国专利公开文本2009/0253884中公开。此外，聚硅氧烷还市售可得。例如，密歇根州伯顿(Burton, MI)的Genesee聚合物公司(Genesee Polymers Corp)提供乙酸异丙酯中的聚硅氧烷特别是聚二甲基硅氧烷，以二甲基硅酮流体G-10产品销售。二甲基硅酮流体树脂(本文所述B-树脂，含多至5%聚硅氧烷)形式提供的聚硅氧烷包含硅基涂料组合物总式量的约0.2%-约4% (w/w)。在一个实施方式中，硅基涂料组合物不含二甲基硅酮流体形式的聚硅氧烷。在一些实施方式中，二甲基硅酮流体等形式的聚硅氧烷含硅基涂料组合物的约4%、3.7%、3.5%、3.2%、3.0%、2.7%、2.5%、2.3%、2.1%、2.0%、1.9%、1.7%、1.5%、1.3%、1.1%、1.0%、0.7%、0.5%、0.4%、0.3%、0.2% (w/w) 或其任意范围。例如，硅基涂料组合物中二甲基硅酮流体等形式的聚硅氧烷的含量可为总组合物的约0.2%-约0.5%、约0.4%-约1.5%、约1%-约2%、约1.5%-约2.2%、约1.8%-约2.5%、约2.0%-约2.8% (w/w)、约2.5%-约3.0%、约2.8%-约3.5%、约3.0%-约3.8%、约3.5%-约4.0%，优选为总组合物的 (w/w) 约0.2%-约0.6%、约1%-约4%、约0.7%-约1% (w/w)。在示例实施方式中，所述组合物中二甲基硅酮流体等形式的聚硅氧烷的含量为总组合物的约0.4% (w/w)。在另一实施方式中，所述组合物中二甲基硅酮流体等形式的聚硅氧烷的含量为总组合物的2% (w/w)。在另一实施方式中，所述组合物中二甲基硅酮流体等形式的聚硅氧烷的含量为总组合物的0.6% (w/w)。在另一实施方式中，所述组合物中二甲基硅酮流体等形式的聚硅氧烷的含量为总组合物的3% (w/w)。在另一实施方式中，所述组合物中二甲基硅酮流体等形式的聚硅氧烷的含量为总组合物的0.8% (w/w)。在另一实施方式中，所述组合物中二甲基硅酮流体等形式的聚硅氧烷的含量为总组合物的3.5% (w/w)。

[0053] 本发明所述硅基涂料组合物还可包含聚合硅烷。硅烷是含一种或多种硅-硅键的化合物。聚硅烷 $[R_1R_2Si-R_1R_2Si]_n$ 是无机聚合物中一大家族。重复数量“n”决定了组合物的分子量和粘度。类似聚硅氧烷， $R_1$ 和 $R_2$ 独立选自下组：氢、烷基、烯基、环烷基、烷基氨基、芳基、芳烷基或烷基甲硅烷基。因此， $R_1$ 和 $R_2$ 可为例如甲基、乙基、丙基、丁基、辛基、癸基、乙烯基、烯丙基、丁烯基、辛烯基、癸烯基、十四烷基、十六烷基、二十烷基、二十四烷基、环己基、甲基环己基、甲氨基、乙氨基、苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、苄基、甲基甲硅烷基、乙基甲硅烷基、丙基甲硅烷基、丁基甲硅烷基、辛基甲硅烷基、或癸基甲硅烷基。通式 $-[(CH_3)_2Si-(CH_3)_2Si]-_n$ 的聚合物称为聚二甲基硅烷。聚二甲基硅烷的化学结构如下所示：



[0055] 分子量分布较窄的高分子量聚硅烷产品可通过美国专利号5,599,892的方法获得。聚硅烷还可作为乙酸戊酯掺混物中提供的树脂系统，来自Kadko公司(印第安纳州比奇格罗夫Beech Grove, Indiana)售卖的KADKLAD R2X3<sup>TM</sup>产品。KADKLAD R2X3树脂(本文所述C-树脂，含多至8%聚硅烷)形式提供的聚硅烷包含硅基涂料组合物总式量的约1%-约9% (w/w)。在一个实施方式中，硅基涂料组合物不含KADKLAD R2X3形式的聚硅烷。在一些实施方式中，KADKLAD R2X3形式等的聚硅烷占硅基涂料组合物的约9%、8.7%、8%、7.6%、7%、

6.7%、6.5%、6.0%、5.8%、5.5%、5.3%、5%、4.7%、4.5%、4.3%、4%、3%、2%、1% (w/w) 或其任何范围。例如，硅基涂料组合物中KADKLAD R2X3形式等的聚硅烷的含量为总组合物的约2%-约3.2%、约3%-约4.2%、约4%-约4.8%、约4.5%-约5.1%、约4.8%-约5.4%、约4%-约4.7%、约4.5%-约6.2%、约4.8%-约6.5%、约5.1%-约6.7%、约5.4%-约7%、约6.4%-约7.8%、约7.2%-约8.4%、约8.2%-约9% (w/w)，优选为总组合物的约1%-约3%、约4%-约7%、约5%-约9% (w/w)。在示例实施方式中，所述组合物中KADKLAD R2X3树脂等形式的聚硅烷的含量为总组合物的约5.8% (w/w)。在另一实施方式中，所述组合物中KADKLAD R2X3树脂等形式的聚硅烷的含量为总组合物的4% (w/w)。在另一实施方式中，所述组合物中KADKLAD R2X3树脂等形式的聚硅烷的含量为总组合物的8% (w/w)。在另一实施方式中，所述组合物中KADKLAD R2X3树脂等形式的聚硅烷的含量为总组合物的6% (w/w)。在另一实施方式中，所述组合物中KADKLAD R2X3树脂等形式的聚硅烷的含量为总组合物的3% (w/w)。在另一实施方式中，所述组合物中KADKLAD R2X3树脂等形式的聚硅烷的含量为总组合物的2% (w/w)。在另一实施方式中，所述组合物中KADKLAD R2X3树脂等形式的聚硅烷的含量为总组合物的1.7% (w/w)。在另一实施方式中，所述组合物中KADKLAD R2X3树脂等形式的聚硅烷的含量为总组合物的1.0% (w/w)。

[0056] 本发明的硅基涂料组合物还可包括一种或多种有机溶剂。通常，有机溶剂定义为能溶解固体、液体或气体的含碳化合物。虽然本领域技术人员知晓各种溶剂可纳入本发明中，但适合本发明的溶剂不含水且不含反应基团例如羟基或氨基。这些溶剂包括但不限于芳烃，例如苯和甲苯；脂族烃，例如己烷、庚烷、支链烷烃(异链烷烃)；卤代烃；酯，例如乙酸甲酯、乙酸正丁酯、乙酸叔丁酯、乙酸异丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸乙酯、乙酸戊酯、乙酸戊烷酯、乙酸2-甲基丁酯、乙酸异戊酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸乙基己酯；酮，例如丙酮或甲基乙基酮；醚，例如四氢呋喃、二丁基醚；乙酸酯，例如羧酸酯，其中所述羧酸组分是乙酸；和单和多亚烷基醇二烷基醚(甘醇二甲醚)或可使用这些溶剂的混合物。在优选的实施方式中，有机溶剂包括乙酸正丁酯。在另一优选实施方式中，有机溶剂包括乙酸叔丁酯。在另一优选实施方式中，有机溶剂包括异链烷烃。

[0057] 此外，所述有机溶剂通常构成所述硅基涂料组合物的约20%-约98% (w/w)。在一些实施方式中，所述有机溶剂构成总组合物的约98%、约95%、约90%、约85%、约80%、约75%、约70%、约65%、约60%、约55%、约40%、约35%、约30%、约25%、约20% (w/w)。例如，所述硅基涂料组合物中的有机溶剂量优选为总组合物的约80%-约92% (w/w)。在另一实施方式中，所述硅基涂料组合物中的有机溶剂量可为总组合物的约80%-约95% (w/w)。在另一实施方式中，所述硅基涂料组合物中的有机溶剂量可为总组合物的约90%-约98% (w/w)。在另一实施方式中，所述硅基涂料组合物中的有机溶剂量可为总组合物的约42%-54% (w/w)。在另一实施方式中，所述硅基涂料组合物中的有机溶剂量为约21%-43% (w/w)。在另一实施方式中，所述硅基涂料组合物中的有机溶剂量为约79%-89% (w/w)。

[0058] 本发明的硅基涂料组合物还可包括一种或多种有机或无机取代基。可加入任选的有机或无机取代基以在反应中引入反应基团从而加入共聚物。例如，通过选择所用的有机氯硅烷，共聚物可具有不同可聚合侧链。可加入的合适有机氯硅烷包括但不限于：氯甲基乙烯基硅烷、氯二乙烯基硅烷、二氯乙基乙烯基硅烷、二氯甲基乙烯基硅烷、和氯乙基甲基二乙烯基硅烷。所述乙烯基基团可与固化前与组分混合的其他低分子量化合物反应。反应过

程中这些改变增加所得大分子网络的链长度和三维交联度。因此，其具有更高的质量范围并且显著改善材料特性。

[0059] 本发明的硅基涂料组合物还可包含一种或多种添加剂，包括但不限于固化剂、颜料、示踪染料、填充剂、流动控制剂、干燥流动添加剂、抗裂剂(*anti-cratering agents*)、表面活性剂、织构剂、光稳定剂、消光剂、光敏剂、润湿剂、抗氧化剂、增塑剂、遮光剂、稳定剂、陶瓷微球体、增滑剂、分散剂、云母颜料、和表面改变添加剂。

[0060] 通常，本发明固化涂料中不需要催化剂和硬度剂。本发明的一些实施方式中，组合物中的各聚合物可独立固化而无需形成共聚物。在其他实施方式中，可将物质或物质混合物(例如固化剂如催化剂和硬化剂)加入涂料组合物中以促进或控制固化反应。通常所知，固化催化剂作为引发剂提高化学反应速率。相比主要反应物的量，其添加量很小且不成为链的组成部分。相反，固化硬化剂(通常为胺)通过聚合物和胺之间的反应可形成复合三维分子结构。树脂和硬化剂之间正确的混合比例至关重要，以确保反应完全，从而没有未反应树脂或硬化剂残留在基质中影响固化后的最终特性。常规多胺硬化剂包括伯胺或仲胺基团。聚硅氮烷修饰的多胺硬化剂如美国专利6,756,469所述，在聚硅氮烷存在下提供加热的多胺以制备硬化剂，从而提高高温特性、高结焦(char)产量和更好的粘附特性。

[0061] 在具体实施方式中，硅基涂料组合物中存在的乙烯基基团可作为反映促进剂，提高固化中涂料的聚合速率和程度。该乙烯基基团可存在于硅基涂料组合物的任何一种或多种组分中，例如硅氮烷、硅氧烷或硅烷组分中。聚合期间，该乙烯基基团被基本消耗，在固化涂料的交联聚合物网络中形成新的共价键。涂料内乙烯基基团的浓度和分布。

[0062] 本文实践所用消光剂通常可改变涂料表面，从而落在其上的光以限定的方式散射。消光剂颗粒从涂料中突出，肉眼不可见。涂料的颜色不产生任何程度的影响。该消光剂的代表示例包括无机消光剂例如Evonik Degussa公司(新泽西州帕西潘尼)的硅基ACEMATT®消光剂，和Ineos Silicas公司(英国汉普郡)的硅基消光剂。消光剂大小可不同，且包括微米大小颗粒材料。例如，所述颗粒的平均粒径可为约0.1-100微米，在一个实施方式中为0.1-100微米。可使用消光剂组合。

[0063] 此外，涂料组合物添加剂通常构成硅基涂料组合物的少于约30%。在一些实施方式中，所述添加剂占总组合物的约30%、约25%、约20%、约15%、约10%、约9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、1%、0.1%，或0% (w/w)。

[0064] 涂料组合物可通过浸渍、喷雾、刷磨、涂覆、擦拭、浸渍、或旋涂技术施用。这些程序通常为固化聚合物提供厚度级别为每涂层1μm或更薄到多至约75μm的聚合物涂料。若需要较厚涂层，可提供多重涂料层。本文所述脱模涂敷制剂产生透明涂料且因此不会影响基材的光学外表，所以对模具检查没有影响。由于涂层厚度小，仅需要很小量的材料，这在成本和生态方面都有优势，且涂敷基材的重量变化可忽略不计。本文所述硅基涂料组合物的涂料厚度在溶剂蒸发和固化后为约0.1μm-约50μm。在一些实施方式中，涂料厚度为约0.5μm-约40μm。在一些实施方式中，涂料厚度为约0.1μm-约25μm。在一些其他实施方式中，涂料厚度为约1μm-约3μm。在一些其他实施方式中，涂料厚度为约5μm-约9μm。本文所述脱模涂料可在其自身上在施用以润色，随时间重复施用，或在模具修复后施用。

[0065] “固化”指施用涂料后的聚合过程。固化可通过温度、气流、溶剂比例、树脂选择和硬化剂化合物以及所述化合物的比例来控制。固化过程可进行数分钟至数小时。一些制剂

在固化期间从加热中受益，而通常来说制剂对时间和环境温度有简单要求。在其他条件下，固化可在提高的温度下进行以通过提高交联程度来增加成品固化产品的玻璃转化( $T_g$ )特性。环境固化的涂料可在5-40°C的室温下固化。通过提供少量加热可缩短固化时间。优选地，固化在温度不超过约100°C时进行。高温可根据需要施用。固化气氛包括但不限于空气和其他非反应性或反应性气态环境，所述气态环境包含湿气、惰性气体例如氮气和氩气，以及反应性气体例如氨、氢气、一氧化碳等。将所施涂料在室温接触含湿气的环境时，施用本方法实现快速固化时间。

[0066] 涂料相关的测试基于工业标准提供质量控制和产物描述。通常涂料测试可包括但不限于测试厚度、摩擦系数、硬度、划痕耐受性、从基材刮擦涂料所需的力量；90度剥离外涂层测试；90度剥离粘合剂测试；交叉线粘合剂测试；UV耐久测试；热稳定测试；锥形弯曲测试，直接和间接冲击测试。具体地，厚度测试(测量基材和外涂层材料的厚度)可用测试板进行，其上通过适合喷涂的涂料产生均匀膜；干燥膜使用微米；非磁性涂料使用磁性测量计；湿膜厚度使用湿膜厚度规格或芬德(Pfund)规格；或使用显微镜观察涂料膜中的精确角度切割。有机材料的硬度测试可使用压痕硬度测量、Sward型硬度摇轴装置、或摇锤阻尼测试器进行。

[0067] 此外“动摩擦系数”( $COF, \mu$ )也称为“摩擦的系数”或“摩擦系数”，描述两个物体之间的摩擦力和其共同所受压力之间的比例。摩擦系数范围为0-大于1。粗糙的表面的系数值往往较高。ASTM D1894下的COF测量称为标准COF。更多涂料的标准ASTM(美国测量和材料协会)测量方法参见[http://wernerblank.com/polyur/testmethods/coating\\_test.htm](http://wernerblank.com/polyur/testmethods/coating_test.htm)。优选地，在一个实施方式中，本文提供的组合物形成的硅基涂层的厚度为约0.1μm-约45μm。在一个实施方式中，本文提供的组合物形成的硅基涂料的硬度为约4H-约9H，使用ASTM D3363。此外，在一个实施方式中，本文提供的组合物形成的硅基涂料的COF为约0.03-约0.04。

[0068] 适于本发明所述涂料组合物的模具表面、基材，和基材层可包括任何所需的广泛不同的基本上固体的材料。例如，本发明组合物可处理的表面类型包括玻璃；玻璃纤维；碳纤维复合材料；玄武岩纤维复合材料；硅氧烷和陶瓷纤维；陶瓷，如氮化硅，碳化硅，二氧化硅，氧化铝，氧化锆等；金属，例如，铁，不锈钢，镀锌钢，锌，铝，镍，铜，镁和它们的合金，银和金等；塑料，例如，聚甲基丙烯酸甲酯，聚氨酯，聚碳酸酯，聚酯包括聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚酰亚胺，聚酰胺，环氧树脂，ABS聚合物，聚乙烯，聚丙烯，聚甲醛聚酯；多孔矿物材料，例如，混凝土，粘土砖，大理石，玄武岩，沥青，壤土，陶瓦；有机材料，如木材，皮革，羊皮纸，纸张和纺织品；和涂覆的表面，如塑料乳液涂料，丙烯酸涂料，环氧涂料，三聚氰胺树脂，聚氨酯树脂和醇酸树脂涂料。本文所考虑的表面或基材可包含至少两层材料。一层材料可包括例如玻璃、金属、陶瓷、塑料、木材或复合材料。表面或基材包括的其他层材料可包括聚合物、单体、有机化合物、无机化合物、有机金属化合物、连续层、多孔和纳米孔层。

[0069] 此外，模具表面和基材可为不同形状，例如平面、平坦表面的基材，具有弯曲表面、纤维、之物等的模制构件。本领域技术人员知晓上述列表仅是可用本发明组合物和方法涂敷的各种材料的示例，并非旨在限制本发明可用的不同基材。在这种程度上，它们实际保护任何类型基材免受氧化热降解、腐蚀或化学攻击。涂料还可用于增强相对裂缝敏感易碎基材例如玻璃和未湿润的表面。涂料还可用于提供不同类型材料之间的键合或相容界面。

[0070] 使用该涂料的具体优势包括但不限于，供于经历高压和高温，以及多重牵引的模具表面。本文所述硅基涂料组合物在模具表面的漆或表面材料的基层上提供保护膜，相对市场上其他材料，特别有用于提供针对在一段时间内产生有害作用的各种外力的长期保护。使用该涂料的其他优势包括但不限于在下述物体上涂敷：汽车、飞机、导弹、航天组件、海船、齿轮、风力发电设备和叶片、发动机挡板、汽车排气装置、烟囱、工业窑炉、燃烧室、工业管道和管道系统、太阳能电池板、电子元件、消防安全设备、绝缘和能源系统、建筑物表面、公共空间、包装表面、户外招牌、广告牌、LED显示屏、食品和饮料加工设备、炊具和容器。这些表面接触UV、热、冷、湿、结冰、化学腐蚀以及产生摩擦的天然物理力(例如水、气流和尘土)引起磨损和撕裂。此外，该保护尤其适于接触高温的机械组件，包括但不限于航空器外表面、钛、铝或压制(cress)金属制成的翼板或塔；航天器的热挡板或经受发动机排气流的航天器其他覆盖区域。本发明所述硅基涂料组合物在这些表面的漆或表面材料的基层上提供的保护膜尤其有益于保护表面和基材免受各种外力，特别是热和高温，它能显著降低通过表面和基材的辐射热。

[0071] 固化涂层由本文所述任何涂料组合物形成，且可通过本发明任何方法固化，尤其通过将包被涂料组合物的基材于室温下接触环境条件约24小时。固化涂层内，硅基取代基基本完全反应，彼此之间和与基材之间形成新的共价键。因此，涂层基本不含Si-H键，其在固化过程中被消耗。此外，若涂料组合物包含的取代基携带乙烯基基团，C=C键也会在形成新共价键中被消耗。总之，涂层包含交联聚合物网络，该网络包含Si-O、Si-N和Si-C键，特别是当Si-O和Si-N键是涂料中相同聚合物的部分时。涂层还优选基本不含氨、胺或氯化铵。交联聚合物提供本发明所述的耐久坚硬的涂层。

[0072] 综上，本发明所述的硅基涂料和涂料组合物用于复原表面和其下的区域，从而使无法继续保持真空的老旧和退役模具恢复使用；并且以使模具能够保持真空并再次生产复合部件的方式再次密封工具基材的表面侧(功能侧，相对于背侧)。做出本发明时，本领域没有能够在表面侧恢复模具，实现长期未满足需求的其他密封剂或模具恢复剂。传统方法试图通过在模具背侧使用密封剂(使用材料例如聚氨酯树脂/涂料)来解决上述问题(成功案例非常有限)，例如车箱内衬材料。不像相同操作条件下的聚氨酯，本文所述固化涂料能够容易地耐受模具操作温度，且因此不会降解。此外，使用本发明所述的硅基涂料不会改变模具表面侧的尺寸公差。本文所述硅基涂料具有显著的成本优势，这是由于复原模具的材料成本非常合理，通常总共低于模具本身总价值的5%。本发明的硅基涂料还具有继续复原模具的持续能力。硅基涂料组合物可在先前固化的硅基涂料上再次涂敷。模具的操作者可通过周期性应用硅基涂料来继续延长模具的寿命。

[0073] 尽管本文所述的发明易于各种改良和另外反复，其具体实施方式已于上详细描述。然而应理解，所述组合物的详细描述不是旨在限制本发明在公开的具体实施方式中。而是应理解本发明旨在包括落在权利要求书所定义的本发明的精神和范围中的所有改良、等价物，及替代方式。

#### [0074] 定义

[0075] 如本文所用，术语“约”和“近似”指统计上有意义的范围内的值。所述范围通常可为给定值或范围的20%以内，更通常为10%以内，再通常为5%以内。术语“约”和“近似”包括的允许的变化取决于研究的具体系统且可容易的被本领域普通技术人员所理解。

- [0076] 本文所用术语“w/w”指短语“重量比”，用于描述混合物或溶液中具体物质的浓度。
- [0077] 本文所用术语“mL/kg”指每千克式量的组合物毫升数。
- [0078] 本文所述术语“固化”或“固化的”指材料的状态、情况、和/或结构的改变，通常(但非必然)是由于引发至少一种变化(例如时间、温度、湿度、辐照、该材料中催化剂或加速剂等的存在和含量)该术语包括部分以及完全固化。
- [0079] 本文所用术语“硬度”或“H”表示材料能够抵抗塑性变形(通常通过穿透)的特性。然而，术语硬度还可指对弯曲、刮擦、磨损或切割的抗性。获得硬度值的常用方法是测量特定形状压痕计用特定力持续特定时间产生的压痕的深度或区域。表示硬度和印记尺寸之间的关系有四种主要标准测试方法，Pencil硬度ASTM D3363、Brinell、Vickers和Rockwell。基于实践和校准原因，这些方法各有标尺范围，由施加的负荷和压痕计几何学的组合来定义。
- [0080] 本文所用术语“摩擦系数”(COF)，又称为“摩擦的系数”或“动摩擦系数”，是描述两个物体之间的摩擦力和其共同所受压力之间的比例的经验测定。摩擦系数取决于所用材料。当通过标准化表面测量摩擦系数时，该量值称为“标准化的摩擦系数”。
- [0081] 本文所用术语“抗腐蚀剂”或其变体指表面上涂料中的添加剂，其在较长时间内于表面基材接触空气、热或腐蚀环境时抑制表面基材的腐蚀。
- [0082] 本文所用术语“单体”指能与其自身或化学上不同的化合物重复形成共价键的任何化合物。单体键重复形成的键可产生线型、支链、超支链或三维的产物。此外，单体自身可包含重复结构模块，当该单体形成的聚合物多聚化时则称为“模块聚合物”。单体可属于各种化学类别的分子，包括有机物、有机金属、或无机分子。单体的分子量可显著不同，约40道尔顿-20000道尔顿。然而，特别当单体包含重复结构模块时，单体可具有更高的分子量。单体还可包括其他反应基团。
- [0083] 本文考虑的聚合物还可包括宽范围的功能或结构部分，包括芳香系统和卤代基团。此外，合适的聚合物可具有许多构型，包括同聚物和异聚物。此外，可选的聚合物可具有各种形式，例如线型、支链、超支链和三维形式。本文考虑的聚合物的分子量跨越宽范围，通常为400道尔顿-400000道尔顿或更多。
- [0084] 本文所述化合物具有不对称中心。含有不对称取代的原子的本发明化合物可以任选活化或外消旋形式分离。除非特别说明特定的立体化学结构或异构体形式，本发明包括所有手性、非对映异构体、外消旋形式和结构的所有几何异构体形式。
- [0085] 本文所用术语“酰基”单独或作为其他基团的部分，表示通过移除有机羧酸的COOH基团上的羟基所形成的部分，例如RC(0)-，其中R是R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>O-、R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>N-、或R<sup>1</sup>S-，R<sup>1</sup>是烃基、杂取代的烃基或、杂环且R<sup>2</sup>是氢、烃、或取代的烃。
- [0086] 本文所用术语“酰氧基”单独或作为其他基团的部分，表示上述酰基通过氧键(O)键合，例如RC(0)O-，其中R结合术语“酰基”的定义。
- [0087] 本文所用术语“烯丙基”不仅指含简单烯丙基(CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-)的化合物，还指含取代的烯丙基或形成环系统的烯丙基的化合物。
- [0088] 本文所用术语“烷基”指优选低级烷基的基团，其包含主链1-8个碳原子且包含多至20个碳原子。其可为直链或支链或环形，包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、己基等。
- [0089] 本文所用术语“烯基”指优选低级烯基的基团，其包含主链2-8个碳原子且包含多

至20个碳原子。其可为直链或支链或环形，包括乙烯、丙烯、异丙烯、丁烯、异丁烯、己烯等。

[0090] 本文所用术语“炔基”指优选低级炔基的基团，其包含主链2-8个碳原子且包含多至20个碳原子。其可为直链或支链或环形，包括乙炔、丙炔、丁炔、异丁炔、己炔等。

[0091] 本文所用术语“芳香”单独或作为其他基团的部分，表示包含离域电子的任选取代的同素环或杂环共轭平面环或环体系。这些方向集团优选环部分中具有5-15原子的单环（例如呋喃或苯）、二环或三环基团。术语“芳香”涵盖下述“芳基”。

[0092] 本文所用术语“芳基”或“Ar”单独或作为其他基团的部分，表示任选取代的同素环芳香基团，优选环部分中具有6-10原子的单环或二环，例如苯基、联苯基、萘基、取代的苯基、取代的联苯基或取代的萘基。

[0093] 本文所用术语“碳环基”或“碳环的”单独或作为其他基团的部分，表示任选取代的芳香或非芳香同素环或环系统，其中环中所有原子为碳，各环优选具有5或6碳原子。示例的取代基包括一种或多种下述基团：烃基、取代的烃基、烷基、烷氧基、酰基、酰氧基、烯基、烯氧基、芳基、芳氧基、氨基、酰氨基、缩醛、氨甲酰、碳环基、氰基、酯、醚、卤、杂环、羟基、酮、缩酮、磷、氮、和硫。

[0094] 本文中单独或作为另一种基团的部分使用的术语“卤素”或“卤”是指氯、溴、氟和碘。

[0095] 术语“杂原子”指碳和氢意外的原子。

[0096] 本文所用术语“杂芳香”单独或作为其他基团的部分，表示至少一个环中具有至少一个杂原子且优选各环具有5或6个原子的任选取代的芳香基团。所述杂芳香基团的环中优选具有1或2个氧原子和/或1-4个氮原子，并通过碳与分子中的余下部分键合。示例性的基团包括呋喃、苯并呋喃、噁唑、异噁唑、噁二唑、苯并噁唑、苯并噁二唑、吡咯、吡唑、咪唑、三唑、四唑、吡啶、嘧啶、吡嗪、哒嗪、吲哚、异吲哚、中氮茚基、苯并三唑、吲唑、苯并三唑基、四唑哒嗪、咔唑、嘌呤、喹啉、异喹啉、咪唑并吡啶等。示例性取代基包括一种或多种下述基团：烃基、取代的烃基、烷基、烷氧基、酰基、酰氧基、烯基、烯氧基、芳基、芳氧基、氨基、酰氨基、缩醛、氨甲酰、碳环基、氰基、酯、醚、卤、杂环、羟基、酮、缩酮、磷、氮、和硫。

[0097] 本文所用术语“杂环”或“杂环的”单独或作为其他基团的部分，表示至少一个环中具有至少一个杂原子且优选各环具有5或6个原子的任选取代的完全饱和或不饱和、单环或双环、芳香或非芳香基团。所述杂环基团的环中优选具有1或2个氧原子和/或1-4个氮原子，并通过碳与分子中的余下部分键合。示例性的杂环基团包括如上所述的杂芳香基团。示例的取代基包括一种或多种下述基团：烃基、取代的烃基、烷基、烷氧基、酰基、酰氧基、烯基、烯氧基、芳基、芳氧基、氨基、酰氨基、缩醛、氨甲酰、碳环基、氰基、酯、醚、卤、杂环、羟基、酮、缩酮、磷、氮、和硫。

[0098] 本文所用术语“烃”和“烃基”表示仅由元素碳和氢组成的有机化合物或残基。这些部分包括烷基、烯基、炔基和芳基部分。这些部分还包括具有其他脂族或环烃基团取代的烷基、烯基、炔基和芳基部分，例如烷芳基、烯芳基和炔芳基。除非相反指示，这些部分优选含1-20个碳原子。

[0099] 本文所用术语“保护基团”指能保护具体部分的基团，其中在行使保护的反应之后所述保护基团可移除，而不会影响分子的余下部分。所述部分是氧原子时（并因此形成保护的羟基），示例的保护基团包括醚（例如，烯丙基，三苯甲基（三苯甲或Tr）、对甲氧基苄基

(PMB)、对甲氧基苯(PMP))，缩醛(例如，甲氧基甲基(MOM)、 $\beta$ -甲氧基乙氧基甲基(MEM)、四氢吡喃(THP)、乙氧基乙基(EE)、甲硫基甲基(MTM)、2-甲氧基-2-丙基(MOP)、2-三甲基甲硅烷基乙氧基甲基(SEM))，酯(例如，苯甲酸酯(BZ)、烯丙基碳酸酯、2,2,2-三氯乙基碳酸酯(Troc)、2-三甲基甲硅烷基乙基碳酸酯)，甲硅烷醚(例如，甲基甲硅烷基(TMS)、三乙基甲硅烷基(TES)、三异丙基甲硅烷基(TIPS)三苯基甲硅烷基(tps)、叔丁基二甲基甲硅烷基(TBDMS)、叔丁基二苯基甲硅烷基(TBDPS)等。当所述部分是氮原子(因此形成保护胺)，示例的保护基团包括苄基、对甲氧基苯基(PMP)、3,4-二甲氧基苄基(PMB)，正甲硅烷基，酯(例如苯甲酸酯(Bz)，羧基(例如对甲氧基苯基羧基(Moz)、叔丁基氧基羧基(BOC)、9-芴基甲基甲氧基羧基(FMOC))，乙酰基，氨基甲酸酯，正甲硅烷基等。各种保护基团和其合成可参见“Protective Groups in Organic Synthesis(有机合成中的保护基团)”，T.W.Greene和P.G.M.Wuts著，约翰威利父子出版社(John Wiley&Sons),1999。

[0100] 本文所用术语“取代的烃基”部分是取代有至少一个碳以外原子的烃基部分，包括碳链原子由杂原子(例如氮、氧、硅、磷、硼或卤原子)取代的部分，和碳链包含其他取代基的部分。这些取代基包括烷基、烷氧基、酰基、酰氧基、烯基、烯氧基、芳基、芳氧基、氨基、酰氨基、缩醛、氨甲酰、碳环基、氰基、酯、醚、卤素、杂环、羟基、酮、缩酮、磷、氮和硫。

[0101] 当本发明或其示例性实施方式引入元件时，冠词“一种”、“一个”、“该”和“所述”是指存在一种或多种元件。术语“包含”、“包括”和“具有”意指包括性的，并意味着除了所列元件还可有其它元件。

[0102] 除非另外定义，本文中使用的所有技术和科学术语具有本发明提交时所属领域的技术人员通常所理解的同样含义。若具体定义，则本文提供的定义优于任何词典或外在定义。此外，除非本文另外提供，单数术语应包括复数且复数术语应包括单数。本文中，除非另有说明，使用“或”表示“和/或”。本发明中提及的所有专利和出版物通过引用纳入本文。

[0103] 以下实施例旨在进一步说明和解释本发明。因此，本发明不应局限于这些实施例中的任何细节。

[0104] 实施例

[0105] 实施例1-用于制造硅基涂料组合物的树脂系统的制备

[0106] 本文所述硅基涂料制剂由选自称作A-树脂、B-树脂、C-树脂和其任何组合的两种或更多种不同树脂体系形成。A-树脂按照表1提供的配方形成。A-树脂购自宾夕法尼亚州亨廷顿谷KION防御技术公司，其以KDT HTA<sup>®</sup> 1500 Fast<sup>TM</sup>出售，是一种空气可固化液体聚硅氮烷基涂料树脂(8.91bs/加仑)。

[0107]

表 1: A-树脂配方		
成分	CAS 编号	含量 (w/w) (近似)
聚硅氮烷	CAS# 475645-84-2	<99% (w/w)
环硅氮烷	CAS# 503590-70-3	<5% (w/w)
乙酸正丁酯 或乙酸叔丁酯	CAS# 123-86-4 (CAS# 540-88-5)	<3% (w/w)
聚硅氧烷	CAS# 9011-19-2	<50% (w/w)

[0108] B-树脂按照表2提供的配方制成。B-树脂购自密歇根州伯顿的Genesee聚合物公司,其以二甲基硅酮流体G-10产品出售(8.91bs/加仑)。

[0109]

表 2: B-树脂配方

成分	CAS 编号	含量 (w/w) (近似)
聚二甲基硅氧烷液体	CAS# 63148-62-9	<5% (w/w)
乙酸异丙酯	CAS# 108-24-4	<98% (w/w)

[0110] C-树脂按照表3提供的配方制成。C-树脂购自印第安纳州比奇格罗夫的Kadko公司,其以聚硅氮烷基KADKLAD R2X3<sup>TM</sup>产品出售。

[0111]

表 3: C-树脂配方

成分	CAS 编号		含量 (w/w) (近似)
聚硅烷	CAS# 475645-84-2		<8% (w/w)
乙酸戊酯掺混物	CAS# 628-63-7		<98%
	乙酸异丙酯	CAS# 108-21-4	25-35%
	异链烷烃	CAS# 64741-66-8	50-60%
	脂族烃	CAS# 64742-47-8	5-10%
	乙酸酯	CAS# 108419-34-7	1-5%

[0112] 然后,A-、B-和C-树脂系统以合适的量用于不同脱模制剂,这样聚硅氮烷、聚硅氧烷和/或聚硅烷和乙酸酯溶剂的混合物用于生产如下所述具有不同所需特性的涂料产物制剂。

[0113] 使用本文所述制剂的涂料产物的特性包括最终脱离、持久性、不可转移、透明、薄、轻、光滑、硬、高压抗性、高温抗性、化学抗性和微生物抗性。

[0114] 实施例2-脱模涂料制剂DT-6025

[0115] 脱模硅基涂料制剂根据表4提供的配方制备。该具体脱模涂料的基础树脂混合物通过混合下方所列含量的A-、B-和C-树脂形成。所述制剂用于涂敷多孔复合模具表面。

[0116] 表4硅基脱模涂料DT-6025组合物

[0117]

<u>成分</u>	<u>含量 (w/w)</u>
<b>1. 基础树脂混合物</b>	—
<i>A-树脂:</i>	8% (w/w)
<i>B-树脂:</i>	8% (w/w)
<i>C-树脂:</i>	73% (w/w)
<b>2. 溶剂</b>	—
乙酸叔丁酯	6% (w/w)
高纯度合成异链 烷 烃 ( <i>Isopar<sup>TM</sup>-G</i> )	5% (w/w)
	总计 =100%
	(w/w)

[0118] 为了制备10加仑DT-6025涂料组合物,B-树脂和C-树脂分开搅拌,然后将0.8加仑B-树脂和7.3加仑C-树脂混合,使用混合桨叶将其混合数分钟以获得均一混合物。由于B-和C-树脂均具高流动性,不需要极度搅拌。然后,向B-树脂/C-树脂混合物中加入0.8加仑A-树脂,然后加入0.6加仑乙酸叔丁酯和0.5加仑高纯度合成异链烷烃。完全混合物通过搅拌桨叶彻底混合直至形成均匀或均一掺混物。搅拌桨叶以约500rpm旋转约5分钟。然后用120-目漆滤器(美国标准筛分尺寸)过滤最终配制的树脂系统,从而涂料混合物中没有残留颗粒或碎片。然后将过滤的树脂系统涂在多孔模具表面上。涂层厚度约1-2μm.该制剂的理论覆盖度为0.5μm厚度下3,000ft<sup>2</sup>/加仑。模具表面的预处理可包括例如干燥、清洁和移除表面污染。

[0119] 施用后,允许涂层于室温在环境条件下固化25分钟,触干后具有约50%固化膜性质值。再过24小时后,成品涂层具有完全性质值。使用比较测试,包括化学抗性、脱离、部分移除难易程度和工具清理性,得到的涂料相比其他工业标准脱离涂料表现出优异的脱离特性,包括更佳的脱离和更容易的工具清理性等。得到的涂料100%不可转移至成品复合部件,导致模具磨损降低并得以维护、耐高压釜压力和热耐久性、抗牵引、可再涂敷性、晶体透明度、长期机械耐久性和超薄。根据ASTM D3363测试时,脱模涂料的硬度为5H或更高。

[0120] 实施例3-脱模涂料制剂DT-6060

[0121] 脱模硅基涂料制剂根据表5提供的配方制备。所述脱模涂料通过混合下方所列含量的B-和C-树脂形成。所述制剂用于涂敷金属模具表面。

[0122] 表5脱模硅基涂料DT-6060组合物

[0123]

<u>成分</u>	<u>含量 (w/w)</u>
<b>1. 基础树脂混合物</b>	—
<i>B-树脂:</i>	50% (w/w)
<i>C-树脂:</i>	50% (w/w)
<b>2. 溶剂</b>	—
乙酸叔丁酯	0% (w/w)
	总计 = 100% (w/w)

[0124] 为了制备10加仑DT-6060涂料组合物,将5加仑B-树脂和5加仑C-树脂通过搅拌桨叶彻底混合直至形成均匀或均一掺混物。搅拌桨叶以约500rpm旋转约5分钟。然后,用120-目漆滤器(美国标准筛分尺寸)过滤最终配制的树脂系统,从而涂料混合物中没有残留颗粒或碎片。然后将该过滤的树脂系统涂敷在金属模具表面。所施加的涂层厚度约为1-3μm。该制剂的理论覆盖度为0.2μm厚度下5,000ft<sup>2</sup>/加仑。基材表面的预处理包括例如干燥、清洁和移除表面污染。

[0125] 施用后,允许涂层于室温在环境条件下固化25分钟,触干后具有约50%固化膜性质值。再过24小时后,最终涂层达到完全性质值。得到的涂层100%不可转移至成品复合部件,使得模具磨损降低。使用比较测试,包括化学抗性、脱离、部分移除难易程度和工具清理性,得到的涂层相比其他工业标准脱离涂料表现出优异的脱离特性,例如更佳的脱离和更容易的工具清理性等。得到的涂料100%不可转移至成品复合部件,使得模具磨损降低并得以维护、耐高压釜压力和热耐久性、抗牵引、可再涂敷性、晶体透明度、长期机械耐久性和超薄。根据ASTM D3363测试时,脱模涂料的硬度高至8H。

[0126] 实施例4-脱模涂料制剂DT-405

[0127] 脱模硅基涂料制剂根据表5提供的配方制备。该具体脱模涂料的基础树脂混合物通过混合下方所列含量的A-和C-树脂形成。所述制剂用于涂敷多孔复合模具表面。

[0128] 表5硅基脱模涂料DT-405组合物

<u>成分</u>	<u>含量 (w/w)</u>
<b>1. 基础树脂混合物</b>	
<i>A-树脂:</i>	50% (w/w)
<i>C-树脂:</i>	25% (w/w)
<b>2. 溶剂</b>	
[0129]	
乙酸叔丁酯	CAS# 540-88-5
高纯度合成异链 烷	烃 <i>(Isopar™-G)</i>
	0% (w/w)
	总计=100% (w/w)

[0130] 为了制备10加仑DT-405涂料组合物,搅拌2.5加仑C-树脂然后与5加仑A-树脂和2.5加仑乙酸叔丁酯合并,使用搅拌桨叶混合直至形成均匀或均一掺混物。搅拌桨叶以约500rpm旋转约5分钟。然后,用120-目漆滤器(美国标准筛分尺寸)过滤最终配制的树脂系统,从而涂料混合物中没有残留颗粒或碎片。然后将过滤的树脂系统涂在多孔模具表面。涂层厚度为约10-约38μm.该制剂的理论覆盖度为25μm厚度下1800ft<sup>2</sup>/加仑。模具表面的预处理包括例如干燥、清洁和移除表面污染。

[0131] 施用后,允许涂层于室温在环境条件下固化25分钟,触干后具有约50%固化膜性质值。再过24小时后,最终涂层具有完全性质值。使用比较测试,包括化学抗性、脱离、部分移除难易程度和工具清理性,得到的涂层相比其他工业标准脱离涂层表现出优异的脱离特性,例如更佳的脱离和更容易的工具清理性等。得到的涂层100%不可转移至成品复合部件,使得模具磨损降低并得以维护、耐高压釜压力和热耐久性、抗牵引、可再涂敷性、晶体透明度、长期机械耐久性和超薄。根据ASTM D3363测试时,脱模涂料的硬度为6H-9H。

[0132] 实施例5-脱模涂料制剂DT-201

[0133] 脱模硅基涂料制剂根据表6提供的配方制备。该具体脱模涂料的基础树脂混合物通过混合下方所列含量的A-、B-、和C-树脂形成。所述制剂用于涂敷多孔复合模具表面。

[0134] 表6硅基脱模涂料DT-201组合物

[0135]

成分	含量 (w/w)
<b>1. 基础树脂混合物</b>	
<i>A-树脂:</i>	66% (w/w)
<i>B-树脂:</i>	17% (w/w)
<i>C-树脂:</i>	17% (w/w)
<b>2. 溶剂</b>	
乙酸叔丁酯	CAS# 540-88-5
高纯度合成异链 烷	烃 <i>(Isopar™-G)</i>
<b>总计=100% (w/w)</b>	

[0136] 为了制备10加仑DT-201涂料组合物, 分开搅拌B-树脂和C树脂。搅拌后, 将1.7加仑B-树脂和1.7加仑C-树脂使用搅拌桨叶混合至形成均一混合。由于B-和C-树脂均具有高流动性, 不需要极度搅拌。然后, 在B-和C-树脂的混合物中加入6.6加仑A树脂, 使用搅拌桨叶彻底混合直至形成均匀或均一掺混物。搅拌桨叶以约500rpm旋转约5分钟。然后, 用120-目漆滤器(美国标准筛分尺寸)过滤最终配制的树脂系统, 从而涂料混合物中没有残留颗粒或碎片。然后, 将过滤的树脂系统涂在多孔模具表面。涂层厚度约10-约38μm. 该制剂的理论覆盖度为25μm厚度下1500ft<sup>2</sup>/加仑。模具表面的预处理包括例如干燥、清洁和移除表面污染。

[0137] 施用后, 允许涂层于室温在环境条件下固化25分钟, 触干后具有约50%固化膜性质值。再过24小时后, 最终涂层具有完全性质值。使用比较测试, 包括化学抗性、脱离、部分移除难易程度和工具清理性, 得到的涂层相比其他工业标准脱离涂层表现出优异的脱离特性, 例如更佳的脱离和更容易的工具清理性。得到的涂料100%不可转移至成品复合部件, 使得模具磨损降低并得以维护、耐高压釜压力和热耐久性、抗牵引、可再涂敷性、晶体透明度、长期机械耐久性和超薄。根据ASTM D3363测试时, 脱模涂料的硬度为5H或更高。

[0138] 实施例6-脱模涂料制剂DT-420

[0139] 脱模硅基涂料制剂根据表7提供的配方制备。该具体脱模涂料的基础树脂混合物通过混合下方所列含量的A-、B-、和C-树脂形成。所述制剂用于涂敷多孔复合模具表面。

[0140] 表7硅基脱模涂料DT-420组合物

[0141]

成分	含量 (w/w)
<b>1. 基础树脂混合物</b>	
<b>A-树脂:</b>	9% (w/w)
<b>B-树脂:</b>	8% (w/w)
<b>C-树脂:</b>	83% (w/w)
<b>2. 溶剂</b>	
乙酸叔丁酯	CAS# 540-88-5
高纯度合成异链 烷 烃 (Isopar™-G)	0% (w/w) 0% (w/w)
总计=100% (w/w)	

[0142] 为了制备10加仑DT-420涂料组合物,B-树脂和C-树脂分开搅拌,然后0.8加仑B-树脂和8.3加仑C-树脂混合,使用搅拌浆叶混合数分钟以获得均一混合物。由于B-和C-树脂均具有高流动性,不需要极度搅拌。然后在B-树脂/C-树脂混合物中加入0.9加仑A-树脂。所述混合物通过搅拌浆叶彻底混合直至形成均匀或均一掺混物。搅浆叶以约500rpm旋转约5分钟。然后,用120-目漆滤器(美国标准筛分尺寸)过滤最终配制的树脂系统,从而涂料混合物中没有残留颗粒或碎片。然后过滤的树脂系统涂在多孔模具表面。涂层厚度约5-9μm.该制剂的理论覆盖度为5μm厚度下2200ft<sup>2</sup>/加仑。模具表面的预处理包括例如干燥、清洁和移除表面污染。

[0143] 施用后,允许涂层于室温在环境条件下固化25分钟,触干具有约50%固化膜性质值。再过24小时后,最终涂层具有完全性质值。使用比较测试,包括化学抗性、脱离、部分移除难易程度和工具清理性,得到的涂层相比其他工业标准脱离涂层表现出优异的脱离特性,例如更佳的脱离和更容易的工具清理性。得到的涂料100%不可转移至成品复合部件,使得模具磨损降低并得以维护、耐高压釜压力和热耐久性、抗牵引、可再涂敷性、晶体透明度、长期机械耐久性和超薄。根据ASTM D3363测试时,脱模涂料的硬度为6H-9H。

[0144] 实施例7-脱模涂料的差热分析

[0145] 所测固化涂层的差热分析(DTA)表明树脂前体的反应完全,意味着涂层中没有游离硅。该特征对脱模涂料来说特别重要。游离硅会转移到为模制部件的表面,导致后续底漆和模制构件上的最终涂层的粘合问题。本发明脱模涂层中不含游离硅解决了本领域长期为解决的问题。此外,没有观察到所测温度下固化涂层重量损失。

[0146] 两种脱模涂料DT-6060和DT-420如上实施例3和6所述分别制备。DTA在铝测试板上进行,温度25°C-315°C,升温梯度为25°C/分钟。为各涂料准备12个板,计算均值。各脱模涂料的相关衍生物重量(%)相对温度作图。

[0147] 参见图1,200°C以下的最小重量损失可能归因于涂料中残留溶剂的损失和从空气中吸收入表面湿度损失。游离硅会在240°C-300°C反应,由于损失了低分子量组分,这会引起质量的显著降低。然而,DT-6060或DT-420均未出现该降低。DTA的温度范围内没有检测到

低分子量组分的损失。因此，两种涂料材料在固化后实际上不含未键合的硅。

[0148] 实施例8-FTIR分析比较DT-6060和G-Shield<sup>TM</sup>涂料产品

[0149] 傅里叶变换红外(FTIR)光谱分析至少从三个重要方面区分DT-6060和G-Shield<sup>TM</sup>涂料(还称为Clariant TutoProm)。首先，不同于G-Shield<sup>TM</sup>，DT-6060涂料不含氨、游离胺或铵盐，这些是聚硅氮烷合成的副产物，对环境有毒。第二，不同于G-Shield<sup>TM</sup>，DT-6060涂料不含未反应的硅烷，表明涂料中具有更佳的交联聚合物网络。第三，DT-6060涂料含Si-O和Si-C，表明涂料中含聚硅氧烷组分，这些在G-Shield<sup>TM</sup>涂料中缺乏。

[0150] 如实施例3所述制备DT-6060涂料。G-Shield<sup>TM</sup>可购自北卡罗来纳州夏洛特市的KiON特殊聚合物公司，其为Clariant公司的分部和AZ电子公司的子公司。G-Shield<sup>TM</sup>被宣传为一种透明、超薄、耐污染、保护性完成涂料，含由专有聚硅氮烷。在铝基质上制备DT-6060和G-Shield<sup>TM</sup>涂料。在Nicholet 380傅里叶变换红外光谱仪器上分析样品。以衰减全反射(ATR)模式进行测量，分辨率4.000cm<sup>-1</sup>，平均128扫描。

[0151] 图2是G-Shield<sup>TM</sup>涂料的FTIR图谱。约3300cm<sup>-1</sup>的N-H延伸表明不含氨，约2800cm<sup>-1</sup>-800cm<sup>-1</sup>的条带表明涂料中存在氯化铵。而且基于FTIR图谱，该样品还极有可能含未反应的胺。G-Shield<sup>TM</sup>还含有未反应的硅烷，如2128cm<sup>-1</sup>的Si-H延伸所示。存在游离硅烷表明涂料没有完全聚合化，且没有形成完全互连的聚合物网络。若将G-Shield<sup>TM</sup>用于脱模涂料中同样存在问题，这是由于这些硅烷会转移到模制构件上，可能造成上游加工中涂敷模制构件的问题。虽然如约900cm<sup>-1</sup>处的强条带所示，Si-N条带非常普遍，但G-Shield<sup>TM</sup>涂料并不含任何Si-O、Si-C或乙烯键。

[0152] 图3是本发明中制备的DT-6060涂料的FTIR光谱。3300cm<sup>-1</sup>、2800cm<sup>-1</sup>和800cm<sup>-1</sup>处的条带缺失，表明涂料中没有氨、游离胺或氯化铵。1062cm<sup>-1</sup>处的Si-O条带和822cm<sup>-1</sup>处的Si-C条带与DT-6060涂料制剂中存在含硅氧烷的二甲基流体(-Si-(-O-Si)-<sub>n</sub>)相一致。此外，Si-N光谱区(1000-850cm<sup>-1</sup>)相比G-Shield<sup>TM</sup>涂料的相同光谱区显著更宽，表明DT-6060涂料内的网络程度高于G-Shield<sup>TM</sup>涂料。Si-O光谱区(1180-1140cm<sup>-1</sup>)也更宽，表明Si-N和Si-O键都是DT-6060涂料内相同聚合物网络的部分。此外，如缺失约2130cm<sup>-1</sup>的Si-H延伸所示，DT-6060不含任何未反应硅烷，表明固化涂料基本完全反应。

[0153] 基于FTIR光谱的分析，G-Shield<sup>TM</sup>涂料与DT-6060显著不同。首先，不同于G-Shield<sup>TM</sup>，DT-6060涂料不含氨、游离胺或铵盐，这些对环境有毒。其次，DT-6060中的硅烷反应完全。由于没有游离的Si-H基团，固化时DT-6060涂料组合物形成相比G-Shield<sup>TM</sup>涂料组合物显著更互联的网络。Si-O和Si-N键的峰宽还表明DT-6060涂料中的聚合物网络的延伸相比G-Shield<sup>TM</sup>更多。DT-6060涂料相比G-Shield<sup>TM</sup>涂料更短的干燥/固化时间表明了上述优势。不含游离硅烷还提高了DT-6060涂料的不可转移性，这对脱模应用来说非常重要。第三，由于DT-6060含Si-C和Si-O键，而这些在G-Shield<sup>TM</sup>涂料材料中没有，二者的产物具有不同的化学结构，尤其是硅基聚合物的交联网络的结构。

[0154] 实施例9-DT-420、DT-405和DT-201的FTIR分析

[0155] 根据本发明制备DT-420、DT-405和DT-201涂料的样品并用FTIR光谱分析。DT-420的涂料根据上述实施例6制备，DT-405的涂料根据上述实施例4制备，DT-201的涂料根据上述实施例5制备。DT-420、DT-405和DT-201涂料各在铝基材上制备。在Nicholet 380傅里叶变换红外光谱仪器上分析样品。以ATR模式进行测量，分辨率4.000cm<sup>-1</sup>，平均128扫描。图4-6

分别显示DT-420、DT-405和DT-201涂料样品的光谱。

[0156] 如图4-6所示,这些涂料在 $840\text{cm}^{-1}$ 处存在Si-C条带,在约 $1165\text{cm}^{-1}$ 处存在Si-O条带。如实施例8所述,G-Shield<sup>TM</sup>涂料不含Si-C或Si-O键,表明DT涂料和G-Shield<sup>TM</sup>涂料具有不同的化学结构。此外,DT材料的Si-N光谱区( $1000\text{-}850\text{cm}^{-1}$ )相比G-Shield<sup>TM</sup>涂料的相同光谱区显著更宽,表明DT材料内的网络程度较高。DT涂料中Si-O光谱区( $1180\text{-}1140\text{cm}^{-1}$ )也更宽,表明Si-N和Si-O键都是涂料内相同聚合物网络的部分。DT-405和DT-201涂料的FTIR(图5和6)显示氨或游离胺的条带和铵的条带。

[0157] 综上,DT-420、DT-405和DT-201涂料与the G-Shield<sup>TM</sup>涂料显著不同。与DT-6060涂料类似,DT-420、DT-405和DT-201涂料含Si-C和Si-O键的聚合物网络,而G-Shield<sup>TM</sup>不含。此外,DT涂料的Si-O和Si-N键是相同聚合物网络的部分,而这在G-Shield<sup>TM</sup>涂料中没有可能,这是由于其不含Si-O键。

[0158] 实施例10-使用FTIR比较KDT HTA<sup>®</sup> 1500树脂和DT涂料

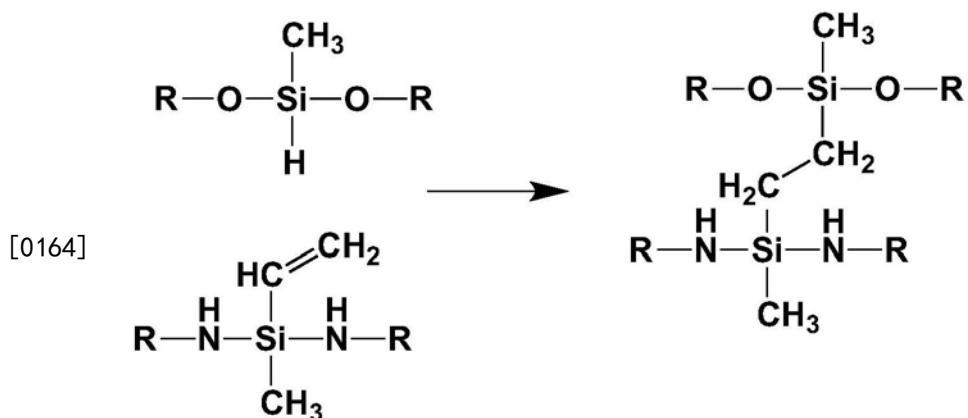
[0159] KDT HTA<sup>®</sup> 1500树脂是环境固化涂料树脂,宾夕法尼亚州亨廷顿谷的KiON防御技术公司生产,如上述实施例1所述提供本发明涂料组合物中的聚硅氮烷组分。FTIR可比较固化DT涂料中的功能基团和未固化KDT HTA<sup>®</sup> 1500树脂起始材料的功能基团。总之,FTIR光谱显示出KDT HTA<sup>®</sup> 1500树脂与本发明所述DT涂料结构上不同。KDT HTA<sup>®</sup> 1500含有相当大量的未反应Si-H键,以及未反应的乙烯基和胺功能基团。

[0160] 图7是KiON公司生产的HTA<sup>®</sup> 1500树脂的FTIR光谱。样品在Nicolet380红外谱仪上分析。以ATR模式进行测量,分辨率 $4.000\text{cm}^{-1}$ ,平均128扫描。

[0161] HTA<sup>®</sup> 1500树脂的FTIR光谱表明 $2950\text{cm}^{-1}\text{-}2800\text{cm}^{-1}$ 条带处的脂族烃。 $1550\text{cm}^{-1}$ 处的C=C延伸表明部分聚合的乙烯基基团,其可能来自HTA<sup>®</sup> 1500合成期间的氯硅烷氨解。此外,HTA<sup>®</sup> 1500树脂含有游离胺键(N-H),如 $3380\text{cm}^{-1}$ 条带所示。总体上,HTA<sup>®</sup> 1500树脂有3-5%氯化铵污染,相对标准样品的FTIR光谱根据对应NH<sub>4</sub>C1的两种FTIR条带的整合峰值估计所得。

[0162] HTA<sup>®</sup> 1500树脂还含有Si-H键,如 $2117\text{cm}^{-1}$ 处的强Si-H条带所示。固化过程中需要Si-H键来形成网络。HTA<sup>®</sup> 1500树脂还含有Si-N和Si-O键的混合物,表明源自氯甲基乙烯基硅烷(或有机氯硅烷的混合物)的氨解的聚硅氮烷已被硅酮化合物(例如环四硅氧烷或四甲基环四硅氧烷)加工。此外, $\text{CH}_3$ ( $1391\text{cm}^{-1}$ )与( $1101\text{cm}^{-1}$ )处的条带比例表明二甲基流体不是产生HTA<sup>®</sup> 1500树脂所用的组分。

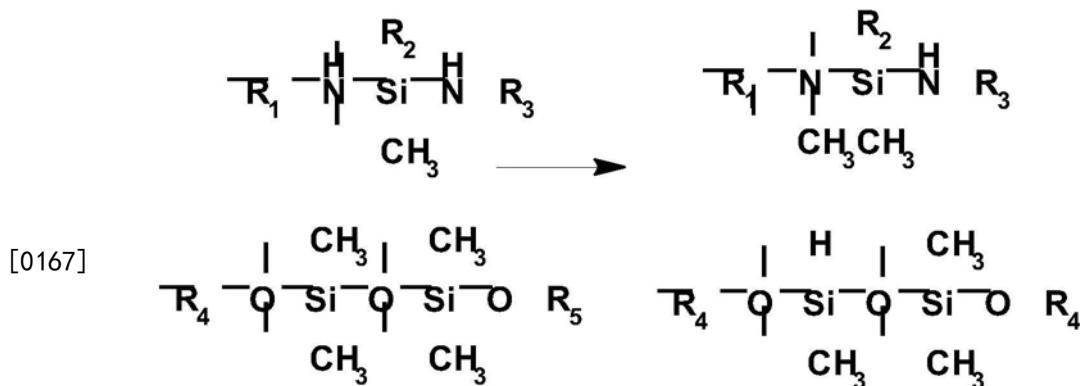
[0163] 相反,使用HTA<sup>®</sup> 1500树脂作为成分的DT涂料(即DT-420(图4)、DT-405(图5)和DT-201(图6))的光谱中没有 $1650\text{cm}^{-1}$ 处的C=C延伸。(参见上述实施例9)所述反应可涉及DT材料中的乙烯基基团,是观察到与HTA<sup>®</sup> 1500树脂相比的Si-H信号强度的损失的部分原因。涉及乙烯基基团的该反应先前仅在存在二乙烯基铂催化剂时观察到。因此,DT涂料组合物中的硅氧烷成分、二甲基硅酮流体(B-树脂)可促进下述方案1的反应:



(方案 1)

[0165] 方案1显示硅-氢键(Si-H)添加到邻近链的乙烯基基团上。

[0166] 此外,DT-420、DT-405和DT-201涂料中 $1150\text{cm}^{-1}$ 处存在C-N条带表明添加二甲基硅铜流体可发生甲基交换反应,如下述方案2所示:



(方案 2)

[0168] 考虑典型键分裂能量,N-H(314kJ/mol)和Si-CH<sub>3</sub>(435kJ/mol)的交换相比N-CH<sub>3</sub>(770kJ/mol)和Si-H(298kJ/mol)具有热力学上的优势,释放-319kJ/mol净能量,从而促进涂料的聚合物网络内的交联反应。同时,产生了新的Si-H官能度,可进行后续网络反应。

[0169] 不希望被理论所限制,本发明制备的涂料组合物比先前已知的涂料组合物固化更快,而无需额外的加热或过渡金属催化剂,这对硅基涂料特性来说具有优势。键交换的热动力学计算支持该固化速率的提高。这种增强的交联导致涂料中的乙烯类和硅烷功能基团消耗,并且产生Si-O、Si-C和Si-N键的主要交联聚合物网络,特别是其中Si-N和Si-C键是相同聚合物网络的部分。

[0170] 实施例11-用摩擦系数和切割测试比较DT涂料和其他涂料

[0171] 为了确定本发明DT涂料相比其他完成涂料的优势,将DT-420涂料样品施用于Stanley HeavyDuty™15”锯片或TK刀片进行各种测试,使用上述实施例6所述的涂料工序。进行下述测试以比较本发明DT-420涂料和当前使用的涂料例如Teflon®和涂漆的:摩擦系数(COF)、初始锐度、用纸切割能力、对沥青切割能力、和对石膏板切割能力。

[0172] 摩擦系数。表8提供了摩擦系数测试的结果,参与对比的涂料施加于Stanley

HeavyDuty 15”锯片,承受11lb.、2.5lb.、5lb.和10lb.的压力。DT-420涂料包被的刀片与Teflon<sup>®</sup>-包被的刀片等效预成型,二者比涂漆刀片光滑度高约70%。

[0173] 表8:摩擦系数测试结果

[0174]

样品	COF (1 lb. 重量)	COF (2.5 lb. 重量)	COF (5 lb. 重量)	COF (10 lb. 重量)
DT-420	0.2	0.4	0.8	1.6
Teflon <sup>TM</sup>	0.2	0.4	0.8	1.6
涂漆	0.25	0.6	1.2	2.1
未涂敷	0.25	0.55	1.1	2.0

[0175] 初始锐度。为了检测刀片的初始锐度,测量各锯片切穿松木圆木所需的敲击数量。测试重复共10轮次。各样品组的首次测试弃去,计算轮次2到10的敲击数量均值,如下表9所示。

[0176] 表9:刀初始锐度测试

[0177]

圆木切割 (干净的松木)											
样品	轮次 #1	轮次 #2	轮次 #3	轮次 #4	轮次 #5	轮次 #6	轮次 #7	轮次 #8	轮次 #9	轮次 #10	平均值 轮次 2-10
DT-420	53	45	44	48	51	51	50	48	48	36	46.8
Teflon <sup>®</sup>	37	37	38	38	38	38	37	37	37	38	37.6

[0178]

涂漆	39	38	37	36	36	36	36	36	36	36.3
未涂敷	37	37	36	37	37	43	43	41	45	40.6

[0179] 相比涂漆刀片DT-420涂敷的刀片平均每轮次需要更多的敲击。因此,其他涂料的刀片比DT-420涂敷刀片具有更好的初始锐度。

[0180] 切割能力:CATAR STD测试是快速精确产生用于质量控制的锐度数据的标准测试程序,对刀片或刀刃进行评估。CATAR STD测试用于DT-6060涂料、Teflon<sup>®</sup>和涂漆涂敷的TK刀片的进一步锐度测量。DT-6060涂料涂敷的TK刀片根据上述实施例3所述步骤制备。新英国工厂Catra剪纸机(New Britain Plant Catra Paper Cutting Machine)的11-921-60切割程序用于进行测试。

[0181] 表10:CATAR剪纸测试结果:

[0182]

样品	首次切割深度	总60切割深度
DT-6060	36.1	538.6
DT-6060	43.5	534.3
DT-6060	40.0	540.8

未涂敷	44.3	484.4
未涂敷	44.0	470.8
未涂敷	45.5	480.3

[0183] 未涂敷的TK刀片的首次切割比DT-6060涂料覆盖的TK刀片更好约10%。然而,初始3次切割后,DT-6060涂敷的TK刀片比未涂敷刀片更好约26%。

[0184] 对TK刀片进行沥青或石膏板的切割能力测试显示DT-6060涂料是否能改善刀片的切割能力。检测100次切割期间和之后粘附在刀片表面的材料量时,未涂敷和DT-6060涂敷的刀片之间没有发现显著差异。10-100次切割后,DT-6060涂料涂敷的刀片侧面显示极少量沥青或石膏板材料粘在刀片上,表明DT-6060涂料不影响刀片的切割能力。其为非粘性,因此可以避免污染物粘附涂敷表面。

[0185] 炊具。此外,各种DT硅基涂料通过了炊具生产商的许多标准测试。例如,DT涂料通过了4%碱液和24小时浸透测试。DT涂料还通过了800°F 1小时的极端接触测试,在随后的冷水淬火后该涂料未显示分层。DT涂料通过了100个洗碟机循环而没有损失脱离特性。DT涂料还通过了12干燥蛋烹饪测试,所述蛋在干燥涂敷表面350°F每侧烹饪3分钟,立即清洗,然后重复总计12个循环。干燥蛋烹饪测试观察到重复接触后脱离特性没有损失。DT涂料还通过了40个循环的Tabor磨损测试,其中各循环由用10磅压力预加载的2,500次2-英寸长打击组成,各循环之间改变磨损板,每个测试总计100000次打击。

#### [0186] 实施例12-差示光散射分析

[0187] 用差示光散射(DLS)检测来测定聚合。DLS可用于测定复合物流体的弛豫、颗粒/分子尺寸和尺寸分布,特别是纳米和胶态级别。样品移动的随机波动以自相关函数(ACF)来解释,假定测量的颗粒是球形。

[0188] 为了制备样品,5mL硅基材料溶于5mL己烷中,其中加入200μLMC聚合引发剂。样品室温静置2小时,然后溶液用布鲁克哈文90Plus颗粒尺寸分析仪(90Plus Particle Size Analyzer)测量,弛豫时间( $\tau$ )5.00μs,垂直极化激光波长680nm,散射角度90°。DLS测量用25C下测量的强度相关函数生成,最大256通道,使用布鲁克哈文数字自相关仪。这些分析数据示于图8-15。Si-N启示材料形成平均粒径约1650nm(1.6μm)的单分散颗粒(图8和9)。Si-N-IS-300材料形成均值在约1500nm(1.5μm)和约4700nm(4.7μm)的双峰分散体(图10和11)。Si-N-MC-3材料形成均值在约1nm和约2300nm(2.3μm)的双峰分散体(图12和13)。Si-N-D68-2材料形成均值在约1nm、约600nm(0.6μm)和约4900nm(4.9μm)处的三峰分散体(图14和15)。分析的样品中,Si-N-IS-300提供了最均匀的颗粒(图10和11),Si-N-D68-2提供了最不均匀的颗粒(图14和15)。

[0189] 三峰尺寸分布的涂料材料性能是优选的,这是因为其能更好地粘附在表面,形成更强、更复杂的网络。具体地,最大的部分形成初始材料框架并直接确定施用材料后的物理特性。中等部分主要作用是在交联期间形成新键(这会增强材料)以及固化过程。最后的部分包含小分子组分,为插入该网络的孔所必需,与表面形成粘附所需的键。

[0190] 虽然本发明参考优选实施方式进行被描述,本领域技术人员知晓所公开的发明可以无数方式进行修改,可呈现上述这些具体描述之外的许多实施方式。因此,所附权利要求旨在覆盖落入本发明精神和范围内的修改。

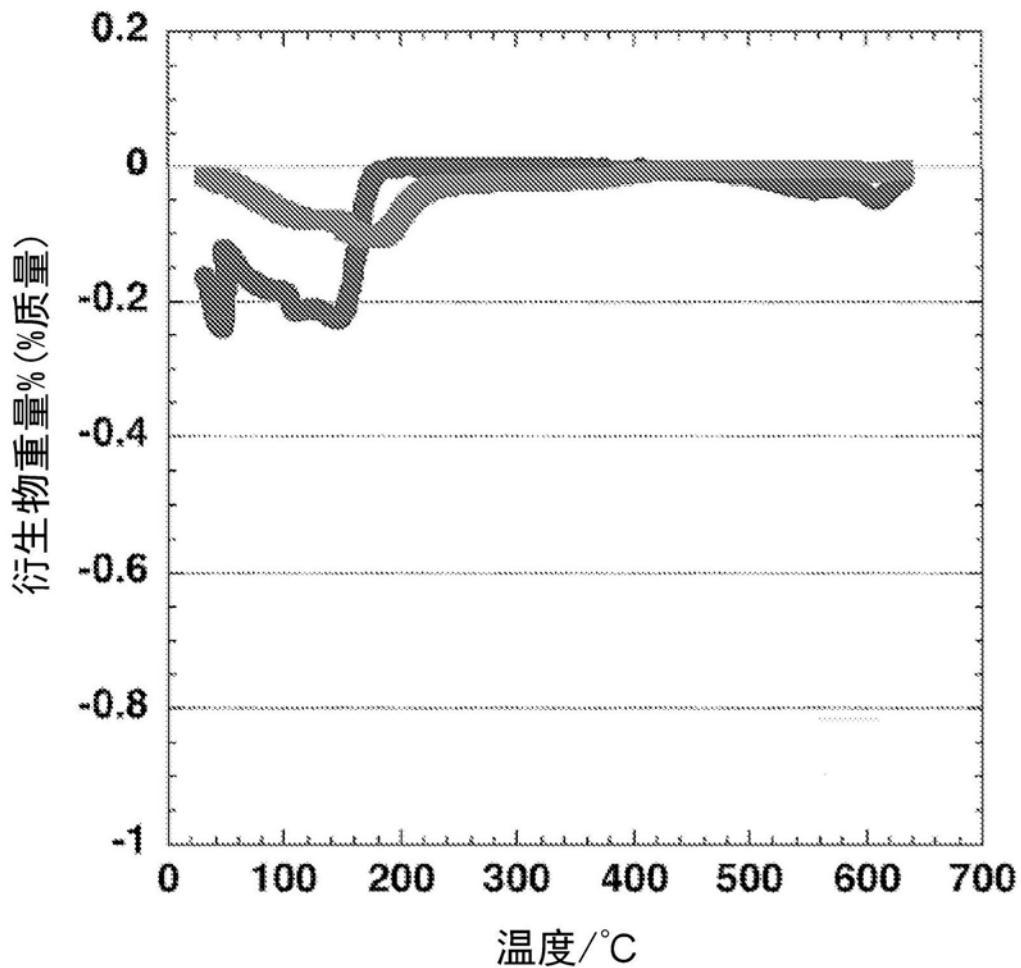


图1

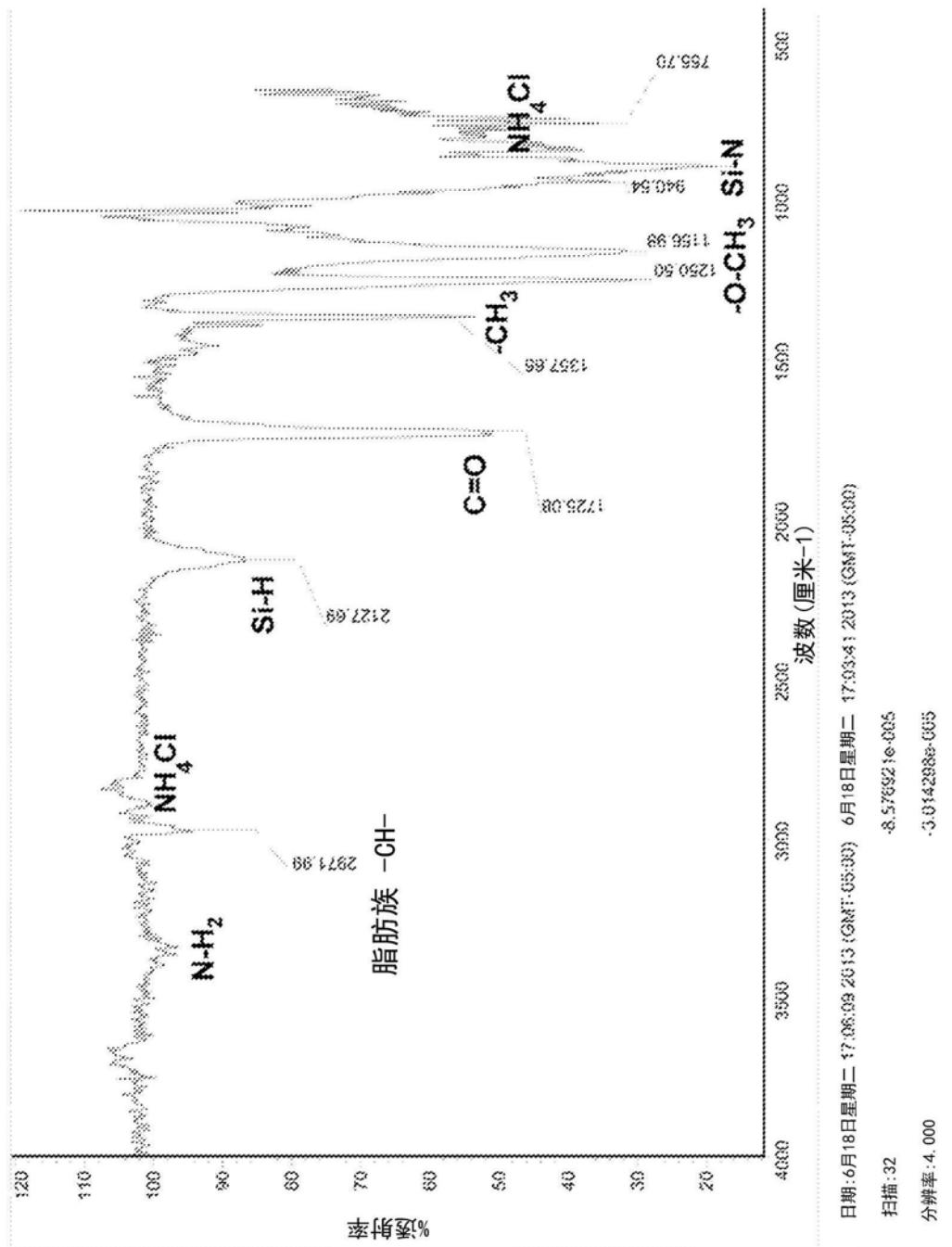


图2

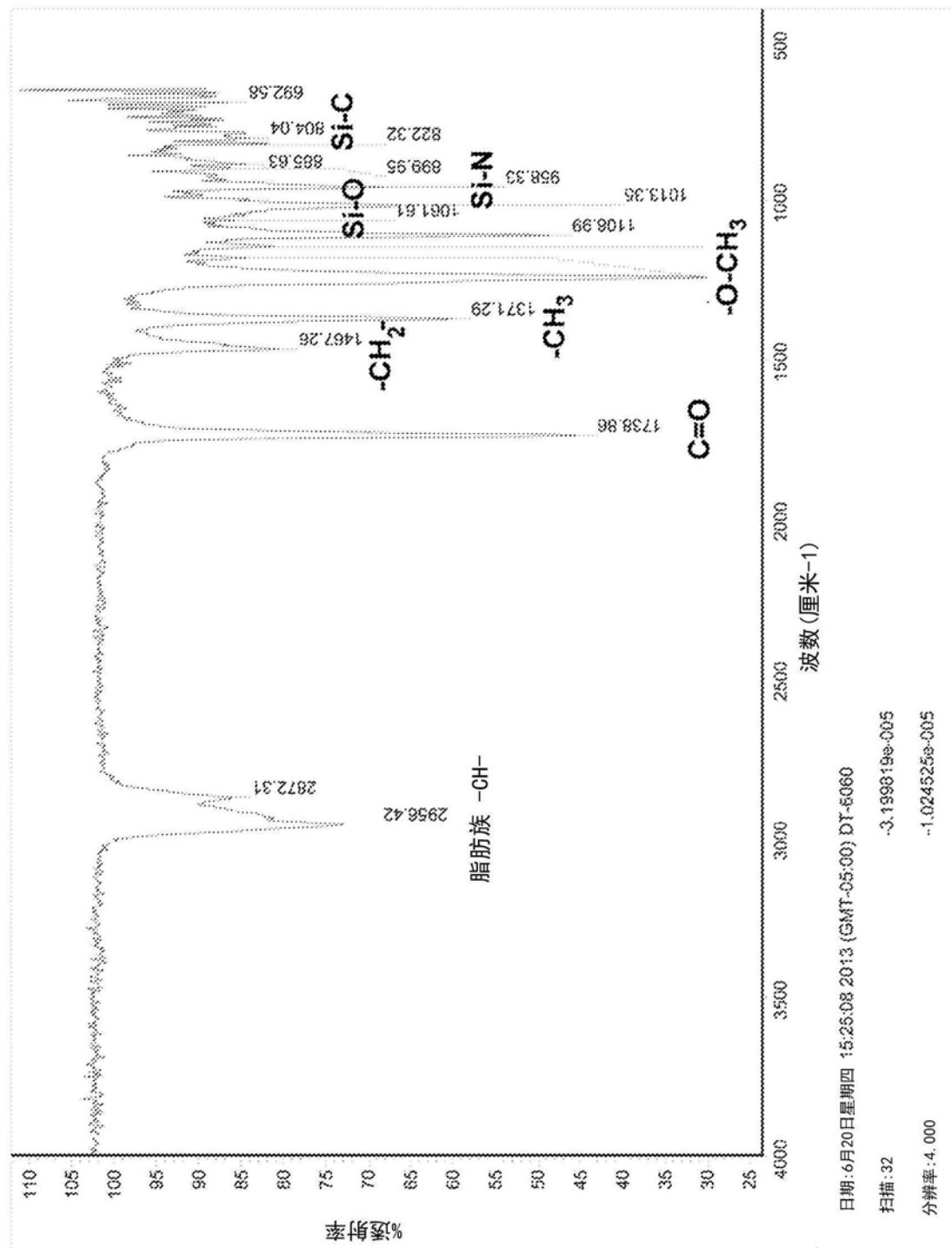


图3

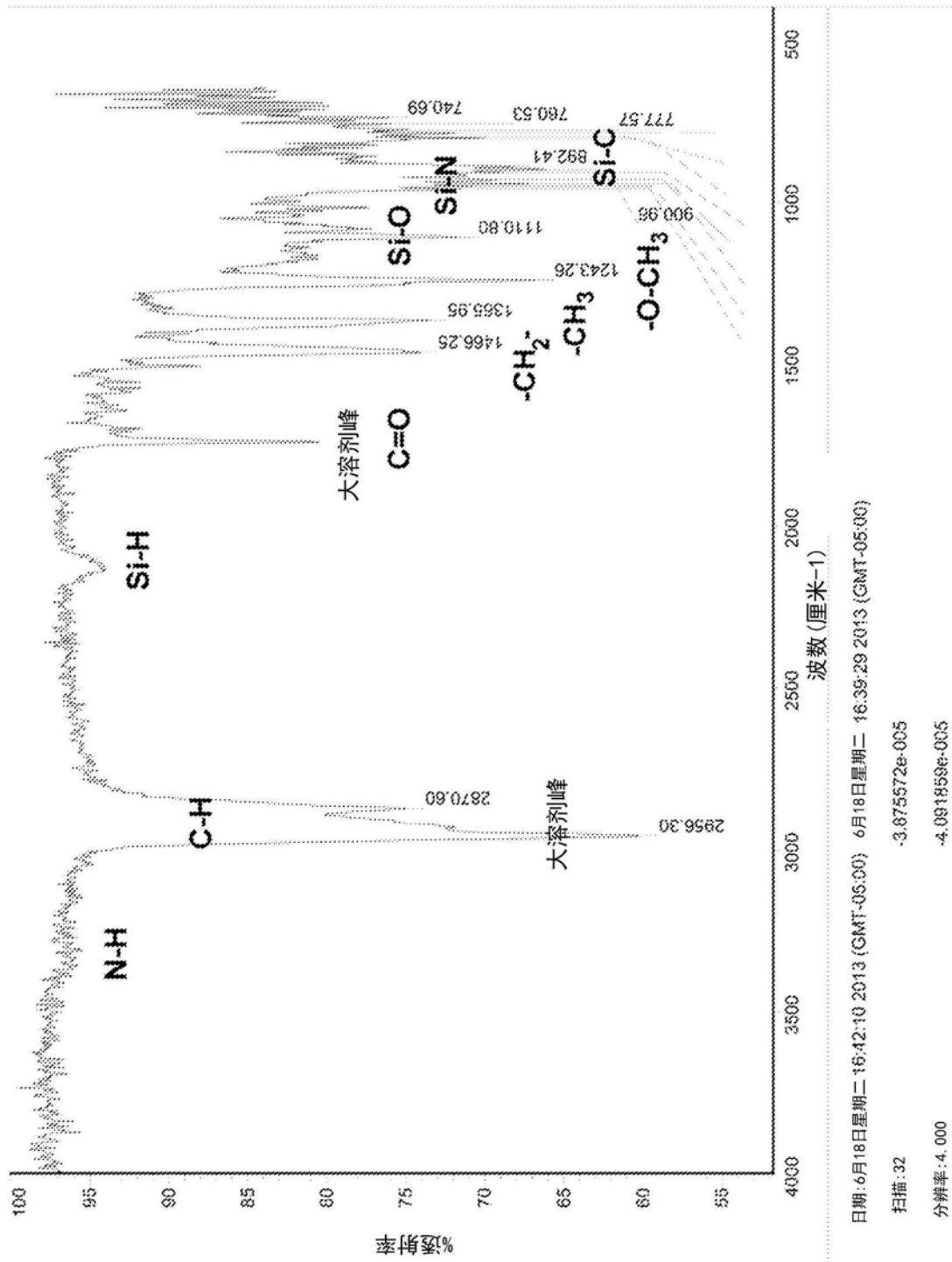


图4

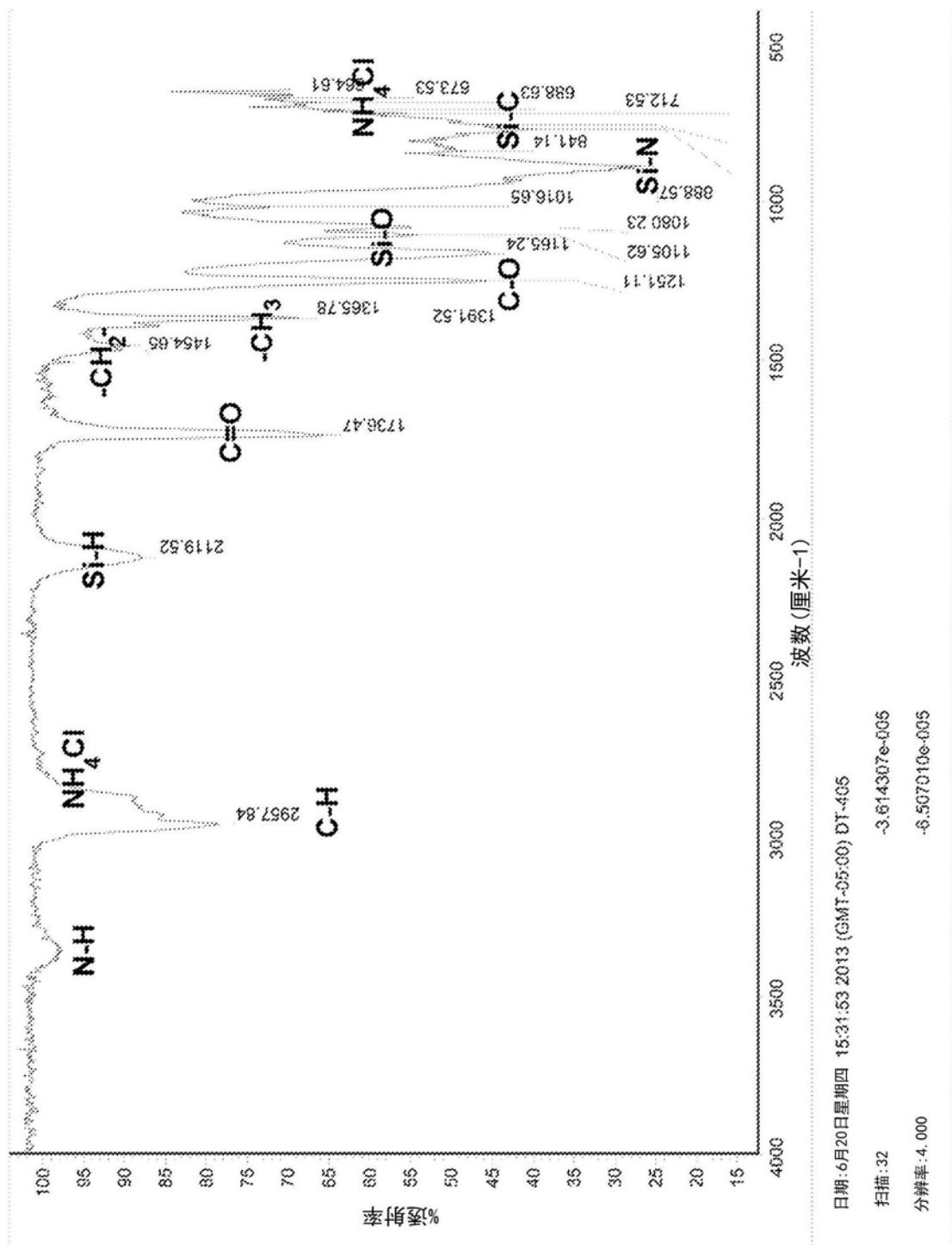


图5

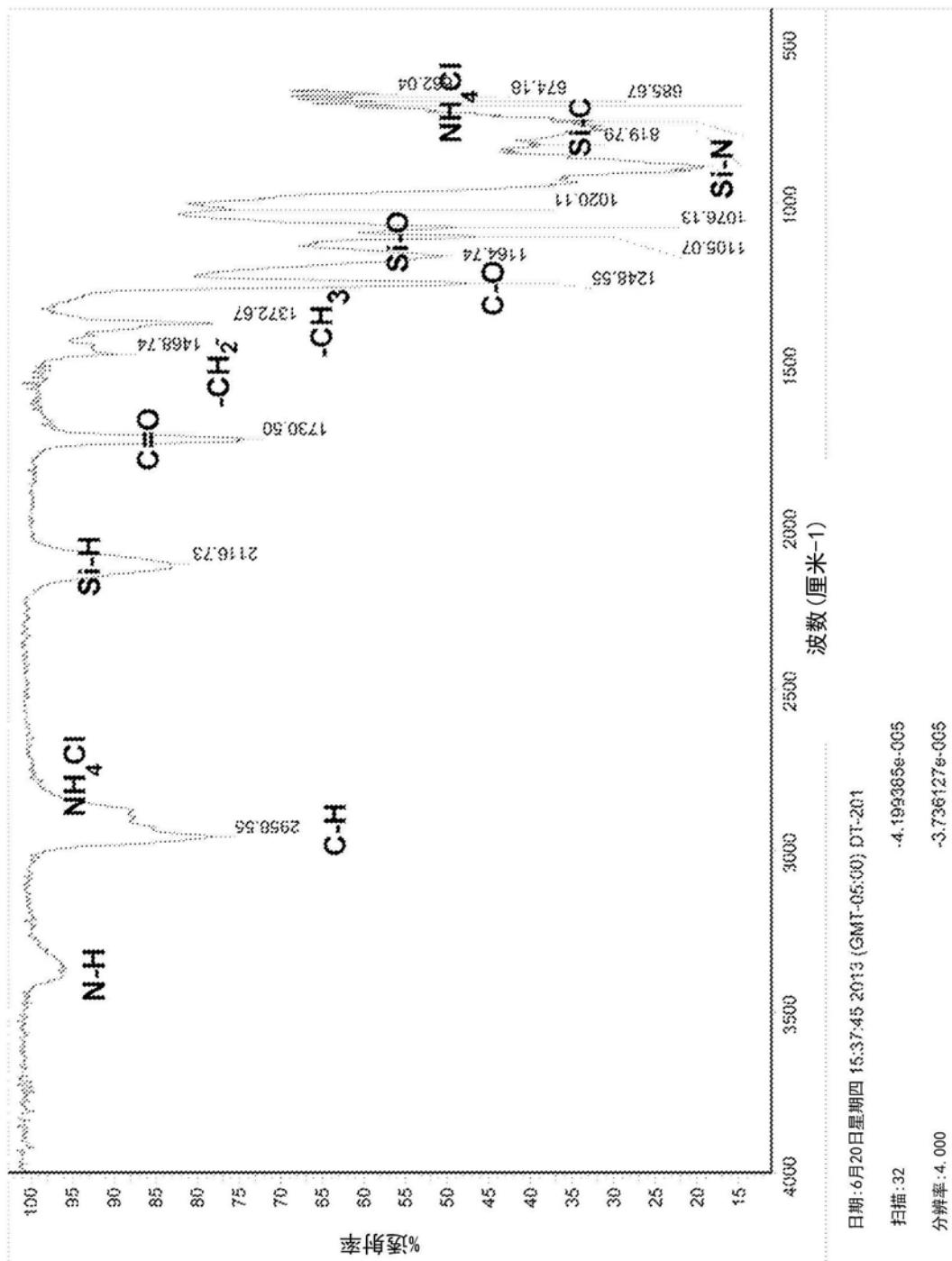


图6

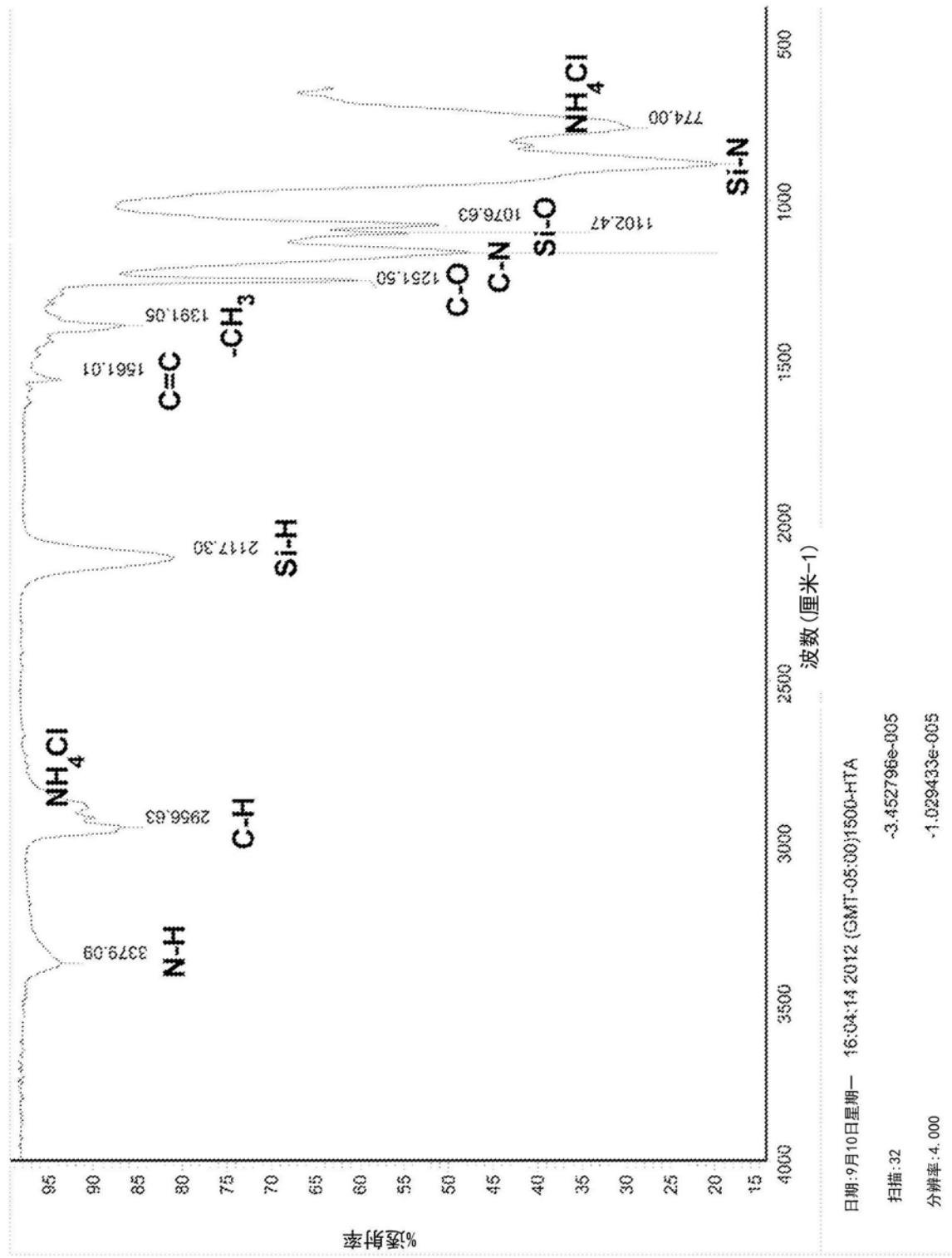


图7

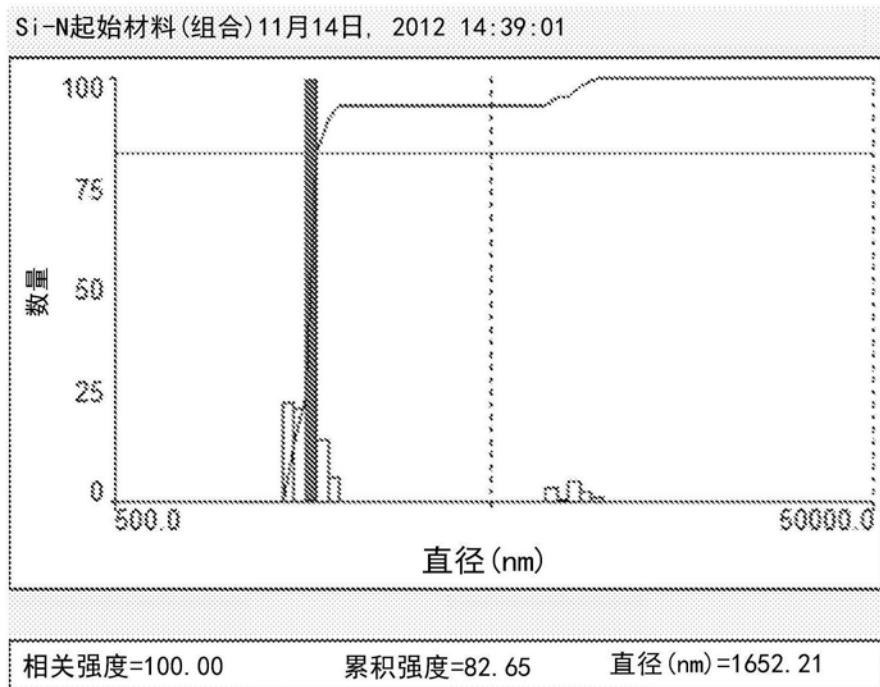


图8

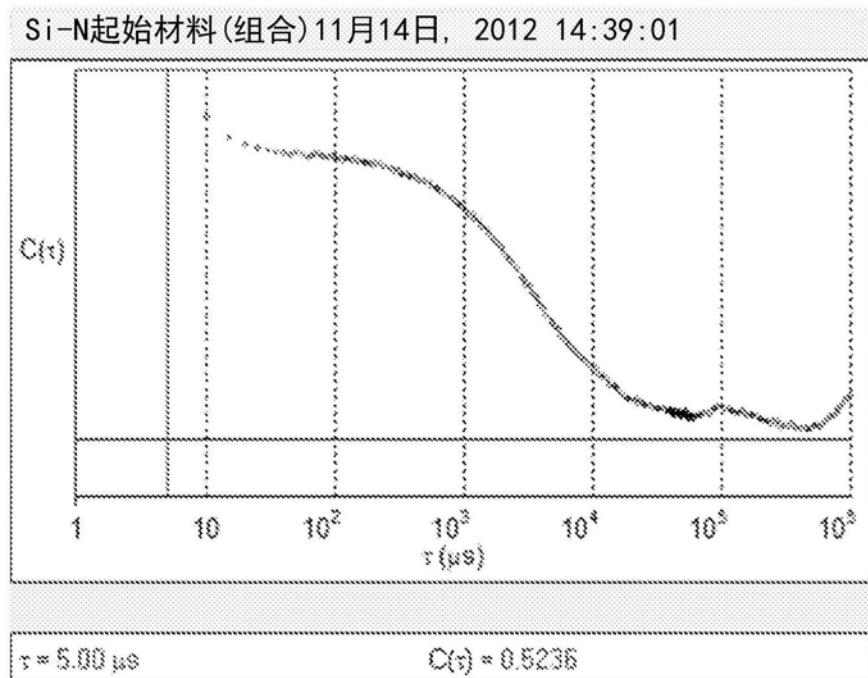


图9

SiN4S-300 (组合) 11月14日 2012 14:48:44

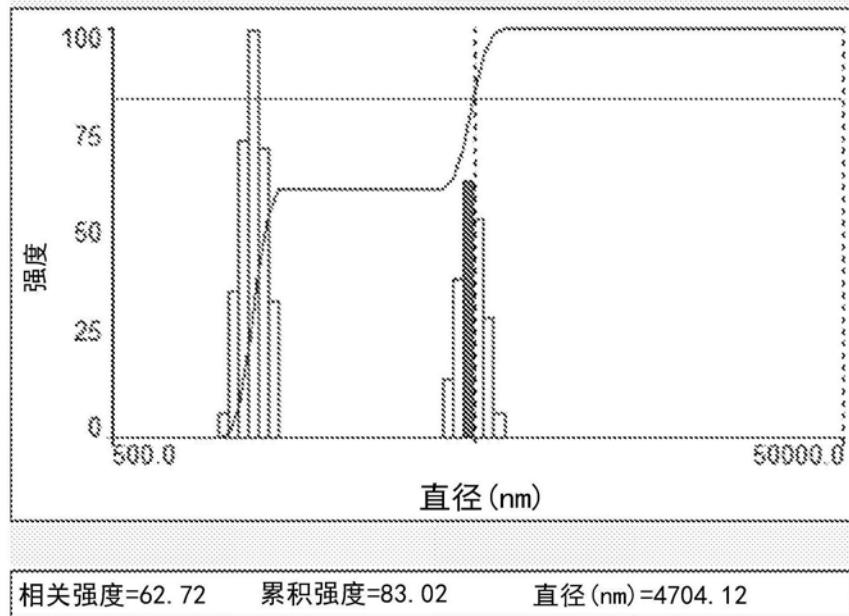


图10

SiN4S-300 (组合) 11月14日 2012 14:48:44

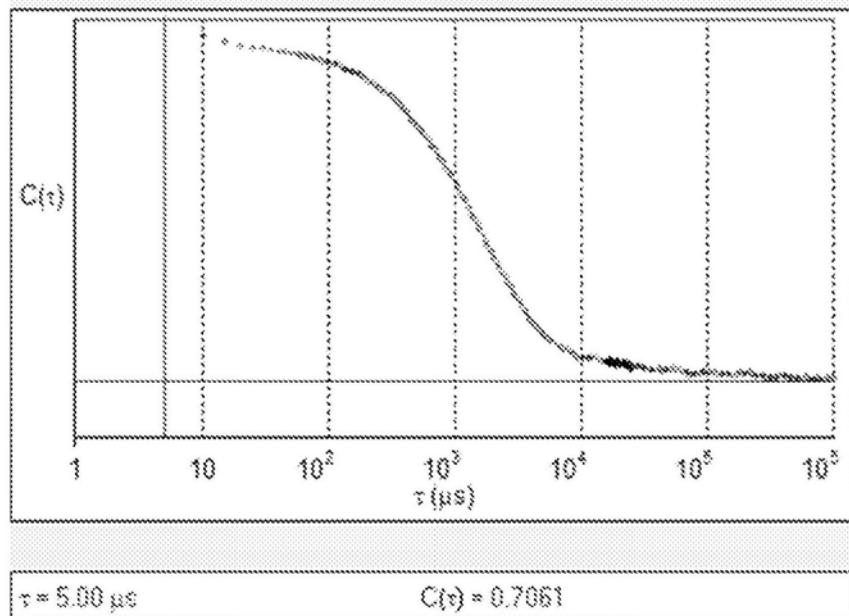


图11

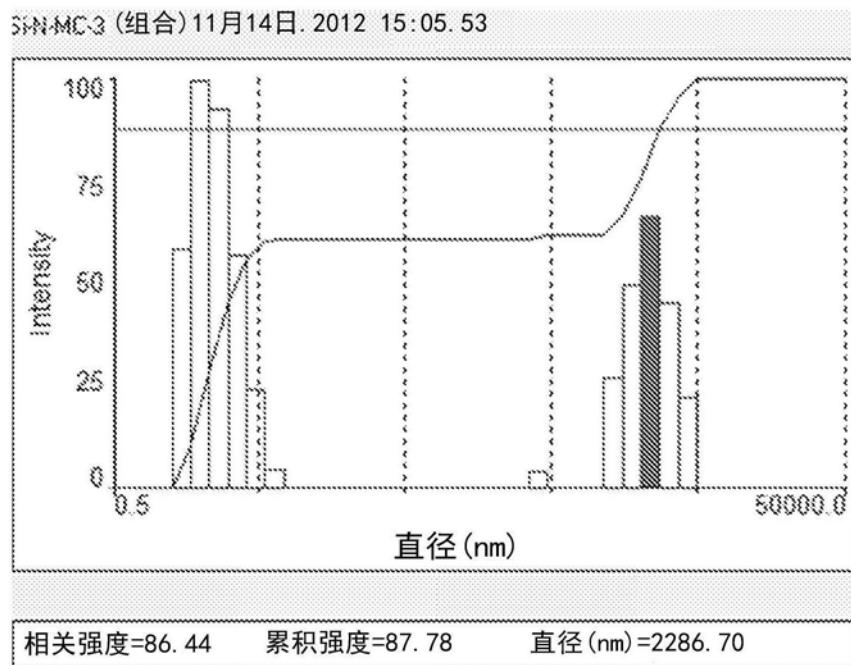


图12

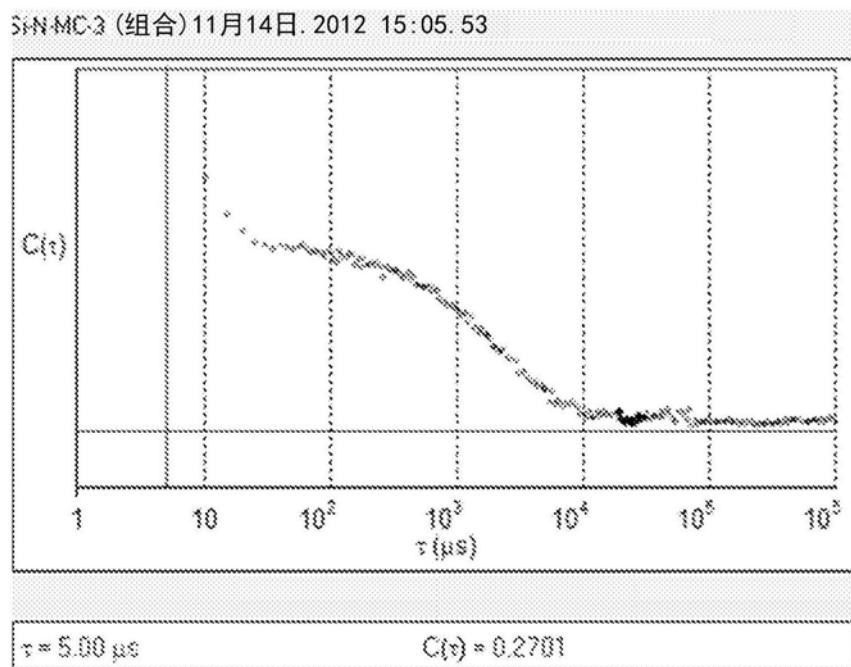


图13

SiN-D68-2 (组合) 11月14日 2012 15:15.40

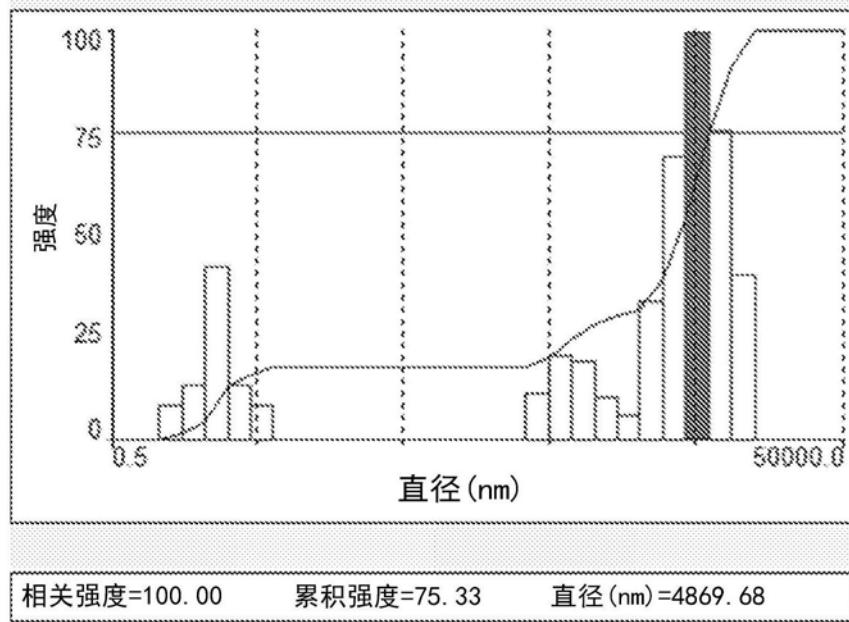


图14

SiN-D68-2 (组合) 11月14日 2012 15:15.40

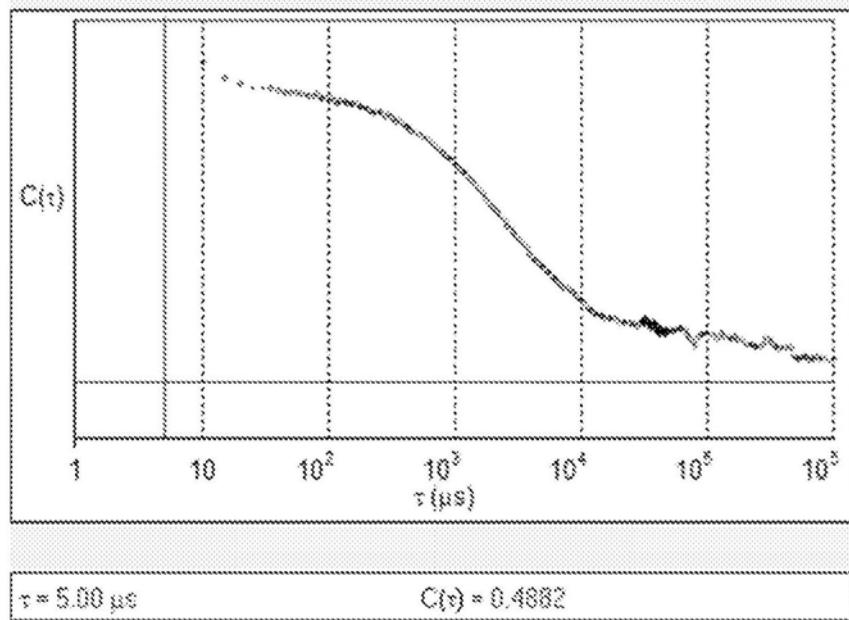


图15