



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103582674 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 15

(21) 申请号 201280026789. 7

(22) 申请日 2012. 03. 29

(30) 优先权数据

13/077, 077 2011. 03. 31 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 11. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/031124 2012. 03. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/135443 EN 2012. 10. 04

(73) 专利权人 莫门蒂夫性能材料股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 M. W. 黄 J. I. 内舍伊瓦特

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 孙梵

(51) Int. Cl.

C08L 71/03(2006. 01)

C08L 75/08(2006. 01)

C08G 71/04(2006. 01)

C08G 65/26(2006. 01)

C08G 65/336(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101679583 A, 2010. 03. 24,

CN 101410339 A, 2009. 04. 15,

CN 101365734 A, 2009. 02. 11,

审查员 王远洋

权利要求书4页 说明书18页

(54) 发明名称

具有改善的对混凝土粘合性的可湿气固化的
甲硅烷基化聚合物组合物

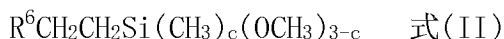
(57) 摘要

本申请披露了可湿气固化的树脂组合物, 其包含:(a) 至少一种具有至少一个可水解的甲硅烷基的可湿气固化的聚合物;(b) 至少一种烷基烷氧基硅烷;和(c) 至少一种含有环氧丙氧基的硅烷粘合促进剂。所述组合物也可包含包括以下的添加剂:用于催化在具有至少一个可水解的甲硅烷基的可湿气固化的聚合物(a) 与水之间在固化条件下的反应的催化剂、填料、增塑剂、以及它们的组合。所述可湿气固化的树脂组合物可用于制备用于未灌注混凝土施用的粘合剂、密封剂和涂料。

1. 可湿气固化的树脂组合物, 其包含:

(a) 至少一种具有至少一个可水解的甲硅烷基的可湿气固化的聚合物;

(b) 至少一种由通式(II)表示的烷基烷氧基硅烷;



其中c为0或1, R^6 为2至18个碳原子的烷基或烯基;

(c) 至少一种由通式(III)表示的硅烷粘合促进剂



其中d是0、1或2, n是2至6;

其中

(i) 所述组分(b)在可湿气固化的树脂组合物中的存在量为5至35wt%, 基于所述组分(a)的重量;

(ii) 所述组分(c)在可湿气固化的树脂组合物中的存在量为1至25wt%, 基于所述组分(a)的重量;

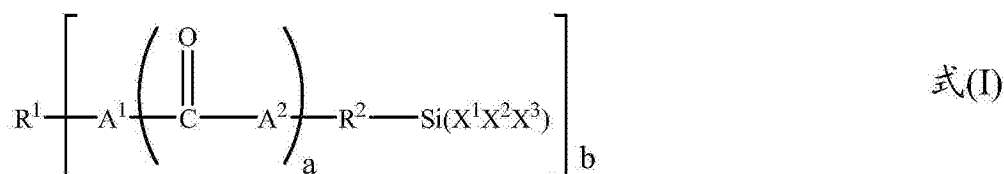
(iii) 所述组分(b)和所述组分(c)在可湿气固化的树脂组合物中的存在总量为10至45wt%, 基于所述组分(a)的重量;

条件是

(i) 所述可湿气固化的树脂组合物含有低于3wt%的羟基-封端的二甲基硅氧烷; 和

(ii) 所述可湿气固化的树脂组合物含有低于3wt%的低分子量二醇, 其中所述低分子量二醇具有通式: $\text{HO}[(\text{CR}^7)_m\text{O}]_y\text{H}$, 其中 R^7 是氢或者具有1至4个碳原子的烷基, m是2至6的整数, y是1至4的整数。

2. 权利要求1的可湿气固化的树脂组合物, 其中所述组分(a)具有通式(I):



其中:

R^1 独立地为数均分子量为500至25,000道尔顿的单价或多价有机聚合物片段;

每次出现时 R^2 独立地为含有1至12个碳原子的二价亚烷基;

每次出现时 A^1 独立地选自二价氧(-O-), 硫(-S-)或 $(-)_2\text{NR}^3$, 其中 R^3 是氢, 烷基, 烯基, 烷芳基, 芳基, 芳烷基, 含有至少一个酯官能团的烷基或 $-\text{R}^2\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ 基团, 其中非氢的每个 R^3 含有1至18个碳原子, 并且条件是, 当 A^1 是氧或硫时, 那么 A^2 是 $(-)_2\text{NR}^3$, 和当a是0时, 那么 A^1 是氧;

每次出现时 A^2 独立地选自二价氧(-O-), 硫(-S-)或 $(-)_2\text{NR}^3$, 其中 R^3 是氢, 烷基, 烯基, 烷芳基, 芳基, 芳烷基, 含有至少一个酯官能团的烷基或 $-\text{R}^2\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ 基团, 其中非氢的每个 R^3 含有1至18个碳原子, 并且条件是, 当 A^2 是氧或硫时, 那么 A^1 是 $(-)_2\text{NR}^3$;

每次出现时 X^1 独立地为 $R^4\text{O}-$, 其中每个 R^4 独立地选自氢, 烷基, 烯基, 烷芳基, 芳基, 和芳烷基, 其中每个非氢的 R^4 含有1至18个碳原子, 和任选地含有至少一个氧或硫原子;

每次出现时 X^2 和 X^3 独立地选自 R^4O- 和 R^5 ,其中每个 R^4 独立地选自氢,烷基,烯基,烷芳基,芳基,和芳烷基,其中每个非氢的 R^4 含有1至18个碳原子,和任选地含有至少一个氧或硫原子,每个 R^5 独立地为含有1至6个碳原子的烷基;和,

每次出现时下标a和b独立地为整数,其中a是0或1,b是1至6。

3.权利要求2的可湿气固化的树脂组合物,其中所述组分(a)源于多元醇反应物或者多元醇反应物的组合,所述多元醇任选地包含选自氨基甲酸酯基团、硫代氨基甲酸酯基团、脲基团、缩二脲基团、酯基团、硫酯基团、醚基团、硫醚基团和酰胺基团的至少一个有机官能团。

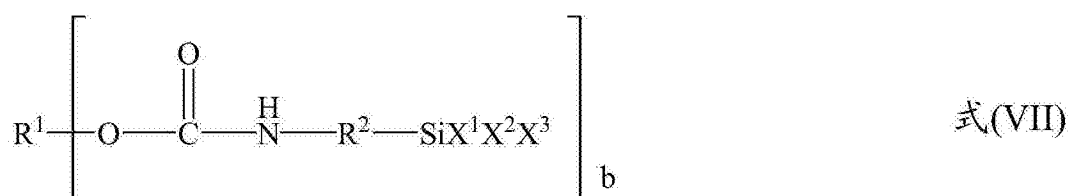
4.权利要求3的可湿气固化的树脂组合物,其中所述多元醇反应物的数均分子量为300至24,000道尔顿。

5.权利要求2的可湿气固化的树脂组合物,其中 R^1 是数均分子量为500至25,000道尔顿的聚合物片段, R^2 是具有1至3个碳原子的亚烷基; A^1 是氧或 $(-)_2NR^3$,其中 R^3 是氢; A^2 是 $(-)_2NR^3$,其中 R^3 是氢、烷基或芳基,其中非氢的每个 R^3 含有1至10个碳原子; X^1 和 X^2 是甲氧基、乙氧基或丙氧基; X^3 是甲基、甲氧基、乙氧基或丙氧基。

6.权利要求2的可湿气固化的树脂组合物,其中所述可湿气固化的聚合物(a)通过使多元醇或多元醇的组合与含有异氰酸酯基团的可水解的硅烷反应而制备,其中所述含有异氰酸酯基团的可水解的硅烷的 $-NCO$ 与 $-OH$ 的摩尔比为0.3至1.2。

7.权利要求6的可湿气固化的树脂组合物,其中所述可水解硅烷选自异氰酸基甲基三甲氧基硅烷、异氰酸基甲基甲基二甲氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三甲氧基硅烷、4-异氰酸基丁基三甲氧基硅烷、2-异氰酸基-1,1-二甲基乙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷、4-异氰酸基丁基三乙氧基硅烷、2-异氰酸基-1,1-二甲基乙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸基丙基甲基二甲氧基硅烷、4-异氰酸基丁基苯基二甲氧基硅烷、2-(4-异氰酸基苯基)乙基甲基二甲氧基硅烷,以及它们的混合物。

8.权利要求1的可湿气固化的树脂组合物,其中所述组分(a)表示为通式(VII):



其中 R^1 为有机聚合物片段,其由于多元醇与异氰酸酯基团反应的结果而含有至少一个氨基甲酸酯基团,并且数均分子量为4,000至18,000道尔顿;

每次出现时 R^2 独立地为含有1至12个碳原子的二价亚烷基;

每次出现时 X^1 独立地为 R^4O- ,其中每个 R^4 独立地选自氢、烷基、烯基、烷芳基、芳基和芳烷基,其中每个非氢的 R^4 含有1至18个碳原子,和任选地含有至少一个氧或硫原子;

每次出现时 X^2 和 X^3 独立地选自 R^4O- 和 R^5 ,其中每个 R^4 独立地选自氢、烷基、烯基、烷芳基、芳基和芳烷基,其中每个非氢的 R^4 含有1至18个碳原子,和任选地含有至少一个氧或硫原子,每个 R^5 独立地为含有1至6个碳原子的烷基;b为2。

9.权利要求8的可湿气固化的树脂组合物,其中组分(a)是通过包括以下步骤的方法制备的甲硅烷基化聚氨酯:(a)使多元醇组分与二异氰酸酯组分以多元醇组分相对于二异氰酸酯组分化学计量过量方式反应形成羟基-封端的聚氨酯;以及(b)使该羟基-封端的聚氨

酯与一种或多种式 $\text{OCN-R}^2\text{-SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ 的异氰酸酯硅烷反应,其中每次出现时 R^2 独立地为含有1至12个碳原子的二价亚烷基,每次出现时 X^1 独立地为 $\text{R}^4\text{O-}$,其中每个 R^4 独立地选自氢、烷基、烯基、烷芳基、芳基和芳烷基,其中每个非氢的 R^4 含有1至18个碳原子,和任选地含有至少一个氧或硫原子;每次出现时 X^2 和 X^3 独立地选自 $\text{R}^4\text{O-}$ 和 R^5 ,其中每个 R^4 独立地选自氢、烷基、烯基、烷芳基、芳基和芳烷基,其中每个非氢的 R^4 含有1至18个碳原子,和任选地含有至少一个氧或硫原子,每个 R^5 独立地为含有1至6个碳原子的烷基。

10. 权利要求9的可湿气固化的树脂组合物,其中所述多元醇选自羟基-封端的聚环氧丙烷、羟基-封端的聚环氧乙烷、羟基-封端的聚环氧丁烷,以及它们的组合。

11. 权利要求10的可湿气固化的树脂组合物,其中所述二异氰酸酯选自2,4-甲苯二异氰酸酯,2,6-甲苯二异氰酸酯,2,4-甲苯二异氰酸酯和2,6-甲苯二异氰酸酯异构体的混合物,4,4'-二苯基-甲烷二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,含有2,4-异构体和4,4'-异构体的混合物的液体二苯基甲烷-二异氰酸酯,以及它们的组合。

12. 权利要求1的可湿气固化的树脂组合物,其中所述组分(b)选自丁基-三甲氧基-硅烷、仲丁基-三甲氧基-硅烷、己基-三甲氧基-硅烷、己基-二甲氧基-甲基-硅烷、己-5-烯基-三甲氧基-硅烷、己-5-烯基-二甲氧基-甲基-硅烷、三甲氧基-辛基-硅烷、二甲氧基-甲基-辛基-硅烷、癸基-三甲氧基-硅烷、癸基-二甲氧基-甲基-硅烷、十二烷基-三甲氧基-硅烷、十二烷基-二甲氧基-甲基-硅烷、十六烷基-三甲氧基-硅烷、十六烷基-二甲氧基-甲基-硅烷、十八烷基-三甲氧基-硅烷、二甲氧基-甲基-十八烷基-硅烷、二甲氧基-甲基-二十烷基-硅烷、三甲氧基-甲基-二十烷基-硅烷,以及它们的组合。

13. 权利要求11的可湿气固化的树脂组合物,其中所述组分(c)选自三甲氧基-(3-环氧乙烷基甲氧基-丙基)-硅烷、二甲氧基-甲基-(3-环氧乙烷基甲氧基-丙基)-硅烷,以及它们的组合。

14. 权利要求1的可湿气固化的组合物,其中该组合物含有低于3wt%的氨基官能的烷氧基硅烷。

15. 权利要求1的可湿气固化的组合物,其还包含至少一种选自以下的添加剂:用于催化在所述组分(a)与水之间在固化条件下的反应的催化剂、填料、增塑剂、以及它们的组合。

16. 权利要求15的可湿气固化的组合物,其还包含至少一种选自以下的添加剂:颜料、触变剂、蜡、防流挂剂、稳定剂、粘度改性剂以及它们的组合。

17. 固化组合物,其通过使权利要求1的组合物与水接触制备。

18. 可湿气固化的密封剂、粘合剂或涂料,其包含权利要求1的可湿气固化的树脂组合物。

19. 处理基底的方法,其包括:

(a)提供权利要求1的组合物;

(b)将所述组合物施用至基底的表面。

20. 权利要求19的方法,其中所述基底是混凝土。

21. 制品,其包括固化的权利要求1的可湿气固化的树脂组合物和与该固化的可湿气固化的树脂组合物粘结的未灌注混凝土基底。

22. 权利要求21的制品,其中该制品在暴露于水7天之后具有最小20%的内聚失效以及

1.80至8.90N/mm的剥离强度,当该制品根据ASTMC-794-06进行测试时。

具有改善的对混凝土粘合性的可湿气固化的甲硅烷基化聚合物组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及可湿气固化的树脂组合物,其当浸入水中至少7天时,固化后提供具有改善的对未灌注(unprimed)混凝土基底的粘合性的固化组合物。更具体而言,本发明涉及包含甲硅烷基化聚合物、烃基烷氧基硅烷和硅烷粘合促进剂的可湿气固化的树脂组合物,还涉及含有这些可湿气固化的树脂组合物的可湿气固化的密封剂、粘合剂和涂料组合物以及由其制备的制品。

背景技术

[0002] 可水解的硅烷-封端的聚合物通常用于粘合剂,密封剂和涂料的市场。这至少部分归因于它们的环境耐久性和对多种基底诸如玻璃、铝和塑料等的粘合性(adhesion)。可水解的硅烷-封端的聚合物和它们在密封剂,粘合剂和涂料中的用途已经披露于现有技术中。说明性地,美国专利3,627,722披露了由异氰酸酯-封端的聚合物制备的聚氨酯密封剂,其中至少5%的异氰酸酯基团用三烷氧基甲硅烷基基团封端。美国专利5,990,257披露了在甲硅烷基化的聚氨酯预聚物的形成中使用极低不饱和度聚醚多元醇制备的甲硅烷基化的聚氨酯。‘257专利披露了这些甲硅烷基化的聚氨酯在固化成低粘性密封剂之后显示出改善的机械性质。同样地,美国专利6,498,210描述了甲硅烷基化的聚氨酯聚合物,其含有未反应的异氰酸酯基团或低分子量终止剂。’210专利披露了这些聚合物在固化后提供改善的拉伸强度。此外,美国专利6,001,946披露了一类N-甲硅烷基烷基-天冬氨酸酯-封端的聚氨酯聚合物和由所述甲硅烷基化的聚合物制备的密封剂制剂,据说所述甲硅烷基化的聚合物显示出改善的伸长率,拉伸强度和抗撕性能。美国专利6,001,946披露了基于氨基烷基硅烷的马来酸酯-加合物的可固化的硅烷-封端的聚合物。美国专利7,319,128披露了通过羟基-封端的有机聚合物与异氰酸基官能化的硅烷在催化剂的存在下反应获得的有机基氧基甲硅烷基-封端的聚合物。

[0003] 遗憾的是,基于这些可水解的硅烷-封端的聚合物的常规的涂料、粘合剂和密封剂在其固化后往往具有差的对未灌注混凝土基底的湿浸泡粘合性。已经试图改善由甲硅烷基化聚合物制备的产品对未灌注混凝土基底的粘合性。说明性地,美国专利4,810,748披露了对有机硅密封剂使用环氧官能化的有机硅流体添加剂来改善粘合性。美国专利5,216,057披露了含有聚硅氧烷油乳剂的丙烯酸乳胶密封剂在研钵(mortar)上具有改善的湿浸泡粘合性。美国专利6,602,964披露了使用含有巯基-和烷基官能团的聚倍半硅氧烷来改善甲硅烷基化聚氨酯组合物的粘合性。类似地,美国专利申请公开2007/0066768披露了含有硅烷和聚硅氧烷共混物的甲硅烷基化聚氨酯组合物在暴露于水之后改善了对混凝土的粘合性。尽管这些努力已经显示了对未灌注混凝土的粘合性的某些改善,但这些树脂组合物当在未灌注混凝土上的固化组合物浸入水中7天或者更长时往往发生粘合模式失效和具有低的剥离强度。

[0004] 因此,在可水解的硅烷-封端的聚合物团体中,仍然需要在浸入水中至少7天仍具

有高的从未灌注混凝土基底上的剥离强度和内聚失效模式的树脂组合物。本发明提供该需要的一种解决方案。

发明内容

[0005] 本发明的一个方面涉及可湿气固化的树脂组合物，其包括(a)至少一种具有至少一个可水解的甲硅烷基的可湿气固化的聚合物；(b)至少一种烷基烷氧基硅烷；和(c)至少一种含有环氧丙氧基的硅烷粘合促进剂，其中

[0006] (i)所述组分(b)在可湿气固化的树脂组合物中的存在量为约5至约35wt%，基于所述组分(a)的重量；

[0007] (ii)所述组分(c)在可湿气固化的树脂组合物中的存在量为约1至约25wt%，基于所述组分(a)的重量；

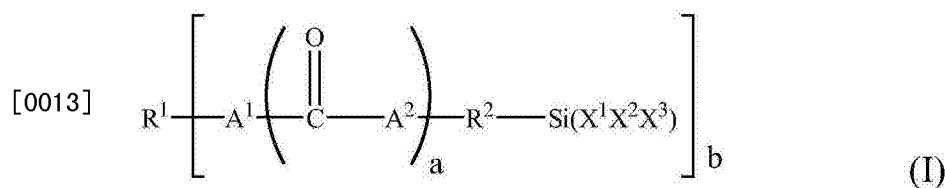
[0008] (iii)所述组分(b)和所述组分(c)在可湿气固化的树脂组合物中的存在总量为约10至约45wt%，基于所述组分(a)的重量；

[0009] 条件是

[0010] (i)所述可湿气固化的树脂组合物基本上不含羟基-封端的二甲基硅氧烷；和

[0011] (ii)所述可湿气固化的树脂组合物基本上不含低分子量二醇。

[0012] 在上述组合物的一种实施方式中，可湿气固化的聚合物(a)具有通式(I)：



[0014] 其中：

[0015] R^1 独立地为数均分子量为500至25,000克每摩尔(g/mol)的单价或多价有机聚合物片段；

[0016] 每次出现时 R^2 独立地为含有1至12个碳原子的二价亚烷基；

[0017] 每次出现时 A^1 独立地选自二价氧(-O-)，硫(-S-)或结构式 $(-)_2\text{NR}^3$ 的取代的氮，其中 R^3 是氢，烷基，烯基，烷芳基，芳基，芳烷基，含有至少一个酯官能团的烷基或 $-\text{R}^2\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ 基团，其中非氢的每个 R^3 含有1至18个碳原子，并且条件是，当 A^1 是氧或硫时，那么 A^2 是 $(-)_2\text{NR}^3$ ，和当a是0时，那么 A^1 是氧；

[0018] 每次出现时 A^2 独立地选自二价氧(-O-)，硫(-S-)或结构式 $(-)_2\text{NR}^3$ 的取代的氮，其中 R^3 是氢，烷基，烯基，烷芳基，芳基，芳烷基，含有至少一个酯官能团的烷基或 $-\text{R}^2\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ 基团，其中非氢的每个 R^3 含有1至18个碳原子，并且条件是，当 A^2 是氧或硫时，那么 A^1 是 $(-)_2\text{NR}^3$ ；

[0019] 每次出现时 X^1 独立地为 $\text{R}^4\text{O}-$ ，其中每个 R^4 独立地选自氢，烷基，烯基，烷芳基，芳基，和芳烷基，其中每个非氢的 R^4 含有1至18个碳原子，和任选地含有至少一个氧或硫原子；

[0020] 每次出现时 X^2 和 X^3 独立地选自 $\text{R}^4\text{O}-$ 和 R^5 ，其中每个 R^4 独立地选自氢，烷基，烯基，烷芳基，芳基，和芳烷基，其中每个非氢的 R^4 含有1至18个碳原子，和任选地含有至少一个氧或硫原子，每个 R^5 独立地为含有1至6个碳原子的烷基；和，

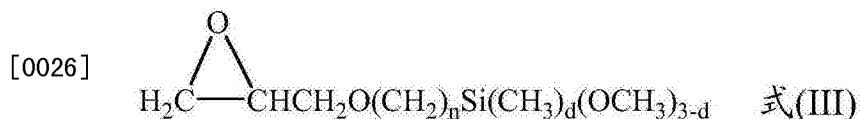
[0021] 每次出现时下标a和b独立地为整数，其中a是0或1，b是1至6。

[0022] 本发明的烷基烷氧基硅烷(b)为通式(II)的化合物：

[0023] $R^6CH_2CH_2Si(CH_3)_c(OCH_3)_{3-c}$ 式(II)

[0024] 其中c为0或1, R^6 为2至18个碳原子的烷基或烯基。

[0025] 本发明的硅烷粘合促进剂(c)为通式(III)的化合物:



[0027] 其中d是0、1或2, n是2至6;

[0028] 在另一方面,本发明涉及通过固化前述的可湿气固化的组合物制备的固化组合物。

[0029] 在又一方面,本发明涉及含有前述的可湿气固化的组合物的密封剂、粘合剂和涂料。

[0030] 在再一方面,本发明涉及制品,其包含通过固化前述的可湿气固化的组合物制备的固化组合物以及与固化的可湿气固化的树脂组合物粘结的未灌注混凝土。

[0031] 阅读了以下的本发明的具体实施方式之后,这些和其它方面将变得显而易见。

具体实施方式

[0032] 本发明涉及可湿气固化的树脂组合物,其包括:(a)至少一种具有至少一个可水解的甲硅烷基的可湿气固化的聚合物;(b)至少一种烷基烷氧基硅烷;和(c)至少一种含有环氧丙氧基的硅烷粘合促进剂,其中

[0033] (i)所述组分(b)在可湿气固化的树脂组合物中的存在量为约5至约35wt%,基于所述组分(a)的重量;

[0034] (ii)所述组分(c)在可湿气固化的树脂组合物中的存在量为约1至约25wt%,基于所述组分(a)的重量;

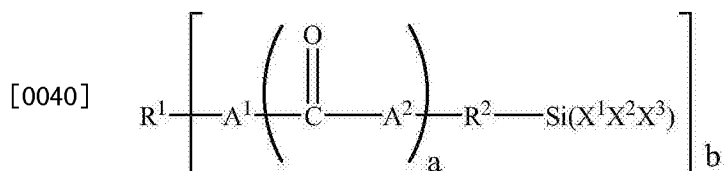
[0035] (iii)所述组分(b)和所述组分(c)在可湿气固化的树脂组合物中的存在总量为约10至约45wt%,基于所述组分(a)的重量;

[0036] 条件是

[0037] (i)所述可湿气固化的树脂组合物基本上不含羟基-封端的二甲基硅氧烷;和

[0038] (ii)所述可湿气固化的树脂组合物基本上不含低分子量二醇。

[0039] 在一种实施方式中,可湿气固化的聚合物(a)具有通式(I):



[0041] 其中:

[0042] R^1 独立地为数均分子量为500至25,000克每摩尔(g/mol)的单价或多价有机聚合物片段;

[0043] 每次出现时 R^2 独立地为含有1至12个碳原子的二价亚烷基;

[0044] 每次出现时 A^1 独立地选自二价氧(-O-),硫(-S-)或结构 $(-)_2NR^3$ 的取代的氮,其中 R^3 是氢,烷基,烯基,烷芳基,芳基,芳烷基,含有至少一个酯官能团的烷基或 $-R^2SiX^1X^2X^3$ 基

团,其中非氢的每个 R^3 含有1至18个碳原子,并且条件是,当 A^1 是氧或硫时,那么 A^2 是 $(-)_2NR^3$,和当 a 是0时,那么 A^1 是氧;

[0045] 每次出现时 A^2 独立地选自二价氧 $(-O-)$,硫 $(-S-)$ 或结构式 $(-)_2NR^3$ 的取代的氮,其中 R^3 是氢,烷基,烯基,烷芳基,芳基,芳烷基,含有至少一个酯官能团的烷基或 $-R^2SiX^1X^2X^3$ 基团,其中非氢的每个 R^3 含有1至18个碳原子,并且条件是,当 A^2 是氧或硫时,那么 A^1 是 $(-)_2NR^3$;

[0046] 每次出现时 X^1 独立地为 R^4O- ,其中每个 R^4 独立地选自氢,烷基,烯基,烷芳基,芳基,和芳烷基,其中每个非氢的 R^4 含有1至18个碳原子,和任选地含有至少一个氧或硫原子;

[0047] 每次出现时 X^2 和 X^3 独立地选自 R^4O- 和 R^5 ,其中每个 R^4 独立地选自氢,烷基,烯基,烷芳基,芳基,和芳烷基,其中每个非氢的 R^4 含有1至18个碳原子,和任选地含有至少一个氧或硫原子,每个 R^5 独立地为含有1至6个碳原子的烷基;和,

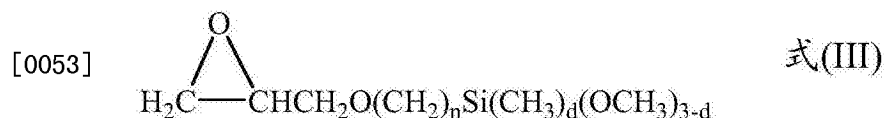
[0048] 每次出现时下标 a 和 b 独立地为整数,其中 a 是0或1, b 是1至6。

[0049] 本发明的烃基烷氧基硅烷(b)为通式(II)的化合物:

[0050] $R^6CH_2CH_2Si(CH_3)_c(OCH_3)_{3-c}$ 式(II)

[0051] 其中 c 为0或1, R^6 为2至18个碳原子的烷基或烯基;

[0052] 本发明的硅烷粘合促进剂(c)为通式(III)的化合物:



[0054] 其中 d 是0、1或2, n 是2至6;

[0055] 所述树脂组合物在无湿气条件下是稳定的。在施用后和在湿气存在下,可湿气固化的聚合物(a)和烃基烷氧基硅烷(b)和硅烷粘合促进剂(c)水解并与其自身反应和相互反应,提供对混凝土具有粘合性的固化弹性体,其可经受常常存在于环境中的液体水的存在。

[0056] 本申请所用的“烷基”包括直链的、支化的和环状的烷基;“烯基”包括含有一个或多个碳碳双键的任何直链的、支化的或环状的烯基,其中取代点可为碳碳双键或在该基团中的其它地方;“芳基”包括已经从中去掉一个氢原子的任何芳族烃;“芳烷基”包括但不限于任何前述烷基,其中一个或多个氢原子已经被相同数目的相同和/或不同的芳基(如本申请所定义的)取代;和“烷芳基”包括任何前述芳基,其中一个或者多个氢原子已经被相同数目的相同或者不同的烷基(如本申请所定义的)取代基取代。

[0057] 烷基的具体实例包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丁基、环己基和2-环己基乙基。烯基的具体实例包括但不限于乙烯基、丙烯基、烯丙基和甲代烯丙基。芳基的具体实例包括但不限于苯基和萘基。芳烷基的具体实例包括但不限于苄基和苯乙基。烷芳基的具体实例包括但不限于甲苯基和二甲苯基。

[0058] 本申请所用短语“所述组分(b)在可湿气固化的树脂组合物中的存在量为约5至约35wt%,基于所述组分(a)的重量”应理解是指:在可湿气固化的树脂组合物中存在的各烃基烷氧基硅烷(b)的重量加起来形成表示所有存在的烃基烷氧基硅烷(b)的总重量的总和,在可湿气固化的树脂组合物中存在的各含有至少一个可水解基团的可湿气固化的聚合物(a)加起来形成表示所有存在的含有至少一个可水解基团的可湿气固化的聚合物(a)的总重量的总和,并且所述存在量如下计算:将表示所有烃基烷氧基硅烷(b)的总重量的总和除以表示所有可湿气固化的聚合物(a)的总重量的总和,然后将得到的商乘以100%,得到约5

至约35wt%的值。

[0059] 本申请所用短语“所述组分(c)在可湿气固化的树脂组合物中的存在量为约1至约25wt%,基于所述组分(a)的重量”应理解为是指:在可湿气固化的树脂组合物中存在的各硅烷粘合促进剂(c)的重量加起来形成表示所有存在的硅烷粘合促进剂(c)的总重量的总和,在可湿气固化的树脂组合物中存在的各含有至少一个可水解基团的可湿气固化的聚合物(a)加起来形成表示所有存在的含有至少一个可水解基团的可湿气固化的聚合物(a)的总重量的总和,并且所述存在量如下计算:将表示所有硅烷粘合促进剂(c)的总重量的总和除以表示所有可湿气固化的聚合物(a)的总重量的总和,然后将得到的商乘以100%,得到约1至约25wt%的值。

[0060] 本申请所用短语“所述组分(b)和所述组分(c)在可湿气固化的树脂组合物中的存在总量为约10至约45wt%,基于所述组分(a)的重量”应理解为是指在可湿气固化的树脂组合物中存在的各烷基烷氧基硅烷(b)的重量和各硅烷粘合促进剂(c)的重量加起来形成表示所有存在的烷基烷氧基硅烷(b)和硅烷粘合促进剂(c)的总重量的总和,在可湿气固化的树脂组合物中存在的各含有至少一个可水解基团的可湿气固化的聚合物(a)加起来形成表示所有存在的含有至少一个可水解基团的可湿气固化的聚合物(a)的总重量的总和,并且所述存在总量如下计算:将表示所有烷基烷氧基硅烷(b)和硅烷粘合促进剂(c)的总重量的总和除以表示所有可湿气固化的聚合物(a)的总重量的总和,然后将得到的商乘以100%,得到约10至约45wt%的值。

[0061] 有利地,在本发明的可湿气固化的树脂组合物中,组分(b)的存在量为约8wt%至约30wt%,更有利地为约10wt%至约26wt%,组分(c)的存在量为约5wt%至约20wt%,更有利地为8wt%至14wt%,组分(b)和(c)的总量为约15wt%至约40wt%,更有利地为18wt%至约38wt%,所有的百分数均是基于组分(a)重量的重量百分数。

[0062] 为了在未灌注混凝土应用中提供期望的高剥离强度和内聚失效模式,有利地,所述可湿气固化的树脂组合物基本上不含羟基-封端的二甲基硅氧烷和低分子量二醇。

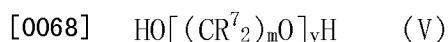
[0063] 本申请所用的“基本上不含羟基-封端的二甲基硅氧烷和低分子量二醇”意在是指本发明的可湿气固化的树脂组合物不含或者含有低于3wt%、有利地低于1wt%的羟基-封端的二甲基硅氧烷和低分子量二醇,基于可湿气固化的树脂组合物的总重量。

[0064] 所述羟基-封端的二甲基硅氧烷具有通式(IV):



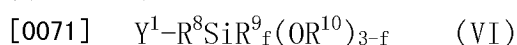
[0066] 其中x是2至10,000的整数。

[0067] 低分子量二醇具有通式(V):



[0069] 其中 R^7 是氢或者具有1至4个碳原子的烷基,m是2至6的整数,y是1至4的整数。

[0070] 在一种实施方式中,本发明的可湿气固化的树脂组合物实质上不含,即不含或者含有低于3wt%、有利地低于1wt%的式(VI)的氨基官能化的烷氧基硅烷,基于可湿气固化的树脂组合物的总重量:



[0072] 其中:

[0073] 每次出现时 R^8 是含有1至12个碳原子的二价亚烷基;

[0074] 每次出现时 R^9 是含有1至6个碳原子的一价烃；

[0075] 每次出现时 R^{10} 是含有1至6个碳原子的一价烃；

[0076] Y^1 是选自 $(R^{11})_2N-$ 和 $(R^{11})_2NR^{12}NR^{11}-$ 的氨基官能团，其中 R^{11} 是氢、具有1至12个碳原子的一价烃、或者 $-R^8SiR^9_f(OR^{10})_{3-f}$ 基团；

[0077] R^{12} 是含有2至6个碳原子的亚烷基；以及

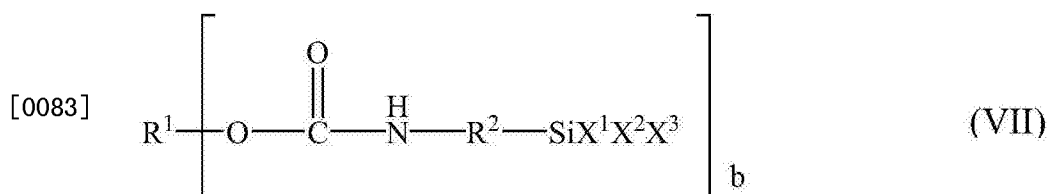
[0078] 每次出现时下标 f 独立地为0至2的整数。

[0079] 可湿气固化的聚合物(a)

[0080] 可湿气固化的聚合物(a)，其包括但不限于(1)异氰酸基硅烷-封端的聚氨酯聚合物，如美国专利5,990,257和美国专利7,319,128中所述，将这些文献的全部内容通过参考并入本申请；(2)氨基硅烷-封端的聚氨酯预聚物，如美国专利6,197,912和美国专利6,001,946中所述，将这些文献的全部内容通过参考并入本申请；和(3)可水解的硅烷-封端的聚醚，如美国专利申请2006/0173121中所述的，将该文献的全部内容通过参考并入本申请。

[0081] 有利地，可湿气固化的聚合物(a)通过式(I)提供，其中 R^1 为数均分子量为500至25,000克每摩尔，有利地为1,000至20,000克每摩尔且更有利地为4,000至12,000克每摩尔的聚合物片段。数均分子量使用凝胶渗透色谱(GPC)和聚苯乙烯标准物在室温测定。固化的可湿气固化的聚合物(a)的挠性得到改善，当 T_g 有利地为 -20°C 至 -80°C ，更有利地为 -25°C 至 -60°C ，最有利地为 -30°C 至 -55°C 。玻璃化转变温度使用差示扫描量热法(DSC)测定。 R^2 有利地是含有1至6个碳原子的、更有利地1至3个碳原子、且最有利地3个碳原子的二价亚烃基； A^1 有利地是氧或结构式 $(-)_2NR^3$ 的取代的氮，其中 R^3 是氢、烷基或芳基，其中非氢的每个 R^3 含有1至10个碳原子且有利地1至6个碳原子； A^2 是结构 $(-)_2NR^3$ 的取代的氮，其中 R^3 有利地是氢、烷基或芳基，其中非氢的每个 R^3 含有1至10个碳原子且更有利地1至6个碳原子； X^1 和 X^2 是甲氧基、乙氧基或丙氧基； X^3 是甲基、甲氧基、乙氧基或丙氧基。

[0082] 在一种实施方式中，可湿气固化的聚合物(a)表示为通式(VII)：



[0084] 其中 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 X^3 和 b 如上针对式(I)所定义。

[0085] 有利地， R^1 为有机聚合物片段，其由于多元醇与异氰酸酯基团反应的结果而含有氨基甲酸酯基团，并且数均分子量为4,000至18,000克每摩尔。更有利地， R^1 为源于多元醇与二异氰酸酯的反应的聚氨酯部分。有利地 R^2 为亚甲基或亚丙基； X^1 和 X^2 为甲氧基； X^3 为甲基或甲氧基， b 为2。

[0086] 在一种实施方式中，式(VII)的可湿气固化的聚合物(a)是通过包括以下步骤的方法制备的甲硅烷基化聚氨酯：(a)使多元醇组分与二异氰酸酯组分以多元醇组分相对于二异氰酸酯组分化学计量过量方式反应形成羟基-封端的聚氨酯；以及(b)使该羟基-封端的聚氨酯与一种或多种式 $\text{OCN}-R^2-\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ 的异氰酸酯硅烷反应，其中 R^2 、 X^1 、 X^2 和 X^3 如上针对式(I)所定义。

[0087] 在另一种实施方式中，式(VII)的可湿气固化的聚合物(a)是通过包括以下步骤的方法制备的甲硅烷基化聚氨酯：使多元醇组分与一种或多种式 $\text{OCN}-R^2-\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ 的异氰酸酯

硅烷反应,其中 R^2 、 X^1 、 X^2 和 X^3 如上针对式(I)所定义,并且其中异氰酸酯硅烷的-NCO与多元醇组分的-OH的摩尔比有利地是0.3至1.1,更有利地是0.5至1,最有利地为0.95至0.99。

[0088] 多元醇的代表性非限制性实例包括羟基-封端的聚亚烷基氧化物,诸如羟基-封端的聚环氧丙烷、羟基-封端的聚环氧乙烷和羟基-封端的聚环氧丁烷。在一种优选的实施方式中,多元醇是聚丙二醇。

[0089] 适宜的二异氰酸酯包括但不限于2,4-甲苯二异氰酸酯,2,6-甲苯二异氰酸酯,2,4-甲苯二异氰酸酯和2,6-甲苯二异氰酸酯异构体的混合物,4,4'-二苯基-甲烷二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,含有2,4-异构体和4,4'-异构体的混合物的各种液体二苯基甲烷-二异氰酸酯,等,及其混合物。有利地,所使用的异氰酸酯官能化的单体是异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)(其可按商标名Desmodur I得自Bayer)或四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯(TMXDI)。

[0090] 式(I)表示的可湿气固化的聚合物(a)可由多元醇反应物或多元醇反应物的组合制备。多元醇反应物的组合或混合物常常用于获得湿气-固化的聚合物树脂的特定物理性质,例如流动性,拉伸性质,模量和粘合性。所述多元醇反应物的数均分子量有利地为300至24,000克每摩尔(g/mol),和更有利地为1,000至20,000克每摩尔。这些多元醇任选地含有其它有机官能团,包括非限制性的实例氨基甲酸酯,硫代氨基甲酸酯,脲,缩二脲(biuret),酯,硫酯,醚,硫醚,酰胺等的基团。

[0091] 含有一个甲硅烷基的可湿气固化的聚合物可以与含有两个或者更多个甲硅烷基的可湿气固化的聚合物联用来降低 T_g ,和增加可湿气固化的聚合物(a)的柔性。含有一个甲硅烷基官能团的可湿气固化的聚合物充当在固化过程中结合到聚合物网络中的反应性增塑剂。但是,如果多元醇混合物的平均羟基官能度太低,那么该可湿气固化的甲硅烷基化的聚合物树脂组合物可能固化较差。因此,优选在反应物多元醇中具有足够的平均官能度,从而使得由它们制备的可湿气固化的聚合物(a)在暴露于湿气时会固化。该多元醇反应物混合物的平均羟基官能度有利地为每个多元醇分子1.6至6.0个羟基,更有利地每个多元醇分子1.8至3.0个羟基,和最有利地每个多元醇分子1.95至2.5羟基。

[0092] 可湿气固化的聚合物(a)可由低数均分子量多元醇反应物和高数均分子量多元醇反应物的共混物制备。由此多元醇反应物的共混物制备的可湿气固化的聚合物(a)在固化之后和在低的应变下具有高的模量,同时保持高的断裂伸长率值。低分子量多元醇的数均分子量有利地为300至2,000克每摩尔,更有利地为500至1,200克每摩尔,和最有利地为800至1,000克每摩尔。高分子量多元醇的数均分子量有利地为2,001至24,000克每摩尔,更有利地为4,000至12,000克每摩尔,和最有利地为8,000至10,000克每摩尔。低分子量多元醇反应物与高分子量多元醇反应物的重量比有利地为0.01至3,更有利地0.05至1,和最有利地为0.2至0.5。

[0093] 多元醇的代表性非限制性实例包括羟基-封端的聚氧化烯烃,例如羟基-封端的聚环氧丙烷,羟基-封端的聚环氧乙烷,和羟基-封端的聚环氧丁烷;聚氧亚烷基三醇;聚乙酸内酯二醇和三醇;羟基封端的不饱和的橡胶,例如羟基-封端的聚丁二烯共聚物;聚酯二醇和多元醇,其由饱和的脂肪族二酸和二醇或三醇、不饱和的二酸和二醇或三醇、饱和的多元酸和二醇或芳族二酸和二醇或三醇等制备;聚丁二醇;以及其它二醇或三醇。

[0094] 使用的多元醇可具有非常低的不饱和度水平,和因此高的官能度。所述多元醇通

常使用金属络合物催化剂制备,所述金属络合物催化剂用于氧化烯烃的聚合,导致具有低水平的末端烯键式不饱和度的多元醇。所述多元醇具有末端烯键式不饱和度,其有利地为小于0.4毫当量每克(meq/g)多元醇,更有利地小于0.1毫当量每克多元醇,和甚至更有利地小于0.02毫当量每克多元醇。多元醇的数均分子量有利地为500和24,000克每摩尔之间,更有利地2000至12,000克每摩尔。

[0095] 本发明的可湿气固化的聚合物(a)可通过几种合成方法的任一种制备,所述合成方法包括下文中描述的那些。

[0096] 合成方法1:多元醇与多异氰酸酯反应,然后与含有活性氢官能团的可水解硅烷反应,从而得到含有至少一个可水解的甲硅烷基的可湿气固化的聚合物

[0097] 将上述羟基-官能的多元醇以已知的方式通过与多异氰酸酯反应转化成异氰酸酯-封端的预聚物。这些预聚物通过使过量的多异氰酸酯与多元醇或多元醇的组合通常在催化剂的存在下反应制备。

[0098] 在多元醇与多异氰酸酯反应之后,异氰酸酯-封端的预聚物具有通式(VIII):

[0099] $R^1(-N=C=O)_b$ (VIII)

[0100] 其中 R^1 和 b 具有前述针对式(I)阐述的含义。应理解, R^1 有机聚合物片段由于多元醇与异氰酸酯基团反应的结果而含有氨基甲酸酯基团。根据本发明的一种实施方式,异氰酸酯-封端的预聚物通过使二异氰酸酯与多元醇以不同的NCO和OH的摩尔比(其有利地为1.1至2.0,更有利地为1.4至1.9和最有利地为1.5至1.8)反应而制备。

[0101] 合适的多异氰酸酯包括任何物质,该物质可通过与多元醇反应形成预聚物的常规步骤制备聚氨酯聚合物。有用的二异氰酸酯包括例如2,4-甲苯二异氰酸酯,2,6-甲苯二异氰酸酯,2,4-甲苯二异氰酸酯和2,6-甲苯二异氰酸酯异构体的混合物,4,4'-二苯基-甲烷二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,含有2,4-异构体和4,4'-异构体的混合物的各种液体二苯基甲烷-二异氰酸酯,等,及其混合物。有利地,所使用的异氰酸酯官能化的单体是异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)(其可以以商标名Desmodur I得自Bayer)或四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯(TMMDI)。

[0102] 催化剂可用于上述的异氰酸酯-封端的预聚物的制备。合适的催化剂是金属盐或碱,并且包括非限制性的实例铋盐,例如三(7,7-二甲基辛酸)铋(bismuth trisneodecanoate)和其它羧酸铋;锆化合物或铝化合物,例如锆螯合物和铝螯合物;二烷基锡二羧酸盐,例如二月桂酸二丁基锡和乙酸二丁基锡;二烷基氧化锡,诸如二丁基氧化锡;叔胺;羧酸的亚锡盐,例如辛酸亚锡和乙酸亚锡,等。

[0103] 在第二加工步骤中,使通式(VIII)的异氰酸酯-封端的预聚物与含有活性氢官能团的硅烷反应,从而制备可湿气固化的聚合物(a)。所述含有活性氢官能团的硅烷由通式(IX)给出:

[0104] $HA^2R^2-SiX^1X^2X^3$ (IX)

[0105] 其中 R^2 独立地为含有1至12个碳原子的二价亚烷基;每次出现时 A^2 独立地选自氧(-O-),硫(-S-), $(-)_2NR^3$,其中 R^3 是氢,烷基,烯基,烷芳基,芳烷基,含有至少一个酯官能团的烷基,或 $-R^2SiX^1X^2X^3$ 基团,其中非氢的每个 R^3 含有1至18个碳原子; X^1 、 X^2 和 X^3 具有前述针对式(I)阐述的含义。

[0106] 本发明的硅烷封端反应可为任何本领域已知的类型,例如,以下文献中所披露的

那些反应:美国专利6,197,912和美国专利5,990,257,将这些文献的全部内容通过参考并入本申请。

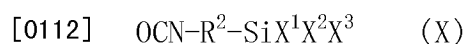
[0107] 所述活性氢有机官能化的硅烷包括例如伯和仲氨基-烷氧基硅烷,和巯基烷氧基硅烷。合适的氨基硅烷的代表性实例包括但不限于N-苯基-氨基甲基三甲氧基硅烷、N-环己基-氨基甲基三甲氧基硅烷、氨基甲基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-甲基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-丁基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、4-氨基-3,3-二甲基丁基三甲氧基硅烷、N-环己基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷的二丁基马来酸酯加合物、4-氨基-3,3-二甲基丁基三甲氧基硅烷的二丁基马来酸酯加合物、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、二(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-甲基-3-氨基-2-甲基丙基三甲氧基硅烷、N-乙基-3-氨基-2-甲基丙基三甲氧基硅烷、N-乙基-3-氨基-2-甲基丙基二乙氧基甲基硅烷、N-乙基-3-氨基-2-甲基丙基三乙氧基硅烷、N-乙基-3-氨基-2-甲基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-丁基-3-氨基-2-甲基丙基三甲氧基硅烷、3-(N-甲基-2-氨基-1-甲基-1-乙氧基)丙基三甲氧基硅烷、N-乙基-4-氨基-3,3-二甲基丁基二甲氧基甲基硅烷、N-乙基-4-氨基-3,3-二甲基丁基三甲氧基硅烷、二(3-三甲氧基甲硅烷基-2-甲基丙基)胺、N-(3'-三甲氧基甲硅烷基丙基)-3-氨基-2-甲基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基二甲基甲氧基硅烷及其混合物。合适的巯基硅烷的代表性实例包括但不限于3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基二甲基甲氧基硅烷、巯基甲基三甲氧基硅烷、巯基甲基甲基二甲氧基硅烷及其混合物。

[0108] 有利地,通式(IX)表示的含有活性氢官能团的硅烷包含为甲氧基的 X^1 和 X^2 以及为甲基或甲氧基的 X^3 基团。甲氧基甲硅烷基更易于与水(湿气)反应导致烷氧基甲硅烷基更快的水解。更快的水解导致可湿气固化的聚合物(a)在施用和暴露于湿气后更快的固化。

[0109] 合成方法2:多元醇或羟基-封端的聚氨酯与含有异氰酸酯官能团的可水解的硅烷反应,得到含有至少一个可水解的甲硅烷基的可湿气固化的聚合物。

[0110] 以已知的方式,通过与异氰酸酯官能的硅烷反应,将上述羟基-官能的多元醇或者羟基-封端的聚氨酯转化成可湿气固化的聚合物(a)。所述可湿气固化的聚合物(a)通过使多元醇或多元醇的组合或者羟基-封端的聚氨酯常常在催化剂的存在下与少于当量的至稍微超过当量的含有异氰酸酯基团的可水解的硅烷反应而制备。含有异氰酸酯基团的可水解的硅烷的-NCO与-OH的摩尔比有利地为0.3至1.2,更有利地为0.5至1.1,和最有利地为0.95至0.99。当-NCO与-OH的比例小于1时,所述可湿气固化的聚合物(a)具有残余的羟基,其可有利于改善与基材的粘合性。

[0111] 本发明的用于制备组分(a)的含有异氰酸酯官能团的合适的可水解的硅烷具有通式(X):



[0113] 其中 R^2 和 X^1 、 X^2 和 X^3 具有针对式(I)阐述的前述含义。

[0114] 适合用于本申请的、代表性的由通式(X)表示的含有异氰酸酯官能团的可水解的硅烷包括但不限于,异氰酸基甲基三甲氧基硅烷,异氰酸基甲基甲基二甲氧基硅烷,3-异氰酸基丙基三甲氧基硅烷,3-异氰酸基异丙基三甲氧基硅烷,4-异氰酸基丁基三甲氧基硅烷,2-异氰酸基-1,1-二甲基乙基三甲氧基硅烷,3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷,3-异氰酸基异丙基三乙氧基硅烷,4-异氰酸基丁基三乙氧基硅烷,2-异氰酸基-1,1-二甲基乙基三乙氧基

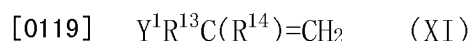
硅烷,3-异氰酸基丙基甲基二甲氧基硅烷,3-异氰酸基异丙基二甲基甲氧基硅烷,4-异氰酸基丁基苯基二甲氧基硅烷,2-(4-异氰酸基苯基)乙基甲基二甲氧基硅烷以及它们的混合物。

[0115] 有利地,通式(X)表示的含有异氰酸基官能团的可水解硅烷包含为甲氧基的 X^1 和 X^2 以及为甲基或甲氧基的 X^3 基团。甲氧基甲硅烷基更易于与水(湿气)反应导致烷氧基甲硅烷基更快的水解。更快的水解导致可湿气固化的聚合物(a)在施用和暴露于湿气后更快的固化。

[0116] 方法3:多元醇与烯键式不饱和的卤代-化合物反应和然后与含有Si-H基团的硅烷反应,得到含有至少一个可水解的甲硅烷基的可湿气固化的聚合物。

[0117] 以已知的方式,通过与烯键式不饱和的卤代化合物反应,将上述羟基-官能的多元醇转化成烯键式不饱和的预聚物。这些预聚物通过使烯键式不饱和的卤代化合物与多元醇或多元醇的组合常常在催化剂存在下反应而制备。

[0118] 可用于制备所述烯键式不饱和的聚合物的所述烯键式不饱和的卤代化合物具有通式(XI):



[0120] 其中 R^{13} 是含有1至10个碳原子的二价亚烷基,其选自二价亚烷基,亚烯基,亚烷芳基,亚芳基和亚芳烷基,和,任选地含有至少一个选自氧和硫的杂原子; R^{14} 是氢或1至6个碳原子的烷基;和每个 Y^1 独立地为卤素原子,其选自Cl-,Br-和I-。反应条件在本领域中是已知的,例如美国专利3,951,888和3,971,751,将这些文献的全部内容通过参考并入本申请。

[0121] 通式(XI)表示的烯键式不饱和的卤代化合物的代表性的非限制性实例包括烯丙基氯、烯丙基溴、烯丙基碘、甲基烯丙基氯、甲基烯丙基溴、6-氯己烯、氯甲基苯乙烯,以及它们的混合物。

[0122] 在最终步骤中,将所述烯键式不饱和的预聚物用式(XII)的可水解的氢基硅烷(hydridosilane)进行氢化硅烷化:



[0124] 其中 X^1 、 X^2 和 X^3 具有前述针对式(I)阐述的含义。用于使含有碳碳双键的中间体氢化硅烷化的条件是本领域已知的,例如描述于“Comprehensive Handbook of Hydrosilylation,”B.Marciniec(ed),Pergamon Press,New York(1992)中,将该文献的全部内容通过参考并入本申请。

[0125] 有用的可水解的氢基硅烷包括但不限于H-Si(OCH₃)₃、H-Si(OCH₂CH₃)₃、H-SiCH₃(OCH₃)₃、H-SiCH₃(OCH₂CH₃)₂、H-Si(CH₃)₂OCH₃、H-Si(CH₃)₂OC₂H₅,以及它们的混合物。

[0126] 有利地,通式(X)表示的氢基硅烷包含为甲氧基的 X^1 和 X^2 以及为甲基或甲氧基的 X^3 基团。甲氧基甲硅烷基更易于与水(湿气)反应导致烷氧基甲硅烷基更快的水解。更快的水解导致可湿气固化的聚合物(a)在施用和暴露于湿气后更快的固化。

[0127] 烃基烷氧基硅烷(b)

[0128] 本申请所用术语“烃基烷氧基硅烷”是指含有可水解的烷氧基甲硅烷基和烃基的化合物,其与具有至少一个可水解的甲硅烷基的可湿气固化的聚合物的组合改善了固化的可湿气固化的树脂组合物对未灌注混凝土的粘合性。

[0129] 尽管意在不受任何理论的限制,但是据信烃基烷氧基硅烷(b)迁移(吸附)进入混

凝土基底中,在此其与环境湿气反应,从而水解和缩合烃基烷氧基硅烷(b)并在混凝土中形成硅氧烷互穿网络,由此产生疏水屏障,该疏水屏障避免液体水迁移至混凝土并攻击在可湿气固化的聚合物(a)与混凝土和/或由烃基烷氧基硅烷(b)的水解和缩合形成的硅氧烷膜之间的键。

[0130] 本发明的烃基烷氧基硅烷(b)是通式(II)的化合物:

[0131] $R^6CH_2CH_2Si(CH_3)_c(OCH_3)_{3-c}$ 式(II)

[0132] 其中c为0或1, R^6 为2至18个碳原子的烷基或烯基。

[0133] 就式(II)的烃基烷氧基硅烷(b)而言, R^6 是包括直链烷基、支链烷基、环烷基和烯基的单价 C_2-C_{18} 烃基。优选含有4至16个碳原子、且更优选含有6至14个碳原子的烷基,因为更高碳原子数的烷基避免了施用期间的蒸发,有助于烃基烷氧基硅烷(b)更疏水的本性,以及降低可湿气固化的树脂组合物的粘度。

[0134] 直链烷基的代表性和非限制性实例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基、十二烷基、十七烷基和十八烷基。支化烷基的具体的和非限制性实例包括异丙基、异丁基、异戊基、新戊基、异己基、新己基、异辛基、新辛基、异癸基、异十七烷基和异十八烷基等。环烷基的代表性和非限制性实例包括环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环辛三烯基、环十二烷基等。

[0135] 烃基烷氧基硅烷(b)的代表性和非限制性实例包括但不限于丁基-三甲氧基-硅烷、仲丁基-三甲氧基-硅烷、己基-三甲氧基-硅烷、己基-二甲氧基-甲基-硅烷、己-5-烯基-三甲氧基-硅烷、己-5-烯基-二甲氧基-甲基-硅烷、三甲氧基-辛基-硅烷、二甲氧基-甲基-辛基-硅烷、癸基-三甲氧基-硅烷、癸基-二甲氧基-甲基-硅烷、十二烷基-三甲氧基-硅烷、十二烷基-二甲氧基-甲基-硅烷、十六烷基-三甲氧基-硅烷、十六烷基-二甲氧基-甲基-硅烷、十八烷基-三甲氧基-硅烷、二甲氧基-甲基-十八烷基-硅烷、二甲氧基-甲基-二十烷基-硅烷、三甲氧基-甲基-二十烷基-硅烷以及它们的组合。

[0136] 更优选地,烃基烷氧基硅烷(b)的非限制性实例包括三甲氧基-辛基-硅烷、二甲氧基-甲基-辛基-硅烷、癸基-三甲氧基-硅烷、癸基-二甲氧基-甲基-硅烷、十二烷基-三甲氧基-硅烷、十二烷基-二甲氧基-甲基-硅烷、十六烷基-三甲氧基-硅烷、十六烷基-二甲氧基-甲基-硅烷、十八烷基-三甲氧基-硅烷和二甲氧基-甲基-十八烷基-硅烷。甚至更优选地,烃基烷氧基硅烷(b)的非限制性实例包括十二烷基-三甲氧基-硅烷、十二烷基-二甲氧基-甲基-硅烷、十六烷基-三甲氧基-硅烷、十六烷基-二甲氧基-甲基-硅烷、十八烷基-三甲氧基-硅烷和二甲氧基-甲基-十八烷基-硅烷。

[0137] 本发明的烃基烷氧基硅烷(b)可通过本领域中已知的各种方法制备。在一种方法中,烃基烷氧基硅烷(b)通过使烯烃即含有碳碳双键的烃与式(XIII)的可水解氢基硅烷反应:

[0138] $HSi(CH_3)_c(OCH_3)_{3-c}$ (XIII)

[0139] 其中c是0或1。含有碳碳双键的中间体的氢化硅烷化条件是本领域中熟知的,例如描述于“Comprehensive Handbook of Hydrosilylation,”B.Marciniec(ed),Pergamon Press,New York(1992),将该文献的全部内容通过参考并入本申请。

[0140] 硅烷粘合促进剂(c).

[0141] 本申请所用术语“硅烷粘合促进剂”是指含有可水解的烷氧基甲硅烷基和有机官

能团的化合物,其与具有至少一个可水解的甲硅烷基的可湿气固化的聚合物的组合改善了固化的可湿气固化的树脂组合物对未灌注混凝土和其它基底诸如玻璃、塑料、金属、金属氧化物和矿物表面等的粘合性。

[0142] 本发明的硅烷粘合促进剂(c)是通式(III)的化合物:

[0143] 式(III)



[0145] 其中d是0、1或2,n是2至6。

[0146] 优选地,硅烷粘合促进剂(c)的非限制性实例包括三甲氧基-(3-环氧乙烷基甲氧基-丙基)-硅烷和二甲氧基-甲基-(3-环氧乙烷基甲氧基-丙基)-硅烷。

[0147] 另外组分

[0148] 在一种实施方式中,本发明的可湿气固化的组合物还包含至少一种选自以下的组分:用于催化在具有至少一个可水解的甲硅烷基的可湿气固化的聚合物(a)与水之间在固化条件下的反应的催化剂、填料、增塑剂、以及它们的组合。

[0149] 可湿气固化的树脂组合物的催化剂可为有效地促进可湿气固化的聚合物(a)、烷基烷氧基硅烷(b)和硅烷粘合促进剂(c)之间的反应(该反应在暴露于湿气时发生)的任何催化剂。合适的固化催化剂包括但不限于有机金属催化剂,胺催化剂,等。有利地,所述催化剂选自有机锡,锆络合物,铝螯合物,含钛的螯合物,有机锌,有机钴,有机铁,有机镍和有机铋,及其混合物。所述催化剂可为有机金属催化剂和胺催化剂的混合物。

[0150] 催化剂的代表性实例包括但不限于二丁基锡氧化物,二乙酸二甲基锡,二月桂酸二甲基锡,二新癸酸二甲基锡,二月桂酸二丁基锡,二月桂酸二辛基锡,二乙酸二丁基锡,辛酸亚锡,乙酸亚锡,氧化亚锡,吗啉,三-异丙基胺,二-(2-二甲基氨基乙基)醚和哌嗪。其它有用的催化剂包括含锆,含铝和含铋的络合物例如由King Industries, Inc. 提供的KAT XC6212, K-KAT5218和K-KAT348; 钛螯合物例如可得自DuPont的TYZOR[®]类型,可得自Kenrich Petrochemical, Inc. 的KR类型; 胺例如可得自Momentive Performance Materials, Inc. 的NIAX A-501胺,等。

[0151] 所述催化剂在所述可湿气固化的树脂组合物存在的量可为0.05wt%至10wt%,基于组分(a)、(b)和(c)的总重量,有利地存在的量为0.1wt%至5wt%,基于组分(a)、(b)和(c)的总重量和最有利地,存在的量为0.5wt%至3wt%,基于组分(a)、(b)和(c)的总重量。

[0152] 可湿气固化的树脂组合物的填料可以是用于增强或增量本发明的可湿气固化的聚合物(a)的任何无机或有机填料。典型的填料包括例如,增强填料诸如炭黑、热解法二氧化硅、沉淀二氧化硅、粘土、滑石、硅酸铝,以及增量填料诸如经处理和未处理的碳酸钙等。

[0153] 所述填料在所述可湿气固化的树脂组合物存在的量可以为1wt%至400wt%,基于组分(a)、(b)和(c)的总重量,有利地存在的量为10wt%至250wt%,基于组分(a)、(b)和(c)的总重量和最有利地,存在的量为20wt%至150wt%,基于组分(a)、(b)和(c)的总重量。

[0154] 可湿气固化的树脂组合物的增塑剂可以是加入本发明的可湿气固化的树脂组合物中以改变性质和促进使用较高的填料水平的任何有机化合物。示例性的增塑剂包括邻苯

二甲酸酯,一缩二丙二醇二苯甲酸酯和一缩二乙二醇二苯甲酸酯,烷基磺酸酯酚(alkylsulphonate phenol),烷基菲(alkyl phenathres),烷基/二芳基磷酸酯及其混合物等。有利地,根据ASTM D445-10的透明和不透明液体的运动粘度(和动态粘度的计算)的标准测试方法(Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids(and Calculation of Dynamic Viscosity))增塑剂在20°C的粘度为10至1000mPa.s。

[0155] 所述增塑剂在所述可湿气固化的树脂组合物存在的量可为1wt%至200wt%,基于组分(a)、(b)和(c)的总重量,有利地存在的量为5wt%至100wt%,基于组分(a)、(b)和(c)的总重量和最有利地,存在的量为10wt%至80wt%,基于组分(a)、(b)和(c)的总重量。

[0156] 本发明的可湿气固化的树脂组合物可包括各种其它组分,包括但不限于颜料、触变剂、蜡、防流挂剂、稳定剂、粘度改性剂等。各种蓖麻蜡(castor waxes),热解法二氧化硅,处理的粘土和聚酰胺作为触变剂的典型例子。可将稳定剂添加到本发明的可湿气固化的树脂组合物中,其包括例如受阻胺、受阻酚和二烷基羟胺。

[0157] 当在涂料施用中使用,可湿气固化的树脂组合物可包含有机溶剂以降低粘度和辅助膜的形成。典型地,所用的溶剂量可以为1至20,000wt%,基于组分(a)、(b)和(c)的总重量。有利地,溶剂的量可以是5至100wt%,更有利地是10至25wt%(基于组分(a)、(b)和(c)的总重量)以使在施用和干燥期间释放至环境中的挥发性有机化合物的量最小化。

[0158] 在另一方面,本发明还涉及由固化前述的可湿气固化的树脂组合物制备的固化组合物以及包含所述固化组合物的密封剂、粘合剂和涂料。固化组合物通过使如上定义的可湿气固化的树脂组合物与水接触制备。

[0159] 本申请所用的术语“水”是指大气水分,蒸汽,液体水,冰或与其它有机化合物例如有机溶剂混合的水,并且有利地为大气水分。水的有效量为足以与所述可水解的甲硅烷基反应,并且使所述组合物固化的量。典型地,需要大于0.5摩尔水/摩尔总的在可湿气固化的树脂组合物中存在的来自可湿气固化的聚合物(a)的 Si-OR^4 和来自烷基烷氧基硅烷(b)和粘合促进剂(c)的 Si-OCH_3 。

[0160] 在再一方面,本发明还涉及包含通过固化前述的可湿气固化的树脂组合物制备的固化组合物的制品,无论这些可湿气固化的树脂组合物配制成与未灌注混凝土粘结的密封剂、粘合剂和涂料与否。所述制品具有在可湿气固化的树脂组合物的固化组合物与未灌注混凝土之间优良的粘合性,其能够经受在20°C暴露于液体水至少7天。当该制品根据ASTM C-794-06进行剥离测试时,制品在暴露于水7天之后具有最小至少20%的内聚失效,以及1.80至8.90N/mm(10至50lb/in)的剥离强度。

[0161] 以下实施例意图说明本发明,但不以任何方式限制本发明。所有的份数和百分比都基于重量,并且所有的温度都以°C计,否则会另外明确指出。

[0162] 实施例

[0163] 实施例1

[0164] 制备三甲氧基甲硅烷基-封端的聚氨酯聚合物、可湿气固化的聚合物(a)

[0165] 在4口反应釜中装入聚丙二醇(1000克,0.09摩尔,重均分子量12,000克每摩尔,来自Bayer,商品名为Acclaim12200二醇)。将多元醇搅拌并在60°C用氮气鼓泡16小时。将多元醇的温度冷却至45°C,然后加入异佛尔酮二异氰酸酯(9.99克,0.0495摩尔,来自Bayer)和

锡催化剂(二月桂酸二丁基锡,7.5ppm Sn,来自Chemtura,商品名为Fomrez SUL-4)。在停止放热之后,将反应混合物加热至75℃,在搅拌下并在氮气覆盖下保持在该温度。每半个小时使用正丁基胺滴定法检查异氰酸酯含量。当异氰酸酯含量不再可检测时,加入3-异氰酸基丙基三甲氧基硅烷(18.45克,0.09摩尔,来自Momentive Performance Materials Inc.)并将反应混合物在75℃搅拌直至异氰酸酯含量不再可检测。在25℃的粘度为约60Pa.s。

[0166] 实施例2-15和对比实施例A和B

[0167] 制备一系列的单组分基于可湿气固化的甲硅烷基化聚氨酯的密封剂组合物,固化组合物的固化和机械性质

[0168] 根据以下步骤制备一系列的单组分基于可湿气固化的甲硅烷基化聚氨酯的密封剂。在Ross混合器(型号PDM-1/2加仑,Charles Ross&Sons Company出售)中装入实施例1中制备的三甲氧基甲硅烷基-封端的聚氨酯聚合物、乙烯基三甲氧基硅烷干燥剂、亚烷基硅烷(b)、粘合促进剂(c)、邻苯二甲酸二异十二烷基酯增塑剂和抗氧化剂。混合物在氮气氛围下搅拌15分钟。搅拌下向混合器中加入碳酸钙填料、触变剂和金红石二氧化钛颜料。在加入各成分之后,将温度升至100℃;混合室在完全真空下抽真空;并将混合物搅拌1.5小时。混合器冷却至30℃;混合室用氮气进行净化;并加入另外量的乙烯基三甲氧基硅烷干燥剂、催化剂和任何其它添加剂,在中等真空下混合15分钟。各组分的化学特性(identity)和以克计的量在表I中给出。

[0169] 密封剂膜在潮湿室中固化,其控制在23℃和50%相对湿度下7天。拉伸强度和伸长率根据ASTM D412测试方法测量,硬度根据ASTM C661测试方法测量。

[0170] 制备在混凝土平板(波特兰水泥)上的剥离测试试样并根据ASTM C-794-06测试方法测量。混凝土平板在饱和石灰水中保存。在制备剥离测试试样之前,将混凝土的表面进行湿打磨以除去任何浆沫,在流动自来水下彻底淋洗,然后在105至110℃干燥过夜。然后用硬刚毛刷用力刷拭混凝土平板以除去任何膜或粉末,接着在潮湿室中在25℃和50%相对湿度调理至少1天但不超过7天。测试试样根据ASTM C-794-06测试方法制备,然后在潮湿室根据以下条件固化:在25℃和50%相对湿度7天;在38℃和90-95%相对湿度7天;和在25℃和50%相对湿度7天。然后在室温将剥离测试试样浸入水中7天。从水中取出剥离试样,用纸巾干燥,然后立即进行测试。结果在下表I中给出。

[0171] 表I. 本发明组合物的配方和固化组合物的物理性质

[0172]

配方	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8
可湿气固化的聚合物(a) ¹	37.00	37.00	33.52	37.1	37.1	37.1	52.33
烷基烷氧基硅烷(b) ²	3.71	4.17	7.84	3.69	3.69	3.69	
烷基烷氧基硅烷(b) ³							6.12
烷基烷氧基硅烷(b) ⁴							
粘合促进剂(c) ⁵	4.17	4.17	3.76	4.16	4.62	5.08	6.12
干燥剂 ⁶	1.96	1.96	1.77	2.09	2.09	2.09	3.05
填料 ⁷							
填料 ⁸							
填料 ⁹	72.31	72.31	65.12	72.08	72.08	72.08	100.36
填料 ¹⁰	38.93	38.93	35.07	38.81	38.81	38.81	54.05
抗氧化剂 ¹¹	0.70	0.7	0.62	0.69	0.69	0.69	0.96
抗氧化剂 ¹²	0.70	0.7	0.62	0.69	0.69	0.69	0.96
颜料 ¹³	1.39	1.39	1.25	1.39	1.39	1.39	1.93
触变剂 ¹⁴				2.31	2.31	2.31	
触变剂 ¹⁵	2.31	2.31	2.09				5.15
增塑剂 ¹⁶	37.08	37.08	33.39	36.97	36.97	36.97	51.47
添加剂 ¹⁷							
添加剂 ¹⁸							
催化剂 ¹⁹	0.20	0.2	0.18	0.30	0.3	0.3	0.42
催化剂 ²⁰							
催化剂 ²¹	0.46	0.46	0.58	0.3	0.3	0.3	
总重量	200.46	200.92	185.23	200.28	200.74	201.20	282.92
物理性质							
硬度	23	27	20	18	18	16	7
拉伸, psi(MPa)	134(9.23)	144(9.92)	122(8.41)	137(9.44)	137(9.44)	127(8.75)	73(5.03)
模量 100% psi	56(3.86)	63(4.34)	27(1.86)	40(2.76)	39(2.69)	40(2.76)	20(1.38)
%伸长率	675	600	664	712	723	652	1034
剥离湿混凝土							
lb/in(N/mm)	46(8.06)	25(4.38)	36(6.30)	27(4.73)	29(5.08)	28(4.90)	16(2.80)
lb/in(N/mm)(重复)	30(5.25)	23(4.03)	25(4.38)	22(3.85)	33(5.78)	26(4.55)	
% 内聚失效	100	80	100	90	75	90	100
%内聚失效(重复)	95	95	95	45	80	85	

[0173] 表I续

[0174]

配方	Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11	Ex. 12	Ex. 13	Ex. 14	Ex. 15
可湿气固化的聚合物(a) ¹	52.33	56.53	56.53	34.79	34.79	34.79	55.76
烷基烷氧基硅烷(b) ²			6.2				5.85
烷基烷氧基硅烷(b) ³	6.12						
烷基烷氧基硅烷(b) ⁴		6.2		6.25	7.19	9.09	
粘合促进剂(c) ⁵	6.12	6.2	6.2	3.89	3.89	3.89	4.48
干燥剂 ⁶	3.05	3.21	3.21	1.42	1.42	1.42	3.09
填料 ⁷							
填料 ⁸							150.07
填料 ⁹	100.36	107.46	107.46	74.22	74.22	74.22	
填料 ¹⁰	54.05	57.87	57.87	39.97	39.97	39.97	
抗氧化剂 ¹¹	0.96	1.03	1.03				0.94
抗氧化剂 ¹²	0.96	1.03	1.03				0.94
颜料 ¹³	1.93	2.07	2.07	1.43	1.43	1.43	1.88
触变剂 ¹⁴							
触变剂 ¹⁵	5.15	5.51	5.51	2.38	2.38	2.38	5.00
增塑剂 ¹⁶	51.47	55.11	55.11	38.06	38.06	38.06	47.95
添加剂 ¹⁷							
添加剂 ¹⁸							
催化剂 ¹⁹	0.28						
催化剂 ²⁰		0.45	0.3	0.25	0.25	0.25	0.28
催化剂 ²¹	0.28		0.3				0.88
总重量	282.78	302.67	302.52	202.66	203.60	205.50	276.24
物理性质							
硬度		18		17	20	20	24
拉伸, psi(MPa)		97(6.68)		170(11.7)	190(13.1)	176(12.1)	100(6.89)
模量 100% psi		36(2.48)		39(2.69)	41(2.83)	40(2.86)	49(3.38)
%伸长率		800		965	1155	1109	741
剥离湿混凝土							
lb/in(N/mm)	25(4.38)	25(4.38)	24(4.20)	28(4.90)	36(3.60)	38(6.65)	30(5.25)
lb/in(N/mm)(重复)				27(4.73)	43(7.53)	28(4.90)	
%内聚失效	85	75	25	100	100	100	90
%内聚失效(重复)				40	100	60	

[0175] 表I续.

[0176]

配方	对比实施例 A	对比实施例 B
可湿气固化的聚合物(a) ¹	55.76	60.34
烷基烷氧基硅烷(b) ²	5.85	
烷基烷氧基硅烷(b) ³		5.4
烷基烷氧基硅烷(b) ⁴		
粘合促进剂(c) ⁵	4.48	6.98
干燥剂 ⁶	3.09	1.26
填料 ⁷		166.26
填料 ⁸	150.07	
填料 ⁹		
填料 ¹⁰		
抗氧化剂 ¹¹	0.94	1.04
抗氧化剂 ¹²	0.94	1.04
颜料 ¹³	1.88	3.46
触变剂 ¹⁴		
触变剂 ¹⁵	5.00	2.08
增塑剂 ¹⁶	47.95	55.42
添加剂 ¹⁷	0.90	
添加剂 ¹⁸		0.97
催化剂 ¹⁹		
催化剂 ²⁰	0.28	0.45
催化剂 ²¹	0.88	
总重量	277.14	304.70
物理性质		
硬度	23	14
拉伸, psi(MPa)	87(5.99)	134(9.23)
模量 100% psi	49(3.38)	35(2.41)
%伸长率	646	1151
剥离湿混凝土		
lb/in(N/mm)	14(2.52)	失效
lb/in(N/mm)(重复)		
%内聚失效	5	失效
%内聚失效(重复)		

[0177] ¹在实施例1中制备的甲硅烷基化聚氨酯聚合物。

[0178] ²以商品名SI06645.0来自Gelest, Inc.的十八烷基甲基二甲氧基硅。

[0179] ³以商品名SI06712.4来自Gelest, Inc.的辛基甲基二甲氧基硅烷。

[0180] ⁴以商品名HDTMS来自Momentive Performance Materials Inc.的十六烷基三甲氧基硅烷。

[0181] ⁵以商品名Silquest™ A-187硅烷来自Momentive Performance Materials Inc.的三甲氧基-(3-环氧乙烷基甲氧基-丙基)-硅烷。

[0182] ⁶以商品名Silquest™ A-171硅烷来自Momentive Performance Materials Inc.

的三甲氧基-乙烯基-硅烷。

[0183] ⁷以商品名Omyabond™520来自Omya AG的表面处理的碳酸钙粉。

[0184] ⁸以商品名Omyacarb™5FT来自Omya AG的表面处理的碳酸钙粉。

[0185] ⁹以商品名Ultra Pflex™来自Specialty Minerals, Inc.的超细(Ultrafine)包覆沉淀碳酸钙。

[0186] ¹⁰以商品名HiPfex™来自Specialty Minerals, Inc.的表面处理的碳酸钙粉。

[0187] ¹¹以商品名Tinuvin™213来自BASF Corporation的3-(3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯的反应产物。

[0188] ¹²以商品名Tinuvin™622来自BASF Corporation的1-(2-羟基乙基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇与丁二酸的聚合物。

[0189] ¹³以商品名Ti-Pure®R-960来自E.I. DuPont de Nemours and Company的金红石二氧化钛颜料。

[0190] ¹⁴以商品名Cabosil™ TS720来自Cabot Corporation的表面改性的热解法二氧化硅。

[0191] ¹⁵以商品名Crayvallac™ SLX来自Cray Valley Ltd的聚酰胺蜡。

[0192] ¹⁶以商品名DIDP来自Exxon Chemical的邻苯二甲酸二异十二烷基酯增塑剂。

[0193] ¹⁷以商品名SE4026来自Momentive Performance Materials Inc.的羟基-封端的聚二甲基硅氧烷。

[0194] ¹⁸以商品名D215554来自Sigma-Aldrich Company的一缩二丙二醇。

[0195] ¹⁹以商品名Reaxis™ C226来自Reaxis的酮酸二丁基锡(Dibutyltine ketonate)。

[0196] ²⁰以商品名Fomrez™催化剂SUL-11B来自Momentive Performance Materials Inc.的在邻苯二甲酸二烷基酯中的二丁基锡氧化物。

[0197] ²¹以商品名VX225来自Momentive Performance Materials Inc.的氨基官能的低聚硅氧烷。

[0198] 如表1中所示,当使用根据本发明的密封剂配方时,实施例2至15实现了对未灌注混凝土优良的粘合性(如大于20%的内聚失效和超过20lb/in的剥离强度所说明)。然而,如对比实施例A和B中所分别说明的,当配方除了上述的组分(a)、(b)和(c)之外还包含羟基-封端的聚二甲基硅氧烷或者一缩二丙二醇时,观察到对未灌注混凝土具有差的粘合性。

[0199] 尽管本发明已经参照其具体实施方式进行了描述,但是应理解在不脱离本文披露的发明概念的情况下可作出多种变化、改进、变型。因此,意在涵盖在所附权利要求的精神和宽范围内的所有所述的变化、改进和变型。