



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101679462 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 06

(21) 申请号 200880018335. 9

(22) 申请日 2008. 03. 28

(30) 优先权数据

11/731, 577 2007. 03. 30 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 11. 30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/004128 2008. 03. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02008/121360 EN 2008. 10. 09

(73) 专利权人 莫门蒂夫性能材料股份有限公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 米斯蒂·W·黄 安东尼奥·查维斯

布鲁斯·A·瓦尔德曼

谢恩·J·兰登

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 王国祥

(51) Int. Cl.

C07F 7/18 (2006. 01)

C09K 5/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5998504 A, 1999. 12. 07, 说明书第 4 栏第 64-65 行.

US 6440876 B1, 2002. 08. 27, 说明书第 6 栏第 56 行.

W0 2006/023785 A2, 2006. 03. 02, 说明书第 1 页第 2 段 - 第 78 页第 2 段.

审查员 金英

权利要求书5页 说明书15页

(54) 发明名称

具有低 VOC 生成潜能的可水解硅烷和含所述硅烷的树脂组合物

(57) 摘要

根据本发明, 提供了具有低 VOC 生成潜能的可水解硅烷, 所述可水解硅烷具有: (i) 至少一个有机官能团, 所述有机官能团为非空间位阻的吸电子基团和 / 或与有机树脂发生相互作用的基团, 所述有机官能团通过稳定的桥联基团键合至可水解甲硅烷基的硅原子; 和 (ii) 键合至硅且含选自氧、氮和它们的组合的至少两个杂原子的至少一个可水解基团, 所述可水解基团的水解生成在 20°C 的蒸气压低于 0.1mm Hg 的化合物。进一步根据本发明, 提供了具有低 VOC 生成潜能的树脂组合物, 所述树脂组合物包含: a) 对树脂组合物性质起增强作用的量的具有低 VOC 生成潜能的至少一种可水解硅烷, 所述可水解硅烷具有: (i) 至少一个有机官能团, 所述有机官能团为非空间位阻的吸电子基团和 / 或与有机树脂 (b) 发生相互作用的基团, 所述有机官能团通过稳定的桥联基团键合至可水解甲硅烷基的硅原子, 和 (ii) 键合至硅且含选自氧、氮和它们的组合的至少两个杂原子的至少一个可水解基团, 所述可水解基团

的水解生成在 20°C 的蒸气压低于 0.1mm Hg 的化合物; 以及, b) 至少一种有机树脂, 所述有机树脂含有能够与可水解硅烷 (a) 的有机官能团 (i) 和 / 或水反应的至少一种基团。

1. 具有低 VOC 生成潜能的可水解硅烷, 所述可水解硅烷具有:

(i) 至少一个有机官能团, 所述有机官能团为非空间位阻的吸电子基团和 / 或能够与相互作用性有机树脂在接触后发生相互作用的基团, 所述有机官能团通过稳定的桥联基团键合至可水解甲硅烷基的硅原子, 和

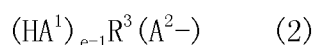
(ii) 至少一个可水解基团, 所述可水解基团键合至硅且含有选自氧、氮和它们的组合的至少两个杂原子, 所述可水解基团的水解生成在 20°C 的蒸气压低于 0.1 mm Hg 的化合物, 其中所述可水解硅烷是具有通式 (1) 的至少一种单体硅烷:



其中:

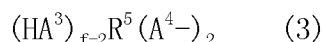
R^1 每次出现时独立地为在所述硅原子和 Z 基团的碳原子之间的化学键或具有 1 至 10 个碳原子的烷基;

X^1 每次出现时独立地为具有通式 (2) 的一价杂烷基:



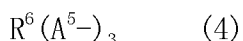
其中 R^3 为具有 2 至 8 个碳原子的烷基; A^1 和 A^2 每次出现时为杂原子氧, 以及 e 为 2 至 3 的整数, 条件是: (i) A^2 基团键合至 R^3 的碳原子并键合至式 (1) 的硅原子; (ii) A^1 键合至 R^3 并键合至氢原子; (iii) 基团 HA^1- 表示游离的羟基 (-OH), 因此不直接共价键合至所述硅原子;

X^2 每次出现时为具有通式 (3) 的二价杂烷基:



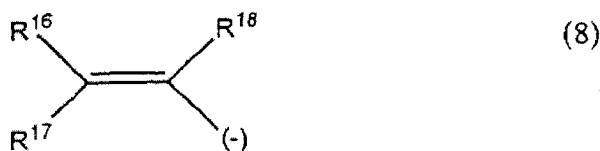
其中 R^5 是具有 2 至 8 个碳原子的烷基; A^3 和 A^4 每次出现时为杂原子氧, f 为 2 至 3 的整数, 条件是: (i) 两个 $-A^4-$ 基团键合至 R^5 的两个不同的碳原子并键合至式 (1) 的相同的硅原子以形成环状结构; (ii) A^3 键合至 R^5 并键合至氢原子; 和 (iii) 基团 HA^3- 表示游离的羟基 (-OH), 因此不直接共价键合至所述硅原子;

X^3 每次出现时为具有通式 (4) 的三价杂烷基:



其中 R^6 为具有 3 至 8 个碳原子的烷基; A^5 每次出现时为杂原子氧, 条件是三个 $-A^5-$ 基团键合至 R^6 的三个不同的碳原子并键合至式 (1) 的相同的硅原子以形成双环结构;

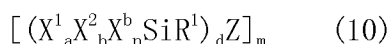
Z 为选自以下的具有化合价 d 的一价基团: $-NH_2$, $-NHR^8NH_2$, 其中 R^8 为亚乙基、亚丙基或亚丁基, $-NHC(=O)NH_2$, 缩水甘油氧基和具有通式 (8) 的烯基:



其中 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 每次出现时独立地为氢或具有 1 至 6 个碳原子的烷基或具有 1-6 个碳原子的芳基; 以及 (-) 表示在不饱和碳原子和 R^1 基团的碳或硅原子之间的键;

a、b、c 和 d 为整数, 其中 a 为 0 至 3; b 为 0 或 1; c 为 0 或 1; 以及 d 为 1; 条件是当 c 是 0 时, 则 $a+2b=3$ 以及当 b 是 1 时, 则 $a=1$ 和 $c=0$;

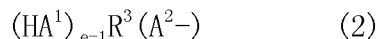
或者所述可水解硅烷是具有通式 (10) 的至少一种低聚硅烷:



其中：

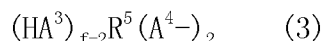
R^1 每次出现时独立地为硅原子和 Z 基团的碳原子之间的化学键或具有 1 至 10 个碳原子的烃基；

X^1 每次出现时为具有至少两个杂原子氧的一价杂烃基，条件是一个杂原子氧键合至 X^1 的杂烃基的碳原子并键合至硅原子，其中所述 X^1 具有通式 (2)：



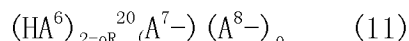
其中 R^3 为具有 3 至 6 个碳原子的烃基； A^1 和 A^2 每次出现时为氧，和 e 为 2；

X^2 每次出现时为具有至少两个杂原子氧的二价杂烃基，条件是两个杂原子键合至 X^2 的杂烃基的两个不同的碳原子并键合至相同的硅原子以形成环状结构，其中所述 X^2 具有通式 (3)：



其中 R^5 是具有 3 至 6 个碳原子的烃基； A^3 和 A^4 每次出现时为氧；以及 f 为 2 或 3；

X^b 每次出现时至少独立地为具有通式 (11) 的二价杂烃基：



其中 R^{20} 是具有 3 至 6 个碳原子的烃基； A^6 、 A^7 和 A^8 每次出现时为杂原子氧和 o 是 1 至 2 的整数，条件是 A^7 和 A^8 键合至 R^{20} 的不同的碳原子并键合至在不同单体单元上的硅原子；

Z 为选自以下的具有化合价 d 的一价有机官能团： $-NH_2$ ， $-NHR^8NH_2$ ，其中 R^8 为亚乙基、亚丙基或亚丁基， $-NHC(=O)NH_2$ ，缩水甘油氧基和烯基；

a、b、d、n、m 和 o 每次出现时独立地为整数，其中 a 为 0 至 2；b 为 0 或 1；d 为 1 至 4；m 为 2 至 10；n 为 1 至 3；o 为 1 至 2；条件是当 b 为 1 时，则 a 为 0 且 n 为 1，

或者具有式 (1) 的一种或多种单体硅烷和具有式 (10) 的一种或多种低聚硅烷的混合物，其中一种或多种单体的量为 1 至 50 重量%，一种或多种低聚物的量为 50 至 99 重量%。

2. 如权利要求 1 所述的可水解硅烷，其中所述可水解硅烷为一种或多种单体硅烷和一种或多种低聚硅烷的混合物。

3. 如权利要求 1 所述的可水解硅烷，其中所述可水解硅烷为至少一种单体硅烷。

4. 如权利要求 3 所述的可水解硅烷，其中 R^1 是具有 1 至 3 个碳原子的直链亚烷基， R^3 为具有 3 至 6 个碳原子的烃基， R^5 为具有 3 至 6 个碳原子的烃基，和 R^6 为具有 3 至 6 个碳原子的烃基。

5. 如权利要求 4 所述的可水解硅烷，其中 Z 为 $-NH_2$ 或乙烯基。

6. 如权利要求 1 所述的可水解硅烷，其中所述可水解硅烷是至少一种低聚硅烷。

7. 如权利要求 6 所述的可水解硅烷，其中 R^1 是具有 1 至 3 个碳原子的直链亚烷基，Z 为 $-NH_2$ 或乙烯基，以及 m 为 2 至 5。

8. 如权利要求 1 所述的可水解硅烷，其是选自以下的至少一种硅烷：3-(2-氨基甲基-5-甲基-[1,3,2]氧，氧，硅杂环己烷-2-基氧基)-2-甲基-丙-1-醇；3-(2-氨基丙基-5-甲基-[1,3,2]氧，氧，硅杂环己烷-2-基氧基)-2-甲基-丙-1-醇；和 2-甲基-3-(5-甲基-2-乙烯基-[1,3,2]氧，氧，硅杂环己烷-2-基氧基)-丙-1-醇。

9. 具有低 VOC 生成潜能的树脂组合物，其包含：

a) 对树脂组合物性质起增强作用的量的至少一种权利要求 1 所述的可水解硅烷，所述

可水解硅烷具有：

(i) 至少一个有机官能团,所述有机官能团是非空间位阻的吸电子基团和 / 或能够与相互作用性有机树脂在接触后进行相互作用的基团,所述有机官能团通过稳定的桥联基团键合至可水解甲硅烷基的硅原子,和

(ii) 至少一个可水解基团,所述可水解基团键合至硅并含有选自氧、氮和它们的组合的至少两个杂原子,所述可水解基团的水解生成在 20℃ 的蒸气压低于 0.1mm Hg 的化合物；以及，

b) 至少一种有机树脂,所述有机树脂与可水解硅烷 (a) 的有机官能团 (i) 和 / 或水能够进行相互作用。

10. 如权利要求 9 所述的树脂组合物,其中所述可水解硅烷 (a) 在所述组合物中以所述硅烷 (a) 水解和缩合之后足以增强所述组合物的至少一种性质的量存在,所述性质选自它的存储稳定性、它的粘合强度、它的耐久性、一种或多种填料组分当存在时的分散性,以及它的一种或多种机械性质。

11. 如权利要求 10 所述的树脂组合物,将其配制为可湿固化的粘合剂、涂料或密封剂。

12. 如权利要求 9 所述的树脂组合物,其中所述可水解硅烷 (a) 为一种或多种单体硅烷和一种或多种低聚硅烷的混合物。

13. 如权利要求 9 所述的树脂组合物,其中所述可水解硅烷 (a) 为至少一种单体硅烷。

14. 如权利要求 13 所述的树脂组合物,其中 R^1 为具有 1 至 3 个碳原子的直链亚烷基, R^3 为具有 3 至 6 个碳原子的烃基, R^5 为具有 3 至 6 个碳原子的烃基, R^6 为具有 3 至 6 个碳原子的烃基,和 A^1, A^2, A^3, A^4 和 A^5 各自为氧。

15. 如权利要求 9 所述的树脂组合物,其中所述可水解硅烷 (a) 为至少一种低聚硅烷。

16. 如权利要求 15 所述的树脂组合物,其中 R^1 是具有 1 至 3 个碳原子的直链亚烷基, R^3 为具有 3 至 6 个碳原子的烃基, R^5 为具有 3 至 6 个碳原子的烃基,和 R^6 为具有 3 至 6 个碳原子的烃基。

17. 如权利要求 16 所述的树脂组合物,其中 Z 为 $-NH_2$ 或乙烯基,和 m 为 2 至 5。

18. 如权利要求 9 所述的树脂组合物,其中所述可水解硅烷 (a) 为选自以下的至少一种硅烷:3-(2-氨基甲基-5-甲基-[1,3,2]氧,氧,硅杂环己烷-2-基氧基)-2-甲基-丙-1-醇;3-(2-氨基丙基-5-甲基-[1,3,2]氧,氧,硅杂环己烷-2-基氧基)-2-甲基-丙-1-醇;和 2-甲基-3-(5-甲基-2-乙烯基-[1,3,2]氧,氧,硅杂环己烷-2-基氧基)-丙-1-醇。

19. 如权利要求 9 所述的树脂组合物,其中所述相互作用性有机树脂 (b) 为具有一个或多个有机官能团的至少一种树脂,所述一个或多个有机官能团选自:羟基、羧基、异氰酸基、硫代异氰酸基、氨基甲酰基、脲基、酰氨基、卤素、环氧基团、环硫基团、氨基、巯基和可水解甲硅烷基。

20. 如权利要求 19 所述的树脂组合物,其中所述的相互作用性有机树脂 (b) 为选自以下的至少一种树脂:酚醛树脂、环氧树脂、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚苯硫醚、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酸酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、硅烷封端的多元醇、硅烷封端的聚氨酯、甲硅烷基化的聚烯烃和聚苯乙烯树脂以及由两种或更多种烯键式不饱和单体的共聚获得的树脂。

21. 如权利要求 11 所述的树脂组合物,其中所述树脂 (b) 是硅烷封端的聚氨酯和所述树脂组合物含有至少一种另外的组分的树脂,所述另外的组分选自:填料、增塑剂、触变剂、稳定剂、固化催化剂、溶剂、着色剂、表面活性剂和抗微生物剂。

22. 经湿固化的如权利要求 11 所述的树脂组合物。

23. 如权利要求 13 所述的树脂组合物,其中所述相互作用性有机树脂 (b) 为具有一个或多个有机官能团的至少一种树脂,所述一个或多个有机官能团选自:羟基、羧基、异氰酸基、硫代异氰酸基、氨基甲酸基、脲基、酰氨基、卤素、环氧基团、环硫基团、氨基、巯基和可水解甲硅烷基。

24. 如权利要求 23 所述的树脂组合物,其中所述相互作用性有机树脂 (b) 为选自以下的至少一种树脂:酚醛树脂、环氧树脂、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚苯硫醚、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酰胺、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、硅烷封端的多元醇、硅烷封端的聚氨酯、甲硅烷基化的聚烯烃和聚苯乙烯树脂以及由两种或更多种烯键式不饱和单体的共聚获得的树脂。

25. 如权利要求 14 所述的树脂组合物,其中所述相互作用性有机树脂 (b) 为具有一个或多个有机官能团的至少一种树脂,所述一个或多个有机官能团选自:羟基、羧基、异氰酸基、硫代异氰酸基、氨基甲酸基、脲基、酰氨基、卤素、环氧基团、环硫基团、氨基、巯基和可水解甲硅烷基。

26. 如权利要求 25 所述的树脂组合物,其中所述相互作用性有机树脂 (b) 为选自以下的至少一种树脂:酚醛树脂、环氧树脂、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚苯硫醚、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酰胺、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、硅烷封端的多元醇、硅烷封端的聚氨酯、甲硅烷基化的聚烯烃和聚苯乙烯树脂以及由两种或更多种烯键式不饱和单体的共聚获得的树脂。

27. 如权利要求 15 所述的树脂组合物,其中所述相互作用性有机树脂 (b) 为具有一个或多个有机官能团的至少一种树脂,所述一个或多个有机官能团选自:羟基、羧基、异氰酸基、硫代异氰酸基、氨基甲酸基、脲基、酰氨基、卤素、环氧基团、环硫基团、氨基、巯基和可水解甲硅烷基。

28. 如权利要求 27 所述的树脂组合物,其中所述相互作用性有机树脂 (b) 为选自以下的至少一种树脂:酚醛树脂、环氧树脂、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚苯硫醚、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酰胺、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、硅烷封端的多元醇、硅烷封端的聚氨酯、甲硅烷基化的聚烯烃和聚苯乙烯树脂以及由两种或更多种烯键式不饱和单体的共聚获得的树脂。

29. 如权利要求 16 所述的树脂组合物,其中所述相互作用性有机树脂 (b) 为具有一个或多个有机官能团的至少一种树脂,所述一个或多个有机官能团选自:羟基、羧基、异氰酸基、硫代异氰酸基、氨基甲酸基、脲基、酰氨基、卤素、环氧基团、环硫基团、氨基、巯基和可水解甲硅烷基。

30. 如权利要求 29 所述的树脂组合物,其中所述相互作用性有机树脂 (b) 为选自以下的至少一种树脂:酚醛树脂、环氧树脂、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚苯硫醚、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酰胺、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、硅烷封端的多元醇、硅烷封端的聚氨酯、甲硅烷基化的聚烯烃和聚苯乙烯树脂以及由两种

或更多种烯键式不饱和单体的共聚获得的树脂。

31. 如权利要求 17 所述的树脂组合物,其中所述相互作用性有机树脂 (b) 为具有一个或多个有机官能团的至少一种树脂,所述一个或多个有机官能团选自:羟基、羧基、异氰酸基、硫代异氰酸基、氨基甲酸基、脲基、酰氨基、卤素、环氧基团、环硫基团、氨基、巯基和可水解甲硅烷基。

32. 如权利要求 31 所述的树脂组合物,其中所述相互作用性有机树脂 (b) 为选自以下的至少一种树脂:酚醛树脂、环氧树脂、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚苯硫醚、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酰胺、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、硅烷封端的多元醇、硅烷封端的聚氨酯、甲硅烷基化的聚烯烃和聚苯乙烯树脂以及由两种或更多种烯键式不饱和单体的共聚获得的树脂。

33. 如权利要求 18 所述的树脂组合物,其中所述相互作用性有机树脂 (b) 为具有一个或多个有机官能团的至少一种树脂,所述一个或多个有机官能团选自:羟基、羧基、异氰酸基、硫代异氰酸基、氨基甲酸基、脲基、酰氨基、卤素、环氧基团、环硫基团、氨基、巯基和可水解甲硅烷基。

34. 如权利要求 33 所述的树脂组合物,其中所述相互作用性有机树脂 (b) 为选自以下的至少一种树脂:酚醛树脂、环氧树脂、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚苯硫醚、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酰胺、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、硅烷封端的多元醇、硅烷封端的聚氨酯、甲硅烷基化的聚烯烃和聚苯乙烯树脂以及由两种或更多种烯键式不饱和单体的共聚获得的树脂。

具有低 VOC 生成潜能的可水解硅烷和含所述硅烷的树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及在水解时生成具有低蒸气压 (LVP) 的副产物的可水解硅烷和含所述硅烷的树脂组合物,例如含有机树脂的粘合剂、密封剂和涂料。

背景技术

[0002] 常规的可水解的有机官能性硅烷已知在粘合剂、密封剂和涂料组合物中用作增粘剂、交联剂、表面改性剂和吸湿剂(干燥剂)。这些硅烷的特征在于具有一个或多个可水解的甲氧基或乙氧基,所述一个或多个可水解的甲氧基或乙氧基在水分的存在下进行水解和随后的缩合,以形成稳定的硅-氧-硅或硅-氧-金属键。这些常规的可水解的有机官能性硅烷的水解生成高蒸气压副产物如甲醇或乙醇。由于担心消费者暴露于挥发性有机化合物(VOC),这些挥发性副产物对于许多类型的消费品是不希望的。消费品的 VOC 排放已经成为并将继续成为政府规章的主题,例如,State of California AirResources Board's Regulation for Reducing Volatile Organic Compound Emissions from Consumer Products, Final Regulation Order, Subchapter 8.5, Consumer Products。

[0003] 在制造了可湿固化树脂之后,非常希望该树脂与湿气隔离,以将任何可能对含所述树脂的产品的有效性产生消极影响的水解最小化。可湿固化树脂如果在含所述树脂的产品的制造之后和使用之前的任何时间暴露于甚至小量的湿气将进行一定程度的过早固化(从可忽略的固化至过度的固化)。可以容易地认识到,需要避免该树脂有害程度地过早固化,例如,在包装在防潮圆柱状容器中的可湿固化密封剂的情况中。当需要时和在任何时候,通过应用适当的力(通过手动活塞施加),将密封剂从圆柱状容器放出到基底上。当仍在容器中时,所述密封剂暴露于甚至小量的湿气(例如,在包装时可以在密封剂中存在的湿气量)会引起固化,导致密封剂粘度增加且为了从容器放出来需要过高的力度。如果未预料到并适当地解决,这种产品粘度随时间推移的积累(视为存储稳定性问题)对于这些产品的便利和成功的应用可以成为主要的缺点。

[0004] 因此,在可湿固化密封剂、涂料、粘合剂或它们的含硅烷的树脂组分中包含吸湿剂已经成为惯例,以减小硅烷的这种存储中的水解和随后的缩合的可能性或程度,由此保持或增加它的存储稳定性。在吸湿剂中,乙烯基三甲氧基硅烷和甲基三甲氧基硅烷是本领域中已知的。这些化合物优先与湿气反应,由此减小组合物的含硅烷的有机树脂组分过度地过早固化的机会。然而,当应用含硅烷树脂的组合物时,常规的吸湿剂乙烯基三甲氧基硅烷或甲基三甲氧基硅烷组分也将进行水解和缩合,从而产生显著的量的挥发性有机化合物(VOC),具体地,单醇如甲醇,即环境安全危害物,所述环境安全危害物仍然是建立校正法规和管理细则的目标。

[0005] 在涂料、粘合剂和密封剂的制造中的另一惯例是将增强粘合的量的通常低分子量的硅烷如氨基硅烷、脲基硅烷或环氧硅烷结合至它们的制剂中。这些可水解的有机官能性硅烷与有机树脂和基底(在该基底上施用了所述可水解的有机官能化硅烷)形成键。如吸

湿的乙烯基三甲氧基硅烷中的情况一样,增粘硅烷当进行水解(当将含这些可水解有机官能化硅烷的组合物施用于基底时发生水解)时也将排放显著的量的 VOC 如甲醇和乙醇。

发明内容

[0006] 根据本发明,提供了具有低 VOC 生成潜能(low VOC-generating potential)的可水解硅烷,所述硅烷具有:

[0007] (i) 至少一个有机官能团,所述有机官能团是非空间位阻的吸电子基团(non-bulky electron withdrawing group)和/或能够与相互作用性有机树脂(mutually interactive organic resin)在接触后进行相互作用的基团,所述有机官能团通过稳定的桥联基团键合至可水解甲硅烷基的硅原子,和

[0008] (ii) 至少一个可水解基团,所述可水解基团键合至硅并含有选自氧、氮和它们的组合的至少两个杂原子,所述可水解基团的水解生成在 20℃ 的蒸气压低于 0.1mm Hg 的化合物。

[0009] 进一步根据本发明,提供了具有低 VOC 生成潜能的树脂组合物,所述树脂组合物包含:

[0010] a) 对树脂组合物性质起增强作用的量的至少一种可水解硅烷,所述可水解硅烷具有:

[0011] (i) 至少一个有机官能团,所述有机官能团是非空间位阻的吸电子基团和/或能够与相互作用性有机树脂在接触后进行相互作用的基团,所述有机官能团通过稳定的桥联基团键合至可水解甲硅烷基的硅原子,和

[0012] (ii) 至少一个可水解基团,所述可水解基团键合至硅并含有选自氧、氮和它们的组合的至少两个杂原子,所述可水解基团的水解生成在 20℃ 的蒸气压低于 0.1mm Hg 的化合物;以及,

[0013] b) 至少一种有机树脂,所述有机树脂能够与可水解硅烷(a)的有机官能团(i)和/或水能够进行相互作用。

[0014] 可水解硅烷(a)的有机官能团(i)赋予所述硅烷以下能力:增强含有机树脂(b)的组合物的一种或多种功能性质,例如,组合物的存储稳定性和/或粘合强度。尽管硅烷(a)在暴露于湿气时也将进行水解和缩合(其发生在组合物的固化期间),但是所述硅烷的可水解基团(ii)在进行水解时将生成非挥发性有机化合物(非-VOC)或低蒸气压的挥发性有机化合物(LVP-VOC),例如,具有较高沸点和/或低蒸气压的二醇(glycol)或其它多元醇,因此与已知的吸湿硅烷和增粘硅烷相比,消除或减少了在水解期间生成的 VOC 量。

[0015] 表达“非空间位阻的吸电子基团”在本申请中应理解为表示具有 0 或更大的 σ^* (Taft 极性取代基常数(Taft polar substituent constant))和 -0.40 或更大的 E_s (Taft 立体取代基常数(Taft steric substituent constant))的有机官能团和桥联基团(所述有机官能团化学键合至该桥联基团)。关于这一点,参见 John E. Zeffler 和 Ernest Grunwald 的“Rates of Equilibrium of Organic Reactions”,第 218-231 页,John Wiley and Sons, Inc., New York(1963),将其全部内容通过引用的方式并入本文。

[0016] 表达“能够与相互作用性有机树脂进行相互作用的基团”(其是硅烷(a)的有机官能团(i)的额外的或可替换的特征)在本申请中应理解为表示这样的基团,即,所述基团

与相互作用性有机树脂形成共价或离子键,或者由于与所述树脂发生氢键结合或 van der Waals 相互作用而导致与树脂的物理缠结。

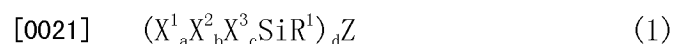
[0017] 表达“非-VOC 或 LVP-VOC 化合物”表示沸点高于 216°C (通过 ASTM D86-96 测定)或在 20°C 的蒸气压低于 0.1 mm Hg (通过 ARB Method 310 测定)的化合物。

[0018] 表达“对树脂组合物性质起增强作用”是指本发明树脂组合物的至少一种性质,例如它的存储稳定性、粘合强度、耐久性、一种或多种填料组分(如果存在的话)的分散性能、一种或多种机械性质(例如,拉伸强度、伸长率、撕裂强度等),由于在组合物中存在可水解硅烷(a)而得到增强或改善。

具体实施方式

[0019] 可水解硅烷(a)可以是单体的或低聚的,以及可以含有这两种类型的多种物质。

[0020] 在一种实施方式中,可水解硅烷(a)是具有通式(1)的至少一种单体硅烷:



[0022] 其中:

[0023] R^1 每次出现时独立地为在所述硅原子和 Z 基团的碳原子之间的化学键;具有 1 至 10 个碳原子的烷基;或具有 1 至 10 个碳原子和氮或氧中的至少一个杂原子的杂烷基(heterocarbyl);

[0024] X^1 每次出现时为具有 1 至 6 个碳原子的单价的烷基或具有 1 至 6 个碳原子的单价的芳基或者具有 2 至 8 个碳原子和选自氧和氮的至少两个杂原子的单价的杂烷基,条件是一个杂原子键合至杂烷基的碳原子并键合至硅原子;

[0025] X^2 每次出现时为具有 2 至 8 个碳原子和选自氧和氮的至少两个杂原子的二价的杂烷基,条件是两个杂原子键合至杂烷基的两个不同的碳原子并键合至相同的硅原子;

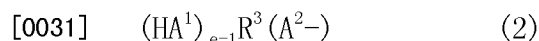
[0026] X^3 每次出现时为具有约 3 至 8 个碳原子和选自氧和氮的至少三个杂原子的三价的杂烷基,条件是三个杂原子键合至杂烷基的三个不同的碳原子并键合至相同的硅原子;

[0027] 每个 Z 是具有化合价 d 的单价或多价的有机官能团,所述有机官能团选自:氢、氨基、氨基甲酸基(carbamato)、环氧基团、脲基和烯基,条件是,当 Z 不具有碳原子时, R^1 不能是化学键;以及,

[0028] a、b、c 和 d 每次出现时为整数,其中 a 为 0 至 3; b 为 0 或 1; c 为 0 或 1; 以及 d 为 1 至 4; 条件是当 c 是 0 时,则 $a+2b=3$ 以及当 b 是 1 时,则 $a=1$ 和 $c=0$ 。

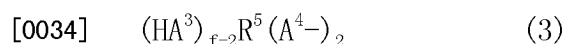
[0029] 在本申请中当连同可水解硅烷(a)使用时,术语“烷基”指的是单价或多价的烃;“杂烷基”指的是含至少一个杂原子的单价或多价的烷基,所述杂原子选自氮和氧;“烷基”包括直链的、支化的和环状的烷基;“烯基”包括含一个或多个碳-碳双键的任何直链的、支化的或环状的烯基,其中取代的位置可以在碳-碳双键处或基团中的其它位置处;“芳基”包括去除了一个氢原子的任何芳烃;“芳烷基”包括但不限于任何的前述烷基,其中一个或多个氢原子已经被同样数目的相同和/或不同的芳基(如本申请中所定义)取代基所取代;以及“烷芳基(arenyl)”包括任何的前述芳基,其中一个或多个氢原子已经被同样数目的相同和/或不同的烷基(如本申请中所定义)取代基所取代。所述烷基能够含有不饱和度,例如碳-碳双键或三键。所述杂原子插在两个碳原子之间或插在碳原子和氢原子之间。所述杂烷基能够含有不饱和度,例如碳-碳、碳-氮或碳-氧双键或者碳-碳或碳-氮三键。

[0030] X^1 基团可以用 R^2 表示, 其中 R^2 是具有 1 至 6 个碳原子的烷基或具有 1 至 6 个碳原子的芳基, 或者用通式 (2) 表示:



[0032] 其中 R^3 是具有 2 至 8 个碳原子的烃基; A^1 和 A^2 每次出现时为杂原子, 所述杂原子选自氧和具有结构 $-NR^4-$ 的氮, 其中 R^4 每次出现时为氢或具有 1 至 6 个碳原子的烷基或具有 1 至 6 个碳原子的芳基; 以及 e 为 2 至 3 的整数。 A^2 基团键合至 R^3 的碳原子并键合至式 (1) 的硅原子。 A^1 键合至 R^3 并键合至氢原子。基团 HA^1- 表示游离的羟基 ($-OH$) 或氨基 ($-NR^4H$), 因此不直接共价键合至硅原子。

[0033] X^2 基团可以用通式 (3) 表示:



[0035] 其中 R^5 是具有 2 至 8 个碳原子的烃基; A^3 和 A^4 每次出现时为杂原子, 所述杂原子选自氧和具有结构 $-NR^4-$ 的取代的氮, 其中 R^4 每次出现时为氢或具有 1 至 6 个碳原子的烷基或具有 1 至 6 个碳原子的芳基; 以及 f 为 2 至 3 的整数。两个 $-A^4-$ 基团键合至 R^5 的两个不同的碳原子并键合至式 (1) 的相同的硅原子以形成环状结构。 A^3 键合至 R^5 并键合至氢原子。基团 HA^3- 表示游离的羟基 ($-OH$) 或氨基 ($-NR^4H$), 因此不直接共价键合至所述硅原子。

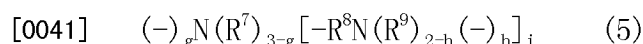
[0036] X^3 基团可以用通式 (4) 表示:



[0038] 其中 R^6 是具有 3 至 8 个碳原子的烃基; A^5 每次出现时为杂原子, 所述杂原子选自氧和具有结构 $-NR^4-$ 的取代的氮, 其中 R^4 每次出现时为氢或具有 1 至 6 个碳原子的烷基或具有 1 至 6 个碳原子的芳基。三个 $-A^5-$ 基团键合至 R^6 的三个不同的碳原子并键合至式 (1) 的相同的硅原子以形成双环结构。

[0039] Z 基团可以用氢表示

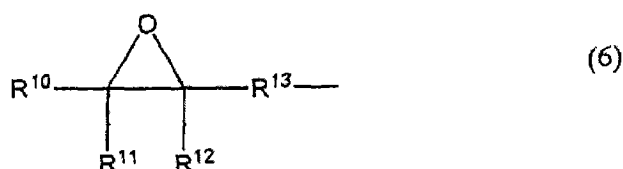
[0040] 或用通式 (5) 表示:



[0042] 其中 R^7 和 R^9 每次出现时独立地为氢或具有 1 至 6 个碳原子的烷基或具有 1-6 个碳原子的芳基; R^8 为具有 2 至 10 个碳原子的亚烷基、具有 2 至 10 个碳原子的亚芳烷基或具有 2 至 10 个碳原子的亚芳基; $(-)$ 表示在氮原子和 R^1 基团的碳之间的键; g 、 h 和 i 均为整数, 其中 g 为 0 至 3, h 为 1 至 2 以及 i 为 0 或 1, 条件是 (i) $g+(i \times h) = d$; (ii) 当 $g = 3$ 时, 则 $i = 0$; 以及 (iii) 当 $g = 0$ 时, 则 $i = 1$;

[0043] 或用通式 (6) 表示:

[0044]



[0045] 其中:

[0046] R^{10} 每次出现时独立地为氢或含 1 至 6 个碳原子的烷基;

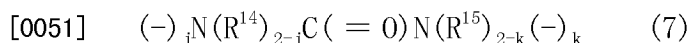
[0047] R^{11} 每次出现时独立地为氢或含 1 至 10 个碳原子和任选的至少一个氧原子的烃基, 所述烃基选自: 一价的烷基、烯基、烷芳基、芳基和芳烷基; 二价的亚烷基、亚烯基、亚烷

芳基、亚芳基和亚芳烷基,其中 R^{11} 的一个碳原子共价键合至环氧环的碳,以及 R^{11} 的相同或不同的碳原子共价键合至 R^{12} 或 R^{13} 的碳原子以形成环状脂族结构;和多价烃基,其中 R^{11} 的一个碳原子共价键合至环氧环的碳原子, R^2 的相同和 / 或不同的碳原子与 R^{12} 或 R^{13} 的碳原子形成至少两个共价键,或者与 R^{12} 和 R^{13} 二者都形成至少一个共价键,以形成双环或多环的脂族结构;

[0048] R^{12} 每次出现时独立地为氢或含 1 至 10 个碳原子和任选的至少一个氧原子的烃基,所述烃基选自一价的烷基、烯基、烷芳基、芳基和芳烷基;二价的亚烷基、亚烯基、亚烷芳基、亚芳基和亚芳烷基,其中 R^{12} 的一个碳原子共价键合至环氧环的碳原子,以及 R^{12} 的相同或不同的碳原子共价键合至 R^{11} 或 R^{13} 的碳原子以形成环状脂族结构;和多价的烃基,其中 R^{12} 的一个碳原子共价键合至环氧环的碳原子,以及 R^{12} 的相同和 / 或不同的碳原子与 R^{11} 或 R^{13} 形成至少两个共价键,或者与 R^{11} 和 R^{13} 二者都形成至少一个共价键,以形成双环或多环的脂族结构;

[0049] R^{13} 每次出现时独立地为在环氧环和 R^1 之间的化学键;将环氧基团连接至 R^1 的含最多 12 个碳原子和任选的至少一个氧原子的二价或多价的烃基,所述烃基选自二价的亚烷基、亚芳烷基、亚烷芳基、亚芳基和亚芳烷基;和多价烃基,其中 R^{13} 的一个碳原子与环氧环的碳原子形成共价键, R^{13} 的相同或不同的碳原子与 R^1 的碳原子成键,以及 R^{13} 的相同或不同的碳原子与 R^{11} 或 R^{12} 的碳原子形成至少一个共价键以形成双环或多环的结构;

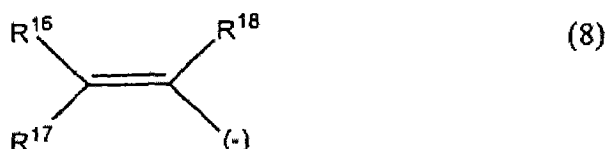
[0050] 或用通式 (7) 表示:



[0052] 其中 R^{14} 和 R^{15} 每次出现时独立地为氢或具有 1 至 6 个碳原子的烷基或具有 1-6 个碳原子的芳基;(-) 表示在氮原子和 R^1 基团的碳之间的键;j 和 k 是整数,其中 j 为 1 至 2, k 为 0 至 2,条件是 $j+k=d$;

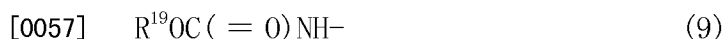
[0053] 或用通式 (8) 表示:

[0054]



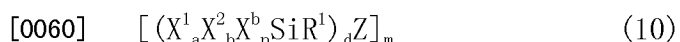
[0055] 其中 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 每次出现时独立地为氢或具有 1 至 6 个碳原子的烷基或具有 1-6 个碳原子的芳基;以及 (-) 表示在不饱和碳原子和 R^1 基团的碳或硅原子之间的键;

[0056] 或用通式 (9) 表示:



[0058] 其中 R^{19} 为具有 1 至 8 个碳原子的烃基。

[0059] 在另一种实施方式中,硅烷 (a) 是具有通式 (10) 的至少一种低聚硅烷:



[0061] 其中:

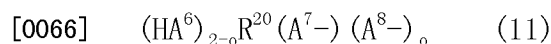
[0062] R^1 每次出现时独立地为化学键;具有 1 至 10 个碳原子的烃基;或具有 1 至 10 个碳原子和氮或氧中的至少一个杂原子的杂烃基;

[0063] X^1 每次出现时为具有约 1 至 6 个碳原子的一价的烷基或具有约 1 至 6 个碳原子的一价的芳基,或者具有约 2 至 8 个碳原子和选自氧和氮的至少两个杂原子的一价的杂烃基,

条件是一个杂原子键合至 X^1 的杂烃基的碳原子并键合至硅原子；

[0064] X^2 每次出现时为具有约 2 至 8 个碳原子和选自氧和氮的至少两个杂原子的二价杂烃基，条件是两个杂原子键合至 X^2 的杂烃基的两个不同的碳原子并键合至相同的硅原子以形成环状结构；

[0065] X^b 每次出现时独立地为具有约 2 至约 8 个碳原子和选自氧和氮的至少两个杂原子的至少二价的杂烃基，条件是一个杂原子键合至 X^b 的杂烃基的碳原子并键合至硅原子，以及第二个杂原子键合至 X^b 的杂烃基的不同的碳原子和不同的硅原子；具体地， X^b 用通式 (11) 表示：



[0067] 其中：

[0068] R^{20} 是具有 2 至 8 个碳原子的烃基； A^6 、 A^7 和 A^8 每次出现时为选自氧和具有结构 $-NR^4-$ 的取代的氮的杂原子，其中 R^4 每次出现时为氢或具有 1 至 6 个碳原子的烷基或具有 1-6 个碳原子的芳基；以及 o 是 1 至 2 的整数，条件是 A^7 和 A^8 键合至 R^{20} 的不同的碳原子并键合至在不同单体单元上的硅原子；

[0069] 每个 Z 为具有化合价 d 的一价或多价的有机官能团，所述有机官能团选自氢、氨基、环氧基团、脲基和烯基；以及，

[0070] a 、 b 、 d 、 n 、 m 和 o 每次出现时独立地为整数，其中 a 为 0 至 2； b 为 0 或 1； d 为 1 至 4； m 为 2 至 10； n 为 1 至 3； o 为 1 至 2；条件是当 b 为 1 时，则 a 为 0 且 n 为 1。

[0071] 作为非空间位阻的吸电子基团的可水解硅烷 (a) 的有机官能团 (i) 的实例包括乙烯基和甲基。

[0072] 能够与相互作用性树脂 (b) 进行相互作用的可水解硅烷 (a) 的有机官能团 (i) 的实例包括氨基、氨基甲酸基基团、环氧基团、脲基和烯基等。

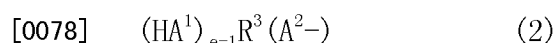
[0073] 在本发明的一种实施方式中，硅烷 (a) 用通式 (1) 表示：



[0075] 其中：

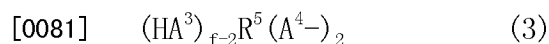
[0076] R^1 是具有 1 至 3，且优选为 3 个碳原子的直链亚烷基；

[0077] X^1 是甲基或用通式 (2) 表示的基团：



[0079] 其中 R^3 为具有 3 至 6 个碳原子的烃基； A^1 和 A^2 每次出现时为氧以及 e 为 1 或 2；

[0080] X^2 基团可以用通式 (3) 表示：



[0082] 其中 R^5 为具有 3 至 6 个碳原子的烃基； A^3 和 A^4 每次出现时为氧以及 f 为 2 或 3；

[0083] X^3 基团可以用通式 (4) 表示：



[0085] 其中 R^6 为具有 3 至 6 个碳原子的烃基； A 每次出现时为氧；

[0086] Z 为 $-NH_2$ 、 $-NHC(=O)NH_2$ 、缩水甘油氧基或 $-NHR^8NH_2$ ，其中 R^8 为亚乙基、亚丙基或亚丁基；以及，

[0087] a 、 b 和 c 具有上述含义以及 d 是 1。

[0088] 在本发明的另一种实施方式中，硅烷 (a) 用式 (10) 表示：

[0089] $[(X^1_a X^2_b X^3_n SiR^1)_d Z]_m$ (10)

[0090] 其中：

[0091] R^1 是具有 1 至 3, 且优选为 3 个碳原子的直链亚烷基；

[0092] X^1 是甲基或用通式 (2) 表示的基团：

[0093] $(HA^1)_{e-1} R^3 (A^2-)$ (2)

[0094] 其中 R^3 为具有 3 至 6 个碳原子的烃基； A^1 和 A^2 每次出现时为氧以及 e 为 1 或 2；

[0095] X^2 基团可以用通式 (3) 表示：

[0096] $(HA^3)_{f-2} R^5 (A^4-)_2$ (3)

[0097] 其中 R^5 为具有 3 至 6 个碳原子的烃基； A^3 和 A^4 每次出现时为氧；以及 f 为 2 或 3；

[0098] X^b 基团可以用通式 (11) 表示：

[0099] $(HA^6)_{2-o} R^{20} (A^7-) (A^8-)_o$ (11)

[0100] 其中 R^{20} 为具有 3 至 6 个碳原子的烃基； A^6 、 A^7 和 A^8 每次出现时为氧；以及 o 为 1 至 2 的整数, 条件是 A^7 和 A^8 键合至 R^{20} 的不同的碳原子并键合至在不同单体单元上的硅原子；

[0101] Z 为 $-NH_2$ 、 $-NHC(=O)NH_2$ 、缩水甘油氧基或 $-NHR^8NH_2$, 其中 R^8 为亚乙基、亚丙基或亚丁基；以及,

[0102] a 、 b 和 c 具有上述含义； d 为 1；以及 m 为 2 至 5。

[0103] 在又一实施方式中, 可水解硅烷 (a) 是具有式 (1) 的一种或多种单体硅烷和具有式 (10) 的一种或多种低聚硅烷的混合物, 其中一种或多种单体的量可以为约 1 至约 50 重量%, 优选为约 5 至约 35 重量% 并且更优选为约 10 至约 25 重量%, 一种或多种低聚物的量可以为约 50 至约 99 重量%, 优选为约 65 至约 95 重量% 并且更优选为约 75 至约 90 重量%。

[0104] 可水解硅烷 (a) 的代表性的非限定性的实例包括 3-(2-氨基甲基-5-甲基-[1,3,2] 氧, 氧, 硅杂环己烷-2-基氧基)-2-甲基-丙-1-醇 (3-(2-aminomethyl-5-methyl-[1,3,2]dioxasilinan-2-yloxy)-2-methyl-propan-1-ol)；3-(2-氨基丙基-5-甲基-[1,3,2] 氧, 氧, 硅杂环己烷-2-基氧基)-2-甲基-丙-1-醇；C-(2,5-二甲基-[1,3,2] 氧, 氧, 硅杂环己烷-2-基)-甲胺；C-(2,5-二甲基-[1,3,2] 氧, 氧, 硅杂环己烷-2-基)-丙胺；4-[2-(3-氨基-丙基)-4,4,6-三甲基-[1,3,2] 氧, 氧, 硅杂环己烷-2-基氧基]-2-甲基-戊-2-醇；3-{2-[3-(2-氨基-乙基氨基)-丙基]-4-甲基-[1,3,2] 氧, 氧, 硅杂环己烷-2-基氧基}-丁-1-醇；C-{2-[3-(2-氨基甲基-5-甲基-[1,3,2] 氧, 氧, 硅杂环己烷-2-基氧基)-2-甲基-丙氧基]-5-甲基-[1,3,2] 氧, 氧, 硅杂环己烷-2-基}-甲胺；3-(2-{3-[2-(3-氨基-丙基)-5-甲基-[1,3,2] 氧, 氧, 硅杂环己烷-2-基氧基]-2-甲基-丙氧基}-5-甲基-[1,3,2] 氧, 氧, 硅杂环己烷-2-基)-丙胺；{3-[2-(3-羟基-1-甲基-丙氧基)-4-甲基-[1,3,2] 氧, 氧, 硅杂环己烷-2-基]-丙基}-脲；{3-[2-(3-羟基-2-甲基-丙氧基)-5-甲基-[1,3,2] 氧, 氧, 硅杂环己烷-2-基]-丙基}-脲；{3-(5-甲基-2-{2-甲基-3-[5-甲基-2-(3-脲基-丙基)-[1,3,2] 氧, 氧, 硅杂环己烷-2-基氧基]-丙氧基}-[1,3,2] 氧, 氧, 硅杂环己烷-2-基)-丙基}-脲；2-甲基-3-(5-甲基-2-乙烯基-[1,3,2] 氧, 氧, 硅杂环己烷-2-基氧基)-丙-1-醇；2-甲基-丙烯酸

2-[2-(3-羟基-2-甲基-丙氧基)-5-甲基-[1,3,2]氧,氧,硅杂环己烷-2-基]-乙酯; 2-甲基-3-[5-甲基-2-(2-环氧乙烷基甲氧基-乙基)-[1,3,2]氧,氧,硅杂环己烷-2-基氧基]-丙-1-醇; 2,5-二甲基-2-(2-环氧乙烷基甲氧基-乙基)-[1,3,2]氧,氧,硅杂环己烷; 2,4,4,6-四甲基-2-(2-环氧乙烷基甲氧基-乙基)-[1,3,2]氧,氧,硅杂环己烷; 2,2,4,4,6-五甲基-[1,3,2]氧,氧,硅杂环己烷; 2,2,4,4,6-五甲基-[1,3,2]氧,氧,硅杂环己烷; 和 2-[5-甲基-2-(6-甲基-5-亚甲基-庚-6-烯基)-[1,3,2]氧,氧,硅杂环己烷-2-基氧基]-丙-1-醇等。

[0105] 可水解硅烷 (a) 的混合物的代表性实例包括:

[0106] (1) 约 20 至约 30 重量%的 3-(2-氨基甲基-5-甲基-[1,3,2]氧,氧,硅杂环己烷-2-基氧基)-2-甲基-丙-1-醇和相应的约 70 至约 80 重量%的 C-{2-[3-(2-氨基甲基-5-甲基-[1,3,2]氧,氧,硅杂环己烷-2-基氧基)-2-甲基-丙氧基]-5-甲基-[1,3,2]氧,氧,硅杂环己烷-2-基}-甲胺;

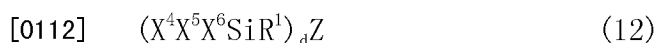
[0107] (2) 约 10 至约 10 重量%的 3-(2-氨基丙基-5-甲基-[1,3,2]氧,氧,硅杂环己烷-2-基氧基)-2-甲基-丙-1-醇和相应的约 80 至约 90 重量%的 3-(2-[3-(2-氨基丙基)-5-甲基-[1,3,2]氧,氧,硅杂环己烷-2-基氧基]-2-甲基-丙氧基)-5-甲基-[1,3,2]氧,氧,硅杂环己烷-2-基)-丙胺;

[0108] (3) 约 40 至约 55 重量%的 {3-[2-(3-羟基-1-甲基-丙氧基)-4-甲基-[1,3,2]氧,氧,硅杂环己烷-2-基]-丙基}-脲和相应的约 45 至约 60 重量%的 [3-(5-甲基-2-{2-甲基-3-[5-甲基-2-(3-脲基-丙基)-[1,3,2]氧,氧,硅杂环己烷-2-基氧基]-丙氧基}-[1,3,2]氧,氧,硅杂环己烷-2-基)-丙基]-脲; 以及,

[0109] (4) 约 5 至约 15 重量%的 3-(2-氨基甲基-5-甲基-[1,3,2]氧,氧,硅杂环己烷-2-基氧基)-2-甲基-丙-1-醇和相应的约 85 至 95 重量%的 2,2,4,4,6-五甲基-[1,3,2]氧,氧,硅杂环己烷。

[0110] 可水解硅烷 (a) 及其混合物可以通过具有通式 (12) 的至少一种硅烷与具有通式 (13) 的至少一种反应物的反应以良好的收率容易地获得,

[0111] 通式 (12):

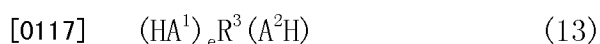


[0113] 其中, R^1 、 Z 和 d 具有前述的含义;

[0114] 每个 X^4 是选自以下的一价基团: R^2 , 其中 R^2 是具有约 1 至 6 个碳原子的烷基或 1 至 6 个碳原子的芳基; 卤素, 包括 Cl^- 、 Br^- 或 I^- ; $-NR^{21}_2$, 其中 R^{21} 每次出现时为氢或具有 1 至 6 个碳原子的烷基或酰氧基; 以及 $R^{22}O^-$, 其中 R^{22} 是具有 1 至 6 个碳原子的烷基; 以及

[0115] X^5 和 X^6 各自是选自以下的一价基团: 卤素, 包括 Cl^- 、 Br^- 或 I^- ; $-NR^{21}_2$, 其中 R^{21} 每次出现时为氢或具有 1 至 6 个碳原子的烷基或酰氧基; 和 $R^{22}O^-$, 其中 R^{22} 是具有 1 至 6 个碳原子的烷基;

[0116] 通式 (13):

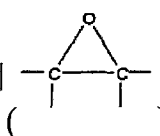
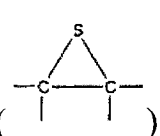


[0118] 其中 R^3 是具有 2 至 8 个碳原子的烃基; A^1 和 A^2 每次出现时为杂原子, 所述杂原子选自氧和具有结构 $-NR^4-$ 的氮, 其中 R^4 每次出现时为氢或具有 1 至 6 个碳原子的烷基或具有 1 至 6 个碳原子的芳基; 以及 e 为 1 至 2 的整数。该反应生成一些挥发性副产物, 例如,

氯化氢、二甲胺或甲醇,所述挥发性副产物能够在制造操作过程中容易地回收,以及如果希望的话,能够用于合成中,例如在具有式 (12) 的硅烷的制造中。对于前述的制造可水解硅烷 (a) 的方法的详细描述,可以参见美国专利 6,489,500 和已公布的美国专利申请 2006 0036034,将其全部内容通过引用的方式并入本文。

[0119] 当进行水解时,硅烷 (a) 将释放非挥发性有机物质 $(HA^1)_e R^3 (A^2H)$, 见上面,因此极大地减少或甚至消除挥发性单醇如甲醇或乙醇的放出,在这种情况下,减少或消除与该 VOC 相关的环境危害。

[0120] 在本发明组合物中的有机树脂 (b) 能够与可水解硅烷 (a) 的有机官能团 (i) 和 / 或水分相互作用。代表性的有机树脂 (b) 包括含反应性有机官能团的聚合物,所述有机官能团选自羟基 (-OH)、羧基 (-C(=O)OH)、异氰酸基 (-N=C=O)、硫代异氰酸基 (-N=C=S)、氨基甲酸基 (-C(=O)NH-)、脲基 (-NHC(=O)NH-)、酰氨基 (-C(=O)NH-)、卤素

(Cl-、Br- 和 I-)、环氧基团 , 环硫基团 , 氨基 (-NH-)、巯基 (-SH) 和

具有式 $-SiX^7X^8X^9$ 的可水解甲硅烷基,其中 X^7 独立地选自 $R^{23}O-$ 、 $R^{23}C(=O)O-$ 、 $R^{23}_2C=NO-$ 、 $R^{23}_2C=CR^{23}O-$ 和 R^{23}_2NO- ,其中每个 R^{23} 独立地选自氢和烷基、烯基、烷芳基、芳基和芳烷基,所述烷基、烯基、烷芳基、芳基和芳烷基具有最多 18 个碳原子,任选地含有至少一个氧原子或硫原子;以及 X^8 和 X^9 每次出现时独立地选自 $R^{23}O-$ 、 $R^{23}C(=O)O-$ 、 $R^{23}_2C=NO-$ 、 R^{23}_2NO- 、 $R^{23}_2C=CR^{23}O-$ 和 R^{23} ,其中 R^{23} 具有前述的定义。

[0121] 有机树脂 (b) 的代表性实例包括酚醛树脂、环氧树脂 (如酞固化环氧树脂和胺固化环氧树脂)、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚苯硫醚、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酰胺、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、硅烷-封端的多元醇 (例如衍生自聚醚多元醇、聚酯多元醇以及氢化和非氢化的聚二烯烃二醇的多元醇)、硅烷封端的聚氨酯、甲硅烷基化的聚烯烃和聚苯乙烯树脂以及由两种或更多种烯键式不饱和单体 (例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯醇、乙酸乙烯酯、烯烃、苯乙烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、丙烯醛、丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸和烯键式不饱和硅烷) 的共聚获得的树脂等。

[0122] 对于本发明的具有低 VOC 生成潜能的组合物 (其含有可湿固化的有机树脂 (b)), 所述组合物可以含有吸湿的量的至少一种硅烷 (a), 所述吸湿的量的至少一种硅烷 (a) 提高它的存储稳定性。适合的可湿固化的树脂 (b) 包括含硅烷的树脂、氰基丙烯酸酯、异氰酸酯封端的聚氨酯、离子型树脂和环氧树脂,所有这些树脂已知可用于粘合剂、密封剂和 / 或涂料中。硅烷 (a) 的特别有用的有机官能团 (i) 是甲基和乙烯基。

[0123] 含硅烷的树脂对于配制根据本发明的粘合剂、密封剂或涂料组合物是尤其有用的。该树脂的实例是含硅烷的聚硅氧烷、甲硅烷基化的树脂和含硅烷的共聚物,所述含硅烷的共聚物衍生自至少一种烯键式不饱和的硅烷和至少一种其它的烯键式不饱和共聚单体的共聚。

[0124] 含硅烷的有机树脂 (b) 包括硅烷封端的聚二甲基硅氧烷、甲硅烷基化的多元醇、甲硅烷基化的聚醚、甲硅烷基化的聚氨酯树脂和含硅烷的共聚物等,所述含硅烷的共聚物衍生自一种或多种烯键式不饱和硅烷 (例如乙烯基硅烷、烯丙基硅烷和甲代烯丙基硅烷、丙烯酰氧基烷基硅烷、甲基丙烯酰氧基烷基硅烷) 和一种或多种其它烯键式不饱和单体

(例如烯烃、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、烯键式不饱和二羧酸和 / 或它们的酐)、具有烯不饱和度的低聚物和 / 或聚合物的共聚。

[0125] 有用的甲硅烷基化多元醇包括通过多元醇(优选为聚合二醇或三醇)和异氰酸基硅烷的反应制备的多元醇。所述多元醇可以是例如聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚醚酯多元醇、聚酯醚多元醇或羟基封端的聚丁二烯(具体地,氢化的聚丁二烯二醇),或者它们的混合物。尤其优选的是具有低末端不饱和度(例如,近似约 0.018 至约 0.20meq/g)和约 5,000 至约 100,000 的数均分子量的聚醚二醇,所述聚醚二醇通过利用双金属氰化物(double metal cyanide,DMC) 催化剂使用氧化乙烯、氧化丙烯或它们的混合物对双官能引发剂进行烷氧基化而获得。用于对这些和其它的多元醇进行甲硅烷基化的有用的异氰酸基硅烷包括异氰酸基丙基三甲氧基硅烷、异氰酸基异丙基三甲氧基硅烷、异氰酸基正丁基三甲氧基硅烷、异氰酸基叔丁基三甲氧基硅烷、异氰酸基丙基三乙氧基硅烷、异氰酸基异丙基三乙氧基硅烷、异氰酸基正丁基三乙氧基硅烷、异氰酸基叔丁基三乙氧基硅烷、异氰酸基甲基三甲氧基硅烷(isocyanatomethanyltrimethoxysilane);异氰酸基甲基三乙氧基硅烷(isocyanatomethanyltriethoxysilane)、异氰酸基甲基甲基二甲氧基硅烷(isocyanatomethanylmethyldimethoxysilane) 和异氰酸基甲基甲基二乙氧基硅烷(isocyanatomethanylmethyldiethoxysilane) 等,以及它们的混合物。

[0126] 有用的甲硅烷基化聚氨酯树脂包括用可水解的甲硅烷基对异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物和羟基封端的聚氨酯预聚物进行末端封闭而得到的聚氨酯树脂。

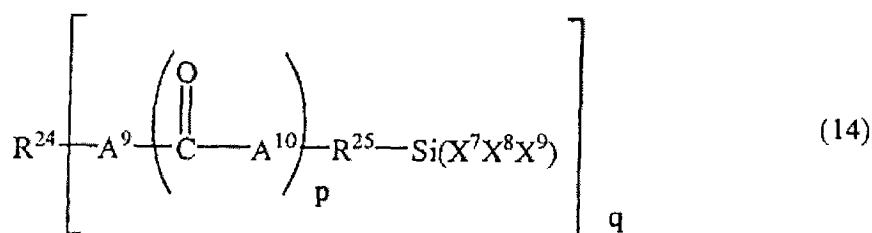
[0127] 第一种类型的甲硅烷基化聚氨酯树脂可以通过使异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物(所述异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物本身得自化学计量过量的有机聚异氰酸酯与多元醇如前述的任何多元醇的反应,并且优选的是得自二异氰酸酯如异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)与聚醚二醇如前述的任何聚醚二醇的反应)与具有与异氰酸酯基团发生反应的官能团(具体地,仲胺或巯基官能团)的硅烷进行反应而制备。有用的硅烷包括仲氨基硅烷如 N- 甲基氨基丙基三甲氧基硅烷、N- 乙基氨基丙基三甲氧基硅烷、N- 甲基氨基异丁基三甲氧基硅烷、N- 甲基氨基丙基三甲氧基硅烷、N- 甲基氨基丁基三乙氧基硅烷、N- 甲基氨基丙基甲氧基二乙氧基硅烷、N- 甲基氨基丙基二甲基甲氧基硅烷、N- 甲基氨基丁基乙基二乙氧基硅烷;N- 甲基氨基丁基二乙基乙氧基硅烷、N, N- 双[3- 三甲氧基甲硅烷基)丙基]胺、N, N- 双[3- 三乙氧基甲硅烷基)丙基]胺和 N, N- 双[3- 三乙氧基甲硅烷基)丁基]胺等,以及巯基硅烷如 γ - 巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ - 巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ - 巯基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ - 巯基丙基三乙氧基硅烷、 γ - 巯基丙基乙基二甲氧基硅烷、 γ - 巯基丙基乙基二乙氧基硅烷、 β - 巯基丙基二甲基甲氧基硅烷、 β - 巯基乙基甲基二甲氧基硅烷和 β - 巯基乙基三乙氧基硅烷等。当然,这些硅烷和类似硅烷的混合物也可以用作甲硅烷基化反应物。

[0128] 含低 VOC 硅烷的聚合物披露于 2005 年 12 月 1 日提交的美国专利申请 11/290045, 将其全部内容通过引用的方式并入本文。

[0129] 第二种类型的甲硅烷基化聚氨酯树脂可以通过使羟基封端的聚氨酯预聚物(所述羟基封端的聚氨酯预聚物本身得自化学计量过量的多元醇与聚异氰酸酯的反应,并且有利的是得自聚醚二醇如前述的任何聚醚二醇与二异氰酸酯如异佛尔酮二异氰酸酯的反应)与异氰酸基硅烷如上述的任何异氰酸基硅烷进行反应而制备。

[0130] 可用作本发明组合物中的树脂 (b) 的又一种类型的含硅烷的树脂用通式 (14) 表示：

[0131]



[0132] 其中：

[0133] R^{24} 是数均分子量为约 500 至约 25,000 克/摩尔的一价或多价的有机聚合物链段；

[0134] R^{25} 每次出现时独立地为含 1 至 12 个碳原子的二价烃基，所述二价烃基选自二价亚烷基、亚烯基、亚烷芳基、亚芳基和亚芳烷基，以及任选地含有至少一个杂原子，所述杂原子选自氧、氮和硫；

[0135] A^9 每次出现时独立地选自二价的氧 (-O-)、硫 (-S-) 或具有结构 $(-)_2NR^{26}$ 的取代的氮，其中 R^{26} 是氢、烷基、烯基、烷芳基、芳基、芳烷基或 $-R^{25}SiX^7X^8X^9$ 基团，其中除了氢之外，每个 R^{26} 含有 1 至 18 个碳原子，条件是，当 A^9 为氧或硫时，则 A^{10} 是 $(-)_2NR^{26}$ 以及当 p 是 0 时，则 A^9 是氧；

[0136] A^{10} 每次出现时独立地选自二价的氧 (-O-)、硫 (-S-) 或具有结构 $(-)_2NR^{26}$ 的取代的氮，其中 R^{26} 是氢、烷基、烯基、烷芳基、芳基、芳烷基或 $-R^{25}SiX^7X^8X^9$ 基团，其中除了氢之外，每个 R^{26} 含有 1 至 18 个碳原子，条件是当 A^{10} 是氧或硫时，则 A^9 是 $(-)_2NR^{26}$ ；

[0137] X^7 每次出现时独立地选自 $R^{23}O-$ 、 $R^{23}C(=O)O-$ 、 $R^{23}_2C=NO-$ 、 $R^{23}_2C=CR^{23}O-$ 和 R^{23}_2NO- ，其中每个 R^{23} 独立地选自氢、烷基、烯基、烷芳基、芳基和芳烷基，其中除了氢之外，每个 R^{23} 含有 1 至 18 个碳原子，以及任选地，含有至少一个氧原子或硫原子；

[0138] X^8 和 X^9 每次出现时独立地选自 $R^{23}O-$ 、 $R^{23}C(=O)O-$ 、 $R^{23}_2C=NO-$ 、 $R^{23}_2C=CR^{23}O-$ 、 R^{23}_2NO- 和 R^{23} ，其中每个 R^{23} 独立地选自氢、烷基、烯基、烷芳基、芳基和芳烷基，其中除了氢之外，每个 R^{23} 含有 1 至 18 个碳原子，以及任选地，含有至少一个氧原子或硫原子；以及，

[0139] 下标 p 和 q 每次出现时独立地为整数，其中 p 为 0 或 1， q 为 1 至 6。

[0140] 对于具有式 (14) 的含硅烷的树脂的进一步的细节，可以参考未决的共同转让的 Huang 等人的美国专利申请 11/715000，2007 年 3 月 7 日提交，标题为“可湿固化的甲硅烷基化的聚合物树脂组合物 (Moisture-Curable Silylated Polymer Resin Composition)”，将其全部内容通过引用的方式并入本文。

[0141] 当配制为粘合剂、密封剂或涂料时，本发明组合物还可以含有本领域中已知的一种或多种其它任选的组分，例如填料、紫外线稳定剂、抗氧化剂、催化剂、固化促进剂、触变剂、增塑剂、颜料、染料、表面活性剂、溶剂和抗微生物剂。

[0142] 使用本领域已知且包括用行星式混合机、均化器、机械搅拌器和挤出机等混合的混合方法将硅烷 (a) 添加至有机树脂 (b) 和其它另外的组分。通常，在添加其它另外的组分之前，将硅烷 (a) 添加至有机树脂 (b)，尤其是在有机树脂 (b) 与水反应的情况下。硅烷 (a) 从有机树脂 (b) 除去任何过量的水并且当随后添加另外的组分时，从所述另外的组分除去任何过量的水，由此提高所配制的粘合剂、密封剂和涂料组合物的存储稳定性。硅烷

(a) 也有助于填料、颜料和其它粒状组分的分散。

[0143] 在本发明的树脂组合物中的可水解硅烷 (a) 和有机树脂 (b) 的总重量中, 硅烷 (a) 的存在量可以例如为约 0.05 至约 5 重量%, 优选为约 0.1 至约 3 重量%, 并且更优选为约 0.5 至约 1.5 重量%, 有机树脂 (b) 的存在量为这两种材料的总重量的余量。

[0144] 适用于本发明的典型的填料包括, 例如, 增强填料如热解二氧化硅、沉淀二氧化硅和碳酸钙等。适用于本发明的增塑剂应该能够改变性质和促进较高的填料用量。示例性增塑剂包括邻苯二甲酸酯、二苯甲酸一缩二丙二醇酯和二苯甲酸一缩二乙二醇酯、烷基磺酸苯酚酯 (alkylsulphonatephenols)、alkyl phenathres、磷酸烷基酯 / 磷酸二芳基酯和它们的混合物等。本发明的粘合剂、密封剂或涂料组合物可以包括各种触变剂或防流淌剂。各种蓖麻蜡、热解二氧化硅、活化白土和聚酰胺是这种添加剂的典型。可结合至本发明组合物中的稳定剂包括, 例如, 受阻胺和二烷基羟基胺。用于对含硅烷的有机树脂组合物进行适时地固化 (交联) 的适合的固化催化剂可以利用锡、钛和锆等的各种金属络合物获得。

[0145] 本发明含硅烷的有机树脂组合物可以包含通常用于涂料、粘合剂和密封剂应用的其它添加剂。这些添加剂包括溶剂、颜料或其它着色剂、染料、表面活性剂、防霉剂和抗微生物剂。该组分可以以常规的量使用。涂料制剂包括对于可湿固化的甲硅烷基化的聚合物树脂组合物所述的添加剂, 不过与密封剂或粘合剂制剂相比, 比例不同, 例如, 通常包含溶剂和消泡剂。

[0146] 通过参见以举例方式给出的以下具体实施例, 将更好地理解本发明和它的许多优点。

[0147] 实施例 1

[0148] 该实施例说明了通过乙烯基三乙氧基硅烷与 2- 甲基 -1,3- 丙二醇的酯交换制备可用作吸湿剂的硅烷 (a) 或它的混合物。

[0149] 向配有 10- 板 Oldershaw 柱 (ten-plate Oldershaw column) 和蒸馏设备的 500mL 圆底烧瓶添加 150 克乙烯基三乙氧基硅烷 (Silquest A-151, Momentive Performance Materials Inc.)、149 克 2- 甲基 -1,3- 丙二醇和 0.15 克对甲苯磺酸。

[0150] 将反应混合物用磁力搅拌器搅拌并加热至 55°C, 在此温度保持 1 小时。使混合物冷却至 40°C, 然后置于 430torr 的真空下以除去逸出的乙醇 (103.2 克), 所述乙醇收集在接收器 (receiver) 中。将基本上不含乙醇的混合物用 0.39 克 21 重量%的乙醇钠乙醇溶液中和并过滤。

[0151] 实施例 2

[0152] 该实施例说明了通过 3- 氨基丙基三乙氧基硅烷与 2- 甲基 -1,3- 丙二醇的酯交换制备可用作增粘剂的硅烷 (a) 或它的混合物。

[0153] 向配有 2- 英寸 Vigreux 柱 (2-inch Vigreux column) 和蒸馏设备的 3- 升圆底烧瓶添加 1222 克 3- 氨基丙基三乙氧基硅烷 (Silquest A-1100, Momentive Performance Materials Inc.)、995 克 2- 甲基 -1,3- 丙二醇和 11 克 21 重量%的乙醇钠乙醇溶液。在 220torr 的真空下, 将混合物用磁力搅拌器搅拌并加热至 50°C。将逸出的乙醇 (738 克) 收集在接收器中。

[0154] 实施例 3 和 4 以及对比例 1

[0155] 制备了含实施例 1 的硅烷 (a) 作为吸湿剂的可湿固化密封剂组合物 (实施例 3)

和含实施例 2 的硅烷 (a) 作为增粘剂的可湿固化密封剂组合物 (实施例 4)。为了与所述硅烷 (从该硅烷制备了实施例 1 和 2 的硅烷 (a)) 进行对比,制备了含乙烯基三乙氧基硅烷作为吸湿剂的密封剂组合物和含 3-氨基丙基三乙氧基硅烷作为增粘剂的密封剂组合物 (分别为对比例 1 和 2)。

[0156] 如下在表 1 中阐明了在实施例 3 和 4 以及对比例 1 和 2 中使用的基础密封剂制剂:

[0157] 表 1:基础的可湿固化密封剂组合物

[0158]

组分	重量, g
SPUR 1015LM(Momentive Performance Materials Inc.),可湿固化的甲硅烷基化的聚氨酯树脂	114.7
邻苯二甲酸二异癸酯(增塑剂)	91.75
Ultra Pflex(Specialty Minerals Inc.),沉淀碳酸钙填料(0.07 微米)	165.15
Hi Pflex(Specialty Minerals Inc.),沉淀碳酸钙填料(3.5 微米)	110.1
Tinuvin 213(Ciba Specialty Chemicals),紫外线稳定剂	1.15
Tinuvin 622L(Ciba Specialty Chemicals),紫外线稳定剂	1.15
TS-720(Degussa),触变剂	5.575
Ti Pure(DuPont),二氧化钛浆料,颜料	5.75
Foamrez SUL-4(Chemtura),二月桂酸二丁基锡,固化催化剂	0.015

[0159] 向前述的基础密封剂组合物添加如下在表 2 中所示的量的硅烷:

[0160] 表 2. 制剂中硅烷添加剂的重量

[0161]

实施例	硅烷添加剂	重量, g
实施例 3	作为吸湿剂的实施例 1 的硅烷 (b)	2.75
实施例 4	作为增粘剂的实施例 2 的硅烷 (b)	3.5
对比例 1	作为吸湿剂的乙烯基三乙氧基硅烷	1.7
对比例 2	作为增粘剂的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷	2.85

[0162] 如下制备表 1 的基础密封剂组合物和向该基础密封剂组合物添加表 2 的硅烷 (所

有填料和二氧化硅组分未经预干燥便使用)：

[0163] 步骤 1：在一升 Ross 混合器中，添加 SPUR 1015LM、硅烷吸湿剂以及 Tinuins 213 和 622L，并在 38℃ (100° F) 混合 15 分钟。

[0164] 步骤 2：添加二氧化硅并在 635-711mm Hg (25-28 英寸 Hg) 的真空下混合 30 分钟。

[0165] 步骤 3：添加一半的碳酸钙并在真空下混合 1 小时。升温至 93℃ (200° F)。

[0166] 步骤 4：添加剩余的碳酸钙、增塑剂和 Ti Pure 并在前述的真空和温度条件下另外混合 1-2 小时。

[0167] 步骤 5：添加硅烷增粘剂并在相同的条件下混合 15 分钟。

[0168] 步骤 6：冷却至 38℃ (100° F)，然后添加 Foamrez SUL-4 并在真空下混合 15 分钟以脱气。

[0169] 硅烷吸湿剂的有效性通过测量在密封剂组合物制备的不同步骤获取的样品的水分含量进行测定。测定结果列于下表 3 中：

[0170] 表 3：硅烷吸湿剂的有效性

[0171]

密封剂组合物	获取的样品	水, ppm
实施例 3	在步骤 4 期间, 加入所有填料后	460
	在步骤 5 之前	417
	在步骤 6 之前	0
对比例 1	在步骤 4 期间, 加入所有填料后	642
	在步骤 5 之前	219
	在步骤 6 之前	200

[0172] 这些数据表明, 实施例 1 的硅烷 (a) 作为吸湿剂表现良好, 与在制备对比例 1 的密封剂组合物的步骤 5 中添加硅烷增粘剂之后的水分减少速率相比, 在用于制备实施例 3 的密封剂组合物的所述操作的步骤 5 中添加硅烷增粘剂之后水分含量甚至减少的更快。

[0173] 测量实施例 3 和对比例 1 的密封剂组合物在 23° /50% 相对湿度固化两周之后的机械性质, 通过 ASTM D 412 测量拉伸强度和伸长率, 通过 ASTM C661 测量硬度。测量数据列于下表 4 中：

[0174] 表 4：已固化密封剂组合物的拉伸强度、伸长率和硬度

[0175]

已固化的密封剂组合物	拉伸强度 (psi)	杨氏模量 (psi)	100%模量 (psi)	伸长率 (%)	硬度 肖氏 A
实施例 4	243	223	153	305	39
对比例 2	261	149	145	271	36

[0176] 为了评定所述密封剂组合物的粘合性质,将未固化的组合物作为涂料施用在三个基底(即,玻璃、铝和聚氯乙烯(PVC)测试板)中的每个测试板上,涂料在 23℃/50%相对湿度固化两周,然后将涂覆的测试板浸入水中七天,接着通过 ASTM C 794 测量湿粘合。测量数据列于下表 5 中:

[0177] 表 5. 将密封剂组合物粘合至不同基底

[0178]

已固化的密封剂 组合物	玻璃 lbs/in(不合格)	铝 lbs/in(不合格)	PVC lbs/in(不合格)
实施例 4 的测试 板	30.2(100% CF)	19.6(100% CF)	16.7(100% CF)
对比例 2 的测试 板	28.1(100% CF)	18.5(100% CF)	30.0(100% CF)

[0179] 测试结果显示,当摩尔填充量相等时,含实施例 2 的硅烷作为增粘剂的密封剂具有基本上达到对比例 2 水平的机械性质和粘合特征。

[0180] 尽管已经参照某些实施方式描述了本发明方法,但是本领域技术人员将了解的是,可以做出各种改变并且可以用等价物代替等价元素,而不脱离本发明范围。而且,可以进行许多修饰,以使具体的情况或物质适应于本发明的教导,而不脱离本发明的基本范围。因此,本发明意在不限于作为预期用于实施本发明方法的最佳方式披露的具体实施方式,本发明将包括落在随附权利要求范围内的所有实施方式。