(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101400737 B
(45)授权公告日 2012.12.12

(21)申请号 200780008453.7

(22)申请日 2007.01.05

(30)优先权数据
11/327,894 2006.01.09 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2008.09.09

(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2007/000262 2007.01.05

(87)PCT申请的公布数据
WO2007/081793 EN 2007.07.19

(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 谢恩·J·兰登 戴维·A·威廉斯
维克拉姆·库玛
爱德华·J·内萨库玛
英杜玛西·拉马克里什南

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
代理人 封新琴

(51)Int.Cl.
C08L 83/04(2006.01)
C08K 3/36(2006.01)
C09D 183/04(2006.01)

(56)对比文件
US 6797760 B1,2004.09.28, 实施例.
CN 1304952 A,2001.07.25, 实施例.
GB 2249552 A,1992.05.13, 实施例.
US 4131589 A,1978.12.26, 实施例.

审查员 刘庆

权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图 1 页

(54)发明名称

可室温固化的有机基聚硅氧烷组合物

(57)摘要

本发明涉及一种可室温固化的组合物，所述可室温固化的组合物特别包括二有机基聚硅氧烷和有机纳米粘土，所述经固化的组合物显示出低的透气性。

CN 101400737 B

1. 一种可固化的组合物，所述可固化的组合物包括：

a) 至少一种硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷；

b) 用于所述硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷的至少一种烷基硅酸酯交联剂，该交联剂为具有下式的烷基硅酸酯：

$(R^{14}O)(R^{15}O)(R^{16}O)(R^{17}O)Si$

其中 R^{14}、R^{15}、R^{16} 和 R^{17} 独立地选自单价 C_1-C_{60} 烃基；

c) 用于所述交联反应的至少一种催化剂；

d) 至少一种有机纳米粘土；和任选的

e) 透气性小于交联的二有机基聚硅氧烷的透气性的至少一种固体聚合物；

其中硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷 (a) 具有以下通式：

$M_aD_bD'_c$

其中″ a″为 2，″ b″等于或大于 1，且″ c″为 0 或正数；M 为

$(HO)_{3-x-y}R^1_xR^2_ySiO_{1/2}$

其中″ x″为 0、1 或 2，且″ y″为 0 或 1，服从以下限制条件：x+y 小于或等于 2，R^1 和 R^2 各自独立为具有至多 60 个碳原子的单价烃基；D 为

$R^3R^4SiO_{2/2}$；

其中 R^3 和 R^4 各自独立为具有至多 60 个碳原子的单价烃基；和 D′ 为

$R^5R^6SiO_{2/2}$；

其中 R^5 和 R^6 各自独立为具有至多 60 个碳原子的单价烃基。

2. 权利要求 1 的组合物，其中催化剂 (c) 为锡催化剂。

3. 权利要求 2 的组合物，其中所述锡催化剂选自二月桂酸二丁锡、二乙酸二丁锡、二甲醇二丁锡、辛酸锡、三蜡酸异丁锡、二丁锡氧化物、双二异辛基邻苯二甲酸二丁锡、双－三丙氧基甲硅烷基二辛基锡、二丁锡双乙酰丙酮、硅烷化二丁锡二氧化物、三－辛二酸甲酯基苯基锡、二丁酸二甲锡、二新癸酸二甲锡、酒石酸三乙锡、二苯甲酸二丁锡、油酸锡、环烷酸锡、三 -2- 乙基己基己酸丁锡、丁酸锡、双 β－二酮酸二有机锡、及其混合物。

4. 权利要求 1 的组合物，其中有机纳米粘土 (d) 的所述纳米粘土部分选自蒙脱土、蒙脱土钠、蒙脱土钙、蒙脱土镁、绿脱石、贝得石、铬岭石、合成粘土、锂蒙脱石、皂石、锌蒙脱石、水羟硅钠石、富镁蒙脱石、蛭石、多水高岭石、铝酸盐氧化物、水滑石、伊利石、累托石、高岭石、及其混合物。

5. 权利要求 1 的组合物，其中有机纳米粘土 (d) 的所述有机部分为至少一种叔胺化合物 $R^{23}R^{24}R^{25}N$ 和 / 或季铵化合物 $R^{26}R^{27}R^{28}N^+X^-$，其中 R^{23}、R^{24}、R^{25}、R^{26}、R^{27} 和 R^{28} 各自独立为具有至多 60 个碳原子的烷基、链烯基或烷氧基硅烷基，X 为阴离子。

6. 权利要求 4 的组合物，其中有机纳米粘土 (d) 的所述纳米粘土部分用铵、伯烷基铵、仲烷基铵、叔烷基铵、季烷基铵、膦或硫醚改性。

7. 权利要求 1 的组合物，其中固体聚合物 (e) 选自低密度聚乙烯、极低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯、聚异丁烯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚偏二氟乙烯、丙烯腈－丁二烯－苯乙烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氟乙烯、聚酰胺、聚甲基戊烯、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚砜、聚醚砜、乙烯－一氯三氟乙烯共聚物、聚四氟乙烯、乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、塑化聚氯乙烯、离聚物、聚

苯硫醚、苯乙烯－马来酸酐共聚物、改性聚苯醚、乙丙橡胶、聚丁二烯、聚氯丁二烯、聚异戊二烯、聚氨酯、苯乙烯－丁二烯－苯乙烯共聚物、苯乙烯－乙烯－丁二烯－苯乙烯共聚物、聚甲基苯基硅氧烷、及其混合物。

8. 权利要求 7 的组合物，其中所述低密度聚乙烯选自线型低密度聚乙烯。

9. 权利要求 7 的组合物，其中所述聚氨酯选自热塑性聚氨酯。

10. 权利要求 7 的组合物，其中所述聚酯选自聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、二醇改性的聚对苯二甲酸乙二酯。

11. 权利要求 1 的组合物，进一步包括选自助粘剂、表面活性剂、着色剂、颜料、增塑剂、不同于有机纳米粘土的填料、抗氧化剂、UV 稳定剂和生物杀灭剂中的至少一种任选的组分。

12. 权利要求 11 的组合物，其中所述助粘剂选自 n-2- 氨基乙基 -3- 氨丙基三甲氧基硅烷、1,3,5- 三（三甲氧基甲硅烷基丙基）异氰脲酸酯、γ－氨丙基三乙氧基硅烷、氨丙基三甲氧基硅烷、双－γ－（三甲氧基甲硅烷基丙基）胺、N- 苯基－γ－氨丙基三甲氧基硅烷、三氨基官能的三甲氧基硅烷、γ－氨丙基甲基二乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基氨丙基三甲氧基硅烷、γ－环氧丙氧丙基乙基二甲氧基硅烷、γ－环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、γ－环氧丙氧乙基三甲氧基硅烷、β－(3,4- 环氧基环己基）丙基三甲氧基硅烷、β－(3,4- 环氧基环己基）乙基甲基二甲氧基硅烷、异氰酸丙酯基三乙氧基硅烷、异氰酸丙酯基甲基二甲氧基硅烷、β－氰基乙基三甲氧基硅烷、γ－丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ－甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、4- 氨基 -3,3- 二甲基丁基三甲氧基硅烷、n- 乙基 -3- 三甲氧基甲硅烷基 -2- 甲基丙胺及其混合物。

13. 权利要求 12 的组合物，其中所述氨丙基三甲氧基硅烷选自 γ－氨丙基三甲氧基硅烷。

14. 权利要求 11 的组合物，其中所述表面活性剂为选自以下的非离子表面活性剂：聚乙二醇、聚丙二醇、乙氧化蓖麻油、油酸乙氧化物、烷基酚乙氧化物、环氧乙烷与环氧丙烷的共聚物、有机硅与聚醚的共聚物、有机硅和环氧乙烷与环氧丙烷共聚物的共聚物及其混合物。

15. 权利要求 14 的组合物，其中所述非离子表面活性剂选自环氧乙烷与环氧丙烷的共聚物、有机硅与聚醚的共聚物、有机硅和环氧乙烷与环氧丙烷共聚物的共聚物及其混合物。

16. 权利要求 11 的组合物，其中不同于有机纳米粘土的所述填料选自碳酸钙、用化合物硬脂酸盐 / 酯或硬脂酸处理的碳酸钙、热解法二氧化硅、沉淀二氧化硅、硅胶、疏水化二氧化硅、粉碎石英、研磨石英、氧化铝、氢氧化铝、氢氧化钛、粘土、高岭土、膨润土、蒙脱土、硅藻土、氧化铁、炭黑和石墨、云母、滑石，及其混合物。

17. 权利要求 16 的组合物，其中所述碳酸钙包括沉淀碳酸钙、胶态碳酸钙。

18. 权利要求 16 的组合物，其中所述硅胶包括亲水硅胶。

19. 权利要求 4 的组合物，其中所述伊利石选自三八面体伊利石。

20. 权利要求 1 的可固化的组合物，其中：

硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷 (a) 具有以下通式：

$M_aD_bD'_c$

其中" a" 为 2，" b" 等于或大于 1，且" c" 为 0 或正数；M 为

$(HO)_{3-x-y}R^1_xR^2_ySiO_{1/2}$

其中″ x″为0、1或2，且″ y″为0或1，服从以下限制条件：x+y小于或等于2，R^1和R^2各自独立为具有至多60个碳原子的单价烃基；D为

$R^3R^4SiO_{2/2}$；

其中R^3和R^4各自独立为具有至多60个碳原子的单价烃基；和D′为

$R^5R^6SiO_{2/2}$；

其中R^5和R^6各自独立为具有至多60个碳原子的单价烃基；

交联剂(b)为具有下式的烷基硅酸酯：

$(R^{14}O)(R^{15}O)(R^{16}O)(R^{17}O)Si$

其中R^{14}、R^{15}、R^{16}和R^{17}独立地选自具有至多60个碳原子的单价烃基；

催化剂(c)为锡催化剂；和

有机纳米粘土(d)的纳米粘土部分选自蒙脱土、蒙脱土钠、蒙脱土钙、蒙脱土镁、绿脱石、贝得石、铬岭石、合成粘土、锂蒙脱石、皂石、锌蒙脱石、水羟硅钠石、富镁蒙脱石、蛭石、多水高岭石、铝酸盐氧化物、水滑石、伊利石、累托石、高岭石及其混合物，有机纳米粘土(d)的有机部分为至少一种叔胺化合物$R^{23}R^{24}R^{25}N$和/或季铵化合物$R^{26}R^{27}R^{28}N^+X^-$，其中R^{23}、R^{24}、R^{25}、R^{26}、R^{27}和R^{28}各自独立为具有至多60个碳原子的烷基、链烯基或烷氧基硅烷基，X为阴离子。

21. 权利要求20的可固化的组合物，其中所述伊利石选自三八面体伊利石。

22. 经固化的权利要求1的组合物。

23. 经固化的权利要求7的组合物。

24. 经固化的权利要求11的组合物。

25. 经固化的权利要求20的组合物。

26. 权利要求22的组合物，所述组合物显示出氩气透气率系数不大于900巴雷。

27. 权利要求23的组合物，所述组合物显示出氩气透气率系数不大于900巴雷。

28. 权利要求24的组合物，所述组合物显示出氩气透气率系数不大于900巴雷。

29. 权利要求25的组合物，所述组合物显示出氩气透气率系数不大于900巴雷。

可室温固化的有机基聚硅氧烷组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及一种可室温固化的组合物，当固化后，所述组合物对气体显示出低透气性。

[0002] 发明背景

[0003] 室温可固化的组合物因其作为密封剂的用途而广为人知。在隔热玻璃单元 (IGU) 的制造中，例如将玻璃板彼此平行地放置并在周边密封，使得板之间的空间或者内部空间被完全密闭。内部空间通常用导热率低的气体或气体混合物（例如氩气）充注。当前可室温固化的有机硅密封剂组合物虽然在一定程度上有效，但仍仅具有有限的能力来防止隔热气体从 IGU 的内部空间损失。随着时间的过去，气体将逸出，使 IGU 的隔热效率降至尽头 (varnishing point)。

[0004] 因此，需要一种与已知的 RTC 组合物相比具有降低的透气性的 RTC 组合物。当用作 IGU 的密封剂时，与更透气的 RTC 组合物相比，具有降低的透气性的 RTC 组合物更长时间地保留面板内的隔热气体，因此在较长时间内延长 IGU 的隔热性能。

[0005] 发明概述

[0006] 本发明基于发现可固化的硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷与某些类型的填料组合，当固化后，显示出降低的透气性。当高气体阻挡性能以及柔软度、加工性能和弹性的所需特性为重要的性能标准时，所述组合物特别适合用作密封剂。

[0007] 根据本发明，提供了一种可固化的组合物，所述可固化的组合物包括：

[0008] a) 至少一种硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷；

[0009] b) 用于所述硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷的至少一种交联剂；

[0010] c) 用于所述交联反应的至少一种催化剂；

[0011] d) 至少一种有机纳米粘土；和任选的

[0012] e) 透气性小于交联的二有机基聚硅氧烷的透气性的至少一种固体聚合物。

[0013] 当例如在 IGU 的制造中用作气体阻挡层时，以上组合物减少气体的损失，由此使使用所述组合物的制品的使用寿命较长。

[0014] 附图简述

[0015] 图 1 为对比实施例 1-2 和实施例 1-3 和 5-8 的密封剂组合物的透气率数据的图示。

[0016] 图 2 为对比实施例 1-2 和实施例 4 和 9 的密封剂组合物的透气率数据的图示。

[0017] 发明详述

[0018] 通过将以下物质混合制得本发明的可固化的密封剂组合物：(a) 至少一种二有机基聚硅氧烷，(b) 用于所述二有机基聚硅氧烷的至少一种交联剂，(c) 用于所述交联反应的至少一种催化剂，(d) 至少一种有机纳米粘土，和任选的 (e) 透气性小于交联的二有机基聚硅氧烷的透气性的至少一种固体聚合物，所述组合物在固化后显示出低的透气性。

[0019] 本发明的组合物用于制造密封剂、涂料、粘合剂、垫圈等，且特别适合用于预期用于隔热玻璃单元的密封剂。

[0020] 用于本发明的可固化的组合物的硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷的粘度可在宽范围内变化，且于 25℃下的粘度最好为约 1,000 至约 200,000cps。

[0021] 合适的硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷 (a) 包括具有以下通式的那些物质：

[0022] $M_aD_bD'_c$

[0023] 其中" a" 为 2，" b" 等于或大于 1，且" c" 为 0 或正数；M 为

[0024] $(HO)_{3-x-y}R^1_xR^2_ySiO_{1/2}$

[0025] 其中" x" 为 0、1 或 2，且" y" 为 0 或 1，服从以下限制条件：x+y 小于或等于 2，R^1 和 R^2 各自独立为具有至多 60 个碳原子的单价烃基；D 为

[0026] $R^3R^4SiO_{2/2}$；

[0027] 其中 R^3 和 R^4 各自独立为具有至多 60 个碳原子的单价烃基；和 D′ 为

[0028] $R^5R^6SiO_{2/2}$

[0029] 其中 R^5 和 R^6 各自独立为具有至多 60 个碳原子的单价烃基。

[0030] 用于存在于本发明组合物的硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷的合适的交联剂 (b) 包括具有以下通式的烷基硅酸酯：

[0031] $(R^{14}O)(R^{15}O)(R^{16}O)(R^{17}O)Si$

[0032] 其中 R^{14}、R^{15}、R^{16} 和 R^{17} 各自独立为具有至多 60 个碳原子的单价烃基。该类型的交联剂包括硅酸正丙酯、原硅酸四乙酯和甲基三甲氧基硅烷和类似的烷基取代的烷氧基硅烷化合物等。

[0033] 用于硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷的交联反应的合适的催化剂 (c) 可为任何已知可用于促进这种硅氧烷交联的那些物质。所述催化剂可为含金属的化合物或非金属化合物。可用的含金属的化合物的实例包括锡、钛、锆、铅、铁、钴、锑、锰、铋和锌的化合物。

[0034] 在本发明的一种实施方案中，可用作交联催化剂的含锡化合物包括：二月桂酸二丁锡、二乙酸二丁锡、二甲醇二丁锡、辛酸锡、三蜡酸异丁锡 (isobutyltintriceroate)、二丁锡氧化物、可溶的二丁锡氧化物、双二异辛基邻苯二甲酸二丁锡、双－三丙氧基甲硅烷基二辛基锡、二丁锡双乙酰丙酮、硅烷化二丁锡二氧化物、三－辛二酸甲酯基苯基锡 (carbomethoxyphenyl tintris-uberate)、三蜡酸异丁锡 (isobutyltin triceroate)、二丁酸二甲锡、二新癸酸二甲锡、酒石酸三乙锡、二苯甲酸二丁锡、油酸锡、环烷酸锡、三 -2- 乙基己基己酸丁锡、丁酸锡、双 β－二酮酸二有机锡等。可用的含钛催化剂包括：螯合的钛化合物例如双（乙基乙酰乙酸）1,3-丙二氧基钛、双（乙基乙酰乙酸）二异丙氧基钛和钛酸四烷酯例如钛酸四正丁酯和钛酸四异丙酯。在本发明的又一实施方案中，双 β－二酮酸二有机锡用于促进有机硅密封剂组合物交联。

[0035] 本发明的可固化的组合物包括至少一种有机纳米粘土填料 (d)。纳米粘土具有独特的形态，其中一个方向的尺寸为纳米范围。纳米粘土可和与构成粘土颗粒的层之间的表面离子结合的插层剂 (intercalant) 形成化学复合物。插层剂和粘土颗粒的这种缔合导致与许多不同种类的基质树脂相容的材料允许粘土填料分散其中。

[0036] 本文使用的术语 " 剥落 " 描述这样一个过程，其中纳米粘土小片的小包在聚合物基体中彼此分离。在剥落过程中，在各小包最外区的小片裂开，暴露更多的小片用于分离。

[0037] 本文使用的术语 " 坑道 (galley) " 描述粘土小片的平行的层之间的空间。坑道间距根据占据空间的分子或聚合物的性质而变。各纳米粘土小片之间的层间空间同样根据

占据空间的分子的类型而变。

[0038] 本文使用的术语＂插层剂＂包括能进入粘土坑道并与其表面结合的任何无机或有机化合物。

[0039] 本文使用的术语＂插入物(intercalate)＂是指粘土－化学复合物，其中由于表面改性过程增加粘土坑道间距。在适当的温度和剪切条件下，插入物能在树脂基体中剥落。

[0040] 用于本发明的经固化的组合物的表述＂低的透气性＂应理解为是指在100psi压力和25℃温度下，根据恒压可变体积法测量氩气透气率系数不大于约900巴雷(1巴雷＝10^{-10}(STP)/cm sec(cmHg))。

[0041] 本文使用的表述＂改性粘土＂是指经能与存在于粘土的层间表面的阳离子进行离子交换反应的任何无机或有机化合物处理的粘土材料。

[0042] 本文使用的术语＂纳米粘土＂描述具有独特形态的粘土材料，其中一个方向的尺寸为纳米范围。纳米粘土可和与构成粘土颗粒的层之间的表面离子结合的插层剂形成化学复合物。插层剂和粘土颗粒的这种缔合导致与许多不同种类的基质树脂相容的材料允许粘土填料分散其中。

[0043] 本文使用的表述＂有机纳米粘土＂描述经有机插层剂处理或改性的纳米粘土。

[0044] 本文使用的术语＂有机粘土＂是指经能与存在于粘土的层间表面的阳离子进行离子交换反应的有机分子(不同地称为＂剥落剂＂、＂表面改性剂＂或＂插层剂s＂)处理的粘土或其他层状材料。

[0045] 纳米粘土可为天然或合成的材料。这一区别可影响粒度，对本发明来说，颗粒应具有约0.01μm至约5μm，优选约0.05μm至约2μm，更优选约0.1μm至约1μm的横向尺寸。颗粒的厚度或纵向尺寸通常可在约0.5nm至约10nm之间变化，并优选约1nm至约5nm。

[0046] 提供本发明组合物的有机纳米粘土填料组分的可用的纳米粘土包括天然或合成的页硅酸盐，尤其是绿土粘土，例如蒙脱土、蒙脱土钠、蒙脱土钙、蒙脱土镁、绿脱石、贝得石、铬岭石、合成粘土、锂蒙脱石、皂石、锌蒙脱石、$NaSiO_{13}(OH)_3.3H_2O$(magadite)、水羟硅钠石、sobockite、svindordite、富镁蒙脱石、滑石、云母、高岭石、蛭石、多水高岭石、铝酸盐氧化物或水滑石等及其混合物。在另一实施方案中，可用的纳米粘土包括云母矿物例如伊利石和混合的层状伊利石／绿土矿物，例如累托石、tarosovite、三八面体伊利石和伊利石与以上所述的一种或多种粘土矿物的混合物。充分吸收有机分子，以增加相邻页硅酸盐小片之间的层间间距为至少约5埃或至少约10埃(当测量干燥页硅酸盐时)的任何可溶胀的层状材料可用于制备填料组分，以提供本发明的可固化的组合物。

[0047] 在本发明的一种实施方案中，用于处理纳米粘土和层状材料以提供本文的填料组分的有机化合物包括阳离子表面活性剂，例如铵、氯化铵、烷基铵(伯、仲、叔和季)、脂族或芳族或芳脂族胺的鏻或锍的衍生物、膦或硫醚。

[0048] 本文可使用的用于纳米粘土的其他有机处理试剂包括胺化合物和／或季铵化合物$R^6R^7R^8N^+X^-$，R^6、R^7和R^8各自独立为具有至多60个碳原子的烷氧基硅烷基、烷基或链烯基，X为阴离子，例如Cl^-、F^-、SO_4^{2-}等。

[0049] 任选本文的可固化的组合物还可含有透气性小于交联的二有机基聚硅氧烷的透气性的至少一种固体聚合物(e)。合适的聚合物包括聚乙烯类，例如低密度聚乙烯(LDPE)、极低密度聚乙烯(VLDPE)、线型低密度聚乙烯(LLDPE)和高密度聚乙烯(HDPE)；聚丙烯

(PP)、聚异丁烯 (PIB)、聚乙酸乙烯酯 (PVAc)、聚乙烯醇 (PVoH)、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚酯例如聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)、聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT)、聚萘二甲酸乙二酯 (PEN)、二醇改性的聚对苯二甲酸乙二酯 (PETG) ;聚氯乙烯 (PVC)、聚偏二氯乙烯、聚偏二氟乙烯、热塑性聚氨酯 (TPU)、丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物 (ABS)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚氟乙烯 (PVF)、聚酰胺 (尼龙)、聚甲基戊烯、聚酰亚胺 (PI)、聚醚酰亚胺 (PEI)、聚醚醚酮 (PEEK)、聚砜、聚醚砜、乙烯 - 一氯三氟乙烯共聚物、聚四氟乙烯 (PTFE)、乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、塑化聚氯乙烯、离聚物 (Surtyn)、聚苯硫醚 (PPS)、苯乙烯 - 马来酸酐共聚物、改性聚苯醚 (PPO) 等及其混合物。

[0050] 任选的聚合物本质上也可以是弹性的,实施例包括,但不限于乙丙橡胶 (EPDM)、聚丁二烯、聚氯丁二烯、聚异戊二烯、聚氨酯 (TPU)、苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物 (SBS)、苯乙烯 - 乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物 (SEEBS)、聚甲基苯基硅氧烷 (PMPS) 等。

[0051] 这些任选的聚合物可以单独或者结合或者以共聚物形式共混,例如聚碳酸酯 -ABS 共混物、聚碳酸酯聚酯共混物、接枝聚合物,例如硅烷接枝的聚乙烯和硅烷接枝的聚氨酯。

[0052] 在本发明的一种实施方案中,所述可固化的组合物含有选自以下的聚合物 :低密度聚乙烯 (LDPE)、极低密度聚乙烯 (VLDPE)、线型低密度聚乙烯 (LLDPE)、高密度聚乙烯 (HDPE) 及其混合物。在本发明的另一实施方案中,所述可固化的组合物具有选自以下的聚合物 :低密度聚乙烯 (LDPE)、极低密度聚乙烯 (VLDPE)、线型低密度聚乙烯 (LLDPE) 及其混合物。在本发明的又一实施方案中,任选的聚合物为线型低密度聚乙烯 (LLDPE)。

[0053] 除了有机纳米粘土组分 (d) 以外,所述可固化的组合物还可含有一种或多种其他填料。本文使用的合适的其他填料包括经化合物例如硬脂酸或硬脂酸酯处理的沉淀和胶态碳酸钙 ;增强二氧化硅,例如热解法二氧化硅、沉淀二氧化硅、硅胶和疏水化二氧化硅和硅胶 ;粉碎的和研磨的石英、氧化铝、氢氧化铝、氢氧化钛、硅藻土、氧化铁、炭黑、石墨、云母、滑石等及其混合物。

[0054] 本发明的可固化的组合物还可包括一种或多种烷氧基硅烷作为助粘剂。可用的助粘剂包括 N-2- 氨基乙基 -3- 氨丙基三乙氧基硅烷、γ - 氨丙基三乙氧基硅烷、γ - 氨丙基三甲氧基硅烷、氨丙基三甲氧基硅烷、双 - γ -(三甲氧基甲硅烷基丙基) 胺、N- 苯基 - γ - 氨丙基三甲氧基硅烷、三氨基官能的三甲氧基硅烷、γ - 氨丙基甲基二乙氧基硅烷、γ - 氨丙基甲基二乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基氨丙基三甲氧基硅烷、γ - 环氧丙氧丙基乙基二甲氧基硅烷、γ - 环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、γ - 环氧丙氧乙基三甲氧基硅烷、β -(3,4- 环氧基环己基) 丙基三甲氧基硅烷、β -(3,4- 环氧基环己基) 乙基甲基二甲氧基硅烷、异氰酸丙酯基三乙氧基硅烷、异氰酸丙酯基甲基二甲 氧基硅烷、β - 氰基乙基三甲氧基硅烷、γ - 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ - 甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、4- 氨基 -3,3- 二甲基丁基三甲氧基硅烷和 N- 乙基 -3- 三甲氧基甲硅烷基 -2- 甲基丙胺等。在一种实施方案中,助粘剂可为 n-2- 氨基乙基 -3- 氨丙基三甲氧基硅烷和 1,3,5- 三 (三甲氧基甲硅烷基丙基) 异氰脲酸酯的组合。

[0055] 本发明的组合物还可包括一种或多种非离子表面活性剂,例如聚乙二醇、聚丙二醇、乙氧化蓖麻油、油酸乙氧化物、烷基酚乙氧化物、环氧乙烷 (EO) 与环氧丙烷 (PO) 的共聚物、有机硅与聚醚的共聚物 (有机硅聚醚共聚物)、有机硅和环氧乙烷与环氧丙烷共聚物的共聚物及其混合物。

[0056] 本发明的可固化的组合物还包括已知和常规量的常规用于 RTC 含有机硅的组合物的其他组分，例如着色剂、颜料、增塑剂、抗氧化剂、UV 稳定剂、生物杀灭剂等，条件是这些组分不影响经固化的组合物所需的性能。

[0057] 硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷、交联剂、交联催化剂、有机纳米粘土、比交联的二有机基聚硅氧烷透气性低的任选的固体聚合物、不同于有机纳米粘土的任选的填料、任选的助粘剂和任选的离子表面活性剂的量可在宽范围内变化，且最好可从下表所示的范围内选择。

[0058] 表 1 本发明的可固化的组合物的各种组分的量 (wt％) 的范围

[0059] 可固化的组合物的各组分	第一范围	第二范围	第三范围
[0060] 硅烷醇封端的二有机基聚硅氧烷	50-99	70-99	80-85
[0061] 交联剂	0.1-10	0.3-5	0.5-1.5
[0062] 交联催化剂	0.001-1	0.003-0.5	0.005-0.2
[0063] 有机纳米粘土	0.1-50	10-30	15-20
[0064] 比交联的二有机基聚硅氧烷透气性低的	0-50	5-40	10-35
[0065] 固体聚合物			
[0066] 不同于有机纳米粘土的填料	0-90	5-60	10-40
[0067] 硅烷助粘剂	0-20	0.1-10	0.5-2
[0068] 离子表面活性剂	0-10	0.1-5	0.5-0.75

[0069] 本文的可固化的组合物可通过本领域众所周知的方法制得，例如在湿气存在下，熔体共混、挤出共混、溶液共混、干混、在 Banbury 混合机中共混等，以提供基本上均匀的混合物。

[0070] 优选可通过使各组分在转鼓或其他物理共混设备内接触，接着在挤出机内熔体共混，实现二有机基聚硅氧烷聚合物与聚合物的共混方法。或者，可在挤出机、Brabender 或任何其他熔体共混设备内直接熔体共混各组分。

[0071] 通过以下非限定性实施例来说明本发明。

[0072] 对比实施例 1 和实施例 1-4

[0073] 使用手动混合器将硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷 (PDMS)（具体为硅烷醇 5000（硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷，5000cs 标称）和硅烷醇 50,000（硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷，50,000cs 标称），均得自 Gelest，Inc.）的混合物在 100ml 杯子中与 Cloisite15A（"C-15A "，每 100g 粘土用 125 毫当量二甲基脱氢牛油氯化铵改性的蒙脱土粘土，得自 Southern Clay Products) 或 SFME100（具有通式 $NaMg_{2.5}Si_4O_{10}(F_\alpha OH_{1-\alpha})_2$(0.8< = α< = 1.0) 的合成的含氟锂蒙脱石，得自 Unicorp，日本）混合 10-15 分钟，随后放置在真空干燥器中 5 分钟，以除去在混合过程中产生的气泡。制得含有 1-10wt％纳米粘土的共混物。

[0074] 采用以上方法，制得以下实施例的可固化的组合物：

[0075] 对比实施例 1：50g 混合硅烷醇 (50:50 的硅烷醇 5000 和硅烷醇 50000)

[0076] 实施例 1：48.75g 混合硅烷醇 (50:50 的硅烷醇 5000 和硅烷醇 50000)+1.25g Cloisite C-15A 粘土

[0077] 实施例 2：47.5g 混合硅烷醇 (50:50 的硅烷醇 5000 和硅烷醇 50000)+2.5gCloisite C-15A 粘土

[0078] 实施例 3 :45g 混合硅烷醇 (50:50 的硅烷醇 5000 和硅烷醇 50000)+5gCloisite C-15A 粘土

[0079] 实施例 4 :45g 混合硅烷醇 (50:50 的硅烷醇 5000 和硅烷醇 50000)+5g SFME100 粘土

[0080] 随后使用上述共混物,如下所述制备固化片材 :使用手动混合器将 PDMS- 纳米粘土制剂与表 2 所列的硅酸正丙酯 (" NPS " ,交联剂) 和增溶的二 丁锡氧化物 (" DBTO " ,交联催化剂) 混合 5-7 分钟,真空除去气泡。将各共混物倒 Teflon 片材成型模具中并在环境条件 (25℃和 50%湿度) 下保持 24 小时,以部分固化 PDMS 组分。24 小时后将部分固化的片材从模具中取出,在环境温度下保持 7 天以便完全固化。

[0081] 表 2 可固化的组合物

[0082]	克数	wt% NPS	wt% DBTO
[0083]			
[0084] 对比实施例 1 :硅烷醇混合物	50	2	1.2
[0085] 实施例 1 :硅烷醇混合物,含有 [0086] 2.5wt% C-15A	50	2	1.2
[0087] 实施例 2 :硅烷醇混合物,含有 [0088] 5wt% C-15A	50	2	1.2
[0089] 实施例 3 :硅烷醇混合物,含有 [0090] 10wt% C-15A	50	2	1.2
[0091] 实施例 4 :硅烷醇混合物,含有 [0092] 10wt% SF ME100	50	2	1.2

[0093] 使用透气率装置测量以上可固化的组合物的氩气透气率。在 100psi 压力和 25℃的温度下,基于可变体积法进行测量。在相同的条件下反复进行透气率测量 2-3 次,以确保其可再现性。

[0094] 透气率数据图示于图 1 和 2。

[0095] 对比实施例 2 和实施例 5-9

[0096] 提供 1wt% C-15A 粘土 (参见实施例 5,表 3) :将 227.7g OMCTS(八甲基环四硅氧烷) 和 2.3g C-15A 引入配备顶部搅拌器和冷凝器的三颈圆底烧瓶中。于环境温度下将混合物于 250rpm 下搅拌 6 小时。继续搅拌下将温度升至 175℃。通过隔膜将在 1ml 水中的 0.3g CsOH 加至反应器中。15 分钟后,开始 OMCTS 的聚合,随后加入 0.5ml 水,5 分钟后再加 0.5ml 水。继续加热搅拌 1 小时,随后加入 0.1ml 磷酸用于中和。30 分钟后测量反应混合物的 pH。再继续搅拌加热 30 分钟,再次测量反应混合物的 pH,以确保完成中和。于 175℃下进行环状物 (cyclics) 的蒸馏,随后将混合物冷却至室温。

[0097] 用 2.5、5 和 10wt%的 C-15A 进行相同的方法 (参见实施例 6-8,表 3)。

[0098] 用 10wt%的高纵横比粘土 (SF ME100) 进行类似的原位聚合过程 (参见实施例 9,表 3)。随后使用含有不同量的粘土的原位聚合物,如下所述制备固化片材 :使用手动混合器将原位 PDMS- 纳米粘土制剂与 NPS 交联剂和增溶的 DBTO 催化剂混合 5-7 分钟,真空除去气泡。随后将混合物倒入 Teflon 的片材成型模具中并在环境条件 (25℃和 50%湿度) 下保持 24 小时。24 小时后将部分固化的片材从模具中取出,在环境温度下保持 7 天以便完全

固化。

[0099] 表 3 :可固化的组合物

[0100]		克数	wt% NPS	wt% DBTO
[0101]	对比实施例 2 :硅烷醇混合物	50	2	1.2
[0102]	实施例 5 :原位硅烷醇,含有 1wt%	50	2	1.2
[0103]	C-15A			
[0104]	实施例 6 :原位硅烷醇,含有	50	2	1.2
[0105]	2.5wt% C-15A			
[0106]	实施例 7 :原位硅烷醇,含有 5wt%	50	2	1.2
[0107]	C-15A			
[0108]	实施例 8 :原位硅烷醇,含有	50	2	1.2
[0109]	10wt% C-15A			
[0110]	实施例 9 :原位硅烷醇,具有	50	2	1.2
[0111]	10wt% SF ME100			

[0112] 如前面实施例所述使用透气率装置测量氩气透气率。在 100psi 压力和 25℃的温度下,基于可变体积法进行测量。在相同的条件下重复测量 2-3 次,以确保其可再现性。

[0113] 透气率数据图示于图 1 和 2。如数据所示,本发明的经固化的密封剂组合物的氩气透气率 (图 1 的实施例 1-3 和 5-8 以及图 2 的实施例 4 和 9) 显著低于在本发明范围外的经固化的密封剂 (图 1 和 2 的对比实施例 1 和 2)。总之,对比实施例 1 和 2 的密封剂组合物的氩气透气率系数超过 900 巴雷,而说明本发明的密封剂组合物的实施例 1-9 的氩气透气率系数不超过 900 巴雷,且在一些情况下,正好低于该氩气透气率系数水平 (具体参见实施例 3、8 和 9)。

[0114] 尽管详细说明并描述了本发明的优选实施方案,但例如组分、材料和参数的各种更改对于本领域的技术人员来说是显而易见的,且意图在所附的权利要求中涵盖落在本发明范围内的所有这些更改与变化。

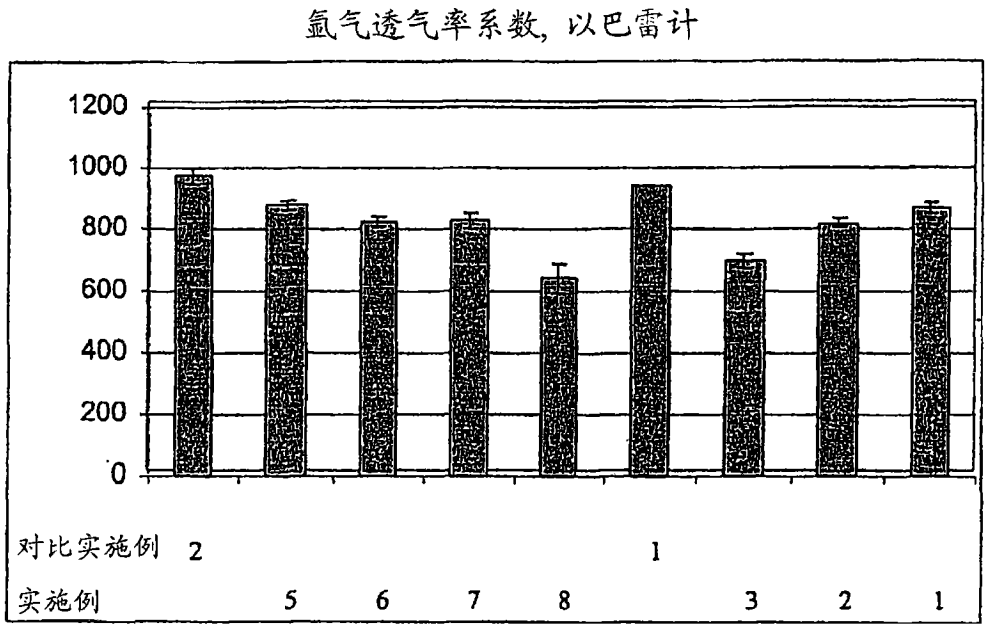

氩气透气率系数，以巴雷计
1200
1000
800
600
400
200
0
对比实施例 2 1
实施例 5 6 7 8 3 2 1

图 1

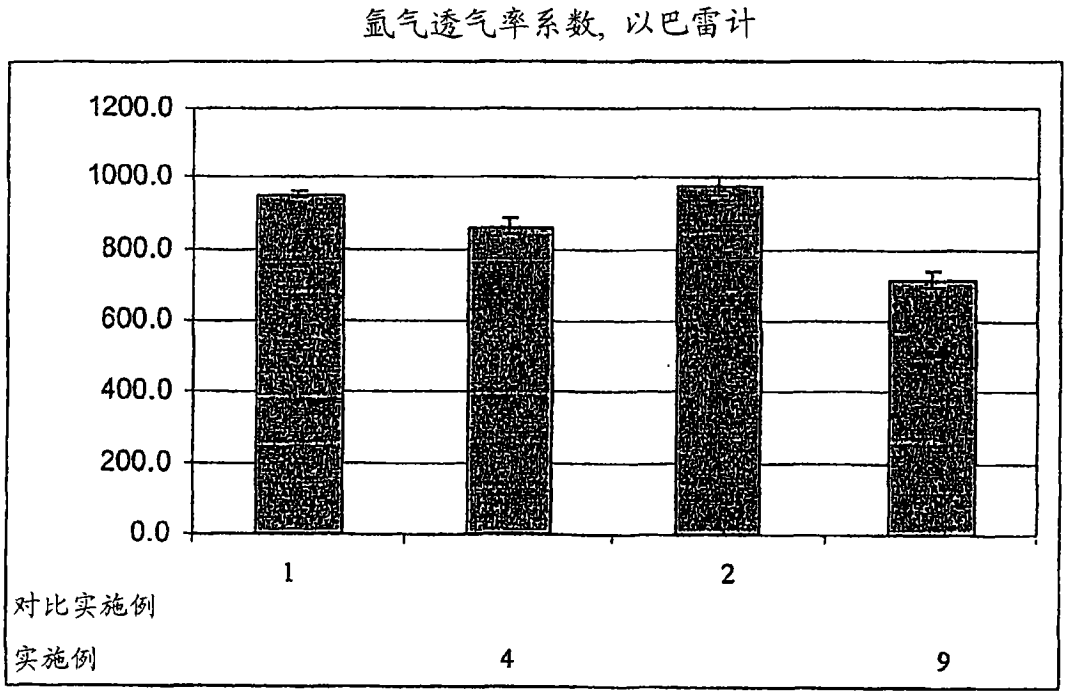

氩气透气率系数，以巴雷计
1200.0
1000.0
800.0
600.0
400.0
200.0
0.0
1 2
对比实施例
实施例 4 9

图 2