



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115244132 A

(43) 申请公布日 2022. 10. 25

(21) 申请号 202180019528.1

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

(22) 申请日 2021.03.01

11105

专利代理师 李真

(30) 优先权数据

20161825.3 2020.03.09 EP

(51) Int. Cl.

C08L 71/02 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08L 75/04 (2006.01)

2022.09.07

C08L 83/04 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C08L 75/08 (2006.01)

PCT/EP2021/054984 2021.03.01

C08G 77/18 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C08G 65/336 (2006.01)

W02021/180497 EN 2021.09.16

(71) 申请人 波士胶公司

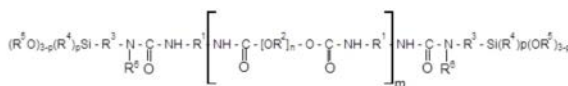
地址 法国科隆布

(72) 发明人 曹逸辰

权利要求书4页 说明书11页 附图1页

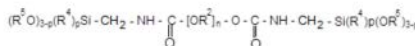
(54) 发明名称

具有改进的对金属基材的粘附的经硅烷基化的密封用组合物



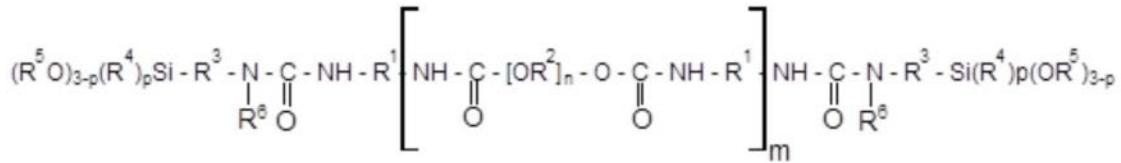
(57) 摘要

1) 能够水分固化的经硅烷基化的组合物,其包含:-35至65重量%的具有式(I)的包含至少2个烷氧基硅烷基末端基团的聚合物(A):(式I)其中R<sup>1</sup>代表包含5至15个碳原子的基于烃的二价原子团;R<sup>2</sup>代表C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>亚烷基;R<sup>3</sup>代表C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基;R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>各自代表C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基;R<sup>6</sup>代表H或者包含1至6个碳原子的原子团;n为使得具有式-[OR<sup>2</sup>]<sub>n</sub>—的嵌段的Mw为300至40000g/摩尔的整数;m为使得聚合物(A)的Mw在500至50000g/摩尔之间的不同于0的整数,并且p为等于0、1、或2的整数;-2.5至12重量%的具有式(II)的包含至少2个烷氧基硅烷基末端基团的聚合物(B):(式II)其中R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、n、和p是如对于式(I)所定义的;和-7.5至28重量%的烷氧基改性的倍半硅氧烷(C)。20 2) 作为胶粘剂、密封剂、和/或涂覆材料的用途。



1. 能够水分固化的经硅烷基化的组合物, 特征在于基于所述组合物的总重量计, 其包含:

-35至65重量%的具有式 (I) 的包含至少2个烷氧基硅烷基末端基团的聚合物 (A):



(I)

其中

-R<sup>1</sup>代表包含5至15个碳原子的基于烃的二价原子团, 其可为芳族或脂族的, 线型、支化、或环状的,

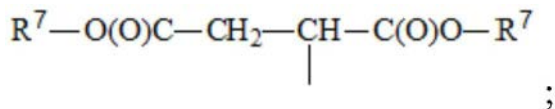
-R<sup>2</sup>代表包含2至4个碳原子的线型或支化的亚烷基二价原子团,

-R<sup>3</sup>代表包含1至6个碳原子的线型或支化的亚烷基二价原子团,

-R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>相同或不同, 各自代表具有1至4个碳原子的线型或支化的烷基原子团, 当存在若干R<sup>4</sup>(或R<sup>5</sup>)原子团时, 它们可相同或不同,

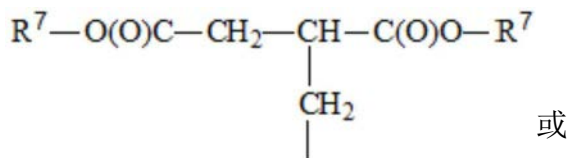
-R<sup>6</sup>代表氢原子或者包含1至6个碳原子的原子团, 所述包含1至6个碳原子的原子团可为芳族或脂族的, 线型、支化、或环状的, 或者代表选自以下原子团的原子团:

-具有式 (Ia) 的原子团:



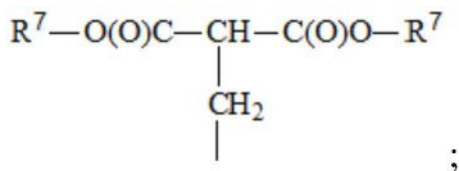
(Ia)

-具有式 (Ib) 的原子团:



(Ib)

-具有式 (Ic) 的原子团:



(Ic)

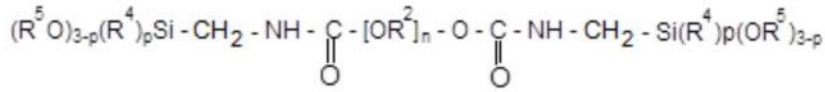
其中R<sup>7</sup>为包含1至6个碳原子的线型或支化的烷基原子团;

-n为使得具有式—[OR<sup>2</sup>]<sub>n</sub>—的聚醚嵌段的平均分子量在300g/摩尔和40000g/摩尔之间的整数,

-m为使得聚合物(A)的平均分子量在500g/摩尔和50000g/摩尔之间的不同于0的整数, 以及

-p为等于0、1、或2的整数;

-2.5至12重量%的具有式(II)的包含至少2个烷氧基硅烷基末端基团的聚合物(B):



(II)

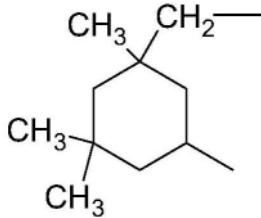
其中R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、n、和p是如对于式(I)所定义的;和

-7.5至28重量%的烷氧基改性的倍半硅氧烷(C)。

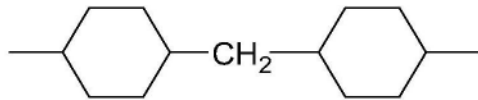
2. 根据权利要求1的能够水分固化的经硅烷基化的组合物, 特征在于聚合物(A)使得:

-R<sup>1</sup>选自以下二价原子团之一, 以下所述二价原子团的式显示出2个自由价:

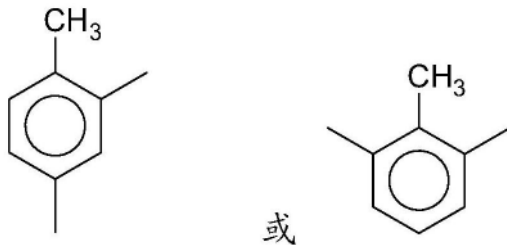
-a) 衍生自异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)的二价原子团:



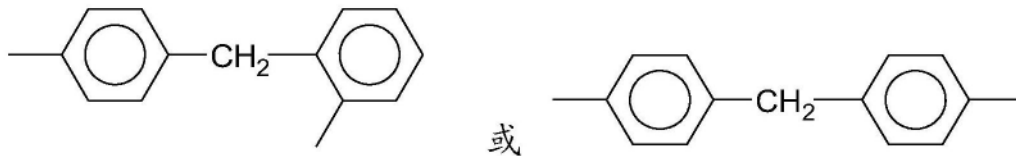
-b) 衍生自亚甲基双(环己基异氰酸酯)(HMDI)的二价原子团



-c) 衍生自亚甲苯基二异氰酸酯(TDI)的二价原子团:



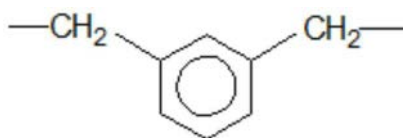
-d) 衍生自二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的二价原子团:



-e) 衍生自六亚甲基二异氰酸酯(HDI)的二价原子团:

-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-;

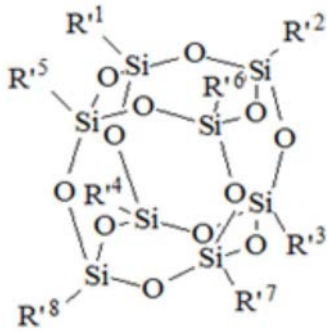
-f) 衍生自间苯二甲基二异氰酸酯(XDI)的二价原子团:



- R<sup>2</sup>为亚乙基和/或亚异丙基二价原子团；
- R<sup>3</sup>为亚甲基和/或亚正丙基二价原子团；以及
- R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>各自代表甲基或乙基原子团；以及
- R<sup>6</sup>代表氢原子；苯基原子团；包含1至6个碳原子的线型、支化、或环状的烷基原子团。

3. 根据权利要求1或2任一项的能够水分固化的经硅烷基化的组合物，特征在于聚合物(B)使得在式(II)中R<sup>2</sup>为亚异丙基二价原子团，并且R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>各自为甲基或乙基。

4. 根据权利要求1至3任一项的能够水分固化的经硅烷基化的组合物，特征在于所述烷氧基改性的倍半硅氧烷(C)具有式(III)：



(III)

其中R'<sup>1</sup>至R'<sup>8</sup>相同或不同，并且代表：

- 氢原子，
  - 选自以下的原子团：线型或支化的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基，包含1至30个碳原子的线型或支化的烷基，包含2至30个碳原子的烯基，包含6至30个碳原子的芳族原子团，包含3至30个碳原子的烯丙基原子团，包含3至30个碳原子的环状脂族原子团，包含1至30个碳原子的酰基原子团；或
  - OSiR'<sup>9</sup>R'<sup>10</sup>基团，其中R'<sup>9</sup>和R'<sup>10</sup>代表氢原子，或者选自以下的原子团：线型或支化的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，线型或支化的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基，C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>烯基，苯基，C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>烯丙基原子团，C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>环状脂族原子团，C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>酰基原子团；
- 条件是，R'<sup>1</sup>至R'<sup>8</sup>中至少一个、优选地至少两个为C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基原子团。

5. 根据权利要求4的能够水分固化的经硅烷基化的组合物，特征在于式(III)中R'<sup>1</sup>至R'<sup>8</sup>代表选自甲基、甲氧基、或苯基的原子团，条件是R'<sup>1</sup>至R'<sup>8</sup>中的至少一个、优选地至少两个为甲氧基。

6. 根据权利要求1至5任意项的能够水分固化的经硅烷基化的组合物，特征在于其以使得重量比(B)/[(B)+(C)]在10至35%范围中的重量%量包含聚合物(B)和倍半硅氧烷(C)。

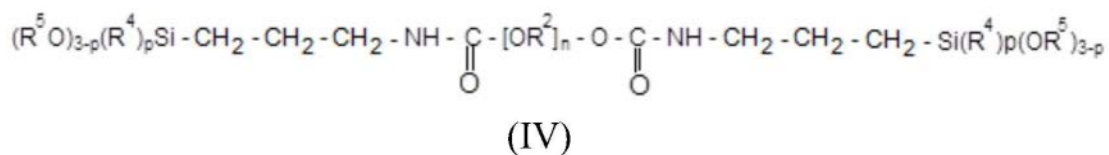
7. 根据权利要求1至6任意项的能够水分固化的经硅烷基化的组合物，特征在于其包含：

- 40至60重量%的聚合物(A)；
- 3.7至10.5重量%的聚合物(B)；和
- 11.3至24.5重量%的倍半硅氧烷(C)。

8. 根据权利要求1至7任意项的能够水分固化的经硅烷基化的组合物，特征在于其在(A)、(B)、和(C)以外还包含约10至20重量%的聚醚(D)，聚醚(D)包含通过如下二价基团连

接至主聚醚链的至少一个烷氧基硅烷基末端基团： $-O-CO-NH-(CH_2)_3-$ ，其中 $-(CH_2)_3-$ 直接连接至烷氧基硅烷基末端基团的Si原子。

9. 根据权利要求8的能够水分固化的经硅烷基化的组合物，特征在于聚醚(D)包含2个烷氧基硅烷基末端基团，并且具有式(IV)：



10. 根据权利要求9的能够水分固化的经硅烷基化的组合物，特征在于在式(IV)中 $R^2$ 为亚异丙基二价原子团，并且 $R^4$ 和 $R^5$ 各自为甲基或乙基。

11. 根据权利要求8的能够水分固化的经硅烷基化的组合物，特征在于聚醚(D)包含仅一个烷氧基硅烷基末端基团。

12. 诸如权利要求1至11任意项中定义的能够水分固化的经硅烷基化的组合物作为胶粘剂、密封剂、和/或涂覆材料的用途。

13. 根据权利要求12的用途，用于组装金属基材和/或填充金属基材之间的间隙。

14. 根据权利要求13的用途，特征在于所述金属基材为铝基材。

## 具有改进的对金属基材的粘附的经硅烷基化的密封用组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及能够水分固化的经硅烷基化的组合物,以及涉及其作为胶粘剂(粘附剂)、密封剂、和/或涂覆材料的用途,优选地涉及其用于组装金属基材和/或填充其之间的间隙的用途

### 背景技术

[0002] 密封用(或密封剂或填补(caulk))组合物广泛用于建筑领域中。它们用于经由膨胀接合而被实施组装基材,例如由混凝土制成的基材。在这样的用途中,它们使得可藉由其机械性质(特别是其弹性性质)以获得对由温度变化所导致的尺寸变化而言稳定的接合(joint)。密封剂组合物还可用于地板(特别是木质地板)覆盖物的粘附结合。

[0003] 出于手工使用的目的,密封剂组合物通常包装在在一个末端处设置有喷嘴的筒(cartridge)中,在将所述筒置于枪中之后施加密封剂组合物。操作者操作枪扳机而启动活塞,该操作将密封剂通过喷嘴挤出至待组装的基材之一上,和/或将其引入到待接合的两个基材之间的间隙中。

[0004] 密封剂组合物包含能够水分交联的预聚物,其化学结构具有一般为末端的异氰酸酯或烷氧基硅烷基反应性基团。

[0005] 在将密封剂挤出至基材上以制造组装件之后,和/或将密封剂挤出到待填入的两个基材之间的间隙中之后,这些反应性基团经历与来自空气水分或来自基材水分的水的交联或固化反应。此反应导致产生包括硅氧烷键的固体三维聚合物型网络,其在2个基材之间形成粘附(胶粘)接合。

[0006] 在工业领域(诸如运输行业)内,经硅烷基化的密封用组合物是已知的。

[0007] 作为实例,EP 1657155描述了通过能够水分固化的密封用组合物填补船甲板的工艺,所述能够水分固化的密封用组合物包含一种或多种经硅烷基改性的聚丙烯酸酯。

[0008] 在此欧洲专利描述的工艺中,在第一步中将木板结合于船的下甲板(subdeck)上。在相邻木板之间仍存在空的间隔或间隙(亦称为缝隙),其沿着木板的边缘。因而,所述工在第二步中包含通过施加密封用(或密封剂)组合物来填充经结合的木板周围的缝隙从而将所述经结合的木板密封(或接合或填补)。所述组合物的固化导致形成接合,防止不期望的产物(类似灰尘、污垢、水分、化学品或海水)渗透入缝隙中和与下甲板接触。因此,防止了下甲板可能的损坏或腐蚀。

[0009] 然而,在工业中大体上存在多种这样的应用(并且在运输行业中尤其如此),其中期望获得在不同于混凝土或木材的2个基材之间的粘附结合,当人们正寻求通过密封剂组合物将所述基材组装和/或将在所述基材之间的间隙(或缝隙)密封的时候。

[0010] 特别地,需要获得在2个金属基材之间的粘附接合。形成这样的粘附接合对于赋予该接合诸如不透气性和/或水密性的有利性质可为期望的。

[0011] 作为一个实例,可提及通风管道组件,其用于来自为高速列车开发的空调系统进行空气传递和交换。这样的通风管道具有矩形横截面,并且在整辆列车中延伸。它们通过将

层压的隔热板 (insulating panel) 螺丝固定在金属刚性框架上而组装, 所述金属刚性框架由例如铝制成。这些隔热板一般是由聚氨酯泡沫板组成的, 所述聚氨酯泡沫板约10mm厚, 在两侧上均由约0.5mm厚的金属箔涂覆, 例如由铝箔涂覆。

[0012] 在这样的组装体中, 缝隙在隔热板的金属表面以及螺丝固定于其上的金属刚性框架之间的界面处形成。其它缝隙沿着内部边缘形成, 所述内部边缘是由包覆4块隔热板 (其排列在通风管道矩形横截面的四个侧面上) 的4块金属箔的直角处的相交处 (intersection) 产生的。

[0013] 因此, 需要通过粘附接合将这样的缝隙密封, 以便防止在通风管道内部流动的强空气物流泄露, 并且保证在整辆列车中延伸的所述通风管道是完美地气密的 (或阻隔空气的)。此要求是最为重要的, 这是因为待设置有包括在空调系统中的所述通风管道的列车的速度高 (约300km/小时)。由于冷和/或热空气物流流动穿过所述通风管道, 因此若接合粘附失效了, 则可存在不利的问题, 诸如在列车运行期间风的噪声非常响, 类似哨声。

[0014] 因此, 为了使这样的密封就气密性而言是有效地, 密封用结合对金属基材的高水平粘附是至关重要的。

[0015] 进一步地, 由于高速列车在一天之内能够往来穿过遥远的距离和不同的气候, 因此列车可能遭遇各种气温和湿度条件。因而, 存在这样的风险: 水可在通风管道内部冷凝于隔热板的金属箔表面上, 并与密封物接触。

[0016] 因此, 还需要维持密封用结合对金属基材的高水平粘附, 即便是在与水长期接触之后也是如此。

[0017] 因而, 本发明的一个目的是提出如下的新型能够水分固化的经硅烷基化的组合物: 其在固化之后呈现出对金属基材 (特别是对铝) 的高水平粘附。

[0018] 本发明的另一目的是提出如下的新型经硅烷基化的能够水分固化的组合物: 其在固化之后呈现出对金属基材 (特别是对铝) 的高水平粘附, 该粘附在与水长期接触之后维持。

[0019] 本发明的另一目的是提出如下的新型经硅烷基化的能够水分固化的组合物: 其具有合适的粘度和固化时间, 适用于用作密封剂。

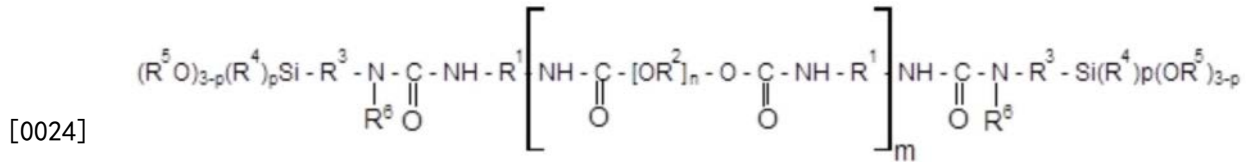
[0020] 本发明的另一目的是提出如下的新型经硅烷基化的能够水分固化的组合物: 其可能用于组装金属基材和/或填充金属基材之间的间隙, 特别是就铝基材而言。

[0021] 一发现, 通过根据本发明的能够水分固化的组合物, 以上目标可完全或部分实现, 这描述于后文中。

## 具体实施方式

[0022] 本发明涉及能够水分固化的经硅烷基化的组合物, 特征在于基于所述组合物的总重量计, 其包含:

[0023] -35至65重量%的具有式 (I) 的包含至少2个烷氧基硅烷基末端基团的聚合物 (A) :

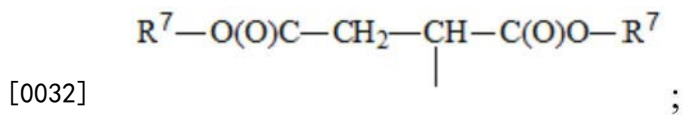


(I)

[0025] 其中

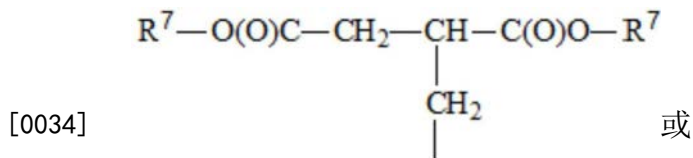
[0026] -R<sup>1</sup>代表包含5至15个碳原子的基于烃的二价原子团,其可为芳族或脂族的,线型、支化、或环状的,[0027] -R<sup>2</sup>代表包含2至4个碳原子的线型或支化的亚烷基二价原子团,[0028] -R<sup>3</sup>代表包含1至6个碳原子的线型或支化的亚烷基二价原子团,[0029] -R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>为相同或不同的,各自代表具有1至4个碳原子的线型或支化的烷基原子团,当存在若干R<sup>4</sup>(或R<sup>5</sup>)原子团时,它们可能相同或不同,[0030] -R<sup>6</sup>代表氢原子或者包含1至6个碳原子的原子团,所述包含1至6个碳原子的原子团可为芳族或脂族的,线型、支化、或环状的,或者代表选自以下原子团的原子团:

[0031] -具有式 (Ia) 的原子团:



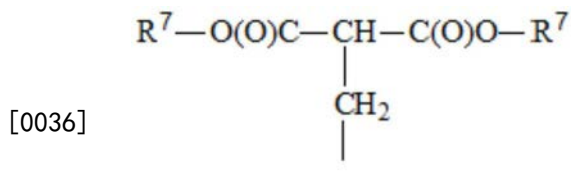
(Ia)

[0033] -具有式 (Ib) 的原子团:



(Ib)

[0035] -具有式 (Ic) 的原子团:



(Ic)

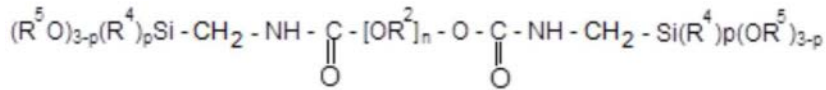
[0037] 其中R<sup>7</sup>为包含1至6个碳原子的线型或支化的烷基原子团;[0038] -n为使得具有式-[OR<sup>2</sup>]<sub>n</sub>-的聚醚嵌段的平均分子量在300g/摩尔和40000g/摩尔之间的整数,

[0039] -m为使得聚合物 (A) 的平均分子量在500g/摩尔和50000g/摩尔之间、不同于0的整数,并且

[0040] -p为等于0、1、或2的整数;

[0041] -2.5至12重量%的具有式 (II) 的包含至少2个烷氧基硅烷基末端基团的聚合物

(B) :



[0042]

(II)

[0043] 其中 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $n$ 、和 $p$ 是如对于式(I)所定义的;以及

[0044] -7.5至28重量%的烷氧基改性的倍半硅氧烷(silsesquioxane)(C)。

[0045] 已发现,在用水分固化之后,如此前定义的能够水分固化的组合物意料之外地得到了有利地拥有对金属基材(并且特别是对铝基材)高水平的粘附的经固化的组合物。

[0046] 这样的高水平的粘附可在实验上由对2层体系实施的拉伸试验的失效模式得出,所述2层体系由涂覆在铝基材上的所述经固化的组合物的层组成。事实上,在胶粘剂和密封剂领域中,可区分若干类型的拉伸试验中的失效:

[0047] -粘附失效(adhesive failure),其发生在密封剂/基材界面处,

[0048] -内聚失效(cohesive failure),其发在实测密封剂层中,各基材带有一部分的密封剂;

[0049] -基材失效(substrate failure),其独立于胶粘剂。

[0050] 还存在许多中间情形,所述中间情形由相关的基材表面的百分数评估。

[0051] 现已发现,由涂覆在铝上的经固化的组合物组成的粘附结合颇为有利地显示出拉伸试验中的内聚型失效或基材失效。

[0052] 因而,根据本发明的能够水分固化的组合物特别好地适用于目标在于组装金属基材和/或填充金属基材之间的间隙的用途。

[0053] 特别地,其良好地适用于组装通风管道的用途,所述通风管道待被包括在为高速铁路开发的空调系统中。

[0054] 图1代表这种呈现出矩形横截面的通风管道(1)的一部分的放大横截面视图。

[0055] 使用聚氨酯泡沫板(2)和(2'),在其两侧上均涂覆了铝箔(3)和(3')。

[0056] 所述聚氨酯泡沫板(2)和(2')的末端根据45°坡度切割,以便在通过螺丝将其(图上未显示)固定于铝框架(4)上之后彼此匹配并形成直角。

[0057] 这样的组装体导致在如下处形成缝隙:在铝箔(3)和(3')之间在通风管道内部的界面处,以及在通风管道外部在一方面铝框架(4)以及另一方面铝箔(3)和(3')之间的界面处。

[0058] 这样的缝隙通过如下被密封/填充:引入根据本发明的能够水分固化的组合物,之后水分固化,得到珠粒(5)和条带(6)、(6'),其防止在通风管道内部以垂直于图的平面的方向(7)流动的强空气物流的泄露。

[0059] 进一步,已发现根据本发明的能够水分固化的组合物的固化时间(通过结皮时间(skinning time)测试评估)包含在15和45分钟之间,并且其粘度(通过流变仪测量)包含在20和50Pa.s之间。这些性质使得该组合物良好地适用于作为密封剂施加,特别是通过在一个末端处设置有喷嘴的筒施加。

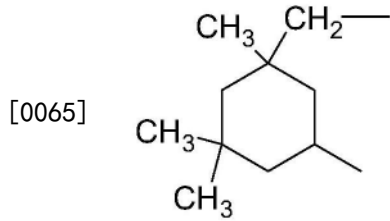
[0060] 具有式(I)的包含至少2个烷氧基硅烷基末端基团的聚合物(A)

[0061] 根据本发明的能够水分固化的组合物包含35至65重量%的聚合物(A)。

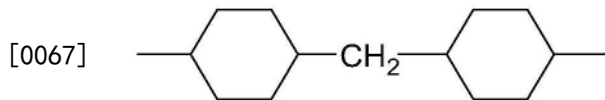
[0062] 根据一种优选变体, 聚合物 (A) 使得:

[0063]  $-R^1$  选自以下二价原子团之一, 以下所述二价原子团的式显示出 2 个自由价:

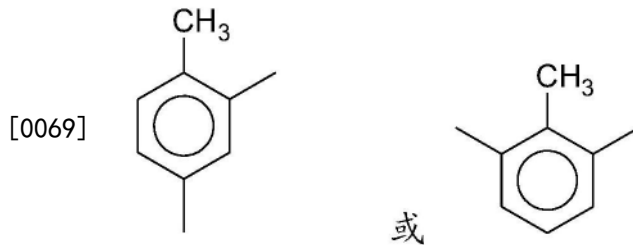
[0064] -a) 衍生自异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 的二价原子团:



[0066] -b) 衍生自亚甲基双(环己基异氰酸酯) (HMDI) 的二价原子团



[0068] -c) 衍生自亚甲苯基二异氰酸酯 (TDI) 的二价原子团:



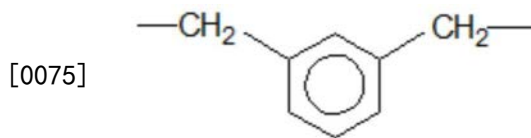
[0070] -d) 衍生自二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的二价原子团:



[0072] -e) 衍生自六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 的二价原子团:

[0073]  $-(CH_2)_6-$ ;

[0074] -f) 衍生自间苯二甲基二异氰酸酯 (XDI) 的二价原子团:



[0076]  $-R^2$  为亚乙基和/或亚异丙基二价原子团;

[0077]  $-R^3$  为亚甲基和/或亚正丙基二价原子团; 以及

[0078]  $-R^4$  和  $R^5$  各自代表甲基或乙基原子团; 以及

[0079]  $-R^6$  代表氢原子; 苯基原子团; 包含 1 至 6 个碳原子的线型、支化、或环状的烷基原子团。

[0080] 所述聚合物 (A) 有时以术语“SPUR”表示, 可根据以下工艺获得:

[0081] a) 具有式:

[0082]  $H-[-OR^2]_n-OH$

[0083] 的聚醚多元醇

[0084] 与化学计量过量的具有式:

[0085] NCO-R<sup>1</sup>-NCO

[0086] 的二异氰酸酯反应,以形成具有至少两个末端-NCO基团的聚氨酯-聚醚嵌段;随后

[0087] b) 使在先前步骤获得的嵌段与化学计量的或略过量的 $\alpha$ , $\beta$ 或 $\gamma$ -氨基硅烷反应, $\alpha$ , $\beta$ 或 $\gamma$ -氨基硅烷:

[0088]  $(R^5O)_{3-p}(R^4)_pSi-R^3-NHR^6$

[0089] 更多细节,参考国际申请W0 2013/136108或W02014/031568。

[0090] 多种SPUR也可商购获得,诸如

[0091] -来自MOMENTIVE的SPUR+1015LM;

[0092] -来自Covestro的**DESMOSEAL®S** XP 2774、**DESMOSEAL®S** XP 2636、或**DESMOSEAL®S** XP 2749。

[0093] 根据一种优选实施方式,根据本发明的组合物中包含的聚合物(A)的含量在40至60重量%变化。

[0094] 具有式(II)的包含至少2个烷氧基硅烷基末端基团的聚合物(B):

[0095] 根据本发明的能够水分固化的组合物包含2.5至12重量%的聚合物(B)。

[0096] 所述聚合物(B)有时表示为 $\alpha$ -STPE(代表硅烷基末端的聚醚)。其可根据BOSTIK的文献EP2336208中描述的工艺获得。

[0097] 根据一种优选实施方式,聚合物(B)使得在式(II)中R<sup>2</sup>为亚异丙基二价原子团,并且R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>各自为甲基或乙基。

[0098] 在市场上可获得的具有式(II)的聚合物中,可提及:

[0099] -**GENIOSIL®** STP-E10(可在Wacker处获得),具有8889g/mol的数均分子量,包含2个具有式Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的末端烷氧基硅烷基基团,其通过基团-O-CO-NH-CH<sub>2</sub>-连接至主聚丙二醇链;

[0100] -**GENIOSIL®** STP-E30(可在Wacker处获得),具有14493g/mol的数均分子量,包含2个具有式Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的末端烷氧基硅烷基基团,其通过基团-O-CO-NH-CH<sub>2</sub>-连接至主聚醚链。

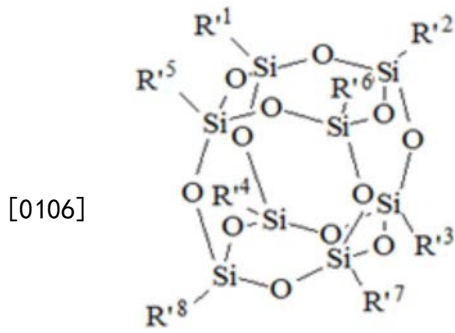
[0101] 根据一种优选实施方式,根据本发明的组合物中包含的聚合物(B)的含量在3.7至10.5重量%变化。

[0102] 烷氧基改性的倍半硅氧烷(C):

[0103] 根据本发明的能够水分固化的组合物包含7.5至28重量%的烷氧基改性的倍半硅氧烷(C)。

[0104] 倍半硅氧烷(C)为具有Si-O-Si连接体(linkage)的采取笼状或聚合物型结构的有机硅化合物。

[0105] 优选地,所述烷氧基改性的倍半硅氧烷(C)具有式(III):



(III)

[0107] 其中R'<sup>1</sup>至R'<sup>8</sup>相同或不同,并且代表:

[0108] -氢原子,

[0109] -选自以下的原子团:线型或支化的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基,包含1至30个碳原子的线型或支化的烷基,包含2至30个碳原子的烯基,包含6至30个碳原子的芳族原子团,包含3至30个碳原子的烯丙基原子团,包含3至30个碳原子的环状脂族原子团,包含1至30个碳原子的酰基原子团;或

[0110] --OSiR'<sup>9</sup>R'<sup>10</sup>基团,其中R'<sup>9</sup>和R'<sup>10</sup>代表氢原子,或者选自以下的原子团:线型或支化的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,线型或支化的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基,C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>烯基,苯基,C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>烯丙基原子团,C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>环状脂族原子团,C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>酰基原子团;

[0111] 条件是,R'<sup>1</sup>至R'<sup>8</sup>中至少一个、优选地至少两个为C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基原子团。

[0112] 具有式(III)的烷氧基改性的倍半硅氧烷(C)是特别地描述于WO 2008/107331中的已知化合物。

[0113] 优选地,式(III)中R'<sup>1</sup>至R'<sup>8</sup>代表选自甲基、甲氧基、或苯基的原子团,条件是R'<sup>1</sup>至R'<sup>8</sup>中的至少一个、优选地至少两个为甲氧基。

[0114] 根据一种优选实施方式,根据本发明的组合物中包含的倍半硅氧烷(C)的含量在11.3至24.5重量%变化。

[0115] 根据一种更优选实施方式,根据本发明的组合物包含聚合物(B)和倍半硅氧烷(C)的重量%量使得重量比(B)/[(B)+(C)]在10至35%范围中、优选地在15至30%范围中。在这样的实施方式中,(B)和(C)可有利地在制备根据本发明的组合物期间引入,作为已经作为预混物而可获得的单一组分(composition,组合物)而组合。

[0116] 作为这样的(B)和(C)的组合,可提及来自WACKER的商业产品Geniosil<sup>®</sup>XB502,其包含如下的混合物:

[0117] -甲基苯基倍半硅氧烷(C),其具有甲氧基末端基团,数均分子量约800g/mol,和

[0118] -具有式(II)且数均分子量约14000g/mol的聚合物(B),其中p等于1,R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>各自代表甲基,并且-[OR<sup>2</sup>]<sub>n</sub>-基团衍生自聚丙二醇;

[0119] -所述产品(B)和(C)以约15至30%的重量比(B)/[(B)+(C)]组合。

[0120] 根据一种优选实施方式,根据本发明的能够水分固化的组合物包含:

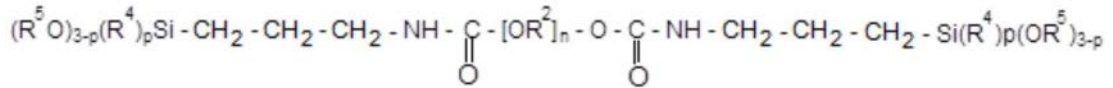
[0121] -40至60重量%的聚合物(A);

[0122] -3.7至10.5重量%的聚合物(B);和

[0123] -11.3至24.5重量%的倍半硅氧烷(C)。

[0124] 根据特别优选的实施方式,根据本发明的能够水分固化的组合物在(A)、(B)、和(C)以外还包含约10至20重量%的聚醚(D),聚醚(D)包含通过如下二价基团连接至主聚醚链的至少一个烷氧基硅烷基末端基团:  $-O-CO-NH-(CH_2)_3-$ ,其中  $-(CH_2)_3-$  直接连接至烷氧基硅烷基末端基团的Si原子。

[0125] 根据第一实施方式,聚醚(D)包含2个烷氧基硅烷基末端基团,并且具有式(IV):



[0126]

(IV)

[0127] 其中  $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $n$  和  $p$  是针对式(I)所定义的。

[0128] 所述聚合物(D)有时表示为  $\gamma$ -STPE(代表硅烷基末端的聚醚)。其也可根据BOSTIK的文献EP2336208中描述的工艺获得。

[0129] 根据更优选的实施方式,在式(IV)中  $R^2$  为亚异丙基二价原子团,并且  $R^4$  和  $R^5$  各自为甲基或乙基。

[0130] 在市场上可获得的具有式(IV)的聚合物中,可提及 **GENIOSIL<sup>®</sup> STP-E35**(可在Wacker处获得),其具有32240g/mol的数均分子量,包含2个具有式  $Si(OCH_3)_3$ 、通过基团  $-O-CO-NH-(CH_2)_3-$  连接至主聚醚链的末端烷氧基硅烷基基团。

[0131] 根据第二实施方式,该实施方式为优选的,聚醚(D)包含仅一个烷氧基硅烷基末端基团。作为这样的聚醚的实例,可提及由Wacker销售的 **Geniosil<sup>®</sup> XM25**,其为单硅烷基聚合物,数均分子量约6000g/mol。其包含聚醚型主链和可水解的亚丙基-甲基二甲氧基硅烷基末端基团。

[0132] 根据另一优选实施方式,根据本发明的能够水分固化的组合物包含固化用催化剂,其可为本领域技术人员已知的任何用于硅烷醇缩聚的催化剂。作为这样的催化剂的实例,可提及胺或有机金属衍生物,并且特别是铁、钛、铝、或者二价或四价锡的有机衍生物。

[0133] 这样化合物可从以下商购获得,例如:

[0134] -从Evonik,诸如 **TEGOKAT<sup>®</sup> 223**,其为基于二辛基锡的催化剂,

[0135] -从Dorf Ketal,诸如 **TYZOR<sup>®</sup> 726**,其为基于乙酰乙酸乙酯钛络合物的催化剂;  
或者

[0136] -从NITTO KASEI,诸如 **NEOSTANN S-1**,其为基于硅酸( $H_4SiO_4$ )四乙酯与双(乙酰氧基)二辛基锡烷的反应产物(CAS号:93925-43-0)的催化剂。

[0137] 固化用催化剂的重量量通常在0.1至2%范围中。

[0138] 根据还优选的实施方式,根据本发明的能够水分固化的组合物以范围为10至20%的重量量包含磷酸酯或磷酸酯的衍生物,诸如三(2-乙基己基)磷酸酯,作为阻燃剂。这样的实施方式特别有利于组合物作为用于运输行业(特别是用于列车设备)以便在意外着火的情形中保护乘客安全的密封剂的用途。

[0139] 根据还优选的实施方式,根据本发明的能够水分固化的组合物,就其未固化的和经固化形式而言是透明的。在这样的情形中,该密封用组合物可以不超过10重量%的量包含填料,该填料优选地由气相二氧化硅组成。作为这样的气相二氧化硅的实例,可引用

KONASIL K-D15,其可从OCI公司商购获得。

[0140] 任选地,根据本发明的能够水分固化的组合物可含有一种或多种另外的成分,诸如水分清除剂,粘附促进剂,或UV稳定剂。

[0141] 优选的是监测根据本发明的组合物的水分含量,以便防止经硅烷基化的聚合物(A)和(B)、和/或倍半硅氧烷(C)即时交联,导致在组合物的存储期间其粘度增加。水分可由一些组合物的成分而引入组合物中。

[0142] 出于此原因,根据本发明的组合物可包含一种或多种脱水剂(或水分清除剂)。恰当的脱水剂特别为烷氧基硅烷,诸如三烷氧基硅烷(特别是三甲氧基硅烷)和包含氨基、巯基、或环氧基团的烷氧基硅烷。作为其实例,可提供:乙烯基三甲氧基硅烷(或VTMO), $\gamma$ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷,N-( $\beta$ -氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷,氨基丙基三甲氧基硅烷,或三甲氧基甲基硅烷。

[0143] 这些化合物中的而一些还可充当粘附促进剂,特别是包含氨基、巯基、或环氧基团的三烷氧基硅烷,诸如[3-(2-氨基乙基)氨基丙基]三甲氧基硅烷(亦表示为DAMO)。

[0144] 最后,根据本发明的组合物还可包含UV稳定剂,诸如Tinuvin<sup>®</sup> 384-2,其可从BASF商购获得。

[0145] 根据一种优选实施方式,组合物可包含:

[0146] -0.1至2%的水分清除剂,和

[0147] -0.5至3%的粘附促进剂。

[0148] 根据本发明的能够水分固化的组合物可通过在范围为10°C至40°C的温度下并且在范围为0.1%至50%的相对湿度下将经硅烷基化的聚合物(A)和(B)以及倍半硅氧烷(C)混合而制备。若存在催化剂,则催化剂优选地在已将经硅烷基化的聚合物和填料(当存在时)混合之后、在第二步中添加。其它添加剂根据通常实践而引入。

[0149] 如此前提及的,并且根据一种优选实施方式,聚合物(B)和倍半硅氧烷(C)作为单一成分组合(使得重量比(B)/[(B)+(C)]在10至35%的范围中)在制备组合物期间引入。

[0150] 本发明还涉及根据本发明的能够水分固化的经硅烷基化的组合物作为胶粘剂、密封剂、和/或涂覆材料的用途,优选地涉及其用于组装金属基材和/或填充金属基材之间的间隙的用途,更优选地由于铝基材。

[0151] 根据一种实施方式,根据本发明的用途用于组装将包括在用于高速列车的空调系统中的通风管道。

[0152] 实施例

[0153] 单纯为了说明本发明而给出以下实施例,而不应当理解为限制其范围。

[0154] 实施例1:基于聚合物(A)、聚合物(B)、倍半硅氧烷(C)、和聚醚(D)的能够水分固化的组合物

[0155] 1) 制备:

[0156] 实施例1的组合物通过如此前公开的那样将表1中所示的成分混合而制备;聚合物(B)和倍半硅氧烷(C)以商业预混物Geniosil<sup>®</sup> XB502引入混合物中。在其制备之后,组合物储存在密封的筒中,随后经受以下测试。

[0157] 在23°C下使用配备有25mm直径的板的标准流变仪作为测量设备,并以 $5.0\text{s}^{-1}$ 的剪切速率运行,确定组合物的粘度。发现结果包含在20和50Pa.s之间。

[0158] 通过如下在受调控的室中(在23℃和50%的相对湿度下)测试组合物的结皮时间:首先在基材(例如铝)上施加组合物的条带,随后每5分钟用手指触碰组合物的表面以检查表面是否结皮。记录形成结皮所需的时间。获得包含在20和30分钟之间的结果。

[0159] 2) 确定粘附至铝基材的经固化的组合物的失效模式:

[0160] 使用10mm厚的聚氨酯泡沫板的样品,其在两侧上均被0.5mm厚的铝箔涂覆。

[0161] 通过乙醇清洁掉样品的铝箔表面的油脂或灰尘,随后允许样品放置15分钟,以使溶剂完全蒸发。

[0162] 将组合物的珠粒从筒中施加在样品经清洁的铝箔上,随后通过刮刀从一侧刮至另一侧,以便形成约10cm长、2cm宽并且2-3mm厚的条带。

[0163] 使经涂覆的样品在受调控的室中(在23℃和50%的相对湿度下)固化持续7天,以便形成粘附于铝箔的经固化的组合物的条带(粘附接合)。

[0164] 然后,以手工方式确定所述条带的失效模式,尝试将刮刀插入所述条带和铝箔基材之间,以便将所述条带从铝箔剥离。

[0165] 无法将所述条带从铝箔剥离,因为条带自身断开,并且所得的剩余片仍粘接于铝箔基材。

[0166] 因此,失效模式的结果确定为是100%内聚失效,并在表1中标注100%CF。

[0167] 此结果显示经固化的组合物卓越的对铝粘附。

[0168] 3) 在与水接触持续7天之后,确定粘附于铝基材的经固化的组合物的失效模式:

[0169] 重复此前的确定,除了以下:在固化持续7天之后,将经涂覆的基材浸没于水中持续7天,并且随后在进行失效模式的确定之前允许置于室内条件下持续30分钟。

[0170] 所述失效模式的结果也确定为是100%内聚失效,并在表1中标注100%CF。

[0171] 此结果显示,除经固化的组合物卓越的对铝粘附以外,还存在所述经固化的组合物在暴露于水之后卓越的对铝粘附。

[0172] 实施例2和3:基于聚合物(A)、聚合物(B)、和倍半硅氧烷(C)的能够水分固化的组合物

[0173] 1) 制备:

[0174] 使用表1中所示组合物,即在**没有 Geniosil® XM25**的情况下重复实施例1。随后进行与实施例1相同的测试。

[0175] 获得了相同的粘度和结皮时间结果。

[0176] 2) 确定粘附于铝基材的经固化的组合物的失效模式:

[0177] 获得了与实施例1相同的结果,如表1中所示。

[0178] 3) 在与水接触持续7天之后,确定粘附于铝基材的经固化的组合物的失效模式:

[0179] 当尝试将刮刀插入经固化的组合物的条带和铝箔基材之间时,发现可容易地将所述条带剥离,并且不存在粘接于铝箔基材的剩余片。

[0180] 因此,失效模式的结果确定为是100%粘附失效,并且在表1中标注100%AF。

[0181] 实施例A、B、和C(对比):

[0182] 1) 制备:

[0183] 使用表1中所示的组合物A、B和C重复实施例1。

[0184] 随后进行与实施例1相同的测试。

[0185] 获得了相似的粘度和结皮时间结果。

[0186] 2) 确定粘附于铝基材的经固化的组合物的失效模式：

[0187] 当尝试将刮刀插入经固化的组合物的条带和铝箔基材之间时，发现可容易地将所述条带剥离，并且不存在粘接于铝箔基材的剩余片。

[0188] 因此，失效模式的结果确定为是100%粘附失效，并且在表1中标注100%AF。

[0189] 3) 在与水接触持续7天之后，确定粘附于铝基材的经固化的组合物的失效模式：

[0190] 失效模式的结果也确定为是100%粘附失效，并且在表1中标注100%AF。

[0191] 表1

成分			含量，以% (重量/重量)计					
名称	结构/功能		Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. A (comp.)	Ex. B (comp.)	Ex. C (comp.)
[0192] SPUR+ LM	1015 聚合物(A) (SPUR)		41	57.4	41	73.8	57.4	41

[0193] Geniosil® XB502	聚合物(B) ( $\alpha$ -STPE)和倍半硅氧烷(C)的预混合物		16.4	16.4	32.8	-	-	-
Geniosil® XM25	聚醚(D) ( $\gamma$ -STPE)		16.4	-	-	-	16.4	32.8
NEOSTANN S-1	固化用催化剂		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
三(2-乙基己基)磷酸酯	阻燃剂		16.4	16.4	16.4	16.4	16.4	16.4
KONASIL K-D15	气相二氧化硅/填料		6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6
VTMO	水分清除剂		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
DAMO	粘附促进剂		1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
Tinuvin® 384-2	UV 稳定剂		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8

测试	结果					
[0194] 粘附于铝基材的经固化的组合物的失效模式	100% CF	100% CF	100% CF	100% AF	100% AF	100% AF
在与水接触持续7天之后，粘附于铝基材的经固化的组合物的失效模式	100% CF	100% AF	100% AF	100% AF	100% AF	100% AF

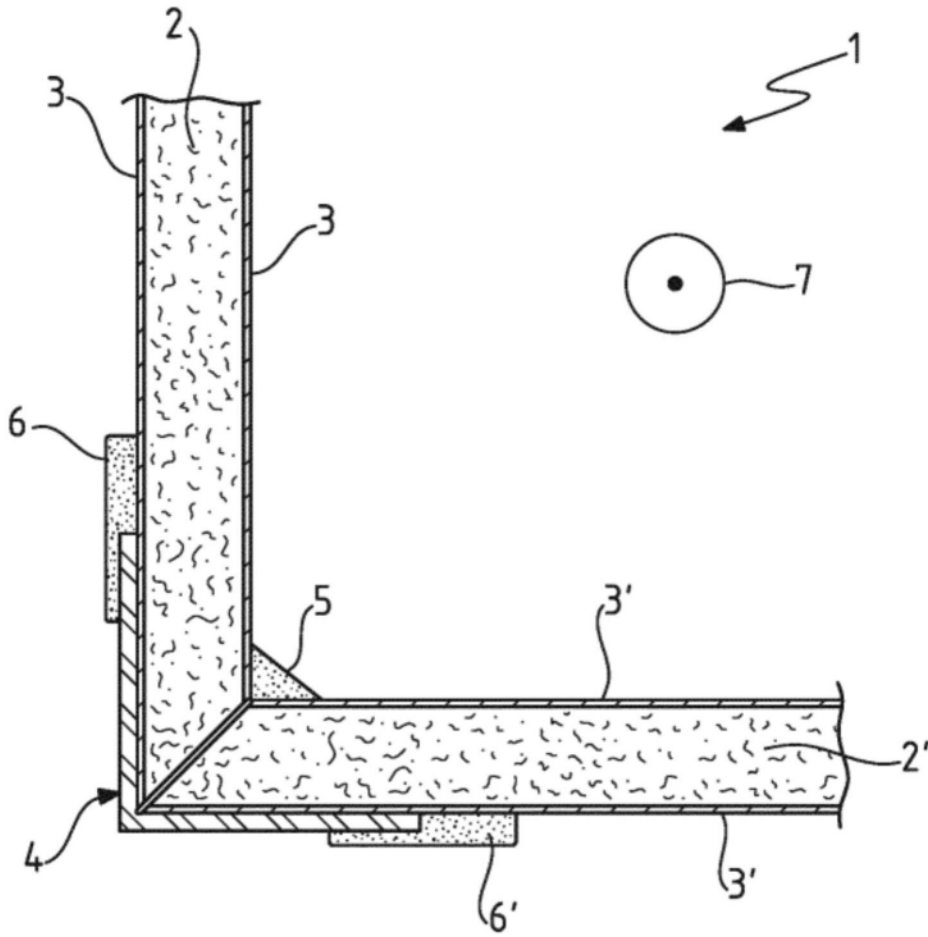


图1