



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111051387 B

(45) 授权公告日 2022.02.18

(21) 申请号 201880057055.2
(22) 申请日 2018.07.30
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 111051387 A
(43) 申请公布日 2020.04.21
(66) 本国优先权数据
 PCT/CN2017/095155 2017.07.31 CN
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2020.03.03
(86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/CN2018/000276 2018.07.30
(87) PCT国际申请的公布数据
 W02019/024430 EN 2019.02.07
(73) 专利权人 美国陶氏有机硅公司
 地址 美国密歇根州
(72) 发明人 黄艳霞 郭谊 陈旭
(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
 代理人 胡嘉倩 郭辉
(51) Int.Cl.
 C08G 77/08 (2006.01)
 C08G 77/00 (2006.01)
 C08L 83/00 (2006.01)
(56) 对比文件
 CN 106163656 A, 2016.11.23
 CN 102977840 A, 2013.03.20
 CN 101842456 A, 2010.09.22
 CN 102246297 A, 2011.11.16
 US 2016340548 A1, 2016.11.24
 US 2015240057 A1, 2015.08.27
 审查员 王雅青

权利要求书4页 说明书16页

(54) 发明名称

可湿固化组合物

(57) 摘要

本发明公开了一种两部分湿固化有机硅氧烷组合物,所述两部分湿固化有机硅氧烷组合物可提高固化速度同时保持贮存稳定性。

1. 一种两组分湿固化有机硅组合物, 其具有基础组分和催化剂包组分, 其中所述催化剂包包含:

(i) 每分子具有至少2个羟基基团或烷氧基基团的ABA、 $(AB)_n$ 或耙型有机硅有机共聚物, 或它们的混合物,

其中所述ABA型有机硅有机共聚物以 MDZ^1DM 表示,

其中M表示 $R^2_d(R^1)_{d-3}SiO_{1/2}$;

D表示式 $(R^3)_2SiO_{2/2}$ 的单元的嵌段; 并且

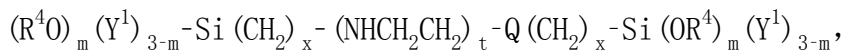
Z^1 表示选自以下单元的二价有机基团, 所述单元选自: 聚醚、烃聚合物、丙烯酸酯聚合物、聚氨酯或聚脲; 每个 R^1 和每个 R^3 可以相同或不同, 并且可选自具有1至18个碳原子的烃基团、具有1至18个碳原子的取代的烃基团或具有最多至18个碳原子的烷氧基基团, 并且平均具有1至3的值;

所述 $(AB)_n$ 型有机硅有机共聚物以 $M(DZ^1)_z M$ 表示, 其中M、D和

Z^1 如上所定义, 并且z为 ≥ 2 的整数;

所述耙型有机硅有机共聚物以 $MD^1_x D^2_y M$ 表示, 其中M如上所定义并且 D^1 表示式 $(R^3)_2SiO_{2/2}$ 的单元, 并且 D^2 表示式 $(R^3)(Z^2)SiO_{2/2}$ 的单元, 其中 Z^2 表示具有末端-OH或 R^2 基团的一价有机嵌段, 另选地末端-OH基团选自聚醚、烃聚合物、丙烯酸酯聚合物、聚氨酯或聚脲的单元, 并且 R^3 如上所定义;

(ii) 一种或多种根据下式的双臂硅烷:



其中 R^4 为 C_{1-10} 烷基基团, Y^1 为含有1至8个碳的烷基基团, Q为含有带有孤对电子的杂原子的化学基团; 每个x为1至6的整数, t为0或1, 并且每个m独立地为1、2或3;

以及

(iii) 非双臂粘附促进剂;

(iv) 基于锡的催化剂; 以及任选地

(v) 交联剂。

2. 根据权利要求1所述的两组分湿固化有机硅组合物, 其中所述基础组分可包含:

(a) 硅氧烷聚合物, 所述硅氧烷聚合物具有至少两个末端羟基或能水解基团, 所述硅氧烷聚合物在25°C下粘度为1000mPa.s至200,000mPa.s;

(b) 一种或多种增强填料; 以及任选地

(c) 一种或多种非增强填料。

3. 一种两组分湿固化组合物, 其具有基础组分和催化剂包, 其中所述基础组分包含:

(a) 硅氧烷聚合物, 所述硅氧烷聚合物具有至少两个末端羟基或能水解基团, 所述硅氧烷聚合物在25°C下粘度为1000至200,000;

(b) 一种或多种增强填料; 以及任选地

(c) 一种或多种非增强填料,

并且

所述催化剂包包含

(i) 每分子具有至少2个羟基基团或烷氧基基团的ABA、 $(AB)_n$ 或耙型有机硅有机共聚物, 或它们的混合物,

其中所述ABA型有机硅有机共聚物以 MDZ^1DM 表示，

其中M表示 $R^2_d(R^1)_{d-3}SiO_{1/2}$ ；

D表示式 $(R^3)_2SiO_{2/2}$ 的单元的嵌段；并且

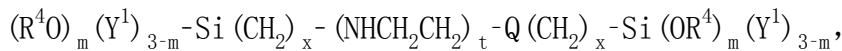
Z^1 表示选自以下单元的二价有机基团，所述单元选自：聚醚、烃聚合物、丙烯酸酯聚合物、聚氨酯或聚脲；每个 R^1 和每个 R^3 可以相同或不同，并且可选自具有1至18个碳原子的烃基团、具有1至18个碳原子的取代的烃基团或具有最多至18个碳原子的烃氧基基团，并且平均具有1至3的值；

所述(AB) $_n$ 型有机硅有机共聚物以 $M(DZ^1)_zM$ 表示，其中M、D和

Z^1 如上所定义，并且 z 为 ≥ 2 的整数；

所述耙型有机硅有机共聚物以 $MD^1_xD^2_yM$ 表示，其中M如上所定义并且 D^1 表示式 $(R^3)_2SiO_{2/2}$ 的单元，并且 D^2 表示式 $(R^3)(Z^2)SiO_{2/2}$ 的单元，其中 Z^2 表示具有末端-OH或 R^2 基团的一价有机嵌段，另选地末端-OH基团选自聚醚、烃聚合物、丙烯酸酯聚合物、聚氨酯或聚脲的单元，并且 R^3 如上所定义；

(ii) 一种或多种根据下式的双臂硅烷：



其中 R^4 为 C_{1-10} 烷基基团， Y^1 为含有1至8个碳的烷基基团，Q为含有带有孤对电子的杂原子的化学基团；每个 x 为1至6的整数， t 为0或1，并且每个 m 独立地为1、2或3；

以及

(iii) 非双臂粘附促进剂；

(iv) 基于锡的催化剂；以及任选地

(v) 交联剂。

4. 根据权利要求1、2或3所述的两组分湿固化组合物，其特征在于双臂硅烷(ii)选自双(三烷氧基甲硅烷基烷基)胺、双(二烷氧基烷基甲硅烷基烷基)胺、双(三烷氧基甲硅烷基烷基)N-烷基胺、双(二烷氧基烷基甲硅烷基烷基)N-烷基胺和双(三烷氧基甲硅烷基烷基)脲和双(二烷氧基烷基甲硅烷基烷基)脲。

5. 根据权利要求1、2或3所述的两组分湿固化组合物，其特征在于双臂硅烷(ii)选自双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、

双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺、双(4-三甲氧基甲硅烷基丁基)胺、

双(4-三乙氧基甲硅烷基丁基)胺、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)N-甲胺、

双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)N-甲胺、双(4-三甲氧基甲硅烷基丁基)N-甲胺、

双(4-三乙氧基甲硅烷基丁基)N-甲胺、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)脲、

双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)脲、双(4-三甲氧基甲硅烷基丁基)脲、

双(4-三乙氧基甲硅烷基丁基)脲、

双(3-二甲氧基甲基甲硅烷基丙基)胺、双(3-二乙氧基甲基甲硅烷基丙基)胺、

双(4-二甲氧基甲基甲硅烷基丁基)胺、双(4-二乙氧基甲基甲硅烷基丁基)胺、

双(3-二甲氧基甲基甲硅烷基丙基)N-甲胺、

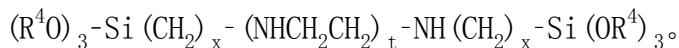
双(3-二乙氧基甲基甲硅烷基丙基)N-甲胺、

双(4-二甲氧基甲基甲硅烷基丁基)N-甲胺、

双(4-二乙氧基甲基甲硅烷基丁基)N-甲胺、双(3-二甲氧基甲基甲硅烷基丙基)脲、

双(3-二乙氧基甲基甲硅烷基丙基)脲、双(4-二甲氧基甲基甲硅烷基丁基)脲、
 双(4-二乙氧基甲基甲硅烷基丁基)脲、双(3-二甲氧基乙基甲硅烷基丙基)胺、
 双(3-二乙氧基乙基甲硅烷基丙基)胺、双(4-二甲氧基乙基甲硅烷基丁基)胺、
 双(4-二乙氧基乙基甲硅烷基丁基)胺、双(3-二甲氧基乙基甲硅烷基丙基)N-甲胺、
 双(3-二乙氧基乙基甲硅烷基丙基)N-甲胺、
 双(4-二甲氧基乙基甲硅烷基丁基)N-甲胺、
 双(4-二乙氧基乙基甲硅烷基丁基)N-甲胺、双(3-二甲氧基乙基甲硅烷基丙基)脲、
 双(3-二乙氧基乙基甲硅烷基丙基)脲、双(4-二甲氧基乙基甲硅烷基丁基)脲和/或
 双(4-二乙氧基乙基甲硅烷基丁基)脲。

6. 根据权利要求1、2或3所述的两组分湿固化组合物,其特征在於双臂硅烷(ii)具有以下通式结构



7. 根据权利要求1、2或3所述的两组分湿固化组合物,其特征在於双臂硅烷(ii)选自双(3-三丙氧基甲硅烷基丙基)胺、双(3-甲基二乙氧基甲硅烷基丙基)胺、双(3-甲基二甲氧基甲硅烷基丙基)胺、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺和/或N,N'-双((3-三甲氧基甲硅烷基)丙基)乙二胺。

8. 根据权利要求2或3所述的两组分湿固化组合物,其特征在於硅氧烷聚合物(a)以基於所述基础组分的总重量计10重量%至90重量%的量存在于所述组合物中。

9. 根据权利要求2或3所述的两组分湿固化组合物,其特征在於所述增强填料选自热解法二氧化硅、沉淀二氧化硅和/或沉淀碳酸钙。

10. 根据权利要求1、2或3所述的两组分湿固化组合物,其特征在於当混合时所述基础组分组合物:催化剂包组合物的重量比介于15:1和1:1之间。

11. 一种单部分湿固化组合物,其包含根据任一前述权利要求所述的基础组分和所述催化剂包的混合物。

12. 根据权利要求1、2或3所述的两组分湿固化组合物,其特征在於所述基础组分包含10重量%至90重量%的硅氧烷聚合物(a);

10重量%至80重量%的增强填料(b);

0重量%至20重量%的非增强填料(c);

其中所述基础组分的总重量%为100重量%。

13. 根据权利要求1、2或3所述的两组分湿固化组合物,其特征在於所述催化剂包包含:30重量%至80重量%的ABA、(AB)_n或耙型有机硅有机共聚物(i);

5重量%至50重量%的双臂硅烷(ii),

5重量%至25重量%的非双臂粘附促进剂(iii),

0.01重量%至3重量%的基于锡的催化剂(iv);

0重量%至25重量%的交联剂(v),

其中所述催化剂包的总重量%为100重量%。

14. 根据权利要求1至10、12和13中任一项所述的两组分湿固化组合物用于涂覆、填缝、模具制造和封装材料的用途。

15. 根据权利要求14所述的用途,其中所述用途为在构造和/或结构玻璃窗和/或绝缘

玻璃窗应用和/或建筑物外立面元件和/或气体填充绝缘构造面板、太阳能应用、汽车应用、电子器件应用、LED照明和其他电子应用以及工业装配和维护应用中的用途。

可湿固化组合物

[0001] 本发明涉及一种两部分湿固化有机硅氧烷组合物,其被设计用于提高固化速度同时保持贮存稳定性。

[0002] 固化成弹性固体的可缩合固化有机硅氧烷组合物为众所周知的。通常,这类组合物通过在存在合适的催化剂的情况下将具有反应性末端基团(例如羟基基团或能水解基团)的聚二有机硅氧烷与例如与该聚二有机硅氧烷具有反应性的硅烷交联剂(例如乙酰氧基硅烷、肟硅烷、氨基硅烷或烷氧基硅烷)混合而获得。所得的组合物在室温下暴露于大气湿气时为可固化的,并且可用作结构密封剂/粘合剂。

[0003] 在作为密封剂和粘合剂使用时,重要的是组合物能够以比较厚的层固化从而提供弹性体。通常希望的是有机聚硅氧烷组合物足够快速地固化,以在数小时内提供可靠的密封,但不能太快以致在施加后不久该表面不能加工成所需的构型。取决于固化方式(例如交联剂和催化剂),此类组合物可以单部分可固化产品(其可直接施加到基板上)形式提供给使用者,或者另选地以多部分(通常两部分)组合(在使用前需要立即将多部分混合在一起)形式提供给使用者。

[0004] 所述多部分组合物的各部分的特性一般不受大气湿气的影响,但是一旦混合在一起,所得的混合物就具有优异的深可固化性并且能够在整个密封材料主体上(即,从表面到内部)基本上均匀的固化。通常,此类两部分组合物包括第一组分(基础物)和第二组分(催化剂或固化包),第一组分含有硅醇封端的二有机聚硅氧烷和碳酸钙填料,第二组分含有烷基封端的二有机聚硅氧烷、基于锡的催化剂、交联剂和粘附促进剂例如伯氨基硅烷。

[0005] 用于LED照明的粘合剂通常利用依赖于氢化硅烷化固化的有机硅粘合剂,因为它们需要高通量、快速固化和对粘附在一起的基板的良好粘附性。此类粘合剂使用铂催化剂,如果铂催化剂与含有某些形式的硫、氮和磷的其他化学品接触,则铂催化剂可能中毒。因此,对于一些LED/电子器件应用,有利的是使用缩合固化粘合剂而不是氢化硅烷化固化体系以避免催化剂中毒,从而使固化以足够高速度进行。

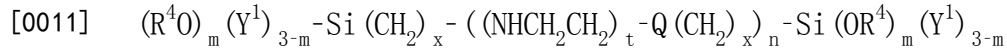
[0006] 通常认为,与大多数单部分密封剂组合物相比,如上所述的两组分有机硅粘合剂/密封剂组合物的固化速度可提供优异的深固化性并且能够在短时间内在整个密封材料主体上基本上均匀地固化。还应当理解,可通过增加锡催化剂含量和粘附促进剂含量中的任一者或两者来加速固化。然而,随着粘附促进剂的增加,尤其在伯氨基硅烷的情况下,用作催化剂包中的载体的三烷基封端的二有机聚硅氧烷发生无规断链,这导致粘度降低并使混合物不稳定。另外,催化剂包中的成分不总是可混溶的。这种不混溶性可导致烷基封端的二有机聚硅氧烷升至容器顶部而相分离,因此,催化剂包中的硅烷和填料沉降到混合物的底部。由于上述相分离,催化剂包的贮存稳定性可受到显著影响。对最终使用者而言,相分离是一个重要问题。在贮存一段时间之后,在使用之前,将此类两部分组合物的催化剂包尤其大规模地重新混合是极其混乱和耗时的,因为所用的一些催化剂可能是易燃的,从而导致潜在的安全隐患。此外,载液例如非反应性有机硅倾向于聚积在材料顶部的上层相中,而填料可能沉降在富含硅烷的下层相中,使得大规模地重新混合至少有问题,但在极端情况下具体地在工业规模上,当显著的相分离明显时,可导致催化剂包必须被更换。

[0007] 因此,需要提供两部分缩合固化粘合剂/密封剂,其中催化剂包被设计用于提高固化速度同时保持贮存稳定性。

[0008] 本文提供了一种具有基础组分和催化剂包组分的两组分湿固化有机硅组合物,其中催化剂包包含:

[0009] (i) 每分子具有至少2个羟基基团或烷氧基基团的ABA、(AB)_n或耙型有机硅有机共聚物,或它们的混合物,其包含选自聚醚、烃、丙烯酸酯、聚氨酯或聚脲的有机聚合物嵌段;

[0010] (ii) 一种或多种根据下式的双臂硅烷:



[0012] 其中R⁴为C₁₋₁₀烷基基团,Y¹为含有1至8个碳的烷基基团,

[0013] Q为含有带有孤对电子的杂原子的化学基团;每个x为1至6的整数,t为0或1;每个m独立地为1、2或3,并且n为0或1;

[0014] 以及

[0015] (iii) 非双臂粘附促进剂;

[0016] (iv) 基于锡的催化剂;以及任选地

[0017] (v) 交联剂。

[0018] 基础组分

[0019] 可利用任何合适的基础组分。例如,基础组分可包含:

[0020] (a) 硅氧烷聚合物,所述硅氧烷聚合物具有至少两个末端羟基或能水解基团,所述硅氧烷聚合物在25°C下粘度为1000mPa·s至200,000mPa·s;

[0021] (b) 一种或多种增强填料;以及任选地

[0022] (c) 一种或多种非增强填料,

[0023] 另选地,本文提供了一种具有基础组分和催化剂包的两部分湿固化组合物,其中,

[0024] 基础组分包含:

[0025] (a) 硅氧烷聚合物,该硅氧烷聚合物具有至少两个末端羟基或能水解基团,该硅氧烷聚合物在25°C下粘度为1000mPa·s至200,000mPa·s,或者2000mPa·s至150000mPa·s;

[0026] (b) 一种或多种增强填料;以及任选地

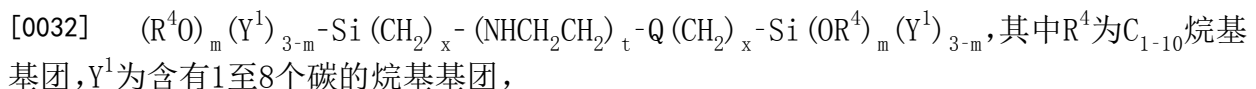
[0027] (c) 一种或多种非增强填料,

[0028] 并且

[0029] 所述催化剂包包含

[0030] (i) 每分子具有至少2个羟基基团或烷氧基基团的ABA、(AB)_z或耙型有机硅有机共聚物,或它们的混合物,其包含选自聚醚、烃、丙烯酸酯、聚氨酯或聚脲的有机聚合物嵌段;

[0031] (ii) 一种或多种根据下式的双臂硅烷:



[0033] Q为含有带有孤对电子的杂原子的化学基团;每个x为1至6的整数,t为0或1,并且每个m独立地为1、2或3;

[0034] 以及

[0035] (iii) 非双臂粘附促进剂;

[0036] (iv) 基于锡的催化剂;以及任选地

[0037] (v) 交联剂。

[0038] 除非另外指明,否则所有粘度测量均通过使用Brookfield®锥板粘度计(RV DIII)来测定,对于粘度为40,000mPa.s及以下使用锥板CP-52,并且对于粘度大于40,000mPa.s的材料使用锥板CP-41,根据聚合物粘度调整速度,并且除非另有说明,否则所有粘度测量均在25°C下进行。

[0039] 基础组分包含可包含(a)硅氧烷聚合物,该硅氧烷聚合物具有至少两个末端羟基或能水解基团,该硅氧烷聚合物在25°C下粘度为1000至200,000,或者在25°C下粘度为2000mPa.s至150000mPa.s。硅氧烷聚合物(a)可由以下分子式(1)描述



[0041] 其中

[0042] • a为0、1、2或3,

[0043] • b为0或1,

[0044] • z为300至5000的整数(包括端值在内),

[0045] • y为0、1或2,优选地2。

[0046] 至少97%(即97%至100%)的 $R^1_ySiO_{(4-y)/2}$ 的特征在于y=2。

[0047] • X为羟基基团或任何可缩合或任何能水解基团,

[0048] 每个R独立地选自脂族有机基团,该脂族有机基团选自烷基、氨基烷基、聚氨基烷基、环氧烷基或烯基,另选地烷基、氨基烷基、聚氨基烷基、在每种情况下每基团具有1至10个碳原子的环氧烷基基团或在每种情况下每基团具有2至10个碳原子的烯基基团,或者为芳族芳基基团,另选地具有6至20个碳原子的芳族芳基基团,并且最优选地为甲基、乙基、辛基、乙烯基、烯丙基和苯基基团。

[0049] 每个 R^1 独立地选自X、烷基基团(或者具有1至10个碳原子的烷基基团)、烯基基团(或者具有2至10个碳原子的烯基基团)和芳族基团(或者具有6至20个碳原子的芳族基团)。最优选的是甲基、乙基、辛基、三氟丙基、乙烯基和苯基基团。一些 R^1 基团可能是聚合物主链的硅氧烷支链,其可具有如上文所述的末端基团。

[0050] 最优选的 R^1 为甲基。

[0051] 硅氧烷聚合物(a)的每个X基团可相同或不同,并且可为羟基基团或可缩合或能水解基团。术语“能水解基团”是指连接到硅的在室温下被水水解的任何基团。能水解基团X包括式-OT的基团,其中T为烷基基团,诸如甲基、乙基、异丙基、十八烷基、烯基基团(诸如烯丙基、己烯基)、环状基团(诸如环己基、苯基、苄基、β-苯基乙基);烩醚基团,诸如2-甲氧基乙基、2-乙氧基异丙基、2-丁氧基异丁基、对-甲氧基苯基或 $-(CH_2CH_2O)_2CH_3$;或任何N,N-氨基基团,诸如二甲基氨基、二乙基氨基、乙基甲基氨基、二苯基氨基或二环己基氨基。

[0052] 最优选的X基团为羟基基团或烷氧基基团。例示性烷氧基基团为甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、戊氧基、己氧基、十八烷氧基和2-乙基己氧基;二烷氧基基团诸如甲氧基甲氧基或乙氧基甲氧基,以及烷氧基芳氧基诸如乙氧基苯氧基。最优选的烷氧基基团为甲氧基或乙氧基。

[0053] 每个Z独立地选自具有1至10个碳原子的亚烷基基团。在一个替代方案中,每个Z独立地选自具有2至6个碳原子的亚烷基基团;在另一个替代方案中,每个Z独立地选自具有2至4个碳原子的亚烷基基团。

[0054] 基础组分的硅氧烷聚合物 (a) 可以是由式 (1) 表示的单种硅氧烷, 或者它可以是由上述式表示的硅氧烷的混合物。关于基础组分的组分 (a), 术语“硅氧烷聚合物混合物”是指包括任何单独的硅氧烷聚合物 (a) 或硅氧烷聚合物 (a) 的混合物。如本文所用, 术语“有机硅含量”是指用于基础组分和催化剂包中的有机硅的总量, 而不考虑来源, 包括但不限于硅氧烷聚合物 (a)、聚合物混合物和/或树脂。

[0055] 聚合度 (DP) (即, 在上式中基本上为 z) 通常被定义为有机硅的大分子或聚合物或低聚物分子中的单体单元的数量。合成聚合物总是由具有不同聚合度并因此具有不同分子量的大分子物质的混合物组成。存在不同类型的平均聚合物分子量, 其可在不同实验中测量。两种最重要的平均聚合物分子量是数均分子量 (M_n) 和重均分子量 (M_w)。有机硅聚合物的 M_n 和 M_w 可通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定, 精度为约 10% - 15%。该技术是标准的, 并且产生 M_w 、 M_n 和多分散指数 (PI)。聚合度 (DP) = M_n/M_u , 其中 M_n 为来自 GPC 测量的数均分子量, 并且 M_u 为单体单元的分子量。PI = M_w/M_n 。DP 经由 M_w 与聚合物的粘度相关联, DP 越高, 粘度越高。硅氧烷聚合物 (a) 将以按基础组合物的重量计 20% 至 90%、或者 20% 至 80%、或者按基础组合物的重量计 35% 至 65% 的量存在。

[0056] 基础组分的增强填料 (b) 可含有一种或多种细分的增强填料, 诸如碳酸钙、高表面积热解法二氧化硅和/或沉淀二氧化硅, 包括例如谷糠灰。通常, 增强填料 (b) 的表面积为至少 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。就高表面积热解法二氧化硅和/或高表面积沉淀二氧化硅而言, 这些可具有例如根据 BET 方法测量的 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积, 或者根据 BET 方法测量的 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。通常, 增强填料以基础组合物的 10 重量% 至 80 重量%、或者 20 重量% 至 70 重量%、或者 35 重量% 至 65 重量% 的量存在于基础组合物中。

[0057] 基础组分的任选非增强填料 (c) 可包括非增强填料诸如压碎的石英、硅藻土、硫酸钡、氧化铁、二氧化钛和炭黑、滑石、硅灰石。其它可单独使用或除上述之外的填料包括铝氧石、硫酸钙 (硬石膏)、石膏、硫酸钙、碳酸镁、粘土诸如高岭土、三水合氧化铝、氢氧化镁 (水镁石)、石墨、碳酸铜例如孔雀石、碳酸镍例如翠镍矿 (zarachite)、碳酸钡例如毒重石和/或碳酸锶例如菱锶矿。

[0058] 氧化铝、选自以下的硅酸盐: 橄榄石类; 石榴石类; 硅铝酸盐; 环硅酸盐; 链状硅酸盐; 和片状硅酸盐。橄榄石类包括硅酸盐矿物, 诸如但不限于镁橄榄石和 Mg_2SiO_4 。石榴石类包括研磨的硅酸盐矿物, 诸如但不限于镁铝榴石; $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$; 钙铝榴石; 和 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 。铝硅酸盐包含研磨的硅酸盐矿物, 诸如但不限于硅线石; Al_2SiO_5 ; 莫来石; $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; 蓝晶石; 以及 Al_2SiO_5 。

[0059] 环硅酸盐类包括硅酸盐矿物, 诸如但不限于堇青石和 $\text{Al}_3(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{Si}_4\text{AlO}_{18}]$ 。链状硅酸盐类包括研磨的硅酸盐矿物, 诸如但不限于钙硅石和 $\text{Ca}[\text{SiO}_3]$ 。

[0060] 片状硅酸盐类包括硅酸盐矿物, 诸如但不限于云母; $\text{K}_2\text{Al}_4[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}](\text{OH})_4$; 叶蜡石; $\text{Al}_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4$; 滑石; $\text{Mg}_6[\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4$; 蛇纹石, 例如石棉; 高岭石; $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$; 和蛭石。当存在时, 任选的非增强填料以按基础物的重量计至多 20% 的量存在。

[0061] 此外, 可例如用脂肪酸或脂肪酸酯诸如硬脂酸酯或用有机硅烷、有机硅氧烷或有机硅氮烷六烷基二硅氮烷或短链硅氧烷二醇对基础组分的增强填料 (b) 和基础组分的任选的非增强填料 (c) 进行表面处理, 以使得一种或多种填料是疏水的, 并因此更容易处理且获得与其他密封剂组分的同质混合物。填料的表面处理使得它们容易被基础组分的硅氧烷聚

合物(a)润湿。这些表面改性的填料不结块,并且能够均匀地结合到基础组分的有机硅聚合物(i)中。这导致未固化的组合物的室温机械特性得以改善。

[0062] 在采用时,此类填料的比例将取决于形成弹性体的组合物和固化的弹性体所需的特性。填料(b)将以按基础组合物的重量计10%至80%的量存在。

[0063] 催化剂包

[0064] 已发现,通过引入附加的基于伯胺的粘附促进剂和/或锡催化剂来增加固化速度确实导致催化剂包中的非反应性硅氧烷载体变得不稳定并且降解,从而导致催化剂包的粘度降低和贮存不稳定性。然而,开发了本文所述的催化剂包,其提供所需的固化速度提高,同时不降解。

[0065] 如前文所述,两组分组合物的催化剂包包含(i)每分子具有至少2个羟基基团或烷氧基基团的ABA、(AB)_z或耙型有机硅有机共聚物,或它们的混合物,所述有机聚合物嵌段选自聚醚、炔聚合物、丙烯酸酯聚合物、聚氨酯或聚脲。甲硅烷基基团可选自烷氧基二烷基甲硅烷基、二烷氧基烷基甲硅烷基或三烷氧基甲硅烷基末端基团。

[0066] 可用于上文的ABA型共聚物通常具有两个硅氧烷端部嵌段和选自上文的有机嵌段,其可采用MDZ¹DM的形式;其中

[0067] M表示R_d²(R¹)_{d-3}SiO_{1/2};

[0068] D表示式(R³)₂SiO_{2/2}的单元的嵌段;并且

[0069] Z¹表示选自以下单元的二价有机基团,所述单元选自:聚醚、炔聚合物、丙烯酸酯聚合物、聚氨酯或聚脲。

[0070] 每个R¹和每个R³可以相同或不同,并且可选自具有1至18个碳原子的烃基团、具有1至18个碳原子的取代的烃基团或具有最多至18个碳原子的烷氧基基团,并且平均具有1至3、优选地为1.8至2.2的值。

[0071] 对于本申请的目的来说,“取代的”是指烃基团中的一个或多个氢原子被另一个取代基替代。这类取代基的示例包括但不限于卤素原子,诸如氯、氟、溴和碘;含有卤素原子的基团,诸如氯甲基、全氟丁基、三氟乙基和九氟己基;氧原子;含有氧原子的基团,诸如(甲基)丙烯酸和羧基;氮原子;含有氮原子的基团,诸如氨基官能团、酰胺基官能团和氰基官能团;硫原子;和含有硫原子的基团,诸如巯基基团。

[0072] 基团R¹和R³的特别优选的示例包括甲基、乙基、丙基、丁基、乙烯基、环己基、苯基、甲苯基基团、氯或氟取代的丙基基团(诸如3,3,3-三氟丙基)、氯苯基、β-(全氟丁基)乙基或氯环己基基团。优选地,至少一些且更优选地基本上所有的R¹和R³基团为甲基。优选地,D为聚二烷基硅氧烷单元,最优选地聚二甲基硅氧烷的直链嵌段。

[0073] R²为具有1至6个碳原子的烷氧基基团、或者甲氧基或乙氧基基团、或者甲氧基基团。

[0074] (AB)_n有机硅有机共聚物为其中硅氧烷单元和有机单元的嵌段重复以形成共聚物但在这种情况下具有M末端基团的共聚物,并且因此可描述为

[0075] M(DZ¹)_zM

[0076] 其中M、D和Z¹如上所述,并且z为≥2的整数。

[0077] 另选地,共聚物可采取“耙”共聚物的形式,其中主要为直链的聚有机硅氧烷为共聚物结构的“主链”提供形成耙的侧基有机嵌段,其可描述为MD_x¹D_y²M

[0078] 其中M如上所定义并且D¹表示式(R³)₂SiO_{2/2}的单元,并且D²表示式(R³)(Z²)SiO_{2/2}的单元,其中Z²表示具有末端-OH或R²基团的一价有机嵌段,另选地末端-OH基团选自聚醚、烃聚合物、丙烯酸酯聚合物、聚氨酯或聚脲的单元,并且R³如上所述。

[0079] 在一个替代方案中,当共聚物为如上所述的ABA或(AB)_z型共聚物时,d为1、2或3,并且对于耙共聚物而言,d为零、1、2或3,或者零或1,或者零。

[0080] 如前所表明的,如上文所述适用于共聚物主链的有机聚合物嵌段(例如在ABA或(AB)_n型共聚物的情况下的Z¹)选自聚醚、烃聚合物、丙烯酸酯聚合物、聚氨酯。

[0081] 可用作Z¹的一种优选的有机聚合物嵌段类型为丙烯酸酯聚合物主链。丙烯酸酯聚合物为丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯单体的加成聚合的聚合物,按丙烯酸酯聚合物中的单体单元的重量计,丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯单体占至少50%。丙烯酸酯单体的示例为丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸正辛酯以及丙烯酸2-乙基己酯。甲基丙烯酸酯单体的示例为甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯以及甲基丙烯酸月桂酯。丙烯酸酯聚合物嵌段优选地具有低于环境温度的玻璃化转变温度(Tg);丙烯酸酯聚合物通常优选于甲基丙烯酸酯,因为它们形成Tg更低的聚合物。特别优选Z¹的聚丙烯酸丁酯嵌段。丙烯酸酯聚合物可含有较少量的其他单体,诸如苯乙烯、丙烯腈或丙烯酰胺。丙烯酸酯可通过诸如常规的自由基聚合或活性自由基聚合(诸如原子转移自由基聚合)、可逆加成-断裂链转移聚合或阴离子聚合(包括活性阴离子聚合)的多种方法聚合。

[0082] Z¹聚异丁烯嵌段的其他合适类型的有机聚合物嵌段。

[0083] 在一个替代方案中,Z¹为聚醚。此类聚醚嵌段可包含由平均式(-C_nH_{2n}-O-)表示的重复氧化烯单元,其中n为2至4的整数(包括端值在内),并且y为至少四的整数。各聚醚嵌段的数均分子量可在约300至约10,000的范围内。此外,氧化烯单元不必在整个聚氧化烯中都相同,而是可以在单元之间不同。聚氧化烯例如可包含氧乙烯单元(-C₂H₄-O-)、氧丙烯单元(-C₃H₆-O-)或氧丁烯单元(-C₄H₈-O-)或它们的混合物。优选地,聚氧化烯聚合物主链基本上由氧乙烯单元或氧丙烯单元组成。其他聚氧化烯嵌段可包含例如以下结构的单元:

[0084] $[-R^e-O-(R^f-O)_h-Pn-CR^g_2-Pn-O-(R^f-O)_{q1}-R^e]-$

[0085] 其中,Pn为1,4-亚苯基基团,每个R^e相同或不同并为具有2至8个碳原子的二价烃基团,每个R^f相同或不同并为乙烯基团或丙烯基团,每个R^g相同或不同并为氢原子或甲基基团,并且每个下标h和q1为3至30的范围内的正整数。

[0086] 用作Z¹的一种优选的聚醚嵌段类型为包含式(-C_nH_{2n}-O-)的重复氧化烯单元的聚氧化烯聚合物嵌段,其中n为包括端值在内的2至4的整数,如上文结合硅氧烷聚氧化烯嵌段共聚物所述。

[0087] 一般来讲,每个聚氧化烯嵌段Z¹的端部通过二价有机基团连接至硅氧烷嵌段。这种连接通过用于制备嵌段有机硅聚醚共聚物的反应来确定。在Z¹的端部处的二价有机基团可独立地选自含有2至30个碳原子的二价烃和含有2至30个碳原子的二价有机官能化烃。此类二价烃基团的代表性非限制性示例包括;乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚炔、辛烯等。此类二价有机官能化烃基团的代表性非限制性示例包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。在一个替代方案中,二价烃基团包括;乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯或辛烯,或者乙烯、丙烯、丁

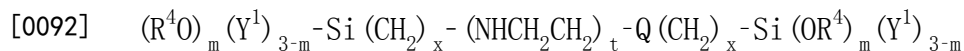
烯。

[0088] 使用Brookfield®锥板粘度计(RV DIII), ABA或(AB) n型嵌段有机硅聚醚共聚物的粘度优选地在25℃下介于1000mPa.s至200,000mPa.s之间,对于粘度为40,000mPa.s及以下使用锥板CP-52,对于粘度大于40,000mPa.s的材料使用锥板CP-41,根据聚合物粘度调整速度,并且除非另有说明,否则所有粘度测量均在25℃下进行。

[0089] 当共聚物为耙共聚物时,优选的是有机组分Z²为含聚醚的取代基,所述取代基包含式(-C_nH_{2n}-O-)的重复氧化烯单元,其中n为2至4的整数(包括端值在内)。含聚醚的取代基可经由如上文对于Z¹所述的二价有机基团连接至聚合物主链中的硅原子,并且具有末端-OH或烷氧基基团,其中烷氧基基团具有1至6个碳原子,或者-OH或甲氧基或乙氧基基团,或者-OH基团。通常,此类耙共聚物中的聚醚侧链将含有2至150个氧化烯单元/侧链。

[0090] 基本上,这种类型的两组分有机硅密封剂的固化速度可随着催化剂包组合物中锡催化剂含量和氨基硅烷含量的增加而加速。然而,随着催化剂包中氨基硅烷含量的增加,催化剂包基体中的PDMS往往随着时间推移而降解,并且然后导致显著的粘度降低。另外,因为催化剂包制剂具有高含量的氨基硅烷,所以由于硅烷和PDMS的相容性差,基体易于分离。由于上述现象,催化剂包材料的贮存稳定性将受到显著影响。通过我们研究的解决方案,我们可以解决贮存稳定性问题,同时仍能实现快速固化性能。在我们的发现中,我们使用高含量的不同类型氨基硅烷以加速固化速度和烷氧基硅烷封端的聚醚以稳定产品货架期。通常,烷氧基甲硅烷基封端的有机聚合物(i)作为载体存在于催化剂包中,并且以催化剂包总重量的30重量%至80重量%、或者40重量%至65重量%的量存在于催化剂包中。

[0091] 两组分组合物的催化剂包还含有一种或多种双臂硅烷(ii)。催化剂包的双臂硅烷可由下式定义:



[0093] 其中R⁴为C₁₋₁₀烷基基团,Y¹为含有1至8个碳的烷基基团,Q为含有带有孤对电子的杂原子的化学基团,或者胺或脲;每个x为1至6的整数,t为0或1;每个m独立地为1、2或3,或者2或3,在另一个替代方案中,m=3。

[0094] 在一个替代方案中,Q为仲胺,并且每个x为2至4。

[0095] 双臂硅烷(ii)的示例包括:双(三烷氧基甲硅烷基烷基)胺、双(二烷氧基烷基甲硅烷基烷基)胺、

[0096] • 双(三烷氧基甲硅烷基烷基)N-烷基胺、双(二烷氧基烷基甲硅烷基烷基)N-烷基胺以及

[0097] • 双(三烷氧基甲硅烷基烷基)脲和双(二烷氧基烷基甲硅烷基烷基)脲。

[0098] 具体的合适的示例包括示例性双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、

[0099] 双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺、双(4-三甲氧基甲硅烷基丁基)胺、

[0100] 双(4-三乙氧基甲硅烷基丁基)胺、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)N-甲胺、

[0101] 双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)N-甲胺、双(4-三甲氧基甲硅烷基丁基)N-甲胺、

[0102] 双(4-三乙氧基甲硅烷基丁基)N-甲胺、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)脲、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)脲、双(4-三甲氧基甲硅烷基丁基)脲、双(4-三乙氧基甲硅烷基丁基)脲、

[0103] 双(3-二甲氧基甲基甲硅烷基丙基)胺、双(3-二乙氧基甲基甲硅烷基丙基)胺、

- [0104] 双(4-二甲氧基甲基甲硅烷基丁基)胺、双(4-二乙氧基甲基甲硅烷基丁基)胺、
 [0105] 双(3-二甲氧基甲基甲硅烷基丙基)N-甲胺、
 [0106] 双(3-二乙氧基甲基甲硅烷基丙基)N-甲胺、
 [0107] 双(4-二甲氧基甲基甲硅烷基丁基)N-甲胺、
 [0108] 双(4-二乙氧基甲基甲硅烷基丁基)N-甲胺、双(3-二甲氧基甲基甲硅烷基丙基)脲、
 [0109] 双(3-二乙氧基甲基甲硅烷基丙基)脲、双(4-二甲氧基甲基甲硅烷基丁基)脲、
 [0110] 双(4-二乙氧基甲基甲硅烷基丁基)脲、双(3-二甲氧基乙基甲硅烷基丙基)胺、
 [0111] 双(3-二乙氧基乙基甲硅烷基丙基)胺、双(4-二甲氧基乙基甲硅烷基丁基)胺、
 [0112] 双(4-二乙氧基乙基甲硅烷基丁基)胺、双(3-二甲氧基乙基甲硅烷基丙基)N-甲胺、
 [0113] 双(3-二乙氧基乙基甲硅烷基丙基)N-甲胺、
 [0114] 双(4-二甲氧基乙基甲硅烷基丁基)N-甲胺、
 [0115] 双(4-二乙氧基乙基甲硅烷基丁基)N-甲胺、双(3-二甲氧基乙基甲硅烷基丙基)脲、
 [0116] 双(3-二乙氧基乙基甲硅烷基丙基)脲、双(4-二甲氧基乙基甲硅烷基丁基)脲和/或

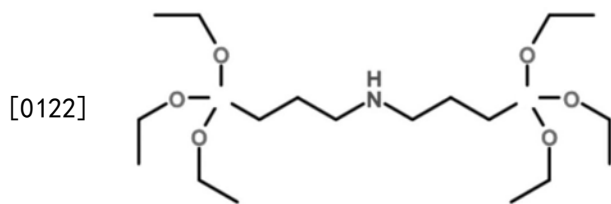
[0117] 双(4-二乙氧基乙基甲硅烷基丁基)脲。

[0118] 在另一个替代方案中,双臂硅烷具有下式:

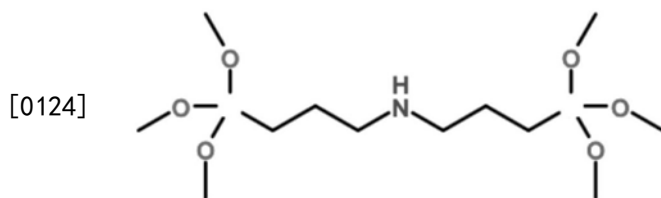


[0120] 在这种情况下,双臂硅烷可选自双(三烷氧基甲硅烷基烷基)胺,诸如双(3-三丙氧基甲硅烷基丙基)胺、双(3-甲基二乙氧基甲硅烷基丙基)胺、双(3-甲基二甲氧基甲硅烷基丙基)胺,以及

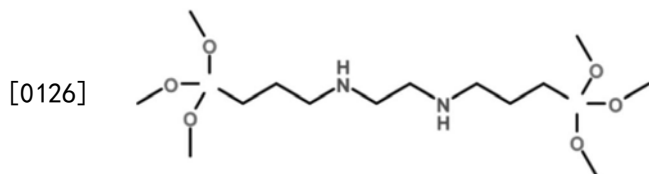
[0121] 双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺



[0123] 或双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺。



[0125] 另选地,双臂硅烷可为双(三烷氧基甲硅烷基烷基)亚烷基二胺,诸如N,N'-双((3-三甲氧基甲硅烷基)丙基)乙二胺。



[0127] 双臂硅烷(ii)与催化剂包中的聚二烷基硅氧烷(i)相容。

[0128] 本文类型的两部分组合物提供快速深固化,因此粘附促进剂是此类组合物中的基本成分以确保固化速度以及(当然)对待施加组合物的基板表面的粘附性。双臂硅烷(ii)可以5重量%至50重量%、或者10重量%至30重量%的量存在于催化剂包中。双臂硅烷(ii)可用作交联剂以及粘附促进剂,因此不提供附加的交联剂作为基本成分。然而,在认为合适的情况下可提供附加的交联剂。

[0129] 非双臂粘附促进剂(iii)

[0130] 可任选地掺入本文所述的两组分湿固化有机硅组合物的催化剂包中的非双臂粘附促进剂(v)的示例包括烷氧基硅烷,诸如(乙二胺丙基)三甲氧基硅烷、氨基烷基烷氧基硅烷(例如 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷或 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷)、环氧基烷基烷氧基硅烷(例如3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷和缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷)、巯基-烷基烷氧基硅烷,以及乙二胺与甲硅烷基丙烯酸酯的反应产物。还可以使用含有硅基团的异氰脲酸酯,诸如1,3,5-三(三烷氧基甲硅烷基烷基)异氰脲酸酯。另外的合适的粘附促进剂(v)为环氧基烷基烷氧基硅烷(诸如3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷)与氨基取代的烷氧基硅烷(诸如3-氨基丙基三甲氧基硅烷)和任选地与烷基烷氧基硅烷(诸如甲基三甲氧基硅烷)的反应产物。通常,这些粘附促进剂以在非双臂粘附促进剂(iii)的1重量%至25重量%、或者催化剂包的2重量%至20重量%的范围存在,以增强与双臂硅烷(ii)结合的粘附性。

[0131] 催化剂(iv)

[0132] 催化剂包中的第四种基本成分是合适的基于锡的缩合催化剂(iv),其在将基础组分和催化剂包组分混合在一起之后用作固化反应的催化剂。示例包括三氟甲磺酸锡、有机锡金属催化剂(诸如酒石酸三乙基锡、辛酸锡、油酸锡、萘酸锡、三-2-乙基己酸丁基锡、丁酸锡、三辛二酸羧甲氧甲酰基苯基锡(carbomethoxyphenyl tin trisuberate)、三蜡酸异丁基锡,以及二有机锡盐,尤其是二羧酸二有机锡化合物,诸如二月桂酸二丁基锡、二丁酸二甲基锡、二甲醇二丁基锡、二乙酸二丁基锡、双新癸酸二甲基锡、二苯甲酸二丁基锡、辛酸亚锡、二新癸酸二甲基锡(DMTDN)和二辛酸二丁基锡。锡催化剂可以催化剂包的0.01重量%至3重量%;或者0.1重量%至0.5重量%的量存在。

[0133] 催化剂包还可包括交联剂(v)、颜料(vi)和填料(vii)中的一种或多种。

[0134] 交联剂(v)

[0135] 如果需要,任何合适的交联剂均可用作交联剂(v)。当存在时,如上文所述的可固化组合物中的交联剂(v)可为一种或多种硅烷或硅氧烷,其含有硅键合的能水解基团诸如酰氧基基团(例如乙酰氧基、辛酰氧基和苯甲酰氧基基团);酮肟基基团(例如二甲基酮肟基和异丁基酮肟基);烷氧基基团(例如甲氧基、乙氧基、异丁氧基和丙氧基)和烯氧基基团(例如异丙烯氧基和1-乙基-2-甲基乙烯氧基)。

[0136] 就基于硅氧烷的交联剂(v)而言,当存在于催化剂包中时,分子结构可为直链的、

支链的或环状的。

[0137] 当存在时,催化剂包的每分子交联剂(v)优选地具有至少三个或四个硅键合的可缩合(优选地羟基和/或能水解)基团,这些基团与基础组分中的硅氧烷聚合物(a)的可缩合基团反应。当催化剂包的交联剂(v)为硅烷并且当每分子硅烷具有三个硅键合的能水解基团时,第四基团合适地为非能水解硅键合的有机基团。这些硅键合的有机基团合适地为任选地被卤素(诸如氟和氯)取代的烃基基团。此类第四个基团的示例包括烷基基团(例如甲基、乙基、丙基和丁基);环烷基基团(例如环戊基和环己基);烯基基团(例如乙烯基和烯丙基);芳基基团(例如苯基和甲苯基);芳烷基基团(例如2-苯乙基)和通过用卤素替代前述有机基团中的所有或部分的氢而获得的基团。然而优选地,第四个硅键合的有机基团为甲基。

[0138] 可用作交联剂的硅烷和硅氧烷包括双(三甲氧基甲硅烷基)己烷、1,2-双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷、烷基三烷氧基硅烷(诸如甲基三甲氧基硅烷(MTM)和甲基三乙氧基硅烷)、烯基三烷氧基硅烷(诸如乙烯基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷)、异丁基三甲氧基硅烷(iBTM)。其它合适的硅烷包括乙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、烷氧基三肟基硅烷、烯基三肟基硅烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、二丁氧基二乙酰氧基硅烷、苯基-三丙酰氧基硅烷、甲基三(甲基乙基酮肟基)硅烷、乙烯基-三-甲基乙基酮肟基)硅烷、甲基三(甲基乙基酮肟基)硅烷、甲基三(异丙烯氧基)硅烷、乙烯基三(异丙烯氧基)硅烷、聚硅酸乙酯、正硅酸正丙酯、正硅酸乙酯、二甲基四乙酰氧基二硅氧烷。所使用的交联剂也可包含上述中的两种或更多种的任何组合。例如,催化剂包可包含1重量%至30重量%、或者5重量%至25重量%的交联剂(iii)。

[0139] 颜料(vi)

[0140] 根据需要利用颜料使该组合物着色。并可利用提供其与该组合物相容的任何合适的颜料。在两部分组合物中,颜料和/或有色(非白色)填料例如炭黑可用于催化剂包中以将最终密封剂产品着色。当存在时,炭黑将同时用作填料和着色剂。

[0141] 填料(vii)

[0142] 如果认为合适/当认为合适时,也可在催化剂包中使用基础组分中所用的填料中的一种。优选的是二氧化硅,例如热解法二氧化硅和/或碳酸钙。填料(vii)可取决于组合物的两部分的混合比,以0重量%至50重量%的量存在于催化剂包中。

[0143] 如果需要,可使用其他添加剂。其他添加剂可包括热稳定剂、阻燃剂、UV稳定剂、固化改性剂、导电填料、导热填料、杀真菌剂和/或杀生物剂等等。

[0144] 杀生物剂

[0145] 如果需要,可在该组合物中另外利用杀生物剂。术语“杀生物剂”意在包括杀细菌剂、杀真菌剂和除藻剂等。出于示例的目的,如本文所述的组合物中可利用的可用杀生物剂的合适的示例包括:

[0146] 氨基甲酸酯,诸如甲基-N-苯并咪唑-2-基氨基甲酸酯(多菌灵)和其他合适的氨基甲酸酯;10,10'-氧代双吩噻砒;2-(4-噻唑基)-苯并咪唑;

[0147] N-(氟二氯甲硫基)邻苯二甲酰亚胺;二碘甲基对甲苯基砒,如果适合的话可组合UV稳定剂,诸如2,6-二(叔丁基)-对甲酚;3-碘代-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯(IPBC);2-吡啶硫醇-1-氧锌;三唑化合物异噻唑啉酮,诸如4,5-二氯-2-(正辛基)-4-异噻唑啉-3-酮

(DCOIT)、2-(正辛基)-4-异噻唑啉-3-酮(OIT)和正丁基-1,2-苯并异噻唑啉-3-酮(BBIT)。其他的杀生物剂可包括例如吡啶硫酮锌、1-(4-氯苯基)-4,4-二甲基-3-(1,2,4-三唑-1-基甲基)戊-3-醇和/或1-[[2-(2,4-二氯苯基)-4-丙基-1,3-二氧戊环-2-基]甲基]-1H-1,2,4-三唑。

[0148] 杀真菌剂和/或杀生物剂可合适地以组合物的0重量%至0.3重量%的量存在,并且如果有诸如EP2106418所述需要时,可以包封的形式存在。

[0149] 就两部分组合物而言,基础组分包含:

[0150] • 10重量%至90重量%的硅氧烷聚合物(a);

[0151] • 10重量%至80重量%的增强填料(b);

[0152] • 0重量%至20重量%的非增强填料(c);

[0153] 其中基础组分的总重量%为100重量%

[0154] 并且在催化剂包中:

[0155] • 30重量%至80重量%的烷氧基甲硅烷基封端的有机聚合物(i)作为载体存在于催化剂包中,并且以催化剂包总重量的30重量%至80重量%、或者40重量%至65重量%的量存在于催化剂包中;存在5重量%至50重量%的双臂硅烷(ii)、或者10重量%至30重量%的双臂硅烷(ii);

[0156] • 存在5重量%至25重量%、或者2重量%至20重量%的非双臂粘附促进剂(iii)

[0157] • 存在至3重量%的基于锡的催化剂;或者0.1重量%至0.5重量%的基于锡的催化剂(iv);

[0158] • 存在0重量%至25重量%、或者2重量%至20重量%的交联剂(v);

[0159] 其中催化剂包的总重量%为100重量%。

[0160] 就两部分密封剂组合物而言,将每部分的组分以上文所给出的范围内的量混合在一起,并且然后将基础组分组合物和催化剂包组合物以例如15:1至1:1、或者14:1至5:1、或者14:1至7:1的预定比率混合。如果基础组分:催化剂包的预期混合比为15:1或以上,则通常催化剂包中无需利用填料。然而,如果基础组分:催化剂包的预期混合比小于15:1,则催化剂包中将利用增加量的填料,最多至催化剂包的50重量%(如果预期比率为1:1)。可通过采用任何合适的混合设备混合各成分来制备可湿固化组合物。

[0161] 所得的组合物可用于多种应用中,例如作为电子应用的粘合剂,例如用于LED灯、常规粘结以及用作灌封剂等。其他应用包括涉及涂覆、填缝、模具制造和包封材料的用途。例如,作为用于结构玻璃窗、绝缘玻璃窗、太阳能应用、工业装配中的密封剂和/或作为绝缘玻璃密封剂。其也可用于防风雨。

[0162] 本文还提供了一种绝缘玻璃单元和/或建筑物外立面元件,例如,阴影盒和/或结构玻璃窗单元和/或气体填充绝缘构造面板,该绝缘玻璃单元和/或建筑物外立面元件在每种情况下用从如上所述的有机硅密封剂组合物固化的密封剂密封。

[0163] 如上所述的密封剂组合物作为绝缘玻璃密封剂,例如,用于结构玻璃窗,作为用于LED照明和/或其他电子应用的密封剂和/或作为烘箱中的密封剂和/或作为基板上的结构涂层的用途。

实施例

[0164] 实施例1

[0165] 本文的目的是提供用于LED灯基板的缩合固化粘合剂/密封剂,作为氢化硅烷化固化材料的替代物,以提高基板之间的粘附强度。两部分缩合固化粘合剂/密封剂提供快速深截面固化(在24小时内超过强度的90%),并且具有介于20分钟至120分钟之间的典型阶跃时间、对大多数基板的良好粘附性。它们具有附加的优点,即用于固化此类组合物的锡催化剂不被含有例如硫和磷的其他化学物质灭活。为了适用于LED照明应用,需要将阶跃时间显著降低至介于3分钟至6分钟之间,并且在30分钟内粘附和强度积聚需要足够快。

[0166] 催化剂包组合物提供于表1a中。本发明实施例利用两种基础组合物,在表1b中它们被标识为基础物(1)和基础物(2)。就本实施例而言,利用基础物(1)。

[0167] 表1a

催化剂包	比较 1 (重量%)
三甲氧基甲硅烷基乙烯封端的聚二甲基硅氧烷, 在 25°C下粘度=30,000mPa.s	52.5
2,2,4,4,6,6-六甲基环三硅氮烷	0.5
[0168] 经处理的热解法二氧化硅	3.50
1,6-双(三甲氧基甲硅烷基)己烷	20
氨基丙基三乙氧基硅烷	16
双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺	7
二甲基二新癸酸锡	0.275

[0169] 表1b

基础组分	基础物 1 (重量%)	基础物 2 (重量%)
[0170] 经处理的沉淀碳酸钙	49.5	50
羟基二甲基封端的聚二甲基硅氧烷, 在 25°C下粘度为 4000mPa.s	50.5	50

[0171] 使用 Brookfield® 锥板粘度计 (RV DIII), 使用锥板 CP-41, 在 1rpm 或 5rpm 下测定催化剂包随时间变化的粘度。除非另外指明, 否则在 25°C 下进行测量。在室温下老化的样品随时间变化的结果提供于表 1c 中, 并且在 50°C 的温度下老化后的样品随时间变化的结果提供于表 1d 中。

[0172] 表1c

	新的	在室温下老化 3 个月	在室温下老化 5 个月
[0173] 外观	OK	OK	储存在玻璃瓶中的板材 (Pates material) 在储存 4 个月后示出一些裂纹
使用锥板 CP-41 在 1rpm 下的粘度 (mPa.s)	14150	6779	4617
使用锥板 CP-41 在 5rpm 下的粘度 (mPa.s)	8802	3390	1611

[0174] 表1d

	新的	在 50°C下 老化 2 周	在 50°C下 老化 4 周	在 50°C下 老化 6 周	在 50°C下 老化 8 周
[0175] 使用锥板 CP-41 在 1rpm 下保持 3 分钟时的粘度 (mPa.s)	14150	8449	5796	4814	5207
使用锥板 CP-41 在 5rpm 下保持 3 分钟时的粘度 (mPa.s)	8802	3910	2299	1709	1709

[0176] 阶跃时间

[0177] 在表1d中所标识的每个时间段之后,将所分析的催化剂包与上表1b的基础物(1)混合,并且测定阶跃时间,并且在下表1e中提供值。

[0178] 通过以规则的时间间隔(通常2-3分钟)使刮刀轻轻地接触固化组合物的表面来测量阶跃时间。随着固化进行,涂层获得粘度和弹性。当粘度和弹性两者足够高时,涂层“脱离”刮刀。将在浇注涂层和第一次观察到脱离效应之间所经过的时间记录为阶跃时间。该值具有实际重要性,因为它提供关于涂层工作时间的指示。工作时间被定义为在材料达到足够高粘度的状态(这阻止其被适当地处理和加工)之前涂覆器能够涂覆材料的时间。使用阶跃时间作为工作时间的粗略估计。在这种情况下,将基础物2与催化剂包混合以测量阶跃时间。

[0179] 表1e

	新的	在 50°C下老 化 2 周	在 50°C下老 化 4 周	在 50°C下老 化 6 周	在 50°C下老 化 8 周
[0180] 阶跃时间 (分钟)	5.5'	7.08	7.17	6.83	6.5

[0181] 在实施例1中已发现,虽然加入更高含量的伯氨基硅烷和双(3-三甲氧基甲基硅烷基丙基)胺粘附促进剂肯定增强阶跃时间,但是会遇到其他问题,即所用的高含量的粘附促进剂导致催化剂包中的硅氧烷聚合物载体不稳定,从而导致催化剂包的粘度显著降低,即贮存稳定性差。

[0182] 实施例2

[0183] 在本实施例中,将如上文所述的两个催化剂包实施例1和实施例2的稳定性与根据本发明的现有技术非反应性有机硅载体材料的稳定性进行比较。所用催化剂包的组成提供于表2a中。所用的有机硅聚醚为如上文所述以三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基甲基聚醚硅氧烷的形式的耙型共聚物。聚醚侧链为-OH封端的(丙基(聚(EO)(PO)))链。有机硅聚醚由18重量%的硅氧烷基团、35重量%氧乙烯单元和46重量%的氧丙烯基团组成,并且具有27900(GPC)的重均分子量(Mw)和在25°C下为2305cSt的粘度,所述粘度基于ASTM D-445通过使用“重力流”测量固定体积的样品穿过经校准玻璃毛细管所需的时间来确定。

[0184] 表2a

	实施例 1 (重量%)	实施例 2 (重量%)	比较 2 (重量%)
有机硅聚醚	59.2	57.7	
三甲基封端的聚二甲基硅氧烷, 在 25°C 下粘度为 60,000mPa.s			60.70
[0185] 2,2,4,4,6,6-六甲基环三硅氮烷	0	1.5	0.50
经处理的热解法二氧化硅	3.5	3.5	3.50
1,6-双(三甲氧基甲硅烷基)己烷	14	14	14.00
氨基丙基三乙氧基硅烷	16	16	16.00
双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺	7	7	5.00
二甲基二新癸酸锡	0.3	0.3	0.30
	100.00	100.00	100.00

[0186] 催化剂包制备

[0187] 实施例1的催化剂包通过将有机硅聚醚和二氧化硅混入基础制剂中, 并且然后在真空下将所得的基础制剂加热至大约110°C以除去水分并持续大约1小时来制备。然后使所得的“无水”基础物冷却至约30°C, 并引入剩余成分并充分混合。

[0188] 实施例2的催化剂包通过首先将有机硅聚醚与六甲基环三硅氮烷(用于与有机硅聚醚所含的水分反应)混合, 之后与二氧化硅混合以制备基础制剂来制备。然后将基础制剂在真空下加热至大约110°C以除去水分并持续大约1小时。然后使所得的“无水”基础物冷却至约30°C, 并引入剩余成分并充分混合。

[0189] 除非另外指明, 否则使用Brookfield®锥板粘度计(RV DIII), 使用锥板CP-41, 在5rpm下测定催化剂包随时间变化的粘度。除非另外指明, 否则在25°C下进行测量。在室温下老化的样品随时间变化的结果以及在50°C的温度下老化后的样品随时间变化的结果提供于表2b中。

[0190] 表2b

	粘度 实施例 1 (mPa.s)	粘度 实施例 2 (mPa.s)	粘度 比较 3 (mPa.s)
[0191] 在室温(RT)下新的	1965	2201	36742 (在 1rpm 下测量, 因为如果在 5rpm 下测量, 则粘度将超出测量范围)
			17349
			11258
[0192] 在 RT 下老化 4 个月	1120	963	
在 50°C 下老化 1 周			6464
在 50°C 下老化 2 周	2220	884	6307
在 50°C 下老化 4 周	2869	844	2731
在 50°C 下老化 8 周	844	805	

[0193] 应当理解, 使用实施例1和实施例2作为催化剂包的组合物, 在室温和高温老化之后保持了随时间推移相当恒定的粘度测量值。考虑到这些结果, 使用凝胶渗透色谱法测定组合物中作为不同聚合物载体的聚醚和硅氧烷的重均分子量值。结果示于表2c中。

[0194] 表2c

[0195]	实施例1Mw	实施例2Mw	比较3Mw
新的	29704	29808	107164
在RT下老化1个月			82176
在RT下老化4个月	29018	30383	
在50°C下老化1周			67179
在50°C下老化2周	29221	29349	47704
在50°C下老化4周	29257	30056	36546
在50°C下老化6周	29037	29996	
在50°C下老化8周	29523	29439	

[0196] 这些结果支持表2b中的结果,即虽然实施例1和实施例2有机硅聚醚聚合物在老化期间保持其重均分子量,但硅氧烷降解,导致粘度显著降低,这示出催化剂包缺乏稳定性。

[0197] 在下表中,通过测定如下所述搭接剪切拉伸强度和破坏类型(粘合/内聚)来评估对基板表面的粘附性。

[0198] 搭接剪切拉伸强度

[0199] 将催化剂包在室温下老化7天。然后以10:1的比率将基础组分和催化剂包混合,并且在层压设备中将预定量的组合物样品施加到预先清洁的第一基板表面上。将第二基板放置在已施加到第一基板的组合物之上,以获得预先设定尺寸的搭接。将两个基板压缩并且除去多余的组合物。将样品在80°C的温度下固化30分钟的时间,然后通过以5.1cm/min的速率剪切而不是剥离(180°牵拉)拉开来测定搭接剪切拉伸强度。

[0200] 粘合/内聚破坏

[0201] 粘合破坏(AF)是指样品从基板表面干净地分离(剥离)的情况。当涂层本身断裂而不与基板表面分离时,观察到内聚破坏(CF)。在大多数情况下,在先前拉开的层合物上观察到内聚破坏。在一些情况下,观察到混合破坏模式:即,一些区域剥离(即,AF),而一些区域保持覆盖有涂层(即,CF)。在此类情况下,记录显示CF的比例(%CF)(记住%CF+%AF=100%)。在本实施例中,将催化剂包与基础物1混合。

[0202] 表3b

	实施例 1	实施例 2
阶跃时间 (分钟)	3	3
搭接剪切拉伸强度 (在玻璃/玻璃界面处积聚的粘附力) (kPa)	1053	688
玻璃上的内聚破坏(%)	77	87
搭接剪切拉伸强度 (在玻璃/PBT 界面处积聚的粘附力) (KPa)	844	907
玻璃上的内聚破坏(%)	100	90
PBT 上的内聚破坏(%)	10	27
搭接剪切拉伸强度 (在玻璃/铝界面处积聚的粘附力), (KPa)	1674	1320
玻璃上的内聚破坏(%)	100	83
铝上的内聚破坏(%)	100	100

[0203]

[0204] 为免生疑问, PBT 为聚对苯二甲酸丁二醇酯。用 PBT 进行的粘附力测试给出明显低的结果, 但这些结果对于未处理的 PBT 是标准, 并且不对活化 PBT 重复实验。