

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09D183/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410068207.9

[43] 公开日 2005年3月23日

[11] 公开号 CN 1597819A

[22] 申请日 2004.8.23

[21] 申请号 200410068207.9

[30] 优先权

[32] 2003.8.21 [33] DE [31] 10338478.2

[71] 申请人 瓦克化学有限公司

地址 联邦德国慕尼黑

[72] 发明人 阿明·费恩 菲利普·米勒

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 过晓东

权利要求书6页 说明书24页

[54] 发明名称 自粘性加成-交联硅氧烷组合物

[57] 摘要

本发明提供自粘性加成-交联硅氧烷组合物、加成-交联硅氧烷弹性体、以及它们的制造方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种加成-交联硅氧烷组合物, 其包括至少一种有机聚硅氧烷、至少一种有机氢聚硅氧烷、以及至少一种氢化硅烷化催化剂, 其特征还在于还包括至少两种粘合促进剂。

2. 一种加成-交联硅氧烷组合物, 其包括:

(A) 包括以下通式(I)单元的有机聚硅氧烷:



其中

R^1 是羟基或具有 1 至 20 个碳原子的单价的、未经取代或经卤素取代的烃基, 其不含有脂族不饱和基, 并且其中单个碳原子可已经由氧、氮、硫或磷原子替代,

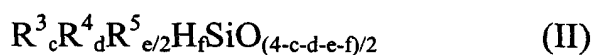
R^2 是具有 1 至 10 个碳原子的单价的、脂族不饱和的、未经取代或经卤素取代的烃基, 其中单个碳原子可已经由氧、氮、硫或磷原子替代,

a 是 0、1、2 或 3, 以及

b 是 0、1、2 或 3,

条件是 $(a+b)$ 的和 ≤ 3 , 每个分子具有平均至少两个脂族不饱和基 R^2 , 以及 25°C 温度下测定的有机聚硅氧烷(A)的粘度为 0.001—40000 帕斯卡·秒。

(B) 包括以下通式(II)单元的有机氢聚硅氧烷:



其中

R^3 是具有 1 至 20 个碳原子的单价脂族饱和烃基,

R^4 是(a)具有 6 至 15 个碳原子的单价的、未经取代或经卤素取代的烃基, 其包括至少一个芳族 C_6 环, 或

(b)具有 2 至 20 个碳原子的单价、未经取代或经卤素取代的饱和烃基，其中单个碳原子可已经氧、氮、硫或磷原子替代，

R^5 是具有 6 至 20 个碳原子的二价的、未经取代或经卤素取代的烃基，其中单个碳原子可已经由氧、氮、硫或磷原子替代，该烃基的两侧是硅键结的，

c 是 0、1、2 或 3，

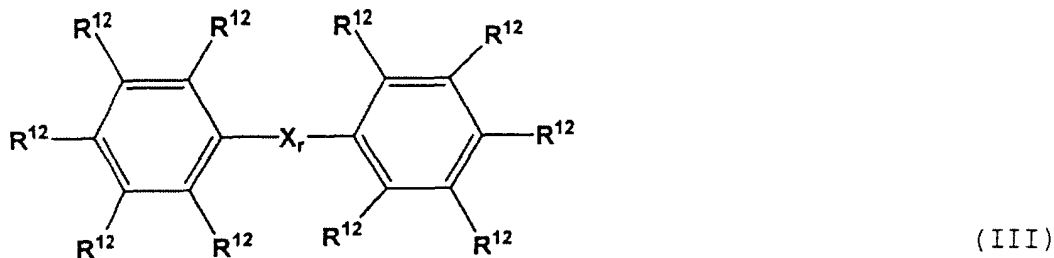
d 是 0、1、2 或 3，

e 是 0、1、2 或 3，及

f 是 0、1、2 或 3，

条件是(c+d+2e+f)的和 ≤ 3 ，该有机氢聚硅氧烷(B)平均每个分子含有至少 3 个 SiH 基，并且 25°C 测定的有机氢聚硅氧烷(B)的粘度为 0.0005—100 帕斯卡·秒，

(C) 至少一种通式(III)的粘合促进剂：



其中

R^{12} 是氢原子、羟基、卤原子、烷基、烯基、烷氧基、烯氧基或芳基，或是含有烯基、烷氧基、缩水甘油基、羰基、羰基氧基、甲硅烷基氧基或烷氧基甲硅烷基的单价有机基，至少一个 R^{12} 基是烯基或含有烯基的单价有机基，及

X 是 $-(R^{13}-)C(-R^{13})-$ ， $-(O=)S(=O)-$ ， $-(O=)S-$ ， $-C(=O)-$ ， $-O-(CH_3-)Si(-CH_3)-O-$ ， $-(CH_2)_5-$ 或 $-O-$ ，

其中

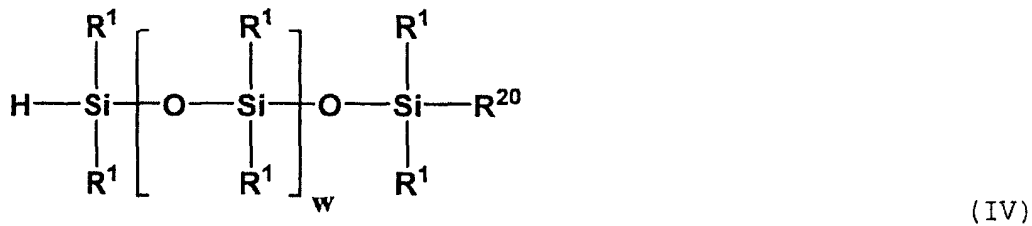
R^{13} 是氢原子、卤原子或经取代或未经取代的烷基、芳基、烯基

或炔基,

s 是至少为 2 的正数, 以及

r 是 0 或 1,

(D) 至少一种以下通式(IV)的粘合促进剂:



其中 R^1 与上述定义相同,

R^{20} 是羟基或氢原子, 及

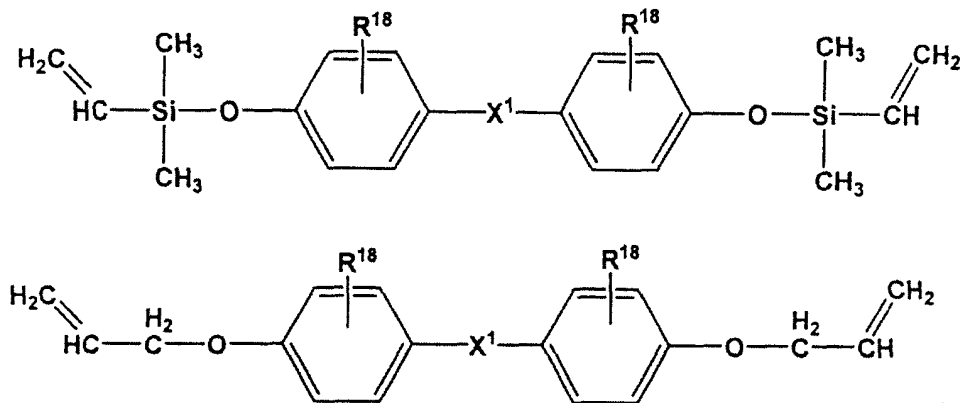
w 是零或正整数,

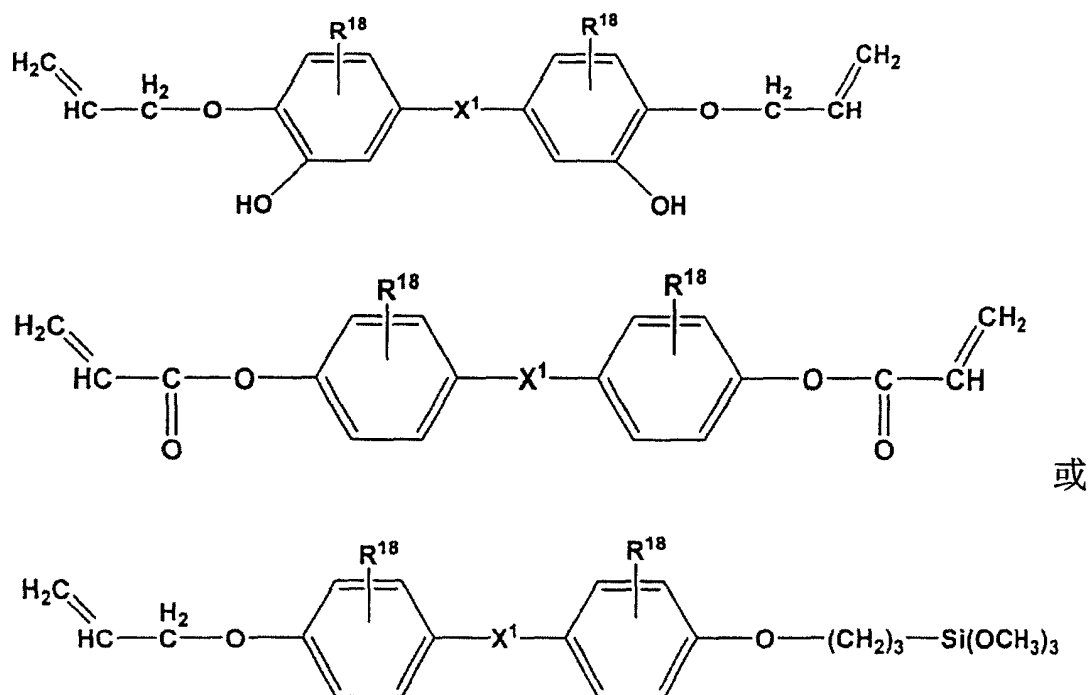
条件是 $w \leq 250$ 及在 25°C 测定的粘合促进剂(D)的粘度为 0.0005 — 2000 毫帕斯卡·秒,

以及

(E) 至少一种氢化硅烷化催化剂。

3、如权利要求 1 或 2 的硅氧烷组合物, 其中所述通式(III)的粘合促进剂(C)是:





其中

X^1 是 -O-、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)-$ 或 $-\text{O}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}-$ ，及

R^{18} 总是独立地为氢原子、乙烯基或烯丙基。

4. 如权利要求 1-3 之一的硅氧烷组合物，其可还包括至少一种加强性填料(F)、至少一种抑制剂(G)、及其他添加剂(H)。

5. 如权利要求 1-4 之一的硅氧烷组合物，其中所述有机氢聚硅氧烷(B)每个分子含有 5-40 个 SiH 基，且在 25°C 测量的粘度为 0.002-1 帕斯卡·秒。

6. 如权利要求 1-5 之一的硅氧烷组合物，其中所述有机氢聚硅氧烷(B)含有苯基作为 R^4 基。

7. 如权利要求 1—6 之一的硅氧烷组合物, 其中所述粘合促进剂 (D)选自以下组中: $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O})_n-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, $n=5$ 、6、8、10 或 12, $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-(\text{Si}(\text{Ph})(\text{CH}_3)-\text{O})-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O})_5-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 及 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-(\text{Si}(\text{Ph})(\text{CH}_3)-\text{O})_3-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O})_8-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 。

8. 如权利要求 1—7 之一的硅氧烷组合物, 其中该组合物是由两种成分(i)及(ii)组成, 成分(i)包括组分(A)、(B)、及(D)以及任选(C), 成分(ii)包括组分(A)及任选(C)或(D), 条件是(C)不可同时存在于该两种成分内, 但必须至少存在于成分(i)及(ii)之一内。

9. 一种加成-交联硅氧烷弹性体, 其由至少一种权利要求 1—7 之一的加成-交联硅氧烷组合物制得。

10. 如权利要求 1—7 之一的自粘性加成-交联硅氧烷组合物的调配方法, 其包括: 依照任何顺序, 混合成分(A)、(B)、(C)、(D)及(E), 以及任选的(F)、(H)或(G)。

11. 一种用于交联自粘性加成-交联硅氧烷组合物的方法, 其包括通过加热权利要求 1—7 至少之一的加成-交联硅氧烷组合物来交联。

12. 一种使自粘性加成-交联硅氧烷组合物接合至至少一种底材的方法, 其包括: 将权利要求 1—7 至少之一的加成-交联硅氧烷组合物涂敷在底材上并实施加热。

13. 一种复合材料，其包括权利要求 1—7 至少之一的自粘性加成-交联硅氧烷组合物及至少一种底材。

14. 如权利要求 1—5 之一的自粘性加成-交联硅氧烷组合物用于通过涂覆、粘接或熔铸制备复合材料，用于制造模制品，以及用于包覆及用于粘接电机及电子元件的用途。

自粘性加成-交联硅氧烷组合物

技术领域

本发明涉及自粘性加成-交联硅氧烷组合物，涉及加成-交联硅氧烷弹性体，以及其制备方法。

背景技术

众所周知，加成-交联硅氧烷弹性体对许多底材(例如：塑料、金属或玻璃)的粘合性甚低。例如，若将加成-交联硅氧烷弹性体组合物涂敷在底材上，随后交联，所得硅氧烷弹性体施以低拉力通常即可毫无问题地将其自该底材表面移除。诚然，在许多情况下，可观察到硅氧烷弹性体自底材自然脱离。但，因在许多应用场合，硅氧烷弹性体对底材的牢固及持久粘合性特别重要，为获得底材与硅氧烷弹性体间的牢固粘合，曾建议过许多特别措施。

原则上，在涂敷加成-交联硅氧烷弹性体组合物之前，以适当的方式改变底材或底材表面的化学和/或物理性质，可增加硅氧烷弹性体与底材间所形成的组件粘合性。例如，通过用粘合促进剂添加剂(称为底剂)预处理底材表面、等离子体处理底材表面、将特别添加剂混入底材、特意修改底材形态或增加表面粗糙度均可达成此目的。这些措施的缺点包括：需要更多加工步骤或需要对底材性质提出特别要求。

特意修改该加成-交联硅氧烷弹性体组合物的化学和/或物理性质更可增加硅氧烷弹性体与底材间所形成组件的粘合性。许多粘合促进添加剂已经公开，当将这些添加剂混入未交联硅氧烷组合物内，旨在使所制硅氧烷弹性体对各种底材具有自粘作用。例如，EP0875536A2

的欧洲公开说明书中曾公开环氧-官能烷氧基硅烷和/或烷氧基硅氧烷粘合促进剂。US4,257,936 中曾公开丙烯酰基三烷氧基硅烷与环型氢聚硅氧烷的加成生成物具有粘合促进剂的作用。US4,011,247 中曾公开氢聚硅氧烷的环氧加成生成物。而 US3,510,001 中曾公开异氰酸三烷基酯的烷氧基硅烷加成生成物。US5,312,855 公开具有 SiH 基及烷氧基甲硅烷基或缩水甘油基的硅氧烷化合物结合具有 2 个或多个烯丙基酯基的有机化合物作为粘合促进剂。

US5,438,094 中曾公开了自粘性加成-交联硅氧烷组合物。这些组合物包括特定有机氢聚硅氧烷作为交联剂及每个分子具有至少一个脂族不饱和基及两个亚苯基骨架的化合物作为粘合促进剂。

所申请专利的有机氢硅氧烷具有通式(1)、(2)或(3):



在式(1)、(2)及(3)中, R 基是经取代或未经取代的单价烃基, 1 是 3 或 4, 且 n 是至少为 3 的整数。

相反, US5,438,094 中曾公开非发明的具有通式(4)的有机聚硅氧烷成分:



在某些情况下, 这些利用所述粘合添加剂的现有技术自粘性加成-交联硅氧烷橡胶组合物对金属类及若干有机树脂及塑料的粘合作用有所改进。但, 其缺点是: 这些自粘性加成-交联硅氧烷橡胶尤其对问题性塑料(例如: 尼龙树脂、聚碳酸酯树脂及丙烯酸树脂)以及金属的粘合作用并未获得改进。

发明内容

本发明的目的是克服现有技术的缺点, 并且尤其改进对各种塑料

如：尼龙树脂、聚碳酸酯树脂及丙烯酸树脂以及金属的粘合作用。

惊奇地发现：利用本发明硅氧烷组合物所制自粘性硅氧烷橡胶组合物，不仅对各种金属而且对不同有机塑料的粘合作用均极优良。尤其对通常认作问题性塑料的塑料(例如：尼龙树脂、聚碳酸酯树脂及丙烯酸树脂)的粘合作用亦甚佳。

所以本发明提供加成-交联硅氧烷组合物，其包括至少一种有机聚硅氧烷、至少一种有机氢聚硅氧烷、以及至少一种氢化硅烷化催化剂，另外包括至少两种粘合促进剂。

优选的加成-交联硅氧烷组合物包括：

(A)包括通式(I)单元的有机聚硅氧烷：



其中

R^1 是羟基或具有 1 至 20 个碳原子的单价的、未经取代或经卤素取代的烃基，其不含有脂族不饱和基，并且其中单个碳原子可已经由氧、氮、硫或磷原子替代，

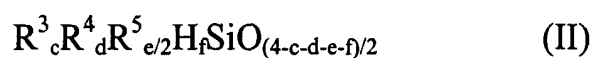
R^2 是具有 1 至 10 个碳原子的单价的、脂族不饱和、未经取代或经卤素取代的烃基，其中单个碳原子可已经由氧、氮、硫或磷原子替代，

a 是 0、1、2 或 3，以及

b 是 0、1、2 或 3，

条件是(a+b)的和 ≤ 3 ，每个分子具有平均至少两个脂族不饱和基 R^2 ，以及 25°C 温度下所测有机聚硅氧烷(A)的粘度为 0.001 至 40,000 帕斯卡·秒。

(B)包括具有通式(II)单元的有机氢聚硅氧烷：



其中

R^3 是具有 1 至 20 个碳原子的单价脂族饱和烃基，

R^4 是(a)具有 6 至 15 个碳原子的单价、未经取代或经卤素取代的烃基,其包括至少一个芳烃 C_6 环,或(b)具有 2 至 20 个碳原子的单价、未经取代或经卤素取代的饱和烃基,其中单个碳原子可已经氧、氮、硫或磷原子替代,

R^5 是具有 6 至 20 个碳原子的两价、未经取代或经卤素取代的烃基,其中单个碳原子可已经由氧、氮、硫或磷原子替代,该基的两侧是硅键结的,

c 是 0、1、2 或 3,

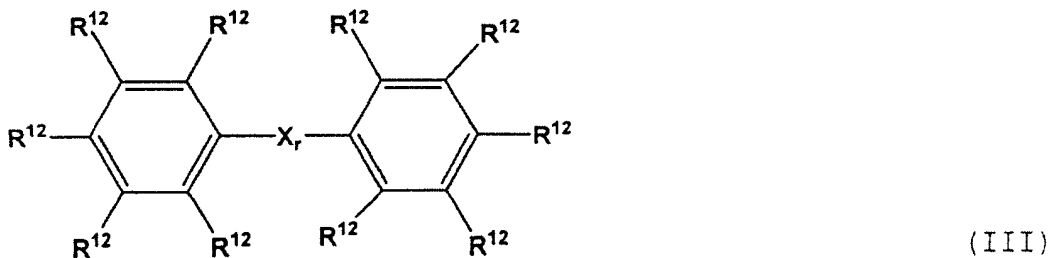
d 是 0、1、2 或 3,

e 是 0、1、2 或 3, 及

f 是 0、1、2 或 3,

条件是(c+d+2e+f)的和 ≤ 3 , 该有机氢聚硅氧烷(B)每个分子含有至少 3 个 SiH 基, 并且 25°C 温度下所测有机氢聚硅氧烷(B)的粘度为 0.0005 至 100 帕斯卡·秒,

(C)至少一个具有通式(III)的粘合促进剂:



其中

R^{12} 是氢原子、羟基、卤原子、烷基、烯基、烷氧基、烯氧基或芳基,或是含有烯基、烷氧基、缩水甘油基、羰基、羰基氧基、甲硅烷基氧基或烷氧基甲硅烷基、至少一个 R^{12} 基是烯基或含有烯基的单价有机基, 及

X 是 $-(R^{13}-)C(-R^{13})-$, $-(O=)S(=O)-$, $-(O=)S-$, $-C(=O)-$, $-O-(CH_3-)Si(-CH_3)-O-$, $-(CH_2)_5$ 及 $-O-$

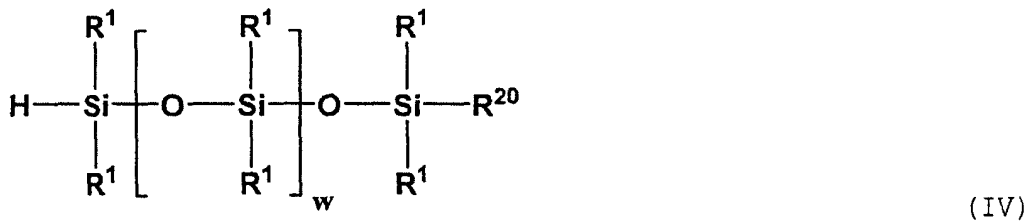
其中

R^{13} 是氢原子、卤原子或经取代或未经取代的烷基、芳基、烯基或炔基,

s 是至少为 2 的正数, 以及

r 是 0 或 1,

(D)至少一种以下通式(IV)的粘合促进剂:



其中 R^1 是与上述定义相同,

R^{20} 是羟基或氢原子, 及

w 是零或正数,

条件是 $w \leq 250$ 及 25°C 温度下所测粘合促进剂(D)的粘度为 0.0005 至 2000 毫帕斯卡·秒,

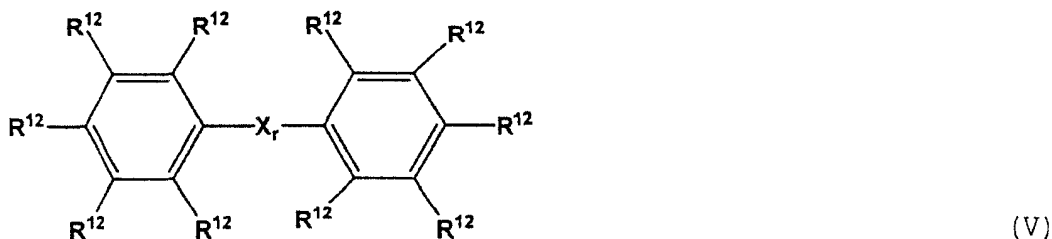
及

(E)至少一种氢化硅烷化催化剂。

只有经由通式(III)的粘合促进剂及通式(IV)的粘合促进剂的发明性增效效果才可获得优异的粘合作用。

胜过现有技术的优点是: 一方面对问题性塑料(特别是聚碳酸酯)的粘合作用得到改进。甚至在粘合性组件与水接触后的粘合作用亦尤其得到改进。

粘合促进剂(C)是每个分子具有至少一个脂族不饱和基及两个苯骨架的化合物。结合粘合催化剂(D), 粘合促进剂(C)进一步提高还包括成分(A)及(B)的组合物的粘合作用, 所以该组合物变得胶粘。粘合促进剂(C)最好含有脂族型不饱和基(例如: 烯基及对-亚苯基骨架)。粘合促进剂(C)通常具有通式(III), 优选具有以下通式(V)。



在通式(III)中, R^{12} 总是独立地为氢原子、羟基、卤原子、烷基、烯基、烷氧基、烯氧基或芳基, 或者是含有烯基、烷氧基、缩水甘油基、羰基、羰氧基、甲硅烷基氧基或烷氧基甲硅烷基的单价有机基。优选至少一个(最好 1 至 4 个) R^{12} 基是烯基或含有烯基的单价有机基。

X 优选自以下组中: $-(R^{13}-)C(-R^{13})-$ 、 $-(O=)S(=O)-$ 、 $-(O=)S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-(CH_3)_2Si(CH_3)-O-$ 、 $-(CH_2)_s-$ 及 $-O-$, 其中 R^{13} 总是独立地为氢原子、卤原子或经取代或未经取代的烷基、烯基或炔基及 s 是至少为 2(尤以 2 至 4 更佳)的正数。指数 r 以 0 或 1 为佳。

在 R^{12} 及 R^{13} 中, 烷基及烷氧基应以具有 1 至 10 个碳原子为佳, 但以 1 至 8 个碳原子更佳, 尤以 1 至 6 个碳原子更佳。芳基应以具有 6 至 10 个碳原子为佳, 尤以 6 至 8 个碳原子更佳。烯基、炔基及烯氧基应以具有 2 至 10 个碳原子为佳, 但 2 至 8 个碳原子更佳, 尤以 2 至 6 个碳原子更佳。该单价有机基应以具有 1 至 12 个碳原子为佳, 但 2 至 10 个碳原子更佳, 尤以 2 至 8 个碳原子更佳。

烷基、烯基及芳基的实例是: 对于烷基, 甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、己基、环己基, 及辛基; 对于烯基, 乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、己烯基及环己烯基; 对于芳基, 苯基、甲苯基、二甲苯基, 及芳烷基, 例如: 苯甲基及苯乙基, 炔基的实例包含乙炔基。烷氧基及烯氧基的实例是: 甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、叔丁氧基、甲氧基乙氧基、乙氧基乙氧基、乙烯基氧基、烯丙基氧基、丙烯基氧基、异丙烯氧基及丁烯氧基。

含有烯基、烷氧基、缩水甘油基、羰基、羰基氧基、甲硅烷基氧基或烷氧基甲硅烷基的单价有机基的优选实例是例如下列诸基:

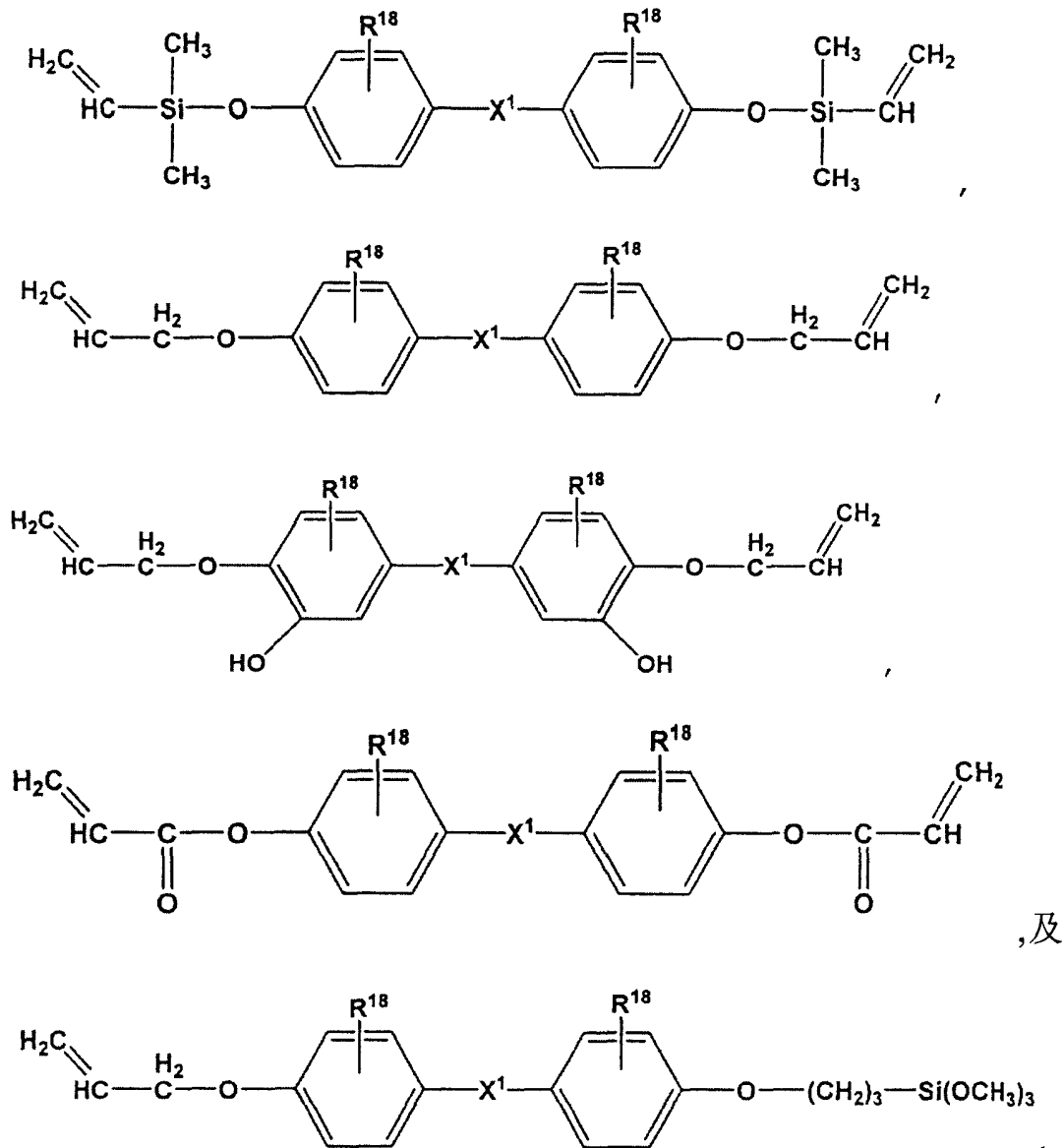
至少一个 R^{15} 基最好是烯基或含有烯基的单价有机基。

x 及 r 的定义与上述相同。

烷基及烯基的实例及含有烯基的单价有机基的实例与 R^{12} 基相同。

例如，亚烷基的优选实例包含：亚甲基、亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、六亚甲基，及甲基亚乙基。

具有通式(VI)的粘合促进剂(C)的特别优选实例是：



其中 X^1 是 $-O-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)-$ 或 $-O(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}-$,

及 R^{18} 总是独立的为氢原子、乙烯基或烯丙基。

为达到本发明粘合促进剂(D)的效果,其中仅具有端基 SiH(例如: $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 基)且无 SiH 基位于链内则甚重要。唯独如此方能得到最佳粘合作用。

粘合促进剂(D)内的合适 R^1 基是: 甲基、苯基、亚苯基, 及 3,3,3-三氟丙基, 其中尤以甲基及苯基最佳。

在通式(IV)中, w 是不超过 250 的整数, 但以不超过 50 为佳。 w 是 3 至 60 的整数更佳, 尤以 3 至 15 最佳。 w 的最佳值是因为这些值可得到最大效果, 亦即最佳粘合作用。其理由是: 首先, 若 w 大于或等于 3, 该粘合促进剂(D)的沸点已够高, 在实际反应前无需实施挥发作用; 其次, 若 w 小于或等于 15, 粘合促进剂(D)已够短而在硅氧烷化合物内甚易移动, 至于粘合反应快速到达硅氧烷化合物表面, 在该处粘合促进剂(D)连同底材、粘合促进剂(C), 及(必要时)有机氢聚硅氧烷(B)形成粘合作用, 亦可另外惊奇地得到对聚碳酸酯的粘合作用。

例如, 本发明粘合促进剂(D)的优选实例是包括 $(\text{Ph})_2\text{SiO}$ 单元及 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 单元或 $(\text{Ph})(\text{CH}_3)\text{SiO}$ 及 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 单元或 $-\text{OSi}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiO}$ 单元及 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 单元的共聚物, 这些共聚物优选每个具有 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 端基, 也可以是包括 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 单元并含有 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 端基的均聚物。

例如, 最合适者是由 $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱测定具有下列平均组分的化合物作为粘合促进剂(D):

$\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{Si-O}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O})_n\text{-OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, $n=5、6、8、10$ 或 12 ,
 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{Si-O}-(\text{Si}(\text{Ph})(\text{CH}_3)\text{-O})-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O})_5\text{-OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 及
 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{Si-O}-(\text{-Si}(\text{Ph})(\text{CH}_3)\text{-O})_3\text{-}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O})_8\text{-OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 。

成分(A), (B), (C)及(D)总是可包括单独一种化合物或这些各个不同成分的预期混合物。

合适 R^1 基总是各自独立互不相干的烷基, 如: 甲基、乙基、丙

基、异丙基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、正辛基、2-乙基己基、2, 2, 4-三甲基戊基、正壬基及十八基, 环烷基, 如: 环戊基、环己基、环庚基、降冰片基、金刚烷基乙基或冰片基, 芳基或烷芳基, 如: 苯基, 乙苯基、甲苯基、二甲苯基、2, 4, 6-三甲苯基或萘基, 芳烷基, 如: 苯甲基、2-苯丙基或苯乙基, 以及卤化的衍生物, 及用有机基(前述诸基, 例如: 3, 3, 3-三氟丙基、3-碘丙基、3-异氰酸酯基丙基、氨基丙基, 甲基丙烯酰氧基甲基或氰乙基)官能化的衍生物。合适的 R^1 基含有 1 至 10 个碳原子及任选经卤素取代。特别合适的 R^1 基是甲基、苯基, 及 3, 3, 3-三氟丙基, 尤以甲基最佳。

R^2 基优选适用于氢化硅烷化反应。其实例是烯基及炔基, 如: 乙烯基、烯丙基、异丙烯基、3-丁烯基、2, 4-戊二烯基、丁二烯基、5-己烯基、十一碳烯基、乙炔基、丙炔基及己炔基; 环烯基, 如: 环戊烯基、环己烯基、3-环己烯基乙基、5-二环庚烯基、降冰片烯基、4-环辛烯基或环辛二烯基; 烯基芳基, 如: 苯乙烯基或苯乙烯基乙基, 以及上述诸基的卤化衍生物及含杂原子衍生物, 例如: 2-溴乙烯基、3-溴-1-丙炔基、1-氯-2-甲基丙基、1-甲氧基乙烯基、环戊烯基氧基、3-环己烯基氧基、丙烯酰基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰基或甲基丙烯酰基氧基。适合的 R^2 基是乙烯基、烯丙基及 5-己烯基, 最合适者是乙烯基。

在 25°C 温度下所测具有通式(I)的二有机聚硅烷(A)的粘度以 0.1 至 30000 帕斯卡·秒为佳, 尤以粘度范围为 1 至 30000 帕斯卡·秒更佳。视加成-交联组合物的性质而定, 不同的粘度范围特别合适。室温交联二成分组合物(RTV-2)的粘度以 0.1 至 10 帕斯卡·秒特别合适, 液态硅氧烷橡胶(LSR)化合物以 1 至 100 帕斯卡·秒及高温交联(HTV)化合物以 2000 至 40000 帕斯卡·秒特别合适。

R^3 的实例是: 烷基, 如: 甲基、乙基、丙基、异丙基, 叔丁基,

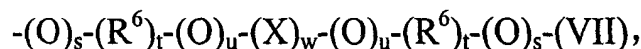
正辛基、2-乙基己基及十八基，及环烷基，例如：环戊基，环己基、降冰片基或冰片基。合适的 R^3 基是具有 1 至 10 个碳原子的烃基。最合适的 R^3 基是甲基。

R^4 的实例是：苯基、甲苯基、二甲苯基，联苯基、蒽基、茛基、菲基、萘基、苯甲基、苯乙基或苯丙基，及卤化的衍生物，及用有机基(上述诸基，例如：邻、间或对氯苯基、五氟苯基、溴甲苯基、三氟甲苯基、苯氧基、苯甲基氧基、苯甲基氧基乙基、苯甲酰基、苯甲酰基氧基、对叔丁基苯氧基丙基、4-硝基苯基、喹啉基或五氟苯甲酰基氧基)官能化的衍生物。

具有 2 至 20 个碳原子的烃基 R^4 的实例是：3-氯丙基、3-溴丙基、3, 3, 3-三氟丙基、2-氟乙基、1, 1-二氢过氟十二基或 2-氰基乙基。

特别合适的 R^4 基是：苯基及 3, 3, 3-三氟丙基。

合适的 R^5 基是具有通式(VII)者，



其中

s、t、u 及 w 各自独立为 0、1 或 2，这些 R^6 基可相同或不同且各是具有 1 至 10 个碳原子的两价、未经取代或卤素取代的、不含脂族不饱和基的烃基(其中个别碳原子可已经由氧、氮、硫或磷原子取代)，例如：-CH₂-、-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH₂-CH₂-、-CF₂-、-CH₂-CF₂-、-CH₂-CH-(CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-CH₂-C(CH₃)₂-、-C(CH₃)₂-CH₂-、CH₂-CH₂-O-或-CF₂-CF₂-O-，及 X 是两价基，例如-Ph-、-Ph-O-Ph-、-Ph-S-Ph-、-Ph-SO₂-Ph-、-Ph-CH₂-Ph-、-Ph-C(CH₃)₂-Ph-、-Ph-C(CF₃)₂-Ph-、-Ph-C(O)-Ph-、环亚己烷基或亚降冰片基，其中 Ph 代表亚苯基。

特别合适的 R^5 基是亚苯基。

具有通式(II)的合适有机氢聚硅氧烷(B)是直链型、支链型及环型有机氢聚硅氧烷。这些环型有机氢聚硅氧烷最好是由具有通式

$\text{H}(\text{CH}_3)\text{SiO}_{2/2}$ 、 $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_{2/2}$ 或 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 的单元及其混合物所组成。这些直链型或支链型有机氢聚硅氧烷以由具有通式 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{H}(\text{CH}_3)\text{SiO}_{2/2}$ 、 $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_{2/2}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{3/2}$ 、 $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 或 $\text{O}_{1/2}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 的单元或其混合物所组成, 其中以每个分子所有硅-键结有机基的 0 至 18 摩尔%(尤以 1 至 18 摩尔%更佳)是由苯基及亚苯基组成为佳。

特别合适的具有通式(II)有机氢聚硅氧烷(B)是直链型及支链型有机氢聚硅氧烷。这些直链型及支链型有机氢聚硅氧烷以由具有通式 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{H}(\text{CH}_3)\text{SiO}_{2/2}$ 、 $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_{2/2}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{3/2}$ 、及 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 的单元及其混合物所组成为佳, 尤以每个分子所有硅-键结有机基的 3 至 7 摩尔%是由苯基组成则更佳。

有机氢聚硅氧烷(B)以每个分子含有 5 至 40 个 SiH 基为佳。在 25 °C 温度下所测组分(B)的粘度以 0.002 至 1 帕斯卡·秒为佳。

由于 SiH 基的不稳定性, 组分(B)可包含少量(通常低于 100 ppm)Si-键结 OH 基, 这是其制备过程中的必然结果。

例如, 这些有机氢聚硅氧烷(B)的合适实例是: 含有具有 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 端基的 $(\text{Ph})_2\text{SiO}$ 单元及 $(\text{CH}_3)\text{HSi}$ 单元的共聚物, 含有 $(\text{Ph})_2\text{SiO}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 及 $(\text{CH}_3)\text{HSi}$ 单元的共聚物, 含有 $(\text{Ph})\text{SiO}_{3/2}$ 及 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 及 $(\text{CH}_3)\text{HSi}$ 单元的共聚物, 及含有 $(\text{Ph})(\text{CH}_3)\text{SiO}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 及 $(\text{CH}_3)\text{HSi}$ 单元的共聚物, 含有 $(\text{Ph})(\text{CH}_3)\text{SiO}$ 及 $(\text{CH}_3)\text{HSi}$ 单元的共聚物, 含有 $-\text{OSi}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiO}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 及 $(\text{CH}_3)\text{HSi}$ 单元的共聚物, 及含有 $-\text{OSi}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiO}$ 及 $(\text{CH}_3)\text{HSi}$ 单元的共聚物。

可通过 $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱测定、具有下列平均组分的其它合适有机氢聚硅氧烷(B): $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O}-(\text{Si}(\text{Ph})(\text{CH}_3)-\text{O})_3-(\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{O})_{10}-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O}-(\text{Si}(\text{Ph})(\text{CH}_3)-\text{O})_3-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O})_3-(\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{O})_{10}-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 或

$(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-}(-\text{Si}(\text{Ph})(\text{CH}_3)\text{-O})_3\text{-}(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O})_3\text{-}(\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H-O})_{10}\text{-OSi}(\text{CH}_3)_3$
及由 $-\text{Si}(\text{Ph})\text{-O}_{3/2}$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H-O}$ 及 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O}$ 单元组成的、摩尔比为 2:
17: 4、具有 $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O}$ 端基的共聚物。

本发明的合适组合物含有 100 重量份具有通式(I)的二有机聚硅氧烷(A), 0.1 份至 50 重量份具有通式(II)的有机氢聚硅氧烷(B), 0.1 至 15 重量份具有通式(III)的有机粘合促进剂(C), 0.01 至 15 重量份具有通式(IV)的含 SiH 粘合促进剂(D), 催化剂量至少一种氢化硅烷化催化剂(E), 以及(必要时)0 至 100 重量份的加强性填料(F), 0 至 5 重量份的抑制剂(G), 及 0 至 60 重量份的其它添加剂(H)。

本发明的特别合适组合物含有 100 重量份具有通式(I)的二有机聚硅氧烷(A), 0.5 份至 10 重量份具有通式(II)的有机氢聚硅氧烷(B), 0.5 至 7 重量份具有通式(III)的有机粘合促进剂(C), 0.2 至 5 重量份具有通式(IV)之粘合促进剂(D), 催化剂量至少一种氢化硅烷化催化剂(E), 以及(必要时)10 至 45 重量份加强性填料(F), 0.01 至 0.5 重量份抑制剂(G), 及 0 至 60 重量份之其他添加剂(H)。

氢化硅烷化催化剂(E)是用作具有通式(I)的二有机聚硅氧烷(A)之脂族不饱和烃基 R^2 与具有通式(II)之有机氢聚硅氧烷(B)之硅-键结氢原子之加成反应(称作氢化硅烷化)催化剂。在现有技术中, 许多适当氢化硅烷化催化剂已经公开。原则上, 符合现有技术及加成-交联硅氧烷橡胶组合物中使用之任何氢化硅烷化催化剂均可使用。

作为氢化硅烷化催化剂(E), 以使用金属(例如: 铂、铑、钯、钌及铱, 尤以铂更佳)及其化合物为佳。也许这些金属是固定在细微载体材料上, 例如: 活性碳, 金属氧化物(如: 氧化铝, 或硅石)。

以使用铂及铂化合物为佳。尤以使用可溶于聚有机硅氧烷的铂化合物更佳。例如, 作为可溶性铂化合物, 可用具有通式 $\text{PtCl}_2(\text{烯})_2$ 及 $\text{HPtCl}_3(\text{烯})$ 的铂-烯复合物(其中所用的烯以具有 2 至 8 个碳原子的烯如: 乙烯、丙烯、丁烯及辛烯之同分异构物)、或具有 5 至 7 个碳原

子的环烯(例如:环戊烯、环己烯及环庚烯)。例如,其他可溶性铂催化剂是:具有通式 $(\text{PtCl}_2\text{C}_3\text{H}_6)_2$ 的铂-环丙烷复合物,六氯铂酸与醇、醚及醛的反应生成物或其混合物,或在有碳酸氢钠乙醇溶液存在的情况下,六氯铂酸与甲基乙烯基环四硅氧烷的反应生成物。附有磷、硫及胺配体的铂催化剂(例如: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$)亦可使用。特别合适者是铂与乙烯基硅氧烷的复合物,例如:对称-二乙烯基四甲基二硅氧烷。

氢化硅烷化催化剂(E)的使用量是依照预期交联速率及经济条件。正常情况下,每100重量份二有机聚硅氧烷(A),以使用 1×10^{-5} 至 5×10^{-2} 重量份为佳(尤以 1×10^{-4} 至 1×10^{-2} 重量份更佳)的铂催化剂(以铂金属为计算标准)

自粘性加成-交联硅氧烷组合物任选可包括其他组分,例如:填料(F),抑制剂(G),及其他添加剂(H),例如:稳定剂、颜料及催化剂。

为获得交联硅氧烷橡胶内足够高的机械强度,最好将具有加强效果的填料(F)混入加成-交联硅氧烷组合物内作为一种组分。所用具有加强效果的填料(F)主要是沉积型及热解型硅石及其混合物。按照BET法测定者,这些具有加强效果的填料的比表面积应至少为50平方米/克或最好为100至400平方米/克。此类具有加强效果的填料在硅氧烷橡胶界内是公知的材料。

这些硅石填料可具有亲水性或已经以已知方法加以疏水化。凡混入亲水性填料者需添加疏水剂。

在本发明可交联组合物内,具有加强效果的填料(F)的使用量为0至70重量%,尤以0至50重量%更佳。

本发明硅氧烷橡胶组合物也许可包含高达70重量%(尤以0.0001至40重量%更佳)的组分其他添加剂(H)。例如,这些添加剂可以是惰性填料、石英、滑石、树脂型聚有机硅氧烷、分散助剂、溶剂、粘合促进剂、颜料、染料、增塑剂、有机聚合物、热稳定剂等。其中包含的添加剂为:活性碳、石英粉、硅藻土、粘土、白垩、碳黑、石墨、

金属氧化物、金属碳酸盐、金属硫酸盐、金属羧酸盐，金属粉尘，纤维，如：玻璃纤维、聚合物纤维、聚合物粉末，染料、颜料等。

另外亦可含有抑制剂(G)作为其他添加剂，用以设定本发明组合物的加工时间、开始温度及交联速率。这些抑制剂(G)同样地在加成-交联组合物领域内是公知的。常用抑制剂的实例是：炔属醇，例如：1-乙炔基-1-环己醇、2-甲基-3-丁炔-2-醇及3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、3-甲基-1-十二炔-3-醇，聚甲基乙烯基环硅氧烷，例如：1,3,5,7-四乙炔基四甲基四环硅氧烷、含有 $(\text{CH}_3)(\text{CHR}=\text{CH})\text{SiO}_{2/2}$ 基及任选 $\text{R}_2(\text{CHR}=\text{CH})\text{SiO}_{2/2}$ 端基的低分子量硅氧烷油，例如：二乙炔基四甲基二硅氧烷、四乙炔基二甲基二硅氧烷、三聚氰酸三烷基酯，顺丁烯二酸烷基酯，例如：顺丁烯二酸二烯丙基酯、顺丁烯二酸二甲酯，顺丁烯二酸二乙酯，反丁烯二酸烷基酯，例如：反丁烯二酸二烯丙基酯及反丁烯二酸二乙酯，有机过氧化物，例如：异丙苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢及蒎烷过氧化氢、有机过氧化物、有机亚砷，有机胺，二胺，及酰胺，磷烷及亚磷酸盐，腈，三唑、二亚乙亚胺及脒。这些抑制剂(H)的作用视其化学结构而定，所以必须加以个别测定。

本发明组合物内抑制剂的使用量以0至50000ppm为佳，但以20至2000ppm较佳，尤以100至1000ppm更佳。

也许可添加传统自粘性加成-交联硅氧烷橡胶组合物内所用的其他组分(I)。这些组分以有机聚硅氧烷化合物为佳。尤以环型或直链型、每个分子具有至少一个SiH基及至少一个烷氧基硅烷基和/或缩水甘油基的有机聚硅氧烷化合物更佳。例如，US 5312855中曾公开这些化合物，该专利文献的有关内容将视作本公开资料的一部分。

再者，在一个优选实施方案中，本发明加成-交联硅氧烷组合物曾添加含有环氧基及可水解且具有通式(VII)的有机硅化合物、其部分水解产物或其混合物：



其中

R^7 是氢、羟基或任选卤素-取代或氰-取代、任选含有氧、氮、硫或磷、具有 1 至 20 个碳原子的饱和单价烃基，

R^8 是具有 2 至 20 个碳原子、含有至少一个环氧基、任选卤素-取代，任选含有氧、氮、硫或磷原子的单价烃基，

R^9 是具有 1 至 20 个碳原子、可水解、单价、任选卤素-取代、任选含有氧、氮、硫或磷原子的烃基，该 R^9 基是经由-Si-O-C、Si-O-N-或 Si-N-键与 Si 相连，

g 是 0 至 4 的数，

h 是大于 0 且小于 4 的数，及

i 是大于 0 且小于 4 的数。

但 $(h+i)$ 的和大于 0 且不超过 4， $(g+h+i)$ 的和至少是 4。

烃基 R^7 的实例是：烷基，如：甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、正辛基、2-乙基己基，2, 2, 4-三甲基戊基，正壬基及十八基；环烷基，如：环戊基、环己基、环庚基、降冰片基，金刚烷基乙基或冰片基；芳基，如：苯基、乙苯基、甲苯基、二甲苯基、2, 4, 6-三甲苯基或萘基；芳烷基，如：苯甲基、苯乙基或苯丙基；烯基或炔基，如：乙烯基、烯丙基、异丙烯基、3-丁烯基、2, 4-戊二烯基、丁二烯基，5-己烯基、十一碳烯基、乙炔基、丙炔基及己炔基；环烯基，如：环戊烯基、环己烯基，3-环己烯基乙基，5-二环庚烯基、降冰片烯基，4-环辛烯基或环辛二烯基；芳烯基，如：苯乙烯基、苯乙炔基；及上述诸基的卤素-取代或含有杂原子的衍生物，如：3-氯-丙基，3-溴-丙基、十氟-1, 1, 2, 2-四氢辛基、(对-氯甲基)苯基、(对-氯甲基)苯乙基、羟基甲基、羟基乙基、羟基丙基、羟基丁基、2-溴乙烯基、2-烯丙基氧基甲基、乙酰基、乙酰氧基甲基，乙酰氧基乙基，乙酰氧基丙基，3-苯氧基丙基，苯甲酰基氧基丙基、巯基丙基，氰基乙基，氰基丙基、3-氰基丁基，

3-异氰酸酯基丙基、2-(碳甲氧基)乙基, 10-(碳甲氧基)癸基, 2-(羧基甲基硫)乙基、3-羧基丙基、氨基甲基、氨基乙基、氨基丙基, 氨基己基、氨基乙基氨基丙基、3-(N-烯丙基氨基)丙基, (氨基乙基氨基甲基)苯乙基、间-氨基苯基、3-(间-氨基苯氧基)丙基、3-丙烯酰氧基丙基, 3-丙烯酰氧基-2-羟基丙基, 4-(丙烯酰基氧基甲基)苯乙基、甲基丙烯酰基氧基甲基, 甲基丙烯酰基氧基乙基或甲基丙烯酰基氧基丙基。适合的 R^7 基是: 甲基、乙基、丙基、丁基、辛基、乙烯基、烯丙基、苯基, 3, 3, 3-三氟丙基及氰基丙基。特别合适的 R^7 基是: 甲基、乙烯基及苯基。

R^8 基的实例是: 环氧乙基、2, 3-环氧丙基、3, 4-环氧丁基、5, 6-环氧己基、9, 10-环氧癸基, 缩水甘油基氧基、3-缩水甘油基氧基丙基、缩水甘油基氧基异丁基、2-甲基缩水甘油基氧基丙基、3-苯基缩水甘油基氧基丙基, 缩水甘油基氧基苯基壬基, 缩水甘油基氧基苯甲基乙基、3, 4-环氧环己基, 2-(3, 4-环氧环己基)乙基、3-(3, 4-环氧环己基)丙基, 1, 4-环氧环己基或 2-(1, 4-环氧环己基)乙基。合适的 R^8 基是: 3, 4-环氧环己基、3-(3, 4-环氧环己基)丙基及缩水甘油基氧基丙基。 R^8 基以具有 2 至 10 个碳原子为佳。特别合适的 R^8 基是缩水甘油基氧基丙基。

合适 R^9 基的实例是: 具有 1 至 20 个碳原子、可水解、单价、任选卤素-取代的烃基, 其中个别氢原子可已经由氧, 氮、硫或磷原子替代, 且这些 R^9 烃基是经由 Si-O-C、Si-O-N-或 Si-N-键与 Si 相连。

合意的 R^9 基实例是:

a) 具有通式-OR¹⁰ 的烷氧基、烯氧基或芳基氧基, 例如: 甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基, 仲丁氧基, 叔丁氧基, 2-乙基丁氧基、2-乙基己氧基、乙烯基氧基、烯丙基氧基、异丙烯基氧基, 环丁烯基氧基, 环己烯基氧基, 1, 3-丁二烯基氧基、炔丙基氧基、苯氧基、苯甲基氧基或间-、对-乙烯基苯甲基氧基;

b) 具有通式-OCOR¹⁰的酰基氧基, 例如: 甲酰基氧基, 乙酰基氧基、2-乙基己酰氧基, 丙烯酰基氧基、甲基丙烯酰基氧基, 苯甲酰基氧基或降冰片基乙酰基氧基;

c) 具有通式-NH₂-, -NHR¹⁰或-NR¹⁰₂的氨基, 例如: 二甲基氨基, 二异丙基氨基、烯丙基氨基、正丁基氨基、仲丁基氨基或环己基氨基;

d) 具有通式-ON=CH₂, -ON=CHR¹⁰或-ON=CR¹⁰₂的肟基, 如: 甲基乙基酮肟、甲基异丁基酮肟、甲基正戊基酮肟或二甲基酮肟基;

e) 具有通式-NH-C(=O)-R¹⁰或-NR¹⁰-C(=O)-R¹⁰的酰胺基, 例如: N-甲基苯甲酰胺基或N-甲基乙酰胺基;

f) 具有通式-ONH₂, -ONHR¹⁰或-ONR¹⁰₂的胺氧基, 例如: 羟胺基; 或

g) 上述基的衍生物、更加复杂组合物的衍生物、卤素-取代或含有杂原子的衍生物, 例如: 对-氨基苯氧基、2-甲氧基乙氧基, 1-甲氧基-2-丙氧基、1-甲氧基异丙烯基氧基、甲氧基乙氧基乙氧基、1-甲氧基-2-甲基丙烯基氧基、丙烯酰基氧基甲氧基、甲基丙烯酰基氧基(聚亚乙氧基)、呋喃基氧基、N-乙烯基甲酰胺基以及 O-Ph-C(=O)-Ph、
-O-C(CF₃)=CH-C(=O)-CF₃、-O-C(CH₃)=CH-C(=O)-CH₃、
-O-C(CH₃)₂-CH=CH₂、-NH-C(=O)-CH₃、-O-C(=O)-CH₂Br、
-O-C(=O)-CF₃、-O-C(=O)-C≡CH 或-O-CH₂-C(=O)-O-Si(CH₃)₃。

另外组分(I)的使用量以0至5重量%为佳, 但以0至1重量%更佳, 尤以0至0.5重量%更佳。添加这些化合物可对不同金属及有机塑料类的粘合作用产生进一步的改进, 而且可增加本发明组合物所粘合的材料种类。

在本发明的加成-交联硅氧烷组合物中以由两成分(i)及(ii)组成的组合物为佳, 成分(i)包括组分(A)、(B)及(D)以及(必要时)(C), 成分(ii)包括组分(A)及(必要时)(C)或(D), 但(C)不可同时存在于该两种成分内而必须至少存在于成分(i)及(ii)中的一种成分内。

实施自粘性加成-交联硅氧烷组合物的调配工作是依照任何顺序混合成分(A), (B), (C)、(D)及(E), 以及(若采用)(F)、(H)或(G)。

通过加热实施自粘性加成-交联硅氧烷组合物交联时, 以 30 至 250 °C 为佳, 但以最低 50 °C 较佳, 且以最低 100 °C 更佳, 再以不超过 200 °C 特佳, 尤以不超过 180 °C 最佳。

本发明还提供: 以包括成分(A)、(B)、(C)、(D)及(E)的本发明组合物为主要成分的加成-交联硅氧烷弹性体。

本发明还提供一种用以制备该加成-交联硅氧烷弹性体的方法, 该方法包括: 混合成分(A)、(B), (C)、(D)及(E)。

本发明还提供一种通过这些加成-交联硅氧烷弹性体连接两种底材的方法, 该方法包括: 将本发明的组合物涂敷在底材上并最好在 30 至 250 °C 温度下予以加热。

于底材上或至少两种底材间, 通过交联本发明的加成-交联硅氧烷组合物, 将这些加成-交联硅氧烷组合物涂敷在底材上并随后最好通过加热将其加以交联, 可将这些加成-交联硅氧烷组合物连接在这些底材上, 形成复合材料。

凡拟达成加成-交联硅氧烷弹性体与底材(最好是由有机塑料、金属或玻璃组成)间有效粘合作用的任何场合, 尤其可有利地采用自粘性加成-交联硅氧烷组合物。该底材可以是: 模制品、薄膜或涂层。

通过涂装、粘合, 及熔铸这些自粘性加成-交联硅氧组合物适于制造复合材料及制造模制品, 尤其这些自粘性加成-交联取硅氧组合物适用于包覆及粘合电机及电子元件以及制造复合模制品。在此情况下, 复合模制品意谓由一种复合材料制的单一模制品, 该模制品是由硅氧烷弹性体部分(由若干硅氧烷组合物制成)及至少一种底材以适当的方式组成, 使两部分间形成牢固、持久的粘合作用。最好通过将有机塑料加工成为复合模制物品, 之后使本发明的硅氧烷组合物与该物品连接在一起, (例如)以射出成形法(通过挤压成形作用)或以所谓

的压制成形法实施交联作用，制成此类复合模制品。复合材料(尤其复合模制品)可用于极为广泛的应用场合：(例如)电子产品、家用器具、公用事业用品、建筑及汽车工业、医药工程、运动器材及休闲用品的制造。

与自粘性加成-交联硅氧烷组合物有关的优越粘合作用是由四种重要组分(A)、(B)(有机氢聚硅氧烷)、(C)及(D)(粘合促进剂)相互作用的结果所产生。

在上述说明中，这些字母在每种情况总是各自独立地采用其定义。

具体实施方式

除特定说明外，在下列诸实施例中，所有压力均是大气压力，所有温度均是 20℃，所有份数均是重量份(Gew.-Teile)。

在下列发明性实施例 1 至 3 及比较例 1 至 3 的组合物中是使用基础材料(GM1 及 GM2)，有机氢聚硅氧烷(B1)及(B2)，及粘合促进剂(C)及(D)作为组分。

基础材料 1(GM1):

于附有西格玛叶片的双螺旋挤压机(Werner & Pfleiderer)内装 255 份粘度为 20 帕斯卡·秒的、乙烯基二甲基甲硅烷氧基-封端的聚二甲基硅氧烷，并将该进料加热至 150℃，再添加 180 份 BET 比表面积为 300 平方米/克及碳含量为 3.95 重量%的疏水性热解型硅石。随后用 165 重量份的上述聚二甲基硅氧烷将所制高粘度材料加以稀释。在真空(10 毫巴)及温度 150℃的情况下将该材料加以捏合而移除挥发性组分，历时 1 小时。于辊筒上，在 25℃温度下，将 100 份此混合物混以 0.05 份抑制剂 1-乙炔基-1-环己醇以延长室温下的固化时间及 10ppm 铂(呈铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷复合物在乙烯基-封端的聚

二甲基硅氧烷中的形式；可商购、ABCR GmbH & Co, Germany)而形成均质材料。

基础材料 2(GM2):

于附有西格玛叶片的双螺旋挤压机(Werner & Pfleiderer)内将 589.4 份、Brabender 塑性为 630mkp、对应于平均摩尔质量约为 500000 克/摩尔的乙烯基二甲基甲硅烷氧基-封端的聚二甲基硅氧烷与 252.6 份 BET 比表面积为 300 平方米/克及碳含量为 3.95 重量%的疏水性热解型硅石(分批计量加入)加以混合，历时 4 小时，而形成均质材料。于辊筒上，在 20°C 温度下，将 500 克如此制得的基础材料混以 0.15 份抑制剂 1-乙炔基-1-环己醇及 5ppm 铂(呈铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷复合物在乙烯基-封端的聚二甲基硅氧烷中的形式；可商购，ABCR GmbH & Co, Germany)而形成均质材料。

聚有机氢硅氧烷 1(B1):

将 5.0 千克、依照 $^{29}\text{Si-NMR}$ 测定具有数均链长 $n=53$ ，三甲基甲硅烷氧基-封端的聚甲基氢硅氧烷 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-(\text{OSiHCH}_3)_n-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 与 5.0 千克由二甲基甲硅烷氧基及甲基苯基甲硅烷氧基单元以 15.2:21.8 摩尔比组成、25°C 温度下粘度为 0.1 帕斯卡·秒的三甲基甲硅烷氧基-封端的硅氧烷共聚物装入搅拌器内。在不停搅拌及室温的情况下，添加 1.8 克氯化磷腈(依照 US-A 4, 203, 913 制得)。施以 <20 毫巴的真空，之后搅拌该混合物 5 分钟，继之用氮打破真空。随后在 100°C 温度下搅拌该混合物 2 小时。添加 14 克六甲基二硅氮烷并继续搅拌 15 分钟。最后施以 <10 毫巴的真空，在 100°C 温度下，将混合物内的挥发性组分赶出去，历时 1 小时，此期间搅拌工作继续进行，用氮将该真空打破，将该反应混合物冷却至室温，并通过过滤作用将反应生成物分离出来。所得是三甲基甲硅烷氧基-封端的聚有机氢硅氧烷，

该聚有机氢硅氧烷是由-O-Si(CH₃)₂-、-O-SiH(CH₃)-及-O-Si(CH₃)Ph-单元以 15.2: 63.0: 21.8 的摩尔比组成, 其在 25°C 温度下的粘度为 32.1 平方毫米/秒。该产物平均每个分子含有 17 个 SiH 基。

聚有机氢硅氧烷 2(B2):

此是三甲基甲硅烷氧基-封端的聚有机氢硅氧烷, 每个分子平均含有 34 个-O-SiH(CH₃)单元。其是依照现有技术制得。

粘合促进剂 1(C):

此是 2, 2-双(4-烯丙基氧基苯基)丙烷。该化合物你依照 Sorrell, T.N., Yuan, H., J. Org. Chem., 62, (1977), 1899 至 1902 页。

粘合促进剂 2(D):

此是 α , ω -氢二甲基甲硅烷氧基聚二甲基硅氧烷, 依照 ²⁹Si-NMR 测定, 其中平均含有 10 个二甲基甲硅烷氧基单元。其是依照现有技术制得。

实施例

将基础材料(GM)与聚有机氢硅氧烷(B1, B2)、粘合促进剂(C)、及粘合促进剂(D)均匀混合, 之后在真空及室温的情况下将该混合物加以除气。在各个混合物中个别成分的用量(份数重量比)列入表 1 内。

将所得硅氧烷橡胶混合物进行粘合性测试。

发明性实施例 1 至 3 及比较例 1 至 3 的组合物粘合性的表征

将 60×25×2 毫米的底材窄条插入不锈钢压缩模内, 该模充以待测试的加成-交联硅氧烷弹性体材料。在温度 120°C, 压力 30 吨的情况下, 实施硫化 3 分钟。随后于强制空气烘干室内, 在 100°C 温度下,

将该层制品加以调理 1 小时。将所形成的薄片自底材窄条及硅氧烷弹性体窄条移除及储存 3 天之后, 将该刚体底材元件牢固地夹住并在剥离试验中测定分离粘合硅氧烷弹性体窄条所需的最大脱除力。该脱除力是依照 DIN 53531(具有下列特点: 载体板的厚度为 2 毫米及位于该载体板上方的弹性体厚度为 4 毫米)且所用单位为牛顿/毫米。每个实施例量测 5 个薄片, 所测脱除力是其平均值, 且内聚破坏的比例是以百分率表示的。内聚破坏的百分率是指硅氧烷弹性体完全分离且无来自底材表面的残留物。100% 内聚破坏是指唯独通过硅氧烷弹性体内裂痕扩大面发生脱层现象。

底材

发明性及非发明性加成-交联硅氧烷弹性体的粘合性是于聚碳酸酯(PC): [Makrolon®(Bayer AG)及 LEXAN(GE Plastics)]上测试。所有这些混合物另外于下列底材上测试, 且总是有例外, 在通常内聚破坏的情况下, 比较例 3 可达成佳至甚佳的粘合性: 聚丁烯邻苯二甲酸酯(PBT), 例如: Ultradur®(BASF AG; 30% 玻璃纤维(GF)), Pocan® B3235(Bayer AG) 及 Valox®(GE Plastics), 聚酰胺, 例如: Durethan®BKV30(Bayer AG, 30% GF), Grilamid TR 55(EMS-Chemie GmbH)及 Ultramid(BASF), 及铝(工业级; 未涂底)。

表 1: 实施例、通式、断裂拉力[牛顿/毫米], 及内聚破坏比例(%),
塑料: Lexan

	GM1	GM2	B1	B2	C	D	干储存 PC ¹		湿储存 PC ¹	
							[牛顿 / 毫米]	[%]	牛顿/毫米]	[%]
比较例 1	100	-	3.2	-	-	-	²	²	²	²
比较例 2	100	-	3.2	-	1.7	-	12.4	100	²	²
比较例 3	100	-	-	0.7	1.7	-	8.8	80	²	²
实施例 1	100	-	3.2	-	1.7	1.0	14.3	100	11.0	100
实施例 2	100	-	-	0.7	1.7	1.0	9.5	100	7.2	60
实施例 3	-	100	3.5	-	2.0	1.4	12.5	100	9.6	80

¹干储存 PC: 该硅氧烷-聚碳酸酯组件是储存在空气内;

湿储存 PC: 该硅氧烷-聚碳酸酯组件是于量测前储存在沸水内 24 小时。

²无粘合性

由表 1 内所列数值显示本发明加成聚交联硅氧烷弹性体(发明性实施例 1、2 及 3)与聚碳酸酯间的高粘合性。由比较例 1 明显看出: 因缺组分(C)及(D), 无法导致高粘合性。由比较例 2 明显看出: 因仅有组分(C), 亦仅对干储存者导致较佳粘合性。但对湿储存者而言, 则失去较佳粘合性。再由发明性实施例 1 及 2 明显看出, 与不含苯基的交联剂相较, 用含有苯基的合适交联剂(B)所得的粘合性更进一步获得改进。

仅组分(C)及(D)的发明性组合体总是导致足够优良的粘合性。这说明本发明硅氧烷组合物的年和促进组分(C)及(D)的增效性。